化工百科全书

15

水产养殖——天然树脂

shui—tian

化工百科全书

第 15 卷

水产养殖—天然树脂

shui—tian



化学工业出版社

·北　京·

（京）新登字039号

图书在版编目（CIP）数据

化工百科全书（第15卷）/《化工百科全书》编辑委员会，化学工业出版社《化工百科全书》编辑部编. —北京：化学工业出版社，1997
ISBN 7-5025-0852-X

Ⅰ.化… Ⅱ.①化… ②化… Ⅲ.化学工业-百科全书 Ⅳ.TQ-61

中国版本图书馆CIP数据核字（97）第12335号

化工百科全书
第15卷
《化工百科全书》编辑委员会
化学工业出版社《化工百科全书》编辑部 编
化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029）
新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
化学工业出版社印刷厂装订
*
开本 787×1092 毫米 1/16 印张 70 字数 2491 千字
1997年12月第1版 1997年12月北京第1次印刷
印数：1—5200
ISBN 7-5025-0852-X/TQ·497
定价：128.00元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责调换

编 辑 委 员 会

主　任　陈冠荣

副主任　陈镒远　时　钧　朱亚杰

委　员　（以姓氏汉语拼音为序）

陈冠荣　化学工业部，中国科学院院士

陈镒远　化学工业部，中国科学院院士

陈敏恒　华东理工大学，中国科学院院士

成思危　中国民主建国会中央委员会

戴行义　中国科学院上海有机化学研究所

郭丰文　国家医药管理局科学技术信息研究所

蒋兰荪　前上海市化工局

林文新　化学工业部北京化工研究院

马福康　中国有色金属总公司

闵恩泽　中国石油化工总公司石油化工科学研究院，中国科学院院士，中国工程院院士

申葆诚　中国科学院生态环境研究中心

时　钧　南京化工大学，中国科学院院士

孙亦樑　北京大学

汪家鼎　清华大学，中国科学院院士

王　夔　北京医科大学，中国科学院院士

王梦蛟　化学工业部北京橡胶工业研究设计院

王　震　化学工业部沈阳化工研究院

魏文德　化学工业部北京化工研究院

许志宏　中国科学院化工冶金研究所

印德林　中国国际信托投资公司天津工业发展公司

余国琮　天津大学，中国科学院院士

俞福良　中国轻工总会

袁晴棠　中国石油化工总公司，中国工程院院士

袁　一　大连理工大学
张建侯　天津大学
张建秋　中国石油化工总公司北京燕山石油化工公司研究院
张孝文　国家教育委员会　清华大学
周春晖　浙江大学
朱康福　中国石油化工总公司石油化工规划院
朱亚杰　石油大学（北京），中国科学院院士
朱曾惠　化学工业部中国化工信息中心

特　约　编　审

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

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

参 见 条

S

水铝石　见铝化合物　1. 无机铝化合物
水压试验　见压力容器
顺酐　见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺酐
四聚乙醛　见乙醛
四氯乙烷　见氯代烃
松香及其衍生物　见萜和萜类化合物
松香酸　见萜和萜类化合物
松脂制品　见萜和萜类化合物
苏合香脂　见天然树脂
酸洗　见金属表面处理
蒜糖醇　见醇

T

肽　见生物多聚体
钛铁矿　见钛
碳酸氢铵　见肥料；铵化合物；合成氨
碳一化学　见合成气化学
铽　见稀土元素

本 卷 撰 稿 人

（以姓氏汉语拼音为序）

蔡文胜　四川联合大学（成都科技大学）（水溶性树脂）
陈爱芬　中国建筑材料科学研究院高技术陶瓷研究所（陶瓷　1. 传统陶瓷）
陈恩镒　中国科学院广州能源研究所（太阳能）
陈鹤云　中国建筑材料科学研究院房建研究所（水泥和混凝土）
陈寿山　南开大学元素有机化学研究所（钛化合物　2. 有机钛化合物）
戴　强　武汉工业大学北京研究生部（陶土和瓷土）
高尚愚　南京林业大学化工学院（碳　5. 活性炭）
高锡永　浙江农业大学食品系（水果和水果制品）
宫晓颐　广东工业大学材料科学与工程系（塑料回收）
龚怀耀　化学工业部北京橡胶工业研究设计院（碳　4. 炭黑）
郭浩然　化学工业部北京化工研究院（羰基合成）
郭鸯奎　化学工业部炭黑工业研究设计院（碳　4. 炭黑）
郭青蔚　北京有色金属研究总院（锶和锶化合物；钽和钽合金；钽化合物）
郭钟福　上海市塑料研究所（塑料薄膜和片材）
郝润蓉　北京大学化学系（碳　1. 综论）
贺峥杰　南开大学元素有机化学研究所（钛化合物　2. 有机钛化合物）
胡家振　大连理工大学（酸性染料）
胡维松　河海大学（水资源及水资源管理）
黄荣华　四川联合大学（成都科技大学）（水溶性树脂）
蒋伟忠　中国轻工总会玻璃搪瓷研究所（搪瓷）
金宗哲　中国建筑材料科学研究院高技术陶瓷研究所（陶瓷　2. 精细陶瓷）
柯家骏　中国科学院化工冶金研究所（提取冶金）
蓝利雄　北京化工厂 102 分厂（碳化物）
李申生　首都师范大学物理系（太阳能）
李思发　上海水产大学（水产养殖）
梁　兵　四川联合大学（成都科技大学）（水溶性树脂）
梁贤光　中国科学院广州能源研究所（太阳能）
林安中　北京有色金属研究总院（太阳能）
林保平　东南大学（水处理剂）
林定浩　南通碳素厂（碳　3. 石墨）
林清英　冶金工业部钢铁研究总院（钽和钽合金）
林诗钦　上海市染料研究所（天然染料）
刘允绫　北京有色冶金设计研究总院（锶和锶化合物）
龙荷云　南京化工大学（水处理；水处理剂）
卢照田　冶金工业部钢铁研究总院（碳　2. 金刚石）
陆维德　北京市太阳能研究所（太阳能）
吕亚非　北京化工大学碳纤维及复合材料研究所（碳（石墨）纤维及其织物）

马继麟　中国轻工总会玻璃搪瓷研究所（搪瓷）
马庆林　北京红狮涂料公司（天然树脂）
潘南鹏　北京市环境保护科学研究院（水污染及防治）
彭司沅　国家医药管理局天津药物研究所（糖尿病药物）
祈佩时　哈尔滨建筑工程大学（水处理）
钱知勉　上海市塑料研究所（塑料加工）
秦金藻　西安热工研究所（水处理）
秦裕珩　化学工业部规划院（水污染及防治）
沈菊琴　河海大学（水资源及水资源管理）
沈颂周　上海吴淞化工总厂（碳酸酯）
沈曾民　北京化工大学碳纤维及复合材料研究所（碳（石墨）纤维及其织物）
施鹏飞　水电规划设计院（太阳能）
孙宝岐　武汉工业大学北京研究生部（陶土和瓷土）
唐振宁　南京油脂化工厂（钛白粉）
田清涞　北京大学生命科学学院（碳水化合物）
王炳忠　中国气象科学研究院（太阳能）
王　楚　化学工业部第一设计院（碳酸钠）
王德诚　中国纺织工业设计院（弹性体纤维）
王桂生　北京有色金属研究总院（钛合金）
王斯成　电子工业部6所（太阳能）
王　毅　中国建筑科学研究院建筑装修研究部（塑料建筑用品）
王蕴林　化学工业部北京化工研究院（羰基合成）
肖绪瑞　中国科学院感光化学研究所（太阳能）
熊尚彬　化学工业部天津化工研究院（锶和锶化合物）
熊　伟　中国建筑科学研究院建筑装修研究部（塑料建筑用品）
杨惠娣　中国轻工总会塑料加工应用研究所（塑料（可环境降解））
杨英为　北京有色金属研究总院（铊和铊化合物）
姚　建　南通石墨设备设计研究所（碳　3. 石墨）
叶达恩　化学工业部西南化工研究院南通长江化学有限公司（羧酸）
殷庆立　中国建筑材料科学研究院高技术陶瓷研究所（陶瓷　2. 精细陶瓷）
雍永祜　化学工业部西南化工研究院（天然气）
于慧生　化学工业部天津化工研究院（锶和锶化合物）
翟俊瑛　北京有色金属研究总院（钛；钛化合物　1. 无机钛化合物）
张大同　中国建筑材料科学研究院水泥研究所（水泥和混凝土）
张福元　天津市染料研究所（天然染料）
张国军　中国建筑材料科学研究院高技术陶瓷研究所（陶瓷　2. 精细陶瓷）
张焕芬　中国科学院广州能源研究所（太阳能）
张　熙　四川联合大学（成都科技大学）（水溶性树脂）
张子仪　中国农业科学院畜牧研究所（饲料和饲料添加剂）
赵达峰　上海天光化工厂（陶瓷颜料）
赵天从　中南工业大学（锑和锑合金；锑化合物）
赵玉文　北京市太阳能研究所（太阳能）

郑美凤　化学工业部北京化工研究院（顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺酐）
郑英铭　河海大学（水资源及水资源管理）
周公度　北京大学化学系（碳　1. 综论；碳　6. 球烯）
周　晖　四川联合大学（成都科技大学）（水溶性树脂）
周启澄　中国纺织大学（特种动物毛）
周维祥　化学工业部成都有机硅研究中心（塑料测试）
朱亚杰　石油大学（北京）（太阳能）

本 卷 审 稿 人

参加本卷审稿工作的除编委和特约编审外，还有：

（以姓氏汉语拼音为序）

陈文瑛	董俊卿	顾镇南	郭钟福	何辉纯
胡子龙	李国勋	马继麟	马荣骏	秦裕珩
沈主同	王宝贞	王德全	王允夫	俞汝勤
张有衡	周光爵	周雄尊	周学厚	周之豪

参 见 条

A

阿司匹林　见心血管疾病药物
阿托品　见平喘药
铵　见放射性（天然放射性）
安定　见安眠药、镇静药
安息香酸　见苯甲酸
氨合物　见配位化合物
氨基醇　见烷醇胺
氨基磺酸盐　见氨基磺酸和氨基磺酸盐
氨基萘酚　见萘衍生物
氨基乙酸　见氨基酸
氨解　见胺化
氨氧化　见丙烯腈

B

巴豆醛　见丁烯醛
巴豆酸　见丁烯酸
巴氏合金　见轴承材料
钯　见铂族金属
白铜　见铜合金
白钨矿　见钨
包合物　见笼合物和笼合作用
苯酚磺酸　见磺酸
苯酐　见苯二甲酸及其他苯多羧酸
苯磺酸　见磺酸
苯醌　见醌
β-苯乙醇　见苯甲醇和β-苯乙醇
苯乙酸　见苯甲醇和β-苯乙醇；香精和香料
苯乙酮　见酮
比色法　见颜色；分析方法
吡哆醇　见维生素
避孕药　见计划生育药物
苄基氯　见氯代烃
表面硬化　见金属表面处理
冰染染料　见显色染料
丙胺　见胺
丙醇胺　见烷醇胺
丙纶　见聚烯烃纤维
丙炔　见乙炔衍生物
丙烷　见烃
丙烯腈聚合物　见丙烯腈系纤维；苯乙烯系塑料
丙烯酸酯橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
玻璃陶瓷　见微晶玻璃
薄层色谱　见分析方法
不饱和醇　见乙炔衍生物
不饱和聚酯　见聚酯　2. 不饱和聚酯

C

测量仪表　见过程检测和控制
茶碱类药　见平喘药
掺混肥料　见复混肥料
超纯物质　见高纯物质
超级合金　见高温合金
超滤　见膜技术
沉降　见液固分离
赤铜矿　见铜
虫胶　见紫胶
除漆剂　见涂料
传热介质　见热交换技术
垂体激素　见激素
纯碱　见碳酸钠
醇醛缩合　见醛；酮
瓷　见陶瓷
磁泡存储器　见外部存储器
磁选　见颗粒技术
粗陶　见陶瓷
促排卵药物　见计划生育药物
醋酯纤维和三醋酯纤维　见纤维素醋酯纤维和三醋酯纤维
催干剂　见金属皂
催泪剂　见化学战剂

D

单糖　见碳水化合物
蛋氨酸　见氨基酸
氮肥　见肥料；铵化合物；尿素；氰胺类化合物
镝　见放射性药物；超导材料
德银　见铜合金

涤纶 见聚酯纤维
芘衍生物 见荧光增白剂
碘化氢 见碘化合物
碘值 见脂肪和脂油；羧酸
电工陶瓷材料 见陶瓷
电化学分析 见分析方法
电泳沉积 见涂装过程
电子探针 见分析方法
电子自旋共振谱 见分析方法
淀粉酶 见酶 2. 工业酶
淀粉酶制剂 见酶 2. 工业酶
丁苯橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
丁二酸 见二元羧酸
丁基橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
丁腈橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
丁酸 见羧酸
丁烷 见烃
铥 见稀土元素
氡 见氡系气体
毒杀芬 见杀虫剂
毒重石 见钡和钡化合物
独居石 见稀土元素；钍和钍化合物
短杆菌酪酞 见抗生素
对氨基苯磺酸 见磺化与硫酸盐化；苯胺及其衍生物
对苯二甲酸 见苯二甲酸及其他苯多羧酸
多粘菌素 见抗生素
多糖 见碳水化合物

E

铒 见铂族金属
蒽 见稠环芳烃
蒽醌染料 见蒽醌及其衍生物；还原染料；分散染料；酸性染料
儿茶酚 见苯二酚
二苯甲酮 见酮
二苯甲烷及三苯甲烷 见染料及染料中间体；阳离子染料及碱性染料
二苯醚 见醚
二芳基胺 见联苯胺和其他联苯系二胺
二甘醇 见乙二醇及缩乙二醇
二甲基甲酰胺 见甲酸及其衍生物；脂肪族酰胺
二氯甲苯 见氯代烃
二糖 见碳水化合物
二性霉素 见抗生素
二氧化硫 见硫化合物
二乙醇胺 见烷醇胺

F

发生炉煤气 见煤的气化
阀门 见管道系统及长输管道
钒钾铀矿 见铀和铀化合物
反应器 见化学反应工程
方铅矿 见铅
芳胺 见苯胺及其衍生物；苯二胺和甲苯二胺；联苯胺和其他联苯系二胺；萘衍生物
钫 见放射性（天然放射性）
防火与灭火 见工厂安全；阻燃剂
防老剂 见光稳定剂；聚合用助剂；抗氧剂和抗臭氧剂；热稳定剂；橡胶配合剂
防衰老药 见记忆增强剂和防衰老药
仿制食品 见非常规食品
放射化学分析 见分析方法
放射免疫测定 见放射性药物
废热回收 见能源
沸石 见分子筛
费-托合成 见合成气化学
吩嗪 见抗氧剂和抗臭氧剂；酸性染料；硫化染料
吩噻嗪 见酸性染料；精神病治疗药物
酚醚 见醚
粉末涂料 见涂料
氟硅酸镁 见氟化合物 1. 无机氟化合物
氟化氢 见氟化合物 1. 无机氟化合物
氟聚合物 见聚四氟乙烯和其他含氟聚合物
氟塑料 见聚四氟乙烯和其他含氟聚合物
浮选 见颗粒技术
复合肥料 见复混肥料
富马酸 见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺

丁烯二酸酐
富营养化　见环境污染

G

钙镁磷肥　见磷酸、磷酸盐和磷肥
干冰　见二氧化碳
甘露糖醇　见多元醇
甘露糖醇六硝酸酯　见炸药
甘油酯　见干性油；脂肪和脂油
感光材料　见摄影
刚玉　见磨料；铝化合物　1. 无机铝化合物
钢渣磷肥　见磷酸、磷酸盐和磷肥
高碘酸和高碘酸盐　见碘化合物
高锰酸钾　见锰化合物
高温电池　见电池
工程食品　见非常规食品
工业炉　见燃烧炉；废物焚烧
功能流体　见液压流体
汞合金　见汞
汞齐　见汞
汞齐法　见汞；金和金化合物
共混　见混合；聚合物共混物
共聚物　见聚合物
古马隆-茚树脂　见烃类树脂
谷氨酸　见氨基酸
谷氨酸一钠　见氨基酸
固体废弃物污染及防治　见污染防治
寡糖　见碳水化合物
冠醚　见螯合剂；醚
光电化学　见太阳能
光电化学电池　见太阳能
光卤石　见钾化合物
光敏材料　见敏感材料
光能转换　见太阳能
光声光谱法　见分析方法
光致变色现象　见生色物质
硅树脂　见聚硅氧烷
硅酸盐　见硅化合物　1. 无机硅化合物
硅烷　见硅化合物　2. 有机硅化合物
硅烷醇　见硅化合物　2. 有机硅化合物
硅线石　见耐火材料
硅橡胶　见聚硅氧烷
硅油　见聚硅氧烷
硅砖　见耐火材料
癸酸　见羧酸
过硫酸盐　见无机过氧化物和过氧化合物
过滤　见气固分离；液固分离
过敏介质阻释药　见平喘药
过氧化苯甲酰　见有机过氧化物和过氧化合物
过氧化乙酰　见有机过氧化物和过氧化合物

H

焊条与焊剂　见焊接
航空煤油　见喷气燃料
核磁共振　见分析方法
核反应堆　见核能技术
核黄素　见维生素
褐煤　见煤
红丹　见铅化合物
红霉素　见抗生素
红外光谱　见分析方法
红外检测器　见光电检测材料和器件；红外技术
胡椒醛　见醛
琥珀　见天然树脂
化工陶瓷　见陶瓷
化工文献　见信息及检索系统；专利
化工原理　见单元操作；化学工程
化工自动化　见过程检测和控制
化学气相沉积　见气相沉积
化学清洗　见金属表面处理
环丁砜　见砜和环丁砜
环己烷　见烃
环境工程　见大气污染与防治；水污染及防治；污染防治
环境质量标准　见环境管理
环氧化物　见环氧丙烷；环氧乙烷
环氧聚合物　见聚醚；橡胶　2. 合成橡胶

缓释药物　见控释给药系统
缓效肥料　见肥料
换热器　见热交换技术
黄麻　见麻
黄蒽酸　见蒽衍生物
黄铜　见铜合金
黄原胶　见树胶；微生物多糖
磺胺类药　见合成抗菌药物
磺化　见磺化与硫酸盐化
磺烷基化　见磺化与硫酸盐化
混凝土　见水泥
活性染料　见反应染料
活性污泥　见水污染及防治；污染防治
火焰光度法　见分析方法
火焰喷射器　见化学战剂
钬　见稀土元素

J

己酸　见羧酸
己烷　见烃
季戊四醇　见多元醇
加氢精制　见石油炼制
加氢裂化　见石油炼制
甲胺　见胺
甲胺磷　见杀虫剂
甲苯二胺　见苯二胺和甲苯二胺
甲酚　见烷基酚
甲酚啶　见烷基酚
甲基对硫磷　见杀虫剂
甲基乙炔　见乙炔衍生物
甲基异丁基酮　见酮
甲硫氨酸　见氨基酸
甲烷　见烃
甲酰胺　见脂肪族酰胺
钾肥　见肥料；钾化合物
减湿　见增湿和减湿
碱性染料　见阳离子染料及碱性染料
间氨基苯磺酸　见苯胺及其衍生物
降胆固醇药物　见心血管疾病药物
降糖药　见糖尿病药物
降血脂药物　见心血管疾病药物
酱油　见调味料
胶带　见橡胶制品
胶管　见橡胶制品
胶合板　见木基复合材料
胶乳加工　见橡胶制品——乳胶制品
焦棓酚　见烷基酚
焦炉气　见煤的焦化
焦炭　见煤的焦化
蕉麻纤维　见纤维　1. 天然纤维
搅拌　见混合
解热消炎剂　见镇痛、退热、消炎剂
金刚石　见碳　2. 金刚石
金刚烷　见烃
金属π络合物　见有机金属化合物
金属茂　见有机金属化合物
金属切削　见金属加工
金属热处理　见金属加工
金属陶瓷　见复合材料　2. 非纤维增强复合材料
锦纶　见聚酰胺纤维
浸取　见萃取　1. 固-液萃取
菁染料　见增感染料
腈纶　见丙烯腈系纤维
精馏　见蒸馏
精神兴奋剂　见兴奋剂
精神药物　见精神病治疗药物
精细陶瓷　见陶瓷
酒精　见乙醇
酒石酸　见羟基羧酸及其衍生物
聚苯硫醚　见含硫聚合物
聚苯醚　见聚醚
聚苯乙烯　见苯乙烯系塑料
聚丙烯　见聚烯烃
聚丙烯腈　见苯乙烯系塑料；丙烯腈系纤维
聚丙烯纤维　见聚烯烃纤维
聚丁二烯橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
聚对苯二甲酸丁二酯　见聚酯
聚对苯二甲酸乙二酯　见聚酯　1. 饱和聚酯
聚砜树脂　见含硫聚合物
聚环氧丙烷　见聚醚
聚降冰片烯　见聚双环庚烯及相关聚合物

聚硫橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
聚醚橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
聚乙烯　见聚烯烃
军用毒气　见化学战剂
军用化学品　见化学战剂

K

咖啡因　见兴奋剂
卡介苗　见免疫药物
康铜　见镍和镍合金
抗癌药　见抗肿瘤药
抗胆碱能药　见平喘药
抗动脉粥样硬化药物　见心血管疾病药物
抗高血压药物　见心血管疾病药物
抗坏血酸　见维生素
抗焦虑药　见精神病治疗药物
抗精神分裂症药　见精神病治疗药物
抗丝虫病药　见寄生虫感染化疗药物
抗绦虫病药　见寄生虫感染化疗药物
抗心绞痛药物　见心血管疾病药物
抗心率失常药　见心血管疾病药物
抗休克药　见心血管疾病药物
抗血栓药物　见心血管疾病药物
抗忧郁药　见精神病治疗药物；兴奋剂
钪　见稀土元素
苛性钠　见烧碱
颗粒分离　见颗粒技术；矿物分选
氪　见氦系气体
矿棉　见耐火纤维
奎宁　见生物碱

L

拉曼光谱测定法　见分析方法
镧　见稀土元素
铹　见钔系元素和锕系后元素
铑　见铂族金属
雷酸盐　见炸药
镭　见放射性（天然放射性）
类酯　见天然药物；脂肪和脂油；植物油
离合器材片　见摩阻材料
离心分离　见液固分离
利福平　见抗生素
联甲苯胺　见联苯胺和其他联苯系二胺
炼焦　见煤的焦化
链霉素　见抗生素
钌　见铂族金属
裂化　见石油炼制
邻氨基苯甲酸　见苯甲酸
磷肥　见磷酸、磷酸盐和磷肥
磷光体　见发光材料；电池；光电检测材料和器件
磷矿　见磷酸、磷酸盐和磷肥
磷酸铵类肥料　见复混肥料；铵化合物；磷酸、磷酸盐和磷肥
硫化汞　见颜料　1. 无机颜料
硫化氢　见硫化合物
硫氰酸盐　见硫化合物
硫酸铵　见肥料；铵化合物
硫酸钾　见钾化合物
硫铁矿　见铁；硫；硫酸和三氧化硫
镥　见稀土元素
氯代酸　见醋酸及其衍生物
氯丁橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
氯化铵　见肥料；铵化合物
氯化钾　见钾化合物
氯化钠　见钠化合物
氯磺化聚乙烯橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
氯霉素　见抗生素
轮胎　见橡胶制品
络合剂　见螯合剂

M

麻黄碱　见平喘药
马来酸　见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺丁烯二酸酐
马氏体　见金属表面处理；钢
吗啡　见镇痛、退热、消炎剂
吗啉　见胺
牻牛儿醇　见萜和萜类化合物
煤气　见煤的焦化；煤的气化

铪　见钢系元素和钢系后元素
钔　见钢系元素和钢系后元素
萘　见多甲基苯
蜜胺　见氰胺类化合物
蜜胺树脂　见氨基树脂与塑料
灭螺药　见寄生虫感染化疗药物
木浆　见纸浆

N

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

O

偶氮染料　见染料及染料中间体；酸性染料；直接染料

P

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

Q

齐格勒-纳塔催化剂　见催化和催化剂；聚烯烃
起爆药　见炸药
气溶胶　见分散和分散体系
气相色谱　见分析方法
汽车尾气净化　见大气污染与防治
汽液平衡　见相平衡
铅白　见颜料　1. 无机颜料
铅中毒和防治　见铅化合物
嵌缝密封料　见密封胶
强心药　见心血管疾病药物
羟胺　见烷醇胺
亲和色谱　见分析方法
青霉素　见抗生素
氢甲酰化　见羰基合成
氢醌　见苯二酚
氢溴酸　见溴化合物
氢氧化钠　见烧碱
清漆　见涂料　1. 综述
氰亚铁酸盐　见铁化合物
球蛋白　见血液　2. 血液分离
驱避剂　见杀虫剂
去甲肾上腺素　见神经调节剂
炔醇　见醇
炔属二醇　见醇

R

燃料电池　见电池
热分析　见分析方法
热敏材料　见敏感材料
热塑性弹性体　见橡胶　2. 合成橡胶
热污染　见环境污染

人造宝石 见人工晶体
人造丝 见再生纤维素纤维
人造血管 见人工器官与体内植入器件
壬二酸 见二元羧酸
容量分析 见分析方法
容器 见包装器材；压力容器
溶剂抽提 见萃取 2. 液-液萃取；石油炼制
乳化和乳化剂 见乳状液
乳腈 见氰醇
乳酸 见羟基羧酸及其衍生物

S

三苯甲烷染料 见阳离子染料及碱性染料
三嗪烷 见甲醛
1,3,5-三甲苯 见多甲基苯
三聚氰胺 见氰胺类化合物
三聚氰酸 见氰尿酸和异氰尿酸
三聚乙醛 见乙醛
三氯甲苯 见氯代烃
三羟甲基丙烷 见多元醇
三羟甲基乙烷 见多元醇
三乙醇胺 见烷醇胺
扫描电子显微镜 见分析方法
色氨酸 见氨基酸
杀螟松 见杀虫剂
晒蓝图 见复印
山梨醇 见醇
肾上腺皮质激素 见激素
渗氮 见金属表面处理
渗铝 见金属涂层
渗碳 见金属表面处理
渗析 见膜和膜技术
升压药 见心血管疾病药物
生物降解聚合物 见塑料（可环境降解）
生育酚 见维生素
湿润剂 见表面活性剂和洗涤剂
十二烷酸 见高级脂肪酸
十六烷值 见煤油
石灰氮 见钙化合物
石蜡 见石油炼制
石英 见二氧化硅
石油树脂 见烃类树脂
食品杀菌 见消毒剂和防腐剂
铈和铈化合物 见稀土元素

凡　　例

1. 条目分主词条和参见条。按条目标题汉语拼音字母顺序排列。同音时，按四声（阴平－、阳平ˊ、上声ˇ、去声ˋ）顺序排列；音调相同时，按笔画顺序排列；笔画相同时，按起笔笔形一（横）、丨（竖）、丿（撇）、丶（点）、乛（折，包括亅、㇆、乚、㇀等）顺序排列。首字相同时，按第二字，余类推。

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

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

例如：金属离子与生物大分子生成的螯合物起着重要作用（见配位化合物）。

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

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

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

染料条目涉及染料名称时注出染料索引号 CI，用圆括号标出。

例如：硫化橙 1（CI 53050）[1326-49-4]

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

用于构成十进倍数和分数单位的词头

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

常见非法定计量单位和换算系数

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

续表

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

续表

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

常见缩略语

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

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

专利文献中的国家、地区和组织缩写

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

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

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

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

目　　录

主 词 条

水产养殖 …… 1
水处理 …… 9
水处理剂 …… 49
水果和水果制品 …… 61
水泥和混凝土 …… 73
水溶性树脂 …… 89
水污染及防治 …… 111
水资源及水资源管理 …… 151
顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺酐 …… 181
锶和锶化合物 …… 203
饲料和饲料添加剂 …… 215
塑料薄膜和片材 …… 241
塑料（可环境降解） …… 267
塑料测试 …… 289
塑料回收 …… 317
塑料加工 …… 325
塑料建筑用品 …… 353
酸性染料 …… 367
羧酸 …… 381

钽和钽化合物 …… 401
太阳能 …… 413
钛 …… 483
钛白粉 …… 493
钛合金 …… 521
钛化合物　1. 无机钛化合物 …… 539
钛化合物　2. 有机钛化合物 …… 551
弹性体纤维 …… 585
钽和钽合金 …… 609
钽化合物 …… 635
碳　1. 综论 …… 645
碳　2. 金刚石 …… 659
碳　3. 石墨 …… 671
碳　4. 炭黑 …… 699
碳　5. 活性炭 …… 723
碳　6. 球烯 …… 741
碳化物 …… 751
碳水化合物 …… 773
碳酸钠 …… 837
碳酸酯 …… 859
碳（石墨）纤维及其织物 …… 865
羰基合成 …… 875
搪瓷 …… 889
糖尿病药物 …… 901
陶瓷　1. 传统陶瓷 …… 917
陶瓷　2. 精细陶瓷 …… 935
陶瓷颜料 …… 953
陶土和瓷土 …… 971
特种动物毛 …… 987
锑和锑合金 …… 991
锑化合物 …… 999
提取冶金 …… 1015
天然气 …… 1033
天然染料 …… 1057
天然树脂 …… 1073

1～14 卷总目录

主 词 条

第 1 卷

A

锕系元素和锕系后元素 …… 1
安眠药、镇静药 …… 23
氨基苯酚 …… 35
氨基磺酸和氨基磺酸盐 …… 45
氨基树脂与塑料 …… 57
氨基酸 …… 73
铵化合物 …… 105
胺 …… 121
胺化 …… 147
螯合剂 …… 171

B

版权 …… 187
半导体 …… 193
包装器材 …… 263
钡和钡化合物 …… 273
焙烤食品 …… 293
苯 …… 305
苯胺及其衍生物 …… 327
苯二胺和甲苯二胺 …… 339
苯二酚 …… 351
苯二甲酸及其他苯多羧酸 …… 369
苯二甲酸酯 …… 417
苯酚 …… 435
苯甲醇和 β-苯乙醇 …… 447
苯甲醛 …… 457
苯甲酸 …… 467
苯乙烯及其衍生物 …… 479
苯乙烯系塑料 …… 497
泵 …… 547
吡啶及其衍生物 …… 577
吡咯及其衍生物 …… 599
吡唑、吡唑啉和吡唑啉酮 …… 613
铋和铋合金 …… 625
铋化合物 …… 633
蓖麻油 …… 649
表面分析 …… 659
表面活性剂和洗涤剂 …… 687
丙醇 …… 733
丙二酸及其衍生物 …… 745
丙醛 …… 761
丙酸 …… 767
丙酮 …… 775
丙烯 …… 787
丙烯腈 …… 805
丙烯腈系纤维 …… 821
丙烯醛及其衍生物 …… 843
丙烯酸及其衍生物 …… 857
丙烯酸系聚合物 …… 871
丙烯酰胺 …… 889
丙烯酰胺聚合物 …… 895

第 2 卷

玻璃 …… 1
玻璃层压材料 …… 45
玻璃态金属 …… 51
铂族金属 …… 65
铂族金属化合物 …… 83
薄膜沉积技术 …… 105

钚和钚化合物 …… 129

C

材料可靠性 …… 147
蚕丝 …… 183
草酸 …… 193
层压和增强塑料 …… 213
茶 …… 225
柴油 …… 247
产品标准化 …… 257
产品责任 …… 277
厂址选择 …… 287
超导材料 …… 295
超临界流体 …… 325
超声 …… 341
超细粉末 …… 361
称重和配料 …… 373
重氮化合物 …… 393
稠环芳烃 …… 405
臭氧 …… 421
除草剂 …… 439
传递过程 …… 521
醇 …… 535
醇燃料 …… 559
醇酸树脂 …… 585
磁带 …… 599
磁盘 …… 611
磁性材料 1. 综论 …… 627
磁性材料 2. 薄膜磁性材料 …… 637
磁性材料 3. 非晶态磁性材料 …… 651
磁性材料 4. 块状磁性材料 …… 661
醋 …… 693
醋酐 …… 701
醋酸及其衍生物 …… 713
醋酸乙烯 …… 747
催化和催化剂 …… 761
萃取 1. 固-液萃取 …… 793
萃取 2. 液-液萃取 …… 807

D

大气污染与防治 …… 833
单元操作 …… 869
胆碱 …… 877
胆碱酯酶抑制剂 …… 883
蛋白质 …… 889
蛋和蛋制品 …… 929
氮 …… 941
氮化物 …… 951

第 3 卷

刀具材料 …… 1
氘和氚 …… 19
导电聚合物 …… 41
等离子体技术 …… 71
地热能 …… 83
碲和碲化合物 …… 101
碘 …… 113
碘化合物 …… 119
电池 …… 133
电镀 …… 237
电发光材料及器件 …… 271
电化学生产过程 …… 295
电解机械加工 …… 345
电绝缘 …… 355
电连接器 …… 393
电炉 …… 407
电渗析 …… 429
电石 …… 439
电线电缆被覆层 …… 447
电子化工材料 …… 465
电子陶瓷材料 …… 515
淀粉和淀粉制品 …… 527
丁醇 …… 543
丁二醇类 …… 555
丁二烯 …… 573
γ-丁内酯 …… 591
丁醛 …… 599
丁烯 …… 621
丁烯醛 …… 647
丁烯酸 …… 657

豆和豆制品 …… 665
毒理学 …… 699
多甲基苯 …… 729
多肽 …… 741
多元醇 …… 759
多元酚 …… 779
多组分纤维 …… 789

E

噁唑类化合物 …… 805
蒽醌及其衍生物 …… 825
二甲苯和乙苯 …… 881
二甲苯聚合物 …… 901
二聚酸 …… 911
二硫化碳 …… 921
二醛 …… 933
二氧化硅 …… 941
二氧化碳 …… 1009
二元醇 …… 1021
二元羧酸 …… 1037

F

发电 …… 1069

第 4 卷

发光材料 …… 1
发酵 …… 41
法化学 …… 61
钒和钒合金 …… 73
钒化合物 …… 81
反渗透 …… 93
反应染料 …… 111
芳烃馏分加工 …… 135
芳香族聚酰胺纤维 …… 151
防冻液和除冰液 …… 195
防水剂和抗油/水剂 …… 207
仿革材料 …… 221
纺织品 …… 235
放射防护剂 …… 273
放射性（天然放射性） …… 287
放射性示踪物 …… 305
放射性药物 …… 313
非常规食品 …… 319
非织造布 …… 345
肥料 …… 383
肥皂 …… 447
废物焚烧 …… 463
分散和分散体系 …… 481
分散剂 …… 493
分散染料 …… 511
分析方法 …… 561
分子筛 …… 803
酚醛树脂 …… 845
酚醛纤维 …… 861
粉末冶金 …… 871
粉碎 …… 901
砜和环丁砜 …… 935
缝合线 …… 945
呋喃及其衍生物 …… 955
弗里德尔-克拉夫茨反应 …… 981
氟 …… 1013

第 5 卷

氟化合物 1. 无机氟化合物 …… 1
氟化合物 2. 有机氟化合物 …… 91
辐射交联 …… 181
腐蚀和防腐蚀 …… 195
复合材料 1. 纤维增强复合材料 …… 219
复合材料 2. 非纤维增强复合材料 …… 245
复混肥料 …… 261
复印 …… 289

G

钙和钙合金 …… 329
钙化合物 …… 339

干扰素 …… 355
干洗和湿洗 …… 381
干性油 …… 391
干燥 …… 405
干燥剂 …… 435
甘油 …… 457
感光性高分子 …… 471
钢 …… 511
高纯物质 …… 591
高级烯烃 …… 603
高级脂肪醇 …… 623
高级脂肪酸 …… 643
高温合金 …… 675
高温结构陶瓷 …… 715
高压技术 …… 735
锆和锆合金 …… 763
锆化合物 …… 777
格利雅反应 …… 789
隔热 …… 807
镉和镉合金 …… 815
镉化合物 …… 825
铬和铬合金 …… 849
铬化合物 …… 857
工厂安全 …… 881
工厂布置 …… 897
工程塑料 …… 911
工业防霉剂 …… 929
工业溶剂 …… 959

第 6 卷

功能性色素 …… 1
汞 …… 67
汞化合物 …… 77
钴和钴合金 …… 93
钴化合物 …… 103
固氮 …… 113
胍和胍基化合物 …… 127
管道系统及长输管道 …… 145
光导纤维及其制品 …… 187
光电检测材料和器件 …… 207
光化学技术 …… 235
光盘 …… 249
光气和双光气 …… 265
光稳定剂 …… 279
光学活性药物 …… 301
硅 …… 323
硅化合物 1. 无机硅化合物 …… 345
硅化合物 2. 有机硅化合物 …… 363
硅藻土 …… 417
过程成分分析和物性检测 …… 427
过程检测和控制 …… 455
过程节能 …… 483
过程控制系统 …… 535
过程控制仪表 …… 567
过程模拟与设计 …… 605
过程热力学分析 …… 619
过程研究和开发 …… 631
过氧化氢 …… 641

H

铪和铪化合物 …… 661
海水淡化 …… 671
海洋原料 …… 691
氦系气体 …… 707
氦系元素化合物 …… 731
含硫聚合物 …… 741
焊接 …… 793
合成氨 …… 819
合成浆 …… 913
合成抗菌药物 …… 927
合成毛皮 …… 973
合成气化学 …… 981

第 7 卷

核能技术 …… 1
痕量与残留物分析 …… 49

红外技术 …… 77
滑石 …… 103
化工单元控制 …… 109
化工基础数据 …… 173
化工计算 …… 217
化工热力学 …… 229
化工系统工程 …… 249
化学镀 …… 265
化学发光 …… 281
化学反应工程 …… 303
化学工程 …… 333
化学灌浆材料 …… 345
化学战剂 …… 353
化妆品 …… 373
还原染料 …… 393
环己醇和环己酮 …… 413
环境管理 …… 431
环境监测和分析 …… 447
环境污染 …… 475
环烷酸 …… 491
环戊二烯和双环戊二烯 …… 493
环辛二烯和环十二碳三烯 …… 503
环氧丙烷 …… 513
环氧化 …… 535
环氧氯丙烷 …… 551
环氧树脂 …… 567
环氧乙烷 …… 595
缓蚀剂 …… 615
黄原酸盐 …… 637
磺化与硫酸盐化 …… 645
磺酸 …… 671
混合 …… 681
火柴 …… 707

J

基因工程 …… 713
激素 …… 757
集成电路 …… 821
己二酸 …… 853
己内酰胺 …… 877
计划技术 …… 895
计划生育药物 …… 907
计算机辅助管理 …… 941
计算机辅助设计 …… 953
计算机技术 …… 973

第 8 卷

计算机控制系统 …… 1
计算机软件 …… 19
记忆增强剂和防衰老药 …… 37
技术服务 …… 45
技术经济评价 …… 51
技术预测 …… 63
季铵化合物 …… 69
寄生虫感染化疗药物 …… 83
加氢和脱氢 …… 111
镓和镓化合物 …… 121
甲苯 …… 135
甲醇 …… 153
甲基丙烯酸及其衍生物 …… 171
甲基丙烯酸系聚合物 …… 191
甲基叔丁基醚 …… 213
甲醛 …… 223
甲酸及其衍生物 …… 251
甲乙酮 …… 271
甲状腺和抗甲状腺制剂 …… 283
钾 …… 297
钾化合物 …… 303
建筑防水材料 …… 327
交联剂和固化剂 …… 353
胶 …… 385
胶粘剂 …… 391
胶乳 …… 417
胶乳配合 …… 451
胶体 …… 483
焦油砂 …… 495
酵母 …… 507
结晶 …… 531
金和金化合物 …… 561

金属表面处理 …… 581
金属基层压板材料 …… 611
金属加工 …… 623
金属涂层 …… 647
金属纤维 …… 679
金属阳极 …… 695
金属有机聚合物 …… 703
金属皂 …… 727
腈 …… 737
精神病治疗药物 …… 781
精细化学品 …… 817
肼及其衍生物 …… 839
静电复印 …… 861
聚氨酯 …… 897
聚醋酸乙烯 …… 921
聚电解质 …… 931
聚硅氧烷 …… 943

第 9 卷

聚合机理和方法 …… 1
聚合物 …… 23
聚合物测试 …… 55
聚合物共混物 …… 71
聚合用助剂 …… 95
聚甲醛树脂 …… 105
聚氯乙烯 …… 117
聚醚 …… 145
聚双环庚烯及相关聚合物 …… 199
聚四氟乙烯和其他含氟聚合物 …… 213
聚碳酸酯 …… 283
聚烯烃 …… 309
聚烯烃纤维 …… 393
聚酰胺 …… 407
聚酰胺纤维 …… 455
聚酰亚胺和其他芳杂环聚合物 …… 475
聚乙烯醇 …… 517
聚乙烯醇缩醛 …… 529
聚乙烯醇纤维 …… 545
聚酯 1. 饱和聚酯 …… 561
聚酯 2. 不饱和聚酯 …… 571
聚酯纤维 …… 585
决策技术 …… 597

K

咖啡 …… 611
抗病毒药物 …… 623
抗癫痫药 …… 655
抗静电剂 …… 667
抗生素 …… 691
抗氧剂和抗臭氧剂 …… 835
抗原虫药物 …… 865
抗真菌药和抗立克次氏体药 …… 893
抗肿瘤药 …… 903
颗粒技术 …… 939
空间化学 …… 965

第 10 卷

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

L

蜡和蜡制品 …… 195
铼和铼化合物 …… 213
离子交换和离子交换树脂 …… 223
离子交联聚合物 …… 239
离子选择电极 …… 269
离子注入 …… 279
锂和锂化合物 …… 303
利尿药 …… 321
沥青 …… 351

联苯胺和其他联苯系二胺 …… 367
联苯和联三苯 …… 381
量纲分析 …… 389
量热法 …… 403
磷 …… 421
磷化合物 1. 无机磷化合物 …… 431
磷化合物 2. 有机磷化合物 …… 459
磷酸、磷酸盐和磷肥 …… 527
流变现象 …… 617
流量检测 …… 641
流态化 …… 661
流体力学 …… 699
硫 …… 719
硫醇 …… 739
硫代硫酸盐 …… 747
硫化合物 …… 757
硫化染料 …… 779
硫回收 …… 795
硫酸和三氧化硫 …… 815
笼合物和笼合作用 …… 855
铝 …… 869
铝合金 …… 891
铝化合物 1. 无机铝化合物 …… 937
铝化合物 2. 有机铝化合物 …… 971
氯 …… 983
氯苯和多氯苯 …… 1019
氯代醇 …… 1025

第 11 卷

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

M

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

第 12 卷

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

N

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

P

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

Q

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

第 13 卷

羟基苯甲醛 …… 1
羟基羧酸及其衍生物 …… 15
巧克力和可可 …… 37
禽和禽制品 …… 45
氢 …… 49
氢化物 …… 73
氢离子活度 …… 85
氢能 …… 95
氰胺类化合物 …… 115
氰醇 …… 135
氰化物 …… 141
氰尿酸和异氰尿酸 …… 165
氰碳化合物 …… 175
氰乙基化 …… 185
巯基乙酸 …… 191
区域精炼 …… 203
祛痰、镇咳及有关药物 …… 217
取样 …… 239
全息照相术 …… 255
醛 …… 275

R

燃料油 …… 305
燃烧炉 …… 323
染料的应用和评价 …… 345
染料及染料中间体 …… 361
染料加工后处理 …… 397
热泵 …… 413
热电能转换 …… 433
热管 …… 449
热交换技术 …… 463
热量传递 …… 507
热稳定剂 …… 529
人工晶体 …… 551
人工器官与体内植入器件 …… 581
人工智能 …… 617
溶剂回收 …… 629
肉桂酸、肉桂醛和肉桂醇 …… 639
肉和肉制品 …… 651
铷和铷化合物 …… 663
乳和乳制品 …… 669
乳状液 …… 695
软饮料 …… 713
润滑和润滑剂 …… 753

S

噻吩与苯并噻吩 …… 813
铯和铯化合物 …… 829
杀虫剂 …… 837
杀菌剂 …… 893
杀鼠剂 …… 935
山梨酸 …… 951

第 14 卷

商标 …… 1
烧碱 …… 15
烧蚀材料 …… 25
烧嘴技术 …… 39
摄影 1. 综述 …… 65
摄影 2. 黑白摄影 …… 79
摄影 3. 彩色摄影 …… 93
摄影 4. 直接成像彩色摄影 …… 129
砷和砷合金 …… 141
砷化合物 …… 153
深冷技术 …… 189
神经调节剂 …… 231
肾上腺素及去甲肾上腺素 …… 259
生漆 …… 269
生色物质 …… 283
生物多聚体 …… 299
生物化学工程 …… 323
生物技术 …… 369
生物碱 …… 423
生物质化学品 …… 509
生物质能 …… 517
石膏 …… 563
石灰和石灰石 …… 575
石棉 …… 599
石油 …… 621
石油焦 …… 665
石油炼制 …… 671
食品包装 …… 763
食品保藏 …… 781
食品毒素 …… 795
食品加工 …… 811
食品添加剂 …… 825
食品污染 …… 913
食品、药品及化妆品用着色剂 …… 929
食用纤维 …… 951
食欲抑制剂 …… 959
试验设计 …… 979
兽药 …… 985
书写和绘画材料 …… 1009
蔬菜和蔬菜制品 …… 1021
树胶 …… 1031
数据库技术 …… 1055
双酚 A …… 1065
水 …… 1087

shuichan yangzhi

水产养殖 Aquaculture

李思发 上海水产大学

1. **定义和分类** …… 1
2. **历史发展** …… 1
3. **水产养殖同化学的关系** …… 2
3.1. 养殖水化学 …… 2
3.2. 鱼类繁殖化学 …… 3
3.2.1. 内分泌学 …… 3
3.2.2. 催产 …… 3
4. **水产养殖饵料** …… 4
4.1. 植物性饵料 …… 4
4.2. 动物性饵料 …… 4
4.3. 酵母和藻粉 …… 4
4.4. 添加剂 …… 4
4.5. 配合饵料 …… 5
5. **水产养殖药物** …… 5
5.1. 麻醉药 …… 5
5.2. 病害防治药 …… 6
基本参考文献 …… 7

1. 定义和分类

水产养殖是指水产经济动植物养殖业，是在人为控制下繁殖、培育和收获水生动植物的生产活动，一般包括在人工饲养管理下从苗种养成水产品的全过程。

水产养殖根据不同的标准可以有多种分类方法。

(1) 按养殖水体的盐度分，可分为淡水养殖和海水养殖。

其中，按养殖水体的类型分，淡水养殖可分为池塘养殖、湖泊养殖、水库养殖、河道养殖、稻田养殖、网箱养殖、网围养殖等，海水养殖可分为滩涂养殖、浅海养殖、深海养殖、港坳养殖等。

(2) 按养殖对象分，可分为鱼类养殖、虾类养殖、蟹类养殖、贝类养殖、藻类养殖等。

(3) 按养殖技术水平分，可分为粗养、半精养、精养等。

(4) 按养殖技术的工业化程度分，可分为设施养殖、工业化养殖等。

2. 历史发展

早在3000年前，中国养鲤已有历史记载。到周朝(公元前1066～公元前256年)，中国养鲤已有了很大进展。

春秋战国时期(公元前473年)，中国养鱼家范蠡总结了当时的养鲤经验，写出了《养鱼经》，成为中国最早的有关养鱼的著作，书中对池塘构造、鲤鱼繁殖方法以及苗种成长等都有记载。

汉代(公元前206～公元220年)，养鲤业更盛，除池塘养鱼外，还发展到湖泊养鱼。

唐代(公元618～907年)，由于皇帝姓李，李与鲤同音，出于避讳，故严禁人民捉、卖、食用鲤鱼，结果使发展了1000多年的养鲤业暂时停止了。人们开始饲养鲢鱼、鳙鱼、草鱼、青鱼等鱼类。从单养鲤鱼发展到鲢鱼、鳙鱼、草鱼、青鱼等多种鱼类混养，是中国养鱼史上的一个大转折。

宋朝(公元960～1644年)，《农政全书》(徐光启)、《养鱼经》(黄省曾，公元1618年以前)等先后详细介绍了从育苗到成鱼养殖的整个过程，并表明了当时已从粗养向精养发展。河道养鱼开始于1537年浙江绍兴三江闸的建成。水库养鱼始于744年浙江东钱湖水库的建成。稻田养鱼远在东汉时期(公元25～220年)已有记载。

中国淡水养殖历史虽然长远，但发展缓慢。1949年后，水产养殖有了较大的发展。1958～1960年人工繁殖鱼苗成功，改变了千余年来依赖从江河捞苗的局面。1979年实行改革开放政策以来，水产养殖业的发展尤其迅速。

进入80年代以来，中国的水产养殖产量大幅度增

1107642

表1 中国水产总产量、水产养殖产量及其比例

项目	产量，kt					平均年增长率，%			
	1975年	1980年	1985年	1990年	1995年	1976～1980年	1981～1985年	1986～1990年	1991～1995年
水产总产量	4412	4497	7052	12370	25170	1.7	51.1	106.4	128
水产养殖产量	1033	1345	3091	6083	13530	6.2	34.9	59.8	148.9
水产养殖产量占水产总产量的比例，%	23	30	44	50	53.8				
淡水养殖产量									
池塘		621	1749	3370			22.6	32.4	
其他		280	630	1089			7.0	9.2	
合计	753	901	2379	4459		3.0	29.6	41.6	
海水养殖产量									
虾		30	41	189			0.8	3.0	
其他		441	671	1435			4.6	15.3	
合计	279	471	712	1624		2.9	5.4	18.3	

长，从1975年的1.03Mt增加到1995年的13.53Mt，占水产总产量的比例从23%提高到54%。

长期以来，池塘养鱼是中国淡水养殖的主要成分，占淡水养殖产量的50%～70%。中国传统的淡水鱼主要集中于江苏、浙江及广东3省的长江、珠江三角洲，该3省池塘养鱼产量占全国池塘养鱼产量的44%。

1977年以来，中国大规模地建设池塘商品鱼养殖基地，分布于全国13个大城市、133个县市。1990年全国池塘养鱼总面积为$14.2\times10^4hm^2$，而1978年仅$7.2\times10^4hm^2$。

80年代以来，开始把池塘精养技术向湖泊移植，发展了网栏、围网养殖。湖泊养鱼开始步入一种“高投入，高产出”的模式，取得了可喜的成果。

水库渔业是利用水库从事鱼类增殖、养殖及捕捞的生产活动。它是随着现代化水利建设而派生出来的，与具有3000年历史的池塘养鱼和具有1000多年历史的湖泊养鱼相比，是一项新兴的事业。

中国80年代以来的水产养殖产量增长情况如表1所示。

1993年，中国淡水养殖面积达$416.04\times10^4hm^2$，海水养殖面积达$58.75\times10^4hm^2$。

中国水产养殖的种类也不断增多，60～70年代引进的罗非鱼，80年代引进的露斯塔野鲮、大口黑鲈、淡水白鲳、斑点叉尾鮰等均已证明是优良的养殖对象，有的已在生产上发挥较大作用。鳜、长吻鮠等经济价值较高的鱼类也已养殖成功。

世界水产养殖以亚洲的中国、日本、印度和东南亚诸国最为发达。20世纪80年代初，全世界鱼、贝等水产品养殖的总产量约为6.0Mt，其中淡水养殖产量占66%，海水养殖产量占34%。养殖总产量中，亚洲各国产量占85%，美洲占2%，欧洲占2%，前苏联占6%，其他地区占5%。而中国的产量占亚洲总产量的一半。

3. 水产养殖同化学的关系

3.1. 养殖水化学

水产养殖用水必须能保证养殖对象及有关生物的生存，维持必要的卫生标准，使所产水产品符合食用要求。因此，中国制定了渔业水域水质标准，见表2。

表2 渔业水域水质标准

编号	项目	标准
1	色、臭、味	不得使鱼、虾、贝、藻类带有异色、异臭、异味
2	漂浮物质	水面不得出现明显油膜或浮沫
3	漂浮物质	人为增加的量不得超过10mg/L，而且悬浮物质沉积于底部后，不得对鱼、虾、贝、藻类产生有害影响
4	pH值	淡水6.5～8.5，海水7.9～8.5
5	生化需氧量(5d，20℃)，mg/L	≤5，≤3(冰封期)
6	溶解氧(24h) mg/L	>5(16h以上)，≥3(其余任何时候)，≥4(对于鲑科鱼类的栖息水域冰封期其余任何时候)
7	汞，mg/L	≤0.0005
8	镉，mg/L	≤0.005
9	铅，mg/L	≤0.1
10	铬，mg/L	≤0.1
11	铜，mg/L	≤0.01
12	锌，mg/L	≤0.1
13	镍，mg/L	≤0.1
14	砷，mg/L	≤0.1
15	氰化物，mg/L	≤0.02
16	硫化物，mg/L	≤0.2

续表

编号	项　目	标　　准
17	氟化物,mg/L	≤1.0
18	挥发性酚,mg/L	≤0.005
19	黄磷,mg/L	≤0.002
20	石油类,mg/L	≤0.05
21	丙烯腈,mg/L	≤0.7
22	丙烯醛,mg/L	≤0.02
23	六六六,mg/L	≤0.02
24	滴滴涕,mg/L	≤0.001
25	马拉硫磷,mg/L	≤0.005
26	五氯酚钠,mg/L	≤0.01
27	苯胺,mg/L	≤0.4
28	对硝基氯苯,mg/L	≤0.1
29	对氨基苯酚,mg/L	≤0.1
30	水合肼,mg/L	≤0.01
31	邻苯二甲酸二丁酯 mg/L	≤0.06
32	松节油,mg/L	≤0.3
33	1,2,3-三氯苯 mg/L	≤0.06
34	1,2,3,4-四氯苯 mg/L	≤0.02

3.2.　鱼类繁殖化学

3.2.1.　内分泌学

鱼类繁衍后代的生殖活动，包括精子和卵的发育与成熟，雌、雄鱼产卵、排精活动等，都是在神经和内分泌系统的协调控制下进行的。鱼类的整个生殖活动过程，前阶段是神经调节起主要作用，后阶段主要是激素起作用。

(1) 脑垂体和促性腺激素分泌细胞　鱼类脑垂体是一个具有双重来源的内分泌腺体。它位于间脑腹面，与下丘脑连接。脑垂体分为前脑垂体、中脑垂体和后脑垂体 3 部分。通常认为，硬骨鱼类的前脑垂体分泌催乳激素 (prolactin，PRL) 和促肾上腺皮质激素 (adrenocorticotrophin，ACTH)，中脑垂体分泌促甲状腺素 (thyroid-stimulating hormone，TSH)、促性腺激素 (gonadotrophin，GtH) 和生长激素 (growth hormone，GH)，后脑垂体产生黑色素细胞刺激素 (melanocyte-stimulating hormone，MSH)。

(2) 促性腺激素　促性腺激素的种类主要有卵黄生成促性腺激素和成熟促性腺激素。促性腺激素的分泌具有周期性。

(3) 下丘脑的神经激素

a. 促性腺激素释放激素 (gonadotrophin releasing hormone，GnRH)　硬骨鱼类的 GnRH 和爬行类、鸟类、两栖类及哺乳类的相似。人工合成的促黄体生成素释放激素 (luteinizing hormone releasing hormone，LHRH) 及其高活性的类似物 des-Gly^{10} (D-Ala^{6}) -LHRH 乙酰胺 (LHRH-A) 能促进硬骨鱼类脑垂体促性腺激素的释放。

b. 促性腺激素释放抑制因子　Peter 和 Crim (1979)、Peter 和 Paulencu (1980) 通过对金鱼间脑不同部位和垂体柄的损伤试验发现，硬骨鱼类脑中存在一种抑制促性腺激素释放的因子，即促性腺激素释放抑制因子 (gonadotrophin release-inhitory factor，GRIF)。

林浩然等 (1988) 的研究发现，多巴胺拮抗物 (dopamine，DOM) 能与 LHRH-A 协同作用，诱导鱼类产卵。

(4) 性腺类固醇激素　性腺类固醇激素包括雌激素 (oestrogen)、孕激素 (progestogen) 和雄激素 (androgen) 3 类。

17β-雌二醇 (estradiol-17β) 和 17α，20β-二羟孕酮 (17α，20β-4-pregnan-3-one) 对一些硬骨鱼类卵母细胞的发育和成熟起重要作用。

雄激素，主要是睾酮 (testosterone)、11-酮基睾酮 (11-ketotestosterone)，对雄鱼精子产生和排精有明显影响。

3.2.2.　催　产

催产又称催情，就是对成熟亲鱼注射催产剂，促使其发情产卵。鲢鱼、鳙鱼、草鱼及青鱼经过精心培育后，性腺虽能发育成熟，但在池塘养殖条件下还必须经过人工注射催产剂才能产卵。

(1) 基本原理　鱼类性腺发育的整个过程在很大程度上受脑垂体的制约，而垂体的分泌活动又通过神经系统受制于外界环境因素。在自然条件下，主要是一定的生态条件——流水、水温、光照和异性刺激通过外感觉器官 (皮肤、侧线、视觉、听觉) 的神经产生冲动，传导到中枢神经，然后在中枢神经的控制下，促使下丘脑释放一种多肽激素即促黄体素释放激素 (LHRH)，这种激素再由垂体的门静脉触发垂体间叶嗜碱性细胞释放促黄体激素 (LH) 和促滤泡激素 (FSH)，这些激素又通过血液流入性腺，促进性腺发育成熟，同时刺激性腺生成和分泌性激素。这种激素反过来又作用于下丘脑和脑垂体，促使亲鱼产生性活动、发情、相互追逐以至产卵、排精，完成繁殖使命。

中国主要养殖鱼类鲢鱼、鳙鱼、草鱼及青鱼的人工繁殖的基本原理，就是根据上述自然繁殖的生物学原理，考虑到鱼类在池塘中得不到进行自然生殖所需要的生态条件，因此采用人工方法将外源激素注入鱼体，有的外源激素 (如脑垂体或人绒毛膜促性腺激素) 可以代替亲鱼自身垂体分泌的促性腺激素，直接作用于性腺；有的外源激素如 LHRH 或 LHRH-A 则是代替亲鱼下丘脑释放 LRH.

由它来触发垂体分泌大量的促性腺激素。

这就是说，对鱼体注射催情剂的作用是取代了鱼类生殖需要的部分外界综合生态条件，使之在人工产卵池中产卵。

(2) 催产剂 中国普遍使用的催产剂主要有促黄体素释放激素类似物 (LHRH-A)、鱼类脑垂体 (PG) 和人绒毛膜促性腺激素 (HCG) 3种。

a. 鱼类脑垂体 (PG) 脑垂体分泌的促性腺激素是促使鱼类性腺成熟而排卵和排精的重要激素。主要有促黄体激素 (LH) 和促滤泡激素 (FSH)。前者能促使排卵；后者促使精、卵细胞发育和成熟，刺激滤泡发育和成熟。

草鱼、鲢鱼每只脑垂体平均含GTH 160～220μg。不同鱼类的GTH，其氨基酸组成和排列顺序不尽相同，这种结构上的差异有可能导致鱼类GTH的种的特异性。因此，一般采用在分类上较接近(如同属或同科)的鱼类的脑垂体作为催产剂，效果比较显著。中国淡水鱼类人工繁殖广泛应用鲤科鱼类如鲤鱼、鲫鱼的脑垂体作为催产剂。

b. 人绒毛膜促性腺激素 (HCG) 分子量为36000，是由2个亚基、239个氨基酸组成的糖蛋白。在生理功能上与哺乳动物的LH和FSH很相似，具有诱导排卵的作用，同时也具有促进性腺发育、促进性激素产生的作用。

c. 促黄体素释放激素 (LHRH-A) 它是由10个氨基酸组成的一种十肽激素，分子量为1182。按照其结构人工合成的LHRH与天然的一样，对牛、羊及人类均呈很高的活性。由于LHRH易受鱼体内蛋白酶的分解破坏，对鱼类催产的用量要比哺乳类动物用量高出百倍。为提高LHRH对鱼类的催产效果，1975年中国合成了LHRH的类似物 (LHRH-A)。它是一个九肽，分子量为1167，活性比LHRH高百倍。LHRH-A已成为鱼类人工繁殖广泛应用的催产剂，具有激发垂体合成和释放促性腺激素，促使卵母细胞发育、成熟和排卵或刺激精子形成等作用。后来中国又研制成功促黄体素释放激素色氨酸类似物 (LHRH-A^3)，生产上也广泛使用。

4. 水产养殖饵料

饵料是养殖业的物质基础。饵料中各种主要成分的关系见图1。

养鱼饵料按其来源可分为天然饵料和商品饵料两大类。天然饵料有浮游生物、水生动物、水生植物和陆生植物等多种鲜活饵料；商品饵料有植物性饵料、动物性饵料和人工配合饵料等。

随着养殖技术的现代化，饵料正沿着天然饵料→生鲜饵料→干燥饵料→配合饵料的方向转变 (见饲料和饲料添加剂)。

4.1. 植物性饵料

植物性饵料是中国目前主要的饵料，主要有油饼类、豆类籽实类、谷类和糠麸类、草粉及农作物秸秆、树叶等。

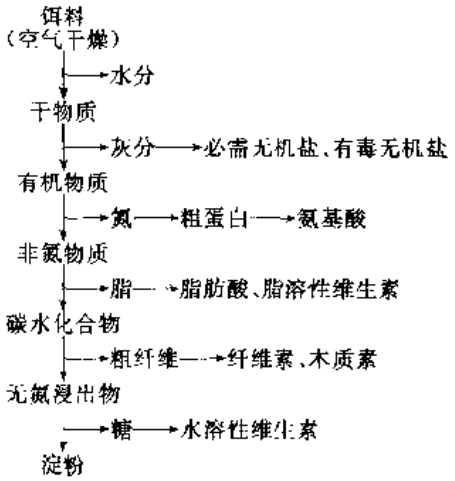


图1 饵料中各种主要成分的关系

(1) 油饼类 油饼类是中国目前主要的植物性饵料蛋白来源。主要有大豆饼粕、棉籽饼、菜籽饼、花生饼、芝麻饼、向日葵饼、胡麻饼。

(2) 豆类籽实类 中国的豆类品种很多，如大豆、豌豆、蚕豆、黑豆、菜豆、红豆、绿豆等，都可用作养殖饵料。

(3) 谷类和糠麸类 常用的有稻谷、小麦、大麦、燕麦、玉米、高粱、米糠、麸皮、次面粉等。

(4) 草粉与树叶 野生草类与树叶是一种丰富的饵料源，除有毒者外，晒干粉碎成粉后都可用作鱼饵料。

4.2. 动物性饵料

动物性饵料种类很多，水产品加工厂、屠宰场、肉品加工厂及缫丝厂的副产品，如鱼粉、骨肉粉、血粉、蚕蛹粉、羽毛粉等，营养价值高，都可用作饵料。

动物性饵料主要有鱼粉、肉骨粉、血粉、蚕蛹粉、羽毛粉、鸡粪等。

4.3. 酵母和藻粉

(1) 饵料酵母 一般粗蛋白质含量为45%～50%，赖氨酸含量高于鱼粉、骨肉粉等，且富有多种维生素，又有多种酶类与激素，故具有饵料蛋白源和促进生长的添加剂作用。

(2) 藻粉 培养藻类加工成粉，可作为饵料和食品。

4.4. 添加剂

添加剂种类繁多，目前主要应用的添加剂有氨基酸、维生素、无机盐、生长素、抗氧化剂以及防病治病的各种药物。应该指出的是，使用添加剂必须以饵料配方的科学组成为前提，没有饵料本身的科学性为基础，只想依靠添加剂来弥补饵料的不足是不可能的。必须注意各种饵料

与添加剂组成之间的相互关系，才能有的放矢地应用添加剂。

饵料添加剂的选用要符合安全性和经济性。要注意添加剂的效价和有效期，用量，禁用、配合和禁忌等有关规定。

饵料粘接剂、引诱剂、防霉剂、抗氧化剂等也在积极研究和发展中。

4.5. 配合饵料

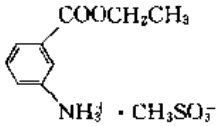
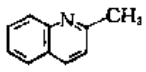
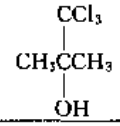
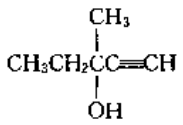
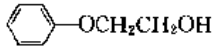
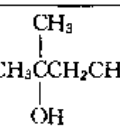
配合饵料是根据不同的养殖对象和不同的生长发育阶段对各种营养物质的需求，利用多种饵料配制成的营养全面、适口性好、价廉物美的饵料。它是以一定的工艺流程生产的工业化商品饵料。配合饵料的种类主要有粉状饵料、颗粒饵料、膨化颗粒饵料、糊状饵料、微粒饵料等。根据制选方法和性状的不同，微粒饵料又分为 3 类，即微胶囊饵料（MED）、微粘饵料（MBD）和微膜饵料（MCD），是仔鱼的开口饵料。

5. 水产养殖药物

5.1. 麻醉药

麻醉药是能不同程度地抑制水产动物脑感觉中枢，使之失去反射动作的药物。在渔业生产上使用麻醉剂的目的通常是使鱼镇静，减少活动，降低耗氧量，减少 CO_2 和 NH_3 的排泄量，以便运输、催产及其他操作的进行。常用麻醉药见表 3。

表 3　鱼用麻醉药

名　称	分子式或结构式	形态	剂量范围 mg/kg	效应时间，min		建议用途	注意事项
				静止	僵直		
MS-222（烷基磺酸盐间氨基苯甲酸乙酯）		固体	10～200	2～10	10～40	运输，手术，摄影，活体检查。适应于各种鱼、不同大小的鱼及各种温度。长时间处理不易致死	新鲜配制使用。麻醉鱼煮熟后无毒，但宜在清水中浸 21 天后食用
奎纳丁		液体	5～30	1～6	1～10	运输，手术。适应各种鱼。不易致死	密封避光。先溶于丙酮，再溶于水。低温（10～12℃）与高温（23～26℃）效果一致
三氯乙醛	$Cl_3CCHO \cdot H_2O$	固体	40～60	2～3	3～10	运输，短期麻醉	仔细调节剂量
三氯叔丁醇		固体	400～800	2～3	3～6	运输，短期麻醉	浓度 400mg/kg 以上、水温 20℃以下时，苏醒时间太长
甲基戊炔醇		液体	1～6	2～4	4～10	运输	因手术时鱼会抽搐，不易使用
乙醚	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	液体	1.5%～2%	1～2	3～20	有限	使用前充分混匀
2-苯氧基乙醇		液体	110～220	2～4	3～6	一般操作，摄影	使用前先溶于温水或乳化
异戊巴比妥钠	$C_{11}H_{17}O_3N_2Na$	固体	110～160	不详，作用迟缓	恢复缓慢	软水中运鱼，鱼因镇定而降低氧耗	
三溴乙醇	Br_3CCH_2OH	固体	5～50			由于不稳定，仅用于短期试验	
叔戊醇		液体	20～200	2～25	10～30	一般操作	效应缓慢

5.2. 病害防治药

防治病害的药物很多，水产养殖常用药物见表4。

表4 水产养殖常用药物

名 称	使用方法	防治对象
硫酸铜	挂篓法 浸洗法(8mg/kg) 遍洒法(0.7mg/kg)	隐鞭虫病，口丝虫病，半眉虫病，斜管虫病，车轮虫病，舌杯虫病，毛管虫病，复口吸虫病(二次杀椎实螺)，血居吸虫病(杀椎实螺)，青泥苔，水网藻，水虱
硫酸铜和硫酸亚铁(5∶2)	挂篓法 遍洒法(0.7mg/kg)	隐鞭虫病，鱼波豆虫，半眉虫病，斜管虫病，车轮虫病，杯体虫病，毛管虫病，大中华鱼蚤病，鲢中华鱼蚤病
高锰酸钾	浸洗法(10～20mg/kg)	指环虫病，三代虫病，锚头鱼蚤病，鱼波豆虫病
敌百虫(90%)晶体	遍洒法(0.2～0.5mg/kg)	三代虫病，指环虫病，锚头鱼蚤病，鱼虱病，水蜈蚣，蚌虾
敌百虫(2.5%)粉剂	遍洒法(1～4mg/kg)	指环虫病，三代虫病，鱼虱病，蚌虾，水蜈蚣
敌百虫晶体-面碱合剂(1∶0.6)	遍洒法(0.1～0.24mg/kg)	三代虫病，指环虫病
敌百虫粉剂-硫酸亚铁合剂(1.2∶0.2)	遍洒法(1.4mg/kg)	中华鱼蚤病
六六六(0.5%丙体)粉剂	遍洒法(1mg/kg)	鱼虱病，水蜈蚣
硝酸亚汞	浸洗法(1mg/kg) 遍洒法(0.1～0.2mg/kg)	鳃隐鞭虫病，半眉虫病，斜管虫病，车轮虫病，杯体虫病，白头白嘴病，白皮病，打印病，赤皮病，疖疮病，蚌虾
食盐	浸洗法(2%～2.5%洗5～20min)	烂鳃病，白头白嘴病，车轮虫病，斜管虫病，鱼波豆虫病
食盐-小苏打合剂	浸洗法、遍洒法(400mg/kg＋400mg/kg)	肤霉病，竖鳞病
漂白粉	挂篓法、浸洗法(5～8mg/kg) 遍洒法(1mg/kg)	白头白嘴病(二次)，白皮病，打印病，赤皮病，烂鳃病，疖疮病，竖鳞病，肠炎病(外用)，鳃霉病
孔雀石绿	浸洗法(67mg/kg洗5～10min)	肤霉病，鱼卵水霉病
石灰	遍洒法(225～300kg/hm²)	白头白嘴病，赤皮病，烂鳃病，打印病
磺胺胍	口服法(0.05～0.1g/kg鱼，服6天)	肠炎病
磺胺嘧啶	口服法(0.1g/kg鱼，服6天)	竖鳞病，赤皮病，球虫病
磺胺甲基嘧啶	口服法(0.2g/kg鱼，服5天)	弧菌病
磺胺嘧啶	口服法(0.2g/kg鱼，服5天)	竖鳞病
呋喃唑酮	遍洒法(0.1～0.2mg/kg) 浸洗法(1mg/kg) 口服法(0.01～0.02g/kg鱼，服6天)	烂鳃病，白头白嘴病 打印病 肠炎病
呋喃西林	浸洗法(20mg/kg) 口服法(0.02～0.04g/kg鱼)	赤皮病，烂鳃病，肠炎病，白头白嘴病，竖鳞病，蛀鳍烂尾病
土霉素	浸洗法(25mg/kg，30min)	白皮病
金霉素	浸洗法(12.5mg/kg，30min) 注射法(5000单位/kg鱼)	白皮病 亲鱼打印病
青霉素	浸洗法(8～30单位/mL) 注射法(50000～100000单位/尾鱼)	亲鱼运输及产后受伤

续表

名　称	使用方法	防　治　对　象
链霉素	遍洒法(0.05～0.07mg/kg，0.4～1.0mg/kg)	烂鳃病，白头白嘴病，疖疮病
四环素软膏	涂抹	打印病
碘	口服法(0.024g/kg 鱼)	球虫病
大蒜	口服法(5g/kg 鱼，6 天)	肠炎病
大黄	遍洒法(2.5～3.7mg/kg，氨水浸液)	烂鳃病，白头白嘴病
乌桕叶	遍洒法(2.5～3.0mg/kg，石灰浸液)	

基本参考文献

1. 李思发，“鱼类麻醉剂”，淡水渔业，(1)，22～23 (1988)。
2. 林浩然等，“多巴胺拮抗物 pimozide (PIM) 或排除剂 reserpine (RES) 促黄体素释放素激素类似物 (LHRH-A) 诱导养殖鱼类促性腺激素分泌和排卵的研究”，水产学报，**12** (2)，87～94 (1988)。
3. 蔡完其，“鱼病防治”，载于李思发主编，《鱼类原、良种生产基础知识》，133～178 页，长江鱼类原、良种开发利用协作组，1992 年。
4. Li, S. F., Mathias, J., “Freshwater Fish Culture in China: Principles and Practice”, Elsevier, 1994.
5. Peter, R. E., Crim, L. W., “Reproductive Endocrinology of Fishes: Gonadal Cycles and Gonadotropin in Teleosts”, *Ann. Rev. Physiol.*, **41**, 323～335 (1979).
6. Peter, R. E., Paulencu, C. R., “Involvement of the Preoptic Region in Gonadotropin Release-inhibition in Goldfish, Carassius auratus”, *Neuroendocrinology*, **31**, 113～141 (1980).

shuichuli

水 处 理 Water Treatment

祁佩时 哈尔滨建筑工程大学（1.）
龙荷云 南京化工大学（2.）
秦金藻 西安热工研究所（3.）

1. 城镇给水处理 …… 10
1.1. 水质 …… 10
1.1.1. 水质指标 …… 10
1.1.2. 天然水源水质 …… 10
1.1.3. 水质标准 …… 11
1.2. 给水处理方法 …… 12
1.2.1. 混凝 …… 12
1.2.2. 沉淀 …… 14
1.2.3. 气浮 …… 15
1.2.4. 过滤 …… 16
1.2.5. 消毒 …… 17
1.2.6. 除臭除味 …… 18
1.2.7. 除铁除锰 …… 19
1.2.8. 除氟与加氟 …… 19
1.2.9. 咸水淡化 …… 20
2. 工业冷却水处理 …… 20
2.1. 冷却水水质 …… 20
2.2. 冷却系统 …… 20
2.2.1. 直流式冷却水系统 …… 20
2.2.2. 循环冷却水系统 …… 21
2.3. 阻垢处理 …… 23
2.3.1. 沉积物 …… 23
2.3.2. 水垢析出判断 …… 23
2.3.3. 阻垢方法 …… 25
2.4. 缓蚀处理 …… 27
2.4.1. 碳钢在冷却水系统中的腐蚀形态 …… 27
2.4.2. 冷却水对碳钢腐蚀的原因 …… 28
2.4.3. 碳钢在冷却水中腐蚀的影响因素 …… 28
2.4.4. 缓蚀方法 …… 31
2.5. 杀生处理 …… 32
2.5.1. 冷却水中常见微生物 …… 32
2.5.2. 冷却水中微生物引起的危害 …… 34
2.5.3. 控制菌藻方法 …… 35
2.6. 综合处理实例 …… 35
2.6.1. 酸性处理 …… 35
2.6.2. 碱性处理 …… 36
3. 锅炉水处理 …… 37
3.1. 天然水 …… 37
3.1.1. 地表水的特征 …… 37
3.1.2. 地下水的特征 …… 38
3.1.3. 水质指标 …… 38
3.2. 锅炉补给水处理 …… 38
3.2.1. 预处理 …… 38
3.2.2. 软化或除盐 …… 38
3.3. 锅炉给水处理 …… 40
3.3.1. 给水pH调节 …… 41
3.3.2. 给水除氧 …… 41
3.3.3. 氨处理 …… 41
3.4. 锅内水处理 …… 42
3.4.1. 磷酸盐处理 …… 43
3.4.2. 聚合物处理 …… 43
3.4.3. 螯合物处理 …… 44
3.5. 锅炉化学清洗 …… 44
3.5.1. 介质 …… 44
3.5.2. 添加剂 …… 44
3.5.3. 工艺 …… 45
3.5.4. 蒸汽加氧清洗 …… 45
3.6. 锅炉腐蚀防护 …… 45
3.6.1. 锅炉腐蚀的类别 …… 45
3.6.2. 防护 …… 46
4. 污水处理 …… 46
基本参考文献 …… 46

1. 城镇给水处理

城镇给水系统的供水对象主要是城镇居民、工业企业、公用建筑与设施及消防设施等。其用水可分为生活用水、工业用水、市政用水和消防用水等四种基本类型。这些用水户对水质有不同的要求，而天然水源水质与用水户对水质的要求通常存在差距，城镇给水处理的任务就是对水源水进行加工，使之符合用水户对水质的要求。

近年来，随着世界范围内水源水质的下降和人们用水水质标准的提高，城镇给水处理在原有主要以去除水中悬浮物、胶体和病菌为目的的基础上，增加了去除水中有机物，尤其是有致畸、致癌、致突变作用的有机物及有害化学物等方面的一些新内容。

1.1. 水 质

水质为水的质量的简称，也指水的使用性质。城镇给水水质包括生活饮用水水质和工业用水水质两大类。生活饮用水水质应无色、无臭、无味，不浑浊，无有害物质和致病菌等；工业用水水质则因生产内容的不同而不同。生活饮用水水质可以满足一般工业用水、市政用水和消防用水的水质要求，因而，城镇给水水质执行的是生活饮用水水质标准。当工业用水对水质有特殊要求时，需要在此基础上作进一步的处理。

1.1.1. 水质指标

水质指标是反映水中物质成分或某种使用方面性质的参数，也称水质参数。一种水的质量一般要用多种水质指标来表示，水质指标的具体数值可定量地说明水质的优劣。

(1) 分类 水质指标分为专项指标和综合指标两大类。专项指标指水中某种具体物质或水的某种特性，如铁、酚、氯仿、pH、温度等，大多数水质指标属于这一类；综合指标，也称替代指标或集体指标，指一类物质或一类物质表现出的共同性质，不具体指出这类物质的组成成分，如浑浊度、溶解性总固体、细菌总数、COD等。常见的部分生活饮用水水质综合指标列于表1.1中。

水质指标的数目繁多，应用时要根据具体用水情况来选择。随着人们对水质要求的提高和水被新的人工合成化学物污染的可能性，水质指标的数量和种类在不断增加。

(2) 测定 水质指标的具体数值可应用化学、物理学、微生物学等原理和相应的分析方法来求定。通常按分析中使用的手段，又将其分为常规分析法和仪器分析法。常规分析方法是仪器分析法的基础，仪器分析法则测量精度更高，测定更为快捷。

对水质指标可进行定性和定量分析。定性分析是鉴定物质的组成或特征；定量分析则是测定物质组成成分的含量或特征值。水质指标测定时，应根据精度要求、水中共存物质的干扰等来选择分析方法。

表 1.1 常见的部分生活饮用水水质综合指标

综合指标	所指对象	综合指标	所指对象
浑浊度	悬浮颗粒物	总α放射性	α放射性物质
色度	带色物质	总β放射性	β放射性物质
臭和味	产生异臭、异味的物质	化学需氧量(COD)	可化学氧化的有机物和无机物
肉眼可见物	肉眼可看见的物质	生化需氧量(BOD)	可生物降解有机物
溶解性总固体	溶解性固体物质	总有机碳(TOC)	有机物
总硬度	钙、镁离子	总三卤甲烷(TTHM)	四种三卤甲烷
碱度	碳酸氢根、碳酸根与氢氧根	总三卤甲烷生成潜值(TTHMFP)	三卤甲烷先质
细菌总数	各种细菌	叶绿素	藻类计数

大多数水质指标数值采用重量浓度单位表示，少数采用体积浓度单位或光学、感观性等其他单位表示。

1.1.2. 天然水源水质

天然水源水质指未经过净化加工的天然水体水的质量。天然水源分为地表水源和地下水源两大类，有些城镇还利用经过深度净化的废水作为城镇市政、工业等用水水源。地表水源包括江河水、湖泊水、水库水及海水等，它是主要的天然水源；地下水源包括上层滞水、潜水、承压水、裂隙水、溶岩水和泉水等。

不同水源水中杂质种类和数量各不相同，并随着时间、地点、地质、气象以及受污染情况等因素而变化。随着世界人口的增长、城镇的扩大和工业和农业的发展，使得天然水源取水量在不断增加，同时，人们将污染物排入水源水体中，导致天然水源水质呈下降趋势。

(1) 地表水水质特点 地表水源的水质易受地面各种因素的影响，因而表现出水质变化大和水质复杂等特点。江河水通常悬浮物和胶态杂质含量较多，并随流经地域的不同、季节的变化而有较大的差别。江河水的含盐量和硬度较低，溶解氧较高，一般不含有害气体。湖泊水和水库水的水质与江河水类似，但因流动性小和贮存时间长而使水的浑浊度较低，含藻类量较高，此外，水的蒸发导致该种水的含盐量一般高于江河水，有些甚至很高。海水水质的特点是含盐量高，每升中可达数十克。海水中的各种盐类或离子的重量比例基本一定，其中氯化物含量约占总含盐量的89%左右，硫化物和碳化物的含量次之，其他盐类含量较少。海水水质稳定，但也有受污染的

倾向，沿岸海域尤为如此。

(2) 地下水水质特点 地下水源的水质受外界污染和气温的影响较小，其水质、水温等比较稳定。地下水在地层渗滤过程中，大部分悬浮物和胶态物已被去除，使水的浑浊度和色度较低；但在流经岩层时溶解了较多的矿物质，导致地下水的含盐量通常较高，有些甚至高达每升数十克。地下水中溶解氧含量极低，但有时含硫化氢等气体。铁、锰、氟化物等物质以及构成硬度和碱度物质是地下水中常见的高含量污染物质。近年来环境污染的加剧，使得地下水中有机污染物含量有上升的趋势。

(3) 水源水质的变化 近年来，水源水中出现了新的病原微生物被检出和化学成分数量急剧增加的现象。它反映了现代文明的一个侧面，其主要原因有：检测手段的进步，使病原微生物和化学成分能及时被检出；人类生产活动的增加和多样化，使更多更复杂的污染物排入水体中，导致了水中化学成分的增加，也为病原微生物的繁殖和传播创造了条件，并有变种的可能。病原微生物对人体的危害具有爆发性，而化学成分则会在人体内累积，显示出长期的危害性。

(4) 水源水质保护 防治水源水质污染，保护水源水质的主要措施包括一般性保护和卫生防护两个方面。

一般性保护措施是：在城镇和工业区规划时，充分考虑其对水源的污染问题，合理进行布局并建立水源保护区；进行水体污染调查，建立水体污染监测网，及时发现和解决问题；对水质较差的地区，要注意与不良水质发生联系而使水质恶化的问题。

卫生防护的主要内容有：对于地下水源，在取水构筑物附近不得设置饲养场、渗水坑、垃圾场和污水管道等；在取水井的影响半径范围内，不得使用污水灌溉和施用有持久性或剧毒农药，以及能引起含水层污染的其他活动。对地面水源，在取水构筑物附近水域不得从事一切可能污染水源的活动，在取水点上下游的一定水域内，不得排入污水，沿岸不得堆置和使用有毒有害物品等。

1.1.3. 水质标准

水质标准为根据人类对水质的使用要求和对环境的保护而制定的法规。它具体地规定了水质指标的种类和数值范围。城镇给水处理涉及的基本标准是生活饮用水卫生标准。

(1) 生活饮用水卫生标准 遵循对人体健康无害，感官性状良好和对生活使用无不良影响的原则，世界许多国家、地区和国际组织都制定了自己的生活饮用水水质标准。中国颁发的GB 5749—85生活饮用水卫生标准中，对其适用范围、水质标准、水源选择、水源卫生防护以及水质检验等作了规定。该标准中规定限量的水质参数为35项，分为4大类，即感官性状及一般化学指标、毒理学指标、细菌学指标和放射性指标。

感官性状也称物理性状，指水中某些物质对人的视觉、味觉和嗅觉的刺激。这类指标有浑浊度、色度、臭和味、肉眼可见物等。此类指标数值高时，虽不能直接说明对人体健康的危害情况，但可给使用者以厌恶感，且可能是水中含有有害物质的标志。一般化学指标规定了水中常规化学物质的允许含量。这类指标有pH值、总硬度、铁、锰、铜、锌、挥发酚类、阴离子合成洗涤剂类、硫酸盐、氯化物及溶解性总固体等。在一般的情况下，这些物质在较宽的含量范围内对人体健康不直接构成危害，但含量过高时会影响人们的生活使用，长期饮用也会影响人体健康。

毒理学指标对在较低浓度下即可危害人体健康的有毒物质的最高含量作了限定。水中溶解的有毒物质在常规的水质净化中不能被有效去除，因此，在水源选择时要予以充分注意或进行深度净化。这类指标有氰化物、氟化物、砷、硒、汞、镉、铬、铅、银、硝酸盐、氯仿、四氯化碳、苯并[a]芘、滴滴涕、六六六等。

细菌学指标中细菌总数从一个方面反映了水体受有机污染情况，大肠菌群数指示出致病菌存在的可能性，而余氯量能保证供水过程中的消毒效果，也是水质再受污染的指示信号。

放射性指标有总α放射性、总β放射性等。该类指标反映出水源是否受到放射性物质污染，并规定了水源中最高剂量。

上述4类指标从多个角度保证水质满足人类健康和生活使用的要求。

(2) 生活饮用水水质标准的制定 生活饮用水水质标准对水质指标种类和数值的确定，大致通过下列3个途径来实现：一是根据水质与健康关系的研究结果；二是通过人们对现行水质标准使用情况的反映；三是参考其他国家或地区的生活饮用水水质标准。

生活饮用水水质标准具有时间性，一个时期的水质标准反映了这个时期人们对水质变化的认识程度、使用上的要求和科学技术的水平。因此，各个国家或地区的生活饮用水水质标准都在不断地修订和完善，水质指标的数目相应迅速增加，标准值也更趋于严格。中国自1959年实施的第一个饮用水水质标准以来，已经过了两次修订，水质指标从16项增至35项。美国1914年制定的饮用水水质标准只有2个项目，而“1986年修正条款”则列出了83个项目。

近年来，由于水体污染的严重化和复杂化，以及人们对污染物危害性认识的深化，其饮用水水质标准所要求的项目数几乎成倍地增加。为防止水质指标数量过大而导致在实践中难以控制如此多的项目，人们从更高的角度来看水质指标，提出了用水质的综合指标来替代部分单项指标的新观点。

(3) 生活饮用水水质标准的实现 生活饮用水是人

类生活和生产中必不可少，又不可替代的一种物质，不仅有很大的需要量，而且对水质的保障率和供给的连续性有着很高的要求。因此，廉价的水源水质加工费用，可靠的水质净化工艺和设备是实现水质目标的主要控制因素。此外，水源水水质对水质标准的实现影响也很大，优质的水源水质可使加工工艺大大减化，所以，保护水源不受污染或将污染程度控制在最低限度，是非常必要和重要。

1.2. 给水处理方法

给水处理是实现给水水质标准而对源水采取的加工过程。城镇给水执行的是生活饮用水水质标准，其处理的主要内容是去除水中的悬浮固体和胶体物质，溶解性有机物和盐类，气体和病原体，对水质加以调理和改善等，可通过多种处理技术与方法的单独或联合使用来加以完成。表1.2列出了城镇给水的主要处理方法。

表1.2 城镇给水主要处理方法

序号	单元方法	主要作用	工作原理	常用构筑物或设备
1	筛除	去除粗大漂浮、悬浮物	筛除截留	格栅、筛网
2	微滤	去除微细颗粒物及悬浮物	滤膜、多孔介质的筛除截留	微滤机、滤膜过滤器
3	凝聚	胶体脱稳	双电层压缩，电中和、吸附架桥	混合池、混合器
4	絮凝	脱稳胶体、微粒悬浮物结成絮体	颗粒间的范德华引力	絮凝反应池
5	沉淀	去除易沉或易浮悬浮物	重力分离	沉淀池、澄清池
6	气浮	去除悬浮物	气泡上浮	气浮池
7	滤料过滤	去除微细悬浮物和胶态物	筛除截留、接触絮凝	单层砂滤池、多层滤料滤池
8	消毒	灭活病原体	氧化、酶功能破坏	加氯机、臭氧或二氧化氯发生器、紫外灯
9	曝气	提高溶解氧含量去除溶解气体	气、液相间传质	曝气器
10	吸附	去除溶解有机物	吸附剂表面的范德华引力	活性炭吸附器
11	超滤	去除胶体级颗粒物	筛除截留	超滤器
12	反渗透	去除溶解性盐类	半透膜的反向渗透	反渗透器
13	离子交换	去除溶解性盐类	交换剂离子与水中离子的交换反应	离子交换器
14	电渗析	去除溶解性盐类	膜的选择透过性	电渗析器
15	磁化	控制碳酸钙结垢	磁力作用	磁化器
16	高梯度磁分离	去除顺磁性物质	磁力分离	高梯度磁分离器
17	氧化还原	去除溶解性物质	氧化还原反应	反应槽
18	中和	调解pH值、酸碱度	中和反应	中和池
19	吹脱	去除溶解气体	气、液相间传质	吹脱塔
20	化学沉淀	去除金属离子、溶解性物质	化学沉淀反应	反应池、沉淀池
21	化学调质	调整水中物质组成，改善水质	物理化学作用	混合池、填料塔
22	生物氧化	去除水中有机物	生物氧化作用	生物填料滤池

根据一般水源水质情况，城镇给水常用的水质处理方法有：混凝、沉淀、气浮、过滤和消毒等。此外，对有些水源水还常采用除臭除味、除铁除锰、除氟与加氟、咸水淡化等处理工艺。

以地表水作为水源制取生活饮用水时，其常用的水质净化工艺流程如图1.1所示。而以地下水作为水源制取生活饮用水时，通常只需消毒处理就能满足水质要求。

地表水源水 → 混凝 → 沉淀 → 过滤 → 消毒 → 进入供管网

图1.1 地表水制取饮用水常用的工艺流程

1.2.1. 混 凝

混凝是在化学药剂的作用下，使水中分散的胶体等悬浮微粒物凝聚并形成絮体的过程。它是城镇给水处理中最常用的工艺之一。混凝除促进浑浊水澄清外，还能降低水的色度和去除附着于胶体等悬浮微粒物上的细菌和病毒等物质。

混凝反应后形成的较大易沉易滤絮体，可采用沉淀、气浮和过滤等方法加以去除。

(1) 胶体的稳定性 胶体颗粒等物质在水中保持长期分散悬浮、不易聚合并与水重力分离的特性，是由于胶体的带电性和水化作用造成的。

胶体颗粒(胶核)表面由于同晶置换、基团电离及选

排性吸附等作用，使其外层形成了同号电位离子层，并显示出带电性。同时，该电位离子层吸引了电量相等电性相反的离子（反离子）到其周围，构成了胶体颗粒的双电层结构（见图 1.2）。在该结构中的吸附层和扩散层间的界面处存在着电动电位（ζ 电位），其值代表了胶粒的电荷量。由于同种胶体带同号电荷，使得彼此之间产生了静电排斥力，其数值与颗粒间的距离的平方成反比，相互越接近，排斥力越大。因而，虽然胶体具有巨大的表面自由能，又有着布朗运动的特性，却不能聚合成较大的颗粒。

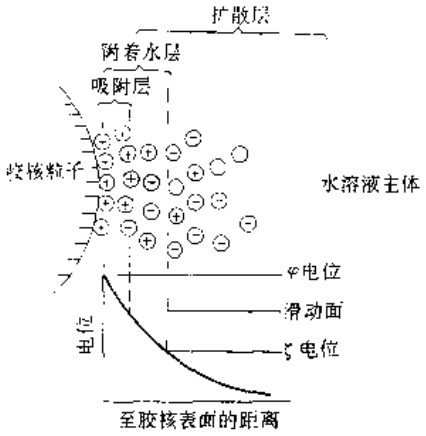


图 1.2　胶体颗粒的双电层结构

带电荷的胶粒和反离子与周围水分子发生的水化作用，形成了水化膜，并且扩散层中反离子越多，水化膜层越厚，水化作用也越大。它阻碍着各胶粒之间的聚合。

破坏水中胶体稳定性（脱稳）的关键是减少胶粒间的排斥力，其主要方法是向胶体体系中投加电解质，进行混凝反应。

（2）混凝反应机理　在化学药剂的作用下，水中胶体等悬浮微粒物质脱稳并形成絮体的混凝反应机理主要有以下 4 种。

a. 双电层压缩机理　投加电解质后，胶粒扩散层厚度减小，电位降低，胶粒得以凝聚。

b. 吸附电中和作用机理　胶体表面对异号离子、异号胶粒或链状高分子带异号电荷的部位所具有的强烈吸附作用。

c. 吸附架桥作用机理　高分子物质与胶粒等悬浮微粒物质的吸附和架桥连接。

d. 沉淀物网捕机理　当药剂投加量大到能沉淀水中金属氢氧化物或碳酸盐时，胶粒等悬浮微粒物质可被这些沉淀物在形成时所网捕。

上述四种机理在水中胶体等悬浮微粒物质的混凝反应过程中往往同时存在，只是在某种情况下以某种现象为主而已。

（3）混凝过程　该过程由凝聚和絮凝两个阶段构成。通常凝聚指水中胶体的脱稳过程；絮凝指脱稳胶体等物质结成絮体的过程。尽管这两个过程在概念上界线明确，但在实际发生过程中却难以严格区分。在工程实践中，一般把水中加入混凝剂后的搅拌混合阶段认为是凝聚过程，而后阶段归为絮凝过程。这两个阶段分别在混合和絮凝设备中进行。有时也将两个阶段结合起来，使其在一个整体设备中完成。

水中脱稳胶体吸附在颗粒物表面而被去除的方法，称为接触凝聚。该方法利用滤料颗粒或絮体颗粒表面吸附胶体，并在其上完成絮凝过程。

近年来，对于混凝过程的研究已超出以改变水中胶体等悬浮微粒物质的存在性质和状态的范畴，而大量涉及水中有机物的去除问题，使混凝过程与消毒、活性炭吸附等处理工艺之间发生了密切的关系。

（4）混凝药剂　在混凝过程中起凝聚和絮凝作用的化学药剂统称为混凝药剂。该药剂主要有金属盐类和聚电解质两大类。

a. 金属盐类混凝剂　它是传统的混凝剂，主要为铝盐和铁盐。常用的铝盐为硫酸铝、碱式氯化铝和聚合铝等；常用的铁盐包括三氯化铁、硫酸亚铁、氯化亚铁及聚合铁等。

金属盐类混凝剂在水中以带正电的水化产物与带负电的胶体颗粒进行作用。该类混凝剂要在一定的 pH 值范围内发挥最佳的混凝效果。此外，金属盐类混凝剂要与水中的碱度反应，从而使水中碱度降低。

b. 聚电解质类混凝剂　简称聚合物混凝剂，有天然和人工合成两大类。天然聚合物混凝剂主要有淀粉、骨胶、藻酸钠、明胶等，因其品种少且作用不显著而在使用时受到限制。人工合成聚合物混凝剂是应用较广、发展较快的一类混凝剂，已在实际水厂中采用的有数十种。其分子量从数万至数百万，按聚合物单位上活性基团在水中的离解情况，可分为非离子型、阳离子型、阴离子型和两性型 4 类。聚丙烯酰胺（PAM）是目前应用较多的非离子型高分子混凝剂。

聚合物与胶体等微粒通过静电吸引、氢键、憎水键合和特性反应等作用进行吸附，并完成电中和及架桥过程。聚合物可合成出分子量、分子构型、电荷及电荷密度不同的多个品种，以适应千变万化的水质情况。

助凝剂是为了改善混凝过程所投加的化学药剂，它可从化学、物理方面改善混凝效果。除了起絮凝作用的药剂外，还有 pH 调节剂，如酸、碱；氧化剂，如氯、臭氧；加重剂，如大理石粉、粘土及活性炭粉末；活化二氧化硅等 4 大类。

生活饮用水净化中选用混凝剂时，除考虑其混凝效果外，还要注重混凝剂自身毒性、所含杂质毒性以及氧化产物毒性的问题。

（5）混凝设施　包括加药、混合和絮凝设备或设施。

a. 加药设备　混凝剂的投加方式有干投法和湿投法两类。干投法直接将粉状混凝剂投入水中，所用设备有

容量式和重力式干式加药机；湿投法则先将混凝剂溶解并配成一定浓度的溶液后再投入水中，是较为常用的方法。

湿投法的设施有溶药池、溶液池和定量控制投配器等。溶药池的作用是溶解固体或液体药剂；溶液池则将其稀释到可发挥出最佳混凝效果的适宜浓度。在溶药池和溶液池中配有使药剂迅速溶解并使其浓度均匀的搅拌系统。搅拌形式有机械搅拌、压缩空气搅拌及水力、水泵搅拌等。药液投量常用恒定水头的孔口、堰口及虹吸等设备定量控制；或采用计量泵、流量计等控制投加量。药液的投加方式通常有水泵前投加、高位重力投加、水射器投加和计量泵投加等形式。

b. 混合设施 该设施的作用是使药剂均匀而迅速地扩散到所投加的水流中。其水力学控制参数为混合强度和时间，现在已用搅拌产生的速度梯度与混合时间的乘积构成一个无量纲综合参数来设计混合设施。混合过程可通过水力的或机械的方式来完成。

水力混合池大致有穿孔网板式、竖流涡流式和折流隔板式3种类型。它们分别是利用水流通过网板孔眼产生的紊动作用，设备中形成的涡流作用和隔板转角处造成的紊动作用来完成混合过程。管道混合器也是应用较多的一种水力混合设备。

机械搅拌混合池中设有桨板或螺旋桨搅拌器，通过搅拌器的快速旋转使药剂与原水混合。水泵混合是一种较常用的混合方式，它利用水泵叶轮的高速转动来完成混合过程。

c. 絮凝设施 也称反应设施。在该设施中，脱稳颗粒借助水流的紊动而相互碰撞结成大粒度的絮体。絮凝设施的控制参数与混合设施相似，包括对水流的搅拌强度和搅拌时间两项。但絮凝反应过程要求搅拌时间长，搅拌强度小并与絮体粒度的逐渐增大相适应。絮凝设施有机械搅拌和水力搅拌两种形式。

机械搅拌絮凝池中的搅拌桨片采用水平布设或垂直布设方式，通过搅拌桨旋转的紊动作用使絮体形成。该种絮凝池可在水量变化时不改变相应的搅拌强度。

水力搅拌絮凝池有隔板式、旋流式和涡流式三种基本形式。隔板式絮凝池中设有隔板，水流在隔板间折流而过时，随着过水断面的不断加大，使水流速逐渐降低，以适应絮体长成的需要。该池主要利用转弯处产生的水流紊动作用来进行搅拌。旋流式絮凝池为圆柱形，水流从其侧面进入，与池壁作相切运动，主要通过喷嘴射流的搅拌作用使絮体在旋流中生成。涡流式絮凝池为倒锥形，其底部入口处流速较快并形成扩散作用，随着水流的上升而流速逐渐降低，有利于絮凝过程。

近年来，人们对水力搅拌絮凝池，特别是隔板絮凝池进行了比较多的研究，出现了折板、波纹板、网格、栅条等絮凝池。这些池的主要改进措施是增加产生水流紊动的装置，使其产生有利于絮体长成的紊动效果。

(6) 混凝试验 在多种因素影响下的混凝效果数据，通常需要做混凝试验来获得。通过混凝试验可以确定混凝药剂的种类、用量、投加顺序和地点；凝聚和絮凝两个阶段的搅拌强度和时间；混凝过程中最佳的pH值；经混凝过程后胶体等物质的沉淀和过滤性能等一些参数。该试验可为给水净化厂的设计、运行和技术进步提供数据。

混凝试验多在烧杯或玻璃罐中进行（混凝杯试验），其基本设备包括搅拌器和盛水样的烧杯或玻璃罐等。该试验能够模拟生产中的混凝过程，故有些国家已将其列为标准试验，并规定水样容积为1000mL，搅拌器产生的速度梯度G值为$10\sim100s^{-1}$。混凝杯试验的搅拌器一般由多个搅拌桨组成，转速可调，并能保持同步运行。

1.2.2 沉 淀

沉淀过程是水中悬浮颗粒依靠重力作用下沉，从水中分离出来的过程，是城镇给水处理的重要单元过程之一，可通过沉淀设备来完成。一般水中的悬浮微粒要经过混凝处理后才能用沉淀法加以分离。

(1) 颗粒沉淀规律 按水中悬浮颗粒性质、凝聚性能及浓度大小等特性，颗粒沉淀遵循不同的规律，可分为4种基本类型。

a. 自由沉淀 悬浮颗粒在水中沉淀过程中，只受到重力和水流阻力作用，呈离散均匀分布状态，不改变形状、尺寸和质量。该状态下的沉淀速度称为自由沉淀速度，它是设计沉淀设备的关键参数之一。

b. 絮凝沉淀 水中悬浮颗粒浓度虽然不高，但具有凝聚性能，在沉淀过程中颗粒间互相聚合，其形状、尺寸、质量和沉速等随着深度的增加而增大。

c. 拥挤沉淀 水中悬浮颗粒的浓度大到一定数值时，颗粒间相互干扰产生拥挤下沉现象。在清水和浑水之间形成明显的界面，沉淀过程就是界面下移的过程。

d. 压缩沉淀 水中悬浮颗粒浓度很高时，颗粒间相互接触并部分受到压缩物支撑，上层颗粒在重力作用下将下层颗粒间隙中的液体挤出界面，使颗粒群被压缩。此种沉淀主要在污泥区内发生。

(2) 沉淀基本理论 为分析水中悬浮颗粒在沉淀池中运动的普遍规律、分离效果及沉淀效率等，提出了理想沉淀池、浅池沉淀等基本理论。

a. 理想沉淀池 一种概念化沉淀池，该沉淀池的理论认为，在颗粒处于自由沉淀状态并等速下沉，水流沿水平方向流动和颗粒沉底后不再上浮的假设条件下，理想沉淀池中颗粒仅受到重力和水流推动力的作用，其运动轨迹为水平分速和沉速的矢量和，形成向下倾斜的直线。该理论对颗粒的沉速、去除率、表面负荷等因素进行了讨论。

b. 浅池沉淀理论　在水中颗粒为自由沉淀时，其去除率是沉降速度的函数，与沉淀池的水平面积有关，而与池深无关。对于容积相同的沉淀池，池深越浅，面积越大，沉淀效率越高。斜管与斜板沉淀池应用了这一理论。

(3) 沉淀池　水中悬浮颗粒的沉淀过程是由沉淀池完成的，它适用于水源水直接沉淀的自然沉淀过程和混凝反应后的混凝沉淀过程。按水流方向沉淀池可分为平流式、竖流式和辐流式 3 大基本类型。沉淀池由进水区、沉淀区、出水区和污泥区等几个主要部分组成，图 1.3 为几种类型沉淀池的示意图。

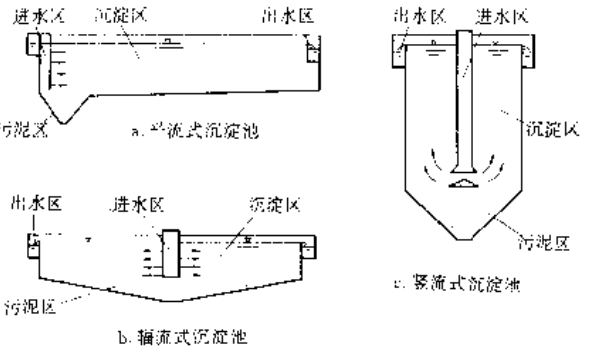


图 1.3　几种类型沉淀池示意

a. 平流式沉淀池　一种出现较早的沉淀池，形状以矩形为多。池内水流沿着水平方向，从池的一端流向另一端。沉淀的污泥采取污泥斗直接集积或由刮泥机刮集，有斗底、穿孔管和机械等排泥方式，多靠静水压力的作用使污泥排出。

b. 辐流式沉淀池　水流在池内呈辐射状流动，一般为圆形或多边形池。有中心进水、周边出水的向外辐流式和周边进水、中心出水的向心辐流式两种类型。沉淀污泥采取刮泥机刮集，靠静水压力或污泥泵排出。

c. 竖流式沉淀池　其形状多为圆形或方形。水从中心管进入池下部，然后自下向上流动。沉淀污泥由污泥斗集积，利用静水压力排出。该种沉淀池的单池容积一般较小。

d. 改良沉淀池　近年来，为了提高沉淀池的处理效果和效率，出现了一系列改良式沉淀池，其中典型的代表为斜管与斜板式沉淀池。该池在沉淀区内放置斜管或斜板，可大大增加沉淀面积，显著提高沉淀效率。按水流与污泥流的运动方向，斜管或斜板式沉淀池可分为同向流、异向流和横向流 3 种类型。

(4) 澄清池　综合混凝和泥水分离过程的净水构筑物。在澄清池的接触絮凝区内，成熟的凝聚颗粒、微小絮凝体在运动中与大量泥渣接触碰撞并被吸收在泥渣颗粒的表面，进而形成较大的絮体，完成接触絮凝过程。此后，固液在分离区进行分离。保证浓度稳定和均匀分布的悬浮泥渣区是决定澄清池处理效果的关键因素。

根据泥渣与水接触方式的不同，澄清池可分为两大类：即泥渣循环型澄清池和泥渣层型澄清池。前者通过絮凝区絮体的循环来起接触絮凝作用；后者则靠上升水流的作用，在池内悬浮起接触絮凝作用的泥渣层。在常用的澄清池中，属于泥渣循环型的有机械加速澄清池和水力循环澄清池，属于泥渣层型的有悬浮澄清池和脉冲澄清池。图 1.4 分别为这 4 种澄清池的示意图。

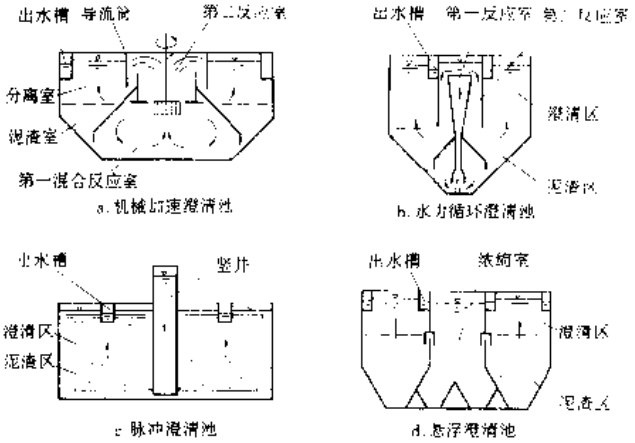


图 1.4　4 种澄清池示意

a. 机械加速澄清池　由第一混合反应室、第二反应室、导流筒、分离室和泥渣浓缩室等 5 个主要部分组成。在该池内利用桨片的机械搅拌作用，使泥渣悬浮循环，完成接触絮凝过程，并在分离区进行泥水分离。

b. 水力循环澄清池　工作原理与机械加速澄清池相似，但该池中的泥渣循环，是利用原水以高速通过射流器时产生的抽吸提升作用来完成的。

c. 脉冲澄清池　利用水流上升能量，以脉冲式工作方式来完成絮体的悬浮和搅拌作用。该池的悬浮层区布设在澄清区下，当配水竖井真空时，原水进入竖井；当真空破坏时，井内水向下流并通过配水管进入池内，冲起絮体呈悬浮状态。竖井内交替地形成真空和真空破坏条件，使悬浮层周期性地处于膨胀和压缩状态。

d. 悬浮澄清池　投加混凝剂的原水，通过池底部配水管进入泥渣层，上升的水流使絮体悬浮并进行接触絮凝。澄清水由池上部流出，而不断增长的悬浮泥渣层超过一定高度时，则流入泥渣浓缩室排出。

1.2.3. 气　浮

气浮是在水中通入或产生的微细气泡附着在悬浮颗粒上，使其密度小于水而上浮，从而获得固液分离的方法。气浮法使用的设备有产生气泡的设备和完成分离过程的设施。该法适用于沉淀法不适宜的场合，在城镇给水处理中，气浮法去除的颗粒物大致分为两种类型。一类是低浊度水在低温混凝过程中所形成的极细絮体；一类是由藻类等密度接近于水的颗粒物所构成的絮体。在城镇

给水处理中，气浮工艺一般接在混凝工艺之后，单独使用或与沉淀工艺结合使用。

(1) 气浮原理 水中悬浮颗粒有憎水和亲水两类，而颗粒的憎水性是气浮分离的基本条件。当颗粒呈憎水性时，气泡容易与其附着，进而借助浮力作用完成气浮分离；而对于呈亲水性的悬浮颗粒，则先要用化学药剂进行改性，使其呈现憎水性，然后进行气浮分离。

气泡对悬浮颗粒的吸附过程有3种情况：一是悬浮颗粒与上升的气泡相吸附；二是絮体将气泡截留在其内部；三是絮体形成过程中将气泡吸收在内部。影响这3种吸附效果的主要因素，分别有气泡的大小、水流的湍流程度、絮体的大小、反应时间等。

(2) 气浮类型 按水中气泡的产生方法，气浮可分为溶气气浮、布气气浮和电解气浮等3种类型，其中溶气气浮是城镇给水处理中的常用方法。

a. 溶气气浮 溶在水中的气体，在减压时以微细气泡形式释放出来，从而使水中的悬浮颗粒与其附着并上浮。加压使空气溶入水中并形成过饱和溶液，在气浮池内减至常压时，溶气析出的方法为加压溶气气浮法。根据对水流的加压溶气方式，该法又分为回流加压式、部分进水加压式和全部进水加压式等3种类型。在气浮池上空形成真空，使常压时溶在水中的空气逸出的方法为真空气浮法。在城镇给水处理中，回流加压式应用最多，图1.5为回流加压溶气气浮工艺示意图。

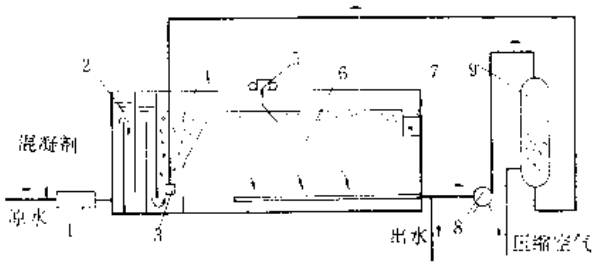


图1.5 回流加压溶气气浮工艺

1—混合器；2—反应室；3—释放器；4—入流室；5—刮渣机；6 分离室；7—浮渣槽；8 回流泵；9—溶气罐

b. 布气气浮 利用机械剪切力碎细进入水中的空气，进而完成气浮过程。按破碎气泡的方法，布气气浮又有扩散板曝气气浮、叶轮气浮、射流气浮和水泵吸水管吸气气浮等型式。

c. 电解气浮 通过对水的电解，产生氢气和氧气的微小气泡，粘附悬浮颗粒一起上浮。电解气浮产生的气泡尺寸比其他气浮产生的气泡尺寸小，并有氧化、脱色和灭菌作用。

(3) 气浮装置 溶气气浮系统中，加压溶气气浮的主要设备和设施有加压泵、空压机、溶气罐、释放器及气浮池等；真空溶气气浮的主要设备和设施有曝气器、真空形成装置及气浮室等。布气气浮的主要设备和设施分别有空压机、扩散器、叶轮机、加压泵及气浮池等。电解气浮的主要设备和设施有电极组和气浮池等。

1.2.4. 过 滤

过滤是利用多孔类过滤介质截留水中悬浮固体的水质净化方法。按所用过滤介质的不同，将其分为粗滤、微滤、超滤和粒状材料过滤等4种基本类型。

粗滤以筛网或有孔眼材料为过滤介质，截留大于100μm的颗粒。微滤所用的介质有筛网、多孔材料和形成在支撑结构上的滤饼等3类，微滤所截留的颗粒约为0.1～100μm，超滤用合成的滤膜为过滤介质，主要用来截留1～10nm的固体颗粒。粒状材料过滤采用的典型过滤材料为石英砂，用其构成的过滤层，可截留水中数十微米到胶体级的颗粒物质。

根据截留悬浮固体颗粒在过滤介质中的分布情况，过滤可分为表面过滤和滤层过滤两类。表面过滤利用过滤介质的筛除作用，将悬浮固体截留在过滤材料的表面，粗滤、微滤和超滤都属于表面过滤。滤层过滤则是借助滤料的表面附着作用，将悬浮固体截留在过滤介质内部，它是城镇给水处理中最常用的过滤形式，其代表性的设施有慢滤池和快滤池。

慢滤池主要是利用粒状滤料表面形成的生物滤膜，在慢滤速状态下工作的过滤设施。它是最早使用的给水处理滤池。该种滤池可去除较大的悬浮颗粒和部分胶体物质。但因滤速过慢，占地面积较大，现在采用的已不多。而快滤池的发展却很迅速，被普遍采用。通常所说的过滤机理、滤层要求、滤池型式等均指快滤池而言。

(1) 滤料过滤机理 水中悬浮颗粒在快滤池中被粒状滤料去除的过程包括迁移和附着两步。迁移指水中悬浮颗粒运动到滤料表面上或滤料所附着的悬浮物表面上的过程。该过程的产生基于下列5种基本作用：即沉淀、惯性、截阻、扩散和动力效应。对一个颗粒来讲，可能同时受到几种作用，但占主导作用的只能是其中的一种或两种，这主要取决于粒度的大小。附着指悬浮颗粒到达滤料表面，并附着在上面的过程。此过程有下列两种情况：一种是当悬浮颗粒接触滤料表面后，在范德华力或静电引力等作用下被附着；另一种是悬浮颗粒借助高分子物质所起的架桥作用而附着在滤料表面。

影响过滤过程的因素有物理的和化学的两大类。物理因素主要有：滤层的厚度和粒度、滤层的有效粒径和不均匀系数，滤料的层数，滤速及水力波动等。化学因素则主要包括：原水的化学水质参数，悬浮颗粒的化学性质和过滤前的化学处理过程等。

(2) 滤料层 滤料的最基本功能是提供附着水中悬浮颗粒所需要的面积。只要具有一定物理强度、化学稳定性和易于供给的粒状材料都可用作滤料，材质有天然材料或人工合成材料两大类。

理想的滤层是沿过滤的水流方向，滤料的粒径从大到小递减的滤层。这样有利于被吸附的悬浮颗粒进入滤层内部，从而在过滤水头损失达到最大允许值时，整个滤层的截留悬浮颗粒能力得到充分利用。而常用的单层滤料则难以做到这一点，既使按理想滤料级配布设，反冲洗后滤料也会出现反级配现象。多层滤料可通过密度的不同来解决这一问题，粒度大而密度小的滤料铺在上层，粒度小而密度大的滤料铺在下层，反冲洗时，这些材料的整体层次顺序将保持不变。

(3) 快滤池　主要利用粒状材料表面对悬浮物颗粒等物质的粘附作用，在快滤速状态下工作的过滤设施。多用以去除经过混凝沉淀处理后残余的悬浮颗粒或水中经过凝聚过程后的悬浮物质。

快滤池的最初标准滤速为 5m/h，而现代的快滤池滤速可达 40m/h 以上。该池由进水系统、反冲洗排水系统、滤层及承托层、配水系统等部分组成。快滤池的运行是通过过滤-反冲洗两个过程的交替和循环来完成的，过滤过程去除水中的悬浮物质，反冲洗过程去除滤料所截留的悬浮物质。

出现较早的快滤池为普通快滤池。而后，很多在结构和运行方式上都不相同的滤池型式相继出现，这些滤池从过滤材料、过滤和反冲洗方式、进出水的控制方法、滤层的稳定措施以及过滤池组间的相互配合等方面有别于普通快滤池。在中国城镇给水处理中较常用的重力式滤池型式主要为虹吸滤池、无阀滤池、移动罩滤池和双阀滤池等，压力式滤池则多用于小型给水处理工程。

a. 普通快滤池　一种用 4～6 个阀门控制过滤及反冲洗过程的滤池。该滤池一般采用石英砂滤料，大阻力配水系统和下向流降速过滤。利用水泵或冲洗水箱提供的有压水进行上向流反冲洗。为了增强反冲洗效果，常加以辅助冲洗，其方法主要有：反冲洗加表面冲洗、水洗加气洗等。

b. 虹吸滤池　利用虹吸作用进水和排出反冲洗水，取消了进水阀门和反冲洗排水阀的滤池。它采用变水位下向流等速过滤方式。通过小阻力配水系统，利用滤池本身的水位和水量来进行互洗式反冲洗，见图 1.6。

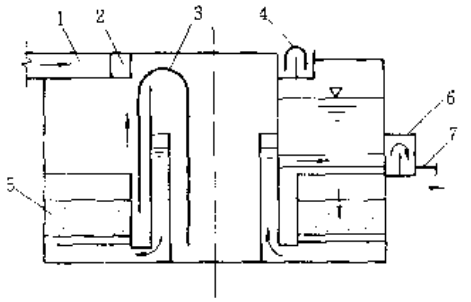


图 1.6　虹吸滤池

1—进水槽；2—配水槽；3—冲洗虹吸管；4—进水虹吸管；5—滤料层；6—出水井；7—清水管

c. 无阀滤池　在无阀门控制下，应用虹吸原理自动进行过滤和反冲洗等全过程的滤池。该滤池采用变水位等速下向流过滤方式，通过水流夹带空气来形成虹吸作用，使滤池进行反冲洗。滤池在虹吸形成、破坏的周期性变化中自动运行，见图 1.7。

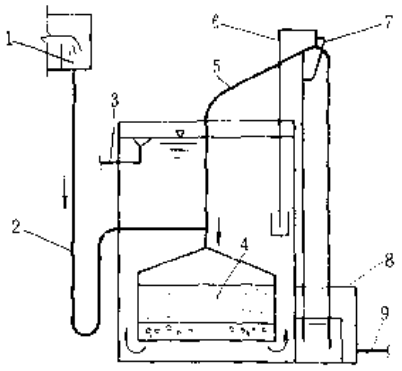


图 1.7　无阀滤池

1—配水槽；2—进水管；3—出水管；4—滤料层；5—虹吸管；6—虹吸破坏管；7—抽气管；8—排水井；9—排水管

d. 移动罩滤池　设有公共进出水系统，按一定程序，通过移动罩进行滤料反冲洗滤格的多格式滤池。每滤格均在相同的变水位条件下，以阶梯式进行降速下向流过滤。整个滤池是在恒定的流量下工作的。

e. 双阀滤池　用虹吸管或鸭舌阀代替进水和排水阀门，基本结构与普通快滤池相同，其主要特点是用真空系统控制虹吸进水管和虹吸排水管的运行，或通过鸭舌阀在水位变化时的启闭来控制进出水。

f. 压力滤池　在压力条件下工作的快滤池。池内装有滤料及进水、排水系统，池外设置连接管道和阀门。多为密闭式圆柱形钢制容器。该滤池滤后水的压力较高，常可直接将水送至用水点。

1.2.5. 消　毒

消毒为灭活水中绝大部分病原体的工艺过程。其功能是消除病原体（细菌、病毒和原生动物胞囊）的致病作用，使水的微生物质量满足人类健康要求。对水中病原体的灭活效果，目前常用总大肠菌群和细菌总数等指标来表示。

城镇给水中的消毒工艺，除要灭活水中病原体，消除它们的致病作用外，还要在水的输配过程中，维持消毒剂的继续作用，防止细菌的再增殖。水的消毒效果与消毒方法、微生物种类与浓度、水的成分和 pH 值等因素有关。

消毒方法有物理方法和化学方法两大类。物理方法通过加热、紫外线照射和超声波振动以及 γ 射线照射等手段来灭活病原体；化学方法则是向水中投加药剂来灭活病原体。主要的消毒剂为氧化剂类，有卤素、卤素化合

物及臭氧等。化学消毒法是目前城镇给水处理中使用的主要方法，其中用氯气作消毒剂最为普遍。近年来，二氧化氯和臭氧在给水处理中也被日益广泛使用。

(1) 氯消毒 城镇给水处理厂常采用液氯气化的方法来获得氯气，并通过加氯机加入水中，这一过程称为氯化。氯化的主要作用是消毒，同时也起氧化作用。

氯气加入纯水中后会产生次氯酸(HOCl)，并进一步离解出次氯酸根离子(OCl^-)。水中所含的Cl_2、HOCl与OCl^-统称为自由性氯，它们在水中的比例依水温及pH值不同而不同(参见图1.8)。氯消毒中起主要作用的是次氯酸，在天然水质条件下，水的pH值越低，其消毒作用越强。

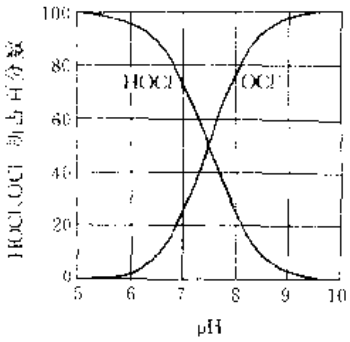


图1.8 pH值与HOCl、OCl^-的关系

当水中有氨(NH_3)或人为加入氨时，氯和氨反应生成氯胺，氯胺被称为化合性氯。在天然水的pH值条件下，氯胺的种类一般取决于水中的氯氨比值。随着该值的增高，氨逐步被氯化成一氯胺(NH_2Cl)、二氯胺($NHCl_2$)和三氯化氮(NCl_3)。人为投加氨和氯的方法称为氯胺消毒法，也称氯胺化。氯胺化与氯化相比，一是减少了消毒过程中三卤甲烷产量；二是在管网中持续时间长，能更有效地控制残余细菌繁殖；三是能避免加氯引起的嗅味问题。

当水中有氨氮等物质时，加氯后会出现图1.9所示的现象，按大于折点B的量来加氯的方法称为折点氯化法，常在污染较严重的原水氯化中使用。

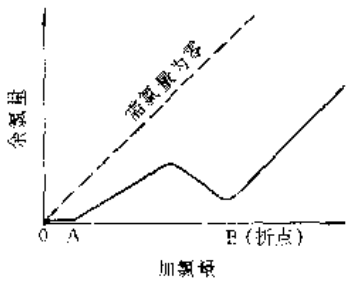


图1.9 折点加氯曲线

近年来人们注意到采用氯气消毒时产生的副产物问题，虽浓度较低但潜在的危害不容忽视，其中最重要的是三卤甲烷等致癌物质的生成可能性。

(2) 臭氧消毒 臭氧用于水的消毒是随着臭氧生产技术的进步和人们对氯消毒效果、副产物等问题的重新评价，而逐渐普遍化的。

水中加臭氧的处理方法称臭氧化，臭氧化同氯化一样，既起消毒作用，又起氧化作用。臭氧作为强氧化剂具有多方面的除污染功能，并基本不受氨氮及pH值等影响，也无直接消毒副产物的危害问题。在灭活病原菌和病毒方面，臭氧化比氯化消毒更为有效。在相同的投量下，臭氧灭活病毒所需要的时间要比氯短得多，臭氧能降解更为复杂、更不易降解的有机物质。此外，臭氧能够明显消除水中的臭和味并使水脱色。

臭氧是一种不稳定和易分解的气体，需要现场制取。采用臭氧消毒时，为防止输配水过程中细菌的再繁殖，需辅以氯或氯胺消毒等，以保证输配水管网中有剩余消毒剂。

(3) 二氧化氯消毒 二氧化氯是一种易溶于水的气体，在天然水的pH值范围不水解。该气体因有一定的爆炸危险性而不易贮存，需要边制备边投加。二氧化氯是良好的杀菌剂，并有较强的杀芽孢能力。

二氧化氯消毒与自由性氯消毒相比，具有以下特点：一是不产生三卤甲烷等致癌物质；二是在pH为8.5~9范围内，二氧化氯作为杀菌剂和杀病毒剂的能力比pH值为7时更有效；三是二氧化氯的残余量可在水中维持较长时间；四是不产生臭和味物质。

在二氧化氯的消毒过程中，会有无机副产物亚氯酸盐和氯酸盐形成，其可能存在的潜在毒性问题应引起注意。

1.2.6. 除臭除味

天然水受到某种或某些物质污染后会产生相应的臭和味，影响人们的饮用和使用。水中的臭和味通过一般的混凝、沉淀和过滤等过程是不能被有效去除的，而要针对其臭和味的来源确定相应的去除方法。

(1) 产生原因 天然水产生臭和味的原因主要有3个：一个是由于藻类、放线菌和原生动物等在繁殖过程中的代谢分泌物引起的，使水产生腐臭、霉臭或腥臭味；二是水在地层或地表流动过程中溶入某种气体或溶解性物质导致的；三是人们在生活、生产中排泄到水中的污染物质造成的。这些物质既使在水中的浓度很低时，也会出现臭和味。此外，水处理过程中也能产生异味，如采用氧化剂消毒时，在除去原水中臭和味的同时，有可能产生新的异味。

(2) 去除办法 根据产生臭和味的原因，去除天然水中臭和味的方法大致有4类：即曝气法、氧化法、消毒法和吸附法。

a. 曝气法 通过喷淋、鼓风等手段，使水与空气大面积接触并产生相间的物质交换，用以去除水中产生臭

和味的易挥发性物质。

b. 氧化法　采用氧化剂来氧化降解产生臭和味的有机物质，常用的氧化剂有氯气、臭氧、二氧化氯和高锰酸钾等。在选择氧化剂种类和确定投加量时，要注意产生新异味的问题。

c. 消毒法　利用消毒剂杀灭微生物来解决微生物所产生的臭和味问题。对于菌类和原生动物等可用常规的消毒剂来灭活；而对于藻类的杀灭则用硫酸铜更为有效。

d. 吸附法　依靠吸附剂的吸附作用来去除水中产生异臭和异味物质。活性炭是一种吸附效果好，应用广泛的吸附剂，有粉状和粒状两类，与臭氧联合使用时效果更佳。

对于一些无机盐引起的臭和味问题，则要采取相应的除盐办法来解决。

1.2.7.　除铁除锰

铁和锰是人体必需的主要元素，天然水中的铁锰含量一般不会危及人体健康，但当水中铁锰含量过高时，将会影响人们的生活使用和工业产品质量，危害输水系统及水处理系统等。

(1) 水中铁锰的存在形式　铁锰物质主要存在于地下水中，因大多数地下水缺少溶解氧，而使铁锰以二价的离子形式存在，此时水是无色的。铁和锰在地下水中往往同时存在，统计资料表明，地下水中的锰含量大致是铁含量的 1/10。

铁和锰物质有时也以悬浮状态或溶解状态的化合物形式存在于地下水和地表水中。

(2) 除铁除锰方法选择　根据铁锰物质在水中的存在形式和水质特点，其去除方法主要有下列 4 种。

a. 混凝沉淀法　地面水中含有悬浮状态的铁锰化合物时，可采用混凝沉淀法在除浊过程中将其除去。

b. 离子交换法　水中溶解的二价铁锰离子可采用离子交换法加以去除。该种方法要求水中无溶解氧。

c. 化学沉淀法　向水中投加化学药剂，形成不溶解性铁锰化合物，然后通过过滤等方法加以去除。

d. 氧化法　采用氧化剂将二价铁、锰离子氧化成高价离子，并形成铁锰沉淀物，进而通过沉淀、过滤等过程实现与水的分离。氧化法是一种应用较广的处理方法。

上述几种处理方法即可单独使用也可组合使用，应主要根据铁锰的存在形式和含量、净化要求及其他杂质含量等来确定。

(3) 氧化法除铁锰　按氧化剂的不同，可分为药剂氧化法和空气氧化法两种形式。

a. 药剂氧化法　利用氧化药剂的氧化作用除铁锰的方法中，较常用的药剂是高锰酸钾和氯气。高锰酸钾作氧化剂时，表现出良好的处理效果，但在铁锰同时存在的情况下，须先用其他方式氧化二价铁离子，然后再加入高锰酸钾，以免产生新的二价锰离子。氯气是一种较经济的氧化剂，它在较低的 pH 值条件下也能氧化二价铁离子，但同时除锰时，pH 值需在 7.0 以上。氯氧化除铁锰时，加氯量须超过折点加氯量。

b. 空气氧化法　该法用空气中的氧作氧化剂，通过曝气方式向水中提供氧气，是一种应用最多的除铁除锰方法。曝气充氧后，再经过氧化反应、沉淀或过滤等单元过程的除铁除锰方法为容积氧化法，适宜在水中铁锰含量很高时采用；曝气后铁锰的氧化和去除过程直接在滤池中进行的方法为接触氧化法，它是目前主要的除铁除锰方法。

应用接触氧化法除铁除锰时，关键的问题是在滤料表面上形成活性滤膜。除铁滤池形成活性滤膜（成熟期）要数天到 10～20 天；而除锰滤池形成活性滤膜要达数十天。这主要与滤料情况、水质因素，尤其是 pH 值有关。铁质活性滤膜的主要成分为氢氧化铁；锰质活性滤膜的成分较复杂，为铁锰混合物，还有铁细菌等其他成分。滤膜通过吸附铁锰离子来完成除铁除锰过程。

氧化法除铁锰的另一种形式是地层充氧回灌法。该法是将富含氧的曝气水间歇地回灌到取水井周围的回灌井中，待此区段地层内形成活性除铁锰膜后，即可直接从地层中抽取除铁锰后的地下水。

1.2.8.　除氟与加氟

氟是机体生命活动所必需的微量元素，水是其主要来源之一。水中含氟量较低时会引起龋齿率增高，而过量时会产生毒性作用。因此，对低氟水存在一个加氟，即水的氟化处理问题；对高氟水则要进行除氟处理。

(1) 氟化处理　向水中加入氟化物，提高其氟含量的工艺过程。对水中氟含量的控制标准及氟化处理的必要性说法不一，因而氟化处理并不普及。氟化物的种类很多，常用的有氟化钠、硅氟酸等。

(2) 除氟处理　去除水中过量氟化物的工艺过程。除氟方法概括起来有两大类，一类是利用药剂在水中形成的氢氧化铝或氢氧化镁来吸附水中氟化物，常用的工艺流程是混凝、沉淀和过滤。该方法加药量较大，且不易将氟含量降到较低的程度。另一类是利用特殊的吸附剂过滤的方法，吸附剂饱合后再生重复使用。吸附剂大多是起阴离子交换作用，其中磷酸钙盐、磺化煤、活性氧化镁及活性氧化铝研究的较多，而活性氧化铝应用最为广泛。

氧化铝是一种两性物质，当水的 pH 值小于 9.5 时吸附阴离子，pH 值大于 9.5 时吸附阳离子。氧化铝对吸附氟离子有较高的选择性，活性氧化铝吸附容量主要与水的氟含量、pH 值和氧化铝的粒度有关，氟含量越高，氧化铝粒度越小，吸附容量越大，pH 为 5.5 时，吸附速率最高。活性氧化铝除氟设备与离子交换设备类似，但为了

获得较高的吸附容量，一般把原水的pH值调低后再进入除氟设备。通常采用氢氧化钠再生。

1.2.9. 咸水淡化

咸水淡化是对咸水进行脱盐，以制取符合生活饮用水含盐量要求的过程。按常规分类法，淡水的含盐量小于1000mg/kg，苦咸水为1000～6000mg/kg，海水含盐量为6000～50000mg/kg。咸水淡化包括苦咸水淡化和海水淡化。目前实用化的3种主要咸水淡化方法是反渗透法、电渗析法和蒸馏法。其他方法还有离子交换法、结冰法、水化物法及溶剂萃取法等。

(1) 反渗透法 在压力作用下，使水通过半透膜，从而将水与盐溶液分开的方法。反渗透设备的性能主要取决于半透膜的性能与质量。常用的膜材料有醋酸纤维素和聚砜等，其膜组件型式有管式、板框式、螺旋卷式及中空纤维式。各自的特点是：管式膜组件单位膜面积产水量多；板框式膜组件结构紧凑易换膜；螺旋卷式膜设备单位体积产水量高，中空纤维式膜组件装填密度大。反渗透法一般适用于海水以及低于海水含盐量水的脱盐处理。

(2) 电渗析法 在电场作用下，利用阴、阳离子交换膜的选择透过性，分离水与盐分的方法。该法适宜进行苦咸水的脱盐。电渗析除盐的流程常分为一次式、批量循环式、连续部分循环式及多段连续式等4种方式。电渗析过程中产生的极化现象，会导致阴、阳膜面上结垢，可采用强化预处理、倒换电极和酸洗等方法来解决。

(3) 蒸馏法 利用咸水沸腾所产生的淡水蒸汽冷却凝结而得到淡水的方法。该法是目前海水淡化中应用最多的方法，适合于海水及高于海水含盐量的咸水淡化。常用的蒸馏法有3种，即普通蒸馏法、多级闪蒸法和压汽式蒸馏法。其中多级闪蒸法是主要的方法，该方法将大部分从末级蒸发器排出的浓海水回收，与补充的海水混合返回热交换系统，进行循环闪蒸，其热能可得到重复利用。

2. 工业冷却水处理

工业生产中有许多冷却要求，如冷却工艺过程或冷却半成品、成品等。最常用的冷却方法是用水作为传热介质，通过间接传热将生产过程中多余的热量带走或将成品、半成品的温度降下来，例如在钢铁、冶金工业中用大量的水来冷却高炉、平炉、转炉、电炉等各种加热炉的炉体；在炼油、化肥、化工等生产中用大量的水来冷却半成品和产品；在发电厂、热电站则用大量的水来冷凝汽轮机回流水；在纺织厂、化纤厂则用大量水来冷却空调系统及冷冻系统。这些工业的冷却水用量平均约占工业用水总量的67%，其中又以石油、化工和钢铁工业为最高，其冷却水用量可以达到工业用水总量的85%～95%。选择水作为冷却介质，这是因为水的化学安定性好，不易分解；它的热容量大，在常用温度范围内，不会产生明显的膨胀或压缩；它的沸点较高，在通常使用条件下，在换热器中不致汽化；同时水的来源较广泛，流动性好，易于输送和分配，相对来说价格也较低。但是水在运行过程中，会在传热表面上结垢，会使金属设备产生腐蚀，水中还会滋生菌藻，使水发黑变臭。因此为保障水在运行中不出现上述一些问题，必须对水质进行处理，此过程即称为工业冷却水处理。

2.1. 冷却水水质

(1) 浊度 水中悬浮物的含量多寡称之为水的浊度。浊度愈大，当水在运行中遇到流速改变，或者流速较慢时，这些悬浮物会沉积在换热设备和管道中影响热交换，严重时会使管子堵塞。此外，浊度过高还会加速金属设备的腐蚀。为此，在国外一些大型化肥、化纤、化工等生产系统中对冷却水的浊度要求不得大于2mg/L，这样高的要求在国内是较难达到的。因此，国内工业冷却水设计规范中规定，冷却水的浊度可分3个等级，即Ⅰ级小于20mg/L，Ⅱ级小于50mg/L，Ⅲ级小于100mg/L，其相应的允许年污垢热阻值为Ⅰ级小于$2.6\times10^{-4}(m^2\cdot K)/W$，Ⅱ级小于$5.2\times10^{-4}(m^2\cdot K)/W$，Ⅲ级小于或者等于$5.2\times10^{-4}(m^2\cdot K)/W$。可见浊度与污垢热阻有一定的关系，选用时应尽量采用Ⅰ级。

(2) 结垢性 冷却水在使用过程中，要求在换热设备的传热表面上不易结成水垢，以免影响换热效果，这对工厂安全生产是一个关键。水质是否易于结垢除了与水的浊度有关外，还与水中的含盐的种类及数量有很大的关系。

(3) 腐蚀性 冷却水在使用中，要求对金属设备最好不产生腐蚀，如果腐蚀不可避免，则要求腐蚀性愈小愈好，以免换热器等传热设备因腐蚀太快而迅速减少有效传热面积或过早报废。

(4) 菌藻繁殖 冷却水在使用过程中，要求菌藻等微生物在水中不易滋生繁殖，这样可避免或减少因菌藻繁殖而形成大量的粘泥污垢，过多的粘泥污垢会导致管道堵塞和腐蚀，并使水质变黑发臭。

2.2. 冷却系统

用水来冷却工艺介质和设备，所形成的一组构筑物，自成一个系统，该系统称作冷却系统。

2.2.1. 直流式冷却水系统

在直流冷却水系统中，冷却水仅仅通过换热设备一次，用过就排放，如图2.1所示，因此用水量很大，而排出水的温升却很小，水中各种矿物质和离子含量基本上保持不变。这种冷却系统不需要其他冷却水构筑物，因此投资少，操作简便，但是冷却水的操作费用大，而且不符合当前节约使用水资源的要求。这种系统在国外已被淘

汰，很少使用，在国内仍有不少行业，特别是一些中、小型老厂仍在采用。随着国内各项节水政策的制定，这些工厂也都在采取措施，将其列入技术改造范围。

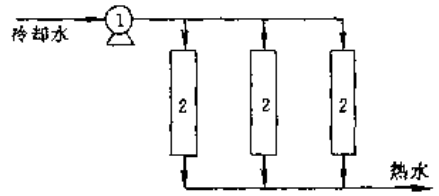


图 2.1　直流式冷却水系统
1—冷却水泵；2—冷却工艺介质的换热器

2.2.2.　循环冷却水系统

在循环冷却水系统中，冷却水用过后不是马上排放掉，而是收回再用，循环不已。在循环过程中，根据冷却水是否暴露于空气中，又分封闭式循环冷却水系统和敞开式循环冷却水系统。

(1) 封闭式循环冷却水系统　在封闭式循环冷却水系统中，冷却水不与空气接触，所以水量损失极少。水中各种矿物质和离子含量一般不发生变化。而水的再冷却是在另一台换热设备中用其他的冷却介质来进行冷却的，如图 2.2 所示。这种系统一般用于发电机、内燃机或有特殊要求的单台换热设备。

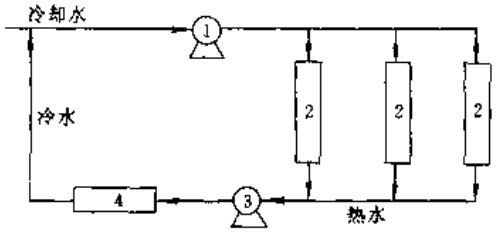


图 2.2　封闭式循环冷却水系统
1—冷却水泵；2—冷却工艺介质的换热器；
3—热水泵；4—冷却热水的冷却器

(2) 敞开式循环冷却水系统　在敞开式循环冷却水系统中，水的再冷却是通过冷却塔来实现的，因此冷却水在循环过程中要与空气接触，部分水在通过冷却塔中还会不断被蒸发损失掉，因而水中各种矿物质和离子含量也不断被浓缩增加，为了维持各种矿物质和离子含量稳定在某一个定值，必须对系统补充一定量的冷却水，通常称作补充水，并排出一定量的浓缩水，通称排污水。为保证补充水的质量，通常须将抽取的原水经过混凝、沉淀、过滤等预处理后，才补充到循环系统中去，其流程如图 2.3 所示。

这种敞开式循环冷却水系统，要损失一部分水，但与直流系统相比，可以节约80%～98%的水资源，允许的浓缩程度愈高，节约的水量愈可观，且排污水也相应减少。

因此不论从节约水资源，还是从经济观点和保护环境的生态平衡观点出发，都应设法降低化工厂的冷却水用量，减少排污水量，限制使用直流冷却水系统，推广采用敞开式循环冷却水系统，并提高浓缩程度。

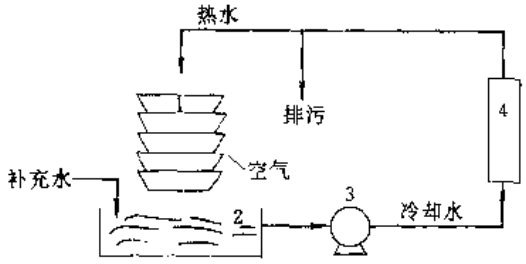


图 2.3　敞开式循环冷却水系统
1—冷却塔；2—冷水池；3—循环水泵；
4—冷却工艺介质的换热器

a. 操作　为维持系统的正常操作，必须控制下面几个操作参数。

(a) 浓缩倍数　在敞开式循环冷却水系统中，用浓缩倍数来控制水中含盐的浓度。设以 K 表示浓缩倍数，则 K 的含意就是指循环水中某组分的浓度与补充水中某组分的浓度之比。

$$K=\frac{c_{循}}{c_{补}}$$

式中　$c_{循}$——循环水中某组分的浓度；

$c_{补}$——补充水中某组分的浓度。

用来计算浓缩倍数的组分，要求它的浓度除了随着浓缩过程而增加外，不受其他外界条件的干扰，如受热、沉淀、投加药剂等，通常选用的有 Cl^-、K^+ 等离子或 SiO_2、总溶解固体等组分。

(b) 补充水　补充水 M (m^3/h) 是下列各项损失之和。

蒸发损失　冷却塔中，循环冷却水因蒸发而损失的水量与气候和冷却幅度有关，通常以蒸发损失率 a 来表示，进入冷却塔的水量愈大，蒸发损失 E (m^3/h) 也就愈多。

$$E=a(R-B)$$

$$a=e(t_1-t_2)$$

式中　a——蒸发损失率，%；

R——系统中循环水量，m^3/h；

B——系统中排污水量，m^3/h；

t_1、t_2——为循环冷却水进、出冷却塔的温度，℃；

e——损失系数，与季节有关，夏季 (25～30℃) 为 0.15～0.16，冬季 (－15～－10℃) 为 0.06～0.08，春秋季 (0～10℃) 为 0.10～0.12。

风吹损失　风吹损失 (包括飞溅和雾沫夹带) D (m^3/h) 除与当地的风速有关外，还与冷却塔的形式和结

构有关，一般自然通风冷却塔比机械通风冷却塔的风吹损失要大些，若塔中装有良好的收水器，其风吹损失比不装收水器的要小些，风吹损失通常以占循环水量 R 的百分率来估计，其值约为：

$$D=(0.2\%\sim0.5\%)R$$

排污损失 排污损失 B（m^3/h）的大小由需要控制的浓缩倍数和冷却塔的蒸发量来确定，其计算下面再讨论。

渗漏损失 F（m^3/h） 良好的循环冷却水系统，管道连接处、泵的进、出口和水池等地方都不应该有渗漏，但是管理不善，安装不好，则渗漏就不可避免，因此在考虑补充水量时，应视系统具体情况而定。

故补充水 $M=E+D+B+F$

(c) 排污水量 排污水量 B（m^3/h）的确定与冷却塔的蒸发量和浓缩倍数 K 的大小有关。

当系统中，不发生渗漏时（即 $F=0$）且冷却塔收水器效果较好，风吹损失很小，如略去不计（即 $D=0$），通过物料衡算得出排污水量 B 与冷却塔的蒸发量 E 和浓缩倍数 K 的大小关系如下式所示。

$$B=\frac{E}{K-1}$$

因此循环系统操作时，只要知道了系统中循环水量 R 和浓缩倍数 K，就可以估算出蒸发量 E，排污量 B 以及补充水量 M 等操作参数，控制好这些参数，循环系统的运行也就能正常进行。由上述一些关系也可以看出，在一定的系统中，只要改变补充水量或排污水量，就可以改变循环系统的浓缩倍数。

b. 产生的危害 冷却水在循环冷却水系统中不断循环使用过程中，由于水的温度升高、水流速度的变化，水的蒸发，各种无机离子和有机物质的浓缩，冷却塔和冷水池在室外受到阳光照射、风吹雨淋、灰尘杂物通过冷却塔洗入和飘落，会产生比直流系统更为严重的水垢附着、设备腐蚀和菌藻微生物的大量滋生，以及由此形成的粘泥污垢使管道及设备堵塞等危害，威胁和破坏工厂长周期地安全生产，造成经济损失，在推广使用敞开式循环冷却水系统时，必须要选择一种经济实用的循环水处理方案，务使上述危害减轻，直至使其不发生，下面我们再研究一下3种危害的具体成因。

(a) 水垢附着 天然水中溶有各种矿物和盐类，水源不同，水质亦不同。除含高钾钠的软水外，一般天然水中都溶解有碳酸氢根离子和钙、镁离子形成碳酸氢钙和镁的盐类，这种盐是冷却水发生水垢附着的主要成因。详见2.3.1.。

$CaCO_3$ 沉积在换热器传热表面，形成致密碳酸钙水垢，它的导热性能很差，热导率一般不超过1.16W/(m·K)，而钢材的热导率为45W/(m·K)，可见水垢形成，必然影响换热器的传热效率。水垢附着的危害，轻者是降低换热器的传热效率、影响产量。严重时，则停产清洗或更换换热器。

(b) 设备腐蚀 循环冷却水系统中，大量的设备是金属制造的换热器，对于碳钢制成的换热器，长期使用循环水，会发生腐蚀穿孔，其原因是多种因素造成的。

冷却水中溶解氧引起的电化学腐蚀 敞开式循环冷却水系统中，水与空气能充分接触，因此水中溶解的 O_2 可达饱和状态，当碳钢与溶有 O_2 的冷却水接触时，由于金属表面的不均一性和冷却水的导电性，在碳钢表面会形成许多微电池，微电池的阴、阳极上分别发生氧化还原的共轭反应。促使微电池上的阳极金属不断溶解而被腐蚀。

有害离子引起的腐蚀 循环冷却水在浓缩过程中，氯化物、硫酸盐等的浓度也会浓缩增加，当 Cl^- 和 SO_4^{2-} 离子浓度增高时，会加速碳钢的腐蚀。Cl^- 和 SO_4^{2-} 会使金属上保护膜的保护性能降低，尤其是 Cl^- 的离子半径小，穿透性强，容易穿过膜层，加速了阳极过程的进行，使腐蚀加速，所以氯离子是引起点蚀的原因之一。

对于不锈钢制的换热器，Cl^- 是引起应力腐蚀的主要原因，因此冷却水中 Cl^- 的含量过高，常使设备上应力集中的部分，如花板上胀管的边缘迅速受到腐蚀破坏。循环冷却水系统中如有不锈钢制的换热器时，一般要求 Cl^- 的含量不超过50～100mg/L。

微生物引起的腐蚀 微生物的滋生也会使金属发生腐蚀。这是由于微生物排出的粘液与无机垢和泥砂杂物等形成的污泥附着在金属表面，产生氧的浓差电池，促使金属腐蚀，在金属表面和污泥之间缺乏氧，因此一些厌氧菌，主要是硫酸盐还原菌得以繁殖，当温度为25～30℃时，繁殖更快。它还原水中的硫酸盐，产生 H_2S，引起碳钢腐蚀。

铁细菌是金属锈瘤产生的主要原因，它能使 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}，释放的能量供细菌生存需要。

上述各种因素对碳钢引起的腐蚀，常使换热器管壁被腐蚀穿孔，形成渗漏；或工艺介质泄漏入冷却水中，损失物料，污染水体；或冷却水渗入工艺介质中，使产品质量受到影响。当被腐蚀穿孔的管子数目不多时，可采取临时堵管的办法，使换热器在减少传热面的情况下继续使用。当穿孔的管子过多时，换热器传热面减少得太多、失去冷却作用，此时只有停产更换，因此，腐蚀与水垢附着一样，危害工厂安全生产，造成经济损失。

(c) 微生物的滋生和粘泥污垢 冷却水中的微生物，一般是指细菌和藻类。在新鲜水中，一般来说细菌和藻类都较少。但在循环冷却水中，由于养分的浓缩、水温的升高和日光照射，给细菌和藻类创造了迅速繁殖的条件。大量的细菌分泌出的粘液，能使水中飘浮的灰尘杂质和化学沉淀物等粘附在一起，形成粘糊糊的污泥，它们粘附在换热器的传热表面上。这种污泥有人称它为生物粘

泥，也有人把它叫做软垢。

软垢积附在换热器管壁上，除了会形成氧的浓差电池引起腐蚀外，它们还会使冷却水的流量减少，从而降低了换热器的冷却效率，严重时，这些生物粘泥会将管子堵死，迫使停产清洗，有的细菌还会使冷却塔中木质填料腐朽破坏。

从上述可知，敞开式循环冷却水系统在长期运行中，必然会带来结垢、腐蚀和菌藻滋生等危害，水处理就是针对这些危害采取相应的阻垢、缓蚀和杀生处理，从而达到节约水资源，稳定生产，减少环境污染，提高经济效益的目的。

2.3. 阻垢处理

2.3.1. 沉积物

循环冷却水在系统中运行时，在换热器传热表面上会有各种物质沉积，这些物质统称为沉积物，其组成主要是由水垢、污垢和腐蚀产物所构成。

(1) 水垢 天然水中溶解有各种盐类，如碳酸氢盐、碳酸盐、硫酸盐、氯化物、磷酸盐、硅酸盐等，其中以溶解的碳酸氢盐如 $Ca(HCO_3)_2$、$Mg(HCO_3)_2$ 为最多，也最不稳定，容易分解生成碳酸盐。因此，如果使用碳酸氢盐含量较多的水作为冷却水，当它通过换热器传热表面时，会受热分解。

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

冷却水通过冷却塔时，相当于曝气作用，溶解在水中的 CO_2 会逸去，因此，水的 pH 值会升高，此时，碳酸氢盐在碱性条件下也会发生如下的反应：

$$Ca(HCO_3)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons CaCO_3\downarrow + 2H_2O + CO_3^{2-}$$

当水中溶有氯化钙时，还会产生下列置换反应：

$$CaCl_2 + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3\downarrow + 2Cl^-$$

如水中溶有适量的磷酸盐时，也会将氯化钙转化成磷酸钙，其反应为：

$$2PO_4^{3-} + 3CaCl_2 \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6Cl^-$$

上述一系列反应中生成的碳酸钙和磷酸钙均属微溶性盐，它们的溶解度比起氯化钙和碳酸氢钙来要小得多。在 20℃时，氯化钙的溶解度是 37700mg/L。在 0℃时，碳酸氢钙的溶解度是 2630mg/L，而碳酸钙的溶解度只有 20mg/L，磷酸钙的溶解度就更小，为 0.1mg/L。同时它们的溶解度与一般的盐类不同，不是随着温度的升高而升高，而是随着温度的升高而降低，因此，在换热器传热表面上，这些微溶性盐很容易达到过饱和状态，由水中结晶析出，当水流速度比较小或传热面比较粗糙时，这些结晶沉积物就容易沉积在传热表面上。

此外，水中溶解的硫酸钙、硅酸钙、硅酸镁等，当其离子浓度的乘积超过其本身溶度积时，也会生成沉淀，沉积在传热表面上。

这类沉积物通常称为水垢，因为这些水垢都是由无机盐组成，故又称为无机垢，由于这些水垢结晶致密，比较坚硬，又称之为硬垢。通常由于附着牢固，不易清洗。

大多数情况下，换热器传热表面上形成的水垢是以碳酸钙为主的，这是因为硫酸钙的溶解度大于碳酸钙，在 0℃时，硫酸钙的溶解度是 1800mg/L，比碳酸钙约大 90 倍，所以碳酸钙比硫酸钙容易析出。同时一般天然水中，溶解的 PO_4^{3-} 盐较少，因此，除非在水中投加过量的聚磷酸盐，否则磷酸钙水垢出现得也较少。

(2) 污垢 污垢一般是由颗粒细小的泥砂、尘土以及不溶性盐类的泥状物、胶状氢氧化物、杂物碎屑、油污，特别是菌、藻的尸首和粘性分泌物等组成，呈粘泥状。当水处理不当时，补充水浊度过高，细微泥砂、胶状物等带入系统。某些水垢控制不好，菌藻杀灭不及时或腐蚀严重，腐蚀产物多，也可能由于操作不慎，油污、工艺产物等泄漏入冷却水中，这些都会加剧污垢的形成。当这样的水质流经换热器表面时，容易形成污垢沉积物，特别是当水走壳程，流速较慢部位污垢沉积更多，由于这种污垢体积较大，疏松、稀软，故又称为软垢，它是引起垢下腐蚀的主要原因，也是某些细菌如厌氧菌生存和繁殖的温床。

这类沉积物虽然松散、稀软，但在传热表面粘附较紧，有的只需用水冲洗即可除去，有的则需机械清洗，在运行中，污垢与水垢一样，也会影响换热器传热效率。

(3) 腐蚀产物 冷却水对碳钢会产生腐蚀，因此，当防腐措施不当，换热管表面经常会有锈瘤附着，其外壳坚硬，内部疏松多孔，而且分布不均，它们常与污垢等共同沉积在换热器传热表面。通常用水冲洗不掉，必须采用机械清洗或化学清洗才能除去，这类锈瘤状腐蚀产物形成的沉积物，除了影响传热外，更严重的是助长某些细菌，如铁细菌的繁殖，最终导致管壁腐蚀穿孔而泄漏。

2.3.2. 水垢析出判断

前面介绍了最容易沉积在换热器传热表面的水垢主要是碳酸钙。当条件适宜时也会出现磷酸钙及硅酸盐水垢，下面就这些水垢析出的判断作些介绍。

(1) 碳酸钙析出的判断

a. 饱和指数 (L.S.I.) 天然水中碳酸盐溶解在水中达到饱和状态时，存在着下列动平衡关系。

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^- \quad (2\text{-}1)$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \quad (2\text{-}2)$$

$$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-} \quad (2\text{-}3)$$

1936 年郎格利尔 (Langelier) 根据上述平衡关系，提出了饱和 pH 和饱和指数的概念，以判断碳酸钙水垢在水中是否会析出。并据此提出用加酸或加碱预处理办法来控制水垢的析出。

从反应式 (2-2) 和 (2-3) 可以看出，如往水中加碱，则 H^+ 被中和，水的 pH 值呈碱性，反应 (2-2) 向右方进

行，反应（2-3）向左方进行，碳酸钙易析出。如果碳酸钙在水中呈饱和状态时，则反应（2-1）、（2-2）、（2-3）处于平衡状态，重碳酸钙既不分解成碳酸钙，碳酸钙也不会继续溶解，此时水的pH值称为饱和pH，以pH_s表之。郎格利尔推导出计算pH_s的公式，并以水的实际pH与pH_s的差值来判断水垢的析出，此差值称为饱和指数，以L.S.I.表示。

早期水处理工作者曾有意让冷却水在换热器传热表面上结一层薄薄的致密的碳酸钙水垢，这样既不影响传热效率，又可以防止水对碳钢的腐蚀。因此，郎格利尔提出当L.S.I.>0时，碳酸钙会析出，这种水属结垢型水；当L.S.I.<0时，则原来附在传热面上的碳酸钙垢层会被溶解掉，使金属表面裸露在水中而受到腐蚀，这种水称作腐蚀型水。当L.S.I.=0时，碳酸钙既不析出，原有碳酸钙垢层也不会被溶解掉，这种水属于稳定型。

郎格利尔饱和指数从热力学平衡观点出发，认为在某一水温时，水中溶解的碳酸钙达到饱和状态时，存在着一系列的动平衡，此时水的pH值是一个定值，因此，求出这个饱和pH值后，就可根据饱和指数L.S.I.=pH−pH_s来调整水的实际pH，使其与pH_s的差值为0，从而控制水不结垢，也不腐蚀，这样做对原水的性质可以起到定性的预示作用，在某一种温度下也可以起到一些控制作用，但在冷却水流经换热器表面的复杂情况下，由于许多因素没有考虑进去，如温度、$CaCO_3$分散度、水中其他离子和水流速度等的影响，因此作为水质性能的判断，会产生一些差异，甚至得出相反的结论。

b. 稳定指数（R.S.I.） 1946年雷兹纳（Ryznar）提出饱和指数在预示水质性能时，经常出现错误的判断。如对某些水，其饱和指数虽然是正值，但是水的腐蚀性（即碳酸钙溶解）却很强，他提出以下两种假设的水：

（a）种水，在75℃时，pH_s=6.0，实际pH=6.5，饱和指数=+0.5。

（b）种水，在75℃时，pH_s=10.0，实际pH=10.5，饱和指数=+0.5。

从饱和指数看，两种水都是结垢型的，但实际上（a）种水是结垢型的，而（b）种水则是强腐蚀（即对碳酸钙极易溶解）型的。因此，他提出用经验式$2pH_s$−pH来代替饱和指数预示水质性能，并把$2pH_s$−pH的差值称作稳定指数。如果（a）、（b）两种水，用稳定指数来预示，并与饱和指数进行对比：

	（a）	（b）
饱和指数	+0.5	+0.5
稳定指数	+5.5	+9.5

从饱和指数看，（a）、（b）两种水是一样的，都是属于结垢型的，但是从稳定指数看，两种水却不相同，（a）种水属结垢型而（b）种水属腐蚀型。雷兹纳通过实验，提出了经验的稳定指数（R.S.I.）来进行判断：

R.S.I.=$2pH_s$−pH<6 水结垢

R.S.I.=$2pH_s$ pH=6 水不结垢，也不腐蚀

R.S.I.=$2pH_s$−pH>6 水腐蚀（即碳酸钙溶解）

c. 结垢指数（P.S.I.） 1979年帕科拉兹（Puckorius）认为水的pH值会受到HCO_3^-的缓冲，而总碱度M不会对pH值有缓冲作用，因此系统中pH值与水的总碱度M有相应的关系。经过对几百个冷却水系统作了研究之后，他认为将水的实际测定pH改为平衡pH_{eq}更切合实际生产，而平衡pH_{eq}与总碱度的关系符合下面关系式，即

$$pH_{eq}=1.465\lg M+4.54$$

并提出P.S.I.指数为

P.S.I.=$2pH_s$−pH_{eq}>6 腐蚀（即碳酸钙溶解）

P.S.I.=$2pH_s$−pH_{eq} 6 稳定

P.S.I.=$2pH_s$−pH_{eq}<6 结垢

帕科拉兹认为P.S.I.比L.S.I.和R.S.I.在判断水质性能上更接近实际。

d. 临界pH结垢指数 晶体生长理论认为，对微溶性盐如碳酸钙，必须要出现一定的过饱和度始能析出沉淀。沉淀析出时，与过饱和度相应的pH值称为临界pH，它可以和饱和pH进行比较。

1972年法特诺（Feitler）用实验方法，测出结垢时水的真实pH值，即临界pH，以pH_c表示。

当水的实际pH值超过它的临界pH时就会结垢，小于临界pH时，就不发生结垢，因此，临界pH相当于饱和指数中的pH_s，不同的是pH值是计算值，而pH_c是实验测定值，各种影响因素都包括了，其数值显然要比pH_s高。

上述4种指数均是针对碳钢材质，预示水中碳酸钙是否会析出，或碳酸钙在水中是否会溶解而言，因此判断式中所谓腐蚀实际含意，并不是直接预示水的腐蚀性而是指作保护层用的碳酸钙溶解后，碳钢直接裸露在水中，由电化学作用等原因引起腐蚀，如果材质是铝、不锈钢等合金则根本就不存在腐蚀问题。

L.S.I.只从热力学平衡角度出发，在工程应用中有局限性，特别是在冷却水中投入各种化学处理剂后，根本失去预示作用。同样R.S.I.虽然是在工程应用中总结出来的经验式，比L.S.I.接近实际，但同样对用化学药剂处理过的冷却水失却预示作用。而P.S.I.也是局限于平衡观点，只是将R.S.I.中水的实际pH用水的总碱度加以校正，因此L.S.I.和R.S.I.存在的问题，它也存在。但L.S.I.、R.S.I.和P.S.I.对原水作水质性能的初步判断仍是可取的，而作为工程应用中的操作指标则是无意义的。

临界pH结垢指数完全是用实验测定值代替热力学平衡推导式来预示水中碳酸钙是否会析出的，其实用意

义均比 L.S.I. 和 R.S.I.、P.S.I. 为好，国内外均有人以此方法研制成测垢仪投入实际应用。

(2) 磷酸钙析出的判断　在许多水处理方案中，常在循环冷却水中投加聚磷酸盐作为缓蚀剂或作阻垢剂，而聚磷酸盐在水中会水解成为正磷酸盐，使水中有 PO_4^{3-} 存在，它们与钙离子结合会生成溶解度很低的磷酸钙析出，如附着在传热表面上，就形成磷酸钙水垢。当水的 pH 值过高时，还会生成更难溶的羟基磷灰石水垢。因此，在投加有聚磷酸盐药剂的循环冷却水系统中，必须要注意到磷酸钙水垢生成的问题。

为了能事先预知磷酸钙水垢析出与否，有人提出磷酸钙饱和 pH 值。其原理是根据磷酸钙在水中存在着下列平衡关系：

$$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$$
$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$
$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$$
$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$$

根据溶度积原理和质量作用定律，从上述平衡关系可推导整理得出下列公式：

$$2\lg\left[\frac{k_1k_2k_3}{k_1k_2k_3 + [H^+]^3 + k_1[H^+]^2 + k_1k_2[H^+]}\right] - \lg k_s$$
$$= -3\lg[Ca^{2+}] - 2\lg[\Sigma] \qquad (2\text{-}4)$$

式中　k_s——磷酸三钙的溶度积；

k_1、k_2、k_3——分别为磷酸的一级、二级、三级电离常数；

$[\Sigma]$——为 $[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$ 之和。

(2-4) 式左边二项之和统称为 pH-温度因素，右边二项则分别称为钙因素和磷酸盐因素，它们分别与磷酸盐的一、二、三级电离常数、磷酸钙的溶度积和循环水中钙离子浓度、PO_4^{3-} 浓度有关。该式就是计算磷酸钙饱和 pH 的计算式，为计算方便，通常将有关数据列成表格，直接读取磷酸钙的饱和 pH。

(3) 硅酸盐垢析出判断　循环冷却水中，二氧化硅含量过高，加上水的硬度较大时，SiO_2 易与水中 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 离子生成热导率很低的硅酸钙或硅酸镁水垢，这类水垢不能用一般的化学酸洗法去清洗，而要用酸、碱交替清洗的方法，如硅酸钙（或镁）垢中含有 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 等金属离子时，清洗就更为困难，有人曾用氢氟酸清洗，取得一定的成功。

美国 Drew 公司和 Betz 公司曾提出用控制硅酸镁浓度积的办法来控制硅酸镁水垢，并提出硅酸镁浓度积应大致限制在下述范围：

$$[Mg^{2+}][SiO_2] < 15000 \sim 35000$$

实践经验指出，即使循环冷却水中硅酸镁的浓度积小于 15000，例如：当镁的含量大于 40mg/L、与浓度极高的钙共存时，即使 SiO_2 含量低于 150mg/L 以下，仍会生成硅酸镁，这说明生成硅酸镁的条件还与换热器管壁温度、循环冷却水的 pH 值以及是否存在其他离子有关。为避免硅酸盐垢的生成，通常限制冷却水中 SiO_2 含量、一般以不超过 150～175mg/L 为宜。

2.3.3.　阻垢方法

沉积物中除腐蚀产物需采取缓蚀处理以消除或减少外，对水垢和污垢的控制方法有以下几种。

(1) 水垢阻止方法　前面已经讨论过，冷却水中如无过量的 PO_4^{3-} 或 SiO_2，则磷酸钙垢和硅酸盐垢是不容易生成的。最易生成的水垢是碳酸钙垢，因此，在谈到水垢阻止方法时，主要是指如何防止碳酸盐水垢的析出。

考虑控制水垢方案时，要结合循环水量大小、水源情况和水质以及药剂来源等因地制宜地选择阻止水垢的方案。

a. 从冷却水中除去或减少成垢的钙离子　水中 Ca^{2+} 是形成碳酸钙的主要原因，如能从水中除去 Ca^{2+}，使水软化，则碳酸钙就无法结晶析出，也就形不成水垢。从水中除去 Ca^{2+} 的方法，主要有两种。

(a) 离子交换树脂法　将硬水通过 Na 型阳离子交换树脂，水中 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等二价阳离子与树脂上的 Na^+ 交换从而除去水中 Ca^{2+}、Mg^{2+}，使水软化。由于此法费用高，除了对用水量少、水质要求很高的锅炉水处理采用此法外，一般冷却水中很少使用。

(b) 石灰软化法　在硬水中预先加入适量的石灰，让水中 Ca^{2+} 在澄清池中预先反应生成碳酸钙析出，从而除去 Ca^{2+}。但要注意控制石灰加入量，以免水的 pH 值上升过高。

b. 加酸或通 CO_2 气，降低 pH，稳定碳酸氢盐

(a) 加酸　通常是加硫酸，因为加盐酸会带入 Cl^-，增加水的腐蚀性，加硝酸则会带入硝酸根，有利硝化细菌的繁殖。由于碳酸氢盐在水中常呈下列平衡：

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$
$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$$

所以加酸带入的 H^+，可促使反应向左进行，使碳酸氢盐稳定。

加酸法目前仍有使用，由于硫酸加入后，循环水 pH 会下降，如不注意控制调节，会加速设备腐蚀。在操作中如果依靠人工分析循环水 pH 来控制加酸量，则有取样点是否有代表性，以及调节 pH 滞后等问题。因此，如果采用加酸法，最好配有自动加酸，调节 pH 的设备和仪表。

(b) 通 CO_2 气　有些化肥厂在生产过程中常有多余的 CO_2 气，而有些化工厂的烟道气中也含有相当多的 CO_2，如果将 CO_2 气或烟道气通入水中，则可使下列平衡向左进行，从而稳定了碳酸氢盐。

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

但此法常因冷却水通过凉水塔，CO_2 气易逸出，因而在凉水塔中析出碳酸钙，堵塞凉水塔中填料之间的孔隙，这种现象称钙垢转移，因此，采用有困难。根据近年来我们实践的经验，只要在凉水塔中适当补充一些 CO_2 气，并控制好冷却水的 pH 值，就可减少或消除钙垢转移的危害，故此法对某些化肥厂或化工厂、电厂等仍有推广使用的价值。

c. 投加阻垢剂　碳酸钙等水垢从水中析出的过程，就是微溶性盐从溶液中结晶沉淀的一种过程，按结晶动力学观点，认为结晶的过程首先是产生晶核，形成少量的微晶粒，然后这种微小的晶体在溶液中由于受热和布朗运动不断地相互碰撞，和金属器壁也不断地进行碰撞，碰撞的结果就提供了晶体生长的机会，使小晶体不断地变成了大晶体，最后形成碳酸钙垢层。碳酸钙小晶粒在溶液中必须按一种特有的次序集合或排列才能形成。碳酸钙是盐类，有离子晶格，只有当某晶粒以所带正电荷的 Ca^{2+} 部分与另一晶粒的带负电荷的 CO_3^{2-} 部分碰撞，才能彼此互相结合，形成较大的晶体，若继续不断地按一定的方向碰撞排列，就形成了覆盖传热面的垢层。

从 $CaCO_3$ 的结晶过程看，如能投加某些药剂，破坏其结晶增长，就可达到控制水垢形成的目的。

d. 其他物理方法

(a) 磁化除垢法　该法系将冷却水通过磁化器（由电磁铁产生强磁场），使水磁化，从而阻止碳酸钙垢的生成。但是当冷却水通过冷却塔接触空气后，即失去磁性，因此使大量的碳酸钙垢转移到冷却塔中，使冷却塔失效，因此该法在冷却水系统中难以推广。

(b) 静电除垢法　此法系将冷却水通过静电除垢器（即由高压直流电产生高压静电场），冷却水受到高压静电处理，使极性水分子的偶极矩变大，当 Ca^{2+}、Mg^{2+} 和 CO_3^{2-} 等正、负离子被这些偶极矩变大的水分子包围后，减少了彼此间的有效碰撞和运动速度，从而阻止了碳酸钙等垢的形成，同时由于水分子的偶极矩增大，增加了与碳酸盐等正、负离子的水合能力，因而加快了对已形成的水垢溶解速度。所以经高压静电处理过的冷却水具有阻垢和溶垢的能力，同时还具有杀菌灭藻的作用。

静电除垢器国外于 70 年代即开始研制，并曾应用于锅炉水处理、热处理炉、热水发生器、空调系统和一些热交换器上，但应用情况的详细报道并不多，国内则于 80 年代开始研制，目前已有系列产品，其冷却水处理量可从 1t/h 到 2000t/h。

由于冷却水处理必须对阻垢、缓蚀和杀菌灭藻进行综合处理，才能取得好的经济效益。而结垢和腐蚀又是一对矛盾，如果只能解决阻垢问题，腐蚀问题必然会突出，静电水处理恰好只能阻垢、溶垢而无法解决冷却水中溶解氧对碳钢引起的电化学腐蚀问题，因此其实际使用受到一定的局限性。

(2) 污垢阻止方法　前面已提及过污垢的形成主要是由尘土、杂物碎屑、菌藻尸体及其分泌物和细小水垢、腐蚀产物等构成。因此，欲控制好污垢，必须做到以下几方面。

a. 降低补充水浊度　因为天然水中总夹杂有许多泥砂、腐殖质以及各种胶体物，它们构成了水的浊度。作为循环水系统的补充水，其浊度愈低，带入系统中可形成污垢的杂质就愈少。干净的循环水不易形成污垢。当补充水浊度低于 5mg/L 以下，如城镇自来水、井水等可以不作预处理直接进入系统，当补充水浊度高时，必须进行预处理，使其浊度降低，最好在 5mg/L 以下。

b. 做好循环冷却水水质处理　当冷却水在循环使用过程中，如不进行水质处理，必然会产生水垢或对设备形成腐蚀，同时必然会有大量菌藻滋生，从而形成污垢。如果循环水进行了水质处理，但处理得不太好时，就会使原来形成的水垢因阻垢剂的加入而变得松软，再加上腐蚀产物和菌藻繁殖分泌的粘性物，它们就会粘合在一起，形成污垢。因此，做好水质处理，是减少系统产生污垢的好方法。

c. 投加分散剂　在进行阻垢、防腐和杀生水质处理时，投加一定量的分散剂，这也是控制污垢的好方法之一。分散剂能将粘合在一起的泥团杂质等分散成微粒便之悬浮于水中，随着水流流动而不沉积在传热表面上，从而减少污垢对传热的影响，同时部分悬浮物还可随排污水排出循环系统。

d. 增加旁滤设备　从物料平衡概念来看，进入系统的浊度与离开系统的浊度如果相等，则冷却水系统中的浊度可以维持在一个定值。如果进入多，带走少则系统中浊度就会不断升高。进入系统的浊度包括：随补充水带入的；冷却水在冷却塔中洗入空气灰尘所带入的；冷却水处理不好，由于结垢、腐蚀和菌藻滋生所产生的。离开系统的浊度则包括：随排污水带走的；冷却水在流速低缓处以及在冷却水池中沉降的。由于空气带入的浊度和系统自生的浊度以及在系统中自动沉降的浊度均难以测定，因此通过一些假设值和物料衡算方法进行数学推导，可以得出一个结论，即循环水最终浊度不仅与补充水浊度、浓缩倍数有关，而且与空气灰尘、水处理好坏以及浊度在系统中沉降量有关。如空气干净，水处理很好，则循环水浊度只与补充水中浊度和浓缩倍数有关；如果空气灰尘很多，水处理又不好，则循环水的浊度必定会随着运转时间的延长而增加。

因此在系统中增设旁滤池设备，只要控制旁流量和进、出旁流设备的浊度，就可保证系统在长时间运转下，浊度也不会增加，维持在控制的指标内，从而减少污垢的生成。旁流量一般经验是取 3%～5% 的循环水量。

2.4. 缓蚀处理

2.4.1. 碳钢在冷却水系统中的腐蚀形态

碳钢在冷却水中系统的腐蚀形态可分两大类，即均匀腐蚀和局部腐蚀；不锈钢在冷却水中则会发生点蚀或应力腐蚀。

(1) 均匀腐蚀　是指在所有金属表面上，腐蚀基本上是均匀进行的，例如系统中冷却水 pH 值很低（pH<4.3）时，或冷却系统用各种酸进行清洗又没有添加有效的缓蚀剂时，碳钢所产生的腐蚀。均匀腐蚀实际上是可预防的，因为只要测知腐蚀速度后，即可在设备设计时，预先留出一定的腐蚀裕量，使设备达到所要求的寿命，换句话说，就是使设备有足够的厚度，可以保证使用到规定的寿命期。但对正常操作的冷却水系统来说，多数情况下发生局部腐蚀，此时预先确定设备使用期限就比较困难了。

(2) 局部腐蚀　是指腐蚀仅在金属表面的个别区域上蔓延，其余的区域则不受腐蚀。

点蚀（又称孔蚀）、斑点腐蚀、缝隙腐蚀、选择性腐蚀、晶间腐蚀、磨损腐蚀、应力腐蚀等均属局部腐蚀。

对冷却水系统来说，局部腐蚀可能是由以下一些原因引起的。

(a) 用保护膜或涂料抑制腐蚀时，保护膜局部破裂或涂料局部脱落，这些破裂或脱落的地方属阳极，因而受到腐蚀。

(b) 金属本身有缺陷，如表面有切割、擦伤、缝隙或应力集中的地方。这些局部地区与其他部位相比，电位特别低，因此成为阳极而受腐蚀。

(c) 金属表面所接触的水溶液中，氧的浓度不同，形成氧的浓差电池，富氧部分为阴极，而缺氧部分则成阳极受到腐蚀。

(d) 金属表面局部附着的砂粒、氧化皮、沉积物等，使干净的表面成为阴极，而粘附杂质的不干净的部分则因缺氧而成为阳极，在这些粘附的杂质下面，容易形成缝隙腐蚀，因此冷却水系统开车前，必须将金属表面清洗干净。

a. 点蚀　点蚀或孔蚀是局部腐蚀中最常见的一种。腐蚀常是以点状或小孔状进行，而与其毗连的表面则不发生腐蚀。

发生点蚀时，腐蚀集中在金属表面上很小的区域内进行，并向深处渗入得很厉害，因此这种腐蚀特别危险，换热器传热管往往因点蚀在很短时间即腐蚀穿孔，造成泄漏，如果换热器中穿孔的传热管子过多，则整台换热器就要报废。

点蚀深度与大阴极和小阳极面积的比率成正比，阳极面积愈小、点蚀愈深。

b. 斑点腐蚀　腐蚀像斑点一样分布在金属表面上，所占面积较大。

通常在碳钢换热器水侧管壁上看到分布不均匀的锈瘤，挖开这些锈瘤，下面就是一些斑斑点点的蚀坑。锈瘤边缘的金属区是富氧区，而锈瘤覆盖下的金属区是缺氧区，形成阳极，腐蚀得以进行。锈瘤最后变得很密实，能阻止金属离子扩散至水中，在静止或低流速区，这个过程可以自动限制进行，但在冷却水系统中，流动的水能冲掉这个有可能起缓蚀作用的腐蚀产物，因此新鲜的金属表面不断暴露而继续被腐蚀。

c. 垢下腐蚀（又称缝隙腐蚀）　在冷却水系统中如果对杀菌灭藻采取的措施不力，或对污泥软垢等沉积控制不好，则在换热器传热表面上会形成不连续的多孔性的沉积层。特别是在低流速区，如水走壳程的换热器，局部沉积严重，这样沉积层下方就有许多水能进入但不能流动的缝隙。在缝隙外面水中溶解氧较高，而缝隙中则缺氧，形成氧的浓差电池。当水中加有缓蚀剂时沉积物周围的金属受到缓蚀剂形成膜的保护而变成阴极，沉积物下方缝隙处金属因缺氧变成阳极，从而导致大面积的垢下腐蚀。又如当水走壳程时，管子与折流板之间的缝隙处特别是不锈钢换热器的缝隙处，腐蚀也很严重。除了上述所说的在缝隙内外形成氧的浓差电池导致缝隙腐蚀外，近年来的研究还认为缝隙处腐蚀之所以严重是由于缝隙内阳极溶解下来的带正电荷的金属离子不断增加，缝隙外水中的 Cl^- 就不断自动迁移进来，以维持电荷平衡，其结果使缝内金属盐溶液的浓度增加，这些金属盐如 $FeCl_2$ 和 $CrCl_3$ 等在水中又会水解。

$$FeCl_2+2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2+2HCl$$

$$CrCl_3+3H_2O \longrightarrow Cr(OH)_3+3HCl$$

导致酸度增加，使缝隙内溶液的 pH 进一步下降，pH 的降低又使阳极表面生成的氢氧化物的溶解度增加，因此在缝隙内的金属总是处于活化状态，这样循环下去就发生一种所谓自催化溶解过程，使缝隙内的腐蚀严重。

另外，由于不均匀的软垢沉积，引起传热的不均匀，造成管壁温度不同，温度低的部分为阴极，相对来讲温度较高的部分成为阳极，也会加速腐蚀。

d. 奥氏体不锈钢的应力腐蚀　化工生产中最常用的 1Cr18Ni 及 1Cr18Ni9Ti 两种奥氏体不锈钢，由于其表面具有非常耐蚀的氧化物保护膜，因此，对一些氧化性的酸如 HNO_3、H_2SO_4 等有良好的耐蚀性，当然在大气和冷却水中更不用说，耐蚀性非常好，如果冷却水中氯化物含量极少，则这种不锈钢几乎不受腐蚀。然而在循环冷却水中，许多不锈钢换热器在使用中却经常发生腐蚀泄漏。据了解由国外引进的某年产 30 万吨合成氨的装置，投入生产只 1 年多，就发生不锈钢换热器腐蚀渗漏严重的事故。其腐蚀破坏形式，基本上都是应力腐蚀破裂，腐蚀部位往往都是在换热器花板列管的周围，因该部位应力集中情

况特别严重。造成不锈钢应力腐蚀破裂主要是由于冷却水中含有较高的氯化物，同时不锈钢受有拉应力或内部在制造时留下的残余应力这两种因素并存而引起。

例如立式热交换器上部花板下方的列管就容易发生破损，因为在这部分冷却水未充满到最上部，该部分不仅有应力集中情况，而且容易发生局部过热，当冷却水飞溅落在局部过热的列管上时，就会出现氯化物的浓缩，此时 Cl^- 的含量就不是几十个 mg/L 的问题，因此，在该部位容易发生应力腐蚀就是很自然的事了。

奥氏体不锈钢在冷却水中发生应力腐蚀时，与冷却水的温度、管壁温度、pH 值、Cl^- 浓度等的关系，尚没有什么定量的研究资料，根据一般实践经验，水的 pH 值低于 6.5～7.0 时，应力腐蚀会严重些。对冷却水中 Cl 的含量，则要求不超过 50～100mg/L。

2.4.2. 冷却水对碳钢腐蚀的原因

冷却水与碳钢长期接触，碳钢会产生腐蚀，其原因如下。

（1）氧的去极化作用　碳钢在水中由于形成微电池而引起腐蚀，其腐蚀过程可以用图 2.4 作简单的示意。

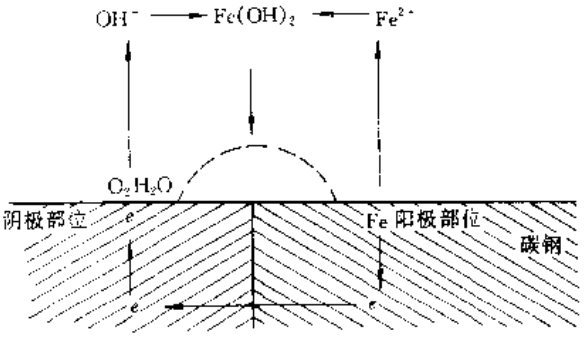


图 2.4　碳钢在水中腐蚀过程示意图

阳极区域 Fe 不断失去电子，成 Fe^{2+} 进入溶液，也即 Fe 不断被溶解腐蚀。留下的电子通过金属本体移动到阴极区，与水和溶解在水中的 O_2 起反应生成 OH^-。在水中，由阴极和阳极反应生的 Fe^{2+} 和 OH^- 相遇，生成白色的不溶物氢氧化亚铁，其溶解度很低，在 20℃的温度下，溶解度为 6mg/L。这种化合物极易氧化，在水中溶解氧的作用下，会氧化为氢氧化铁。

$$2Fe(OH)_2+1/2O_2+H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)_3$$

其颜色由白色逐渐变为灰绿色、黑色，最后转变为红棕色的铁锈。因此，碳钢在水中腐蚀的阳极过程和阴极过程分别为：

阳极过程　$Fe \longrightarrow Fe^{2+}+2e$

阴极过程　$O_2+2H_2O+4e \longrightarrow 4OH^-$

在水中　$Fe^{2+}+2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2$

由上述反应可以看出，在金属腐蚀过程中，阴极反应是溶解在水中的氧的还原反应，腐蚀的去极剂是氧分子，因此，这类腐蚀又称为氧的去极化腐蚀。

对于氧去极化作用的阴极过程来说，浓度极化很重要，常占有主要地位，这是因为水中溶解氧的浓度一般来说都很小，而氧分子向阴极表面移动只能依靠对流和扩散。氧去极化作用的阴极过程通常分两个步骤进行，即氧向金属表面输送和氧离子化反应。

在腐蚀过程中，溶解氧不断地在金属表面还原，大气中的氧也就不断地溶入溶液中并向金属表面输送。氧在向金属表面输送的过程中要经历几个阶段。首先，氧要通过空气-水界面进入水中，并达到一定的溶解度；其次，以对流和扩散方式通过一定厚度的水层；最后，再以扩散方法通过紧贴金属表面上的一层静止的水层到达金属表面。

（2）金属表面的不均匀性　碳钢表面由于不均匀性，存在许多极微小的电极形成微电池。这种微电池与宏观腐蚀电池一样，当它与水接触时，由于水的导电性及水中存在着使金属氧化的溶解氧，因而水和碳钢构成热力学的不稳定体系，从而产生氧化还原的电化学腐蚀。碳钢表面的不均匀性通常由以下几方面原因造成。

a. 化学成分和金相组织不均匀　碳钢的化学成分除了以铁为主外，还含有碳以及其他少量杂质，如锰、硅、硫、磷等。其金相组织除基本组织相铁素体外，还有渗碳体（Fe_3C）和石墨（C）。它们具有不同的电极电位，石墨的电位最高为 +0.37V，铁素体的电位最低为 -0.44V，渗碳体电位介于两者之间。又如在金属晶界处，原子排列比较疏松和紊乱，而且易富集一些杂质原子，形成晶界沉淀，导致晶界比晶粒活泼，具有更负的电极电位值。由于组织的非均一性，电位负的成为微电池的阳极，而电位正一些的则为阴极，因此当碳钢与水接触时，表面就形成电位差较大的微电池，铁素体成为阳极，从而使碳钢受到腐蚀。

b. 应力分布不均匀　金属在机械加工过程中，由于锻打、挤压、弯曲和切削等原因，使材料变形部分和加工部分产生应力集中的情况，而应力集中部位其电位较负，形成阳极。如换热器管子与花板胀接处容易发生腐蚀。

c. 金属表面有伤痕、裂缝　金属表面有裂缝、伤痕等损伤时，这些损伤部分的金属相对于未损伤部分来说，电极电位较负，成为微电池的阳极，因此腐蚀常从这里开始。

2.4.3. 碳钢在冷却水中腐蚀的影响因素

碳钢在冷却水中受到腐蚀影响其腐蚀进程的因素很多，列举如下。

（1）水质的影响　金属受腐蚀的情况与水质关系密切。前面已经讨论过，钙硬较高的水质或钙硬虽不太高，但浓缩倍数高时，容易产生碳酸钙水垢，一旦在传热管壁

上形成这种致密坚硬有保护膜作用的水垢后，碳钢的腐蚀即减缓，所以软水的腐蚀性比硬水严重。

同样，当水中溶解的盐类很高，也会使腐蚀增加，所以海水的腐蚀性比淡水严重。

水中 Cl^-、SO_4^{2-} 的含量高时，也会增加水的腐蚀性。Cl^- 不仅对不锈钢容易造成应力腐蚀，而且还会妨碍金属钝化，破坏金属表面上有保护作用的钝化膜（即氧化膜）。

因此，水质不同，其腐蚀情况也各不相同，在采取抑制腐蚀措施时，必须针对不同情况，分别加以考虑，否则常常会出现某种处理方法对某个工厂是良好的，但对其他厂则可以是失败的情况。

(2) pH 值的影响　在自然界，正常温度下，水的 pH 值一般在 6.5～9.0 之间。pH 值的微小改变，不会严重影响碳钢的腐蚀程度。但是当 pH 值低于 4.3 时，在碳钢表面产生氢的去极化作用，腐蚀速度会迅速加快。另外当 pH 值偏酸性时，碳钢表面不易形成有保护性的致密的碳酸钙垢层，其腐蚀率比 pH 值偏碱性时要高些。同时当 pH 值大于 10 以上，水呈碱性时，金属表面上形成的氢氧化亚铁覆盖膜的溶解度进一步减小，有利于极化作用，因此腐蚀速度更慢。

(3) 溶解气体的影响　天然水中溶解的气体是二氧化碳和氧气。但由于环境的污染，当冷却水在凉水塔向下喷淋与逆流鼓入的空气相遇时，混入空气中的硫化氢、氨、氯等气体就会溶入水中。这些溶解的气体，对水的腐蚀性影响很大。现分述如下。

a. 二氧化碳　水中游离的 CO_2 含量直接影响碳酸盐在水中的化学平衡反应，当 CO_2 含量增加，不易析出碳酸钙沉淀，如果从致密的碳酸钙水垢对碳钢有保护作用这一点来看，则 CO_2 含量高，碳钢表面易受水的腐蚀。另一方面，从 CO_2 溶入水中生成碳酸，使水的 pH 值降低，增加了水的酸性来看，有利于氢的去极化发生，因而增加了水对碳钢的腐蚀，但与溶解氧相比，二氧化碳对腐蚀的影响是相当轻微的，如图 2.5 所示。

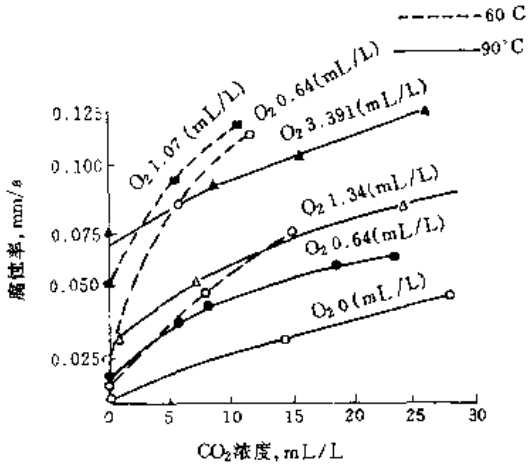


图 2.5　O_2 含量不同的水中 CO_2 含量对碳钢腐蚀的影响

b. 氧气　溶解在水中的氧，在碳钢表面会发生氧的去极化作用，这是水对碳钢产生腐蚀的主要原因。其腐蚀快慢主要决定于氧的扩散速度，但溶解氧的含量也是不可忽视的重要因素，含量多，腐蚀率会加快。溶解氧的饱和浓度与水中盐的含量和温度有关，它们随着盐的浓度的增加和水温的升高而降低，如图 2.6 所示。然而当氧极其充分时，氧对金属表面会起氧化作用，形成有保护性的氧化膜，此时腐蚀率反而下降，图 2.7 所示为蒸馏水中溶解氧的含量对碳钢腐蚀率的影响。

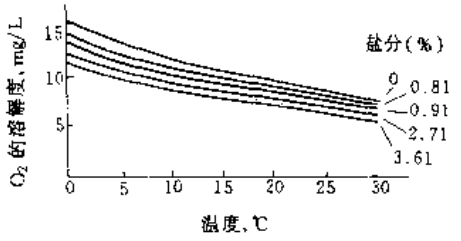


图 2.6　水温和含盐量对溶解氧饱和溶解度的影响

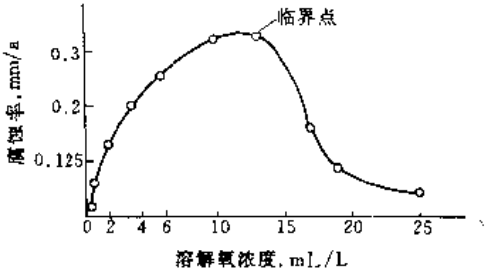


图 2.7　蒸馏水中溶解氧的浓度对碳钢腐蚀率的影响

一般来说，循环冷却水在 30℃左右时，溶解氧只 8～9mg/L，往往不会超过临界点值。所以溶解氧常是加速腐蚀的主要因素。

c. 硫化氢气体　工厂周围空气如被硫化氢气体所污染，它们随着污染的空气而进入水中，此外，水中 SO_4^{2-} 被硫酸盐还原菌还原也能形成硫化氢气体溶于水中。

硫化氢气体溶入水中，会降低水的 pH 值，增加水的腐蚀性，同时硫化氢在水中与 Fe^{2+} 结合生成硫化亚铁，所以硫化氢起了阳极去极剂的作用，而硫化亚铁沉在金属表面上，对铁而言是阴极，会导致电偶腐蚀。

d. 氨气　氮肥厂周围空气中氨气较多，也会溶入冷却水中，对铜合金制的设备产生选择性腐蚀，因氨与 Cu^{2+} 生成可溶性的铜氨络合物。

$$4NH_4OH+Cu^{2+} \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}+4H_2O$$

e. 氯气　除周围环境污染有氯气外，更多的是利用氯气来杀菌时带入水中。氯气溶于水中生成盐酸和次氯酸。盐酸和次氯酸都会降低水的 pH 值，增加水的腐蚀性。

$$Cl_2+H_2O \longrightarrow HCl+HClO$$

(4) 水温的影响 水温对金属腐蚀的影响，往往取决于氧的扩散速度，一般情况下，温度上升10℃，则腐蚀速率约增加30%。

热交换器在冷却水中，各部位除因结垢程度不同造成局部腐蚀外，还会因温度不同，形成腐蚀电池，高温部位相对低温部位而言是阳极，所以易被腐蚀。

(5) 水流速度的影响 碳钢在冷却水中被腐蚀的主要原因是氧的去极化作用，而腐蚀速度又与氧的扩散速度有关。当水在管内流动时，即使是湍流，在接近管壁处仍存在一滞流边界层，氧欲扩散到金属表面必须克服这一滞流边界层所造成的阻力，边界层愈厚，氧的扩散愈慢，边界层的厚度随水的流速增大则变薄，因此，水流速度大，有利于氧的扩散，所以碳钢的腐蚀速度随着水流速度的升高而加大，如图2.8所示。

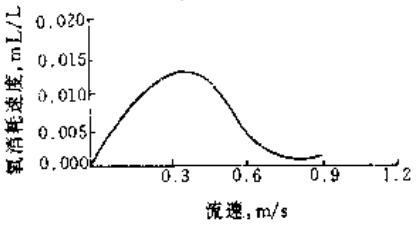


图2.8 淡水流速对碳钢腐蚀的影响

同时，流速较大时，还可冲去沉积在金属表面上的腐蚀、结垢等生成物，使氧向金属表面扩散的量增加，导致腐蚀加速。由图2.8可知，随着水流速度进一步的升高，腐蚀速度反会降低，这是因流速过大，向金属表面提供的氧量已足以使金属表面形成氧化膜起到了缓蚀的作用。

对于含氯离子量很高的海水来说，随着流速的增加，腐蚀速度总是加快的，不存在减慢的情况。

(6) 悬浮固体的影响 悬浮固体在系统中，特别是在低流速部位（如水走壳程），它们会发生沉积，这些沉积层是疏松多孔的，因此，沉积层下部金属容易和周围金属形成浓差电池，造成局部腐蚀。根据云南某厂实践经验，发现悬浮固体对腐蚀的影响很大，在同样条件下，仅将补充水浊度降低，就可相应地减少局部腐蚀，他们的经验认为循环冷却水系统中，悬浮固体含量小于10mg/L比较好。

(7) 微生物的影响 冷却水中滋生的微生物会直接参与腐蚀反应，除了这些微生物排出的铵盐、硝酸盐、有机物、硫化物和碳酸盐等代谢物使水质组成发生变化而引起腐蚀外，最主要的是由于铁细菌和厌氧的硫酸盐还原菌的存在所引起的腐蚀。

碳钢表面由于溶解氧的去极化作用，Fe^{2+}不断溶入水中，与阴极反应生成的OH^-结合形成氢氧化亚铁，沉积在金属表面上，在水中溶解氧的作用下，可以进一步被氧化成氢氧化铁，并形成$FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$铁锈，当有铁细菌存在时，这种细菌有助于亚铁盐的接触氧化，因为下列反应：

$$Fe^{2+} \xrightarrow[\text{催化}]{\text{细菌}} Fe^{3+}+e$$

更促使在阳极附近形成氢氧化铁和铁锈$FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$的沉淀膜。当这种沉淀膜进一步增长时，将妨碍氧进入，所以沉淀膜的下方因缺氧而成为阳极，而沉淀膜周围的金属则变成阴极，形成氧的浓差电池，加剧了腐蚀的进行，其腐蚀过程如图2.9所示。

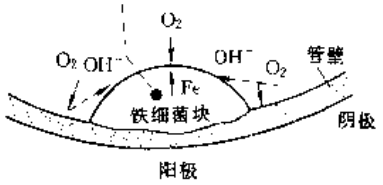


图2.9 铁细菌形成的锈瘤

这种沉淀膜附在管壁上就是通常所见到的暗褐色或黑褐色的锈瘤。锈瘤的中心部位为黑色，其外侧有好几层淡褐色的色层，挖开锈瘤即可见到被腐蚀的凹坑，此凹坑可继续腐蚀下去，直至钢管穿孔，这种腐蚀用一般的有机或无机缓蚀剂也无济于事，必须加强杀菌措施，进行根除。

硫酸盐还原菌的腐蚀过程是：当粘泥或粘泥与无机盐沉淀形成的泥团粘附在金属表面时，金属表面与粘泥团之间缺氧，因此，厌氧性的硫酸盐还原菌得以活动，这种细菌具有酶的作用，使硫酸盐还原成为硫化氢。硫化氢与Fe^{2+}反应生成硫化亚铁，加速了碳钢的腐蚀。其腐蚀过程大致如图2.10所示。

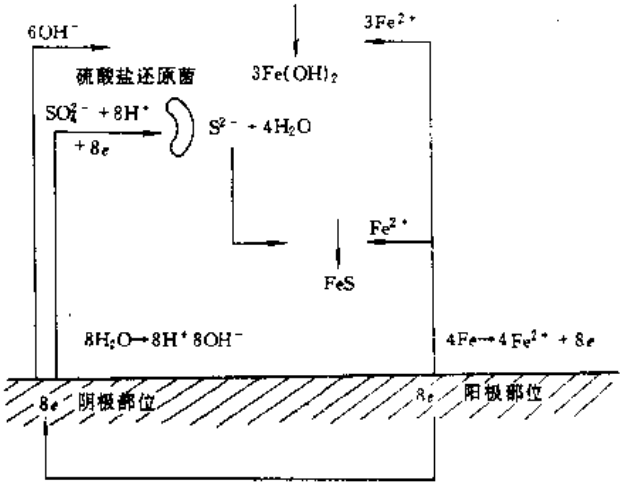


图2.10 硫酸盐还原菌对碳钢腐蚀过程的示意图

硫化氢有臭味，硫化亚铁为黑色沉积物，因此，将沉积在金属表面上的粘泥团挖开，如发现有臭味和黑色核心，就证明有硫酸盐还原菌存在。

冷却水系统中，常溶有硫酸盐，特别是利用硫酸来调节pH时，更会带入大量SO_4^{2-}，如不加强杀菌灭藻措施，

则为硫酸盐还原菌的繁殖提供了条件。

2.4.4. 缓蚀方法

防止碳钢腐蚀的方法很多，但在冷却水系统中，最常用的是在冷却水中投加缓蚀剂。除此以外，在冷却水系统中，也曾采用过电化学保护法。近几年，又根据国内外经验，研制成用涂料覆盖换热器水侧管壁的方法，也取得良好的防腐效果。

（1）投加缓蚀剂法　在冷却水中，投入少许药剂，一般以 mg/L 为计量单位，即能使碳钢腐蚀速度大为降低，甚至停止，这种药剂称为缓蚀剂，又称腐蚀抑制剂。由于直流水系统流量太大，即使投加几个 mg/L 的缓蚀剂，其费用仍相当可观。年产 30 万吨合成氨装置的循环水量为 23500t/h，如采用直流水，则耗水量即 23500t/h，设水中投加 10mg/L 缓蚀剂，缓蚀剂每吨以 5000 元计，则每年需花的药剂费就达 1000 万元，可见花费之巨，因此，直流水很少采用缓蚀剂。但是在循环冷却水系统中，耗水量大大降低，如以浓缩三倍运转，则耗水量由 23500t/h 降为 550t/h，只占原耗水量的 2.3%，故每年花费的药剂费只需 23 万元。如浓缩倍数再提高，则药剂费用还要进一步减少。目前国内外大多数循环冷却水系统几乎都是采用这种投加药剂的处理方法。

缓蚀剂的种类繁多，就是用在冷却水系统中的，也是多种多样，其缓蚀机理也有各种说法，从电化学角度出发，认为缓蚀剂抑制了阳极过程或阴极过程，使腐蚀电流减小，达到缓蚀的作用，从成膜理论出发，认为缓蚀剂在金属表面上形成了一层难溶的膜，阻止了冷却水中 O_2 的扩散和 Fe 的溶解，起到缓蚀作用。

（2）电化学保护法　某些工厂曾对直流冷却水系统中一种沉浸式碳钢换热器采取电化学阴极保护法，以防止换热器的腐蚀，并取得一定的效果。

碳钢在水中发生电化学腐蚀时，在腐蚀电池中的阳极上总是产生下列反应：

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$$

因此金属 Fe 不断被溶解腐蚀，而在阴极上总是产生这样的反应：

$$O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH$$

因此阴极不会溶解，也就是不会受到腐蚀。根据这个原理，在碳钢换热设备上用外加护屏或外加电流的方法，使整个换热设备变成腐蚀电池中的一个大阴极，从而使换热设备得到保护。图 2.11、图 2.12 为护屏保护示意和实际装置图；图 2.13、图 2.14、图 2.15 为外加电流保护示意和实际装置图。

因此尽管这种处理方法简单、干净，水质没有污染的危险，但由于护屏和辅助阳极的安置要求复杂，所以在冷却水系统中仍没有得到广泛的应用。

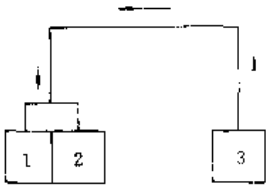


图 2.11　护屏保护示意图

1—碳钢中原阴极；2—碳钢中原阳极；3—护屏（锌片）

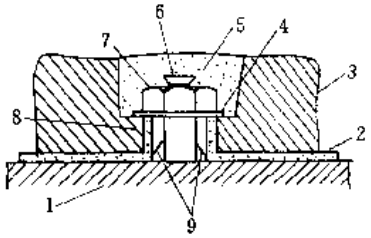


图 2.12　护屏保护装置图

1—被保护的设备；2—橡皮垫；3—护屏；4—金属垫片；5—绝缘填充物；6—钢螺栓；7—钢螺栓帽；8—镀锌铁管；9—焊接处

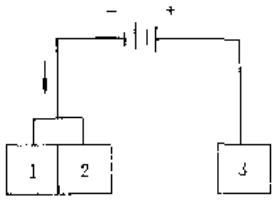


图 2.13　外加电流保护示意图

1—碳钢中原阴极；2—碳钢中原阳极；3—辅助阳极（石墨）

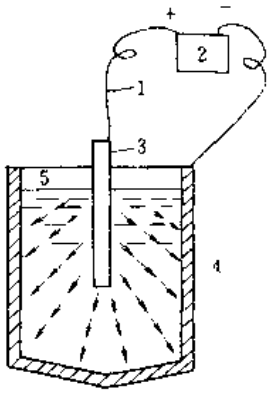


图 2.14　外加电流保护装置图

1—连接导线；2—直流电源；3—辅助阳极；4—被保护的设备；5—介质

（3）涂料覆盖法　70 年代中期，从国外引进的碳钢制换热器，曾采用涂料覆盖法防止冷却水对碳钢的腐蚀。国内于 70 年代末也研制成功一种商品名为 CH-784

涂料。

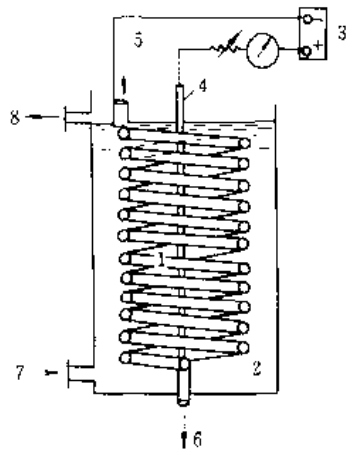


图 2.15 外加电流保护的蛇管冷凝装置图

1—蛇管冷凝器；2 冷却水水池；3 一整流器；4 辅助阳极；5 工艺介质进口；6—工艺介质出口；7—冷却水进口；8—冷却水出口

该涂料系由底漆和面漆组成。其主要成分均以 604 环氧树脂和氨基树脂(即丁醇醚化三聚氰胺甲醛树脂)组成。在底漆中为了防止水渗过涂层与碳钢基体接触产生锈蚀，加入了有防腐作用的磷酸锌、四碱式铬酸锌、铝粉、氧化锌以及云母氧化铁或铁红等颜料添加剂。在面漆中除主要成分外，另加入三氧化二铬、偏硼酸钡、云母氧化铁及微量硅油，以使用涂层封闭好，磨底、耐酸碱并能防霉。

涂有 CH-784 涂料的换热器经高温固化（180～200℃）后，涂料中环氧树脂和氨基树脂产生交联反应，因而使涂层构成一层没有针孔，表面光滑致密，且硬度大，并且有良好的耐水性和抗水汽渗透性的漆膜层。

经过实际使用，在冷却水流速度较大时，该漆膜也不会被冲刷破裂，污泥水垢不易粘着，停车清洗时，还能耐各种酸的清洗。

由于换热器中传热管多，排列紧密，不论水走管程或水走壳程，水侧管壁上涂料施工都很困难。为解决施工困难，特设计出几种大型施工装置，对管外采用滚涂法，对管内采用喷淋法。

虽然 CH-784 涂料实际使用效果好，但由于每台换热器耗涂料多，施工复杂，因此一次性投资大，故一般冷却水系统中碳钢设备仍以投加缓蚀剂防腐为主，除非系统中个别重要换热器为确保使用周期，才再增加一层涂料防腐，达到双保险的作用。

2.5. 杀生处理

2.5.1. 冷却水中常见微生物

水源不同，微生物生长的情况也各不相同。如地下井水，微生物就较少，而流经荒滩草原聚集起来的地表水，微生物生长就较多。

在循环冷却水系统中，水的温度和 pH 值的范围恰好适宜多种微生物的生长。同时，每升水中，微生物的数量和它们生长所需的营养源如有机物、碳水化合物、硝酸盐、钾盐、磷酸盐、铁等，均因循环浓缩而增加。再加上冷却塔、凉水池常年露置室外，阳光充足，因此给微生物的生长提供了良好的条件。这是敞开式循环冷却水系统微生物增多的原因。所以，对循环冷却水系统中微生物的滋生和引起的危害必须给以充分的重视。

循环冷却水中最常见并能造成危害的微生物，主要是菌类和藻类。

(1) 冷却水中常见的菌类 在冷却水系统中常见的并能造成危害的菌类不过十几种。表 2.1 所列为冷却水系统中常见的一些细菌，以及适宜它们生长的条件。

表 2.1 冷却水系统中常见的细菌及其生长条件

细菌类型	例子	生长条件		产生的问题
		温度 C	pH 值	
好氧性荚膜细菌	气杆菌属 黄杆菌属 普通变形杆菌 铜绿色假单孢菌 赛氏杆菌属 产碱杆菌属	20～40	4～8 7.4 为最佳值	形成严重的细菌粘泥
好氧芽孢细菌	蕈状芽孢杆菌 枯草芽孢杆菌	20～40	5～8	产生难以消灭的细菌粘液芽孢
好氧硫细菌	嗜硫氧化杆菌	20～40	0.6～6	把硫化物氧化为硫或硫酸
厌氧硫酸盐还原菌	去硫弧菌属	20～40	4～8	在好氧菌粘泥下生长引起腐蚀，导致硫化氢的形成
铁细菌	锈铁菌属 纤毛铁细菌属 嘉氏铁柄杆菌属	20～40	6～7	在细菌的外膜上沉淀氢氧化铁，形成大量的粘泥沉积物

a. 好氧性荚膜细菌和芽孢细菌 好氧性荚膜细菌如气杆菌属、假单孢菌属等在冷却水中能大量生长。假单孢菌属是一种顽强的微生物，天然存于土壤中，能在很低的氧压下生存，且能利用多种来源的碳、氮和硫进行代谢而生存。对于这种菌目前还难于杀灭。这类菌属的成员是不生孢子的直形杆菌类，靠鞭毛活动。气杆菌属也是一种不生孢子的细小直形杆菌。这类的好氧性荚膜细菌都会产生粘液。

芽孢细菌在某些生长不良的环境下易产生孢子，这些孢子能在极其微小的呼吸状态下存活多年。除氯以外，一般的药剂很难杀死它们，此种孢子也会产生粘液。

这些细菌产生的粘液和芽孢是冷却水系统中形成粘泥的主要原因。

b. 铁细菌　铁细菌如锈铁菌属、纤毛铁细菌属和嘉氏铁柄杆菌属等能使水中的亚铁化合物氧化成氢氧化铁而沉积下来，它们在铁细菌周围形成大量的棕色粘泥，从而引起管道堵塞，同时它们在铁管管壁上形成锈瘤结节，产生坑蚀。

一般来说，铁细菌容易生长在含有铁和有机物的水中，在含铁量高于0.2～0.3mg/L的水中，定能发现铁细菌，当含铁量高达1～6mg/L时，铁细菌容易生长，如果有机物浓度与铁的浓度比例适当，且前者高于后者时，铁细菌发生率就较高。铁细菌喜欢生活在含氧分，并含有CO_2弱酸性的水中，在碱性条件下，铁细菌不易生长。不同菌属的铁细菌对水温的要求不一样，如纤毛铁细菌属的最佳繁殖温度为23～25℃，最低达5℃，最高为25～27℃。

在井壁和含铁的水层中，易发现铁细菌。因此，用这类地下水作补充水时，要注意铁细菌的生长。

冷却水中有铁细菌繁殖时，常出现浑浊度和色度增加，有时pH值也发生变化，发出异臭。当铁的含量增加，溶解氧减少，水管等设备中有棕色沉积物形成时，水的流量就会减少。这时如果采集悬浮物在显微镜下进行检查，可以发现铁细菌的菌落。通常冷却水中铁细菌的存活量不应大于100个/mL。

c. 硫细菌　硫细菌为一种好氧性细菌。它在无氧情况下不能生长，但在氧较多的环境中也不能生长。一般在氧与硫化氢同时存在且含微量氧的环境中经常能发现。

硫细菌特别是硫杆菌属能把硫、硫化物或者硫代硫酸盐氧化成硫酸。已知在局部区域中，它们能氧化生成相当于10%浓度的硫酸，使pH降到1.0～1.4，从而对铁管或水泥管产生腐蚀破坏。

$$H_2S+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O+S$$

$$2S+3O_2+2H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4$$

$$Na_2S_2O_3+2O_2+H_2O \longrightarrow Na_2SO_4+H_2SO_4$$

硫细菌常与铁细菌共存。硫细菌产生的粘质膜也可能堵塞管道，并使水发臭。

d. 硫酸盐还原菌　硫酸盐还原菌是一种弧状的厌氧性细菌，在它的体内有一种过氧化氢酶，能将硫酸盐还原成硫化氢，从中获得生存的能量。其反应如下：

$$H_2SO_4+8H^++8e \longrightarrow H_2S+4H_2O+能量$$

$$CaSO_4+8H^++8e \longrightarrow CaS+4H_2O+能量$$

由于过氧化氢酶需在还原状态下才能存活，因此，氧会使它致死。这样，硫酸盐还原菌在有氧的情况下是不会繁殖的。所以它常生存在好氧性硫细菌的沉积物下面。

硫酸盐还原菌在冷却水系统中繁殖生长的潜在危险是很大的。因为这种菌最适宜生长的温度是20～30℃，而且在高达55～60℃的温度下也能存活，生存的pH范围是5～8.6，加上冷却水中含有一定的硫酸盐，特别是在加硫酸调pH系统中，硫酸根含量就更高，这些条件都有利于硫酸盐还原菌的生长。一旦其他细菌形成的粘泥较多，或水的浊度很高，产生较多沉积物时，就给硫酸盐还原菌提供了良好的生长环境。

冷却水系统中如果有大量硫酸盐还原菌繁殖生长时，会使系统发生较严重的腐蚀。因为这种菌还原生成的硫化氢会腐蚀钢铁，形成有臭味的黑色硫化亚铁的沉积物，这些沉积物又会进一步引起垢下氧的浓差电池腐蚀，还会形成电偶腐蚀。通常控制在冷却水中小于50个/mL。

当这种菌大量发生时，而水中又含有其他还原性物质如H_2S、NH_3等，仅加入氯气杀菌是不够的，因氯会与它们反应而被消耗掉，所以必须投加其他的杀菌剂。

e. 真菌　真菌是不含叶绿素的单细胞并呈丝状的一种简单植物，它不分化出根、茎和叶。由于没有叶绿素，所以不进行光合作用。它属于腐生或寄生生物，是一种异养菌。其大部分菌体都寄生在动植物的遗骸上，分泌出一种消化酶，菌丝则从植物或动物体上吸收营养而生长，故有些真菌能将木材的纤维素水解成葡萄糖和纤维二糖，从而破坏冷却塔中的木结构。它们常以生成孢子进行繁殖。

真菌最宜生长的温度一般为25～30℃，pH为6左右，然而在冷却塔中发现的许多菌种，却能在34℃甚至更高的温度下良好生长。

真菌的种类很多，在冷却塔中常见的是子囊菌、半知菌以及担子菌等。表2.2所列是冷却水系统中常见的真菌，以及它们适宜的生长条件。

表2.2　冷却水系统常见的真菌及其适宜的生长条件

真菌类型	例子	特性	生长条件		产生的问题
			温度/℃	pH	
丝状霉菌（半知菌）	青霉属 毛霉属 镰孢霉属 交链霉属	蓝色 黄绿色 白灰色 黄褐色	0～38	2～8	木材表面木腐状，垂菌状粘液
似酵母菌（子囊菌）	酸母属 酵母属	革质或橡胶状，一般带有色素	0～38	2～8，5.6为最佳	细菌状粘液，使水和木材变色
担子菌属	卧孔菌属 革菌属	白或棕色	0～38	2～8，5.6为最佳	木材内部腐烂

真菌寄生在冷却塔木结构上，除消耗木材中纤维素从而使木材腐朽破坏外，菌丝还会形成粘泥，堵塞管道。一般真菌在循环冷却水中存活量不宜大于10个/mL。

真菌对杀生剂有抗药性，因此，在已感染了真菌的木材上喷洒杀生剂效果不大。通常要用新的预处理过的木材来替换有病的木材，并要定期地向木材上喷洒氯代酚，以增加未感染木材的防护性。

(2) 冷却水中常见的藻类　藻的种类极多，它们的生长都离不开空气、水和阳光，而冷却塔的分配板和塔壁正好是藻类生存繁殖的一个良好的环境。因此，我们常常可以看到绿色块团状的藻类附在塔顶分配板或塔壁等部位。蓝藻、绿藻和硅藻为冷却水系统中经常见到的一些藻类，它们适宜生长的温度通常在18～40℃之间以及适宜生长的pH值一般在5.5～8.9之间。

a. 蓝藻　蓝藻外表大多为蓝色或青绿色，其形状多呈丝状体。常见的蓝藻有曲鱼腥藻、大颤藻，如图2.16示。颤藻就是细胞相互呈链状排列的丝状体，许多丝状体聚集在一起，由果胶包住形成群体，这样的群体有时可达几英尺的长度。在冷却塔塔壁上形成的藻层，常常是下层在死亡，上层在生长、能够成片掀起来。

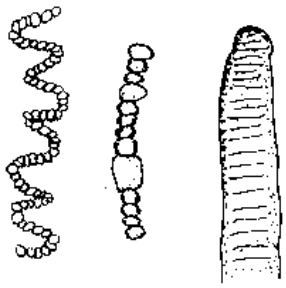


图2.16　两种蓝藻

蓝藻的细胞中有产生恶臭的油类和环醇类。一旦水藻死亡后，这些物质就会释放出来，使水发生臭味。它们的抗药性一般均较强。

b. 绿藻　绿藻呈绿色，它们可分两种，一种系由单细胞组成、浮在水中的；另一种则呈丝状附着在壁上的。它们常在冷却塔内蔓延滋生，常见的有栅列藻、小球藻等，其形状如图2.17所示。

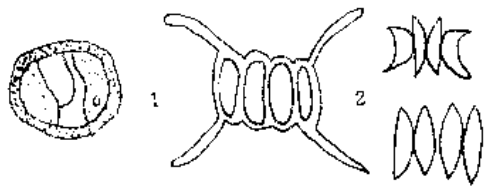


图2.17　两种绿藻
1—小球藻；2—栅列藻

c. 硅藻　硅藻多为单细胞生物，形态多种多样。从表面上看，有的呈纺锤形，有的呈卵形或圆形；从侧面看，大多呈方棒状或变形方棒状。常见的有纺锤藻、舟形藻、针杆藻等，如图2.18所示。

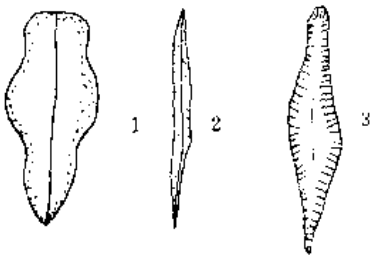


图2.18　三种硅藻
1—舟形藻；2—针杆藻；3—纺锤藻

硅藻的颜色呈褐色或绿褐色，它们一般喜欢生活在光线稍暗、温度较低的水域，常在较浅的水槽中繁殖。初春或深秋温度较低的时候，常常大量发生。硅藻的细胞壁中，充满了聚合的乳白色的二氧化硅，大量的繁殖可以产生硅污垢。

藻类繁殖时，投加合适的杀生剂，可将其杀死。

2.5.2.　冷却水中微生物引起的危害

冷却水系统中，因微生物的繁殖和积累，引起的危害如下。

(1) 形成大量粘泥沉积物　粘泥又称软泥或污泥，是在冷却水系统中管道、冷却塔、水槽等壁上菌藻产生的粘质膜的总称。

粘泥的组成随着水质和生成地点以及菌藻类属的不同而变化。一般均由藻类、真菌和细菌等聚集而成。如好氧性荚膜细菌、芽孢细菌分泌的粘液能象粘合剂那样，将悬浮在水中的无机垢、腐蚀产物、灰沙淤泥等粘结在一起形成粘泥沉积物，附着在管壁、塔壁上，当其愈积愈厚时，不仅影响水侧传热效率，还会因水管截面积变小，限制水的流量而影响冷却效果。又如藻类在冷却塔填料上、水的分配板上蔓延生长时，将堵塞填料孔隙和配水板上的小孔，使冷却水分布不均、水滴变大，影响气、水传质效率，致使冷却塔的冷却幅度下降，达不到设计的要求。

粘泥还会形成氧的浓差电池，从而引起垢下腐蚀；同时粘泥又给厌氧性细菌如硫酸盐还原菌提供良好的滋生场所，这样相互感染，加深了粘泥给冷却水系统带来的危害。

(2) 加速金属设备的腐蚀　细菌聚集形成的菌落附着在金属壁上，分泌出的粘液与水中的悬浮物等杂质粘在一起形成粘泥团，在粘泥团的周围和粘泥团下方形成氧的浓差电池，粘泥团下方的金属因缺氧而成为活泼的阳极，铁不断被溶解引起严重的局部腐蚀。微生物不仅本身分泌粘液构成沉积物，而且也粘住在正常情况下可以保持在水中的其他悬浮杂质，从而增加了沉积物的形成，

加速了垢下腐蚀。

微生物粘泥除了会加速垢下腐蚀外，有些细菌在代谢过程中生成的分泌物还会直接对金属构成腐蚀。如好氧性硫细菌的氧化产物硫酸，可使局部区域的pH值降到1.0～1.4，对这部分金属直接发生氢的去极化作用，加快金属的腐蚀；又如厌氧性硫酸盐还原菌，其还原产物H_2S可直接腐蚀金属，生成硫化亚铁，硫化亚铁沉积在钢铁表面与没有被硫化亚铁覆盖的钢铁又构成一个腐蚀电池，加速金属的腐蚀。而铁细菌可直接将Fe^{2+}氧化成Fe^{3+}，加速金属的腐蚀。因此，细菌促进腐蚀的过程是多种多样的，在大多数情况下，可以认为是各种细菌共同作用所造成的。

藻类在日光的照射下，会与水中CO_2、HCO_3^-等碳源起光合作用，吸收CO_2为营养而放出氧。因此，当藻类大量繁殖时，会增加水中溶解氧的含量，有利于氧的去极化，腐蚀过程因而加速。

(3) 破坏冷却塔中的木材　冷却塔中的木质填料长期浸泡在水中或连续受潮时，真菌很容易寄生在上面并分泌出消化酶，将木材中的纤维素破坏掉，只留下起粘合作用的木质素，从而使木材结构强度大大降低。有真菌寄生的木材，如果一直处在潮湿状态时，木材将变黑并易碎；如果处在干燥状态，则木材上就出现裂纹。当真菌例如子囊菌、半知菌寄生在木材表面上使之腐烂时，就称该木材患了“软腐病”；如是担子菌等寄生在木材内部使之变朽时，就称该木材得了“白腐病”和“棕腐病”。从表面看来，这种木材似乎仍然完整、坚固，其实内部已经腐朽，很容易被锐利的物体戳穿或者压碎。

2.5.3. 控制菌藻方法

根据微生物生长条件的不同，可以采取不同的方法，控制冷却水系统中微生物的繁殖生长。

(1) 防止日光照射　藻类生存和繁殖，需要日光照射进行光合作用，如能遮断阳光，就可防止藻类的繁殖。这种方法不需任何管理费用，但对大型贮水池和高大的凉水塔则无法应用。至于小型水池、水箱则可采用黑色薄膜进行简单覆盖以遮断阳光。

(2) 采用过滤装置　补充水进入系统前，预先经过过滤处理，可以除去水中藻类等悬浮物质。对循环水也可采用旁滤法除去悬浮的混浊物、藻类等。

过滤设备通常为铺砂子或无烟煤粒的过滤池。

(3) 加强原水前处理、改善水质　对原水进行前处理时，加强混凝沉淀处理可在除去悬浮物的同时，除去部分浮游生物和细菌。有人做过下述试验，在高岭土悬浊液中含有蜡状芽孢杆菌，用硫酸铝处理，菌的除去率为91.0%；用硫酸铝和聚丙烯酰胺共同处理，菌的除去率可高到95.5%。

由此可见，用加强混凝沉淀处理除去微生物与浊处理效果的提高是相辅相成的。

除此外，也可采取曝气处理，以除去游离CO_2；或投加石灰进行处理，以中和游离CO_2，提高pH值。这些措施有利于铁、锰的除去，如能除去铁细菌赖以生长的铁，也就防止了铁细菌的发生和繁殖。

(4) 投加杀生剂和粘泥剥离剂　在循环冷却水系统中，投加杀生剂和粘泥剥离剂是目前抑制微生物和粘泥污垢的通行方法。杀生剂以各种方式杀伤微生物，如重金属可穿透细胞壁进入到细胞质中，破坏维持生命的蛋白质基团。氧化性杀生剂如液氯，则可通过细胞壁与细胞的蛋白质形成稳定的氮氯键，还可氧化磷酸丙糖脱氢酶的巯基，并减少还原酶的活性等途径杀死微生物。有些可减少细胞的可透性，破坏营养物质到达细胞的正常流动和废物的排出，达到破坏细胞的作用，细胞被摧毁，微生物也就被杀死，有的药剂则能抑制细菌中酶的反应，或与酶起竞争性反应，代替正常的代谢物或附加至酶上，从而阻止了正常的维持生命的酶反应，酶的活性丧失，导致细胞迅速死亡，最终使微生物被杀死。粘泥剥离剂通常是由杀生剂和表面活性剂组成，它除了能杀死微生物减少粘泥的生成外，还可以使金属表面保持干净，从而可以减少粘泥附着引起的危害。

选择杀生剂时，首先考虑选择那些对相当多的微生物均有杀伤作用的药剂，也即通常文献上称之为具有“广谱生物学活性”。另外还应考虑经济效果，以及药剂使用后带来的副作用。例如损坏木材或药剂毒性不能彻底消除，以致污染公共水体，危及其他生物甚至人类健康等，这些副作用都应尽量避免或减少。

还要注意到，当细菌受到一种化学物质威胁时，会产生一种使其代谢活动加速的自然趋势，有时甚至可加快50%。因此，不足以致死的剂量，实际上还可能刺激细菌的生长，故投加的药剂量要适当。除此以外，有许多常用的杀生剂，会使细菌产生抗药性，此时必须增加药剂量才能抑制它们的生长。

2.6. 综合处理实例

在实际运用中，阻垢、缓蚀和杀生处理必须全面综合考虑，缺一不可。下面具体介绍几个综合处理实例。

2.6.1. 酸性处理

将循环冷却水的pH用加硫酸的方法调低，一般控制pH为6.5～7.0左右，这样可稳定$Ca(HCO_3)_2$，抑制水垢的生成。同时再添加缓蚀剂如铬酸盐、铬酸盐＋锌盐、铬酸盐＋锌盐＋聚磷酸盐，也可以加聚磷酸盐或聚磷酸盐＋锌盐。除此外还要再投加杀菌剂。酸性处理配方有多种多样，但由于酸性处理常带来下列问题：

(1) 系统中需经常加酸调pH，如加酸点选择不当或操作不慎，极容易使pH值忽高忽低地波动。过低会促进

设备的腐蚀。

(2) 污染环境。因为添加的缓蚀剂常是铬酸盐、锌盐、聚磷酸盐等，而且添加量又较高，因此，排污水带来的环境污染较大。例如 Cr^{6+}、Zn^{2+} 等均属有毒离子，排放是有限制的。磷酸盐虽然尚未列入限制排放之列，但在某些水域中已出现过大量的红潮使水生动物窒息死亡的现象，这就是因为水中排入大量磷酸盐所引起的。同时聚磷酸盐用量高时，使菌藻的控制变得困难。

鉴于以上原因，目前酸性处理方案已很少采用。

2.6.2. 碱性处理

碱性处理法是60年代末、70年代初国外提出的一种新的非铬系处理方法。这种方法除了预膜可以是酸性外，就是使循环冷却水的pH保持在碱性范围，一般控制在7.5~8.5左右，可减缓腐蚀，同时再加入高效的阻垢剂和分散剂来抑制水垢和污垢。为了提高缓蚀效果，还需加入适量的缓蚀剂和有效的杀菌灭藻剂。碱性处理的例子也很多，现举例如下。

例1 聚磷酸盐+有机磷+聚丙烯酸处理法

中国由国外引进的某大型合成氨厂，其循环冷却水的水质处理采用这种处理法。所用的药剂及其使用条件如下：

(a) 预膜剂 该药剂由六偏磷酸钠和硫酸锌混合而成。预膜时先将管道、设备用清洗液清洗并排除清洗液。然后换新鲜水，在水中投加预膜药剂，使其在系统中循环运转，对设备、管道进行预膜。预膜的适宜条件是：

pH	6.0~6.5
温度，℃	50
时间，h	4~24
Ca^{2+} 含量，mg/L	>50

如预膜温度达不到50℃，也可降低至室温进行，但预膜时间要适当延长，预膜效果比高温时要差些。

(b) 正常运转药剂 由六偏磷酸钠、有机磷和聚丙烯酸钠组成。

正常运转的适宜条件是控制：

总磷（包括有机膦），mg/L	4~8
总无机磷，mg/L	4~6
正磷，mg/L	2~6
pH	7.5~9（因水质而异）
磷酸钙饱和指数	<2.5
杀生，mg/L	余氯0.5

例2 硅酸盐+聚丙烯酸处理法

南京化工大学在实验室中曾做过大量动态模拟试验。当循环冷却水中 Mg^{2+} 含量低于30mg/L时，在抑制水垢和防腐蚀方面取得了较好的效果。其适宜的操作条件为：

水质	南京长江水
预膜用水玻璃（以 SiO_2 计），mg/L	140~250
预膜温度	常温
预膜时间，h	48
正常运转用水玻璃（以 SiO_2 计），mg/L	50~70
正常运转加聚丙烯酸，mg/L	8~12
pH	8.5~9.5
污垢系数，$m^2 \cdot K/W$	$<2.6\times10^{-4}$
腐蚀率，mm/a	<0.125
杀生，mg/L	余氯0.5

碱性处理方法，可以减少加酸量甚至不加酸，从而避免了加酸控制的困难。同时也可避免使用有毒的缓蚀剂，减少聚磷酸盐的用量，克服了酸性处理法带来的环境污染问题。但是碱性处理法也有缺点，主要如下。

(a) 污垢较难控制 无机垢如碳酸钙、氢氧化物等易溶于酸而不溶于碱，当pH>8时，溶解度很小。一些胶体的有机物在碱性条件下，也易凝聚而沉淀。同时在碱性条件下，微生物难杀死，由微生物引起的污垢就比较多。这些沉淀杂质和微生物分泌的粘液混杂在一起，形成的污泥必然增多，控制较为困难。

(b) 垢下局部腐蚀增多 由于污垢增多，必然会导致由污垢引起的垢下腐蚀加重。

为了克服碱性处理方法的缺点，国内外均在研制开发更有效的杀生剂和阻垢分散剂，以提高碱性条件下的杀生效果，更好的控制污垢的形成。一旦污垢减少，垢下腐蚀也就随之减轻甚至不产生，下面再举几个例子：

例3 多元醇+磺化木质素+锌盐+丙烯酸共聚物处理法

这种碱性处理法是80年代由国外引进的技术，其所用的药剂和使用条件如下。

(a) 预膜剂 该药剂主要由聚磷酸盐和锌盐组成，加入量约为160~1000mg/L，预膜条件是：

pH	6.0~6.5
预膜温度	常温
预膜时间	原水维持4天
Ca^{2+} 含量，mg/L	>40

(b) 初期运转药剂 该药剂由3种药剂组成，其一是由多元醇磷酸酯、磺化木质素和锌盐复合而成，主要是起缓蚀阻垢作用，加入量为60~150mg/L；其二是丙烯酸与甲基丙烯酸酯的共聚物，主要起分散阻垢作用，加入量为10~40mg/L；其三是季铵盐类杀菌剂，可在碱性条件下起较好的杀菌作用，其加入量为200~400mg/L。初期运转的条件是：

pH	7.0~7.6
运转温度	常温
Ca^{2+} 含量，mg/L	>40

运转时间	原水维持两天

(c) 正常运转药剂　所用药剂与初期运转药剂相同，唯加入量均有所降低，同时增加氯气作杀生剂，控制余氯量在0.3～0.5mg/L，运转时的pH控制在7～8。

这种处理方法已投入生产运行，其缓蚀和阻垢效果都较好。

例4　聚磷酸盐＋锌盐＋共聚物处理法

这也是一种碱性处理方法，由国外引进，其所用药剂和使用条件如下：

(a) 预膜剂　该药剂主要由聚磷酸盐和锌盐以及少量添加剂所组成。加入量约200～300mg/L，预膜条件是：

pH	6.0～6.5
预膜温度	常温
预膜时间，h	>48
Ca^{2+}含量，mg/L	>20

(b) 正常运转药剂　正常运转药剂由上述预膜剂和高效阻垢分散剂(丙烯酸与丙烯酸羟丙酯共聚物)共同组成，其加入量分别为10～30mg/L，运转时pH控制在7～8之间。

例5　有机膦＋丙烯酸共聚物

这种碱性处理方法目前国内外均有采用，通常称为全有机配方。由于正常运转药剂中省去聚磷酸盐等无机盐固体物，因此操作使用更方便，其使用条件如下。

(a) 预膜剂　由有机膦和丙烯酸共聚物组成，加入量为400～800mg/L，其预膜条件是：

pH	自然升值
预膜温度	常温
预膜时间，h	>48

(b) 正常运转药剂　与上述预膜剂相同，唯加入量减少，约为30～60mg/L，运转时pH一般不需要控制，最好不要超过9.0。

这种碱性处理方法由于药剂单一，操作使用方便，pH又不需要控制(通常循环冷却水系统中，循环冷却水pH值不大于9.0)，且药剂中不含磷不含锌，对环境没有什么污染，因此也是国际上公认的发展方向之一。这种方法在使用中操作得当效果还是较好的。

3. 锅炉水处理

通过物理的、化学的或生物的方法相互配合，去除供给锅炉用的各种水中的有害物质，并对水的某些特性进行调节、变革，使之达到各种锅炉水质标准要求的技术即为锅炉水处理。其目的是防止因水质不良或维护不当引起锅炉设备及系统结垢、腐蚀和积盐，从而造成浪费燃料、降低出力、损坏设备甚至发生爆破事故，以保证锅炉安全经济运行。

随着热力设备参数、容量的不断提高和增大以及直流锅炉的广泛应用，对锅炉用水质量的要求越来越高。因此，不但相应地促进了锅炉水处理技术的迅速发展，还扩大了需要进行处理水的范围。现代锅炉水处理主要包括：锅炉补给水处理、凝结水净化、锅炉给水处理、锅内水处理和锅炉腐蚀防护等。

3.1. 天然水

天然水为存在于自然界未经人工处理的水，具有较强的溶解能力和极易与各种物质混杂的特性，故天然水不是化学上的纯水，而是含有许多溶解性物质和非溶解性物质组成的复杂综合体。这些物质，按形态分为固态的、液态的和气态的；按颗粒大小分为颗粒最大的悬浮物质，其次为胶体物质，最小的颗粒是分子和离子溶解物质。水中这些物质含量的多少，直接影响着天然水的物理、化学性质，关系到对水质的评价和水处理工艺的选择。天然水的化学特性与大气降水状况密切相关，中国降水量的地区分布很不均匀，总的规律是从东南沿海到西北内陆逐渐减少，导致天然水含盐量随之逐渐增大和西北内陆水资源短缺。此外，随着工农业的发展，水资源不断开发利用和环境污染的影响，天然水水质逐年变坏。因此，为保证人类生活和经济发展的需要，水资源合理开发利用、防止水体污染、节约用水和废水重复利用等，都是亟待研究解决的重大问题。

锅炉补给水的水源，在中国，淮河流域和秦岭以南多为地表水(江、河水)，淮河流域和秦岭以北多为地下水。

3.1.1. 地表水的特征

地表水的水流不断更替，更新期较短，水流与地表物质接触时间不长，因此比地下水含盐量低。一般的江、河水含盐量以矿化度表示可概括为4级：

a. 小于200mg/L为弱矿化。

b. 200～500mg/L为中矿化。

c. 500～1000mg/L为强矿化。

d. 大于1000mg/L为高矿化。

中国的江、河水多为以碳酸氢盐为主要成分的弱矿化和中矿化水，西北内陆也有强矿化和高矿化水。随着江、河水含盐量增大，其中主要离子含量和相互比值关系发生明显变化：钙、镁离子含量下降，钠离子含量上升；碳酸氢根离子含量下降，硫酸根离子和氯离子含量上升。这种规律说明，碳酸氢钙、镁化合物是表征低矿化度和弱矿化度水的主要成分；钠的硫酸盐和氯化物是表征强矿化度和高矿化度水的主要成分。

江、河水是流域面积广阔敞开流动的水体，易受水文气象自然条件的影响和工农业生产以及人类活动的污染。被带入的悬浮物、有机物等，增大了锅炉补给水处理

技术的难度，提高了投资和运行费用。

3.1.2. 地下水的特征

地表以下岩石孔隙、裂缝及土壤中的地下水，与岩石、土壤接触发生反应的时间长，溶得的物质多，一般其含盐量较江、河水高。中国的地下水多为碳酸氢盐为主的水，按地表水矿化度的分级，多为中矿化水。强矿化和高矿化水的比例较江、河水大得多。地下水随含盐量逐渐增大，一般情况下，其主要离子含量和相互比值关系，以及表征矿化度程度的主要成分均与江、河水近似，地下水与江、河水相比尚有如下特征：

(1) 悬浮物和有机物少。

(2) 溶解气体中，氧少，二氧化碳多。

(3) 不同地层深度的水质变化大，甚至在邻近地区之间的水质也有较大差异。

(4) 不易受自然界各种因素的影响和污染，水质较稳定。地下水作为锅炉补给水水源，在水处理系统中，预处理工艺比较简单，但在离子交换除盐设备前要设置预除盐（膜分离）装置的情况较使用江、河水时多。

3.1.3. 水质指标

为评价天然水和选择合理的水处理工艺和系统，根据天然水的物理化学特性，与锅炉用水处理密切相关的水质指标主要有：pH值、固体物、硬度、碱度、钙、镁、硫酸根、氯离子、有机物和硅酸等。固体物分为全固体物、溶解固体物、悬浮物三种。硬度有总硬度、碳酸盐硬度（所谓暂时硬度）和非碳酸盐硬度（所谓永久硬度）。有机物包括化学需氧量、生化需氧量和总有机碳量。由于自然环境对天然水（尤其地表水）水质的影响，要通过较长时间测定水质的各项指标，掌握其特点和变化规律。

3.2. 锅炉补给水处理

热力设备在运行过程中因蒸发、泄漏、排放等原因，造成不同程度的水、汽损失，为保持热力系统中的水汽平衡，要连续不断的向锅炉补充一定量的补给水。锅炉补给水水源为天然水，其中含有许多能引起锅炉结垢、腐蚀、积盐的各种杂质，如悬浮物、溶解盐类、胶体物和有机物等。要根据不同参数和类型锅炉对水质的要求和天然水水质的具体情况，选用合理的水处理工艺和系统。为锅炉安全经济运行创造条件。

锅炉补给水处理主要由预处理和除盐(或软化)两部分组成。

3.2.1. 预处理

预处理的目的在于去除天然水中有害于后续处理过程的溶解和非溶解的物质，使之符合后续水处理工艺进水水质的要求。预处理主要是采用混凝、澄清、过滤的方法，去除天然水中的悬浮物、胶体物和有机物等。混凝、澄清是根据天然水水质情况，于澄清池(器)中添加混凝剂和助凝剂，使水中胶体颗粒脱稳，脱稳颗粒相互聚结，并进一步形成较大的絮凝物，最后经分离而澄清的过程。工业用澄清池(器)大多采用固体接触式，其特点是利用新、旧泥渣相接触的催化反应，提高设备的澄清效率。设备结构主要有泥渣悬浮式和泥渣再循环式两种类型。泥渣悬浮式澄清器，一种是运行中保持一层悬浮泥渣层，另一种是运行中泥渣层周期性的上下波动呈脉冲状态。泥渣循环式澄清池，有机械搅拌式、水力循环式和广范围水力循环式。常用的混凝剂有硫酸铝、硫酸亚铁、聚合铝、三氯化铁、聚合铁等；高分子助凝剂有阴离子型的聚丙烯酸钠等；阳离子型的季铵盐等；非离子型的聚丙烯酰胺等。过滤过程是将混凝、澄清后水经过滤器(池)以降低出水浊度，并可不同程度的去除水中的有机物等。锅炉补给水预处理中的过滤主要是采用粒料过滤器，按设备结构型式分为压力式和重力式两类。压力式又称机械过滤器，有单流、双流和双层、三层、变孔隙过滤器等。重力式有无阀、单阀和虹吸滤池等。锅炉补给水一般都要进行预处理，只是根据锅炉的不同要求和天然水水质不同，选用不同的预处理工艺。

3.2.2. 软化或除盐

软化或除盐的目的是去除锅炉补给水中的溶解盐类，主要按锅炉不同参数选用，低压锅炉选用软化处理即可满足生产需要，中压锅炉视具体情况选用软化或除盐处理，高压及以上参数锅炉均选用除盐处理。

随着工农业的发展，水资源被不断开发利用以及环境对水体污染等的影响，天然水水质逐年变坏，不仅增加了锅炉补给水处理的投资和运行费用，还增大了水处理技术的难度，这也就促进了水处理技术的发展。如江、河水中有机物类别增多，含量增大，迫使预处理系统中设置活性炭吸附过滤器，采用大孔离子交换树脂等，甚至进行气-液交换和需氧生物法的研究应用。当天然水含盐量高到一定程度时，为保证除盐水质量和运行的经济性，除研究采用了多种离子交换除盐新工艺和强、弱型离子交换树脂联合应用系统，还结合具体情况于离子交换除盐装置前增设膜技术（反渗透或电渗析）预除盐装置等。

(1) 电渗析和反渗透　电渗析和反渗透是膜分离技术的重要组成部分，指在某一驱动力的作用下，利用特定膜的透过性能，实现分离水中离子、分子和胶体物质的技术。膜分离的驱动力有膜两侧的压力差、电位差和浓度差。这种分离方法可在室温和无相变条件下完成，具有广泛的适用性，尤其在处理高含盐量水时，作为预除盐工艺与离子交换除盐联合应用制备锅炉用水，在技术上和经济上都是可行的，使水的除盐技术发展到新的水平。

a. 电渗析　利用离子交换膜的选择透过性，在直流

电场作用下，使水中电解质离子有选择的定向迁移，通过离子交换膜，从而降低水中电解质离子浓度的过程，设计电渗析时应注意以下几点。

(a) 当进水水硬度高时，应对进水进行预软化，部分或全部的去除水中硬度。防止离子交换膜遭受污染和结垢。

(b) 制定合理的运行参数，如流速、进水压力、工作电流等，防止产生极化造成电流效率降低和膜面结垢，避免引起设备漏水或变形，影响出水水质。

(c) 规定倒极和酸洗周期，及时清除膜上沉积物。

(d) 控制水温和调节浓水、阴极水的pH值在适宜范围内等。

电渗析器运行中容易发生的问题有：设备漏水和变形、水流阻力上升、水流量下降、制水水质下降、电阻增加、隔板结垢、电极腐蚀、膜污染和膜胀缩等。70年代以来电渗析技术有了进一步发展，开发出频繁倒极新工艺和节能型电渗析器等。

b. 反渗透　用只能通过溶剂(纯水)，不能通过溶质的半透膜，将溶剂和溶液(盐溶液)隔开，溶剂侧的水分子透过半透膜扩散到溶液侧，使溶液侧水位(液面)逐渐上升，直至水位的压力与溶剂透过的压力达到平衡状态为止，这种现象谓之渗透，透过的压力谓之渗透压。相反，若在溶液侧施加一个超过渗透压的外加压力时，其中的水分子则从溶液侧反向透过半透膜到溶剂侧，此种现象谓之反渗透，所用的半透膜称反渗透膜。

(a) 反渗透膜　反渗透膜的优良性能主要包括：渗透性好、除盐率高、抗压实性好、强度高、化学稳定性好、耐微生物侵蚀和使用寿命长等。常用的反渗透膜有纤维素膜，如醋酸纤维素膜；非纤维素膜，如芳香聚酰胺膜。影响反渗透膜的主要因素除运行中水的pH值、操作压力、温度和浓差极化等之外，还要十分重视反渗透膜的保护和清洗。地表水含有不同程度的悬浮物、胶体物和有机物等杂质会污堵渗透膜，为防止膜污染，必须对其进水进行完善的预处理，使其达到反渗透装置进水质量的要求。地下水虽然比较清澄，也要注意地下水有时含铁量较多。反渗透装置长期运行后，膜表面可能覆盖有沉积物，要根据污染情况，选用不同药剂和配方定期清洗，如盐酸、柠檬酸、乙二胺四乙酸(EDTA)二钠、六偏磷酸钠和表面活性剂等。

(b) 反渗透装置　根据膜的型式，反渗透装置主要分为板框式、管式、卷式和中空纤维式4种。锅炉水处理常用的是卷式和中空纤维式两种。反渗透装置是以反渗透膜为主体的装置，单个反渗透膜称膜元件，一个或多个膜元件组装在一个压力容器内称膜组件。膜组件根据进水水质、制水要求、供水量和膜组件性能，选择不同的组合形式组成反渗透系统。如单段单级式、多级串联式、多段组合式等。反渗透装置应有良好的辅助设备配套，如保安过滤器、高压泵、加药装置和清洗装置等。为使反渗透装置正常、有效的运行，除做好关键的预处理外，控制好反渗透装置的运行参数，加强停运时的保护都是十分重要的。

(2) 离子交换软化和除盐　一种在酸性或碱性官能团上带有可交换的阳离子或阴离子的不溶于水的固体物质，同所接触水中的同符号离子进行离子交换反应，以去除硬度成分的钙、镁离子或其他盐类的过程。这种固体物质称为离子交换剂，它具有对溶液中不同离子的交换能力存在差别的特性，即对溶液中各种离子表现出不同的亲合力和选择性，这是离子交换过程得以实际应用的基础。这种离子交换反应服从于质量作用定律，由于其反应是可逆的，从而使离子交换技术——软化和除盐能够在工业上实现。

a. 离子交换剂　分为无机质和有机质两大类。无机质是最早采用的离子交换剂，由于不能接触酸性溶液，而且交换容量小，已被有机质离子交换剂所取代。有机质离子交换剂中，碳质磺化煤采用较少，主要采用合成离子交换树脂。锅炉水处理普遍采用的离子交换树脂有阳离子型的强酸性离子交换树脂和弱酸性离子交换树脂；阴离子型的强碱性离子交换树脂和弱碱性离子交换树脂。离子交换树脂的结构可分为3部分：

(a) 立体网状结构的骨架(俗称白球)，是由高分子化合物和交联剂构成的高分子聚合物；

(b) 与骨架相联结的离子交换基团，带有能解离的离子的离子型官能团或带有极性的非离子型官能团；

(c) 空穴是存在于高分子结构之间的空间。离子交换树脂无空穴结构的属于凝胶型，有空穴结构的属于大孔型。

b. 软化　软化是阳离子交换过程，即阳离子交换树脂交换基团带有的Na^+或H^-，置换水中硬度成分钙、镁化合物的Ca^{2+}、Mg^{2+}，使之转变为钠化合物或酸的过程，交换反应如下：

$$2R\begin{Bmatrix}H & Ca\\ + & \\ Na & Mg\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}2HCO_3\\ SO_4\\ 2Cl\end{Bmatrix}\rightleftharpoons R_2\begin{Bmatrix}Ca & H\\ +2 & \\ Mg & Na\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}2HCO_3\\ SO_4\\ 2Cl\end{Bmatrix}$$

如上交换反应向右进行到阳离子交换树脂交换基团带有的Na^+或H^+置换水中的Ca^{2+}、Mg^{2+}到制备水的硬度成分超过标准规定时，即失去软化能力，谓之失效。为了恢复阳离子交换树脂的软化功能，需进行再生，即加入再生液(NaCl或酸溶液)使上述交换反应向左进行。至再生液的Na^+或H^+将失效阳离子交换树脂交换基团上的Ca^{2+}、Mg^{2+}置换下来为止，如此反复进行。只进行Na^+交换的为钠型阳离子交换树脂，只进行H^+交换的为氢型阳离子交换树脂。H^+交换除具有软化功能外，还同时去除了水中碱度成分，即兼有脱碱功能。但H^+交换出水

呈酸性，不能单独用作软化水向锅炉供水必须同 Na^+ 交换等组成联合系统，使出水不呈酸性才行。

进行离子交换反应的设备称为离子交换器，用于制取软化水的设备简称软化器。根据离子交换器的运行和再生方式不同，软化器的主要类型为：

(a) 固定床式，有顺流再生、逆流再生和浮床等。

(b) 连续式，有移动床等。

锅炉补给水处理普遍采用固定床式。

c. 除盐　采用带有 H^+ 的强酸性阳离子交换树脂交换基团和带有 OH^- 的强碱性阴离子交换树脂交换基团，置换水中的阳、阴离子，以达到去除水中盐类的过程，称之为离子交换除盐。其交换反应如下：

阳离子交换反应：

$$2RH+\begin{cases}Ca\\Mg\\2Na\end{cases}\left\{\begin{array}{l}SO_4\\2Cl\\2HCO_3\\2HSiO_3\end{array}\right. \longrightarrow 2R\begin{cases}Ca\\Mg\\2Na\end{cases}+\begin{cases}H_2SO_4\\2HCl\\2H_2CO_3\\2H_2SiO_3\end{cases}$$

阴离子交换反应：

$$2ROH+\begin{cases}H_2SO_4\\2HCl\\2H_2CO_3\\2H_2SiO_3\end{cases}\longrightarrow 2R\begin{cases}SO_4\\2Cl\\2HCO_3\\2HSiO_3\end{cases}+2H_2O$$

RH 代表阳离子交换树脂交换基团（官能基团）；

ROH 代表阴离子交换树脂交换基团（官能基团）

如上离子交换除盐是先经阳离子交换后再经阴离子交换，当进行到交换失效后，阳离子交换树脂采用盐酸或硫酸再生，阴离子交换树脂采用氢氧化钠再生，恢复两种离子交换树脂的除盐功能，如此反复进行。对阴离子交换反应而言，在生产实践中，阳离子交换后的酸性水一般要经除碳器脱碳，即根据亨利定律发生气-液交换反应：

$$H_2CO_3 \longrightarrow H^+ + HCO_3^- \longrightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$

因此阴离子交换反应只是去除脱碳后的残余碳酸；强碱阴离子交换树脂能交换阳离子交换后的强酸和弱酸，而弱碱阴离子交换树脂不能交换弱酸，不能单独用来除去阳离子交换后经脱碳器脱碳后残余的碳酸及水中的硅酸。弱碱阴离子交换树脂仅适用于对除盐水含硅量无要求的场合，或者用于天然水含盐量较高，需要采用强碱性和弱碱性两种离子交换联合应用的场合。

(a) 设备　按装填离子交换树脂的不同，分为强酸性或弱酸性离子交换器（均简称阳床），强碱性或弱碱性离子交换器（均简称阴床）。按设备状态分为固定式和连续式。锅炉水处理广泛采用固定式，通称固定床。固定床又分为单床和混合床。为提高离子交换除盐设备的制水质量，降低设备投资和运行费用，以及扩大对天然水含盐量的适应范围，离子交换技术有了很大发展，出现了许多新工艺。如固定床的单床，按设备结构不同，水和再生液的流向不同，以及装填离子交换树脂不同分为顺流再生、逆流再生、双流再生、浮床、提升床、双层床、双室床、双室浮床和变径床等。这些不同工艺各有其优缺点，要根据原水水质、对制水质量的要求、运行可靠性和经济性等具体情况选用。又如混合床有体内再生、体外再生、氨化混合床和三层混合床等。混合床是将阳、阴两种离子交换树脂装填于一台离子交换器中，经混均后，可实现无穷多级的阳、阴离子交换反应，从而制备得高质量的纯水，在锅炉补给水处理系统中，混合床设置在阳、阴离子交换除盐设备之后。

(b) 系统　由不同类型和不同床型的离子交换器可以组成多种离子交换除盐系统。锅炉水处理采用的基本离子交换除盐系统为阳床-除碳器-阴床组成。在此基础上根据原水水质情况（如含盐量等）和不同参数锅炉对水质的不同要求，或增设混合床，或再将单一阳床改设为强碱性和弱碱性两台阴床，或再将单一阳床改设为强酸性和弱酸性两台阳床，以保证锅炉的安全经济运行。

3.3. 锅炉给水处理

通过采用物理和化学方法的处理，去除和调节锅炉给水中能造成锅炉腐蚀和结垢的有害成分，使锅炉给水质量达到有关标准的规定，为热力设备安全经济运行创造条件。中国的锅炉给水质量标准如表 3.1、表 3.2 所示。

锅炉给水主要由凝结水和锅炉补给水组成。虽然凝结水是比较纯净的水，锅炉补给水已经过软化或除盐处理，但都尚含有溶解氧和二氧化碳。在锅炉给水处理普遍采用还原性水运行方式条件下，氧和二氧化碳是造成热力设备腐蚀的主要因素。因此，锅炉给水处理的主要内容是除氧和为中和水中二氧化碳进行的 pH 调节。

表 3.1　给水的硬度、溶氧、铁、铜、钠和二氧化硅的含量标准

炉型	锅炉压力 MPa	硬度① μmol/L	溶氧 μg/L	铁 μg/L	铜 μg/L	钠 μg/L	二氧化硅 μg/L
汽包炉	3.8～5.8	≤3.0	≤15	≤50	≤10		应保证蒸汽二氧化硅符合标准
	5.9～12.6	≤2.0	≤7	≤30	≤5		
	12.7～15.6	≤2.0	≤7	≤20	≤5		
	15.7～18.3	≈0	≤7	≤20	≤5		
直流炉	5.9～18.3	≈0	≤7	≤10	≤5②	≤10③	≤20

注：液态排渣炉和原设计为燃油的锅炉，其给水的硬度和铁、铜的含量，应符合比其压力高一级锅炉的规定。

① 硬度（μmol/L）的基本单元为 $M(1/2Ca^{2+}+1/2Mg^{2+})$，有凝结水处理的机组，给水硬度应≈0μmol/L。

② 争取≤3μg/L。

③ 争取≤5μg/L。

表 3.2　给水的 pH 值、联氨和油的含量标准

炉　型	锅炉压力 MPa	pH（25℃）	联氨 μg/L	油 mg/L
汽包炉	3.8～5.8	8.5～9.2		<1.0
	5.9～12.6	8.8～9.3 或 9.0～9.5（加热器为钢管）	10～50 或 10～30（挥发性处理）	≤0.3
	12.7～15.6			
	15.7～18.3			
直流炉	5.9～18.3			

注：1. 压力在 3.8～5.8MPa 的机组，加热器为钢管，其给水 pH 可控制在 8.5～9.5。

2. 用石灰-钠离子交换水为补给水的锅炉，应改为控制汽轮机凝结水的 pH 值，最大不超过 9.0。

3. 对大于 12.7MPa 的锅炉，其给水的总碳酸盐（以二氧化碳计算）一般应≤1mg/L。

3.3.1.　给水 pH 调节

为中和锅炉给水中二氧化碳，并提高水的 pH 值至所需范围，以控制铁、铜金属在水中的最低腐蚀速度，普遍采用的是加氨处理。也有采用中和胺和膜胺处理的。

联邦德国在 60 年代提出了钢在含有一定量氧的纯水中较耐蚀的见解，并据此建立了锅炉给水处理的氧化性水运行工况，即在纯度很高的给水中不进行除氧，而是添加和控制适量的氧，即可达到抑制腐蚀的效果。这种水处理方法称为中性水处理。以后，又在此基础上发展为联合水处理，即在纯度很高的给水中，除添加和控制适量氧外，再加入适量氨控制给水 pH 值在规定范围内，此法对防止锅炉腐蚀及延长锅炉清洗周期的效果良好。中国于 80 年代末在 300MW 机组直流锅炉上成功地完成了此工业性试验。

3.3.2.　给水除氧

锅炉给水中的溶解氧是造成锅炉金属腐蚀的主要因素。因此，要按不同参数锅炉对给水水质的要求，利用气-液交换和氧化还原原理将水中溶解氧去除到小于标准的规定值，以保证锅炉安全经济运行。锅炉给水除氧主要采用热力除氧和化学除氧两种方法。

（1）热力除氧　这是普遍采用的一种行之有效的除氧方法。它是依据亨利定律，即在给定的温度下，溶于液体中气体的平衡浓度和同液体相接触的该气体的分压成正比的原理，通过除氧器实现去除水中的溶解氧，除氧器本体包括除氧头和贮水箱两部分。

a. 除氧头　除氧头分两个区。

（a）传热区（喷淋装置区）　其功能是将需要除氧的水喷淋或雾化成细小水流、水滴、水膜等，增加水与加热蒸汽的传热面积，加速传热传质过程的进行。喷淋装置的型式较多，如多孔淋水盘、机械旋流喷嘴、弹簧喷嘴和膜式喷管等。

（b）传质区（又称填料层）　它是将已在传热区加热并去除了大部分氧的水，再次分散成极薄的水膜，减小表面张力，使水中的溶解氧充分解析扩散出来，达到深度除氧。填料的种类较多，广泛采用的有Ω形不锈钢圈、不锈钢屑、不锈钢丝网等。

b. 贮水箱　贮水箱又称除氧水箱，经除氧头除氧后的水流入下部的贮水箱。为使贮水箱中的给水温度始终保持饱和温度和良好的除氧效果，并便于设备启动，在贮水箱中装设有再沸腾加热装置。

c. 调整试验　对新投入生产和经过改造的除氧器，都应进行调整试验，以制订运行中最佳工况，并可验定除氧器的设计特性和安装质量。在运行中当除氧器出现出水含氧量不合格时，为查找原因也应进行调整试验。一般调整试验的内容包括：除氧头气压变动试验、排气门开度试验、负荷变动试验、补充水量变动试验、进水温度变动试验、水位变动试验和综合试验等。

（2）化学除氧　一般化学除氧是在热力除氧基础上的辅助措施。锅炉给水化学除氧剂应具备的条件是：能迅速与氧发生反应；除氧剂本身和其反应产物在水汽循环中是无害的；具有钝化金属表面的作用；便于使用和监控；对人体无害等。常用的化学除氧剂有亚硫酸钠和联氨。由于亚硫酸钠在高压锅炉条件下会发生分解生成有害气体，引起设备金属腐蚀，因此只能在中、低压锅炉应用。联氨是高压及以上锅炉普遍采用的化学除氧剂，与给水溶解氧发生还原反应：

$$N_2H_4+O_2 \longrightarrow N_2+2H_2O$$

为加速反应的进行和反应完全，必须具备的条件如下。

a. 保持足够的联氨过剩量，一般为 20～50mg/L。

b. 维持一定的 pH 值，联氨在碱性水溶液中是一种强还原剂，给水 pH 值应控制在 8.5 以上。

c. 要有较高的反应温度，加于热力除氧器出口最佳，若需在低温系统添加，可采用催化联氨。

联氨化学除氧虽被普遍采用，但由于它有毒性，尤其是被疑为致癌物质，故有些国家开发了一些非肼系的新型化学除氧剂，如甲基乙基酮肟、二甲基酮肟、复合乙醛肟、异抗坏血酸钠等，并对其除氧效果和在锅炉水、汽系统的行为，进行了较多的研究，现已在生产上开始采用。但是这些新型除氧剂在高温高压热力系统中的分解产物，都较联氨的分解产物复杂，为此，这些分解产物在热力系统中的行为及各种监控方法，都有待进一步研究。

3.3.3.　氨处理

氨处理是为调节并控制锅炉给水 pH 值，以防止氢

去极化腐蚀和破坏金属表面保护膜的技术措施。锅炉除盐补给水的pH值一般在中性范围，锅炉给水在一般情况下由于含有游离二氧化碳，其pH值较低，加氨处理就是用氨水中和碳酸，并适当提高给水的pH值，使之符合有关控制标准值，在此情况下，金属内表面可形成热力学稳定的保护膜，建立良好的防腐蚀环境，防止了因给水系统腐蚀，将较多腐蚀产物带入锅内所引起的结垢和腐蚀问题。

锅炉给水中的二氧化碳来自凝结水和锅炉补给水。在锅炉补给水为离子交换除盐水时，带入的二氧化碳较少，若为离子交换软化水时，则带入的二氧化碳较多。因为软化水中含碳酸氢盐较多，在锅内可分解出二氧化碳。由于氨和二氧化碳在水汽中的分配系数不同，当水中二氧化碳含量较高时，单靠提高水中含氨量已不能有效中和水中的二氧化碳，因此，调节和控制锅炉给水pH值，不能只依靠氨处理，而应采取有效措施尽可能降低锅炉补给水中的碳酸氢盐，方能使氨处理获得良好效果。

氨处理一般采用液氨或氨水。由于氨为挥发性物质，不论在热力系统何处添加，氨都可充满整个水、汽系统。通常是在除氧器出口和联氨一起添加，也有同时加于锅炉补给水或凝结水中。加氨量应控制锅炉给水pH值在各种参数锅炉规定值范围中，实际所需的加入量，要通过调整试验确定。

氨处理对防止铁和铜腐蚀效果是显著的，但必须十分注意凝汽器空气抽出区中铜管遭受氨腐蚀的问题。因为在汽、水两相共存时，氨的分配系数远小于二氧化碳，就使凝汽器的空气抽出区蒸汽中二氧化碳被大量抽出，蒸汽中氨的相对含量大增，当此蒸汽在空气抽出区凝结时，其凝结水中富集的氨可达到相当高的浓度，与凝汽器中该部位铜管发生反应生成易溶于水的铜氨络合物，造成氨腐蚀。因此，要结合具体情况进行调整试验，确定锅炉给水中铁、铜含量处于最低限界内的加氨量和pH值，避免添加过高剂量的氨。必要时在空气抽出区应采用耐氨腐蚀的管材。

除氨处理外，为调节和控制锅炉给水pH值，还可采用胺（氨的有机衍生物）处理，主要有中和胺和膜胺。中和胺具有一定碱性其汽液中的分配系数较氨的小，可更有效地中和水中的酸性物质，并不和铜、锌形成络合物；膜胺可被吸附于金属表面形成保护膜，从而阻止水中氧和二氧化碳等的腐蚀。但由于药剂比较昂贵，应用者较少。

3.4. 锅内水处理

掌握锅内水、汽的物理化学过程，采用添加化学药剂和调整锅水成分的方法，预防锅内结垢、腐蚀和保证蒸汽质量。锅内水处理不仅在热力设备正常运行工况下是锅炉水处理的组成部分之一，在异常运行工况下，如凝汽器泄漏、锅炉补给水水质不合格以及水、汽系统腐蚀产物增多等，污染锅炉给水时，尤为重要。

(1) 沉积物的形成和防止 锅水在高温、高压、高热负荷和急剧蒸发浓缩的运行工况下，随锅炉给水带入的钙、镁、铁、铜、硅等化合物，因溶解度下降、发生化学反应和结晶沉积等物理化学过程而形成沉积物，有的积结成垢，有的成为水渣。

防止汽鼓锅炉形成沉积物的方法，普遍采用磷酸盐处理，即将磷酸盐溶液直接加入锅水中，在一定条件下，使在锅内结垢的钙、镁离子，转化成碱性磷酸钙[$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$]和蛇纹石（$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$）不易积结成垢的松散水渣，可随锅炉排污去除。此外，高参数以下的锅炉也有采用聚合物和螯合物处理的。有机聚合物又称聚合电解质，它是依据对成垢物质的分散作用和晶格畸变作用，阻止沉积物的产生。螯合物是锅水增溶处理中的主要添加剂，其作用是将成垢物质转化成可溶性金属络合物，在锅水中呈真溶液状态，则无沉积物产生。为获得增效作用，也有的采用磷酸盐和聚合物联合处理或螯合物和聚合物联合处理。

防止直流锅炉形成沉积物的方法不能采用磷酸盐处理，主要采用全挥发性处理，即在锅炉给水中添加氨和联氨的处理方法，所以锅水的全挥发性处理是和锅炉给水的添加氨和联氨处理相统一的。采用这种方法的前提是要具备高纯度的给水。为此除设置完善的锅炉补给水处理系统外，还要求设置凝结水净化装置，近年来全挥发性处理也成功的用于汽鼓锅炉的锅内处理。

(2) 防止蒸汽污染 蒸汽（饱和蒸汽）污染的原因是蒸汽携带了锅水中杂质。蒸汽污染后会引起过热器管和汽轮机积盐，影响热力设备安全、经济运行。蒸汽携带分为机械携带（水滴携带）和溶解携带（选择性携带）。机械携带是饱和蒸汽携带了锅水细滴，将锅水中的杂质带入蒸汽中。与机械携带相关的因素有：锅炉参数、锅内分离装置、运行工况（负荷、压力、水位及其变动）及锅水水质（含盐量、悬浮物、碱度、有机物和油等）等。溶解携带是因饱和蒸汽具有溶解某些物质的能力，从而将这些物质带入蒸汽中。其特点如下。

a. 有选择性。即饱和蒸汽对各种物质的溶解能力不同，其中溶解最显著的是硅酸盐。

b. 溶解携带量随压力的提高而增大。这是由于蒸汽压力越高，蒸汽的溶解能力越大，如硅酸的溶解携带系数，3.92MPa时为0.05，10.78MPa时为1.0，17.64MPa时为8。此外，硅酸溶解携带随锅水pH值升高而显著下降。为防止蒸汽污染，保证蒸汽质量，对中、低压锅炉主要是减少蒸汽的机械携带，在具有完善的锅内分离装置的基础上，通过热化学试验制订适宜的运行工况和锅水的极限含盐量。对高压及以上锅炉，因其锅炉补给水为离子交换除盐的纯水，锅水含盐量不会影响蒸汽质量，主要

是解决锅水的硅酸溶解携带的问题。要减少硅酸盐带入锅内，调节控制锅水的 pH 值，改变硅酸的形态，创造降低硅酸溶解携带的条件，防止蒸汽污染。

3.4.1. 磷酸盐处理

(1) 磷酸盐处理　一般采用磷酸三钠。在碱性锅水中，磷酸三钠和钙离子发生化学反应；镁离子和硅酸根发生化学反应。

$$10Ca^{2+}+6PO_4^{3-}+2OH^- \longrightarrow 3Ca_3(PO_4)_2\cdot Ca(OH)_2\downarrow$$

（碱式磷酸钙，又称盐基性磷灰石）

$$3Mg^{2+}+2SiO_3^{2-}+2OH^-+H_2O \longrightarrow 3MgO\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O\downarrow$$

（蛇纹石）

反应产物碱性磷酸钙和蛇纹石均为难溶化合物，呈分散水渣排出锅外。为保证磷酸盐处理防垢效果，应注意以下几点。

(a) 锅水中应保持一定过剩量的磷酸根离子，既可保证上述反应的完成，还可使锅水中剩余钙离子的含量非常小，以致不可能生成其他钙化合物的沉积物。

(b) 锅水中过剩的磷酸根也不可过多，否则当锅水中镁离子较多时，有生成磷酸镁[$Mg_3(PO_4)_2$]垢的可能。此外，磷酸盐处理还具有使锅水 pH 值控制在规定范围的功能。中国汽包炉采用磷酸盐处理时，其炉水磷酸根含量和 pH 值，按表 3.3 的规定控制。

表 3.3　炉水磷酸根含量和 pH 值控制指标

锅炉压力 MPa	磷酸根，mg/L			pH(25℃)
	单段蒸发	分段蒸发		
		净段	盐段	
3.8～5.8	5～15	5～12	≤75	9～11
5.9～12.6	2～10	2～10	≤50	9～10.5
12.7～15.6	2～8	2～8	≤40	9～10
15.7～18.3	0.5～3			9～10

当炉水 pH 值低于表 3.3 控制范围的下限时，应查明原因，采取措施。若添加中和剂，炉水 pH 值不得超过表 3.3 控制范围的上限。

传统的磷酸三钠处理容易发生盐类暂时消失现象，其过程为：锅炉高负荷运行时，易溶磷酸盐从锅水中析出，沉积在水冷壁管上，锅水磷酸根含量降低；当锅炉低负荷运行或停炉时，沉积在水冷壁管上的磷酸盐又溶解于锅水中，锅水磷酸根含量达到高值，这种现象，不仅可引起管壁过热、损坏，还会因近壁层锅水中产生游离 NaOH，经局部高度浓缩使管壁遭受碱性腐蚀。为避免这种现象的发生，可采用锅水低磷酸盐处理，或进行磷酸盐-pH协调控制（也称协调 pH-磷酸盐处理）。

(2) 磷酸盐-pH 协调控制　是磷酸盐处理的完善和发展。该方法使锅水成为磷酸三钠和磷酸氢二钠的混合溶液，锅水中就不可能有游离 NaOH 产生，而且只要锅水中磷酸氢二钠含量适当，即使发生盐类暂时消失现象，也不会在盐类析出过程中生成游离 NaOH，从而达到既防垢又防腐蚀的目的。保持锅水成为磷酸三钠和磷酸氢二钠混合溶液的关键是控制 Na^+/PO_4^{3-} 的摩尔比（R 值）。因为磷酸三钠溶液中 Na^+/PO_4^{3-} 摩尔比为 3，磷酸氢二钠溶液中 Na^+/PO_4^{3-} 摩尔比为 2，两者混合液的摩尔比在 2～3 之间。在锅炉运行过程中为获得良好效果，锅水的 R 值宜控制在 2.2～2.8 范围内，并保持锅水 pH 值和磷酸根含量符合标准。

3.4.2. 聚合物处理

聚合物处理是在锅水中添加有机聚合物以控制锅内形成沉积物的水处理技术。有机聚合物可分为 3 类：(a) 在水中电离后带有正电荷的称为阳离子型；(b) 在水中电离后带有负电荷的称为阴离子型；(c) 在水中不能离子化的称为非离子型。锅内水处理采用的有机聚合物，大多是具有多个活性位置的低分子聚羧酸阴离子型，如聚丙烯酸钠、聚甲基丙烯酸钠等。

有机聚合物的防垢机理十分复杂，有待深入研究。现普遍认为其机理如下。

(1) 分散作用　有机聚合物长链上有许多带负电荷的羧基，在锅水中它的一部分吸附在析出物颗粒表面和金属表面，一部分扩散在水中。由于析出物颗粒表面和金属表面带有相同的负电荷，不但颗粒间不能聚结，而且颗粒也不能积结于金属表面。因此则析出物颗粒在锅水中呈悬浮分散状态，随锅炉排污排出。

(2) 晶格畸变作用　有机聚合物在锅水中可使析出物的结晶在生长过程中发生晶格畸变，形成不规则的晶体而停止继续生长，阻止了在金属表面积结成垢。

在实际应用中为获得良好的处理效果，应注意以下几点。

(a) 选用分子量适合的有机聚合物，一般认为 5000～10000范围分子量的有机聚合物的分散效果较好。

(b) 添加量要适当，剂量不足影响处理效果，剂量过大处理效果反而降低。要根据药剂类别、水质和锅炉的情况经过试验选定。

(c) 有机聚合物可与其他药剂联合应用。如有机聚合物和协调 pH-磷酸盐处理联用；有机聚合物和螯合物（如乙二胺四乙酸二钠）联用；有机聚合物和磷酸盐联用等，以获得增效作用。

有机聚合物用于锅内水处理，由于其在锅内的物理化学过程及监控技术等尚有待进一步研究，故尚未能在工业生产过程中较多的采用。尤其在高参数锅炉条件下，有机聚合物较易分解，而且沉淀物在锅内水工况下，可能

附着于金属表面，致适用性较差。

3.4.3. 螯合物处理

由于螯合物的螯合能力很强，能和水中硬度成分的钙、镁离子和腐蚀产物的铁、铜离子形成稳定的络合物，因此，以螯合物进行锅水处理就能将这些离子转化成溶解状态的络合物，达到防止锅内积结钙、镁、铁、铜垢的目的。螯合物是弱有机酸，锅内水处理采用其中性盐，常用的有EDTA钠盐或铵盐。

采用螯合物处理要具备两个重要条件。一是锅炉给水质量要符合有关标准规定，不应锅炉补给水不进行处理，只依靠锅内螯合物处理来达到防止结垢的目的。二是要在锅内金属表面洁净的条件下进行，不可将锅炉运行中的螯合物处理，代替锅炉停运后的正规化学清洗。

螯合物处理要掌握正确的方法，否则不但达不到控制锅水不形成沉积物的目的，还会造成锅炉腐蚀。首先要十分重视选择适宜的添加位置，由于当水中有一定溶解氧存在时，EDTA对金属有腐蚀作用，并能促进EDTA分解，影响处理效果。因此，添加位置应设在功能良好的除氧器出口添加化学除氧剂之后，此部位的温度条件，也有利于EDTA与水中的金属离子形成络合物，不可直接加入汽鼓中，以免EDTA分解降低防垢效果，甚至引起锅炉腐蚀。更不能加于凝结水中，否则会腐蚀加热器铜管。其次要控制好添加量和锅水水质，加入量不足当然不能获得良好的处理效果，但是加入量过多可破坏金属表面的保护膜，造成锅内发生腐蚀，这是进行螯合物处理发生腐蚀的主要原因，要十分重视和设法防止。此外，还要控制锅水pH值在适当范围内，pH太高可降低螯合物的稳定性，pH值过低容易引起腐蚀。

螯合物处理的锅内物理化学过程和监测技术，有待进一步研究。在实际应用中要重视因控制不当引起金属腐蚀。目前应用这种水处理方法者尚少。

3.5. 锅炉化学清洗

锅炉化学清洗是采用化学药剂清除锅炉水、汽系统金属内表面的金属氧化物、各种沉积物和其他污物，并使清净金属表面形成良好保护膜。对新建锅炉在起动前的化学清洗，可清除设备在制造、加工过程中产生的氧化轧皮，以及在运输、存放、安装过程中生成的焊渣、腐蚀产物和带入的泥砂、污物等。对运行锅炉的化学清洗，是为了去除金属内表面在运行中积聚的各种沉积物。总之，锅炉化学清洗，是为锅炉设备本体创造金属内表面无结垢不腐蚀，以及保证水、汽质量的条件。这是保证锅炉安全经济运行的重要技术之一。

3.5.1. 介 质

常用的有盐酸、柠檬酸、氢氟酸和EDTA等。应根据锅炉构造和材质，锅内氧化轧皮和沉积物成分，清洗效果和费用高低，药剂对人身的危害以及废液排放和处理等诸多因素，经综合的试验研究选择适宜的清洗介质。

(1) 盐酸 除硅酸盐水垢外，盐酸对各种水垢的溶解能力均强，且在清洗过程中产生的各种盐类溶解度大。盐酸清洗成本低廉，操作简便，危险性小，废液较易处理，至今仍被广泛采用。若采用盐酸清洗硅酸盐为主的水垢，则需添加氟化物等药剂以提高除垢能力。因盐酸中氯离子会使奥氏体钢产生应力腐蚀破裂，故不宜清洗带有奥氏体钢的锅炉。

(2) 柠檬酸 柠檬酸是一种络合剂，不含氯离子，适于清洗带有奥氏体钢的大型锅炉，清洗系统简单，操作方便，对人体无害，废液易于处理。柠檬酸可有效的清洗铁的氧化物，但不适于清洗钙、镁、硅、铜化合物类型的水垢。为防止在柠檬酸清洗过程中产生柠檬酸铁沉淀或有色胶状沉淀，酸液温度应控制在95℃以上，并用氨水调pH为3.5～4.0，使柠檬酸转化为铵盐。由于柠檬酸价格昂贵，较难广泛采用。

(3) 氢氟酸 氢氟酸不仅具有溶解硅酸盐水垢的独特能力，而且溶解氧化铁的能力强，速度快，一般采用开式酸洗即一次通过，不用循环的酸洗或半开半闭式酸洗。清洗系统简单，临时性辅助设备少，清洗时间短，但氢氟酸毒性较大，废液处理比较麻烦，仅在大机组直流锅炉酸洗中采用。

(4) EDTA EDTA清洗是基于EDTA络合基元与金属离子在适当的pH值条件下的络合反应，其特点如下。

a. EDTA在高温条件下对铁、铜、钙、镁化合物的沉积物具有较强的溶解能力，清洗温度应控制在100～135℃。

b. 清洗液pH值宜保持在9.0～9.5碱性范围。

c. 清洗后不需中和和防锈处理，清洗时间短。但EDTA不适于清洗含硅量很高的沉积物。EDTA价格昂贵，若采用此法清洗锅炉，应进行回收处理。

3.5.2. 添 加 剂

为使锅炉清洗效果达到金属表面清洁、腐蚀速率合格、无点蚀、无镀铜、无二次锈，并形成完整的保护膜等，在清洗的各个阶段中，都要添加具有各种不同功能的药剂。主要有以下几种。

(1) 除脂剂 视需要进行碱洗或碱煮，去除锅炉内部的油脂和含硅物质，常用的药剂有磷酸三钠、氢氧化钠和表面活性剂等。

(2) 缓蚀剂 为使酸洗过程中金属基体的腐蚀降低到最低限界内要添加缓蚀剂，缓蚀剂种类较多，需根据酸洗介质，通过小型试验选用。

(3) 还原剂和络合剂 如添加联氨和硫脲，防止氧

化性离子（Fe^{3+}、Cu^{2+}）在酸洗过程中腐蚀金属基体。

（4）钝化剂 对酸洗后活化的金属表面进行钝化形成保护膜，常用药剂有亚硝酸钠、联氨和磷酸盐等。

3.5.3. 工 艺

包括清洗方式、清洗系统和清洗步骤等。

（1）清洗方式 盐酸、柠檬酸和EDTA清洗，一般采用循环清洗，氢氟酸可采用开式或半开半闭式清洗。

（2）清洗系统 应根据设备结构、热力系统、清洗介质和清洗方式确定。

（3）清洗步骤 一般按全过程顺序包括水冲洗、碱洗（或碱煮）、水冲洗、酸洗、水冲洗、漂洗和钝化等。

3.5.4. 蒸汽加氧清洗

这是一种不使用化学药剂清洗机组的方法。在高温高速汽流与氧气的共同作用下，可清除设备内部的污物和大气腐蚀产物，并使金属表面形成坚实的保护膜。

3.6. 锅炉腐蚀防护

金属腐蚀按腐蚀进行的历程可分为化学腐蚀和电化学腐蚀。化学腐蚀是金属与非电解质作用没有电流同时发生的腐蚀，服从于多相反应的纯化学动力学的基本规律。电化学腐蚀是金属与电导性溶液-电解质互相作用并同时产生电流的腐蚀，服从于电化学动力学的规律。锅炉腐蚀绝大部分属于电化学腐蚀，其腐蚀的环境介质多种多样，有大气、烟气、水（天然水、软化水、纯水等）和蒸汽等，尤其是锅炉高温、高压、高热负荷和高蒸发强度的运行工况的环境因素，增大了金属腐蚀过程的复杂性和腐蚀防护技术的难度。因此，锅炉腐蚀防护技术，除涉及到环境介质处理、表面保护、材料选择和合理设计等措施外，还要控制好合理的锅炉运行工况。这样才能达到全面防止腐蚀，保证热力设备安全经济运行的目的。

3.6.1. 锅炉腐蚀的类别

（1）氧腐蚀 锅炉系统在运行和停备用过程中，最容易发生的金属腐蚀是氧腐蚀。水中溶解氧和金属发生电化学腐蚀，即由氧的去极化反应引起的腐蚀。

$$O_2+2H_2O+4e\longrightarrow 4OH^-$$

氧腐蚀特征是点蚀或溃疡腐蚀，其危害不仅是直接损坏设备，其腐蚀产物带入锅内还会导致结垢和腐蚀，其腐蚀坑还能作为应力集中点引发与应力有关的腐蚀失效。

（2）二氧化碳腐蚀 水中的游离二氧化碳是引起热力设备腐蚀的重要因素之一，其来源除大气外，锅炉补给水带入的碳酸氢盐可在锅内分解产生二氧化碳。水中存在游离二氧化碳，会发生如下反应：

$$CO_2+H_2O\rightleftharpoons H^++HCO_3^-$$

H^+即会发生去极化反应，引起电化学腐蚀。

$$2H^+ -2e\longrightarrow H_2$$

腐蚀特征为均匀的大面积腐蚀，虽不会很快引起金属严重损坏，但较多腐蚀产物带入锅内可造成结垢、腐蚀等严重后果。

（3）沉积物下腐蚀 指锅炉金属受热面附着沉积物下面金属发生的腐蚀，这是造成锅炉水冷壁管腐蚀损坏的重要类型。但其实质并非是由于沉积物引起金属受热面过热的损坏，而主要是在沉积物下形成碱性腐蚀或酸性腐蚀。

（4）碱性腐蚀 通常情况是指锅水局部性高浓度碱液造成的腐蚀。因此碱性腐蚀必须具备两个条件：(a)锅水中存在具有侵蚀性游离氢氧化钠；(b)锅内受热面具备水中盐类高度浓缩的条件，如高热负荷区金属受热面附着沉积物等条件。在此情况下，锅炉在运行进程中，具有侵蚀性游离氢氧化钠的锅水在受热面沉积物下急剧蒸发，形成高浓度氢氧化钠溶液，使金属出现凹凸不平腐蚀坑的碱性腐蚀，严重时导致鼓包、爆管。

（5）酸性腐蚀 通常情况是指锅水局部pH值显著降低造成的腐蚀。因此酸性腐蚀必须具备两个条件：(a)锅水中存在游离酸或会分解产生游离酸的盐类；(b)锅内受热面具备使水中盐类高度浓缩的条件，如高热负荷区沉积物下等。锅炉在运行过程中，锅炉补给水除盐装置的酸再生剂漏入锅水中，或是凝汽器漏入海水将氯化钙和氯化镁带入锅水中，这样的锅水在金属受热面沉积物下急剧蒸发，游离酸被浓缩，或氯化钙和氯化镁水解产生的酸被蒸浓，均可达到很高的H^+浓度，形成酸性腐蚀，甚至引起氢损坏的脆性破裂。

（6）水蒸气腐蚀 是由于水、汽分层，蒸汽流量受阻或因燃烧原因造成管壁局部超温造成金属氧化膜破损引起的，腐蚀部位管壁均匀减薄，仅有轻微凹槽。一般认为当温度高达570℃以上时，发生如下化学反应：

$$Fe+H_2O\longrightarrow FeO+H_2$$
$$2FeO-H_2O\longrightarrow Fe_2O_3+H_2$$

（7）应力腐蚀 产生应力腐蚀需具备3个条件：(a)金属对应力腐蚀裂纹是敏感的；(b)存在局部过应力；(c)介质中含有能引起金属应力腐蚀的敏感成分。介质中的敏感成分为氢氧化钠时，锅炉金属产生的应力腐蚀裂纹称为碱脆或苛性脆化。应力腐蚀裂纹的特征主要是，出现裂纹或破口，腐蚀损耗少，金属延伸很少，破口很钝，在边缘处有许多细裂纹。

（8）脱合金腐蚀 常见的脱合金腐蚀是凝汽器黄铜管的脱锌，其腐蚀过程或是黄铜基体中的锌被选择性溶

解，或是黄铜基体中的铜、锌被同时溶解，之后，铜又重新沉积下来。因此，脱锌后的铜合金只剩下多孔疏松的红铜，其特征有的是局部栓状脱锌，有的呈层状。引起凝汽器黄铜管脱锌的因素，除冷却介质的高含盐量、低流速及高温外，还有金属表面的沉积物等。此外，脱合金腐蚀还有镍铜管脱镍和铝铜管脱铝腐蚀。

3.6.2. 防 护

预防锅炉金属腐蚀所采用的常规方法，除合理选用材质和施加防腐蚀覆盖层外，概括起来可分为5类。

(1) 阻止腐蚀性物质进入水汽循环系统中。主要是对锅炉补给水进行处理和对给水进行除氧，以及防止凝汽器泄漏甚至根据需要进行凝结水净化。

(2) 在水中添加能改变化学反应或将某种腐蚀性物质束缚住或使金属表面钝化的各种药剂。如给水加氨、联氨调节控制pH值和除氧，减少腐蚀产物进入锅炉，锅水进行磷酸盐-pH协调控制或低磷酸盐控制。

(3) 避免因锅炉运行工况不正常所引发的各种腐蚀问题。

(4) 防止设备在运送、存放、安装、调试和停备用过程中的腐蚀。

(5) 对新建和运行后锅炉的化学清洗。

4. 污水处理

见水污染及防治。

基本参考文献

1.1. 许保玖、安鼎年著，《给水处理理论与设计》，中国建筑工业出版社，北京，1993年。

1.2. 《中国大百科全书》编辑委员会，《中国大百科全书·土木工程》，416页，中国大百科全书出版社，北京，1987年。

1.3. 同济大学主编，《给水工程》，中国建筑工业出版社，北京，1995年。

1.4. 北京市环境保护科学研究所编，《水污染防治手册》，上海科学技术出版社，上海，1990年。

1.5. 国际给水排水学术会议技术委员会编，《给水与废水处理国际会议论文集》，中国建筑工业出版社，北京，1994年。

1.6. 上海市政工程设计院主编，《给水排水设计手册》，第三册，中国建筑工业出版社，北京，1986年。

1.7. 井出哲夫等编著，张自杰等译，《水处理工程理论与应用》，中国建筑工业出版社，北京，1986年。

1.8. 潘铁雄，"气水反冲洗承托层优化试验研究"，中国给水排水，12 (4)，(1996)。

1.9. 黄君礼，"二氧化氯对水中细菌的灭菌效果，"中国给水排水，12 (3)，(1996)。

1.10. 李永秋，"生物预处理对饮用水致突变活性影响的研究"，中国给水排水，12 (2)，(1996)。

1.11. 唐辰，"从斜管倒塌谈斜管积泥及其改造"，中国给水排水，12 (3)，(1996)。

1.12. 邹伟国，"滤池气水反冲洗应用技术研究"，中国给水排水，12 (1)，(1996)。

1.13. 徐立冲，"真空冷冻-汽相冷凝海水淡化新技术研究"，水处理技术，22(1)，(1996)。

1.14. 陈瑞福，"聚合氯化铝的表面张力与其混凝能力的关系"，水处理技术，22(2)，(1996)。

1.15. Chapmn, D., "Distributed Control System Offers Local and Central Access", *Water Engineering & Mangement*, **142**(1), (1995).

1.16. Lorenz, W.T., "The Chemical Used to Make It Better", *Water Engineering & Management*, **142**(4), (1995).

1.17. Robert, A. L., "Corrosion Control: Begin with pH Adjustment", *Water Engineering & Management*, **143**(1), (1996).

1.18. Mackie, R. I., "Modelling The Transition Between Deposition Models in Deep Bed Filtration", *Water Research*, **29**(11), (1995).

1.19. Sandrucei, P., "PAC Actinity vs By-product Precursors in Water Disinfection", *Water Research*, **29** (10), (1995).

1.20. Schneider, I. A. H., "Primary Treatment of A Protein Bearing Effluent by Dissolved Air Flotation and by Sedimentation", *Water Research*, **29**(1), (1995).

1.21. Hencl, V., "Utilization of Ferrites for Water Treatment", *Water Research*, **29** (1), (1995).

2.1. 丰田环吉，《工业用水及其水质管理》，中国建筑工业出版社，北京，1978年。

2.2. 铃木静夫，上海化学工业设计院石油化工设备设计建设组译，《工业水处理——冷却水的腐蚀与结垢》，1975年。

2.3. J.W. 麦科伊，《冷却水的化学处理》，化学工业出版社，北京，1988年。

2.4. BeTz公司编，《工业水处理手册》，第7版，化学工业出版社，北京，1982年。

2.5. Drew, "Principles of Industrial Water Treatment", 1981.

2.6. 许保玖，《给水处理》，中国建筑工业出版社，北京，1978年。

2.7. 徐寿昌，《工业冷却水处理技术》，化学工业出版社，北京，1984年。

2.8. 杨钦等，《给水工程》，中国建筑工业出版社，北京，1987年。

2.9. 汤鸿霄，《用水废水化学基础》，中国建筑工业出版社，北京，1982年。

2.10. 中华人民共和国国家标准，《工业循环冷却水处理设计规范GBJ50-83》(试行)，化学工业出版社，北京，1984年。

2.11. 华东建筑设计院，《给排水设计手册》，中国建筑工业出

版社，北京，1986 年。
2.12. 龙荷云，《循环冷却水处理》，江苏科技出版社，南京，1990 年。
2.13. 给排水化学组，《给水排水化学》，中国建筑工业出版社，北京，1979 年。
2.14. Langelier, W. F. "The Analytical Control of Anticorrosion Water Treatment", *AWWA Journal*, **28** (10), (1936).
2.15. Ryznar, W. F., "A New Index for Determining Amount of Calcium Carbonate Scale Formed by Water", *AWWA Journal*, **36**(4), (1944).
2.16. Puckorius, P., "Calculation Method Keyed to The Equilibrium pH Rather than The Measured Value Provides Better Protection than Either The Langelier or Ryznar Indices", *Power*, **127**(9), 79(1983).
2.17. Feitler, H, *Materials Protection and Performance*, **11** (6), 29(1972).
2.18. Feitler, H, "Materials Performance", **14**(8), 33(1975).
2.19. 田笠卿等，静电水的特性和防垢处理，化学世界，(9)，(1981)。
2.20. 吴德军等，静电水处理现状，工业水处理，(9)，(1981)。
2.21. *Water Engineering*, (2), (1975).
2.22. H. Д. 托马晓夫，《金属腐蚀理论》，中国工业出版社，北京，1964 年。
2.23. И. Я. 克林诺夫，《化工器械之腐蚀及耐蚀材料》，高等教育出版社，北京，1957 年。
2.24. M. G. 方坦纳等，《腐蚀工程》，化学工业出版社，北京，1982 年。
2.25. 魏宝明等，《金属腐蚀理论及应用》，化学工业出版社，北京，1984 年。
2.26. 河北省沧州化肥厂涂料研究组，化工防腐蚀，(1)，11 (1980)。
2.27. 顾夏声等，《水处理微生物学基础》，中国建筑工业出版社，北京，1979 年。
2.28. C. E. 汉密尔顿，《美国材料和检验学会(ASTM)水手册》，化学工业出版社，北京，1988 年。
3.1. 《中国电力百科全书》编辑委员会，《中国电力百科全书·火力发电》，中国电力出版社，北京，1995 年。
3.2. 《中国大百科全书》编辑委员会，《中国大百科全书·环境科学》，中国大百科全书出版社，北京，1983 年。
3.3. 《中国大百科全书》编辑委员会，《中国大百科全书·大气科学·海洋科学·水文科学》，中国大百科全书出版社，北京，1987 年。
3.4. 能源部西安热工研究所主编，《热工技术手册·电厂化学》，水利电力出版社，北京，1993 年。
3.5. 中华人民共和国国家标准，GB12145－89，火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量标准。
3.6. 肖作善编，《热力设备水汽理化过程》，水利电力出版社，北京，1987 年。
3.7. Robert D. P., Harvey, M. H., "The Nalco Guide to Boiler Failure Analysis", McGraw-Hill Professional Book Group, 1991.
3.8. ボイラスケール対策研究会，"気力発電所給水処理ハンドブック", 1985.

shui chuliji

水处理剂 Water Treatment Agents

龙荷云 南京化工大学
林保平 东南大学

1. 混凝剂 …… 49
1.1. 无机混凝剂 …… 49
1.1.1. 铝盐 …… 49
1.1.2. 铁盐 …… 50
1.2. 有机混凝剂 …… 51
1.2.1. 阳离子型混凝剂 …… 51
1.2.2. 阴离子型混凝剂 …… 51
1.2.3. 非离子型混凝剂 …… 52
2. 阻垢剂 …… 52
2.1. 丙烯酸系列聚合物 …… 53
2.2. 马来酸系列聚合物 …… 54
3. 阻垢缓蚀剂 …… 54
3.1. 有机多元膦酸 …… 55
3.2. 膦羧酸 …… 55
4. 缓蚀剂 …… 55
4.1. 分类及作用机理 …… 55
4.2. 冷却水系统中常用的几种缓蚀剂 …… 56
4.2.1. 铬酸盐 …… 56
4.2.2. 聚磷酸盐 …… 56
4.2.3. 硅酸盐 …… 56
4.2.4. 钼酸盐 …… 57
4.2.5. 亚硝酸盐 …… 57
4.2.6. 锌盐 …… 57
4.2.7. 有机胺类 …… 57
4.2.8. 芳香族唑类 …… 57
5. 杀生剂 …… 57
5.1. 氧化性杀生剂 …… 57
5.2. 非氧化性杀生剂 …… 58
参考文献 …… 59

在水处理过程中，为了控制腐蚀、结垢及微生物粘泥等而添加的化学药剂称为水处理剂，习惯上也称为水处理药剂或水质稳定剂。水处理剂既可单用，也可数种混用。数种水处理剂混用，不仅可克服单一药剂的局限性，还可以获得各种药剂间的协同效应。根据各种药剂所起的作用，水处理剂可分为混凝剂、阻垢分散剂、阻垢缓蚀剂、缓蚀剂和杀生剂等。

1. 混凝剂

天然水中含有各种杂质，不能直接作为工业和饮用水使用。不同的生产行业对水质的要求不同，但其共同的要求是首先将原水中悬浮物（即浊度）除去（或降低）。常用的方法是在原水中投加化学药剂，使其产生大颗粒的凝聚体，加快水中杂质和污泥的沉降速度。这种外加药剂叫做混凝剂。加混凝剂的水经混凝、沉降作用，使原水中浊度降低，再经过过滤等处理可以将浊度几乎降低至零。

通常使用的混凝剂可分为两大类，即无机混凝剂和有机混凝剂。

1.1. 无机混凝剂

常用的无机混凝剂有硫酸铝、明矾、聚合氯化铝等铝盐以及三氯化铁、硫酸亚铁、聚合硫酸铁等铁盐。

1.1.1. 铝 盐

常用的铝盐有硫酸铝、明矾和聚合氯化铝。

（1）硫酸铝 硫酸铝为白色结晶体，含有不同的结晶水，其中最常见的是 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$。

硫酸铝极易溶于水，室温时溶解度即可达50%左右，水溶液呈酸性，pH值在2.5以下。

硫酸铝工业产品可根据其中杂质含量分粗制品和精制品。精制品中 Al_2O_3 含量不小于15%，不溶杂质含量小于0.3%，价格较贵。而粗制品中 Al_2O_3 含量不小于14%，不溶杂质含量小于2.4%，价格较低，但质量不稳定，含有游离酸，酸度较高，腐蚀性强。

硫酸铝使用方便，对处理后的水质无任何不良影响，但水温低时，水解困难，形成絮凝体比较松散，效果不如铁盐。另外，对水的pH值适应范围较窄，一般在5.5～8。加入量一般约在几十到100mg/L左右。如果加入量过多，使水的pH值下降，反而会影响混凝效果，使水发混。

(2) 明矾 明矾为白色块状结晶体，其成分是$Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$，起混凝作用的成分还是硫酸铝，因此其混凝特性与硫酸铝相同。

(3) 聚合氯化铝 聚合氯化铝又称碱式氯化铝，其分子式为$[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$，其中n为1～5之间的任一整数，m为≤10的整数，该式表示m个$Al_2(OH)_nCl_{6-n}$(称羟基氯化铝)单体的聚合物[1]。因此，聚合氯化铝实际上是一种无机高分子聚合物。分子式中OH与Al^{3+}的比值对混凝效果有很大影响，一般以碱化度B来表示，即：

$$B=\frac{[OH^-]}{3[Al^{3+}]}\times 100\%$$

通常要求聚合氯化铝中含Al_2O_3在10%以上，碱化度B在50%～80%，不溶物在1%以下。

聚合氯化铝对高浊度、低浊度、高色度及低温水都有较好的混凝效果。它形成絮凝体(又称矾花)快且颗粒大而重，易沉淀，投加量比硫酸铝低，适用的pH值范围较宽，在5～9之间。而且还可以根据所处理的水质不同，制取最适宜的聚合氯化物。

聚合氯化铝的混凝主要机理与硫酸铝、明矾相同，即不论铝盐以何种药剂形态加入，它们在水中都不是以单纯的Al^{3+}离子存在，而主要是以3价铝的化合物——水合铝络合离子$Al(H_2O)_6^{3+}$状态存在，当pH<3时，这种形态是主要的，当pH升高时，$Al(H_2O)_6^{3+}$发生水解，生成羟基铝离子。随着pH值的升高，水解逐级进行，最终生成氢氧化铝沉淀而析出，其反应如下：

$$Al(H_2O)_6^{3+} \rightleftharpoons [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H^+$$
$$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} \rightleftharpoons [Al(OH)_2(H_2O)_4]^{+} + H^+$$
$$[Al(OH)_2(H_2O)_4]^{+} \rightleftharpoons Al(OH)_3(H_2O)_3 + H^+$$

实际的反应要复杂得多，当反应中OH^-增加时，它们之间可发生架桥连接，产生多核羟基络合物，也即发生高分子缩聚反应，例如：

$$2[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} \longrightarrow \left[(H_2O)_4Al\begin{matrix}OH\\HO\end{matrix}Al(H_2O)_4\right]^{4+} + 2H_2O \quad (1)$$

(1)还可进一步被羟基架桥成$[Al_2(OH)_4 \cdot (H_2O)_{10}]^{5+}$，而生成的多核聚合物又会水解。水解和缩聚反应交错进行，最终生成中性氢氧化铝而沉淀。

以上反应中出现的各种Al^{3+}的化合物以及多种高价聚合阳离子都会压缩胶粒上的双电层，或产生吸附架桥等混凝作用，形成絮凝体，并由小变大，最终沉淀分离。

上述水解反应中，不断有H^+离解出来，这会降低水的pH值，对水解不利，对最终形成$Al(OH)_3$不利，故有时需适当添加一些石灰，以提高pH，满足水解反应的需要。否则，进入循环冷却水系统后，由于循环冷却水pH值自然升高，在换热系统中会有氢氧化铝沉淀，产生污垢。聚合氯化铝除用于饮用水、工业水处理外，还可用于各种污水处理。

1.1.2. 铁 盐

常用的铁盐有三氯化铁、硫酸亚铁和聚合硫酸铁。

(1) 三氯化铁 三氯化铁是一种红褐色结晶体，分子式为$FeCl_3 \cdot 6H_2O$，极易溶于水，溶解度随温度升高而增大，形成的矾花密度大，易沉降，处理低温、低浊水的效果比铝盐好。它适宜的pH值范围也较宽，在5.0～11之间。商品三氯化铁有液体、含水结晶体和无水固体等。它们腐蚀性很强，必须注意防护。另外，处理后的水的色度比用铝盐时高。

三氯化铁加入水中能与水中碱度起反应，生成氢氧化铁胶体，其反应为：

$$FeCl_3 + 3OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3Cl$$

当水的碱度低或三氯化铁投加量大时，水中应先适量加石灰，以提高碱度。

(2) 硫酸亚铁 硫酸亚铁是半透明绿色结晶，分子式为$FeSO_4 \cdot 7H_2O$，俗称"绿矾"，易溶于水。硫酸亚铁离解出的Fe^{2+}只能生成单核络合物，其混凝效果不如3价铁盐，因此使用时应先将Fe^{2+}氧化成Fe^{3+}。

当水的pH>8时，Fe^{2+}易被水中溶解氧氧化成Fe^{3+}，因此当pH<8时，可适当加些石灰，以提高碱度和pH值。如水中溶解氧不足时，也可适当通氯气或加次氯酸盐，使Fe^{2+}氧化成Fe^{3+}，其反应为：

$$6FeSO_4 + 3Cl_2 \rightleftharpoons 2Fe_2(SO_4)_3 + 2FeCl_3$$

(3) 聚合硫酸铁 80年代末，国内外相继开发研制了聚合硫酸铁，常简称聚铁。它主要是以硫酸亚铁或废铁屑等为原料，与硫酸进行反应，再经水解、聚合制成[2]。聚铁成品是一种红褐色粘稠状液体，也可进一步除去水分制成固体，其分子式为：$[Fe(OH)_n \cdot (SO_4)_{3-\frac{n}{2}}]_m$。

聚铁是一种多羟基、多核络合体的阳离子型絮凝剂，它可以与水以任何比例快速混合，水溶液中含有大量的聚合铁络合离子，它有较大的分子量，能有效的压缩双电层，降低ζ电位，使水中胶体微粒迅速凝聚成大颗粒，同时还兼有吸附架桥的絮凝作用，使微粒絮凝成大颗粒，因此加速颗粒沉淀，提高混凝沉淀效果。其适用的原水pH

侦范围较宽，一般为4～11。当原水pH值在5～8范围内时，混凝效果更好。

聚铁混凝效果比三氯化铁好，且使用成本比三氯化铁低30%～40%。

聚铁在使用过程中混凝效果比聚合铝也要好些，如形成矾花的速度快，颗粒大且重，沉降快。但有时会有少量细小矾花漂浮水面，使水略显微黄色，但不影响水质，经过过滤处理即能完全脱色。聚铁除用于饮用水、工业用水处理，还可用于污水处理。

1.2. 有机混凝剂

常用有机类高分子混凝剂的品种如表1所示。

表1 常用有机类高分子混凝剂品种[3]

离子型	名　　称
阳离子	水溶性苯胺树脂 聚硫胺 聚亚乙基亚胺 聚胺 聚(2-羟丙基-*N*-甲基氯化铵) 聚(2-羟丙基-1,1-*N*-二甲基氯化铵) 聚丙烯酰胺曼尼希反应衍生物 聚(二丙烯二甲基氯化铵) 聚(甲基丙烯酸二甲氨基乙酯)
阴离子	藻朊酸钠 羧甲基纤维素钠 聚丙烯酸钠 聚丙烯酰胺部分水解产物 聚苯乙烯磺酸钠
非离子	聚丙烯酰胺 聚氧化乙烯 水溶性脲醛树脂 淀粉

有机类高分子混凝剂由于本身的结构特性，混凝作用显著，是一种高效混凝剂。与无机混凝剂相比有如下优点：①用量少，相当于单用无机混凝剂的$^1/_{10}$～$^1/_{100}$，效果好；②矾花生成速度快，颗粒大，可以提高沉降速度，缩短操作时间；③品种繁多，可适应各种场合和用途的要求，使用条件范围宽。

1.2.1. 阳离子型混凝剂

阳离子型混凝剂适用于带负电荷粒子的混凝，如天然水体所含硅酸盐、蛋白质、有机物胶体等。

(1) 聚胺　聚胺类混凝剂的制备方法有多种途径，所得聚胺则有仲胺、叔胺、铵及季铵盐。仲胺、叔胺、季铵盐在不同pH下离解程度不同，对pH的敏感程度也不同，季铵盐不受pH影响，在全部pH范围内混凝剂分子保有较高的电荷密度。而叔胺在pH为4.0以下时可完全解离，随pH值的增加，离解程度减小，这样聚合物的电荷量（电荷密度）随pH升高而下降。仲胺则在pH为2时仍不能完全离解。

聚胺可由氨或有机胺与二卤代烷烃、双官能团的烷基环氧化物及烷基环氧化物的衍生物经逐步增长聚合反应制备[4,5]。聚胺类聚合物的分子量相对较小($\leqslant 10^5$)，但具有较高的电荷密度。在水处理中受残存氯的作用，故常用于下水处理。

(2) 聚丙烯酰胺的曼尼希(Mannich)反应物　该聚合物是工业上大量使用具有多用途的阳离子混凝剂品种。它是由聚丙烯酰胺均聚物与甲醛和二甲胺经Mannich反应制备[6]。可季铵盐化，分子量高，在10^6以上。主要缺点是浓度低(<10%)，不易做成干粉。新发展的技术可做成高浓度(固含量20%～50%)的聚合物分散液[7]。

(3) 丙烯酸和甲基丙烯酸酯聚合物　丙烯酸和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯聚合物是一类重要的阳离子型混凝剂，可以是均聚物，也可以是与其他单体如丙烯酰胺的共聚物[8,9]。虽然含氨基的单体很多，但甲基丙烯酸二甲氨基乙酯在工业上应用最多，尤其是用一氯甲烷或硫酸二甲酯季铵盐化的聚合物。这类混凝剂容易制成粉状，分子量也高。缺点是价格较聚丙烯酰胺系混凝剂高。

该类混凝剂在碱性条件下，易水解，脱掉氨基，失去阳离子性。

(4) 聚二丙烯基二甲基氯化铵　聚二丙烯基二甲基氯化铵是一个线性聚合物，分子量小于10^6。可由50%～70%的二丙烯基二甲基氯化铵经自由基聚合反应制备[10,11]。无毒，可作主混凝剂使用，用量0.2～0.7mg/L。该聚合物离子度高，不受氯影响，可用于饮用水和工业用水前处理中。

1.2.2. 阴离子型混凝剂

阴离子型混凝剂主要用于带阳电荷粒子的混凝，如一些金属(铬、铁、镁等)氢氧化物。通常作为混凝剂使用的阴离子聚合物分子量都很高。在阴离子混凝剂中主要的阴离子类型是羧基阴离子，其次为含磺酸基团的阴离子。

(1) 含羧基基团聚合物　聚丙烯酸、丙烯酸-丙烯酰胺共聚物、部分水解聚丙烯酰胺占据了阴离子混凝剂市场。由丙烯酸与丙烯酰胺共聚或聚丙烯酰胺水解可以得到不同羧基含量的产物[12,13]。应用最多的是含羧基占单体摩尔数约30%的丙烯酸-丙烯酰胺共聚物。据认为这一羧基含量使大分子在水中有最大的舒展，而有利架桥。

这类混凝剂分子量高，可达10^7以上，易做成干粉。羧酸型混凝剂应用最广，除可用于阳电性胶体的混凝外，也可用于阴电性胶体。方法是与石灰、铝盐或其他阳离子混凝剂并用。它们先以其正电性与负电性粒子作用中和，然后阴离子混凝剂再与它们作用。由于阳离子混凝剂一

般分子量不高。架桥能力弱，这一并用正好发挥了阴离子混凝剂分子量高的优点，弥补了阴离子混凝剂的不足。

(2) 含磺酸基团聚合物 磺酸是比羧基酸更强的酸，即使在较低的pH值条件下仍能呈现阴离子特性。聚苯乙烯磺酸钠是工业上可得到的这种类型混凝剂之一。可由对乙烯基苯磺酸钠单体经自由基聚合反应制备[14]，也可由聚苯乙烯经磺化反应制备[15]。磺酸型混凝剂应用上尚不及羧酸型量大普遍，应用范围有限。

1.2.3. 非离子型混凝剂

为了分类的需要，通常把1%以下单体单元带有电荷的聚合物称作为非离子型混凝剂。这类混凝剂主要包括聚丙烯酰胺及其改性聚合物和聚氧化乙烯等。

(1) 聚丙烯酰胺 聚丙烯酰胺及其改性衍生物是高分子混凝剂中最大的类系，占混凝剂总量的80%以上，这是因为丙烯酰胺可以聚合成很高分子量的产物($>10^6$)，容易成粉，原料便宜。聚丙烯酰胺通常有2种方法制备：一种是采用低固体含量(8%～10%)的水溶液进行聚合反应制备[16]；另一种是分散相聚合反应[17]，由分散相聚合反应制备的产物分子量可达10^7以上，且易制成干粉。

聚丙烯酰胺分子上不含离子基团，故为非离子型。它无电性中和能力。因含酰胺基团，对许多物质有很好亲和力，能与硅酸盐、纤维素、蛋白质、金属氧化物等形成氢键结合，从而吸附架桥，实现高分子混凝剂作用。

(2) 聚氧化乙烯 作为混凝用的聚氧化乙烯具有较高的分子量($\geqslant 3\times10^6$)，可由特殊催化过程制备[18]。聚氧化乙烯的作用基团为分子链上的醚键，对含氢物质有亲和性，故可用它们作架桥混凝。

2. 阻垢剂

能控制产生水垢和污垢的药剂叫阻垢剂。按其作用可分为阻垢分散剂和阻垢螯合剂。水溶性聚合物的阻垢方式大致有3种[19]。

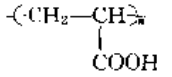
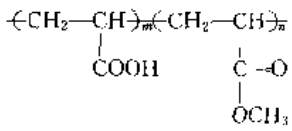
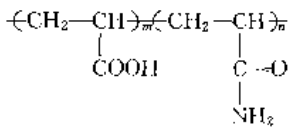
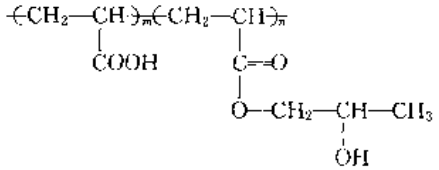
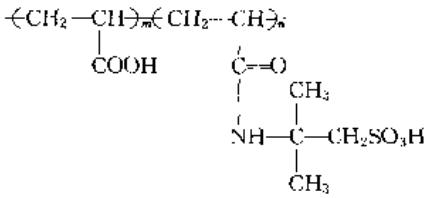
(1) 增溶作用 聚合物溶于水后发生电离生成带负电性的分子链，它与Ca^{2+}形成可溶于水的络合物或螯合物，从而使无机盐溶解度增加，起到阻垢作用。

(2) 静电斥力作用 聚合物溶于水后吸附在无机盐的微晶上，使微粒间斥力增加，阻碍它们的聚结，使它们处于良好的分散状态，从而防止或减少垢物的形成。

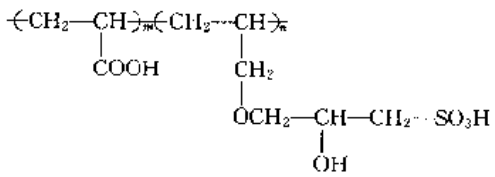
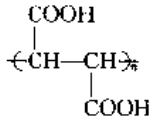
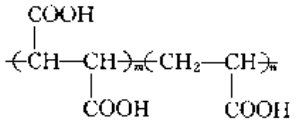
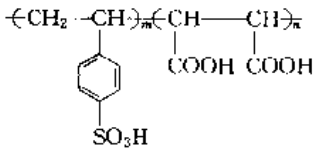
(3) 晶体畸变作用 聚合物吸附在无机盐晶核或微晶上，占据了一定位置，阻碍和破坏了无机盐晶体的正常生长，减慢了晶体的增长速率，从而减少盐垢的形成。

通常能起阻垢分散作用的水溶性聚合物的分子量小于10^4，一般情况下，通常在水中只要添加几到十几mg/L的药剂，就可阻止和分散碳酸盐垢和其他各种无机盐垢、腐蚀产物、悬浮物等污垢的沉积。通常用于工业冷却水系统的阻垢分散剂如表2所示。

表2 主要阻垢分散剂品种

名 称	结 构	平均分子量
聚丙烯酸		1000～6000
丙烯酸-丙烯酸甲酯共聚物		2000～4000
丙烯酸-丙烯酰胺共聚物		500～2000
丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物		1000～6000
丙烯酸-2-丙烯酰氨基-2-甲基丙基磺酸共聚物		100～6000

续表

名　称	结　构	平均分子量
丙烯酸-3-烯丙氧基-2-羟基丙基磺酸共聚物		1000～6000
聚马来酸		>300
马来酸-丙烯酸共聚物		>500
马来酸-苯乙烯磺酸共聚物		1000～10000

2.1　丙烯酸系列聚合物

聚丙烯酸系列聚合物的阻垢性能与其分子量、羧基数目和相互间隔有关。不同共聚组成的聚合物对碳酸钙垢、硫酸钙垢、磷酸钙垢及锌垢沉淀的阻止效果是不一样的，要求使用者根据实际需要选择药剂。

(1) 聚丙烯酸　聚丙烯酸可由丙烯酸单体在水溶液中经自由基聚合反应制备[20]（见丙烯酸系聚合物）。其平均分子量一般在 1000～6000 的范围内较好，其最佳值视水质条件和操作条件而异。用于海水、含盐的井水以及温度较高时，分子量范围要窄一些，约在 2000～4000 左右。聚丙烯酸对碳酸钙等水垢具有良好的阻垢作用。通常在水中加入 2～10mg/L 的聚丙烯酸即可有效地阻止碳酸钙垢的析出。聚丙烯酸还可对对无定形不溶性物质起到分散作用，使其不凝结，呈分散状态悬浮在水中，从而被水流所冲走。

(2) 丙烯酸-丙烯酸甲酯共聚物　丙烯酸-丙烯酸甲酯共聚物由丙烯酸与丙烯酸甲酯经自由基共聚合反应制备[21,22]。作为阻垢分散剂，用于油田注水、工业冷却水、锅炉水等水系统中，对磷酸钙、碳酸钙、氧化铁、污泥等有特殊的阻垢分散作用。尤其是用于 pH>10 和较高温度的含钙水中，也能有效地抑制钙沉积，从而显示出其优越性。该共聚物的正常使用量为 20mg/L 左右。

(3) 丙烯酸-丙烯酰胺共聚物　丙烯酸-丙烯酰胺共聚物可由聚丙烯腈水解得到，也可由丙烯酸和丙烯酰胺单体经自由基共聚合反应得到[23～26]。低分子量的丙烯酸-丙烯酰胺共聚物不仅能螯合水中可溶性的钙、镁、铁等离子，使之稳定在水中，而且能螯合已成垢的钙、镁、铁等物质，同时能有效地分散水中有机物、无机物微粒。有优良的分散性、防沉降性和防结块性。特别是对磷酸钙垢的沉积有较强的抑制作用。一般用量为 1～30mg/L。

(4) 丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物　该共聚物由丙烯酸和丙烯酸羟丙酯经自由基共聚合反应制备[27,28]。使用 10～30mg/L 的共聚物在水系统中对抑制磷酸钙、铁氧化物沉积特别有效。可抑制 90%磷酸钙沉积，可分散 80%氧化铁垢，并能分散 85%粘土及油垢。该共聚物与其他药剂配合使用，既有阻垢分散性，又有缓蚀性。该共聚物与聚丙烯酸相比，其对碳酸钙垢的抑制能力较差。

(5) 丙烯酸-2-丙烯酰氨基-2-甲基丙基磺酸共聚物　该共聚物可由丙烯酸单体和 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙基磺酸单体经自由基共聚合反应制得[29～32]。由于含磺酸基团，可以有效地防止由于均聚物（如聚丙烯酸）与水中离子反应，产生难溶性聚合物钙凝胶的后果。该共聚物能有效地抑制磷酸钙垢、有机膦酸钙垢、碳酸钙垢及镁盐的沉积。同时具有分散氧化铁、粘泥等能力，对溶解的铁、锌化合物具有稳定作用。一般使用量为 10～30mg/L。

(6) 丙烯酸-2-羟基-3-烯丙氧基丙基磺酸共聚物　由于 2-羟基-3-烯丙氧基丙基磺酸单体结构中同时含羟基和磺酸基团，当与丙烯酸共聚后所得到的共聚物能有效地抑制碳酸钙和磷酸钙垢，而不与钙离子反应发生胶凝作用。分子量为 3000 的丙烯酸单体占单体总量 92%（摩尔）的共聚物，可有效地抑制一般冷却水系统和海水冷却系统中的碳酸钙垢沉积，并对磷酸钙垢的沉积有明

显的抑制作用。丙烯酸单体摩尔数占单体总摩尔数80%的共聚物可有效地抑制锅炉水中的碳酸钙、硅酸钙及镁盐垢的沉积，并可有效地抑制磷酸钙垢的沉积[43~45]。

2.2. 马来酸系列聚合物

马来酸系列聚合物为以马来酸为主的均聚和共聚合物。

(1) 聚马来酸 聚马来酸可由聚马来酸酐水解制得，也可由马来酸的单盐在水溶液中经自由基聚合反应制得[36,37]。由于聚马来酸的羧基含量高于聚丙烯酸的羧基含量，因而其阻垢性能优于聚丙烯酸。用它与锌盐复配作为冷却水缓蚀阻垢剂效果较好，特别是在高温下使用，仍不丧失其阻垢性能。一般使用量为1～10mg/L。

(2) 马来酸-丙烯酸共聚物 马来酸-丙烯酸共聚物主要工业生产方法是将马来酸酐和丙烯酸两种单体溶在如甲苯、苯、二甲苯等有机溶剂中，在通常的自由基引发剂存在下，于溶剂沸点以下温度进行溶液共聚合反应，将反应产物水解即可得马来酸-丙烯酸共聚物[38,39]。低分子量马来酸-丙烯酸共聚物是一种低剂量多价螯合剂，可螯合水中钙、镁、铁等离子，因此用作冷却水、锅炉水等水系统中的阻垢剂，特别是抑制硫酸钙垢十分有效。该共聚物耐高温，阻垢性能同聚马来酸或略高于聚马来酸。一般循环水中使用量为1～10mg/L，锅炉水为5～30mg/L。

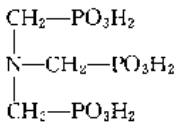
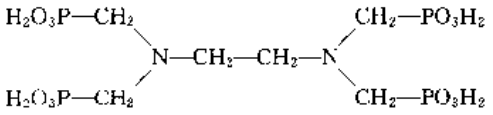
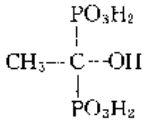
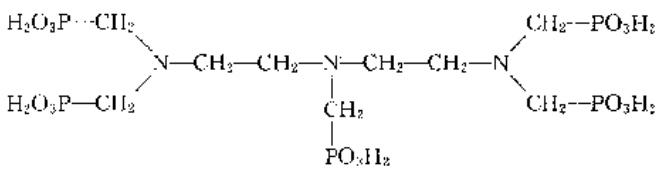
(3) 马来酸-苯乙烯磺酸共聚物 该共聚物有两条制备路线：一条是将苯乙烯单体与马来酸酐共聚后直接磺化或将共聚物转化为水溶性盐后磺化；另一条是用对乙烯苯磺酸与马来酸酐共聚，然后将共聚产物水解制得[40,41]。马来酸与乙烯苯磺酸的组成比为1∶1～3的共聚物，都可作为水系统阻垢剂，单独使用或与其他各类阻垢剂配合使用。由于它耐热性好，特别适用于中、低压操作和高热流条件的锅炉水系统中，用来抑制磷酸钙、碳酸镁、硅酸盐及铁氧化物等垢的形成与沉积，效果十分显著，可以保证水系统连续和正常操作运行。

3. 阻垢缓蚀剂

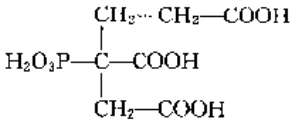
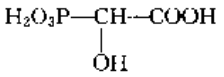
具有阻垢、缓蚀作用的药剂叫阻垢缓蚀剂。这是一类廉价、多功能的水处理剂。含磷有机阻垢缓蚀剂是国外60年代后期陆续开发，70年代前后推广应用的水处理剂。与无机聚磷酸盐相比，具有良好的化学稳定性，不易水解和降解，能耐较高的温度，药剂用量小，并兼具缓蚀和阻垢性能。当它们与低分子量的阻垢分散剂及聚磷酸盐等复合使用时，会产生协同效应。有机多元膦酸及膦羧酸对许多金属离子如钙、镁、铁、锌等具有优异的螯合能力，甚至对这些金属的无机盐类，如$CaSO_4$、$CaCO_3$、$MgSiO_3$等也有去活化作用。因此，广泛地应用于工业各部门作为水处理剂。

主要有机膦缓蚀阻垢剂品种如表3所示。

表3 主要有机膦缓蚀阻垢剂品种

名　　称	代　号	结　构　式
有机多元膦酸		
氨基三亚甲基膦酸	ATMP	
乙二胺四亚甲基膦酸	EDTMP	
羟基亚乙基二膦酸	HEDP	
二亚乙基三胺五亚甲基膦酸	DTPMP	

续表

名　　称	代　号	结　构　式
膦羧酸		
2-膦酸基丁烷-1，2，4-三羧酸	PBTCA	
羟基膦酸基乙酸	HPA	

3.1.　有机多元膦酸

有机多元膦酸如ATMP、HEDP、EDTMP等具有较好的化学稳定性，不易被酸、碱破坏，也不易水解。

(1) ATMP　ATMP为阴极型缓蚀剂。在缓蚀作用方面比无机聚合磷酸盐强4～7倍。在水溶液中ATMP能够解离成6个正离子和6个负离子，能与水中Ca^{2+}、Mg^{2+}形成多元环螯合物。这个大分子螯合物以松散的方式分散于水中，这样就使钙、镁等垢的正常结晶遭到破坏。因此，ATMP对水中的碳酸钙、硅酸镁、硫酸钙等具有较好的阻垢作用[42,43]。ATMP可与多种缓蚀剂、阻垢剂配合使用。与聚合磷酸盐、聚羧酸盐、亚硝酸盐等均有协同作用，可增加缓蚀阻垢效果。ATMP作为阻垢剂使用，一般浓度不超过10mg/L。作为缓蚀剂使用，一般浓度>100mg/L。与低分子量阻垢分散剂复合使用，一般浓度低于5mg/L。

(2) EDTMP　EDTMP化学稳定性强，212℃左右分解。EDTMP为阴极型缓蚀剂。与无机聚磷酸盐相比，有更突出的阴极防护作用，缓蚀率比无机磷酸盐高7倍左右（尤其EDTMP和聚马来酸复配，缓蚀效果更显著）。EDTMP具有有机多元膦酸的性能，还具有溶限效应和协同作用。不按化学当量和金属离子螯合，在水溶液中可形成两个或多个立体结构大分子环状络合物，松散地分散于水中，使钙垢的正常结晶破坏，减少垢的形成[44,45]。EDTMP作为阻垢剂使用，一般浓度不超过10mg/L。作为缓蚀剂使用，一般浓度大于100mg/L。与低分子量阻垢分散剂复合使用，一般浓度小于5mg/L。

(3) HEDP　HEDP显强酸性(pH为2～3)，具有腐蚀性，对氯不敏感。在抗氧化性方面，比ATMP、EDTMP稳定，在250℃左右才分解。HEDP为阴极型缓蚀剂，与无机聚合磷酸盐相比，缓蚀率约高4倍。HEDP的螯合作用不是按化学当量进行，在水溶液中可与金属离子形成六元环螯合物，尤其是与钙离子可以形成胶囊状大分子螯合物，阻垢效果较佳[46,47]。与其他缓蚀剂、阻垢剂配合使用，具有协同效应，可提高药效。HEDP在低磷药剂配方中用量一般为1～3mg/L。

(4) DTPMP　DTPMP是国外80年代开发的一种有机多元膦酸[48]。它的特点是与Mn^{2+}复合对碳钢和铜合金均有很好的缓蚀能力。由于Mn^{2+}不在环境法规限制范围之内，因此，这种配方近年来在国际上已引起较大的兴趣。DTPMP可解离成10个正、负离子，与其他有机多元膦酸一样，也可以和多个金属离子螯合，形成两个或多个立体大分子环状络合物，松散地分散于水中，破坏了钙垢晶体正常生长，从而起到阻垢的作用。

3.2.　膦羧酸

当前冷却水处理剂研制开发的另一热点是开发膦羧酸型阻垢缓蚀剂。膦羧酸分子中含有膦酸基（$-PO_3H_2$）和羧基（—COOH）两种基团，早期认为它与磷酸盐起的作用相似，仅作为一种阻垢剂，并不显示任何突出优点。随着膦羧酸盐的种类发展和广泛的应用，才发现它有许多独特之处。

(1) PBTCA　PBTCA分子中含有膦酸基和羧基两种官能团，这两种官能团共同作用的结果，使得PBTCA在较高硬度、较高碱度和较高温度的水质条件下，其阻垢性能超过其他有机多元膦酸。尤其是在Fe^{3+}存在下，PBTCA的阻垢性能大大优于常用有机膦酸。与常用有机膦酸相比，PBTCA不易形成难溶的有机膦酸钙。在高剂量时，PBTCA也是一种高效缓蚀剂[49]。与锌盐、聚合磷酸盐复配产生协同效应。PBTCA使用量一般为5～10mg/L。

(2) HPA　HPA是Ciba-Geigy公司开发的一种新有机膦羧酸，商品名为Belcor575。HPA的缓蚀能力与HEDP、PBTCA相比是大大提高了。与Zn^{2+}复配有缓蚀增效作用，可完全抵得上Cr^{6+}/Zn^{2+}组成的缓蚀剂[48,50]。HPA与其他有机膦酸一样，能与多种金属离子螯合，具有一定的阻垢作用，但阻垢性能不如PBTCA[49]。

4.　缓蚀剂[51]

添加到腐蚀介质中能抑制或减缓金属腐蚀过程的一类物质称为缓蚀剂（另见缓蚀剂）。

4.1.　分类及作用机理

除前述的阻垢缓蚀剂外，单纯的缓蚀剂的种类也很

多，应用比较广泛，其作用机理各有不同。

按缓蚀剂种类一般可分为无机缓蚀剂和有机缓蚀剂两大类。如铬酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐、硅酸盐、钼酸盐、锌盐等均属无机类，而有机酸、硫脲、硫醇、咪唑啉等属有机类。

根据药剂对电化学腐蚀过程的作用不同，可分为阳极型缓蚀剂、阴极型缓蚀剂及混合型缓蚀剂3种。阳极型缓蚀剂和阴极型缓蚀剂能分别抑制阳极和阴极过程的进行，而混合型缓蚀剂能同时抑制阴、阳极过程的进行。

阳极型缓蚀剂多为无机类的氧化剂，如铬酸盐、亚硝酸盐等，它们主要是使金属钝化，形成γ-Fe_2O_3膜，从而减小腐蚀电流，如果加入量不够，不足以使金属全部钝化，则腐蚀会集中在未钝化完全的部位进行，从而引起点蚀，因此，阳极型缓蚀剂又称为危险性缓蚀剂，这类缓蚀剂的用量往往较多。对于磷酸盐类的阳极型缓蚀剂，使用时还要特别注意，水中必须溶解有氧，才能产生缓蚀作用。

阴极型缓蚀剂如聚磷酸盐等是使阴极过程变慢或减少阴极面积，从而减缓腐蚀。这类缓蚀剂的添加量不够时，不会加速腐蚀，因此比较安全，但其抑制效果一般不如阳极型的好。

如按应用范围的不同，可分为酸性溶液缓蚀剂、碱性溶液缓蚀剂、中性溶液缓蚀剂和气相缓蚀剂。冷却水为中性，因此冷却水中所用的缓蚀剂均属中性溶液缓蚀剂。

根据药剂能使金属表面形成各种不同的膜，可分为氧化膜型、沉淀膜型和吸附膜型缓蚀剂。

氧化膜型缓蚀剂能使金属表面氧化，形成一层致密的耐腐蚀钝化膜，其膜厚约几十纳米。如铬酸盐在水溶液中，能使碳钢表面生成一层γ-Fe_2O_3的膜，这种膜就是氧化膜。这类缓蚀剂加入水中后，能在金属表面上夺取电子，本身被还原，因此，在成膜过程中会被消耗掉，故在投加这种缓蚀剂的初期时，需要较高的浓度，待成膜后，就可减少用量，这时加入的药剂只是用来修补破损的氧化膜。氯离子、高温及高的水流速度都会破坏氧化膜，故应用时要考虑适当提高其浓度。

沉淀膜型缓蚀剂是指药剂与水中某些离子或腐蚀下来金属离子互相结合沉淀在金属表面上，形成一层难溶的沉淀物或表面络合物，从而阻止了金属的继续腐蚀，属于这类的缓蚀剂有聚磷酸盐、硅酸盐、锌盐和苯甲酸盐等。

吸附膜型缓蚀剂主要是一些有机化合物，它们大都是含有N、S、O、P等元素的极性化合物，能吸附在金属表面上，其中以10～18个碳原子的直链脂肪族胺的吸附力最强，它们之所以能起缓蚀作用是因为在分子结构中具有可吸附在金属表面的亲水基团和遮蔽金属表面的疏水基团。亲水基团定向吸附在金属表面，而疏水基团则阻碍水及溶解氧向金属表面扩散，从而达到缓蚀的作用，这类缓蚀剂与氧化膜型相似，开始用量较大，待膜形成后，用量就可减少。

4.2. 冷却水系统中常用的几种缓蚀剂

4.2.1. 铬酸盐

目前尚没有什么缓蚀剂能超过单独使用铬酸盐作为缓蚀剂时的效果，常用的是重铬酸钠（$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$）或重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$）。这种缓蚀剂是阳极型（也是氧化膜型）缓蚀剂，当它加到水中，可发生下列反应：

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2CrO_4^{2-}$$

$$CrO_4^{2-} + 3Fe(OH)_2 + 4H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 3Fe(OH)_3 + 2OH^-$$

所形成的两种水合氧化物，随即脱水生成三氧化二铬和三氧化二铁的混合物，在阳极上形成钝化膜，阻滞了阳极过程的进行。

铬酸盐是阳极型缓蚀剂，因此，其用量不能少，否则会加速腐蚀，特别是会发生点蚀。单独使用铬酸盐时，其用量至少要保持在150mg/L以上。铬酸盐在碱性水中成膜效果最好，故使用时，水的最适宜pH值为7.5～8.5。

鉴于铬酸盐对人体的致癌危害，现已逐渐少用或不用。

4.2.2. 聚磷酸盐

聚磷酸盐除了作为缓蚀剂使用外，还可作为阻垢剂使用。最常用的是三聚磷酸钠和六偏磷酸钠，而以六偏磷酸钠的缓蚀效果较好。长期以来，聚磷酸盐被认为是阴极型或沉淀膜型缓蚀剂。它与水中溶解的金属离子形成络合物，沉积在金属表面，形成保护膜而减缓腐蚀。因此，单独使用聚磷酸盐时，如果水中没有溶解足够的钙和铁离子，就显示不出抑制腐蚀的效果。聚磷酸盐在碳钢表面上可以促进生成γ-Fe_2O_3的氧化膜。从这个意义上说，聚磷酸盐又是阳极型缓蚀剂，如果将铬酸盐和聚磷酸盐混合作缓蚀剂使用时，其效果比单独用聚磷酸盐时好。

为了提高成膜效果，初期投加较高的药剂量，一般为200～300mg/L，待成膜后，再减低药量，此时只需加入20～30mg/L作为修补保护膜用。

4.2.3. 硅酸盐

作为缓蚀剂用的硅酸盐，主要是硅酸钠，即市场上出售的水玻璃（又称泡花碱）。硅酸盐的缓蚀作用，据认为是硅酸钠在水中呈一种带负电荷的胶体粒子$[mSiO_2 \cdot nH_2O \cdot pSiO_3]^{2p}$与金属表面溶解下来的$Fe^{2+}$离子结合，形成硅酸凝胶，覆盖在金属表面。故硅酸盐是沉淀膜

型缓蚀剂，虽然这层膜是多孔的，不能完全阻止氧的扩散，但因硅酸钠具有抑制阳极过程的作用，所以膜仍有缓蚀作用。溶液中的腐蚀产物 Fe^{2+} 是形成沉淀膜必不可少的条件，因此，在成膜过程中，必须是先腐蚀后成膜，一旦膜形成，腐蚀也就减缓。

通常预膜处理硅酸钠用量 140～250mg/L，正常运转用量减至 60～75mg/L（均以 SiO_2 计）。用硅酸钠作缓蚀剂，必须选用合适的阻垢分散剂以避免硅垢的生成。硅酸盐虽无毒且价格低，但由于担心在偏硬水中使用会产生硅垢，因此，应用尚不普遍。

4.2.4. 钼酸盐

钼酸盐与铬酸盐一样，也是阳极型或氧化膜型缓蚀剂，它在水中能使碳钢表面生成一层具有保护作用的亚铁-高铁-钼络合氧化物的钝化膜，这种膜的缓蚀效果接近高浓度铬酸盐或亚硝酸盐所形成的钝化膜，但是在成膜过程中，它又与聚磷酸盐相似，必须要有溶解氧存在。在硬水中低于中等剂量的钼酸盐不能单独作为阳极缓蚀剂，必须与其他的阳极缓蚀剂如正磷酸盐复配，以发挥钼酸盐的阳极型膜作用。

4.2.5. 亚硝酸盐

作为缓蚀剂使用的亚硝酸盐，主要有亚硝酸钠和亚硝酸铵，它们都是一种具有潮解性的结晶体。它们的缓蚀作用是由于在水中能促进钢铁表面形成 γ-Fe_2O_3 的氧化膜，因此是一种阳极型缓蚀剂，形成氧化膜所需的药剂浓度是很高的。溶于水中的氯离子和硫酸根离子能破坏这层氧化膜。在淡水中亚硝酸钠的添加量达到 25～75mg/L 时，即可获得较好的防腐效果，而在含氯离子高的海水中，却会失去抑制腐蚀的作用，因此，当冷却水中采用氯气杀菌时，不适宜用亚硝酸钠作缓蚀剂。在酸性水中，不能形成氧化膜，所以最好与苛性钠同时使用。

另外，亚硝酸盐是硝化细菌的营养物质，因此长期使用，会使这种细菌迅速繁殖。细菌使亚硝盐氧化成硝酸盐，失去缓蚀作用。同时亚硝酸盐是一种强致癌物质，从防止环境污染出发，不宜采用。

4.2.6. 锌　盐

在冷却水系统中，锌盐是最常用的阴极型缓蚀剂。锌离子在阴极表面，由于 pH 值的升高，能迅速形成氢氧化锌沉积在阴极表面而起保护作用，但这种膜不耐久，因此，锌盐是一种安全但低效的缓蚀剂，通常不能单独作为缓蚀剂用。但是当锌盐与其他一些缓蚀剂如聚磷酸盐、低浓度的铬酸盐、硅酸盐、钼酸盐、有机膦酸盐等联合使用时，是很有效的，因为锌能加速这些缓蚀剂的成膜作用，又能保持所形成的膜的耐久性，常用锌浓度为 2～4mg/L。

4.2.7. 有机胺类

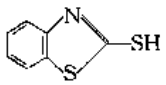
有机胺类缓蚀剂也称之为表面螯合剂，它们是一种吸附膜型的缓蚀剂。最具有代表性的是 $C_{18}H_{33}NH_2$、$(C_{18}H_{33})_2NH$、$C_{18}H_{37}NH_2$、$(C_{18}H_{37})_2NH$ 等有机胺。

有机胺缓蚀剂通常由亲水基团和疏水基团组成。其缓蚀作用一般认为是亲水基团吸附在金属上，而疏水基团对外界形成壁垒，阻止水及溶解氧等扩散到金属表面上的缘故。

这种吸附膜是单分子膜，过剩的有机胺经常存在于液体中，用于修补膜，因此，在冷却水中只要含有少量的有机胺就足够防止腐蚀。修补膜所需的胺量根据水质而定，一般约为 5～15mg/L。

4.2.8. 芳香族唑类

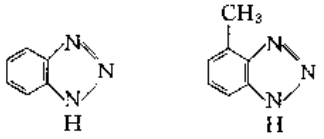
巯基苯并噻唑（MBT）（2）对抑制铜及其合金的腐蚀特别有效，这些金属通常覆盖着氧化亚铜保护膜，而巯基苯并噻唑则可修补这种自然保护膜上的缺陷。



（2）

含有聚丙烯酸或聚丙烯酰胺等共聚物的药剂配方中，这些共聚物对铜有腐蚀作用，因此加入巯基苯并噻唑，可以起到防护作用，其加入量很少，只需 1～2mg/L 即可获得较好的防腐效果。但 MBT 抗氧性较差，当有氯存在时，易被氯氧化成二硫化物，同时价格也较高。

苯并三唑（BTA）（3）和甲基苯并三唑（TTA）（4）也是铜的缓蚀剂，其缓蚀效果和抗氧性均比巯基苯并噻唑要好。它们常用于带有铜设备的密闭循环系统中。



（3）　　（4）

5. 杀生剂

在工业用水中，常含有大量细菌，细菌的存在容易形成大量粘泥沉积物，并加速金属设备的腐蚀。因此，在使用前必须向水中添加杀生剂进行杀菌处理。根据杀生剂的化学性质，一般可分为氧化性和非氧化性两大类。

5.1. 氧化性杀生剂

氧化性杀生剂是指具有强烈氧化性的一类药剂，如卤素中的氯、溴和碘常用于游泳池的灭菌，由于溴及碘的成本太高，无法用于大规模的工业生产上。在工业生产中，常用的是氯、次氯酸钙、次氯酸钠、臭氧、二氧化氯等。

(1) 氯及次氯酸盐 氯气及次氯酸盐的主要特点是杀菌效率高,价廉,操作简单,但处理后的水中含有残氯,造成二次污染,已引起普遍重视。

(2) 臭氧 臭氧作为循环冷却水杀菌剂的应用日益广泛[52]。研究表明,在冷却水中通入臭氧不仅能杀灭水中各种细菌、病毒,还可抑制或消除结垢,控制设备腐蚀。冷却水中无须再加任何化学药剂,不调pH,不排污,不污染环境。

(3) 二氧化氯 二氧化氯作为循环冷却水处理的杀菌剂,与氯气相比,具有剂量低、作用快、效果好、不与氨反应和受pH值变化影响等优点,因此近年来国外一些合成氨厂、石油化工厂和炼油厂等企业都陆续以二氧化氯取代氯气控制工业冷却水系统的微生物生产。尽管目前它的价格比氯气贵,但从处理效果、节能、环保等方面权衡,采用二氧化氯杀生剂还是合算的,二氧化氯的杀生周期比较长。0.5mg/L的二氧化氯在12h内,对异养菌的杀菌率能达到99.9%[61]。

5.2. 非氧化性杀生剂

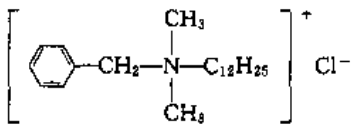
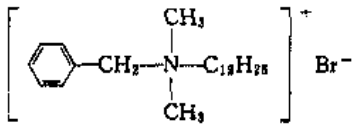
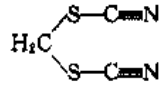
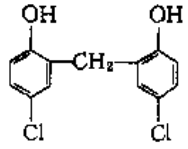
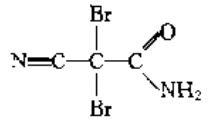
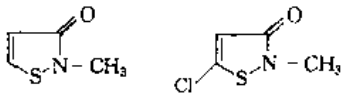
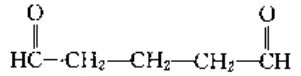
非氧化性杀生剂种类很多,其杀菌效果有的比氧化性杀生剂要好。通常为了使杀生物的控制范围更广泛些,就将氧化性杀生剂与非氧化性杀生剂放在一起交替使用。如许多工厂采用间歇加氯处理,并配合每周投加1次的非氧化性杀生剂,以改善对微生物的控制。主要非氧化性杀生剂的品种如表4所示。

(1) 季铵盐类杀生剂 季铵盐类杀生剂中使用最多的是氯化十二烷基二甲基苄基铵(商品名为洁尔灭)和溴化十二烷基二甲基苄基铵(商品名为新洁尔灭)。季铵盐通常在碱性pH范围内对藻类和细菌的杀灭最有效。季铵盐在水中电离后带正电荷,是一种阳离子型表面活性剂,它们能吸附到细菌上,与细胞壁上负电荷部位形成一个离子键,在细胞壁上产生压力,引起细胞的溶解和死亡。它们还能破坏细胞半渗透膜组织,以及细胞内代谢物质和辅酶,使蛋白质变质而引起细胞死亡。季铵盐对孢子没有什么作用,在较高浓度下,如100~300mg/L下对一些真菌有作用,季铵盐用量通常为50~100mg/L(40%)。

(2) 二硫氰基甲烷 二硫氰基甲烷是一种广谱性杀生剂。它对各种真菌、藻类和细菌(包括好氧菌或厌氧菌)都有良好的杀灭效果。在循环冷却水系统中,粘泥成为主要障碍的情况下,它特别适用。

二硫氰基甲烷中的硫氰酸根可阻碍微生物呼吸系统中电子的转移。微生物在正常呼吸系统中,Fe^{3+}必须从微生物的细胞色素脱氢酶上接受电子,以完成呼吸过程。在

表4 主要非氧化性杀生剂品种

名 称	代 号	结 构
氯化十二烷基二甲基苄基铵	LDBC	
溴化十二烷基二甲基苄基铵	LDBB	
二硫氰基甲烷	MT	
2,2'-二羟基-5,5'-二氯二苯基甲烷	DDM	
2,2-二溴-3次氨基丙酰胺	DBNPA	
异噻唑啉酮		
戊二醛		

有硫氰酸根存在下，Fe^{3+}便和硫氰酸根形成十分稳定的络合物$[Fe(SCN)_6]^{3-}$，此时Fe^{3+}接受脱氢酶上电子的能力大为减弱，从而使微生物立即死亡。

二硫氰基甲烷和水中投加的其他药剂，如缓蚀剂、阻垢剂和其他杀生剂，一般可以共存，而无干扰。同时，其投加的剂量很低，只要在水中保持 0.3mg/L 的浓度，就可以有效地杀灭微生物。但它在高温和高 pH 条件下就不太稳定[53]。

(3) 2,2′-二羟基-5,5′-二氯二苯基甲烷(DDM)　DDM 能吸附在微生物细胞壁上，并渗透到细胞质中，与细胞质作用形成胶体溶液，并使蛋白质沉淀，从而杀死微生物。DDM 对抑制大多数细菌、藻类和真菌是有效的，孢子和某些细菌对它能产生抗药性，尽管这些生物仍能生存，但是生长受到抑制。

从法国引进的商品名为“G-4”杀菌剂的主要成分就是 DDM。在大型化肥厂冷却水系统中使用，水样 pH 7.8～8.2，加 50～100mg/L，作用 24h，杀菌效果很好，杀菌率都超过 98%。加入 100mg/L，杀菌率一直在 99.65% 以上。药效比较长[54]。

鉴于 DDM 对鱼类和动物都具有较高的毒性，其应用逐渐受到限制。

(4) 2,2-二溴-3-次氨基丙酰胺(DBNPA)　DBNPA 是一种广谱高效杀生剂，它的分子能迅速穿透微生物的细胞膜，并作用于蛋白基团，使细胞正常的氧化-还原中止，从而引起细胞死亡。此外，它的分子还可选择性溴化成氧化微生物体内的酶代谢物，最终导致微生物死亡。DBNPA 作为杀生剂使用，可防止细菌和藻类在造纸工业用水、工业用冷却水、空调用水中生长[54,55]。

(5) 异噻唑啉酮　异噻唑啉酮是一种广谱非氧化性杀生剂。其活性成分为两个异噻唑啉酮的混合物(2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮和 5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮)。它对革兰氏阳性菌、阴性菌、真菌、酵母菌、异养菌、藻类都具有较强的杀灭能力。异噻唑啉酮不仅低毒，所含活性成分还能较快降解，最后生成无毒物质。长期使用不会造成新的环境污染。一般使用浓度为 50～100mg/L[56]。

异噻唑啉酮虽然杀生效果好，但其贮存稳定性较差，放置一段时间后，活性物质分解，从而失去杀菌能力。

(6) 戊二醛　戊二醛是一种高效广谱杀生剂。它能渗透到微生物的细胞壁，与微生物蛋白质产生化学交联作用，使微生物蛋白质凝固，阻止其新陈代谢，抑制细菌的繁殖。戊二醛水溶液毒性很低，本身会生物降解，不会给水造成新的污染。戊二醛能在较宽的 pH 值范围内及温度范围内使用。能以任何比例与水完全互溶，对设备不产生腐蚀。通常在实际水处理时所使用的浓度为 50～200mg/L。由于戊二醛与氨、铵盐及伯胺类化合物发生化学反应，失去抑菌能力，所以，若循环水中有这些含胺类化合物时，应预先处理掉[57]。

参考文献

[1] US 4069299.
[2] 秦玉南，工业水处理，12 (1)，39～40 (1992)。
[3] 正田七郎，平松俊二，燃料及燃烧，(41)，2 (1974)。
[4] GB 454723.
[5] US 3523892.
[6] US 3171805.
[7] DE 2333927.
[8] DE 2924663.
[9] JP 77-154888.
[10] US 3375233.
[11] Boothe, J. E. et al., *J. Macromol. Sci. Chem.*, A4 (6), 1419～1430 (1970).
[12] JP 76-143092.
[13] SU 643512.
[14] BE 628018.
[15] US 3336271.
[16] US 3634944.
[17] US 2982749.
[18] US 3271328.
[19] 李瑞华，工业水处理，11 (5)，6～11 (1991)。
[20] 钱长涛，林英瑞等，石油化工，8 (2)，93～97 (1978)。
[21] US 4008164.
[22] JP 78-02393.
[23] US 3419502.
[24] US 4361492.
[25] JP 83-84099.
[26] JP 82-2015.
[27] US 4326980.
[28] US 4443340.
[29] US 3928196.
[30] US 4680135.
[31] US 4693829.
[32] JP 84-162999.
[33] 本俊，小林健司等，日本化学会誌，(9)，1153～1160 (1989).
[34] 本俊，川村尚，日本化学会誌，(6)，938～944 (1989).
[35] 本俊，小林健司等，日本化学会誌，(6)，945～952 (1989).
[36] FR 10544728.
[37] JP 84-64614.
[38] US 3755264.
[39] US 3949560.
[40] US 4288327.
[41] US 4576722.
[42] US 3564047.
[43] US 3567768.
[44] US 3832329.
[45] US 3160632.
[46] DE 1194852.

[47] FR 1412865.
[48] 鲍其新，精细与专用化学品，(3)，1~4 (1995)。
[49] US 4798675.
[50] Sullivan，P.，Yeoman，A.，TWC-88 45，Pittsburgh，1988.
[51] 龙荷云，《循环冷却水处理》，101~115 页，江苏科技出版社，南京，1984 年。
[52] 何铁林，工业水处理，**12**，3~9 (1992)。
[53] 徐寿昌等，《工业冷却水处理技术》，290~292 页，化学工业出版社，北京，1984 年。
[54] US 3917632.
[55] JP 67 17886.
[56] 赵芳，工业水处理，**12** (2)，10~14 (1992)。
[57] 柯伟，工业水处理，**11** (6)，33~34 (1991)。

shuiguo he shuiguo zhipin

水果和水果制品 Fruit and Fruit Products

高锡永 浙江农业大学食品系

1. **果实的构造** …… 61
1.1. 外果皮 …… 61
1.2. 中果皮 …… 62
1.3. 内果皮 …… 62
1.4. 心室 …… 62
2. **水果的种类** …… 62
2.1. 核果类水果 …… 62
2.2. 仁果类水果 …… 62
2.3. 浆果类水果 …… 62
2.4. 柑桔类水果 …… 63
2.5. 坚果类 …… 63
2.6. 亚热带和热带水果 …… 63
3. **水果的营养价值** …… 63
3.1. 营养成分 …… 63
3.1.1. 维生素 …… 63
3.1.2. 矿物质和微量元素 …… 64
3.1.3. 碳水化合物 …… 64
3.1.4. 有机酸 …… 64
3.1.5. 蛋白质和脂肪 …… 65
3.1.6. 其他 …… 65
3.2. 保健作用 …… 65
4. **水果制品** …… 65
4.1. 水果罐头 …… 65
4.1.1. 水果罐藏原理 …… 65
4.1.2. 生产工艺 …… 66
4.2. 果干 …… 66
4.2.1. 干制保藏原理 …… 66
4.2.2. 生产工艺 …… 67
4.3. 果汁 …… 67
4.3.1. 果汁的种类 …… 67
4.3.2. 果汁保藏原理 …… 67
4.3.3. 生产工艺 …… 67
4.4. 蜜饯 …… 68
4.4.1. 制品的种类 …… 68
4.4.2. 生产工艺 …… 68
4.5. 果酒 …… 69
4.5.1. 葡萄酒的种类 …… 69
4.5.2. 葡萄酒酿制工艺 …… 69
4.6. 速冻水果 …… 70
4.6.1. 速冻保藏原理 …… 70
4.6.2. 生产工艺 …… 70
5. **经济概况** …… 71
基本参考文献 …… 71

水果是含汁量较多且可以食用的植物果实的统称。果实是果树的主要产品。从植物学角度来看，果实是由花朵的子房发育成的器官。仅由子房形成的果实称为真果，如桃、杏、李等；由子房与花托、花萼、花柄等部分共同形成的果实称为假果，如苹果、草莓、菠萝、香蕉、石榴、无花果、木瓜、枣等。果树栽培上有时把部分果树的种子也称为果实，如银杏、核桃、香榧、板栗等，它们属于干果（又称坚果），不属于水果之列。

1. 果实的构造

由子房发育成的果实，子房壁形成果皮，共分3层，分别为外果皮、中果皮和内果皮。

1.1. 外果皮

外果皮习惯上称“果皮”，一般很薄，与中果皮有明显界限，系由表皮细胞或与其邻近的某些组织构成，多具有气孔和角质层，有的外被蜡质或果粉，如李、葡萄等；有的着生绒毛，如桃、杏、梅子等；有的形成囊状多汁可食的肉柱，如杨梅；有的外果皮较厚，并含油泡，与中果皮界限不甚明显，如柑桔类。幼果时外果皮含有叶绿素，成熟时叶绿素转化或分解并产生花色苷或有色体，呈现出各种鲜艳的色彩。

1.2. 中果皮

中果皮结构变化多样。有的由薄壁细胞组成，肉质可食，习惯上称为“果肉”，如桃、李、杏、樱桃、芒果、橄榄等；有的薄壁组织中含有厚壁组织，如荔枝、龙眼、榴莲等；有的在果实成熟时干缩成膜质或革质，如杨梅；有的则呈疏松纤维状、多维管束，如柑桔类的海绵层。椰子中果皮发达。扁桃中果皮汁少味劣，不堪食用。也有的中果皮与内果皮无明显界限，并富含汁液，如葡萄、柿、猕猴桃、杨桃等。

1.3. 内果皮

内果皮结构变化也很大。内果皮表层细胞突化成大而多汁的“汁泡”，如柑桔类；有为石细胞构成的硬壳，如桃、椰子、芒果等；也有的果熟时内果皮细胞内充满浆汁，如葡萄、猕猴桃等。

1.4. 心室

心室位于果实中心，有一至数个，每个心室内有一至多个胚珠，胚珠发育成为种子。有时胚珠不发育或退化而形成无籽果实，如香蕉、菠萝、无花果、无籽西瓜、新疆无核白葡萄、无核桔（温州蜜柑中的早熟品系）、部分柿子和柑桔（如温州蜜柑中的早熟品系和部分脐橙）。

2. 水果的种类

全世界果树计有2792种，隶属于134个科和659个属，其中较重要的约有300个种。

水果的种类与果树种类紧密相关，将果树植物按自然分类系统进行的植物学分类能客观地反映出生物界的亲缘关系和演化发展过程，可为果树栽培、遗传、育种提供科学依据，有利于果树业的发展。这种分类法依界、门、纲、目、科、属、种的层次，以种为分类基础，把某一种果树放在恰当的位置。但通常按园艺学上通用的分类方法来进行分类，主要是根据果实形态结构和利用特征并结合生长习性分为以下6大类。

2.1. 核果类水果

核果类水果，内果皮木质化构成果实中央的硬核，食用部分主要是肉质化的中果皮和外果皮。属真果类。有桃、李、杏、梅、樱桃、枣、杨梅、橄榄等。

外果皮通常很薄，与中果皮有明显界限，由表皮下的数层厚角组织形成。幼果时表皮细胞内含有叶绿素，成熟时产生花色苷和有色体，呈现出红、黄、紫等各种色彩。有些品种表皮细胞向外突出形成毛状体，如桃、扁桃等；有的表皮层外表面角质化，其上被蜡质状的果粉，如李；有的外果皮革质或木质化，如油梨（又称鳄梨）。

中果皮肥厚多汁，由薄壁细胞形成果肉。果肉细胞中含有糖、酸、维生素、蛋白质、脂肪及矿质元素等多种营养成分，是主要的食用部分。有些种和品种的果肉细胞中还含有色素，成熟时呈红、紫色等色彩，多为花色苷；黄色品种主要含有色体。果肉质地有溶质和不溶质之分，溶质型品种成熟时果肉变软。有的仁用种或品种，如扁桃、仁用杏等，中果皮汁少味劣，不堪食用。

内果皮由子房壁衍生的厚壁细胞木质化形成硬核，核内为心室，多具有2个胚珠，通常1个退化，1个发育成种仁，少数形成双仁。依内果皮与中果皮分离的难易，有粘核和离核之分，也是品种特征之一。

2.2. 仁果类水果

仁果类水果是由子房与花托、萼筒共同发育而成的肉质果实。属假果类。主要食用部分是花托和萼筒，子房所占比例较小。外、中、内果皮仍能区分。子房的心室数因种而异，多为5室，少数2～4室，每室大多有2个胚珠，少数胚珠较多。苹果属、梨属、山楂属、枇杷属、木瓜属、榅桲属的果实均为仁果类水果。

果实结构以苹果为例简述如下。成熟时萼片宿存，果皮由花托和萼筒的表皮层及皮下的几层细胞形成，由角质层覆盖，随着果实的生长逐渐加厚，角质层外表面有蜡质。幼果时有气孔和茸毛，以后皮孔替代气孔形成果点，茸毛脱落。未成熟时皮下数层细胞中含有叶绿素，成熟时叶绿素分解，有的还有少量花色苷；红色品种含花色苷量较多而集中在表皮层，因品种不同而呈现全红、晕红、条红等不同色相和色调。果肉主要由花托和萼筒皮层的薄壁细胞组织构成，汁胞多，富含营养物质。其中有10条主要维管束，相互间隔排列，构成果心线，子房形成的组织均位于果心内。内果皮革质，为心室内壁，子房有5个心室，每个心室大多有2个胚珠，可形成2粒种子。

梨的果实构造与苹果相似，萼片脱落或宿存；果皮、果肉和果心中都含有石细胞，尤以果心处为集中，石细胞的多少与大小因品种有关，影响到果实品质的好坏；果点大而密；果皮细胞大多不含花色苷，成熟时多为黄或黄绿色，仅少数品种的果皮细胞中含有花色苷，成熟时阳面呈红色。

2.3. 浆果类水果

浆果类水果是由子房或联合其他花器发育成柔软多汁的肉质果。其果实一般果皮较薄，果肉多汁柔软，种子小，全果或中果皮和内果皮供食用。浆果类水果种类很多，如葡萄、猕猴桃、草莓、树莓、醋栗、桑椹、无花果、杨桃、番石榴、番木瓜、西番莲、沙棘等。

浆果类果实的起源、构造和食用部分差异悬殊，可分为4类。

① 由上位子房发育而成的真果，食用部分大多为浆状的中内果皮，如葡萄、猕猴桃、杨桃、人心果、番木

瓜等。

② 由下位子房联合花托、萼筒发育而成的假果，食用部分大多为果皮和花托、萼筒组织共同形成，如酷栗、越桔、番石榴等，个别树种如石榴的果皮不能食用，可食部分为外种皮肥大多汁的表皮组织。

③ 由多数离生心皮雌蕊群发育成的聚合果，食用部分为肥大的花托，如草莓、树莓等。

④ 由整个花序形成的聚花果，食用部分为整个花序，如桑椹由柔荑花序形成，无花果由隐头花序形成。

果实结构以葡萄为例简述如下。果皮最外是一层表皮细胞，致密而光滑，上覆蜡质果粉。表皮下是8～10层壁较厚的细胞，幼果时内含叶绿体，成熟时褪绿；有色品种含有花色苷，呈现红、黄、紫、黑等不同色彩。在有香气的果实中，外果皮内还含有芳香物质，不同种和品种的香型不同，如欧亚种的许多栽培品种为玫瑰香型，美洲种多为草莓香型。中果皮与内果皮形成柔软多汁的果肉，仅由维管束环将其分为内外两层。果肉中有无色素依品种而异，如玫瑰香、黑罕、巨峰、龙眼、佳利酿等品种，果肉无色素，果汁呈白色；紫北寒、黑赛比尔等品种及河岸葡萄、山葡萄等，果皮和果肉都有色素，果汁呈红色。果实中心为心室，由2个心皮构成，每室2个胚珠，形成1～2粒种子，个别品种无籽。种子与果肉分离的难易因种而异，美洲种不易分离，欧亚种易分离。果粒与果柄相接膨大处称为果蒂。果柄内部有维管束直达果顶，并有分支与果肉及种子相连，去粒后仍留在果柄上，称为果刷。不同品种的果蒂、果刷有一定差异。

2.4. 柑桔类水果

柑桔类水果为由多心皮上位子房形成的多瓣肥大的肉质果，是柑桔类植物所结果实的统称。其构造由外向内依次为桔皮、桔络、桔瓣、中心柱。

桔皮，包括外果皮和大部分中果皮。二者界限不明显，并互相交错。外层橙黄色组织是外果皮，其最外层是由排列紧密的含油泡的细胞层构成，含有色素，幼果时细胞中含叶绿体，成熟时转变为有色体，果皮逐渐褪绿变为橙黄色或橙红色，称为黄皮层。桔皮内层白色海绵状组织是中果皮，亦称海绵层。桔皮的厚薄和剥离的难易因树种、品种而异，枸橼、柠檬、柚、酸橙等皮厚，难剥；甜橙皮中厚，难剥；宽皮桔皮较薄，易剥；金柑属果皮薄脆，可食。

桔络，是海绵层与囊瓣之间稀疏分布的网络状组织，是中果皮的延伸，由维管束和通气组织形成。

桔瓣，围绕中心柱而生；由内果皮的内表皮层和几层薄壁组织演变而成。每个心皮形成1个桔瓣，桔瓣数因树种、品种而异，柑桔属4～18个，金柑属2～7个，枳属6～8个。各心室之间的隔膜是中果皮和内果皮组织的延伸。桔瓣分离难易程度因树种而异，桔易橙难而柑居中。桔瓣内部包含汁胞和种子。汁胞为食用部分，由桔瓣中的内表皮层的突起形成，为多细胞棒状结构，着生在桔瓣背部。汁胞内含汁液和色素，幼果时含叶绿体，成熟前转变为有色体，颜色由绿逐渐变淡，最后呈现橙黄或橙红色。

中心柱，由果柄延伸直至果顶，纵贯上下，并与各桔瓣胎座附近组织联合在一起，主要包括轴干维管束。

种子着生在桔瓣内紧靠中心柱处。种子数与树种、品种有关。有的柑桔种子很多，如柚子；有的大都或全部败育，形成少籽或无籽果实，如南丰蜜桔、温州蜜柑、脐橙等。

2.5. 坚果类

坚果类果实外面多具有坚硬的外壳，食用部分多为种子而不是果实。含水分较少，富含淀粉、蛋白质和脂肪，故又称“干果”。坚果类有核桃、板栗、香榧、山核桃、银杏、扁桃、腰果等，其中核桃、扁桃、山核桃按植物形态学应是核果类，而银杏、香榧属于裸子植物，故果实构造相差很大，统称坚果也只是为了应用上方便。

2.6. 亚热带和热带水果

亚热带和热带水果是指栽培分布于亚热带和热带地区的果树所产的果实。产地虽然比较相似，但果实的构造相差悬殊，有龙眼、荔枝、芒果、椰子、香蕉、菠萝、番木瓜、榴莲、杨桃、油梨等，从植物系统分类上看更显庞杂。

上述分类，除了仁果类和柑桔类水果界限比较明显外，其余都不是单纯根据果实形态结构严格区分的，大多是根据果实形态结构、利用特征并结合生长习性和园艺学上通用习惯而泛指的综合名称，不容易严格划分。世界各国的学者对分类的意见也还不一致，主要依从各自园艺学实用习惯来分类。

3. 水果的营养价值

水果的营养价值是指水果含有的营养成分及其对人体健康的生理效应。水果的多种营养成分对维持人体的正常生理活动及健康水平具有重要作用，且日益受到重视。

3.1. 营养成分

成熟的水果含有多种营养成分，主要有维生素、矿物质、有机酸、碳水化合物、蛋白质、脂肪等。

3.1.1. 维生素

维生素对调节人体生理机能，保障身体健康有重要作用。水果中主要的维生素有维生素C、胡萝卜素（维生素A元）、B族维生素以及维生素P、维生素D、维生素E、叶酸等，其中以维生素C含量最为丰富。

富含维生素C的果实有刺梨、猕猴桃、鲜枣、余甘子，此外山楂、龙眼、柑桔类、草莓、番石榴、菠萝等含量也比较多。胡萝卜素含量丰富的有芒果、杏、枇杷、黄肉桃，其次为山楂、猕猴桃、柑桔和樱桃等。含维生素B_1（硫胺素）和B_2（核黄素）较多的果品有油梨、芒果、香蕉、柑桔、葡萄、椰子等。此外，一些果品还含有维生素P、维生素D、维生素E、叶酸（维生素B_{11}）等。维生素在加工过程中受加热的影响往往容易损失，特别是维生素C最不稳定。因此，新鲜水果就成了供给人体所需多种维生素的重要食品。

3.1.2. 矿物质和微量元素

水果中含有钙、磷、钾、铁等多种矿物质元素，是构成人体组织的重要成分。无机盐与蛋白质协同，具有调节细胞渗透压和维持体内酸碱平衡的功能，有些还是多种酶系的组成成分。有些果品的矿物质含量特别丰富，如橄榄、扁核仁、榛子、杏仁、枇杷、山楂、刺梨、柑桔等富含钙；榛子、扁核仁、杏仁、核桃等富含磷；阿月浑子、榛子、扁桃仁、樱桃、杏仁等富含铁；扁桃仁等还含有锰、锌等微量元素。

3.1.3. 碳水化合物

碳水化合物为水果的主要成分，包括糖、淀粉、纤维素和果胶物质。

水果中的糖主要是葡萄糖、果糖和蔗糖等。多数水果含有大量葡萄糖，尤以葡萄含量最多，樱桃、李、柿、越桔等次之。果糖与葡萄糖同为单糖，易为人体所吸收，含果糖较多的水果有苹果、梨、葡萄、枇杷、柿、甜樱桃等，含蔗糖较多的水果有桃、杏、李、龙眼、柑桔、苹果等。

淀粉在成熟果实中的含量很少，但在无花果、芒果、板栗等果实中含量较多。淀粉在人体内可被酶水解转化为麦芽糖，最后水解为葡萄糖而被肠道吸收。

除了糖和淀粉外，在水果中还含有较多的纤维素和果胶，它们虽不能被消化吸收，但能促进肠道蠕动，有增强肠胃功能和通便的作用，在被肠道内微生物分解后还具有减少有毒物质对人体损害的作用，例如果胶可使铅加速排出体外，并能降低血液中胆固醇的含量。果胶和纤维素都能吸附细菌毒素，有止泻作用，并有助于预防动脉粥样硬化症。

3.1.4. 有机酸

水果中含有多种有机酸。有机酸能增进果实风味，促进消化，维持人体内酸碱平衡。水果中的有机酸主要有苹果酸、柠檬酸、酒石酸。苹果酸在苹果、梨、桃、梅、杏、樱桃、李等果实中较多；柠檬酸在柑桔类水果、石榴、草莓、菠萝、树莓等果实中较多；酒石酸则富含于葡萄、樱

表1 主要鲜果每100g可食部分的营养成分表

水果名称	水分 g	蛋白质 g	脂肪 g	碳水化合物 g	钙 mg	磷 mg	铁 mg	胡萝卜素 mg	硫胺素 mg	核黄素 mg	尼克酸 mg	抗坏血酸 mg
葡萄	87.9	0.4	0.6	8.2	58.0	15	0.2	0.11	0.08	0.03	0.2	微量
甜橙	86.1	0.6	0.1	12.2	58.0	15	0.2	0.11	0.08	0.03	0.2	54
柑和桔	85.4	0.9	0.1	12.8	56.0	15	0.2	0.55	0.08	0.03	0.3	34
柚	84.8	0.7	0.6	12.2	41.0	43	0.9	0.12	0.07	0.02	0.5	41
苹果	84.6	0.4	0.5	13.0	11.0	9	0.3	0.08	0.01	0.01	0.1	微量
鸭梨	89.3	0.1	0.1	9.0	5.0	6	0.2	0.01	0.02	0.01	0.1	4.0
桃	87.5	0.8	0.1	10.7	8.0	20	1.2	0.06	0.01	0.02	0.7	6.0
杏	85.0	1.2	0	11.1	26.0	24	0.8	1.79	0.02	0.03	0.6	7.0
李	90.0	0.5	0.2	8.8	17.0	20	0.5	0.11	0.01	0.02	0.03	1.0
樱桃	89.2	1.2	0.3	7.9	6.0	31	5.9	0.33	0.02	0.04	0.7	11.0
山楂	74.1	0.7	0.2	22.1	68.0	20	2.1	0.82	0.02	0.05	0.4	89.0
猕猴桃	84.0	1.1	0.3	10.5	40.0	25.0	0.4	0.70				100~420
枣	73.4	1.2	0.2	23.2	14.0	23.0	0.5	0.01	0.06	0.04	0.06	540
柿	82.4	0.7	0.1	10.8	10.0	19.0	0.2	0.15	0.01	0.02	0.03	11.0
石榴	76.8	1.5	1.6	16.8	11.0	105.0	0.4					11.0
枇杷	90.0	1.1	0.5	7.2	54.0	28.0	微量	1.52				16.0
香蕉	77.1	1.2	0.6	19.5	9.0	31.0	0.6	0.25	0.02	0.05	0.7	6.0
菠萝	89.3	0.4	0.3	9.3	18.0	28.0	0.5	0.08	0.08	0.02	0.2	24.0
草莓	90.7	1.0	0.6	5.7	32.0	41.0	1.1	0.01	0.02	0.02	0.3	35.0
荔枝	83.6	0.7	0.1	15.0	4.0	32.0	0.7	微量	0.02	0.07	1.1	15.0
龙眼	81.4	1.2	0.1	16.2	13.0	26.0	0.4	0	0.04	0.03	1.0	60.0
芒果	85.2	0.6	0.3	13.1	11.0	14.0	0.8	5.70	0.02	0.05	1.6	4.0
番石榴	81.9	0.7	0.7	11.5	20.0	28.0	1.5	0.01	0.04	0.09	1.7	74.0
黄皮	82.6	1.0	0.2	14.9	50.0	25.0	0.7	微量	0.04	0.03	0.5	39.0

桃等果实中。除上述 3 种主要有机酸外，还有少量的草酸、琥珀酸、异柠檬酸和奎宁酸。

同一种水果中所含的有机酸并非单纯一种，往往是数种同时存在。如苹果除主要含苹果酸外，还含有少量的柠檬酸和草酸、富马酸等。

3.1.5. 蛋白质和脂肪

一般水果中的含氮物质(蛋白质和氨基酸等)和脂肪都很少，但一些干果，如杏仁、核桃、榛子、香榧、腰果、扁桃仁、椰子等却含有丰富的蛋白质和脂肪。酶也属于蛋白质，水果中含有各种酶类，它们对果实的成熟、品质和贮藏性都有影响。主要酶类有氧化酶、过氧化物酶、过氧化氢酶、淀粉酶、转化酶、蛋白酶、脂酶及果胶酶等，对人体营养均有直接或间接的作用。

3.1.6. 其　他

除上述各种成分外，水果中还含有各种色素、单宁和芳香物质。吡咯色素（如叶绿素）、多烯色素（如胡萝卜素、叶黄素、类胡萝卜素等）、酚类色素（如花青素、花黄素、单宁等）使水果具有各种不同的色彩。单宁能使水果具有涩味。芳香物质主要是一些酯、醛、醚、酮等复杂的有机化合物，使果实具有特殊的芳香。这些决定水果色、香、味的物质，也直接或间接地影响水果的营养价值。

各种水果主要营养成分含量见表 1。

3.2. 保健作用

水果中除含有上述营养成分外，尚含一些有医疗作用的成分，具有医疗保健作用，有的还是很有医用价值的中药材。芒果、杏、枇杷等含有丰富的胡萝卜素（维生素 A 元），经常食用可预防维生素 A 缺乏症，而杏仁中的苦杏仁苷等对人体有扩张气管和消炎止咳的疗效。山楂除含有较多的维生素 C 外，它所含的三萜类和黄酮类物质可调解心律，预防冠心病，降低胆固醇；其所含的橡皮黄、金丝桃苷等对气管炎有疗效。猕猴桃、刺梨、鲜枣及余甘子等含有丰富的维生素 C 及维生素 P，对预防坏血病、促进细胞间质的生长和改善毛细血管壁的透性及脆性都有较好的效果。罗汉果含有一种特殊的甜味物质，甜度高于蔗糖 300 倍，对糖尿病人适用。因此，水果中丰富的维生素和矿物质元素提供人体必需的营养成分，多吃水果可以软化血管，降低血压，预防冠心病，减少体内肿瘤的发生，故有很好的医疗保健作用。

4. 水果制品

以新鲜水果为原料，采用不同的加工方法制成的各类加工产品称为水果制品，主要有水果罐头、果汁、果干、蜜饯和果酱、果酒和葡萄酒、速冻水果等。水果加工与果树生产和食品工业有着密切的关系，发展水果加工业能促进果树生产的发展，有利于充分利用现有水果资源，减少水果腐烂损失，丰富食品市场和发展商品经济。水果为易腐商品，极易败坏，除鲜销外只有通过加工才能得以长期保藏，从这一意义上看，水果加工实质上也是一种保藏方法，常称之为水果加工保藏。

水果加工保藏的基本原理主要是消灭水果中存在的微生物，并防止外界微生物的继发感染，或是改变环境条件，以抑制微生物的活动。水果加工所采取的加工保藏措施主要有低温和干燥、真空和密封、冷冻、高渗透压、热力杀菌以及应用防腐剂等。由于加工的水果种类不同，具体的加工保藏措施也有差异。水果罐头和果汁常用加热杀菌方法，并结合真空密封以隔绝外界微生物的继发感染；果干采取排除果实中水分的方法，以改变微生物生长的环境条件，使之缺乏水分而不能生长；蜜饯和果酱是加用多量食糖以提高浓度，造成强大的渗透压，使微生物因生理干燥而不能活动；速冻水果是利用水果冰点以下的低温冻结水果中的汁液，使微生物处于极低温度下而不能活动；果酒和葡萄酒是利用酵母菌及其酶类的发酵作用将水果中的糖分代谢为乙醇，并结合其他杀菌措施，以抑制有害微生物。

4.1. 水果罐头

水果罐头是水果经预处理后装罐，加注糖液，再经排气、密封、杀菌和冷却而制成的水果加工制品。要求达到商业无菌和具有一定的真空度，是罐头食品中的重要一类。

根据水果罐头的糖度、果实形态和罐内水果种类的不同，可分为糖水水果罐头、糖浆水果罐头、果酱罐头、果汁罐头、果泥罐头、果冻罐头、双色或什锦水果罐头 7 类。一般而言，水果罐头是指糖水水果罐头一类。国外的水果罐头主要有菠萝、桃子、西洋梨和苹果等。中国以菠萝、桔子、桃子、苹果等为主，特产水果罐头有荔枝、龙眼、杨梅、枇杷、猕猴桃、金桔、山楂等。

4.1.1. 水果罐藏原理

水果罐头所以能够长期保存，是因为排除了罐内部分空气，并将罐头加以密封，然后杀死盛装于罐内水果及其汤汁中的有害微生物而达到“商业无菌”，并利用容器的密封性能使外界微生物无法再进入罐内感染，而得以长期保存。罐头通常采用热力杀菌的方法，既要杀死一切引起罐内食品败坏和产毒致病的微生物，又需改进或保持水果应有的质地、色泽和风味。水果原料由于含有较丰富的有机酸，其 pH 值常在 4.5 以下，属于酸性食品，在这种低 pH 值的条件下微生物的抗热性大大减弱，因此，水果罐头大多采用沸水或沸点以下的杀菌温度，就能将引起水果罐头败坏的微生物杀死。同时在排气密封的条件下，还能防止或减少维生素 C 的损失和马口铁罐内壁

的腐蚀。

4.1.2. 生产工艺

水果罐头生产工艺因水果种类、品种、产品类型和规格的不同而差异较大，但这种差异主要存在于装罐前的原料预处理过程中，而装罐后的加工过程则大同小异。现以糖水桔子罐头加工工艺为例介绍如下。

工艺流程：原料选择与分级→烫桔→剥皮分瓣→酸处理→碱处理→流水漂洗→整理分级→装罐称量→加糖水→排气密封→杀菌冷却→揩听入库→检验包装→成品贮存。

工艺要点：

① 原料选择与分级。应选择宽皮桔类中的温州蜜桔或本地早熟品种，要求着色完好，成熟度达九成以上，果实大小为横径70mm以下，然后分2～3级。

② 烫桔。将同一大小的桔子投入烫桔机沸水中烫漂45～60s，以使桔皮宽松并与桔肉脱离为度，小桔或皮薄的品种时间短，大桔或厚皮品种时间长。

③ 剥皮分瓣。烫桔后趁热将桔皮剥下，并带去部分桔络，然后将桔瓣分开。要求不伤及桔瓣内的汁胞。

④ 酸处理。将桔瓣投入0.3%～0.4%的盐酸溶液中，酸液量为桔瓣的1.5～2.0倍，并保持温度在30～35℃，处理时间为45～60min，桔瓣捞出后用清洗淋洗一遍。

⑤ 碱处理。将桔瓣再投入0.5%～0.7%的氢氧化钠溶液中，碱液量和温度与酸处理相同，处理时间为5～10min，然后除去碱液，放入清水漂洗。

先进的酸碱处理是采用流槽装置，可自动连续进行。

⑥ 流水漂洗。碱处理后，桔瓣在流动水中漂去碱液、桔络和残留囊衣，一般漂洗1h左右。

⑦ 整理分级。漂洗后的桔片，经整理除尽残留囊衣、桔核、桔络，根据桔片的厚薄、大小及破损情况分为大、中、小及破碎等级别。

⑧ 装罐称量。将分级好的同级桔瓣带水装罐，然后沥水后称量。要求大桔瓣罐每罐不少于30片，中瓣罐不少于40片，小瓣罐不少于60片。每罐装桔片的重量如下。

罐型	净重，g	果肉，g	糖水，g
783	312	200～220*	112～92
7114	425	260～275	165～150
9121	850	600～620	250～230

* 每罐30片以上。

⑨ 加糖水。先算出所加糖水的浓度。计算式如下：

$$\text{糖水浓度}=\frac{\text{净重}\times\text{开罐糖度}-\text{果肉量}\times\text{果肉糖度}}{\text{净重}-\text{果肉量}}$$

此式适用于所有水果罐头所加糖液浓度的计算。算出糖液的百分浓度后，先称取白砂糖，然后加水至100份，加热，完全溶解后用白绒布过滤。加入罐内的糖液温度控制在80℃左右。

⑩ 排气密封。加糖水后立即进行排气密封。加热排气密封者，排气后罐头中心温度控制在70℃左右，立即送入封罐机进行密封；抽气密封者，加糖液后立即送入真空封罐机密封，密封时的真空度掌握在40～53kPa。

⑪ 杀菌冷却。杀菌公式：净重312g者为5′—12′—5′/100℃，净重425g者为5′—15′—5′/100℃，净重850g者为5′—20′—5′/100℃。杀菌公式第一个数字(5′)是罐头从初温升到杀菌温度(100℃)的时间，第二个数字(12′等)是杀菌温度(100℃)保持的时间，第三个数字(5′)是从杀菌温度(100℃)降温到40℃的时间。这里"′"代表"min"。杀菌后冷却到40℃左右。

⑫ 揩听入库。罐头冷却后，及时用毛巾将罐外水分揩尽，然后送入仓库，排列堆放。

⑬ 检验包装。按规定比例抽取样品罐，同一品种批次不得少于3罐。然后按产品标准分别进行感官、理化、微生物3项指标检验。检验合格后贴上商标、装箱打包，刷上唛头即为成品。

4.2. 果干

果干是水果经预处理后除去大部分水分并保持一定形状和干燥状态的一类水果加工产品。果干保持水果原有风味，而经糖渍或腌制后干燥的产品则不属此列。

果干的加工过程称水果干制，依其热源有自然干制和人工干制之分。自然干制利用天然热源和环境除去水果中的水分，通常有晒干、风干等法；人工干制采用干制设备，用人工热风，在有控制的条件下排除水果中的水分。

水果干制生产成本低，技术简单，制品不易变质败坏，食用和携带方便，是水果的主要加工保藏方法之一。荔枝干、桂圆、红枣、黑枣、葡萄干、柿饼、杏干等干制品均深受消费者欢迎，有些已是著名特产。

4.2.1. 干制保藏原理

干制的保藏作用在于降低水分含量，降低果品本身的水分活性(同温度下食品表面的水蒸气压与纯水的水蒸气压之比)。食品中水分含量低，溶质含量就高，水分活性低，微生物难以生存。一般含水量15%～20%的果干，水分活性值在0.60～0.65，除极少部分耐渗透酵母菌和耐干旱霉菌外，其余的微生物都不能生长繁殖，果品中的化学反应亦趋缓慢。

新鲜果品中的水分有游离水、胶体结合水和化合水之分，干制除去的是游离水和部分胶体结合水。干制时水分的散失包括表面的水分蒸发和果块中间的水分向外部转移。干燥前期果块表面水分充足，干燥速度决定于干燥

介质的温度、相对湿度和流速，干燥速度快而恒定；后期表面水分损失，干燥速度取决于内部的水分扩散，干燥速度下降。

4.2.2. 生产工艺

(1) 红枣　是中国北方的主要果干制品之一，大多采用晒制法，生产工艺比较简单。

工艺流程：原料选择→烫漂→晒干→成品贮存。

工艺要点：

① 原料选择。选择皮薄、肉质丰厚、核小、含糖量高、充分成熟的鲜枣，剔除烂果、虫果和破损果。

② 烫漂。于沸水中烫漂 5～7min，能加快水分蒸发和提高产品质量。

③ 晒干。选择空旷、干燥、通风的晒场，铺上芦席，将枣摊上曝晒，每天中午前后翻数次，日落时将枣集拢成堆，覆盖上芦席，早晨日出后再摊晒。炎热的晴天约经 1 周即可晒好。干燥率一般为 3∶1。为防天气不佳造成损失，宜建两炉一灶回火升温式烘房，建筑成本低，设备亦简单，干燥效率高，可取得较好的经济效益。

(2) 桂圆　是中国南方的主要果干制品。

工艺流程：原料采收→剪蒂→磨壳→烘干→染色→成品贮存。

工艺要点：

① 原料采收。桂圆是新鲜水果龙眼的干制品。龙眼达到成熟时采收，要求选用果大、肉厚、核小、含糖量高的品种。

② 剪蒂。将采下的成串龙眼用剪刀剪平果蒂，然后在清水中浸泡 5～10min。

③ 磨壳。浸泡后的龙眼倒入磨壳机（似转鼓），加入适量的细砂，用慢速转动约 30min，使果皮磨毛，有利于果内水分的蒸发，俗称“摇果”。

④ 烘干。磨壳后，将龙眼散铺在焙灶上加热烘焙，一个焙灶一般可装鲜果 300kg。焙灶用砖砌成，高 60～90cm，宽 200cm，长 330cm，上敷铁丝网，网上铺竹帘。烘焙期间每隔 4h 翻动 1 次，约需 20h 完成干燥。

⑤ 染色。干燥后，将果再倒入磨壳机，洒上姜黄水，充分转动，使果面染成黄色。然后取出，略加晒烘即为成品。出品率约为 30%～33%。

(3) 荔枝干　荔枝干的加工与桂圆相似，但不用磨壳、浸水和染色，烘干时间稍长，出品率为 25%～30%。

4.3. 果　汁

果汁为新鲜水果经过取汁和杀菌等工艺制成的天然饮料。果汁的色泽、香气、风味和营养成分都十分接近新鲜水果。果汁很易变质败坏，是水果加工工业质量要求较高、工艺要求较严的一类制品。

果汁工业晚于罐头工业，始于 19 世纪末，到 1920 年才有生产，自 20 世纪 60 年代起，果汁及其饮料发展很快，是目前国际上主要的软饮料之一。生产的品种以柑桔汁为主，其他有菠萝汁、苹果汁、葡萄汁等。主要生产国有美国、巴西、德国、澳大利亚、南非、加拿大和英国等。中国的果汁工业起步较迟，产量不大，主要有柑桔汁、苹果汁、菠萝汁、椰子汁、番石榴汁、杏仁汁和荔枝汁，但以果汁饮料居多，尚有不少人工配制的果味饮料。

4.3.1. 果汁的种类

果汁按其加工工艺和制品状态分为原果汁、浓缩果汁、果汁糖浆和果汁粉等几种。

(1) 原果汁　是直接从果实榨取或提取的汁液，不加稀释或浓缩，果汁含量 100%，有透明和混浊两种类型。透明果汁又称澄清果汁，外观清澈透明，如苹果汁和葡萄汁；混浊果汁呈均匀混浊状态，果汁中含有果肉微粒，营养常比透明果汁好，如各种柑桔类果汁。

(2) 浓缩果汁　由原果汁浓缩 3～6 倍而成，也有透明和混浊之分，可溶性固形物含量达 40%～60%，最高达 65%，但橙汁常为 42%～43%。

(3) 果汁糖浆　是原果汁中加入多量食糖的制品，它和浓缩果汁一样需加水稀释后饮用，也可作为饮料基质使用。

(4) 果汁粉　是浓缩果汁进一步脱水后的粉状制品，经复水溶解后饮用。

4.3.2. 果汁保藏原理

果汁保藏的原理是利用热力或其他杀菌方法消灭或抑制果汁中存在的微生物和酶类，并结合真空和密封以隔绝外界微生物的感染，使制品得以久藏不坏。浓缩果汁和果汁糖浆更有提高浓度造成强大渗透压和降低水分活性等保藏作用。果汁粉以脱水保藏作用为主。

4.3.3. 生产工艺

工艺流程：原料选择和处理→取汁→调整、粗滤→澄清过滤→均质、脱气→浓缩（对浓缩果汁）和脱水（对果汁粉）→包装和杀菌→成品贮存。

工艺要点：

① 原料选择和处理。原料要求具有悦目的色泽、独特的风味和香气，糖酸比例适当，维生素 C 含量高，同时汁液丰富，取汁容易，加工适应性良好。适于加工果汁的水果主要有柑桔类、菠萝、苹果、葡萄、莓果类、番石榴、西番莲和猕猴桃等。因加工适应性在品种间有差异性，更需进行品种选择。水果在取汁前尚需经过挑选、消毒、洗涤、分级、切分、烫漂等预处理，具体过程条件因果品种类不同而异。

② 取汁。苹果、菠萝和葡萄等汁液包含在整个果实

中，可采取破碎压榨法取汁；柑桔类具有外皮，汁液存在于桔瓣的汁胞中，常用锉汁机取汁。出汁率约占果实重的45%～80%，因种类、品种、取汁工艺和设备等而异。

③ 澄清过滤。这是透明果汁生产的重要工艺过程，用以除去果汁中有碍于品质和稳定性的悬浮物和胶粒。果汁澄清有明胶单宁法、加热凝聚法、冷冻法和酶法等几种方法。一些商品果胶酶制剂在pH值3～4、温度40℃下澄清效果很好，使用剂量为果汁量的0.05%。澄清后进行过滤，取得清液。

④ 均质、脱气。用于混浊态果汁。均质是用均质机借机械力分散果汁中的悬浮物，以增进稳定性的工艺过程。均质机主要有高压式和超声波式两类。高压均质时压力约为14.7～19.6MPa，超声波均质的频率为18～22kHz。此外，一些胶体磨和超微磨也可用来均质。脱气是排除果汁中空气的过程，有防止果汁成分氧化变色、维生素C损失、金属容器内壁腐蚀等作用。脱气方法有真空、充氮和酶法等几种。真空脱气真空度为80～93.3kPa，酶法是利用葡萄糖氧化酶使果汁中的葡萄糖氧化为葡萄糖酸而耗去罐内果汁中和顶隙内的氧，充氮法是利用压力强烈的氮泡沫排除果汁中的氧气。

⑤ 浓缩和脱水。浓缩果汁常采用真空浓缩，但需考虑芳香物质的回收和回加，所取真空度约为93kPa。也可采用较先进的冰冻浓缩法和反渗透浓缩法。脱水是制取果汁粉的主要过程，常用喷雾干燥法，此法脱水快，可连续生产，制品优于一般烘干法。

⑥ 包装和杀菌。果汁采用马口铁罐和玻璃瓶包装，容量有200mL和250mL。果汁除果汁粉外都要杀菌，目的是消灭或抑制存在的微生物和钝化酶的活性。果汁杀菌均采用巴氏杀菌法，pH值低于3.5的透明果汁一般80℃下30s杀菌即可；混浊果汁为了避免果胶酶对果胶的分解作用，须采取93.3～95℃下30～90s杀菌，有时也可采用温度更高、时间更短的瞬时巴氏杀菌法。一般生产上先装罐密封，然后杀菌。若有无菌装罐设备则可采用先杀菌后装罐密封，如砖形的“利乐”包生产线。

4.4. 蜜 饯

蜜饯是利用食糖的保藏作用，经煮制或腌制而成的糖制果品。所用食糖有蔗糖、蜂蜜、葡萄糖、饴糖和果葡糖浆等，其中以蔗糖为主。食糖对蜜饯的保藏作用在于浓糖液的强大渗透压和降低食品的水分活性。

蜜饯加工历史悠久，欧洲古罗马时代已有记载，在16世纪以前只用蜂蜜制取，其后才改用蔗糖。中国蜜饯也有深远历史，最初也用蜂蜜和饴糖等制取，文献记载颇多，在《食经》、《桔录》、《荔枝谱》、《本草纲目》、《遵生八笺》等古籍中，对梅、李、木瓜、桔和荔枝的糖制都有述及。

4.4.1. 制品的种类

中国的蜜饯产品，原料辅料取材广泛，加工方法多种多样，制品花色品种远远超过其他国家，颇具特色，其中尤以北京、苏州和广州等地最负盛名，有京式、广式和苏式之称。京式以大件果脯为特色，广式以凉果闻名，苏式以花式品种见称。

蜜饯依制品的干湿状态分为糖渍蜜饯和干态蜜饯两类。

(1) 糖渍蜜饯 是果实或果块糖制后保藏在浓度为60%～65%糖液中的制品，如糖渍青梅、蜜樱桃、蜜香橼、红绿瓜等。

(2) 干态蜜饯 是糖制后干燥的制品。干态蜜饯又可分为以下几类。

① 返砂类 一般含糖量达75%以上，待制品冷却后蔗糖结晶返砂，如蜜枣、红绿丝、金桔饼、白糖杨梅等。

② 果脯类 糖制后含糖量达65%～70%，不带糖卤，稍作晾晒，如杏脯、桃脯、苹果脯、梨脯等。在原料处理或糖制时常进行硫处理。

③ 凉果类 用糖较少，常加用甜味剂、酸味剂、香料和甘草等中药材，制品最后经晾干或烘干，如话梅、李咸饼、八珍梅、话李、九制陈皮等。

④ 果糕类 利用含果胶丰富的原料能形成凝胶的性质加工而成，如山楂糕、山楂条、果丹皮、开胃金桔等。

4.4.2. 生产工艺

工艺流程：原料处理→糖制→干燥→包装→成品贮存。

工艺要点：

① 原料处理。包括选择、洗涤、分级、去皮、去芯(核)、切分、划缝、刺孔和预煮等，各种制品各不相同，依原料种类、产品规格和市场要求等而定。如有的需去皮去芯切分，而有的整果划缝或刺孔。原料处理目的在于提高制品品质和利于糖液的渗入。常用的果品有桃、梅、李、杏、金桔、香橼、樱桃、橄榄、杨梅、芒果等。除用新鲜果品外，也可用食盐腌制的果坯和经亚硫酸保藏的果实。

② 糖制。是蜜饯加工的主要操作，有加糖煮制和加糖腌制之分。

a. 加糖煮制 又有一次煮和分次煮、敞煮和真空煮之别。

(i) 一次煮 糖煮操作一次完成，虽省时省工，但容易煮烂，色泽和香气大为受损，生产上只用于蜜枣、金桔饼等果肉紧密或带有外皮的少数果品。为加快渗糖，常进行划缝、刺孔或预煮等处理。

(ii) 分次煮 是原料和糖液几经反复糖煮和冷却的方法。第一次糖煮的糖液浓度约30%～40%，以后每次增加10%，每次糖煮时间很短，只煮沸2～3min，而后

放冷 8～24h。此法渗糖均匀，不易软烂，色香味和营养成分受损少，但加工需时较长。

(iii) 敞煮和真空煮　真空煮是减压下的糖煮，因沸点低，糖分渗透快，制品比敞煮的好。所取真空度约 67～84kPa，煮制温度约 55～70℃。

b. 加糖腌制　用于质地柔嫩不耐煮制的种类或需保持松脆质地的产品，糖渍青梅和蜜樱桃等常用此法。特点是分次加糖，而果品不进行加热，每次沥取糖液进行加热浓缩或加糖来提高糖液浓度，然后再浸渍果品，使果品中糖浓度达到规定要求。

③ 干燥。用于制取干态蜜饯。糖煮后取出晾干，或沥去多余糖液，铺于浅盘中晒干或烘干。烘干温度宜在 50～60℃，不宜过高。如制糖衣蜜饯，可在干燥后进行，即用过饱和糖液处理蜜饯，使在蜜饯表面形成一层糖质薄膜。

④ 包装。糖渍蜜饯用罐头容器包装。装罐时加入清晰透明的新配糖液，糖液量为制品净重的 45%～55%，然后密封，于 90℃下杀菌 20～40min。制品的可溶性固形物含量为 65～68°Brix (白利糖度)，糖分不低于 60%。干态蜜饯包装以防潮防霉为主，一般先用薄膜袋或塑料盒包装，再装入纸板箱中，包装要起到防潮防霉的作用。也可用各种复合塑料薄膜袋印上彩色商标，制成多种方式的零售包装。

4.5. 果　酒

果酒是以果品为原料经酒精发酵酿制而成的低度饮料酒，酒度一般在 8.5～16 度之间。依原料种类不同有葡萄酒、苹果酒、山楂酒、桔子酒、菠萝酒、大枣酒、梨酒、柿酒、猕猴桃酒等近 20 种。但以葡萄酒为大宗，其品质优于一般果酒，是一种传统的国际性商品饮料酒。

4.5.1. 葡萄酒的种类

葡萄酒有发酵酒、蒸馏酒和配制酒 3 类。

(1) 葡萄发酵酒　指一般所说的葡萄酒，由葡萄经酒精发酵而得，按色泽、风味和加工方法的不同，可分为以下几种：

① 干 (红、桃红、白) 葡萄酒，含糖量 4g/L 以下。

② 半干 (红、桃红、白) 葡萄酒，含糖量 4.1～12g/L。

③ 半甜 (红、桃红、白) 葡萄酒，含糖量 12.1～50g/L。

④ 甜 (红、桃红、白) 葡萄酒，含糖量 50g/L 以上。

⑤ 起泡葡萄酒，即香槟酒，也有半干、半甜、甜和极甜 (含糖量 80g/L 以上) 之分，CO_2 压力在 20℃时为 340～490kPa。

(2) 蒸馏酒　葡萄酒的蒸馏酒叫白兰地。而其他水果酿制蒸馏的蒸馏酒要冠以所用水果的名称，如苹果白兰地、桔子白兰地。白兰地酒精含量为 40%～93%，市场上出售的饮用白兰地酒精含量在 40%～45%，而高浓度的白兰地常作勾兑和调整葡萄酒或饮用白兰地、配制葡萄酒之用。

(3) 配制酒　由葡萄酒或白兰地加上水、糖、香精、色素等配合而成。其中有一种叫“味美思”(vermouth)，是在葡萄酒 (红或白) 中加入多种草药和香料而制成，具有滋补作用，有中国型、意大利型和法国型 3 个类型。许多鸡尾酒 (混合酒) 都离不开它，故在国际上与香槟酒、白兰地齐名。

4.5.2. 葡萄酒酿制工艺

葡萄酒的酿制主要是利用葡萄酵母菌将糖分发酵生成乙醇和 CO_2，反应式如下：

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{酵母}} 2CH_3CH_2OH + 2CO_2 + 1190kJ/mol\ (\text{热量})$$

酵母菌生长发育最适温度为 25～30℃。

(1) 红葡萄酒酿制工艺　工艺流程：原料选择→除梗破碎→果浆调整→前发酵→压榨→后发酵→除渣、陈酿→调配装瓶→ (杀菌) →成品贮存。

工艺要点：

① 原料选择。各品牌酒都有其专用的葡萄品种。要求色深，粒小，糖分高，汁液多，香气好而浓，还应考虑有适当的酸分和丹宁。优良品种有赤霞珠、品丽珠、蛇龙珠、黑比诺、法国兰等。

② 除梗破碎。除去破损生霉的果粒，送入除梗破碎机除去果梗，打碎果粒，要求粒粒打碎但不打碎种子和果梗。破碎后及时加入适量亚硫酸或其盐类，防止氧化变色并抑制杂菌生长。

③ 果浆调整。酿酒发酵时，每 1 度糖度只能生成 0.6 度酒，因此果浆糖度不宜低于 20 度，若糖度不足时应适当加用食糖，使糖度超过 20 度；若含量偏高时可用同类果浆加以稀释。

④ 前发酵。又称主发酵。红葡萄酒的前发酵要求酵母增殖快，强度大，品温高，故采用开放式发酵。将果浆注入发酵池 (桶) 时加入酵母液 (酒母)，用量约为发酵液的 2%～10%。红葡萄果浆因有果皮和果肉存在，酵母菌营养条件较好，又因开放式发酵通气性良好，酵母增殖快，以及果皮上浮于液面形成酒帽和品温容易上升等原因，发酵较快，品温在 25～30℃条件下 5～7 天、20～25℃条件下约 10 天前发酵即可完成。酒精发酵除生成乙醇外，还生成少量甘油、琥珀酸、乙酸、甲醇和高级醇等，其中琥珀酸能赋予酒液爽口的口感；甘油能赋予醇厚口味；酸类和醇类在酒的陈酿期中能合成酯类，此种酯类连同高级醇、醛类以及葡萄固有的芳香物质构成了葡萄酒的酒香。

⑤ 压榨与后发酵。前发酵完毕后，开启出酒管放出原酒，而后再进行压榨，取得压榨酒。两者质量不同，应

分别进行后发酵和陈酿。原酒和压榨酒分别装于酒桶中，至酒桶容积的95%，加上桶盖，安上发酵栓进行后发酵。原酒中尚含1%～2%的残糖，通过换桶增加了酒中的空气，使部分酵母复苏，继续进行发酵，进一步降低残糖和促进悬浮颗粒的沉淀。后发酵均采用密闭式发酵，发酵缓慢，品温较低，强度较弱，一般约需4～5周。发酵后期不再有CO_2逸出时，表明后发酵已经完毕，即可加满酒液，闭塞栓孔，静待酵母、悬浮物、酒石（酒石酸氢钾）沉淀后，换桶除渣进行陈酿。

⑥ 陈酿。后发酵后的酒称为新酒，酒液较混，带有酵母味和不良的刺激味。陈酿是新酒贮存于橡木桶中以增进风味、香气等的过程。陈酿期间，酒液经缓慢氧化、酯化、减酸和澄清等理化作用，酒体清澈，口味柔和，气味芳香。葡萄酒需陈酿1～3年。陈酿期间，每年需2次换桶除渣，还能除去酒石。

⑦ 调配装瓶。经陈酿后的酒，为了达到一定的规格和品质指标，常在装瓶前进行调整，即所谓勾兑。勾兑从酒度、糖度、酸度、色调和香气这5个方面进行。调配后的酒常有不协调的“生味”，故需经一段时间贮存，然后精滤装瓶。

⑧ 杀菌。一般采用巴氏杀菌，可以先装瓶密封再杀菌，也可先杀菌再装瓶密封。杀菌条件为72℃下15～20min，或85℃下1～2min。

(2) 白葡萄酒酿制工艺　与红葡萄酒略有不同，主要区别：

① 选用浅色葡萄品种，含酸量稍高。

② 采用取汁发酵，果粒破碎后无需除梗即进行压榨取汁，果汁静置澄清后取清汁进行发酵。

③ 酒精发酵不分前后两个阶段，因中间无压榨过程。

④ 一般都采用密闭式发酵，以防过度的氧化变色和香气减损，故成品以风味、香气取胜。

4.6. 速冻水果

在制冷介质作用下冻结、贮存、销售的果品称为速冻水果。1905年美国开始用冷冻法保藏水果，至1923年美国乌眼冷冻公司才发展了食品速冻技术。中国的食品冷冻工业在1949年后才有发展，20世纪80年代发展较快，试产过的速冻水果有荔枝、龙眼、杨梅、枇杷、草莓、番石榴、桃、李等。

4.6.1. 速冻保藏原理

冷冻食品的保藏作用在于低温和冻结。低温能抑制微生物的活动，延缓各种化学反应速率；冻结更有降低水分活性，促进微生物部分死亡，减少带菌数量的作用。冻结状态下的食品，其残存的微生物不生长繁殖，但冻结并无杀菌作用，一旦解冻，残存的微生物即会恢复生长繁殖，引起产品变质败坏。

水果和蔬菜的冷冻依速度快慢有缓冻和速冻之分。在时间上，冷冻在30min内物料中心温度从－1℃降至－5℃；或在速度上，冻结速度大于或等于5～20cm/h，即为速冻。反之为缓冻。速冻时果品降温迅速，结冰速度快，通过最大冰晶形成温度带（－1～－5℃）的时间短，果品内水分起晶速度快，冰晶体数量多且体积小，细胞内和细胞间隙冰晶体分布较均匀，细胞壁损伤就小，对果品组织质地影响较少，解冻后的产品接近新鲜果品的质地，且细胞液不致于大量流失。而缓冻正相反，冰晶体先在细胞外的间隙形成，冰晶体体积大，细胞内外分布不均匀，且对细胞壁损伤大，解冻后质地绵软，汁液大量流失，故对产品品质影响很大。

4.6.2. 生产工艺

工艺流程：原料的选择和预处理→包装→冻结→冻藏。

工艺要点：

① 原料的选择和预处理。包括原料品种和成熟度的选择、分级、清洗、去皮去核、切分、烫漂等，与罐藏时的操作要求相似。

② 包装。除单果速冻外，冻前需包装。根据产品的性质和用途，在包装时加入糖浆或干糖及抗坏血酸，以增加风味，保留较好的芳香物质，减轻氧化变质。包装材料有纸盒、金属复合罐、聚乙烯和聚丙烯薄膜袋、金属罐等。包装后抽气和密封。散装大件的也可用木桶包装。

③ 冻结。依所用冷冻装置和果品种类而异，有以下几种方法。

a. 冷空气冷冻　先用制冷剂将冷冻室内空气温度降到－30～－40℃，然后用鼓风机将冷空气吹向物料，使果品物料迅速冻结。这种冷冻装置有分批间隙性冷冻隧道装置和流态化单体速冻装置等，其中隧道式冻结装置在果品速冻中应用最广。

b. 间接接触冷冻　常用设备为平板速冻机，包装的产品放于2块可上下移动的平板之间，制冷剂在平板内回流，产品因与平板接触而降温冻结。适用于包装好的产品。

c. 直接接触冷冻　果品与制冷介质或制冷剂直接接触而冻结，有浸渍法和喷淋法两种。用于浸渍的制冷介质有23%的食盐溶液、62%的食糖溶液、67%的甘油、60%的丙二醇；用于喷淋的常为深低温制冷剂，如液氮（－195.8℃）、CO_2（－78.5℃）。

④ 冻藏。冻结后的果品应在低温下冷冻保藏，冻藏的适宜温度为－18～－25℃。冻藏温度越低，品质保持越好，货架寿命越长。贮藏、运输、销售速冻水果都应在低温下进行，任何温度波动都会导致产品质量下降。速冻水果食用前应进行解冻，原则上应缓慢进行，使细胞尽可能

吸收解冻时的汁液。解冻后的水果要立即食用。

5. 经济概况

中国的水果年产量在 20Mt 左右。其中苹果为 5.0Mt 左右，主要产于山东、辽宁、河北、河南、陕西、山西、甘肃等省；柑桔为 4.5Mt 左右，主要产于广东、四川、浙江、湖南、福建、广西、湖北等省（自治区）；梨为 2.5～3.0Mt，主要产于河北、山东、江苏、安徽、辽宁等省；香蕉为 1.5Mt 左右，主要产于广东、福建、广西等省（自治区）；葡萄为 1.0Mt 左右，主要产于新疆、山东、河北、河南、辽宁等省（自治区）。

世界罐头总产量在 40.0Mt 左右，其中以美国、前苏联、日本、英国、法国等为多。中国罐头总产量已达 2.5Mt 左右，约占世界产量的 6.0%～7.0%。水果罐头是罐头中的主要品种，约占总产量的 40%～45%。

世界葡萄酒产量在 33.0～35.0Mt，主要生产国家有意大利、法国、前苏联、西班牙、葡萄牙、阿根廷和德国。世界葡萄酒年贸易量在 9.0Mt 左右，葡萄酒主要出口国有意大利、法国、西班牙、葡萄牙等，主要进口国有英国、前苏联、瑞典、挪威、美国等。中国葡萄酒在汉代已经流行，到唐代已很普遍，诗人王翰有“葡萄美酒夜光杯”的诗句。1892 年山东烟台创建张裕酿酒公司，从国外引进多种葡萄酿酒品种，建立葡萄基地，开设葡萄酒厂，开始了中国葡萄酒的工业化生产，但直到 1949 年后才得到较快的发展。目前中国葡萄酒年产量在 250kt 左右。

基本参考文献

1. 中国农业科学院郑州果树研究所等主编，《中国果树栽培学》，中国农业出版社，北京，1987 年。
2. 陈学平主编，《果蔬产品加工工艺学》，中国农业出版社，北京，1995 年。
3. Cruss, W. V., “Commercial Fruit and Vegetable Products”, 4th, Mc Graw-Hill Book Co., Inc., New York, 1958.
4. Woodroof, J. G., Luh, B. S., “Commercial Fruit Processing”, The AVI Publishing Co., Inc., Westport, Conn., 1986.

shuilüshi

水铝石　Diaspore; β-Alumina Monohydrate

见铝化合物　1. 无机铝化合物。

shuini he hunningtu

水泥和混凝土 Cements and Concrete

张大同 中国建筑材料科学研究院水泥研究所（1.）
陈鹤云 中国建筑材料科学研究院房建研究所（2.）

1. 水泥 …… 74
1.1. 概述 …… 74
1.2. 通用水泥的组成 …… 74
1.2.1. 硅酸盐水泥熟料 …… 74
1.2.2. 其他组分 …… 76
1.3. 通用水泥的标准水泥 …… 77
1.4. 水泥的粉磨、运输和贮存 …… 78
1.5. 水泥的水化、凝结、硬化特征 …… 78
1.5.1. 水化 …… 78
1.5.2. 凝结、硬化 …… 78
1.5.3. 水化热 …… 78
1.5.4. 水泥的体积安定性 …… 78
1.5.5. 强度 …… 79
1.5.6. 湿胀与干缩 …… 79
1.5.7. 徐变 …… 79
1.5.8. 热胀 …… 79
1.5.9. 透水性 …… 79
1.5.10. 抗化学侵蚀 …… 79
1.6. 水泥的检验 …… 79
1.6.1. 细度 …… 79
1.6.2. 标准稠度用水量 …… 80
1.6.3. 凝结时间 …… 80
1.6.4. 体积安定性 …… 80
1.6.5. 强度 …… 80
1.6.6. 水化热 …… 81
1.6.7. 干缩率 …… 81
1.6.8. 抗侵蚀性 …… 81
1.7. 特种水泥 …… 81
1.8. 毒性与环保 …… 81
1.9. 经济概况 …… 82
2. 混凝土 …… 82
2.1. 概述 …… 82
2.2. 原材料 …… 82
2.2.1. 水泥 …… 82
2.2.2. 集料 …… 82
2.2.3. 外加剂 …… 83
2.2.4. 水 …… 83
2.2.5. 掺合料及聚合物 …… 83
2.3. 制造 …… 84
2.3.1. 配合比设计 …… 84
2.3.2. 生产工艺 …… 84
2.3.3. 混凝土拌合物性能 …… 84
2.4. 性能 …… 84
2.4.1. 物理性能 …… 84
2.4.2. 机械性能 …… 85
2.4.3. 耐久性 …… 86
2.5. 特种混凝土 …… 86
2.5.1. 轻混凝土 …… 86
2.5.2. 重混凝土 …… 86
2.5.3. 水工混凝土 …… 86
2.5.4. 防水混凝土 …… 86
2.5.5. 道路混凝土 …… 86
2.5.6. 耐火混凝土 …… 86
2.5.7. 耐酸混凝土 …… 86
2.5.8. 纤维混凝土 …… 86
2.5.9. 聚合物混凝土 …… 87
基本参考文献 …… 87

1. 水 泥

1.1. 概 述

水泥是一种细磨的无机非金属材料，加适量水拌和后呈塑性浆体，能把砂、石等材料胶结在一起，并能在空气或水中硬化形成具有稳定体积和稳定强度的水硬性胶凝材料。水泥的种类很多，按其主要水硬性物质分为硅酸盐水泥、铝酸盐水泥、硫铝酸盐水泥、氟铝酸盐水泥等；按其主要性能和用途分为通用水泥、专用水泥和特性水泥等。中国研制开发的水泥约有60多种，目前经常生产的有20多种，从产量上讲95%以上是不同类型的通用硅酸盐水泥。

硅酸盐水泥在国际上称为波特兰（Portland）水泥，也是通常所说的“水泥”。这种水泥是所有水泥中历史最长的一种，它是由“气硬性”石灰的生产演变过来的。在水泥出现之前几乎所有的胶凝材料都是不抗水的，1756年英国人J. Smeaton（1724～1792年）为了建造Plymouth附近的灯塔需要找到一种水硬性好的胶凝材料，通过研究他发现在石灰石中带入粘土烧出来的石灰具有水硬性。此后人们开始用含粘土石灰石烧制水硬性石灰的研究，发现当采用含25%～30%粘土的石灰石时可以获得最稳定的水硬性石灰。1824年英国人J. Aspdin通过煅烧人工配合的石灰石和粘土混合物第1次获得1种胶凝材料产品，这种产品做成的人工石类似于英格兰Dorsets hire州Portland半岛海岸出产的缅状石灰石，因此他把这种产品称之为Portland cement（波特兰水泥）。1843年他的儿子W. Aspdin在伦敦附近建厂生产波特兰水泥，从此也就揭开了现代水泥工业的发展史。1850年德国第一个水泥厂建成，1870年美国首次出产水泥熟料，1889年中国唐山上敏土厂投产。

随着水泥生产的发展，水泥工艺技术、生产技术和标准化等一批成果的投入，又极大地加速了水泥的发展。W. Michoells（1840～1911年）于1868年出版的《水硬性砂浆》首次指出了水泥生产中的配料原则与方法。1877年回转窑专利产生，1887年第1台回转窑在英国建成，美国、德国和中国的第1台回转窑建成时间分别是1895年、1896年和1906年。1878年德国首次颁布水泥标准，之后英国和美国于1904年也制订了相应水泥标准。中国第一部水泥标准始于1952年，正式颁布于1962年。

在水泥工艺技术和使用方法日趋发展情况下，水泥新品种不断出现。在波特兰水泥范围里，白色硅酸盐水泥、膨胀硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、高抗硫硅酸盐水泥、油井水泥等相继在1880～1930年间出现。与波特兰水泥在组成上完全不同的高铝水泥也于1908年在法国制成。中国水泥新品种的出现主要集中在1949年以后，具有世界独创的，人们称之为第3系列水泥——硫铝酸盐水泥和铁铝酸盐水泥分别在1974年和1983年由王燕谋、苏慕珍、邓君安等研制成功并投入工业化生产，标志着中国对水泥性能和水泥新品种的研究站到了世界前列。

1.2. 通用水泥的组成

通用水泥中必要的组分为硅酸盐水泥熟料和调凝用的调凝剂。常用调凝剂为天然的二水石膏和硬石膏。次要组分为混合材料，它们又分为活性和非活性两类。活性混合材料主要是符合相应标准要求的粒化高炉矿渣、火山灰质材料和粉煤灰；非活性混合材料主要包括石灰石、砂岩和活性要求达不到标准的矿渣、火山灰质材料和粉煤灰。水泥生产中间转窑窑尾收集的窑灰作为一种特定的材料可成为某些水泥的组分。不同品种的水泥，其允许掺用的混合材料种类和掺入量在各国标准中都有明确的限制，这种限制目前各国还不统一。

通用水泥生产时还允许加入少量的工艺外加物，但它不应对水泥性能产生不良影响。

1.2.1. 硅酸盐水泥熟料

硅酸盐水泥熟料，简称水泥熟料，国际上称为波特兰水泥熟料。它是以石灰石和粘土为主要原料，按适当比例配制成生料烧至部分或全部熔融并经急冷获得的产物。

（1）成分 硅酸盐水泥熟料的主要化学成分为CaO、SiO_2、Al_2O_3和Fe_2O_3，它们是形成水泥熟料活性矿物的化学物质。次要成分有MgO、TiO_2、Na_2O、K_2O、SO_4^{2-}等，一般是由于原材料中杂质带入而非故意配入的。硅酸盐水泥熟料中的矿物成分有硅酸三钙、硅酸二钙、铝酸三钙和铁铝酸钙，此外还有少量游离氧化钙、方镁石、钛钙石等，其组成范围大致如表1所示。

表1 硅酸盐水泥熟料的矿物组成

成 分	化 学 式	简 写	含量，%（重量）		
			最低	最高	平均
硅酸三钙	$3CaO \cdot SiO_2$	C_3S	45	75	62
硅酸二钙	$2CaO \cdot SiO_2$	C_2S	5	35	15
铁铝酸钙	$2CaO \cdot (Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3)$	C_4AF	4	17	10
铝酸三钙	$3CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A	3	13	7
游离氧化钙	CaO	f-CaO	0.1	4	1
方镁石	MgO	MgO	0.5	4.5	1.5

C_3S是水泥熟料中最重要的矿物，也是硅酸盐水泥特性的主要来源。它硬化快、强度高、其含量对水泥性能至关重要。常温下C_3S为三斜晶系，无明显解理，折射率$n_g=1.7172$，$n_p=1.7139$，负光性。实际水泥熟料中的C_3S常固溶有MgO、Al_2O_3、Fe_2O_3等，晶型发生变异，国

际上把这种矿称为 alite，又称为 A 矿。

C_2S 是熟料烧成过程中没有吸收 CaO 形成 C_3S 而留下的中间产物，它水化硬化速度慢，但有很高的后期强度。在不同温度下它有不同晶型，其中常温下稳定的 γ 型是无水硬性的，在水泥熟料生产时用急冷的方法力求使它保留 β 型避免形成 γ 型。当 C_2S 由 β 型向 γ 型转化时体积增大 11%，使熟料块出现粉化现象。C_2S 在实际熟料中常含有 Al、Fe、K、Ti、V 和 Cr 等离子，因而其晶形与纯 C_2S 不完全一致，国际上把这种含其他离子的 C_2S 称为 belite，又称为 B 矿。

C_4AF 是一个固溶体，它包含了水泥熟料中所有 Fe_2O_3 的成分，并能与多种成分固溶，如最多可固溶 2% 的 MgO。它是为使熟料形成过程中产生更多的液相以加速 C_3S 的生成而安排的。它具有较高的抗硫酸盐侵蚀性能和较低的水化热。

C_3A 是熟料中水化硬化最快的矿物，它对水泥凝结和早期强度有很大影响，属等轴晶系，密度 3.04g/cm³，折射率 1.710。

f-CaO 是熟料烧成过程中未被化合的 CaO，在熟料生产时是不希望得到但又不可能没有的物质。它的水化速度常因其中 SiO_2 含量不同而不同，水化时固相体积增加，如发生在水泥硬化以后则将产生膨胀应力，当水泥石不能抑制这种膨胀时，结构就会破坏。

方镁石也称游离氧化镁。在硅酸盐水泥熟料的配料范围内，MgO 不能与其他成分形成矿物，而只能固溶在其他矿物之中，但这种固溶量有限，余下的以结晶的方镁石存在。方镁石的水化速度极慢，而且水化后固相体积增加至 2.4 倍，所以当含量高时会造成硬化体的破坏。

(2) 原材料　生产水泥熟料的原材料主要为石灰质和粘土质两大类，此外还需少量调节性的铁质、硅质或铝质原料，其中天然的原材料见表 2。

表 2　水泥熟料天然原材料

石灰质	粘土质	硅　质	铁　质	铝　质
石灰石	粘　土	砂　岩	硫铁渣	铝矾土
泥灰岩	黄　土	河　砂	铁矿粉	煤矸石
大理石	页　岩	粉砂岩		
白　垩	泥　岩			
贝　壳	粉矿岩			
	河　泥			

此外不少工业废渣，如矿渣、炉渣、粉煤灰矸石等也可用于熟料生产。

在用石膏制硫酸烧水泥时也用石膏作为石灰质原料。

每种原材料的使用都要虑及熟料性能、熟料中有害成分的含量、与其他原材料的匹配、制造工艺的适应等因素，需通盘权衡并经试烧后确定。

(3) 原材料的配合　熟料的生产是根据熟料性能特点、煅烧工艺适应性和原材料的化学成分按矿物组成与化学成分之间一定关系来确定各种原材料在生料中的配合比。这就是常用的 3 个系数，习惯称为率值，它们是石灰饱和系数、硅酸率和铝氧率。

石灰饱和系数 KH：

$$KH=\frac{CaO-(1.65Al_2O_3+0.35Fe_2O_3)}{2.8SiO_2}$$

或 $KH=$

$$\frac{CaO-(f\text{-}CaO+1.65Al_2O_3+0.35Fe_2O_3+0.70SO_3)}{2.8SiO_2}$$

从理论上讲，$KH=1.0$，表示熟料中无 C_2S，$KH=0.67$，表示无 C_3S。实际上大都控制在 0.92 左右。

英国把石灰饱和系数表达为：

$$LSF=\frac{CaO-0.70SO_3}{2.8SiO_2+1.2Al_2O_3+0.65Fe_2O_3}$$

硅酸率 n：

$$n=\frac{SiO_2}{Al_2O_3+Fe_2O_3}$$

它反映熟料中硅酸盐矿物与熔剂矿物（C_3A+C_4AF）间的比例大小，也决定生料的煅烧难易程度，一般在 2.2 左右。

铝氧率 P：

$$P=\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

它反映出熟料中 C_3A 和 C_4AF 矿物的比例，P 值高液相粘度大，生成 C_3A 多，熟料早强高，反之 C_4AF 多，液相粘度小。当 $P\leqslant 0.64$ 时熟料中的 Al_2O_3 全部生成 C_4AF。

具体设计时先确定 3 个率值及其波动范围，然后根据原料化学成分，计算出烧成熟料后达到 3 个率值时生料中原料各组分的比例。有时因某个化学成分偏小或偏高，用现有的原料达不到预定率值要求时，要么修改预订率值，要么引入调整原料。

(4) 熟料的烧成　目前熟料的烧成都由生料历经预热、脱水分解、烧成、冷却 4 个阶段来完成。按生料加水多少分干法、半干法和湿法 3 种烧成方法，按窑型分立窑和旋窑 2 种。

立窑是将生料球和煤一起从顶部加入窑内，空气从窑下部通入，物料在煅烧过程中靠自重自上向下运动历经 4 个阶段，最终从窑下部排出。它属于半干法，按加料和卸料的机械化程度不同分为普通立窑和机械化立窑。

立窑的热效率高、投资少，但单机能力低，目前常用的、比较成熟的1台立窑年生产能力不超过88kt/a。

旋窑是一个以1.2～2.0r/min转动，倾斜3°～4°的圆筒形窑炉，生料从高端进入，熟料从低端连续排出，燃料和空气从低端吹入，废气从高端进入烟囱。火焰附近温度可达1800～2000℃，物料靠筒体的转动沿下部向低端移动，从高端至低端可分烘干预热带（15～805℃）、分解带（805～1200℃）、放热反应带（1200～1400℃）、烧成带（1400～1510℃）、冷却带（1510～200℃）。

自1887年英国建成第一台旋窑后，旋窑生产技术发展非常迅速，围绕着节能降耗窑型不断翻新，现有窑型如下。

a. 湿法长窑　生料以料浆入窑，含水率约35%上下。

b. 半干法窑　生料以料球形式入窑，料球含水率约12%～15%。

c. 干法窑　生料以干粉形式入窑。

d. 新型干法窑　生料以干粉形式入窑并经窑内废气悬浮预热，甚至部分预分解。

e. 窑外分解窑　它也是以干生料粉入窑，但其分解带被移至预热器和窑之间的分解设备中进行，分解炉内所用燃料约是熟料烧成总需要量的一半。

无论哪种窑型，生料变成熟料过程中的反应是相同的，它们的过程如下。

a. 预热反应带　粘土脱水、有机物煅烧、高岭土脱水生成偏高岭土或无定形SiO_2、Al_2O_3的混合物。这些反应吸热少、物料升温快。

b. 分解反应带　碳酸盐分解，理论上$CaCO_3$在896℃时分解需吸热1660kJ/kg，所以物料升温速度很慢，生成物主要为CaO、CA、C_2F、C_3S等。

c. 放热反应带　大多数氧化物互相发生反应形成C_2S、C_4AF、C_3A等矿物，物料升温很快。

d. 烧成反应带　出现液相，C_2S在液相中吸收CaO形成C_3S。

e. 冷却带　熟料已经形成，通过快速冷却阻止C_2S分解和β-C_2S向γ-C_2S转化，并减少MgO结晶，增加易磨性。

(5) 熟料的特性　熟料是水泥的主要组分材料，在制成水泥之前，它的特性一般从化学成分、强度标号来衡量。化学成分中的f-CaO含量反映烧成的好坏和制成水泥后的安定性。旋窑应控制在1.0%以下，立窑要求不超过2.5%。从其他成分则可计算出熟料中的4大矿物含量，从而可进一步预测熟料的特性。

熟料的强度标号是按规定细度（比表面积300m²/kg±1m²/kg）条件下测得标准强度，按GB 175P·I硅酸盐水泥强度指标值衡量算出相当标号来表示。

旋窑熟料还用g/L来衡量，其测定方法是把5～7mm颗粒，装在半升容器内测重量，以g/L表示，一般在1500～1600g/L范围内，太低反映出欠烧，太高则过烧。当立窑熟料测g/L值时，取5～10mm颗粒进行。

1.2.2. 其他组分

(1) 石膏　石膏是通用水泥常用调凝剂，几乎所有通用水泥中都加有石膏。石膏的作用是使水泥和水以后的流动性或可塑性保留相当长的时间以便于施工操作。其原理是石膏溶解后与C_3A或C_3A的水化物生成水化硫铝酸钙，形成一个阻隔层，妨碍水与水泥颗粒的接触，从而延缓了矿物的水化速度。石膏不仅起调凝作用还能提高早期强度改善某些水泥性能，但有一个适量，超过之后反而会影响后期强度和体积安定性。

用于水泥中的石膏大都为天然石膏，使用这类石膏只要求含量符合标准，中国天然石膏大都产于西北，对东北和东南地区水泥生产是一种制约。水泥标准中规定，也可用工业副产石膏，但使用前应经过试验批准并注意其有害成分含量的控制。

(2) 粒化高炉矿渣　粒化高炉矿渣是高炉炼铁时从炉底排出的熔渣经淬冷成粒而成，大部分为玻璃体，含有少量铝方柱石（C_2AS）、钙长石（CAS_2）、镁方柱石（C_2MS_2）、硅酸一钙（CS）、硅酸二钙（C_2S）等，化学成分范围：

物质	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO
含量,%	30～40	5～18	0.3～3.0	35～45	3～14	≤1.0

矿渣本身能水化硬化，其水硬活性主要取决于CaO、Al_2O_3的含量，含量越高活性越大；其次与淬冷程度有关，淬冷越完全活性越高。当CaO含量超过50%时会影响玻璃化程度。现在用质量系数K和松散容重及大于10mm颗粒含量来评定控制矿渣的活性。

$$K=\frac{CaO+MgO-Al_2O_3}{SiO_2+MnO+TiO_2}$$

$K\geqslant1.20$、松散容重≤1.20kg/L、10mm颗粒含量≤8%、最大粒径≤100mm的矿渣被作为具有水硬活性的混合材料。

矿渣中往往含有有害成分，有的对水泥性能不利，有的对环境有害，在用于水泥生产时必须严格控制，并符合GB203要求。有害成分主要有以下几方面。

a. 二氧化锰　MnO_2在矿渣中与硫生成MnS，使CaS的量减少，CaS在水泥水化时有利于矿渣的活性激发，而MnS水化时固相体积增加24%，若过量存在对水泥强度发展不利。但对锰铁渣例外，因锰铁渣的形成温度高，MnO与S之间的关系与铁渣时不完全相同。

b. 硫　硫本身无害，但它与MnO_2有前述关系所以也予以控制。

c. 二氧化钛　TiO_2与CaO作用生成钛钙石（CaO·

TiO_2)。CaO 成分是矿渣活性的主要因素，而钛钙石是无水硬性的，TiO_2 越多矿渣活性越低。

d. 氟　在矿渣中氟可以枪晶石（$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot CaF_2$）形式存在，水泥水化时其中 F 可以溶出，影响水泥凝结时间。

e. 放射性　某些铁矿中含有放射性同位素，其中大部分进入渣中，在用于水泥生产时应将它控制在一个安全的范围之内。

目前矿渣被允许用于Ⅱ型硅酸盐水泥（P·Ⅱ）、普通硅酸盐水泥（P·O）、矿渣硅酸盐水泥（P·S）和复合硅酸盐水泥（P·C）等通用水泥中。

(3) 火山灰质混合材料　火山灰质混合材料以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主要成分，本身不具有胶凝性，但细磨后与水和石灰拌和后能在空气和水中硬化。活性的来源主要是玻璃态的 SiO_2 和 Al_2O_3，活性的评定是火山灰水泥的火山灰性试验和 28 天龄期的抗压强度比。

根据成因火山灰质混合材料分为两大类，天然的有火山灰、凝灰岩、沸石、浮石、硅藻土等，人工的有煤矸石、烧页岩、烧粘土、煤渣、硅质渣等。

火山灰质混合材料的共同特点是具有很大的内比表面积，掺入水泥后，在达到相同胶砂流动性时所需水量比不掺的要大。因而凡掺火山灰质混合材料的水泥早期强度较低，抗冻性较差。

除活性外，火山灰质混合材主要控制其烧失量、硫化物等含量，其相应标准为 GB 2847，它可用于普通硅酸盐水泥（P·O）、矿渣硅酸盐水泥（P·S）、火山灰质硅酸盐水泥（P·P）和复合硅酸盐水泥（P·C）等 4 种通用水泥中。

(4) 粉煤灰　粉煤灰是粉煤燃烧后在收尘器中收集的灰渣，大都以球形玻璃体存在，密度 1.9～2.4g/cm³，松散容重一般为 550～800kg/m³，主要化学成分为 SiO_2 和 Al_2O_3，含有少量 α-石英、莫来石、方解石、β-C_2S 等矿物，同时含有未燃的碳。除特殊情况外，它实际上属于火山灰质材料，其活性主要取决于玻璃体的量和颗粒的粗细程度。它与火山灰质混合材料不同地方是内比表面积较小，特别是细颗粒部分（大颗粒实际上由小颗粒粘结而成），所以被广泛用于增加新拌混凝土的流动性。

粉煤灰可用于普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥（P·F）和复合硅酸盐水泥等通用水泥中，其品质要符合 GB1596。

(5) 非活性混合材料　按相应标准衡量，活性指标达不到要求，而其他指标都能满足时的矿渣，火山灰质混合材粉煤灰和 Al_2O_3 含量≤2.5%的石灰石、砂岩、生页岩等，它们在水泥中主要起改善颗粒级配用，但仍有不太明显的化学反应，同时还能促进其他水泥矿物的水化，适当的掺量能对水泥性能起良好作用。

(6) 其他　还有一些材料也可用于某些品种水泥中，但在通用水泥中用得不多。

a. 回转窑窑灰　可用于普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥和复合硅酸盐水泥中，它是水泥回转窑窑尾收尘器上收集下来的粉尘，含有窑中各个带的物料成分。

b. 粒化电炉磷渣　可用于复合硅酸盐水泥的组分，是电炉法生产黄磷时排出经淬冷成粒的渣。成分类似于高炉矿渣，但其中 P_2O_5 和氟离子含量较高，这些成分可引起钢筋锈蚀，必须加以控制。

c. 增钙液态渣　可用于复合硅酸盐水泥的组分。是液态排渣炉内，在煤粉中有意识掺入石灰石粉煅烧时，形成的熔渣。石灰石的掺入主要为降低煤灰熔点，增加渣内的 CaO 含量。

d. 铬铁渣　可用于复合硅酸盐水泥的组分。它是冶炼铬铁的工业废渣，成分类似于高炉矿渣，但用于水泥时应严格控制其中的高价铬。

e. 粒化高炉钛矿渣　可用作复合硅酸盐水泥的属非活性组分。它是高炉冶炼矾磁铁矿时排出的淬冷渣，其中 TiO_2 含量一般在 20%左右。

1.3.　通用水泥的标准水泥

通用水泥包含 6 个品种 7 种水泥，每种水泥的基本组成是硅酸盐水泥熟料和少量石膏，差别仅在于所用混合材料的品种和掺加量，它们的名称和代号如表 3 所示。

表 3　通用水泥的标准水泥

标准水泥	代号	标准号	熟料＋石膏 %	掺合料名称
Ⅰ型硅酸盐水泥	P·Ⅰ	GB 175—92	100	
Ⅱ型硅酸盐水泥	P·Ⅱ	GB 175—92	≥95	石灰石或矿渣
普通硅酸盐水泥（简称普通水泥）	P·O	GB 175—92	≥85 ≤94	矿渣、火山灰质、粉煤灰、窑灰、非活性混合材
矿渣硅酸盐水泥（简称矿渣水泥）	P·S	GB 1344—92	≥30 ≤80	矿渣、火山灰质、粉煤灰、石灰石、窑灰
火山灰质硅酸盐水泥（简称火山灰水泥）	P·P	GB 1344 92	≥50 ≤80	火山灰质混合材
粉煤灰硅酸盐水泥（简称粉煤灰水泥）	P·F	GB 1344—92	≥60 ≤80	粉煤灰
复合硅酸盐水泥（简称复合水泥）	P·C	GB 12958—91	≥50 ≤85	活性混合材、非活性混合材、新发现的混合材

每种标准水泥都有细度(或比表面积)、凝结时间、安定性、强度和有害成分的限制与规定，水泥出厂时必须符合相应的规定。

1.4. 水泥的粉磨、运输和贮存

水泥的粉磨通常也是水泥的制成阶段。它是将熟料和一定比例的次要组分细磨并达到均一的过程。熟料和次要组分一起进入磨内的为混合粉磨，反之称分别粉磨。

水泥粉磨很久以来使用管球磨机，这种磨机能耗大，效率低，电耗在35kW/t水泥上下，常用不同形式衬板、不同类型选粉机、入磨物料预粉碎等办法来降低能耗。最近将粉磨水泥原料的立式磨用于水泥的粉磨，节电可达25%～30%，但用这种磨必须设法加大水泥颗粒组成范围，否则制成水泥的早期强度低，需水量大，凝结慢、泌水严重。

水泥的运输分袋装运输和散装运输2种，袋装水泥的标准袋重为50kg，但也可供需双方协商确定。袋装水泥也有采用集装方式运输，以减少破损和装卸工作量。散装运输是把水泥直接注入运输工具的容器中，中国把大包装袋运输也归入散装运输。

无论采用何种运输方式，水泥在运输和贮存过程中都应防止受潮和避免与其他粉粒物料混杂，特别是糖、煤及化工产品。

1.5. 水泥的水化、凝结、硬化特征

水泥的水化主要是熟料矿物的水化，次要组分主要是发生二次反应，水泥性能是水化的综合结果。

1.5.1. 水 化

在无限量水作用下，熟料矿物绝大部分全能水解，但水泥实用时都尽可能减少用水量，这种情况下水化过程和生成物极为复杂，主要反映在以下几方面。

(1) 硅酸盐的水化

C_3S $3CaO \cdot SiO_2 + H_2O \longrightarrow \underset{\text{凝 胶}}{CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O} + Ca(OH)_2$

$\beta\text{-}C_2S$ $2CaO \cdot SiO_2 + H_2O \longrightarrow \underset{\text{凝 胶}}{CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O} + Ca(OH)_2$

生成物 $CaO\ SiO_2\text{-}H_2O$ 一般用C-S-H表示，其组成比例不定。C_3S 的水化速度很快，有资料认为10min水化深度可达10～20μm，$\beta\text{-}C_2S$ 水化速度仅及 C_3S 的1/20。

(2) 铝酸盐与铁铝酸盐的水化

C_3A 常温下反应式

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + H_2O \longrightarrow$$
$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O + 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$$
六方晶系

这2种水化物为亚稳状态很易转化为 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$（立方晶系），在温度高于30℃时转化加速，高于80℃时直接生成立方晶体。

C_3A 的水化速度非常快，是水泥不正常凝结的主要根源，当有石膏存在时，上述水化反应为：

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 26H_2O \longrightarrow$$
$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$$

其产物为针状的钙矾石，一般简写为 $C_6A\bar{S}_3H_{32}$，它的溶解度很低，在 C_3A 表面形成阻隔层，妨碍水与 C_3A 的接触，减缓了 C_3A 的水化速度，从而对水泥起调凝作用。

C_4AF $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + 7H_2O \longrightarrow$
$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + \underset{\text{胶体}}{CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot H_2O}$$

C_4AF 水化速度只及 C_3A 的1/6，而且CFH的形成会进一步延缓它的水化。

(3) 混合材料的参与反应 水泥中有混合材料时，其中活性组分也会参与水化反应。如矿渣中的 C_2AS、CAS_2、C_2MS_2、C_2S、CS等遇水后自身缓慢水化，当在熟料矿物水化形成的 $Ca(OH)_2$ 激发下会加速水化并与 $Ca(OH)_2$ 化合形成高钙的水化物。又如火山灰质混合材中的无定形 SiO_2 和 Al_2O_3 将与 $Ca(OH)_2$ 作用形成水硬性水化物。

1.5.2. 凝结、硬化

水泥和水之后，随着水泥的水化，浆体逐渐失去流动性，进而具有一定的机械强度，这就是凝结硬化过程，它既与水泥水化进程密切相关，实际使用中也与水泥浆体的用水量和环境温度密切相关。

1.5.3. 水 化 热

熟料矿物在水化过程中放出的热量称之为水化热。由于矿物水化过程与颗粒度和温度密切相关，不同研究者测得的熟料矿物水化热不完全一致，其范围如下。

C_3A	836～1372kJ/kg
C_3S	489～569kJ/kg
$\beta\text{-}C_2S$	232～259kJ/kg
C_4AF	125～464kJ/kg
$f\text{-}CaO$	1150kJ/kg
MgO	840kJ/kg

要想获得较低水化热的水泥，其 C_3A、$f\text{-}CaO$ 含量应尽可能低。实际使用时，水泥水化热放出主要集中在头3天，以后的放出热量很少。

1.5.4. 水泥的体积安定性

水泥浆体在不失水的条件下，水化过程中固相体积增加，但总的体积略有减小，这种变化是均匀的。当水泥

熟料存在 f-CaO 和方镁石时，它们在熟料中分布不均匀，大多水化发生在水泥浆体硬化之后，水化后水化物的固相体积较未水化时的 f-CaO 和方镁石有较大地增加，从而造成浆体内部的局部应力，当达到足够大时会引起结构破坏，这种现象就是水泥体积不安定性。

1.5.5. 强　度

水泥强度是在水泥浆体硬化以后才表现出来，由于水泥的作用是以其浆体将砂、石、钢筋等联结成一体，所以硬化水泥浆自身的结构强度和与砂石等的粘结强度是水泥质量的最重要指标。为了反映这2种性能，世界各国都用标准砂浆制成的试块，养护至一定时间后测试块的受拉（折）和受压极限值来表达。水泥的抗压强度比抗拉强度高出近10倍，因此工程上主要利用水泥抗压高的性能。

水泥强度与水化物的数量、形态和浆体孔隙结构有关，其中与孔隙率的关系式如下。

$$D=D_0(1-\rho)^n$$

式中　D ——水泥浆硬化体抗压强度，MPa；

D_0 ——硬化水泥浆无孔隙时的抗压强度，MPa；

ρ ——硬化水泥浆体中的孔隙率；

n ——常数。

孔隙率从蒸发水计算得到时：

$$D_0=300\text{MPa}\qquad n=2.5\sim3.0$$

孔隙率仅为浆体中空气所占体积时：

$$D_0=200\text{MPa}\qquad n\approx4.5$$

水泥浆中的孔隙率主要由制备浆体时所用水形成，为提高强度，使用时应尽可能降低水与水泥的比例（水灰比），在低水灰比时，水灰比的增加，抗拉（折）强度下降的速度比抗压强度快，在高水灰比时，正好相反。

干燥的水泥浆体比水饱和的强度高。

1.5.6. 湿胀与干缩

水泥浆硬化体因吸水产生的体积膨胀为湿胀，因干燥造成体积收缩为干缩。水泥浆硬化体的收缩还可因化学作用（如碳化）和其他物理作用（如降温）引起。

1.5.7. 徐　变

水泥浆硬化体在恒定荷载下发生的除弹性变形和干缩以外的变形称为徐变或蠕变。徐变是一种外力消失后不能立即消失的变形。徐变产生很快，1～2年后减缓。当荷载不到破坏荷载一半时，徐变很小。强度较高的，一般徐变较小。含水量对徐变也有影响。

1.5.8. 热　胀

硬化水泥浆体的热胀取决于其含水量，全干状态和水饱和时为最低，此时热胀系数为 $11\times10^{-6}K^{-1}$。当环境相对湿度为70%时，其热胀系数是这个数值的2倍。

1.5.9. 透 水 性

硬化水泥浆的透水性取决于它的孔隙率，当孔隙含量≤20%（体积）时，透水率几乎为零。这孔隙率是0.50水灰比情况下完全水化时的硬化浆体孔隙率。

1.5.10. 抗化学侵蚀

硬化水泥浆体的侵蚀是碱性物质、酸和可溶性的盐类或具有可交换阳离子的物质从表面溶解水泥浆体，生成易溶于水的产物，有的生成物则溶解度小但固相体积增加，造成局部膨胀应力。常见的侵蚀有以下几种。

（1）溶出侵蚀　暂时硬度很低的水将硬化水泥浆中的 $Ca(OH)_2$ 溶出，而 $Ca(OH)_2$ 的浓度是水化物的稳定条件，若 $Ca(OH)_2$ 不断被溶出，则硬化体结构逐渐被破坏。当水中有 SO_4^{2-}、Cl^-、Na^+、K^+ 等离子时会提高 $Ca(OH)_2$ 在水中的溶解度，会加速溶出侵蚀。

（2）碳酸、无机酸及镁盐侵蚀　含过量 CO_2 的水与硬化体中的 $Ca(OH)_2$ 作用形成可溶性的 $Ca(HCO_3)_2$，使硬化体破坏。镁盐中的镁离子与 $Ca(OH)_2$ 产生交换反应形成 $Mg(OH)_2$，当有大量镁盐时，水泥硬化体中的 $Ca(OH)_2$ 会逐渐消失，使硬化体中液相碱度降至pH 10.5以下，促使水化物分解。

（3）硫酸盐侵蚀　硫酸根与水泥浆体的 $Ca(OH)_2$ 和水化铝酸钙作用生成 $CaSO_4\cdot2H_2O$ 和钙矾石，造成局部体积膨胀进而导致结构破坏。

水泥实际使用时遇到的往往不是单一的侵蚀作用，如海水中有 Mg^{2+}、SO_4^{2-}、Cl^-、Na^+ 等，此外还有物理的冻融、冲刷等，所以海工混凝土的耐久性需要认真对待。

通用水泥中掺混合材，水泥抗硫酸盐侵蚀能力较强。而不掺混合材，水泥的抗碳酸侵蚀能力较好。

1.6. 水泥的检验

水泥实际上不是成品而是原料，为了评定其制成制品后的品质，任何一种水泥都须在特定条件下检验其性能。常检项目有细度、凝结时间、体积安定性、强度等，某些情况下需检的项目还有水化热、干缩率、抗侵蚀性等。

1.6.1. 细　度

水泥的粗细程度直接影响水泥的水化速度，最终影响水泥的强度、需水性等是水泥制成必须控制的参数之一。细度有3种表示方法，因而有3种测定方法。

（1）筛余　用规定孔大小的试验筛对样品进行筛分析，测出样品的筛余百分数。除硅酸盐水泥外，其他通用

水泥都用这种方法测定和表示。水泥试验筛规定的筛孔为0.080mm方孔，具体操作方法在GB 1345中规定。这种表示方法只反映了水泥中大于某粒径的颗粒含量（重量百分数），对通过颗粒中的大小和含量无所表示。

(2) 比表面积 单位重量的水泥所具有的表面积。它是用一种仪器测定在规定压差下空气通过规定孔隙试料层所需时间，根据Poiseuille定律的公式计算出来的。具体测定方法在GB 8070中有详细规定。这种方式对水泥细度反映较筛余全面，但所用方法对具有多孔物质的物料不适用，通用水泥中只有硅酸盐水泥使用这种方式。

(3) 颗粒组成 即水泥中大小颗粒的含量，也叫颗粒级配。现代的测定方法是用激光衍射。这种表达方式更全面地反映出水泥颗粒大小及其比例的合理性。但在实际生产中过于麻烦，主要用于研究工作。

1.6.2. 标准稠度用水量

水泥凝结时间和安定性的测定，均规定所用水泥浆的可塑状态一致，这种可塑状态称为标准稠度，不同品种水泥、不同细度、不同厂家或不同批次水泥要达到标准稠度的用水量是不同的。因此在进行水泥凝结时间和安定性测定之前必须先测出样品的标准稠用水量。中国的测定方法在GB 1346中有明确规定。

1.6.3. 凝结时间

标准中一般规定初凝时间和终凝时间。从物理状态上说从水泥加水拌和至水泥浆开始失去流动性（或可塑性）这段时间称为初凝时间，在这段时间里水泥浆可以被随意搅动而不会影响以后水泥的强度；当从加水开始至水泥浆完全失去流动性这段时间称为终凝时间，从初凝之后到终凝这段时间是水泥浆硬化体结构形成非常重要的阶段，对浆体的任何扰动都会对水泥浆硬化后的结构强度带来严重的损害。

凝结时间测定通用的方法是维卡法，所用仪器为维卡仪，它是用一根约ϕ1mm的平头针在规定的重量下对标准稠度浆体进行针入度测定，由针入度大小来确定达到这2种状态的时间，中国规定的方法在GB 1346中。

此外，有的国家还用一种称之为吉尔摩法的方法来测定。

1.6.4. 体积安定性

体积安定性测定方法共有3种，测定f-CaO引起不安定的沸煮法，测定方镁石用的2.0MPa饱和水蒸气压蒸法，检验石膏过量用的20℃浸水28天的方法。水泥标准中用SO_3含量限制石膏的掺量，在性能检验时不再进行检验石膏过量问题。

沸煮法因试件不同又分试饼法和雷氏夹法。在GB 1346中都作了具体规定，有矛盾时以雷氏法为准。

压蒸试验结果实际上还包含了部分f-CaO的危害，它是用水泥标准稠度净浆成型的25mm×25mm×250mm试件，经压蒸3h后的膨胀率来评定。中国的标准方法代号为GB/T 750。

1.6.5. 强 度

世界各国水泥强度检测方法正走向统一，见表4。英国本身从1991年开始执行ISO R679强度方法，目前仍执行BS 4550的正在逐渐减少。

由于不同方法采用的主要参数不完全相同，同一种水泥用不同方法检验的强度数值就有较大的差别。中国GB 177强度与ISO、美国、日本、前苏联和英、法、德强度之间的关系见表5。

表4 一些国家水泥强度检测方法

内 容	中 国 GB 177—85	国 际 法 ISO R679—1989	美 国 ASTM C109—90	英 国 BS 4550—1978
灰砂比	1∶2.5	1∶3.0	1∶2.75	1∶3.0
水灰比	0.44或0.46	0.50	0.485/0.460	0.40
标准砂	天然硅砂	天然硅砂	天然硅砂	天然硅砂
	福建	0.08～2.0mm	渥太华	莱登布泽
	0.25～0.65mm		0.15～0.60mm	0.60～0.85mm
搅拌方式	机械	机械	机械	手工
试件尺寸	40mm×40mm×160mm	40mm×40mm×160mm	50mm×50mm×50mm 或40mm×40mm×160mm	70.7mm×70.7mm ×70.7mm
试件成型方式	振幅0.85mm 2800～3000次/min振实	振幅15mm 60次/min振实	手工捣	12000次/min振实
强度种类	折，压	折，压	压	压
使用国家和地区	中国	欧共体和澳大利亚、南非，阿根廷等38国	美国、拉美、台湾省、菲律宾、泰国等	部分英联邦国家

表 5　中国 GB 177 强度与其他国家强度的关系

国　别	抗压强度关系式 kgf/cm²	统计项	相关系数 γ	标准偏差(σ) kgf/cm²	变异系数 %
ISO-中国	$y=1.06x-62$	90	0.977	31.03	7.85
联邦德国-中国	$y=1.09x-78$	90	0.975	32.26	8.49
法国-中国	$y=1.07x-61$	60	0.975	29.98	6.64
英国-中国	$y=0.931x+11$	72	0.967	32.96	7.74
前苏联-中国	$y=0.837x+47$	63	0.953	35.93	8.98
日本-中国	$y=0.732x-73$	87	0.950	34.65	14.35
美国-中国	$y=0.751x-35$	63	0.952	29.33	9.31

注：1. 1kgf/cm²=98.0665kPa。

2. y 代表外国或国际标准强度值，x 代表中国标准强度值。

1.6.6.　水化热

水泥水化热测定常用 2 种方法。

(1) 直接法　将标准组成的砂浆装入杜瓦瓶内，在恒温条件下测瓶内的温升曲线，通过该曲线计算出不同水化时间的水化热。这种方法需要连续进行温升记录无法测定长龄期的水化热。

(2) 间接法　也称溶解热法。是根据化学反应的热效应只与体系的初态和终态有关的盖斯定律提出的。它用氢氟酸作溶剂测定未水化水泥和水化一定龄期后水化体的溶解热，以二者之差为该水泥在水化期间放出的热量。这种方法可以测定长龄期的水化热，是国际较通用的水化热测定方法。

这 2 种方法中国都有相应标准，分别是 GB 2022 和 GB/T 12959。

1.6.7.　干缩率

中国的水泥干缩率是用标准组成胶砂试件来测定的，其标准号为 JC/T603，干缩试验的环境条件为 20℃和 50%的相对湿度。

1.6.8.　抗侵蚀性

水泥的抗侵蚀性测定不存在一种可以反映抗各种侵蚀能力的综合方法。往往是针对侵蚀介质的种类、浓度和环境条件来设计试验方法，从结果判定水泥的可适用性和能力。

中国制订有 2 个抗硫酸盐侵蚀试验方法标准，代号是 GB 749 和 GB 2420。它们都是用在浸蚀溶液中养护和在淡水中养护试件抗折强度之比来表示。

1.7.　特种水泥

特种水泥包括某种性能突出的特性水泥和作为专门用途的专用水泥两大类，中国有近 60 个品种，主要的有 20 多种，它们的特点和标准代号如表 6 所示。

表 6　中国主要特种水泥的特点和标准代号

品种名称	主要特点	标准代号
快硬硅酸盐水泥	早强、快硬	GB 199
快硬硫铝酸盐水泥	早强、抗渗、快硬、低温强度高、低碱度	待批
快硬铁铝酸盐水泥	早强、快硬、抗渗、抗海水侵蚀	JC 435
快硬高强铝酸盐水泥	快硬、高强、抗渗、抗硫酸盐侵蚀	JC 416
特快硬调凝铝酸盐水泥	快凝、快硬、负温强度高	ZBQ 11002
高铝水泥	快硬、高强、负温强度高、抗硫酸盐侵蚀、耐火	GB 201
高铝水泥-65	$Al_2O_3\geqslant 65\%$，耐火	JC 236
无收缩快硬硅酸盐水泥	快硬、高强、无收缩	ZBQ 11009
道路硅酸盐水泥	高强、耐磨、低收缩	GB 13693
中热硅酸盐水泥	低碱、水化热受控	GB 200
低热矿渣硅酸盐水泥	低碱、水化热受控	GB 200
抗硫酸盐硅酸盐水泥	可抗浓度≤2500mg/L SO_4^{2-} 的侵蚀	GB 748
白色硅酸盐水泥	白色	GB 2015
Ⅰ型低碱度硫铝酸盐水泥	低碱度、用于玻纤增强水泥	ZBQ 11003
明矾石膨胀水泥	高抗渗性	JC 311
自应力硫铝酸盐水泥	高自应力值	ZBQ 11006
自应力铁铝酸盐水泥	高自应力值	JC 437
自应力硅酸盐水泥	中低自应力值	JC 218
自应力铝酸盐水泥	中低自应力值	JC 214
油井水泥	流变性好、抗硫酸盐侵蚀	GB 10238

1.8.　毒性与环保

水泥生产过程中必须处理大量原材料，这些原材料部分要经过干燥，绝大部分要经过粉磨和煅烧，因此要产生大量的粉尘、气体，同时还因破碎和粉磨产生强烈的噪音和振动。

(1) 有害颗粒　水泥生产过程中粘土和混合材的烘干、生料的粉碎、煤的细磨、水泥的制成与包装工序都产生大量粉尘颗粒，它们虽然无毒，但其数量在无收尘条件下可达熟料总产量的 15%，对环境、人员健康、植物生长可造成严重的损害。国家要求在 2～4 类地区新建水泥回转窑、各种立窑和各式烘干机时的烟尘排放浓度最大不得超过 150mg/m³，单位产品的最大排放量分别为≤1kg/t、≤0.6kg/t 和 1.1kg/t。通风设备废气排放要求，在粉尘中游离 $SiO_2<10\%$时，为≤100mg/m³，单位产品最大排放量≤0.07kg/t。当游离 $SiO_2>10\%$时则分别为≤50mg/m³ 和≤0.04kg/t。

(2) 有害气体　水泥生产中的有害气体主要来自窑的废气中，其成分是 SO_2、NO_x、CO 等。国家规定 2～4 类地区新建、扩建、改建的旋窑和立窑放出废气中 CO

最高体积百分含量分别为≤0.2%、≤0.8%，单位产品的最大排放量分别为≤8kg/t 和≤25kg/t。

(3) 噪声 水泥生产的噪声主要来源于原料开采与破碎、生熟料的粉磨、通风设备和压缩空气的生产，其中最高的可达 110dB，而人可以忍受的限度是 90dB。解决的办法是人与噪声隔离或采取自动操作。

1.9. 经济概况

水泥是国民经济建设中的一种重要物资，也是现代生活不可或缺的材料，它虽是耗能工业，但它的能耗按成品计仅为钢铁的 1/6。制成混凝土后，每吨混凝土的能耗仅为砖的 1/6，钢材的 1/20，玻璃的 1/28，铝材的 1/170。中国水泥工业发展迅速，1989 年年产突破 200Mt，1991 年达 248Mt，1995 年达到 450Mt，占全世界总产量约 1300Mt 的 1/3。但中国水泥工业总体水平比较低，质量能与国际上实物水平看齐的约占总产量的 15%，所以除加强对现有企业产品质量的控制外，还需大力提高生产水平。

中国是一个水泥生产大国，但水泥未得到充分的和良好的利用。如水泥混凝土路面寿命长、维修费用低，无维修造成交通阻塞等社会损失少。但它只占中国公路的 5%左右，远低于工业发达国家。又如中国大部分民用建筑仍然以红砖为主，水泥只作为红砖的联结剂，这种建筑既经不起地震，也很难提高中国民居的居住水平。要改变这种状况需要有比较前瞻的政策，届时水泥将会发挥更大的作用，给社会增加更多的效益。

2. 混凝土

2.1. 概 述

混凝土是当代用量最大、原料易得、施工方便、耐久性好的一种基本建筑材料。它是以胶凝材料与砂、石集料及水按一定比例配制，并在一定条件下硬化而成的人造石材。通常说的混凝土是指水泥混凝土，其中水泥起胶凝作用，集料起骨架及填充作用，为了调节混凝土及其拌合物的各种性能，一般需掺入各种不同功能的外加剂，它的用量虽很少，一般均在 1%左右，但作用很大。

混凝土有各种不同的分类方法。按胶凝材料种类分为水泥混凝土、石灰-硅质混凝土(即硅酸盐混凝土)、石膏混凝土、硫黄混凝土、水玻璃混凝土、碱渣混凝土、氯氧镁水泥混凝土、沥青混凝土、聚合物水泥混凝土和树脂混凝土等；按集料种类分为重集料混凝土、普通集料混凝土、轻混凝土和无砂混凝土等；按用途可分为普通混凝土(用于普通建筑工程)、水工混凝土、海工混凝土、防水混凝土、道路混凝土、耐热混凝土、耐酸混凝土、防辐射混凝土和防腐蚀混凝土等。混凝土是一种脆性材料，通常用钢筋及各种纤维进行增强，成为钢筋混凝土、预应力钢筋混凝土、钢丝网混凝土和纤维混凝土等。

数千年以前，中国人民就用石灰和砂子混合配制砂浆砌筑房屋，用砂、土和石灰建造举世闻名的万里长城，罗马人也曾用石灰、砂土和石子配成混凝土。1924 年波特兰水泥的出现，使混凝土的强度及其他性能都有很大提高。由于混凝土具有很好的性能，有丰富的原材料来源，制作简单、成本低，经久耐用，可浇注成任意的形状，应用广泛，能满足各种工程结构及构筑物不同功能需要，使它获得了飞速的发展。因此，至今混凝土已形成了一个庞大的体系。

当前，混凝土已广泛应用于工业与民用建筑、农村建筑，还大量应用于铁路、公路、桥梁、隧道及各种水工、海洋及其他特种工程。成了现代建筑必不可少的工程材料。预计到 2000 年及以后更远年代，混凝土仍然是各种工程的主要建筑材料。并将沿着高强、轻质、高性能、多功能方向继续发展。

按中国混凝土标准规定，混凝土按立方体抗压强度标准值 (MPa)，划分为 $C_{7.5}$、C_{10}、C_{15}、C_{20}、C_{25}、C_{30}、C_{35}、C_{40}、C_{45}、C_{50}、C_{55}、C_{60}等 12 个等级。目前 C_{80}及 C_{110}等级混凝土均已研制成功，有的已应用于实际工程。

2.2. 原 材 料

2.2.1. 水 泥

水泥是一种常用的水硬性胶凝材料，呈粉状，与适量水混合成为塑性浆体，既能在空气中硬化，又能在水中硬化，并能把砂、石等材料牢固地胶结在一起。

普通水泥根据其 28 天抗压强度的高低，划分成若干等级，称为标号如 325、425、525、625 等，每个相邻标号之间一般相差 100kgf/cm² (1kgf/cm²=98.0665kPa)。硫铝酸盐水泥和铁铝酸盐水泥根据其三天的抗压强度来划分其标号，标号有 325、425、525 等。

2.2.2. 集 料

集料(又称骨料)是混凝土的主要组成成分，在其中起骨架作用。集料粒径在 5mm 以下者称为细集料，又称砂子。粒径在 5mm 以上者称为粗集料又称石子。石子又分成两类，由天然石经破碎、筛分而得的称为碎石，由自然作用如水刷而形成的称为卵石。

集料质量的优劣是混凝土性能的决定因素，普通混凝土中用的集料是普通的石灰石、天然砂等，而高标号混凝土如 C_{60}、C_{80}甚至 C_{110}等必须采用优质集料如优质石灰石、花岗岩、玄武岩和天然河砂等。选择优良集料是保证混凝土具有良好耐久性和强度等重要性能的先决条件。集料的技术性能很多，主要包括以下几项。

(1) 强度 通常要求集料的抗压强度值与混凝土强度之比不应小于 1.5。

(2) 弹性模量　一般来说，集料的抗压强度越高，其弹性模量也就越高，集料的弹性模量与泊桑比在一定程度上影响混凝土的弹性模量、徐变、收缩和线膨胀系数。

(3) 吸水率和含水率　集料的含水率和吸水率决定于集料的孔结构、孔隙大小和数量，其直接影响混凝土的抗渗性、抗冻性和化学稳定性。吸水率和含水率指标分别用于混凝土配合比计算和实际用水量的调整。

(4) 颗粒级配　各种粒径的颗粒在集料中所占的比例构成了集料的颗粒级配。这种比例采用规定孔径的一级筛子的筛余量来表示。颗粒级配好坏，影响集料总表面积的大小，直接影响混凝土的各项性能。集料的总表面积愈小，则混凝土的用水量愈少，但混凝土的和易性变差，拌合物易产生离析。普通混凝土采用连续级配，粗集料的最大粒径不宜超过 40mm。GB 50204 -92 中规定粗集料的最大粒径不得大于结构截面最小尺寸的 1/4 和钢筋间最小净距的 3/4。细集料按细度模数划分为粗、中、细 3 类。

(5) 含泥量　集料的含泥量指粒径小于 0.08mm 的尘屑、淤泥和粘土的总含量。含泥量严重影响集料和水泥石的粘结，对混凝土的强度、干缩、抗渗及抗冻性能有不利的影响。

(6) 针片状颗粒含量　它对混凝土拌合物的和易性有明显影响，对混凝土的强度也有明显影响。

(7) 有害物质含量　集料中所含的能妨碍水泥水化、凝结及削弱集料与水泥石粘结或能与水泥水化产物产生化学反应并发生体积膨胀的物质均称为有害物质。如集料中存在的活性二氧化硅，它能与水泥中的碱产生碱-集料反应，使体积膨胀，混凝土遭受破坏。

2.2.3. 外加剂

在拌制混凝土拌合物过程中掺入不大于水泥重量 5%，用来改善混凝土拌合物及硬化混凝土性能的材料称为混凝土外加剂。混凝土外加剂的种类简述如下。

(1) 减水剂　能保持拌合物工作性而且显著减少其拌和水量的外加剂称为减水剂。多为表面活性物质。减水剂掺量一般为水泥重量的 0.2%～1.0%，可减水5%～25%，可提高强度约 5%～30%，节约水泥 5%～20%，并能改善混凝土的抗冻性、抗渗性和抗裂性等。

(2) 早强剂　亦称快硬剂，能加速水泥水化硬化，促进混凝土提早发挥强度，缩短养护时间。常用于混凝土的快速及低温施工。

(3) 缓凝剂　能延缓拌合物的粘结时间，在高温季节或施工大体积混凝土时能延缓拌合物凝结，保持其工作性，延长放热时间，消除或减少由温差引起的裂缝，保证混凝土的质量。

(4) 速凝剂　能使混凝土拌合物在数分钟内凝结，以适应特殊的施工要求，如喷射混凝土等。

(5) 加气剂　又称引气剂，掺入混凝土拌合物中后经搅拌能产生大量分布均匀的微小气泡，以改善拌合物的和易性，并在硬化混凝土中仍保持微小气泡，改善混凝土的抗冻性。广泛应用于水工工程。

(6) 防冻剂　能降低混凝土拌合物中水的冰点，使混凝土能在低温或负温下施工，保证水泥水化，使混凝土达到预期的强度。

(7) 膨胀剂　使混凝土在水化硬化过程中体积产生一定膨胀，以减少或抵消混凝土硬化过程中及干缩时的体积收缩。常用于混凝土的修补、大面积地坪、路面工程及地下防水工程。

(8) 泵送剂　能防止混凝土拌合物在泵送管道中离析和堵塞，使其在泵压下顺利通过。常用于泵送施工的混凝土。

2.2.4. 水

根据《钢筋混凝土工程施工及验收规范》(GBJ 204—83) 的要求，混凝土拌合宜用饮用水。

2.2.5. 掺合料及聚合物

(1) 活性掺合料　活性掺合料是以氧化硅、氧化铝为主要成分、本身不具有或只具极低胶凝特性的火山灰质材料。分为天然和人工两大类。天然火山灰质材料包括火山灰、凝灰岩、蛋白质粘土、硅质页岩等。人工火山质材料包括煅烧页岩或粘土、粉煤灰、水淬高炉矿渣及硅灰。当前使用最多的是工业废料粉煤灰、硅灰、粒状高炉矿渣及沸石粉。

粉煤灰是从燃粉煤灰电厂的锅炉烟气中收集到的细粉末，其颗粒多数呈球形，表面光滑，呈灰色。粉煤灰的主要成分为氧化硅和氧化铝，氧化硅多数以玻璃体状态存在。随着火力发电的发展，粉煤灰的排放量日益增多，从环境角度考虑也要大量应用粉煤灰，中国先后制订了 5 个有关使用粉煤灰的标准。各种试验证明，粉煤灰的火山灰质反应生成物主要是 $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$，$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$，$3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$ 及 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$，它与水泥水化产物基本相同，这种反应在常温下进行得慢，但随期龄的增长，粉煤灰的火山灰反应及粉煤灰与水泥水化产物的结合反应同时进行，因此粉煤灰混凝土的后期强度均有很大提高，其他性能也有改善。

硅灰也称硅粉，是钢和铁合金厂生产硅钢和硅铁时产生的一种烟尘，它的主要成分是 SiO_2，约占 85%～98%。硅灰颗粒呈极细的玻璃球状，粒径为 0.1～1.0μm，是水泥颗粒的 $1/50$～$1/100$。它是一种特效的混凝土掺合料，能明显提高混凝土的性能，大幅度提高混凝土的强度。如掺入水泥重量 5%～10%的硅灰，就能使混凝土强

度提高1倍以上。也能改善混凝土拌合物的和易性，同时能提高混凝土的密实度、抗渗性、耐久性和减缓碱骨料反应。

粒状高炉矿渣是熔融高炉矿渣经水或空气急冷而形成的细小颗粒。多数粒状高炉矿渣是用水急冷而成，故称为水淬矿渣。高炉矿渣的主要成分是 SiO_2、CaO 及 Al_2O_3，约占总量的90%以上。Al_2O_3 是矿渣具有活性的主要成分，其含量愈高，矿渣的活性愈大。

沸石粉是一种由天然沸石磨细而成的火山灰质硅铝酸盐矿物掺合料，它不仅可代替部分水泥，而且可提高混凝土的强度，改善混凝土的其他各项性能。沸石粉的主要化学成分为 SiO_2 和 Al_2O_3，这些都是活性成分，能参与胶凝材料的水化、凝结过程，能与水泥水化时析出的氢氧化钙发生反应，生成硅酸钙、铝酸钙，加速水泥水化反应，增加水化产物，从而提高混凝土的强度，改善混凝土的各项性能。

(2) 聚合物　用于混凝土的聚合物主要是水溶性聚合物或聚合物水乳液。如天然和合成橡胶乳液、树脂乳液、纤维素衍生物、聚乙烯醇等。它们不仅可改善拌合物的性能，而且能大幅度提高硬化混凝土的抗冻性、抗渗性、抗拉强度、抗折强度和耐腐蚀性等。

2.3. 制　造

2.3.1. 配合比设计

根据工程要求、结构形式、施工条件来确定混凝土拌合物中水泥、粗细集料、外加剂、掺合料和水的比例，称为混凝土的配合比设计。设计配合比的主要参数是要求的强度等级，拌合物的稠度要求，所用水泥的品种和标号，粗细集料的品种、细度、级配，外加剂和掺合料的种类。

2.3.2. 生产工艺

(1) 搅拌　将混凝土拌合物中经精确称重的各组分均匀混合的工艺过程为搅拌。通常采用搅拌机来完成，一般混凝土搅拌机是利用扩散、剪切及对流原理来达到各组分均匀混合的目的。常用的搅拌机有自落式搅拌机(如鼓筒式搅拌机)和强制式搅拌机(如涡浆式搅拌机)等。影响拌合物质量的主要因素有搅拌机的类型和搅拌时间。不同类型的搅拌机可获得不同的搅拌效果。如强制式搅拌机可用来搅拌干硬性拌合物，而自落式搅拌机只能适用于塑性拌合物的搅拌。搅拌时间对混凝土拌合物的均匀性有明显的影响，不同的拌合物和不同的搅拌机均有一个最佳的搅拌时间。

(2) 密实　是混凝土成型过程中最重要的工艺过程，其作用是将混凝土拌合物中的空气和多余的水分排出，使拌合物的各组分能紧密堆积，它对硬化混凝土的性能有重大影响。密实的方法很多，有振动密实、加压密实、离心密实、真空脱水密实和有其中某几种方法复合密实。

振动密实是利用振动设备产生的脉冲振动力使拌合物颗粒间的摩擦力及粘结力急剧减少，拌合物呈现较高的流动性，使空气易被排出，空隙易被填充，以达到密实的目的。振动设备主要有振动台、插入式振动器、附着式振动器等。

加压密实是混凝土拌合物在强大的压力下，克服颗粒之间的摩擦力及粘结力，把空气及一部分多余水分挤压出来，使拌合物密实。加压密实方法有辊压、模压、挤压等。

真空脱水密实是利用真空负压，将混凝土拌合物内部的空气及多余水分排出，达到密实的目的。真空度愈高，密实度愈好。采用真空脱水工艺可使混凝土的强度提高20%～30%。

离心密实是使混凝土拌合物在高离心力作用下排出内部的空气及多余的水分，达到密实的目的，离心密实仅适用于管状制品的密实。

(3) 养护　是使已密实的混凝土拌合物能正常完成水泥的水化硬化，获得所需的物理力学性能的工艺措施。

养护方法分为自然养护和加速养护两大类。在自然气候条件下采用浇水润湿或保水、保温措施，使混凝土拌合物硬化的养护方法称为自然养护；采用加热或加温加压，使混凝土拌合物中的水泥加速水泥水化硬化的方法称为加速养护。加速养护又分为蒸汽养护、热水养护、压蒸养护等。

2.3.3. 混凝土拌合物性能

(1) 和易性　又称工作性。混凝土拌合物具有一定的流动性、粘聚性、保水性，易于施工操作并能获得质量均匀的性能称为和易性。影响混凝土拌合物和易性的因素主要有单位用水量、砂率、集灰比、集料类型、颗粒尺寸和形状、水泥的品种和细度、外加剂、空气温度和放置时间等。

(2) 泌水性　从拌合物中泌出部分拌合水的性能称为混凝土拌合物的泌水性。其大小对拌合物的和易性影响很大，也影响硬化混凝土的各项性能。

(3) 含气量　混凝土拌合物单位体积中存在的空气量称为含气量。一般用体积百分数表示。含气量对硬化混凝土的各项性能都有影响。

2.4. 性　能

2.4.1. 物理性能

(1) 密度　单位体积混凝土的重量称为混凝土的密度，通常以 kg/m^3 为单位。影响混凝土密度的因素有集料的密度、集料的粒径、混凝土的配合比及干燥程度等。

混凝土的干燥密度一般在2300kg/m³左右。

(2) 抗渗性　混凝土抵抗水渗透的能力称为混凝土的抗渗性。一般采用抗渗标号或渗透系数来表示。影响混凝土抗渗性的主要因素如下。

a. 水灰比　它对抗渗性起决定因素，水灰比愈大，抗渗性就愈低。

b. 级配　拌合物颗粒之间的级配愈合理，混凝土就致密，抗渗性就愈好。

c. 养护方法和养护制度　不同养护方法和制度对抗渗性也有影响，蒸汽养护的混凝土，其抗渗性高于标准养护。

d. 水泥品种　外加剂、掺合料等也对混凝土的抗渗性有较大影响。

(3) 热工性能　混凝土的热工性能包括比热容、热导率和导温系数。

将1kg混凝土材料的温度提高1℃，所吸收或放出的热量称为混凝土的比热容，一般为840～1170J/(kg·K)。

1m²混凝土材料当其厚度1m²，两侧温度差为1K时，通过的热量(W)为混凝土的热导率，W/(m·K)。影响混凝土热导率的主要因素是集料种类、用量，混凝土的含水量及其温度。

混凝土在冷却和加热过程中各点达到同样温度的速度称为混凝土的导温系数，又称热扩散系数。导温系数愈大，各点达到同样温度的速度愈快，材料在不稳定作用下，内部温度变化的速度与材料的导热系数λ成正比。

(4) 孔隙率　混凝土体积中的孔隙与外观体积之比称为混凝土的孔隙率，用%表示。孔隙率与混凝土的各种性能有密切的关系。如孔隙率愈大，强度愈低，抗渗性、耐久性等也愈差。影响孔隙率的因素有水泥品种、配合比、成型方法和养护方法等。

2.4.2. 机械性能

(1) 强度　它是混凝土质量的重要技术指标，能综合反映混凝土各项质量指标。强度分为抗压强度、抗拉强度、抗折强度、粘结强度、抗剪强度和疲劳强度等。影响混凝土强度的主要因素有材料的性能、配比、搅拌、运输、成型和养护等。

水泥标号　在其他条件恒定时，水泥标号愈高，混凝土的强度也愈高，相互之间成线性关系。

集料　集料的种类、粒度及级配都对混凝土的强度有直接关系。如集料强度愈高，级配愈致密，混凝土的强度也就愈高。

配合比　配合比包括水泥用量、砂率、集灰比和水灰比等因素，对混凝土的强度也有直接的关系。

密实方法　混凝土成型时拌合物密实得愈好，空气及多余的水排出得愈多，混凝土的强度就愈高。

养护　混凝土强度的发展取决于养护方法、龄期及温度等条件。一般说来，养护时环境湿度愈大，温度愈高(在一定范围内)、龄期愈长，混凝土的强度就愈高。

中国混凝土的强度按立方体的抗压强度值分级，称为强度等级。用符号C和用标准方法制作和养护的150mm立方体，经标准方法测得的抗压强度标准值来确定。普通混凝土强度等级分为$C_{7.5}$、C_{10}、C_{15}、C_{20}、C_{25}、C_{30}、C_{35}、C_{40}、C_{45}、C_{50}、C_{55}、C_{60}12个级别。目前实际混凝土的强度已达到C_{70}、C_{80}乃至C_{100}。

混凝土各种强度之间均有一定的相互关系，如抗压强度较高，则其他强度也相应较高，但绝对强度值之间相差较大，如抗拉强度一般仅为抗压强度的$^1/_{10}$～$^1/_{13}$。

(2) 变形性能　混凝土受外加作用力可产生4种变形，即弹性变形、收缩变形、徐变变形和温度变形。

混凝土是一种复合材料，其加荷时能发生变形，卸荷时部分变形能回复，部分变形不能回复。前者为弹性变形，后者为残余变形。混凝土的弹性和其他材料一样用弹性模量来表示。混凝土的弹性模量和强度一样受许多因素影响，如水泥、集料、配合比、成型方法等都对弹性模量产生影响。如集料的弹性模量高，相应混凝土的弹性模量也高。普通混凝土的弹性模量一般在15～35GPa之间。

收缩与膨胀变形也是混凝土的一个重要性能，在一般使用条件下，由于混凝土的收缩而引起的应力足以使结构产生变形乃至开裂，混凝土内部也会产生微裂缝。从而降低混凝土的强度和耐久性。对预应力混凝土而言，由于混凝土收缩，会产生应力损失，降低混凝土所受的预应力值。混凝土的收缩分为化学收缩，即混凝终凝后水泥继续水化引起的体积缩小又称自身收缩；物理收缩，即混凝土由于干燥而产生的收缩；碳化收缩，即空气中的二氧化碳与混凝土中的氢氧化钙作用生成碳酸钙，放出水，引起体积缩小等。影响混凝土收缩的主要因素有水泥品种和用量、集料种类和含量、单位用水量、环境的相对湿度、混凝土的养护方法、外加剂的掺量等。对于钢筋混凝土，配筋率也是一个重要因素。混凝土组成中如掺入一定量的膨胀剂，或渗加了与其他组分作用能产生体积增大的组分以及掺入了能引起混凝土体积增大的物质，混凝土就产生膨胀变形。如果膨胀在一定的允许范围内，或受到一定的限制，则膨胀变形成为一个有利因素，如收缩补偿混凝土、自应力混凝土就是利用了这一有利因素。相反，如膨胀变形太大，超过一定允许范围，或没有限制措施，则混凝土就会开裂，其温度和耐久性就会降低。

徐变是混凝土在持续荷载作用下，随时间增加而产生的变形。徐变变形包括基本徐变和干燥徐变。当周围介质没有水分迁移时，混凝土的徐变称为基本徐变。由于干燥引起的徐变称为干燥徐变。影响混凝土徐变的主要因素有水泥石和集料的体积含量、集料和水泥品种、水灰

比、外加剂种类和掺量、大气的湿度与温度、加荷龄期、持荷时间等。

2.4.3. 耐久性

混凝土耐久性是混凝土在实际使用条件下能保持质量稳定的能力。耐久性包括抗冻融性、抗碳化性、耐腐蚀性以及抗碱-集料反应的性能等。影响耐久性的因素有内部因素如水泥中的游离氧化钙、游离氧化镁与剩余三氧化硫反应，水泥中的碱与集料中的活性二氧化硅反应引起混凝土体积的膨胀等；外部因素如干湿交替、冻融交替、受摩擦、冲击、环境水腐蚀等。

(1) 抗冻融 冻融循环作用是造成混凝土破坏的最严重因素之一，因此它是混凝土耐久性的主要指标。

(2) 抗碳化 空气中的二氧化碳渗入混凝土内部与水泥水化过程形成的氢氧化钙相互反应生成碳酸钙的过程。混凝土在碳化作用后强度有所提高。但碱度降低，会使混凝土失去对钢筋的保护作用，因此混凝土的抗碳化性能对钢筋混凝土至关重要。

(3) 耐腐蚀 混凝土抵抗侵蚀介质侵蚀的能力。常见的有各种环境水的侵蚀及各种化学介质的侵蚀。腐蚀破坏分为2种类型：物理破坏即盐类溶液渗入混凝土内部结晶膨胀，致使混凝土破坏；化学侵蚀破坏即侵蚀介质与混凝土内部的水化产物作用生成体积膨胀的产物及可溶性物质引起混凝土的破坏。

(4) 碱-集料反应 混凝土在使用过程中受外界条件（如温度、湿度等）影响，自应组分间互相作用生成体积膨胀的产物所引起的破坏，如水泥中的碱（Na_2O、K_2O）与集料中的活性二氧化硅反应，生成碱的硅酸盐凝胶而产生膨胀破坏。

2.5. 特种混凝土

2.5.1. 轻混凝土

密度不大于2000kg/m³的混凝土称为轻混凝土。密度愈小，强度愈低，但保温性能愈好。轻混凝土又分为轻集料混凝土、多孔混凝土、大孔混凝土和加气混凝土。

2.5.2. 重混凝土

密度大于3500kg/m³，对γ射线和X射线有屏蔽作用的混凝土称为重混凝土。其胶结材料通常采用水化热低的硅酸盐水泥、高铝水泥、钡水泥、锶水泥。集料采用比重特别大的集料，如重晶石、铁矿石、钢锻、铸铁块、钢铁废屑等。

2.5.3. 水工混凝土

凡经常周期性受水作用的水工建筑物用的混凝土称为水工混凝土。实际是普通混凝土的1种，水工混凝土主要用于水库大坝，江、河、湖、海堤，海上建筑物，输水隧道等。其性能要求是抗渗性、耐腐蚀性、抗冻融性、抗冲刷性都要好。其强度根据使用对象而定。

2.5.4. 防水混凝土

防水混凝土也是一种普通混凝土，是用调整配合比、掺外加剂或用新品种水泥等方法来提高自身的密实性、憎水性、抗渗性，使其满足抗渗性标号大于0.6MPa的不透水混凝土。防水混凝土主要用于工业与民用建筑的地下防水工程、储水建筑物、江河中的建筑物与构筑物，处于干湿交替作用与冻融交替作用的工程。建筑物的面层及其他防水工程。其用途与水工混凝土相似。

2.5.5. 道路混凝土

道路混凝土是路面、桥面、机场跑道面层用的混凝土，它包括素混凝土、钢筋混凝土、预应力钢筋混凝土和钢纤维混凝土等。对道路混凝土的要求是刚性大、整体性强、变形小、有足够的抗拉强度，特别要求有较好的耐磨性、耐久性、耐腐蚀性、耐冲刷性和耐冻融性等。

2.5.6. 耐火混凝土

耐火混凝土是由耐火胶结料与耐火集料配制而成的一种特高温混凝土，它分为粘土耐火混凝土、高铝水泥耐火混凝土、硅酸盐水泥耐火混凝土、磷酸盐耐火混凝土和水玻璃耐火混凝土等。耐火混凝土要求耐火度不低于1200℃，最高使用温度一般在1000℃以上，最高可达1600多℃。

2.5.7. 耐酸混凝土

耐酸混凝土是由耐酸粘结料和耐酸集料配而成的一种混凝土。它具有优良的耐酸性能，能耐几乎所有无机酸、有机酸及各种酸性气体的腐蚀。它的原料来源广泛，施工简便，造价低。因此在化工、冶金、石油、轻工、食品等工业部得到广泛应用，主要用于化工设备如酸洗槽、电解槽、贮酸罐等，防腐地坪，耐酸管道及其接头材料等。

2.5.8. 纤维混凝土

纤维混凝土是由各种纤维作增强材料与普通水泥净浆、砂浆或混凝土配制而成的纤维水泥复合材料的总称。它包括石棉水泥、各种天然植物纤维水泥、玻璃纤维水泥或混凝土、钢纤维混凝土及合成纤维水泥混凝土等。纤维混凝土用的纤维有无机纤维如钢纤维、石棉纤维、玻璃纤维等。有机纤维如聚丙烯纤维、聚乙烯纤维、改性聚醋酸乙烯纤维、改性聚丙烯腈纤维、碳纤维、天然植物纤维等。

(1) 钢纤维混凝土 是由钢纤维作为增强材料的一种纤维混凝土。在纤维掺量适当时，钢纤维与普通混凝土相比，抗拉强度可提高30%～50%，抗弯极限强度可提

高 50%～100%，抗压强度提高 15%～25%，其破坏显著延缓韧性提高几十倍，抗冲强度可提高 2～9 倍，干缩变形 10%～30%，钢纤维混凝土主要用于各种抗裂、抗冲工程，如各种防爆结构，公路、机场道面、桥面及各种薄壁壳体等。

（2）玻璃纤维混凝土　是由抗碱玻璃纤维作为增强材料的纤维混凝土或砂浆。当纤维掺量合适时，其抗拉极限强度达 15～25MPa，与普通水泥砂浆相比韧性可提高 30～120 倍。因此抗裂性得到极大改善，弹性模量稍有提高。玻璃纤维混凝土用的水泥必须是低碱度水泥，纤维必须是耐碱纤维。这种配位叫双保险路线，是由中国科技人员首先配制成功的。玻璃纤维砂浆应用于建筑工程、土木工程、市政工程、农业工程等的非承重结构。

（3）合成纤维混凝土　它是由合成纤维作为增强材料的一种纤维混凝土。虽然它对混凝土性能有较大改善，但由于合成纤维弹性模量相对较低，故其增强作用没有钢纤维和玻璃纤维混凝土显著。目前科技人员正在研制高弹模的合成纤维。

2.5.9.　聚合物混凝土

聚合物混凝土是由水泥混凝土和高分子材料有效结合而制成的一种性能比普通混凝土好得多的有机无机复合材料的总称。通常，聚合物混凝土分为 3 大类，即聚合物浸渍混凝土，简称 PIC；聚合物水泥混凝土，简称 PCC；树脂混凝土，简称 PC。

（1）聚合物浸渍混凝土　它是将预先成型、硬化并经干燥和真空处理的混凝土，用有机单体浸渍，然后采用加热或辐射方法，使渗入到混凝土内部的单体聚合，形成一种坚硬的玻璃状聚合物，并与混凝土牢固结合，形成一个整体，因而可改善混凝土的各种性能。

聚合物浸渍混凝土的强度一般比普通混凝高 2～4 倍，其抗压强度达 110～180MPa，最高可达 280MPa，抗拉强度达 9.0～13.0MPa。抗渗、抗冻和耐腐蚀性有明显提高。

聚合物浸渍混凝土可用作耐腐蚀材料及制品、防爆材料及制品、高抗渗材料、防渗耐磨材料、装饰材料及制品等。

（2）聚合物水泥混凝土　它是由聚合物和水泥同时发挥胶凝作用的一种聚合物混凝土。制造方法基本和水泥混凝土一样。

与普通水泥混凝土相比，它的抗拉、抗弯强度较高，延伸性好，抗渗、抗冻、耐腐蚀等性能有明显提高，抗冲、耐磨也有提高，干燥收缩和徐变较小等。

聚合物水泥混凝土主要用于公路、桥梁、机场的道面，用作屋面、地下的防水材料，新老混凝土的粘结材料，化工厂地面等的防腐蚀材料以及已损坏的建筑物、构筑物的修补材料等。

（3）树脂混凝土　它是由树脂或聚合物单体作为胶结材料的一种聚合物混凝土。其制造方法与普通混凝土相仿。

树脂混凝土的特点是拌合物的粘性大，和易较差，但强度发挥快。与普通水泥混凝土相比，它具有强度高、抗渗、抗冻、耐磨、抗冲击性好、耐化学腐蚀及电绝缘性好等优异性能。

树脂混凝土主要用作粘结材料，防腐材料，防水材料及各种制品如管、桩、板、柱等。

基本参考文献

1. 中国硅酸盐学会编，《硅酸盐辞典》，中国建筑工业出版社，北京，1984 年。
2. 胡宏泰、朱祖培、陆纯煊主编，《水泥的制造和应用》，山东科学技术出版社，济南，1994 年。
3. 中国建材研究院水泥所编著，《水泥性能及其检验》，中国建材工业出版社，北京，1994 年。
4. 张大同、汤耀琳、范继权等，“不同国家水泥强度检验方法的比较”，水泥，(4)，(1981)。
5. 《混凝土实用手册》，中国建筑工业出版社，北京，1987 年。
6. 重庆建筑工程学院、南京工学院，《混凝土学》，中国建筑工业出版社，北京，1981 年。
7. 中国建筑科学院混凝土研究所，《建筑材料及制品》，中国建筑工业出版社，北京，1982 年，
8. 同济大学、重庆建筑工程学院、武汉建筑材料工业学院合编，《混凝土制品工艺学》，中国建筑工业出版社，北京，1981 年 12 月。
9. 沈荣熹，“纤维与聚合物增强胶凝材料”，《胶凝材料学》，中国建筑工业出版社，北京，1980 年。

shuirongxing shuzhi

水溶性树脂 Resins, Water-soluble

黄荣华 四川联合大学（成都科技大学）（1.，2.，3.，4.1.1.，4.1.2.，4.1.3.，5.，6.）
张 熙 四川联合大学（成都科技大学）（4.1.4.，4.2.6.，4.3.）
梁 兵 四川联合大学（成都科技大学）（4.2.1.，4.2.2.，4.2.4.）
蔡文胜 四川联合大学（成都科技大学）（4.2.3.，4.2.5.）
周 晖 四川联合大学（成都科技大学）（4.2.7.，4.2.8.）

1. 概述 …… 89
2. 溶解及溶液性质 …… 90
2.1. 溶解过程 …… 90
2.2. 溶解的特征 …… 91
2.3. 溶液性质 …… 91
2.3.1. 增粘性 …… 91
2.3.2. 流变性 …… 91
2.3.3. 抗盐性 …… 92
2.3.4. 粘温关系 …… 92
2.3.5. 剪切降解 …… 92
2.3.6. 热降解 …… 93
2.3.7. 氧化降解及其他化学降解 …… 94
2.3.8. 生物降解 …… 94
3. 分子量及分子量分布 …… 95
3.1. 分子量的测定方法 …… 95
3.2. 分子量分布及其测定方法 …… 96
4. 主要品种 …… 96
4.1. 天然树脂及其衍生物 …… 96
4.1.1. 淀粉及变性淀粉 …… 96
4.1.2. 纤维素醚 …… 97
4.1.3. 植物胶 …… 98
4.1.4. 动物胶 …… 99
4.2. 合成树脂 …… 99
4.2.1. 聚乙烯醇 …… 99
4.2.2. 聚丙烯酰胺 …… 100
4.2.3. 丙烯酸系树脂 …… 101
4.2.4. 聚氧化乙烯及聚乙二醇 …… 102
4.2.5. 聚马来酸酐 …… 102
4.2.6. 聚乙烯吡咯烷酮 …… 103
4.2.7. 两性聚合物 …… 104
4.2.8. 疏水缔合型聚合物 …… 104
4.3. 生物聚合物 …… 105
5. 毒性与安全 …… 106
6. 包装运输 …… 106
参考文献 …… 106

1. 概 述

水溶性树脂又称水溶性高分子或水溶性聚合物。它是一种强亲水性的高分子材料，能溶解或溶胀于水中，形成水溶液或分散体系。

水溶性树脂的溶解性决定于自身的结构。在水溶性树脂的分子结构中，含有大量的亲水基团，通常分为三类：极性基团，如羟基、醚基、氨基、酰氨基等；阴离子基团，如羧酸基、磺酸基、磷酸基、硫酸基等；阳离子基团，如叔氨基、季铵基等。水溶性树脂中的这些基团不仅使其具有水溶性，而且还使之具有化学反应功能，以及分散、絮凝、增稠、减阻等多种物理功能。通过均聚反应、共聚反应及树脂中的官能团的化学反应，已制备出了不同结构、不同性能、品种繁多的水溶性树脂，形成了高分子材料中的一个庞大体系，广泛应用于科学研究、国民经济及人民生活的各个领域。

水溶性树脂的应用可追溯到公元前，第一个有文字记载的事例是变性淀粉作胶粘剂应用。K.P. 塞坎德斯描述了古代用淀粉粘接莎草纸[1]，这种胶粘剂就是小麦精粉与稀醋酸煮制而成的变性淀粉。1811年，

表1 水溶性树脂的分类

- 水溶性树脂
  - 天然树脂
    - 淀粉类：玉米淀粉、土豆淀粉、小麦淀粉、木薯淀粉、甘薯淀粉、稻米淀粉、蜜米淀粉
    - 海藻类：藻酸钠、琼脂、角叉胶
    - 植物胶类：瓜胶、阿拉伯胶、槐豆胶、大豆胶、刺梧桐胶、果胶、印度胶、黄芪胶、田菁胶、罗望子胶
    - 动物胶类：骨胶、明胶、干酪素
  - 改性天然树脂
    - 改性纤维素
      - 甲基纤维素、乙基纤维素
      - 羧甲基纤维素
      - 羟乙基纤维素、羟丙基纤维素
      - 羟丙基甲基纤维素、羧甲基羟乙基纤维素
    - 改性淀粉
      - 羟乙基淀粉、氰乙基淀粉
      - 羧甲基淀粉、磷酸淀粉、醋酸淀粉
      - 阳离子淀粉
      - 接枝改性淀粉
    - 改性瓜胶
      - 羟乙基瓜胶、羟丙基瓜胶
      - 羟丙基羧甲基瓜胶
    - 改性木质素：木质素磺酸盐
  - 合成树脂：聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚马来酸酐、聚两性电解质、憎水缔合型聚合物、酚醛树脂、环氧树脂、氨基树脂、醇酸树脂、聚氨酯
  - 生物聚合物：黄原胶、硬葡聚糖、鼠李糖脂、槐糖脂

G. S. C. Kirchoff[2]用酸水解分散淀粉，制得果糖与糖浆。1821年在一场火灾后，人们发现受热变成棕色的淀粉很容易溶于水，形成粘稠的浆糊[1]。1829年，J. Liebig[3]发表了淀粉与氯和次氯酸反应的报告。酸变性淀粉或转化淀粉及类似产品的工业化生产出现在1897～1901年，主要专利是由德国B. Bellmas[4]，美国C. Duryea申请[5]。1912年，E. F. Degering发现了烷基醚化淀粉[6]，1920年，发明了淀粉与环氧乙烷在碱催化下，制备羟乙基淀粉的专利[6,7]。40年代，廉价的环氧乙烷出现后，生产羟乙基淀粉的经济效益大大提高，因而50年代初，就有工业化生产的低取代度产品的专利[8]。

第一种合成树脂是酚醛树脂。早在1872年，德国化学家A. Bayer首先发现酚与醛在酸存在下可以缩合得到一种结晶或无定形的树脂状产物。1891年，W. Kleeberg深入研究了苯酚与甲醛的缩合反应，并制得了不溶不熔物。1920年，Backeland成功地解决了在高压下使预聚物固化的技术及填充改性等酚醛树脂的关键问题，并提出将酚醛树脂分为A，B，C三阶（见酚醛树脂）。因此，有人建议将1920年定为酚醛树脂之年，或合成高分子元年[9]。水溶性酚醛树脂为A阶低聚合度的树脂，其聚合度约在10以下。合成水溶性树脂中用途最广，销量最大的是聚丙烯酰胺（PAM）。1893年，Moureu首次研制出聚丙烯酰胺[10]，但直至1955年才由美国氰胺公司实现其工业化生产，作为絮凝剂用于铀矿选矿中。

合成水溶性树脂虽然仅有几十年历史，但发展迅速，特别是70年代以来，各种共聚物的出现，不但大大丰富了水溶性树脂的品种，而且提高了原均聚物的某些性能或赋予了它新的性能，提高了应用效果，拓宽了应用范围。目前，合成水溶性树脂已形成了一个性能各异的庞大体系，无论是品种还是应用范围，均远远超过了水溶性天然树脂和改性天然树脂。

水溶性树脂有多种分类方法，如按构成主链的原子分，可分为碳链和杂链水溶性树脂；按链结构，可分为线型、支链型及交联型水溶性树脂；按分子所具电荷，可分为非离子、阴离子、阳离子及两性水溶性树脂等。最常见的分类是按其来源分为四类：天然水溶性树脂、合成水溶性树脂、改性天然水溶性树脂及生物水溶性聚合物。其常用品种见表1[10,11]。在接枝改性天然树脂和共聚合成树脂品种方面，由于可采用不同的单体或同时用两种、多种单体接枝改性或共聚，而制得许许多多的品种，此表不予列出。

2. 溶解及溶液性质

2.1. 溶解过程

溶解是指溶质与溶剂通过分子扩散，相互混合成为分子分散的均相体系。水溶性树脂溶液是由作为溶质的树脂与作为溶剂的水所组成。

水溶性树脂的溶解过程分为两个阶段：第一阶段是水分子进入树脂表面并向内部渗透，使树脂的体积增大，

重量增加，即溶胀阶段；第二阶段是大量的水分子进入树脂后，破坏大分子间的相互作用，使其逐步分散于水中，最后形成均一的溶液，此即树脂与水的混合——溶解阶段。

2.2. 溶解的特征

水溶性树脂的溶解不同于低分子物质的溶解，其显著特征是要经历前述的两个阶段，并且耗时较长，这是由于树脂的分子量很高，与水相比，二者的分子尺寸相差悬殊，各自的运动速度存在数量级的差异。因此，水分子能很快渗入树脂内部，与树脂的某些链段混合，并进一步向中心扩散，而树脂分子向水中扩散时，由于既要移动大分子链的重心，又要克服大分子链的相互作用，它的扩散速度就十分缓慢，从而造成了树脂溶解特有的两个阶段，使高分子量的树脂溶解时间长达数小时至数星期。

水溶性树脂的溶解性主要决定于它的结构与分子量，同时也受溶解方法与条件的影响。因此，欲提高树脂水溶性，既可通过改变其结构，也可通过改变溶液体系来实现。前者是在树脂中引入某些基团，增加树脂的亲水性，改变大分子的规整性，降低分子链间的作用力与结晶度，从而使其能溶解于水。例如在不溶于水的纤维素中引入甲基或乙基，所得甲基纤维素、乙基纤维素即可溶于水；而引入亲水性的羟基、羧基、磺酸基等官能团，可获得高水溶性的树脂，如羟乙基纤维素，羧甲基纤维素、磺化聚苯乙烯等。弱酸型的聚电解质如聚丙烯酸难溶于水，如加入氢氧化钠，使之变成易电离的羧酸盐，即可迅速溶于水中；藻酸钠溶液无限稀释时，由于大分子中的$-COO^-$相互排斥，分子呈刚性链线型构型，如此时在溶液中加入氯化钠，由于Na^+浓度增加，抑制了羧基的排斥作用，其溶解度大大提高。树脂的分子量是影响其溶解性的另一重要因素，分子量愈高，溶解速度愈慢，溶解度也减小。提高搅拌速度、适当增加溶解温度有助于提高溶解速度。此外，先以少量不良溶剂润湿树脂，然后在高速搅拌下加入水中，使树脂充分分散，可防止“结团”（俗称“鱼眼”）形成，从而提高溶解速度。

水溶性树脂除可溶于水外，还可溶于某些极性有机溶剂或其混合溶剂。表2[12]列出部分水溶性树脂常用的溶剂与沉淀剂，利用这些溶剂与沉淀剂能方便、有效地提纯树脂。

表2　部分合成水溶性树脂常用溶剂和沉淀剂

树　脂	溶　剂	沉淀剂
聚丙烯酰胺	水、乙二醇、丙二醇、醋酸、丙烯酸、氯乙酸	甲醇、乙醇、丙酮
聚丙烯酸	水、甲醇、乙醇、二噁烷、乙酸、乙二醇、2-甲氧基乙醇	氯仿、二乙烯基乙醚、烷烃、芳烃
聚甲基丙烯酸	水、甲醇、乙醇、丙酮、二噁烷、二甲基甲酰胺	烷烃、二乙烯基乙醚、高碳酮
聚乙烯醇	乙二醇、水、丙二醇、二甲基亚砜	异丙醇、丙酮
聚氧化乙烯	水、乙腈、二氯乙烷、二氯甲烷、苯、二甲基甲酰胺	乙醇、乙二醇、丙三醇、丙酮、烷烃、芳烃
聚乙烯吡咯烷酮	乙醇、乙二醇、丙三醇、脂肪酸、甲胺	烷烃、脂肪醇醚（非环）

2.3. 溶液性质

2.3.1. 增粘性

增粘性是水溶性树脂溶于水或矿化水或乳液等水分散体系后，能使该体系粘度增加的性质，亦称增稠作用。增粘性是使大多数水溶性树脂具有广泛用途的主要性质之一。

水溶性树脂对水的增粘作用是由于树脂溶于水后，水分子大量进入大分子线团中，使其充分膨胀，线团的水力学尺寸可达10^2nm（10^3Å）以上，分子间运动受到影响而产生的内摩擦阻力增加，宏观上表现为粘度增加。水溶性树脂对水分散体系的增稠作用，除了它对水的增粘外，更主要的是它能附在两个或多个分散相离子的表面，形成一种物理的三维网络结构，从而大大提高了体系的粘度。当体系中含有其他高分子物质时，由于相互作用，如氢键复合、离子复合、憎水缔合等，而产生协同效应，也可使体系粘度显著增加。

树脂增粘能力的强弱主要决定于树脂自身的结构与分子量大小。增加强亲水基团、离子基团尤其是强酸性基团，以及提高分子链的线性度可有效地提高其增粘能力。此外，提高分子量，其溶液粘度可迅速增加，这是提高树脂增粘性的一条重要途径。如浓度为0.5%的聚丙烯酰胺的去离子水溶液的粘度，树脂分子量5.0×10^6与分子量1.0×10^7者相差达一个数量级。但是，当树脂的分子量达到一定限量后，若欲再提高分子量，则对所用原材料及工艺设备的要求将极为苛刻，生产成本将大幅度升高，并且溶解也较困难，从而丧失其实用意义。

2.3.2. 流变性

高分子量水溶性树脂水溶液的流变性受剪切速率影响。在极低或极高剪切速率下，溶液为牛顿流体，在中等剪切速率下，溶液粘度随剪切速率的增加而降低，即人们

常称的剪切稀释作用，这种流体称为假塑性流体。如聚丙烯酰胺、黄原胶等，是这类树脂的典型代表。极少数树脂，如浓度为1%的藻酸钠则是牛顿流体的代表，即剪切应力与剪切速率呈线性关系。在应力作用下、剪切速率及流体的表观粘度增加者，为胀流型流体，它一般出现在高固体组分的分散液中，淀粉是这种流体的稀有代表。

假塑性流体通常用"幂律定律"的经验方程来描述其流变性如下：

$$\tau = K\dot{\gamma}^n$$

式中 τ——剪切应力，Pa；

K——稠度系数，Pa·s；

$\dot{\gamma}$——剪切速率，s^{-1}；

n——流动指数或非牛顿指数。

式中 K 值愈大，增粘能力愈强。当 $n=1$ 时，流体为牛顿流体，K 即为粘度；$n<1$ 时，n 值愈小，流体假塑性愈强；$n>1$ 时，流体为胀流型流体。由于绝大多数水溶性树脂的溶液都是假塑性流体，溶液粘度与剪切速率密切相关，因此，本条目中所指的溶液粘度均为表观粘度。

水溶性树脂溶液的假塑性的大小主要取决于树脂分子量的大小与种类。通常，分子量愈大，溶液的假塑性愈高。在同一分子量时，线性度愈高，分子链柔性愈大，假塑性也愈大。刚性树脂分子链的链段较长，构象改变比较困难，随着剪切速率的增加，流动阻力变化不大，故溶液粘度变化较小。

水溶性树脂水溶液的另一流变学特性是触变性。触变性是一种与外场作用时间有关的特性，即维持恒定剪切速率所需的剪切应力随剪切持续时间的增长而减少。

高分子量水溶性树脂溶液也是一种粘弹性流体。在高切变速率下，由于流体弹性能的积累会出现一系列不稳定流动现象。常见的有魏森伯（Weissenberg）效应、巴勒斯（Barus）效应、于布勒（Uebler）效应，以及渗透过多孔介质时，在收缩喉道处会产生比同粘度的牛顿流体高得多的压力降的现象，这些在实验研究与工程应用中会产生利或弊，对之均应认真分析，予以克服或利用。

2.3.3. 抗盐性

水溶性树脂在水处理、石油开发、造纸、选矿、建材、医药、食品等众多应用中，常会遇到钠、钾、钙、镁、铁、铜等多种离子或盐类，它们的存在会使树脂的性能如溶解性、增粘性、流变性等发生显著变化，从而对树脂的应用范围与效果产生重要影响。因此，抗盐性是水溶性树脂溶液的主要性能之一。

水溶性树脂的抗盐性决定于它的分子结构。对于非离子结构树脂如甲基纤维素（MC）、羟乙基纤维素（HEC）的水溶液，盐类影响很小，HEC可溶于无机盐溶液中，溶液中的盐浓度小于HEC浓度时，几乎不会影响溶液性能，在浓盐溶液，甚至饱和盐溶液中，也可作为稠化剂使用。但多价盐如硫酸盐、磷酸盐、硫代硫酸盐及亚铁氰化物则引起盐析或沉淀。聚乙烯吡咯烷酮的水溶液加入无机盐时，溶液粘度变化很小，且不发生相分离与沉淀现象。聚电解质溶液对外加盐类十分敏感，且敏感程度随盐浓度的增加而增加，不但溶液粘度迅速下降，而且还会出现相分离及沉淀。典型的例子是阴离子型的部分水解聚丙烯酰胺。Ca^{2+}，Mg^{2+}，Ba^{2+}，Fe^{2+}，Fe^{3+} 等多价离子对树脂水溶液粘度的降低及相分离较一价离子更强，即使浓度仅为一价离子的1/2，其影响也大于后者。对于相同极性或相同离子浓度的树脂，本身分子量愈高，外加盐的影响愈大，溶液粘度下降愈多。盐浓度对树脂水溶液粘度的影响主要在较低盐浓度下，当树脂溶液中盐浓度增加到某一极限浓度后，再增加盐浓度，溶液粘度变化甚微，或呈现出粘度上升的趋势，这一极限值随树脂结构不同而异，如非水解的聚丙烯酰胺、丙烯酰胺-丙烯腈共聚物、丙烯酰胺-2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸盐共聚物等溶液中盐浓度的极限值为0.2%～1.0%。

2.3.4. 粘温关系

树脂水溶液的粘度通常随温度的升高而降低。不同树脂水溶液的粘度对温度的敏感性各不相同，而且在不同的温度范围内，温度对粘度影响的规律也不一样。粘度与温度的规律可采用Arrehnius方程来描述：

$$\eta = Ae^{\Delta E_\eta / RT}$$

式中 ΔE_η——流动活化能，它是1mol分子向孔穴跃迁时，克服周围分子的作用所需的能量；

A——与结构有关的常数；

T——温度；

R——气体常数。

由上式可看出，随着温度升高，分子的热运动能量增加，链段的活动能力增强，分子间相互作用力减弱，表观粘度降低。流动活化能愈高，其表观粘度对温度变化也愈敏感。通常，分子链刚性愈大，或分子间作用力愈强，则流动活化能愈大，溶液表观粘度受温度的影响也愈大。具有柔性链的树脂如聚氧化乙烯等由于分子链的构象容易改变，流动活化能较小，故表观粘度随温度变化不大。对于同一种树脂而言，流动活化能与其分子量有关，在临界分子量以下，流动活化能随分子量增加而增加；当分子量高于临界分子量时，流动活化能则与分子量的大小无关。对于大多数水溶性树脂而言，其分子量均在临界分子量以上。

2.3.5. 剪切降解

当流体（包括树脂溶液）发生形变或流动，而且所受

剪切应力增大至足以使树脂的大分子链断裂时，就会发生剪切降解，使树脂分子量降低，分子量分布减小；宏观表现为树脂溶液产生不可逆的表观粘度下降。所有高分子量的树脂均可产生这种力学降解。剪切降解产生断链的大分子自由基，这种自由基又可引发树脂降解，因此，剪切降解还伴有多种降解发生。

对于高分子量的具有柔性链的树脂，如聚丙烯酰胺、聚氧化乙烯等，在高剪切作用下，力学降解相当严重，粘度降低率可达 70%以上[13]。对于具有刚性链的树脂如黄原胶、羟乙基纤维素等，剪切降解则不突出。剪切降解主要发生在长链分子上。当分子量低于某一值时，则不发生剪切降解，此时的分子量称为剪切降解的临界分子量（M_c）。临界分子量随树脂分子链的柔性、树脂浓度、温度与剪切应力的增加而减小。

水溶性树脂在应用时，需先配制成溶液，为了防止结块，并使之较快地溶解，通常采用搅拌、泵循环等溶解办法；但是这样常常引起明显的剪切降解，使溶液粘度迅速下降，使用性能劣化。因此，树脂在溶解及泵输过程中，应仔细选择合理的工艺参数，例如降低溶解时的搅拌速度、泵输流量与压力梯度等，都是防止剪切降解的有效办法。

2.3.6. 热降解

当树脂受热，分子吸收的能量达到或超过它的键的离解能时，大分子的链或侧基上的化学键就断裂，分子量降低，溶液粘度下降。由于树脂的热稳定性是其最重要的应用性能之一，早在 1860 年，C. G. Williams 等人[14]就研究了聚异戊二烯的热降解，并成功地分离出了异戊二烯。其后，首先系统地研究树脂热降解的是 N. Grassie 等人[15]，他们提出并证明了“解聚”降解的历程，其机理是“解聚”反应首先发生于链端或分子中的其他薄弱点，然后相连的单体链节逐个失去，形成的产物是单体。另一降解机理是无规律断链，其产物是低分子量的产物。此类降解的主要特点是分子量迅速下降，而重量几乎没有或很少损失。此外，树脂的取代基团还可发生减除反应，生成低分子物质，如聚丙烯酰胺的亚胺化反应，放出氨。在降解过程中也伴有交联反应，生成不溶物。

有机高分子是一种热敏性相当高的材料，通常在 100～200 C 才是稳定的，因为其大分子由共价键联接在一起的原子组成，这些化学键的强度有限。某些键的离解能见表 3[16]，表中箭头所指为离解键。树脂的热降解性远高于相应的低分子类似物，这是由于它们的组成与结构绝不会与分子式完全一致，而是含有化学结合的“杂质”，如碳链上的醚键，及某些促使其降解的侧基或有支化结构，从而使其形成低离解能的弱键，降解就首先发生在这些部位。树脂的热降解反应是一种低能量的自由基反应，自由基上的键的离解能（D）甚低，D_{C-H}及 D_{C-C}见表 4[17]。因此，一旦大分子自由基形成后，其降解所需的能量就低得多，因而使其热降解的温度进一步下降。

表 3　某些键的离解能（E_D）值（25 C），kJ/mol

键	E_D	参考化合物
C═O	729	酮类
C—O	331	H_3C_2—O— C_2H_5
C═C	838	H—C═C· ·H
C ═C	524	H_2C ═CH_2
C　C	406	F_3C –CF_3
C　C	373	C_6H_5—CH_3
C—C	335	H_3C—C· CH_3（CH_3）
C—H	507	H—C═C—H
C　H	432	H –CF_3
C—H	411～427	脂肪族（伯）
C—H	394	脂肪族（仲）
C—H	373	脂肪族（叔）
C　H	325	$C_6H_5CH_2$—H

表 4　自由基上的键（C—H 或 C—C）离解能 D，kJ/mol

自由基上的键	D_{C-H}或 D_{C-C}
$CH_3CH_2\dot{C}H(CH_2)$—H	151
$CH_3CH_2\dot{C}HCH_2$—H	167
$(CH_3)_2\dot{C}(CH_2)$—H	146
$(CH_3)_2\dot{C}CH_2$—H	176
$CH_3\dot{C}H(CH_2)$—CH_3	100
$CH_3\dot{C}HCH_2$ –CH_3	113
$\dot{C}H_2CH_2$—C_2H_5	88
$\dot{O}CH_2$—H	92
$\dot{O}CH_2$—CH_3	54
$\dot{O}C(CH_3)_2$—CH_3	25

水溶性树脂溶液在实际应用中的耐热性是相当低的，多在 100 C 以下，这是因为它的降解不只是热降解，而是常伴有多种物理和（或）化学的诱发、催化作用，如树脂溶液中的氧，使用环境中的氧、光，某些有催化作用的铁、钢，残存的引发剂等物质的作用，从而大大加剧了树脂的热降解。为了防止这种降解，通常是在树脂溶液中加入稳定剂，如酚、胺、脲、硫脲等类物质，可以获得较好的效果。

2.3.7. 氧化降解及其他化学降解

所有的有机材料在适当条件下，对氧化降解都有一定敏感性。天然树脂和合成树脂，尤易遭受元素氧的降解破坏，使其性能劣化。有机材料和元素氧的氧化反应是一个自动催化过程，反应初期主要是形成氢过氧化物，在适当条件下，可分解为自由基，这些自由基又能引发自由基链式反应[18~20]。在树脂中，一旦形成自由基后，自由基相邻碳原子上的C—H键和C—C键被活化，其键离解能大幅度降低，因此，氧的存在进一步加速了树脂的降解及性能的劣化。此外，热、光及某些金属离子还能加速氢过氧化物的分解，使其降解过程加剧。

树脂的抗氧化力既决定于聚合物结构和聚集态，也直接受环境介质的影响。

树脂主链为线型碳链时，如有双键存在，它将使其α-C原子上的氢原子活化，易于为过氧自由基夺取；当含有其他不饱和官能团如羰基 $\rangle C=O$，氰基—C≡N等时，由于它们能生成稳定的自由基，也可使α-C原子上的氢活化。对于饱和线型碳链，引入烷基后，则形成叔碳基，其氧化性增加，故支链树脂的抗氧化能力下降；引入芳基后，则不仅形成一个叔碳位置，而且还能通过共振作用稳定生成的苄基自由基，使这一位置活化，但对于聚苯乙烯则属例外[21]。树脂的大分子链上有氧、硫、氮等杂原子时，由于这些原子带有未共享的电子对，能稳定相邻碳原子上的独电子，因而也能使C—H上的氢活化。碳链上的氢原子为氯、氟等卤素原子取代后，其抗氧化性能则随之增强。就聚集结构而言，结晶型树脂比无定形树脂的抗氧化能力强，但当温度高于熔点后，二者则无差别，这在水溶性树脂固态产品的长期存放中有实际意义。完全为芳族结构的树脂、梯形结构的树脂及有机硅树脂等，具有优异的抗氧化降解性能，但这些树脂多不溶于水，故不予讨论。

臭氧是一种强氧化剂，能与所有的有机材料反应。它对不饱和树脂的破坏作用，尤为严重。对于饱和树脂的作用，除了自动氧化降解外，还可能引起次级降解反应[22~24]。虽然大气中存在的臭氧很少，但仍可引起树脂的降解，见表5[25]。因此，应予以重视。

为防止树脂氧化降解，提高其使用寿命与效果，加入抗氧剂是有效途径。抗氧剂分为预防型、抗链断裂型与抗热氧化型三大类，其品种甚多，使用时应根据树脂的结构与应用条件进行筛选，方能获得良好效果。抗氧剂的用量必须适度，若添加过量，反会加速降解。

化学降解是指树脂与某些低分子量的化合物接触时，发生化学反应而引起的降解。自然环境中，有多种多样的化学物质可侵蚀水溶性树脂，导致其性能劣化。其中最普遍、危害也最大的当属前述的氧化降解，但除此之外，水溶性树脂在使用过程中还常遇到溶剂、酸、碱及某些多价金属盐，从而会引起其他化学降解。

表5 水溶性树脂的臭氧化

树脂	臭氧化时间，h	臭氧耗量 mg/g 树脂	分子量
聚氧化乙烯	0	0	8000
	2	836	250
聚乙烯醇	0	0	28000
	4	368	460
聚乙烯吡咯烷酮	0	0	27000
	4	1273	560
聚丙烯酸钠	0	0	410000
	4	860	250
聚丙烯酰胺	0	0	280000
	4	910	340

水溶性树脂所用的溶剂基本上都是水。在一定条件下，水可使其产生显著的降解，该反应为水解反应。能进行水解反应的分子链结构应是含有氧键、酯键、醚键、酰胺键及硅氧键的树脂，水解后的产物为糖、酸、醇、胺、羟基硅等类化合物。水溶性树脂中较易水解的是多糖类天然树脂，但在常温淡水中，即使是水溶性的淀粉、果糖也难以发生明显水解。而如有酸、碱、氧化物存在或升高温度时，降解则十分显著。多糖在碱性水溶液中，降解是按“末端降解”反应历程进行，逐个解脱出来的末端结构单元形成己糖酸，反应可一直持续到整个大分子被分解完为止[26,27]。在酸性介质中，淀粉的葡萄糖苷键被水解，最终被分解为葡萄糖。淀粉的水解断链既可发生在α-1,4-苷键，也可发生在α-1,6-苷键上，但前者的水解速率比后者快[28]。在水解的初期，迅速水解的是含有支链的无定形区，接着才是较大晶区。早期，人们曾认为酸性水解按无规方式进行，后来的研究结果却又与之不相符，至今对淀粉的酸性水解历程仍无定论。对于聚酯类树脂，当水溶液pH≤7时，水解通过质子化过程引发，接着进行水加合反应并且酯键断裂，生成相应的酸与醇。当可水解基团在侧链上时，水解虽不使树脂分子量显著降低，但一些官能团改变，也会使其性能大变，如聚丙烯酰胺、聚丙烯酸酯在碱性或酸性条件下加热时，部分酰氨基、酯基水解为羧基后，树脂的溶解性、增粘性提高，抗盐性则降低。

在大规模的工业应用中，一般难以使用纯水作溶剂，通常是使用自来水或就地取水，这些水中不仅含有氧，还可能含有氯气、漂白粉、多价金属离子等。在树脂水溶液配制及运输过程中，还可能引入铁、铜等离子。在废水处理、油气田开发等应用中，可遇到残留酸、碱、盐等物，这些物质的存在都可使树脂发生显著的断链降解。

2.3.8. 生物降解

有些树脂在微生物（酶、真菌、细菌）的作用下可分

解为小分子；这种降解对天然树脂十分显著。微生物对合成树脂的作用不明显，这是由于其组成与结构使微生物所产生的酶不能进行侧位攻击所致。生物降解一般有两种方式：化学降解与机械降解。化学降解常有酶参加，对于基质则是高度专一的。鼠类、昆虫、海生蛀虫等对树脂的啃咬则属机械降解。

酶是分子量为 10^3～10^5，具有复杂结构的蛋白质，含有亲水基团：—COOH，—OH，$—NH_2$，一般溶于含水体系。每种酶对于所作用的树脂高度专一，其降解机理是催化酯、醚、酰胺的水解，因此，主链含有可水解基团的树脂容易发生断链而降解。树脂的生物降解随其分子量和支化度的下降而加剧。酶的催化活性通常与树脂分子的构象有关，因此环境因素：温度、外加盐、pH 值、含氧量等既可改变树脂分子的构象，也可改变微生物的繁殖与酶的活性，这二者都直接影响着生物降解的速率与程度。天然树脂如淀粉、纤维素、植物胶、骨胶、明胶等易受到多种微生物，特别是细菌和真菌的侵蚀而发生降解。α-淀粉酶使直链淀粉水解为 α-麦芽糖和 α-葡萄糖，纤维素酶则使纤维素水解为纤维素三糖、二糖和葡萄糖。常见的淀粉、纤维素降解酶见表 6[297]。合成树脂一般是抗生物降解的，只有脂肪族聚醚、聚酯、聚氨基甲酸酯及聚酰胺对普遍存在的微生物才具敏感性，烷烃或聚乙烯，当分子量大于 450 或支化时，即不受微生物的影响。某些塑料、橡胶可被微生物侵蚀是由于其中含有某些易为微生物侵蚀的物质，如纤维素、增塑剂（邻苯二甲酸酯、癸二酸酯、己二酸酯等）所致。迄今发现的具有高生物降解性的合成水溶性树脂仅有聚乙烯醇。

表 6　破坏淀粉、纤维素主链的酶

酶	树　脂	酶来源
淀粉酶	直链淀粉	细菌、麦芽、胰腺
磷酸化酶	直链淀粉	细菌、酵母、动物
	淀粉粘胶质	植物
纤维素酶	纤维素	细菌、真菌

防止或减缓生物降解的办法一是对易发生生物降解的树脂进行化学改性，以改变其结构，如在天然树脂分子上引入疏水基团、交联的基团，或者提高取代度，增加树脂的结晶度，均可提高其抗生物降解的能力。二是添加抑制剂（亦称杀菌），其作用是与树脂争夺酶的反应点或抑制酶的催化作用，而阻止树脂降解。抑制剂主要有汞、铁、砷等金属离子及其有机化合物，酚化合物，季铵化合物，含硫化合物及其有机化合物。常用商品抑制剂可从有关手册查阅。

紫外线及电子束、γ 射线、X 射线等高能辐照也可使树脂发生降解和交联反应。但这些降解反应皆需在特定的场合中才能发生，而水溶性树脂极少在这样的特殊环境中使用，因此不予讨论。

在水溶性树脂的使用过程中，通常都要避免树脂降解，以保持人们所要求的尽可能高的使用功能与寿命。为此，根据使用环境条件的不同，可采取保护措施，如加入抗氧剂、热稳定剂、或杀菌剂等。

然而在另一方面，树脂降解又具有两种重要的功能，一是对环境的保护作用。当树脂完成其使用任务后，成为废物、废液而大量累积时，会造成严重的污染，例如天然树脂可为微生物提供充分的碳源，一些有害细菌也同时大量繁殖；合成树脂则将造成水污染或土壤结构的破坏，从而损害动植物及人类生存的环境。因此，采用物理、化学及生物方法使这些树脂彻底降解或加速降解，就成为保护生态环境的一种重要手段。另一重要功能是利用树脂降解时产生的大分子自由基，可进行接枝或嵌段共聚反应，合成新的品种，以提高树脂性能，开拓应用领域。

3.　分子量及分子量分布

分子量及分子量分布是水溶性树脂的主要分子参数，直接影响它的分散性、流变性、增粘性、絮凝性、减阻性、悬浮性等使用功能，决定着它的用途。树脂的分子量有两个特点：一是分子量很高，远大于一般的低分子化合物，并且随品种与应用的不同差异很大，一般在 10^3～10^7，如作为表面活性剂、分散剂、阻垢剂使用的聚乙二醇、聚丙烯酸，分子量多在 10^3 左右；作为絮凝剂、驱油剂使用的聚丙烯酰胺分子量高达 10^7。二是分子量不均一，具有显著的多分散性，因此，水溶性树脂的分子量是一个统计平均值。

3.1.　分子量的测定方法

树脂的分子量有多种表示方法，常用的分子量表征方法有数均分子量（$\overline{M}_n$）、重均分子量（$\overline{M}_w$）、粘均分子量（$\overline{M}_\eta$）、Z 均分子量（$\overline{M}_z$）及凝胶渗透色谱平均分子量

表 7　不同平均分子量测定方法及其适用范围

平均分子量	方　法	分子量范围
$\overline{M}_n$	沸点升高，冰点降低，气相渗透，等温蒸馏	$<10^4$
$\overline{M}_n$	端基分析	10^2～3×10^4
$\overline{M}_n$	膜渗透法	5×10^3～10^6
$\overline{M}_n$	电子渗透法	$>5\times10^3$
$\overline{M}_w$	平衡沉降	10^2～10^6
$\overline{M}_w$	光散射法	$>10^2$
$\overline{M}_w$	小角 X 射线衍射	$>10^2$
M_{SD}	沉降速度法	$>10^3$
$\overline{M}_\eta$	稀溶液粘度法	$>10^2$
$\overline{M}_{GPC}$	凝胶渗透色谱法	$>10^3$

($\overline{M}_{GPC}$)。测定方法有化学法、光学法、热力学法、动力学法、凝胶渗透色谱法及电子显微镜法。测定方法不同，所得分子量的意义及数值也不相同，其大小次序为 $\overline{M}_n<\overline{M}_\eta<\overline{M}_w<M_z$。常用方法及其适用范围见表7[30]。粘度法是一种相对方法，且误差较大，特别是树脂基团发生变化时则更为显著。但在实际应用中，它是使用最广泛的分子量测定方法。原因首先是这种方法简便，无需特殊设备；其次是用特性粘度表征树脂分子量的相对值已能满足生产与应用的要求。

3.2. 分子量分布及其测定方法

树脂的分子量除少数几种天然蛋白质和利用负离子计量聚合的树脂具有相对的单分散性之外，通常都有一定的分布宽度。分子量分布的宽窄决定于聚合反应、副反应、后处理、降解、交联及老化等诸多因素。分子量分布的表示方法有累积重量分布曲线(积分分布曲线)和微分分布曲线两种。常用多分散性系数 $\alpha=\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 来表征树脂的多分散性[31]。当 $\alpha=1$ 时，树脂为单分散物，即所有分子的分子量都相等。在实验室能合成的"单分散样品"的 α 为1.02～1.1，一般树脂则为1.5～3.0，高分散的树脂的 α 值可达20～30。虽然这种方法表征分散性很为方便，但却不能反映树脂中高分子量和低分子量的尾端情况。为此，可采用累积分布曲线中90%处与50%处的分子量的比值 M_{90}/M_{50} 或50%处与10%处的分子量的比值 M_{50}/M_{10} 来表示其多分散性。应琦琮[30]提出，在以GPC淋出体积(V_e)为横坐标的积分曲线上，取 $I(A)=90$ 及 $I(A)=10$ 处的淋出体积 V_{90} 和 V_{10}，并从GPC曲线上读出色谱峰顶的淋出体积 V_p，然后以($V_{10}-V_p$)和(V_p-V_{90})表征树脂的多分散性。这是一种简便有效的多分散性表征方法，能结合生产实践，用于控制产品质量。

树脂分子量分布的测定原理大体可归纳为三类：(1)树脂溶解度对分子量的依赖性；(2)树脂分子在溶液中的运动性质；(3)树脂分子在溶液中的体积对分子量的依赖性。测定分子量分布时的分级方法见表8[32]。

表8　各种分子量分级方法

方　法	原　理
分级制备法	
分部沉淀分级法	
加入沉淀剂法	向聚合物溶液中逐步加入沉淀剂，高分子量级分先达次价交联临界浓度而沉淀出来
溶剂挥发沉淀法	聚合物溶液-沉淀剂体系中，溶剂逐渐挥发，高分子量级分优先沉淀
冷却沉淀法	热的聚合物溶液逐步降温，高分子量级分优先沉淀
分部溶解法	
萃取法	用对聚合物溶剂化作用力不断提高的溶剂萃取，低分子量级分优先溶解。也可将聚合物作成薄层，然后萃取
梯度淋洗法	聚合物均匀涂于淋洗柱内载体上，然后用连续改变溶剂化能力的溶剂-沉淀剂淋洗，依次溶出。也可以用温度梯度控制，效果更好
分配法	聚合物在两种不互溶的溶剂中的分配依赖于分子量
分析分级法	
凝胶渗透色谱法	聚合物分子在色谱柱内多孔的凝胶上渗透和扩散，形成分子量色谱，用溶剂淋洗，高分子量级分优先析出
超速离心法	在超速离心力场中，随分子量大小在溶液层中成梯度分布，可照像显示
凝胶体积法	先在已知分子量样品溶液中逐步加入沉淀剂，定出凝胶体积与分子量关系的标准曲线，然后将同种待测物溶液进行对比
浊度滴定法	逐步加入沉淀剂，聚合物溶液发生程度不同的浊度，利用光线透射时发生光强度变化来分析
电子显微镜法	直接观察分子的大小和数量来计算分子量分布

4. 主要品种

水溶性树脂品种浩繁，本条目仅阐述已形成工业产品的常用品种，并且只介绍与水溶性有关的内容，其他部分另见本书中相应条目。此外，具有特殊功能的两性聚合物和疏水缔合型聚合物是近年来的研究重点，为了反映水溶性树脂的最新研究进展，亦加以介绍。

4.1. 天然树脂及其衍生物

4.1.1. 淀粉及变性淀粉

(1) 天然淀粉　天然淀粉又称天然原淀粉。主要来源于植物的种子、根、块茎等，有直链淀粉与支链淀粉两种类型，二者含量之比例决定于天然淀粉的来源。直链淀粉由葡萄糖残基通过 α-D-(1→4)苷键连接而成，聚合度一般为200～2000；支链淀粉除支化点为 α-D-(1→6)苷键连接外，其余与直链淀粉相同，聚合度为1000～3000000。

淀粉的每个结构单元上含有3个羟基，大量的亲水羟基使其具有分散于水的能力。直链淀粉分子易于平行取向，羟基间形成氢键，使其与水的亲合力降低。在稀溶液中，这种聚结使淀粉沉淀；在浓溶液中，由于位阻干扰，

引起局部取向，这些部位形成氢键连接，呈现三维网状结构的凝胶。支链淀粉由于庞大的空间位阻效应，不可能形成大量的氢键缔合，因而溶液变得清晰稳定，具有阻止凝胶的能力。

(2) 变性淀粉　变性淀粉是指天然原淀粉经物理或化学作用，分子结构发生变化的衍生物。结构变化包括淀粉的降解、分子重排、氧化及引入各种化学基团。由于结构变化，其性能与原淀粉的性能显著不同。

a. 非离子淀粉　羟烷基淀粉是典型的非离子变性淀粉，其主要产品有羟乙基淀粉和羟丙基淀粉。后者因成本高，故生产和应用均有限。随着 40 年代出现了廉价的环氧乙烷，50 年代羟乙基淀粉才成为工业产品[8]。它们是由淀粉淤浆在强碱条件下，与环氧乙烷和环氧丙烷反应制得的[33~35]。环氧烷不仅与失水葡萄糖环上的羟基反应，也与已取代的羟烷基上的羟基反应，形成聚氧化乙烯支链，因此，它们的摩尔取代值 (MS) 大于其取代度 (DS)。取代度大于 0.2 时，二者差异明显，取代度愈高差异愈大。

羟烷基淀粉的取代度约为 0.5 时，即溶于冷水[36]；取代度提高，其水溶性、溶液清澈性和粘度增加，而退减现象降低。与其他非离子聚合物一样，其水溶液具有优良的抗盐性，在较宽的 pH 值范围内，溶液性能稳定，且不易水解；此外，还具有优良的抗剪切性能，较之烷基淀粉显现出更高的水溶性与增粘能力。羟乙基淀粉主要用于纸张增强与改善书写印刷性能[37]、纺织品上浆与抗皱[38]、以及血浆增量[39]，在工业中，还用于增稠、粘合、护胶等。羟丙基淀粉主要用做食品增稠剂、血浆增量剂，并用于纺织品及纸张上浆等。

水溶性非离子变性淀粉还有由淀粉和高碘酸反应制备而得的双醛淀粉[40]；由淀粉在氢氧化钠催化下，与丙烯酰胺反应制得的丙烯酰胺淀粉醚[41]；淀粉与丙烯酰胺通过自由基反应制备的淀粉接枝共聚物[42]等。

b. 阴离子淀粉　羧甲基淀粉是阴离子淀粉的代表，于 1924 年首次研制成功[43]。它是由淀粉在碱性条件下与一氯醋酸反应而得[44]。这种聚电解质所含羧基同样可参与螯合作用，也具有羧基固有的离子交换、酸性、絮凝、增粘等功能。羧甲基淀粉的水溶性随取代度的增加而提高，溶液清澈透明，其钙盐不溶于水。当取代度达到 0.3 左右时，其溶液显示出很强的粘性。在保持淀粉的聚合度不变时，溶液粘度随取代度的增加而增加[45]。由于羧酸是弱酸，因此，在低 pH 值下，溶液粘度降低，在中性至碱性条件下，溶液粘度升高，且保持稳定。盐的存在不仅使羧甲基淀粉溶液粘度降低，还可使其成为白色混浊状乃至产生沉淀，从而丧失其功能。羧甲基淀粉无毒，因而在药品生产中有广泛用途[7]；在钻井液中，它具有良好的护胶作用，是一种廉价的降滤失剂[46]；纺织印染中，用为易于退浆与处理的上浆剂。此外，羧甲基淀粉还用于造纸、土壤悬浮剂等方面。

水溶性阴离子淀粉还有次氯酸氧化淀粉[47]和丙烯酸接枝淀粉[48]等。

c. 阳离子淀粉　阳离子淀粉由淀粉与含有氨基、亚氨基、铵、锍或鏻基等的试剂在碱性条件下通过醚化反应制得[49,50]。工业产品主要有叔氨基淀粉醚与季铵基淀粉醚，而后者比前者具有更强的阳离子特征[51]。阳离子淀粉醚的水溶性与溶液粘度随取代度增加而增加，抗微生物侵蚀能力也增强。在低 pH 值下，叔氨基淀粉醚完全阳离子化，粘度升高，其水溶液对盐类相当敏感，加入盐后，溶液粘度降低。阳离子淀粉已大量用于造纸工业，用为湿部添加剂以改善颜料、填料和短纤维的留着率，提高纸的滤水性和强度，也可用为施胶剂与胶粘剂[52~54]；在污水处理中，用为絮凝剂[55]；在乳化体系中用为破乳剂[56]。在钻井液中，是一种耐盐的降滤失剂[57]。

4.1.2.　纤维素醚

纤维素虽有较多亲水性羟基，但由于这些羟基形成的大量氢键和纤维素的结晶结构，又使之不溶于水。当纤维素的部分羟基被某些基团取代后，即生成相应的纤维素醚，原有的聚集态结构被破坏，这些衍生物就可溶于水。在水溶性纤维素醚中，有羧甲基纤维素、烷基纤维素和羟烷基纤维素三类。其中羧甲基纤维素 (CMC) 和羟乙基纤维素 (HEC) 是最重要的产品。

(1) 羧甲基纤维素　羧甲基纤维素由法国人 Jansen 于 1918 年发明[58]，1924 年实现工业化生产，是由棉短绒或木质纸浆纤维经碱处理与氯乙酸通过醚化反应制得的产物。也可在醚化反应时，再加入环氧乙烷、环氧丙烷或用羟烷基纤维素醚与氯乙醇反应制得羧甲基羟乙基纤维素 (CMHEC) 和羧甲基羟丙基纤维素 (CMHPC)。CMC 的工业生产方法有碱纤维素法、直接法和溶剂法三种[59]。市场供应的普通产品取代度为 0.4～1.4，分子量通常为 4×10^4～1×10^6，低粘度 CMC (浓度 2%) 至高粘度 CMC (浓度 1%) 的水溶液在 25℃下的粘度为 10～4500mPa·s[60]。

a. 溶解性　羧甲基纤维素是一种强亲水性的阴离子聚合物，因而水是它的最普通的良溶剂。CMC 在水中的溶解性决定于它的取代度 (DS)、分子量、取代均匀性、温度等因素，当 $DS<0.3$ 时，CMC 不溶于水[61]，其后溶解性随取代度的增加而增加。取代均匀性增加，CMC 分子量降低，则溶解性增大。温度升高，有利于 CMC 溶解。在良好搅拌下，1%的高粘度 CMC 水溶液能与 1.6 倍 (体积) 乙醇相溶，低粘度 CMC 水溶液加入 3.5 倍乙醇不出现混浊或沉淀。但大量乙醇加入，则会沉淀，故目前仍用乙醇或丙酮为沉淀剂进行 CMC 的纯化与分级。

b. 水溶液的性质　CMC 是阴离子型的聚电解质，其酸性与醋酸相当，离子化常数 $K=4\times10^{-5}$。市售产品

为羧甲基纤维素钠，故 pH≈7。

CMC 是一种有效增粘剂，溶液粘度随分子量增加而上升。取代度较低或取代不均匀的 CMC 中保留有纤维素的部分晶态结构。这种结构在溶液中会形成凝胶核。强烈剪切将使凝胶核变为较小的聚集体。剪切作用消除后，这些聚集体会重新形成粒径尺寸及其分布均不同于原始凝胶核的结构。CMC 溶液经强烈剪切后的粘度可能降低，也可能升高，这取决于剪切后溶液中聚集体结构的性质。在极端条件下，高速剪切可使 CMC 溶液变成凝胶。取代度、盐浓度、搅拌强度对溶液粘度的影响见表 9[162]。CMC 溶液粘度还随温度的降低而增加。

表 9 不同取代度的 CMC 在不同盐浓度中，经不同剪切后的溶液粘度，mPa·s

DS	浓度 %	锚式搅拌器（中等剪切）			Waring 混合器（强烈剪切）		
		蒸馏水	4% NaCl	26% NaCl	蒸馏水	4% NaCl	26% NaCl
0.4①	1	900	11	6	4000	65	16
0.75①	1	1680	140	45	760	1040	2240
0.9②	2	215	160	225	125	95	235
1.3②	2	175	80	180	100	55	140

① 试样为高粘度 CMC。

② 试样为中粘度 CMC。

pH 值对高粘度 CMC 溶液粘度影响很大；pH=6～11 时，溶液粘度保持在高粘度范围内，其后随酸、碱性的增加而迅速下降。CMC 溶液是一种假塑性流体，*DS*<1 时常具有触变性。二价金属离子对溶液粘度影响较碱金属离子更大，Cr^{3+}，Al^{3+}，Fe^{3+}和水溶性酚醛、密胺树脂等可与 CMC 交联形成凝胶。刚性的 CMC 具有优良的抗剪切降解性能，但抗微生物侵蚀能力较差。在 CMC 溶液中加入适量的柠檬酸、乳酸或醋酸，其粘度在室温下经数月基本不变。在酸性条件下，CMC 易水解，在碱性条件下，则可发生氧化降解。在溶液中加入苯酚、苯胺、邻氨基苯甲酸等抗氧剂，可显著提高溶液的稳定性[163]。

c. 应用 CMC 是目前应用最广泛的水溶性树脂之一。用量最大的是在洗涤剂中作为污垢悬浮剂、分散剂[164,165]；在石油工业中，CMC 作为钻井液的降滤失剂[166]、增粘剂[167]、水泥浆的降滤失剂[162,168]及堵水剂[169]等而广泛应用。CMC 也大量用于造纸工业中，作为表面上胶、固定颜料、保证纸浆配方成分[170]；还用于纺织、食品、涂料、化妆品、制药等领域。

(2) 羟乙基纤维素 羟乙基纤维素（HEC）是由天然纤维在碱性条件下与环氧乙烷或 2-氯乙醇反应而制得；工业生产中，大多用环氧乙烷作醚化剂。HEC 的水溶性取决于取代度，*DS*≈0.2～0.3 时，可溶于稀碱溶液，*DS*>0.66 时，则溶于水[171]。HEC 水溶液是一种无色透明假塑性流体，溶液粘度随分子量与取代度增加而上升，pH 在 2～12 内粘度变化不大。HEC 还具有优良的抗盐、抗剪切降解能力，与 CMC，糊精，阿拉伯胶等有良好的相容性；但可被霉菌和其他微生物所降解。

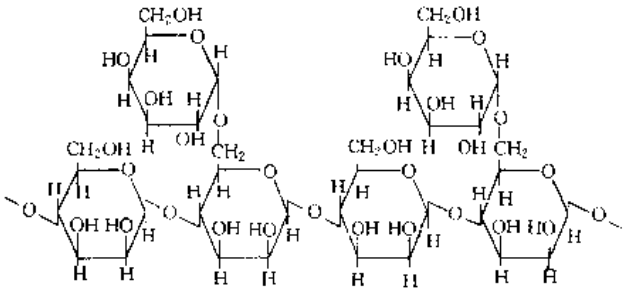
可溶于水的纤维素醚还有羟丙基纤维素（HPC）、羧甲基羟乙基纤维素、羧甲基羟丙基纤维素、甲基纤维素（MC）和乙基纤维素（EC）等。

HEC 等广泛应用于胶粘剂[71]、日用化工[72]、石油[73]、涂料、造纸、纺织及合成树脂等领域。

4.1.3. 植物胶

植物胶是来自植物种子及树胶的另一大类天然树脂，包括瓜胶、槐豆胶、田菁胶、阿拉伯胶、刺梧桐胶、印度胶、黄芪胶、果胶、琼脂、罗望子胶、香豆胶等。植物胶属碳水化合物类，其组成相同，结构都属多糖类，为非离子型树脂，因此，性质基本相似。瓜胶用途广，产量大，是植物胶的代表。

瓜胶（guar gum）来源于一年生的豆科植物的种子；成熟的种子经过压碎、过筛，将胚乳与豆荚、胚胎分开，分离出来的胚乳再经酸浸、加热脱化及一系列的研磨、过筛，即得食用瓜胶。工业用瓜胶尚需加入化学添加剂，以满足不同的要求。瓜胶是由甘露糖与半乳糖构成的线性树脂，是一种典型的天然交替共聚物[74]。其结构式为：



瓜胶可与多种醚化剂反应，得到相应的衍生物[75]。主要品种有羟乙基瓜胶、羟丙基瓜胶、羧甲基瓜胶、羧甲基羟丙基瓜胶等。市售瓜胶含有 4%～6%的蛋白质，10%～12%的水分，不溶物为 2.5%～5.5%，在 25℃下，1%浓度的水溶液粘度为 2000～5000mPa·s。

(1) 瓜胶的水溶解性 瓜胶在冷水中即溶胀、加热可加速溶解，溶解速度决定于加工过程和颗粒尺寸。普通工业级瓜胶在数小时内可基本溶解。如果产品中含不溶物多，则溶液相当混浊。瓜胶衍生物如羟丙基瓜胶、羧甲基瓜胶的溶解性比瓜胶好，透明性也高得多。瓜胶粉末吸水很快、溶解时，易结块。为避免这种现象，可将瓜胶粉末加入碱性硼砂溶液或乙二醛中，使其充分分散，均匀润湿，然后在强烈搅拌下，将 pH 值调至 7 以下，加水稀释，即可很快获得均匀的溶液。瓜胶还溶于二甲基甲酰胺和二甲基亚砜。

（2）瓜胶的水溶液　瓜胶及其衍生物是水的有效增粘剂，使用浓度一般在1%以下。高粘度级的瓜胶在此浓度下是稠溶液；浓度达3%时，溶液类似凝胶。引入极性基团或离子基团的瓜胶衍生物，其增粘性能进一步提高。离子型衍生物较非离子型者具有更强的增粘性能。瓜胶及其衍生物溶液的粘度随剪切速率增加而降低，是非牛顿流体，假塑性决定于它的分子量，同时受取代度与取代基类型的影响。瓜胶水溶液与一价金属盐有良好的相容性，高浓度的多价盐溶液则可使瓜胶沉淀。羟烷基瓜胶溶解能力增强，与盐的相容性也增加。引入离子的羧甲基瓜胶的抗盐性则降低。瓜胶分子中，甘露糖上两个相邻的具有孤对电子的顺位羟基易与具有相应的空价电子轨道的金属原子络合，最有应用价值的是瓜胶与硼的络合[76]。瓜胶衍生物的络合能力随取代度的增加而降低；锑、钛、锆、铬可与瓜胶形成极稠，甚至固体状态的凝胶[77,78]。瓜胶水溶液的抗剪切降解性能良好，但耐温性差，在80℃以上时，主链的缩醛键发生断裂，溶液粘度显著下降。酸与盐都会加速其降解；pH值为6～9时，溶液性能最稳定。瓜胶抗微生物侵蚀性较差，因此，配制的溶液若不立即使用，常需加入杀菌剂，食用级产品可加安息香酸或山梨醇等，工业用品可加入季铵盐、氯化苯酚或甲醛等。

（3）应用　瓜胶主要用做人类与动物的食用品。在石油工业中，大量用做压裂液的胶凝剂。与硼形成的凝胶具有携动能力强、减阻性能高、破胶后残渣少、压裂效率高等优点，用做钻井液、完井液、修井液的添加剂，它能降低滤失量，悬浮加重剂与钻屑，并能减少对地层渗透率的伤害[79]。瓜胶还可用于纺织[80]、造纸[81]、食品、炸药等领域。

瓜胶的衍生物[82]、田菁胶[83]、香豆胶[84]、魔芋胶[85]、槐豆胶及皂仁胶[86]等广泛用于石油工业，作为压裂液的稠化剂。也可用于纺织、造纸、食品及选矿等方面。

4.1.4.　动物胶

动物胶是胶原蛋白通过热变性作用与化学降解得到的高分子量多肽。动物胶按肽链结构分为α,β和γ型，按制备方法则分为A型与B型。在工业上，动物胶以动物生皮、骨为原料，经酸或碱预处理、萃取和后处理等工序制得。用酸预处理工艺制得的动物胶称为“A型动物胶”，采用碱预处理工艺得到的动物胶称为“B型动物胶”。B型动物胶分子中含有较多的羧酸盐（钠、钙）基，等电点的pH值较A型者低。采用不同原料与生产工艺制得的产品，其颜色、杂质含量、分子量及分子量分布、等电点pH值和凝胶刚性均不相同。

（1）水溶液性质　动物胶的分子量（$\overline{M}_w$）一般为10^5～10^6，常用粘度法测定，由$[\eta]=KM^{\alpha}$计算求得。动物胶在水中的特性粘数$[\eta]$是分子大小与形状的函数。不同动物胶的α值各不相同[87]，这可能是各样品具有不同的分子量分布及接枝状况所致。用结构不同的α型和β型动物胶测得的$\alpha=0.70$[88]，适用于线性动物胶分子[89]。

动物胶分子中含有可离子化的阳离子基团与阴离子基团[88]，这种化学结构赋予它聚两性电解质的特性。动物胶的溶液粘度、体积膨胀性及吸附性质均与溶液pH值和离子强度有关，这是由渗透作用与分子链的荷电性质决定的。动物胶稀溶液的粘度在离子强度较低时，受pH值的影响很大，在等电点的pH值时，离子强度对溶液粘度的影响最小。在动物胶中加入简单电解质（如表面活性剂）与带相反电荷的聚电解质时，由于不同分子间的相互吸引，将出现粘度升高、沉淀或络合凝聚[90]等现象。

在40℃以上时，动物胶在水溶液中处于构象无序状态。当温度低于35～40℃时，稀溶液（浓度≤0.5%）中的动物胶构象将通过分子内的链段序化运动形成胶原蛋白折叠区，该过程具有聚合物结晶过程的特点[91]。浓度较高（>0.5%）的动物胶溶液冷却时，三个动物胶分子的胶原蛋白折叠链区通过分子链间的缔合（结晶）形成交联点，最终形成粘弹性冻胶。冻胶的模量与网络中的交联点密度成正比，并受分子量和浓度、成胶温度和时间等因素影响。动物胶分子量较低（$\overline{M}_w<1\times10^5$）时，冻胶模量随分子量减小而降低；$\overline{M}_w>1\times10^5$时，冻胶模量保持恒定[92]。冻胶受热时，其模量和旋光性等物理性质会逐渐发生变化。达到一定温度时，冻胶将熔化，熔化温度随溶剂体积份数的减小而升高，其极限温度为干动物胶的熔化温度230℃[93]。有机试剂通过与氨基、羧基的共价键交联，多价金属离子则与各种氨基酸基团络合，可形成动物胶凝胶[94]。

动物胶中的肽键在酸性或碱性条件下，比大部分蛋白质肽键更不稳定，更易发生水解，导致分子量降低。在pH=5～7的水溶液中，水解速度最慢。在羟胺、肼、溴化氢、氧化剂（如过氧化氢、高碘酸盐、次溴酸盐）和霉菌存在的条件下，动物胶分子链也会发生断裂。但动物胶分子在低温下形成的胶原蛋白折叠链区能阻碍蛋白酶的进攻[95,96]。

（2）应用　动物胶主要用于木材、纸制品等的胶粘剂，胶体保护剂，半透膜及阳离子与阴离子交换树脂。

4.2.　合成树脂

4.2.1.　聚乙烯醇

聚乙烯醇（PVA）是由醋酸乙烯聚合后，经醇解而得的一种合成树脂（另见聚乙烯醇）。市售的聚乙烯醇分子量为2.5×10^4～3.0×10^5，一般为1.2×10^5～2.5×10^5，醇解度为35%～99%，但绝大部分产品醇解度为87%～99%。按粘度分为高粘度、中等粘度和低粘度三种。

聚乙烯醇是结构最简单的树脂之一，常以 $\left[\begin{array}{l}CH_2\ \ CH\\ \quad\ \ |\\ \quad OH\end{array}\right]_n$ 来表示。实际上，它有头-头、头-尾两种排列方式[97,98]，主要是头-尾结构。由于聚合过程与醇解度的不同，使PVA分子链上含有支链、醋酸基、环结构、空间位置不同的羟基及由羟基形成的分子内与分子间的氢键，从而使其化学结构与聚集态结构十分复杂，性能差异也甚大。

(1) 溶解性 聚乙烯醇含有大量的亲水性羟基，其工业产品均溶于水。但由于羟基在分子内和分子间形成强的氢键，显著地阻碍了它的水溶性；而同时残存的醋酸酯本来是疏水的，但它却削弱了邻近的分子内和分子间的氢键，又改善了水溶性，因而PVA的水溶性变得相当复杂[99,100]。水溶性的大小主要取决于它的醇解度。在冷水中，醇解度增大，PVA的溶解性减小；在热水中则相反，其中以醇解度为87%～89%者水溶性最好，见表10。随着PVA醇解度的增加，分子结构规整性的提高，其结晶度增大，水溶性降低。结晶部分只有在温度升到80℃以上时才能溶解[101]。此外，水溶性还随聚合度的增加而降低。冷却时，PVA易于絮凝、胶凝，甚至结晶[102]。

表10 不同醇解度的PVA的水溶性[103]

醇解度,%	溶解性	醇解度,%	溶解性
50以下	不溶于水	87～89	冷水,热水均溶
66	部分溶解	89～90	溶于60～70℃热水
75～80	只溶于冷水,不溶于热水	99～100	溶于95℃热水

聚乙烯醇不溶于酯、醚、酮、烃及高级醇等类溶剂，但可溶于丙三醇、乙二醇、甲酰胺、甲基甲酰胺和三乙醇胺。全部或部分醇解的PVA均可溶于二甲基亚砜。在上述有机溶剂中的溶解均需加热才能进行。

(2) 水溶液的性质 增粘性是聚乙烯醇的重要性质之一。通常，PVA的聚合度、醇解度与浓度增加，温度降低时，其水溶液的粘度升高。由于PVA结构复杂，其水溶液稳定性也相当复杂。醇解度在98%以下时，PVA水溶液的粘度十分稳定。醇解度在98%以上时，水溶液的粘度随放置时间的延长而上升，直至凝胶化。此外，PVA分子量愈小，结晶性愈低，溶液粘度的稳定性则愈高。PVA溶液一般为非牛顿流体，但当聚合度<3000、浓度<5g/L、剪切速率<40s^{-1}时，则可视为牛顿流体。PVA对醋酸、盐酸、硫酸、硝酸、磷酸有很高的容忍度，但强碱氢氧化钠则使其沉淀。盐的影响随种类而异，凝析能力的次序为：

阴离子 $SO_4^{2-}>CO_3^{2-}>PO_4^{3-}\gg Cl^-$，$NO_3^-$

阳离子 $K^+>Na^+>NH_4^+\gg Li^+$

PVA与铬、钒、钛、锆等盐类及硼砂和硼酸作用，则形成凝胶；也可与甲醛、二醛、二甲基脲、三甲基三聚氰胺形成凝胶。

(3) 应用[104] 由于PVA浆料容易配制，质量稳定，不腐败，粘着、粘接力强，退浆方便，故广泛用为纺织业浆料、变性剂及胶粘剂。在造纸工业中，用做纸和纸板的上胶剂、胶粘剂等。在高分子合成中，可作为醋酸乙烯聚合的乳化剂，氯乙烯悬浮聚合的分散剂。在石油工业中，用做压裂液与稠化酸的增稠剂。

4.2.2. 聚丙烯酰胺

聚丙烯酰胺(PAM)系由丙烯酰胺经自由基聚合而得[105-109]（另见丙烯酰胺聚合物）；其结构式为$+CH_2-CONH_2\frac{}{}_n$。由于酰氨基活性很高，易于水解，因此产品中都含有一定量的羧酸基团，一般可控制在1%以下。利用丙烯酰胺优良的共聚性能与酰氨基的高活性，可通过丙烯酰胺与各种乙烯基、丙烯基类单体的共聚反应[110-112]和聚合物酰氨基与某些试剂的化学反应[113-115]，制备出多种性能各异、用途广泛的非离子、阴离子、阳离子共聚物与衍生物。通常把这些以丙烯酰胺为主的产物归类于聚丙烯酰胺。1893年，Moureu首次研制成功聚丙烯酰胺，但直至本世纪50年代才成为有意义的工业产品[116]。目前，市售的PAM产品分子量一般为10^6～10^7，超高分子量的产品已达$(1.5\sim2.0)\times10^7$，水解度多为20%～40%。

(1) 溶解性 水是聚丙烯酰胺的优良溶剂，它能以任何比例溶解PAM，这正是PAM具有广泛用途的重要特性。粒状或粉状PAM在搅拌下能迅速溶于水，形成透明的粘性溶液。溶解速度决定于它的结构、分子量、形态、粒度、溶解方法等因素。在不形成团块时，溶解时间一般不超过2h。PAM还溶于醋酸、丙烯酸、氯乙酸、乙二醇、丙三醇等少数几种溶剂，不溶于甲醇、乙醇、丙酮等，故常用这些溶剂洗涤PAM，以除去杂质，纯化产品。

(2) 水溶液的性质 聚丙烯酰胺溶于水时，由于酰氨基、羧基等亲水性基团的水合作用(hydration)，使其大分子形成无规的舒展线团，直径迅速变大，内摩擦增加，导致溶液粘度很快上升。PAM的增粘性主要决定于它的分子量，当分子量达到临界缠结分子量时，粘度随分子量的增加而迅速增加；PAM的临界缠结分子量则随聚合物浓度的升高而降低。水解度是另一影响溶液粘度的重要因素，对于去离子水配制的PAM溶液，水解度增加，溶液粘度显著增加。pH值在1～10之间，PAM溶液粘度变化不大；在较高pH值下长时间存放时，由于酰氨基水解，将使溶液粘度增加。pH值对部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)溶液粘度影响则很明显；当pH<3时，羧基以分子形式存在，故粘度很低，水解度较高时，还将沉

淀；pH 在 3～6 时，羧酸迅速离解成离子，粘度急剧增加；pH>6 时，羧酸已基本离解，故粘度又趋于稳定。盐类对 PAM 溶液粘度影响不大，而 HPAM 对之则十分敏感，且随盐浓度增加，溶液粘度急剧降低，直至某一盐浓度时，粘度趋于稳定。该盐浓度主要决定于 HPAM 的水解度和分子量。二价阳离子比一价阳离子对溶液粘度的影响更大，可使水解度较高的 HPAM 沉淀，三价阳离子则使之发生交联而形成凝胶。聚丙烯酰胺水溶液是一种假塑性流体，分子量增加与矿化度降低时，其假塑性增加。

PAM 水溶液对温度相当敏感，其粘度随温度升高而降低。PAM 系柔性线型长链分子，易于发生剪切降解，当剪切速率达到某一极限值时，PAM 分子在这一剪切应力作用下发生断链而降解。此外，热氧化降解是聚丙烯酰胺一大缺陷。在 N_2 气氛下，PAM 的降解温度在 210℃以上，但在 O_2 存在下，其水溶液在 86℃即发生降解[117]。铁、锰等金属离子还会加剧其降解。当氧含量降至 0.001cm³/m³（1ppb）以下或加入碱金属的硫代硫酸盐、亚硫酸盐、碘化物、硫脲、脲、胍等添加剂时，可抑制 PAM 的降解。

（3）应用　聚丙烯酰胺品种繁多，广泛应用于国民经济各领域。主要用途如下。

a. 在石油工业中，作为钻井液处理剂，具有优良的增粘性、降滤失性及流变性，可稳定井壁及提高钻速[118]；在采油作业中是良好的调剖剂、堵水剂[119,120]，作为驱油剂，可提高原油采收率 5%～10%[121]，在压裂、酸化中是一种高效的稠化剂。

b. 在水处理领域中，非离子、阴离子及阳离子的各种聚丙烯酰胺能强烈吸附不同污物，絮凝后，迅速沉淀，从而可净化污水[122]。

c. 在造纸工业中，PAM 能显著地提高颜料、填料、染料存留率及均匀性，增加纸的干、湿强度及设备效率，减少原料损失与环境污染[70]。

此外，还可在纺织工业中作为防止产品收缩、翘曲及抗静电的添加剂；选矿作业中，作为絮凝剂；基建工程中，作为灌浆材料防水渗漏；也可用于土壤改良、涂料、粘合、制革、医药、凝胶色谱及电泳等方面。

4.2.3.　丙烯酸系树脂

水溶性丙烯酸系树脂包括聚丙烯酸（PAA）、聚甲基丙烯酸（PMAA）及其盐和由丙烯酸（盐）、甲基丙烯酸（盐）为主与其他单体的共聚物。在工业上，聚丙烯酸是采用丙烯酸单体，在水溶液中，通过自由基聚合来制备的[123]（另见丙烯酸系聚合物）。通过聚丙烯酸甲酯在碱性条件下水解[124]，聚丙烯酰胺和聚丙烯腈碱性水解[125]，也可制得聚丙烯酸盐，但后者为含有酰氨基的共聚物，常称为水解聚丙烯腈。根据用途不同，聚丙烯酸分为高分子量（10^6）和低分子量（10^3～10^4）两个级别，以固体粉末和胶体产品出售。

聚甲基丙烯酸可由相应的甲基丙烯酸单体聚合或聚甲基丙烯酸酯水解而得。

（1）溶解性　聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸由于含有大量强亲水性的羧基，因此具有很强的吸水性，在水中易于溶胀、软化。以完全的羧酸分子形式存在的聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸是难溶的，但若以氢氧化钠中和聚丙烯酸，使之离子化，其水溶性迅速增加并完全溶解于水；聚甲基丙烯酸则随中和度增加而降低，但中和度在 59%以上时，溶解性随中和度增加而增加[126]。它们的碱金属盐和铵盐均溶于水。温度升高，聚丙烯酸的溶解度增加，如分子量过高或浓度过大，溶液冷却时，可导致树脂沉淀，溶液变混浊；聚甲基丙烯酸则与此相反，温度高时，溶解度会降低。盐类的存在也会使这些树脂的溶解度降低。干燥过度时，因丙烯酸类树脂脱水、交联及氢键键合而不溶于水。如干燥条件温和适度，则高分子量的聚丙烯酸碱金属盐也溶于水。溶解性还受立体结构的影响[127]，同同立构体的丙烯酸树脂和它们的盐具有相似的溶解性，而全同立构体就几乎不溶于水。

聚丙烯酸及聚甲基丙烯酸还溶于甲醇、乙醇、乙二醇、二噁烷、二甲基甲酰胺等极性溶剂，不溶于饱和烷烃（正己烷、癸烷）、芳烃（苯、甲苯）和其他非极性溶剂。

（2）水溶液的性质　聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸是一种多元弱酸，其 P_K 值分别为 4.75 和 5.65[128]，比各自的单体略大，即酸性稍弱，前者酸性又高于后者。它们的水溶液呈聚电解质的行为，在水中，这类弱酸因离解度低，水溶液粘度不高，但其碱金属盐则具有良好的增粘能力；在 pH≈8～10 时，水溶液粘度稳定在高值区域，其后，酸、碱性增加，离子化程度降低，棒状分子又趋于螺旋化，溶液粘度就迅速下降。中性盐的加入使离子化的羧基斥力受到屏蔽，大分子又趋于螺旋化，同样使溶液粘度降低，二价盐还可使其沉淀。完全中和点与溶液粘度最大值基本一致；在此点以下，中和度增加，溶液粘度增加；浓溶液的粘度增大率比稀溶液小。聚丙烯酸溶液是一种假塑性流体，且溶液粘度随剪切时间的延长而降低，当溶液部分中和时，这种触变性更为明显，聚甲基丙烯酸则呈现出负触变性[129]。丙烯酸系树脂除可用无机碱中和外，也可用三乙醇胺、二乙胺、吗啉、胍碱等中和；另外，与其他有机酸一样，可与二氮甲烷、二氮乙烷、醇、环氧烷等反应生成酯。若为二元醇或环氧烷酯化时，可进一步发生交联；若交联发生在大分子之间，则生成不溶物。在 150℃及 150℃以上时，聚丙烯酸脱水；如脱水反应发生在分子内时，形成戊酐，如发生在分子间时，则产生交联。

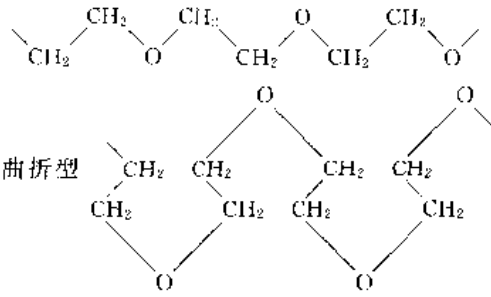
（3）应用　丙烯酸系树脂由于具有多种多样的性质，因而用途十分广泛[130]。在石油工业中，聚丙烯酸的钠盐、钾盐、铵盐、钙盐大量用于钻井液，以降低其滤失量，控制流变性与悬浮钻屑；还可作为絮凝剂，用于选矿，

碱液、食盐水精制，生活水净化及污水处理。农业上用于改善土壤团粒结构。低分子量的聚丙烯酸钠作为分散剂，广泛应用于造纸、颜料、涂料中；作为增稠剂，用于乳液、胶乳、化妆品、胶粘剂。在食品工业中，用于面类及人造肉改性。

4.2.4. 聚氧化乙烯及聚乙二醇

聚氧化乙烯（PEO）和聚乙二醇（PEG）都是由环氧乙烷在催化剂的作用下，通过开环加聚而得的产物[131,132]（另见聚醚）。分子量低于 2.5×10^4 的产品称为聚乙二醇，分子量高于 10^5 的产品称为聚氧化乙烯。二者在组成和结构上均相同，但由于分子量的较大差异，导致性质的变化，因此用途也各不相同。分子量为 200～25000 的聚乙二醇与分子量为 $10^5\sim5\times10^6$ 甚至更高分子量的聚氧化乙烯都有市售品。高分子量的 PEO 分子量分布宽，易结晶，分级困难，可用水和苯加氯仿萃取[133]。

（1）水溶解性　聚乙二醇与聚氧化乙烯由于分子量的显著差异而呈现由液体至坚硬固体的多种形态，但它们均溶解于水，溶解速度随分子量的增加而降低。PEO 加入水中后，亲水性的醚基使大分子链由锯齿型



构象转变为曲折型

构象，全部醚基排列于外侧，整个大分子类似于一个大极性基，使水分子更易进入，并与之形成氢键，从而大大提高了聚氧化乙烯在极性溶剂（如水等）中的溶解能力。PEG 与 PEO 均有溶解上限温度，该温度称为“昙点”，昙点随溶液 pH 值与中性盐的增加而降低。PEO 溶于水的昙点约为 98 C[134]，在此温度以上，PEO 分子与水中的 H^+ 的缔合作用被破坏而沉淀出来，故可利用这一特性将 PEO 加入沸水中，使之充分分散，再在搅拌下加入冷水就可避免结块，迅速制得理想的溶液。各种分子量的 PEO 在昙点以下的水中都是全溶的，溶解速度随分子量的减小及温度的升高而增加。

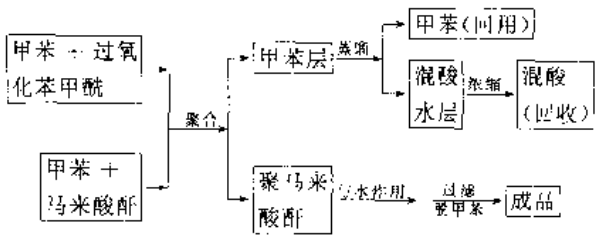
（2）水溶液的性质　聚乙二醇与聚氧化乙烯溶于水中，形成透明的粘性溶液，溶液粘度随分子量和浓度的增加而升高，随温度的增高而下降，但温度对粘度的影响比对其他水溶性树脂低。分子量大于 10^6 的 PEO 的溶液为假塑性流体，在此分子量以下的 PEO 水溶液近似于牛顿流体。PEG 与 PEO 有良好的相容性，也能与各种树脂和金属盐相容，少量的中性盐对溶液粘度影响不大，但盐浓度大时，将使溶液产生沉淀而变混浊。盐类使 PEO 溶液粘度下降的次序为：磷酸盐＞碳酸盐＞硫酸盐＞氯化物。pH 值增加，PEO 溶液的沉淀温度降低。pH＝2～10 时，沉淀温度恒定在 98 C。溶液粘度变化很小。PEO 分子链系柔性链，因此，对剪切降解相当敏感。强酸、强碱及 Fe^{3+}，Cr^{3+}，Ni^{2+} 等过渡金属离子，以及紫外线照射后加热都会加速 PEO 的氧化降解。乙醇、异丙醇、乙二醇、Mn^{2+} 等物质是有效的稳定剂。

（3）应用　聚氧化乙烯在造纸工业中用于提高细纤维填料和颜料的保留率；在污水处理中作为絮凝剂净化污水、泥水；在驱油剂、涂料、洗涤剂中作为增稠剂；在消防、排水系统中作为减阻剂等应用。在聚合反应与混凝土中，用做分散剂；在陶瓷、电池中，用做胶粘剂等[135]。聚乙二醇主要用于表面活性剂、化妆品、涂料、油墨的制备及食品、纺织、造纸工业等[136]。

4.2.5. 聚马来酸酐

聚马来酸酐由马来酸酐聚合而成，学名为聚顺丁烯二酸酐，亦称聚失水苹果酸酐。马来酸酐由于空间位阻效应，长期以来一直被认为只能共聚，不能均聚[137]。1961 年，Lang[138]等人采用 ^{60}Co 辐照马来酸酐才制得了分子量为 19500 的聚马来酸酐，但产率仅 5%。市售的聚马来酸酐的分子量为 $10^2\sim10^4$。与其他水溶性高分子相比，聚马来酸酐属低分子量的树脂，主要是作为阻垢剂用于水处理。

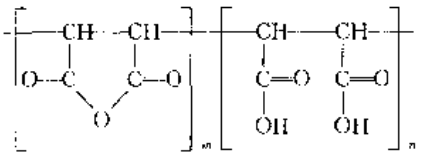
（1）制备　聚马来酸酐有多种合成方法，除 α 射线辐照外，还有紫外线辐照[139]、自由基聚合、高压引发[140]、离子引发[141]等方法。聚马来酸酐的工业生产采用自由基溶液聚合方法。溶剂为干燥的甲苯、二甲苯、苯、二噁烷、醋酸酐等，引发剂为过氧化苯甲酰（BPO）或偶氮二异丁腈等，其用量约为单体的 8%～10%。在 70～120 C 下反应数小时即得[142]。其生产流程如下：



用 BPO 或叔丁基过氧化物作引发剂可获得分子量高达 $3\times10^4\sim9.4\times10^4$、产率达 80%的聚马来酸酐[143]，也可以制得产率高达 94%的产物[144]。用此方法进行均聚，引发剂用量大，价格高且溶剂大多有毒。而水溶性树脂多以水溶液应用，酸酐自会与水作用成为羧酸，对应用效果影响又不大；因此，80 年代以来，马来酸酐共聚物已采用过硫酸盐作引发剂[145]，以水为溶剂，这样，既省去了原生产中的与水作用及溶剂回收工序，又降低了成

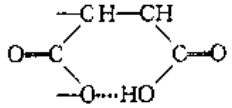
本、还不使用甲苯，有利于人体健康与环境保护。

（2）结构与性质　聚马来酸酐为五环结构的聚合物，在水中易与水作用成为聚马来酸，在酸或碱的催化下，作用进一步加速，但不能达到100%。因此，实际上它是一种共聚物，结构为：



聚马来酸酐除溶于水，溶液呈乳白色外，还溶于稀碱液、丙酮、乙腈、低级醇、酯和硝基烷烃。其溶解能力次序为：苯乙酮＞2-丁酮＞醋酸酐＞二噁烷＞二甲基甲酰胺＞乙腈。沉淀剂为芳烃与大部分氯代烃。

由于聚马来酸酐在水中易与水作用成为聚马来酸，因此生成物主链的每个碳原子上都有一个高位电荷，而成为一种聚电解质，这是它与聚丙烯酸的不同之处。当用 LiOH，NaOH，KOH 和 $(CH_3)_4NOH$ 滴定聚马来酸酐时，只有实际羧基量的一半被中和，即滴定曲线在半中和点处出现拐点。因此认为它是单元酸的聚合物[146]。用 $Ba(OH)_2$ 等二价碱金属的氢氧化物中和时，仍然仅有一个拐点。一价抗衡离子对聚马来酸酐的离子化的影响大，用 NaOH 中和的聚马来酸酐水溶液的相对粘度和比浓粘度随中和度的增加而增加，而在半中和点达到峰值，其后则降低。聚马来酸酐在离解时，首先在分子内生成氢键，形成如下的稳定六环结构[147]。



马来酸酐易与其他烯类单体共聚。可与之反应以制备水溶性共聚物的单体有丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、苯乙烯磺酸盐、醋酸乙烯、丙烯酸甲酯、乙醇胺等，这些单体可与马来酸酐制得一系列组成、结构及性能不同，用途广泛的二元、三元共聚物[145,148]。

（3）应用　聚马来酸酐是一种无毒聚合物，主要用做工业用水、海水淡化处理的阻垢剂；与其他化学阻垢剂相比，具有阻垢效率高、适应性强等优点，因此应用很广泛。聚马来酸酐还是一种有效的缓蚀剂；与锌盐合用，缓蚀效果尤佳。此外，聚马来酸酐还可用为水泥浆的减阻剂、颜料分散剂、动物饲料添加剂、土壤改良剂等[149]。

4.2.6.　聚乙烯吡咯烷酮

聚乙烯吡咯烷酮（PVP）是由 *N*-乙烯基-2-吡咯烷酮聚合而成的一种线型聚合物[150]。1939～1941 年期间，由德国人 Reppe 及其助手合成，并于 1943 年成功地用于人造血浆[151,152]。PVP 可由本体聚合、溶液聚合和悬浮聚合方法制备，工业上则采用悬浮聚合法生产[153]。市售 PVP 的分子量多为 1.0×10^4～3.6×10^5，但也有分子量高达 1.5×10^6 的产品供应[154]。PVP 以其独特的络合能力和生理惰性以及良好的护胶、成膜和粘接性而广泛用于医药等方面。

（1）溶解性　聚乙烯吡咯烷酮是一种易吸湿的水溶性树脂，平衡吸水量约为相对湿度的 1/3。人们发现每个单体链节缔合 0.5mol 的水，这极类似于蛋白质的水合水[155]。PVP 在高速搅拌下，能迅速溶解于水，升高温度，可加速其溶解，但溶液在 140℃时则会发生相分离[156]。PVP 在 25℃水溶液中的有效密度（effective density）为 $(1.264\pm0.016)\ g/cm^3$，大于固态 PVP 的密度[157]；表明水与 PVP 分子间有很强的亲和力。PVP 水溶液的有效密度随温度升高而降低[158]，$[\eta]$ 随温度降低而升高[159]，说明 PVP 的水合能力随温度升高而下降。

对于 PVP，甲醇是一种比水更好的溶剂。此外，PVP 还溶于异丙醇、环己醇、乙二醇、丁二醇、丙三醇、醋酸、乙醚、乳酸乙酯、二氯甲烷、硝基乙烷、三乙醇胺、苯乙醇胺等多种有机溶剂。

（2）水溶液的性质　聚乙烯吡咯烷酮有一定增粘能力，但远小于聚丙烯酰胺，这是由于它的分子量与极性较低所致。PVP 水溶液的粘度随分子量与浓度增加而增加，温度对溶液粘度影响不大。PVP 是一种侧基体积大的刚性非离子树脂，因此，其溶液对 pH 值和无机盐敏感性很小。水溶液粘度在 pH0.1～10 范围内保持不变，加入浓盐酸，粘度显著升高。PVP 水溶液与无机盐有良好的相容性，能耐受高浓度的盐酸、硫酸、磷酸、硅酸、磺酸的钠盐，盐酸、硫酸等的钾盐，盐酸的钙、钡、镁、铁盐，硫酸的铜、锌、铝、铬盐等，还与聚乙烯醇、藻酸钠、甲基纤维素、骨胶等树脂溶液相容。PVP 溶液在空气中加热到 150℃时，即发生交联而成为不溶于水的化合物[160]。在偶氮化合物及重铬酸盐一类的氧化剂存在时，在光照下则生成凝胶[161]。由强碱生成的盐如硅酸钠、磷酸三钠与 PVP 溶液一起加热时，吡咯烷酮环会开环并与另一分子交联形成沉淀。PVP 与碘形成十分稳定的络合物，和酚类物质形成的络合物的稳定性则与酚类物质的酸性强度有关[162]。PVP 溶液中加入聚丙烯酸、单宁酸、甲基乙烯基醚与马来酸的共聚物，会形成不溶于水、醇和酮的氢键络合物，若用碱中和则可使络合反应逆转。

（3）应用　聚乙烯吡咯烷酮由于具有独特的性能及非常低的毒性，广泛应用于制药、医学、化妆品、饮料等方面。在制药工业中，PVP 主要是作为片剂的粘接剂及口服液的分散剂以提高它们的稳定性与均匀性。在医学上作为血浆的增量剂，在快速冷冻过程中能有效地保护血细胞，冷贮期可长达 10 年。利用它独特的络合性，可消除体内的某些毒剂或毒素。在化妆品中，PVP 用于香波、发胶、唇膏、除臭剂中，具有增加光泽，保持湿度，柔软头发，润滑皮肤等功能。在饮料工业中，利用 PVP

的络合能力，可除去其中的多元酸和多元酚物质，保证饮料的透明性与色泽的稳定性。PVP还用于纺织、造纸、粘合、洗涤、农业、摄影等领域。近年来，利用乙烯吡咯烷酮、丙烯酰胺与2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸共聚来制备耐温抗盐驱油剂，也显示出了良好的前景[163]。

4.2.7. 两性聚合物

分子链上同时含有正、负电荷基团的聚合物称为两性聚合物，亦称两性聚电解质。两性聚合物大致分为两大类：酸、碱基团处于同一链节上的聚合物称为聚内铵盐；酸、碱基团处于不同链节上者，称为两性聚合物，狭义上的两性聚合物即此类聚合物。根据单体单元的性质，可分为强酸强碱型、强酸弱碱型、弱酸强碱型和弱酸弱碱型；根据结构的不同，又可分为无规、交替、嵌段和接枝共聚物。这类水溶性树脂具有独特的性能，在等电点区域内，溶液行为与单性聚电解质相反，超过等电点，则呈单性聚电解质的行为。

早在50年代初，Alfrey等人就对两性聚合物进行了研究[164,165]。70年代，Salamone等人合成了互为抗衡离子的季铵盐与磺酸的离子对单体及其共聚物[166,167]。80年代中期，研究重点转到了具有强增粘能力的两性共聚物上[168,169]，90年代又有了疏水缔合两性单体及其聚合物的报道[170,171]。

(1) 结构　两性聚合物是由含叔氨基或季铵基的乙烯或丙烯的衍生物与含羧酸或磺酸的烯类衍生物再加非离子单体经聚合而成，而聚内铵盐则是由相应的烯基单体衍生物均聚或非离子单体共聚而得。因此，两性聚合物大分子主链仍由饱和的碳-碳主链构成，侧基则多种多样，差异甚大。主要的阳离子单体有：乙烯吡啶及衍生物、(甲基)丙烯酸叔胺酯或季铵盐，*N*-叔氨基或季铵基丙烯酰胺三类。阴离子基团主要有(甲基)丙烯酸(盐)、(甲基)丙烯酸烷基磺酸(盐)酯、*N*-烷基磺酸(盐)丙烯酰胺、对乙烯苯磺酸(盐)等类型，具体品种甚多。

(2) 性质　两性聚合物在水溶液中存在一个平衡状态，它依赖于溶液的pH值。如4-乙烯基吡啶-甲基丙烯酸共聚物在水中存在式(1)所示平衡。

pH值的变化影响着化学平衡的移动，当分子中的正负电荷基团数相等，净电荷为零时，两性聚合物溶液所处的pH状态称为等电点。在纯水溶液中，此时酸碱基团均以分子形式存在，或离子含量很低，或者形成盐键，故溶液粘度最低，甚至产生沉淀。在酸性条件下，溶液远离等电点时，随着pH值降低，两性聚合物中的阳离子含量增加，分子链扩展，溶液粘度随之增加；在碱性区域，随pH值的增加，阴离子浓度增加，溶液粘度亦增加。离子对单体共聚物与聚内铵盐不溶于纯水而溶于盐水，这是因为在纯水中，大分子间的异种电荷基团形成了键能较强的离子键，使大分子间产生了交联网络，水的渗透力不足以破坏这种网络。在盐水中，小尺寸的抗衡离子削弱了大分子电荷间的引力，水的渗透力大于交联网络的弹力，使其网络破坏而溶解。此外，溶液粘度随盐浓度的增加而升高，显示出了与单性聚电解质完全相反的溶液行为。低电荷密度的两性聚合物由于形成的交联点少，网络弹力难以超过水的渗透力，故可溶于纯水。如加入非离子单体，降低两性聚合物电荷密度，共聚产物则既可溶于盐水，也可溶于纯水。

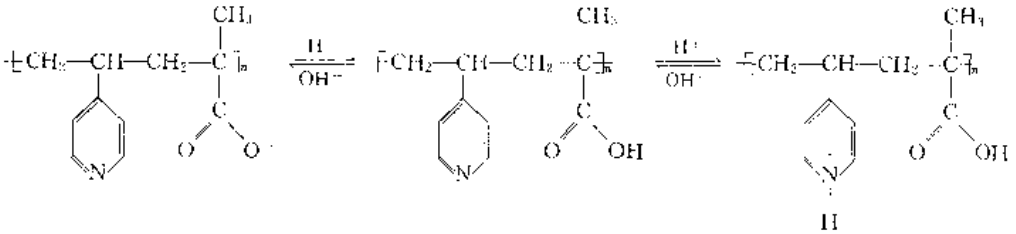
(3) 合成　两性聚合物由相应单体采用自由基引发的溶液或乳液聚合方法制备。单体乙烯基内盐分子上同时带有等量的阴离子与阳离子，在水溶液中易发生聚合反应[172,173]，生成高电荷密度的不溶于水的聚内铵盐，故反应需在盐水中进行。分别含有阴离子和阳离子的单体也很容易通过自由基引发的溶液和乳液聚合方法合成。通过大分子反应也能合成两性聚合物[174]。

(4) 毒性　两性聚合物的毒性主要来自残留单体及其他低分子物质。由于种类甚多，毒性各异，使用前应查阅有关聚合物、单体及其他物质的毒性数据。

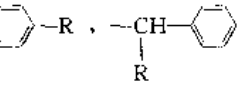
(5) 应用　两性聚合物的商用价值还有待进一步开发。但因其独特的溶液性质，可用做增稠剂[175]，特别是在高含盐环境中应用。在造纸工业中可作为纸张增强剂[176]。此外，它还是很好的高吸水树脂与湍流减阻材料。

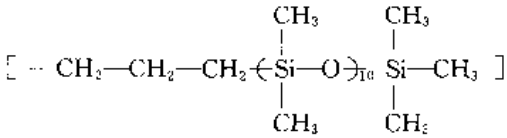
4.2.8. 疏水缔合型聚合物

疏水缔合型水溶性聚合物是指亲水大分子链上含有少量疏水基团，在水溶液中能形成分子间缔合的聚合物。最初，这种聚合物是用于模拟蛋白质的构象行为[177]。U.P.Strauss等通过对两性聚合物改性，获得了具有"聚皂"行为的高分子表面活性剂[178,179]。70年代中期开始出现离子型水溶性高分子表面活性剂[180]，以后又合成出了非离子型高分子表面活性剂[181]。这类聚合物在较低分子量和低浓度下，表现出很高的溶液粘度，并且有独特的抗盐、抗剪切性能，因而受到了高度的重视[182,183]。



(1)

（1）组成　疏水缔合型聚合物由亲水单体与疏水单体两个基本组分组成，而以亲水单体为主。亲水单体可以是非离子单体，也可以是阴离子或（和）阳离子单体；常用的疏水单体是含有疏水基团的乙烯、丙烯酰胺、丙烯酸及甲基丙烯酸的衍生物。疏水基团主要有长链烷基（$-C_8H_{17}\sim-C_{16}H_{33}$）、氟代烷基（$-C_8F_{17}\sim-CH_2C_7F_{15}$）、芳烷基（  ，R=$C_4\sim C_8$）、硅氧烷基



单体品种甚多，通过二元、三元或多元共聚，所得疏水缔合型聚合物的品种就更加繁多，其中最重要的是以丙烯酰胺为主体的疏水缔合型聚合物。

（2）溶液的性质　疏水缔合型聚合物溶于水时，疏水基团之间发生缔合而形成大分子聚集，显现出独特且十分有用的溶液行为。它具有很强的增粘性能，在约0.03g/L的低浓度下，疏水基团之间即可发生缔合聚集形成疏水微区，随着溶液浓度的增大，当浓度超过临界缠结浓度（0.2～0.3g/L）时，疏水微区间发生交联，形成大分子的物理交联网络，这使得较低分子量的聚合物缔合成分子量很高的大分子簇，因而溶液粘度迅速增加。疏水基团的疏水性愈强，溶液的粘度愈高，疏水基团含量增加，水溶液的粘度也增加，但有一极大值，这是聚合物分子内缔合与分子间缔合互相竞争的结果[187]。疏水基含量增加，聚合物的水溶性将下降。引入离子基团可提高溶解性。溶液粘度还随外加盐的增加而上升。此外，由于外加电解质屏蔽了分子链间的斥力，有利于分子间物理交联网络的形成，从而显示出优良的抗盐性。水溶液受到强烈的剪切作用时，大分子簇被破坏，溶液粘度降低，表现出明显的假塑性[192]。但当剪切作用消除后，大分子簇重新形成，溶液又表现出很高的粘度。温度升高，溶液表观粘度下降，增比粘度上升，前者是溶剂粘度下降所致，后者则是由于大分子间的缔合加强所致。此外，疏水缔合型聚合物溶液有很好的稳定性，因此可将溶液长时间放置使之达到平衡，再测定粘度。通过改变疏水基团的种类、链长、含量、分布及离子强度等因素，可获得所需性能的聚合物。

（3）合成　疏水单体与亲水单体相容性很差，因此合成需要采用特殊的聚合方法。微乳液法[185]所需表面活性剂多，常为疏水单体的20～100倍，且产物分子量低。常用的是胶束聚合法[186]，其方法是在去离子水中加表面活性剂和疏水单体，充分搅拌使之形成乳液，然后加入亲水单体和引发剂而聚合。阴离子聚合是以四氢呋喃为溶剂，以三苯甲基锂或萘基锂为引发剂在低温下聚合[187]。产物的分子量可控制，且分布很窄。利用大分子反应，将疏水基团接枝到水溶性树脂上，也能合成疏水缔合型聚合物[183,188]。

（4）毒性　疏水缔合型聚合物中，疏水基团含量很少，故毒性与其相应的水溶性聚合物基本相同，主要取决于残余单体含量。纤维素与聚氧化乙烯类的毒性主要来源于疏水单体与其他杂质。

（5）应用　疏水缔合型聚合物具有独特的溶液性能和良好的应用前景。它是一类非常重要的流度控制剂，将得到广泛应用[181～183]。在三次采油中，可望做为优良的耐盐、抗剪切的驱油剂[189]，在涂料工业中可作为增稠剂[190]，而且也是水力输送中的优良减阻剂[191]。

4.3.　生物聚合物

生物聚合物是由有机化合物在微生物的作用下，经发酵而制得的高分子量的产物，是60年代以来发展起来的一类聚合物。由于它具有独特的性能，无毒，且生物降解性能好，因而受到高度重视。研究较成熟者有黄原胶和硬葡聚糖两种产品，应用较广的是黄原胶。

黄原胶是由淀粉、葡萄糖等碳水化合物经黄单孢杆菌发酵制得的高分子量聚多糖[192]。这类聚合物具有优良的增粘、抗盐、抗剪切降解等性能和广阔的应用前景。市售的黄原胶有粉剂与溶液两类产品，其分子量一般在10^6之内。

（1）溶解性　黄原胶的优良溶剂为水，在水中，它迅速吸水溶解，但如果搅拌不良，则很容易结块，使其溶解时间大大延长，甚至难以溶解。采用高剪切混合溶解，喷射混合溶解，与淀粉、糖等干混合后溶解，或与乙醇、油等混合再溶解等方法可较快地制备不同浓度的溶液。黄原胶一般不溶于常用有机溶剂，而可直接溶于甘油或乙二醇，但需加热到65℃或65℃以上。完全溶解于水的黄原胶溶液可在浓度高达50%～60%的甲醇、乙醇、异丙醇或丙酮的混合溶液中保持其稳定性。

（2）溶液的性质　黄原胶在溶液中为单股、双股或部分分股的螺旋结构的刚性棒状分子结构[193,194]，分为有序结构和无序结构两种构象[195,196]。该两种构象在一定条件下可相互转变，是一热力学可逆过程，该过程与黄原胶的分子量、羧基、缩酮基的含量有关，但主要受矿化度与温度的影响[197]。因此，常用盐来控制黄原胶在水中的分子构象，以满足应用要求。

黄原胶是一种高增粘性的聚合物，0.1%浓度的溶液粘度即可达20mPa·s左右[198,199]。聚合物浓度增加，溶液粘度迅速上升。盐对溶液粘度的影响与聚合物浓度有关。工业级黄原胶浓度在0.25%以下时，溶液粘度随一价金属盐浓度增加而增加；当一价金属盐浓度增至0.08%时，其粘度达到极值。其后再增加盐浓度，粘度基本不变。二价金属盐对黄原胶溶液粘度影响的规律与一价盐类似，但作用更大，在高pH值下则形成凝胶或沉

淀。三价金属离子在pH值为2～13范围内，均形成凝胶；加入多磷酸盐螯合多价金属离子，可阻止凝胶生成。阴离子一般不影响凝胶化反应。黄原胶与大多数有机酸相容，对于无机酸，则取决其种类与浓度。pH值在3～13范围内，溶液粘度变化很小，但以中性为佳，否则在存放过程中，尤其在较高温度下，将促进黄原胶水解而降解。黄原胶溶液在低剪切速率下（$<10s^{-1}$）为牛顿流体，其后，溶液粘度随剪切速率增加而降低，当剪切作用削弱或消除后，溶液粘度则迅速回复[198]。1%的溶液在46000s^{-1}下剪切1h，其粘度几乎不变，显示了优良的抗剪切降解性[192]。溶液粘度还随时间延长而降低，在高温下尤为明显，这是由于热氧化降解所致。加入硫脲、异丙醇、亚硫酸盐等还原剂，可提高其稳定性。

（3）应用　在食品工业中，黄原胶广泛用于罐装食品、饮料及冰淇淋之中，以改善加工性与稳定性。在石油工业中，用为调水剂、驱油剂、钻井液、修井液处理剂。此外，还用于农业、涂料、颜料、纺织及造纸工业。

5. 毒性与安全

纯的水溶性树脂大多是无毒的。天然树脂如淀粉、藻酸钠、植物胶、动物胶，合成树脂中的聚乙烯醇、聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚乙烯吡咯烷酮是众所周知的低毒或无毒物质。水溶性的天然树脂的衍生物和某些合成树脂的毒性主要来源于树脂中残存的单体或杂质。由于单体品种甚多，含量不同，故不同树脂的致毒机理与毒性大小也各不相同。如聚丙烯酰胺是低毒物质，但残存单体则会损害哺乳动物的神经系统，因此对于树脂中的单体含量有严格限制，工业应用的产品的单体含量应小于0.2%，用于饮水处理、药物制造、饮料及与食品接触的包装纸的聚丙烯酰胺中的单体含量应小于0.05%。此外，水解残留的碱对皮肤有刺激作用。聚丙烯酸是一种弱酸，有刺激性和腐蚀性，通常使用的产品是它们的盐，故其刺激性、腐蚀性已大大降低，聚马来酸酐与水作用后生成的聚马来酸的毒性与聚丙烯酸类似，含磺酸产物的酸性较聚丙烯酸强。胺、季铵类单体多属有毒物质，与丙烯酰胺的共聚物会使鱼类死亡，其原因是它的阳离子与鱼类分泌出的阴离子性的粘液反应，反应产物粘附于腮的表面，使鱼失去吸氧能力而亡。各种树脂的毒性可查阅有关手册。

水溶性树脂在制备过程中，应戴防护口罩和手套，避免吸入或直接接触有毒单体与刺激性、腐蚀性树脂；在粉碎、过筛工序中，应强化密封，以免这些有机物粉尘在空气中达到极限而引起爆炸。大多数树脂吸水后非常滑，如散落于地面，应立即用大量的水冲洗干净，以免造成跌滑事故。

6. 包装运输

水溶性树脂含有大量的亲水性基团，极易吸收空气中的水分而结块，这不仅使其溶解困难，还易使天然树脂受微生物侵蚀，性能劣化。因此，必须密封包装。铁、铜离子会促进树脂降解，故不可用铁桶等包装、存放。紫外线、热会促使树脂降解，故产品在贮存、运输中应置于阴凉透风库内。

参考文献

[1] R. J. 惠斯特勒等编，王维文等译，《淀粉化学与工艺》，2页，中国食品出版社，北京，1988年。

[2] Kirchoff, G. S. C., *Acad. Inp. Sci. St. Petersbourg. Mem.*, **4**, 27 (1881).

[3] Liebig, J., *Ann. Phys. Chem.*, **15**, 541 (1829).

[4] DE 110957 (1897), Bellmas, B.

[5] US 675822 (1901), Durgea, C.

[6] Kerr, R. W. (ed.), "Chemistry and Industry of Starch", chap. 10, Academic Press, New York, 1950.

[7] Whistler, R. L., Paschall, E. F. (eds), "Starch: Chemistry and Technology", vol. 2, chap. 17, Academic Press, New York, 1967.

[8] US 2516633 (1950), Kesler, C. C., Hjermstad, E. T. (Penick and Ford Ltd.).

[9] 殷荣忠主编，《酚醛树脂及应用》，1～2页，化学工业出版社，北京，1990年。

[10] Davidson, R. L., "Handbook of Water-soluble Gums and Resins", pp. 2～16, McGraw-Hill Inc., New York, 1980.

[11] 严瑞瑄等编，《水溶性聚合物》，2页，化学工业出版社，北京，1988年。

[12] Molyneux, P., "Water-soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior", CRC Press, Florida, USA, 1983.

[13] 徐僖等，成都科技大学学报，(1)，27～37 (1981)。

[14] Williams, C. G., *Proc. Roc. Soc. (London)*, (10), 516 (1860).

[15] Grassie, N., Melville, H. W., *Proc. Roc. Soc., A, (London)*, **199**, 1, 14, 24, 39 (1949).

[16] W. 施纳贝尔著，陈用烈等译，《聚合物降解原理及应用》，25页，化学工业出版社，北京，1990年。

[17] Kerr, J. A., *Chem. Rev.*, **66**, 465 (1966).

[18] Bolland, J. L., *Quart. Rev. (London)*, (3), 1 (1954).

[19] Bateman, L. (ed.), "Chemistry and Physics of Rubber-like Substances", p. 593, Maclaren, London, 1963.

[20] Cunneen, J. L., *Rubber Rev. Rubber Chem. Technol.*, **41**, 182 (1965).

[21] Fettes, E. M. (ed.), "Chemical Reactions of Polymers", p. 58, Interscience, New York, 1964.

[22] Murray, R. W., Kaplan, M. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 537, 1416 (1968).

[23] Wasserman, E. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4160 (1968).

[24] Trozzolo, A. M. et al., *Macromolecules*, 1, 98 (1968).
[25] Suzuki, J. et al., *Environm. Sci. Tech.*, **12**, 1180 (1978).
[26] Lai, Y. Z., Sarkamon, K. V., *J. Polym. Sci. Symposium*, **28**, 15 (1969).
[27] Ziderman, I., Bel-Ayche, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 711, 1171 (1978).
[28] Wolfrom, M. L. et al., *Cereal Chem.*, **40**, 82 (1963).
[29] 同 [16], 183 页。
[30] 金日光、华幼卿编,《高分子物理》, 241～268 页, 化学工业出版社, 北京, 1995 年。
[31] 吴仁杰主编,《现代分析技术——在高聚物中的应用》, 96～97 页, 上海科技出版社, 上海, 1987 年。
[32] 张开主编,《高分子物理》, 76 页, 化学工业出版社, 北京, 1981 年。
[33] Whistler, R. L. (ed.), "Methods in Carbohydrate Chemistry", vol. 4, chap. 71, Academic Press, New York, 1964.
[34] US 3751410 (1973), Caracci, J. R., Germino, F. J. (CPC International).
[35] US 4281111 (1981), Bovier, C. P. et al. (Anheuser-Bush Inc.).
[36] US 3438913 (1969), Hjermstad, E. F. (Penick and Ford Ltd.).
[37] Casey, J. R., "Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology", 3rd ed., pp. 1475～1514, Wiley Press, New York, 1981.
[38] Whistler, R. L., Miller, J. N., "Industrial Gums", pp. 601～615, Academic Press, New York, 1973.
[39] Greenwood, C. T., Muir, D. D., Whitcher, H. W., *Staerke*, **29**, 343 (1977).
[40] Mehltretter, C. L., *Staerke*, **18**, 208 (1966).
[41] Whistler, R. L., Paschall, E. F., "Starch, Chemistry and Technology", vol. 1, pp. 575～590, Academic Press, New York, 1967.
[42] US 3706730 (1972), Hjermstad, E. T. et al. (Penick and Ford Ltd.).
[43] Chowhury, J. K., *Biochem. Z.*, 76, 148 (1924).
[44] 孙晓云等, 油田化学, **9** (3), 202～204 (1992)。
[45] 二国二郎主编, 王微青等译,《淀粉科学手册》, 632～634 页, 轻工业出版社, 北京, 1980 年。
[46] 周华安, 油田化学, **6** (3), 185～190 (1989)。
[47] Farley, F. F., Hixon, R. M., *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 677 (1942).
[48] Rey, Z. et al., *Nucl. Appl.*, **6**, 509 (1969).
[49] US 3475453 (1984), Tasset, E. L. (Dow Chemical Co.).
[50] US 3346563 (1967), Shildneck, P. A., Hathaway, R. J..
[51] Wood, J. W., Mora, P. T., *J. Org. Chem.*, **27**, 2115 (1962).
[52] Halabisky, D. D., *TAPPI*, **63**, 125 (1977).
[53] US 3671310 (1972), Brown, G. H., Mazzarella, E. D. (National Starch and Chemical Corp.).
[54] Whistler, R. L., Paschall, E. F., "Starch Chemistry and Technology", vol. Ⅱ, pp. 403～422, Academic Press, New York, 1967.
[55] US 4393202(1883), Breuninger, W. F. (National Starch and Chemical Corp.).
[56] US 4088600 (1978), Tutein, T. R. et al. (Chemical Corp.).
[57] US 4033838 (1977), 3993570 (1976), Jackson, J. M., Hartfiel, A. H. (Chemical Additives Co.).
[58] 中村一夫, "水溶性高分子", p. 43, 化学出版社, 1985.
[59] 李卓美等, 油田化学, **4** (4), 318～326 (1987)。
[60] 同 [10], pp. 3～4.
[61] 李卓美等, 油田化学, **5** (1), 45 (1988)。
[62] 同 [10], pp. 4～11.
[63] 李卓美等, 油田化学, **5** (2), 146～148 (1988)。
[64] Trost, H. B., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **40** (11), 669～674 (1963).
[65] Batdorf, J., *Soap Chem. Specialties*, **38**, 58～61 (1962).
[66] 张克勤、陈乐亮主编,《钻井技术手册 (二) ——钻井液》, 108～112 页, 石油工业出版社, 北京, 1988 年。
[67] 中国石油天然气总公司钻井液质量监督检测中心, 钻井液与完井液, **11** (6), 1～16 (1994)。
[68] 黄柏宗、吴达华, 钻井液与完井液, 11 (3), 1～10 (1994)。
[69] 曹森林、李德仪, 石油与天然气化工, **20** (11), 71～79 (1991)。
[70] 陈振兴, 精细石油化工, (5), 43～50 (1988)。
[71] US 5102462 (1992), Padlas, T. J. (Aqualon Co.).
[72] 《日用化工原材料手册》编写组,《日用化工原材料手册》, 第 2 版, 181, 396 页, 中国轻工业出版社, 北京, 1994。
[73] US 5111886 (1992), Davan, H. T., Hutchins, R. D. (Union Oil Co. of California).
[74] Baker, C. W., Whistler, R. L., *Carbohydro. Res.*, **45**, 237 (1975).
[75] Chatlerji, J., Borchardt, J. K., *J. Pet. Technol.*, **33**, 2042 (1981).
[76] Whistler, R. L., "Industrial Gums", pp. 317～318, Academic Press Inc., New York, 1973.
[77] EP 92756 (1983), Rummo, G. J. (Kay-Fries Inc.).
[78] Hoel, M., *Oil Gas J.*, **86** (33), 60～62, 64, 69 (1988).
[79] Singh, P. K., Sharma, V. P., *Energy Source*, **13** (3), 369～387 (1991).

[80] Willner, K., *Rev. Quim. Text.*, **90**, 81, 83～90 (1988).
[81] Abson, D., Brooks, D. F., *Tappi. J.*, **68** (1), 76～78 (1985).
[82] 任占青等，油田化学，**12** (3)，34～36 (1995)。
[83] 赵立、刘翠芬，油田化学，**10** (4)，305～308 (1993)。
[84] 赵以文，油田化学，**9** (2)，129～133 (1992)。
[85] 李渝尤，油田化学，**7** (2)，139～144 (1990)。
[86] 赵以文，油田化学，**7** (1)，13～18 (1990)。
[87] Ward, A. G. et al., "The Science and Technology of Gelatin", pp. 103～136, pp. 475～506. Academic Press, New York, 1977.
[88] Lewis, M. S., Piez, K. A., *Biochemistry*, **3**, 1126 (1964).
[89] Mark, H. F. et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 7, pp. 488～510, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1987.
[90] Veins, A., "Biological Polyelectrolytes", pp. 211～273, Marcel Dekker Inc., New York, 1970.
[91] Flory, P. J., Weaver, E. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4518 (1960).
[92] Veis, A., "The Macromolecular Chemistry of Gelatin", Academic Press Inc., New York, 1964.
[93] Godard, P. et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1817 (1978).
[94] James, T. H., "The Theory of Photographic Process", 4th ed., pp. 77～87, Macmillan Publishing Co., New York, 1977.
[95] Beier, G., Engel. J., *Biochemistry*, **5**, 2744 (1966).
[96] McCroskery, P. A. et al., *Science*, **182**, 70 (1973).
[97] Flory, P. J., Lentner, F. S., *J. Poly. Sci.*, **3**, 880 (1948); **5**, 267 (1950).
[98] Harris, H. E. et al., *J. Polym. Sci.*, Part A, **2**, 3673 (1964).
[99] Timasheff, S. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 389 (1951).
[100] 櫻田，坂口，伊藤，高化，**14**，141 (1957).
[101] 北京有机化工厂科研所编，《聚乙烯醇的性质与应用》，2页，纺织工业出版社，北京，1979年。
[102] Ogasawara, K. et al., *Markromol. Chem.*, **177**, 3403 (1976).
[103] 同 [11]，34页。
[104] 同 [101]，110～150页。
[105] Finch, A. C., "Chemistry and Technology of Water soluble Polymer", pp. 31～70, Plenum Press, New York, 1983.
[106] Herglein, A., *Markromol. Chemie*, **14**, 15 (1954).
[107] US 2850445 (1958), Oster, G.,
[108] Mesrobian, R. B. et al., *J. Chem. Phys.*, **22**, 569 (1954).
[109] Miller, M. L., *Canadian J. of Chem.*, **36**, 303～309 (1958).
[110] 卓启疆等，成都科技大学学报，(4)，1～5 (1981)。
[111] McCormick, C. L., Chen, G. S., *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **20**, 817～838 (1992).
[112] McCormick, C. L., Blackmon, K. P., *Polymer*, **27**, 1971～1979 (1986).
[113] US 3214420 (1965), Hunt, R. H., Nagy, D. E.,
[114] 苏秀、黄荣华，天然气工业，**7** (1)，72～78 (1987)。
[115] Schiller, A. M., Suen, T. J., *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 2132～2137 (1956).
[116] 同 [10]，pp. 1～16.
[117] 何勤功等编著，《油田开发用高分子材料》，176页，石油工业出版社，北京，1990年。
[118] 王果庭等编著，《聚丙烯酰胺不分散低固相泥浆》，7页，地质出版社，北京，1980年。
[119] 李傲仙等，油田化学，**11** (2)，127～131 (1994)。
[120] 赵福麟，油田化学，**3** (1)，39～50 (1986)。
[121] 黄荣华，油田化学，**2** (1)，29～36 (1985)。
[122] US 3516932 (1970), Hedrich, R. M., Mowry, D. T.,
[123] Breitenbach, A., Kanffmana, H. F., *Makromol. Chem.*, **175**, 2597 (1974).
[124] Katechalsky, A., Eisenberg, H., *Polym. Sci.*, **6**, 1453 (1951).
[125] Belington, J. C. et al., *J. Polym. Sci.*, **32**, 317 (1958).
[126] Pinner, S. H. et al., *J. Polym. Sci.*, **9**, 478 (1952).
[127] Flory, P. J., Osterheld, J. E., *J. Phys. Chem.*, **58**, 653 (1955).
[128] Davidson, R. L., Sittig, M., "Water-soluble Resins", 2nd ed., p. 209, Reihold Publishing Corp., New York, 1958.
[129] 中村一夫，工業別冊，**25** (14)，101 (1981).
[130] 大森英三著，矢传启译，《丙烯酸酯及其聚合物 1》，89～128页，化学工业出版社，北京，1987年。
[131] Molkemus, J. D., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **33**, 571 (1965).
[132] Bailey, F. E. Jr., Kaleske, J. V., "Poly (ethylene oxide)", pp. 25～72, Academic Press, New York, 1976.
[133] Booch, C., Devoy, C. J., *Polym. (London)*, **12**, 309 (1971).
[134] "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 6, pp. 103～145, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968.
[135] 同 [10]，pp. 19-11～19-31.

[136] 同 [10]，pp. 18-16～18 30.
[137] Marvel, C. S., "An Introduction to the Organic Chemistry of High Polymers", p. 62, Wiley, New York, 1959.
[138] Lang, T. L. et al., *J. Polym. Sci.*, **55**, 531～532 (1961).
[139] Nagahiro, R. I. et al., *J. Polym. Sci.*, **12** (1), 785 (1974).
[140] Hamann, D., *J. Polym. Sci.*, *A*-1, **5**, 2939 (1976).
[141] Gabara, W., Procjko, S., *Polymer*, **12** (4), 151 (1976).
[142] Gaylora, N. G., *Macromol. Chem.*, C**13**, 235～262 (1975).
[143] US 3385843 (1968), (General Aniline Film.).
[144] DE 2154510 (1973), (FMC Corp.).
[145] 郑邦乾、朱清泉，油田化学，**1** (2)，181～188 (1984)。
[146] Restaino, A. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2939 (1956).
[147] Muto, N. et al., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **46**, 2711 (1973).
[148] 同 [11]，297～283 页。
[149] Trivedi, B. C., Culbertson, B. M., "Maleic Anhydride", pp. 269～305, Plenum Press, New York, 1982.
[150] Frank, H. P., Levy, G. B., *J. Polym. Sci.*, **10**, 371 (1953).
[151] DE 738994 (1941), Reppe, W., Hecht, G., Weese, H. (I. G. Farben Co.).
[152] Fikentscher, H., *Modern Plastics*, **23** (3), 157～161, 212～218 (1945).
[153] 同 [11]，241～244 页。
[154] GB 1506965, (GAF Corp.).
[155] Miller, L. E. et al., *J. Phys. Chem.*, **57**, 110～122 (1953).
[156] Meza, R., Gargallo, L., *Eur. Polymer J.*, **13**, 235 (1977).
[157] Phillips, M., "Water-soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior", vol. I, pp. 146～178, CRC Press, Florida, USA, 1982.
[158] Nomura, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 1599 (1966).
[159] Goldfarb, J., Rodriguez, S., *Macromol. Chem.*, **116**, 96 (1968).
[160] US 2658045 (1953), Schildknecht, C. E. (GAF Corp.).
[161] Slifkin, S. C., "P. B. Report 78256", U. S. Department of Commerce, Office of Technical Services, 1947.
[162] Siggin, S. et al., *Anal. Chem.*, **48**, 225 (1974).
[163] 《八五国家重点科技攻关项目技术总结报告：耐温抗盐聚合物（含生物聚合物）研制 (85-203 09-01)》，1～14 页，四川联合大学，1995 年 12 月。
[164] Alfrey, T. Jr., Morawetz, H. M., Fitzgerald, E. B., Fuoss, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1864 (1950).
[165] Alfrey, T. Jr., Fuoss, R. M., Morawetz, H. M., Pinner, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 438 (1952).
[166] Salamone, J. C. et al., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **15**, 487 (1977).
[167] Salamone, J. C. et al., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **18**, 2983 (1980).
[168] McCormick, C. L., Johnson, C. B., *Macromolecules*, **21**, 686, 694 (1988).
[169] McCormick, C. L., Salazar, L. C., *Macromolecules*, **25**, 1896 (1992).
[170] Anton, P., Köberle, P., Laschewsky, A., *Macromolecules*, *Chem.*, **194**, 1 (1993).
[171] Köberle, P., Laschewsky, A., *Macromolecules*, **27**, 2165 (1994).
[172] Salamone, J. C. et al., *Polym. Prepr.* (*Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*), **16** (1), 731 (1975).
[173] Monroy, S. V. M., Galin, J. C., *Polymer*, **25**, 254 (1984).
[174] Nelson, G. et al., *Macromol. Synth.*, **9**, 89 (1985).
[175] Peiffer, D. G., Lundberg, R. D., *Polymer*, **26**, 1058 (1985).
[176] US 4305860 (1981), Iovine, P. C. (National Starch and Chemical Corp.).
[177] Shalaby, S. W., McCormick, C. L., Butler, G. B., "Water-soluble Polymers: Synthesis, Solution Properties and Applications", p. 338, American Chemical Society, Washington, 1991.
[178] Strauss, U. P., Jackson, E. G., *J. Polym. Sci.*, **61**, 649 (1951).
[179] Strauss, U. P., Vesnaver, G., *J. Phys. Chem.*, **79**, 1558 (1975).
[180] Salamone, J. C. et al., *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **45**, 65 (1974).
[181] Landoll, L. M., *J. Polym. Sci. Part A*, **20**, 443 (1982).
[182] McCormick, C. L. et al., *Polymer*, **29**, 731 (1988).
[183] Yekta, A. et al., *Macromolecules*, **26**, 1829 (1993).
[184] Zhong, Y. X. et al., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **28**, 213 (1990).
[185] US 4521580 (1985), Turner, J. R. (Exxon Res. & Eng. Co.).
[186] US 4528348 (1985), Turner, J. R. (Exxon Res. & Eng. Co.).
[187] Xie, X. Y., Hogen-Esch, T. E., *Polym. Prepr.*, **36** (1), 404 (1995).

[188] Hwang, F. S., Hogen-Esch, T. E., *Macromolecules*, **26**, 3156 (1993).

[189] Stahl, G. A., Schulz, D. N., "Water-soluble Polymers for Petroleum Recovery", pp. 147～180, Plenum Press, New York, 1988.

[190] Hall, J. E. et al., *J. Coating Technol.*, **58** (783), 65 (1985).

[191] Glass, J. E., *J. Coating Technol.*, **50** (640), 61 (1978).

[192] 同 [10], pp. 24-1～24-29.

[193] Holzwarth, G., Prestridge, E. G., *Science*, **197**, 757～759 (1977).

[194] G. A. Stahl 等编著，师树义等译，《采油用水溶性聚合物》，231～244 页，石油工业出版社，北京，1994 年。

[195] Holzwarth, G., *Biochemistry*, **15**, 4333 (1976).

[196] Rinaudo, M., Milas, M., *Biochemistry*, **17**, 2663 (1978).

[197] Lambert, F., Milas, M., Rinaudo, M., "The 2nd Eur. Symp. on EOR", p. 79, Paris, Nov., 1982.

[198] 同 [163], 14～23 页。

[199] Chauveteau, G., ZAitown, A., "The 1st Eur. Symp. on EOR", p. 197, Bournemouth, Sept. 21～23, 1981.

shui wuran ji fangzhi

水污染及防治 Water Pollution and Water Pollution Control

潘南鹏 北京市环境保护科学研究院
秦裕珩 化学工业部规划院

1. 水体污染 …… 112
1.1. 水体和水体污染 …… 112
1.1.1. 水体 …… 112
1.1.2. 水体污染 …… 112
1.1.3. 国外水体污染概况 …… 112
1.1.4. 中国水体污染概况 …… 113
1.2. 水体的污染源和污染物 …… 113
1.2.1. 水体的水质标准和水质参数 …… 113
1.2.2. 水体污染源 …… 114
1.2.3. 水体中的主要污染物 …… 116
1.3. 流域内的活动 …… 118
1.4. 地表水的污染 …… 118
1.5. 地下水的污染 …… 118
2. 水污染防治 …… 119
2.1. 基本途径 …… 119
2.1.1. 推行清洁生产 …… 119
2.1.2. 合理利用环境自净能力 …… 119
2.1.3. 妥善处理城市污水和工业废水 …… 123
2.1.4. 加强对水体及污染源的监测和管理 …… 123
2.2. 水污染防治方法 …… 123
2.2.1. 物理方法 …… 123
2.2.2. 化学方法 …… 129
2.2.3. 生物方法 …… 132
2.3. 废水处理技术 …… 139
2.3.1. 废水的物理和化学处理 …… 140
2.3.2. 废水的生物处理 …… 141
2.3.3. 废水高级处理 …… 141
2.4. 典型化工废水的处理 …… 141
2.4.1. 含酚、氰有毒物废水 …… 141
2.4.2. 含汞、铬重金属废水 …… 144
2.4.3. 含酸或含碱废水 …… 144
2.4.4. 含氮废水处理 …… 144
2.5. 污泥的处理与处置 …… 144
2.6. 废水的再用与再净 …… 146
2.6.1. 废水再用 …… 146
2.6.2. 废水再净 …… 148
参考文献 …… 148

水是不可替代的自然资源。地球的全部水量为 $1.35\times10^{18}m^3$，其中75%以上是在海洋中。地球淡水的总量约为 $37\times10^{15}m^3$（约占总量的2.7%），其中4/5是在南北极的冰帽和冰川中。水资源的可利用量不到1%。尽管地表水对人类具有重要意义，但河流中的地表水只占全部水量的极小部分，更多的水则是在地下。

全球水资源分布并不均衡，目前，全世界有100多个国家缺水，严重缺水地区占整个陆地面积的60%，严峻的缺水形势将发展为水危机，并渐成为国际问题。全世界有214个国际河流和湖泊，其中155个由3个国家共享，23个由3个以上国家共享，有的多达12个国家。国际上因用水而发生争执极为普遍，成为相当麻烦的问题。

过去一些国家的用水政策集中在疾病控制、洪水控制、土壤保持、农村电气化和区域性经济等问题。当前由于水污染日益受到关注，而单纯的发展经济，又加剧了水污染和水资源短缺的矛盾。据世界卫生组织的报告，全世界80%的疾病与水有关，世界上每天有2.5万人因受水的污染而患病或死亡。因此，提高水的质量，受到世界各国的高度重视。在用水政策方面也考虑到加强用水管理，提高水的利用率，向节水型经济转移，工艺上采用清洁工艺，节水节能，减少污染物排放量等措施，并且重视水的循环利用和废水资源化等问题。

按人均水资源量，中国是世界上13个贫水国之一。人均水量只有 $2710m^3$，约为世界人均水量的四分之一。

由于水资源的时空分布不均衡，海河、淮河、辽河和黄河四个流域的人均水量只有526m³，约为全国的1/5。据1991年末统计，全国479个城市中有近300个城市缺水，有近50个城市严重缺水，尤其是北方和沿海城市缺水严重。南方城市因水污染导致缺水量占这些城市总缺水量的60%～70%。因水资源短缺所造成的工农业损失每年已达数百亿元。流域上下游和地区之间、行业之间争水矛盾加剧，水资源的低效利用和浪费，又加速了水危机时代的到来。

中国约有三分之二的城市和1/4的农田以地下水作为主要供水水源和灌溉用水，但地下水资源开发利用存在着缺乏规划和管理、严重超量开采和地下水受到普遍污染等问题，直接影响到地下水资源持续利用和保护。

中国水污染形势之所以严峻在于经济水平低而排污量高。由于全国80%左右的污水未经处理直接排入水域，造成全国1/3以上的河段受到污染，90%以上城市水域污染严重，50%以上的重点城镇水源地不符合饮用水标准。据统计，全国鱼虾绝迹的河长约达2400km，湖泊数量在30年间减少了450个，并且26%的湖泊已富营养化，每年由于水生生态环境系统破坏造成淡水鱼损失达80kt。所有这些导致了可利用水源的进一步减少和水资源供需矛盾的加剧。水污染严重和水资源短缺已成为实现中国水资源持续利用的两大重要障碍。

中国是发展中国家，既面临着发展社会生产力，增强综合国力和提高人民生活水平的历史任务，又面临着人口基数庞大、资源短缺、环境污染、经济发展水平低等一些相当严峻的问题和困难。因此，从中国的基本国情和要实现的发展战略目标出发，1994年3月制定并组织实施《中国21世纪议程》，重点突出了如何在保持中国经济高速增长的势头下，实现经济-社会-资源-环境的协调发展，其中也包括了水资源保护与持续利用问题，明确提出了奋斗目标和具体行动计划。并将在1996～2000年计划和2010年规划的制定中，作为重要目标和内容，得到具体体现。

1. 水体污染

1.1. 水体和水体污染[1]

1.1.1. 水 体

水体是水的积聚体，一般是指河流、湖泊、沼泽、池塘、水库、地下水、冰川和海洋的总称；在环境学领域中则把水体当作包括水中的悬浮物、溶解物、底泥和水生生物等完整的生态系统或完整的综合自然体来看。从自然地理的角度看，水体是指地表被水覆盖的自然综合体。

水体按类型可分为海洋水体（包括海、洋）和陆地水体（又可分为地表水体——河流、湖泊等和地下水体）。按水的流动性可分为流水水体（如河流）和静水水体（如湖泊、沼泽）。水体还可按区域划分。如长江和黄河，按类型划分，它们同属于陆地水体中地表水体内的河流；但按区域划分，它们分属两个流域的两条水系。

1.1.2. 水体污染

水体污染又称水污染。水体污染是指排入水体的污染物使该物质在水体中的含量超过了水体的本底含量和水体的自净能力，使水体的水质和水体底泥的物理、化学性质或生物群落组成发生变化，从而降低了水体的使用价值和使用功能的现象。

在水体污染的研究中，区分“水”与“水体”的概念十分重要。例如受重金属污染的地表水体，重金属污染物易于从水中转移到底泥中，水中重金属的含量一般都不高，若着眼于水，似乎未受到污染，但从水体来看，可能受到较严重的污染，使该水体成为长期的次生污染源。

1.1.3. 国外水体污染概况

18世纪后期，国外许多城市随着工业革命而迅速发展，满街的马粪堆、粪便和垃圾、清扫街道时把废物倒进附近的河流，导致了伤寒、霍乱和痢疾等水传播病的经常暴发。如英国伦敦在1848～1854年间，因饮用水源遭生活污水污染而先后两次发生霍乱大流行，每次死亡一万多人。其后公共供水采取了过滤技术和氯化消毒，水污染所造成的严重后果已不再是引起水传播病的流行了。但在若干发展中国家，至今仍处于病原污染阶段。

随着工业发展和人口集中，城市污水中所含工业废水的比重不断增加，造成水体中悬浮物和耗氧物质越来越高，最后使水体中溶解氧耗尽，水生生物灭绝。在50年代和60年代，美国和加拿大之间的五大湖受工业和商业的污染就是其中一例。1966年前苏联在贝加尔湖边建设两座纸浆造纸厂，使世界最古老最深的淡水湖水质受到污染。

工业生产的进一步发展，特别是石油、化工等新型工业出现，生产中排出的新污染物和有毒有害物不断增多，水质更趋复杂。人们关心的焦点又转移到工业废物和化学污染物的污染。这些污染物在供水中的可见的短期影响已向我们提示了它们的严重性，但其长远的影响比较复杂，以至它们至今尚未完全被人们所了解。世界上出现了因环境污染而引起的公害事件和地区性公害病。在举世闻名的“八大公害”事件中，有排放含汞废水形成甲基汞而引起的“水俣病”事件，有排放含镉废水污染水体而造成的痛痛病事件等。

直到90年代，国外不少国家的水体污染情况仍很严重，尤其是一些流经大城市的河流和沿海城市附近的海域更为突出。如从瑞士和德国流向法国和荷兰的莱茵河，受到工业废水污染的污染事故时有发生，有时甚至迫使

下游供水厂停产。多年流入地中海的燃油有 650kt、生活垃圾 500kt 和农药 500t，使地中海在缓慢死亡。水域沿岸地区长 4.6×10^4km，这些地区已有 25%受到严重污染，2.5 万种植物面临灭绝的威胁。

面对水体污染的严峻形势，多年来许多国家通过规定、补贴、直接收费等立法措施来控制污染。在规定的制度下，对不遵守标准的，科以罚金或刑事处分；或用减税、贷款、补助和补贴等鼓励控制污染；或者向污染者征收直接费用，以促使他们寻求防止污染的途径，并鼓励其他公司向他们出售控制设备。90 年代以来，一些发达国家又大力推行源头削减的污染治理政策，以摆脱过去侧重于污染的末端治理带来的沉重经济负担。源头削减，就是通过技术和工艺的改进，降低能源和物料消耗，从而减少污染物的排放量。这种方法不仅成为控制污染、改善环境的有效措施，也成为节能降耗，提高经济效益的有效途径。

1.1.4. 中国水体污染概况

长期以来，中国在经济建设中对保护和合理利用水资源认识不足，许多江河湖泊受到了污染。如第二松花江，在 50 年代以前，江水清澈，美丽富饶，是吉林省主要经济命脉。从 60 年代起，两岸工业迅猛发展，每天排入第二松花江流域的污水量达 3.60×10^6m^3，加上全流域年使用农药约 7000t、化肥 300kt，其中相当一部分也进入江中，江水质量急转直下，成了全国污染严重的水系之一。

造成中国水体污染的主要原因是：(1)工业废水，这是造成水体污染的主要污染源；(2)绝大部分城市污水未经处理就排入江湖河海；(3)由于水资源时空分布不均匀，造成北方河流污（水）径（流）比大；(4)管理不完善，标准、立法等不健全。

改革开放的十多年来，从环境统计的指标来看，很多工业污染物排放总量并未与工业同步增长，某些污染物排放量还有不同程度减少。但是，从全国来看，水污染的局面还是严重的。仅全国城市和县以上企业每年废水排放总量约 3.6×10^{10}m^3，其中工业约占 64%；从污染物质的排放量来说，工业排放占 70%以上。据 1993 年统计[2]，工业废水中化学需氧量 6220kt，重金属排放量 1621t，砷排放量 907t，氰化物排放量 2480t，挥发酚排放量 4996t，石油类排放量 71399t。90 年代初，全国已建成各种工业废水处理装置 4.2 万套，年处理量 1.76×10^{10}m^3，处理率 68.6%，外排工业废水达标率 52.9%。在 48 个城市建有公共污水处理厂 87 座，年处理量 6.73×10^9m^3，处理率 18.5%。此外，1991 年全国已有乡镇企业 1998 万家，产值占全国社会总产值的 26.6%。尽管其排污量仅占全国总量的 10%～15%，但在局部地区造成的污染还是很严重的。

1993 年，全国大江大河的水质状况基本良好，但流经城镇的河段污染较重。长江、黄河、珠江、淮河、松花江、辽河和海河等七大水系和内陆河流水质评价的 123 个重点河段中，符合《地面水环境质量标准》1、2 类标准的占 25%，符合 3 类标准的占 27%，属于 4、5 类标准的占 48%。监测结果表明：全国江河水质污染类型为有机污染，主要污染物为氨氮、高锰酸盐指数、生化需氧量和挥发酚。内陆河流的主要污染物为氨氮。

城市地面水污染普遍严重。统计的 131 条流经城市的河流中，水质符合 1 类标准的 9 条，符合 2 类标准的 4 条，符合 3 类标准的 46 条，属于 4、5 类标准的 72 条。主要污染物为石油类、氨氮、挥发酚、高锰酸盐指数和生化需氧量。

湖泊普遍受到氮、磷等营养物质的污染，部分湖泊总汞污染较重。大淡水湖泊中，滇池污染最重。城市内湖则以大明湖污染最重。

大型水库的水质普遍较好，主要污染物为总氮和总磷。

全国大部分城市地下水水质较好，部分城市地下水出现点状污染，总硬度超标现象普遍。主要城市地下水超采现象仍很普遍。

渤海中部、黄海北部海域水质良好。近海海域主要污染物为油类、无机氮和无机磷。珠江口、长江口和辽东湾海域部分水体化学需氧量超过国家一类海水水质标准。1993 年度共发现赤潮 19 起。

全国有 2.5×10^4km 的河流水质不符合渔业水质标准。其中七大江河水系不符合渔业水质标准的河段总长度为 5000 多 km。有渔业价值的中小河流不符合渔业水质标准的占 50%。1992 年，全国淡水养鱼由于污染造成死鱼数量达 45.5kt。由于河口的污染，溯河性鱼虾资源遭到破坏，产量大幅度下降，有的已经消失；部分内湾渔场荒废；一些滩涂贝类遭到严重破坏。

80 年代以来，中国颁布了《水污染防治法》、《关于防治水污染技术政策的规定》、《地面水环境质量标准》、《污水综合排放标准》等一系列法令、规定和标准，对水环境管理和污染源控制具有十分重要意义。实行的征收排污费、综合利用产品利润的留成等经济措施，对治理工业污染、综合利用资源起到很大推动作用。1993 年以来，中国国家环境保护局又分批分期对占全国总污染负荷 65%、75%和 85%的 3000 家、6000 家和 9000 家重点污染企业进行治理，并作为国家监督与管理的重点[3]。此外，还提倡废水处理和再生利用的企业化经营，促进了水污染防治环保产业的发展。总之，把控制水污染，作为 90 年代全国最紧迫的任务之一。

1.2. 水体的污染源和污染物

1.2.1. 水体的水质标准和水质参数

水体的水质标准是对水体中污染物或其他物质的最

高容许浓度所作的规定。水质标准，按水体类型可分为地面水质量标准、海水质量标准和地下水质量标准等；按水资源的用途可分为生活饮用水水质标准、渔业用水水质标准、农业用水水质标准、娱乐用水水质标准和各种工业用水水质标准等。由于各种标准制定的目的、适用范围和要求的不同，同一污染物在不同标准中规定的标准值也是不同的。中国已颁布的水质标准有《地面水环境质量标准》、《地面水卫生要求》、《生活饮用水水质标准》、《渔业水域水质标准》、《农田灌溉用水水质标准》、《海水水质标准》等。

水质参数是用以表示水体质量优劣程度和变化趋势的水中各种物质的特征指标。在评价水体污染程度时，一般选取物理的、化学的、生物的水质参数。这些用污水水质指标来表示的参数主要有下列几项：

(1) 悬浮物 悬浮于水或废水中呈固体状的不溶解物质。

(2) 有机物浓度 来源于动物或植物的化学物质的浓度，一般采用以下几种参数来表示：

a. 生化需氧量 (BOD) 指有机物在规定的时间内和规定的温度，以及在规定的条件下进行生化氧化所需要的氧量。生化需氧量越高，表示水中需氧有机物质越多。水质标准采用在20℃下分解5天所需耗用的氧量，以 BOD_5 表示，它通常是 BOD_L（有机废物全部分解所需耗用的氧量）的70%左右（图1）。

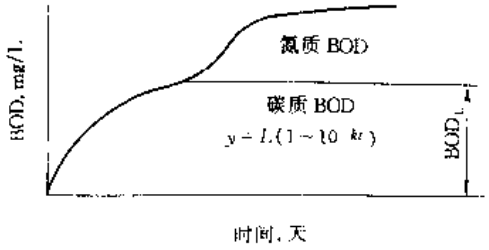


图1 BOD曲线[4]

b. 化学需氧量 (COD) 水和废水中的无机和有机物耗氧能力的一种度量，它以特定试验中的从一种化学氧化剂中所消耗的氧量表示。化学需氧量越高，表示有机物质越多。常用的氧化剂有重铬酸钾或高锰酸钾。以高锰酸钾作氧化剂时，测得的值也称耗氧量。

c. 总有机碳 (TOC) 和总需氧量 (TOD)。

(3) pH值 水的pH值对污水处理及综合利用，对水中生物的生长繁殖，对排水管道等都有很大影响。生活污水的pH值为7.2～7.6。工业废水的pH值较复杂，变化较大。

(4) 细菌污染指标 1mL污水中的细菌数以千万计。其中大部分是寄生在已丧失活力的机体上，这些细菌是无害的；另一部分细菌（病原菌）则寄生在有活力的机体上，它们对人、畜是有害的。在水处理过程中，用两种参数表示水体被细菌污染的程度：

a. 细菌总数，指1mL水中细菌的总数。当水被粪便或其他有机污染物污染后，细菌总数增加。中国生活饮用水水质标准 (GB5749—85) 规定生活饮用水细菌总数≤100个/mL。

b. 大肠菌群数，指1L水中所含的大肠菌群的数目。如在水中检出大肠菌群即表明水可能被粪便所污染，也说明有被病原菌污染的可能性。中国地面水环境质量标准 (GB 3838—83) 规定第一级地面水大肠菌群≤500个/L，第二级≤10000个/L，第三级≤50000个/L。中国生活饮用水水质标准 (GB 5749—85) 规定生活饮用水大肠菌群为3个/L。

(5) 有毒物质指标 中国已制定《地面水中有毒物质的最高容许浓度》标准，列出了40种有毒物质。

以上5项参数是表示水污染情况的重要指标，此外，还有温度、颜色、放射性物质浓度等，也是反映水体污染情况的指标。

1.2.2. 水体污染源

水体污染源指造成水体污染的污染物发生源。通常是指向水体排放污染物或对水环境产生有害影响的场所、设备和装置。

水体污染源按污染物的来源，可分为天然污染源和人为污染源两大类。

(1) 天然污染源 自然界自行向水体环境释放有害物质或造成有害影响的场所。诸如岩石和矿物的风化和水解、火山喷发、水流冲刷、大气降尘的降水淋洗和地面径流、生物（主要是绿色植物）在地球化学循环中释放物质等都属于水天然污染物的来源。例如：在含有萤石、氟磷灰石和冰晶石等的矿区，可能引起地下水或地表水的高含氟量，该地区居民长期饮用高氟水会出现地方性氟中毒；而有些低氟地区的饮用水源，则又引起居民的龋齿等问题。

(2) 人为污染源 人类社会活动所形成的水体污染的污染物发生源。它是水质保护工作的主要对象。按人类活动的不同方式，可分为以下人为污染源：

a. 生活污染源 城市和人口密集的居住区是主要的生活污染源。来自居住建筑、公共建筑、事业单位的某些建筑物以及工厂中生活、办公用房等人类消费活动产生的污水。城市内除雨水和工业废水外的各种污水都是生活污染源。生活污水主要是日常生活中各种洗涤水，99.9%以上为水。固体物质小于0.1%，而且多为无毒物质。生活污水的特点是：含氮、磷、硫高，含有大量合成洗涤剂，含有多种微生物（包括病原菌）。

每人每天平均可产生生活污水 150～300L（平均200L）。污水的组成可分成物理、化学和生物三方面，按各组成含量的多少，可分为强、中、弱三种，典型的生活污水组成和浓度，列于表 1[5]。美国环境保护局列出了129 种重点污染物，其中许多有机污染物被列入挥发性有机化合物。

表 1　典型生活污水的组成

（除可沉固体、总大肠菌和挥发性有机化合物外，所有值均以 mg/L 计）

组　成	浓　度		
	强	中	弱
总固体（TS）	1200	720	350
总溶解固体（TDS）	850	500	250
不挥发固体	525	300	145
挥发性固体	325	200	105
总悬浮固体（SS）	350	220	100
不挥发固体	75	55	30
挥发性固体	275	165	70
可沉固体，mL/L	20	10	5
生化需氧量（BOD_5）	400	220	110
化学需氧量（COD）	1000	500	250
总有机碳（TOC）	290	160	80
总氮（以 N 计）	85	40	20
有机氮	35	15	8
氨氮	50	25	12
亚硝酸盐氮	0	0	0
硝酸盐氮	0	0	0
总磷（以 P 计）	15	8	4
有机性	5	3	1
无机性	10	5	4
氯化物①	100	50	30
硫酸盐①	50	30	20
碱度（以 $CaCO_3$ 计）	200	100	50
油脂	150	100	50
总大肠菌群，个/100mL	10^7～10^9	10^7～10^8	10^6～10^7
挥发性有机物，μg/L	>400	100～400	<100

①与供水中含量有关。

b. 工业污染源　对水体造成有害影响的工业生产设备、装置或场所。工业生产中的一些环节，如原料生产、加工过程、加热和冷却过程、成品整理等所用的设备、装置和场所所排出含有不同污染物的废水，通过各种输送方式污染水体环境。排出的水量和水质随不同工业及其生产过程而有很大差异。工业废水的特点是：悬浮物含量高，需氧量高，pH 值变化幅度大，由于水温较高而引起水体热污染，含多种多样的有害成分，常因含有低燃点的挥发性液体而易燃。一些工业废水中的污染物列于表 2[6]。

表 2　各种工业废水中的污染物（以✓表示）

污染物	废水来源													
	城市废水	汽车工业	饮料工业	罐头工业	肥料工业	无机化工	有机化工	肉制品加工	金属表面处理	塑料与合成物质	制浆与造纸	石油炼制	钢铁工业	纺织工业	牛奶行业
BOD_5	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓		✓	✓	✓		✓	✓
COD		✓		✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓		✓	✓
TOC				✓			✓				✓	✓			✓
TOD						✓									
pH			✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓
总固体		✓				✓									
悬浮固体	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
可沉固体	✓		✓					✓							
总溶解固体			✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓		✓	
挥发性悬浮固体												✓			
油脂	✓	✓	✓		✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
一般重金属							✓		✓		✓			✓	
铬		✓			✓	✓						✓	✓	✓	
铜												✓			
镍		✓													
铁		✓			✓	✓						✓	✓		
锌		✓			✓					✓		✓	✓		
砷						✓									
汞					✓	✓									
铅		✓				✓						✓			
锡		✓											✓		
镉		✓													
钙					✓										
氟化物					✓	✓									
氰化物						✓	✓		✓	✓		✓	✓		
氯化物		✓			✓	✓	✓					✓	✓		✓
硫酸盐		✓			✓	✓				✓		✓	✓		
氨	✓	✓			✓		✓	✓		✓	✓	✓	✓		
钠					✓										
硅酸盐						✓									
亚硫酸盐											✓				
硝酸盐		✓			✓		✓			✓	✓	✓			✓
磷	✓			✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓			✓
有机氮	✓				✓										
色度	✓		✓	✓				✓			✓	✓		✓	✓
总大肠菌群	✓		✓					✓			✓				
肠道大肠杆菌	✓			✓							✓				
有毒物质			✓					✓		✓	✓	✓		✓	✓
温度	✓		✓	✓	✓	✓						✓	✓	✓	✓
浊度			✓					✓				✓	✓		✓
泡沫			✓												
气味													✓		
酚	✓	✓				✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	
氯苯和多环芳烃						✓				✓					
硫醇和硫化物										✓		✓		✓	

c. 农业污染源 在农业生产过程中对水体环境造成有害影响的农田和各种农业设施。不合理施用化肥、农药和不合理的污水灌溉和牲畜养殖，会造成土壤的农药、化肥、重金属和病原体等的污染；同时降水及其径流和渗流，又把农田、牧场、养殖场以及农副产品加工厂等附近土壤中积累和残留的农药、化肥、牲畜排泄物和生物残体等污染物带入水体，使水质恶化。

d. 交通运输污染源 对水体造成污染的交通运输设施和设备。主要包括交通运输工具，设备冲洗水及船舶压舱水的排放等。污染物性质与其运载有毒有害物的性质有关。交通运输事故时出现的突发性污染是水体污染重要污染源之一。

水体污染源如按排放污染物种类的不同，可分为有机、无机、热、放射性、重金属、病原体等的污染源以及同时排放多种污染物的混合污染源。

水体污染源又可按排放污染物空间分布方式的不同，分为点源、面源和线源。

(1) 水污染点源 以点状形式排放而使水体造成污染的发生源。一般生活污染源和工业污染源产生的生活污水和工业废水经污水处理厂或经管渠输送至水体排放口，作为重要污染点源向水体排放。这种点源的变化规律依据生活污水和工业废水的排放规律，有季节性和随机性。它量大、面广、含污染物多、成分复杂。

(2) 水污染面源 以面积形式分布和排放污染物而造成水体污染的发生源。农村污水和农田灌溉水是水体污染的主要面源。农田灌溉排放水或雨后径流中常含有农药和化肥，造成水体农药污染和富营养化。面源污染的变化规律主要依据作物的分布和管理。此外，由于地质溶解作用和降水对大气的淋洗，使污染物进入水体，也是一种面源污染。城市地面固体废物堆放场和工业区由于降水形成的水体污染有时也属于水污染面源。

(3) 水污染线源 以线状形式分布和排放污染物而造成水体污染的发生源。水体中交通运输工具造成的污染常属于线源，如江、河、湖、海上行进的船舶在正常条件下排放一定量的污染物(主要是油类)外，有时发生的油船事故突发性污染，都是重要的水污染线源。固体废物堆放场和工业区由降水径流引起的水体污染属于污染线源或面源。

1.2.3. 水体中的主要污染物

水污染物的分类方法很多，美国环境保护局采用下述分类方法：

(1) 需氧污染物 这是一种可生物降解的有机物质，主要来自生活污水和某些工业废水。有机物质在微生物作用下最终分解为简单的无机物质，而有机物在分解过程中需要消耗水中的氧，故被称之为需氧污染物。水中溶解氧受水中植物的光合作用、水生物的呼吸作用、水的复氧(再充氧)过程和有机废物的氧化作用的共同影响下，含量变化很大，即使在一天之中也不相同。

当水体污染程度较低时，好氧性细菌使有机废物发生氧化分解而逐渐消失，因此，溶解氧减少到一定含量后不再下降。与溶解氧减少的相反过程是使氧气通过水面进入水中的复氧作用。当废物消耗水中溶解氧时，起初水中溶解氧的下降速度快于水中的复氧速度。在溶解氧的最低点，复氧速度等于耗氧速度。在此点以后，复氧速度超过耗氧速度，最后水中溶解氧又恢复到正常值。这个过程就是水体固有的自净能力。耗氧和复氧的协同作用产生了一种如图2所示的氧垂曲线[1]。但如污染较严重，超过水体自净的能力，则水中溶解氧耗尽，从而发生厌氧性细菌的分解作用，同时水面常会出现粘稠的絮状物使与空气隔开，妨碍复氧过程的进行。此时水中溶解氧不足，可能引起鱼类等水生动物的死亡。

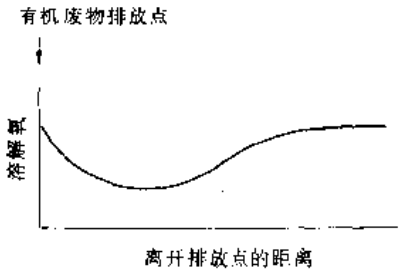


图2 氧垂曲线

(2) 致病污染物 水体中病原微生物主要来自生活污水和医院污水、制革、屠宰、洗毛等工业废水以及畜牧污水。这些病原体可能是病菌、病毒、原生动物或寄生虫等，会引起痢疾、伤寒、霍乱和肝炎等疾病。饮水或者与水接触的各种活动都是沾染这些病原体的途径。含病原微生物的污水中均含有需氧有机物，这些需氧有机物能提供病原微生物生存所需的营养，因此，在处理病原微生物的污染时，必须首先处理需氧有机物对水体的污染，然后再考虑其他如消毒等措施。

(3) 合成有机化合物 合成有机化合物又称异生物质，是由人工合成、非自然界固有和非生物体所必需的一类有机物。如合成农药、洗涤剂和化工原料等。其中以合成农药占绝大多数。二次大战以来，人工合成的化学物质的品种、数量越来越多，速度越来越快。因为它们是非自然界所固有的物质，往往没有专门的微生物可以降解它们。其理化性质比较稳定，可长期积累在环境中造成污染。并且有的已被证明为致癌物。滴滴涕是一种合成的有机氯杀虫剂，许多国家已禁止使用(中国规定1985年全部禁止使用)。全世界生产了约1500kt滴滴涕，其中约有1000kt仍残留在海水中。英美等发达国家中几乎所有河流都被有机氯杀虫剂污染了。据报告，伦敦雨水中尚含滴滴涕70～400μg/L。

(4) 植物营养物　所谓植物营养物主要是指氮、磷、钾、硫及其化合物。从农作物生长的角度看，植物营养物是宝贵的物质，但过多的营养物质进入天然水体，将恶化水体质量，影响渔业的发展和危害人体健康。

地表水中氮化合物(NH_4^+,NO_2^-,NO_3^-)和磷化合物($H_2PO_4^{-1}$,HPO_4^{-2}等)的总量各约在百分之几至十分之几mg/L范围内。一般而言，无机氮超过300mg/m³，或总磷超过20mg/m³，即可认为水体处于富营养化状态。

天然水中过量的植物营养物质主要来自施肥农田排水和地表径流，生活污水和含磷洗涤剂以及雨雪对大气的淋洗和对磷灰石、硝石、鸟粪层的冲刷。

水体中植物营养物质含量的增加，导致藻类急剧和过量地繁殖。藻类死亡后，其分解作用降低了水中溶解氧的含量，可造成鱼类大量死亡。而水中藻类的优势种往往是蓝藻，其分解产物具有毒性，并给水体带来不良气味。

人为富营养化过程严重地降低了水质。使其很难达到娱乐用水、城市用水以及工农业用水标准，使水体的可用率大大下降，特别是湖泊、水库、内海、河口等水体，水流缓慢，停留时间长，既适于植物营养物质的积聚，又适于水生植物的繁殖。富营养化作用引起湖泊水体的衰老退化。在此过程中，逐渐积累起来的淤泥、有机质使湖泊演变成沼泽地，然后由沼泽地变为干地。

(5) 无机化合物和矿物性物质

a. 酸碱及一般无机盐类　污染水体中的酸主要来自矿山排水和许多工业废水。矿山排水中的酸由硫化矿物的氧化作用产生。含酸多的工业废水主要是各种酸洗废水、粘胶纤维和酸法造纸废水等。雨水淋洗含二氧化硫的空气后，汇入地表水体也能造成酸污染。水体中的碱主要来自碱法造纸、人造纤维、制碱、制革等工业废水。酸、碱废水中和可产生各类盐类，它们分别与地表物质反应也能生成一般无机盐类，所以酸和碱的污染，也必然伴随着无机盐类的污染。

酸、碱污染水体，使水体pH值发生变化，增加水中的一般无机盐类和水的硬度，破坏水体的自然缓冲作用，消灭或抑制微生物的生长，妨碍水体的自净功能，腐蚀管道和船舶。天然水体若长期遭受酸、碱污染，将使水质逐渐碱化或酸化，从而对生态产生影响。

世界卫生组织规定的国际饮水标准中pH值的合适范围是7.0～8.5，极限范围是6.5～9.2。渔业水体中的pH值一般认为不应低于6.0或高于9.2。农业用水的允许pH值在4.5～9.0之间。

世界卫生组织国际饮用水标准规定水中无机盐总量最大合适值是500mg/L，极限值是1500mg/L。对农业用水，一般以低于500mg/L为好。当用于灌溉生长在干旱区的耐盐性作物时，可溶盐总量可以高到2000～5000mg/L。

b. 重金属　环境污染方面所说的重金属主要指汞、镉、铅、铬以及类金属砷等生物毒性显著的重元素，也指具有毒性的重金属如锌、铜、钴、镍、锡等。

天然水中金属含量很低。采矿和冶炼是向环境中释放重金属的最主要污染源，此外，不少工业部门也通过废水、废气、废渣向环境中排放重金属（参阅表2）。

重金属污染物在水体中不能被微生物降解，只能发生各种形态之间的相互转化，以及分解和富集过程。重金属在水体中的迁移主要与沉淀、吸附、络合、螯合和氧化还原等作用有关。重金属会吸附于悬浮物上被流水搬运，聚集于底泥中的重金属可能成为长期的次生污染源。

在天然水体中只要有微量重金属浓度即可产生毒性效应，一般重金属产生毒性的浓度范围大致在1～10mg/L，毒性较强的金属如汞、镉产生毒性的浓度范围在0.01～0.001mg/L，水体中的某些重金属可在微生物的作用下转化为毒性更强的金属化合物，如汞的甲基化。重金属还可通过食物链的生物富集，最后通过食物进入人体，在人体某些器官中积累造成慢性中毒。例如，日本在50年代和60年代出现的水俣病，就是水俣市居民长期食用受含汞废水污染的鱼类和贝类，导致汞在体内的大量积累，从而引起中枢神经的破坏。又如日本在50年代至70年代出现的痛痛病，是富山市神通川下游居民长期饮用被含镉废水污染的河水和食用用此水灌溉的含镉稻米，致使镉在体内蓄积而造成肾损害，和骨骼疼痛(痛痛病)。

(6) 沉积物　指土粒、砂粒和从土地冲刷下来的无机矿物质的沉淀。也可以是一些淤塞在水库和海港底部的贝类或珊瑚。不适当的土壤管理方法所导致的侵蚀是形成沉积物增加的一个主要原因。大量这些物质进入水体，可引起沉积物理化性质的改变，影响底栖生物群落结构、生物量或质量。此外，悬浮的沉积物影响底栖生物的光合作用，破坏鱼卵场并携带营养物质到水体中。

(7) 放射性物质　放射性污染物是指各种放射性核素，其放射性与其化学状态无关。每一种放射性核素都有一定的半衰期，能放射具有一定能量的射线。除了在核反应条件下，任何物理、化学或生物处理过程都不能改变放射性核素的这一特性。大多数水体在自然状态下都有极微量的放射性。开采和加工放射性矿石、核电站、核武器试验以及放射性同位素在工农业和医学等部门的应用是水体受到放射性污染的主要原因。放射性核素在水体中由于水流输送可得到稀释和迁移并被生物富集，使一些水生生物体内放射性核素的浓度比水中高出许多倍。污染水体的最危险放射性核素有锶90、铯137等。水体中的放射性核素可通过多种途径进入水体，使人受到放射性伤害。核试验沉降物、核企业排放的放射性废水和冲刷放射性污染物的地面径流，往往会造成附近水域的放射性污染。地下水受到放射性污染的主要途径有：放射性废水注入地下含水层，从地面渗透池渗入地下和放射性废物埋入地下等。地下水中放射性核素也可能迁移扩散到

地表水中，造成地表水污染。

(8) 热污染 水热污染源是向水体放热的工业生产过程或装置。发电或其他工业生产过程向水体排放的大量废热水会污染江河、湖泊或海洋，使水体局部水温升高。

由于水体水温升高，促进了水生生物的代谢速度，水中溶解氧却随水温升高而下降，影响水产养殖。水温的升高，将使该地区生物群落发生变化。以高温为其生长特征的蓝藻，在各个方面都是水生生物最差的食物，而这些藻类是造成水中不良气味的主要原因，甚至对某些生物是有毒的。水温的急剧变化，则会引起生物的死亡。水温升高，还会使氰化物和重金属离子等毒物的毒性增强。

美国环境保护局建议水域的最高温度不应超过32.2℃ (90℉)；废热进入水体经混合后水温升高的最大容许值：河水2.83℃ (5℉)，湖水1.66℃ (3℉)，河口及海水冬季2.2℃ (4℉)、夏季0.83℃ (1.5℉)。

水体污染通常是以上8种污染源的联合作用造成的，它将给环境带来严重影响。

1.3. 流域内的活动

多数水污染问题来源于流域内地面上进行的活动，而不是来源于水面上的活动，例如航运、划船和游泳。

一个流域是一条河流流经的地理区域。流域可分成三种类型：天然流域、郊区农业流域和城市工业流域[8]。

天然流域是相对未受干扰的地区，例如森林、沼泽和草地，一般不存在对水体的污染。流经这些流域的地表水，其特点是含有正常浓度范围内的溶解物质。进入水中不同种类的沉积物，有的被沉降入水底，有的颗粒杂质被水生物吞食，有些有机物被分解成有机酸。使发源和流经沼泽或湿地的河流，通常呈现偏酸性。由于地层沉积物的组成很不相同，所以天然水流经不同地层其中溶解性物质的含量也有很大的不同。

农业地区有几种非点源污染起着使水质质量下降的作用。过量的土壤侵蚀，增加河流沉积物的负荷。从农田和果园冲刷下来的农药和化肥、作物秸秆和牲畜粪便，径流进入河流或渗入地下水。非点源污染物的浓度相对来说是较低的，但体积庞大，所以难以控制。

城市工业流域内有大量的点源污染物。现代的排水系统对地表水的污染仍起着重要作用。城市中混凝土、沥青道路和建筑物使雨水和雪水不能渗入地下，因此增加了径流量。雨水管道将这些径流直接排入附近的河流、湖泊或海洋。暴雨期间，空气、街道和地表受到冲洗，更多的污染物通过雨水管道排入水体。从城市、工业区和居住区把污水输送到污水处理厂，在处理厂进行处理后排入附近的水体。处理后水质的好坏取决于处理厂的处理水平。在同一个地区同时铺设雨水管道和污水管道，这个系统被称为分流制排水系统。合流制排水系统则采用同一个排水系统收集、输送和处置城市、工业区和居住区不同性质的污水。通常多为将污水和雨水合并排放和处置。污水处理厂的规模按旱季流量设计，雨季时超过的水量则从雨水溢流口直接排入水体或经雨水泵站排除。某些工业废水的毒性很大，或者废水中含有妨碍管道输送或影响处理厂处理效果的物质，需在工厂内先进行预处理，然后再排入城市排水管道。

1.4. 地表水的污染

地表水的污染主要指由于人类活动产生的污染物进入江河、湖泊、水库、海洋等地表水体，使水体中的水和底泥的物理、化学或生物群落组成发生变化，降低水体的功能使用价值的现象。

地表水污染的主要污染物来源于城市污水和工业废水。主要污染物有病原体、有机污染物、无机污染物、热、放射性等。

河流污染的特点是污染程度随径流量变化，污染物扩散快，污染影响大。湖泊(水库)中污染物会长期滞留，改变水体状况，并造成危害，其污染的主要表现是水体富营养化。海洋目前受污染最严重的是靠近工业发达地区的海域，其特点是污染源多，污染持续性强，危害大，污染范围大。石油泄漏引起的油污染对海洋始终是一个威胁。

过去人们的注意力主要集中在水污染后对人体健康的影响，今天人们除了关心人体健康外，还担心水污染会影响水生生物和水生生态系统的稳定性。

1.5. 地下水的污染

地下水的污染主要指由于人类活动引起的地下水化学成分、物理性质和生物学特性改变而使水质质量下降的现象。地下水中所含的成分取决于水源和地下水在流动过程中与土壤、岩石的相互作用。由于自然因素引起的“矿化”或“异常”不视为污染。例如，在沼泽、湿地和泥塘下面的地下水呈酸性；水流通过白云石和石灰层时成了含钙和镁的硬水。

在同一个流域内污染地表水的活动可能也使地下水受到污染。地下水受污染的主要原因有：(1) 过度开采地下水，引起地下水水位下降，沿海地区海水倒灌；(2) 农业生产中大量使用化肥、农药以及禽畜饲养场废物和污水灌溉等，污染物渗入地下水中；(3) 受污染的地表水体或废水渠、废水池、废水渗井等连续渗漏；(4) 城市和工业固体废物的填埋地和堆放地的沥滤液下渗污染地下水；(5) 石油漏损和石油勘探开采地区的盐污染。

地下水一经污染后，总矿化度、总硬度、硝酸盐、氯化物含量升高，有毒物质增加，溶解氧下降，有时还会出现病原体。地下水的污染难以发现，难以治理，难以恢复，影响供水水质，加剧水资源短缺，应限制开发，合理利用，

保护地下水资源。

2. 水污染防治

2.1. 基本途径

水体的污染，主要是由于工业废水和城市污水的排放造成的，而工业污染负荷又占全部污染负荷的 70%～80%。因此，要控制和进一步消除水体的污染，必须从控制废水的排放入手，将“防”、“治”、“管”三者结合起来。

2.1.1. 推行清洁生产

发展中国家在经济发展和环境保护所面临的突出问题是资源紧缺、浪费严重和污染加剧。清洁生产是促进环境与经济协调发展，走持续发展道路的重要措施，是国内外近 20 多年来工业污染防治经验的总结，也是以提高资源利用水平、减少污染物产生量和排放量为目标、既有经济效益、又有环境效益的预防工业污染的战略性措施。1990 年美国颁布了《污染预防法》，正式宣布预防污染源头削减（即清洁生产）是美国的一项基本国策。1993 年 10 月中国在上海召开的第二次全国工业污染防治工作会议上，认为工业污染防治在思想上要实现“三个转变”，即在污染防治基本战略上，要从侧重于污染的末端治理逐步转变为工业生产全过程控制；在污染物排放控制上，要由重浓度控制转变为浓度与总量双轨控制；在污染源治理上，要由分散的点源治理转变为集中控制与分散治理相结合。并认为清洁生产是环境与发展对策的重要组成部分，更加突出了预防为主的方针，是防治工业污染的重要措施[9]。

清洁生产是在无废、少废的清洁工艺基础上发展起来的。清洁生产是指以节能、降耗、减污为目标；以管理、技术为手段；实施工业生产全过程控制污染，使污染物的产生量、排放量最小化的一种综合性措施。目的是提高污染防治效果，降低污染防治费用，消除或减少工业生产对人类健康和环境的影响。

清洁生产包括以下一些主要内容[3,10]：

(1) 选择无污染、少污染的替代产品和清洁的工艺、设备。如吉林染料厂过去沿用铁粉还原法生产苯胺和邻甲苯胺，污染严重。1986 年改为加氢还原法，每年可减少 30 余万 m^3 废水和大量铁泥，从而结束了铁泥黑水对厂区和松花江的污染。又如北京橡胶一厂再生胶引进动态油法设备，代替原来的水油法，每年消除 $4\times10^5m^3$ 的高浓度含硫废水，同时单位产品的电耗降低 40%。

(2) 选择无毒、低毒、少污染的替代原材料和能源。如采用无氰电镀工艺代替有氰电镀工艺，可使废水中不含氰化物，并可改变职工在有毒、有害原材料以及有污染的生产环境中工作和操作，避免对健康造成的威胁。又如北京染料厂改苯酞普铜生产工艺，用无毒溶剂代替三氯苯，杜绝了多氯联苯的产生。

(3) 加强工艺设备、原材料储运和生产组织管理，减少物料的流失、泄漏事故。如大庆石油化工总厂将环境保护工作纳入企业生产经营管理的各个过程，实施全员、全方位、全过程环境管理，实行厂内排污总量收费等制度，形成了比较完善的企业内部环境管理机制，污染控制取得明显成效。此外，还可避免末端处理可能产生的风险，如填埋、储存的泄漏、焚烧产生的有害气体、污泥处理产生的污泥等造成的污染等。

(4) 开展生产过程内原材料的循环再用和回收利用，提高资源、能源的利用水平。如吉林造纸厂 1963 年就建成全国第一套碱回收装置，碱回收率可达 90%，生产用碱可以全部自给。1986～1990 年期间又进一步完善了纸机白水循环系统，从而降低了制浆造纸用水的单耗，既节约了用水，又降低了污染负荷。通过节能、降耗、减污，既降低了产品成本的废水处理费用，又提高了企业的经济效益。

(5) 结合技术改造，更新污染严重的工艺和设备。如吉林染料厂 1992 年在该厂原有含硫废水处理装置的基础上，增加了二氧化硫吸收设备，解决了该厂含硫废水直接排入松花江的污染问题。

(6) 对必须排放的污染物实行废物综合利用，变“废”为宝。如吉林造纸厂从荷兰引进长窑回收白泥装置，白泥处理率可达 98.18%，每年回收白泥 25kt。不但根治了白泥对松花江的污染，还取得了可观的经济效益。为了对造纸废渣进行综合利用，该厂从德国引进了两台废渣锅炉，每年可生产蒸汽 120kt。又如上海市杨浦区建立了废酸碱交换中心，以废物交换方式将区内化工、冶金、轻工、纺织等 30 余厂的废酸、废碱进行社会化集中利用、处置，解决了企业间的综合利用，3年经济效益达到140万元。

(7) 对必排的少量污染物进行高效、低费用的处理和处置。通过清洁生产和生产全过程控制，使必须排放的污染物减少 50%以上，末端处理和处置的负荷大大减轻，处理和处置设施的建设投资和运行费用大大降低。

潍坊第二印染厂由于印花生产线的扩建和产品转产，废水的浓度增高，且增加了难于降解的化学浆料聚乙烯醇组分，原有废水处理系统难以正常运行。1990 年完成了以厌氧酸化-好氧-生物炭为主要工艺的处理流程，在充分利用原有构筑物的同时，增添了厌氧酸化池，扩建了生物氧化池，完善了原有的混凝沉淀系统，并按照排放水与回用水的不同出水指标设置了生物炭池。回用水经加氯消毒后直接供生产车间使用[11]。

2.1.2. 合理利用环境自净能力

环境自净是受污染的环境在物理、化学和生物等自然作用下污染物浓度或总量的降低过程，通常又称环境

自净能力，这是消除环境中污染物的一个重要途径。按作用机理可分为物理自净、化学自净和生物自净三类。物理自净指环境中污染物的浓度或总量的减少，是由稀释、扩散、淋洗、混合、挥发、沉降等自然界的物理作用所引起的过程。影响物理净化的因素有：环境的物理条件（温度、风速、湿度、雨量等）；污染物本身的物理性质（比重、形态、粒度等）；地形、地貌、水文条件等。化学自净指环境中污染物的浓度或总量的减少是由氧化和还原、化合和分解、吸附和解吸、凝聚、交换、络合等自然界的化学作用造成的。影响化学净化的环境因素有酸碱度、氧化还原电位、温度和化学组分等，污染物本身的形态和化学性质对化学净化也有重大的影响。生物自净指环境中污染物浓度的降低或总量的减少是由吸收、降解、转化、富集等自然界的生物作用造成的。生物净化与生物的种类、环境的水温条件和供氧状况等因素有关。有效地利用环境自净能力，争取以较少的废水治理投资获得较好的水环境质量。

（1）水体自净　水体自净是指受污染的水体由于自

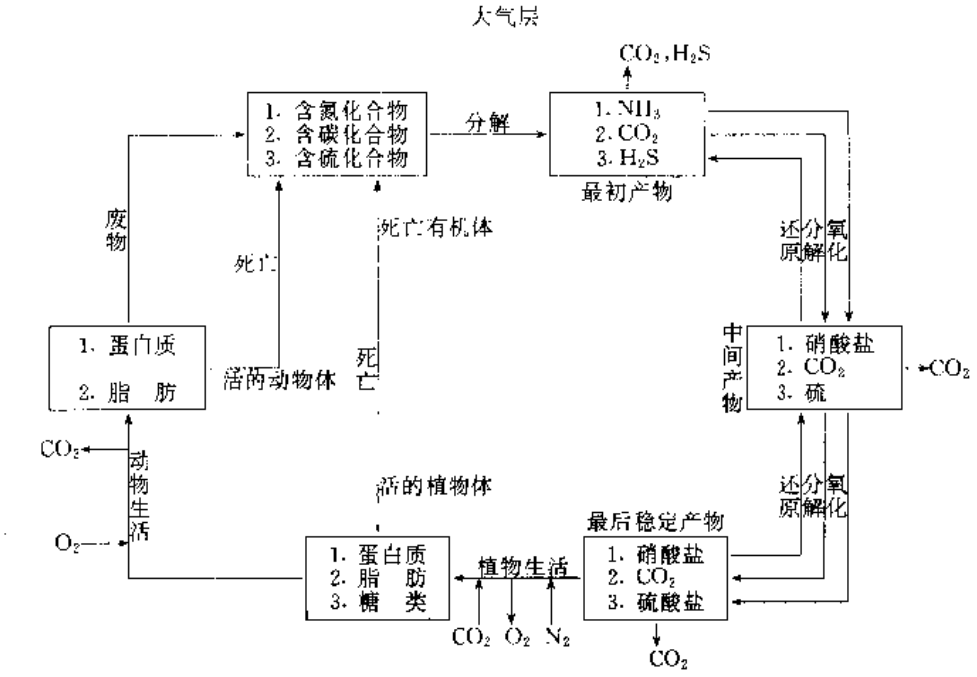


图3　自然界的好氧循环过程

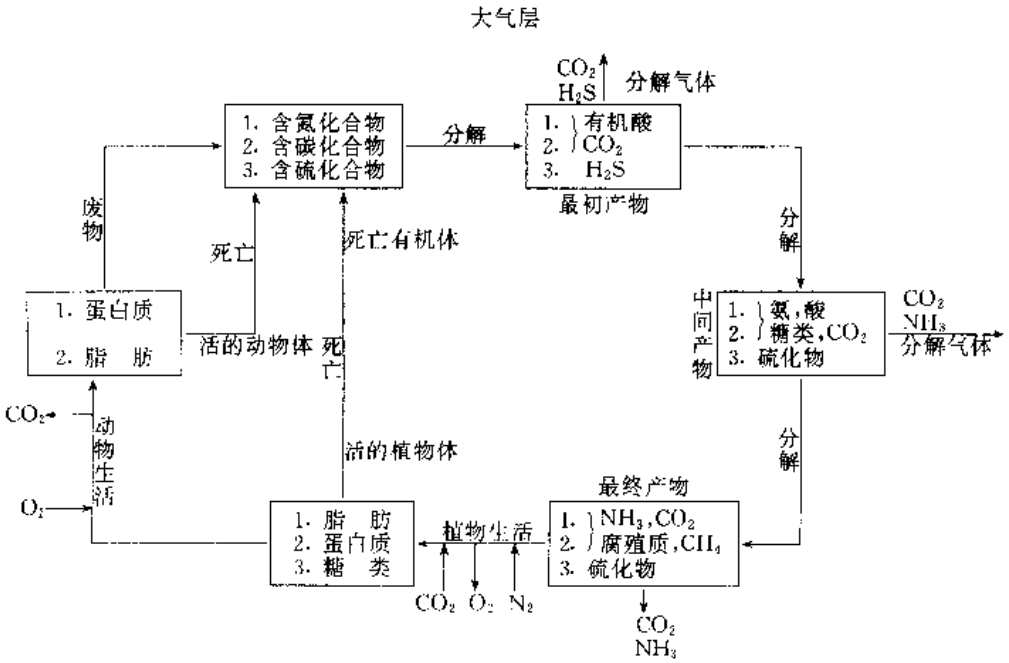


图4　自然界的厌氧循环过程

身的物理、化学、生物等方面的作用，使污染物浓度逐渐降低，经一段时间后恢复和达到受污染前的状态，逐渐从不洁变清的过程，它受很多因素的影响，主要有：水体的地形和水文条件；水中微生物的种类和数量；水温和复氧情况；污染物的性质、浓度以及排放方式等。从控制水体污染角度来看，水体对污染物的稀释，水体中溶解氧的变化规律和微生物的死亡规律是水体自净的主要问题。水体的稀释能力主要取决于河流的推流和扩散的能力。水中悬浮污染物经沉降和吸附而减少，转化为水底淤泥。水温升高可加速化学反应，在温热环境中有机物的分解更为激烈；重金属离子在酸性环境中有较强的活性而利于迁移，在碱性环境中易形成氢氧化物沉淀而利于净化；氧化还原电位对变价元素的净化有重要影响；污染物本身的价态变化直接影响元素的化学性质和迁移转化能力。在氧气充足的条件下，好氧微生物能将废水中有机物分解成二氧化碳、水、氨氮和磷等；在缺氧的条件下，厌氧微生物能将有机物分解成甲烷、二氧化碳、硫化氢等。图 3 和图 4 所示分别为有机体在自然界的好氧循环过程和厌氧循环过程[12]。将废水或处理后的出水排入河流或水体的处置方法就是利用水体的自净能力。

利用稳定塘(氧化塘)净化废水是利用水体自净能力对废水进行处理的一种方法。它利用了微生物、水生植物、水生动物等一系列生物的代谢活动，综合了物理的、化学的和生物的复杂过程，使废水实现稳定化、无害化，并转变为水资源。按照稳定塘中微生物优势群体类型以及塘内充氧状况，稳定塘可分为好氧塘、兼性塘和厌氧塘三种类型。好氧塘利用好氧细菌对进水有机物进行分解，生成的营养性无机物和二氧化碳为藻类所利用；藻类光合作用所产生的氧又为好氧细菌所利用。在这样天然的菌藻共生过程中（图 5），废水得到净化。在兼性塘中（图 6），上层为好氧区，下层为厌氧区，介乎好氧区与厌氧区之间为兼性区。废水净化是由好氧、兼性、厌氧细菌共同完成。厌氧塘有机负荷很高，塘中没有好氧区存在。有机物在塘中的分解过程分为水解、产酸和产甲烷阶段[13]。厌氧塘常用于高浓度有机废水的处理。如果用于城市污水处理，厌氧塘应位于稳定塘系统的首端，继以兼性塘、好氧塘或深度处理塘。

废水的深海排放是利用海水自净能力的一种废水处

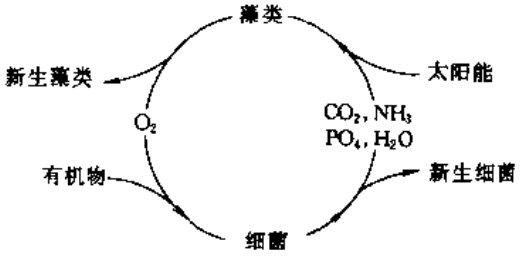


图 5　好氧塘内菌藻共生关系

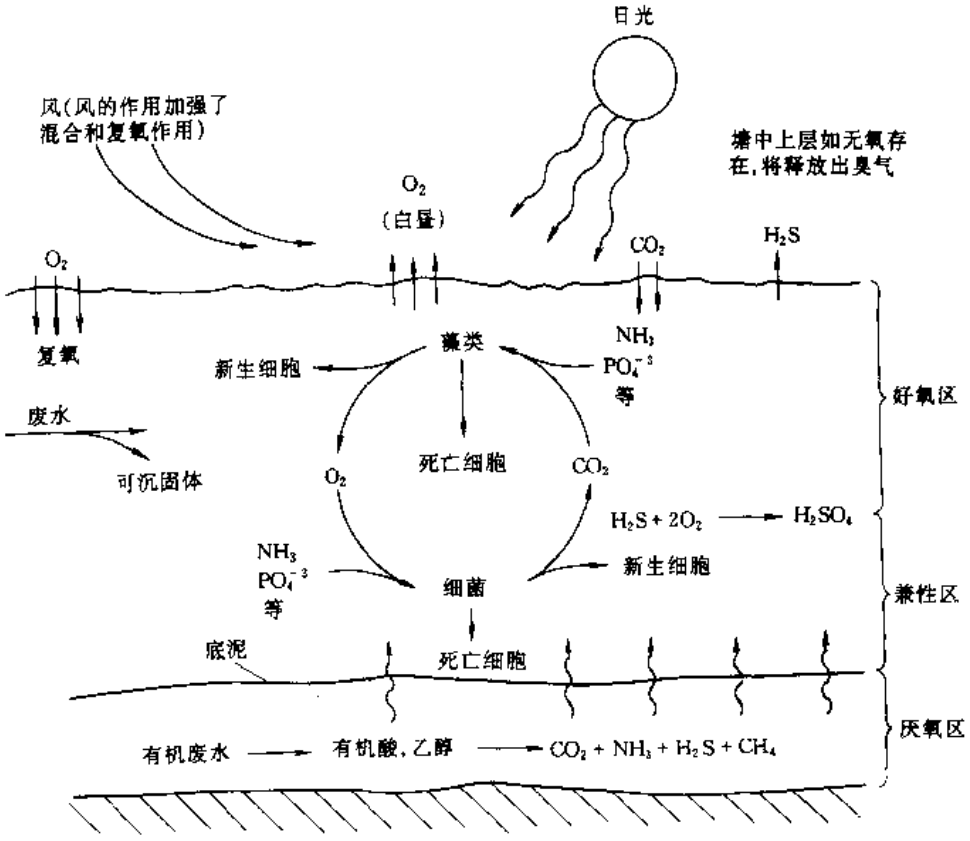


图 6　废水稳定塘

置方法。污染物受到海水中涡流和潮流的影响而不断被稀释和扩散，一部分有机物因受细菌等的作用而降解，有些物质会通过食物链而富集于海洋生物躯体中，也可通过吸附沉淀和离子交换等物理化学过程而浓缩于悬浮物中，最后，又可通过海洋潮流和生物回游而将污染物迁移到远处的其他海域。废水在排放口如有起始稀释度150的条件，可不经任何处理，但为了避免在海面上积聚漂浮物或在海底扩散器中产生沉淀，废水还是要经过预处理或一级处理后再排放为宜[14]。

(2) 土地处置　土地处置是在陆地上处置废水的另一种方法，又称土壤处置或土地耕作处置。土地处理系统是利用土地-作物系统综合的物理、化学和生物的复杂过程，使废水中的有机污染物和无机营养物得到转化和去除，最终实现废水的稳定化和无害化，并能使废水转变为水资源予以再用，因而是一种低费用、低能耗、高效率的废水净化方法，也是一种废水的处置方法。虽因其占地面积大，受气候、土壤和土地利用因素影响等缺点而曾受到冷遇，但是，70年代以来又重新引起了世界各国的兴趣和关注。美国环境保护局已明文规定这些天然的废水净化工艺为“取代技术”和“革新技术”，并采取了相应的经济措施鼓励各地采用[15]。前苏联也提出天然的废水净化系统是小城镇应予优先考虑的处理方案[15]。中国在《关于防治水污染技术政策的若干规定》中，也明确肯定了土地处理系统作用，建议各地根据当地条件优先考虑采用。

一个完整的土地处理系统可包括预处理、水量调节与贮存、配水和布水、土地处理田、植物、排水以及监测等七个部分。其核心部分是土地处理田，处理的主要过程就在这里发生。根据土壤渗透能力的大小，废水土地处理可分为慢速渗滤（图7）、快速渗滤（图8）和地表漫流（图9）三种基本工艺类型。适当改变某些应用条件可构

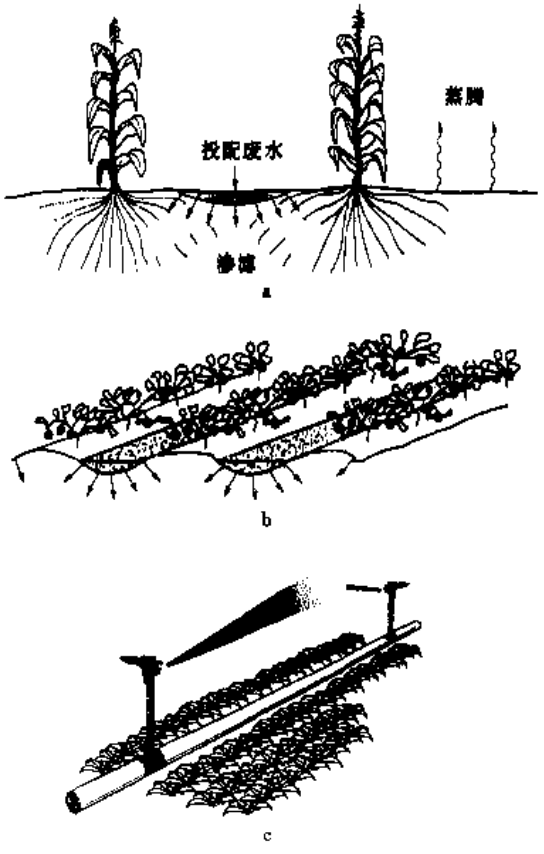


图7　慢速渗滤

a. 水流途径；b. 表面布水；c. 喷灌布水[16]

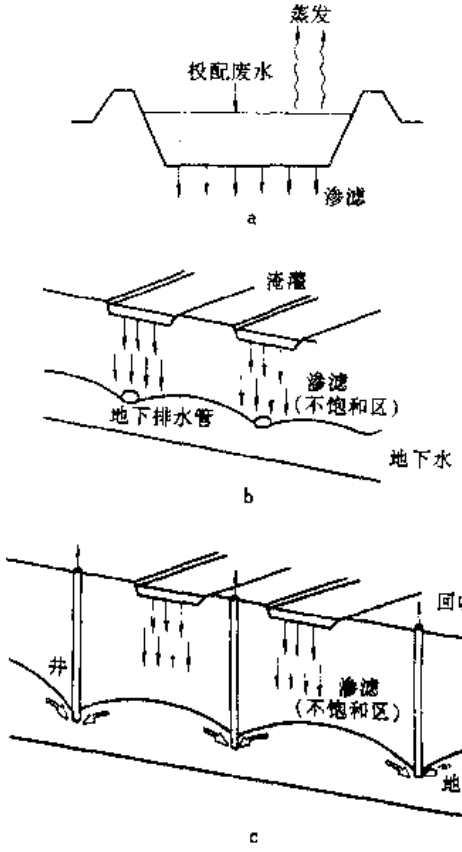


图8　快速渗滤

a. 水流途径；b. 地下排水管集水；c. 井群集水

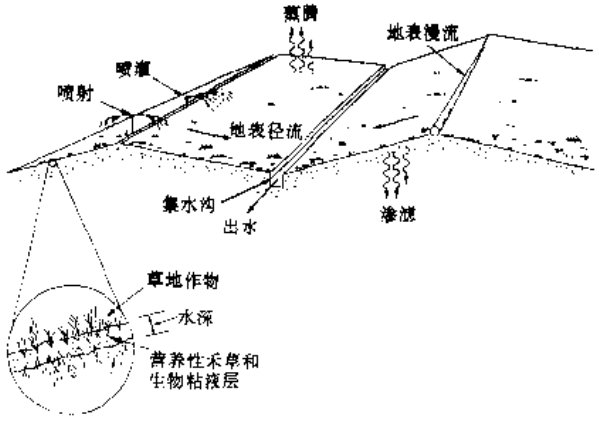


图9　地表漫流

成与上述三种基本工艺类型不同的改良型。坡面较长、坡度较缓、淹水深度较大的、类似地表漫流的成为湿地处理系统；经人工改良和适当构造的快速渗滤系统成为人工土层快速渗滤处理系统；布水系统敷设在地下土层中的慢速渗滤系统则构成地下渗滤处理系统[17]。

2.1.3. 妥善处理城市污水和工业废水

城市环境经过综合整治和企业推行清洁生产后，仍将有一定数量的城市污水和工业废水的排放。为了确保水体不受污染，必须在污水和废水排入水体以前，对其进行妥善处理，使其实现无害化，不致影响水体的卫生性状、生态价值和经济价值。

不同工业废水中所含的污染物的性质各不相同。对于一些含难降解的、不宜集中处理的污染物的废水，应在工厂内或车间内就地进行分散处理，这在技术上是容易办到的，在经济上也是比较合理的。对于与城市污水性质相近的工业废水，或经局部分散处理后不致对城市排水管道和城市污水生物处理过程产生危害的工业废水，应优先考虑排入城市排水管道与城市污水共同集中处理，这样既能发挥规模效益，同时解决区域性、行业性的污染问题，还发挥了企业之间、企业与社会之间在防治污染方面的综合能力。

废水处理需要达到的程度，应考虑合理利用环境自净能力，当考虑处理后的出水再用于工业、农业和其他用途时，则应根据不同用途提出对废水处理的要求。

2.1.4. 加强对水体及污染源的监测和管理

经常的监测和科学的管理包括：对水体卫生特征、经济指标的监测和管理；对工业废水的排放量和废水浓度的监测和管理；对污水处理厂的监测和管理等。

建立水污染防治管理和工业污染防治管理体制，制定污染防治规划，颁布污染防治的技术政策和经济政策、法规和标准，对防治污染实行统一领导和宏观调控，促进环境与经济协调发展，并为公众参与监督提供信息和创造条件。

2.2. 水污染防治方法

废水中的污染物可利用物理、化学和生物等方法来去除。在水处理专业中，利用物理力量来控制的处理方法称之为单元操作。而借化学药剂和生物的活动来去除污染物的方法，则称之为单元过程。

图 10 为废水处理厂流程图中的各种处理方法[18]。

2.2.1. 物理方法

(1) 筛除　筛除是废水处理厂的第一个单元操作。通常是由平行棒、细长棒、格栅、金属网或多孔板等构成各种形状的孔口，以筛除废水中较粗大的漂浮固体和悬浮固体。孔口通常为圆形或矩形，被筛除的固体称为筛除物。

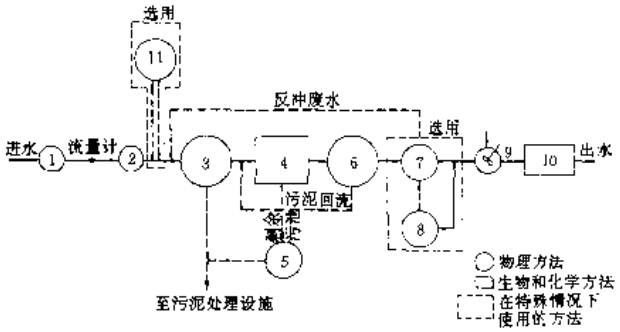


图 10　废水处理厂的各种处理方法

1—筛除和磨碎；2—沉砂池；3—初次沉淀；4—生物过程；5—浮选浓缩；6—二次沉淀；7—出水过滤；8—反冲水箱；9—搅拌器；10—氯接触池；11—离线流量调节

筛除设备按孔口的大小，可分为格栅和细筛两种。格栅多由平行或细长的栅条组成，间隙在 15mm 以上；细筛多由格网组成，间隙在 15mm 以下[19]。格栅和细筛的清除方式，可分为人工清除和机械清除两种型式。

格栅一般用来保护水泵、阀门、管线和其他附属设备，以避免受损害或被堵塞。工业废水处理是否需要格栅，视废水性质而定，一般粒径大于 15mm 的悬浮物，用格栅去除较其他方法经济[19]。

细筛大部分为倾斜的盘式或鼓式。微滤机就是一种鼓式的细筛。转盘式筛网已用以替代初次沉淀池。

筛除物可用粉碎、研磨、厌氧消化、焚烧和掩埋等方法处理或处置。

(2) 流量测定　流量测定系统包括两部分：a. 传感器或检测器；b. 变换装置。传感器或检测器放在水中并受流量影响，变换装置将传感器的信号或读数转换为流量读数。

量水装置甚多，对于未经处理的废水明渠中，最广泛采用的是巴歇尔槽。对于封闭管渠，通常采用的技术有：a. 插入障碍物以产生预期的水头损失或压差，并转换成流量读数。例如测流管、孔板流量计、皮托管、转子流量计和文丘里管流量计；b. 测量流动流体的影响（动量改变、声波透射、磁场变换）。例如磁流量计、超声流量计和涡流流量计；c. 递增流的测定。例如水轮式流量计和螺旋桨式流量计。

为了保证量水设备的特有性能，正确的清洗、维护、标定和记录保管是必需的。

(3) 流量平衡　流量平衡用于克服由于流量变化所引起的操作问题，以改善下游处理单元和过程的性能，并减少下游处理设施的规模和建设费用[20]。

大多数均化池均设置在废水处理厂。在线调节布置

使所有流量均通过均化池，这种布置可使相当恒的组分浓度和流量得到缓冲。离线调节布置中只有超过预定流量的多余流量才分流入均化池，虽然在这种布置中抽水量可减至最少，但组分浓度得到缓冲的程度也大为降低。

(4) 混合 混合在废水处理流程中是一项重要单元操作，包括：a. 一物质与其他物质的完全混合；b. 悬浮液的混合；c. 可混液体的混合；d. 絮凝；e. 传热。例如图10所示的加氯就是废水和化学药品混合的一例。在真空过滤前，化学药品也常与污泥混合，以提高污泥的脱水性。在污泥消化池中，常借混合以确保有机物和微生物的接触。在活性污泥法中的曝气池，必须借搅拌以供给微生物所需的氧气。

混合设备可用扩散空气式的曝气器或机械式的曝气装置。液体混合有多种不同的方法：a. 在明渠的水跃处；b. 在文丘里槽内；c. 在管路内；d. 在水泵内；e. 在静态混合器内；f. 在机械搅拌的容器内。在这些方法中，前四种的混合是在水流中紊流作用下完成。第五种是通过消能所引起的紊流（如分流隔板式混合）。第六种是借助于：a. 转动叶轮造成紊流（如桨板、涡轮、旋桨等）；b. 引入扩散空气造成气动混合；c. 空气和水喷射泵[21]。

桨叶的转动较慢，这种搅拌设备通常用于化学絮凝，一般需15～30min的停留时间。涡轮式或旋桨式搅拌器常用作快速搅拌，以混合化学药品和废水，其停留时间以2～5min为宜[22]。涡轮如设在曝气池内，是用来混合空气和活性污泥；如设在消化池内，是用来混合污泥。旋桨可造成强烈的轴流，以便液体和气体或化学药品的快速混合。

一般混合速度愈大，扰动性愈大，混合效果愈好，相应的输入动力也愈大。因此，每单位体积的动力输入是混合效果的粗略量度。

(5) 絮凝 加凝聚剂或助凝剂帮助沉淀时，需要进行搅拌以增加颗粒接触的机会。转动缓慢的桨叶作温和的搅拌可促进絮凝作用。增加颗粒接触机会可加速絮体生成，然而扰动太大，剪力增强，也会把絮体打碎。因此，必须小心控制搅拌，使絮体的大小适当，以利沉降。目前已知桨端速度在0.6～0.9m/s时，能产生足够的扰动，但不会打破絮体[23]。

(6) 沉淀 沉淀是借重力作用从水中分离比水重的悬浮固体物。这是废水处理中应用甚广的操作。初次沉淀池的沉淀作用，是去除砂粒和粒状悬浮固体；活性污泥法的二次沉淀池是去除活性污泥絮体；化学混凝过程的沉淀池是去除化学絮体；污泥浓缩池是浓缩污泥。大部分沉淀作用的主要目的是制造澄清的出水，但也有用来使颗粒集中成污泥，以便于处理。而污泥浓缩的主要目的为产生浓度高的污泥，使处理费用较为经济。设计沉淀池时，必须兼顾出水的澄清和污泥的浓度。

按颗粒的浓度和碰撞机会，颗粒的沉降方式可以分为自由沉降、絮凝沉降、拥挤沉降和压缩沉降四类（图11）[24]。当沉淀进行时，通常不止一种沉降方式发生，可能四种方式同时发生。

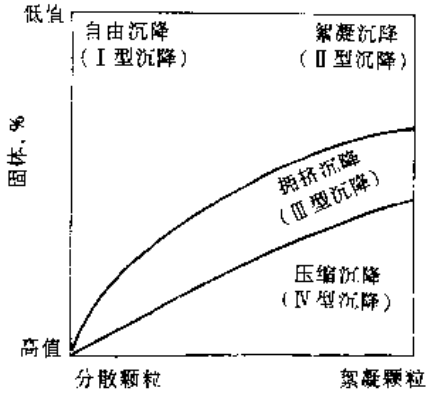


图11 根据悬浮物含量和颗粒特性区分的四类沉降现象

Ⅰ型沉降（自由沉降）：悬浮固体浓度低，沉淀时颗粒单独沉降，不与邻近颗粒碰撞，砂砾的沉淀就是属于这一类型。沉降时维持等速，并不受其他沉降颗粒的阻碍，沉降速度只是液体和颗粒性质的函数。

设计沉淀池时选择一临界速度为V(m/s)的颗粒为标准，使在废水中所有颗粒大于或等于此沉速的都可被去除，因而上清液的流量Q(m^3/s)为：

$$Q=AV$$

式中 A——沉淀池的表面积，m^2。

由上式可知在Ⅰ型沉降中，流量与深度无关。上式可改写作：

$$V=\frac{Q}{A}=\text{溢流率}$$

由此式可知，溢流率或表面负荷和沉降速度相等。

对于连续流沉淀池，应有足够的长度和停留时间，使沉降速度为V的颗粒能沉降到池底。设计的沉降速度、停留时间和池深的关系为：

$$V=\frac{\text{池深}}{\text{停留时间}}$$

在实际情况下，设计应考虑的因数还包括进口和出口的紊流、短流、污泥贮存和由于刮泥设备运行中所引起的速度差。

Ⅱ型沉降（絮凝沉降）：浓度较低的悬浮固体物，在沉降过程中固体物相互碰撞或絮凝，使颗粒的质量增大，沉降速度加快。原污水中的悬浮固体在初次沉淀池上部的沉降现象就属于这一类型沉降。絮凝作用的发生是依碰撞机会而定，而碰撞机会又随溢流率、池深、速度梯度、颗粒的大小分布与浓度而变。

确定絮凝沉降的效果需要借助于沉淀柱分析。考虑到实际沉降情况的理想性，从沉淀柱试验获得的设计沉降速度或溢流率通常乘以系数 0.65～0.85，而停留时间则乘以系数 1.25～1.5[25]。

离散颗粒在沉降中，颗粒去除率直接与沉降速度有关，而与池深无关。因此，理论上沉淀池可以建造得尽可能浅，遂有斜板和斜管沉淀池的发展，为了使沉泥可以自清，并且不降低沉降效率，斜板和斜管与水平成 45°～60° 的倾角[26]。

Ⅲ型沉降（拥挤沉降）：中等浓度悬浮固体物在沉降时，颗粒间的引力足够妨碍邻近颗粒的沉降（受阻沉降），使颗粒间保持固定位置，而成团沉降过程。沉降过程中，固体与液体有明显的界面。因此，又称成层沉降或区域沉降。给水悬浮澄清池和升流式污泥层反应器都是利用悬浮泥渣层或悬浮污泥层使泥水分离。

图 12 所示是活性污泥液在量筒内的沉降情况[27]。待其静置一段时间后，在上部形成一个比较澄清的水层。分散而较轻的颗粒以如前述的自由沉降或絮凝沉降的方式下沉。在不同程度透明的上部区和拥挤沉降区之间形成一个可识别的界面。拥挤沉降区的沉降速度是颗粒浓度及其特性的函数。当沉降继续时，由颗粒组成的一个压缩层开始在沉淀柱底部的压缩沉降区内形成。利用静态的沉淀柱试验可以确定拥挤沉降与压缩沉降发生时悬浮液的沉降特性，从而可得到需要的沉淀池和浓缩池的面积。

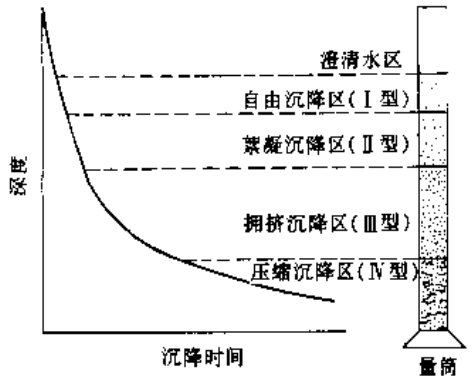


图 12　活性污泥液沉降示意图

Ⅳ型沉降（压缩沉降）：悬浮液浓度增大至颗粒相互接触并部分地受到压缩物质支撑的结果。通常发生在污泥的最低层。污泥浓缩池是其一例。

冲刷流速在沉淀操作上相当重要。排水管道必须保持足够的流速以避免颗粒在管道内发生沉淀，而沉淀池的水平流速不可太大，以免池底沉淀物被冲刷。

（7）加速重力分离　上述沉降作用均发生在恒定加速场的重力条件下。可沉固体也可在可变加速场下被去除，例如新发展的一些从废水中去除砂粒的沉砂池，水流从切线方式进入池中，产生涡流流态，在离心力与重力的共同作用下，使砂粒与有机颗粒分离[28]。

（8）浮除　浮除法是用来分离液体中的固体物或液状颗粒。分离是借助通入液体中的细小气泡（通常为空气）来完成的。气泡附着在颗粒上使其浮力大到足以使颗粒上升到水面。比液体密度小的颗粒也能利用此法去除（如悬浮于水面的油）。

废水处理中，浮除法用来去除悬浮固体和浓缩活性污泥。浮除法比沉淀法好，因为微小或较轻颗粒的沉降速度缓慢，若用浮除法，可在极短的时间内除去得更完全。当颗粒浮到表面时可以撇除法收集。为了提高浮除效果，往往投加化学添加剂。如铝盐、铁盐和活性硅无机物，可以用来连结颗粒形成一种易于捕捉气泡的结构。许多有机聚合物也可用来改变气-液或固-液界面的性质。

除含大油滴的废水可采用自然上浮法外，处理废水的浮除法，是以空气气泡为上浮介质。按加入空气方式不同，浮除法有下列两种：

a. 散气气浮　利用转动的叶轮或扩散器，把空气注入液体内形成气泡。此法不适用于处理含细小颗粒与絮体的废水。而对含大油滴的废水，不加混凝剂，叶轮式散气气浮装置有良好的除油效果。

b. 溶气气浮　水中过饱和空气在减压时能以微细的气泡形式释放出来，从而使水中杂质颗粒被粘附而上浮。如果先将空气加压使其溶于水形成空气过饱和溶液，然后降至常压使溶气析出，称为加压溶气气浮。如果将废水在常压下曝气后在真空条件下诱使溶气逸出，称为真空气浮。

当废水所含杂质的浓度非常高时，为了溶解更多的空气，可采用全部进水加压式（图 13）。也可取进水的一部分加压溶气后与其余进水混合并降至常压。此法的优点是装置体积小，动力消耗少；但对含油废水会促进乳化，变得很难处理。对于大的气浮池，取部分处理后的出水将空气加压溶于其中，再与进水合并后降至常压释放出气泡（图 14）。此法优点是不致因破坏絮体而降低处理效果，但动力消耗较部分进水加压法高。压力式溶气气浮池已用来处理工业废水和供污泥浓缩之用。

在真空式气浮装置中，气泡形成、气泡与颗粒的粘附以及气泡和颗粒絮体的上浮都在稳定的环境中进行，絮体破坏的可能性小，整个气浮过程所需能耗最小。但水中溶气量有限，不适用于含有悬浮物浓度大于 250～300mg/L 的废水；另外，它要求有密封的容器，在容器内还需装有刮渣机械，结构复杂[30]。

（9）颗粒滤料过滤　过滤技术已广泛用于从废水生物和化学处理过程出水中进一步去除悬浮固体（包括颗粒 BOD）。

过滤作业包括过滤和反冲洗两部分。在过滤阶段，所有滤池的操作都是相同的；但在反冲洗阶段，由于滤池是

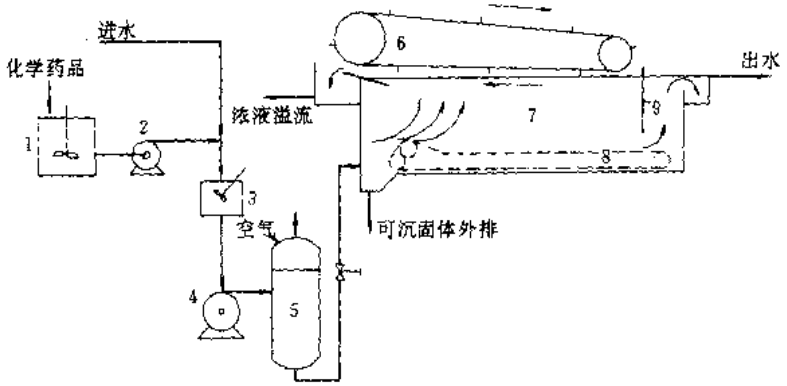


图 13 全部进水加压式气浮池[29]

1—混合池；2—投药泵；3—混合器；4—加压泵；5—压力罐；6—撇沫机；7—气浮池；8—刮泥机；9—挡板

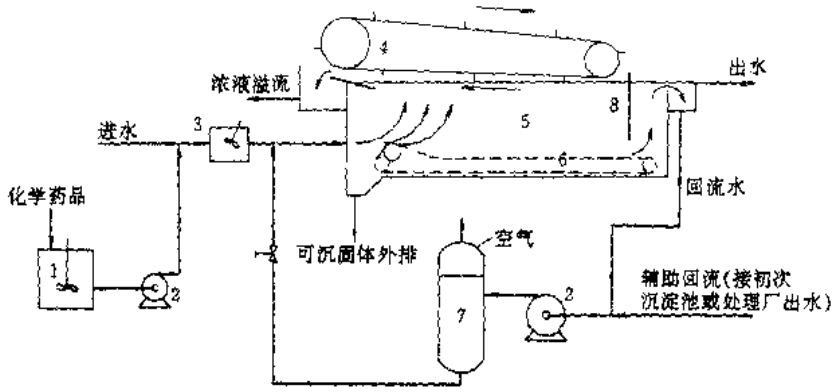


图 14 回流加压式气浮池[29]

1—混合池；2—加压泵；3—混合器；4—撇沫机；5—气浮池；6—刮泥机；7—压力罐；8—挡板

在半连续式还是在连续式条件下运行而操作完全不同。图 15 列出了用于过滤处理过的废水的各种滤池的主要类型[31]。在半连续式过滤作业，废水中的颗粒物借流经颗粒滤料滤床而去除，其去除机理是个复杂过程，包括隔滤、截留、碰撞、沉淀、絮凝、粘附和吸附等中的一个或多个去除机理[32]。待过滤周期终了，用滤后水进行反冲洗，并常辅助以空气擦洗。冲洗排水流入初次沉淀池或生物处理过程。在连续式过滤作业，例如图 15f 的移动桥式滤池和图 15g 的上流式滤池，过滤和反冲洗可以同时进行。在移动桥式滤池，进入废水由重力流经滤料，通过每个砂间下的清水井流出。反冲洗时，槽车及反冲洗罩逐次驾临各个砂间之上，用清水井中的反冲洗泵抽取滤后水反冲砂间滤料，再由冲洗泵抽取反冲洗罩下的冲洗浊水送至冲洗排水槽。当一个砂间进行反冲洗时，其他砂间仍连续进行过滤。在上流式滤池，欲过滤的废水上向流经滤床，砂床同时以反向移动而被连续清洗。利用空气提升器将池底的砂由中心管送入滤池顶部的洗砂机，砂粒上的积聚物由于砂粒间的摩擦和流体剪力影响而被清除，并从堰顶排出，而砂粒还可在洗砂机下部锯齿形通道中作进一步清洗，然后落入砂床。由于滤后出水水位高于洗砂机中水位，因此，通过洗砂机的滤过水是上行流。

图 15 所示均为重力式滤池，以重力作为过滤作用的推动力；如施加压力以克服过滤中的摩擦阻力则为压力滤池。压力滤池（罐）是密闭式的，其操作与重力滤池相同，但使用在规模较小的处理厂中。在深度处理中，过滤常作为活性炭吸附或臭氧氧化的预处理。压力滤池出水水头就能满足其后处理的需要，而不必再次提升。

80 年代以来，日本、中国等均研究采用塑料和纤维球等轻质材料作为滤料的过滤技术。这种滤池具有提高滤速、降低水头损失、延长过滤周期、降低冲洗水量等优

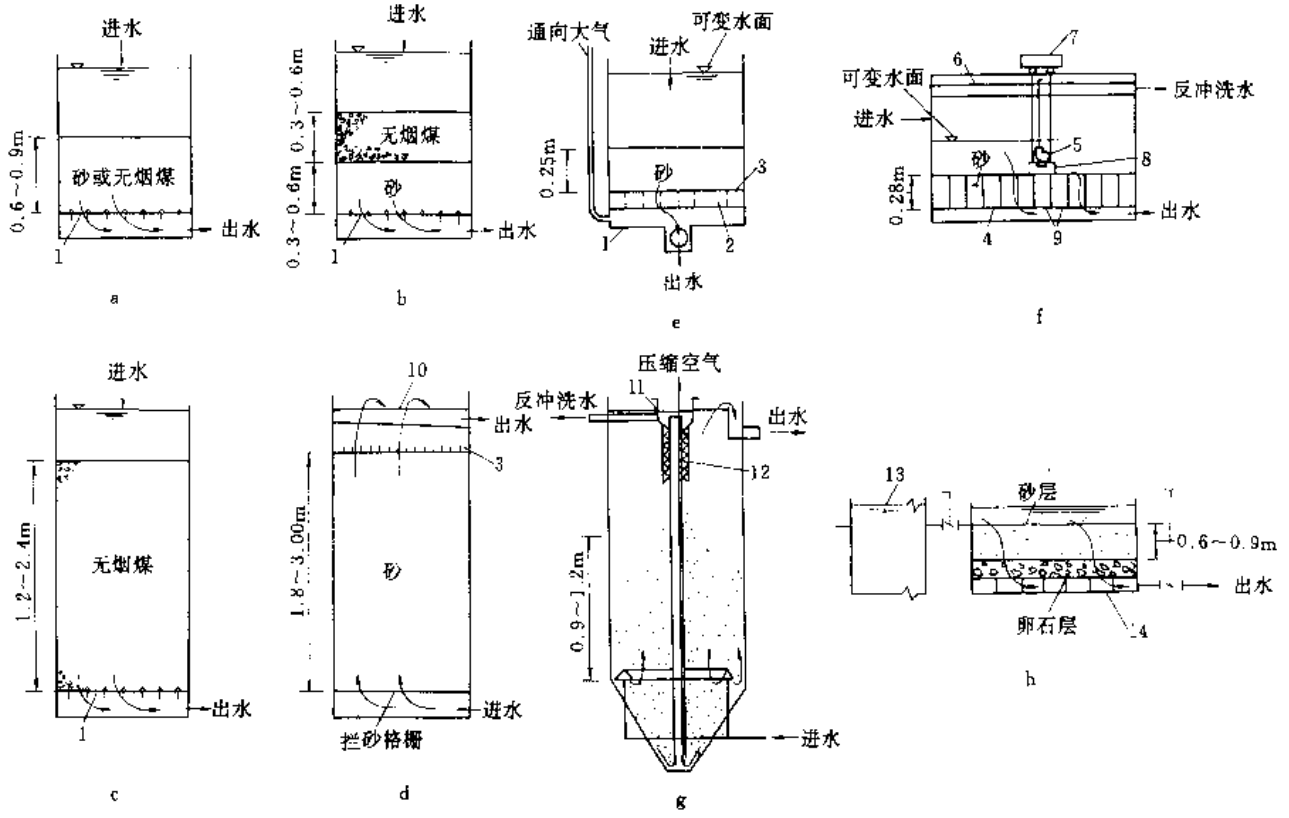


图 15　用于过滤处理过的废水的滤池类型

a. 常规单层滤料下行流；b. 常规双层滤料下行流；c. 常规单层滤料深床下行流；d. 深床上行流；e. 脉动床滤池；f. 移动桥式滤池；g. 连续反冲洗深床上流式滤池；h. 慢砂滤池

1—配水系统；2—送气室；3—拦砂格栅；4—砂粒支承板；5—冲洗泵；6—冲洗排水槽；7—移动桥式反冲洗设备；8—反冲洗罩；9—砂间；10—溢流槽；11—堰；12—洗砂机；13—沉砂池；14—瓦管暗渠

点[33,34]。

（10）挥发性有机物的挥发与空气吹脱　国外曾在废水中检测得多种挥发性有机化合物（例如三氯乙烯和二溴氯乙烷）。这些化合物在废水集水系统和废水处理厂的无控制释放已日益受到重视。

决定废水收集和处理设施中挥发性有机化合物释放条件的主要机理是挥发与空气吹脱。挥发性有机化合物的释放在于它们在气相与水相间的分配直至达到平衡浓度。由于挥发性有机化合物在空气中的浓度极低，因此，挥发性有机化合物通常均由废水中转移到大气中。为了达到某种处理目的，有时将气体（一般为空气）暂时性地通入废水中，从而促使挥发性有机化合物从水相转移入气相。

从废水收集和处理设施排放挥发性有机化合物的主要场所汇总于表 3[35]，其去除程度与各场所的具体条件有关。

控制挥发性有机化合物释放的主要对策有：a. 源控制；b. 减少蒸流的产生；c. 处理设施加罩。加罩后的尾气处理方法有：a. 活性炭或选择性树脂的气相吸附；b. 加热焚化；c. 催化焚化；d. 在锅炉等内燃烧。有关密闭设备的材料防腐蚀资料报道较少。

（11）淘洗　淘洗是从污泥消化池萃取各种化合物的单元操作。操作是用液体加入污泥中，以溶解出某些成分。例如污泥调节前，以水去除消化污泥中某些消耗大量调节剂的可溶性有机物与无机物，通常污泥淘洗的费用高于调节剂节约下来的费用。

图 16 为淘洗流程图[36]。污泥的淘洗可以在单个或多个池子中用一次淘洗或重复淘洗来进行。因为消化污泥的碱度很高，所以通常均以碱度来表示淘洗效果。如果具有碱度 W（mg/L）和总体积为 R 的淘洗水加至每一份湿污泥体积中，又如果淘洗前污泥的碱度为 A（mg/L），则淘洗后污泥的碱度 E（mg/L）能从进入和离开淘洗池之间的碱度平衡来求得。设最后的污泥碱度为 E_n 和淘洗水与污泥的比率为 R，则获得下列一般方程式：

表 3 废水中挥发性有机化合物的来源及其释放方式

来 源	释 放 方 式
污水、废水排放	废液中有少量排放
废水排水管道	水流紊动引起的水面挥发
排水管道附属物	接头处紊流引起的挥发；跌水井和汇流井内的挥发与空气吹脱
泵站	吸水井进口的挥发与空气吹脱
格栅	紊流引起挥发
粉碎机	紊流引起挥发
巴歇尔槽	紊流引起挥发
沉砂池	在常规沉砂池中由紊流引起挥发；在曝气沉砂池中的挥发与空气吹脱
均化池	由局部紊流加强了水面挥发；使用扩散空气时有空气吹脱
初次沉淀池和二次沉淀池	水面挥发；溢流堰、出水渠道和其他排放点的挥发与空气吹脱
生物处理	鼓风曝气活性污泥法的空气吹脱；表面曝气活性污泥法的挥发；局部紊流加强了水面挥发
输水渠道	局部紊流加强了水面挥发；曝气输水渠道的挥发与空气吹脱
污泥气体	污泥气体的无控制释放；污泥气体在不完全燃烧时的排放

a. 单池多次淘洗（n 级）

$$E_n=\frac{A-W\left[\left(\frac{R}{n}+1\right)^n-1\right]}{\left(\frac{R}{n}+1\right)^n}$$

和

$$R=n\left[\left(\frac{A-W}{E-W}\right)^{1/n}-1\right]$$

b. 多池逆流淘洗（n 个池子）

$$E_n=\frac{A(R-1)-WR(R^n-1)}{R^{n+1}-1}$$

和

$$\frac{R^{n+1}-1}{R-1}=\frac{A-W}{E-W}$$

一般采用的淘洗水与湿污泥之比大约为 2∶1。污泥淘洗后将减少化学调节药品的需要量，将使污泥干饼的热值增加并使干化和焚化的需热量减少。淘洗水和消化池污泥液及污泥过滤液一起处理或处置。

（12）真空过滤 真空过滤的功用是为减少生污泥、消化污泥或淘洗污泥的水含量，使污泥中固体含量从5%～10%增加到约 30%，污泥成湿泥饼状，易于搬运。

最广泛使用的真空过滤机是鼓式真空过滤机（图17）。鼓状物的外围用天然或合成纤维布、金属网的过滤介质组成。此鼓状物悬浮、半浸于污泥内，鼓以 30cm/min 或更慢的边周速旋转，由于内部的真空，污泥被过滤介质吸住。所出现的污泥层置于有效真空值 66.66～86.66kPa（50～65cm Hg）下进行干化。吸入真空格内的污泥液从鼓内排除，再与其他污泥液一起处理或处置。鼓上的干饼（通常厚 1.6～6.4mm）用刮刀刮除，然后拿去加热干化、焚化或处置[37]。

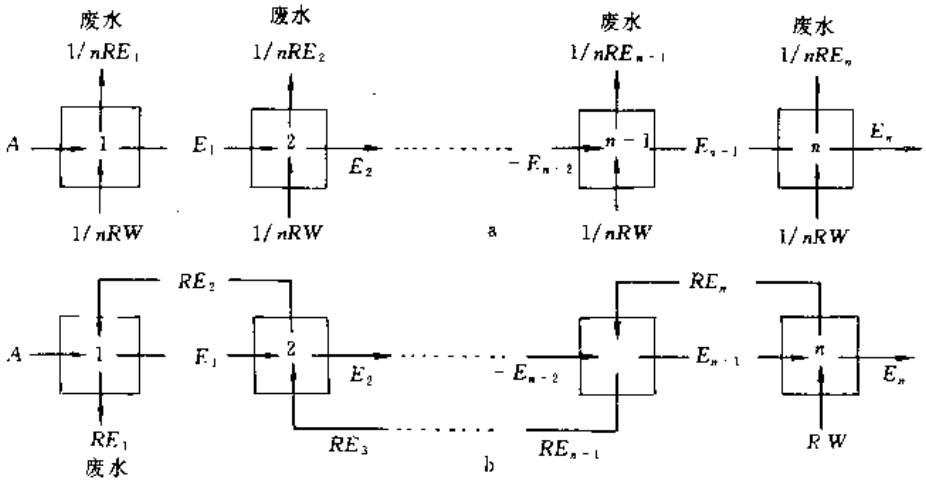


图 16 淘洗

a. 在单池中多次淘洗；b. 在多池中逆流淘洗

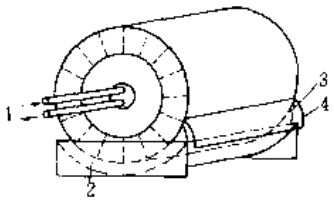


图 17　鼓式真空过滤机
1—气体系统和水力系统；2—贮泥槽；
3—刮刀；4—污泥饼

(13) 热传导　热传导是从一介质到另一介质间热能的传送。用于热传导的单元操作包括污泥消化的加热和污泥干化。

传导是借着金属管来传热的。消化池污泥可以借着池内邻近池壁的加热旋管中的热水加热，也可以借着池外的换热器加热后再送入池内。水温通常低于 60℃ (140℉)，以避免在管壁生成泥饼[38]。外换热器可增加传热效果。生污泥在进入消化池之前可先经换热器被加热后再与池内污泥混合。

(14) 干化　污泥干化是一种把污泥中的水蒸发成气体以减少其水含量的处理方法。在污泥干化场，污泥的水分借蒸气压差蒸发到大气。机械干燥设备是用补助热来增加周围空气的蒸发容量和蒸发的潜热。干污泥的含水量小于 10%[39]。

快速干燥法是在热气存在下经笼式研磨干燥机把污泥磨成粒状或用雾化悬浮技术把污泥喷成雾状。旋转干燥炉已被许多工厂用来干化污泥与干燥或燃烧工业废水。多床焚化炉常用来干燥和燃烧经真空过滤后部分干化的污泥。

2.2.2.　化学方法

在废水处理中，许多化学反应常常进行缓慢，以致它们的进行速率要比它们的最终平衡条件更为人们所关注。这对曝气作用、生化需氧量的去除、消毒、氯化以及污泥消化等过程都是正确的[40]。大多数化学反应的速率都依温度的增高而增加。大约每当温度增高 10℃，反应速率就增加一倍。

(1) 化学沉淀　在废水处理中，化学沉淀包括加入化学药品以改善处理厂的操作并去除废水中的特别组分。此法除用来提高悬浮固体和生化需氧量的去除率外，还可有效的除磷或脱氮，如与活性炭结合使用，可以去除不易被生物降解的有机物。化学沉淀的结果常使废水中的溶解组分增加，这对处理过的废水进行再用时造成困难。另一缺点是运行费用较大，有些化学药品的费用又与能源价格相关联。

普通沉淀只能去除 50%～70%悬浮固体和 30%～40%的有机物；化学沉淀可去除悬浮或胶体状态的固体物，能去除 80%～90%的悬浮固体，40%～70%BOD_5，30%～60%COD 和 80%～90%的细菌[41]。

废水处理中常用的化学药品有硫酸铝（明矾）、硫酸亚铁（绿矾）、硫酸铁、氯化铁和石灰。所投加的化学药品是可溶性的，同废水中的有关物质反应并使之沉淀。高分子聚合物也用作混凝剂。

在废水中投加硫酸和二氧化硫是为了中和碱度；投加石灰是为了中和含有无机酸和酸性盐类的废水或是补助水中碱度的不足。在含有钙、镁的酸性碳酸盐碱度的水中，投加硫酸铝、硫酸铁或氯化铁可生成不溶性氢氧化铝或氢氧化铁絮体，将水中悬浮固体夹带而沉淀。硫酸亚铁与石灰并用亦有同样效果，但不宜用于腐化的污泥和溶解氧不足的工业废水。单独用石灰作沉淀剂，可产生碳酸钙沉淀。废水处理过程中，石灰使用量不足，则处理后出水不会太澄清；如使用过多的石灰，也会使一些悬浮有机物被氢氧化钙溶解，结果使处理后出水比未处理水更糟。

磷酸盐能借多价金属离子以沉淀法除去[42]。最常用的金属盐是氯化铁和硫酸铝，硫酸亚铁和氯化亚铁也可用，聚合物与铁盐和铝盐联用也很有效，石灰因贮运、投配、污泥等问题应用较少。除磷可发生在处理流程的不同地点（图 18）：预沉淀的化学药品投加在初次沉淀池前，沉淀了的磷从初沉池污泥中排除；共沉淀的化学药品投加在 a. 初沉池出水；b. 活性污泥法混合液；c. 生物处理过程出水(在二次沉淀之前)，磷由剩余污泥中排出；后沉淀的化学药品投加在二次沉淀池出水，磷从另外的沉淀设备或滤池中排除[43]。

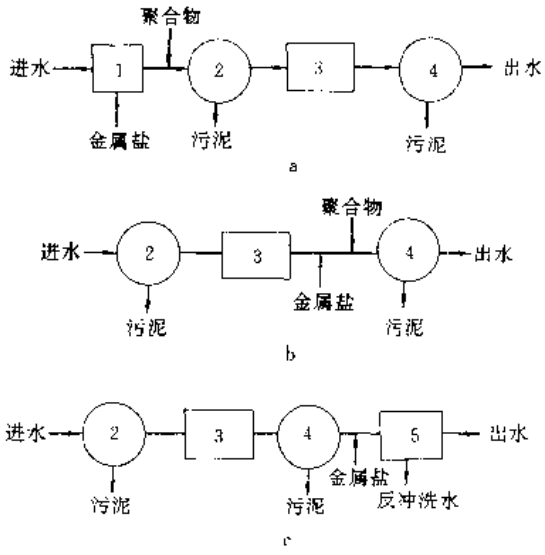


图 18　除磷流程图
a. 预沉淀；b. 共沉淀；c. 后沉淀
1—快速混合；2—一次沉淀池；3　曝气池；
4　二次沉淀池；5—三级滤池

(2) 气体传输 气体传输是废水处理过程中的一个重要部分。例如：a. 活性污泥法、生物滤池和好氧消化等好氧处理都是依靠它来供给足够的氧气；b. 氯气必须溶解于水中才能达到消毒的目的；c. 脱氮过程中包括将氮转化成氨，再将氨气从水中传送到空气中；d. 对于陈腐的废水输送到处理厂时，则在预曝气池或曝气沉砂池中先将空气加入，以减少臭味，并改善处理能力。

被广泛采用来解释气-液传质模型的是双膜理论(图19)[44]，该理论是依据在气-液界面存在两层薄膜（一层是液体，一层是气体），提供了气体分子在液体与气体两相之间通过的阻力。从气相传送到液相的阻力，对溶解度低的气体，传输主要阻力在液膜；高溶解度的气体，传输主要阻力在气膜；中等溶解度的气体，两层薄膜均有传输阻力。一般来说，气体传输速率与溶液中气体的平衡浓度和存在浓度差成正比。而溶解在液体中气体的平衡浓度则是在接近液体的气体分压的函数。

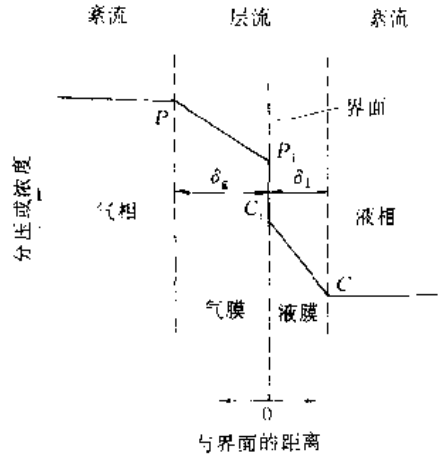


图19 双膜理论

除分压以外，能够被液体取得的气体量，依溶解气体所进行的反应情况而定。例如，氯与水反应生成HCl和HOCl，因此能被水大量地吸收。而氧分子不能与水分子起反应，所以能被水吸入的量较少。为了满足好氧处理需要足够的氧气，利用气泡导入水中供给氧，以增加额外的气-液界面。水的搅动可减少液膜的厚度，降低传输阻力，使输送的溶解氧很快扩散。在活性污泥法曝气池内，空气沿着一边导入，使液体产生螺旋流动，而携带小气泡横过表面，就增加了空气接触时间并连续地将新鲜液体曝露于大气中，以吸收空气。

(3) 吸附 吸附指在两相系统的界面上气体或溶质浓度的变化。本节仅讨论以液-固为界面的吸附。吸附是溶液中分子由化学和物理的结合力而附着于固体表面上，分子被称为吸附物，而固体被称为吸附剂。假如在吸附物和吸附剂之间的结合力很强，则吸附主要是靠化学吸附，是不可逆的。另一方面，假如结合力很微弱，则吸附靠范德华力，这种吸附为物理吸附。用这种方法吸附的分子只要改变溶液的浓度即可很容易被移开，因而是可逆的。物理吸附经常发生在利用活性炭去除废水中某些成分的过程。粒状炭(下流式炭柱和升流式炭柱)和粉状炭均可用于废水处理。

能被吸附剂所吸附的吸附物数量是吸附物浓度C和温度T的函数。一般被吸附的数量在一定温度下是C的函数，其结果称为吸附等温线。常用的费罗因德利奇(Frenndlich)等温线方程[45]是：

$$\frac{X}{M}=kC^{1/n}$$

式中 $\frac{X}{M}$——单位重量吸附剂（炭）所吸附量；

C 吸附后在溶液中吸附物的平衡浓度；

k，n——经验常数。

常数k和n可将$\frac{X}{M}$和C绘于双对数纸上求出。

(4) 消毒 消毒是消灭致病有机体的一种操作。在消毒过程并不能破坏所有的有机体，灭菌才能破坏所有的有机体。

在应用消毒剂时，要考虑到以下因素：①接触时间。一般来说，接触时间愈长，杀菌数也愈多；②化学药剂的种类和浓度。同一种化学药剂在一定限度内消毒效果与浓度有关；③物理性消毒剂的强度和性质。例如用热和光来消毒废水，其效力是强度的函数；④温度。增加温度能有更快的杀菌力；⑤有机体的浓度。有机体的浓度愈大，杀死致病菌所需的时间愈长；⑥有机体的种类。如活的生长细胞很容易被杀死，而孢子抵抗力特别强；⑦悬浮液的性质。例如有些有机物会与氧化剂作用而减低消毒剂的效力；又如浊度会吸收消毒剂和保护内部细菌，从而降低消毒剂的效力[46]。

在氧化剂中，氯是最常用的消毒剂。溴有时用于游泳池水的消毒，碘被用来消毒少量的饮用水，但均不用于废水处理中。臭氧对于消除废水水臭最为有效，并且也有脱色效能，在废水高级处理中，可用以去除可溶性难降解有机物。金属离子中，银离子在微量浓度时，具有显著的杀菌性质；铜离子是强除藻剂，但又是弱杀菌剂。高度碱性或高度酸性的水也能破坏致病菌。

当氯以气体的形式加入水中时，产生水解和电离两种反应，分别以HOCl和OCl^-存在水中，统称为游离性有效氯。当溶液中的游离性有效氯与在水中的氨产生反应，而形成氯胺（在连续置换反应中形成NH_2Cl、$NHCl_2$和NCl_3）。在大多数情况下，两种主要反应产物NH_2Cl和$NHCl_2$，通常被称为化合性有效氯。

当氯加入含有氨的废水后，出现图20所示现象。一些还原性化合物（如Fe^{2+}、Mn^{2+}、H_2S和有机物）与氯反应，把大多数的氯还原成氯离子（图中A点）。在图中

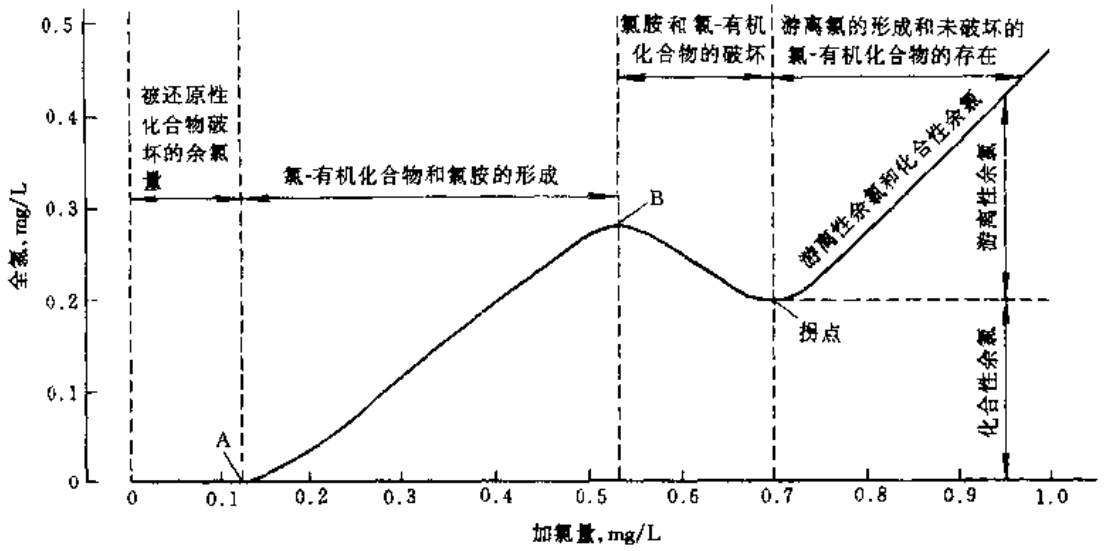


图 20　拐点加氯法中所得到的一般曲线

A 点与 B 点之间，氯继续与氨反应生成氯胺。在 B 点和拐点之间，一些氯胺将转化为三氯化氮，其余的氯胺将被氧化成一氧化氮和氮，而氯被还原为氯离子。若继续加氯，所有氯胺均在拐点被氧化。继续加入足够量的氯以获得游离性有效余氯，确保消毒效果。加氯量必须使余氯量达到某一水准，称为需氯量。在大多数情况下，加氯消毒后水的 pH 值会稍降[47]。

废水中某些有机组分对加氯处理有干扰，很多这些有机化合物能与氯发生反应，形成有长期不良影响的有毒化合物（如可疑的致癌物质三氯甲烷），为了消除其影响，需要对加氯处理后的废水进行脱氯。常用的脱氯剂是二氧化硫气体，活性炭也曾使用过，其他化学药品还有亚硫酸钠和焦亚硫酸钠。

二氧化氯是另一灭菌剂，其消毒能力等于或大于氯的作用，对病毒灭活较氯更为有效。二氧化氯的残余及其最终产物较余氯容易降解，也不与氨形成有毒的氯胺。废水用二氧化氯消毒后也可用二氧化硫来脱氯。过去因二氧化氯的消毒费用较高而在废水消毒中考虑不多。

通过物理方法（加热、光照、机械、辐射等）也可进行一定程度的消毒[48]。

(5) 热分解　热分解包括：①用干式燃烧（焚化）或湿式氧化法使全部或部分有机物氧化成主要为二氧化碳和水的最终产物；②用热解（高温分解）或贫氧燃烧法使有机物部分氧化和挥发。热分解的主要优点是减容、破坏致病菌和有毒化合物，并可回收能量。缺点是建设与运行费用高，需有熟练的运行管理人员，产生的残余物（空气中散发物和灰）对环境有不利影响，残余物（有害废物）的处置也是问题。进行热分解处理的对象通常包括高浓度有机物废水及生物处理后的污泥（通常为已脱水而未经处理的污泥）。

a. 干式燃烧　污泥焚化是把所有的有机物完全燃烧。焚化可在多床焚化炉进行，炉中温度保持 760℃（1400℉）以上，以防止发生臭味[49]。另一种形式是将干化污泥吹入炉中，以灼热的空气导入，使污泥在瞬间发生燃烧。又一种形式是污泥在流态化中高温燃烧。

b. 湿式氧化　在高温及高压下，液状污泥与压缩空气一起导入压力反应器中，有机物即被氧化。此法最先用来处理纸浆废水，现经修改后以处理初次污泥和浓缩池污泥。其燃烧是不完全的，约为完全燃烧的 80%～90%[50]。因此，在最终产物内，还留有有机物和氨等物质。

c. 热解　热解是有机物在无氧条件下加热和（或）加压后发生的分解蒸馏、加热裂解和冷凝反应。热解后产生三种主要组分：气流主要含氢、甲烷、一氧化碳、二氧化碳和其他气体；焦油和（或）油流，并含醋酸、丙酮和甲醇；木炭包括纯碳和其他惰性物质。部分热解（通常称作“贫氧燃烧”）是不完全燃烧，发生在供氧不足的燃烧情况（可在多床焚化炉进行），燃烧产物为可燃气体、焦油、油类和固体炭[51]。

(6) 离子交换　离子交换是溶液中的一种离子从不溶物质内取代另一种离子的处理方法，可分为间歇式和连续式。间歇式是把废水和树脂放在反应槽内搅拌，直到反应完成。然后以沉淀方式取出树脂，进行再生后再用。连续式是把树脂装在交换床上或填充柱内，通入废水。

有悬浮物的废水，先要澄清，以免交换床堵塞。另外，离子交换树脂受污染后寿命也要缩短。

在氮的控制中，天然沸石可用来去除废水中的氨。以 $Ca(OH)_2$ 做再生剂，从沸石上去除的 NH_4^+，因 pH 高而转变成 NH_3，并通过气提塔而除去[52]。

在去除溶解性无机物质时，此法最广泛使用于水的

软化，阳离子交换树脂的钠离子替代了水中的钙与镁离子，由此降低了硬度。用于减少总溶解固体时，同时使用阴离子和阳离子交换树脂。废水先流经阳离子交换器，出水再流经阴离子交换器，于是溶解固体被氢离子和氢氧离子替代。阳离子交换树脂用强酸再生，阴离子交换树脂则用氢氧化钠再生。

如果废水中含有多种有害或有用离子需分别回收利用时，宜利用离子交换树脂的选择性，采用多级处理，分别回收各种离子。这时，常需稀释废水，降低离子浓度。

在废水再用中，用离子交换法处理一部分废水，再将之与未经离子交换法处理的废水相掺合，使溶解性固体降至可接受水平。

(7) 膜分离法 膜分离法是利用特殊的薄膜对液体中的成分进行选择性分离的技术。膜分离法包括电渗析、反渗透、超滤等分离技术（另见膜技术）。

膜分离法的特点是被处理的液体没有物相的变化，因而能量转化的效率较高。膜分离法在水污染控制中主要用于水的脱盐、水质纯化、废水的处理与再用、有价值物质的回收、溶液的分离与浓缩等。

电渗析法是利用离子选择性半透膜把溶液中的离子分离（另见电渗析）。在两电极间加上电位差，使之产生电流通过溶液，因而阳离子流向阴极，阴离子流向阳极。由于阴离子交换膜和阳离子交换膜交替排列，因而产生相邻两室一为浓缩盐而另一为稀释盐。溶解固体的去除量与废水温度、通过电流量、离子类型与数量、膜的选择性、废水污垢情况、废水量以及电渗析器的组装有关。用以连续冲洗膜的补充水约占总进水量的10%[53]。为了防止结垢，在浓室加硫酸以保持低pH值。

反渗透是在半透膜高浓度溶液的一侧施加足够的压力（超过溶液的渗透压），使溶剂（废水）从高浓度的一侧移向低浓度一侧流动的过程（另见反渗透）。反渗透的操作压力可高达6900kPa (1000 lb/in²)[54]。反渗透设备由膜、膜组件和高压泵组成。膜材料使用醋酸纤维素和尼龙。膜组件可分为平板式、管式、螺旋卷式和中空纤维式四种。反渗透可去除其他脱盐技术所不易去除的溶解性有机物，主要缺点是价格高昂，并且在处理生活污水方面的运行经验较少，反渗透要求高品质的进水，防止胶态物质对膜造成污染或在膜面上产生污垢。通常对二级处理出水的预处理采用化学澄清与多层滤料过滤，或采用多层滤料过滤与超滤。此外，有时采用除锰除铁，进水pH调整至4.0～7.5等措施，以减少污垢的形成，并定期对膜进行化学清洗。

超滤是利用半透膜借助外压力使溶液中的胶态物质和溶解物质筛滤的过程。超滤的膜材料和膜组件与反渗透设备基本相同，但操作压力通常低于1034kPa (150 lb/in²)[54]。超滤一般用于去除胶态物质和分子量超过5000的大分子。超滤可去除水溶液中的油和从有色胶体中去除浊度，也可用作除磷的处理方法。

2.2.3. 生物方法

(1) 微生物的代谢与增长 废水生物处理的目的是去除非沉降性胶态固体并且稳定有机物质。碳质BOD的去除、非沉降性胶态固体的混凝以及有机物的稳定都依靠多种微生物（主要是细菌）来完成。微生物使胶态和溶解性含碳有机物转化为不同气体产物并构成细胞组织。由于细胞组织的比密度稍大于水，因此可借重力沉降使之从处理液体中除去。

有机体为了继续繁殖并维持其功能，必须要有能源和碳源来合成新的细胞物质，无机元素（营养物）如氮、磷、硫、钾、钙和镁也占相当重要地位。微生物最普通的两种碳源是有机物和二氧化碳。有机体能利用有机碳以合成细胞组织的，称为异养微生物。若能从二氧化碳合成细胞碳的，称为自养微生物。合成细胞所需能量由光或化学氧化反应来供给。有机体只能利用光作为能源的，称为光能营养微生物。光能营养微生物可以是异养的（某些硫细菌），也可以是自养的（藻类和光合细菌）。有机物从化学反应获取它们能量的，称为化能营养微生物。化能营养微生物可以是异养的（原生动物、真菌和大多数细菌），也可以是自养的（硝化细菌）。化能自养菌从还原无机化合物（例如氨、亚硝酸盐和硫化物）的氧化中取得能量。化能异养菌通常从有机物的氧化中取得能量。常见细菌代谢作用见图21至图23[55]。

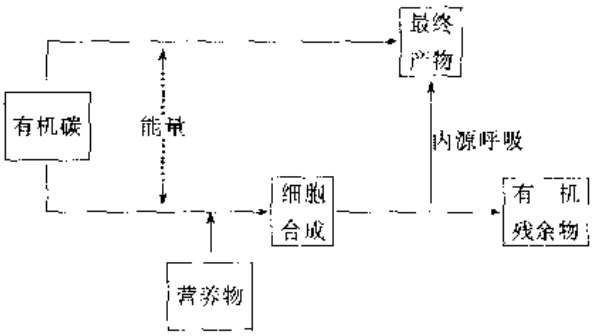


图21 化能异养型细菌代谢

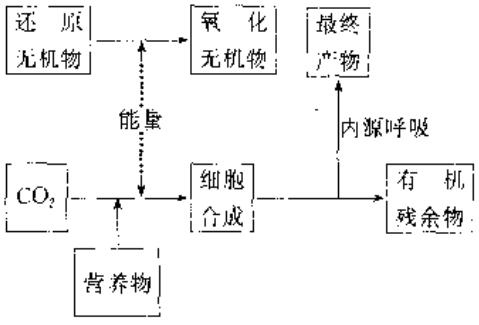


图22 化能自养型细菌代谢

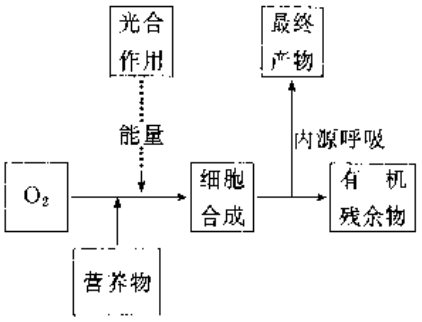


图 23　光能自养型细菌代谢

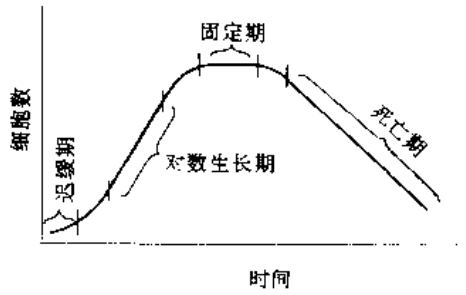


图 24　典型细菌生长曲线

大多数生物处理法的主要目的是减少废水中有机物的含量。化能异养微生物在其中起重要作用，因为除碳源和能源以外，它们还需要有机物。如果处理目的还包括将氨转化为硝酸盐，则化能自养的硝化细菌将起重要作用。一般城市污水中含有相当量的无机和有机营养物，足以供给生物处理用以去除碳质 BOD，但工业废水有时需添加营养物，使细菌获得正常生长，并使有机废物得以降解。

化能异养微生物按照它们的代谢方式可分为呼吸代谢和发酵代谢。在呼吸代谢中，以分子氧作为电子受体，称为好氧呼吸。依靠好氧呼吸以满足其能量需要的微生物只能在有分子氧供给的情况下才能生存，称为专性好氧菌。某些呼吸微生物在没有分子氧情况下以氧化无机化合物（例如硝酸盐和亚硝酸盐）作为电子受体，称为缺氧菌。微生物用发酵产生能量并且只能在无氧环境中生存，称为专性厌氧菌。兼性厌氧菌既能在有分子氧情况下生长，又能在无分子氧情况下生长。

微生物按其细胞结构和功能，可分为真核生物、真细菌和原细菌。原核生物类（真细菌和原细菌）在生物处理中起重要作用，一般简称作细菌。真核生物类包括植物、动物和原生生物。在生物处理中起重要作用的真核生物类包括真菌、原生动物、轮虫和藻类。

细菌用二分裂法来繁殖。一般细菌生长的型式如图 24 所示。依照细菌生长的数目，可分为迟缓期、对数生长期、固定期和对数死亡期。按照细菌的质量与时间的变化关系，生长型态包括以下四个阶段：a. 迟缓期。细菌需对其环境适应，发生细胞分裂之前，细菌质量即开始增长；b. 对数生长期。供给微生物的食物充足，代谢与生长的速率，仅为微生物转换基质能力的函数；c. 生长衰退期。由于食物供给的限制，细菌质量的增长率渐渐减少；d. 内源呼吸期。由于可利用的食物已达最小量，微生物被迫将自身的原生质分解。在此期中，发生溶胞现象，在死亡的细胞中，营养物被活的细菌吸取当作食物（称作隐藏生长）。

上述是一种微生物生长情况，通常生物处理过程中，含有多种微生物，每一微生物各有其生长曲线，该曲线在系统中的形式，随食物和营养物的浓度以及环境因素（例如温度、pH 值、好氧或厌氧）而定。有机废水在好氧处理中，各种微生物出现的变化如图 25 所示，最初以细菌为最重要，其他微生物也都同时参加作用，使有机废物达到稳定[56]。

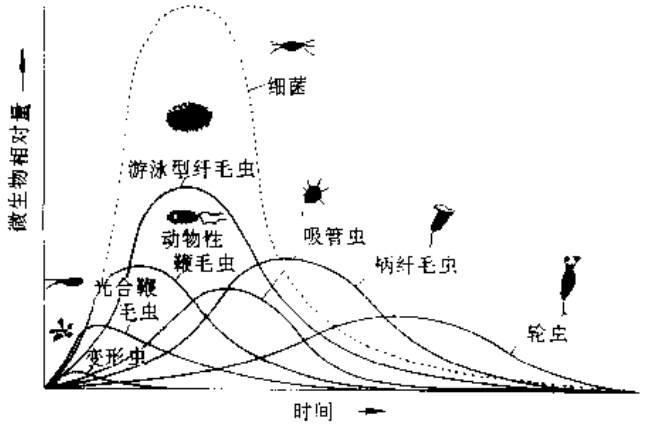


图 25　有机废水处理过程中
微生物生长的相互关系

（2）处理方法　用于废水处理的主要生物过程可分为五类：好氧过程，缺氧过程，厌氧过程，好氧、缺氧和厌氧复合过程，稳定塘过程。而个别过程又可根据微生物生长方式进一步分为悬浮生长系统、附着生长系统或其复合系统。

所有废水处理采用的生物过程（表 4）[57]均效法于自然过程（参阅图 3 和图 4），控制微生物的环境，可加速废物的分解。不管废物的类型如何，生物处理方法都包括了控制该过程中微生物的最佳生长所需的环境条件。

由表 4 可知，生物处理过程主要用于①去除废水中含碳有机物，通常以生化需氧量（BOD）、总有机碳（TOC）或化学需氧量（COD）来量度；②硝化；③脱氮；④除磷；⑤废水稳定。

表 4 废水处理中主要生物处理过程

类 型	习用名称	用 途①
好氧过程		
悬浮生长型	活性污泥法	去除碳质 BOD（硝化）
	常规推流式曝气法	
	完全混合式曝气法	
	分段曝气法	
	吸附再生法	
	延时曝气法	
	纯氧曝气法	
	定序间歇反应器法	
	氧化沟法	
	深井曝气法	
	悬浮生长硝化法	硝化
	曝气塘法	去除碳质 BOD（硝化）
	好氧消化法（空气，纯氧）	污泥稳定，去除碳质 BOD
附着生长型	滴滤池（低负荷，高负荷）	去除碳质 BOD，硝化
	生物转盘	去除碳质 BOD（硝化）
	粗滤池	去除碳质 BOD（硝化）
	填充床反应器	去除碳质 BOD（硝化）
悬浮生长与附着生长复合型	活性生物滤池，滴滤池固体接触工艺，滴滤池活性污泥法串联	去除碳质 BOD（硝化）
缺氧过程		
悬浮生长型	悬浮生长法脱氮	脱氮
附着生长型	固定膜法脱氮	脱氮
厌氧过程		
悬浮生长型	厌氧消化法	污泥稳定，去除碳质 BOD
	厌氧接触法	去除碳质 BOD
	升流式污泥层法	去除碳质 BOD
附着生长型	厌氧滤池	去除碳质 BOD，废水稳定（脱氮）
	膨胀床	去除碳质 BOD，废水稳定
好氧、缺氧和厌氧复合型		
悬浮生长型	单级或多级法，各种专利	去除碳质 BOD，硝化，脱氮，除磷
悬浮生长与附着生长复合型	单级或多级法	去除碳质 BOD，硝化，脱氮，除磷
稳定塘过程	好氧塘	去除碳质 BOD
	熟化塘或三级塘	去除碳质 BOD（硝化）
	兼性塘	去除碳质 BOD
	厌氧塘	去除碳质 BOD（废水稳定）

① 主要用途列于前，其他用途列于括号内。

(3) 好氧悬浮生长过程 悬浮生长过程指在废水生物处理过程中那些能将有机物转化为气体和生物细胞物质的微生物处于悬浮生长状态。用于去除含碳有机物的主要好氧悬浮生长生物处理过程如下：

a. 活性污泥法 由于产生能使废水稳定的好氧微生物活性因而得名，多年来发展成多种运行方式和池型，但基本上还是相似的。基本流程图如图 26。含有各种有机物和无机物的废水一般先进入初次沉淀池，而后进入活性污泥反应池(曝气池)，与活性污泥混合并进行曝气，废水中的悬浮固体和胶体物质在很短时间内即被活性污泥所吸附，废水中溶解有机物被微生物利用作为生长繁殖的碳源和能源，代谢转化为细胞物质并氧化成为最终产物（主要是 CO_2）。非溶解性有机物需先转化为溶解性有机物，而后才被代谢和利用。用扩散式或机械式曝气来维持反应池内好氧环境，并使混合液处于完全混合状态。含活性污泥和废水的混合液最终从反应池内排出，再在沉淀池内进行固液分离，沉淀后的污泥返回反应池，使池内始终保持一定浓度的生物固体，用以连续不断地降解废水中的有机污染物。由于微生物在过程中进行连续的合成与增殖，因此产生多余的活性污泥必须将它排出系统，既可从沉淀池排出（图 26b），也可从反应池排走（图 26a）[158]。

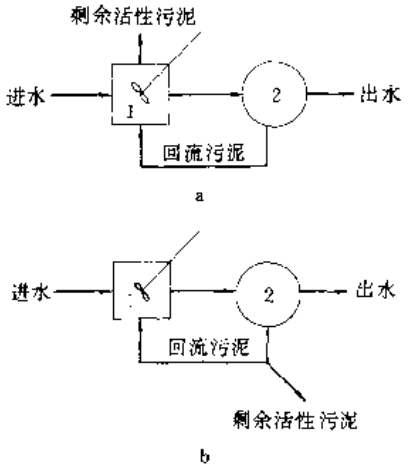


图 26 完全混合曝气池
1--曝气池；2—沉淀池

活性污泥中的微生物由细菌、真菌、原生动物与后生动物等多种微生物群体结合组成。在活性污泥微生物好氧代谢过程中，有机物成为细菌的食料，原生动物以细菌为食料，构成了活性污泥系统中的食物链。由于原生动物捕食未成絮体的游离细菌，而轮虫又捕食任何不沉降的小生物絮粒，因此，使出水水质提高。

曝气池中活性污泥的浓度称为混合液悬浮固体量(MLSS)，其中有机活性物质以 MLVSS 表示。

表 5　国外各种活性污泥法设计参数

运行方式	污泥龄 d	有机负荷 kg BOD/(kg MLVSS·d)	容积负荷 kg BOD/(m³·d)	污泥浓度 MLSS mg/L	曝气时间 h	回流污泥比 %
常规推流式曝气法	5～15	0.2～0.4	0.3～0.6	1200～3000	4～8	25～75
完全混合式曝气法	5～15	0.2～0.6	0.8～2.0	2500～6500	3～5	25～100
分段曝气法	5～15	0.2～0.4	0.6～1.0	1500～3500	3～5	25～75
吸附再生法	5～15	0.2～0.6	1.0～1.2	1000～3000（接触吸附） 4000～9000（再生稳定）	0.5～1.0 3～6	50～150
延时曝气法	20～30	0.05～0.15	0.2～0.4	1500～5000	18～36	50～150
纯氧曝气法	3～10	0.25～1.0	1.6～3.2	3000～8000	1～3	25～50
定序间歇反应器法		0.05～0.30	0.1～0.2	1500～5000	12～50	
氧化沟法	10～30	0.05～0.30	0.1～0.5	1500～5000	8～36	75～150
深井曝气法	无资料	0.5～5.0	无资料	无资料	0.5～5	无资料

在生物处理过程中引用两种负荷：①控制处理构筑物水力设计的水负荷（水力负荷）；②控制处理构筑物工艺设计的可去除物负荷（处理负荷）。因为生化需氧量是决定废水及其腐化度的总因素，处理负荷通常以每日 BOD_5 的重量来表示。活性污泥法中，污泥龄（细胞平均停留时间）指悬浮固体经受曝气的时间长短的一种量度，以天表示。通常可用曝气池中悬浮固体重量除以每天排出悬浮固体重量得出。国外各种活性污泥法的设计参数见表 5[59]。

污泥膨胀是活性污泥法运行中发生的一种现象，表现为污泥占有容积过大，且不易浓缩。典型的丝状菌性污泥膨胀因球衣菌属、贝氏硫菌属、发硫菌属、地霉属等微生物诱引而致。非丝状菌性污泥膨胀是由于污泥内的团粒发生水胀作用而产生的现象，一般在排泥不通畅时发生。

b. 曝气塘　通过表面曝气器或鼓风曝气器向塘内废水供氧的稳定塘系统称为曝气塘。它是人工强化的稳定塘，其净化功能、净化效果以及工作效率都高于一般的稳定塘，但运行费用也高得多[60]。兼性曝气塘只要求塘水都含溶解氧，曝气设备的功率水平仅能使部分固体物质处于悬浮状态，另一部分固体物质则可沉积在塘底并进行厌氧分解。好氧曝气塘除要求塘水都含溶解氧以外，还要求有足够高的曝气混合程度，使全部固体物质都处于悬浮状态。过去在曝气塘之后再另设沉淀塘。现今采用的流程除与沉淀设备连用外，还有生物固体的回流。曝气塘对于进水水质的变化，响应比较迟钝。但塘内水温随气温而变化，因此，与活性污泥法相比较，曝气塘处理效率受水温的影响更大。

c. 定序间歇反应器（SBR）　定序间歇反应器是充排式活性污泥系统。两者均有曝气与沉淀两种过程，不同之处在于常规活性污泥法中各个过程分别在不同池子中同时进行，而在 SBR 操作中，各过程顺序在同一池子中进行。图 27 所示为 SBR 系统常用的 5 个操作步骤，排泥未包括在内。该法也不需活性污泥回流系统[61]。

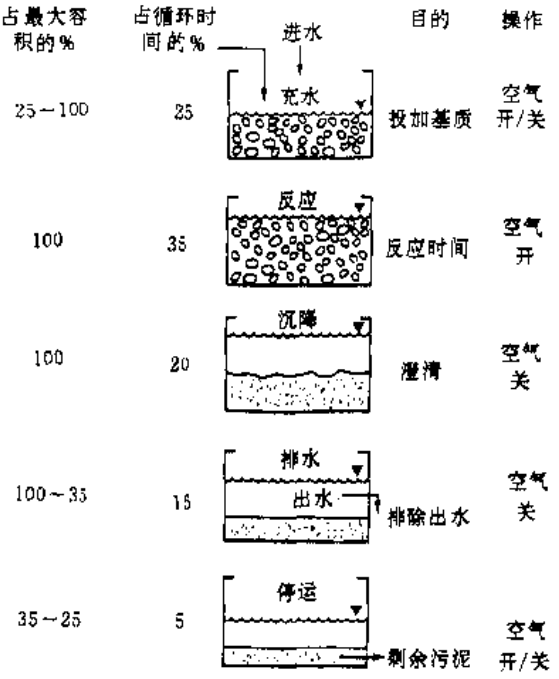


图 27　定序间歇反应器的典型操作步骤

d. 好氧消化　好氧消化是处理来自不同处理过程的有机污泥的方法之一。好氧消化池用以处理①剩余活性污泥或滴滤池污泥；②剩余活性污泥或滴滤池污泥与初沉池污泥的混合物；③没有初次沉淀的活性污泥法处理厂剩余污泥。在常规的好氧消化池中，污泥在敞口的未

加热池子内用通常的鼓风或表曝设备进行延时曝气。小厂采用间歇作业，曝气后再进行静止沉降与倾析。在连续作业中，使用另一池进行倾析与浓缩。高温好氧消化是利用嗜热细菌在温度超过气温25～50℃下进行，可获得高达80%的生物降解率，而且消化时间也仅3～4天[62]。

(4) 好氧附着生长过程　附着生长过程指在废水生物处理过程中那些能将有机物转化为气体及生物细胞物质的微生物处于附着生长状态，即能固着于砾石、熔渣、陶瓷以及塑料填料等惰性介质上生长。好氧附着生长过程用于去除废水中有机物，也用于硝化(使氨转化为硝酸盐)。

a. 滴滤池(生物滤池)　滴滤池的滤床装有高度渗水的滤料，其上长有微生物，能分解流经废水中的有机物。滤料通常为砾石(也用熔渣)，直径25～100mm，滤床深0.9～2.5m。如采用塑料填料，可制成圆形、方形或波形板、列管、蜂窝等各种式样，滤床深4～12m。圆池的废水从滤床顶上旋转的喷洒器喷下来，若池为矩形，则废水由固定的喷嘴喷洒。每一滤池都有排水系统，可收集过滤水和从滤料脱落下来的微生物，并可使空气流通(图28)。收集的液体再在沉淀池中固液分离。实践中将一部分从排水系统收集的液体或一部分经过沉淀的出水再回流到滴滤池，以稀释进流废水的浓度，并维持生物膜的湿润状态。

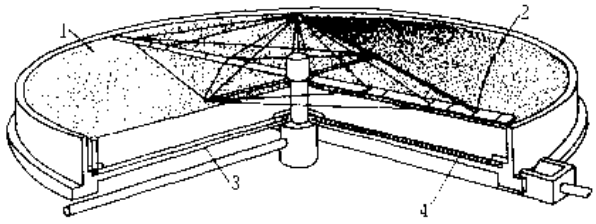


图28　滴滤池剖面图

1—滤料；2—喷洒器；3—滤床底；4—排水系统

废水中有机物流经滤料时，由附着在滤料上的生物膜加以攫取、分解和吸收。生物膜的外层为好氧微生物，愈往膜里，氧穿透愈不易，渐成厌气性，直达滤料表面(图29)[60]。当微生物成长时，生物膜渐厚，有机物未达最内层即被吸收干净，使最内层微生物产生内源呼吸作用，因而逐渐失去附着力，而被水流从滤料上冲下，滤料上再重新生长成生物膜。生物膜的脱落现象是有机负荷和水力负荷作用于滤池之故。根据水力负荷和有机负荷的大小，滴滤池可分为低负荷与高负荷两大类。高负荷滴滤池的有机负荷较高，把滴滤池后沉淀池的出水回流至滤池前(参见图35c)，可增加高负荷滴滤池的处理效率，还可有助于防止滴滤池贮水，并减少臭味与飞蝇的困扰。

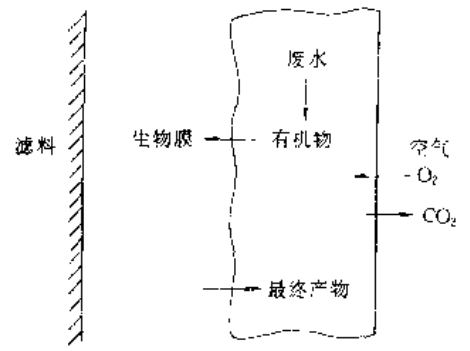


图29　滴滤池滤料上生物膜断面图

滴滤池中主要微生物，包括好氧菌、厌氧菌、兼性菌、真菌、藻类和原生动物。比较高的动物如蠕虫、昆虫幼虫和蜗牛也会出现。兼性菌为滴滤池中最主要的微生物。

b. 粗滤池(RF)　粗滤池是高水力负荷的滴滤池，主要用于降低下游过程的有机负荷和季节性硝化需要。

c. 生物转盘(RBC)　生物转盘是由固定在横轴上的一系列间距很近的转动圆盘所组成，圆盘半浸没在氧化槽中。运行时微生物附着于圆盘表面，逐渐繁殖成生物群(生物膜)。圆盘转动时使生物群交替与废水中有机物和空气中的氧相接触，从而使槽内废水增加溶解氧和降低有机物。如此连续转动，达到废水进行生物处理的效果。生物群通过废水时，产生剪力作用，使过量的生物群剥落在槽内混合液中；由于转盘的搅动作用，使生物群维持在悬浮状态。当处理过的废水流出槽外时，它夹带着剥落的固体，在沉淀池内进行固液分离。

(5) 厌氧悬浮生长过程　80年代以来，发展了许多用以处理污泥和高浓度有机废水的厌氧处理过程，图30所示为其中最常用的一些厌氧废水处理过程[61]。

a. 厌氧消化　厌氧消化是在没有分子氧存在的情况下有机物和无机物的分解，主要用于使废水处理和某些工业废水处理产生的浓缩污泥稳定化，也可用以处理浓度较高的有机废水。与好氧处理相比，分解有机物的速度较慢，甲烷菌生长率低，所以需有较长的处理时间，最终产物包括甲烷和二氧化碳。消化池是气密池子，污泥可定期或连续加入池中，稳定污泥也可定期或连续排出。常用消化池有两类。普通消化池(图31a)一般不加热也没有搅拌，停留时间为30～60天。高负荷消化池(图31b)既加热又进行搅拌，一般停留时间为15天。这两类基本过程的结合称作两级消化池(图31c)，主要作用是使消化固体与上清液分开。厌氧发酵一般分为三个阶段：①水解阶段。厌氧有机物分解菌(纤维素分解菌、脂肪分解菌和蛋白质分解菌等)的胞外酶水解有机物；②酸化阶段。产酸细菌(胶醋酸菌、某些梭形芽孢杆菌等)能分解

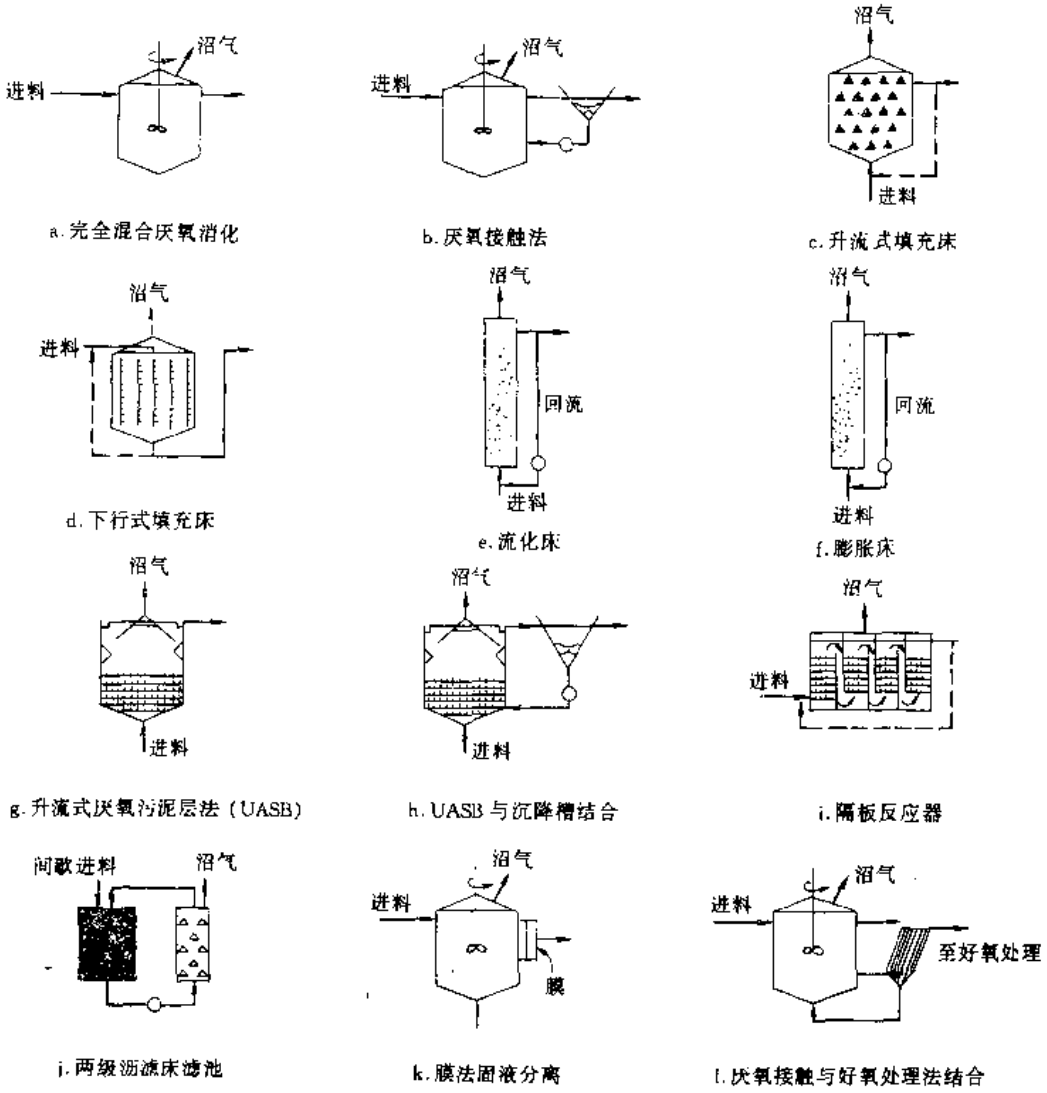


图 30　厌氧废水处理中使用的典型反应器

脂肪酸产生醋酸和氢；③甲烷化阶段。产甲烷细菌将醋酸转化为甲烷和二氧化碳，利用氢还原二氧化碳成甲烷，或利用其他细菌产生的甲酸等形成甲烷。不产甲烷的厌氧微生物包括细菌、真菌和原生动物三大类，细菌数量最多，起着最重要的作用。甲烷菌有八叠球状、杆状、球状和螺旋状四种形态。

b. 厌氧接触法　此法可使某些含高浓度 BOD 的工业废水趋于稳定。如图 30 所示，未处理的废水与回流污泥固体完全混合，然后在反应器内消化，消化后的混合液在澄清池或真空气浮设备中进行固液分离，上清液出水还可进一步处理，可沉厌氧污泥则回流至进流废水中作为接种[65]。此法曾成功地应用于肉类加工废水的稳定。

c. 升流式厌氧污泥层法（UASB）　如图 30 所示，反应器底部为浓度很高的具有良好沉淀和凝聚性能的污泥，形成污泥层。要处理的废水从反应器下部进入污泥层，并与之混合。污泥中的微生物分解废水中的有机物，把它转化为沼气，并以微小气泡形式不断放出，微小气泡在上升过程中，逐渐形成较大气泡。在气泡的搅动和上升水流流速（0.6～0.9m/h）的推动下，上部污泥处于悬浮状态，形成悬浮污泥层[66]。上升液体通过气、液、固分离器，沼气集中到气室，混合液在沉淀室分离，分离出来的细小泥粒仍落入悬浮污泥层。

（6）厌氧附着生长过程　用于去除含碳有机废水，较常用的两个处理过程为：

a. 厌氧滤池法　废水从滤池底部进入，通过填料表面附着的生物膜时，平均细胞停留时间长达 100 天，有机物被降解为甲烷和二氧化碳而从滤池上部引出。

b. 膨胀床法　如图 30 所示，要处理的废水从反应器下部进入，通过专利介质床（如砂、煤、膨胀粒料），并在其上生长生物，回流出水以稀释进流废水，并维持该床

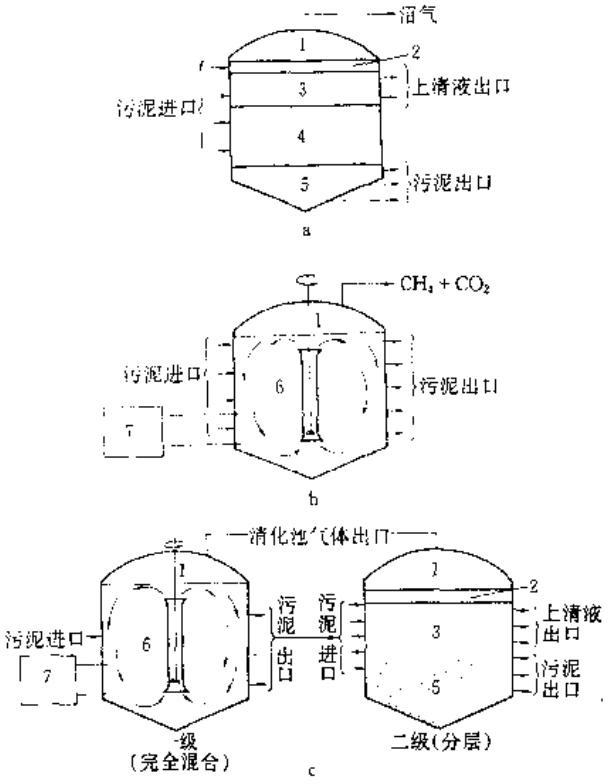


图 31 厌氧消化池

a. 一级普通消化池；b. 一级高负荷消化池；

c. 两级消化池

1—气体贮存室；2—浮渣层；3—清液层；4—活性消化污泥；

5—消化污泥；6—搅拌器；7—污泥加热器

(图中 b 及 c 的左侧池的盖为固定式，c 的右侧为浮动式盖)

的膨胀状态。

(7) 生物营养物的去除 由于氮与磷均能影响受纳水体的水质，它们中之一或两者的排放要受到控制。生物营养物去除是一种从废水中去除氮、磷的费用较低廉的方法。营养物去除方案有四种：①脱氮而不除磷；②脱氮且除磷；③除磷且有(或无)硝化；④终年除磷且季节性脱氮。

a. 脱氮 氮在废水中有多种存在形式，并在废水处理中进行多种转化作用(图 32)[67]。脱氮的机理可分为同化作用和硝化-反硝化作用两大类。氮是营养物之一，处理过程中出现的微生物可同化氨氮并将其吸收进细胞质，当细胞死亡并发生溶胞作用后，一部分氨氮仍返回废水中。在硝化-反硝化过程中，转化工作分为两步：第一步是硝化阶段，氨最终氧化为硝酸盐，氮虽有形态的变化而并未脱氮；第二步是反硝化阶段，硝酸盐转化为气体氮而从废水中去除。

生物硝化阶段，亚硝化单胞菌属将氨氧化为中间产物亚硝酸盐，硝化杆菌属再将亚硝酸盐氧化为硝酸盐。主要硝化过程分为悬浮生长和附着生长两类。在悬浮生长过程，如果含碳有机物的去除与硝化作用是在同一反应器内完成，此过程称为单级硝化。如在常规活性污泥处理过程后另设反应器和沉淀池来完成硝化作用，则称为分级硝化。同样，硝化作用也可与去除含碳有机物的附着生长反应器一起完成，或在另外反应器内完成。滴滤池、生物转盘和塔式生物滤池都可用于硝化系统。这些系统能承受冲击负荷，但在高峰流量时易使氨穿透。单级硝化系统的生物膜厚于分级硝化系统，这也与较高的负荷有关。

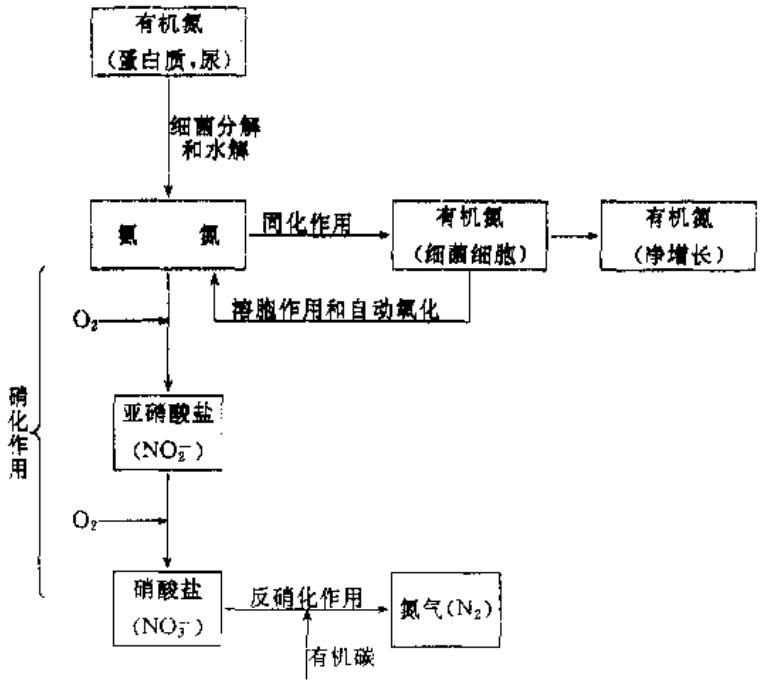


图 32 生物处理过程中氮的转化

生物反硝化阶段是在缺氧条件下完成的，有无色杆菌属、气杆菌属、产碱杆菌属、单孢杆菌属、短杆菌属、黄杆菌属、乳杆菌属、细球菌属、变形菌属、假单胞菌属和螺菌属等属细菌参与，第一步使硝酸盐转化为亚硝酸盐，第二步再逐次转化为氧化氮、一氧化氮和氮等 3 种气态产物，释放到大气中。主要反硝化过程也分为悬浮生长和附着生长两类。悬浮生长反硝化通常在推流式活性污泥系统中进行。厌氧菌从硝酸盐转化为氮气中获得增长所需能量，但尚需有碳源用以合成细胞。由于硝化出水中含碳物质一般较少，需要另加碳源。某些生物脱氮系统中，利用进流废水提供所需的碳源；农业废水处理中由于缺少有机碳，添加甲醇作为碳源；工业废水中营养物较少，但含有机碳的仍可利用。反硝化过程中形成的氮气会阻碍混合液的沉降，因此，在反硝化澄清池之前应设置气提装置。附着生长反硝化在砾石或合成填料柱反应器中进行。其后是否需要澄清池根据填料的大小而定。通常也需外加碳源。大多数反应器为下流式，但也有采用升流式膨胀床技术的。

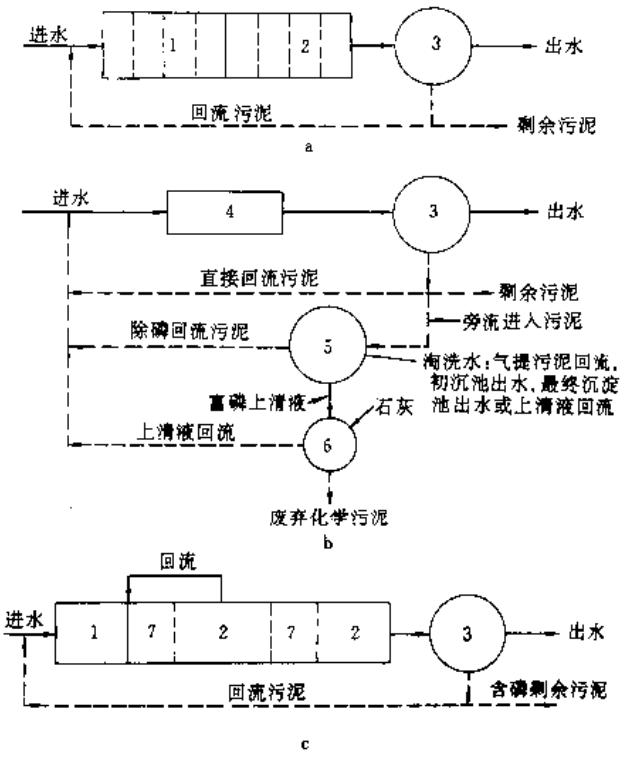


图 33　生物除磷典型过程

a. A/O 法；b. PhoStrip 法；c. Bardenpho 法

1—厌氧段；2—好氧段；3—沉淀池；4—曝气池；5—厌氧除磷器；6—化学沉淀池；7—缺氧段

b. 除磷　废水中的磷以正磷酸盐（PO_4^{3-}）、聚磷酸盐（P_2O_7）和有机结合磷的形态出现，后两者约占进水中磷的 70%。微生物在细胞合成与能量传输过程中利用磷，导致生物处理过程中可去除进水中磷的 10%～30%。细胞在缺氧情况下也可释放磷。不动杆菌属是除磷中的主要微生物。生物除磷需要厌氧反应器和需氧反应器两者，或者包括这两部分的一个反应器。除磷机理有两种：污泥废弃和旁流处理。许多国外专利方法采用了其中之一的机理，图 33 示出了 A/O 法、Phostrip 法和 Bardenpho 法[98]都体现了厌氧-好氧顺序过程，但各稍有不同修正。A/O 法是在悬浮生长系统主流中用厌氧段和好氧段相结合同时进行碳氧化和除磷，废水中的磷与回流污泥在厌氧条件下以溶解磷酸盐释出。Phostrip 法是在缺氧情况下磷作生物释放，在旁流中用化学处理法浓缩营养物（一般用石灰使磷沉降）。Bardenpho 法是顺序用厌氧、缺氧和好氧步骤完成除磷脱氮，系统中的磷用废弃污泥（排除剩余污泥）来除去。此法尚可同时脱氮。

2.3.　废水处理技术

70 年代前，废水处理的目标是：①去除悬浮物和漂浮物；②处理可生物降解的有机物；③消灭致病微生物。70 年代除继续对减少生化需氧量、悬浮固体和致病微生物提高到新的水平外，主要关心审美与环境问题。美国通过调查研究，了解到：①废水非放造成的环境影响；②废水中某些特殊组分导致的长期有害影响；③公众对环境保护意识的日益提高。于是开始注意到氮磷营养物的去除，并探求更有效地发展和推广废水处理技术，以改善内陆河湖等地表水水质。80 年代以来，早期的废水处理目标仍属有效，但又开始扩大到那些释放到环境中会影响健康的有毒和可能有毒的化学品方面，由此有毒化合物的去除（例如难降解的有机物和废水再用时必须去除的重金属）成了外加的处理目标。

处理目标确定后，处理程度可由进流废水特性与所需出水特性的对比来确定。然后将可以达到该处理程度所需的单元操作与单元过程结合起来，列出若干不同处理、处置或再用的工艺设计方案，进行经济分析，选定最佳实用方案。

按处理程度，过去在习惯上将废水处理分为一级、二级和三级（高级）处理。一级处理的任务由物理方法完成，二级处理的任务是化学方法和生物方法完成，三级处理是经二级处理后，为了从废水中去除某种特定的污染物质或特定目标而所增设的处理单元或系统。

表 6 是美国规定的二级处理出水标准。

表 6　美国二级处理出水标准

参　数	单　位	30 天平均浓度	7 天平均浓度
BOD_5	mg/L	30	45
悬浮固体	mg/L	30	45
氢离子浓度	pH 值	6～9	6～9
碳质 BOD_5	mg/L	25	40

2.3.1. 废水的物理和化学处理

物理方法用于去除粗大固体、悬浮与漂浮固体、油脂和挥发性有机化合物。化学方法用于悬浮固体与胶态固体的沉降、废水消毒和控制臭气。

物理-化学处理广泛用于处理工业废水，尤其是某些工业废水对城市废水的生物处理有妨碍时。如图34所示，废水经过初次沉淀和用再碳酸化法调节pH值（假如必需）后，废水流经粒状滤料滤池以除去剩余絮体，再流经活性炭柱以除去溶解有机化合物，出水通常在排入受纳水体前进行加氯消毒。此法的局限性在于出水处理程度与排放要求缺乏一致性、化学药品的高费用、投加化学药品所带来的污泥运输和处置问题以及其他操作运行问题。

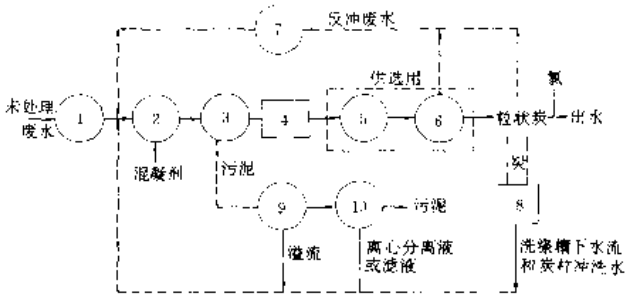


图34 物理-化学处理厂流程图

1—粉碎与除砂；2—快速混合和絮凝；3—沉淀；4—再碳酸化；5—流量调节；6—过滤；7—调节水槽；8—炭再生；9—污泥浓缩；10—污泥脱水

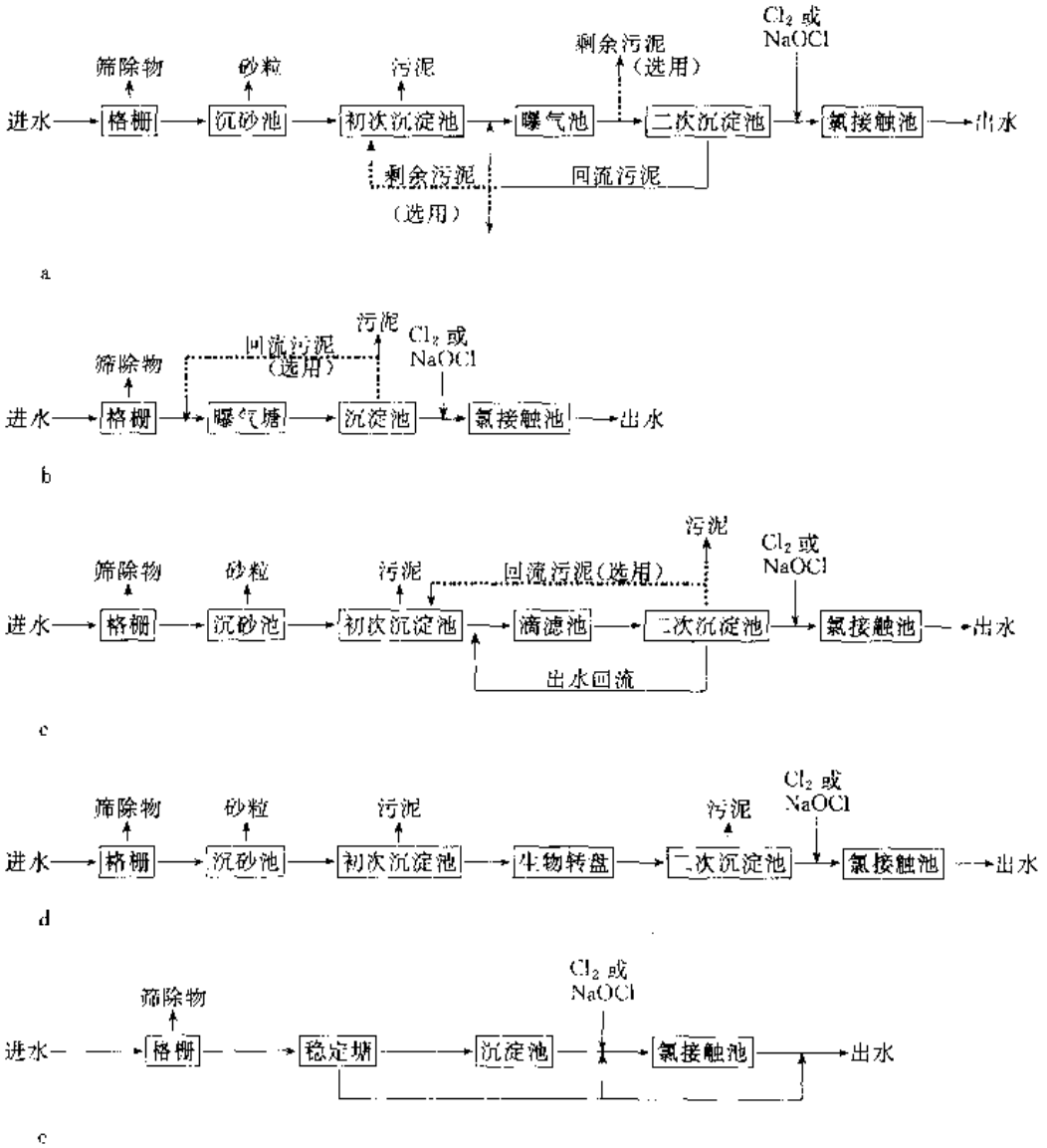


图35 用于废水处理的生物过程典型（简化）流程图

a. 活性污泥法；b. 曝气塘；c. 滴滤池；d. 生物转盘；e. 稳定塘

2.3.2. 废水的生物处理

生物处理是将废水中细小和溶解的有机物，转化成可沉降的絮状生物和无机固体物，然后再以沉淀法将之除去。这些二级处理过程在多数情况下常与物理、化学方法连用，其主要作用是去除胶态或溶解性有机物。

最常用的生物处理过程是：①活性污泥法；②曝气塘；③滴滤池；④生物转盘；⑤稳定塘。用于废水处理的生物过程典型简化流程图示于图35。活性污泥法及其多种改良型最常用于大型装置；稳定塘最常用于小型装置。

近期的发展表明，将若干好氧处理过程联合起来，可获得较佳性能和最经济的废水处理方案。混合式过程吸取了附着生长过程的稳定性与对冲击负荷的缓冲性和悬浮生长系统的高质量出水水质的优点。较常用的混合式系统是：①活性生物滤池法（ABF）；②滴滤池与固体接触法（TF/SC）或粗滤池与活性污泥法（RF/AS）；③生物滤池与活性污泥法（BF/AS）；④滴滤池与活性污泥法串联。这些系统的示意图见图36[69]。

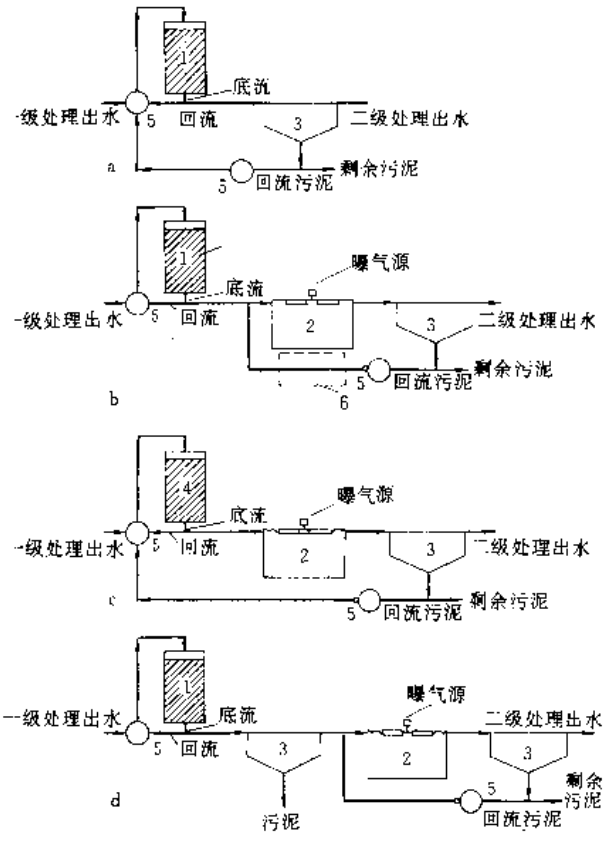


图35　混合式好氧处理系统典型流程图

a. 活性生物滤池；b. 滴滤池与固体接触法或粗滤池与活性污泥法；c. 生物滤池与活性污泥法；d. 滴滤池与活性污泥法串联

1—滴滤池；2　曝气池；3—沉淀池；4—生物滤池；5—泵；6—再曝气

2.3.3. 废水高级处理

废水高级处理是去除常规二级处理所不能去除的悬浮物质和溶解物质，这些物质可以是有机物或悬浮固体，也可以是简单无机离子（如钙、钾、硫酸盐、硝酸盐和磷酸盐）和较复杂的合成有机化合物。

一些废水高级处理系统的流程如图37所示，它们都是一些物理、化学和生物处理方法的组合[70]，每一系统出水中剩余污染物浓度见表7[71]。

（1）去除剩余悬浮固体　去除剩余悬浮固体可用粒状滤料滤池或微滤器。

（2）控制营养物　控制营养物（氮、磷）的常用手段有生物硝化法使氨转化、生物反硝化法并采用甲醇脱氮以及化学沉淀法除磷。用生物方法同时除磷脱氮的除了五段Bardenpho法（图33c）和定序间歇反应器（图27）外，还有A^2/O法（在A/O法基础上增加一个缺氧段，图38a）[72]、UCT法（在A^2/O法基础上将回流污泥引入缺氧段和增加缺氧段出水回流至厌氧段，图38b）[73]和VIP法（除回流系统外，基本上与A^2/O法相同，图38c）[74]。上述诸法中，氮气均从缺氧段释放至大气中。利用物理与化学过程脱氮的主要有气提、折点加氯和选择性离子交换。除磷的常用化学添加剂有铝盐和铁盐，在处理过程中可投加在不同点多处（图18），如投加在二级处理后，可获最佳去除效果。使用石灰的不利处在于增加大量污泥以及带来的维护运行问题。

（3）去除有毒化合物与难降解有机物　去除有毒化合物和难降解有机物的处理方法汇总于表8[75]。

（4）去除溶解无机物质　可用以去除溶解无机物质的方法有化学沉降、离子交换、超滤、反渗透和电渗析。这些方法技术上可行，使用时尚须考虑经济合理、操作要求和美学考虑等因素。

2.4. 典型化工废水的处理

2.4.1. 含酚、氰有毒物废水

（1）含酚废水　焦化厂、煤气厂、煤气发生站、炼油厂、制药厂、合成纤维厂、木材防腐厂、合成树脂厂、化学试剂厂及合成苯酚等生产过程中都可产生含酚废水，含酚浓度可达1～3g/L，废水中挥发酚和不挥发酚往往同时存在。含酚废水不经处理排入环境会危害水生生物，影响人体健康及危害农作物。处理含酚废水的途径是：①改革工艺，降低废水含酚浓度，或废水循环利用压缩废水水量；②对高浓度含酚废水（含酚浓度大于1g/L）进行酚的回收。从废水中回收酚的方法有萃取法（采用苯、重苯、醋酸丁酯、轻油等作萃取剂）、蒸气脱酚法（主要用于处理含挥发酚的废水）、吸附法、离子交换法、化学沉淀法等；③对浓度较低无回收价值的含酚废水

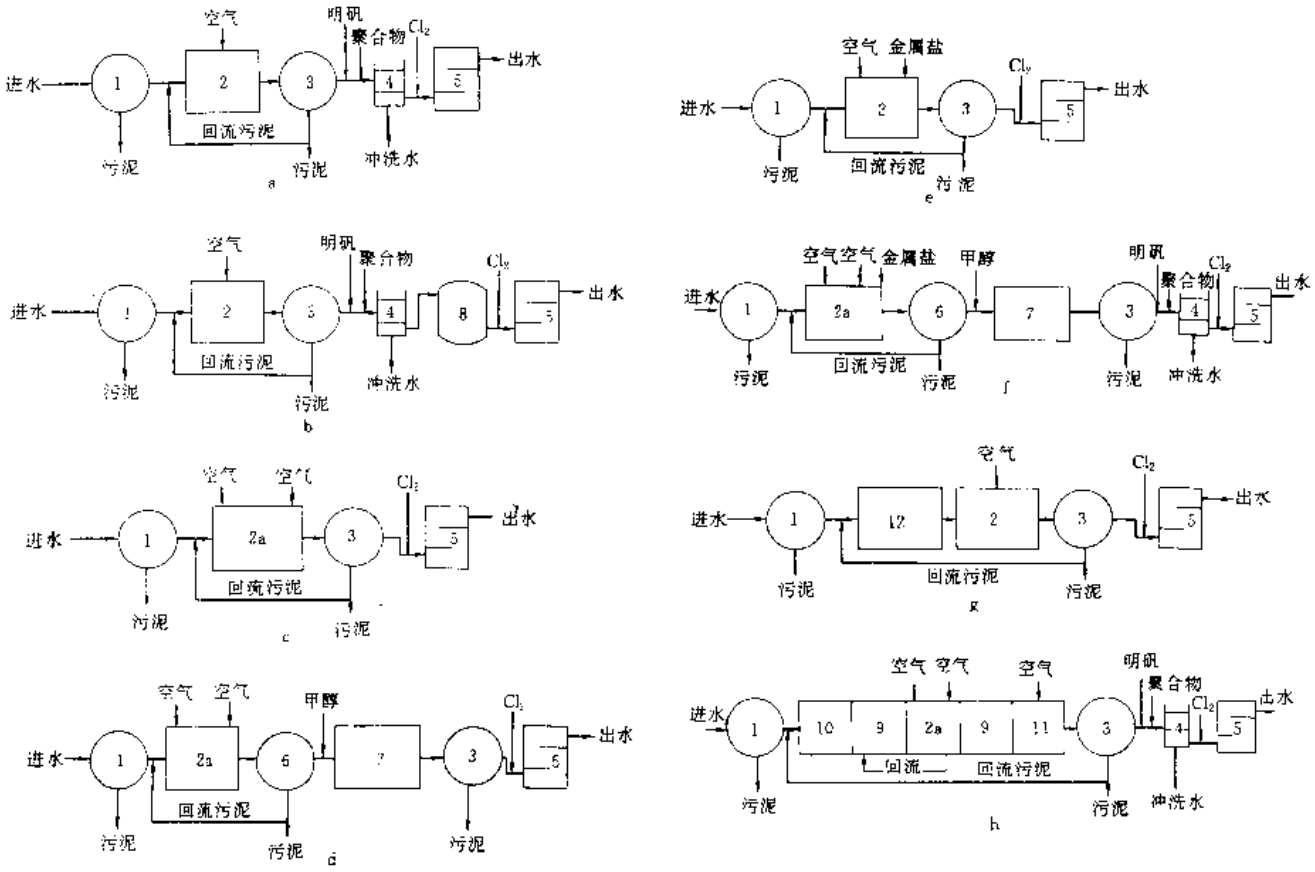


图 37 废水高级处理流程图

a. 活性污泥+过滤；b. 活性污泥+过滤+活性炭吸附；c. 活性污泥硝化（单级）；d. 活性污泥硝化/反硝化；
e. 活性污泥中加金属盐以除磷；f. 活性污泥中加金属盐以除磷+硝化/反硝化+过滤；
g. 生物除磷；h. 生物除磷脱氮+过滤

1—初次沉淀池；2—曝气池（活性污泥法）；2a—曝气法（活性污泥硝化法）；3—最终沉淀池；
4—滤池；5—接触池；6—中间沉淀池；7—反硝化池；8—活性炭吸附器；9—缺氧段；
10—厌氧段；11—好氧段；12—厌氧反应器

表 7 废水高级处理出水水质

处理方法	SS mg/L	BOD_5 mg/L	COD mg/L	总N mg/L	NH_3-N mg/L	PO_4^{3-}（以P计） mg/L	浊度 NTU
活性污泥+过滤	4～6	<5～10	30～70	15～35	15～25	4～10	0.3～5
活性污泥+过滤+活性炭吸附	<3	<1	5～15	15～30	15～25	4～10	0.3～3
活性污泥/硝化(单级)	10～25	5～15	20～45	20～30	1～5	6～10	5～15
活性污泥/硝化-反硝化(分级)	10～25	5～15	20～35	5～10	1～2	6～10	5～15
活性污泥中加金属盐	10～20	10～20	30～70	15～30	15～25	<2	5～10
活性污泥中加金属盐+硝化/反硝化+过滤	<5～10	<5～10	20～30	3～5	1～2	<1	0.3～3
生物除磷	10～20	5～15	20～35	15～25	5～10	<2	5～10
生物除磷脱氮+过滤	<10	<5	20～30	<5	<2	<1	0.3～3

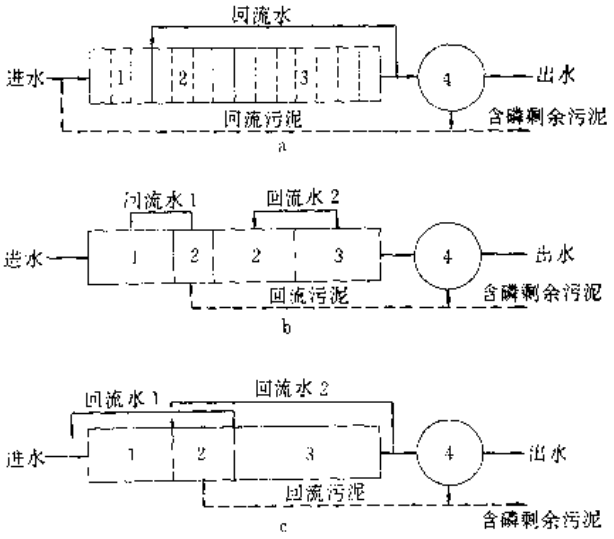


图 38　生物除磷脱氮

a. A^2/O 法；b. UCT 法；c. VIP 法

1—厌氧段；2—缺氧段；3—好氧段；4—沉淀池

表 8　去除有毒化合物和难降解有机物的处理过程

过　程	应　用
活性炭吸附	自然和合成有机化合物(包括挥发性有机化合物)，农药，多氯联苯，重金属
活性污泥-粉状活性炭	重金属，氨，选定难降解重点污染物
气提	挥发性有机化合物和氨
化学混凝、沉淀和过滤	重金属和多氯联苯
化学氧化	氨，难降解和有毒的卤代脂族和芳族化合物
常规生物处理(活性污泥，滴滤池)	酚，多氯联苯，选定氯化烃类

(含酚数十至数百 mg/L)进行必要的处理，常用的处理方法有活性污泥法、生物滤池法、化学氧化法等。经过二级处理后的废水，含酚量及其他有害物质含量大大降低，可回用于农业灌溉、熄焦、熄渣或水力除灰等。

图 39 为某酚醛树脂废液的处理流程示意，其中废液中 BOD 高达 180000mg/kg，COD 高达 140000mg/kg，苯酚高达 30000mg/kg。首先在反应器中添加硫酸使未反应的单体苯酚、甲醛树脂化并静置分离，以除去大部分的甲

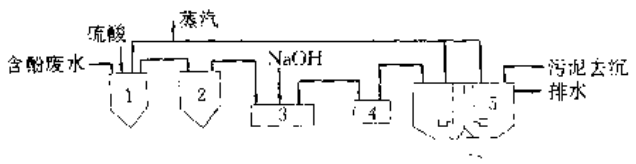


图 39　苯酚树脂废液处理流程示意

1—反应器；2—静置槽；3—中和槽；4—贮槽；5—曝气池

醛和苯酚，经处理后的废水仍含有酚 3000mg/kg，COD 14000mg/kg，BOD 20000mg/kg 经稀释后进行生化处理。此装置排水苯酚可达 0.5mg/kg，COD 为 3mg/kg，BOD 为 6mg/kg[76]。

(2) 含氰废水　含氰电镀、金属表面处理、氰化物合成、丙烯腈单体、煤气发生站、炼焦、选矿、染料、药品和塑料等生产过程排出的工业废水中都含有氰化物，其水量与水质各不相同。氰化物通常指含有氰根的无机物和含氰络合物。氰化物污染水体会引起鱼类、家畜、人类急性中毒。含氰量较低废水(含氰量数十 mg/L)的处理方法有：①氯化氧化法　以活性氯为氧化剂(漂白粉、次氯酸钠和液氯)，在碱性条件下，将剧毒的氰化物氧化为低毒的氰酸盐或无毒的二氧化碳和氮气。处理后出水含氰量为 0～0.1mg/L。处理方式有间歇式和连续式两种；②电解氧化法　将废水中的氰化物通过电解氧化为二氧化碳和氮气，处理后出水含氰量为 0～0.5mg/L，同时在阴极可回收金属。但在处理过程中会产生少量氯化氰(CNCl)气体，需采取防护措施。处理方式有间歇式和连续式两种；③臭氧氧化法　常以亚铜离子为催化剂，氰化物为臭氧氧化为氮气和氧气，处理后出水含氰量为 0.01mg/L，该出水可做清洗水回用；④生物处理法　氰化物、硫氰化物和含腈有机物中的碳和氮是微生物的营养元素，这些有毒物质在一定条件下都能为微生物所利用而转化为无毒物质。可采用活性污泥法或生物滤池法进行处理。对于含氰量高的废水必须经过回收，把含氰废水加酸，氰化物即转化为挥发性的氢氰酸，然后用空气解吸，再用碱液吸收，可得氰化钠溶液。出水再经上述处理后排放。

图 40 为某厂丙烯腈废水加压水解-生化两级处理流程示意，水解塔底温度控制在 185～200℃，水解在碱性条件下进行，生成的有机酸进一步转化成盐、部分氢氰酸、丙烯腈及丙烯醛还发生缩合反应，由于反应后 COD 仍然偏高，故需在调节池内用工业水稀释后送生化处理[77]。

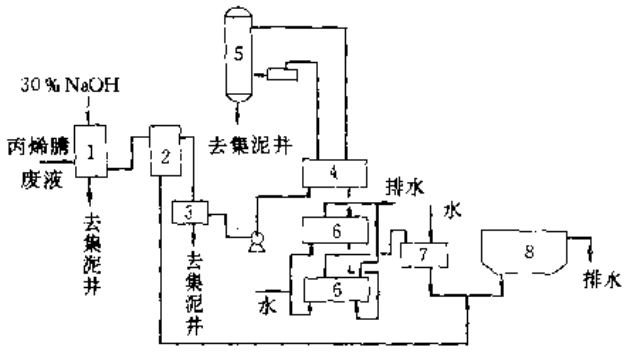


图 40　某厂丙烯腈废水处理流程示意

1—混合槽；2—沉降槽；3—缓冲罐；4—换热器；5—水解塔；6—冷却器；7—调节池；8—曝气池

2.4.2. 含汞、铬重金属废水

(1) 含汞废水处理　在工业上，采用于制造仪表(如温度计、压力计等)、电器用具(如汞蒸气灯、汞整流器、继电器、电路开关等)、电极(如用于氯碱厂的食盐电解槽)、催化剂(如用于合成乙醛)、医药(如红汞、白降汞)、农药、防霉剂、汞齐、雷汞等，在这些工业的生产废水中常常含有汞或汞的化合物。此外，应用汞制剂(如汞质防霉剂、汞质试剂)的工厂和实验室也排放含汞废水。废水中汞的形态可以是金属汞、一价汞或二价汞，三者也可能同时存在。它们可能是溶解的、悬浮的或漂浮的。把它们从水中分离出来的方法有：

a. 沉淀法　汞很重，很容易从水中沉降出来。完成沉降过程的设备可以采用任何形式的沉淀池。

b. 化学沉淀法　硫化物法用硫氢化钠或硫化钠做沉淀剂，当废水的pH值维持在7或7.5左右时，可使溶解的汞化合物从水中析出。氯化亚铁法以氯化亚铁为还原剂，在碱性(pH9～9.5左右)条件下，可使二价汞离子转化为难溶的氧化亚汞而除去。

c. 还原法　使汞化合物转化为金属汞。其中，电解法用锌板做阴极，铜板做阳极。汞离子在锌极上还原为汞，同锌结合为汞齐。置换法用比汞活泼的金属(铜、铁、锌、铝)或钠汞齐置换废水中的汞离子。从废水中析出的汞在金属表面上形成汞齐或汞滴，用干馏法可以回收到纯净的汞，并使金属恢复洁净的表面，再次用于置换。还原剂法采用的还原剂有联氨(肼)、羟胺(胲)、次磷酸盐、甲醛和硼氢化钠。反应时汞从废水中析出，用过滤法回收。

d. 吸附法　利用活性炭有吸附汞和汞化合物的性能，但因其吸附能力有限，只适宜于处理含汞量很低的废水。据报道，当进水含汞量为0.1～0.2mg/L时，通过活性炭吸附后，出水含汞量为0.01～0.02mg/L。

e. 离子交换法　先将进水的pH值用酸调整到6～8，并用化学药品破坏水中氧化物(即调整氧化还原势)，然后用活性炭滤池澄清。经过预处理的废水先通过阴离子交换柱，再通过螯合树脂处理，汞含量可降低到0.002mg/L。阴离子交换树脂采用亚硫酸钠、亚硫酸氢钠或盐酸做再生剂。含汞再生液可直接利用，或用电解法或钠汞齐法回收汞。螯合树脂和活性炭上的汞则用干馏法回收。

图41为日本淀川化工机械公司设计的含汞废水处理流程示意，某厂废水中含汞10～15mg/kg，处理后出水含汞量可达0.0005mg/kg以下[131]。

(2) 含铬废水　铬主要用于金属加工、电镀、制革、染料、制药、皮毛加工，其生产过程会排放含铬废水。铬在废水中主要以三价铬和六价铬两种形态存在，六价铬对动植物的毒性比三价铬大，三价铬和六价铬对人体健康都有害，六价铬并易为人体吸收和蓄积。对于三价铬可投入碱液调整其pH值到7.5～8.5，生成氢氧化铬沉淀而去除。对于六价铬可采用电解法或化学沉淀法(投加硫酸亚铁、亚硫酸氢钠等)使其还原成三价铬而去除。镀铬废水还可采用离子交换法(阴离子交换树脂去除六价铬，阳离子交换树脂去除三价铬)、反渗透法或电渗析法进行处理，回收镀液并使废水循环回用。

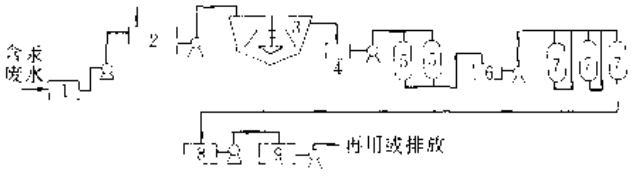


图41　含汞废水处理流程示意
1—沉淀槽；2　氧化及pH调整器；3—静止槽；
4、6、8—缓冲贮槽；5—砂滤器；7—水银吸附器；
9—中和槽

2.4.3. 含酸或含碱废水

含酸废水主要来自化工厂、化学纤维厂、染料厂、电镀厂等，含酸浓度为1%～10%或更小。含碱废水主要来自制碱厂、制浆造纸厂、皮革厂、印染厂、炼油厂等，含碱浓度为1%～5%或更小。酸碱废水有较强的腐蚀性，腐蚀管渠及构筑物，干扰水体自净，改变土壤性质，危害农作物。对酸碱废水的处理首先应尽量回收利用，特别是对于较高浓度的酸碱废水常采用结晶法、渗析法和离子交换法等。对于低浓度含酸(4%以下)、含碱(2%以下)废水，目前还缺少经济有效的回收利用方法，通常采用中和法进行处理。

2.4.4. 含氮废水处理

氮肥及有机化工厂生产过程中排出的废水，含氨氮100～800mg/L，硝酸盐氮1～5g/L，有机化合物700mg/L以及硫酸钠、氯化钠、氯化镁、氯化钙等无机盐类。为了去除废水中的氮化合物，一般采用硝化-反硝化生物处理法在厂内处理。出水中剩余的有机物可与城市污水合并处理或单独作进一步处理。

2.5. 污泥的处理与处置

从废水处理中去除的固体物，有筛除物、砂粒和污泥。筛除物可由磨碎机磨碎后，回流入废水中，或直接运送处置场所填埋。砂粒通常的处置方法是填埋。污泥体积庞大，其中仅有小部分为固体物，其余为水分，其组成的大部分物质，具有难闻的气味，而经生物处理所产生的污泥，其中有机物又必须处理。

综合的污泥处理与处置流程图示于图42[79]。采用的处理方法是为了减少污泥中水分和有机物含量，并使污

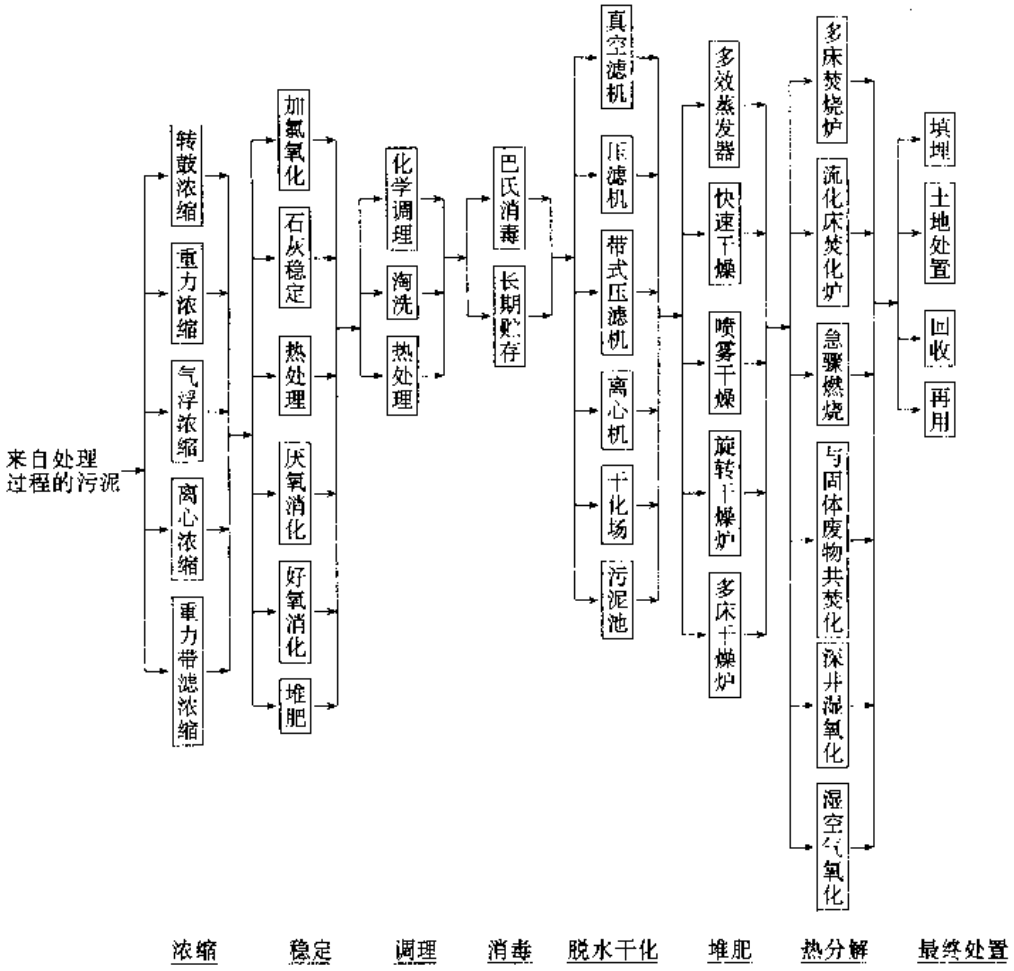


图 42　综合污泥处理与处置流程

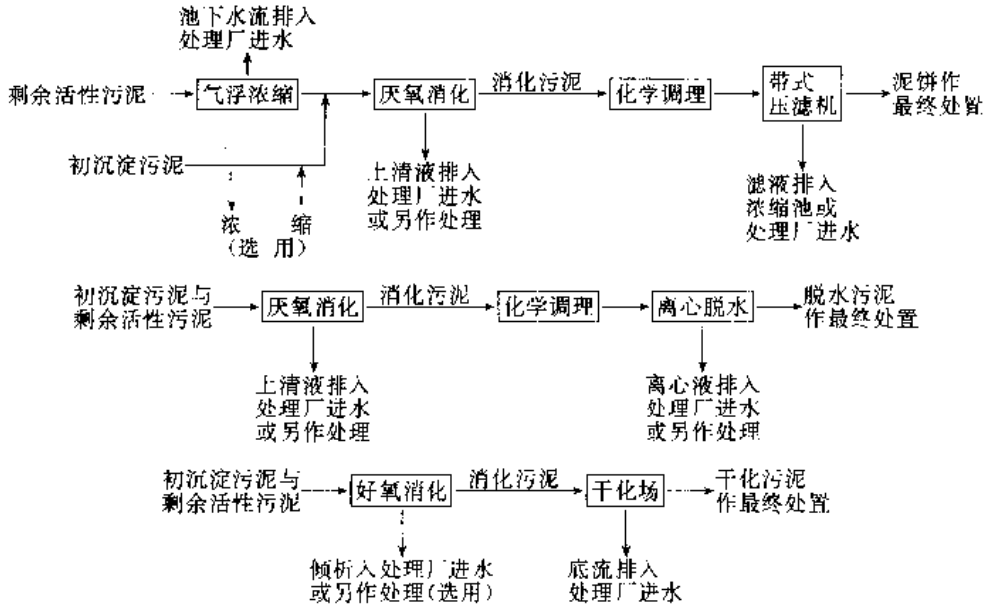


图 43　典型的生物消化的几种污泥处理流程

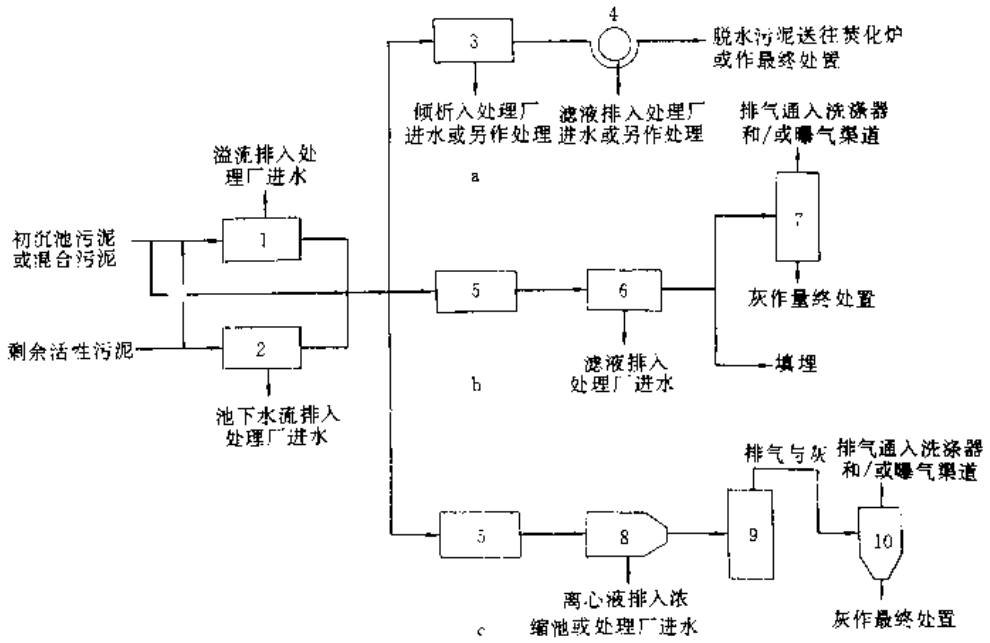


图 44 典型的非生物污泥处理流程

a.热处理与真空过滤脱水;b.多床焚化;c.流化床焚化

1—机械浓缩;2—气浮浓缩;3—热处理;4—真空滤机;5—化学调理;6—带式压滤机;

7—多床焚化炉;8—离心机;9—流化床焚化炉;10—旋风分离器

泥适宜于作最终处置或再用。其中浓缩、调理、脱水和干化是为了去除污泥中的水分,消化、堆肥、焚化、湿空气氧化和深井湿氧化是为了处理或稳定污泥中的有机物。实际上,最常用的污泥处理工艺流程可按有无污泥的生物处理而分为两大类。有生物处理的污泥处理流程示于图43,根据污泥来源的不同,污泥浓缩可有条件地使用在污泥稳定、脱水和处置之前[80]。经过生物消化后,可根据当地情况和经济分析,选定污泥脱水方案。由于某些工业废水和其他有毒废水会造成生物消化池运行上的问题,许多处理厂已用其他方法来处理污泥。没有生物处理的三种代表性污泥处理流程示于图44[81]。

2.6. 废水的再用与再净

水的合理保存、再用与再净,对保护宝贵的水资源和以合理的方法进行再循环而供人们更好使用,已日益为人们重视。废水资源化已被认作为第二水源。

2.6.1. 废水再用

人类总是在使用再用水。天然水的蒸发与降雨循环就是一种再用。水经过一次或多次使用后成为生活污水或工业废水,排入地表水体或地下水体,经过稀释再次使用,称为废水的间接再用。如果为了某种目的,有计划而谨慎地使用经过处理后的废水,称为直接再用。工厂为了保存水并控制污染,水在工厂内部进行再用,称为厂内再循环。

表9是美国新鲜水取用量和废水再循环与再用估量[82]。城市废水再用依用途而分,农业灌溉再用水量最大,其他依次为绿地灌溉、工业再循环与再用(冷却水、锅炉补充水、工艺用水)、地下水补给、娱乐/环境用水、城市非饮用(消防、空调、厕所冲洗)和饮用水。

表9 美国新鲜水取用量和废水再循环与再用估量(10亿加仑/日)①

类 别	1975年	1985年	2000年
总新鲜水取用量	362.7	356.3	330.9
废水再循环(工业)	139.1	386.7	865.5
火力发电	57		517.3
制造业	61		316.2
矿物	21		32.0
废水再用(城市)	0.7	2.1	4.8

① 10亿美加仑/日=3.785×10⁶m³/d。

各类用水各有其独特的水质要求,也有其各自的卫生要求(参阅表10)[83]。

表10　符合废水再用卫生标准的推荐处理方法

处理方法	灌溉			娱乐		城市再用		
	不直接食用的农作物(A+F)	燃烧后食用的农作物,养鱼(B+F或D+F)	生吃的农作物(D+F)	人体不接触(B)	人体接触(D+G)	工业再用(C或D)	非饮用(C)	饮用(E)
一级处理	* * *	* * *	* * *	* * *	* * *	* * *	* * *	* * *
二级处理		* * *	* * *	* * *	* * *	* * *	* * *	* * *
砂滤或等效的净化方法		*	*		* * *	*	* * *	* *
硝化						*		* * *
脱氮								* *
化学沉淀						*		* *
活性炭吸附								* *
离子交换或其他离子去除法						*		* *
消毒		*	* * *	*	* * *	*	* * *	* * *

注：1. 卫生标准：A——去除粗固体，主要去除寄生虫卵；B——同A，加上有效地去除细菌；C——同A，加上更有效地去除细菌并去除某些病毒；D——80%的水样中大肠杆菌不大于100个/100mL；E——100mL水中无粪便大肠杆菌，1000mL水中无病毒微粒，无对人体有毒害物质，加上其他饮用水水质标准；F——在农作物或鱼类中无残留化学物质；G——无引起粘膜与表皮发炎的化学物质。

2. 为了满足卫生标准的要求，符号 * * * 表示该种处理方法极为重要，符号 * * 表示这种处理方法或多或少也是重要的，符号 * 表示有时才需要用。

3. 消毒指1h后的游离氯。

表11　废水再净中采用的方法及其可能达到的污染物去除率

组分	单元操作或单元过程																	
	一级处理	活性污泥法	硝化	反硝化	滴滤池	生物转盘	混凝、絮凝、沉淀	活性污泥法、过滤	活性炭吸附	氨气提	选择性离子交换	拐点加氯	反渗透	地表漫流	慢速渗滤	快速渗滤	加氯	臭氧
BOD	×	+	+	○	+	+	+	×	+		×		+	+	+	+		○
COD	×	+	+	○	+		+	×	×	○	×		+	+	+	+		+
TSS	+	+	+	○	+	+	+	+	+		+		+	+	+	+		
NH_3-N	○	+	+	×		+	○	×	×	+	+	+	+	+	+	+		
NO_3-N				+				×	○					×				
磷	○	×	+	+			+	+	+				+	+	+	+		
碱度		×					×	+								×		
油脂	+	+	+				×		×					+	+	+		
总大肠菌		+	+		○		+		+			+		+	+	+	+	+
总溶解固体													+					
钾	×	×	×				×	+	○									
钡		×	○				×	○										
镉	×	+	+		○	×	+	×	○							○		
铬	×	+	+		○	+	+	×	×									
铜	×	+	+		+	+	+	○	×							+		
氟							×		○							×		
铁	×	+	+		×	+	+	+	+									
铅	+	+	+		×	+	+	○	×							×		
锰	○	×	×		○		×	+	×				+					
汞	○	○	○		○		○	×	○									
硒	○	○	○				○	+	○									
银	+	+	+		×		+		×									
锌	×	×	+		+	+	+		+							+		
颜色	○	×	×		○		+	×	+				+	+	+	+		+
发泡剂	×	+	+		+		×		+				+	+	+	+		○
浊度	×	+	+	○	×		+	+	+				+	+	+	+		
TOC	×	+	+	○	×		+	×	+	○	○		+	+	+	+		+

注：○—污染物去除率相当于进水浓度的25%；×—污染物去除率相当于进水浓度的25%～50%；+—污染物去除率>50%。

2.6.2. 废水再净

大多数现行废水再净与给水和废水的处理技术相同。在某些场合，为了去除选定的物理和化学污染物，或者为了去除致病微生物并使之灭活，需要补充一些处理过程。评价废水再净技术时，主要考虑每一单元过程的可靠性和整个处理系统的综合运行性能，并使再净废水符合废水再净标准。表11综合了废水再净中采用的处理方法以及主要污染物的去除情况[84]。

对废水再用特别需要考虑的一些处理技术问题是：

a. 处理过程的可靠性 影响废水再净厂的性能与可靠性的问题有两类，即由于机械事故、设计不周和运行故障引起的问题和由于进流废水变化而引起的问题。

b. 悬浮固体与浊度的去除 城市废水再净后用于城市绿地灌溉、地下水补给、娱乐水域和工业冷却的趋势日益增长，引起了病原体与有机物对健康的风险性以及公众对再净废水的接受性等问题，为了使致病菌和病毒能有效地加以去除并灭活，在运行方面需满足两点，即①出水中悬浮固体和浊度极低，以减少消毒时掩蔽病原体的机会，并减少需氯量；②保证向再净废水中投加足够的消毒剂量和有足够的接触时间。

c. 特殊处理 再净废水用于饮用目的已引起重视，特别要予以注意的污染物是：①病毒；②有机污染物（包括农药）；③重金属。

为了获得饮用水质，采用了一系列高级处理过程，其中包括石灰澄清、营养物去除、再碳酸化、过滤、选择性离子交换、活性炭吸附、反渗透脱盐和加氯及臭氧消毒。80年代以来，美国先后已有几个废水再生厂进行此项尝试。例如，德克萨斯州的El Paso市将38000m³/d城市废水处理后直接注入地下饮用含水层[85]，加利福尼亚州Orange County供水区的21世纪水厂将57000m³/d城市废水处理后用于地下水补给[86]，1985年后丹佛市饮用水再用示范厂将4000m³/d城市二级处理厂出水进行高级处理，并对回收水进行了健康影响研究[87]，加利福尼亚州的圣地亚哥市也作过同样的健康影响研究[88]。说明城市废水再净可在技术上获得高质量的水，但其可行性尚待取决于公众接受与制水价格。

参考文献

[1] 王翊亭等编，《环境学导论》，124页，清华大学出版社，北京，1985年。

[2] 国家环境保护局，“1993年中国环境状况公报”，中国环境报，第1437期，(1994)。

[3] 解振华，“适应形势，转变观念，开创工业污染防治新局面”，中国环境报，第1326期，(1993.11.6)。

[4] Sawyer, C. N., et al., "Chemistry for Environmental Engineering", 3rd ed., p. 419, McGraw-Hill Book Co., New York, 1978.

[5] Metcalf & Eddy Inc., "Wastewater Engineering, Treatment Disposal and Reuse", 3rd ed., p. 109, Mc Graw-Hill Publishing Company, New York, 1991.

[6] W. F. 欧文著，秦裕珩、蒋家文译，《废水处理节能》，9页，化学工业出版社，北京，1993年。

[7] G. M. 马斯特斯著，屠俊人译，《环境科学技术导论》，110页，科学出版社，北京，1982年。

[8] J. M. 莫兰等著，北京市环境保护局翻译组译，《环境科学导论》，118页，海洋出版社，北京，1987年。

[9] “工业污染防治要实现三个转变”，人民日报，(1993.10.26)。

[10] 曲格平，“转变增长方式，推行清洁生产”，中国环境报，第1324期，(1993.11.2)。

[11] 北京市环境保护科学研究所编，《环境保护科学技术新进展》，127页，中国建筑工业出版社，北京，1993年。

[12] Metcalf & Eddy公司编，秦裕珩等译，《废水工程—处理、处置及回用》，279页，化学工业出版社，北京，1986年。

[13] 李献文主编，《城市污水稳定塘设计手册》，20页，中国建筑工业出版社，北京，1990年。

[14] 清华大学环境工程研究所编，《环境工程科研论文汇编》，46页，中国环境科学出版社，北京，1991年。

[15] 高逢民、李宪法主编，《城市污水处理利用设计手册》，4页，中国标准出版社，北京，1991年。

[16] USEPA, "Process Design Mannual for Land Treatment of Municipal Wastewater", pp. 1-5, 1-10, 1-12, U. S. Environmental Protection Agency, 1981.

[17] 同[15]，8页。

[18] 同[12]，121页。

[19] 同[5]，p. 447.

[20] 同[5]，p. 203.

[21] 同[5]，p. 213.

[22] 同[12]，132页。

[23] 同[12]，134页。

[24] 北京市环境保护科学研究所编，《水污染防治手册》，274页，上海科学技术出版社，上海，1989年。

[25] 同[12]，140页。

[26] 同[5]，p. 229.

[27] 同[24]，277页。

[28] 同[5]，p. 240.

[29] 同[12]，150页。

[30] 同[5]，p. 243.

[31] 同[5]，pp. 252~253。

[32] 同[12]，159页。

[33] 同[24]，343页。

[34] 同[14]，93页。

[35] 同[5]，p. 289.

[36] G. M. Fair, J. C. Geyer著，林家灏等译，《水处理原理》，241页，中国建筑工业出版社，北京，1977年。

[37] 同[36]，243~244页。

[38] 同[36]，235页。

[39] 同 [12]，451 页。
[40] 同 [12]，93 页。
[41] 同 [12]，176 页。
[42] 同 [12]，178 页。
[43] 同 [5]，p. 307，pp. 342～343.
[44] 许保玖编著，《当代给水与废水处理原理讲义》，104 页，清华大学出版社，北京，1983 年。
[45] Schroeder，E，D.，"Water and Wastewater Treatment"，p. 58，McGraw-Hill Publishing Company，New York，1977.
[46] Pelczar，M. J. Jr.，Reid，R. D.，"Microbiology"，2nd ed.，pp. 212～213，Mc Graw-Hill Publishing Company，New York，1965.
[47] 同 [12]，199～200 页。
[48] 同 [12]，195 页。
[49] 同 [5]，p. 882.
[50] 同 [5]，p. 884.
[51] 同 [5]，p. 883.
[52] 同 [12]，510 页。
[53] 同 [12]，518 页。
[54] 同 [5]，p. 757.
[55] 同 [12]，277～278 页。
[56] 同 [24]，487 页。
[57] 同 [5]，pp. 380～381.
[58] 同 [5]，p. 384.
[59] 同 [5]，p. 550.
[60] 同 [13]，107 页。
[61] 同 [5]，p. 401.
[62] 同 [12]，300 页。
[63] 同 [12]，303 页。
[64] Speece，R.E.，*Environmental Science and Technology*，**17** (9)，416A (1983).
[65] Gate，W.E. et al.，*J. Water Pollution Control Federation*，**39** (12)，1951 (1967).
[66] Eckenfelder，W. W. Jr.，"Industrial Water Pollution Control"，2nd ed.，p. 247，Mc Graw-Hill Publishing Company，New York，1989.
[67] 同 [5]，p. 430.
[68] 同 [5]，pp. 729～730.
[69] 同 [5]，pp. 637～638.
[70] 同 [5]，pp. 668～669.
[71] 同 [5]，p. 670.
[72] 同 [5]，p. 733.
[73] 同 [5]，p. 734.
[74] 同 [5]，p. 735.
[75] 同 [5]，p. 751.
[76] 吉林化学工业公司设计院技术情报室编译，《日本石油化工三废处理流程图集》，26～27 页，吉林师范大学化学系出版，长春，1976 年（内部资料）。
[77] 王兆熊等编著，《化工环境保护和三废处理技术》，435～436 页，化学工业出版社，北京，1982 年。
[78] 同 [75]，40～41 页。
[79] 同 [5]，pp. 780～781.
[80] 同 [5]，p. 782.
[81] 同 [5]，p. 783.
[82] 同 [5]，p. 1141.
[83] H. I. Shuval 编，邱中龄、钱荣孙译，《水的再净与再用》，30 页，中国建筑工业出版社，北京，1986 年。
[84] 同 [5]，p. 1175.
[85] 同 [5]，p. 1180.
[86] "Water Reuse Manual of Practice SM-3"，pp. 22～23，Water Pollution Control Federation，Washington，D. C. 1983.
[87] Rogers，S. E.，Lauer，W. C.，*J. Water Pollution Control Federation*，**58** (3)，193 (1986).
[88] 同 [5]，p. 1183.

shuiyashiyan

水压试验　Hydraulic Testing

见压力容器。

shuiziyuan ji shuiziyuan guanli

水资源及水资源管理 Water Resources and Water Resources Management

郑英铭 河海大学（1.，2.，3.，4.）
胡维松 河海大学（5.，6.，7.）
沈菊琴 河海大学（5.，6.，7.）

1. 水循环 …… 152
1.1. 自然界的水循环 …… 152
1.1.1. 降水 …… 153
1.1.2. 下渗 …… 153
1.1.3. 蒸发 …… 154
1.1.4. 径流 …… 154
1.2. 世界上的水分布 …… 155
2. 水资源 …… 155
2.1. 水资源及其特点 …… 155
2.2. 中国水资源 …… 155
2.2.1. 地表水资源 …… 155
2.2.2. 地下水资源 …… 158
2.2.3. 主要江河水质 …… 158
2.3. 世界水资源 …… 159
3. 水患的防治 …… 160
3.1. 洪水和防洪 …… 160
3.2. 涝灾和防涝 …… 160
4. 水资源开发和利用 …… 161
4.1. 概述 …… 161
4.2. 农业灌溉 …… 161
4.2.1. 灌溉方式和灌溉制度 …… 161
4.2.2. 中国农业灌溉需水量 …… 162
4.2.3. 中国农业灌溉水质要求 …… 162
4.2.4. 中国农业灌溉的发展 …… 162
4.3. 水力发电 …… 162
4.3.1. 基本原理 …… 162
4.3.2. 中国水力资源蕴藏量 …… 162
4.3.3. 中国主要水力发电站 …… 163
4.3.4. 世界主要水力发电站 …… 163
4.4. 水上运输 …… 163
4.4.1. 中国水上运输 …… 163
4.4.2. 中国水运航道标准 …… 163
4.5. 城市供水 …… 164
4.5.1. 中国城市供水 …… 164
4.5.2. 中国城市供水水质要求 …… 164
4.6. 水产养殖 …… 164
4.6.1. 中国水产养殖 …… 164
4.6.2. 中国水产养殖的水质要求 …… 165
5. 水资源规划 …… 165
5.1. 农田灌溉排水规划 …… 165
5.1.1. 灌溉工程规划 …… 165
5.1.2. 农田排水规划 …… 165
5.2. 水能规划 …… 166
5.2.1. 类型和内容 …… 166
5.2.2. 规划方法和步骤 …… 166
5.3. 水运规划 …… 166
5.3.1. 规划类型 …… 166
5.3.2. 规划原则 …… 166
5.3.3. 规划内容 …… 167
5.4. 防洪规划 …… 167
5.5. 城镇供水规划 …… 167
5.6. 规划的实施与管理 …… 168
6. 水资源管理 …… 168
6.1. 任务和方法 …… 168
6.1.1. 管理系统及发展核心 …… 168
6.1.2. 管理的目标及核心 …… 169
6.1.3. 管理的原则和依据 …… 169
6.1.4. 管理功能 …… 169
6.1.5. 管理层次 …… 169
6.1.6. 管理的方法和手段 …… 170
6.2. 用水管理 …… 170
6.2.1. 用水调查 …… 170
6.2.2. 用水合理性分析 …… 170
6.2.3. 计划用水 …… 170

6.2.4. 节约用水 …… 170
6.2.5. 取水许可制度 …… 171
6.2.6. 取水许可管理 …… 171
6.2.7. 水量分配原则及分配方案的制定 …… 171
6.2.8. 干旱时用水的调整 …… 171
6.3. 供水管理 …… 171
6.3.1. 内容 …… 171
6.3.2. 方法及原则 …… 172
6.3.3. 农业供水管理 …… 172
6.3.4. 城市供水管理 …… 172
6.4. 水资源调查评价和供需分析 …… 172
6.4.1. 调查评价 …… 172
6.4.2. 供需分析 …… 172
6.5. 水长期供求计划 …… 173
6.6. 水资源行政执法 …… 173
6.6.1. 依据 …… 173
6.6.2. 行为 …… 173
6.6.3. 程序 …… 173
6.6.4. 水资源行政复议 …… 173
6.6.5. 水资源行政应诉 …… 174
6.7. 中国水资源管理现状及前景 …… 174
6.7.1. 现状 …… 174
6.7.2. 任务展望 …… 174
6.8. 国外水资源管理状况及发展趋势 …… 175
7. 水利建设项目经济评价 …… 176
7.1. 财务评价 …… 176
7.1.1. 一般规定 …… 176
7.1.2. 财务支出 …… 176
7.1.3. 水利产品总成本 …… 176
7.1.4. 水资源费和水费 …… 176
7.1.5. 财务收益 …… 177
7.1.6. 财务报表 …… 177
7.1.7. 评价指标 …… 177
7.2. 各部门经济效益计算 …… 177
7.2.1. 防洪效益 …… 177
7.2.2. 治涝、治碱、治渍效益 …… 177
7.2.3. 灌溉效益 …… 178
7.2.4. 城镇供水效益 …… 178
7.2.5. 农村生活供水效益 …… 178
7.2.6. 水力发电效益 …… 178
7.2.7. 航运效益 …… 178
7.2.8. 其他水利效益 …… 178
7.3. 国民经济评价 …… 178
7.4. 综合经济评价 …… 178
7.5. 方案比较的方法 …… 178
7.6. 改建、扩建、复建和更新改造水利项目的经济评价 …… 179
7.7. 利用外资项目的经济评价 …… 179
基本参考文献 …… 179

1. 水循环

1.1. 自然界的水循环

地球上的水是在不断地运动和交换着。在太阳辐射能的作用下，从水体、陆地和植物的表面蒸发，化为水汽上升到高空，然后随气流在空中漂移，在适当的条件下凝结，又以降水的形式降落。落到地面的水，在重力作用下，一部分成为地面径流流入江河汇入海洋；一部分渗入地下成为地下水，而地下水中一部分又逐渐蒸发，另一部分也最终流入海洋；还有一部分水在地表直接蒸发回到空中。水的这种不断蒸发、输送、凝结、降落、下渗、径流的过程称为水分循环（水文循环）。其循环过程如图1所示。

形成水分循环的内因是水的气、液、固三态性质。外因是太阳辐射和地心引力，在温度条件下三态间相互转化。水分循环发生在整个水圈，上可达到大气中平均11km左右，下至地壳中平均1km深。水分循环周而复始，没有止境。就长时间的平均状态而言，海洋的蒸发量多于降水量；陆地降水量多于蒸发量。

全球多年平均降水量为1130mm，多年平均蒸发量

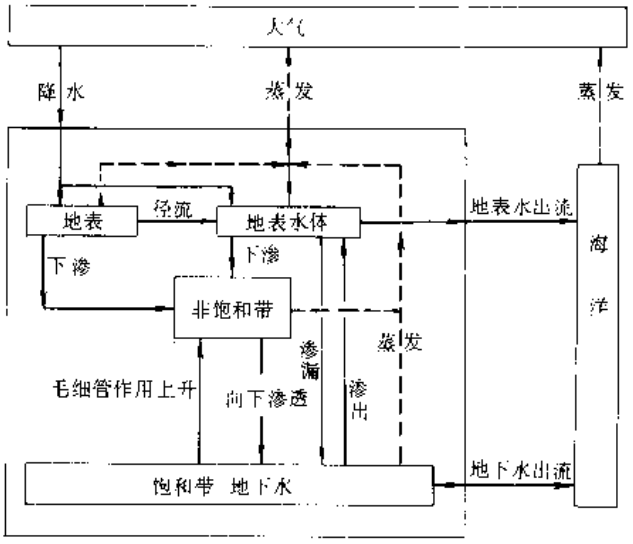


图1 自然界水循环过程

与降水量应相等，折合水量 577000km³，还不到地球上总水量 $1.386\times10^{18}m^3$ 的 0.0416%。可见参与水循环的有效水量占地球总水量很小一部分，此量虽小，但对自然界和人类生活与生产活动却有重大的作用。

(1) 直接影响气候的变化。蒸发使距地面 2～3km 以下的大气层底部，经常含有适量的水汽，这就直接影响着地面的气候条件，为人类和一切生物创造一个比较适宜的生存环境。

(2) 形成各类水体及各种地貌。降水降落到地面以后，有一部分形成地面径流，径流长期冲刷和侵蚀地表，造成山溪河流；径流携带泥沙，造成冲积平原；径流在洼地的蓄积形成湖泊或沼泽。

(3) 提供丰富的水资源。水循环运动提供了人类赖以生存的丰富水资源，水循环运动愈强烈，水资源的周转率愈大，用完了又可重新积蓄。所以水资源又称“再生资源”。

(4) 直接影响人类生存环境质量和生态系统平衡。空气污染会影响地区的降水数量和质量，从而影响水资源的质量；地面径流含有净化水环境的能力，同时也携带水中污染物产生降低水质的生态学问题；水循环对生物循环产生积极的作用，将大气中游离氮带到地面供植物吸收，又可将地面的大量有机质带入海洋，为海洋生物繁殖提供营养物质，而海洋生物是人类的重要资源，所以水循环是连接所有生态系统的链。

(5) 形成一切水文现象。没有水分循环，当然就不会有降水、蒸发、径流的产生和运动等水文现象。

中国地处西伯利亚干冷气团和太平洋暖湿气团进退交锋地区，一年内水汽输送和降水量变化，主要取决于太平洋暖湿气团的进退早晚、西伯利亚干冷气团的强弱变化及太平洋西部的台风形成。表 1 为接近多年平均值的 1977 年实际水汽输送情况。

表 1　中国各边界水汽输入输出情况 (1977 年)

边界	总输入		总输出		净输入
	km^3	%	km^3	%	km^3
东	2408.507	13	11061.387	68	−8652.880
南	8583.271	46	2715.395	17	5867.876
西	5079.876	28	913.205	5	4166.671
北	2497.460	13	1656.509	10	840.951
合计	18569.114	100	16346.495	100	2222.618

全国水汽总输入量为 18569km³，总输出量为 16346km³，净输入量为 2222km³，相当于全国面积上的平均深度 234mm。大部分进入中国上空的水汽，并不参加水文循环，而是直接从中国上空逸出，只有 12%的水汽参加水文循环。

1.1.1. 降　水

从云雾中降落到地面的液态水或固态水，如雨、雪、露、霜、雹等统称为降水。降水是水文循环的重要环节，也是气象要素之一。

降水类型可按气流上升动力学特性分类。

(1) 对流性降水　当地面受热，温高升高，下层空气膨胀上升和上层空气形成对流运动。若下层带有丰富水汽的暖空气上升到温度较低的高空时，产生动力冷却而凝成雨滴下降。对流雨多发生在夏季，一般强度大，面积小，历时短。

(2) 系统性降水　指锋面、气旋、切变线等天气系统，在低层空气辐合下，引起大范围的上升运动，暖空气上升到高空低温区，因动力冷却而降雨。分非锋面雨和锋面雨两种，锋面雨又分暖锋雨和冷锋雨。这种大范围上升运动可生成大范围的连续性降水，但降水强度没有急剧变化。

(3) 地形性降水　湿空气受山脉等地形抬升而产生的降水。地形性降水多是迎风面山坡降水量大，背风坡则雨量少，甚至出现干旱少雨区域，称雨影区。降水还可以按降雨量及其过程特征，人为地分为暴雨、暴雨型霪雨、霪雨。或按降水的水滴形态，分为雨、毛毛雨、冻雨、雪、霰、米雪、冰粒、冰雹等。

降水的基本要素有以下几个。

(1) 降水量　指某一给定时段内降落在某一面积上的总水量，以 m^3 或 km^3 计。但通常用降水深度表示，即在该时段内降落在某一面积上的水深，以 mm 计。

(2) 降水历时　指一次降水过程所经历的时间。

(3) 降水强度　指单位时间内的降水量，以 mm/min 或 mm/h 计。

(4) 降水面积　指降水所笼罩的水平面积，以 km^2 计。

中国平均年降水量为 $6.1695\times10^{12}m^3$，或是降水深度为 643mm。境内降水分布有三个特点：东南地区多于西北地区；山区多于平原；山地迎风坡多于背风坡。南部和东南沿海地区，平均年降水量大于 1000mm；华北和东北的大部分地区年降水量在 400～800mm；西北的大部分地区年降水量只有 200～400mm；一些沙漠边缘地区少于 100mm；个别地方少于 25mm。

1.1.2. 下　渗

降落到地面上的水透过土壤表面渗入土壤的过程，称为下渗，又称入渗。是径流形成过程的重要环节之一。不仅直接地决定地面径流量的生成和大小；也影响土壤水和地下水（潜水）的增长；影响壤中流、地下径流的生成和大小。下渗是水文循环中最难定量的环节。

(1) 物理过程 下渗是水在分子力、毛细管引力和重力的综合作用下寻求平衡的物理过程。按水分受力情况和运动特征，分三个阶段：

a. 渗润阶段 水分主要在分子力作用下，被土壤颗粒吸附而成为薄膜水。对于干燥土壤，此阶段非常明显。

b. 渗漏阶段 下渗水分主要在毛细管引力和重力作用下，在土壤颗粒间隙中流动，逐步充填土壤空隙，直至孔隙被水充满而饱和。通常也将渗润阶段和渗漏阶段统称为渗漏阶段。

c. 渗透阶段 紧接上述阶段之后，水分在重力作用下呈稳定流动。渗漏是非饱和水流运动，而渗透则属于饱和水流运动。

(2) 下渗率和下渗能力 单位面积、单位时间渗入土壤中的水量称下渗率或下渗强度，以 mm/min 或 mm/h 计。在充分供水和一定土壤类型、一定土壤湿度条件下的最大下渗率称下渗能力。下渗能力随时程而递减，通常用下渗曲线表示下渗率随时程的变化过程，用下渗量累积曲线表示下渗量随时程的增长过程。

(3) 影响因素 土壤的物理特性和水分特性、降雨特性、流域地貌、植被和人类活动等都能影响下渗过程。土壤颗粒粒径愈大，孔隙也大，透水性强，下渗率就大。土壤含水量大，则下渗率小，反之则大。同类土壤，地面坡度大的下渗率，比坡度小的要小，有植被地面比裸露地面下渗率要大。

1.1.3. 蒸 发

指液态水（或固态水）变为气态水的相变过程。当地面水受热后，一些水分子因其动能大于其他水分子对它的吸引力，就能脱离水面或冰面，进入空中。水分子的不规则运动，也会使其中一部分撞到水（冰）面，被水（或冰）所吸收。因此蒸发量就是从水（冰）面飞出的水分子通量与回到水（或冰）面的水分子通量的差值，通常以 mm/天、mm/月或 mm/年计。蒸发是气象要素之一，也是自然界中水分进入大气的唯一途径，是水文循环的重要环节。

因蒸发面的性质不同，可分为水面蒸发、冰雪蒸发、植物蒸发和土壤蒸发，后两者可合称为陆面蒸发。

自然条件下的蒸发是很复杂的，大气边界层中的气象条件对蒸发有明显影响。风的增强有利于蒸发面附近湿空气的输送和扩散，可使蒸发速度加快。但太阳辐射对蒸发过程非常重要，是蒸发的主要能源，为影响蒸发的重要因素。气温愈高、蒸发速度也愈高。陆面蒸发与土壤结构、含水量及植被情况有关，当土壤水分足够时，蒸发量主要取决于辐射差额；在干旱地区，因土壤含水量不足，蒸发量就减少。森林地带充分潮湿时，蒸发量就大。水面蒸发除与温度有关外，还与水面大小和水质有关。小的蓄水池的水面蒸发比大面积水面快。空气的相对湿度较低时，含盐度对海水蒸发影响不大；当相对湿度较高时，对蒸发影响较大。譬如相对湿度为90%时，海水的蒸发量为淡水的80%；相对湿度为95%时，则为60%。工业废水的蒸发量与污水浓度有关系，当矿化度大于10g/L、透明度小于1m、污水浓度达1.10~1.12g/cm³时，蒸发量可小于淡水蒸发量的25%；深色污水蒸发量大于淡水。水深对蒸发影响也很大，春夏两季浅水比深水蒸发量大，秋冬两季浅水比深水蒸发量小。

1.1.4. 径 流

一般将由降水形成的，沿流域地面及地下等不同路径汇集到海洋的水流过程统称为径流。径流量为某时段内通过某一河流断面的水量，通常用 m³/年、m³/s 计。流域径流深为一定时段径流量除流域面积，以 mm 计。径流是水文循环的一个重要环节，径流量是水量平衡的基本要素之一。

(1) 径流形成 按物理过程的性质可分为：流域蓄渗过程、坡地汇流过程和河网汇流过程。前者为产流过程，后者为汇流过程。

流域蓄渗过程指雨水降落到地面时，除一小部分（一般不超过5%）直接落于河槽水面形成径流外，大部分是经过植物截流、下渗、填洼与蒸发等综合过程之后才形成降雨径流。

坡地汇流过程指水流沿坡地向河网的流动和汇集过程，包括：①降雨在满足蓄渗之后，在地面上产生的坡面汇流；②水流在地表有孔介质中因重力作用而流动，形成的表层汇流和地下汇流。

河网汇流过程指水流沿河网中各级河槽向出口断面的汇集过程。

径流形成过程实质上是降水在不同下垫面、不同介质中，沿不可方向的运行过程。流动方向大体上分垂向和侧向两类，垂向运行基本上反映了产流过程的主导机制，而侧向运行则大体上反映了汇流过程的基本机制。

(2) 影响因素 一般是降水量大，径流量也大。气温影响冰雪的融化，温度和湿度影响蒸发，地形和地貌影响地面径流的汇流速度和停滞过程，地质、土壤和植被条件主要影响雨水下渗和植物截留过程，人类活动如农业耕作、水利工程建设、水土保持措施、交通建设和城市化等都影响径流的形成与径流量。

(3) 中国的径流分布 影响径流的气候因素和其他因素都有一定的地区分布规律，所以径流现象也存在着地区性和周期性，具有地区分布不均匀、季节和年际变化大的特点。中国的径流分布趋势同降水的分布基本一致，由东南沿海向西北内陆递减，但比降水分布更为不均匀。径流的年内分配为夏季丰、冬季枯和春秋季过渡的规律。径流的多年变化也很大，南方地区历年的枯水流量变幅较小，北方地区变幅较大。

1.2. 世界上的水分布

在地球上，水以各种形式存在，形成一个围绕地球表层的水壳即水圈。水圈同大气圈、岩石圈和生物圈共同组成地球外壳最基本的自然层圈。

(1) 存在形式　水在地球上大体分为地面水、地下水、大气水和生物水四大存在形式。地面水主要包括海洋、湖泊、河流、冰川、沼泽等各类储水体，是地球上水量的主要组成部分；地下水主要指储存在土壤和岩石圈中的水；大气水指漂浮于天空中的水汽，但有时也以液态或固态形式悬浮于大气圈中；生物水主要指一切生物体内的水分，数量虽然不大，但却是地球上一切生命不可缺少的。

(2) 水量分布　据联合国科教文组织出版的水文资料（UNESCO，1978年），水圈中水的总量为 $1.386\times10^9km^3$。其中淡水约占2.53%、咸水约占97.47%。若将水圈中的水均匀平铺在地球表面，平均水深约2718m。地球上的水绝大部分聚集在海洋里，地球总面积约为 $5.1\times10^8km^2$，其中海洋总面积为 $3.613\times10^8km^2$，约占地球总面积的71%。海洋的总水量为 $1.338\times10^9km^3$，占地球总水量的96.5%。由于地球表面有70%以上被水覆盖，所以地球有“水的行星”之称。水圈中各种水体的覆盖面积、水量、平均深度和占水圈中总水量的百分数如表2所示。全球生物水仅占全球总水量的0.0001%，一般不作为水圈的组成部分，此时全球总水量为 $138598.349\times10^4km^3$。

表2　地球水储量

水　体	分布面积 10^4km^2	水　量 10^4km^3	平均深度 m	占总水量 %
海洋水	36130	133800	3700	96.5
地下水	13480	2340	174	1.7
土壤水	8200	1.55	0.2	0.001
冰川和永久积雪	1622.75	2406.41	1463	1.74
永久冻土层水	2100	30	14	0.022
湖泊水	205.87	17.64	85.7	0.013
沼泽水	268.26	1.147	4.28	0.0008
河流水	14880	0.212	0.014	0.0002
大气水	51000	1.29	0.025	0.001
生物水	51000	0.112	0.002	0.0001
合计	51000	138598.461	2718	100

在总水量中，可为人类利用的淡水只占一小部分，然而这是人类最重要的物质资源之一。

(3) 水的更新期　水圈处于连续的运动状态。通过水文循环，水圈各水体间的水互相交换，不断更新。大气圈水的更新期约为8天，河水约为16天，土壤水约为1年，沼泽水约为5年，湖泊水约为17年，深层地下水为1400年，海洋水约为2500年，高山冰川为1600年，极地冰川近1万年。

在南半球，洋面占半球面积的80%，所以称南半球为水半球。地球上常年被冰雪覆盖的范围称为冰圈，陆地面积中约有20%处在冰圈之内，30%为季节性结冰区，50%处于冰圈之外。

水圈是水文科学的研究对象，也是地球科学其他分支学科的重要研究内容。

2. 水资源

2.1. 水资源及其特点

水资源通常指较为容易被人类利用的，可以逐年更新恢复的淡水水源。所以水资源只是地球上很小一部分的水，占地球总水量95%以上的海水，需要几百年几千年才能得到补充更新的深层地下淡水和数量巨大的冰川、冰山水都不是水资源。水资源也包含水域和水能资源，海洋、江河、湖泊的水域可供发展航运、水产和旅游之用；水体所含的动能和位能，是一种可以再生的洁净的能源。

水资源有以下几个特点。

(1) 淡水是人类生活与生产不可缺少的物质，全球淡水储量为 $3.5\times10^7km^3$，在这些淡水中只有30.4%，即 $1.065\times10^7km^3$ 便于人类利用。

(2) 逐年更新是水资源又一特点，水体中水的更新是通过水文循环实现。

(3) 地区分布的不均匀。对人类最有实用意义的水资源，是陆地上每年可更新的降水量、河川径流量和浅层地下水的淡水量，在地球上这些水量的分布是很不均匀的。

(4) 时间分配上不均匀。世界各地的降水量和径流量在各年之间和年内各月之间都不均等，经常变动，只是变化的幅度各地有所不同。湿润地区年际变化相对小些，越是干旱地区变化越大。

水域是发展渔业、航运和旅游业的场所，具有重要的经济利用价值。全球上面积大于 $100km^2$ 的湖泊共有145个，总计水面面积约 $1.3\times10^6km^2$，储水量为 $1.69\times10^{13}m^3$。小湖泊的容积约计为大湖泊的5%。全球上库容大于 $5.0\times10^9m^3$ 的水库共140多座（1972年），共有库容 $4.3\times10^{12}m^3$，是发展多种经营的合适水体。

全球江河的理论水能资源为 $4.428\times10^{12}kW\cdot h/a$，相当于平均出力 5.05×10^8kW。可能开发的水能资源为装机容量 2.26×10^9kW，年发电量达 $9.8\times10^8kW\cdot h$。

2.2. 中国水资源

2.2.1. 地表水资源

河川径流是人类最重要和最经常利用的水资源。在

全球 $4.68\times10^{13}m^3$ 的河川年径流量中，亚洲为 $1.441\times10^{13}m^3$，中国为 $2.71\times10^{12}m^3$。全球平均年径流深为 314mm（每 10mm 径流深折合每平方公里面积上产水 $1.0\times10^6m^3$），亚洲为 332mm，中国为 284mm。中国河川年径流量与世界各地比较，居世界第六位。若按人均计算是世界上最低国家之一，每人每年平均约 $2700m^3$，只相当于世界人均占有量 $10800m^3$ 的 1/4；按耕地计，每亩（1 亩 = 1/15hm²，下同）平均占有量为 $1750m^3$，只相当于世界平均数 $2400m^3$ 的 2/3 左右。可见中国的水资源并不富裕。

(1) 河流　流域面积大于 $100km^2$ 的河流约 5 万多条，流域面积在 $1500km^2$ 以上河流有 1500 多条。绝大多数河流分布在中国东部和南方，完全由降水直接补给；西北地区因干旱少雨，河流稀少，并有范围较大的无流区，这些地区有部分河流，除受降雪及降雨补给外，还受冰川融水的补给。中国河流中最重要的有七大江河，即松花江、辽河、海河、黄河、淮河、长江和珠江。按河流长度排列，长江干流长度为 6300km，是中国最长河流，居世界第 3 位；黄河干流长度为 5464km，是中国第 2 长河，居世界第 5 位。按流域面积计，长江为中国第 1 大河，名列世界大河第 12 位；黄河为第 3 位，名列世界大河第 23 位。中国外流入海的河流流域总面积约占国土总面积的 2/3，其余为内陆河流域。中国主要的河流水系见表 3。

表 3　中国主要的河流水系

水系	河名	河长 km	流域面积 km^2	注入
长江	长江	6300	1808500	东海
黄河	黄河	5464	752443	渤海
黑龙江	黑龙江	3420	1620170①	鞑靼海峡
松花江	松花江	2308	557180	黑龙江
珠江	珠江	2214	453690	南海
雅鲁藏布江	雅鲁藏布江	2057	240480	孟加拉湾
塔里木河	塔里木河	2046	194210	台特马湖
澜沧江	澜沧江	1826	167486	南海
怒江	怒江	1659	137818	安达曼海
辽河	辽河	1390	228960	渤海
海河	海河	1090	263631	渤海
淮河	淮河	1000	269283	长江
滦河	滦河	877	44100	渤海
鸭绿江	鸭绿江	790	61889②	黄海
额尔齐斯河	额尔齐斯河	633	57290	喀拉海
伊犁河	伊犁河	601	61640	巴尔喀什湖
元江	元江	565	39768	北部湾
闽江	闽江	541	60992	东海
钱塘江	钱塘江	428	42156	东海
南渡江	南渡江	311	7176	琼州海峡
浊水溪	浊水溪	186	3155	台湾海峡

①流域面积包括中国境外部分，黑龙江中国境内部分为 $903418km^2$，鸭绿江为 $32466km^2$。

(2) 湖泊　湖泊水面面积在 $1km^2$ 以上的湖泊共 2300 个（不包括时令湖），其中面积在 $1000km^2$ 以上的大湖有 12 个。中国湖泊总水面面积约 $72000km^2$，总储水量约 $7.088\times10^{11}m^3$，其中可成为水资源的淡水储量约占 32%。青海湖水面面积 $4635km^2$，最大水深达 28.7m，为中国第一大湖，也是内陆咸水湖。羌塘高原上的喀顺错，是中国境内最高的湖泊，水面高程达 5556m。位于吐鲁番盆地的艾丁湖，水面高程 -154m，是中国境内高程最低的湖泊。淡水湖多分布在东部地区，中国著名的五大淡水湖泊为鄱阳湖、洞庭湖、太湖、洪泽湖和巢湖。中国主要淡水湖泊见表 4。

表 4　中国主要淡水湖泊

湖名	湖面高程 m	水面面积 km^2	最大水深 m	容积 10^4m^3	所在地
兴凯湖	69.0	4380.0		27.1	中俄界湖
鄱阳湖	21.0	3583.0	16.0	248.9	江西
洞庭湖	33.5	2740.0	30.8	178.0	湖南
太湖	3.0	2420.0	4.8	48.7	苏、浙、沪
洪泽湖	12.5	2069.0	5.5	31.3	江苏
南四湖	33.5～34.5	1268.0	6.0	25.3	山东
巢湖	10.0	820.0	5.0	36.0	安徽
鄂陵湖	4268.7	610.7	30.7	107.6	青海
扎陵湖	4293.2	526.0	13.1	46.7	青海
滇池	1885.0	330.0	8.0	15.7	云南
抚仙湖	1875.0	217.0		173.5	云南
白头山大池	2194.0	9.8	373.0	20.0	吉林
日月潭	760.0	7.7		1.4	台湾

(3) 河川径流量　中国主要河川年径流量因各河所处地理位置不同，差别较大。除黑龙江、鸭绿江等为国界河流，其河川径流来自中国及他国，未参加统计外，其余干流全部在中国境内，流域面积在 $40000km^2$ 以上的主要出境入海河流计有 16 条，其流域面积占中国河流总流域面积的 55%，但其多年平均年河川径流量则占中国河流年河川径流量的 74%。

中国水利部门于 1982 年将全国河川划分为 10 个水资源一级区，作了主要河川、分区和行政区的河川径流量统计，见表 5、表 6、表 7。

(4) 河川径流量特点　河川径流的补给组成有：直接由降雨形成的地表径流补给的河川径流约占全部径流量的 71%，由降雨渗入地下含水层后又在枯季渗出补给河流的水量约占全部径流量的 27%，由降水不断补充高山冰川和积雪，又不断融化成水补给河川的水量占 2%。

表 5　中国主要河川年径流量

流域	河名	资料年限 年	平均年径流量 10^8m^3	平均年径流深 mm	年平均流量 m^3/s
松花江	松花江	29	742	133	2353
辽河	辽河	24	148	65	469
海滦河	滦河	51	48	107	152
	海河	24	228	86	723
黄河	黄河	61	563	75	1785
淮河	淮河	24	611	227	1937
长江	长江	37	9755	539	30933
珠江	珠江	24	3360	741	10654
浙、闽、台	钱塘江	24	364	863	1154
	闽江	24	629	1031	1995
西南诸河	雅鲁藏布江	24	1654	638	5245
	怒江	24	703	510	2229
	澜沧江	24	760	454	2410
	元江	24	183	234	580
内陆河	伊犁河	24	170	276	539

表 6　中国分区平均年降水量、年河川径流量

（1956～1979 年同步期资料统计）

分区	计算面积 km^2	年降水 总量 10^8m^3	年降水 深 mm	年河川径流量 总量 10^8m^3	年河川径流量 深 mm
黑龙江流域片（中国境内部分）	903418	4476	496	1166	129
辽河流域片	345027	1901	551	487	141
海滦河流域片	318161	1781	560	288	91
黄河流域片	794712	3691	464	661	83
淮河流域片	329211	2830	360	741	225
长江流域片	1808500	19360	1070	9513	526
珠江流域片	580641	8967	1544	4685	807
浙、闽、台诸河片	239803	4216	1758	2557	1066
西南诸河片	851406	9346	1098	5853	688
内陆诸河片	3321713	5113	154	1064	32
额尔齐斯河	52730	208	395	100	190
全国	9545322	61889	648	27115	284

表 7　中国各省、自治区和直辖市平均年降水量、年径流量

行政区名	年降水 量，10^8m^3	年降水 深，mm	年径流 量，10^8m^3	年径流 深，mm
北京市	105	625	25	151
天津市	68	604	11	96
河北省	1034	551	167	89
山西省	831	532	115	74
内蒙古自治区	3183	276	371	32
辽宁省	1000	687	325	223
吉林省	1140	605	345	183
黑龙江省	2481	531	647	139
上海市	65	1053	19	301
江苏省	1017	996	249	244
浙江省	1597	1569	885	869
安徽省	1590	1139	617	442
福建省	2023	1667	1168	962
江西省	2660	1591	1416	847
山东省	1110	724	264	172
河南省	1290	773	311	186
湖北省	2166	1165	946	509
湖南省	3020	1426	1620	765
广东省	3158	1775	1801	1012
广西壮族自治区	3621	1533	1880	796
海南省	599	1755	310	908
四川省	5389	1038	3131	552
贵州省	2094	1189	1035	588
云南省	4824	1257	2221	579
西藏自治区	7132	594	4482	373
陕西省	1371	667	420	204
甘肃省	1297	328	273	69
青海省	2064	286	623	86
宁夏回族自治区	157	305	8.5	16
新疆维吾尔自治区	2429	147	793	48
台湾省	874	2429	637	1770
全国	61889	648	27115	284

中国河川径流的地区分布与降水的分布趋势相似，是由东南向西北递减，变幅由东南部高值区年径流深 1800mm（局部大于 2000m）减至西北部低值区的 50mm 以下。以径流深为指标，可将全国分为 5 个地带，10mm 以下为干涸带，分布在西北和藏北的干旱地区；10～50mm 之间的少水带，分布在东北的西部、西北和西藏部分的半干旱地区；50～200mm 之间为干旱向湿润的过渡带，包括华北平原、东北大部、新疆北部、四川西北和西藏东部等半湿润地区；200～800mm 之间的多水带，包括淮河至秦岭以南，长江中、下游地区，云贵、四川大部等湿润地区；大于 800mm 为丰水带，包括浙、闽、台、两广等大部地区。

（5）河川径流的时程变化　长江以南各河各年中最大年径流量与各年中最小年径流量的比值，称年径流极值比，一般在 5 以下，而北方河流的比值可高达 10 以上，表示北方河流年际之间径流量变化是很大的。河川径流的年内分配在中国河流上比较集中，集中程度视流域面积的大小而有不同。长江以南、云贵高原以东大部地区，连续 4 个月最大的径流量占全年径流量的 60%左右，一般出现在每年 4～7 月；长江以北年内集中程度明显增

高，华北平原和辽宁沿海地区最大连续4个月径流量可占全年径流量的80%以上。

2.2.2. 地下水资源

地下水的形成除受气候、水文、地形等自然地理条件的影响外，还受地质的构造、地层、岩性等条件的作用，使不同地区地下水的补给、径流、储存和排泄有较大差别。

(1) 地下水含水层类型 大致可划分三种。①松散沉积物组成的孔隙含水层，分布面积约占中国面积的1/3，主要分布在各大江河中下游平原、大型盆地、黄土高原和沙漠地区等；②岩溶含水层，约占中国面积的13%，主要分布于珠江流域、云贵高原、太行山区及其他零星分布；③裂隙含水层，主要存在于碎屑硝岩、岩浆岩和变质岩中，主要分布于广大山区。就地下水补给条件而论，分有：①浅层地下水，这部分地下水与河川等地表水体相互渗透又相互补给，直接参与水文循环，是水资源估算的对象；②深层地下水，是埋藏于地壳构造中，与地面及浅层地下水间隔不透水层，与全球水文循环无直接联系，似是矿藏，不计在水资源量中。

(2) 浅层地下水资源量 据水利部门统计，山丘区为$6.762\times10^{11}m^3$，平原区为$1.873\times10^{11}m^3$，扣重复计算$3.48\times10^{10}m^3$，得地下水年资源量为$8.2877\times10^{11}m^3$，见表8。中国各省、自治区和直辖市平均年地下水资源量见表9。

表8 中国分区地下水平均年资源量

分区	山丘区		平原区		合计	
	计算面积 km^2	水量 10^8m^3	计算面积 km^2	水量 10^8m^3	计算面积 km^2	水量 10^8m^3
黑龙江流域片(中国境内部分)	593053	223.6	297581	221.9	890634	430.7
辽河流域片	230524	95.7	110300	108.2	340824	194.2
海滦河流域片	171372	124.6	106424	178.2	277796	265.1
黄河流域片	608357	292.1	167007	157.2	775364	405.8
淮河流域片	127923	107.2	169938	296.7	297861	393.1
长江流域片	1625293	2218.0	132876	260.6	1758169	2464.2
珠江流域片	550113	1027.8	30468	92.7	580581	1115.5
浙、闽、台诸河片	218639	561.8	20560	51.9	239199	613.1
西南诸河片	851406	1543.8			851406	1543.8
内陆河流域片	1782444	535.5	927700	486.0	2710144	819.7
额尔齐斯河						43
总计						8287.7

表9 中国各省、自治区和直辖市平均年地下水资源量

行政区	山丘区		平原区		合计	
	计算面积 km^2	水量 10^8m^3	计算面积 km^2	水量 10^8m^3	计算面积 km^2	水量 10^8m^3
北京市	10400	10.9	6400	21.5	16800	26.2
天津市	727	0.6	3656	5.5	4383	5.8
河北省	102763	67.9	62478	98.1	165241	145.8
山西省	130310	79.3	25605	27.9	155915	94.6
内蒙古自治区	639012	113.2	459987	171.9	1098999	248.3
辽宁省	109767	57.9	31548	51.8	141315	105.5
吉林省	115314	59.7	72588	51.2	187902	110.1
黑龙江省	256300	120.9	209500	159.3	465800	269.2
上海市			5214	12.0	5214	12.0
江苏省	8513	6.5	68215	110.7	76728	115.3
浙江省	87943	190.3	13133	23.6	101076	213.4
安徽省	76568	75.4	52127	90.8	128695	166.7
福建省	119515	303.2	1865	3.5	121380	306.4
江西省	149046	301.3	14425	22.4	163474	322.5
山东省	83471	722	50959	92.0	134430	154.2
河南省	79519	67.7	82332	143.3	161851	198.9
湖北省	140008	212.3	44585	82.0	184593	291.4
湖南省	196682	351.3	12546	24.0	209228	374.8
广东省	181477	458.2	30468	92.7	211945	545.9
广西壮族自治区			237835	397.7	237835	397.7
四川省	560938	771.2	5996	37.0	566934	801.6
贵州省			175834	258.9	175834	258.9
云南省			383877	738.0	383877	738.0
西藏自治区			1179896	1094.3	1179896	1094.3
陕西省	172526	124.5	28911	48.5	201437	165.0
甘肃省	298946	108.8	70360	42.0	369306	132.7
青海省	576346	240.7	49522	35.0	625868	258.1
宁夏回族自治区	30491	3.7	18514	21.7	49005	16.2
新疆维吾尔自治区	663033	370.9	550642	370.1	1213675	579.5
台湾省	23758	103.7	12223	35.0	35981	138.7
总计						8287.7

2.2.3. 主要江河水质

水质不仅会影响到水资源的开发利用，还会影响环境质量和人体健康。河川径流水质包括天然水水质和水污染。天然水水质指未受人类活动而污染的水体其水的物理化学特性。主要为不溶性物质，即河流泥沙；和可溶性物质，即水化学成分。

中国河流泥沙十分突出，平均每年从山丘区受雨水冲蚀和河流岸蚀被水流带走的泥沙约$3.5\ 10^9t$，其中约

有 60%被送入海洋或境外，其余约 40%则淤积于河流下游平原河道和湖泊、水库内。黄河是世界上泥沙最多的大河，居首位，多年平均输沙量达 $1.6\ 10^9$t，其中约有 1/4 淤积在下游河道，使河道逐年淤高，成为夹在两堤间的地上悬河；另约 3/4 送入渤海湾，使河口三角洲每年增长约 21km²，海岸线每年向外延伸约 0.4km。长江是仅次于黄河居中国河流输沙的第二位，在世界多沙大河中居第四位，长江宜昌水文站平均年输沙量为 $5.3\ 10^8$t。中国主要江河输沙量统计见表 10。

表 10　中国主要江河输沙量

河　流	控制站名	实测多年平均值		
		年水量 10^8m^3	年沙量 10^8t	平均含沙量 kg/m^3
黄　河	三门峡	432	16.0	37
长　江	宜昌	4400	5.3	1.21
海　河		142.6	1.519	10.7
淮　河	蚌埠	296.3	0.271	0.91
辽　河		118.9	0.609	5.12
松花江	佳木斯	678	0.10	0.16
珠　江		2844	0.811	0.286

河流水化学成分指溶解的气体，主要是氧（O_2）和二氧化碳（CO_2）；溶解的离子，主要是钾离子（K^+）、钠离子（Na^+）、钙离子（Ca^{2+}）、镁离子（Mg^{2+}）、氯离子（Cl^-）、硫酸根离子（SO_4^{2-}）、碳酸氢根离子（HCO_3^-）、碳酸根离子（CO_3^{2-}）等八大离子；生物原生质有：硝酸根离子（NO_3^-）、亚硝酸根离子（NO_2^-）、磷酸二氢根离子（$H_2PO_4^-$）和磷酸氢根离子（HPO_4^{2-}）等；此外还有某些分子、胶体物质和微生物成分等。除上述成分外，通常还选择矿化度、总硬度和酸碱度等指标表征。

中国河水矿化度的地区分布与径流量大小有密切关系。东南地区径流量大，矿化度则小，径流量向西北地区递减，河水矿化度则递增。矿化度的变化幅度对大多数河流为 50～1000mg/L，浙南、闽北和台湾诸河矿化度小于 50mg/L，西北有些河流则大于 1000mg/L。河水的总硬度与矿化度关系密切，其地区分布趋势基本上与矿化度分布一致。淮河、秦岭以南及西南诸河，大部分河流河水总硬度均小于 85mg/L，是软水区。淮河、秦岭以北、藏北高原和西北大部分地区，河水总硬度均超过 85mg/L，其中由天津向南至黄河口的沿海平原、鄂尔多斯高原、黄土高原和柴达木、塔里木、准噶尔盆地及内蒙古北部高原等，河水总硬度均超过 250mg/L，是中国的极硬水区。

中国河水酸碱度的 pH 多年平均值变化在 6.5～8.5 之间。遇人为污染则不限此值。

中国河流水污染。据 1980 年对中国主要河流约 90000km 河长所作的水质评价表明：70%左右的水质属于良好，未超过地面水水质卫生标准的规定。上述的 90000km 河长包括了现今正在开发利用的河流和绝大多数污染河段。自 80 年代以来，河流水污染发展很快，污水排放量、水污染范围和严重程度都在发展。按水资源开发利用要求，90000km 河长中有 33.6%符合饮用要求，67.8%符合地面水水质卫生要求，89.1%符合农业灌溉要求。

2.3.　世界水资源

在全球 $1.386\times10^9km^3$ 水储量中，可为人类开发利用的径流量为 $4.685\times10^4km^3$，并参与了全球水文循环。用动态平衡法估算，收入项为地球表面的降水量，支出项为地球表面的蒸发量，由于地球与宇宙之间无甚水分交换，可以认为地球上总水量在长期内是不变的，全球水量平衡从长期统计是闭合的，多年平均年蒸发量等于年降雨量，见表 11。

表 11　全球水量平衡

区域	面积 10^4km^2	水量，10^3km^3			水深，mm		
		降水	径流	蒸发	降水	径流	蒸发
海　洋	36100	458	−47①	505	1270	−130①	1400
陆　地	14900	119	47	72	800	315	485
外流区	11900	110	47	63	924	395	529
内流区	3000	9		9	300		300
全　球	51000	577		577	1130		1130

① 负值表示流入量。

海洋中平均年蒸发量与年降水量差值 130mm 是由陆地经河川径流流入海洋补充，达到水量平衡。陆地上平均年降水量大于蒸发量，差值部分是由海洋输送到陆地的水汽加以补充。所以全世界陆地上多年平均径流量为 $4.685\times10^4km^3$，其中河川径流量 $4.45\times10^4km^3$，冰川径流量为 $2300km^3$，河川径流中有 $4.35\times10^4km^3$ 流入海洋，其余 $1000km^3$ 排入内陆湖。

(1) 各洲水资源　因各洲的自然条件差别，降水量、径流量的地区分布很不均匀，见表 12。大洋洲各岛屿的水资源最为丰富，南美洲水资源也较丰富；澳大利亚是水资源最贫乏的大陆，有 2/3 的面积为无永久性河流的荒漠和半荒漠。欧洲、亚洲、北美洲的水资源接近全球陆地平均值。非洲因有大片沙漠，降水量虽接近全球陆地平均值，但年径流深仅有 150mm。南极洲的降水量少，没有一条永久性河流，然而其冰川的淡水储量占地球总储量的 62%。

表 12 世界各大洲年降水量和年径流量

地区	面积 10^4km^2	年降水		年径流	
		深，mm	量 10^3km^3	深，mm	量 10^4km^3
欧洲	1050	790	8.29	306	3.21
亚洲	4347.5	741	32.2	332	14.41
非洲	3012	740	22.3	151	4.57
北美洲	2420	756	18.3	339	8.2
南美洲	1780	1596	28.4	661	11.76
大洋洲岛屿	133.5	2704	3.61	1566	2.09
澳大利亚	761.5	456	3.47	39	0.3
南极洲	1398	165	2.31	165	2.31
全球陆地	14902.5	798	118.88	314	46.85

(2) 主要国家水资源 按世界各国拥有的水资源量顺序排列，居第一位的是巴西，接着是前苏联、加拿大、美国、印尼和中国，见表13。这6个国家的年径流量共计为 $2.15\times10^4km^3$，占世界年径流量46%。亚洲国家中年径流深最大的是印尼和日本，接近1500mm；欧洲国家中年径流深最大的是挪威，为1250mm。

表 13 世界一些国家水资源状况

国家或地区	年径流量 km^3	年径流深 mm	人均水量 m^3	耕地亩均水量 m^3
巴西	5191.2	609	42210	10700
前苏联	4714	211	17860	1390
加拿大	3122	313	130080	4770
美国	2970.2	317	13500	1050
印尼	2811.3	1476	18990	13200
中国	2711.5	284	2474	1888
印度	1780	514	2630	720
日本	547	1470	4720	8420
全世界	46850	314	9360	2353

3. 水患的防治

3.1. 洪水和防洪

当暴雨、急骤融冰化雪、风暴潮等自然因素引起的江河湖海水量迅速增加或水位迅猛上涨的自然现象谓之洪水。与此同时常造成江河沿岸河谷、冲积平原和河口三角洲、海岸地带的淹没，洪水泛滥是人类经常遭受的最严重的灾害之一。从而也就出现了防御洪水危害人类的对策、措施和方法，即防洪。它是水利科学的一个分支，主要研究对象包括洪水自然规律、河道、洪泛区，以及防洪建设、管理、防汛等。

洪水泛滥地区(洪泛区)又常具有适宜发展农业与其他经济事业的优越条件。随着人类社会的发展，洪泛区的开发利用日益扩大，有些地区还逐渐成为人口稠密、经济发达的地区。如日本洪泛区占其国土面积10%，居住人口一半以上，聚集财富占72%。中国有10%左右国土面积位于河湖沿岸及滨海三角洲地区，居住着约50%的人口，工、农业产值已分别占全国的70%与60%。

人类与洪水灾害的斗争可以上朔到公元前3000多年。公元前3400年，埃及美尼斯王朝的第一位法老即开始在尼罗河上筑堤防洪，保护首府不受洪水灾害。古巴比伦在公元前20世纪在幼发拉底-底格里斯河的美索不达米亚平原筑堤防洪，并引洪灌溉。中国古代传说，公元前2000多年"鲧障洪水"，大概是用堤埂把居住区和耕地保护起来。禹则采用"疏川导滞"，江流入海的办法。1640年英国资产阶级革命后，随着生产力的发展和科学技术的提高，防洪开始利用近代科学技术，建成了较大规模的河流或地区防洪系统，修建较大型的防洪工程。

防洪工程措施。主要是堤、河道整治工程、分洪工程和水库等。按功能和兴建目的可分为：(1) 挡。即挡住洪水对保护对象的侵袭，如堤等；(2) 泄。即增加泄洪能力如整治河道、开辟分洪道；(3) 蓄。即拦蓄调节洪水，削减洪峰，如水库等。

防洪非工程措施。一般为：(1) 洪泛区管理。按洪水危险程度和排洪要求，将不宜开发区和允许开发区严格划分开，达到合理利用；(2) 洪水保险。从经济上约束洪泛区的开发；(3) 制定居民应急撤离计划和对策；(4) 制定建筑物等防洪标准；(5) 建立洪水预报警报系统；(6) 救灾措施等。

3.2. 涝灾和防涝

涝是雨水过多，排水不畅，以致旱地积水或水田淹水过深，导致作物减产的灾害现象。除涝是防治涝灾的综合技术措施。

中国易涝耕地面积约 3.6×10^8 亩，已初步治理 2.86×10^8 亩，重点治理地区有黄淮海平原、长江中下游平原、东北平原、珠江三角洲与东南沿海平原。黄淮海平原从本世纪50年代以来，通过流域规划，进行旱涝碱的综合治理，取得显著成效。淮河和海滦河80%的易涝面积和60%的盐碱地已得到不同程度的治理。长江中下游平原通过加固圩垸和发展机电排灌，80%的易涝面积得到不同程度的改善，旱涝保收农田已分别占耕地的60%～80%。东北的辽河中下游平原，已有90%的易涝面积和50%的盐碱地得到不同程度的治理。

(1) 除涝措施

a. 工程措施 即兴建、扩建和管好、用好除涝工程措施，对于有自流排出条件的易涝区，常采取挖沟、疏河

和下移出水口的办法提高自流排水能力。对低洼易涝区，常采取上做截流工程，下做围堤工程，同时修建排水闸和排水站等措施，能自流排水时开闸自排，不能自排时闭闸抽排。完整的除涝排水，不仅要及时排除地面积水，还要及时降低地下水位，排除过多的土壤水。前者属排涝，后者属防渍，除涝防渍并举，才能取得好的效果。

b. 农业措施　为防灾采取的调整农业布局和合理利用水土资源等措施。

(2) 除涝效益　一般用可减免的涝灾造成的损失表示。

a. 经济效益　主要有减免农、林、牧、副等用地因灾害造成经济损失；减免工业、经济设施受涝造成的经济损失；减免城乡公共建筑和民房等设施造成经济损失。

b. 社会效益　如避免因灾害使农业失收，造成社会不稳定。

c. 环境效益　主要有避免土壤沼泽化和次生盐碱化；避免卫生条件恶化，引起疫病流行；避免林、草等长期浸泡死亡，恶化生态环境。

4. 水资源开发和利用

4.1. 概　述

用兴建各种水利工程设施和通过各种措施，控制和调节水资源，以满足人类社会各个部门的用水需要。可分为耗水性和不耗水性两大类利用范畴。前者如农业灌溉、工业用水和城市供水等，需将水从河流、湖泊等水体中引至用水地点，要消耗水；后者如水力发电、水运、水产养殖和水上娱乐等，只要求有一定的水量、水位或水域，基本上不耗水。

(1) 发展过程　人类几千年历史紧密地与水资源开发利用相联系。随着近代社会经济的迅速发展，用水量也急剧增加。人类开发利用水资源可分为两个阶段：①单目标开发，以需定供的自取阶段；②多目标开发，以供定需、综合利用、强化管理阶段。1900 年全世界人均年用水量约 240m³，至 1980 年已达 850m³。现今全球对有限水资源的供需矛盾日趋尖锐，水资源开发的难度越来越大，开发的代价也越来越高。因此需要制定水资源综合开发利用和保护规则，作为此项工作的指导与依据。

(2) 开发利用现状　据估计 1985 年全世界实有灌溉面积 2.2×10^8hm²，约占世界耕地面积 16%，灌溉用水约占总用水量 70%，用水比重最大，发展也快。工业用水量居第二位约 25%，不少工业发达国家工业用水占总用水量 60%～80%，欧美某些国家，其工业用水量渐趋平稳或有所下降；发展中国家工业用水量比重较小，有的小于 10%，但水的利用率很低，与先进国家相差一二十倍或者更多。全世界生活及城市用水约占总量 5%～7%，有自来水供应的城市人均日用水量为 100～300L，最高可达 600L 以上；但发展中国家约有 3/5 人口 (1980 年世界卫生组织估计)没有达到安全饮用水的标准，引起疾病流行，形势严峻，必须解决人的饮水问题。

(3) 中国水资源开发利用　至 20 世纪 80 年代，中国已有水利工程设施的最大供水能力为 470km³，约占水资源总量的 16.8%。全国总用水量约 440km³，其中城市生活用水占 1.5%，农业用水占 88%，工业用水占 10.5%。平均每人每年用水量为 460m³，约是世界人均年用水量的一半。全国已修建大、中、小型水库 82937 座，总库容 4500 多亿 m³，机电排灌工程总抽水能力 6.637×10^7kW；水电装机容量计 3.27×10^7kW；内河通航里程逾 1.0×10^5km。

4.2. 农业灌溉

利用人工设施，将符合要求的水，有计划地输送到农田、草场、林地等处，补充和调节土壤水分状况和地区水情，以改善植物的生长发育条件。

人类有悠久的灌溉历史，据史料查证已有 5000 多年。到 1900 年，全世界灌溉面积达到 4.8×10^7hm²，比 18 世纪末增长 5 倍；1985 年统计全世界灌溉面积达 2.2×10^8hm²，占总耕地面积 17%，灌溉土地上农产品产值约占农产品总产值的一半。1980 年中国的灌溉面积已达 4.8×10^7hm²，居世界首位，其次为印度、美国、前苏联和巴基斯坦。以上五个国家的总灌溉面积占全世界的 65%。

4.2.1. 灌溉方式和灌溉制度

(1) 灌溉方式　按湿润土壤的方式，大致分：

a. 地面灌溉　是最主要方式，约占全部灌溉面积的 90%。

b. 喷灌　是利用专门设备将水喷射到空中形成细小雨滴来湿润土壤，属先进的灌溉方法，一般可省水 20%～30%，1980 年全世界喷灌面积约 2.0×10^7hm²。

c. 滴灌　将有一定压力的水经过滤后通过管道滴头均匀地滴入植物根部附近土壤是最省水的先进灌溉技术。1982 年全世界滴灌面积约 3.0×10^5hm²，其中一半在美国。缺点是易堵塞和费用高。灌溉工程设施有两类。一是取水工程，包括蓄水工程、引水工程、提水工程和蓄引提相结合的工程等；二是输配水工程和田间工程等。

(2) 灌溉制度　根据作物需水特性和当地气候、土壤、农业技术及灌水技术等因素制定的灌水方案。主要内容包括灌水次数、灌水时间、灌水定额和灌溉定额等。灌水定额指某一种作物单位面积上的一次灌水量；灌溉定额指某一种作物单位面积上各次灌水定额的总和。灌溉制度是计算灌溉用水量和制定灌区引水、配水计划的基本依据；是灌溉工程规划、设计和管理的依据。

4.2.2. 中国农业灌溉需水量

由于作物的需水特性不同，农田土壤性质不同，以及气象条件和灌溉用水方式的差异，不同种类作物的灌溉定额有很大的差别。表14、表15给出中国北方主要旱作物和中国南方水稻等的灌水定额和灌溉定额。

表14 中国北方主要旱作物的灌水定额和灌溉定额

作物	灌水定额 m^3/亩	灌溉定额，m^3/亩		
		干旱年份	中等年份	湿润年份
小麦	40～60	200～300	120～220	90～150
棉花	30～40	80～150	50～100	30～80
玉米	30～50	150～200	100～150	40～100

注：1亩=1/15hm²，下同。

表15 中国南方水稻的灌水定额和灌溉定额

作物	泡田定额 m^3/亩	生育期灌水定额 m^3/亩	灌溉定额，m^3/亩		
			湿润年份	中等年份	干旱年份
早稻	70～80	7～20	200～250	250～300	300～400
中稻	80～100	13～20	250～350	350～400	400～500
双季晚稻	30～60	13～20	200～250	250～350	350～450
一季晚稻	70～80	13～20	250～350	350～450	450～550

4.2.3. 中国农业灌溉水质要求

世界上不少国家都颁布农田灌溉水质标准，中国国家环境保护局于1985年颁布了《农田灌溉水质标准》，对天然水及废污水的水质作了规定。对水源为天然水的水质要求，主要考虑含盐量、水温和含沙量，中国规定不同土壤类型的含盐量在1%～2%之间，水温大致限制在35℃以下，含沙量一般规定不超过15～30kg/m³。对引用工业废水和生活污水为水源的水质要求，规定含盐量、有机污染物、无机污染物、放射性物质及有害微生物菌族等的最高允许浓度值。

4.2.4. 中国农业灌溉的发展

随着人口的增加和社会经济的发展，世界上灌溉事业大都面临水资源不足的矛盾。中国灌溉面积虽世界前列，但按人口平均达不到世界人均水平。许多国家已把灌溉发展重点从开发新灌区转移到加强灌溉管理和提高经济效益方面。在吸取现代科学技术成就的基础上，灌溉技术将向节水节能、优化调度、加强管理等方面发展。水资源本就短缺的中国西北、华北等地区，更应推行节水灌溉和建立节水型农业系统。

4.3. 水力发电

水力发电是将河流、湖泊和海洋等水体所蕴藏的水能转变为电能的发电方式，是一次能源开发和二次能源建设同时形成。具有下述特点：①水能是再生能源。随着水文循环周而复始；②水能是清洁能源，在水能转换为电能过程中不发生化学变化；③水能是廉价能源，无需消耗燃料；④大水电站引起水库淹没损失大，移民安置较复杂；⑤水力发电受河流流量变化影响大。

4.3.1. 基本原理

水力发电是利用天然水体的水位差所形成的位能来作功。主要因素为流量和水位差。流量指单位时间通过某一河流断面的水体体积；水位差指水体被用于发电过程中水面高程差，也称落差。则水力发电功率（也称水电站出力）的基本公式为：

$$N=9.81\eta Q H$$

式中 N——水力发电功率，kW；

9.81——水的重度，kN/m³；

η——能量开发及转换过程的总效率，一般在0.7～0.9之间；

Q——用以发电的水流量，m^3/s；

H——用以发电的水位落差，m。

水电站24h出力的平均值称为日平均出力。在一日内，出力随时间的积分值是水电站日发电量。

4.3.2. 中国水力资源蕴藏量

中国河流水能资源非常丰富，居世界第一位。据调查（1980年），中国水能资源蕴藏量约为6.76×10^8kW，折合发电量约为5.9×10^{12}kW·h/a。其中可开发水能资源装机容量约为3.78×10^8kW，发电量约为1.92×10^{12}kW·h/a。截至1988年中国水电装机容量已达3.27×10^7kW。表16为中国分水系可能开发水能资源。

表16 中国分水系可能开发水能资源

水系	装机容量 10^4kW	发电量 10^8(kW·h)/a	占全中国比重 %
长江	19724.33	10274.98	53.4
黄河	2800.39	1169.91	6.1
珠江	2485.02	1124.78	5.8
海滦河	213.48	51.68	0.3
淮河	66.01	18.94	0.1
东北诸河	1370.75	439.42	2.3
东南沿海诸河	1389.68	547.41	2.9
西南国际诸河	3768.41	2098.68	10.9
雅鲁藏布江及西藏的其他河流	5038.23	2968.58	15.4
北方内陆及新疆诸河	996.94	538.66	2.8
合计	37853.24	19233.04	100

4.3.3.　中国主要水力发电站

中国水电开发方针是大、中、小并举，以大型为骨干。与发达国家相比开发程度还不高，1949 年，水电发电量为 7.1 亿 kW·h/a，仅占可能开发水能资源的 0.04%；至 1986 年，水电发电量达 944.8 亿 kW·h/a 也只占可能开发水能资源的 4.91%，占全国总发电量的 21%。至 1989 年中国已建和在建的大型水电站分别有 21 座和 19 座。总装机容量分别为 1346.27 万 kW 和 1814.5 万 kW。详见表 17。

表 17　中国已建大型水电站（1989 年）

序号	水电站名称	装机容量 10^4kW	平均年发电量 10^8kW·h	建设地点
1	葛洲坝	271.5	157	湖北宜昌
2	刘家峡	116	57	甘肃永靖
3	白山一期	90	20.4	吉林桦甸
4	龙羊峡	128	60.0	青海共和
5	丹江口	90	38.8	湖北均县
6	龚咀	70	35.3	四川乐山
7	新安江	66.25	18.6	浙江建德
8	乌江渡	63	33.4	贵州遵义
9	丰满	55.4	18.9	吉林吉林
10	水丰	63/2+13.5	39.3/2+1.3	辽宁宽甸
11	柘溪	44.75	22.9	湖南安化
12	风滩	40	20.8	湖南沅陵
13	大化	40	20.6	广西都安
14	盐锅峡	35.2	17	甘肃永靖
15	碧口	30	14.6	甘肃文梁
16	紧水滩	30	5.1	浙江云和
17	富春江	29.72	9.2	浙江桐庐
18	新丰江	29.25	11.8	广东河源
19	青铜峡	27.2	12.8	宁夏青铜峡
20	三门峡	25	13.9	河南三门峡
21	云峰	40/2	17.5/2	吉林集安

4.3.4.　世界主要水力发电站

据 1980 年世界能源会议统计，全世界技术可开发水能资源约为水能资源理论蕴藏量的 44%。全世界可开发水电容量为 2.2611×10^9kW，可开发电量为 9.802×10^{12} kW·h/a。据联合国统计资料，世界各国水力发电总装机容量，1950 年为 7.2×10^7kW，1986 年达 5.6682×10^8 kW，在各类发电能源中居第二位，仅次于利用常规燃料的火力发电厂。表 18 为世界上设计装机容量在 5.0×10^6 kW 以上的巨型水电站。

表 18　世界上已建的巨型水电站

（设计装机容量 5.0×10^6kW 以上）

序号	水电站	所在国家	设计装机容量 10^4kW	设计年发电量 10^8kW·h
1	伊泰普	巴西、巴拉圭	1260	710
2	古里	委内瑞拉	901	510
3	大古力	美　国	888	203
4	图库鲁伊	巴　西	800	324
5	萨扬舒申斯克	俄罗斯	640	237
6	克拉斯诺雅尔斯克	俄罗斯	600	204
7	拉格朗德二级	加拿大	532.8	358
8	丘吉尔瀑布	加拿大	522.5	345

4.4.　水上运输

水上运输与铁路运输、公路运输、航空运输、管道运输共为 5 种交通运输方式，它是以船舶、排筏作为运输工具，在水域中沿一定的路线载运货物和旅客的运输方式。

（1）发展概况　水运是历史悠久的运输方式，古老的有独木舟和排筏。据记载公元前 400 年就有了帆船，1807 年出现了用蒸汽机驱动的船舶，此后水上运输发展迅速。20 世纪以来，由于其他运输方式的发展，水上运输受到一定的影响。鉴于水运所具有的优点，目前仍是一些国家和国际货物运输的主要方式。

（2）特点　同其他运输方式相比，水运有以下特点：①利用天然河流等水域作为运输路线，建设投资省；②载运量大，海上运输小的几千吨级船舶，大的 50～60 万吨级船舶，一艘万吨轮的载运量相当于 3～6 列火车的运量；③耗能少，运输成本低；④利于综合利用水资源；⑤速度慢，受自然条件影响大。

4.4.1.　中国水上运输

中国是世界上水运发展较早的国家之一。公元前 2000 年已有制造舟楫从事水运的记载；春秋吴国阖闾九年（公元前 506 年）开凿世界上第一条运河——胥溪；举世闻名的京杭运河肇始于春秋吴国，经历几个朝代的开凿，全长 1782km，沟通长江、黄河、海河、淮河、钱塘江等 5 大水系。现今中国已基本形成一个相当规模的水运体系，1985 年全国运输船舶的总吨位已达 2.867×10^7t，完成货运量 5.9375×10^8t。中国商船航行于世界 150 多个国家和地区的 600 多个港口。中国内河通航里程 1.09×10^5km，其中全年通航的有 8.8×10^4km。

4.4.2.　中国水运航道标准

航道尺度是航道建设的主要标准，包括航道深度、宽

度、弯曲半径等等。航道标准应满足船舶航行安全方便和建设、运行经济的要求。为了协调船舶、航道、船闸和跨河建筑物的主要尺度，实现内河通航标准化，各国都制定相应的标准。1963年中国颁发了《全国天然、渠化河流及人工运河通航试行标准》，将通航载重50～3000t船舶的航道分为6级，并分别制定出天然河流、渠化河流及人工运河的航道水深、宽度和弯曲半径，以及船闸尺度和跨河建筑物的通航净空等规定。1981年中国对原标准作了修订。

4.5. 城市供水

为城镇提供生活用水和工业用水的公用事业，城市供水是现代化城市基础设施的重要组成部分。城市生活用水分为：居民日常生活用水，如饮用、洗涤、宅院绿化等用水；市政公共用水，如商业、服务业、消防、绿化、卫生等用水；工业用水主要为冷却、洗涤、调温等用水。

城市供水系统通常由4部分组成：①取水工程，取地表水或地下水的建筑物；②输水工程，输送地表水或地下水到净水厂的设施；③净水工程，进行原水的水质净化设施，使水质达到规定的标准；④配水工程，将净化后的水送给用户的工程。

约在公元前2000年，埃及出现最早的城市供水工程，古罗马城于公元前4世纪至3世纪先后建设了11条供水输水道。19世纪初英国首创水处理设施——沉淀池和沙滤池。19世纪末至20世纪初，城市供水的消毒措施在欧洲出现。当前，城市供水已日益普及。

4.5.1. 中国城市供水

中国于东周早期古蓟城的城市供水主要靠凿井取水。西汉武帝元狩三年（公元前120年）在京都近郊修昆明池，引水供长安用水，是古代中国较大规模的供水工程。元、清朝代北京城供水系统有较大的发展。中国近代的城市供水，始于19世纪后半叶，1879年建成旅顺龙引泉引水工程，供当地2万余人用水；1883年在上海建成杨树浦水厂，成为中国第一座以地表水为水源的水厂；以后相继在一些城市建设水厂，至1949年，中国有58个城市、14个县镇有供水设施。此后，中国城市供水事业发展迅速，至1988年底，中国（不包括台湾省）434座设市城市都有了供水设施，据对424座城市统计，日供水量已达$1.2716\times10^8m^3$。随着社会经济的发展，城镇需水量日益增长，由于中国水资源在时程和地区上的不均匀分布，加上水污染水质恶化等原因，导致城市供水日趋紧张，解决城市用水，一方面要大力节约用水，提水的重复利用率；另方面要开辟新水源，治理污染水，甚至采取长距离引水，跨流域调水等措施。

中国城市生活用水定额，各地差异很大。本世纪80年代初期，平均每人每天为100～120L，其中200L以上的有北京、广州、西安、长沙等，150～200L的有上海、兰州、石家庄、太原、西宁、呼和浩特等。

4.5.2. 中国城市供水水质要求

为满足饮用水、生活用水、市政用水、工业用水和农业用水的水质要求，应在物理外观、化学、细菌学、毒理学等方面制定技术规定。

生活饮用水对水质要求严格，要有良好的外观，适宜的化学性质，不危害人体健康。所以生活饮用水对浑浊度、色度、嗅、味、细菌总数、大肠菌群参数、剩余氯、pH值、硬度、铁、锰、锌等重金属，以及酚、有毒非金属、阴离子合成洗涤剂等含量均有规定。

工业用水的水质要求随工业门类而异，没有通用的水质标准。按生产性质分有食品、电子、冶金、造纸等用水水质标准；按水的用途分有原料用水、产品处理用水、锅炉用水和冷却水等用水水质标准。

4.6. 水产养殖

水产养殖按养殖水域，可分为淡水养殖、海水养殖、浅海滩涂养殖；按养殖对象，可分为鱼类养殖、贝类养殖、虾类养殖、蟹类养殖、藻类养殖；按养殖方式，可分为精养、粗养、单养、混养、工厂化养殖以及静水式、流水式养殖。

发展水产养殖有重要意义，表现为①经济地为人类提供优质动物蛋白质；②为医药、化工和饲料业提供原材料；③弥补捕捞天然渔业资源的不足；④有利于维持生态平衡；⑤深化水资源开发利用的领域和补偿水利工程的淹没损失。

4.6.1. 中国水产养殖

中国是世界上淡水养鱼发展最早的国家之一，远古时代即有渔猎活动，在春秋战国时期，已有“陶朱公养鱼”之说。汉唐以来，人工养殖青、草、鲢、鳙等鱼，成为我国传统的“四大家鱼”。早期，养殖水面集中于池塘和湖泊，养殖品种不足十种；利用河道养鱼只有百年历史，水库养殖则是近代发展的结果。至本世纪80年代初，中国淡水水域约有2.6×10^8亩，占国土面积的2%左右，其中可作为养殖的水面7.5×10^7亩。1988年中国水产养殖总产量达到1.061×10^7t，其中淡水水产品4.55×10^6t，占43%，淡水养殖水面5.842×10^7亩。

池塘、湖泊和水库是构成淡水鱼业水体的三大水域。1988年，池塘养鱼水面2.132×10^7亩，养殖产量2.94×10^6t，亩产138kg；湖泊养鱼水面9.55×10^6亩，养殖产量2.29×10^5t，亩产24kg；水库养鱼水面2.162×10^7亩，养殖产量3.09×10^6t，亩产14kg；河沟养鱼水面5.06×10^5亩，养殖产量2.41×10^4t，亩产48kg；其他养鱼水面

8.68×10^5 亩，养殖产量 6.63×10^4t。

4.6.2.　中国水产养殖的水质要求

本世纪 70 年代，中国水产行政管理部门和环境保护部门会同有关科研单位进行了许多试验研究，制定出有关规定，1979 年颁发了《渔业水质标准》和《水产资源繁殖保护条例》。

《渔业水质标准》对渔业用水水质要求作了技术规定，其主要内容包括为保证渔类成长和繁殖所必需的条件，以及为提供卫生鱼类食品所应有的水质要求。

《水产资源繁殖保护条例》分 8 章 20 条。主要内容有：(1) 保护范围和对象，列出重点保护的重要或名贵的水生生物；(2) 采捕原则，规定水生动物的可捕标准应当以达到性成熟的原则；(3) 禁渔区和禁渔期；(4) 渔具和渔法，要求按不同捕捞对象，规定各种主要渔具尺度如最小网眼尺寸，严禁炸鱼、毒鱼等严重损害水产资源的行为；(5) 水域环境的保护。

5.　水资源规划

水资源规划是指在一定区域内，为开发利用和保护水资源、防治水旱灾害而制定的总体措施安排。其基本任务是根据国家的建设方针、国家规定的水资源发展目标、各方面对水资源的需求以及规划范围内的水资源条件和特点，研究探索自然规律和经济规律，提出一定时期内治理开发的方向、任务、主要措施和分步实施步骤，据以安排水资源建设计划，指导水利工程设计。

水资源按不同的规划范围和目的分为流域规划、地区水利规划、跨流域调水规划、专业水利规划等。

水资源规划除需遵循国家确定的一定时期内建设目标、战略重点、战略步骤和一系列方针政策外，还需同时贯彻以下几条原则。

(1) 明确规划要求，充分收集规划范围内水文、地形、地质和社会经济资料，认真做好科学预测。

(2) 从整体出发，统筹兼顾，正确处理水利建设与国民经济各部门和各地区之间的关系。

(3) 根据不同时期的需要和可能，认真研究水资源供需平衡、投入和产出的平衡、经济效益与生态环境效益的平衡。

(4) 妥善处理骨干河道治理与一般河道治理、主体工程与配套工程、工程设施的巩固完善与更新改造等关系。

(5) 综合治理，综合利用。

(6) 因时、因地制宜，按照不同地区、不同时期的条件与特点，从多方面研究选择切实有效的措施。

各类水资源规划的主要步骤基本上包括识别问题、拟定方案、评价影响和论证方案等。规划的过程一般由浅入深、分阶段进行。

5.1.　农田灌溉排水规划

5.1.1.　灌溉工程规划

指对灌溉工程的布局和技术要求做出的总体安排，是灌溉工程设施的第一个步骤，为工程的设计、施工和运行管理提供依据。

灌溉工程规划就一般情况来说，其内容和步骤包括以下几个方面。

(1) 灌区和灌溉范围的调查研究　对准备实施灌溉的地区进行自然、农业、社会和经济等情况的调查研究和资料收集。

(2) 灌溉用水量的估算　根据前述调查资料，分析各种作物的灌溉制度，确定其灌溉定额，估算单位面积上的灌溉用水量。

(3) 水资源与土地资源的平衡分析　根据全流域或规划地区的自然条件和经济发展需要，进行该地区水资源可供水量与土地资源需求水量的平衡分析，并结合各部门的用水要求，进行灌区的选定和灌区范围的确定。

(4) 灌溉系统渠首枢纽工程的布置　根据灌区来水和用水的分析计算，按照水量调节和水位控制的要求，确定渠首枢纽工程的类型，选择枢纽工程的位置，定出其结构型式和主要尺寸，绘出枢纽工程布置图。

(5) 灌溉渠道系统的规划　包括干支渠的布置，典型地区斗渠以下渠系的布置，典型地块田间工程的布置，渠道流量和水位的推算以及水力学计算，渠道纵横断面的设计，各级渠道防渗措施的确定，渠系建筑物类型和位置的确定，重要量水设备和地点的确定。最后，完成渠道纵横断面设计图并计算出工程量。

(6) 方案的比较和选择　在灌溉工程规划中，一般根据需要与可能提出若干方案。对于每一个方案，都要根据技术上可行、经济上合理的原则进行比较并择优选用。

(7) 近期工程的确定　确定的原则：①是规划中最关键、最能满足当前规划目的的工程；②能为实现进一步开发提供条件的工程；③是当前或最近几年投资有可能、技术上做得到的工程；④是效益明显的工程。

(8) 经济分析及敏感性分析　经济分析包括经济计算和财务分析两个方面。经济计算包括：①工程投资计算；②工程效益的估算，包括毛效益和净效益；③对工程投资和灌溉效益进行对比作出经济评价。

(9) 提出管理运行准则　在规划工作中，常要对灌区建成后的管理运行工作做出原则性的规定。

5.1.2.　农田排水规划

是指为排除多余的地面水、控制地下水位和防治盐碱化所采取的排水措施的规划。农田排水规划一般是在地区农业发展计划和流域防洪规划的基础上进行的。

5.1.2.1. 农田排水规划的主要内容和原则

(1) 划分排水片，可将排水区划分为高排区和低排区、自流排水区和抽排区等。

(2) 选择排水容泄区。

(3) 布置排水系统。通过水文水利计算它们的规模。

(4) 协调各地区的排水要求和预估排水效果。

(5) 编制排水工作的费用概算，并进行方案比较。

为使排水工作的建设和运用达到经济合理，规划时要考虑以下原则：①洪涝分治；②分片排涝，等高截流；③因地制宜，排蓄结合；④力争自流排水，辅以抽排；⑤排灌兼顾，综合治理。此外，排水规划还应满足航运、养殖等要求，并与灌溉渠系、道路、土地利用等规划相协调。

5.1.2.2. 农田排水规划标准 应以国家和地方有关部门发的规范、规程为依据，根据各地区社会经济发展的要求、投资、能源和劳力等条件和工程等经济指标进行综合分析确定。排水标准按排水目的可分为三种：①排除地表多余降雨径流的治涝标准；②控制农田地下水的排渍标准；③为防治盐碱化而控制地下水位的防盐标准。

5.1.2.3. 农田排水设施规划 一般由排水区内的排水沟系和蓄水设施（如湖泊、河沟、坑塘）、排水区外的容泄区以及排水建筑物（如排水闸、排水泵站等）三部分。排水沟系中，干、支、斗等固定排水沟道主要起输水作用，在排除地面水时，多采用明沟；排除地下水时，可采用明沟、暗管或竖井等不同方式。排水闸或挡潮闸的规划主要包括布局、闸址选择和尺寸拟定等内容。排水泵站的规划包括站址选择、泵站规模确定等内容。容泄区的选择一般应满足下列要求：①在排水地区排除日常流量时，容泄区水位应不使排水系统产生壅水；②在汛期，容泄区应具有足够的输水能力或容蓄能力。排水区内各类排水工程的布局和规模，应通过技术经济论证和方案比较来确定。对于较大规模和复杂的排水系统，还应采取系统工程方法来确定其最优规划方案。

5.2. 水能规划

水能规划是开发利用某一河流或地区水能资源的专业水利规划。水能规划的主要任务是查明水能资源，并根据国家经济和社会发展计划，各部门或地区对电力电量的需求，以及水资源本身的条件和特点，制定、选择开发利用方式，拟定水电站建设规模和开发程序，选择近期开发工程。

5.2.1. 类型和内容

根据不同的规划范围和目的，水能规划可分为流域水能规划、地区水能规划和水电站工程规划。

(1) 流域水能规划 是以流域、河流或河段为对象的水能规划。其任务是：根据国民经济发展的需要和河流水能资源开发利用的技术经济条件，按照综合利用原则和地区水电开发的方针、方向，从整体上制定河流开发的总体布置，选择干支流梯级的开发方案，拟定多梯级的工程规模和开发程序。

(2) 地区水能规划 指以行政区划或经济区划为对象，对该区划范围内几条河流进行的水能规划，其主要任务是：制定有关河流的开发方式，选定河流的电站开发程序。

(3) 水电站工程规划 指对具体水电站进行的工程规划。其主要原则是：①贯彻国家能源开发方针和政策，正确处理需要与可能、近期与远景、发电与用电、水电与火电、干流与支流、上中下游、水上和生物资源的利用与保护等方面的关系；②要从实际出发，重视调查和基础资料工作；③全面规划，综合利用；④讲究经济效益，重视社会、环境效益。

5.2.2. 规划方法和步骤

(1) 有关资料的搜集和调查研究

(2) 拟定梯级开发方案 ①根据河流实际情况和综合利用要求以及电力系统规划，研究多种形式的梯级开发方案；②要认真考虑河流上、中、下游相结合；③选择合理的梯级开发方案，进行水利计算和水能计算。估算投资和效益，提出推荐方案；④选择梯级开发程序，确定近期工程。

水能规划往往不是一次完成的，随着资料的积累，已建工程的运行，各综合利用部门要求的变化，需要不断地加以修订。

5.3. 水运规划

水运规划是按照不同水平年运输需要，对水运系统发展规模、标准、工程建设方案，设备改造更新、工艺及建设日程等作出全面、系统、合理的安排。其目的是为建设部门确定水运基本建设项目内容和投资方向，提供技术经济论证的依据。或者是配合铁路、公路桥梁建设，水利水电闸坝建设提供河流等级、建筑物标准的论证依据。

5.3.1. 规划类型

按照规划范围或对象的不同，水运规划可分为：全国水运规划；区域（含经济区）水运规划；地方（省、市、区或县）水运规划；流域水运规划；河流（或运河、湖泊等）水运规划及水利枢纽水运规划等。水运规划按专业分为：水运经济，港口、航道、船舶、水运工业、通讯导航等规划。进行专业规划时，水运经济规划是基础。根据需要，有时仅进行专业性的规划，如航道规划、港口规划等。

5.3.2. 规划原则

(1) 遵守国家的各项方针、政策、法律及规范标准。

(2) 总结历史经验，远近结合，适应国家各水平年计

划发展阶段的目标。

(3) 注意水资源综合利用，各种运输方式综合发展，与工业布局城市规划协调，全面规划，统筹兼顾。

(4) 进行多方案技术经济论证选优，注重效益评价。

(5) 注意新技术的应用、开发。

5.3.3. 规划内容

(1) 水运经济规划，不同水平年通过航道或通航建筑物各类货物、旅客运量、周转量以及港口吞吐量等。

(2) 航道规划，航道及通航建筑物标准、规模，工程技术措施，技术装备，工程量，投资等。

(3) 船舶营运规划，船型、机型、船队尺度、运输组织、船舶需要量、投资、营运成本、方案优化及效益计算等。

(4) 港口规划，港口选择、总体布置、吨位数、岸线长度、锚泊地面积、库场面积、装卸机械数量、集疏运方式、工程量、投资、装卸成本等。

(5) 水运工业规划，厂址选择、车间组成，总体布置、岸线长度及厂区水、陆域面积，船坞、船台规模、心度、能力、设备数量、工程量、投资等。

(6) 通讯导航规划，类型、等级、设备、线路、能力、工程量、投资等。

各项规划，一般均经过方案论证比较后提出。在各项专业规划的基础上，进行多方案综合技术经济论证比较，推荐最优方案，并在国家财力、物力可能条件下提出分期建设安排建议。最后，还应进行全面的国民经济评价和财务分析。

5.4. 防洪规划

为防治某一地区或某一河流的洪水灾害而制定的总体部署根据流域和保护对象的自然与社会特点，历史洪灾损失和现有防洪措施，提出规划原则与研究规划内容。规划一般有流域防洪规划、地区防洪规划、防洪工程规划等三种，后两种在前者的规划下进行。防洪规划主要包括调查研究、拟定防洪标准、选择防洪系统、进行防洪效益计算和编制规划报告等五个方面。

防洪规划要考虑以下原则。

(1) 需要与可能　根据洪水特性、历史洪水灾害，研究国民经济各部门与社会对防洪的要求，再根据防护区现有政治、经济条件，研究财力与技术的可能性采取的各项防洪措施，结合生产力的合理布局，研究制定保护对象的防洪标准和经济合理的防洪方案。

(2) 局部与整体　规划中要强调从全局出发，上下游、左右岸统筹兼顾，必要时作某些局部牺牲，以保全大局和重点保护对象的安全。

(3) 近期与远景　洪灾直接威胁人身安全和国民经济的发展，但影响范围和严重程度有差别，要根据各地区各部门对防洪的要求，分别轻重缓急，采取分阶段有计划地逐步提高不同保护对象的防洪标准。

(4) 防洪与水资源综合利用　开发和治理河流，要考虑综合利用与防洪利益相结合，把国民经济各部门的整体利益作为规划的总目标，统筹兼顾，使得防洪与多目标开发水资源合理地结合起来。

(5) 其他关系

①蓄与泄　要蓄泄兼筹，因地制宜。

②一般洪水与特殊洪水　对于设计标准以内的洪水，采取正常的必要措施，使灾害减少到最小程度；对超标准的洪水，则应有临时紧急对策，做到保人身安全，防止毁灭性灾害。

③工程措施相结合　防洪工程投资很大，并需占用大片土地；而防洪非工程措施可用较少投资，减轻洪灾损失。因此，在防洪规划中要研究二者的结合，做到优化防洪系统的目的。

④大中小型防洪工程相结合　对干支流局部地区及零散的山洪、泥石流灾害，要在统一安排下，采取以蓄为主，小型为主，结合必要的大中型工程防治。

5.5. 城镇供水规划

城镇供水规划是城镇供水建设的总体安排。供水规划是根据城市总体规划和城镇工业生产及人民生活用水需要，对水源地取水、以及输水、净水、配水等所进行的一系列专业规划，是指导城镇供水工程设计和建设的依据。供水规划的主要内容有：确定规划范围及研究区域，预测城镇发展和用水量，预测供水量，选择水源，供需平衡分析，确定水厂的位置和供水管网干管的布设等。

(1) 预测城镇用水量，工业用水量应根据规划期内工业类别和生产工艺需求而定。生活用水量主要根据城镇的特点，公共设施和房屋卫生设备水平，居民生活习惯和城镇规模等因素确定。

(2) 选择水源是供水规划的一个重要项目，应对本地区水文、地质、气候等作充分调查，综合比较，以使所选的水源满足水量和水质的要求。供水的水源可分为地表水和地下水，一般情况下是优先考虑地下水源。

水源选择一般要注意：①水量充沛，供水保证率通常要达到 95%～97%或以上；②尽量取用水质良好的水源，避免污染；③水源地尽量靠近用水点，使得取水、输水方便；④便于运行管理，并为城镇发展留有余地。

(3) 确定水厂的位置，务求靠近用水区。若以地表水为水源时，还应考虑排泥条件。若以地下水为水源，水厂可设在井群的附近，同时考虑靠近用水区。

(4) 输水管网干管布设要同时考虑管网与配泵站、调节水池等构筑物的相互协调，并应满足：①按照城镇供水管网分期建设的可能性，并充分考虑到今后城镇的发展需要；②保证向用户提供适当水压的水量；③尽量降低

管道工程造价和经营管理费用；①保证安全可靠地供水，管网发生故障时能尽量缩小影响供水的范围。

一般配水干管应避免或尽量减少穿越铁路和河流。地形复杂高差很大，或楼层过分悬殊的地区供水，为避免提高供水压力，可考虑分区供水，分压供水或高层建筑自设加压设备。

5.6. 规划的实施与管理

水资源规划涉及范围很广，是一项政策性强的工作。一项与国家有关的整个经济、社会和环境政策相一致的水资源规划是保证水资源对国家的发展目标作出贡献的一个重要因素。

但是，仅是正确应用工程和经济分析方法并不能完全保证合理方案的实施。有些问题是由于某些地区、部门或单位过分强调自己的局部利益，而不顾全局利益，在规划上很难形成一致的意见；还有些问题是属于工作协调，如水资源规划与国土规划以及与其他间接有关的计划项目的协调问题。

另一方面，由于规划成果技质量不高以及缺乏明确的法律地位，建设资金不落实，随意变更规划，违反规划的现象时有发生，影响了规划的信誉。

《中华人民共和国水法》的颁布，明确了从规划编制到审批、实施的法定程序，具有权威性和法律约束力。国家确定的重要江河流域综合规划，由国务院水行政主管部门会同有关部门和有关省、自治区、直辖市人民政府编制，报国务院批准。其他江河流域或者区域的综合规划，由县级以上地方人民政府水行政主管部门会同有关部门和有关地区编制，报同级人民政府批准，并报上一级水行政主管部门备案。专业规划由县级以上人民政府有关主管部门编制报同级人民政府批准。并明确经批准的规划是开发利用水资源和防治水害活动的基本依据，规划的修改必须经原批准机关核准。

国内外的实践经验证明：搞好规划管理的核心是法制的健全。中国《水法》的施行，规定了水规划工作的管理体制。按照规划涉及的范围和重要性，分三类进行管理。

第一类 需要由国家确定的综合规划，包括：长江、黄河、淮河、珠江、海河、松花江、辽河等大江河的综合规划；国际河流中，中国境内部分的江河综合规划；两个或两个以上省、直辖市、自治区范围的流域综合规划；以及在一个省、自治区、直辖市范围内，但属国家重点治理开发的流域综合规划。第一类规划由国家委托水行政主管部门组织编制，也可视情况由国家委托所在省、自治区、直辖市组织编制，提出的报告由国家最后批准。

第二类 是综合规划，根据涉及的范围由各级水行政主管部门组织编制，由各级人民政府批准，报上一级水行政主管部门备案。

第三类 是专业规划，由各级政府有关部门组织编制，报同级人民政府批准。

可以看出，这一管理体制体现了水资源实行统一管理与分级、分部门管理相结合的原则。

建国以来，随着规划工作经验的不断积累，逐步制定了一些指导规划工作的规程规范。主要有《水利水电工程水利动能设计规范》(1977年12月)《江河流域规划编制规程》(1982年2月)、《水利水电工程环境影响评价规范》(1989年7月)、《水利建设项目经济评价规范》(1994年5月1日)等。

6. 水资源管理

6.1. 任务和方法

水资源管理是为保证某一特定区域内可以得到具有一定质量的水资源的持久开发和永续使用，以最大限度地满足社会进步、经济发展和改善环境的要求而进行的各项活动，包括行政、法律、经济、科技、协调、监督和教育等其内容包括人员和组织机构、法规和制度、用水许可、水资源的调查评价、规划、调控、分配、运行和维护、各种节水措施和技术的推广，经济手段在水资源开发利用活动中的有效使用及对水体、水质的保护等等。

6.1.1. 管理系统及发展核心

(1) 水资源管理系统 作为一个完善和高效的水资源管理系统，必须有一个有权威的得力的管理机构；有适宜可行的水资源法规和较好的水资源规划；具有一定水平的水资源工程设计和施工；一个具有现代手段和设备的自动化调配和控制系统；具有一定才能和责任心的运行和维护的管理人员；有充实的资金。

(2) 水资源管理发展阶段 按照不同的水资源开发利用、水资源管理水平、社会经济发展水平及水资源开发利用程度等大致可划分以下四个阶段。

原始供水阶段 即可利用水资源量远远大于人民生活、生产的用水需要，这一阶段的主要特点是：没有水质污染，没有竞争引水。此时的水资源管理为分散型管理，目标单一。

"以需定供"阶段 即当地的水资源可利用量富于当地生产和生活的需水量。此时水资源管理的任务主要是供水的定向管理。此阶段水资源主要特点是：人为活动对水资源量的影响开始加强，局部地区有水资源污染。因此，水费及其他方面的政策在此阶段得以实行，但还没有真正形成节约用水的概念。

"供需平衡"阶段 即水资源的供需处于一种动态平衡之中。此阶段水资源的主要特点是：水污染日趋严重，取水不当可能会造成各种纠纷或者出现较严重的后果。这一阶段，相当数量的法规与标准构成了水资源管理的

重要内容；经济手段在人们合理地利用水资源与防止水污染活动中得以加强，人们开始研究各种各样的节水措施和水净化处理技术。

“以供定需”阶段　随着国民经济各部门用水量的骤增出现了供需失调、需大于供的现象，且天然水体环境容量远小于水体污染负荷量。此阶段的水资源特点是：供水不足，水污染问题更为严重，水资源已成为经济发展的一个关键性制约因素。这些都使水资源管理达到一个新的转折点，迫使人们转移水权，改变用水结构，水价有较大幅度提高，人们的节水意识加强，多种方法手段被广泛应用在水资源管理中。

6.1.2.　管理的目标及核心

（1）目标　现代水资源管理的最终目标就是使现有水资源能创造最大的经济效益和社会效益，建立最佳的水环境。水资源管理的目标具有以下特点：动态性和差异性、统一性和确定性、社会性。

（2）核心　限制人类的不利于水资源开发利用甚至影响水资源有效使用的活动，调动全体公民的积极性，实现人人关心水、爱护水、珍惜水，从而最经济合理有效地用好水。加强水权管理和制止滥用水资源的行为则是水资源管理的关键点。所以水资源管理的核心，简而言之，即为人的管理。

6.1.3.　管理的原则和依据

（1）原则　遵循水资源的客观规律，以利于水资源综合效益的充分发挥。具体包括以下几方面内容。

系统管理原则　做到水量与水质管理统一，开发和保护同举，兴利与除害并重。

统管与分管相结合　统一由水资源主管部门负责水资源的开发、利用、保护和管理，对分部门管理必须无条件地服从统一管理。

节约用水，计划用水　水资源管理部门要督促检查各部门节约用水的情况，切实加强对需水的管理，控制需水量的过速增长。

综合利用　促使水资源的开发利用严格坚持综合利用的原则。

维护生态环境　水资源管理必须对每个水资源工程的环境目标实行监督管理，在水资源的开发利用中注意对生态环境的保护，最大可能保护和美化环境。

有偿使用　水资源管理队伍的生存、培训、管理及水资源的开发利用、水资源工程更新改造、运行维护等，不仅从目前水资源管理角度出发，更重要的是国民经济的发展和从长远考虑，都应从有偿使用水资源的经费中得以补偿。

讲求效益　水资源管理的最终目标就是要以最少的水资源量创造最大的经济效益和社会效益。因此，水资源管理的各项工作都要紧紧围绕这个中心目标。

管理机构要相对封闭　以保证管理效益的实现。

坚持法制管理　把一些行之有效的管理制度、管理方法以法的形式加规范化、条文化，运用法律手段保证管理活动的有序进行和提高管理效率。

须多种手段和方法并用　采用行政、经济、法律、宣传教育等多种方法，充分利用现代科学技术的优势，及时进行信息反馈，以便对水资源实施有效管理。

（2）依据　水法是水资源管理的法律依据，我国的水法包括《中华人民共和国水法》、《中华人民共和国水土保持法》、《中华人民共和国水污染防治法》、《中华人民共和国河道管理条例》等。此外，各国或地区政府关于水利工作的方针、指示、命令、决定等是水资源管理的政策依据。

6.1.4.　管理功能

现代水资源管理应承担的基本任务，可概括为决策、计划、组织、控制四个管理功能。

（1）决策功能　现代管理的重点和关键在于优化决策，它是整个管理工作的前提。水资源管理的决策功能是在开发利用水资源过程中，根据实际情况和条件，对可供选择的水资源方案作出最优选择。

（2）计划功能　是为实现已定的决策目标而对整体目标进行分解，拟定具体的实施步骤、方法和制定相应的策略、政策，并计划和筹划所要的人、财、物力等；制定计划必须坚持“统筹”、“重点”、“发展”等原则，全面统筹。

（3）组织功能　有效的组织工作是实现决策和计划的关键，它必须实现以下目标：有利于水资源管理目标的实现；有利于管理效率的提高；有利于专群结合；有利于管理信息反馈。水资源管理组织须有明确的职责、清晰的管理阶层、流畅的信息反馈和有效的运行体系。

（4）控制功能　就是接受水资源工作系统内外的有关信息，根据水资源管理的决策目标和实施决策的计划，对水资源的开发利用活动进行监督、检查、控制，发现不合理或新生的情况，及时采取纠正措施，以达到预期的目的。水资源管理的控制必须围绕决策目标，要按原定的计划执行，还需要有相应的组织机构和手段。

6.1.5.　管理层次

水资源管理可划分为“资源管理”、“开发利用管理”、“用水管理”三个层次。水的资源管理属于高层次的管理包括水的权属管理及水资源开发利用的监督管理；水资源开发利用管理即为水资源工程建设和供水的管理，是经资源主管部门授予有关部门水资源的使用权后，由有关部门组织兴建水资源开发利用工程以及对工程所提供水量的分配活动；用水管理的主要任务是实行计划用水，

节约用水，做到科学合理地用水。

6.1.6. 管理的方法和手段

水资源管理是复杂的多层次管理。水资源管理必须采用行政的、经济的、法律的以及思想教育等方法和手段，并认真做好信息反馈和处理工作。

(1) 水资源管理的行政手段是依靠行政组织或行政机构的权威，采取决议、决定、命令、指令、规定、指示、条例等行政措施，它带有强制性。

(2) 水资源管理的经济方法是运用经济手段，按照客观经济规律，即通过价格、税收、奖金、罚款等一些具体的经济手段为杠杆，组织、调节、控制和影响管理对象的活动。

(3) 水资源管理的法律方法（手段）就是通过制定并贯彻执行各种水资源法规来调整人们在开发利用、保护水资源和防治水害过程中产生的多种社会关系和活动。它具有权威性和强制性特点。

(4) 水资源管理的思想教育方法是通过思想教育的途径，增强人们的水资源意识，并使之行为主观能动地与水资源管理目标的要求保持一致，从而有利于水资源管理工作的顺利开展和管理目标的实现。

(5) 水资源管理的信息手段是指人们在开发利用水资源的种种活动，各自产生着信息，这些信息通过接收传递和处理，反映、沟通了各方面的情况和变化，使管理者能借此及时控制，实现管理环节之间的联系和协调，它具有社会性、有效性、连续性和流动性的特点，是水资源决策和计划的基础，是组织和控制水资源管理过程的依据和手段，是水资源管理工作环节和各管理层次互相沟通联络、形成有机网络的纽带。

6.2. 用水管理

用水管理是指运用水长期供求计划、水量分配、取水许可制度、征收水费和水资源费、计划用水和节约用水等手段，对地区部门以及单位和个人使用水资源的活动进行管理，并最终达到使各地区、各部门、各用水单位和个人合理用水，保证在当地水资源处于良性循环的前提下，满足不断增长的社会经济的用水需要。

6.2.1. 用水调查

是按照预定的目的和任务，运用各种调查的组织形式和方法，有组织、有计划地向调查对象收集资料，并进行综合分析的工作过程。用水调查可分为工业用水调查、农业用水调查、城镇生活用水调查以及航运用水调查、水力发电用水调查、渔业用水调查、环境用水调查；或者可根据使用水的方法、地点、性质的不同，分为河道内用水调查和河道外用水调查；也可以分为消耗性用水调查和非消耗性用水调查。用水调查的步骤是：制定调查方案，包括确定调查目的、调查对象和调查单位。在此基础上拟定调查提纲和调查表，最后根据不同的调查对象和调查目的采用一种或多种调查方法和方式。主要调查方式如图2所示。

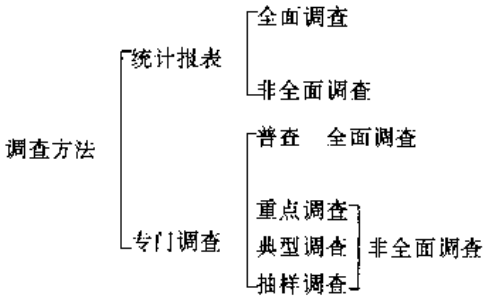


图2 用水调查方式

6.2.2. 用水合理性分析

通过用水合理性分析，可以反映用水户用水的合理化程度和提供可靠的用水数据，促进和提高各用水户用水水平，对于实行计划用水、科学合理地调配水量、对国家、地区或部门的宏观控制管理等都具有十分重要的意义。用水的合理性分析可以根据总用水量、耗水量、排水量和重复利用水量等用水指标中得出结论。对于工业用水重复利用率合理性评价及其确定，通常从节水成本、治理污染、改善环境质量及水源供水保证率等三个方面进行评价。

6.2.3. 计划用水

计划用水是指某一地区、部门或单位根据水资源条件、供水条件和用水要求等客观情况，科学合理地制定用水计划，并在上一层用水计划的指导下使用水资源。计划用水主要包括用水计划的编制、审批程序以及计划的执行和监督等内容，其中，用水计划的编制包括计划需水量分析、计划供水量分析、供需水量平衡，最后才编制用水计划。

6.2.4. 节约用水

随着水资源需求的不断增加，在世界许多地区水资源已无法承受社会经济发展的需要，成为社会经济发展的制约因素，同时随着水资源开发利用程度的不断提高，开发利用水资源越来越困难，开发投资和运行费急剧增加。因此，必须提倡节约用水。

节约用水可采用以下节水措施：(1) 农业用水节水措施：强化管理，切实做好灌溉节水的组织管理、工程管理、用水管理等工作，具体落实农业灌溉节水的技术、工程措施，加强农业灌溉节水的经济政策，加强宣传教育；

(2) 城市工业和生活用水节水措施主要有政策性措施和技术性措施等。

6.2.5. 取水许可制度

是指国家通过立法确定的，取水单位和个人只有在获得取水管理机关的取水许可，并遵守取水许可所规定的条件才能使用水资源的一项制度。这是目前已经普遍采用的对水资源实施统一管理、调控水资源供求关系的基本手段，贯穿于水资源的规划、开发利用、保护、监督全过程。实行取水许可制度有利于计划用水、节约用水和水资源的保护。

6.2.6. 取水许可管理

取水许可主要由区域水主管部门根据区域水资源的全面规划统筹兼顾，综合平衡水资源供需关系的原则，负责取水许可证的审批发放，对取水许可制度进行组织实施和监督管理。

实施取水许可制度必须具备以下条件：(1) 水资源综合科学考察和调查评价资料；(2)流域或区域水资源综合规划；(3) 水长期供求计划；(4) 各级水量调配分配方案；(5) 水资源开发利用现状分析报告；(6) 地下水年度可开采量、井点总体布局、取水层位的分析报告及地下水禁止开采区、超采区的划定；(7) 有关水资源开发利用的政策、法规、原则及特殊的制约条件等等。在中国，目前水资源工程建设投资项目申请取水许可的大致程序如图 3 所示。

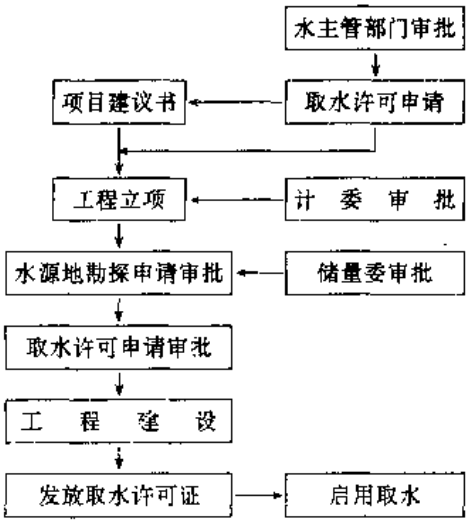


图 3　申请取水许可程序

6.2.7. 水量分配原则及分配方案的制定

根据各国对水资源实行统一管理和分级、分部门管理相结合的制度，取水许可制度包括各级政府总用水量的逐级分配，地方水行政主管部门在审批取水许可时，须在上级水行政主管部门分配的水资源总量中行使水的许可权。此外，随着水资源供需矛盾的日益尖锐，调蓄径流和分配水量就愈加重要。

调蓄径流和分配水量都是以最大限度地满足各地区、各部门用水为目的的水的分配形式，两者都必须遵循兼顾上下游和左右岸用水、航运、竹木流放、渔业和保持生态环境等的需要等原则。利用水工程拦蓄或调度水资源称为调蓄径流。进行水量调节及分配，满足各地区、各部门对水资源的需求称为分配水量。

水量分配方案应以各地区、各部门的实际用水量为基础，并考虑用水量增长的需要，根据可供水量，按规定的供水顺序使社会、经济、环境效益最大的原则来制定。对于跨行政区域的水量分配由上一级水行政主管部门征求有关地方人民政府的意见后制定，相同级人民政府批准后执行。

6.2.8. 干旱时用水的调整

由于水资源的时空分布不均，用水权是一种具有内在不稳定特性的权利。即在干旱时，无法按用水权的规定来取水，这时水主管部门就必须且有权按有关规定对用水户的用水量进行调整，并采取一系列应急措施。中国水法规定：应当首先满足城乡居民生活用水，统筹兼顾农业、工业用水和航运需要。据此，用水调整必须遵循以下原则：(1) 用水户之间应互相尊重各自的用水权利，通过协商来解决问题；(2)在各有关用水户之间无法达成协议的情况下，主管部门可以对用水进行必要的调解或处理；(3)在用水调整时，必须优先满足社会的经济效益较高的用水户；(4)应该统筹考虑缺水对各用水户造成的影响来进行用水调整。

6.3. 供水管理

供水管理包括供水工程的建设管理与供水工程的运行管理和供水水源、供水量的管理三大部分，供水管理的目的就是为了合理、经济、高效地利用水资源。加强供水管理具有很重要的意义，这是因为供水事业是国民经济的基础产业，从目前来讲，供水管理工作基础差，供水设施保护不力，从长远来看，供水管理任务将更重。

6.3.1. 内　容

概括地讲有以下 10 个方面的内容：(1) 根据当地国民经济的发展规划及水源条件，制定与审批供水工程的建设规划；(2) 按照规定的基建程序，监督已批准的供水工程的建设情况；(3)设计最佳供水线路，合理调配水量，实现计划用水；(4) 经济合理使用供水设施，及时维修养护设施，做到安全供水；(5) 合理组织供水系统在运行过程中的各项经济活动，加强供水的经济管理；(6) 划定供

水水源保护区，确保水源水质良好；(7) 制定供水管理的法规、规章及方针和政策；(8) 协调和解决供水工作中各种纠纷和矛盾，保证供水秩序；(9) 供水预测及对策研究；(10) 加强排水管理，实现供与排的有机结合。

6.3.2. 方法及原则

供水管理的方法主要有：行政方法、经济方法、法律方法及科技方法等。

行政方法主要有以下七个方面：(1) 建立健全供水管理体系；(2) 制定水长期供求计划；(3) 制定水量分配方案，限制部分供水量；(4) 严格供水工程的审批手续，建好供水工程；(5) 划定水源及水工程的保护范围；(6) 制定严密的管理制度和规章；(7) 及时调解处理供水矛盾。

经济方法主要有以下两个方面：(1) 征收水费；(2) 筹集供水工程基建费用。

法律方法主要是通过制定法律、法规及地方法规等来进行供水事业的法制化管理。

科技方法主要有：(1) 供水系统优化调度方案的研究；(2) 多方式联合运用，分质、分区供水；(3) 提高养护技术；(4) 实行技术改造；(5) 实行现代化管理；(6) 采用水净化技术。

供水管理的基本原则主要有：(1) 统筹安排，强化管理；(2) 供水与排水配套管理；(3) 科学供水，讲究效益；(4) 保证水质，量、质同管。

6.3.3. 农业供水管理

主要是农田灌溉的供水管理。农业供水有以下三个方面的主要特点：(1) 供水的数量大、范围广；(2) 季节性强，时间要求严格；(3) 影响因素多，供水定额波动大。

农业供水管理工作的任务主要有：(1) 强化灌溉工程管理，确保工程安全，保持其正常的灌溉功能，充分发挥灌溉效益；(2) 严格计划供水制度，合理分配水量；(3) 搞好农业供水的经济管理，适当提高农业水费征收标准，并根据水土资源，积极开展综合经营，扩大再生产的能力；(4) 认真研究供水区的作物组成及茬口的安排情况，合理调整供水区的农业结构；(5) 实行水利劳动的积累，集资办水利的制度；(6) 重视科技，加强农业供水工程的技术装修与保护，修建防渗渠道或采用管道供水等；(7) 完善农业供水管理的法规、规章、制度；(8) 健全一支素质高、作风硬、专群结合的农业供水管理队伍。

6.3.4. 城市供水管理

随着农业现代化和科学技术现代化的发展，城市供水任务将越来越重，因此必须从较高的层次认识城市供水事业，进一步加强城市供水管理工作。

城市供水不足的原因主要有：(1) 供水能力不足，供需矛盾日益尖锐；(2) 水源污染严重引起供水不足；(3) 当地水源不足；(4) 供水设施老化，布局不合理。

城市供水的主要特点有：(1) 供水范围相对集中，供水量变化小；(2) 供水保证率及水量水质要求高；(3) 地下水比重大，自备水源多；(4) 供水次序优先，供水量增长速度快。

城市供水管理的任务有：(1) 科学制定供水规划，不断提高供水能力；(2) 运用经济手段，使供水系统达到良性循环；(3) 建立必要的城市供水系统调度与管理模型，以实现最佳的供水效益；(4) 做好供水管网的检漏工作，以节约用水、减少供水建设投资，降低运行费；(5) 加强排水设施管理，促进整个排水系统经常处在完好状态，排水通畅；(6) 保护好供水水源，防止污染；(7) 限制或调整城市和工业布局，合理压缩需水量。

6.4. 水资源调查评价和供需分析

水资源评价是对评价范围内全部的水资源数量质量及其时空分布特征和开发利用的发展作出全面的分析估计，分为地表水资源评价、地下水资源评价、水质评价。

6.4.1. 调查评价

(1) 地表水资源评价　是对河流、湖泊、水库等及其集水范围内的降雨、径流和泥沙等各个方面的研究。由于降雨的时空分布不同和人类活动的影响等，河川径流是动态变化的，因此一般以多年平均的年径流量来对地表水资源量来进行评价。

(2) 地下水评价　其目的是确定地下水的储存量、补给量和可开采量及其分布情况，为地下水合理开发利用、保护和管理提供可靠的依据。这里补给量是指单位时间内流入评价区间含水层的总水量。储存量是指地下水多年平均水位变动带以下，水量基本不随时间而变化的重力地下水量。可开采量是指在一定的技术经济条件下，采用合理的开采方式，在整个开采期间不明显袭夺已有水源地，不发生危害性的环境地质问题的前提下，允许开采的最大水量。它是评价地下水资源的主要依据。

(3) 水质评价　是根据用水要求和水的物理、化学、生物性质对水体的质量作出评价。水质评价是开发利用水资源，满足工农业生产和人民生活的需要，也是维护和改善生态环境的需要。

6.4.2. 供需分析

是在一定范围内对不同水平年、不同保证率可能提供的水资源与需求之间的关系所进行的分析研究。它可以提示水资源储量和利用状况，预测未来发展趋势，为编制国土整治规划、江河流域规划、地区水利规划、城乡供水和工农业发展规划以及制定水资源开发利用政策，提供科学依据。

水资源供需分析包括划分平衡区和计算单元，摸清

水资源开发利用现状和存在的问题，进行不同水平年、不同保证率水资源供需水量预测、分析水资源余缺程度、提出合理利用水资源及解决供需矛盾的对策。需水量分析包括灌溉需水量、工业需水量、城镇生活需水量、水力发电需水量、航运需水量、渔业和维持生态环境需水量、排沙需水量。供水分析指通过各种工程措施可开发利用的水量。

6.5. 水长期供求计划

水长期供求计划是以水的供求现状、国民经济和社会发展计划与国土规划为依据，以江河流域规划、水资源综合评价为基础，按供需协调、综合平衡、保护生态、厉行节约合理开源的原则，在宏观上弄清今后水资源开发利用和保护管理应遵循的基本方向，拟定水源地和供水设施等建设，以及水的合理利用和调配应采取的指导性、综合性对策和切实可行的措施，也是为了保证水的长期稳定供给，促进社会发展和社会繁荣而制定的计划。

水长期供求计划的基本内容包括：(1) 水资源分析；(2) 需水预测；(3) 供水预测；(4) 综合平衡与对策研究。

编制水长期供求计划，涉及到水平年、代表年、计算时段的选择、分区及需水预测、供水预测、供需平衡等，是为了保证水的长期稳定供给、促进经济发展和社会繁荣而制定的计划。

制定水长期供求计划，必须遵循以下基本原则：(1) 应当服从防洪的总体安排；(2) 在确定河道内用水时充分考虑河道的环境保护、航运和生态；(3) 对缺水地区的需水量，应考虑到供水能力，制定限制性计划；(4) 对于流域内的需水量要尽量立足于本流域的开发再考虑跨流域调水；(5) 应当首先满足城乡居民生活用水，尊重已获得许可的用水。

6.6. 水资源行政执法

水资源行政执法指水资源行政管理机关执行和适用有关水资源的法律、法规、规章的活动，使这些法律、法规、规章所规定的法律规范在国家管理水资源的活动中得以实施。因此，水资源行政执法包括两个方面：一方面是执行水资源法律、法规、规章的活动；另一方面是适用水资源法律、法规、规章的活动。而后者又可分为两类：一类是水资源行政管理机关，根据法律、法规、规章的规定制定具有普遍约束力的规范性文件和制定具有一定约束力的政策措施，第二类是水资源行政管理机关，把法律、法规、规章的规定运用于具体的对象或案件。

6.6.1. 依　据

是指水资源行政执法机关在进行水资源行政执法时所依据的法律、法规、规章。在中国，法律是全国人民代表大会及其常务委员会依照立法程序制定和颁布的规范性文件。行政法规是由国家最高行政机关国务院根据宪法和法律制定的规范性文件；规章是省、直辖市、自治区以及省、自治区的人民政府所在地的市和经国务院批准的较大城市的人民政府，根据法律和国务院的行政法规制定的法律规范。

《中华人民共和国水法》是我国目前水资源执法的主要依据。依据《水法》，国务院有关部门以及地方权力机关和政府制定法规和规章，对水资源行政执法提供了更加充实的法律依据。

6.6.2. 行　为

水资源行政执法行为是指水资源行政执法机关及其工作人员实施水资源法律规范的活动，具体有下列几种。

(1) 批准行为　它是指国家行政机关在受理某一特定行政法律关系相对一方提出的申请以后，经过审核，决定予以同意（批准或许可）的行政活动。

(2) 行政处罚行为　是指国家行政机关依法对于违反行政管理法律、法规或规章，应受到处罚者给予的行政制裁，目前有警告、罚款、拘留，责令赔偿损失等。

(3) 其他行政行为　指虽不属于行政处罚但对违法行为具有制止作用的行政行为，如责令停止违法行为、责令限期清除障碍、责令恢复原貌、责令采取补救措施等。

6.6.3. 程　序

是指水资源行政执法机关在自己的职权范围内依法实施行政行为的程序、步骤和方法。水资源行政执法程序对于提高水资源行政执法机关的办事效率，克服官僚主义、减少行政纠纷、及时处理行政争议、杜绝扯皮、拖拉现象有着重要的作用。

水资源行政执法程序主要有以下几种：(1) 批准行政行为的程序，主要按受理当事人申请→审查→决定三步进行；(2) 行政处罚程序在中国是根据《违反水法规行政处罚程序暂行规定》，对水行政主管部门实施行政处罚过程，具体如下：①管辖，即水行政主管部门查处水资源管理行政案件的职责分工。水资源管理行政案件一般都采用属地管辖的原则；②立案，这是指水行政主管部门对违法案件，经过审查后，决定列为水资源管理行政案件进行查处。它也需要依据、案件和调查取证。

6.6.4. 水资源行政复议

行政复议也称“诉愿”。它是指公民、法人或其他组织认为行政机关或者行政机关工作人员的具体行政行为侵犯其合法权益，依法请求该机关的上一级行政机关或者法律、法规规定的复议机关对引起行政争议的具体行政行为的合法性和适应性进行审查并作出决定的一种法律制度。它所能解决的是公民、法人或者其他组织与行政机关或行政机关工作人员之间因行政管理而发生的争

议。行政复议机关在解决和处理行政复议案件时必须遵循以下原则：(1) 以事实为依据，以法律为准绳的原则；(2) 复议期间不停止执行的原则；(3) 及时性原则；(4) 便民原则；(5) 不适用调解原则。

行政复议条件规定的行政复议范围如下：(1)不服行政处罚决定的；(2) 不服行政强制措施决定的；(3) 认为行政机关侵犯法律、法规规定的经营自主权的；(4) 认为符合法律规定的条件申请行政机关颁发许可证和执照，行政机关拒绝颁发或不予答复的；(5)申请行政机关履行保护人身权、财产权的法定职责，行政机关拒绝答复的；(6) 认为行政机关没有依法发给抚恤金的；(7) 认为行政机关违法要求履行义务的；(8)认为行政机关侵犯其他人身权、财产权的；(9) 法律、法规规定可以提起行政诉讼或可以申请复议的其他具体行政行为。

行政复议的参加人，是与行政争议的具体行政行为有利害关系而参加行政复议的当事人以及与当事人复议地位相似的人。包括申请人与被申请人、行政复议中的第三人和行政复议代理人。

随着水资源管理法律、法规、规章的颁布实施，公民、法人和其他组织对水资源管理执法机关的具体行政行为不服而申请复议将会逐渐增多，水资源行政复议工作也就成了水资源管理执法机关的一项重要工作。水资源行政复议案件一般由作出具体行政行为的水行政主管部门的上一级水行政主管部门管辖。

6.6.5. 水资源行政应诉

行政诉讼是指人民法院在行政审议双方当事人和其他诉讼参加人参加下，按照司法程序审理和解决行政争议的活动。行政诉讼中的应诉是指作为被告人的行政机关针对原告人提起的诉讼提出答辩，以及被法院传唤到法庭对原告进行反驳的活动。应诉是从被告方接到原告起诉书副本，并提出答辩状开始直到人民法院依法作出生效的判决而结束。行政应诉的几项主要工作有：(1) 答辩。包括签收原告起诉书副本，认真阅读、研究起诉书副本及书写答辩状等；(2) 确定应诉人员；(3) 出庭应诉。

6.7. 中国水资源管理现状及前景

农业一直是中国社会经济的主要部门，它的发展与水资源的开发利用和防治水害分不开。中国具有悠久的水管理历史，大致可分为古代管理、近代管理和现代管理三大发展阶段。

6.7.1. 现 状

80年代是中国水资源管理从近代管理向现代管理迈进的一个重要转折。这一时期的主要管理方面有以下特点。

(1)《中华人民共和国水法》及其配套法规的制定，结束了中国长期单靠行政手段治水的被动局面，开创了中国依法开发、利用、保护和管理水资源的新局面。继《水法》之后，与之配套的法规、规章也相继出台，如《中华人民共和国水土保持法》、《中华人民共和国河道管理条例》、《中华人民共和国防汛条例》等，许多地区并制定了相应的地方法规。

(2) 健全了水资源管理机构。为解决水资源的分散管理体制，逐步实现由多龙治水走向统一管理的目标，国务院于1984年3月决定由水电部作为全国水资源的综合管理部门，负责归口管理全国水资源的统一规划、立法、科研和水资源调配等项工作，1988年机构改革后，国务院决定由新组建的水利部作为国家水行政主管部门，并授权其负责全国水资源的统一管理工作。各省、市、县均相继明确各自的水利部门为本地水资源主管部门。1988年5月在国务院批准和水利部"三定"方案中明确，水利部负责全国水资源的统一管理和保护，统筹城乡水资源，负责实施取水许可制度，归口管理全国节约用水等工作。在批准其他部门的"三定"方案时，均坚持《水法》规定的协调国务院水行政主管部门，负责有关的水资源管理工作的原则。通过国务院的"三定"方案，基本理顺了水资源管理中各部门之间的关系。

(3) 水资源保护、取水许可工作有较大进展。80年代，中国的八大江河与太湖流域等均编制了水资源保护规划，为今后合理开发利用水资源提供了科学依据。至1990年末全国500多个县、市开展了取水许可和登记工作，全国共发放取水许可证约15万份，征收水资源费1亿多元。

(4) 水资源工作得到了领导同志的高度重视。中国许多党和国家领导人对水的问题均作了重要指示，把水的问题摆到与能源、交通、粮食等同等重要的地位作为国民经济的基础产业，水资源的管理工作要坚持实行统一规划、统一调度、统一发放取水许可证、统一征收水资源费、统一管理水量水质，加强全面服务。领导的重视是中国80年代水资源工作取得较大进展的关键因素之一。

6.7.2. 任务展望

从中国水资源的管理任务看，20世纪最后10年及未来21世纪，中国水资源管理应进入一个高度统一、宏观与微观相结合、功能齐全、多目标多层次、全方位的现代化管理阶段。其特点是：

(1) 建立健全有中国特色的水资源管理体制——管理与分级分部门管理相结合的方式。在中国，应尽快明确流域管理与行政分区管理各自的职责；理顺分级管理分部门管理与统一管理的关系；实现下级管理服从上级管理、部门管理服从统一管理、行政分区管理服从流域的统一管理；做到对水资源管理的"五个统一"。

(2) 全面严格地实施取水许可证制度。通过取水许

可制度，国家可以将全社会的取水、用水切实地控制起来，成为实行合理用水、计划用水和节约用水的纲，纲举目张，带动工农业生产的发展。全面实施取水许可制度也是水行政主管部门代表国家对水资源实行权属管理的重要手段。

(3) 运用经济杠杆，管理好水资源。应尽快研究和制定水资源管理的若干收费政策，要逐步把完全由国家投资而改为由国家、部门和地方以及用水户等多方集资的方法，克服过去那种国家投资，大家"喝大锅水"的浪费现象，真正从经济上保障水资源得以合理的开发利用和保护。

(4) 科学预测与规划。加强今后10～20年用水和供水的预测，并在此基础上统筹兼顾，制定水的中长期供求计划和流域的综合规划等是水资源管理中决策的主要内容。

(5) 加强宣传教育，应用科学技术管好用好水资源。只有这样，才能提高全体公民的"水资源"意识，使广大群众自觉珍惜每一滴水，科学合理地用水。在应用科学技术方面，主要任务是指导和督促用水户采用先进的节水设备和灌水技术、改进工艺流程、提高循环水利用率、使用先进的污水处理技术等。

(6) 加强全面服务，运用法律和政策管好水资源。只有在严格的法规和制度下，才能使水资源有后盾，也才能真正管理好水资源。

(7) 水环境的管理和保护。应尽快建立以水资源的合理开发利用与保护为核心的水环境管理战略，实行水质与水量一体化的科学管理方法。认真协调好水资源利用与经济发展和环境建设之间的关系，采取强有力的管理措施，控制一切污水的任意排放和超标排放。严禁超采地下水，积极做好水土保持工作。

6.8. 国外水资源管理状况及发展趋势

目前世界上有许多国家面临水危机，有43个国家和地区缺水，有12亿人缺少安全的饮用水，从而造成每年500万人死亡。非洲大陆在1981～1984年出现了严重的水危机，20多个国家约5000多万人口遭受到干旱和饥饿的折磨，近1000万人口因缺水和饥饿死亡。由于水资源不足，导致全球农田萎缩，粮食减少。据统计，1987年的全球粮食储备可供人类吃101天，但到1989年，已下降到仅够54天的水平。这就严重制约着经济的发展，威胁着人类的生存。面对如此严峻的形势，世界各国均强化对水资源的管理工作，把水资源管理作为政府的重要行政职能。

国外水资源管理状况与发展趋势表现在以下几个方面：

(1) 水资源的公有，这已为越来越多的国家所接受。尽管还有少数国家对水的公有性强调不够，但水的公有性是未来水管理发展的必然归宿。必须强调水的公共性、公益性，坚持水利共享、水害共当的原则。

(2) 健全管理组织，授权实行水资源的统一管理。由于各国水资源的分布情况以及各自的社会经济条件不一样，水资源管理机构的设置形式也不完全相同；目前主要有按行政分区设立水资源管理机构、按流域设立水资源管理机构、流域管理与行政分区管理相结合的管理体制等三种。

美国、前苏联、日本、澳大利亚、联邦德国、前南斯拉夫、菲律宾等国家实行的均是以行政分区管理为主的水资源管理体制，水资源职能机构是中央和各级地方政府水主管部门。英国、法国等属于以流域管理为主的水资源管理体制国家。美国、前苏联、日本等国家虽以各级政府机构管理水资源为其主要体制，但也均设立了适合本国情况的流域管理机构。在中国，流域管理与行政分区管理相结合的体制正在进一步健全。

尽管世界各国水资源管理机构的设置形式及其管理体制不完全相同，但大多数强调要坚持水资源的统一管理。从各国实践看，统一管理应是不分城乡、工农业、地面水、地下水的统一管理，并均是通过立法予以明确规定。

(3) 实行水权登记和用水许可制度。世界各国普遍采用用水许可制度，强调水权的等级、限制用水、不允许自由用水。实施水权登记和用水许可将成为各国水资源管理的共同手段和行之有效的管理办法。

各国实施的水权登记和用水许可制度，从其形式到具体工作内容不完全相同，一般主要包括下列内容：实施水权登记和用水许可的程序、范围；许可用水的条件、期限；用水权的等级及用水权的丧失、废止或转让；停水或限制用水的条件，有关奖励和处罚的原则。还包括用户必须填写的申请用水表格以及应当提供的有关资料。

(4) 节水和水资源保护工作被放在突出位置。由于水资源的供需矛盾日益突出，世界各国都十分重视节水和水资源保护工作。从法律上、政策上、管理上多方面配合，来实现水资源的开发利用与控制污染、维护生态平衡相结合。

(5) 加强水的立法。世界各国都加强水的立法工作，依法管理水资源。各国水立法的内容很广泛，涉及水资源开发、保护、水污染防治、水资源规划、水灾防治、水质保护、水纠纷调处等各个方面。

(6) 加强对需水管理的任务日重。随着社会经济的发展，世界各国的需水量也越来越大。有关资料表明，近10年来世界总用水量正以6%的年增长率不断增加。有专家估计，到2100年，如不采取措施，地球上所有的河水都将耗尽或因污染而不能使用，人类将面临水荒。因此加强对需水的管理使有限的水资源能得到合理的开发利用是世界各国今后水资源管理努力的方向。应通过充分

的考察和论证来确定较大需水工程的兴建。必须采用系统规划的方法来调整和发展各需水项目，以最小的投入满足社会经济发展对水的需求。对需水量进行定向管理。

总之，要保证水资源在相当长的时间内能满足人类各方面的需要就必须加强需水管理，正确合理利用水资源这是水资源管理的必然之道。

7. 水利建设项目经济评价

水利建设经济评价是可行性研究的有机组成部分和重要内容，是项目或方案抉择的主要依据之一，其任务是对水资源供求预算、工程规模、技术方案选择等可行性研究的基础上，对拟建项目投入产出的各种经济因素进行调查、研究、预测、计算及论证，运用定性与定量分析相结合、动态与静态分析相结合、宏观与微观效益分析相结合的方法，比选推荐最佳方案。

7.1. 财务评价

财务评价是为了评价水利工程方案的财务可行性，从经营单位的角度对工程方案的财务收支所作的分析。水利工程特别是大中型水利工程对一个地区的社会、经济发展关系较大，对水利工程方案主要是从社会、经济方面评价其经济合理性。财务评价一般是在经济评价之后进行的。在水利工程的规划阶段，由于资金来源未定，基本资料相对较少，一般不作财务分析；对于公益事业性的项目，如防洪、治涝等水利工程项目，通常没有财务收益，可不作财务评价。

水利工程项目财务评价的任务是对其财务收益和财务费用进行计算和对比分析。评价水利工程项目的财务可行性，一般采用贷款偿还年限、财务内部回收率、财务收益费用比、投资回收年限、投资收益率等财务效果指标。

7.1.1. 一般规定

(1) 财务评价是在研究了资金来源、筹措方式、用款计划、借贷金额与偿还条件等的前提下，根据国家现行财税制度、价格体系、分析测算项目的财务收益和支出、考察项目的生存能力、盈利能力、清偿能力以及外汇效果等财务状况，以评价项目财务上的可行性。

(2) 水利建设项目的财务评价可在国民经济评价的基础上，选取其中经济效果较优的方案进行。

(3) 财务评价时对供水供电等水利产品的价格应先采用现行的水价、电价，如计算结果影响项目的财务可行性时，按照满足还贷条件或部门的财务基准收益率测算合理的水价、电价，但应分析该水价、电价的现实性与可行性。

(4) 对具有社会公益性质不专门进行财务评价的水利建设项目，应分析测算该项目维持简单再生产所需的费用，并对资金渠道和有关优惠措施提出建议。

7.1.2. 财务支出

水利建设项目的财务支出包括：固定资产投资、生产流动资金、年运行管理费用、交纳的税金、基金以及贷款利息等。固定资产投资一般可按可行性报告或设计文件的估算投资计划，生产流动资金应分自有流动资金和流动资金借款，前者一般约占流动资金总额的30%；年运行费为生产销售过程中发生的除固定资产基本折旧费和借款利息以外的全部费用；应交纳的税金，可根据项目性质，按照国家财税规定的课目、费率分别核算；固定资产投资贷款，一般应按年计算，并根据贷方要求制定偿还计划；项目建设期的贷款利息，应于工程竣工时，全部计入固定资产价值。项目投资后的贷款利息（不含贴息部分）由项目投产后的收益归还，但不计入固定资产价值。

7.1.3. 水利产品总成本

水利产品总成本由生产成本和销售费用组成。生产成本等于年基本折旧费、年运行费和流动资金利息之和。销售费用为产品销售过程中所需的各种费用。年基本折旧费是指固定资产在使用过程中，每年损耗的固定资产价值，一般可按各类固定资产的基本折旧率乘以项目交付使用时相应的固定资产原值（或重置价值）分别计提，也可参照类似工程的实际综合折旧率乘以工程的总固定资产原值计提。

7.1.4. 水资源费和水费

水资源费是为开发利用水资源而必须消耗的附加劳动的补偿，包括花费在水资源勘测、调查、评价、规划、科研以及保护等方面的费用支出的补偿，它由三个部分组成：(1) 水资源保护费。它是为了对水资源实行保护而征收的一种费用；(2) 水资源使用费。水资源使用者，以水为原料从事商业性经营活动，为了体现国家对水资源的所有权，国家应参与分配它们所创造的价值，按它们对水资源的实际使用量征收使用费；(3) 水资源补偿费。它为了消除水质污染和超采，人们需要耗费的大量劳动和资金等耗费的补偿。

水费是根据商品生产和商品的基本原则进行征收，补充供水工程更新改造资金的不足，使工程设施自然老化的人为破坏能得到及时维修养护，更好地合理利用水资源，促进节约用水，保证水利工程必需的运行管理、大修和更新改造费用，它是针对供水工程供应的水而征收的。水费标准核订的原则应是水费标准在核算供水成本的基础上，根据国家经济政策和当地水资源状况，对各类用水分别规定。供水成本包括工程的运行管理费、大修理费和折旧费以及其他按规定应计入成本的费用。

水资源费和水费都是由用户负担，共同的本质是用

水缴费，水费反映了供水的直接成本，其本质是商品交换，而水资源费是一种行政管理措施，统属于行政的范畴。

7.1.5. 财务收益

水利建设项目财务收益是指出售水利产品的销售收入和提供服务所获得的财务收入及其他收益。年利润总额是指全年产品销售和提供服务所获得的财务收入中实现的利润，即年利润总额＝年财务收益－年总成本－年销售税金＋年营业外收支净额。

7.1.6. 财务报表

水利建设项目财务评价使用的基本报表有：财务现金流量表、利润表、财务平衡表、贷款偿还平衡表以及财务外汇流量表等。财务现金流量表，可反映项目在计算期内各年的现金流入和现金流出，用以计算各项动态和静态评价指标进行项目盈利分析，它可分为全部投资现金流量和自有资金现金流量表。利润表用以计算项目在计算期内各年的利润总额作为分析项目贷款偿还能力和盈利能力的依据。财务平衡表包括资金来源和资金运用两部分，用以测算项目计算期内各年资金盈余或短缺情况，供选择资金筹措方案，制定借款和偿还计划使用。贷款偿还表，用以测算贷款偿还期进行清偿能力的分析。外汇流量表，适用于产品出口创汇的项目，可用以测算项目计算期内各年的净外汇流量、外汇净现值、财务换汇成本等指标，以便进行外汇效果分析。此外，还可根据需要，编制成本表、固定资产估算表和投资使用计划表等辅助报表。

7.1.7. 评价指标

水利建设项目财务评价包括财务盈利能力分析，清偿能力分析和外汇效果分析，相应的指标有：财务内部收益率、投资回收期、财务净现值、贷款偿还期、投资利润率和投资利税率等。

(1) 财务内部收益率（FIRR）　指计算期内各年净现金流量现值累计等于零时的折现率，用以反映项目盈利能力的重要动态指标。

(2) 投资回收期（还本年限）　项目的净收益抵偿全部投资（包括固定投资和流动资金）所需要的时间，是反映项目投资回收能力的静态评价指标。

(3) 财务净现值（FNPW）　按照综合贷款利率或行业基准收益率，将计算期内各年的净现金流量折算到建设期初的现值之和，它是反映项目在计算期内盈利能力的动态评价指标。

(4) 固定资产投资贷款期（Pd）　指按国家的财政规定，项目投资后将可以用作还贷款的利润、折旧费、减免税金及其他收益等，用来偿还固定资产投资借款本金和利息所需的时间。

(5) 投资利润率　指项目达到设计能力后的一个正常生产年份的年利、税总额或生产期内的年均利、税总额与总投资的比率。

(6) 财务外汇净现值　指将计算期内各年外汇净收入按外汇折现率折算到建设期初的现值之和。

(7) 财务换汇成本　项目计算期内生产出口产品所投入国内资源的现值与生产出口产品的外汇净现值之比。

7.2. 各部门经济效益计算

水利建设项目的效益原则采取有无该项目对比的方法计算。水利建设项目的效益按项目功能划分，综合利用项目的效益可按项目整体计算，也可根据项目承担的任务分别计算，然后相加；对于水利建设项目造成的不利影响，又没有采取补救措施的，应计算其负效益；计算水利建设项目效益时，应考虑水文现象的随机性；在计算期内各年的效益必须与建设进度、配套水平和投资过程相适应；项目回收固定资产余值与回收流动资金，在计算中可作为项目效益，列入效益流程中。

7.2.1. 防洪效益

防洪效益是指项目实施可以减免的国民经济损失值和可能增加的土地利用效益等，分别以多年平均效益和特大洪水年效益表示，它可以是定量的，也可以文字定性描述。防洪效益包括的主要内容有：(1) 减免的城市和乡村中国家、集体和个人的房屋、设施、物资等财产损失；(2) 减免的工矿停产、商业停业、交通中断和城市公共设施破坏等损失；(3) 减免的农、林、牧、副、渔等各业损失；(4) 减免的防汛、抢险及某些救灾费用。

防洪效益通常用频率法或系列年法计算，首先根据调查和预测资料，统计分析各淹没地区的洪水淹没深度、淹没历时与损失率的关系，然后通过分析计算，确定不同频率洪水时，有无项目的洪灾淹没面积、淹没水深及损失率，从而求得该项目可以减免的洪灾损失值。

7.2.2. 治涝、治碱、治渍效益

治涝效益主要指项目实施可减免的农、林、牧、副、渔各业的损失值。大涝年份有时还包括可以减免的房屋、财产、工矿停产、商业停业、交通中断及城市公共设施破坏等的损失值。

治涝效益计算的方法主要有：

(1) 频率法　根据调查和预测资料，建立有、无该项目的涝灾损失频率曲线，并求得有项目的多年平均效益。

(2) 内涝积水法　根据实测和调查资料，建立单位面积内积水量和农（林、牧、副、渔）业产量损失系数的关系曲线，再通过水文水利计算，推求有无项目情况下各

种频率的内涝积水量和内涝灾损失，并求得项目的多年平均效益。

(3) 雨量涝灾相关法 首先利用无项目时的涝灾调查资料和雨量的统计分析资料，建立雨量频率曲线和雨量减产率曲线，再通过合轴相关图，推求有无项目时的减产率频率曲线，并求得项目的多年平均效益。

治涝、治碱效益可通过有无项目时，地下水埋深变化对农作物产量影响的试验或调查资料分析确定。

治涝、治碱、治渍有密切联系。而效益又很难确切划分的项目，可捆起来进行计算。

7.2.3. 灌溉效益

灌溉效益是指项目实施可能增加的农作物、林木和牧草等主、副产品的产量或产值，并分别用设计年效益、多年平均效益和特大干旱年效益表示。

灌溉效益的计算法主要有对比法、分摊系数法、影子价格法、扣除农业生产费用法等。

7.2.4. 城镇供水效益

城镇供水效益是指项目为城镇工矿企业和居民提供生产、生活用水，所获得的国民经济效益，一般以多年平均效益表示，必要时可用设计年效益和特枯年效益表示。

城镇供水效益的计算方法主要有：最优等效替代费用法、分摊系数法、缺水损失法、影子价格法或其他合理的方法。

7.2.5. 农村生活供水效益

农村供水效益指项目向缺水农村提供人畜饮水所获得的国民经济效益。可按以下内容计算：(1) 节省的运水劳力、畜力或节省的机械动力和相应燃料、材料等所需的年折算费用；(2) 改善水质，减少疾病所需支付的医疗费用。由于体力增强，劳动效率提高而增加的国民经济效益；(3) 增加牲畜饲养量所获得的净效益；(4) 其他经济效益。

7.2.6. 水力发电效益

水力发电效益指项目实际可向电网或用户直接和间接提供有效容量和电量的价值。

水力发电效益可按以下方法计算：(1)最优等效替代费用法；(2) 影子价格法。

7.2.7. 航运效益

水利建设项目的航运效益是指项目实施可以减免航运上的各种损失，或带来的运输费用和时间的节约。

航运效益一般可通过有项目和无项目两种情况下的费用差值计算。主要内容有：(1) 运输费用的节约；(2) 运输时间的节约；(3) 提高航运质量。

由水利工程向航道补水济航的效益，一般可按有、无补水工程对增加的收益和减少的损失计算；有条件地区也可按多年平均补给水量与水的影子价格计算。

7.2.8. 其他水利效益

(1) 水土保持效益 体现在以下几个方面：增加地表植被，减少水、肥、土的流失，增加当地农、林、牧等项目的产量、产值；减轻山洪、泥石流灾害；减轻泥沙对河道、水库和其他水利工程的危害；保护或改善生态环境。

(2) 牧区水利效益 指通过草原灌溉和提供牲畜饮水所获得的经济效益。

(3) 改善水质效益 指稀释污水免除水质污染所获得的效益。

(4) 滩涂开发效益 指采用水利措施，开发利用滩涂土地资源所获得的效益。

(5) 旅游效益 指利用水利工程进行旅游活动所获得的效益。

7.3. 国民经济评价

水利建设项目的国民经济评价是以全社会或国民经济角度对工程费用和效益所作的分析，其目的是评价工程方案的经济合理性和优选经济效果好的方案。

水利建设项目国民经济评价的任务是对兴办该工程项目的费用(包括建设投资和运行费)和可获得的效益进行估算和比较分析，以评价水利建设项目的经济合理性。一般采用效益费用比、净效益、内部回收率、回收年限等经济效果指标评价。

7.4. 综合经济评价

对重大水利项目，应在国民经济评价和财务评价的基础上，结合下列指标和因素进行综合经济评价：(1) 项目投资。投资构成和特征指标分析比较；(2) 项目单位投资的分析及与同类工程的比较；(3) 项目耗用实物总量的分析和单位实物指标等的分析与同类工程的比较；(4) 水库淹没指标的分析与单位淹没指标的分析与同类工程的比较；(5) 水利产品价格(如水价、电价)和服务费标准(如防洪保护费)的现实性和可行性；(6) 项目对整个国民经济和地区经济发展影响的综合分析；(7) 水利建设项目的综合经济评价应采用定量分析和定性分析相结合的方法，并注意做好综合分析，在此基础上提出对项目取舍的结论性意见及有关建议。

7.5. 方案比较的方法

水利建设项目的开发方案，工程规模和治理标准等，应在各种可能的方案中进行初步筛选，再就选出的几个主要方案进行全面的技术经济论证和评价比选。方案比

选原则上应根据国民经济评价结果来确定。在与国民经济不发生矛盾的条件下，可根据财务评价结果进行比选，参与方案比选的各个方案，在研究深度、价格水平方面具有可比性。

水利建设项目各比较方案进行全面比较时，可根据不同情况分别选用。

(1) 差额投资内部收益率法　即指两个方案年净效益流量差额的现值之和等于零时的折现率。

(2) 净效益法　分净现值法和年值法。用这种方法进行方案比较，应选取净效益或年效益大的方案。

(3) 净现值率法　净现值率是净效益现值与投资现值之比，选取净现值率大的方案。

对效益相同或基本相同的方案，采用费用现值比较法和年费用比较法。

7.6. 改建、扩建、复建和更新改造水利项目的经济评价

改建、扩建和更新改造水利项目(或简称改、扩建项目)，是在现有设施基础上进行的建设。这类项目的经济评价，可以计算由于改、扩建而增加的效益和费用，并根据项目的增量评价指标进行评价，如果改、扩建与原有设施的费用和效益很难区分，也可捆在一起进行总体经济评价，但对原有设施的固定资产应重新估价。

改、扩建项目的费用，一般可仅计算改、扩建设施的投资和相应的年运行费用，效益一般只计算因改、扩建相应增加的效益。

改、扩建项目的经济评价也包括国民经济评价与财务评价。其方案比较方法，与一般水利建设项目方案比较方法同。

7.7. 利用外资项目的经济评价

利用外资项目是指以外国政府、外国银行或其他国际金融机构的贷款作为部分建设资金的项目。利用外资项目的国民经济评价，除应按国内建设项目经济评价的有关要求进行，即以固定资产投资和流动资金中国内资金和利用外资部分的本息偿还加上运行费用，销售税金等作为项目支出与项目收入(效益)进行对比。

为便于与国内同类项目进行比较、考察该项目不使用外资时的净效益水平，可假定全部投资均由国内提供，计算出相应的经济指标。

利用外资项目财务评价指标，主要采用内部收益率、财务净现值和贷款偿还期，也可按国内投资和全部投资分别测算。

基本参考文献

1. 胡方荣、侯宇光，《水文学原理》(一)，水利电力出版社，北京，1988 年。
2. 于维忠，《水文学原理》(二)，水利电力出版社，北京，1988 年。
3. 《中国大百科全书·水文科学》，中国大百科全书出版社，北京，1987 年。
4. 《中国大百科全书·水利》，中国大百科全书出版社，北京，1992 年。
5. R. K. 赫斯雷等著，《工程水文学》，水利出版社，北京，1981 年。
6. Raudkivi Arved J., "Hydrology", Pergamon Press Oxford, 1979.
7. Donald, M. Gray, "Handbook on the Principles of Hydrology", HID, 1970.
8. Linsley, R. K. Jr. et al., "Hydrology for Engineers", 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1975.
9. Lee, R., "Forest Hydrology", Columbia University Press, New York, 1980.
10. Ven Te Chow, "Handbook of Applied Hydrology", McGraw-Hill, New York, 1964.
11. United Nations, "Water Development and Management", part 4, Proceedings of the United Nations Water Conference, 1977, Pergamon Press, Oxford, 1978.
12. UNESCO, "World Water Balance and Water Resources of the Earth", The UNESCO Press, Paris, 1978.
13. 钱正英主编，《中国水利》，水利电力出版社，北京，1991 年。
14. 水利电力部水文局，《中国水资源评价》，水利电力出版社，北京，1987 年。
15. 《中国水利百科全书》，水利电力出版社，北京，1991 年。
16. UNESCO and WMO, Water-Resources Assessment Activities, "Handbook for National Evaluation", Geneva, 1988.
17. 《中国水利年鉴 1990》(创刊号)，水利电力出版社，北京，1991 年。
18. 郭元裕，《农田水利学》，第二版，水利电力出版社，北京，1986 年。
19. Framji, K. K., Garg, B. C., "Flood Control in the World — A Global Review", ICID, New Delhi, 1976.
20. Framji, K. K., Mahajan, I. K., "Irrigation and Drainage in The World", ICID, 1977.
21. 《中国大百科全书·土木工程》，中国大百科全书出版社，北京，1987 年。
22. 《中国大百科全书·环境科学》，中国大百科全书出版社，北京，1983 年。
23. 华东水利学院，《水电站》，水利出版社，北京，1982 年。
24. 杨钦、严熙世，《给水工程》，第 2 版，中国建筑工业出版社，北京，1987 年。
25. 《中国大百科全书·经济学 I》，中国大百科全书出版社，北京，1988 年。
26. Dandekar, M. M., Sharma, K. N., "Water Power Engineering", New Delhi, Vikas, 1979.
27. Simeons, C., "Hydro Power", Pergamon Press, Oxford, 1980.

28. Hansen, V. E. et al., "Irrigation Principles and Practive", John Wiley & Sone, Inc., New York, 1980.
29. 李寿声、彭世彰编著,《水利工程经济与规划》,河海大学出版社,南京,1991年。
30. 华士乾主编,《水资源系统分析指南》,水利电力出版社,北京,1988年。
31. 朱永昌等主编,《水资源管理工作手册》,江苏科学技术出版社,南京,1992年。
32. Grigg, N., "Water Resources Planning", McGraw-Hill Book Company, New York, 1985.
33. 宋明南主编,《中国水法教程》,河海大学出版社,南京,1992年。
34. Petal, B K., "Policy Analysis for the Water Management of the Netherlands", 1980.
35. 沈菊琴等,城市供水水费征收标准和征收原则的探讨,水资源保护,1993.3,中国南京。
36. James, C. D., Lee, R. R., "Economics of Water Resources Planning", McGraw Hill Book Company, New York, 1971.
37. Max Hurts, "Handbook of Engineering Economics", McGraw-Hill Book Company, New York, 1984.
38. Chi V. Lkoku, "Economic Analysis and Investment Decisions", John Wiley & Sons, Inc, New York, 1985.

shundingxiersuan、fandingxiersuan ji shungan

顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺酐

Maleic Acid, Fumaric Acid and Maleic Anhydride

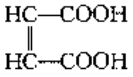
郑美凤 化学工业部北京化工研究院

1. 概述 …… 182
2. 物理性质 …… 182
3. 化学性质 …… 184
3.1. 迪尔斯-阿德尔反应 …… 184
3.2. 光化反应 …… 184
3.3. 加成反应 …… 184
3.4. 异构化反应 …… 185
3.5. 酯化反应 …… 185
3.6. 酰氯化反应 …… 186
3.7. 分解和脱羧反应 …… 186
3.8. 氧化反应 …… 186
3.9. 还原反应 …… 186
3.10. 磺化反应 …… 186
4. 生产方法 …… 186
4.1. 苯氧化法 …… 186
4.1.1. 基本原理 …… 186
4.1.2. 生产流程 …… 187
4.2. 正丁烷氧化法 …… 188
4.2.1. 基本原理 …… 188
4.2.2. 生产流程 …… 188
4.3. C_4 烯烃氧化法 …… 190
4.3.1. 基本原理 …… 190
4.3.2. 生产流程 …… 190
4.4. 生产苯酐过程副产顺丁烯二酸酐 …… 191
4.5. 顺丁烯二酸的制法 …… 192
4.6. 反丁烯二酸的生产方法 …… 192
4.6.1. 顺丁烯二酸异构化法 …… 192
4.6.2. 发酵法 …… 192
5. 经济概况 …… 193
6. 产品规格与分析测试方法 …… 195
7. 毒性、安全和贮运 …… 195
7.1. 对人体健康的影响与安全操作注意事项 …… 195
7.2. 毒理分析数据 …… 195
7.3. 贮存和运输 …… 195
8. 用途 …… 195
8.1. 合成树脂及涂料 …… 195
8.2. 农药 …… 196
8.3. 增塑剂 …… 196
8.4. 食品添加剂 …… 196
8.5. 纺织印染助剂 …… 196
8.6. 润滑油降凝剂 …… 196
8.7. 造纸 …… 196
8.8. 医药 …… 196
8.9. 饲料添加剂 …… 196
8.10. 光学塑料 …… 196
8.11. 阻燃剂 …… 196
8.12. 稳定剂 …… 196
9. 工业衍生物 …… 197
9.1. 1,4-丁二醇 …… 197
9.2. 四氢呋喃和 γ-丁内酯 …… 197
9.3. *N*-甲基吡咯烷酮和 2-吡咯烷酮 …… 197
9.4. 丁二酸及其酐 …… 197
9.5. 苹果酸 …… 197
9.5.1. 生产方法 …… 197
9.5.2. 用途 …… 197
9.5.3. 产品规格 …… 197
9.5.4. 生产情况 …… 198
9.6. 四氢化苯酐 …… 198
9.6.1. 生产方法 …… 198
9.6.2. 用途 …… 198
9.6.3. 产品规格 …… 198
9.6.4. 生产情况 …… 198
9.7. 甲基四氢化苯酐 …… 199
9.7.1. 生产方法 …… 199
9.7.2. 用途 …… 199
9.7.3. 产品规格 …… 199
9.7.4. 生产情况 …… 199

9.8. 六氢苯酐 …… 200
9.8.1. 生产方法 …… 200
9.8.2. 用途 …… 200
9.8.3. 产品规格 …… 200
9.8.4. 生产情况 …… 200
9.9. 酯类 …… 200
9.9.1. 顺丁烯二酸酯类 …… 200
9.9.2. 反丁烯二酸酯类 …… 201
9.10. 顺酐-苯乙烯共聚产品 …… 201
9.10.1. 生产方法 …… 201
9.10.2. 用途 …… 201
9.10.3. 产品规格 …… 201
参考文献 …… 201

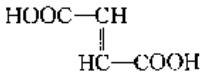
1. 概 述

顺丁烯二酸 (*cis*-butenedioic acid) [110-16-7] (1)，$C_4H_4O_4$，分子量116.07。俗称失水苹果酸，又名马来酸 (maleic acid)，或顺-1，2-乙烯二羧酸 (*cis*-1，2-ethylenedicarboxylic acid)。无色晶体，具涩味与弱酸味，溶于水，加热至熔点温度后可转化为反丁烯二酸。



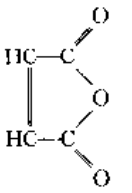
(1)

反丁烯二酸 (*trans*-butenedioic acid) [110-17-8] (2)，$C_4H_4O_4$，分子量116.07。又名富马酸 (fumaric acid)，或反1，2-乙烯二羧酸 (*trans*-1，2-ethylenedicarboxylic acid)。白色针状或片状晶体，稍溶于冷水，较易溶于热水和乙醇。



(2)

顺丁烯二酸酐 (*cis*-butenedioic anhydride)[1] [108-31-6] (3)，$C_4H_2O_3$，分子量98.06。又名马来酸酐 (maleic anhydride)，或2，5-呋喃二酮 (2，5-furandione)，简称顺酐。无色针状结晶，有刺激性气味与酸味，易燃、易升华，易溶于水生成顺丁烯二酸。



(3)

这三种化合物广泛用于合成树脂、涂料、农药、医药、食品等工业，是重要的有机化工原料。

1817年，Vauguelin在干馏失水苹果酸时首次得到顺酐。1905年，Kempf在实验室从苯酿氧化制得顺丁烯二酸。1919年，Lassign在加热顺丁烯二酸时发现反丁烯二酸。

苯氧化制顺酐催化剂专利始于1919年。1928年美国开始由苯气相催化氧化生产顺酐，反丁烯二酸的生产始于1932年。后来，美国SD法被广泛采用，加之其他工艺纷纷出现，促进了顺酐生产的发展。生产顺酐的主要原料有苯、C_4烯烃及正丁烷。80年代初，苯法仍占80%左右，尔后由于C_4烯烃及正丁烷法的发展，使苯法路线在世界范围内明显下降。尤其正丁烷法目前正大力推进，以1986年为例，苯法约占60%，C_4烯烃法约占5%，正丁烷法已占35%[2]。1989年正丁烷法已上升至45%。美国已在1986年全部完成了苯向正丁烷原料路线的转换。在世界范围内，90年代，正丁烷路线生产顺酐所占比例有了大幅度提高[3]。

中国60年代初开始用苯氧化生产顺酐，80年代后发展较快，绝大部分生产厂采用中国技术，使用化学工业部北京化工研究院开发的BC系列催化剂[4~6]。曾于60~70年代采用过糠醛氧化制顺酐，后来被淘汰。70年代开始开发C_4烯烃法制顺酐并投入生产[7]，80年代后加紧开发正丁烷氧化制顺酐并在近期取得较好进展[8,9]。

1980年世界顺酐总生产能力为725kt[10]，1990年为780kt，1992年为861.0kt，总产量为644kt。中国1990年生产能力为27.0kt，1991年为39.0kt，1994年为60kt。1991年总产量为21.1kt，1992年约25kt[11]。

顺酐生产包括氧化及后处理(产品回收与精制)两大部分，各国都很注意氧化催化剂的研究和反应器的开发，此外，后处理工艺也是顺酐生产研究中的重要内容，非水吸收工艺正在取代传统的水吸收工艺。

由于顺丁烯二酸、反丁烯二酸和顺酐都具有共轭双键，性质活泼，其各种各样的衍生物在工业上不断被合成和应用，尤其一些具特殊性能的顺酐衍生物早已在各工业领域显示出特有应用效果，市场需求的日益增长，进一步促进顺酐工业及其深加工产品的繁衍发展。迄今，顺酐已成为重要的基本有机化工产品，在化学工业上占有一定的重要地位，鉴于它的用途广泛，又是生产顺丁烯二酸的原料，性能相似，所以我们以后主要论述顺酐。

2. 物理性质

顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸和反丁烯二酸的一般物

理性质列于表 1[1,12]。顺丁烯二酸酐的蒸气压曲线和蒸气压值分别列于图 1 和表 2[1,13]。

表 1　顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸和反丁烯二酸的物理性质

项　　目	顺丁烯二酸酐	顺丁烯二酸	反丁烯二酸
分子量	98.06	116.07	116.07
熔点，℃	52.85	130～130.5	287
沸点，℃	202	约 138(分解)	290
密度，g/cm³			
20℃，固体	1.480	1.590	1.635
70℃，液体状	1.30		
摩尔体积，m³/mol		81	79
生成热，kJ/mol	−470.41	−790.57	−811.03
生成自由能，kJ/mol		−625.09	−655.63
燃烧热，kJ/mol	−1390	−1358	−1335
氢化热，kJ/mol		−153.2	−130.3
比热容，kJ/(kg·K)			
固体	1.21		
液体	1.67		
汽化热，kJ/mol	54.8		
熔化热，kJ/mol	13.65		
水解热，kJ/mol	−34.9		
中和热，kJ/mol	126.9		
闪点，℃			
开杯	110		
闭杯	102		
可燃性极限，%(体积)			
低限	1.4～3.4		
高限	7.1		
自燃温度，℃	447		
晶体结构	斜方晶系无色针状结晶	单斜晶系无色结晶	单斜晶系无色针状或小叶状结晶
离解常数(25℃)			
K_1		1.14×10^{-2}	9.57×10^{-4}
K_2		5.95×10^{-7}	4.13×10^{-5}
水溶液的 pH			
1×10^{-2}mol/L	2.42		
5×10^{-3}mol/L	2.62		
1×10^{-4}mol/L	3.10		
溶解度，g/100g 溶剂			
水			
25℃		44.1	0.70
40℃		52.9	1.05
60℃		59.8	2.34
97.5℃		79.7	
100℃			8.93
丙酮			
20℃		38.6	
25℃	227		
29.7℃		26.3	1.69

续表

项　　目	顺丁烯二酸酐	顺丁烯二酸	反丁烯二酸
苯(25℃)	50	0.024	0.003
甲苯(25℃)	23.4		
邻二甲苯(25℃)	19.4		
甲醇(22.5℃)		41.0	
煤油(沸程 190～210℃)，(25℃)	0.25		
乙醇			
0℃		30.2	
22.5℃		34.4	
95%乙醇，29.7℃		41.1	5.44
1-丙醇			
0℃		20.0	
22.5℃		24.3	
氯仿(25℃)	52.5	0.11	0.02
四氯化碳(25℃)	0.6	0.002	0.027
乙醚(25℃)		7.57	0.71
乙酸乙酯(25℃)	112		
粘度，mPa·s			
60℃	1.61		
90℃	1.07		
150℃	0.60		
电偶极矩(25℃于二噁烷溶剂中)，10^{-30} C·m	13.2	10.6	8.17
极谱半波电势，V	0.66		

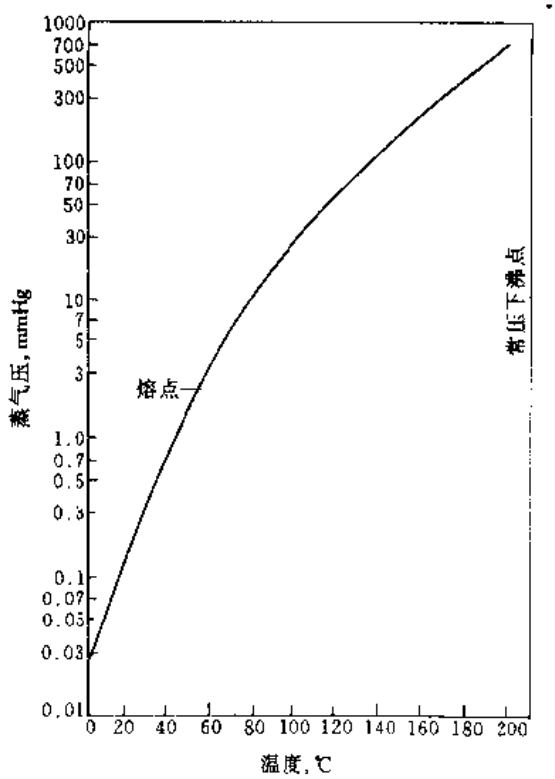


图 1　顺丁烯二酸酐的蒸气压曲线

1mmHg＝133.322Pa

表2 顺丁烯二酸酐的蒸气压

温度,℃	44.6	65.4	78.7	95.6	111.8
蒸气压,kPa	0.13	0.67	1.30	2.70	5.30
温度,℃	122.0	135.8	155.9	179.5	202.0
蒸气压,kPa	8.00	15.30	26.70	53.30	100

3. 化学性质[1,12,13]

顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸和反丁烯二酸都含有共轭马来酰基 —C(=O)—CH=CH—C(=O)— ，其中一个乙烯键相连两个羰基，性质非常活泼。

图2为顺丁烯二酸酐的键距和键角(图中单位为Å，1Å=0.1nm)[13]。

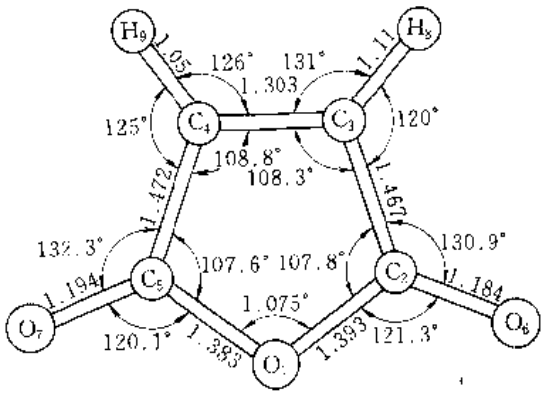
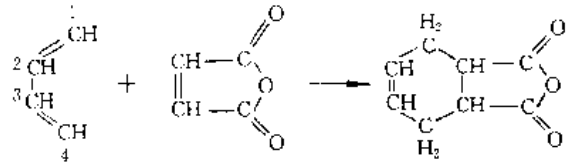


图2 顺丁烯二酸酐的键距和键角

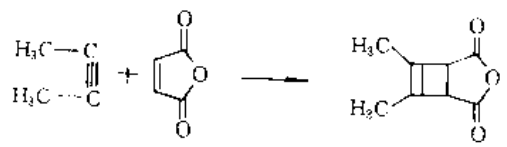
3.1. 迪尔斯-阿德尔反应

顺酐和烯烃或炔烃能进行迪尔斯-阿德尔(Diels-Alder)反应，并被广泛地用于制取环状化合物，特别是带有桥键的环状化合物。此反应较易进行。

顺酐和1，3-丁二烯的迪尔斯-阿德尔加成反应式如下：



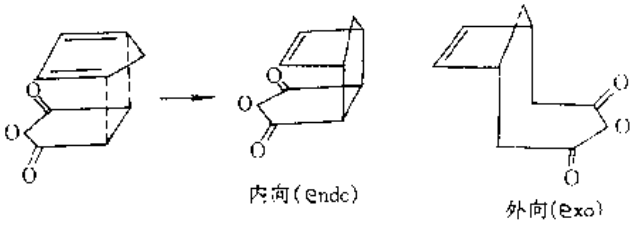
顺酐和二甲基乙炔进行迪尔斯-阿德尔反应时生成环丁烯基丁二酸酐，反应式如下：



立体进行的迪尔斯-阿德尔反应一般按已知的阿德尔规则进行。

(1) 顺式原则 反应纯属顺式加成，反应时生成的加成物不改变取代物的相对位置。因此，烯烃或炔烃和顺丁烯二酸或酐加成得顺式产物，和反丁烯二酸或反式二烯亲和物加成得反式产物。

(2) 内向规则(endo rule) 环状二烯烃和顺丁烯二酸酐反应时可能形成两种加成物，最有利的趋势是给出一个不饱和反应的最大积，即定位是趋于两种反应物分子的最大静电和吸引力。例如环戊二烯和顺酐加成时，98.5%生成内向(endo)产物，而只有1.5%的外向(exo)产物。



大多数加成产物对热是稳定的。少数加成产物对热不稳定，可以产生逆反应(反迪尔斯-阿德尔反应)。

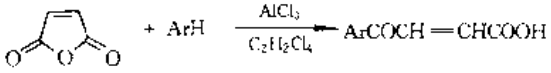
3.2. 光化反应

顺酐的C=C双键极易发生聚合反应，如光照顺酐或二甲基富马酸酯能形成环丁烷衍生物。

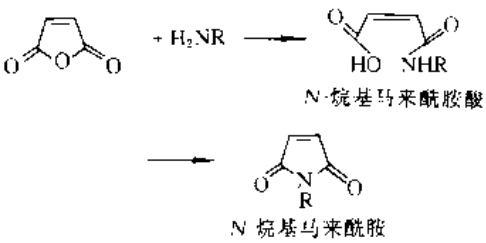


3.3. 加成反应

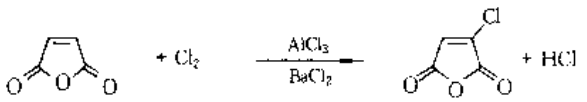
(1) 酰化反应 在$AlCl_3$存在下顺酐和芳烃反应生成β-芳酰基丙烯酸，使用氯代烃为溶剂可得到较好收率。



(2) 酰胺化反应 顺酐和氨、伯胺、仲胺的加成反应生成一酰胺或二酰胺。顺丁烯二酸酐和伯胺反应生成酰胺酸，反应式如下：



(3) 卤化反应 顺酐或反丁烯二酸和Cl_2的卤化反应式如下：

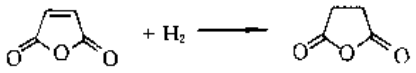


氯代顺丁烯二酸酐

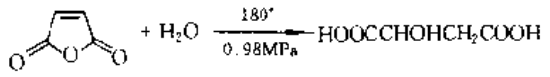


内消旋-2,3-二氯丁二酸

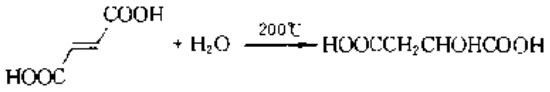
（4）加氢反应　顺丁烯二酸酐加氢生成丁二酸酐（琥珀酸酐），是一些工业产品的重要原料。



（5）水合和脱水反应　顺丁烯二酸酐加水形成外消旋苹果酸，反应式如下：

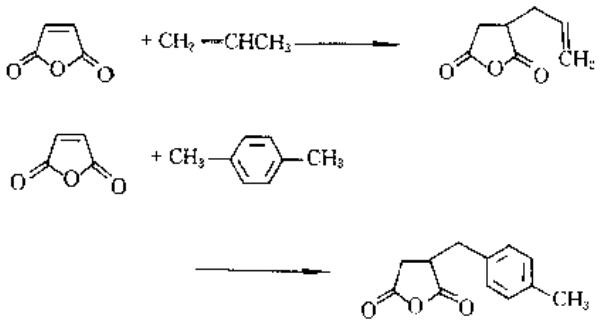


反丁烯二酸在加压下水解为右旋-左旋苹果酸（dextro-levo malic acic），反应式如下：

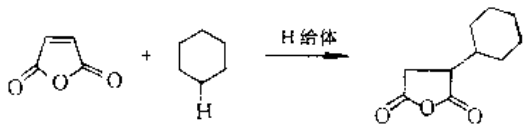


顺丁烯二酸在加热至约 100℃时或恒沸蒸馏时能被脱水转化为顺丁烯二酸酐。反丁烯二酸加热至 250～300℃时转化为顺丁烯二酸酐。

（6）烷基化反应　顺丁烯二酸酐和烯烃或芳烃化合物加成，得到丁二酸酐的衍生物，一般在 300℃、2.03MPa 下进行，反应式如下：

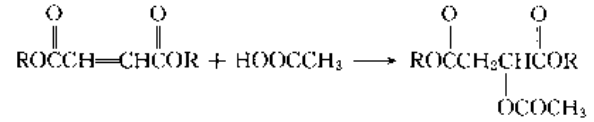


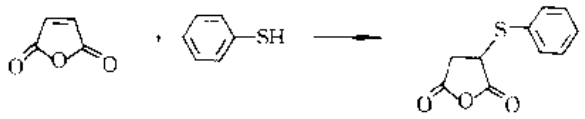
（7）自由基反应　亲核自由基加成到顺丁烯二酸酐或其衍生物上形成相应的烷基或芳基丁二酸酐，例如：



此反应速率取决于极性和位阻因素，活性顺序为：顺丁烯二酸酐＞反丁烯二酸酯＞顺丁烯二酸酯。

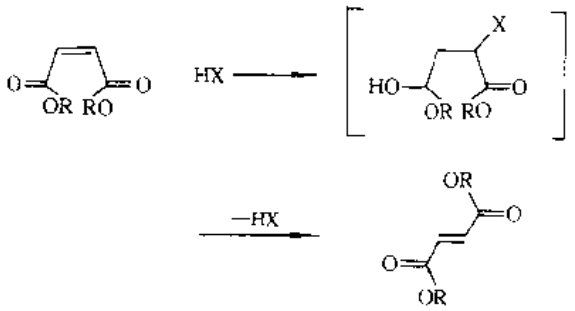
（8）亲核反应　β-碳原子很易被亲核试剂加成，如醇、氨、胺、亚磺酸、硫脲、格氏试剂、酮、酯、腈、硝基烷和碱性氢化物等。反应一般在碱性条件下进行。例如：





3.4.　异构化反应

可用不同物理和化学方法将顺丁烯二酸及其衍生物异构为反式异构体。一般，加热顺丁烯二酸至高于其熔点温度时可异构为反丁烯二酸。反丁烯二酸加热至 230℃以上时脱水为顺丁烯二酸酐。异构化催化剂包括盐酸、溴化物和硫化物如硫脲等。



已研究过反丁烯二酸酯和顺丁烯二酸酯的光稳定平衡（photostationary equilibrium），低于 246kJ/mol 的三合透镜能阶（triplet energy level）的敏化剂不能产生异构化效应，对顺丁烯二酸酯的能阶值为 301～322kJ/mol，对反丁烯二酸酯为 255～280kJ/mol，具 251～314kJ/mol 三合透镜能阶值的敏化剂能促使反丁烯二酸酯异构为顺丁烯二酸酯。

3.5.　酯化反应

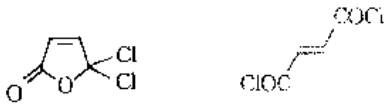
在硫酸或苯磺酸等酸催化剂的存在下，加热醇或醇盐和顺丁烯二酸、顺丁烯二酸酐或反丁烯二酸，可制得顺丁烯二酸或反丁烯二酸单或二烷基酯。烷基反丁烯二酸酯一般可由相应的顺丁烯二酸酯异构而得。芳基反丁烯二酸酯一般从反丁烯二酸的酰氯衍生物和苯酚制备。芳基顺丁烯二酸酯是在 P_2O_5 或聚磷酸存在下由顺丁烯二酸酐和苯酚反应得到。

线型不饱和聚酯由顺丁烯二酸酐和二甘醇或环氧化物制得，如乙二醇和顺丁烯二酸酐反应所得的聚合物为 $\leftarrow CH_2CH_2OCCH{=}CHCO\rightarrow_n$，此反应在工业上很重要，用

来合成聚酯树脂。

3.6. 酰氯化反应

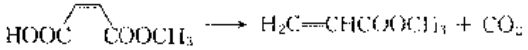
顺丁烯二酸和反丁烯二酸的单酰氯尚未发现，反丁烯二酸在铁存在下和光气、邻苯二甲酰氯等能够形成反丁烯二酰氯。马来酰氯（maleyl chloride）与反丁烯二酰氯（fumaroyl chloride）的结构式如下：



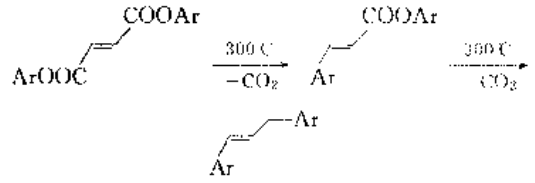
马来酰氯　　反丁烯二酰氯

3.7. 分解和脱羧反应

顺丁烯二酸酐在过渡金属氧化物催化剂上分解出碳的氧化物，也能依据不同的反应条件而热分解为 CO_2、CO、C_2H_4 或 C_2H_2。顺丁烯二酸或其单烷基酯在 CuO 催化剂上脱羧反应如下：

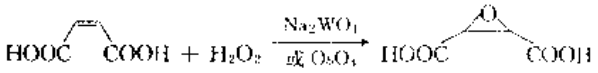


芳基反丁烯二酸酯在高温下脱羧反应如下：



3.8. 氧化反应

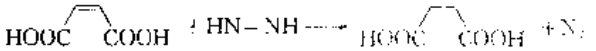
顺丁烯二酸被臭氧或过氧化氢氧化，反应速率顺序为：反丁烯二酸＞顺丁烯二酸＞顺丁烯二酸酐，例如，顺丁烯二酸在 pH＜5 条件下被过氧化氢氧化的反应式：



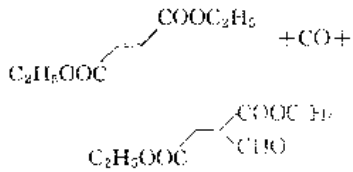
顺丁烯二酸　　顺式环氧丁二酸（环氧琥珀酸）

3.9. 还原反应

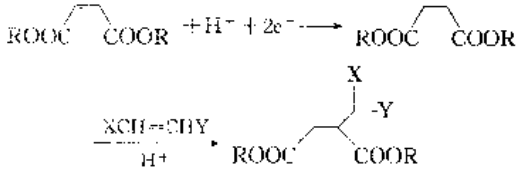
顺丁烯二酸及其衍生物经催化还原生成丁二酸及其酯。



反丁烯二酸二乙酯氢甲酰化反应生成 α-甲酰丁二酸二乙酯的反应式如下：



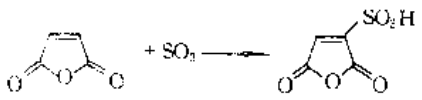
顺丁烯二酸酯的电还原偶联反应被应用于制备一些重要产物，其反应机理可能是先产生一阴离子中间体，再和被活化的烯烃加成。



X，Y 代表 CN，COOR，COR 等

3.10. 磺化反应

顺丁烯二酸酐和 SO_3 的磺化反应生成磺酸基顺丁烯二酸酐，这是生产磺酸基丁二酸酯衍生物的一个中间体。



4. 生产方法

目前工业生产上常用的顺丁烯二酸及其酐的生产方法主要有苯氧化法、正丁烷氧化法和 C_4 烯烃氧化法。

4.1. 苯氧化法

4.1.1. 基本原理

苯蒸气和空气（或氧气）在催化剂存在下经气相催化氧化生成顺丁烯二酸酐，其反应式如下[14]：

主反应

$$C_6H_6+\frac{9}{2}O_2\longrightarrow C_4H_2O_3+2CO_2+2H_2O$$

$$\Delta H=-1850\text{kJ/mol}$$

副反应

$$C_6H_6+\frac{15}{2}O_2\longrightarrow 6CO_2+3H_2O\quad \Delta H=-3274\text{kJ/mol}$$

$$C_6H_6+\frac{3}{2}O_2\longrightarrow C_6H_4O_2+H_2O\quad \Delta H=-532\text{kJ/mol}$$

苯的氧化过程是平行和串联反应同时并存的。为了抑制副反应及目的产物顺丁烯二酸酐被进一步深度氧化，必须选择性能良好的催化剂。单纯的 V_2O_5 或 MoO_3 作为催化剂其活性均较低，V_2O_5-MoO_3 体系催化剂由于其相互作用形成钒钼固溶体和新相，增大了活性和选择性[15-16]，适当加入助催化剂如 P_2O_5、NiO、Ag_2O、Bi_2O_3、Co_2O_3、TiO_2、MnO_2 和稀土氧化物等，有利于提高催化剂的性能，稀土氧化物对 V-Mo 催化剂的助催化作用已被研究并引人注目[16-17]。催化剂载体主要成分有 α-Al_2O_3、SiC、SiO_2 和 TiO_2 等。

反应为放热反应，及时移出反应热使其保持稳定的较佳状态是十分必要的。

4.1.2. 生产流程

苯催化氧化制顺丁烯二酸酐主要生产方法有SD法[18]、VEBA(ruhröl)法[19]、VEBA改良法(ruhröl/bayer法)[20]、Alusuisse法[21]和联合法(alusuisse/UCB法)[22]等，其中SD法最为普及[19]，联合法苯耗较低。联合法生产流程[22]示于图3。

预热的苯和空气的混合物被送入列管式固定床反应器和催化剂接触并进行反应，反应生成气经过两个气体冷却器冷至150℃左右，再进入部分冷凝器被水冷却至比顺丁烯二酸酐熔点稍高的温度(60℃)，约50%～60%的顺丁烯二酸酐被冷凝为液态，剩余的40%～50%的顺丁烯二酸酐用稀顺丁烯二酸液吸收成40%浓度的顺丁烯二酸溶液，经薄膜蒸发器脱水成100%顺丁烯二酸，再进入脱水器脱水成粗酐，最后经真空精馏塔精制得顺丁烯二酸酐产品。列管式固定床反应器直径5m，有13000根列管，单台反应器生产能力10～12kt/a。反应器用熔盐浴加热，循环熔盐移出反应热并副产高压蒸汽。原料苯浓度控制在1.0%～1.3%(体积)[苯在空气中爆炸极限为1.40%～7.10%(体积)]，熔盐温度355～375℃，空速2000～2500h^{-1}。新鲜催化剂初期反应时苯转化率为98%，顺丁烯二酸酐重量收率为92%，1a后下降为89%，3a时为82%。后处理(指产品回收及精制工艺)收率为97.5%。催化剂的活性组分为V_2O_5-MoO_3-P_2O_5-Bi_2O_3等，载体主要成分为α-Al_2O_3，载体比表面积0.1～1.0m^2/g。

联合法和SD法的消耗定额(1t纯顺丁烯二酸酐的消耗数)[22]如表3所示。

目前中国的苯固定床催化氧化法生产顺丁烯二酸酐的流程中氧化工艺与联合法大致相同，但后处理采用二甲苯恒沸脱水工艺。如天津中河化工厂原有的千吨级顺酐装置的生产流程如图4所示。

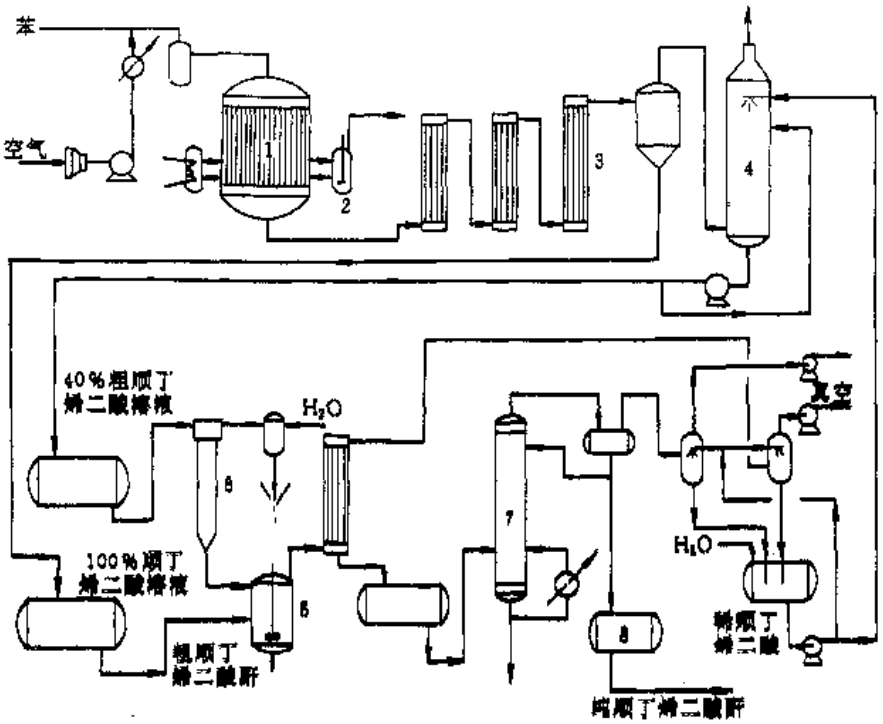


图3　联合法(Alusuisse/UCB法)苯氧化制顺丁烯二酸酐流程示意图

1—固定床反应器；2—熔盐冷却器；3—部分冷凝器；4—洗涤塔；5—脱水器；6—蒸发器；7—精馏塔；8—纯顺丁烯二酸酐贮罐

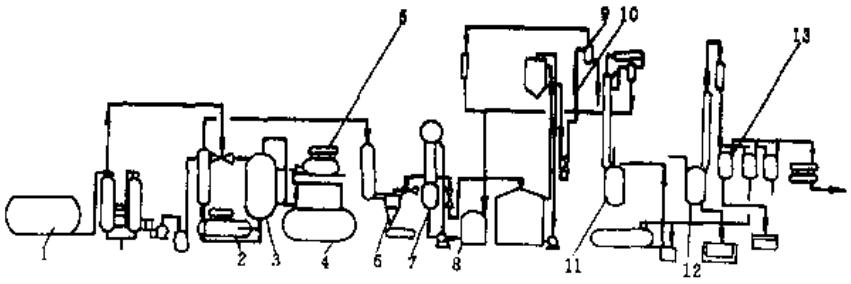


图4　天津中河化工厂固定床苯氧化制顺丁烯二酸酐流程图

1—苯贮罐；2—废热锅炉；3—固定床反应器；4—熔盐贮罐；5—熔盐废热炉；6—液态酐收集器；7—洗涤塔；8—稀酸水贮罐；9—气液分离器；10—酸水蒸发器；11—恒沸脱水塔；12—精馏塔；13—精顺丁烯二酸酐受槽

表3 联合法和SD法的1t顺酐消耗定额

项 目	联合法	SD法
苯,t	1.123	1.136
催化剂	0.567kg	3.3美元
电,kW·h	1450	1040
冷却水(25℃),m³	249.8	169
惰性气体,m³	9.91	12
工艺用水,m³	0.98	
蒸汽(输出),t	0.91	5.0

中国现有苯氧化法顺酐装置约20套，除引进SD法万吨级一套外，其余千吨级苯氧化固定床装置的生产流程基本同此流程。大部分使用化学工业部北京化工研究院开发的BC-116[5]、BC-118牌号的国产催化剂[6]，苯转化率初期98%以上，初期顺酐重量收率大于90%，顺酐收率年递降速率约3%（重量），苯耗1.2～1.4t苯/t纯顺酐。

4.2. 正丁烷氧化法

自从1974年美国孟山都化学公司等[23-26]实现正丁烷催化氧化制取顺丁烯二酸酐的工业化生产以来，此法发展迅速，并已逐渐取代苯氧化法，成为最主要的顺酐生产方法[27,28]。与苯氧化法相比，其主要优点为：正丁烷价廉故此法成本低；环境污染程度较轻；对正丁烷化工利用提供合理及有利的前景。

4.2.1. 基本原理

正丁烷和空气(或氧气)混合后通过催化剂气相催化氧化生成顺丁烯二酸酐[14]。

主反应

$$C_4H_{10}+\frac{3}{2}O_2 \longrightarrow C_4H_2O_3+4H_2O \quad \Delta H=-1261kJ/mol$$

副反应

$$C_4H_{10}+\frac{11}{2}O_2 \longrightarrow 2CO+2CO_2+5H_2O \quad \Delta H=-2091kJ/mol$$

还有生成醛、酮、酸等副反应。

正丁烷来源于炼厂C_4、裂解C_4和油田气。由于正丁烷较难氧化，所以，采用性能优良的催化剂是关键问题。目前工业上采用V_2O_5-P_2O_5系催化剂，添加Fe、Zn、Sb、Co、Ni、Mo、Bi、Cd、Cu和稀土氧化物为助催化剂来提高催化剂的活性和选择性[29-36]，其他体系的催化剂如Co-Mo、Fe-Sb-Mo等氧化物催化体系也正在研究。

4.2.2. 生产流程

正丁烷催化氧化制取顺丁烯二酸酐的生产工艺有固定床、流化床和移动床(transport bed)三种，各有特色，表4列出各技术开发者和后处理工艺情况。

表4 正丁烷氧化制顺酐工艺技术

氧化工艺	技术开发者	后处理工艺
固定床	Scientific Design	水吸收，恒沸脱水，不连续
	Monsanto	非水吸收
	Alusuisse Italia	非水或水吸收
流化床	Mitsubishi kasei	水吸收
	BP/UCB	水吸收，薄膜蒸发
	Alusuisse Italia 和 Lummus-Crest(ALMA)	非水吸收
移动床	Monsanto/Du Pont	

正丁烷固定床氧化工艺主要有SD、Monsanto、Alusuisse、Italia三家公司的技术，工艺设备比较成熟，尤其原苯氧化固定床工业装置可以沿用，只需更改原料和催化剂即可开工。图5为Halcon/SD公司正丁烷固定床氧化生产流程图。

如图5所示，空气经过滤器过滤后，压缩到所需的反应压力，正丁烷在气化器中进行气化并经过热后与压缩

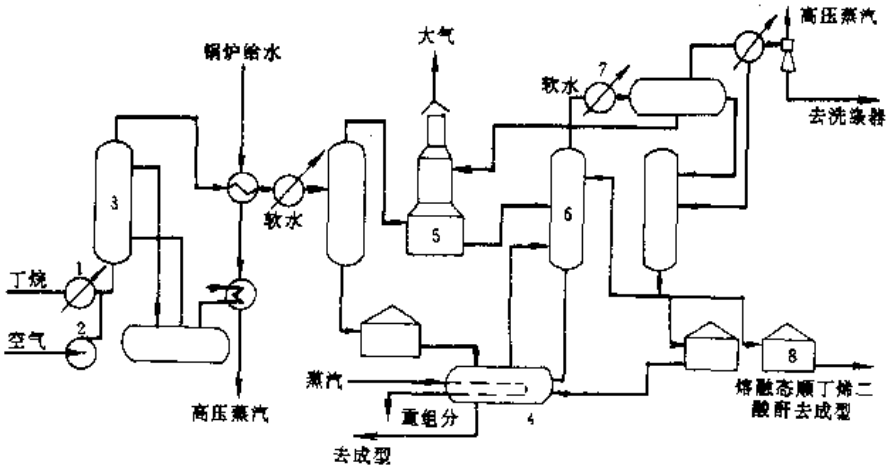


图5 SD法正丁烷固定床氧化制顺丁烯二酸酐工艺流程图

1—丁烷气化器；2—空气压缩机；3—反应器；4—蒸馏釜；5—洗涤塔；6—精馏塔；7—精馏塔冷凝器；8—顺丁烯二酸酐产品贮槽

空气混合，一起送入反应器；用循环熔盐去除反应热，从而达到控制反应温度之目的；反应生成气进入冷却器与软水进行热交换，经冷却至略高于顺丁烯二酸酐的熔点温度后，约有 50%的顺丁烯二酸酐可在分离器冷凝析出并进入粗酐贮槽，再由泵送到精制工段进一步精制；分离器顶部出来的尾气转入洗涤塔，用逆流水洗涤，把未冷凝的顺丁烯二酸酐全部转化为顺丁烯二酸溶液，再用泵将其送至脱水精制系统作进一步处理。脱水精制系统的主要设备是脱水精制塔，该塔进行两种的切换间歇操作，第一种为脱水操作：以二甲苯作为恒沸蒸馏的脱水溶剂进行恒沸脱水操作，脱出的水分和二甲苯在塔顶冷凝分层，下层水相回收后循环至水吸收塔作吸收用，上层二甲苯送往二甲苯贮槽，塔釜所得为粗酐；第二种为精制操作：将脱水操作中釜内留下的粗酐进行减压蒸馏，在高回流比条件下先切割拔头馏分，将其直接送返粗酐贮槽，然后在低回流比条件下自塔顶蒸出液态顺酐产品，产品也可直接制成固体成型物后销售。SD 工艺流程短、脱水、精制在一个塔内进行，且适应性强（苯或正丁烷原料都适用）。正丁烷氧化法反应温度略高于苯氧化法，熔盐温度需 370～400℃，原料气中正丁烷浓度 1%～1.5%（体积）。SD 法消耗定额[37]见表 5。

表 5　SD 法 1t 顺酐消耗定额

项　目	数　值
正丁烷，t	1.165
催化剂和化学品，美元	44.09
冷凝水，m^3	4.4
电力，kW·h	1863
锅炉给水，m^3	12.3
惰性气体，m^3	12.5
工艺用水，m^3	0.5
冷却水，m^3	229.5
高压蒸汽（输出），t	6.7

采用流化床正丁烷氧化制顺丁烯二酸酐的生产工艺中，ALMA 工艺最著名，这是由意大利 Alusuisse 公司和美国 Lummus 公司合作开发的，其特点是反应物料中正丁烷浓度高，可以在正丁烷爆炸极限 1.86%～8.41%（体积）的浓度范围内操作，因此反应生成气中顺丁烯二酸酐的浓度高、生产能力大，故相对投资低于固定床工艺；尤其 ALMA 工艺采用非水吸收的后处理回收技术，比传统的水吸收顺丁烯二酸酐回收工艺合理，可达到节约能耗及降低成本之目的（见表 6）。所以，ALMA 技术推广面大[38]，除意大利建有 50kt 装置外，在日本、南朝鲜、奥地利及中国台湾省等均有装置，中国山东胜利油田的胜化精细化工公司已引进 15000t/a 的 ALMA 顺酐装置。

表 6　非水溶剂法与水吸收法工艺的生产费用表

（30kt 顺酐/a）

项　目	非水溶剂法	水吸收法
界区投资，10^6 美元	17.650	19.800
生产费用合计	440.2	514.8
原料丁烷，美元/t 酐	328	336
催化剂及化学品，美元/t 酐	47.5	42.5
公用工程，美元/t 酐		
冷却水	4	6.2
蒸汽（输出）	−131	−92.5
电	26.4	40
锅炉用水	8.8	8.8
工资，美元/t 酐	15.4	15.4
维修费用，3%投资计	17.7	19.8
保险费，1%投资计	5.8	6.6
投资回收，20%投资计	117.6	132.0

图 6 为 ALMA 正丁烷氧化制顺酐流化床工艺流程。流程可分成四个部分：①流化床反应器。原料正丁烷与空气通过分配器混合后入流化床催化剂层，反应器上部设有催化剂分离装置，外部还设有催化剂过滤装置，过滤下来的催化剂返回反应器，反应生成气进入吸收塔；②无水回收顺酐系统。反应生成气经过有机溶剂吸收塔时，溶剂吸收顺酐后经汽提，溶剂返回吸收塔，粗顺酐去精馏精制；③溶剂回收与净化系统；④废气燃烧（火炬）系统。将未转化的 C_4 烃类、有机副产品、轻组分、CO 和 CO_2 等废气混合一起燃烧后排入大气[38]。

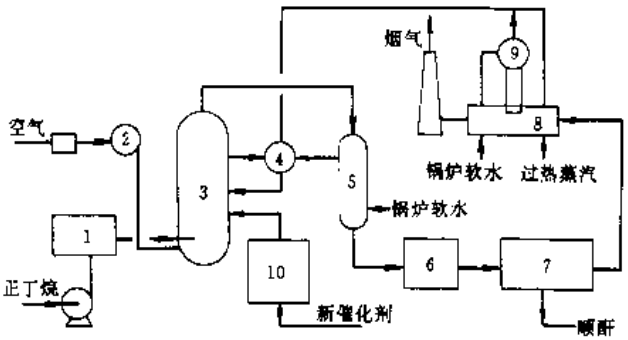


图 6　ALMA（Alusuisse-Lummus）正丁烷氧化（流化床）制顺酐工艺流程

1—丁烷蒸发器；2—空气压缩机；3—流化床反应器；4—蒸汽锅炉；5—气体冷却器；6—油料回收器；7—无水回收顺酐系统；8—热焚烧炉；9　废热锅炉；10—填装催化剂装置

采用这种有机溶剂洗涤的无水连续回收顺酐系统所用的有机溶剂对顺酐的吸收选择性高、耐热和化学稳定性好，其沸点比顺酐高。这种回收工艺比传统的水洗涤气法更为合理，由于没有水的干扰，用一个吸收工序就能从

反应生成气中经济地分离出顺酐，使操作简化，投资减少，整个后处理收率高达98.5%以上，比传统的水吸收后处理工艺高。因此，正丁烷流化床氧化配合无水回收顺酐的新工艺[39]已被誉为新一代的顺酐生产工艺，最近出现了开发这种新工艺的激烈竞争，促进了正丁烷为原料制顺丁烯二酸酐技术的发展，它将对世界顺酐生产产生很大影响。

移动床氧化工艺是目前被注目的新技术，是由Monsanto与Du Pont公司联合开发的，已进行中间试验并建设工业装置[40~43]。

移动床氧化工艺流程示于图7。如图所示，正丁烷原料气进入反应段提升管，V-P-O催化剂在其中利用晶格氧将正丁烷氧化为顺酐后本身被还原，经分离解析后进入再生段(即图中所示流化床催化剂再生器)吸氧再生后返回反应段。

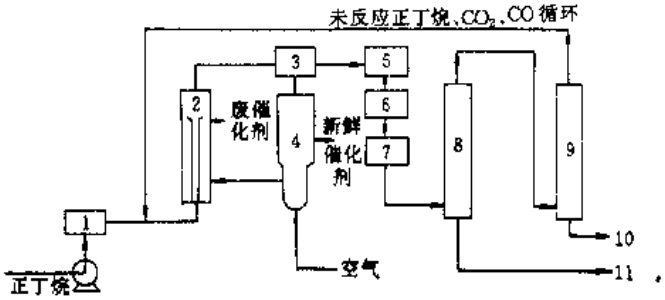


图7 Monsanto/Du Pont输送床工艺反应工段流程
1—正丁烷蒸发器；2—提升管反应器；3—催化剂过滤器；4—流化床催化剂再生器；5—热交换器；6—低压蒸汽发生器；7—冷却冷凝器；8—气液分离器；9—顺酐洗涤塔；10—顺酐脱水精制系统；11—粗酐精制系统

移动床工艺具有如下特点：

(1) 整个移动床装置实际上是一种再循环的流化床反应器，包括反应段和再生段两部分，催化剂(粒径一般为20~300μm)在没有气相氧的情况下在反应段中连续将正丁烷氧化为顺酐，被还原的催化剂进入再生段中吸氧再生后再循环入反应段中使用。整个过程消耗的氧量比计算量的30%还少，因此大大提高了选择性，从而使顺酐收率达到72%(摩尔)[43] [相当于121%(重量)]，比流化床工艺提高了30%~40%(重量)，成本降低约15%~20%[31]。

(2) 移动床反应条件可具体根据情况进行调节，例如[42]，正丁烷浓度可为1%~100%(摩尔)，较佳条件5%~20%(摩尔)，氧气浓度为0%~20%(摩尔)。催化剂在反应段中的滞留时间取决于催化剂的活性；催化剂颗粒浓度分布取决于原料气体流速、催化剂颗粒大小、密度和催化剂循环速度等；所需催化剂的数量和循环速度取决于再生段中催化剂的氧化反应速度。移动床技术以其高顺酐收率和新颖性引人注目。

以上简述正丁烷氧化制顺酐生产工艺的目前情况及发展动向，顺酐生产正处于苯氧化法逐渐被正丁烷氧化法取代的转换阶段，一方面各国对V-P-O催化剂的研究日益深入，中国对V-P-O催化剂研究虽起步晚但也已达一定水平[8,9]；另一方面正丁烷氧化工艺不断开发新工艺，如流化床ALMA工艺的迅速推广及移动床工艺的新颖吸引性都引起了广泛重视。

4.3. C_4烯烃氧化法

4.3.1. 基本原理

丁烯和空气(或氧气)在催化剂上气相催化氧化生成顺丁烯二酸酐，其反应式[10,44]如下：

主反应

$$C_4H_8+3O_2 \longrightarrow C_4H_2O_3+3H_2O \quad \Delta H=-1277kJ/mol$$

副反应

$$C_4H_8+5O_2 \longrightarrow 2CO+2CO_2+4H_2O \quad \Delta H=-1973kJ/mol$$

还有生成乙醛、乙酸、丙烯醛、呋喃等副反应。

4.3.2. 生产流程

C_4烯烃氧化制顺丁烯二酸酐主要生产方法有BASF法(固定床)[45,46]、拜耳法(固定床)[47]和三菱化成法(流化床)[48,49]。

德国BASF公司开发的固定床氧化工艺流程如图8所示。

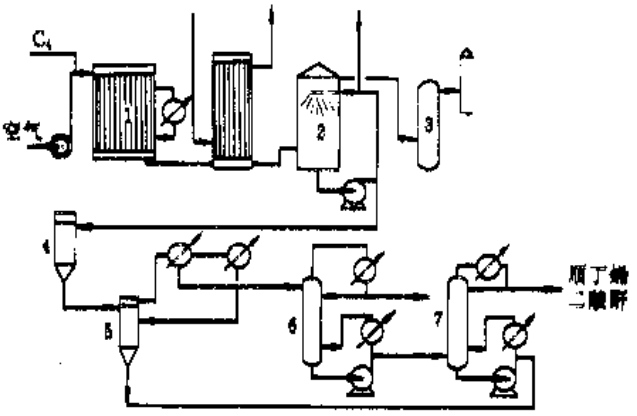


图8 BASF法丁烯氧化制顺丁烯二酸酐固定床反应器工艺流程图
1—固定床反应器；2—洗涤塔；3—燃烧炉；4—薄膜蒸发器；5—脱水器；6—汽提塔；7—精馏塔

预热至100℃的C_4馏分和空气混合后，从列管式固定床反应器上部进入，并和催化剂接触，由循环熔盐除去反应热，熔盐由反应器上部环管导出经废热锅炉冷却后由反应器下部环管循环而入。反应生成气经气体冷却器冷却后通入洗涤塔，用水或稀顺丁烯二酸液洗涤吸收成

35%～40%浓度的顺丁烯二酸溶液，再用泵连续排出并送入第一个薄膜蒸发器，被浓缩为95%浓度后进入第二个薄膜蒸发器（脱水器）进一步脱水为顺丁烯二酸酐。蒸气在两个冷凝器中分步冷凝：在第一个冷凝器中得到粗顺丁烯二酸酐并立即送去精馏；在第二个冷凝器中大部分残余的顺酐沉淀出来并循环到脱水器，由第二冷凝器出来的蒸气在一喷雾冷凝器中洗涤，得到的稀顺丁烯二酸返回过程。粗顺酐在两个塔中连续精制，低沸点杂质在汽提塔塔顶分出，高沸点残余物连续从精馏塔塔底放出除去，塔顶出纯顺丁烯二酸酐产品。

BASF 法所使用的 C_4 原料为石脑油裂解直接切割的粗 C_4 馏分，其中有效组分（指1-丁烯、2-丁烯和丁二烯）约 70%，催化剂为 V-P-O 多组分体系，反应温度 350～450℃，C_4 浓度约 1.2%（体积），进口压力0.07～0.13MPa。以有效成分计，顺丁烯二酸酐重量收率为 72%。

BASF 法 1t 顺酐消耗定额[49]见表 7。

表 7　BASF 法 1t 顺酐消耗定额

项　　目	数　值
C_4 馏分（含 70%有效组分），t	2.04
催化剂和化学品，美元	10
电，kW·h	3000
冷却水，m^3	420
锅炉用水，m^3	35
蒸汽（输出），t	30

日本三菱化成工业公司 60 年代以来，历经小试、模试和中试后，于 1970 年在水岛建成 18000t/a 的 C_4 流化床氧化生产装置。流程图示于图 9。

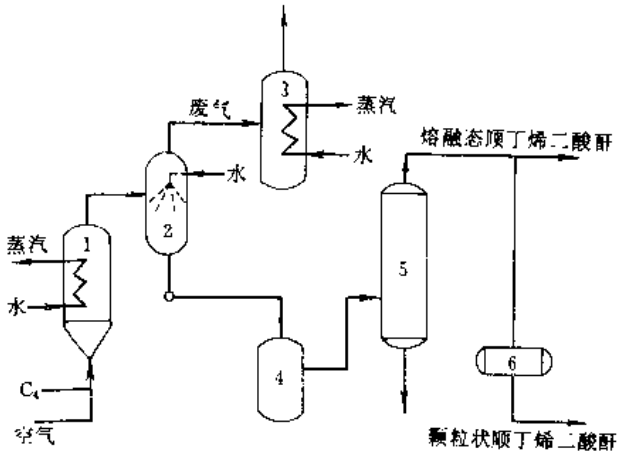


图 9　三菱化成法 C_4 氧化制顺丁烯二酸酐流化床反应器工艺流程图

1—流化床反应器；2—洗涤塔；3—废气燃烧塔；4—脱水器；5—精馏塔；6—成型机

三菱化成 C_4 烯烃流化床工艺主要包括氧化和后处理两部分。氧化反应是经 C_4 烯烃和空气迅速均匀混合后进入直径 6m 的流化床反应器内和呈沸腾状的催化剂接触，反应热由直接安装在反应器内的冷却管中的循环冷却水导出，以产生高压蒸汽。从反应器出来的反应生成气含有顺丁烯二酸酐、水、CO、CO_2、N_2、O_2、低沸点副产如乙酸、丙烯酸和高沸点副产以及未转化的 C_4 等，不经部分冷凝而经热交换使气体温度降至 200℃后全部进入洗涤塔，生成的顺丁烯二酸溶液（35%～50%浓度）预先经过滤再进入脱水器（闪蒸脱水）脱除水分浓缩至 90%的浓度后进入薄膜蒸发器，所得到的浓度达 99.5%以上的顺丁烯二酸酐送入精馏塔精制得纯顺丁烯二酸酐，产品经造粒为颗粒状顺酐或直接为熔融态纯顺酐出售。吸收塔顶出口气体主要含有未反应的 C_4、CO、CO_2 及微量有机物，经完全燃烧处理达到无污染后排入大气。

流化床催化剂为 V_2O_5-P_2O_5 系，P/V 原子比为 1.5～2.5，添加 Cu、Fe、Cr、K 等氧化物为助催化剂以提高催化剂的活性和选择性。流化床催化剂要求一定耐磨强度的载体，一般采用 50～100μm 微球硅胶等，目前生产使用催化剂的年补充量约 5%以下。

流化床工艺的特点是可在爆炸极限内操作［1-丁烯在空气中的爆炸极限为 1.65%～9.95%（体积），2-丁烯爆炸极限为 1.75%～9.70%（体积），丁二烯爆炸极限为 2.0%～11.5%（体积）］，故原料混合气中丁烯浓度可达 2%～4%（体积），强化了生产能力；流化床反应热比较容易除去，较易维持催化剂层的最适宜温度；流化床催化剂装卸也较简单；流化床工艺总投资比固定床低。但流化床工艺也存在一些缺点，如顺酐收率一般比固定床低（这主要是催化剂的问题）；催化剂的磨损耗费和飞散问题比固定床严重。

三菱化成流化床反应的空速为 500～2000h^{-1}，空塔线速（操作状态）0.50～0.80m/s，反应器操作压力 0.2MPa，顺酐重量收率 82%，全流程总收率 71%左右。

三菱化成法 1t 顺酐消耗定额[49]见表 8。

表 8　三菱化成法 1t 顺酐消耗定额

项　　目	数　值
C_4 馏分（含 68%有效组分），t	1.75～1.99
催化剂和化学品，美元	18
电，kW·h	400
水，m^3	542
蒸汽（输出），t	8.1～16.2

4.4.　生产苯酐过程副产顺丁烯二酸酐

顺丁烯二酸酐也可由萘或邻二甲苯氧化生产苯酐（即邻苯二甲酸酐）时作为副产加以回收，大约为苯酐的

5%～8%。图10为意大利Alusuisse公司的苯酐洗涤液回收顺酐工艺流程[38]。

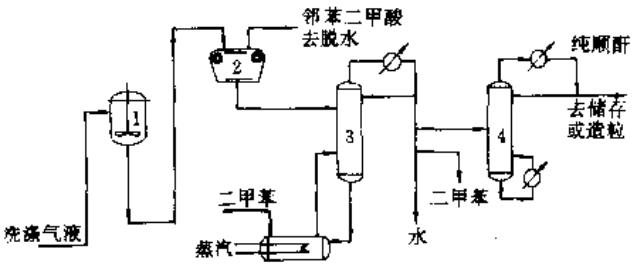


图10 Alusuisse Italia 苯酐洗涤液回收顺酐工艺流程
1—结晶器；2—过滤器；3—脱水塔；4—精馏塔

4.5. 顺丁烯二酸的制法

顺丁烯二酸可由顺丁烯二酸酐水合而得。一般将顺酐的水洗涤液经浓缩蒸发后冷却结晶再经离心分离精制，便可得顺丁烯二酸。

4.6. 反丁烯二酸的生产方法

反丁烯二酸一般可由顺丁烯二酸异构化制得，也有少量采用微生物发酵法制得的。

4.6.1. 顺丁烯二酸异构化法

顺丁烯二酸水溶液在一定条件下，可使其分子中的一个羧基围绕碳-碳双键转动而转变为其异构体反丁烯二酸。

异构法可分为热异构法、紫外线异构法和催化异构法。顺丁烯二酸水溶液在加热过程中，除异构得到反丁烯二酸外，同时还发生分子内脱水反应而得到顺酐，因此选择性不高。催化异构法不但反应温度低、缩短反应时间，而且还可抑制顺酐的生成，有利于提高收率和产品质量，催化剂有：硫脲、硫醇、噻唑、溴酸钾和盐酸等。

典型的生产流程如图11所示[50]。此Lonza-Etalital流程包括异构化、精制和后处理工序三部分。首先间歇地用泵将顺丁烯二酸溶液送入反应器中，加入催化剂，于90℃进行异构化反应，待反应完成后，冷却，使粗反丁烯二酸结晶，经离心分离、洗涤，然后精制，精制时将粗产品溶于水，用活性炭脱色净化，再重结晶，又经分离、干燥后得成品。

1t纯反丁烯二酸的消耗定额[50]见表9。

表9 1t纯反丁烯二酸的消耗定额

项　　目	数　　值
顺丁烯二酸，t	1.05～1.25(取决于原料液纯度)
催化剂，t	0.03
活性炭，t	0.01
电，kW·h	400
冷却水(Δt=10℃)，m^3	200
软水，m^3	4
蒸汽，t	3.5

4.6.2. 发酵法[51]

以液体石蜡为原料，利用菌种使之发酵而得到反丁烯二酸。所用菌种为皱褶假丝酵母(*Candida rugoa*)，它能利用C_8～C_{20}的直链烷烃，且长链优于短链烃，其中以C_{16}和C_{17}为最好，产率也最高。

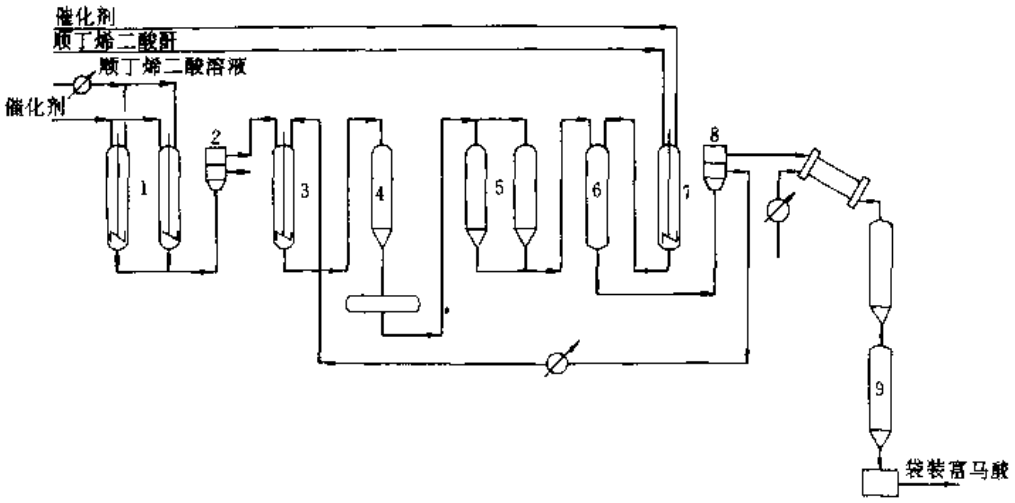


图11 Lonza-Etalital 顺丁烯二酸异构化法制反丁烯二酸流程
1—反应器；2 离心器；3—溶解釜；4—脱色塔；5—结晶罐；6 中间贮罐；7—反应器；8—离心器；9 干燥器

5. 经济概况[40,51~57]

世界顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸及反丁烯二酸的生产量增长较快，这是为满足它们作为基本有机原料及其深加工产品日益增长的市场需求。表 10 列出了世界顺酐的生产能力。

表 10　不同原料路线生产顺酐的世界生产能力表，kt/a

年　份	正丁烷	丁烯	苯	苯酐副产回收	合计
1987	220	40	283	26	569
1988	269	40	291	26	626
1989	302	42	305	20	669
1990	364	42	305	20	731
1991	528	47	305	20	900
1992	546	47	305	20	918
1993	580	47	328	20	975

1992 年世界顺酐生产能力、产量和实际消费情况如表 11 所示（由于资料来源不同，表 10 与表 11 的统计数略有出入）。

表 11　1992 年世界顺酐生产能力、产量和实际消费情况，kt

项　目	亚洲	北美	西欧	东欧	中、南美	非洲	中东	总计
生产能力	294.5	245.5	212.0	54.0	35.0	10.0	10.0	861.0
产　量	178.0	215.0	170.0	46.0	24.3	6.0	5.0	644.3
实际消费	141.0	199.2	176.4	34.0	20.0	6.0	2.2	579.8

美国是顺酐最大的生产国与消费国，其消费结构如表 12 所示。

表 12　美国顺酐消费结构，kt

消费品名称	1985 年	1986 年	1990 年	1995 年	1986～1995 年增长率，%
不饱和聚酯	90.8	89.9	97.2	111.2	24
富马酸和苹果酸	11.8	11.8	15.0	20.9	60
农用化学品	15.9	16.3	18.2	21.3	30
润滑油添加剂	14.5	15.4	17.3	19.5	27
混　合　物	25.9	29.9	34.9	41.8	38
丁　二　醇				29.5	
净贸易(输出)	10.4	5.0	3.6	5.4	
库存调节	9.5	(5.0)			
总产量	178.9	163.4	186.1	249.7	48
总需求量	158.9	163.4	182.5	244.3	59

西欧各国 1987 年消耗顺酐 1.53kt，1988 年消耗 160kt，增长 4.6%。表 13、14 列出了西欧和日本顺酐的消费结构。

表 13　西欧顺酐消费结构，%

项　目	1987 年	1988 年
不饱和聚酯	54	56
富　马　酸	12	10
农用化学品	9	6
润滑油添加剂	9	5
醇酸/环氧树脂	10	7
其他	6	16

表 14　日本顺酐消费结构

用　途	1986 年		1987 年		1988 年	
	t	%	t	%	t	%
农　药	460	0.63	500	0.6	650	0.76
纸张处理剂	3090	4.24	3580	4.3	3940	4.63
合成树脂	23940	32.83	26110	31.2	29350	34.5
涂料墨水	770	1.06	820	0.98	870	1.02
稳 定 剂	540	0.74	900	1.08	890	1.05
食　品	8890	12.19	10760	12.9	12700	14.93
其　他	8330	11.42	8540	10.22	7700	9.05
树脂改良剂	3730	5.12	4490	5.4	6400	7.53
富马酸	6560	9.00	7040	8.4	7280	8.56
γ-丁内酯	2420	3.32	2420	2.9	2890	3.40
亚 胺 类	680	0.93	890	1.06	1130	1.33
表面活性剂	2000	2.74	2100	2.5	2360	2.77
输　出	11510	15.78	15430	18.46	8910	10.47
合　计	72920	100	83580	100	85070	100

从表 12、13、14 可以看出，美国、西欧、日本的顺酐产品主要消耗于不饱和聚酯树脂，其比例分别为 46%、56%和 35%。

美国生产的反丁烯二酸的消费结构如下：

造纸助剂	45%	食品添加剂	25%
合成树脂	20%	其他	10%

中国顺酐生产能力总计约 60kt/a，反丁烯二酸生产能力约 5kt/a。由苯氧化路线生产顺酐的装置能力约 35kt/a，由正丁烷法生产顺酐的装置能力为 25kt/a。1992 年中国顺酐产量约 25kt。

中国生产顺酐和反丁烯二酸的工厂 1992 年统计情况见表 15。

中国生产顺酐的工厂有天津中河化工厂（引进美国 SD 苯固定床氧化制顺酐技术，生产能力 1000kt/a）、盘锦辽河集团有机化工厂（引进美国 SD 正丁烷固定床氧化制顺酐，生产能力 1000kt/a）、山东胜化精细化工厂（引进 ALMA 正丁烷流化床氧化制顺酐技术，生产能力 1500kt/a），千吨级苯固定床氧化制顺酐工厂有常州曙光化工厂、上海染化七厂、抚顺化塑树脂厂、丹阳化工厂、江西前卫化工厂、太谷有机化工厂、安庆有机化工厂、郴

表15 1992年中国生产顺酐及反丁烯二酸工厂统计表

生产厂	产量 t	采用技术	技术来源	备注
天津中河化工厂	6106	苯固定床氧化制顺酐	美国SD	催化剂国产化完成于1994年
常州曙光化工厂	2991	苯固定床氧化制顺酐	中国技术	
上海染化七厂	1541	苯固定床氧化制顺酐	中国技术	
抚顺化塑树脂厂	1760	苯固定床氧化制顺酐	中国技术	
丹阳化工厂	1479	苯固定床氧化制顺酐	中国技术	
江西前卫化工厂	1519	苯固定床氧化制顺酐	中国技术	
太谷有机化工厂	1384	苯固定床氧化制顺酐	中国技术	
安庆有机化工厂	648	苯固定床氧化制顺酐	中国技术	
郴州农药厂	529	苯固定床氧化制顺酐	中国技术	
四川染料厂	513	苯固定床氧化制顺酐	中国技术	
新泰化工总厂	约1000	苯固定床氧化制顺酐	中国技术	
石家庄化工二厂	筹建2000	苯固定床氧化制顺酐	中国技术	已于1993年投产
周村有机化工厂	约1000	苯固定床氧化制顺酐	中国技术	
开封油脂化工厂	约800	苯固定床氧化制顺酐	中国技术	
林县暖气片厂	约500	苯固定床氧化制顺酐	中国技术	
乌鲁木齐百业化工厂	约500	苯固定床氧化制顺酐	中国技术	
渭南地区化工厂	约700	苯固定床氧化制顺酐	中国技术	
枣强化工厂	1500	苯固定床氧化制顺酐	中国技术	已于1994年投产
广东新会有机化工厂	700	苯固定床氧化制顺酐	中国技术	已于1995年投产
宁波农药厂	约1000	苯固定床氧化制顺酐	中国技术	
浙江富阳化工厂	约600	苯固定床氧化制顺酐	中国技术	
天津第二石油化工厂		C_4烯烃流化床氧化制顺酐	中国技术	具1500t/a能力
盘锦辽河集团有机化工厂	10000	正丁烷固定床氧化制顺酐	美国SD	已于1994年投产
山东胜化精细化工厂	15000	正丁烷流化床氧化制顺酐	ALMA	已于1995年底投产
苏州合成化工厂	1812	顺丁烯二酸异构化制反酸		

州农药厂、四川染料厂、新泰化工总厂、石家庄化工二厂、周村有机化工厂、开封油脂化工厂、林县暖气片厂、乌鲁木齐百业化工厂、渭南地区化工厂、枣强化工厂、广东新会有机化工厂、宁波农药厂及浙江富阳化工厂等。

中国生产反丁烯二酸的生产工厂有苏州合成化工厂、常州曙光化工厂、渭南地区化工厂和天津中河化工厂等，1992年产量2243t。

中国顺酐消费结构见表16。

表16 中国顺酐消费结构

年份	消费结构，%						
	不饱合聚酯	农药	酒石酸	添加剂	油漆	其他	合计
1987	75.54	12.13	1.77	2.96	1.47	6.13	100.00
1988	79.96	9.94	2.01	1.73	0.14	6.22	100.00

美国、德国和日本的顺酐售价见表17。

表17 美国、德国、日本顺酐售价，美分/kg

年份	美国	德国	日本
1977	81.6～90.4	46～49	79～86
1978	61.7～66.1	42～44	70～75
1979	88.2～101.4	68～71	90～106
1980	97～101	75～77	125～130
1981	103～121	82～84	125～130
1982	103～121	73～75	123～127
1983	103～121	66～68	132～137
1984	103～121	77～79	104～108
1985	110～136	95～97	119～123
1986	117～143	95	156～163
1987	117～143	106	172～179
1988	121～148	143	194～200
1989	121～148	143	200～207

中国目前顺酐售价为10～11.5元/kg。

6. 产品规格与分析测试方法[12,13,58,59]

中华人民共和国国家标准 GB 3676—92 规定工业顺丁烯二酸酐的技术要求如下。

外观：白色、微黄色块状或片状结晶体。

工业顺丁烯二酸酐质量应符合表 18 要求。

表 18　中国顺丁烯二酸酐产品规格

项　目	优等品	一等品	合格品
含量(以顺丁烯二酸酐计),%≥	99.5	99.0	98.5
熔融色度(铂-钴),号≤	25	50	100
结晶点,℃≥	52.4	52.0	51.5
灰分,%≤	0.005	0.005	
铁含量(以 Fe 计),mg/kg≤	5		

日本和美国的顺丁烯二酸酐产品规格如表 19 所示。

表 19　日本和美国顺丁烯二酸酐产品规格

项　目	日本	美国
纯度(以顺丁烯二酸酐计),%≥	99.0	99.5
熔融色度(铂-钴),号≤	50	25
凝固点,℃≥	52.0	52.5
灰分,%≤	0.01	

顺丁烯二酸酐的分析测试方法参见参考文献 [58]。

反丁烯二酸产品规格（食品级）见表 20。

表 20　食品级反丁烯二酸产品规格

项　目	指　标
纯度,%≥	99.9
5%乙醇溶液色号(Hazen)	0～2
灰分,%(重量)<	0.01
铁含量,mg/kg	1～2
湿度,%	0.10～0.15

7. 毒性、安全和贮运[1,13,60,61]

7.1. 对人体健康的影响与安全操作注意事项

顺丁烯二酸酐及酸的粉尘和蒸气均易燃易爆，对人的眼、鼻、喉部都有刺激，而且还会灼伤人的皮肤。所以对顺丁烯二酸酐及酸应该正确地使用和处置，确保安全。

当粉尘含量超过 68mg/m³(1.5～2.0cm³/m³)时，对人的咽、鼻有刺激，出现咳嗽、打喷嚏等症状。当人接触高温下的液态顺酐时，其刺激性就更为严重。

顺酐及酸对人体各部位危害所致的症状有眼，气管、皮肤等。

眼：引起结膜、角膜红肿，严重时会造成视力减退或失明。

气管：会引起鼻充血、溃疡及支气管炎等。

皮肤：引起皮肤红肿、生水泡，当接触到液态顺酐时会引起烧伤。

所以顺酐生产过程应注意设备密闭，防止跑、冒、滴、漏，必须确保操作现场的通风；操作人员应根据需要戴面罩或口罩、安全帽和靴、防护镜及手套等。

顺酐或酸起火时，可使用水喷雾式灭火器或 CO_2 灭火器，但不能使用 $NaHCO_3$ 灭火器（因会造成顺酐急速分解）。灭火时，人要站在上风头或戴防毒面具。

7.2. 毒理分析数据

顺丁烯二酸酐在空气中的允许极限浓度为 0.25cm³/m³。顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸和反丁烯二酸的毒性数据如表 21。

表 21　顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸和反丁烯二酸的毒性数据

项　目	顺丁烯二酸酐	顺丁烯二酸	反丁烯二酸
大鼠经口 LD_{50},mg/kg	400～850	708	
大鼠经口 LD_{50},mg/kg			
20%在玉米油中悬浮液	1050		>7940
20%水溶液	900		
小鼠经口 LD_{50},mg/kg	60～465	2400	
兔经口 LD_{50},mg/kg			5000
豚鼠经皮 LD_{50},mg/kg	>20000		
豚鼠经皮 LD_{50},mg/kg			
40%在玉米油中悬浮液	631～1000		
40%水溶液	398～631		
小鼠内腹膜 LD_{50},mg/kg			200
大鼠皮下 LD_{50},mg/kg	610		

7.3. 贮存和运输

应贮存于干燥通风的库房内，防火、防潮、防雨淋、日晒。自出厂之日起，贮存期为 3 个月。在贮存和运输时勿与酸、碱混放或与氧化腐蚀性物质接触，以免产品变质。运输时注意小心轻放，防止包装袋破损。

8. 用　途[1,12,13,40,51,62]

8.1. 合成树脂及涂料

顺丁烯二酸酐与苯酐和多元醇缩聚再加入苯乙烯为

交联剂所制成的不饱和聚酯树脂，是一种热固性树脂(顺酐消耗量约占15%～17%)，可分别制成玻璃纤维增强塑料（FRP）和非增强塑料两大类。FRP类主要用于建材业中的波形瓦、平板整体房屋、水池、卫生间及废水处理槽等；制小型船舶、汽车外壳、澡盆、贮藏柜、窗框、电器制品和轨道绝缘板；制化工管道、贮罐、环保处理设备及一些工业品中的罩、壳、钓竿、高尔夫球棒、滑雪板、球拍、食品容器、安全帽等制品。非FRP类主要用于聚酯混凝土、聚酯粘合剂、表面涂料（如钢琴、家具等）、钮扣、人造大理石或人造玛瑙等。由反丁烯二酸制得的树脂性能优于由顺酐制的树脂，这类树脂可用作制造汽车、轮船等的材料。此外，由反丁烯二酸还可制得改性不饱和聚酯树脂，用作各种特殊用途的工程塑料、涂料或粘合剂，如用松香改性的反丁烯二酸型不饱和聚酯树脂具有较理想的耐腐蚀性能，在防腐工业上可作为化工设备的防腐蚀涂料等。美国1988年不饱和聚酯的产量为637kt，产量年增长率为2.5%，需求平均增长率为4%～5%；日本1988年不饱和聚酯产量为238kt，产量年增长率为9%，需求平均增长率为9%～10%[391]。

顺丁烯二酸酐在涂料工业中主要用于合成涂料的成膜物质，生产品种有水性漆、油性漆和合成树脂漆，如醇酸树脂、聚酯漆料、顺丁烯二酸酐松脂和桐油顺丁烯二酸酐树脂等。

8.2. 农 药

顺丁烯二酸酐和P_2O_5等合成的马拉硫磷是一种低毒高效农药，系非内吸杀虫剂，对哺乳动物低毒，广泛地被用于农业和园艺；马拉酰肼用作烟草的发育生长剂和土豆发芽防止剂等。顺酐还可用于制造克菌丹、敌菌丹和草藻灭等优良杀菌剂和除草剂。

8.3. 增 塑 剂

顺丁烯二酸二丁酯、反丁烯二酸二丁酯、顺丁烯二酸二辛酯、反丁烯二酸二异辛酯等为各种塑料的内增塑剂；以顺丁烯二酸酐为原料制成的环氧六氢邻苯二甲酸二辛酯、二癸酯等为外增塑剂。

8.4. 食品添加剂

由顺酐或反丁烯二酸制成的苹果酸在食品工业中可作为饮料、乳液、人造乳油、糖果等的酸味剂；苹果酸钠可作为食盐的代用品。此外，还可作为牙膏、烟草的调味剂等。由顺酐制成的酒石酸也用作为食品酸味调节剂等。反丁烯二酸就是良好的食品酸味添加剂。由反丁烯二酸经氨化合成的天冬氨酸也可用于食品添加剂，L-天冬氨酸所制的天冬甜母是新型低热能型甜味剂。

8.5. 纺织印染助剂

顺丁烯二酸酐与十八醇合成的以硫代丁二酸长链酯为主的复合型柔软整理剂，用于棉、真丝、聚酯类纺织物的柔软整理。顺酐还被用于制成荧光增白剂及染料分散剂等，广泛用于纺织印染业。

8.6. 润滑油降凝剂

由顺丁烯二酸酯、反丁烯二酸酯合成的润滑油降凝剂，可加入各种润滑油和石油中，改善油品的低温流动性。

8.7. 造 纸

用顺酐改性的邻苯二甲酸树脂可用作纸张处理剂；顺丁烯二酸酐松香酯用作纸张的内面胶料；由反丁烯二酸制成的富马松香再制备为强化松香胶是造纸生产中用量极大的酸性施胶剂之一，其特点是对氧化剂稳定及耐老化性能好等；顺酐和环状二烯合成的树脂用作纸张清漆和印刷油墨。

8.8. 医 药

顺酐用于合成长效磺胺SMZ等；其衍生物丁二酰氯用于制氨茶碱、咳心清等；由反丁烯二酸制成的天冬氨酸有生理作用故被用为药物；由反丁烯二酸制成的反丁烯二酸铁（富血铁）是治疗贫血的药物，服后副作用少。

8.9. 饲料添加剂

反丁烯二酸可用作饲料添加剂，有助于促进动物长快或长肥，尤其是小鸡和猪饲料中添加后促进生长显著。对牛的生长也有促进作用。

8.10. 光学塑料

聚反丁烯二酸酯不仅具有耐热性、耐老化、透明性、稳定性好、折射率高(光学塑料最主要的特性)和密度小，而且还可用浇铸法生产，因此是一种很有发展前景的光学塑料。

8.11. 阻 燃 剂

由反丁烯二酸合成的反丁烯二酸二(2′，3′-二溴)丙酯，简称FR-2，及其类似结构的化合物是一种用途广泛的反应型阻燃剂，可应用于ABS、聚丙烯及不饱和聚酯的阻燃。

8.12. 稳 定 剂

聚顺丁烯二酸酐或顺丁烯二酸酐-乙酸乙烯酯共聚物能和各种水混合并能抗高温，为高效水质稳定剂，可用作机车锅炉、海水淡化、冷却水循环系统和油田输水管线等的防垢剂。顺丁烯二酸单丁酯二丁基锡为聚氯乙烯的稳定剂，用于制硬质透明板、薄膜、薄板和注塑制品等。

9. 工业衍生物

顺酐的深加工系列产品图如图 12 所示。

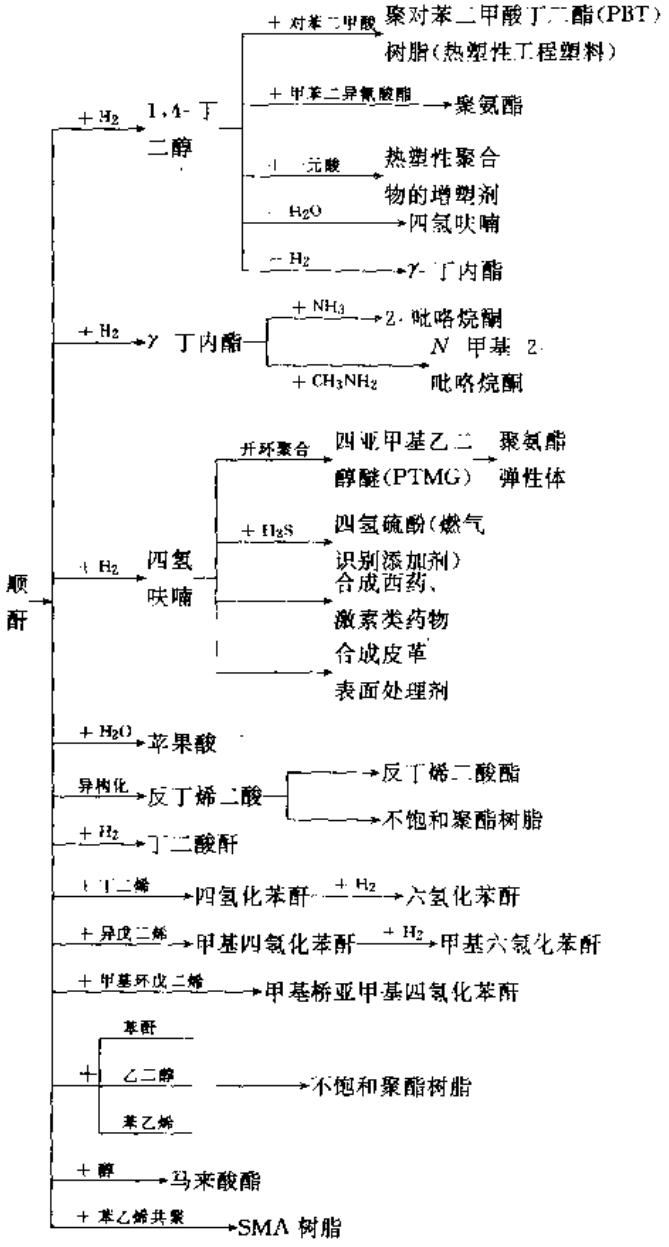


图 12　顺酐深加工系列产品图

9.1. 1,4-丁二醇

见丁二醇类。

9.2. 四氢呋喃和γ-丁内酯

见呋喃及其衍生物；γ-丁内酯。

9.3. N-甲基吡咯烷酮和 2-吡咯烷酮

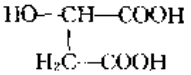
见吡咯及其衍生物。

9.4. 丁二酸及其酐

见二元羧酸。

9.5. 苹果酸[63]

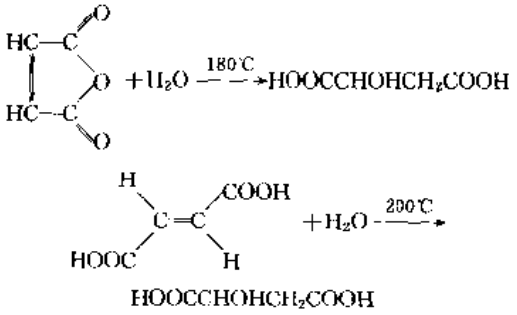
苹果酸(DL-malic acid)，[6915-15-7] (4)，$C_4H_6O_5$，分子量 134.09。又名 common malic acid，apple acid 或 hydroxysucinic acid (羟基丁二酸)。



(4)

9.5.1. 生产方法

顺酐或反丁烯二酸在 1MPa 压力下加压水合可制得 DL-苹果酸。



此外，还可采用生物发酵法（糖质经酵母菌进行发酵）或萃取法（由果汁萃取）制得 L 体（左旋性）苹果酸。

9.5.2. 用　途

苹果酸可用作清凉饮料的酸味剂，冷食品（果子露、冰淇淋）的酸味剂，加工食品如加工果子酒、口香糖、酱油等调味品时添加入的酸味剂，医药品（药用美容饮料、无盐酱油等）的添加酸味剂，果实饮料的色调保持剂，蛋黄酱等的乳化安定剂，工业上用的消臭剂、洗涤剂、酸洗净剂、染色助剂、皮革油和切削油添加剂及合成树脂的可塑剂等。

9.5.3. 产品规格

食品级的苹果酸的产品规格见表 22。

表 22　食品级苹果酸产品规格

项　目	指　标
纯度，%>	99.4
强热残留物，%<	0.05
熔点，℃	127～130
卤素化合物含量，%<	0.003
铁化合物	铁蓝反应阴性

续表

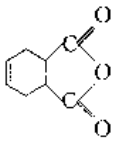
项 目	指 标
重金属，%≤	0.002
砷含量，%≤	0.0002
外观	白色结晶
产品性状	稍具特殊气味的白色结晶，溶于水和乙醇，微溶于乙醚，在17℃下的水溶液之pH值为2.28

9.5.4. 生产情况

日本生产量约9600t/a，生产厂家有川崎化成、协和有机、扶桑化学、昭和化工、大日本制药、理研化学、田道制药、武田药品等公司；美国Alberta Gas Chemical公司生产量6500t/a；英国生产量约3000t/a。世界总产量约20000t/a，年生产量增长率5%～10%。中国常州曙光化工厂由生物发酵法生产L体（左旋性）苹果酸。

9.6. 四氢化苯酐[63~68]

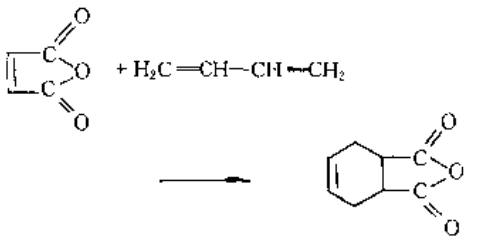
四氢化邻苯二甲酸酐简称四氢苯酐（Δ^4-tetrahydrophthalic anhydride，THPA，*cis*-1，2，3，6-tetrahydrophthalic anhydride 或 *cis*-4-cyclohexene-1，2-dicarboxylic anhydride）[85-43-8]（5），$C_8H_8O_3$，分子量152.15。



(5)

9.6.1. 生产方法

由顺酐和1,3-丁二烯通过Diels-Alder加成反应生产THPA。



反应在高压釜中进行，将顺酐部分溶于、部分悬浮于溶剂（如苯、二甲苯）中，通入丁二烯，反应温度110～150℃，反应压力约10MPa，反应后的粗THPA从溶剂中分离出来，然后用醚等溶剂萃取精制得到纯品。THPA收率为90%～99%。反应时也可加入H_2SO_4、P_2O_5、H_3PO_4或XY型分子筛等催化剂。

9.6.2. 用 途

（1）四氢苯酐用作醇酸树脂的生产原料，则可提高树脂的密着性、弹力性、光泽度、耐水性和喷雾性，应用于高级粉末涂料，制造罐内衬及用作木器涂料等。

（2）用作环氧树脂固化剂，和胺系的固化剂相比，其在高温下电气特性好、粘度低、混合性优良及适用期长等优点，故适用于电器部件、工具和铸型的制造等。

用于制不饱和聚酯树脂的原料，可提高空气固化性、密着性、耐水性，并可应用于聚酯油灰（腻子）或空气固化性不饱和聚酯树脂。

用于制造表面活性剂、湿润剂和乳化剂等。

（3）在农药医药方面的应用 四氢苯酐被用于制备作为水中栽培植物用除草剂对氯苯基酯的原料；用于制备植物生长抑制剂如*N*-四氢化邻苯二酰亚胺的嘧啶诱导体的原料；用于制果树和蔬菜类杀虫剂、杀菌剂如*N*-四氢化邻苯二酰亚胺的原料；用于制备防虫剂如*N*-丁基四氢化邻苯二酰亚胺的原料；用于制备降血压药异吲哚衍生物的原料。

（4）在增塑剂方面的应用 由四氢苯酐衍生的酯类用于制PVC和PVC共聚树脂如HDTP、DOTP、IDTP、NOIP等，它们具耐寒性、耐热性和无毒性等特征。

（5）用于纤维工业方面 四氢苯酐被用于制防缩羊毛、纤维处理剂和润滑油添加剂等。

9.6.3. 产品规格

四氢苯酐产品规格见表23。

表23 四氢苯酐产品规格

项 目	指 标
色相(APHA)	60
中和价	730
碘值	166
凝固点，℃	101.0
密度(105℃)，g/cm³	1.20
比热容，kcal/(kg·℃)	0.3～0.4
外观	白色结晶状固体

注：1kcal=4.1840kJ。

9.6.4. 生产情况

意大利Alusuisse Italy公司生产量6000t/a，新日本理化公司生产量1600t/a，美国BASF-Chemical公司、德国许尔斯公司、法国煤化学公司和联合化学公司等均生产THPA。中国河北省泊镇化工厂采用丁二烯加成顺酐方法生产THPA，建有一套100t/a生产装置。

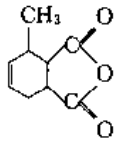
生产1tTHPA消耗定额见表24。

表 24　生产 1tTHPA 消耗定额

项　目	数　值
顺丁烯二酸酐(95%),t	0.68
丁二烯(95%),t	0.37
水,m^3	400
电,kW·h	300
蒸汽,kg	5000

9.7.　甲基四氢化苯酐[69,70]

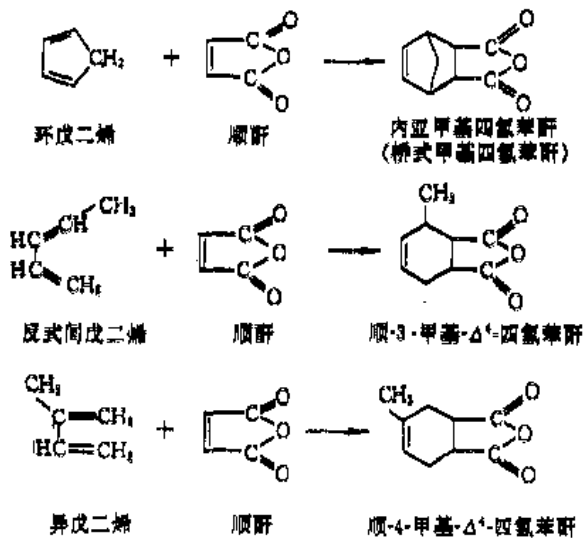
甲基四氢化苯酐（methyltetrahydrophthalic anhydride，MTHPA）（6），$C_9H_{11}O_3$，分子量 166。



(6)

9.7.1.　生产方法

顺酐和 C_5 馏分加成可制得 MTHPA，此反应为迪尔斯-阿德尔双烯合成反应。C_5 馏分中能起双烯合成反应的双烯烃有环戊二烯，异戊二烯和反式间戊二烯，亲二烯体为顺酐。



顺酐属 α、β 不饱和羰基化合物，带有吸电子取代基，它的 2π 电子体系与共轭双烯烃的 4π 电子体系很容易进行反应。各种双烯烃由于构象不同和顺酐的反应速度也各不相同，锁成顺式构象的环戊二烯比非环型二烯类的反应要快得多，反式间戊二烯的反应速度为异戊二烯的 1.47 倍，而顺式间戊二烯不能和顺酐起迪尔斯-阿德尔反应，只能起共聚反应。根据已知的阿德尔加成规则，也称不饱和性最大积累规则，即定位是趋于两种反应物分子的最大静电和吸引力，所以环戊二烯和顺酐加成产物以桥式为主，而反式间戊二烯、异戊二烯和顺酐的主要产物分别是顺-3-甲基-Δ^4-四氢苯酐和顺-4-甲基-Δ^4-四氢苯酐，三者的熔点分别为 162℃、62℃及 65℃，在室温下均为固体。

为得到液态 MTHPA，可采用多种方法如催化异构法得到多种异构体的低共熔点混合物，其最低共熔点能达到－15℃以下。

9.7.2.　用　途

MTHPA 可用作环氧树脂固化剂。MTHPA 不仅能与 E 型环氧树脂配合使用，还能用于脂肪族环氧树脂和环氧聚烯烃树脂，树脂和液态 MTHPA 的混合物具有粘度低、适用期长、挥发性小、互溶性好及毒性小的优点，能应用于浇铸、灌封、层压、模压、缠绕及粘合剂等工艺；环氧树脂和 MTHPA 的固化物具优良的电性能、机械性能和耐热性能，能浇铸及灌封电子元件、汽车零件、变压器、高压电容器，能浸渍电子元件、电机线圈、电子集成电路；可用作玻璃钢的材料用在绝缘衬套、灌溉水管及油管等；还能用作高尔夫球棍、网球和羽毛球拍等运动器材。

世界各国对 MTHPA 的应用研究非常活跃，研究表明 MTHPA 能大幅度改进固化产品各项性能。

（1）提高耐热性方面，如 MTHPA 和苯四酸酐反应物加入环氧树脂后形成的固化物，其玻璃化温度为 173℃，由乙二酸双苯三酸酐酯和环氧氯丙烷缩合而成的特殊环氧树脂和 MTHPA 的固化产品热变形温度为 150～160℃。

（2）改善固化物机械性能方面，如在玻璃酒瓶外包一层环氧-MTHPA 聚合物，可增强机械性能防止爆裂，由环氧-MTHPA 制的高尔夫球棒棒头强度高，不会变形，可提高球的飞行距离。

（3）降低收缩率方面，MTHPA 加入树脂后可降低收缩率，这对浇铸，模压、灌封等工艺是一项十分重要的指标。

（4）降低固化温度方面，例如由顺酐、MTHPA、氯茵酸酐、乙烯丙酮铀酰和丙二醇所配制的复合固化剂，可在低于 75℃固化。

9.7.3.　产品规格

MTHPA 的产品规格见表 25。

9.7.4.　生产情况

日本日立化成公司采用 C_5 馏分和顺酐缩合反应制取 MTHPA。

表 25　MTHPA 的产品规格

项　目	指　标
色度，铂钴号≤	300
密度(20℃)，g/cm³	1.21±0.05
粘度(25℃)，Pa·s	0.05～0.08
中和当量	81～85
凝固点，℃≤	15
折射率(n_D^{25})	1.498±0.002
外观	浅黄色透明液体
产品性能	可溶于苯、甲苯、丙酮、四氯化碳、氯仿、乙醇和醋酸乙烯，微溶于石油醚

中国上海石化总厂精细化工研究所 1989 年建成 120t/a 生产装置进行生产（流程见图 13），以顺酐计的 MTHPA 产率大于 90%。还有成都化工四厂、南通电子材料厂、嘉兴化工四厂、上海金山石油化工总厂、温州清明化工厂及防腐公司固化剂厂等生产 MTHPA。

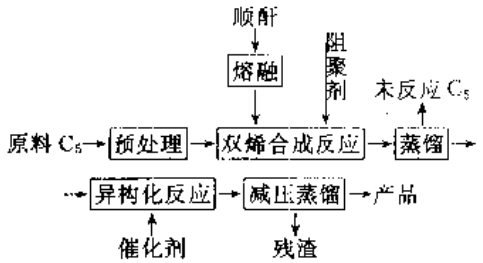
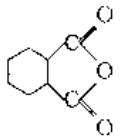


图 13　上海石化总厂精细化工研究所 MTHPA 生产流程方框图

9.8.　六氢苯酐[71,72]

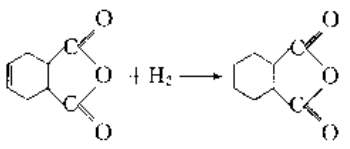
六氢苯酐（hexahydrophthalic anhydride，HHPA）[85-42-7]（7），$C_8H_{10}O_3$，分子量 154。



(7)

9.8.1.　生产方法

可由顺-Δ^4-THPA 加氢制得。



制备时先将 THPA 粉碎后悬浮于冰醋酸中，加入一种含氧化铂名为 Adams 的催化剂，于室温下通入氢气达 0.45MPa，最终产物全部溶于溶剂中，经分离过滤出催化剂后，把含六氢苯酐的溶液进行重结晶等精制处理即可得纯 HHPA。

9.8.2.　用　途

六氢苯酐可用作树脂改性剂，如用其作为醇酸树脂改性剂时，可提高树脂的密着性、弹性、光泽度和耐水性等；用作环氧树脂固化剂，可应用于电器元件含浸、工具和铸型的制造等；也可用于农药及医药方面，如作为制造除草剂和防虫剂的原料，作降血压药的原料等。

9.8.3.　产品规格

六氢苯酐产品规格见表 26。

表 26　六氢苯酐产品规格

项　目	指　标
色相(APHA)	20
碘价	0.5
凝固点，℃	34.7
密度(40℃)，g/cm³	1.18
粘度，mPa·s	
40℃	51.5
60℃	23.0

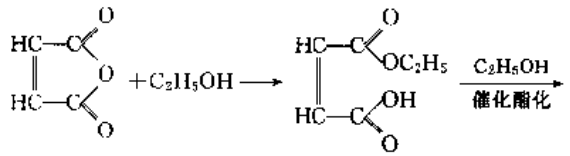
9.8.4.　生产情况

新日本理化公司，1984 年产量 400t/a，年增长率约 10%；其他生产厂家还有联合化学公司、Alusuisse-Italy 公司、费巴化学公司、许耳斯公司等。中国尚未有生产厂。

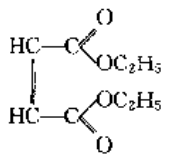
9.9.　酯　类

9.9.1.　顺丁烯二酸酯类

顺丁烯二酸及其酐很易与醇类进行酯化反应生成顺丁烯二酸酯。如顺酐与乙醇可进行如下酯化反应。



顺酐　　顺丁烯二酸单乙酯



顺丁烯二酸二乙酯

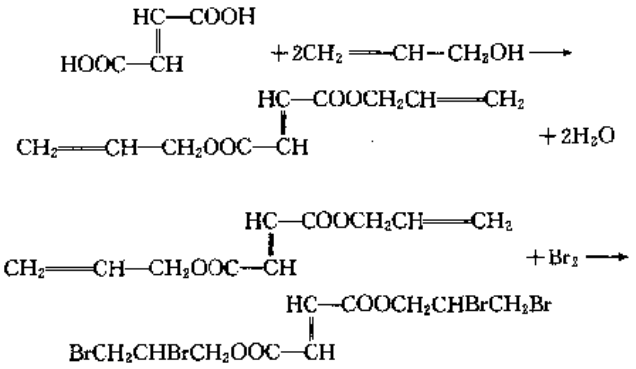
顺酐和过量乙醇（包括循环乙醇）在 50～80℃ 下进行非催化酯化生成顺丁烯二酸单乙酯，然后，进行催化酯化反应生产顺丁烯二酸二乙酯，催化剂有酸性离子交换

树脂（amherlyst）等，二乙酯选择性可达 98%。

顺丁烯二酸二乙酯加氢后可制得 γ-丁内酯、四氢呋喃和 1,4-丁二醇。

9.9.2. 反丁烯二酸酯类[51]

反丁烯二酸与醇类反应可制得反丁烯二酸酯类，如反丁烯二酸二甲酯、二乙酯、二丙酯及二丁酯等，还有反丁烯二酸的卤代烷基酯等。如反丁烯二酸二（2′,3′-二溴）丙酯的生产方法是反丁烯二酸先与烯丙醇反应，再在极性介质中用溴溴化。



反丁烯二酸酯可用作增塑剂、热稳定剂、阻燃剂、饲料添加剂，还可作为农药中间体及合成树脂单体。如制成共聚物，这种聚反丁烯二酸酯具有如下 3 个特点。

（1）耐热性好，这类树脂在加热至 200℃以下时无热吸收，直至在 250℃时也不发生软化，类似于热固性树脂。

（2）独特的粘弹性。由于其侧链上有体积很大的羧酸酯基，因而严格地限制了聚反丁烯二酸酯链绕链轴的热旋转，使之具有半柔性的棒状链结构。

（3）耐候性和耐化学药品性，且机械强度及透明性均优于聚苯乙烯。聚反丁烯二酸酯主要应用于高分子膜，它是一种具有实用价值的高分子富氧渗透膜材料；还可用作光学塑料、聚合物改性剂（如提高机械强度等）及制备具良好色泽稳定性的涂料等。

9.10. 顺酐-苯乙烯共聚产品[73,74]

顺酐能和乙烯、苯乙烯等共聚。与乙烯的共聚物用作油漆的增稠剂和铸造砂芯的粘合剂等；与苯乙烯的共聚物称为 SMA 树脂。

9.10.1. 生产方法

由顺酐和苯乙烯进行共聚反应生产顺酐-苯乙烯共聚产品，其商品名称为 SMA 树脂。

低分子量 SMA 共聚物通常采用沉淀工艺生产。生产时首先将顺酐溶于链终止剂（如异丙苯、对甲基异丙苯）内，经搅拌过滤后除去顺酐中微量杂质，将此顺酐溶液与加有引发剂（如异丙苯过氧化物、二异丙苯过氧化物等）的苯乙烯［顺酐∶苯乙烯摩尔比为 1∶1］在混合器内混合后将混合物装入不锈钢反应釜内，控制在 250～276℃釜温，搅拌下压入混合物约 1h 内压完，釜压升至 0.15MPa，反应瞬时即能完成。然后将反应产物送至真空装置以除去链终止剂，此时温度下降至 150℃，然后将熔融的聚合物经重力分离后取出，冷却至室温，得固体物，再经球磨粉碎为细粉状产品。

高分子量 SMA 共聚物生产大多采用溶液聚合工艺，常用的溶剂有醇、酮、苯等，选用的引发剂为过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰等。生产时首先将苯乙烯和引发剂置于反应釜中，将溶于溶剂中的顺酐边搅拌边均匀地加到反应釜中，温度控制在 70℃，反应 1h 后将整批物料送入中间贮槽，冷至 60℃后，泵入蒸馏塔脱除溶剂，留下的釜液即为 SMA 聚合物，再将此釜液送入再沸器中，加热到 232℃，在 26.7kPa 真空下除去未反应的苯乙烯，所得聚合物经干燥、挤压、造粒即得成品 SMA 树脂。

9.10.2. 用　途

SMA 树脂在照相胶片领域内可作为感光材料、摄影用纸和胶印纸的阻挡层的涂层等。

SMA 树脂与 4-氨基叠氮苯衍生物的共价结合产物可用于可逆的全息记录材料及彩色复印中的调色剂。

在造纸行业中 SMA 树脂被广泛地用作纸张上胶剂及复写纸的涂层材料等。

在纺织业中可用作织物经纱的上浆剂和脱污剂，作为织物涂层、皮革和织物的粘合剂等。

在医药领域内可用作制抗癌抗菌素药。

SMA 树脂还用于建筑材料、汽车制造业等。

9.10.3. 产品规格

工业用的苯乙烯-顺酐共聚物的特性如表 27 所示。

表 27　工业用苯乙烯-顺酐共聚物的特性

牌　号	苯乙烯∶顺酐	分子量	熔融温度，℃
SMA 1000	1∶1	1600	150～170
2000	2∶1	1700	140～160
3000	3∶1	1900	115～130
1440	1∶1	2500	55～75
17352	1∶1	1700	160～170
2625	2∶1	1900	135～150

参考文献

［1］ "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 14, p. 770, 1978.

［2］ 中西良之, ファインケミカル, **15**(3), 15(1986).

［3］ *Chem. Week*, **142**(12), 7(1988).

［4］ 郑美凤等, 石油化工, **13**(6), 371(1984).

[5] CN-ZL90107749.6(1994.10.16),郑美凤,鹿毓广等(化学工业部北京化工研究院)。
[6] CN-ZL 94107337.8,郑美凤、鹿毓广等"含重稀土氧化物的顺酐催化剂及其应用",1994。
[7] 中国科学院山西煤炭化学研究所等,技术鉴定证书,"用催化裂化气的C_4馏分在ϕ1m流化床中氧化制取顺酐",1983年。
[8] 杭尉道等,石油化工,16(5),325(1987)。
[9] CN-ZL 93114501.5,顾民、郑美凤、梁育德等,"正丁烷选择氧化制顺丁烯二酸酐催化剂",1993.
[10] Monroe,M.,*Hydrocarbon Process.*,59(11),149(1980).
[11] 顺酐通讯,(1)(1993).
[12] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie",4. Aufl.,Bd.16,S.407,Uerlag Chemie GmbH,Weinheim,1972.
[13] Trivedi,B.C.,Culbertson,B.M.,"Maleic Anhydride",New York,1982.
[14] Wohlfahrt,K.,Emig,G.,*Hydrocarbon Process.*,59(6),83(1980).
[15] Birlan'A.,Inglot A.,*Bulletin De Academie Polanaise Des Sciences*,22(9),775(1974).
[16] 郑美凤,ISCOC 94(第三届国际华人有机化学研讨会)论文集,3页,台北,1994年。
[17] Химеева, В. М., Рзакулиева, Ш. М., Журнал физической химии,55(8),2121(1981).
[18] *Hydrocarbon Process.*,48(11),197(1969).
[19] 同[18],46(11),198(1967).
[20] *E.C.N.*,18(443),23(1970).
[21] 同[18],50(9),167(1971).
[22] Rosenzweig,Mark D.,*Chem. Eng.*,79(26),64(1972).
[23] *Chemical Marketing Reporter*,207(4),4(1975).
[24] 同[23],Dec.8,3(1980).
[25] 同[23],Dec.21,3~24(1981).
[26] *Chemical Week*,111(9),35(1972).
[27] 郑美凤,石油化工,20(7),494~499(1991)。
[28] 袁俊城,石油化工,18(8),566(1989)。
[29] US 4501907;4511670(1985).
[30] US 4649205;4604471(1986).
[31] GB 1505458(1978).
[32] US 4845241(1989).
[33] JP 63—434(1988).
[34] Fabjizio Cevani,*J. Chem. Soc. Chem. Commun.*,(8),492(1985).
[35] JP-kokai 61—191680(1986).
[36] Gabrliele Centl, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24(1),32(1985).
[37] プラスチックス エージ,(12),195(1989).
[38] 郑美凤,"考察访问意大利 Alusuisse 公司",化学工业部北京化工研究院内部报告,1993年7月。
[39] *Chem. Week*,142(12),7(1988).
[40] 《Maleic Anhydride》,内部交流材料,1986.
[41] *Catalysis Today*,(3),175(1988).
[42] EP 0189261(1986).
[43] *E.C.N.*,51(1353),36(1988).
[44] Uarma,R.L.,Saraf,D.N.,*J.Catal.*,55,361(1978).
[45] GB 1154148(1969).
[46] *Hydrocarbon Process.*,50(11),175(1971).
[47] Lenz D.,Revue de L'assooiation Francaise des Techniciens du Petrole,(236),20(1976).
[48] *Hydrocarbon Process.*,50(11),176(1971).
[49] 燃料化学工业部科技情报研究所,燃化科技资料(有机化工),14,45(1973)。
[50] *Hydrocarbon Process.*,60(11),168(1981).
[51] 周建伯,顺酐通讯,2(1993);3(1993)。
[52] *C.E.H.*,6725000C—6725001C,1989.8.
[53] *Chemical Engineering*,12,61(1993).
[54] *Chemical Week*,7(12),8(1988).
[55] *Hydrocarbon Process.*,68(10),10(1989).
[56] 同[55],67(10),9(1988).
[57] 顺酐通讯,1~4(1992)。
[58] GB 3676—92,《工业顺丁烯二酸酐》,1992—01—14发布,1992—12—01实施。
[59] BS—3774—64.
[60] 化学技術誌 MOL,19(11),7(1981).
[61] DE 1141343(1973).
[62] *JCW*,92,12.17.
[63] "ファインケシカル年鑑",日本シーエムーシ株式会社,東京,1986.
[64] 《世界精细化工手册》,化工部科技情报研究所,1982年。
[65] 公開特許公報,平3—215480(1991).
[66] US 2959599(1960).
[67] FR 1343169(1963).
[68] HU 155 359(1968).
[69] "11892の化学商品",日本化学工業日報社,1992.
[70] 翁维屏,王向群,"甲基四氢苯酐工业生产技术开发及应用",上海石化总厂精细化工研究所内部报告(未发表),1989年。
[71] 《中国化工商品大全》,中国物资出版社,北京,1993年。
[72] *J.A.C.S.*,72,983(1950).
[73] "Kirk-Othmer",3rd ed.,vol.20,p.223,1982.
[74] 曾坚行,石油化工,18(10),719(1989).

shungan

顺 酐 Maleic Anhydrides

见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺酐。

si he sihuahewu

锶和锶化合物 Strontium and Strontium Compounds

熊尚彬 化学工业部天津化工研究院（1.，3.～12.）
于慧生 化学工业部天津化工研究院（1.，3.～12.）
郭青蔚 北京有色金属研究总院（1.，2.）
刘允绫 北京有色冶金设计研究总院（1.，2.）

1. 综述 …… 203
1.1. 历史沿革 …… 203
1.2. 资源 …… 204
1.3. 各种锶化合物的衍生关系简述 …… 204
1.4. 主要用途和经济状况 …… 205
2. 锶 …… 206
2.1. 性质 …… 206
2.2. 制法 …… 207
2.2.1. 铝热还原法 …… 207
2.2.2. 熔盐电解法 …… 207
2.3. 安全和防护 …… 208
2.4. 用途 …… 208
3. 碳酸锶 …… 208
3.1. 性质 …… 208
3.2. 生产方法 …… 208
3.2.1. 复分解法 …… 208
3.2.2. 碳还原法 …… 209
3.2.3. 转化法 …… 209
3.2.4. 成品造粒 …… 209
3.3. 规格标准和分析方法 …… 210
3.4. 包装、贮存和运输 …… 211
3.5. 经济概况 …… 211
4. 氯化锶 …… 211
5. 硝酸锶 …… 211
5.1. 性质 …… 211
5.2. 制法 …… 211
5.3. 用途 …… 211
5.4. 贮存与安全 …… 211
6. 硫酸锶 …… 211
6.1. 性质 …… 212
6.2. 制法 …… 212
6.3. 用途 …… 212
7. 氢氧化锶 …… 212
7.1. 性质 …… 212
7.2. 制法 …… 212
7.3. 用途 …… 212
8. 过氧化锶 …… 212
8.1. 性质 …… 212
8.2. 制法 …… 212
8.3. 用途 …… 212
9. 氟化锶 …… 212
10. 氯化锶 …… 212
10.1. 性质 …… 212
10.2. 制法 …… 213
10.3. 用途 …… 213
11. 钛酸锶 …… 213
12. 铁酸锶 …… 213
参考文献 …… 213

1. 综 述

锶是元素周期表第ⅡA族第5周期元素，它和第4周期的钙、第6周期的钡一起被称为碱土金属，他们在化合物中均呈+2价，性质相近。

1.1. 历史沿革

1787年在苏格兰Strontian地方的一座铅矿中发现含锶矿物，但当时人们误以为是钡的碳酸盐，1790年Adair Crowford首先区别了自然界存在的碳酸锶和碳酸

钡，证明在后来称为菱锶矿的矿物中含有新元素（锶）[1]。1792年英国人T. C. Hope进一步证实菱锶矿的存在，他并且分离出了锶、钡、钙的化合物，首次分清了锶、钡、钙的性质（如钡盐火焰光为绿色，钙为桔红色，锶为鲜红色）[2]。1808年英国人H. Davy利用汞电极电解氢氧化锶或氯化锶与氧化汞的混合物，然后从生成的汞齐中蒸去汞，第一次得到了金属锶，并命名为Strontium（锶），以纪念锶矿物发现地Strontian[3]。此后人们对锶的性质、化学加工和应用展开了系列研究。1860～1861年又用氯化锶电解法得到了金属锶。锶矿物和化合物的商品生产约始于200年前，当时德国人用Westphalia地方的菱锶矿生产硝酸锶用于烟火和信号弹。随着氢氧化锶用于甜菜糖的精制，锶用量迅速增加。1884年D. V. Urguhart等用硫酸处理天青石矿（除去可溶性杂质）后，确立了天青石和碳酸钠溶液复分解制取碳酸锶的方法；几乎与此同时，E. A. Mebus和J. W. Decastro用热碳酸铵溶液处理天青石，也得到了碳酸锶。1920年C. F. Terres和Bruckner用还原碳化法加工天青石实现了碳酸锶的工业生产[4]。上述两法奠定了现代锶矿化学加工的基础，至今仍在工业上应用。

1.2. 资 源

地壳中锶较丰富，平均含量达384mg/kg，海水中也含8～12mg/kg[5]。锶在自然界虽然分布很广，但富集达到有价值提取利用程度的只有天青石（celestite）和菱锶矿（strontianite）两种矿物。天青石为硫酸盐，是提取锶化合物的主体原料；菱锶矿为碳酸盐，主产于低温热液阶段，呈脉状存在于石灰岩和泥灰岩中。虽然菱锶矿比天青石更易于加工，但实际上天青石是唯一的工业类型锶矿床。全世界碳酸盐矿床中的锶不超过锶总储量的1%，达到可以工业富集水平的碳酸盐矿床原来仅有马拉维的坎甘昆德山矿一处，近年在中国和印度始有发现。两种矿物的主要性质列于表1。

表1 锶矿物的主要性质

矿 名	化学式	SrO含量%	晶系	色泽
天青石	$SrSO_4$	56.4	正交	白色、浅蓝
菱锶矿	$SrCO_3$	70.2	斜方	白色、灰绿

矿 名	密度 g/cm³	莫氏硬度	备 注
天青石	3.96	3～3.5	
菱锶矿	3.6～3.8	3.5～4	在阴极射线下发弱浅蓝色荧光

据美国矿务局的估计，1992年末全世界锶的储量为6.8Mt（SrO计，下同），储量基础12Mt[6]。另据报道，墨西哥圣奥古斯汀天青石矿储量为0.725Mt，土耳其锡瓦斯天青石矿储量0.55Mt（土耳其总储量约2Mt），伊朗西北部储量1.8Mt，西班牙芒特维韦储量2Mt，阿尔及利亚储量1Mt，巴基斯坦旁遮普储量约0.5Mt，加拿大麦克来储量1Mt[7]。

中国也拥有丰富的锶资源，在四川、江苏、山东都已有大规模的开采。近期在西藏边境高原地区又发现了几个大型天青石矿，其中达芬格山矿估计储量5.6Mt，扬金格山矿储量1.1Mt，矿石露出地表，可以露天开采。预计在该沉积区将出现世界上最大的天青石矿床[8]。

已发现的天青石矿大部分在尚待开发的偏远地区，大多数锶矿用手工选矿和洗选，只有极少数矿山的选厂采用重力浮选工艺。天青石精矿一般含$SrSO_4$ 88%～93%，平均90%。

1.3. 各种锶化合物的衍生关系简述

天青石和菱锶矿是主要的含锶矿物，是制取一系列锶化合物的基础原料。

用天青石制取锶化合物大体有两条工艺路线。一条工艺路线是用纯碱与天青石的复分解法：这种方法是首先将天青石粉碎（根据需要可先除去钙和铝等杂质），与碳酸钠（或碳酸铵）水溶液反应，得到碳酸锶。这样得到的碳酸锶带入了原矿中的杂质，故称粗碳酸锶。粗碳酸锶与盐酸反应得氯化锶溶液，氯化锶再与纯碱进行复分解反应得到精制碳酸锶。该精制碳酸锶是锶化合物中的主要品种，也是制取一系列锶化合物的主要原料，如图1所示，可制取铁酸锶、氧化锶、高氯酸锶、硝酸锶、氟化锶、氯化锶、碘化锶、钛酸锶、溴化锶等。由生成的氧化锶又可制得氢氧化锶、锆酸锶、过氧化锶等；生成的硝酸锶经热分解也可得氧化锶；生成的氯化锶可再生成铬酸锶、硫酸锶。由天青石与纯碱复分解得到的粗碳酸锶或菱锶矿（含碳酸锶的天然矿物）经煅烧得到氧化锶，这种氧化锶因其中含杂质较多故称粗氧化锶。它经水解得到氢氧化锶，氢氧化锶一方面可作为产品，另一方面可经碳化得到碳酸锶这一母体产品。氢氧化锶还可以进一步衍生出氯酸锶、铬酸锶、氯化锶、氧化锶等。

天青石的另一条化学加工工艺路线是碳还原法：粉碎的天青石矿与焦炭或煤粉进行还原煅烧生成硫化锶；水浸得到的硫化锶溶液经精制后与纯碱复分解或通二氧化碳气体碳化得到碳酸锶产品。由碳酸锶再衍生出一系列产品，如图1所示。

80年代末，中国工程师们在复分解法的基础上发明了"转化法"生产碳酸锶的新工艺。该工艺与原复分解法、碳还原法相比，在产品质量、经济效益及环境保护方面均有明显的优越性。

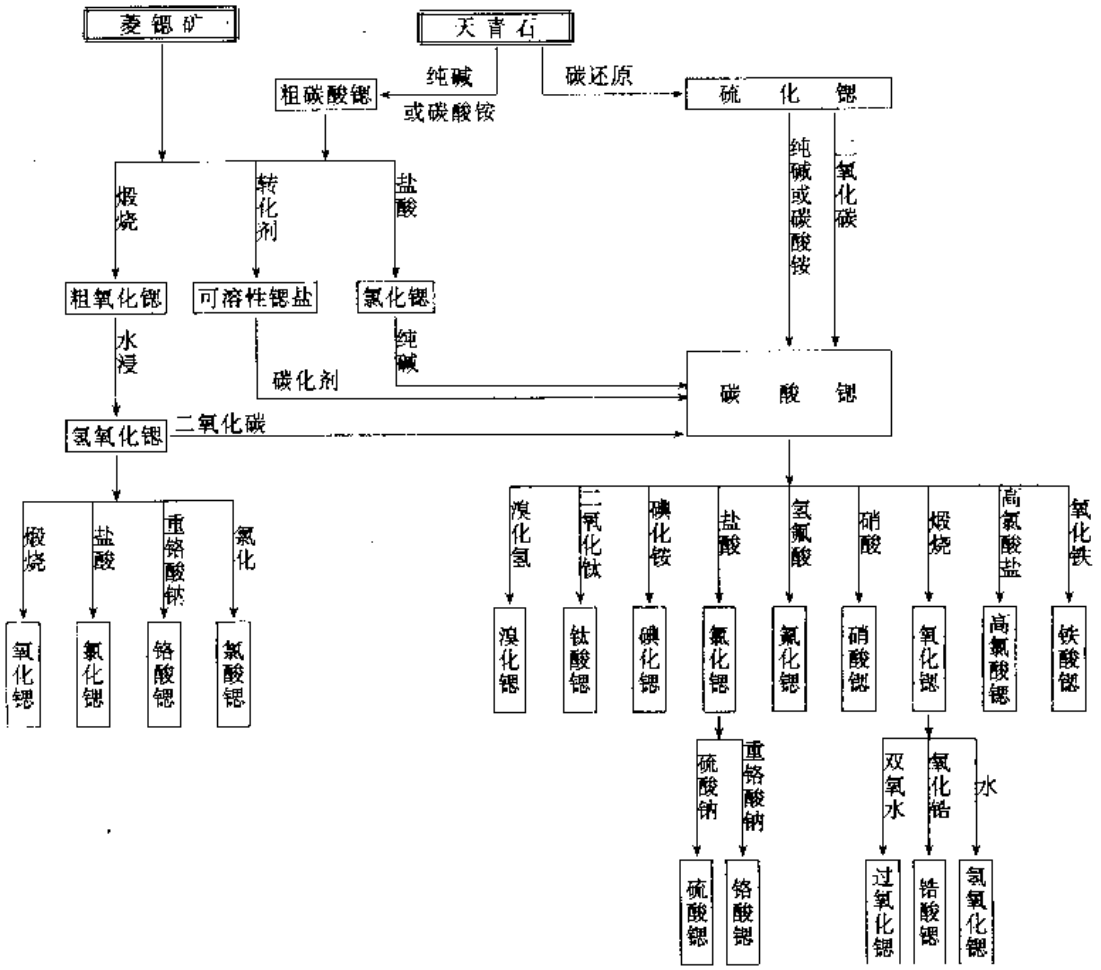


图 1　锶矿化学加工产品衍生关系

1.4.　主要用途和经济状况

由于锶化合物具有对 X 射线及其他射线的吸收屏蔽作用，所以在某些光学玻璃的制造，特别是彩色电视荧光屏的制造方面，显示了它突出的功效。许多国家规定，在生产彩色电视机玻壳时必须在其玻璃料中加入 10% 以上的碳酸锶，以消除显像管工作中产生的 X 射线对人体的危害作用。在这方面的用量占到锶化合物消费总量的三分之一。

碳酸锶可以和氧化铁或二氧化钛化合成铁酸锶或钛酸锶，这类化合物有十分优良的磁学性质和介电性质。锶铁氧体的磁铁和磁粉在强电和弱电领域有着广泛的用途。钛酸锶由于具有十分优良的介电性质，现在广泛用于电子工业的介电陶瓷，如电容器的制造，也用于许多电子敏感元件的制造。

锶化合物用于电解锌工业可以节省电能，此外还用于涂料、焰火、制糖、搪瓷等工业。

金属锶由于具有强还原性和其他一些独特性能，被用作冶炼某些稀有金属的还原剂、炼钢的脱氧剂和脱硫剂、铝合金的变质剂、电池合金材料等。

因为菱锶矿资源很少，几乎所有的锶化合物都是用天青石加工出来的。它的开采量直接决定着同期锶化合物的生产水平。二次世界大战前英国一直是世界上唯一的主要锶矿生产国，并供应西欧和北美市场。大战期间墨西哥和西班牙的新锶矿被开发，战后逐渐步入了主要锶矿生产国行列。其后，土耳其、伊朗以及中国的资源也陆续开发，英国的地位日趋微不足道。到 20 世纪 90 年代，全世界锶矿总产量达到约 200kt/a（以 SrO 计）。主要生产国的历年产量见表 2[7,8]。

表 2　某些国家锶矿产量（SrO 计），kt

国　家	1991 年	1992 年	1993 年	1994 年
墨西哥	62.2	80.0	70.0	75.0
土耳其	65.0	70.0	35.0	40.0
中　国			35.0	35.0
伊　朗	28.5	30.0	20.0	15.0
西班牙	28.0	28.0	20.0	20.0

锶化合物的主要生产国是德国及其设在墨西哥的工厂，其次是美国、日本和中国。近年中国的产量在世界上

已跃居第二位。中国和德国是世界上锶化合物的最大出口国。最大的消费国是美国和日本，欧洲也是需要量大的地区。随着亚洲经济的发展，东南亚的一些国家也相继建立了电视机玻壳厂，近年新加坡、印度尼西亚也将需要大量进口锶化合物。中国当然也是一个大的消费市场。

金属锶主要由加拿大和美国生产，市场销量不大。

2. 锶

2.1. 性 质

锶 [7440-24-6]，Sr，原子量87.62，原子序数38，为硬质银白色金属。主要物理性质见表3。

表3 锶的主要物理性质[5,9~16]

项 目	数 值	项 目	数 值
外层电子结构	$[Kr]5s^2$	热导率(300K) W/(m·K)	35.3
晶体类型和点阵结构		热力学性质	
α-Sr	fcc，$Fm3m$	(298.15K，0.1MPa)	
β-Sr	hcp，$p63/mmc$		
γ-Sr	bcc，$Im3m$	ΔH(g)，kJ/(mol·K)	164.4
晶格常数(a)pm			
α-Sr	608.49	ΔG(g)，kJ/(mol·K)	130.9
β-Sr	432		
γ-Sr	485	S(s)，J/(mol·K)	52.3
相转变温度，K			
α→β	506	S(g)，J/(mol·K)	164.62
β→γ	813		
原子半径(α相)，pm	215.1	C_p(s)，J/(mol·K)	26.4
摩尔体积 cm^3/mol	34.5	C_p(g)，J/(mol·K)	20.786
密度，g/cm^3		电阻率(293K) Ω·m	23.0×10^{-8}
293K	2.54		
液态金属	2.376	磁化率(s) m^3/kg	1.32×10^{-8}
熔点，K	1042		
沸点，K	1657	线膨胀系数 K^{-1}	23×10^{-6}
熔化热，kJ/mol	9.16		
气化热，kJ/mol	154.4	中子俘获截面 m^2	$(1.21\pm0.06)\times10^{-28}$
功函数，eV	2.1~2.74		
比热容(-269℃)，J/(kg·K)	0.612	弹性模量，GPa	11.61
		等温压缩性 $\mu m^2/N$	86.1

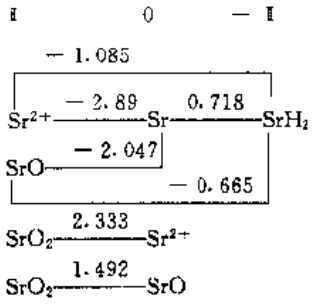
锶有18个同位素(原子量80~95)。锶90和锶89是铀235裂变产物，产额分别为5.90%和4.81%。锶90半衰期长达29年，放射出β射线的能量达0.54MeV。主要锶同位素性质见表4。

表4 锶的主要同位素性质[17,18]

同位素	相对原子质量	在自然界丰度 %	半衰期 $T_{1/2}$	衰变型式和能量 MeV	用途
^{83}Sr		0	25d	EC(约0.4)；γ	示踪原子
^{84}Sr	83.9134	0.56	稳定		
^{85}Sr	84.913	0	64d	EC(1.11)；γ	示踪原子，医疗
^{86}Sr	85.9094	9.86	稳定		
^{87}Sr	86.9089	7.00	稳定		核磁共振
^{88}Sr	87.9056	82.58	稳定		
^{89}Sr	88.907	0	52.7d	β^-(1.463)；γ	示踪原子
^{90}Sr	89.907	0	28.1a	β^-(0.546)；无γ	医疗

锶为活泼金属，活性介于钙和钡之间，高于钙，低于钡。锶有2个价电子，氧化态为+2。

锶在酸性或碱性溶液中都有强还原性，标准还原电位如下 (eV)[5]：



锶的其他化学性质数据如表5[5,19~21]。

表5 锶的化学性质数据

项 目	数 值
电负性	0.95 (Pauling)
	0.99 (Allred-Rochow)
离子半径 (Sr^{2+})，pm	127
共价半径，pm	192
电子亲和力 (M→M^-)，kJ/mol	−146
电离能，kJ/mol	
$M\rightarrow M^+$	549.5
$M^+\rightarrow M^{2+}$	1064.2
$M^{2+}\rightarrow M^{3+}$	4210
$M^{3+}\rightarrow M^{4+}$	5500
$M^{4+}\rightarrow M^{5+}$	6910
$M^{5+}\rightarrow M^{6+}$	8760
$M^{6+}\rightarrow M^{7+}$	10200

续表

项　目	数　值
$M^{7+}\rightarrow M^{8+}$	11800
$M^{8+}\rightarrow M^{9+}$	15600
$M^{9+}\rightarrow M^{10-}$	17100
化合物生成热，J/mol	
SrO	−590.78
Sr_3N_2	−381.58
$SrCl_2$	−826.76

锶与水作用放出氢并生成 $Sr(OH)_2$。锶与酸作用反应猛烈，放出氢气并生成相应的盐。锶在空气中加热会燃烧生成 SrO，常温空气中放置会产生一层氧化物保护层。氧化锶进一步和氧反应可生成过氧化锶 SrO_2。锶和卤素能迅速反应，生成的卤化物除 SrF_2 外，都易溶于水。锶与氮、碳、氢在不同条件下能直接化合，分别生成氮化锶（Sr_3N_2）、碳化锶（SrC_2）和氢化锶（SrH_2）。氮化锶和碳化锶都是离子型化合物，遇水生成氨和乙炔。锶直接与硫反应（加热）可得硫化锶（SrS）。硼和锶的化合物（SrB_2）具有高导电性，能达到金属导电特征。锶与液氨作用生成六氨合锶 [$Sr(NH_3)_6$]，它是带有金属光泽的固体，也具有高导电性。由于锶很活泼，通常保存在煤油中。

2.2. 制　法

制取金属锶有铝热还原法和熔盐电解法两种方法。熔盐电解法又分接触阴极法和液态阴极法两种工艺。

2.2.1. 铝热还原法[22]

还原剂为铝粉。还原料为 SrO，一般由 $Sr(OH)_2$，$SrCO_3$，$Sr(NO_3)_2$ 等化合物热分解所得。为防止锶被氧化和保证纯度，还原应在真空条件下进行。还原反应为：

$$3SrO+2Al \xrightarrow{} 3Sr+Al_2O_3$$

反应时必须铝粉过量。铝粉配入量不足，发生以下反应，影响锶的回收率。

$$4SrO+2Al \xrightarrow{} 3Sr+SrO\cdot Al_2O_3$$

还原反应在电热真空炉中进行。通常还原在 850～900℃开始，先形成 Sr-Al 合金，进而在 1150～1200℃下真空蒸馏出金属锶。所得锶纯度一般为 98%～99%，产品中尚含有少量 Al，Mg，Ca 和 N 等杂质。为提高纯度，在 1000℃下进行二次真空蒸馏，成品锶纯度可达 99.6%。

铝热法锶回收率低（40%～50%），还原设备较复杂，生产过程不连续，产品成本较高。

2.2.2. 熔盐电解法[23]

采用无水 $SrCl_2$ 或 $SrCl_2$-KCl 为电解质（添加 KCl 可降低其熔点）。电解时在阴极上析出金属锶，石墨阳极上生成氯气，电极反应为：

阴极反应　$Sr^{2+}+2e \xrightarrow{} Sr$

阳极反应　$2Cl^- \xrightarrow{} Cl_2\uparrow+2e$

由于熔盐温度稍高或接近于锶的熔点（$SrCl_2$ 熔点 873℃，金属锶 769℃），故电解析出的锶为液态。工业上有接触阴极法和液体阴极法两种工艺。

（1）接触阴极法　电解时，由于金属锶的密度（2.375g/cm³）小于熔融电解质的密度（2.59g/cm³），产出的金属锶珠漂浮在电解质熔体表面上将迅速与空气中的氧或氮反应而燃烧。为防止锶珠燃烧，调整阴极位置，使其仅与熔体表面接触。电解之初，阴极下面电解质沸腾，出现锶珠，锶珠一接触到阴极冷的表面就固化，并粘在阴极上面。而后逐渐提升阴极，其下面重新生成锶珠。新锶珠一批批地固化，最后得到整体金属锶棒。这种方法被称为接触阴极法。

工业上电解在石墨衬里槽内进行，阳极为石墨电极或电解槽内衬，阴极为水冷钢质电极。电解时电解质温度控制在金属锶熔点以下，但因电流密度很大（20～30A/cm²），靠近阴极的电解质局部升温而稍高于锶的熔点，这时金属锶便在阴极下部以液态形式析出。随着金属析出，阴极逐渐上升，锶则冷却凝固。锶棒表面用人工浇注熔体，使覆盖一层冷凝电解质而避免与空气接触氧化燃烧。接触阴极作用原理见图 2。随着电解液的陆续电解，定期往槽内加入无水氯化锶。当阴极上锶棒长度增长到 500mm 时（上部直径约 60mm，下部直径约 130mm），停止电解，取下阴极，打掉锶棒，重新安装电极。为使阴极棒能正常增厚，须保持很高的电流密度和槽电压（15～25V）。

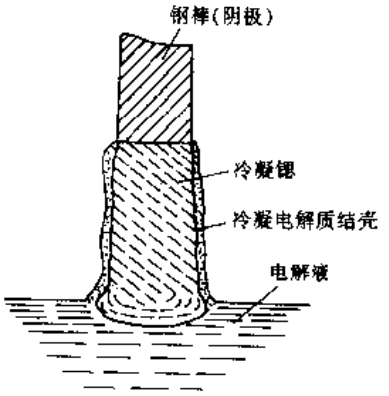


图 2　接触阴极作用原理

接触阴极法生产金属锶能耗高，产量低，电流效率低

(40%～50%)。为克服这些缺点，便出现了液体阴极法。

(2) 液体阴极法 此法又称合金化阴极法。方法的实质是：在电解过程中阴极上放电析出的金属锶同阴极基体生成合金或溶解在液体阴极内(这时可抑制 $SrCl_2+Sr \rightleftharpoons 2SrCl$ 的反应)。当合金中锶富集到一定浓度时，取出合金，然后用真空蒸馏法将锶从母体金属中分离出来。含锶液态合金必须满足三方面要求：①合金有较宽的锶含量范围，熔点低于700℃，最好不形成高熔点金属间化合物，并确保合金化时金属间有一定的相互扩散速度，从而有利于进行低温电解，减少锶溶解损失；②作液态阴极的金属应具有较小的蒸气压，以利于真空蒸馏合金时分离出纯锶；③合金的密度高于电解质熔体，以利合金与熔盐良好分层。在Sr-Sn，Sr-Pb，Sr-Al，Sr-Cu等合金中，锶铜合金最为适宜。锶铝合金则可直接用作冶金用变质剂。虽然纯铜熔点高达1080℃，不能直接用作液态阴极，但含锶20%以上的锶铜合金熔点低于800℃，而且在含锶量高的区域，存在浓度范围较宽的低熔点区(507℃)，作为阴极可在700℃以下制造出含锶＞50%(重量)的锶铜合金。

工业生产上电解在石墨阳极电解槽内进行；电解温度680～800℃；阴极电流密度1～8A/cm²；电解质组成84%$SrCl_2$，16%KCl，另加入1%～3%KF。由于熔融$SrCl_2$和KCl的密度小于锶铜合金，放电析出的锶溶于合金，呈液态留于槽底。为了更好地扩散，电解液定期进行人工搅拌。当电解槽内锶铜合金液面升至14～20cm时，电解终了，取出合金(含锶约50%～55%)，进行分馏。铜的蒸气压低于锶蒸气压，而且相差很大，蒸馏时铜残留在蒸发器中(一些杂质如铁、硅、铝等也残留下来)，锶蒸气则在冷凝器液化。成品金属锶纯度可达99.5%。电解电流效率60%～70%，金属锶直接回收率＞90%。

与接触阴极法相比，液态阴极法生产能力大，产品纯度高，电耗低，成本也低。

2.3. 安全和防护

金属锶接触火焰时有燃烧和爆炸的危险。贮存的锶遇到水或潮湿空气有发生氢气爆炸的危险。所以生产和使用金属锶必须在密闭设备内进行，车间必须有送风和隔热设备。

2.4. 用 途

金属锶是炼钢生产的有效脱氧剂和脱硫剂。锶的强还原性能被用作制取高熔点金属和稀土金属的还原剂。

锶是铝合金的长效变质剂，熔炼Al-Si合金时加入锶可以改善铸件组织，提高铸件机械性能。锶的变质有效期比钠长10倍，而且变质温度范围宽，经锶变质处理过的铝合金零部件可以取代钢，用于汽车制造可降低汽车自重，节省能耗。

锶镉合金用于制造原电池部件和制备耐久性电池。蓄电池极板材料中加入少量锶和锡，可以提高极板材料的硬度和耐蚀性能，延长电池使用寿命。国外已出现利用锶与氧或氯反应的化学能转换为电能的燃料电池，用作储能材料。

3. 碳酸锶

碳酸锶[1633-05-2]，$SrCO_3$，分子量147.64，有天然品和化学合成品两种。天然品称菱锶矿，这是一种立方晶系形态的矿物，根据矿中杂质多少一般含碳酸锶约为30%～70%。有的菱锶矿中含有大量的碳酸钙和碳酸钡，因钙、锶、钡都同属周期表中第ⅡA族元素，许多性质相似，三者之间可形成类质同象化合物，如钙钡石、锶钡石或钙锶钡石等矿物。自然界中菱锶矿存在较少，它不是锶矿的主要形式。

3.1. 性 质[24,25]

人工合成的碳酸锶是最主要的锶化合物，为外观无色的斜方晶系结晶；晶格常数为a 0.842nm、b 0.610nm，c 0.513nm；密度3.70g/cm³；折射率为1.516(c轴方向)，1.644(a轴方向)，1.666(b轴方向)。熔点(6MPa)1497℃。在高温下晶型由斜方晶系转变为六方晶系，转变温度为920～927℃。当加热到900℃以上时开始分解成氧化锶和二氧化碳，分解是逐渐进行的，一般达到1300℃以上才分解完全。常压下分解温度为1250.5℃，如果有碳还原剂存在分解温度可下降到1150～1250℃。几乎不溶于水，18℃时在水中的溶解度为1.1mg/100g，100℃时为65mg/100g。不溶于乙醇。可与酸反应生成相应的锶盐和二氧化碳，与铵盐反应生成碳酸铵。在二氧化碳的水溶液中可溶解成为碳酸氢锶。

3.2. 生产方法

作为人工合成碳酸锶的方法主要有复分解法、碳还原法和转化法。1884年首先由D. V. Urguhart等奠定了复分解法制取碳酸锶的基础；碳还原法是由C. F. Terres等于1920年发明的；转化法是中国于1988年发明的最新方法。

3.2.1. 复分解法

在带搅拌的反应器中先加入粉碎的天青石粉，再慢慢加入盐酸，并通蒸汽搅拌以溶解除去天青石粉中的杂质钙化合物。经洗涤过滤后的滤饼再加入水、纯碱，通蒸汽加热搅拌反应得到粗碳酸锶，其反应式为：

$$SrSO_4+Na_2CO_3 \rightleftharpoons SrCO_3+Na_2SO_4$$

生成的粗碳酸锶洗涤至中性后加入盐酸或硝酸通入蒸汽加热搅拌反应，得到氯化锶或硝酸锶溶液。过滤分离残渣后在滤液中加纯碱或碳酸氢铵得碳酸锶，再经后处

理得到产品。其基本工艺流程如图 3 所示。

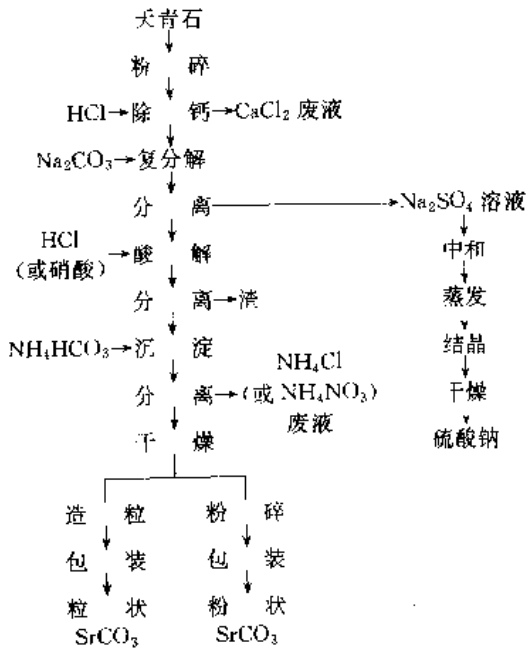


图 3　复分解法制碳酸锶基本工艺流程

复分解法虽然产品纯度较高、三废污染少，但因其设备腐蚀严重、成本高，目前基本已被淘汰。

3.2.2.　碳还原法

将天青石粉与煤粉混合焙烧，得到的硫化锶熔块用水浸取，与不溶性的杂质分离得到硫化锶水溶液，经精制后再用二氧化碳进行碳化或与碳酸铵（或纯碱）进行复分解而得。其基本工艺流程如图 4 所示。

碳还原法的缺点是必须采用高温还原使硫酸锶变为硫化锶，资源利用率低。首先，因为在高温还原时锶与矿石及煤粉中的杂质如铁、硅、铝分别生成水不溶的铁酸锶、硅酸锶和铝酸锶，这就导致锶的损失；其次，还原气氛不易调整到最佳状态，产生水溶性硫化锶的转化率低，造成锶的回收率低，矿石消耗量大。另一方面，废水、煅烧粉尘、废气、废渣对环境污染严重，世界各国尚无有效的方法解决。虽然目前各国还在普遍采用此法生产碳酸锶，但随着环境保护的要求日益严格和先进工艺的出现，该法也不可避免地将会逐步被淘汰。

3.2.3.　转化法

这是中国 1988 年发明的制取碳酸锶的先进工艺[26]。该工艺克服了复分解法、碳还原法的缺点，成为目前世界上最先进的工业生产碳酸锶的新工艺。其主要特点是锶的收率高、产品质量好、成本低、除产生少量无毒废渣外无其他三废排放。

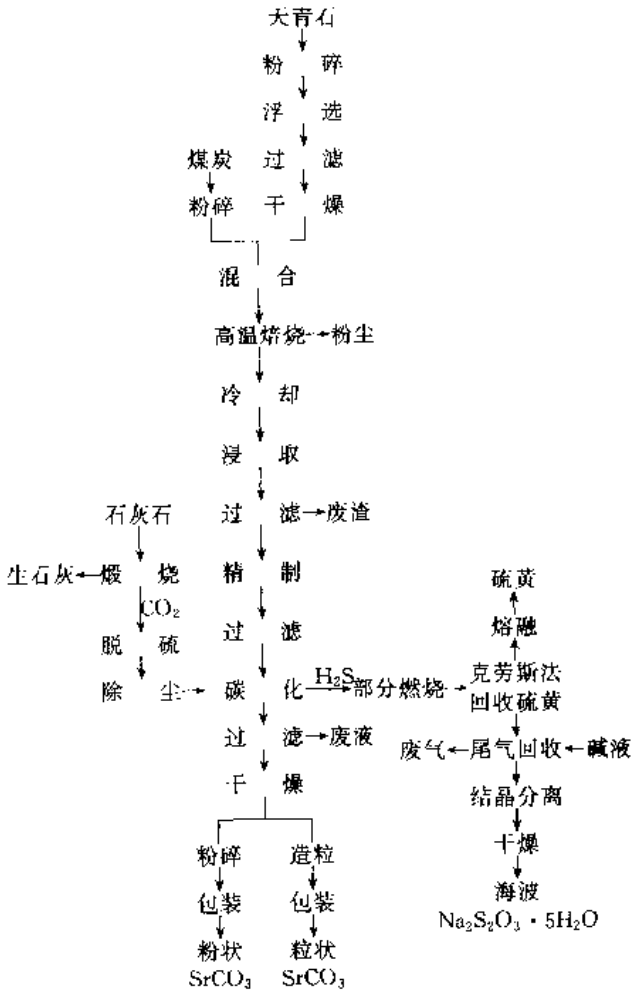


图 4　碳还原法制碳酸锶基本工艺流程

该法的基本原理是使用一种铵化合物为转化剂，使粗碳酸锶转化成可溶性锶盐，代替复分解法中的酸解工序。转化剂虽参与反应，但又能回收循环使用，其过程的实质是利用在不同温度条件下的一对可逆反应来实现的。其通式可表示为：

$$SrCO_3\downarrow_{(粗)} + 2NH_4R \underset{相对低温}{\overset{相对高温}{\rightleftharpoons}} SrR_2 + (NH_4)_2CO_3\uparrow$$

式中 R 为除硫酸根以外的酸根。基本工艺流程如图 5 所示。

由图看出，这是一个闭路循环的工艺过程，所以不排放废液、废气。一对可逆反应都进行得相当完全，这就决定了锶的收率高、矿石利用率高。排放的废渣是原矿中带入的铁、硅等无毒物质，对环境不会造成污染。所以转化法是目前最具有竞争力的生产方法。

3.2.4.　成品造粒

碳酸锶商品有粉状品和粒状品两种。粉状品主要用于磁性材料、陶瓷材料的制造。粒状品主要用于彩色电视玻壳的制造，随着彩色电视的发展其用量也在迅速增长。

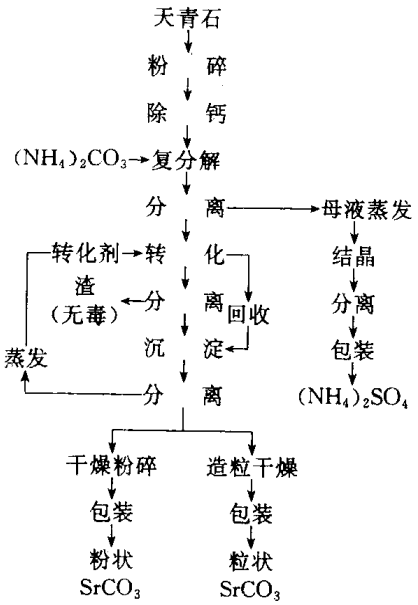


图5 转化法制碳酸锶基本工艺流程

所以造粒技术也是碳酸锶产品的重要加工过程。目前的造粒技术主要有湿法、干法、摇摆造粒法。

(1) 湿法 将碳酸锶湿滤饼团球后进行高温煅烧，经冷却、破碎、筛分而得。该法制造出的颗粒的强度高，运输过程中不易粉化，但造粒过程所需能耗高，要求设备材质严格，故成本高。

(2) 干法 用高压代替湿法的高温，即所谓的高压成型工艺。将碳酸锶滤饼干燥后进入双辊挤压装置，使粉体在高压下挤成片状，后经破碎、筛分即得粒状产品。干法不需要高温过程，省能，并且不需要耐高温煅烧材料，但颗粒的强度低，易粉化。

(3) 摇摆造粒法[27] 这是由中国天津化工研究院研制成功的新型造粒方法（造粒机外形见图6），并且已应用于碳酸锶的生产。该法在造粒过程中不需要高温、高压。先将湿滤饼捏合后进入摇摆式造粒机造粒，再经干燥即得颗粒产品。摇摆式造粒机造粒方法的工艺简单，颗粒强度高，成本低，易于进行工业生产。

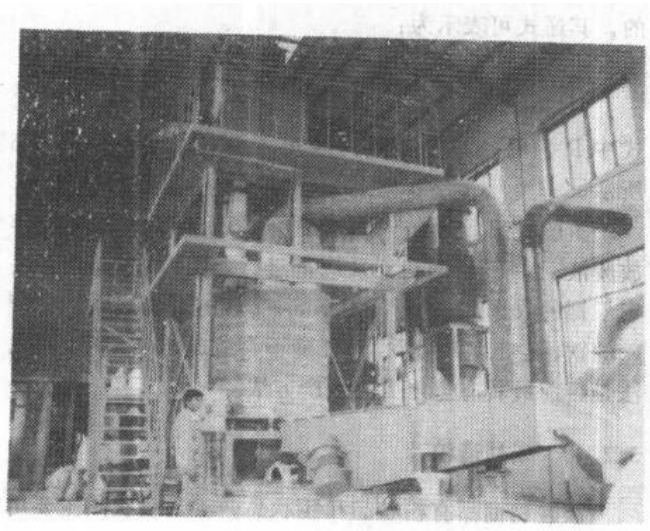


图6 摇摆式造粒机

还有人研究过改进粒状碳酸锶颗粒强度的方法：将60～90℃，含150gSr/L的硝酸锶溶液与60～80℃，200g/L的碳酸铵溶液混合5分钟，得到的碳酸锶用2份水洗涤后在750℃下煅烧。制得的颗粒强度为8～9MPa（约80～90kgf/cm²），在运输过程中可减少破碎[28]。

3.3. 规格标准和分析方法

中国生产的碳酸锶标准见表6。

表6 中国碳酸锶标准 GB 10660—89

指标项目		指标，%		
		优等品	一等品	合格品
碳酸锶($SrCO_3$)含量	≥	97.0	96.0	95.0
碳酸钙($CaCO_3$)含量	≤	0.50	1.0	1.20
碳酸钡($BaCO_3$)含量	≤	1.0	1.50	2.0
钠(Na)含量	≤	0.25	0.35	0.45
铁(以 Fe_2O_3 计)含量	≤	0.01	0.01	0.012
氯化物(以 Cl 计)含量	≤	0.12	0.15	0.20
总硫(以 S 计)含量	≤	0.08	0.12	0.16
磷(以 P_2O_5 计)含量	≤	0.01		
水分	≤	0.50	0.50	0.50
盐酸不溶物含量	≤	0.15	0.20	0.25
表观密度，g/cm³	≥	1.25		
粒度				
1.00mm 试验筛筛余物		0		
850μm 试验筛筛余物	≤	1.0		
150μm 试验筛筛余物	≥	85.0		

碳酸锶、碳酸钙和碳酸钡含量的测定 试样用酸溶解后，在pH值为10的条件下，用铬黑T作指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定，测得钙、锶、钡总量，从中减去钙、钡的含量得锶含量。其中碳酸钙含量用原子吸收光谱法测定。碳酸钡含量是在溶液pH值为5.7的条件下，钡离子与重铬酸钾生成铬酸钡沉淀，用重量法测定。

钠含量 用重量法或火焰发射光谱法。

铁含量 用分光光度计测量其吸光度。

氯化物含量 在酸性水溶液中，以银-硫化银电极为测量电极，甘汞电极为参比电极，用硝酸银标准溶液滴定，根据电位突跃确定反应终点。

总硫含量 试样中各种价态的硫被溴氧化生成硫酸根离子，在微酸性介质中与钡离子生成硫酸钡沉淀。在碱性条件下，用过量的乙二胺四乙酸二钠标准溶液溶解硫酸钡生成络合物。过量的乙二胺四乙酸二钠用氯化镁标准溶液滴定，然后计算总硫含量。

磷含量　磷在酸性介质中与酒石酸锑钾、钼酸铵生成络合物，用抗坏血酸还原为锑磷钼蓝。在最大吸收波长680nm处，用分光光度计测量吸光度。

水分　在预先于105～110℃下干燥至恒重的称量瓶中，称量10g试样，精确到0.2mg，于105～110℃下干燥至恒重。

3.4. 包装、贮存和运输

碳酸锶包装采用内衬塑料袋、外套编织袋或复合编织袋，每袋净重25，500，1000kg。每袋包装好的产品都应附有质量证明书，内容包括生产厂名称、产品名称、批号、等级、净重及国家标准编号。每件包装袋上标明生产厂名称、产品名称、等级、批号、净重和GB 191中的"怕湿标志"。包装好的产品应贮存于清洁、干燥的库房中，防止受潮、受重压。运输过程中，防止雨淋受潮。

3.5. 经济概况

碳酸锶主要用于电视工业的玻壳制造，磁性材料工业的磁铁、磁粉以及精细陶瓷材料的电容器、电子敏感元件、介电陶瓷等的制造。近期碳酸锶的用量约以每年5%的速度增长。

面临着制造碳酸锶的原材料、动力等价格在不断上涨，而碳酸锶售价增加速度并不快的局面下，减少消耗、降低成本是发展生产的先决条件。在这方面，转化法比碳还原法具有明显优势。而且转化法工业化的时间很短，尚有许多可改进之处，随着生产工艺的逐步完善，各项经济指标还会得到大幅度的提高，发展潜力很大。

4. 氧化锶

氧化锶[1314-11-0]，SrO，分子量103.63，是白色粉末状物质，属等轴晶系。熔点2430℃，密度4.7g/cm³。难溶于醇，不溶于醚[29]。在水中的溶解度见表7。与水反应生成氢氧化锶。

表7　氧化锶在水中的溶解度[30]

温　度，℃	溶解度，%（重量）
25	0.85
30	1.02
40	1.48
50	2.20
60	3.29
70	5.00
80	8.38
85	12.08
90	11.61
100	10.83

氢化锶是由煅烧硝酸锶或氢氧化锶而得。

氧化锶可用作制造金属锶和其他锶化合物的原料，还可用作焰火材料。

5. 硝酸锶

5.1. 性　质[31,32]

硝酸锶[10042-76-9]，$Sr(NO_3)_2$，分子量211.65。无水盐为无色等轴晶系结晶，密度2.986g/cm³，在570～645℃熔化，高于熔点分解。可溶于水和液氨，在水中的溶解度见表8[33]。难溶于醇。四水盐$Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$[13470-05-8]为无色单斜晶系结晶，密度2.2 g/cm³，加热到100℃可变成无水盐。

表8　硝酸锶在水中的溶解度

温　度，℃	溶解度，%（重量）
0.1	28.2
0.5	28.64
20	40.7
28	45.8
35	47.2
60	48.3
80	49.2
105	51.2

5.2. 制　法

硝酸锶可由天青石经碳还原得到的硫化锶与硝酸反应制得。工业上多采用由天青石与纯碱复分解得到的粗碳酸锶（或其他方法得到的粗碳酸锶）与硝酸反应至溶液的pH为4～5，进行过滤，滤液经蒸发浓缩析出结晶，再经离心脱水、洗涤、分离、干燥等操作即得硝酸锶产品。过滤出的残渣大部分是未反应的天青石矿粉，可以返回到反应器使用，母液和洗液也可循环使用。

5.3. 用　途

因硝酸锶可使火焰发出鲜艳的红色，故可用于制造红色焰火、红色信号弹。还可用于制造火柴、医药、试剂等。

5.4. 贮存与安全

硝酸锶为氧化剂，易分解并易与可燃物质反应。要防止日晒，严禁烟火，并贮存于不受雨淋不潮湿的地方。严禁入口，大量摄入体内可致死。

6. 硫酸锶

硫酸锶[7759-02-6]，$SrSO_4$，分子量183.70，在自

然界中以天青石形式存在于沉积岩矿床中，也可以用人工合成的方法制造。

6.1. 性 质[32,34]

天然硫酸锶为板状晶体，呈粒状或纤维状，一般为白黄色，常带有蓝色。密度3.96g/cm³，莫氏硬度3.0～3.5，折射率1.6237。合成品为白色结晶粉末，熔点为1580℃，从约1130℃开始分解。不溶于醇。在稀酸中的溶解度比在水中小，在热浓硫酸中溶解度增加并生成酸式硫酸锶。与硫酸钠等能够生成复盐。硫酸锶在水中的溶解度见表9[35]。

表9 硫酸锶在水中的溶解度

温 度，℃	溶解度，%（重量）
5	0.0121
10	0.0129
20	0.0132
30	0.0138
40	0.0141
50	0.0135
60	0.0131
70	0.0123
80	0.0116
90	0.0115
95	0.0113

6.2. 制 法

硫酸锶可以用天青石净化法制备。如需高纯品，可在可溶性的锶盐（例如氯化锶或硝酸锶）水溶液中加入硫酸或碱金属硫酸盐，从浓溶液中最初沉淀出体积大的针状结晶含水盐，不久失水成无水盐。

6.3. 用 途

硫酸锶可用于焰火、陶瓷器、纸张等的制造。

7. 氢氧化锶

7.1. 性 质[32,36]

氢氧化锶[18480-07-4]，$Sr(OH)_2$，分子量121.64，工业上有无水物和八水物产品。无水物是白色粉末，有潮解性，熔点375℃，密度3.62 g/cm³。八水物的密度1.90 g/cm³，加热脱水可得无水物。氢氧化锶能溶于酸、氯化铵溶液中，微溶于冷水中，随着温度的提高溶解度增加。在水中的溶解度见表10。它能吸收二氧化碳形成碳酸盐或酸式碳酸盐。

表10 八水氢氧化锶在水中的溶解度[37]

温度，℃	溶解度，%（重量）	温 度，℃	溶解度，%（重量）
0	0.90	60	7.77
10	1.23	70	11.16
20	1.74	80	16.83
30	2.57	90	30.78
40	3.80	100	47.71
50	5.46		

7.2. 制 法

在水溶性锶化合物，如硫化锶、氯化锶中加入氢氧化钠进行反应，冷却结晶析出八水氢氧化锶，加热脱水可得无水氢氧化锶。

7.3. 用 途

氢氧化锶可以用来从糖蜜中分离蔗糖晶体，用于甜菜糖的精制。可用来改进干性油和油漆的干燥性。与一些有机酸反应形成锶皂，锶皂被用来制造锶润滑脂，这种润滑脂在高负荷下仍可粘附在金属表面上，可抗水，并且化学和物理性能稳定。氢氧化锶还是制造氯酸锶、铬酸锶、氯化锶、氧化锶的原料。

8. 过氧化锶

8.1. 性 质[38]

过氧化锶[1314-18-7]，SrO_2，分子量119.63，有无水物和八水物，为白色无定形粉末。无水物密度为4.56g/cm³，熔点594℃。八水物密度为1.951 g/cm³，在100℃失去结晶水。过氧化锶不溶于氨水，可溶于醇，微溶于水，在20℃的水中的溶解度为0.018g/100g。

8.2. 制 法

氧化锶的水溶液与过氧化氢作用沉淀出八水过氧化锶，再加热脱水得无水过氧化锶。

8.3. 用 途

可用于制焰火、漂白剂、医药等。

9. 氟化锶

见氟化合物 1. 无机氟化合物。

10. 氯化锶

10.1. 性 质[39,40]

氯化锶[10476-85-4]，$SrCl_2$，分子量158.54。无水物是白色六方晶系结晶，密度3.052g/cm³，熔点873℃，

有吸湿性。六水物是白色斜方晶系结晶，稍有吸潮性，加热到 61.4℃时失去四个结晶水变成二水物，继续加热到 100℃时又失去一个结晶水，再加热到 200℃时变成无水物。氯化锶微溶于酮和醇，不溶于氨，在水中的溶解度见表 11。

表 11　氯化锶在水中的溶解度[41]

温度，℃	溶解度，%（重量）	温度，℃	溶解度，%（重量）
0	30.3	60	45.0
10	32.3	70	46.2
20	34.6	80	47.5
25	35.8	100	50.2
30	37.0	120	53.0
40	39.5	140	55.6
50	42.0	160	58.5

10.2. 制　法

工业上生产氯化锶是用天青石与纯碱进行复分解得到的粗制碳酸锶与盐酸反应而得，其反应式为：

$$SrCO_3(粗制)+2HCl \longrightarrow SrCl_2+CO_2\uparrow+H_2O$$

为了提高产品纯度，可在反应过程中加少量稀硫酸和过氧化氢以便除去钡和铁等杂质。

10.3. 用　途

氯化锶可用来制造其他锶盐，是生产焰火的原料，还可用作试剂。无水氯化锶是电解法制造金属锶的原料。

11. 钛酸锶

钛酸锶 [12060-59-2]，$SrTiO_3$，分子量 183.53，为白色立方晶体，密度 5.13g/cm³，熔点 2080℃，不溶于水。

制备钛酸锶采用碳酸锶及二氧化钛混合，于 1000～1500℃下煅烧而得的固相法。

随着电子材料工业的发展，要求提供超微细粒子钛酸锶，例如多层陶瓷电容器中必须使用超微细粒子钛酸锶作为强电介质，另外电至伸缩材料、压电材料及透明陶瓷材料也要求使用超微细粒子钛酸锶。用固相法制得的钛酸锶经机械粉碎后颗粒大且粒度不均匀。最近有采用金属醇盐法合成微粒子钛酸锶者，但成本较高。据称有一种较好方法，是在强碱性水溶液中用钛化合物的水解生成物和水溶性锶盐进行反应[42]。

12. 铁酸锶

铁酸锶 [12023-91-5]，$SrO \cdot 6Fe_2O_3$。主要用于生产永久磁铁，特别适用于制造汽车工业用的小型电机的磁铁，如汽车挡风玻璃擦子和车窗起升器的小型电机用磁铁，还可用于冰箱门垫圈的磁铁。将铁酸锶与粘合剂一起熔化后挤压制成所需形状。

铁酸锶的制法一般是将三氧化二铁粉末和碳酸锶粉末在转炉内用 1000℃高温煅烧而制得[38,43]。

参考文献

[1] Bailar, J. C. et al., "Comprehensive Inorg. Chemistry", vol. I, pp. 593～594, Pergamon Press, Oxford, 1973.

[2] Week, M. E., "Discovery of the Elements", 6th ed., pp. 803～838, J. Chem. Ed., Easton, Pa, 1956.

[3] Davy, H., *Nicholson's J.*, (21), 366(1808).

[4] Mellor, J. W., "A Comprehensive Treatise on Inorg. and Theor. Chem.", vol. Ⅱ, p. 323, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1922.

[5] Emsley, J., "The Elements (Strontium)", p. 56, Clarendon Press, Oxford, 1989.

[6] U. S. Bureau of Mines, "Mineral Commodity Summaries", p. 165, January 1995.

[7] 宋月琳，世界有色金属，(5)，32～35(1994)。

[8] 汤家骞，世界有色金属，(16)，2～4(1992)。

[9] "Metals Handbook", 13th ed., vol. 2, pp. 1159～1160, ASM, The Materials Imfor. Society, 1990.

[10] "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", System Number 29, p. 563, Verlag Chemie, Weinheim Bergstr., FRG, 1964.

[11] Bohdansky, J., Shins, H. E. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 2331(1968).

[12] Hultgren, R. et al., "Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements", p. 312, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1973.

[13] Gschneidner, K. A., "Jr. Phys. Properties and Interrelationships of Metallic and Semimetallic Elements, Solid State Physics", vol. 16, p. 275, Academic Press, N. Y., 1964.

[14] Michaelson, H. B., "Handbook of Chem. and Phys.", 55th ed., p. 81, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1974.

[15] Weddeling, F. K., *J. Appl. Phys.*, **36**(1), 328(1965).

[16] Sheldon, E. A., *Acta Cryst.*, **6**, 100(1953).

[17] 同[1]，p. 608.

[18] 同[5]，p. 57.

[19] Ebler, E., *Ber*, **43**, 2613(1910).

[20] Pauling, L., "The Nature of the Chemical Bond", 3rd ed., p. 514, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960.

[21] Sanderson, R. T., "Chemical Periodicity", p. 32, Reinhald, New York, 1960.

[22] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 19, p. 48, 1968.

[23] 多洛宁著，李成宝译，《钙冶炼》，38～63 页，冶金工业出版社，北京，1960 年。

[24] Weast, R. C., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 53rd ed., B86～92, Chemical Rubber Pub., Cleveland, Ohio, 1982～1983.
[25] 化学大辞典編集委員会,"化学大辞典",5,p. 727B～728A,共立出版株式会社,東京,1960.
[26] CN--ZL 91 102557X(1991),熊尚彬、林录(天津化工研究院)。
[27] CN—ZL 91 105429·4(1991),熊尚彬、倪健才(天津化工研究院)。
[28] CPI,9348,E33,p. 142(1993).
[29] 同[25],3,p. 915A.
[30] Stephen, H., Stephen, T., "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds", no. 712, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1963.
[31] 同[25],4,p. 781A～781B.
[32] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 21, p. 768.
[33] 同[30],no. 722;no. 723.
[34] 同[25],9,p. 712A.
[35] 同[30],no. 725.
[36] 同[25],5,p26B.
[37] 同[30],no. 713.
[38] 同[25],2,p366A.
[39] 同[32],p. 767.
[40] 同[25],1,p. 1044A.
[41] 同[30],no. 715.
[42] 公開特許公報 平3—39016(1991).
[43] CPI,9014,E33,p. 115,1990.

silüyiquan

四氯乙醛 Metaldehyde

见乙醛。

silüyiwan

四氯乙烷 Tetrachloroethane

见氯代烃。

siliao he siliao tianjiaji

饲料和饲料添加剂 Feed Stuff and Feed Additives

张子仪 中国农业科学院畜牧研究所

1. **饲料** …… 216
1.1. 饲料分类 …… 216
1.1.1. 国际饲料分类法 …… 216
1.1.2. 中国饲料分类法 …… 216
1.2. 饲料原料 …… 218
1.2.1. 玉米 …… 218
1.2.2. 高粱 …… 218
1.2.3. 粟 …… 218
1.2.4. 稻谷 …… 218
1.2.5. 甘薯 …… 219
1.2.6. 木薯 …… 219
1.2.7. 大麦 …… 219
1.2.8. 小麦 …… 219
1.2.9. 大豆与大豆饼 …… 219
1.2.10. 菜籽饼 …… 220
1.2.11. 花生仁饼 …… 220
1.2.12. 棉籽饼 …… 220
1.2.13. 骨粉 …… 221
1.2.14. 酵母和单细胞蛋白 …… 221
1.2.15. 鱼粉 …… 221
1.2.16. 羽毛粉 …… 222
1.2.17. 血粉 …… 222
1.2.18. 非蛋白氮 …… 222
1.2.19. 玉米蛋白粉 …… 222
1.3. 饲料成分及营养价值 …… 223
1.3.1. 常规成分 …… 223
1.3.2. 能量 …… 223
1.3.3. 氨基酸 …… 223
1.3.4. 非营养性物质 …… 224
1.4. 抗营养因子 …… 224
1.4.1. 影响蛋白质利用的物质 …… 225
1.4.2. 降低矿物质元素溶解性的物质 …… 225
1.4.3. 使维生素、酶失活或增加营养需要量的物质 …… 225
2. **饲料工业** …… 225
2.1. 各种饲料形式 …… 225
2.1.1. 配合饲料与全价配合饲料 …… 225
2.1.2. 混合饲料 …… 226
2.1.3. 浓缩饲料 …… 226
2.1.4. 添加剂预混料 …… 226
2.1.5. 载体 …… 226
2.1.6. 颗粒饲料 …… 226
2.2. 饲料分析技术 …… 226
2.2.1. 近红外光谱分析技术 …… 226
2.2.2. 饲料质量镜检技术 …… 226
2.3. 饲料配方设计 …… 227
2.3.1. 线性规划法饲料配方设计 …… 227
2.3.2. 目标规划法饲料配方设计 …… 227
2.4. 粗饲料加工 …… 227
2.4.1. 碱化处理 …… 228
2.4.2. 氨化处理 …… 228
2.4.3. 膨化处理 …… 228
2.4.4. 酸处理 …… 228
2.5. 饲料营养价值评定 …… 228
2.5.1. 消化试验 …… 228
2.5.2. 代谢试验 …… 229
2.5.3. 氮平衡试验 …… 229
3. **饲料添加剂** …… 229
3.1. 矿物质添加剂 …… 229
3.1.1. 钙和磷 …… 229
3.1.2. 钾、钠、氯 …… 230
3.1.3. 铁 …… 230
3.1.4. 铜 …… 230
3.1.5. 锌 …… 231
3.1.6. 锰 …… 231
3.1.7. 碘 …… 231
3.1.8. 硒 …… 231
3.1.9. 钴 …… 231
3.1.10. 硫 …… 231
3.1.11. 钼 …… 231
3.1.12. 氟 …… 232
3.2. 维生素添加剂 …… 232

3.2.1. 维生素 A …… 232
3.2.2. 胡萝卜素 …… 233
3.2.3. 维生素 D …… 233
3.2.4. 维生素 E …… 233
3.2.5. 维生素 K …… 233
3.2.6. 维生素 B_1 …… 233
3.2.7. 维生素 B_2 …… 234
3.2.8. 叶酸 …… 234
3.2.9. 生物素 …… 234
3.2.10. 钢酸 …… 234
3.2.11. 泛酸 …… 234
3.2.12. 胆碱 …… 234
3.2.13. 维生素 B_6 …… 235
3.2.14. 维生素 B_{12} …… 235
3.2.15. 维生素 C …… 235
3.3. 非营养性添加剂 …… 235
3.3.1. 饲用抗生素 …… 236
3.3.2. 防霉剂 …… 237
3.3.3. 抗氧化剂 …… 238
3.3.4. 驱虫保健剂 …… 238
3.3.5. 饲用着色剂 …… 238
基本参考文献 …… 239

1. 饲 料

饲料指饲喂家畜和养殖鱼、贝等的天然的或经加工的食料。

1.1. 饲料分类

截止至20世纪90年代，世界各国的饲料分类及编码系统尚未完全统一。美国学者哈里斯（L.E.Harris，1956）根据饲料的营养特性，将饲料分成8大类，对每类饲料冠以相应的国际饲料编码（international feeds number，IFN），并应用计算机技术建立了国际饲料数据库管理系统。这一分类系统在全世界已有近30个国家采用或赞同，但多数国家采取国际饲料分类与本国生产实际相结合的方法，或按饲料来源、或按饲喂动物对象、或按本国传统习惯进行分类。

1.1.1. 国际饲料分类法

共分8大类，每类冠以相应的IFN序号。

（1）粗饲料（roughage） 饲料干物质中粗纤维含量大于或等于18%，以风干物为饲喂形式的饲料。IFN序号：1。

（2）青绿饲料（pasture-range plants and feeds green） 天然水分含量在60%以上的新鲜饲草及以放牧形式饲喂的人工种植牧草、草原牧草等。IFN序号：2。

（3）青贮饲料（silage） 以新鲜的天然植物性饲料为原料，以青贮的方式调制成的饲料。IFN序号：3。

（4）能量饲料（energy feeds） 以饲料干物质中粗纤维含量小于18%为第一条件，同时粗蛋白质含量小于20%的饲料。IFN序号：4。

（5）蛋白质补充料（protein supplements） 以干物质中粗纤维含量小于18%为第一条件，而粗蛋白质含量不低于20%的饲料。IFN序号：5。

（6）矿物质（minerals） 可供饲用的天然矿物质及化工合成无机盐类。IFN序号：6。

（7）维生素（vitamins） 由工业合成或提纯的维生素制剂，但不包括富含维生素的天然青绿饲料在内。IFN序号：7。

（8）饲料添加剂（feeds additives） 为保证或改善饲料品质、防止质量下降、促进动物生长繁殖、保障动物健康而掺入饲料中的少量或微量物质，但合成氨基酸、维生素不包括在内。IFN序号：8。

1.1.2. 中国饲料分类法

中国饲料数据库根据本国传统饲料分类法与国际饲料分类原则相结合，建立了本国的饲料数据库管理系统及分类方法。首先根据国际饲料分类原则将饲料分成8大类，然后结合中国传统饲料分类习惯分成16亚类，两者结合，迄今可能出现的类别有34类。对每类饲料冠以相应的中国饲料编码（feeds number of China，CFN），共7位数，首位为IFN，第2位、第3位为CFN亚类编号，第4位至第7位为顺序号，如6 14—0023。今后根据饲料科学及计算机软件的发展仍可拓宽。这一分类方法的特点是，用户既可以根据国际饲料分类原则判定饲料性质，又可以根据传统习惯从亚类中检索饲料资源出处，是对国际饲料分类IFN系统的重要补充及修正。

中国饲料编码各亚类如下。

（1）青绿植物类 以天然水分含量为第一条件，不考虑其部分失水状态、风干状态或绝干状态时的粗纤维含量或粗蛋白质含量是否构成粗饲料、能量饲料或蛋白质饲料的条件。凡天然水分含量不小于45%的新鲜牧草、草原牧草、野菜、鲜嫩的藤蔓、秸秧类和部分未完全成熟的谷物植株等皆属于此类。CFN亚类序号：01。可能出现的CFN类别：2-01。

（2）树叶类 有两种类型。其一是刚采摘下来的树叶，饲用时的天然水分含量尚能保持在45%以上。这种形式多是一过性的，数量不大。国际饲料分类属于青绿饲

料。另一种类型是风干后的乔木、灌木、亚灌木的树叶等，干物质中粗纤维含量不小于18%的树叶类，如槐叶、银合欢叶、松针叶、木薯叶等。国际饲料分类属于粗饲料。CFN 亚类序号：02。可能出现的 CFN 类别：1—02，2—02，4—02，5—02。

(3) 青贮饲料类　有 3 种类型。其一是由新鲜的天然植物性饲料调制成的青贮饲料，或在新鲜的植物性饲料中加有各种辅料（如小麦麸、尿素、糖蜜）或防腐、防霉添加剂制成的青贮饲料，一般含水量在 65%～75%。其二是低水分青贮饲料 (lowmoisture silage)，亦称半干青贮饲料(haylage)，用天然水分含量为 45%～55%的半干青绿植物调制而成。其三是随着钢筒青贮或密封青贮窖的普及欧美各国从 50 年代以后盛行的谷物湿贮(grain silage)，目前常见的是以新鲜玉米、麦类籽实为主要原料的各种类型的谷物湿贮，其水分约在 28%～35%，从其营养成分的含量看，符合国际饲料分类中的能量饲料标准，但从调制方法分析又属于青贮饲料，在国际饲料分类中无明确规定。CFN 亚类序号：03。可能出现的 CFN 类别：3—03。

(4) 块根、块茎、瓜果类　天然水分含量不小于 45%的块根、块茎、瓜果类，如胡萝卜、芜菁、饲用甜菜、落果、瓜皮等。这类饲料脱水后的干物质中粗纤维和粗蛋白质含量都较低。CFN 亚类序号：04。可能出现的 CFN 类别：2—04（鲜喂），4—04（干喂，如甘薯干、木薯干等）。

(5) 干草类　人工栽培或野生牧草的脱水或风干物。饲料的水分含量在 15%以下（霉菌繁殖水分临界点）。水分含量在 15%～45%的干草罕见，多属半成品或一过性。有 3 种类型。第一类，干物质中的粗纤维含量不小于 18%，属于粗饲料；第二类，干物质中粗纤维含量小于 18%，而粗蛋白质含量也小于 20%，属于能量饲料；另有一些优质豆科干草，如苜蓿或紫云英，干物质中的粗蛋白质含量不小于 20%，而粗纤维含量又低于 18%，按国际饲料分类原则应属于蛋白质饲料。CFN 亚类序号：05。可能出现的 CFN 类别：1—05，4—05，5—05。

(6) 农副产品类　农作物收获后的副产品，如藤、蔓、秸、秧、荚、壳等。已知有 3 种类型。干物质中粗纤维含量不小于 18%者，属于国际饲料分类中的粗饲料。干物质中粗纤维含量小于 18%，或干物质中粗纤维含量小于 18%而粗蛋白质含量不小于 20%者，按国际饲料分类原则分别属于能量饲料或蛋白质补充料。CFN 亚类序号：06。可能出现的 CFN 类别：1—06，4—06，5—06。

(7) 谷实类　粮食作物的籽实中除某些带壳的谷实外，粗纤维、粗蛋白质的含量都较低，在国际饲料分类中属于能量饲料，如玉米、稻谷等。CFN 序号：07。可能出现的 CFN 类别：4—07。

(8) 糠麸类　干物质中粗纤维含量小于 18%，粗蛋白质含量小于 20%的各种粮食的加工副产品，如小麦麸、米糠、玉米皮、高粱糠等，在国际饲料分类中属于能量饲料。粮食加工后的低档副产品或在米糠中人为掺入没有实际营养价值的稻壳粉等，其中干物质中的粗纤维含量多大于 18%，按国际饲料分类原则属于粗饲料，如统糠、生谷机糠等。CFN 亚类序号：08。可能出现的 CFN 类别：1—08，4—08。

(9) 豆类　豆类籽实可供作蛋白质补充料。但也有个别豆类的干物质中粗蛋白质含量在 20%以下，如广东的鸡子豆和江苏的爬豆，属于能量饲料。干物质中粗纤维含量不小于 18%者罕见。CFN 亚类序号：09。可能出现的 CFN 类别：5—09，4—09。

(10) 饼粕类　干物质中的粗纤维含量不小于 18%的饼粕类，即使其干物质中粗蛋白质含量大于或等于 20%，按国际饲料分类原则仍属于粗饲料类，如有些多壳的葵花籽饼及棉籽饼，还有一些低蛋白质、低纤维的饼粕类饲料，如米糠饼、玉米胚芽饼，则属于能量饲料。CFN 亚类序号：10。可能出现的 CFN 类别：1—10，4—10，5—10。

(11) 糟渣类　干物质中粗纤维含量大于等于 18%者，归入粗饲料。干物质中粗蛋白质含量低于 20%但粗纤维含量也低于 18%者，属于能量饲料，如粉渣、醋渣、酒渣、甜菜渣、饴糖渣中的一部分皆属于此类。干物质中粗蛋白质含量不小于 20%而粗纤维含量又小于 18%者，在国际饲料分类中属于蛋白质补充料，如啤酒糟、饴糖渣、豆腐渣，尽管这类饲料的蛋白质、氨基酸利用率较差，但根据国际饲料分类原则仍属于蛋白质补充料。CFN 亚类序号：11。可能出现的 CFN 类别：1—11，4—11，5—11。

(12) 草籽树实类　干物质中粗纤维含量在 18%以下者，属于粗饲料。干物质中粗纤维含量在 18%以下而粗蛋白质含量小于 20%者，属于能量饲料，如稗草子、沙枣等。但也有干物质中粗纤维含量在 18%以下而粗蛋白质含量不小于 20%者，罕见。CFN 亚类序号：12。可能出现的 CFN 类别：1—12，4—12，5—12。

(13) 动物性饲料类　来源于渔业、畜牧业的饲料及加工副产品。按国际饲料分类原则，干物质中粗蛋白质含量不小于 20%者，属于蛋白质补充料，如鱼、虾、肉、骨、皮、毛、血、蚕蛹等。粗蛋白质及粗灰分含量都较低的动物油脂类，属于能量饲料，如牛脂、猪油等。粗蛋白质含量及粗脂肪含量均较低、以补充钙磷为目的者，属于矿物质饲料，如骨粉、蛋壳粉、贝壳粉等。CFN 亚类序号：13。可能出现的 CFN 类别：4—13，5—13，6—13。

(14) 矿物质饲料类　可供饲用的天然矿物质，如白云石粉、大理石粉、石灰石粉等，但不包括骨粉、贝壳粉等来源于动物体的矿物质及化工合成或提纯的无机物。

CFN 亚类序号：14。可能出现的 CFN 类别：6—14。

(15) 维生素饲料类 由工业提纯或合成的饲用维生素，如胡萝卜素、硫胺素、核黄素、烟酸、泛酸、胆碱、叶酸、VA、VD、VE 等，但不包括富含维生素的天然青绿多汁饲料。CFN 亚类序号：15。可能出现的 CFN 类别：7—15。

(16) 添加剂及其他 为了补充营养物质，提高饲料利用率，保证或改善饲料品质，防止饲料质量下降，促进生长繁殖、动物生产，保障动物的健康而掺入饲料中的少量或微量营养性及非营养性物质，如防腐剂、促生长剂、抗氧化剂、饲料粘合剂、驱虫保健剂、流散剂及载体等。随着饲料科学研究水平的不断提高，凡出现不符合上述01～15亚类的分类原则者皆暂归入此类。CFN 亚类序号：16。可能出现的 CFN 类别：8—16。

1.2. 饲料原料

1.2.1. 玉 米

玉米系禾本科玉米属一年生草本作物（*Zea mays L.*），又名玉蜀黍、苞谷、苞米、苞芦等。20世纪90年代初期中国玉米总产量约占全世界玉米总产量480Mt的1/5弱，居世界第2位。在中国粮食作物中，玉米产量仅次于水稻及小麦而居杂粮之首。

玉米籽实经加工后可得淀粉、种皮、粗粉、精粉、胚芽、胚芽饼、玉米胚芽油、玉米蛋白粉、玉米蛋白饲料等产品。

营养特性 玉米籽实中含粗脂肪约4%，主要存在于玉米胚芽中，在谷实类中属脂肪含量较高的一种；淀粉含量可达70%以上，主要存在于胚乳中；而粗纤维含量则很低。根据国际饲料分类原则，属能量饲料。玉米中的蛋白质含量低，质量也差，特别是缺少赖氨酸、蛋氨酸、色氨酸等畜禽必需氨基酸，因此在配制日粮时需用饼粕、鱼粉或合成氨基酸加以调配。玉米籽实中所含各种矿物质微量元素也大部分不能满足猪、鸡的营养需要。

1.2.2. 高 粱

高粱系禾本科高粱属一年生草本植物（*Sorghum vulgare Dears*），又名蜀黍、茭子。20世纪90年代初期全世界高粱总产量约60Mt，中国年产量约占全世界产量的1/10，居第4位。

营养特性 高粱中含有约70%的碳水化合物及3%～4%的脂肪，按国际饲料分类原则属能量饲料，在谷实类中有效能值仅次于玉米。但高粱和其他谷实类一样，不仅蛋白质含量低，同时所有必需氨基酸含量都不能满足畜禽的营养需要。高粱中含有约0.2%～0.5%的单宁，属于抗营养因子，影响蛋白质的吸收利用。

1.2.3. 粟

粟系禾本科粟属一年生草本植物（*Setaria italica Beauv.*），脱壳前称为谷子，脱壳后称为小米。在中国粟的总产量约占粮食作物总产量的1%。

粟在加工成为小米的过程中生成谷糠，主要由种壳、种皮组成，因加工程序不同，谷糠的质量变化很大。小米约含粗蛋白质11%、粗脂肪4%，另外还含有较丰富的胡萝卜素、B族维生素及维生素E，具有营养丰富、食味香美等优点。除作食用外，也是传统的观赏鸟类饲料。

营养特性 粟中约含粗蛋白质10%，与麦类的蛋白质含量相似。粟带壳及种皮，粗纤维约含7%，在谷实类中偏高。约含3%以上的粗脂肪，是含脂量较高的谷实类之一。

1.2.4. 稻 谷

稻谷系禾本科稻属一年生草本植物（*Oryza sativa L.*）。20世纪90年代初期全世界稻谷总产量约为520Mt，中国产量约占2/5，居世界首位。

稻谷去壳后剩颖果，俗称“糙米”，糙米去米糠为精白米。在加工过程中生成一部分碎米，每100kg稻谷经机械加工后约产出稻壳20～25kg，糙米70～80kg，碎米约2～3kg。糙米在加工成大米时主要副产品是米糠，又称米皮糠、玉糠、细米糠等。糙米由皮层、胚乳和胚3部分组成。而皮层则由果皮、种皮、外胚乳和糊粉层组成，这4部分成为糙米的糠层；果皮和种皮称为外糠层；外胚乳和糊粉层称为内糠层。碾米时，在大多数情况下，糙米皮层及胚的部分被分离成为米糠。

米糠中含脂肪约15%～17%，经过压榨脱脂或溶剂脱脂后可得米糠饼或米糠粕，米糠饼的残脂率约9%，米糠粕的残脂率约2%。米糠中含不饱和脂肪酸较多，易氧化变质，榨油后虽然含油量减少，作为饲料的有效能值下降，但便于运输，还可以防止温湿季节霉坏变质。脱脂米糠的微观结构呈多孔状，可用作饲料添加剂的载体。

营养特性 稻谷食用或饲用前均需脱壳。有些饲养技术落后的地区也有不分离稻壳与糙米而将稻谷直接粉碎用于饲料，但大量试验证明，稻壳中仅含3%的粗蛋白质，40%以上系粗纤维，无实际营养价值。稻谷中含有约8%的粗蛋白质、60%以上的无氮浸出物及约8%的粗纤维，如不脱壳，在能量饲料中属中低档谷物。碎米中的氨基酸含量变化较大，即使含量较高的碎米，其中所有氨基酸亦均不能满足畜禽的需要。米糠是一种蛋白质含量较高的糠麸类能量饲料，但其蛋白质质量较差，除赖氨酸外均不能满足猪、鸡的营养需要。米糠中含有丰富的磷、铁和锰，但缺铜、钙，特别是在其总磷量中80%以上是植酸磷，这是一种抗营养因子，直接制约各种矿物质元素的吸收利用。米糠中不饱和脂肪酸含量较高，不易久存。

1.2.5. 甘 薯

甘薯系旋光科甘薯属蔓生一年生或多年生草本植物（*Ipomoea batatas Lam.*），又名白薯、红薯、山芋、红苕、地瓜、番薯、蕃茨等。20 世纪 90 年代初期全世界总产量约 130Mt（鲜薯），中国是主要的薯类粮食作物之一。

营养特性　以品质及其用途分类，可分为高淀粉品种、副食用品种及茎叶用品种。

高淀粉品种一般含干物质 2.7%，高者可达 33%。干物质中含淀粉 40%，但粗蛋白质仅 4%，不及玉米的一半，其中必需氨基酸的含量均远不能满足畜禽的需要，有效能值含量高，在配合饲料中可部分或全部代替玉米。甘薯中矿物质及微量元素含量都很低，但地区间的差异十分明显，可以作为衡量各种微量元素富集程度的标志性作物。

副食品品种中，糖、胡萝卜素含量均较高，质地细嫩，但总产量及干率均较低。

茎叶用品种的甘薯叶及叶柄中富含蛋白质、维生素及各种矿物质。甘薯叶干物质中的粗蛋白质含量多在 20%以上，属蛋白质补充饲料。但茎中含量则明显较低，与一般秸秆中的含量相似。甘薯藤顶端的蛋白质含量比其下半部茎部中的粗蛋白质含量约高两倍，制成草粉可作为蛋白质及维生素的补充饲料。甘薯的地上部分与地下部分几乎相等，是不可忽视的饲料资源。

1.2.6. 木 薯

木薯系大戟科木薯属多年生亚灌木或小乔木（*Manihot esculenta Crantz.*），又称树薯、树蕃薯。20 世纪 90 年代初期全世界木薯总产量以鲜重计约为 150Mt，中国种植面积约为 400000h，全国鲜木薯总产量可达 5Mt。

营养特性　鲜木薯含水量为 53%～60%，在晒干后木薯干含水量为 9%～14%。木薯干中含无氮浸出物 78%～88%、粗蛋白质 1.4%～4.1%、粗脂肪 0.2%～1.3%，属能量饲料。蛋白质含量低，不能满足猪鸡的营养需要量。

有毒成分　木薯块根中含有生氰葡萄糖苷，在酶的作用下，可生成剧毒性的氢氰酸。氢氰酸含量为 15～400mg/kg，皮层部比肉质部的含量约高 4～5 倍。为此，在实际饲用或食用时尤其应注意皮层部分的去毒处理。在沸水中煮沸 15min 可降低毒性 95%以上。

1.2.7. 大 麦

大麦系禾本科玉米属一年生草本作物（*Holdum sativum Jess.*），通称大麦，系皮大麦（或稃大麦）和裸大麦（亦称青稞）的总称。20 世纪 90 年代初期全世界大麦总产量约为 180Mt，中国约为 65Mt。

将裸大麦炒熟、磨粉、用奶茶调食，称为“糌粑”，是中国藏族人民的主要粮食，也是酿制青稞酒的主要原料。

营养特性　裸大麦粗蛋白质含量高于皮大麦。大麦中的粗纤维含量都高于玉米，与小麦近似，而皮大麦则仅次于稻谷、谷子等。从常规饲料成分看，都表现出了能量饲料的特点。但皮大麦的有效能值比裸大麦低。

1.2.8. 小 麦

小麦系禾本科麦属一年生或二年生草本植物（*Triticum sativum Lam.*）。20 世纪 90 年代初期全世界小麦总产量约 550Mt，中国的总产量近 100Mt，居世界首位。

小麦籽实（颖果）由麦皮（籽实皮）、胚（胚芽）、胚乳等部分组成，其中胚乳约占籽实的 83%，胚芽约占 2.5%，其余部分约占 14.5%。在小麦制粉过程中，可以生成精粉、标准粉、次粉及小麦麸等不同档次的产品或副产品。由于果皮含粗纤维较多，不易消化吸收；而胚中富含脂肪，影响小麦粉的色泽及烘焙品质；糊粉层灰分高，会增加小麦粉中灰分含量，降低档次。

小麦麸俗称麸皮，是以小麦籽实为原料加工面粉后的副产品之一。一般由胚乳制成，而标准粉则除胚乳外还混有部分糊粉层和内、外胚乳层。所以，在小麦原料相同的情况下，生产精白面粉时其副产品小麦麸较多，即出麸率高，生产标准面粉时则出麸率相对较低。有时在用小麦制精白面粉后，再用其副产品生产一部分次粉，这时所产小麦麸与相对应的副产品原料比较，则出麸率更高。一般情况下，小麦总的出麸率约在 10%以上。

次粉又称黑面、黄粉、下面或三等粉等，是以小麦籽实为原料磨制各种面粉后获得的副产品之一。之所以称做“次粉”，是指提供人食用时口感差，并非营养价值低之意。次粉与小麦麸同是面粉加工副产品，由于加工工艺、制粉程度、出麸率不同，次粉的内容变化很大。

营养特性　小麦中含粗蛋白质约 14%，最高可达 16%，最低为 11%，在谷实类中其蛋白质含量仅次于大麦，但从蛋白质质量分析则所有必需氨基酸含量都较低，特别是赖氨酸、含硫氨基酸、色氨酸等限制性必需氨基酸含量都在猪、禽需要量以下。小麦的粗纤维含量较低，有效能值仅次于玉米，在能量饲料中属高档配合饲料原料。小麦中的矿物质微量元素在谷实类中尚属含量较高的品种，优于玉米；含磷量中约一半是植酸磷，亦需考虑其抗营养的作用。小麦麸在能量饲料中属于粗蛋白质含量较高的一种，约含 15%，有时粗蛋白质含量可达 18%以上，与米糠近似，但其质量较差，除胱氨酸、色氨酸略高于米糠外，所有氨基酸含量都低于糠麸类中同类氨基酸的含量，也都不能满足猪、鸡的营养需要。

1.2.9. 大豆与大豆饼

大豆系双子叶植物纲豆科大豆属一年生草本植物

(*Glycine max L.*)。20世纪90年代初期全世界大豆总产量约100Mt，中国总产量约占全世界总产量的1/10，居世界第2位。

以大豆为原料取油后的副产品为大豆饼(粕)。由于取油工艺不同，通常将用压榨法或先榨法取油后的副产品称为大豆饼，而将用浸提法或预压浸提法取油后的副产品称为大豆粕。过去曾认为大豆饼为熟豆饼，而将大豆粕误认为是生豆饼，事实上饼或粕的生或熟取决于其加工过程中的加热温度与加热时间，与饼粕的概念无关。

用浸提法取油可比压榨法多取油4%～5%，而且残脂少，易于保存，因此近年来除了边远地区外土法先榨或机械压榨法逐步为浸提法所取代。

营养特性　大豆中约含35%的粗蛋白质、17%的粗脂肪，因此有效能值也较高，不仅是一种蛋白质饲料，同时在调配肉鸡料或仔猪料时也可作为高能量饲料利用。根据国际饲料分类准则，大豆属于蛋白质补充料，其氨基酸组成也属于上品，赖氨酸含量在豆类中居首位。大豆饼中残脂约为5%～7%，大豆粕中残脂约为1%～2%，因此前者比后者的有效能值及粗蛋白质含量均较低。同样，大豆饼中的氨基酸含量也低于同条件、同级的大豆粕。大豆饼(粕)中含有多种必需氨基酸，所以作为优质蛋白质饲料被广泛利用。

有毒成分　生大豆中含有胰蛋白酶抑制因子，具有抑制蛋白质消化水解、同时还可能引起胰腺机能亢进等副作用。胰蛋白酶抑制因子具有热不稳定性，100℃下加热10min，其活性降至最低点。此外，生大豆遇水，在适当的pH值及温度条件下会生成脲酶，将大豆中的含氮化合物迅速分解成氨，从而会引起氨中毒。加热可以使脲酶钝化。为此，大豆、黑大豆及其加工副产品均不宜生喂。

1.2.10. 菜籽饼

菜籽饼是油菜籽经加温压榨或浸提分离出油脂后的残留物。油菜系十字花科一年生或二年生草本油料作物和蜜源作物，有芥菜型(又称东方型)、白菜型(又称波兰型)和甘蓝型(又称阿根廷型)3类。20世纪90年代初期全世界总产量约为27Mt。中国的菜籽总产量一直居世界首位，90年代初期年产约6Mt。

油菜籽的出油率受品种、加工工艺制约，一般平均出油率为33%～35%，平均出饼率在55%～57%。20世纪90年代初期中国的菜籽饼的总产量约为3.8Mt，实际用于饲料的量约占一半，随着脱毒技术的改进，这一比例逐年增加。

菜籽的取油工艺主要有3种类型，即动力螺旋压榨法、预压浸提法及土法先榨法。随着取油工艺的不断革新，后两者逐步被前者取代。

营养特性　菜籽饼中约含粗蛋白质35%～36%，菜籽粕中约含37%～39%，粗纤维含量两者均较多，约为12%～13%，所以有效能值也较低，有些菜籽饼粕的干物质中粗纤维含量高达18%以上，按照国际饲料分类原则属于粗饲料。菜子饼(粕)中含有较多的赖氨酸，约超出猪、鸡需要量的1倍，含硫氨基酸、色氨酸、苏氨酸等必需氨基酸也都能基本满足猪、鸡的营养需要量。菜子饼(粕)中富含铁、锰、锌、硒，但缺铜，其总磷含量中约有60%以上是植酸磷，不利于矿物质微量元素的吸收利用，饼制配方时应采取补充措施。

有毒成分　菜籽饼中的有毒有害物质主要是由油菜籽中所含的硫葡萄糖甙酯类(glucosinolates，GS)生成，GS分布于油菜籽的柔软组织中。此外，在取油工艺中的GS在油菜籽中的芥子酶(myrosinase)的作用下生成各种有毒有害物质。油菜籽中的有毒有害成分的生成受到许多生成条件的制约，情况十分复杂，到目前为止还没有能够找到有把握而且经济实用的脱毒工艺。过去在生产上曾提出过种种脱毒方法，如坑埋法、水浸法、加热钝化法、酶法、有机溶剂浸提法、微生物发酵法、铁盐处理法等，所有方法都是在严格控制原料、生产工艺的特定条件下取得效果。

1.2.11. 花生仁饼

花生仁饼是以脱壳的花生果为原料经取油后的副产品。花生(*Peanuts guoundnuts*)系豆科一年生草本植物(*Arachis lypogaca L.*)，又称落花生、长生果。20世纪90年代初期全世界带壳花生果产量约为23Mt，中国总产量约占1/5强，居第2位。

花生脱壳取油的工艺可分浸提法、机械压榨法、预压浸提法及土法先榨法4大类。土法先榨及机械压榨取油后的副产品称为花生饼，经预压-有机溶剂浸提或直接有机溶剂浸提取油后的副产品称作花生粕。一般出油率为35%(27%～43%)，出饼率为65%。

营养特性　花生仁饼和花生仁粕中的粗蛋白含量分别约45%和48%，高于豆饼中的含量约3～5个百分点。但从蛋白质的质量分析，则不如豆饼，如赖氨酸含量仅为豆饼的一半，除精氨酸的含量较高外，其他必需氨基酸的含量均低于豆饼。不带壳的花生饼中粗纤维的含量一般在4%～6%之间，但在实际压榨过程中很难控制到花生原料中绝对地不带壳。花生壳中含有将近60%的粗纤维。

1.2.12. 棉籽饼

棉籽饼是以棉籽为原料经脱壳、去绒或部分脱壳、再取油后的副产品。棉属双子叶植物，锦葵科一年生草本或多年生灌木(*Malvaceae gossypuium L.*)。20世纪90年代初期全世界总产量约为60Mt，中国皮棉总产量约4～5Mt，居世界首位。90年代初期中国棉子饼粕的生产总产量在3.3～4.2Mt左右。

每100kg带籽的棉花（通称籽棉）约可出棉花（又称皮棉）37kg，所以按皮棉产量的1.7倍（63∶37）计算，即可估计出棉籽的产量。每1kg棉籽约含棉绒100g、杂质80g、壳330g、油150g，总计约660g，其余340g应为"无脂棉仁"，即棉籽饼产量的近似理论值。但实际生产中棉籽饼（或粕）均含有不同比例的残脂、残绒及残壳及杂质，因此从近期中国的取油工艺分析，每生产1t棉花大约可生成棉籽饼（粕）500～530kg。

营养特性　目前中国从棉籽中取油有3种方式：大部分是机榨法，其次是预压浸提法，在农村仍保留少量土法夯榨。机榨的棉籽饼中的残脂率约为6%，而预压浸提法中的残脂率多在1%左右；前者风干物中粗蛋白质约含38%，后者约含40%。土法夯榨棉籽饼的质量受含壳量的影响，养分含量变化很大，粗蛋白质含量可在20%～30%，其中粗纤维含量高达10%以上者属粗饲料。在3类饼粕中以土法夯榨的棉籽饼质量最差，螺旋机榨棉籽饼与预压浸提棉籽粕中的氨基酸含量无明显差异。

有毒成分　一般棉籽仁中含有大量的色素腺体，其中含有对动物有害的棉酚（gossypol）。棉酚是一种不溶于水而溶于有机溶剂的黄色聚酚色素，有游离型棉酚和结合型棉酚两种。在棉籽饼粕中一部分游离棉酚与氨基酸结合成结合型棉酚，毒性较小，但游离型棉酚则损害生殖系统的机能。对棉酚的耐受力，猪比鸡低，幼小动物比成年动物低。棉酚在反刍动物瘤胃中可被瘤胃微生物分解，在成年牛、羊配合饲料中的含量可允许到500mg/kg，可比猪、鸡放宽几倍至十几倍。

棉籽油及棉子饼的残油中均含有约1%～2%的环丙烯类脂肪酸，它可以加重棉酚引起的蛋黄变褐、变硬，并使蛋白呈粉红色，在饲料中含量超过30mg/kg时，或加热后，呈海绵状的所谓"海绵蛋"。因此，棉籽饼粕中的残油过多也是不利因素，一般应控制日粮中的残油量在0.1%以下方可不影响鸡蛋品质。

棉酚可与硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）中的铁离子（Fe^{2+}）络合，形成难于被动物吸收的复合物，从而可以钝化其毒性。游离棉酚与铁离子的结合比例约为1∶1（摩尔），由于水合硫酸亚铁中的Fe^{2+}含量为20.1%，所以把按棉酚含量5倍重量的硫酸亚铁加到饲料中，即可达到缓解毒性的效果。

1.2.13.　骨　粉

骨粉是家畜的骨骼经脱脂、脱胶、灭菌、干燥、粉碎后的粉状饲料，呈灰白色，稍具加工后的肉腥味，密度0.83kg/dm³。按加工方法不同，可以分为煮骨粉、蒸骨粉、脱胶骨粉、焙烧骨粉（骨灰）和骨炭。用各种工艺制成的骨粉中以煮骨粉蛋白质含量最高，其中粗灰分及钙磷含量呈反比。焙烧骨粉中约含钙34%～36%，磷14%～16%。脱胶骨粉中的钙、磷含量约比焙烧骨粉低1～2个百分点。

营养特性　骨粉是家畜的优良矿物质补充料，是钙、磷和微量元素的重要原料，其含钙量大约是含磷量的2倍。与其他磷来源不同，不含对家畜有害的氟，是最安全的磷源。与以磷酸二钙的相对生物学效价为100相比，蒸骨粉为90～100，一般骨粉为87，而废骨炭仅为84。

1.2.14.　酵母和单细胞蛋白

单细胞蛋白（single-cell protein，SCP）是单细胞或具有简单构造的多细胞生物的菌体蛋白的统称。目前可供作饲料用的SCP微生物有酵母、真菌、藻类及非病源性细菌4大类。

酵母（菌）中常用的有酵母属（*Saccharopyces*）、球拟酵母属（*Torulopsis*）、假丝酵母属（*Candida*）、红酵母属（*Rhodolorula*）、圆酵母属（*Torula*）等，这类SCP中约含粗蛋白质45%～60%、赖氨酸5%～7%、蛋氨酸和胱氨酸2%～3%，和鱼粉含量相近，但适口性差，生物学效价也不如鱼粉。

真菌中常用的有地霉属（*Geotrich*）、曲霉属（*Aspergillus*）、根霉属（*Rhizopus*）、木霉属（*Trichoderma*）、镰刀菌属（*Fusarium*）和伞菌目（*Agaricalus*）的霉菌等。除去培养基质后的SCP的营养价值和酵母SCP相似。

藻类中常用的有小球藻属（*Chlorella*）、栅列藻属（*Scenedesmas*）和螺旋藻属（*spirulina*）等。分离培养基或培养液后的藻类SCP中约含粗蛋白质40%～50%、脂肪10%～20%，不仅是优质饲料，且可供食用，早已被航天研究工作者所青睐。但生产成本高，尚难实用。

非病原性细菌中常见的有芽孢杆菌属（*Bacillus*）、甲烷极毛杆菌属（*Methanomonas*）、氢极毛杆菌属（*Hydrogenomonas*）以及放线菌属（*Actinomyces*）中的分枝杆菌（*Mycobacterium*）、诺卡氏菌（*Nocardia*）、小球菌（*Micrococcus*）、甲基极毛杆菌（*Methylomonas*）等。

营养特性　单细胞蛋白产品中都含有约80%的粗蛋白质，氨基酸组成也比较全面。

1.2.15.　鱼　粉

鱼粉是用一种或多种鱼类为原料，经去油、脱水、粉碎后的高蛋白质饲料。20世纪80年代初期全世界总产量约6.2Mt，中国产量很少，正规鱼粉不足100kt。

鱼粉主要有4类产品。

（1）全鱼粉　将整鱼经过蒸煮去油后，再将鱼浸汁脱水、与脱脂鱼粉混合而成的鱼粉。粗蛋白质含量多在60%左右。

（2）鱼膏　将鱼类内脏加酶处理，离心分离去油，再将水解液浓缩而成鱼浸膏；或是将整鱼在80℃左右蒸煮，将固形物分离作鱼粉原料，而将浸液浓缩后作鱼浸膏。粗蛋白含量多在40%～55%。

(3) 鱼粉 鲨鱼去油,去浸汁,干燥,粉碎后的产品。含粗蛋白质50%～65%不等。

(4) 杂鱼粉 将小杂鱼、虾、蟹以及鱼头、尾、鳍、内脏等干燥粉碎后的产品。含粗蛋白质45%～55%不等。

营养特性 全鱼粉及鱼粉是一种极好的高蛋白质补充料,但其营养成分变化较大,规格也很多,美国一般按粗蛋白质含量分为55%～60%、60%～65%、65%以上3个档次,含赖氨酸4%～6%、含硫氨基酸2%～3%、色氨酸0.6%～0.8%,含铁、锌、钙、磷较多,但锰、铜含量较低,钠、氯含量过高者系掺盐鱼粉。鱼浸膏中含水分约50%、粗蛋白质30%、赖氨酸1.5%,含硫氨基酸、色氨酸含量等均低于鱼粉,含铁、硒较多。

1.2.16. 羽毛粉

羽毛粉是以净化消毒的家禽羽毛为原料,经蒸煮、酶水解或膨化等工艺处理而成的粉状动物性蛋白质补充饲料。每羽成年鸡可得风干羽毛80～150g,是体重的4%～5%。20世纪90年代初期中国禽类总饲养量约为25亿只,可供开发的羽毛资源量约为200kt。

羽毛是禽类的被覆组织,是由上皮组织分化而来的高度角质化了的上皮组织。羽毛蛋白质中85%～90%为角蛋白质,属于硬蛋白类。羽毛蛋白质结构坚固,不易被消化酶水解,因此,未经加工的羽毛蛋白质对动物几乎没有营养价值。

羽毛粉的生产加工方法有高温高压蒸煮法、酶解法和膨化法3类。

营养特性 羽毛粉中约含粗蛋白质80%～85%,含硫氨基酸含量可达8.8%,粗脂肪2%,粗灰分6%,总氨基酸含量可高达80%左右。但必需氨基酸中赖氨酸、色氨酸、限制性氨基酸含量低,而且生物学利用率也较差,各种氨基酸消化率为60%～80%,比鱼粉约低15～25个百分点。特别是必需氨基酸中赖氨酸、蛋氨酸的消化率较低。

在配料时应取其含硫氨基酸之长,克服其氨基酸组成不平衡的缺点,加以合理利用。

1.2.17. 血 粉

血粉是以畜、禽血液为原料经脱水加工而成的粉状动物性蛋白质补充饲料。猪血液占活体重的4.6%～5.0%,牛、羊血液占活体重的3.5%,禽血占活体重的3.9%。按中国20世纪90年代初期的家畜、家禽数计,每年估计可产出畜、禽血液16.0Mt,全部利用可生产血粉2.5Mt,但实际血粉产量不足100kt,潜力极大。

利用全血生产血粉的方法有蒸煮法和喷雾干燥法两类。

营养特性 畜禽血液中约含干物质18%,其干物质中含粗蛋白质(氮×6.25)在90%以上,含赖氨酸、含硫氨基酸1.7%,色氨酸1.1%,比鱼粉高出1～2倍。但总的氨基酸组成极不平衡,亮氨酸是异亮氨酸的10倍以上,与花生饼、棉子饼配合可以相得益彰。经过勾兑的含血粉饲料的氨基酸利用率与鱼粉相似,但血粉自身的氨基酸利用率则在60%左右,不如豆饼。

1.2.18. 非蛋白氮

非蛋白氮是饲料粗蛋白质中除去真蛋白质以外的非蛋白质形态的含氮化合物的总称,又称非蛋白态氮,包括游离氨基酸、酰胺类、蛋白质降解的含氮化合物、尿素、氨以及铵盐等简单含氮化合物。反刍家畜体内的瘤胃微生物可利用非蛋白氮充作廉价的氮源,将非蛋白氮在瘤胃内通过瘤胃微生物转变为菌体蛋白,然后在后消化道内酶解,被反刍家畜消化利用。常用于饲料的非蛋白氮有人工合成的尿素、缩二脲、异亚丁基二脲等,磷酸氢二铵、碳酸铵、醋酸铵甚至硫酸铵、氨水等,在专家的指导下利用方法得当,也可作为非蛋白氮源利用。

非蛋白氮的利用方式主要有:

(1) 用液氨、碳酸铵或尿素水溶液喷撒在粗饲料上,密封使之氨化后饲喂。

(2) 调制青贮饲料时加入密封。

(3) 与精料混合均匀后直接饲喂。

(4) 制成非蛋白氮饲料舔砖。

(5) 制成非蛋白氮与糖蜜、矿物质饲料混合的液体补充料,供放牧家畜采食。

(6) 与羧甲基纤维素钠、淀粉质饲料等挤压成条型尿素饲料,加入精料中饲喂。

1.2.19. 玉米蛋白粉

玉米蛋白粉是制取淀粉时将玉米籽实脱胚芽、粉碎、水选的脱水副产品,又名玉米面筋粉、玉米麸质粉等。

淀粉是食品、医药工业中的重要原料,每100kg玉米脱胚芽筛取淀粉后可生产淀粉60～68kg,玉米蛋白粉约4.5kg,玉米油3kg,玉米胚芽饼3.2kg,玉米蛋白饲料20kg。中国20世纪90年代初期淀粉年产量约1.3Mt,其中80%是以玉米为原料,每年产出玉米蛋白粉不足100kt。

营养特性 玉米蛋白粉的营养组成与淀粉生产工艺有关,一般淀粉收率大,则玉米蛋白粉中的蛋白质含量较高。通常,玉米蛋白粉中粗蛋白质含量为64%,可变动于56%～70%,比玉米高出6%～7%,赖氨酸、含硫氨基酸、色氨酸等必需氨基酸含量分别比玉米含量高出5倍以上。

玉米蛋白粉中的蛋白质质量与其原料玉米中的蛋白质相比,用作猪、鸡饲料时氨基酸消化、代谢率高达85%,可与优质大豆粕、鱼粉相媲美,但亮氨酸与异亮氨

酸比例相差悬殊，在实际设计饲料配方时应作调整，总与同类型的血粉配伍。

用黄玉米制做的玉米蛋白粉含有大量的类胡萝卜素，可改善粉料或颗粒料的感官性状及色泽，对蛋黄有着色效果。

玉米蛋白粉的微观结构多皱褶，亦可供制作饲料添加剂的载体。

1.3. 饲料成分及营养价值

饲料成分从其化学结构及功能考虑，通常分为能量、蛋白质、矿物质及维生素 4 大类。饲料营养价值是指饲料中的营养物质进入动物机体后作用于正常代谢机制最终点的效益。两者有相同的一面，但又是完全不同的两个概念，前者一般用化学手段进行分析，而后者必须通过生物学试验进行评定。通常用生物学效价（biological value）表示，它包括消化、代谢、吸收、同化、可利用性、转化等许多层次。由于研究的目的、对象、手段以及研究者对最终点效益的涵义解释不一，从而又给生物学效价带来多重涵义。表示生物学效价的形式可概括为绝对效价和相对效价两大类，前者以食入量与排出量之差为基础求出，而后者则以参照养分为基础求出。

1.3.1. 常规成分

（1）粗蛋白质　常用于表示饲料中蛋白质含量的一种指标。一般饲料中含氮化合物中的总氮量乘以 6.25 的积来表示。因蛋白质中含氮约 16%，因此将饲料的含氮量乘以 6.25 即被视为其蛋白质的含量。这种方法测出的蛋白质含量只是一个近似值。常用凯氏法测定，市售仪器品种繁多，原理概同。

（2）粗脂肪　饲料中可溶于无水乙醚的一组成分。粗脂肪中除包括脂肪外还含有有机酸、蜡质、色素和类脂质。常规饲料分析采用索氏（Soxhlet）脂肪提取器测定。近年来，这种仪器改进很大，但主要的部件还是冷凝管、回流浸提器（或淋式浸提器）和接受瓶 3 部分。

（3）粗纤维　饲料有机物中不溶于稀酸、稀碱、乙醇、乙醚的无灰残留物的总称，其中有植物性纤维素、半纤维素、木质素、果胶以及动物性的甲壳素（chitin）等。它是饲料中较难被家畜消化的一组成分。动物性饲料中一般不含粗纤维，多系混杂物。

（4）无氮浸出物　以各种饲料中各种常规养分的百分含量之和为 100，减去水分、粗蛋白质、粗脂肪、粗纤维、粗灰分百分含量后的差值即视为无氮浸出物。一般在常规饲料分析法中不直接单独测定，而是通过计算求出。无氮浸出物不是单一的化学物质，其中还包括有单糖、双糖、五碳糖、淀粉及部分可溶性木质素、半纤维素等。无氮浸出物计算值受许多因素的影响，特别是在测定各项常规饲料成分时的系统误差及样品水分含量变异等都直接影响无氮浸出物计算值。因此，在实际计算或应用这一参数时，应根据其资料来源、测试环境条件等对数据的有用性作出客观评价。

（5）粗灰分　样品在 550～600℃下灼烧至恒重后的残余物，其中除了饲料自身所含各种常量元素、微量的氧化物外还残留有少量氯化物及碳酸盐。此外，饲料中的无机物并非全部来自饲料自身，它混杂的砂石、尘灰也都包括在内。因此，“粗灰分”不能反映饲料中的矿物质或微量元素的含量与质量，通常作为限制性指标加以控制。

（6）水分　饲料样品在 100～105℃下烘至恒重所失去的重量，常用百分含量表示。

（7）干物质　从饲料样品中扣除水分后的重量，常用百分含量表示。

1.3.2. 能　量

（1）总能（gross energy）　将饲料样品压成小颗粒，在加压氧弹中完全燃烧后所释放的热量。在动物营养学范畴，1984 年以前用“卡”为单位表示，以后按中国国家标准规定，统一改用“焦”（或焦耳）为单位表示。但生产上仍沿用“卡”，或“卡”“焦”并用。

（2）消化能（digestible energy）　从动物食入饲料的总发热量中减去从粪中排出的总发热量的差值。是一种评价有效能值的初级指标，又称粗能。用常规的消化试验所测得的粪能中既包含饲料中未消化物的能量，同时也包括消化道脱落物、肠道内分泌物和肠液微生物等所含能量，因而测得的消化能又称为表观消化能，比真消化能值低。

（3）代谢能（metabolizable energy）　从饲料总能中减去粪能、尿能及甲烷能剩余的能量。通常对烷能、代谢性粪能、内源性尿能忽略不计，所以又称表观代谢能。表观代谢能加代谢性粪能及内源性尿能则成为真代谢能。有种种测定方案，可更进一步地反映饲料的生理能值。通常不加注解的代谢能值即为表观代谢能。用常规方法测定猪饲料中的表观代谢能值时，须粪、尿严格分离，分别测定，但对禽类则一般不作分别测定。

（4）净能（net energy）　从饲料的代谢能中减去热增耗（HI）后的能值。热增耗主要由消化道微生物发酵热增耗和营养素新陈代谢所需热增耗两大部分组成，是动物机体内食入饲料后不可避免的损耗。净能一般根据消化能或代谢能计算，用于奶牛者为产奶净能（NEl），用于肉牛者为增重净能（NEg），用于维持者为维持净能（NEm）。

1.3.3. 氨基酸

氨基酸是构成动物营养所需蛋白质的基本物质，自然界存在的氨基酸形式约有 200 多种，但构成动物机体

蛋白质的氨基酸只有20种。根据在动物机体内的合成量及其能满足动物营养需要的程度，可分为必需氨基酸与非必需氨基酸及限制性氨基酸等。在必需氨基酸中，根据其易缺的程度又可分为第一、第二、第三等限制性氨基酸。

动植物体蛋白质水解后产生的氨基酸都是L型的，化学合成和发酵法产生的氨基酸有L型、D型及混合的DL型氨基酸。动物体内的酶系统只能直接利用L型氨基酸组蛋白质。除蛋氨酸外，D型和DL型氨基酸利用率均很低，甚至完全不能被动物利用。

必需氨基酸：赖氨酸、蛋氨酸、胱氨酸、色氨酸、苏氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、组氨酸、缬氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸、精氨酸。

非必需氨基酸：丙氨酸、天门冬氨酸、谷氨酸、甘氨酸、羟脯氨酸、脯氨酸、丝氨酸。

(1) 赖氨酸　是一种重要的必需氨基酸，在动物体内不能合成，必须从饲料中补给。在以谷实类为主的日粮中常常是第一限制性氨基酸，赖氨酸不足的日粮，粗蛋白质再高也不能被充分利用。赖氨酸盐酸盐可以通过发酵工业生产，广泛用于饲料。鱼粉、豆饼中均含有较多的赖氨酸，可供调剂谷实类中的不足，并提高蛋白质的利用效率。

(2) 含硫氨基酸　通常指蛋氨酸、半胱氨酸和胱氨酸。蛋氨酸可在体内转化为半胱氨酸，但半胱氨酸不能转化为蛋氨酸，是食物中硫的主要来源。蛋氨酸的主要功能是可为动物在体内形成肾上腺素、乙酰胆碱和肌酸等化合物所必需的甲基（$-CH_3$）。

(3) 色氨酸　是一种动物必需氨基酸，也常常成为限制性氨基酸。它可生成动物大脑中一种重要的神经传递物质——5-羟色胺，具有调节肾上腺素和去甲肾上腺素的作用。色氨酸可在动物体内转化为烟酸，但不能满足烟酸的全部需要量。

(4) 精氨酸　是一种动物必需氨基酸，该氨基酸在肝脏中参与氮代谢的最终代谢产物——尿素的形成，这一代谢过程叫作尿素循环。精氨酸与赖氨酸同属碱性氨基酸，具有颉颃作用，精氨酸/赖氨酸的比例不宜太大，过大会影响赖氨酸的吸收与利用。

(5) 苏氨酸　是一种发现较晚的脂肪族氨基酸，现已有工业合成产品。在低蛋白质日粮中将赖氨酸、蛋氨酸、色氨酸、胱氨酸、苏氨酸平衡后增产效果显著。

(6) 苯丙氨酸、酪氨酸　皆为动物必需氨基酸。苯丙氨酸在动物体内可转化为酪氨酸，但不能发生逆向反应。动物体内几乎所有未用于合成蛋白质的苯丙氨酸会转化为酪氨酸，而酪氨酸在动物体内则可转化为肾上腺髓质，分泌去甲肾上腺素、肾上腺素、甲状腺素与三碘甲状腺原氨酸，是动物体内几种主要激素的母体化合物。

(7) 组氨酸　是一种动物必需氨基酸。组氨酸会刺激胃产生胃蛋白酶及胃酸，帮助消化。组氨酸脱羧（即失去 COOH 基）后会形成组胺，有降血压、舒张血管的作用。

(8) 亮氨酸与异亮氨酸　皆为动物必需脂肪酸，均属脂肪族氨基酸，两者之间具有颉颃作用。最早从血纤维蛋白中分离。一般饲料中亮氨酸较多，因此往往会引起比例失调，而影响蛋白质的利用率及使生产速度下降。

(9) 缬氨酸　是一种动物必需氨基酸，属脂肪族氨基酸之一。缬氨酸与亮氨酸、异亮氨酸代谢失调时，可引起遗传性病变，有髓磷脂化作用。

1.3.4. 非营养性物质

(1) 木质素（lignin）　是一组极少能被动物消化利用的化合物，构成覆盖在植物细胞壁纤维结晶上的包被或网状组织的高分子芳香族聚合物，又名木素。它在细胞壁内与纤维素、半纤维素结合成强有力的化学键，是一组对植物起支撑作用的化学官能团。常规饲料分析方法中木质素分别存在于粗纤维及无氮浸出物的含量中，是由碳氢氧组成，但与碳水化合物的结构完全不同。因测定方法不同，凡在“木质素”前冠以状语者，盖指在特定条件下测出的含量，如“浓硫酸木质素”“胃蛋白水解木质素”“发烟盐酸木质素”“酸性洗涤木质素”等。不同名的木质素的内在质量均不同，无可比性。

(2) 酸性洗涤纤维（acid detergent fiber，ADF）　不包括半纤维素在内的构成植物细胞壁的一组非营养性物质。20世纪60年代由美国学者范苏士特（Van Soest）首倡，其目的是为了克服常规成分分析方法中无氮浸出物及粗纤维两项中均含有木质素之流弊。ADF主要由纤维素与木质素组成，是一组难以被动物消化利用的化合物。

(3) 中性洗涤纤维(neutral detergent fiber，NDF)　植物细胞壁中的纤维素、木质素、半纤维素、二氧化硅及不溶解于中性洗涤溶液的少量蛋白质构成的一组成分。20世纪60年代中期由范苏士特首倡，与ADF不同之处是NDF中含有半纤维素。

(4) 酸性洗涤木质素（acid detergent lignin，ADL）　植物细胞壁中极难被动物消化的组成成分。存在于高等植物细胞壁的次生壁中，它使细胞具有一定的强度。在植物茎叶中随着生长期及木质化程度的增高而增加。20世纪60年代中期由范苏士特首倡，将ADF继续用72%硫酸在15℃下处理、去灰后即得。

1.4. 抗营养因子

抗营养因子是阻碍营养物质的溶解、消化、吸收、利用，导致动物机体内酶失活或内分泌发生异常变化的物质。已经发现的有3大类。

1.4.1. 影响蛋白质利用的物质

(1) 蛋白酶抑制因子　广泛分布于植物界特别是豆科植物的种子中，最早发现的有胰蛋白酶抑制因子，可使内源性氨基酸损失过多，导致胰脏机能亢进，饲料利用率降低，生长减慢。

(2) 植物凝血素　是存在于豆科种子或块茎中的一种蛋白质，但理化性质和生物活性不同，对某些糖分子有高度亲和力，在肠道微生物的作用下可使植物凝血素转变为毒素，干扰蛋白质的消化。

(3) 皂角苷　存在于菜豆属、豌豆属等植物中，味苦，其水溶液起泡沫，能溶解血红素，但日粮中的胆固醇能减少其影响。对生产性能的影响其说不一。

(4) 多酚化合物　主要的是单宁，即鞣酸，多存在于植物树皮及果实种子中，与蛋白质、淀粉或矿物质元素结合均能生成不溶性沉淀，影响其吸收利用。

1.4.2. 降低矿物质元素溶解性的物质

(1) 植酸盐　植物种子中的磷多以植酸盐的形态存在，它是有 6 个磷酸基的环状化合物（肌醇六磷酸），磷酸根可形成螯合物，一个金属离子的单盐或若干个金属离子形成复合盐，与钙、镁、锌、铜、铁等 2 价的或 3 价的离子螯合后的复合物即使在 pH 值 3～4 的条件下也极难溶解，从而降低其在肠道中的吸收。补给高水平的维生素 D 虽然有一定效果，但仍不及无机磷的利用率。反刍动物的瘤胃微生物可以分解植酸盐类；单胃动物小肠中的植酸酶也能使被结合的磷得到部分利用，但不及反刍动物。

(2) 草酸　以游离或盐类的形式存在于动植物中，主要与钙结合生成难溶的草酸钙，进一步产生抗营养作用。

(3) 硫葡糖苷　多存在于十字花科植物中，在芥子酶即硫葡糖苷酶 (myrosinase) 的作用下会生成致甲状腺肿素 (goitrin)。

(4) 棉酚色素　存在于棉籽的色素腺体中，活性很高。棉酚的醛基同赖氨酸的 ε-氨基相互作用使蛋白质中的赖氨酸可利用性下降。

1.4.3. 使维生素、酶失活或增加营养需要量的物质

(1) 脂氧合物　已知大豆中含有脂氧合酶，能氧化破坏胡萝卜素。从大豆中分离出的蛋白质能使火鸡患佝偻病，也会增加小鸡对 α-生育酚的需要量。高压蒸煮这种蛋白质或在日粮中增加 8～10 倍的维生素，则可以防止此病。

(2) 抗维生素 E 因子　生菜豆中含有抗维生素 E 因子，会导致大白鼠肝脏坏死，使小鸡的肌肉病变，血浆中的生育酚含量降低。

(3) 香豆素　草木樨中含有香豆素，又名抗维生素 K 因子或出血素，能取代维生素 K，阻止凝血素的形成，可导致牛的致命性出血症。

(4) 抗硫胺素因子　蕨类植物、米糠、芥子中含有抗硫胺素因子，会造成维生素 B_1 缺乏症。

2. 饲料工业

饲料工业是根据畜、禽、水生动物的营养需要，用各种饲料原料生产配合饲料、浓缩饲料、饲料添加剂、预混料的工业。一般将生产或加工饲料添加剂、氨基酸、维生素以及微量元素、化工产品的工业归入医药或化学工业，与饲料工业区别开来。美国是世界上最早发展饲料工业的国家。早期朴素的饲料工业雏型源起于 19 世纪中叶的运输用骡、马饲料。

20 世纪 90 年代初期，全世界约有饲料加工厂 2.5 万家，年生产各种饲料产品总量约为 600Mt。其中美国产量最高，约占全世界总产量的 1/5，欧共体约占 1/6，其次为前苏联、中国、日本等国家或地区。从配合饲料的品种看，家禽饲料与猪饲料各占 1/3，奶牛料约占 1/6，肉牛料约占 1/10，水产饲料约占 2%。

中国的饲料工业于 20 世纪 70 年代中期起步，至 1994 年各种饲料产品（配合饲料、混合饲料、预混料、浓缩料等）已达 42Mt，居全世界第 2 位，总产量比 80 年代末期增长了 30 多倍，总产值达 225 亿元（按 1990 年不变价计），居 40 个行业的第 28 位。1990 年全国有大小饲料厂约 2 万家。20 世纪 90 年代初，中国已能自行生产维生素 A、D_3、E、K_3、B_1、B_2、B_{12}、B_6、微量元素及各种非营养性饲料添加剂。

2.1. 各种饲料形式

2.1.1. 配合饲料与全价配合饲料

配合饲料 (formula feed) 是将多种饲料原料根据动物营养需要设计生产的均匀混合物。配合饲料具有安全、有效、经济 3 个基本条件。

全价配合饲料 (complete formula feed) 是能满足饲养动物的营养需要的配合饲料。按准确的全价配合饲料的涵义，应该是在满足有效能总需要量而且无抗营养因子干扰的前提下，最大限度地使 12～13 种必需氨基酸、13～14 种维生素、16～20 种必需矿物质、微量元素及 3～4 种必需脂肪酸含量能平衡互补而无内部颉颃状态的均匀混合物。但这仅是一理想化的概念，实际上迄今大部分全价配合饲料只能准确满足若干主要营养指标，而其他大多数指标系安全裕量状态。一般为了改善畜禽的营养状态，只能适当调整其中若干关键性的营养指标的含量，使其处于正常畜禽营养生理需要量的阈值范围之内，尽量调控其内在质量的矛盾，以满足其最佳生产状态的

需要。

2.1.2. 混合饲料

混合饲料（mixed feed）是由两种以上的饲料原料按一定比例混合而成的饲料，早期原始的配合饲料多属这一类型。随着现代动物营养科学在饲料工业上的广泛应用，这一型式的产品逐渐为配合饲料或全价配合饲料所取代。在中国饲料工业兴起的早期，这一类型的产品占主要地位，进入20世纪80年代以后这类产品的比重逐年下降，根据中国《饲料工业发展纲要》，到2000年其比重将降至20%～30%，而以生产配合饲料为主。

2.1.3. 浓缩饲料

浓缩饲料（cocentrate）是由蛋白质饲料、矿物质饲料、微量元素、维生素和非营养性添加剂等按一定比例配制生产的均匀混合物，是为了使畜禽获得全价营养而人为配制配合饲料的中间产品。在使用时，多按规定比例用玉米、麦类、薯类等能量饲料加以稀释后使用。

2.1.4. 添加剂预混料

添加剂预混料（additive premix）是由一种或多种饲料添加剂与载体或稀释剂按一定比例稀释扩大配制而成的预混料，是为了使微量的添加剂易于在配合饲料中分散均匀而配制的一种中间产品，不宜直接饲用。所有添加剂预混料的设计都是以最终配合饲料或全价配合饲料产品的总需求为依据。一般稀释到掺入最终产品的规格有1%、2%或5%等档次。在设计配合饲料配方或应用计算机筛选饲料配方时，作为一个配合饲料的原料组分，可参与优化过程并给出相应的配合饲料成本。

2.1.5. 载 体

载体（carrier）是能够承载饲料添加剂中的微量活性成分，改善其分散性，并具有良好的化学稳定性和吸附性的可饲物质。饲料添加剂的活性成分通过粉碎筛选只能增加其粒度、不能解决粒度大的活性成分与粒度小的活性成分的均匀性。把载体与活性成分结合，是使颗粒加大的常用手段。通常要求载体的表面有能够接受或承载活性原料功能的突起、孔隙或窝状构造，而且载体自身不具有活性，以利于在搅拌或扩散过程中不与微量活性成分发生分离现象或化学变化。为达到能使载体接受或承载微量粉状活性成分的目的，载体粒度一般应由不超过590μm（30目）和不小于177μm（80目）的粒子组成。载体能承载的最大微量活性微粉很少能超过载体自身的重量。为此，载体容重与活性成分容重不应过分悬殊；为了提高载体对微粉的承载能力，在其与微量活性成分混合之前先在载体中加油或其他液体粘合剂是一项有效措施。

2.1.6. 颗粒饲料

颗粒饲料（pellet feed）是将粉状或小颗粒物料在一定的蒸气条件下加热加压而聚结成的大颗粒饲料。已证明畜禽对颗粒饲料比粉状饲料的采食量和转化效率高，而且可以减少抛撒及因挑食而带来的浪费。另一方面，粉状饲料经制粒后可以增加容重，便于贮运，特别是对防止饲料添加剂微量成分在运储过程中分离、霉变有良好的效果。但在制粒过程中，由于加温加压，在一定程度上会降低维生素、酶以及药物等的活性成分的效价。20世纪80年代以来，对成粒、冷却、剪切、筛分颗粒、外表液体喷涂等工艺步骤设计有种种机型，以改进颗粒料的理化性状。

2.2. 饲料分析技术

2.2.1. 近红外光谱分析技术

近红外光谱分析技术（nearinfrared spectroscopy，NIRS）又名近红外反射光谱分析技术（nearinfrared reflectance spectroscopy），是利用有机物质在近红外光谱区内的光学特性与其含量的关系，通过专门的仪器及光学信息处理技术在瞬间估测出其含量的原样分析技术。由于快速、不需称样，也不需对样品进行酸碱有机溶剂或灼烧、融熔等破坏性预处理即可进行测定，所以又有非破坏性分析法、瞬间分析法等誉称。迄今几经更新换代，目前已从定性分析到定量分析，从测定常量成分到测定微量成分，从单项指标测定到多项指标一次性测定，从直接测定某项指标到通过与某项指标有关的内在质量指标间接测定某项指标的方向发展。

近红外光区一般是指700～3000nm的光谱区段，但低于1200nm的吸收带过弱，而高于2500nm的吸收带又过强，而且单色光的能量随波长的增长而明显减小，所以目前多利用1200～2500nm中间一段的NIR波长作为定量分析的信息源。

近20年来NIRS分析仪有了多次更新换代，但其基本构件仍由波长扫描器、检波器（有倾斜型、固定型）及计算机（附打印机）3部分组成。NIR软件是NIRS测试精度的关键，一般将含量已知的同类典型样品的实测值（不少于40个）输入NIR仪计算机中进行定标，并建立多元回归方程，然后再用不参与定标的同类样品实测值对方程的精度可重复性进行检验，符合要求后作为该样品的软件存入NIRS中备用。研制软件所用的标样样品量愈多愈具有代表，则该软件的实用价值愈大。所有软件均具有专一性，不能相互混用。

2.2.2. 饲料质量镜检技术

饲料质量镜检技术（feed quality microscopy）是通过

显微镜观察或摄影鉴别饲料原料的结构、真伪、变质程度、夹杂物以及测定配合饲料组分比例的一种定性监测技术。广义的饲料质量监测包括鉴别饲料的结构组分的比例，化学成分以及营养价值等方面。通过饲料化学成分分析及饲料营养价值评定只能监测其内在质量，很难查出饲料的结构、变质、是否掺假等伪劣产品的实际状况。镜检技术快速、简易，但又不能直接判断饲料内在质量，两者在饲料质量监测工作上各有其不可替代的作用。

饲料样品在镜检前需进行四分法取样、水洗、粉碎、筛选、去杂、酸碱处理、脱脂以及化学染色、重显等，单项处理或系列处理后方可达到镜检的目的。在镜检或摄影时，等倍或放大1000倍，视视野的清晰度而定，一般为5～100倍，个别饲料样品需用电子显微镜检查。许多饲料工业发达的国家或地区均发布有标准饲料图谱及镜检技术标准操作规程，作为共同遵循的准则。

2.3. 饲料配方设计

饲料配方设计(feed formulation)是根据动物营养需要量及饲料原料的养分含量选定某种计算方法而产生各种饲料原料配合比例的运算过程。饲料配方设计所遵循的原则是动物营养学原理，配方设计的总目的是使配方所含的养分含量能满足动物在不同生产阶段、不同饲养环境和生产者对动物在不同生产水平条件下的养分需要量。准确、可靠的饲料原料营养成分及客观实际的营养需要量参数是配方设计的基础。同时，在配方设计中还应考虑饲料原料中各养分的生物学效价，如氨基酸的可利用率、磷的有效性、微量元素、维生素的生物学效价等。在配方设计时还应考虑库存原料的数量、价格、动物在不同生长阶段对各种原料的适口性、饲料加工过程中可能引起的养分损耗等因素。

早期在设计配方时曾用试差法、对角线四边形法、叠代法、彼得逊(Peterson)法、图解法等。随着电子计算技术的普及，手工计算的配方设计已逐渐被淘汰。目前已开发出大量应用线性规划法或目标规划法原理优化饲料配方的软件，使配方的内在质量与表观形式日趋完善。

2.3.1. 线性规划法饲料配方设计

线性规划法饲料配方设计是应用线性规划单纯形算法，在满足规定的约束条件下，以最低成本为目标函数的一种优化饲料配方设计方法，又称最低成本配方设计。

线性规划法饲料配方设计有下列几个基本假定：

(1) 只有一个目标函数，该目标函数是决策变量的线性函数，一般情况下是求配方成本极小值。

(2) 决策变量是配方中相应原料的用量。

(3) 养分需要量可转化为决策变量的线性函数，每个线性函数为一个约束条件，所有线性函数构成线性规划系统的约束条件集。

(4) 优化的配方是在满足约束条件下的最低成本配方。

线性规划法配方设计的运算结果受原料的养分含量、原料用量及配方养分水平、饲料原料价格的影响。线性规划的灵敏度分析可揭示上述因素的变化对优化结果的影响程度。线性规划配方设计还可给出原料和约束条件值的影子价格，影子价格可反映出某配方原料或约束条件值在实现最低成本时的稀缺程度。当某原料用量和营养指标约束条件的影子价格为负值时，表明增加某原料用量或某养分含量可降低配方成本，否则将增加配方成本；当某原料用量和养分含量的影子价格为正值时，表明减少相应原料用量或养分含量可降低配方成本，否则将增加配方成本。影子价格为配方设计过程中调整原料用量或养分含量，进一步调整饲料配方成本提供参考决策信息。

2.3.2. 目标规划法饲料配方设计

目标规划法饲料配方设计是应用线性规划单纯形算法，根据目标优先级和目标权重值，在实现目标实际值与目标预定值偏离最小条件下的一种优化饲料配方设计方法。目标规划是在线性规划的基础上发展起来的。目标规划把线性规划系统中所有约束条件均处理为目标，目标之间可依据权重设置值相互破坏。目标规划的这一特性与饲料配方的设计特点相吻合，可以有效地应用于优选饲料配方。

目标是目标规划系统优化的对象。每个目标都有一个预先确定的量值，称为目标值。一个目标规划系统有许多个目标，这些目标形成目标规划系统的目标集。在运算过程中，目标规划将根据目标的重要程度对相应的目标集中所有目标分别进行优化，使目标达成值(运算后产生的值)尽量满足要求。

根据实际配方要求，把所有需要优化的目标按重要性程度分成不同的优先级，相同优选级的不同目标可给予不同的权重。优先级由数字1～10表示，数字越小，级别越高，越先被优化。权重值可取1～10之间，数值越大，在同一级别上较其他目标更先优化。

目标规划系统对目标的优化顺序是：

(1) 按优先级高低顺序进行优化，低级目标优化时以不破坏高级目标的优化值为前提。

(2) 同一优先级上的不同目标，按权重值大小进行优化。

通过对目标设置不同优先级和权重，可观察目标间的相互影响，确定各目标的达成状况，以获得满足设计要求的饲料配方。

2.4. 粗饲料加工

粗饲料加工是为改善适口性，增加采食量，提高营养

含物、消除有毒有害因素的技术措施。粗饲料中粗蛋白、可溶性碳水化合物、矿物质和胡萝卜素含量均低，而粗纤维含量却很高，有些细胞壁成分中还含有大量硅酸盐。一般体积松散，适口性及可消化性都较差。为了提高其营养价值，通常首先破坏其组织构造，除去难以消化的木质素、硅酸盐等物质。

目前使用的方法有以下两种。

(1) 物理处理　常用的方法有切短、粉碎、浸泡、蒸煮、膨化、颗粒化、射线照射等。

(2) 化学处理　常用的方法有碱化、氨化、钙化、酸处理、碱处理等。

生产实践中，各种方法常常结合使用，如碱处理后制成颗粒或草块，切碎后碱化或氨化等。

2.4.1　碱化处理

碱化处理是利用碱性物质破坏植物纤维素、半纤维素与木质素之间的紧密结合结构，以提高粗饲料利用率的一种加工方法。氢氧化钠处理可使粗饲料中的纤维素或半纤维素与木质素之间的酯键及木质素分子内苯丙烷基团的酯键断裂，引起初步膨胀，为反刍动物在前胃降解纤维物质、增强微生物活动能力提供良好的条件。碱化处理秸秆不适于饲喂犊牛及羔羊。

使用该技术加工成本高，长期大量使用氢氧化钠会由于排泄物中的钠量增加而污染环境，使土壤盐碱化。在发展中国家，大规模利用该技术处理秸秆尚有较大的限制。

2.4.2.　氨化处理

氨化处理是利用氨水或尿素等可以分解氨的化合物处理粗饲料以提高其利用率的方法。氨化处理秸秆不仅可以提高秸秆的有机物消化率5～10个百分点，而且还可为反刍动物提供非蛋白态氮源。氨化后的秸秆质地柔软，气味糊香，适口性获得改善。此外，氨还有抑菌作用，使湿度高达50%的秸秆也不致霉烂，提高了贮存效果；同时还可使杂草草籽失去发芽力。

2.4.3.　膨化处理

膨化处理是将物料装入高温、高压密封罐内，使其维持一段时间后，骤然减压喷放的加工技术。精饲料在196～780kPa (2～8kgf/cm²) 压力、120～170℃工艺条件下膨化后，淀粉可迅速糊化，糊化淀粉的分子间及其水溶性蛋白质间结合成水胶体键，形成性状十分稳定的原料团，当压力突减，里面的水分子就四散膨胀，从而形成膨松状颗粒。淀粉含量高的谷物类膨化程度较大，而蛋白质含量高的饼粕类则较小。

膨化处理可实现精饲料的熟化、灭菌、去霉味，并有利于消化酶与淀粉分子间隙的接触。作物秸秆在140～250℃[相当于390～3900kPa (4～40kgf/cm²) 饱和蒸汽温度]的高温下，于较短时间内（1～10min不等）可完成膨化处理，通过热效应使细胞间木质素熔化，使纤维素的结晶度有所降低，再通过喷放的机械效应使应力在熔化木质素的脆弱结构区集中，乃至使细胞与细胞撕开而呈游离状态。据用瘤胃瘘管法进行的试验，膨化处理可使绵羊瘤胃中性洗涤纤维的降解率提高20个百分点以上。对含有毒素的饼粕，膨化处理后可降低毒性，改善适口性。

2.4.4.　酸处理

酸处理是用有机或无机酸处理饲料，以保存或提高其营养价值的方法。常用的酸类有甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、盐酸、硫酸和磷酸等。酸处理主要是破坏物料中的纤维质结构，提高其消化利用率。用有机酸处理秸秆不能提高其纤维素的消化率。用无机酸处理的效果也因条件而异，无肯定结论。

2.5.　饲料营养价值评定

2.5.1.　消化试验

消化试验是评定动物对饲料中的各种养分的可消化程度的研究手段。消化了的养分不一定全部转化为动物生产所需的营养物质，但是饲料养分的可消化性与其饲料转化效率高度相关。为此，迄今许多学者均用消化试验作为评定饲料营养价值的手段。

(1) 全收粪法　经典的消化多用此法。即以食入量为100，以食入量与从粪中排出量之差为可消化量，求消化率。但是在动物粪内除来自饲料的未被消化的物质外，还有一些来自消化道的多余消化酶、肠粘液、细菌及脱落的上皮细胞等，所以通过消化试验所得到的消化率实际上低于真消化率，习惯上称之为表观消化率。

(2) 指示剂法　根据食入饲料中的稳定物质与某养分含量同粪中的稳定物质与某养分含量的比例求消化率的方法。迄今曾用于指示剂的稳定物质有二氧化硅、木质素、氧化铁、氧化钛、三氧化二铬、色母 (chromogen)、聚乙二醇、酸不溶灰分等。指示剂法对试验动物的选择和试验分期与全收粪法完全相同，只是不必收集其全天排粪量，只须在规定时间采集一定量的粪样即可。

(3) 离体法　20世纪70年代前后许多学者转向用离体法（又称体外法）测试饲料养分消化率。比较成功的体外法有以猪小肠液冻干粉为复合消化酶处理饲料的小肠液法；用模拟反刍动物瘤胃微生态环境的特殊装置评定饲料营养价值的人工瘤胃法；在牛瘤胃处做人工瘘管，将待测饲料密封于规定密度的尼龙袋中，使之在牛瘤胃内消化后求消化率的尼龙袋法；利用同位素示踪的同位素法等。

2.5.2. 代谢试验

代谢试验是研究饲料营养物质在动物体内新陈代谢规律的手段。经动物采食后的营养物质，部分被动物消化、吸收、利用，另一部分则以粪、尿、气体等形式排出，食入量与排出量的差值即可视为可利用的营养物质。在饲料中含这类性质的营养物质愈多，则该饲料的营养价值也愈高。但所有营养物质进入动物机体后的代谢规律都不是孤立的、绝对的，因此用常规代谢试验手段测出的参数往往冠以“表观代谢”“真代谢”“氮校正代谢”等术语。

用代谢试验测定饲料营养物质的代谢率时，在大多数情况下是不平衡的，当食入营养物质量大于排出营养物质量时称为正平衡，相等称为等平衡，食入小于排出时称为负平衡。在测定能量代谢时由于有蛋白质代谢不平衡的干扰，因此还需要通过氮平衡试验校正到等平衡状态。

代谢试验的方法与消化试验不同之处在于增加集尿和集气的设备和操作。碳平衡试验时需用呼吸代谢装置，氮平衡试验时需用相应的代谢试验装置。

2.5.3. 氮平衡试验

氮平衡试验是测定饲料蛋白质代谢率的方法。饲料中的含氮物质经动物消化吸收后参与体内新陈代谢，一部分沉积于体组织，另一部分由粪、尿排出，根据食入饲料氮与排出的粪氮和尿氮的差值即可求出饲料蛋白质的代谢率，一般视为氮的利用效率。

氮平衡试验的结果因饲料蛋白质品质可得正平衡、负平衡或等平衡。粪氮和尿氮之和低于食入氮时为正平衡，动物可用这部分氮转化为能量；反之，则须分解体内贮备的蛋白质而呈负平衡。通过氮平衡试验可评定饲料蛋白质的营养价值和动物对蛋白质的需要量。

粪氮中包含肠道内源性氮(如消化液、肠壁脱落细胞等所含的氮量)，尿氮中包含体组织代谢产物即内源性尿氮，若求真氮代谢的效率则还应扣除粪中代谢氮和尿中内源氮。

3. 饲料添加剂

饲料添加剂指在全价配合饲料中加入的各种微量成分。饲料添加剂的作用是使饲料营养完善，减少饲料在贮存期内营养物质的损失，改进饲料的加工性能，提高饲料的利用率，以增强禽畜和鱼虾等的防病能力，促进它们的生长和健康，达到增重快、产蛋多、产品品质好、饲养周期短，降低饲养成本，提高经济效益的目的。

饲料添加剂大体可分为营养性和非营养性两类，前者包括矿物质、维生素、氨基酸等；后者包括促生长添加物如抗生素，保护性添加物如抗氧化剂、防霉剂、驱虫剂，抗病添加物如抗球虫药等以及其他激素、酶制剂和着色剂等。添加剂中也包含一定量的载体或稀释物。

3.1. 矿物质添加剂

矿物质添加剂指为使配合饲料中的必需矿物质及必需微量元素满足营养平衡需要而向常用饲料中添加的矿物质元素及其他化合物（另见矿物质营养素）。

矿物质元素在动物体中约占 4%左右，其中约有 5/6 存在于骨骼和牙齿中，其余分布于毛、蹄、角、肌肉、血细胞、体液、上皮组织和其他软组织中。以离子或分子形态存在于机体中的矿物质元素，有些便是维生素、酶、激素的组成成分。

目前，自然界中存在的上百种元素中，有 26 种被认为是动物所必需的，其中碳、氢、氧、氮、硫是构成动物有机化合物的主要元素，通常把钙、磷、钾、钠、镁称为常量元素，而将低于 70mg/kg 体重的铜、锰、锌、硒、碘、钴、钼、铬、氟称为微量元素。此外还有锡、硅、钒和砷等微量元素，虽已查明与动物的生命活动有关，但还有一些遗留问题尚需要进一步研究。

凡具备下列条件者，可以称为必需矿物质元素或必需微量元素：

(1) 在动物体的各个组织中都存在。

(2) 在每种动物体中存在的浓度大致相同。

(3) 如从体内撤去这种元素，则该类动物均产生生理上的或结构上的异常症状，而且这种症状可以多次重复再现。

(4) 对呈现明显的异常症状的动物，若再添加这种元素后，即可消除由于撤去它而发生的异常症状。

(5) 这种元素与体内一定的生物化学反应和缺乏症状有关。

(6) 通过一定措施，可防止或治疗动物生理上的异常现象，使之不再发生。

有些微量元素，因环境的污染，可能微量地进入机体内，且在机体组织内的浓度变异很大，但无一定的规律，虽含量极微，却影响动物的健康，一般称为有毒有害微量元素，或外源性污染微量元素，如铅、镉、汞等。营养上必需的微量元素如果食入或吸入过量，所发生的中毒症状和某种必需矿物元素不足时所产生的种种临床症状极为相似，如食欲不振、活力下降、发育停滞等现象都极常见，非经专门检验很难区分，所以在临床诊断时切忌主观猜测，应慎重对待。20 世纪 90 年代，在稀土类元素的添加剂开发方面屡有报道，但是否属于必需微量元素尚有待证明。

3.1.1. 钙和磷

钙和磷通常彼此结合在动物体内，钙磷比呈 (1.5～2)∶1 的关系。动物体内 99%的钙和 80%的磷存在于骨

骼和牙齿中，其余的分布于软组织和体液中。血液中的钙只存在于血浆中，而血液中的磷大部分存在于血细胞中。

钙、磷缺乏，则骨骼中的灰分含量降低，幼龄动物的骨钙化不良，形成佝偻病，其特征是骨畸形、关节肿大、跛行和步态僵硬。成年动物的骨质疏松症是由于骨中矿物质被动员出过多所致。动物对缺磷比缺钙更为敏感，其主要症状是食欲降低，生长和生产表现低下，严重者表现为厌食甚至异食癖。但日粮中磷过多又会引起肾脏或膀胱结石，导致排尿障碍；钙过多也会阻碍锌、锰、碘等的吸收。从临床症状上难以确诊缺磷还是缺钙，如果误诊反而会加剧病情。

在粮谷类及饼粕类中的磷多以植酸磷的形态存在。植酸是一种抗营养物质，会降低磷的利用效率，进而使钙、磷失调。有试验证明，通过添加植酸酶可明显提高磷的利用效率。

(1) 石粉　石类石粉、大理石粉均为天然碳酸钙，一般含碳酸钙 80%～90%，有的纯钙可达 38%左右，是补充钙质最简单、最廉价的矿物质饲料。

(2) 蛋壳及贝壳粉　用新鲜蛋壳烘干后制成的粉，有的粗蛋白质含量可达 12%，含钙 24.4%～26.5%。用鲜蛋壳制粉，应注意消毒，在烘干时最后产品温度应达 132℃，以免蛋白质腐败，甚至携带病源菌。贝壳也有同样问题，海滨多年堆积的贝壳，其内层有机物质已经消失，主要含碳酸钙 96.4%，折合钙量约 38%。它们用于猪饲料时粒度不宜太细，对产蛋母鸡应以粗粒度较好。

(3) 碳酸钙　用生石灰加水成石灰乳，再使其与二氧化碳作用，即可得沉淀碳酸钙。

(4) 骨粉　骨粉是一种钙磷平衡而且容易得到的矿物质饲料，但在使用时应事先脱脂、脱胶、消毒，以免传播疾病。利用骨粉补充钙，不如用石粉、贝壳粉等价格便宜。一般多作为磷的补充饲料。肥料用的骨粉含磷量较低，用于补充饲料中的钙时，需要高压消毒后才能用。

(5) 磷酸盐　由于骨粉生产供不应求，许多国家多用脱氟以后的磷酸盐，大部分是磷酸的钙盐作为磷源饲料，对反刍类动物也有时加工成铵盐，还可兼作非蛋白态氮饲料。主要产品有磷酸一钙 [$Ca(H_2PO_4)_2$] 及其水合物、磷酸二钙 ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$)、磷酸三钙 [$Ca_3(PO_4)_2$]、磷酸氢二钠 ($Na_2HPO_4 \cdot H_2O$)。

3.1.2. 钾、钠、氯

钠占动物体重的 0.15%～0.20%，大多以氯化钠的形式存在于体内，是血液与体液的主要成分。

钾在动物体内主要存在于细胞等软组织、肌肉及血液中，而钠则主要存在于体液及血清中。一般血细胞中钾的含量比血浆中的含量多 20 倍，而肌肉中的钾含量比钠含量多 6 倍。

钠对保持细胞与血液间渗透压均衡，使组织内保存一定量的水分起着极重要的作用，同时对调节心脏肌肉的活动和蛋白质的代谢也有密切关系，如缺钠会导致心脏搏动效率降低，蛋白质分解异常。

饲料中钾的含量一般比钠的含量高。在实际饲养中，一般不会出现钾不足。用大量谷实类饲喂肉牛时，要注意饲料中钾的不足。食盐是畜禽饲料中氯和钠的主要来源。

(1) 食盐　饲用食盐的粒度应全部通过 30 目筛，含水量不超过 0.5%，氯化钠纯度应在 95%以上。

(2) 加碘盐及加硒盐　在缺碘和缺硒地区，为了人及家畜的健康，已供给加碘的盐或加硒的盐。

(3) 碳酸钠　又名苏打，有无水碳酸钠 (Na_2CO_3)、一水碳酸钠 ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$)、十水碳酸钠 ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) 等，均可作为钠源使用。

3.1.3. 铁

铁是构成血红蛋白、肌红蛋白、细胞色素和多种氧化酶的重要成分。铁在动物体内的含量约为 0.004%，而其中约 2/3 存在于红细胞的血红蛋白中。猪乳中的铁含量约为 1～2mg/kg，不足以满足仔猪的需要量。给妊娠母猪或哺乳母猪口服或注射铁剂，均不能提高猪乳中的铁含量。因此，对于密闭式饲养的仔猪可直接注射铁剂。猪缺铁，可造成贫血、活力下降、毛质粗硬。3～10 日龄仔猪口服硫酸亚铁约 900mg/kg 体重时，就可引起中毒。

含铁的饲料有硫酸亚铁、碳酸铁、氯化铁、柠檬酸铁、氧化铁等，这些都可作为铁源补充。其中，硫酸亚铁的生物学效价较好，氧化铁最差。

七水硫酸亚铁 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 含铁 20.1%，因吸湿性强，易结块，不易与饲料拌匀，一般不宜用作饲料。一水硫酸亚铁 ($FeSO_4 \cdot H_2O$) 含铁量约 31%，经过专门烘干焙烧，80%～85%通过 20 目筛后，可以作为饲料用，最低含铁量为 31%。

3.1.4. 铜

铜参与血红蛋白的合成及某些氧化酶的合成和激活。铜虽然不是血红素的构成成分，但在红细胞和血红素的形成过程中起催化作用。缺铜则影响铁的利用，即使铁含量丰富，仍会发生贫血，它和铁、钴被称为造血元素。钼、硫、铜三者的颉颃作用以反刍动物最为明显，在瘤胃小肠中，硫化物和钼酸盐产生硫代钼酸盐，而硫代钼酸盐和铜反应产生难溶的硫代钼酸铜 ($CuMoS_4$)。

碳酸铜、氧化铜、硫酸铜等皆可作为含铜的饲料。硫酸铜不仅生物学效价高，同时还具有抗菌作用，效果较好，应用也较广泛。

中国国家标准中，饲料级硫酸铜规定：$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 含量≥98.5%，铜≥25.0%，砷≤0.0005%，重金属（以铅计）≤0.001%，细度要求 95%通过 800μm 试验筛。

3.1.5. 锌

锌是许多金属酶类和激素、胰岛素的构成成分，同时它还与 300 多种酶的活性有关。锌与蛋白质、碳水化合物和脂类代谢以及毛的生长、皮肤的健康、创伤的愈合有关。

畜禽缺锌，会造成增重减慢、食欲减退、饲料利用率下降、生长停滞、被毛粗乱、脱毛、角化不全、皮肤燥裂、创伤不易愈合；雏鸡发生关节肿大、皮肤有鳞片屑等症状。补充锌的饲料有氧化锌、碳酸锌、硫酸锌等。

中国国家标准中，饲料级硫酸锌分为两种规格：一种是一水硫酸锌（$ZnSO_4 \cdot H_2O$），另一种是七水硫酸锌（$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$）。技术要求外观白色，并规定有卫生质量指标。

3.1.6. 锰

锰主要存在于血液、肝脏中，它的生理功能是作为参与碳水化合物、脂类和蛋白质代谢的一些酶类的组成成分。

日粮中钙和磷的水平不高时，可使锰的吸收率降低。繁殖母猪缺锰，会造成胎儿存活率下降、产仔虚弱、动作失调以及不发情或发情周期紊乱、泌乳减少；生长猪缺锰，骨骼生长异常；雏鸡缺锰，引起关节肿大、发育不良、种蛋孵化率和蛋壳强度降低；繁殖母牛缺锰，引起发情延迟、受胎率降低、流产、产弱仔、胎儿腿部畸形、生长缓慢等症状。

碳酸锰、氧化锰、硫酸锰都可作为含锰的饲料。

中国国家标准中规定：饲料用硫酸锰中砷的含量不得高于 5mg/kg，重金属（以铅计）含量不得高于 10mg/kg，水不溶物<0.05%，细度要求 95%通过 2.50μm 试验筛。

3.1.7. 碘

碘是甲状腺素的组成成分，它对新陈代谢速率的调节有着重要意义。

动物体内的碘大部分存在于甲状腺中，甲状腺素在甲状腺中合成后释放于血液中。缺碘引起甲状腺生产甲状腺素量的减少，刺激甲状腺激素量的增加，从而使甲状腺肿大，进而发展为基础代谢率及活力下降。家畜缺碘，可以用碘化食盐（含 0.01%～0.02%碘化钾的食盐）补饲。

用于饲料的含碘化合物有碘化钾、碘化钠、碘酸钾、碘酸钠、碘酸钙等。前几种碘化物不够稳定。

中国国家标准中规定：饲料级碘化钾中碘的含量（以干基中的碘计）不应低于 75.7%，砷≤0.0002%，重金属（以铅计）≤0.001%，钡≤0.001%，细度为 95%通过 800μm 试验筛。

3.1.8. 硒

硒是谷胱甘肽过氧化酶（略写成 GSH-Px）的必需组成成分。这种酶能够缓和或防止缺乏维生素 E 而产生的过氧化酯类有害物质在机体内的积累。如果把维生素 E 看成是抗氧化的第一道防线，那么硒-谷胱甘肽过氧化酶就是第二道防线的成员，两者作用相似，但功能不同。

动物缺硒表现为白肌病、心肌变性、脑软化、渗出性素质，在猪还表现肝脏坏死。中国东北的“克山病”也与缺硒有关。此外，硒还与含硫氨基酸的代谢有关。

补充硒必须以硒酸钠或亚硒酸钠的形式添加。亚硒酸钠是一种危险毒品，必须有专业人员配合处理。在配合饲料中一定要混合均匀。

中国国家标准中，饲料级亚硒酸钠（Na_2SeO_3）的质量标准规定：硒（以 Se 计）的含量（以干基计）不得低于 44.7%，水分不得高于 2%，外观为无色结晶。并明确规定：不许直接添加于饲料中，应按剧毒品管理办法销售和使用。

3.1.9. 钴

钴是维生素 B_{12} 的组成成分。饲料中缺钴会影响反刍动物消化道内微生物对维生素 B_{12} 的合成，进一步形成恶性贫血症。牛缺钴时的症状为异嗜、食欲减退、瘦弱无力、生长缓慢、贫血、被毛呈波状纹、步履蹒跚、产奶量下降、犊牛死亡率增高。

常用的有醋酸钴、碳酸钴、氧化钴、硫酸钴等。一水硫酸钴（$CoSO_4 \cdot H_2O$）含钴量 33%，呈血清色，要求细度为 98%通过 200 目筛。

中国国家标准中，饲料级标准氯化钴（$CoCl_2 \cdot 6H_2O$）规定：钴（以 Co 计）的含量不得低于 24.3%，水不溶物≤0.03%，砷≤0.0005%，铜≤0.0001%，细度应 95%通过 800 目试验筛。

3.1.10. 硫

动物体内含硫约 0.15%，其大部分以氨基酸或蛋白质的形态存在于动物有机体中，特别是在构成毛、蹄、角、爪、羽的角质蛋白中含硫较多。

单胃动物无论供给游离态硫或有机态硫，其营养效果都不大。反刍家畜可通过瘤胃内微生物的作用从无机硫合成含硫氨基酸，所以在特定条件下用无机硫也可以满足部分需要。一般没有专为补硫的添加剂。

3.1.11. 钼

钼是动物体内黄嘌呤氧化酶、硝酸还原酶和许多酶的组成成分。饲喂缺钼的饲料，在鸡发现特异性症状。

钼和铜在动物体内是互相对抗的，饲料中铜的含量低，较小量的钼就有毒性。但硫过多会增加钼的毒性和限

制铜的作用，中国青海省大余县就曾发现铜中毒现象。一般饲料含有 0.5mg/kg 以上的铜，无需另外再补给。

3.1.12. 氟

长期以来一直认为氟是有害元素之一，直到近年才肯定氟也是畜类正常生长的必需元素之一。饮水中含氟过多，或供给矿物质用的粗制磷酸盐或石粉中含氟过多时，均可引起中毒。其症状是骨骼变厚变脆，强度降低，由于牙齿受侵蚀而使珐琅质出现斑点，严重时形成锐状齿，导致家畜无法咀嚼饲料而死亡。一般不需要作为添加剂掺入饲料中。

3.2. 维生素添加剂

维生素是维持畜禽正常生长、繁殖、生产以及维持健康生理状况所必需的微量小分子有机化合物（另见维生素），在大多数情况下需要从饲料中补给。多数维生素都是辅酶的组成成分，而辅酶与酶蛋白相结合才能使全酶具有催化作用，因此维生素和酶一样，在新陈代谢中起着极其重要的作用。

$$\underset{\text{（蛋白质部分）}}{\text{酶蛋白}} + \underset{\text{（非蛋白质部分）}}{\text{辅 酶}} = \underset{\text{（结合蛋白质）}}{\text{全 酶}}$$

维生素一般在动物体内不能合成或合成量不能满足需要。在某些维生素供给不足时，也可由其他物质转化而来，如色氨酸可以转化为尼克酸，蛋氨酸可以转化为胆碱。某些微生物在消化道内也能合成 B 族维生素，供机体利用。

畜禽对维生素的需要量，受以下条件的制约：

(1) 畜禽总的需要量与畜禽机体内能够合成量的关系。

(2) 不同营养成分之间的相互作用，如色氨酸对烟酸的转化补充作用。

(3) 环境条件的影响，如阳光照射可以减少维生素 D 的需要量，而寒冷、酷热的环境也会增加核黄素及维生素 C 等的需要量。

(4) 某些疾病或长期高烧，会增加机体对维生素的需要量。

(5) 长期服用抗生素类药物，也会增加维生素的需要量。

在实际饲养工作中，要想弄清楚确切的维生素需要量，是比较复杂的问题，特别是当多种维生素缺乏症状混淆在一起时，不易被判明，有时次要症状掩盖了特征性症状，有时类似的症状也会同时出现。因此，所有各类畜禽维生素需要量的建议标准都应该视为一种参考数据，或称为安全裕量，是略高于实际需要量的安全剂量，所以在应用时应根据实际情况进行决策。

维生素一般分为脂溶性维生素（如维生素 A、维生素 D、维生素 E、维生素 K）和水溶性维生素（如 B 族维生素、维生素 C 等）两大类。水溶性维生素在体内不能蓄积，所以超量一般几乎无害；但脂溶性维生素可在体内蓄积，所以长期超量喂给时会出现有害作用。

作为添加剂的维生素目前已列入饲养标准的，脂溶性维生素有维生素 A、维生素 D、维生素 E、维生素 K_3，水溶性维生素有硫胺素、核黄素、吡哆醇、维生素 B_{12}、胆碱、烟酸、泛酸、叶酸、生物素及维生素 C 等。

添加量除依据营养需要规定外，尚需考虑日粮组成、畜禽体内维生素的耗损以及其他应激的影响。例如，在大规模养禽业中，因常受外界各种应激的影响，家禽所需的维生素大多数应比规定的需要量高大约 1 倍。

利用维生素制剂作为添加剂时，应考虑其稳定性及生物学效价。如维生素 A 的人工合成剂的生物学效价可达 100%，而鱼肝油中的维生素 A 仅 30%～75%。

脂溶性维生素 A、维生素 D 和 α-生育酚醋酸酯等制成微型胶囊或采用包被技术，是经常采用的比较稳定的形式。

3.2.1. 维生素 A

维生素 A 只存在于哺乳动物、鸟类、鱼类等各种动物体内。维生素 A 有多种同分异构体，其中维生素 A 醇、维生素 A 醛、维生素 A 棕榈酸酯 3 种形式可相互转换，但维生素 A 酸不能转换成其他维生素 A 形式，只具有维生素 A 的部分功能。维生素 A 醇又称视黄醇（retinol），对大鼠及鸡的生物学活性均为 100。一个国际单位的维生素 A 相当于维生素 A 醇 0.300μg，而维生素 A 醋酸酯、维生素 A 棕榈酸酯则分别为 0.344μg 和 0.549μg。

维生素 A 纯品为浅黄色结晶。不溶于水，溶于有机溶剂。在光和空气以及湿热环境中易氧化。

维生素 A 的功能与视觉有关，眼球中接收光线的色素视红质中含有维生素 A。维生素 A 是家畜正常生长，骨髓、牙齿正常发育所必需的营养物质。维生素 A 还参与保持皮肤、消化道、呼吸道和生殖道上皮细胞的完整，增加畜体对疾病的抵抗力。

维生素 A 缺乏，会引起家畜夜盲症和其他眼功能障碍，以及生长缓慢、皮肤粗糙、骨骼生长变形、牙齿珐琅质异常、繁殖力降低、对疾病的抵抗力减弱、消瘦等非特异性症状。日粮中添加过量的维生素 A 不但不经济，还会导致家畜出现中毒症状，生长受阻，采食量下降，眼睑肿大、干硬，骨骼强度下降，并出现其他腿部疾病，死亡率增加。

维生素 A 极易氧化失效，因此在国外制造出各种微粒制剂。主要是将维生素 A 的棕榈酸酯分散于以明胶和蔗糖组成的基质中，另如用抗氧化剂（一种或几种）制成细粒后，用疏水性的淀粉加以覆盖，制成的微粒抗氧化性好，硬度高，能抵抗机械损伤，而且粒度均匀（30～80 目筛），因而比明胶微囊易于加工成优质预混料。

3.2.2. 胡萝卜素

胡萝卜素是维生素A的前体，只存在于植物中，有α-胡萝卜素、β-胡萝卜素和γ-胡萝卜素。β-胡萝卜素主要存在于胡萝卜、黄玉米、南瓜、甘薯等及新鲜绿色牧草中，纯品为红棕色到深紫色的结晶粉末，对光、氧和酸十分敏感，不溶于水，微溶于脂肪和油及有机溶剂。

动物摄入胡萝卜素后可将其转化成维生素A，β-胡萝卜素转化效果较好，而其他两种则较差。不同形式的胡萝卜素在不同动物体内转化为维生素A的效率不同。

日粮中维生素A不足时，会引起胡萝卜素缺乏症和维生素A缺乏症。但是，如果日粮中β-胡萝卜素长期过量，会影响肝脏功能，造成肤色异常。

3.2.3. 维生素D

维生素D是脂溶性维生素之一，是具有抗软骨病或抗佝偻病功能的活性物质。维生素D有许多异构体，化学性质相似，但在营养生理上的作用不同。通常以维生素D_3表示维生素D的计量标准，以国际单位（IU）表示，0.025μg维生素D_3结晶的效价相当于1个维生素D国际单位。

维生素D的主要功能是促进肠道钙、磷的吸收，调节钙、磷代谢，以维持机体钙、磷平衡。从肠道吸收的钙由血液循环运输经肝和肾脏到达骨和其他钙化组织，并从骨转到肾脏排泄。这种转运机制受维生素D的控制。

维生素D_2和D_3对哺乳动物奶牛和猪的作用相同，但维生素D_3对家禽（鸟类）的活性较维生素D_2强10倍。

3.2.4. 维生素E

维生素E是脂溶性维生素之一，一般以α-生育酚醋酸酯（分子式$C_{29}H_{50}O_2$）的形式作为添加剂。1mg DL-α-生育酚醋酸酯相当于1个国际单位的维生素E。

维生素E的主要功能是作为动物体内的天然抗氧化剂，可防止多不饱和脂肪酸磷脂类氧化反应的进行，终止氧化自由基对脂类和酶的损害，保护细胞膜的完整性及线粒体、微粒体和溶酶体的正常功能。此外，维生素E的免疫功能、抗应激功能以及对维生素A的保护功能等也不断被证实。饲料中的α-生育酚稳定性差，极易被氧化，紫外线、热、碱、重金属盐、微生物、高水分和机械压力等都对生育酚有破坏作用。

中国国家标准中规定，饲料添加剂维生素E粉的规格是：以维生素E（分子式$C_{31}H_{52}O_3$）为原料加入适当吸附剂制成的粉末，外观白色或淡黄色，含维生素E 90%～100%，干燥失重≤5.0%，粒度要求90%通过3号筛。维生素E一般以α-生育酚醋酸酯的形式作为添加剂，呈油状液体。

3.2.5. 维生素K

维生素K是与凝血作用有关的一种维生素。天然存在的维生素K包括有两种：植物存在的叶绿甲基萘醌（phylloquinone）被称为维生素K_1；由微生物合成的甲基萘醌类（menaquinone）被称为K_2，是一组结构类似的化合物。人工合成的α-亚硫酸氢钠甲萘醌（menadione bisulfite）被称为维生素K_3，K_3比K_1、K_2的生物活性高2～3倍。

维生素K对热稳定，但易被碱、强酸和紫外线破坏。

维生素K_1和K_2是脂溶性的，难溶于水，所以一般仍将维生素K列入脂溶性维生素中。

绿色植物中富含维生素K，瘤胃和单胃动物肠道微生物能合成维生素K。所以，哺乳动物不易缺乏维生素K，而家禽则由于肠道短，微生物合成有限，需用添加剂形式补充。长期服用磺胺类药物或广谱抗生素时，会由于肠道维生素K合成的减少而出现维生素K缺乏症，皮下、肌间出血，内出血，最后死亡。

中国国家标准中，饲料添加剂维生素K_3即亚硫酸氢钠甲萘醌（分子式$C_{11}H_8O_2 \cdot NaHSO_3 \cdot 3H_2O$）规定：外观为白色或灰黄褐色结晶粉末，无臭或微臭，在水中易溶，含维生素K_3 60%～75%，水分7%～13%，重金属（以铅计）≤0.002%，砷≤0.0005%。

3.2.6. 维生素B_1

维生素B_1具有抗神经炎、抗脚气病的作用，是水溶性维生素之一，又称硫胺素（thiamine）。

维生素B_1为白色结晶，有微弱的特殊气味，吸湿性强，极易溶于水。略溶于乙醇，不溶于一般有机溶剂（乙醚）。熔点248～250℃。在酸性溶液（pH值5以下）中很稳定，在中性或碱性溶液中易氧化而失去生物活性。在碱性溶液中不耐高热。

维生素B_1是构成碳水化合物氧化过程中丙酮酸氧化脱羧酶体系中的辅酶成分。动物体内缺乏维生素B_1，碳水化合物就不能进行正常代谢，丙酮酸和乳酸在体内积聚，造成神经、血液循环和消化系统等的机能障碍。

维生素B_1缺乏时，表现为肌无力和痛性痉挛，影响神经系统，出现共济运动失调；消化道蠕动和消化液分泌异常；机体平衡失调，便粘膜发绀；家禽表现为缩头或站立时头向后仰（雏鸡为多），共济失调，直至心血管损害和神经紊乱。

中国国家标准中，饲料添加剂维生素B_1的规格有两种：一是盐酸硫胺，为白色结晶或结晶性粉末，有微弱的特殊臭味，味苦，易溶于水，纯品应含盐酸硫胺98.5%～100.0%，硫酸盐（以SO_4计）≤0.03%，干燥失重≤5.0%，灼烧残渣≤0.1%；另一种是硝酸硫胺，是白色

或微黄色结晶或结晶性粉末，有微弱的特殊臭味，纯品应含胱酸硫胺98.0%～100.0%，氯化物（以Cl^-计）≤0.066%，干燥失重≤1.0%，灼烧残渣≤0.2%。维生素B_1在酸性条件下对光及氧均稳定，但易被碱所破坏。

3.2.7. 维生素B_2

维生素B_2是水溶性维生素之一，又称核黄素（riboflavin）。各种家畜家禽缺乏维生素B_2时表现为食欲减退，生长停滞，被毛粗乱，有时有鳞屑或溃疡，眼角分泌物增多，视力减退，生长抑制，脚趾麻痹。

中国国家标准中，饲料添加剂维生素B_2（核黄素，分子式$C_{17}H_{20}O_6N_4$）规定：外观为黄色至核黄色结晶性粉末，微臭，味微苦，纯品中含维生素B_2的量为96.0%～100%，比旋光度$[\alpha]_D^{25}$为－120°～－140°，干燥失重≤1.5%，灼烧残渣≤0.3%。

3.2.8. 叶 酸

叶酸（folic acid）是水溶性维生素之一，因最初从植物中分离而得名，对正常细胞的形成有促进作用。呈黄到橙黄色粉状结晶，易溶于稀碱和稀酸，微溶于酸（叶酸盐溶于水），不溶于乙醇、乙醚或其他有机溶剂。在中性及碱溶液中对空气和热稳定，但在酸溶液中不稳定，容易被可见光和紫外光分解。

叶酸缺乏时，主要影响细胞生长或增生速度高的组织，如胃肠道上皮、表皮和骨髓。大量使用磺胺药和抗菌素时会导致叶酸缺乏。家禽缺乏叶酸时，羽毛脱落，颈部麻痹，产卵孵化率下降。

中国国家标准中，饲料添加剂叶酸的质量规定：纯品中叶酸（分子式$C_{19}H_{19}O_6N_7$）含量为95.0%～100.0%，外观为黄色或橙黄色结晶性粉末，无臭，无味，干燥失重≤5.0%，炽灼残渣≤0.5%。

3.2.9. 生物素

生物素（biotin）是水溶性维生素之一，又名维生素H，其中仅α-生物素存在于自然界，并具有生物学活性。呈白色针状结晶，熔点230～232℃。溶于稀碱和热水，微溶于冷水，不溶于脂肪及有机溶剂。常规条件下相当稳定，能被强酸、强碱和氧化剂破坏，遇紫外线缓慢破坏。

动物体组织的所有的细胞都含有生物素，但主要贮存于肝和肾脏中。

生物素是碳水化合物、脂肪和蛋白质代谢中的一种必需辅酶，参与碳水化合物与蛋白质之间的互相转变及蛋白质和碳水化合物转化为脂肪。

猪和家禽易发生生物素缺乏症。缺乏时，除生产性能降低外，可产生多种临床症状，如皮炎、脱毛和蹄腿疾病、生长缓慢、孵化率下降等。

天然生物素部分以游离形式，部分以与蛋白质结合的形式存在。油粕、苜蓿粉和干酵母中的生物素可利用性较好，肉粉和鱼粉中的较差。人工合成的生物素主要为α-生物素，其产品有100%的结晶纯品或稀释产品。

3.2.10. 烟 酸

烟酸（niacin）是具抗癞皮功能的水溶性维生素之一，又名尼克酸。烟酰胺（niacinamide）是烟酸在动物体内的主要存在形式。

烟酸和烟酰胺都是白色针状结晶，两者溶于水和热乙醇，也溶于碱、碳酸盐溶液和丙二醇中。烟酰胺溶于醚，但烟酸并不溶于醚。

烟酸和烟酰胺作为维生素同样有效，统称为烟酸。在动物机体中部分色氨酸可转变为烟酸。谷类饲料中、烟酸大部分以结合态存在，不能被动物直接利用，而是以烟酰胺的形式参与动物体内脂类、碳水化合物和蛋白质的代谢活动，具有扩张末稍血管和降低血浆胆固醇的功能。烟酸缺乏时，表现为厌食、下痢、脱落性皮炎及被毛脱落、口腔病患、食欲减退、生长迟缓、消化道粘膜发炎、皮毛粗糙，并形成鳞状皮炎。

中国国家标准中，饲料添加剂用尼克酸以烟酰胺的形式表示（分子式$C_6H_6ON_2$）、外观为白色或微蓝色，干燥品中烟酰胺含量为98.5%～100.0%，熔点为128～131℃，重金属（以铅计）≤0.002%，干燥失重≤0.5%，炽灼残渣≤0.1%。

3.2.11. 泛 酸

泛酸（pantothenic acid）是水溶性维生素之一，因其广泛分布于动植物界而得名。泛酸是辅酶A的辅基。辅酶A是碳水化合物、脂肪和氨基酸代谢过程中许多可逆乙酰化反应的一个重要辅酶。

游离的泛酸不稳定，易吸湿，吸湿后呈稳定性好、具有粘滞性的油状态存在，易被酸、碱和热破坏。溶于水、乙醚，不溶于苯和四氯化碳。纯品形式为泛酸钙，白色针状结晶。

泛酸的缺乏症很多，主要有生长障碍、体重下降、突然死亡；毛或羽毛外观发生改变（皮炎、脱色）；神经系统失常（共济失调，瘫痪）；胃肠道症状，严重腹泻并可导致虚脱；肾上腺皮质激素形成障碍；抑制抗体的形成。

中国国家标准中，饲料添加剂用泛酸规定为D-泛酸钙（分子量746.54），外观为白色粉末，无臭，味微苦，易吸湿，纯品中应含钙8.2%～8.6%，含氮5.7%～6.0%，比旋光度$[\alpha]_D^{25}$为＋24°～＋28.5°，重金属（以铅计）≤0.002%，干燥失重≤5.0%。

3.2.12. 胆 碱

胆碱（choline）是类维生素之一，是卵磷脂、神经鞘磷脂的重要成分，能刺激肝细胞内抗体的生成（另见

胆碱)。

家畜缺乏胆碱,表现为肝脂肪代谢异常,肝内大量蓄积脂肪,出现脂肪变性。家禽缺乏胆碱,则患有骨短粗症,表现为骨关节变形、生长迟缓、产蛋率下降。仔猪表现后腿叉开站立,行动不协调,出现坐姿现象。胆碱是一种强有机碱,在饲料添加剂或配合饲料中使用时可使维生素 A、D_3、K_3 等失去活性,特别是存在金属元素时,使维生素破坏更快。因此,在添加预混料中将氯化胆碱以另包形式装入,在喂用前随时掺匀,或用 70%液体氯化胆碱直接喷入配合饲料饲喂。

中国国家标准中,饲料添加剂 70%氯化胆碱水溶液的质量标准是:外观为无色、透明的粘性液体,有特异臭味;可溶于甲醇、乙醇,几乎不溶于乙醚、氯仿或苯;有吸湿性,吸二氧化碳后放出氨臭味。

50%氯化胆碱粉剂的质量标准是:白色或黄褐色(视赋形剂而定)、干燥的流动性粉末或颗粒,具有吸湿性,有特异臭味,氯化胆碱含量应不低于 50%,105℃恒温减量≤4.0%,细度要求 95%通过 20 目筛。载体用脱脂米粮、玉米芯粉、稻壳粉、豆粕粉、无水硅酸等。

3.2.13. 维生素 B_6

维生素 B_6 是水溶性维生素之一,又称吡哆素,同类物中还有吡哆醇 (pyridoxin)、吡哆醛 (pyridoxal) 和吡哆胺 (pyridoxamine)。在动物组织内多以吡哆醛和吡哆胺存在,而植物体内多为吡哆醇。

维生素 B_6 的 3 种衍生物具有同等的生物活性,参与所有氨基酸的合成分解。在动物体内,吡哆醇可以转变为吡哆醛和吡哆胺,但后者不能转变为吡哆醇,而吡哆醛和吡哆胺可以互变。1mg 盐酸吡哆醇分别相当于吡哆醇、吡哆醛和吡哆胺各 0.82mg、0.81mg 和 0.82mg。

人工合成的维生素 B_6 常为盐酸吡哆醇 (分子式 $C_8H_{11}O_3N \cdot HCl$),为白色粉状结晶,常作为饲料添加剂。pH 值 2.4～3.0 时,其活性成分为 82.3%。3 种衍生物均溶于水,微溶于乙醇,不溶于乙醚和氯仿。吡哆醇在酸性或碱性溶液中稳定,但易被光破坏。吡哆醇对热和氧稳定,吡哆醛与吡哆胺不耐高温。吡哆醇耐热,在 160℃熔化,其盐酸盐在 206℃分解,变为棕色 (309nm)。

动物缺乏维生素 B_6 时,主要表现为食欲减退,饲料利用率降低,生长缓慢,皮炎或红皮水肿性多发性神经病变 (acrodynia),运动失调、听觉、视觉障碍。

3.2.14. 维生素 B_{12}

维生素 B_{12} 是水溶性维生素之一,又称钴胺素 (cobamide)、氰钴胺素 (cyanocobalamin),以其结构中含有钴而得名。

维生素 B_{12} 为红色结晶,易溶于水及乙醇,不溶于丙酮、氯仿及乙醚。它的结晶或水溶液均很稳定,但在强酸、强碱和光的照射下易分解。作为饲料添加剂时,易被盐酸硫胺素和维生素 C 破坏。当遇重金属、氧化剂或还原剂时不稳定。

维生素 B_{12} 可促进上皮细胞的再生,促进核酸、含硫氨基酸的代谢和氨基酸与蛋白质的合成,具有维持正常造血机能、提高植物性蛋白质的利用率等功能。

天然维生素 B_{12} 只有异营性微生物能合成,土壤、淤泥、粪便及动物消化道中的微生物能合成维生素 B_{12}。植物性饲料中不含维生素 B_{12}。成年反刍动物日粮缺钴,则瘤胃微生物不能合成足够的维生素 B_{12},而引起相关的恶性贫血症、厌食症及异嗜,被毛呈波纹状。猪及禽的肠道中微生物合成维生素 B_{12} 的量很少,不能满足其本身的需要。

鸡缺乏维生素 B_{12} 时,消瘦,羽毛生长不良,孵化率低;猪则有产仔数及窝重减少等现象。

3.2.15. 维生素 C

维生素 C 是水溶性维生素之一,又名抗坏血酸。天然存在的 L-抗坏血酸 (还原型) 和 L-脱氢抗坏血酸 (氧化型) 都具有生理活性,而 D 型异构体无生理活性。

在所有维生素中,维生素 C 最不稳定,Cu^{2+}、氧、碱、光、热和 L-抗坏血酸氧化酶等都会加速其氧化。

维生素 C 的生理生化功能主要有:①参与电子传递;②为体内许多羟化反应所必需,如胆固醇转变成胆酸的羧化反应,外源芳香族药物、致癌物和杀虫剂的羟化或去甲基化,肾上腺皮质激素的合成都需要维生素 C;③可促进金属离子 (特别是铁) 的吸收和利用;④清除体内自由基,防止过氧化;⑤增强免疫与抗菌功能;⑥保护维生素 A、E 免遭氧化;⑦阻断亚硝胺的致癌作用。

新鲜的蔬菜、水果中维生素 C 十分丰富,但加工贮藏不当则极易被破坏。绝大多数动物都能用葡萄糖合成维生素 C,满足体内需要,但人和其他灵长类、豚鼠及一些鱼类不能合成抗坏血酸。维生素 C 缺乏时会出现坏血病,表现为贫血、蛋白质代谢紊乱、骨骼和牙齿以及结缔组织的胶原结构削弱、牙龈出血肿胀、牙齿脱落、疲劳、嗜睡、皮肤损伤、毛细血管变脆等症状。

维生素 C 毒性很低,但大剂量服用 (达到需要量的数千倍) 会出现酸中毒、胃肠不适、铁过度吸收、红细胞破坏、肾和膀胱结石等中毒症状。

3.3. 非营养性添加剂

非营养性添加剂是为保证或改善饲料品质,促进动物生产,保障动物健康,提高饲料利用率而掺入饲料中的少量或微量物质。根据其主要作用,可分为促生长剂、驱虫保健剂、抗氧化剂、防霉剂、调味剂、粘结剂、稀释剂、着色剂以及载体等。

3.3.1. 饲用抗生素

饲用抗生素是能抑制或破坏不利于畜禽、鱼类健康的微生物或寄生虫生命活动的可饲有机物质，曾名抗菌素。从化学结构看，可分为多肽类、大环内酯类、磷酸化多糖类、四环素类、低聚糖类和聚醚类等；从用途看，可分为抑菌性的与驱虫性的两大类。许多国家将人用与兽用抗生素严格区分开来，对批准使用的抗生素品种，也多根据本国的生产实际，定期或不定期地发布相应的法规及时批准或废止使用有关新老产品。

常用的具有抑菌作用的抗生素如下。

(1) 杆菌肽锌 (bacitracin zinc) 从地衣型芽胞杆菌中分离出的多肽类抗生素。杆菌肽A，分子式$C_{66}H_{103}O_{16}N_{17}S$，白色粉末，易溶于水，在pH值5～7的水溶液中约稳定4周，但在碱性溶液中不稳定。可促进猪和鸡的增重，提高饲料效率，是应用最广的抗生素类饲料添加剂。杆菌肽对革兰氏阳性菌十分有效，对部分革兰氏阴性菌、螺旋体、放线菌也有效。杆菌肽锌几乎不产生耐药性，与其他药物也不易产生交叉耐药性。但是大量使用后，杆菌肽对肾功能有损害。使用对象，猪、鸡、牛、羊均可。在鸡粪中的杆菌肽锌在室温下可稳定3～4天，猪粪中的可稳定5～6天，但是在堆肥中迅速分解。农作物不会吸收杆菌肽锌，因而不会污染环境。杆菌肽锌具有高效、低毒和吸收残留少的优点。杆菌肽锌和预混剂在室温下可保存3年，效价不变。在饲料中的杆菌肽锌室温保存8周后，含量仍可保存87%～92%。

(2) 硫酸粘杆菌素 (colistin sulfate) 从多粘芽孢杆菌中分离出的多肽类抗生素。粘杆菌素A，分子式$C_{53}H_{100}O_{13}N_{16}$，通常制成硫酸盐使用。对革兰氏阴性菌的活性比阳性菌高10～1000倍，可治疗志贺氏痢疾杆菌、大肠杆菌、绿脓杆菌、沙门氏菌、嗜血杆菌、巴氏杆菌和布氏杆菌引起的感染。在动物体内不会产生耐药菌株，与其他抗生素不产生交叉耐药菌株。

(3) 恩拉霉素 (enramycin，enduracidin) 有A和B两种结构，为灰色至灰褐色的粉末。对革兰氏阳性菌活性较强，长期使用也不易产生耐药性。它可改变肠道内的细菌群落，所以对饲料中营养成分的利用效果好，可以促进猪、鸡增重和提高饲料转化率。

(4) 维吉尼霉素 (virginiamycin) 维吉尼霉素M_1，分子式$C_{28}H_{35}O_7N_3$；维吉尼霉素S_1，分子式$C_{43}H_{49}O_{10}N_7$。由全比利时土壤中的链丝菌属的*Streptomyces virginiae*分离，不是单一组分，主要含70%～80%的M_1体和20%～30%的S_1体，M_1为大环内酯类，S_1为环状多肽类。它们各自的抗菌范围不同，之间有较好的协同作用，几乎没有耐药性，稳定性好。它不仅可以有效防治细菌性下痢，如猪赤痢、鸡坏死性肠炎等，还有促生长作用。室温保存3年效价不变。制作颗粒饲料时经过粉碎、混合、加温(70～90℃)、蒸汽处理、加压制粒等工艺仍可保持稳定的效价。

(5) 阿伏霉素 (avoparcin，avotan) α体，分子式$C_{89}H_{101}O_{36}N_9Cl$；β体，分子式$C_{89}H_{100}O_{36}N_9Cl_2$。是由链丝菌属的*Streptomyces*糖肽类(*glycopeptide*)产生的抗生素。白色无定形粉末，在pH值4～8的水溶液中很稳定。它毒性小，不易被吸收，因而无残留。对鸡、猪、牛均有促生长作用。

(6) 硫肽菌素 (thiopeptin，thiofeed) 多肽类抗生素，是含硫的肽族(peptide)化合物，它是A型(A_1，A_2，A_3，A_4)和B型的混合物，以B型为主，为淡黄色结晶。对革兰氏阳性菌抑菌力较强，对支原体也有效，有抗病促生长作用。

(7) 泰乐菌素 (tylosin) 大环内酯类抗生素，又名泰霉素，分子式$C_{46}H_{77}O_{17}N$。它的结构与红霉素相似，是一种弱碱，微溶于水。它可以形成盐酸、硫酸、磷酸和酒石酸的盐。实际生产中用磷酸泰乐菌素作饲料添加剂。对猪痢疾、肺炎、萎缩性鼻炎，鸡慢性呼吸道病(CRD)以及小牛因枝原体引起的肺炎有治疗作用。

(8) 北里霉素 (kitasamycin) 大环内酯类抗生素，分子式$C_{37\sim42}H_{61\sim69}O_{14\sim15}N$。是由北里放射形菌(*Streptomyces kitasatoensts Hata*)的发酵液中提取的，它有A_1、$A_{3\sim9}$、U、V多种组分，而A_1($C_{40}H_{67}O_{14}N$)的活性高，理化性能稳定。北里霉素在投药后迅速被吸收，进入各器官组织中，尤其在血液和肺组织中可持续地保持高浓度。对鸡慢性呼吸系统疾病，猪肺炎(胸膜肺炎菌感染症)、细菌性痢疾(弧菌性血痢)均有抑制作用。可促进生长，改善饲料转化率。

(9) 螺旋霉素 (spiramycin) 螺旋霉素I，分子式$C_{43}H_{74}O_{14}N_2$；螺旋霉素II，分子式$C_{45}H_{75}O_{15}N_2$；螺旋霉素III，分子式$C_{46}H_{78}O_{15}N_2$。是从法国土壤中的链霉菌属提取的，毒性小，稳定性高。它属于红霉素-碳霉素族，其抗菌谱相似，对革兰氏阳性菌、链球菌、葡萄球菌、梭状芽胞杆菌有效，甚至略优于其他大环内酯类，对某些革兰氏阴性菌(大肠弧菌、密螺旋体)和支原体也有效。可用来治疗肺炎、肠炎和支原体引起的呼吸系统传染病。

(10) 金霉素 (chlortetracycline) 四环素类抗生素，又名氯四环素，分子式$C_{22}H_{23}O_8N_2Cl$。广谱抗生素。由链霉菌属多霉菌发酵产生。

(11) 土霉素 (oxytetracycline) 分子式$C_{22}H_{24}O_9N_2$。广谱抗生素，对革兰氏阳性菌效力高，但细菌易产生耐药性。毒性较小。土霉素可与钙离子生成稳定络合物，会影响动物对钙的吸收。

(12) 黄霉素 (flavomycin) 又名黄磷酯醇(flavophospholipol)、斑伯霉素、班贝霉素、默诺霉素A、富来霉素，分子式$C_{70}H_{121}O_{34}N_5P$。属磷酸多糖类抗生素。由于它的分子量大，经口投药几乎不被吸收，因而残留很少。

主要对革兰氏阳性菌有效，对革兰氏阴性菌作用极微。它对牛、猪、鸡、兔都有促生长作用，主要是改变了肠道中的菌落，更利于养分的利用，使仔鸡肠中有机酸减少，使牛胃中含氨量减少。

(13) 莫能霉素钠 (monensin sodium)　又名瘤胃素 (rumensin)。聚醚类抗生素。莫能霉素除作鸡的抗球虫剂外，在牛的瘤胃中可抑制某些微生物，增加瘤胃中丙酸的量，改进能量利用效率，具有促进生长、提高饲料转化率的作用。

(14) 盐霉素钠 (salinomycin sodium)　又名萨里诺霉素钠、盐霉素，制剂称优素精 (eustin)，分子式 $C_{42}H_{69}O_{11}$。聚醚类抗生素。外观白色或淡黄色结晶性粉末。主要用作鸡的抗球虫剂。对马属动物有危险，且不能与竹桃霉素和泰妙菌素同时使用，否则有中毒现象。

(15) 拉沙洛西钠 (lasalocid sodium)　聚醚类抗生素。由链霉菌属 *Streptomyces tasaliensis* 发酵而产生。主要用作鸡的抗球虫剂，也可作牛的促生长剂。

(16) 马杜霉素铵盐 (maduramicin ammonium)　分子式 $C_{47}H_{79}O_{17}(NH_4)$，分子量 934.14。马杜霉素对许多革兰氏阳性菌有效，与其他抗生素之间不会产生交叉耐药性。马杜霉素是单糖甙聚醚离子载带型抗生素，它影响阳离子通过生物膜的运输作用，钠、钾等1价离子优先与它结合，造成球虫细胞内离子不平衡，导致寄生虫代谢过程瓦解，最后死亡，但这不影响宿主细胞。它是球虫杀灭剂，杀死宿主体内的寄生虫，而不是球虫抑制剂，只在药物存在时阻止球虫的生长。它对堆型艾氏、布氏艾氏、巨型艾氏和缓艾氏、变位艾氏、柔嫩艾氏以及毒害艾氏球虫均有效。

3.3.2. 防霉剂

防霉剂是防止霉菌在饲料中的繁衍而掺入其中的添加剂。用作防霉添加剂的化学药剂必须是在动物体内可以分解，其代谢产物对动物机体无毒害副作用的物质。

(1) 丙酸类

① 丙酸　分子式 $C_3H_6O_2$，分子量 74.08。丙酸为无色液体，浓度为 0.25%～0.45%即有效，在含水量为16%的饲料中可以加到 10g/kg。用时应先喷洒、预混，再扩大到总体饲料中。为灭杀沙门氏杆菌，添加量可增加到400g/kg。但由于有腐蚀性，刺激皮肤，一般多用其钙盐及钠盐。

② 丙酸钠　分子式 $C_3H_5O_2Na$。溶于水，稍有特异丙酸气味。对霉菌、好氧性芽孢杆菌、革类氏阴性菌等具有抑菌效果。在鸡饲料中可以加到 0.3% (按丙酸计)，可以达到防止微生物增殖的目的。对高水分的饲料，可以加到 1.0%。

③ 丙酸钙　分子式 $C_6H_{10}O_4Ca$。丙酸钙对酵母菌细菌和霉毒都有很强的抑菌作用。无毒 (除非用量过大)，LD_{50}为 5100mg/kg。本身还可提供能量。许多国家都作为食品和饲料防霉剂使用，用时还可作为在 pH 值 4.0 条件下青贮饲料的防霉剂。抑菌最小浓度 (MIC) 为 0.2%，对枯草芽孢杆菌、大肠杆菌的 MIC 为 0.05%。一般在 pH 值 6.0 时相应地可增大 8～10 倍量，一般用量在 0.5% 即可达到防霉效果。

(2) 山梨酸类

① 山梨酸　分子式 $C_6H_8O_2$。无色针状结晶或白色结晶粉末，无臭或稍带刺激性臭味。对光、热相对稳定，在空气中长期放置易被氧化着色。对黑曲霉、娄地青霉、啤酒酵母以及霉菌等均具有抑菌作用，但对嫌气性、好气性细菌，芽孢菌与嗜酸盐乳酸杆菌几乎无效。山梨酸属于酸型防腐剂，适于在 pH 值 5～6 以下的范围使用。一般允许量为 0.4%以下。

② 山梨酸钾　分子式 $C_6H_7O_2K$。无色至白色的鳞片状结晶性粉末，无臭或稍有臭味。在空气中不稳定，能被氧化着色，有吸湿性。熔点 270℃ (分解)。易溶于水及乙醇，所以使用方便。作用与山梨酸同。

(3) 苯甲酸类

① 苯甲酸　又名安息香酸，分子式 $C_7H_6O_2$。白色有丝光的鳞片或针状结晶，质轻，无臭，微带安息香或苯甲醛的气味。为稳定的化合物，有毒。具有退热、防腐、祛痰等功能。对广范围的微生物有控制效果，但对产酸菌的抑菌作用较差。

② 苯甲酸钠　白色的颗粒或结晶性粉末。是一种酸性防腐剂，其作用与苯甲酸相似，由于苯甲酸不易溶于水，使用不方便，故多用苯甲酸钠。1g 苯甲酸钠相当于 0.847g 苯甲酸。对黑曲霉、娄地青霉、啤酒酵母乳酸菌、芽孢状杆菌等具有抑菌效果。

(4) 甲酸类　甲酸，又名蚁酸。有刺激性气味，有腐蚀性。除用于青贮饲料的防霉剂外，多用其钠盐或钙盐。

(5) 对羟基苯甲酸乙酯　分子式 $C_9H_{10}O_3$。无色结晶或白色结晶状粉末。几乎无臭，具有涩味。对光和热稳定，无吸湿性。其同类物有对羟基苯甲酸丙酯。

(6) 柠檬酸类　柠檬酸钠，又名枸橼酸钠，分子式 $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$。柠檬酸钠在食品工业中作发酵剂、调味剂、乳化剂和稳定剂等。饲料工业中主要用作防腐剂、调味剂及抗氧化剂的增效剂。

(7) 乳酸类　乳酸，分子式 $C_3H_6O_3$，分子量 90.04。为透明无色或微黄色的糖浆状液体，几乎无臭，味微酸。有吸湿性，水溶液呈酸性。可以与水、乙醇、丙酮或乙醚任意混合。乳酸是重要的食品酸味剂和防腐剂之一，在饲料中添加乳酸、乳酸钙和乳酸亚铁作为防腐剂，也有营养强化作用。乳酸钙也可缩短青贮饲料的高温发酵过程，减少乳酸发酵过程的耗糖量。

(8) 富马酸类　富马酸，又称延胡索酸，分子式 $C_4H_4O_4$。在饲料中添加 0.2%的富马酸，即有明显的防霉

效果。一般用量为0.5%~0.8%。

3.3.3. 抗氧化剂

抗氧化剂是可以延缓或防止饲料中某些活性成分自动氧化或被氧化变质的可饲物质。抗氧化剂的作用主要是：①通过对氧的竞争性结合，延迟氧化的引发过程；②破坏游离基或与游离基的结合而中止链锁反应传递；③通过抑制氧化过程的催化剂、稳定过氧化物等途径，达到延迟或中止氧化反应的目的。

(1) 乙氧喹 是最常用的抗氧化剂，化学名称是6-乙氧基-1,2-二氧代-2,2,4-三甲基喹，简称EMQ。它是一种粘稠液体，需制成干燥物才能在饲料中混合均匀。能保护维生素A、维生素D、鱼肝油、各类脂肪质、肉粉、鱼粉、骨粉、胡萝卜素等饲料的易氧化成分，可防止其变质。多用于食品保鲜、药品保存、饲料抗氧化等方面。

(2) 二丁基羟基甲苯 简称BHT，分子式$C_{15}H_{24}O$。为白色结晶或粉末。常用于油脂的抗氧化剂及含饱和脂肪酸较高的饲料。

(3) 丁基羟基茴香醚 又名丁羟苯甲醚、丁羟甲氧基苯，简称BHA，分子式$C_{11}H_{16}O_2$。为白色或微黄色蜡样结晶性粉末，带有特异的酚类的臭气及刺激性气味。丁基羟基茴香醚多用作油脂抗氧化剂，对热稳定，除抗氧化外还有较强的抗菌力，250g/t BHA可以完全抑制黄曲霉毒素的产生，200g/t可以完全抑制青霉及黑曲霉孢子生长。

(4) 没食子酸丙酯 又名培酸丙酯，简称PG，分子式$C_{10}H_{12}O_5$。为白至淡褐色的结晶性粉末，或乳白色的针状结晶。属于油溶性抗氧化剂，在饲料中使用限量为油脂含量的0.02%以下。PG在机体内被水解，部分随尿排出体外。

3.3.4. 驱虫保健剂

驱虫保健剂为预防和控制动物体内外寄生虫的药物。动物体内外的寄生虫与宿主争夺养分，破坏或侵食宿主的组织，并产生抗代谢物、抗凝血物等对宿主有毒有害的物质，驱虫药的种类很多，但一般毒性较大，只能在发病时短时以治疗剂量使用。有些驱虫剂如呋喃类、磺胺类、有机砷类长期使用会有副作用，并残留于畜产品中，也影响人类的健康，应遵医嘱，严格掌握。

常用的驱虫保健剂可分3大类：第一类是驱虫性抗生素类(见3.3.1.)，第二类是外用驱虫保健剂，第三类是抗球虫剂。在饲料中作为添加剂常用的如下。

(1) 盐酸氨丙啉 (amprolium hydrochloride，amprocidum) 又名安保宁、氨丙基嘧吡啶，分子式$C_{14}H_{19}N_4Cl \cdot HCl$。对柔嫩艾球虫(*Eimeria tenella*)和毒害艾氏球虫(*E. necatrix*)有显著效果，是唯一可以用于产蛋鸡的抗球虫药，没有停药期的要求。多使用它的二合剂或三合剂。

(2) 氯羟吡啶 (clopidol) 又名氯吡啶、二氯二甲吡啶酚、氯甲吡啶酚、甲氯吡酚 (meticlorpidol)、球落、clopindol、coyden，分子式$C_7H_7ONCl_2$。可使球虫的子孢子在上皮细胞内或宿主巨噬细胞内保持不发育的状态长达60天，大大超过其正常的繁殖周期完成时间。如果在期间停药，则球虫子孢子又会发育，这样潜伏的球虫病又会发作。它是抑制球虫而不是杀灭球虫。

(3) 癸氧喹酯 (decoquinate) 又名敌可昆、癸喹酯、地可喹酯、decox，分子式$C_{24}H_{35}O_5N$。它对柔嫩氏球虫、巨型氏球虫、布氏艾氏球虫、毒害艾氏球虫、堆型艾氏球虫和变位艾氏球虫均有效。

(4) 萘喹酯 (nequinate) 又名苄氧喹甲酯、苯甲氧喹啉、甲苄氧喹啉、苄喹酸酯、statyl，分子式$C_{22}H_{23}O_4N$。它可预防鸡的毒害，堆型、布氏等艾美尔氏球虫，在喹诺酮类中抗球虫效果最好。

(5) 尼卡巴嗪 (nicarbazin，nicarb，nicoxin，nicrazin) 又名硝脲嘧啶、双硝苯脲二甲嘧啶醇，分子式$C_{19}H_{10}O_5N_4 \cdot C_6H_8ON_2$。它在鸡的消化道中分解成单体，分别被肠道吸收，吸收较快，但排泄较慢。主要对柔嫩艾氏球虫、堆型艾氏球虫、巨型艾氏球虫、毒害艾氏球虫及布氏艾氏球虫有效。它的缺点是用量大时会使鸡厌食。在高温和高湿度条件下，体重大的鸡使用此药时，鸡会对热的耐受性降低，出现热应激反应。有人认为尼卡巴嗪有致突变和致畸作用。

(6) 氯苯胍 (robeaidine，robenziden，cycostat，khimokside，robenz) 又名盐酸氯苯胍、罗本尼丁、双氯苯胍，分子式$C_{15}H_{13}N_5Cl \cdot HCl$。白色结晶性粉末。氯苯胍最大的缺点是有氯化物特有的异臭。

(7) 氢溴酸常山酮 (halofuginone hydrobromide) 又名卤喹酮、常山酮、海乐福精，分子式$C_{16}H_{17}O_3N_3BrCl \cdot HBr$。它具有较高的杀灭球虫活性，且不易产生耐药性，对鸡的柔嫩艾氏球虫、毒害艾氏球虫、变位艾氏球虫、堆型艾氏球虫、布氏艾氏球虫和巨型艾氏球虫均有效。对鸭和鹅、鱼类和其他水产动物有毒，对皮肤和眼睛也有刺激。

3.3.5. 饲用着色剂

饲用着色剂是为改善畜产品色泽或饲料产品感官性状而掺入饲料中的添加剂。早期多用天然色素，后来大部分能化工合成并证明无毒副作用。世界各国都制定有相应的食用或饲料着色剂质量标准。常用的有β-胡萝卜素、叶黄素、桔黄素、栀子黄色素、柠檬黄、日落黄、苋菜红、胭脂红等。

(1) 胡萝卜素 (carotenoids) 分子式$C_{40}H_{55}$。紫红色或红色结晶粉末。是绿叶、胡萝卜、奶油、蛋黄中的主要色素之一。

（2）柠檬黄（tartrazine，tartar yellow）　分子式 $C_{16}H_9O_9N_4S_2Na_3$。可用于染织毛丝织品，亦可用于食品色素。

（3）日落黄（sunset yellow）　分子式 $C_{16}H_{10}O_7N_2S_2Na_2$。橙红色粉末。

（4）苋菜红(amaranth)　分子式 $C_{20}H_{11}O_{10}N_2S_3Na_3$。红褐色粉末，可化学合成。

基本参考文献

1. GB 6432～6439—86.
2. GB 8381—87;GB 13078～13093—91.
3. GB 10383～10385—89;GB 10387～10392—89.
4. GB 10647—89.
5. NY/T 210～218—92.
6. 《菜篮子工程丛书·饲料原料、标准、添加剂》,农业出版社,北京,1990 年。
7. 李美同、李玲、张子仪等,《饲料添加剂》,北京大学出版社,北京,1991 年。
8. 中国农业科学院畜牧研究所,《中国饲料成分及营养价值表》,农业出版社,北京,1985 年。
9. 许振英、张子仪编,《动物营养研究进展》,中国农业科技出版社,北京,1994 年。

songxiang jiqi yanshengwu
松香及其衍生物　Rosin and Rosin Derivatives

见萜和萜类化合物。

songxiangsuan
松香酸　Abietic Acid

见萜和萜类化合物。

songzhi zhipin
松脂制品　Naval Stores

见萜和萜类化合物。

suhe xiangzhi
苏合香脂　Storax

见天然树脂。

suliao bomo he piancai

塑料薄膜和片材 Plastic Film and Sheeting Materials

郭钟福 上海市塑料研究所

1. **性能和测试** …… 241
2. **膜片材料** …… 243
3. **膜片的制造** …… 257
3.1. 压延 …… 257
3.2. 热熔挤出 …… 258
3.2.1. 缝型模头平膜法 …… 258
3.2.2. 管膜充气膨胀法 …… 258
3.3. 溶液流延 …… 259
3.4. 膜片拉伸定向 …… 259
3.4.1. 双轴定向拉伸 …… 259
3.4.2. 单轴定向拉伸 …… 260
3.5. 发泡膜片 …… 260
4. **膜片二次加工** …… 261
4.1. 粘合 …… 261
4.2. 层合 …… 261
4.3. 涂 …… 262
4.4. 上金 …… 262
4.5. 印刷 …… 262
4.6. 抗静电处理 …… 262
4.7. 热成型 …… 262
5. **膜片应用** …… 263
5.1. 包装 …… 263
5.2. 农业 …… 263
5.3. 建筑业 …… 264
5.4. 电绝缘 …… 264
5.5. 其他 …… 264
6. **经济概况** …… 264
参考文献 …… 265
基本参考文献 …… 265

塑料薄膜和片材一般指以塑料为原料制成的薄膜和片板材料。所用塑料如30年代的聚氯乙烯(PVC)、40年代的聚乙烯(PE)、50年代的双向拉伸聚丙烯(BOPP)等。至于19世纪用硝化棉作摄影胶片，以及再生纤维素制赛璐玢，原料虽与塑料不同，也属此类。另外还有很多以织物等基材加涂层或层合的薄膜片板材料，以及有特殊功能的离子交换、渗透、分离膜等。薄膜和片板材料(以下统称膜片)从厚度来区别时，习惯上把软质的、厚度在0.25mm(0.01in)以下者称薄膜，0.076mm(0.003in)以下者称极薄薄膜(俗称微膜)，0.25～2mm者称片，2mm以上者称板；硬质的，厚度0.076～1.0mm者称片，厚度大于此范围者，称板。此外，膜宽在1.5～100mm者称带，1.5mm以下者称扁丝。

膜片材料的软、硬以其拉伸模量(E_t)区分，小于68.6MPa(700kgf/cm²)者为软塑料，大于686.5MPa(7000kgf/cm²)者为硬塑料，介于其间的为半硬质塑料。检测时温度：热塑性塑料为(25±2)℃，热固性塑料为(25±5)℃。相对湿度：65%±5%。

膜片厚、薄、软、硬的区分虽有标准(GB 2035—80)规定，但经验上另有说法，如：未增塑的PVC薄膜或硝化棉薄膜，它们的厚度在0.07～0.08mm，感觉上是较硬的，但不称为膜；而低密度聚乙烯(LDPE)片，厚度在0.3mm左右，拉伸模量虽高，感觉是软的，仍称软片。

制造方法主要有挤出、吹塑、压延、溶液浇铸等，经热成型、层压、印刷、粘封等再加工，得各类制品；用于包装、农业、建筑、电绝缘等方面。

中国塑料制品产量1992年约5.37Mt[1]其中农地膜占540kt[2a]，仅此项应用可说明薄膜在国民经济上的重要性。

1. 性能和测试

膜片使用时，有强度、耐化学性能等不同要求，因此，在评定其性能时，与使用选择有关；主要有四类，一类是利用其力学性能，如建筑业等处的使用；一类是注意其阻透性和化学性，如作食物包装材料；一类是利用其光学性

能，作透明材料；还有一类是利用其良好的电绝缘性，用在电气或微电子工业上。因此各有相应的标准和检测方法。由于各国标准所规定的测试条件不同和其他因数，所得结果常不能一致，因此各方都在不断努力，拟订统一的国际标准。兹择其重要的性能项目和参见标准，分述于下。

拉伸强度测试是对试样施加静态拉伸负荷，以测定拉伸强度、断裂伸长率及弹性模量，参见 GB/T 1040—92，GB 13022—91，ISO 1184—83，ASTM D 882—81。用这些塑料通用测试标准测试软而韧的薄膜时，结果是拉力大、模量小、屈服点明显、延伸率高；硬而脆的膜片则拉力和模量都高，无明显屈服点，延伸率低。从曲线图上可得材料拉伸强度强、弱及材质软、硬的概念。

冲击强度高表示材料能够承受震动或骤然撞击，把高速应力很快分散而不破裂。曾用薄膜做成袋，装以砂粒，从一定高度多次落下，至破损，以检测其承受搬运的能力，但不便操作。改进以后有落镖、摆锤、斜面落球等检测方法，参见 GB 8808—88，ISO 179—93，ASTM D 1709—80，DIN 53374，JIS K 7110—89。

将薄膜胀紧后，垂直加压直至破裂，可检测其吸收能量的程度，称爆破强度。性脆的吸收较少即行破碎，常用方法有缪伦（Mullen）爆破法，参见 ASTM D 774—71。

撕裂强度与坚韧性有关，开始撕裂强度的高低用格瑞夫斯（Graves）试验法，使应力集中在试样直角处，由此开始撕裂。另外，蔓延撕裂的快慢也很重要，可采用埃尔曼多夫（Elmendorf）试验法测试。参见 GB 11999—89，ISO 6383—83，ASTM D 1004—81，ASTM D 1922—78，ASTM D 1938—78，DIN 53375。

膜片在包装使用时，须有一定的劲度或挺性，试验法参见 ISO R 458—65，ASTM D 747—81。

耐折性与薄膜强度有关，例如弹性模量、拉伸强度、伸长率差的一般不耐折，伸长率高的耐折性较好。假如坚韧的膜测试时反复弯折仍不断裂，可改用较厚的试样。经弯折后其阻气性、拉伸性、光学性能等都将减弱，必要时可检测其减弱程度并与原样作比较。测试方法参见 GB 1042—79，ISO 178—75，ASTM D 2176—82，JIS K 7203。

记录磁带用薄膜希望有良好的耐磨性，并能耐刮伤、无裂纹、少褶痕，这些与它们的滑爽性、硬度、模量等有关。测试方法参见 GB 3960—83，ASTM D 1894—78，DIN 53375，JIS K 7024。磁带用薄膜还要求有良好的表面结构，可用外形仪检测。参见 ISO/DIS 4267/1，DIN 4760～4774。

吸水性与防潮性及尺寸稳定性有关，吸水率愈大，这些有关性能就愈差。分子结构中有羟基时，吸水性增大；分子结构中氟、氯等卤素多，或结晶度高、定向度大时，吸水性就减小。如聚四氟乙烯（PTFE）膜不吸水，聚乙烯（PE）等吸水率在 0.1%以下，聚乙烯醇（PVA）等在 5%以上，赛璐玢（cellophane）更大，在 45%以上。测试时，将试样浸入水中，于室温下放置 24h，计算其增重率。参见 GB/T 1034—86，ISO 62—80，ASTM D 570—81，DIN 53472，JIS K 7209—89，JIS Z 0208—89。

不同薄膜的气体透过性互不相同，有的透湿，包装食物时易致霉变；有的透氧，易致肉类酸败；有的透有机物蒸气，会影响香味；故检测透湿、透气的性能极为重要，已有多种规定的方法。参见 GB 1037—70，1038—70；ISO 2556—74；ASTM D 1434—82；ASTM E 96—80；DIN 53122，53386；JIS Z 0208；BS 2782。

耐酸、碱、油脂、有机溶剂、湿度、日光等的性能，在应用膜片时应注意。例如，PTFE（聚四氟乙烯）有优良的化学品抗蚀性，LDPE（低密度聚乙烯）不耐油脂，PC（聚碳酸酯）不耐强碱，软 PVC（聚氯乙烯）不耐有机溶剂，PP（聚丙烯）不耐日光，选择时应作实用试验以避其短。检测标准参见 ISO 175，ISO 462；ASTM D 543—78，D 156—78，D 1435—79，E 96—80；DIN 53476；JIS K 7114。

感光胶片、制图膜、录音、记测、录像磁带等要求所用材料在湿湿度变化下具有良好的尺寸稳定性。一般用线膨胀系数来表示。有的包装要求在贮存条件下不走样、不松弛，并具有光、热等各种稳定性，对于这些性能各有相应的测试方法。参见 ISO 2796；ASTM D 1204—78，1299—79；DIN 1341，40634，52328；VDE 0530。

包装用膜的封合采用多种方法。不求密封的，用弹性带、钉书机或针缝法；要求封闭的，可用热合、高频、超声法，或用溶剂、胶粘剂来封合。选用方法视密封要求、封合速度、薄膜种类及经济效果等而定。测试封合性时，可取封合的样条，采用动态或静态拉分的方法。通过测试可以推知封合时的温度、压力、时间等是否合适，测试方法参见 ZBY 28004—86，ASTM D 3078—77。

如用薄膜进行机械方法包装，在吸取被装物时薄膜不得互相粘连，应有一定的爽滑性，装袋后堆放时又不希望多滑动。一般选用摩擦系数较小者（0.30～0.35 较合适）。薄膜制造时加入无机填料、硬脂酸盐类等是一种有效的方法，测试方法参见 GB/T 10006—88，ISO 8295—86，ASTM D 1893—78，BS 1763。

薄膜用作电绝缘材料时，要求介电常数和损耗要小，对频率依存性少，电阻要大，击穿电压要高；这些与聚合物的结构、所用催化剂及塑料添加剂等有关，介电常数和损耗小的有 PTFE，PE 等；耐高击穿电压的有 PET（聚对苯二甲酸乙二醇酯），PI（聚酰亚胺）等。体积电阻率在 $10^{16}\Omega\cdot cm$ 以上者，绝缘无问题。表面电阻大于 $10^{11}\Omega$ 时，易产生静电，降低加工性，制品易沾尘埃。PA（聚酰胺），PVA（聚乙烯醇）等吸湿材料的表面带电问题较小。测试标准参见 GB 1408—89，1409—88，1410—89；

ISO 1325—73；ASTM D 149—81，150—81，257—78；VDE 0345/1.65，0303/7/1.65。

膜片的透光率、透明度、浊度、光泽度在不同应用处各有其要求，测试方法也不同，常用的有GB/T 2410—89，ASTM D 1003—77，791—77，1295—77，2457—77；DIN 5033，53491；JIS K 7105—86。

塑料膜片易受火焰的影响，做包装等用时，应注意其耐火的程度，可燃性测试法有：GB 2406—80，ISO R 1715，UL 94VTM，ASTM D 1433—77，DIN 4102。

关于塑料的物理、化学等性能测试方法，中国已颁布了国家标准一百余种，膜片制品的国家标准及轻工、化工、卫生等部颁标准已有三十余种，对性能、规格、质量、检测等要求分别作了规定，主要的有关膜片标准列举如下，括号内为膜片厚度及可参照的国际及国外标准。

GB 3830—83	软PVC压延薄膜(片)(0.1～0.24mm，0.25～0.45mm)(JIS K 6732—87，ISO/R 1184)
GB 4085—83	半硬质PVC块状塑料地板(1.5×300×300mm)
GB 4454—84	硬PVC板材(2～8mm)(JIS K 6745—87，ISO/R 458)
GB 4455—84	农业用PE吹塑薄膜(0.04～0.14mm)(JIS K 6781，ISO/R 1184)
GB 4456—84	包装用PE吹塑薄膜(0.04～0.20mm)(JIS Z 1702，ISO/R 1195)
GB 6668—86	PVC针织布基发泡人造革
GB 10003—88	通用型双向拉伸聚丙烯薄膜(JIS K 1707—83，ISO 2556)
GB 10805—89	食品包装用硬质PVC薄膜
GB 12024—89	改性PP层压板材
GB 12025—89	HDPE吹塑薄膜(JIS Z 1702，ISO/R 1195)
GB 12026—89	热封型双轴拉伸PP薄膜(JIS K 6782—85，ISO/R 1184)
HG 2-821—75	珠光有机玻璃板材(2.2～8.0mm)
JB 1256—77	6020聚酯薄膜(0.04～0.10mm)
ZBG 33004—85	PTFE薄膜(不定向10～500μm，定向6～100μm)
QB/T 1650—92	硬质PVC泡沫板材
SG 224—81	LDPE重包装袋膜(0.2～0.35mm)
SG 232—81	PS泡沫塑料板材(25～100mm)
GB 12023—89	塑料打包带(PE，PP，宽12～22mm)
SG 245—81	软质PVC挤出板材(1～10mm)
GB 5663—85	药用PVC硬片(0.25～0.35mm)
ZBY 28003—85	压延PVC硬片，食品包装用(0.03～0.8mm)
SG 281—83	PP捆扎绳(宽10～190mm)
QB 1127—91	软PVC印花薄膜(0.25mm片，参用)
QB 1257—91	软PVC吹塑薄膜(0.06～0.12mm)
SG 354—84	PP吹塑薄膜(0.03～0.08mm)
GB 13735—92	PE(LDPE)吹塑农用地面覆盖薄膜(0.014mm)
GB 10009—88	ABS塑料挤出板材(1～8mm)(JIS K 6873—89)
GB 9687—88	PE成型品卫生标准
GB 9688—88	PP成型品卫生标准
GB 9689—88	PS成型品卫生标准
GB 9690—88	三聚氰胺成型品卫生标准

常用膜片的各种性能测试数据，列于表1，采用美国材料和试验学会(ASTM)的试验方法。

2. 膜片材料

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物的综合性能好，其中丁二烯起到抗冲击、坚韧、低温性能好的作用；丙烯腈起到耐化学品、热稳定、耐老化的作用；苯乙烯起到增加刚性、光泽以及使加工容易的作用。但ABS不耐酯类、酮类、氯代烃类等极性溶剂。多用以制造较厚的膜及片材。

丙烯酸类板片多数以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)浇铸或挤塑成型，无软质膜片；有良好的光学性能、抗冲击性，具有刚性。PMMA板片表面硬度低，不耐刮擦，但通过热拉伸可得双轴定向材料，具有与之类似的光学特性，且冲击强度、断裂伸长率及耐应力开裂性提高，缺口敏感性及银纹生成的可能性降低，可作航空用材料。

赛璐玢素质膜片易吸潮，不能热合，经硝酸纤维素(CN)、聚偏氯乙烯(PVDC)或聚乙烯作涂层，可以改善之。防潮膜有牌号350MS者，M指CN双面涂层，S指表面能够热合，每10m^{2}重量为350g。该类改性膜片透明性好，有光泽、质刚韧、耐擦伤、透紫外线、耐油脂，可用作优质包装材料。

纤维素类有醋酸纤维素(CA)、三醋酸纤维素(CTA)、醋酸丁酸纤维素(CAB)、醋酸丙酸纤维素(CAP)4类。CAB及CAP比CA坚韧，它们都有良好的

表 1 薄膜和片材性能数据表[2b]

项目[a]	ASTM 试验法	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 ABS	丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚物，橡胶改性	醋酸纤维素 CA	三醋酸纤维素 CTA	醋酸丁酸纤维素 CAB
生产方法		挤出、压延	挤出	流延、挤出	流延	流延、挤出
形状		膜、片	膜	膜、片、带	膜、片	膜、片
厚度范围，in		0.010～0.030	0.0006～0.030	0.00088～0.030	0.002～0.020	0.001～0.030
最大宽度，in		105	60	60	47	4(流延) 100(挤出)
面积系数，$in^2/(lb \cdot mil)$		26800	24080	21000～22000	21000～22000	23000～23300(1mil)
相对密度	D 1505	1.04	1.15	1.28～1.31	1.28～1.31	1.19～1.23
拉伸强度，lbf/in^2	D 882	5000～10000	9000～15000	7000～16400	9000～16000	5000～9000
伸长率，%	D 882	10～50	10～150	15～55	10～50	50～100
爆破强度(1mil 厚)，缪伦点	D 774		30～60	30～60	50～70	40～70
覆延撕裂强度，gf/mil	D 1922		5～20	4～10(1mil)	4～30	5～10(1mil)
开始撕裂强度，lbf/in	D 1004			1～2	55～800	80～105
耐折性	D 2176			500～2000(1mil)	1000～4000(1mil)	800～1200(1mil)
吸水率(24h)，%	D 570	0.6～1.0	0.28	3～8.5	2.0～4.5	1～2
透水蒸气率						
$(g \cdot mil)/(100in^2 \cdot 24h)$						
23℃	E 96(B)			10～40	30～40	30
37.8℃	E 96(E)		3.5～5.0			
$(g \cdot mm)/(in^2 \cdot 24h)$						
23℃	E 96(B)			3.9～15.7	11.8～15.7	11.8～15.7
37.8℃	E 96(E)		1.4～2.0			
气体透过性(25℃)，$(mL \cdot mil)/(100in^2 \cdot 24h \cdot atm)$	D 1434					
CO_2		150～200	1.6	860～1000	880	6000～10000
H_2			240	835		
N_2		5～10	0.2	30～40	30	200～325
O_2		50～70	0.5～0.8	117～150	150	600～1000

续表

项　　目[1]	ASTM 试验法	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 ABS	丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚物，橡胶改性	醋酸纤维素 CA	三醋酸纤维素 CTA	醋酸丁酸纤维素 CAB
耐化学性、耐光性、耐热性						
强酸	D 543	G[2]～F[2]	P[2]	P	F	P
强碱	D 543	G	F	P	P	P
油脂	D 722	G	G	G	G	G
有机溶剂	D 543	F～P	G	P	F～P	P
水	E 96	G	G	G	G	G
高湿度	D 756	G	G	G	G	G
日光	D 1435	F	P～F	G	G	G
线性尺寸变化(100℃,30min),%	D 1204			+0.2～−3.0	0～−0.7	+0.1～−3.0
燃烧速率,in/min	D 1433					18～35
in/s		0.02～0.05		0.2～2.2	0.2～0.4	0.2～1.2
电性能						
介电常数	D 150					
1 kHz		2.5～3.0	4.8	3.6(1mil)	3.2～4.5(1mil)	2.9(1mil)
1 MHz		2.5～3.0	4.1	3.2	3.3～3.8	2.5
1 GHz				3.2	3.2	2.8
损耗因数	D 150					
1 kHz			0.036	0.013	0.016	0.013
1 MHz			0.061	0.038	0.033	0.030～0.044
1 GHz						
介电强度(1mil 厚),V/mil	D 149		400			
体积电阻率,Ω·cm	D 257	10^{16}	10^{15}	10^{10}～10^{15}	10^{13}～10^{15}	10^{11}～10^{15}
热合温度范围,F			250～350	350～450		
美国 FDA 有无卫生规定		有	有	有	无	

续表

项目	ASTM 试验法	醋酸丙酸纤维素 CAP	乙基纤维素 EC	再生纤维素（赛璐玢）	乙烯-三氟氯乙烯共聚物 ECTFE	乙烯-四氟乙烯共聚物 ETFE	聚全氟乙丙烯 FEP	聚全氟烷氧基氟碳类树脂 PFA	聚三氟氯乙烯 PCTFE
生产方法		挤出	流延	挤出	挤出	挤出	挤出	挤出	挤出
形状		膜、片、管	膜、片、带	膜、片、带	膜、片、管	膜、片、管	膜、片、管	膜、片、管	膜
厚度范围，in		0.003～0.030	0.002～0.015	0.00080～0.0017	0.0005～0.090		0.0005～0.030	0.0005～0.090	0.00075～0.010
最大宽度，in		48	42	47～52	54	48	48	48	48
面积系数，$in^2/(lb \cdot mil)$		23000	23806	11600～25000	16600	16300	12900	12900	13000
相对密度	D 1505	1.2	1.15	1.40～1.50	1.66～1.68	1.7	2.15	2.15	2.08～2.15
拉伸强度，lbf/in^2	D 882	4000～5000	8000～10000	7000～18000	8000～10000	7000～8000	2500～3000	4000～7000	5000～10000
伸长率，%	D 882	60～80(5mil)	20～30	10～50	150～250	300	300	200～600	50～150
爆破强度(1mil 厚)，缪伦点	D 774	50～70	50～85	30～50			11		23～31
曼延撕裂强度，gf/mil	D 1922	100(5mil)	7～36	2～20	900～1300	600～900	125	40～70	2.5～40.0
开始撕裂强度，lbf/in	D 1004	5(5mil)	215～395	110～515			600	650	330～900
耐折性	D 2176	80(5mil)			250000(1mil)				
吸水率(24h)，%	D 570	1.5～2.5 (5mil)	2.5～7.5	45～115	<0.02	<0.02	<0.01	<0.03	0
透水蒸气率									
$(g \cdot mil)/(100in^2 \cdot 24h)$									
37.8℃	E 96(E)	254～889	4.8～14.2	0.4～134	0.6	1.65	0.40		0.025～0.055
$(g \cdot mm)/(in^2 \cdot 24h)$									
37.8℃	E 96(E)	100～350	1.9～5.6	0.16～53	0.2	0.65	0.16		0.010～0.022
气体透过性(25℃)	D 1434								
$(mL \cdot mil)/(100in^2 \cdot 24h \cdot atm)$									
CO_2			5000	0.4～6.0	110	250	1470		16～40
H_2				1.2～2.2			2200		220～330
N_2			600	0.5～1.6	10	30	320		2.5
O_2			2000	0.5～0.8	25	100	750		7～15

续表

项　　目[①]	ASTM 试验法	醋酸丙酸纤维素 CAP	乙基纤维素 EC	再生纤维素（赛璐玢）	乙烯-三氟氯乙烯共聚物 ECTFE	乙烯-四氟乙烯共聚物 ETFE	聚全氟乙丙烯 FEP	聚全氟烷氧基氟碳类树脂 PFA	聚三氟氯乙烯 PCTFE
耐化学性、耐光性、耐热性									
强酸	D 543	P	F～P	P	G	G	G	G	G
强碱	D 543	P	G	P	G	G	G	G	G
油脂	D 722	G	G	G	G	G	G	G	G
有机溶剂	D 543	P	P	防潮涂层侵蚀	G	G	G	G	G
水	E 96	G	G	F	G	G	G	G	G
高湿度	D 756	G	G	F	G	G	G	G	G
日光	D 1435	G	G～F	G	G		G	G	G
线性尺寸变化(100℃,30min),%	D 1204	−2	0～−0.7	−0.7～−3.0			<1		+2～−2
燃烧速率,in/min	D 1433	18～37							
in/s		0.2～0.5	0.5	0.7～2.3					
电性能									
介电常数	D 150								
1 kHz			3.1	3.2(无涂层)	2.6	2.6	2.0～2.50	2.0～2.1	2.5～2.7
1 MHz		3.2	3.0		2.6	2.6	2.0～2.05	2.0～2.1	2.3～2.4
1 GHz						2.4	2.05	2.0～2.1	2.3
损耗因数	D 150								
1 kHz			0.002～0.020	0.015(无涂层)	0.002	0.0008	<0.0002	0.0002	0.022～0.024
1 MHz		0.015	0.010～0.060		0.013	0.005	0.0003	0.0002	0.009～0.017
1 GHz			0.046			0.0005	0.0015	0.00045	0.004
介电强度,V/mil	D 149								
1mil 厚			1500(10mil)		5000～6000	5000	6500	4000～5000	3000～3900
5mil 厚						2500	2000		2700～3300
体积电阻率,Ω·cm	D 257	10^{15}	10^{15}	10^{11}	10^{16}	10^{16}	10^{19}	10^{18}	10^{18}
热合温度范围,℉		375～425		180～350	475～500	530～600	540～700	600～750	450～500
美国 FDA 有无卫生规定		无		有	无		有	无	有

续表

项　　目[1]	ASTM 试验法	聚四氟乙烯 PTFE	聚氟乙烯 PVF	聚偏氟乙烯 PVDF	离子交联聚合物	聚酰胺-6 PA-6	聚酰胺-6 双向拉伸	聚酰胺-6 单向拉伸	聚酰胺-11 和 12 PA-11、PA-12
生产方法		镟削、流延、挤出	挤出	挤出	挤出、流延	挤出、流延	管膜挤出和拉伸	平模挤出和拉伸	挤出
形状		片、带、管	膜	膜、片	膜、片、带、管	膜、管	膜、管	膜	膜、片、管
厚度范围，in		0.0005～0.030	0.0005～0.004	0.002～0.020	0.00125～0.038	0.00048～0.006	0.0005～0.001	0.0006～0.003	0.0005～0.030
最大宽度，in		48	138	50	72	84	86.6	89	28
面积系数，$in^2/(lb \cdot mil)$		12800	17200～20000	16000	29400	24500	23870	24600	26630～27200
相对密度	D 1505	2.1～2.2	1.38～1.57	1.76	0.94	1.13	1.16	1.13	1.02～1.04
拉伸强度，lbf/in^2	D 882	1500～4000	7000～18000	5500～6500	5000	9000～18000	28000～37000	50000(纵向) 10000(横向)	7000～12000
伸长率，%	D 882	100～400	115～250	300～500	250～450	250～550	85～120	60(纵向) 450(横向)	250～400
爆破强度(1mil 厚)，缪伦点	D 774		19～70			不破			60
曼延撕裂强度，gf/mil	D 1922	10～100	12～100	50	30～125	50～90	16～28	1300(纵向) 650(横向)	400～500
开始撕裂强度，lbf/in	D 1004		997～1400			1000～1210	550～800		1000～1100
耐折性	D 2176		5000～47000	>26000(4mil)		250000			
吸水率(24h)，%	D 570	0	<0.5	0.04	0.4	9.5		0.25～0.27	0.35
透水蒸气率									
$(g \cdot mil)/(100in^2 \cdot 24h)$									
23 C	E 96(B)			2.6					
37.8 C	E 96(E)		3.24		1.5～2.0	16～22	10～13	15	4.0
$(g \cdot mm)/(in^2 \cdot 24h)$									
37.8 C	E 96(E)		1.28	1.0	0.6～0.8	6.3～8.7	3.9～4.3		1.6
气体透过性(25 C)	D 1434								
$(mL \cdot mil)/(100in^2 \cdot 24h \cdot atm)$									
CO_2			11.1	5.5	600～1000	10～12	5.8		153～336
H_2			58			90～110			323
N_2			0.25	9	50～100	0.9	0.65		3.4～18.0
O_2			3	14	300～400	2.6	1.2～2.3	2.0	34.0～92.0

续表

项　　目	ASTM 试验法	聚四氟乙烯 PTFE	聚氟乙烯 PVF	聚偏氟乙烯 PVDF	离子交联聚合物	聚酰胺-6 PA-6	聚酰胺-6 双向拉伸	聚酰胺-6 单向拉伸	聚酰胺-11和-12 PA-11，PA-12
耐化学性、耐光性、耐热性									
强酸	D 543	E[2]	G	G	G	P	P	P	P
强碱	D 543	E	G	G	G	F	F	F	G
油脂	D 722	E	G	G	G	G	E	E	G
有机溶剂	D 543	E	G	G	G	G	G	G	G
水	E 96	E	G	G	G	G～P	G～P	G～P	G
高湿度	D 756	E	G	G	G	G～P	G～P	G～P	G
日光	D 1435	E	G	G	F	F	F	F	F
线性尺寸变化(100 C，30min)，%	D 1204		1	0.2					0～－3.0
燃烧速率，in/min	D 1433				19.3～19.7				
电性能									
介电常数	D 150								
1 kHz		2.0～2.1	8.5	8.4	2.4	3.7(干)	3.4(干)		3.8
1 MHz		2.0～2.1	7.4		2.4	3.0(干)	3.0(干)		3.1
1 GHz		2.0～2.1			2.4				
损耗因数	D 150								
1 kHz		<0.0001	1.6	0.019	0.002	0.016(干)	0.022(干)		0.05
1 MHz		<0.0001			0.007	0.036(干)	0.036(干)		0.03
1 GHz		<0.0005			0.007				
介电强度，V/mil	D 149								
1mil 厚		2200～4400	3500			1300～1500 (2mil，50%RH)	6200		1500～1800
5mil 厚		1000～2000	1700(4mil)						
体积电阻率，Ω·cm	D 257	$>10^{16}$	10^{13}	10^{14}	10^{16}	10^{15}(干)	5×10^{15}(干)		10^{13}
热合温度范围，F			400～425	400～425	180～500	380～450			320～390
美国 FDA 有无卫生规定		有	无	有	有	有	有	有	有

续表

项　　目	ASTM 试验法	聚碳酸酯 PC	热塑性聚酯 PET	聚醚酰亚胺 PEI	低密度聚乙烯 LDPE	中密度聚乙烯 MDPE	高密度聚乙烯 HDPE	超高分子量聚乙烯 UHMW PE	乙烯-醋酸乙烯共聚物 EVA
生产方法		流延、挤出	挤出，双向拉伸	挤出	挤出	挤出	挤出	模压锭料镀削	挤出
形状		膜(流延、挤出)、片(挤出)	膜、片、带、管	膜、带	膜、片、带、管	膜、片、带、管	膜、片、带、管	膜、带	膜、片、带、管
厚度范围，in		0.00025～0.030	0.00008～0.014	0.00025～0.010	>0.0003	>0.0003	>0.0004	>0.002	>0.00075
最大宽度，in		45(流延)，54(挤出)	67～120	27.5	480	240	60	24～60	480
面积系数，$in^2/(lb \cdot mil)$		23100	19800～22600	21900	30000	29500	29000	29000	29000
相对密度	D 1505	1.20	1.380～1.410	1.27	0.910～0.925	0.926～0.940	0.941～0.965	0.94	0.924～0.940
拉伸强度，lbf/in^2	D 882	8400～11000	20000～35000 40000(加强)	15000	1500～4000	2000～4000	2400～6100	3000～5500	1000～3500
伸长率，%	D 882	40～105	60～165 50(加强)	100	100～700	50～650	10～650	300	400～800
爆破强度(1mil 厚)，缪伦点	D 774	25～35	55～80		10～12				10～12
垂延撕裂强度，gf/mil	D 1922	20～25	50～300	22	50～300	50～300	15～300		50～300
开始撕裂强度，lbf/in	D 1004	700～1600	1000～3000	728	65～575				80～500
耐折性	D 2176	250～400	>100000						
吸水率(24h)，%	D 570	<0.8	0.25	<0.01	<0.01		0	0	<0.01
透水蒸气率									
$(g \cdot mil)/(100in^2 \cdot 24h)$									
37.8℃	E 96(E)	11.0	1.0～1.3	5.8	1.0～1.5	0.7	0.3		2～3
$(g \cdot mm)/(in^2 \cdot 24h)$									
37.8℃	E 96(E)	4.3	0.4～0.5		0.4～0.6	0.3	0.1		0.8～1.2
气体透过性(25℃)	D 1434								
$(mL \cdot mil)/(100in^2 \cdot 24h \cdot atm)$									
CO_2		1075	15～25	171.3	2700	1000～2500	580		6000
H_2		1600	100		1950	1950			
N_2		50	0.7～1.0	18.6	180	85～315	42		400
O_2		300	3.0～6.0	37	500	250～535	185		840

续表

项　　目[0]	ASTM 试验法	聚碳酸酯 PC	热塑性聚酯 PET	聚醚酰亚胺 PEI	低密度聚乙烯 LDPE	中密度聚乙烯 MDPE	高密度聚乙烯 HDPE	超高分子量聚乙烯 UHMW PE	乙烯-醋酸乙烯共聚物 EVA
耐化学性、耐光性、耐热性									
强酸	D 543	G	G	G	G	G	G	G	F
强碱	D 543	P	P	G	G	G	G	G	F
油脂	D 722	G	G	G	P	F	G	G	P
有机溶剂	D 543	G～P	G	F	F	F	G(80℃)	G	F
水	E 96	G	G	G	G	G	G	G	G
高湿度	D 756	G	G	G	G	G	G	G	G
日光	D 1435	F	F	G	F	F	F	F	F
线性尺寸变化(100℃,30min),%	D 1204	0	<0.5	<0.2%(150℃)	−2	0～−0.7	−0.7～−3.0		<1
燃烧速率,in/min	D 1433				19.5				
电性能									
介电常数	D 150								
1 kHz		2.99	3.2	3.1	2.2	2.2	2.3	2.3	2.7～2.9
1 MHz		2.93	3.0	3.075	2.2	2.2	2.3		2.7～2.9
1 GHz		2.89	2.8	3.05	2.2	2.2	2.3		
损耗因数	D 150								
1 kHz		0.0015	0.005	0.0013	0.0003	0.0003	0.0005	$2.3\sim10^{-4}$	0.01～0.02
1 MHz		0.010	0.016	0.0062	0.0003	0.0003	0.0005		0.01～0.02
1 GHz		0.012	0.003～0.008	0.003	0.0003	0.0003	0.0005		
介电强度,V/mil	D 149								
1mil 厚		6300	7500	4200	5000	5000	5000	1300	5000
5mil 厚		2000	3400	2200	3000	3000	3000		3000
体积电阻率,Ω·cm	D 257	10^{16}	10^{18}	6.7×10^{17}	10^{16}	10^{15}	10^{14}	10^{18}	10^{9}
热合温度范围,F		400～430	425～450	525～600	250～400	250～400	275～400	275～400	150～300
美国 FDA 有无卫生规定		有	有	有	有	有	有	有	有

续表

项　　目	ASTM试验法	聚酰亚胺 PI	聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、双轴定向拉伸	聚甲基戊烯 PMP	聚丙烯 PP	双向拉伸聚丙烯 BOPP	聚苯乙烯 PS	聚氨酯(PU)弹性体	硬聚氯乙烯 U PVC
生产方法			挤出	挤出、流延	挤出(流延)	定向、挤出拉幅	定向	压延、流延、挤出	压延、挤出
形状		膜、带	膜、片	膜、片	膜、片、带	膜、带	膜、片	膜、片、管	膜、片、带
厚度范围,in		0.0003～0.0005	0.005～0.125	0.003～0.030	0.0075～0.010	0.00045～0.004	0.001～0.066	0.0005	0.0006～0.030
最大宽度,in		60	60	48	69	72～120	80	68	84
面积系数,$in^2/(lb \cdot mil)$		19500	23400	33360	30000～31300	30600	26300	23000	20000～23000
相对密度	D 1505	1.42	1.18～1.19	0.83	0.885～0.905	0.902～0.907	1.05～1.06	1.11～1.24	1.20～1.30
拉伸强度,lbf/in^2	D 882	25000	8200～8800	2700～4000	4500～10000	7500～40000	8000～12000	5000～12000	7000～10000
伸长率,%	D 882	70	4～12	10	550～1000	35～475	3～60	200～700	25～50
爆破强度(1mil厚),绝缘点	D 774	75					16～33		30～40
落延撕裂强度,gf/mil	D 1922	8			600(横向),25(纵向)	3～10	2～15	220～710	10～700
开始撕裂强度,lbf/in	D 1004	1120	340～380	400～650		1000～1500	270～495	350～600	110～120
耐折性	D 2176	10000		600					
吸水率(24h),%	D 570	2.9	0.3～0.4	0.005	<0.005	<0.005	0.04～0.10	0.35～0.77	很小
透水蒸气率									
$(g \cdot mil)/(100in^2 \cdot 24h)$									
37.8℃	E 96(E)	5.4	1.3		0.7	0.25～0.1	7.0～10.0	40～75	0.9～5.1
$(g \cdot mm)/(in^2 \cdot 24h)$									
37.8℃	E 96(E)		0.5		0.27	4.2～6.2	2.76～3.94	15.7～29.5	0.35～2.3
气体透过性(25℃)	D 1434								
$(mL \cdot mil)/(100in^2 \cdot 24h \cdot atm)$									
CO_2		45			500～800	340	700～1150	150～1650	20～30 (50%RH)
H_2		250			1700				
N_2		6			40～48	20	50～60	41～119	
O_2		2.5			150～240	100～160	250～350	75～327	5～20(50%RH)

续表

项目	ASTM试验法	聚酰亚胺PI	聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)，双轴定向拉伸	聚甲基戊烯PMP	聚丙烯PP	双向拉伸聚丙烯BOPP	聚苯乙烯PS	聚氨酯(PU)弹性体	硬聚氯乙烯U PVC
耐化学性、耐光性、耐热性									
强酸	D 543	G	G	G	G	G	G	P～G	G
强碱	D 543	P	G	G	G	G	G	P～G	G
油脂	D 722	G	P	F	G	G	G～F	G	P
有机溶剂	D 543	G		F	G	G	G～F	G	P～G
水	E 96	G	G	E	G	G	G	F～G	G
高湿度	D 756	G	G	E	G	G	G	F	G
日光	D 1435	G	G	P	F	F	F	P～G	G
线性尺寸变化(100℃，30min)，%	D 1204	0.3%(250℃)				0%～15%(热定形)			7～14
燃烧速率，in/min	D 1433								
in/s			0.1						0.2～1.7
电性能									
介电常数	D 150								
1 kHz		3.5	3.5～4.0	2.1	2.2	2.2	2.4～2.7	5.2～7.5	3.0～3.3
1 MHz		3.4	3.0～3.5	2.1	2.2	2.2	2.4～2.7	5.5～7.1	2.8～3.1
1 GHz		3.3	2.58		2.2	2.2	2.4～2.7		2.8
损耗因数	D 150								
1 kHz		0.0025	0.040	0.003	0.0003	<0.0002～0.0003	0.0005	0.040～0.060	0.009～0.017
1 MHz		0.010	0.030		0.0003	<0.0002～0.0003	0.0005		0.006～0.017
1 GHz		0.004	0.009		0.0003	<0.0002～0.0003	0.0005		0.019
介电强度，V/mil	D 149								
1mil厚		7000				8000	5000		
5mil厚		3650			2700				
体积电阻率，Ω·cm	D 257	10^{18}	10^{18}	10^{16}	10^{18}	10^{18}	10^{16}～10^{17}	10^{11}	10^{16}
热合温度范围，F				285～400	285～400	235～320	250～350	275～375	350～420
美国FDA有无卫生规定		无		有	有	有	有		有

续表

项目	ASTM 试验法	硬聚氯乙烯 U-PVC	软聚氯乙烯 P-PVC	软聚氯乙烯 P-PVC	聚砜 PSU	氯乙烯-醋酸乙烯共聚物，不增塑 U-VC/VAc	氯乙烯-醋酸乙烯共聚物，增塑 P-VC/VAc	偏氯乙烯-氯乙烯共聚物 VDC/VC	乙烯基腈类橡胶合金
生产方法		流延	压延、挤出	流延	流延、挤出	压延、流延、挤出	压延、流延、挤出	挤出	流延、挤出
形状		膜	膜、片、带	膜	膜、片	膜、片	膜、片、带、管	膜	膜、片、带、管
厚度范围，in		0.001～0.004	0.0005～0.040	0.0006～0.003	0.0001～0.030	0.0008～0.030	0.0008～0.010	0.0004～0.006	0.001～0.003
最大宽度，in		54	80	57	52	72	84	60	57
面积系数，$in^2/(lb \cdot mil)$		20000～23000	20000～23000	20000～23000	20000～22355	20000～23000	20000～23000	16200～17300	23000～23600
相对密度	D 1505	1.30～1.40	1.20～1.40	1.22	1.24～1.37	1.30～1.40	1.20～1.35	1.59～1.71	1.1～1.3
拉伸强度，lbf/in^2	D 882	6000～9000	1400～10000	3000～6000	8400～12000	5500～8000	2500～5000	7000～16500	2500～4000
伸长率，%	D 882	3～100	100～500	350～400	20～150	3～100	100～500	30～60	250～500
爆破强度(1mil 厚)，缪伦点	D 774		20		60lbf/in²(0.002mil)		20	25～35	
撕延断裂强度，gf/mil	D 1922	5～700	60～1000	450～750	7～16	10～30	30～1400	10～≤100	70～500
开始撕裂强度，lbf/in	D 1004		110～290	150～300	236～950			＜2	240～260
耐折性	D 2176							＞500000	
吸水率(24h)，%	D 570	0	0	0	0.3～2.1	0	0	0	0
透水蒸气率									
$(g \cdot mil)/(100in^2 \cdot 24h)$									
23 C	E 96(B)				340				
37.8 C	E 96(E)	2.5	5～30	15～40	18	4.0	5.0～8.0	0.05～0.2	9～12.5
$(g \cdot mm)/(in^2 \cdot 24h)$									
37.8 C	E 96(E)	0.8～2.0	2.0～12.0	11.8	7.1～131	1.6	2.0～3.1	0.02～0.08	3.5～4.9
气体透过性(25 C)	D 1434								
$(mL \cdot mil)/(100in^2 \cdot 24h \cdot atm)$									
CO_2		4～30	300～12000	20～12000	405～950	40～70	70～800	0.38～6.0	240～430
H_2		3～10						4～55	
N_2		1～10			40	7～10	10～60	0.012～0.16	5
O_2		4～30	100～1400	1400	90～230	15～20	20～150	0.08～1.1	50～65

续表

项　　目①	ASTM 试验法	硬聚氯乙烯 U-PVC	软聚氯乙烯 P-PVC	软聚氯乙烯 P-PVC	聚砜 PSU	氯乙烯-醋酸乙烯共聚物，不增塑 U-VC/VAc	氯乙烯-醋酸乙烯共聚物，增塑 P-VC/VAc	偏氯乙烯-氯乙烯共聚物 VDC/VC	乙烯基腈类橡胶合金
耐化学性、耐光性、耐热性									
强酸	D 543	G	G	G	G	G	G	E	G
强碱	D 543	G	G	G	G	G	G	G	G
油脂	D 722	G	F	G	G	G	F～G	G～E	G
有机溶剂	D 543	G～P	P～F	P～F	P	P～G	P～G	G～F	G
水	E 96	G	E	G	G	G	G	E	G
高湿度	D 756	G	E	G	G	G	G	E	G
日光	D 1435	G～F	F	F	P	G	F	F	P
线性尺寸变化(100 C，30min)，%	D 1204	<5	±10，40(定向)	−10～−18(纵向) 1～3(横向)	0.06(180 C)	<5	<5	3～20	−15(纵向)， 3(横向)
燃烧速率，in/min	D 1433				11.5				
in/s			0.2～1.7						0.6
电性能									
介电常数	D 150								
1 kHz		3.3	4.0～8.0		3.07～3.5	3.0～3.3	4.0～8.0	3.9～4.5	
1 MHz		2.7	3.3～4.5		3.03～3.5	2.8～3.1	3.3～4.5	3.0～4.0	
1 GHz					3.0～3.4	2.8		2.7	
损耗因数	D 150								
1 kHz		0.014	0.07～0.16		0.0008～0.0035	0.0009～0.017	0.070～0.160	0.052～0.063	
1 MHz		0.017	0.04～0.14		0.0034～0.006	0.006～0.019	0.04～0.140	0.050～0.080	
1 GHz					0.005～0.041	0.019		0.016	
介电强度，V/mil	D 149								
1mil 厚					5800～7500			3000～5000	
5mil 厚		1390	1500～1800		2400(4mil)				
体积电阻率，Ω·cm	D 257		10^{11}～10^{14}		10^{16}～10^{18}	10^{16}	10^{11}～10^{14}	10^{12}～10^{15}	
热合温度范围，F		300～500	290～450	310～500	500～550	275～360	300～315	250～300	225～500
美国 FDA 有无卫生规定		有	有	有	有	有	有	有	有

①本栏内的单位换算：1lb=0.454kg，1in=2.54cm，1mil=25.4×10^{-6}m，1 lbf/in²=6894.76Pa，1gf=9.80665mN，1 lbf=4.44822N，1atm=101.3kPa，$F=\frac{9}{5}C+32$。

②E—特优；G—优；F—好；P—差。

光亮度、耐擦伤、耐油脂，且耐候性好，年久不脆，此外，透气、透水蒸气，电性能也良好，除CTA外，都能热成型，用作包装或户外标志材料。CTA防潮性好、加高沸点增塑剂，可作感光胶片或磁带用。

氟碳塑料有聚四氟乙烯（PTFE）、聚全氟乙丙烯（FEP）、聚三氟氯乙烯（PCTFE）、聚偏氟乙烯（PVDF）、全氟烷氧基聚合物（PFA）、聚氟乙烯（PVF）和一些乙烯共聚物。PTFE用烧结法制棒锭后，车削成膜片，其余聚合物可用热塑性塑料加工法制造膜片。它们都有极好的化学、力学、热及电性能，不粘，摩擦系数低，温度使用范围各有不同，能热合，也能热成型。以之制造的薄膜比无机玻璃更透紫外及红外光线，而且耐候性好，防潮阻气性优良。氟碳塑料价格较高，但仍是应用广泛的一种工程材料。

离子交联聚合物是在乙烯和丙烯酸（或甲基丙烯酸）的共聚物主链上引入金属离子（Na^+，Zn^{2+}，K^+，Mg^{2+}）进行交联而得的产品，属透明的热塑性塑料，坚韧耐用，有良好的低温柔软性及耐化学性和电性能。脆化温度－110℃，并能耐100℃的使用温度；可与铝箔、纸、玻璃等加热粘合，也可挤出层合成复合材料。这些都可作电绝缘或包装应用。

聚酰胺（PA）主要品种有PA-6，PA-66，是半结晶性聚合物，耐冲击，极耐油脂和溶剂，熔点较高，作医院用具能在110℃下消毒使用；但易吸水，使制品尺寸不稳定，并影响强度和电性能。PA不耐日光，与LDPE，PVDC等复合的薄膜较多作包装用。拉伸定向膜改善了强度和透明性，但降低了阻气性。

聚丁烯（PB）是聚烯烃（PO）类的新品种，其薄膜有良好的拉伸强度和抗穿刺能力，适宜作垃圾袋的衬里，常温时耐化学品，高温时性能下降。薄膜能热合，并可用共挤出法制复合膜，能包装热熟食物。

聚碳酸酯（PC）具有很好的抗冲击、尺寸稳定、透明、耐热、自熄等性能。可用一般热塑加工方法制造膜片，也能进行切割、热成型等二次加工；由于坚韧和光学性能好，在宇航工业中要求高性能处取代了PMMA，其层合板材可作防弹应用。

聚酯膜片主要用聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）和聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）制成。PET膜在玻璃化温度74℃以上双轴定向拉伸（BOPET）的产品数量很大，拉伸后具有高的拉伸和撕裂强度，使用温度范围广，尺寸稳定性好，透明、阻气，电绝缘性良好，但不耐浓酸强碱，不能热合。如与LDPE，PVDC复合，其性能可得改进。广泛用作绝缘、包装材料和感光胶片及磁带等产品。

聚乙烯结构上有线型、支链型的区别，密度有低、中、高的区别，分子量有200000～500000的高分子量和3000000～6000000的超高分子量的区别；一般说，高密度者有更好的力学、化学和阻气性，低密度者价格便宜。聚乙烯膜片的透明性、抗撕裂、抗冲击、耐化学品性都好，但不耐油脂，并且阻气性、耐候性、耐温性也稍差。由于各种PE都具有热塑性，故可用挤塑等方法加工成膜片，产量大，应用面也广。但超高分子量者（UHMWPE）须用模压的棒锭车削成膜片，该种模片具有更好的坚韧性和耐磨性。

聚酰亚胺膜柔软而坚韧，耐热性如铝，－270℃时仍耐弯折，400℃时绝缘性仍良好，常温下性能类同PET，但高温时性能超过PET。PI的尺寸稳定性、介电性、耐磨性、耐辐射性都好，能耐有机溶剂和稀酸，但不耐碱和浓酸，主要用于高性能的电绝缘方面。

聚丙烯的化学结构有无规、等规、间同立构、立构嵌段的不同；无规者属无定形，较少作薄膜用。PP的相对密度比PE小，软化点高，耐化学品及油脂，电性能良好，但低温冲击性差。丙烯与乙烯共聚可改进冲击性能。PP可用管膜法、平模法制造薄膜，经过拉伸定向可以改进性能，替代赛璐玢或醋酸纤维膜。其价格较廉，可用于包装。双向拉伸的膜有良好的透明度和刚度。涂覆制品可改进其热合性和阻气性。未经热定型者可作高强度收缩膜。PP也可制板材、泡沫板、波纹板等材料，用于建筑等方面。薄膜拉伸带条或扁丝作绳索或织物用。

聚苯乙烯是应用较广，生产量较大的无定形热塑性聚合物，经丁二烯等改性，能成为无色透明、耐冲击、易成泡沫体的材料。它容易加工成膜片，尺寸精度良好，电绝缘性优良，耐强酸、碱，不溶于脂肪族烃，但溶于芳香族烃。膜片经拉伸定向，可改善脆性及阻气性，并提高强度，可作低温下的包装材料，更能防止水蒸气的透过。泡沫片材质轻、隔热、防震、外观良好、着色性好、易热成型。PS广泛用作绝热或包装材料。

聚砜是透明、耐热、无定形的热塑性聚合物，耐燃烧，烟雾少，可在150℃下连续使用，有良好的力学性能，接近玻璃化温度190℃时，仍有良好的电性能，耐酸、碱、盐液、油脂，但不耐极性溶剂，如酮类、氯代烃类和芳香族烃类，且耐候性不够好。它可用热塑性塑料加工方法加工，但加工温度较高，如用挤出法制造膜片材料时，机头温度须达320～340℃。电气绝缘用该种材料较多。如将聚砜溶于吡咯烷酮类溶剂内，在流水中析出成膜，可用于氢/氮等气体的分离。

乙烯基类聚合物有均聚物及共聚物；从聚合方法区分有悬浮法或乳液法产品，品种很多，各有独特的性能，品种主要有PVC，VC/VAC共聚物，PVDC，PVA，PVF等。同一品种又可因所加增塑剂、改性剂、添加剂等的不同，而制品性能各异；如PVC不加增塑剂得硬质制品，加不同量增塑剂，则得半硬质或软质制品。此外，加工方法不同（如挤出、压延、模压等）也会影响膜片的性能。硬质PVC在100℃左右开始热解，放出氯化氢气体，并发脆变色，故配制时要加热稳定剂。硬板材可锯、割、冲、

切加工，也可用加热以及溶剂或胶粘剂粘合等方法进行二次加工。软膜透明、光亮、柔软，但具有气味，不耐溶剂。拉伸定向可制热收缩膜。

氯乙烯可与醋酸乙烯共聚，后者起内增塑作用，产品用作耐弯折的板材为多。与偏氯乙烯共聚可提高其耐化学品性和阻气性，适于包装或容器内衬用。

聚氨酯可用管膜法或压延法制膜，其薄膜具有弹性体柔软而强韧的性能，耐磨，抗撕裂，低温性能良好，耐油脂，但不耐溶剂，耐候性差，可用于工业或军事方面。PU 还常制成泡沫材料，软泡沫材料用作床垫等，硬泡沫材料用作隔热材料。

水溶性薄膜有聚乙烯醇（PVA）、甲基纤维素、淀粉、聚环氧乙烷（PEO）等制成的产品，能溶于水，用作洗涤剂、染料或医院中待洗衣被的包装袋，有可被水溶去的方便。

塑料层压增强复合板材种类很多，主要有以布、纸、石棉、尼龙、玻璃纤维等作基材，酚醛树脂作胶粘剂，于高压下加热固化制得的各种厚度的层压板，力学及电绝缘性能良好，可机械加工，作齿轮、轴承等用。加铜箔等复合层，可作印刷线路板；加脲醛或三聚氰胺塑料复合面层，可作装饰板。增强不饱和聚酯和环氧树脂，在低压下复合，可制成片状成型料（SMC），力学性能极好，可代金属，俗称玻璃钢，可作船体、车箱等材料。

3. 膜片的制造

膜片的制造主要有压延法、热熔挤出法和溶液流延法。溶液流延法制造薄膜历史较早。如硝酸纤维素制感光胶片，再生纤维素制透明薄膜；也可用此方法进一步作基材的涂层，压延法先用于橡胶工业，后广用于软质聚氯乙烯膜片。热熔挤出主要有缝型模头平膜法（或称 T 型模头法）和管膜充气法（或称吹塑法）。有时可用不同材料制造复合膜片。薄膜也能与基材进行复合，制造片材。薄膜和流延法的厚 0.5～0.6mm 的片材可经定向拉伸，以改进其性能，并有热收缩性的制品。如用可发性树脂类原料，则能挤出发泡的膜片。另外，采用特殊方法的有聚四氟乙烯和超高分子量聚乙烯的镀制膜片，聚对二甲苯的极薄蒸着膜和各种增强复合改性膜片等。

3.1. 压　延

压延法是将塑化的原料送入 2 台以上辊筒之间，使延伸成薄膜或片材。制品厚度用最后一对辊筒的调整间隙来控制。此法应用于软质聚氯乙烯最多。

工艺上分为配混、塑炼、挤塑过滤、压延、压花、切边卷取等步骤。设备上屡经改进，现已成为高速、大型、精密的压延生产线。软质聚氯乙烯薄膜的生产流程图见图 1[3]。

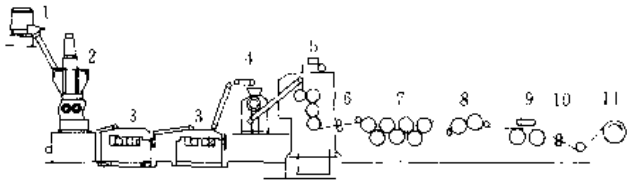


图 1　宽幅软质 PVC 薄膜生产流程图

1—高速混合机；2—密炼机；3　二辊混炼机；4—挤出机；5—压延机；6—牵引辊；7—压花辊；8—冷却辊；9—测厚计；10—切边辊；11—卷取装置

生产用的液体或固体原料经自动计量配就后，加入高速混合机和密炼机中进行熔融塑化，使之混合均匀而且受热时间要短。新设计的星形齿轮挤塑机（PGE）同样能得到满意的结果。此后，进入二辊混炼机，此处可加入回用料作补充混炼，同时，生产线上的供量也可藉两台机上的存料作调节缓冲。为了去除料中硬质杂物，经过滤后再至压延机，软质 PVC 膜采用倒 L 型的四辊机，便于把受热后的增塑剂蒸气向上排出，以免凝集在辊筒或薄膜表面上影响质量。然后经牵引、压花、冷却、测厚，并通过计算机反馈装置，调整压延机最后两辊的缝隙，使膜厚符合要求，最后切边卷取，得到成品。硬质 PVC 采用 L 型的四至七辊机，料带由下部喂入，上部引出。为了取得优质的制品，要考虑到各种问题，如辊筒直径、宽度、用材、表面状态、辊筒挠度补正、轴交叉、辊筒腰鼓形的中高度、转速、加热方式等。同时要了解对膜片的要求、厚度允许公差、物性状态等，以便于压延机的设计、制造和装配。此外，辊筒作 Z 形排列并使成 90°交叉，也可部分矫正因辊筒挠度而使膜片中间偏厚的问题。

以压延法生产软质 PVC 膜片为例，所选用增塑剂的相容性、混和性应好，不易挥发，能耐热、耐光，无渗出移行性，有耐寒性，能耐水、油、化学品的作用等。一般以邻苯二甲酸二辛酯（DOP）、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）为主。需要耐油、皂及耐燃着时，加磷酸三甲苯酯（TCP），要求耐寒时，加己二酸二辛酯（DOA）、壬二酸二辛酯（DOZ）、癸二酸二辛酯（DOS）等。要求无毒时，用丁基苯二甲酰乙二醇丁酯（BPBG）。

PVC 膜片加工选用稳定剂时，要求透明性者，用锡系，热、光稳定性者，用镉、钡、锌系，用于食品包装者，用钙、锌系。至于铅系，虽有良好的热稳定性和电气性，并有不溶解性，且价格低，但有毒性。

为防止高温加工时粘附辊筒，可用金属皂、蜡类、硬脂酸类等润滑剂。

着色剂则可用酞菁蓝、绿、红，永固黄，永固紫或炭黑等。

用压延法也可生产人造革，其方法是成膜后立即与布质基材贴合，或直接用擦胶法。泡沫革是压延后，用后

烘方法发泡。壁纸及包装箱用钙塑纸也可用压延法生产。

3.2. 热熔挤出

热熔挤出法主要有缝型模头的平膜法（以后简称平膜法）和环形口模的管膜充气膨胀法（以后简称管膜法）两种，前者可制薄膜和软、硬质片材，后者可制薄膜。通过不同的挤出口模亦可作涂层复合的膜片。所用设备为挤出机。

3.2.1. 缝型模头平膜法

挤出机较多采用单螺杆渐变型排气式，机端装有缝型模头，宽度可达3～4m。为求幅宽压力降均匀，有直歧管型、衣架型或其他T型组合的设计。口模平直部位的模唇间隙对于薄膜约为0.2mm，对于片材可为2.5mm。在其前面有阻料块或节流棒和调节缝隙螺丝，以调整膜片厚度，见图2[4]。为了尽量减少制品离模口时的缩幅现象，应随即用冷却辊筒（镀铬，通冷水）或水槽进行冷却，其间距离愈小愈好，多数为25～65mm。另外，快速冷却使聚合物形成微晶，可增加透明度。然后由覆有橡胶面的薄膜引出辊引出。如用水槽冷却，则要保持恒定而适中的温度，水面应减少波动，这样可得性能好而卷取平整的效果。

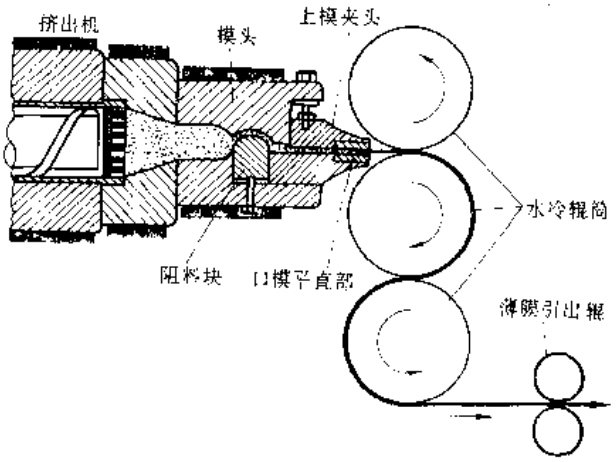


图2 缝型模头挤出膜片示意图

此方法由于缝型模头宽度远大于挤出机出口直径，因此熔体流程不同，虽采用各种设计改善其边缘流量，但总的还是须用较高的挤出温度，以取得合适的流动粘度。因此，必须考虑聚合物的热稳定性，同时要求模具有高的光洁度和精密度，才能得出表面和性能均优良的膜片。

3.2.2. 管膜充气膨胀法

该方法是将原料经挤出机环形口模挤出并形成管膜后，吹入一定量的压缩空气，并保持恒定压力，使横向吹胀，再经牵引，通过有一定速度的夹辊（起纵向拉伸作用），最后叠成双折膜进行复卷。视需要也可剖边卷取。影响膜厚的因素有：挤出量、牵引速度、口模温度、充气压力等，必须严格控制。

依据塑料品种特性以及成膜效率和膜幅大小，可选择挤出管膜的方向，有向下（下吹）、水平（平吹）、向上（上吹）三种。下吹适用于低粘度物料，膜易冷却，引膜方便，制品透明度高，但不宜于折径大者。上吹的泡管稳定，规格变化范围大，折径大者已超过8m，但引膜不方便。平吹的机头和辅机设备较简单，操作方便，但折径大者不适用。

机头口模内部有各种式样，如芯棒、十字、螺旋、旋转、共挤复合等。泡管与口模直径之比称吹胀比，一般约2～3，纵向牵伸比约4～6。因此，纵横两向不是等量拉伸。

管膜坯离口模后，先缓缓冷却，使稳妥延伸。吹胀后在霜白线附近则需急冷，使聚合物形成微晶，以提高光学性能。吹胀比增大，冷却霜白线提高，能增大抗冲击强度。但牵引速度太快时，纵横强度不平衡，也会降低制品的抗冲击强度。

泡管冷却可采用直接或间接的方式，用水或空气进行管外或管内冷却。如聚丙烯膜则采用直接入水槽的方法。间接法是在泡管内加设通循环冷却水的芯棒，触及泡管内壁进行冷却。管外用空气冷却则有各种风环的设计。有一专利如图3所示[5]。它是锥形风环，内壁有三道缝隙的出风口，与膜壁的距离是由下向上逐渐减小，亦即增大上部的风速，并有一定的压力，空气在冷却霜白线下离去有助于冷却和泡管引升的稳定性。

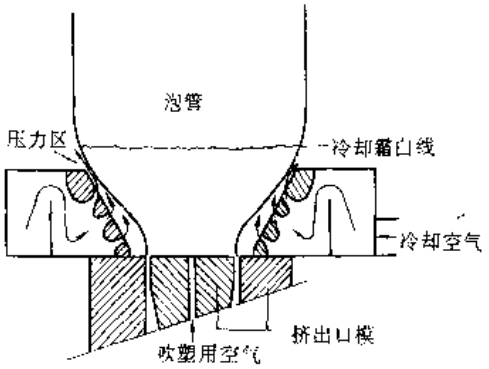


图3 管膜法风环冷却示意图

平膜法产量大，膜片厚度偏差小，约±1%，比管膜法的±5%能节约树脂4%[6]；其装备投资虽较大，但可制造较厚的膜或软、硬片材，制品光学性能好，能双面印刷。适用的有HDPE，PP，PVC，PVDC，ABS，PS，PET，PC，PA，PMMA等。

管膜法制品的幅门较宽，通过吹胀比容易调节，宽幅产品成本较低，并有拉伸定向过程，可提高强度，而且机头紧凑，比平模便宜[7]。吹胀膜容易制袋，在截处封合即

可。工艺操作时，要控制定量喂料及泡管内外壁温度、拉伸速度、张力调整等[8]。此法有各项成熟的新技术，比平膜法操作容易，适用的有 PE，PP，PVC，PVDC，PA，PC，CA 等。

高分子量低密度聚乙烯吹塑成膜有良好的透明度、热焊封性和低温韧性，但加工较难，如加入 10%～30% 线型低密度聚乙烯（LLDPE），就能在 LDPE 普通吹塑设备上制得 12.7～38.1μm 的薄膜[9a]。

管膜法加工中遇到的问题以 PP 吹塑成膜为例，用下列添加剂，可部分得到解决。

问　题	添加剂
流动性	润滑剂（如硬脂酸金属盐类）
结晶度	核化剂（如氧化硅细粉）
阻燃性	卤素化合物，常与三氧化锑联用
导热性	导热炭黑
防纤化	乙烯共聚物，加少量无机填料
防静电	抗静电剂（乙氧基胺类、脂肪酸酯类、磺酸酯类）
滑爽性	脂肪酸衍生物（如酰胺类）
防粘连	防粘连剂（如氧化硅）
光泽度	润滑剂及少量消光剂（如硅酸盐）
染色力	镍有机化合物或极化剂（如丙烯酸基的接枝聚合物）

3.3. 溶液流延

溶液流延法是把树脂溶于溶剂中，以所得粘液分布到带式或鼓筒式流延机上成膜；主要环节是粘液制备和薄膜成型。此法常用于纤维素衍生物和再生纤维素，但 PVC，PC，PVA，PI 等也可采用此法制造膜片。该方法成膜厚度均匀，无方向性，其平面性和光泽性也都好，但设备费用大，所用有机溶剂需回收装置，并有火灾危险。0.3mm 以上的片材不易用此法制造。

加工时，二醋酸纤维素可溶于丙酮、醋酸甲酯中，三醋酸纤维素溶于二氯甲烷和甲醇混合液等较强溶剂中，另外也可加一些非溶剂型稀释剂，以取得粘液成膜后容易剥离的效果。为了增强制品的坚韧性，可加入苯二甲酸酯类。为阻燃，可加入磷酸三苯酯。如制品用作食物包装，则必须选用符合有关卫生条例规定的增塑剂。

经溶解制得的粘液经组合棉、毛织物或玻璃纤维过滤，除去胶粒、皮结或其他不溶物及尘埃等再行脱泡。粘度高时，有的气泡很稳定。温度升高（在溶剂沸点以下），降低粘度，脱泡较易。然后送往带式或鼓筒式流延机上成膜。

带式流延机采用铜、镍或不锈钢镜面带，两端连接处平滑无痕，套在一定距离的两个大鼓筒上，可徐徐旋转。带面涂有白明胶、聚乙烯醇或热固性树脂，便利成膜剥离。经脱泡的粘液从漏斗喷射在转动的金属带上流延成膜。在此封闭型的成膜室内，有干燥热风，大部分溶剂收集回用。薄膜从成膜机上剥离后，进入干燥室，仍用热风蒸发残余溶剂，最后收取成卷。

鼓筒式流延机采用一直径 1.5～6m，宽 1～1.6m 的旋转金属鼓筒，粘液从漏斗喷射口注在鼓筒上，均匀流延成膜。漏斗喷射口处因溶剂挥发，易堵塞结块，故有各种改进的清除设计。薄膜从筒上剥离后的处理与带式法相同。鼓筒法设备费较大，但装备牢固，变形小，膜厚也很均匀。

法国早在 1908 年就以再生纤维素生产薄膜，称赛璐玢，俗称玻璃纸。但制品易透湿，不易热合，后经防潮涂层及热封的改进，1927 年后扩大产量，现仍占一定生产比例。其原料是木浆、棉绒等，在烧碱中浸渍 1h 后，压去多余碱液，捣碎熟化 2～3 天，使之在空气中氧化降解以降低粘度，然后送入旋转搅拌机，喷射二硫化碳，使黄原酸化，再转入稀碱液中进行搅拌，即成粘胶液。过滤后，再熟化 4～5 天，测粘度至适度后，真空脱泡，经金属带或鼓筒成膜，以后通过稀硫酸、硫酸钠一系列的储槽，在 40℃ 左右使凝结，再经导辊导入一系列储槽，洗去酸液、硫黄、二硫化碳、硫化氢等，用次氯酸钠或过氧化物漂白，再用多元醇增韧，然后进烘房干燥，成为素质膜。为改进防潮和热封性，再进入表面涂层机。例如，可用苯二甲酸二丁酯增塑的硝化棉，混入石蜡、天然树脂等的有机溶液作涂层，有的加脲醛树脂，使涂层在潮湿条件下不易剥落然后送入烘箱。烘去溶剂，再在高湿度箱内处理，得适当柔软度后，收卷成制品[9b]。

再生纤维素膜的制造能耗高、污染大、原料贵，已逐渐为双轴定向聚丙烯（BOPP）膜等取代。

也可用流延法在各种基材上作涂层，特别在防潮或阻气加工方面以及感光胶片、记录磁带、胶粘带条等的制造上应用颇广。

3.4. 膜片拉伸定向

塑料薄膜和一些片材（如 0.5mm 的 PP 片材）经加热拉伸，可使聚合物分子链段取向排列，而得到透明度好、强度高、阻气性强的效果。此方法可分单轴定向拉伸和纵横双轴定向拉伸两种。PET、PVC、PVDC、PP、PE、PS、PA 等都可分别采用。例如聚烯烃结晶性的薄膜，在设备上顺机向（MD）单轴拉伸，纵长取向，再割裂成带线状，广用作包扎材料。又如聚苯乙烯无定形膜质脆，如在设备上进行顺机向（MD）和横向（TD）的双向拉伸后，坚韧性提高，应用范围扩大。

3.4.1. 双轴定向拉伸

双轴定向拉伸主要有绷架拉幅机法和管膜扩张法两种，前者需要大型绷架式机械装备，费用较高，但制品质量均匀。后者装备紧凑，操作较易。双轴定向后的薄膜不

经消除内应力的热处理，可得热收缩性薄膜。

除了缝型模头挤出的平膜可进行拉伸外，流延膜或压延膜同样能进行拉伸。一般是纵横向先后分开拉伸，也有同时进行的[10]，但装备复杂，操作控制较难，工业生产上较少采用。

管膜扩胀类似充气法制膜，管膜先入水槽或用空气急冷，定型后，再用红外线加热，注入空气施加内压，或在外部减压，横向扩胀，同时再在纵向牵引，经夹辊后，折叠卷取，有时可再次加热进行双向不同程度的拉伸，控制结晶度，而得稳定的定向薄膜，最后剖取成两卷拉伸膜。

单层平膜双向拉伸生产线见图4[11]。粒料经干燥后加入挤出机，从缝型模头及冷却辊筒形成的薄膜先顺机向进行纵向拉伸，然后预热，再横向拉伸，经热定型后，收卷得成品。

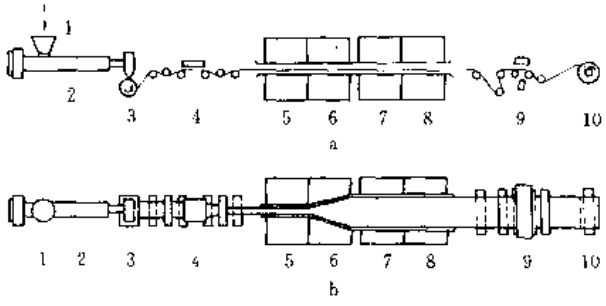


图4 双向拉伸生产线，侧视a和俯视b图

1—加料斗；2—挤出机；3—缝型模头和冷却辊筒；4—纵向（MD）拉伸区；5—预热区；6—横向（TD）拉伸区；7—热定型（结晶）区；8—冷却区；9—测厚仪；10—卷取装置

据联邦德国一家BOPP大生产工厂介绍[12]，他们采用两台250mm挤出机（必要时也可单机运转），长径比30，混合塑化后为一台缝型模头供料。形成的薄膜先经辊筒冷却，再通过两个水槽使均匀快速冷却，然后进入纵向拉伸机，该机是一系列有一定辊隙的加热辊，再进入有循环热空气的长烘房，进行横向拉伸。后有两架β射线测厚仪，连接微机控制系统，调节缝型模头，使制品厚度符合规定。随之用修边开条机（边料作回料用），将制品切开，分成三路，经导向器上的电晕处理，以便于印刷等加工，然后自动卷取。整个流程的各段都有自控系统，可由生产观察室掌握全线情况。产品厚度为10～60μm，总幅宽为6m，牵速250m/min，产量约2200kg/h。

3.4.2. 单轴定向拉伸

聚烯烃薄膜经纵向拉伸定向，或双向拉伸后再单轴定向强化拉伸，可显著提高拉伸强度，减小伸长率，可代替天然纤维广泛用作包装或捆扎材料，用量很大。在纺织业的技术和装备基础上生产此材料，发展很快。以聚丙烯膜带的单轴定向拉伸生产线为例，见图5所示[13]。

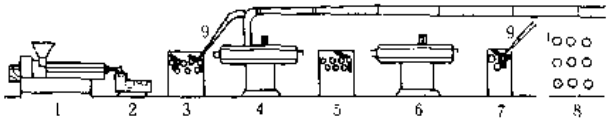


图5 聚丙烯膜带单轴定向拉伸生产线图

1—单螺杆挤出机；2—冷却槽和切条机；3—第一拉伸机组；4—热空气烘房；5—第二拉伸机组；6—热定型烘房；7—第三组牵引辊；8—收卷机；9—吸气口

该生产线采用90～120mm的单螺杆挤出机，长径比为24～30，平膜机头内有过滤网，以去除杂物，薄膜经冷却辊筒或水槽后，纵切开条，然后进入拉伸机组，第一组以7台辊筒作支架，再经300℃，流速10～20m/s的热空气烘房后，引入第二组拉伸机。此组拉伸机的辊筒转速加快，起拉伸定向作用。其牵引力、辊筒与膜带的摩擦系数和包绕角度相互有关系，可计算调节。拉伸倍数5～8。为了消除收缩形变，须再加热，进行热定型，以控制结晶度，再经第三组的牵引辊，最后单层或多层收卷。每卷约150～300m，重4～9kg，为解决生产中的断带摄取问题，备有吸管；吸气口设置在第一组和第三组的最后一台辊筒边，使后继带条能绕上辊筒，继续拉伸，废料则收集回用。随后有织袋、制绳、复膜或织地毯背衬等的不同生产线，另行配合，进行深度加工。

3.5. 发泡膜片

泡沫塑料是内部具有无数微小气孔，充满空气的塑料。泡孔连通的开孔性塑料具有良好的吸音性和缓冲性，泡孔互不贯通的闭孔泡沫体具有较低的热导率和吸水性。在使用上还有软、硬之分，随其性能各有不同的用途。

发泡膜片常用挤出发泡法制造，于聚合物中加入约0.2%～2.0%核化剂，如滑石粉、柠檬酸和碳酸氢钠等，干混均匀，加至挤出机中，在螺杆压缩段于高压下注入发泡剂，如氟碳12（一氟三氯甲烷）、氟碳114(1,1,2,2-四氟二氯乙烷)、氟碳22（二氟一氯甲烷）或与CO_2联用，以降低费用。丁烷、戊烷等烃类也常使用。当引入发泡剂后，料筒内温度下降，粘度上升，继续混合塑化，单螺杆机的长径比选用40～44∶1。为使混合效率好，产量高，可采用串联的两台挤出机。第一台的螺杆长径比为24～32∶1，在注入发泡剂后，经过滤网，高压连接，进入第二台降温挤出机。第二台挤出机的螺杆长径比30∶1，螺槽深，容量大，转速比前一台慢4～5倍。物料于高粘度下继续熔混，再经缝隙约0.5mm的环形口模挤出，在出口处即行发泡，口模处装空气环，使管泡膜上形成细密结构的冷却表面，送上牵引辊，套上用水内冷的芯模，使管泡

膜内外逐渐冷却，再剖开分别卷取。也可不用环形口模，而随用途的不同选用其他口模。

如采用串联式的挤出机，则第一台螺杆直径为 90mm 者所配第二台的螺杆直径为 115mm；或 115mm 者配以 150mm 者；总之第二台应稍大些。由于两台联用，应用良好的控制系统，可对压力、温度、运转速度等随时自动调整，以取得满意的制品。

发泡膜片有良好的隔热性能，具有较低的导热系数[14]。如酚醛类为 0.12，PU 为 0.18，挤出 PS 为 0.20，膨体 PS 为 0.24，与玻璃纤维的 0.28，矿物棉的 0.35，珍珠岩的 0.39，蛭石的 0.48 相比，可看出泡沫塑料的优点。但用作发泡剂的氯氟碳化合物已限制使用[15]，从而促使人们研究开发另外合适的发泡剂和配方[16,17a]，已逐渐取得成果。故泡沫材料仍广为应用。

防震缓冲的气垫薄膜是两层塑料膜中间夹有空气泡的材料。泡孔形状有圆柱形、半球形或圆盖形等。薄膜用扁平模头挤出，或管膜充气法生产。聚乙烯以平模挤出较多。同台机上挤出两层薄膜。一层在真空辊筒上成泡孔形，再与另一层热熔复合。经牵引、卷取，即为成品。利用其柔软、清洁及化学稳定性来直接包装物品。

另外，聚烯烃树脂加 $CaCO_3$，$CaSO_4$，$CaSO_3$ 等无机钙盐配以交联剂和发泡剂，经塑炼压延或挤出，制成片材，再入压缩成型发泡机发泡，然后进入冷压机校正厚度并冷却，即制成夹有空气，质量减轻的膜片材料，有钙塑纸、瓦楞纸等，再经热熔粘合，可得制纸箱的板材，以代替常用的木材等作包装用。另外，以水为发泡剂生产 PP，EVA，LDPE 和 PP/PS 共混物瓦楞泡沫塑料薄膜的方法主要是以树脂混以淀粉、木粉等亲水性物质和醇胺类脂肪酸酰胺等离子型表面活性剂，混合后加水，经一系列工序，可挤出成薄膜。作包装用[17b]。

4. 膜片二次加工

膜片材料多数要经再次加工才能使用。常用的方法有粘合、层合、涂布、上金、印刷、抗静电处理、热成型等。

4.1. 粘　合

膜片可用溶剂或胶粘剂进行粘合，也可进行热熔粘合。

用溶剂粘合时，如蒸发速度太快，会有发白现象，可加高沸点溶剂或非溶性的稀释剂作调整。如果膜片有残留应变，须先退火处理，以免表面起裂纹。如用强溶剂而使膜片表面发生溶胀凹凸现象时，可加适当的弱溶剂或稀释剂予以防止。膜片与金属、玻璃、皮革等之间粘合是否良好，与表面的润湿性、表面张力、粘合力及粘合时的条件等有关。

有时，在粘合前膜片须预作处理，以取得良好的粘合效果，如聚烯烃类采用电晕、火焰、臭氧、氧化氮、铬酸、紫外线等处理，或者喷砂、溶蚀凹凸化处理；聚四氟乙烯膜片则可用萘基钠或四氯化碳、以及 γ 射线等进行预处理。在预处理方法中，有的是使之生成羰基而有亲水性，有的是使表面粗糙化的物理作用，也有的是使表面活化而便于粘合。

所用胶粘剂有橡胶类弹性体溶液，热塑性或热固性树脂溶液，以及水溶性物质的溶液。不同塑料用不同配方的溶液或乳液，品种很多。

涂布时有辊涂、吻涂、反转涂、刷涂、喷涂等方法，可选择使用。粘合时各有温度、压力、时间等条件要求，视需要而定。

膜片热熔粘合有外部与内部加热的不同方式。前者有热封、脉冲热合等，后者有超声波、高频热合等。

PE，PP，PVA 等单层膜片可采用热熔粘合。PVC 易受热分解，但介电损耗大，适于高频热合。PET，CA，PTFE 等热合温度高，不采用热熔法。复合膜片如防潮赛璐玢，PET，BOPP 膜等有硝化棉或聚乙烯等涂覆层者，可用热熔粘合。热收缩性薄膜则用脉冲热合或超声波法。

粘合时，用热板或辊筒接触加压。有时衬以有机硅脱模胶，PI 膜或 PTFE 膜作缓冲层，防止粘热板。也可在加热面上涂二硫化钼、氧化铝、硅油等，以便于剥离。

带式粘合器可连续热封，熔断封合器则在制袋时边封底，边切断，但要注意切口不能有锐断漏底的疵病。

上述热合法采用电热，并结合短时中断电流的方法，使粘合物在加压状态下取得冷固的时间，再行移开。等待粘合的膜可连续引入，形成脉冲式热合。例如管膜充气法的薄膜制袋时，可连续进行熔断封合。不同类的薄膜或片材有各种不同设计的热合机配合使用。

PVC，PVDC，PVA，PA 等介电损耗大的膜片可利用高频电波，使极性分子产生快速振荡而发生内摩擦，从而电能转化成热能，短时内升温，在熔融的电波接触点加压，使膜片热合，冷却后，即可成永久性的粘合。该种设备费用较大，使用时要注意安全。另外过高压力、过大能量，会引起溢料。

超声热合是利用高频电能转变为高频振动机械能，通过硬质钢材的超声焊头在薄膜间转化为热能而进行热合的方法。PS，ABS，PC 等无定形聚合物只需较低的能量，结晶性聚合物则需要较高的能量。膜面吸水，有油污，或膜内加有填料在 35%以上的，不易热合。

超声热合速度较慢，而且操作者要注意高频敏感和听觉疲劳。

4.2. 层　合

薄膜和片材可与其他基材经层合处理成复合材料，以弥补单层材料的不足，取得良好的各种性能，使之符合防潮、阻气、热封、气密、耐磨、抗穿刺、耐热、耐寒、印刷等要求。一般可用挤出层合，胶粘剂层合或同轴挤塑

等方法。

挤出层合法主要是把挤出的平膜与其他基材经压力辊进行复合，最后冷却卷取而得成品。挤出膜多数为聚乙烯，基材有PE，PP，PVC，PET，PC，玻璃纸，纸张，铝箔等。如果双面是基材，中间的挤出膜作为粘合层，则可制造三层复合膜。例如内外两层为牛皮纸，中间夹以聚乙烯，可作重包装袋用。

胶粘剂层合法有干、湿两种，将各类树脂，如乙烯基系、纤维素系、环氧系、丙烯酸橡胶系等溶于有机溶剂成胶粘剂后，用涂布机涂覆于基材上，先通过干燥区驱除溶剂后，再以加热压辊与其他基材层合，是为干法，广用于PE，PP，PVC，PS，PET等膜片间，或与铝箔、纸张等的层合。湿法层合是采用上述的胶粘剂，或动物胶、水玻璃等，在涂覆上第一基材后即与第二基材复合，经热辊筒压合在一起，然后干燥卷取，此法适用于纸类与塑料膜片、玻璃纸、铝箔等的层合。

以上方法层合时要注意薄膜的张力，片材的平整性，胶粘剂的均匀涂覆和干燥的控制等；定向膜的干燥要特别注意收缩脱层现象。

同轴挤塑也是层合的一种方法，系将不同原料经挤出机头中不同歧管，通过同一平模缝口进行层合；形成的层合膜还可与第三基材进行复合。同轴挤塑同样用于管膜充气法，将粘度相近，稳定性好的不同原料，经同心环模口挤出，在冷却霜白线下面层合，在层合前充入臭氧等气体活化，以改善粘合力则更好。如PA/PE及黑白双色PE膜等层合时即采用此法。这种直接层合法比分别成膜再复合的方法成本要低些，但废品回用较难。

4.3. 涂 布

涂布加工不仅为层合作准备，如上节挤出涂层、胶粘剂涂层所述，而且感光胶片、磁带、粘带等必须经涂布才能制取成品。

涂布方式一般有两大类，一类是把过量的涂布物料覆盖在基材上，再把多余物料用工具刮除。另一类是把定量的物料用缝挤、辊轧、刷涂或帘流等方法涂布在基料上。

涂布用料有溶液、乳液或热熔树脂等多种类型。

溶液型是将涂布用的树脂或物料溶于水或有机溶剂中，必要时加增塑剂、填料等，然后进行膜片单面或双面涂布。如PE及PP膜片经涂布可改进对气体的阻透性及热封性；PET膜片涂布感光涂层可制作感光胶片；此外，磁带、粘带等产品有不少也用溶液型涂布。

乳液涂布系用树脂在有机溶剂或水中的分散液涂布于薄膜上。该方法适用于一部分包装膜及粘带的制取。

热熔融涂布是用经熔融的低分子量PE，EVA，松脂，蜡类等用逆辊法等方法涂布在PO（聚烯烃），PET，PA，丙烯酸酯类薄膜上，制作各种制品；或用PO等聚合物用挤出法涂布于纸、铝、塑料膜等基材上。

4.4. 上 金

膜片表面可以金属化而进行修饰，较为简单的方法是真空蒸发上金，也就是在高真空下将铝、锌等加热蒸发，使蒸气凝集于膜片表面上进行上金。膜片基材先在1.33Pa（10^{-2}Torr）真空下脱除挥发性物质，然后上金。例如可用铝丝放在二硼化钛/氮化硼的坩锅中，于13.3mPa（10^{-4}Torr）真空下加热到1500～1800℃使气化并凝结在冷的基膜上，厚度约40～50nm（400～500Å）。上金法可用连续或间断式，加热气化则可用电阻、辐射、高频感应、电子束等法。也有较新的离子磁控管溅镀法。

应用的基材有PET，PC，U-PVC，CA，PS，PP等。用途有：作金银丝、珠宝装饰、标帜、瓶盖、阻气性包装、电容器、半导体零件、磁带、印刷线路板、感光件、建筑上的玻璃代用品等。

4.5. 印 刷

塑料膜片的印刷类同于纸类。平面上的印刷常用凹版或胶版，适于产量大的生产。网印（绢印）、射墨印、静电印、改良凹版印、毯印的生产量较小。平版印刷已近淘汰。

印刷前有些膜片须作适当的表面预处理，并且要求印刷用油墨与之有良好的粘合力，能耐酸、碱、油、水，无异味，耐热，耐磨损以及有光泽性等。

商业上用作包装、贴纸、日历、信封、标签等的PE，PP，PVC膜片多采用此法。

4.6. 抗静电处理

膜片常因静电而出现一些问题，例如，易吸附尘埃，彼此附着不易分离，感光胶片发生静电痕迹，印刷时有墨须痕，工业应用时须避免电磁干扰，加工应用时引起火灾事故等。

防止静电的方法有内在的和外部的两种。前者是在膜中混加石墨、金属、铵盐、油酸酯、咪唑型钙盐等两性界面活性剂，或者用表面涂覆的方法降低表面电阻，特别在工业屏蔽应用上，薄膜镀锌可防止射频干扰，外部的方法包括减小摩擦电荷的发生，例如，在工业生产中使用摩擦系数小的导辊，或采用提高温度、湿度、接地线等方法增大其泄漏量。

4.7. 热 成 型

热成型是利用热塑性塑料片材作为原料，加热软化，入模后，经真空或加压来制造立体塑料制品的一种方法。由于注塑成型的模具费用高，制造时间长，吹塑成型难于同时用多种原料加工、制件中加嵌件或增强筋等也较困难，于是兴起了热成型法。近年原料配合进行了改进，设

备也日趋完善，再加上计算机辅助工程（CAE）方法及片材撑压深度分析（STAT）法的采用，使复杂、多层、薄壁、大件制品能有效地成型。热成型法正在扩大使用中[18]。

热成型工艺主要有片材加热和入模成型两个环节。方法简单，形式很多。入模成型的方式有直接真空成型、包模成型、对模成型、气胀模塞助压真空成型、模塞助压成型、真空反吸成型、气胀阳模真空反吸成型、夹气片材热压成型、气胀包模成型等。成型设计时要注意制品几何形状与尺寸精度，入模引伸比，脱模斜度，和制品角隅处壁厚变薄及应力集中等问题。片材加热入模前，有裁切的，也有连续的，视工艺需要而定。加热用烘房、隧道炉或接触加热等不同装备。要注意加热到塑料的熔融温度以下，玻璃化温度以上，使其有良好的延伸性。材料输送有链带、液压、台板、肘杆、气吸等各种设计。装置由继电器或微机程控。模具材料有木、钢、铝、环氧树脂等，视温度、压力、成型法等而有不同选择。

采用热成型的片材有 ABS，PET，PP，PS，PVC，PC，CA，聚丙烯酸酯类等，其厚度为 0.05～4.5mm。制品在包装、运输机械、建筑等行业应用甚广。

热成型法的缺点有：制品外形不够细致，撑压伸展深度有限制，倒锥度或倒陷处的模具设计较麻烦，共挤复合片材的各层厚度有不同变化，尤其在模具角隅处变薄，会影响使用时的气液阻透性能。

5. 膜片应用

膜片应用范围很广，在数量和质量方面各有不同的要求。如食品、卷烟等一次性包装需要量很大，要求价格便宜；有的经多次再加工，附加价值高，如感光胶卷、绝缘材料、压电传感、微电子材料等。在计算机、信息等新兴工业中就要求质量高的材料。因此在生产中各有侧重。

制品的应用主要在包装、农业、建筑、电绝缘等方面，在日常生活中起着重要作用。

5.1. 包　装

膜片用在包装上的形态有袋、盒、箱、热收缩袋、泡状袋、真空袋、蒸煮袋以及捆扎绳带等。用在食品包装上最多，其次为杂品、医药、织物等。塑料信封用量在增长中。肥料、水泥、盐、糖等的重包装用量亦多。

为保护商品，并便于运输和储藏，不同商品对包装材料有不同要求，如强度，防潮防水，能阻隔气体，耐酸、碱、油脂，耐光、热及气候变化，以及符合卫生条例等。装用时，要求能粘合，防止静电，有一定的爽滑性；在美观上，要求良好的透明度、着色性、印刷性等；在设计上，有拼成图案的软包装，使之对儿童有知识性及趣味性的功能，从而增加商品的魅力。

由于塑料品种多、配方合宜、制造方法先进，再加涂层复合等方面的改进，故能满足各种需要。无论在运输上用的大包装、外包装，或推销用的小包装、内包装，塑料膜片都以极大优势取代了部分纸、木、金属、玻璃等原有的包装材料，其中以聚烯烃使用数量最大。

包装材料新技术方面有不少报道[19]。如线型低密度聚乙烯成膜时加含氟弹性体，可防止膜层粘连难分。气体经等离子化后在膜片表面进行聚合物自由基化和加成反应，可取得表面具有阻透层的效应，用含硅的化合物采用化学等离子沉积法（CPD），使之沉积于膜片上，能防止氧的渗透，减少内藏食物的酸败机会。

为选择应用，将常用薄膜具有的特点，列于表 2 供参考。

表 2　各类薄膜包装应用的特点

膜　类	具有的特点
赛璐玢	耐温、劲度（挺性）好、透明
CA	可成型性及刚性良好
PA	阻气、具有可成型性及低温柔软性
PET	强度大、耐温、阻气、耐油脂
PE 及共聚物	可热封、防潮、价廉
PP	强度大、防潮、耐擦伤、耐挠曲
PS	透明、劲度（挺性）好、透气
PVDC	防潮、阻气、可粘接、耐化学品
软、硬 PVC	具有可成型性、阻气、可热封、价廉
EVA	低温强度好、柔软、透明、可高频焊接
氟碳类	防湿
PC	具有可成型性及韧性、阻气
PU	柔软、有韧性
PVA	具有水溶性、阻气
各类复合膜	阻气、防潮、可热封
各种泡沫膜片	具冲击吸收性、湿度影响小

5.2. 农　业

在粮棉蔬菜的种植及花果园艺的栽培中应用薄膜很多，诸如塑料温室、护根覆盖、人工控制小气候、改善土壤中水分的分布等都需要不同品种规格的薄膜。温室大棚、中棚用厚度 0.1mm 以上薄膜或复合膜，小棚用厚度为 0.03～0.05mm，育苗用为 0.03～0.10mm，地膜覆盖用 0.015mm 以下者。如用 0.004～0.006mm 过薄的薄膜作地膜，则难于保持土壤水分，并且本身易老化成小屑条，无法回收而影响土质。作物仓库苫布、垫底布、盐场晒盐膜等，可用厚度为 0.05～0.20mm 的薄膜。所用材料以 PVC 及 PE 为主[20]，也可用 PP，EVA，PET，PA 等。

由于应用上的不同，地膜还分别有：水稻育秧的透明膜，蔬菜温室的无滴膜，防除杂草的黑色膜，有降温作用的黑白双色膜，银灰色的驱蚜膜，各种蔬菜的着色膜，加助剂的保温膜，加玉米淀粉的生物降解膜，保证供氧的带孔膜，涂有扑草净等的除草膜，经日光、热、水、氧、微生物、虫类、风雨、波浪等作用可自毁的自毁膜等，品种

繁多，随需要选用。

中国1958年已用PVC膜试验水稻育秧，1963年后生产农膜，多数用于暖棚覆盖。1978年开始进行地膜试验，以后在各地推广。1983年中国地膜覆盖面积已发展到1000万亩（1亩=1/15hm²，下同），1995年达7200万亩[21]，居世界首位，以每亩用地膜10kg计算，需地膜720kt，而1995年生产农膜总计615kt[22]，故地膜缺少很多，不能满足需要。为此，旧地膜的再利用，显得很重要，例如，可以将大小条块分类洗净，分别作点播、窝播、条播等用。或连盖几块小地膜，接头压在湿土上，这样能节约使用，弥补供应的不足。

厩室、鸡舍、饲棚、青饲料堆储、沼气池罩，也须用各种膜片，应用时要注意风刮雪压。

薄膜还可用于土壤灭菌时的铺覆熏蒸，防水厚膜卷材可用于蓄水池、集水汤、拦水坝等节储用水处[23]，膜带可作风障，或缠绕在花果树干，防啮齿动物对它们的伤害。另外，花果生长中的保护套，果品的保鲜，羔羊等冬季放牧时的护身罩，养鱼的网箱片等，都可随地制宜地采用。农民的雨披、手套、水田袜等劳动保护品，用薄膜也很相宜。农业用肥料袋、作物用编结袋、捆扎用拉伸膜带等用量亦复不少。

5.3. 建筑业

建筑上用一定量的塑料材料，膜片只占其中一部分，以PE和PVC为主，PA和PET占少量。多数取其防潮和装饰性的优点，用在建筑物、装修、装饰、屋面防水等处。为提高强度可采用多种形式，如复合膜片、金属塑料层压板材、波形板片、钢丝或玻璃纤维增强或蜂窝结构的板材等。

建筑装修用的有窗、门、百页窗、建筑物表面隔音、隔热板片，透光板，PVB（聚乙烯醇缩丁醛）夹层安全玻璃板，移动式房间隔墙，天花板吊顶材料，地面、墙面材料等。

装饰用的有着色或珠光有机玻璃板，三聚氰胺复合装饰板，有浮雕的泡沫塑料墙面板，PC，PS，PP，PVC，PA等印刷压花和PET镀金压花的豪华壁纸，不饱和聚酯仿马赛克地板，PA绒面、PP背衬的地毯等。

屋面防水用的有PVC，PE，PVF，聚异丁烯，乙烯丙烯焦油聚合物，沥青复合物等卷材，或PS，PU，PF（酚醛）系的硬质泡沫板等。

膜片和复合卷材也常用于临时工房、展览会、体育场的围栏、帐篷、篷盖、军事充气帐篷、地震灾区临时房屋等方面。此外，水泥道路施工期间，高层大厦建造中途，为防止雨水影响质量，常用塑料膜作保护。

5.4. 电绝缘

电绝缘用的纸、布、云母等材料，不少已为塑料薄膜取代。电绝缘用材料要求电阻大，耐电压高，介电损耗及介电常数小，另外力学强度要高，化学稳定性好，耐热，耐寒，使用温度范围要大。PET膜能适应上述要求，用量较大。其次有PS，PE，PVC，CA，PC，PP，PTFE，PI膜等。

电容器用膜较薄，介电常数大，镀有铝或锌等金属，适用于小型和大容量的电容器。PET和PS膜应用较多。PTFE膜价格较贵，只用于点火装置等特殊方面。

电动机槽绝缘，变压器线圈及匝间绝缘，应用PET，CA，PC等材料；耐热电机用PI膜。

电线、电缆包覆膜接头处的绑带等用PE，PVC，热收缩性PET，交联PE，CAB的膜带等。

印刷线路基材用PTFE板片，也有用PI，PE等片材的，可用于宇航、计算机、通讯装置、警报器等方面。

5.5. 其他

混合气体或液体的分离、浓缩、超细过滤、离子交换等各有专用的膜片材料，种类很多，主要是利用膜片材料的化学结构或物理功能，得到各种独特的效果。

薄膜用作纸类代用品的种类也很多，如薄膜制造中混入可溶出物质，或加无机填料，或加发泡剂，经处理后可成为模拟纸质的合成纸。PS或PO等薄膜表面用化学膨润剂处理或涂覆白色颜料，能成为印刷纸的代用品。PET，CTA，PC等薄膜表面用凹凸化法处理，如喷砂、化学剂刻蚀或涂覆、消光、压花等可制成描图纸。

HDPE加入溶剂制为粘液，可喷纺成无纺布一类的片状材料，成卷供应，具有纸张，织物和薄膜的综合性能，用于印刷、包装、建筑、防护服装等处。

PVF，PP，PVA等薄膜经表面凹凸化处理后，可作离模材料，用于三聚氰胺、不饱和聚酯等装饰板的成型。

镀铝的PET膜可作轻质镜面，用于飞机卫生间。其条带贴于墙上可代替电视机立体天线。

用二甘醇双酸烯丙酯等制的片材使眼镜片的塑料化取得成功。塑料眼镜片质轻、不易擦伤破碎、染色简单，在美国和日本其用量已超过玻璃片。

丙烯酸酯类树脂制造的复合膜在改变入射光角度时，可造成透明和不透明的不同状态，用作汽车、住宅等的多用途膜，颇受欢迎。

6. 经济概况

世界塑料产量1994年为113.6Mt，其中美国32.8Mt、日本13Mt、德国10.1Mt、韩国6.3Mt、中国5.7Mt、法国5.05Mt、中国台湾3.85Mt。日本生产薄膜1.65Mt、片材380kt、板材150kt[24]。

中国1994年生产农膜460kt，比1993年下降24%。但农膜在塑料生产品种中，数量比例之高，仍占世界首位[21]。

国外通用薄膜价格为每吨900~1400美元，中国为7000～12000元。薄膜价格随时、地、品种常有变动，但幅度范围一般不会太大。

膜片在工业上的用量比包装等民用的为少，但要求力学、电学的性能高，同时还须具热稳定性和耐化学品的性能。因此为兼备这些工业上要求的高性能，在聚合物的并发研究中，着重在化学结构中具有苯环，并与氧、酮、硫、或亚氨基相连接的产品上求发展，诸如聚酰亚胺(PI)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚醚砜(PES)、聚醚酮(PEK)、聚苯硫醚(PPS)等。它们的数量虽不大，但制成膜片后，经济价值很高。当然，复合改性膜片也属发展之类。另外，为求发展，高技术的培训也很重要[25]。

中国塑料制品年产已在6Mt以上，同时也产生了废弃物品污染环境问题；和世界各国相似，尤以包装薄膜、泡沫片板和农地膜更为严重。中国已注意到回收利用[26-27]，各国也在努力；有关报道较多[28]。另外，塑料作食品包装，有的国家在改用新型纸类来代替。美国已有五个州明文限制塑料袋包装食品[29]，特别对儿童更重视，以免产生有害气体和异味。中国政府已予注意，订有常用塑料的卫生标准，使其在这方面的应用能符合规定要求。

中国膜片产量占塑料制品的10%以上，其发展与当前石油化学工业的扩建有密切关系，用量又多，故膜片在中国有美好的前景。

参考文献

[1] 《中国工业经济统计年鉴》，282页，中国统计出版社，1993年。

[2a] 《中国经济年鉴》，187页，经济管理出版社，1993年。

[2b] *Modern Plastics Encyclopedia*'92，**68**(11)，550～554(1991).

[3] 《日本塑料加工工业展览会技术座谈资料汇编》，27页，江苏塑料工程科技情报站，1982年。

[4] 《塑料包装材料汇编》，3页，上海市包装技术协会，1981年。

[5] Briston，J. H.，"Plastics Films"，p. 76，Longman Scientific and Technical，1988.

[6] Keller，R.，*Plastics Engineering*，**45**(8)，31～34(1989).

[7] Sneller，J. A.，*Modern Plastics International*，**18**(2)，36～40(1988).

[8] Kreisher，K.，*Plastics Technology*，**35**(5)，64～68(1989).

[9a] Mack，N.，Thompson，K.，*Plastics Technology*，**36**(2)，72～74(1990).

[9b] 同[5]，p. 86.

[10] Kreisher，K.，*Plastics Technology*，**34**(12)，58～62(1988).

[11] "Ullmann"，5th ed.，vol. A11，p. 92，1988.

[12] Wellenhofer，P.，"Films，Woven and Nonwoven Fabrics Made from Polypropylene"，p. 83，VDI-Verlag，Duesseldorf，1979.

[13] 同[12]，p. 110.

[14] Smoluk，G. R.，*Modern Plastics*，**67**(2)，42～44(1990).

[15] Lindsay，K. F.，*Modern Plastics*，**66**(3)，107(1989).

[16] Burns，R.，*Plastics Technology*，**34**(13)，59～63(1988).

[17a] Dwyer，F. J. Zwolinski，L. M.，Thrun，K. M.，*Plastics Engineering*，**46**(5)，29～32(1990).

[17b] 邓舜扬、王强、朱普坤编，《新型塑料薄膜》，458页，中国轻工业出版社，1994年。

[18] Mulcahy，C. M.，Berns，E. M.，*Plastics Engineering*，**46**(1)，21～25(1990).

[19] Gaspari，J. D.，*Plastics Technology*，**35**(13)，52～56(1989).

[20] 郭钟福、郭玉瑛编著，《农业用塑料》，25页，化学工业出版社，1987年。

[21] 塑料信息，(8)，4(1995，8，10)。

[22] Shen Bin，"China Top Melting-Pot for Plastics"，China Daily，5，(May 1，1996).

[23] Leaversuch，R. D.，*Kunststoffe*，**79**(11)，1238(1989).

[24] プラスチックス，**46**(6)，18(1995).

[25] Fallon，M. R.，*Plastics Technology*，**35**(12)，46～53(1989).

[26] 龙文保，中国塑料工程信息，专辑，(6，总23)，(1989.11)。

[27] 陈文瑛、陈道仪，*CPEI*，专辑，(6，总23)，(1989.11)。

[28] Schumacher，N.，*Modern Plastics*，**67**(4)，Supplement，1～80(1990).

[29] Callari，J. J.，*Plastics World*，**47**(2)，47～50(1989).

基本参考文献

1. Juran，R. (ed.)，"Modern Plastics Encyclopedia'92"，McGraw Hill，N. Y. 1991.
2. Briston，J. H.，"Plastics Films"，3rd ed.，Longman Scientific and Technical，1988.
3. Bruins，P. F.，"Packaging with Plastics"，Gordon and Breach Science Publishers，1974.
4. Sweeting，O. J.，"The Science and Technology of Polymer Films"，Wiley-Interscience Publishers，1971.
5. VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik，"Films，Woven and Nonwoven Fabrics Made from Polypropylene"，VDI-Verlag，1979.
6. Predoehl，W.，"Technologie Extrudierter Kunststoffolien"，VDI-Verlag，1979.
7. 日本塑膠膜研究會編著，賴耿陽譯，《塑膠膜—加工与應用》，南台圖书公司，1979年。
8. E. 韦勒等著，陈文瑛、张雅丽译，《极薄薄膜及复合薄膜的挤出成型》，中国财政经济出版社，1980年。

suliao (kehuanjingjiangjie)

塑料（可环境降解） Plastics, Environmentally Degradable

杨惠娣　中国轻工总会塑料加工应用研究所

1. **概述** …… 267
2. **生物降解塑料** …… 268
2.1. 生物降解原理 …… 268
2.2. 影响生物降解性的因素 …… 268
2.2.1. 聚合物分子结构 …… 269
2.2.2. 添加剂 …… 269
2.2.3. 微生物（或酶） …… 270
2.2.4. 环境因素 …… 270
2.3. 合成聚合物的生物降解性 …… 270
2.3.1. 加成聚合物 …… 270
2.3.2. 缩合聚合物 …… 271
2.4. 生物降解塑料的主要品种 …… 271
2.4.1. 聚乳酸及聚羟基乙酸类 …… 271
2.4.2. 聚（ε-己内酯） …… 272
2.4.3. 脂肪族聚二元酸二元醇酯类 …… 272
2.4.4. 聚（3-羟基丁酯）及共聚物 …… 273
2.4.5. 淀粉基塑料 …… 274
3. **光降解塑料** …… 276
3.1. 光降解机理 …… 276
3.1.1. 光化学降解机理 …… 277
3.1.2. 光氧化降解机理 …… 278
3.2. 影响光降解的因素 …… 278
3.2.1. 聚合物分子结构 …… 278
3.2.2. 添加剂 …… 278
3.2.3. 光波长 …… 279
3.2.4. 氧、热、湿度和加工条件 …… 279
3.3. 合成聚合物的光降解性 …… 280
3.3.1. 加成聚合物 …… 280
3.3.2. 缩合聚合物 …… 280
3.4. 光降解塑料的主要品种 …… 280
3.4.1. 合成型光降解塑料 …… 280
3.4.2. 添加型光降解塑料 …… 281
4. **评价方法** …… 282
4.1. 户外评价试验 …… 282
4.2. 实验室评价试验 …… 282
5. **用途** …… 284
6. **经济概况** …… 284
7. **发展趋势** …… 286
参考文献 …… 286

1. 概　述

聚合物的降解是指因化学和(或)物理因素引起的聚合物大分子链断裂的过程。聚合物暴露于氧、水、热、光、射线、化学品、污染物质（尤指工业废气）、机械力（风、沙、雨、波浪、车辆交通等）、昆虫等动物以及微生物等环境条件（因素）下的上述降解过程被称为环境降解。降解使聚合物分子量下降，聚合物材料物性降低，直至丧失可使用性。这种现象也被称为聚合物材料（或塑料）的老化（有时也称为劣化）降解。

天然聚合物和合成聚合物两者暴露于环境条件下都会降解，而且，在相同的环境条件下，各种聚合物，尤其是合成聚合物的降解敏感性大不相同，因而，各种聚合物的可降解性也各不相同。例如，聚丙烯在光氧环境条件下易于降解，而聚苯乙烯在同样环境条件下难于降解；聚乙烯醇在某些微生物存在的环境条件下较易于降解，而聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯在同样环境条件下难于降解。

聚合物的老化降解和聚合物的稳定性有直接关系。由于聚合物的老化降解缩短塑料的使用寿命，为此，自塑料问世以来，科学家就致力于这类材料的防老化，即稳定化的研究，以制得高稳定性的聚合物材料。另一方面，各国的科学家也正利用聚合物的老化降解行为竞相开发一类新型塑料——可环境降解塑料。

可环境降解塑料是指其制品的各项性能可满足使用

要求，在保存期内性能不变，而使用后，在环境条件下能降解成对环境无害的物质的塑料。美国 ASTM D 883-93，根据引起降解的因素，将可环境降解塑料分类如下：

（1）生物降解塑料。

（2）光降解塑料。

（3）氧化降解塑料。

（4）水解降解塑料。

后两类通常也称为化学降解塑料。

可环境降解塑料的降解过程主要涉及生物降解、光降解和化学降解，而且，这三种主要降解过程相互间具有增效、协同和连贯作用。例如，光降解与氧化降解常同时进行并互相促进；生物降解常发生在光降解过程之后。

现代人类的生活方式不仅大量消耗自然资源和能量，而且排放出大量的废弃物。随着都市化的进展与人口的增长，城市固体废弃物与日俱增，给各国政府造成越来越大的压力。其中，大量一次性消费的塑料包装制品，给城市固体废弃物处理带来更大的问题，因其质轻而体积庞大又不腐烂，在进行填埋处理时，造成占地多且使填埋地不稳定；又因其发热量大，当进行焚烧处理时，易损伤焚烧炉，并排出二氧化碳，有时还可能排放出有害气体；另外，随意丢弃于海洋和山林的塑料包装不仅造成景观污染，还是野生动物误食致死的原因之一。为解决塑料废弃物的处理问题，一方面，采取加强回收的办法，另一方面，对难于回收的一次性塑料制品，积极开发为可环境降解的塑料。可环境降解的塑料的开发，开始于70年代，当时主要是光降解塑料；至80年代，转向以生物降解塑料为主的研究开发方向，而且，也出现了不用石油而用可再生资源，如植物淀粉和纤维素、动物甲壳质等为原料生产的生物降解塑料。

中国可降解塑料的开发研究基本与世界同步，但是，研究开发始于农用地膜，这是由于中国是一个农业大国，地膜的消费量占世界第一位。为解决累积的残留地膜对农田的危害，70年代即开始了光降解塑料地膜的研制，1990年后，在光降解的基础上，开发同时具有生物降解功能的地膜，目前正处于应用示范推广阶段。随着人民生活水平的提高，一次性塑料包装制品带来的环境污染问题日趋严重，为此，也正在积极开发用于包装的可降解塑料。

2. 生物降解塑料

生物降解塑料是指一类在自然环境条件下可为微生物作用而引起降解的塑料。

生物包括植物、动物和微生物。生物降解是指微生物降解。微生物是一类形体微小、构造简单又极为多样的微小生物，包括细菌、霉菌、酵母菌、放线菌、立克次体、螺旋体、支原体、衣原体、病毒、藻类等。天然聚合物在受到微生物侵袭时，可发生生物降解。大多数合成聚合物则难于生物降解；但是，也有一些合成聚合物因具有可被微生物降解的特定的化学结构而具生物降解性，例如，聚乳酸、聚己内酯、聚羟基羧酸、脂肪族聚酯，这些聚合物已成为目前合成型生物降解塑料的主要品种。为降低成本和提高性能，它们常与淀粉共混。

生物降解塑料的另一大类，为天然淀粉及其衍生物与某些通用塑料，如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚乙烯醇、乙烯/乙烯醇共聚物、乙烯/丙烯酸共聚物共混制成的淀粉基生物降解塑料以及热塑性淀粉塑料。

除利用淀粉这类天然聚合物外，也开发了利用甲壳质和纤维素等制造的生物降解塑料[1]。

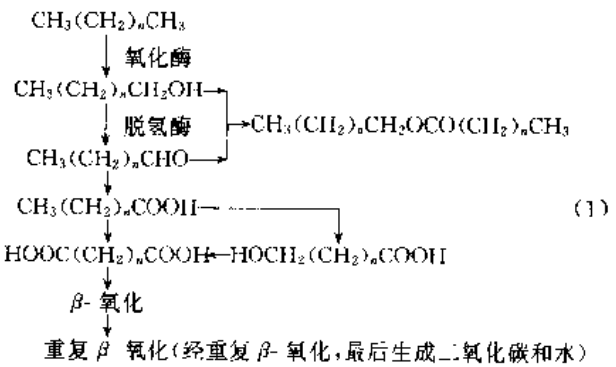
生物降解塑料是最重要的一类可环境降解的塑料。另外，一些生物降解塑料也在医学上取得临床应用的进展，如用于手术缝合线等。

2.1. 生物降解原理

塑料的微生物降解，实质上是微生物分泌的酶的作用的结果。酶是蛋白质，大多溶于水、稀盐溶液和稀酒精溶液，但可被浓盐溶液、重金属离子、有机溶剂、强酸和强碱溶液沉淀。由于大多数合成聚合物不溶于水，因此，对水有亲合性的酶难于与塑料作用。但增加聚合物的水解性并不能增加聚合物的生物降解性。塑料发生微生物降解时，首先是微生物分泌的酶附于塑料表面，然后，由酶的反应，顺序切断组成塑料的聚合物长链中的某些化学键，从而发生降解，分子链变短，高分子化合物变为低分子化合物，材料被破坏。酶的继续作用使低分子化合物进一步分解成有机酸、葡萄糖或氨基酸，并经微生物体内的各种代谢过程，最终分解成二氧化碳和水。

已发现能被酶切断的化学键有酯键、苷键和肽键；而能切断这些化学键的只有水解酶。

尚未发现能切断C—C键的酶。正烷烃或低分子量聚乙烯经历末端基的β-氧化反应而发生微生物降解，其途径如式（1）。



（1）

2.2. 影响生物降解性的因素

塑料的生物降解性取决于下述因素：(1)聚合物的分

子结构；(2) 添加剂；(3) 微生物（或酶）；(4) 环境因素。分述如下。

2.2.1. 聚合物分子结构

聚合物的分子结构极大地影响聚合物的生物降解性，有时甚至是决定性的。聚合物主链结构的生物降解性按下述顺序递减：

脂肪族酯键、肽键＞氨基甲酸酯键＞脂肪族醚键＞亚甲基键

脂酶（一种水解酶）对不同分子结构的水解性有下列顺序：

(1) 直链（线形）＞侧链（支化、交联）。

(2) 低分子量＞高分子量。

(3) 饱和键＞不饱和键。

(4) 脂肪族＞芳香族。

(5) 非结晶＞结晶。

(6) 亲水性＞疏水性。

(7) 低熔点＞高熔点。

(8) 不规则＞规则。

聚乙烯因其分子量高，熔点高，不具有不饱和键，及具有疏水性而难于生物降解。相应地，脂肪族聚酯则较易生物降解。

表1列出分子量为170～620的线形和支化烃采用聚合物抗霉菌生长试验法（详见本文4.）测定的霉菌生长速率（数字越大，表示生物降解性越好）。分子量小于506的支化烃不被生物降解，分子量大于506的线形烃也不被生物降解。

表1　纯烃的支化度和分子量对生物降解性的影响[2]

化合物名称	分子量	支化度	霉菌生长速率（ASTM D 1924—63①）
十二烷	170	无	4
2,6,11 三甲基十二烷	212	3	0
十六烷	226	无	4
2,6,11,15-四甲基十六烷	282	4	0
二十四烷	338	无	4
异三十烷	422	6	0
三十二烷	450	无	4
三十六烷	506	无	0
四十烷	562	无	0
四十四烷	618	无	0

① 标准已经两次修订，分别为：ASTM G 21—70，ASTM G 21—90。下同。

2.2.2. 添加剂

塑料中常加入各种添加剂，如抗氧剂、紫外光稳定剂、增塑剂、润滑剂、着色剂、抗静电剂、滑爽剂、防霉剂、杀虫剂等，以改善某项性能。不同的添加剂和添加量对塑料的生物降解性有不同的影响。在测定其生物降解性时，为排除添加剂的影响，可用溶剂萃取的方法将添加剂从塑料中除去。萃取前后塑料薄膜生物降解性的变化见表2。各种添加剂的霉菌生长速率见表3。

表2　萃取前后塑料薄膜生物降解性的变化[2]

样　品	霉菌生长速率（ASTM D 1924—63①）
甲苯萃取前聚乙烯薄膜	2
甲苯萃取后聚乙烯薄膜	1
环氧大豆油增塑的聚氯乙烯薄膜	3
甲苯萃取后的聚氯乙烯薄膜	1

① 见表1注。

表3　常用于塑料的添加剂的霉菌生长速率[2]

添加剂	化学名称或类型	霉菌生长速率（ASTM D 1924—63①）
抗氧剂		
2,6-二叔丁基对甲酚（或丁基羟基甲苯）	受阻酚	0
Santonox R	受阻酚硫醚	0
Topanol CA	受阻酚	0
Irganox 1010	受阻酚	0
硫代二丙酸二月桂酯	含硫酯	4
硫代二丙酸二(十八)酯	含硫酯	4
Polygard	壬基酚磷酸酯	ZI②
滑爽剂或抗粘连剂		
芥酸胺(或芥酰胺)	C_{22}不饱和酰胺	4
油酰胺	C_{18}不饱和酰胺	4
硬脂酰胺	C_{18}饱和酰胺	4
山嵛酰胺	C_{22}不饱和酰胺	4
硬脂酸锌	金属盐	4
HTSA-1		2
增塑剂		
Flexol DOP	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0
Flexol TCP	磷酸三甲苯酯	1
Flexol EPO	环氧大豆油	4
Rucoflex2,STM	偏苯三酸三(2 乙基己基)酯	0
Plastolein 9765	脂肪族聚酯	4
Flexol A26	己二酸二(2-乙基己基)酯	0

续表

添加剂	化学名称或类型	霉菌生长速率（ASTM D 1924－63①）
润滑剂和加工助剂		
Mecon 白蜡	微结晶蜡	2
Hoechst E 蜡	烃蜡	2
Acryloid Kizon	丙烯酸聚合物	0
热稳定剂		
Vanstay HTA		4
Vanstay SD	亚磷酸酯	0
二月桂酸二丁基锡	锡配混物	4
紫外光吸收剂		
Eastman DOBP	2-羟基-4-十二烷氧基二苯甲酮	0
Eastman OPS	水杨酸对辛基苯酯	0

① 见表1注。

② ZI＝抑止带，表示起杀菌剂的作用。

2.2.3. 微生物（或酶）

使塑料产生生物降解的微生物分泌的酶的催化作用具有专一性，即特定的酶作用于特定的物质。这种专一性不仅是合成聚合物难于被微生物降解的原因（因为合成聚合物的历史时间较短，尚不足以在自然界产生能降解它们的微生物），而且也极大地影响塑料的生物降解性。微生物不同，分泌的酶也不同。酶共有六大类。聚合物降解酶是水解酶和氧化还原酶。水解酶的水解反应是单纯的分解反应，氧化还原酶则与各种酶反应系统匹配，发生诱导分解反应。水解酶存在于微生物细胞外，称细胞外酶，易作用于聚合物；氧化还原酶较多存在于细胞内，称细胞内酶，不易作用于聚合物。对于细胞内酶，聚合物的分子量大于100时，就难于透过细胞壁使酶对聚合物发生作用。已发现的一些合成聚合物及低聚物的微生物分解菌或酶，见表4[3]。酶的活性受温度及pH值的影响。离子辐射、紫外光、超声和高静压抑止酶的活性。作用于塑料的可分泌降解塑料的酶的微生物数量越多，生物降解速度越大。

2.2.4. 环境因素

无光、高湿（水）、合适的温度、合适的矿物质和碳源是微生物生长的必要条件，也是影响塑料生物降解的因素。因此，凡适合于微生物生长的环境因素对塑料的生物降解均有利。另外，降解机理随pH值、温度和是否有氧而不同。霉菌在有氧，pH>4.0，温度20～45℃的条件下生长；酵母菌需要类似的条件，但需更多的碳水化合物；放线菌要求有氧和pH值为中性的条件；细菌既有喜氧，也有厌氧的，pH以5～7最佳；一些细菌和放线菌是喜温的，50～55℃是最佳温度，但最高可达70℃。

塑料制品的形状，特别是表面与体积之比也影响生物降解性。

表4 一些合成聚合物及低聚物的微生物分解菌或酶

化合物	数均分子量	微生物（及酶）
C—C链组成的聚合物		
聚乙烯醇	20000～90000	各种细菌
聚苯乙烯（低聚物）	400	产碱杆菌
聚丁二烯（低聚物）	650	不动杆菌
聚丙烯腈（三聚物）	160	镰刀菌，细菌
聚乙烯	5000	细菌
聚醚		
聚乙二醇	400～20000	各种细菌
聚丙二醇	约4000	各种细菌
聚氨酯	1000～8000	各种霉菌
聚酯		
聚β-甲基β-丙内酯	3000	产碱杆菌，霉菌
聚β-丙内酯	1300，2900	产碱杆菌
聚己二酸乙二(醇)酯	850，3000	霉菌，脂酶
聚己二酸丁二(醇)酯	1350	霉菌、脂酶
聚壬二酸乙二(醇)酯	4510	脂酶
聚己内酯	25000	霉菌
尼龙-6低聚物	$n=1\sim6$	枯黄棒状杆菌
		消色杆菌
聚ε-氨基己酸-α-氨基丙酸	21800	胰蛋白酶
聚L-谷氨酸	4000～100000	短柄帚霉
		蛋白酶
聚L-赖氨酸	75000～200000	短柄帚霉
		蛋白酶

2.3. 合成聚合物的生物降解性

2.3.1. 加成聚合物

聚烯烃与乙烯基聚合物（如聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯腈）是一类主链具C—C键的聚合物，所以，难于被自然环境中普遍存在的微生物降解。聚乙烯只有在特定菌种存在下，且分子量低于一定值[2,4,5]时，才能发生生物降解。

聚乙烯醇可被从土壤中分离的细菌——假单细胞菌（*Pseudomonas*）属的菌株分解[6]。至少两种细菌组成的共生体系可降解聚乙烯醇：一种菌是聚乙烯醇的活性菌，另一种是生产聚乙烯醇活性菌所需的菌。仲醇的氧化反应酶催化氧化聚乙烯醇，然后，水解酶切断被氧化的聚乙烯

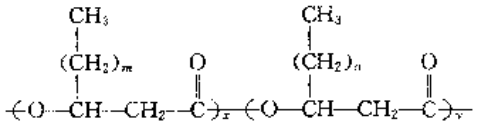
醇的主链，进一步降解，最终可被降解成二氧化碳和水[7]。

2.3.2. 缩合聚合物

聚醚是具有—C—O—C—键的一类水溶性聚合物。研究较多的聚醚是聚乙二醇[8]。早期的研究认为分子量超过 400 的聚乙二醇不能分解，1975 年[9]发现了分解分子量 10000 的细菌。分解机理类似聚烯烃。但分子量 6000 以上的聚醚，只有在两种以上的共生菌系作用下，才能被分解[10,11]。分解机理除末端基的 β-氧化外，不能排除醚键切断的可能性。

自然界存在直接切断酯键（  ）的酶。脂肪族聚酯易为脂酶分解，但具有侧链、不饱和键、脂环族、芳香族的聚酯难于生物降解。脂酶是一种细胞外酶，它通过水解作用可分解相当高分子量的聚酯。一种青霉素（*Penicillium*）属霉菌分泌的一种脂酶可完全分解分子量 3000 的脂肪族聚酯；另一种青霉素属霉菌可完全分解分子量 25000 的聚己酸丙酯[12,13]。

各种脂肪族聚酯或其共聚物是最重要和最有前途的生物降解塑料，其通式如下：



m，$n>0$

微生物体内蓄积的聚酯称生物聚酯，是一类脂肪族聚酯，也是微生物的营养物质。当无碳源存在时，这些聚酯可分解成乙酰辅酶 A（  ）作为生命活动的能源。生物聚酯具完全降解性，能被自然界存在的微生物分解成二氧化碳和水。它还具水解性、生体相容性、光学活性、压电性。生物聚酯也是唯一具有热塑性的天然高分子物质，在 180℃左右可熔融并成型为制品。其典型的工业化产品有 Zeneca（原为 ICI）公司生产的 3-羟基丁酯和 3-羟基戊酯的共聚物（见 2.4.4.）。

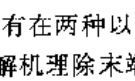
聚氨酯的生物降解性主要决定于软链段的脂肪族聚酯或聚醚。降解机理同聚醚或聚酯。

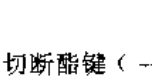
聚 α-氨基酸具有与生体高分子蛋白质相同的多肽结构，易被微生物分解，例如，微生物分泌的蛋白质水解酶能分解聚 α-氨基酸。合成聚酰胺（尼龙）虽有类似蛋白质的酰胺键，但结晶的高分子量尼龙-6、尼龙-66、尼龙-12 等难于生物降解[14~16]，且生物降解性随酰胺键间亚甲基的增多而减小。引入氨基酸基团到聚合物链中，可增加聚酰胺的生物降解性[17]。甘氨酸和 ε-氨基己酸的交替共聚物可被土壤中的微生物降解；丝氨酸和 ε-氨基己酸的水溶性共聚物较基于甘氨酸的共聚物更易降解。

2.4. 生物降解塑料的主要品种

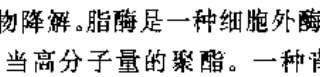
2.4.1. 聚乳酸及聚羟基乙酸类

该种塑料主要有聚乳酸、聚 α-羟基乙酸及共聚物。当合成的原料为乳酸的二聚体即丙交酯时，聚乳酸也称聚丙交酯；同样，当合成时的原料为 α-羟基乙酸的二聚体时，聚 α-羟基乙酸也称聚乙交酯。

聚乳酸  ，有 D 型、L 型、DL 型（外消旋体），无天然存在物。

聚 α-羟基乙酸结构式为  。

乳酸/α-羟基乙酸共聚物结构式为：



通过调节 α-羟基乙酸、DL-乳酸、L-乳酸单体的比例可制得从结晶到非结晶，从橡胶状软质材料到硬质材料，以及不同降解速度的共聚物。

（1）性能　不同光学异构体的聚乳酸的性能不同。L 型聚乳酸熔融纺丝时，分子取向大，制品强度高；DL 型因立体位阻，分子取向小，制品强度低。聚乳酸不溶于水、乙醇、甲醇、硅油、石油醚。

聚 α-羟基乙酸具有高结晶性，并有高的结晶熔点，不溶于水、乙醇、甲醇、硅油、石油醚、卤代烃、酯类、四氢呋喃（TFH），可溶于六氟异丙醇和六氟丙酮的倍半水合物。

聚乳酸和聚 α-羟基乙酸稍高于熔点即易分解。在合适的环境条件下，二者均易在水存在下分解成低分子，再被微生物生物降解成二氧化碳和水。聚乳酸在土壤中的降解开始主要是化学水解，随分子量下降至数十万以下，玻璃化温度和结晶化温度均下降，以球晶为中心的结晶化不断进行，材料白化，强度下降，表面积增加，水解加速；同时，亲水性增加，引发微生物和酶的生物降解，最终分解成二氧化碳和水。聚乳酸和聚 α-羟基乙酸在生物体内可为酸碱催化水解成乳酸和 α-羟基乙酸，并经酶代谢为二氧化碳和水，因此，可用作医用材料。

德国 Boehringer Ingelheim 公司的聚丙交酯、聚乙交酯及其共聚物产品 Resomer 性能见表 5。

（2）制法　用葡萄糖为原料通过乳酸菌发酵，先制得原料乳酸。据发酵时所用菌种不同，有同型发酵和异型发酵，从而可制得不同光学性质的乳酸。由于生成的乳酸和增殖的菌株抑制系统中乳酸的生成，所以，需不断将系统中生成的乳酸除去。乳酸的聚合有在催化剂存在下直接脱水缩聚和由乳酸的二聚体丙交酯开环聚合两种方法。前者只能制得分子量几千的聚乳酸；后者在 160～180℃，通过控制反应条件和选择催化剂，易得分子量几

表5 Resomer的性能

项目	L		R		G	LR			RG		
	104	206～210	104	202～210	205	70	708	909	502～508	755～756	858
组成	聚L①-丙交酯		聚D②L-丙交酯		聚乙交酯	聚L-丙交酯/DL-丙交酯			聚DL-丙交酯/乙交酯		
共聚比例（重量）						70/30		90/10	50/50	75/25	85/15
分子量（重均）	2000		2000								
特性粘数，dL/g		1.0～3.6		0.5～1.5	1.3		6.0	≥7.0	0.2～0.5	0.8	1.4
结晶性	结晶		非结晶		结晶	非结晶		结晶	非结晶		
玻璃化温度，℃	30～45	45～60	5～25	50～65	20～35	45～60		55～65	40～55		45～60
熔点，℃	145	175～185			223～228						
溶解性											
二氯甲烷	溶	溶	溶	溶	不溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶
三氯甲烷	溶	溶	溶	溶	不溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶
丙酮	不溶	不溶	溶	溶	不溶	溶	溶	不溶	溶	溶	溶
乙酸乙酯	不溶	不溶	溶	溶	不溶	溶	溶	不溶	溶	溶	溶
四氢呋喃	不溶	不溶	溶	溶	不溶	溶	溶	不溶	溶	溶	溶

① L：左旋。

② D：右旋。

万至百万的聚乳酸。

与之类似，聚α-羟基乙酸可用α-羟基乙酸的二聚体乙交酯开环聚合制造。

2.4.2. 聚（ε-己内酯）

聚（ε-己内酯）(PCL)分子式为：$+\!\!+CH_2\!\!+_5CO+$

ε-己内酯可与各种内酯、D-乳酸、L-乳酸、DL-乳酸、羟基乙酸共聚制得共聚物。此外，由于聚（ε-己内酯）与通用树脂，如聚烯烃，有较好的相容性，也可添加于通用树脂中，制得各种生物降解塑料。

（1）性能 聚（ε-己内酯）外观似蜡，具热塑性，刚性类似中密度聚乙烯，有结晶性，熔点约60℃，分解温度250℃，能分解成单体。分子量40000的聚（ε-己内酯）棒埋于土中，4个月强度降到1/6，6个月，降到4%，重量减少42%；分子量30000的聚（ε-己内酯）制品，埋于土中1年，几乎完全降解而进入生物循环。青霉素是它的分解菌。日本ダイセル公司生产的聚（ε-己内酯），商品名为プラクセル（Placcel）H，性能见表6。

（2）制法 聚（ε-己内酯）由ε-己内酯开环聚合制得。二元醇衍生物用作反应引发剂。

2.4.3. 脂肪族聚二元酸二元醇酯类

脂肪族聚二元酸二元醇酯类，分子式为：$+O+CH_2\!\!+_2O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}+CH_2\!\!+_4\overset{\overset{O}{\|}}{C}+$。用作生物降解塑料的主要有聚丁二酸丁二醇酯（PBS）。为改进生物降解性可用

表6 プラクセル H的性能

项目	H1P	H4	H5	H7
分子量	约1×10^4	约4×10^4	约5×10^4	约7×10^4
外观	粉末	粒子	粒子	粒子
熔点，℃	60	60	60	60
玻璃化温度，℃	-60	-60	-60	-60
密度(25℃)，g/cm³	1.146	1.146	1.142	1.138
熔体粘度(80℃) Pa·s		300	840	23000
拉伸特性				
拉伸强度，MPa		14.0		
伸长率，%		460	560	780
拉伸模量，MPa		429	411	451
弯曲模量，MPa		0.550	0.465	0.377
弯曲应力，MPa		0.266	0.229	0.200
成型收缩率，%		0.53	0.53	0.53

己二酸进行共聚。添加淀粉可改进物性和降低成本。

（1）性能 脂肪族聚二元酸二元醇酯类的性能介于聚丙烯和聚乙烯之间，加工性类似聚乙烯，具热封性，溶解性类似聚对苯二甲酸乙二醇酯，不溶于水和通常的有机溶剂（仅溶于卤代烃），燃烧热仅为聚乙烯的1/2。PBS的熔点为114℃，分子量达50000时，几乎不为脂酶降解[18]。与己二酸的共聚物的生物降解性有很大提高。典型的产品有日本昭和高分子（株）的ビオノーレ（Bionolle），性能见表7。

表 7　ビオノーレ的性能

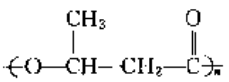
项　目	#1000			#3000	
组成	聚丁二酸丁二醇酯			聚丁二酸己二酸丁二醇酯	
熔体流动速率 g/10min	1.4	6	20	3	20
熔点，℃	114	114	114	96	96
密度，g/cm³	1.26	1.26	1.26	1.23	1.23
屈服强度，MPa	33.6	34.6	35.0	19.0	20.9
弯曲模量，MPa	650	700	720	350	380
Izod 冲击强度，J/cm					
20℃	3.0	1.2	0.8	3.5	>4.0
−20℃	0.24	0.24	0.2	0.3	2.0
溶解性					
水	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
有机溶剂	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
燃烧热，kJ/g	23.85	23.85	23.85	24.27	24.27
吸水率，%（重量）	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
成型前干燥条件					
温度，℃	80	80	80	80	80
时间，h	2	2	2	2	2
成型温度，℃	170～220	170～220	170～220	170～220	170～220
生物降解速度①					
加热堆肥中	中	中	中	快	快
湿土中	中	中	中	快	快
活性污泥中	差	差	差	中	中
海水	中	中	中	快	快

① ASTM D 5338—92 试验法，45 天，二氧化碳变化率>50%为快，>20%为中，<20%为差。

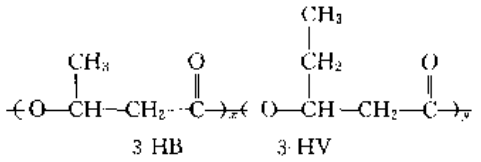
（2）制法　通常采用脂肪族二元醇和二元酸经缩聚制得。

2.4.4.　聚（3-羟基丁酯）及共聚物

聚 3-羟基丁酯[P(3-HB)]的分子式如下：



1925 年 Pasteur 研究所的 Lemoigne 鉴定了微生物巨大芽孢杆菌（*Bacillus megaterium*）体内蓄积的聚合物为聚（3-羟基丁酯）[P(3-HB)]均聚物[19,20]。1958 年 Williamson[21]用微生物巨大芽孢杆菌，通过葡萄糖发酵，高效合成了 P(3-HB)。1960 年发表了许多有关它的生物合成、降解、结构、物性、生理等方面的研究报告[22]。聚（3-羟基丁酯）熔点约为 175℃，结晶度 70%左右，缺乏韧性而性脆，易热分解而难于加工，一般不单独使用。通过共聚或共混的方法，可获得力学性能和加工性能得到改善的产品。1980 年英国 ICI（后改为 Zeneca）公司从戊酮和葡萄糖出发，用微生物产碱杆菌（*Alcaligenes eutrophus*）发酵合成了以 3-羟基丁酯（3-HB）和 3-羟基戊酯（3-HV）为聚合单元的共聚物[P(3-HB-co-3-HV)]，这是一种生物聚酯[23]，分子式如下：



ICI 公司生产的 3-羟基丁酯和 3-羟基戊酯的共聚物已商品化，商品名 Biopol。Biopol 共有 3 个级别，3-HV 的含量分别为 5%，8%，12%（摩尔）。共聚物的熔点随 3-HV 含量的增加而下降，加工时的温度范围变宽，成型加工变得容易。但是，在生产过程中，产率随 3-HV 含量增加而降低，因此，生产的共聚物中 3-HV 含量不超过 12%。Biopol 原料主要为农副产品，这样就为以非石油资源，即可再生资源，生产聚合物开辟了一条新途径。

此外，以 P(3-HB)与聚(ε-己内酯)（PCL）组成的共混物已经问世。

（1）性能　聚（3-羟基丁酯）硬而脆，具热塑性[24~27]、生物相容性、生物降解性并耐紫外光辐射，常温下力学性能与聚丙烯[24]和聚苯乙烯[25]相当。分子为 D-构型，并具有高度立构规整性。不同菌属得到的 P(3-HB)原生母粒均有较高结晶度。其分子链以 2/1 右手系螺旋构象构成晶格，经重结晶产生折叠链片晶形态[28]。

3-羟基丁酯和 3-羟基戊酯的共聚物 Biopol 是分子量在（5～6）×10⁵ 左右的结晶性热塑性聚酯，性能见表 8。

表 8　各种 Biopol 的性能

项　目	D411G	R 31	XB275
密度，g/cm³	1.3	1.5	1.3
拉伸强度，MPa	23	26	19
伸长率，%	8	2	19
弯曲强度，MPa	31	47	22
弯曲弹性模量，MPa	992	3623	706
悬臂梁冲击强度（缺口），J/cm	60	40	80
热变形温度（18.5kgf/cm²）①，℃	60	92	55
洛氏硬度 R	68	97	67

① 1kgf/cm²=98.0665kPa。

（2）制法　聚（3-羟基丁酯）用发酵法合成。该法是在生物反应器中，将微生物在特定碳源存在下，于适宜的温度、pH 值、氧浓度和其他条件下进行培养，然后将培养液在萃取罐中用有机溶剂萃取，经分离除去微生物，制得聚酯。其工艺包括菌种在特定营养介质中发酵和从发酵产物中提取产品两个过程。生产流程见图 1。

发酵过程可用两步法：第一步在适当的全组分营养介质上培育菌种；第二步在限磷、限氮条件下繁殖微生

物[29]。

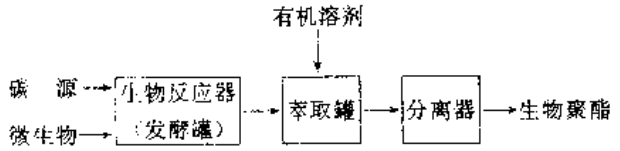


图1 用发酵合成法制取聚(3-羟基丁酯)的生产流程图

采用不同种类和比例的微生物和碳源，可获得不同种类均聚或共聚等不同品种的生物聚酯。

合成P(3-HB)聚酯的微生物见表9[30]。碳源有葡萄糖、有机酸、醇、石油、二氧化碳等。

表9 合成P(3-HB)聚酯的微生物

Acinetobacter	*Gamphosphaeria*	*Photobacterium*
Actinomycetes	*Haemophilus*	*Pseudomonas*
Alcaligenes	*Halobacterium*	*Rhizobium*
Aphanothece	*Hyphomicrobium*	*Rhodobacter*
Aquaspirillum	*Lamprocystis*	*Rhodospirillum*
Azospirillum	*Lampropedia*	*Sphaerotilus*
Azotobacter	*Leptothrix*	*Spirillum*
Bacillus	*Methylobacterium*	*Spirulina*
Beggiatoa	*Methylocystis*	*Streptomyces*
Beijerinckia	*Methylosinus*	*Syntrophomonas*
Caulobacter	*Micrococcus*	*Thiobacillus*
Chlorofrexeus	*Microcoleus*	*Thiocapsa*
Chlorogloea	*Microcystis*	*Thiocystis*
Chromatium	*Moraxella*	*Thiodictyon*
Chromobacterium	*Mycoplana*	*Thiopedia*
Clostridium	*Nitrobacter*	*Thiosphaera*
Derxia	*Nitrococcus*	*Vibrio*
Ectothiorhodospira	*Nocardia*	*Xanthobacter*
Escherichia	*Oceanospirillum*	*Zoogloea*
Ferrobacillus	*Paracoccus*	

90年代初，有报告称，用锡类催化剂以化学合成方法制得了具光学活性的高分子量的PHB[31]及HB与各种内酯，如ε-己内酯、δ-戊内酯、β-甲基-δ-戊内酯、丙交酯的共聚物[32]。

2.4.5. 淀粉基塑料

淀粉基塑料泛指组成中含有淀粉或淀粉衍生物的塑料，有填充型和共混型两类。(1)填充型 用天然淀粉或其衍生物为填充剂，以颗粒形态添加到通用塑料(如聚乙烯、聚苯乙烯等)中制得的塑料，典型的例子有Ecostar；(2)共混型 以天然淀粉或其衍生物与其他聚合物组成充分相容的，例如形成互穿网络结构的，共混物的塑料，典型的例子有聚乙烯和淀粉-乙烯/丙烯酸共聚物的共混物、Mater-Bi和Novon等。两种类型的淀粉基塑料均在发展中。

用于制造淀粉基塑料的天然淀粉由直链淀粉和支链淀粉组成。天然淀粉可从土豆、薯类、玉米、大米、小麦和燕麦等植物的块茎或种子获得。不同来源的淀粉中直链淀粉和支链淀粉的含量不同。用于淀粉基塑料的淀粉主要是玉米淀粉，其中直链淀粉的含量约26%，固有含水量9%～15%。在制造淀粉基塑料时，常须对淀粉进行处理，这是由于未处理淀粉有下述缺点：(1)与聚乙烯等聚合物的相容性差；(2)分散性差；(3)因有亲水性而影响成品的尺寸稳定性；(4)热稳定性差，加工温度不能高于230℃，甚至更低。淀粉的处理方法很多，有简单的表面处理，糊化处理，各种变性处理，以及淀粉的接枝改性[33,34]等。

制备力学性能优良的生物降解淀粉基塑料的淀粉的条件为：(1)淀粉中直链淀粉的含量高；(2)淀粉与聚合物的相容性好，理想状态的生物降解淀粉基塑料应该具有在接近分子水平上淀粉与聚合物相容的形态；(3)最好有连续的淀粉相的存在，以保证生物降解。

(1) 填充型 1973年，英国Coloroll公司的G. J. L. Griffin为改善聚乙烯的手感，将淀粉添加到聚乙烯中制得具有纸质感的材料，并在英国[35]和美国[36]申请了专利。1985年加拿大的大型淀粉企业St. Lawrence Starch公司购买了该专利权，开始生产用于生物降解的母料Ecostar。1988年，美国的Archer Daniels Mildland (ADM)公司也利用该专利技术开发了类似的淀粉混配母料Polyclean。1989年，纽约的Ampacet公司从ADM公司以许可证方式引进技术，也开始生产这类母料。1990年，美国Ecostar International公司购买了加拿大的St. Lawrence Starch公司，在进行了重大技术改进后，开始生产Ecostar Plus母料。这类填充型淀粉基生物降解塑料因其中的聚烯烃的耐生物降解性，所以在使用后的较长时间才能完成降解。

Ecostar是以塑料和淀粉为主要成分的母料。Ecostar Plus是在Ecostar的基础上，添加聚合物的光敏性添加剂和自氧化剂等以加速聚合物降解而制得的一种母料。这两种母料中淀粉含量均为43%。它们可以一定比例加入通用塑料，如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯中，制得填充型淀粉基生物降解塑料制品。制品中淀粉含量5%～15%。这种材料的破坏由淀粉的生物降解和其中的聚合物的光氧降解及其后的生物降解引起。

a. 性能 添加Ecostar Plus母料的生物降解塑料的基本性能类似聚合物母体，降解性决定于淀粉含量和其他添加剂的种类及用量。

b. 制法 先将淀粉用硅烷偶联剂处理，使具疏水性，并强力干燥，使水含量小于1%。然后将处理过的淀粉中加入自氧化剂等其他添加剂，并与聚乙烯等载体一

起在排气式同向旋转双螺杆挤出机中混炼，制成母料。再将母料按所需比例添加到通用塑料中，在通常的成型设备上加工成制品。

(2) 共混型　共混型淀粉基塑料，是一类可在使用后较短时间内生物降解的塑料，淀粉量可达60%～80%。

a. 聚乙烯-乙烯/丙烯酸/淀粉共混物　聚乙烯-乙烯/丙烯酸/淀粉共混物是基于F.H.Otey等人的专利制得的一种共混型淀粉基生物降解塑料。该方法是将淀粉加氨水或碳酸钠等混合碾碎糊化，再酯化键合到乙烯/丙烯酸上[33]，并与聚乙烯等共混。美国Agri-Tech Industry (ATI)公司于1986年获得该专利权并进行了中试。中国于1990年引进了该技术，并有膜、发泡片和网等制品的试生产。

b. Mater-Bi　Mater-Bi是淀粉与合成或天然聚合物的共混物，其类别与主要组分为：

A型　40%～60%淀粉与聚乙烯醇、乙烯/乙烯醇共聚物。

Z型　40%～70%淀粉与脂肪族聚酯类。

Y型　40%～60%淀粉与改性纤维素。

V型　>85%淀粉与其他天然添加剂(实际为热塑性淀粉)。

80年代末，意大利Montedison集团的Novamont公司提出该项目，是欧盟绿色计划中的一个。总投资10M英镑[37]。1989年在意大利Terni中试并生产，能力5kt，1991年扩大到30kt。计划90年代中扩大到100kt，并拟在美国建50kt工厂[38]。1991年，日本合成化学工业公司购买其技术专利，在日本生产和销售Mater-Bi，双方还合资在日本建设一年产10kt的工厂[36]。1995年产量23kt。Mater-Bi已在十几个国家申请专利，其中包括中国[38,40-44]。产品刚面世时，价格8000马克/t[38]，1995年后在日本和美国分别降到80万日元/t[45]和3200～5000美元/t[18]。

(a) 性能　Mater-Bi具有淀粉与热塑性聚料(如PVA)形成的互穿网络的结构，结晶性低，熔点135～150℃，具亲水性，遇水溶胀而不溶于水，不导电，摩擦带电少，耐油，耐化学药品(甲醇、乙二醇除外)，耐光，阻氧性好，力学性能类似聚乙烯，成型收缩率0.6%～0.7%，离模膨胀少，类似聚苯乙烯，着色性、印刷性好，熔体流动速率0.8～6.5g/10min，可挤出、注射成型，也可中空成型及二次成型成各种制品，再生性好，燃烧热值25.10kJ/kg，为聚乙烯的1/2，且燃烧时不释放出有害物质和烟雾。A型在活性污泥中填埋313天，78%转化为二氧化碳，但是，因分子间的凝聚力强，不能在短时间内完全生物降解成二氧化碳和水。在用作堆肥袋时，堆肥化时间也较长。Z型因加入了脂肪族聚酯，生物降解性提高，尤其是堆肥化性能大大提高。表10为其性能。

(b) 制法　Mater-Bi成分为淀粉、合成聚合物、增塑剂、淀粉结构破坏剂和其他添加剂。

用于Mater-Bi的淀粉不必预先干燥或加水。

用于Mater-Bi的合成聚合物有聚乙烯醇(PVA)、乙烯/乙烯醇(EVOH)共聚物、乙烯/丙烯酸共聚物(EAA)。聚乙烯醇可为粒状、絮状或粉末状，分子量50000～120000，熔点160～200℃，水解度75%～98%。为提高生物和光降解性，配方中加入10%～50%(重量)的改性聚乙烯醇。改性途径有：① 官能醇基用桥氧基或烷羰基（$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}R$，R=$C_1$～$C_4$）取代。方法是将聚乙烯醇与过氧化氢和过二硫酸反应，或将聚乙烯醇与次氯酸盐和乙酸反应[38]；② 用环氧乙烷或硅烷醚化；③ 用硫酸盐、硝酸盐酯化；④ 用脂肪族或芳香族酸酯化；⑤ 与饱和或不饱和醛反应成缩醛官能团[38,46,47]。乙烯/乙烯醇共聚物中，乙烯含量10%～40%(重量)[30%～45%(摩尔)]；在210℃，0.216MPa条件下，熔体流动速率6～20g/10min；熔点160～170℃，可以改性，方法同聚乙烯醇。乙烯/丙烯酸共聚物，丙烯酸含量在30%以内，可以改性，方法同

表10　Mater-Bi的性能

项　目	测试方法	A B05H	A B06H	A F05H	A F10H	A I05H	A T05H
熔体流动速率 g/10min	ASTM D 1238 (175℃,50N)	4	1.3	9	6.2 (150℃)	3	2
螺线流动度	Novamont法 (170℃,150MPa)	500	580	664	420	450	430
熔点,℃	DTA法	146	147	136	137	150	141
密度,g/cm³	ASTM D 1505	1.28	1.28	1.26	1.26	1.28	1.28
拉伸强度,MPa	ASTM D 638	19	21	16	22	22	21
伸长率,%	ASTM D 638	160	105	600	380	80	210
弹性模量,MPa	ASTM D 638	1100	1500	240	200	1300	1200
冲击强度,kJ/m²	ASTM D 256	15	4.3	断裂	断裂	6.6	11
热变形温度,℃							42

聚乙烯醇。

为调节制品的耐水性，可加入少量疏水性聚合物，如聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯，加入量2%～3%（重量，以塑料总重量为基准）。

Mater-Bi制造时添加增塑剂的目的是提高高熔点合成聚合物的流动性，使淀粉分子与合成聚合物分子达到完全相互贯穿。增塑剂主要有：乙二醇、聚乙二醇（分子量200～1000）、丙二醇、聚丙二醇、甘油、乙酸山梨醇酯和山梨醇乙氧基化物等脂肪族多元醇及其混合物。要求增塑剂与淀粉和合成聚合物的相容性好，沸点高于150℃，在环境温度（25℃）下的蒸汽压较甘油低，溶于水，用量5%～25%（重量，以塑料总重量为基准）。

为使淀粉凝胶化，须加入淀粉结构破坏剂。用于Mater-Bi的淀粉结构破坏剂有水、尿素、碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物[48]。淀粉在水与增塑剂存在下加热到玻璃化温度和熔点以上，发生凝胶化，结构破坏，成无序状态，可与合成聚合物很好共混。尿素用作结构破坏剂时的用量为2%～5%（重量，以塑料总重量为基准）。

Mater-Bi中加入的其他添加剂有：含硼化合物（硼酸、偏硼酸及其碱金属盐、硼砂及其衍生物），目的在提高淀粉和合成聚合物的相容性及制品力学性能和透明性，用量0.4%（重量）以下；氯化钾或氯化钠，作用同含硼化合物，用量0.5%～3%（重量）；醛类、缩醛和酮类，起交联剂的作用，按需要加入；杀菌剂、防霉剂、阻燃剂等，也按需要加入。

Mater-Bi的制造采用母料技术。设备采用排气式同向旋转双螺杆挤出机。将淀粉、合成聚合物、增塑剂、淀粉结构破坏剂及其他添加剂混合造粒，制成母料，然后再在各种成型机上加工所需制品。

表11 Novon试样片的物性

项　目	JIS试验法	M 1801注塑级	M 4900薄膜、片材级	M 5600挤塑、吹塑级
相对密度	K-7122	1.24	1.19	1.26
拉伸屈服强度，MPa	K-7113（50mm/min）	30	15	20
拉伸强度，MPa		25	15	20
断裂伸长率，%		8	76	13
弯曲弹性模量，MPa	K 7203	910	300	500
弯曲强度，MPa		28	12	16
冲击强度，J/cm²	K-7110（缺口）	0.2	6.0	0.3
洛氏硬度（R）	K-7202	80	5	50
肖氏硬度（D）		80	50	70
热变形温度，℃	K 7207（0.46MPa）	54	55	50
维卡软化点，℃	K-7206	110	55	100

c. Novon　Novon是美国Warner-Lambert公司下属的Novon Products公司的产品，主要成分为淀粉与聚乙烯醇，物性和加工性与通用塑料，如聚烯烃，相似（表11）。在土壤中微生物的作用下，其生物分解的速度和安全性与纤维素和纸相同，目前主要有5个牌号：M 1801-90001，M 1801-1008，M 4900-9001，M 5600-9001，N 2002。前两个牌号为注塑级，可用于制作苗钵、一次性餐具、一次性剃须刀、照相底片盒、医用品、盖和罩类；M 4900为挤塑级，主要用于薄膜、袋；M 5600为挤塑级和吹塑级，可挤管、网或制成各种瓶类，用于维生素、医药包装；N 2002为发泡制品（表12）。

表12 Novon发泡制品的物性

项　目	ASTM试验法	N 2002发泡制品
表观密度，g/cm³	D 1859	0.006～0.01
分散体尺寸，cm	D 3576	0.025～0.04
压缩强度，MPa	D 1261	0.35～0.49

3. 光降解塑料

光降解塑料是指一类曝露于自然阳光或其他光源下会降解的塑料。光降解塑料在光的作用下会变成粉末状，有些还可进一步被微生物分解，进入如下自然生态循环：

光降解塑料 —光→ 粉末状 →（非生物降解性 → 累积在自然界；生物降解性 —微生物→ 进入自然生态循环）

现有的合成聚合物在紫外辐射下均会不同程度地发生光降解，但所需的时间非常长，不能作为光降解塑料而应用。人们正利用聚合物的光降解行为开发各种光降解塑料。光降解塑料按制造方法可分成两类：

（1）合成型光降解塑料　由烯烃或其他单体与一氧化碳或乙烯基酮等含有羰基的单体共聚而成。由于是在原有非降解聚合物的高分子链中引入光敏性基团制得的，所以，也称为光敏基团导入型光降解塑料。

（2）添加型光降解塑料　在聚乙烯、聚苯乙烯等通用塑料中添加光增敏性添加剂，用机械混合的方法制得光降解性母料，然后将其按比例添加到通用塑料中制成各种制品。

3.1. 光降解机理

波长小于400nm的紫外光，尤其是波长290～320nm的紫外光，是使高分子发生光降解的主要因素。氧、热、水（如雨、雪）、力（如风、沙）等自然环境因素的参与会加速光降解的过程。如果光降解产物的分子

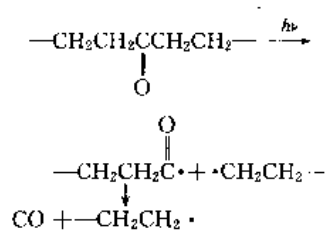
量小于某一特定值（如聚乙烯为 500[3]；也有资料介绍为 1000，聚苯乙烯为 4000[49]），或光降解产物的分子结构中含有易为微生物分泌的酶作用的基团（如酯基等含氧基团），则光降解产物可继续生物降解，最终进入大自然的生态循环。含有羰基或氢过氧化基团的高分子链暴露于紫外光辐射时，会吸收 290nm 区域波长的紫外线，并发生光化学反应而断裂。聚合物在加工过程或在大气中会氧化使其高分子链产生羰基和氢过氧化物。添加氧化催化剂和助氧化剂可以加速生成羰基和氢过氧化物而使链发生光氧化或自动氧化降解反应[50~52]。酮基等引入到高分子链中可以增加聚合物的光降解性[53~56]。

3.1.1. 光化学降解机理

光化学降解反应遵循光化学反应的基本法则：(1) 一种物质只在能吸收某一波长的光的条件下，才发生光化学反应；(2) 在光化学反应的起始阶段，吸收一个光量子只能活化一个吸光分子。因此，光化学反应的必要条件是要有能吸收光能的官能团或发色团，如羰基，以及必要能量的光。

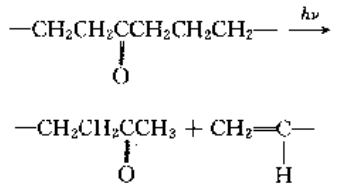
当酮基在主链上时，含酮基聚合物的高分子链按 Norrish Ⅰ型和 Norrish Ⅱ型反应机理，主链发生断裂[57]。反应式如式 (2)，(3)。

Norrish Ⅰ型反应：



(2)

Norrish Ⅱ型反应：

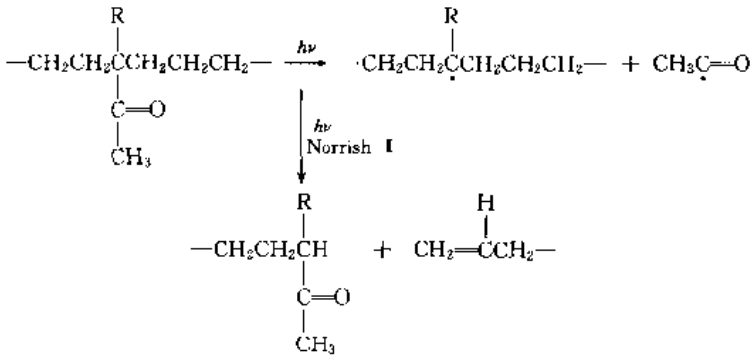


(3)

其中，Norrish Ⅰ型反应在室温下使约 10% 的链切断，在 120℃时使约 50% 的链切断；Norrish Ⅱ型反应在聚合物的玻璃化温度 T_g 以上进行，其链切断的作用决定于温度和氧的浓度[58]。

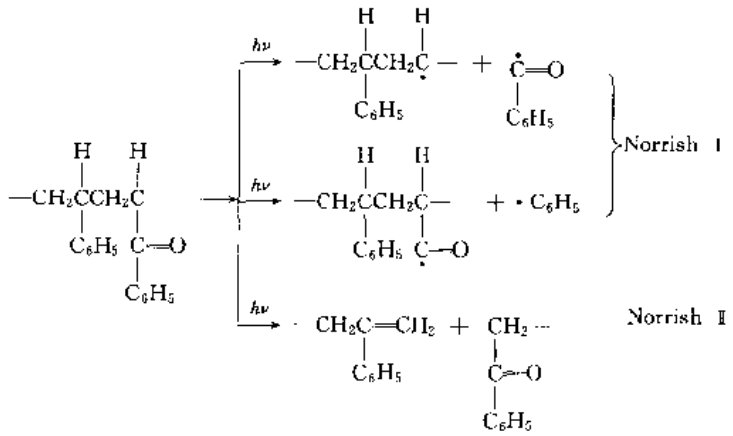
当羰基在侧链上时，如乙烯-甲基乙烯基酮共聚物和苯乙烯-苯基乙烯基酮共聚物，其光化学反应的链断裂也经历 Norrish Ⅰ型和 Norrish Ⅱ型反应[53,59]，但是，只有 Norrish Ⅱ型反应引起主链断裂，反应式如式(4)、(5)。

甲基乙烯基酮共聚物：



(4)

苯基乙烯基酮共聚物：



(5)

Norrish Ⅱ型反应的量子产额取决于链长和酮基在聚合物链上的位置，即在主链或侧链上[60]。在主链上含羰基的结构，如2-正丁基酮或乙烯-一氧化碳共聚物，羰基任一侧的碳链的长度从4个碳原子增加到100个碳原子时，量子产额从0.11减少到0.025。甲基或苯基烷基酮类，量子产额几乎与烷基链的长度无关，其值在0.2～0.3。因此，引入少量甲基或苯基乙烯基酮的聚合物较仅用一氧化碳的共聚物更易光降解。

3.1.2. 光氧化降解机理

聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯和聚丁二烯等聚合物具有光氧化降解的倾向，如加入抗氧剂或其他稳定剂，可防止这种降解的倾向；相反，如果加入氧化催化剂或过氧化物，则会增强这种降解的倾向[50,52,61~63]。光氧化降解机理按自由基方式进行。引发反应可由于紫外光或离子辐射，机械剪切作用或化学品，如过氧化物、纯氧或臭氧的作用而引起，反应式如下：

$$PH \longrightarrow P\cdot + H\cdot$$

然后，自由基和氧反应形成聚合物过氧化物和聚合物氢过氧化物，如下式：

$$P\cdot + O_2 \longrightarrow POO\cdot$$

$$POO\cdot + P'H \longrightarrow POOH + P'\cdot$$

$$P'\cdot + O_2 \longrightarrow P'OO\cdot$$

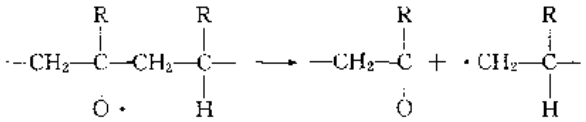
（P，P'＝聚合物链）

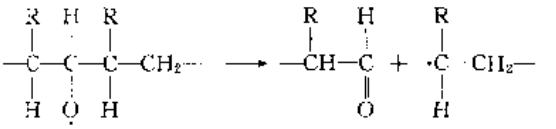
聚合物氢过氧化物很易被波长大于290nm的紫外光按下述方式分解[64]：

$$POOH \longrightarrow PO\cdot + \cdot OH$$

$$E_{离解} = 175.5 kJ/mol$$

烷氧基自由基（PO·）发生链断裂生成醛或酮[65,66]，如下式：





聚合物氢过氧化物的一些分解反应有时只分解产生酮基而不发生链断裂[67,68]。

3.2. 影响光降解的因素

塑料的光降解过程十分复杂，影响因素也很多，主要有：(1) 分子结构；(2) 添加剂；(3) 光波长；(4) 氧、热、湿度和加工条件。

3.2.1. 聚合物分子结构

聚合物分子结构直接影响塑料的光降解性能。分子链中带有下述基团时，易使聚合物发生光降解：

$$-N{=}N-\ ,\quad -CH{=}N-\ ,\quad -CH{=}CH-\ ,$$

$$-NH-NH-\ ,\quad -S-,\quad -NH-,\quad -O-,\quad \begin{matrix}|\\ C{=}O\\ |\end{matrix}$$

所含上述基团的量越多，光降解速率越高，降解产物的分子量越小，即降解的程度越大。

支链增加聚合物的光降解性，如含脂肪族侧链的聚丙烯、聚1-丁烯等聚烯烃在光作用下较聚乙烯更易氧化。这种降解特性已被研究用于光降解聚合物的制造，如制造聚1-丁烯，1-丁烯与乙烯、丙烯或顺丁烯共聚物[69]。侧链的结构也影响聚合物的降解性，例如，聚苯乙烯较聚丙烯不易光降解。

3.2.2. 添加剂

添加剂的种类影响聚合物的光降解性。如抗氧剂通过给聚合物自由基以氢原子，抑制了光降解，而达到稳定化的目的，被用作稳定剂，其反应如下式：

$$P\cdot + AH \longrightarrow PH + A\cdot$$

生成的抗氧基自由基的活性较低，通常不足以从聚合物的分子链上夺取氢原子，而可通过终止反应与聚合物分子的自由基发生反应，又由于抗氧基与烷基过氧化自由基（POO·）的反应速度高于与烷基自由基（P·）的反应速度，因此其反应如下式：

$$POO\cdot + AH \longrightarrow POOH + A\cdot$$

$$POO\cdot + A\cdot \longrightarrow POOA\ （稳定）$$

$$A\cdot + A\cdot \longrightarrow A{-}A\ （稳定）$$

稳定剂可添加于光降解塑料，以控制光降解发生的时间和速度。

用于光降解塑料的光增敏添加剂有光敏剂、金属化合物、或其他能产生自由基的化合物。不同的光增敏添加剂对聚合物有不同的光增敏作用，如对聚1-丁烯而言，钴酸盐的光降解效果较二苯甲酮好；又如对于添加2%全同立构聚丙烯的聚乙烯，各种可溶性金属盐［金属添加量0.05%（重量）］有如下的降解效果：辛酸铁＞辛酸钴＝辛酸锰＝环烷酸铈＞辛酸锌＞辛酸铅＞辛酸钙[70]。

当二烷基二硫代氨基甲酸的金属盐分解时，产生路易斯酸，如SO_2或SO_3，对氢过氧化物的破坏起加速作用，同时，所有的二硫代氨基甲酸的过渡金属盐都以同样的速率破坏氢过氧化物[71,72]。在加热密炼时，二硫代氨

基甲酸盐较硬脂酸盐、乙酰甲基丙酮酸盐等金属盐类有更高的热稳定性，但暴露于紫外光时，分解较快，因此，能使聚合物更快发生光降解。

过渡金属离子，如 Fe^{2+} 和 Co^{3+} 在催化聚合物的氢过氧化物的分解过程中经历一个氧化-还原循环[73]：

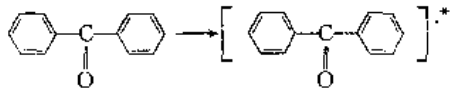
$$M^{n-}+POOH \longrightarrow M^{(n+1)+}+PO\cdot+OH^-$$

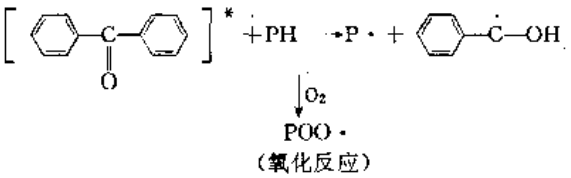
$$M^{(n+1)+}+POOH \longrightarrow M^{n+}+POO\cdot+H^+$$

因此，总的反应为下式：

$$2POOH \xrightarrow{M^{n+}} PO\cdot+POO\cdot+H_2O$$

芳香酮、二酮、醌、亚硝基化合物和染料等有机化合物能敏化聚合物的光反应而引起聚合物的降解、交联和接枝[74~76]。二苯甲酮（BP）首先被光激发形成三重态（triplet state，以“*”表示），然后从聚合物的分子吸引氢，开始光氧降解[65]，如下式：





（氧化反应）

也可能发生下述氧化反应：

$$BP^* + {}^3O_2 \longrightarrow BP + {}^1O_2$$

$$PH + {}^1O_2 \longrightarrow POOH$$

含少量酮并长时间暴露于阳光下的聚乙烯可发生光降解，而酮含量较高（1%～2%）和暴露于更大光通量的人工光源的紫外光下时，聚合物发生交联。

不同结构的同一种类光增敏添加剂，对光降解塑料的降解性的作用也不同，如醌用于聚苯乙烯可作光氧降解时的氧化催化剂，含甲基或卤原子取代基的醌的催化作用较不含取代基的醌好，而含氨基或羟基取代基的醌，则作用较差。同一种添加剂对不同的聚合物的降解性的影响也不同。

添加剂的浓度极大地影响塑料的降解性。如 *N*，*N*-二丁基二硫代氨基甲酸铁等金属盐在高浓度时作为聚烯烃类的稳定剂，而在低浓度时作为光降解的催化剂[78]。它添加于低密度聚乙烯制造的片材（500μm），在波长＞280nm 的人工碳弧灯下照射时，如添加的浓度＞0.05%（重量），则不起氧化催化作用，而是起稳定作用，复合物的降解性差。又如不同浓度的辛酸钴用于聚 1-丁烯的厚板（762mm）时，降解时间可在 12～30d 内变化[77]。

各种添加剂之间常相互作用，如炭黑会抵消钴盐的光降解作用。

3.2.3. 光波长

实际到达地球表面的太阳波谱为 290～3000nm，其中，引起聚合物光降解作用的是波长 290～400nm 的紫外光，约占 5%。据光量子理论，波长为 λ 的光量子所具有的能量为：

$$E(kJ/mol)=1.1962\times10^5[(nm\cdot kJ)/mol]/\lambda(nm)$$

因此，波长越短，能量越大。290nm 波长的紫外光的光子能量约为 412.5kJ/mol，400nm 波长的紫外光的光子能量约为 299.2kJ/mol。大部分聚合物的自氧化反应的活化能为 41.8～167.2kJ/mol，各种化学键的离解能为 167.2～418.4kJ/mol。因此，到达地面的太阳光中的紫外光的能量足以使聚合物发生自氧化反应和光降解反应。但是，各种聚合物最易吸收的光波波长不同，如表 13。

表 13　各种聚合物吸收的波长

聚　合　物	吸收波长，nm
聚乙烯	290～320
聚丙烯	310
聚氯乙烯	310
聚苯乙烯	260～318
聚酯	325
乙烯-醋酸乙烯共聚物	322～364
聚醋酸乙烯	280
聚甲醛	300～320
聚碳酸酯	295
聚甲基丙烯酸甲酯	290～315
硝酸纤维素	310
醋酸丁酸纤维素	295～298

3.2.4. 氧、热、湿度和加工条件

通常氧、热、湿度加速光降解过程。温度和氧的影响见 3.1.1. 及文献 [58]。

加工温度对光降解性有着重大影响。如高密度聚乙烯在 200℃加热后，由于氧化生成聚合物羰基化合物，其制品在光作用下出现裂纹的时间缩短[78,79]。另外，添加型光降解塑料制备时，混合备料阶段的温度控制要适当，以保证光敏剂等添加剂既能分散均匀，同时又不粘壁，一般控制在约 80℃。螺杆转速过高，会增加物料的内摩擦以及物料与螺杆和机筒的摩擦，而使物料温度升高，增加物料氧化的机会，从而使制品易于降解。对于添加型光降解塑料，过高的转速有时会因局部过热造成光敏剂分解而影响制品的降解性。

3.3. 合成聚合物的光降解性

3.3.1. 加成聚合物

聚乙烯在波长290～320nm的紫外光照射时，发生光降解，主链切断，分子量降低，力学性质下降。氧能与光引发的聚合物自由基反应生成聚合物氢过氧化物而发生自氧化反应，加速聚乙烯的降解。在聚乙烯链中引入酮基可增加聚乙烯的光降解性，聚乙烯中加入光敏剂、金属化合物等光增敏添加剂可增加聚乙烯的光降解性。

聚丙烯，不论是结晶还是非结晶的，均具自氧化性，在空气中暴露于紫外光，能迅速光氧化形成氢过氧化物和羰基而失去力学强度。聚丙烯也可添加于其他聚合物中以增加其他聚合物的自氧化作用[79,80]。微量的过渡金属化合物可增加聚丙烯的光氧降解性[81]。反之，聚丙烯可通过加入某些颜料达稳定化的目的。聚丙烯也可通过在主链上引入光敏基团和添加光增敏性添加剂的方法提高其光降解性。

聚苯乙烯中的苯环易吸收波长约为260nm的紫外线，研究者常采用253.7nm波长的光进行光降解的研究。但是，到达地球的太阳光中只有极少量波长小于270nm的紫外光，因此，这些研究结果不能直接反映户外聚苯乙烯的光降解情况。聚苯乙烯较差的耐候性常起因于乙酰苯基等杂质，它们常产生于热氧化。提高聚苯乙烯在波长＞280nm紫外光下的降解性，可通过共聚或接枝的方法，在分子链中引入酮基或其他羰基；少量的酮基即可大大提高聚苯乙烯的光降解性。也可通过添加光增敏性添加剂的方法提高聚苯乙烯的光降解性。苯乙烯与甲基乙烯基酮、苯基乙烯基酮、异丙烯基甲基酮和亚苄基乙酰苯可通过乳液聚合法制造无规共聚物[82]。苯乙烯与亚苄基丙酮的交替共聚物光降解性好。乙烯基和异丙烯基酮的共聚物的降解性较亚苄基乙酰苯和亚苄基丙酮的更好。这类聚合物按Norrish Ⅱ型反应机理降解。

聚氯乙烯通过脱氯化氢，形成不饱和聚合物，然后发生氧化降解。由于这种热、光氧降解机理，聚氯乙烯较难开发为可控降解塑料。

聚乙烯醇的光降解性受合成前阶段的醋酸乙烯单体中醛的含量影响[83]。

聚丙烯腈基本不发生光氧降解而是形成一种梯型聚合物[84]。

聚砜的热氧稳定性在各种聚合物中仅次于聚对苯二甲酸乙二醇酯和氟聚合物。它的链切断主要由砜键光降解产生的短链二砜磺酸造成[85]。但聚砜不用作降解性塑料。

苯氧基树脂的玻璃化温度T_g较低，光氧降解导致链的切断和交联[86]。

3.3.2. 缩合聚合物

缩合聚合物，如聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚氨酯和环氧树脂，因分子链中含有酯基、酰氨基、酮基、羰基、氧基等对光和氧敏感性基团，所以，在空气中易发生光氧降解，使链断裂。这些聚合物首先吸收光而在分子链中生成氢过氧化物，继而在光作用下生成羟基自由基和烷氧基自由基，经一系列反应，使链断裂。但是，这一类工业上常用的聚合物并不用于生产光降解塑料。

聚对苯二甲酸乙二醇酯是最广泛应用的一种聚酯，它大量用于纺织纤维和饮料瓶。酯基吸收波长280～400nm的紫外光，在空气中因光氧降解生成氢过氧化物、断链并形成羟基自由基和链烷基自由基，最后导致链的切断[87]；含酮基的聚酯经Norrish Ⅰ型反应降解[88]，降解初期，链自由基与合适的单体会产生自由基聚合作用。含发色基团的芳香族聚酯吸收波长为280～400nm的紫外光。不饱和聚酯，如含马来酸基团的不饱和聚酯，在紫外辐射下产生链切断和交联[89]。

尼龙-6，-66，-610光降解时，C—N键断裂并最终生成乙烯和一氧化碳。光氧化作用的结果是氢过氧化物的形成和分解。尼龙-66暴露于紫外光下，首先颜色由白变为不透明，质地变软，再变成稻草色，最后变脆[90]。

聚碳酸酯的光稳定性极好，热氧稳定性也很好，实际上不用于光降解塑料。

3.4. 光降解塑料的主要品种

3.4.1. 合成型光降解塑料

合成型光降解塑料主要有乙烯/一氧化碳共聚物和乙烯基类/乙烯基酮类共聚物。丙烯、丁烯、丁二烯、烷基酯、醋酸乙烯、氯乙烯、丙烯腈和四氟乙烯等单体也可与一氧化碳共聚[91]。

(1) 乙烯/一氧化碳共聚物　乙烯/一氧化碳共聚物(E/CO)，结构式为$\leftarrow CH_2CH_2 \rightarrow_n \leftarrow CO \rightarrow_m$。1940年，Du Pont公司首次小批量制得低分子量E/CO，并于1950年作为共聚组分开始用于商业用途。1960年，在中试装置中生产各种分子量，包括高分子量的产品。70年代，E/CO在美国正式用于饮料工业的包装用提环。

a. 性能　E/CO具结晶性，结晶结构类似于聚乙烯。一氧化碳含量为0.5%～0.4%（重量）的共聚物具有与高压法聚乙烯非常类似的外观及物理-力学性能，密度0.928～0.936g/dL，加工性好，熔体流动速率（MFR）0.5～1.5g/10min，具有较快的光降解速度，较好的贮藏稳定性和制品稳定性。E/CO吸收波长为270～290nm的紫外光，在常温下，降解以Norrish Ⅱ型反应为主，高温下，以Norrish Ⅰ型反应为主[57,92]，均以主链切断为特征。而聚乙烯均聚物，在光降解初期则发生交联。含

2.7%（重量）CO 的 E/CO 在人工碳弧紫外光光源下照射 1350h，分子量减少到初始值的 2%，且分子量分布极狭窄。据在美国得克萨斯州做的户外曝晒实验，E/CO 在阳光充足的 6 月，最快的降解只需几天。E/CO 的光降解速度和程度与高分子链所含的酮基量有关，含量越高，降解越快，降解程度越大。各种 CO 含量的 E/CO 的性能见表 14[93]。

表 14　E/CO 的性能①

项　　目	E/5CO 4523-1	E/13CO 1594-1	E/1.1CO 4954-3	"Alathon"16 A-1654
CO 含量，%（重量）	4.6	12.8	1.15	0
MFR，g/10min	2.1	2.2	2	4.5
光泽度(60°)	49	55	57	53
雾度，%	16.3	12.4	12	12
滑爽性，N/N	0.7	0.7	0.5	0.8
冲击强度，kJ/m	1150	833	25621	897
落镖试验，kgf/m②	2362	1693	1575	1890
Elmendorf 撕裂试验 kgf/m②				
横向	2244	3465	4134	8346
纵向	2559	2402	3819	4803
屈服强度，MPa				
横向	103421	117210	124105	106869
纵向	110316	124105	137895	117210
断裂强度，MPa				
横向	172369	220632	189606	158579
纵向	151685	179264	179264	151685
伸长率，%				
横向	250	275	350	275
纵向	440	435	510	480

① 试样：3.175×10^{-5}m(1.25mil)薄膜。

② 1kgf＝9.80665N。

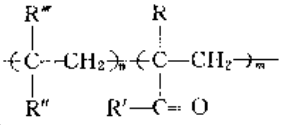
b. 制法　E/CO 由乙烯和一氧化碳在温度 230℃，压力200MPa（2000atm）下共聚制得；反应式如下：

$$n\mathrm{CH_2{=}CH_2} + m\mathrm{CO} \longrightarrow \text{-}(\mathrm{CH_2CH_2})_n(\mathrm{CO})_m\text{-}$$

超高压反应器中的聚合技术于 1950 年获得了美国专利[92]，1975 年开始用于工业化生产。

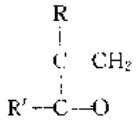
E/CO 的聚合度和一氧化碳（酮基）的含量取决于聚合反应的条件和单体的比例。但通常一氧化碳与乙烯的重量比例最高只能达 1∶1。低一氧化碳含量的 E/CO 直接用作光降解塑料，高一氧化碳含量的 E/CO 常被制成母料与非光降解性聚合物共混制造光降解塑料。

（2）乙烯基类/乙烯基酮类共聚物　乙烯基类/乙烯基酮类共聚物（Ecolyte）的结构式为：



乙烯基单体可用乙烯、丙烯、氯乙烯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯腈等[52]。工业上已实用的有乙烯和苯乙烯。

乙烯基酮类化合物的通式是：



工业上实用的有甲基乙烯基酮、苯基乙烯基酮。

乙烯/甲基乙烯基酮共聚物、苯乙烯/苯基乙烯基酮共聚物已有商品，前者商品名 Ecolyte-E；后者商品名 Ecolyte S。

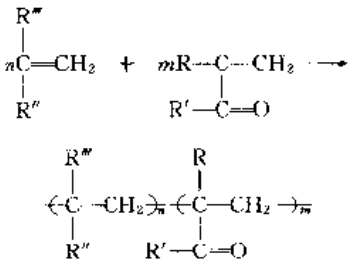
a. 性能　乙烯基类-乙烯基酮类共聚物因在其分子的侧链上带有酮基而使这类共聚物具有光降解性。共聚物分子链上的酮基在加工条件下相当稳定，而在自然界光的作用下则可发生分解。改变乙烯基酮上的 R 和 R′的结构或乙烯基酮的浓度，就可制得不同降解速率的共聚物。

Ecolyte 按 Norrish Ⅰ型反应发生链断裂，生成的聚合物自由基转移引起 β-链断裂。

Ecolyte-E 和 Ecolyte-S 被制成母料添加于其他非光降解性聚合物中，以制造光降解塑料。Ecolyte-E 在阳光下两周即脆化，与聚乙烯的共混物的光降解需 4～5 周。Ecolyte-S 曝露于紫外光时，拉伸强度随照射时间增加而迅速下降；与聚苯乙烯的共混物在夏季阳光下两周即基本达零拉伸强度。改变 Ecolyte 母料的比例可控制光降解速率。

Ecolyte 的光降解性优于 E/CO，但是，评价这两种共聚物的优劣还应考虑其他因素，如乙烯基酮类单体价格高于一氧化碳，而引入同样数量的羰基到聚合物分子的链中，对弹性模量的影响不大，另外，生产中未反应的一氧化碳较容易从聚合物中除去。

b. 制法　乙烯基类/乙烯基酮类共聚物的合成类似于 E/CO，反应式如下：



但是，工业上 Ecolyte 是采用将乙烯基酮类接枝到聚乙烯链上制得母料，然后，再按需要添加到通用塑料如聚烯烃中，制成制品的。

3.4.2.　添加型光降解塑料

科学和技术的发展已使所有的加成聚合物可通过加

入添加剂的方法制造在户外降解的塑料。但是，在实际应用中仅将可降解塑料的品种限制在通用塑料的范围，因为，事实上只是那些大量使用的一次性包装制品和某些农业用制品，如农用地膜，才需要采用可降解塑料。用于制造添加型光降解塑料的品种主要有聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯等通用型聚合物。常用的光敏性添加剂为*N*，*N*-二丁基二硫代氨基甲酸铁、乙酰水杨酸铁、乙酰水杨酸钴、乙酰水杨酸锰、二苯甲酮、乙酰苯酚、蒽醌等，用量约1%～3%（重量）。

为保证添加型降解塑料的有效使用期和在保存期内制品质量不因降解而下降，常需要采取稳定化措施，一般通过在复合体系中加入稳定剂来实现。四[β-(3′,5′-二叔丁基-4′-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯（商品名Irganox 1010）和硫代二丙酸二月桂酯常被用于复合体系。

添加型光降解聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯通常具有聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯的物理和力学性能，其光降解性可通过添加的光增敏添加剂的种类和用量控制。有时，在上述体系中再加入淀粉、甲壳素、纤维素等天然高分子物质可赋予产品生物降解性。

添加型光降解塑料通常采用母料技术和机械共混的方法来制造。常用的设备是高效混炼型同向旋转双螺杆挤出成型机。一般情况下，双螺杆挤出机应带有排气系统，以除去水分或低分子挥发物。成型温度决定于光降解塑料的品种，即所用通用塑料的种类，一般聚乙烯为160～260℃，聚丙烯为180～300℃，聚苯乙烯为150～250℃。当加入淀粉时，成型温度相应要低，一般低20℃左右。

4. 评价方法

评价可降解塑料降解性的试验方法有户外评价试验和实验室评价试验两大类。户外评价试验是将可降解塑料制品在户外模拟实际使用（或废弃）环境条件或直接在实际使用（或废弃）环境中进行的试验。实验室评价试验是将可降解塑料制品，在实验室通过模拟实际使用（或废弃）环境条件进行的一类加速试验。由于可降解塑料使用（或废弃）环境的复杂性，塑料降解性的实验室试验数据与户外试验数据之间通常不能用一简单的数学关系来表示。因此，尽管实验室的模拟试验被广泛用作评价材料降解性的方法，但它不能代替可降解塑料在实际使用（或废弃）环境下的户外评价试验。测试项目有外观、失重、物性下降、微生物生长程度、耗氧量、二氧化碳或甲烷的发生量、分子量下降和有机碳总量等。

4.1. 户外评价试验

户外试验是直接评价可降解塑料制品在自然条件下降解性的方法，试验结果较能反映实际环境条件下的情况，但其试验周期长，试验结果因环境条件多变而重复性差。由于户外试验环境条件的综合性，其结果通常反映光、氧、水、微生物、力等综合环境因素的作用。

（1）可降解聚乙烯地膜的农田覆盖试验　可降解聚乙烯地膜的农田覆盖试验是在种植作物的条件下，实际观察地膜降解过程的试验方法。可用肉眼、光学显微镜、电子显微镜观察表面形态变化及微生物生长情况，用分析天平测定覆盖后重量的损失，拉力机测试拉伸强度、断裂伸长率的变化，凝胶渗透色谱仪测定分子量、分子量分布的变化，粘度计测定溶液粘度的变化，红外光谱仪测定材料分子链上羰基数的变化，以及测定残留物、分解产物及其量来表示降解结果。

厚度小于1.0mm的可降解聚乙烯或聚丙烯薄膜常采用拉伸试验方法测定其降解性，美国材料与试验学会制定的标准ASTM D 3826-91采用拉伸试验测定可降解聚乙烯及聚丙烯降解终点的标准规程可供参考。

（2）户外曝晒试验　户外曝晒试验是在无遮荫的，模拟实际使用（或废弃）的环境条件下进行的降解试验，其结果更多反映光的作用。适用于可降解聚乙烯地膜及一次性包装制品的降解性评价。降解结果可用上节所述的各种物理、力学、化学变化的量来表示。用于塑料耐候性试验的中国国家标准GB 3681—83塑料自然气候暴露试验方法常用于评价可降解塑料的降解性。其他相关标准还有国际标准化组织的ISO 877—1976塑料——在玻璃下受阳光曝晒耐老化性能的测定，ISO 4582—1980塑料——在玻璃下受日光、天然气候或人工光曝晒后颜色和性能变化的测定，ISO 4607—1978塑料——天然气候曝晒方法和美国材料与试验学会的ASTM D 5272—92可光降解塑料户外曝晒试验标准规则。

（3）埋设试验　埋设试验是将被测可降解塑料试样埋设于一定深度的土壤、城市垃圾、堆肥中，或浸于河水、海水等环境中，观察试样在一定时期内的降解情况的试验方法。由于上述环境中存在大量微生物，所以，此类试验较多反映微生物降解的情况。英国ICI公司用PHB/PHV共聚物埋于或浸渍于城市废水（厌氧性污泥）、活性污泥（好氧性污泥）、河口堆积物、土壤、海水中，并测定释放的二氧化碳和甲烷气体的量、失重和有机碳总量（TOC），发现用不同测试方法测定的该共聚物的生物降解性均有如下结果[94]：

城市废水＞河口堆积物＞活性污泥＞土壤＞海水

4.2. 实验室评价试验

（1）光降解试验　光降解试验常采用实验室加速气候试验的方法。加速气候试验可模拟气候和地理环境条件，试验时，将被测试样暴露于各种人工光源及温度、湿度和其他条件下，通过测定试样外观、力学性能、分子量、粘度、试样表面羰基指数等项目指标的变化，来确定试样的降解程度。有时也采用高温、高湿和大气污染（如酸

雨）等条件进行加速试验。大气中的悬浮尘土通常使聚合物受到的辐射减少，因而能延长其寿命。加速气候老化仪按人工光源的不同有各种类型。模拟太阳光谱光源的装置有使用氙灯的老化仪，典型的有 Xenon 气候仪；也有使用碳弧灯的，典型装置有 Atlas 气候仪；此外，紫外灯也可用作人工光源。由于光源不同，发生的光波性质和强度也不同，对材料的作用也不同，在评价塑料的降解性时要加以注意。在 Atlas—Ⅺ型气候仪中暴露 100h，估计相当于自然条件下暴露约 1a 的时间。美国材料与试验学会的 ASTM D 5208—91 用荧光紫外和冷凝仪曝晒光解塑料的标准试验方法，ASTM D 5071—91 可光降解塑料曝晒用水氙弧型曝晒仪标准操作规则，中国国家标准 GB 9344—88　塑料氙灯光源暴露试验方法，以及国际标准化组织的 ISO 4582—1980(E)塑料——在玻璃下，受日光、天然气候或人工光曝晒后颜色和性能变化的测定，ISO 4892—1981(E)塑料——实验光源曝晒法等方法可用来作为光降解的评价试验方法。

材料表面氧化测定常用的衰减总反射红外分光仪（ATR）可用于聚烯烃试样的光氧化降解测定。但厚制品试样的 ATR 结果常不能与物理-力学性能变化相关。此外，对于主要是光化学降解的聚合物，氧化测定法的结果常不能很好地与脆化程度相一致。因为降解塑料的脆化常与表面银纹和龟裂伴生，所以，光学显微镜、扫描电子显微镜和普通光学显微镜常用于观察降解塑料随暴露时间增加时外观的变化。

（2）生物降解试验　塑料的生物降解性常通过测定微生物的生长速率来评价。微生物生长速率测定方法大致有两类：一类是以微生物生长和代谢活动的指标为基础，将被测试样作为唯一碳源和能量，观测特定微生物生长的丰度或生物量的测定方法。这类测定方法主要有：琼脂板培养试验法、特定酶或微生物测定法、岩石盘培养试验法、清晰区试验法、平板计数法、土壤填埋法、放射性^{14}C示踪法等。另一类是以被测试样经微生物作用后，通过测定该试样的物理、力学、化学性能的变化的测定方法。测定项目主要有：重量、透明度、伸长率、拉伸强度、分子量、溶液粘度、羰基指数等。生物降解试验按微生物源也可分类成活性污泥法、土壤法、特定酶或微生物法。活性污泥或土壤一般取自指定场所，并应制成标准土。由于土壤可以标准化，而且温度、湿度、pH 值可控，因此，此法较户外试验的重复性好，但却不能直接反映实际自然环境条件下的降解性。特定的微生物或酶可用于实验室加速生物降解试验，尤其是酶的加速试验，可用少量的试样获得定量性、重复性极好的试验结果，是开发新型生物降解聚合物时必不可少的有力工具。但是，此法也不能直接反映自然界条件下的实际降解情况，而且，一种酶或微生物不能用于不同结构的聚合物的降解试验。还有一点需要注意的是，试验方法不同，结果也不同。以 PVA 为例，以活性污泥法测定，PVA 是不可生物降解的，但用特定酶或微生物法测定的结果则是可生物降解的。

a．琼脂板培养法　该法是在有一定介质的固体琼脂板上放置试样，并用试验微生物接种，培养 3 周，观测试样上微生物菌落的生长情况，微生物生长速率分成下述等级：

0＝试样表面无可见微生物生长。

1＝＜10％表面显示微生物生长。

2＝10％～30％表面显示微生物生长。

3＝30％～60％表面显示微生物生长。

4＝60％～100％表面显示微生物生长。

试验使用的微生物是下述霉菌的混合物：黑曲霉（*Aspergillus niger*）、黄曲霉（*Aspergillus flavus*）、球毛壳菌（*Chaetomium globosum*）和索青霉（*Penicillium funiculosum*）。试验方法适用于任何厚度的试样。但试验对试样表面污染，如指印带来的油脂极为敏感，测试时应十分小心。而且在含有生物降解添加剂时，难于从测定结果断定降解性是起因于添加剂还是聚合物。此外，试验时间如超过 3 周，因介质（矿物营养）逐渐耗尽，琼脂脱水破损，会影响结果的可靠性。相应的试验方法标准有 ASTM G 21—90 测定合成聚合物材料抵抗真菌的标准操作法，和 ASTM G 22—87 测定合成塑料材料抵抗细菌的标准操作法。

b．特定酶或微生物测定法　此法是一种采用特定的酶或微生物进行的加速的生物降解试验方法。相应的标准有：美国材料与试验学会的 ASTM D 5247—92 以特定微生物测定可降解塑料喜氧生物降解性标准试验方法，及国际标准化组织的 ISO 846—1978 塑料——在真菌和细菌作用下的行为的测定——用直观检验法或用测量质量或物性变化的方法评价。

c．岩石盘方法　此法是一种定量测定的方法。测定时，先将聚合物试样用浇铸或熔融方法沉积于岩石盘内，干燥，称重。再注入营养琼脂覆盖聚合物，然后聚合物被接种和培养。经 3～4 周的试验周期后，洗去琼脂和培养液，再进行干燥和称重，以测定失重。也可测定物理性能的变化来表征生物降解性[95]。

d．清晰区法　此法是将细粉状的聚合物悬浮在岩石盘内的营养琼脂介质中。悬浊液以选择的菌种接种和培养后，如果聚合物被吸收，则可观察到菌落在凝胶上生长。某些情况下，在围绕菌体群落的介质中会产生清晰区，这表明菌落附近的聚合物由于细胞外酶的降解作用而被菌落吸收[95]。

e．填埋法　此法是将试样埋于装有进行试验的城市下水道淤泥、活性淤泥、城市垃圾、堆肥、土壤、海水等的容器中，放于不见阳光的高湿处进行降解性试验的方法[96]。在填埋一定时间后，将试样取出，测试失重和

力学性能的变化，或用扫描电子显微镜观察试样被微生物攻击的情况。薄膜试样可用 ASTM D 3826—91 的方法测定降解性。此外，美国材料与试验学会已发布下述标准可供参考：ASTM D 520—92 在城市下水道淤泥存在下，测定塑料好氧生物降解的标准试验方法；ASTM D 521—92 在城市下水道淤泥存在下，测定塑料厌氧生物降解的标准试验方法；ASTM D 527—93 活性淤泥废水处理系统中，测定可降解塑料喜氧生物降解性标准试验方法；ASTM D 5338—92 可控堆肥化条件下，测定塑料好氧生物降解的标准试验方法；ASTM D 5437—93 海洋漂浮曝晒下，塑料耐候标准规则。

f. 平板计数法　此法是将聚合物试样磨细，悬浮于装有营养液的一摇动烧瓶中，营养液用选择的细菌接种，在空气存在下培养。然后用类似血液分析的操作和计数法记录结果[97]。此法仅适用于细菌，而对研究霉菌繁殖无用，因霉菌繁殖经历枝状生长。此试验常在同时存在其他碳源，如土豆淀粉或豆粉的条件下使用。但这样的平板计数试验存在误导，除非实施适当的控制。

5. 用　途

可降解塑料的用途主要有两个领域：一是原来使用普通塑料的领域。在这些领域，使用后的塑料制品难于收集回收，会对环境造成危害，如农用地膜和一次性塑料包装。二是以塑料代替其他材料的领域。在这些领域使用可降解塑料可带来方便，如高尔夫球场用球钉、骨折固定材料。具体应用领域如下：

农、林、渔业：地膜、保水材料、育苗钵、苗床、绳网、鱼网、钓鱼丝、鱼饵容器、农药和农肥缓释材料。

包装业：购物袋、垃圾袋、堆肥袋、肥料袋、一次性餐盒、方便面碗、化妆品容器、瓶类、标签、包装薄膜、发泡片材、缓冲包装材料。

日用杂货：一次性餐具（刀、叉、筷、盘、碗、盒）、玩具、一次性圆珠笔、各种卡片、盖、罩、一次性手套、一次性桌布。

卫生用品：妇女卫生用品、婴儿尿布、医用褥垫、一次性剃须刀、一次性牙刷。

体育用品：高尔夫球场球钉和球座。

医药用材：手术缝合线、骨折固定材料、绷带、夹子、棉签用小棒、外科用脱脂棉、手套、药物缓释材料。

6. 经济概况

全世界塑料产量 1994 年已达 107.6Mt，适于使用可降解塑料的包装及农用制品约占 30%左右，因此，全世界可降解塑料的市场估计在 30Mt 左右。如果，其中 10%能采用可降解塑料，则全球需求约 3Mt。欧洲及北美市场在今后 10～15 年内将每年递增 400～500kt。北美可降解塑料市场预测见表 15。日本至 2000 年将消耗 1000 亿日元的各种可降解塑料，至 2010 年将消耗 5000 亿日元。可降解塑料制品中，婴儿尿布是个大市场，1993 年全世界 40 兆片，美国 18 兆片。欧洲垃圾填埋场中的婴儿尿布占 1%。1993 年北欧的瑞典、丹麦、挪威的可降解塑料市场份额的 80%为婴儿尿布。

表 15　北美可降解塑料市场及市场预测，10kt

品　种	1989 年	1994 年	2000 年
生物降解塑料	19.35	32.85	49.50
光降解塑料	13.05	27.45	47.25
光/生物降解塑料	7.20	21.38	40.50
其他降解塑料		4.95	6.75
总需求	39.60	86.63	144.00

表 16 及表 17 为目前主要的生物降解及光降解塑料商品一览表。

表 16　主要的生物降解塑料商品一览表

种　类	商品名	生产厂商(或单位)	能　力 t/a	价　格 美元/kg
聚乳酸类		美国 Ecochem		5～8
聚乳酸类		美国 Cargill		5～8
聚乳酸类	Resomer	德国 Boehringer Ingelheim KG		
聚乳酸类	Lecel	日本三井东压化学	500	4～6
聚乳酸类	Lacty	日本岛津製作所/大日本油墨	100	4～8
聚(ε-己内酯)(PCL)	Tone	美国 Union Carbide Corp.	5000～6000	4～8
聚(ε-己内酯)(PCL)		英国 Solvay Interlocks 公司		4～8
聚(ε-己内酯)(PCL)	プラクセル	日本ダイセル化学工業		4～8
聚(ε-己内酯)(PCL)		日本三井石油化学公司		4～8
聚(3-羟基丁酯)类	Biopol	英国 Zeneca(原 ICI)	600	8

续表

种类		商品名	生产厂商（或单位）	能力 t/a	价格 美元/kg
聚二元酸二元醇酯类		Bionolle	日昭和高分子	3000	8
聚二元酸二元醇酯类			韩国鲜京工業		
聚乙烯醇/乙烯-乙烯醇			美国 Air Products		
			德国 Hoechst		
氧化乙烯/其他聚合物			美国 Planet Packaging Technology		
淀粉基塑料	填充型				
	颗粒淀粉/催化系+聚烯烃	Ecostar	Ecostar International	2000	2～3
		Ecostar Plus	Ecostar International	2000	2～4
		Polyclean	Archer Daniels Mildland		
			中国河北雄县塑料制品厂	2000	1～2
	共混型				
	结构破坏剂/凝胶化淀粉+增塑剂+聚烯烃	Novon	美国 Novon Products	45000	1.6～4
		Biotech	德国 Biotech		
		Mater-Bi	意大利 Novamont	30000	2～3
			美国 American Excelsior		
			日本合成化学工業（株）		
	PS-丙烯酸类共聚物/凝胶化淀粉		中国上海三林降解树脂制品公司	1000	1～2
	PE-丙烯酸共聚物/改性淀粉		中国福州市塑料研究所/福州市粮油研究所	1000	1～2
	PE-丙烯酸共聚物/改性淀粉+光敏性添加剂		中国广东省惠州市环美降解树脂制品有限责任公司	1000	1～2
	淀粉接枝共聚物		美国 Unistar		
	其他淀粉基塑料	Ecoplate	奥地利 Ecoware		
		Ecoplate	日本 Nissei（引进奥地利技术）		
		Biopac	奥地利		
		Lyckeby Biopac	瑞典		
			瑞典 Molnlycke		
			德国 Wolf Walsrode		
			芬兰 Neste，Primalko		
多糖类		プルラン	日本林原商事		
多糖类		カードラン	日本武田薬品工業		
多糖类			日本四国工試		
多糖类			美国陆运部 Natich		
纤维素类		バクテリアセルロース	日本味の素		
醋酸纤维素			美国 Eastman		

表17　主要的光降解塑料商品一览表

种类	组成	商品名	生产厂商	价格 美元/kg
合成型	乙烯-一氧化碳共聚物	E/CO	美国 Dow Chemical Co.	1
			美国 Union Carbide Corp.	1
			美国 Du Pont & Co.	1
			日本旭化成（株）	1
	乙烯-甲基乙烯基酮共聚物	Ecolyte-E	美国 Van Leer-Eco Plastics，Ltd.	1
			美国 Ecolyte Atlantic	1
	苯乙烯-苯基乙烯基酮共聚物	Ecolyte-S	美国 Van Leer-Eco Plastics，Ltd.	1
			美国 Ecolyte Atlantic	1

续表

种类	组成	商品名	生产厂商	价格 美元/kg
添加型	复合过渡金属＋聚烯烃		以色列 Plastopil	2
			美国 Plastigone	2
	过渡金属＋聚烯烃		美国 Ampacet	2
			法国 Norsolor	2
			意大利 Sarma	2
	过渡金属/其他发色团＋聚烯烃		美国 Ecostar International	2
		新疆5号	中国新疆石河子塑料总厂	1～2
	过渡金属/改性聚合物＋聚烯烃		意大利 Novacrome/Hoechst	2

7. 发展趋势

可降解塑料作为一种与解决地球环境问题密切相关的新型塑料品种正在发展中，并且正依靠化学合成的方法开发各种含酯键聚合物的新一代生物降解塑料，主要品种有聚酯型聚氨酯、脂肪族聚酯和芳香族聚酯的共聚物（CPE）、脂肪族聚酯和聚酰胺的共聚物（CPAE）、2-亚甲基-1，3，6-三氧杂环辛烷（MTC）与乙烯基单体，如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯的共聚物（这是一类含有通用塑料结构的聚合物）。另外，通用塑料因为有较好的力学等性能，生产率高，价格低，所以它们和合成脂肪族聚酯和天然淀粉的共混物受到重视，也是发展的方向。在这类共混物中，通用塑料作为分散相分布于生物降解性好的合成脂肪族聚酯或淀粉连续相中，从而，充分发挥前者力学性能好和后者生物降解性好的特点。

在建立世界统一的可降解塑料的评价方法方面，由于各国政府或有关机构都投入了相当的人力和物力，也取得了进展。美国材料与试验学会（ASTM）于1994年11月正式颁布了12项有关标准。日本也于1994年12月颁布了有关的日本工业标准（JIS）。现在，由各国提出的6个试验法正在国际标准化组织（ISO）中讨论。另外，与ISO的行动并行，各国的有关可降解塑料的标志的工作也在积极进行中。在日本，由日本通产省于1995年6月召开筹备会，并于1995年11月成立了国际生物降解制品制造者协会，积极制定生物降解塑料的统一标志。

参考文献

[1] 材料物性研究室，“四工試ニュース”，No. 59，工業技術院四国工業技術試験所，1989.

[2] “Kirk-Othmer”，3rd ed.，Supplement，p. 630，1984.

[3] 土肥義治，“生分解性プラスチックのおはなし”，第1版第2刷，p. 136，日本規格協会，東京，1992年3月31日.

[4] Jen-Hao，L.，Schwartz，A.，*Kunststoffe*，**51**，317（June，1961）.

[5] Knoop，F.，*Beitr. Chem. Physiol. Pathol.*，**6**，150（1905）.

[6] Suzuki，T.，Ichihara，Y.，Yamada，M.，Tononura，K.，*Agric. Biol. Chem.*，**37**，747（1973）.

[7] Sakazawa，C.，Shimao，M.，Taniguchi，Y.，Kato，N.，*Appl. Environ. Microbiol.*，**41**，261（1981）.

[8] Fincher，E. L.，Payne，W.，*J.*，*Appl. Microbiol.*，**10**，542（1962）.

[9] Ogata，K.，Kawai，F.，Fukaga，M.，Tani，Y.，*J. Ferment. Technol.*，**53**，757（1975）.

[10] Kawai，F.，Fukaya，M.，Tani，Y.，Ogata，K.，*J. Ferment. Technol.*，**55**，429（1975）.

[11] Haines，H. R.，Alexander，M.，*Appl. Microbiol.*，**29**，621（1975）.

[12] Tokiwa，Y.，Suzuki，T.，*J. Ferment. Technol.*，**52**，393（1974）.

[13] Tokiwa，Y.，Ando，T.，Suzuki，T.，*J. Ferment. Technol.*，**54**，603（1976）.

[14] Wessel，C. J.，*SPE Trans.*，199（July，1964）.

[15] Rodriguez，F.，*Chem. Technol.*，409（July，1971）.

[16] Pavov，N. N.，Akopdzhanyan，Z. A.，*Soc. Plast.*，（5），62（1967）.

[17] 同[2]，p. 636.

[18] Komatsu，S.，Tokiwa，Y.，*Polymer Preprints (Japan)*，**43**，4042（1994）.

[19] Lemoigne，M.，*Ann. Inst. Pasteur.*，**41**，148（1927）.

[20] Lemoigne，M.，Roukhelman，N.，*Ann. Ferment.*，527（1940）.

[21] Williamson，D. H.，Wilkinson，J. F.，*J. Gen. Microbiol.*，**19**，198（1958）.

[22] Dawes，E. A.，Senior，P. J.，*Adv. Microbiol. Physiol.*，**10**，135（1973）.

[23] Holmes，P. A.，*Phys. Technol.*，**16**，32（1985）.

[24] King，P. P.，*J. Chem. Technol. Biotechnol.*，**32**，2（1982）.

[25] Holmes，P. A.，*Phys. Technol.*，**16**，32（1985）.

[26] Gatenholmes，P.，Kubat，J.，Mahiasson，A.，*J. Appl. Polym.*，**22**，694（1990）.

[27] Barham，P. J.，Kellar，A. J.，*Polym. Sci.*（*Polym. Phys. Ed.*），**4**，69（1986）.

[28] 李铁骑、齐昆，大自然探索，**13** (1)，37 (1994)。
[29] EP 440165 (1991)，Nishmura，Atsuo，et al. (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA).
[30] 土肥 義治，"生分解性高分子材料"，初版第1刷，p. 20，工業調査会，東京，1990年.
[31] Hori，Y.，Suzuki，M.，Yamaguchi，A.，Nishishita，T.，*Macromolecules*，**26**，5533 (1993).
[32] Hori，Y.，Takahashi，Y.，Yamaguchi，A.，Nishishita，T.，*Macromolecules*，**26**，4388 (1993).
[33] US 4133784 (Jan. 9，1979)，Otey，F. H..
[34] Narayan，R.，"Use of Starch in Making Degradable Plastics，"，in "CORN Symposium"，Sept.，1990.
[35] GB 1485833 (Sep. 14，1977)，Griffin G. J. L. (Coloroll Limited).
[36] US 4016117 (Apr. 5，1977)，Griffin，G. J. L. (Coloroll Limited).
[37] 陈建存，降解塑料通讯，(22)，8 (1996)。
[38] 同 [37]，9页。
[39] *Japan Chem.*，4～5 (May 21，1992).
[40] WO 90-10671 (20 Sept.，1990)，Bastioli，C.，Bellotti，V.，Del Giudice，L.，Del Tredici，G.，Lombi，R.，Rallis，A. (Butterfly S. R. L.).
[41] JP 18502 (1990，1. 29).
[42] EP 413798(1990)，Bastioli，C.，Bellotti，V.，Del Tredici，G.，Lombi，R.，Rallis，A. (Butterfly S. R. L.).
[43] CN 1045797 (1990年10月3日)，卡蒂亚 巴斯蒂奥利，维托里奥 贝洛蒂，卢恰诺德尔朱迪切，詹弗兰科 德尔特雷迪奇，罗伯托 隆比；安杰洛斯 拉利斯（蝴蝶有限公司）。
[44] US 5262458 (Mar. 8，1990)，Bastioli，C.，Bellotti，V.，Del Giudice，L.，Del Tredici，G.，Lombi，R.，Rallis，A. (Butterfly S. R. L.).
[45] 沢田 秀雄，合成樹脂，**39** (5)，3 (1993).
[46] WO 92-14782(3 September，1992)，Bastioli，C.，Bellotti，V.，Montino，A. (Novamont S. P. A.).
[47] WO 92-19680 (12 November，1992)，Bastioli，C.，Bellotti，V.，Del Tredici，G.，Lombi，R.，Montino，A.，Ponti，R. (Novamont S. P. A.).
[48] EP 400532 (28 Mar.，1990)，Bastioli，C.，Bellotti，V.，Del Giudice，L.，Del Tredici，G. (Butterfly S. R. L.).
[49] Potts，J. E.，Clendinning，R. A.，Ackart，W. B. E. A.，*Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*，**13** (2)，629 (1972).
[50] 同 [2]，p. 648.
[51] Geuskens，G. (ed.)，"Degradation and Stabilization of Polymers"，chapts. 5，6，John Wiley & Sons，Inc.，New York，1975.
[52] Guillet，J. (ed.)，"Polymers and Ecological Problems"，in "Polymer Science and Technology Series"，vol. 3，chapts. 1～4，Plenum Press，New York，1973.
[53] Golemba，F. J.，Guillet，J. E.，*SPE J.*，**26**，88 (1970).
[54] Hartley，G. H.，Guillet，J. E.，*Macromolecules*，1，165 (1968).
[55] Heskins，M.，Guillet，J. E.，*Macromolecules*，**1**，97 (1968).
[56] Americk，Y.，Guillet，J. E.，*Macromolecules*，**4**，375 (1971).
[57] Ranby，B.，Rabek，J. F.，"Photo degradation，Photo-oxidation and Photo-stabilization of Polymers"，p. 144，John Wiley & Sons，Inc.，New York，1978.
[58] Reich，L.，Stiala，S. S.，"Elements of Polymer Degradation"，pp. 32～35，McGraw Hill，Inc.，New York，1971.
[59] Kato，M.，Yoneshige，Y.，*Macromol. Chem.*，**164**，159 (1973).
[60] 同 [52]，p. 14.
[61] Birley，A. W.，Brackman，D. S.，"Proceedings of the Conference on Degradable Polymer Plastics"，Paper 9，The Plastics Institute，London，Nov.，1973.
[62] Kagiya，V. T.，"Proceedings of the Conference on Degradable Polymer Plastics"，Paper 8，The Plastics Institute，London，Nov.，1973.
[63] Takeuchi，Y.，Harita，Y.，Sekimoto，A.，"Proceedings of the Conference on Degradable Polymer Plastics"，Paper 9，The Plastics Institute，London，Nov.，1973.
[64] Benson，S. W.，*J. Chem. Educ.*，**42**，502 (1965).
[65] Beachell，H. C.，Tarbet，G. W.，*J. Polym. Sci.*，**45**，451 (1960).
[66] Charlesby，A.，Partridge，R. H.，*Proc. Roy. Soc.*，**A283**，312 (1965).
[67] 同 [57]，pp. 100～101.
[68] 同 [2]，p. 650.
[69] 林齐芬，"具有可控降解速度的聚合物材料"，塑料译丛，(5)，2 (1983)。
[70] US 4067836 (Jan. 10，1976)，Potts，J. E.，Cornell，S. W.，Sracic，A. M. (Union Carbide Corporation).
[71] 同 [52]，chapt. 2.
[72] Holdsworth，J. D.，Scott，G.，Williams，D.，*J. Chem. Soc.*，4692 (1964).
[73] Brown，C. E. H.，Chaudhri，S. A.，*Polymer*，**9**，81 (1968).
[74] Rabek，J. F.，*Chem. Stosow.*，**11**，53 (1967).
[75] Owen，E. D.，Bailey，R. J.，*J. Polym. Sci.，A 1*，**10**，113 (1972).
[76] 同 [57]，chapt. 6.
[77] 同 [2]，p. 653.
[78] Hutson，C. V.，Scott，G.，*Chem. and Ind.*，(11)，725 (1972).
[79] Mellor，D. C. A. O.，*Europ. Polym. J.*，**9** (3)，219 (1973).

[80] US 3935141 (Jan. 27, 1976), Potts, J. E., Cornell, S. W., Sracic, A. M. (Union Carbide Corporation).
[81] 同 [57], pp. 128～141.
[82] Nenkov, E., Georgieva, T., Stoyanov, A., Kabaivanov, V., *Angew. Makromol. Chem.*, **91**, 69 (1980).
[83] Lindeman, M. K., in Bikales, N. M. (ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 14, fig. 22, Interscience Publishers, A Division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971.
[84] Brandrup, J., Peebles, L. H., *Macromolecules*, **1**, 64 (1968).
[85] Gesner, B. D., Kelleher, P. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1199 (1969).
[86] Gesner, B. D., Kelleher, P. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2183 (1969).
[87] Wiles, D. M. (ed.), "Degradation and Stabilization of Polymers", chapt. 7, pp. 142～146, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975.
[88] Dhanraj, J., Guillet, J. E., *J. Polym. Sci., C*, (23), 433 (1968).
[89] Voigt, L., *Makromol. Chem.*, **27**, 80 (1958).
[90] Cohen, S. M., Young, R. H., Markhart, A. H., *J. Polym. Sci., A1*, (9), 3263 (1971).
[91] Peiper, G., in Bikales, N. M. (ed.), "Encyclopdia of Polymer Science and Technology", vol. 9, pp. 397～402, Interscience Publishers, A division of John Wiley & Sons, New York, 1968.
[92] 同 [30], p. 364.
[93] Statz, R. J., Dorris, M. C., "Photodegradable Polyethylene", in "Proceedings of Symposium on Degradable Plastics", The Society of the Plastics Industry, Inc., Washington, D. C., June 10, 1987.
[94] 生分解性プラスチック研究会,"生分解性プラスチック海外調査報告書", p. 11, 1990.
[95] Fields, R. D., Rodriquez, F., Finn, R. K., *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **14**, 1244 (1973).
[96] Clendinning, R. A., Cohen, S., Potts, J. E., *Great Plains Agric. Counc. Pub.*, **68**, 244 (1974).
[97] Hao, L. J., Schwartz, A., *Kunststoffe*, **51**, 317 (June, 1961).

suliao ceshi

塑料测试 Plastics Testing

周维祥 化学工业部成都有机硅研究中心

1. **概论** …… 290
1.1. 状态调节 …… 290
1.2. 主要影响因素 …… 290
1.2.1. 试样制备 …… 290
1.2.2. 其他 …… 291
2. **力学性能测试** …… 291
2.1. 拉伸性能 …… 291
2.1.1. 拉伸强度和断裂伸长率 …… 291
2.1.2. 拉伸弹性模量和屈服强度 …… 291
2.2. 弯曲性能 …… 291
2.2.1. 弯曲强度 …… 291
2.2.2. 弯曲模量 …… 293
2.3. 冲击性能 …… 293
2.3.1. 简支梁冲击法 …… 293
2.3.2. 悬臂梁冲击法 …… 293
2.3.3. 落球冲击法 …… 294
2.3.4. 冲击试验的进展 …… 294
2.4. 压缩性能 …… 294
2.4.1. 硬质、半硬质塑料的压缩 …… 294
2.4.2. 软质微孔塑料的压缩 …… 295
2.5. 撕裂性能 …… 295
2.5.1. 裤形撕裂法 …… 295
2.5.2. Elemendorf 撕裂法 …… 295
2.5.3. 软质微孔塑料的撕裂 …… 295
2.6. 剪切性能 …… 295
2.6.1. 冲孔法剪切 …… 295
2.6.2. 硬质微孔塑料剪切 …… 295
2.6.3. 层压材料剪切 …… 296
2.6.4. 冲压剪切强度 …… 297
2.7. 硬度 …… 297
2.7.1. 邵氏硬度 …… 297
2.7.2. 球压痕硬度 …… 297
2.7.3. 洛氏硬度 …… 297
2.7.4. 巴柯尔硬度 …… 298
2.7.5. 微孔塑料的硬度 …… 298
2.7.6. 微硬度 …… 298
2.8. 蠕变性能 …… 298
2.9. 摩擦与磨耗性能 …… 298
2.9.1. 磨轮法 …… 298
2.9.2. 环块法 …… 298
2.9.3. 薄膜或薄片摩擦性能测定 …… 299
2.10. 动态力学试验 …… 299
2.10.1. 扭摆试验 …… 299
2.10.2. 扭辫试验 …… 299
2.10.3. 振动态试验 …… 299
3. **热性能测试** …… 299
3.1. 热稳定性 …… 300
3.1.1. 尺寸稳定性 …… 300
3.1.2. 热变形温度 …… 300
3.1.3. 维卡软化温度 …… 300
3.1.4. 马丁耐热温度 …… 300
3.1.5. 总体积收缩量 …… 300
3.1.6. 热不稳定指数 …… 300
3.2. 熔体流动性 …… 300
3.2.1. 熔点 …… 300
3.2.2. 环球式软化点 …… 301
3.2.3. 熔体流动速率 …… 301
3.2.4. 矩道流动固化性 …… 302
3.2.5. 零强时间 …… 302
3.3. 导热性 …… 302
3.3.1. 护热板法 …… 302
3.3.2. 热流计法 …… 303
3.4. 其他 …… 303
3.4.1. 玻璃化温度 …… 303
3.4.2. 脆化温度 …… 303
4. **燃烧性能测试** …… 303
4.1. 水平燃烧法 …… 303
4.2. 垂直燃烧法 …… 304
4.3. 氧指数法 …… 304
4.4. 炽热棒法 …… 304
4.5. 烟密度法 …… 304
5. **光学性能测试** …… 305

5.1. 透光率和雾度…… 305
5.2. 黄色指数…… 305
5.3. 折射率…… 305
5.4. 白度…… 305
6. 其他物理性能测试…… 305
6.1. 密度…… 305
6.1.1. 表观密度…… 305
6.1.2. 非微孔塑料密度和相对密度…… 306
6.2. 透过率…… 306
6.2.1. 气体透过率…… 306
6.2.2. 水蒸气透过系数…… 306
6.3. 吸水性…… 307
6.3.1. 一般塑料…… 307
6.3.2. 硬质微孔塑料…… 307
7. 耐化学品性测试…… 307
8. 电性能测试…… 307
8.1. 电阻和电阻率…… 307
8.1.1. 测试原理…… 307
8.1.2. 试样和电极…… 308
8.1.3. 结果和影响因素…… 308
8.2. 介电常数和损耗因数…… 309
8.2.1. 测试原理…… 309
8.2.2. 试样和电极…… 310
8.3. 击穿强度…… 310
8.3.1. 测试原理…… 310
8.3.2. 试样…… 310
8.3.3. 电极…… 310
8.3.4. 结果表示和影响因素…… 310
8.4. 相比漏电起痕指数…… 310
8.4.1. 测试原理…… 310
8.4.2. 试样、电极和滴液…… 311
8.5. 耐电弧性…… 311
8.5.1. 测试原理…… 311
8.5.2. 试样、电极和方法要点…… 311
8.5.3. 试样破坏的判断…… 311
9. 老化性能和其他性能测试…… 311
9.1. 各种条件下的老化方法…… 311
9.1.1. 热空气暴露…… 311
9.1.2. 受热时间-温度极限 …… 312
9.1.3. 恒定湿热条件…… 312
9.1.4. 天候老化…… 312
9.1.5. 试验室光源老化…… 312
9.2. 环境应力开裂…… 312
9.2.1. 弯曲试条法…… 313
9.2.2. 球压痕或针压痕法…… 313
9.2.3. 恒定拉伸应力法…… 313
参考文献…… 313
基本参考文献…… 315

1. 概 论

塑料以合成或天然树脂为基本成分，在其制造或加工过程的某一阶段能以一定方法而定形，其成品状态为柔韧性或刚性固体。多数塑料除以合成树脂为基本成分外，一般还可含有填料、增塑剂、稳定剂及其他添加剂等。塑料测试则是对塑料的力学性能、热性能、光学性能、电性能、老化性能及其他性能以具体的物理参数来表征及描述，如力学性能常以拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、压缩强度以及冲击强度等来表述，其他性能也是如此。测定这些具体参数有许多方法，亦有相应的标准方法。所测出的结果可直接反映材料的内在质量和某些内部结构的变化，因此可用作产品的质量控制和工程设计选材的依据。但需要提出的是测试所得结果除与所选方法及试验条件有关外，试样的制备及其原始状态也有着直接的关系，因此，对试样的状态调节及制备方法等都要有明确规定。

1.1. 状态调节

状态调节是指将材料暴露于规定的环境中，经过一定时间，使其受一定影响或达到稳定的状态，以便对之进行性能比较。中国及国际标准化组织规定的条件一般为：温度（23±2)℃，相对湿度（50±5)%，气压 86～106kPa[1,2]，时间随具体情况而定。为了使相对湿度在长时间内保持恒定，ISO 483—1988 中详细介绍了小密封室法。

1.2. 主要影响因素

1.2.1. 试样制备

为测试，首先必须制备标准样条，其方法随材料不同而有压塑法[3]，注塑法[4]，多用途试样制备法[5]，热固模塑料压塑法[6]以及板、管、棒材机械加工方法[7]等。在这些方法中，虽对制样的设备、样品预处理、模具或刀具以及程序都有规定，但在实际制样过程中，必须进行深入的研究，才能获得分散性较小的结果。例如，不同温度烧结的聚四氟乙烯可得完全不同的应力-应变曲线，又如聚碳酸酯成型温度超过 310℃时，拉伸强度会显著下降；因此，制样条件已越来越成为重要的问题。80 年代末，通过大量研究，国际标准化组织提出了一些具体产品如聚

乙烯[8]、聚丙烯[9]、聚酰胺[10]、乙烯/醋酸乙烯共聚物[11]、聚碳酸酯[12]等的制样方法。还有些产品制样方法已有国际标准草案（ISO/DIS），如聚苯乙烯及抗冲聚苯乙烯（ISO/DIS 1622.2 及 2897.2）、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物（ISO/DIS 2580.2）、苯乙烯/丙烯腈共聚物（SAN）及抗冲 SAN（ISO/DIS 4894.2 及 6402.2）、甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物（ISO/DIS 10366.2）及含氟聚合物的分散体、模塑及挤塑料的制样方法（ISO/DIS 12086.2）等。

1.2.2. 其　他

由于塑料具有粘弹性导致有多重转变，因而大多数材料除强烈地受环境的温度与湿度影响外，试样尺寸、测量方法以及操作条件也都对结果有明显的影响。例如拉伸速度不同就会得出不同的拉伸强度与断裂伸长率。再有，在热性能测试中，如试样受到的外负荷或升温速率不同，则得出的结果也不能直接比较。又如电性能测试中，试样的厚度明显地影响表面电阻率及电气强度的结果，频率直接影响介电常数和损耗因数的结果等。

2. 力学性能测试

塑料材料的力学性能系指塑料在力的作用下诸种性能的表征。由于力作用的方式不同而产生不同的表征量。例如，测试时，使用相应的标准试样，若受拉伸力的作用，则以拉伸强度、断裂伸长率、拉伸屈服强度和拉力弹性模量表征；对于压缩力，以压缩强度、压缩模量或压缩屈服强度表征；对于弯曲应力，以弯曲强度和弯曲模量表征；对于冲击力，以冲击强度表征；若受剪切应力作用，以剪切应力表征；对于恒应力，以蠕变性能表征；而对于周期力的作用，则用疲劳或动态力学相关量表征，如动态模量及对数减量等。此外，还有一些力学量不是单纯以力作用的形式划分的，如硬度，是表征塑料材料对压印、刮痕的抵抗能力，并分为邵氏硬度、压痕硬度及微硬度等。再有就是耐摩擦性，表征塑料材料经受机械作用，诸如摩擦、磨蚀和划伤的能力。

2.1. 拉伸性能

2.1.1. 拉伸强度和断裂伸长率[13~15]

拉伸强度和断裂伸长率是试样在沿其纵向主轴以恒定速率拉伸，直到断裂或直到应力（负荷）或应变（伸长率）达到某预定值的过程中，所受的负荷和伸长率。塑料在拉伸过程中表现不同的应力-应变曲线，见图 1，脆性材料者近似直线，如 a；b 是有屈服点 y 的曲线；c 是没有明显屈服点但有较大弯曲的曲线。所用表征量为：

拉伸应力　拉伸应力是在测试的任何时刻，于试样窄平行部分（见图 2 及表 1）最小原始横截面的单位面积上所承受的拉伸负荷。断裂时拉伸应力称为断裂拉伸强度，屈服时称为拉伸屈服强度。

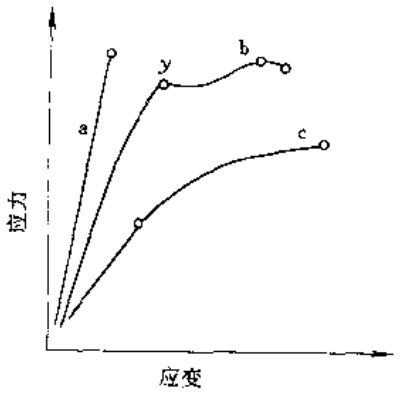


图 1　应力-应变曲线示意图

断裂伸长率　断裂伸长率是断裂负荷引起试样窄平行部分（见图 2 及表 1）标线间距的增量与原间距之比，以百分数表示。

试样形状如图 2 所示，尺寸如表 1。薄膜[16]、玻璃纤维增强的热固性树脂与热塑性树脂有时也用长条形试样。其中 I 型试样可以模塑也可机加工；II 型试样的 5A 及 5B 型是注塑成型，其他以模切为主[17]；III 型是注塑成型；硬质微孔塑料以机械锯成[18a]。具体试验方法可参见表 1 所列各文献，此外尚有不少专著[18b~18d]。影响测试结果的主要因素除制样外，还有试验机的精度，特别是伸长率的测量，电子化仪器都有微机操纵，光电跟踪等，可得到高精密度。试验条件中的拉伸速度，环境温度与湿度以及尺寸测量的精密度对结果都有影响。

2.1.2. 拉伸弹性模量和屈服强度

拉伸弹性模量是在材料应力与应变曲线上成线性关系的最大应力范围内，应力与相应的应变之比。一般测出应力-应变曲线，取其起始部分予以计算。有时称此为初始正切模量。

屈服强度是屈服点时的应力，所谓屈服点（图 1 中的 y）是在应力-应变曲线上应变增加而应力却减小的点。有许多材料没有明显的屈服点，此时一般计算偏置屈服强度[13]。

此外，通过应力-应变曲线还可给出更多数据[18e]。

2.2. 弯曲性能[19]

塑料的弯曲性能是重要的力学性能，它涉及的参数有弯曲强度、弯曲模量、弯曲屈服强度、定弯曲强度、表观弯曲强度及挠度等。

2.2.1. 弯曲强度

弯曲强度的测试是由负荷压头等速对支撑在两支撑

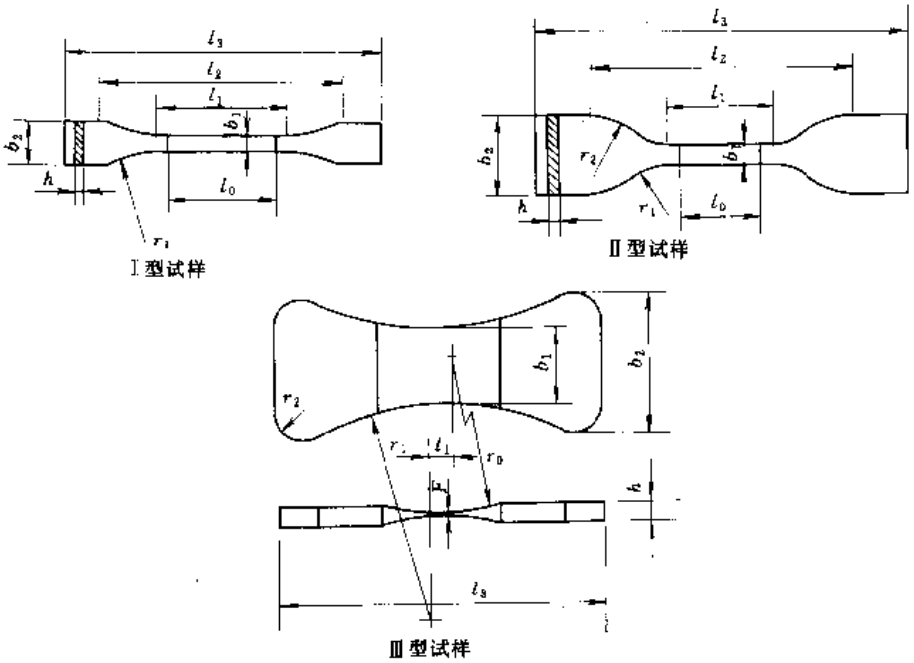


图 2 试样形状

b_1—窄平行部分宽度；b_2—宽平行部分宽度；F—宽平行部分厚度；l_0—标记间距；l_1—窄平行部分长度；l_2—夹具间初始距离；l_3—总长；h—样品厚度；r_0—表面半径；r_1—小半径；r_2—大半径

表 1 拉伸试样典型尺寸，mm

参数	Ⅰ型[13]		Ⅱ型					Ⅲ型
	ⅠA	ⅠB	5A[13]	5B[13]	标准[16]	软泡[17]	硬泡[18a]	
总长(l_3)	≥150	≥150	≥75	≥35	≥115	≥152	150±0.5	110
夹具间初始距离(l_2)	104～113	106～120	50+2	20±2	80+5		100	
窄平行部分长度(l_1)	80±2	60.0±0.5	25±1	12±0.5	33±2	55	55	9.5
标记间距(l_0)	50.0±0.5	50.0±0.5	20±0.5	10±0.2	25±1	25或50	50±0.1	
窄平行部分宽度(b_1)	10±0.2	10±0.2	4±0.1	2±0.1	6±0.4	13	25±0.1	25
宽平行部分宽度(b_2)	20.0±0.2	20.0±0.2	12.5±1	6±0.5	25±1	25	40	45
样品厚度(h)	4.0±0.2或按标准		≥2	≥1	根据产品要求		10±0.1	6.5
小半径(r_1)	20～25	≥60	8±0.5	3±0.1	14±1	13	12	75
大半径(r_2)			12.5±1	3±0.1	25±2	18	12	
表面半径(r_0)								75
宽平行部分厚度(F)								3.2
适用范围	模塑材料、增强材料、板材、热致液晶聚合物		小试样		半软或伸长率大的材料、薄膜	软质微孔塑料	硬质微孔塑料	热固性模塑料

座上的试样中央施加一垂直负荷，记录试样达到规定挠度或断裂时的负荷值。试验时应尽量使用自动记录系统，以得到完整的应力-挠度曲线。

一般热塑性及热固性材料、增强材料、复合材料、板材或热致液晶聚合物的试样最佳尺寸为：(80±2) mm×(10.0±0.2) mm×(4.0±0.2) mm，也可用其他尺寸。试验时两支撑点间距 L（跨度）与试样厚度（h）之比应为16±1。对于硬质微孔塑料[20]，长度为350mm，范围为 L+50mm；厚度 h 为25mm，范围15～38mm；宽度 $b=4h$，范围≥$2h$；跨度 L 为300mm，范围12～16h。当试样一面带有皮层时，要分别使其处于压缩及拉伸状态下测试。有时也使用小试样进行试验[21]。弯曲强度（或

弯曲应力）σ_f（单位 MPa），以式（1）计算。

$$\sigma_f=\frac{3F\cdot L}{2b\cdot h^2} \tag{1}$$

式中　F——规定挠度或破断时的力，N；

L——跨度，mm；

b——试样宽度，mm；

h——试样厚度，mm。

2.2.2. 弯曲模量

在应力-挠度曲线上，两个规定挠度间，弯曲应力之差（$\sigma_{f_2}-\sigma_{f_1}$）与两个相应弯曲应变 ε_f 差之比为弯曲模量。当仅能测出挠度 S_1 和 S_2 时，可用跨度 L 及厚度 h 计算出对应 ε_{f1} 及 ε_{f2} 的挠度。即 $S_i=\frac{\varepsilon_{f_i}\cdot L^2}{6h}$（$i=1$，2）。弯曲模量 E_f（单位 MPa），按式（2）计算。

$$E_f=\frac{\sigma_{f2}-\sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2}-\varepsilon_{f1}} \tag{2}$$

不同的试样尺寸，不同的弯曲加荷速率所得结果是不能进行比较的。

2.3. 冲击性能[22]

塑料的冲击强度是对材料韧性的评价，通常是在较高速度下冲击试样而进行的。

2.3.1. 简支梁冲击法

简支梁冲击法[23]是将支撑成水平梁的试样用一摆锤一次摆动破坏，冲击线在两支座中间，取冲击试验机的读数进行计算。试样尺寸见表 2。试样可带有缺口也可无缺口，缺口类型及形状见图 3，图中 r_N 为缺口底部半径。一般使用 1 型试样 A 型缺口；表征层间剪切断裂材料的冲击性能时，使用 2 或 3 型试样。判断各向异性材料的冲击性能时，同时进行垂直及平行于层合方向的冲击试验，并进行侧向冲击（冲击方向沿宽度方向）或正向冲击（冲击方向沿厚度方向）试验。B 型、C 型和双缺口多用来确定表面因素的影响。图 4 所示为双缺口试样及正向冲击方向。

无缺口试样冲击强度 a_{CU}（单位 kJ/m²）按式（3）计算。

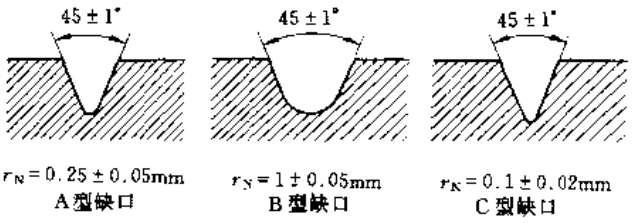


图 3　缺口类型及形状

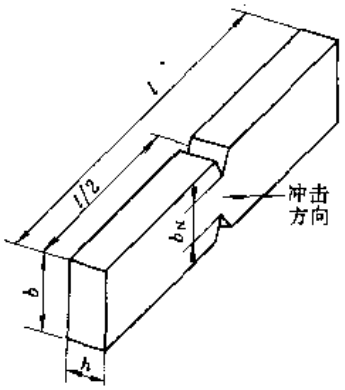


图 4　双缺口试样的正向冲击

$$a_{CU}=\frac{W}{h\cdot b}\times10^3 \tag{3}$$

有缺口冲击强度 a_{CN}（单位 kJ/m²）按式（4）计算。

$$a_{CN}=\frac{W}{h\cdot b_N}\times10^3 \tag{4}$$

式中　W——试样断裂时吸收的能量，由冲击试验机直接读取，J；

h——试样厚度，mm；

b——试样宽度，mm；

b_N——试样缺口底部剩余宽度，mm。

影响结果的主要因素除制样方法外，还有试样与缺口尺寸、试验机能量及冲击速度等。

2.3.2. 悬臂梁冲击法

悬臂梁冲击法[24]是将支撑成垂直悬臂梁的试样由摆锤一次摆动破坏，冲击线与试样夹具的距离及缺口中

表 2　简支梁冲击试样类型与尺寸，mm

试样型号	长（l）	宽（b）	厚（h）	跨距（L）	缺口型别	缺口底部剩余宽度（b_N）	备　注
1	80±2	10.0±0.2	4.0±0.2	$62^{+0.5}_{-1.0}$	A,B,C 或无缺口	8.0±0.2	
2	25h	10 或 15	3	20h			适宜展示层间剪切断裂材料
3	(11 或 13)h			(6 或 8)h			

表3 悬臂梁冲击试样尺寸与型号，mm

试样型号	长(l)	宽(b)	厚(h)	缺口底部剩余宽度(b_N)	缺口型别	备注
1	80±2	10.0±0.2	4.0±0.2	8.0±0.2	A,B或无缺口	优选A型缺口
2	63.5±2	12.7±0.2	12.7±0.2	10.2±0.2	A或B	
3			6.4±0.2			
4			3.2±0.2			

心线的距离是固定的。试样型号与尺寸如表3所示。

缺口形状和尺寸与简支梁冲击试验所用的A或B型缺口相同。试验时缺口对着冲锤，若相反，则称之为反置缺口试样。无缺口试样冲击强度 a_{iU}（单位 kJ/m²）按式（5）计算。

$$a_{iU}=\frac{W}{h\cdot b}\times 10^3 \tag{5}$$

有缺口试样冲击强度 a_{iN}（单位 kJ/m²）按式（6）计算。

$$a_{iN}=\frac{W}{h\cdot b_N}\times 10^3 \tag{6}$$

式中 W ——试样断裂时吸收的能量，由冲击试验机直接读取，J；

h ——试样厚度，mm；

b ——试样宽度，mm；

b_N ——缺口试样底部剩余宽度，mm。

做为结果判断，有完全破坏、铰链破坏、部分破坏及不破坏弯曲的情况，影响结果的因素与简支梁冲击相同。

2.3.3. 落球冲击法

落球冲击法[25,26]是由已知高度垂直下落一落镖，冲击适宜尺寸的试样，测量其冲击破坏时落镖的质量。有逐级法和统计法两种。用于薄膜和薄片的逐级法[26]是先用10个试样估测50%冲击破坏时落镖质量，而后选一个接近预期冲击破坏质量的值。此后，对落镖逐级增加质量，每级约为破坏时落镖质量的5%～15%，直至试样多数破坏为止。按式（7a及7b）计算冲击破坏时的落镖质量 m_f（单位 g）[26]。

$$m_f=m_0-\Delta m\left(\frac{A}{N}-0.5\right) \tag{7a}$$

$$A=\sum_{i=1}^{k}n_iZ_i \tag{7b}$$

式中 m_0 ——最低的落镖质量，g；

Δm ——每级质量增量，g；

n_i ——在质量为 m_i 时试样破坏数；

Z_i ——由 m_0 至 m_i 质量增加的级数；

$N=\sum_{i=1}^{k}n_i$ ——破坏试样的总数。

也有用50%冲击破坏能表示的[25]。

80年代末以来，还有用冲孔试验进行表征的[27]，其方法是用一落锤以均匀的速度垂直穿透试样（试样厚度一般为1～4mm），用电子仪器记录产生的力-形变，或力-时间曲线，以此记录试样在冲击下的行为，从而推导出材料的某些特性。

2.3.4. 冲击试验的进展[28a]

随着冲击试验机的自动化，90年代初已使简支梁冲击、悬臂梁冲击及落球冲击集中在一起，构成一台机器；这样，可精密地记录冲击全过程以及过程中力-时间曲线，并可由此曲线下的总面积求出经受裂纹传播断裂的总能量之和。

此外，对方法的研究还有不少发展，如对过剩能量的研究[28b]，不同温度下的试验[28c,28d]，仪器化的研究[28e,28f]，并建立了拉伸冲击方法[28g]，为评价材料韧性提供了新手段。

2.4. 压缩性能

塑料的压缩性能包括压缩强度、压缩弹性模量、偏置压缩应力和规定应变值压缩应力（简称定压应力）等。这些量可通过压缩应力-应变曲线求得。其中，最基本的量是压缩强度和压缩模量。

2.4.1. 硬质、半硬质塑料的压缩

硬质、半硬质塑料压缩性能的测试方法是沿着试样主轴方向，以恒定的速度压缩试样，测定试样发生破裂（或达到某负荷值）或因被压缩而长度减少到预定值时所承受的负荷值。

试样应加工成直棱柱、圆柱或圆管形[29]。要求对试样的上下面仔细加工（表面应光滑、彼此应平行，且与试样长轴的垂直度应在0.025mm以内），试样尺寸还应满足 $\varepsilon_c^*\leqslant 0.4\left(\frac{x}{l}\right)^2$，其中，$\varepsilon_c^*$ 为试验中最大标称压缩应变，l 为与压缩力轴平行向的试样长度；x 为圆柱体直径，圆管外径，或棱柱体较小横截面间距离。优先选用的尺寸是，用于模量者：（50±2）mm×（10±0.2）mm×（4.0±0.2）mm；用于强度测量者：（10$_{-\frac{0}{2}}^{\ }$）mm×（10±0.2）mm×（4.0+0.2）mm。

测试时，以变形仪或应变片记录形变[30]，以负荷指示器记录负荷。试样的压缩应力以试样单位横截面所承

受的压缩负荷表示（单位 MPa）。而压缩强度则以试样承受的最大压缩应力表示（单位 MPa）。压缩模量以两应力差与应变差之比表示（单位 MPa）。影响结果的主要因素是试样尺寸的选择；其次是压缩过程中，上下压板与试样接触面间的摩擦状况，在接触面间有时涂润滑油以减少摩擦或加砂纸以增加摩擦；此外就是压缩时的速度。只有规定了具体条件才有可比性。

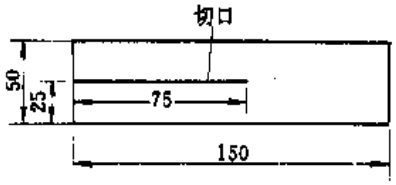
2.4.2. 软质微孔塑料的压缩[31]

软质微孔塑料压缩性能的测试原理与 2.4.1. 所述一样，试样为(100.0±1.0)mm×(100.0±1.0)mm×(50±1)mm 的正四棱柱体。两平行面的平行公差小于 1%。以压缩强度和相对形变表示测试结果。

2.5. 撕裂性能[32,33]

2.5.1. 裤形撕裂法[34]

试样为长方形，有一切口，形成两“裤腿”状，测试时对其拉伸，用沿试样长度方向完全撕裂时所需的平均力计算撕裂强度。图 5 示出试样尺寸，试验时将两“裤腿”分别夹在拉力机两夹具上，记录负荷-时间曲线。计算时，去掉起始 20mm 部分的值，取延续的 50mm 部分的值。读取波浪形曲线中线对应的负荷，记作试样撕裂力（单位 N），再除以试样厚度即为撕裂强度。试验时要求切口光滑无缺口，且规定试验速度。有的方法使用直角裂口称作直角撕裂法，可参见中国 QB/T1130—91 标准。



单位为 mm

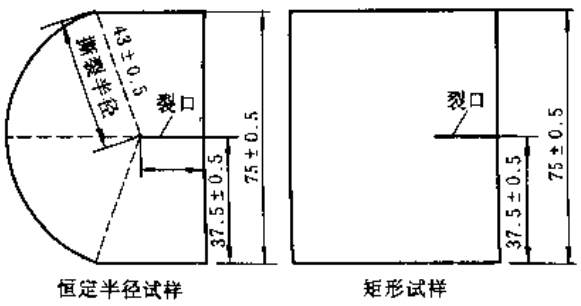
图 5　裤形撕裂试样（薄膜）

2.5.2. Elemendorf 撕裂法[35]

该方法是使带有预切裂口的试样承受由规定大小的摆锤所贮能量产生的撕裂力。用试样撕裂过程中消耗的能量计算其撕裂强度。试样形状与尺寸见图 6，优先选用恒定半径试样。

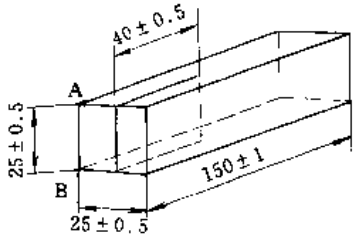
2.5.3. 软质微孔塑料的撕裂[36]

软质微孔塑料的撕裂强度测定是将规定形状的试样夹在试验机夹具上，撕裂力通过夹具作用于试样，测定最大力值，计算出撕裂强度。试样形状与尺寸如图 7 所示，A 与 B 的间距为试样厚度。试验时将试样张开，分别夹在试验机两夹具上，以一定速度加荷。记录试样断裂或至少撕裂 50mm 后的加荷最大值，而后除以平均厚度，得到撕裂强度。



单位为 mm

图 6　Elemendorf 撕裂试样



单位为 mm

图 7　软质微孔塑料撕裂试样

2.6. 剪切性能

剪切性能测试对评价工程用的材料特别重要，在实际工程构件中，有许多零件和部件是在承受剪切力情况下工作的，构件在受力后的变形主要是剪切变形，因而剪切性能的测试方法也因用途不同而不同。

2.6.1. 冲孔法剪切[37]

该法系使用一个剪切夹具内的冲孔器（如图 8），垂直于试样平面加力，记录使试样产生剪切需要的最大负荷。试样为 ϕ50mm，或 50mm×50mm，厚度为 0.125～12.5mm 的板材，同时在试样中心钻一个约 11mm 直径的孔，以将冲孔器预先固定于试样上。剪切强度 σ_τ（单位 MPa），以式（8）进行计算。

$$\sigma_\tau = \frac{P}{\pi D \cdot h} \tag{8}$$

式中　P——剪切负荷，N；

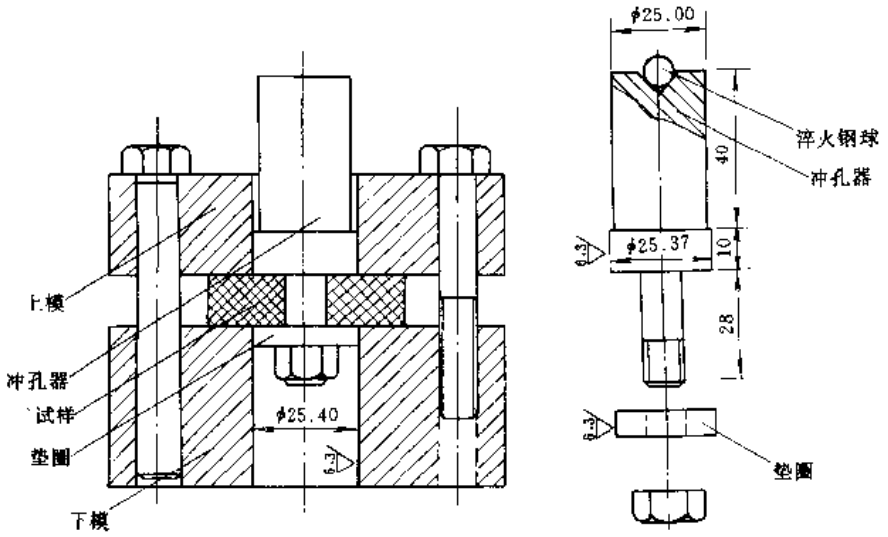
π——圆周率；

D——冲孔器直径，mm；

h——试样厚度，mm。

2.6.2. 硬质微孔塑料剪切[38]

硬质微孔塑料的测试是将试样粘接到金属支撑架上，施加剪切应力，记录力-形变曲线以测定剪切强度。



单位为 mm

图 8 剪切夹具

试样支撑架与试样粘合件见图 9。

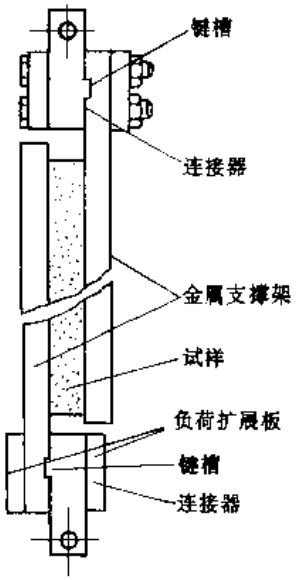


图 9 夹具与试样

试样长度为 250^{0}_{-5}mm，宽度为 50^{0}_{-1}mm，厚度为（25±0.5）mm。硬质微孔塑料试样的剪切强度 σ_τ（单位 MPa），按式（9）计算。

$$\sigma_\tau=\frac{1000F_m}{l\cdot b} \tag{9}$$

式中 l ——试样的原始长度，mm；

b ——试样宽度，mm；

F_m ——施加于试样上的最大力，N。

剪切模量 G（单位 kPa），按式（10）计算。

$$G=\frac{1000h\cdot\theta}{l\cdot b} \tag{10}$$

式中 h ——试样厚度，mm；

θ ——力-形变曲线中直线斜率，N/mm；

l 与 b ——同式（9）。

试验中对所用胶粘剂及剪切速率都必须加以规定，否则结果不可比。

2.6.3. 层压材料剪切[39]

层压材料的测试是将一横截面为矩形的试样置于两个支座上（层合面与负荷垂直），以简支梁形式进行层间剪切试验，负荷由加荷压头加在两支座中央。标准试样尺寸：长（18±0.5）mm，宽（10±0.2）mm，高（3±0.2）mm。按式（11）计算表观剪切强度 τ（单位 MPa）。

$$\tau=\frac{3}{4}\times\frac{F}{b\cdot h} \tag{11}$$

式中 F ——最大负荷，N；

b ——试样宽度，mm；

h ——试样高度，mm。

试样高度对结果影响最大，因此只有高度固定才能比较。式（11）仅适用于在中轴上以水平剪切方式破坏[39]。

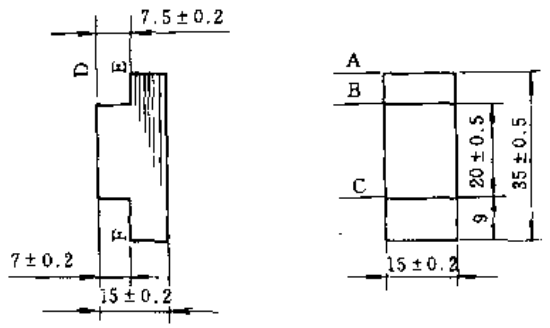
还有一种试样如图 10 所示[40]，A，B，C 面互相平行且与布层垂直，D，E，F 面与布层平行。测定时，以专门夹具与拉力机连接，层间剪切强度 τ_s（单位 MPa），以式（12）计算。

$$\tau_s=\frac{P_b}{b\cdot h} \tag{12}$$

式中 P_b ——破坏载荷，N；

b ——试样受剪面宽度，mm；

h ——试样受剪面高度，mm。

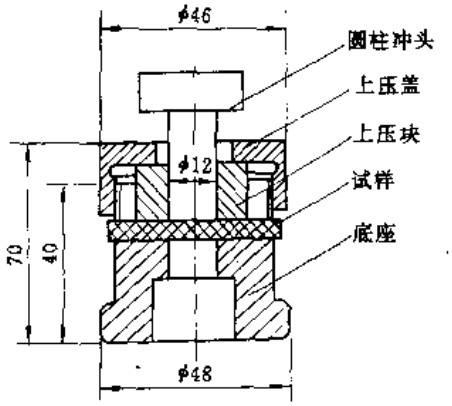


单位为 mm

图 10　层间剪切试样

2.6.4.　冲压剪切强度[41a]

测定玻璃纤维织物增强板材的断纹剪切强度时，使用图 11 的组合，矩形杆状试样沿着厚度方向两处同时受剪。其试样长为 40mm，宽度 6mm，厚度 6mm。短切纤维增强的塑料使用同一原理，只不过试样为圆片状，其直径 27mm，厚度 4mm。玻璃纤维织物增强的断纹剪切强度 τ_s（单位 MPa），按式（13）计算。



单位为 mm

图 11　冲压剪切夹具

$$\tau_s=\frac{P_b}{2b\cdot h\cdot k} \tag{13}$$

式中　P_b ——破坏载荷，N；

b ——试样受剪面宽度，mm；

h ——试样受剪面厚度，mm；

k ——曲面换算系数，等于 1.047。

短切玻璃纤维增强塑料的 τ_s（单位 MPa），按式（14）计算。

$$\tau_s=\frac{P_b}{\pi D\cdot h} \tag{14}$$

式中　P_b 与 h ——与式（13）相同；

π ——圆周率；

D ——圆柱冲头直径，mm。

2.7.　硬　度

硬度是指材料抵抗其他较硬物体压入的能力，它本身不是一个物理常数，而是一个不仅取决于所研究的材料，而且取决于测量条件的量[41b]。除下述各类硬度测试方法外，微硬度近年研究较多[41c]。

2.7.1.　邵氏硬度[42,43]

根据所用压头尺寸的不同，邵氏（Shore）硬度分为邵氏 A 与邵氏 D。邵氏 A 压头锥角 35°，端部直径 0.79mm，邵氏 D 压头锥角 30°，端部半径 0.1mm。测试时，邵氏 A 施加负荷 1kg，邵氏 D 为 5kg。这种硬度是表征规定条件下固定压头能压入材料的深度，适用于相对硬度较低的热塑性材料，如聚乙烯类。其结果与试样厚度（规定厚度大于 6mm）及加荷时间［规定（15±1）s 时读取读数］有关。

2.7.2.　球压痕硬度[44]

球压痕硬度是球压痕器上的负荷与球压痕器在加荷到规定时间后，在试样上造成的压痕面积之比，单位 N/mm^2。在负荷下测量压痕深度，并由此计算压痕面积及相应的硬度。试验时，先加一初负荷 9.8N，再加主负荷，所加的主负荷应在加荷 30s 后，压痕深度 0.15～0.35mm。球压痕硬度 H（单位 N/mm^2），以式（15）计算。

$$H=\frac{0.21F_m}{5\pi\left[(h-h_r)+0.21\right]} \tag{15}$$

式中　F_m——压痕器上的试验负荷，N；

h——修正后的压入深度，mm；

h_r——折合压入深度，等于 0.25mm。

所得结果与主负荷有关，对之必须予以规定。加荷时间与样品厚度对结果也有影响。

2.7.3.　洛氏硬度[45]

洛氏（Rockwell）硬度是另外一种压入硬度，与球压痕硬度不同的是加了主负荷后，再恢复到初始负荷，求取此时压入深度的净增量。另外，压头不同。主负荷不同又对应不同的标尺，即 R，L，M 及 E 标尺。洛氏硬度 HR 由式（16）求出。

$$HR=130-e \tag{16}$$

式中　HR ——洛氏硬度值；

e——卸去主负荷后的压入深度，每单位为 0.002mm。

由 R 到 E 标尺，硬度值逐渐增加。所得结果与每步的操作时间有关，现代仪器由计算机控制，自动加荷、卸荷并读数记录。

2.7.4. 巴柯尔硬度[46]

巴柯尔（Barcol）硬度也是一种压入硬度，系在弹簧作用下，用顶角为26°，终端直径0.157mm的圆锥形钢针压入试样，在标度0～100的硬度标尺上读出硬度值，用以测定热固性树脂，如不饱和聚酯树脂的硬度。

2.7.5. 微孔塑料的硬度[47]

对软质微孔塑料而言，不能使用测试硬质材料的方法，而是用压陷硬度进行表征。以规定条件下，使试样产生规定压陷需要的力表述。所用试样为各边长 380^{+20}_{0} mm，厚（50±2）mm的方形块。硬度计压头直径 200^{-3}_{0} mm，底部边缘有一 $10^{+0.05}_{0}$mm 的倒角，测力精度±1N。因压头压入试样深度不同而表征量也不同。若压入深度是试样厚度的40%，保持30s，其力称为压陷硬度指数；保持30s，压陷65%的力与压陷25%的力的比值称为压陷率；仅测压陷到达40%时的力称作瞬时压陷硬度。

2.7.6. 微硬度[48a]

此法用数十克以下的负荷测定硬度，以产生小压痕。试验初负荷1g，主负荷100～600g，可自动记录压痕深度对时间的变化曲线。使用的仪器有Wallace微硬度计，Vickers微硬度计以及Knoop微硬度计。Wallace是直读硬度值，而Vickers则按式（17）计算。

$$H_V = 1.854\frac{F}{d^2} \tag{17}$$

式中 H_V ——Vikers硬度值，N/mm^2；

F ——试验负荷，N；

d ——压痕对角线平均值，mm。

Knoop硬度按式（18）计算。

$$H_K = 14.23\frac{F}{d^2} \tag{18}$$

式中 H_K ——Knoop硬度值，N/mm^2；

F ——试验负荷，N；

d ——压痕较长对角线长度，mm。

2.8. 蠕变性能

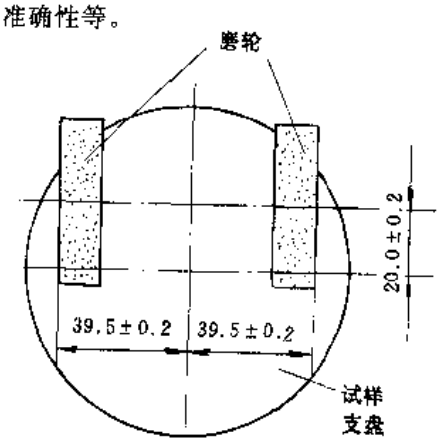
蠕变是塑料粘弹性的一种表现，广泛用于长期性能研究中[48b,48c]。在恒定的应力、温度及规定的相对湿度下测试塑料试样应变随时间的变化，即为蠕变试验。试验中由于加力的方式不同（分别施加拉伸、弯曲和压缩力）而有拉伸蠕变[49]、弯曲蠕变[50,51]及压缩蠕变[52]。对塑料而言，压缩蠕变仅用于硬质微孔塑料。方法不同，试样尺寸不同。其表征方式多数是给出曲线族，诸如，不同应力下应变-时间曲线，蠕变模量-时间曲线，等时应力-应变曲线等。若试验中试样破坏，则以名义初始应力对相应负荷下断裂时间作图。所得的蠕变数据可直接用于工程设计。

2.9. 摩擦与磨耗性能

摩擦试验是衡量塑料耐磨性的手段之一，但由于摩擦的复杂性，试验结果往往与实际使用条件下的磨损情况有差异，很难找出直接关系；在此介绍两种常用方法。

2.9.1. 磨轮法[53,54]

该法使用规定的负荷将两个磨轮加在试样上，用适当方法（如质量损失、体积损失、光学性能变化等）评价试样旋转规定转数后的损耗。测试时试样圆盘与磨轮的安装位置如图12所示。试样一般为φ100mm圆盘，放在马达驱动的支盘上，一对磨轮绕自身轴旋转，并在规定位置及规定负荷下加于试样。磨轮的标准有具体规定。试验中特别需注意的是磨轮磨料的质量、负荷的准确性及安装位置的准确性等。

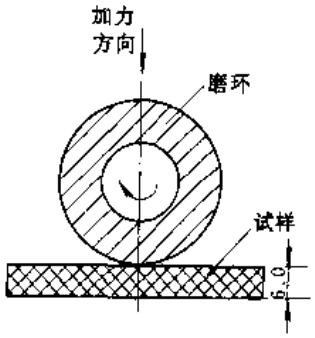


单位为mm

图12 试样圆盘与磨轮安装位置

2.9.2. 环块法[55]

该法是在一条形试样上加一磨环，磨环以一定速率旋转，并受一定力矩作用，由此可测出试样因摩擦而磨损的有关性能。测试原理示意图如图13，磨环外径40mm，环厚10mm；试样长度30mm，宽度7mm，厚度（6±0.2）mm。试验时，在规定转速和负荷下记取2h时的磨痕宽度、体积磨耗或摩擦系数。磨环的光洁度对结果有明显影响。



单位为mm

图13 环块磨损示意图

2.9.3. 薄膜或薄片摩擦性能测定[56]

该法是在一定接触压力下使两薄膜表面叠放在一起，记录这些表面相对移动时需要的力。测试装置通常有一个水平测试台、一块滑块和一个拖动装置，以便在滑块和试验台之间产生相对移动。试样长 200mm，宽 80mm，滑块为面积 40cm² 质量 (200±2) g 的四方形块，可产生 (1.96±0.02) N 的法向力，上层薄膜以 (100±10) mm/min的速率移动。其静、动摩擦系数 μ_S 及 μ_P 分别由式 (19) 及式 (20) 计算。

$$\mu_S=\frac{F_S}{F_P} \tag{19}$$

$$\mu_P=\frac{F_D}{F_P} \tag{20}$$

式中　F_S，F_D——静、动摩擦力，N；

F_P——正压力，N。

2.10. 动态力学试验[57,58]

动态力学试验与前面所述的力学性能试验有很大的不同，这种试验是对试样施加随时间而交替变化的应力。它是研究塑料材料分子运动最有效和应用最广的手段之一。

2.10.1. 扭摆试验[59]

该试验是把横截面为矩形的试样夹在固定夹具和转动夹具之间，用一连杆把转动夹具与惯性盘连接起来，当惯性盘绕其轴线扭动时，试样也跟随扭动。惯性盘挂在试样下端者为 A 法，装在试样上方者为 B 法；后者还采用一个向上的力以平衡惯性盘的重力，如图 14 所示。试验

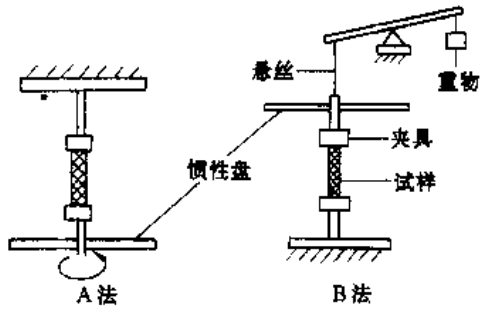


图 14　扭摆试验装置简图

时使用扭摆仪自动记录扭转位移-时间的曲线，由此按式 (21) 和 (22) 计算动态剪切模量或扭转模量 G' (单位 Pa) 和对数减量 Δ。

$$G'=\frac{64\pi^2 I\cdot l}{u\cdot b\cdot h^3\cdot P^2} \tag{21}$$

$$\Delta=\ln\frac{A_1}{A_2} \tag{22}$$

式中　l——试样长度，mm；

I——惯性部件惯性矩，kg·m²；

u——依赖于试样宽度与厚度之比值的形状因子；

b——试样宽度，mm；

h——试样厚度，mm；

P——扭动周期，s；

A_1，A_2——第一、第二次振荡振幅，mm。

具体测试步骤与详细计算参见 ISO 537—89。

2.10.2. 扭辫试验[60]

扭辫试验也称扭辫分析 (TBA)，是扭摆分析的一种推广，适合于热固性树脂的动态力学研究。其原理与扭摆试验相同，不同处主要是试样制备。TBA 试样是将多股玻璃丝辫浸渍以待测树脂的溶液制成的。应用扭摆试验中计算 G' 与 Δ 的公式可计算出相应的量。但是由于实验体系中包括有异质的支撑成分，因而采用相对劲度参数 $1/P^2$作为模量的度量，其中 P 是振荡周期。

2.10.3. 振动态试验[61]

该试验是将棒状或条状试样固定一端垂直下悬，或在两个振动节处用细线将其水平悬挂，使试样受到频率 100～1000Hz 的强迫振动，由所测得的共振曲线计算试样的储存模量 (E') 和损耗因子 (d)。按式 (23) 和 (24) 分别计算。

$$E'=\left(\frac{4\pi\sqrt{3\rho}\cdot l^2}{h}\right)^2\left(\frac{f_n}{K_n}\right) \tag{23}$$

$$d=\frac{\Delta f}{f_n} \tag{24}$$

式中　ρ ——试样密度，g/cm³；

l ——试样自由长度，cm；

h ——试样厚度，cm；

f_n ——共振频率，Hz；

K_n ——系数，对于一端固定的试样 $K_n=\left(n-\frac{1}{2}\right)^2\pi^2$，对于二端自由的试样 $K_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)^2\pi^2$，$n$ 为正整数；

Δf ——共振曲线半宽度。

3. 热性能测试

由于塑料具有粘弹性，随环境温度及使用温度的不同，其性能也发生相应的变化。当使用塑料制件时，希望其尺寸在使用温度范围内，不应有大的变化或不应发生形状的变化，因而引出测量其热稳定性的问题。若直接测量其几何尺寸变化，称为尺寸稳定性，若在一定加荷状态下测量其形变状态，则为负荷热变形温度、维卡软化点及马丁耐热的测量。此外，由于在成型加工中，需知其熔融体的流动性，因此对热塑性材料一般需测其熔点、玻璃化

转变温度或熔体流动速率等；对热固性材料，需知软化点、矩道流动等参数，以确定加工时的参数。塑料还经常用作隔热材料，因而需知其热传导性，以供工程设计的参考。许多热塑性材料随温度降低容易发生脆化，如聚氯乙烯电缆料，故需测其低温脆化温度等。上述各参数的试验方法如下。

3.1. 热稳定性

3.1.1. 尺寸稳定性

该试验是使试样受规定环境作用一定时间，并再次经状态调节后，测定其线性尺寸的变化。薄膜类用试样两对边中点划出的两条相互垂直的标线的变化率表示[62,63]。硬质微孔塑料[64]分别用长度、宽度和厚度变化百分数表示。

3.1.2. 热变形温度[65]

该试验是使塑料标准试样承受规定的公称表面弯曲应力（1.80MPa或0.45MPa），以匀速升温，测定达到规定形变时的温度。标准试样长（120±10）mm，厚3.0～4.2mm，高9.8～15mm。为保证表观表面应力达到规定值，按式（25）计算对试样加的力F（单位N）。

$$F=\frac{2\sigma \cdot b \cdot h^2}{3L} \tag{25}$$

式中 σ——最大公称表面应力，MPa；

L——支座间跨距，mm；

b——试样厚度，mm；

h——试样高度，mm。

其标准变形量是根据试样高度给出的规定值。测试结果与厚度有关，厚者热变形温度高。同时还与试验前试样的退火条件有关。

3.1.3. 维卡软化温度[66,67]

此方法的原理与热变形温度相同，但负荷为10N或50N，压头为1.0mm²的圆针。记录压头压入试样1mm深时的温度。

3.1.4. 马丁耐热温度

马丁耐热温度[68,69]是在等速升温环境中，试样于一定静弯曲力矩作用下达到一定弯曲变形时的温度。试验装置示意图如图15。标准试样长120mm，宽15mm，厚10mm。升温速率（50±3）℃/h或（10±2）℃/12min，弯曲应力为4.9MPa。记录变形指示器下降6mm时的温度。

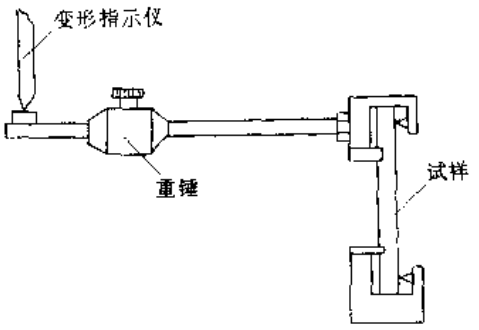


图15 马丁耐热试验装置图

3.1.5. 总体积收缩量

总体积收缩量[70]是树脂混合料固化时的收缩量和固化铸件从固化温度冷却到室温时的收缩量的总和。测量时，先测树脂混合物在固化温度下，时间零点的密度ρ_0，再测固化后试样铸件的密度ρ_c，总体积收缩量S为：$S=[(\rho_c-\rho_0)/\rho_0]\times 100$。

试验方法是在高温固化时，把一重锤引入树脂混合物中，每隔一定时间测一次重锤浮力，画出浮力-时间变化曲线，外推至时间零点可计算出ρ_0值。室温固化时，由各组分23℃时密度计算出ρ_0。ρ_c由测定铸件在23℃硅油中的浮力确定。

其结果与树脂混合物的配方、选用的固化温度及固化时间有关。

3.1.6. 热不稳定指数

热不稳定性指数[71a]专门用于评价氟塑料材料，如聚四氟乙烯（PTFE），是表征其在（380±6）℃下长期受热后分子量降低的一种量度。该量度的值是广义相对密度与标准相对密度之差乘以100。两种密度之区别是广义相对密度的试样烧结时间较长。结果的偏差主要与烧结和退火等工艺的控制有关。

3.2. 熔体流动性

熔体流动性与材料或树脂的成型加工有直接联系[71b]。在此主要介绍与质量控制有关的熔点、软化点、矩道流动性及零强时间等。

3.2.1. 熔 点

熔点的测定方法很多[72,73]，有毛细管法、加热块法、偏光显微镜法、差热分析（DTA）和示差扫描量热法（DSC）等。

（1）毛细管法 该方法是将试样放入一ϕ1.5mm的毛细管内，在控制的速率下对试样加热，观察粉状试样（粒径不大于100μm）或切片试样（10～20μm厚）的形状变化，将开始能见到试样变形时（如试样边缘消失）的温度作为熔点。为了准确观察，测定用仪器带有照明光源和目镜，示意图见图16。

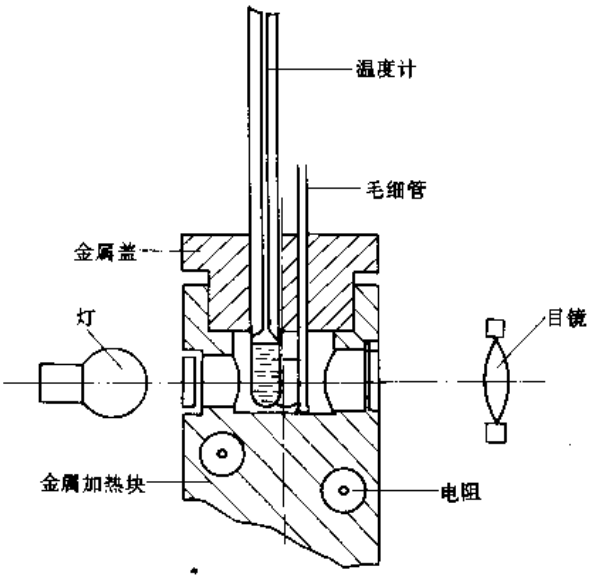


图 16　毛细管熔点仪示意图

(2) 加热块法　图 17 示出其装置及试样的配置。试样为均匀的粒子，粒径 630～800μm，将其放在加热台上并滴两滴硅油。上面盖一玻璃盖片，使盖片与加热块间的试样粒子稍前处形成一个弯液面。当加热块温度离试样预期熔点 20℃时，以 (2±1)℃/min 的速率升温，观察硅油弯月面开始横移时的温度即为试样熔点。

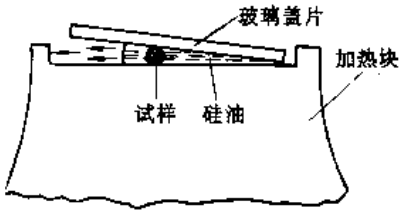


图 17　试样在加热块装置中的配置

(3) 偏光显微镜法　该方法是在规定的升温速率下对置于显微镜起偏镜和检偏镜之间的试样加热，测试结晶聚合物丧失其光学各向异性(由双折射消失得知)时的温度，此温度即为试样的熔点。试验时，先将试样以热压的方法在盖玻片上形成 0.01～0.04mm 的薄片。而后放到偏光显微镜微型加热台上，转动检偏器以得到暗视场，材料显示光亮。当温度达到离预期熔点 10～20℃ (视熔点高低) 时，使升温速率达 1～2℃/min。观察双折射消失而留下完全暗视场时的温度，此温度即为熔点。

(4) 差热分析 (DTA) 和示差扫描量热法 (DSC)　该方法是在 DTA 或 DSC 仪器上，按控制的速率加热一个试样和一个参照材料。由记录下来的相应曲线确定与熔化性能有关的特性点，以确定熔点。典型曲线如图 18，其中 ΔT 表示温度的变化，ΔH 表示热量的变化，T_0 是外推开始温度，T_P 是峰熔融温度，一般称此为试样熔点。在测试中，为消除制造中先前加热带来的一些影响，往往采用两个热周期，以后一个热周期记录热曲线。

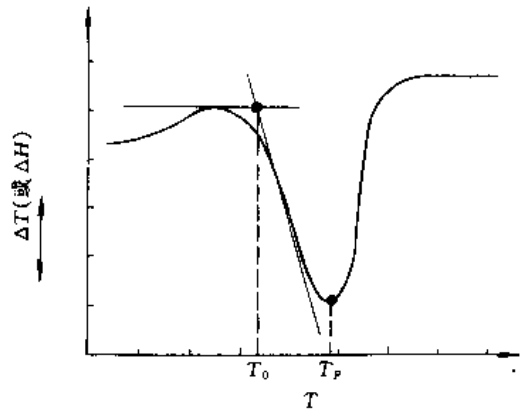
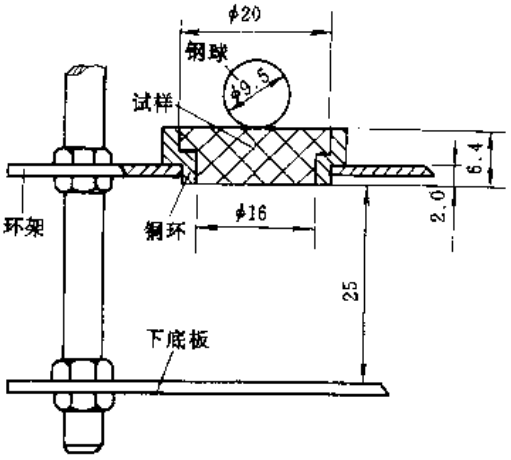


图 18　在 DTA (或 DSC) 曲线上求取 T_0 和 T_P 值的示例

3.2.2.　环球式软化点[74]

图 19 为其试验装置示意图，测定时将树脂熔化在铜环内并使之凝固。将直径 9.5mm，质量 (3.50±0.05) g 的钢球置于树脂之上。然后将该系统置于水浴或甘油浴中，以 5℃/min 速率升温，取钢球刚落到下底板时的温度为软化温度。此法适用于环氧树脂类树脂测试。



单位为 mm

图 19　软化点试验装置示意图

3.2.3.　熔体流动速率[75,76]

热塑性塑料在规定的温度 (θ) 和负荷 (m_{nom}) 下每 10min 流过规定口径模口的质量称为熔体质量流动速率 (MFR)；若是以流过的体积计，则称为熔体体积流动速

率（*MVR*）。测试仪器为挤出式毛细管流变仪类，能自动切割、记录，或自动记录活塞杆移动规定距离需要的时间或者规定时间内的位移。对熔体流动速率小的，常用切段法，但对于流动速率大的，则常用规定时间内测量活塞距离，或规定距离测时间的方法。其结果按式（26）及（27）计算。

$$MFR\ (\theta,\ m_{nom}) = \frac{A \cdot l \cdot \rho \cdot t_r}{t} \tag{26}$$

$$MVR\ (\theta,\ m_{nom}) = \frac{A \cdot t_r \cdot l}{t} \tag{27}$$

式中 MFR ——熔体质量流动速率，g/10min；

MVR ——熔体体积流动速率，cm^3/10min；

A——活塞和料筒横截面积，cm^2；

t_r——参照时间，600s；

t——预定测量的时间或各段测量时间的平均值，s；

l——活塞移动距离的预定值或各段测量距离的平均值，cm；

ρ——熔体在试验温度时的密度，g/cm^3，$\rho=\frac{m}{A \cdot l}$，m 是由称量得到的长度为 l 挤出物的质量，g。

3.2.4. 矩道流动固化性[77]

该项试验的方法是测定试样在矩形流道模腔中的流动长度及试样从受到规定压力开始至失去流动性的流动时间。所表征的是热固性模塑料的流动固化性。图20为试验装置示意图。

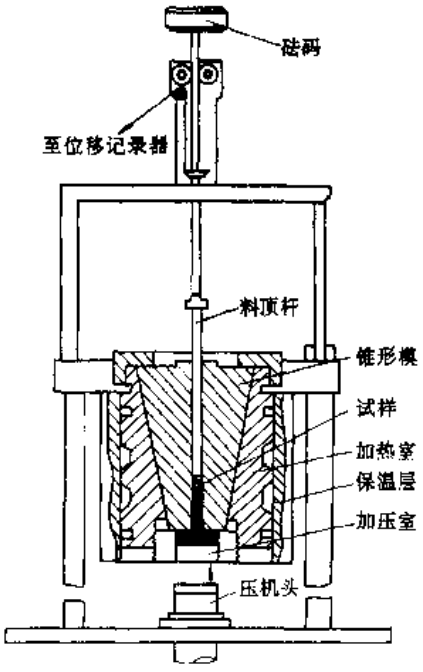


图20 矩道流动固化性试验装置示意图

模具流道为4mm×10mm×172mm的半开模。试样为φ30mm的圆锭，先将其置于加压室中，当模具和压机头温度达到规定值并恒温一定时间后，使压机压力升到规定值，记录试样流动长度随时间变化的曲线。卸压，顶出试样，冷至室温，测定试样矩形部分的长度 l 及从达到规定压力到停止流动的时间 t，按式（28）计算平均流动速率 v（单位mm/s）。

$$v = \frac{l}{t} \tag{28}$$

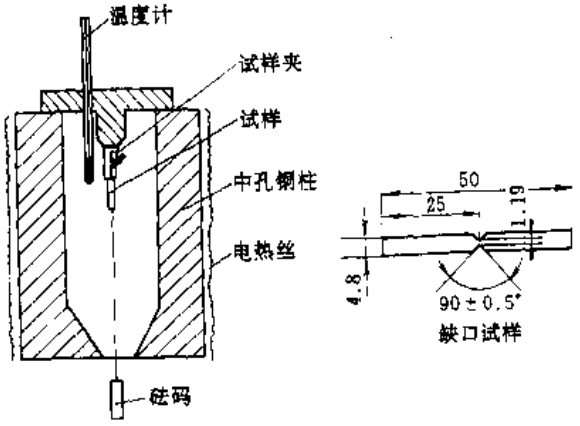
式中 l ——试样矩形部分长度，mm；

t ——到达规定压力至停止流动的时间，s。

有时流动曲线反映熔流、流动和固化三个阶段情况，需分段计算其流动速率。本试验结果可为热固模塑料提供加工参数。试验结果的偏差与温度波动及模具光洁度有关。

3.2.5. 零强时间

零强时间[78]是将挂有砝码的试样保持在树脂熔点以上的一定温度，直到试样断裂所需要的时间。试验方法是将带有相对直角缺口的试样，上端固定，下端加一重物，如图21，放入（250±1）℃的加热炉中，并计时。当样条断裂并落到加热器底部时，再记取时间，该时间间隔即为零强时间。



单位为mm

图21 零强时间测试仪及试样示意图

3.3. 导热性

3.3.1. 护热板法[79]

根据单向稳定导热原理，当试样上下两表面处于不同的稳定温度时，测量通过试样有效传热面积的热流及试样两表面间温差和厚度，即可计算出试样的热导率 λ［单位W/（m·K）］。单平板法以式（29）计算。

$$\lambda = \frac{Q \cdot d}{A \cdot \Delta Z \cdot \Delta t} \tag{29}$$

式中　Q ——稳态时通过试样有效传热面积的热量，J；

Δt ——试样热面和冷面温差，K；

d ——试样厚度，m；

A ——试样有效面积，m^2；

ΔZ ——测量时间间隔，s。

有时也用双平板法，同时测两块试样。该法优点是因有保护热板的存在，通过试样的热量不会向侧向流动。

3.3.2. 热流计法[80]

热流计法是由恒定的高温和低温两个等温表面，通过欲试验的单个试样（AS 法）或一对形状相同、厚度和密度相等的试样（S 法），建立起热流。当达到热平衡时，测量插在两试样之间（S 法）或低温板和单个试样之间（AS 法）热流计产生的电动势。试样的热导率 λ（单位 W/(m·K)），以式（30）计算。

$$\lambda=\frac{G\cdot h\cdot E_T}{\Delta T} \tag{30}$$

式中　G ——仪器校正常数，$W/(m^2\cdot\mu V)$；

h ——试样总厚度，m；

E_T ——热流计产生的平均电动势，μV；

ΔT ——冷热板间平均温差（S 法）或热板表面与接触试样的热流计表面间的温差（AS 法），K。

该方法适用于微孔塑料。

3.4. 其　他

由于塑料具有粘弹性，因而随温度变化，其物理态也发生很大变化。热塑性塑料从粘流态或高弹态向玻璃态的转变发生在极窄的温度范围，该转变点是塑料的一个特征温度，称玻璃化温度（T_g）。该温度是非晶态热塑性塑料使用温度的界限。如在 T_g 以下使材料继续降温，材料会逐渐失去其韧性而脆性渐渐增大。在规定冲击能量作用下，材料将被冲击破裂，此时的温度称作脆化温度。这两个参数对评价塑料的使用范围有一定参考价值。

3.4.1. 玻璃化温度

无定形或半结晶聚合物从粘流态或高弹态向玻璃态转变时，在其较窄温度范围的近似中点的温度称玻璃化温度。它的测试方法很多，凡是在此温度范围内能发生急剧变化的性能，如密度、线胀系数、介电常数、DSC 曲线等都能测出玻璃化温度；热机械分析法[81]是其中之一。它是以一定加热速率加热试样，使之在恒定的小负荷下随温度升高而发生形变，记录形变-温度曲线。当曲线发生急剧变化后终止试验。作曲线的切线，两切线的交点即为玻璃化温度 T_g，如图 22 所示。测试时使用热机械分析仪，温度由 −150℃至 300℃，可自动记录形变-温度曲线。试样为长 6.0mm，直径 4.5mm 的圆柱或相应尺寸的正方柱。试样的含湿量及升温速率对结果有影响，一般须在试验前对试样进行干燥处理。

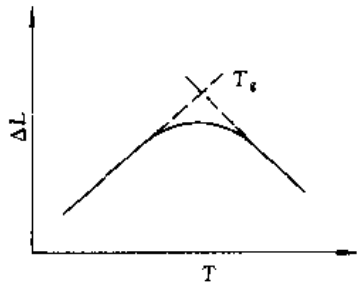


图 22　形变-温度曲线

3.4.2. 脆化温度[82]

在严格控制温度的惰性介质中，以恒定的速度使悬臂试样绕规定半径的顶杆弯曲 90°角，记取试样破坏几率为 50%时的温度，即为冲击脆化温度。试样长（20.00±0.25）mm，宽（2.50±0.05）mm，厚（1.6±0.1）mm。冲击时和冲击后（在 0.5cm 内）速度为（200±20）cm/s。每个温度点测 25 个试样，至少测 4 个温度点，用式（31）计算脆化温度 t_b（单位℃）。

$$t_b=t_h+\Delta t\left(\frac{S}{100}-\frac{1}{2}\right) \tag{31}$$

式中　t_h ——全部试样都发生破坏时的最高温度，℃；

Δt ——相继试验间温度的均匀增量，℃；

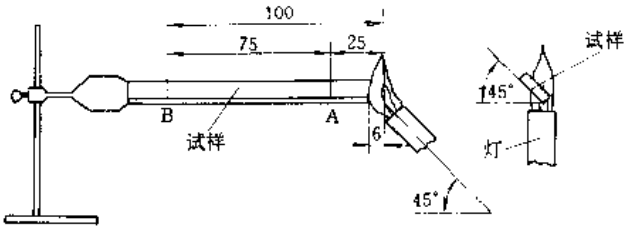
S ——每个温度下试样破坏百分数总和。

4. 燃烧性能测试

塑料材料广泛用于电器绝缘，房屋建筑及车船上，因此其阻燃性能十分重要。为控制其质量，拟定了相对比较其性能的方法，这些结果仅供工程设计选材参考。

4.1. 水平燃烧法[83]

该方法是水平地夹住试样一端，试样自由端则暴露在规定的火焰上，通过测量其线性燃烧速率，评价试样燃烧特性，试验装置如图23所示。推荐的最佳试样尺寸



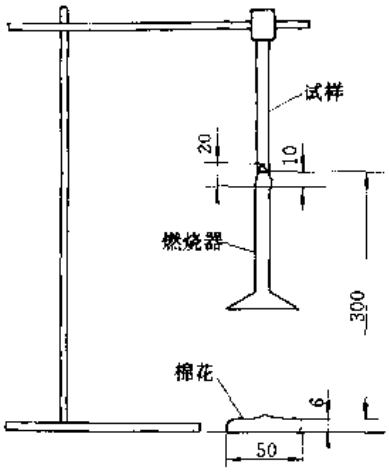
单位为 mm

图 23　水平燃烧法试验装置示意图

为：长（125±5）mm，宽（13.0±0.3）mm，厚（3.0±0.2）mm。当试样不能自撑时，可使用专制的支撑架。一般用本生灯对试样加火焰30s，观察燃烧情况。若燃烧超过A标线而未达B标线，则记取自A始至火焰熄灭的燃烧时间，若燃烧越过B标线，则计算燃烧速率。其结果的表示方法是：若撤火源后，试样无可见火焰或燃烧未燃到A线为FH-1级；若火焰越过A线，而未越过B，为FH-2级；若火焰越过B线，但其燃烧速率低于规定的值，为FH-3级；FH-4级与FH-3级相同，但燃烧速率超过规定值。

4.2. 垂直燃烧法[83]

该试验方法是将试样一端垂直夹住，如图24，下置燃烧器，记录有焰燃烧或/和无焰燃烧的时间。结果以等级报出。FV-0级为每根试样有焰燃烧时间 t_1 小于10s，每组（5根）有焰燃烧时间总和 t_f 小于50s，燃烧未延及夹具，无滴落物引燃脱脂棉；FV-1级为，$t_1 \leqslant 30s$，$t_f \leqslant 250s$，其他同FV-0；FV-2级为滴落物引燃脱脂棉，其他同FV-1。



单位为mm

图24 垂直燃烧试验装置示意图

所得结果与试样形状、放置方向、试样周围环境和点火条件有关。

4.3. 氧指数法[84]

该方法是将一小试样垂直固定于有氧、氮混合气向上流过的透明燃烧筒中，用点火器点燃试样的上端，观察试样继后燃烧情况。把试样连续燃烧的时间或试样烧掉的长度与为这种燃烧所规定的时间或长度进行比较，测出达到规定时间或长度的最低氧浓度值。试验时若超过规定值，便降低氧浓度，若未超过规定值就提高氧浓度。重复试验直至两者氧浓度差小于0.5%时结束试验，由此时较大值计算氧指数。其测试装置示意图如图25所示。当使用非自撑试样时，试样夹改用一种框架结构。试验时，混合气的气源为纯度不低于98%的氧及氮气，是以体积比计算氧指数的，混合气进入燃烧筒的流速应控制在（40±10）mm/s。

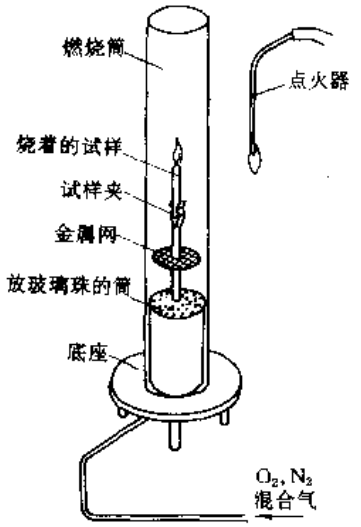


图25 氧指数试验装置示意图

4.4. 炽热棒法[85]

该方法是将试样一端水平地夹住，并使其自由端和电加热到（955±15）℃的硅碳棒接触，达规定时间后，评定试样的燃烧特性。

试样长120～130mm，宽（10±0.2）mm，厚（4±0.2）mm，在每个试样上离自由端95mm处垂直于轴作一标线。试验时，炽热棒与试样自由端接触3min后计时。若引燃后不见火焰，30s后结束试验；若引燃，而燃烧部分在未达标线前熄焰，也结束试验；若引燃后能达标线时，燃到标线结束试验。记录各种情况下的燃烧时间及破坏长度。

4.5. 烟密度法[86]

该方法是置试样于一定容积的试验箱内，在试样因燃烧而产生烟雾的过程中，以平行光穿过烟雾，并测定其透过率的变化，以之计算出在规定的试样面积及光程长度下相应的光密度，其最大值即为烟密度。

试样长和宽均为 $75^{+0.5}_{0}$mm，厚（1±0.2）mm，微孔塑料厚（8±0.5）mm。燃烧可为无焰或有焰。试验时，记录透光率-时间变化曲线，烟密度值 D_m，按式（32）计算。

$$D_m = \frac{V}{L \cdot A}\left(\lg \frac{100}{T_m} + F\right) \tag{32}$$

式中 V ——试验箱容积，cm^3；

L ——试验箱中平行光束的长度，cm；

A ——试样的试验面积，cm^2；

T_m ——最小透过率值或 20min 时透过率值；

F ——扩展器滤光片光密度值。

5. 光学性能测试

有些塑料材料有着很好的光学性能，可制造飞机座舱窗，光学玻璃、光学器件等，了解其光学性能对塑料使用十分重要。一般以透光率、雾度、黄色指数、折射率等表征其光学性能。

5.1. 透光率和雾度[87]

透过物体的光通量和射到物体上的光通量之比为透光率，透过试样而偏离入射光方向的散射光通量与透射光通量之比为雾度。

一般使用积分球式雾度计测量，直接测出入射光通量 T_1，透过光通量 T_2，由此按式（33）和式（34）计算出透光率 T_t 和雾度 H 值。

$$T_t=\frac{T_2}{T_1}\times 100\% \tag{33}$$

$$H=\left(\frac{T_4}{T_2}-\frac{T_3}{T_1}\right)\times 100\% \tag{34}$$

其中 T_3 为仪器的散射光通量；T_4 为仪器和试样散射光通量。试样表面的光洁度、平整度、两面间平行度和试样厚度对结果都有影响。

5.2. 黄色指数[88]

黄色指数是在标准光源下，以氧化镁标准白板作基准，从试样对红、绿、蓝三色光的反射率（或透射率）计算所得的表示黄色深浅的一种量度。试样可为无色透明、半透明和近白色的不透明板、片或薄膜，也可用粉状或颗粒状试样。一般采用能自动记录的分光光度计。

对于透明试样应测定其相对于空气的光谱透射率；对于不透明或半透明试样应测定相对于基准白板或工作白板的光谱反射率；粉状或颗粒状试样需在玻璃容器中用反射法从底面测定。经仪器自动积分，求得试样相对于标准照明体的光谱三刺激值 X，Y，Z，或直读出这些刺激值。黄色指数 YI 按式（35）计算。

$$YI=\frac{100\ (1.28X-1.06Z)}{Y} \tag{35}$$

该方法多用于评价老化时色度的变化。

5.3. 折 射 率[89]

光在真空中的速度与光在透明试样中的速度之比称作折射率。以光的入射角正弦与折射角正弦之比表示。

本试验所用的板状试样长 12mm，宽 6mm，厚 3mm，表面应十分平整且抛光。粉状或粒状试样（透明粒子）应有足够小的线性尺寸，在测量的视场中，每次试验应能大致观察到相等的样品面积，其厚度要比显微镜工作距离小得多。

板状试样的折射率用阿贝折射仪测定，当视场明暗部分分界线和目镜十字线交点刚好重合时，读取材料对钠光 D 线的折射率。粉状及颗粒状试样利用显微镜及贝克线（Becke line）现象测定。试验时将试样连同浸渍液（已知折射率，且其值近于被测物）放在显微镜载片上，观察贝克线移动情况。用不同浸渍液与试样比较，当不出现贝克线时，浸渍液折射率就是试样折射率。

5.4. 白　度

不透明的白色或近白色粉末状树脂或板状试样的表面对规定蓝光漫反射的辐射能与同样条件下，理想的全反射漫射体的辐射能之比称为白度[90]，结果以百分率表示。

试验所用粉末试样应通过 100 目筛网后取样，板状试样为 50mm 见方的试片，色质应均匀，两表面应平整且平行。

用蓝光白度仪进行测量，蓝光特性曲线峰值在 457μm 处，半高宽为 40～60μm，光学几何结构为 45/0。以基准白板校定仪器，仪器可直接读出白度值。

6. 其他物理性能测试

其他物理性能系指密度、透过性和吸水性等。密度是常用的物理量，但某些粉状树脂或模塑料以及微孔塑料粒间或内部含有空隙，因而只能测其表观密度。中国常以相对密度代替，但其定义已不仅是与 4℃水密度的比值，而扩展到可与同温度任何物质密度之比的范围。该量在工程设计上是一重要参数。

塑料中有些材料有极性甚至强极性，极易吸水。吸水后直接影响加工后制件的各类性能，例如，一般吸水后强度随其吸水量的增大而降低，并使电性能明显下降。因此，测定其吸水性十分必要。

另外，塑料薄膜或薄片广泛用于食品、药物或精密元件包封，一般不希望其透氧、透湿或水蒸气。只有了解这些材料的透过性，选材才有依据。上述性能的测试如下。

6.1. 密　度

6.1.1. 表观密度

表观密度[91～93]是指包含了填充空间的粉末、颗粒状树脂或模塑料的密度。微孔材料表观密度（亦称体积密度）是在规定条件下测量的单位体积的质量，所计的体积包括材料中存在的穿透或未穿透的孔穴。

测定粉末状或颗粒状试样时，使用一专用漏斗将 110～120mL 试样放入其中。离其下口 20～30mm 处放一内径（45±5）mm，容积（100±0.5）mL 的金属量筒。

当打开漏斗下口挡板时，试样流入量筒。刮平量筒口试样，称其内容物质量，计算出单位体积的质量即为其表观密度（单位 g/mL）。

试验用硬质微孔材料的试样总面积不少于 100cm²，半硬质或可弯试样体积不少于 100cm³。试样可带表皮也可去掉表皮，但在计算结果中要注明。

6.1.2. 非微孔塑料密度和相对密度[94]

密度是单位体积的质量（单位 g/cm³）；相对密度是在温度 t_1 时试样密度与在温度 t_2 时参比材料密度之比，称为在 t_1 和 t_2 时的相对密度，以符号 $d_{t_2}^{t_1}$ 表示，测定方法如下。

(1) 浸渍法　试验所用试样尺寸应适宜，便于称量，试验时先在空气中称其质量为 m_{SA}（单位 g）；然后以一直径小于 0.125mm 的金属丝将其悬挂并浸入装满浸渍液的烧杯里，称量在浸渍液中的试样质量为 m_{SIL}（单位 g）；试样密度 ρ_s（单位 g/cm³），按式（36）计算。

$$\rho_s = \frac{m_{SA} \cdot \rho_{IL}}{m_{SA} - m_{SIL}} \tag{36}$$

式中　ρ_{IL}——浸渍液密度，g/cm³。

若浸渍液不是蒸馏水，则使用密度瓶测其密度并用式（37）计算 ρ_{IL}。

$$\rho_{IL} = \frac{m_{IL}}{m_W} \cdot \rho_{W_t} \tag{37}$$

式中　m_{IL}——密度瓶内的浸渍液质量，g；

m_W——密度瓶内的蒸馏水质量，g；

ρ_{W_t}——温度 t 时水的密度，g/cm³。

(2) 密度瓶法　试样可为粉、粒、片或切粒料。测定时先称干燥过的空密度瓶，然后装入适量试样（约 1～5g）再称之。注入一定量浸渍液，在真空干燥器中除去气泡，再注满浸渍液，保持恒温，补满浸渍液，连同试样再称重。按式（38）计算试样密度 ρ_s，g/cm³。

$$\rho_s = \frac{m_S \cdot \rho_{IL}}{m_1 - m_2} \tag{38}$$

式中　m_S——试样质量，g；

m_1——充满密度瓶的浸渍液质量，g；

m_2——含有试样时，瓶中浸渍液的质量，g；

ρ_{IL}——浸渍液密度，g/cm³。

(3) 滴定法　该方法的原理是使用两种不同密度的液体，第一种密度低而另一种高；当第一种液体体积固定后（如 100mL），混合液的密度会随第二种液体量的增多而增加，从而可绘出混合液体密度与第二种液体体积的关系曲线。当试样密度与混合液密度相同时，试样可悬浮其中，从而得出试样密度。试验时将 100mL 第一种液体放入量筒，在搅拌下滴入第二种液体，直至试样能浮动而不上下移动 1min 为止，根据滴入量查曲线则可得到试样密度。

(4) 密度梯度管法　该方法是先以规定的方法用轻液及重液配制好密度梯度柱，并将该柱置于恒温槽中。然后将校准的浮标按每 250mm 液柱高度不少于 5 个浮标的原则放入已制备好的密度梯度柱中。所选的浮标与梯度管内的混合液应保证放入的浮标间间距近于相等，可绘制出密度随梯度管高度的关系，且能读出 ±0.0001g/mL 和 ±1mm 的读数。

试样切成适宜尺寸的小片，表面光滑无空心。试验时梯度管置于恒温的水浴中，将试样在混合液的轻液中浸润后沿管壁放下，使试样与管内梯度液达到平衡。以测高仪准确测出试样中心位置，查表得到密度。

6.2. 透过率

6.2.1. 气体透过率[95～99]

在恒定温度和单位压力差下，单位时间内通过试样单位面积的气体体积称作气体透过率。其结果与试样厚度及其厚度均匀性有关。

试验时，用试样将两气室分开，气室 1 中含有一个大气压的试验气体，气室 2 中抽真空，并密封之。通过测压计测量气室 2 中压力，绘出压力随时间增长的曲线，由此计算出气体透过率。

6.2.2. 水蒸气透过系数

薄膜或片材的水蒸气透过系数是在规定的温度和相对湿度（一般为 (90±2)%）下，使试样两侧保持一定的水蒸气压差而测量的[100]。一般先将盛有干燥剂的杯皿放入透湿杯中，再以一定方法将试样固定于透湿杯上且以蜡密封杯的周边。称量已密封的透湿杯后，将其放入已调好温度与湿度的恒温恒湿箱中，经 16h 后放入 (23±2)℃ 干燥器中冷却 30min，称量后再放回恒温恒湿箱。以此循环，直至前后两次质量增量相差不大于 5% 时结束试验。按式（39）计算水蒸气透过系数 P_v。

$$P_v = \frac{\Delta m \cdot d}{A \cdot t \cdot \Delta P} \tag{39}$$

式中　Δm——t 时间内质量增量，g；

d——试样厚度，cm；

A——试样透水蒸气面积，m²；

t——质量增量稳定后，两次间隔时间，h；

ΔP——试样两侧水蒸气压差，Pa。

硬质微孔塑料[101]以烧杯代替透湿杯，试样密封在烧杯口处。其厚度为 3～80mm，暴露面积至少应为 32.0cm²。测量间隔一般为 24h，逐日将测得的结果对时间作图。不计首次测量值，在以后测量中，当连续三个点均落在一条直线上时，试验结束。这种与薄膜测试方法的差别，主要是因为微孔塑料透湿量大。

6.3. 吸水性

6.3.1. 一般塑料[102]

一般塑料吸水性是在规定温度下将试样完全浸入水中，经一定时间，测定其浸水后或再干燥除水后的质量变化，以吸水百分率表示。

试验可在23℃水中或沸水中进行。试验时试样先在(50±2)℃烘箱内干燥24h，再在干燥器中冷至室温，称量其质量 m_1（单位g）。而后放入规定温度的蒸馏水中，浸泡规定时间后擦干，再称之，记作 m_2（单位g）。若试样有可溶物，则再把试样放入(50±2)℃烘箱中干燥24h，然后在干燥器中冷至室温，再称试样质量记作 m_3（单位g）。试样吸水百分率 W_m 按式(40)计算，若有可溶物，按式(41)计算。

$$W_m=\frac{m_2-m_1}{m_1}\times 100 \tag{40}$$

$$W_m=\frac{m_2-m_3}{m_1}\times 100 \tag{41}$$

6.3.2. 硬质微孔塑料[103,104]

硬质微孔塑料是通过测量试样在蒸馏水中浸泡一定时间后，浮力的变化计算吸水率，以表征其吸水性的。

试样长与宽皆为150mm，厚度最大75mm。为使试样浸入水中，用一网笼。试验时，先测试样几何尺寸，并称其未浸水时质量 m_1（单位g）。然后称取网笼浸水后的表观质量 m_2（单位g）。将试样浸在23℃水中96h，再称取网笼与试样的总表观质量 m_3（单位g）。从水中取出试样，测其几何尺寸。按式(42)计算吸水率 W_{AV}。

$$W_{AV}=\frac{m_3+V_1\cdot\rho-(m_1+m_2+V_C\cdot\rho)}{V_0\cdot\rho}\times 100 \tag{42}$$

若发现浸水后有明显非均匀溶胀现象，则按式(43)计算。

$$W_{AV}=\frac{m_3+(V_2-V_3)\rho-(m_1+m_2)}{V_0\cdot\rho}\times 100 \tag{43}$$

式中　ρ ——23℃水的密度，g/cm^3；

V_C ——试样切割面泡孔体积，cm^3；

V_0 ——试样原始体积，cm^3；

V_1 ——试样浸泡后的体积，cm^3；

V_2 ——浸泡后，滴尽网笼与试样水后，重新测定的排开水的体积，cm^3；

V_3 ——空网笼排开水的体积，cm^3。

7. 耐化学品性测试[105,106a~106c]

为了判断塑料材料耐化学品性，多采用将试样暴露于液体化学物质中，并测定由此引起的变化。测试是在规定温度下将其完全浸泡在试液中，经过规定时间，测定浸泡后或浸泡干燥后试样质量、尺寸、外观以及物理性能的变化。

试液一般使用试剂级的试剂，也可使用规定了性能的化工产品。使用的各种试液参见文献[105]。使用量按试样面积计算，一般以8mL/cm^2为基础。试样的尺寸与形状根据试样原有形状和浸泡后欲测的项目而定。浸泡时，试样间以及试样与容器壁不应相互接触。每24h搅拌试液一次。如试验时间超过7d，则每到7d要按规定重新更换试液。浸泡周期终了时，将试样重新移入新配制的室温试液中浸泡15～30min，移出，用对试样无损的试液冲洗并擦干。若需干燥，则干燥后再测相应性能。记录浸泡前后的性能结果，计算浸泡后的性能对浸泡前的性能的百分率，或用试样相应性能随浸泡时间变化的曲线表示。结果也可以相应符号表示：0—性能无变化；F—轻微变化；M—中等变化；L—严重变化。

中国有关标准规定了玻璃纤维增强热固性塑料耐化学品性[107]、塑料管材耐丙酮[108]及耐腐蚀性[109]等的测试方法。

8. 电性能测试

塑料在现代电子技术中应用很广，因其电性能优越，而被广泛地用于绝缘器件，并且范围已从微型固体元件到海底电缆，从小型电容器到大型发电机组。为了选材和控制其质量，已有一整套测量电性能的方法，现分述如下。

8.1. 电阻和电阻率[110~113]

电阻和电阻率以下述各量表征。

绝缘电阻　绝缘电阻是加在试样上的直流电压与流过电极间的传导电流之比（单位Ω）；

体积电阻率　体积电阻率是在试样体积电流方向的直流电场强度与该处电流密度之比（单位：Ω·cm）；

表面电阻率　表面电阻率是沿试样表面电流方向的直流电场强度与单位长度的表面传导电流之比（单位Ω）。

8.1.1. 测试原理

(1) 直接法

a. 电压表-电流表法　其线路原理如图26所示。线路中E是直流电源，V是电压表，A是电流表，而 R_x 是试样电阻，其值按式(44)计算。

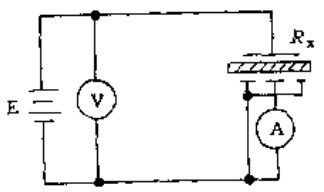


图26　电压表-电流表法线路图

$$R_x=\frac{V}{I_x} \tag{44}$$

式中 R_x——试样电阻值，Ω；

V——电源电压值，V；

I_x——流过试样的电流，A。

该方法仅能测 $10^9\Omega$ 以下的电阻值。

b. 镜式检流计法 其线路图如图 27 所示。线路中，E 是直流电源、R 是保护电阻、N 是分流器，而 G 是检流计。测出的试样电阻 R_x（单位 Ω），按式（45）计算。

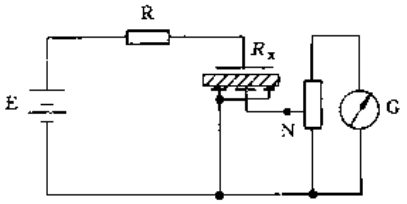


图 27 镜式检流计法线路图

$$R_x=\frac{V\cdot n}{C_g\cdot a} \tag{45}$$

式中 V——试验电压，V；

n——分流比；

a——检流计两次读数的平均值，mm；

C_g——检流计常数，A/mm。

该方法一般可测 $10^{13}\Omega$ 以下的电阻。

c. 高阻计法 此法系将极微弱的直流电流讯号转换成交流讯号然后放大，再将其讯号经相敏检波，用直流指示器指示出电流或电阻。该方法可测到 $10^{19}\Omega$ 的高电阻。

（2）比较法 该法又有检流计法和电桥法；前者是利用回路中无试样时系统电流与有试样时的电流进行比较而测出电阻值。后者利用电桥平衡原理，计算出试样电阻。

检流计法线路图如图 28 所示。测试时，先打开开关 K，测出分流比及检流计偏转值，然后闭合开关 K，再测出一个分流比与检流计偏转值，按式（46）可计算出试样电阻 R_x（单位 Ω）。

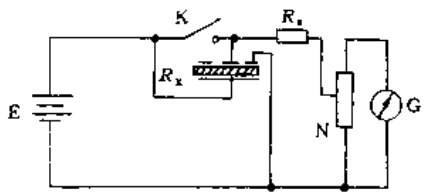


图 28 检流计法线路图

$$R_x=R_s\left(\frac{d_2\cdot n_2}{d_1\cdot n_1}-1\right) \tag{46}$$

式中 R_s——标准电阻，Ω；

d_1，d_2——开关打开与闭合时检流计 G 偏转值，mm；

n_1，n_2——开关 K 打开与闭合时分流器 N 的分流比。

该方法可测出 $10^{12}\Omega$ 以下的电阻值。

电桥法是将试样电阻 R_x 作为一个桥臂，当平衡时，检流计 G 中无电流流过。如图 29。通常 R_n 可调，当平衡时，R_x 按式（47）计算。

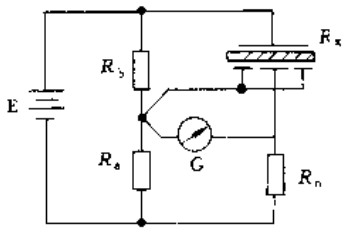


图 29 电桥法测电阻的线路图

R_x—试样绝缘电阻；R_a，R_b，R_n—桥臂电阻；

E 直流电源；G 检流计

$$R_x=\frac{R_b}{R_a}\cdot R_n \tag{47}$$

式中 R_x——试样电阻，Ω；

R_n，R_b 和 R_n——电桥平衡时各桥臂电阻，Ω。

8.1.2. 试样和电极

试样可为板状、管状或棒状。以板状为例，其尺寸为 ϕ50 或 ϕ100mm，也可为方形，厚度一般不大于 4mm。在试样一面的中间置测量电极，其外还有一与之同心的环电极。试样另一面置一个直径超过环外径的圆电极（下电极）。测定体积电阻率时，下电极接电源正极，经过试样，电流流向测试仪器，再回到电源负极。此时，环电极接电源负极并接地。测表面电阻率时，环电极接正极，电流经间隙流向测量电极，再经仪器到电源负极。此时，下电极接负极并接地。测绝缘电阻时，板状试样上预先钻好有锥度的两个孔，将柱塞电极插入，测两电极间电阻。

为使电极与试样接触好，电极都有一定质量，以产生一定接触压力。同时，在试样表面加一层接触电极，所用材料有油粘铝箔、喷镀金属、导电粉末、烧银及导电橡胶等。

8.1.3. 结果和影响因素

上述各方法都可测出不同形状试样的绝缘电阻、体积电阻率及表面电阻率。但不同形状试样的体积电阻率及表面电阻率的计算方法不同，具体计算见文献[110]。

影响结果的因素很多，主要因素一是温度和湿度；二是充电时间，由于塑料材料存在吸收电流，所以读取结果的时间要根据电阻-时间曲线确定，一般规定读数时间为

1min；三是残余电荷，随电阻增高，残余电荷产生的静电影响甚大，只有充分放电才可使结果有可比性。因此在电阻测量中，状态调节十分必要。同时要注意试样表面不得受任何污染，包括手指的污染。

8.2. 介电常数和损耗因数[114]

介电常数是表征塑料材料在交流电场下介质极化的一个参数，是充满塑料材料的电容器电容量与以真空为介质时相同尺寸电容器电容量之比。损耗因数(介质损耗角正切)表示在一个周期内，在交流电场下能量损耗的参数。这两种参数的测试方法繁多，以下为典型方法的概要简述。

8.2.1. 测试原理

(1) 西林电桥法　该法使用高压西林 (Shering) 电桥进行测量。电桥的四个桥臂分别为试样、标准电容、可变电阻以及可变电容与电阻并联构成的第四个桥臂。当电桥达到平衡时，按式 (48)，(49) 和 (50) 分别计算损耗因数 $\tan\delta$、试样电容量 C_x (单位 pF) 及介电常数 ε。

$$\tan\delta=2\pi f\cdot C_4\cdot R_4\cdot 10^{-12} \tag{48}$$

$$C_x=C_0\frac{R_4}{R_3}\left(1+\frac{1}{\tan^2\delta}\right) \tag{49}$$

$$\varepsilon=\frac{C_x}{C_0} \tag{50}$$

式中　f ——电源频率，Hz；

C_4 ——第四个桥臂上的可变电容量，pF；

R_4 ——第四个桥臂上的固定电阻值，Ω；

C_3 ——第二个桥臂上标准电容器电容量，pF；

R_3 ——第三桥臂可变电阻电阻值，Ω；

C_0 ——试样几何电容量，pF。

本方法仅适于工频测量。

(2) 变压器电桥法　该法利用变压器电桥进行测量。第一次不将试样接入电桥，使电桥平衡，测出与试样对称边的电容量为 C_1 (单位 pF)，系统的电导为 G_1 (单位 S，西门子)。第二次将试样接入电桥，使电桥平衡，测出与试样对称边的电容为 C_2 (单位 pF)，系统的电导 G_2 (单位 S)。试样电容量 C_x，介电常数 ε 及损耗因数 $\tan\delta$ 分别按式 (51)、(52) 和 (53) 计算。

$$C_x=C_2-C_1 \tag{51}$$

$$\varepsilon=\frac{C_x}{C_0} \tag{52}$$

$$\tan\delta=\frac{G_2-G_1}{\omega\cdot C_x} \tag{53}$$

式中　C_0 ——试样几何电容，pF；

ω ——选取的角频率。

这种方法适宜几兆赫兹频率以下的测量。

(3) 谐振法　该法常用 Q 表 (品质因数) 进行测量，并使用测微电极。试样一般是 ϕ50mm 的圆片，测微电极也为 ϕ50mm 圆片。在无电极时，选定频率使回路谐振，其谐振电容量为 C' (单位 pF)；接上电极并使两极板间距与试样厚度相同，调谐，回路谐振电容量为 C_1 (单位 pF)，Q 值为 Q_1；电极间插入试样使之接触良好，再调谐，回路谐振电容量为 C_2 (单位 pF)，Q 值为 Q_2。按式 (54)，(55) 与 (56) 计算相应量。

$$C_x=C_1-C_2+C_0 \tag{54}$$

$$\varepsilon=\frac{C_x}{C_0} \tag{55}$$

$$\tan\delta=\frac{C'}{C_x}\cdot\frac{(Q_1-Q_2)}{Q_1\cdot Q_2} \tag{56}$$

式中　C_x ——试样电容量，pF；

C_0 ——试样几何电容，pF。

这种方法试验频率可到几十兆赫兹。

(4) 变电纳法　图 30 是变电纳法测试回路原理图，图 31 为其谐振曲线图。这种谐振回路的谐振曲线的特点是：第一，曲线是对称的，除谐振点外，其他任意一电压值对应两个电容 C_a 与 C_b；第二，谐振曲线形状随回路电导而变化。电导大，曲线平缓，电导小，曲线尖锐。即电导值与谐振曲线中 (C_a-C_b) 的值有关。以此可测出试样电容量，损耗因数等。试验时使用具有柱形线性电容的测微电极，并按式 (57)，(58) 与 (59) 计算 (以平板试样为例)。

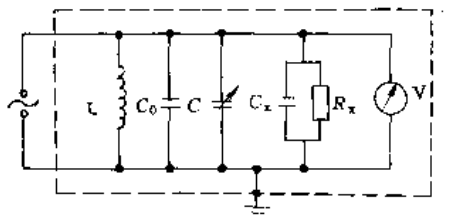


图 30　变电纳法测试回路原理图

L—线路等效电感器；C—调谐电容；C_0—标准电容；

C_x，R_x—试样并联等值电容与电阻；

V—电压表

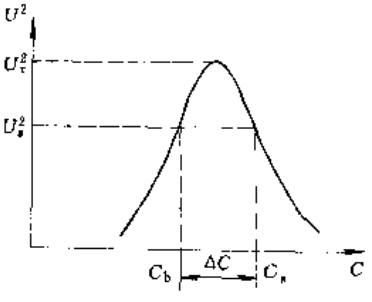


图 31　变电纳法谐振曲线图

U^2—电压的二次方；U_c^2—峰值电压二次方；

U_s^2—半功率点电压二次方；C—电容量

$$C_x = C_1 - C_2 + C_0 \tag{57}$$

$$\varepsilon = \frac{C_x}{C_0} \tag{58}$$

$$\tan\delta = \frac{\Delta C_1 - \Delta C_0}{2C_x} \tag{59}$$

式中 C_1——测微电极间距为试样厚度时，谐振电容量，pF；

C_2——电极间有试样时，谐振电容量，pF；

C_0——试样几何电容，pF；

ΔC_1——有试样两次衰减至谐振峰 0.707 时，微调电容变化量，pF；

ΔC_0——无试样两次衰减至谐振峰 0.707 时，微调电容变化量，pF。

该方法测量损耗因数的精度比 Q 表法高，频率可达 100MHz。

8.2.2. 试样和电极

试样的尺寸与要求和电阻测量时对试样的要求相同，但很多测试方法以使用圆形试样为主，其厚度一般不超过 3mm。

不同方法使用的电极系统不同，西林电桥法及变压器电桥法都使用像电阻率测定时使用的三电极系统。而变 Q 法及变电纳法通常都使用两电极系统，为提高测量精度，往往制成测微电极。但两电极系统，即使是用测微电极，也有边缘电容修正的问题，可见 GB 1019-89 修正公式。

为使各电极能与试样接触好，都在试样表面加一接触电极，其材料与测电阻率时基本一样；只有导电橡胶这种接触电极材料不能用于高频，因导电橡胶的附加损耗将随频率增高，会导致非常大的误差。

8.3. 电气强度[115]

8.3.1. 测试原理

将试样串接在高压回路中，以一定方式升高电压至试样被击穿，计算破坏时单位厚度对应的电压，称之电气强度（单位 MV/m）。线路图如图 32。试验时，为了防止空气击穿，往往将试样连同电极一起放入液态介质，如变压器油和气缸油中。升压方式有连续升压和逐级升压之分。

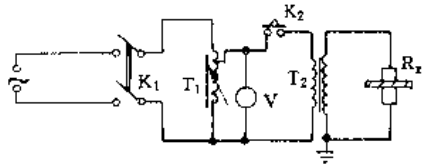


图 32 电气强度试验线路图

K_1 电源开关；K_2 过电流继电器；T_1 调压变压器；T_2—试验变压器；V—电压表；R_x—试样

8.3.2. 试 样

试样可为板状、管状或棒状。棒状试样仅可作沿表面的耐电压试验。层压材料因进行沿层击穿试验，需对试样进行一定机械加工以满足要求。试样尺寸应满足相关标准要求。

8.3.3. 电 极

板状或薄膜试样一般采用黄铜或不锈钢制的对等电极，ϕ25mm，高 25mm；有时也用非等电极，上电极与对等电极相同，下电极 ϕ75mm，高 25mm。

对于管状试样，如为软管，内电极用金属棒或金属粉，外电极用油粘铝箔；如为硬管，内外都用油粘铝箔电极。

层压材料的沿层击穿，使用针对板电极并将针电极插入试样上预先打好的孔中。该孔位于试样厚度与宽度的几何中心，其深度保证试样有效试验厚度为（10±0.2）mm。进行沿面沿层试验时，需使用板对板电极，也可使用锥销电极。

8.3.4. 结果表示和影响因素

在耐电压试验中，连续升压到预定值，保持规定时间试样不被电击穿，该电压即为其耐电压值。若采用逐级升压的方法，到一定电压等级，恒定一定时间，如未击穿，则再升一个电压等级，保持一定时间；若到某个等级发生击穿，则将前一个电压等级作为耐电压值。

无论以何种形式升压，都以击穿电压值与电极面积内试样平均厚度之比作为电气强度的结果，其单位是 MV/m。

在电气强度试验中，电极的边缘倒角、浸入介质的电性能、试样的厚度和升压方式与速率对结果都有显著的影响，试验时应严格遵循相关标准的规定。

8.4. 相比漏电起痕指数[116]

8.4.1. 测试原理

当将电压施加在试样上的两个铂电极间时，以规定的体积与间隔将电解液滴在两电极之间，记录滴上 50 滴而未形成漏电痕迹的最高电压值，此值称作相比漏电起痕指数（*CTI*），单位 V。测试线路图如图 33 所示，电极与试样的配置如图 34。

试验时，将电极装于试样上后，将电压调到一选定值，按（30±5）s 的时间间隔将液滴滴于试样上。若滴完 50 滴，试样未破坏，则再提高 25V 或 25V 倍数的电压，再重新试验。若试样破坏，则降低电压，直到获得滴

50 滴液滴试样不发生破坏的最高电压，记作 CTI（单位 V）。

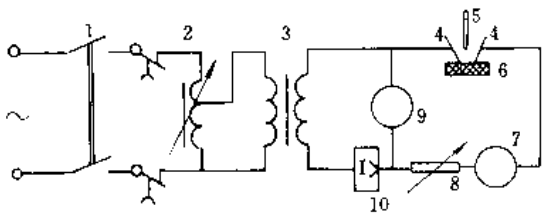


图 33　相比漏电起痕指数试验线路图

1　开关；2—调压器；3—变压器，供 100～600V 电压；4—电极；5—滴液针；6—试样；7—电流表；8—可调电阻；9—电压表；10—延时过流继电器

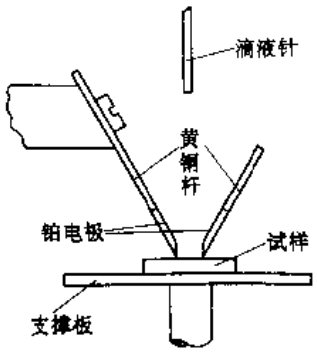


图 34　相比漏电起痕指数测试的试样与电极配置图

8.4.2.　试样、电极和滴液

试样为板状，长 15mm，宽 15mm，厚 3mm，表面应清洁，无外来杂质。铂电极截面宽 2mm，长 5mm，一端边缘切成 30°角，共需两支。安装时两电极正面相对，相距（4.0±0.1）mm，两电极轴线之间的夹角为 60°。

滴液有两种：A 滴液为 100mL 蒸馏水中含 0.1g 氯化铵；B 滴液为 100mL 蒸馏水中含 0.1g 氯化铵及 0.5g 烷基萘磺酸钠。液滴大小为 20$^{-1}_{3}$mm^3。

该试验的目的是模拟并测试绝缘体表面被污染后耐电压的能力。其结果与液滴种类及大小有关，故结果必须注明使用何种滴液。

8.5.　耐电弧性[117]

8.5.1.　测试原理

塑料材料表面经受高压小电流电弧的作用时，试样表面会形成导电通路，记取起始试验至试样被破坏需要的时间（单位 s）为测试结果。

8.5.2.　试样、电极和方法要点

一般采用平板试样，长与宽皆为 100mm，或直径为 100mm 的圆盘，厚度 3～4mm。电极是由一对 ϕ2.5mm 的钨棒制成，其尖端角为 30°；两电极装在绝缘架上，各自与试样平面成 35°角，两电极间成 110°角。

试验时，在两电极间加上工频高压小电流，并使其产生电弧。起初是间歇电弧，以后间歇时间逐渐缩短，然后成为连续电弧，且电流逐渐加大。试样在逐渐苛刻的电弧条件下被破坏。记取试样遭到破坏所需的时间（单位 s）。

8.5.3.　试样破坏的判断

无论发生下述任一情况，都视作试样已经破坏，试验即刻停止。

（1）试样变炽热，此时能导电，当电弧消失冷却后，又恢复绝缘。

（2）发生燃烧盖生电弧，不形成可见的导电通路。

（3）可见到电极间形成的细铁丝状导电线迹，电弧声音明显变化，而后电弧消失。

（4）试样表面发生炭化。

此外，还有不少研究是为了提高电性能测量精度的，例如，在电阻率测量中电流波动的影响[118]、负值的出现[119]及清洗污物溶剂的影响[120]；在介质损耗测量时负值出现的原因[121]与改进方法[122]等，也有文献提出粉末材料介电常数测定方法[123]。

9.　老化性能和其他性能测试

塑料在使用、贮存和加工过程中，由于受某些因素，如光、热、水分、机械应力和生物等的影响，引起化学结构破坏，使原有的优良性能丧失，这种现象称为老化。为了提高塑料材料的稳定性，或评价其稳定性、使用期和贮存期，曾提出很多评价方法。现将常用者略述如下。

9.1.　各种条件下的老化方法

9.1.1.　热空气暴露[124]

该方法是将塑料试样暴露于受控的热空气中，使之经受热和空气中氧的作用，然后测定老化试验前后性能的变化。试样的形状与尺寸，根据欲评定的性能而定。主要的试验设备是热老化烘箱。箱内装有安放试样的旋转架，旋转方式可为单轴式或双轴式。其通风速率为 1.0 m/s或 0.5m/s，空气置换率每分钟一次以上或每小时 1～10次。温度可调范围 40～200℃。

试验时，使烘箱达到预定的温度。将试样一端裹以铝箔或盖以盖片，用金属夹夹住，悬挂在安放试样的旋转架上。试样间彼此相距 30mm 以上，当烘箱恢复到预定温度时开始计时，直至达到预定时间为止。

评价塑料的老化性能时，一般选择对材料最适宜或较敏感的性能。这些性能如下：

(1) 局部粉化、龟裂、斑点、起泡、变形等外观性能。

(2) 质量损失或增加。

(3) 通过诸如拉伸试验、弯曲试验或其他力学性能试验，观察其性能变化。

(4) 变色、退色、透明性降低。

(5) 电气强度、绝缘电阻、介电常数等电性能降低。

试验结果应报出试样老化试验前后各自的性能值、变化百分率或保留率。

9.1.2. 受热时间-温度极限[125]

塑料于确定的时间内，在选定的性能值达到预定临界值时，所能经受的最高温度称为时间-温度极限。

测定时，在选定的温度下，把所选性能(如力学性能、光学性能或电性能)的数值变化看作是时间的函数。测定性能随时间的变化，使试验继续到该性能达到或稍小于相应的临界值为止。一般至少选取三个温度，在每个温度下分别进行试验。以临界时间的对数 lgτ 对相应温度之倒数$\frac{1}{T}$作图，求取最佳拟合直线——阿累尼乌斯(Arrhenius)图线。该图线与选定的时间极限(一般为20000h)的交点所对应的温度即为所求的温度极限。

所用设备为有强制通风的热老化箱及测相关性能的仪器与设备。试验开始，先测相关性能的初始值，然后按规定的周期依时从热老化箱中取出试样，测试有关性能。继续试验，直至所选的性能达到或稍小于相应的临界值为止。

试验结果以下述方式处理，一是做出每个温度下的性能-时间曲线，求出各温度下的临界时间。二是由各温度下的临界时间的对数 lgτ 对相应温度(热力学温度)的倒数$\frac{1}{T}$作图，得到最佳拟合直线，再由规定的极限时间求出极限温度。

9.1.3. 恒定湿热条件[126]

该试验是测试塑料经受湿热作用前后的性能和/或外观变化，以评价塑料的耐湿热性能。

测试使用的仪器主要是湿热箱及有关性能的测试设备。湿热箱温度为40～70℃，相对湿度为80%～95%，可调。箱内空气应流通，各点风速≤1m/s。试验温度一般为(40±2)℃，相对湿度为(93$^{+2}_{-3}$)%。

试验时，按塑料的预定用途确定试验周期，也可预定某性能的终止值，并以此为依据选取试验周期，周期数一般不少于5个。试验用水为蒸馏水或去离子水。试样的形状和尺寸要与所测性能的要求相一致，试验前均应进行状态调节。暴露试验后，将试样放在(23±2)℃的密闭容器中处理4h，而后进行性能测定。测定项目常为试样的质量、尺寸、外观以及选定性能的变化和相对变化率，用之评价湿热效应。软质微孔塑料的湿热老化测定可参见ISO 2440—83。

9.1.4. 天候老化[127,128]

该试验是将试样放在规定的曝晒场地，经过一定的曝晒阶段后，测定试样的性能变化。曝晒朝向一般是使试样曝晒面与地平面呈45°角，且朝向赤道。为使试样获得最大年辐射量，试样平面与水平面的夹角应该恰好等于场地的地理纬度。曝晒场地应设在远离树木和建筑物的开阔地，并将试样放在专门制造的试验架上。曝晒周期可为1，4，16，26周或1，1.5，2，3，4或6年。辐射能可用蓝色羊毛织物标准1～7来测定，或用仪器测量出一个周期内接收的总能量。同时记录气温、相对湿度、降雨量、风力和风向、大气污染和气候分类(详见文献[127]附录B)等。试验结果应报出原始性能、曝晒后的性能及其变化率。

9.1.5. 试验室光源老化[129,130]

该试验是将受试的试样和测定光剂量的装置一起暴露于试验室光源中，测定试样相关性能的变化。或用已知耐光性材料进行对比试验，以确定不同批次试样的质量等级是否与已知可接受的对照物一致。

试验室使用的光源有三种：一是氙弧灯，其辐射范围从低于270nm的紫外区通过可见光谱区一直到红外区内。二是封闭碳弧灯，该灯光源由两个纯碳棒电极间形成的弧光构成。第三种是敞开火焰的碳弧灯，光源由两个注芯型镀铜电极间大气中形成的电弧构成。试验箱内装有上述光源，并有多个试样夹总装在一个圆柱形架子上。箱内还设有排气装置，以从箱内排出灯光产生的臭氧。用黑板温度计指示试验温度。此外，还附有喷水装置及测量辐射剂量的仪器。

试验时，按规定将试样安放在试样夹上，不使试样受任何方式的力。同时装上用以比较的标准件，如染蓝的羊毛标准件，以测光剂量，或装上测量光剂量的仪器。经过预定周期暴露后，测定试样性能，并与原始性能进行比较。一般进行颜色、外观、力学或规定性能的测定。颜色是以对比色标目测；外观则指观察透明性、光泽性、银纹、龟裂、麻点、孔眼、疏松状态、脱层和翘曲等变化，同时观察所出现的容易擦除的物质或渗析物。

9.2. 环境应力开裂[131]

若塑料材料在低于其屈服点下受到应力或应变作用，经过相当长的时间后，应力开裂便可能发生，这种应力可能来自材料内部或外部或者内外兼有。若将材料暴露于化学介质中，同时受到与暴露于常态下的相同应力或应变的作用，会使破坏的时间大大缩短。人为地制造一

定环境使材料发生开裂，称之为环境应力开裂，典型试验方法如下。

9.2.1. 弯曲试条法[132]

该方法是将能表征试样性能的一个面夹紧在固定半径的型条上，放入试验环境中。因存在弯曲应变，所以可能产生银纹，并常常逐渐发展成可见的裂纹。试验时，可使用一系列半径递减的型架，使被测试样外表面应力逐渐增加；在经过规定的时间后，目测试样，松开夹具，并用力学或其他试验进行评价。

9.2.2. 球压痕或针压痕法[133]

该方法是将钢球或针压入处于试验环境的试样上，因产生恒定应变，使试样在一段时间后产生微细裂纹，并逐渐发展成可见裂纹。为缩短试验时间，可通过其后的力学试验来加速这种破坏。若试样不能用力学试验评定，则可直接观察球或针周围的裂纹。另外一种方法是在试样上钻一个规定直径的孔，把一个超过孔直径尺寸的钢球或针放入孔内，并使试样与规定的化学介质接触。使用直径逐渐增大的球或针重复上述操作，经过规定时间后，观察破坏情况；或者通过测定试样拉伸或弯曲性能确定相互作用的效应，并与一组暴露于空气中的试样进行对比试验。

9.2.3. 恒定拉伸应力法[134]

在用此方法进行试验时，使试样经受一低于屈服应力的恒定拉力，同时将其置于选定温度的环境中，记录试样断裂时的时间和应力，或二者之一。根据断裂时间不同，用下列方法之一测定试样的环境应力开裂。

方法 A　用断裂时间对拉伸应力作图，并用内插法求出 100h 时引起断裂的拉伸应力。

方法 B　当断裂时间超过 100h 时，测定在规定拉伸应力下的断裂时间。

方法 C　测定拉伸应力对断裂时间曲线，直测到预定时间对应的应力为止。

参考文献

[1] GB 2918-82(88).
[2] ISO 291—77.
[3] ISO 293—86.
[4] ISO 294—75.
[5] ISO 3167—93.
[6] ISO 295—91.
[7] ISO 2818—80.
[8] ISO 1872/2—89.
[9] ISO 1873/2—89.
[10] ISO 1874/2—89.
[11] ISO 4613/2—89.
[12] ISO 7391/2—86.
[13] ISO 527/2—93.
[14] Tielking, T. J., *Polymer Testing*, **12**, 207(1993).
[15] Porubská, M. et al., *Polymer Testing*, **11**, 289(1992).
[16] ISO 1184—83.
[17] ISO 1798—83.
[18a] ISO 1926—79.
[18b] Ferry, J. D., "Viscoelastic Properties of Polymer", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1970.
[18c] Schmitz, J. V., "Testing of Polymers", vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965.
[18d] Nielsen, L. E., "Mechanical Properties of Polymer and Composites", vol. 1, 2, Marcel Dekker, Inc., New York, 1974.
[18e] Tay, A. O. et al., *Polymer Testing*, **8**, 231(1988).
[19] ISO 178—93.
[20] ISO 1209/2—90.
[21] ISO 1209/1—90.
[22] Aurelio Savadori, *Polymer Testing*, **5**, 209(1985).
[23] ISO 179—93.
[24] ISO 180—93.
[25] ISO 6603/1—85.
[26] ISO 7765/1—88.
[27] ISO 6603/2—89.
[28a] Rogers, M. G. et al., *Polymer Testing*, **11**, 13(1992).
[28b] Bevan, L. et al., *Polymer Testing*, **5**, 3(1985).
[28c] Horsley, R. A., *Appl. Polym. Symp.*, **17**, 117(1971).
[28d] Matuso, M. et al., *Polym. Eng. Sci.*, **10**, 253(1970).
[28e] Merle, G. et al., *Polymer Testing*, **5**, 37(1985).
[28f] 韩艳春等，塑料工业，**5**，48(1994)。
[28g] Bell, J. P. et al., *Polymer Testing*, **5**, 99(1985).
[29] ISO 604—93.
[30] ISO 8515—91.
[31] GB 8813—88。
[32] Warhurst, D. M. et al., *Polymer Testing*, **6**, 463(1986).
[33] Clamroth, R., Kempermann, T., *Polymer Testing*, **6**, 3(1986).
[34] ISO 6383/1—83.
[35] ISO 6383/2—83.
[36] GB 10808—89。
[37] ASTM D 732—84.
[38] GB 10007—88。
[39] ISO 4585—89.
[40] GB 1450.1—83。
[41a] GB 1450.2—83。
[41b] Crawford, R. J. et al., *Polymer Testing*, **5**, 113(1985).
[41c] Bassi, A. C. et al., *Polymer Testing*, **7**, 165(1987).
[42] ISO 868—85.
[43] Bassi, A. C. et al., *Polymer Testing*, **7**, 165(1987).
[44] ISO 2039/1—87.

[45] ISO 2039/2—87.
[46] GB 3854—83。
[47] GB 10807—89。
[48a] Lopez, J., *Polymer Testing*, **12**, 437(1993).
[48b] Sancartar, E. et al., *Polymer Testing*, **7**, 39(1987).
[48c] Genevauk, I. M. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 143(1992).
[49] ISO 899—81.
[50] ISO 6602—85.
[51] Sancaktor, E., *Polymer Testing*, **7**, 39(1987).
[52] ISO 7850—86.
[53] GB 5478—85。
[54] ISO 9352—89.
[55] GB 3960—83(88).
[56] ISO 8295—86.
[57] Gill, P. S. et al., *Polymer Testing*, **4**, 131(1984).
[58] Wetton, R. E., *Polymer Testing*, **4**, 117(1984).
[59] ISO 537—89.
[60] T. 穆拉亚马著，谌福特译，《聚合物材料的动态力学分析》，44页，轻工业出版社，北京，1988年。
[61] ISO 6721—83.
[62] GB 12027—89。
[63] Régnier, G. et al., *Polymer Testing*, **12**, 383(1993).
[64] GB 8811—88。
[65] ISO 75—87.
[66] ISO 306—87.
[67] Bastida, S. et al., *Polymer Testing*, **12**, 195(1993).
[68] GB 1035—70。
[69] DIN 53452—87.
[70] ISO 3521—76.
[71a] ASTM D 1457—90.
[71b] 金日光，《高聚物流变学及其在加工中应用》，化学工业出版社，北京，1986年。
[72] ISO 3146—85.
[73] ISO 1218—75.
[74] GB 11998—89。
[75] ISO 1133—91.
[76] Meissner, J., *Polymer Testing*, **3**, 291(1983).
[77] GB 5472—85。
[78] ASTM D 1430—89.
[79] GB 3399—82(88)。
[80] ISO 2581—75.
[81] GB 11998—89。
[82] GB 5470—85。
[83] ISO 1210—92.
[84] ISO 4589—84.
[85] ISO 181—81.
[86] GB 8323—87。
[87] GB 2410—80(88)。
[88] GB 2409—80(88)。
[89] ISO 489—83.
[90] GB 2913—82(88)。
[91] ISO 60—77.
[92] ISO 61—76.
[93] ISO 845—88.
[94] ISO 1183—87.
[95] ISO 2556—77.
[96] Zobell, M. G. R., *Polymer Testing*, **5**, 153(1985).
[97] Rodrigo Correa, C., Klein, A., *Polymer Testing*, **9**, 271(1990).
[98] Tadlaoui, N. et al., *Polymer Testing*, **12**, 195(1993).
[99] Johnson, R. H., Cawood, M. J., *Polymer Testing*, **8**, 3(1989).
[100] GB 1037—87。
[101] ISO 1663—81.
[102] GB 1034—86。
[103] GB 8810—88。
[104] ISO 2896—87.
[105] GB 11547—89。
[106a] ISO 175—81.
[106b] 朱焰男等译，《塑料实用性能试验手册》，上海科学技术文献出版社，上海，1988年。
[106c] Savadori, A. et al., *Polymer Testing*, **7**, 59(1987).
[107] GB 3857—87。
[108] GB 9648—88。
[109] GB 4218—84。
[110] GB 1410—89。
[111] Georgior Leonidopoulos, *Polymer Testing*, **8**, 19(1989).
[112] Blythe, A. R., *Polymer Testing*, **4**, 195(1984).
[113] Georgior Leonidopoulos, *Polymer Testing*, **10**, 69(1991).
[114] GB 1409—88。
[115] GB 1408—89。
[116] GB 4207—84。
[117] GB 1411—78。
[118] 刘大钟，绝缘材料通讯，**6**，22(1982)。
[119] 刘耀南等，绝缘材料通讯，**1**，1(1981)。
[120] Fouracre, R. A. et al., *Polymer Testing*, **2**, 85(1987).
[121] 刘耀南等，绝缘材料通讯，**5～6**，79(1980)。
[122] 陈勤瑞等，绝缘材料通讯，**4**，34(1989)。
[123] 张冶文等，绝缘材料通讯，**2**，28(1989)。
[124] GB 7141—92。
[125] GB 7142—86。
[126] GB 12000—89。
[127] ISO 4607—78.
[128] GB 3681—83。
[129] ISO 4892—81.
[130] GB 9344—88。
[131] Vollrath, L., *Polymer Testing*, **11**, 83(1992).
[132] ISO 4599—86.
[133] ISO 4600—92.

[134] ISO 6252—92.

基本参考文献

1. 晨光化工厂编著,《塑料测试》,燃料化学工业出版社,北京,1973年。
2. Schmitz, J. V. et al., "Testing of Polymers", vol. 1, John Wiley & Sons. Inc., New York, 1965.
3. 神原周等,"高分子材料試験法 I",共立出版株式会社,東京,1958.
4. Shah, V. et al., "Handbook of Plastics Testing Technology", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984.

suliao huishou

塑料回收 Plastics Recycling

宫晓昳 广东工业大学材料科学与工程系

1. 综述 …… 317
1.1. 定义 …… 317
1.2. 沿革 …… 318
2. 收集与分离 …… 319
2.1. 收集 …… 319
2.2. 废旧塑料与其他固体废料分离 …… 319
2.3. 树脂分类 …… 320
3. 一级与二级回收 …… 320
3.1. 聚烯烃 …… 320
3.2. 混杂废旧塑料 …… 321
3.3. 其他废塑料 …… 321
4. 三级回收 …… 321
4.1. 热裂解 …… 321
4.2. 化学分解 …… 322
5. 四级回收 …… 323
5.1. 聚氨酯 …… 323
5.2. 混杂废旧塑料 …… 323
5.3. 聚氯乙烯 …… 323
参考文献 …… 324
基本参考文献 …… 324

塑料英文缩写与中英文全称对照

ABS	acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物
APP	atactic polypropylene 无规聚丙烯
HDPE	high density polyethylene 高密度聚乙烯
LDPE	low density polyethylene 低密度聚乙烯
PE	polyethylene 聚乙烯
PET	poly (ethylene terephthalate) 聚对苯二甲酸乙二醇酯
PMMA	poly (methyl methacrylate) 聚甲基丙烯酸甲酯
PP	polypropylene 聚丙烯
PS	polystyrene 聚苯乙烯
PVC	polyvinyl chloride 聚氯乙烯

1. 综 述

1.1. 定 义

塑料回收是指对废弃的塑料进行收集、分离、加工，以期再度利用的过程，也是通过行政措施和技术手段把无用的甚至有害的废旧塑料转变成可供利用的资源的活动。

废旧塑料是固体废料的一部分，就重量而论占固体废料的7%～9%，就体积而论占固体废料的15%～20%。废旧塑料分为工业废料、生活垃圾和废弃生产资料三部分。工业废料是在树脂合成和塑料加工等生产过程中产生的边角料、清洗料、残次品等；生活垃圾是经过消费者使用的塑料制品，包括食品及日用品包装，如饮料瓶和包装用泡沫塑料、家用硬质塑料容器、塑料鞋、塑料玩具、塑料装饰物等；废弃生产资料中的废旧塑料包括报废汽车上的塑料零部件，废旧通讯设施及机电设备中的塑料零部件，废旧农用地膜、渔具，报废计算机外壳，建筑物废墟里的塑料材料等。

塑料回收方式分为四级：

一级回收即通过一般塑料加工方法把废旧塑料转变为性能与新树脂制品性能相当的塑料制品；

二级回收即通过某种加工方法把废旧塑料转变为性能要求比对原制品低的塑料制品，也称降级使用；

三级回收是以废旧塑料为原料制取聚合单体或液体

燃料的过程；

四级回收是通过焚烧获取能量的废旧塑料处理过程。

1.2. 沿 革

塑料回收的历史几乎与塑料工业历史同步，它起始于对工业废料的一级回收。塑料工业发展之初，人们就认识到边角料和不合格品经过破碎并与新树脂掺混后，可以制得合格产品。随着塑料工业的发展，更为复杂的生产过程产生更多的废料，如树脂合成过程、专用料的配制过程、制品成型过程、机械加工过程等。于是回收量增加，回收技术逐步改进。第二次世界大战后于1946年，出现了专门从事塑料回收的企业[1]。这是因为某些塑料厂的工业废料大幅度增加，无法通过与新树脂掺混制造产品的方式自身消耗掉，便卖给独立的塑料回收企业或中间商。只有当买家成为卖家在产品市场上的竞争对手或具有这种潜在危险时，该工业废料才做掩埋或焚烧处理。60年代由于树脂价格降低，塑料回收利润减少，更多的工业废料被掩埋或焚烧。

积极而有组织的工业规模的塑料回收，而不是单纯地内部消化工业废料，是60年代末的事。以世界最大生产国美国为例，到1969年，塑料产量达到8300kt[2]。塑料包装发展迅速，从而产生大量生活垃圾，1970年一年产生废旧塑料总量约1800kt。与此同时，树脂价格开始回升，接着石油禁运和欧佩克原油价格上涨而导致塑料原料短缺。上述因素综合作用，促成了70年代塑料回收工业的蓬勃发展。这一时期塑料回收的研究成果、技术发明和工业实践，奠定了今天塑料回收工业的基础。

(1) 70年代 70年代初期及中期，对通用塑料、工程塑料和热固性塑料均做过成功的一级回收。聚苯乙烯水杯的制造商在给用户送货时带回用过的水杯，经清洗、破碎后以1/3的比例掺入新树脂，再注塑成水杯。由于工厂位于纽约市区，用户相对集中，便于收集旧水杯，同时有廉价劳动力可供雇用，使水杯清洗费用降低，因此这一回收切实可行[3]。与此同时，贝尔实验室开发了回收ABS电话机壳的技术，流程包括传送带分类、锤式粉碎、气流分选、筛分、磁力分选、浮选纯化、细磨、二次筛分、造粒等工序，所得再生树脂的主要性能指标与新树脂一致[4]。1975年，美国通用电器公司将脲醛树脂的日光灯座成型时产生的边角料研磨成粉，然后将10%的这种细粉填充到新的脲醛树脂中。结果表明，只要细粉粒径合适，制得的日光灯插座性能不受影响[5]。这种通过研磨回收热固性塑料的技术至今为工业界广泛采用。

PET饮料瓶的二级回收兴起于70年代末，再生产品有纤维、薄膜以及模塑制品。据估算，1980年大约有5000t PET废饮料瓶得到回收，其中90%用于制造纤维棉，其他用于片基材料[6]。同一时期对聚烯烃的回收规模相对较小。曾将用过的HDPE奶瓶粉碎、清洗、干燥后，用于生产农用水槽。这种回收最终因制得的农用水槽不合标准而中断。

联合碳化物公司在1973年尝试开发三级回收技术[7]。研究了聚烯烃和聚氯乙烯废料的热裂解过程，分析出裂解产物的组成，包括蜡、油、苯乙烯、氯化氢等，也研究了混杂废旧塑料的热裂解。日本在稍后对聚乙烯和聚苯乙烯做了与联合碳化物公司类似的研究[7]。联邦德国从1973年开始研究开发混杂废旧塑料的三级回收技术[8,9]。经过10年时间，将实验室研究成果扩大为中试，继而又转化为年处理量5000～9000t的工业化规模。所用原料为生活垃圾，其中聚烯烃占67.6%，聚氯乙烯1.7%，聚苯乙烯1.0%，其余为纸、金属和砂。裂解温度为717℃，主要产品为甲烷、乙烯、苯、甲苯和炭黑。废旧PMMA和聚四氟乙烯热裂解为单体的技术开发始于1974年，利用熔融金属做传热介质，产物纯度达99%[10,11]。这一时期关于从废旧聚氨酯泡沫塑料制取多元醇的技术获得了专利[12]。化学分解废旧PET以获取PET单体和多元醇的一系列工艺也在这一时期开发出来[6,13]。Freeman公司自1977年开始研究开发废PET三级回收技术，它包括PET片基脱银，用热的多元醇溶解，再与多异氰酸酯反应，生成多异氰酸酯封端的预聚物，以该预聚物制备聚氨酯软泡沫，可获得优异的力学性能[14]。Freeman公司关于从PET废料再生多元醇的专利技术沿用至今。

对混杂废旧塑料的分离也有许多研究。例如研制一种滚筒式静电分离器，用以分离聚乙烯薄膜和聚苯乙烯泡沫，以及分离纸和塑料。还研制出一种淘选塔，以水为分离介质。另外设计了较为复杂的沉浮分离系统，能对5种废旧塑料的混合物即HDPE、LDPE、PP、PS和PVC的混合物施行有效分离。回收PVC旧电缆外套采取将电缆剁碎，从而使铜芯与PVC外套分离的方式，但电缆外套中不可避免地混有铜屑，利用振动液-固床可减少铜屑，但分离效果不够理想，研究至今仍在继续。

(2) 80年代及90年代初期 80年代以来，发展中国家的塑料回收由于塑料工业的迅速发展而形成并发展起来。它除了具有发达国家塑料回收业创始阶段的所有特征外，还有劳动密集、发展快、有经验可供借鉴等特点。中国在1979至1982三年时间内仅用于电视机包装的聚苯乙烯泡沫塑料就达7400t，并通过投资少效果好的溶解制漆的回收方法加以利用[15～17]。该法只需选择恰当的溶剂，将经过纯化的泡沫废料溶解为透明胶液即母液，再加入一般油漆用的颜料，便可制成胶漆。如在母液内加入乳化剂，再加入所需颜料和填料，便可制得乳化涂料。废旧塑料二级回收方式在中国受到特别的重视。80年代初开始，以乡镇及个体企业为主的塑料回收专业厂收购工业废料和生活垃圾中的废旧塑料，经手工分类、清洗、机

械破碎、熔融造粒后，加入部分新树脂或以 100%再生树脂制成农具、鞋类、包装袋三大类产品。1991 年，全国废旧塑料回收量约 300kt，回收率接近 20%，其中大部分为二级回收所为。中国科学院广州化学研究所自 1989 年开始着手废旧塑料二级回收技术的研究与开发工作，于 1993 年完成一项国家"八五"攻关项目，在塑料老化规律、新旧树脂共混工艺配方、混杂废旧塑料加工及再生制品性能等方面取得了可喜的研究成果[18]。

80 年代后期至 90 年代初期，在世界范围内，由于环境保护主义者、固体废料处理专业人员以及政府三方的共同努力，塑料回收的研究开发及工业生产焕发了新的活力，回收工业也由于塑料加工技术的发展和塑料零部件本身价值的提高而更加有利可图。今天的塑料回收业与奠基阶段的 70 年代相比，工业技术日臻完善，行政措施更为有力，公众的环保意识也大大加强。

2. 收集与分离

2.1. 收　集

塑料回收的第一个步骤是收集废旧塑料。组织良好、安排合理的收集活动不仅有利于顺利实施废旧塑料的加工成型，提高再生产品的质量，而且还能降低回收成本。据报道，在居住区道路两旁摆放专供弃置饮料瓶的垃圾箱，以鼓励居民把饮料瓶与其他废弃物分别放置，仅此一项措施就可使回收成本降低六成。

目前在发达国家，塑料回收仍然遵循自愿的原则，并无完善的法规加以强制和约束。因此教育与宣传在收集工作中有十分重要的作用。传单和招贴画都曾用于宣传塑料回收的重要性和指导公众正确处置废旧塑料，例如有的传单就印有下述文字："塑料回收能够节省能源，保护资源、减少垃圾占地、降低垃圾处理成本。"图 1 所示的招贴画也起了很好的作用。



图 1　指导公众正确处置饮料瓶的招贴画

在中国，废旧塑料的收集是通过流动商贩或废品收购站的收购来实现的。废旧塑料多是在一些小型的处理场，通过简单的鉴别方法，用手工操作实现树脂分类，再以机械方法破碎，或加工成"再生料"，出售给塑料制品厂直接用于产品的生产。

2.2. 废旧塑料与其他固体废料分离

表 1 所列统计数字表明[19]，塑料只占固体废料的很小一部分。如前所述，收集过程已牵涉到简单的分离。但分离工作远不止于此，考虑全面的分离过程要照顾到表 1 所列的大部分废料（如图 2 所示）。在针对废旧制品的分离工艺中，以 PET 饮料瓶的分离较为成熟（如图 3 所示），这一处理过程可使铝质瓶盖、纸质标签、聚乙烯底座和 PET 瓶体一一分开，所得 PET 碎料纯度不低于 99.5%[20]。

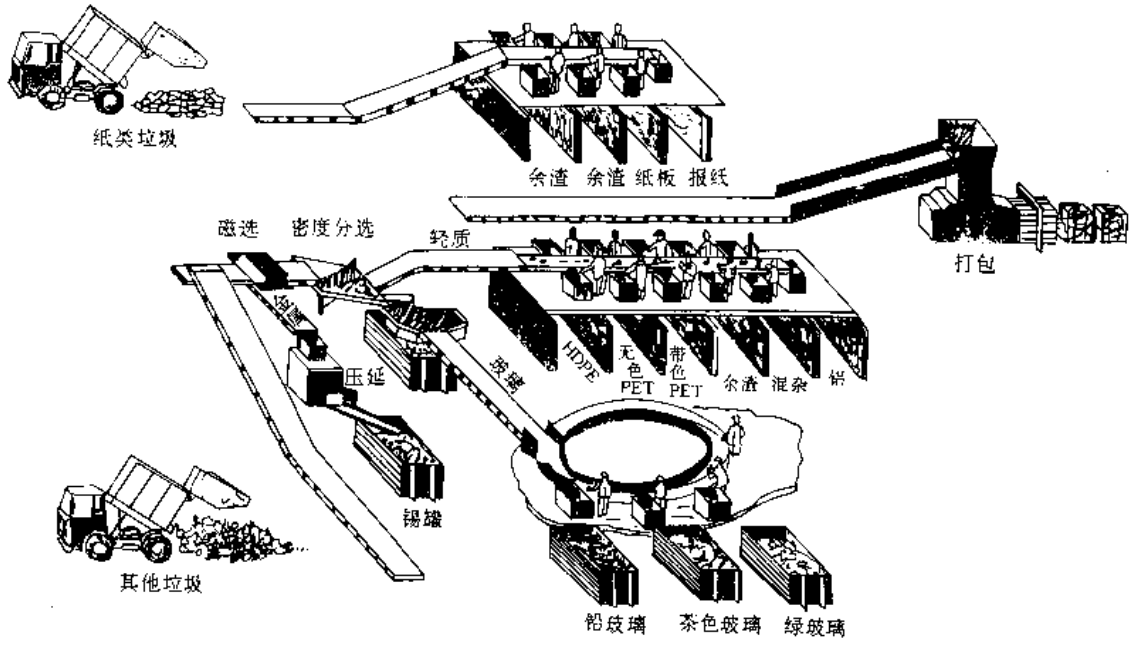


图 2　固体废料分类流程图（日处理量 100t）

表1 1990年美国固体废料组成

材料	年废料量	
	数量，Mt	比例，%
纸类	65	40
败叶及砂	30	18
金属	26	16
玻璃	18	11
食物	13	8
塑料	11	7

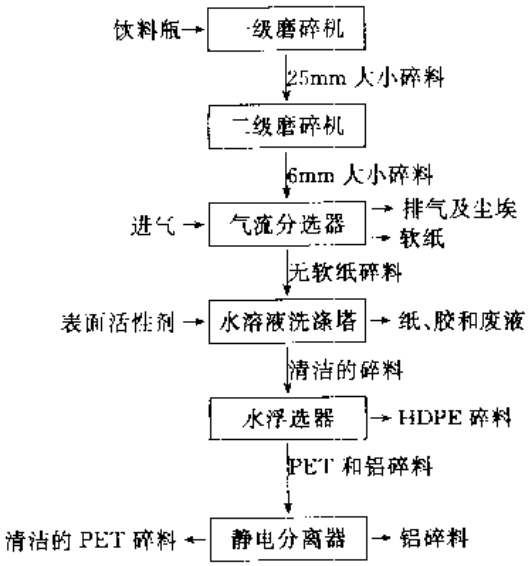


图3 PET饮料瓶分离流程图

2.3. 树脂分类

理论上，树脂分类可通过密度差异、光学性质差异、溶解性差异、热行为不同等来实现。图4为根据密度差异设计的分离5种不同常见废旧塑料的装置示意图。制品的透光性也可用来区分树脂种类。聚乙烯是半透明的，而PET瓶是完全透明的。特别设计的光学检测装置能够检测到PVC中的氯原子，从而将两者皆为透明的PET瓶和PVC瓶区分开来，再利用空气脉冲和出口开关等机械装置将不同材料转移到不同的输送带上，从而实现分离目的。图3所示聚乙烯和聚酯的分离通过密度法而实现，另一种方法是将运载两者碎料的输送带加热到一定温度，聚乙烯熔化，粘附于输送带上，聚酯仍呈固态，此时输送带向下倾斜，聚酯跌落而聚乙烯仍粘着于输送带，从而达到分离。塑料遇火燃烧时火焰大小、烟的颜色以及放出的气味也用于树脂分类。

尽管树脂分类途径很多，但实现工业规模的树脂分类机械化还有许多困难，诸如成本太高、产品纯度不尽人意等。1ppm的聚氯乙烯就足以污染聚酯，而目前工业化或接近工业化的分离设备都不能达到这样高的纯度。克服上述困难的研究与开发工作正在世界各地进行，工业上仍以手工操作为主。

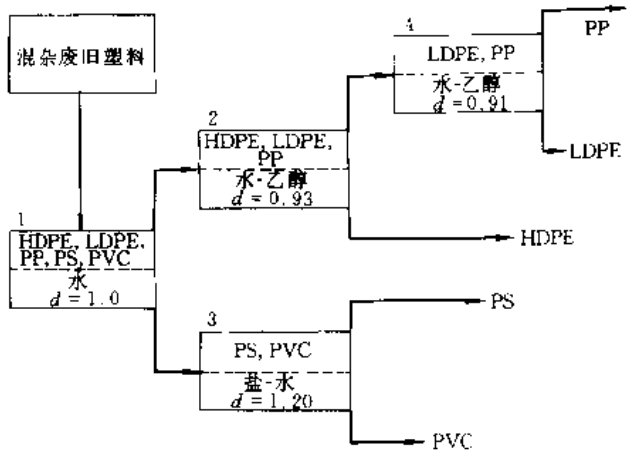


图4 常见废旧塑料分离装置示意图

对不同颜色废旧塑料的分类至今基本由手工操作完成。

3. 一级与二级回收

3.1. 聚烯烃

聚烯烃在废旧塑料中占很大比重。由于它具有较好的耐老化性，废料的性能下降较少，故常做一级与二级回收。聚乙烯和聚丙烯容器如杯、瓶、桶、盆、箱等，经分选、粉碎、清洗、干燥、挤出造粒、共混改性后，常可再行注塑容器。聚乙烯和聚丙烯的农用地膜和包装薄膜，由于灰尘等杂质无法完全消除，其再生树脂通常不再吹塑为膜，而是制成农用容器及垃圾箱，也可通过挤出，制成代替木材的棒状或块状材料。

对聚烯烃废旧塑料改性加工的主要方法是使其与分子量较高或链规整度较高的同类新树脂掺混[21~23]。在熔体指数为3.5～5.0的废旧织梭粉碎料中加入30%熔体指数为0.2～0.4的新HDPE，可使其杨氏模量提高50%。经光氧化的聚丙烯与聚丙烯新树脂共混后，力学性能在新树脂含量为75%时发生突跃。新树脂加入量少于75%时，没有明显的改善作用，而达到75%时共混物的性能与新树脂基本相同。

以废旧聚乙烯为原料生产泡沫塑料，是二级回收的另一途径[24]。如表2所示，以废旧聚乙烯薄膜为主要成分的聚乙烯泡沫，除断裂伸长率较低外，其他性能指标均与新树脂发泡聚乙烯相当，可用作地板材料。

对工业废料的一级与二级回收，有计算机软件可资利用[25]。当与新树脂掺混时，这类软件可以计算在保证期望性能的前提下，允许加入的最高废旧聚烯烃量。显

然，这些软件是以加工过程中热和剪切作用对树脂分子结构影响的简化假设为基础，建立树脂性能与加工次数的关系，以及旧树脂与新树脂共混物的性能与组成之间关系的数学模型，它无法直接应用于对生活垃圾的回收。

表 2　发泡聚乙烯性能比较[24]

项　目	废旧薄膜发泡塑料	新树脂发泡塑料
密度，kg/m³	65～125	60～90
断裂强度，MPa	0.55～0.85	0.55～0.80
断裂伸长率，%	60～80	100～180
回弹率，%	38～40	38～40
24h 吸水率，kg/m³	0.10～0.14	0.10
压缩形变 50%所需压强，MPa	0.16～0.29	0.025～0.05

3.2.　混杂废旧塑料

迄今为至，只对外观或性能差别很大的废旧塑料施行分离后的回收利用。对分离比较困难的混杂废料，经济而有效的回收途径是熔融共混，包括树脂之间的共混和废旧塑料与其他废料的共混，再生产品为代替木材的棒状和块状材料，以及厚壁制品。

熔融共混的前提是废料含有相当比例的热塑性塑料。熔融共混有挤塑、连续挤出和模压成型 3 种主要工艺。

挤塑设备有挤出机、数个条状模具、固定模具用的旋转塔台和一冷却水槽等基本部件[26,27]。混杂废料在挤出机中加热软化后被挤入条形模具，模充满后塔台旋转一个位置，以便向第二个模具充模，最终每个模具都在充满后缓慢经过冷却介质的浸没，当塔台进一步旋转使已经冷却的模具露出冷却介质表面后，成型制品被移出模具，挤塑过程结束。该工艺的特点在于对原料的适应性强，可以加工非熔化或非软化成分占 40%的混杂废料，这些非熔化部分可以是纸、玻璃、泥沙、金属等。上述设备可成型截面积 15×15cm²，长度 3.7m 的大型制件，产率为 200kg/h。

连续挤出工艺类似塑料长管挤出，制品为截面积较大的长棒材。需要较长的冷却槽以保证挤出物充分冷却。由于挤出物截面积大，冷却过程中棒材由表皮到轴心存在很大的温度梯度。此外，混杂废料的组成不均匀会使其流变性产生改变，从而导致挤出物表面产生波纹并降低制品尺寸稳定性。为避免上述问题，有时需要在挤出前做浮选分离和清洗纯化。连续挤出工艺已成型出一种代替木材的复合材料[28]。它以生活垃圾中的混杂废旧塑料为原料，棒状产品的表皮部分为玻璃纤维增强，使其弯曲强度达到横梁的要求，芯部为结构泡沫，使整个材料的密度与普通硬木相同。

模压成型工艺与普通压制成型类似，以含 50～70%热塑性塑料的固体废料为原料，可以生产形状较为复杂的产品，如凳、椅、箱、格栅、货盘等。

3.3.　其他废塑料

PET 饮料瓶的一级与二级回收技术着重再生树脂的纯化。通过清洗剂清洗、浮选、气流分选、静电分离等工序，金属碎屑以及固定瓶底和粘贴标签的粘合剂等污染物都已基本清除，再生树脂已不仅用于制造非食品卫生级的瓶类容器，而且已成功地用于成型饮料瓶。这一发展特别引人注目，它实现了完整的回收循环，满足了公众的心理要求，因而很受欢迎。以往考虑较多的是如何销售，如今再生树脂已供不应求。

聚氯乙烯塑料是含添加剂数量最多的一种塑料，这给废料回收带来一些特殊问题，即各种添加剂的剩余量为多少，剩余添加剂的性质怎样、发生何种变化，需做何种调整以使再生产品性能最佳。例如在回收聚氯乙烯泡沫边角料时，必须考虑剩余发泡剂的分解温度。适当地搭配硬脂酸钡和新加入的发泡剂用量，可使新老发泡剂的分解温度均与聚氯乙烯的熔融温度相适应，从而得到弹性较好的再生泡沫塑料。为使聚氯乙烯边角料和废旧薄膜顺利通过二次加工而成为制品，还需添加热稳定剂，如吸收 HCl 能力很强，热稳定效果好的三碱式硫酸铅等。用¹³C 核磁共振谱跟踪聚氯乙烯的反复加工过程发现，由氧化和脱 HCl 而形成的羰基及双键随加工次数的增加而增加，适量的稳定剂能够减少这些薄弱环节[29]。

热固性塑料的回收技术与橡胶回收技术基本相同（见橡胶的回收利用）。

4.　三级回收

4.1.　热裂解

一般说来，只有烯烃加成聚合物在热裂解时产生大量单体。PMMA 受热可裂解为 MMA，收率达 90%；PS 热裂解的主产物为苯乙烯，另有一定量的副产物；聚乙烯和聚丙烯的热裂解产物为饱和及不饱和烃的混合物，类似石油裂解产物；PVC 在热裂解过程中放出 HCl 气体，它不仅腐蚀设备，而且会催化几种裂解产物之间的缩合与聚合反应而使裂解无法进行。因此，以获取单体为目的的热裂解回收工艺研究与开发主要集中于 PMMA 废料上。

为使废料均匀受热，并使处理连续化，热裂解过程均采用介质加热。以蒸汽为加热介质，以惰性气体为载气的 PMMA 单体回收装置如图 5 所示[30]。载气带着废旧 PMMA 粉料进入裂解塔，塔内形成的风筛作用使较大的 PMMA 粉粒降至塔底温度较高处初步裂解，较小的粉粒在塔上部继续裂解。单体进入塔顶管道后马上被引入管

道的稳定剂作用以免再行聚合，然后冷凝，蒸馏，所得MMA单体纯度为99.4%～99.7%。

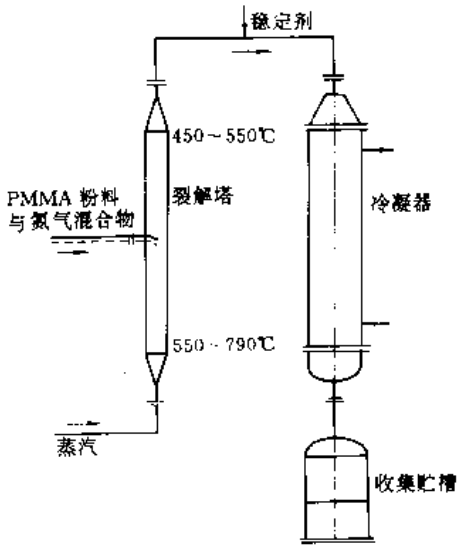


图5 PMMA单体回收装置

采用熔融金属或熔盐作加热介质亦可，熔融金属因为传热效率较高而更为可取。这种方法是把装有树脂废料的带孔反应器部分浸没在熔融金属中，废料一旦通过孔洞接触熔融金属，便发生裂解，逸出的单体经冷凝收集。单体纯度可达98%[31]。

以液体作加热介质的裂解方法应用虽然广泛，却存在一个问题：介质中的分解残渣需要经常清除。解决办法是以一系列内部被气体或液体燃料加热的U形管取代传热介质。管外壁仍会有污垢产生，但是清除工作简便易行。流化床技术也用于废旧塑料热裂解，一种装置采用电加热，以氧化铝砂和氮气作为流动介质，塑料废料与510℃左右的热砂接触时发生裂解。砂表面结积分解残渣达到一定量后，换新砂以保证有效传热。

利用螺杆挤出机完成热裂解，其传热效率非常高。如图6所示[32]，废料在挤出机中因摩擦及热传导而受热熔化，离开250℃的熔化区，进入500～600℃的分解区，分解气体经排气孔进入冷凝器而后收集在贮液槽中。过程中产生的任何固体残渣都被螺杆输送到挤出机前部的残渣箱中，并使少量空气不断吹入分解区，便于可能生成的碳残渣与其反应形成易于逸出的CO_2。

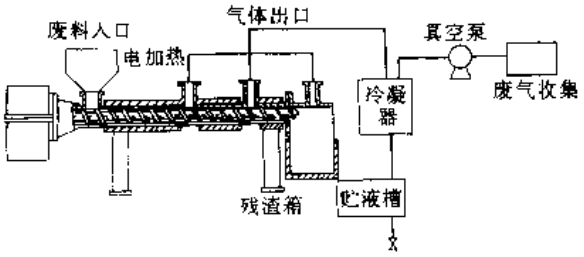


图6 螺杆挤出热裂解流程图

热裂解除得到单体外，还可获得燃料油。图7是以聚丙烯生产副产物无规聚丙烯(APP)为原料制燃料油的中试工艺流程图[33]。裂解温度为425～510℃，停留时间30min，转化率约为94%。

4.2. 化学分解

主链含有羰基的聚合物可通过水解或醇解生成其单体，例如PET的水解，聚氨酯的水解可形成二元胺或多元胺以及多元醇。由于聚氨酯的水解产物需要经过复杂的分离才能利用，因此对聚氨酯泡沫和弹性体多采用醇解途径加以回收。产物为多元醇的混合物，醇解剂多元醇本身无需分离，可一并投入再次聚合。根据所用分解剂和助分解剂种类的不同，醇解法工艺还可分为二醇法、醇胺

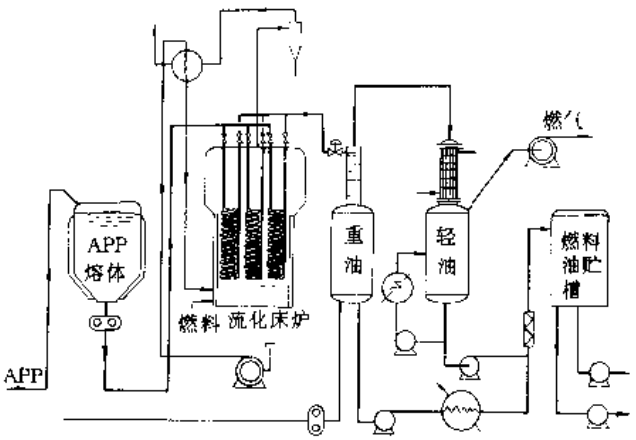


图7 流化床裂解制燃料油工艺流程图

法、醇淦（醇化物旧称）法和醇磷法[34]。分解剂的改进以降低分解温度、缩短分解时间，提高分解效率为目标。表 3 比较了各种醇解法的特点，说明醇淦法最为可取。

表 3　不同醇解法比较[34]

项　目	二醇法	醇胺法	醇淦法	醇磷法
主醇解剂	C_2～C_6的二元醇	C_2～C_6的二元醇	－OH 为 30～1000 mol/L 的多元醇淦或与胺化合物并用	400～3000 分子量的聚丙二醇
助醇解剂	叔胺	C_4～C_8的二元醇胺	碱金属的氢氧化物	卤代磷酸酯
分解温度，℃	150～200	175～250	60～160	170～250
分解废料倍数	0.3～1.0	0.3～1.0	30～50	0.3～1.0
分解时间，h	4～8	3～15	1～5	3～5
回收成分	多胺、多元醇	多元醇	多胺、多元醇	多元醇、磷酸铵
再次发泡方法	与普通聚醚混合	与聚醚混合	直接	直接

表 4 所列为以回收多元醇为原料制得的硬质泡沫塑料的性能指标。热传导性不变说明泡孔结构良好，闭孔率较高；配方中含一定量的回收多元醇还有利于提高压缩强度，实为引人注目。

表 4　回收多元醇用量对泡沫塑料性能的影响

配方中含回收多元醇	0	30%	50%	70%	100%
密度，kg/m³	28	29	29	29	29
压缩强度，kPa	167	171	196	200	137
热导率，W/(m·K)	0.0198	0.0194	0.0196	0.0187	0.0182
氧指数，%	21.5	21.7	22.0	22.3	22.7

5.　四级回收

5.1.　聚氨酯

聚氨酯硬质泡沫废料所包含的热能与同等重量的煤相当，能量回收通过焚烧实现，炉温为 700℃，燃烧残渣少于 15%，释放的烟尘含 80mg/kg NO_x，0.25mg/kg HCl 和痕迹量的 Cl_3FC，不含一氧化碳、氢氰酸、苯酚、甲醛及光气[35]。通过流化床、旋转窑等燃烧技术可从每 kg 反应性注射成型聚氨酯边角料中回收 32～38MJ 的能量。通常，在焚烧前对废料做预处理，处理后焚烧释放的烟尘达到排放标准，各种有害气体含量均不高于烧煤和烧油所释放的烟尘。图 8 比较了产生等量蒸汽所需不同燃料燃烧过程的排放气体组成。

5.2.　混杂废旧塑料

将报废汽车破碎，再除去其中的金属后，得到混杂废旧塑料。对该废料的四级回收工艺为：焚烧炉炉温 1600℃，焚烧产生高温气体，其主要成分为氢气和一氧化碳，冷却该气体所得到的热量用于产生蒸汽，冷却后的气体可作燃料进一步产生热量，总的能量回收率为 80%～85%。该气体燃烧过程产生极少量的气体，并完全符合排放标准。不燃物形成液态炉渣，经水浴冷却后，形成类似玻璃的颗粒状物质，可用作建筑材料。

5.3.　聚氯乙烯

聚氯乙烯的四级回收由于焚烧时放出毒气2,3,7,8-四氯代二苯并二噁英，简称二噁英（2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxin，dioxin）而受到较多批评，并招致对整个废旧塑料四级回收的反对。反对意见认为，四级回

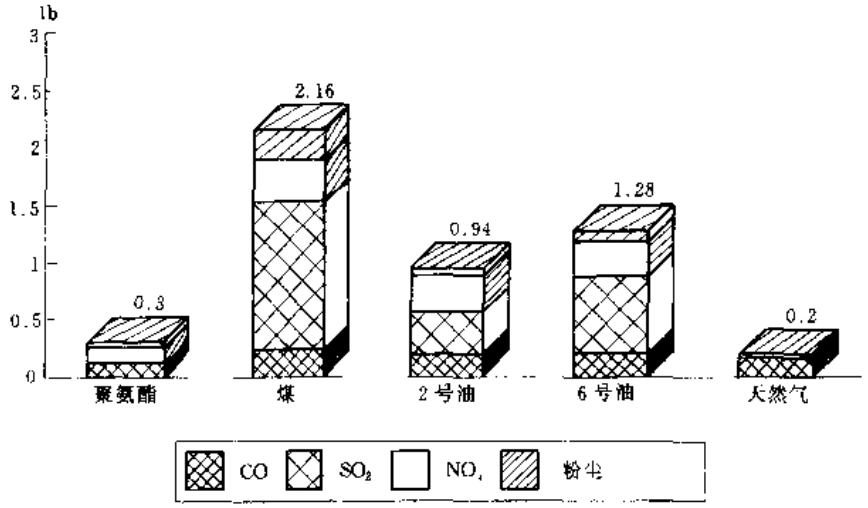


图 8　各种燃料产生 1000 lb 蒸汽所排放烟尘组成聚氨酯数据来自流化床燃烧

1 lb＝0.4536kg

收不仅设备投资大，而且污染空气，在减少固体垃圾的同时，增加了空气中的有害物质。

自然界中的二噁英与焚烧聚氯乙烯是否有关，尚无明确结论。湖床中的二噁英出现于1940年，含量逐年增加，至70年代末增至最多，这正好和焚烧聚氯乙烯规模扩大过程一致[36]。于是认为焚烧聚氯乙烯是二噁英含量增加的根源。另外的研究发现含铅汽油燃烧所产生的二噁英与湖床二噁英有关[37]，含铅汽油中的抗爆剂就含有氯。抗爆剂的应用在70年代末最为广泛，而后由于无铅汽油的推广而减少。对聚氯乙烯焚烧过程本身的研究表明，增加聚氯乙烯的量，二噁英排出量并未增加[38]，但发现焚烧温度降低时，二噁英和CO的排出量增加。另有人认为酸雨也与聚氯乙烯焚烧放出的HCl气体有关，但HCl只是酸雨中的一个极小部分。已有用于减少HCl和二噁英排放量的烟尘处理设备，可使两者的含量降低一个数量级，成本大致为每1t废料11美元。减少HCl排放量的另一个办法，是以苛性钠中和烟尘中的HCl而产生氯化钠，氯化钠电解再生成氯气，氯气又与乙烯反应生成氯乙烯单体。该法投资较大，但是可以节省掩埋污染盐氯化钠所需费用。

聚氯乙烯配方中常有铅和镉的稳定剂，使焚烧时汞和铅汽化逸出的危险性减小。从烟尘中消除有毒重金属的一种方法是用酸液滤取烟尘中的金属，再将该液体浓缩而回收金属。

参考文献

[1] *Modern Plastics*, **24**(1), 62(1947).

[2] *Modern Plastics*, **47**(1), 70(1970).

[3] Lawrence, J. R., "Special Technical Publication 533", p. 56, American Society for Testing and Materials, 1973.

[4] Wehronber, R. H., *Materials Engineering*, **95**(1), 44(1982).

[5] *Modern Plastics*, **52**(9), 64(1975).

[6] US 4 078 143(1978), Malik, A., Most, E. E..

[7] Leidner, J., "Plastic Waste", pp. 248～249, 252～256, Marcel Dekker, Inc., New York, 1981.

[8] Menzel, J., Perkow, H., Sinn, H., *Chem. Ind.*, **16**(June), (1973).

[9] Kaminsky, W., *J. Anal. & Appl. Pyrol.*, 1, 439～448(1985).

[10] *Modern Plastics*, **51**(11), 80(1974).

[11] US 3 832 411(1974), Arkles, B. C., Bonnett, R. N..

[12] US 4 051 212 (1977), Geigat, E., Hetzel, H..

[13] US 3 544 622(1970), England, R. J..

[14] US 4 048 104(1977), Svoboda, G. R., Suh, J. T., Carlstrom, W. L., Maechtle, G. L..

[15] 李清祥，江苏化工，(2)，61(1986)。

[16] 李华鼎，高分子材料科学与工程，**3**(3)，88(1987)。

[17] 陈震，王玫玫，吴颖，陈日耀，现代化工，(4)，21(1993)。

[18] 群富，"让废旧塑料变宝"，南方日报，2，(广州)(1993.11，30)。

[19] U. S. Environmental Protection Agency, "Characterization of Municipal Solid Waste 1990 Update", EPA/530-SW-90-042, p. ES 4, 1990(内部资料).

[20] 宫晓颐，黄玉惠，塑料工业，(2)，7(1989)。

[21] Laguna, O., Collar, E. P., Taranco, J., Vigo, J. P., *J. Polym. Mater.*, **4**(3), 195(1987).

[22] Valenza, A., La Mantia, F. P., *Polym. Degrad. Stab.*, **19**(2), 135(1987).

[23] Garcia-Rejon, A., Alvarez, C., *Polym. Eng. Sci.*, **27**(9), 640(1987).

[24] 朱自强，塑料加工与应用，(2)，65(1987)。

[25] Loebel, E., Mayer, B., *Plaste Kautsch.*, **34**(8), 303(1987).

[26] US 4 187 352(1974), Klobbie, E..

[27] US 4 824 627(1989), Hammer, F..

[28] Mack, W., "Turning Plastic Waste into Engineered Products Through Advanced Technology", Presented at Recycling Plas. V, 23～24 May 1990.

[29] 筏英之，長谷川裕彰，芦田道夫，高分子論文集，**44**(3)，143(1987).

[30] US 3 494 958(1970), Mannsfeld, S., Paulsen, K., Buchhoiz, B., Buchhoiz, E..

[31] US 2 858 255(1958), Segui, E. D., Alarcon, B. C..

[32] US3 959 357(1976), Tokushige, H., Kosaki, A., Sakai, T..

[33] Amato, A., "Start-up and Monitoring of First Commercial Waste Atactic Polypropylene to Fuel Oil Conversion Process", Final Report to US Department of Energy by USS Chemicals DOE/CS/402T3-T3, p. 12, 1983.

[34] 方禹声，朱吕民，《聚氨酯泡沫塑料》，第2版，815页，化学工业出版社，北京，1994年。

[35] Hilyard, N. C., Kinder, A. I., Axelby, G. L., *Cellular Polymers.*, **4**, 367(1985).

[36] Hites, R. A., Czuczwa, J. M., *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 444(1984).

[37] Marklund, S., Rappe, C., Tsklind, M., *Chemosphere*, **16**, 29(1987).

[38] Giugliano, M., Cernuschi, S., Ghezzi, U., *Chemosphere*, **19**, 407(1989).

基本参考文献

1. Ehrig, Raymond J., "Plastics Recycling: Products and Processes", Carl Hanser Verlag, Munich, 1992.

suliao jiagong

塑料加工 Plastics Processing

钱知勉 上海市塑料研究所

1. 原料准备 …… 326
1.1. 预干燥 …… 326
1.2. 混合与配制 …… 326
2. 一次成型 …… 328
2.1. 压缩模塑与传递模塑 …… 328
2.1.1. 工艺与设备 …… 328
2.1.2. 模具 …… 329
2.2. 挤出 …… 330
2.2.1. 设备 …… 331
2.2.2. 工艺 …… 333
2.3. 注塑 …… 337
2.3.1. 设备 …… 338
2.3.2. 工艺 …… 339
2.3.3. CAD、CAM与CAE的应用 …… 342
2.4. 吹塑 …… 342
2.4.1. 设备 …… 343
2.4.2. 工艺 …… 343
2.5. 铸塑 …… 344
2.5.1. 设备 …… 344
2.5.2. 工艺 …… 344
2.6. 压延 …… 345
2.6.1. 设备 …… 345
2.6.2. 工艺 …… 345
2.7. 增强塑料 …… 346
2.7.1. 层压成型 …… 346
2.7.2. 缠绕成型 …… 347
2.7.3. 拉挤成型与拉引成型 …… 347
2.7.4. 片状模塑成型 …… 347
2.7.5. 团状模塑成型 …… 347
2.7.6. 厚块模塑成型 …… 347
2.7.7. 树脂传递成型 …… 347
2.8. 泡沫塑料 …… 348
2.8.1. 机械发泡法 …… 348
2.8.2. 物理发泡法 …… 348
2.8.3. 化学发泡法 …… 348
3. 二次加工 …… 349
3.1. 机械加工 …… 349
3.2. 热成型 …… 349
3.2.1. 真空成型 …… 349
3.2.2. 加压成型 …… 349
3.3. 装配 …… 349
3.3.1. 粘接 …… 349
3.3.2. 焊接 …… 350
3.3.3. 机械连接 …… 350
3.4. 修饰 …… 350
3.4.1. 整修 …… 350
3.4.2. 印刷 …… 350
3.4.3. 镀金属物 …… 350
3.4.4. 烫印 …… 351
3.4.5. 涂饰 …… 351
参考文献 …… 351

本条目中树脂的缩略语

ABS	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物
CEA	醋酸纤维素
CEP	丙酸纤维素
EP	乙烯丙烯共聚物
FEP	聚全氟乙丙烯
HDPE	高密度聚乙烯
LDPE	低密度聚乙烯
PA	聚酰胺
PBT	聚对苯二甲酸丁二醇酯
PC	聚碳酸酯
PCTFE	聚三氟氯乙烯
PET	聚对苯二甲酸乙二醇酯

PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯
POM	聚甲醛
PP	聚丙烯
PPO	聚苯醚
PS	聚苯乙烯
PSF	聚砜
PU	聚氨酯
RPVC	硬质聚氯乙烯
SPVC	软质聚氯乙烯

塑料加工是把粉状、粒状或液状的塑料原料制成有一定形状与实用价值塑料制品的过程。按照受热后的状态，塑料可分成热塑性与热固性两大类。热塑性塑料受热后变软，粘度变小，直至呈流动液体，一经冷却，粘度又逐渐增稠至固态。这种冷热引起的物态变化可以重复发生，在一定的温度范围内是热稳定的。现有的塑料中几乎90%都是热塑性的[1]。热塑性塑料按照高分子链段排列的有序程度，分为无定形和结晶型两类。结晶型塑料中，分子链排列有序的部分称结晶区，它具有熔点。当温度升到熔点附近的较狭区间时，有序的分子链排列变成无序，塑料的粘度就明显下降。无定形塑料的分子链排列为无序，随温度上升，粘度逐渐变小，物料有一个软化过程，而无明显的熔点。热固性塑料受热时，高分子链会发生化学变化（交联），根据交联的多少，这种化学变化可分成A、B、C三个阶段。处于A阶段热固性塑料的高分子链保持线型结构，继续加热则有部分交联，成为B阶段；再加热就完全交联成C阶段；达到C阶段者呈不熔不溶状态。因此加工热固性塑料一定要使成型温度处于A～B阶段，此时分子链段尚能运动，定形后，才升温使其到C阶段而充分体现这种热固性塑料的性能。

塑料加工的原理和方法涉及材料的性质、加工工艺、和加工机械三个方面。例如，所用树脂的分子量、分子量分布及分子结构的分散性等直接与其流动性能(粘度、弹性、流变行为…)相关，并对制品的力学性能有直接影响。又如，加工工艺中采用的温度、压力、流速、拉伸速度等既影响加工效率，又与制品的性能相关。加工机械则更涉及产品、模具和加工机械的设计与配合，因此塑料加工是一个复杂的过程。此外，塑料制品按其制造过程来分，有一次成型后就可直接使用的，如吹塑薄膜和吹胀容器；也有需在一次成型的型材上经二次加工方能成为可用的制品，如塑料片材，经真空吸塑为盘、盆、杯、盒之类器皿就是典型的二次加工产品。

1. 原料准备

塑料原料基本上由合成树脂、加工助剂、填充剂、增强材料等组成。成型之前，有的树脂必须干燥至一定的水含量，有的填充剂和增强材料要经过偶联剂处理，以增加与树脂的结合力才能按照一定的比例进行配制。因此在直接成型之前，有一个原料准备阶段。

1.1. 预干燥

有些树脂（如含酯基、酰氨基者）有过多的水分时，会在高温下水解，致分子量降低而使熔体粘度下降，造成制品表观不良，出现银丝、气泡或强度降低等质量问题。此外，水分在高温下也会汽化，造成气泡，影响制品的质量。因此在加工前将树脂干燥到一定的湿含量是十分重要的。如聚甲醛、聚酰胺-66在50%相对湿度下的平衡吸水率可分别达0.2%和2.5%[2,3]，而在熔融加工时，大于0.2%的水分就会在制品中形成气泡。又如聚碳酸酯和热塑性聚酯，即使含水量低于0.2%也会在高温下发生水解；尤其是热塑性聚酯（PET）的水解速度约比聚酰胺快25倍，更要予以重视。因此对聚碳酸酯、聚酰胺、热塑性聚酯、聚甲基丙烯酸甲酯这类树脂，成型前必须确保其湿含量低至0.01%～0.02%（重量）[4]。干燥温度一般取低于软化温度30℃，这样既有良好的干燥效果，又可预防树脂在干燥器内软化结团。干燥时间取2～4h，随湿含量高低而定。非吸湿性树脂，可用简单的盘式干燥器或机械的热空气对流式干燥器，但对于吸湿性树脂，特别是已在高湿度环境下保存了一段时间者，最有效的干燥方法是采用空气脱湿系统，它能不断地提供无水分的空气去干燥含湿树脂。加工吸湿性树脂的精细制品（如塑料透镜）时，树脂在进入挤出机螺杆之前，应使它通过一个脱湿干燥料斗，再通过真空排气式机筒，以不断地排除水分和低分子物来确保产品质量。

1.2. 混合与配制

多组分塑料的原料形态有粉状、粒状、溶液、乳液等，在配制过程中首先要使各组分的分布均匀，因此需要有适宜的混合与配制的方法。

（1）粉料　粉料混合的主要作用是增加各组分微粒在空间分布的无规性，一般依靠设备的搅拌、振动、研磨及空气翻腾等作用来达到。常用于粉料混合的设备有转鼓式混合机、螺带式混合机、静电混合器等。转鼓式混合机依靠混合室转鼓的转动来混合，只适宜于干性物料的混合。螺带式混合机（如图1所示）内有两根螺带，各以一定方向推动混合室内的物料，使物料各部分的位移不一，而达到混合目的。高效的粉料混合是静电混合法，它是将待混合的两种粉料分别带上相反的电荷后进行混合，能使这两种粉粒交替排列而成为理想的混合物。

粉状树脂与液体增塑剂相混时，应使用高速混合机、捏合机、开炼机、密炼机。高速混合机如图2所示，其搅拌装置为几组叶轮，它们分别装在同一转轴的不同高度上，每组叶轮通常为两个。高速旋转时，在离心力作用下，物料沿混合室侧壁上升到一定高度后落下，然后再上升，再落下，使物料间产生高剪切作用和摩擦热，而使物料迅

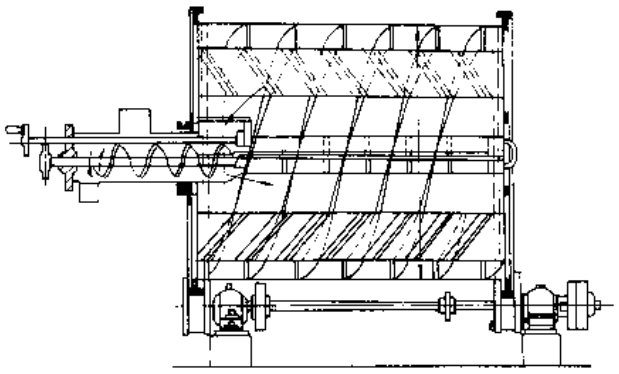


图 1　螺带式混合机

速地塑化。捏合机如图 3 所示，其混合室内装有一对反向旋转的 Z 字形搅拌器，外附夹套可供加热和冷却。随两个速度不同的 Z 字形搅拌器的相反转动，物料沿混合室的侧壁上翻，而在混合室的中部落下，使之受到重复的折叠和撕捏作用而达到混合目的。

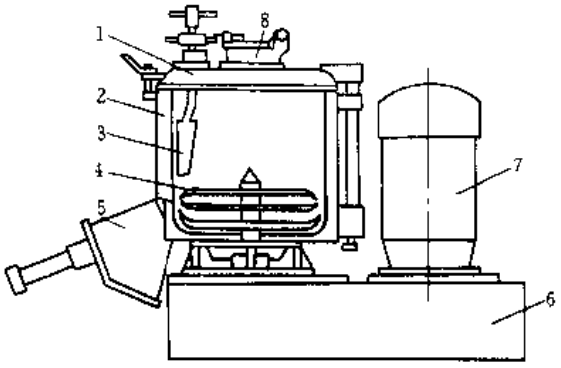


图 2　高速混合机

1—回转盖；2—容器；3—挡板；4—快转叶轮；5—出料口；6—机座；7—电机；8—进料口

(2) 粒料　粒料与粉料在组成上可以相同，但在混合的程度和形状方面有区别。粒料是首先配成混合粉料，再经塑炼和造粒而成的。

a. 塑炼　塑炼是将预先混合的粉状原料(以树脂为基料)在热和剪切力的作用下使树脂熔融，同时驱除一部分残留在树脂内的水分或单体等低分子物的过程。进行塑炼的设备主要有密炼机、双辊机、挤出机及静态混合器。

密炼机如图 4 所示，其混炼室内装有转子压料装置，在混炼室的顶部装有由压缩空气操纵的活塞以压紧物料，利于塑炼，它是在隔绝空气的情况下对物料进行强制性的剪切塑炼。

双辊机又称开炼机，它是靠一对转动方向相反且具有一定速度差的平行辊筒，使物料在二者的缝隙中受到剪切作用而混合塑化，通过多次薄通后，成为供料用的压延片材。通常辊筒的长径比为 2.5 左右、转速 17～20r/min、两个辊筒的转速比为 1∶1.05～1.10。辊筒为中空结构，内通循环加热或冷却的载体——水蒸气、热油、水，或者装有电加热装置。

混料用挤出机的结构与成型用的挤出机基本相同，均借助螺杆与机筒间的间隙给物料以剪切作用，达到混合塑炼的目的。静态混合器通常装在挤出机和机头之间，其结构如图 5 所示，图中黑白箭头表示两股不同方向来的料流，具有改进混合时垂直于流动方向的物料均匀性及熔体温度均匀性的作用。

b. 造粒　经过混炼后的粉状混合料可以通过平板切粒和挤出切粒来造粒。平板切粒是把密炼好的物料经双辊机进一步塑炼成片材，再用平板切粒机将其切成方形的粒料。挤出切粒是在挤出机的机头前装置转刀，将混炼过的物料挤成圆条状，然后通过旋转刀具切成圆粒料。

(3) 液体料　以树脂的溶液、悬浮液或乳液作原料的塑料制品在加工前，首先要将各种物料配制成液体料。

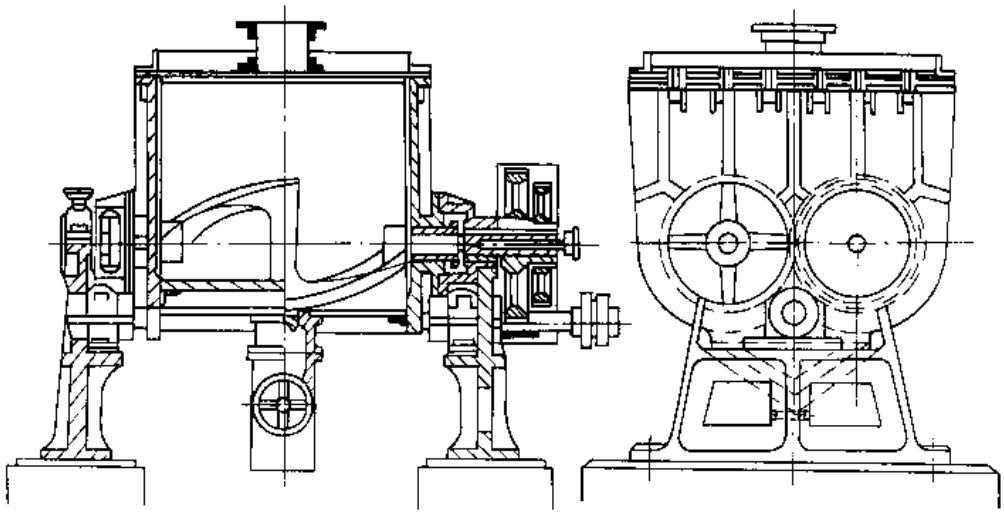


图 3　Z 形捏合机

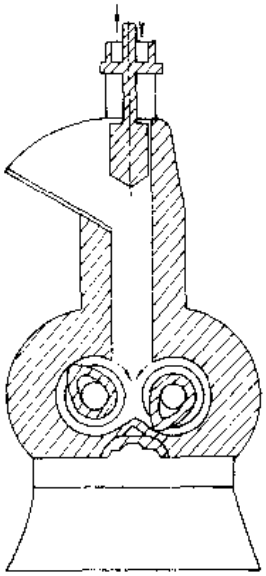


图4 Banbury 密炼机示意图

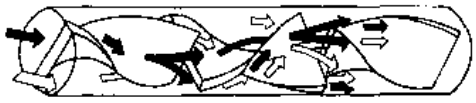


图5 静态混合器结构图

例如，用流延法生产聚乙烯醇缩丁醛薄膜或片材时，首先要将聚乙烯醇缩丁醛树脂和增塑剂癸二酸二丁酯等物料配制成一定浓度的乙醇溶液。所用设备大多是附有强力搅拌和加热夹套的釜，在釜内配制完的溶液还需经过过滤、脱泡等才可使用。溶液配制时，主要控制固体含量及其粘度。又如，加工聚氯乙烯人造革和搪塑制品前，先要将聚氯乙烯树脂与某种溶剂化作用较小的助剂如增塑剂、稀释剂等配制成聚氯乙烯糊（也称溶胶），它是一种悬浮液而不是均相的溶液。配制时，可将树脂及其他组成物放入球磨机内混合，也可在捏合机或三辊磨中进行混合。生产聚四氟乙烯玻璃布增强塑料的主要原料是聚四氟乙烯乳液（分散液），其浓度一般为60%，但在玻璃布多道浸渍时，要控制各道浸渍胶液的浓度，第一道为45%，第二道为50%，第三道为55%，这样才能生产出质量较好的产品。不同浓度的聚四氟乙烯乳液可采用蒸馏水稀释而得到。

2. 一次成型

合成树脂的分子由柔性长链组成，这种长链会互相缠结，致熔体有很高的粘度，但当受到热和剪切作用时，缠结的分子链解缠，从而粘度降低，能够流动。因此，塑料必须在热与力的作用下成型。在成型过程中，分子链并存两种形变，一种是粘性形变，它使施于塑料上的能量变成塑料形变而消散；另一种是弹性形变，它使施于塑料上的能量贮存起来。这两者结合，就使塑料具有粘弹性。成型条件的选择应尽量减少其弹性形变，以稳定制品尺寸并减少内应力。

一次成型是指将塑料原料直接成型为制品的各种方法，它们是塑料成型加工中的主体。现将其方法分述如下。

2.1. 压缩模塑与传递模塑

压缩模塑和传递模塑（又称压铸模塑）是成型热固性塑料的两种主要方法。热固性酚醛树脂在1909年开发成功后，压缩模塑法获得大量应用。在20世纪初，热固性塑料占全部塑料产量的95%以上。到了40年代，热塑性塑料日渐发展，挤出和注塑成型开始部分取代压缩成型，但当时的压缩成型仍占加工塑料总量的70%。至50年代，所占比例降到25%，80年代后期，进一步降到3%[5]。但这种变化并不意味压缩模塑是一种没有活力的成型方法，因为虽然在众多的成型方法中，它并不属于高生产速率的方法，尤其难以提供低成本的热塑性塑料模塑制品，但在成型耐热、高强度、高精度的热固性塑料制品时，仍非其他成型方法可取代。

2.1.1. 工艺与设备

压缩模塑工序可分为加料、闭模、排气、固化、脱模、模具清理等。若制品有嵌件需在模压时封入，则应在加料前将嵌件放入模内。模具闭合后，为了排出物料中的气体，须将模具放松一下，称为排气。排气工序有利于提高制品的性能及表观质量，并可缩短固化时间。通常排气次数为1～2次，每次仅几秒钟。固化是在模塑温度下，保持一段时间，其长短取决于塑料的类型、制品厚度及模塑温度等。固化时间过长或过短对制品质量都不利。固化后，使制品与模具分开的工序称脱模，主要靠推顶杆来完成[6]，压缩模塑时，将处于A～B阶段的热固性树脂粉料、粒料或浸渍过树脂的片状料加入模内，闭模加热使树脂熔融，并在压力下使液化的物料充满模腔，不断加热使树脂在1～2min内固化，然后从模内脱出，成为制品。表1为热固性塑料的模塑温度与压力。

表1 热固性塑料的模塑温度与压力

热固性塑料	模塑温度，℃	模塑压力，MPa
苯酚甲醛塑料	145～180	7～42
脲甲醛塑料	135～155	14～56
三聚氰胺甲醛塑料	140～180	14～56
不饱和聚酯塑料	85～150	0.35～3.5
邻苯二甲酸二烯丙酯塑料	120～160	3.5～14
环氧塑料	145～200	0.7～14
有机硅塑料	150～190	7～56

压缩模塑用的主要设备是压机和模具。压机分上动

式液压机和下动式液压机。上动式液压机的上压板受液压之力可往下压，而下压板是固定的；下动式液压机的下压板可往上行，而上压板是固定的。

传递模塑是压缩模塑的一种变异方法，该方法是先将热固性塑料原料预热成为料团，然后把料团放在压机加热室加热，再在压力下使其通过浇口及分流道等，传递入加热的闭合模内，待塑料硬化后，脱模而成。传递模塑用的压机与压缩模塑压机相同，也可用经过改装的螺杆式注塑机。

图6为压缩模塑与传递模塑的示意图。

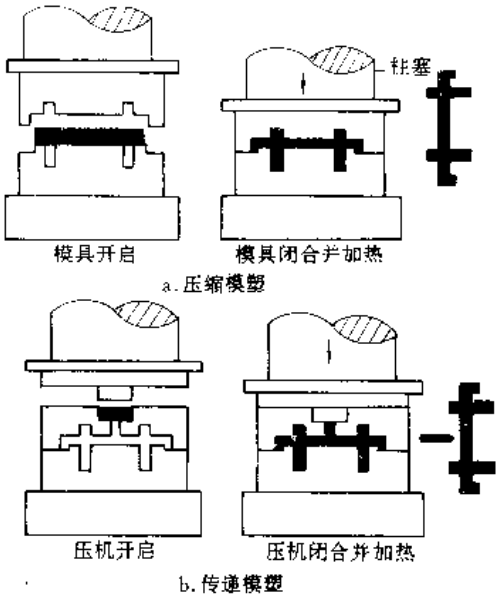


图6　压缩模塑与传递模塑示意图

2.1.2. 模　具

压缩模塑用的模具按结构分有溢式、不溢式和半溢式三种（见图7～图9）。溢式模具由阴阳模通过导合钉确保正确位置。该种模具制造成本低廉、操作方便，宜于压制扁平制品，每次用料量不必十分准确，但需过量5%左右。溢料部分成为制品上必须除去的毛边。不溢式模具不使物料从型腔中外溢，且压力全部加在物料上，宜于压制流动性较差、压缩率较大的塑料。它的优点是制品质量均匀、密实又不带溢料毛边，但加料时的称量必须准确。缺点是不利于排除型腔中的气体而需延长固化时间。半溢式模具兼具上述两类结构的特征，按其结合方式又分为无支承面与有支承面两种。

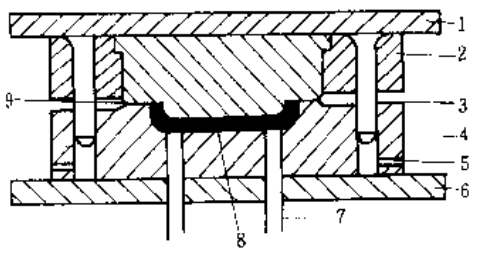


图7　溢式模具示意图

1—上模板；2—组合式阳模；3—导合钉；4—阴模；5—气口；6—下模板；7—推顶杆；8—制品；9—溢料缝

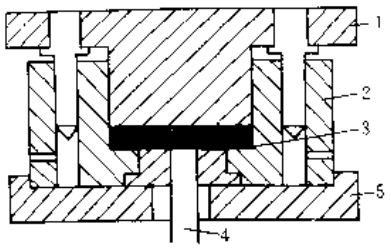


图8　不溢式模具示意图

1—阳模；2—阴模；3—制品；4—脱模杆；5—定位下模板

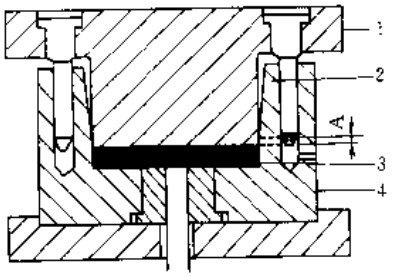


图9　无支承面半溢式模具示意图

1—阳模；2—溢料槽；3—制品；4—阴模；A段为平直段

传递模塑用的模具分活板式（见图10）、罐式及柱塞式（见图11）三种。活板式模具由阴模、阳模和活板三部分组成，塑料在受压情况下通过活板四周的浇口流满型腔，可用手工操作，宜成型较小制品。罐式模具可用多槽模，可用之模塑面积较大的制品，并进行半自动化操作。柱塞式模具与罐式模具不同的是主流道呈圆柱形不

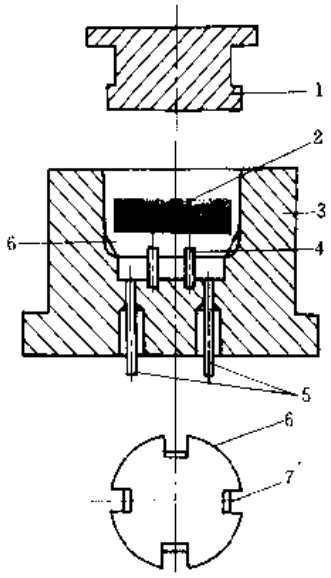


图10　活板传递模塑用模具示意图

1—阳模；2—塑料预压物；3—阴模；4—嵌件；5—顶出杆；6—活板；7—浇口

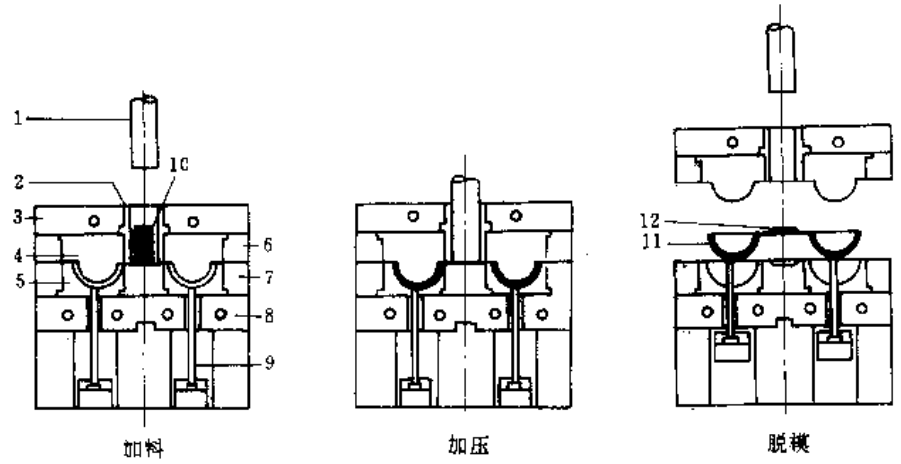


图11 柱塞式传递模塑用的模具和操作程序

1—柱塞；2—加料室；3—上夹模板；4—阳模；5—阴模；5—阳模夹持板；7—阴模夹持板；8—下夹模板；9—顶出杆；10—物料；11—制品；12—分流道赘物

带斜度。

压缩与传递模塑成型法虽然主要是成型热固性塑料，但也可用于热塑性塑料，特别对熔体粘度大、流动性差的品种如聚四氟乙烯、超高分子量聚乙烯等，它仍是主要的成型方法。由于压缩与传递模塑法是间歇操作，效率较低，因此一般不用于流动性好的热塑性塑料。

2.2. 挤 出

挤出成型是一种连续的过程，可以生产有相同截面的一定长度的制品，大约50%的塑料制品都是通过此法成型[7]。典型的挤出产品有膜、片、丝、管、棒、型材、电线绝缘层及纸张的表面涂覆等。

该方法是将粉粒状的塑料原料从挤出机的料斗加入机筒，通过机筒内旋转的螺杆将原料向前推送并压向加热的机筒部分，在剪切力和热的作用下，物料熔融，并强制通过机头而成型。出机头后，在设备的牵引下，进入冷却系统，完全冷却以后，最终切割成一定长度的制品，完成整个挤出过程。

挤出机机筒长度与直径之比（长径比，L/D）越大，则机筒越长，使物料有更长的停留时间，而塑化越好。通常称加料斗位于挤出机的后部，而机头位于前端。挤出机内的压力可高达69MPa，因此必须用厚壁的无缝钢管制造。在加工含腐蚀性介质或磨蚀性物料时，机筒内要衬一层耐腐蚀、耐磨的合金钢，以延长使用寿命和确保挤出物的质量。机筒外通常附有电阻加热器，并将机筒分成3～6段，各自有独立的热电偶和控温仪表，以控制不同部位上的机筒温度。螺杆应与机筒相配，中空，可通冷却介质。机筒的内径通常应比螺杆的外径大0.1mm。螺杆伸出机筒后端，可与传动机构相连，获得动力。螺杆上有不同形状的螺纹，两个螺纹间的空间即为螺槽，物料就在螺槽内塑化。螺杆加料段的螺槽最深，且为等深，加料段长度占螺杆全长的¼～½。之后有几个深度变浅的螺纹，称过渡段。最后是螺杆的计量段，它的螺纹最浅。到达计量段的物料应完全熔融，因此计量段的功能是压送熔体进入机头。加料段螺槽的深度与计量段螺槽的深度之比称为螺杆的深度比，通常为2～4∶1[8]。该深度比使螺杆对物料产生压缩作用，它是使物料受到剪切塑化作用的必要条件。通过加热的机筒和螺杆转动时的机械功，将热量传给物料。在挤出过程中，大部分能量来自机械功；物料首先被压实，并充满热的机筒。有些物料熔融后会粘附在机筒上，此时螺纹会将其从机筒壁刮落而与其他物料相混。计量段螺槽深度大小取决于原料树脂的熔融粘度，粘度大的熔体要用深螺槽，而粘度小的熔体用浅螺槽。限制挤出速率的因素，对于粘性熔体是过热问题；对于流动性能好的熔体是其内夹有的未熔融粒料[9]。

旋转的螺杆可压送物料向前的原理是：把物料想像为螺杆的“螺母”，螺杆转动时，机筒阻碍“螺母”随螺杆转动，这样就迫使做为“螺母”的物料在螺槽内向前运动，从而达到有效输送的目的。螺杆计量段的作用犹如熔体泵，其输送速率，可按下列公式计算：

$$Q=\alpha N-\beta\frac{P}{\mu}$$

式中 Q——挤出量（体积）；

N——螺杆转速；

P——螺杆末端压力；

μ——熔体粘度；

α，β——与螺杆结构有关的常数。

上述公式中第一项是顺流，第二项是逆流。通常逆流是较小的，特别当螺杆为适合某种塑料专门设计时，就更小，如果将它忽略不计，则挤出量仅与螺杆的转速成正比。挤

出压力大多数为 1.4～10.4MPa，也可达 34.5～69.0MPa，视制品种类而异。表 2 为典型的挤出机机头处的压力。

表 2　典型的挤出机机头处压力[10]，MPa

制　品	薄膜（吹塑）	薄膜（浇铸）	片　材
压　力	6.9～34.5	1.4～10.4	1.4～10.4
制　品	管　材	电线包覆层	单　丝
压　力	2.8～10.4	6.9～34.5	6.9～20.7

挤出过程出现不稳定的因素有：加料速率不稳定；料斗过热，致物料受热结团难以落下；螺杆过热，包料，难以使物料向前输送；挤出压力不足；螺杆旋转的驱动力变化；螺杆及机筒磨损；机头处压力与温度有变化；牵引速度变化及冷却不完全等。

2.2.1.　设　备

挤出设备由塑化用的挤出机、成型用的机头以及牵引和冷却切割等后续设备几大部分构成。机头及牵引设备随不同的制品而变，唯挤出机是共同的。挤出机有单螺杆、多螺杆、排气、行星、柱塞以及齿轮式等多种，但常用的有单螺杆挤出机、双螺杆挤出机及排气式挤出机三种。

（1）单螺杆挤出机　单螺杆挤出机的规格一般用螺杆直径大小表示，其基本结构包括传动装置、加料装置、机筒、粗滤器、螺杆等。其结构如图 12 所示。

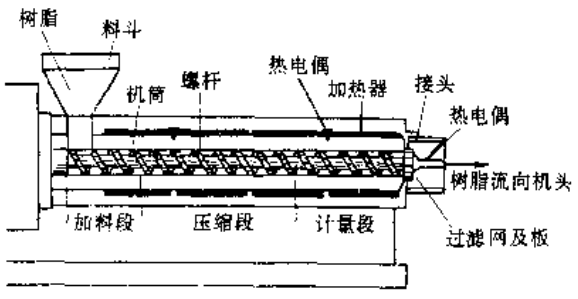


图 12　单螺杆挤出机结构图

传动装置是带动螺杆转动的部分，由电动机、减速机构和轴承等组成，采用无级调速。加料装置通常采用加料斗。为克服物料的结团现象，料斗中设置搅拌器，更好的料斗还设有定时、定量供料与干燥抽真空功能，以便加工易吸湿的粉料。加料口周围应设冷却夹套，以防机筒热量传向料斗。在进料侧应有 7°～15°的倾角以便下料。机筒常由钢制外壳和合金钢内衬组成，筒外设有独立控制的分段加热和冷却装置。在机筒与机头之间装有粗滤器，由带孔的，厚度为机筒内径 20%左右的钢板制成。其主要作用是将物料由旋转流动变为平直流动，且沿螺杆方向形成压力，而增大塑化的均匀性；同时有过滤物料中可能混入的杂质和阻止未塑化物料进入机头的作用。因此，常在粗滤器与物料之间加几层孔眼更小的不锈钢过滤网，则粗滤器就成为过滤网的支承件。螺杆是关键的部件，其几何参数有直径、长径比、各段长度比、压缩比、螺旋角等，它们对螺杆的工作特性均有重大影响。螺杆直径小至 14mm，大到超过 500mm 的单螺杆挤出机都已有生产。图 13 为螺杆示意图。

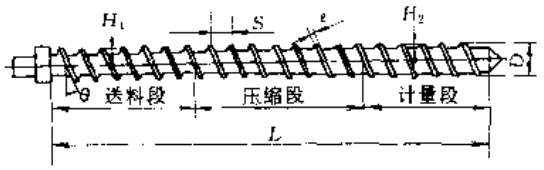


图 13　螺杆示意图

H_1—送料段螺槽深度；H_2—计量段螺槽深度；D—螺杆直径；θ—螺旋角；L—螺杆长度；e—螺棱宽度；S—螺距

螺杆的长径比一般为 25，但加大长径比能提高螺杆转速和塑化程度，所以最大的长径比已达 43。螺杆送料段、压缩段（熔化段）、计量段（均化段）的长度随树脂的加工特性而变，如挤出聚氯乙烯之类的热敏性物料，不宜在计量段停留过久，因此这一段要短些。螺杆的压缩比是指在压缩段开始处的一个螺槽容积和终止处的一个螺槽容积之比，它的大小取决于物料种类、物料的聚集状态和挤出制品的形状，例如，粉料的压缩比应比粒料取得大些，挤出薄壁型材时的压缩比应比厚壁制品大。螺旋角对于细粉料以 30°为好，方块料以 17°为佳，但从制造螺杆的角度出发，通常以螺距等于直径者最易加工，这时的螺旋角为 17°41′，而且对产率影响不大，故常取该值。

机头是口模与挤出机机筒之间的过渡部分。口模是制品横截面的成型部件，用螺栓或其他方法固定在机头上，有时口模和机头是一个整体就统称为机头。机头和口模的结构对塑料制品的产量和质量有很大影响，由流变学试验和实践经验决定。例如口模中的平直部分，起稳定料流的作用并对料流产生相当压力，从确保物料塑化和密实制品来看，应有较长的长度，但也不能过长，否则阻力太大，会降低产量。这样就使得起定型作用的平直部分的长度（L）与其缝隙宽度（T）的比值（L/T）有一个最佳值，一般为 8～30，随塑料品种而异。

70 年代以来，开发了不少结构新颖的高效螺杆，计有屏障型螺杆（如图 14 所示）和分配混合型螺杆等。屏障型螺杆是在熔化段的螺翅旁再加一道辅助的屏障螺翅，使熔化段的螺槽一分为二，一为熔体槽另一为固体

槽，只允许固体槽中由固体床生成的熔体流至熔体槽，而不能使未熔化的物料进入。屏障型螺杆能增加塑化量并有防止熔体过热的作用。分配混合型螺杆是在一般的挤出机螺杆末端装有特制的动态混合器的螺杆，该动态混合器由若干个混炼元件组成，混炼元件的结构如图15。在混合器的圆周上盘有与螺翅方向相同的螺旋形进出料槽，这种结构可改进物料流动方向与垂直方向上的温度均匀性，能起快速塑化物料的作用。



图14　屏障型螺杆示意图

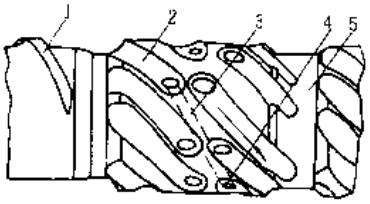


图15　分配混合型螺杆的混炼元件示意图

1—螺翅；2—进料槽；3—连接孔；4—出料槽；5—并合室

此外，还有带齿轮泵的挤出机（见图16）是80年代新出现的高效挤出机[11]，它将一台齿轮泵（也称熔体泵或计量泵）装在挤出机的过滤板和机头之间，泵由泵体、驱动泵的动力源及控制系统组成。带齿轮泵挤出机的特点是通过正位移齿轮泵以恒定的速率向机头输送熔体，具有挤出量十分稳定的功能。其产量波动可在±0.5%之内，适宜于加工精度高的制品，如厚度为0.01～0.02mm的薄膜、精密的医用塑料管、光纤外壳、聚酯磁带、聚乙烯电缆绝缘层[每英尺（1ft=30.48cm）的重量变化可从14%降到2.7%]，还可在产量达1.5t/h的高抗冲聚苯乙烯快速挤出生产线等方面应用。采用齿轮泵还有助于缩短物料的受热时间而提高产品质量，特别有助于高粘度熔体如LLDPE（线型低密度聚乙烯）及热敏性熔体如PVC（聚氯乙烯）的挤出，至少可降低加工温度10～15℃。一般单螺杆挤出机加装齿轮泵后，可节能10%～20%。总起来说，这种新型挤出机具有稳定熔体、提高挤出制品精度及增产的功效。

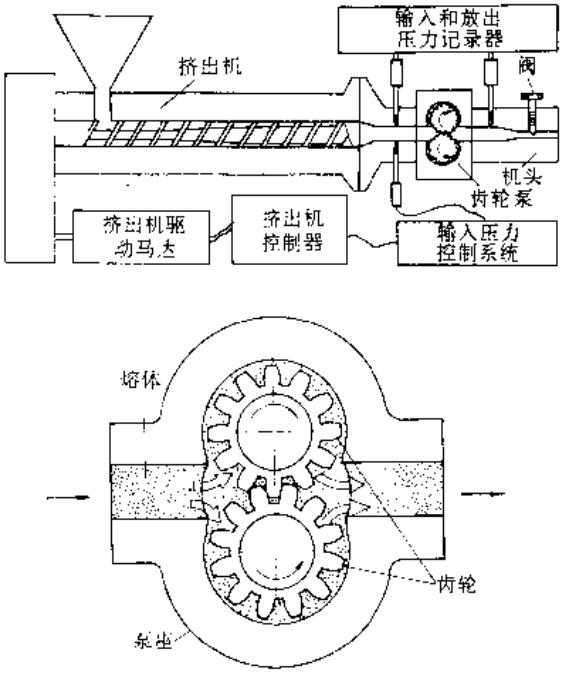


图16　典型的装齿轮泵的挤出系统示意图

表3为一般单螺杆挤出机的挤出量。

表3　一般单螺杆挤出机的挤出量，kg/h

塑　料	单螺杆直径，mm					
	38	64	89	115	153	204
ABS	125	180	375	615	1030	1860
丙烯酸类	145	215	410	680	1225	2155
聚碳酸酯	95	145	310	465	840	1450
聚丙烯	125	180	375	615	1030	1860
高抗冲聚苯乙烯	155	255	500	820	1475	2610
聚氯乙烯(软)	135	205	410	680	1225	2155
聚氯乙烯(硬)	80	115	225	365	660	1045
低密度聚乙烯	140	240	475	795	1360	2500
高密度聚乙烯	95	145	330	535	975	1700
线型低密度聚乙烯	90	135	270	450	810	1480

上述产量随挤出机和物料组成的不同有±10%～±15%的变化[12]。

（2）双螺杆挤出机　双螺杆挤出机的机筒呈∞字形，其内装有两根螺杆。按照两根螺杆的啮合形式、旋转方向及形状之不同，双螺杆挤出机有啮合型、非啮合型；同向旋转、反向旋转；螺杆平行与锥形之分。由于双螺杆挤出机中物料向前输送依靠的是两根螺杆转动时产生的正向强制压送作用，而不像单螺杆挤出机那样，依赖的是物料与机筒之间产生的摩擦力，因此双螺杆与单螺杆相比有明显的优点。采用双螺杆挤出时，物料内部产生的摩擦热少，主要依靠外部加热控制温度，因此更适宜于热敏性物料的加工；同时其输送能力大，物料在机筒内停留时间短，所受剪切力也比较均匀。在啮合型双螺杆中，一根螺杆的螺棱插在另一根螺杆的螺槽内，物料可在低转速、低压缩、低摩擦情况下向前传输，主要用于制品成型。非啮合型双螺杆的螺棱不相互插入螺杆的螺槽内，它的特点是两根螺杆可以不同的速度旋转，主要用于共混操作。锥形双螺杆的后部留出的空间比平行双螺杆大，可以使

用更大的推力轴承，并使更多的物料进入加料区。同向双螺杆的两根螺杆转动方向相同，螺杆起正向输送物料作用，应用面广；反向双螺杆的两根螺杆转动方向相反，它使物料强制通过狭小的通道，通常物料承受的剪切作用大于同向双螺杆。

(3) 排气式挤出机　挤出机机筒内的物料熔融后如果不能将其夹带进来的水分、残留单体、低沸点挥发物和空气等排除，则受热气化后，会在制品中出现内部气泡或表观灰暗等质量问题。在非排气式挤出机内，这些气体靠扩散消除，但需较长时间，限制了挤出速度。因此对于诸如聚酰胺、聚碳酸酯、聚酯等吸湿性和低分子挥发物含量较高的物料，就需用排气式挤出机加工。排气式挤出机在机筒中部设有能抽真空的排气孔，并与排气式螺杆的排气口相对应。排气式挤出机有单螺杆、双螺杆、双阶式和多阶式之分。大多数单螺杆排气式挤出机是双阶式，即只有一个排气口，若有两个排气口的就称三阶式排气式挤出机，如图17所示，图中D表示螺杆直径，A、B、C表示三阶。

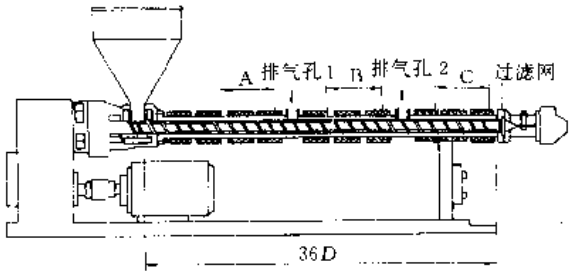


图17　三阶式单螺杆排气挤出机示意图

2.2.2. 工　艺

(1) 膜、片　膜与片通常以厚度来区分，厚度小于0.254mm的称膜，大于此值者称片材[13]。塑料膜、片可采用挤出工艺成型，有挤出吹胀法和挤出浇铸法两种方法。

a. 挤出吹胀法　挤出吹胀成膜技术广泛应用于聚乙烯和其他塑料膜的成型。该方法是将来自挤出机的熔融物料送入环形口模，挤出成管状膜，再通过芯模内的通道吹入压缩空气，吹胀成所需尺寸的圆筒状膜泡。容纳在膜泡内的压缩空气被封住在口模与夹紧辊之间而不会逸出。均匀的空气压力是确保膜泡尺寸和膜厚的必要条件。从口膜出来的膜泡通过一个四周吹出冷风的冷却环，而使其迅速降到原料树脂的结晶或软化温度以下。对聚乙烯、聚丙烯之类的结晶型树脂，吹胀膜的透明程度与冷却速度有很大关系。刚出口模的吹胀膜，因温度高于结晶温度，分子链以无定形排列，而透明度好。但在其前进过程中逐渐降温，分子链重新排列成为结晶态，而变得不透明。因此膜泡上存在由透明变得不透明的分界线，称为霜白线。冷却速度越快，则霜白线越靠近口模端，薄膜越透明；反之，冷却速度越慢则霜白线越远离口模端，薄膜的透明性就越差。吹胀膜泡的直径与口模直径之比称吹胀比，一般为4～5，但也取2.5。膜泡冷却后，通过导向装置送入夹紧辊，将膜泡夹瘪成扁平状双层膜，卷取之。挤出吹胀工艺可分为平挤上吹法、平挤下吹法和平挤平吹法三种。薄膜的厚度可用改变空气压力与挤出速度的方法调节。吹胀口模中的圆柱形平直部分长度为环形模间隙宽度的10～15倍，而模隙宽度常取0.5～2.0mm。低密度聚乙烯吹胀口模的温度常取150～170℃，但到夹紧辊处的温度应降到40℃左右，如果温度过高，则膜间容易粘贴，而且卷取后残留过大的收缩应力。卷取速度对厚度大于0.15mm者，取10～20m/min，厚度小于0.15mm者，取20～50m/min。为了提高吹胀法薄膜的厚度均匀性，可采用旋转口模的技术。

挤出吹胀成膜工艺的优点是通过控制膜泡内的压力和挤出的速度，能方便地改变薄膜的宽度；吹胀成筒状膜不必修边；由于薄膜双向受力，分子链定向排列，能使纵横向的力学强度比较接近；可以生产宽度很大的薄膜等。例如用φ250mm的挤出机可吹制φ1.5m的膜泡，若吹胀比为2.5，吹胀膜展平后的宽度可达12m。如生产厚0.1～0.2mm的聚乙烯吹胀膜，则生产速率可达500kg/h。图18为挤出吹胀膜的成型加工流程示意图。

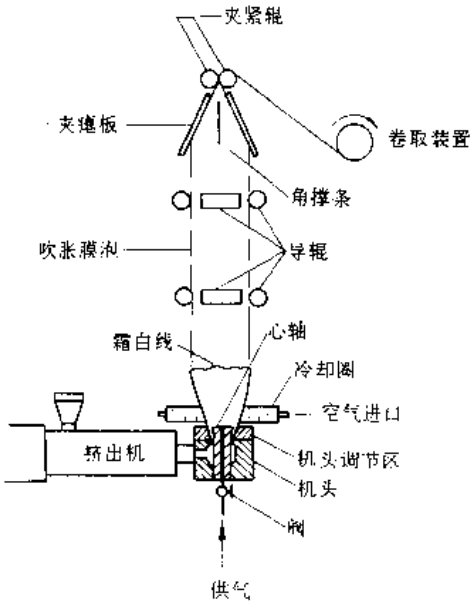


图18　挤出吹胀膜的成型加工流程示意图

b. 挤出浇铸法　该法是将挤出机前端装一个T字形扁机头（缝型口模），挤出后的膜片直接进入水浴或进至两个内通冷却水的镀铬冷却辊，使膜片的温度迅速降到原料树脂的熔融温度或玻璃化温度以下。该法适宜

加工的膜片厚度范围为15～200μm，最大的膜片宽度为3m，生产速率120m/min。挤出浇铸法与挤出吹胀法相比，其优点为：由于挤出浇铸法的冷却速度快，因此结晶型树脂也能加工成透明膜，而不存在霜白线。此外，膜间无粘贴性，薄膜无折痕，生产速度快，对薄膜的印刷预处理可同时在膜的两个表面进行。挤出浇铸法的缺点是：薄膜的宽度及厚度完全取决于扁机头缝型模具的宽度及精度；加工过程中的薄膜仅受纵向拉伸，因此是单向定向膜，且有切边损耗。挤出浇铸膜的成型加工流程示意图见图19。

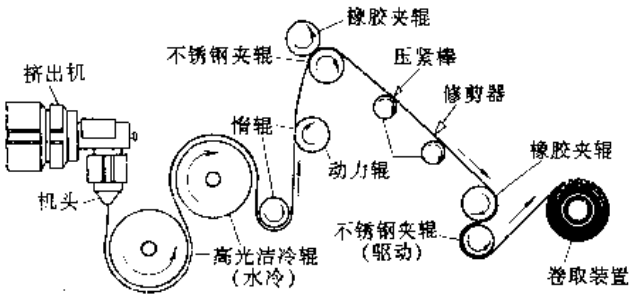


图19 挤出浇铸膜的成型加工流程示意图

为了将分子纵向定向的挤出浇铸膜在横向也有分子定向，就要在平膜挤出后通过拉幅机的横向拉伸，加工成双向定向薄膜。例如聚苯乙烯首先在190℃下经扁机头挤成平片，经过冷却辊冷到120℃，再使平片在温控箱内移动加热到130℃，然后将平片的两边夹于拉幅机夹子上，对平片施加横向拉伸力，这样就可得到双向拉伸的聚苯乙烯膜。图20为平膜挤出双向拉伸示意图。经过双向拉伸后的薄膜强度明显提高。聚丙烯、聚酯、聚偏氯乙烯的膜片也常用这种双向拉伸法加工，而聚乙烯的双向拉伸膜常由挤出吹张法加工。

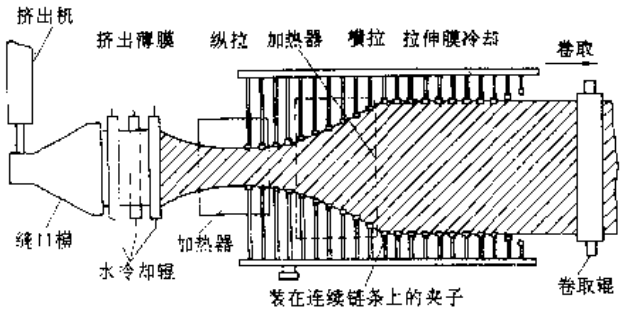


图20 平膜挤出双向拉伸示意图

(2) 管材 通常将直径大于12.5mm的塑料管称管材(pipe)，小于12.5mm的称细管(tube)，应用最多的塑料管材是聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯的直管、复合管、波纹管及热收缩管。

a. 直管 典型的塑料直管生产线由单螺杆挤出机或双螺杆挤出机、机头、内外管壁厚校正器、冷却槽、壁厚测量器、打印标志器、牵引及切割装置等组成。直管的挤出机头配有锥形的冷却定径芯模，图21为示意图。牵引装置起均匀引出管材的作用，有滚轮式和履带式两种结构。滚轮式牵引装置的结构简单，调节方便，但牵引力小，适用于管径100mm以下的管材牵引。履带式牵引装置由于与管材接触面大，不易变形和打滑，适用于大口径及薄壁管的牵引。塑料软管经牵引后能成卷地包装，塑料硬管常切割成段包装。常见的塑料管直径从几毫米到500mm。

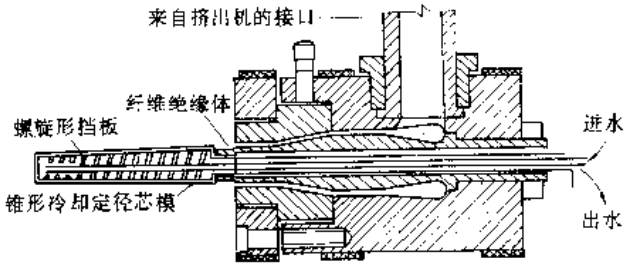


图21 装有锥形冷却定径芯模的挤出管机头示意图

b. 复合管 复合管是将两种或两种以上以不同品种的树脂为主要组成的物料从各自的挤出机挤出后，经特殊的十字机头挤出，复合在一起所形成的多层塑料管。复合管的内外层性能有所不同；例如用于输送油和煤气的聚乙烯复合管外层采用高密度聚乙烯，而内层采用低密度聚乙烯，兼有耐压、耐腐蚀的性能，界面处容易互溶而不易分层。加工复合管时，使用垂直配置的两台挤出机，一台用于内层低密度聚乙烯的挤出，另一台用于外层高密度聚乙烯的挤出，两台挤出机连接于同一个机头，使两种树脂在口模处相互复合在一起。

c. 波纹管 波纹管的成型是通过直管挤出，吹胀，然后进入带有波纹定型夹具的履带式牵引装置，经风冷定型而成。定型夹具由上下两组的几十个夹具组成。聚乙烯波纹管可采用聚酰胺制成的塑料夹具。这种波纹管若用作农用排水暗管，则管壁上密布渗水小孔，管子的内外壁皆呈波纹状，埋于距地面800～1200mm的农田下，起抗旱防涝作用。图22为波纹管用机头及牵引装置。

d. 热收缩管 热收缩性塑料管的成型方法是首先挤出薄壁直管，再加热到该物料玻璃化温度以下10～15℃的温度，待各处的温度均匀后，通一定压力的压缩空气，将其吹胀到一定尺寸，然后急速冷却，使此过程中产生的强迫高弹形变得以保持。具有强迫高弹形变的热收缩性管的形状不稳定，使用时，先将待包覆物套入热收缩管内，再加热到吹胀时保持的温度，由于高分子链的松弛，强迫高弹形变消失，而回复(收缩)到未吹胀时的尺寸，并紧裹于被包物件之外。不同的热塑性塑料吹胀率不同。吹胀率越大，受热后的收缩率也越大，紧裹于物

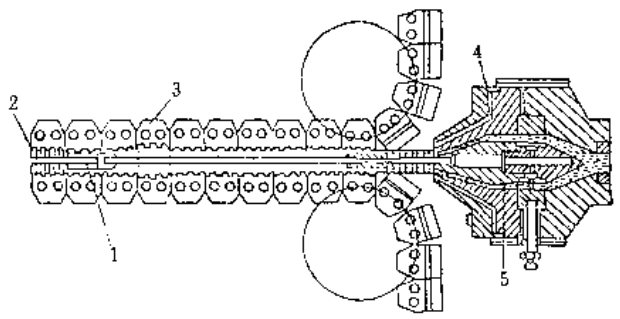


图22　波纹管用机头及牵引装置

1—模塞；2—波纹管；3—模具；4—口模；5—熔融料

件外的收缩力也就越强。全氟（乙烯-丙烯）共聚物（FEP）的热收缩管吹胀率为30%～50%。在制作热收缩管时，聚乙烯这类结晶型树脂有别于聚氯乙烯之类的无定形树脂。首先要使聚乙烯分子链有适当的交联方可。因为未经交联的聚乙烯熔膜粘弹性差，一经压缩空气吹胀就会破裂，只有经过适当交联，才能提高其强度，而可以裹住空气不破裂。

（3）丝、带、网

a. 塑料丝　直径0.2mm左右的塑料单丝常见的有聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯和聚酰胺单丝。成型工艺大致为熔融的物料经挤出机机头的喷丝板喷出成坯丝，然后入冷却水槽冷却，再经热拉伸和定型热处理，最后卷取成单丝。单丝的拉伸倍数根据塑料品种不同，常取5～10倍。喷丝孔要有较高的加工精度，各孔的孔径要均匀一致。塑料单丝主要用来制作渔线、绳索、渔网、网袋、滤网、窗纱等。聚丙烯除单丝外，还制成扁丝应用，它是先将聚丙烯挤出成膜，然后将膜切成窄条，再经热拉伸和定型热处理而制成的。聚丙烯扁丝的拉伸倍数以7～8倍为好，切成的扁丝宽度为1.5～4.0mm，主要用于制作编织袋，代替麻袋包装化肥、水泥、粮食等。图23为聚乙烯单丝生产工艺流程图。

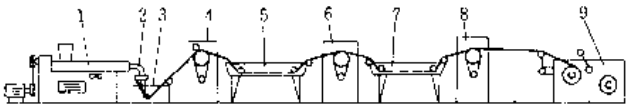


图23　聚乙烯单丝生产工艺流程图

1—挤出机；2—机头；3—冷却水箱；4—第一拉伸辅机；5—热拉伸水槽；6—第二拉伸辅机；7—热处理水槽；8　第三拉伸辅机；9—卷取机

b. 塑料带　打包用的塑料带所用树脂品种有聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯等，其中以聚丙烯的打包带占主要地位。制造方法是先将聚丙烯熔融挤出成宽12～15mm的带，再经冷却、拉伸、压花、卷取而成。拉伸倍数8～10倍，拉伸后的带经过两个刻有花纹的压辊压花，可增加打包时的摩擦力。

聚丙烯绳已广泛代替纸绳、麻绳。成型工艺是将挤出吹胀的聚丙烯筒状膜经拉伸后，切割成宽3～5mm的有很高纵向拉伸强度的绳索。

c. 塑料网　塑料网常由聚乙烯或聚丙烯制作。成型工艺为将熔融挤出物挤入一个设有若干小孔的内外模口的特殊旋转机头，熔融的物料在模口的孔中不断流出，形成二股熔融料丝，当机头旋转时，二股料丝不断汇合于一个组合点，而形成网格，再经冷却定型，成为塑料网。依靠内外模口的旋转，料丝不断从内外模口的小孔中流出，当内外模口上的小孔分开时，得网条；而当小孔重合时，即得网结。这样靠机头的旋转，使小孔不断分开和重合，而成型为塑料网。当模具旋转速度等于牵引速度时，若内外模口同时旋转，则得菱形网，若内模口或外模口单独旋转，则得方形网。图24为挤出网旋转机头结构图。塑料网广泛用于食品、蔬菜、机械零件等的包装。

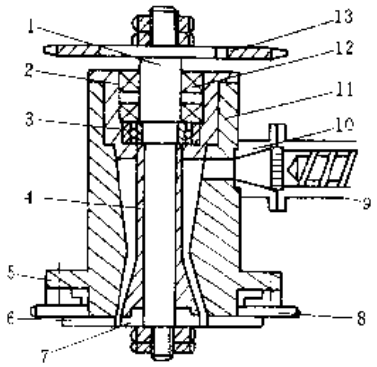


图24　挤出网旋转机头结构图

1—芯轴；2—轴承座；3—推力轴承；4—内口模体；5—铜瓦；6—外口模；7—内口模；8—外口模链轮；9—挤出机；10—机头连接体；11—机头体；12—轴承；13—内口模链轮

（4）异型材　异型材挤出是指产品截面形状为非规则的L形、U形、三角形或四边形塑料制品的成型。所用口模形状要根据原料树脂的流变和收缩特性来定。熔融物料通过口模时，受到模具表面的阻力，使之在薄壁处的流速降低，但为使厚度不同的异型口模截面上各处的出料速度均一，就须改变口模形状，因此，挤出异型材的口模形状与最终的型材形状会有较大的差异。塑料型材的挤出，通常限于无定形热塑性树脂如PVC、PS的加工。这是因为无定形树脂在冷却过程中仅发生少量的逐步收缩，而结晶型树脂在冷却时会有大量的快速收缩，易产生瘪陷等缺陷。塑料异型材的挤出装置与管材的挤出装置相似，但定型模和冷却装置不同。为了避免型材挤出

后的变形，定型及冷却是十分重要的。异型材挤出口模与制品形状的差异见图25。

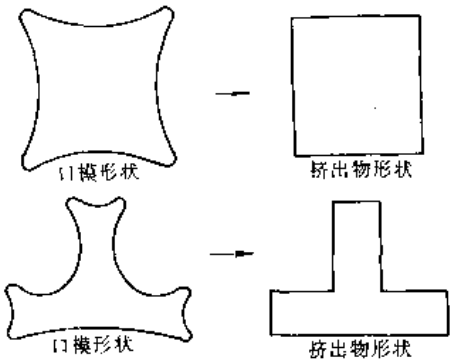


图25 异型材挤出口模与制品形状的差异

(5) 涂覆 塑料可挤出涂覆于不同形状的基材（如电线、电缆、纸张、铝箔等）之上。电线电缆的涂覆有两种方法：一种是将金属丝通过挤出机螺杆的中心孔，出机头后，涂以塑料层；另一种是采用与挤出机成垂直排列的十字形机头，即金属丝（电线）通入十字机头而包上塑料，成为电线涂覆层。塑料熔体应挤在预热过的金属丝上，以提高其粘接强度并降低收缩应力。采用十字机头挤出的金属丝传送速度可达1300m/min。纸张或其他片材上挤出涂覆聚乙烯时，通常采用ϕ90mm的单螺杆挤出机，可涂宽度600～1200mm，如用ϕ200mm的挤出机，涂层宽可达3～5m。涂层厚度多为0.001～0.010mm。图26为采用十字机头的电线塑料涂覆示意图。

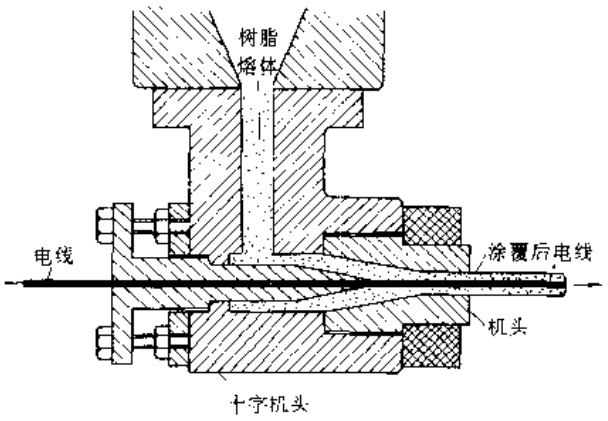


图26 采用十字机头的电线塑料涂覆示意图

(6) 共挤出 共挤出是将不同品种或配方的塑料分别在两台或多台挤出机中塑化，挤出的熔体汇合于一个机头，从而使两层或多层塑料粘贴在一起成为单一的挤出制品。共挤出方法有平挤和吹胀两种，主要用于制造多层材料和复合薄膜。共挤出可借熔融热将各塑料层贴合，也可利用作为中心层的胶粘剂将不同的塑料层粘合起来。共挤出在经济上与通常的层压法相比，有原料成本低、设备简单、成品无针孔、不脱层等优点。两种相容性较好的塑料经共挤出才有良好的强度。表4为共挤出塑料层间的相容性比较。

表4 共挤出塑料层间的相容性比较

	LDPE	HDPE	PP	离子交联聚合物	聚酰胺	EVA
LDPE	3	3	2	3	1	3
HDPE	3	3	2	3	1	3
PP	2	2	3	2	1	3
离子交联聚合物	3	3	2	3	3	3
PA	1	1	1	3	3	1
EVA	3	3	3	3	1	3

注：1为不相容而层间易剥离；2为层间较难剥离；3为层间相容而难剥离。

共挤出时，控制各层物料在机头宽度方向上的均衡分布是至关重要的。随着共挤物料之间粘度比和层间厚度比的增加，复合膜中各层的分布容易发生位移。当粘度有较大差异时，将增加物料消耗。共挤出有多种工艺，大致可分为三种类型：供料头（feedblock）式共挤出、多料道（multiple manifold）式共挤出以及这两种相结合的方式[14]。供料头式共挤出是各层熔体在进入机头之前，经过特殊的模头接套，汇合于机头的上游，发生的层状流动能避免各层的物料相混在一起，出机头的复合层呈整体结构。多料道式共挤出是各层熔体在机头内汇合，每个料层在各自的料道内，于机头的平直段相互汇合成一个整体。多料道式机头与供料头式机头相比，成本较高，但能更精确地控制各层厚度并可加工流动范围更宽的树脂。第三种方式是供料头式和多料道式机头的相互结合，适用于更为复杂的共挤出制品的加工。但不论采用何种方式，都要保持各层的熔体温度大于所有料层之熔融温度，否则会降低层间的粘接强度。表5为供料头式和多料道式共挤出的比较。

表5 供料头式和多料道式共挤出的比较

	供料头式机头	多料道式机头
基本的差异	熔体在机头外汇合（在挤出机与机头之间），流出机头后，成为整体	熔体在各自的料道内相互分开，直至机头平直段汇合
制造成本	较低	较高
操作	最简单	较复杂
可复合的层数	不限，通常为7层或8层	通常限于3层或4层
复杂性	结构简单，基本上不需调节	较复杂

续表

	供料头式机头	多料道式机头
控制流动性	机头内有可调的相配插件，而不用阻力条	在每个料道内有阻力条或料流分隔器
各层均匀性	层间厚度公差=10%	层间厚度公差<5%
机头宽度	最宜>1m	最宜<1m
物料粘度范围	各层物料粘度差限于2∶1或3∶1	各层物料粘度差可大于3∶1
热敏感性	较大	较小
粘接性	层间粘接得好	一般

(7) 反应挤出　反应挤出是在双螺杆挤出机内进行加成聚合、缩聚、接枝共聚以及裂解等化学反应，然后挤出成粒料的新技术。它将双螺杆挤出机既当作化学反应器又兼为成型设备。80 年代末，反应型双螺杆挤出机的螺杆直径已从 30mm 发展到 305mm[65]。采用啮合型异向旋转双螺杆挤出机，控制温度 150℃、螺杆转速 40～45 r/min 时，可以将甲基丙烯酸甲酯单体聚合成分子量 4000～5000 的聚甲基丙烯酸甲酯。图 27 为其流程示意图，图中数字 1～9 表示挤出机的段数。

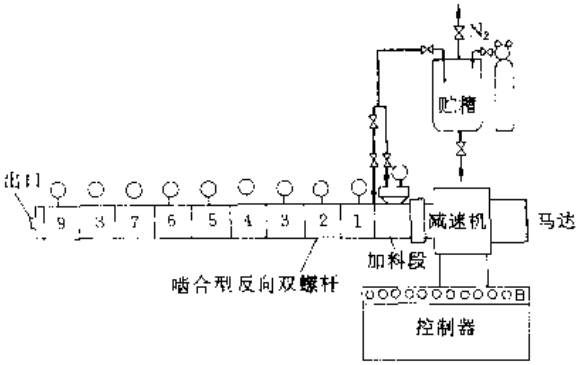


图 27　甲基丙烯酸甲酯在双螺杆挤出机内的聚合流程示意图

利用啮合型同向旋转双螺杆挤出机，控制原料温度 90～110℃、反应温度 180～260℃、出料温度 100～180℃时，可将二元醇和异氰酸酯单体缩聚并挤出成聚氨酯粒料。图 28 为其流程图，图中 M 表示马达，T 表示贮罐。

利用双螺杆挤出机还可进行聚烯烃与极性单体的接枝共聚反应，这是开发“聚合物合金”的重要途径。聚丙烯与顺丁烯二酸酐及丙烯酸接枝共聚后，再用玻璃纤维增强，可成为性能优良的聚丙烯改性料。在制取该种产品时，反应挤出能发挥重要作用，这是因为在混炼过程中相容剂能与熔融树脂发生一定的化学反应。此外，反应挤出技术也可扩大到废塑料的回收利用，例如在啮合型双螺

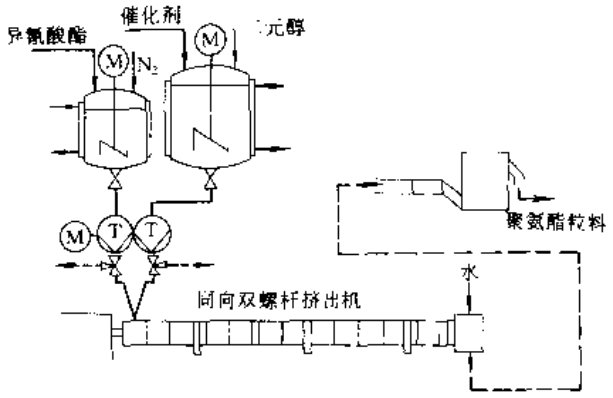


图 28　双螺杆挤出机制取聚氨酯粒料的流程图

杆挤出机内，将纤维素塑料的废料与稀硫酸反应制取葡萄糖已得到应用。当双螺杆挤出机转速为 100r/min，温度为 250℃，硫酸浓度 2%时，葡萄糖的收率可达 40%。该过程也是将高分子量树脂降解为小分子的实例。

2.3. 注　塑

注射模塑（注塑）又称注射成型，几乎所有的热塑性塑料都可用此法成型。该法适用于成型非连续而形状复杂的塑料制品。热固性塑料也在朝注塑成型的方向发展。注塑制品约占全部塑料制品的 20%～30%。

注塑是将粉状或粒状塑料原料从注塑机的料斗加进有一定温度的机筒，经塑化、熔融呈流动状态后，通过柱塞或螺杆作轴向移动，经机筒端部的喷嘴，注入温度较低的闭合模内。熔融料在模内于受压情况下，经冷却凝固后，保持注塑模型腔的形状，开启模具就能得到注塑产品。随后再闭合模具，柱塞或螺杆向后退，同时从料斗中进料，周期性地重复上述注塑过程，以成型另一个制件。注塑周期从几秒至几分钟不等，其长短取决于制件的大小、厚度、形状、注塑机类型及塑料品种。注塑件的大小差异可很大，小可至几十毫克的精密零件，大可到几十公斤的工程结构部件。与其他成型方法相比，注塑成型法的优点是成型周期短，能一次成型形状复杂而尺寸精确或带有嵌件的塑料制品，并且生产效率高，又易于实现电脑控制的全自动生产，因此是一种高效、经济的塑料成型法。

无论何种注塑机，均由注射单元和闭模单元组成。注射单元的功能是熔融物料，并将其注入模具内。闭模单元的功能是开启、闭合模具和保持熔融物料高压注入模内时的状态。注射单元大多数即指注塑机，其大小由一次注射聚苯乙烯熔融物的最大体积量来表征［通常又以其重量（g）表示］，并由注塑机的螺杆直径和螺杆的位移距离来决定。模具装在闭模单元两块模板间的空间内，一半被

固定在定模板上，另一半装在动模板上。当模具开启时，动模板离开定模板，即可取出成型制品，而当模具闭合时，动模板移向定模板。注射单元实际上大多数是一种改装过的单螺杆挤出机，但与一般挤出成型不同的是注塑机内的螺杆转动仅限于成型周期内的部分时间，而且除了转动还需前后移动。当螺杆后退转动时，将已熔融的物料压送至注塑机的前端。螺杆后退的距离以限位开关控制，一到限位位置，液压马达就停转，而螺杆即做往前的移动，注料入模。螺杆往复进退的最大距离大约是螺杆直径的3倍，与注射量的多少直接有关。

2.3.1. 设 备

注塑设备由注塑机(注射成型机)和注塑模两大部分构成。注塑机按外形的不同，分为立式、卧式、直角式和旋转式；按结构特征分，有柱塞式、螺杆式、螺杆柱塞式、无螺杆伸缩型等。最大注塑量为60g以下的通常采用柱塞式结构，超过此值的，多为螺杆式，图29为螺杆式注塑机的结构剖面图。注塑机的成型能力通常以最大注塑量和锁模力吨位表示，注塑量大的，闭模力必大。

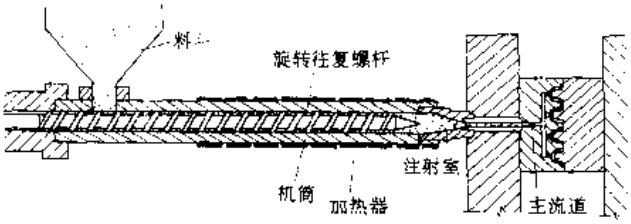


图29 螺杆式注塑机的结构剖面图

注塑机由注射系统和锁模系统构成。注射系统的功能是把物料均匀地塑化，达到流动状态，并在很高的压力和速度下，通过移动的螺杆或柱塞的推挤，注入到闭合的模具内。注射系统包括加料装置、料筒、螺杆或柱塞、喷嘴等部件。注塑成型时根据不同的物料和工艺要求，熔融物料通常以40～200MPa的高压注入闭合模内，因此锁模系统必须能在注塑过程中锁紧模具，使锁模力大于模腔内物料顶开模具的注射力，不致因模具离缝而产生溢料。

理论上，锁模力应大于注射压力P与垂直于施压方向的制品投影面积之乘积，但事实上，在注射过程中，物料在喷嘴、流道及模腔壁上的摩擦要损失很大一部分的注射压力，致使施于模腔内熔体的压力远小于注射压力(仅为注射压力的40%～70%)，因此，所需的锁模力可小于注射力。锁模系统多采用曲臂式机械结构与液压动力相结合的装置，具有闭模紧密、锁模力大、开启灵活的特点。

注塑模由浇注系统、成型部件和结构部件三部分组成。浇注系统指熔体从喷嘴进入型腔前的流道部分，包括主流道、分流道和浇口。成型部件指构成制品形状的各种零件，包括动模及定模型腔、型芯、排气孔。结构部件指构成模具结构的零件，包括执行导向、脱模、抽芯、分型等动作的各种零件。

为了消除注塑产品上的"料把"(即流道赘物)，应采用热流道和冷流道注塑模，它的特点是在注塑机的喷嘴到模具之间有一个歧管部分，为绝热状态，以降低热损耗，流道分布在歧管内。在注射过程中，分流道内的物料始终保持熔融流动状，且在脱模时不与制品一起脱出，所以在成型后的制品上无"料把"存在。为了保持分流道内物料呈熔融状，对热塑性塑料须加热，故称热流道模，对热固性塑料，其分流道须冷却，故称冷流道模。图30为无分流道赘物注塑模的歧管排列示意图。

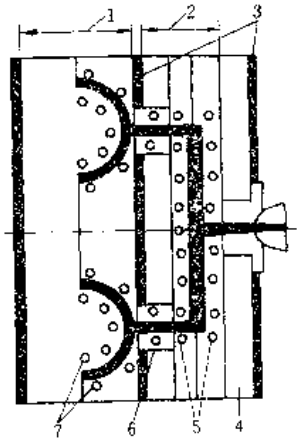


图30 无分流道赘物注塑模的歧管排列示意图

1 热模部分；2—歧管部分；3—绝热层；4 夹板；5—冷却水孔；6—喷头；7—电热筒

热流道模具又分为歧管部分是内加热系统和外加热系统两种[16]。内加热系统是把加热器直接放在熔体流道内，使物料呈环状流动，物料从内部加热；外加热系统是从外部加热物料，流道内的料流流动不受限制，它的优点是能更好地消除流动过程中存在的死角。许多树脂如PP、PE、PC、玻璃纤维增强PA(聚酰胺)及PSF(聚砜)等都已成功地用热流道模加工，制品无料把，毋须修饰，表观整洁。图31为热流道模具中，内加热和外加热系统的歧管结构图。

热流道模具中，又有一种绝热流道模具。所谓绝热流道模具是指它的流道中无加热系统，流道系统的热量靠从机筒出来的熔融物料提供和保持。冷流道注射模的歧管和流道部分的周围须用水冷却而模套和模芯用电加热，以使热固性塑料在模内受热固化，因此在歧管和模具之间须有良好的绝热措施。

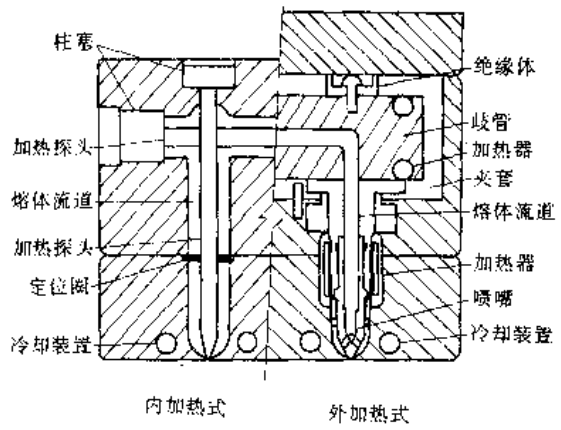


图31　热流道模具中，内加热和外加热系统的歧管结构图

2.3.2. 工　艺

(1) 注射模塑　注射模塑是将熔融的物料注入处于高压闭合的钢模的过程，当物料在模内凝固后，开启模具，即可得到具有模腔形状的制品。熔融物料注入模具后，要进行补料使之密实。注塑工艺中的重要因素有注塑周期、脱模及收缩率等。

a. 注塑周期　注塑周期是注塑模两次闭合的间隔时间。当模具闭合，施加全部锁模力时，注塑周期即开始，然后，螺杆向前推进，将熔融料注入模内，并保持一段时间的注射压力，通称这段时间为注射时间。进入模内的熔融料不断增加，直到注射口充满料流被堵住，而不能再注入更多的料为止。当注射时间结束，推动螺杆向前的压力降到最小值时，螺杆开始转动，闭模计时器定时开启模具。螺杆停止转动，并作下一步注塑成型的准备。螺杆转动时间应小于合模时间。开模时间仅保持在制件能自由地取出为止。注塑周期长短取决于完好的制件能顺利脱模的冷却时间。有时为了缩短注塑周期，采用强制冷却模具的方法。然而，冷却快慢也受制品外观和质量要求的限制，通常热模比冷模有更好的制品外观，但注塑周期就要延长。

b. 脱模　为使制品表面有良好的表观，模腔要作镀铬处理并抛光到很高的光泽度。此外，在型腔内还应设置小角度的锥度，以降低脱模时的摩擦阻力，便于脱模。在树脂中适当地添加润滑剂和在模腔内壁涂以脱模剂都能使脱模容易而缩短成型周期。对某些形状复杂的制件，除动模板外，还需设计成在不同方向可打开的模具。对于带螺纹的瓶盖之类制品，应使模具的某些部分能转动，以使脱模。中空制品及有多道弯曲的歧管往往难以抽出芯模，则可采用由低熔点金属或可溶性树脂制成的芯模，在注塑成型后，将此芯模熔融或溶解，这种以失芯除去型芯的方法通常称失芯成型法。锡铋合金（熔融温度为138℃）、锡铅锑合金（熔融温度为137℃）以及在聚甲基丙烯酸甲酯树脂中混入25%的无机矿物质，均可用来制造可熔可溶的型芯，用于失芯成型法[17]。

c. 收缩率　成型后的塑料制件经冷却都有一定的收缩，由无定形树脂制取者收缩率小，而结晶型者收缩率大。通常以成型后24h制品的线性尺寸与室温下模具的线性尺寸进行比较，两者之差与模具的尺寸相除，表示为收缩率。注塑成型后，制品尺寸总是小于模腔尺寸，在设计模具时必须予以考虑。

常见塑料注塑成型后的收缩率列举于下[14]：

PET	0.20%	PA12	0.30%	CEP	0.40%
PA11	0.5%	CEA	0.50%	ABS	0.50%
PMMA	0.50%	PS	0.60%	PC	0.60%
PPO	0.60%	PSF	0.70%	离子聚合物	0.70%
PCTFE	0.80%	FEP	1.00%	PA610	1.10%
PA612	1.10%	PA6	1.30%	PA66	1.50%
PP	1.80%	POM	2.00%	PBT	2.00%
PU	2.00%	HDPE	2.50%	RPVC	2.50%
SPVC	2.50%	LDPE	3.20%		

(2) 发泡注塑　发泡注塑是用注射模塑的方法加工结构泡沫塑料的成型工艺。该方法是将惰性气体（一般为氮气）或化学发泡剂加入树脂熔体，再将该混合熔体注入模腔，随发泡剂分解膨胀，就促进熔体发泡并填满型腔。接触型腔壁表面的熔体因温度较低，而形成密实的表面，成为表层结皮，内芯为泡沫的结构泡沫塑料。

发泡注塑机的塑化装置由挤出机和贮料缸两部分组成。挤出机先将物料加热成熔体并输送到贮料缸，在贮料缸中应保持熔体温度，待蓄积到一定的容量后，通过贮料缸内的柱塞，将熔体注入模具。混合熔体经气体膨胀后充满模具，待冷却定型后脱模，即形成表层密实的泡沫塑料。按照注射压力大小，发泡注塑可分低压和高压两种。低压注塑者，型腔内的压力不超过3.5MPa。大型的ABS结构泡沫塑料大多用低压发泡注塑法加工。为了提高结构泡沫塑料表面的平整光滑性，特别对小型精致的结构泡沫塑料，可采用高压注塑，其熔体的注入压力可高达105MPa。

(3) 夹芯注塑　夹芯注塑产品的表层和芯材可以是同种塑料而不同颜色（双色注塑），也可以是两种不同的塑料。由表层和芯材熔体中是否含有发泡剂又可制取夹芯结构泡沫塑料或夹芯密实的塑料两类产品。夹芯注塑要使用共注射注塑机，需有两套并联的塑化注射装置，连接于同一个喷嘴上。A、B两个塑化料筒中分别装有表层塑料A和芯材B，先将A料筒内的熔体A经喷嘴注入模具型腔，随后B料筒内的熔体B也经喷嘴注入型腔。熔体A被后注入的熔体B挤压并充满各处型腔，然后再次充入A料，冷却，脱模，就可得到ABA夹芯注塑件。根

据夹芯塑料各层厚度的不同，应精确控制A、B、A各种熔体注入型腔的数量。图32为夹芯共注射注塑机结构图。

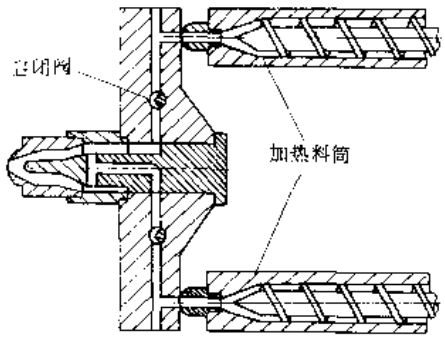


图32 夹芯共注射注塑机结构图

(4) 流动注塑 为了保证注塑制品的质量，通常将制品的总重量控制在最大注射量的80%[19]。因此，加工大型注塑制品就受到设备的限制。流动注塑是在一般注塑机上对设备和工艺加以改进的一种新技术。它采用普通移动螺杆式注塑机，螺杆的快速转动将物料不断塑化，并挤入模腔，待料充满后，停止螺杆转动，利用螺杆原有的轴向推力使模内物料在压力下保持适当时间后，冷却定型，脱模。流动注塑的特点是塑化的物料不贮存在机筒内，而是不断挤入模具中，所以流动注塑成型也是将挤出和注塑工艺相结合的一种方法。流动注塑的优点是制品重量可超过注塑机的最大注射量，熔融物料停留在机筒内的时间短、数量少，因此就更适宜于热敏性塑料的加工。此外也适宜于加工大件厚壁制品，但不利于成型薄壁长流程的制品。

用注射量为235g的移动式单螺杆注塑机及双腔模进行流动注塑的工艺条件见表6。

表6 几种塑料流动注塑成型的工艺条件

工艺条件	ABS	EP	PS	PC	PP	RPVC	PE
制件重量,g	465	435	450	450	345	570	460
螺杆转速,r/min	73	145	107	73	200	52	200
充模时间,s	60	42	54	43	125	105	30
保压时间,s	90	78	106	137	55	70	165
总周期,s	150	120	160	180	180	175	195
机筒温度,℃							
后	162	190	180	230	190	128	176
中	190	200	204	242	215	160	220
前	204	208	215	262	232	155	228
螺杆背压,MPa	1.9	0.9	2.1	3.2	1.0	3.5	1.4
注射压力,MPa	1.9	1.4	2.1	3.2	1.0	3.5	0.85
模温,℃	60	27	72	120	35	50	63

(5) 反应注塑 反应注塑(reaction injection molding,RIM)最初由联邦德国Bayer公司于1967年实际应用，随后，由热塑性反应性树脂推广到热固性树脂的增强反应注塑成型(reinforced reaction injection molding,RRIM)及玻璃纤维毡片模塑反应注塑成型(mat molding reinforced injection molding,MMRIM)。

反应注塑成型是将两种或多种低分子量、低粘度的具有两个或多个官能团的单体、预聚体，在压力下通过混合器注入密闭的模具中，于模腔内发生化学反应形成树脂并成型的成型方法。它将聚合反应与成型加工融合于一体，产品具有弯曲模量高、制造成本低等优点。上百种大小不同、形状各异的汽车零部件均已采用此法获得成功。RIM成型方法的典型产品是硬质和半硬质聚氨酯泡沫塑料，成型设备主要由单体或预聚体的计量器、混合器、模具等组成。

计量器 聚氨酯反应注塑成型的计量器根据制品形状的复杂程度及尺寸大小而异，采用标准的计量泵，即正位移泵，就能加工形状简单的，不含增强材料或填充剂的聚氨酯制品；但对形状复杂的制品，则要使用能保持恒定注射压力的闭环控制和可变流量的计量设备。

混合器 各种单体、预聚体和化学品经过计量后，在混合器汇合，在其中，必须确保物料混合均匀，并以层状流动充填模具，而不夹裹空气，也无冲击模内物料的副作用。混合头的尺寸要使之能方便地对准模具的进料口。

模具 反应注塑制件的面积一般限于1.25m×2.50m，模板的最大尺寸为2.60m×3.30m，总合模力5.88MN(600tf)，可夹持的模具重量最大达40t[20]。

反应注塑成型与一般注塑成型的区别是：前者是将粘度很小的单体或预聚体以0.2~0.3MPa的低压从混合器注入闭合模内，利于成型薄壁、形状复杂的大型制品；而后者是将高粘度的熔融料在高压、高速下注入闭合模内。所以大型制品的加工受注塑机锁模力的限制，薄壁制品的成型受树脂流动性的制约。

图33为RIM生产过程示意图。

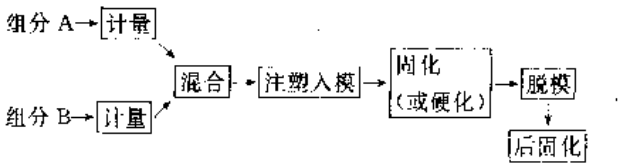


图33 RIM生产过程示意图

RIM的新发展体现在RRIM和MMRIM成型法。RRIM是把纤维增强技术与RIM工艺相结合的新发展。成型时，把增强材料玻璃纤维等作为原料的一个组分加到A或B组分中，通过高压计量装置进入混合器，混匀后，注入模内成型，脱模后即成RRIM制品。RRIM所

用的树脂可由聚氨酯扩大到环氧树脂、不饱和聚酯树脂等热固性树脂。RRIM 的成型设备与 RIM 成型设备基本相同，只是由于原料中掺混了增强材料，使料液粘度增高，因此增加了对计量泵的磨耗，而需增添一些辅助装置，同时混合器的孔径也需相应增大些。

MMRIM 是把增强材料玻璃纤维织成毡片，预先放置于模内。两组分低粘度液体物料在混合器内经高压撞混后，注入模内，在模腔内浸渍玻璃纤维毡片，并进行化学反应，形成制品。它是对 RRIM 成型法的改进。因为 RRIM 法中使用的是短、细玻璃纤维，它虽能改善制品的尺寸稳定性和提高模量，但却使物料粘度增大，制品的抗冲击性能下降，因而玻璃纤维在混合料中的含量不超过 25%。但采用长玻璃纤维毡片作增强材料，则添加量不受上述因素限制。因此，MMRIM 制品的强度更大，热变形温度更高，刚性也更好。

（6）气辅注塑　气辅注塑（gas assisted injection molding，GAIM）是 80 年代兴起的一种新注塑工艺，具有制品无内应力，表面无疤痕，成型周期短，锁模力低等优点，适宜于加工大型厚壁塑料制品。气辅注塑成型的原理见图 34。

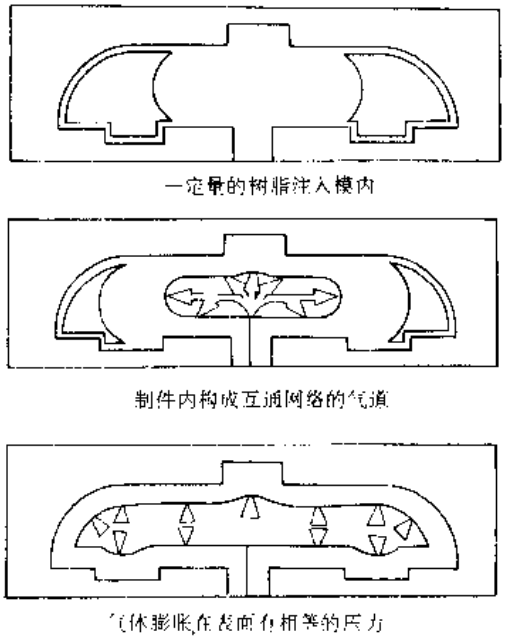


图 34　气辅注塑成型示意图

气辅注塑时首先进行“缺料注射”，即把部分的熔融物料注入模内，然后将一定量的惰性气体（N_2 等）从模具注入熔融料中心。在较厚的料层中，限制了气体的任意扩散，而只能在一些部位，如加强筋处，形成空腔。被气体压缩的熔融料进一步被推向模具的末端。在启模之前，将气体排出。控制注入模内的熔融物料量、气体压力、注气及排气的时间，就可得到一个预定的，气道呈相连网络的中空制品。气辅注塑时，形成的气道网络使整个制品受到恒定的气压，始终使物料紧贴在模具的表面，即使在制品较厚部分的外表也不会形成“凹陷”，即免除了“疤痕”。同时，恒定的气体压力在熔融料冷却硬化的过程中，可尽量减少甚至消除制品的翘曲和内应力。气辅注塑时，需要形成良好的气道，防止气体吹通气道壁，并且加工的物料应有一定的热熔强度，因此不宜加工低分子量树脂。适宜采用气辅注塑成型的是具有低熔融流动性的各类高分子量树脂、填充剂含量高的树脂及塑料合金等。气辅注塑成型制品具有结构泡沫塑料的许多优点，因此不少结构泡沫塑料制品，如办公用设备的外壳和家具等均可为气辅注塑产品所代替。与一般的注塑产品相比，由于气辅注塑制品有良好的外观又可减少壁厚，因此整个产品的重量可减轻 30%～40%、成型周期可缩短 50%[21]。

（7）热固注塑　热固性树脂一般用压缩模塑法成型，然而对加工批量大、体积小的制品，该法生产效率明显低下。因此于 60 年代开发出仿照热塑性塑料注塑成型法的热固性注塑工艺。酚醛、脲醛、蜜胺、环氧、不饱和聚酯等热固性树脂经过配方和造粒两方面的改进，已经都能生产出适宜于注塑成型的树脂。

热固性树脂注塑工艺的特点是物料在成型过程中，不仅有粘度的物理变化，而且有分子结构从线型到体型的化学变化，这个变化是不可逆的。注塑时，加进注塑机料筒的是线型或稍带支链的热固性树脂（A 阶段），在料筒中受热后，变成粘度不大的塑性体，但若温度控制失当，该塑性体有可能立刻变成体型结构的固体，因此，一定要严格控制，使注塑机内的热固性树脂始终处于 A 阶段的熔融状态，以使通过喷嘴时的物料仍有良好的流动性。物料被注入模腔后，应继续加热，使活性基团进一步相互反应，而从线型变成体型结构。伴随着化学反应，有生成的小分子化合物（水等）放出。为此，热固注塑模的合模部分应能满足放气的操作要求。基于上述特点，热固注塑机料筒多用以水为加热介质的加热循环系统来确保温度的均匀性。注塑模也要有加热装置和温控系统，模具表面要具一定硬度（RC50），型腔要镀铬，并设置排气孔。无“料把”的热固性注塑件要采用冷流道注塑模具，即该流道部分的温度要低于注塑模的温度，但仍能保持热固性树脂在流道内流动。该物料进入模具加热后，才变成 C 阶段的热固性塑料，脱模成为制品。

几种热固性树脂注塑时的模具温度如下：酚醛 170～200℃，环氧 170～190℃，含填料的不饱和聚酯 175～185℃、聚对苯二甲酸二烯丙酯 165～175℃，三聚氰胺 155～170℃，脲醛 145～155℃。热固性树脂在注塑过程中的温度与粘度变化示意图见图 35（图中粘度曲线仅为变化趋势示意）。

热固性树脂注塑压力通常为 100～170MPa，高于一般热塑性树脂，因此锁模力也应增大。

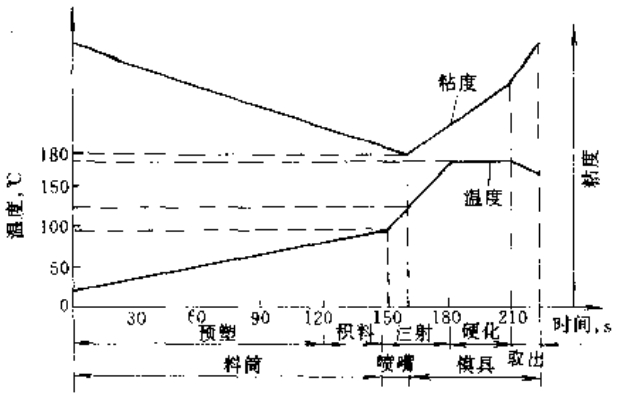


图 35 热固性树脂在注塑过程中温度和粘度的变化

热固注塑与压缩模塑相比，具有成型周期缩短，生产过程简化（省去预压和预热），效率提高 10～20 倍，制品后加工量减少，适宜大批量生产等优点，因此获得了迅速发展。

2.3.3. CAD、CAM 与 CAE 的应用

在塑料工业中，计算机首先在注塑成型方面得到广泛的应用并显示出巨大的作用。具体分为 CAD (computer-aided design，计算机辅助设计)，CAM (computer-aided manufacturing，计算机辅助加工)，CAE (computer-aided engineering，计算机辅助工程)。CAD 主要用于塑料零部件设计，CAM 主要以计算机数控程序精密地加工注塑模，CAE 是使用各种技术模拟塑料的注塑成型，以确定注塑条件，预测成型收缩率、翘曲及成品的性能。

CAD 是设计人员在计算机系统的辅助下，根据一定的设计流程，进行产品设计的技术。设计人员通过人机交互操作方式，进行产品设计构思，建立几何模型，快速地分析、计算，进而利用专用的数据库和图形库作结构设计，编制技术文件并绘制工程图。CAD 的核心是图形处理，主要内容有图形的输入和输出、图形变换、图形的组合分解和运算、图形的编辑等。图形输入是把设计人员构思的几何图形转化为计算机信息，贮存在计算机内。图形输出是将上述计算机信息在显示屏上再现几何图形。图形的几何形状和位置可通过图形旋转、平移及比例地放大缩小等进行变换。简单的图形可组成复杂的图形，而复杂的图形也可分解成简单图形，从而对图形进行裁剪、拼接、删除和复制等编辑操作，达到计算机设计的目的。

CAM 主要由程序机床来完成。首先要从 CAD 系统通过电子传递，获得待加工部件的几何图形，然后各种程序机床按几何图形进行仿形加工，具有快速、省材、高质量的优点。

CAE 是通过计算机模拟，得出制品注塑时应取的工艺条件和模具设计的必要参数，提供 CAD 作详细的几何图形设计，进而通过 CAM 加工成实物模具。对模具进行试验后，将检测信息再反馈给 CAE 系统，进行综合比较分析，然后把结果再次输入 CAD，对初始设计进行修改，并向 CAM 重新输出模具加工的指令，因此，CAE、CAD、CAM 三个计算机系统是不断重复完善的过程。

为了分析塑料的注塑过程，注塑成型 CAE 已具备了五种计算机软件，即：流动分析、冷却分析、收缩分析、翘曲分析、应力分析软件[22]。

流动分析软件能用图描述物料从浇口到充料最远点的路程。模腔的三维视图能清晰展示熔接缝及过充模区等位置。该程序能确定模具温度、熔体温度、第一阶段注射时间、注射压力、成型周期及合模力等数据。过充模区能通过壁厚的局部变化或浇口位置的改变来消除。充模时的方式和熔接缝位置能通过浇口的数量、位置、供料系统和制件尺寸的变化来调整。物料流动时的缺陷（气泡）和缺料等也能确定和消除。

冷却分析软件可计算出冷却通道每个截面上的冷却水流量和传热能力，以及冷却水在管路里的压力降和冷却水温的上升。通过计算可了解应取的冷却管路几何形状、水流速率和温度分布。通过冷却分析还可图示出模腔表面的温度分布和局部过热情况。温度分布均匀的冷却模有助于消除制品的翘曲变形并加快生产周期。

收缩分析软件包含影响注塑产品收缩率的三大要素，即产品的热收缩、高分子链的结晶性及定向程度。它能预测制品各处的收缩率，因此是解决翘曲的新方法。据此，设计者可通过改变模具的设计和加工条件，来减少制品的收缩翘曲和残留应力。矫正注塑制品翘曲的传统方法是把它放在夹具中冷却固定一段时间，但这种方法不仅费时费力，而且会留下严重的残留应力而降低其使用寿命。通过计算机的冷却分析，从工艺设备上确保制品各处的收缩均一，才是解决制品翘曲的良策。

翘曲分析软件存有收缩分析中取得的相交边的收缩率数据，可将它与制件上受强制性机械力的情况（如浇口）相结合，来确定网状形变以及由加工引起的每个部位的应力大小，为消除制品的翘曲提供更多的数据。

应力分析软件存贮了制品的几何数据、收缩率数据和外部载荷数据，通过有限单元分析可得出完整的结构分析数据。

2.4. 吹 塑

吹塑成型包括塑料型坯的制造及型坯吹塑两个过程，是制取中空塑料容器的成型方法。中空容器可小至装几十克的化妆品瓶，大至几百公斤容量的燃料贮桶。吹塑成型工艺分为挤出吹塑和注塑吹塑两类，二者的区别在于型坯是通过挤出还是注塑成型而得。为了提高吹塑容器的强度和透明度，又发展出挤出-拉伸-吹塑法、注塑-拉伸-吹塑法以及多层吹塑容器的成型方法。但 3/4 的塑料容器是由挤出吹塑法加工而成的。

吹塑制品最普遍使用的是高密度聚乙烯（牛奶瓶等），其次，根据性能要求，也常选用低密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、ABS、聚氯乙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺和聚氨酯等。

2.4.1. 设　备

吹塑设备除挤出机和注塑机外，主要是由两瓣组成的吹塑模具。吹塑模具中应设有冷却水通道。吹塑成型的生产效率主要由冷却快慢决定，因为使制品冷却的时间一般要占整个生产周期的 70%～80%，所以在吹塑模内设计足够的冷却水流道和排气孔是很重要的。排气孔用来排除型坯与模具间夹入的空气。由于吹塑过程受压不大，故模具可选用强度较低的金属材料，如铝、锌合金、铍铜等。对需大批量生产硬质中空塑料容器者，宜用工具钢制造模具，因其表面能抛光、镀铬，既能使制品表面有良好的光泽，又能延长模具的使用寿命。

2.4.2. 工　艺

影响吹塑工艺的主要因素有模温、吹胀比、吹塑空气的量和压力等。吹胀比是指吹塑制品的最大外径与型坯的直径之比，一般以 2～3 为宜。

以下介绍几种吹塑成型的方法。

（1）挤出吹塑法和挤出-拉伸-吹塑　挤出吹塑成型的示意图见图 36。吹塑时，先通过挤出机挤出管坯（制瓶时用），然后送入吹塑模（图 36 中为两瓣模具），管坯的一端被切断封合，而另一端插进吹气管，通入压缩空气，将热的管坯吹胀，使它贴住冷模壁一定时间后，启模脱出制品（瓶）。

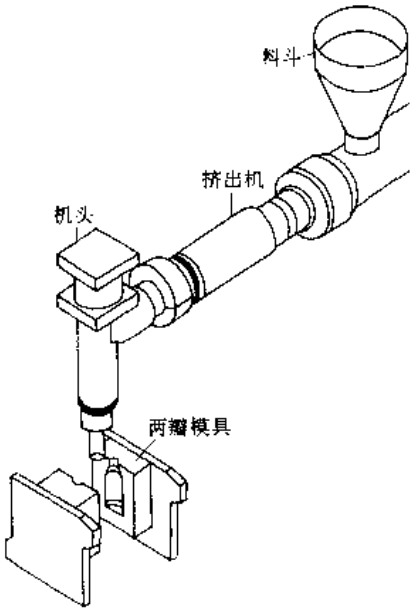


图 36　挤出吹塑成型示意图

挤出吹塑时，型坯受压缩空气作用朝径向拉伸，因此制品的径向强度大于纵向强度。为了使吹塑制品的径向和纵向强度接近，就要采用双向拉伸法，即挤出-拉伸-吹塑法。该法的型坯挤出如前所述，但型坯挤出后要保温至略低于其熔融温度进行纵向拉伸（用机械方法），再作径向拉伸（在空气压力下，朝四周扩张拉伸）。用此法制得的制品（容器）性能明显提高，如聚丙烯，因其气密性、耐冲击性和成型性能较差，仅用挤出吹塑法很少加工成容器应用，但若经过挤出-拉伸-吹塑工艺加工，则透明性、耐冲击性可大幅度提高，从而能制作薄壁瓶子。因此，树脂的开发应用与成型工艺也有很大的关系。

挤出吹塑法的特点是宜用以制作大型容器，生产效率较高。

（2）注塑吹塑法及注塑-拉伸-吹塑法　注塑吹塑时，由注塑机将熔融物料注入注塑模内形成型坯、开模后，型坯留在芯模上、并移入吹塑模内，从芯模内的空气通道（芯针）吹入一定压力的空气使型坯吹胀达到模腔形状，然后在保压下冷却脱模而成，见图 37。

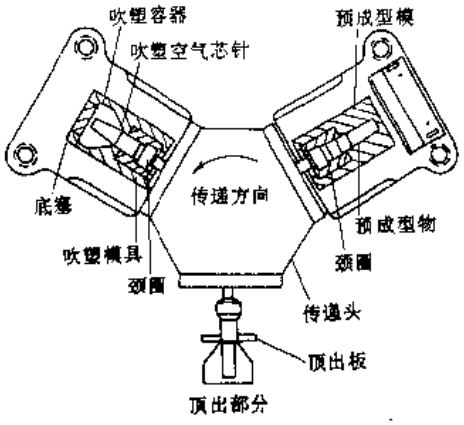


图 37　三工位旋转的注塑吹塑成型示意图

注塑吹塑时只是径向的单向拉伸，若要达到双向拉伸则纵向也要受力拉伸，这就发展为注塑-拉伸-吹塑的新工艺。该法的过程是先注塑有底部的型坯，再将该型坯送入加热炉内加热到适宜于拉伸的温度后，移入吹塑模内，用牵伸棒进行纵向的机械拉伸，然后经压缩空气吹胀，使制品的径向也受到拉伸作用。这样受纵向与径向拉伸的制品性能明显优于注塑吹塑成型的制品。注塑吹塑成型法的优点是中空制品的壁厚均匀、废边少，特宜于加工批量大而容积小的产品。

（3）多层吹塑法　为了提高对食品、药品、化妆品等包装的气密性，容器壁可由多层构成。外层提供必要的强度和良好的外观，中层材料的气密性好，而内层为无毒无害的树脂。多层吹塑工艺分为共挤出吹塑和多层注坯吹塑两种。共挤出吹塑时，用几台挤出机将各自塑化的物料同时挤入多层机头，形成多层的同心型坯，再进行吹塑成型。多层注坯吹塑工艺是在阳模上注入第一层物料后，

变换模腔，再在第一层上，由第二台注塑机注入第二层不同的物料，若干台注塑机就可以得到若干层的注塑型坯，然后再按通常的方法进行吹胀成型，而得到多层吹塑的制品。

一种由聚碳酸酯/回用的聚碳酸酯/聚酰胺/聚碳酸酯四层构成的塑料瓶其透明度如玻璃一样，能够蒸煮消毒和反复使用百余次，最后还能回收利用。多层塑料容器正在逐步代替玻璃和金属用以包装食品和工业用零件。

2.5. 铸 塑

铸塑成型又称浇铸成型，是将浇铸原料——单体或预聚体中添加必要的助剂后，注入模具内，使其完成加聚或缩聚反应，而由液体变为固体，得到形似模具型腔的制品的加工方法。铸塑成型可分为简易浇铸法和其他浇铸法两类。嵌铸（包封）、离心浇铸、流延铸塑、搪塑、滚塑等其他浇铸法是在简易浇铸法基础上衍生出的。铸塑成型法的特点是原料呈液体状，流动性好，模具简单而兼有化学反应器和塑料成型模的作用，但制品尺寸的精确度差，成型周期长，因此铸塑法仅适宜于加工体积大而数量少的型坯。该型坯常要经过二次机械加工，才符合需要的形状和尺寸。通常用于铸塑的主要树脂有聚己内酰胺（浇铸尼龙又称MC尼龙）、聚甲基丙烯酸甲酯、环氧树脂、不饱和聚酯树脂及脲醛树脂等。

2.5.1. 设 备

铸塑设备由单体或预聚体的注入系统、模具、真空脱气及固化加热系统组成。由于浇铸多在较低的压力下进行，因此对模具的强度要求不高，通常，钢、铝合金、塑料、玻璃、石膏等都可用作铸塑模具的材料，选材在很大程度上取决于需要反复浇铸的次数。对外形简单的制品，只用上部敞开的阴模即可。浇铸时，为了消除模腔及物料中的气泡，常抽真空，真空度达99.8kPa（750mmHg）以上为佳。浇铸后，为了缩短液态变为固态的时间，需放入加热炉内加热，使模具内的物料进一步进行聚合反应，以增大分子量成为固态。

2.5.2. 工 艺

（1）简易浇铸 简易浇铸是将配制好的单体、预聚体及必要的助剂混匀后，浇灌进清洁的模具内，再加热固化，脱模，而得制品。为了方便脱模，在模具表面应涂以脱模剂，常用的有高温润滑脂、有机硅油及聚乙烯醇的乙醇水溶液等。

（2）嵌铸 嵌铸是一种包封成型法，也就是将其他物件作为嵌件封入塑料中的成型方法。嵌铸时，嵌件先要经适当处理，如预热、干燥等，并将它固定于模内一定位置后，再浇灌树脂进模，然后加热固化，脱模，即成嵌铸制品。嵌铸工艺常用的有脲甲醛、不饱和聚酯、聚甲基丙烯酸甲酯和环氧树脂等。嵌铸用模具材料多用玻璃、玻璃纤维增强塑料、铝、石膏、木材等。嵌铸工艺使用最多之处是用透明塑料包封各种生物或医用标本、商品样本及纪念品等，此外，在工业上用此工艺将电气元件或零件封入塑料内，与外界环境隔绝，起到绝缘、防腐蚀、防震动破坏等保护作用。

（3）离心浇铸 离心浇铸是将液状物料浇入旋转的模具中，在离心力作用下，使之充满模具，再固化定型，得到制品的成型方法。该法宜加工圆柱形或近似圆柱形产品，如齿轮、滑轮、垫圈、轴套等。为了产生足够离心力（0.3～0.5MPa），旋转速度要快，通常从每分钟几千转到2000转，视原料树脂粘度、产品大小及形状复杂程度而选定。离心铸塑所用的多是熔融粘度小，熔体热稳定性较好的热塑性塑料，如聚酰胺、聚乙烯。离心铸塑模具常用一般碳钢制造，因受力不大，模具的壁可较薄。用于成型时，模具应固定于离心铸塑设备内，靠电机带动旋转。图38为立式离心铸塑示意图。

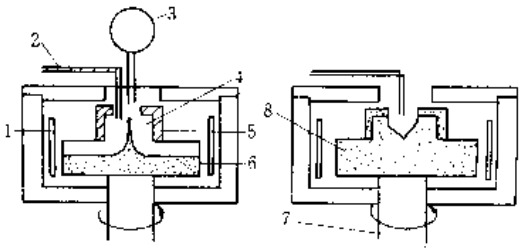


图38 立式离心铸塑示意图

1—红外线灯或电阻丝；2—惰性气体送入管；3—挤出机；4—贮备物料部分；5—绝热层；6—物料；7—转动轴；8—模具

（4）流延铸塑 该法是将物料配成一定粘度的溶液，以一定的速度流布在连续回转的基材（一般为不锈钢带）上，通过加热脱去溶剂，使流延膜固化后，从基带上剥离成膜。流延膜的长度是连续的，宽度取决于基带，厚度由树脂浓度和回转速度决定。不锈钢带基材实际是流延铸塑的成型模具，其表面光洁度决定产品的表观质量。

流延膜的厚度均匀，最小可达5～10μm，最厚约为200μm，多用之制取光学性能要求高的制品，如电影胶卷等。常用于生产流延膜的有：三醋酸纤维素、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、氯乙烯和醋酸乙烯的共聚物等。流延膜的生产速度根据成膜的厚度为0.5～7.0m/min，膜越厚，则速度越慢，反之亦然。

（5）搪塑 搪塑是用糊状塑料加工空心软质塑料制品的成型方法。其方法是将粘度配至10Pa·s（10000cP）左右的物料倾入预热至一定温度的阴模内，模壁处的物料受热后胶凝。去掉过多的未胶凝料后，将附在

模壁上的物料烘熔、冷却、脱模即可得到空心的塑料制品。搪塑成型的工艺和设备比较简单，制品的厚度匀差较大。最常用的糊状塑料是加有较大量增塑剂的聚氯乙烯。如果用阳模浸入塑料糊，在模具表面蘸上一层，再经烘熔和冷却处理后剥离，也可成型中空制品。搪塑工艺多用来生产塑料玩具和工业用手套之类的产品。

(6) 滚塑　滚塑成型又称旋转成型，该方法是将定量的糊状塑料或可熔融的粉状塑料加入能纵横向转动的加热模内，塑料熔融塑化，并由自身的重力作用均匀地流布于型腔的整个表面，冷却，固化，脱模，即得中空制品。滚塑工艺类似于离心铸塑，但由于滚塑的转速慢得多(仅为 7～28r/min)，设备更为简单，因此更有利于大型中空制品的小批量生产。装在旋转机上的模具既可绕主轴作公转，又可绕次轴作自转，使模具内的物料作纵横向的转动而均匀地紧贴于模壁上。图 39 为滚塑成型旋转机示意图。

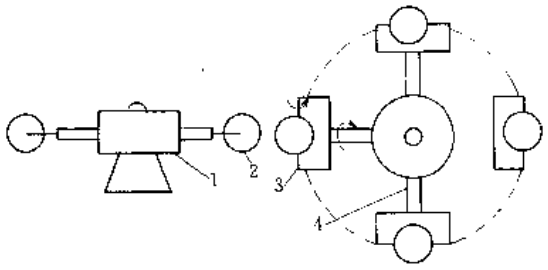


图 39　滚塑成型旋转机示意图

1—旋转机；2—模具；3—次轴；4—主轴

2.6.　压　延

压延工艺是将已塑化的热塑性塑料通过相向旋转的辊筒间隙，使之成型为有一定厚度、宽度和连续长度的成卷片材的方法。压延成型工艺最适用于聚氯乙烯膜、片、涂层布(人造革)、涂层纸的加工。其特点是加工能力大，生产速度快，膜片的厚度均匀且强度高；但设备复杂，投资大，制品宽度受压延辊长度限制。为此，有不少塑料膜片的成型为挤出浇铸法和挤出吹塑法所替代。压延工艺能加工复合片材是其特色，当布或纸随同塑料通过压延机的最后一对辊筒时，塑料薄膜就会紧贴在布或纸上，成为复合材料。

2.6.1.　设　备

压延设备包括塑化料的配制、向压延机供料、以及压延、牵引、轧花、冷却、卷取、切割等工序所需的设备；比其他方法的成型设备庞大而技术难度高，其中最复杂的是压延机。压延机根据压延辊个数及辊筒排列方式分类。压延辊筒可从两个至六个不等，辊筒排列可为 L 型、倒 L 型、正 Z 型及斜 Z 型等。最常见的是斜 Z 型四辊压延机。因为四辊压延机较三辊压延机多了一次对物料的压延，故可生产更薄，厚度更匀，表观质量更好的塑料膜，同时压延速度可提高 2～4 倍。在四辊压延机上能加工复合片材。至于五辊及六辊压延机的压延效果当然会更好，但设备过于复杂、昂贵，难以普及应用。三辊压延机只能作炼胶塑化用，得不到厚度均匀的膜。压延辊筒的直径常见的是 600～900mm、长度 1800～2500mm，长径比为 3 左右。辊筒转速为 60～100m/min，其材质大多用冷铸钢，表面硬度须达布氏 540～560 度。辊筒表面的粗糙度 R_a 要求为 0.012μm。辊筒内有可通蒸汽、热油或冷却水的通道，以便按压延工艺要求加热或冷却辊筒。刻花膜的加工是将压延光膜经过由金属轧花辊和橡胶辊组成的轧花辊。轧花辊内部通冷却水，靠其自身重力，在尚热的塑料膜上轧出花纹，然后冷却定型。也有将压延辊上刻成一定的纹路如布纹和皮纹，薄膜出压延辊后，冷却即成最后制品，这样轧出的花纹比用轧花辊者更细致清晰。这种压延辊也称为布纹或皮纹辊，采用特殊的工艺蚀刻而成。汽车方向盘及仪表板用的塑料膜表面呈皮纹状，即要用皮纹压延辊成型。

复合型精密的六辊压延机的辊筒精度已达 2～4μm 的水平[23]。

四辊压延机的主要组成部分有机座、机架、辊筒、辊距调节装置、轴交叉装置或预应力装置、润滑系统、传动与减速装置等。为了防止压延辊筒之间在调距过程中过紧接触而使辊面受伤，其可调的辊距常有一最小值，约为 0.1mm。当调到此值时，调距装置的电动机自动停止，起保护作用。通常压延时，由于辊筒的弹性变形和辊筒两端温度低于中间的温度，因此常使压延膜出现中间厚而两边薄的现象。为此，在辊筒加工过程中要采用中高度——将与厚度有关的一台压延辊磨成腰鼓形，即中间呈凸出状，而有一定的高度，见表 7。

表 7　φ700×1800mm 斜 Z 形四辊压延机的中高度

辊筒	I	II	III	IV
中高度，mm	0.06	0.02	0	0.04

2.6.2.　工　艺

较先进的压延工艺的过程是：配料→捏合和/或密炼→挤出或辊压塑化成坯料→压延→冷却定型→切割→衬隔离膜→卷取包装。压延加工的要素有：各压延辊的温度分布，压延辊转速及其速度比，压延辊距及其中间的余料量等。压延辊应有一定的温度以使物料进一步塑化，并降低粘度，使之顺利地通过辊筒之间的缝隙，而成型为纵横向厚度均匀的膜或片，因此要求压延辊表面各点的温度均一。对于粘性物料的热压延，压延辊表面须有防粘脱模层。例如聚乙烯醇缩丁醛薄膜压延时，辊筒表面必须施

加一层有机硅橡胶的防粘层，否则熔融的聚乙烯醇缩丁醛树脂与金属辊筒表面有很强的粘附性，而难以热压延。相邻两压延辊筒的线速度之比称辊筒的速比。压延时，物料一般粘贴于快速辊上。有了速比不仅能使物料受到剪切而多次塑化，而且可以使压延物依次贴辊，逐渐减薄厚度，最终在离开压延辊时达到需要的厚度。四辊压延机的四个压延辊线速度分别以 V_1、V_2、V_3、V_4 表示，它们的速比一般为：V_2/V_1 1.20；V_3/V_2 1.20；V_4/V_3 1.20。对三辊压延机而言，上、中辊速比取 1.05，中、下辊取相同速度为好。牵引速度与压延速度之比直接影响薄膜纵向延伸的定向程度及冷却后产品的尺寸稳定性。压延辊筒之间的余料量和转动情况直接影响膜、片的表观质量和横向厚度的均匀性。压延膜在卷取之前，对于聚乙烯醇缩丁醛这类加热时自粘严重的物料，尚需衬以聚乙烯刻花膜之类的防粘膜作隔离介质，以防自粘在一起而不能解卷。

图 40 为软质聚氯乙烯薄膜的压延法生产工艺流程图。

压延工艺除能生产塑料薄膜和片材外，另一个重要产品是人造革。压延薄膜与基布贴合制取压延人造革具有生产效率高的特点。压延法生产人造革可分为贴胶法和擦胶法两种。用三辊压延机以贴胶法生产人造革时，中、下两辊转速相同，而上辊应稍慢一些。基布从中、下辊之间通过，塑料在上、中辊间塑化，两者均于中、下辊间汇合而粘贴在一起。擦胶法的特点是中辊转速比上、下两辊都快，上、中、下三辊的转速宜取 1.3∶1.5∶1.0。由于中辊快，一部分物料就被擦进布缝中，而另一部分物料被贴附在布的表面成为人造革制品。

2.7. 增强塑料

增强塑料是指用增强材料增强的塑料制品。常用的增强材料有玻璃、碳等无机纤维；棉、纸等有机纤维和合成纤维所制成的纤丝、粗纱、织物等，其中以玻璃纤维及其织物用得最广泛。增强塑料用的树脂大多是不饱和聚酯、酚醛、氨基、环氧、有机硅等热固性树脂以及聚烯烃、聚酰胺等热塑性树脂。为了改善增强塑料的吸湿性和收缩率，通常加有碳酸钙、滑石粉、氧化铝等粉状填料。要使增强材料有明显的增强作用，必须使其与树脂之间有良好的结合力，为此，常在配方中添加一种与增强材料和树脂都可发生化学作用，从而能在两者界面产生化学键的偶联剂。增强塑料的成型方法主要有层压成型、缠绕成型、拉挤成型、片状模塑成型（SMC）、团状模塑成型（BMC 或 DMC）、树脂传递成型（RTM）等。

增强塑料的比强度（即强度与密度之比）超过了普通钢材，因此，玻璃纤维增强塑料也有玻璃钢之称，在飞机、船舶、车辆等工业系统得到广泛应用。

2.7.1. 层压成型

层压成型由片状增强材料的热固性树脂浸渍（也称浸胶）及其浸胶片材的叠合和层压几个过程构成。层压成型的增强材料常用棉布、玻璃布、纸张等片材；树脂常用配至一定浓度的酚醛及环氧树脂的溶液。浸渍时，必须使树脂溶液浸透纤维，达到一定的树脂含量（俗称含胶量），然后烘干去掉溶剂，并使胶布上的热固性树脂由 A 阶段变为 B 阶段。胶布张数根据层压板的厚度计算叠配。将叠配好的胶布夹在两块不锈钢板之间送入层压机的压板内，在一定的温度和压力下压制一定的时间，进一步使 B 阶段的热固性树脂变成不熔不溶的 C 阶段，从而完成整个层压过程。层压塑料制品的面积由层压机压板决定，厚度由叠配的胶布张数决定。层压板主要用作电工绝缘材料和机械结构材料。

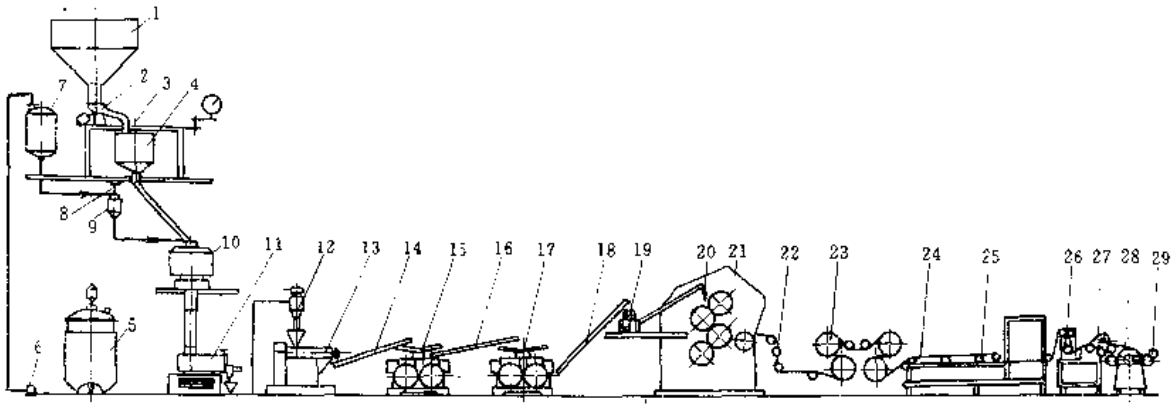


图 40 生产软质聚氯乙烯薄膜的工艺流程图

1—树脂料仓；2—电磁振动加料斗；3—自动磅秤；4—称量计；5—大混合器；6—齿轮泵；7—大混合中间贮槽；8—传感器；9—电子秤料斗；10—高速热机；11—高速冷机；12—集尘器；13—塑化机；14—运输带；15—辊压机；16—运输带；17—辊压机；18—运输带；19—金属检测器；20—摆斗；21—四辊压延机；22—冷却导辊；23—冷却辊；24—运输带；25—运输辊；26—张力装置；27—切割装置；28—复卷装置；29—压力辊

2.7.2. 缠绕成型

缠绕成型是将浸有热固性树脂的增强纤维缠绕在与制品形状相似的芯模上，经加热、固化、脱模，制成圆柱形或球形的贮罐、容器、管道、壳体、箱体等中空制品的成型方法。增强纤维大多用玻璃纤维。成型过程可采用电脑和机械手相结合的自动化操作。缠绕机由芯模和绕丝头两部分构成，并有卧式和立式之分。卧式缠绕机常用于管形制品的加工。立式缠绕机多用于短粗筒形、球形、椭圆及大尺寸制品的成型。根据芯模和绕丝头相对运动的方式又可分成纵向平面缠绕、环向平面缠绕和螺旋缠绕等形式。无论何种缠绕方式，都须确保纤维按照缠绕规律进行缠绕，才能有良好的制品强度。

2.7.3. 拉挤成型与拉引成型

拉挤成型(pultrusion)是80年代发展最快的复合塑料加工方法[24]，能加工横截面相同的、连续长度的增强塑料型材。拉挤成型由六个步骤组成：增强材料绕成粗纱、牵引、浸渍树脂、加热模具、拉挤、自动切割。其方法是通过牵引设备将玻璃纤维、碳纤维等增强材料牵引到浸渍槽，槽内放置配有助剂的热固性树脂。然后，浸过树脂的增强纤维在拉挤作用下强行通过加热到一定温度的模口，在模内使之加热固化成为增强塑料，再向前伸入切割锯内，切成所需的长度。拉挤成型可加工实心的棒和条、结构异型材和高级的复合材料。拉挤成型的棒条大多使用轴向玻璃纤维纱，其纵向拉伸强度可优于钢材。结构异型材多用轴向玻璃纤维和多向增强材料的混合增强材料。高级复合材料主要使用高模量纤维、杂混增强材料(hybrid)和环氧树脂。拉挤成型具有设备投资少、劳力成本低及全自动连续生产的特点。拉挤成型的产品中，80%是玻璃纤维增强的不饱和聚酯塑料，15%是乙烯基酯类树脂的产品，5%属环氧和其他树脂产品。

拉引成型(pulforming)是一种正在开发的加工方法，它与拉挤成型法大致相同，区别是它生产的连续长度产品的各处横截面形状可以不同，而截面积应相等。其方法是将浸过树脂的增强纤维拉挤进横截面形状沿长度方向有变化的模具内，有多个不同截面形状的瓣合模在环形的平台上运行，待塑料固化后，启模取出。拉引成型可加工诸如齿轮、弹簧、槌、刀柄之类的产品。

2.7.4. 片状模塑成型

片状模塑料(SMC)是60年代兴起的干法成型不饱和聚酯玻璃钢制品的模塑料。SMC的主要原料是不饱和聚酯树脂、固化剂(大多用1%过氧化二异丙苯)、低收缩添加剂(大多用聚氯乙烯、聚苯乙烯、氯乙烯与醋酸乙烯共聚物的粉料)、内脱模剂(大多用2%左右的硬脂酸酯类化合物)、填充料(碳酸钙、石英粉、云母粉、硫酸钡、陶土、滑石粉)以及增稠剂(氧化镁、氢氧化镁及二异氰酸酯等)。生产时，先将各种物料在低速搅拌混合下，制成一定粘度的塑料糊，然后将其送入SMC成型机组，通过刮刀均匀地敷在聚乙烯膜上，当该膜传送至玻璃纤维切割沉降区时，已切成长约50mm的玻璃纤维粗纱即均匀地沉降于其上面。承接了短切玻璃纤维的此薄膜在压辊作用下，与另一层以同样方式敷上了塑料糊的聚乙烯薄膜复合，形成夹层结构。夹层物在浸渍区受一系列压紧辊的滚压，使塑料糊浸透玻璃纤维，然后由收卷装置收集成卷。成卷的，玻璃纤维含量30%左右的SMC经稠化处理，即可供使用。SMC稠化通常是在40～45℃下放置24h来完成。SMC仅是一种半成品，用来成型汽车车身、冰箱基板、建筑用遮阳瓦楞板等。成型时按制品的尺寸，截取一定长度和宽度的SMC片料(根据制品的厚度确定应取的SMC片数)，然后放入模具内，再加热、加压制成热固性的各种制品。SMC实际是处于B阶段的热固性塑料，其贮放寿命一般限于30d。

2.7.5. 团状模塑成型

团状模塑料(DMC)也称散状模塑料(BMC)，所用塑料糊组成和制备方法与SMC相仿。将塑料糊加入捏合机内，在搅拌下，逐渐加入散状玻璃纤维，捏合至纤维全部被塑料糊浸透即可出料，分摊放置，稠化后包装。DMC也是一种处于B阶段的热固性塑料，是呈松散状的半成品。使用时根据制品的重量，称取一定量的DMC料，加入模具内，在加热、加压下成型为电气、电子设备上应用的各种玻璃钢零部件。

2.7.6. 厚块模塑成型

厚块模塑料(TMC)的加工工艺是DMC和SMC的结合，其产品既有DMC配方那样的低成本，又有SMC制品高强度的特点[25]。TMC一般做成600mm×600mm或600mm×100mm大小的厚块，其中玻璃纤维含量为15%～30%，是比DMC密实的块状不饱和聚酯玻璃纤维模塑料。由于其制品有良好的表面光洁性、尺寸稳定性和介电强度，故首推的应用领域是电气工业，用以制作电气设备上的零部件。

2.7.7. 树脂传递成型

树脂传递成型(RTM)是将增强材料预先铺放在模具内，合模后，通过注射口，在低压下将树脂与固化剂等混合物注入模内，经固化、脱模制成热固性增强塑料制品。RTM所用树脂要求粘度低，对增强材料的浸润性好，能在模腔内均匀地流动而充分地浸透纤维。应用最多的是不饱和聚酯树脂，但含乙烯基酯类的树脂、聚氨酯及环氧树脂等也在开发应用中，以适应不同的质量要求[26]。理想的增强材料为连续玻璃纤维毡，也可用纱布

与短切毡的复合物，这些纤维在模内可预先按任意方向排布，因此制品的强度可有方向性或无方向性。RTM模具材料一般可用3~5mm厚的玻璃钢，也可用铝、钢等。RTM的工艺过程为：清理模具内壁、涂脱模剂、模腔内涂刷或喷涂上一层树脂，使之能粘住增强材料，然后将玻璃纤维毡剪切、铺放在模腔内，锁模后通过注射口将低粘度树脂以0.15~0.20MPa压力注入。要防止压力过大，冲散预先排布的玻璃纤维。在一定的温度下固化后，脱模，整修，即成RTM制品。汽车部件、椅子等玻璃钢制品都可采用该工艺成型。

2.8. 泡沫塑料

泡沫塑料是内部具有无数微小气孔的多孔性塑料，各个气孔互相连通者，称开孔泡沫结构，互相分隔者，则称闭孔泡沫结构。泡沫塑料具有密度低、隔音、隔热等特点。按照软硬程度，可分为软质、半硬质和硬质泡沫塑料三种，它的划分依据是弹性模量的大小。凡在23℃、50%相对湿度下，弹性模量大于700MPa者称硬泡沫塑料，小于70MPa者称软泡沫塑料，介于其间的称半硬质泡沫塑料。按相对密度分，小于0.1的称高发泡塑料，大于0.4的称低发泡塑料。几乎所有的热塑性和热固性树脂都能通过机械发泡、物理发泡、化学发泡的方法制成密度与结构不同的泡沫塑料[27]（另见泡沫塑料）。

2.8.1. 机械发泡法

机械发泡是用强烈的机械搅拌将空气裹入树脂的乳液、悬浮液或溶液中，使其成为均匀的泡沫物，然后经过物理或化学变化使之稳定成为泡沫塑料。这种机械泡沫成型法又称气体混入法。

热固性的脲甲醛、酚醛、环氧、聚酰亚胺树脂大多采用机械发泡法制成泡沫塑料。它们的制造过程大致可分为树脂制备，树脂中加入表面活性剂、泡沫稳定剂等助剂构成发泡液，发泡液通过机械搅拌鼓泡而形成不稳定的泡沫物，不稳定的泡沫物通过加热干燥或化学交联成为硬化的泡沫塑料。表面活性剂的添加是为了降低液-气界面的张力，而使增加了表面积的泡沫物稳定下来。通常表面活性剂的分子结构中具有亲液和疏液两个部分，当液体与空气共存时，分子中亲液部分向着液体，而疏液部分向着空气，因此会改善液体和空气之间的吸引力，而降低液体和气体之间的表面张力。

将一定浓度的聚乙烯醇水溶液保持50~60℃，在强烈搅拌下滴加一定量的甲醛水溶液，以硫酸作催化剂，使它缩聚成线型结构的聚乙烯醇缩甲醛分子，添加表面活性剂稳定泡沫结构后，经加热、干燥和泡沫硬化，可以制成吸水量达自重10倍左右的高吸水性泡沫塑料。这种开孔性泡沫塑料的吸水有可逆性，可以反复地拧干又吸水，成为一种有特殊应用性能的泡沫塑料。

2.8.2. 物理发泡法

物理发泡法是在树脂中溶入某种低沸点的液体或惰性气体作发泡剂的成型法。

可发性聚苯乙烯（EPS）是在聚苯乙烯颗粒树脂中，溶入正戊烷、石油醚之类的低沸点液体，先制成含发泡剂5%~6%的珠状物，然后经过预发泡、熟化、模塑成型三步，最终成为有一定形状的，密度很小的（<0.1g/cm³）聚苯乙烯泡沫塑料。它是防震填充和低温绝热管道中普遍使用的材料。它的发泡依靠模塑成型时的蒸汽加热，使内含大量低沸点液体的聚苯乙烯树脂颗粒熔融成一体，并随低沸点液体的气化逸出，而形成稳定的闭孔结构的泡沫塑料。

软质聚氯乙烯泡沫塑料的制备是通过在聚氯乙烯树脂糊中溶入高压二氧化碳，然后在模具中经烘熔、冷却、脱模，成型为泡沫塑料，它的发泡是靠1.96~2.94MPa（20~30kgf/cm²）高压二氧化碳惰性气体的逸出成孔的。

在聚氨酯泡沫塑料的生产中，大量使用的是低沸点的氯碳化合物如一氟氯甲烷（F-11）和二氟二氯甲烷（F-12），它们对高空大气中的臭氧层有破坏作用，已成为国际环境保护中的重大问题而被限制使用，因此寻求氟碳化合物的代用发泡剂已成为当务之急。可用以替代的发泡剂有：

（1）烷烃类，主要为丁烷、戊烷或碳四碳五馏分。

（2）含氢原子的氯氟烃类，有：HCFC-141b（CCl_2FCH_3），HCFC-123（$CHCl_2CF_3$），HCFC-142b（$CClF_2CH_3$），HCFC-124（$CHClFCF_3$），HCFC-22（$CHClF_2$）。

（3）含有氢原子的氟代烃类，有：HFC-152a（CHF_2CH_3），HFC-134a（CH_2FCF_3），HFC-125（CHF_2CF_3）。

（4）其他可液化的气体类，主要为二氧化碳。

（另见氟化合物 2. 有机氟化合物：聚氨酯）。

2.8.3. 化学发泡法

化学发泡法是由塑料配方中的化学发泡剂热分解放出气体而发泡，是泡沫塑料生产中最主要的方法。对化学发泡剂的基本要求是：分解温度应与树脂的熔融温度接近且分解温度范围比较狭而稳定，在树脂中有良好的分散性，所释放的气体应是无毒、无腐蚀、不可燃的，分解后的残留物不影响塑料的性能。工业生产中常用的无机发泡剂有：碳酸铵和碳酸氢钠；有机发泡剂有：偶氮二甲酰胺、苯基磺酸肼、偶氮二异丁腈等。纯化学发泡剂都有产生气体的特定分解温度，但若与某些助剂相混，则其分解温度和分解速率可以变化。这是选用化学发泡剂的一大优点，因为这样就增大了它对各种树脂发泡加工的适应性。例如纯偶氮二甲酰胺的分解温度为180~200℃，

但加入氧化锌可使之降为 130～155℃，加入硬脂酸钡可改变为 162～210℃[28]。化学发泡法首先要通过干混、液体分散和与树脂制成母料等方法，以确保发泡剂在树脂中分散良好，从而达到泡沫均匀的目的。对结晶型的树脂，要先进行适度的分子链交联才能用化学发泡法制成泡沫塑料，因为聚乙烯、聚丙烯之类的结晶型树脂其熔融物的粘度较低，裹不住发泡剂分解产生的气体，因此必须通过化学交联（聚乙烯用过氧化物交联，聚丙烯用叠氮化合物交联）来增加熔融物的粘弹性和提高出现高弹态时的温度范围，以求其能裹住气体而发泡。树脂中混有化学发泡剂和其他助剂的配料可以通过模塑压制法、挤出法、注塑法和压延法等成型为泡沫塑料。

3. 二次加工

将塑料板、棒、管、膜、片等型材及模塑品在一定条件下再次加工成最终制品的方法称塑料的二次加工，包括塑料的机械加工、热成型、装配（焊接与粘接）、修饰（印刷、热转印、金属化）等工艺。

3.1. 机械加工

成型后的塑料制品有的需裁切成一定长度，有的要进一步提高其尺寸精度或去除废边，这些均需采用切削金属和木材的机械加工法来达到。此外，测试塑料性能的试样不少也是从塑料型坯上通过各种机械加工来获取；机械加工的条件是否合适，直接影响试样的性能。常见的塑料机械加工法有以下几种：

锯切　多用于挤出型坯的切割和塑料板材的修边，以圆锯切割为主；

剪切　用锲刀剪裁塑料片材；

冲切　用有刃口的冲模作剪裁，若冲切目的是成孔，则为冲孔；

车削　利用车床进行圆柱、斜面、平面、螺纹等的车削；

铣削　利用铣床进行榫头、齿轮、圆边等的铣切；

钻、铰、镗　对工件作圆孔操作。

塑料机械加工时，对刀具的材质、进刀速度、冷却方法等应不同于金属的机械加工，由被加工工件的性能决定。总体来说，塑料比金属的硬度低，弹性模量小，传热差，热膨胀系数大，变形大，加工后的形状稳定性差；因此选用的刀具要硬而锋利，进刀速度要慢，且要采取良好的冷却措施，机械加工后的尺寸要考虑高弹形变的回复。尺寸精度高而数量少的制品宜用机械加工。

3.2. 热成型

热成型以热塑性塑料的片材为原料，其方法是将片材预热到原料树脂玻璃化温度 T_g 与熔融温度 T_m 之间呈高弹态的温度，再施压，使之紧贴模具型面，经冷却，即可得到具有型面形状的塑料制品。施压方式若是靠片材两面的气压差，即为真空成型，若靠机械压力，即为加压成型。用作热成型的塑料片材厚度一般为 1～2mm，成品的厚度均小于片材厚度，大多呈内凹外凸的半壳形状，深度有一定限制，与片材的拉伸强度和伸长率大小有关。适用于热成型者有 PVC，PS，PMMA，PE，PP，PA，PC，PET 等塑料片材。热成型适宜加工形状比较简单而面积较大的薄壁制品，如杯、碟、盒、盛器等，具有设备投资少，生产效率高的优点。

由于热成型温度均低于原料树脂的熔融温度，因此属于固相成型，常见的塑料片材热成型温度见表 8[29]。

表 8　常见塑料片材的热成型温度，℃

塑料片材	模具温度	片材温度	定型温度
HDPE	70	145	80
ABS	80	160	95
PMMA	85	175	95
PS	80	145	95
PC	130	190	135
PVC	60	135	70
PSF	140	245	180

3.2.1. 真空成型

真空成型的方法是将塑料片材夹紧在模具上，加热到一定温度，从模具底部抽真空，依靠片材两面约为 0.07～0.09MPa的气压差，使片材向下垂伸，而与模具表面贴合，经充分冷却后，再用压缩空气自模具底部吹气，顶出脱模，制成具有模具表面形状的真空成型制品。若片材夹持在框架上，不用模具，加热片材并抽真空，使其弯曲到一定程度即停止，然后冷却定型，则可生产半球形的罩壳制品。

3.2.2. 加压成型

对于较厚的片材，如靠抽真空不足以使之下垂，而与模壁紧贴时，则要用压缩空气在片材上面施加 0.2～0.3MPa 压力进行成型，即为加压成型。

3.3. 装　配

塑料与木材的相似处是可以进行粘接；而与金属的相似处是可以通过焊接将部件拼装成一件制品，因此塑料的装配是指通过粘接、焊接和机械连接的方法将若干部件组装起来的加工方法。

3.3.1. 粘　接

清洁平整的塑料表面可用不同的胶粘剂将其粘接在一起，方式有：直接用可溶解被粘塑料的溶剂，用树脂的

溶液及用高分子胶粘剂。含氟塑料由于表面张力小，尚无表面张力比它更小的胶粘剂，因此须先进行表面处理，才能粘接。处理方式有化学腐蚀法和表面微孔法。例如在真空下经离子轰击，使氟塑料表面出现极小微孔，可增大胶粘剂的接触面，以解决粘接问题。

3.3.2. 焊 接

热塑性塑料受热熔融后可焊接在一起，因此，可将两塑料表面直接焊接，也可用塑料焊条进行焊接。按加热方式不同，塑料焊接可分为热具焊、感应焊、热风焊、超声焊、摩擦焊、高频焊等几种。

(1) 热具焊接 该方法是用电热板、带、熔铁对被焊的两个塑料表面直接加热，在施压情况下使之熔合起来。热具的温度随塑料而异：PMMA 320～350℃，HDPE 200～205℃，LDPE 150～200℃，SPVC 160～180℃。压向焊缝的压力取 0.02～0.08MPa，压拢时，应将接合处的空气排除，加热时间 4～10s。焊后的焊痕用机械方法除去。

(2) 高频焊接 该方法是将塑料膜或片置于高频焊接机的电极之间，在压紧情况下，使电流在短时间内通过电极，例如焊 2mm 厚的 PVC 板，约需 5s，而后放松电极，即告焊成。高频电压 10kV、电流频率 1MHz 左右。高频电热是极性高分子在高频电场中发生频繁振动的结果，若在电极上贴一层分子极性较高的材料，也可焊 PE 之类非极性塑料(由所贴极性材料的分子振动发热，传导给 PE，而使其熔接起来)。为了防止熔融的塑料粘在电极上，可在电极上贴一层由浸以聚四氟乙烯乳液之玻璃布制成的防粘材料，从而可大大提高热焊质量和工效。

(3) 感应焊接 该方法是将金属嵌件放在塑料焊件表面，施以 0.6～0.7MPa 压力，使其暂时连在一起，随后将其置于交变磁场内，因产生感应电动势发热，使金属嵌件与塑料熔接。但该法在焊缝处留有金属品，且设备投资大。

(4) 热风焊接 该方法是利用焊枪喷出的热气流使塑料焊条熔接在待焊塑料的接口处，而使两焊接表面连在一起。焊条的材质与待焊塑料基本相同，为 ϕ1.5～4.5mm 的圆条。热风焊大多用手工操作，可焊接 PE，PP，PVC，POM，PA，PC，PS 等热塑性塑料。焊枪主要由电热元件、压缩空气管道和喷嘴等组成。电热功率 400～600W，喷嘴口径 3～6.5mm，由喷嘴喷出的热空气温度 200～400℃，喷出的风量为 0.015～0.085m³/min，风压 0.03～0.10MPa。焊接硬 PVC 的热风温度为 200～250℃，PP 为 220～230℃，PE 为 250～280℃，POM 为 270～300℃。

(5) 超声波焊接 该方法是采用超声波激发塑料内的分子作高频机械振动而发热，使之熔接起来。超声波通过焊头引入被焊塑料内，其频率范围为 20～40kHz。

(6) 摩擦焊接 该方法是将一部件静止地固定在车床尾部，将另一个塑料部件固定在车床头上，使其旋转，待焊面边缘转动的线速度达 100～500m/min 时，对两部件施以 0.1～1.0MPa 压力(视塑料刚性而异)，经强烈摩擦后，待表面有足够的熔融层，即停止转动，而在压力下使两部件熔接起来。

3.3.3. 机械连接

机械连接是用机械力将塑料部件连接起来，如采用螺钉、弹簧夹、弹簧插销、铆接、铰链等机械连接的方法，可将两个塑料部件或塑料与其他材料的部件相互连接成为一个完整的制品。

3.4. 修 饰

为了提高塑料制品的光洁度，赋予它一定的色彩图案和金属化的表面，需要经过相应的整修、印刷、镀金属物、烫印、涂饰等二次加工来达到。

3.4.1. 整 修

整修是用砂轮或砂布去除模塑制品的废边，或用含抛光膏的旋转布轮对表面进行抛光，以提高塑料制品表面的圆滑程度和光洁度。

3.4.2. 印 刷

在塑料制品表面可印刷彩色图案，分为平面的薄膜类印刷和不规则表面的器皿类印刷。印刷方式有凸版印刷、凹版印刷及丝网印刷。凸版的图纹部分是凸起的，由之蘸取油墨，并转印到承印物表面。凹版的图纹是凹进，在此部分充满油墨，于压力下将凹进图纹内的油墨转印到承印物表面。但经常应用的是丝网印刷法。用氯乙烯-醋酸乙烯二元共聚物作基料，环己酮和二甲苯作混合溶剂，先溶解成一定稠度的溶液后，加入油溶性颜料配制成印刷用的各色油墨。印刷时，将丝网印刷版覆于待印的塑料承印物表面，经过橡胶敷墨辊的压印，油墨即从丝网孔渗漏到承印物表面。除手工操作外，有不同种类的网式印刷机可选用。印刷聚烯烃薄膜多用聚酰胺油墨，可加异丙醇、二甲苯、乙醇的混合溶剂作稀释剂调制。

3.4.3. 镀金属物

镀金属物是在塑料制品表面镀上一层牢固的金属层，赋予塑料金属化的特性，起表面装饰和代替有色金属，减轻重量的作用。金属化塑料制品在电子工业和汽车配件、医疗器械、仪器仪表及日用生活品方面都有广泛的应用。最容易使表面金属化的塑料是 ABS，其次是聚丙烯。通常应用化学电镀和真空镀膜两种方法进行。

(1) 化学电镀 该方法是在电镀前，使塑料制品表面预先沉积上一层铜或镍的导电层，再像金属那样进行

电镀。全过程为：表面粗化处理→表面敏化活化处理→化学法沉积铜或镍层→电镀。所用的敏化剂为氯化亚锡类还原剂，活化剂为金属盐。由于敏化剂的存在，使活化剂的金属离子还原成一层金属膜，而这层金属膜对其后的导电层的沉积起催化作用。塑料表面的电镀有镀铜、镀镍、镀铬、镀合金等几种，属于湿法镀金属物。

(2) 真空镀膜　在高真空 (1.3×10^{-2}～1.3×10^{-3}Pa) 下将金属加热、蒸发并附着于被镀制品表面上，形成一层金属膜的方法称真空蒸发镀膜，镀层厚度为0.01～0.10μm。常用真空镀膜的塑料有PET，PS，ABS，PA，PP，PE，PVC等。真空镀膜是干法镀金属物。

3.4.4. 烫　印

塑料的烫印也称热转印，是将附在其他物体（载体）上的一薄层金属膜或颜料层通过加热加压的方法转移到塑料制品表面上的工艺。烫印箔以PET膜作载体，先涂上一层色层，再真空镀铝，最后涂上胶层。可烫印金色、银色、蓝色、绿色、红色、紫色等多种带金属光泽的颜色，还可烫印成木纹、大理石纹等各种图案。对不同品种的塑料和烫印箔，烫印温度不同，一般控制在70～90℃。

3.4.5. 涂　饰

塑料的涂饰是将树脂溶液（即涂料）涂敷在塑料制品上，达到保护或改善制品表面性能的目的。涂饰的方法有刷涂、浸涂、辊涂、喷涂、静电喷涂及静电植绒。

静电喷涂是用压缩空气将涂料雾化变成带负电的粒子，这些粒子在80～100kV的高压静电场的作用下迅速飞向带正电荷的工件表面，形成涂膜，再加热熔融，使其成为有一定坚韧度的保护涂膜。

静电植绒是利用静电场的作用，在塑料薄膜表面制成丝绒般花纹的过程。其方法是先在塑料薄膜表面用胶粘剂印上花纹，然后在静电场中，使有色的短绒毛直立地粘附其上，再加热，使胶粘剂凝固，即得外观上类似立绒的产品。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 18, pp. 184～205, 1980.

[2] E. I. du Pont de Nemours & Co., "Molding Manual Delrin Acetal Resins", p. 36, Dec., 1977.

[3] Koham, M. I., (ed.), "Nylon Plastics", p. 364, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973.

[4] 同[1], p. 185.

[5] Rosato, D. V. et al., "Plastics Processing Data Handbook", p. 232, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.

[6] 成都科技大学主编，《塑料成型工艺学》，92～97页，轻工业出版社，北京，1985年。

[7] *Modern Plastics*, **57** (1), 71 (1980).

[8] Lovegrove, J. G. A., *Plastics Rubber Processing*, **4** (4), 125 (1979).

[9] Cox, A. P. D., Fenner, R. T., *Polymer Engineering Science*, **20**, 562 (1980).

[10] 同[5], pp. 91～96.

[11] 同[5], pp. 113～116.

[12] 同[5], p. 103.

[13] Chanda, M., Roy, S. K., "Plastics Technology Handbook", p. 135, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1986.

[14] 同[5], pp. 132～135.

[15] 酒井忠基，プラスチックス エージ，**36** (2)，137～156 (1990).

[16] Weick, P., *Modern Plastics International*, **24** (12), 63 (1994).

[17] 三谷景造，プラスチックス エージ，**38** (10)，149～153 (1992).

[18] 同[5], pp. 43～45.

[19] 同[6], p. 170.

[20] Green, R. (ed.), "Modern Plastics Encyclopedia", p. 281, Pittsfield, U. S. A., 1992.

[21] Rusch, K. C., *Plastics Engineering*, (7), 35～38 (1989).

[22] 同[20], pp. 300～301.

[23] 小见佳克，プラスチックス エージ，**40** (2)，160～163 (1994).

[24] 同[20], pp. 288～299.

[25] 同[20], pp. 205～206.

[26] 同[20], pp. 290～291.

[27] 同[6], 243～244页。

[28] 钱知勉、朱吕晖编，《塑料助剂手册》，304页，上海科学技术文献出版社，上海，1985年。

[29] 同[5], p. 224.

suliao jianzhu yongpin

塑料建筑用品 Plastic Building Products

王 毅 中国建筑科学研究院建筑装修研究部
熊 伟 中国建筑科学研究院建筑装修研究部

1. 常用原料树脂 …… 353
1.1. 低密度聚乙烯 …… 353
1.2. 高密度聚乙烯 …… 354
1.3. 聚丙烯 …… 354
1.4. 聚氯乙烯 …… 354
1.5. 聚苯乙烯 …… 354
1.6. ABS树脂 …… 354
1.7. 聚氨酯 …… 354
1.8. 酚醛树脂 …… 355
1.9. 氨基树脂 …… 355
1.10. 聚酯 …… 355
1.11. 聚甲基丙烯酸酯 …… 355
1.12. 聚碳酸酯 …… 355
1.13. 环氧树脂 …… 355
2. 主要塑料建筑用品 …… 355
2.1. 地板 …… 355
2.2. 壁板和装饰线材 …… 356
2.3. 管和管件 …… 357
2.4. 窗 …… 359
2.5. 卫生洁具和整体卫生间 …… 360
2.5.1. 增强塑料制品 …… 360
2.5.2. 普通塑料制品 …… 361
2.5.3. 仿大理石制品 …… 361
2.6. 复合保温板 …… 361
2.6.1. 钢丝网塑料夹芯复合板 …… 361
2.6.2 聚氨酯夹芯复合板 …… 361
2.6.3. 聚苯乙烯夹芯复合板 …… 361
2.6.4. 泡沫塑料板 …… 362
2.7. 密封材料 …… 363
3. 毒性 …… 364
4. 经济概况 …… 364
5. 展望 …… 364
参考文献 …… 364
基本参考文献 …… 365

以塑料为原料制成的建筑用品，或以塑料为主要原料并能发挥其特殊功能的建筑用品统称为塑料建筑用品。如塑料地板、保温复合墙板或屋面板、塑料窗、给排水塑料管、卫生洁具、塑料壁板和装饰线材等。

20世纪30年代，酚醛树脂制成的各种小五金制品和聚氯乙烯制成的块状地板是较早的塑料建筑用品。随着聚氯乙烯等树脂产量的不断增加，以及塑料的力学性能在很多方面明显优于传统的建筑材料逐步被人们认识，世界各国争相研制各种用途的塑料建筑用品。通过多年来在建筑上的实际应用，在不断改进提高的基础上，塑料建筑用品已经从初期的装饰制品等非承载用途，扩展到建筑的某些承载部位，如塑料窗和大口径耐中等水压的塑料给水管等。90年代以来，建筑上很多部位都有相适应的塑料建筑用品供应，塑料已是继水泥、钢材、木材之后的第四大建筑材料。1990年欧洲和美国等发达国家用于建筑中的塑料占塑料总量的21%[1]，但中国用于建筑中的塑料仅占7%[2]，潜力还很大。各种各样的塑料建筑用品为提高建筑物的使用功能和装饰装修水平、为节约宝贵的自然资源和能源正发挥着日益重要的作用。同时，品种繁多性能各异的塑料建筑用品也促进了塑料合成和加工技术的提高。

1. 常用原料树脂

1.1. 低密度聚乙烯

低密度聚乙烯[3]大多是通过把高纯度乙烯高压送入热压釜或管式反应器中，在有机过氧化物或氧气等催化剂的作用下聚合而成。

低密度聚乙烯密度为0.910～0.940 g/cm³，密度越小，支链越多，结晶度也越低，致使硬度、刚性、熔点和

耐环境老化性较差，而柔韧性、透气性和加工性能较好。由于聚乙烯不含极性基团，故耐溶剂性很好，它能耐大多数酸或碱，只有浓硫酸和浓硝酸才会缓慢地使其受到侵蚀（另见聚烯烃）。

在建筑用品中，低密度聚乙烯主要用于生产抗冲击、防冻、易弯卷的柔性水管和防潮膜、混凝土养护膜、建筑物临时隔离膜等。密度为0.930～0.940 g/cm³的中密度聚乙烯可用于生产气密性极好的燃气输送管道。

1.2. 高密度聚乙烯

高密度聚乙烯[4]是乙烯在低压下通过齐格勒（Ziegler）法或菲利浦（Phillips）法聚合而成。

高密度聚乙烯密度为0.941～0.965 g/cm³，结晶度高达85%～90%，分子主要为线型结构，支链较少。与低密度聚乙烯相比，其耐热性、硬度和力学强度都较高，但加工性较差（另见聚烯烃）。

在建筑用品中，高密度聚乙烯大量用于生产燃气输送管和给排水管，尤其是大直径的波纹管，可在保证管壁强度的前提下，减薄管壁厚度，使管材的材料成本降低。

1.3. 聚丙烯

聚丙烯[5]是丙烯在齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)型催化剂的作用下聚合而成，其聚合工艺与低密度聚乙烯基本相同。

聚丙烯是高度结晶性聚合物，拉伸强度大，特别是温度超过80℃时，拉伸强度也下降很少，制品能在沸水或蒸汽中使用（消毒）。而且聚丙烯的硬度和韧性都很好。但聚丙烯分子结构中叔碳原子上的氢容易生成氢过氧化物，然后由它分解成羰基，引起主链断裂，在加工和使用过程中受到光、热和氧的作用更容易老化。因此，材料配方中必须加入抗氧剂和光稳定剂予以改善（另见聚烯烃）。

在建筑用品中，聚丙烯用于生产热水管道[6]和建筑模板；聚丙烯纤维用于生产地毯等。

1.4. 聚氯乙烯

聚氯乙烯是氯乙烯通过悬浮法或乳液法等聚合而成[7]。

聚氯乙烯密度为1.35～1.46 g/cm³，不溶于水、酒精和汽油，在乙醚、酮、氯代脂肪烃和芳香烃中能被溶胀或溶解。在热和紫外光的作用下容易分解并脱出氯化氢气体，铝和铁等金属也会催化分解反应。燃烧时放出氯化氢，可使火焰自熄。聚氯乙烯树脂不但有不同分子量和氯含量的各种牌号供选择，而且它与氯化聚乙烯、氯乙烯-醋酸乙烯共聚物和氯丁橡胶等都有很好的相容性，并能够加入增塑剂、稳定剂、填充剂和着色剂等调整制品的性能。它可以采用挤塑、注塑、压延、热压和涂塑等几乎所有的塑料成型方法加工制品，以最大限度地满足不同建筑部位的使用要求（另见聚氯乙烯）。

在建筑用品中，聚氯乙烯是种类最多、用途最广、用量最大的塑料，欧洲、美国、日本等发达国家50%以上的聚氯乙烯塑料用于建筑业，占整个建筑用塑料的40%以上[8,9]。中国1994年用于建筑业的聚氯乙烯塑料不到20%[10]。不加增塑剂的聚氯乙烯硬制品由于不存在增塑剂迁移问题，故耐老化性较好，加入氯化聚乙烯等改性树脂可提高制品的抗冲击性能，其他力学强度也相当好。聚氯乙烯适用于制造供水管、排水管、通风管、电线管、门窗框、护墙板、隔断、楼梯扶手、踢脚板和挂镜线等。尤其是排水管，其造价和使用性能明显优于传统的铸铁管，在国外已经普遍得到应用。但用于供水管时，有一定要求，见2.3.。聚氯乙烯供水管只有日本、美国等发达国家大量投入使用。加有邻苯二甲酸二辛酯等增塑剂的聚氯乙烯制品柔韧性较好，配方中还可以加入大量石粉等填料，以降低材料成本和减小尺寸变化率。聚氯乙烯适用于生产塑料地板、塑料壁纸、装饰膜片、防水卷材[11]、屋面波形板、吊顶板、泡沫塑料隔热材料和混凝土模板等。

1.5. 聚苯乙烯

聚苯乙烯[11]是苯乙烯在热和催化剂的作用下聚合反应而成。

聚苯乙烯是线型聚合物，分子结构无规则，不结晶，耐有机酸、碱、盐，但受许多烃类、酮类和高级脂肪酯等侵蚀而软化，可溶于芳香族溶剂。聚苯乙烯透明性很好，易于成型加工，材料价格较低，但脆性大，耐热性差，在室外受紫外线照射后会变黄并开裂（另见苯乙烯系塑料）。

在建筑用品中，聚苯乙烯主要以发泡塑料的形式用作隔热保温材料，也被用于制造灯具和透光平顶板等制品。

1.6. ABS树脂

ABS树脂[12]是由丙烯腈、丁二烯和苯乙烯三种单体共聚而成。它兼“韧、硬、刚”特性于一体，耐冲击性和耐磨性优良，耐酸、碱、盐、醇、动植物油等，易于成型加工，但耐光老化性较差（另见苯乙烯系塑料）。

在建筑用品中，ABS树脂主要用于制造抗冲击管[13]、模板、装饰配件和泡沫制品等。

1.7. 聚氨酯

聚氨酯[14,15]是通过含异氰酸基的化合物和含羟基的化合物反应而成。不同的原料化合物组合会产生性能各异的产品。由甲苯基二异氰酸酯与低羟基含量的聚醚或聚酯在发泡剂的作用下，可制成软质泡沫塑料；多亚甲基多苯基多异氰酸酯与多羟基含量的聚醚或聚酯在发泡

剂的作用下可制成硬质泡沫塑料，而且可以在建筑施工现场直接发泡。过去发泡剂多采用水和氟氯烃，随着禁止使用氟氯烃类物质年代的临近，已经开发出替代用品，但新的发泡剂成本和性能尚需进一步改进。(另见聚氨酯)。

在建筑用品中，聚氨酯泡沫塑料以其良好的结构强度和极低的热传导值，大量用作建筑隔热材料和冷库保温材料，也可用作建筑物的吸音、隔音或减震材料。发泡倍率在5以内的硬制品可以代替木材作为室内有凹凸纹饰效果的优质装饰材料。软质聚氨酯可用于地毯底衬层、防水材料、耐磨涂层和胶粘剂等方面。

1.8. 酚醛树脂

酚醛树脂[16]是由苯酚和甲醛在碱性或酸性介质中缩聚反应而成。它具有耐热、耐燃、价格低廉等优点(另见酚醛树脂)。

在建筑用品中，酚醛树脂主要用作胶合板和纤维板的胶接材料，也少量用于胶粘剂、涂料和建筑小五金件等方面。

1.9. 氨基树脂

氨基树脂[17]主要由尿素(脲)或三聚氰胺与甲醛缩聚反应而成(另见氨基树脂与塑料)。

脲-甲醛树脂成本低廉，着色鲜艳，硬度较高，耐矿物油及霉菌的作用，可用于胶合板和纸质层压装饰板的胶粘剂。发泡后可用作建筑隔音、隔热材料。三聚氰胺-甲醛树脂的耐水性、耐热性、耐磨性和耐污染性等均优于脲-甲醛树脂，所生产的高级装饰层压板大量用于建筑吊顶、内墙装饰和地面装修等方面。

1.10. 聚　酯

聚酯[18]是由二元醇和二元酸反应而成。适合于建筑用的主要是不饱和聚酯，它是先通过含乙烯基团的不饱和二元酸与一定量的饱和二元酸及二元醇进行缩聚反应，然后在引发剂的作用下加入苯乙烯等交联用单体和填料等固化成型，调节不饱和二元酸和饱和二元酸的比例，可以改变不饱和聚酯的弹性和硬度。根据弯曲弹性模量的大小，可将不饱和聚酯划分为硬质、半硬质和软质等类。在树脂中加入不超过25%的填料，可起到增加强度、减小收缩率和降低材料成本的作用，尤其是加有玻璃纤维增强材料的制品，其拉伸强度比高强度的钢高二倍，弹性模量为钢的1/3～1/6，耐热性也很好，温度超过300℃时，强度才逐步下降，故被称为“玻璃钢”，但其脆性大，耐磨性差(另见聚酯)。

在建筑用品中，玻璃钢主要用于制造卫生洁具、屋面波形瓦和护墙板等[19]。

1.11. 聚甲基丙烯酸酯

聚甲基丙烯酸甲酯[17]俗称有机玻璃，是常用于建筑用品的聚甲基丙烯酸酯、其均聚物是通过本体法或悬浮法聚合而成，与其他原料共混或共聚，可改变其性能。它的透明度接近玻璃，耐老化，重量轻，易着色、易加工和切割，抗冲击性好，但表面耐刮划性较差(另见甲基丙烯酸系聚合物)。

在建筑用品中，聚甲基丙烯酸甲酯主要用于有振动的门窗玻璃、隔断和标牌等，所制成的涂料可用于卫生洁具等表面涂饰。

1.12. 聚碳酸酯

聚碳酸酯[17]是分子链中含有碳酸酯基的高分子化合物，它通过光气法或酯交换法缩聚而成。

聚碳酸酯为部分结晶体，即在结晶部分带有一些无规则的结构，而在非结晶部分又有很多结晶的结构，这种无序的结构使其具有较高的抗冲击强度，它还有良好的透明性和耐室外老化性(另见聚碳酸酯)。

在建筑用品中，聚碳酸酯用于制造抗冲击玻璃，配方中加入紫外线吸收剂和阻燃剂后的制品可用于室外受日光照射的场合，但由于材料成本较高，用量受到限制。

1.13. 环氧树脂

环氧树脂[20]是指分子结构中带有环氧基团的树脂，可通过能生成环氧基团的化合物与多元羟基化合物进行反应，制成热固性产品。

环氧树脂具有力学强度高，耐化学腐蚀，收缩率低，耐候性和电性能好等特点。而且它固化方便，有很多种牌号供不同用途选用。配方中还可加入各种改性剂和填料，以改善制品的使用性能和降低材料成本(另见环氧树脂)。

在建筑用品中，环氧树脂主要用于配制高强度、耐水的胶粘剂，如水磨石修补粘合，各种无机材料的粘合，有耐水要求的塑料地板粘贴等所用的胶粘剂，还可用于配制仿磁涂料、耐磨地面涂料等。

2. 主要塑料建筑用品

2.1. 地　板

塑料地板分为块状塑料地板和卷材塑料地板两大类。块状塑料地板的规格通常为：边长300mm见方，厚度1.5，2.0，2.5或3.2mm，材质有硬质、半硬质和软质三种。产品品种又可分为单层单色、透底花纹和表面复合装饰膜等各种系列。卷材塑料地板规格通常为：宽度1.8m或2.0m，厚度1.5～3.5mm，长度20m或可供需双方商定，可分为单层单色、透底花纹、有衬多层复合或带有弹性发泡层等不同用途的产品。另外，还有抗静电塑料地板、导电塑料地板等特殊用途的产品[21]。

之所以会有上述的多种塑料地板，是因为地面材料

使用条件比其他装饰装修材料要恶劣得多，例如，人要在地面上行走使之磨耗，物体要压在地面上并经常移动，同时，地面还会受到水浸和各种污染。由于商店、学校、医院、居室、餐厅和卫生间等不同用途的地面受上述因素破坏的强弱程度差异很大，如果不加区别，按最恶劣的使用条件生产塑料地板，则材料成本会很高，而用于居室等磨损量较小的场合会是大才小用，造成不必要的浪费。除了耐磨性外，地面的硬度、弹性、防滑性、隔声性、耐污染性、装饰性等使用性能和产品价格能否最大限度地满足特定使用场合的要求，也是衡量和选用地面材料的主要依据。传统的地面材料如石材、地毯等价格较高，性能单一，适用面很窄。而塑料地板主要以聚氯乙烯树脂为基料加工制造。聚氯乙烯原料易得，价格低廉，并有良好的相容性、着色性和加工性能，可以根据不同的使用要求设计和调整产品配方，生产相适应的塑料地板。可以说，聚氯乙烯的优点在塑料地板生产中得到了淋漓尽致的发挥。目前，几乎所有用途的建筑地面都有相适应的塑料地板供应，成为用量很大、必不可少的地面材料。表1所列为1993年部分国家的塑料地板产量。

表1 1993年部分国家的塑料地板产量[23]，m^2

种 类	美国	日本	中国
半硬质块状地板	87200000	19000000	10170000
柔性卷材地板	87600000	16000000	3100000
发泡卷材地板	140000000	36000000	19100000
合 计	314800000	71000000	32370000

块状塑料地板主要原料为分子量较小的悬浮法聚氯乙烯树脂，填料量大时，可改用氯乙烯-醋酸乙烯共聚树脂。邻苯二甲酸二辛酯等增塑剂和硬脂酸、氯化石蜡等润滑剂是调节产品硬度和加工性能的关键，必须严格控制用量。热稳定剂对易受热分解的聚氯乙烯十分重要，一般选用硬脂酸钡、硬脂酸钙等，而且最好几种热稳定剂混合使用，但应避免使用含铅的稳定剂和颜料，以防塑料地板在使用中与橡胶鞋底或胶轮中的硫起反应，导致地板表面变黄。填料的加入除了可以大大降低材料成本外，还可提高塑料地板的尺寸稳定性和耐热性。为了增加填料的加入量，可采用不同粒度的填料按一定的比例加入，即用细填料填充粗填料间的空隙，以提高填料密实度和降低树脂胶接料所占的份额。填料量最多可占80%以上，当然这仅适用于生产硬质块状塑料地板。填料主要有硬质碳酸钙、石英砂、硅灰石粉等，而石棉粉已被禁止使用。选用颜料时，应考虑耐热性和色牢度，并且，为了减小色差，最好用色膏。

块状塑料地板生产工艺有很多种，单层单色塑料地板主要采用连续压延法生产，即先将密炼机混合后的物料通过卧式双辊开炼机均匀地送到立式双辊机上压延，再经两组立式双辊机压至规定的厚度，压延温度110～150℃，温度较低有利于压实和压光。压延后的片材进入热调质箱消除拉伸应力，然后冷却、冲块即可。透底花纹塑料地板是先将着色的压延片材切成规定的颗粒，然后，根据产品色调要求，把几种颜色的颗粒混合，加热后压合成片。这种塑料地板的花纹贯穿整个厚度，只要不磨透地板，装饰效果就能基本保持不变。它适于磨损量较大的公共建筑地面选用。例如，在保证正常使用十年的前提下，3.2mm厚的产品适用于人流量大的通道和商场；2.5mm厚的产品适用于教室和会议室等；1.5～2.0mm厚的产品适用于磨损量较小的办公室、病房和居室等。多层复合块状塑料地板通常由低成本的回收料或高填充料底层与印有各种装饰花纹的中层膜及透明耐磨面层三层叠合后，在热压机上热压复合而成。压面层的模板可带有压花花纹，这样，既提高了复合强度，又增添了质感和防滑性。这类地板耐磨面层很薄，仅适用于磨损量很小、经常变换地面装饰效果的居室选用。

有增强衬的发泡塑料卷材地板是采用乳液法聚氯乙烯树脂为基料，加入邻苯二甲酸二辛酯等增塑剂和钡、镉、锌盐复合稳定剂等配制成糊，涂在玻璃纤维毡、聚酯无纺布、黄麻布或其他增强用毡布上。加热塑化后，再涂上一层加有发泡剂的糊，也可采用机械搅拌法使糊中含有均匀的气泡，然后涂布，厚度可根据产品要求和发泡倍率预先算出。再加热塑化后，通过印刷机或转移印刷纸，印上所要求的花纹图案。为了使印刷效果有立体感，可在印刷油墨中加入抑制发泡剂，使油墨下面的发泡剂发泡作用大大降低，从而印花纹处即可产生凹陷的立体装饰效果。最后涂上不含颜料和填料的透明耐磨层，送入发泡箱内加热塑化发泡，制得所需要的产品。发泡塑料地板有良好的步感弹性、尺寸稳定性和撞击减声性；居室常用的2.0～2.5mm厚的产品可降低楼板撞击噪声10dB以上[23]，是解决楼板撞击声超标的有效方法。增加发泡层的厚度可使减声效果接近地毯，能够在隔声和洁净度要求更高的场合使用。由于发泡塑料地板印刷装饰效果逼真，铺设更换简便，易进行清洁卫生工作，因此，自50年代美国研制成功以来，迅速在欧洲和日本等发达国家发展，已经成为居室最理想的地面材料。

2.2. 壁板和装饰线材

塑料壁板和装饰线材种类很多，主要有聚氯乙烯护墙板、贴面板、踢脚板、扶手和各种断面的装饰线条，塑料与金属复合板，三聚氰胺或酚醛树脂装饰层压板，玻璃钢护墙板和屋面板等。这些材料重量轻，可以减轻建筑物的负荷，表面颜色和花纹可根据需要生产，安装十分方便，而且不必涂饰保养。

以聚氯乙烯树脂为主要原料生产的壁板和装饰线材

具有价格低廉，阻燃，容易粘接等诸多优点。而且，聚氯乙烯良好的相容性和加工性能又为生产各种类型的产品创造了很好的条件。它既可用于生产室外使用的护墙板、屋面板，也可用于生产室内用的护墙板、隔断、踢脚板、楼梯扶手、挂镜线、门窗压条等产品。其中踢脚板和楼梯扶手还可制成韧性良好的软质产品。聚氯乙烯塑料与钢板复合的制品兼有钢板的强度、刚性和塑料表面层的优良装饰性和耐腐蚀性，主要被用于波形板的加工，用作护墙、吊顶和屋面，尤其适用于工业建筑、仓库等大型建筑物。

用于室外的聚氯乙烯护墙板和屋面板对材料的耐光老化性和抗冲击性要求较高，应采用不加增塑剂的配方。加工性能和产品的抗冲击性可通过加入丙烯酸酯、氯化聚乙烯或乙烯-醋酸乙烯共聚物等改性剂来改善，改性剂用量通常为 6～8 份/100 份聚氯乙烯；热稳定剂常采用有机锡、硬脂酸钡、硬脂酸铅等。二氧化钛既是白色颜料，又是紫外线屏蔽剂，它可以有效地减弱因室外阳光而引起的制品老化和退色。如果不用二氧化钛，则需要使用更多的稳定剂和颜料。另外，用双螺杆挤出机代替单螺杆挤出机可以省掉造粒工序，直接用搅拌混合后的粉状料挤出成型，这样不但塑化温度较低，而且减少了一次加热过程，因此可降低热稳定剂的用量，制品质量也有所提高。

但是耐日光老化的配方尤其是加有大量颜料的配方成本很高，为了降低材料成本，可采用共挤出或复合的成型工艺，使制品受日光照射的部位为一层着色的耐老化层，其他部位为低成本的无颜料普通层。

硬质聚氯乙烯波形板和格子板的生产工艺比较简单，先由挤出机通过扁平机头挤出平板，经三辊机压延压光后，再用压型机压成规定的形状。这种工艺产量高，加工成本低，适合于生产单层、形状简单和质量要求不太高的制品。此外，随着挤出机头模具水平的不断提高，已经普遍采用异形材机头直接挤出所需断面材料[24]。材料断面各部位的壁厚、形状和安装时的连接固定构造及使用功能要求等都可以充分满足。例如，以此法制得的多孔中空异形护墙板，一边有凸出的肋，另一边则有对应的凹槽，两块板很容易连接。板材内部有加强肋，刚性远比单层波形板高，而且制品有一定的厚度，表面平整，还可以印刷装饰，是室内隔断、护墙的理想材料[25]。再如，以此法制得的塑料楼梯扶手，其断面设计既考虑到节省材料，又保证在正常受力和冲击下不损坏，还留有与铁栏杆牢固固定的卡口，安装十分方便。挤出后的异形材通过真空冷却定型（用循环水控制冷却温度），可最大限度地降低残余内应力和尺寸变化率，以保证制成的产品表面光洁美观，性能稳定。

玻璃钢护墙板和屋面板与聚氯乙烯的同类材料相比，其冲击强度较好，弯曲强度和刚性较高，耐热性好，热伸缩率较小。它具有散射光线的能力，用作屋面采光板时，室内的光线较柔和。其成型工艺也很简单，手糊或生产线加工均可，但手糊法产品表面容易粗糙不平。基层一般采用玻璃纤维布，树脂为不饱和聚酯，工业化连续生产时，用聚酯薄膜作为防粘可剥离层，即先用刮涂法在聚酯薄膜上涂一层不饱和聚酯树脂，再贴上玻璃纤维布，经浸渍辊滚压后，贴上表面膜，表面膜可使树脂在固化过程中与空气隔绝，得到光滑的表面。最后进入固化室压波形并固化。除了波形板外，还可制成具有立体图案的板材，用于外墙的围护或装饰。产品可以着色，可制成透明、半透明或不透明的不同用途的制品[19]。

塑料贴面板是 80 年代以来迅速发展的装饰装修材料，主要有三聚氰胺-甲醛等热固性树脂浸渍装饰纸贴面板和聚氯乙烯装饰膜贴面板等。

三聚氰胺-甲醛贴面板生产工艺比较简单，先制出三聚氰胺与甲醛的初期缩聚物，再分别浸渍装饰纸、表层透明纸和底层纸，经 100℃以下加热除去溶剂，然后将各层浸渍纸与木屑板或纤维板等热压成型。由于该种树脂的分子柔性差，加上固化后残存的羟甲基能吸水，导致膨胀或收缩，所以制品表面易脆裂；可加入邻苯二甲酸二辛酯增塑剂或与聚乙烯醇缩甲醛、聚醋酸乙烯等柔性聚合物共混加以改善。三聚氰胺-甲醛贴面板表面耐热、耐磨、耐化学污染，适用于建筑内墙、地面和家具等方面。

酚醛树脂贴面装饰板是在建筑中应用较早的材料，它耐热、耐水、耐化学污染，强度高，价格较低。但酚醛树脂颜色较深，装饰效果较差，故多用于三聚氰胺-甲醛装饰板的底层纸浸渍，即由苯酚和甲醛在碱性介质中反应成羟甲基酚，再进行缩聚，形成酚醛树脂初期缩聚物，然后进行浸渍、干燥、热压成型。

聚氯乙烯装饰膜贴面板是先在聚氯乙烯压延膜上印刷各种装饰花纹图案，然后将其胶合在纤维板、木屑压合板、旧木板或其他装饰效果较差的材料表面，即可制取具有耐水、耐污染、耐磨和装饰效果各异的面层，并有保温、隔声底层的复合装饰板。由于聚氯乙烯膜与胶粘剂之间的界面凝聚力很小，而且膜中的增塑剂还会向胶粘层迁移，影响胶合强度，故常在膜的背面预涂一层氯乙烯系的聚合物涂料，再与涂有丁腈橡胶类、聚醋酸乙烯类或乙烯-醋酸乙烯共聚物类胶粘剂的基层板冷压贴合。所制成的装饰板适用于内墙面、隔断、家具及其他装饰装修。

2.3.　管和管件

塑料管及其管件在建筑与市政工程中有广泛的应用领域。它主要用于建筑物室内外给排水管路，室外燃气输送管路及建筑物内外电缆线路的绝缘套管。给排水管路方面应用量最大的为未增塑的硬质聚氯乙烯（简称 UPVC）塑料；但是 80 年代以来，有些国家和地区考虑到 UPVC 塑料管的卫生性不能尽如人意，而改用其他无毒性的塑料给水管，如高密度聚乙烯塑料管、ABS 塑料

管、聚丙烯塑料管等。燃气输送方面主要采用中高密度聚乙烯塑料管；电工绝缘套管多采用UPVC及低密度聚乙烯塑料管；输送热水的管路多采用聚丁二烯、氯化聚氯乙烯或ABS塑料管。塑料管多采用挤出法进行成型（见塑料加工）。

与传统应用的铸铁管或钢管比较，塑料管具备下述显著优点：

(1) 塑料管内壁光滑，水流阻力系数小，相同直径时，输水能力比铸铁管提高40%，流量可长期保持不变；长期输水不结垢、不生锈；用于给水管路，可以长期保持水质。

(2) 塑料管重量轻，例如UPVC管仅为铸铁管重量的1/5～1/8。它可减轻结构荷载，降低施工劳动强度，提高施工工效。塑料管的连接与管路支线的开通方法简便，密封可靠。

(3) 塑料管耐腐蚀，不受水质或外界土质影响，例如UPVC排水管的实际使用年限在欧洲已超过50年。通过耐久性试验及长期考察，在许多场合，它的使用寿命比铸铁管长。

(4) 铸铁管或钢管在冶炼与制造过程中均消耗大量能源，而塑料管的能源消耗仅为铸铁管的18.3%。

(5) 节约材料费用与工程造价，例如住宅楼建筑中使用的铸铁排水管，每万平方米建筑需要26t，而改用UPVC管仅需2.5t，并可以节约施工综合费用15%。

此外，在埋地的管道工程中，人们发现塑料管是理想的柔性管材料。因为埋地塑料管在垂直土压力作用下，管的横截面产生垂直变化，同时也产生水平变形；此水平变形向管的两侧推挤侧填土，而侧填土的被动土压又使管体的两侧受到了变形约束，从而加强了管体继续承受垂直荷载的抗变形能力。这便是埋地柔性管比刚性管可以承受较大荷载的主要原因。一般由钢板或预应力钢筋混凝土制造的大直径薄壁柔性管，其允许垂直变形率仅为2%，而UPVC塑料管的允许垂直变形率为5%～8%，因此它可以形成较大的被动土压力。施工中只需注意将管两侧的填土夯实，便可以充分利用土壤的侧边被动土压，从而在低压或无压的埋地输水管道中，可以利用薄壁塑料管以节约塑料或钢材。

70年代以来，各国在天然气等燃气输送管路方面大量利用中高密度聚乙烯塑料管。这种管材既有高密度聚乙烯良好的韧性与强度，又有低密度聚乙烯良好的柔性和耐蠕变性，并且比高密度聚乙烯有更优良的热熔连接性，对管道的安装十分有利。但这种埋地塑料管的工作温度范围为-5～5℃，一般只用于城市管网的中压或低压燃气输送。在0～20℃下工作时，最大工作压力仅为0.2～0.4MPa。塑料管不宜输送人工煤气，因其含有对塑料管有害的物质，如苯、甲苯、苯乙烯、酚、萘等。

多年来，硬质聚氯乙烯塑料管已经是建筑物中敷设电线的常用电工绝缘套管材料。经过改进的聚氯乙烯电工套管及其配件在材料的电绝缘性、阻燃性、抗冲击性、弯扁性等方面都能够符合国际电工委员会制定的IEC 614标准。采用聚乙烯塑料的电工套管，其技术性能亦可以满足IEC 614标准的技术要求。

给排水塑料管道的连接方法在中国国家标准（GB 10002.2－1988）及国际标准草案（ISO/DIS 4422 1994）中规定：室外埋地大口径硬聚氯乙烯塑料管的连接方法主要有：(1) 弹性密封环型单承插连接；(2) 粘接型单承插连接；(3) 法兰型连接；(4) 它们之间的变接头连接。粘接型连接限于在直径≤200mm的管材中使用，(1) (3) 两种连接方法可以在直径90mm以上的管道中应用，最大直径可达到1000mm。法兰型连接主要用于管材与阀件之间。室内的给水管管径为20～63mm，一般采用粘接型连接。若与金属管相接，可采用螺纹连接，但需要使用特别规定的变接头作为过渡。

塑料管的连接方法除应保证接头的密封性之外，还需要具有在外力作用下接头不破裂与不渗漏的能力。所以标准规定，在大口径给水管中使用弹性密封环型承插接头，其优点是当接头处允许有较小的角位移时(大口径管的接头处往往由于支承基座的地基沉陷，而产生接头的角位移，国际标准规定，角位移的允许值为±2°)，也能继续保持接头的密封性。在此情况下，若采用粘接型接头，则十分不利。因该种接头属于刚性接头，基础的下沉将导致接头承受巨大的弯矩，而导致管的破裂。

高密度聚乙烯塑料燃气输送管的连接则采用热熔接法。即在塑料管件承口内圈预埋电热丝，当管端插入管件承口后，通电加热，管端外壁与承口内壁的接触面被加热的电热丝热熔，而相互熔接，并通过自动检测，以保证接头处的气密性。这种连接方法既便捷，又安全。

聚氯乙烯塑料电工绝缘套管的接头一般采用承插型胶粘连接，用溶剂型胶粘剂。管端与接线盒的连接处一般采用螺纹连接。

由于塑料管具备许多优点，各工业先进国家都十分重视塑料管的应用与开发。美国是塑料管发展最快的国家，1976年其塑料管的年消费量接近900kt，而到90年代，年消耗量已增至2Mt，其消费结构如表2[26]。日本塑料管1991年产量544kt，其中聚氯乙烯管占90.14%、聚乙烯管占7.8%，ABS管占0.49%；若与1987年产量相比，总增长率为5.83%[27]。90年代以来，中国上海、天津等城市每年新建住宅楼的50%以上均使用硬聚氯乙烯塑料排水管。

使用塑料管道要注意控制两个因素，一是控制水温，一是控制水压。例如UPVC给水管在常温(23℃)时，其允许最大工作压力为1.25MPa，若水温上升至38℃，其允许最大工作压力将降至0.6MPa。因此中国国家标准规定UPVC给水管的最高水温不得大于45℃，在无压力

表 2　美国塑料管的消费结构，%

年份	建筑用管			电线用管	农用管	煤气管	工业用管	其他
	供水管	下水管	通风管					
1977 年	33.4	18.5	14.6	10.7	14.2	1.9	5.0	1.7
1990 年	37.2	20.5	10.5	10.5	8.8	3.9	7.0	1.6

的 UPVC 排水管路中允许间断排放 80℃以上的热水，其连续排放时间不得超过 2min。但氯化聚氯乙烯（CPVC）塑料管及聚丁烯（PB）塑料管，在有压力的管路中可以连续输送 80℃的热水，在无压力管道中允许输送 98℃的热水。

应用塑料管还需要注意到塑料有较大的线胀系数，例如 UPVC 的线胀系数为 0.07mm/(m·℃)，约为铁的 8 倍。所以在塑料管道上应采取措施以消除因环境温度变化引起的胀缩量。

此外，对于塑料给水管道有安全卫生方面的要求。例如，对于 UPVC 管道，根据中国国家标准 GB 10002.1，在制成的管材上取样，其氯乙烯单体的含量应≤1.0 mg/kg。而且由于其中加有金属盐类稳定剂，因此对其萃取液中的铅、锡、镉、汞等含量均有规定，可见 GB 10002.1。

2.4. 窗

塑料窗是 80 年代以来发展较快的一项建筑用塑料制品。主要原因不仅由于它具有优良的使用性能，还由于它有较高的节能效果。采用中空的硬聚氯乙烯（为了提高抗冲击性，还多采用 PVC 与氯化聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物等的共混物为材料）塑料异型材制作的窗框，保温性良好，并且窗的构造适合于安装双层玻璃。在冬季采暖地区塑料窗比普通钢窗节约能耗 30%～50%[26]。中国建筑科学研究院物理研究所曾检测单框双玻硬聚氯乙烯塑料窗的总热阻 R_0 为 0.43 (m²·K)/W；对照检测的普通单层木窗的总热阻 R_0 为 0.172 (m²·K)/W，单层钢窗为 0.156 (m²·K)/W，它说明单框双玻硬聚氯乙烯塑料窗在降低传热损失，提高窗内侧表面温度的能力要比单层钢窗提高 1.75 倍。中国八五计划期间每年新建建筑面积为 1.2×10^9m²，若有 40%处于冬季采暖区，且新建房屋的 50%改用硬聚氯乙烯（UPVC）塑料窗，仅节约取暖煤一项每年可达到 200kt。从以塑代木的优越性看，每亿平方米建筑改用塑料窗代替木窗，则每年可节约圆杉木 6.6×10^5m³。它将对保护森林、改善生态环境产生巨大效益。由于塑料窗的气密性好，因此有利于隔绝室外风沙及灰尘，也有利于严格控制室内的换气量，为冬季采暖及夏季空调的节能创造了基本条件。塑料窗的构造特别适宜制造保温窗、隔声窗。由于其隔热性能好，窗内侧表面不易形成结露现象，因此有利于冬季窗的采光与清洁。此外，塑料窗的尺寸稳定，刚性好，外观颜色美观，不必油漆，不发霉，不怕潮，不生锈，耐海水侵蚀，经久耐用，正常情况下，使用寿命在 30 年以上。

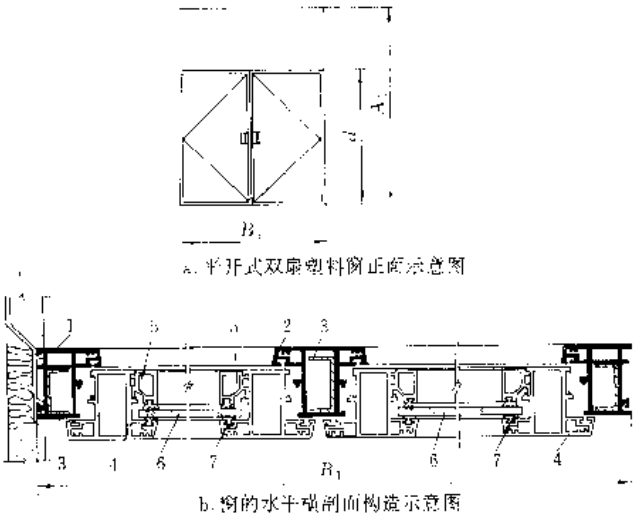
塑料窗首先于 50 年代开始由联邦德国研制并普遍应用。研究者曾在世界各种气候条件下进行过曝晒试验，获得了丰富的应用经验，是欧洲发展塑料窗最早的国家。联邦德国塑料窗在其窗框市场的占有率在 70 年代末期仅占 3%，而从 80 年代末开始，则达到 45%以上，居各类窗框之首。奥地利、瑞士、英、法等国塑料窗的市场占有率为 15%～45%，美国 1984 年已达到 17%；日本的北海道寒冷区也已达到 35%[26]。总之，塑料窗在欧、美、日等国已发展成为新的生产行业。90 年代以来，中国有些地区如青岛、长春、鸡西、连云港等城市都有成片的住宅建筑群采用了塑料窗，而且塑料窗的生产设备已基本上完全国产化，PVC 异型材的模具设计与制造技术也已经基本掌握；PVC 塑料窗产品的中国国家标准及安装施工验收规程均已颁布实施，因此，在中国全面推广应用塑料窗，已具备条件。九五计划规定，争取在本世纪末内，塑料窗的市场占有率由 80 年代的不足 3%增加到 15%。

塑料门窗的生产工艺分两步，首先是采用塑料挤出成型机制造各种截面形状的中空框用、扇用或其他异型材，然后在塑料窗组装厂将所需型材与增强型钢、五金配件、密封条及玻璃等部件按照设计图拼装为塑料窗成品。

窗用 UPVC 异型材生产线多采用双螺杆挤出机，可直接送入粉状物料。它的混炼、塑化与挤出效果好，挤出量大。挤出机的后续设备主要有真空冷却定型装置、牵引装置和切割装置，整条生产线由微机进行监测与控制。一般湿式真空定型的冷却效率比干式冷却者效率高。冷却定型设备的优劣直接影响异型材的尺寸精度、形状精度与外观质量。

窗用中空异型材的截面形状，沿厚度方向一般分为单腔式、双腔式或多腔式三种，气候寒冷地区应采用双腔式或多腔式。单腔型材的壁厚一般为 4mm，多腔或双腔型材的壁厚为 3mm、壁厚误差不大于 10%。塑料窗框的厚度一般为 50～60mm。其平开式窗每平方米窗面积需异型材 7～9kg，它包括框、扇主型材与辅助型材。图 1 为平开式塑料窗的构造示意图。图 2 为塑料窗组装的工艺流程图。

在窗用 PVC 异型材的内腔中，一般需要加衬薄壁冷弯增强型钢，以增强门窗框的抗弯曲刚度。因为高耐冲 PVC 塑料的弯曲弹性模量（2500MPa）仅为普通碳素钢的 1/80，仅用塑料异型材承受较大风压时，将产生很大变形。在构造设计中必须验算窗框的强度与变形，制成的样窗还需经过模拟的最大风荷载对之进行检测，以保证其符合规定。



a. 平开式双扇塑料窗正面示意图

b. 窗的水平剖面构造示意图

图1　平开式塑料窗构造示意图

A_1—窗框高；B_1—窗框宽；d—中竖框高；
1—窗边框剖面（双腔中空异型材，黑色）；
2—中竖框剖面（单腔中空异型材，黑色）；
3—增强型钢（冷轧、槽形）；4—窗扇边框剖面
（单腔中空异型材）；5—窗扇辅助型材；
6—玻璃；7—橡胶密封条（玻璃与辅型
材接触处）

应用塑料窗需要考虑的另一个特殊问题是塑料异型材的线胀系数大约为普通碳素钢的8～10倍。在可能遇到的环境温度下（－30℃～50℃），窗框的胀缩会引起框的变形或墙壁洞口间产生缝隙。因此，设计中，洞口周边需要预留胀缩缝，并填充弹性密封膏。窗框与洞口的连接固定方式被称作弹性连接。

此外，尚需考虑提高窗用PVC异型材的耐老化与耐候性。措施之一是要注意采用高效的稳定剂，以控制PVC的光热降解反应的发生。铅盐类稳定剂有很好的稳定效果。如二碱式亚磷酸铅（$2PbO \cdot PbHPO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$）对紫外线有较高的吸收作用，同时亚磷酸阴离子的抗氧作用也有助于改善耐候性。二碱式亚磷酸铅与硬脂酸铅或二碱式硬脂酸铅配合使用，其光热稳定效果最好。但是，考虑到使用过多的铅盐易被硫化物污染而生成黑色硫化铅，使白色窗框变色，所以，实用中可掺用或改用Ba/Cd稳定剂，并配以适量的螯合剂，也有很好的稳定效果。在气候条件炎热、干燥，光辐射较强的地区，应适量添加紫外线吸收剂及抗氧剂。延缓老化的又一措施是采用白色窗框，并应当采用金红石型二氧化钛为着色剂，因其结晶结构稳定，有良好的光稳定性，适于在户外使用，并兼具屏蔽和散射紫外线的作用，可减少异型材表面承受紫外线的辐射作用而相对延缓了窗框的老化，是白色窗框理想的着色剂。深色窗框在日光照射下，表面温度提高（与白色相比，有时高达30℃以上），不利于异型材的热稳定。对于深色异型材需采取另外的防护措施。

2.5.　卫生洁具和整体卫生间

塑料卫生洁具是常见的主要塑料建筑用品。用塑料或增强塑料制造的卫生洁具有各种浴缸、洗面器、水箱等，而且使用玻璃纤维增强塑料制成的整体卫生间已经在生活中普遍应用。由于塑料卫生洁具造型雅致、触感舒适、色泽鲜艳、强度高、重量轻、易于清洁、耐水、耐热、耐化学腐蚀、经久耐用、安装运输方便、维修简单，因此深得用户欢迎。塑料卫生洁具按使用的材料及其制造工艺的不同主要有增强塑料制品、人造大理石制品及普通塑料制品三类。

2.5.1.　增强塑料制品

主要的增强塑料制品是以无捻玻璃纤维或玻璃纤维织物为增强材料，以不饱和聚酯、环氧树脂或酚醛树脂为胶粘剂，再添加一定量的防老剂、填料等助剂制成的复合制品。玻璃纤维增强塑料（glass reinforced plastics，简称GRP，俗称玻璃钢）重量轻、比强度高、耐化学腐蚀、成型性好，可以根据用途的需要，制成各种构造外形的卫生洁具[19]。

（1）玻璃钢浴缸　浴缸应具有一定的强度与刚度，其内侧应有一定的造型曲线，内表面应有耐污染、耐水、耐热、易清洗、耐刻痕等性能，此外，缸体还应保持良好的保温性能。为此，多数用手糊法制造的缸体由不同构造层组成。浴缸内表面为胶衣层，然后依次为中间层（为含有较多填料的树脂糊的过渡层）、结构支承层（实质为玻璃布）、最外层为硬质聚氨酯泡沫保温层与外保护层。胶衣层不含玻璃纤维，虽然仅有0.3～0.5mm厚，但对浴缸的外观与使用质量有决定性作用。胶衣原料随产品档次而不同，一般采用柔韧性优良的改性双酚A型环氧树脂为基料，配制成乳白色或奶油色瓷漆以形成涂层。

采用模压法机械化成型的浴缸，是先将短切玻璃纤维喷以少量胶粘剂制成玻璃纤维毡片，然后浸以不饱和

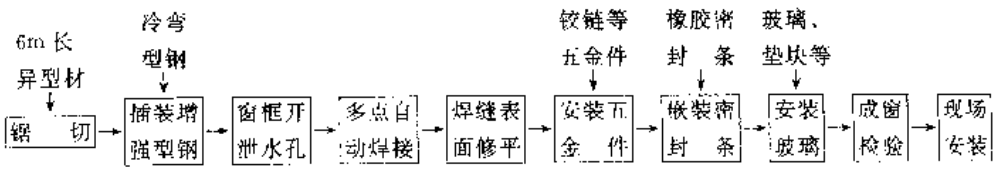


图2　塑料窗组装的工艺流程图

聚酯树脂糊，形成各种大小规格没有预聚体的毡片，再将若干层毡片置于特制的浴缸模具内一次热压成型。浸渍法树脂糊的成分除不饱和聚酯外，还有交联剂（如苯乙烯）、引发剂、阻聚剂、增稠剂、低收缩添加剂、脱模剂及无机填料等。这种热压固化成型的卫生洁具，如浴缸、洗面器等，没有胶衣层与支承层之分，对树脂糊及玻璃纤维毡均有特定的技术要求。制成品的最后一道工序是采用喷涂法进行表面处理，这种机械化成型方法被称作 SMC（sheet moulding compound）法。

（2）玻璃钢整体卫生间　整体卫生间亦称为盒子卫生间，是 70 年代开发的新型产品，它将浴缸、面盆、梳妆台、坐便器、水箱、盒底与墙板、门等组成一体。盒子卫生间的制作有整体式及组装式两种。整体式卫生间的壳体采用手糊方法，装配式卫生间的壳体则采用模压成型的机械化生产方法分块制作。壳体的制作方法及所用原料与浴缸相似。玻璃钢整体卫生间适用于旅游建筑、饭店及住宅建筑。

2.5.2.　普通塑料制品

卫生洁具中有许多小型制品如浴盆，坐便器及圈、盖，高位或低位水箱等，这些产品多采用改性聚丙烯塑料或 ABS 塑料，以注射成型法制成。

2.5.3.　仿大理石制品

外观酷似天然大理石、花岗石或玛瑙石纹样的卫生洁具如大型浴缸、坐便器等，是采用不饱和聚酯树脂为胶粘剂，配以天然大理石、方解石或白云石的碎石料，以及适量的硅砂、玻璃粉、颜料、阻燃剂与稳定剂等助剂，经配料混合、浇注、振动、压缩等工艺，在一定的模具内成型固化而成的一种仿石材卫生洁具。由于其颜色、纹样、光泽等可以仿制成天然石材的外表效果，故称作人造大理石或人造玛瑙石。该种材料发展较快，原因是其重量较天然石材轻 20%，外观颜色与纹样完全可以仿真，表面抗污染性好，比天然石材耐酸碱等的腐蚀，可以比较容易地制成各种复杂的曲线外型，也可以制成装饰性板材或装饰性雕塑物。它的主要技术指标为：压缩强度 100MPa；弯曲强度 31MPa；容重 2.2 g/cm³；表面光泽度＞90；表面耐热温度 62.5℃。

2.6.　复合保温板

各发达国家的统计资料表明，建筑能耗约占其总能耗的三分之一。为了节约能源，各国都积极开发轻质、高强、低能耗的新型建筑保温产品，而采用泡沫塑料以及与其复合的建筑材料就成为其重要措施之一。

泡沫塑料与其他无机泡沫材料相比，具有导热系数低、不吸水、经久不易塌陷、便于成型等优点，它既可用作板材，也可用作热力管网的管道异型保温层，还可以作为墙体或屋面的保温填充材料。

建筑中常用的泡沫塑料有聚苯乙烯泡沫塑料、聚氨酯泡沫塑料及脲醛泡沫塑料等。以下介绍几种采用泡沫塑料为保温材料的保温复合板。

2.6.1.　钢丝网塑料夹芯复合板

以直径为 2mm 的钢丝用点焊法制成双层钢丝网构架，中间夹持厚 60mm 的聚苯乙烯泡沫塑料条板，再在网片两侧各涂抹厚 22mm 的硅酸盐水泥砂浆层，所组成的钢丝网夹芯复合板总厚度 104mm，宽 1.2m，长 2.4m，可以用于非承重的保温外墙板，也可用于内墙板。该种复合板每平方米重 90kg，与普通半砖厚的粘土砖墙（250kg/m²）相比，墙体重量减轻 64%，与一砖厚的粘土砖墙（470kg/m²）相比，减轻 81%，从而减轻了建筑结构的自重与地基的承载力。这种夹芯复合板的热阻 R 为 0.64（m²·K）/W。而一砖墙的热阻 R 为 0.327（m²·K）/W，所以夹芯复合板作为外墙，比一砖墙节能 1/2。钢丝网夹芯复合板在工厂用机械化流水生产线进行制造，产品规格与质量均有保证、产量高。

2.6.2.　聚氨酯夹芯复合板

聚氨酯夹芯复合板[14]的面层为 0.5～1.0mm 的镀锌钢板，芯材为聚氨酯泡沫塑料板。后者的规格范围为：宽 450～1000mm，厚 40～200mm，长 1.5～12m，具体规格按用途及设计要求订货。当芯材厚 40～70mm，芯材密度 40kg/m³，钢板厚 0.5～1.0mm 时，复合板重为 15～25kg/m²；当复合板厚 40mm 时，板的热导率为 0.016～0.020W/（m·K），压缩强度 0.19～0.23MPa，使用温度范围－50～120℃，隔声性能 25dB，耐火极限为 0.5h。这种板材由连续生产线生产，镀锌钢板可根据用户要求，轧制成为各种凹凸花纹的压型板。然后将发泡硬化后的聚氨酯芯材与上下层压型钢板复合，锯切，并在外表涂以高级彩色涂料。它具有极强的耐候性及抗腐蚀性，可以经受各种恶劣环境的考验，可用于工业或商业建筑的内外墙板、屋面板或冷库板。

2.6.3.　聚苯乙烯夹芯复合板

该种复合板是以聚苯乙烯泡沫塑料板为芯材，以彩色镀锌钢板为面层的夹芯复合板（简称 EPS 板），其生产工艺过程与聚氨酯夹芯复合板基本相似。镀锌钢板也可改用铝合金板或不锈钢板。钢板压型后，要先在两层钢板内侧涂以高强度聚氨酯胶作为钢板与聚苯乙烯泡沫板之间的胶粘剂，然后加压固化，形成复合夹芯板。板的规格：长 7m，宽 1.0～1.2m，厚 50～250mm。当板厚为 50mm 时，重量为 10kg/m²，热导率为 0.037～0.40W/（m·K），隔声性 19dB，芯材密度 0.016～0.02g/cm³，芯材氧指数 32 以上。

2.6.4. 泡沫塑料板

建筑工程中经常按工程实际需要选用如下的各种泡沫塑料板，在施工现场将其与其他材料进行复合加工。常用的泡沫塑料板产品性能(或技术指标)及中国的生产厂摘要列举如表3～表6。

表3 聚苯乙烯泡沫塑料板的性能及生产厂

规格	性能					生产厂
	密度 kg/m³	压缩强度 MPa	拉伸强度 MPa	吸水性 g/cm³	热导率 W/(m·K)	
PK6-18型白色 1500mm×1000mm×(50,100,230)mm	≤30	≥0.15	≥0.18	≤0.08	0.040～0.044	上海塑料七厂
1000mm×1000mm×(50,100)mm 1500mm×1500mm×(50,100)mm	30～35	0.15～0.2	0.18～0.22	≤0.08	≤0.044	南京塑料四厂

表4 硬质聚氨酯泡沫塑料板的技术指标及生产厂

规格	技术指标									生产厂
		密度 kg/m³	拉伸强度 MPa	压缩强度 MPa	冲击强度 J/cm²	体积吸水率,%	热导率 W/(m·K)	阻燃性	氧指数	
按用户需要	Ⅰ	40～50	≥0.25	≥0.3	≥30	≤1.5	≤0.030			北京市泡沫塑料厂
	Ⅱ	100～120	≥1	≥1.5	≥50	≤1.5	≤0.035			
	Ⅲ	200～300	≥2	≥4.0	≥150	≤1.5	≤0.035			
	Ⅳ	40～50	≥0.25	≥0.2	≥30	≤1.5	≤0.030	2s内熄火	>26	
500mm×500mm×(30,50,70,100)mm	Ⅰ	≤45		≥0.25		≤0.2 (kg/m²)	0.026	2s内熄火		上海塑料六厂
	Ⅱ	≤65		≥0.5		<0.2 (kg/m²)	0.028	2s内熄火		

表5 硬质聚氯乙烯泡沫塑料板的技术指标及生产厂

规格,mm			技术指标					生产厂
牌号	长度 宽度	厚度	压缩强度 MPa	线收缩率 %	吸水性 kg/m²	耐寒性 ℃	密度 kg/m³	
PLY-10	400～500①	55	0.5	1.0	0.2		90～130	重庆合成化工厂
PLY-15	350～500①	50	0.8	1.0	0.2		130～170	
PLY-20	300～450①	45	1.5	1.0	0.2		170～220	
520×520×17 重量<0.94 kg/块			≥0.18	≤4	≤0.1	−35	≤45.	南京塑料四厂

① 此数值既是长度也是宽度。

表6 脲醛泡沫塑料板的性能及生产单位

规格 mm	性能							生产单位
	密度 kg/m³	压缩强度 MPa	弹性 (压缩20%)	热导率 W/(m·K)	水分 %	使用温度 ℃	耐燃性 ℃	
1100×510×210	7～10	0.015～0.025	不破碎,外力消除后复原	0.041	≤12	≥60	500±20 只焦化,无火焰	长春市化工三厂,青岛市塑料工业公司

注:表3～表6摘自《中国建筑工程材料指南》,1359～1370页。

2.7. 密封材料

密封材料是用树脂为主要原料制造的一种多功能建筑材料，用于填充或密封门窗、墙板、屋面板、卫生间等各种缝隙，用以发挥其气密、水密、隔声、隔热或防水、防尘等作用。据试验，对建筑物的门窗、墙板等缝隙进行有效密封处理后，可以使冬季采暖的总热量损失减少15%，是一种有效而价廉的节能措施。对门窗等缝隙的有效密封处理也可以产生良好的隔声效果，一般可使室内噪音降低8～10dB，大大改善了城市噪声区的居住条件。对屋面防水层进行有效的密封处理，或对卫生间、地下室进行有效的防渗堵漏处理，均可以明显改善工程质量。所以建筑密封材料是现代建筑不可缺少的配套材料。其产品主要有密封条与密封膏两大类。

密封条由橡胶或塑料制成，根据不同用途有各种准确的异型截面尺寸。用于铝合金门窗的密封条多采用硫化橡胶制品，它具有良好的弹性与耐老化性，其IRHD硬度为46～55。UPVC塑料窗的密封条以丁腈橡胶与聚氯乙烯树脂为基料，采用挤出法制造，有各种异型条状制品，用于窗框窗扇间或与玻璃间的密封。塑料窗的密封材料应与UPVC塑料材料有相容性，不得对框、扇表面产生污染。用于钢筋混凝土预制板边框嵌缝处理的密封条，可以采用由沥青与丁基橡胶混熔轧制的条状物，在其表面浸以聚氨酯糊，经加热发泡固化而成为"浸渍泡沫条"。其特点是质量轻，压缩后横向不膨胀，密度为0.15 g/cm³。

密封膏产品为液态密封材料。在施工现场固化为弹性体。建筑密封膏是应用最广、用量最大的密封材料，其市场一直呈稳定增长的趋势。美国80年代的年平均增长率为3%，日本为10%。日本1988年的销售量接近80kt。密封膏的种类很多，按基材分类主要有聚硫、聚氨酯、硅酮与丙烯酸酯等四类。优良的密封膏应具备下述材性：固化后无渗出物，具有与缝隙位移运动速度相等的变形能力，当位移运动停止后，其形状亦应完全恢复，与接缝面的结合良好，密封膏内部不产生内聚破坏，不产生自重引起的下垂，高温下使用不软化，低温下使用不变硬或发脆，性能不随龄期、风蚀、温度等环境条件而恶化。固化后的密封膏应检查其粘接强度，最大延伸率、硬度、复原性、收缩率、耐候性、耐疲劳性、长期适应温度、允许伸缩率及耐酸碱或溶剂等性能。施工前，须先将施工面清理干净，并涂刷底层涂料，一般称作"打底"。底涂料的性能应与密封膏及基材相适应。施工前还应先做小样粘接试验。以下简要介绍四类主要的建筑用密封膏。

(1) 聚硫密封膏　聚硫密封膏的基料为低分子量的粘稠状聚硫橡胶，它是一种类似橡胶的多硫乙烯基树脂，分子主链上含有硫原子，能在常温甚至－10℃下硫化。中国产低分子量聚硫橡胶的主要原料为二氯二乙基缩甲醛及多硫化钠。该种密封膏产品为双组分，常用的硫化剂有各种金属过氧化物如过氧化锌、二氧化锰、各种重铬酸盐等，另加少量增粘剂、增塑剂、下垂防止剂、着色剂、填料等组分。各种品牌均有其专利配方。聚硫密封膏对各种被粘物均有良好的粘接性，粘着保持性好，收缩小，延伸性、耐候性、耐油性也均良好。可以使用于缝隙有较大位移的部位，不分冬季夏季均可施工，产品呈灰黑色。

(2) 聚硅氧烷密封膏　聚硅氧烷密封膏是以室温固化硅橡胶为基料的膏状密封材料。中国产的硅橡胶多为含有端羟基的线型二甲基聚硅氧烷，分子量1000～10000。其部分甲基由苯基、氰基、三氟丙烯取代后，耐低温性、耐氧化性和耐油性等可得改善。由于Si－O键的键能大于C　C键，因而其热稳定性、耐紫外线辐射性均较好。聚硅氧烷密封膏又因与玻璃的结构相似，故与玻璃的粘接性优良。在低模量聚硅氧烷密封膏研制成功后，已发展成为玻璃幕墙最佳的密封材料。

双组分型聚硅氧烷密封膏的固化剂常采用正硅酸乙酯、甲基三乙氧基硅烷，固化反应后，线型结构的树脂交联成体型结构的弹性硅橡胶。固化剂用量为2～10份/100份聚硅氧烷。催化剂常用金属有机酸的盐类，如二丁基二月桂酸锡、二丁基二醋酸锡、辛酸铅等。用量为0.1～5份/100份聚硅氧烷。将固化剂、交联剂、填料等助剂混合，与硅橡胶基料分装，在使用时按规定比例混匀后使用。

单组分型的聚硅氧烷密封膏也是由端羟基硅橡胶与固化剂、填料等组成，其固化剂的通式为$RSiX_3$，式中X为易水解基团，一般如乙酰氧基 —OCCH₃（酯酸型），丙酮肟基—ONCR₂（酮肟型）等。单组分体系的固化过程分两步：第一步是硅羟基与固化剂的部分易水解基团进行缩合反应，这一步在单组分配制过程中已经完成。随即在保证无水的条件下将物料封装在密闭容器中。第二步是在打开密封膏的容器，开始使用时，剩余的易水解基团吸收空气中水分进行水解缩聚反应，而最后完成固化过程。其固化速度除受固化剂性质的影响外，空气的湿度与环境温度是决定因素。这种由低模量的低温固化硅橡胶配制成的密封膏，一方面采用像碳酸钙一类的非补强性填料，另一方面在固化过程中，除进行交联反应并控制交联密度外，还应使线型聚硅氧烷分子链的长度继续增长。单组分聚硅氧烷密封膏的包装必须严格隔绝水分才可以较长期保存。它只要与空气中的水分接触，就很快固化为弹性体。单组分型密封膏适宜于现场施工与野外作业。

聚硅氧烷密封膏的优点是复原性好，耐紫外线，耐候性好。缺点有：价格高、抗裂性较差，易吸附灰尘。

(3) 聚氨酯密封膏　聚氨酯密封膏一般是以聚氨酯预聚体为基料，与增塑剂、填料等组分组成的膏状密封材

料。当聚醚多元醇或聚酯多元醇与二异氰酸酯（如2,6-二异氰酸甲苯酯）以NCO/OH比为2∶1反应时，则可得到比较均一的端异氰酸酯基的预聚体。预聚体可以在常温潮湿条件下固化，这是因为异氰酸酯基遇到空气中的水时，即发生固化反应。因此，湿固型预聚体与增塑剂、颜料、填料等可以组成单组分型聚氨酯密封膏，使用十分方便，但应密封包装。除湿固型外，预聚体还可以使用多种固化剂固化，以双组分型使用。一组分是端异氰酸酯基预聚体，另一组分由固化剂与增塑剂、填料等组成。固化剂可用胺类化合物或含羟基化合物。若含端羟基的聚酯、聚醚或聚丁二烯与固化剂并用，可以改善预聚体的弹性。此外有一种带环氧基的聚氨酯密封膏，用二元胺固化，其产品使用寿命长，耐紫外线与臭氧，色彩稳定，弹性恢复与运动力较好。另有一种带硫醇端基的聚氨酯，用之作隔热玻璃的密封材料，性能超过聚硫密封膏。

聚氨酯密封膏的延伸率大，复原性好，粘接力强，防水性好，收缩小，有较好的耐久性，适用范围广。

（4）丙烯酸酯密封膏　该种密封膏的基料多数是由丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯酸、丙烯腈、醋酸乙烯等单体共聚而成的热塑性树脂，分溶剂型、乳液型两类，均为单组分，溶剂或水分挥发后逐渐固化。与上述三类产品比较，其使用性能略差，只能用于缝隙位移较小的部位。由于乳液型丙烯酸酯密封膏无溶剂污染，施工方便，便于清洗，可以在潮湿表面上施工，价格较低，故销售量较大。

建筑密封膏在中国发展较晚，50年代有以蓖麻油为主要原料的马牌油膏、橡胶粉改性油膏。70年代出现聚氯乙烯胶泥、废塑料改性油膏等，曾广泛用于民用建筑。80年代以后，相继研制了氯丁橡胶密封膏，水性丙烯酸密封膏、丁基橡胶密封膏、双组分聚氨酯密封膏、聚硫密封膏，有机硅密封膏等；填补了中国国内中高档密封膏的空白。

3. 毒　性

塑料和天然材料燃烧所产生的烟雾对老鼠的相对毒性试验可见参考文献[28]。此外还有关于塑料建筑用品毒性研究的报道[29]。

4. 经济概况

在塑料消费结构中，建筑用塑料消费量仅次于包装用塑料。1990年部分国家塑料及其建筑用品消费量见表7。

5. 展　望

随着社会的发展，人民生活水平的提高，对建筑物使用功能的要求会越来越高，传统的建筑材料很难满足这种发展的需要。以塑料建材为主的新型建筑材料具有优良的性能和适应能力，将会得到更广泛的应用。例如，为了降低能源消耗，需要更多的泡沫塑料保温隔热材料，保温性良好的塑料窗将大量投入应用。因此，根据建筑各部位使用功能的要求，将会进一步发挥各种塑料的潜力，开发出更多、更适用的制品。各种专用于生产塑料建筑用品的树脂牌号会越来越多[30]，改性树脂和各种助剂的选用将更加科学合理，新的生产工艺设备将不断出现，产品设计也将更讲究功能性、装饰性和经济性的统一，以最大限度地满足各种建筑的使用要求。

表7　1990年部分国家及地区塑料及塑料建筑用品消费量[11]，kt

国　别	塑料消费总量	建筑用塑料消费量
比利时	1491	343
德国	8605	1291
丹麦	514	118
法国	3827	651
英国	3499	875
意大利	4000	560
荷兰	840	210
西班牙	2192	241
芬兰	406	118
奥地利	920	184
瑞士	656	157
西欧	28681	6166
日本	11455	1146
美国	26114	5484
中国	6172	432

参考文献

[1] 塩ビ協会，塩ビとポリマー，**32** (6)，37 (1992).

[2] 中国化工经济技术发展中心编，《1996年中国化学工业发展指南》，345页，化学工业出版社，北京，1995年。

[3] Cady, L. D., *Modern Plastics*, **65** (11), 66 (1989).

[4] Bussone, D. D., *Modern Plastics*, **65** (11), 65～67 (1989).

[5] Bortolini, W., *Modern Plastics*, **65** (11), 87～88 (1989).

[6] Smock, D., *Plastics World*, **51** (1), 9 (1993).

[7] ポリマー工業研究所，塩ビとポリマー，**35** (5)，32～36 (1995).

[8] Solvay 社，塩ビとポリマー，**32** (12)，1～5 (1992).

[9] 塩ビ協会，塩ビとポリマー，**35** (8)，33～39 (1995).

[10] 四户英男，防水ジャーナル，**26** (12)，121～135 (1995).

[11] Swett, R. M., *Modern Plastics*, **65** (11), 97～104 (1989).

[12] Kleinert, B. E., *Modern Plastics*, **65** (11), 92～95 (1989).

[13] Pettit, R., *Plastics World*, **52** (6), 62~64 (1994).
[14] Oertel, G., "Polyurethane Handbook", p. 626, MacMillan Publishing Co., Inc., New York, 1985.
[15] Merid, R. E., *Modern Plastics*, **65** (11), 136~138 (1989).
[16] Clarke, J. W., *Modern Plastics*, **65** (11), 133 (1989).
[17] Cowan, J. H., Smith, R. P., "The Science and Building Materials", p. 213, Van Nostraad Company Inc., New York, 1988.
[18] Steiner, T. E., *Modern Plastics*, **65** (11), 134~135 (1989).
[19] 武汉建材工业学院玻璃钢教研室编著,《玻璃钢在建筑中的应用》, 254 页, 中国建筑工业出版社, 北京, 1980 年。
[20] Massingill, J. L., *Modern Plastics*, **65** (11), 129~132 (1989).
[21] 熊伟, 新型建筑材料, (3), 36~38 (1992)。
[22] 王维良, 新型建筑材料, (12), 6~8 (1995)。
[23] 熊伟, 建筑学报, (8), 60 (1992)。
[24] James, J., *Plastics World*, **53** (9), 54~56 (1995).
[25] Vaughan, L., 塩ビとポリマ, **32** (12), 34~35 (1992).
[25] 王少南主编,《新型节能材料》, 410 页, 中国建筑材料工业出版社, 北京, 1992 年。
[27] 塩ビ協会, プラスチックス エージ, **38** (12), 30 (1992).
[28] Hilado, C. J., Cumming, H. J., Casey, C. J., *Modern Plastics*, **55** (4), 92 (1978).
[29] 原草苗, 塩ビとポリマ, **35** (5), 1~3 (1995).
[30] エバ・ルゲンスタイン, 塩ビとポリマー, **35** (8), 6~9 (1995).

基本参考文献

1. Carolyn, E., "Construction Materials", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991.
2. Jackson, N., Dhir, B. K., "Civil Engineering Materials", 4th ed., MacMillan Education Ltd., London, 1988.
3. Brydson, J. A., "Plastics Materials", 4th ed., Butterworths, London, 1982.
4. 许长清主编,《合成树脂及塑料手册》, 化学工业出版社, 北京, 1991 年。
5. 顾国芳编著,《建筑塑料》, 上海科学技术文献出版社, 上海, 1987 年。

suanxi

酸　洗　Pickling

见金属表面处理。

suanxing ranliao

酸性染料 Acid Dyes

胡家振 大连理工大学

1. **概述** …… 367
1.1. 历史沿革 …… 367
1.2. 近代状况 …… 368
1.3. 应用分类 …… 368
2. **应用** …… 368
2.1. 羊毛的染色 …… 368
2.2. 蚕丝的染色 …… 369
2.3. 聚酰胺纤维的染色 …… 369
3. **合成** …… 369
3.1. 偶氮型酸性染料 …… 369
3.1.1. 强酸性染料 …… 369
3.1.2. 弱酸性染料 …… 370
3.2. 蒽醌型酸性染料 …… 371
3.2.1. 溴氨酸型蒽醌酸性染料 …… 371
3.2.2. 氨基及芳氨基蒽醌酸性染料 …… 371
3.3. 三芳甲烷型酸性染料 …… 372
3.3.1. 二氨基三芳甲烷酸性染料 …… 372
3.3.2. 三氨基三芳甲烷酸性染料 …… 372
3.3.3. 含吲哚基的三芳甲烷酸性染料 …… 374
3.4. 其他类型酸性染料 …… 374
3.4.1. 氧蒽及对氮蒽型酸性染料 …… 374
3.4.2. 酞菁型酸性染料 …… 374
3.4.3. 喹酞酮型酸性染料 …… 374
4. **结构和应用性能的关系** …… 375
4.1. 染料分子结构和耐光性能 …… 375
4.2. 染料分子结构和耐湿性能 …… 375
4.3. 染料分子结构和匀染性能 …… 376
5. **近期发展** …… 376
6. **酸性金属络合染料** …… 377
6.1. 概述 …… 377
6.2. 结构和制备 …… 377
6.3. 各种色谱的酸性金属络合染料 …… 378
6.3.1. 黄、橙色酸性金属络合染料 …… 378
6.3.2. 红、紫色酸性金属络合染料 …… 378
6.3.3. 蓝、黑色酸性金属络合染料 …… 379
6.4. 发展 …… 379
参考文献 …… 379

1. 概 述[1]

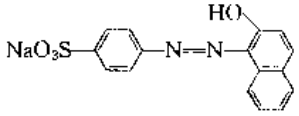
能在水溶液中解离生成阴离子色素，需在中性至酸性染浴中进行染色的染料叫做酸性染料。分子结构中一般都含有磺酸基（$-SO_3H$）或羧基（$-COOH$）、羟基（$-OH$）等可溶性基团。应用酸性染料染色的纤维有聚酰胺纤维、羊毛、蚕丝、改性腈纶、丙纶以及它们和棉、人造丝、涤纶、常规腈纶等纤维的混纺织物。

酸性染料大都是有机磺酸类化合物，少数是羧酸类化合物。商品酸性染料大都是钠盐，有良好的水溶性。

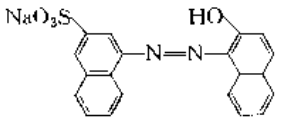
酸性染料的化学结构有偶氮、蒽醌、三芳甲烷、吡唑酮、二嗪、硝基等类别。偶氮是最大也是最重要的类别，其次是蒽醌和三芳甲烷。其他类别中有实用价值的品种不多。

1.1. 历史沿革

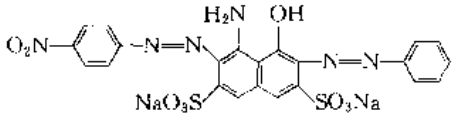
1876年合成了第一个偶氮型酸性染料，酸性橙Ⅱ（CI酸性橙7，15510）(1)[2]。1877年合成了用于羊毛的第一个红色染料酸性红A（CI酸性红88，15620）(2)[3]。1891年合成了双偶氮染料酸性黑10B（CI酸性黑1，20470）(3)[4]。



(1)

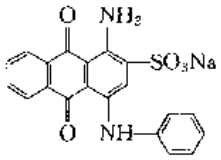


(2)

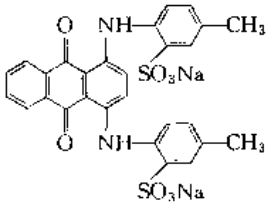


(3)

蒽醌型的酸性染料出现要迟一些。酸性蒽醌蓝A(CI酸性蓝25，62055)(4)是1931年由德国的Bayer公司推出的[5]。但是绿色的蒽醌染料，弱酸性绿GS(CI酸性绿25，61570)(5)1894年就由Bayer公司制备成功了[6]。

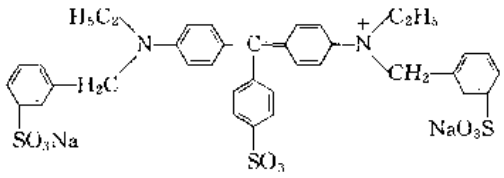


(4)



(5)

1879年BASF公司制备了最早的三芳甲烷型酸性染料酸性黄光绿(CI酸性绿5，42095)(6)[7]。



(6)

1.2. 近代状况

在国外纺织工业所用各类染料中，酸性染料约占总耗量的16.5%，其中用于锦纶的占11%，用于羊毛和蚕丝的占5.5%。

中国1991年酸性染料产量8954.6t，约占染料总产量5.3%，在各类染料中居第8位。近年来中国染料出口形势较好，1992年上半年酸性染料出口5454t，占染料出口总量24%。但平均价格约3138美元/t，只相当于进口酸性染料价格的1/3。

据1987"染料索引"(Color Index)及1987～1991年"染料索引"另册补篇记载，酸性染料品种(指不同结构)已达2193个，1987～1991酸性染料新品种增加数占染料品种增长数的1/3，是发展新品种较快的一类。

1991年中国生产酸性染料67种，其中强酸性染料29，弱酸性染料29，酸性络合染料1，中性染料8。按色谱分，黄11，橙2，红22，紫3，蓝16，绿2，棕4，黑7。产量超过百吨的23种。产量超过500t的仅3种(酸性橙Ⅱ，酸性黑10B，弱酸性黑BR)。

为了改进酸性染料的应用性能，国外对酸性染料进行了大量的开发研究，近10年来美国化学文摘(CA)所发表的酸性染料专利约500件，约占染料专利总数的10%。

1.3. 应用分类[8]

酸性染料可分为三大类别。

(1) 高度匀染染料 此类染料含有一个磺酸基，在强酸介质中染色(pH2～3)，有很好的匀染、迁移、遮盖性能。耐光牢度优良。但在染深色时，耐湿处理牢度一般。某些后处理操作可改进此缺点。一般以单分子状态存在于染浴中，对染色纤维亲和力较低。代表品种有CI酸性黄17、CI酸性黄23、CI酸性橙10、CI酸性红37、CI酸性紫43、CI酸性蓝45等品种。

(2) 中度匀染染料 此类染料结构比较复杂，分子量较大，含水溶性基团较少。若在强酸浴中染色则染色极不均匀，必须在pH5.2～6.2弱酸浴中染色。加电介质起促染作用。由于水溶性较低及分子量较大，容易形成胶体溶液，湿处理牢度较高。代表品种有CI酸性黄61、CI酸性红118、CI酸性蓝82、CI酸性蓝129、CI酸性黑50等。

(3) 低度匀染染料 此类染料亦称超耐缩绒染料。分子量更大，在乙酸等弱酸介质中染色匀染性仍很差，要在乙酸铵中性染浴中染色，沸染时，染浴逐渐转为微酸性，使染料缓慢均匀地吸附在纤维上。此类染料有优良的耐光、耐湿处理牢度。其代表品种为CI酸性黄42、CI酸性橙33、CI酸性红99、CI酸性蓝120、CI酸性黑24等。

酸性染料也可按所需染浴的酸度不同，分为强酸性染料及弱酸性染料两大类。强酸性染料匀染性好，耐湿处理牢度较差。弱酸性染料则匀染性较差，而耐湿处理牢度优良。

2. 应 用[9]

2.1. 羊毛的染色

散毛染色可较少考虑染料的匀染性而主要考虑染料的耐湿处理牢度。毛条染色选用何种染料决定于毛条的最终用途。羊毛织物的染色则匀染性和耐湿处理牢度都

十分重要。

羊毛染色前要洗涤，染浅色时要先用双氧水漂白，染浴升温至 40℃，投入羊毛使之充分润湿，调 pH，加入溶解好的染料，30～45min 内升温至沸，沸染 45～60min。

2.2. 蚕丝的染色

在强酸介质中蚕丝容易受损，所以主要应用弱酸性染料。

丝绸染色温度要比羊毛低，在 85～90℃。染浴温度升至 40℃，用醋酸调 pH 为 5 左右，放入蚕丝充分润湿，加入溶解的染料，30～60min 内升温至 85～90℃，续染 45～60min。

2.3. 聚酰胺纤维的染色

聚酰胺纤维染色很容易产生色差，所以要求选用盖染性和匀染性高的染料。锦纶（尼龙 6）和尼龙 66 染色性能也不尽相同，弱酸性染料对前者的亲和力要高些，所以得色要深一些。尼龙 6 和尼龙 66 的等电点为 6.5，所以应在 pH4～6 弱酸浴中染色。为了改进匀染性和盖染性，可在 20℃入染，逐渐升温至 95～98℃，并在染浴中加入少量阴离子或阳离子匀染剂，续染 45～60min。

3. 合　成

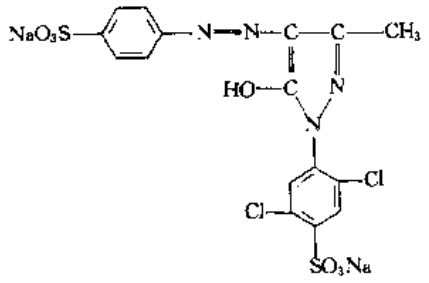
3.1. 偶氮型酸性染料

偶氮型酸性染料可通过重氮化反应和偶合反应进行合成。

3.1.1. 强酸性染料

这是最早发展的一类酸性染料，分子量比较小，色光鲜艳，匀染性好，但耐湿处理牢度比较差。可用于羊毛及皮革染色。主要是黄、橙、红色。

黄色染料以吡唑酮结构为主。例如酸性嫩黄 2G（CI 酸性黄 17，18965）（**7**）[110]。由于引入了氯原子，耐光坚牢度可达 6～7 级。



（**7**）

合成方法如下：82.8 份对氨基苯磺酸加水 700 份，pH6.5～6.7，降温至 10℃，加 30%盐酸 160 份，于 30min 内加 41.4 份 35%亚硝酸钠水溶液，于 15～20℃下反应 1.5h，反应物体积为 1500 份。

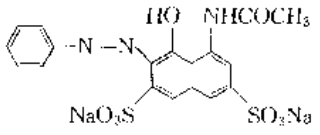
将 191 份 15%的 1-(2′,5′-二氯-4′-磺酸基)-苯基-3-甲基-5-吡唑酮水溶液，用碳酸钠调 pH6.5～7，降温至 10℃，于 50min 内加入重氮盐，控制 pH6～7，偶合完成后升温至 35℃，用体积 28%盐进行盐析至斑点清晰，过滤，80～85℃下干燥，粉碎，得到产品。

橙色染料典型的有酸性橙Ⅱ（C. I. 酸性橙 7）（**1**），它是由对氨基苯磺酸重氮化，在弱碱介质中和 β-萘酚偶合而得到。在酸性浴中可以染羊毛和蚕丝，在甲酸浴中可以染锦纶。日晒牢度仅为 3～4 级。主要用于要求色光鲜艳的毛线染色。

合成方法如下：对氨基苯磺酸 230 份，水 1000 份及 30%盐酸 200 份，搅拌冷却至 8℃，自液面下加亚硝酸钠 92 份（配成 30%溶液），8～15℃搅拌 1h。再将 187 份 β-萘酚加水至 400 份，加 30%液碱 189 份，升温至 80℃使全溶，搅拌冷却至 8℃，反应物体积为 1500 份，加食盐 50 份，在 10min 内加上述重氮盐的 50%，再加盐 50 份，加入余下的重氮液，在 pH≥8.3、17℃下偶合完毕。搅拌 1h，加盐 100 份，调 pH 为 7.1，过滤，干燥。

近年来工业上也应用连续生产[111]。三个串联反应器进行重氮化（20℃，pH<2），再连续偶合（20℃，pH 7.8～8）。两步收率达 98%。

红色染料具有实用价值的有酸性红 G（CI 酸性红 1，18050）（**8**）。它是苯胺重氮盐和乙酰 H 酸在碱性介质中偶合而得[112]。



（**8**）

此染料在强酸浴中染羊毛成鲜艳的红色，拼染和匀染性能优良，适于染浅、中色。但铜、铁离子能影响鲜艳度。也用于染纸张、皮革、肥皂、木材以及制造色淀。

合成方法如下：60 份苯胺加水 600 份，加 93%硫酸 85 份，冷却至 0℃，自液面下加亚硝酸钠溶液（100%，44.5 份），2～3℃下搅拌 1h。

将当量的乙酰 H 酸溶于碳酸钠水溶液中，pH 为 10，体积约 3000 份，温度 5℃，50min 内将重氮液均匀加入。6～7℃下搅拌 2h，偶合完毕。盐酸中和至中性，升温至 60℃，加入体积量 20%盐进行盐析，过滤，烘干。

蓝色染料只有少数有实用价值，典型品种是酸性蓝黑 10B（CI 酸性黑 1）（**3**）[14]。

此染料在 pH3～5 下可染羊毛成黑色，或在甲酸中染锦纶。日晒牢度可达 6～7 级，但耐湿处理牢度不很理想。

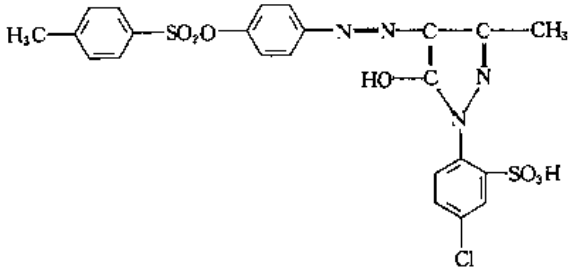
合成方法是先在酸性介质中将活泼的对硝基苯胺重氮盐与H酸在氨基邻位偶合，生成红色单偶氮染料，然后在弱碱性介质中，苯胺重氮盐在羟基邻位偶合，生成蓝黑色染料。

对硝基苯胺碱性较弱，必须先加盐酸，加热至80～85℃，使成为盐酸盐全部溶解，然后加入碎冰使之成为细粒析出，迅速一次加入亚硝酸钠溶液，始终保持盐酸及亚硝酸过量，否则会生成重氮氨基化合物而导致重氮化失败。

3.1.2. 弱酸性染料

为了提高酸性染料的耐湿处理牢度和耐缩绒牢度，可以将染料分子中的氨基和羟基进行酰化、烷化，以及引入脂肪碳链、$-SO_2R$、$-SO_2NHR$等基团，以降低分子的水溶性，提高对纤维的亲和力。这类染料可在弱酸或中性介质中染羊毛、锦纶、蚕丝，称为弱酸性染料。偶氮系的弱酸性染料主要有黄、橙、红等色谱，具有重要的实用价值。

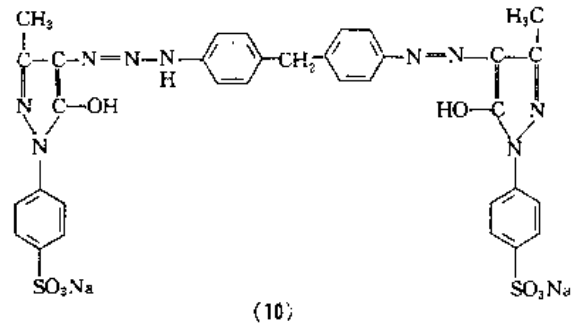
黄色的弱酸性偶氮染料如弱酸性黄5G（CI酸性黄40，18950）（**9**），它带有$-SO_2Ar$基[13]。



(9)

此染料匀染性好，日晒牢度5～6级。可在pH4.5～5.5染羊毛，中性介质中染蚕丝。可和弱酸艳蓝RAW拼染出湖绿和果绿。可由对羟基苯胺重氮化后和吡唑酮衍生物偶合，再与对甲苯磺酰氯反应而得到。

弱酸性黄G（CI酸性黄117，24820）（**10**）。它带有三芳甲烷基[14,15]。

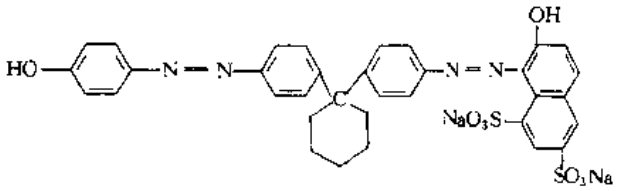


(10)

此染料色光鲜艳。各项牢度良好。广泛用于羊毛织物染色，也可用于染蚕丝及锦纶。可与弱酸性艳红B、弱酸性艳蓝RAW三拼色使用。

其合成方法如下：49.4份4，4′-二氨基三苯甲烷溶于水400份及浓盐酸130份中，搅拌2h，降温至0℃，加入26.2份亚硝酸钠（配成30%溶液），搅拌1h至重氮化完毕。90份1-（4′-磺酸基苯基）-3-甲基-5-吡唑酮溶于水300份及碳酸钠55份中，降温至10℃，40min内将重氮液加入偶合液中，pH7.5，偶合毕，升温至90℃，按体积14%的食盐盐析，搅拌下冷至70℃过滤，80℃下干燥，粉碎得成品。

橙色弱酸性染料大都为双偶氮染料，例如弱酸性橙GS（CI酸性橙33，24780）（**11**）[16～18]。



(11)

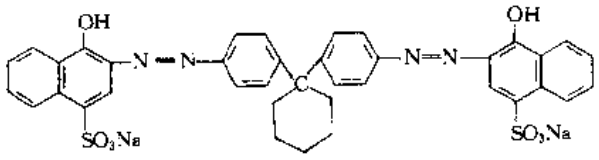
以环己烷衍生物作重氮组分可增加染料分子量。此染料在弱酸介质中可染羊毛、蚕丝、锦纶，渗透性良好。耐晒牢度4～5级。

其合成方法如下：4，4′-二氨基二苯基-1，1′-环己烷盐酸盐重氮化，pH8～9下与G盐偶合，再与苯酚偶合，到反应终点后，过滤，烘干。

红色弱酸性染料也为双偶氮染料，分子量较大，对纤维有较大亲和力，因此耐湿处理牢度优良。

以环己烷作重氮组分，不但对纤维有较好的亲和力，耐湿处理牢度好，而且环己烷是隔离基，可保持单偶氮染料的鲜艳色光和良好的染色性能。

例如弱酸性红GN[19]，其结构见式（**12**）。

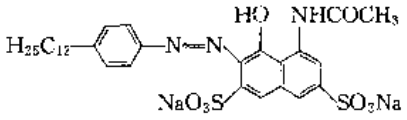


(12)

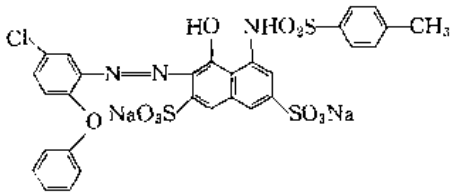
它是4，4′-二氨基二苯基-1，1′-环己烷盐酸盐重氮化后和NW酸在碱性介质中偶合得到的。可在pH5～7染羊毛、蚕丝、锦纶。

弱酸性红B（CI酸性红138，18073）（**13**）[20]含有脂

链。弱酸性艳红 B（CI 酸性红 249，18134）（**14**）[21]含有苯氧基。还含有乙酰化或甲苯磺酰化的 H 酸，所以耐湿处理牢度和耐晒牢度都很优良。



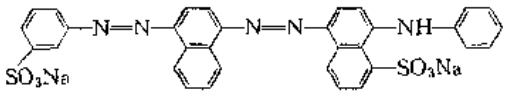
（**13**）



（**14**）

弱酸性红 B 可由对十二烷基苯胺重氮化后和乙酰 H 酸在碱性介质中偶合而得。弱酸性艳红 B 则是先在水介质中以对甲苯磺酰氯在碳酸钠的作用下酰化 H 酸作为偶合组分。对氯邻氨基二苯醚作重氮组分，重氮化偶合而得。

蓝色的弱酸性染料大都是双偶氮染料，例如弱酸性深蓝 5R（CI 酸性蓝 113，26360）（**15**）[22]。

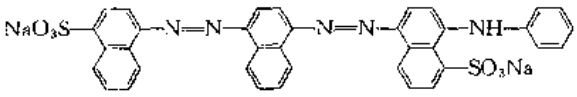


（**15**）

此染料可在 pH5～7 染羊毛、丝绸、锦纶。耐晒牢度 4～5 级。具有优良的耐海水牢度，适用于海军服装。

制法是间氨基苯磺酸重氮化，在弱酸介质中和 1-萘胺偶合，加氢氧化钠溶解后盐析，用亚硝基硫酸重氮化，过滤，调成浮悬物，在碳酸钠介质中和苯基周位酸第二次偶合，盐析，65℃下过滤，80℃下干燥，粉碎。

以 1-萘胺-5-磺酸代替间氨基苯磺酸即可制得弱酸性黑 BR（CI 酸性黑 24，26370）（**16**）[22]。可在弱酸浴或中性浴中染羊毛、丝绸、锦纶。耐晒牢度 6～7 级。耐湿处理优良，应用广泛。



（**16**）

3.2.　蒽醌型酸性染料

蒽醌型酸性染料耐光牢度优异，但吸收强度较低，生产工艺复杂。色谱以蓝、绿为主。

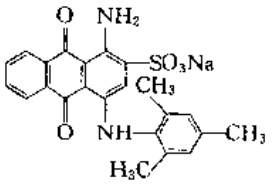
3.2.1.　溴氨酸型蒽醌酸性染料

此类染料色光纯正，应用性能优良，有重要的实用价值。

溴氨酸系由 1-氨基蒽醌经磺化、溴化而得到。用 20%发烟硫酸磺化，然后不经分离在 85℃溴化，产率为 83.2%。

最典型的品种为酸性蒽醌蓝 A（**4**）[23]。它的合成方法是溴氨酸与苯胺在铜盐催化下缩合。它的色光鲜艳，各项牢度良好，但在 pH3.5 以下染羊毛时，上染速度太快，需加硫酸钠缓染。

由溴氨酸和 2,4,6-三甲基苯胺缩合则可以得到 CI 酸性蓝 129（**17**）[24]。由于邻位的两个甲基影响了染料的共轭链，所以这是一个鲜艳的红光蓝。它可在弱酸介质中染羊毛、锦纶。盖染性及耐光牢度都好。



（**17**）

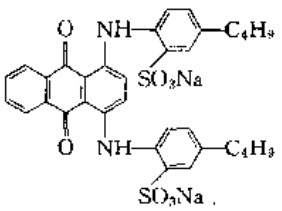
3.2.2.　氨基及芳氨基蒽醌酸性染料

此类染料和上述溴氨酸染料不同，水溶性磺酸基不是在蒽醌核上，而是在芳胺的苯环上。

典型的品种有 CI 酸性绿 25，（**5**）[6]。它广泛地用于羊毛、丝绸及锦纶的染色。色光鲜艳，匀染性良好，耐光牢度优良，耐缩绒牢度中等。

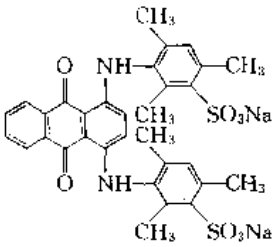
其合成方法为 1,4-二羟基蒽醌及其隐色体在硼酸催化下和对甲苯胺缩合，再氧化，磺化而得。

以丁基代替上述染料中的甲基可得到卡普仑绿 GS（CI 酸性绿 27，61580）（**18**）[25]。色光相近，更为鲜艳，提高了耐湿处理牢度和耐缩绒牢度。



（**18**）

蒽醌弱酸蓝 RAW（CI 酸性蓝 80，61585）（**19**）[26]。色光浓艳，耐光牢度浅色可达 5 级。广泛用于呢绒、散毛、毛条。在乙酸浴中可染蚕丝及锦纶。



(19)

其合成工艺如下：32.6份1,3,5-三甲基苯胺(98%)与盐酸(30%)5.7份、1,4-二羟基蒽醌(98%)8.3份加热溶解，加入硼酸2.7份，乙酸7.5份，升温至80℃，分批加入锌粉0.98份；在N_2氛围下，于95℃反应8h，115℃继续反应16h。缩合物用稀硫酸处理，除去未反应胺类，并用乙醇精制。精制品10份，于25℃以下加103%发烟硫酸70份于50℃反应2h，以稀碱液稀释，过滤，滤饼再溶解，盐析，过滤，干燥，得到成品。

CI酸性绿27分子中若是5,8位有两个羟基则是CI酸性绿28。它是由1,4-二-氯-5,8-二-羟基蒽酸经缩合、磺化而制成。该品种中国历年有进口。

CI酸性蓝43是由1,5-二羟基-4,8-二氨基蒽醌磺化，在2-位引入一个磺酸基而得，商品名称是弱酸性蓝SE。有较好拼色性能，主要用于地毯行业。目前国内急需。若在2,7位均有磺基，则为CI酸性蓝45，适于染羊毛、蚕丝、锦纶，匀染性好，是常用的品种。它是1,5-二羟基蒽醌经磺化、硝化、还原而制得的。

3.3. 三芳甲烷型酸性染料

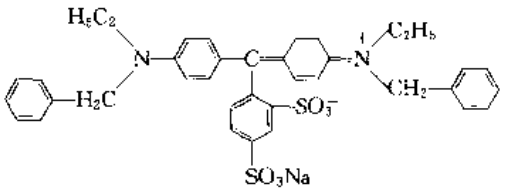
此类染料的特点是色光鲜艳，有很强的染色能力，但耐晒、耐洗牢度均不理想，而且不耐酸、碱。近年来作了很多研究工作，已有明显改进。有若干重要的蓝色及绿色品种。

3.3.1. 二氨基三芳甲烷酸性染料

引入磺酸基使碱性三芳甲烷染料分子变成酸性染料，至少要引入两个磺酸基。一个中和染料分子的正电荷，另一个成为钠盐使染料具有水溶性，而且在染色时和蛋白质纤维可形成盐键。磺酸基处于中心碳原子邻位可提高耐湿处理牢度。

酸性湖蓝A (CI酸性蓝7，42080) (**20**)[27]是由*N*-乙基-*N*-苄基苯胺与2,4-二磺酸苯甲醛缩合而得，有较好匀染性，但耐晒牢度仅为2级，主要用于要求鲜艳度高的羊毛针织品的染色。

该染料匀染性好，主要用于染浅、中色。可与酸性嫩黄2G拼染鲜艳的果绿和翠绿。此染料对重铬酸钠不敏感，故可与酸性红B拼成藏青AGLO，以铬盐处理成藏青色。是国内麦尔登呢染色的重要品种。

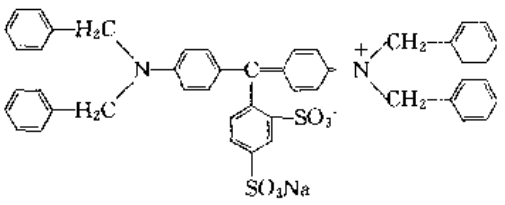


(20)

其合成方法如下：苯甲醛-2,4-二磺酸于45℃下溶解于15%硫酸中，于45～50℃下滴加乙基苄基苯胺，升温至100～103℃，保温36h，过滤。水洗至pH5～6，反应液中加0.1%～0.5%尿素可加速缩合反应。收率为75%。滤饼打浆，于60℃下以浓纯碱液溶解，过滤，于60～85℃下以盐酸酸析，过滤，水洗，以除去未反应的乙基苄基苯胺。滤饼再以纯碱液溶解并过滤。滤液稀释，于100℃下以计算量的重铬酸钾、硫酸、草酸与醋酸进行氧化。1h后过滤，滤液于85℃下盐析。冷却至35～40℃，分去上层液，过滤分离。滤饼于100～105℃下干燥。氧化是很重要的步骤，氧化过头或氧化不足都会导致色光偏差。氧化剂也可用重铬酸钠和氯酸钠或者磷酸和醋酸。

酸性湖蓝V (CI酸性蓝1，42045)[28]是以*N*，*N*-二乙基苯胺代替上述乙基苄基苯胺的产物。合成路线与酸性湖蓝A相近。染色性能也相近，只是比前者更红艳。

酸性艳蓝SGM (CI酸性蓝142) (**21**)[29]是由*N*，*N*-二苄基苯胺与苯甲醛-2,4-二磺酸缩合，再经提纯与氧化而得。它色泽娇艳纯净，匀染性良好，适用于中、浅色。用于拼色以调色光。由于耐光牢度不佳，不适宜单独于染外衣织物。可与弱酸黄6G拼成艳绿3GM。



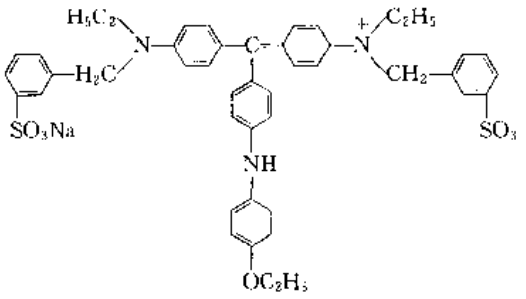
(21)

其合成路线如下：二苄基苯胺与苯甲醛-2,4-二磺酸加水混合，于100℃下反应72h，趁热压滤，热水洗涤。滤饼经碱溶与酸析精制。滤饼打浆，于65℃加碳酸钠使全溶，趁热过滤。滤液于快速搅拌下加重铬酸钠、冰醋酸、草酸，反应完毕，用食盐盐析，吸滤，用5%盐水洗涤，烘干，即得产品。

3.3.2. 三氨基三芳甲烷酸性染料

弱酸性艳蓝6B (CI酸性蓝83，42660)[30] (**22**)可在中性和弱酸性浴中染毛、丝、皮革。用于绒线染色时，常与酸性艳蓝G拼染。由于此染料对重铬酸钠不敏感，可与酸性媒介染料拼色。也可和直接耐晒染料同浴染色后

固色处理。此染料色光纯净，鲜艳度好，染色性能良好，是丝绸行业常用的艳蓝品种。各项耐湿处理牢度均可，只是染浅色时耐光牢度只 1～2 级。

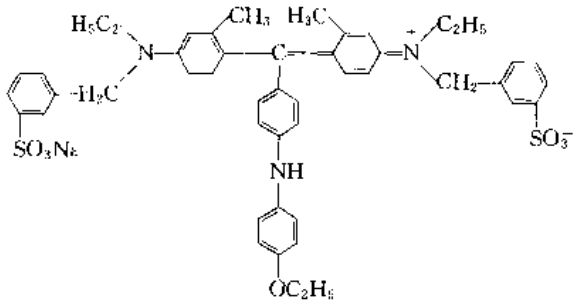


(22)

N-乙基-*N*-苄基苯胺磺酸和对氯苯甲醛缩合、氧化、再与对乙氧基苯胺缩合可得产品。

其合成工艺为：乙基苄基苯胺磺酸加水打浆，以 30%液碱调整 pH 至 5～7，加入对氯苯甲醛后升温至 95℃，95～98℃回流至反应终点。蒸出过量的对氯苯甲醛至无醛味。缩合后的稀释液冷至 10℃以下，加重铬酸钠溶液及硫酸和草酸的混合溶液氧化。反应完毕后加硫酸钠盐析，过滤，得绿色膏状染料，95℃下干燥。70℃下将此染料加入对乙氧基苯胺中，于 100℃反应 3～6h 至终点。以 70℃稀盐酸稀释。焦油状染料以热稀盐酸及热水洗至薄层层析无绿色斑点。焦油状染料溶解于醋酸钠溶液中，盐析，干燥，得蓝色染料。

弱酸性艳蓝 G（CI 酸性蓝 90，42655）(**23**)[31]色泽鲜艳，湿处理牢度好，但耐光牢度差。因有特殊的色光，常用于高档产品上以调节色光及起增加艳度的作用。



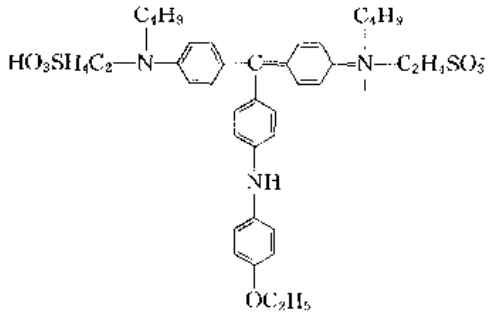
(23)

其结构近似于酸性艳蓝 6B，只是在中心碳原子增加了两个甲基，使三个苯环不在同一平面上，破坏了共轭体系的平面性，使 λ_{max}略有下降。

其合成方法与酸性艳蓝 6B 不同，系采用先缩合后磺化，再氧化和二次缩合的路线。

乙基苄基间甲苯胺、100%硫酸、乙醇和冰组成混合液，加对氯苯甲醛，100℃下反应 50h。110℃下蒸出大部水分，倒入盐中得无色的色基硫酸盐。于 30～35℃将以上一半色基硫酸盐于 24h 内加入于 100%硫酸中，30℃以下滴加发烟硫酸，磺化完成后稀释于冰水中，然后于 80℃以硫酸钠盐析，过滤得滤饼。滤饼稀释加 50%醋酸及 30%盐酸混合液于 45℃以过氧化铅糊状物氧化 0.5h。加硫酸钠析出铅盐，过滤，滤液盐析，压滤。滤饼再加水溶解，盐析，压滤。滤饼于 95℃真空干燥，得酸性绿染料。上述酸性绿加入对乙氧基苯胺中，100～105℃保温 3.5h。然后于 60～70℃加稀盐酸以除去二氧化硫。静置后，虹吸除去对乙氧基苯胺母液，再加水搅拌后静置。虹吸除去洗涤水。70～80℃下再溶解于盐酸和醋酸钠热水中，以纯碱中和至对刚果红刚好呈酸性，析出染料。虹吸除去废水后真空干燥，得染料干品。

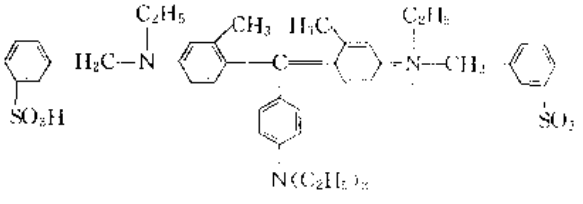
酸性品蓝 7BF（CI 酸性蓝 100，42675）(**24**)[32]。用于毛、丝的染色，如染绒线，色泽艳丽。各项耐湿牢度尚好。但耐晒牢度仅 3 级。在染毛/粘混纺绒线中可与直接耐晒染料在中性浴中同浴染色。



(24)

其合成方法如下：将 28 份 *N*-正丁基-*N*-苯基牛磺酸溶于 200 份热水中，加 20%硫酸 25 份，对氯苯甲醛 7.5 份，于 95～100℃反应，反应达终点后，水蒸气蒸馏蒸出未反应的对氯苯甲醛。缩合物用碱调整 pH，用冰水稀释，在 10℃以下加重铬酸钠溶液与由草酸、硫酸及水配制的混合酸溶液。氧化完毕，升温至 50℃，用硫酸钠盐析，分离后真空干燥。15 份干燥后的氧化物于 70℃下加入于 50 份对乙氧基苯胺中，100～110℃下反应至薄层层析无氧化物斑点。加入于热的稀盐酸中，分离出多余的对乙氧基苯胺盐酸盐水溶液，膏状物溶于热水中，重结晶，过滤，干燥得原染料。

酸性艳蓝 FFR（CI 酸性蓝 104，42725）(**25**)[33]。用于毛纱、毛条、毛毯染色，色泽鲜艳明亮。对重铬酸钠不敏感，可与酸性媒介染料拼染藏青色。还可染毛/丝或毛/粘混纺织物。可与直接耐晒染料在中性浴同浴染色。

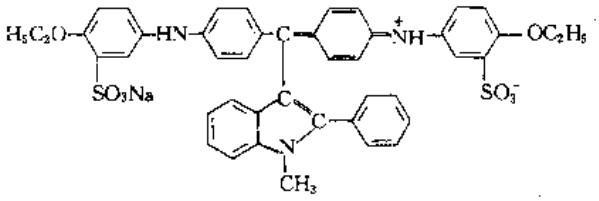


(25)

其合成方法如下：135份 *N*-乙基-*N*-苄基间甲苯胺磺酸、39份对二乙氨基苯甲醛、200份10%草酸以及1000份水在氮气氛围下回流1.5h，再加18%醋酸钠水溶液150份，再回流1.5h。95℃下过滤，热水洗涤。固体加甲醇后粉碎，过滤，用甲醇洗涤，80℃下真空干燥。23.1份干燥品溶于400份50%醋酸钠溶液及200份10%草酸混合液中，冷却至－10℃，将3.15份重铬酸钠及20份水配成的溶液于搅拌下快速加入，冷却下搅拌10min，温度控制在－8℃。12℃下加600份硫酸钠饱和溶液，以200份浓氨水中和醋酸，温度在10℃以下。搅拌冷却至0℃，过滤得氧化物。将氧化物溶于硫酸溶液中，在10℃以下以氢氧化钠溶液中和，搅拌40min后过滤。用无水硫酸钠于18～20℃下盐析，过滤，得染料滤饼。该染料消光系数达92960。

3.3.3. 含吲哚基的三芳甲烷酸性染料

CI酸性蓝123，44510（**26**）[34]即属此类。对位上的氨基苯乙醚基可提高耐晒牢度至4级，邻位磺酸基则可改进匀染性及提高耐洗牢度。



（**26**）

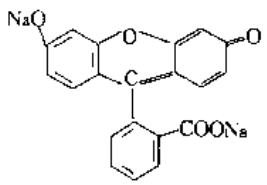
1-甲基-2-苯基吲哚与4，4′-二氯二苯酮在氯化锌与三氯氧磷存在下缩合，然后加入对氨基苯乙醚，稀释，过滤以后，用硫酸磺化，稀释，洗涤，过滤，干燥，即得成品。

3.4. 其他类型酸性染料

3.4.1. 氧蒽及对氧蒽型酸性染料

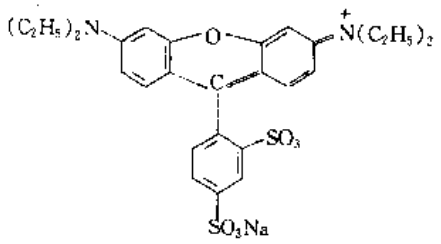
此类染料的染色性能和三芳甲烷类染料相似，多为碱性染料，引入羧酸等基团以后成为酸性染料。

最早的氧蒽（呫吨）染料是荧光黄（CI酸性黄73，45350）（**27**）[35]。是由邻苯二甲酸酐与间苯二酚混合后，于200℃熔融而得。染丝为艳黄色，且有荧光。



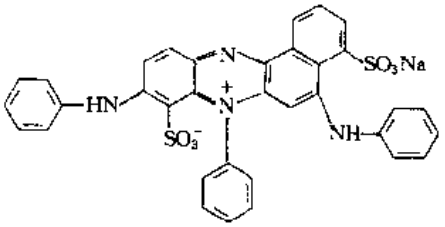
（**27**）

以氨基取代荧光黄分子中的羟基，所得到的染料牢度和着色力都比荧光黄为佳。例如，洛丹明系列染料。最早的品种洛丹明B是碱性染料，引入磺酸基以后就成为酸性染料。磺化洛丹明B（CI酸性红52，45100）（**28**）[36]。它是2，4-二磺酸苯甲醛和间羟基-*N*，*N*-二乙基苯胺在硫酸中脱水缩合，然后用三氯化铁氧化成盐而得。它可以在强酸中染羊毛，弱酸中染蚕丝、锦纶。是鲜艳的蓝光红，匀染性好，但耐晒牢度低。



（**28**）

蓝色的对氧蒽酸性染料应用相当广泛，可染羊毛、蚕丝、锦纶。有中等耐光牢度。例如羊毛坚牢蓝BL（CI酸性蓝59，50315）（**29**）[37]。它是由1-萘胺-3，8-二磺酸与苯胺生成6，8-二苯胺-1-萘磺酸再和4-氨基-二苯胺-2-磺酸以硫酸铜为催化剂空气氧化而得到。



（**29**）

水溶性尼格罗辛（CI酸性黑2，50420）[38]是由醇溶性尼格罗辛磺化而得。它是对氧蒽染料。主要用于皮革及木材染色。

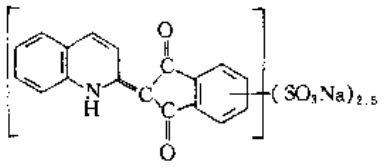
3.4.2. 酞菁型酸性染料

铜酞菁制备方法简单，成本低廉，引入磺酸基以后可获得满意的湿处理牢度和亲和力。

用8～10倍发烟硫酸（SO_3，25%）于60℃下磺化可引入2个磺酸基得CI直接蓝86。可染棉纤维、羊毛、锦纶。引入3个磺酸基可得CI酸性蓝185。色光与三苯甲烷类相似，耐光牢度却高得多。磺酸基主要进入3位。

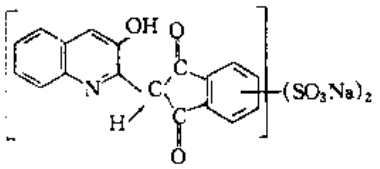
3.4.3. 喹酞酮型酸性染料

CI酸性黄3，47005（**30**）[39]可染丝、毛为鲜艳的绿光黄，它是苯酐和2-甲基喹啉缩合，然后磺化而得。



(30)

若是在 3 位引入羟基，则可明显提高耐光牢度。酸性亮黄 GGL，47020 (**31**)[40]是 3-羟基-2-甲基-喹啉-4-羧酸和苯酐缩合后，磺化而得。染羊毛、蚕丝。耐光牢度 7～8 级，溶解度及匀染性良好，耐湿处理牢度稍差。



(31)

4. 结构和应用性能的关系

染料的分子结构和染料的应用性能例如耐晒牢度、耐湿处理牢度、匀染性能等有十分密切的关系，而且还受染色纤维性质、应用条件例如光源性质、温度、湿度、染色深度等的影响，所以是一个十分复杂的问题。长期以来，一直是国内外染料和染色界的重点研究专题。

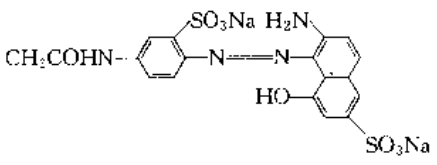
4.1. 染料分子结构和耐光性能[41～43]

染料分子中氨基和羟基不利于耐光性能，卤素 (Cl、Br)、硝基、磺酸基、特别是氰基和三氟甲基可以提高耐光坚牢度。

H 酸中的氨基若被酰化，降低了氨基的给电子性，可以改进染料的耐光牢度。但若是酰基中碳链过长也会降低耐光牢度[44]。

β-萘酚衍生物作为偶合组分的单偶氮染料其耐光牢度大大优越于 α-萘酚衍生物的同类产品，这是由于 β-萘酚的羟基可以和相邻的偶氮基形成分子内氢键，从而提高了分子的稳定性的缘故。

γ 酸在酸性介质中和重氮盐偶合，由于偶氮基邻位有氨基，伯位有羟基，都可形成分子内氢键而使染料分子稳定，耐光牢度很高，例如下列酸性红 B，(**32**)，耐光牢度为 5～6 级[45]。



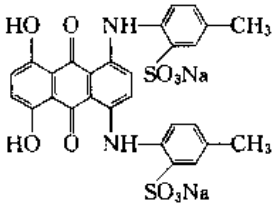
(32)

在染料分子中引入不同的磺酰氨基如 $-SO_2NR_2$、$-NHSO_2Ph$、$-SO_2NHCH_3$ 等都可提高耐光牢度。引入芳磺酸酯基效果尤为显著，例如弱酸性嫩黄 (**9**)[46]，耐光牢度可达 5～6 级。

在酸性染料分子中引入长碳链是改进酸性染料性能的主要方法之一[47]，实验证明，C_4～C_8 效果最佳，引入更长的碳链，耐光牢度反而下降，这和碳链过长形成表面活性大的分子有关。

在蒽醌结构的酸性染料中，溴氨酸结构的染料具有优良的耐光牢度。这是由于 2 位上的磺酸基降低了 1-位上氨基对光氧化作用的活泼性，2-位上的甲基也可起此作用。

蒽醌分子中 1-位的烷氨基降低耐光牢度，芳氨基则提高耐光牢度，在 5，8-位引入羟基则耐光牢度更高，CI 酸性绿 41，62560 (**33**)，耐光牢度为 6～7 级。



(33)

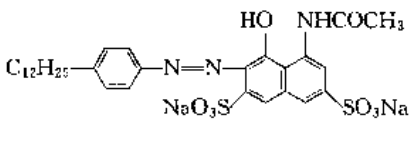
蒽醌酸性染料中磺酸基的分布对耐光牢度也有影响[48]。不对称的结构使磺酸基集中于某一部分，使分子具有表面活性，降低耐光牢度。相反，对称的分子结构，磺酸基分布均匀，染料易呈聚集状态，牢度就较高。

三芳甲烷型染料耐光牢度很低，中心碳原子邻位的 $-Cl$、$-CH_3$、$-SO_3H$ 使三个环失去平面效应，降低了中心碳原子的反应活性，可提高耐光牢度。

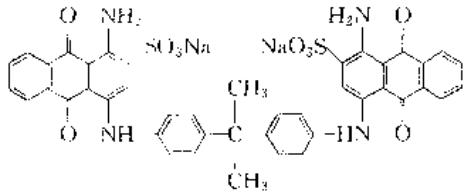
4.2. 染料分子结构和耐湿性能

提高酸性染料耐湿处理牢度的主要方法是增加染料的分子量[49]，很多研究工作都表明，染料的分子量增加，耐湿处理牢度也提高。

提高分子量可以通过引入酰基、烷基、环烷基或通过隔离基将两个相同的发色体联接而达到。例如卡普仑桃红 BS (CI 酸性红 138，18073) (**34**)，耐洗 4～5 级，耐缩绒 4～5 级。弱酸性艳蓝 GAW (CI 酸性蓝 127，61135) (**35**)，耐洗 4～5 级，耐缩绒 3 级。



(34)

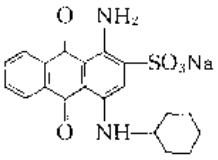


(35)

4.3. 染料分子结构和匀染性能[50]

染料分子的水溶性基团例如磺酸基、羧酸基愈多，水溶性愈好，染料的匀染性能也愈好，但是耐湿牢度也就愈差。提高染料的分子量可以改进染料的耐湿牢度，但由于分子量大，染料的水溶性变小，染料的匀染性也就变差。

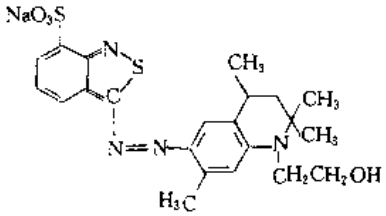
为了解决上述矛盾，可用芳环或环脂烃代替烷基以使分子量提高到一定程度，用取代的磺酰氨基、酯基代替部分磺酸基，调整分子量、水溶性、分子极性的关系，得到有较好湿处理牢度、匀染性优良的产品，例如弱酸性嫩黄 5G (**9**)，匀染性 4～5 级，耐洗 4～5 级，耐缩绒 2～3 级。弱酸性蓝 BRN (CI 酸性蓝 62，62045) (**36**)，匀染性 3 级，耐洗 4～5 级，耐缩绒 2 级。



(36)

5. 近期发展

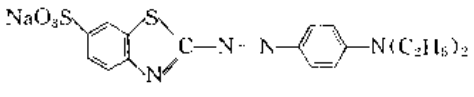
在偶氮型酸性染料中引入杂环结构式砜基可以得到色泽鲜艳、强度高、应用性能优良的品种 (**37**)[51]。



(37)

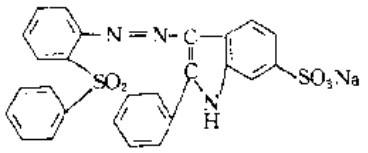
染料 (**37**) 染锦纶为蓝色。重氮组分由 3-氨基-2,1-苯并异噻唑磺化而得，偶合组分则由 2,2,4,7-四甲基四氢喹啉进行 *N*-羟乙基化反应得到。

蓝光红酸性染料 (**38**) 耐晒牢度、耐湿处理牢度优良[52]。它是 2-氨基苯并噻唑-5-磺酸重氮化后和 *N*,*N*-二乙基苯胺偶合而得。



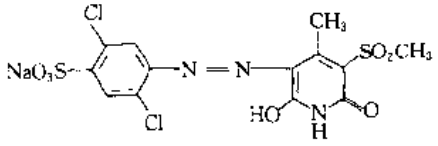
(38)

含有 2-苯基吲哚的染料 (**39**) 是橙色的，可染羊毛、锦纶。染色过程很稳定，不会有颜色变化[54]。



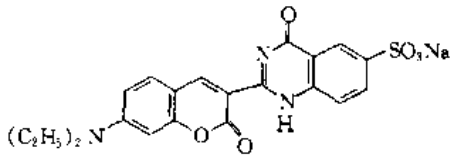
(39)

含有吡啶酮结构为黄色染料 (**40**)[54]。



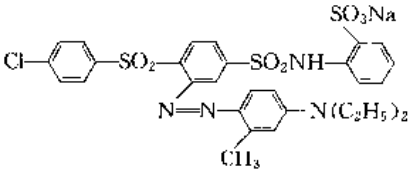
(40)

含有香豆素结构的染料带绿色荧光，例如弱酸性黄 E-8G (**41**)。可以染锦纶、羊毛、蚕丝[55]。



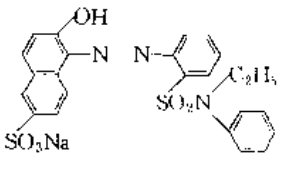
(41)

含有砜基或磺酰氨基的染料，耐晒、耐湿处理牢度都很优良。例如红色酸性染料 (**42**)[56]。

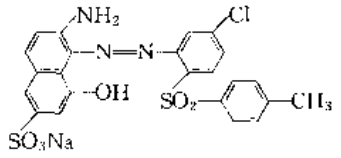


(42)

CI 酸性橙 160 (**43**) 和 CI 酸性红 301 (**44**) 性能也很优良。

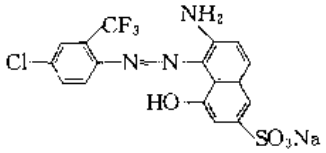


(43)



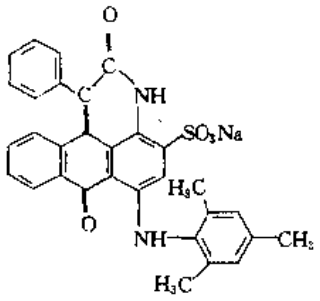
(44)

引入—CF_3 基可提高耐光牢度，如弱酸性红 2BS (CI 酸性红 266) (**45**)。



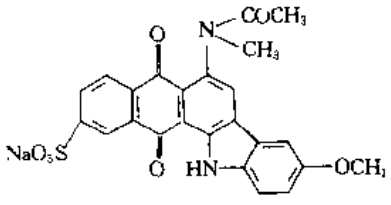
(45)

蒽醌型酸性染料中引入吡酮及咔唑等杂环也可以明显改善色光及牢度，但由于合成繁复，在经济上的重要性逊于同类型的偶氮染料。例如染料 (**46**) 具有吡酮结构，是一个鲜艳色光的红色染料，染羊毛、锦纶有良好的牢度。



(46)

具有咔唑结构，大部为棕色染料，耐光牢度优越，如染料 (**47**)。

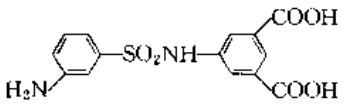


(47)

近年来各大公司在改进酸性染料的各项性能方面还是有不少进展。Sandoz 公司在 1988 年推出了 Nylosan 染料，其中 Nylosan 蓝 C-BGL200% 是用于染植绒地毯的，Nylosan 蓝 E-BGL200% 则可用于染锦纶，它们在冷水中的溶解度良好，母液稳定性好，耐晒牢度和耐湿处理牢度都很优良。CKC 公司则于 1990 年推出了一组液状三原色酸性染料[57]，可用于染锦纶地毯，牌号是 Stylacyl 黄 RG、红 RB、蓝 RP，这是一组高浓度的液状染料，可用于自动计量染色设备。Sandoz 还推出了一组 Sandolan MF 系列酸性染料[58,59]，此类染料可以在羊毛等电点左右染色，不损伤羊毛，匀染、移染性都很好，不产生条花及毛根毛尖色差，吸尽率高，重现性好，色光鲜艳，它的三原色有金黄 MF-RL、红 MF-PL、蓝 MF-BLN。BASF 公司推出了一套 Acidol M 染料[60]，也可以在等电点染羊毛，配套匀染剂为 Uniperol SE。

国外十分重视锦纶专用染料的开发，Croda 公司专门生产了锦纶用酸性染料 Covanyl[61]。Fabri-Color 公司生产的 Fabringl Red GL 200% (CI 酸性红 337) 为艳黄光红，含有一个磺酸基，耐晒牢度好，有优异的迁移性和条花盖染性[62]。CKC 公司投产的 Intrazone Fast Blue 5R 175% 适于染锦纶衣料和袜子，染料溶解度大，适于小浴比染色，可以拼藏青和黑色[63]。Burlington 公司最近推出了一套酸性染料，用于锦纶染料完全符合美国环保要求，牌号为 Burcolev，有橙、红、蓝、棕、黑等色谱[64]。

英国的科学家们为了改善生态环境，致力于植物染料的提取和利用[65]。波兰科学家们正在研究以通常的吡唑酮中间体合成坚牢度良好的黄色酸性染料[66]。K. Blus 等人研究了吡唑酮型酸性染料在尼龙纤维上的吸附规律[67]。J. Waug 等学者则研究了用酸性和分散混合染料染毛/涤混纺织物的可能性[68]。K. Blus 等人还研究了以中间体 (**48**) 为重氮组分，合成了一系列弱酸性染料，可染尼龙、羊毛、丝，高竭染率，也提高了湿处理牢度和耐光牢度[69]。



(48)

6. 酸性金属络合染料

6.1. 概　述

1912 年，Bohn 首先合成了水杨酸结构的铬络合物。不久，BASF 公司在此基础开发了含铬的金属络合染料。有代表性商品牌号为派拉丁 (Palatine，BASF)，尼奥蓝 (Neolan，Ciba) 等。

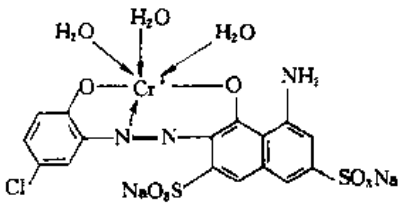
酸性金属络合染料通常在强酸性介质中染色。易溶于水，有很高的亲和力，染色方法和酸性染料相同。主要应用于毛、丝、尼龙。缺点是由于在强酸介质中染色，对纤维有损伤，且手感较差。但是，匀染性良好，有优良的各项牢度。

6.2. 结构和制备[70]

绝大多数酸性金属络合染料为偶氮型染料，在偶氮

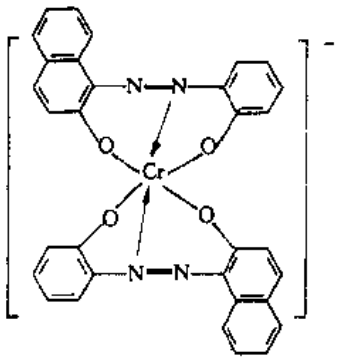
基的两个邻位有羟基、氨基、羧基等基团。通过这些基团和金属过渡元素发生络合反应，生成金属络合染料。实际应用最多的是铬、钴及铜。铜形成的络合体为四方平面结构。铬形成的络合体则为八面体，铬离子位于中心。Cr原子的电子排列为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$，Cr离子的电子排列为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$，其外层空轨道为 $3d^2$，$4s^1$，$4p^3$，杂化成6个 d^2sp^3 空轨道。所以Cr离子可以和6个配合体结合。配位体可以是中性分子，以G表示，和金属离子以配位键结合；也可以是负离子，以X表示，和金属离子以电价配键结合。所以，铬离子络合物可以有以下各种通式：

$[Cr6G]^{+3}$，$[Cr5GX]^{+2}$，$[Cr4G2X]^{+}$，$[Cr2G4X]^{-}$等。如染料（49）即属于 $[Cr4G2X]^{+}$型。这是1∶1铬



(49)

络合染料，在强酸介质中有较高稳定性。还有1∶2型的铬络合染料，在强酸中稳定性较差，须在中性或弱酸性染浴中染色。例如（50）所示类型的染料。



(50)

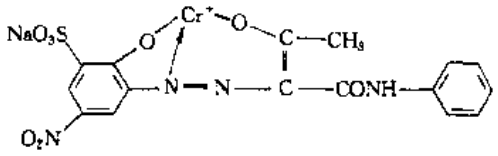
络合染料的稳定性除了金属离子和染料分子的比例以外，还和螯合环的大小、螯合环的数目、形成体的碱性、金属的性质等因素有关系。

制备酸性金属络合染料[71]，总是先合成单偶氮染料，然后再用铬化剂铬化。常用的铬化剂是硫酸铬，但较好的是甲酸铬、乙酸铬和水杨酸铬。甲酸铬常用于在酸性介质中制备1∶1型络合染料，而水杨酸铬则适于在碱性介质中制备1∶2型中性染料。络合反应可在常压或加压中加热进行。

6.3. 各种色谱的酸性金属络合染料

6.3.1. 黄、橙色酸性金属络合染料[72]

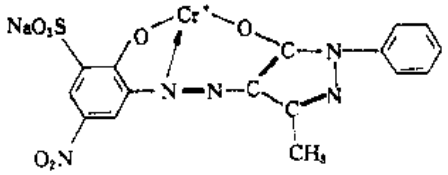
此类染料主要用乙酰乙酰芳胺、1-苯基-3-甲基吡唑酮、吡啶酮等化合物作偶合组分与含有硝基、磺酸基的邻氨基苯酚重氮盐偶合得到。例如酸性络合黄GR（CI酸性黄99）（51）。



(51)

它可由4-硝基-2-氨基苯酚-6-磺酸在盐酸中以亚硝酸钠溶液于7℃重氮化。然后加入于乙酰乙酰苯胺的氢氧化钠水溶液中进行偶合，温度8℃，反应完毕，过滤得母体染料。然后于pH1.9的盐酸介质中以甲酸铬铬化，反应温度125℃，过滤，滤饼中和后，真空干燥得染料。

用同一重氮组分和1-苯基-3-甲基-5-吡唑酮在弱碱介质中偶合，并与 Cr^{+3} 络合，即可得酸性络合橙GEN（CI酸性橙74）（52）。



(52)

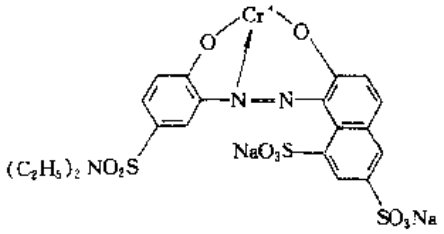
6.3.2. 红、紫色酸性金属络合染料[73]

此类染料大都以氨基萘酚磺酸为偶合组分，也有以吡唑酮、2,4-羟基喹啉为偶合组分的。例如酸性络合枣红BN（CI酸性红187）（53）。

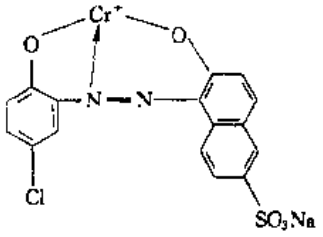
它是4-磺酰乙氨基-2-氨基-苯甲醚重氮化后和G

酸偶合，然后铬化而得。

CI 酸性紫 56（**54**）是 4-氯-2-氨基-苯甲醚重氮化后和 2-萘酚-6-磺酸偶合，然后铬化而得。



(**53**)

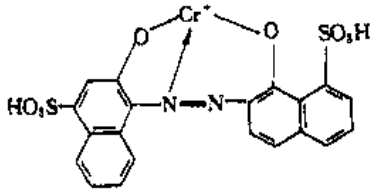


(**54**)

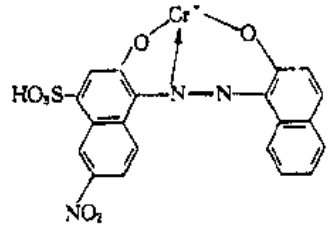
6.3.3. 蓝、黑色酸性金属络合染料[72]

重要的品种大都为 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸重氮化后和萘酚衍生物偶合得到的产品。

例如 CI 酸性蓝 158（**55**），CI 酸性黑 52（**56**）。



(**55**)



(**56**)

前者系 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸重氮化后，和 1-萘酚-8-磺酸偶合，然后 Cr_2O_3 和硫酸铬化而得。后者则重氮化后再硝化引入硝基，然后和 2-萘酚偶合，再以甲酸铬铬化而得到。

6.4. 发　展[73]

由于强酸性的 1∶1 金属络合染料有损伤纤维、手感不佳等缺点，近年来国外重点开发了适于在弱酸性或中性介质中染羊毛和锦纶的金属络合染料。它可以提高耐湿牢度，提高匀染性和鲜艳度。其发展由初期的非磺酸型（K 型），改变为含一个磺酸基的非对称型（S 型）和含两个磺酸基的类型（M 型）。它们都是 1∶2 金属络合染料。其主要特点可以分述如下：K 型金属络合染料水溶性差，匀染性差，但湿处理牢度优良，主要用于锦纶染色。其主要牌号有 Vialon Fast（BASF）、Amichrome（ICI）、Arilon（CGY）等。其改进品种为引入 SO_2NH_2、SO_2CH_3 等基团，匀染性略有改进，颜色较鲜艳，如 Irglan（CGY）、Isolan（BAY）、Lanasyn（S）等。S 型金属络合染料含有一个磺酸基，溶解度中等，匀染性明显提高，湿处理牢度良好，如 Lanacron（CGY），Isolan S（BAY），Lanasyn S（S），Neutrichrome S（ICI）等。M 型金属络合染料含有两个磺酸基，水溶性优良，匀染性良好，上染率高，如 Acidol M（BASF），分子中含两个羧酸基的亦属此类，如 Flbalan（LBM）。

S 型的近期牌号为 Sandolan MF（S）系列，颜色鲜艳，拼染性良好，匀染性和湿处理牢度介于强酸性染料和中性染料之间，在 pH4～6 染色，处于羊毛纤维的等电点区域，对毛纤维损伤小，手感好，对染浴温度敏感性小，而且耐光坚牢度好。

参考文献

[1] 周春隆，《酸性染料及酸性媒介染料》，化学工业出版社，北京，1989 年。

[2] 日本学術振興会第 120 委員会，"新染色加工講座"，染料、顔料，p. 29，共立出版株式会社，1971.

[3] Cross，E. J.，*J. Soc. Dyers Col.*，**61**，75（1945）.

[4] DE 65651（1892），（CFM），（Frdl.，3，675）；BIOS 1548，76.

[5] Venkararamann，K.，"The Chemistry of Synthetic Dyes"，vol. Ⅰ p. 840，Academic Press，New York，1952.

[6] DE 84509（1895），（BAY），（Frdl.，4，325）；FIAT，1313，2，215.

[7] *Friedlaender*，*Ber.*，**22**，588（1889），FIAT，764.

[8] Trotmann，E. R.，"Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres"，5th ed.，pp. 409～412，Charles Griffin Co.，Ltd.，1975.

[9] 同 [1]，25～41 页。

[10] DE 222405（1909），（S），（Frdl.，9，1183）；DE 225319（1908），（S），（Frdl.，10，799）.

[11] Miroslan，B.，*Chem. Abstr.*，**88**，171768（1978）.

[12] DE 180089（1906），（Frdl.，8，721）；FIAT，764.

[13] DE 270831 (1914), (CGY), (Frdl., 11, 391).
[14] DE 290102 (1916), (MLB), (Frdl., 12, 314); BIOS 1548, 40.
[15] 上海染化十二厂，上海化工，**1**，26 (1973)；天津染化四厂，染料工业，**23**，(5)，9 (1977)。
[16] DE 556480(1932), (IG), (Frdl., 19, 1750); BIOS 1548, 45.
[17] 天津市染料工业公司，《染料生产工艺汇编》，140页，1980年。
[18] 天津染化四厂，染料工业，**23** (5)，11 (1977)。
[19] 同 [18]，12。
[20] Smith & Reid, *Chem. Ind.*, 675 (1948).
[21] 上海市有机化学公司，《染料生产工艺汇编》，137页，1976年。
[22] DE 118655 (1901), (BAY), (Frdl., 5, 958).
[23] DE 288878 (1915), (AGFA), (Frdl., 12, 453); FIAT, 764.
[24] US 2121928 (1938). (S); *CA.*, **32**, 6475.
[25] GB 449010 (1936), (ICI); *CA.*, **30**, 7863².
[26] DE 631518 (1936), (S), (Frdl., 23, 952); Buxtorf & Peter, *Text. Bund.*, **8**, 3 (1953).
[27] DE 154528 (1904), (S), (Frdl., 7, 108); BIOS 1433, 22; Holmes, *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 833. 天津市染料工业公司，《染料生产工艺汇编》，116页，1980年。
[28] BIOS 1433, vol. 25, p. 28; FIAT 1313, 2, 352.
[29] 天津市染料工业研究所，染料工业，**23** (4)，57 (1977)。
[30] DE 273352 (1916), (BAY), (Frdl., 12, 915); BIOS 1157, 53; FIAT 1313, 2, 337.
[31] DE 287003 (1915), (BAY), (Frdl., 12, 210); Frdl 13, 337; 338; BIOS 1157, 53; FIAT 1313, 2, 339.
[32] DE 374021 (1933), (IG), (Frdl., 19, 1574); DE 590748 (1933) (IG) (Frdl., 20, 1040); DE 606248 (1934), (IG), (Frdl., 21, 794, 792).
[33] DE 125139 (1901), (BAY), (Frdl., 6, 258); FIAT 1313, 2, 343.
[34] DE 604429 (1934), (IG), (Frdl., 21, 787); FIAT 1313, 2, 334.
[35] BIOS 959, 8, 15; Orndorff, *J. A. C. S.*, **4**, 1272 (1927).
[36] DE 229466 (1910) (MLB) (Frdl., 10, 244); BIOS 959, 66.
[37] DE 206646 (1909) (BAY) (Frdl., 9, 266); FIAT 1313, 2, 379~380.
[38] *Brit. Chem. Abstr.*, B Ⅱ, 172 (1945).
[39] FIAT 1313, 2, 384.
[40] DE 619521 (1935), (IG), (Frdl., 22, 767); DE 665599 (1938), (IG), (Frdl., 25, 591); FIAT 2, 384.
[41] 同 [5], vol. Ⅷ, p. 24, 1978.
[42] 大连工学院，《染料化学及工艺学》，439页，1961年。
[43] 侯毓汾，大连工学院学刊，**30** (2)，63 (1962)。
[44] 同 [43]，**14** (2)，81 (1958)。
[45] Okubo, I. et al., *J. C. S. Japan, Ind. Chem. Seck.*, **56**, 344 (1953).
[46] 上海纺织工业局，《染料应用手册》，第二分册，101页，1984年。
[47] Baxtex, G. et al., *J. Soc. Dyer. Col.* **73**, 386 (1957).
[48] Giles, C. H., *J. Soc. Dyer. Col.*, **76**, 578 (1960).
[49] 同 [41], p. 295.
[50] 同 [46], 101, 105页。
[51] 张若衡，《三甲基四氢噻啉型杂环染料研究》，大连工学院学位论文，1987年。
[52] *Chem Abstr.*, **93**, 48500 (1980).
[53] *Chem Abstr.*, **102**, 26374 (1985).
[54] *DE-OS 2 902 496*, (GAY).
[55] 化工部科技情报所，《世界精细化工手册》续编，516~519页。
[56] *Chem. Abstr.*, **101**, 211643 (1984).
[57] *CKC*, *TCC*, **22** (3), 41 (1990).
[58] 杨新玮，染料工业，**28**，(5)，5 (1991)。
[59] *Colourage Aunual*, 90 (1990).
[60] *Dyer*, **172** (9), (1987).
[61] *Dyer*, **176** (5), (1991).
[62] *TCC*, **23** (2), 32 (1991).
[63] *TCC*, **23** (2), 31 (1991).
[64] *TCC*, **22** (1), 42 (1990).
[65] Badri, B. M. et al., *Dyes & Pigments*, **22**, 15 (1993).
[66] Blus, K. et al., *Dyes & Pigments*, **20**, 53 (1992).
[67] Blus, K. et al., *J. Soc. Dyer. Col.*, **106**, 110 (1990).
[68] Wang, J. et al., *J. Soc. Dyer. Col.*, **107**, 274 (1991).
[69] Blus, K. et al., *J. Dyes & Pigments*, **22**, 163 (1993).
[70] Zollinger, H., "Chemie der A30 Farbstoffe", S. 223, Verlag Basel, 1958.
[71] BIOS 1548, 15~39.
[72] BIOS 961, 1548.
[73] 周春隆，染料工业，**30** (6)，1~13 (1993)。

suantangchun

蒜糖醇 Allitol

见醇。

suosuan

羧 酸 Carboxylic Acids

叶达恩 化学二业部西南化工研究院南通长江化学有限公司

1. 概述 …… 381
2. 一元饱和脂肪酸 …… 382
2.1. 物理性质 …… 382
2.2. 化学性质 …… 382
2.3. 生产方法 …… 387
2.3.1. 低级饱和脂肪酸的生产方法 …… 387
2.3.2. 高级饱和脂肪酸的生产方法 …… 388
2.4. 分析方法 …… 390
2.5. 用途 …… 390
2.6. 安全与贮运 …… 390
3. 二元饱和脂肪酸 …… 390
4. 不饱和脂肪酸 …… 390
4.1. 物理性质 …… 390
4.2. 化学性质 …… 395
4.3. 生产方法 …… 396
4.3.1. 氧化法 …… 396
4.3.2. 氰、酸酐和酯的水解 …… 396
4.3.3. Reppe 法 …… 397
4.3.4. 混合脂肪酸的分离 …… 397
4.3.5. 妥尔油分离 …… 397
4.4. 分析方法 …… 397
4.5. 用途 …… 397
4.6. 安全与贮运 …… 398
5. 特殊羧酸 …… 398
5.1. 丙炔酸 …… 398
5.2. 戊酸 …… 398
5.3. 异癸酸 …… 398
5.4. 2-乙基己酸 …… 398
5.5. 壬酸及异壬酸 …… 398
6. 环烷酸 …… 398
7. 萘羧酸 …… 398
8. 羟基羧酸 …… 398
9. 氨基羧酸 …… 399
10. 苯基羧酸 …… 399
参考文献 …… 399
基本参考文献 …… 400

1. 概 述

羧酸是烃链上带有一个或多个羧基(—COOH)的有机酸。其种类繁多,有很多已是工业中大量生产与广泛应用的重要化工产品。饱和的直链烃或支链烃形成一元或多元饱和脂肪酸,不饱和烃形成不饱和脂肪酸。含碳原子数超过6的脂肪酸通称高级脂肪酸。环链烃则形成环烷酸及芳族羧酸。一些带有取代基的羧酸如羟基羧酸、氨基酸、巯基羧酸和卤代羧酸等在工业上也有大量生产与应用。

低级脂肪酸在自然界虽广泛存在,但数量不多,现在多从煤、石油和天然气合成制取。从动物油脂可提取大量直链的一元高级脂肪酸,19世纪时Chevreul(1786~1889)首先从天然油脂中分离出C_{18}脂肪酸[1]。在自然界存在的高级脂肪酸都是偶数碳,又以C_{18}数量最多。奇数碳的高级脂肪酸、支链脂肪酸、环烷酸、新烷酸等必须从石油化工合成。现今羧酸生产已发展为规模庞大的工业,可合成C_1~C_{26}各种羧酸,以满足全世界每年数以千万吨计的消费市场。

低级脂肪酸是基本化工原料,大量用于合成医药、农药和其他化学品;高级脂肪酸多用于合成表面活性剂、塑料的稳定剂、增塑剂、润滑剂、乳化剂和橡胶添加剂,硬脂酸用于制皂[2],油酸用于纺织工业的润滑剂和生产磺化红油。高级脂肪酸中的壬酸(pelargoic acid)[112-05-0],$CH_3(CH_2)_7COOH$;月桂酸(lauric acid)[143-07-7],$CH_3(CH_2)_{10}COOH$;肉豆蔻酸(myristic acid)[544-63-8];棕榈酸又称软脂酸(palmitic acid)[57-10-3],$CH_3(CH_2)_{14}COOH$;硬脂酸(stearic acid)[57-11-4],

$CH_3(CH_2)_{16}COOH$，在工业中也占有重要的地位。

不饱和脂肪酸包括直链和支链的一元、二元、三元烯酸和炔酸。从丙烯酸（acrylic acid）[79-10-7]，$CH_2=CHCOOH$到C_{22}烯酸[如芥酸即顺式二十二烯-13-酸（erucic acid）][506-86-7]，$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}COOH$都有重要的工业实用价值。丙烯酸和丁烯酸（butenoic）[625-38-7]，C_3H_5COOH，均可直接从石油、天然气和煤化工合成。高级不饱和脂肪酸（包括烯酸、多烯、炔酸），多来自天然资源，如甘油酯（glycerides）、妥尔油（tall oil），只有山梨酸即2，4-己二烯酸（sorbic acid）[22500-92-1]，$CH_3CH=CHCH=CHCOOH$是化工合成。二烯酸、多烯酸和炔酸比较少见。在自然界存在长链的炔酸，而未见乙炔等短链炔酸。

羧酸带有的取代基，有烷基、环烷基、羟基和氨基。如含环戊烯基的晃模酸（chaulmoogric acid）[502-30-7]，含环丙烯基的苹婆酸（sterculic acid）[738-87-4]。其中以氨基酸和羟基羧酸最为重要。羟基羧酸是分子内含一个或多个羟基的一元、二元或多元的脂肪酸，它们存在于自然界的动物新陈代谢产物、植物的果子、甘蔗、甜菜和酸奶中（见羟基羧酸及其衍生物；柠檬酸）。

氨基酸（amino acid）是构成蛋白质的主要组分，越来越多的氨基酸用于食品的增味剂和调味剂、强化植物蛋白及动物饲料的添加剂、医疗营养补充剂（见氨基酸）。

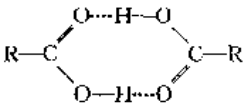
芳族羧酸每年有数百万吨的产量。自然界存在的有：安息香酸即苯甲酸（benzoic acid）[65-85-0]，C_6H_5COOH；水杨酸即邻羟基苯甲酸（salicylic acid）[69-72-7]，HOC_6H_4COOH；肉桂酸即苯基丙烯-[2]-酸（cinnamic acid）[621-82-9]，$C_6H_5CH=CHCOOH$；五倍子酸即3,4,5-三羟基苯甲酸（gallic acid）[149-91-7]，$C_6H_2(OH)_3COOH$。然而，工业上大量使用的芳族羧酸大都是化工合成的（见苯甲酸；苯二甲酸及其他苯多羧酸；萘衍生物）。

2. 一元饱和脂肪酸

一元饱和脂肪酸（saturated monocarboxylic acid），$C_nH_{2n}O_2$，系指$C_1\sim C_{36}$饱和烃上联结一个羧基基团（—COOH）的化合物。它们是甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸及十一至三十六烷酸和少数带支链的烷基羧酸（另见甲酸及其衍生物；醋酸及其衍生物；丙酸；高级脂肪酸）。

2.1. 物理性质

C_9以下的一元饱和脂肪酸均为无色的液体，有带刺激性的酸味及难闻的臭味等特殊的气味。C_{12}以上的饱和脂肪酸及其衍生物为固体，且常呈多晶型。其单晶型含有的羧酸基团通过氢键形成二聚体：



一元饱和脂肪酸在常温下能与水混溶，随着碳链的增长溶解度下降很快。在水中不发生电离的羧酸其溶解度可用下式关联[3,4]：

$$\lg S=-0.6n+2.32$$

式中 S——溶解度，mol/L；

n——碳原子数。

68.7℃时硬脂酸在水中的溶解度为0.92%，20℃时为0.0003%。在有机溶剂中的溶解度则随碳原子的奇数、偶数发生交替的变化，但都随温度升高而增长。

高级饱和脂肪酸在常压和沸点以上受热会发生脱羧和其他副反应[5]。

除甲酸以外，无取代基的一元饱和脂肪酸的离解常数相差不大。若引入取代基，尤其是卤素原子和羟基，其离解常数明显增大，如三氯乙酸Cl_3CCOOH，它的离解强度近于无机酸。

液态或固态脂肪酸的比热容和粘度都可以通过关联式进行计算[6,7]，比热容与温度的关联式为：

$-120\sim 65$℃ $c_s=1.7886+0.00754t$ J/（g·℃），固态

$70\sim 78$℃ $c_p=1.7861+0.00754t$ J/（g·℃），液态

分子量、分子结构和官能团都能影响它们的熔点、沸点、密度和折射率。熔点随分子量增加而上升，但偶碳原子羧酸的熔点明显高于相邻的奇碳原子的羧酸。混合脂肪酸因形成共熔物，使熔点明显下降。

一元饱和脂肪酸的物理性质见表1，表2。

2.2. 化学性质

除甲酸外，一元饱和脂肪酸具有典型的羧基化学反应，能生成盐或皂、酰氯、酯、酰胺、腈和胺类。烃上氢的活性程度与羧基的位置有关。甲酸则兼有还原性，但不能生成酰氯和酸酐。

（1）与碱反应 低级脂肪酸与碱反应生成盐，高级脂肪酸与碱反应称皂化，产物称皂。碱性物质包括碱土金属、高价金属如钾、钠、钙、镁、锌、铝的氧化物、氢氧化物和碳酸盐。

$$RCOOH+MOH\longrightarrow RCOO^-M^++H_2O$$

（M=Li、Na、K、NH_4、R_4N……）

（2）酰氯化 常用的酰氯化试剂有PCl_3、$SOCl_2$、$(COCl)_2$和$COCl_2$。羧酸与亚硫酰氯的反应如下：

$$RCOOH+SOCl_2\longrightarrow RCOCl+SO_2+HCl$$

表 1 直链一元饱和脂肪酸($C_nH_{2n}O_2$)的物理性质[702]

n	名称（俗名）	英文名	CAS登录号	分子量	熔点 ℃	沸点 ℃	密度（20℃） g/cm³	折射率 n_D^{20}	生成热 $\Delta H_{fm}^{\ominus}$ kJ/mol	比热容 J/(g·℃)	熔化热 kJ/mol	表面张力（70℃） mN/m	粘度（0℃） mPa·s	闪点 ℃	燃烧热 $\Delta H_c^{\ominus}$（液态） kJ/mol
1	甲酸（蚁酸）	methanoic (formic)	[64-18-6]	46.03	8.4	100.5	1.220	1.3714							
2	乙酸（醋酸）	ethanoic (acetic)	[64-19-7]	60.05	16.6	118.1	1.049	1.3718							
3	丙酸	propanoic (propionic)	[79-09-4]	74.08	−22	141.1	0.992	1.3874	−511.2	2.34 (液)		20.7	1.099 (20)	54	−1536
4	丁酸	butanoic (butyric)	[107-92-6]	88.11	−7.9	163.5	0.959	1.39606	−534.1	2.16 (液)		21.8	1.538 (20)	66	−2194
5	正戊酸	pentanoic (valeric)	[109-52-4]	102.13	−34.5	187.0	0.942	1.4086	−559.2				2.3 (20)	96 (开杯)	−2837.8
6	正己酸	hexanoic (caproic)	[142-62-1]	116.16	−3.4	205.8	0.929	1.4170	−584.0	2.23 (液)	15.1	23.4	3.23 (20)	102 (开杯)	−3492.4
7	正庚酸	heptanoic (enanthic)	[111-14-8]	130.19	−10.5	223.0	0.922	1.4230	−609.1		15.0		4.33 (20)		−4146.9
8	正辛酸	octanoic (caprylic)	[124-07-2]	144.2	16.7	239.7	0.910	1.4280	−635.2	2.62 (固)	21.4	23.7	5.74 (20)	132 (开杯)	−4799.9
9	正壬酸	nonanoic (pelargonic)	[112-05-0]	158.24	12.5	255.6	0.907	1.4322	−658.3	2.91 (固)	20.3		8.08 (20)		−5456.1
10	正癸酸	decanoic (capric)	[334-48-5]	172.27	31.6	270.0	0.895^{45}	1.4169^{50}	−683.2		28.0	25.0	4.30 (50)		−6108.7
11	十一烷酸	undecanoic (undecylic)	[112-37-8]	186.3	29.3	284.0	0.9905^{35}	1.4202^{50}	−736.7 (固)		25.1		7.30 (50)		−6762.3
12	十二烷酸（月桂酸）	dodecanoic (lauric)	[143-07-7]	200.32	44.2	298.9	0.883	1.4230^{53}	−775.6 (固)	1.80 (固)	36.6	26.6	7.30 (50)		−7413.7
13	十三烷酸	tridecanoic (tridecylic)	[638-53-9]	214.35	41.5	312.4	0.8458^{60}	1.4252^{70}							
14	十四烷酸（肉豆蔻酸）	tetradecanoic (myristic)	[544-63-8]	228.38	53.9	326.2	0.858^{62}	1.4273^{70}	−838.9 (固)	1.60 (固)	44.8	27.4	5.83 (70)		−8721.4
15	十五烷酸	pentadecanoic (pentadecylic)	[1002-84-2]	242.4	52.3	339.1	0.8423^{80}	1.4292^{70}							

续表

n	名　称（俗名）	英文名	CAS 登录号	分子量	熔点 ℃	沸点 ℃	密度（20℃） g/cm³	折射率 n_D^{80}	生成热 $\Delta H_{298}^{\ominus}$ kJ/mol	比热容 J/(g·℃)	熔化热 kJ/mol	表面张力（70℃） mN/m	粘度（0℃） mPa·s	闪点 ℃	燃烧热 $\Delta H_c^{\ominus}$（液态） kJ/mol
16	十六烷酸（棕榈酸）	hexadecanoic (palmitic)	[57-10-3]	256.43	63.1	351.5	0.8534^{62}	1.4309^{70}	−892.9（固）	1.80（固）	54.4	28.2	7.80（70）		−10030.6
17	十七烷酸	heptadecanoic (margaric)	[506-12-7]	270.46	61.3	363.8	0.853^{80}	1.4324^{70}							
18	十八烷酸（硬脂酸）	octadecanoic (stearic)	[57-11-4]	284.48	69.6	376.1	$0.847^{65.3}$	1.4337^{70}	−949.4（固）	1.67（固）	63.2	28.9	9.87（70）		−11342.4
19	十九烷酸	nonadecanoic (nonadecylic)	[646-30-0]	298.51	68.6	299	0.8771^{24}	1.4512^{25}	−1013.3（固）		71.0				−12646.2
20	二十烷酸（花生酸）	eicosanoic (arachidic)	[506-30-9]	312.54	75.3	203～205	0.8240^{120}	1.4250^{100}	-1063.7（固）		78.7				−13976
22	二十二烷酸（山嵛酸）	docosanoic (behenic)	[112-85-6]	340.59	79.9	306	0.8221^{100}	1.4270^{100}							
24	二十四烷酸（蜡酸）	tetracosanoic (lignoceric)	[557-59-5]	368.65	84.2		0.8207^{100}	1.4287^{100}							
26	二十六烷酸（蜡酸）	hexacosanoic (cerotic)	[504-46-7]	396.7	87.7		0.8198^{100}	1.4301^{100}							
28	二十八烷酸（褐煤酸）	octacosanoic (montanic)	[506-48-9]	424.75											
30	三十烷酸（蜂花酸）	triacontanoic (melissic)	[506-50-3]	452.81											
33	三十三烷酸（叶蜡酸）	tritriacontanoic (psyllic)	[38232-03-0]	494.89											
35	三十五烷酸	pentatria-contanoic (ceroplastic)	[38232-05-2]	522.94											
36	三十六烷酸（松针酸）	(ceropic)		536.95											

注：英文名中均省略“acid”。

表 2　带取代基的脂肪酸

总碳原子	名　　称	英文名	CAS登录号	结构式	分子量
				n	
6	环戊烯-2-甲酸	aleprolic	[2348 89-2]	0	112.13
10	环戊烯-2-戊酸	alepresticic	[2348 90-5]	4	168.24
12	环戊烯-2 庚酸	aleprylic	[24874-21-3]	6	196.29
14	环戊烯-2 壬酸	alepric	[2519 24-6]	8	224.34
16	环戊烯-2-十一烷酸(付大风子酸)	hydnocarpic	[459-67-6]	10	252.40
18	环戊烯-2-十三烷酸(晃模酸)	chaulmoogric	[502-30-7]	12	280.45
18	环丙烯-2-辛基-3-庚酸(锦葵酸)	malvalic (halphenic)	[503-05-9]	6	280.45
19	环丙烯-2-辛基-3-辛酸(苹婆酸)	sterculic	[738-87-4]	7	294.48
19	环丙烯-2-己基-3-壬酸(乳杆菌酸)	lactobacillic	[503-06-0]		296.49
4	2-甲基丙酸	2-methylpropanoic (isobutyric)	[79-31-2]		88.10
5	2-甲基丁酸	2-methylbutanoic (isopentanoic)	[116-53-0]		102.13
5	3-甲基丁酸(异戊酸)	3-methylbutanoic (isovaleric)	[503-74-2]		102.13
5	2,2-二甲基丙酸(新戊酸)	2,2-dimethyl-propanoic (neopentanoic)	[75-98-9]		102.13
8	2-乙基己酸	2-ethylhexanoic	[149-57-5]		144.21
9	异辛酸	isooctanoic	[25103-52-0]		158
10	异壬酸	isononanoic	[26896-18-4]		172.21
10	2,2-二甲基辛酸	2,2-dimethyloctanoic (neodecanoic)	[129662-90-6]		172.21
10	一种有支链的烷烃羧酸的商品名	Versatic 10	[52627-74-3]		172.21
10	新癸酸	neodecanoic	[26896-20-8]		172.21

续表

总碳原子	名　　称	英　文　名	CAS登录号	结　构　式	分子量
14	3,11-二羟基十四烷酸 番红酸	3,11-dihydroxy-tetradecanoic (ipurodic)	[36138-54-2]	$CH_3(CH_2)_2CH(OH)(CH_2)_7CH(OH)CH_2COOH$	260.37
16	2,15,16-三羟基十六烷酸	2,15,16-trihydroxy-hexadecanoic (ustilic)	[557-14-8]	$HOCH_2CH(OH)(CH_2)_{12}CH(OH)COOH$	304.43
16	9,10,16-三羟基十六烷酸 (紫胶桐酸)	9,10,16-trihydroxy-hexadecanoic (aleuritic)	[533-87-9]	$HOCH_2(CH_2)_5CH(OH)CH(OH)(CH_2)_7COOH$	304.43
17	异十六烷酸 (异棕榈酸)	isopalmitic	[4669-02-7]	$CH_3CH(CH_3)(CH_2)_{13}COOH$	256
18	9,10-二羟基十八烷酸	9,10-dihydroxy-octadecanoic	[120-87-6]	$CH_3(CH_2)_7CH(OH)CH(OH)(CH_2)_7COOH$	316.48
18	12-羟基十八烷酸	12-hydroxy-octadecanoic	[106-14-9]	$CH_3(CH_2)_5CH(OH)(CH_2)_{10}COOH$	300.48
18	12-酮十八烷酸	12-oxooctadecanoic	[925-44-0]	$CH_3(CH_2)_5C(=O)(CH_2)_{10}COOH$	298.47
19	异十八烷酸 (异硬脂酸)	(isostearic)	[2724-58-5]	$CH_3CH(CH_3)(CH_2)_{15}COOH$	284

注：英文名中均省略"acid"。

(3) 酯化　羧酸与一元醇（包括酚类）、多元醇或羟基化合物、环氧乙烷、环氧丙烷、乙炔和乙酸乙烯酯都能生成相应的酯类[8]。

酯化应在催化剂存在下进行。常用的催化剂有硫酸、盐酸、强酸型离子交换树脂。反应时醇类需过量，而高级醇则可以用化学计量，要不断除去酯化中生成的水，才能使反应趋向完全。多元醇（乙二醇、一缩二乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、甘油、季戊四醇）和某些碳水化合物的酯化反应较为复杂，由于它们之间混溶比较困难，需要采用较高的温度（230～235℃）和强烈的搅拌。所生成的水既可用减压法和空气吹除法脱除，也可用共沸法脱除。

羧酸与环氧化物的酯产物常是不同链长聚氧乙烯酯的混合物。

$$RCOOH + n\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2} \longrightarrow RCOO{+}CH_2CH_2O{\frac{}{}_{n}}H$$

甘油、季戊四醇酯化产物是单酯和多酯[9]。以脱水山梨醇或环氧乙烷改性的脱水山梨醇酯化得多元酯；脂肪酸甲酯与蔗糖交换能获可生物降解的表面活性剂；与淀粉作用得热塑性聚合物[10]。乙炔或醋酸乙烯的酯化产物是乙烯酯。

(4) 还原　羧酸在高温（325℃）、高压（24MPa）下进行催化加氢生成相应的脂肪醇。通常用 Ni 为催化剂，此外还有 Pd、Pt、Co、Cr、Cu、Zn、Fe、Pb 等，收率可高达 90%，用于生产高碳醇；也用于降低脂肪酸的碘价。反应为

$$RCOOH + 4H_2 \longrightarrow RCH_2OH + H_2O$$

因甲酸具有类似于醛的结构，故自身也有还原性，与酮、氨或胺生成氨基化合物：

$$HCOOH + R_2{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}R_1 + NH_3 \longrightarrow \underset{\underset{NH_2}{|}}{R_2{-}CH{-}R_1} + H_2O + CO_2\uparrow$$

(5) 热解　羧酸热解生成饱和烃、烯烃和环状化合

物的混合物。选择不同的催化剂可以获得不同的产物。以钙盐为催化剂生成对称的酮；以甲酸钙催化生成醛；以氧氧化钙或氧化锌催化生成烃；以氧化钍或氧化铈催化生成酮；醋酸在 700℃、10～20kPa（75～150mmHg）下以磷酸三乙酯作催化剂生成乙烯酮。除甲酸外，羧酸脱水生成酸酐。

（6）胺化　羧酸与氨或胺反应生成铵盐。在 150～200℃和减压情况下却生成酰胺。酰胺在 280～300℃脱水形成脂肪腈，然后以镍或钴为催化剂进行加氢得脂肪胺[11,12]。

$$RCOOH+NH_3 \longrightarrow RCONH_2+H_2O$$

$$RCONH_2 \xrightarrow{\triangle} RCN+H_2O$$

$$RCN+2H_2 \xrightarrow[NH_3]{Ni} RCH_2NH_2$$

（7）其他化学反应　一元低级脂肪酸在光催化下，其 α 氢原子能被卤素原子所取代，生成卤代羧酸。该取代过程类似于自由基的链锁反应，在 α 碳原子上的所有氢原子能发生一取代，二取代和三取代反应，生成一卤代羧酸、二卤代和三卤代羧酸。

$$RCH_2COOH+X_2 \xrightarrow{-HX} RCHXCOOH+X_2 \xrightarrow{-HX} RCX_2COOH+X_2 \xrightarrow{-HX} CX_3COOH$$

式中　R=H、CH_3、CH_3CH_2…；X=F、Cl、Br、I。

羧酸上的烃链与浓硫酸或发烟硫酸可进行磺化反应，生成磺基羧酸[13,14]。

羧酸在强氧化剂或酶的作用下被氧化，其产物为羟基羧酸或过氧化羧酸，如过氧乙酸、过氧月桂酸和二元羧酸。

羧酸在氧化铝、氧化钍或磷酸硼催化下，一元羧酸脱去一分子的二氧化碳和水生成酮。

$$2RCOOH \xrightarrow{\text{催化剂}} RCR \overset{\|}{O} + CO_2 + H_2O$$

2.3.　生产方法

脂肪族羧酸主要有 4 种工业化生产途径，即含氧化合物氧化法、烯烃或醇类羰基化法、烃类氧化法和醇类碱熔法。其次是从油类（如动植物油、蓖麻油、妥尔油）水解，近来也开始采用生化法生产丁酸[15,16]，少数羧酸采用醇类氧化法生产。

2.3.1.　低级饱和脂肪酸的生产方法

（1）烃类氧化法　1952 年，美国 Celanese Co. 首先采用丁烷液相氧化法生产 $C_{1\sim4}$ 脂肪酸，主产品为醋酸。丁烷在 1～5.5MPa、95～180℃条件下，用醋酸钴、醋酸铬和醋酸钒等作均相催化剂，以空气为氧化剂进行液相反应。产物中醋酸占 50%。1962 年，英国 Distillate Co. 采用石脑油液相氧化法生产 $C_{1\sim4}$ 脂肪酸，工艺条件与丁烷液相法类同，主产物为醋酸。由于石脑油组分复杂，氧化产物更多，分离费用比丁烷液相氧化法高[17]（另见醋酸及其衍生物）。

烃类氧化的选择性较低，反应中有大量的二氧化碳和其他副产物生成。法国 Rhône-Poulene 采用石脑油液化法生产 $C_{1\sim4}$ 脂肪酸，主要副产物是丁酸。

高级烃的氧化则需要以二氧化碳保护在 500～700℃高温下裂解，且停留时间很短[18]。

（2）烯烃和醇类羰基化法　烯烃或醇类在高压催化下与一氧化碳反应生成一元脂肪酸[19～21]。

甲醇、乙醇等低分子醇类在 1.5～20MPa、165～250℃下，以羰基钴、碘铑络合物为催化剂，碘代烷为助催化剂，与一氧化碳反应生成较醇更高一碳原子数的羧酸和酯。甲醇羰基化已是醋酸主要工业生产方法（另见醋酸及其衍生物）。

甲酸生产有其特殊的化学过程。早期，一氧化碳在 160～200℃、1.4～1.6MPa 下与碱金属氢氧化物生成甲酸盐，经酸解获得甲酸[22]。近来，美国 Leonard 与 SD/Bethlehem 采用甲醇与一氧化碳为原料，以甲醇钠为催化剂先制成甲酸甲酯，甲酸甲酯再经水解生产甲酸，于 1982 年实现工业化[23]（另见甲酸及其衍生物）。

烯烃直接羰基化生产脂肪酸也已用于工业生产。如乙烯羰基化生产丙酸。α-烯烃与一氧化碳在羰基镍催化下进行反应，同时会发生异构生成叔羧酸，叔羧酸的比例随反应条件而异。如丁烯在 80℃、10MPa 的一氧化碳压力下，异构生成三甲基醋酸[24,25]。

$$R^1R^2C{=}CR^3R^4 + CO + H_2O \longrightarrow R^1R^2CH{-}\overset{\displaystyle R^3}{\underset{\displaystyle R^4}{C}}{-}COOH$$

式中 R^1、R^2、R^3、R^4 为 H 或烷基。

（3）含氧化合物氧化法　醇、醛、酮等含氧化合物经氧化其最终产物是羧酸。

$C_{4\sim13}$ 脂肪酸主要是由相应的醛通过氧化法制取。这一类均属放热反应，生成热在 250～300kJ/mol 左右。醛的来源可能是相应的醇或是烯烃的氢醛化反应产物。只有高碳数的醇在浓硝酸、高锰酸钾等强氧化剂作用下，一步完成氧化反应获得相应的羧酸或较低碳数的羧酸。如由正戊醇制丁酸[26]、由仲辛醇制己酸[27]、由 2-乙基己醇制 2-乙基己酸。

$$3CH_3(CH_2)_3\overset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{}{C}}HCH_2OH + 3NaOH + 4KMnO_4$$

$$\longrightarrow 3CH_3(CH_2)_3\overset{C_2H_5}{\underset{|}{C}}HCOONa + 4MnO_2 + 4H_2O + 4KOH$$

$$2CH_3(CH_2)_3\overset{C_2H_5}{\underset{|}{C}}HCOONa + H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$2CH_3(CH_2)_3\overset{C_2H_5}{\underset{|}{C}}HCOOH + Na_2SO_4$$

除甲醛以外，醛类氧化几乎能生成定量的羧酸。乙醛以醋酸钴、锰、铜为催化剂，在55～80℃，800kPa压力下，用空气或氧进行氧化，醋酸的收率高达95%～98%；丙醛、正(异)丁醛催化氧化生成丙酸和正(异)丁酸[28,29]（见丙醛；丙酸）；庚醛高锰酸钾氧化生成庚酸[30]。

α-烯烃氧化制各类醛具有重要的工业意义。除德国Wacker化学公司的乙烯直接氧化制乙醛外，美国Celanese公司采用1-己烯或1-辛烯为原料，以铑为催化剂，在1MPa、80～150℃时与一氧化碳进行羰基化得直链脂肪醛和少量带支链的脂肪醛，再经过渡金属催化氧化获直链脂肪酸，最终产物为庚酸和壬酸。

Exxon公司采用Koch反应，用异丁烯为原料进行羰基化，获得高度支链化的新戊酸[31,32]。

$$R^2\!=\!\overset{R^1}{\underset{R^3}{C}} + H_2 \longrightarrow R^2\!-\!\overset{R^1}{\underset{R^3}{C^+}} \longrightarrow \left[R^2\!-\!\overset{R^1}{\underset{R^3}{C}}\!-\!CO\right] \xrightarrow{H_2O} R^2\!-\!\overset{R^1}{\underset{R^3}{C}}\!-\!COOH + H^+$$

酮类氧化，如甲基壬基酮经氧化获壬酸[33]。

2.3.2. 高级饱和脂肪酸的生产方法

(1) 石蜡烃氧化制奇数碳脂肪酸　C_{15}以上石蜡直接氧化，产物以奇数碳高级脂肪酸为主。一些拥有丰富石蜡的国家采用本法。在俄罗斯和中国均有大规模石蜡氧化合成脂肪酸工厂[34]。石蜡氧化在塔式反应器中进行，以锰酸盐作引发剂，在120～140℃下通入空气激发氧化12～24h，获含30%～40%游离脂肪酸的混合物。再经皂化、热解、酸解、水洗、分离和精制获$C_{5\sim9}$酸、$C_{10\sim16}$酸、$C_{17\sim19}$酸和C_{20}酸。本法具有多品种低成本的优点，但常含有相邻奇、偶数碳的混合物，难以获得纯净的单一品种。因此，质量不如天然脂肪酸，应用范围受到限制，一般不能作食用，常用于生产金属皂、脂肪醇和脂肪胺类衍生物（见高级脂肪酸）。

(2) 天然油脂的皂化与水解　一羧酸甘油酯是典型的天然油脂，经皂化或水解分离成羧酸和甘油两种物质。

$$\begin{array}{l}CH_2\!-\!OOCR\\ |\\ CH\!-\!OOCR\\ |\\ CH_2\!-\!OOCR\end{array} + 3H_2O \xrightarrow{(MOH)} 3RCOOH + \begin{array}{l}CH_2\!-\!OH\\ |\\ CH\!-\!OH\\ |\\ CH_2\!-\!OH\end{array}$$

其中R为各种饱和与不饱和基团。这些植物或动物油脂需用硫酸或磷酸处理以除去杂质再进行皂化。皂化反应是分阶段进行的，先脱下一个羧酸形成二甘油羧酸酯，进而脱除第二个羧酸形成单羧酸甘油酯，最后羧酸脱除后即形成游离的甘油。皂化先获得钙或锌的硬脂酸非水溶性的皂，从甘油水溶液中分离出来，再用酸中和，回收脂肪酸。

E. Twitchell工艺将油酸和环烷酸的磺化混合物作催化剂，油脂与水以乳化形式存在，通常用60%的中性油和40%水，1%Twitchell试剂和0.5%硫酸的混合物，再用直接蒸汽沸煮约24h，除去湿水，闪蒸含25%的水，再添加0.5%硫酸继续沸煮，这种水解工艺不再需要大量的酸和碱，称之为热裂解水解工艺。

天然油脂中高级脂肪酸的分布见表3。

(3) 其他方法　Twitchell催化裂解工艺[35]几经改进后，用二苄苯、油酸、烷基磺酸和石油磺化产物为催化剂，提高反应压力，使反应温度能在150～230℃下进行，提高了裂解率并缩短了反应时间。在40年代已成功地采用连续、逆流、高压、高温油脂裂解技术，以Colgate-Emery流程为代表，在脂水比为2∶1，260℃、5～5.2MPa压力下反应2～3h，油脂裂解率高达98%～99%[36]，但对热敏性油脂例外。裂解产物除脂肪酸外，还含有少量的油脂及其伴生物，如甾醇、磷脂和多聚脂肪酸、甘油和水。且色泽深，必须经分离和精制。分离的方法有蒸馏法和结晶法。大多数脂肪酸采用真空蒸馏法，其蒸馏压力在133～106Pa以下，蒸馏温度在260℃以下。粗馏分为脂肪酸的混合物，再利用奇、偶数碳脂肪酸沸点的差异进行精馏分离，可以获得纯度为99%的脂肪酸，但链长相当的不饱和脂肪酸其沸点相差很小，需先加氢再精制。多元脂肪酸应用多塔蒸馏，蒸发器可选用降膜式[37]。

结晶压榨法和结晶浸润法在工业上应用也较普遍[38]。该法利用熔融的脂肪冷却过程中，饱和脂肪酸和高碳数不饱和脂肪酸先固化的原理，进行分段压榨，分别获得一压硬脂酸、二压硬脂酸和三压硬脂酸。

溶剂萃取分离法也广为应用。饱和与不饱和脂肪酸在许多溶剂中（如甲醇、丙烷、丙酮）呈现出溶解度的差异，利用这一物理特性，相继开发了Sobexol丙烷溶剂法[38]，Emersol甲醇溶剂法[39]和Armour-Texaco水合丙酮法[40,41]（另见高级脂肪酸）。

不饱和脂肪酸通过催化加氢可以获得相应的饱和脂肪酸，如丙烯酸加氢制丙酸；牛油脂肪酸加氢获8%的$C_{14\sim16}$酸、20%棕榈酸和72%的硬脂酸；鱼油脂肪酸加氢获48%的$C_{14\sim18}$酸、52%花生酸和山嵛酸；椰子油脂肪酸

表3 天然油脂中高级脂肪酸的分布

脂肪酸油脂名称	饱和脂肪酸，%									不饱和脂肪酸，%							冰点 ℃	皂化值[5]	碘价
	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}[2]	C_{18}	C_{17}	C_{18}	C_{20}	$C_{16:1}$	$C_{18:1}$	$C_{18:2}$	$C_{18:3}$	$C_{20:1}$	$C_{22:1}$	$C_{20\sim24:1\sim4}$			
牛油脂肪酸				3	1	24	3	20	1	3	40	4	1				39～43	200～210	45～56
鱼油脂肪酸[2]			3	7		16		4		11	25	5	3			26	20～35	192～210	110～160
鲸油脂肪酸		1	8	13		10		2		24[3]	27	1		13	1		18～23	210～220	76～88
椰子油脂肪酸	8	7	46	18		8		3			9						22～26	265～275	6～12
棕榈油脂肪酸				1		43		4			43	9					42～48	205～215	45～55
棉子油脂肪酸				1		23		2		2	20	52					32～36	200～210	90～110
向日葵油脂肪酸						8		4			25	63					18～22	201～210	125～135
大豆油脂肪酸						11		5			27	50	7				22～28	200～210	125～135
亚麻油脂肪酸						6		6			21	17	50				18～23	195～205	175～185
菜籽油脂肪酸[3]						4		1			13	13	7	7	55		15～20	175～190	90～105
硬化牛油脂肪酸				3	1	27	3	64			2						57～60	200～210	1～3
硬化鱼油脂肪酸[6]			3	7		27		32	26		4	1					49～54	192～210	2～6
二压硬脂酸				2	1	50	2	38			7						53～54	207～211	5～8
硬化脂肪酸				3	1	50	2	44									54～56	207～211	0.5～2
硬化蓖麻油脂肪酸						2		13					50%含氧硬脂酸				72～75	175～190	1～4
牛油脂肪酸的液体酸				3	1	5	1	1		5	76	7	1				4～8	198～205	88～95
棉籽油脂肪酸的液体酸						5		1		2	30	62					4～7	198～205	125～135
大豆油脂肪酸的液体酸						5		1			27	58	9				4～7	198～205	135～143
妥尔油脂肪酸[4]								3			48	43	其中约含6%共轭烯				9	190～200	130～150
蓖麻油共轭化脂肪酸						3		2			15	80	其中约含30%共轭烯					195～205	153～165
植物油共轭脂肪酸						6		2			32	60	约含55%共轭烯				6～10	200～210	135～145
二聚脂肪酸																	−10～−4	190～200	

① 异构体的混合物；② 组成有很大的差别；③ 新菜籽油有较高的油酸较低的芥酸；④ 除6%香松酸外的脂肪酸；⑤ 酸价为1～5单位；⑥ 包括10%的肉豆蔻炔酸。

加氢获8%的辛酸、5%的癸酸、51%的月桂酸、17%的肉豆蔻酸、8%的棕榈酸和11%的硬脂酸[38]。

2.4. 分析方法

C_{10}以下的直链饱和脂肪酸大多为液体，因羧基的存在表现出典型的酸性，故可以直接用碱中和滴定法测定其含量。甲酸具有还原性可令氯化汞还原为不溶性氯化亚汞，用重量法进行测定。气相色谱广泛用于生产的中间控制和产品的质量检测。乙酸和丙酸还要进行高锰酸钾试验，取0.5mL羧酸10mL水和0.25mL的0.1 mol/L的高锰酸钾混合，在1h内不变色为合格。

C_{10}以上的高级饱和脂肪酸大多为固体。商品常常是脂肪酸的混合物。气相色谱应用比较广泛。美国油脂化学家协会（The American Oil Chemists Society）和ASTM规定，对脂肪酸有具体的测试方法和指标[41]。中国对硬脂酸和皂用脂肪酸制定有QB-523—66和QB-721—79标准。测定的项目有：凝固点、酸价、碘价、外观、水分、皂化值、不皂化值和灰分等近10多种。

2.5. 用 途

饱和脂肪酸大量用于合成相应的酯、醇、胺和酰胺类衍生物。少量直接应用，如甲酸用于制革，作无机酸代用品；乙酸用于食用醋精；丙酸用于食品防腐、防霉剂；硬脂酸用于制蜡烛及脂肪酸催化合成二聚酸[42]。

酯类用于香料、溶剂、表面活性剂、润滑剂和乳化剂。脂肪酸的一元醇酯，如甲酯、乙酯、丙酯、异戊酯、己酯芳香酯、香茅酯、玫瑰酯、芳樟酯都是重要的香料品种，用于食品、烟草和化妆品。醋酸乙酯、戊酯是良好的溶剂，醋酸乙烯酯类用于涂料和粘合剂，醋酸纤维素酯用于抽丝制成纺织品，如维尼龙和香烟滤嘴。二酯用作塑料的增塑剂。甘油单酯用于食品、化妆品的乳化剂。季戊四醇脂肪酸酯用于干性油和醇酸树脂。山梨醇和甘露醇酯用于医药、化妆品的增湿剂、润滑剂和清洁剂。

高级脂肪酸的钠盐和钾盐是日用和工业用途的硬皂和软皂，大量用于家庭的洗涤和纺织工业织物整理。硬脂酸钙、锌、镉皂用于塑料工业的稳定剂、润滑剂。油酸锌、镁是牙用填料和涂料的添加剂。山嵛酸锌用于橡胶助剂。

脂肪酸加氢产物、高级脂肪醇是化妆品的重要原料[43]。

脂肪胺中季铵盐为用量最多的阳离子和两性离子表面活性剂。脂肪醇胺类用作毛发调理剂和纺织品抗静电剂[44]，它的羟乙基衍生物用作乳化剂、起泡剂、防腐剂、钻井泥浆添加剂和织物的整理剂[45]。十八胺和十八烷基磷酸酯用于金属与聚丙烯、聚苯乙烯的粘合。

2.6. 安全与贮运

低级饱和脂肪酸为液体或油状液体，酸度和毒性随碳原子数升高而降低，因对皮肤和眼睛有刺激性，要求生产车间有良好的通风。

成品酸要用特殊包装。甲酸用塑料桶，醋酸、丙酸和丁酸可用不锈钢或铝桶包装。

癸酸以上的高级饱和脂肪酸为无腐蚀无毒的固体，在空气中会氧化变质，致使不皂化值增加，而酸价、碘价下降，也会因铁质的存在加速变质，应避光、防潮，减少与铁介质接触的机会。

固体脂肪酸可以加工成片状、粉状或颗粒状，用纸袋或塑料袋包装。在短距离的厂内，可以在熔融下用管道输送。

3. 二元饱和脂肪酸

二元饱和脂肪酸见二元羧酸。

4. 不饱和脂肪酸

Chevreul在油脂皂化的研究中，确认油脂是饱和与不饱和混合脂肪酸和甘油组成的高级脂肪酸酯。1929年Gusserew利用脂肪酸的溶解度的差异，从棕榈油中分离出顺棕榈油酸即顺-9-十六烯酸（*cis*-9 hexadecenoic acid）[373-49-9]和反棕榈油酸即反-9-十六烯酸（trans-9-hexadecenoic acid）[10030-73-6]。

不饱和脂肪酸有：一烯酸$C_nH_{2n-1}COOH$、二烯$C_nH_{2n-3}COOH$、三烯酸$C_nH_{2n-5}COOH$、四烯酸$C_nH_{2n-7}COOH$、五烯$C_nH_{2n-9}COOH$和炔酸$C_nH_{2n-4}COOH$。

$C_{8\sim6}$的低碳烯酸和多烯一元酸中的山梨酸都是由化工合成制备，高级不饱和脂肪酸，包括油酸即顺-9-十八碳烯酸[112-80-1]（oleic acid，*cis*-9-octadecenoic acid、亚油酸即顺十八碳-9,12-二烯酸（linoleic acid，*cis*-9,12-Octadecenoic acid）[60-35-6]和亚麻酸即顺-9,12,15-十八碳三烯酸（limolenic acid，*cis*-9,12,15-octadecatrienoic acid）[463-40-1]等多烯酸多来自混合脂肪酸的甘油酯和鱼尔油。

重要不饱和脂肪酸的来源见表4。

4.1. 物理性质

室温下，C_{16}以下顺式不饱和脂肪酸是液体，C_{18}以上的反式具对称结构的不饱和脂肪酸，如反油酸（反-9-十八烯酸）为固体，而且熔点较高。由于含不饱和键的不同，其熔点、密度和折射率也有很大的区别；混合不饱和脂肪酸则有低共熔点。主要不饱和脂肪酸及其物理性质见表5及表6。

脂肪族烯酸有多晶形式，如油酸和反油酸都具有双晶结构，因此也有两个熔点。油酸的熔点为13.6℃和16.3℃；反油酸的熔点为43.7℃和44.8℃[76]。

碘价用于衡量不饱和脂肪酸的不饱和度，它指在标准条件下100g不饱和酸吸收碘的质量（g）。随着碘价的

表4 自然界不饱和脂肪酸资源分布，%

脂肪酸组成	椰子油	棕榈仁油	巴巴苏油	棕榈油	牛脂	猪油	菜籽油	橄榄油	花生油	芝麻油	玉米油	棉籽油	大豆油	向日葵油	核桃仁油	亚麻仁油	紫苏油	蓖麻油	桐油	鲸鱼油	沙丁鱼油	鲱鱼油
6	0.2		0.1																			
8	8.0	2.7	6.5																			
10	7.0	7.0	2.7																			
12	48.0	46.9	45.8									0.5				0.2				8.0	5.0	7.0
14	17.5	14.1	19.9	1.0	3.0	2.0						21.0	6.5	3.5	4.6	5.6	7.5		4.0	11.0	14.0	8.0
16	8.8	8.8	6.9	42.5	29.0	23.5	1.5	9.0	7.0	8.5	7.5	2.0	4.5	3.0	1.0	3.5		2.0	1.5	2.5	3.0	
18	2.0	1.3		4.0	18.5	11.4	0.5	2.3	5.0	4.5	3.5		0.7	0.6		0.6						
20								0.2	4.0	0.6	0.5											
22							0.5															
24							1.0		3.0		0.2			0.4		0.1						
14：1(9c)																				1.5		
16：1(9c)																				17.0	12.0	18.0
18：1(9c)	6.0	18.5	18.1	43.0	46.5	51.5	23.9	82.5	60.0	47.4	46.3	33.0	33.5	34.0	17.8	21.0	8.0	8.6	15.0	34.0	10.0	9.0
18：2(9c,12c)	2.5	0.7		9.5	3.0	11.6	19.8	6.0	21.0	39.0	42.0	43.5	52.5	58.5	73.3	24.0	38.0	3.5		9.0	15.0	13.0
18：3(9c,12c,15c)							1.8						2.3		3.3	45.0	45.5					
18：3(9t,11c,13t)																			79.5			
18：3(9,11,13)4-酮																						
18：1(9c),12-羟基																		85.9				
22：1(13c)							5.0															
20碳烯酸																				5.0	22.0	20.0
22碳烯酸																				12.0	19.0	25.0

表5 主要不饱和脂肪酸及其物理性质

n	名称(俗名)	英 文 名	CAS登录号	分子量	熔点,℃	沸点,℃	折射率 n_D
	一烯酸	$C_nH_{2n-2}O_2$					
3	丙烯酸	propenoic(acrylic)	[79 10 7]	72.06	12.3	141.9	1.4224
4	反-2-丁烯酸 (巴豆酸)	*trans*-2-butenoic (crotonic)	[107-93-7]	86.09	72	189	$1.4228^{79.7}$
4	顺-2-丁烯酸 (异巴豆酸)	*cis*-2-butenoic (isocrotonic)	[503-64-0]	86.09	14	171.9	1.4457
4	3-丁烯酸 (乙烯基醋酸)	3-butenoic (vinylacetic)	[625-38-7]	86.09	−39	163	1.4257^{15}
5	2-戊烯酸 (β-乙基丙烯酸)	2-pentenoic (β-ethylacrylic)	[626-98-2]	100.12			
5	3-戊烯酸 (β-戊烯酸)	3-pentenoic (β-pentenoic)	[5204-64-8]	100.12			
5	4-戊烯酸 (烯丙基醋酸)	4-pentenoic (allylacetic)	[591-80-0]	100.12	−22.5	188～189	1.4281
6	2-己烯酸 (氢化抗坏血酸)	2-hexenoic (isohydroascorbic)	[1191-04-4]	114.14			
6	3-己烯酸 (氢化山梨酸)	3-hexenoic (hydrosorbic)	[4219-24-3]	114.14	12	208	1.4935
7	反-2-庚烯酸	*trans*-2-heptenoic	[10352-88-2]	128.17			
8	2-辛烯酸	2-octenoic	[1470-50-4]	142.2			
9	2-壬烯酸	2-nonenoic	[3760-11-0]	156.23			
10	反-4-癸烯酸	*trans*-4-decenoic	[57602-94-5]	170.25			
	(顺-4-癸烯酸)	(obtusilic)	[505-90-8]	170.25			
10	9-癸烯酸(癸烯酸)	9-decenoic(caproleic)	[14436-32-9]	170.25			
11	10-十一烯酸	10-undecenoic(undecylenic)	[112-38-9]	180.28	24.5	275	1.4484
12	顺-3-十二烯酸 (十二烯酸)	*cis*-3-dodecenoic (linderic)	[4998-71-4]	198.31			
13	2-十三烯酸	2-tridecenoic	[28555-21-7]	212.33		$169～171_{0.27}$	1.4612
14	顺-9-十四烯酸 (肉豆蔻脑酸)	*cis*-9-tetradecenoic (myristoleic)	[544-64-9]	226.36	−4.5～ −4.0	$183～186_{1.87}$	1.4558
15	十四烯酸	pentadecenoic	[26444-04-2]	240.39			
16	顺-9-十六烯酸 (顺棕榈油酸)	*cis*-9-hexadecenoic (*cis*-9-palmitoleic)	[373-49-9]	254.41	0.5	$218～220_{2.0}$	1.4587
16	反-9-十六烯酸 (反棕榈油酸)	*trans*-9-hexadecenoic (*trans*-9-palmitoleic)	[10030-73-6]	254.41			
17	9-十七烯酸	9-heptadecenoic	[10136-52-4]	268.44			
18	顺-6-十八烯酸 (岩酸)	*cis*-6-octadecencic (petroselinic)	[593-39-5]	282.47	30		1.4533^{40}
18	反-6-十八烯酸	*trans*-6-octadecenoic (petroselaidic)	[593-40-8]	282.47	54		
18	顺-9-十八烯酸 (油酸)	*cis*-9-octadecenoic (oleic)	[112-80-1]	282.47	13.6	234_{15}	1.4582^{3}
18	反-9-十八烯酸 (反油酸)	*trans*-9-octadecenoic (elaidic)	[112-79-8]	282.47	43.7	234_{15}	1.4405^{70}

续表

n	名称(俗名)	英 文 名	CAS 登录号	分子量	熔点,℃	沸点,℃	折射率 n_D
18	顺-11-十八烯酸	*cis*-11-octadecenoic	[506-17-2]	282.47	14.5		
18	反-11-十八烯酸 (异油酸)	*trans*-11-octadecenoic (vaccenic)	[693-72-1]	282.47	44		1.4406^{70}
20	顺-9-二十烯酸 (神油酸)	*cis*-9-eicosenoic (godoleic)	[506-31-0]	310.52	24～24.5		1.4597^{25}
22	顺-11-二十二烯酸 (鲸蜡烯酸)	*cis*-11-docosenoic (cetoleic)	[506-36-5]	338.58			
22	顺-13-二十二烯酸 (芥酸)	*cis*-13-docosenoic (erucic)	[506-86-7]	338.58	34.7	281_{30}	1.44438^{70}
22	反-13-二十二烯酸 (巴西烯酸)	*trans*-13-docosenoic (brassidic)	[506-33-2]	338.58	61.9	265_{15}	1.44349^{70}
24	顺-15-二十四烯酸 (鲨鱼油酸)	*cis*-15-tetracosenoic (selacholeic)	[506-37-6]	366.63			
26	顺-17-二十六烯酸 (西门木烯酸)	*cis*-17-hexacosenoic (ximenic)	[544-84-3]	394.68			
30	顺-21-三十烯酸	*cis*-21-triacontenoic (lumequeic)	[67329-09-3]	450.79			
	二烯酸	$C_nH_{2n-4}O_2$					
5	2,4-五碳二烯酸 (β-乙烯基丙烯酸)	2,4-pentadienoic (β-vinylacrylic)	[626-99-3]	98.10			
6	2,4-六碳二烯酸 (山梨酸)	2,4-hexadienoic (sorbic)	[22500-92-1]	112.13	134.5		
10	反-2,4-十碳二烯酸	*trans*-2,4-decadienoic	[3036-33-2]	168.24			
12	反-2,4-十二碳二烯酸	*trans*-2,4-dodecadienoic	[24738-48-5]	196.29			
18	顺-9,12-十八碳二烯酸 (亚油酸、曙酸)	*cis*-9,*cis*-12-octadecadienoic (linoleic)	[60-35-6]	280.45	−5	$202_{1.4}$	1.4699
18	反-9,12-十八碳二烯酸 (反亚油酸)	*trans*-9,12-octadecadienoic (linolelaidic)	[506-21-8]	280.45	28～29	$179～181_{0.1}$	
22	9,13-二十二碳二烯酸	9,13-docosadienoic	[26764-24-9]	336.56			
	三烯酸	$C_nH_{2n-6}O_2$					
16	6,10,14-十六碳三烯酸 (三烯酸)	6,10,14-hexadecatrienoic (hiragonic)	[4444-12-6]	250.38			
18	顺-9,12,15-十八碳三烯酸 (亚麻酸)	*cis*-9,12,15-octadecatrienoic (linolenic)	[463-40-1]	278.44	10～11.3	$157_{0.001}$	1.4800
18	顺-9,反-11,13-十八碳三烯酸 (α-桐酸)	*cis*-9,*trans*-11,13-octadeca-trienoic (α-eleostearic)	[13296-76-9]	278.44	48～49	235_{12}	1.5112
18	反-9,11,13-十八碳三烯酸 (β-桐酸)	*trans*-9,11,13-octadeca-trienoic (β-eleostearic)	[544-73-0]	278.44	71.5		1.5002
18	顺-9,11-反-13-十八碳三烯酸 (石榴油酸)	*cis*-9,11,*trans*-13-octadeca-trienoic (punicic)	[544-72-9]	278.44			

续表

n	名称(俗名)	英 文 名	CAS登录号	分子量	熔点,℃	沸点,℃	折射率 n_D
18	反-9,12,15-十八碳三烯酸 (反亚麻油酸)	*trans* 9,12,15 octadeca-trienoic (linolenelaidic)	[28290-79-1]	278.44			
	四烯酸	$C_nH_{2n-8}O_2$					
18	4,8,12,15-十八碳四烯酸	4,8,12,15-octadecatetraenoic (moroctic)	[67329-10-6]	276.42			
18	9,11,13,15-十八碳四烯酸	9,11,13,15-octadecate-traenoic (*α*-parinaric)	[593-38-4]	276.42			
18	9,11,13,15-十八碳四烯酸	9,11,13,15-octadecate-traenoic (*β*-parinaric)	[18841-21-9]	276.42			
20	5,8,11,14-二十碳四烯酸 (花生四烯酸)	5,8,11,14-eicosatetraenoic (arachidonic)	[27400-91-5]	304.47	−49.5		1.4824
	五烯酸	$C_nH_{2n-10}O_2$					
22	4,8,12,15,19-二十二碳五烯酸 鲱鱼油酸	4,8,12,15,19-docosapen-taenoic (clupanodonic)	[2548-85-8]	330.51	−78	$236_{0.67}$	1.5014
	炔 酸	$C_nH_{2n-4}O_2$					
3	丙炔酸	propynoic propiolic, propargylic	[471-25-0]	70.05			
4	丁炔酸	2-butynoic (tetrolic)	[590-93-2]	84.07			
5	4-戊炔酸	4-pentynoic	[6089-09-4]	98.10			
6	5-己炔酸	5-hexynoic	[53293-00-8]	112.13			
7	6-庚炔酸	6-heptynoic	[30964-00-2]	126.16			
8	7-辛炔酸	7-octynoic	[10297-09-3]	140.18			
9	8-壬炔酸	8-nonynoic	[30964-01-3]	154.21			
10	9-癸炔酸	9-decynoic	[1642-49-5]	168.24			
11	10-十一碳炔酸	10-undecynoic	[2777-65-3]	182.26			
18	6-十八碳炔酸 (塔日酸)	6-octadecynoic (tariric)	[544-74-1]	280.45	51.5		
18	9-十八碳炔酸 (硬脂炔酸)	9-octadecynoic (stearolic)	[506-24-1]	280.45	48	260	
18	17-十八碳烯-9,11-二炔酸 (生红酸、赤原酸)	17-octadecene-9,11-diynoic (isanic, erythrogenic)	[505-25-2]	274.40	39.5		1.4915^{50}
18	反-11-十八碳烯-9-炔酸 (西门木炔酸)	*trans*-11-octadecene-9-ynoic (ximenynic)	[557-58-4]	278.44			
22	13-二十二碳炔酸 (山萮炔萘酸)	13-docosynoic (behenolic)	[506-35-4]	336.56	57.5		

注：1. 沸点下角数字为压力，单位为 mmHg，1mmHg=133.322Pa。

2. 折射率数据中上角注明的数字为测试温度，单位为℃，缺省者为 20℃。

表 6　带取代基不饱和脂肪酸及其物理性质

n	名称(俗名)	英　文　名	CAS 登录号	分子量	熔点,℃	沸点,℃	折射率 n_D
4	2-甲基丙烯酸 (甲基丙烯酸)	2-methylpropenoic (methylacrylic)	[79-41-4]	86.09	16	163	1.4314
5	反-2-甲基-2-丁烯酸 (当归酸)	2-methyl-*cis*-2-butenoic (angelicic)	[565-63-9]	100.12	45	185	1.4434^{47}
5	顺-2-甲基-2-丁烯酸 (巴豆酸、惕各酸)	2-methyl-*trans*-2-butenoic (tiglic)	[80-59-1]	100.12	65.5	198.5	1.43297^{76}
5	3-甲基-2-丁烯酸 (β,β-二甲基丙烯酸)	3-methyl-2-butenoic (β,β-dimethylacrylic)	[541-47-9]	100.12			
16	16-羟基十六碳-7-烯酸 (黄葵酸)	16-hydroxy-7-hexadecenoic (ambrettolic)	[506-14-9]	270.41			
18	12-羟基-顺-9 十八碳烯酸 (蓖麻油酸)	12-hydroxy-*cis*-9 octadecenoic (ricinoleic)	[141-22-0]	298.47	5.0,7.7, 16	$226_{1.3}$	1.4145^{15}
18	12-羟基 反-9-十八碳烯酸 (反蓖麻油酸)	12-hydroxy *trans*-9-octadecenoic (ricinelaidic)	[540-12-5]	298.47	52～53	$240_{1.3}$	
18	4-氧基 9,11,13-十八碳三烯酸 (酮酸)	4-oxo-9,11,13-octadecatrienoic (licanic)	[17699-20-6]	292.42			
18	12,13-环氧基-9-十八碳烯酸 (斑鸠菊酸)	12,13-epoxy-9-octadecenoic (vernolic)	[31263-20-4]	296.45			
18	8-羟基-反-11-十八碳烯-9-炔酸 (西门木炔酸)	8-hydroxy-*trans*-11-octadecene-9-ynoic (ximenynolic)	[557-58-4]	294.43			
18	8-羟基 17-十八碳烯-9,11-二炔酸	8-hydroxy-17-octadecene-9,11-diynoic (isanolic)	[64144-78-1]	290.40			

注：内容同表 5。

增加不饱和脂肪酸在有机溶剂中的溶解度也增加，利用这一特性可从混合脂肪酸中分离出不饱和脂肪酸。

不饱和脂肪酸碳原子数增长，燃烧热随之上升，但比同碳数的饱和脂肪酸低；而分子极性和亲水性则逐渐减弱，甚至几乎不溶于水，却能较好地溶于有机溶剂，顺式异构体的这些情况更为明显。

4.2.　化学性质

不饱和脂肪酸具有羧基的典型反应。不与羧基共轭的烯键能进行内烯烃的典型反应，炔酸则兼有炔烃的化学性质。羧基具有酰卤化、热解、还原和生成盐、酯、酰胺、腈和胺等反应；不饱和键则可以进行异构化、共轭、环化、聚合、加成、氧化、歧化、氢甲酰化、氢羧基化和酯交换等化学反应，从而派生出许多有价值的衍生物[46]。

(1) 催化选择加氢　不饱和脂肪酸的加氢反应，视催化剂和条件而异。以活性炭载镍为催化剂，在 1.4～3.4MPa、150℃下与氢反应，首先发生双键的加成反应，产物为相应的饱和脂肪酸，使脂肪酸的碘价下降，色泽明亮、不易变质[47,48]；当以铜-镉、锌-铬系作催化剂加氢，则使羧基脱去一分子水而成不饱和脂肪醇[49,50]。

(2) 热解　不饱和脂肪酸热解生成烯酸、二元酸和环状化合物，如蓖麻醇酸热解生成十一烯酸；在碱性条件下热解得癸二酸；在油酸与臭氧存在下热解制壬酸和壬二酸[51,52]。

$$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH \xrightarrow{\triangle}$$

$$CH_3(CH_2)_5CHO + CH_2{=}CH(CH_2)_8COOH$$

$$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$$

$$\xrightarrow[\text{甲酚,260～280℃}]{NaOH,H_2O} CH_3(CH_2)_5CHOHCH_3 +$$

$$NaOOC(CH_2)_8COONa \xrightarrow[H_2SO_4]{pH=6.5}$$

$$HOOC(CH_2)_8COONa \xrightarrow[H_2SO_4]{pH=2} HOOC(CH_2)_8COOH$$

(3) 顺、反异构与共轭异构　在碱性或酸性或有机金属络合物或 NO_2、I_2、SO_2、酸性白土、载磷浮石催化剂作用下，顺式不饱和脂肪酸异构为反式不饱和脂肪酸。

$$\begin{matrix} HC(CH_2)_7CH_3 \\ \| \\ HC(CH_2)_7COOH \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} CH_3(CH_2)_7CH \\ \| \\ HC(CH_2)_7COOH \end{matrix}$$

不饱和脂肪酸的双键在受热时会发生移动，使一些隔离双键转化为共轭双键。反应需要先将隔离双键脂肪酸用过量碱皂化，再以200～300℃的饱和蒸汽加热，可使95%的多烯烃发生共轭异构。再酸解得共轭脂肪酸[53]。

在无水条件下，脂肪酸甲酯与醇钠（如甲醇钠、叔丁醇钾）在100～200℃下加热数小时，97%的多烯酸发生共轭异构[54]。

(4) 加成　不饱和脂肪酸中双键能与卤素、卤化氢、次卤酸、硫酸、甲酸发生加成反应。与卤素的加成反应的活性自氟至碘顺序递减。$CO+H_2$、$CO+H_2O$、二烷基磷酸酯、甲醛、乙酸汞也都能加到双键上[55～58]。

$$R^1—CH=CH—R^2 + HX \longrightarrow R^1—CH_2—CHX—R^2$$

式中　R^1、R^2－$COOH$、CH_2COOH、$(CH_2)_nCOOH$；X=F、Cl、Br、I、OBr、OCl、OSO_3H、HCOO

在过氧酸或碱性高锰酸钾催化下，双键加成产物是二羟基羧酸，通以氧气生成环氧化合物[59,60]。

炔酸与HCl、HBr、HI加成产物为β-卤代丙烯酸。

$$HC\equiv CCOOH + Br_2 \longrightarrow CHBr=CBrCOOH$$

(5) 聚合　不饱和脂肪酸及其酯受热聚合生成多元酸和酯。如十八烯酸（油酸、亚油酸、亚麻酸）在白土催化受热生成三十六碳二聚酸和五十四碳三聚酸，用于生产聚酰胺类金属防腐剂和润滑剂[61]。

油酸及其他不饱和脂肪酸内双键能有限地与乙烯发生共聚[62]。共轭亚麻酸酯与苯乙烯发生共齐聚[63]。不饱和脂肪酸经自氧化再聚合用于生产各种涂料[64]。

(6) 氧化[65]　不饱和脂肪酸邻近双键上的氧在热、光或金属的作用下能离析出自由基，形成过氧基和多羰基羧酸，使其发生质变。在氧气存在时，可令在不断键的情况下生成羟基羧酸，同时还能生成环氧酸、二元酸、酮酸、脂肪醛酸、烃、二氧化碳和水。羟基羧酸、环氧羧酸和二元酸均有工业应用价值。

(7) 磺化和硫酸化　不饱和脂肪酸很容易与硫酸反应生成酸式硫酸酯，并在沸水或稀碱液中水解生成羟基酮酸和其他副产物。

$$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH + H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$CH_3(CH_2)_7CH_2CH(OSO_2OH)(CH_2)_7COOH$$

不饱和脂肪酸在无水条件下，与发烟硫酸、三氧化硫或氯磺酸发生磺化得磺酸和硫酸酯的复体，其水解产物为羟基磺基脂肪酸[66]。

$$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH + HO_3SOSO_3H \longrightarrow$$
$$CH_3(CH_2)_7CH(SO_3H)CH(OSO_3OH)(CH_2)_7COOH \xrightarrow{H_2O}$$
$$CH_3(CH_2)_7CH(SO_3H)CHOH(CH_2)_7COOH + H_2SO_4$$

4.3. 生产方法

低级不饱和脂肪酸，如丙烯酸、丁烯酸、甲基丙烯酸、山梨酸通常是由石油和天然气为原料进行化工合成，且已有工业规模生产。十一烯酸、十八烯酸、多烯酸之类高级不饱和脂肪酸则多由油脂经皂化酸解、结晶、压裂、精制等加工手段来制造。炔酸目前尚无工业生产方法。

以合成气直接法、低级脂肪酸同系化法、烯烃的氢甲酰化法和电化法合成不饱和脂肪酸等均在研究中[67～69]。

4.3.1. 氧化法

由烃类和烯烃直接氧化合成不饱和脂肪酸已用于工业生产。大多数直接氧化法是在有催化剂条件下进行的，中间体为相应的不饱和脂肪醛。

Halcon/SD公司应用添有Fe、Cr、Ti、Co、Ni、Zn、Mo等活性组分的V_2O_5-P_2O_5催化剂，以正丁烷、异丁烷为原料，直接氧化合成顺丁烯酸酐和甲基丙烯酸（见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺酐）。

以苯为原料，在V_2O_5、MoO_3、P_2O_5、Bi_2O_3催化体系中，于350～400℃温度下，气相催化氧化合成顺丁烯二酸酐，苯的转化率高达98%，顺丁烯二酸酐的收率为92%，现已形成SD法和联合法两个具有代表性的合成工艺[70]。

英国石油化学公司、日本东洋曹达、三菱化成、住友化学均采用丙烯氧化法生产丙烯酸[71]，其中间产物为丙烯醛（见丙烯酸及其衍生物）。

BASF公司则采用V_2O_5-P_2O_5体系催化剂，在350～450℃、68～127kPa下，以丁烯为原料直接氧化生产顺丁烯二酸酐。

日本触媒化学公司、三菱人造丝公司采用异丁烯、叔丁醇直接氧化，经甲基丙烯醛合成甲基丙烯酸。由异丁醛氧化合成丙烯酸[72]。

4.3.2. 氰、酸酐和酯的水解

有机氰化物和酸酐在酸性介质中水解生成羧酸的化

学过程用于生产不饱和脂肪酸。氯乙醇和氰化钠、环氧乙烷和氰化氢经碱性催化反应均获得氰乙醇，而其酸性水解产物为丙烯酸。

$$HOCH_2CH_2CN+H_2O+H_2SO_4 \longrightarrow CH_2{=}CHCOOH+NH_4HSO_4$$

丙酮氰醇水解合成丙烯酸甲酯，丙烯腈水解合成丙烯酸均为重要工业生产方法[73]。

顺丁烯二酸酐水合得顺丁烯二酸溶液，经蒸发浓缩、冷却结晶、离心分离即可得顺丁烯二酸。

丙酸内酯酸性水解生成丙烯酸和丙烯酸酯[74,75]。

4.3.3. Reppe 法

德国科学家 Watter Reppe 发现：乙炔、水和醇在羰基镍催化下反应一步合成得丙烯酸或酯[76,77]。

$$4C_2H_2+C_2H_5OH+Ni(CO)_4+2HCl \longrightarrow 4CH_2{=}CHCOOC_2H_5+H_2+NiCl_2$$

几经改进后的 Reppe 工艺已不再用剧毒的羰基镍为催化剂或由羰基镍载一氧化碳的方法，而采用四氢呋喃为溶剂、溴化镍为催化剂、溴化铜为促进剂，以乙炔、醇和一氧化碳直接反应生成丙烯酸和丙烯酸酯，改善了反应效果并提高生产的安全性。

4.3.4. 混合脂肪酸的分离

天然油脂经皂化、酸解获得的脂肪酸是多种不饱和和饱和脂肪酸的混合物，经分离可以获得单一的脂肪酸（见高级脂肪酸）。

4.3.5. 妥尔油分离

造纸的木材制浆废液含有脂肪酸钠皂，经酸化处理得妥尔油，其量为木材重量的 1%～2%，每吨纸浆副产 14～23kg 妥尔油。妥尔油的组成十分复杂，但主要成分为油酸、亚油酸、松香酸的不饱和脂肪酸，饱和脂肪酸仅 3%，此外还含多种芳香族羧酸[78]。

妥尔油的分离需先将粗妥尔油脱水，再在解析塔内加热汽化脱除焦油，经纯化的妥尔油在蒸馏塔中吹入蒸汽，妥尔油随蒸汽上升至塔顶，在侧线引出精制妥尔油，塔顶排出废气，塔底排出松香酸[79]。

4.4. 分析方法

低级不饱和脂肪酸常用气相色谱法。亦可用溴化法、硫醇法、酸性亚硫酸钠法、醋酸汞法和吗啉法等加成反应测定不饱和键[80,81]。丁烯酸用 α-硫苄脲丁烯酸盐检出。

美国 AOCS 和 ASTM 对脂肪酸质量都规定了明确的物理的和化学的检出方法[82,83]。中国对高级不饱和脂肪酸建立了 QB 523—66 和 QB 721—79 标准。

4.5. 用　途

（1）涂料　大量丙烯酸系聚合物用于乳胶漆。它具有粘着力强，富有柔韧性和保色性，适用于外墙和内墙涂料。丙烯酸乙酯-苯乙烯的共聚物，光滑透明，保色性强，耐紫外光、耐水，具有良好的印刷性能，适用于纸张涂料。丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯和丙烯酸酰胺的共聚物为主体的丙烯酸系列热固性树脂，它在加热后即能交联固化，耐水洗，适用于织物的整理。丙烯酸-2-羟基乙酯单体用于汽车的涂饰、地板上光、制防水布和皮革等。

顺丁烯二酸酐与多元醇缩聚，再经苯乙烯交联制成不饱和树脂，适用于家具、玻璃钢基体、小型船舶、澡盆、汽车外壳、水塔等涂层。在涂料中作成膜材料，是水基漆、油基漆、合成树脂漆的重要成分。

亚油酸、亚麻酸及共轭烯酸与邻苯二甲酸酐用于制造醇酸树脂。不饱和脂肪酸可制干性油，经共轭化的干性油品质更优。

（2）用于有机合成　顺丁烯二酸酐用于合成低毒高效非内吸型杀虫剂马拉硫磷、生长剂马拉酰肼、除草剂敌菌丹，是棉、丝、聚酯织物复合柔软整理剂、多种树脂的增塑剂、药用长效磺胺 SMZ、氨茶碱、咳必清的原料。

甲基丙烯酸用于合成甲基丙烯酸系列水质稳定剂、顺丁烯二酸酐与乙酸乙烯酯共聚制高效水质稳定剂，用于机车锅炉、冷却水循环系统和油田输水管线。

高级不饱和脂肪酸（蓖麻醇酸）可热裂或氧化热解合成短链脂肪酸、二元羧酸和羟基羧酸。

（3）粘合剂　丙烯酸酯粘合剂具有无色、柔韧、耐氧、耐油性，适用于板材与不同饰面的粘贴，如制鞋工业中帆布与皮革、鞋垫与衬里的粘贴，其中醋酸乙烯和高碳丙烯酸-2-乙基己酯的共聚物是一种理想的永久性粘合剂。

丁烯酸与醋酸乙烯共聚物用于墙纸、纸张与层压板的粘结和纸张的处理，已成为现代造纸工业的重要助剂。

巴豆酸选择共聚用于石棉的粘结。

甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、氯丁橡胶接枝共聚物有很好的粘结性能，常温下可粘结金属、塑料。

（4）用于合成纤维与塑料　丙烯酸甲酯与丙烯腈、丙烯酰胺与丙烯腈共聚物具有较好的染色性，用于纺丝制成织物。

甲基丙烯酸用于生产有机玻璃，由它制成的塑料板材和模塑粉广泛用于飞机、民用建筑、照明灯、指标牌、太阳滤光镜、车灯透镜等。与二烯烃共聚物用于制造假牙和牙托。顺丁烯二酸的二丁酯和二辛酯是优良的内增塑剂。

（5）其他用途　丙烯酸乙酯与 5%含氯单体共聚制成丙烯酸酯橡胶，它能耐油、抗氧化和臭氧，所以表面不易硬化。丙烯酸类共聚物用于增稠剂、造纸的絮凝剂、钻

井作业防泥浆结块剂、纺织品助剂、聚氯乙烯改性剂。丙烯酸与苯乙烯共聚制离子交换树脂。

丁烯酸的戊酯、犊牛儿酯、2-甲基烯丙酯用于香料。

丙烯酸甲酯中双键引入高碳脂肪胺得烷氨基丙酸酯、经皂化得两性表面活性剂。

亚油酸与苯乙烯、丙烯酰胺、丙烯酸共聚物用于表面活性剂。二聚或三聚油酸、亚油酸酯用作润滑剂、防腐剂和用于生产聚酰胺树脂。

妥尔油脂肪酸用于矿物浮选剂。

4.6. 安全与贮运

不饱和脂肪酸有低毒、中等腐蚀性、易燃和自聚的倾向。

贮运脂肪酸可用玻璃瓶、不锈钢、聚乙烯衬里桶，高级不饱和脂肪酸腐蚀性较小，可用钢桶贮运。贮存用的贮罐应接地以防止静电。为防止聚合，在成品酸中常加入少量阻聚剂，在没有阻聚剂的单体则应立即使用。丙烯酸常用对苯二酚、对苯二酚单甲醚和叔丁基甲酚作阻聚剂，加入量约 200mg/kg。

丙烯酸、丁烯酸、甲基丙烯酸甲酯能被皮肤吸收，对皮肤组织造成伤害，但能复原。其蒸气有催泪性，能引起慢性中毒，伤害肝脏、肾脏和心肌。高级脂肪酸则可视为无毒。

工作场所应有良好的通风，操作人员应戴不透水的手套、眼镜、穿着胶鞋和工作服。

顺丁烯二酸及其酸酐是固体，当粉尘超过 68mg/m^3 时对人的咽、鼻有刺激性。长期接触，特别是接触融融态会造成眼、气管和皮肤的伤害。

贮存时应远离火种，遇火灾可用水喷雾或用二氧化碳灭火器扑救。

5. 特殊羧酸

5.1. 丙炔酸

丙炔酸 [471-25-0] HC≡CCOOH，分子量 70.05[84]。

5.2. 戊酸

正戊酸 (*n*-pentanoic acid) [109-52-4]，$CH_3(CH_2)_3COOH$，分子量 102.13。是无色透明的液体，有特殊的不愉快的嗅味，微溶于水，能与一般有机溶剂互混。戊醛氧化可得戊酸。它的低级脂肪醇酯类用于芳烃和香料的溶剂[85]；高级醇的酯用作软化剂[86]；乙基酯用作润滑油；它们的钠盐和钙盐可作杀菌剂。

正戊酸的异构体是 2-甲基丁酸，由 2-甲基丁醛氧化而得，其性质与正戊酸相似。

戊酸则是 65%正戊酸和 35%2-甲基丁酸的混合物，是由混合戊醛氧化制取。

异戊酸是 3-甲基丁酸 (3-methylbutanoic acid) [503-74-2]，$(CH_3)_2CHCH_2COOH$，分子量 102.13。由 3-甲基丁醛氧化制取[87]。

5.3. 异癸酸

异癸酸 (isodecanoic acid)，又称 2-甲基壬酸 [26896-18-4]，$(CH_3)_2CH(CH_2)_6COOH$，分子量 172.27。异癸酸由相应的醛类氧化获得，异癸醛则由三丙烯经氢醛化反应制取。异癸酸用于干燥剂，PVC 的稳定剂和烷基树脂，其铜盐用作木材的防腐剂。

5.4. 2-乙基己酸[88,89]

2-乙基己酸 (2-ethylhexanoic acid) [149-57-5]，$CH_3(CH_2)_3(CH_3CH_2)CHCOOH$，分子量 144.21。2-乙基-2-己烯醛加氢可获 95%收率的 2-乙基己醛，进而氧化得 2-乙基己酸，2-乙基-1-己醇氧化或正丁醛的醇醛缩合同样可得 2-乙基己酸。用于合成烷基树脂，它具有耐 200℃高温仿瓷效果，且经久耐用。

2-乙基己酸的二元醇、三元醇和聚乙烯醇的酯类用于 PVC 的稳定剂，2-乙基己酸的过氧化物用作低密度聚乙烯聚合的催化剂。它的铅、钴、镁和锌盐能溶于碳氢化合物，用于油漆和搪瓷的干燥剂；铁、镍、钴盐是硅烷的稳定剂。

5.5. 壬酸及异壬酸[90,91]

壬酸 (nonanoic acids) [112-05-0]，$CH_3(CH_2)_7CO_2H$，分子量 158.24。用氯、硝酸或臭氧氧化油酸使双键断裂可获 96%壬酸。

壬酸用于制造润滑油、过氧化物、香料和烷基树脂的催化剂。

异壬基的醛氧化可获异壬酸，它是多种异构体的混合物，其中含 90%的 3,5,5-三甲基己酸。二异丁烯在 83%～86%的硫酸与一氧化碳在室温、7MPa 下反应，主产物为 2,2,4,4-四甲基戊酸。异壬酸是无色无臭的液体，有微弱的气味，几乎不溶于水，却能在 20℃下吸收 1.6%的水，可与大多数有机溶剂互溶。用于合成高档的润滑油和涂料。

6. 环烷酸

见环烷酸。

7. 萘羧酸

见萘衍生物。

8. 羟基羧酸

羟基羧酸见羟基羧酸及其衍生物。

9. 氨基羧酸

见氨基酸。

10. 苯基羧酸

见苯甲酸；苯二甲酸及其他苯多羧酸。

参考文献

[1] Fessenden, R. J., Fessenden, J. S., "Org. Chem.", p. 577, Willand Grant Press, Boston, 1979.
[2] Princen, L. H., *J. Am. Oil chem. Soc.*, **56**, 845(1979).
[3] Markley, K. S., "Fally Acid" pt. 1, pp. 609～678, Interscience Publishers, New York, 1960.
[4] Bell, G. H., *Chem. Phys. Lipids*, **10**, 1, 1973.
[5] Jantzen, E., *Fette Seiten*, **54**, 187(1952).
[6] Eigen, M., Kruse, W., Mass, G., *Prog. React. Kinet.* **2**, 287(1964).
[7a] Adriaause, N., Dekker, H., Coops, J., *Rev. Trav. Chem. Pays-Bas.*, **84**, 393(1965).
[7b] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 4, p. 816, 817, 1978.
[8] Bertsch, H., Reinheckle, H., Konig, E., *Fette Seifen Austrichem.*, **71**, 357(1969).
[9] Foglia, T. A., Schmelts, I., Barr, P. A., *Tetrahedron*, **30**, 11(1974).
[10] Rooney, M. B., *Polymer*, **17**, 555(1976).
[11] Kenyon, R. L. et. al, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 202(1950).
[12] US 4234509(1980).
[13] Stein, W., Baumann, H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **52**, 323(1975).
[14] Chals, Perron, J. *Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 595(1971).
[15] US 4425432(1984), (Wlisconsin Alumini Res.).
[16] US 4377638(1983), (University Patents Inc).
[17] Hobbs, C. C., *Ind. Eng. Chem. Product Research & Development*, **9**, 497(1970).
[18] GB 1563202(1980), (BP Chemicals).
[19] Grove, H. O., *Hydra. Proc.*, **51**(11), 76(1972).
[20] Roth, J. F. et al., *Chem. Tech.*, **1**, 590(1971).
[21] 陈德要，分子催化，(1)，57(1992)。
[22] 何健，天然气化工，**15**(4)，5(1990)。
[23] Leonard, I. K., *Chem. Eng.*, **89**(14), 71(1982).
[24] Bakker, P. M., *Fette Seifen Anstrichem.*, **76**, 501(1974).
[25] Bahrmann, H., "New Syntheses with Carbon Monoxide", pp. 372～408, Spriger Verlag, Berlin-Heidelberg, New York, 1980.
[26] 郑琴，甘肃化工，(3)，4(1992)。
[27] 王书华，河北化工，(3)，35(1989)。
[28] Arpe, H. J., Falbe, J., *Brennst, Chem.*, **48**, 69(1967).
[29] US 2294954(1942).
[30] Ruhoff, "Organic Syntheses Coll.", vol. 2, p. 315, Wiley & Sons, New York, 1943.
[31] Pawlenko, S., *Chem. Ing. Tech.*, **40**, 52(1968).
[32] *Hydro. Proc.*, **58**, 198(1979).
[33] 济南市轻工研究所，《合成食用香料手册》，340页，轻工业出版社，北京，1985年。
[34] 化学世界，**30**(9)，403(1989)。
[35] US 2139589(1938), Twitchell, E.
[36] Barnebey, H. L. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **25**, 95(1948).
[37] Stege, H. et al., *Chem. Age of India*, **25**, 581(1974).
[38] Zilch, K. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 739A(1979).
[39] Demmerle, R. L., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 126(1946).
[40] Potts, R. H. et al., *Chem. Eng.*, **57**, 124(1950).
[41] Metealte, L. O., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 786A(1979).
[42] 张树村，河北化工，(3)，27(1992)。
[43] 朱世永，天然气化工，(4)，59(1983)。
[44] US 2897170(1959).
[45] Rech, R. A., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 796A(1979).
[46] Harris, J. A., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 737(1967).
[47] Bertsch, H., Reinheckle, H., Koning, E., *Fette Seifen Austrichem.*, **69**, 387(1967).
[48] [同47], **71**, 357(1969).
[49] Gunstone, F. D., "Topics in Lipid Chemstry", vol. 1, pp. 161～270, Loges Press, London, 1970.
[50] Hastert, R. C., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 732A(1979).
[51] Markley, K. S., "Fatty Acids", 2rd ed, pp. 985～1072, Interscience Publisher, New York, 1961.
[52] Stille, J. K., Camphel, T. W., "Condensation Monomers", pp. 74～89, Wiley Interscience, New York, 1972.
[53] Bradler, T. F. et al., *Ind Eng. Chem.*, **34**, 237(1942).
[54] Baltes, J. U., *Fette Seifen Austrichem.*, **67**, 447(1965).
[55] Pryde, E. H., Frankel, E. N., Cowan, J. C., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**, 451(1972).
[56] Frankel, E. N., Pryde, E. H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 873A(1977).
[57] Roe, E., Konnen, D. A., Sern, D., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 457(1965).
[58] Sasin, R. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6275(1959).
[59] Markey, K. S., "Fatty Acids", pt. 2, pp. 120～1395, Interscience Publisher, New York, 1961.
[60] Swern, D., "Organic Peroxids", vol. 2, pp. 355～533, Wiley Interscience, New York, 1971.
[61] Leonard, E. C., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 782A(1979).
[62] Vetter, C. J., *Aust. Chem. Eng.*, 3(1968).
[63] Baltes, J., *Fette Seifen Austrchem.*, **66**, 942(1964).
[64] Weeler, H., *Chem. Rev.*, **64**, 591(1964).
[65] Gart, N. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 840(1981).
[66] Stirton, A. J., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **39**, 490(1962).
[67] Nooner, D. W. et al., "Hydrocarbon Synthesis form Carbon Monoxide and Hydrogen, Am. Chem. Soc.", p. 159, Washington, D. C. 1979.

[68] EP—A 43 038(1982).
[69] 艾海,精细石油化工,(6),512(1992)。
[70] Rosewzweig,M. D. ,*Chem. Eng.* ,**79**(26),64(1972).
[71] 王川岚,四川化工,(2),52(1989)。
[72] 张国安,化学世界,**33**(4),160(1992)。
[73] *Hydro. Pro.* & *Petro. Ref.* ,**44**(11),169(1965).
[74] US 3933888(1976).
[75] US 3002017(1961).
[76] Reppe,W. ,*Liebigs Ann. Chem.* ,582(1953).
[77] US 3023237(1962).
[78] 安一哲,天然气化工,**16**(6),17(1991)。
[79] W. Sandermann 著,王定选等译,《天然树脂、松节油、木浆浮油化学和工艺学》,327 页,中国林业出版社,北京,1982 年。
[80] Traitler, H. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **57**, 153 (1980).
[81] Critchfield,F. E. ,*Anal. Chem.* ,**31**,1406(1959).
[82] [同 81],**28**,73(1956).
[83] Cavington, J. R., Lacosto, R. J., *Anal. Chem.*, **37**, 420 (1965).
[84] JP 83—52 089(1983),(Kanesho Co).
[85] Morel,Ch. ,*Soap Pertum. Cosmet.* ,**23**,732,932(1950).
[86] DE 912397(1951).(Hoechst Co.).
[87] Opdyke, D. L. J., "Food Casmet. Toxicol", *Monographs on Fragrance*, **19 Suppl.** (2),237～245(1981).
[88] GB 2065092(1981),(Ruslenburg Retiners).
[89] DE 2921646(1979),(Ciba-Geigy).
[90] Advani,V. W. ,Rao,B. Y. ,*J. Oil Technol. Assoc. India* (*Bombay*),**8**(2),27～30(1976).
[91] DE 2754359(1979),(BASF).

ta he tahuahewu

铊和铊化合物 Thallium and Thallium Compounds

杨英肖 北京有色金属研究总院

1. **铊** …… 402
1.1. 性质 …… 402
1.1.1. 物理性质 …… 402
1.1.2. 化学性质 …… 402
1.2. 资源 …… 402
1.3. 提取 …… 402
1.3.1. 酸浸-萃取法 …… 403
1.4. 精炼 …… 404
2. **铊合金** …… 404
2.1. 铊基合金 …… 404
2.2. 非铊基合金 …… 404
2.3. 玻璃态半导体材料 …… 404
2.4. 红外透明玻璃 …… 404
2.5. 铊系超导材料 …… 404
2.6. 半导体掺杂剂 …… 404
3. **铊化合物** …… 405
3.1. 无机化合物 …… 405
3.1.1. 硫酸铊（Ⅰ） …… 405
3.1.2. 硝酸铊（Ⅰ） …… 406
3.1.3. 三氧化二铊 …… 406
3.1.4. 氯化铊（Ⅰ） …… 406
3.1.5. 溴化铊（Ⅰ） …… 406
3.1.6. 碘化铊（Ⅰ） …… 406
3.1.7. 甲酸铊（Ⅰ） …… 406
3.2. 有机金属化合物 …… 407
3.3. 放射性化合物 …… 407
4. **规格、标准及分析方法** …… 408
4.1. 规格及质量标准 …… 408
4.2. 分析方法 …… 408
5. **毒性与防护** …… 409
5.1. 生理效应及中毒症状 …… 409
5.2. 安全防护及环保 …… 409
5.3. 急救处置 …… 409
5.3.1. 解毒 …… 409
5.3.2. 排毒 …… 409
6. **包装与贮运** …… 410
6.1. 包装 …… 410
6.2. 贮运 …… 410
7. **经济概况** …… 410
7.1. 供应 …… 410
7.2. 价格与关税 …… 410
7.3. 市场需求与展望 …… 411
参考文献 …… 411
基本参考文献 …… 412

铊 [7440-28-0]，元素符号 Tl，在元素周期表中属ⅢA族，原子序数 81。从天然矿石中提取的铊含两种稳定同位素，^{203}Tl [14280-48-9] 占 29.5%，^{205}Tl [14280-49-0] 占 70.5%；天然放射性同位素 ^{206}Tl [15035-09-3] 和 ^{210}Tl [13966-01-3] 是天然放射系铀系的衰变产物，^{207}Tl [14133-67-6] 是锕系衰变产物，^{208}Tl [14913-50-9] 是钍系衰变产物，此外还有多种铊的放射性同位素是由核子反应生成。铊在地壳中的丰度大约为 4×10^{-5}%（重量），比熟知的锑、铋等重金属元素的丰度还要高。由于铊很少生成单独矿体，通常伴生于方铅矿、闪锌矿和黄铁矿等矿石中，因而在有色金属分类中被归入稀散元素。目前已知的含铊矿物有 19 种，除红铊矿 [15501-93-6]（$TlAsS_2$，含铊 59%）等少数几种矿物生成独立矿体外，大多与硫化物矿伴生。

铊于 1861 年由 W. Creokes 发现[1]，当他研究硫酸工业废渣时，从光谱中观察到近似嫩树枝条的绿色谱线，从而发现了铊。希腊文 thallos，意思就是发芽的嫩枝，铊的英文名称 thallium 即由此得来。1862 年，C. A. Lamy 制得铊金属，记载于 M. E. Weeks 的著作中[1]。铊在汉语中的正确读音是 tā[1]。

铊金属通常从冶金工业、硫酸工业及造纸工业的副产品中提取。在焙烧硫化物矿物时，铊富集于烟尘中，可

从中提取铊。铊及其化合物有剧毒，因而应用受到局限。铊在机械、化工、仪表及一些高科技领域均有应用。

1. 铊

1.1. 性 质

1.1.1. 物理性质

铊是灰白色金属，质重而软，新鲜表面呈亮白色并有金属光泽，在空气中迅速氧化转为蓝灰色。在230℃以下，铊生成密排六方晶格(α-Tl)；高于230℃时，转变成体心立方晶格(β-Tl)。高压下，铊生成面心立方晶格(γ-Tl)。三相点参数为：110℃±7℃、3700MPa±30MPa[4]。

铊的物理性质列于表1。

表1 铊的物理性质

性 质	参 数
原子量	204.3833±3
熔点，℃	303.5
沸点，℃	1457±10
密度，g/cm³	11.85(α-Tl)
	11.85～11.87(β-Tl)
热导率，W/(cm·K)	0.39
比热容(20℃)，J/(g·K)	0.13
熔化潜热，J/g	21.1
蒸发潜热，J/g	795
原子体积，cm³/(g·atom)	17.26
共价半径，nm	0.148
线膨胀系数，K⁻¹	2.8×10^{-5}
电阻率，Ω·cm	1.8×10^{-5}
拉伸强度，MPa	9.0
晶体结构	
<230℃(α-Tl，六方晶系)	a=0.345nm
	c=0.5514nm
>230℃(β-Tl，立方晶系)	a=0.4841nm
原子半径，nm	0.1704～0.171(α-Tl)
	0.168(β-Tl)
离子半径，nm	0.141～0.160(+1)
	0.095～0.098(+3)
莫氏硬度	1.2～1.3

1.1.2. 化学性质

铊在潮湿空气中缓慢氧化，生成一氧化铊[1314-12-1] Tl_2O。在水蒸气和氧(或空气)中，铊易于生成氢氧化铊(Ⅰ)[12026-06-1] TlOH。在硫酸中溶解缓慢，在硝酸中溶解较快，在盐酸中因生成不溶性氯化铊(Ⅰ)[7791-12-0] TlCl而妨碍溶解，不溶于碱。

铊的外层电子构型为$6s^26p^1$，因此在化学反应中可表现为+1价或+3价。与ⅢA族其他元素不同，铊(Ⅰ)的化合物比铊(Ⅲ)的化合物更稳定。氢氧化铊(Ⅰ)易溶于水、呈强碱性，反映出铊(Ⅰ)的化学性质与碱金属类似；另一方面，TlCl、TlBr、TlI和Tl_2S均难溶于水，反映出Tl^+离子与Ag^+离子化学性质相仿。铊(Ⅲ)极易被还原成铊(Ⅰ)，而铊(Ⅰ)只能被MnO_4^-或Cl_2之类的强氧化剂氧化成铊(Ⅲ)。在常温下，铊与卤素反应；加热时，可与硫、硒、碲化合，并与砷、锑生成合金[5]。

1.2. 资 源

铊属稀散元素，已知铊矿物有19种，但极少生成单一矿床，详见表2。在岩浆作用中，铊表现出明显的亲岩性，因此在云母、长石中多有富集。在地球化学中，铊属亲铜元素，故常伴生于铅、锌、铜、铁等硫化物矿中。铊在地壳中的丰度(又称克拉克值)在1×10^{-5}%～1×10^{-4}%(重量)范围内。全世界已探明的铊储量为644.7kt，远景储量653～716kt。

表2 已知铊矿物

矿类	矿物名	化学式	晶系	含铊量，%
硫化物及含硫盐类	红铊矿	$TlAsS_2$	单斜	48～59.6
	辉铊铅矿	$Tl_2PbAs_4S_8$	斜方	
	铜红铊铅矿	$TlPb(Cu,Ag)As_2S_5$	三斜	18～35
	银红铊铅矿	$(Pb,Tl)_2AgAs_2S_5$	三斜	18～25
	硫铊铜矿	Cu_3TlS		
	辉铊锑矿	$TlAs_2SbS_5$	斜方	29.6～32.1
	皮罗矿	$Tl_2(Sb,As)_{10}S_{17}$	斜方	
	硫砷锑铊矿	$Tl(As,Sb)_3S_5$	斜方	32.0
	依姆霍夫矿	$Tl_6CuAs_{16}S_{30}$		
	硫铁铊矿	$TlFeS_2$	斜方	
	铁铊矿	$TlFe_2S_3$		
硒(碲)化物	硒铊银铜矿	$Cu_{15}Tl_2AgSe_9$	单斜	16.27～19
	砷硒铜矿	$(Cu,As,Tl)_2Se$		29
	锑铊铜矿	$Cu_2(Sb,Tl)$	正方	
	硒铊铜矿	$Cu_3Tl_2FeSe_4$	正方	
氧化物及含氧盐类	褐铊矿	Tl_2O_3	等轴	
	副铊矿	TlO_2		
	铁铊矿	$7Tl_2O_3\cdot Fe_2O_3$		79.52
	钾硫铊矿	$Tl_2O_3\cdot K_2O\cdot 8SO_3\cdot 15H_2O$	斜方	

表3 中国可供利用的含铊矿床的最低工业品位

矿 床	铊的主要寄主	含铊量，%
低温热液矿床	含铊矿物	0.01～0.1
	白铁矿和黄铁矿	0.1～0.2
	黄铁矿和铜矿物	0.0025～0.1
	锑-汞矿	>0.01
	铅-锌矿物	0.001～0.01
外生矿床	含铊变质锰矿	>0.01
铅锌矿床	含铊盐类矿物	0.002～0.008

中国的铊资源非常丰富，储量居世界第一位，湖北、云南、广东、广西均有可资利用的铊资源。城门山铜矿和云浮硫铁矿两个矿点的储量即占全中国铊储量的 90%强。在中国，可供综合利用的铊矿石的最低工业品位列于表 3。

1.3. 提　取

铊主要通过综合回收制取。提取铊的主要原料来自铜、铅、锌冶炼过程中产生的烟尘、炉渣，以及黄铁矿制取硫酸过程中产生的酸泥和生产纸浆所产生的洗涤泥。

方铅矿中含铊一般为 20～3000g/t、闪锌矿中含铊 1～1000g/t、黄铁矿中含铊 1～3800g/t。在多金属矿选矿过程中，铊绝大部分进入尾矿。进入精矿的铊，在铅-锌焙烧时进入烟尘；烟尘中的含铊量达 0.01%即具回收价值。此外，在水法冶炼过程中产生的铜-镉渣和锌-镉渣也含有相当数量的铊，可供回收。

综合回收工艺的工艺流程均因物料成分而定，经济合理性是考虑的主要因素。目前，在世界上广泛采用的回收工艺有：酸浸-萃取法、氯化沉铊法、铬盐沉淀法、碱浸-硫化沉铊法、酸浸结晶法、离子交换法、电解提铊法和选冶联合法等。下面以酸浸-萃取法为例，说明铊的提取工艺过程。

1.3.1. 酸浸-萃取法

此法适于处理含铊 0.02%～0.24%的烟尘或渣料（如铜-镉渣），在中国已实现工业化。此工艺技术先进、环境污染小、铊回收率可达 80%左右。物料可用硫酸或盐酸浸出，流程见图 1。用图 1 流程可得 99.8%～99.99%的铊。

以硫酸浸出-萃取法为例，可明显看出此流程充分利用铊的化学性质，借以达到有效提取铊的目的。第一步首先将含铊物料中的铊全部转为硫酸铊（Ⅲ），以便提高萃取效率；第二步用 NaCl 反萃使铊（Ⅲ）进入水相，为下一步创造条件；第三步用 Na_2SO_3 将铊（Ⅲ）转为铊（Ⅰ），并加入 Na_2CO_3 以便将溶液中的铅、锌、镉等以碳酸盐形式沉淀，而 Tl_2CO_3 仍留于溶液内；第四步用硫酸把 Tl_2CO_3 转为 Tl_2SO_4，以便用锌置换得到海绵铊；第五步利用铊不溶于碱的特性，使其熔为铊金属。

在多金属矿和黄铁矿选矿过程中，铊大部分进入尾矿。在尾矿中，铊均富集于白云母和绢云母中。在经济合理的前提下，这部分铊可采用优先浮选，再结合适当提取工艺回收这部分铊。

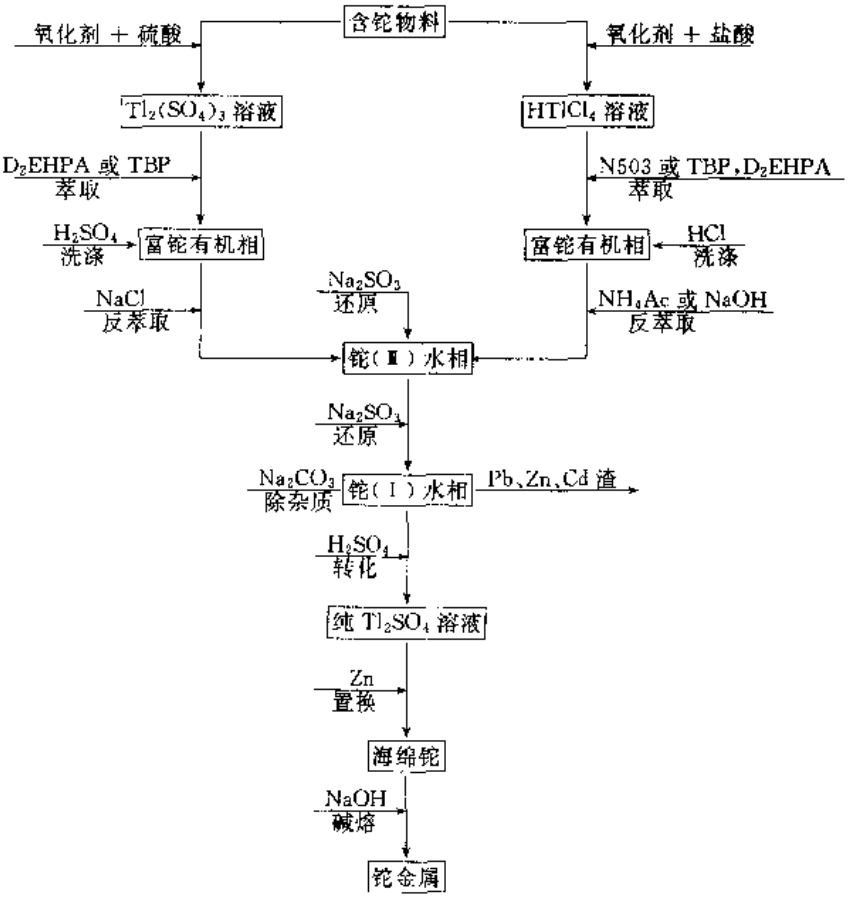


图 1　酸浸-萃取法提铊流程

D_2EHPA—二(2-乙基已基)磷酸；TBP—磷酸三丁酯；N503—*N*,*N*′-二甲庚基乙酰胺

1.4. 精 炼

(1)区域精炼法 此法利用杂质在固-液相间的分凝系数不同,移动熔区从铊锭一端移向另一端,反复多次进行达到精炼目的。用此法可获得6N Tl(即纯度为99.9999%的高纯铊)[6]。

(2)电解法[7] 粗铊中含有铜、铅、镉等杂质,先用碱和$NaNO_2$与粗铊作用生成Na_2PbO_2;如铅含量超过0.03%,则需反复熔炼两次,同时铜、镉亦生成氢氧化物而被除去。

电解时,阴极用纯铊或钽片,电解质含铊30～40g/L,硫酸浓度70g/L;温度55～60℃,阴极电流密度100A/m²,阳极电流密度200A/m²,反复电解2～3次即可获得5N Tl(即纯度为99.999%的高纯铊)。

2. 铊合金

铊金属很少单独使用,多用于制备各种合金,如耐蚀合金、耐磨合金、低熔点合金、超导材料、半导体材料及红外光学材料等。

2.1. 铊基合金

铊基合金含铊达50%左右,个别铊合金,如Tl-1.3Mg[112620-12-9]含铊高达99%。铊基合金主要用于电池阳极、红外光学材料或光纪录材料等。

(1)Tl-20Co-20La-17Ni合金[128683-13-6] 铊的熔点低、蒸气压高,它对氢过电压高于吸氧合金,用此合金做阳极制成的二次碱电池充电效率高、自放电较小[8]。

(2)Tl-13In[118863-51-7] 这是一种热致变色形状记忆合金,可用于制造带温度指示的包装材料。当温度超过转变温度时,形状发生变化,包装的颜色也随之改变,从而起到温度指示计的作用[9]。

(3)Tl-40Te-0.9Si[109551-41-9] 这是一种光记录用薄膜材料。在10mW和3mW间,可在1μs内实现写入-擦拭操作。录像-消像输出分别为551.7mV和559.5mV[10]。

2.2. 非铊基合金

这类合金含铊量低,多小于10%、甚至小于1%。这是一些银基、铅基、铅基或锡基合金,如Ag-Tl[83542-95-4]、Au-Al-Tl[83547-99-3]是良好的轴承材料;Pb-20Sn-1Tl可用作电解铜的不溶性阳极等。

(1)Ag-2C-1Tl[105810-75-1] 用作电机换向器材料。在0.6A/12V(直流),1000r/min的7h实验中,换向器磨损为139mg;而在同样条件下,同Ag-11Cd合金制成的换向器磨损为213mg[11]。

(2)Pb-6Tl[116847-46-2] 用于大电流密度下使用的非消耗性阳极板材[12]。

(3)Hg-Tl合金[83542-96-5] 当铊含量为8.7%(重量)时,形成共熔合金,其熔点低达-60℃。在极地和平流层(stratosphere)运转的仪器中,可用作开关或密封材料,还用作低温温度计。

2.3. 玻璃态半导体材料

这是一大类无定形半导体材料,铊与Ⅴ族、Ⅵ族元素生成的玻璃态半导体是其中的一个分支。这类材料通常可用于制造电子器件,如开关器件、信号存储器件等。

Tl-38Bi-18Se[137412-22-7] 可用作开关材料,其阈值电压随温度呈指数变化。另外,阈值电压还随薄膜厚度线性升高。退火可改进材料的伏-安特性,但对阈值电压有影响[13]。

2.4. 红外透明玻璃

铊与Ⅳ族、Ⅵ族元素生成在红外区透明的玻璃态物质,在红外技术和封装材料方面有广泛应用。

(1)Tl-27Te-11Se-5.1Ge[112511-78-1] 玻璃态形成区宽、不易晶化,有望在2.5～14μm区间用作红外传输光纤[14]。

(2)Tl-44Te-5Ge-2.7Se[112511-76-9] 这也是一种玻璃态红外材料,它们的熔点均在340℃左右,在2.5～14μm区间未观察到吸收峰,它们同为可供选择的红外光纤材料[14]。

2.5. 铊系超导材料

1988年,美国IBM公司发现Tl-Ba-Ca-Cu-O系超导材料,其零电阻温度可高达125K[15](见超导材料)。这样,铊系超导材料与钇系超导体、铋系超导体鼎足而三,成为高温超导体的重要一支,如$TlBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$(通常简称为Tl-1223)。Tl-1223虽不及钇系的$YBa_2Cu_3O_7$(通常简称为Y-123)研究广泛,但其高温超导性能却颇具竞争力;到目前为止,其零电阻温度仍保持最高纪录。1994年的一项研究表明,Tl-1223在高温、高场条件下具有巨大的应用潜力[16]。有关半导体-超导体混合电路的研究,为微电子学的发展开辟了新途径。美国Microelectronics and Computer Technology Corporation(MCC)公司采用Tl-Ba-Ca-Cu-O制成的超导电流控制晶体管(superconducting flux flow transistor,简称SFFT)与摩托罗拉公司生产的1μm线宽的静态随机存储器(SRAM)相配制成的混合集成电路,77K下的存取时间达到4.5ns[17]。这一技术为降低半导体集成电路的功耗并提高其工作速度开辟了道路。

2.6. 半导体掺杂剂

铊可用于硅、化合物半导体等材料的掺杂,为其提供特定的物理性能。

(1) 硒化锌　ZnSe 在 Zn-Tl 熔体（铊>50%）中进行处理可生成 n 型层，制成 MIS 结构二极管，可发出 460nm 蓝色光[18]。

(2) 碲化铅　PbTe 在 Tl 蒸气中处理可提高碲化铅的热电势，随铊浓度的增加热电势可达饱和值[19]。

(3) PbSe-PbTe　Pb (Se, Te) 外延异质结构材料，以铊作掺杂剂，扩散系数为 $1.1\times10^{-15}cm^2/s$，材料质量优良，制成了低阈值可调谐激光二极管[20]。

(4) 金刚石　在以 CVD 法生长半导体金刚石（见碳 2. 金刚石）时，用铊作掺杂剂，获得 p 型金刚石薄膜[21]。

(5) Tl_2Sc_3　硒化铊（Ⅲ）与硒化镓生成的固溶体，随 Tl_2Se_3 组分增大，电导率 σ 和霍耳系数 R 均增大，所得样品为 p 型[22]。

3. 铊化合物

3.1. 无机化合物

铊可生成多种化合物。为了区分化合物中铊的化合价，依照《无机化学命名原则》(1980)[23]，+1 价铊化合物应称为××亚铊，如氯化亚铊（thallous chloride）或氯化铊（Ⅰ）；+3 价铊化合物应称为××铊，如氯化铊（thallic chloride）或氯化铊（Ⅲ）。如文献中仅仅称氯化铊（thallium chloride）则可以是氯化铊（Ⅰ），也可以是氯化铊（Ⅲ），必须仔细辨别。由于对《无机化学命名原则》（以下简称命名原则）中有关“常见化合价”的理解不同，在中文文献中，尤其是铊化合物的商品名中，存在着一定程度的混乱现象。为了表达清晰，本条目一律采用以罗马数字标示化合价的办法。

现将铊的一些重要化合物及其主要性质列于表 4。

3.1.1. 硫酸铊（Ⅰ）

Tl_2SO_4，分子量 504.82，是铊的主要化工产品。

(1) 制取

a. 以硫酸和粗金属铊制备

$$2Tl+H_2SO_4=Tl_2SO_4+H_2$$

装有粗铊的反应柱，自下而上通入水蒸气和空气，同时令浓度为 150g/L 的硫酸从柱顶自上而下流注。当流出液中 Tl_2SO_4 达到饱和后，经加热吸液漏斗而转入结晶容器中，经浓缩冷凝而得 Tl_2SO_4。此法可从含铅 8%、含

表 4　一些铊化合物的性质

名　称	分子式	CAS 登录号	颜色及晶型	熔点，℃	密度 g/cm³	溶解度，g/100g 溶剂（温度℃）	
						水	其他
α-碘化铊（Ⅰ）	α TlI	[7790-30-9]	黄色，斜方	170℃相变	7.29	0.0006(20)	
β-碘化铊（Ⅰ）	β TlI		红色，立方	440	7.098	不溶	
氟化铊（Ⅰ）	TlF	[7789-27-7]	无色，立方	327	8.23	78.6(15)	醇类，HF
氟化铊（Ⅲ）	TlF_3	[7783-57-5]	橄榄绿，正交	550(分解)	8.36	不溶	
甲酸铊（Ⅰ）	HCOOTl	[992 98 3]	无色，针状	101	4.967	500(10)	甲醇
硫酸铊（Ⅰ）	Tl_2SO_4	[7446-18-6]	无色，棱柱状	632	6.77	4.87(20)，19.14(100)	
硫化铊（Ⅰ）	Tl_2S	[1314-97-2]	黑色，四方	448.5	8.46	0.02(20)	醇类
硫化铊（Ⅲ）	Tl_2S_3	[12039 17 7]	黑色，无定形	260(N_2 气氛)		不溶	热硫酸
氯化铊（Ⅰ）	TlCl	[7791 12 0]	无色，立方	430	7.004	0.32(20)，2.38(100)	
氯化铊（Ⅲ）	$TlCl_3$	[13453-32-2]	六方，片状	25		易溶	醇类，乙醚
氢氧化铊（Ⅰ）	TlOH	[12026-06-1]	淡黄色，针状	139(分解)	7.44	25.9(0)，52(40)	
碳酸铊（Ⅰ）	Tl_2CO_3	[29809-42-5]	无色，单斜	273	7.11	5.2(18)，27.2(100)	
溴化铊（Ⅰ）	TlBr	[7789-40-4]	黄色，立方	480	7.557	0.05(25)，0.25(68)	
溴化铊（Ⅲ）	$TlBr_3$	[13701-90-1]	黄色			溶解	醇类
α-硝酸铊（Ⅰ）	α-$TlNO_3$	[10102-45-1]	无色，立方	206		8(15)，594(104.5)	
β-硝酸铊（Ⅰ）	β $TlNO_3$		三斜	145 →α			
γ-硝酸铊（Ⅰ）	γ $TlNO_3$		斜方	75→β	5.556	3.91(0)，414(100)	
硝酸铊（Ⅲ）	$Tl(NO_3)_3$	[13746-98-0]	无色			分解	
乙酸铊（Ⅰ）	CH_3COOTl	[563 68 8]	白色，针状	131	3.765	易溶	醇类
氧化铊（Ⅰ）	Tl_2O	[1314 12-1]	黑色	300	9.52	分解	
氧化铊（Ⅲ）	Tl_2O_3	[1314-32-5]	棕黑色，六方	717	10.11	不溶	

制1%的粗铊制取Tl_2SO_4。

b. 以硫酸与氢氧化铊制备

$$2TlOH+H_2SO_4=Tl_2SO_4+2H_2O$$

将氢氧化铊(Ⅰ)溶于稀硫酸中，然后从水中再结晶制取硫酸铊(Ⅰ)。产品以酒精冲洗，在150～170℃下烘干。

(2) 用途 硫酸铊(Ⅰ)在20世纪前半期，曾是主要的杀鼠剂和杀虫剂。因其无色、无臭，极适于诱杀啮齿类动物，曾在农业上广为运用。70年代以后，出于环境保护方面的考虑，一些国家限制使用范围，甚至严禁使用。但直至目前，在一些国家仍作为农药使用[24]。

3.1.2. 硝酸铊(Ⅰ)

$TlNO_3$，分子量266.39，铊的又一重要化工产品。它常用作获取其他一价铊化合物的初始产品。

(1) 制取

a. 以硝酸与金属铊制备

$$Tl+HNO_3=TlNO_3+1/2H_2$$

将纯铊溶于稀硝酸中，溶完后，加热至110℃以蒸发过量HNO_3，然后重结晶数次即得硝酸铊(Ⅰ)。

b. 以硝酸与铊盐制备

$$Tl_2CO_3+2HNO_3=2TlNO_3+H_2O+CO_2$$

将碳酸铊(Ⅰ)溶于稀硝酸，然后蒸发、浓缩、重结晶即可制得。

(2) 用途 过去主要用作农药，现仍有一定需求。硝酸铊(Ⅰ)还可通过置换反应制取TlCl、TlBr、TlI、$TlIO_3$和Tl_2SO_4等。

3.1.3. 三氧化二铊

Tl_2O_3 [1314-32-5]，分子量456.76，可从硝酸铊(Ⅰ)通过下式制取。

$$2TlNO_3+6KOH+2Cl_2=Tl_2O_3+2KNO_3+4KCl+3H_2O$$

用此法制得的氧化铊(Ⅲ)含有结晶水，分子式可大致表达为$Tl_2O_3\cdot 1.5H_2O$，经进一步干燥、脱水，即可获得最终产品。Tl_2O_3和Tl_2O [1314-12-1]均可用于制备高温超导材料、玻璃半导体、低熔点玻璃或催化剂。

3.1.4. 氟化铊(Ⅰ)

TlF，分子量223.38，可通过下式制取。

$$Tl_2CO_3+2HF=2TlF+CO_2+H_2O$$

经过滤、蒸发至干，然后在铂坩埚中、氮气保护下熔融。掺氟化铊的玻璃可提高其折射率，通常用作红外光学元件(透镜、棱镜、光纤等)。掺氟化铊玻璃制成的高折射率、低色散的微型透镜，在日本的复印机制造业获得广泛应用[24]。

3.1.5. 溴化铊(Ⅰ)

TlBr，分子量284.29，可通过下式制取。

$$Tl_2SO_4+2HBr=2TlBr+H_2SO_4$$

溴化铊(Ⅰ)是黄绿色沉淀，可通过吸滤与母液分离。溴化铊(Ⅰ)及其他卤化铊(Ⅰ)都是红外光学材料的主要原料。

3.1.6. 碘化铊(Ⅰ)

TlI，分子量331.29，可通过下式制取。

$$Tl_2SO_4+2KI=2TlI+K_2SO_4$$

碘化铊(Ⅰ)是黄色沉淀，可通过吸滤与母液分离。碘化铊(Ⅰ)与溴化铊(Ⅰ)可单独用作红外光学元件，也可以同晶置换物(亦称之为混晶或固溶体)形式，如$TlBr_{0.46}I_{0.54}$ [76363-73-0]，用于红外技术。用作红外棱镜时，通常以区域熔炼法拉制成单晶[24]。

碘化铊(Ⅰ)还是γ射线闪烁仪中碘化钠晶体的添加剂，起激活中心作用。用作闪烁晶体的NaI(Tl)[25]通常用乔赫拉尔斯基法拉制单晶[24]。在核技术领域，除NaI(Tl)外，还有用CsI(Tl)闪烁晶体的，并可用于α射线的检测[26]。此外，还有关于用CsI(Tl)制成光电二极管，在＞1MeV条件下其性能优于光电倍增管的报道[27]。

$TlBr_{0.46}I_{0.54}$在红外光学材料中，常用其代号KRS-5命名[28]。KRS 5和KRS 6[29] ($TlBr_{0.3}Cl_{0.7}$ [52932-41-9])除了用作红外光学元件外，还是良好的红外光纤材料。以KRS-5作光纤芯层，以多晶KRS-6充当光纤包复层的红外光纤可用作大功率CO_2激光器的传输光纤[30]。CO_2激光器在外科手术、金属切割、焊接及金属表面改性方面已获得广泛应用。

TlCl，TlBr，TlI间以不同比例组成的一系列同晶置换物见表5、表6，构成了红外光学元件和红外光纤的一个广阔产品系列。这是一个相当活跃的研究领域。

3.1.7. 甲酸铊(Ⅰ)

HCOOTl，分子量249.40，可由铊与甲酸直接加热，将溶液在真空中蒸发、浓缩，即可析出甲酸铊(Ⅰ)，反应如下。

$$Tl+HCOOH=HCOOTl+1/2H_2$$

甲酸铊(Ⅰ)还可以令碳酸铊(Ⅰ)与甲酸作用而制得，反应如下。

$$Tl_2CO_3+2HCOOH=2HCOOTl+CO_2+H_2O$$

甲酸铊(Ⅰ)制成的放射性屏蔽窗吸收放射线的能力比通用的铅玻璃强100倍，而且在高能物理研究中可用作全吸收型计数器材料。

甲酸铊(Ⅰ)和丙二酸铊[2757-18-8]的1∶1饱和水溶液是优良的选矿药剂，通称之为克累西(Clerici)溶液[61971-47-9]，它在20℃时的密度高达4.324g/mL，因而在实验室范围内用作重选药剂。

表5　卤化铊及其部分同晶置换物

分　子　式	CAS登录号
$TlBr_{0.3}Cl_{0.7}$	[52932-41-9]
$TlBr_{0.52}Cl_{0.48}$	[127989-24-6]
$TlBr_{0.5}Cl_{0.5}$	[110602-78-3]
$TlBr_{0.7}Cl_{0.3}$	[121130-00-5]
$TlBr_{0.8}Cl_{0.2}$	[121129-99-5]
$TlBr_{0.9}Cl_{0.1}$	[112074-08-5]
$TlBrCl_2$	[111681-53-9]
$TlBr_{0.1}I_{0.9}$	[112874-58-5]
$TlBr_{0.23}I_{0.77}$	[117151-13-0]
$TlBr_{0.26}I_{0.74}$	[128009-83-6]
$TlBr_{0.2}I_{0.8}$	[112909-50-9]
$TlBr_{0.3}I_{0.7}$	[112874-57-4]
$TlBr_{0.4\sim0.45}I_{0.55\sim0.6}$	[126284-54-6]
$TlBr_{0.41}I_{0.59}$	[125432-01-1]
$TlBr_{0.42}I_{0.58}$	[124205-81-8]
$TlBr_{0.46}I_{0.54}$	[76373-73-0]
$TlBr_{0.47}I_{0.53}$	[117151-12-9]
$TlBr_{0.5}I_{0.5}$	[112873-57-1]
$TlBr_{0.6}I_{0.4}$	[112874-55-2]
$TlBr_{0.65}I_{0.35}$	[112790-50-5]
$TlBr_{0.7}I_{0.3}$	[112874-54-1]
$TlBr_{0.8}I_{0.2}$	[112874-53-0]
$TlBr_{0.9}I_{0.1}$	[112874-52-9]
$TlBr_{0.91}I_{0.09}$	[117151-11-8]
$TlBr_{0.99}I_{0.01}$	[117151-10-7]

注：CAS登录号均取自*CA*。

表6　卤化铊的光学性质[29~44]

分子式	折射率	透过波长，μm
TlCl	2.247	27
$TlBr_{0.3}Cl_{0.7}$	2.3367	0.5～30，35
TlBr	2.418	0.5～20，40
$TlBr_{0.46}I_{0.54}$	2.6241	0.5～40，45

3.2.　有机金属化合物

+1价铊和+3价铊均可生成稳定的有机金属化合物，这些化合物在有机合成中获得应用。环戊二烯铊(Ⅰ)[34822-90-7]及其与甲基、乙基或丁基生成的衍生物是+1价铊有机金属化合物的代表。+3价有机铊的衍生物有R_3Tl、R_2TlX和$RTlX_2$，其中三烷基衍生物最活泼、二烷基衍生物活性较差、一烷基化合物不稳定。这些+3价有机铊起助催化作用时，在有机反应中是重要中间产物。

3.3.　放射性化合物

已知的放射性同位素有33个，见表7[45]。半衰期超过10min的就有16个，半衰期1h以上的有11个。半衰期最长的是^{204}Tl，原子量为203.973868，半衰期达3.773a。^{204}Tl是β辐射源，有商品出售。出售形式为溶

表7　已知Tl的放射性同位素一览[45]

核素符号	半衰期	CAS登录号
^{179}Tl		[51634-22-1]
^{181}Tl		[51634-24-3]
^{186}Tl	45s	[51634-29-8]
^{187}Tl		[51634-30-1]
^{188}Tl	1.4min	[29726-15-6]
^{189}Tl	1.4min	[37410-88-1]
^{190}Tl	3.3min	[25731-75-3]
^{191}Tl	5.2min	[32148-21-3]
^{192}Tl	10.5min	[18235-45-5]
^{193}Tl	23min	[32148-22-4]
^{194}Tl	35.1min	[18235-46-6]
^{195}Tl	1.16h	[26683-69-2]
^{196}Tl	1.84h	
^{197}Tl	2.84h	[14107-52-9]
^{198}Tl	5.3h	[15743-50-7]
^{199}Tl	7.42h	[15064-66-1]
^{200}Tl	26.1h	[15720-55-5]
^{201}Tl	73h	[15064-65-0]
^{202}Tl	12d	[15720-57-7]
^{204}Tl	3.78a	[13968-51-9]
^{205}Tl	4.2min	[15035-09-3]
^{207}Tl	4.79min	[14133-67-6]
^{208}Tl	3.1min	[14913-50-9]
^{209}Tl	2.2min	[15690-73-0]
^{210}Tl	1.32min	[13966-01-3]
^{211}Tl		[36849-35-1]
^{212}Tl		[51634-31-2]
^{213}Tl		[51634-32-3]
^{214}Tl		[51634-33-4]
^{215}Tl		[51634-34-5]
^{216}Tl		[51634-35-6]
^{217}Tl		[51634-36-7]
^{218}Tl		[51634-37-8]

注：凡无半衰期数据的核素，均取自*CA*。

于 0.1mol/L H_2SO_4 中的 Tl_2SO_4 或包于银箔中的 Tl_2CrO_4。^{201}Tl 在医学中有重要应用；$^{201}TlCl$ 在心肌灌注闪烁照相中是一种无创伤的、相当理想的制剂，通常用于缺血诊断[46]。

4. 规格、标准及分析方法

4.1. 规格及质量标准

中国产铊的规格、牌号列于表8。

表8 中国产铊规格标准及产品牌号

产品	牌号	化学成分，%		规格	标准
		主成分	杂质		
铊	Tl-1	Tl≥99.99	Pb、Zn、Cu、Fe、Cd、Al、Si、Hg	200～700g锭	GB1478—79
高纯铊	Tl-05	Tl≥99.999	ΣMe≤0.001		

注：Me为金属杂质。

在美国，80%的铊以金属形式交易，其规格有：6.5 oz圆棒（约合184g）、1 lb的锭（约合453.6g）和34 lb锭（约合15.4kg）[47]，德国铊金属均以圆棒形状出售，规格为 ϕ15mm×150mm，280g[48]。

表9中列出了国际上有代表性的铊制品的分析检测标准。其中WG系列的铊化合物是高纯试剂级产品，中国市场销售的铊试剂及其有关数据列入表10。

文献[49]中提到用于脱氧剂、焰火着色剂、抗爆震剂以及农药等方面的铊制剂，大体都是一些工业级产品。至于用作红外棱镜或闪烁晶体用的TlI、用于红外光纤的TlBr则应另有特定规格要求。

4.2. 分析方法

(1) 定性分析[50-51] 将碘化钾加入被测溶液，如生成黄色碘化铊（Ⅰ）沉淀，即可判断有铊存在。汞、银、铅也可生成不溶性碘盐，但碘化银和碘化铅与硫代硫酸钠生成可溶性络合物。此外，TlI的荧光检测也很灵敏；在荧光显微镜下，以254～314nm紫外线照射，一滴溶液中含有的0.01μg的铊时即可检出。

溶于盐酸或氢溴酸中的+3价铊，可与罗丹明B反应，产物用汽油提取，可得到红紫色提取液，在紫外线照射下显示橙色荧光，灵敏度达0.5μg。

(2) 定量分析 可用重量法、容量法及各种仪器分析方法（如比色法、极谱法和光谱法等）。

a. 重量法 +1价铊盐溶液，加入铬酸钾和氨水，在80℃产生沉淀；沉淀用50%乙醇清洗后，在低于745℃灼

表9 铊及其化合物的质量标准和产品牌号

牌号	含Tl，%	杂质，≤10^{-4}%											
		Pb	Zn	Cu	Fe	Cd	In	Al	Si	Ag	Hg	Sn	Bi	杂质总量
中-Tl-1	99.99	30	10	10	10	10	50	10	10		20			100
中Tl-2	99.9	300	100	100	100	300					200			1000
中Tl-3	99													10000
WG-1	99.999	3		2		2						2		
WG-2	99.99	80	10	10		10				1		5	2	
WG-TlCl		3		2								2		
WG-Tl_2CO_3		3	1	1	1	3								
WG-Tl_2O_3		5	2	1	2	2								

表10 中国铊试剂规格一览[48]

品名	包装规格 g	纯度①	G.W.②	T.W.③	品名	包装规格 g	纯度①	G.W.②	T.W.③
铊	25	99%	61002	81030	碘化铊（Ⅰ）	10	CP，SP	61023	81030
乙酸铊（Ⅰ）	25	AR	61094	82019	碘化铊（Ⅲ）	5	AR	61023	81030
溴化铊（Ⅰ）	25	CP	61023	81030	丙二酸铊（Ⅰ）	10	CP	61095	82019
碳酸铊（Ⅰ）	5，10	CP，SP	61023	81030	硝酸铊（Ⅰ）	5，25	AR，CP，SP	61023	23023
氯化铊（Ⅰ）	10，25	AR，SP	61023	81030	氧化铊（Ⅲ）	1，10	CP，SP	61023	81030
氯化铊（Ⅲ）	10	AR	61023	81030	硫酸铊（Ⅰ）	5，25	AR，CP，SP	61023	81030
甲酸铊（Ⅰ）	25	CP	61095	82019					

① AR：分析试剂级，CP：化学纯，SP：光谱纯。

② 国家标准危险品货物品名表编号（GB 12268—90）。

③ 现行铁路危险品运输规则编号（1972年试行）。

烧，称量形式为 Tl_2CrO_4，重量测定换算因数：Tl = 0.7789。如果被测物为+3价化合物，则可用 SO_2 预先将其还原成+1价铊，然后再用上述方法测定。

b. 滴定法　用碘将+3价铊还原，多余的碘用硫代硫酸钠滴定。

c. 仪器分析法　分光光度法、胶束增溶光度法、原子吸收光谱法、催化极谱法、溶出伏安法、离子选择电极法等仪器分析方法均很适用。

5. 毒性与防护

5.1. 生理效应及中毒症状

铊不是人体生长必需元素，在正常情况下，人体组织中不含铊。在大气、饮水被污染的情况下，铊可通过皮肤、呼吸道、口腔和胃肠粘膜被人体吸收。急性铊中毒病例，大多属于误服铊制剂、自杀或他杀[52]，从事与铊密切接触的工作人员，很少有急性铊中毒者。铊一旦进入人体，则会在人体组织中积累，虽可通过粪便或尿液排出，但排泄速度甚慢。有研究表明，人体在吸入铊后，经 35 天仍可在粪便中检出铊；而尿检在 3 个月后仍呈阳性。据专家认为，尿铊水平达到 300mg/L 时，即可考虑为铊中毒[53]。

铊中毒可引起呼吸系统、消化系统疾患，最终导致神经系统损害，无论是急性铊中毒或慢性铊中毒所引起的病征大体类似，主要表现为恶心、呕吐、厌食、腹痛、胸痛、下肢关节痛和神经受损症状，如焦虑、易怒等。铊中毒还会造成脱发、孕妇早产、胎儿畸型等后果。铊还被怀疑有致癌作用[54]。

有关铊的致死剂量，说法不尽一致。B. C. Hui 认为，成年人的致死剂量为 1g 铊，而 10mg/kg 体重的剂量对儿童足以致死，K. Wade 引用的数据是：硫酸铊对人的致死剂量为 1.75g；周令治认为，成人最小致死量为 12mg/kg。显然，1g 左右的铊摄入足以造成生命危险。

严重中毒足以导致死亡，最快者 3 天，但多发生在 8~10天以后，10~12 天后比较常见。

5.2. 安全防护及环保

铊及其化合物均属剧毒，一1价铊的可溶性化合物（如硫酸亚铊、硝酸亚铊、乙酸亚铊等）及铊金属的蒸气最为危险。凡接触上述物质的作业人员，必须严格遵守安全操作规程。基本要求包括：a. 要在有强排风的环境中进行操作；b. 工作时，要戴口罩、橡皮手套及保护镜，切实保护身体任何部位不得直接与铊蒸气或铊溶液接触；c. 在工作区要穿工作服，工作完毕要脱去工作服，并认真沐浴；d. 在工作区禁止吸烟、进食或饮水。

在严禁或限制铊盐在农业中的应用以后，日常生活中发生铊中毒的事例已属罕见。接触史作为诊断铊中毒的依据也已不是必需条件。接触铊及铊化合物的从业人员，只要严格遵守操作规程，绝无急性铊中毒的可能。为了尽量减轻铊中毒的危害，一些国家对有毒作业区的大气及排放的废水含铊标准作了规定。如美国政府推荐在在工作场所的大气中的最高含铊量不得超过 0.1mg/m³（适用于 8h 工作制，40h 工作周的加权平均值），详见表 11。

表 11　工作场所空气中铊容许量，mg/m³

国　别	Tl	TlBr	TlI
美　国	0.1		
前苏联	0.01	0.01	0.01
建　议	0.001	0.01	0.01

美国规定，工业废水中铊的含量不得超过 10mg/L。

由于铊的需求有限，富含铊的有色冶炼烟尘及黄铁矿制酸产生的酸泥仅部分获得应用，大部分都处于堆放状态。因此，存放好这些含有铊元素的副产物，对环境保护至关重要。防止雨水的淋洗和渗浸作用，对保护有关地区的地下水资源有一定意义，应加强环保监测。

5.3. 急救处置

铊中毒的急救在原则上遵循两个方针：解毒和排毒。

5.3.1. 解　毒

（1）口服双硫腙，剂量 20mg/kg，每天分 2 次服，5 天一疗程，同时每天补充 100ml 葡萄糖。双硫腙是络合剂，可与铊形成无毒络合物。但此法有较大副作用，易引起糖尿病、甲状腺肿大及眼损害等。

（2）口服普鲁士蓝，剂量 250mg/kg，每天分 4 次服。服时可溶于 50ml 15%的甘露醇中。普鲁士蓝起离子交换剂作用，铊离子半径比钾大，可与普鲁士蓝中的钾进行交换，从而达到解毒目的。

（3）BAL（British Anti-Lewisite），学名 2,3-二巯基丙醇（$CH_2SHCHSHCH_2OH$），肌肉注射或静脉注射。这是一种对金属中毒有效的解毒剂[55]。

5.3.2. 排　毒

加强排尿，通过血液灌流（hemoperfusion）和血液透析（hemodialysis）可以将 40%摄入的铊排出体外。

中国北京协和大学、北京市劳动卫生职业病防治研究所和海军总医院处置严重铊中毒使用了普鲁士蓝洗胃、血液透析和肌肉注射 BAL，不但挽救了患者的生命[56]，而且使患者从昏迷中清醒过来。高压氧的使用，有助于治疗中枢神经的严重损伤，使患者逐渐恢复了神智[57]。

6. 包装与贮运

铊及其化合物均被列为剧毒品或化学危险物品，因此在包装和贮运操作中有严格规定[48]。

6.1. 包 装

根据GB1478—79，铊金属锭为200～700g的小锭，浸泡于盛有甘油的塑料瓶中。甘油是为了防止暴露在空气中，塑料瓶取其不易破裂，外加木箱包装是进一步保护，免于偶然撞击，造成破损。美国、德国的铊金属也是不超过1kg的小锭。

所以采用小包装，目的是防止偶然散落，造成大范围污染。对于易溶的铊化合物，包装规格小更是一个原则。如表10的铊试剂，最大包装也不过25g。有时铊及其化合物还被归属于精细化学品，也是取其包装规格小、用量不大的特点[58]。

6.2. 贮 运[59]

铊及铊制剂应存放于阴凉、干燥的仓库内；要远离热源；与食品添加剂和酸、碱应分仓间存放；要轻装、轻卸、保持包装完整。发生火灾时，救火人员应戴防毒面具。操作人员应注意个人防护。

为了保证国际间的安全运输，联合国对危险品分为9类，剧毒品归属第6类危险品，为此并设计了专门标戳。为了克服语言、文字障碍，标戳上有明显易懂的图形标志。此标戳已于1975年1月1日起生效[60]。剧毒标志见图2。

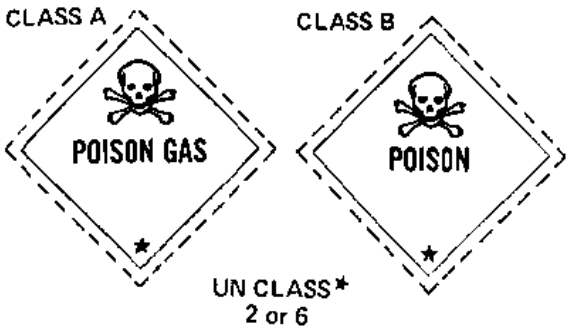


图2 联合国设计的剧毒品标志

此外，标戳上应有文字说明。危险品：吸入性剧毒、口服剧毒、吸收剧毒。危险！吸入致命、口服或皮肤接触有危险。切勿吸入（粉尘、蒸气、雾剂、气体），防止与眼睛-皮肤、衣服接触，保持容器完整无损。在通风良好状态下操作。操作完毕，彻底沐浴，……。文字可用国际通行文字或本国文字。

在N. I. Sax的著作中[60]，对灾难性条件（如水灾、火灾、地震……）下，剧毒物品的贮运作了阐述[61]。剧毒物品应存放于阴凉、干燥、通风良好、避免日晒、远离火源，并应定期进行检查。

剧毒品在运输前应检查包装是否完好无损，包装破损者不予运输。必要时派专人押车。运过毒品的车船，用毕必须彻底清洗，否则不得运输其他物品。卸货时，船边应挂安全网加帆布，防止货物落水、污染水源。装卸时轻拿轻放，不得肩扛、背负、摔碰、翻滚，严防包装容器破损。装卸机械工具应按规定适当降低负载[62]。

7. 经济概况

7.1. 供 应

铊于1861年被发现，但直到1925年才开始生产，主要用于灭鼠和杀虫。1955年全世界铊的年产量就已达到20t/a，其后各年度全世界产量均徘徊于12～16t之间。全世界铊的远景储量估计为700kt，资源无匮乏之虑。全世界铊的生产能力估计为20t/a左右，可充分满足供应，大量含铊废渣长期存放，处于待加工状态。

铊在冶金企业不是主导产品，基本是以销定产，生产情况很不稳定，因而价格时有波动。国际上铊的生产厂家有：德国Duisburger Kupferhütte、美国American Smelting & Refining Co.（已于1981年停止生产）、比利时SGM Hobbokon、日本日本矿业、住友金属矿山和三井金属矿业[49]。中国株洲冶炼厂、水口山矿务局和胡芦岛锌厂也有铊的生产。此外，美国Cooper Chemical，Alfa Product和Thiokol Corp.还有铊化合物出售。日本、英国[63]和加拿大[64]也有铊可供出口。

7.2. 价格与关税

铊的世界市场价格历年时有波动，统计数据见表12。

表12 铊在各期间的价格

期 间	价格，美元/kg
1954～1957	27.5
1958～1981	16.5
1982	77.1～99.1
1983	48.1～99.1
1984	77.2～99.1
1985	77.1～44.1
1986	44.1
1987	66.1～24.2
1988	44.1～121
1989	110～170
1990	180～170
1991	190

必须指出，表12中的数据得自不同来源，因而其含义不尽相同。例如，同一年代价格的浮动范围，反映的不

是价格本身的浮动，而是铊纯度不同带来的价格变化，其中最高价反映了当年 4N Tl 的价格水平，表 13 中美国 4N Tl 的价格变动可资证明[63]。

表 13　美国 4N Tl 近年价格，美元/kg

年　代	1988	1989	1990	1991	1992
价　格	121	170	180	190	230

据 R. J. Bascle 解释[47]，从 1958 至 1981 年间，铊价一直稳定在 16.5 美元/kg，仅仅是由于铊产品的销售额不大，因而厂家不屑于调整价格。从 1982 年始，铊价虽时有波动，但总的是一个上涨趋势。这一趋势既反映了美国从 1982 年开始成为铊进口国，也反映了世界市场总的对铊的需求在不断增长。中国铊价格见表 14。

美国、日本对铊制品的进口税列于表 15。

表 14　中国铊金属出厂价格

产　品	成分，Tl%≥	价格，元/kg
铊，Tl-2	99.9%	450
铊，Tl-1	99.99%	550
高纯铊，Tl-05	99.999%	3500

表 15　美国、日本铊进口税一览[63,49]

国别	税项	税号	税率，%
美国	粗铊 废渣 废屑	8112.91.6000	最惠国 5.5（1993.1.1 生效） 非最惠国 25（1993.1.1 生效）
日本	铊金属矿	26.01.829	0（1988.3.31 前）
	铊金属	81.04.238	4.1（1988.3.31 前）
	铊化合物等	81.04.390	5.2（1988.3.31 前）

7.3.　市场需求与展望

全世界对铊的需求量在 10～12t 左右，其中美国每年消耗 1t 左右[53]，日本 3t 左右[49]，前苏联是铊的重要生产国也是铊的重要消费国（从其科技文献判断），但缺乏统计数字。日本铊的生产能力自给有余，还有少量出口；而美国从 1982 年起不再生产铊，成为主要进口国[63]。中国每年产铊不多，主要供出口。

铊的消费领域，各国不尽相同。美国从 70 年代开始，基本停止了农业方面的应用。据最新统计，美国 50% 的铊用于铊基超导材料，其余 50% 为电子、合金、玻璃及医药[63]。日本直至 80 年代后期，仍有 10% 强的铊消费于农药领域，30% 左右用于红外光学棱镜，其余为电子、仪表、红外光纤及合金等[49]。

铊的消费，总的趋势是向高科技转移。在目前那些仍无替代品可资选用的领域，铊还是大有可为的。如果某项高科技出现新的突破，如超导材料大范围实用化、大功率 CO_2 激光器在机械与医学领域广泛采用，则铊的需求出现增长是不无可能的。

参考文献

[1] Creokes, W., *Chem. News*, **3**(193), 303(1861).

[2] Weeks, M. E., Leicester, H. M., "Discovery of the Elements", 7th. ed., p. 607, J. Chem. Education, Easton, Pa., 1968.

[3] 《辞海》，1979 年版，缩印本，1710 页，上海辞书出版社，上海，1979 年。

[4] Adler, P. N., Margolin, H., *Trans. AIME*, **230**, 1048 (1964).

[5] 戴安邦等编著，《无机化学教程》，第二版，581 页，人民教育出版社，北京，1972 年。

[6] 工业レアメタル，№93，新市场编，广告页，1988.

[7] 《中国大百科全书·矿冶卷》，598 页，中国大百科全书出版社，北京，1984 年。

[8] JP 90—86061(1990), Kameoka, S. et al. (Sanyo Electric Co., Ltd.); *CA*, **113**, P82176a(1990).

[9] JP 88—115794(1988), Degawa, T. (Mitsui Engineering and Shipbuilding Co., Ltd); *CA*, **110**, P83243v (1989).

[10] JP 87—40647(1987), Utsunomiya, H. et al. (TDK Corporation); *CA*, **107**, P68285e(1987).

[11] JP 86—156671(1986), Fujishima, S. (Tanaka Nobel Metal Industrial Co., Ltd.,); *CA*, **106**, P22005q (1987).

[12] JP 88—96297(1988), Matsuzawa, H. et al. (Yoshizawa Kiko Tobu Co., Ltd.); *CA*, **109**, P158717t(1988).

[13] Sharaf, K. A., *Appl. Phys. A.*, **A53**(3), 218(1991).

[14] GB 2184112(1987), Nishii, J. et al. (Nippon Sheet Glass CO., Ltd.); *CA*, **108**, P65808n(1988).

[15] Sleight, A. W., *Science*, **242**, 1519(1988).

[16] Kroeger, D. M. et al., *Appl Phys. Lett.*, **64**(1), 106 (1994).

[17] Hilbert, C. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **64**(18), 2442 (1994).

[18] JP 86—270300(1986), Sakata, M. et al. (Stanley Electric Co., Ltd.); *CA*, **106**, P 187024h(1987).

[19] Бестаев, М. В. и др., Физ. Тверд. тела, **28**(9), 2865 (1986).

[20] Yang, Yongfeng et al., *Can. J. Phys.*, **65**(8), 999 (1987).

[21] JP 87—176991(1987), Inuzuka, T. et al. (Toshiba Corp.); *CA*, **107**, P 247350u(1987).

[22] Султонов, С. и др., Изв. АНСССР, Неорг. Матер., **27**(4), 859(1991).

[23] 中国化学会，《无机化学命名原则》(1980)，8 页，科学出版社，北京，1982 年。

[24] 工业レアメタル，№84，新市场编，p. 147，1984.

[25] "Encyclopedia of X-rays and Gamma Rays", Clark, G. L. (ed.), 1st ed., p. 980, Reirhold Publishing Corporation, U. S. A., 1963.

[26] Бондаренко, О. А. и др. Измер. техн., (7), 48(1986).

[27] Grassmann, H. et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **A234**(1), 122(1985).

[28] 张煦主编,《光纤通信技术词典》,23页,上海交通大学出版社,上海,1990年。

[29] 《功能材料及其应用手册》,542页,机械工业出版社,北京,1991年。

[30] Kimura, M. et al., "proc. of SPIE", p. 85, "Infrared Materials and Fibers Ⅳ1986", Los Angels, 1986.

[31] Heaney, J. B. et al., "Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 1991", No. 1485 (Reflective Refractive Opt. Mater. Earth Space Appl.), p. 140, 1991.

[32] 王风云等,中国激光,**15**(12),734(1988)。

[33] Berisevich, N. A. et al., "Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 1991", №1500(Innovative Opt. Phase Conjugate Opt.), p. 122, 1991.

[34] Чупраков, В. Ф. и др., неорг. Матер., **27** (9), 1923 (1991).

[35] Hou, Y. et al., *Cryst. Res. Technol.*, **26** (3), 297 (1991).

[36] 侯印春等,硅酸盐学报,**17**(2),136(1989)。

[37] Saito, M. et al., *J. Lightwave Technol.*, **6** (2), 233 (1988).

[38] JP87－05204 (1987), Ikedo, T. et al. (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd); *CA*, **107**, 82773u(1987).

[39] JP 88－311303(1988), I kedo, T. et al. (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd); *CA*, **111**, 27667v(1989).

[40] JP 88－311304(1988), An do, H. et al. (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.); *CA*, **111**, 27666u (1989).

[41] Козлов, К. В. и др., Квант. Электроника, **16** (4), 744 (1989).

[42] JP 86－145876(1986), Miyake, Y. et al. (Mitsubishi Electric Corp.); *CA*, **106**, 25551a(1987).

[43] Yang, P. W. et al., *Appl. Spectros Copy*, **40**(8), 1240 (1986).

[44] Roberts, M. et al., "Proc. SPIE-Int. Soc Opt. Eng., 1989", №1013 (Opt. Des. Methods, Appl., Large Opt.) p. 84, 1989.

[45] 《核素常用数据表》,423～430页,原子能出版社,北京,1977年。

[46] 《中国大百科全书·现代医学Ⅱ》,1590页,中国大百科全书出版社,北京,1993年。

[47] Bascle, R. J., "Mineral Fact and Problems", p. 931, Bureau of Mines, United States Department of the Interior, Washington, DC., 1980.

[48] 《化学试剂目录手册》,675～676页,北京工业大学出版社,北京,1993年。

[49] 工业レアメタル,№92,新素材编,p. 193, 1987.

[50] Furman, N. H. et al., "Standards Methods of Chemical Analysis", vol. 1, The Elements, 6th ed., p. 1051, D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, N. J. 1962.

[51] Kolthoff, I. M. et al., "Treatise on Analytical Chemistry", part Ⅱ, vol. 2, p. 30, Interscience, New York, 1962.

[52] 後藤稠等编,中国医科大学卫生系等译,《工业中毒便览·上册》,增补版,209～214页,人民卫生出版社,北京,1983年。

[53] 国际劳工局编,劳动人事部劳动保护科学研究所等译,《劳动保护百科全书·下册》,1797页,科学技术文献出版社,北京,1986年。

[54] Lide, D. R. (ed.), "Handbook of Chem. and Phys.", 71st ed., pp. 4～33, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, Boston, 1990～1991.

[55] 《中国大百科全书·现代医学Ⅰ》,655页,中国大百科全书出版社,北京,1993年。

[56] 中国青年报,5,(北京)(1995.6.22.)。

[57] 中国青年报,6,(北京)(1996.2.8.)。

[58] 樊能廷等主编,《英汉精细化学品辞典》,1175页,北京理工大学出版社,北京,1994年。

[59] 《化学危险物品手册》,1011～1016页,上海科学技术出版社,上海,1983年。

[60] Sax, N. I., "Dangerous Properties of Industrial Materials", 4th ed., p. 336, Van Nostrand Reinhold Company, New York, Cincinnati, Toronto, London, Melbourne, 1975.

[61] 同[60], p. 262.

[62] 同[59], 773页。

[63] "Mineral Commodity Summaries 1993", p. 178, Bureau of Mines, United States Department of the Interior, 1993.

[64] "Mining Annual Review-1995", p. 63, 1995.

基本参考文献

1. 周令治编著,《稀散金属冶金》,冶金工业出版社,北京,1988年。
2. 周令治、邹家炎编著,《稀散金属手册》,中南工业大学出版社,长沙,1993年。
3. Wade, K., Banister, A. J., "The Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium", Reprinted, With Corrections, from comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig, 1975.
4. 《中国有色金属产品品种质量调查与研究》,科学出版社,北京,1995年。
5. 《中国有色金属产品目录》,下册,中国科学技术出版社,北京,1988年。

taiyangneng

太阳能 Solar Energy

朱亚杰 石油大学（北京）（统稿）
陆维德 北京市太阳能研究所（1.，3.1.，3.4.，3.5.，3.8.）
王炳忠 中国气象科学研究院（2.）
李申生 首都师范大学物理系（3.2.，3.6.，3.7.）
赵玉文 北京市太阳能研究所（3.3.，4.4.）
林安中 北京有色金属研究总院（4.1.，4.2.，4.3.）
王斯成 电子工业部6所（4.5.）
施鹏飞 水电规划设计院（5.）
肖绪瑞 中国科学院感光化学研究所（6.）
梁贤光 中国科学院广州能源研究所（7.，7.3.）
张焕芬 中国科学院广州能源研究所（7.1.，7.2.，7.4.，7.6.）
陈恩谧 中国科学院广州能源研究所（7.5.）

1. 综述 …… 414
2. 太阳能和太阳能资源 …… 415
2.1. 太阳能的源泉 …… 415
2.2. 太阳辐射 …… 415
2.2.1. 太阳辐射光谱 …… 415
2.2.2. 太阳辐射能的常用单位 …… 415
2.2.3. 太阳辐射的分类 …… 416
2.2.4. 太阳辐射测量仪器 …… 416
2.2.5. 太阳辐射测量标准 …… 416
2.2.6. 太阳常数 …… 417
2.3. 太阳能的特点和弱点 …… 417
2.4. 太阳能资源 …… 417
3. 太阳能热利用 …… 419
3.1. 太阳集热器 …… 419
3.1.1. 平板型集热器 …… 419
3.1.2. 真空管集热器 …… 420
3.1.3. 空气集热器 …… 421
3.1.4. 聚焦型集热器 …… 422
3.2. 太阳能热贮存 …… 423
3.2.1. 概述 …… 423
3.2.2. 显热贮存 …… 423
3.2.3. 潜热贮存 …… 425
3.2.4. 太阳能的可逆化学反应热贮存 …… 427
3.3. 太阳能光学材料 …… 428
3.3.1. 选择性吸收材料 …… 428
3.3.2. 透明红外反射器（热镜） …… 429
3.3.3. 反光材料 …… 429
3.3.4. 减反射涂层 …… 429
3.3.5. 透明对流抑制材料 …… 430
3.3.6. 辐射致冷材料 …… 430
3.3.7. 变色材料 …… 430
3.4. 太阳热水 …… 431
3.4.1. 概述 …… 431
3.4.2. 阳晒式热水器 …… 431
3.4.3. 循环式热水器和热水系统 …… 431
3.4.4. 直流式热水系统 …… 432
3.4.5. 全年使用的太阳热水器 …… 432
3.5. 太阳能采暖 …… 433
3.5.1. 主动式太阳能采暖系统 …… 433
3.5.2. 被动太阳采暖 …… 435
3.6. 太阳能致冷和空调 …… 436
3.6.1. 概述 …… 436
3.6.2. 机械式太阳能致冷空调系统 …… 436
3.6.3. 吸收式太阳能致冷空调系统 …… 437
3.6.4. 去湿式太阳能致冷空调系统 …… 438
3.6.5. 热泵式太阳能致冷空调系统 …… 439
3.7. 太阳池 …… 440
3.7.1. 概述 …… 440

3.7.2. 太阳池的结构…… 440
3.7.3. 太阳池的光学性质…… 441
3.7.4. 太阳池的热稳定性…… 441
3.7.5. 太阳池的温度分布及其贮热能力…… 442
3.8. 太阳热发电…… 442
3.8.1. 概述…… 442
3.8.2. 分散式槽形抛物面镜太阳热发电站…… 443
3.8.3. 塔式中央接收器式太阳热发电站…… 443
4. 太阳电池…… 444
4.1. 概述…… 444
4.2. 晶体硅太阳电池…… 445
4.3. 非晶硅太阳电池…… 446
4.4. 化合物半导体太阳电池…… 447
4.4.1. Ⅲ-Ⅴ族化合物电池…… 447
4.4.2. Ⅱ-Ⅵ族化合物电池…… 448
4.4.3. Ⅰ-Ⅲ-Ⅵ族化合物电池…… 449
4.5. 聚光太阳电池…… 449
4.6. 光伏发电系统…… 449
4.6.1. 组成…… 450
4.6.2. 运行方式…… 450
4.6.3. 发展前景…… 451
5. 风能利用…… 451
5.1. 概述…… 451
5.1.1. 历史…… 451
5.1.2. 特点…… 451
5.1.3. 方式…… 451
5.1.4. 目前的发展水平…… 452
5.2. 风及风能…… 452
5.2.1. 风速、风向及其测量和统计…… 452
5.2.2. 风速的周期性变化…… 452
5.2.3. 风速随高度的变化…… 455
5.2.4. 地形对风能分布的影响…… 455
5.2.5. 可利用风能的计算…… 455
5.3. 风力机…… 455
5.3.1. 基本理论…… 455
5.3.2. 基本结构…… 456
5.3.3. 分类…… 456
5.4. 风力发电…… 458
5.4.1. 独立运行的风力发电系统…… 458
5.4.2. 与柴油发电机或太阳电池联合运行的风力发电系统…… 458
5.4.3. 并网风力发电机组…… 459
5.4.4. 风力发电场…… 460
5.5. 风力提水…… 460
5.5.1. 风力机-往复式水泵提水机组…… 460
5.5.2. 风力机-旋转式水泵提水机组…… 460
5.6. 储能系统…… 461
6. 光化学转换和储存…… 461
6.1. 光电化学…… 461
6.1.1. 光能转换为电能的光电化学电池…… 461
6.1.2. 光能转换为化学能的光电化学电池…… 463
6.1.3. 可充放电的光电化学储能电池…… 463
6.2. 光催化…… 464
6.2.1. 均相光催化…… 464
6.2.2. 异相光催化…… 466
7. 海洋能…… 466
7.1. 潮汐能…… 466
7.2. 潮流能…… 468
7.3. 波浪能…… 468
7.3.1. 波浪能转换…… 468
7.3.2. 波浪能聚集…… 469
7.3.3. 波浪能发电…… 469
7.3.4. 波浪能提铀…… 470
7.3.5. 波浪能产热…… 470
7.3.6. 波浪能淡化海水…… 470
7.3.7. 波浪动力船…… 470
7.3.8. 波浪泵…… 470
7.4. 海流能…… 470
7.5. 海洋热能转换…… 471
7.6. 海洋浓度差能…… 472
参考文献…… 473
基本参考文献…… 480

1. 综　述[1~6]

太阳能是指由太阳以电磁波或粒子形式发射出来的为地球表面收到的辐射能。

太阳能是已知的最原始的能源，它无污染，可再生而且资源巨大、丰富，几乎所有的各种能源都直接或间接来自太阳能。

到达地球表面上(大气层上界)的太阳辐射总功率为1.7×10^{17}W，超过人类总耗功率的27000多倍。到达地球外层空间的太阳能的30%被反射回宇宙空间，47%被大气层和地球表面吸收，温度升高，然后又以长波辐射形式返回宇宙空间。约有23%的太阳能转换为风，水波的原动力，其中部分能量以热能的形式贮存在海水中，构成海洋热能。

自古以来，人类早已有利用太阳能的实践，摊晒农作物及果实是典型的最原始的利用方式。早在公元前古希

腊时代，就出现了太阳能建筑，利用风车磨粉、提水的记载。公元 17 世纪在欧洲、美国相继出现了聚光式太阳能热动力机。19 世纪末在美国加利福尼亚州形成了太阳热水器产业和一定规模的推广量。然而，由于该时期内石油大量开采，油价低，太阳能利用的成本效益不能与常规能源竞争，未能进入商用规模。

随着世界人口不断增长，社会经济的发展，能源供需矛盾日趋尖锐，贮量有限的化石能源和日益严峻的地球生态环境问题，迫使人们发展清洁、持久的能源利用技术，促使能源结构的过渡以实现社会的持续发展。当今太阳能利用被赋予重要的战略地位。

太阳能利用技术分为直接利用(狭义的)和间接利用(广义的)。直接利用中又有光热转换、光-电转换和光-化学能转换等领域。间接利用有风能利用，海洋能利用等。

当代的太阳能利用技术是以新材料、新工艺、计算机和电子技术应用的基础上发展起来的，以提高器件和系统的能量转换效率和降低制造成本，为进入商用规模作为发展目标。到 20 世纪 90 年代，世界上已有 400MW 的太阳热发电站，其中 354MW 在美国已并网商业运行；有约 2 万多台风力发电机并网运行，最大单机功率达 550kW，总发电功率达 3000MW 以上；有 70MW 的太阳电池作示范性供电。太阳能低温热利用已在建筑节能方面起积极作用；美国已建了 20 万栋被动太阳采暖的住宅，1.5 万座太阳能商用建筑。中国的太阳热水器 1993 年产量 $60\times10^4m^2$，到 1993 年累计总安装使用量 $250\times10^4m^2$。在潮汐能、波浪能发电，均处于试验研究阶段，光化学处于基础研究阶段。

2. 太阳能和太阳能资源

2.1. 太阳能的源泉

太阳是距地球最近的一颗恒星。它是一个炽热的球体，直径约 139×10^4km，是地球直径的 109 倍。体积为 $1.42\times10^{27}m^3$，是地球的 130 万倍。质量约 $1.982\times10^{27}t$，比地球大 33 万倍，而它的密度仅是地球的 1/4。

太阳不停地向四周空间放射出巨大的能量，其总量平均即达 $3.865\times10^{26}J/s$，相当于烧掉 $1.3\times10^{16}t$ 标准煤/s所放出的热量（1t 标准煤＝29.27GJ)。而地球所接收到的能量仅是上述值的 22 亿分之一，尽管如此，也有 $1.765\times10^{17}J/s$ 之多，约折合标准煤 6Mt。这是何等巨大的能量！

根据爱因斯坦相对论，1g 质量可转化为 $9\times10^{13}J$ 的能量。当然，质量转变为能量是有条件的，即要通过热核反应。在太阳的中心部位，温度有 15M℃，压力比地球大气压力高 400×10^9 倍，在这样的高温、高压条件下，热核反应可以顺利地进行。以太阳自身的质量条件，照这样消耗下去，还可维持数十亿年。

2.2. 太阳辐射

2.2.1. 太阳辐射光谱

电磁波按其波长范围是个十分大“家族”，从 $10^{-10}\mu m$ 的宇宙射线到长达数千 km 的交流电，构成一个完整的电磁波系列——电磁波谱。太阳辐射光谱的波长范围，在大气界外为 0.01～1000μm。通常又细分为几个波段。波长小于 0.4μm 的称为紫外波段，它又可细分为近紫外（0.4～0.3μm)、远紫外（0.3～0.2μm）和真空紫外（0.2～0.01μm）三个波段；0.4～0.76μm 称可见光，只有这个波段内的辐射才能为人眼所见。在此波段内，不同波长的辐射使人产生不同的色觉，诸如常说的赤、橙、黄、绿、青、蓝、紫等颜色。人眼还能在上述两种相邻颜色范围的过渡区看到各种中间色。严格地讲，每一波长对应一种颜色，七色的称谓实际上极其粗略。波长大于 0.76μm的辐射称红外辐射，它又可细分为近红外（0.76～25μm）和远红外(25～1000μm)。

太阳辐射能不仅随波长的不同而有变化，而且在一天当中随大气质量 m 的不同而不同（图 1)。所谓大气质量系以大气为地球的一同心球体，以光垂直入射所经大气路径为单位，度量其他入射角度时所经路径长度的数值[7]。由于垂直入射的机会不是各地均有，而 $m=2$ 相应的太阳高度角为 30°又嫌过低，通常取 $m=1.5$ 的值为标准。国际标准化组织为太阳能利用专门制定了一个大气质量为 1.5 时地表面直接日射和总日射的光谱辐照度标准。

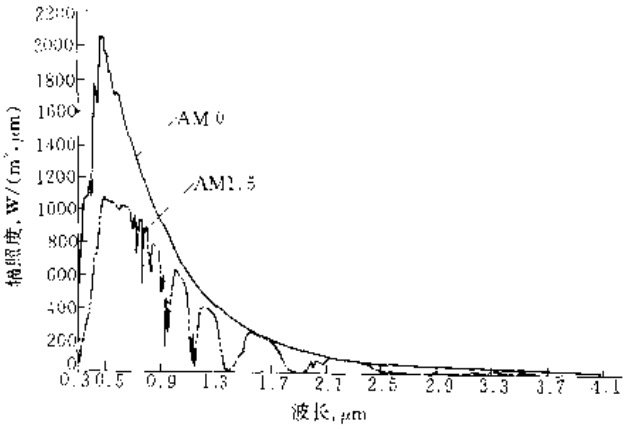


图 1　国际标准公布的太阳光谱曲线

引自“International Standard, ISO 9845—1”, first edition, 1992－10－15。

2.2.2. 太阳辐射能的常用单位

太阳以辐射形式发射出去的能量，单位为 J；其功率

称辐射功率，又称辐射通量，以 Φ 表示，单位为 W；投射到单位面积上的辐射通量叫做辐照度，以 E 表示，单位是 W/m^2。从单位面积上接收到的辐射能称曝辐射量或辐照量，以 H 表示，单位为 J/m^2。1981 年以前，辐照度曾用过 cal/（cm^2 · min），辐照量曾用 cal/cm^2 这样的单位，现已废止。它们与现行单位的换算关系是：

$$1cal/(cm^2 \cdot min) = 697.8W/m^2$$
$$1kcal/cm^2 = 41.868MJ$$

2.2.3. 太阳辐射的分类

由于 97% 以上的太阳辐射能集中在 0.29～3.00μm 的波长范围内，波长较短，所以也称太阳辐射为短波辐射。地表及其上面的一切物体、空气、悬浮粒子和云层等发射的热辐射，其能量的 99% 以上集中在大于 3.0μm 的波长范围内，波长较长，所以又称长波辐射。上述两种辐射合称全辐射。

短波辐射，又可细分为下列几种。

（1）太阳直接辐射 这是从太阳圆面及其周围一狭窄的环形天空以平行光线的方式射向地球太阳辐射，通常以与光线相垂直的平面上的辐照度来计量，用 S 表示。

（2）散射辐射 这是除去太阳直接辐射以外，来自地表水平面以上整个半球天空的经大气散射和高于测点的所有物体所反射的太阳辐射，以 $E_d^\downarrow$ 表示。

（3）总辐射 这是太阳直接辐射的垂直分量与散射辐射之和，以 $E_g^\downarrow$ 表示，即

$$E_g^\downarrow = S \cdot \sin h + E_d^\downarrow$$

式中 h——太阳高度角。

（4）反射辐射 这是被地表面反射的总辐射方向朝上，以 $E_r^\uparrow$ 表示。

以上所述的系针对水平面而言，若问题涉及不同朝向，不同倾斜角度的平面，则其成分会有变化，数值也会随着倾角的不同而变化。

2.2.4. 太阳辐射测量仪器

（1）直接辐射的测量 直接辐射是用直接日射表进行测量的。直接日射表都有一个光筒，它的作用在于保证只有从日面及其周围一狭窄的环形天空发射出来的辐射能进入光筒到达传感器和保证入射的光线与传感器的感应面相垂直[8,9]。直接日射表按其工作原理可分为绝对和相对两大类。绝对直接日射表，不用参考源即可将辐照度的量值规定出来；而相对直接日射表则需通过换算系数将所测得的数值，如电压、电流等单位换算成辐照度，也就是说，相对仪器需要直接或间接地同绝对仪器比较，标定，才能给出所测量的辐照度值。

所有现代设计的绝对直接日射表都使用腔体作为接收器[10]，用电校准的差分热流计为传感器。所谓电校准就是用电功率替代辐射功率，不能替代的那一部分也应通过系数予以修订。

相对直接日射表的感应元件是一个快速响应的热电堆，其上敷以涂了高吸收比的无光黑漆，借以吸收太阳辐射，提高温差，感应出成比例的电势来。根据测到的输出电势和仪器的检定系数便可得出相应的辐照度。

（2）总辐射、散射辐射和反射辐射的测量 供测量这三种辐射的仪器称总辐射表。它有一个水平的感应面，其下也是一个快速响应的热电堆，其有半球形玻璃罩，以供测量来自 2π 立体角内的辐射。总日射表按感应面的情况可分为黑白型和全黑型两种。黑白型的热电堆冷端位于白色涂料之下，热端则位于黑色涂料之下。全黑型的热电堆热端仍在黑色涂料的下面，其冷端则藏于仪器体内。为了防止热端单方面与玻璃罩进行热交换而影响测量结果，故又增设了一个玻璃罩，所以全黑型的仪器都是双层罩的。另外，为了避免太阳辐射对冷端的影响，这类仪器都有一圆盘式白色防辐射盘，遮住仪器体。所有总辐射表都是相对仪器，它们都需要同标准直接辐射表进行校准而得到具体的换算系数[8,9]。

测量散射辐射时，需将太阳直接辐射部分遮掉，测量反射辐射时，应将总辐射表翻转 180°，使之朝下。

2.2.5. 太阳辐射测量标准

国际地球物理年（1957）以前，世界上在太阳辐射测量方面存在着两个标尺：一个是以 Ångström 补偿式直接日射表为基础的 AS -1905 标尺，另一个是以美国斯密松研究所水流式直接日射表为基础的 SS—1913 标尺[11]。为了便于国际地球物理年数据的引用与比较，1956 年 9 月在瑞士召开的国际气象学和大气物理学协会辐射委员会建议，推行一种新的国际直接日射测量标尺做为国际上唯一通用的日射测量标准。它是前述两种标尺的折中，称为国际直接日射测量标尺，以 IPS—1956 表示。这个建议得到了世界气象组织的认可，并决定于 1957 年 1 月 1 日起执行。

后来，随着空间科学的迅猛发展，对日射测量的准确度提出了更高的要求，迫切需要一种与国际单位制中全辐照度相一致的绝对辐射测量基准。IPS 的经验表明，这样的基准不可能建立在 Ångström 或 Smithson 那样仪器的基础上。前面介绍过的腔体式绝对直接日射表，是一种可以进行自校的仪器，它不需要同标准仪器比对，在这个意义上，它是绝对的。后来又陆续研制出 10 种不同类型的绝对仪器，并先后共计 15 台仪器参加了 1970 年、1973 年、1975 年和 1976 年在瑞士达沃斯世界辐射中心举行的比对。结果表明，新研制的绝对仪器之间相差很小，约 ±0.8%，而与 IPS—1956 之间却相差 2.2%。由此产生

了新的标尺——世界辐射测量基准（WRR）。它与 IPS 1956 的关系是：

$$WRR/IPS\ 1956 = 1.022$$

WRR 已于 1981 年 1 月 1 日起启用。为了确保 WRR 的长期稳定，要求至少用 4 种类型的仪器组成的标准仪器组来保持这个基础。1985 年该标准仪器组经过调整由 5 台组成，1990 年该仪器组又增至 7 台。

2.2.6. 太阳常数[12]

确定地球从太阳获得的辐射能，是对太阳辐射进行测定的基本问题，其中太阳常数是进行多种科学计算的基础数据。所谓太阳常数是指日地平均距离处大气界外与光束垂直面上的太阳光谱辐照度的积分值。它是确定太阳辐射在大气中的衰减以及研究各种大气吸收因子浓度（例如臭氧）的基础。另外，从太阳光谱的变化能了解太阳本身的变化，因此，它也是太阳物理学界极为关心的课题。不仅如此，随着空间科学的发展，太阳常数对各种宇航器的热量平衡和保持其热状况的稳定等起着重要的作用。正因为如此，对太阳常数的测定工作动用了从高空气球、飞机、火箭到卫星和航天飞机等众多的现代高科技手段。尽管如此，其实际进展仍比较缓慢，其主要原因如下。

a. 受辐射测准确度的制约。在国际单位制 7 大基本单位系列中，光辐射的测量准确度是最低的。

b. 从 50 年代到 80 年代，辐射基准就经历了两次变动。

c. 太阳常数本身并非是一个有着严格物理内涵的理论常量，它受太阳自身活动的影响甚大，因此不宜苛求。

关于太阳常数的具体数值，它经历了以下的几次变化：随着 IPS- 1956 的确立，国际辐射委员会于 1957 年多伦多会议上通过建议：在整理国际地球物理年观测数据时，太阳常数值取为 1381.6W/m^2，即当时为 1.98cal/(cm^2 · min)。1969 年美国航空航天局出于宇航工程设计标准的需要成立了太阳电磁辐射委员会，对太阳常数的最新测定结果进行评审，结果确定 1353W/m^2 为新的太阳常数值。这个数值在中国也广为流传。但有一点不容忽视，即这一数值是以 IPS- 1956 为基准的。鉴于 IPS—1956 已于 1981 年废止而代之以 WRR，因此即使仍沿用此值，亦应变换标尺，在 WRR 下 1353×1.022 = 1383 W/m^2。

综合近年来大量的实测结果，1981 年 10 月在墨西哥城召开的世界气象组织仪器和观测方法委员会第 8 届会议上，通过了关于太阳常数取值为 1367±7W/m^2 的建议。

学术界对此并无一个最后的，统一的意见，观测仍在继续。不过，根据最新数据可以认为 1367W/m^2 更接近实际情况。

2.3. 太阳能的特点和弱点

太阳能有广义和狭义之分，狭义太阳能系指对太阳能的直接利用，而广义太阳能则系溯其根源而论。地球上除了核能、氢能和地势能之外，其他各种能源无不直接或间接源于太阳能，只是由于历史的原因，人们习惯将石油、煤炭、天然气等视为常规能源，而将太阳能视为新能源。由于广义太阳能涵盖甚广，不便过多涉及，仅就其狭义部分进行论述。

太阳能之所以日益受到人们的重视，因为它具有一系列的优点。首先，太阳能是一巨大的能源，如果不涉及哲学含义，可以说是取之不尽，用之不竭的。其次，它是一种清洁的能源。在环境污染日益严重的今日，这一特点尤其突出。最后，太阳能本身是无偿提供的，可以就地取材，不受任何人的控制和垄断。

如此清洁、方便和丰富的能源，在开发利用上为何远落后于其他能源呢？这就涉及它的不足之处了。

第一，太阳能的能量密度甚低，尽管投射到整个地球上的太阳能数量惊人，但就单位面积所获的量而言，距利用的需要却相差较多。

第二，太阳能的稳定性差，这不仅表现在受到天空云量的摆布，而地理纬度、季节乃至一天内的不同时段都会影响其强弱。

第三，能量本身还受波长的制约。

此外，尽管太阳能本身是免费的，但目前太阳能利用的各种装置成本过高，无疑，妨碍着对其应用的普及。

太阳能能量密度低，虽然对其集中利用是一大不利之处，但其无处不在，却是其他种类能源无法相比的。同时，也为解决地广人稀的山区和边远地区的能源问题提供了可能。

至于太阳能利用中的经济问题，还必须考虑以下两点：首先，随着常规能源储量日益下降，其开采成本将会上扬，而为控制其所造成的污染，也需增大投入；其次，随着科学技术的进步和用量的扩大，太阳能利用设备的价格必将下降。

2.4. 太阳能资源[13,14]

太阳能资源是指地表单位水平面上在单位时段内所能接收到的能量的气候平均值。在时间尺度上，太阳能资源夏季多，冬季少。但由于每年天气条件不同，在年际间也会有所变动。在空间尺度上，总体地讲有南方大于北方、高原大于平原、内陆干旱地带大于沿海湿润地带的规律，但由于各地的气候条件不一，太阳能资源的实际分布形势是相当复杂的。

另外，由于太阳辐射观测站相当稀少，只根据实测值是无法绘制其资源分布图的。目前世界上通用的解决方

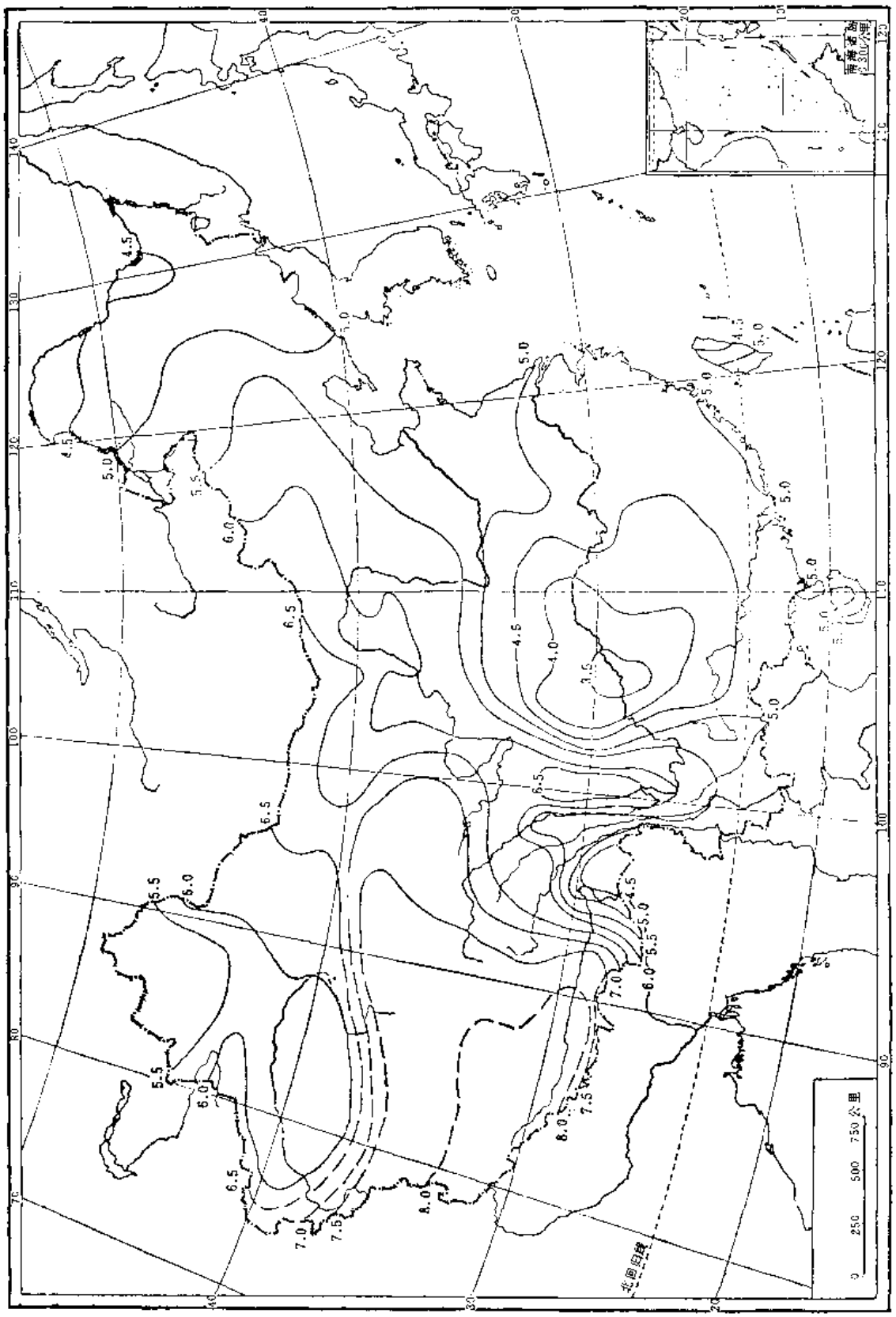


图 2 中国地区总辐射年总量分布图，GJ/m²

法是，借助现有的少量实测数据，同与日射有关的，且是一般气象站普遍观测的气象要素建立统计关系，利用这些关系将无日射观测的站点的太阳能资源计算出来。计算太阳能资源的方法有多种，其中应用最广的是：

$$H_s = H_0 (a + b\, S/S_0)$$

式中　H_s——所要计算的太阳能资源；

H_0——基础总辐射值，它可以取大气上界的值，可以取晴天辐射值，也可以取理想大气中的总辐射值；

S/S_0——日照百分率；

a、b——待定系数，它们可以根据实测数据，用最小二乘法求之。

由于中国地域辽阔，南北气候迥异，东西高差悬殊，各地资源计算远非如此简单，特别是全国作为一个总体考虑时更为复杂，可参阅有关文献。经计算得到的中国太阳能资源分布图如图 2 所示。

3. 太阳能热利用

太阳的中心区域温度估计在 $8\sim40\times10^6$K 的范围内，其表面有效温度约为 6000K。在太阳能-热能转换过程中，把太阳看做一个温度为 6000K 的黑体辐射源，与集热器进行热交换。由于太阳能的间歇性的特点，故太阳能热利用系统一般由集热，贮热和供热三部分组成，从经济上考虑，有时还配备常规能源作辅助能源以满足特定的热负荷要求。太阳能热利用的应用领域按用热的温度来划分的，它分为低温热利用（用热温度低于 100℃），如热水，采暖，干燥和蒸馏等；中温热利用（用热温度为 100～250℃），用于工业用热，制冷和空调，小型热动力等；高温热利用（用热温度大于 250℃），用于热发电，废弃物高温解毒处理和太阳炉等。

3.1. 太阳集热器[1]~[4,15,16]

太阳集热器是通过对太阳能的收集和吸收，将太阳辐射能转换为热能的装置。按光学特性分类，太阳集热器分为平板型集热器和聚焦型集热器两大类。

3.1.1. 平板型集热器

平板型集热器，其吸收太阳辐射的面积与采集太阳辐射的面积相等。平板型集热器的优点是太阳辐射中的直射辐射和漫射辐射都可利用。它的最高工作温度为约高于环境温度 100℃，是低温太阳能热利用中的关键部件。

图 3 是以液体为载热工质的平板型集热器的典型构造示意图，示出了平板型集热器的主要构件：吸收板、透明盖层、背部和四侧的隔热材料和盒柜。吸收板是完成太阳能-热能转换的核心部分，由导热良好的金属材料（如紫铜、合金铝或铜铝复合材料）制成管板式（见图 3），或扁盒式（一般用两块铝或不锈钢板冲压成带流道形状对焊而成），吸收板的迎阳光面涂敷太阳辐射吸收涂层，当代的高效平板集热器的吸收板表面大多采用太阳光谱选择性吸收涂层（详见 3.3.）。盖层一般采用钢化玻璃或玻璃钢，起透光隔热作用，它的太阳透过率对集热器的集热效率有显著的影响。保温材料采用成型的矿棉板、聚苯乙烯板或聚氨酯泡沫板，盒柜大多用铝型材，它与玻璃盖板间有普通橡胶条或硅橡胶密封。

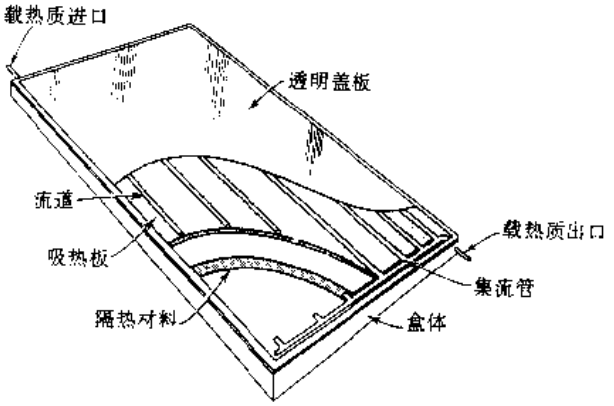


图 3　平板型集热器结构简图

平板型集热器的热性能以瞬时集热效率方程表示，其中包括光效率和热损失两部分：

$$\eta_c = F'(\tau\alpha)_e - F'U_L \frac{T_{f,m} - T_a}{I_c} \qquad (1)$$

式中　η_c——集热器的集热效率，其定义是集热器的有用收益与投射到采光面上的太阳辐射量之比值；

τ——透明盖板的太阳透过率；

α——吸收板表面的太阳吸收率；

U_L——集热器的热损系数，W/(m²·℃)；

$T_{f,m}$——集热器中载热流体的平均温度（进、出口温度的平均值），℃；

T_a——环境温度，℃；

I_c——投射到集热器采光面上的太阳辐射功率，W/m²；

F'——集热器的效率因子。

如果用集热器中流体的进口温度与环境温度之差来计算热损失，则式（1）有以下形式：

$$\eta_c = F_R(\tau\alpha)_e - F_R U_L \frac{T_{f,i} - T_a}{I_c} \qquad (2)$$

式中　F_R——集热器的热转移因子；

$T_{f,i}$——流体进口温度，℃；

其他同式（1）。

F'是衡量吸收板对载热流体传热性能优劣的因子，故它与吸收板的结构特征和热损系数有关；而$F_R=F'\cdot F''$，F''为流动因子，故F_R还与流体的流量有关。

式（1）和式（2）是霍特尔（Hottel）和沃尔兹（Woertz）于1942年提出的，怀勒（Whillier）于1958年和勃利兹（Bliss）于1959年予以完善的描述平板型集热器热性能的经典模型，国际上常称为HWB模型，它是制订平板型集热器热性能试验方法的理论依据。中国在1984年制定了“平板型集热器热性能试验方法”国家标准GB4271－84，和在1986年制定了“平板型太阳集热器产品技术条件”国家标准GB6424—86。

目前，中国生产的平板型集热器的吸收板有紫铜管和铝带辗压后吹胀的铜铝复合翅片管组成，也有全紫铜的管板式，其热性能参数范围：

$$F'(\tau\alpha)_e=0.7\sim0.8,F'U_L=4.0\sim7.0\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{℃})$$

对于采用太阳光谱选择性吸收涂层的集热器

$$F'U_L=4.0\sim5.0\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{℃})$$

3.1.2. 真空管集热器

真空管集热器由若干支真空集热管并/串联组成。真空集热管的吸收面采用光谱选择性吸收膜，吸收表面与玻璃管间抽成真空有效地抑止了吸收面对环境的辐射和对流热损失。真空管集热器是80年代以后涌现的高效太阳集热器的新产品，其$F'U_L$可降至1.5～2.0W/(m²·℃)的范围。

真空集热管有全玻璃和玻璃-金属两大类。其中，玻璃-金属式真空管又有热管式，U型管式，同心套管式、直通式、聚光镜式等多种型式。在中国已成功地开发了全玻璃真空集热管和热管真空集热管，并已形成一定规模的批量生产。直通式玻璃-金属真空集热管已应用于鲁兹（LUZ）商业化的太阳热发电站的槽形抛物面聚光集热器的接收元件。

（1）全玻璃真空集热管 它是由两根同心玻璃圆管组成，结构示意图见图4。真空集热管包含一个一端封闭的内玻璃管1与外玻璃管2，内外玻璃管的开口端熔封在一起。内、外管之间的夹层3抽成真空。有支架的吸气剂4，用来吸收集热管工作及存放过程中所放出的微量气体。太阳能光谱选择性涂层在内管熔封前就沉积在内管的外表面上的。中国研制和生产的集热管的内、外管的名义直径分别为37和47mm，玻璃壁厚1.5mm，长1.2m。

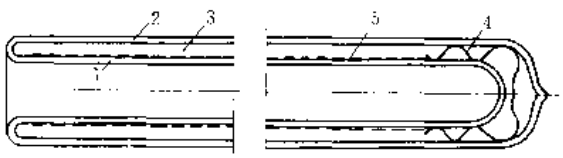


图4 全玻璃真空集热管

1－内玻璃管；2－外玻璃管；3 真空夹层；4 有支架的吸气剂；5—太阳能选择性吸收涂层

集热管的玻璃材料是高硼硅玻璃，膨胀系数$32\times10^{-7}\text{℃}^{-1}$、软化点820℃、最高使用温度460℃，在大气质量为2（AM 2）时的太阳透过率约91%。真空管的真空度低于1.33×10^{-2}Pa，选择性吸收涂层是在玻璃衬底上非反应溅射沉积足够厚的铝膜作为金属底层，在铝膜上有若干层铝-氮复合材料，其中最表层是铝-氧及铝-氮-氧介质膜，其AM 2下的太阳吸收率为0.926，法向发射率0.065（80℃下）。集热管在太阳辐照度≥700W/m²时的空晒温度≥210℃。

将全玻璃真空管直接插入联箱组装成平板集热器。

（2）热管式真空集热管 它是将一支带有吸收板的热管蒸发段置于抽成真空的玻璃管内，热管的冷凝段伸出在真空管外，用于热量输出。热管式真空管制造的技术难度在于热管与玻璃管间的金属与玻璃间的封接。德国和中国所开发和小批量生产的热管式真空集热管采用了玻璃-金属热压封工艺，克服了硬质玻璃与金属材料间热膨胀系数不匹配引起的封接难度。由热压封工艺制造的热管式真空集热管的构造示意图见图5。

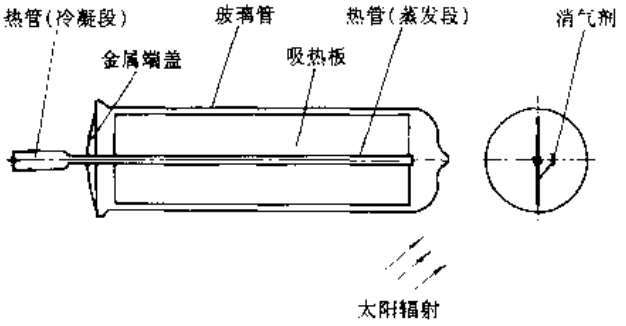


图5 热管式真空集热管示意图

热管一般是铜-水重力热管，在其下端部采用白铜加强，水中加添加剂以降低冰点，使热管在－20～－25℃的环境下不会冻裂。热管蒸发段的吸收翅片上的光谱选择性涂层采用磁控溅射镀膜工艺沉积的耐高温（300℃）铝氮氧（AlN_xO_y）选择性吸收膜，其太阳吸收率为0.93，红外发射率为0.08。在该吸收膜表面再镀一层氧化铝薄膜，进一步提高了膜层的抗磨和耐腐性能。

由热管式真空集热管组成的平板集热器。如图6所示，其结构特点是：热管的冷凝端通过导热块或直插式套管与集热器的集流管连接，见图7。

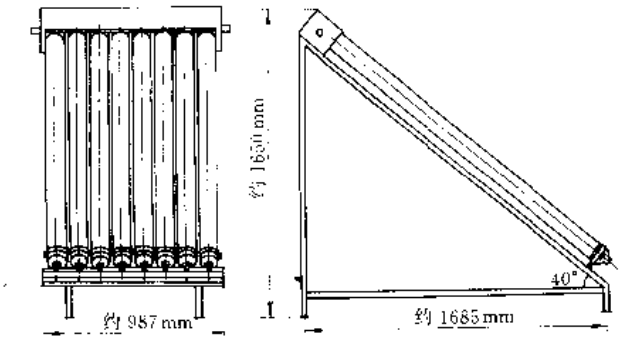


图 6　热管式真空管集热器结构示意图

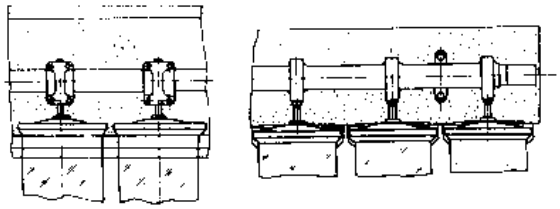


图 7　热管式真空管集热器中集热管与集流管的连接方式

由热管式真空集热管组成的平板集热器有以下优点。

(a) 集热器热容量小，易于起动且由热容引起的热性能损失小；

(b) 安装简单，易于维修，即在系统运行过程中可随时检修或替换损坏的管子而不影响系统的正常运行；

(c) 解决了集热器冬季结冰问题；

(d) 集热管与集热器的集流管是通过金属接触实现"干性"连接，特别适用于大型热水系统。

3.1.3.　空气集热器

空气集热器是利用太阳能加热空气的装置。热空气可用于干燥农副产品、工业原料和制品以及建筑物取暖等，与热水相比，太阳能空气集热器有如下优点。

(a) 不存在冬季结冰问题。

(b) 微小的泄漏不污损环境也不会影响集热器的工作和性能。

(c) 集热器承受压力小，可用薄金属板制造。

(d) 没有腐蚀问题。

(e) 经加热的空气可直接用于干燥和房屋采暖勿需设置中间热交换器。

但是，空气的密度、热导率和比热容均小，空气集热器中要有截面大的流道，要考虑传热强化以及流动阻力等问题。

空气集热器的类型　根据其吸收板可分为非渗透型和渗透型两大类。

非渗透型吸收板有：平板式（图 8a），带肋的平板（图 8b）；波纹板式（图 8c）和叠层玻璃式（每层玻璃后半部涂黑）（图 8d）。

渗透型吸收板有：多孔吸收体式，由金属网、纱网或松散堆积的金属屑、纤维材料构成，见图（8e）；带小孔的波纹板（图 8f）和带小孔的平板（图 8g）。

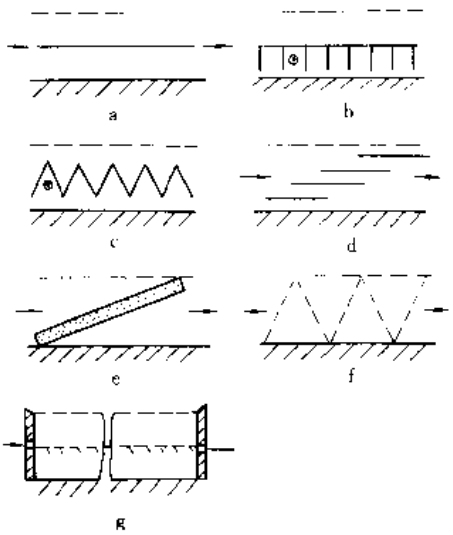


图 8　常见的太阳能空气加热器的示意图

表 1 给出了 4 种空气集热器的热性能数据。可知，波纹形多孔体有较好的热性能。

表 1　4 种太阳能空气加热器的性能比较①

类　型	基本条件			效率因子 F'	热损系数 U_L W/(m²·℃)
	吸收体	透明盖板层数	空气流率 kg/(m²·h)		
	平板	1	150	0.67	14.23
	平板	1	134	0.63	9.15
	4 层拉网铝箔多孔体	2	155	0.89	7.08
	单层拉网铝箔波纹形多孔体	2	144	0.95	5.61

①透明盖板为普通窗玻璃；吸收涂层为无光黑板漆。

3.1.4. 聚焦型集热器

(1) 特征　聚焦型集热器由集光器和接收器组成。集光器以反射或折射方式把投射到集热器采光窗口上的太阳光改向并聚集到接收器上形成焦面。置于焦面上的接收体获得比平板型集热器高的能流密度，从而提高载热质的工作温度。聚焦型集热器在一般情况下只能聚集直射辐射，而且需要跟踪装置，结构较复杂，工艺要求高。它主要应用于需要产生高温的热力系统，如太阳能热发电系统。

聚焦型集热器的几何聚光比 C 是接收器的开口面积 A_a 和吸收器的表面积 A_r 的比值，即

$$C=A_a/A_r$$

它反映集热器的结构使能量集中的可能程度，是聚焦型集热器的几何特征参数。

(2) 类型及其一般性能　聚焦型集热器的型式很多，以其聚光原理分，不外是反射式和折射式两大类，目前应用的以反射式为主，图9列举了几种常见的聚焦型集热器的示意图，图9中的(g)和(h)类是近代建成的太阳能热发电站所采用的聚光集热器系统的基本形式。

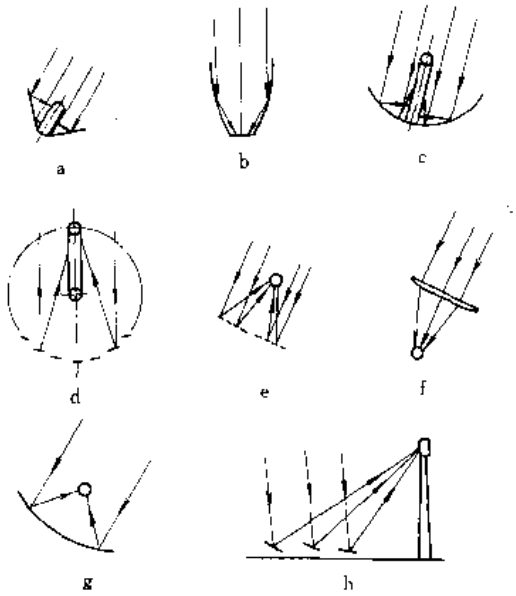


图9　几种聚焦型集热器示意图

a. 锥形集光器，圆柱形接收器；b. 复合抛物面集热器(CPC)；c. 球形固定集光器、接收器跟踪(SRTA)；d. 条形固定集光器、接收器跟踪(FMSC)；e. 反射式菲涅耳(Fresnel)集热器；f. 折射式菲涅耳集热器；g. 抛物面集热器；h. 塔式集热器

聚焦型集热器按其几何特征可分为两类，一类是二维聚光，即将太阳光聚集成线状焦面，如槽形抛物面等，常使用圆管接收器；另一类是三维聚光，将太阳光聚焦成点状焦面，如抛物线回转面等。表2列出几种聚焦型集热器的一般性能。

表2　几种集热器的一般性能

集热器型式	集光比大约范围	最高运行温度，℃
三维集热器		
SRTA	50～150	300～500
菲涅耳透镜	100～1000	300～1000
抛物面	500～3000	500～2000
塔式	1000～3000	500～2000
二维集热器		
CPC（季节调整）	3～10	100～150
菲涅耳透镜	6～30	100～200
抛物面和菲涅耳反射镜	15～50	200～300
FMSC	20～50	300

集光比高的集热器不仅要求镜面的光学精度高，而且要有精度很高的跟踪定向系统。太阳炉、大功率的太阳热发电装置都要求高的集光比。

平板集热器的分析方法，完全适用于聚焦型集热器，只要根据这类集热器的光学特性作某些修正。其瞬时效率方程的表达式(3)为：

$$\eta_c=\eta_0-\frac{1}{C}\frac{U_L(T_r-T_a)}{I} \tag{3}$$

式中　η_0 ——聚光器的光效率；

C ——聚光器的几何聚光比；

T_r ——接收器温度，℃。

对于镜反射式聚光器，光效率表示为式(4)：

$$\eta_0=\rho\cdot\gamma\cdot\tau\cdot\alpha \tag{4}$$

式中　ρ ——反射器表面的镜反射率；

γ ——聚光器的采集因子，其定义为反射辐射被接收器表面所采集的份额；

$\tau\cdot\alpha$ ——接收器罩盖的透过率和接收表面的吸收率乘积。

对聚焦型集热器而言，其光效率是影响性能的一个重要参数。

表3给出若干反射器表面的法向镜反射率数据。

表3　表面对太阳直射辐射的镜反射率

表　面	ρ
电镀银，新的	0.96
高纯度铝，新而清洁的	0.91
喷涂的铝	0.89
Brytal 加工铝，高纯度	0.89
水白平板玻璃背面涂银	0.88
铝箔，99.5%纯	0.86
背面镀铝的 3M 丙烯酸薄膜	0.86
C型聚酯薄膜背面镀铝	0.76

3.2. 太阳能热贮存

3.2.1. 概　述[17,18]

太阳能热贮存是将太阳能吸收后转换为热能而加以贮存。太阳能由于受到季节、昼夜、地理纬度和海拔高度等规律性因素的制约以及气候条件等随机因素的影响，具有明显的间断性和不稳定性。将晴朗白天收集到的多余的太阳能以热能的形式贮存起来供夜间或阴雨天应用，使太阳能成为连续、均匀的独立能源并与常规能源相竞争，无论从节能或环保的角度来看都是十分重要的。

太阳能可按热贮存的时间长短分为短期（16h～3d）、中期（7～10d）和长期（1 个月或跨季度）三类；亦可按热贮存的温度高低分为贮冷（$T\leqslant 0$℃）、低温（$0<T\leqslant 100$℃）、中温（$100<T\leqslant 250$℃）、高温（$T>250$℃）四类；还可按热贮存的方式分为显热、潜热和可逆化学反应热三类。

3.2.2. 显热贮存[19～37]

显热贮存是利用物质在温度升高（或降低）时吸收（或放出）热量的性质来实现的。在一般情况下，物质体积元 dr 在温度升高（或降低）dT 时所吸收（或放出）的热量 dQ 可用式（5）表示：

$$dQ=\rho(T,\vec{r})\,d\tau\cdot c(T)\,dT \tag{5}$$

式中　$\rho(T,\vec{r})$ ——物质的密度；

$c(T)$ ——物质的比热容。

由于在太阳能热利用中所使用的显热贮存材料大多是各向同性的均匀介质，且温度范围多在低、中温区域，故 ρ 和 c 在一级近似下均可视为常量。因此，对于质量为 m 的均匀物质，当温度由 T_1 变为 T_2 时，式（5）可简化为式（6）：

$$\Delta Q=mc(T_2-T_1)=mc\Delta T \tag{6}$$

即物质的显热贮热量等于其质量、比热容及所经历的温度变化三者的乘积。

从原则上说，任何物质都可用于显热贮存。经过系统的研究和筛选后，目前一致的看法是：气体因为比热容值过小，故不宜作为贮热介质；在低温（特别是采暖和空调系统所适用的温度）范围内，液体贮热介质中以水为最佳，而固体贮热介质中则以岩石和土壤最为适宜。

（1）水箱贮热　利用水箱贮热，常可根据其贮热-放热特性（或称瞬态响应）分为三类，由箱内水温的混合程度 M（亦称混合特性）值的大小来表征，即

$$M=\frac{VL}{2E}$$

式中　V ——水流速度；

L ——水箱长度；

E ——混合扩散系数。

a. 当 $E\to 0$ 或 $M\to\infty$ 时，表明箱内存在冷、热两个水域，二者的分界面十分清晰，几乎没有混合，此时箱内的水完全是活塞式流动。

b. 当 $E\to\infty$ 或 $M\to 0$ 时，表明箱内的水温完全均匀一致，冷、热水混合得非常充分，以致二者之间不存在分界面，这只有当水流无限缓慢时才有可能实现。

c. 在一般情况下，箱内的冷、热水部分混合，但分布并不均匀，以致出现分层情况。此时有 $0<E<\infty$ 和 $\infty>M>0$。

图 10 表明上述三种类型蓄热水箱内的温度分布曲线。

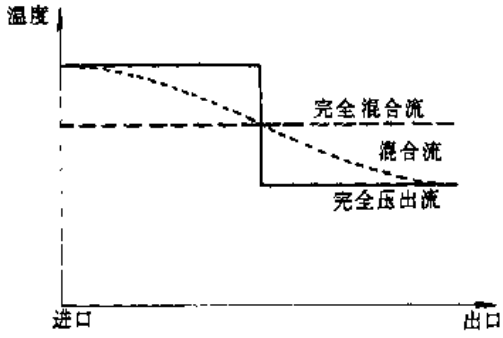


图 10　三种蓄热水箱内的温度分布

利用水箱贮热，还可以根据其承受压力的状态分为敞开式和密闭式两种。前者水箱与大气相通，承受压力较小，但易受酸性腐蚀；另外，系统所用水泵的扬程也要求较高，一般多用于大型建筑物，如图 11 所示。后者贮热水箱充满水，在其上方应另设置膨胀水箱，以防止由于水温升高而将贮热水箱胀坏；其优点是所需水泵的扬程较小，因而消耗的动力较少，且对水箱的耐腐蚀性要求也较低，但对承压要求较高，一般多用于小型建筑物，如图 12 所示。

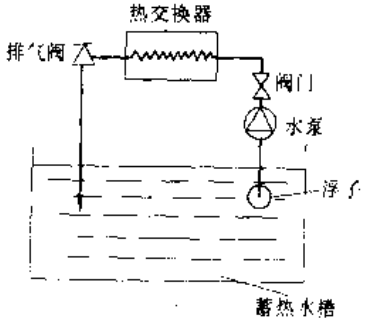


图 11　敞开式贮热水箱

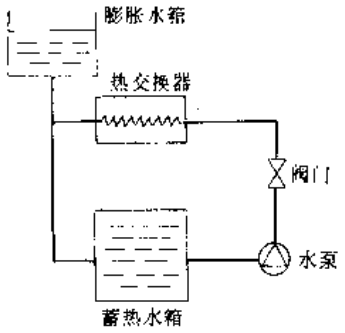


图 12 密闭式贮热水箱

(2) 地下含水层贮热 是通过井孔将温度高(或低)于含水层原有温度的热(或冷)水灌入地下含水层,利用地下含水层作为贮热介质来贮热(或贮冷),待需要时用水泵从井孔中抽取使用。它是近二三十年来引起许多国家重视的一项贮热和节能措施,虽然目前还只处于示范工程阶段,并且开发利用的规模也还不大,但普遍认为这是将来可供选用的大规模跨季度的贮热方案之一。它即可贮热也可贮冷,能量回收率可达70%左右,多适用于区域供热或供冷。目前实际应用的主要有单井和双井两种系统。

(3) 岩石床贮热 岩石床又称岩石箱,利用松散堆积的岩石或卵石的热容量进行贮热。其优点是在中、高温下不需加压,不会对容器产生锈蚀;贮热和提热时只需用风机吹入热(冷)空气,因此管路系统比较简单。由于岩石或卵石之间导热性能不良而引起床体内部形成温度分层,这种特性通常适用于空气供暖系统,故常与太阳能空气集热器配合使用。其缺点是岩石或卵石本身不便输送,故必须另用载热介质(一般即为空气);由于贮热与提热时的气流方向相反,故无法同时兼作贮热和提热之用;此外,一般岩石或卵石的密度虽然比水大,但比热容却比水小,故单位体积的热容量反而仅为水的1/2左右;且岩石或卵石颗粒之间必有空隙,故贮存同样多的热量时,所用容器的体积常较贮热水箱为大。

典型的岩石床的纵剖面如图13所示。容器一般由

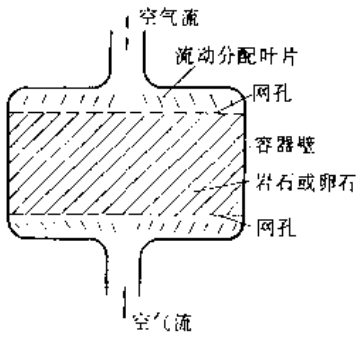


图 13 岩石堆积床剖面图

木、混凝土或钢板制成,为了防止空气泄漏,床体应该密封。如要进行长期贮存,则床体的外表面还必须有良好的隔热措施,以便减少热损失。岩石床本身即是贮热器又是换热器。

床体的形状和岩石颗粒的大小对于运行特性具有重要的影响。理想的岩石床的进、出口之间的距离应尽量短,且气流方向要尽量垂直于横截面,这样压力降较低,所需风机动力较小。床体内所用岩石大多是直径为0.02~0.05m的河卵石,且大小基本均匀;其空隙率(即岩石间空隙的容积与整个床体容积的比率)以30%为宜。如岩石过小,则压力降较大,空气流速较低,所消耗的动力就较多;反之,如岩石过大,则岩石内部加热不透,将影响床体的贮热性能。典型的岩石床内的传热表面积约为80~200m²,而床体高度约为1.0~1.5m。

(4) 地下土壤蓄热 利用地下土壤本身作为蓄热介质贮存低温热能,已被证明无论在技术上或经济上都是可行的,并在一些国家和地区用于为农作物和建筑物供暖,且被认为是跨季度长期贮热的最有前途的方案之一。

图14比较了在近20年内利用各种供暖及供生活用热水系统的成本。

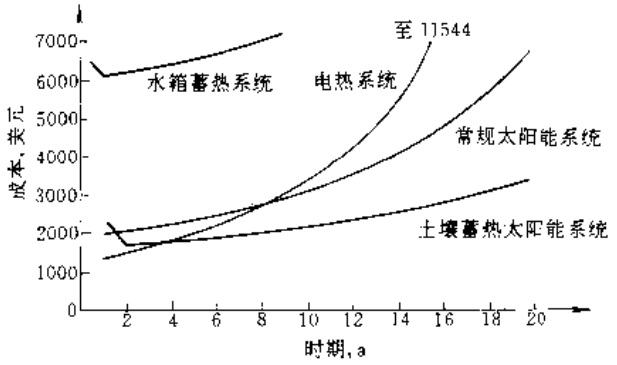


图 14 各种供暖及供生活用热水系统的成本比较

表4列出了常用显热贮存材料的某些性能。

表 4 常用显热贮存材料的某些性能

蓄热材料	密度 ρ kg/m³	比热容 c_p kJ/(kg·℃)	体积热容 h kJ/(m³·℃)	热导率 λ J/(m·s·℃)	备注
水	1000	4.2	4180	2.1	
防冻液(35%乙二醇水溶液)	1058	3.6	3810	0.18	
砾石	1850	0.92	1700	1.2~1.3	干燥
砂子	1500	0.92	1380	1.1~1.2	干燥
土(干燥)	1300	0.92	1200	1.9	
土(湿润)	1100	1.1	1520	4.6	

续表

蓄热材料	密度 ρ kg/m³	比热容 c_p kJ/(kg·℃)	体积热容 h kJ/(m³·℃)	热导率 λ J/(m·s·℃)	备注
混凝土块	2200	0.84	1840	5.9	空心块
砖	1800	0.84	1340	2.0	
陶器	2300	0.84	1920	3.2	瓦
玻璃	2500	0.75	1830	2.8	透明盖板
铁	7800	0.46	3590	170	
铝	2700	0.90	2420	810	
松木	530	1.3	665	0.49	
硬纤维板	500	1.3	628	0.33	
塑料	1200	1.3	1510	0.84	地板花砖
纸	1000	0.84	837	0.42	沥青屋面料

3.2.3. 潜热贮存[38~53]

潜热贮存是利用物质发生相变时需要吸收(或放出)大量热量的性质来实现的。有时也称为相变贮热。质量为 m 的物质在相变时所吸收（或放出）的热量 Q 为式（7）

$$Q=\lambda m \tag{7}$$

式中　λ——该物质的相变潜热。

一般来说，显热贮存和潜热贮存二者各有长短，相辅相成。潜热贮存的主要优点有二。

（1）贮能密度高　一般在 $10^2\sim10^3$kJ/kg 的范围内，故如贮存相同的热量，所需相变材料的质量往往仅为水的$^1/_3\sim^1/_4$或岩石的$^1/_{15}\sim^1/_{20}$，而体积则仅为水的$^1/_4\sim^1/_5$或岩石的$^1/_{10}\sim^1/_{15}$。

（2）贮热或提热时的温度波动幅度小　一般仅在2～3℃范围内；只有像石蜡这样一类的贮热或放热的温度变化范围才比较大，约为数十度。

因而，只要选取合适的相变材料，其相变温度与用户的要求基本一致，解除了调节热流量的装置以外，并不需要任何其他的温度调节或控制系统。这样不仅使设计和施工大为简化，也能降低不少成本。

作为潜热贮存的相变材料，应具备下列特性。

（1）具有合适的相变温度，例如作为建筑物供暖系统的贮热材料，其相变温度最好在 20～30℃之间。

（2）具有较大的熔解潜热。

（3）在固态和液态情况下都具有较大的热导率、热扩散率和热容量。

（4）没有或只有微小的过冷现象。

（5）具有高度的化学稳定性，与容器器壁之间不发生化学反应。

（6）相变时体积变化很小，无论处于固态或液态，都能与容器器壁接触良好。

（7）具有较低的蒸气压。

（8）能快速结晶。

（9）不易燃和无毒。

（10）价格低廉，来源丰富。

就目前而论，大体上符合上述各项要求而具有一定吸引力的相变贮热材料，主要为无机盐的水合物(简称水合盐)、有机化合物和饱和盐水溶液。

（1）水合盐类贮热　在低温范围内，有不少水合盐类的相变温度都比较适宜于作为供暖和空调系统用的贮热材料，并且价格比较便宜，来源也比较丰富，特别适宜于与平板型太阳能集热器配合使用。

但是，从实际应用的观点来看，绝大多数又都存在着一系列的缺点和问题，其主要缺点和克服办法大致如下。

a. 晶液分离与增稠剂　当对 $AB\cdot nH_2O$ 类型的水合盐加热时，通常变成具有较少摩尔水的另一种水合盐 $AB\cdot mH_2O$ $(m<n)$，而 $AB\cdot mH_2O$ 的一部分或全部就熔解在 $(n-m)$ mol 结晶水中。当在熔点以上（或甚至在更高的温度下)仍有部分无机盐尚未熔解时，由于其密度较大，就会沉淀于容器的底部。当混合物冷却至凝固点以下时，这部分固体剩余物并不能和它的结晶水重新结合，结果便发生晶液分离现象。这样，会使水合盐的贮热能力有所减退。

为了防止这种现象发生，通常在水合盐中加入适当的增稠剂（或称悬浮剂），一般多为硅胶衍生物。

b. 过冷与成核剂　当对密闭容器内的水合盐加热，使其温度超过熔点，然后再进行冷却时，则在其重新凝固结晶以前，可能会发生显著的“过冷”现象。当熔解的水合盐冷却到不稳定过饱和温度以下时，便会自发地结晶；但是其正常熔点与不稳定过饱和温度之间的差值常可高达 30～40℃。过冷现象是由于在熔解物中没有“晶种”或其温度变化过于平缓所造成的。通常采用的方法有以下几种。

(a)“自成核剂”法　在容器内放入比实际需要量为多的水合盐晶体，以便在其吸热量最大的情况下，仍可有一小部分水合盐晶体并未熔解，使其在冷却过程中成为“晶种”。

(b)“异质成核剂”法　在容器内放入与水合盐原始晶体属于异质同晶型的材料，这种材料在结晶形式、晶格间距以及原子排列等方面都必须与水合盐的原始晶体大致相同，并且不应显著地影响原有水合盐本身的性质。

(c) 把熔解物加热至略高于其熔点后再行冷却时，一般可立即发生结晶，并且这时晶体是从容器壁面或容器内异质材料的表面开始生成的，这些微小的晶粒便成为晶种而促进结晶过程的迅速完成。

表 5 列出了常用无机盐水合物的热物理性质。

（2）有机盐类贮热　如果只根据其熔点和熔解热值

表5 常用无机盐水合物的热物理性质

水合物分子式	结晶水的变化	熔点 ℃	熔解潜热的观测值 kJ/kg	熔解熵的观测值 J/℃	比热容 kJ/(kg·℃) 固态	比热容 kJ/(kg·℃) 液态	密度 kg/m³	无水盐类的含量 %	溶解度(>熔点) %
$Ba(OH)_2$	8～0	72	301	270	1.17		2180	54.5	50
$CaCl_2$	6～2	29.5	170	123	1.46	2.30	1680	50.5	56
α		12.6							
$Ca(NO_3)_2$	4～2		140	105	1.46		1820	69.5	74
β		39.7							
$Cd(NO_3)_2$	4～3	59.5	106	98.3	1.09	1.59	2450	76.5	73
$Cd(NO_3)_2$	6～4	57	127	112	1.55	2.10	1870	63	64
$CoSO_4$	7～1	96	170	132			1950	55	45
$Cu(NO_3)_2$	6～4	24	123	123	1.38	2.01	2070	63.5	62
$FeCl_2$	6～0	37	226	197				60	76
$LiNO_3$	3～0	30	297	120				56	61
$Mg(NO_3)_2$	6～4	90	160	113	2.26	3.68	1460	58	65
$MgSO_4$	7～1	48	202	157	1.51		1640	49	39
$MgCl_2$	6～4	117	172	90.4	1.55	3.68	1560	47	50
$MnCl_2$	4～2	58	178	107			2010	63.5	52
$Mn(NO_3)_2$	3～2	35.5	102	87.9	1.42	1.72		77	v. s.
$Mn(NO_3)_2$	6～4	26	140	134			1820	62.5	67
$NaC_2H_3O_2$	3～0	58	180	87.9	1.97	3.35	1450	60.5	60
$NaOH$	1～0	64	272	46.9				69	75
Na_2CO_3	10～1	34	251	237	1.88	3.35	1440	37	34
Na_2CrO_4	10～4	20	163	192			1480	47	48
Na_2HPO_4	12～2	36.5	264	276	1.55	3.18	1520	40	44
Na_3PO_4	12～2	70	220	243			1640	43	44
$Na_2S_2O_3$	5～0	49	213	155	1.55	2.38	1680	64	67
Na_2SO_4	10～0	32.4	251	266	1.78	3.31	1460	44	34
$Ni(NO_3)_2$	6～4	57	152	139	1.59	3.10	2050	63	64
$Zn(NO_3)_2$	6～4	36.4	130	124	1.34	2.26	2070	64	67

注：v. s. 表示极易溶解。

来看，许多有机化合物都可以作为潜在的相变贮热材料。但是当把性能不稳定或价格过高的化合物排除在外后，可供选择的对象就大大减少了。对于作为建筑物供暖和空调系统的贮热材料来说，饱和烃（石蜡烃）、某些结晶聚合物（某些塑料）以及某些天然生成的有机酸都是比较实用的。其中尤以 C_nH_{2n+2} 型的石蜡烃最具有代表性，并且也得到了比较广泛深入的研究。

石蜡烃的主要优点如下。

a. 熔点范围较宽，例如自 $C_{16}H_{34}$ 至 $C_{60}H_{122}$，其熔点范围为 20～90℃，各种石蜡烃的熔点随其中所含 $-CH_2-$ 基的数目多少而高低不同，故可通过增减石蜡烃中所含 CH_2 基的数目来调节其熔点，这一点在利用太阳能供暖和空调的系统中特别适宜。

b. 物理和化学性能长期稳定，能反复熔解、结晶而不发生过冷或晶液分离现象，这一点使石蜡比一般的水合盐具有更大的吸引力。

c. 来源丰富，价格便宜，无毒且无腐蚀性。

但是，一般地说，有机盐相变材料都具有下列缺点。

a. 热导率很低，例如石蜡仅为 2.1kJ/(m·h·℃)，与一般隔热材料的热导率属于同一量级，因此传热极慢，往往需用大型的热交换器。

b. 易燃且易流动，故安全性和稳固性都较差，石蜡还有被氧化的可能，且氧化后变色，含油量上升，且产生臭味，这些都不利于用作贮热材料。

c. 熔解和凝固时的体积变化较大，例如石蜡熔解时的体积增大可达 11%～15%，因此往往需要对于容器以及整个贮热系统进行特殊的设计，这样就会大大提高成本。

3.2.4. 太阳能的可逆化学反应热贮存[54~58]

(1) 基本概念　可逆化学反应热贮存主要是利用可逆的吸热化学反应，最简单的例子如式 (8) 所示。

$$AB+Q \rightleftharpoons A+B \tag{8}$$

式中　AB——为化合物；

Q——为促使该化合物分解为 A 和 B 两个组分时所需的热量，称为反应热。

当过程逆向进行时，即由 A 和 B 两个组分化合成 AB 时，可以放出相同的热量 Q。这种方法有时简称为热化学贮热。

热化学贮热的主要优点如下。

a. 贮能密度高，无论是按相同的贮热材料的质量或体积来计算，热化学反应的贮能密度都要比显热或潜热贮存高出 2～10 倍。

b. 可以在环境温度下贮热，这样可以避免贮热材料与容器器壁之间的相互作用，增加系统的稳定性和持久性，且基本上不需要另加隔热措施，可以减少系统的热损失，提高系统的热效率，还可降低成本。

c. 可以长期贮存，特别适宜于建筑物供暖和空调系统的跨季度长期贮热。

d. 可以输送，使集热器、贮热器和用热器都放置在最适宜的地点，从而使系统的布局能够更加合理。

e. 与能量相关的费用很低，故有可能在发生固定功率的同时增大贮热量，这一点在考虑长期贮热时特别有利。

热化学贮热的主要缺点有：循环效率低；运转和维修要求高，费用大。

(2) 贮热原理　伴随着在温度-组分平衡相图上温度升高而出现的任何反应式相变，都必然有吸热和熵增过程发生，或者说在任何可逆化学反应中，在吸热方向上焓值和熵值都必定有所增大；此外，吸热过程必定在高于放热过程的温度下发生（除非对系统另外作功）。

(3) 选择反应的标准　选择可逆吸热化学反应的标准有下列诸项要求。

a. ΔH（反应焓）和 T_e（反应平衡温度）值必须适当，使贮能密度和反应温度符合应用的要求。

b. 反应必须是可逆的，且不能有显著的附带反应。

c. 正向和逆向过程的反应速率都应足够快，以便满足对热量输入和输出的要求，同时，反应速率还不能显著地随时间而改变。

d. 必须能够根据实际需要，随时使反应进行或停止。

e. 反应物和产物都应能简易而廉价地加以贮存。

f. 反应物和产物都不应由于其毒性、腐蚀性及易燃性等对安全造成不可克服的危害。

g. 所有的反应物和产物都必须容易获得，并且价格低廉或在经济上合理。

(4) 可能的待选反应及其分类　显然可逆吸热化学反应的种类很多，但能同时满足上列各项标准要求的反应数目十分有限。一般可供选取的反应有下列3类。

a. 催化反应（化学热管），大多适用于气/气反应，例如

$$2SO_3 \longrightarrow 2SO_2+O_2$$
$$CH_3OH \longrightarrow CO+2H_2$$

这类反应的特点是反应物和产物中都有气相存在，故其反应平衡温度具有一定的分布范围。此外，在无适当的催化剂存在的情况下，产物之间不会发生逆向反应，因而受催化的吸热反应的产物将能长期贮存。由于从吸热反应器出来的产物可以通过管道输送到负荷所在地的放热反应器，而化合后的反应物又可以通过第二条管道输送回吸热反应器内重新进行吸热反应，整个过程形成一个循环。图 15 表示气/气反应 $CH_3OH \longrightarrow CO+2H_2$ 的简单流程，其中 CH_3OH 分解为 CO 和 H_2，CO 冷凝后以液态的形式贮存起来，而 H_2 则被压缩后以气态的形式贮存起来。在放热反应器中添加催化剂，即可使 CO 和 H_2 重新化合而将热量放出，而放热反应的产物 CH_3OH 则在冷凝后加以贮存。

b. 产物分离反应（热分解反应），这种反应适用的温度范围比较宽，是太阳能热化学贮热中最常用的一类反应，例如碳酸盐、硫酸盐、金属氢化物和金属氢氧化物等。一般可以通过把产物空间位置上进行分离而防止逆反应的发生。显然，单相反应（例如气/气、液/液或固/固反应）的产物不容易分离，而复相反应（例如固/气、液/气或固/液反应）的产物则比较容易分离。但是，由于一般固/液反应熵值和焓值都过小，不能满足贮能密度高的要求。因此，对于太阳能热贮存来说，比较理想的热分解反应形式是反应物为固态，而产物为液态和气态，这样产物就易于分离。

目前正在进行试验和开发应用的可逆吸热化学反应大致如表 6 所列。

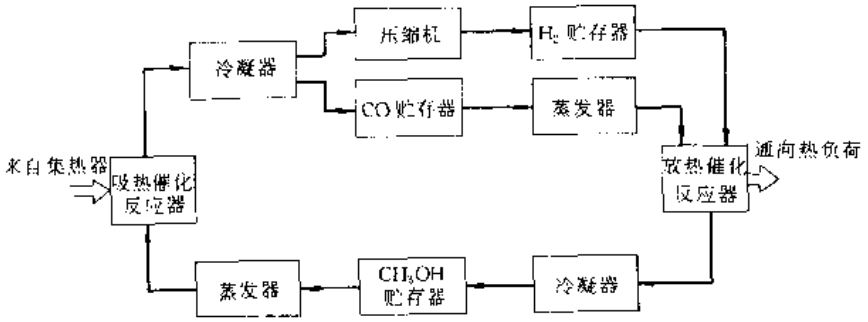


图 15 利用 $CH_3OH \longrightarrow CO+2H_2$ 反应的热化学贮热系统的简单流程

表 6 适用于中低温的可逆吸热化学反应

反应种类	反应方式	反 应 方 程	T,K
催化反应	气/气	$2NH_3(g)\rightleftharpoons N_2(g)+3H_2(g)$	466
		$CH_3OH(g)\rightleftharpoons CO(g)+2H_2(g)$	415
产物分离反应	固/气	$MgCl_2\cdot xNH_3(s)\rightleftharpoons MgCl_2\cdot yNH_3(s)+(x-y)NH_3(g)$	415～550
		$CaCl_2\cdot xNH_3(s)\rightleftharpoons CaCl_2\cdot yNH_3(s)+(x-y)NH_3(g)$	310～460
	液/气	$H_2SO_4(dil)\rightleftharpoons H_2SO_4(conc)+H_2O(g)$	<500
		$NaOH(dil)\rightleftharpoons NaOH(conc)+H_2O(g)$	<500
		$NH_4Cl\cdot 3NH_{3(l)}\rightleftharpoons NH_4Cl(s)+3NH_3(g)$	～320

3.3. 太阳能光学材料[59～61]

太阳能光学材料主要是指在太阳能利用中使用并与太阳辐射和热辐射光谱有关的一类材料，包括选择性吸收材料，红外透明反射材料（热镜），反光材料，减反射涂层，透明对流抑制材料，变色材料（光学开关材料）等。起光伏能量转换的半导体材料同太阳电池一起论述，不在此列。

3.3.1. 选择性吸收材料

指在太阳光谱范围吸收率很高，在物体热辐射光谱范围反射率很高的材料。采用此种材料以提高太阳能集热器效率的概念是50年代中期提出来的，其基本原理基于以下两个自然事实。

（1）相当于6000K的黑体的太阳辐射光谱如图16所示，波长范围为0.25～3μm。

（2）太阳能集热器表面温度范围黑体辐射光谱示于图16右侧，波长范围为2～100μm。集热器表面的热辐射光谱可用黑体辐射光谱纵坐标乘以集热器表面发射率 ε ($0<\varepsilon<1$) 表示。可以看出，太阳光谱与集热器表面热辐射光谱重叠极少。一个理想的光谱选择性吸收表面的光学性能如图16虚线所示。存在一个称为“截止波

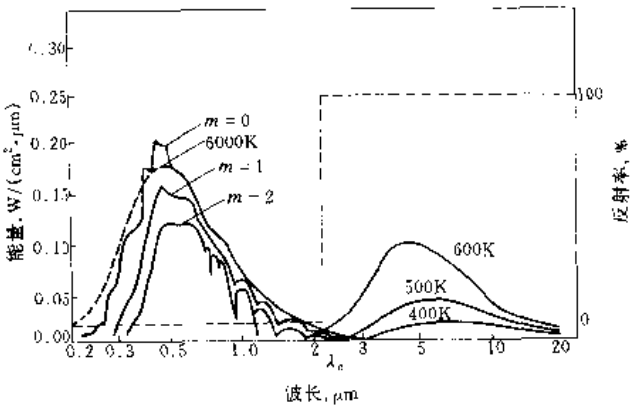


图 16 大气层内外太阳辐射光谱、集热器表面温度下黑体辐射光谱及理想选择性吸收表面的光学性能
（相当于6000K的黑体的太阳辐射光谱图）

长”的 λ_c，当波长 $\lambda \leqslant \lambda_c$ 时，表面吸收率 $\alpha=1$；当 $\lambda \geqslant \lambda_c$ 时，$\alpha=0$，即发射率 $\varepsilon=0$（基尔霍夫定律）。λ_c 位于上述两种光谱中间相交处。该表面几乎全部吸收太阳辐射（$\alpha_s=1$）、几乎不发射热辐射（$\varepsilon=0$），从而导致集热器效率的提高。

按照设计原理和物理机制，选择性吸收表面可分为如下六种类型。

（1）本征型　本身具有要求的选择性吸收性质的一类材料。一般说，此类材料不多，某些过渡金属的二硼化物和少数有机化合物具有这种性能，但实用性不大。

（2）半导体-金属叠层型　其中的半导体能吸收能量大于带隙的光子，因而具有高的太阳吸收率，同时能透过长波热辐射使金属底层的低发射率发生作用，从而构成高太阳吸收率、低红外发射率的选择性吸收涂层。但半导体材料折射率一般较高，导致反射损失太大（约30%～40%），故需在顶层加减反射涂层。整个涂层系统如减反射涂层/硅（或锗）/金属等。

（3）多层干涉吸收型　其组成主要为介电质/金属/介电质……多层膜系，如 $Al_2O_3/Mo/Al_2O_3$ 等。此类涂层可通过计算机辅助设计得到最佳光学性能的设计配置。介电质为 Al_2O_3、金属为 Mo 的涂层不但具有良好的光学性能，且耐高温。此种涂层已能采用真空蒸发进行大规模生产。

（4）金属粒子-介电质复合型　该类涂层是由非常细小的金属颗粒高度分散在电介质母体中并衬以金属底材组成，如黑铬（Cr 粒子/Cr_2O_3/金属），阳极化铝电解着色涂层（Ni 粒子/Al_2O_3/铝）等。如图 17 所示，金属粒子分散在介电质中为涂层制备提供了高度灵活性，涂层的光学性能可以通过改变组分、厚度、金属颗粒浓度（可以形成具有浓度梯度的渐变分布）、颗粒大小、形状、方位等参数，获得最佳光谱选择性的设计。著名的有效介质理论可用来建立此类涂层的物理模型并定量地计算光学性能，还可通过减反射涂层和选择适当底材进一步提高光谱选择性。许多技术如真空蒸发、磁控溅射、电解等工艺可用来制备此涂层，并可实现大规模生产。这是研究得最深入、商业化应用最为广泛的一类涂层。

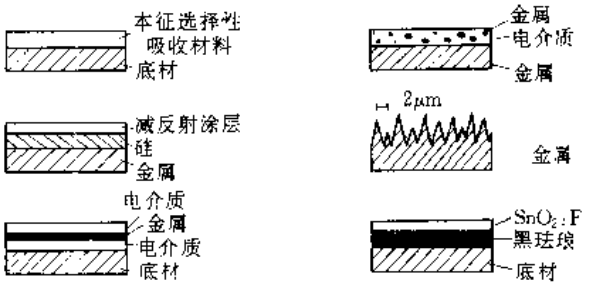


图 17　六种不同类型的选择性吸收涂层或表面

（5）表面织构化型　在低发射率的金属表面上制备出微观不连续尺寸约 2μm 的枝蔓状形貌，入射光在枝蔓间多次反射导致高太阳吸收率，金属表面的低发射率基本不受影响，从而构成光谱选择性吸收表面。

（6）反射-吸收组合型　把对热辐射反射率高的涂层（热镜）和太阳吸收率高的黑色涂层（如黑珐琅）组合在一起可以构成太阳选择性吸收涂层。热镜材料为高掺杂氧化物半导体薄膜，如 SnO_2：F 和 In_2O_3：Sn 等，可通过热解喷涂或 CVD（化学气相沉积）工艺制备。

3.3.2.　透明红外反射器（热镜）

按照光谱范围和用途分两类。

（1）低发射率材料　指在太阳光谱范围（0.25～3μm）透过率高、在物体热辐射光谱范围（3～100μm）反射率高的材料。如果在集热器透明盖板上沉积此种涂层，集热器吸热板上涂有非选择性黑色涂层，二者结合起来，总效果与选择性吸收涂层一样。

（2）太阳控制窗材料　指在 $0.4<\lambda<0.7\mu m$ 的可见光范围是透明的，在 $0.7<\lambda<3\mu m$ 的近红外波长范围具有高的反射率的材料。此材料用在建筑物的窗子上，可见光透过窗子用于室内采光，阳光中的红外辐射部分被反射，增加室内舒适感或节省空调负荷。热镜材料主要有掺杂金属氧化物半导体薄膜及贵金属薄膜两种。金属氧化物半导体必须有足够宽的带隙以保证高的太阳光谱透过率，同时必须有足够高的掺杂浓度以保证高的热辐射反射率。这类半导体主要是 Zn、Cd、In、Sn 及其合金的氧化物，掺杂剂常为局外元素。如 SnO_2：F，In_2O_3：Sn，ZnO：Al 等。这类氧化物的优点是化学和机械稳定性高，可通过热解喷涂或 CVD 方法制备，工艺比较成熟。

3.3.3.　反光材料

反光材料主要用在反射式聚光太阳能系统中。通过反射式聚光把太阳辐射能聚集到较小的面积上，实现高温利用的目的或节省昂贵的吸收器材料（聚光电池系统）。反光材料主要是银、铝或合金沉积在基材上组成，可分为正面反光材料（第一表面镜）和背面反光材料（第二表面镜）两类。基材可以是柔性的有机聚合物薄膜，也可以是玻璃或其他刚性板材。正面镜反射材料易受磨损、锈蚀或剥落，常需加保护性覆盖层。第二表面镜的金属反射层上面也常需加保护层以增加使用寿命。研制反光材料的关键是弄清材料的稳定性机理，采取措施，制备出具有反射率高、正面反光的材料，则低成本、长寿命。

3.3.4.　减反射涂层

太阳能集热器盖板玻璃或吸收表面，以及太阳电池表面常需加减反射涂层以减少反射损失。要求减反射涂层的折射率在空气和底材之间，如果折射率和厚度配置

适当，可获得最佳减反射效果。可作为减反射涂层的材料有无机和有机两大类。无机涂层如 MgF_2，CeO_2，CeF_4，SiO，SiO_2，TiO_2 等；有机材料有某些低折射率的合成橡胶，有机硅，碳氟化合物，丙烯酸树脂等。减反射涂层的制备可采用气相沉积，浸涂、凝胶法、真空沉积、化学腐蚀、喷涂等工艺；可以做成单层、双层或多层，使折射率达到分级变化，甚至可通过一定工艺做成折射率渐变的减反射涂层从而获得最佳减反射效果。

3.3.5. 透明对流抑制材料

这是指能抑制对流传热损失的透明隔热材料，可用在太阳能集热器、高效节能窗、天窗和隔热壁上。此种材料可分为四种（见图18）：柔性聚合物薄膜；聚合物蜂窝材料；纤维，发泡材料；无机微孔材料，如硅气溶胶等。如果蜂窝的截面远比池深小，就是常说的毛细结构。

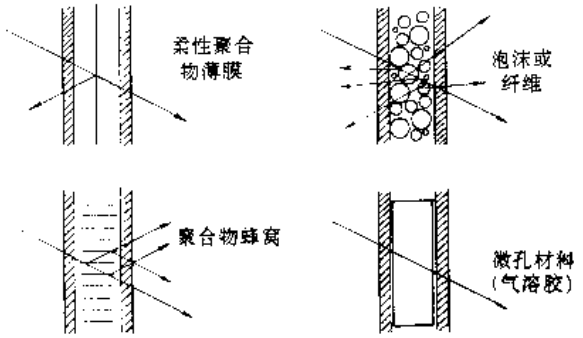


图18 四种不同类型透明对流抑制材料

第一、第四种材料清澈透明，而第二、第三种材料有较强的散射，因此对人眼不透明，但可提供漫透射光。其中气溶胶是一种新型透明隔热材料，近来受到普遍重视。该材料是采用超临界干燥法干燥胶态硅凝胶的方法制备的。它由粒度约1nm的硅胶颗粒相互连接而成，形成1～100nm尺寸的微孔结构，溶胶密度为70～270kg/m³（无孔玻璃密度为2200kg/m³），孔率为97%。硅气溶胶可制成透明瓦或透明颗粒材料。厚度为4mm透明瓦的光谱透过率，在0.6<λ<2.2μm之间（图19），透过率超过82%，在λ<0.6μm处下降，这是由于密度变化引起散射所致。

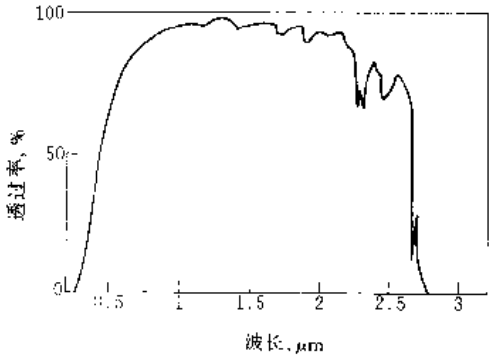


图19 4mm厚硅气溶胶瓦的光谱透过率

3.3.6. 辐射致冷材料

地球大气层对8～13μm波长的辐射能是高度透明的，被称为大气辐射窗。地球本身就是以辐射传热方式通过该辐射窗向大气层外寒冷的空间传热而达到自然冷却的效果。可以设计一种材料，其表面在8～13μm之间有很高的发射率，而在8～13μm以外发射率很低，该材料表面朝上放置可达到辐射致冷目的。理论上可获得低于环境50℃的低温，目前技术水平可获得低于环境15℃的低温（但不能低于露点）。辐射致冷材料有SiO/Al、Si_3N_4/Al、聚合物/金属等，其中的聚合物包括聚氯乙烯（PVC），聚氟乙烯（PVF）和聚甲基戊烯（TPX）等。辐射致冷器件也可由两种分开的材料构成，即选择性透过盖层材料和红外发射涂层。其中红外发射涂层容易得到，而合适的选择性透过盖层不易实现。辐射致冷研究尚处在初期阶段，既满足光学要求又耐老化的材料有待进一步研究开发。

3.3.7. 变色材料

变色材料（光学开关材料）是指在光、热或电的作用下光学性能发生显著或突然变化的材料。例如一种高透过率材料在光或电作用下突然变成高反射率材料，一种薄膜在热作用下由高透过率变为高吸收率等。此类材料可用于被动太阳能建筑或智能窗中，以控制进出建筑物的光或热量，从而达到采光、采暖或降温目的。该材料又可分为光致变色、电致变色、热致变色和液晶变色材料4种。

（1）光致变色材料 这是一种吸能材料，它在电磁辐射（光）作用下，引起两种不同吸收光谱的能态发生可逆变化，从而引起光学性能或颜色变化。最有代表性的是太阳镜上的变色玻璃。此类材料可分为有机、无机和玻璃三类。有机材料包括立体异构物，染料和多环芳烃；无机材料包括ZnS，TiO_2，Li_3N，碱土金属硫化物和钛酸盐等。这类化合物大都需要加入微量重金属或卤素以呈现变色现象；变色玻璃有紫方钠石，掺铈（Ce）和铕（Eu）的玻璃（紫外光敏玻璃）和卤化银玻璃，氯化银玻璃的变色是由AgCl晶相形成色心缺陷而引起的，它可用在窗用变色玻璃上。

（2）热致变色玻璃 当温度超过某个临界值τ_c时，玻璃的透过率突然下降。热致变色玻璃可用于建筑物自动温度控制，只要临界温度τ_c接近设计温度即可。氧化钒基涂层具有可逆热致变色的特性，VO_2晶体的τ_c=

68℃，用在变色窗上太高；$W_xV_{1-x}O_2$ 的转变温度较低，可以薄膜形式沉积在玻璃上形成变色玻璃。某些有机材料如螺旋吡喃、缩苯胺、聚乙烯醇缩醛树脂等为热致变色材料。无机材料中还有 HgI_2，AgI，Ag_2HgI_4，Cu_2HgI_4，$SrTiO_3$ 以及铜、锡和钴的络合物。这方面的研究范围相当广阔。

(3) 电致变色涂层　这类材料的工作原理是，当在涂层两侧加一低电压（几伏）时，材料内因发生“离子插入”反应而导致光学性能（如透过率）发生显著变化，如

$$MO_x + yA^+ + ye \rightleftharpoons A_yMO_x$$

其中 MO_x 为金属氧化物，A^+ 为离子或质子。

一种典型的多层结构为：透明导体（电极）/变色活性层/离子导电层/离子或质子贮存层/对电极/透明导电体/玻璃。

电致变色活性材料有三类：过渡金属氧化物，有机化合物和夹层材料，其中最主要的是 WO_3，MoO_3，ZrO_2 薄膜。电致变色涂层用在智能窗上时，能非常灵活地控制辐射能的通过量，有广阔应用前景。

(4) 液晶变色材料　此种材料有“客-主型”和“聚合物复合型”两种设计。在“客-主型”设计中，变色层中有液晶（主体）和二色性物质（客体）。当在变色层两侧加电压（约 10V）时，液晶分子方向发生变化，“客体”分子跟随液晶分子重新定向，从而导致透过率发生变化。

在“聚合物复合型”设计中，变色层是由微米级的液晶小滴高度分散在透明固态聚合物中所组成。当变色层两侧加上电压时，液晶分子进行规则排列，液晶小滴的折射率发生变化，当电压与折射率匹配时透过率最高，当电压失匹时，发生大的散射效应使透过率降低。当电压超过某个临界值时，液晶变色器件主要起透明和不透明两种状态的开关作用。

3.4. 太阳热水[2,4,15,16,62]

3.4.1. 概　述

太阳热水是利用太阳能将水加热到 40～60℃的实用技术。它有近百年的应用历史，是当前应用最广并已商品化的太阳能热利用技术。早在 1891 年美国坎普(C. M. Kemp) 用镀锌铁板制成圆筒，表面涂以黑漆，形成一个简易的太阳热水器（容积为 0.121m³），之后这类称为闷晒式的太阳热水器在 20 世纪初在美国加利福尼亚州得到普及，并首次建立了太阳热水器工业。1909 年贝利(W. J. Baily) 设计了将集热和贮热部分分开的、由平板集热器和贮热水箱组成的循环式太阳热水器，解决了闷晒式热水器夜间水温迅速下降的问题。分离式太阳热水器延长了一日内的使用时间。然而，随即出现了冬季夜间集热器和管道内水结冰冻裂的事故，1913 年贝利公司设计了双回路防冻热水器，将贮水箱制成夹套式，由集热器与水箱外的夹套组成回路，用低凝固点液体作载热工质，间接对水加热，首次实现了太阳热水器的全年使用。这类防冻热水器是当前世界上生产和销售的家用太阳热水器的一个雏形。

闷晒式和循环式家用太阳热水器是当今世界太阳热水器市场上的两类主要产品。美国、日本、以色列、澳大利亚、希腊是生产和使用太阳热水器较多的国家。中国在 20 世纪 70 年代后开始发展太阳热水器行业，年产量和销售量持续上升，年产量由 1980 年 $5\times10^4m^2$ 增至 1993 年 $60\times10^4m^2$，1993 年全国累计总安装使用量为 $250\times10^4m^2$（采光面积）。

3.4.2. 闷晒式热水器

闷晒式热水器其核心部件是一个表面涂黑或黑塑料的容器，迎阳光面外有玻璃或玻璃钢罩盖，背面有保温材料，有的直接用发泡聚氨酯或聚苯乙烯做成箱体，在箱体内表面衬以镀铝薄膜以增强对太阳辐射的吸收，见图 20。它的优点是构造简单，造价低，缺点是夜间水温下降快，适用于低纬度地带昼夜温差不大的地方。随着真空管集热器技术的发展，在 90 年代，美国出现了真空管闷晒式热水器新产品，将表面有选择性吸收涂层的金属筒置于大直径的玻璃真空管内，筒内插入细管作为冷水进水管，它克服了原闷晒式热水器夜间温降大的缺点。

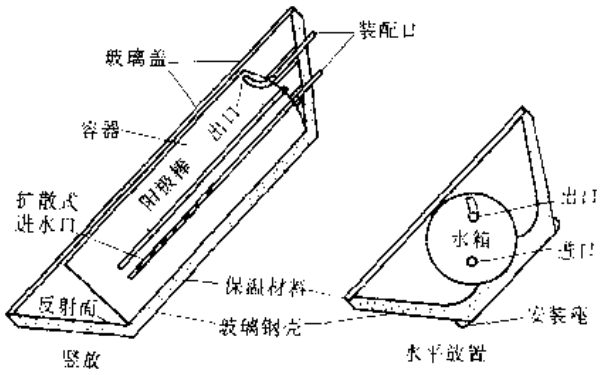


图 20　闷晒式热水器

3.4.3. 循环式热水器和热水系统

循环式太阳热水器按其形成水循环动力，又可分为自然循环式和强制循环式两种。

(1) 自然循环式　此类热水器的系统见图 21 所示。水在集热器中被太阳辐射加热后温度升高；由于集热器中与水箱中的水温不同而产生系统内的密度差，形成热虹吸压头使水热水由上循环管进入水箱的上部，同时水箱底部的冷水由下循环管流入集热器，经过一段时间后，

水箱上部的热水即可供使用。为了防止水箱中热水夜间倒流散热，在该系统中水箱必须置于集热器的上方。

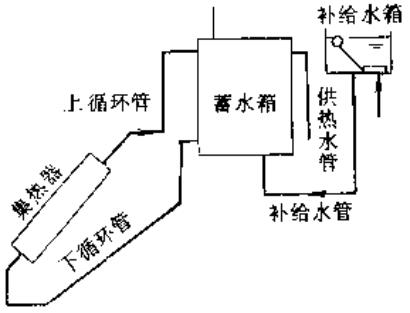


图 21 自然循环式热水器的系统示意图

(2) 强制循环式 此类热水器的系统示于图 22。在这种系统中靠泵的动力循环，系统中装有控温装置，当集热器出口和水箱底部的温差小于某限定值时，水泵停止运行。强制循环热水系统的水箱位置不必高于集热器，系统布置比较灵活，适用于大型热水系统。

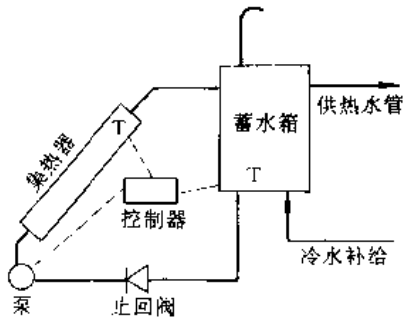


图 22 强制循环式热水器的系统示意图

3.4.4. 直流式热水系统

直流式热水系统由集热器，贮水箱与管道串接组成，为了获得符合使用要求的热水，可在集热器出口处装一温度传感元件，通过控制器操纵装在集热器进口水管上的电磁阀或电动阀，以调节流量，使出口水温保持恒定，见图 23。这种系统的优点是可以提前（在上午）得到要求温度的热水、系统简单、水箱布置灵活，但必须当天用完热水，它适用于恒定热水负荷的用户。

3.4.5. 全年使用的太阳热水器

对于全年使用的太阳热水器，其采光面积一般按春/秋季气象资料计算，由于太阳能资源的不稳定性，为了保证热水负荷，一般可在水箱内加一辅助电加热器。热水系

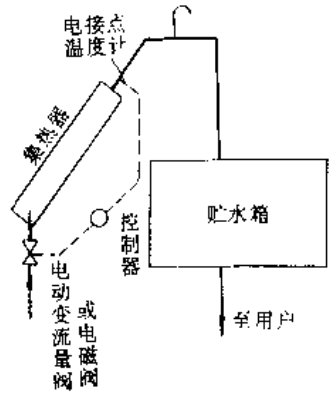


图 23 定温放水型直流式热水系统

统采取双回路防冻系统，由防冻液在集热器与热交换器间循环，水箱内的水由热交换器间接加热。热交换器可以是水箱外夹套式或浸在水箱内的蛇形管式。换热器要有适当的传热面积，面积过小将对热水系统的热效率有显著的影响。常用的防冻传热介质的物理性质示于表 7。

表 7 防冻传热介质的物理性质

物理性质	50%乙二醇水溶液	50%丙二醇水溶液	硅 油	芳香族环 烃
凝固点，℃	−36	−33	−50	−73～−32
沸点，℃	110	110	甚高	149～204
稳定性	要求对 pH 值进行监测		好	好
闪点，℃	无	315	315	63～149
比热容 kJ/(kg·℃)	3.35	3.35	1.42～2.00	1.51～1.76
运动粘度 (25℃) mm^2/s (cSt)	21	5	50～50,000	1～100
毒性	取决于所加的缓蚀添加剂性质		低	略有
热导率(37℃) W/(m·℃)	0.39	0.39	0.132	

中国研究成功抗冻式家用热水器，它利用顺序冻结的原理来设计吸热板芯和系统，使单回路的热水器中的集热器管道中的水实现顺序冻结而不致引起管路的胀裂。

3.5. 太阳能采暖[62~64]

3.5.1. 主动式太阳能采暖系统

主动式太阳能采暖系统是指将太阳集热器、贮热槽及室内的散热器、由管道将它们连接成的采暖系统。工质可以是水或空气、由泵或风机输送。主动式采暖系统比较复杂，控制要求也高，故造价和维护费用较高，目前仍处于示范和评估阶段。所示范的主动式太阳能采暖系统有分散式和集中式两大类。

(1) 分散式采暖系统　是指以住宅为独立的供暖对象而设置的太阳能供暖系统，一般采用高效平板集热器置于屋顶上，贮热槽置于地下室。典型的主动式太阳能采暖系统是美国麻省理工学院(MIT)第 4 号主动式太阳能采暖房的系统，示于图 24。该房为建筑面积 135m² 的两层建筑，采用平板集热器 [$F_R=0.86$，$\alpha=0.97$，$u_L=3.97W/(m^2\cdot℃)$]59.4m² 作为建筑物屋顶的一部分，蓄热水箱容量为 5.67m³，为该建筑物供暖和热水，在不用集热器时，可将集热系统中的水放至 757L 的膨胀箱中。系统备有烧油的辅助热水箱 (378.5L) 提供 60℃的生活热水。

美国丹佛(Denver)太阳房是主动式热空气采暖的典型实例，见图 25。丹佛房采用太阳空气集热器、卵石床蓄热器，热风送风系统并有一个烧天然气的小炉子作为辅助热源。该房屋地板面积 195m²，地下室面积 102m²，蓄热介质为 10640kg 岩石，装在直径 0.91m，高 5.5m 的两根圆柱体内，采用空气-水换热器加热生活用热水，热水所需的其余热能由常规燃料提供。

(2) 集中式采暖系统　集中式太阳能采暖系统主要在北欧高纬度地区进行示范。其特点是利用高纬度地带夏季日照时间特别长，而冬季几乎没有日照的特点采用跨季度蓄热，将在夏季所收集的太阳热能贮存起来供冬季采暖。在瑞典的乌普萨拉(Uppsala)已建成 4320m² 高效平板集热器的集中式太阳采暖系统(为第一期工程，最终要建 25000m²)，所蓄热水贮存于离地面 30m、容积为 100000m³ 的地下岩洞内。该系统集热器一次回路中的

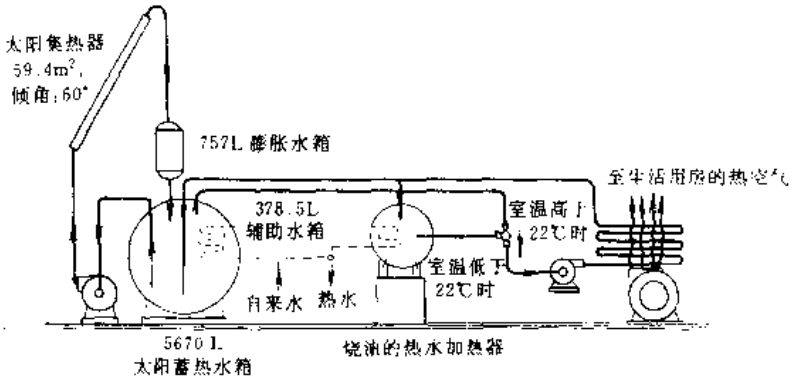


图 24　MIT 4 号房采暖系统示意图

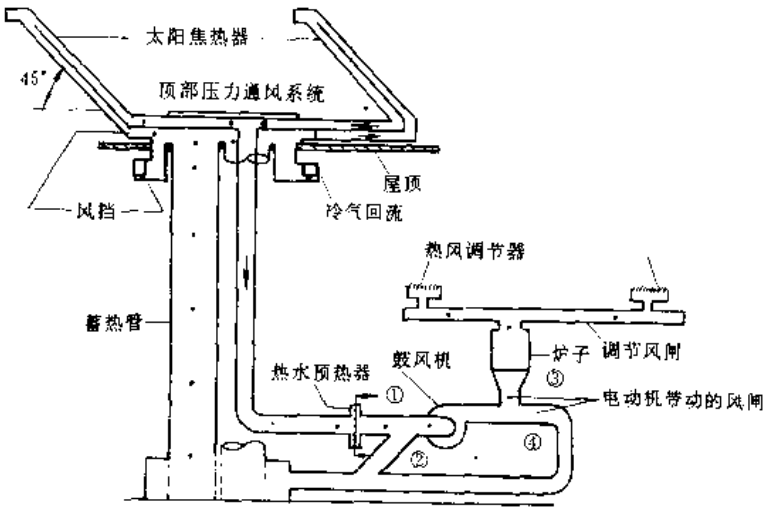


图 25　丹佛房的空气采暖系统示意图

工质为乙二醇，通过换热器将热量转移至热水库，由热水库通过水泵和管网向550户住宅供暖，该系统还备有一6MW的电加热锅炉作为辅助热源见图26。在丹麦赫莱芙（Herlev）的集中式供暖系统有1025m²的高效平板集热器，3000m³地下贮热槽为92户住宅供暖。此外，在丹麦萨尔顿(Saltum)所示范的集中式太阳能采暖系统采用1080m²平板集热器作为区域供热的锅炉房的回水预热系统，节能20%～25%，见图27。

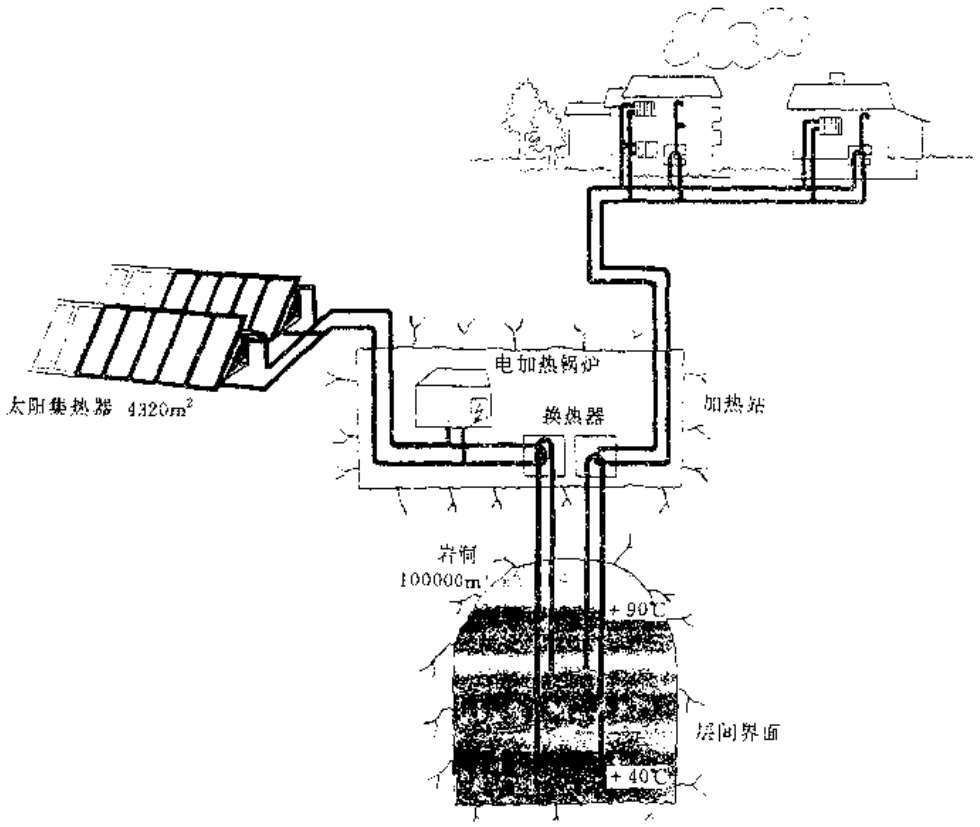


图26 跨季度蓄热的集中式太阳采暖系统

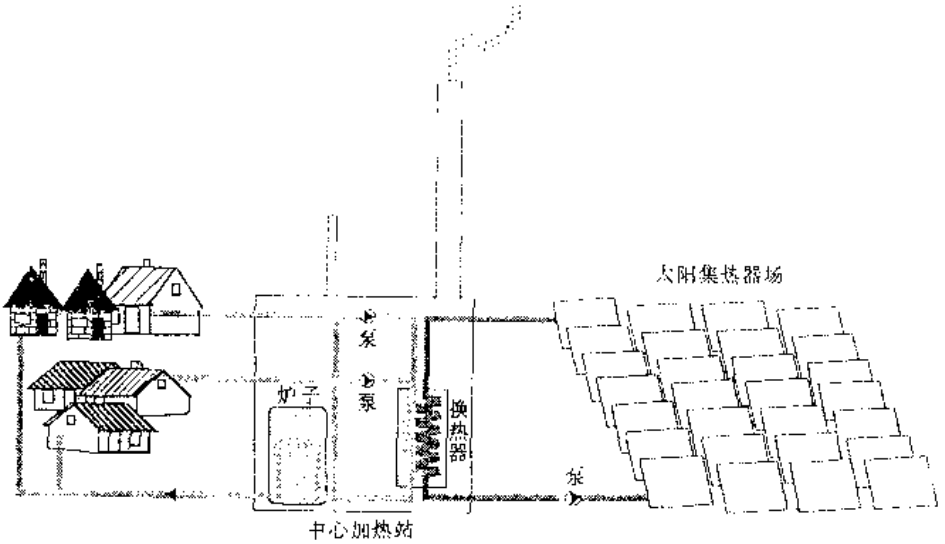


图27 太阳能辅助的中心锅炉房

3.5.2. 被动太阳采暖

被动太阳采暖的原理是充分利用冬季当地太阳高度角低的特征靠房屋结构本身来完成集热、贮热和释热的功能。由于它将被动太阳采暖的热工考虑与建筑设计密切融为一体，具有追加费用低的优点、易被住户所接受。美国已建造了 20 万栋被动太阳采暖的住宅和一万五千栋商用建筑，建筑追加费用为总建筑费用的 4%至 8%，增投资回收期约 5～10 年。中国已推广 $180\times10^4m^2$ 的被动太阳采暖建筑，南向房间冬季平均温度可达 10～12℃，节能率在 60%以上，增加投资 15%～25%，增加投资的回收期 5～8 年不等。当今，被动式太阳能建筑的内涵已扩展到包括采暖、自然降温和日光采光，成为建筑节能的一个重要的方面。

(1) 被动太阳采暖的基本方式

a. 直接收益式　太阳辐射通过窗户直接射到室内地板、墙及其他物体上，这些部件表面吸收了太阳辐射后，表面温度升高，通过自然对流换热加热室内空气，所贮存的部分能量在夜间释放，直接收益式太阳采暖建筑有加大的南向窗户，见图 28。室内地面及墙体要采用重质材料以便贮存部分所吸收的能量。为了获得理想的热性能，必须配备南窗的夜间隔热设施。这些设施包括：可移动的隔热层如厚窗帘，百叶窗等，随着电化学技术的发展，用涂膜技术在低铁玻璃上沉积具有低红外发射率的薄膜，或采用中空玻璃，其热阻值 $R=1.8m^2\cdot℃/W$ 等。

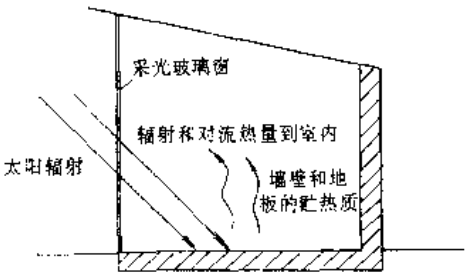


图 28　直接收益式被动太阳采暖系统简图

b. 集热-蓄热墙式　是利用房屋的南墙来集热和贮热。这种被动太阳采暖方式是法国科学家特隆勃（F. Trombe）发明的。它是由砖或混凝土筑成较厚的南墙，墙的上、下有通风孔，前面置有 1～2 层玻璃，称为特隆勃墙。该墙系统构成了带贮热系统的空气集热器。室内的冷空气自下风口进入，经过墙与玻璃间隙被加热从上风口进入室内。墙本身贮存一部分能量在夜间释放至室内，见图 29。

c. 附属温室式　附属温室又称阳光间，是指在房屋的南墙外搭出一间玻璃房，其北墙即为房屋的南墙，见图 30。附属温室首先起到集热器作用，在该空间中被加热的空气可通过打开南墙上窗户进入室内。阳光间又可充当起居室，也可在其中培育花卉和植物，是颇受欢迎的一种太阳采暖方式。

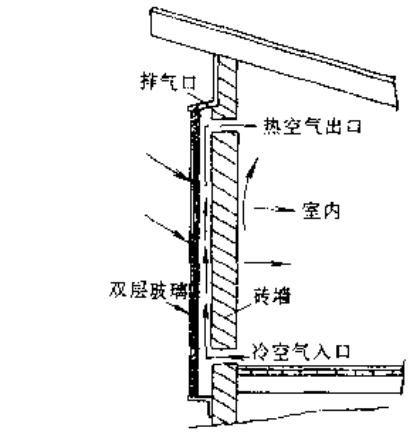


图 29　特隆勃墙

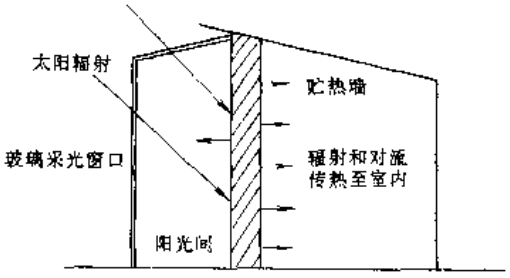


图 30　附属温室式系统（阳光间）

大多数建造的被动式太阳能建筑采用上述三种采暖方式的组合并融入建筑造型设计之中。实测结果指出，在同样的房屋的围护结构的热阻 R 值下，该三类被动太阳采暖方式的热性能（室内平均温度）无甚差别。

实测结果指出，在具有同样的围护结构隔热性能的条件下，这三类被动太阳采暖系统的热性能（指室内平均温度）无多大差别。大多数已建造的被动式太阳能建筑采用上述三种采暖方式的组合并与建筑造型设计密切配合。

(2) 热工设计方法　被动太阳房的热性能的优劣取决于对其热过程的了解及正确的热设计。从 60 年代至 70 年代末，美国以鲍尔科姆（Balcomb）博士为代表的科学家做了大量的研究工作，最终在大量的计算机分析基础上，编纂了被动太阳采暖手册的成果，为建筑师提供预示和优化其所设计的被动太阳房热性能的工具。鲍尔科姆所总结的研究工作的进程以框图形式，示于图 31。中国也编纂出版了适合本国特点的《被动太阳房热工手册》并制定了《被动太阳房热性能测试方法标准》。

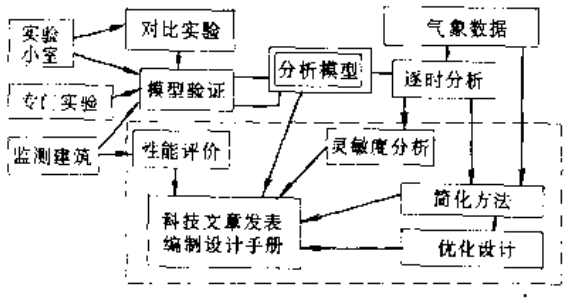


图31 被动太阳房研究过程框图

3.6. 太阳能致冷和空调

3.6.1. 概 述[65~72]

太阳能致冷和空调是利用太阳能作为热源驱动致冷系统以实现致冷和空调的目的。在太阳能的各项热利用中，致冷和空调具有十分显著的特点，即它对热源温度高低的要求与太阳辐照度的强弱变化基本上协调一致。例如，夏季太阳辐照度越强，环境气温越高，所需致冷和空调负荷越大，而由太阳能驱动的各种致冷空调系统的效率也越高；反之亦然。

太阳能致冷空调系统按其运行方式可以分为下列4类。

(1) 机械式 包括喷射式和兰金循环式两种。

(2) 吸收式 包括闭合循环和开放循环两种。

(3) 去湿式 包括液体去湿和固体去湿两种。

(4) 热泵式 包括纯粹致冷和致冷/供热双效两种。

根据目前的技术条件，由于采用真空管集热器或复合抛物面聚焦型集热器(CPC)，已可保证集热器温度超过100℃，因此太阳能致冷空调系统可以广泛地应用于建筑物的降温、空调，制作清凉饮料甚至制冰。既可单纯应用太阳能(采取必须和适当的贮热手段)，亦可配合使用其他辅助热源(例如电热或燃气，甚至还可利用工厂余热)。但目前主要由于初次投资较高，经济性较差，因此还不能与常规能源(电或燃气)驱动的致冷空调系统相竞争。目前的发展方向是与热泵系统联合使用，使太阳能致冷系统扩展成为致冷/供热双效系统，即不仅夏季可以用于致冷空调，冬季亦可用于供暖和供应热水，即可大大提高利用效率，加强与常规系统在经济上的竞争能力。此外，根据国际公约将在20世纪末以前禁止生产和使用氟利昂等氟氢类化合物作为电冰箱和空调机的工质，以免进一步破坏大气臭氧层，造成严重的环境污染，因此从长远的观点来看，无论是从经济的角度或是从保护环境的角度而言，太阳能致冷空调系统还是很有发展前景的。

3.6.2. 机械式太阳能致冷空调系统[73~77]

所有的机械式致冷系统都是以闭合循环为基础运行的，即一定量的致冷剂通过蒸发和冷凝过程连续地循环运行。由于蒸发过程所需的压力较冷凝过程为低，故系统内需要一台压缩机来维持连续运行。驱使致冷剂压缩机运行的动力是由下列两种能量转换装置提供的。

(1) 蒸汽喷射装置 蒸汽喷射装置中有一个重要部件是转动的或往复运动的膨胀器，该部件将流体工质的焓降(相应于压降)转换为动能。当将膨胀器与压缩机耦合时，这种动能就转换成致冷剂的焓增(相应于压增)。蒸汽喷射系统的优点是结构比较简单和成本比较便宜；但是其效率比热机-压缩机系统为低。因此，这种系统迄今为止还很少应用于太阳能致冷领域。

(2) 热机有两种适用于太阳能致冷系统的流体工质热机。一种是工质循环经历由液态变为气态然后由气态变回为液态的相变过程，而最常使用的热力学循环就是兰金循环。另一种是工质始终维持气态，可以按不同的热力学循环进行运转，例如斯特林循环(Stirling cyde)、布雷顿循环(Brayton cyde)等。当输入热量的温度较低(<200℃)时，兰金循环的能量转换效率显著优于气体循环热机；但在高温(>200℃)时，气体循环热机的能量转换效率则高于或至少等于兰金循环热机。由于历史上的原因，太阳能致冷系统一直是由低温太阳能集热器作为热源的，所以迄今对于气体循环热机的研究工作一直做得很少。

兰金循环通常由动力循环和致冷循环两部分组成。其中动力循环是由一系列热力学过程形成的闭合循环，使热能转换成机械能，而这种能量转换是由流体工质在循环过程中通过状态变换(相变)来实现的。液态工质以较高的压力泵入沸腾器，接受输入的热能而蒸发，所产生的高压蒸气通过膨胀器而降温和减压。该膨胀过程将输入沸腾器内的热能转换为膨胀器轴处的转动机械能。而从膨胀器排出的废汽则进入冷凝器，将冷凝热放给环境空气或由冷却水带走后重新变成液态。该液态工质再次泵入沸腾器，从而完成循环过程。

兰金致冷循环也是由一系列热力学过程形成的闭合循环，它实质上是兰金动力循环的逆循环，即将输入的转动机械能转换成流体工质的焓增。具有较高压力的液态工质由冷凝器通过膨胀阀进入蒸发器，由于压力降低并从致冷(空调)空间吸收低温热能使工质蒸发，然后蒸汽在压缩机内升压，而高压蒸汽再在冷凝器内冷凝，从而完成循环过程。

图32为机械式兰金循环致冷系统示意图。当太阳能不足时，可以用辅助电能驱动压缩机致冷，当并不需要致冷时则可用于发电。这种耦合方式具有两个优点：

a. 提高效率，因为可以避免由机械能转换为电能并

再由电能转换为机械能两个步骤，二者的转换效率一般均在 95%左右，因此直接耦合提高效率达 10 个百分点；

b. 如需供暖，利用热泵方式可比直接供热方式更为有利，因为从动力循环和致冷循环中的两个冷凝器向环境释放的热量可以合起来使用，这一点正是机械式太阳能致冷系统在经济上可行的一个重要因素。

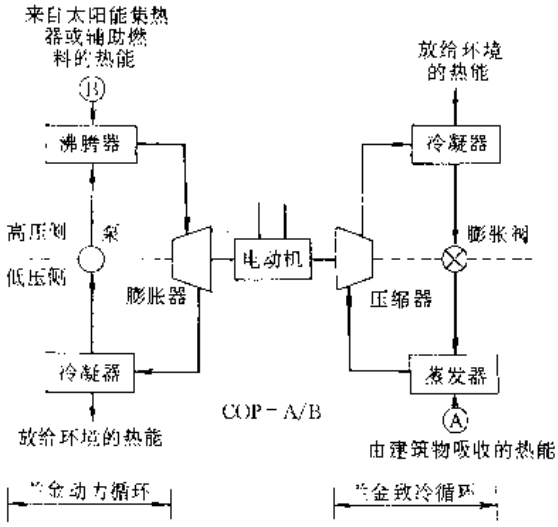


图 32　机械式兰金循环致冷系统示意图

3.6.3.　吸收式太阳能致冷空调系统[78~96]

吸收式循环用于致冷已有一百余年的历史。由于它是热驱动的致冷装置，并且只要求热源温度高于 80℃即可，因此在太阳能致冷系统中，利用集热器作为热源与吸收式致冷循环结合在一起是十分自然和适宜的，仅需对市场上现有的吸收式致冷器作出简单的改进，且有若干大型吸收式太阳能致冷装置已经商品化。吸收式致冷循环一般分为闭合型循环和开放型循环两种。

(1) 闭合型循环　在闭合型吸收式致冷循环中，致冷剂的质量守恒不变，只是在相继的循环过程中反复地使用，即在致冷剂和环境之间只有热量交换而并无物质交换。闭合型又可分为单效循环和双效循环两种。

a. 单效循环　如图 33 所示，发生器、冷凝器、蒸发器和吸收器四个基本部件实质上都是换热器。其中发生器内含有吸收剂和致冷剂两种流体的混合物（通常称为二元溶液，例如溴化锂-水和水-氨等）。外部热源（太阳能集热器）给发生器加热，使沸点较低的致冷剂从二元溶液中蒸发出来，其蒸汽在冷凝器中将热量释放给环境而液化；液化的致冷剂通过膨胀阀后减压并部分气化，在蒸发器内从需要致冷或空调的空间吸取低温热量而全部蒸发为低压致冷剂。发生器中部分致冷剂沸腾气化后剩下的稀溶液即通过一个减压阀流向吸收器，在此强烈地吸收来自蒸发器的低压致冷剂蒸气。吸收过程所产生的热

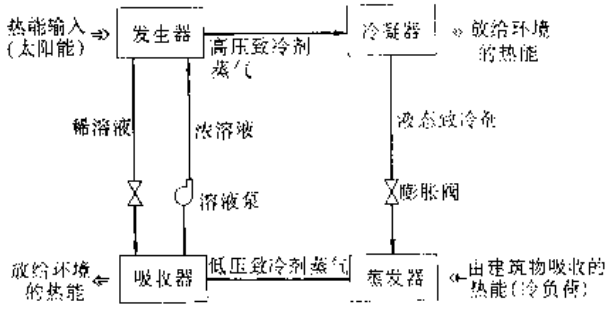


图 33　单效吸收式致冷循环示意图

量也必须放给环境，一如冷凝器的情况。吸收过程的产物便是致冷剂的浓溶液，泵回发生器后继续接受热源供给的热量，从而重复循环。

吸收式致冷循环的热性能系数 COP（coefficient of performance）值定义为由致冷或空调空间所吸收的热量（即输入蒸发器的热量）与同时间内供给发生器的热量之比。或者还可以采用另一种评价吸收式致冷系统性能的方法，即确定其单位时间内的致冷量与溶液泵和风扇等所需的电功率之比。

为了提高四个基本部件之间显热交换的效率以便获得更高的 COP 值，通常还需要在发生器与吸收器之间增添一个预热器。对于采用有些工质对（例如水-氨）的系统来说，设置一个预冷器也是有益的。图 34 为其示意图。

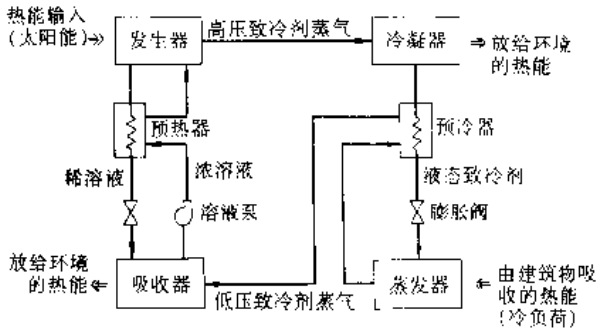


图 34　附加换热器的单效吸收式致冷循环

单效吸收式致冷循环的 COP 值恒小于 1；理论上的最大 COP 值约为 0.8，但实际上可能达到的 COP 值仅约为 0.7 左右。

b. 双效循环　为了进一步提高吸收式太阳能致冷循环的 COP 值，经常采用双效循环，即具有两个发生器和两个换热器的系统，如图 35 所示。双效循环的 COP 值可达 1.3 左右，但它要求输入的热量具有更高的温度，一般应≥140℃，因此只有采用真空管集热器或 CPC 才可能使其运转。

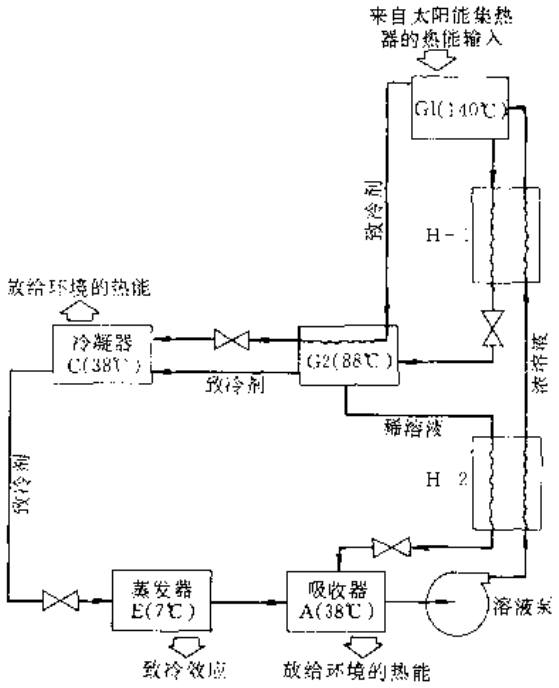


图35 双效吸收式致冷循环示意图

(2) 开放型循环 在开放型循环中，致冷剂经过致冷循环后放入环境大气，因此每一循环后必须补充新致冷剂。显然，只有用水作为致冷剂才是在经济上可行的。此时，蒸发器和吸收器两个部件与闭合型循环中所用者基本相同，二者均处于相同的低压下；但是发生器和冷凝器二者却都在大气压下运行，即由发生器内吸收剂/水溶液中驱出的水汽放入大气中，而补充的水则通过减压阀供给蒸发器。因此，在开放型循环中即不需用通常的冷凝器。此外，可使吸收剂/水溶液直接在一个造价很低的开放型太阳能集热器（有盖或无盖均可，但都需与大气相通）的表面上流过，使溶液在从集热器顶部流向底部的过程中不断驱出水汽；也可以采用太阳能空气集热器自下而上加热堆积床，使吸收剂/水溶液自上而下滴流经过，从而将水汽驱出。单效开放型吸收式致冷循环的实际COP极限值也约为0.7。

开放型循环系统的主要缺点在于将吸收剂溶液暴露在大气中，因此不可避免地会从大气中和流经的集热器表面上收集到一些杂物。其中不可溶解的固体杂物可以过滤掉，而不可冷凝的气体则可通过间歇地使用一台小型真空泵加以清除。此外，从吸收剂溶液到大气之间存在质量流，因此必须定期补充，由于新添加的工质会具有更高的挥发性，所以应该测定添加少量吸收剂对环境所造成的影响。由于这种系统不适宜于供热，故其实际应用只限于全年均需致冷或空调的地区或装置。

3.6.4. 去湿式太阳能致冷空调系统[97~104]

去湿式太阳能致冷空间系统利用去湿剂从气流中移去水汽，经过干燥的空气用于蒸发型致冷器以便产生比较干燥的冷气流，可使建筑物降温。利用太阳能可使去湿剂再生。这种系统可以利用平板型太阳能集热器所提供的低温（60～80℃）热量，以保证获得较高的COP值。

去湿式空调系统可以分为开放型和闭合型循环两种系统。

(1) 开放型循环 在开放型循环系统中，气流通过去湿器，换热过程在气流、大气和热源之间进行，除去的水汽放入大气。

(2) 闭合型循环 在闭合型循环系统中，换热过程仅在气流与周围大气之间进行。

由于闭合型的COP值较低，故目前多用开放型。

图36为去湿致冷空调系统的示意图。

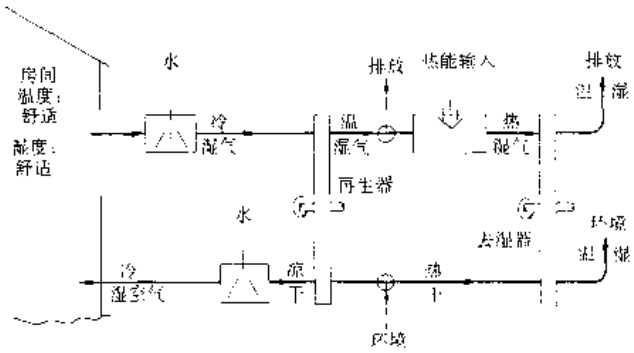


图36 去湿致冷空调系统示意图

开放型循环系统可以根据所用去湿剂为液体或固体而加以分类。

a. 液体去湿剂系统 所用去湿剂（氯化钙、氯化锂和乙二醇）是循环流动的，用泵在气流周围和中间通过，而气流中的水汽则由去湿剂交替地吸收和解吸。在吸收过程中，水汽冷凝并进入溶液，故去湿剂上方的饱和汽压恒低于纯水者，将去湿剂加热至较高的温度以便增大饱和汽压并使水蒸发。

b. 固体去湿剂系统 所用去湿剂（硅胶、沸石、分子筛、氯化钙和氯化锂）组成静止或转动的堆积床，气流中所含的水汽在去湿剂的表面被吸附，其压力恒低于蒸汽的正常饱和压力。在去湿剂小孔中的冷凝过程与分子间的化学吸引力的机制相同。

在去湿剂的再生过程中，所吸附的水在高温气流通过去湿剂小孔时蒸发出来。为了在较低的再生温度下获得适当的去湿效果，要求在去湿剂内具有较高的传热和传质系数以及较低的扩散阻力，必须使压降减至最小。因此，材料的选择和床体的结构十分重要。目前普遍采用由

平行通道组成的旋转床体，通道具有矩形截面，以便能形成片流，从而传热传质系数与摩擦系数的比值较高；去湿剂多制成薄层状，以尽量减小扩散阻力。

就目前的技术发展情况而论，固体去湿剂系统较液体去湿剂系统更为成熟，故应用亦较为广泛。

在去湿过程中，具有一定湿度和温度的空气在去湿剂的上面（或中间）通过，使其最终达到平衡含水量。而为了使去湿剂再生，则必须使用相对湿度较低的空气；然后对空气加热，使其通过去湿剂，以便移去水汽。

3.6.5. 热泵式太阳能致冷空调系统

热泵的特点是可将热量自低温处“泵”向高温处。通常根据其运行方式可以分为三类：吸收式热泵、化学热泵、兰金循环热泵。

（1）吸收式热泵　有两种不同的吸收式热泵；第一种如图 37a 所示，实质上就是常用的吸收式致冷循环，其中有两处供热：一处由外部（例如太阳能集热器）供给高温的发生器，另一处由致冷或空调空间供给低温的蒸发器；还有两处放热：一处在吸收器，另一处在冷凝器，二者的温度介乎两个供热温度之间，即 $T_G>T_A$，$T_C>T_E$。这种类型的系统只有当 COP 值（根据输入热量的品位而定）远大于 1 时，才能用于供热，因而可以全年使用，即夏季致冷而冬季供暖。

第二种如图 37b 所示，此时中温输热给蒸发器和发生器，在温度较高的吸收器处获得有用热，而在温度最低的冷凝器处放热。与第一种循环相比较，尽管二者所用的部件和致冷剂的流向均相同，但却有两点显著的不同：

（a）此处在较低温度下输入热量，然后升至较高温度，而不需要高温输热。

（b）通过适当地控制膨胀阀和泵流量，可使此处蒸发器和吸收器处于高压侧，而冷凝器和发生器却处于低压侧，与第一种循环正好相反。因此，后一种循环有时又称为“逆吸收循环”。

（2）化学热泵　所有化学热泵均遵循相同的原理：热量通过两个可逆的热化学反应加以贮存，在一个反应中释放出较易挥发的组分，而在另一个反应中则吸收这种组分（有时后一反应仅为相变过程）。由于在两个反应中反应物的浓度有所不同，因此二者发生的温度也不相同。在正反应中，热量由高温区传至低温区；而在逆反应中，则允许热量自温度较低处传至温度较高处，从而产生热泵效应。这种反应的另一个特点是具有较高的贮热密度，因为其中不仅包含显热，而且主要是反应热和/或相变潜热。反应物可以是液/气，也可以是固/气，其中气体是易于挥发的组分。目前正在研究的系统分别采用氯化钙/甲醇、氯化镁/水、硫酸/水、沸石/水、氢氧化钠/水、硫化钠/水以及铵盐/金属氢化物作为工质对。

太阳能驱动的化学热泵比一般系统所消耗的能源都少，因此即使目前在某些特定的地区和居住条件下应用，在经济上已具有一定的竞争能力。

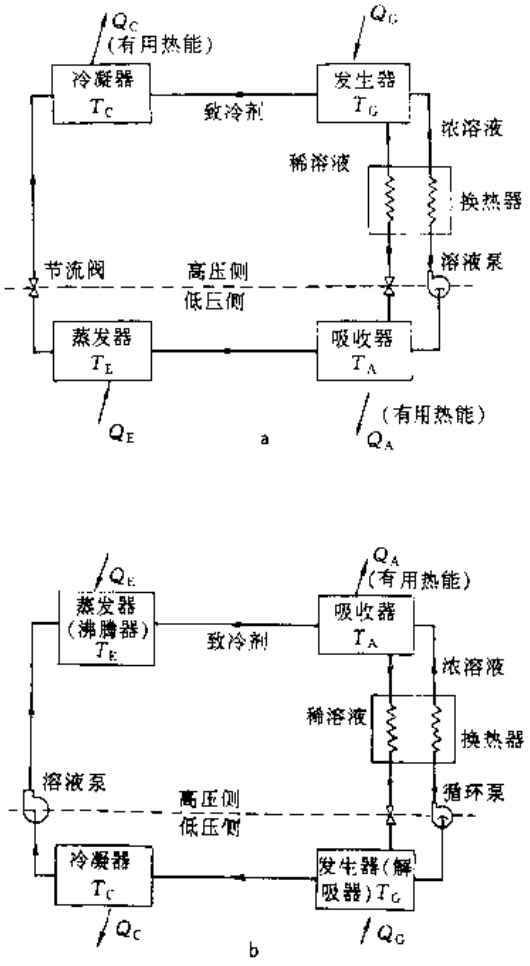


图 37　吸收式热泵示意图

（3）兰金循环热泵　目前已有 5 种太阳能驱动的兰金循环热泵，其中有 4 个系统在动力循环中采用有机工质，其优点是分子量较大（一般≥600），因此可在价格比较低廉的单级膨胀器中提高循环的效率；且其蒸气饱和极限曲线的斜率为正，可在膨胀过程中由饱和状态产生干（过热）蒸气，从而防止在透平中形成水滴。当然，有机工质也具有一系列缺点，诸如毒性、易燃性、腐蚀性、高温下不稳定、易于氧化和污染，且在与引擎/压缩机所使用的润滑剂接触时会互相降解等。

只有一个系统在动力循环中采用蒸汽作为工质。在该系统中只要求太阳能集热器的温度达到 100℃，以便使水变为蒸汽，同时采用常规能源或旋转抛物面聚焦型太阳能集热器将蒸汽过热至 600℃。试验表明，当常规燃料提供 20%～25%的总输入能量时，该系统的动力循环效率约为有机工质兰金循环的二倍，因而可使太阳能集热器的面积减小一半，从而大大降低了成本。该系统的 COP 值，当用气冷时约为 0.62，而用水冷时可达 1.35。

3.7. 太阳池

3.7.1. 概 述[105~116]

太阳池是一种具有一定浓度梯度（自上而下浓度递增）的盐水池，它可以兼作太阳能集热器和贮热器。由于它构造简单，操作方便，价格低廉，并且宜于大规模使用，所以近年来日益引起人们的重视。目前全世界已有20多个国家和地区进行机理和实验研究，实际应用也得到了迅速和广泛的发展，在示范性工程中，已成功地应用于建筑物供暖、谷物干燥、海水淡化、水产品越冬养殖供热、发电以及其他低温工业用热等诸多方面。研究表明，太阳池较任何其他种类的太阳能集热装置都更为经济，尤其是它可以长时期（跨季度）贮热，且池底温度日变化幅度很小（约±2℃），特别适宜于作为温度比较稳定的低温热源，目前在经济上已可与石油、天然气及其他常规能源相竞争，故有人提出，太阳池是近期内进行大规模太阳能热利用的最有希望的装置之一。

3.7.2. 太阳池的结构[105~110]

一般的太阳池都分成三层：

(a) 底部对流层，由浓度接近饱和的盐水溶液组成，主要用于贮热。

(b) 中部非对流层或梯度层，其中盐水溶液的浓自下而上递减，主要用于抑制对流和隔热。

(c) 顶部对流层，由淡水或浓度极低的盐水溶液组成，但该层由于水分不断蒸发、与梯度层的对流混合以及底部的盐扩散，因此浓度不断增大，需要经常用淡水冲洗。

在底部需经常补充饱和盐水溶液，以弥补由于扩散而损失掉的盐量。在一般面积为数百至数千 m^2 的太阳池内，底部对流层的厚度约为1.5～2.0m，中部梯度层的厚度约为1.0～1.5m，顶部对流层的厚度约为0.2～0.3m，整个太阳池内盐水溶液的总深度约为3.0～3.5m。如图38所示。

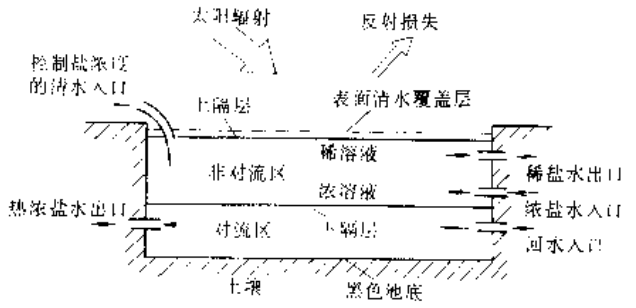


图38 盐浓度梯度太阳池示意图

由于水对长波辐射几乎是不透明的，故当太阳辐射进入池内后，红外部分在水面下数厘米的范围内就全部被吸收掉了，而可见光和紫外线则可穿透清水达数米的深度，并由涂黑的池底所吸收。因为水是热的非良导体，所以池底所吸收的热量很少能通过传导散失到大气中去。此外，池水和池底作为辐射源，由于其温度较低（≤100℃），所辐射的波长多在远红外区，全部都被池水本身所吸收。因此，太阳池内所吸收的热量只有二个散失的渠道，一是向池壁周围和池底下面的土壤传导热量，对于小型池来说，可以采用保温隔热措施使其传导热损尽量减少；而对于大型池来说，周边热损相对于底部热损而言可以忽略不计，而土壤本身也有贮热功能。二是顶部水分蒸发和向环境的对流热损，可以在顶部敷设盖层（包括透明蜂窝、塑料薄膜以及分子膜等）加以抑制。三是由于底部水温较顶部水温为高而可能引起的对流热损以及由于底部盐浓度较大不可避免地会发生盐扩散而带来的热损，这主要通过保持池水的浓度梯度，使由于浓度梯度所形成的正密度梯度大于由于温度梯度所形成的负密度梯度，即可控制池水的对流，从而使对流热损减至最小，而这正是太阳池能够保持稳定运行和正常应用的关键条件。

太阳池常用的工质最初多为NaCl溶液，后来逐渐扩展至 $MgCl_2$、$CaCl_2$ 和 Na_2SO_4 等。近年来有人提出利用产盐后的卤水作为太阳池的工质，这样，通常盐价约占1/3左右的太阳池的造价便大大降低，从而在经济性方面更加具有竞争力。但是，太阳池作为一种太阳能集热器，其主要缺点有二：一是只能水平放置，因此，高纬度地区不宜使用；二是其热利用效率与所用盐水溶液的透明度密切相关。一般天然盐湖和工业用盐中都有较多的杂质和微生物，其中有些杂物很容易沉至池底，而另外有些杂物则漂浮在水面或悬浮在一定深度处（即杂物的密度与该深度处盐水溶液的密度相同），这些漂浮物和悬浮物会直接影响池水的透明度。此外，这些漂浮物和悬浮物大部分是有机体，有利于嗜盐菌和藻类的滋生，其中有些藻类可在盐浓度低于10mg/kg和30～40mg/kg的范围内滋生，而有些绿藻甚至可在过饱和盐水溶液中滋生。多数藻类都只能在中性或略带碱性的盐水溶液中生存，而有些蓝绿藻类则可在pH值低至3～4的酸性溶液中生存。某些藻类可在0℃以下的环境中生存，而有些藻类甚至可在85℃高温下生存。在用卤水作为工质的太阳池中，还会滋生一种游动性很强的粉红色卤虫，不仅会影响池水的透明度，还会破坏梯度层的稳定性而形成许多小对流区。为了改善池水的透明度，需要根据造成池水浑浊的不同原因而采取相应的方法。在开始充入盐水溶液时，可将不能溶解的固体杂质和灰尘等通过过滤器，或在另一个沉淀池中使其沉积在底部，然后再将上部的盐水溶液泵入太阳池；对于藻类，通常采用浓度为10～20mg/kg的 $CuSO_4$ 或NaOCl溶液加以清除；至于嗜盐菌或卤虫，

则可加入 5g/m² 的明矾或漂白粉将其杀死并沉入池底。

为了防止池水泄漏从而造成盐和热量的损失，常在太阳池的四壁和底部铺1～2层衬垫，所用材料与普通游泳池的衬垫相同。

3.7.3. 太阳池的光学性质[105~108,117~121]

太阳辐射投射到空气和水的分界面上，必然会发生反射和折射，一部分被反射回大气，其余部分则进入池中，被池水及涂黑的池底所吸收，转换为热能。因此，太阳池的光学性质对于决定其运行工况是很重要的。

对于直射辐射来说，总的反射损失一般不超过10%；而漫射辐射的反射损失则约为7%。

严格地讲，盐水溶液的折射率是随波长、浓度和温度而变化的，但与纯水的值1.33相差并不大，通常在工程计算中可以忽略不计。

太阳辐射进入池内以后，由于池水散射和吸收的结果，其辐照度沿着传播路径不断地衰减。

有人曾经对不同浓度的NaCl溶液进行过测试，所得结果与纯水的值相差不到5%。

此外，池水对于太阳辐射的吸收具有一定的选择性。不同波长的太阳辐射在池水中的吸收情况如表8所示。

表8　不同波长的太阳辐射通过一定水深后的能量百分比，%

波长，μm	水			深	
	0	1cm	10cm	1m	10m
0.2～0.6	23.7	23.7	23.6	22.9	17.2
0.6～0.9	36.3	35.3	30.5	12.9	0.9
0.9～1.2	17.6	12.3	0.8		
>1.2	22.4	1.7			
总计	100.0	73.0	54.9	35.8	18.1

上述太阳池的光学性质表明，由于池水对太阳辐射反射、折射、散射和吸收的结果，实际能够到达池底的辐照度将显著衰减。然而在一定条件下，上层水所吸收的热量恰好可以补偿由池内向外散失的热量，即在底部提取热量的对流区形成一个等温层，使它的上边界处的温度梯度近似为零，即相当于在它的上面覆盖了一个理想的隔热层，从而保证了太阳池的良好贮热性能。

3.7.4. 太阳池的热稳定性[122~150]

在太阳池中，假定由浓度梯度所造成的正密度梯度至少等于或大于由温度梯度所造成的负密度梯度，则即可保证其底部温度高于顶部温度而又不致于发生自然对流，故其热稳定性条件如式(9)所示，定为

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}z}=\frac{\partial\rho}{\partial S}\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}z}+\frac{\partial\rho}{\partial T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\geqslant 0 \tag{9}$$

式中　ρ——溶液密度；

S——盐浓度；

T——温度；

z——自池水表面朝下计算的深度。

就太阳池中任意深度处的盐浓度梯度来说，所应满足的热稳定性判据如式(10)所示

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}z}\geqslant-\frac{\dfrac{\partial\rho}{\partial T}}{\dfrac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}S}}\cdot\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} \tag{10}$$

事实上，在自然的系统中，都避免不了各种各样的扰动，特别是由于温度差和盐浓度差所造成的扩散现象。在这种情况下，保持太阳池热稳定性所需要的盐浓度梯度应满足下列判据如式(11)所示。

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}z}\geqslant-\left[\frac{\nu+k_T}{\nu+k_S}\right]\frac{\dfrac{\partial\rho}{\partial T}}{\dfrac{\partial\rho}{\partial S}}\cdot\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} \tag{11}$$

式中　ν——溶液的粘滞系数；

k_T 和 k_S——分别是温度扩散系数和盐扩散系数；

其他同上式。

对于较稀的溶液，方括号内的值约为1.14。由于浓度问题对于太阳池的稳定运行来说特别重要，所以先后提出了多种测量盐水浓度的方法。

为了保持稳定的盐浓度梯度，还必须进一步考虑盐扩散的影响。研究结果表明，盐的扩散量约为15～20kg/(m²·a)。

此外，还应考虑池水表面的蒸发速率。由于水中出现溶解的盐，降低了水分子的自由能，结果使水的蒸发量减少，因此盐水溶液表面的饱和蒸气压随盐浓度的增大而降低。通常利用水的活性系数 a 来表示由于盐浓度的增大所导致饱和蒸气压的减少。图39表明不同的盐水溶液在不同浓度下的 a 值。由图可将 a 表示为 S 的二次函数，如式(12)所示。

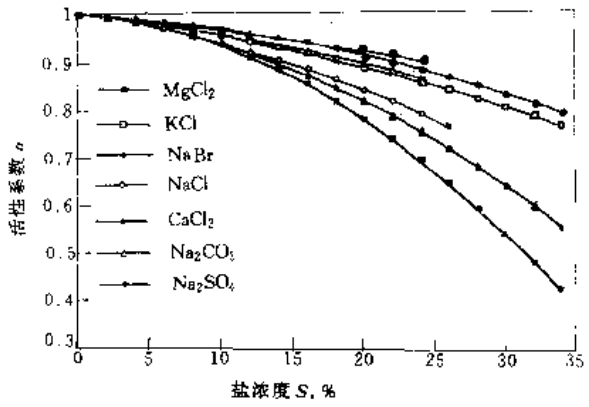


图39　不同盐水溶液在不同浓度下的 a 值

$$\alpha(S)=1+aS+bS^2 \qquad (12)$$

应当指出，关于太阳池热稳定性的研究目前还不很成熟。为了克服这一困难，近年来有人提出使整个太阳池各层全都处于饱和状态的全饱和型太阳池模型，这样即可完全抑制和消除盐浓度梯度的存在而形成的盐扩散，从而不仅可以保证太阳池运行的高度稳定性，并且其稳定性还可以自行维持。因为当沿竖直方向的各层盐水溶液均处于饱和状态时，由高饱和浓度层向低饱和浓度层的盐扩散，将导致低饱和浓度层形成过饱和状态，从而会有等量的结晶盐同步回沉，并自行生成一个平衡体系。理论分析和实验研究都表明，这样的系统是切实可行的，由此可以避免常规太阳池的非对流层受损，甚至整个太阳池的热稳定性都受到破坏的缺陷，也可以大幅度减少人为监测和调节控制池内各层浓度的繁重工作量，为太阳池真正能够成为大规模和长时期收集和贮存太阳辐射能的低温热源奠定新的基础。但是，由于现知的各种无机盐在水中的溶解度都随温度而升高，所以这种全饱和型太阳池的用盐量必将超过常规太阳池。因此，在初投资和运行维护费用之间还必须进一步进行分析对比。对于主要用于冬季供热的情况来说，还提出了冬季饱和型太阳池的概念，尚有待实验验证。

3.7.5. 太阳池的温度分布及其贮热能力[105~108,151,152]

对于太阳池的热力性质进行理论分析，可以使其几何尺寸和运行参数实施优化。但是由于变量的数目很多，所以精确而完整地处理将是极其复杂和困难的。对于实际大小的太阳池来说，其横向线度（≥50m）往往远大于纵向深度（≈4m），故假定池水温度由一维的与时间有关的热传导方程所确定是基本上合理的。

理论计算和实验测量都表明池水温度的日涨落是相当小的，对于一个深度为1m左右的实验性太阳池来说，底部对流层的日温度变化不超过±3℃。图40表示一个小型太阳池水温度随时间和深度变化的情况。

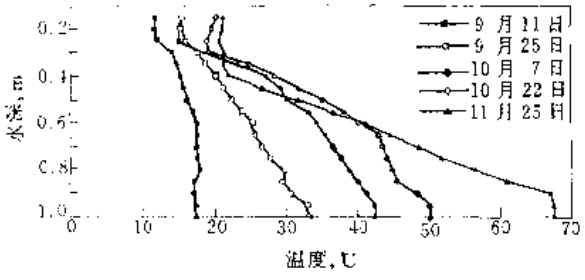


图40 小型太阳池水温度随时间和深度变化的曲线

从太阳池内提取热量的最简单的方法，就是在温度最高的底部附近放置用列管或蛇形管束组成的热交换器，让淡水在其中通过。不过采用这种方法不仅会提高初投资，在必须维修时还会破坏整个太阳池的浓度分布。另外有一种比较简单的方法，就是利用稳定密度分层的特点，采用“选择性”抽取的方法，即在稳定分层的流体中放置一排水平管子，从很薄的水平层中抽取流体，经过外部热交换器后再以较低的温度送回池底，这样可以保持池中底部对流层的浓度不变。

在以一定速率连续提取热量的条件下，太阳池的贮热能力表现在其底部对流层盐水溶液的温度变化的幅度上，底层的温度变化越小，就说明太阳池的贮热能力越大。此外，对于给定的提热温度T_w来说，当池深取某一特定值时，可使热量的提取速率达到极大值。计算结果表明，该最佳的热量提取速率与到达池底的太阳辐照度有关，即池水是由在整个深度内所吸收的太阳辐射加热的。图41表明最佳的提热温度和收集效率（定义为单位时间内提取的平均热量与单位时间内入射到池水表面上的平均太阳辐射能量之比）与池深h之间的函数关系。在略高于理论最佳值T_w的温度下提热在经济上可能是有利的。

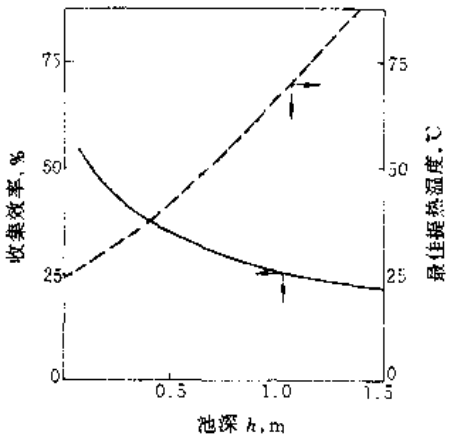


图41 最佳提热温度和收集效率与池深之间的函数关系

较浅的太阳池能使更多的辐射能量到达池底，但是由于它只有一个较薄的隔热层，所以散热较快；反之，较深的太阳池虽然只能使较少的辐射能量到达池底，但其隔热层却较厚，因此保温性能较好。目前，不少国家和地区的大型实用太阳池的深度一般都为3.0～3.5m。

3.8. 太阳热发电[153]

3.8.1. 概 述

地面上的太阳辐射功率最高值仅为1367W/m²（太阳常数），故利用太阳热能转化为电能必须使用聚焦型集热器以提高能流密度和工质的温度，从而提高热-功转换效率。太阳热发电站的选址首先要满足空旷和直射阳光充足的地带。

早在古希腊时代已有用抛光的铜或银镜聚集阳光引火的记载。到1860年法国科学家穆肖（A. Mouchot）首次研制成功太阳能热动力机，并在巴黎展览会上展出获

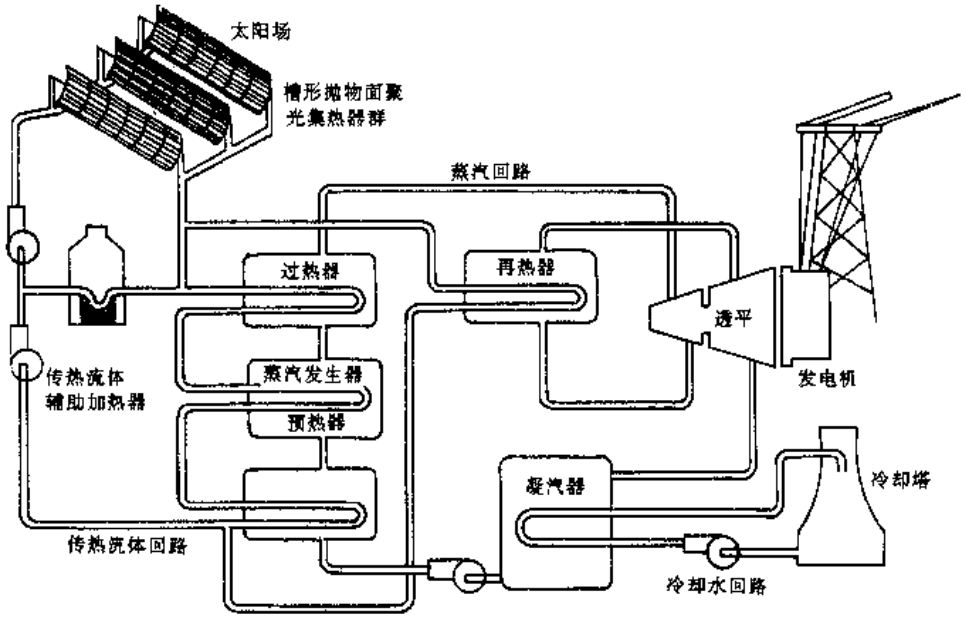


图 42　LUZ 第Ⅷ和Ⅸ号太阳热发电站系统简图

金奖。1913 年美国舒曼（F. Shuman）在开罗建造总面积为 1200m² 抛物面聚焦型集热器，蒸汽机输出功率达 73.5kW。到 20 世纪 80 年代，随着在太阳能材料和系统控制技术的重大进展，太阳热发电技术首次实现了商业化，其标志是在美国加利福尼亚州南部州建成了 9 个槽形抛物面聚焦型集热系统的商用太阳热发电站，总容量为 354MW，年系统总效率达 18.8%，用于电网调峰。发电成本从 1984 年的 26.5 美分/（kW·h）（第一个电站）至 1990 年降至 9 美分/（kW·h）（第九个电站），逐步接近常规能源发电的电价水平。据预测到 2020 年全世界太阳热发电将提供 6～9×10⁴MW 的电力。

太阳热发电系统由聚光分系统，集热分系统，贮热/输送分系统，辅助能源分系统和热能-电能转换分系统组成。

近代的太阳热发电系统主要有三类。

（1）分散式槽形抛物面聚光/集热系统　其特征是分散集热、通过热交换器集中产生蒸汽推动汽轮机发电。

（2）中央塔式　由大量的定日镜聚集阳光至一置于高塔上的锅炉，产生蒸汽推动汽轮机发电。

（3）碟形抛物面系统　它又可分为两类，一类是在分散的碟形抛物面镜聚光器的焦斑上放置锅炉产生蒸汽，再将各分散系统的蒸汽集中起来至蒸汽轮机发电；另一类是将斯式林外热式发动机置于焦斑上直接产生电能，再集中至输电网。

3.8.2.　分散式槽形抛物面镜太阳热发电站

鲁兹公司（LUZ Iuternetional，Inc.）在 1984～1991 年在美国加利福尼亚州达吉（Dagget）地区共建了 9 座槽形抛物面聚光/集热式太阳热发电站，总容量为 354MW 成为当今世界上最大的商业化的太阳热发电站，其系统示意图见图 42。系统采用兰金循环，太阳能系统中的载热工质为矿物油。以天然气为辅助热源。

以第Ⅸ号电站（1990 年发电）为例，其主要参数如下。

输出功率　80MW
汽轮机进口
　蒸汽压力　10MPa（100bar）
　蒸汽温度　371℃
发电系统效率　37.6%
太阳集热器场
　槽形抛物面集热器组数　888 组（每组长 100m 开口面积 545m²）
　总反射镜片数　198912 片
　总采光面积　483960m²
　传热工质进口温度　293℃
　蒸汽出口温度　390℃
　平均集热效率　50%
太阳热发电站总效率　18.8%
年发电量　256125kW·h
年天然气消耗量　25.2×10⁹m³

3.8.3.　塔式中央接收器式太阳热发电站

20 世纪 70 年代初期，美国休斯敦大学希尔德布兰特（A. Hilderbrandt）等人提出了中央接收器式太阳热发电站的设计概念，之后先后在西班牙、法国、意大利、前苏联、美国和日本等国建立了该类太阳热发试验电站，

功率约在 1MW 左右，只有美国的太阳 I 号的发电功率为 10MW，不论是规模或商业化的前景而言，该电站是塔式太阳热发电站中试的最成功的范例。

美国的太阳 I 号位于加利福尼亚州的达吉，其系统示意图见图 43。该电站的太阳中央接收器（即锅炉）为直流式，工质为水，经锅炉后出来是过热蒸汽。每一面定日镜由中央计算机控制室进行分别控制跟踪，以确保精确的聚焦。中央接收器和定日镜的构造简图分别示于图 44 和图 45。

太阳 I 号发电站的主要参数如下。

发电功率　10MW

蒸汽出口温度　516℃

蒸汽压力　10.5MPa（105bar）

电站总效率　20%

定日镜数　1818 块

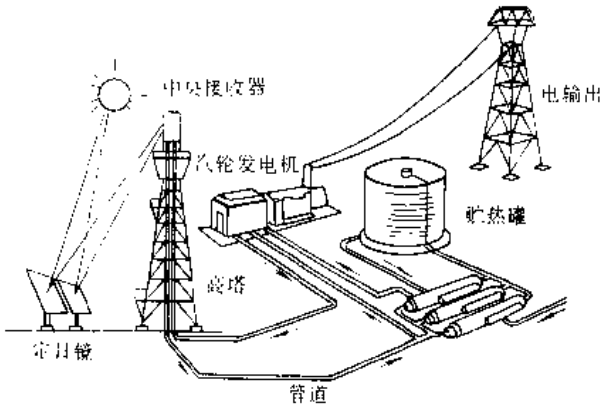


图 43　太阳 I 号热发电站系统示意图

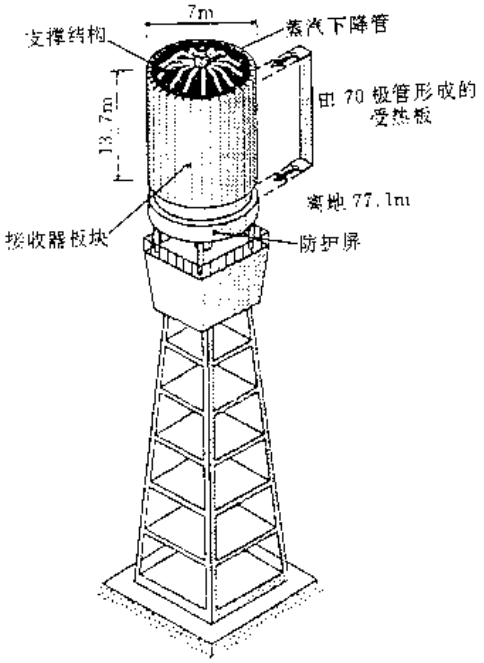


图 44　太阳 I 号中央接收器的直流式锅炉

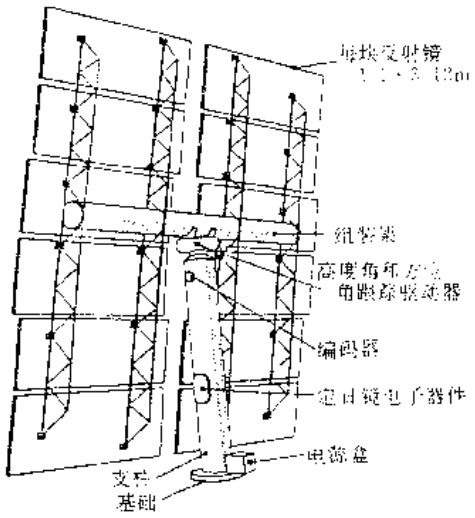


图 45　太阳 I 号的定日镜
（面积为 39.1m²）

4. 太阳电池

4.1. 概　述

太阳电池（太阳能电池）是一种能有效地吸收太阳光辐射能并使之转变成电能的半导体电子器件，太阳电池可单独地作为光探测元件，例如在照像机中使用，但更主要地是经过串联和并联以获得所需的电压及电流来作为供电电源使用，太阳电池一般被制成 n+/p 型结构（个别的为 p+/n 型，此处+号表示高浓度的掺杂），其结构示意图见图 46。已商品化的太阳电池主要有单晶硅太阳电池、多晶硅太阳电池、非晶硅太阳电池。其他已建立试制线或正进行重点研究的电池包括化合物太阳电池，属于薄膜类的有铜铟锡太阳电池、锑化镉太阳电池，属于晶体类的有砷化镓太阳电池，磷化铟太阳电池。还有供聚光光伏系统使用的聚光型太阳电池，聚光型太阳电池的基片主要是使用单晶硅或砷化镓。

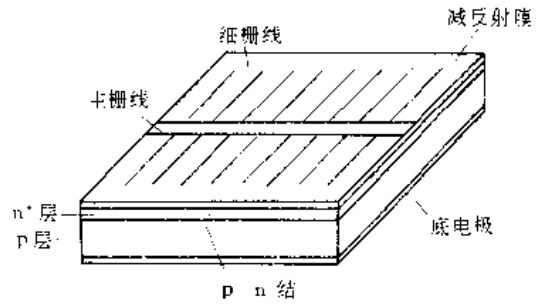


图 46　太阳电池结构示意图

太阳电池的主要应用领域分为空间应用及地面应用，所进行研究的主要目标是要降低太阳电池的成本，主要途径是经由提高太阳电池的性能及降低材料、工艺的

成本。

太阳电池是依靠光生伏打效应工作的。光生伏打效应是当半导体材料吸收光时，产生自由的正电荷（空穴）和负电荷（电子）并将其分离到半导体材料内的不同区域，因而在半导体内产生了电动势时所形成的。1839年贝克雷尔（Becquerel）首先报道了这一效应。虽然1941年就有了关于硅电池的报道，但直到1954年才出现了现在硅太阳电池的第一代产品。阳光的照射使p—n结附近产生了电子-空穴对，建立了内建（势垒）电场，迫使空穴移向p型区，电子移向n型区，如此移动自由电荷的结果产生了电压差，当转移这些分离的电荷经过电子终端输送到外部的应用负载上就可形成电流，这就是p—n结太阳电池发电的基本原理。太阳电池的光电转换效率是指太阳电池的最大输出功率与照射到电池上的入射光的功率比，为反映太阳电池性能的最直接参数。将太阳电池置于标准光强的照射下，在输出端短路时，流过太阳电池两端的电流，叫做短路电流I_{sc}，在太阳电池两端开路时测的电压，叫开路电压V_{oc}，典型的太阳电池特性可用电流-电压关系曲线来表示，见图47，这个曲线简称为*I-V*曲线（伏-安曲线），*I-V*曲线上可找到一个使太阳电池输出功率最大的最佳功率点，此点对应的电流I_m为最佳负载电流（工作电流），对应的电压V_m为最佳负载电压（工作电压）。

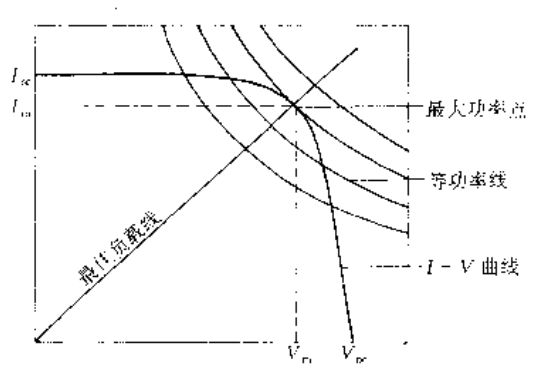


图47　太阳电池的伏-安特性曲线

有关世界上主要太阳电池的转换效率的水平及产品化的程度见表9，世界上太阳电池组件的生产量基本上为单晶硅太阳电池、多晶硅太阳电池与非晶硅太阳电池各占三分之一。

表9　世界上主要太阳电池的效率与生产情况

类　型	实验室最高效率，%	商品效率 %	产品化程度
单晶硅电池	24[154]	14～15.5	大量
多晶硅电池	17.8[156]	11～13	大量
非晶硅电池	13.7[158]	5～6	大量
铜铟锡电池	16.9		试制线
碲化镉电池	15.8[157]	5～10	小量
砷化镓电池	25.7	20（空间用）	少量
磷化铟电池	21.9		未
聚光硅电池	28.2	15～18	小量
GaAs/GaSb叠层电池	35.8		未

4.2.　晶体硅太阳电池

晶体硅太阳电池可分为单晶硅及多晶硅太阳电池两种。

（1）单晶硅太阳电池　是使用单晶硅片来制作的太阳电池，采用的是最早使用及最成熟的工艺，所用单晶硅锭的生长方法可分为直拉法及区熔法两种。商品单晶硅太阳电池主要是使用直拉法生长的单晶硅锭。此方法是将半导体级（或太阳级）多晶硅作为投炉料放入石英坩埚中加以熔融，同时加入微量的掺杂剂，通常是用硼（p型掺杂剂），在温度可以控制的情况下用籽晶从熔体中拉出大圆柱形的单晶硅锭。在实际的工业生产中为了降低成本，目前主要是使用半导体工业中所产生的次品硅（单晶或多晶头尾料）做为投炉料，但所得硅锭的纯度也要达到99.9999%～99.99999%（6～7N）的水平，才能获得良好效率的电池，一般这种供太阳电池用的次品硅料占半导体工业所生产硅料的10%。常规制备太阳电池是使用直拉法制作的硅片，其尺寸多为Φ100mm及100mm×100mm，厚度为300～500μm，型号为p型，电阻率为0.5～5Ω·cm。为了保证硅片的质量，其氧、碳含量应小于$1\times10^{18}/cm^3$，扩散长度要大于50μm，科研上研制的最高效率太阳电池是用区熔法制作的硅片。

硅锭经过切片后，再在表面扩散一层薄的n型层而形成p—n电子结，然后使用丝网印刷银浆、铝浆（或用真空蒸镀法）于硅片的正面及反面以形成电极，再镀上一层减反射的介质膜（最常用的为TiO_2膜），以减少硅片表面的光反射，就形成了单体太阳电池。商品单晶硅太阳电池的转换效率为12%～15%，实验室里的最高效率可达到24%。1995年国际上大量的单晶硅太阳电池单片的尺寸为100mm×100mm见方，角上或有几mm的缺角，主要是从120mm直径的硅单晶上切出来的，个别厂家已开始提供120×120见方的单晶硅太阳电池。单片太阳电池的经过金属导电带加以串联焊接，以钢化白玻璃-EVA-太阳电池片-EVA-PVF复合膜的次序叠起，放入层压封装机内进行封装，再在边上加以密封条及经过阳极氧化的铝合金框就形成了太阳电池组件。组件的形式能对太阳电池起较好的机械及环境的保护，并有利于持拿与安装。

中国主要提供太阳电池用单晶硅片的产家有740

厂、北京605厂、天津半导体材料厂、浙江开化半导体材料厂等，主要的单晶硅太阳电池厂有云南半导体器件厂、秦皇岛华美光伏电子公司、宁波太阳能电源厂、开封太阳能电池厂、深圳大明公司、北京有色金属研究总院、武汉长江电源厂等，国际上的主要产家为西门子太阳能公司、美国的Solec公司、英国的BP公司、日本的Sharp公司等。

(2) 多晶硅太阳电池 制造太阳电池使用的多晶硅一般是用铸锭方法制成的，包括了定向凝固法[158]及浇铸法[159]，定向凝固法是将硅料放在坩埚中加以熔融，然后将坩埚从热场逐渐下降或从坩埚底部通上冷源以造成一定的温度梯度，使固液界面从坩埚底部向上移动而形成晶锭。定向凝固化法所用的坩埚有两类：一为可重复使用的石墨类坩埚，另一类为方形的石英坩埚，后者为一次性使用，但易于得到更好的质量及更大的锭。浇铸法是将熔化后的硅液从坩埚中倒入另一模具中以形成晶锭。90年代初铸锭的重量已能达到100～150kg，将所铸出的方形硅锭切成方形硅片来做太阳电池，一般硅片尺寸为100mm×100mm，平均晶粒大小为mm级，商品多晶硅电池的效率为10%～13%，实验室里的效率可达到17%。90年代初国际上开始采用多线切割机来进行切片[160]，此种方法是采用0.15mm直径的钢线加上碳化硅磨料来进行切割的，而内圆刀片的刀口厚度为0.3mm左右，有的工厂也改用多线切割机来切割单晶硅片。国际上个别的工厂已开始生产150mm×150mm面积的多晶硅太阳电池。

多晶硅太阳电池的中国主要生产单位为北京有色金属研究总院，国际上的主要产家为美国Solarex公司、日本京都陶瓷公司、法国Photowatt公司、意大利Eurosolar公司等。

另一种具有多晶硅结构的电池是用片状硅或称为硅带的材料做基片制成，直接生长出硅带，可以减少切片造成的损失，片厚约100～200μm。目前比较成熟的硅带生长方法有两种：一为枝蔓蹼状晶法[161]，该法是从坩埚里长出两条枝蔓晶，由于表面张力的作用，两条枝晶的中间会同时长出一层薄片，如蹼状所以称为蹼状晶，采用切去两边的枝晶后的中间的片状晶来制作太阳电池，蹼状晶在各种硅带中质量最好，但其生长速度相对来说较慢。另一种为限边喂膜法[162]，该法是从特制的模具中拉出筒状硅，目前已能得出每面宽为10cm的十面体筒状硅，筒状硅经激光切割或单片后制作电池。其他种类的具有多晶硅结构的太阳电池也还在进行研究与试制中，如使用微小的硅球制作太阳电池[163]及在低成本的衬底材料上采用中温(700℃左右)液相生长多晶硅膜的方法制作太阳电池等[164]。

晶体硅太阳电池的发展将视其能否得到低成本的硅材料，目前晶体硅太阳电池在晶锭生长时所用的投炉料基本上都是使用半导体工业的次品硅料及所拉制单晶的头尾料，其量为半导体硅工业所生产的硅料的十分之一。但随着光伏工业的发展，太阳电池用硅原料的来源将成为材料供应的瓶颈问题。太阳电池专用的太阳级硅，目前正在中试阶段，主要的是采用电弧炉精炼冶金硅的方法制备，其工艺包括的选取纯度较高的碳与石英等的原料，使用纯度较高的炉衬，必要时在炉内添加吸杂剂，必要的物理或化学的提纯，以及最后成锭时以定向凝固的物理方法来进行提纯等，目前成本已能达到20美元/kg，仍需进一步加以研究来降低成本。

太阳电池的所用的封装材料必须具有良好的耐候性，要求能在户外阳光下使用20～30年。所用的钢化白玻璃是低铁的玻璃，透光度一般为90%所用的EVA膜中添加有抗紫外剂及交联剂，交联剂的作用是在太阳电池层压封装时经过150℃左右的热处理而使EVA膜经过交联固化而形成具有一定弹性的保护层热处理是在真空中条件下进行，以防止EVA膜内产生气泡太阳电池背面所用的PVF复合膜，一般是用白色的，以利于更好的吸收光，此复合膜采用的是中间层为聚酯膜，两边为PVF膜的结构，膜厚各约100μm，PVF膜具有非常良好的耐光候的性能，太阳电池组件的外框大部分是使用经阳极氧化的铝合金框。

晶体硅太阳电池在研究上是朝着高效率化、薄片化、大面积化的方向发展。引人注意的新工艺是使用了在硅片上激光刻槽及槽中电镀镍、铜的制电极的方法以及经稳定化的MIS太阳电池器件工艺等，但有的要继续研究来降低成本以利于进入生产。

4.3. 非晶硅太阳电池

非晶硅太阳电池是用非晶态硅薄膜的光伏性能来研制的太阳电池。这样的非晶硅薄膜主要是使用辉光放电法研制的，由于用此种方法制作的薄膜中含一定量比例的氢原子，增进了光电转换的效果，能制出具有实用效率的太阳电池。

非晶硅太阳电池是由多层薄膜所组成的器件，其基本的结构图见图48。所用的衬底可为玻璃、不锈钢片、耐温塑料，最广泛使用的是玻璃衬底。先在玻璃上面用化学气相沉积法沉积一层二氧化锡透明导电膜，这样的导电

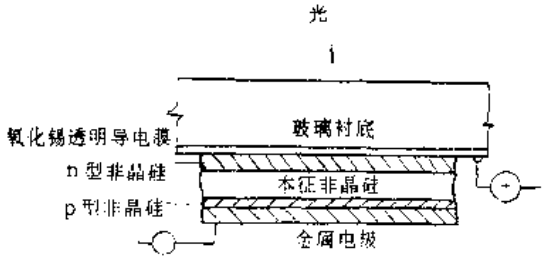


图48 非晶硅太阳电池的基本结构图

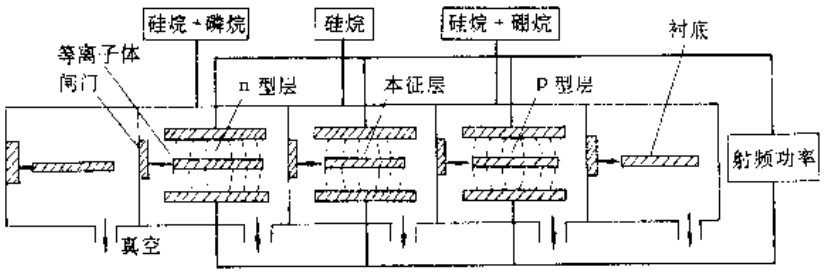


图 49　非晶硅膜的沉积系统示意图

膜一般还使用掺氟的技术来形成织构式结构的膜，以增加减反射的效果。再用激光在导电膜上进行刻槽，然后使用辉光放电法来沉积 p－i－n 三层非晶硅薄膜，非晶硅膜的总厚度约为 1μm。所用的沉积系统通常是用 13.5MHz 的频率，硅烷的气压在 13.3～266.7Pa(0.1～2Torr)的范围，沉积时基片温度在 250℃左右。非晶硅膜的沉积系统示意图见图 49，在非晶硅膜上进行激光刻槽，然后进行真空蒸镀铝背电极，再焊出导线就形成了太阳电池，这样的太阳电池是具有集成形的结构，可加工成 30cm×120cm 或更大面积的电池，可由此切割成小电池使用，也可经封装保护后形成太阳电池组件来使用。

非晶硅太阳电池是在 1974 年由美国 RCA 实验室的卡尔森和朗斯基首次制成[165]。此种太阳电池的特点是所用的薄膜只有 1μm 厚，节省了材料，沉积膜的温度低，节省了能耗。所以是具有价廉方面优势的太阳电池。目前其主要不足之处，是因有光致衰退现象使太阳电池的稳定性方面还不够理想[166]，另一方面太阳电池的效率也需要进一步的提高。目前光致衰退现象尚不能彻底的解决，只能采取某些措施来降低其作用，其中有效的方法有减少 i 层的厚度，和减少非晶硅膜中的氢含量，进行 i 层的微量掺杂等，但厚度太薄会影响电池的效率，因而目前的开发方向是研制二个或三个 p－i－n 结的太阳电池。解决光致衰退现象目前仍为非晶硅太阳电池的研究与开发的重点要解决的问题。

1994 年商品大面积非晶硅太阳电池的效率为 5%～6%，国外实验室 1cm² 面积的单结（一个 p－i－n 结）电池的最高效率为 12%，多结电池为 13.7%。10cm×10cm 单结电池的效率为 11%。研究及生产上最发达的国家是日本及美国。主要的厂家有日本三洋公司、富士电机公司、夏普公司及美国 SOLAREX 公司及联合太阳能系统公司等。1993 年世界非晶硅太阳电池的产量为 17MW。中国商品大面积非晶硅太阳电池的效率为 5%，实验室 1cm² 面积电池的最高效率为 11%，10cm×10cm 面积电池的最高效率为 8%。主要的厂家为哈尔滨-克罗拉太阳能电力公司及深圳宇康太阳能有限公司。主要的研究单位为北京有色金属研究总院及南开大学。中国 1995 年非晶硅电池的产量约 0.5MW，年生产能力为 2MW。

1995 年国际上非晶硅太阳电池组件的售价为 3～5 美元/W，中国的售价为 22～27 元/W。

非晶硅太阳电池主要用于消费用电子产品，例如电子手表、计算器等，也用作小功率太阳能电源。正逐渐进入功率较大的太阳能电源的产品市场。另一重要的应用是在建筑领域作为半透明的非晶硅太阳电池窗来加以开发。

4.4.　化合物半导体太阳电池[167,168]

指产生光生载流子的活性材料是由二元以上化合物半导体所构成的一类太阳电池。化合物半导体通常是由周期表中Ⅲ-Ⅴ族元素、Ⅱ-Ⅵ族元素或Ⅰ-Ⅲ-Ⅵ族元素化合而成，如 GaAs（Ⅲ-Ⅴ族），CdTe（Ⅱ-Ⅵ族），$CuInSe_2$（Ⅰ-Ⅲ-Ⅵ族）等。图 50 给出了太阳电池的最大光电转换效率与半导体材料禁带宽度之间的关系。其中 $CuInSe_2$，InP，GaAs，CdTe 等禁带宽度在 1～1.5eV 之间，在理想值附近，是制作化合物太阳电池的优选活性材料；AlAs，GaP，ZnTe，CdS 等的禁带宽度≥2.0eV，是制作太阳电池的优选窗口材料。

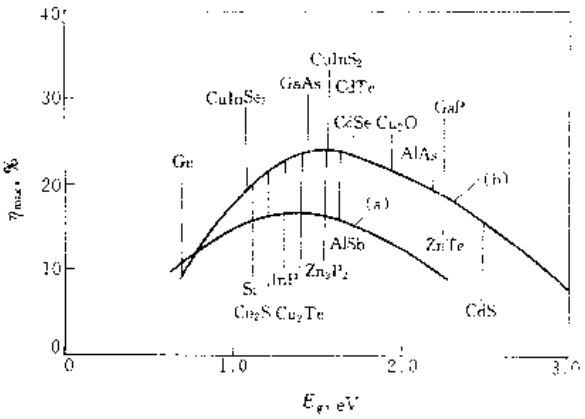


图 50　最大光电转换效率与禁带宽度的关系

4.4.1.　Ⅲ-Ⅴ族化合物电池

适合作太阳电池的Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体主要有

GaAs 和 InP。

(1) GaAs 基太阳电池 GaAs 的禁带宽度为 1.43eV，理论效率接近 30%。材料昂贵，只限于作高效电池、空间用电池和聚光电池。

a. GaAs 同质结电池 可采用扩散、外延或离子注入技术制备 p—n 结。用氯化物气相外延或金属有机物气相外延在 GaAs 或 Ge 衬底上制备的电池效率达 20% (AM1)。

b. GaAs 异质结电池 根据 GaAs 直接带隙材料的特性，异质结电池更有利于提高电池性能和降低电池成本。其结构又分为异质面和异质结两种。

(a) 异质面 GaAs 电池 在 GaAs p—n 结表面上蒸发一层透光的 AlGaAs 构成 $PAl_xGa_{1-x}As/p$ GaAs/n-GaAs 结光电池。$Al_xGa_{1-x}As$ 是一种只起宽口作用的宽禁带材料，光伏作用仍发生在 p—n 结间，不是真正的异质结电池，而称异质面 (heteroface) 电池，是 GaAs 高效电池的重要结构之一。目前该结构电池的最高效率达 24.8% (AM1.5)。与此类似的异质面电池 $GaInP_2/GaAs$ 的最高效率达 25.7% (AM1.5)。

(b) 异质结 GaAs 电池 其基本结构为 n-AlAs/p-GaAs，AlAs 的禁带宽度为 2.13eV，与 GaAs 晶格匹配良好，可获得高效率。

c. GaAs 聚光电池 GaAs 具有良好的高温性能，在 300℃以内电池效率基本不受温度影响；在更高的温度下电池效率随温升而降低也远比硅电池小得多。GaAs 载流子迁移率很高，能在超过 1000 个太阳的高光强下工作。目前 AlGaAs/GaAs 异质面聚光电池在 205 个太阳和 AM1.5 条件下效率已达 29.2%。

d. GaAs 薄膜电池 GaAs 对阳光有很高的吸收系数 (直接带隙)，2μm 厚即可吸收 AM1 阳光的 97%，作成薄膜电池不但大量节省材料，且薄膜工艺灵活简便，有利于大幅度降低电池成本。采用金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 技术在硅衬底上已制备出效率为 20% (AM1.5) 的高效薄膜电池。采用横向外延膜剥离和转移 (CLEFT) 技术制备的 GaAs 薄膜电池效率达 23.3% (AM1.5)。

e. GaAs 叠层电池 将具有不同禁带宽度的两个以上电池串联叠在一起形成具有宽光谱响应的高效电池堆成叠层电池。叠层电池结构有三种：一种为串联单体型，上下电池通过隧道结串联成一体；另一种为机械叠层型，上下电池机械地串联在一起；第三种为金属互联型，上下电池用金属电极互联在一起。目前金属互联型 AlGaAs/GaAs 叠层电池及隧道互联型 GaInP/GaAs 叠层电池效率在一个太阳下分别达到 27.6%和 27.3%(AM1.5)。机械互联型 GaAs/Si 电池的效率在 350～500 个太阳的光强下达到 31%。机械互联型 GaAs/GaSb 电池效率在 100 个太阳的光强下达到 35.8% (AM1.5)。

(2) InP 电池 InP 是直接带隙材料，禁带宽度为 1.35eV，是高效电池优选材料之一。同时具有优异的抗辐射能力，适合作空间电池。

a. InP 同质结电池 其结构有 n^+-p，n^+-p-p^+，p^+-n 和 p^+-i-n 等几种、制作工艺有热扩散，液相外延 (LPE)，离子注入和金属有机物气相外延 (MOVPE) 等。热扩散法在 P 型 InP 衬底上形成浅 n^+-p 结，电池效率达 20% (AM1.5)；液相外延法制备的 p^+-i-n 结构，其电池效率达 22% (AM1.5)。

b. InP 异质结电池 InP 与 CdS 和 ITO (铟锡氧化物) 构成两种异质结电池：CdS/InP 和 ITO/InP。制备工艺有热蒸发，离子束溅射，RF 溅射，DC 磁控溅射和 MOVPE 等。其中热蒸发制备的 CdS/InP 电池效率达 15.3% (AM1.5)，MOVPE 和 DC 磁控溅射制备的 ITO/InP 电池效率达 18.9% (AM1.5)。

c. InP 聚光电池 用 MOVPE 工艺制备的 $n^+/p/p^+$ 浅同质结 InP 聚光电池，前后有镀金接触电极，正面有 ZnS/MgF 双层减反射膜，电池效率在 AMO 和 106.5 个太阳下为 21.4%。叠层多结单体 InP/GaInAs 聚光电池在 50 个太阳下效率达到 31.8%。

d. InP 薄膜电池 通过异质结外延 (hetero-epitaxial) 在 GaAs 或 Si 衬底上制备 InP 薄膜电池 InP/GaAs 或 InP/Si，后者效率达 10%。

4.4.2. Ⅱ-Ⅵ族化合物电池

Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体中 CdTe 具有与太阳光谱匹配最好的禁带宽度为 1.5eV，是太阳电池的优良活性材料。其他 Ⅱ-Ⅵ族化合物的禁带宽度都比较大，适作窗口材料。

CdTe 太阳电池有以下几种。

a. CdTe 单晶电池 CdTe 单晶电池有同质结和异质结两种结构。利用近空间气相外延技术在 *n*-CdTe 基材上沉积 P-CdTe 层构成同质结电池，其效率在无减反射涂层情况下达 10.7%。利用 CVD 工艺和真空沉积工艺分别制备出 CdS/CdTe 和 ITO/CdTe 异质结电池，效率分别为 12%和 10%。

b. 多晶薄膜 CdTe 电池 CdTe 为直接近带隙材料，禁带宽度为 1.5eV，与阳光匹配接近最佳值对阳光的吸收系数很高。1μm 厚的 CdTe 层几乎可吸收全部能进行光电转换的入射光，因此高效多晶薄膜电池有可能大幅度降低成本。多晶薄膜 CdTe 可以作成肖特基结和异质结两种电池。用电沉积工艺和 CVD 工艺分别制备过 Au/TeO_2/n-CdTe 和 Au/n-CdTe 肖特基电池，效率分别为 8.65%和 5%。金属顶层限制了电流和电压的提高。异质结是多晶薄膜 CdTe 最重要和至今开发得最多的电池结构，该结构又分前壁和后壁两种。前壁结构为玻璃/TCS/P-CdTe/欧姆接触，后壁结构为 TCS/P-CdTe/底材。其

中 TCS 为透明导电半导体，是宽禁带宽口材料，包括 SnO_2，CdS 和 $Cd_xZn_{1-x}S$ 膜；欧姆接触是通过大功函数金属和 P⁺ 区接触实现，大功函数金属有 ZnTe 和 HgTe 等。CdTe 是电池活性层，可采用近空间升华 (close spaced sublimation，CSS)、MOCVD，元素蒸气化合 (CVD)，丝网印刷和电沉积工艺制备。几种工艺制备的电池效率分别为：CSS 法，电池结构为 CdTe/CdS/SnO_2：F/玻璃，效率 $\eta=15.8\%$；MOCVD 法，电池结构同前，效率 $\eta=9.9\%$；丝网印刷，电池结构为玻璃/CdS/C 电极/Ag 电极，效率 $\eta=12.78\%$；电沉积，电池结构为玻璃/ITO/CdS/CdTe，效率 $\eta=14.2\%$。

多晶薄膜 CdTe 电池具有效率高，成本低、温度系数小和稳定性高等优点。

4.4.3. Ⅰ-Ⅲ-Ⅵ族化合物电池

该类电池主要指 $CuInSe_2$ 电池。$CuInSe_2$ 为直接带隙材料，禁带宽度为 1.0eV。多晶薄膜 $CuInSe_2$ 电池为主要研究开发方向。

$CuInSe_2$ 多晶薄膜电池在 1994 年的最好水平为 16.4%(电池面积 0.41cm²)，组件效率达 11.2% (AM1.5)。电池具有效率高、性能稳定和成本低的优点。

a. CuInSe 薄膜电池的结构　其基本结构为：栅线/TCS/$CuInSe_2$/欧姆接触/底材。底材一般为氧化铝片或玻璃；欧姆接触多为金属钼，钼与 $CuInSe_2$ 中 Cu，In，Se 都呈惰性，有利于电池的稳定性；TCS 窗口材料有 ZnO，CdS，ZnO/CdS，ITO/CdZnS 等，CdS 中加入 ZnS 可增加其禁带宽度，从而增加其透明性；用 ZnO (1.5μm) / CdS (0.03μm) 作窗口有极好的透明性。$CuInSe_2$ 为电池活性材料，其沉积工艺有两种：(a) Cu，In，Se 三元素共蒸发；(b) 硒化 Cu-In 薄膜。Cu-In 膜的沉积可采用溅射，蒸发或电沉积。Cu-In 膜在 400℃的条件下通入 H_2Se 气体完成硒化形 $CuInSe_2$ 膜。

b. $CuInSe_2$ 叠层电池　$CuInSe_2$ 与非晶硅可以形成叠层电池，其结构为玻璃/ZnO/a Si：H/ZnO/聚合物膜/ZnO/CdS/$CuInSe_2$/Mo/玻璃。电池效率为 15.6% (AM1.5)，组件效率为 10.35% (AM1.5)。

4.5. 聚光太阳电池

是为使用在经过聚合的阳光下工作的而专门设计的太阳电池，特别是当聚光的光强大于太阳光的 10 倍时就必须使用专门设计的聚光太阳电池。主要是使用单晶硅太阳电池，个别的研究采用了砷化镓太阳电池。

聚光电池基本上以常规的高效电池的工艺来制造，但电池的结构要适应聚光的条件而进行修改，主要表现在太阳电池的基片电阻率、p-n 结深、栅线构造等方面。且所用的基片大部分是采用区熔法生长的质量较好的单晶硅片。采用聚光太阳电池的聚光光伏系统是与平板电池系统相区别的一个有竞争能力的方案。聚光光伏系统除聚光电池外还包括聚光器、散热器、跟踪器及机械传动机构。其原理是使用廉价的光学材料来代替昂贵的半导体材料。聚光器有反射式聚光器(如镜面)和折射式聚光器(如菲涅尔透镜)。一般聚光系统应用的聚光倍数为几倍到几百倍。生产性的聚光太阳电池的效率常可达到 15%～18%，在实验室里采用结构为 GaAs 叠在 GaSb 上的聚光太阳电池最高效率可达到 35.8%。对高倍聚光中用的聚光太阳电池单片的面积一般也小到 1～4cm²，所以其对较贵的半导体材料的消耗是较少的。到 1995 年聚光太阳电池仍以小规模的生产并建立示范工程以研究提高其性能为主，在这方面进行较多工作的主要是在美国。聚光光伏系统一般一个系统常要大到几 kW 以上才相对地比较经济，所以除了低倍聚光，聚光光伏系统是趋向于以大规模系统的方式来应用。

4.6. 光伏发电系统

通过太阳电池将太阳光直接转变成电能的发电系统。光伏发电系统的电力来源取自太阳能，属于可再生能源发电系统。太阳能取之不尽，用之不竭，又不造成污染，具有广阔的应用前景。

光伏发电系统在 1958 年首次用于空间，作为人造卫星的电源使用。到目前为止，宇宙飞船和人造卫星 90% 的电力仍然是靠光伏电源来提供。70 年代以来，光伏发电系统已被广泛用于地面，发展很快。1980 年全世界太阳电池的年产量仅有 2.5MW，到 1993 年已达到 65MW。表 10 列出了光伏发电系统的应用领域和应用实例[169]。

表 10　光伏系统应用一览表

应用领域	应　用　实　例
太阳电池空间应用	卫星，宇宙飞船
边远无电地区应用	村庄及户用供电系统，小型风-光及光-柴互补供电系统，光伏水泵系统，太阳能电围栏，太阳能照明灯等
通信及广播电视系统	微波中继站、通信台站、电视及电话卫星地面站、载波电话及程控交换机电源，无线通信系统等
公共电力及其他工业领域用电	大型独立或并网光伏电站，电动汽车及蓄电池充电站，航标，公路、铁路信号系统，气象，地震台站，阴极保护系统，海水淡化系统等
民用电器	太阳能手表、计算器、电视机、电冰箱、收音机、空调器，电风扇、充电器等
其他	太阳能路灯，太阳能钟，太阳能汽车，太阳能飞机，太阳能游船，太阳能玩具等

4.6.1. 组 成

由于太阳电池只有在阳光照射时才能发出直流电，因此太阳电池方阵还必须配有防反充二极管、储能蓄电池、充电控制器、逆变器等才能构成完整的光伏发电系统（见图51）。

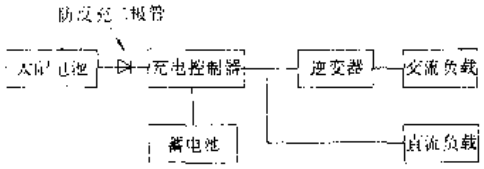


图51 光伏发电系统的组成

（1）太阳电池 可以将太阳光直接转变成直流电的半导体器件，是光伏发电系统的核心部件。单体太阳电池一般不单独作为电源使用；将单体太阳电池进行串并联并封装后就成为太阳电池组件，功率一般为几到几十瓦，是可以单独作为电源使用的最小单元；太阳电池组件再经过串并联就构成太阳电池方阵，太阳电池方阵具有满足负载所要求的输出功率（见图52）[170]。

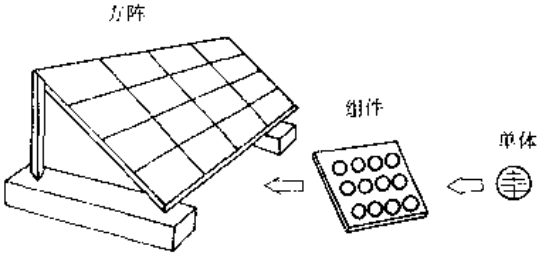


图52 太阳电池示意图

（2）防反充二极管 其作用是防止蓄电池在阴天或夜晚通过太阳电池放电。

（3）蓄电池 其作用是存储太阳电池方阵在有光照射时发出的电能并可随时向负载供电。蓄电池的种类很多，一般与太阳电池配套使用的蓄电池主要是铅酸蓄电池（以固定式为好）和镍镉蓄电池，对于便携式系统和小容量家用系统，也可选用胶体或密封铅酸电池。

（4）充电控制器 能自动防止蓄电池的过充电和过放电的设备。由于蓄电池被过充电或过放电后都将严重影响其性能和寿命，充电控制器一般是不可缺少的。基本原理见图53。

（5）逆变器 将直流电变成交流电的设备。太阳电池配上蓄电池和充电控制器后就组成了直流供电系统，可以为直流负载供电。当负载是交流负载时，则必须用逆变器将直流电变换成交流电。逆变器按输出波型分为方波逆变器和正弦波逆变器。方波逆变器电路简单，造价低廉，但谐波分量大，一般用于几百瓦以下和对谐波要求不高的系统；正弦波逆变器的电路复杂，成本高，但可以适用于各种交流负载。正弦波逆变器的电路原理见图54。

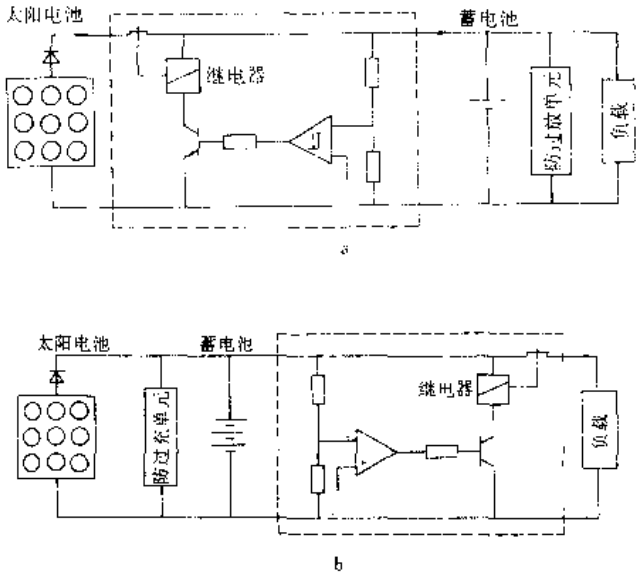


图53 充电控制原理图
a. 充电控制器防过充单元
b. 充电控制器防过放单元

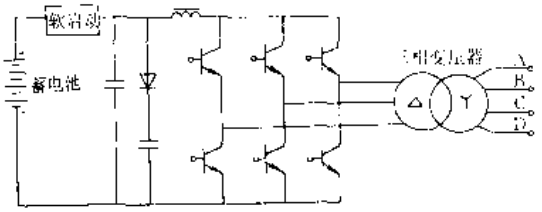


图54 逆变器主电路图

由于太阳电池发电系统的能量来源于太阳，因此对于不同的负载要求要根据当地的辐射资源和气象条件来设计太阳电池和蓄电池的用量。太阳电池方阵的设计还包括方阵的基础和支架的设计；方阵安装倾角的设计；方阵抗风能力的设计；对于多个太阳电池阵列的系统还要进行方阵前后间距的计算以防太阳电池方阵的前后遮挡。

4.6.2. 运行方式

由于阳光资源具有分散性，而且随处可得，光伏发电

系统特别适合于作为独立电源使用，像边远地区的村庄及户用供电系统，光伏照明系统，光伏水泵系统以及大部分的通信电源系统都属此类；光伏发电系统还可以同其他发电系统组成联合供电系统，如风-光互补系统，风-光-柴互补系统等。由于风力发电系统的成本很低，且风能和太阳能又具有互补性，从而可以大大减少蓄电池的存储容量，因此互补电站的投资一般可比独立光伏发电系统减少三分之一；除此之外，光伏发电系统还可以与电网相联构成并网发电系统，并网系统是将太阳电池发出的直流电通过并网逆变器馈入电网。并网发电系统分为被动式并网系统和主动式并网系统。被动式并网系统中不带蓄电池，馈入电网的电力完全被动地取决于日照的情况；主动式并网系统带有储能蓄电池或燃料电池储能系统，可以根据需要随时将光伏发电系统并入或退出电网。实践证明，并网电站可以起到电网调峰的作用并可改善电网末端的供电质量[171]。

4.6.3. 发展前景

随着常规能源的日益短缺和逐渐耗尽，光伏发电的应用将越来越广泛。除了在边远地区和通信领域有着很大的近期市场和发展前景外，光伏发电作为电源已在许多工业和生产领域得到应用，并被证明是技术成熟的和效益显著的，如光伏水泵系统，阴极保护系统，公路铁路信号，气象、地震台站，无电地区计算机电源等。随着光伏发电成本的进一步降低，它将进入更大规模的工业应用领域，如海水淡化、光电制氢、电动车充电系统等，对于这些系统目前世界上已有成功的示范[172]。光伏发电最终的发展目标是公共电力市场，包括中心并网光伏电站，风-光互补电站，电网末稍的延伸电站，分散式屋顶并网系统等都属此类，$1m^2$ 的太阳电池板在北京这样的日照条件下，一年大约能够发出 2000kW·h 电，够一个中等之家所用。当前世界上最大的光伏中心并网电站是 6.5MW。展望光伏发电的未来，人们甚至设想出大型的宇宙发电计划，即在太空中建立人造卫星电站。大气层外的阳光强度比地球上要高出 30%以上，而且由于宇宙没有黑夜，卫星电站可以连续发电。一组 11km×4km 的太阳电池板，在空间可产生 8000MW 的电力，一年的发电量将高达 700 亿 kW·h[173]。空间电站可以将所发出的电通过微波源源不断地传送回地球供人们使用。

5. 风能利用

5.1. 概 述

5.1.1. 历 史

人类利用风能已有数千年历史，在蒸汽机发明以前曾经作为重要的动力用于船舶航行、提水饮用和灌溉、排水造田、磨面和锯木等，18世纪到20世纪初叶全世界的风力提水机曾经达到数百万台，目前仍在世界各地得到广泛应用。19世纪末丹麦首先开始探索风力发电。直到20世纪70年代以前，只有小型充电用风力机达到实用阶段，并网风力发电机组均是样机，最大的为1250kW。

中国是最早使用帆船和风车的国家之一，早在1000多年前就出现了提水风车。从13世纪到19世纪中叶，斜杆式传统风车在中国沿海地区普遍用于农田排灌和盐场的提水作业。据不完全统计，1959年仅在江苏省就曾拥有这种风车20多万台。后来由于中国电力和石油工业的发展，大多数传统风车在60年代被电泵和柴油机水泵所取代。

1973年以后，美国、西欧等发达国家为寻求替代化石燃料的能源，投入大量经费，动员高科技产业，利用计算机、空气动力学、结构力学和材料科学等领域的新技术研制现代风力发电机，开创了风能利用的新时期。

5.1.2. 特 点

风能是空气流动产生的动能。风能是太阳能的一种转化形式，由于太阳辐射造成地球表面各部分受热不均匀，引起大气层中压力分布不平衡，在水平气压梯度的作用下，使空气沿水平方向运动形成风。风能资源的总储量非常巨大，一年中所产生的能量相当于全世界目前每年所消耗的燃料的3000倍。

风能是一种可再生的清洁能源，储量大、分布广，但它的能量密度低（只有水能的1/800）并且不稳定。在一定的技术经济条件下，可作为一种重要的补充能源得到开发利用。风能利用是一项综合性的工程技术，通过风力机将风的动能转换成机械能、电能和热能等。随着科学技术的发展，风能利用的经济效益会不断提高，它会成为人类的重要清洁能源。

5.1.3. 方 式

风电场已经成为风能利用的主要形式，每kW·h发电成本接近小火力发电，表明风电具有与常规能源发电竞争的潜力。全世界还有许多边远地区大电网难以通达，100W～5kW的小型充电用风力发电机可以作为家庭独立电源，90年代初已有十几万台在运行。另外风力发电机还可以与柴油发电机、太阳电池或小水电组成联合供电系统，实现多能互补，满足边远地区居民点的需要，是正在研究的重要课题。风力提水仍然得到广泛应用，主要是提供饮用水、排灌、土壤改良和制盐。

5.1.4. 目前的发展水平

到1994年底全世界风力发电的装机容量已超过 370×10^4kW，其中美国 172×10^4kW，西欧 173×10^4kW；

发电量约 65×10^6kW·h。丹麦的风力发电量占全国总发电量的3%以上，到21世纪初将达到10%。风力发电技术趋于成熟，平均单机容量在80年代初为50kW，90年代的主导产品为300～600kW机组，风力机工业初步形成。1MW以上的机组还在研制。

中国80年代开发的100～500W小型充电用风力发电机已经商品化，投入批量生产，到90年代中约有14万户农牧民使用风力发电机解决了生活用电问题，具有极大的社会意义。从1986年起在引进国外并网型风力发电机组的基础上，风电场逐步发展，1994年装机容量达到3×10^4kW。数百千瓦的风力发电机国产化的工作正在进行。自行研制的螺旋桨风力提水机得到推广，风帆助航和风力制热作为科研项目进行过探索。

随着风能利用技术的发展，风能会成为未来人类的一个重要清洁能源，不但会有很好的社会效益和环境效益，经济效益也将日益提高。

5.2. 风及风能[174]

5.2.1. 风速、风向及其测量和统计

空气相对地面的运动称为风。它是矢量，有方向又有速度，并随时间和位置不断变化。

风的测量是借助风速仪器对风速和风向进行连续的观测。所测项目如下。

(1) 风速 空气流动的速度。在常规地面气象观测中，以安装离平坦地面10m高的风速仪所测得的风速为准。在风力机性能测试中测量风轮中心，即轮毂高度处的风速。

(2) 风向 风的来向，以16个方位表示，也有以角度表示风向的，北、东、南、西分别为0°、90°、180°、270°。

为了表示风速的特征，可以分为(a)平均风速，即日、月、年内的风速平均值；(b)最大风速，在给定时段内的10min平均风速的最大值；(c)极大风速，给定时段内的瞬时风速最大值。

在天气预报中采用风级来反映风速的大小，风级是根据一定风速范围内风所造成的效果而划分的，规定为0～17级。风速v，m/s与风级B的关系是

$$v=0.86B^{3/2}$$

风的统计即风速和风向资料的统计。风速统计有月、年平均风速、最大风速、极大风速和风速频率分布等。在一个月或一年的周期中出现相同风速的时间占这一时段的百分比称为风速频率，它对于预测风力发电机的发电量是很重要的。图55所示为风速频率分布曲线。

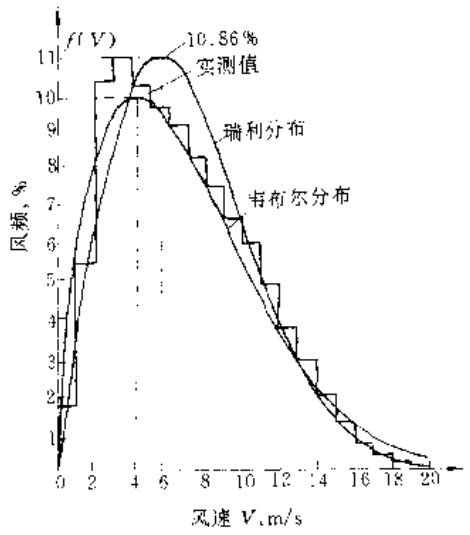


图55 风速频率分布图

为了从数学上描述风速频率分布，目前普遍采用韦布尔分布概率密度函数，它是一种单峰的两参数的分布函数簇。韦布尔两参数计算简便又能较好地拟合实际风速分布的概率模型，是风能分析的有用工具。瑞利分布是韦布尔分布的一个特例，瑞利分布函数的计算更简便，虽然它在使用中有一定局限性。当平均风速小于4.5m/s时，可靠性差，但仍适合平均风速较高的情况，尤其是沿海地区，一般视为标准风频分布，广泛用于风力机产品样本作为初步估测年输出能量的依据。

风玫瑰图是在某一时段内，各个风向出现的频率及各风向上的平均风速，在各方位上点绘出的统计图(见图56)。由图可以分析出盛行风向，为风力机选址提供科学依据。

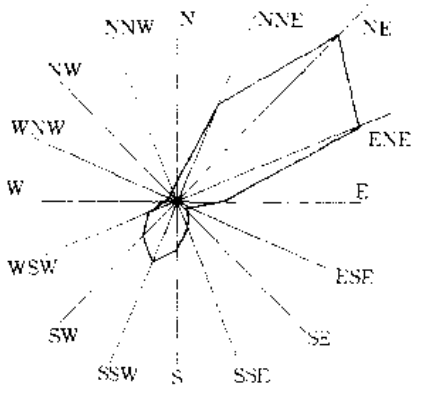


图56 风向频率玫瑰图

5.2.2. 风速的周期性变化

风随时间的变化如下。

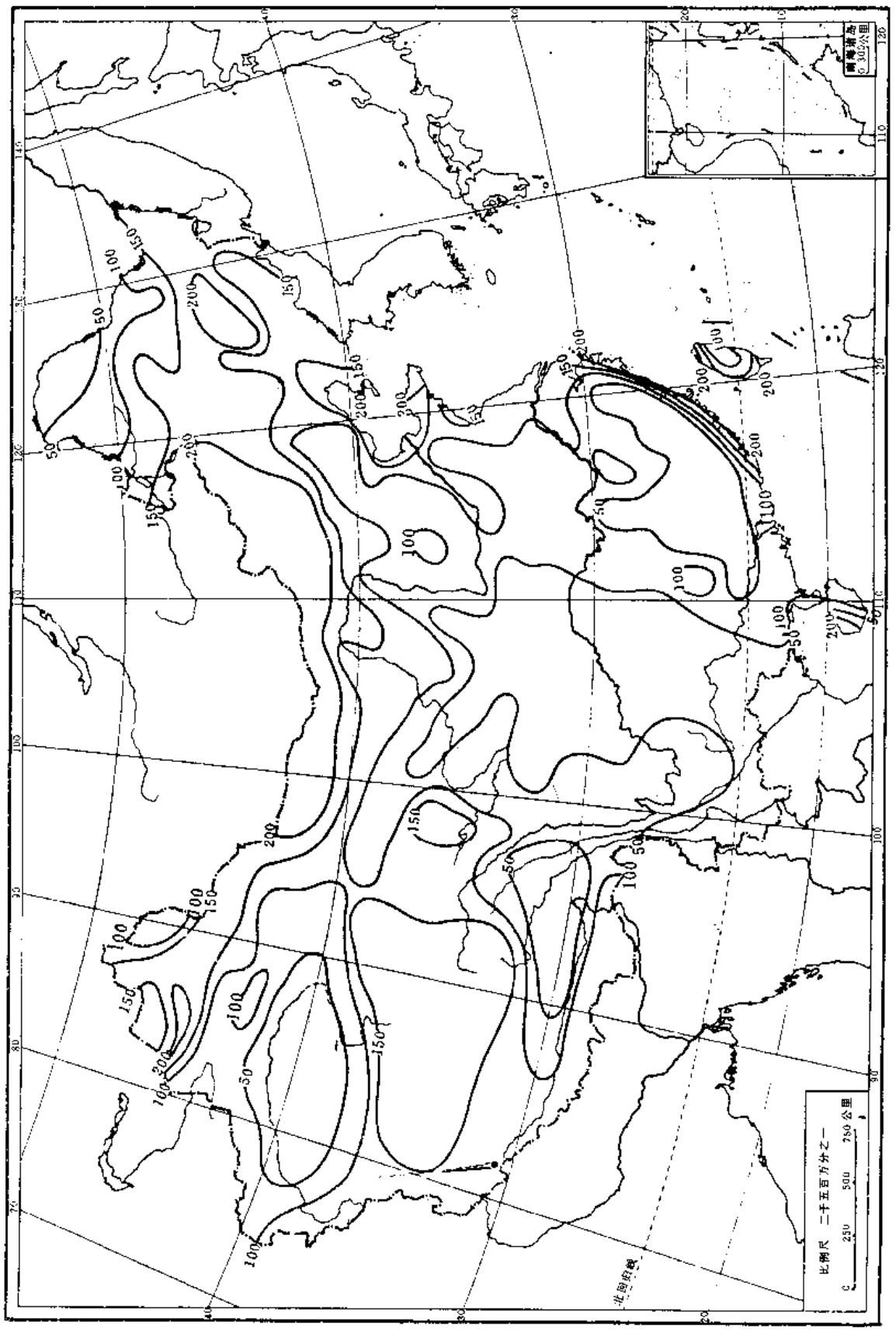


图57 中国有效风能密度分布，W/m²

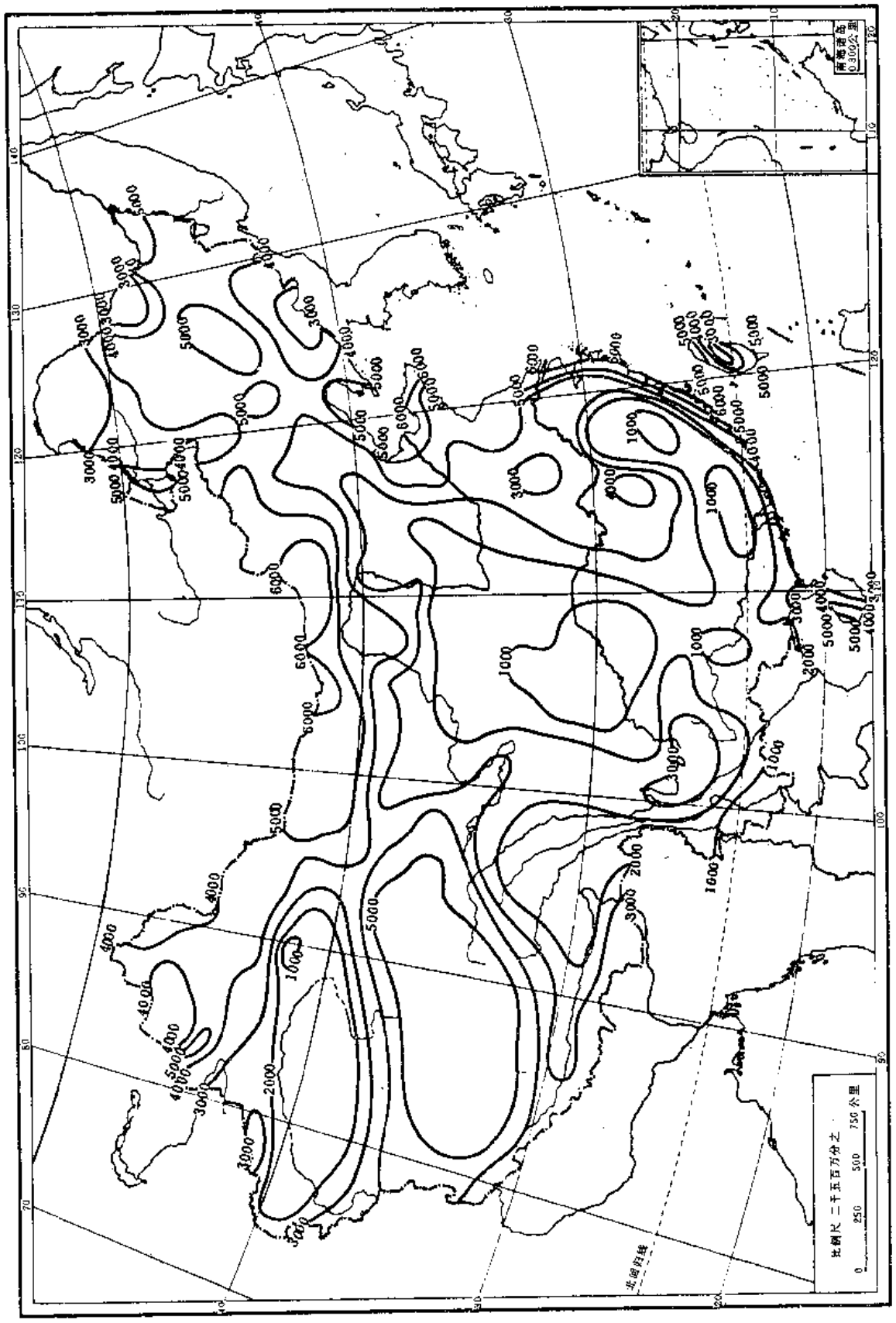


图58 中国全年3～20m/s风速发生时间,h

(1) 日变化　主要由于温度的周期性日变化所造成，如沿海的“海陆风”，山区的“山谷风”和城乡之间的“城市风”等。通常在近地层白天风大，夜间变小。

(2) 年变化　即一年之内风的周期性变化，它与气候有关，如在中国北方冬季风大，以北风为主，夏季风小，以南风为主。

(3) 年际变化　即年与年之间的变化，与天文、大气运动、地理和人类活动等有关。

5.2.3. 风速随高度的变化

在大气边界层内风速随高度的增加而增加，其分布的曲线称为风速廓线，由指数公式表达，如式(13)所示。

$$\frac{V_n}{V_1}=\left(\frac{Z_n}{Z_1}\right)^{\alpha} \tag{13}$$

式中　V_n——高度 Z_n 处的风速；

V_1——高度 Z_1 处的已知风速；

α——指数，是地面粗糙度的函数，在中国分为三类，一为沿海、湖岸及沙漠等，α 取 0.12；二为开阔田野、丛林、丘陵、乡村、房屋较稀少的城镇等，α 取 0.16；三为多层建筑及房屋密集的市区等，α 取 0.20。

5.2.4. 地形对风能分布的影响

山脉对风能的影响不但会改变大形势下的风速，还会改变方向。一般范围较大的山脉，对气流有屏障作用，使气流出现爬绕运动。在山的迎风面风能是丰富的，而在背风面则风能资源贫乏。

海拔高度对风能的影响比较明显。由于地面摩擦消耗运动气流的能量，在山地风速随海拔高度增加而增加，每上升 100m 风速约增加 0.1～0.3m/s。但是在高海拔地区，如青藏高原海拔 4000m 的地区，空气密度低，仅是海拔 500m 以下平原的 67%，虽然风速较大，但风能密度小。

中小地形的影响主要有狭管效应使风速增大，如山口、河谷和海峡等，可以找到较好的风场。局部地形对风能的影响很大，如一个小山丘前，气流受阻，受迫抬升在山顶流线密集，风速增大，而在背面则风速减弱，另外地面粗糙度、植被的分布、热力条件等都会使局部地区的风能分布存在很大差异。

总之迎风面风大，背风面风小。地理分布的变化，既有大范围的区域性差异又有小区域内的不平衡，非常复杂。如年平均风速分布显示，北方风大，南方风小；沿海风大，内陆风小；高原风大，盆地风小等。

5.2.5. 可利用风能的计算

风能资源是经过观测在量和质上可供人类开发利用的风能。风能的大小用风能密度即单面积可收集的风功率来度量，如式(14)所示。

$$W=\frac{1}{2}\rho v^3 \tag{14}$$

式中　W——风能密度；

ρ——空气密度；

v——风速。

太阳辐射的能量在地球表面约有 2%转化为风能，估计全球风能资源总量为 1.3×10^{12}kW。中国风能储量为 32×10^8kW，实际可开发量约为 2.53×10^8kW。风能资源的优越性是可以再生、不污染环境、就地可取和分布广泛。但它的能量密度低、不稳定，并且受地形影响大。

风力机由于受到各种条件限制不可能全部截取风的理论可用能量，只能利用有效的风能资源。通常用以下两个参数来表示。

(1) 有效风能密度　在有效风速范围内的平均风能密度 W_e，如式(15)所示。

$$W_e=\int_{v_1}^{v_2}\frac{1}{2}\rho v^3P'(v)\mathrm{d}v \tag{15}$$

式中　v_1——启动风速；

v_2——停机风速；

$P'(v)$——有效风速范围内的条件概率分布密度函数。

(2) 年有效风速发生时间 t，h；如式(16)所示。

$$t=N\int_{v_1}^{v_2}P'(v)\mathrm{d}v \tag{16}$$

式中　N——统计时段的总时间；

其他同上式。

中国的有效风能密度分布见图 57，年有效风速发生时间如图 58 所示。

5.3. 风力机

5.3.1. 基本理论[175]

贝茨理论是关于理想风轮能够吸收的最大风能的理论，由 A. 贝茨提出。他假设：(1) 风轮是一个平面桨盘；(2) 气流均匀垂直流过风轮；(3) 风轮旋转时没有摩擦阻力；(4) 风轮前未受扰动的气流静压和风轮后的气流静压相等；(5) 风轮后尾流不旋转；(6) 风轮的流动模型简化成一个单元流管（见图 59）。

据此，贝茨由一元定常流动的动量方程可导出理想风轮能吸收最大风的能量，即最大风轮输出功率，如式(17)所示。

$$N_{max}=\frac{8}{27}\rho Av^3 \tag{17}$$

式中　ρ——空气密度，kg/m³；

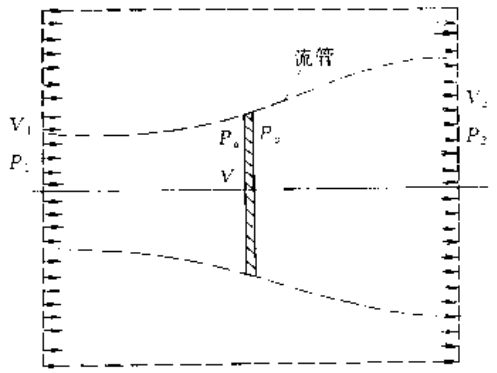


图 59　流经风轮气流的单元流管

A ——风轮扫掠面积，m^2；

v ——平均风速，m/s。

此表达式称为贝茨公式。

根据这一理论，一个理想风轮的最大风能利用系数 $C_{P_{max}}=0.593$，此值称为贝茨极限。

风能利用系数 C_P 是风轮输出功率与单位时间通过风轮扫掠面积的全部风的动能的比值，又称功率系数，如式（18）所示。

$$P=\frac{1}{2}\rho C_P A v^3 \tag{18}$$

式中　P ——风轮输出功率，W；

ρ ——空气密度，kg/m^3；

A ——风轮扫掠面积，m^2；

v ——平均风速，m/s。

风轮是风力机的关键部件，由叶片和轮毂组成，叶片具有良好的空气动力外形，在气流作用下能产生空气动力使风轮旋转（参见图 60）。

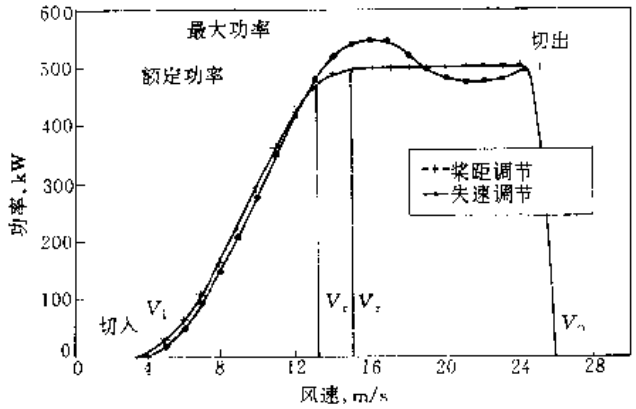


图 60　风力机功率曲线

风力机输出功率与对应风速之间关系的曲线称为风力机功率曲线（图 60）。它表示风力机性能特性，图中 V_i 为切入风速，即风力机开始输出可用功率时的风速；V_r 为额定风速，即风力机输出额定功率时的最低风速；V_o 为切出风速，即风力机能够输出可用功率的最大风速。

5.3.2.　基本结构[176]

风力机是将风能转化为其他有用能的机械。由风轮、传动系统、工作机械、支承装置、迎风机构、调速装置、安全装置和控制系统等组成。

风轮是风力机最主要的部件，由叶片和轮毂组成。叶片的平面形状通常为梯形。轮毂又称风轮桨毂，是将风力机叶片安装到风轮传动轴的联接部件，有固接式和跷板式两种形式。

跷板式轮毂只在大型风力机上采用，可以改变风轮平面与风轮轴线不互相垂直的角度，以便减少作用在叶片根部的弯曲力矩，同时对叶片疲劳和塔架振动的影响亦可以减小。

传动系统是将风轮轴的机械动力传递给发电机、水泵或其他机械，由齿轮箱、联轴节或皮带等组成。

工作机械根据风力机的用途转换成所需形式的能，如发电机、水泵、压气机或制热器等。

支承装置将风力机牢固地与地面联接，能够经受极大风速的过载，而且为水平轴风轮提供需要的高度。主要有基础、地脚螺栓、塔架、拉索和地锚等。

迎风机构是使风轮保持最佳迎风位置的装置。小型风力机多采用尾舵或尾轮，中大型风力机则用电机或液压马达根据风向标的信号使机舱回转。

调速装置是使风轮转速保持在规定范围内的机构，主要有改变桨距、风轮侧偏或负载调节等方式。

安全装置是当风力机运行过程中发生异常情况，如风轮超速、剧烈振动等，能够使风轮停转的机构，主要有顺桨、制动翼片、制动器及各种传感器等，确保机组不被破坏。

控制系统为操作者提供了实现风力机工作功能和安全保护功能的手段，有手动和自动控制两种方式。

风力提水机和微小型风力发电机组多采用手动控制，主要是启动和停机。有的充电型风力发电机组配备了蓄电池充放电自动控制器。中大型风力发电机组具备两种控制方式，手动主要用在调试和维修，正常运行时则是自动的。

5.3.3.　分　类[177]

按风轮相对于地面的位置分为水平轴型和垂直轴型（图 61）。

按气动原理可分为升力型和阻力型（图 62）。

按叶片数分为单叶片、双叶片、三叶片和多叶片型（图 63）。

按叶片桨距是否改变分为定桨距和变桨距型（图 64）[178]。

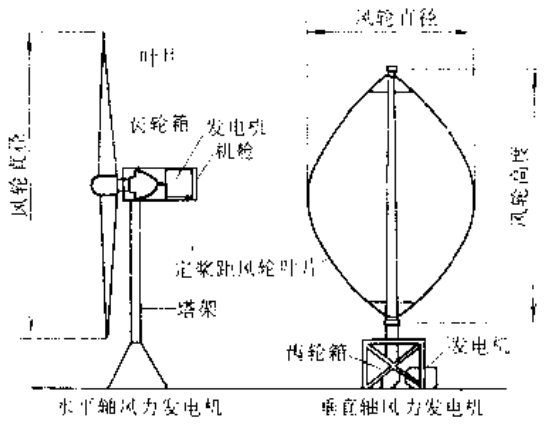


图 61　水平轴和垂直轴风力机

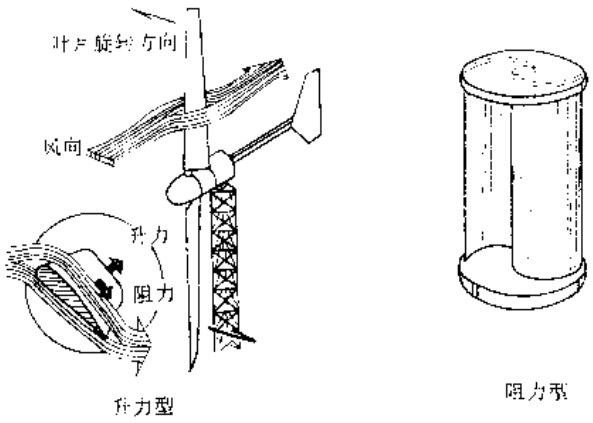


图 62　升力型和阻力型风力机

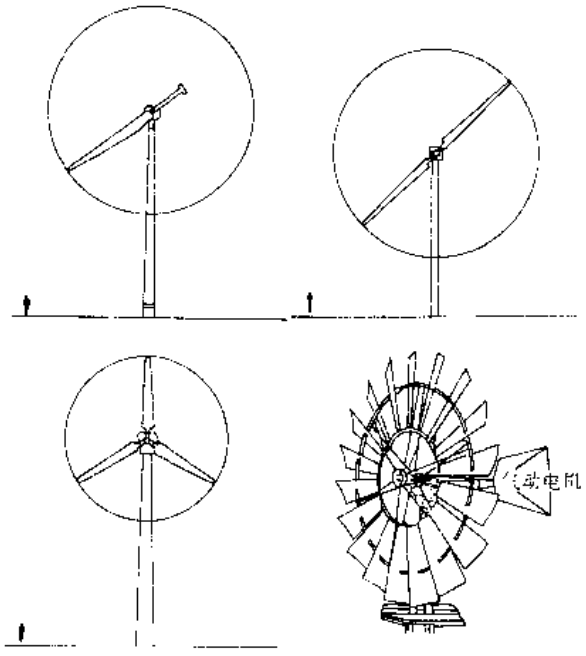


图 63　叶片数不同的风轮

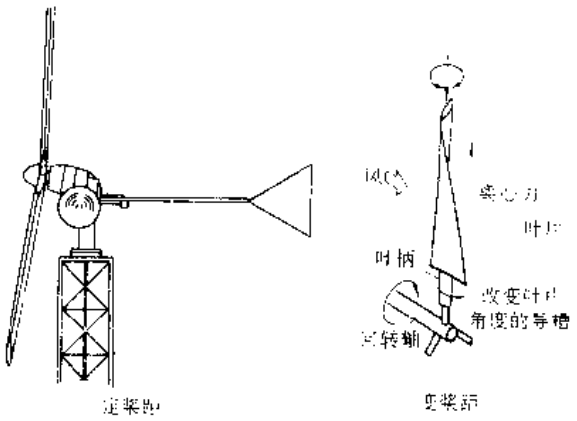


图 64　定桨距和变桨距风轮

按风轮形状分为螺旋桨式、S 型、ϕ 型、H 型和△型等（图 65）。

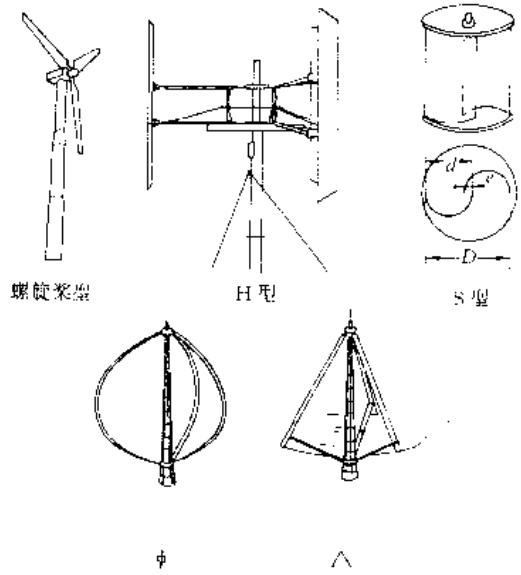


图 65　不同形状的风轮

水平轴风力机按风轮相对于风向和塔架的位置分为上风式和下风式（图 66）。

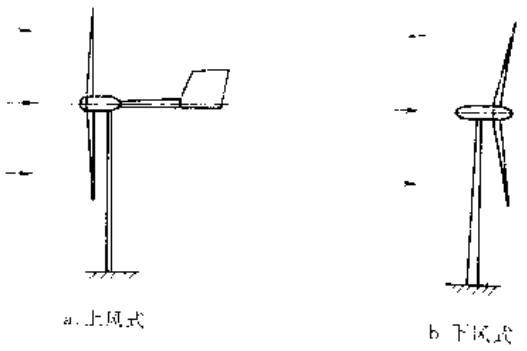


图 66　上风式和下风式风力机

按用途分为风力发电机、风力提水机及其他。

还有许多特殊型式的风力机，但在实际中很少应用[179]。

5.4. 风力发电

现代风力发电系统由风能资源、风力发电机组、控制装置、储能装置和电能负荷组成，有的还包括备用电源，如柴油发电机，如图67所示。

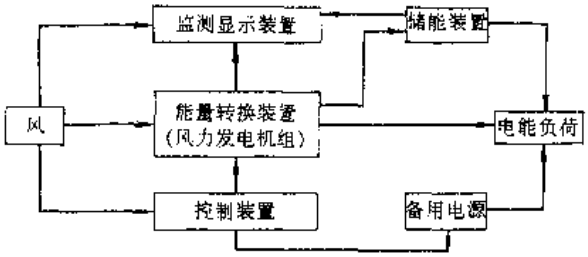


图67 现代风力发电系统的组成

风力发电机组是利用风能发电的装置。即驱动发电机输出电能的风力机。按照供电方式主要分为独立供电、联合供电和并网供电三类。

5.4.1. 独立运行的风力发电系统[180]

独立供电风力发电系统输出的电能经过蓄电池或直接向负荷供电。图68为风力机驱动交流发电机，经整流器向蓄电池充电，再经逆变器向交流负荷供电，或直接向直流负荷供电。10kW以下的机组多采用这种方式，1kW以下的机组主要用永磁式交流发电机，而且风轮直接安装在电机轴上，结构简单，运行可靠。

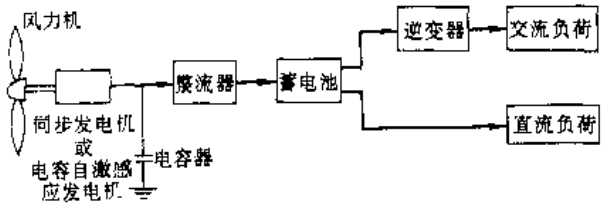


图68 独立运行的风力发电系统

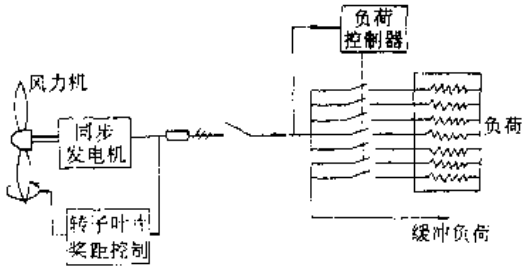


图69 有负荷调节的独立运行风力发电系统

容量较大的独立运行机组采用同步发电机，通过负荷控制器按照频率信号加减负载，使风力发电机保持恒频输出，尽可能满足预先设定的优先负荷的用电需求。为了在无风期间保证必要的用电负荷，系统中可配置少量蓄电池，见图69。

5.4.2. 与柴油发电机或太阳电池联合运行的风力发电系统

风力/柴油发电系统是将风力发电机组与柴油发电机组合在一起的供电系统。在电网覆盖不到的边远地区(如农村、牧区和海岛等)，它可以提供稳定可靠和持续的电能，并可节约柴油。其结构形式主要有基本型、基本型/离合器/蓄电池组合型、交替运行等三种。

基本型风力/柴油发电系统是由风力机驱动的感应发电机，和柴油发电机驱动的同步发电机在电路上并联后共向负荷供电（见图70）。

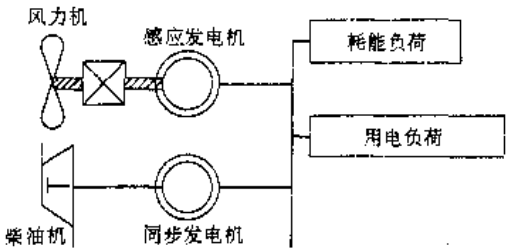


图70 基本型风力/柴油发电系统

柴油发电机根据风力的强弱及负荷的大小而调整自身的输出功率，但必须不停地运转（包括轻载运行），以供给感应发电机所需的无功功率。

具有离合器及蓄电池的风力/柴油发电系统是在柴油机与其所驱动的同步发电机之间装有一个电磁离合器，同时在网路上接有由功率电子器件组成的整流逆变装置及蓄电池，见图71。

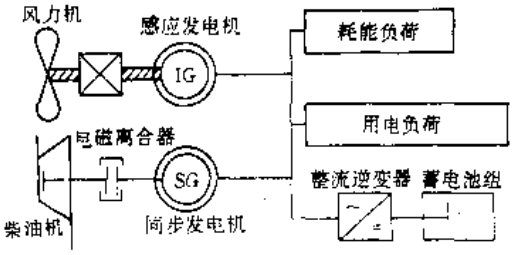


图71 具有离合器及蓄电池的风力/柴油发电系统

当风力较强时，来自风力发电机的电能除去供给负荷所需外，多余的电能经整流器向蓄电池充电，将电能蓄

存起来；当风力很强时，通过离合器的作用，柴油机与同步发电机断开并停止运转，同步发电机由蓄电池经逆变器供电作为同步补偿机运转，向感应发电机提供无功功率。此外，当负荷所需的电能超过了风力及柴油发电机所能提供的电能时，蓄电池可经逆变器向负荷提供所欠缺的电能。

由于柴油机可以停止运转，节油效果好，而且有蓄电池补充电能，柴油机开停的次数可以大大减少。

交替（切换）运行的风力/柴油发电系统的风力机及柴油机皆驱动同步发电机，用电负荷按其重要性分为第一类（优先负荷）、第二类（一般负荷）、第三类（次要负荷）等（见图 72）。

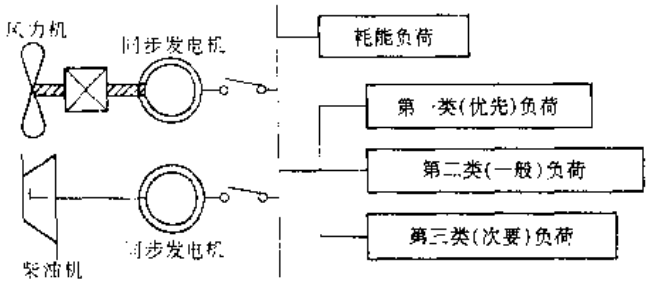


图 72　交替（切换）运行的风力/柴油发电系统

这种系统的运行方式是按照风力变化起伏来接通或断开负荷，第一类负荷所需的电能总是保证供给，其他第二类以下的负荷只是在风力较弱时才通过频率传感元件给出信号依次接通。

当风力太弱，以致对第一类负荷所需的电能也不能保证供给时，风力发电机退出运行，柴油发电机自动起动并投入运行。当风力增大并足以提供第一类负荷所需的电能时，柴油发电机则退出运行，风力发电机再次投入运行。

这种系统是由风力发电机与柴油发电机交替运行，两者在电路上无任何联系，不需要同步并网装置，结构简单，其缺点是交替运行会造成用电负荷供电短时中断。

风力/阳光发电系统是将风力发电机与太阳电池组成的联合供电系统，其结构如图 73 所示。由风力发电机及太阳电池输出的直流电皆向蓄电池充电，再由蓄电池输出恒压直流电供直流负荷利用或经逆变器转换为交流电供交流负荷利用。

风能、太阳能都具有能量密度低、稳定性差的弱点，并受地理分布、季节变化、昼夜变化等因素的影响。

中国属于季风气候区，冬春季节风力强，但太阳辐射弱，夏秋季风力弱，而太阳辐射强，两者能量变化趋势相反，风力/阳光发电系统恰能利用此能量互补的特性给出比较稳定的电能输出，并增加了供电的可靠性。风力/阳光发电系统中风力发电机、太阳电池阵列及蓄电池的容量可根据风能、太阳能变化规律及负荷变化规律得出。

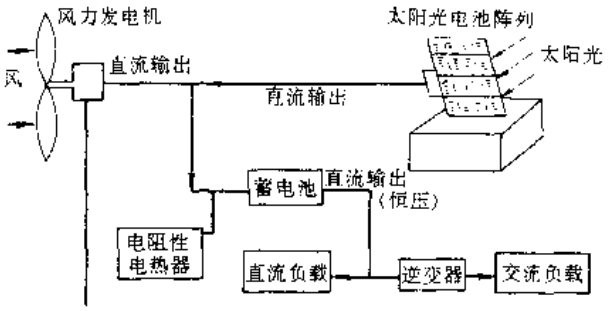


图 73　风力/阳光发电系统

5.4.3.　并网风力发电机组[183]

并网供电风力发电机组与电网联接将电能全部输入电网。这种供电方式不需要蓄能装置，因而系统简单，经济效益好，应用广泛，见图 74[182]。

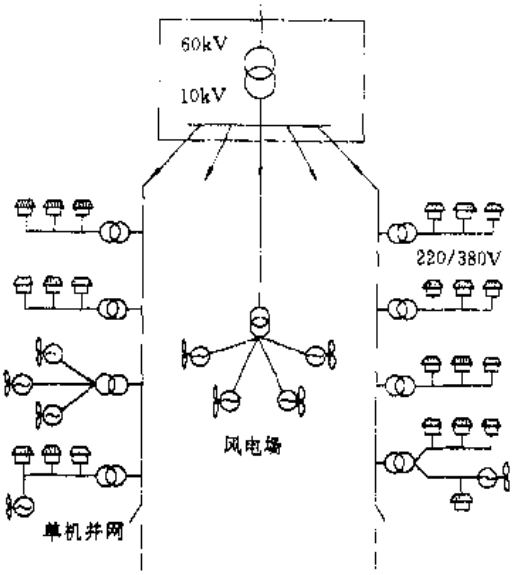


图 74　并网运行风力发电系统

目前这类机组普遍采用异步发电机（感应发电机），其转速受电网频率制约，基本保持恒定，不需要复杂的同步调速装置，但是风轮的叶尖速比随风速变化，难以达到最高的风能转换效率[183]。

正在开发的变速恒频并网机组可使风轮保持在最佳叶尖速比状态下运行，风能利用系数接近最大值，可获取更多的能量，然而为了与电网频率同步，需要恒频装置，使机组成本增加。

风力发电机组的大小可以根据额定功率进行分类，各个国家和地区由于经济技术发展水平不同，对小、中、大型机组的分类不尽相同，美国和欧洲将小于 100kW 的

机组作为小型机，而中型机在美国是100kW到小于1000kW，欧洲是100kW到小于500kW。

在结构上200kW以下的机组多为三叶片定桨距失速调节风轮，200kW以上的机组多采用变桨距风轮，两叶片或三叶片的均有。大型机在美国是1000kW及其以上的机组，欧洲则是500kW及其以上。大型机的主要优点是每kW容量造价低而且节约风电场使用面积。

美国和欧洲从70年代起研制了几十台大型机，由于技术复杂，仍处于发展阶段，其中最大的水平轴机组是美国MOD-5B型机，额定功率3200kW，风轮直径约100m。中国的分类是1kW以下为微型机，1～10kW为小型机，10kW以上小于100kW为中型机，100kW及其以上为大型机，正在发展的是500kW机组。

5.4.4. 风力发电场

风力发电场是将多台并网型风力发电机安装在风力资源好的场地，按照地形和主风向排成阵列，组成机群向电网供电，简称风电场。这是大规模利用风能的有效方式，于80年代初在美国加利福尼亚兴起，世界上发电量最大的风电场在洛杉矶附近的特哈查比，1992年发电11.5×10^8kW·h。

中国最大的风电场在新疆达坂城，1994年装机容量为1.2×10^4kW。超过4000kW的风电场还有内蒙古朱日和、广东南澳。另外福建平潭、内蒙古商都、辽宁东岗和横山等地风电场装机容量也超过了1000kW。

风电场的选址极为重要，一般建在年平均风速为6m/s以上的地方，而且盛行风向稳定，灾害性天气少，与现有道路、电网较近。建场前必须对潜在风场的地形地貌、气象情况、交通条件、电网容量、社会经济发展水平、自然景观等进行详细调查，特别是对备选场址要进行不少于一年的风况观测记录，据此选择适当机型，合理布局，充分利用当地风力资源和土地面积。

风电场比常规能源发电优越之处还在于基建周期短，投产快，不需处理移民和废弃物等问题，可获得较好的经济效益和环境效益。

5.5. 风力提水

利用风力驱动风力机等装置从江、河、湖、海或地下汲水是人类有效利用风能的主要形式之一。在风力资源丰富的内陆农牧区，可用风力提取深井地下水供人畜饮用或进行小面积草场灌溉；在风力资源丰富的沿海地区，可利用风力提取地表水或浅层地下水进行农田排灌，海水制盐和水产养殖等作业。

近10年来，中国风力提水技术有了新的发展，风力机-活塞泵提水技术和风力机-螺旋泵提水技术等已发展成熟，并在农牧业生产中得到应用。据不完全统计，中国现有各类风力提水机约1600台。

近年来由于风力发电技术日益成熟，兴起了风电提水系统，即先将风能转换为电能，再用电能驱动水泵进行提水作业。该系统各部件之间匹配性能较好，虽经二级能量转换，效率仍比机械式风力提水机组高，而且除提水外，还可为蓄电池充电。另一个优点是风力发电机组可以装在风况较好，离水源较远的地点，充分利用当地的风力资源。

风力机-离心泵提水、风力机-压缩空气提水和风力机-液压泵提水技术等仍在发展中。

风力提水机组是将风能转化为机械能，驱动机械式水泵进行提水作业的装置，主要分为往复式和旋转式水泵两大类。

5.5.1. 风力机-往复式水泵提水机组

它是由低速多叶片风力机与单作用或双作用往复式活塞泵相匹配形成的提水机组（见图75），其风轮直径为2～7m，扬程为10～50m，在8m/s额定风速下，流量为0.5～5m/h。这类机组可提取深井地下水，在风力资源丰富的草原牧区为人畜提供清洁的饮用水或为小面积草场提供灌溉用水。

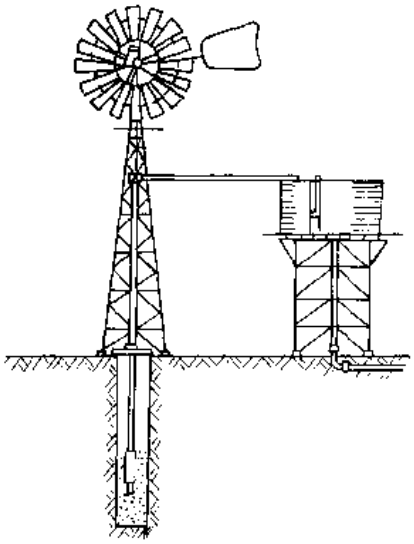


图75 风力机-往复式水泵提水机组

5.5.2. 风力机-旋转式水泵提水机组

它是由低速或中速风力机与钢管链式水车、螺旋泵或者离心泵相匹配而形成的一类提水机组（图76）。可以提取河水、海水等地表水，用于农田排灌、水产养殖或海水制盐等作业。这类风力提水机的风轮直径为5～8m，扬程为0.5～5m，在8m/s额定风速下流量可达50～200m^3/h。风力提水机组起动风速低（3～4m/s），使用安全，维护简单。

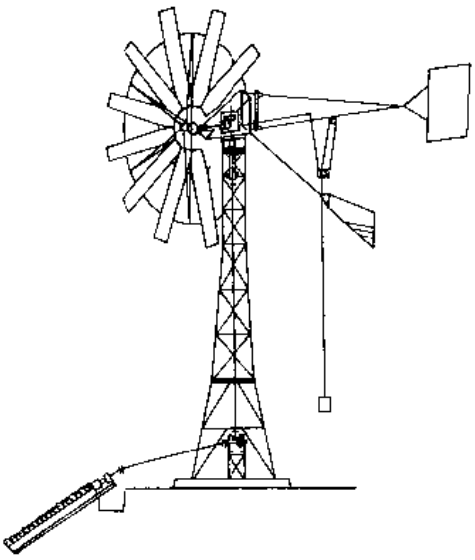


图 76　风力机-旋转式水泵提水机组

5.6.　储能系统

由于风能的随机变化，在独立运行系统中需要有储能装置才可以满足负荷的要求。最常用的是蓄电池。汽车用铅酸蓄电池成本比较低，在边远地区也能得到供应，所以户用小型风力发电机都配用这种电池。但因用电时间集中在傍晚的几个小时，车用蓄电池性能不适于这种深充深放电的工作状态，因此使用寿命较短，一般为 2～3 年，精心维护的可达 4 年。

电力拖动用或电站固定用铅酸蓄电池具有深充深放电的性能，碱性镍—镉蓄电池还有不受过充过放电影响、寿命长等优点，但均因成本高，一次性投资大而未能在风能利用方面得到推广，仅在重要的气象、通讯及国防设施与风力发电机配用。

抽水储能电站是正在探索中的方式，主要是利用现有的小水电站经过改造，将多余的风电驱动水泵或可逆式水轮机把下库的水提升到上库供水轮发电机在负荷需要时使用。1991 年投入运行的英国福拉岛 60kW 独立运行风力发电系统中包括一座 19kW 抽水储能电站。这种方式取决于具备建设水电站的地形和水源。

此外还有飞轮、压缩空气，电解制氢等储能方式，尚未达到实用阶段。

高速飞轮储能只能用于短时间内减少风速波动的影响，在并联的风力/柴油发电系统中可以减少柴油机启动的次数。

压缩空气储能是将空气泵入高压容器或封闭的地下矿井内，使用时驱动压缩空气发动机或注入燃汽轮机发电。

风电还可以用于电解水制氢气，存入高压氢气瓶或常压贮气罐，用于取暖，做饭或当作发动机燃料。还可以通过燃料电池发电。

6.　光化学转换和储存

6.1.　光电化学

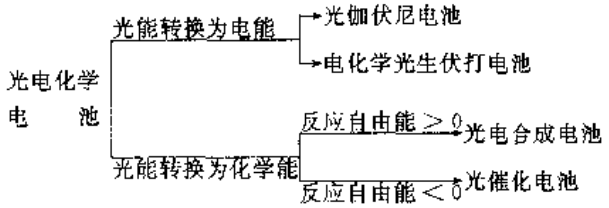
光电化学起源于 1839 年贝克勒尔 (Becquarel) 发现氯化银电极在电解液中光照时产生电压和电流的光伏现象，称之为贝克勒尔效应 (Becquarel effect)[184]。光照的半导体在电解液中产生的光伏现象是基于半导体与电解液间存在界面势垒。当 n 型或 p 型半导体与电解液接触后，半导体的化学势 (即费米能级) 通过界面相间电荷的转移，与电解液的氧化还原电势达到热力学平衡。在界面化学势建立平衡的过程中，与电解液接触的半导体表面形成了导带价带边向上 (n 型) 或向下 (p 型) 弯曲的界面势垒即空间电荷层 (见图 77)。半导体/电解液界面势垒类似于半导体/金属界面的肖特基势垒，而不同之处是在毗连半导体界面的电解液中存在一个亥姆霍茨电荷层。这是由于电解液中的带电离子吸附在半导体表面而形成的。当具有能量大于半导体能隙的光激发半导体时产生的电子空穴对在界面势垒的作用下进行分离，光生空穴由 n 型半导体转移至电解液界面进行氧化反应，而光生电子从 p 型半导体转移至电解液界面进行还原反应。通过半导体/电解液界面进行的光氧化光还原反应，可以实现将光能转换为有用的电能和化学能。1972 年日本的 Honda 和 Fujishima[185] 用廉价的半导体材料 TiO_2 进行太阳光分解水，产生了氢气和氧气。实现了光能转换为化学能。首先将光电化学能量转换由理论推向了应用。半导体的光电化学转换光能为其他形式的能量输出主要是依赖于半导体/电解液界面势垒。它是简单地将半导体浸入电解液中自然形成的，无需用昂贵仪器和复杂技术人工制造，而且界面势垒可以通过选择不同氧化还原物质，改变电解液的氧化还原电势很容易地进行调节。如 n 型半导体在电解液中选择氧化还原电势较正的氧化还原物质来提高其界面势垒，而 p 型半导体则在电解液中选择氧化还原电势较负的氧化还原物质。另外，对半导体材料要求不十分严格，用多晶、非晶、薄膜等价廉而易获得材料，可获得不低于单晶材料的转换效率。这些优越性不仅有利于设计和发展光能转换的实际体系，而且大大促进了光能转换材料，特别是多晶、非晶、薄膜等材料的迅速发展。

光电化学电池是转换光能的光电化学装置。光电化学电池按其工作原理和功能可分为以下几种类型；如表 11 所示[186~188]。

6.1.1.　光能转换为电能的光电化学电池

光伽伐尼电池和电化学光生伏打电池是产生电能的

表 11　光电化学电池分类



光电化学电池。前者是光能被电解液中有机光敏染料吸收，后者是光能被半导体所吸收。

(1) 光伽伐尼电池　在电解液中含有有机光敏染料。通过有机光敏染料吸收光能驱动电解液中的氧化还原物质分别在金属阳，阴电极上进行一系列氧化还原可逆反应。典型的例子是硫堇（thionine）和二价铁离子溶液组成的电池。受光激发的硫堇氧化二价铁离子生成三价铁离子，而本身被还原。三价铁离子和被还原的硫堇染料分子分别在电池的二个电极上进行还原和氧化反应，使电解液的化学组成完全保持恒定，而在外电路中有电流通过。这种电池是比较廉价的，也便于制造和使用，但转换效率较低。

(2) 电化学光生伏打电池　电解液中只含一种氧化还原物质，半导体电极吸收光能进行电荷分离，产生的少数载流子（n 型为空穴，p 型为电子）转移到半导体/电解液界面氧化或还原电解液中的氧化还原物质，而多数载流子（n 型为电子，p 型为空穴）则通过外电路转移到金属对电极完成半导体电极界面进行的氧化或还原反应的逆过程，两个电极本身不参加反应，电解液的化学组分也没有变化，其自由能变化等于零，光过程的唯一结果是产生了光电流（图 78）。这种由半导体电极吸收光能通过电解液中进行的氧化还原可逆反应，直接转换为电能的电池又称“再生式光电化学电池”或“液结太阳能电池”。经过半导体电极材料和电解液的氧化还原物质最佳选择和组合，电化学光生伏打电池的转换效率可以达到固态光生伏打电池的水平。用作光电极的半导体材料的基本要求是具有最佳的能带间隙，光吸收系数大，及光稳定性能好。电解液的氧化还原物质则具有以下要求[189]。

(a) 满足条件 $E^{\ominus}_{redox} > E_{FB}$（n 型）或 $E^{\ominus}_{redox} < E_{FB}$（p 型）和较大的 $|E^{\ominus}_{redox} - E_{FB}|$ 值（$E^{\ominus}_{redox}$ 为电解液氧化还原物

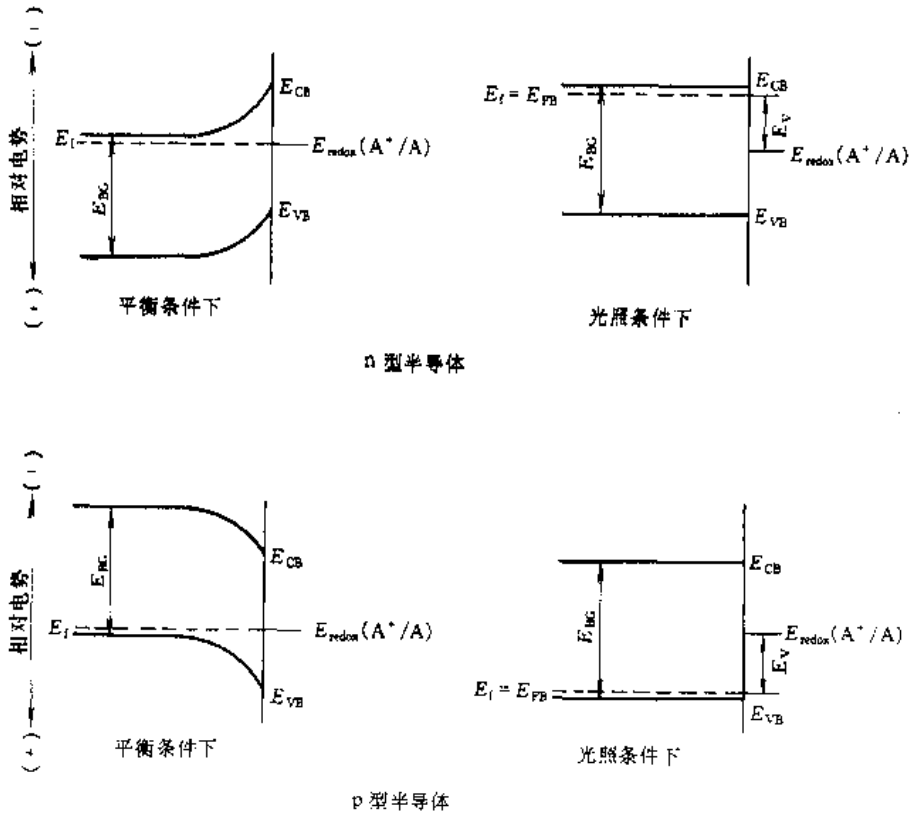


图 77　半导体/电解液界面能带图

E_{CB}，E_{VB}，E_f，E_{FB}，E_{BG}—分别为半导体的导带，价带能级，费米能级，平带电势及能隙；E_{redox}—电解液的氧化还原电势；E_V—光电压

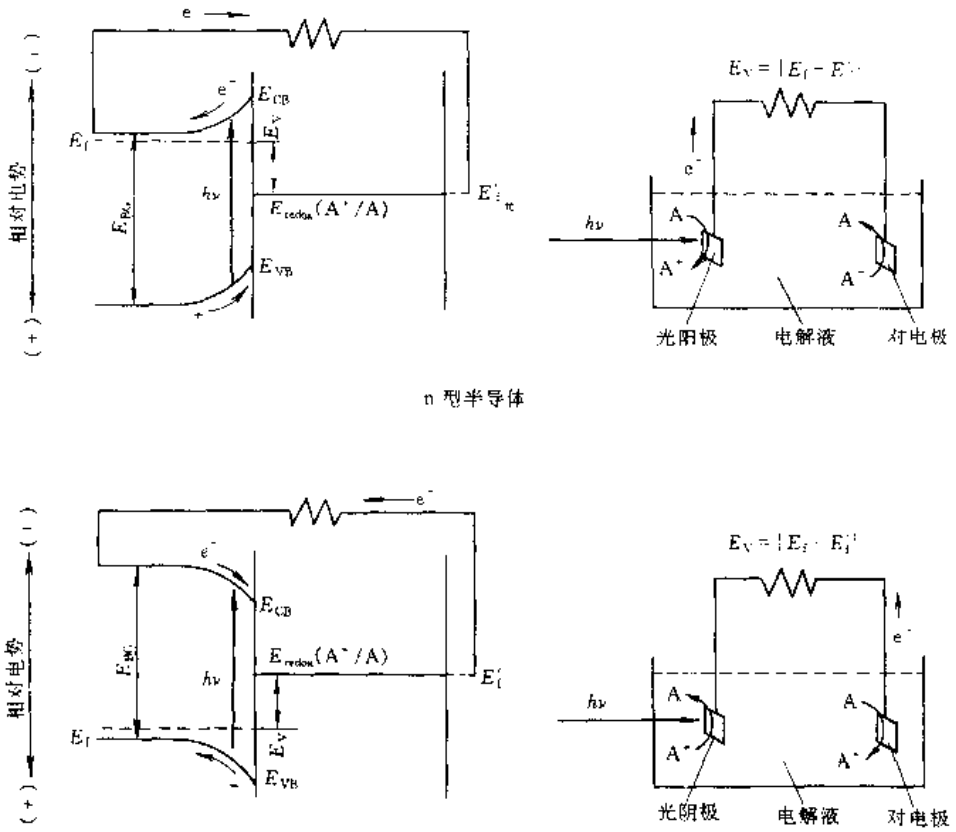


图 78　电化学光生伏打电池

E'_f—金属电极的费米能级，其他符号同图 77

质的标准氧化还原电势，E_{FB}为半导体电极的平带电势）。

（b）满足条件 $E^{\ominus}_{redox}<E_D$（n 型）或 $E^{\ominus}_{redox}>E_D$（p 型）（E_D 为半导体电极的光分解电势）。

（c）两个电极反应具有良好的可逆性能。

（d）电解液有良好的透光性。

（e）体系的电阻值低。

6.1.2.　光能转换为化学能的光电化学电池

这一类的光电化学电池有光电合成电池和光催化电池两种。

（1）光电合成电池　光驱动电池中非自发方向进行的化学反应，如从水，二氧化碳，氮气等价廉的原材料生产氢气，氧气，甲醛，甲醇[190,191]等燃料或有用的精细化工产品。电池反应的自由能大于零。光能转换和储存为化学能，在大多数情况下需要在外加电压下进行反应。

（2）光催化电池　光促进电池自发方向进行的化学反应，光能提供化学反应所需的活化能，而不是转换为化学能，反应的自由能小于零。如光氧化分解各种无机、有机的有害污染物[192]，有机化合物的降解反应[193]等。

6.1.3.　可充放电的光电化学储能电池

在电化学光生伏打电池的基础上发展了光电化学太阳能储能电池，光照时电池进行充电，将光能转换为可储存的化学能，在暗态时，可将化学能转换为电能进行放电。将电化学光生伏打电池与电化学氧化还原电池组合为一体，形成可循环充、放电的光电化学太阳能储能电池。这种太阳能储能电池可以解决白天，晚上，晴天，阴天的用电问题。因此具有较大的实用意义。所研究和发展各种光电化学储能电池基本上有以下二种类型[194]。

（1）三电极体系的光电化学储能电池　由半导体电极，金属对电极和金属储能电极构成。其原理如图 79 所示。电池的充电过程是由半导体电极的光生少数载流子在半导体电极/电解液界面氧化（n 型）或还原（p 型）电解液中的氧化还原物质，光生多数载流子通过外电路转移到金属对电极界面进行另一个氧化还原反应。电池放电过程是金属对电极和金属储能电极分别进行上述氧化还原反应的逆过程。充放电过程可再生循环。三电极体系的光电化学储能电池结构简单，但由于仅有一个半导体电极，光电压较低，驱动储能电池进行氧化还原反应的电压受到一定的限制。

（2）四电极体系的光电化学储能电池　与三电极体系不同的是由应用 n 型和 p 型半导体电极分别作光阳极和光阴极的二个光电化学电池组成，中间用隔膜隔开。工作原理如图 80 所示。电池的充电过程是光激发 n 型和 p

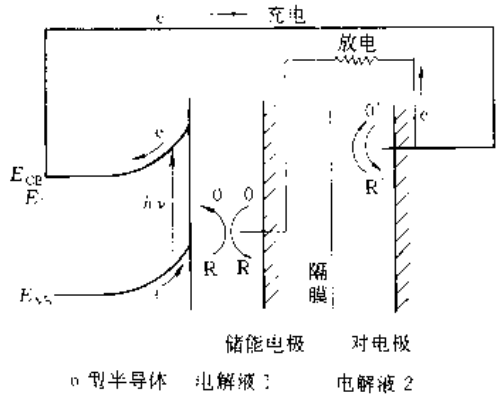


图79 三电极体系的光电化学储能电池
O，R—分别为电解液1中的氧化、还原物质；
O′，R′—分别为电解液2中的氧化、还原物质；
其他符号同图77

型半导体电极产生的少数载流子空穴和电子分别在各自界面进行光氧化和光还原反应。而多数载流子电子或空穴则通过外电路分别注入至对方半导体电极，放电过程是通过二个金属对电极分别进行上述两个半导体电极界面的氧化还原反应的逆过程而完成的。其优点是具有较大的光电压，因此可增大储能电池的工作电压。

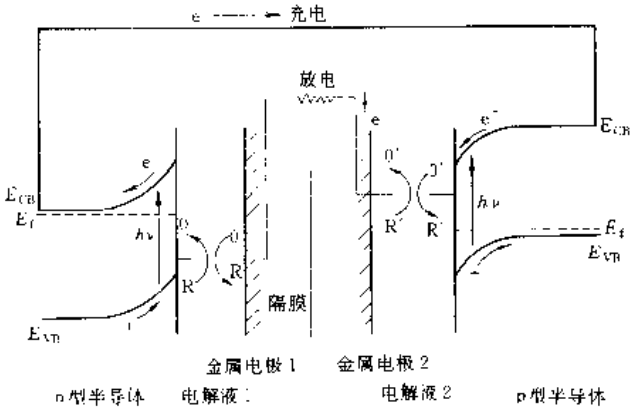


图80 四电极体系的光电化学储能电池
O，R—分别为电解液1中的氧化、还原物质；
O′，R′—分别为电解液2中的氧化，还原物质；
其他符号同图77

目前光电化学电池和光电化学储能电池发展的主要关键是寻找性能符合要求的半导体电极材料。常用的一些半导体电极材料列于表12中。二氧化钛等氧化物半导体光稳定性能好，但能带间隙大，不能吸收全部可见光能，光能转换效率较低。硫化镉等Ⅱ-Ⅵ族及砷化镓等Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体能带间隙小能充分吸收可见光能，但光稳定性能较差。硒化钨等过渡金属二硫族层状化合物存在特殊的能带结构，其过渡金属原子存在分离的d轨道，光生电子在d-d轨道间跃迁，最大跃迁光子能为1.4～1.8eV，因此，有利于充分利用可见光能而且不影响化学键，稳定性能好，是有发展前途的一类半导体电极材料[195]。

表12 光电化学电池常用半导体材料[193]

半导体材料	导电类型	能隙 eV	半导体材料	导电类型	能隙 eV
Fe_2O_3	n	2.2	SnS	n	1.25
WO_3	n	2.8	HgS	n	2.1
TiO_2	n	3.0	GaAs	n，p	1.4
$SrTiO_3$	n	3.2	GaP	n，p	2.25
$BaTiO_3$	n	3.2	InP	n	1.26
ZnO	n	3.2	Si	n，p	1.14
SnO_2	n	3.5	MoS_2	n	1.75
CdS	n	2.4	$MoSe_2$	n	1.4
CdSe	n	1.7	WS_2	n，p	1.3
CdTe	n	1.4	WSe_2	n，p	1.3～1.7
ZnS	n	3.7	FeS_2	n	0.95

化学表面修饰半导体电极可以用来作为改进半导体材料性能的一种有效技术和手段[196]。宽能隙的半导体电极，用性能稳定的有机光敏染料或窄能隙的半导体进行表面修饰，展宽了光谱响应的范围，提高了转换效率。窄能隙半导体电极进行高分子、金属等表面修饰，在提高光稳定性方面取得明显效果。而且化学表面修饰可进一步改进界面势垒性能，加速界面电荷转换速度，增强光效应。

6.2. 光催化

由光能直接转换为化学能的光催化过程，在光化学转换太阳能的研究中十分引人注目。光催化过程包括了均相体系和异相体系一般可分为二大类型。

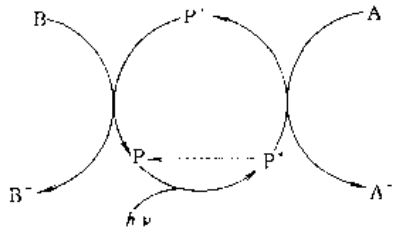
(1) 光能驱动热力学爬坡反应，如研究较为广泛的光分解水，光固氮，光固二氧化碳二大典型反应等。其特点是反应往往从廉价而易获得的原材料开始进行，生产合成有用的燃料或精细化工产品。在这类反应中光能直接转换和储存为化学能，如果缺少光能则反应不能进行。

(2) 光助热力学下坡反应，如有机物的光分解，光氧化等反应光能不储存为化学能，而用于克服反应所需的活化能，加快反应速度，提高反应的选择性等。

6.2.1. 均相光催化

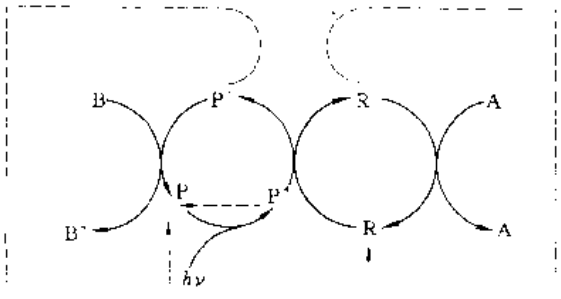
均相体系的光催化过程是建立在光诱导的电荷转移均相反应的基础上。最简单的情况是应用有机染料作为光敏化剂P，吸收光能后，P成为激发态P^*，P^*可作还原剂或氧化剂如果作为还原剂它具有足够的还原能力将

反应物质 A 还原为 A^-，而本身成为氧化态 P^+，P^+ 则可氧化另一个反应物质 B 为 B^+。而本身可复原为 P，同时完成了期望进行的化学反应（见图 81）。但是在这样简单的体系中，实际上所需的化学反应往往不能如愿进行。因为大多数的光电化学的能量转换过程都是包括了二个或二个以上的反应（中间）步骤的多电子转移过程，反应速度一般很慢，而激发态进行的必须是快速单电子转移过程，所以反应不能直接进行。因此，需要有电荷转移中继物质 R 的存在，它能迅速地与 P^* 转移电荷成为 R^-，R^- 又能迅速还原 A 为 A^-，而自己复原为 R（见图 82）。值得注意的是中继物质的还原态 R^- 与 P^+ 很容易进行逆反应，从而降低了光能转换效率。为了抑制逆反应——这是提高效率极为重要的关键因素——还必须有合适的催化剂存在，以加速 R^-，P^- 分别与反应物质 A，B 的反应速度，抑制 R^-，P^+ 逆反应的进行。如果目的在于研究单反应过程。那么反应物质 B（或 A）可用强还原剂（或强氧化剂）所取代。它们与 P^-（或 R^-）进行不可逆的快速反应，可以成功地阻止逆反应的进行。这就是所谓的牺牲体系。P^* 作为氧化剂的情况与此类似。



$$A + B \xrightarrow[P]{h\nu} A^- + B$$

图 81　简单体系的光诱导电荷转换过程



$$A + B \xrightarrow[P,R]{h\nu} A^- + B$$

图 82　电荷转换中继物质存在下的光诱导电荷转移过程

均相光催化反应一般在四组分即光敏剂，电荷转移中继物，牺牲的电子给体或受体及电荷转移催化剂的体系中进行[197]。研究最为知名的是光解水制氢反应。光解水反应常用的四组分体系是以金属有机络合物作光敏剂，甲基紫精或其他紫精衍生物为电荷传递中继物质，EDTA 为牺牲的电子给体，胶态铂为析氢的催化剂。

综上所述，在光催化体系中光敏化剂要进行光激发和氧化还原二个过程，因此理想的光敏剂应具备以下性质[198]。

（1）基态和激发态具有合适的氧化还原电势及氧化还原可逆行为。

（2）有足够大的消光系数，在可见光波长范围内有很高的吸收。

（3）热稳定性和光化学稳定性好。

（4）单线态，三线态间的能隙较小。

（5）三线态有较高的能量值和量子产率以及合适的寿命。

（6）基态和激发态电荷转移反应具有良好动力学性能。

许多金属有机络合物在可见光范围有吸收，配位体和金属离子可广泛的变化，对选择具有优良热力学，动力学和激发态光谱特性的光敏剂显示潜在的优势[199]。如选择过渡金属离子和还原性能较强的配位体，并且将配位体键合，囊包着金属离子可以达到有合适的氧化还原电势，激发态长寿命，单线态-三线态能隙小，强吸收带在长波区，量子产率高，良好的电荷转移动力学性能，以及阻止热分解和光化学分解的目的。

作为电荷转移的中继物在光催化体系中必须快速转换高能量，短寿命的光敏剂激发态 P^* 为长寿命的 R^- 并进一步与反应物质进行反应。理想的电荷转移中继物也必须满足以下要求[198]。

（1）在合适的氧化还原电势下进行氧化还原可逆反应。

（2）具有热稳定性和光化学稳定性，本身不吸收光能。

（3）通过电荷转移机制（不是能量转移机制）淬灭光敏剂的激发态。

（4）能与反应物质，催化剂进行多电子快速转移反应。

寻找和设计含有过渡金属离子的电荷转移中继物，以保证有合适的氧化还原电势，不吸收光能和不通过能量转移机制进行淬灭；选择不易氧化或不易还原的配位体避免干扰氧化还原过程；并进行多配位基的键合合成笼型配位体，以阻止配位体的热和光化学分解及进一步保证可逆氧化还原行为和良好的动力学性能。

实际上目前已经发现的光敏剂和电荷转移中继物都不能同时满足上述理想的一系列性能和要求，但按照已知的事实和理论，不断进行寻找、发现、设计合成一些新型光敏剂和电荷转移中继物以更好地满足上述要求，仍是今后的重要任务和发展方向[200]。

6.2.2. 异相光催化

异相光催化过程是在半导体胶粒或粉末悬浮溶液体系中进行的。半导体颗粒分散在溶液中类似一个短路的光电化学电池[186]，因此，以半导体电极为基础的光电化学电池的工作原理基本上可以适用于半导体颗粒体系的光能转换过程。半导体颗粒吸收光能产生电荷分离，分离的电子空穴在颗粒表面的不同位置(区域)分别进行类似光电化学电池的电极氧化还原反应。如图83所示，n(p)型半导体颗粒的空穴(电子)在表面的光照位置进行界面氧化(还原)反应，电子(空穴)则在暗的表面位置上进行界面还原(氧化)反应。最终生成的反应产物可以是燃料或化工产品，而不能产生电流。一般来说，在半导体表面上进行暗反应的速度慢，效率低，如在半导体颗粒表面上沉积少量的金属如铂等，就可以使暗反应在沉积铂的位置上进行，则可大大降低超电势，提高了反应速度和效率。半导体颗粒表面也可以同样的进行有机染料的敏化，不仅展宽了光谱响应的范围，而且由于表面积大，单层有机染料的吸附就足以达到理想的敏化效果，避免了半导体电极敏化多层有机染料造成电阻增大对转换效率产生的不良影响[201]。

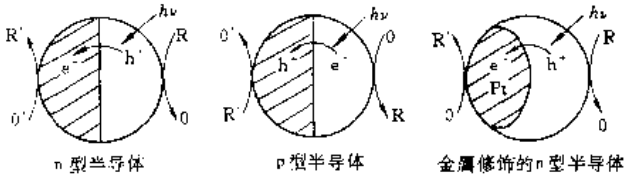


图83 半导体颗粒的光催化过程

半导体颗粒的消光系数高，载流子扩散到界面的速度快[202]，而且大比表面不仅有利于高效采集光能，也使催化表面增大可以增加反应物质的吸附，提高催化反应的容量，必然会导致半导体颗粒表面光催化活性和效率的提高。有些半导体材料由于本身电阻大或难以制成单晶，多晶或薄膜电极材料都可以应用他们胶粒或粉末的悬浮溶液作为有效的光能转换体系。因此，材料的应用范围广泛。同时制造简单方便，不用复杂技术和工艺。价格便宜，实用性很强[203]。令人进一步重视的是异相界面的氧化和还原反应在同一颗粒表面上进行，反应进行的机制，历程以及生成的产物与均相反应以及光电化学电池反应完全不同。这为异相界面电荷转移的基础和应用研究提供了非常有利的环境条件以及丰富的内容。这些特点都是引起人们广泛重视和研究非常活跃的重要原因。

在光照的半导体颗粒表面进行各种光化学反应如光氧化、光还原、光聚合和光降解等都有很高的活性[203]，这些光催化反应不仅具有理论上的研究意义，在探索光能的化学转换的应用上也有研究价值。以半导体颗粒为基础的异相光催化在制氢和其他有用的洁净燃料、储能、精细化工材料的合成，回收贵金属，以及清除气相或液相中各种无机有机污染物质等方面都有广泛的应用前景。特别是在清除无机、有机污染物质方面的研究进展非常迅速，预示着异相光催化在治理环境污染方面有明显的发展优势。

80年代以来，随着半导体纳米(nm)级结构材料纳米级超微粒的发展，异相光催化的研究进入了一个新的阶段。半导体纳米级超微粒由于存在量子限域效应和比表面迅速增长引起的表面效应，产生了许多不同于半导体大颗粒的物理化学新特性。作为光催化剂，对光催化反应产生极为重要的影响[204]。如光氧化，光还原性的增强，许多在体材料或大颗粒上不能进行的催化反应则可以在纳米级超微粒上进行，而且界面电荷传递加速，载流子的复合速度减小，都有利于光催化反应的活性，选择性，量子产率以及光能转换效率的提高。半导体nm级超微粒作为新型的光催化剂为光催化开辟了新的研究方向和内容。从半导体nm级超微粒的合成制备、性能特征、催化机理及转换效率提高的潜力等方面都有一系列待研究和发现的新规律，新技术，新概念和新机制。通过这些研究将大大促进光催化在理论和应用上迈入一个新的发展高峰。

7. 海洋能

依存于海水中的可再生自然能源，包括潮汐能、潮流能、波浪能、海流能、海洋热能和海洋浓度差能等。月球和太阳的引力使海水作周期性的潮汐和潮流运动，产生潮汐能和潮流能。波浪能、海流能和海洋浓度差能都源于太阳能。潮汐能、潮流能、波浪能和海流能是机械能，海洋热能是热能，海洋浓度差能是化学能。据联合国科教文组织1981年估计，全世界海洋能理论上可再生的总量为776×10^8kW，技术上允许利用的功率为64×10^8kW，相当于目前世界装机总容量的一倍多。其中，海洋浓度差能为30×10^8kW，海洋热能为20×10^8kW，波浪能为10×10^8kW，海流能、潮流能为3×10^8kW，潮汐能为1×10^8kW。海洋能具有总量大，可再生，利用时直接取于自然，没有或很少对环境造成污染或影响等优点。专家预言，21世纪将是海洋世纪，海洋能的利用将在新世纪中占有突出地位。

7.1. 潮汐能[205~216]

潮汐能是海水在潮汐涨落运动中所包含的大量动能和位能。位能表现为潮差的高低，动能表现为潮流速度，涨潮时，海水位逐渐升高，把动能转化为位能；落潮时，海水位逐渐下降，位能转化为动能。单位长度潮汐具有的总能量为

$$E=\frac{1}{4}\rho g b A^2$$

式中　ρ ——海水密度；

A ——潮差；

b ——潮波通过的断面宽度。

世界上潮汐能理论上可再生的总能量估计有10亿多kW，绝大部分集中在海湾、近岸浅海、海峡和河口等地。

潮汐能的主要利用方式有潮汐发电、潮汐磨、潮汐水轮泵等。潮汐磨是在港湾等地筑坝，利用潮汐水位差作原动力，推动水轮机旋转，带动石磨运行，进行粮食和其他农副产品的加工；潮汐水轮泵是利用潮区界河段潮水顶托产生的潮位差和江河边港浦作为淡水蓄能水库的水轮泵，它由一个作为驱动部分的轴流式水轮机和泵水用的离心泵同轴相连而成。水工建筑物有自动水闸、泵坑和明渠等。泵站分单程式和连程式、按水利枢纽布置形式分为分离式、闸下式和闸侧式。

潮汐能发电是在海湾或河口建拦海闸坝，形成水库，使具有一定水头的潮水流过安装在坝内或坝侧的水轮发电机组发电。其发电方式有单库单向式、单库双向式和双库单向式三种。

单库单向式是在蓄水库安装单向水轮发电机组，利用涨落潮期间堤坝水库与外海水位差发电。有涨潮发电和落潮发电两种方式。涨潮时通过电厂进潮发电，落潮时由泄水闸把水库放空为涨潮发电。涨潮时通过水闸充蓄水库，落潮时通过电厂放水发电为落潮发电。落潮发电利用的库容量和水位差比涨潮大，故一般多采用落潮发电方式。在一个潮汐周期内，电站按充水工况（涨潮蓄水阶段）、等候工况（退潮等候阶段）、发电工况（放水发电阶段）、等候蓄水工况四工况运行。

(1) 充水工况　水轮机停机。当潮水涨至与放空了的水库水位齐平时，开闸引海水入库。潮位涨至最高，水库蓄满，关水闸。

(2) 等候工况　水轮机停机。关水闸，水库水位保持不变，当潮水位退落到水库内水位与外海潮位的水位差达到水轮机起动水头，开始启动水轮机发电。

(3) 发电工况　关水闸，水轮机运行发电此阶段水库水位与潮位均逐渐下降，但保持一定大小的落差。至潮水复涨，水库水位与外海水位差小于发电最小水头时，停止发电。

(4) 等待蓄水工况　水库停止放水，潮水位尚未涨至与库水位平，关闸等待蓄水。待海侧水位涨至海、库两侧水位齐平，转入下一周期。

单库双向发电是用一个水库调节进出库水量，安装双向发电机组或普通单向旋转水轮发电机组，并在水工建筑物的布置上满足双向发电。在一个潮汐周期内，电站按等候、涨潮发电、充水、等候、落潮发电和泄水六个工况运行。涨落潮均可发电，一般以落潮发电为主，平潮时不能发电，发电时间比单向发电长30%～40%，发电量增加15%～30%。

双库单向发电（又称高低库方式）是建两座毗邻水库，各用一水闸与海相通，双向水轮发电机组布置于两水库之间进行发电。一水库建有进水闸，在潮水位比库内水位高时，引水进库；另一水库建有泄水闸，在潮位比库内水位低时，泄水出库。两库之间始终保持一定水位差，水轮发电机组可不断地发电。

上述三种发电方式，各有利弊，特别是前两种方式，在平潮前后，因水头过小，而不得不限制发电时间。为了增加能量，可在库水位与潮位相接近而且水头小的时刻用电网电力抽水蓄能，以单库单向落潮发电为例，在最高潮水位时，把海水抽入潮汐电站水库，增加电站在落潮发电时的水头和水量。这种抽水蓄能方式与一般的蓄能电站不同，它不仅不损失电能，而且可以增加电能。在落潮期间，当电站水库水位消落到与外海潮位接近时，可抽库水入海，降低水库水位，便可在下一潮段涨潮时多发电。法国朗斯电站由于采用抽水蓄能措施，每年可多发电1×10^8kW·h，约为年发电量的12.5%。

潮汐电站工程主要有拦海大坝、水闸和发电厂等。拦海大坝建于河口或港湾地带，其作用是将河口或港湾水域与外海隔开，形成水库。大坝种类很多，一般采用粘土心墙堆石坝和土坝，还有沿海的低矮堤坝。近年还有采用橡胶坝。水闸的主要作用是对水库进行充水和泄水，调节水库水位，加速形成库内外水位差，缩短电站停机时间，增加发电量。另外，在洪、涝和大潮期间，加速库内水量的外排，或阻挡潮水入浸，控制库内最高、最低水位，使之尽快恢复到正常发电水位。同时满足防洪、排涝、挡潮、抗旱、航运等方面的水利要求。水闸的结构型式较多，目前多采用施工方法较简单，工程量和投资较少，对岩基、软土地基适应性好的预制浮运闸。发电厂包括水轮发电机组、输配电设备、起吊设备、中央控制室和下层的水流通道、闸门等。主要是水轮发电机组。为了适应低水头、流量大的发电特点，一般采用贯流式机组。贯流式机组过流量大，比转速高，高效率区比较宽广，在相同装机容量情况下，可降低机组投资。而且机组是卧式，可布置于潮位变动部分的水下，降低了厂房高度，减少开挖量。水轮机没有蜗壳，机组间距小，厂房长度也可以减少。贯流式机组种类较多，按流通特性，主要有全贯流式、灯泡贯流式、竖井贯流式、明槽贯流式等。一些小型潮汐电站，多采用简易主轴定桨式机组。

潮汐电站费用主要是一次工程投资，发电成本低廉，电站上下游水位差不大（一般10m左右），对电站大坝和其他水工建筑物结构要求相对较低，易于发展。所以自1912年德国在胡苏姆建成世界第一座小型潮汐电站后，潮汐资源丰富的国家相继进行了潮汐电站的开发。目前

世界上已建成的较大的潮汐电站有法国朗斯电站（装机240MW）、前苏联基斯拉雅电站（400kW），加拿大芬地湾哈纳波利斯电站（20MW）、中国江厦电站（3200kW）。现在世界潮汐电站的开发正向大型发展，正在建设和计划建设的电站有加拿大芬地湾科比阔特电站（装机4000MW）、俄罗斯美哥电站（15200MW）、古图尔电站（10300MW）、英国塞文河电站（7200MW）、韩国加露林电站（400MW）、印度卡奇湾电站（7360MW）等。据联合国《开发论坛》估计，到2000年，世界潮汐发电量可达到300～600×10⁹kW·h，只要解决海工建筑物的结构型式和施工方法、建筑物抗台风、新型发电机组的结构和制造、防腐防垢、防淤排淤和综合利用等问题，将会出现一大批大中型或巨型潮汐电站。

7.2. 潮流能[211,214,215,217,218]

潮流能是受月球及太阳等星球的吸引力作用，一定区域的海水在水平方向作周期性运动所具有的能量。其特点是在一个周期内，能量出现两个最大值和两个最小值，最小值几乎为零。潮流瞬时速能功率

$$p = \frac{1}{2}Q\overline{V}^3,$$

一个周期内总速能

$$E=\int_0^T p(t)\mathrm{d}t,$$

流速能平均功率 $\overline{N}=E/T$

式中 Q——潮流流量；

V——潮流速度；

T——时间。

目前对潮流能的利用研究开发还不多，尚处于研究探索阶段，也进行过一些探索性试验研究，如旋柱式潮流能水轮发电机、集流环潮流发电装置、立轴转子式潮流发电装置等。

（1）旋柱式潮流能水轮发电机 是用流体力学的"Magnus"效应原理设计的多旋柱水轮发电装置。可在低流速或变流速条件下稳定发电。装置由发电机、上下变速箱、配电箱、旋柱水轮机和电气部分组成。原理性试验结果表明，旋柱在一定的流速中，通电后水轮机即旋转，在流速为1m/s以上的水域中，可将潮流能转换为电能。旋转水轮机在变速流中，通过简单控制机构调节旋柱转速，可保证发电功率稳定，控制旋柱转向，可保证水轮机主轴转向不变，适用于潮流往复流的变化。

（2）集流环潮流发电装置 是由集流循环管路（包括集流器、喷嘴、吸入室、混合室、扩散器）和水轮发电机组成的潮流发电装置。固定于水中的集流循环管路收集水流能量，提供给安装于浮体或海岸上的水轮发电机组发电。发电方式有浮体式或岸式。

（3）立式转子潮流发电装置 又称横流轴螺旋桨式潮流发电转子。若干台立式转子用钢索和锚固定在潮流中，转子转动带动水泵把海水抽到岸上驱动水轮机发电。由于转子转速较低，所以要布置立式转子群，用泵把海水集中起来，在中枢站发电，再输送到岸上。中枢站可以是高出海面的平台，为一大群潮流转子共用。

7.3. 波浪能[206,216,219～231]

海洋波浪具有的能量。波浪能是传到地球的一部分太阳能经风能转换而来的。单位面积海平面上的总波浪能 E 如式（19）所示。

$$E=E_P+E_K=\frac{\rho g H^2}{8} \tag{19}$$

式中 E——总波浪能，J/m² 海平面；

E_P——波浪势能，J/m² 海平面；

E_K——波浪动能，J/m² 海平面；

ρ——海水密度，kg/m³；

g——重力加速度，g=9.81 m/s²；

H——波高，m。

按线性波浪理论，在深水中，单位面积海平面上的总波浪能由彼此相等的势能和动能组成，如式（20）所示。

$$E_P=E_K=\frac{\rho g H^2}{16} \tag{20}$$

波浪能沿波传播方向，以波群速向前传播。这种能流的传送以波浪功率表征其特性。正弦波每米波峰宽度的波浪功率 $\overline{N}$，如式（21）所示。

$$\overline{N}=\frac{1}{32\pi}\rho g^2 H^2 T\approx H^2 T \tag{21}$$

式中 $\overline{N}$——波浪功率，kW/m 波峰宽度；

T——波周期，s；

其他符号含义同式（19）。

波浪能最丰富的地区是新西兰周围海域，估计年平均波浪功率为80～100kW/m。据联合国科教文组织1981年估计，全世界技术上可利用的波浪功率为10×10³kW。据估算，中国波浪能理论上可再生的功率为0.7×10⁸kW。主要集中在浙江、福建、广东和海南所辖海区。波浪能取之不尽，用之不竭，可用于发电、产热、提铀、淡化海水、驱动船舶和泵水等。预计21世纪，波浪能的利用将有长足进步，在海洋国家的能源构成中占有不可轻视的地位。

7.3.1. 波浪能转换

通过某种装置将波浪的能量转换为有用能的技术。1799年，法国的吉拉德（Dillard）父子获得了波浪能转换的首项专利，迄今全世界波浪能转换的技术专利已达1000种以上。波浪能转换技术难度高，实用化十分困难，

直到 1965 年，日本的益田善雄发明了导航灯浮标用空气透平波浪发电装置，获得实用，成为首项商品化的波浪能转换装置。波浪能转换主要有机械式、气动式和液力式三大类。

(1) 机械式　通过某种传动机构实现波浪能从往复运动到单向旋转运动的传递和利用。

(2) 气动式　通过气室、气袋等泵气装置将波浪能转换成空气能，再由空气透平加以利用。

(3) 液力式　通过某种泵液装置将波浪能转换为液体(油或海水)的压能或位能，再由油压马达或水轮机加以利用。

目前，以气动式发展最快。

7.3.2. 波浪能聚集

波浪传播过程中，受到某种物体的干扰，产生波高增大、能量会集的现象。各国波能界都在研究各种各样的方法，使波浪能聚集，从而利用尺寸较小的波浪能转换装置，攫取更多的波浪能，既可降低成本，又可减少对航行或环境的影响。目前研究较多的方法有天线效应聚波、透镜聚波、坝礁聚波和收缩波道聚波等。

(1) 天线效应聚波 (wave energy collecting by antenna effect)　波浪遇到发生共振的浮体时，浮体的辐射波对入射波的相长干涉，造成入射波浪能在共振浮体上聚集的现象。在设计浮动式波浪发电装置时，都希望使浮体的垂荡或纵摇自振周期与使用海区经常出现的波浪周期吻合，利用天线效应聚波，大大提高波浪能转换效率。

(2) 透镜聚波 (lens collecting wave energy)　波浪越过顶面水深小于入射波波长一半的透镜形平台产生折射，造成波浪能在透镜焦点聚集的现象。位于焦点的波浪能转换装置受到透镜有效宽度范围内入射波浪能的作用。

(3) 坝礁聚波 (dam-atoll collecting wave energy)　波浪越过一个具有某种曲面轮廓的圆底岛产生折射，造成波浪能在岛中心聚集的现象。研究证明，最适合于波浪能转换的岛曲面为对数螺旋正交线。把波浪能转换装置设于岛中心，可攫取受岛直接影响的那部分波阵面的波浪能。

(4) 收缩波道聚波 (tapering channel collecting wave energy)　波浪进入宽度逐渐变窄，底部逐渐抬高的收缩波道后，波高逐渐增大造成波浪能向波道后部聚集的现象。通常当波高增大到一定高度，海水翻过导波壁进入海水库，波浪能转换为海水位能，再加以利用。1985 年，挪威已在卑尔根附近的奥尔加登岛建成一座装机容量为 350kW 的收缩波道式波浪发电站。

7.3.3. 波浪能发电

以波浪能为动力生产电能的技术。通过某种装置将波浪能转换为机械能、空气能或液体能，然后通过相应的传动机构、空气透平、水轮机或油压马达等驱动发电机发电。1910 年，法国的波契克斯-普莱西克(Bouchaux-Poraceigue)建造了一套 1kW 气动式波浪发电装置。1965 年，日本益田善雄发明的导航灯浮标用空气透平波浪发电装置，迄今已生产超过 1200 多台。受 1973 年石油危机的刺激，70 年代中期起，英国、日本、挪威等波浪能丰富的国家，把波浪能发电作为解决未来能源的重要一环，大力研究开发。

1978 年，日本建造了一艘长 80m、宽 12m、船头高 7.8m 的“海明”消波发电船，可装设 10 台额定功率为 125kW 的空气透平波浪发电机组。至 1986 年，日本、美国、英国、加拿大、爱尔兰等国家合作，先后三次在日本海由良海域对“海明”进行了波浪能发电史上规模最大的实海原型试验。

1985 年，英国、中国各自研制成功采用对称翼透平的新一代导航灯浮标用波浪发电装置，挪威在卑尔根附近的奥尔加登岛建成了一座装机容量为 350kW 的收缩波道式波浪发电站和一座装机容量为 500kW 的多共振振荡水柱式波浪发电站，标志着波浪发电站实用化的开始。1989 年，日本在山形县酒田港建成装机容量为 60kW 的防波堤式波浪发电站。1991 年，英国在艾莱岛建成装机容量为 75kW 的岸式波浪发电站。1992 年，印度在喀拉拉邦的特里瓦得琅市建成装机容量为 150kW 的振荡水柱式波浪发电站。1990 年，位于珠江口大万山岛的中国第一座波浪试验电站 3kW 对称翼透平波浪发电机组试发电成功，该电站于“八五”计划期间改建成装机容量为 20kW 并与柴油发电机组并网运行的波浪试验电站。中国还正在研制 5kW 浮式后弯管型波浪发电船。

大规模波浪能发电的成本，目前还难与常规能源发电竞争，但特殊用途的小型波浪发电装置，在导航灯浮标、灯桩、灯塔等已获得推广应用。在边远海岛，小型波浪发电站亦可与柴油发电机组竞争。预计，随着石油价格的上升，波浪能发电技术的进步，成本下降，波浪能发电将在波浪能丰富的海洋国家占有相当地位。1987 年起，中国科学院广州能源研究所为交通部生产的航标灯用波浪发电装置已达 290 台，在沿海航道上推广应用，受到欢迎。图 84 示出中心管浮标式波浪发电装置的工作原理。

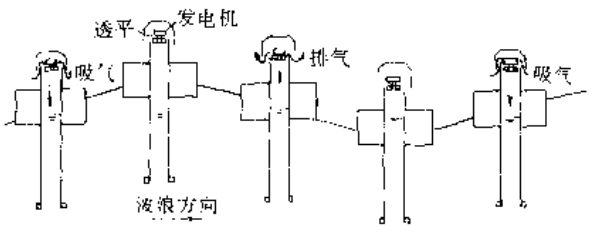


图 84　中心管浮标式波浪发电装置的工作原理

由于波浪运动的表面性和较长中心管的阻隔，中心管内水面可看作静水面，内水面和透平之间形成气室。当浮体连中心管随波浪上升时，气室容积增大，经透平吸入空气；当浮体连中心管随波浪下降时，气室容积减小，受压空气经透平排出。随着波浪的升沉，气室不断吸入和排出空气，空气透平驱动发电机发电。

7.3.4. 波浪能提铀

以波浪能为动力，带动装有铀吸附剂的装置，从海水中提取铀的技术。日本海洋技术中心曾在旭化成公司和THT公司协助下，将装满铀吸附剂钛酸钡粉的装置，吊在"海明"消波发电船下，进行了从海水中提取铀的试验。船随波浪起伏，增强了海水与铀吸附剂的接触。10个月试验取得了吸附相当于日本正在试验的另一种海水提铀技术——泵柱管式装置吸铀量的70%。波浪能提铀有长远的应用前景，有待研究发展。

7.3.5. 波浪能产热

将波浪能转换为热能加以利用的技术。日本大成建设公司于1986～1987年在新泻县寝屋渔港建造了一套波浪能产热装置，见图85。波浪能在振荡水柱气室中转换为空气能，驱动对称翼透平旋转，带动发热装置将不冻液加热，再泵送到热交换器，将冷水加热，热水送入贮罐，供给用户——温水养鱼、融化冰雪等等。

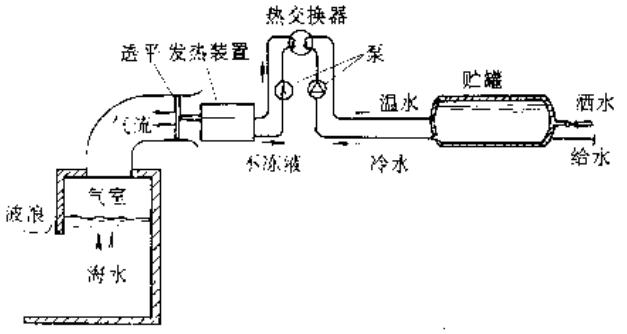


图85　波浪能产热装置

7.3.6. 波浪能淡化海水

以波浪能为动力，使海水变成淡水的技术。美国特拉华大学（University of Delaware）布尼斯（C. M. Please）博士，1978年研制过利用波浪能驱动高压海水泵，使海水在高压下进入反渗透器进行淡化的装置。

7.3.7. 波浪动力船

以波浪能为动力推进的船。1889年，意大利的尼典（H. F. Liden）建造了世界上第一艘靠波浪能推进的船——自动航海号，船长4m，船头、船尾装有鳍板，船在波浪下起伏，鳍板产生向前推力，在逆风逆浪中行驶，航速达1.5m/s。美国、英国、前苏联、荷兰、挪威等国家都进行过研究。1978年，中国曾研制过一艘5m长的波浪动力船模型，船两侧对称装有可绕自身转轴在一定角度范围内摆动，使水流冲角保持住值的多只浪翼。该模型船曾在胶州湾马蹄礁北海域进行试验，在波高0.8～1m，波长12～16m波况下，用900s走完1482m的航程，最高航速2m/s。单纯以波浪能为动力推的船会丧失机动性，难以实用。但借鉴用计算机控制风帆，靠风力助航节能的成功经验，研制利用波浪力借助，将会有实用价值。

7.3.8. 波浪泵

利用波浪能抽汲海水的装置。收缩波道式波浪发电站中，收缩波道就是一种将海水从低水位抽送到高水位海水库的波浪泵。固定收缩波道式波浪泵，无法适应潮位的变化，应用受到限制。中国水利水电科学研究院水力学研究所，1987年提出了利用柔性越波逆止阀作为越波工作段构成可适应潮位变化的潮区波浪泵的设计。

7.4. 海流能[206,207,209～211,213,214,216,232,233]

海流能是海中具有一定宽度、长度和深度达到一定流速，向同一方向流动的海水所持有的能量。它主要表现为速度能，即海流速度水头

$$H=\frac{\overline{V}^2}{2g}$$

海流比较稳定，所具有的动能功率

$$P=\frac{1}{2}Q\overline{V}^2$$

式中　Q——海流流量。

通过每m^2海流垂直断面的动能功率密度

$$W=\frac{1}{2}\rho\overline{V}^3$$

式中　ρ——海水密度。

全球海流能储藏量有50×10^8kW，能量最大的是北大西洋的墨西哥湾暖流、北大西洋暖流，太平洋的日本黑潮暖流和赤道潜流。海流能的研究开发尚不多，基本上处于探索阶段。主要研究利用海流发电，供海岸灯塔和导航用电。

海流发电是用海流的冲击力使各种不同类型的水轮机、螺旋桨旋转，并由变速装置变为高速旋转，带动发电机发电。装置多数是将流动能转换为机械能。其发电方式有卡普兰水轮机式、漂流伞式、螺旋桨式、垂直轴透平式、壳板转子式、随动转子式、花环式、全流向立轴式、电磁式等。最近，日、美提出了超导海流发电方式，使用3.1T超导体，直径30m的圆形板发电元件，在海流速度为1.5m/s时，可发电1500kW。

(1) 卡普兰水轮机式海流发电装置　是用卡普兰水

轮机将海流能转换为电能。当具有一定压力的水流由翼轮流入，又以相当快的速度流出时，利用反作用力，使叶片旋转，用水的动能和压力差产生能量。采用可变翼结构，根据流向的变化变动整个装置，并使轴和流向保持一致，可使水轮机保持高效率。加大水轮机直径可获得大的输出，但由于海流速度随深度递减，所以水轮机直径不宜过大。

(2) 螺旋桨式海流发电装置　是靠桨叶和船体产生的反作用力将单向流动的海流变为动能发电。有锚系式和固定式。美国马萨诸塞理工学院设计的直立四段六桨叶锚系半潜式水轮发电装置效率达到 25%，当速度为 2.1m/s，用 4 台直径 73m 螺旋桨水轮机可获得 20MW 功率。法国电力公司设计的三桨叶螺旋桨固定式，螺旋桨直径 10.5m，转速 27r/min，在流速为 3m/s 的海流中可获得 500kW 发电功率。中国设计的锚系半潜式并列设置螺旋桨式，单螺旋桨直径 53m，在流速为 1.5m/s 海流中，可获得 2500kW 功率，效率为 27.5%。

(3) 漂流伞式海流发电装置　是在环形绳上系数个似降落伞状的漂流伞，围成一个扁圆环形，环形绳套在两个滑轮上，两滑轮固定在锚泊于海流的船尾上。在海流的带动下，顺着海流方向一侧的伞全部撑开，充分接收海流的动能，另一侧逆海流运动，在海流的作用下全部收拢，减少水流阻力，伞在海流作用下不停地作回转运动，带动发电机发电。这是一种与螺旋桨截然不同的发电方式，可在 0.5～1m/s 低速海流中发电。将 40 个直径 0.9m 的漂流伞，放于流速为 1.5m/s 的海流中，可发电 35MW。

(4) 随动转子式海流发电装置　是在海流中设置若干个随动转子式水轮机，海流冲击力使水轮机旋转发电。有半潜式和潜水式，潜水式是把动力水轮机与发电水轮机分开，动力水轮机驱动水泵，把海水加压并将高压水导入发电水轮机，增加发电有效流体，在流速为 2m/s 的海流中可获得 4500kW 的发电功率。马萨诸塞理工学院设计的半潜锚系式，在 2.4m/s 海流中可发电 14050kW。

海流发电比陆上发电更可靠，它不受洪、枯水期等水文因素影响，不用筑坝，机动性大，但由于海流速度慢，所以，在与发电机连接之前要加变速装置和恒定转速机构以适应流速的变化，不仅使投资变大而且装置也变得大型，使发展受到影响。

7.5.　海洋热能转换[224～233]

海洋长年吸收太阳辐射并达到热平衡状态，海水温度随深度而变，成层状分布。在南北纬 20 度之间的热带海洋，表层海水（约 100m 厚）终年温度为 25～28℃、称混合层；在 800m 以下为深海冷水层，终年水温在 4～6℃以下；上述两层中间有一温跃层。表层和深层海水间存在温差而蕴有的能量称为海洋热能，也称海洋温差能。利用此 20℃左右的温差可使表层海水的部分低温热能转化为机械能并用以发出电力。此一过程称为海洋热能转换 (ocean thermal energy conversion，OTEC)。

利用海洋温差发电是法国人达松伐耳 (d'Arsonval) 于 1881 年提出的。此后一直未试验成功。1979 年，在夏威夷海域一艘名叫 Mini-OTEC 的驳船上首次试验成功。该试验装置发出 50kW 的总功率，净输出为 12kW。

实现海洋热能转换有多种方法。目前研究得较多的是用兰金循环来实现海洋热能转换。根据所用的工质及流程的安排，可将其分成闭式循环，开式循环和混合循环。

(1) 闭式循环　又称中间介质法循环或双流循环。其特点是使用低沸点工质来完成一封闭回路的兰金循环。其流程图如图 86 所示。工质在蒸发器中吸收温海水热量而汽化，产生的工质蒸气进入汽轮机作功，输出机械能，汽轮机的排气进入冷凝器被冷海水冷凝成液态，液态工质由升压泵打入蒸发器，从而完成一封闭循环。上述的低沸点工质必须具有良好的物理化学，热力学，传热和流体力学等综合性能；还要不易燃，不易爆、无毒，价廉，与环境相容等。同时，还要求产生单位功率的工质蒸气的容积流量要尽量小，这样可减小设备的尺寸。此外，还要求在 OTEC 温度范围内工质的饱和蒸气压的最低值要略高于大气压，而其最高值不要太高。目前，可供选用的工质有氨，丙烷以及二氧化碳等。但现有的工质很难全面满足上述要求。寻找和合成性能更好的新工质是一项很有意义的工作。

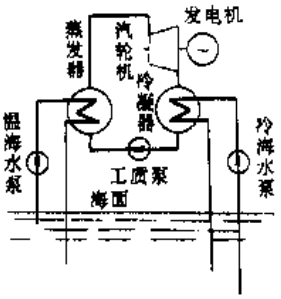


图 86　闭式循环流程图

(2) 开式循环　又称闪蒸法或扩容法循环。其流程如图 87所示。它利用温海水降压闪蒸产生的水蒸汽作工质，此低压蒸汽进入汽轮机膨胀作功，蒸汽的部分热焓转化为机械功，乏汽进入冷凝器，由冷海水将其冷凝成水，再由凝结水泵排出。本法不使用低沸点工质，对环境无不良影响。在OTEC 工作温度范围中，相应的水蒸汽饱和压力非常低，只有 1～2kPa，其比容巨大，可达 100m³/kg 左右。因此设备体积庞大，同时保持此系统处于远低于大气压的低压状态也是一个困难的任务。本法在发电的同时可得到淡化的冷凝水，这对既缺能源又缺淡水的

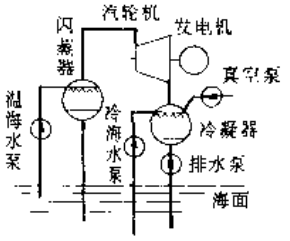


图87 开式循环流程图

海岛无疑是十分有吸引力的。

(3) 混合循环 是把开式循环和闭式循环结合起来，有多种流程的安排，其目的是最大限度利用温海水和冷海水间的温差以产生电能和淡水。但迄今为止这种循环尚未被实际试验过。

此外，还提出过利用全流循环，雾滴(或泡沫)提升循环以及热电直接转换方式来实现OTEC。

由于深海冷水富含海洋浮游生物生长所需的氮，磷，硅等营养盐类，这是一项宝贵的资源，也是OTEC的一项重要副产品。深海冷水可用作强化的海水养殖的营养源。据估计，一个40MW的OTEC电厂，需从深海吸上冷海水为800m³/s，相当于每年把8000t氮从深海送到海洋表层来，估计可增产80000t干海藻或800t鱼。

适合开发海洋热能的深海还往往远离大陆，因此，把能量输送到大陆是一个大问题。除了通过长距离的深海电缆送电外，还可以先把电就地转换成化学能，然后输送到大陆上使用。例如可把除盐海水电解产生氢气，或是以水电解得到的氢和空气中的氮为原料合成氨。氢和氨均是高热值的燃料，氨比氢更便于贮存和输送。如果用燃料电池直接把氢或氨转化成电能，则能量转化效率可大大提高。

OTEC电力也可用于就地生产能量密集产品。例如，开发OTEC最佳地点与深海锰结核的分布地点大致相同，可以把OTEC与深海采矿与就地冶炼结合起来，直接就地用电从锰结核中提炼出商品钴、铜和镍。从铝矾土中炼出铝也是一个很耗能的过程。每炼1kg铝耗电约15.4kW·h，可以把OTEC电厂与炼铝装置结合起来，这种OTEC炼铝船应布设在夏威夷，南美或澳洲沿海世界铝矾土航道附近。

海洋热能发电过程需要抽汲大量海水，估计每发1kW·h电要抽汲近20t海水，这就可把OTEC过程同回收海水中微量稀贵金属，如黄金，铀等结合起来。估计容量1MW的OTEC电厂每年从海水中可以回收的黄金价值可达5千万美元。

深海冷水还可用于农业。在耕地下面埋设冷水管排以降低地温，从而创造出一个局部的冷气候环境。这样在热带地区终年可生产草莓和其他春季收获的农作物或花卉。同时，由于大气中水分在冷水管表面凝结还可产生滴灌的效果。

7.6. 海洋浓度差能[206,208~211,233~235]

海洋浓度差能是江河淡水与海流咸水交汇或盐分浓度不同的海水混合时，两种盐分不同的水体接触面上产生的能量。是靠太阳辐射使海水蒸发而产生的，可以通过半透膜以渗透压的形式和浓差电池的电动势、稀释热、吸收热以及机械-化学能形式表现出来。浓度差能的特点是能量密度大，贮量大，可再生，不污染环境，是一种极有开发价值的能源。全世界江河入海处的浓度差能约有23×10⁸kW。内陆湖湖水含盐度很高，渗透压更高，浓度差能储量丰富。约旦河注入死海每1m³河水可做功27000kJ/s。

浓度差能自1748年诺来发现浓度差是以浓度差压现象表现出来以后，1939年R.E.帕特提出以浓度差压和浓度差电池形式把浓度差能转换为电能。1953年里德提出用反渗透法的海水淡化方法提取浓度差能。1954年用离子交换膜实现了最大mW发电输出。1973年正式把浓度差能作为一种能源来考虑并进行了试验研究。杰利内克和洛布等人对采用半透膜浓度差发电作了基础研究。

浓度差能利用方式有渗透压方式、浓差电池、机械-化学、蒸汽压差和把这些方法与温差结合起来进行高效能量转换的方式，最有实用价值的是渗透压发电和浓差电池。

利用渗透压的浓度差发电系统是利用海水与淡水之间的盐分浓度差产生的渗透压差推动透平发电。进行过研究和试验的有代表性的系统，有利用势能的缓冲水库式浓度差发电系统，连续运转的浓度差发电系统，压力延滞渗透压浓差能转换系统。

(1) 缓冲水库式系统 是在江河与海之间建一缓冲水库，利用水库和江河水位差(240m以下，一般为120m左右)发电。江河里的水经水电站的水轮机后流入缓冲水库，使水库水位上升，发电停止。在缓冲水库和海洋一侧装上面积和发电功率相应的半透膜装置，河水通过水轮机，流入缓冲水库，经过半透膜，在渗透压的作用下流入海中，由于流量平衡，缓冲水库又回复到原有水位，可不断发电。此法由于要建数百米高的缓冲水库，经济上难以实现。以色列布洛等提出用海水加压泵替代水库，利用海水和淡水流动产生的渗透压发电。也有人提出将势能转换为动能，由透平喷嘴输出发电。

(2) 连续运转的浓度差能发电装置 由水压塔、半透膜、水轮机、发电机、海水泵等组成。先在水压塔内充入海水，由于有渗透压，淡水从半透膜向水压塔内渗透，

塔内水位上升到一定高度时，水从水槽溢流出来，冲击水轮机旋转发电。在水压塔与海水室之间安装一个由水轮机带动的海水压入泵，在淡水通过半透膜不断向水压塔内渗透的同时，连续不断地将海水引入水压塔，使水压塔中的海水保持一定浓度和渗透压。淡水可不断地渗入水压塔，塔中水头保持一定高度，并不断溢出。装置可连续不断地发电。也可用压力室取代水压塔，海水用水压泵压入压力室，降低发电成本。

(3) 压力延滞渗透压浓度差能转换装置　是利用两种不同盐浓度液体界面上产生的水压做功，推动透平发电。用泵把高盐度水加压到比它和低盐度水之间的渗透压稍低一些的水压（小于渗透压），用半透膜将两种不同盐度的液体隔开，使淡水向高压的盐水中扩散，在盐水和淡水的界面上，渗透压可达到 5.06MPa，水压可达到 1.01MPa 或 2.02MPa。通过半透膜渗透过去的淡水也具有此压力，可以做功，然后使透平液体通过透平发电。渗透压利用方式都是利用海水与淡水之间的水头差，用具有选择性的半透膜使水头上升发电。可回收大部分加压所用的泵动力，但系统要承受 1.01～2.03MPa 的压力，结构复杂，造价也高。

浓差电池发电又称反向电渗析电池浓度差发电。是利用由带电薄膜分隔的盐浓度不同的溶液间形成的电位差发电。反向电渗析电池组是在海水与淡水之间，隔上只允许氯离子通过的阴离子交换膜和只允许钠离子通过的阳离子交换膜，两种膜交替放置，中间的间隔交替充上淡水和盐水，盐水中带负电荷的氯离子通过半透膜向淡水侧流动，形成电流，在盐水和淡水之间插入电极可获得串联电压。把电池组排成环形，离子流连续地在一个环路中单向流动，可避免电极问题。

利用蒸汽压差的浓度差发电是利用盐水和淡水之间在温度上升时，蒸发速度不同产生的蒸汽压差，推动透平发电。不用半透膜，水表面起渗透作用，不用进行海水处理，也不用担心海生物附着、污染及对膜的腐蚀，是一种最有吸引力的发电方式。把装置安装在接近低品位热源如地热和有工业废热的地方，可提高效率。已进行过试验的“双螺旋桨泵”，在转动圆筒时，所有的铜表面都被相应的溶液浸湿，大部分蒸发和冷凝都在表面进行，潜热能有效地转换。透平由淡水侧向盐水侧流动的蒸汽推动。这种转换装置 $1m^2$ 热交换器表面积（铜）的功率密度比反电渗析大 10 倍以上，比半透膜单位面积价格便宜得多。

机械-化学浓度差能发电是使用根据浓度大小伸缩的高分子材料，在淡水和盐水交换过程中推动透平发电。此法需制造出耐久性好的高分子材料，设计出使盐水和淡水能够很少接触的工艺技术，才可能有大的发展。使用骨原胶原纤维的溴化锂溶液浓度差发电装置在转速为 40r/min 时，40mg 的纤维可产生 0.03W 电力。

参考文献

[1] Kreider, J. F., Kreith F., "Solar Energy Handbook", McGraw-Hill Book Co., 1981.

[2] 村井溱三，木村健一等编，刘鉴民，李安定等译，《太阳能的基础和应用》，上海科学技术出版社，北京，1982 年。

[3] J. A. 达非，W. A. 贝克曼著，葛新石、龚堡、陆维德等译，《太阳能　热能转换过程》，第 2 版，科学出版社，北京，1984 年。

[4] 葛新石，龚堡，陆维德、卡义方著，《太阳能工程—原理和应用》，学术期刊出版社，北京，1988 年。

[5] 李申生等编著，《太阳能热利用导论》，高等教育出版社，北京，1989 年。

[6] 阎长乐编，《中国能源发展报告》，经济管理出版社，北京，1994 年。

[7] Iqbal, M., "An Introduction to Solar Radiation", p. 97, Academic Press, 1983.

[8] 王炳忠，《太阳辐射能的测量与标准》，120 页，科学出版社，北京，1988 年。

[9] Coulson, K. L., "Solar and Terrestrial Radiation", p. 39, Academic Press, 1975.

[10] Кмито, А. А., "Пиргелиометрия", стр. 34, Гидрометеоиздат, Ленинград, 1981.

[11] Drummond, A. A. (ed.), "Presision Radiometry, Advances in Geophysics", vol. 14, p. 6, Academic Press, 1970.

[12] 王炳忠，太阳常数测定情况进展，(3)，23～31(1993)。

[13] 王炳忠，我国的太阳能资源及其计算，1(1)，1～10，(1980)。

[14] 左大康等，《地球表层辐射研究》，1 页，科学出版社，北京，1991 年。

[15] J. R. 威廉斯著，赵玉文，郑敏樟，霍志臣译，《太阳能采暖和热水系统的设计和安装》，新时代出版社，1990 年。

[16] Winter, F., "Solar Collectors, Energy Storage and Materials", The MIT Press, U. S. A., 1993.

[17] Rosen M. A., "On The Importance of Temperature in Performance Evaluations for Sensible Thermal Energy Storage Systems", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, Part I, pp. 1931～1936, 1991.

[18] Gunnewick, L. H., Nguyen, S., Rosen, M. A., "Evaluation of the Optimum Discharge Period for Closed Thermal Energy Storage Using Energy and Exergy Analyses", *Solar Energy*, **51**(1), 39～44(1993).

[19] Hollands, K. G. T., Lightstone, M. F., "A Review of Low Flow, Stratified-Tank Solar Water Heating System", *Solar Energy*, **51**(1), 97～105(1989).

[20] Wisniewski, W. W., "Annual Cycle Solar heat Storage", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, part I, pp. 1511～1516, 1991.

[21] Parrini, F., Vitale, S., Alabiso, M., Castellano, L., "Rational Analysis of Mass, Momentum, and Heat Transfer Phenomena in Liquid Storage Tanks Under Realistic Conditions I. Basic Formulation", *Solar Energy*, **51**(2), 87～94(1992).

[22] Kleinbach, E. M., Beckman, W. A., Klein, S. A., "Performance Study of One-dimensional Models for Stratified Thermal Storage Tanks", *Solar Energy*, **50**(2), 155～166(1993).

[23] Marros, P., Belessiotis, V., Haralambopoulos, D., "Stratified Energy Storage Vessels: Characterization of Performance and Modeling of Mixing Behavior", *Solar Energy*, **52**(4), 327～336(1994).

[24] Yoo, H., Pak, E. T., "A Theoretical Model of the Charging Process for Stratified Thermal Storage Tanks", *Solar Energy*, **51**(6), 513～519(1993).

[25] Eldighidy, S. M., "Insulated Solar Storage Tanks", *Solar Energy*, **47**(4), 253～266(1991).

[26] Rosen, M. A., Hooper, F. C., "Evaluating the Energy and Exergy Contents of Stratified Thermal Energy Storages for Selected Storage-Fluid Temperature Distributions", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, part 1, 1961～1966, 1991.

[27] Pytlinski, J. T., "Solar Energy Storage in Aquifers", in "Biennial Proceedings of ISES, Hamburg, Germany, 1987", vol. 1, pp. 1293～1298, 1988.

[28] Wijsman, A. J. Th. M., Havinga, J., Bergmeijer, P. W., "Heat Loss in Aquifers", in "Biennial Proceedings of ISES, Kobe, Japan, 1989", vol. 1, pp. 611～615, 1990.

[29] Kangas, M. T., Lund, P. D., "Modeling and Simulation of Aquifer Storage Energy Systems.", *Solar Energy*, **53**(3), 237～248(1994).

[30] Sagara, K., Nakahara, N., "Performance of Rock Beds with Large Storage Materials", in "Biennial Proceedings of ISES, Kobe, Japan, 1989", vol. 3, pp. 1706～1710, 1990.

[31] Sagara, K., Nakahara, N., "Thermal Performance and Pressure Drop of Rock Beds with Large Storage Materials", *Solar Energy*, **47**(3), 157～163(1991).

[32] Moschatos, A. E., "Combined Thermal Storage", *Solar Energy*, **51**(5), 391～399(1993).

[33] Beck, M., Reuss, M., Schulz, H., Spannig, J., Wagner, B., "Long Term Storage of Low Temperature Solar Heat in the Ground", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, part 1, pp. 1499～1504, 1991.

[34] Svendsen, S., Berg, P., Duer, K., "Heat Transfer in Boreholes for Seasonal Solar Storage in the Ground", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, part I, pp. 1487～1492, 1991.

[35] Unsal, M., Yumrutas, B., "Prediction of the Long Term Performance of Seasonal Spherical Underground Solar Thermal Energy Stores", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, part 1, pp. 1493～1498, 1991.

[36] Peltola, S. S., Lund, P. D., "Comparison of Analytical and Numerical Modeling Approaches for Sizing of seasonal Storage Solar Heating Systems", *Solar Energy*, **48**(4), 267～273(1992).

[37] De Lucia, M., Began, A., "Thermodynamics of Energy Storage by Modeling due to Conduction or Natural Convection", *J. Sol. Energy Eng.*, **112**, 110～116(1990).

[38] De Lucia, M., Began, A., "Thermodynamics of Phase-Change Storage: The Effectsof Liquid Superheating During Melting, and Irreversibility During Solidification", *J. Sol. Energy Eng.*, **113**, 2～10(1991).

[39] Duncan, D. B., "A Simple and Effective Self-Adaptive Moving Mesh for Enthalpy Formulations of Phase Change Problems", *IMAJ. Numerical Analysis*, **11**(1), 55(1991).

[40] Bellecci, C., Conti, M., "Phase Change Thermal Storage: Transient Behaviour Analysis of A Solar Receiver / Storage Module Using the Enthalpy Method", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **36**, 2157～2163(1993).

[41] Bellecci, C., Conti, M., "Phase Change Energy Storage, Entropy Production, Irreversibility, and Second Law Efficiency", *Solar Energy*, **53**(2), 163～170(1994).

[42] Toksoy, M., Ilken, Z., "The Effects of Phase Change During the Standby Period in Latent Heat Storage Systems", *Solar Energy*, **47**(2), 69～74(1991).

[43] Hunter, L. W., Kuttler, J. R., "The Enthalpy Method for Heat Conduction Problems with Moving Boundaries", *J. Heat Trans.*, **111**, 239(1989).

[44] Das, S., Dutta, T. K., "Mathematical Modeling and Experimental Studies on Solar Energy Storage in A Phase Change Material", *Solar Energy*, **51**(5), 305～312(1993).

[45] Hoogendoorn, C. J., Bart, G. C. J., "Performance and Modeling of Latent Heat Stores", *Solar Energy*, **48**(1), 53～58(1992).

[46] Bansal, N. K., Buddhi, D., "Performance Equations of A Collector cum Storage System Using Phase Change Materials", *Solar Energy*, **48**(3), 185～194(1992).

[47] Cao, Y., Faghry, A., "Performance Characteristics of A Thermal Energy Storage Module: A Transient PCM/ Forced Convection Conjugate Analysis", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **34**, 93(1991).

[48] Parisini, F. C., "Salt Hydrates used for Latent Heat Storage: Corrosion of Metals and Reliability of Thermal Performance", *Solar Energy*, **41**(3), 193～197(1988).

[49] Aboul-Enein, S., Olofa, S. A., "Thermophysical Properties of Latent Heat of Fusion Storage Materials for Cooling Applications", *Renewable Energy*, 1, 791～797 (1991).

[50] Kerslake, T. W., Ibrahim, M. B., "Analysis of Thermal Energy Storage Material with Change-of-Phase Volumetric Effects", *J. Sol. Energy Eng.*, **115**(1), 22～31 (1993).

[51] Kauranen, P., Peippo, K., Lund, P. D., "An Organic PCM Storage System with Adjustable Melting Temperature", *Solar Energy*, **46**(5), 275～278(1991).

[52] Hasen, A., "Phase Change Material Energy Storage System Employing Palmitic Acid", *Solar Energy*, **52**(2), 143～154(1994).

[53] Strumpf, H. J., Coombs, M. G., "Solar Receiver Experiment for the Space Station FREEDOM Brayton Engine", *J. Sol. Energy Eng.*, **112**(1), 12～18(1990).

[54] Fujii, I., "Current Investigation on Chemical Heat Storage and CHP in Japan", in "Biennial Proceedings of ISES, Kobe, Japan, 1989", vol. 3, pp. 1651～1660, 1990.

[55] Meirovitch, E., Segel, A., "Storing Concentrated Sunlight in the Chemical Bond: Unique Stability and Internal Regulation——A Simulative Theoretical Investigation", *Solar Energy*, **46**(4), 219～230(1991).

[56] Criado, J. M., Macias, M., Macias-Machin, A., "Analysis of the System CaO-CO_2-H_2O for Storage of Solar Thermal Energy", *Solar Energy*, **49**(2), 83～86(1992).

[57] Gluck, A., Tamme, R., Kalfa, H., Streuber, C., Weichert, T., "Development and Testing of Advance TES Materials for Solar Thermal Central Receiver Plants", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, part I, pp. 1943～1948, 1991.

[58] Gultekin, N., Ayhan, T., Kaygusuz, K., "Heat Storage Chemical Materials which can be Used for Domestic Heating by Heat Pumps", *Energy Convers. Mgmt.*, **32**, 311～317(1991).

[59] Granqvist, C. G., "Solar Energy Materials", *Appl. phys.*, **A 52**, 83～93(1991).

[60] Lampert, C. M., "Innovative Solar Optical Materials", *Optical Engineering*, **23**(1), 092～097(January/February 1984).

[61] 葛新石，龚维，俞善庆，《太阳能利用中的光谱选择性涂层》，科学出版社，北京，1980年。

[62] Löf, G., "Active Solar Systems", The MIT Press, U. S. A., 1993.

[63] Balcomb, J. D., "Passive Solar Buildings", The MIT Press, U. S. A., 1991.

[64] 李之哲等编，《被动太阳房热工设计手册》，清华大学出版社，北京，1993年。

[65] Bong, T. Y., Ng, K. C., Tag, A. O., "Performance Study of A Solar-Powered Air-Conditioning System", *Solar Energy*, **39**(3), 173～182(1987).

[66] Givoni, B., "Applications and New Developments in Passive Cooling Systems", in "Biennial Proceedings of ISES, Kobe, Japan, 1989", vol. 2, pp. 1010～1013, 1990.

[67] Cook, J., "Cooling Design of Urban Spaces", in "Biennial Proceedings of ISES, Kobe, Japan, 1989", vol. 2, pp. 1134～1138, 1990.

[68] Athanessakos, E., Kopidakis, M., Theofylaklos, C., "Passive Cooling Design of A Holiday Complex", in "Biennial Proceedings of ISES, Kobe, Japan, 1989", vol. 2, pp. 1149～1152, 1990.

[69] Seroa da Motta, A. L. T., "A method to Quantify the Effects of Passive Cooling", in "Biennial Proceedings of ISES, Kobe, Japan, 1989", vol. 2, pp. 1153～1157, 1990.

[70] Speidel, K., Kleinmeier, H. P., "Solar Cooling and Air-Conditioning Processes Using Chemical Reactions", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, part I, pp. 1601～1606, 1991.

[71] Neill, D. R., Bean, M., Ho, T., Huang, L., "Renewable Energy Space Cooling", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol, 2, part I, pp. 1667～1672, 1991.

[72] Sokolov, M., Hershgal, D., "Enhanced Ejector Refrigeration Cycles Powered by Low Grade Heat", *Int. J. Refrigeration*, **13**(6), 351～356, 357～363(1990); **14**(1), 24～31(1991).

[73] Sokolov, M., Hershgal, D., "Optimal Coupling and Feasibility of A Solar Powered Year-Round Ejector Air Conditioner", *Solar Energy*, **50**(6), 507～516(1993).

[74] 方承超，赵军，徐律，孙克涛，孙世波，"太阳能增强型喷射式制冷系统的研究"，太阳能学报，**15**(2)，185～189 (1994)。

[75] Sokolov, M., Hershgal, D., "Operational Envelope and Performance Curves for A Compression-Enhanced Ejector Refrigeration System", *ASHRAE Trans.*, **97**(2), 394～402(1991).

[76] Sokolov, M., Hershgal, D., "Solar-Powered Compression-Enhanced Ejector Air Conditioner", *Solar Energy*, **51**(3), 183～194(1993).

[77] Chinnappa, J. C. V., Crees, M. R., Srinivasa Murthy, S., Srinivasan, K., "Solar-Assisted Vapor-Compression/Absorption Cascaded Air Conditioning Systems", *Solar Energy*, **50**(5), 453～458(1993).

[78] Choi, K. H., Kimura, K., "Experiments of Regenerators in An Open Cycle Solar Absorption Dehumidifying/Drying System", in "Biennial Proceedings of ISES, Kobe, Japan, 1989", vol. 1, pp. 502～506, 1990.

[79] Martinez, M., Ialas, J., Best, R., "Energy Analysis of Absorption Systems for Ice Production", in "Biennial

Proceedings of ISES, Kobe, Japan, 1989", vol. 1, pp. 507～511, 1990.

[80] Saito, Y., "Regeneration Characteristics of Liquid Absorbent in the Desiccant/Regenerator", in "Biennial Proceedings of ISES, Kobe, Japan, 1989", vol. 1, pp. 517～521, 1990.

[81] Gandhidasan, P., "Potential Use of Liquid Desiccant in Solar Applications", in "Biennial Proceedings of ISES, Kobe, Japan, 1989", vol. 1, pp. 522～526, 1990.

[82] Lee, Y. C., Chieng, S. C., Shyu, R. J., "The Operation Experience of A Solar Air Conditioning System", in "Biennial Proceedings of ISES, Kobe, Japan, 1989", vol. 1, pp. 831～835, 1990.

[83] Chen, L. C., Kao, F. K., "The Experimental Study of Three Types of Regenerator/Collector for Solar Liquid Desiccant Cooling", in "Biennial Proceedings of ISES, Kobe, Japan, 1989", vol. 1, pp. 840～844, 1990.

[84] Choi, K. H., Kimura, K., "Experiments of A Dryness Storage Tank in A Solar Heated Dehumidifying/drying System of Open Cycle Absorption Type", in "Biennial Proceedings of ISES, Kobe, Japan, 1989", vol. 1, pp. 860～864, 1990.

[85] 陈金灿，"有限热源和热传递规律对吸收式致冷循环性能的影响"，太阳能学报，**12**(2)，162～169(1991)。

[86] Haim, I., Grossman, G., Shavit, S., "Simulation and Analysis of Open Cycle Absorption Systems for Solar Colling", *Solar Energy*, **49**(6), 515～534(1992).

[87] Lenz, T. G., Potnis, S. V., "Energy Balance and Mass Transfer Studied for A Liquid Desiccant Based Solar Cooling System", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, part I, pp. 1613～1618, 1991.

[88] Hawlader, M. N. A., Stack, A. P., Wood, B. D., "Open Cycle Absorption Solar Cooling: Glazed and Unglazed Open Flow Liquid Absorbent Solar Collector/Regenerator", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, part I, pp. 1619～1624, 1991.

[89] Yang, R., Chang, W. D., Peng, C. J., "Experimental Study for A Glazed Solar Collector/Regenerator of the Open Cycle Absorption Solar Cooling System", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, part I, pp. 1625～1629, 1991.

[90] Kumar, P., Chaudhuri, T. K., Dasgupta, A., "Energy Analysis of A Solar Absorption Refrigeration System for Efficient Utilization of Solar Energy", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, part 1, pp. 1637～1642, 1991.

[91] Huang, Z. C., X., W. H., M., W. B., "A 2-Stage LiBr Absorption Chiller for Solar Cooling", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, part 1, pp. 1643～1648, 1991.

[92] 谭盈科、冯毅、崔乃瑛、徐展殷，"吸附式太阳能冰箱的实验研究"，太阳能学报，**13**(3)，255～258(1992)。

[93] 林贵平、袁修干、梅志光、吴子康、袁卫星，"太阳能固体吸收式制冷机"，太阳能学报，**14**(2)，101～104(1993)。

[94] 林贵平、袁修干，"太阳能固体吸收式制冰机的动态模拟(I)(II)"，太阳能学报，**14**(2)，105～115(1993)。

[95] 林贵平、袁修干，"太阳能固体吸收式制冰机的优化设计"，太阳能学报，**15**(1)，40～42(1994)。

[96] Headley, O. St C., Kothdiwala, A. F., McDoom, I. A., "Charcoal-Methanol Adsorption Refrigerator Powered by A Compound Parabolic Concentrating Solar Collector", *Solar Energy*, **53**(2), 191～197(1994).

[97] Chen, L. C., Kao, F. K., Tang, T., "An Experimental Study of Lithium Chloride Solar Liquid Desiccant System", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, part 1, pp. 1661～1666, 1991.

[98] Ertas, A., Anderson, E. E., Kiris, I., "Properties of A New Liquid Desiccant Solution—Lithium Chloride and Calcium Chloride Mixture", *Solar Energy*, **49**(3), 205～212(1992).

[99] Hawlader, M. N. A., Novak, K. S., Wood, B. D., "Unglazed Collector/Regenerator Performance for A Solar Assisted Open Cycle Absorption Cooling System", *Solar Energy*, **50**(1), 59～73(1993).

[100] Dupont, M., Celestine, B., Nguyen, P. H., Merigoux, J., Brandon, B., "Desiccant Solar Air Conditioning in Tropic Climates", *Solar Energy*, **52**(6), 509～518, 519～524(1994).

[101] Pesaran, A. A., Penney, T. R., Czanderna, A. W., "Desiccant Cooling: State of Art Assessment", *NREL/TP*-254-4147, October(1992).

[102] Iloeje, O. C., "Parametric Effects on the Performance of A Solar-Powered Solid Absorption Refrigerator", *Solar Energy*, **40**(3), 191(1988).

[103] Enibe, S. O., "Solid Absorbent Dispersion in An Inert Fluid for Solar Refrigeration Applications", *Solar and Wind Technol.*, **7**(5), 591～595(1990).

[104] Saito, Y., "Regeneration Performance of An Adsorbent in the Desiccant/Regenerator and Improvement of Regeneration Efficiency", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, part I, pp. 1630～1634, 1991.

[105] Weinberger, H., "The Physics of the Solar Pond", *Solar Energy*, **8**(1), 45～56(1964).

[106] Rabl, A., Nielsen, C. E., "Solar Pond for Space Heating", *Solar Energy*, **17**(1), 1～12(1975).

[107] Tabor, H., "Review Article, Solar Ponds", *Solar Energy*, **27**(3), 181(1981).

[108] 徐河、李巾生，"太阳池的研究与应用"，太阳能学报，**4**(1)，74～86(1983)。

[109] Sargent, S. L., Atkinson, J. F., "Solar Ponds Today", in "Biennial Proceedings of ISES, Kobe, Japan, 1989". vol. 2, pp. 1379～1383, 1990.

[110] Alagao, F. B., Akbarzadeh, A., Johnson, P. W., "The Design, Construction, and Initial Operation of A Closed－Cycle, Salt－Gradient Solar Pond", *Solar Energy*, **53** (4), 342～352(1994).

[111] Jesch, L. F., Abdul－Sada, G. K., "Solar Ponds for Heating Greenhouses", in "Biennial Proceedings of ISES, Kobe, Japan, 1989", vol. 2, pp. 1394～1397, 1990.

[112] Cler, G. L., Hartstirn, P., Newell, T. A., "Solar Pond for Grain Drying" in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, part II, pp. 2309～2314, 1991.

[113] Huacuz, V. J. M., Silis, C. M., "Solar Pond Process for the Production of Sodium Sulphate from Astrakanite", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, part II, pp. 2390～2394, 1991.

[114] Kamal, W. A., Tag, I. A., Hassab, M. A., "The Umm－Said Solar Pond Project", in "Biennial Proceedings of ISES, Kobe, Japan, 1989", vol. 2, pp. 1408～1412, 1990.

[115] Folchitto, S., "Seawater as Salt and Water Source for Solar Ponds", *Solar Energy*, **46**(6), 323～342(1991).

[116] Tabor, H. Z., Doron, B., "The Beith Ha'arava 5MW(e) Solar Pond Power Plant－Progress Report", *Solar Energy*, **45**(4), 247～253(1990).

[117] Srinivasan, J., Guha, A., "The Effect of Bottom Reflectivity On the Performance of A Solar Pond", *Solar Energy*, **39**(4), 361～367(1987).

[118] Hull, J. R., "Maintenance of Brine Transparency in Salinity Gradient Solar Ponds", *J. Sol. Energy Eng.*, **112**(1), 65～69(1990).

[119] Tsilingiris, P. T., "Effect of Salinity-Concentration Gradient on Radiation Transmission in Salt－Gradient Ponds", *Applied Energy*, **35**, 125(1990).

[120] 宋克辉、张梅、李申生，"四种太阳池工质的浓度与折射率和温度的关系"，太阳能学报，**15**(3)，240～247(1994)。

[121] 金援越、陈钟欣、王启杰，"测量太阳池盐浓度的激光光纤技术"，太阳能学报，**15**(2)，198～200(1994)。

[122] Abdel－Messih, R. N., Newell, T. A., "Wind Erosion Modeling of Solar Pond Gradient Zones", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, part II, pp. 2321～2326, 1991.

[123] Sartori, E., "Evaporation From A Free Water Surface with Salt Concentration", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, part II, pp. 2347～2351, 1991.

[124] Akbarzadeh, A., "Convective Layers Generated by Side walls in Solar Ponds", *Solar Energy*, **43**(1), 17～23(1989).

[125] Almanza, R., Lozano, M. C., "Mechanical and Thermal Tests of A Bentonite Clay for Use as A Liner for Solar Ponds", *Solar Energy*, **45**(4), 241～245(1990).

[126] Almanza, R., Castaneda, R., "What Type of Clays can be used as Liners for NaCl Solar Pond?", *Solar Energy*, **51**(4), 293～297(1993).

[127] Beniwal, R. S., Singh, R. V., Pande, R. N., Chandhary, D. R., Bakore, P. V., "Thermal Performance of Solar Ponds Under Different Soil Conditions", *Heat Recovery Syst.*, **7**, 139～149(1987).

[128] 马文麒、李申生，"太阳池和池下土壤的跨季度蓄热"，太阳能学报，**5**(4)，358～367(1984)。

[129] Zangrando, F., "On the Hydrodynamics of Salt Gradient Solar Ponds", *Solar Energy*, **46**(5), 323～341(1991).

[130] Zangrando, F., Fernando, H. J. S., "A Predictive Model for the Migration of Double－Piffusive Interfaces", *J. Sol. Energy Eng.*, **113**(2), 59～65(1991).

[131] 蒙沛南、郑宏飞、周科等，"氯化镁溶液太阳池的动态研究"，太阳能学报，**14**(3)，266～273(1993)。

[132] Li, S. S., Zhang, Y., "A New Proposal－Solar Pond with Bittern", in "Biennial Proceedings of ISES, Kobe, Japan, 1989", vol. 3, pp. 2005～2009, 1990.

[133] Afeef, M., Mullett, L. B., "Solar Transmission in Salt Solution with Reference to Solar Ponds", *Solar and Wind Technol.*, **6**, 1(1989).

[134] Tsilingiris, P. T., "Parametric Steady State Pond Analyses－A Numerical Approach", *Solar and Wind Technol.*, **6**, 733～738(1989).

[135] Tsilingiris, P. T., Mullett, L. B., "The Process of Loss of Internal Stability in Salt－Gradient Solar Ponds", *Energy Research*, **13**, 527～536(1989).

[136] 徐河，Nielsen, C. E.，"盐梯度太阳池内部稳定性的实用判据和监测方法"，太阳能学报，**11**(1)，79～87(1990)。

[137] Sherman, B. S., Imberger, J., "Control of A Solar Pond", *Solar Energy*, **46**(1), 71(1990).

[138] Rubin, H., Bemporad, G. A., "The Advanced Solar Pond; Basic Theoretical Aspects", *Solar Energy*, **43**(1), 35(1989).

[139] Rubin, H., Bemporad, G. A., "Analysis of Turbulent Flow in Thermal Layers of the Advanced Solar Pond", *Solar Energy*, **43**(1), 25(1989).

[140] Keren, Y., Bemporad, G. A., Rubin, H., "Basic Experiments Related to the Advanced Solar Pond Performance", *Trans. of ASME. J. Fluids Eng.*, **113**, 116～123(1991).

[141] Kleis, S. J., Sanchez, L. A., "Dependence of Speed of Sound on Salinity and Temperature in Concentrated NaCl Solutions", *Solar Energy*, **45**(3), 201～206(1990).

[142] Abdel—Messih, R. N., Newell, T. N., "Development of A Magnetically Levitated Density Meter for Salt Gradient Solar Ponds", *Solar Energy*, **49**(1), 1～8(1992).

[143] Vinter, A., Reisfeld, R., Sarig, S., "The Self Generation Mechanism of A Laboratory Scale Saturated Solar Pond", *Solar Energy*, **41**(2), 133～140(1988).

[144] Li, S. S., Li, Q. W., "Preliminary Exploring for the 'Fully Saturated' Solar Pond", in "Biennial Proceedings of ISES, Kobe, Japan, 1989", vol. 2, pp. 1428～1432, 1990.

[145] Li, S. S., LU, Z. A., "Experimental Study of Mini-Saturated Solar Ponds Under Natural Conditions", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, part II, pp. 2297～2302, 1991.

[146] Subhaker, D., Srinivasa Murthy, S., "Saturated Solar Pond: 1. Simulation Procedure", *Solar Energy*, **50**(3), 275～282(1993).

[147] Subhaker, D., Srinivasa Murthy, S., "Saturated Solar Pond: 2, Parametric Studies", *Solar Energy*, **50**(4), 307～319(1993).

[148] Subhaker, D., Srinivasa Murthy, S., "Saturated Solar Pond: 3. Experimental Verifications", *Solar Energy*, **53**(6), 469～472(1994).

[149] Li, S. S., Mo, Z., Lu, W. D., "Computer Modeling of Solar Pond with Latent Heat Storage", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, part II, pp. 2335～2340, 1991.

[150] Srinivasen, J., "Periodic Solar Pond for A Rural Community", in "Biennial Proceedings of ISES, Denver, Colorado, U. S. A., 1991", vol. 2, part II, pp. 2303～2308, 1991.

[151] Li, Z. N., Li, J. H., Qiu, Z. M., "The Shallow Solar Pond with Insulation Film to Suppress Free Convection Heat Loss", in "Biennial Proceedings of ISES, Kobe, Japan, 1989", vol. 3, pp. 2010～2014, 1990.

[152] Gongzález, Perez, L. R., Benitez, J., "Modeling the Thermal Processes in A Shallow Solar Pond Water Heater", *Solar Energy*, **48**(4), 261～266(1992).

[153] Johansson, T. B. et al., "Renewable Energy — Sources for Fuels and Electricity", Island Press, U. S. A., 1992.

[154] Zhao J., Wang A., Green M. A., "24% Efficiency PERL Structure Silicon Solar Cells", in "21th IEEE Photovoltaic Specialists Conference", p. 333, 1990.

[155] Green M. A., S. R. Wenham, Zhao J., Zolper J., Blakers A. W., "Recent Improvements in Silicon Solar Cell and Module Efficiency", in "21th IEEE Photovoltaic Specialists Conference", p. 207, 1990.

[156] Hamakawa, "New Sunshine Programme and Recent Advance in Solar Energy Technology in Japan", World Solar Summit, Paris, 1993.

[157] Chu T. L., Chu S. S., "Recent Progress in Thin—Film Cadmium Telluride Solar Cells", in "Progress in Photovoltaic: Research and Applications", vol. 1, p. 31, 1993.

[158] 林安中、刘方武、沈华元、范质勤、宫继军，"10kg 级太阳电池用多晶硅锭的研究"，太阳能学报，**13**(2)，107(1992)。

[159] Cessert C., Helmreich D., Peterat M., "Recent Advances in SILSO Casting", in "6th European Photovoltaic Solar Energy Conference", London, p. 891, 1985.

[160] Hauser C., "Recent Advance in Wire Wafering Technology", in "7th European Photovoltaic Solar Energy Conference", p. 818, 1986.

[161] Duncan C. S. et al., "Development of Production of Low Cost Silicon Dendritic Web for Solar Cells", in "14th IEEE Photovoltaic Specialists Conference", p. 25, 1980.

[162] Wald F. V., "Large Area Silicon Sheet Production for Low Cost Photovoltaic—Review and Status", in "19th IEEE Photovoltaic Specialists Conference", p. 514, 1987.

[163] Hammerbacher M. D. et al., "Defect Isolation in 100 cm² Spheral Solar Cells", in "Technical Digest of the International PVSEC — 7", Nagoya, Japan, p. 625, 1993.

[164] Barnett A. M. et al., "Development of Large Area Thin Crystalline Silicon—Film Solar Cells", in "20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference", p. 1569, 1988.

[165] Carlson D. E., Wronski C. R., *Applied Physics Letter*, **28**, 671(1976).

[166] Stabler D. L., Wronski C. R., *J. Appl. Phys.*, **51**, 3262(1980).

[167] 刘恩科等，《光电池及其应用》，科学出版社，北京，1989年。

[168] Fahrenbruch, A. L., Bube, R. H., "Fundamenials of Solar Cells", Academic Press, 1983.

[169] Charles, F. Gay, "The Role of Photovoltaics in the World Energy Supply", pp. 13 ～ 19, Advanced Technology Assessment System (ATAS), Issue 8, United Nations, New York, 1992.

[170] Dr. Lasnier, F., Tony Gan Ang, Khin Sabai Lwin, "Solar Photovoltaic Handbook", Asian Institute of Technology, Thailand, 1988.

[171] Byrne, J., Wang, Y. D., Nigro, R., Bottenberg. W., "Commerial Building Demand-Side Management Tools: Requirements for Dispatchable Photovoltaic System", in "Proceedings of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference", 1993.

[172] 宇佐美晶著，王淳、魏景芳译，《利用太阳光的发电技术——无限的清洁能源》，国防工业出版社，北京，1986年。

[173] Wolfgang Palz, "Solar Electricity An Economic Approach to Solar Energy", UNESCO, Paris, 1978.

[174] 朱瑞兆等著,《中国太阳能·风能资源及其利用》,气象出版社,北京,1988 年。

[175] 李庆宜主编,《小型风力机设计》,机械工业出版社,北京,1986 年。

[176] 陈云程等编,《风力机设计与应用》,上海科学技术出版社,上海,1990 年。

[177] 能源术语分委员会编著,《能源基础术语》,科学出版社,北京,1991 年。

[178] 牛山泉等著,刘文博译,《小型风力机的设计与制作》,中国风能技术开发中心,北京,1985 年。

[179] 贺德馨,施鹏飞,"利用风能,造福人类",航空知识,(280),17(1994)。

[180] E. H. Lysen 著,魏建明译,《风能概论》,中国风能技术开发中心,北京,1987 年。

[181] Gipe, P., "Wind Energy Comes of Age", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995.

[182] Andersen, H. M., "Renewable Energy Technologies", Danish Energy Agency, Copenhagen, 1991.

[183] Eldridge, F. R., "Wind Machines", National Science Foundation, Washington, D. C. 1975.

[184] Becquarel, E., *Acad. Sci.*, **9**, 561(1839).

[185] Honda, K., Fujishima, A., *Nature*, **238**, 37～38(1972)

[186] Bard, A. J., *Science*, **207**(4427), 139～144(1980).

[187] Hill. R., Archer, M. D., *J. Photochem. Photobiol. A Chemistry*, **51**(1), 45～54(1990).

[188] Parkinsor, B., *J. Chem. Educa.*, **60**(4), 338～340(1983).

[189] Albery, W. J., Fouids, A. W., *J. Photochem.*, **10**(1), 41～57(1979).

[190] Ю. Я. 吉列维奇等编著,《半导体电化学》,217 页,科学出版社,北京,1989 年。

[191] Wrighton, M. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**(10), 2774～2779(1976).

[192] Halmann, M., *Nature*, **275**, 115～116(1978).

[193] Frank, S. N., Bard, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**(14), 4667～4675(1977).

[194] Sharon, M. et al., *Electrochimica Acta*, **36**(7), 1107～1126(1991).

[195] Tributsch, H., *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **70**, 189～205(1980).

[196] Murry, R. W. in Bard, A. J. (ed.), "Electroanalytical Chemistry", vol. 13, p. 345～351, Marcel Dekker Inc., New York, 1984.

[197] Amouyal, E., in Pelizzetti, E., Serpone, N. (eds), "Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysio", NATO ASI Series C, vol. 174, p. 253, Reidel, D. Publishing Comp., Holland, 1986.

[198] Balzani, V. et al., in Pelizzetli, E., Serpone, N. (eds), "Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis", NATO ASI Series C, vol. 174, p. 1, Reidel, D. Publishing Comp., Holland, 1986.

[199] 金振声,太阳能学报,3(2),179～195(1982)。

[200] 陈英武,李树本,催化学报,2(1),48～82(1981)。

[201] Bard, A. J., *J. Photochem.*, **10**(1), 559～575(1979).

[202] Pelizzetti, E., Serpone, N., "Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis", NATO ASI Series C, vol. 174, p. 51～90, Reidel, D. Publishing Comp., Holland, 1986.

[203] Fox, M. A., Dulay, M. T., *Chem. Rev.*, **93**(1), 341～357(1993).

[204] Kamat, P., Dimitmevic, N. M., *Solar Energy*, **44**(2), 83～98(1990).

[205] 王长贵等,《中国新能源的开发与利用》,294 页,能源出版社,北京,1986 年。

[206] 张之豪,《海洋发电》,142 页,海洋出版社,北京,1982 年。

[207] 陈昕宽等,《新能源发电》,279 页,机械出版社,北京,1981 年。

[208] 中国科技情报所重庆分所,《海洋能源—新能源专题资料(二)》,82 页,科学技术文献出版社重庆分社,重庆,1982 年。

[209] 本間琢也等著,唐传宝等译,《海洋能源》,240 页,海洋出版社,北京,1985 年。

[210] 陈良瑞,《海洋能》,107 页,海洋出版社,北京,1984 年。

[211] 高野健三,"海のエネルギー",初版,p. 205,共立出版株式会社,東京,1984.

[212] 川崎等,"世界エネルギー資源報告そ—1992 年の第 15 回世界エネルギー会議—潮力、波力、海洋温度差発電",新エネルギー海外情報,(8),16～29(1993).

[213] 梶川武信等,"海洋発電",電気学会雑誌,**110**(9),757～761(1990).

[214] 梶川武信,"海洋エネルギー と発電",日本海水学会誌,**39**(4),203～226(1985).

[215] 方木靖二,"潮汐、潮流発電",日本エネルギー学会誌,**71**(5),330～337(1992).

[216] 杰拉尔德,L. 威克,《海洋能开发》,第 1 版,联合国教科文组织,1981 年。

[217] 陈骏等,"旋柱式潮流能水轮发电机的研究与试验",发表于第二届海洋能源利用学术讨论会,杭州,1986(会议录未出版)。

[218] 王金龙,"一种岸式潮流发电装置的原理研究",发表于第三届海洋能源利用学术讨论会,杭州,1986 年。

[219] 胡成春,"中国发展海洋能的必要和条件",载于吴文编,《全国海岛可再生能源开发学术研讨会、第五届海洋能源利用研讨会论文集》,南澳,1994 年 4 月 7～8 日,中国海洋学会海洋能专业委员会,广州,1994 年。

[220] 陈恩鉴,"国外海洋能开发研究的现状及展望",载于吴文编,《全国海岛可再生能源开发学术研讨会、第五届海洋能源利用研讨会论文集》,南澳,1994 年 4 月 7～8 日,中国海洋学会海洋能专业委员会,广州,1994 年。

[221] M.E. 麦考密克著，许适译，《海洋波浪能转换》，海洋出版社，北京，1985年。
[222] 益田善雄，"日本の波力発電"，霞出版社，東京，1987。
[223] 本間琢也，"発電に利用できる海洋エネルギー"，電気計算，49(8)，(1981)。
[224] 益田善雄，"波力発電"，火力原子力発電，32(10)，(1981)。
[225] 梁贤光，高祥帕，郑文杰等，"珠江口岸式波力试验电站"，海洋工程，9(3)，(1991)。
[226] 梁贤光，高祥帕，蒋会东等，"波力发电导航灯浮标的研究和发展"，新能源，16(1)，(1994)。
[227] 梁贤光，王伟，蒋会东等，"5kW后弯管波力发电浮标模型的试验研究"，新能源，17(6)，(1995)。
[228] 高祥帕，余志，梁贤光等，"大万山波力试验电站的研究和发展"，载于吴文编，"全国海岛可再生能源开发学术研讨会，第五届海洋能源利用研讨会论文集"，南澳，1994年4月7～8日，中国海洋学会海洋能专业委员会，广州，1994年。
[229] Raju, V., Ravindran, M., Koola, P., "Energy from Sea Waves — The Indian Wave Energy Programme", in Miyazaki, T., Hotta, H. (eds), "3rd Symposium on Ocean Wave Energy Utilization", Tokyo, Jan. 22～23, 1991, Japan Marine Science and Technology Center, Tokyo, 1991.
[230] 樊世荣，"利用海浪动力推动船只前进"，1979年(内部资料)。
[231] 吴祖珉，"利用海洋自身的能量来淡化海水　波浪能反渗透法淡化海水"，海洋能源利用学术座谈会，广州，1981年。
[232] 藤昌男，"海流を利用する方法"，海の世界，(11)，132～136(1971)。
[233] 吉林秀幸，"利用黑潮海流発電の将来"，電気協会雑誌，(5)，10～24(1979)。
[234] Takahashi, P., Bregman, R., "Ocean Energy — Status and Technology", in "High — Level Expert Meeting of World Solar Summit", Paris, July 5～9, 1993.
[235] Lennard, D.E., "Report on Prospects and Potential for Ocean Thermal Energy Conversion", in "13th Congress of the World Energy Conference", Cannes, Oct. 5～11, 1986.
[236] 陈恩锰，刘鹤守，"海洋热能及其利用"，自然杂志，5(12)，895～900，906，(1982)。
[237] Dugger, G. L. et al., "Ocean Thermal Energy Conversion", in "Solar Energy Hand book", McGraw — Hill, New York, 1981.
[238] Richards, D., Henderson, R. W., "OTEC Produced Ammonia — An Alternative Fuel", in "Proceedings of 8th Oceah Energy Conference", pp. 665～673, Washington D.C. 1981.
[239] Avery, W. H. et al., "Hydrogen Generation by OTEC Electrolysis and Economical Energy Transfer to World Markets Via Ammonia and Methanol", *Int. J. Hydroen Energy*, 13(12), 761～773. (1985).
[240] Chynoweth, D. P. et al., "Biological Gasification of Marine Algae", in "Seaweed Cultivation for Renewable Resources", Elserier, New York, 1987.
[241] Vega, L. A., Trenka, A. R., "Near Market Potential for OTEC in the Pacific Basin", Pacific International Center for High Tech. Research, Honolulu, Hawaii, 1989.
[242] Solar Energy Research Institute (SERI), "Ocean Thermal Energy Conversion — An Overview", SERI/SP 220～3024, Nov., 1989.
[243] 本多武夫，"新しい濃度差発電システムの実験的検討"，日本海水学会誌，56(6)，365～373(1990)。
[244] 本多武夫，"半透膜を用いた濃度差発電研究の現状"，工業用水，(367)，52～62(1989)。
[245] 本間琢也，"濃度差エネルギー の開発，エネルギー—のエッ フェイス"，*Ocean Age*，11(1)，64～69(1979)。

基本参考文献

2. 太阳能和太阳能资源

1. 王炳忠编著，《太阳辐射能的测量与标准》，科学出版社，北京，1993年。

3.2. 太阳能热贮存

2. 李申生等编著，《太阳能热利用导论》，第四章，高等教育出版社，北京，1989年。
3. Beckman, G., Gilli, P. V., "Thermal Energy Storage", Springer-Verlag/Wien, Austria, 1984.
4. Garg, H. P., Mullick, S. C., Bhargava, A. K., "Solar Thermal Energy Storage", Reidel, Dordrecht, 1985.
5. Yang, J., "Thermal Energy Storage", in Bilkis, Sakac, S. (ed.), "NATO ASI Series", 1989.
6. De Winter, F. (ed.), "Solar Collectors, Energy Storage, and Materials". The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1990.

3.6. 太阳能致冷和空调

7. Sayigh, A. A. M. (ed.), "Solar Air Conditioning and Refrigeration", Pergamon Press, Oxford, 1992.
8. Cook, J. (ed.), "Passive Cooling", The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1989.
9. Lof, G. O. G. (ed.), "Active Solar Systems", part IV, chapters 17 ～ 22, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1993.

3.7. 太阳池

10. 李申生等编著，《太阳能热利用导论》，第12章，高等教育出版社，北京，1989年。
11. Hull, J. R., Nielsen, C. E., Golding, P. (eds), "Salinity Gradient Solar Ponds", CRC Press, Boca Raton, Florida, 1989.
12. Huacuz, J., Dominguez, M., Becerra, H. (eds.), "Proceedings of the International Congress; 'Progess in Solar Ponds', March 29～April 3, 1987, Cuernavaca, Morelos, México".

13. Folchitto, S., Principi, P. (eds), "Proceedings of the 2nd International Conference Progress in Solar Ponds", March 25～30, 1990, Rome, Italy.
14. Swift, A. H. P., Golding, P., Huacuz, J. (eds), "Proceedings of the 3rd International conference Progress in Solar Ponds", May 23～27, 1993, El Paso, Texas, U. S. A.

4. 太阳电池

15. Harold, J. Hovel, "Solar Cells", in "Semiconductors and Semimentals", vol. II, Academic Press, London, 1975.
16. 赵富鑫、魏彦章主编,《太阳电池及应用》,国防工业出版社,北京,1985年。
17. 刘恩科等编著,《光电池及其应用》,科学出版社,北京,1989年。
18. 马丁·格林著,李秀文等译,《太阳电池》,电子工业出版社,北京,1987年。
19. Fahrenbruch, A. L., Bube, R. H., "Fundamentals of Solar Cells", Academic Press, London, 1983.
20. M. H. 布罗德斯基主编,朱琼瑞等译,《非晶态半导体》,国防工业出版社,北京,1985年。
21. David, L. Pulfrey, "Photovoltaic Power Generation", Van Nostrand Company, New York, 1978.
22. Hans, S. Rauschenbach, "Solar Cell Array Design Handbook", Van Nostrand Company, New York, 1980.

tai

肽 Peptides

见生物多聚体。

tai
钛 Titanium

翟俊瑛 北京有色金属研究总院

1. **概述** …… 483
2. **赋存** …… 483
3. **性质** …… 484
3.1. 物理性质 …… 484
3.2. 化学性质 …… 484
4. **钛的冶炼** …… 485
4.1. 富集 …… 485
4.2. 氯化 …… 486
4.2.1. 沸腾氯化 …… 486
4.2.2. 熔盐氯化 …… 486
4.2.3. 竖炉氯化 …… 486
4.3. 粗四氯化钛的精制 …… 487
4.4. 还原制取海绵钛 …… 487
4.4.1. 镁还原法 …… 487
4.4.2. 钠还原法 …… 488
4.4.3. 电解法 …… 488
4.4.4. 其他方法 …… 488
4.5. 钛的提纯 …… 488
4.5.1. 碘化法 …… 488
4.5.2. 区域熔炼法 …… 488
4.5.3. 电解精炼法 …… 488
4.6. 钛粉的制备 …… 488
4.6.1. 氢化脱氢法 …… 489
4.6.2. 钠还原法 …… 489
4.6.3. 雾化法 …… 489
4.6.4. 其他方法 …… 489
5. **规格及分析方法** …… 489
5.1. 海绵钛产品规格 …… 489
5.2. 分析方法 …… 489
6. **安全与环境保护** …… 490
6.1. 海绵钛、钛粉的安全 …… 490
6.2. 环境保护 …… 491
7. **经济情况** …… 491
7.1. 生产能力 …… 491
7.2. 价格 …… 491
8. **用途** …… 491
参考文献 …… 492

1. 概 述

金属钛 [7440-32-6] 呈银白色，它的比强度高，耐腐蚀、耐高温性能好，是重要的结构材料。

1798年英国人格雷戈尔（W. Gregor）在研究钛铁矿时发现了钛的二氧化物。1795年德国化学家克拉普罗特（M. H. Klaproth）在对金红石矿物研究时，发现了钛元素，并命名为钛（titanium）。1910年美国人亨特（M. A. Hunter）用金属钠还原四氯化钛制得了较纯的金属钛。1925年瓦阿克尔（Van Arkel）用碘化钛热解离方法也得到了纯度高的钛。1940年克劳尔（W. J. Kroll）用金属镁还原四氯化钛制取了金属钛，克劳尔法成了海绵钛冶炼的传统方法，从1948年工业化以来一直沿用至今。亨特方法也是生产海绵钛的方法之一。

2. 赋 存

钛在地壳中的丰度为0.61%，按元素排列仅次于氧、硅、铝、铁、钙、钠、钾和镁居第9位，以结构金属排列次于铝、铁、镁居位第4位。已发现含钛1%以上的矿物有80多种，有工业经济价值的只有十几种。目前工业上主要应用的只有钛铁矿（$FeTiO_3$）、金红石（TiO_2）和白钛矿（$CaTiSiO_5$）。

钛矿物所形成的矿床可分为岩矿床和砂矿床两大类。岩矿床是原生矿床，均为火成岩矿床。这类矿储量大，FeO（相对Fe_2O_3）含量高，结构致密，用选矿方法将TiO_2与其他杂质分离难度大，钛精矿中TiO_2含量偏低。

钛砂矿床系次生矿床，属沉积矿床的一种，经风化的

钛砂矿中的 Fe_2O_3（相对FeO）较高，MgO、CaO、Al_2O_3、SiO_2 等脉石含量低，主要矿物是金红石、钛铁矿。钛砂矿结构疏松，可选性好，容易得到高品位的钛铁矿。

中国的钛资源丰富，岩矿主要集中于四川攀西地区，占全国总储量90%以上，还有河北承德地区，砂矿集中于广东、广西及海南岛地区。

世界各国储量见表1[1]。

表1　世界钛储量，千短吨①

地　区	储　量			资　源		
	钛铁矿	金红石	合计	钛铁矿	金红石	合计
北美洲						
加拿大	18000		18000	48000		48000
美国	7900	200	8100	22000	900	22900
合计	25900	200	26100	70000	900	70900
南美洲						
巴西	1100	37000	38100	1100	50000	51100
欧洲						
芬兰	1000		1000	1000		1000
意大利					8400	8400
挪威	21000		21000	33000		33000
前苏联	4000	1600	5600	8000	3000	11000
合计	26000	1600	27600	42000	11400	53400
非洲						
埃及				1000		1000
塞拉里昂		1400	1400		1400	1400
南非	25000	2400	27400	31000	3000	34000
合计	25000	3800	28800	32000	4400	36400
亚洲						
中国	20000		20000	27000		27000
印度	20000	2900	22900	20000	2900	22900
马来西亚				600		600
斯里兰卡	2500	500	300	2500	500	3000
合计	42500	3400	45900	50100	3400	53500
大洋洲						
澳大利亚	15000	5700	20700	29000	7000	36000
总计	135500	51700	187200	224200	77100	301300

① 1短吨=907.18kg。

3. 性　质

3.1. 物理性质

钛在元素周期表中属ⅣB族，原子序数22，原子量47.90。α钛为密排六方晶体，晶格常数 $a=0.29504nm\pm0.00004nm$，$c=0.46832nm\pm0.00004nm$，$c/a=15.873$；β-钛为体心立方晶体，晶格常数为 $0.328nm\pm0.0003nm$。纯钛的延伸率可达60%，断裂强度极限为22～2.55MPa（26kgf/cm²）。钛的物理性质与其中杂质的种类和含量有密切的关系，氧、氮、碳会增加其硬度和脆性，杂质铁不仅增加硬度，而且降低耐蚀性。钛的其他物理性质见表2[2]。

表2　钛的主要物理性质

性　质	数　据
密度(25℃)，g/cm³	4.505
熔点，℃	1660±10
沸点，℃	3252
熔化热，cal①/mol	5000
相变温度，℃	882.5
相变潜热，cal①/mol	1050
比热容(25℃)，J/(g·K)	0.523
超导临界温度，K	1.77

① 1cal=4.1868J。

3.2. 化学性质

钛的化学活性很强，在室温下可与氟化合，350℃时可与氯，360℃时与溴，400℃时与碘发生反应，生成相应的钛的卤化物。在高温下，钛还与氧、氮、氢、碳、硫等发生激烈的化学反应，其中氧、氮的反应是不可逆的，钛中吸收的氢在真空加热的情况下可以去除。

钛在空气中可生成一层致密的氧化膜，甚至在550℃时仍保持良好的稳定性。因此钛在海水、碱性溶液、硝酸、含水氯气中有很好的抗腐蚀能力；在稀盐酸稀硫酸中也有一定的耐蚀能力。钛对各种介质耐蚀性能详见表3[3]。

表3　纯钛的耐蚀性能

试剂名称		浓度，%	温度，℃	腐蚀速率 mm/a	评价
酸	盐　酸	1	室温	0	优
		1	沸腾	0.345	良
		5	室温	0	优
		5	沸腾	6.53	差
		10	室温	0.175	良
		10	沸腾	40.87	差
		20	室温	1.34	差
		35	室温	6.66	差
	盐酸+硝酸	1∶3	室温	<0.127	优
		2∶1	室温	<0.127	优
		3∶1	室温	<0.127	优
		4∶1	室温	<0.127	优
		7∶1	室温	<0.127	优
		20∶1	室温	<0.127	优
	硫　酸	5	室温	0	优
		5	沸腾	13.01	差
		10	室温	0.230	良
		60	室温	0.277	良
		80	室温	32.66	差
		95	室温	1.40	差

续表

	试剂名称	浓度,%	温度,℃	腐蚀速率 mm/a	评价
酸	硝　酸	37	室温	0	优
		37	沸腾	<0.127	优
		64	室温	0	优
		64	沸腾	0.437	良
	硫酸+硝酸	10∶90	室温	<0.127	优
		30∶70	室温	<0.127	优
		50∶50	室温	<0.127	优
		60∶60	室温	<0.127	优
	王水 (硝酸∶盐酸)	1∶3	室温	0.004	优
		1∶3	沸腾	<0.127	优
	磷酸	10	室温	0	优
		10	沸腾	6.40	差
		30	室温	0	优
		30	沸腾	17.60	差
		50	室温	0.097	优
	草酸	5	室温	0.127	优
		5	沸腾	29.39	差
		10	室温	0.008	优
	醋酸	100	室温	0	优
		100	沸腾	0	优
	蚁酸	50	室温	0	优
	铬酸	20	室温	<0.127	优
		20	沸腾	<0.127	优
	乳酸	10	室温	0	优
		10	沸腾	0.033	优
	丹宁酸	25	室温	<0.127	优
		25	沸腾	<0.127	优
	柠檬酸	50	室温	<0.127	优
		50	沸腾	0.127~1.27	良
	硬脂酸		室温	<0.127	优
			沸腾	<0.127	优
碱	氢氧化钠	20	室温	0	优
		20	沸腾	<0.127	优
	碳酸钠	20	室温	<0.127	优
		20	沸腾	<0.127	优
氯化物	氯化钠	20℃ 饱和	室温	<0.127	优
			沸腾	<0.127	优
	氯化铵	10	室温	<0.127	优
		10	沸腾	0	优
	氯化镁	10	室温	<0.127	优
		10	沸腾	<0.127	优
其他	氨水	10	室温	<0.127	优
		10	沸腾	<0.127	优
	双氧水	5	室温	<0.051	优
		5	沸腾	<0.127	优

注：优为腐蚀速率在 0.127mm/a 以下；
良为腐蚀速率在 0.127~1.27mm/a；
差为腐蚀速率在 1.27mm/a 以上。

4. 钛的冶炼

钛矿产量的 90%以上用来生产钛白，只有 5%左右用来生产金属钛。制取金属钛的原料主要是金红石，含 TiO_2 大于 96%，其次是高钛渣或人造金红石，TiO_2 含量在 90%左右。近年因金红石涨价和储量日减，生产金属钛的厂家趋向于用钛铁矿制成高钛渣或人造金红石。

4.1. 富　集

由钛铁矿制取富钛料的方法有多种，已实现工业生产的有电炉法、酸浸法、锈蚀法，处于半工业试验规模的有选择氯化法。

(1) 电炉法　钛铁矿配以适量的石油焦和沥青（或纸浆废液）制成团块，经干燥加入电弧炉中进行还原熔炼，矿中氧化铁还原为金属铁，二氧化钛部分还原为低价钛富集在渣中，钛渣经破碎、磁选得到高钛渣。钛渣中 TiO_2 品位根据钛铁的种类和冶炼工艺的差异可在较大范围内波动（一般在 70%～94%）。中国海绵钛生产用的钛渣中 TiO_2 含量为 94%左右。

加拿大魁北克铁钛公司 (QIT) 是世界上最大的钛渣生产厂家，年生产能力为 1Mt，钛渣含 TiO_2 为 80%左右；南非理查兹湾 (Richards Bay) 矿业公司采用海滨砂矿（含 TiO_2 48%）生产含 TiO_2 85%的钛渣，年生产能力达 650kt；挪威和俄罗斯也采用电炉法生产钛渣。

含 TiO_2 大于 90%的钛渣经氧化焙烧、冷却磨细可以得到用于电焊条涂料的人造金红石。

电炉法的优点是钛铁矿中的钛和铁均得到合理利用、三废少，缺点是能耗高。

(2) 酸浸法　酸浸法有稀盐酸浸出法（美国 BCA 法）和稀硫酸法（日本石原法）两种[4]。

BCA 法是将钛铁矿配以适量的碳在回转窑中进行固相还原，将 Fe_2O_3 还原成 FeO，再用 18%～20%的稀盐酸在耐压球形反应釜中进行浸出，经过滤、洗涤、煅烧得到含 TiO_2 92%～96%结构疏松的人造金红石。产生的废酸和母液采用喷雾焙烧稀酸可再生。该法的特点是流程封闭，污染少，缺点是对设备要求高，投资大。

石原法是用稀硫酸进行浸出，可以得到含 TiO_2 94%～96%的人造金红石。中国采用选冶联合法以原生钛铁矿为原料也制得了优质人造金红石[5]。

(3) 锈蚀法　钛铁矿经氧化焙烧，以煤为还原剂在回转窑中进行固相还原，经磁选后的还原料在酸化水溶液中锈蚀金属铁，而后用旋流分离器分离出金红石和水合氧化铁。该法只适用于砂矿，不能用于含镁钙高的原生矿。

(4) 选择氯化法　将氧化焙烧的钛铁矿加入到沸腾氯化炉中进行选择氯化，矿中的氧化铁变成 $FeCl_3$ 分离出去，可得到人造金红石。该法尚处于半工业试验阶

段[6]。

4.2. 氯　化

四氯化钛是生产金属钛的原料，它是将含钛物料（金红石、高钛渣等）配上还原剂炭（石油焦、焦炭等）在800～1000℃下通氯制得的。氯化过程的反应机理较复杂，但其主要化学反应为：

$$TiO_2+2Cl_2+C \rightleftharpoons TiCl_4+2CO$$
$$TiO_2+2Cl_2+2C \rightleftharpoons TiCl_4+2CO_2$$

目前工业上含钛物料氯化生产四氯化钛的工艺有沸腾氯化、熔盐氯化和竖炉氯化三种类型。此外，曾进行过研究和尚在研究的还有低温氯化、旋流氯化和等离子氯化等。

4.2.1. 沸腾氯化

以金红石为原料采用沸腾氯化生产四氯化钛的特点是工艺简单，操作连续，产量高，中国首次研制成功了高钛渣沸腾氯化技术并实现了工业生产。沸腾氯化生产四氯化钛的工艺流程见图1。

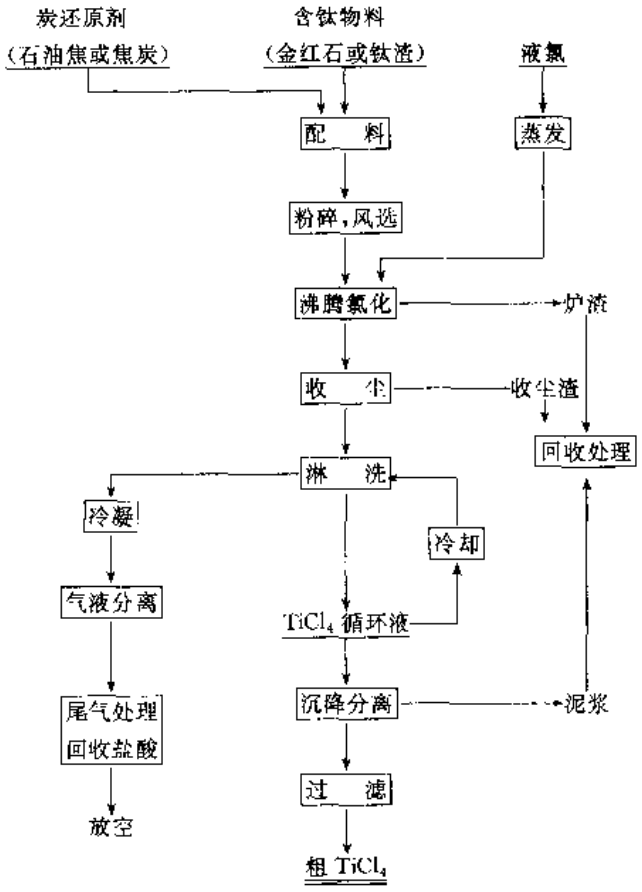


图1　沸腾氯化生产 $TiCl_4$ 工艺流程

影响沸腾氯化过程的因素较多，正常操作时，一般从反应温度、沸腾床压差、炉渣和尾气含氯量来调整加料量、通氯量和排渣量以保证良好的流态化状态，得到较高的氯化率和氯气利用率。氯化得到的混合气体经收尘和冷凝后即可得到液态粗四氯化钛，因含有杂质而呈红棕色。

由原生钛铁矿富集的含钛物料通常含镁、钙氧化物高达5%～10%。热力学分析表明，该含钛物料在加碳氯化时的顺序为：CaO、MgO、TiO_2，在氯化时生成的 $MgCl_2$、$CaCl_2$ 呈熔融状态，除少量挥发出炉外，大部分留在沸腾床内，致使炉料粘结和流化床产生沟流，氯化难以进行。文献[7, 8]提出了解决方案；中国在此基础上采用高配碳、高温（980～1100℃）、高线速（氯气线速度0.13～0.14m/s）和增加排渣次数等措施较好地解决了这一难题[9]。

沸腾氯化的优点是，反应在流态化状态下进行，传热传质条件佳，炉产能力大（$TiCl_4$ 25～40t/(m²·d)），操作连续化。

4.2.2. 熔盐氯化

将含钛物料和固体炭悬浮在熔融盐介质（碱金属和碱土金属氯化物）中，从炉底通入氯气生产四氯化钛的方法称为熔盐氯化。它的基本原理为氯气以20m/s的速度通入熔盐时，在炉中进行强烈地搅拌，氯气分散成细小的气泡，在表面张力作用下，含钛物料和石油焦细粉粘附在气泡表面，随熔盐和气泡的流动而分散于整个熔池中，为氯化反应创造了必要条件。根据反应产物蒸气压的差异，低蒸气压组分（$MgCl_2$、$CaCl_2$、$MnCl_2$、$FeCl_2$）以熔融状态转入熔盐中，高蒸气压组分（$TiCl_4$、$SiCl_4$、$AlCl_3$、$FeCl_3$）则以气态从熔盐中逸出进入收尘和冷凝系统，得到粗四氯化钛。

熔盐氯化反应是在气、固、液三态体系中进行的，根据文献[10]所述是粘附着在氯气气泡表面的碳，首先与氯反应生成不稳定氯化物，而后该氯化物再与二氧化钛反应生成四氯化钛。当熔盐中含有 $FeCl_3$、$AlCl_3$ 时钛的氯化速度明显加快，它们起着对金属氧化物传递氯的催化作用[11,12]，总反应式可写成：

$$4FeCl_3+TiO_2+C \rightleftharpoons TiCl_4+4FeCl_2+CO_2$$
$$2FeCl_2+Cl_2 \rightleftharpoons 2FeCl_3$$

反应初期+3价铁首先与二氧化钛反应生成+2价铁，随后再氯化成+3价铁，铝的作用与铁类似。

熔盐氯化的特点是对镁、钙含量高的物料有较强的适应性；氯化温度较低（740～820℃）；碳与氧的产物主要是二氧化碳，而非一氧化碳，因此还原剂用量少。缺点是该工艺产生的废盐量大，且处理困难。

4.2.3. 竖炉氯化

竖炉氯化亦称不动层氯化，它是生产四氯化钛的传

统方法。首先将含钛物料和固体炭（石油焦或沥青）分别破碎，加入粘结剂进行混合制成球团，经 700～800℃焦化后，装入圆式竖式炉中。炉的下部是加热氯气和收集熔融氯化物的碳素格子，并装有两排石墨电极（每排 3 根）。电极之间的碳素格子作为电阻以维持所需炉温，碳素格子上部为装填团块空间即反应区。氯气从位于上排电极的上方通入，底部设有排渣口。

氯化反应的温度控制在 830～1050℃，熔融氯化物定期从排渣口排出，四氯化钛混合气体经炉顶出口进入收尘和冷凝系统，得到粗四氯化钛。

竖炉氯化工艺成熟，可处理镁、钙含量高的钛物料。缺点是工艺流程长，操作复杂，炉产能低，目前很少采用。

4.3. 粗四氯化钛的精制

纯四氯化钛为无色透明液体，粗四氯化钛呈红棕色，其杂质组成见表 4。

表 4　粗 $TiCl_4$ 中的杂质组成

种　类	组　成
可溶的气体杂质	O_2，N_2，Cl_2，HCl，$COCl_2$，COS
可溶的液体杂质	$SiCl_4$，$VOCl_3$，$SnCl_4$ 等
可溶的固体杂质	$AlCl_3$，$FeCl_3$，$TiOCl_2$
悬浮物	TiO_2，SiO_2，$VOCl_2$，$MnCl_2$，$FeCl_2$，$MgCl_2$

从表4可见，粗四氯化钛中杂质赋存形式复杂，采用任何一种单一的净化方法均难奏效，必须使用综合的工艺进行提纯。首先采用沉降和过滤除去不溶于四氯化钛中的固体杂质；气体杂质与温度有密切的关系，温度升高溶解度下降，可在升温过程中逸出；其他杂质如 $FeCl_3$、$AlCl_3$、$SiCl_4$等的沸点与 $TiCl_4$的沸点相差较大，采用分馏方法较易分离；$VOCl_3$的沸点127.4℃和 $TiCl_4$的沸点135.9℃相近，故只有采用化学方法才能去除。

除钒的原理是选用不同的还原剂将 $VOCl_3$还原成不溶于 $TiCl_4$的固体 $VOCl_2$而与 $TiCl_4$分离。目前工业上除钒采用的还原剂有铜、铝粉、硫化氢和有机物。

铜除钒的化学反应式为：

$$VOCl_3+Cu \longrightarrow VOCl_2+CuCl$$

用铜作还原剂除钒同时，溶于 $TiCl_4$中的氯、氯化铁、硫化物和部分有机化合物也可去除，还起到脱色作用。铜除钒的特点是除钒效果好，流程短，操作方便。中国的海绵钛生产厂均采用此法。

铝粉除钒[13]是基于如下反应：

$$3TiCl_4+Al \longrightarrow 3TiCl_3+AlCl_3$$

$$VOCl_3+TiCl_3 \longrightarrow TiCl_4+VOCl_2$$

其实质是以＋3价钛为还原剂将 $VOCl_3$还原成 $VOCl_2$从而与 $TiCl_4$分离。此法的优点是操作方便，除钒效率高，但对铝粉的活性有较高要求。俄罗斯、乌克兰及哈萨克斯坦均采用铝粉除钒工艺。

日本海绵钛生产厂多采用硫化氢除钒工艺，其反应为：

$$2VOCl_3+H_2S \longrightarrow 2VOCl_2+2HCl+S$$

硫化氢还能去除 $TiCl_4$中的氯、光气和四氯化碳。该工艺的特点是生产成本低，除钒效果好，缺点是毒性大，有爆炸危险。

有机物除钒在美国广为采用，其原理是将不饱和或饱和有机物加入到 $TiCl_4$中，在搅拌条件下加热至134～138℃并恒温1～3h，使有机物充分炭化，高活性炭与 $VOCl_3$作用生成固体状 $VOCl_2$，经过滤、沉降、蒸发与 $TiCl_4$分离。有机物除钒工艺成本低，易实现连续化，缺点是渣量大，易造成管路和冷凝器的堵塞。

4.4. 还原制取海绵钛

精四氯化钛用金属热还原制得的金属钛呈海绵状，故称之为海绵钛。目前工业上生产海绵钛主要是镁热法（Kroll 法）和钠热法（Hunter 法）两种。

4.4.1. 镁还原法

镁还原法制取海绵钛的基本反应为：

$$TiCl_4+2Mg \longrightarrow Ti+2MgCl_2$$

还原为间歇作业，反应在惰性气体氩或氦的保护下进行。首先将金属镁加入到钢制的反应器中，同时进行抽空升温、充氩，待温度升至650～750℃时，即可加入 $TiCl_4$。正常的反应温度应保持在800～900℃，反应过程生成的 $MgCl_2$要定期排放，反应结束后进行冷却即可进入下道工序。

还原产物除金属钛外尚有过量的镁、少量的 $MgCl_2$和少许低价钛的氯化物，目前工业生产通常采用真空蒸馏或酸浸法去除。

真空蒸馏是在密封的真空容器中加热还原产物，温度控制在950～1000℃，使镁和 $MgCl_2$蒸发冷凝在冷凝器中，以回收利用。取出的海绵钛经破碎、筛分再进行包装。真空蒸馏法得到的海绵钛纯度高，缺点是能耗高，设备复杂。近年来研究开发的还原蒸馏联合技术对降低能耗有显著效果[14]。该项技术中国、日本居领先地位。

酸浸法是将还原产物破碎后，先用1.0%的盐酸在室温下浸出以除去 Mg 和 $MgCl_2$，而后进行水洗、真空干燥。该工艺设备简单，能耗低，可连续化，但 Mg 和 $MgCl_2$

不能回收，海绵钛质量不及真空蒸馏法。

美国奥勒冈冶金公司采用的卧式镁还原氯气循环蒸馏法，也是制取海绵钛的有效方法，此工艺炉产量高(6t/炉)，氯气可循环使用，其缺点是海绵中含镁和氯高。

4.4.2. 钠还原法

钠还原法有一步还原和二步还原。一步法是用金属钠与四氯化钛直接反应生成金属钛，化学反应为：

$$TiCl_4 + 4Na \longrightarrow Ti + 4NaCl$$

将反应器抽空充入惰性气体，加热到800℃，四氯化钛和钠按比例加入反应器，还原温度控制在820～880℃，熔池温度不低于800℃，加料结束升温至900～920℃，恒温2h，而后冷却取出反应产物进行水洗处理。该工艺特点是加料时间短，产品质量均匀，能耗低，缺点是海绵钛中氯离子含量高。中国钠法采用一步还原工艺。

二步法是基于如下反应：

$$TiCl_4 + 2Na \longrightarrow TiCl_2 + 2NaCl \quad (1)$$

$$TiCl_2 + 2Na \longrightarrow Ti + 2NaCl \quad (2)$$

反应(1)可连续进行，反应器上装有搅拌器，抽空充氩后加热到250～300℃，连续加入$TiCl_4$和Na，反应产物呈颗粒状，通过螺旋加料器送入二步反应器中，经补充钠后，在900～950℃下进行反应(2)。二步钠还原工艺特点是反应速度易控制，钛结晶大，产品质量比一步法好，缺点是生产周期长。

4.4.3. 电解法

四氯化钛熔盐电解制取金属钛已完成半工业试验，采用的熔盐体系有LiCl-KCl、KCl-NaCl、KCl-NaCl-$BaCl_2$等。电解法水平最高的是美国Dow-Homet钛公司的金属隔膜式电解法，中试规模电效达80%，电耗仅为27000度/t钛；中国采用的敞口篮筐式电解也在中试电解槽上进行了试验，取得了电效大于62.5%，钛的回收率和产品合格率均达到85%的水平[15]；1988年意大利电化学马克吉纳塔公司利用双极性电极[16,17]已完成了四氯化钛电解的工业试验，而下一步工业化至今未见报道。

熔盐电解法距工业化仍有相当大的距离，因为隔膜式电解选用的隔膜满足不了$TiCl_4$高效电解的要求；篮筐电解中的阴极结构不能对阴极产品进行严格的控制；此外还存在着严重地加料不足问题，面对日益完善的金属镁(或钠)还原法，近期内不具备竞争能力。

4.4.4. 其他方法

处在研究阶段的炼钛方法还有钛氟酸钠(Na_2TiF_6)双金属(Al和Zn)还原法[18]；四氟化钛金属钾还原法[19]；高温(1700～1800℃)高压(1.0～5.0MPa)镁还原四氯化钛直接制成钛锭等方法[20,21]。

4.5. 钛的提纯

金属钛的进一步提纯方法主要有碘化法、区熔法和电解精炼法三种。

4.5.1. 碘化法

碘化法可以有效地去除钛中的氧、氮及部分金属杂质如铁、硅等有害元素。它的原理是高温下热分解四碘化钛，使钛得以净化，化学反应为：

$$Ti + 2I_2 \longrightarrow TiI_4$$

$$TiI_4 \longrightarrow Ti + 2I_2$$

钛的碘化和TiI_4的热分解是在一个容器内完成的。将海绵钛破碎到10～15mm，装到不锈钢碘化器和一个圆形钼网中间，碘化器的盖上有数个水冷铜电极，电极下端与热解离加热钛丝相联。碘化器与真空系统连接，当真空度达到0.13Pa，温度升到700℃时，切断真空系统，即可加碘进行碘化，与此同时，通电加热钛丝至1300～1500℃，随着碘化钛的热分解，钛在钛丝上沉积，钛丝直径不断增加，此时钛棒的电阻减小，电流增大。当电流增加到规定值时即可停炉。待冷至室温，在真空条件下迅速将水充满碘化反应器，而后取出钛棒，用水冲洗后得到高纯结晶状钛棒。产品中铁含量小于0.002%，硅小于0.001%，氧小于0.05%，氮小于0.02%，钛含量大于99.9%。缺点是成本较高。

4.5.2. 区域熔炼法

简称区熔法，系靠局部加热使钛棒上出现一个狭窄熔区，并将此熔区慢慢移动，利用杂质在固相与液相的溶解度的差异，在熔化和凝固的过程中使钛中的杂质得以去除。钛的悬浮区熔是在真空下用电子束加热的，故称为电子束悬浮区熔法。采用该提纯工艺可有效地去除钛中的气体杂质氧和氮以及金属杂质铁、锰、镁、碳等[22]。

4.5.3. 电解精炼法

该工艺对残钛的回收最为有效，它是利用钛和其他杂质电极电位的不同达到提纯目的。欲提纯的钛物料装填在铁网与电解槽壁之间(为可溶性阳极)，阴极棒在槽中央，电解质通常选用NaCl-KCl-K_2TiF_6体系。抽空充氩，升温使电解质熔化进行电解，定期将阴极产物取出，用1%的盐酸洗去电解质，烘干后即得到树枝状结晶钛。该工艺处于半工业试验阶段[23]。

4.6. 钛粉的制备

钛粉末冶金可以生产形状复杂的钛制品，而且成材率高，钛粉或钛合金粉是必备原料。钛粉的制备方法有以

下四种。

4.6.1. 氢化脱氢法

氢化是在一个钢制的反应器内进行，将净化的钛料（海绵钛无需净化）加热到700～800℃，通氢即可氢化，化学反应为：

$$Ti+H_2 = TiH_2$$

氢气务必干燥去湿以保证纯度，氢气压力要高于大气压，一般控制在0.1～0.2MPa，通氢时间通常为8～15h。生成的氢化钛经冷却、磨碎、筛分即可进行脱氢。

氢化钛300℃开始分解，500～600℃分解速度加快，脱氢过程中伴随着钛颗粒的烧结。为了防止烧结，应提高排气速率，尽量缩短脱氢时间，在脱氢进入后期温度要提高到850℃。脱氢后的钛粉还需再次磨碎，以便把少量已烧结的粉末磨碎至合格的粒度。中国、日本钛粉的生产均采用此法。该工艺的特点是流程短，产量高，易实现工业化生产。

4.6.2. 钠还原法

钠法海绵钛的烧结度轻，粒度细，易粉碎，只要严格控制反应条件即可得到较多的细粉。将钛粉与副产品氯化钠一块研磨，而后经浸出、干燥、筛分制成钛粉。该工艺的优点是产品中氧、氮、铁、碳的含量低，生产成本低，便于大规模生产，缺点是产品粒度粗，含氯高。

4.6.3. 雾化法

在惰性气氛下，使高速旋转的钛电极起弧并熔化，熔融钛在离心力作用下雾化成钛粉。该工艺特点是粉末粒径可以根据旋转电极的直径大小和转速进行调节，该法制备的钛粉呈球形，流动性好。其不足之处是产能低，成本高。

4.6.4. 其他方法

熔盐电解法也是制取钛粉的方法之一，得到的钛和熔盐混合物经磨细、酸洗、水洗、干燥、筛分处理[24]。除此之外，用氢化钙还原二氧化钛也可制取钛粉。

5. 规格及分析方法

5.1. 海绵钛产品规格

世界上主要产钛国有美国、日本、前苏联、英国和中国，各国的海绵钛质量标准如下：

中国1982年发布了海绵钛国家标准[25]（编号GB 2524—81），该标准适用于四氯化钛以镁还原蒸馏法和钠还原水洗法生产的海绵钛，技术条件见表5。

前苏联海绵钛分为7个牌号，每个牌号的质量要求分为较高级和普通级，参见表6。

日本海绵钛的牌号和化学成分见表7。

美国海绵钛标准号为ASTM B 299－74，其牌号和化学成分见表8，表中“120”代表海绵钛的布氏硬度值，粒度不大于12.7mm（0.5in）。

5.2. 分析方法

中国的海绵钛化学成分的分析按YB 770－76规定进行。布氏硬度的测试按国标GB 2524—81附录二的方法进行，其原理是用规定直径10mm的钢球，以1500kg负荷压入经熔铸、车床加工的钛锭表面，经受30s保荷时间后卸荷，测量试样表面的压痕直径，用如下公式计算出布氏硬度值。

$$HB=\frac{2P}{\pi D\ (D-\sqrt{D^2-d^2})}$$

表5 中国海绵钛技术条件

生产方法	产品名称	产品牌号	化学成分，%							HB 10/1500/30 ≤
			Ti含量 ≥	杂质元素≤						
				Fe	Si	Cl	C	N	O	
镁法	0级钛	MHTi-0	99.75	0.06	0.02	0.06	0.02	0.02	0.06	100
	1级钛	MHTi-1	99.65	0.10	0.03	0.08	0.03	0.03	0.08	110
	2级钛	MHTi-2	99.54	0.15	0.04	0.10	0.03	0.04	0.10	135
	3级钛	MHTi-3	99.36	0.20	0.05	0.15	0.04	0.05	0.15	155
	4级钛	MHTi-4	99.15	0.35	0.05	0.15	0.04	0.06	0.20	175
钠法	0级钛	NHTi-0	99.64	0.04	0.02	0.20	0.02	0.02	0.06	100
	1级钛	NHTi-1	99.57	0.06	0.03	0.20	0.03	0.03	0.08	110
	2级钛	NHTi-2	99.48	0.10	0.04	0.20	0.04	0.04	0.10	135
	3级钛	NHTi-3	99.36	0.15	0.05	0.20	0.05	0.04	0.15	155
	4级钛	NHTi-4	99.25	0.20	0.05	0.20	0.05	0.05	0.20	175

表6　前苏联海绵钛牌号和化学成分

牌　号①	质量级别	化学成分，% ≤								标　准　号
		Ti ≥	Fe	Si	Ni	C	Cl	N	O	
TF-90	较高级	99.74	0.05	0.01	0.04	0.02	0.08	0.02	0.04	ГОСТ 17746—79
	普通级	99.72	0.06	0.01	0.05	0.02	0.08	0.02	0.04	
TF-100	较高级	99.72	0.06	0.01	0.04	0.03	0.08	0.02	0.04	ГОСТ 17746—79
	普通级	99.59	0.07	0.02	0.05	0.03	0.08	0.02	0.04	
TF-110	较高级	99.67	0.09	0.02	0.04	0.03	0.08	0.02	0.05	
	普通级	99.65	0.09	0.03	0.05	0.03	0.08	0.02	0.05	
TF-120	较高级	99.64	0.11	0.02	0.04	0.03	0.08	0.02	0.06	
	普通级	99.60	0.11	0.03	0.05	0.04	0.08	0.03	0.06	
TF-130	较高级	99.56	0.13	0.03	0.04	0.03	0.10	0.03	0.08	
	普通级	99.53	0.13	0.04	0.05	0.04	0.10	0.03	0.08	
TF-150	较高级	99.44	0.2	0.03	0.04	0.03	0.12	0.03	0.10	
	普通级	99.40	0.2	0.04	0.05	0.05	0.12	0.04	0.10	
TF-TB	较高级	97.75	1.9			0.10	0.15	0.10		
	普通级	97.25	2.0			0.15	0.3	0.3		

①牌号中的数字代表布氏硬度的最大值（HB 10/1500/30）。

表7　日本海绵钛的牌号和化学成分

级别	牌　号	化学成分，% ≤										HB (10/1500)	标准号	备　注
		Ti ≥	Fe	Si	Mn	Mg	Cl	H	C	N	O			
1级	TS-105M	99.6	0.10	0.03	0.01	0.06	0.10	0.005	0.03	0.02	0.08	≤105	JIS H2151—1983	镁法钛，粒度为0.84～12.7mm的部分不小于90%，大于12.7mm和小于0.84mm的部分，不大于5.0%
2级	TS-120M	99.4	0.15	0.03	0.02	0.07	0.12	0.005	0.03	0.02	0.12	>105～120		
3级	TS-140M	99.3	0.20	0.03	0.05	0.08	0.15	0.005	0.03	0.03	0.15	>120～140		
4级	TS-160M	99.2	0.20	0.03	0.05	0.08	0.15	0.005	0.03	0.03	0.25	>140～160		
1级	TS-105S	99.6	0.03	0.03	0.01	Na0.10	0.15	0.010	0.03	0.01	0.08	≤105		钠法钛，粒度为0.149～12.7mm的部分不小于80%，大于12.7mm的不大于5.0%及小于0.149mm的部分不大于15%
2级	TS-120S	99.4	0.05	0.03	0.02	Na0.15	0.20	0.010	0.03	0.01	0.12	>105～120		
3级	TS-140S	99.3	0.07	0.03	0.05	Na0.15	0.20	0.015	0.03	0.03	0.15	>120～140		
4级	TS-160S	99.2	0.07	0.03	0.05	Na0.15	0.20	0.015	0.03	0.03	0.25	>140～160		

表8　美国海绵钛牌号和化学成分

牌号	化学成分，% ≤											HB
	Ti ≥	Fe	Si	Cl	C	N	H	O	Mg	Na	其他杂质总和	
MD—120	99.3	0.12	0.04	0.12	0.020	0.015	0.01	0.1	0.08		0.05	120
ML—120	99.1	0.15	0.04	0.20	0.025	0.015	0.03	0.1	0.50		0.05	120
SL—120	99.3	0.05	0.04	0.20	0.020	0.015	0.05	0.1		0.19	0.05	120
GP—1		0.25	0.04	0.20	0.025	0.020	0.03	0.15			0.05	

式中　P ——通过钢球加在试样表面上的负荷，kgf；

D ——钢球直径，mm；

d ——压痕直径，mm。

海绵钛的取样及试样与试锭的制备方法按国标GB 2524—81附录一的规定进行。

6. 安全与环境保护

6.1. 海绵钛、钛粉的安全

海绵钛和钛粉化学活性大，在受到冲击、受热即可着

表 9　世界海绵钛主要生产厂家概况

国别	生产厂家	生产方法	生产能力，10kt	厂　址	备　注
美国	蒂梅特（TimeT）	镁还原-浸出法	1.2	内华达	
	奥勒冈（OremeT）	镁还原-氯气扫除法	0.6	奥勒冈	
	活性金属公司（RMI）	钠还原法（二段）	0.7	俄亥俄	1992 年关闭
日本	大阪	镁还原-真空蒸馏法	1.8	兵库县	
	东邦	镁还原-真空蒸馏法	1.2	余川县	
独联体	扎布罗什镁钛联合企业	镁还原-真空蒸馏法	1.0	乌克兰	
	别列兹尼柯镁钛联合企业	镁还原 真空蒸馏法	2.0	乌拉尔	
	乌斯卡缅诺戈尔斯克镁钛联合企业	镁还原-真空蒸馏法	2.5	哈萨克斯坦	
中国	遵义钛厂	镁还原-真空蒸馏法	0.2	遵义市	
	抚顺铝厂	镁还原-真空蒸馏法	0.1	抚顺市	
英国	迪赛德（Deeside）	钠还原法（一段）	0.5	维尔顿	1993 年关闭
合　计			11.8		

火，因此生产车间、库房以及运输必须制备安全规程和配备消防器材。

生产车间必备干砂、干光卤石粉和氩气，海绵钛和钛粉一旦着火，严禁用水和泡沫灭火剂，可用上述粉末和氩气进行灭火。干燥消防材料必须装入特制的容器中，存放在干燥的地方。生产车间及库房严禁烟火，海绵钛和钛粉不得露天堆放和与酸、碱等腐蚀性物品混放。运输时严防受潮，钛粉的运输必须按危险品的有关规定进行。

镁法海绵钛和钛粉应分装在密封的铝桶或镀锌铁桶中，包装后桶内必须抽空、充氩。

6.2.　环境保护

海绵钛生产污染严重的工序是氯化，它所产生的废气、废渣和废水必须进行处理后才能排放。

氯化工序的废气组成有 Cl_2、$COCl_2$、$SiCl_4$、$TiCl_4$ 等有害气体，处理办法通常采用洗涤净化法。废气先进入装有填料的水洗塔，再进入石灰乳洗涤塔，最后经碱洗塔之后即可直接排入大气。

氯化收尘渣和四氯化钛精制残渣加水制成的酸性泥浆与尾气系统排出的酸性废水以及碱性石灰乳都流入污水池，先经消石灰中和，再送到板框压滤机中压成滤饼，送入指定地点掩埋，中和后的废水符合排放标准后方可排放。

独联体和中国还采用熔盐氯化生产四氯化钛，每生产 1t 四氯化钛约产生大于 200kg 废盐，其主要组成为 NaCl、KCl、$CaCl_2$、$MgCl_2$、$FeCl_2$、$FeCl_3$、$MnCl_2$、TiO_2 等。首先将废盐粉碎，加水溶解分离出水不溶物，然后根据不同离子的氢氧化物沉淀的 pH 值差异可将锰、铁、镁、钾、钠、钙分开，回收的 NaCl 可返回使用。

7.　经济情况

7.1.　生产能力

世界海绵钛生产国家有美国、日本、独联体、中国和英国，生产厂家及生产能力见表 9。

7.2.　价　格

海绵钛价格波动性较大，1979 年海绵钛为 6.8～7.2 美元/kg，1980 年高达 17.6 美元/kg，从 1982 年又降到 6 美元/kg，1995 年为 4.8～5.2 美元/kg。

8.　用　途[26,27]

钛及钛合金因具有质轻、比强度高、高温下抗蠕变性能好和优良的耐腐蚀性能，被广泛用在飞机发动机压气机部件、飞机蒙皮、机架、起落架梁、舱盖；火箭、导弹和宇宙飞船的压力容器、燃料贮箱、发动机、喷嘴以及人造卫星外壳等。60 年代中期，钛及其合金的用途扩展到冶金、化工、纺织、电力、海水淡化等民用工业部门。在中国，金属钛阳极在氯碱工业上部分取代了石墨阳极，每年可节电 4 亿多度；35 台钛凝汽器机组在滨海电厂投入运行总容量达 770MW 之多。钛亚源联合机在纺织部门得到应用，每年可节电 500 万度，节水大于 2000kt 及节

省蒸汽大于600kt，布坯漂白成本降低20%；近年来，纯钛在电解二氧化锰工业上淘汰了石墨阳极，它不仅节电，而且二氧化锰质量也大大提高[28]。钛合金的应用详见钛合金条目。

参考文献

[1] Langtry, E. Lynd., "Mineral Facts and Problems", p. 864, Bureau of Mines, Washington, D. C., 1985.

[2] Родякин, В. В. и др., "Магнио термическое производство губчатого титана", стр. 3～4, Металлургия, Москва, 1971.

[3] 《稀有金属应用》编写组，《稀有金属应用》，七册，81～84页，冶金工业出版社，北京，1974年。

[4] 周传典等，《美日钛和钛白》，1～12页，冶金工业部情报研究所，北京，1980年。

[5] 徐恒厚等，"全国钛冶炼第四届学术交流会文集"，13～17页，北京，1986年。

[6] 同[4]，12～13页。

[7] 公開特許公報 昭36—19465(1961).

[8] US 2974009, (1961), Bashour J. T. et al..

[9] 马慧娟等，稀有金属，(3)，21～26(1981)。

[10] Байбеков, М. К. и др., "Производство четыреххлористого титана", Металлургия, Москва, 1980.

[11] Сергеев, В. З. и др., "Металлургия", Металлургия, Москва, 1979.

[12] Зеликман, А. Н. и др., "Вольфрам", Металлургия, Москва, 1977.

[13] 李日辉等，稀有金属，(1)，7～9，(1990)。

[14] 解云飞等，稀有金属，(6)，30～34，(1985)。

[15] 《攀枝花资源综合利用办公室》编，攀枝花资源综合利用科研报告汇编，第四卷，340页，攀枝花资源综合利用办公室，1986。

[16] US 4400247(1983), Ginatta, M. V..

[17] US 4670121(1987), Ginatta, M. V..

[18] US 4127409(1978), Megr, J. A..

[19] US 4401467(1983), Jordan, R. K..

[20] 公開特許公報 昭64—28332(1989)，川崎隆夫.

[21] Okudira Shigenori, EPA, 299791A(1989).

[22] 《稀有金属手册》编辑委员会编，《稀有金属手册》，上册，701～733页，冶金工业出版社，北京，1992年。

[23] 高玉璞译，《钛的熔盐电解精炼》，冶金工业出版社，北京，1981。

[24] Устинов, В. С. и др., "Электролитическое Получение титана", Металлургия, Москва, 1978.

[25] GB 2542～81。

[26] R. M. 邓肯等著，周光爵等译，《钛的应用与选择》，2～5页，冶金工业出版社，北京，1988。

[27] 同[3]，87～135页。

[28] Dong, J., Zhai, J. et al., "A New Type of High Efficiency Ti Composite Anode", in Hong Yong Sohn University of Utah, 《Metallurgical Processes for The Early Twenty-First Century》, vol Ⅰ, pp. 243～247, Salt Lake City, Utah., Sep. 20～23, 1994.

taibaifen

钛白粉 Titanium Dioxide; Titanium White

唐振宁 南京油脂化工厂

1. **概述** …… 493
2. **性质** …… 496
2.1. 晶体性质 …… 496
2.2. 物理性质 …… 497
2.3. 化学性质 …… 497
2.4. 光学性质 …… 498
2.4.1. 不透明度 …… 498
2.4.2. 折射率 …… 498
2.4.3. 散射率 …… 498
2.4.4. 光泽度 …… 498
2.4.5. 耐候性 …… 499
2.4.6. 光色互变现象 …… 499
2.5. 颜料性质 …… 499
2.5.1. 白度 …… 499
2.5.2. 着色底相 …… 500
2.5.3. 遮盖力 …… 500
2.5.4. 着色力 …… 500
2.5.5. 吸油量 …… 501
2.5.6. 分散性 …… 501
2.5.7. 粒度与粒度分布 …… 501
2.5.8. 表面性质 …… 502
3. **商品钛白粉的制造** …… 503
3.1. 原料 …… 503
3.1.1. 钛铁矿 …… 503
3.1.2. 天然金红石 …… 503
3.1.3. 人造金红石 …… 504
3.1.4. 钛渣 …… 504
3.2. 生产工艺路线 …… 504
3.2.1. 硫酸法 …… 504
3.2.2. 氯化法 …… 507
3.2.3. 钛白粉的表面处理 …… 508
3.2.4. 硫酸法和氯化法的比较 …… 509
4. **毒性、安全与环保** …… 511
4.1. 毒性与安全 …… 511
4.2. 环保 …… 511
5. **包装与运输** …… 512
6. **产品质量规格** …… 513
6.1. 国际标准 …… 513
6.2. 中国国家标准 …… 513
7. **经济概况** …… 514
8. **应用** …… 515
8.1. 涂料 …… 515
8.2. 油墨 …… 515
8.3. 塑料与橡胶 …… 515
8.4. 造纸 …… 516
8.5. 纺织与化学纤维 …… 516
8.6. 其他 …… 516
8.7. 非颜料用途 …… 516
8.7.1. 搪瓷 …… 516
8.7.2. 电焊条 …… 517
8.7.3. 陶瓷、玻璃 …… 517
8.7.4. 电子陶瓷 …… 517
8.7.5. 其他 …… 517
9. **钛白粉的衍生产品** …… 517
9.1. 云母珠光二氧化钛 …… 517
9.2. 超细二氧化钛 …… 517
9.3. 钛系黄色颜料 …… 518
9.4. 复合二氧化钛 …… 519
参考文献 …… 519
基本参考文献 …… 520

1. 概 述

钛白粉的化学名称为二氧化钛(另见钛化合物1. 无机钛化合物)。TiO_2，分子量79.9。化学组成，%(重量) Ti 59.95，O 40.05。

它是一种重要的无机化工原料，是钛系最主要产品

之一，世界上钛资源的90%都用于制造二氧化钛。它也是最重要的白色颜料，占全部白色颜料使用量的80%，在现代工业、农业、国防和科学技术领域得到广泛的应用，与人民生活和国民经济有着密切联系。

二氧化钛为白色粉末状多晶型化合物，由钛矿化学加工制得。自然界中二氧化钛有金红石型、锐钛型和板钛型3种晶型结构。这3种同分异构体人工都能制造，但板钛型极不稳定，无论是天然的还是合成的都没有实用价值，工业上主要利用前两种晶型，大量生产各种不同用途的钛白粉。

二氧化钛在已知所有白色颜料中折射率最高（金红石型2.71，锐钛型2.55），因而具有最优良的光学性能和颜料性能。通常人们把在涂料、油墨、造纸、塑料、橡胶、合成纤维等工业中以白色颜料为主要使用目的的钛白粉称为二氧化钛颜料（titanium dioxide pigment），即习惯上所说的颜料级钛白粉；而把在搪瓷、陶瓷、电焊条、电子、冶金等工业上用的非颜料级钛白粉称为二氧化钛。

二氧化钛在单晶时是透明的，之所以是白色的，是因为二氧化钛粉末对可见光的全部波长都有同等程度的强烈反射，所以在可见光的照射下呈现白色。它对光的反射不是绝对同等的，从图1可以看出在400nm紫外光短波段附近有轻微的吸收。这种现象金红石型比锐钛型更明显，因而金红石型钛白粉略带轻微的淡黄色调，而锐钛型略带轻微的的蓝色调，这一点在使用时可被金红石型较高的反射率所抵消。两种晶型二氧化钛的性质差异如表1所示。

纯锐钛型二氧化钛具有光催化活性，可引起涂膜“粉化”而迅速破坏，金红石型二氧化钛由于其晶体结构紧密，光催化活性比锐钛型小得多，所以金红石型多应用于室外制品，锐钛型只能在室内制品中使用。

表1　两种晶型二氧化钛的性质

项　目	锐钛型	金红石型
颜料型二氧化钛		
外观	光亮的白色粉末	
折射率	2.55	2.71
TiO_2 含量，%	95～99	80～98.5
密度，g/cm^3	3.70～3.85	3.75～4.15
吸油量，g/100g	20～24	17～40
着色力（雷诺数 Re）	1300～1350	1500～1850
平均晶体粒径，μm	0.14～0.15	0.17～0.24
表面积①，m^2/g	10～14	7～30
晶体状 二氧化钛		
密度，g/cm^3	3.87	4.24
莫氏硬度	5.5～6	6～6.5
压缩系数		0.53～0.58
大气中熔点，℃	转换成金红石	1825
比热容，kJ/(kg·K)	0.71	0.71

① 氮吸附法 Strohlein 面积测定仪。

由于上述金红石型的卓越颜料性能和耐久性，所以它的用途较广泛，目前世界钛白粉总量中近80%为金红石型。但锐钛型的颗粒较软，具有蓝色调的白度，因而在造纸、橡胶、化学纤维消光及部分室内装饰用涂料中仍有较广阔的市场。

虽然金红石型二氧化钛的光催化活性较小，但暴露在大气中使用时，也有被粉化的可能，因此一般都要经过表面处理。表面处理的过程，通常是在二氧化钛表面上，用一些白色或无色的水合物包膜，以此来改善其耐候性

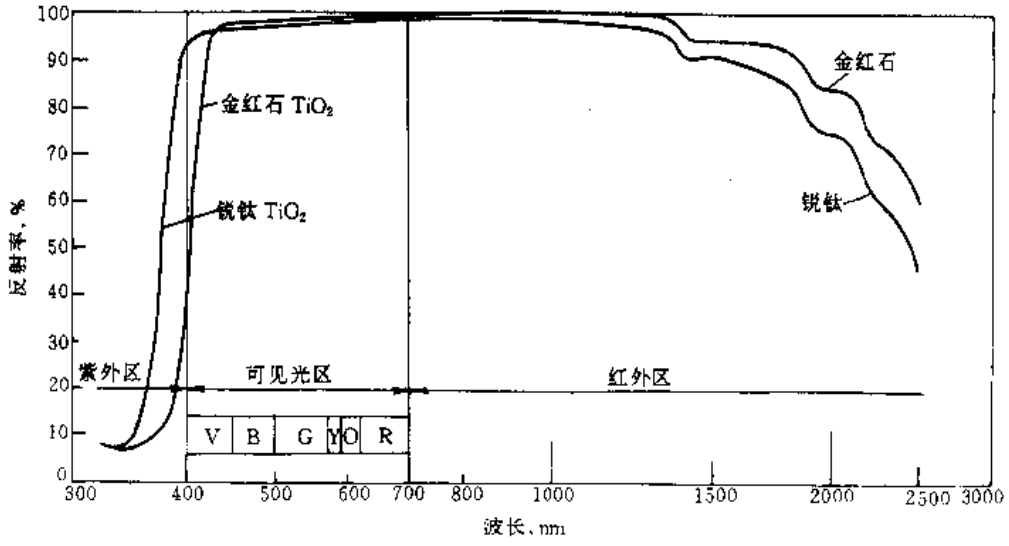


图1　金红石型和锐钛型 TiO_2 的反射率

能。比较典型的是先包上一层无机铝和硅，接着再进行有机表面处理，以改善其湿润性和分散性。有机处理剂通常是一些多元醇、胺和硅的有机化合物。

二氧化钛的表面处理是钛白粉生产中的重要组成部分之一，通过不同表面处理可以生产出不同牌号和用途的钛白粉。目前市售的金红石型钛白粉几乎都是经过表面处理的。而锐钛型钛白粉一般不经过表面处理，只有部分特殊用途的锐钛型钛白粉采用硅、铝表面处理，一般也不使用有机处理剂。由于进行了表面处理，所以商品金红石型钛白粉的 TiO_2 含量较低(80.0%～98.5%)，锐钛型的 TiO_2 含量较高 (95%～99%)。

钛元素在1790年才被发现，由于提取困难和寻求适当的用途，直到 20 世纪初 1910 年，即钛元素发现后的 100 多年，二氧化钛才被当作白色颜料使用。到 20 世纪 50～60 年代才开始取代过去那些传统的、有毒和遮盖力、着色力不高的白色颜料而得到迅速的发展，至今尚未发现能替代二氧化钛的白色颜料。

1790 年英国科学家葛里哥(William Gregor)与一位乡村传教士，分析了他家乡的一种黑色而有磁性的砂石时，发现其中一半是一种白色金属氧化物，这是人类对钛元素的首次发现。

1795 年德国科学家马丁·克勒浦洛 (Martin Klaproth)在一种叫 red schorl(即后来所称的金红石)的矿石中分离出一种白色氧化物，与葛里哥的发现完全相同，并以希腊神话大地的长子泰坦 (Titans) 的名字为这种新元素命名。

因为这些黑色磁性矿砂是从俄罗斯的 Ilmen 山中发现的，故又把这种矿称为 Ilmenite，所以直到现在英文中钛铁矿的单词仍称 Ilmenite。

1824 年人们开始有关钛白粉的制备研究。

1908 年法国人沃古斯特·雅克·罗西 (Auguste·Iacques·Rossi)，在美国的一个钛矿处理公司生产了一些不太纯的二氧化钛，并于 1911 年 10 月申请了专利(US 118411)，他的方法是把钛铁矿与碳酸氢钠(或碳酸钠) 熔融焙烧后再溶于稀酸中。在这期间 (1908～1912 年) 挪威的杰布森 (Jebsen) 和法鲁普 (Farup) 及美国的巴顿 (Barton L. E.) 也分别完成了用硫酸盐法 (简称硫酸法)及熔融法从钛铁矿中制取二氧化钛的研究。这就是硫酸法钛白粉生产的前身，60 多年来硫酸法虽然发表了成百上下的专利，但仍未摆脱 1910 年的基本雏型和理论基础。

1916 年在挪威的菲特列克斯德 (Fredrikstad)，建成了世界上第一个 1000 t/a 的钛白粉车间(含 TiO_2 25%的复合颜料)。

1918 年美国钛颜料公司成立，后被美国国家铅业公司(NL Industries Inc.)兼并，开始二氧化钛颜料的生产。

1921～1923 年法国人约瑟夫·布鲁门菲尔德 (Joseph Blumenfeld) 领导下，用硫酸溶解钛铁矿，首次采用自身晶种稀释法水解工艺生产钛白粉，并把它称为“布鲁门菲尔德法”而申请了专利，第一次在世界上生产出 TiO_2 含量为 96%～99%的纯锐钛型钛白粉。

1930 年麦克伦堡 (Meklenberg) 采用外加碱中和的工艺制备晶种(又称外加晶种法)，对硫酸法的水解工艺又做了一次重大的改革，使硫酸法工艺更趋完善。直到现在全世界硫酸法钛白粉工厂的水解工艺，虽然细节各有不同但毫无例外地均采用这两种方法中的一种。

1930～1937 年在捷克用晶种法水解硫酸钛液及 $TiCl_4$ 加热的方法，在实验室里首先制造出金红石型钛白粉，但由于第二次世界大战，这项工作未能继续研究下去。

紧接着 1940 年美国匹兹堡板玻璃公司 (PPG) 也用 $TiCl_4$ 溶液制造出金红石型钛白粉。1941 年美国开始向市场提供金红石型钛白粉。

金红石型钛白粉的开发成功，使钛白粉工业得到巨大的发展，1934～1959 年期间，世界钛白粉的生产能力平均每年以 12%的速度增长，1934 年为 225kt，到了 1976 年即达 2500kt。

1948 年美国杜邦公司开始研究用氯化法生产钛白粉，1954 年在田纳西州的新约翰森维尔建成 100kt/a 的工厂，经过 5 年的调试，生产出优质的氯化法金红石型钛白粉。

1951 年加拿大铁钛冶金公司 (QIT) 开发出 TiO_2 含量为 70%～85%的酸溶性钛渣，为硫酸法工厂减少废副排放提供了新的原料。

70 年代初期，由于环境保护呼声日益高涨，硫酸法钛白粉生产开始萎缩，同时钛渣在硫酸法工厂中被广泛采用，氯化法得到了很大的发展。

1975 年美国杜邦公司成功地用氯化法生产出锐钛型钛白粉，由于杜邦公司氯化法技术的重大突破，使杜邦公司很快取代国家铅业公司成为美国最大的钛白粉生产者。直到目前为止，杜邦公司的氯化法技术仍是当今世界上最成功的技术，其他公司的氯化法工艺要用昂贵的金红石矿(或高钛渣)作原料，而杜邦公司可以用廉价的钛铁矿、白钛石、金红石矿作原料，同时还能生产出锐钛型钛白粉，这在世界上是独一无二的。

目前世界上(不含中国)钛白粉的生产集中在 20 多个国家 40 多家公司中，其中 85%的生产能力集中在北美、西欧和日本。

中国的钛白粉工业比较年轻，1954 年一些单位才开始研究二氧化钛的生产。50 年代上海、广州、天津、济南、辽阳、无锡等地相继建成了以搪瓷和电焊条用为主的小型二氧化钛工厂。

1962～1963 年天津化工研究院锐钛型钛白粉扩大试验成果，在上海华恒化工厂和天津同生化工厂进行工

业规模的扩大试验，并通过了化学工业部和上海市化工局共同组织的鉴定，为中国硫酸法锐钛型钛白粉生产奠定了基础。

1966年化学工业部天津化工研究院开始研制金红石型钛白粉，1968年在南京油脂化工厂建成了一座300t/a硫酸法金红石型钛白粉中试车间，1970年投产，产品在天津油漆厂等地应用获得成功。

1972年左右化学工业部涂料研究所与化学工业部第二设计院、南京油脂化工厂、镇江钛白粉厂等单位在上海钛白粉厂内进行了一氧化碳内加热氯化法工艺小试，根据小试结果在福建省厦门电化厂建立了一座中试车间。接着1973～1974年左右冶金部有色金属研究总院等单位分别在天津化工厂和贵州省遵义铁合金厂建立了30kW和40kW等离子火炬内加热法的氯化法中间试验装置。以上试验装置都生产出氯化法金红石型钛白粉。

1980年在南京油脂化工厂建成1000t/a化纤钛白粉车间，并在各地兴建了许多小型硫酸法钛白粉工厂，据不完全统计有100家左右。

80年代末期开始组织引进国外技术，其中核工业部404厂引进南斯拉夫和捷克技术于1993年建成15kt/a硫酸法钛白粉工厂，重庆渝港钛白粉股份有限公司引进波兰技术于1995年建成15kt/a硫酸法钛白粉厂，锦州铁合金厂也引进部分技术和设备于1994年底建成15kt/a氯化法钛白粉工厂。在这期间广州、株洲、上海、南京、镇江、济南等硫酸法老厂也相继引进了部分软件和设备对工厂进行技术改造，产品质量和生产水平都有明显提高。目前在中国除上述3家15kt/a规模的工厂外，镇江、上海、南京也具备了10kt/a的生产能力，其余钛白粉厂的生产能力大多在2000～5000t/a左右。

中国台湾省现有3家钛白粉工厂，总生产能力97kt/a，其中氯化法60kt，硫酸法37kt，其中约20kt是日本石原产业公司在台湾的后处理工厂。

2. 性 质[1]

一般认为白色颜料必须具备的性质是：(a)优异的白度；(b)高折射率；(c)粒径细；(d)耐光、耐热性好；(e)化学性质稳定，钛白粉完全符合这5项要求，因此成为最优异的白色颜料。

2.1. 晶体性质

金红石型和锐钛型属同一晶系，都属于四方晶系，但它们都具有不同的晶格，因而X射线图象也不同（锐钛型TiO_2的衍射角2θ为25.5°，金红石型为27.5°）。金红石型晶体细长，呈菱形晶型，通常是孪晶含有两个二氧化钛分子以两个棱边相连，而锐钛型一般近似规则的八面体（图2）。

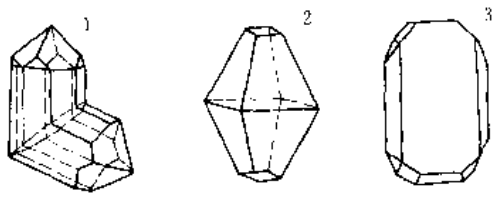


图2 二氧化钛的结晶形态

1—金红石型；2—锐钛型；3—板钛型

无论是金红石型还是锐钛型，它们每个钛原子都位于八面体的中心，即位于晶格的中心并被6个氧原子包围，但是锐钛型在一个八面体上有4个共用边，氧位于八面体的顶角，而金红石型只有2个共用边。也就是金红石型的单位晶格（胞）由两个TiO_2分子组成，锐钛型由四个TiO_2分子组成。因此金红石型比起锐钛型，由于它的单位晶格较小、较紧密，故具有较大的稳定性和较高的密度，因而它的硬度、折射率、介电常数较高，热传导性较低。

金红石型和锐钛型的晶型结构有多种图解方式，图3、图4为一种较常见的晶型结构示意图例。

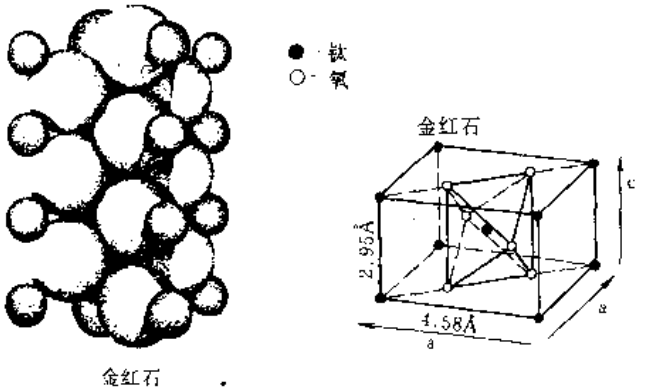


图3 金红石型晶体结构

1Å=0.1nm

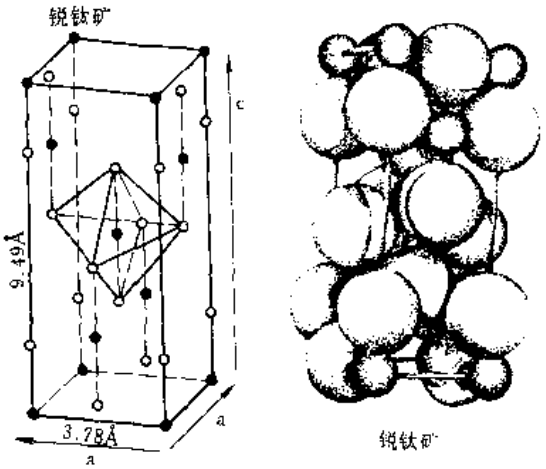


图4 锐钛型晶体结构

1Å=0.1nm

二氧化钛的三种同分异构体中，金红石型的热稳定性最好，也只有金红石型可以从锐钛型热转移中获得，通过热转化还可以获得金红石大单晶。天然板钛矿在650℃以上即转化成金红石型，锐钛矿在915℃左右也转化成金红石型，如果添加适当的促进剂，转化温度甚至可降到700℃左右，这种转化是渐近的，不可逆的。从锐钛型转变成金红石型大约要放出12.6kJ/mol的热量。三种不同晶型的结晶性质见表2。

表2　三种晶型二氧化钛的结晶性质

项　目	锐　钛	板　钛	金红石
晶型	四方晶系	斜方晶系	四方晶系
旋光	单轴负电性	双轴正电性	单轴正电性
密度，g/mL	3.9	4.0	4.23
莫氏硬度	5.5～6	5.5～6	6～6.5
晶胞	$D_{4h}^{19}4TiO_2$	$D_{2h}^{15}8TiO_2$	$D_{4h}^{14}2TiO_2$
晶胞尺寸，Å			
（1Å=0.1nm）			
a	3.758	9.166	4.584
b		5.436	
c	9.514	5.135	2.953

2.2.　物理性质

锐钛型和金红石型二氧化钛的主要物理性质见表3。

表3　二氧化钛的主要物理性质

项　目	锐钛型	金红石型
密度，g/cm³	3.8～3.9	4.2～4.3
表观密度，g/cm³	0.6～0.7	0.7～0.8
莫氏硬度	5.0～6.0	6.0～7.0
介电常数	48	114
熔点，℃		1850
空气中熔点，℃		1830±15
富氧中熔点，℃		1879±15
沸点，K		3200±300
比热容（25℃），kJ/(kg·K)	0.71	0.71
热导率，W/(cm·K)	1.80	0.620
熔解热，kJ/mol	649±31.4	
生成热，kJ/mol	−944.5	
润湿热，J/cm²		5.5×10^{-5}
摩尔标准热容，J/(mol·℃)	56.98	56.48
摩尔标准热焓，J/(mol·℃)	49.95±0.4	50.24±1.5
摩尔标准熵，J/(mol·℃)	−944.5	−917.16±6.3
升华热(25℃)，J/g	7264.1	
摩尔标准自由能，kJ/mol	−889.3	
汽化热，J/g	3768.1±314	
荧光性	没有	强

二氧化钛的密度，随其结晶形态、粒径大小、杂质含量、表面处理类型及处理量有关，在生产过程中，随着煅烧温度的提高和煅烧时间的延长而增大。

由于锐钛型和板钛型在高温下都会转变成金红石型，所以锐钛型和板钛型的熔点和沸点实际上是不存在的。

测定二氧化钛的物理性质，要考虑到二氧化钛晶体的结晶方向，如：金红石型的介电常数，随晶体方向不同而不同，与C轴相平行时测得180，与此轴呈直角时为90，其粉末平均值为114。

二氧化钛具有半导体性质，它的电导率随温度上升而迅速增加，而且对缺氧也非常敏感。例如金红石型在20℃时是电绝缘体，到420℃时它的电导率增加了10^7倍。稍微减少氧含量，对电导率有特殊的影响，按化学计量组成的TiO_2电导率为$<10^{-18}$S/cm，而$TiO_{1.9995}$的电导率只有10^{-1}S/cm。金红石型的介电常数和半导体性质对电子工业非常重要，该工业领域利用上述特性，生产陶瓷电容器等电子元件。

2.3.　化学性质

二氧化钛的化学性质极为稳定，常温下几乎不与其他元素和化合物作用，对氧、氮、氢、硫化氢、二氧化碳、二氧化硫都不起作用。不溶于水、稀酸、脂肪酸、有机酸和弱无机酸，仅微溶于氢氟酸，在长时间高温煮沸下溶于浓硫酸，微溶于碱和热硝酸。而传统的白色颜料如氧化锌、铅白、硫化锌就不具备这种特性。

二氧化钛具有热稳定性，在真空下强热时会有轻微的失氧现象，生成相当于$TiO_{1.97}$化学组成的物质并显出暗蓝色，此反应是可逆的。

二氧化钛与酸的作用是很微弱的，在热硫酸中的溶解速度随着水合二氧化钛煅烧温度的提高而降低，但如果加入过氧化氢或碱金属的硫酸盐，溶解速度可加快。二氧化钛与硫酸和氢氟酸的化学反应式如下：

$$TiO_2+2H_2SO_4=\!=\!=Ti(SO_4)_2+2H_2O$$

$$TiO_2+H_2SO_4=\!=\!=TiOSO_4+H_2O$$

$$TiO_2+6HF=\!=\!=H_2TiF_6+2H_2O$$

二氧化钛在各种不同酸中的溶液，可以通过它的水合物——偏钛酸和正钛酸来制取。

二氧化钛不溶于碱，但能溶于氢氧化钾或钠的熔融物中，生成钛酸盐而成为易溶物。二氧化钛与碱金属的碳酸盐一起熔融也能生成钛酸盐，这些性质常被用作制取钛酸盐的手段，也是TiO_2含量化学分析的理论依据。

二氧化钛在高温下与氢、一氧化碳、碳等还原剂作用时只有局部的还原作用，即使在2000℃，15.2MPa（150atm）下与氢作用也只能还原成TiO，而不能还原成金属钛。将二氧化钛溶解在氟化钙中可制备金属钛，与金

属钙、镁、锌、铝加热时也能制备金属钛。

在没有还原剂存在时，二氧化钛即使在1800℃下也不会和氯反应，但有还原剂（碳、石油焦等）时，在热的氯气中即可氯化成四氯化钛，其反应式如下：

$$TiO_2+2Cl_2+2C \rightleftharpoons TiCl_4+2CO$$
$$TiO_2+2Cl_2 \rightleftharpoons TiCl_4+O_2$$

上述生成四氯化钛的化学反应是氯化法钛白粉生产的理论基础。

2.4. 光学性质

2.4.1. 不透明度

不透明度是指颜料颗粒阻止光线通过的程度。二氧化钛最突出的性质就是具有极高的不透明度，这是它成为优异白色颜料的最基本性质。不透明度与颜料的折射率及粒度和粒度分布有关，就白色颜料而言还与它的散射率有关。

不透明度的光学本质是颜料与周围介质之间折射率的差异构成的。当颜料的折射率和基料的折射率相等时则颜料是透明的，当颜料的折射率大于基料的折射率时就出现了不透明，两者的差距越大，不透明度越强。不透明度与介质中的颜料体积浓度（pigment volume concentration，PVC）也有一定的关系。由于金红石型二氧化钛的折射率高于锐钛型，所以金红石型二氧化钛的不透明度和遮盖力要高于锐钛型。

2.4.2. 折射率

折射率又称折射指数或折光率、折光指数，它表示晶体对光的折射能力。折射率随物质的化学组成、晶体结构和光的波长不同而有所不同。

折射率与晶体的晶轴方向有很大的关系，由于大量的细颗粒造成结晶方向的混乱，因此有的数据只是意义上的平均值。后来美国国家铅业公司首先制造出金红石型大单晶，这些单晶为测定折射率及其他光学性质提供了可靠的基础。

二氧化钛的折射率与水合二氧化钛的组成及煅烧条件有很大的关系。

常见白色物质的折射率见表4。

表4 几种常见白色物质的折射率

物质	折射率	物质	折射率	物质	折射率
粘土	1.55	碱式硫酸铅	1.93	硫化锌	2.37
石英	1.55	碱式碳酸铅	2.00	金刚石	2.47
滑石	1.57	氧化锌	2.02	锐钛型二氧化钛	2.55
硫酸钡	1.64	氧化锑	2.20	金红石型二氧化钛	2.71

2.4.3. 散射率

光的散射即漫反射，是白色颜料最重要的物理性质，又是形成白色颜料重要光学效应——着色力和遮盖力的物理原因。它是指在一定介质中，对入射光的散射能力。

散射光包括：反射光、折射光和衍射光，因此任何影响反射、折射和衍射的因素，都影响光的散射，其最主要因素有以下3点。

(1) 折射率 光散射率的大小，取决于颜料和基料折射率之差，其关系可用菲涅耳（Fresnel）公式（1）表示：

$$R=\left(\frac{n_2-n_1}{n_2+n_1}\right)^2 \quad (1)$$

式中 R——涂料的相对反射率；

n_1——基料介质的折射率；

n_2——颜料的折射率。

(2) 粒子大小及粒度分布 粒径D与入射光的波长λ、颜料的折射率N_1、漆料的折射率N_2之间的关系可用式(2)表示（大部分漆料的折射率在1.45～1.60之间）：

$$D=2\lambda\ [\pi\ (N_1-N_2)] \quad (2)$$

可见光的波长范围为0.4～0.7μm，在可见光波长范围内，最适宜的粒径是0.15～0.35μm，相当于被散射光波长的一半，所以不论锐钛型还是金红石型二氧化钛，都应将粒径控制在0.15～0.35μm之内，这样才能获得最高的散射率，颜色也更白。

当产品中含有少量（1%～2%）0.5μm以上的大颗粒时，就可能对颜料的性能产生非常有害的影响。当粒径小于0.1μm时，由于发生光的衍射（绕射），光从颗粒的周围通过，不发生反射，晶体则变为透明。二氧化钛在不同波长下的最佳粒径见表5。

表5 不同波长下二氧化钛的最佳粒径，μm

颜料	蓝光	绿光	红光
金红石型二氧化钛	0.140	0.192	0.205
锐钛型二氧化钛	0.158	0.215	0.230
50%TiO_2与$CaSO_4$的复合颜料	0.193	0.267	0.285
30%TiO_2与$CaSO_4$的复合颜料	0.260	0.360	0.383

(3) 分散性 二氧化钛的颗粒是否能够均匀地分散在介质中，是影响光散射的重要因素，任何过多的凝聚、聚集和絮凝粒子对散射率都有不良的影响，当然与颜料体积浓度（PVC）也有一定的关系。

2.4.4. 光泽度

光泽度是指物质对投射光的反射能力，反射能力越

强光泽度越高。二氧化钛的反射率很高，与公认的标准氧化镁接近，可达到标准氧化镁的 96%～98%。由于二氧化钛既有高的不透明度又有高的光泽度，所以经它着色的材料色调鲜明。影响二氧化钛光泽度的主要原因是它的粒径和分散性。如果二氧化钛的粒径很小，则涂膜光滑平整，光泽度高，相反二氧化钛的颗粒粗糙，就不能起到镜面作用，使光泽度降低，并带有其他底色，着色后色调发暗。

2.4.5. 耐候性

耐候性是指颜料暴露在日光下，抵抗大气作用避免发生黄变、失光和粉化的能力。这个性能直接影响钛白粉的使用价值。它主要取决于颜料的光学性质和化学组成，也与暴露在自然光下的条件有关，如：光的强度、光谱分布、温度、相对湿度和大气污染物的性质和数量有关，所以在不同条件下测到的结果可比性较差，一般用相对比较的方法进行耐候性试验。

工业二氧化钛颜料，大约由 10^{15}个 0.2～0.4μm 的单个原级粒子组成，根据 J. M. Rackham 的说法，这种单个粒子是由 2.7×10^{8} 个二价氧离子和 1.35×10^{8} 个四价钛离子构成，而此结晶中估计存在着约 10^{2} 个氧缺陷，即所谓的肖特基缺陷 (Schottky defect)[2]。这些晶格缺陷，使其表面上有许多光活化点，在日光照射下（特别是紫外光），其晶格上的氧离子能失去两个电子变为氧原子，放出来的电子被 Ti^{4+} 所捕获还原成 Ti^{3+}，发生如下光化学反应：

$$O^{2-}+h\nu \longrightarrow [O]+2e$$
$$2Ti^{4+}+2e \longrightarrow 2Ti^{3+}$$

二氧化钛的这种光化学活性是造成涂膜粉化、失光、耐候性降低的内在原因。锐钛型的光化学活性比金红石型更强。上述光化学反应所释放出来的新生态氧，具有极大的活性，可使涂膜中的有机物质氧化。Ti_2O_3 是不稳定的，在空气中又氧化成 TiO_2，但是有机物的氧化是不可逆的，结果使高分子发生断链、降解，最终造成涂膜粉化、失光、泛黄、变色等弊病。

为了防止粉化，提高耐候性能，通常在二氧化钛颗粒表面包上一层无机氧化物 (Al_2O_3、SiO_2) 的膜，以堵塞其光活化点，隔绝 TiO_2 与光的直接接触。

2.4.6. 光色互变现象

含有氧化铁、氧化铬、氧化镍等杂质的二氧化钛在日光照射下，会变成褐色，离开日光仍恢复原色；或在氧化气氛中将二氧化钛加热到 200～600℃后变成黄褐色，冷却后又恢复原白色，这种现象称为光色互变现象，并多发生在锐钛型中，纯二氧化钛一般无此现象。

光色互变现象也与二氧化钛的光化学活性有关。二氧化钛经光照射后所放出来的氧，使这些杂质氧化，形成高价氧化物，停止照射，高价氧化物又转为低价氧化物而恢复原来的颜色。一般有光色互变现象的锐钛型二氧化钛，总有一部分金红石晶体形成，并且上述杂质多数已进入金红石的晶格中[3]。虽然钛白粉的光色互变现象对涂料等物质是有害的，但利用二氧化钛的这种光化学作用，可以将氨基酸合成缩氨酸、由苯合成苯酚及和白金组成的电池对水进行光分解。

2.5. 颜料性质

2.5.1. 白度

白度表示物质对可见光的吸收与反射两部分之比，白度又综合了色调和亮度两种光学效果。根据库柏卡-芒克 (Kubelka-Munk) 理论，无限涂膜的亮度 R_∞ 与颜料对光的吸收系数 K 和散射系数 S 有关，它们的关系如式 (3) 所示。

$$\frac{K}{S}=\frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \tag{3}$$

由式 (3) 可知 R_∞ 与 K/S 成反比，吸收系数 K 减小，散射系数 S 增大，白度提高。二氧化钛在整个可见光谱内能等强度地反射所有波长，几乎没有吸收，因而看到是白色。

影响二氧化钛白度的因素是复杂的，对于钛白粉生产中有实际意义的是二氧化钛的杂质含量、粒径及粒度分布等因素。其中金红石型对杂质的影响比锐钛型更敏感，如 Fe_2O_3 在金红石中的含量大于 30mg/kg 即会显色，而锐钛型要大于 90mg/kg 才显色。所以为了改善白度除了尽可能的除去有害杂质减少吸收能 K，还要控制好粒径和粒度分布以提高散射能 S。各种杂质影响二氧化钛颜色的极限值见表 6。

表 6　杂质影响 TiO_2 颜色的极限值

氧化物	相应颜色	目测可见光对杂质的极限值，mg/kg
Cr_2O_3	褐带微黄	1.5
CoO	灰带微黄	7
CeO_2	黄	15
Fe_2O_3	微黄	30
MnO	灰	30
V_2O_5	灰带浅蓝	70
PbO	灰	100

杂质对二氧化钛白度的影响，不仅在干粉中可以看出，成膜后的涂膜中也有明显的影响见表 7[4]。

表7 涂膜白度与粉末白度与金属杂质含量的关系

PVC40%的涂膜白度顺序	用肉眼观察TiO_2粉末的白度的顺序	二氧化钛的分析数值，mg/kg		
		Mn	Cu	Fe
1	1	0.4	2.7	22
2 黄相	1	0.7	2.1	9
2 灰相	1	0.5	5.1	7
3 黄相	1	0.8	2.0	34
4 黄相	1	0.6	2.0	220
5 红相	2	3.8	4.0	110
5 红相	2	0.6	12.0	25
5 红相	2	0.5	38	62
6 灰红相	3	3.0	7.9	66
6 灰红相	3	2.3	6.6	47

2.5.2. 着色底相

着色底相通常用于彩色颜料，是指颜料被大量的白色颜料冲淡后的色相。而白色颜料的着色底相是用标准黑颜料配成灰漆后的着色底相，所以又称灰漆色调，或底层色相。它受颜料的平均粒径及散射力的大小影响十分明显，不同的波长呈现不同的色调。但二氧化钛的平均粒径在0.2μm时，它对可见光的短波蓝光（400nm）有较强的散射力，底层色相带蓝相；但二氧化钛的平均粒径在0.4μm时，它对可见光的长波红光（600～750nm）有较强的散射力，底层色相带红相。由于二氧化钛对可见光全波段的光谱内都有较强的散射力，这种现象人们肉眼不易察觉，但用炭黑作展色剂来降低二氧化钛对全光谱的散射，二氧化钛的着色底相就可以清楚地呈现出来。在涂料生产中当配色接近样板颜色时，底相显得特别重要，不同底相会给配色带来困难，因此颜料的生产者应对产品的粒径给予格外的重视。

2.5.3. 遮盖力

遮盖力又叫盖底力或涂布率，是颜料的重要光学性质。它是指颜料能遮盖被涂物体表面底色的能力，即cm^2/g颜料。颜料遮盖力的大小是涂料设计配方的依据之一，具有重要的经济价值。遮盖力大的颜料可以少用一些、涂得薄一些即可达到遮盖效果。

二氧化钛和其他白色颜料一样，其遮盖力不仅受散射力的影响和着色力一样还受颜料的折射率、粒径、粒度分布和分散性的影响。

折光率高的颜料有较大的遮盖力，从式（4）可以看出遮盖力HP与m^2成正比，颜料与展色剂的折射率之差越大遮盖力就越高。

$$HP \propto m^2 \propto 0.16\ (n_p - n_b)^2 \qquad (4)$$

式中 HP——遮盖力；

n_p——颜料的折射率；

n_b——展色剂的折射率；

m——Lorentz指数，$m=0.4\ (n_p-n_b)$。

如果两者折射率之差相等，涂膜则成为透明。因此同一颜料的遮盖力常随着基料的不同而不同。从表8可以看出，白色颜料中金红石型二氧化钛的遮盖力最高。

表8 常见白色颜料遮盖力的相对值

颜料名称	遮盖力相对值
金红石型二氧化钛	100
锐钛型二氧化钛	78
硫酸锌	38
立德粉	18
氧化锌	14
三氧化二锑	14
碳酸铅	10
硫酸铅	9
铬酸铅	8

但是折射率随光的波长变化而变化，二氧化钛的折射率在可见光蓝光末端折射率增加，在黄光和红光区折射率降低，因而用二氧化钛制成的带有黄、红色调涂料的遮盖力要比制成带有蓝色或灰色色调涂料的遮盖力要低一些。

2.5.4. 着色力

着色力又称消色力，是颜料的重要光学性能之一，着色力的定义是颜料加到展色剂中，改变展色剂颜色的能力。为了区别白色颜料和彩色颜料，把彩色颜料的着色能力称为着色力，将白色颜料的着色能力称为消色力。通常采用与标样相比较以百分率来表示。商业上还有一种雷诺（Renolds）值的表示方法，与标样比较查表而得。在涂料配方中，着色力高的二氧化钛颜料用量少。

着色力是颜料对光的吸收和散射的结果，二氧化钛作为白色颜料其着色力的大小直接取决于它对光的散射能力，散射力大，着色力高。而散射力主要由折射率决定，折射率大的颜料，散射力也大，着色力也高，见表9。

表9 常用白色颜料折射率与着色力对比表

颜料名称	折射率	着色力，雷诺值
金红石型二氧化钛	2.71	1650～1700
锐钛型二氧化钛	2.55	1200～1300
硫化锌	2.37	660
锌白	2.03	300
铅白	1.99	300
立德粉	1.84	260

二氧化钛的着色力和遮盖力一样，同样也受它的粒径、粒度分布和分散性的影响（详见2.5.7.）。

2.5.5. 吸油量

吸油量是表示颜料粉末与展色剂相互关系的一种物理数值。它不仅说明颜料粉末与展色剂之间的混合比例、湿润程度、分散性能，也关系到涂料的配方和成膜后的各种物性。根据吸油量的大小，可以在油漆混炼前估计涂料的稠度，指导涂料的配方，并可按式（5）初步推算它的颜料体积浓度。

$$PVC=\frac{100\rho_b}{\rho_b+0.01OA\rho_p}=\frac{93.5}{0.935+0.01OA\rho_p} \quad (5)$$

式中　PVC ——颜料体积浓度，%；

OA ——吸油量（捏合法）；

ρ_b ——展色剂的密度（亚麻仁油为0.935g/cm³）；

ρ_p ——颜料的密度。

一般二氧化钛粒径小，表面积大或凝聚颗粒多时吸油量高；减少粒子的凝聚程度可降低吸油量；粒子形状不规则，粒子间的孔隙大吸油量也偏高。吸油量测定时人为的用力大小、时间长短以及环境温度、湿度、粒子表面性质、含水量和亚麻仁油酸价的高低都对分析结果有一定的影响。

2.5.6. 分散性

分散性又称研磨分散性或研磨湿润性，在以水为介质中使用时（如化纤、造纸用钛白粉等），则称为水分散性。

影响钛白粉的分散性能主要是它的粒径大小、比表面积、表面自由能、表面电荷、湿润性、极性和吸附状态等表面性质有关，也与它的pH值及展色剂的性质有关。

分散性是钛白粉的重要应用指标之一，任何优良的颜料颗粒，只有它能够均匀地分散到介质中，才能充分体现它的各种光学效果和颜料性能。分散性的好坏不仅影响钛白粉的着色力、遮盖力、吸油量等指标，而且也影响到涂料成膜后的光泽，耐候性等指标。在工厂研磨分散时直接影响研磨时间的长短，是涂料生产的重要经济技术指标。

一般经表面处理的二氧化钛其分散性都比未经表面处理的好。这是因为纯二氧化钛粉末是亲水性的，而涂料用的展色剂大部分是有机树脂，是疏水性的，为了提高钛白粉在各种不同介质中的分散性能，必须有针对性的进行表面处理，并添加各种不同的表面活性剂，这些都是现代钛白粉生产中不可缺少的环节之一。

虽然钛白粉在生产过程中已控制好粒径大小及粒度分布，并尽可能地保持在原级粒子的分散状态，但在堆放、贮存和运输过程中，因挤压、受潮等原因这些颗粒又重新粘附在一起，所以购买到的商品钛白粉实际上是原级粒子和二次附集粒子构成的集合体，在使用前不进行充分研磨分散，就达不到应有的颜料性能。

2.5.7. 粒度与粒度分布

商品二氧化钛的粒径不可能是一样大小的，当前工业技术的水平也做不到这一点。但是根据用途的需要把二氧化钛的粒径控制在一定的粒度范围之内是完全可能的，并且粒度分布要窄一些，凝聚粒子要少一些。这也是钛白粉生产后道工序中要不断地粉碎、研磨、分级、再粉碎的道理。

（1）粒度与粒度分布与遮盖力的关系　遮盖力与折射率和散射力有关，而折射与反射是发生在颜料与展色剂之间的界面上，界面越大其不透明度和遮盖力也越大，因而与二氧化钛的表积有关。从式（6）可以看出表面积与粒径成反比，粒径越小表面积越大。

$$S=6/\rho d \quad (6)$$

式中　S ——表面积，m^2/g；

ρ ——密度，g/cm^3；

d ——粒径，μm。

由此可见二氧化钛的粒度对遮盖力的影响是相当重要的。现代钛白粉技术最显著的进展之一，就是可以做到使其粒径从0.3μm降到0.2μm，这一改变使二氧化钛颜料的遮盖力、光泽度和色彩有了很大的改善，这也是后来硫酸法的色相能达到氯化法色相的主要措施。

二氧化钛的折射率不是一个恒定的数值，它随光的波长变化而变化，表5中不同波长下二氧化钛的最佳粒径是根据P. B. Mitton等人提出的公式计算出来的[5]，该公式求出的最大遮盖力时的最佳粒径，是指二氧化钛单个粒子分散在介质中的光学效应，未考虑颗粒相互接近的作用。

（2）粒度和粒度分布与着色力（消色力）的关系　着色力主要取决于颜料颗粒对光的吸收和散射，二氧化钛在可见光谱内的吸收非常小，因此二氧化钛的着色力主要取决于它对光的散射程度。所以白色颜料的着色力随粒径的变化很明显，而且折射率越高的颜料粒径的变化越明显，在这一点上粒径对着色力和遮盖力的影响是相近似的。多少年来人们想知道白色颜料的遮盖力和着色力之间的这种近似关系，但这个关系很复杂，至今还无法用一个数学形式来表达。

从图5中可以看出，金红石型二氧化钛着色力最高时的粒径在0.2～0.3μm之间，这和理论上所推导的最佳粒径很接近。

（3）粒度和粒度分布与色相间的关系　白色颜料的颜色也受粒径的影响，其相对白度和底层色相是可见光

波长与颜料粒径的函数。一般小粒径的底层色相偏蓝相，大粒径的偏黄红相，根据可见光波长（400～700nm）推算，理想的粒径应在0.2～0.35μm，但人的视觉总认为蓝白色比纯白色更白，因此都倾向于生产0.2μm左右的二氧化钛颜料，从这一点来讲消除金红石型钛白粉的黄相是有可能的。

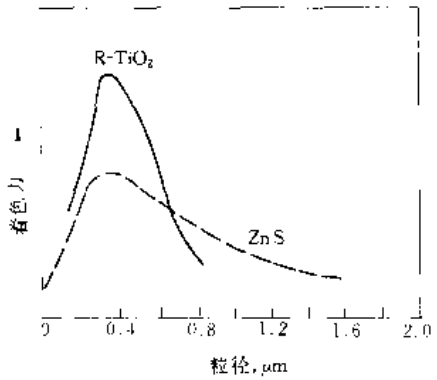


图5 白色颜料粒径与着色力的关系

二氧化钛不仅作为白色涂料有此现象，在有色涂料中也是如此，在二氧化钛与炭黑配成的灰漆涂膜中，红光穿透的深度比蓝光深，而且都被炭黑所吸收，蓝光不能穿透到红光那样的深度，蓝光在进入涂膜时大部分被二氧化钛所反射，因而粒径小的二氧化钛在灰色涂膜中底色呈蓝相，所以二氧化钛无论在白色涂料还是有色涂料中粒径分布在0.2～0.3μm为好。

(4) 粒度和粒度分布与颜料体积浓度的关系。一般情况下在低颜料体积浓度时（PVC20%以下），小粒径的及PVC30%以上大粒径的二氧化钛遮盖力大，总的平均遮盖力在PVC30%时达到最大值，超过这个数值遮盖力有下降的趋势。因为随着颜料浓度的增高，粒子之间的间隔越来越小，当小到入射光波长的1/2以下时，单个粒子的光学现象就不存在了，实际上已成为凝聚在一起的粗颗粒而造成遮盖力下降，但PVC达到40%时，光的吸收占了主要作用，杂质对白度的影响会变得很明显[3]。为了使PVC超过30%时遮盖力仍不下降，因而开发了重包膜、高吸油量的钛白粉。这类钛白粉由于包膜量增大，拉开了粒子的间距，充分发挥了小粒径的光学性能。

(5) 粒度和粒度分布与涂膜物性间的关系 涂膜有时会产生浮色和发花，其主要原因有以下3点[6]：即a. 涂料在干燥过程中形成涡流；b. 颜料颗粒间的运动速度不同；c. 在混合颜料中有一种颜料产生了絮凝。前两点与粒子大小是分不开的。

通常颜料的密度在1.2～11.2g/cm³左右，在粘度不变的情况下，分散介质的密度若以1计，由于颜料密度差，其沉降速度差约为50倍。根据斯托克斯定律，颗粒的沉降速度与粒子半径的平方成正比，而颜料的粒径一般在数μm至10μm之间，在这种情况下沉降速度差可达10^8倍。因而粒子半径对沉降速度的影响要比密度大得多。

一般认为发花是涂膜在干燥时，颜料粒子受重力场作用及溶剂蒸发而产生对流形成的。由于这种对流的影响，较大粒子的流速迟钝而集中在中心部分，较小的粒子由于流速快而在四周凝聚在一起使涂膜发花。由此可见二氧化钛不仅需要一定大小的粒径，而且粒度分布要窄。

2.5.8. 表面性质

(1) 表面自由能与湿润性 二氧化钛的结晶颗粒是很细的，所以表面积很大，一般可达7～30m²/g，0.907kg；(2 lb) 表面积为15m²/g的二氧化钛颜料（通常3.785L即1USgal油漆中的TiO_2的数量）的表面积几乎达1.4h/m²（3.5英亩），在这么大的表面积上结合的自由能是相当大的，一般为10^{-5}～10^{-3}J/cm²。

二氧化钛在研磨分散时，首先要充分地湿润，颗粒的湿润自然就替代了颜料颗粒之间的界面，从而缩小了粒子界面间的自由能。

表面自由能＝表面积×表面张力。由此看来用降低表面积的办法来降低表面自由能显然是不可取的，这样做就要增大颗粒的直径；而表面张力与晶体构造及分散介质有关，而分散介质的选择，颜料工厂又无法直接过问，因此只有改变颜料的表面性质，提高它的湿润性能才是简易可行的办法。

(2) 表面电荷与分散性 纯二氧化钛属于中性至两性氧化物，金红石型TiO_2的等电点为4.7，锐钛型为6.2，表面带负电荷。通过表面处理可以明显地改变粒子上所带的电荷，在使用Al_2O_3和SiO_2包膜时，Al_2O_3/SiO_2的比例大于1时表面带正电荷，小于1时表面带负电荷。如果TiO_2表面上所吸附的离子很少或没有，结果粒子呈中性，那时的pH值就是它的等电点。

在使用表面活性剂进行表面处理时，由于表面活性剂在水溶液中能电离出大量的离子，这些离子牢固地吸附在TiO_2的表面上，使这些TiO_2带相同的电荷，其余带相反电荷的离子自由扩散到液体介质的周围，使双电层增厚，ζ电位变大，这些带相同电荷的粒子一经接触就互相排斥，因而可以保持良好的分散状态。

(3) 表面吸附与分散稳定性 由于二氧化钛是亲水性的粉末，在它表面上最明显的吸附是水分，例如表面积为10m²/g的TiO_2，水分子吸附厚度为1nm（10Å）时，单分子膜所需要的水量为颜料重量的0.3%[7]。在相对湿度为60%～70%时，吸附在TiO_2颗粒上的水分子层有两个分子那样厚度，这些吸附的水在150℃下，一般都能蒸发掉，有试验证明将TiO_2烘干后，它在庚醇中的电泳速度会成10倍的增长，但是钛白粉的用户在使用前一般都不进行烘干处理，所以吸附的水分也是影响分散性

的因素之一。

二氧化钛在吸附具有两性结构的表面活性剂时，一般活性剂的亲水性一端吸附在 TiO_2 固体一方，疏水性一端排列在外，形成一层亲油性的膜，而且表面活性剂的亲水性越强，越有利于二氧化钛的吸附[8]。

3. 商品钛白粉的制造

3.1. 原　料

钛元素是地壳中含量最丰富的元素之一，钛约占地壳重量的 0.61%（以 TiO_2 计为 1.06%），仅次于氧、硅、铝、铁、钙、钠、钾、镁而排行第 9，比常见的锌、铜、铅、锡的化合物多。由于含钛矿床比较分散，加之提炼上的困难，过去曾把它当作稀有元素对待。

地球上有数百种含钛的矿物和化合物，由于钛对氧等元素的亲和力很强，致使铁、钒、镁、铝、铬、铌、锆、锰、钙、硅、稀土等经常与钛形成伴生矿。仅以二氧化钛、钛酸盐、钛硅酸盐或钛铌酸盐形式存在的含钛矿物就达 70 种左右，含钛量 1%以上的矿物有 80 余种，但用于钛白粉生产的主要是钛铁矿和金红石矿。

世界主要钛矿产地见表 10。据 1973 年美国地质调查局公布的 41 国（不含中国）钛储藏量（以 TiO_2 计）约为 1970Mt，其中非洲占 42%、美国占 35%、东南亚占 11%、欧洲占 8%、澳洲占 3%，此外，估计在北美洲和非洲还有 1600Mt 的储量，这样总计约 3570Mt 左右。最近的调查报告说明非洲的东海岸和南美洲也有大量的钛铁矿和锐钛矿，但是上述储量中金红石的储藏量很少，只占钛铁矿总量的 0.3%～1%[9]。

表 10　世界主要钛矿的产地

类型	地　区	储量，Mt	典型的 TiO_2，%
	钛铁矿		
海滨砂	美国佛罗里达	6.6	67～70（最高 80）
	印度喀拉拉邦	50	57
	斯里兰卡东海岸	5	58
	澳大利亚西海岸	40	55
	澳大利亚东海岸	10	51
	南非	20	49
	新西兰	160	44
岩矿层	加拿大　Lake Allard	91	34
	Urban	10	37
	美国　Adirondck	90	44
	Tennessee	2	
	挪威　Tellnes	100	45
	瑞典　Taberg	10	45
	南非　Dushveld	20	35
	金红石矿		
	非洲，塞拉里昂	10	90
	亚洲	3	95
	澳大利亚东海岸	5	95
	澳大利亚西海岸	4	95
	锐钛矿		
	巴西　Araxa	1600	10

中国的钛铁矿储量占世界首位，初步估计以 TiO_2 计有 780Mt 以上，其中攀枝花-西昌地区就达 680Mt[10]。主要产地在四川攀西地区，广东、广西、海南岛、云南等地，海南岛的海滨砂矿占中国海滨砂矿的 67%。金红石矿不多，最近在江苏连云港东海县发现储量 1300Kt 的金红石矿[11]，其他湖北的枣阳及河南西峡县也发现了特大金红石储量，该矿离地表仅 20m[12]。

中国的钛铁矿储量虽多，但开采能力有限，绝大部分是小型采矿场，仍靠水枪、矿砂泵等半机械化方式生产，目前的选矿能力，攀枝花冶金矿山公司 100kt/a（近期拟扩大至 200kt/a），广西地区 100kt/a、海南岛 100～150kt/a、云南 150～200kt/a，但是近年来海南的产量降低，云南的产量不断增加。

3.1.1. 钛 铁 矿

钛铁矿，$FeTiO_3$ 或 $FeO \cdot TiO_2$，理论上应称为钛酸亚铁或偏钛酸亚铁，是所有含钛矿物中分布最广，开采量最大的含钛矿，主要用于硫酸法钛白粉的生产。

钛铁矿属三方晶系，在砂矿中，河成冲积砂矿颗粒多呈矩形，海成冲积砂矿颗粒多呈浑圆形。钛铁矿的颜色为钢灰色至铁黑色，有时因含有赤铁矿而带褐红色，并多有金属光泽或半金属光泽，密度 4.52～5.21g/cm³。钛铁矿是能被磁铁吸引而本身不能吸铁，可磁化又可去磁的顺磁性矿物。

钛铁矿广泛存在于岩矿（原生矿床）和砂矿（次生矿床）中，砂矿多产于海滨矿、冲积砂矿、残坡矿中，并集中在气候温暖、潮湿、多雨的热带及部分温带地区。由于钛铁矿物理化学性质稳定，密度大，可以在水力冲刷下进行开采淘洗而提高其富集度。

砂矿中的 Fe_2O_3 含量高，但比较容易用机械的方法选出，因此 TiO_2 含量也较高，一般都能达到 50%或更高一些。

原生矿床中的钛铁矿多产于基性岩矿床中，这类矿物成分复杂，与其他矿物共生，结构致密，用一般的机械方法不容易把 TiO_2 选出，不管采用什么方法一般很难达到 50%，但这种矿可以通过冶炼富集，如加拿大、南非地区就有大量经冶炼而制得的钛渣。通常这类矿的 Fe_2O_3 含量较低。

3.1.2. 天然金红石

金红石通常以 TiO_2 表示，产于酸性岩、沉积岩和变

质岩中。金红石性质稳定，莫氏硬度6.9，密度4.2～5.2g/cm³，颜色从黄、暗红、蓝棕到黑色，其颜色深浅与矿中含铁量多寡有关。无磁性或有弱电磁性，是良导体，属全整流矿物，多带金刚光泽。经精选后TiO_2含量可达95%～97%，主要用于氯化法钛白粉生产，少量用在海绵钛、金属钛和电焊条中。

世界金红石的储量不多，价格昂贵，自从塞拉利昂天然金红石开采以来，价格才稍有下降。全世界（不含中国）的储量约25～30M/t，其中塞拉利昂（2M/t）。已开采产量最大的是澳大利亚，大部分集中在东海岸，最近由于政府对环境的限制，开采量降低并转换到西海岸开采。全世界天然金红石的产量每年也只有约40kt。

最近在巴西发现的大型锐钛矿，在其他地区是很少见的，通过三级富集，TiO_2含量可达96%，美国杜邦公司已准备采用。

3.1.3. 人造金红石

由于天然金红石资源缺乏，而氯化法钛白粉工业对金红石矿的需求不断增加，现有的天然金红石资源很快将被开采枯竭，因此人们用各种方法开发人造金红石。

人造金红石的生产方法很多，已知的工业方法有：a. 蒂龙法——$FeCl_3$溶液浸出法；b. 石原法——稀硫酸浸出法；c. 墨菲里斯（CSIRO）法——氧化还原盐酸浸出法；d. 贝尼莱特（BCA）法——盐酸加压浸出法；e. 贝切尔（Beacher）法——锈蚀法；f. 选择氯化法。这些方法都可以得到TiO_2含量90%以上的人造金红石[13]。以上方法中石原法可利用硫酸法钛白粉工厂中的废酸而引人注目；贝切尔法首先将钛铁矿与焦炭一同焙烧，把氧化铁变成金属铁，然后在水汽搅拌下用一种称作“锈”的催化剂还原；墨菲里斯法是英联邦科学与工业开发组织（CSIRO）研究的，把钛铁矿在900℃下于流动床中氧化，然后在900℃下局部还原，接着在105℃下用盐酸浸出。上述各法各有利弊，但所有湿法的粒度都不均匀。

以上各种富集方法在美国、澳大利亚、日本、印度、马来西亚都有工厂，但由于市场金红石价格的波动及其本身的技术和经济问题，这些工厂大多时开时停。

3.1.4. 钛 渣

钛渣又称高钛渣，TiO_2含量一般在75%以上，是目前使用最多的钛铁矿富集物，1991年世界钛白粉总产量中有39%是用钛渣生产的（见表11）[14]。

TiO_2含量在75%左右的酸溶性钛渣，由于可溶于硫酸所以在硫酸法钛白粉厂中得到广泛应用，它不但可减少1/3硫酸的用量，而且在单独使用时不副产硫酸亚铁，“三废”排放大幅度减少，在生产中还可省去结晶和浓缩两道工序。

加拿大铁钛冶金公司（QIT）是世界上最大的钛渣公司，它与南非的子公司在一起产量占世界的1/3。加拿大的钛渣产在魁北克省亚拉尔德湖地区的岩矿，初选后经焙烧脱硫，然后与无烟煤混合在电炉中冶炼，使铁、钛（渣）分离，急冷后得到颗粒状的钛渣。在加拿大生产的钛渣称Sorel渣，因其镁含量高，不能用于氯化法只供硫酸法工厂使用，TiO_2含量75%～78%；在南非生产的叫RB渣，TiO_2含量85%，可供氯化法工厂使用。

表11 不同工艺用钛矿的情况

工艺	钛 矿	TiO_2含量%	1991年耗量比例，%
氯化法	天然金红石	92～96	10
氯化法	人造金红石	92～96	13
氯化法	南非钛渣	85	13
氯化法	次生钛铁矿	55～64	14
硫酸法	原生钛铁矿	45	6
硫酸法	加拿大钛渣	78	18
硫酸法	南非钛渣	85	6
硫酸法	挪威钛渣	75	2
硫酸法	次生钛铁法	55～64	18
合计			100

3.2. 生产工艺路线

3.2.1. 硫酸法

硫酸法是最早被开发出来的生产工艺，有70余年的历史。该方法流程长、“三废”排放多，除蒸馏和萃取外，几乎包含了所有的化工单元过程。但是由于其工艺成熟、设备简单、对原料的品位要求不高，矿源丰富易得，所以仍有较强的生命力。

该方法对钛铁矿中的TiO_2含量要求不高，45%～55%之间都可使用，但其中的金红石含量不能太高，因为金红石不溶于硫酸会降低酸解率，其次要注意矿中的Fe_2O_3/FeO的比值不能太高，以免反应激烈造成溢锅，同时耗用的硫酸和铁屑也多；第三要注意矿中的有害杂质含量，钴、铬、铅、锰、铜、钒、铌、磷等对产品最终色相有害，而铝、硅的氧化物过多会影响硫酸钛液的沉降，不同来源的钛铁矿可按一定比例搭配使用。

（1）酸解 钛铁矿的酸解是在搪铅并衬有耐酸瓷砖的反应罐内进行，底部有空气分布板，用压缩空气搅拌，尤其当反应物形成固体时，依靠压缩空气使它形成多孔状熔块有利浸取。最大的酸解罐为130m³，1次可投25t矿粉。钛铁矿的酸解是放热反应，其反应式如下：

$$TiO_2+H_2SO_4 \longrightarrow TiOSO_4+H_2O+24.45kJ$$

$$FeO+H_2SO_4 = FeSO_4+H_2O+121.4kJ$$

$$Fe_2O_3+3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3+3H_2O+141.5kJ$$

反应方法一般有液相法和固相法两种。液相法可以使用低浓度硫酸(55%～65%)，直接得到硫酸钛溶液，但反应时间太长，质量较难控制。工业上通常采用固相法，固相法的硫酸浓度较高(85%～90%)，反应激烈有大量泡沫产生，温度高达 200～250℃，因此，酸解罐的利用率不大，1m³ 容积一般只能投 200kg 左右的矿粉，反应5～10min 内结束，反应物为固相。该固相物成熟一段时间后在空气搅拌下用水浸取，所得到的硫酸钛液(简称钛液或黑液)要用铁屑还原，使其中的 Fe^{3+} 全部还原成 Fe^{2+}，并保持一定量的 Ti^{3+} 存在，以防止 Fe^{2+} 重新被氧化。

(2) 净化　硫酸钛液的组成很复杂，含有许多固体残渣和胶体物质需要净化，特别是颜料级钛白粉，净化不彻底对成品的色相有害。

净化的第一步是通过自然重力沉降除去大部分粗颗粒残渣，沉降方式有间隙式也有连续式。由于钛液粘度较高，其中含有一些胶体杂质需要添加沉降剂，沉降剂有无机和有机的，可以使用一种也可两种同时使用。无机沉降剂用得较多的是 Sb_2O_3-FeS (Na_2S)，有机沉降剂一般使用改性后的聚丙烯酰胺较普遍。使用何种沉降剂要根据钛铁矿的质量和钛液的性质，通过试验来决定。

净化的第二步是通过结晶来分离钛液中的硫酸亚铁，硫酸亚铁结晶的方法有两种：即冷冻结晶和真空结晶。冷冻结晶是通过不同温度下钛液中硫酸亚铁的溶解度不同来实现的，如表 12 所示。在上述条件下硫酸亚铁达到饱和，如果温度降低就会析出结晶。

表 12　硫酸亚铁在不同温度下的溶解度

($TiO_2$120g/L，有效酸 240g/L)

温度，℃	30	20	15	10	5	0	−2	−6
$FeSO_4$，g/L	240	190	130	117	95	79	59	38

真空结晶是钛液在真空下通过绝热蒸发脱水、降温而使硫酸亚铁过饱和结晶析出。

结晶出来的硫酸亚铁一般是通过离心机分离出来。

结晶过程中重要的是控制铁钛比，因为水解前的钛液中要保留一部分硫酸亚铁，硫酸亚铁能保持水解过程中离子浓度的稳定，有利水解进行，同时调整铁钛比也是控制水解颗粒大小的办法之一。在结晶过程中硫酸亚铁是以 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的形式结晶出来，因而会吸收部分水使钛液浓度提高约 30g/L 左右。

净化的第三步是控制过滤，主要目的是除去一些极细的固体颗粒及胶体杂质，一般采用板框压滤机或管式过滤机。为了提高过滤速度，减小过滤阻力，在过滤时要添加助滤层。助滤剂一般有木炭粉、硅藻土、珍珠岩粉、稻壳灰等。

颜料级钛白粉还要浓缩，浓缩一般在真空下进行，这样可降低蒸发温度，避免早期水解。浓缩后的浓度，根据水解方法不同，TiO_2 浓度大约在 200～250g/L 左右。

(3) 水解　水解是硫酸法钛白粉生产的核心，它直接决定将来 TiO_2 颗粒的大小，对最终成品的颜料性能有决定性的作用。

钛液的水解与一般盐类的水解不同，它没有一个固定的 pH 值，只要在稀释和加热的条件下，即能水解析出氢氧化钛水合物。但在常温下通过强烈稀释只能得到正钛酸沉淀 (H_4TiO_4)，只有在煮沸时才能生成白色的偏钛酸 (H_2TiO_3) 沉淀。水解的过程可用下列总方程式表示：

$$TiOSO_4 + 2H_2O \longrightarrow TiO_2 \cdot H_2O + H_2SO_4$$

水解的方法有两种：一种是外加晶种水解法，又叫麦克伦堡法 (Meklenberg)，另一种是稀释法水解，又叫布鲁门菲尔德法 (Blumenfeld)，两种方法都可以使用。

外加晶种法是将钛液 (或 $TiCl_4$) 溶液) 与碱溶液 ($NaOH$、$NaCO_3$、NH_4OH)，按一定比例和速度局部中和生成带有胶体性质的正钛酸，有的方法还要加盐酸进行酸溶。晶种的目的是在水解时起一个良好的结晶中心作用，以正确诱导热水解的进行。晶种的加量一般在 1%左右 (以 TiO_2 计)，加完晶种保持溶液沸腾直至水解完成。在接近终点时用水稀释可提高水解率，但过分稀释会降低偏钛酸沉淀的质量。

稀释法水解是先将一定量钛液在水解锅内，在搅拌下加入沸水中制得晶种后，迅速将预热至 90℃左右的钛液在一定时间内按一定速率加到水解锅内，然后继续保持沸腾至水解完成。

在水解开始阶段析出的第一批极微小的结晶，其直径 3～10nm，是结晶赖以成长的中心，又称晶核。它们按一定方向，20～30 个配位成胶粒，胶粒在硫酸盐离子的作用下，加速凝聚而沉析下来，它决定 TiO_2 颗粒的大小。由于这些胶粒极细，表面积很大，在它的表面上吸附有相当数量的水和硫酸根离子。

影响水解的因素很多，主要有钛液中 TiO_2 的含量，铁钛比、F 值(硫酸与二氧化钛的比值)、稳定性、三价钛含量及升温速度、煮沸时间、搅拌效果等。从图 6 可以看出 TiO_2 浓度过低不可能生产出高着色力的产品，但过高会降低水解率见图 7；F 值高会抑制水解使水解率降低(图 8)，但 F 值过低会影响成品的颜料性能；三价钛能防止亚铁氧化，但含量不能过高，因为它不仅不参加水解，而且抑制水解造成 TiO_2 的浪费；稳定性不好的钛液会使产品偏钛酸粒子不均匀而难以过滤洗涤，成品的颜料性能也不会好；澄清度差时会降低产品纯度，影响白度等颜料性能；铁钛比过高使水解速度减慢；得到的偏钛酸粒子细，水洗速度减慢；反之不仅偏钛酸粒子过粗，也增加冷冻工序的负担。此外，晶种的加量和晶种本身的质量也有一定的影响。

在生产金红石型钛白粉时，还需要添加一种金红石晶种(又称煅烧晶种或二次晶种)，一般在煅烧前加入。该晶种的制法是把水洗合格后的偏钛酸与碱(NaOH)一同加热，然后水洗至中性再用盐酸酸溶后急冷获得。

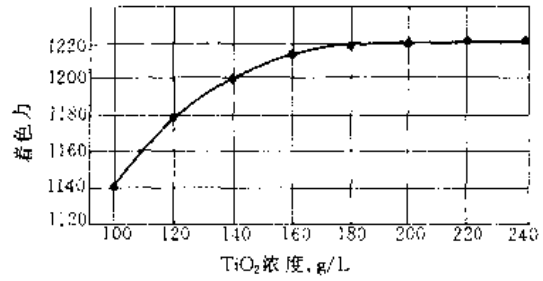


图6　水解时 TiO_2 浓度与着色力的关系

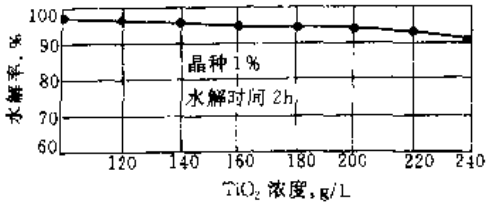


图7　水解时 TiO_2 浓度对水解率的影响

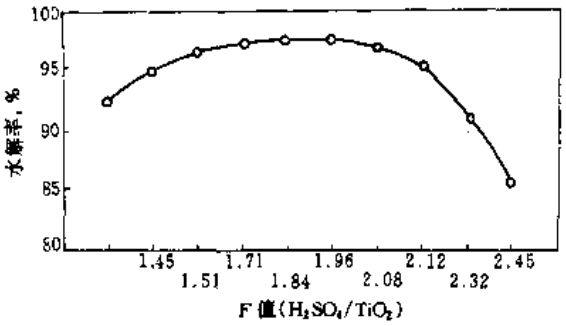


图8　水解时 F 值对水解率的影响

(4) 水洗　水解后的偏钛酸粒子经冷却后，要进行水洗以除去偏钛酸中的游离酸和未水解的钛液及相当数量以铁盐为主的各种金属硫酸盐。工业上一般采用莫尔式真空叶滤机进行水洗，该过滤机可以使滤饼浸没在水中防止空气中的氧把偏钛酸中的亚铁氧化成高铁。水洗一般要进行2～3次，期间还要进行漂白，通过漂白把偏钛酸中少量的高铁还原成亚铁用水洗去。

漂白分锌漂、铝漂和三价钛溶液漂白等三种，锌漂是在偏钛酸溶液中加入锌粉与一定量的硫酸，利用反应时生成的氢离子来还原高铁。

$$Zn+H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4+2[H]\uparrow$$

铝漂是把锌粉改为铝粉，方法和原理和锌漂一样。有时为了避免锌粉或铝粉中杂质对成品的不良影响，可采用三价钛溶液漂白。三价钛溶液是在加热下把偏钛酸溶于浓硫酸中，然后用铝粉将此溶液中的四价钛还原成三价钛。

水洗是硫酸法钛白粉生产中操作周期最长的一个工序。影响水洗速度的因素有真空度、滤布的孔隙率、滤饼的厚度等，而最重要的是水解后偏钛酸粒子要均匀适中，不能形成颗粒不规则的胶体状浆液，否则水洗就很难进行。为了提高水洗速度，减少偏钛酸颗粒穿滤，可在水洗前在滤布上预先吸上一层助滤层(如纸浆、木粉或絮凝后的偏钛酸)。水洗过程中所用的水一般要经过砂滤，生产质量较高的牌号时，后道水洗要用脱离子水，水洗后偏钛酸中 Fe_2O_3 含量低达 30mg/kg 以下。

(5) 盐处理　盐处理是向水洗合格后的偏钛酸中加入盐处理剂，目的是调节晶型，控制粒子的成长使煅烧出来的产品颗粒柔软，改善其分散性能和颜料性能。

锐钛型钛白粉的盐处理剂一般选用钾盐和磷酸盐。钾盐(碳酸钾或硫酸钾)能降低煅烧温度，有利于脱硫使产品松软保持中性，并可提高着色力和白度；磷酸盐(磷酸、磷酸铵、磷酸二氢钾等)可防止温度过高时转化成金红石型，并可遮蔽铁离子对成品色泽的影响。

金红石型钛白粉除添加钾盐外，一般还添加锌盐(或铝盐)及二氧化钛溶胶(煅烧晶种)等，锌盐(氧化锌、硫酸锌、氯化锌)可降低金红石转化时的温度，被认为是作用最强、用得最多的金红石型促进剂；二氧化钛溶胶不仅具有较强的金红石型促进作用，而且能提高产品着色力，使产品颗粒松软、圆滑、规整，这也是颜料级钛白粉所需要的。

(6) 煅烧　煅烧是生产二氧化钛的最后一道化学变化过程。通过煅烧脱去偏钛酸所吸附的化合水和硫酸酐(有大约7%～8%的 SO_3 牢固地吸附在偏钛酸上无法用水洗除去)，并使粒子增长，形成所需要的晶型，获得必要的颜料性能。煅烧过程的反应式如下：

$$TiO_2 \cdot xSO_3 \cdot yH_2O \xrightarrow{\triangle} TiO_2+xSO_3\uparrow+yH_2O\uparrow$$

偏钛酸是由聚集在一起的微晶胶粒组成的，煅烧时这些晶体在增长，然后再聚集成颜料颗粒，同时表面积减少到$^1/_{10}$～$^1/_{20}$，形成大小为 0.2～0.4μm 的晶体，呈明显的锐钛晶格，继续升温则转变成金红石型，这些转变都是不可逆的。图9是偏钛酸煅烧时差热分析曲线。从图9中可以看出150℃时的吸热是由于水分蒸发，650℃附近的吸热是脱硫的关系，900℃以下的放热是由于粒子表面积的缩小，900℃时的转折点表示锐钛型向金红石型转化。

但是由于偏钛酸的组成，加热方式和使用盐处理剂的品种和数量的不同，差热曲线出现时的温度区域差别较大。因此不能简单的把煅烧看成是一种热分解反应，它与偏钛酸的组成、煅烧时间、煅烧强度和气氛等有很大的关系，否则只能生成二氧化钛而不能获得具有优异颜料

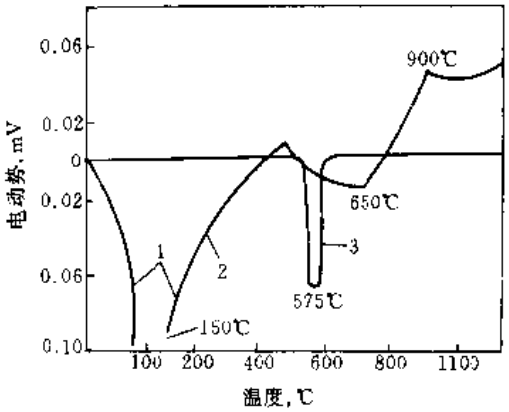


图 9　TiO_2 差热分析

1—在图框外联成一完整的曲线；2—TiO_2；3—石英

性能的二氧化钛颜料（钛白粉）。

煅烧是在一倾斜的回转窑内进行，物料受重力的作用在旋转时缓慢移出。燃料可用煤气、天然气和柴油或重油，采取内加热，为了防止燃料对成品的污染，窑前一般都设有燃烧室。

煅烧期间要严格掌握物料的停留时间、温度及各温度点之间的温度梯度，特别是在回转窑出料前，距窑头 15%长度内的温度以及达到预期晶型转化温度前 50℃时的温度控制是相当重要的。煅烧后物料的温度很高（800～900℃），为了防止 TiO_2 晶体继续增长和聚集，出料后要进行冷却。

（7）粉碎　钛白粉在煅烧时会聚集在一起形成粗颗粒，必须进行粉碎并尽可能达到原级粒径，但粉碎时不可能把原级粒子破碎，原级粒子是在水解时制造出来的不是后来被粉碎出来的。

工业上一般采用雷蒙磨（悬辊式粉碎机）进行粉碎，通常锐钛型及不需要表面处理的金红石型钛白粉（所谓的干磨级）粉碎后即可作为成品包装出售。

3.2.2.　氯化法

氯化法比硫酸法工艺简单得多，50 年代末才进入工业化的新工艺，由于其流程紧凑合理，“三废”少、产品质量高而得到迅速发展，不到 30 年就和硫酸法并驾齐驱了，现在世界总产量中氯化法已超过硫酸法。

氯化法的原料要求比硫酸法苛刻得多，它要求使用 TiO_2 含量 90%～95%以上的天然金红石矿或人造金红石和钛渣。主要操作过程为四氯化钛的制备与提纯、四氯化钛的氧化及二氧化钛的表面处理等三大部分，表面处理的过程与硫酸法基本相同。氯化和氧化的化学反应式如下：

$$TiO_2+C+Cl_2 \longrightarrow TiCl_4+CO\ (CO_2)$$

$$TiCl_4+O_2 \longrightarrow TiO_2+2Cl_2$$

（1）氯化　氯化通常在一个沸腾炉内进行，干燥的金红石矿（或钛渣）在氯化炉内用空气使其流态化，并加热至 650℃左右，然后加入焦炭，待温度升至约 900℃时用气化氯代替空气进入沸腾炉内，接着金红石矿（或钛渣）与焦炭按一定比例陆续加入并维持沸腾床层一定的高度，让反应按一定的速率进行，从氯化炉出来的气体不仅含有 $TiCl_4$ 还含有许多杂质的氯化物。气体经冷却到 200℃左右，大部分杂质冷凝在炉灰上而沉降下来，气体经过滤并进一步冷凝成液体 $TiCl_4$，这种粗 $TiCl_4$ 是一种红棕色浑浊液体，在氧化前要通过蒸馏来提纯。

由于卤化物比较容易分级提纯，所以氯化法钛白粉的纯度比硫酸法高，这是它的主要优点之一。$TiCl_4$ 的沸点是 136℃，多数氯化物的沸点都与它有一定的距离（高于此沸点的有 $FeCl_3$、$AlCl_3$ 等，低于此沸点的有 $SiCl_4$ 等），唯有钒的氯化物沸点与它相近，这可以用硫化氢和一种特殊的矿物油来处理成不挥发物后再蒸馏，这样就可以得到高纯度的四氯化钛溶液。

（2）氧化　氧化是氯化法工艺的关键。氧化是气相反应，温度在 1400～1500℃左右，反应时间只需几毫秒，不像硫酸法那样要煅烧 10h 有余。

氧化前先将精 $TiCl_4$ 溶液汽化，分步或一步预热到 900～1000℃，氧气同样要预热到此温度，二者同时喷入氧化器内，反应非常迅速，该反应为放热反应最高温度可达 1400～1500℃左右。由于反应生成的 TiO_2 是在几毫秒内发生的，为了避免 TiO_2 晶体在高温下迅速增长和相互粘结而结疤，初生的 TiO_2 晶体必须急剧降温，以极高流速通过冷却套管在数秒钟内冷至 600℃左右，这一过程极难掌握。然后 TiO_2 等反应物经旋风分离器进一步冷却后，进入高温袋滤器把二氧化钛收集下来，含氯尾气经过滤、冷却等适当处理后，返回氯化工序使用。

四氯化钛在氧化时需要添加三氯化铝，三氯化铝是金红石型二氧化钛的成核剂（又叫晶种）也是促进剂，加入的方法有两种：一种是事先将 $AlCl_3$ 溶解在 $TiCl_4$ 内，随 $TiCl_4$ 一同蒸发汽化；一种是在高温下，向熔融金属铝中通入氯气，所产生的 $AlCl_3$ 蒸气与 $TiCl_4$ 蒸气一同混合进入氧化炉内。

由于 $TiCl_4$ 在氧气中燃烧所放出的热量不足以使炉内的物料上升到氧化所需要的温度，因此，需要提供辅助热源帮助升温，燃烧的一氧化碳、甲苯及等离子火炬都可以使用。燃烧甲苯时，有一部分水分子形成，正好成为新生的 TiO_2 晶核取到一举两得的效果。加热方式有内加热和外加热两种：内加热因要在气流中引入燃烧气体，会使氯气浓度降低而增加氯气循环回收时的难度；外加热因炉壁过热会造成结疤的弊病更趋严重。表 13 为氧化时的能量转换数据。

反应式为：

$$TiCl_4(g)+O_2(g) \longrightarrow TiO_2[\text{金红石}(s)]+2Cl_2(g)$$

表13　四氯化钛氧化时的能量转换

温度，℃	ΔH，kJ/mol	ΔG，kJ/mol	$\lg K_p$
827	−174.7	−116.0	5.51
1027	−174.7	−105.4	
1327	−170.9	−90.0	

注：$K_p=P[Cl_2]^2/P[TiCl_4]P[O_2]$。

氧化反应是氯化法的技术核心，技术复杂难度高，主要表现在如下几个方面：首先在高温下 $TiCl_4$ 腐蚀性很强，在约1000℃下，对所有材料的材质和防腐蚀性能要求都很高；其次 $TiCl_4$ 和 O_2 喷入反应器内的混合速度达数10m/s，这样高速混合的工艺难度很大；而要在几ms内控制反应物的停留时间以调整 TiO_2 晶体颗粒的大小是非常困难的。此外，为了防止喷嘴及反应器壁的结疤，各厂商研究了许多办法，目前有喷砂（盐）法、刮刀法、多孔反应器壁法、惰性气体保护法等，目前似乎喷砂法较普遍。氧化反应器有立式和卧式不同类型，图10是一种四氯化钛氧化器的示意图[15]。

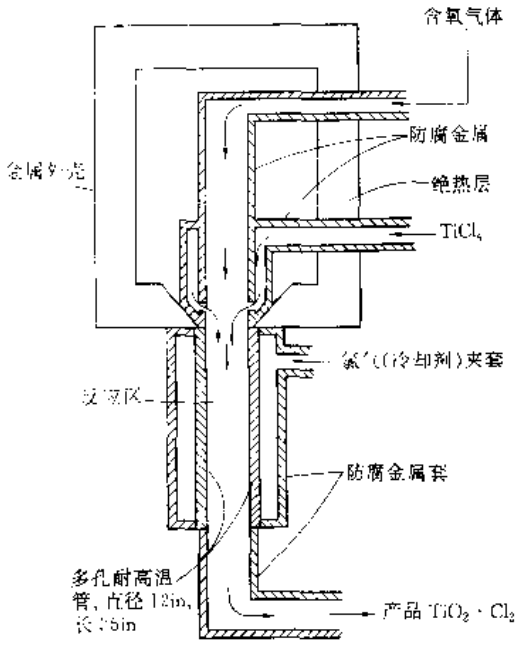


图10　四氯化钛氧化器示意图

1in=25.4mm

用四氯化钛制得的二氧化钛颜料表面吸附有少量的氯，必须除去才能进一步加工，脱氯可用热空气或含有0.1%硼酸的蒸汽处理，接着再用含有空气的蒸汽处理即可达到脱氯的目的。

3.2.3.　钛白粉的表面处理

二氧化钛颜料的白度、着色力等主要基本特性早已在表面处理前就决定了，表面处理的主要目的是克服二氧化钛本身的某些缺陷，提高耐候性和在不同介质中的分散性能，以便制造出各种不同用途的品种。

表面处理剂有无机物和有机物，无机表面处理（俗称包膜）中铝、硅包膜用得最多，包膜厚度在3～6nm左右。铝和硅一般是在溶液中通过中和在一定的pH值下沉淀到二氧化钛的表面上。在 Al_2O_3 包膜时不同pH值及不同温度下所形成的水合氧化铝的形态不同，而且对成品的分散性也有一定影响，因此中和时的pH值和温度尤为重要[8,16]。

工业上水合氧化铝一般是通过铝盐加碱或铝酸盐加酸制得，如硫酸铝与碱中和或偏铝酸钠与酸中和。使用 Al_2O_3 包膜可提高钛白粉的抗粉化性能，保持较好的白度，因为 Al_2O_3 在可见光内不像 TiO_2 在400nm处有吸收紫外线的倾向，因而可以保护 TiO_2 不受紫外光的侵害。经包膜的钛白粉，处理剂中的 Al_2O_3 比率越高吸油量越低，说明铝是亲油的，因此有一种“铝亲油、硅亲水”的说法。

硅包膜一般用硅酸钠与酸中和生成水合二氧化硅，沉淀到二氧化钛的表面上。硅包膜有两种形式：一种像皮肤一样薄的致密膜，一种象海绵一样的多孔膜。致密膜的耐候性好，它可以使 TiO_2 与有机介质间的光化学反应抑止到最低限度，并能保护 TiO_2 免受化学品的侵蚀。而多孔状的海绵膜由于颗粒间隔有孔隙，入射光穿过颜料/空气界面的折射率之差（2.76～1.06），大于颜料/漆料界面的折射率之差（2.76～1.50），从而增大了光的散射能力，可以使这类钛白粉在高颜料体积浓度（PVC）下使用，一般乳胶漆中用的较多。

采用致密膜中和时的pH值较高、反应时间长、反应温度高、溶液的浓度稀，而多孔膜的操作基本和致密膜相反，但两种包膜方式的搅拌效果一定要好，因为两种沉淀方式都与pH值有关，良好的搅拌可以使溶液做到充分均匀，防止局部pH值过高或过低。

采用硅、铝包膜时，其 Al_2O_3/SiO_2 的比值不同可以获得不同的效果，一般 Al_2O_3/SiO_2 之比大于1表面带正电荷，小于1则带负电荷。表14为 Al_2O_3/SiO_2 的比值与 TiO_2 在水中分散性的关系。表15为 Al_2O_3/SiO_2 的比值在不同介质中的分散度[8]。

表14　金红石型 TiO_2 在水中的分散性

Al_2O_3/SiO_2	pH值										
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Al_2O_3	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	◎	◎	◎
$Al_2O_3>SiO_2$	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	◎	◎	◎
$Al_2O_3<SiO_2$	×	×	△～○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

注：◎分散度好；○稍好；△不十分好；×不分散。

表 15　二氧化钛表面处理与分散性

表面处理 $Al_2O_3/Al_2O_3+SiO_2$	非水介质的分散度，%								
	混二甲苯	CCl_4	醋酸乙酯	正丁醇	丙酮	DMF	甲醇	乙二醇	DMSO
0.3	0	0	0	50	72	85	70	95	80
0.4	0	0	0	0	20	90	65	95	80
0.8	0	0	0	80	0	80	95	95	85

Al_2O_3/SiO_2 的比值不同还能改变其表面积（可通过吸油量来观察）和等电点时的 pH 值，一般 SiO_2 多时，等电点趋向于酸性侧，Al_2O_3 多时则趋向于碱性侧，这样在制造二氧化钛时，就可以通过改变 Al_2O_3/SiO_2 的比值来改变颜料的工作特性。表 16 和表 17 为表面处理与 TiO_2 在非水体系和水中的电荷变化。

表 16　丙烯酸系涂料中 TiO_2 颜料的电荷

TiO_2 的处理	电　荷
无处理	±
Al_2O_3-TiO_2 处理	++
Al_2O_3-SiO_2 处理	+
Al_2O_3-SiO_2-TiO_2 处理	+
Al_2O_3-$SiO_2$①-TiO_2 处理	−

① SiO_2 包膜量多的场合。

表 17　水中 TiO_2 颜料的电荷

TiO_2 的处理	pH=5（醋酸）	pH=7	pH=9（氨）
无处理	±	−−	−−
Al_2O_3-TiO_2 处理	++	±	±～−
Al_2O_3-SiO_2 处理	+	−	−
Al_2O_3-SiO_2-TiO_2 处理	+	−	−
Al_2O_3-$SiO_2$①-TiO_2 处理	+	−	−−−

① SiO_2 包膜量多的场合。

有机包膜的目的主要是改变二氧化钛颜料在各种不同介质中的湿润性和分散性。这类表面活性剂主要有：单乙醇胺、丙二醇、二氨基二甲基丙醇、三羟甲基丙烷、聚丙烯酸钠、二异丙醇胺、季戊四醇、甲基硅油、次亚甲基萘磺酸钠、木素磺酸钠等，其中单乙醇胺可使 TiO_2 的屈服值从 14Pa（140dyn/cm²）降至 1.8Pa（18dyn/cm²）[17]。

无机包膜中 Al_2O_3 的量一般为 TiO_2 的 0.5%～5%（重量），在高 PVC 下，使用的重包膜型其包膜量可更高一些，SiO_2 则根据 Al_2O_3/SiO_2 的比值来调整加量。有机包膜量比无机包膜要少得多，一般为 TiO_2 的 0.1%～1%（重量），包膜工艺也简单，通常在无机包膜后在气流粉碎时一同加入。为了提高包膜质量，常常采取无机、有机包膜双重处理。有时在一些特定场合下的特殊用途的品种，如某些化纤、层压纸板用钛白粉还要用锰、镁、锆、钼的化合物来包膜。图 11、图 12 为包膜和未包膜二氧化钛的电镜照片。

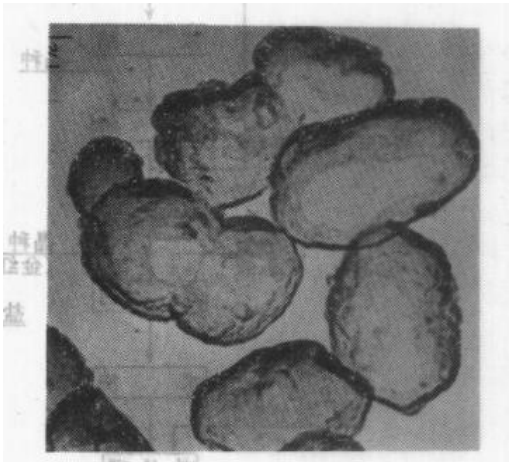


图 11　经包膜处理的 TiO_2 颗粒

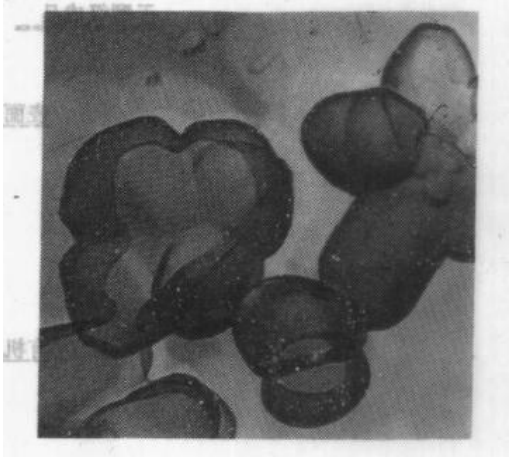


图 12　未经包膜处理的 TiO_2 颗粒

为了保证表面处理的效果，包膜前要进行充分的湿磨、分级除去粗颗粒，包膜后还要进行水洗、干燥经气流粉碎后，才能作为成品包装出售。

3.2.4.　硫酸法和氯化法的比较

硫酸法（包括以钛渣为原料）和氯化法的工艺流程比较见图 13。两种工艺路线现在各地都有大规模的工厂在生产，孰优孰劣是一个长期争论的问题，从综合生产成本

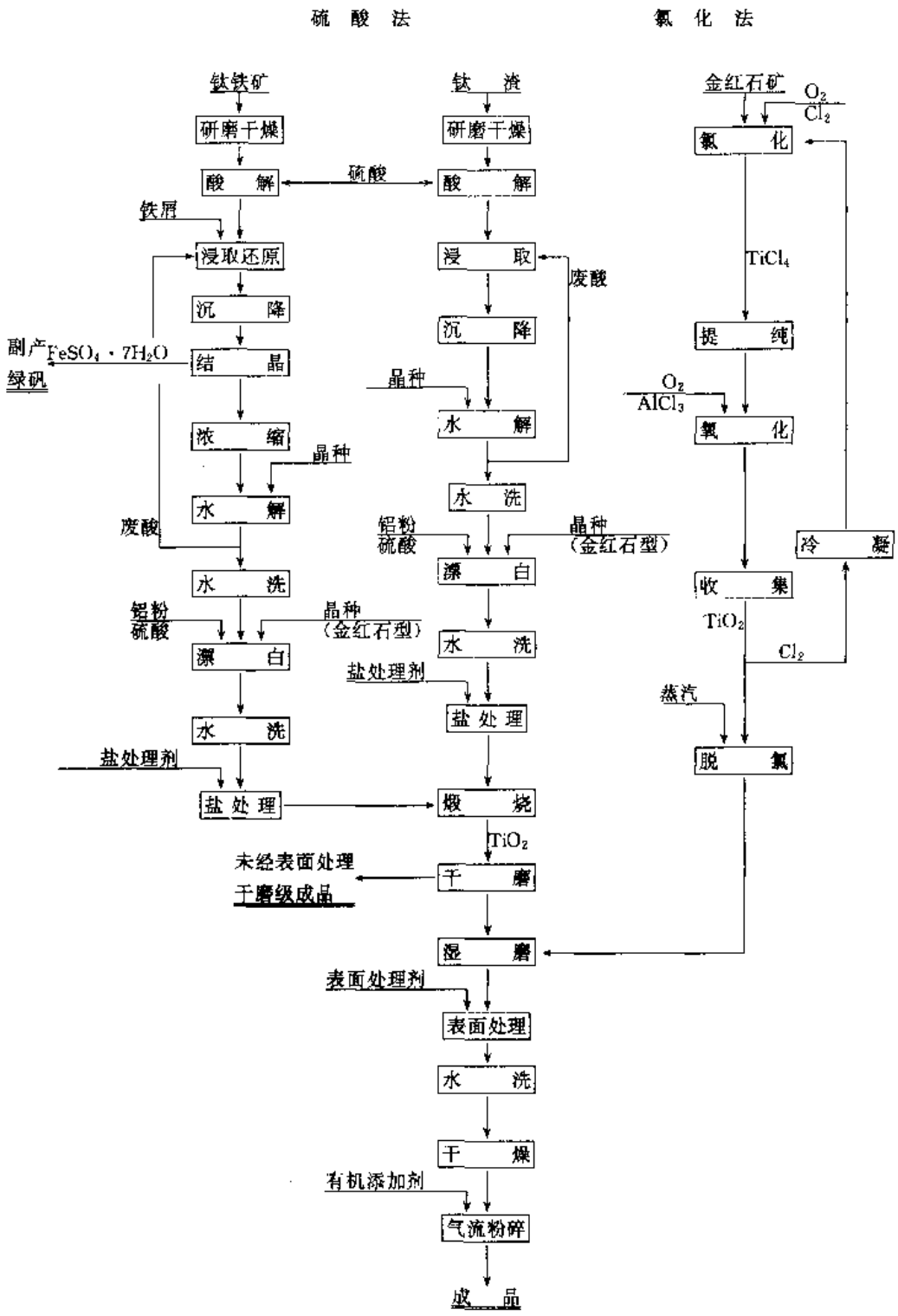


图 13 硫酸法和氯化法钛白粉生产工艺流程示意图

来看两种方法基本差不多[16](见表 18),从技术上看两种方法各有优缺点(表 19)。

氯化法产品的干粉白度、亮度及粒径分布窄,产品带蓝相等方面是硫酸法难以做到的,但氯化法粒子较硬,而且无法生产优质的锐钛型钛白粉,因而在造纸、化纤、油墨、橡胶等领域还是以硫酸法生产的锐钛型产品为主。

氯化法最大的问题是原料来源困难。天然金红石矿日趋枯竭,现已探明的储量远不能满足今后的需要,而人造金红石、钛渣的生产工艺复杂、能耗高。虽然氯化法的"三废"排放很少,但它只不过是简单地把废物排放转嫁给人造金红石厂而已。其次是氯化法的技术、设备要求太高,目前只有极少数几家公司如(美国杜邦公司、SCM

公司、克尔·麦基（Kerr·McGee）公司等）掌握这项技术。

硫酸法的问题是有大量的废物排放，污染严重，虽然治理技术并不复杂，但治理费用太高，工厂经济负担太重，迫使许多工厂改为以钛渣为原料或氯化法工艺。

表 18　硫酸法与氯化法钛白粉生产的成本（1970 年）

项　目	单价	硫酸法		氯化法	
	英镑/t	英镑/t TiO_2	占总成本，%	英镑/t TiO_2	占总成本，%
原料					
钛铁矿	8.5	24	13.6		
天然金红石	55			65	36.7
硫酸	7	28	15.8		
氯气	24			7	4
原料合计		52	29.4	72	40.7
水、电等费用		50	28.3	30	16.9
直接成本（工资、维修管理费）		25	14.0	15	8.5
其他		50	28.3	60	34.0
合　计		177	100	177	100

表 19　硫酸法和氯化法的比较

方法	优　点	缺　点
硫酸法	1. 原料便宜，易得 2. 技术成熟操作简单 3. 设备简单，对材质要求不高 4. 液相反应为主，好控制 5. 金红石型、锐钛型钛白粉都可以生产	1. “三废”多，污染严重 2. 湿法生产水、蒸汽能耗高 3. 流程长，间隙操作 4. 生产金红石型较复杂 5. 硫酸用量大，稀酸的重复循环使用有困难 6. 产品的纯度、白度、粒径稍差于氯化法
氯化法	1. 干法生产，能耗比硫酸法低 2. 流程短，工序少，可连续化操作 3. 容易生产金红石型 4. 氯气可以循环使用，消耗少 5. 产品质量好 6. “三废”排放只有硫酸法的$^1/_3$~$^1/_{10}$（根据原料不同）	1. 原料昂贵，品质要求高，并不容易获得 2. 技术复杂，难度大需要严密复杂的控制系统 3. 不能生产高质量的锐钛型钛白粉 4. 高温下对设备材质的耐腐蚀性能要求很高 5. 氧化反应迅速，易堵料结疤

氯化法的产量目前已占 54%，但美国的产量占了很大一部分。要从工厂数、分布地区来看硫酸法的生产单位目前仍占大多数。

是否采用氯化法除了首要的技术条件外，重要的是否有原料来源，其次是当地政府对环保的具体规定。虽然目前氯化法的比重仍在继续增长，估计到 2000 年要占 62%，但只要硫酸法“三废”治理得比较好，这两种方法将来还要共存一段时期，近期不会完全被氯化法工艺取代。

4.　毒性、安全与环保

4.1.　毒性与安全

纯二氧化钛是无毒、无味、无臭的白色惰性粉末。用钛白粉制造的油漆可以在玩具、医院、食品工厂中使用，在塑料工业中也可用于食品及饮料用的容器。若直接作为食品添加剂、药品和化妆品时，在有的国家有具体的规定，如：在美国要符合美国药典和美国食品及药物管理局（FDA）的有关规定。过多的吸入钛白粉的粉尘，会沉积在呼吸道，甚至支气管和肺中，因此在制造和使用时要注意防尘。

在硫酸法生产时，由于矿粉中的 Fe_2O_3 含量过高或矿粉太细、潮湿、含有油等有机物质，如果操作不当使酸解反应过于猛烈，物料会冲出罐外造成“冒锅”事故。而氯化法的氯、四氯化钛都是有毒和腐蚀性很强的气体，一旦泄漏出来对人体和周围的环境有害，另外，氧化时高达 1000℃的氢、一氧化碳、甲苯等都是易燃易爆物质，安全操作要比硫酸法严格得多。

4.2.　环　保

硫酸法钛白粉生产的废物排放量很大，随其矿源不同和产品收率不同而有所变化，平均每吨钛白粉要副产七水硫酸亚铁 3~4t，排放浓废酸（17%~20%）8~11t，酸性废水 200~400t，酸性废气多达 15000m^3，酸性废渣 0.5~0.6t，生产 1t 钛白粉所耗用的 4t 多硫酸全部变成了废水、废气和废渣（生成硫酸亚铁耗用的一部分除外），排放量之大非其他化工产品所能比拟。因此各国都十分重视硫酸法钛白粉工厂的环境治理，这也是制约硫酸法发展的最重要因素。

采用钛渣可以减少甚至不副产硫酸亚铁。硫酸亚铁通过综合利用可以生产 α-云母氧化铁、磁性氧化铁和各种铁系颜料。硫酸亚铁也可以制造净水剂——聚硫酸铁，另外，在农药、染料、肥料、化工等行业中也需要它，硫酸亚铁与硫铁矿一同焙烧可以制取硫酸。

酸解时的废气一般采用水冷却吸收法，煅烧废气采用静电除雾法效果较好。浓废酸可以浓缩后，部分返回使用，目前，已能做到浓缩到 80%，但浓缩的成本很高，远远超过生产硫酸的成本。酸性废水只有采取中和的办法，

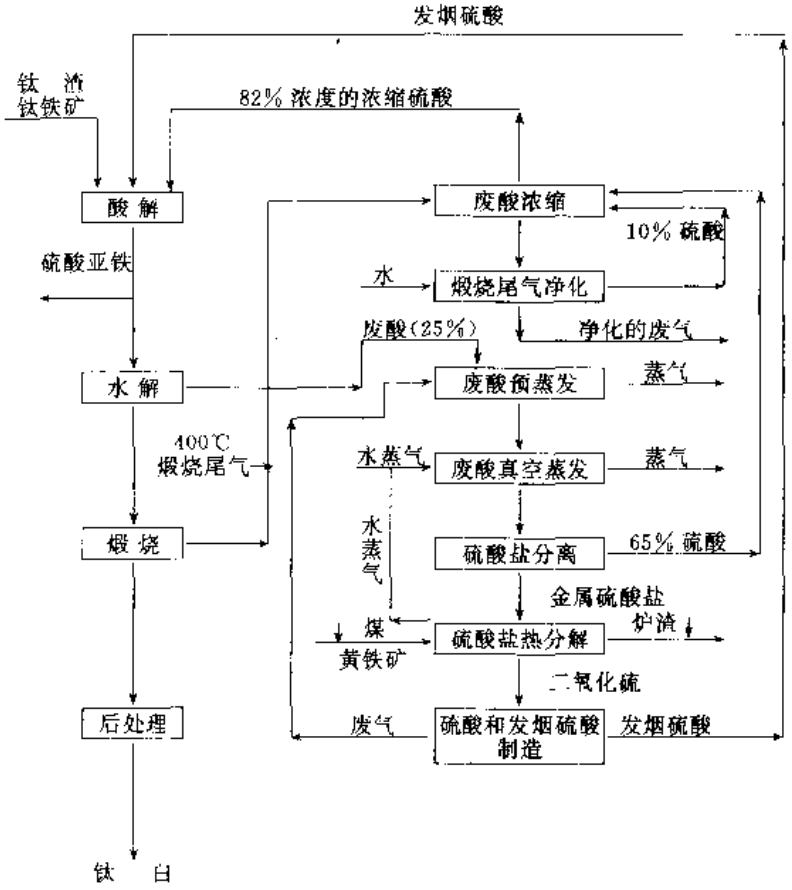


图 14 无公害硫酸法钛白粉生产流程示意图[19b]

中和剂有石灰、石灰石、白云石、电石渣、废碱液等，中和后有大量的石膏产生。

硫酸法钛白粉的"三废"治理不是技术问题而是经济问题，因为排放量太大，硫酸亚铁是钛白粉的3~4倍、石膏是5倍、废水高达数百倍。据有关资料报道，硫酸法钛白粉治理"三废"的投资及治理费用要占钛白粉工厂的投资及生产总成本的20%~30%[19a]，在美国用废酸制造的石膏成本为90美元/t，而不同用途石膏的售价仅4~13美元/t。所以有的硫酸法工厂宁可关闭(或改用昂贵的钛渣为原料)或化巨资改为氯化法工艺而不愿意下功夫治理的主要原因。但现在已有无公害硫酸法钛白粉的生产工艺报道。

德国拜耳公司自1981年以来，一直坚持环保优先的原则，实现了无公害硫酸法钛白粉生产。凡生产流程中所产生的废水、废气、废渣、废酸和硫酸亚铁等废副物，都作了妥善的处理。

(1)废水 耗用净水800t左右(每吨经表面处理的钛白粉)，这些废水都处理到可以接受的程度。

(2)废气 主要有酸解废气和煅烧尾气。前者以特殊的过滤系统处理后排空。后者的出炉温度高达400℃，余热可用于废酸的第二级(中间)浓缩作热源，尾气中的SO_2，生成10%H_2SO_4溶液，与废酸一起回收。回收了SO_2后的煅烧尾气，经催化净化成为只有水蒸汽和CO_2的气体，经烟囱排空。

(3)酸解废渣 大多是不溶性的硅酸盐，可用作填土，不会污染地下水源。

(4)硫酸亚铁的处理途径 一部分作废水处理用的絮凝剂，另一部分可用于生产氧化铁颜料。残存在废酸中的硫酸亚铁，在废酸被浓缩时便析出结晶，经分离后，与煤炭、黄铁矿一起在沸腾炉中加热焙烧，生成SO_2，进而制成浓硫酸和发烟硫酸，焙烧后所得的氧化铁，可作为含铁原料使用。

(5)水解废酸 典型的水解废酸含有25%的H_2SO_4。用制硫酸的装置中产生的废热，将水解废酸进行预热后，再进行真空蒸发。蒸发后的废酸，在除去金属硫酸盐后，硫酸的浓度，可高达65%。再与从煅烧尾气中回收来的10%H_2SO_4混合，再用煅烧尾气的余热，进一步浓缩到82%H_2SO_4，然后同部分发烟硫酸混合，供钛矿酸解用。

其流程示意图见图14。

5. 包装与运输

钛白粉在市场上普遍使用纸袋包装，每袋25kg或50 lb，中国不少地方使用内衬薄膜的聚丙烯编织袋，

这两种包装对小型工厂和用户都是最经济最方便的办法。

但纸袋和编织袋包装，劳动力大、包装费用高，使用时人工折袋、撕开时产生的粉尘、纸屑和纤维会混到产品中，加上不可能全部倒净，累计起来浪费的数量也很可观。

1965 年在美国造纸行业首先开始使用锐钛型钛白粉水浆，1971 年涂料工业开始使用金红石型钛白粉浆料，这些浆料的固体分一般在 62%～77%，可用卡车和铁路槽车运输，在美国使用的比较普遍。在英国等地有 20t 的散装干粉槽车运输，和散装水泥一样用气力输送。以上两种大型槽车包装运输方式需要专用设备，只有用量大的地方才合算。

还有一种吨包装袋，每袋 1t 或 2000 lb，这种包装既不需要浆料或干粉运输的专用设备也避免了小包装袋的缺点。最近在某些特殊行业中已出现能溶于水的漂白牛皮纸袋和能熔化于塑料中的聚乙烯袋，用户在使用时可同包装袋一道投下去，不需要拆包，也避免了粉尘污染。

6. 产品质量规格

钛白粉是一个重要的化工产品，国际标准化组织和主要国家都制定有标准。但钛白粉的用途广，不同用途有不同的牌号，即使在同一应用领域内也随用户的不同而不同，有的特殊包膜的二氧化钛颜料的 TiO_2 含量只有 80%～90%。据统计 1985 年世界上 32 个公司中有 580 个牌号，因此无法用一个标准来概括，所以有些标准中的技术指标不做统一规定，采取与客户商定的办法。至于一些特殊用途的钛白粉如化纤、医药、食品等则另订有标准以适应特殊的需要。

6.1. 国际标准

国际标准列于表 20。

6.2. 中国国家标准

产品外观为白色粉末。中国国家标准 GB 1706—1993 的规定见表 21。

表 20　ISO 591—1977(1985 年重新认定)

特　性	锐钛型		金红石型			试验方法
	A1	A2	R1	R2	R3	
TiO_2，%≥	98	92	97	90	80	
颜色	接近商定标样					ISO 787-1
消色力						ISO 787 17
水悬浮液 pH	与商定标样相同					ISO 787-9
吸油量						ISO 787 5
水萃取液电阻值						ISO 787-14
105℃挥发分，%验收时最高	0.5	0.8	0.5	与用户商定		ISO 787-2
经过(23±2)℃及相对湿度 50%±5%预处理 24h 后的 105℃挥发分，%≤	0.5	0.8	0.5	1.5	2.2	ISO 787-2
水可溶物，%≤	0.6	0.5	0.6	0.5	0.7	ISO 787-3
45μm 筛余物，%≤	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	ISO 787-18 或其他商定方法

表 21　GB1706—1993

项　目	指　标								
	BA01-01			BA01-02			BA01 03		
	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品	优点品	一等品	合格品
TiO_2，%≥		98.0			92.0			90.0	
颜色(与标样比)	近似	不低于	微差于	近似	不低于	微差于	近似	不低于	微差于
消色力(与标样比)	100	100	90	100	100	90	100	100	90
105℃挥发物，%≤		0.5			0.8			1.0	
(23±2)℃时相对湿度 50%±5%预处理 24h 后，105℃挥发物，%≤		0.5			0.8			1.5	

续表

项目	指标								
	BA01-01			BA01-02			BA01-03		
	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品
水悬浮液pH值	6.5～8.0	6.5～8.0	6.0～8.5	6.5～8.0	6.5～8.0	6.0～8.5	6.5～8.0	6.5～8.0	6.0～8.5
水溶物，%≤	0.4	0.5	0.6	0.3	0.3	0.5	0.3	0.3	0.5
吸油量，g/100g≤	22	26	28	22	26	28	20	23	26
筛余物(45μm)，%≤	0.05	0.10	0.30	0.05	0.10	0.30	0.05	0.10	0.30
水萃取液电阻率，Ω·m≥	30	20	16	100	50	50	100	50	50

注：优等品标样为选定的同类产品；一等品和合格品标样为评选的同一样品。

在牌号中BA01-01为锐钛型，BA01-02为经表面处理的锐钛型，BA01-03为金红石型钛白粉。

标准中消色力(着色力)在商业上有一种雷诺值表示方法，雷诺值是恒定钛白粉的颜料体积浓度为13%，然后，调整着色颜料和油的用量，再根据雷诺值的表格中查取相应的数值。

水萃取液的电阻率是TiO_2的特性指标之一，虽然水溶性盐低的TiO_2，电阻率一般较高，但两者之间没有数量上的关系，因此不能用其中的一项代替另一项指标。

筛余物是指大于45μm的粗颗粒数量，它不能用来衡量TiO_2的粒径。测定粒径大小的方法很多，不同方法适应不同的粒径范围，因此，表示粒径大小的同时要注明所测定的方法及仪器的类型。

7. 经济概况

二氧化钛在颜料工业中的重要地位早在30年前就被人们所确认，在美国50种最大关键化学品中，1994年排第42位。它是目前世界上第一大颜料和第三大无机化学品(以价值计)，据统计1993年世界上消费了大约3000kt钛白粉，价值59亿美元，而其他两个最大的颜料炭黑和高岭土只有25亿和21亿美元；在无机化学品中仅次于合成氨(90亿美元)、磷酸(65亿美元)，超过氧化铝(55亿美元)、氯气(50亿美元)、烧碱(40亿美元)、硫酸(40亿美元)居第三位，是发展最快的无机化学品之一[20]。

截止1995年4月世界二氧化钛的生产能力为3884kt/a，其中氯化法2091kt/a占53.8%，硫酸法1793kt/a占46.2%[21]，其中86%为十大公司所有，前四家大公司即占总生产能力的58%(见表22)，是一种高技术高垄断的无机化工产品。

由于钛白粉的生产比较集中，加上它化学性质稳定，易于运输，所以它是一个典型的国际商品，不存在运输半径，全球贸易量极大，现在每年钛白粉的总量有40%～50%是通过跨国贸易而销售到世界各地的。

钛白粉工厂的建设投资很高，建设周期也较长，只有规模大才有效益。另外，钛白粉价格昂贵，市场容量弹性很小，虽然目前市场上还没有钛白粉代用品的威胁，但它的消耗量极易受经济状况的影响，市场敏感性很强，价格波动也颇大，1987年供应紧张时美国国内钛白粉的库存量只有13天，而市场萧条时开工率只有50%～60%，甚至亏损经营。有的经济学家把钛白粉工业称为"国际经济形势的晴雨表"，与世界经济循环紧密相关见表23[22]。

表22 世界十大钛白粉公司的生产能力

生产公司	生产能力，kt/a			占总生产能力，%
	硫酸法	氯化法	合计	
杜邦(Du Pont)		877	877	22.6
二氧化钛集团(Tioxide)	421	130	551	14.2
SCM	76	377	453	11.7
克朗诺斯(Kronos)	146	225	371	9.6
凯米拉(Kemira)	144	136	280	7.2
克尔-麦基化学(Kerr. Mcc Gee Chemical)		232	232	6
石原产业公司	131	92	223	5.7
拜耳(Bayer)	160		160	4.1
罗纳-普朗克(Rhône-Poulenc)	125		125	3.1
萨赫特莱本化学(Sachtleben Chemie)	70		70	1.8
其他	520	22	542	14
合计	1793	2091	3884	100

表23 世界TiO_2需求量的循环，kt/a

项目	高峰1981年	谷底1982年	高峰1989年	谷底1990年	高峰1997年
需求量	2141	2096	3076	2867	3530
周期，a	1		7	1	7
年增长率，%	21		56	68	30
有效生产能力	2567	2601	3142	3304	3753
能力-需求量	426	505	66	437	223
开工率，%	834	806	979	868	941

据美国杜邦公司的统计，1994年全球钛白粉的生产

能力为 3482kt，需求量 3106kt，其中北美 1147kt、拉丁美洲 178kt、中东 145kt、亚太地区 664kt[23]，平均年递增率 4%左右，估计到 2000 年达 4000kt 左右。亚太地区是近 10 年需求量增长最快的地区，世界钛白粉计划建设项目共计 491kt，亚太地区就占了 236kt，占 46%。

根据中国涂料工业协会统计，1993 年中国 51 家钛白粉工厂（实际可能有 60 余家仍在生产）总计设计生产能力 175kt/a，实际生产能力 1335kt/a[24]。除锦州铁合金厂是氯化法外，其余均为硫酸法。产品中 20%多是非颜料级（搪瓷、焊条等）钛白粉，金红石型除南京油脂化工厂生产的比较早外，目前也只有 9 家工厂能够生产。到 2000 年中国钛白粉的需求量约 200kt/a。

中国台湾省有 3 家工厂，总生产能力近 100kt/a，小港的日本石原株式会社的台湾工厂（27kt/a）；高雄的中国金属化学品公司（10kt/a）；观音开发区的美国杜邦公司氯化法工厂（60kt/a）。

钛白粉的生产集中在美、欧、日等工业发达国家和地区，其总消费量的 70%也在这些地区。它的消耗量与国民生产总值（GNP）有关，GNP 高的国家钛白粉的用量也高，GNP 增长快的国家钛白粉的消耗量增加的也快。所以有的经济学家往往把一个国家钛白粉的消费，作为这个国家生活水平的尺度之一[25]。目前钛白粉的人均年消费量：北美 3.9kg、西欧 2kg、拉丁美洲 0.5kg、亚太地区 0.2kg、中国 0.1kg，台湾省的经济是以出口为主，人均消费高达 3.4kg[26]。由此看来即使中国 2000 年年消费量按 200kt 计（人口按 13 亿计），人均年消费量也只有 0.15kg，可见中国的二氧化钛市场潜力是非常大的，加之中国的钛矿资源，极为丰富，发展钛白粉工业的前景是光明的。

8. 应　用

世界钛白粉的消费结构随地区不同而异，但无论在什么地方涂料是第一大用户都占全部消费量的一半以上。经济发达地区涂料用的比例略小一些，其次是塑料和造纸，美国的造纸用量最高占总量的 20%，表 24 为世界各地二氧化钛的消费结构[19]。

表 24　世界二氧化钛的消费结构，%

用　户	欧洲	美洲	非洲	中东	远东	占世界总消费量
涂料小计	66.9	54.5	86.0	85.6	60.7	61.3
水性漆	24.3	30.0	33.7	41.2	18.7	26.4
其他漆	42.6	24.5	52.3	44.4	42.0	34.9
造纸	8.0	20.0	1.4		6.1	12.7
塑料	15.9	16.1	6.6	7.4	14.3	15.5
橡胶	1.1	2.0	0.7	1.3	4.3	1.9
油墨	2.0	1.6	1.2	0.6	3.8	2.1
纺织	2.6	2.1	1.2	2.2	5.0	2.7
陶瓷	1.6	1.6	0.5	1.6	3.5	1.8
其他	1.9	2.1	2.4	1.3	2.3	2.0
合计	100	100	100	100	100	100
占世界总消费量，%	39.2	43.2	2.0	1.5	14.1	100

8.1. 涂　料

涂料是钛白粉的最大用户，占世界钛白粉总用量的 60%左右，在发达国家涂料中二氧化钛的使用比例约 8%～10%。

在白色颜料中钛白粉的性能最好，用钛白粉生产的涂料不仅色彩鲜艳，遮盖力高、耐候性强、耗用量低，并能增强涂膜的附着力和机械强度，从而延长了涂料的使用寿命。金红石型钛白粉占涂料用钛白粉总量的 7.3%。

二氧化钛中的水溶性盐过高会使涂膜胶凝、发胀影响涂料的稳定性，pH 值低会造成颜料沉淀结底，pH 值高会出现返粗、变稠，而水分高会影响分散性能。

随着涂料品种和用途不同，对钛白粉的要求也不同，用户在使用前应根据钛白粉工厂所建议的牌号及使用范围来选购合适的品种、牌号。通常大公司生产的钛白粉都有十几种牌号可供选择。

8.2. 油　墨

在油墨生产过程中，颜料对油墨的质量起到关键作用，钛白粉是高级油墨不可缺少的白色颜料。虽然钛白粉在油墨中的作用机理和涂料差不多，但油墨的颜料体积浓度很高，有时 TiO_2 的含量高达 55%。在这种情况下，只有钛白粉的粒径细而均匀，分散性能好，才能同时获得既有高光泽又有高遮盖力的效果。

一般金属上用的油墨使用金红石型，用于照相凹凸板印刷的油墨使用锐钛型，因为锐钛型比较软，对辊筒的磨损性较小。

8.3. 塑料与橡胶

塑料工业是钛白粉的第二大用户，全世界 500 余个钛白粉牌号中有 50 余个是塑料专用品种，它也是近几年钛白粉发展最快的应用领域之一。钛白粉在塑料中作为着色剂不仅色彩鲜艳，而且用量省（只有立德粉的一半）、强度好、也不影响绝缘性能，几乎所有热固性和热塑性的塑料都使用它，在聚烯烃类（主要为低密度聚乙烯）、聚苯乙烯、聚氯乙烯、ABS（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的共聚物）中用的较多，一般用量在 3%左右。

塑料用钛白粉的粒径很细，一般在 0.17～0.20μm 之间，这样可在加工后产生蓝色底相和高强度。蓝色底相

对某些易泛黄的树脂可起到遮蔽作用，但这种钛白粉不宜在涂料中使用。塑料用钛白粉金红石型比较多，但许多钛白粉不直接在塑料加工厂使用，而是先通过一些中间工厂制成色母料后再售给塑料加工厂。

塑料用钛白粉一般要经过硅、铝表面处理，除了使钛白粉具有耐候性外，还因为塑料挥合和挤出时的温度高达300℃左右，硅在TiO_2表面具有亲水去湿作用，可防止塑料在挤出时，由于水分挥发而导致光滑的表面出现细孔或气泡。如需要用有机表面活性剂处理，这类表面活性剂应在此高温下不易分解、挥发。

钛白粉在橡胶（弹性体）中除作为着色剂外，还有补强、填充、防老化作用，要求在硫化加热过程中不泛黄。

橡胶工业中用的钛白粉主要用于汽车轮胎（特别是轿车胎的白胎侧）以及胶鞋（旅游鞋、球鞋、跑鞋等）、橡胶地板，手套、雨衣、运动器材（如排球、网球、高尔夫球的外层都含有钛白粉）。

橡胶用钛白粉一般用锐钛型，但用于汽车轮胎时，往往搭配一些金红石型钛白粉，以增强其抗臭氧和抗紫外线的能力。

8.4. 造 纸

造纸工业是钛白粉的第三大用户，在美国是第二大用户。造纸钛白粉一般选用锐钛型，要求水分散性好，在美国多数使用钛白粉水浆直接送至造纸厂。在某些薄纸、蜡纸和层压纸板中也用金红石型钛白粉。

钛白粉在造纸中，一种是作为填充剂直接加到纸浆中，一种是做成涂料后，涂在纸张上面，但大多数是用作填充剂。钛白粉作为纸张填充剂可提高纸张的不透明度，比常用的滑石粉、碳酸钙高10倍。因此用它制成的纸张白度好、强度高、薄而光滑、有光泽、印刷时，不易穿透，所以在高级纸张如：字典、手册、画报、计算机、复印机用纸中都一定要使用钛白粉。

在美国特种纸张中TiO_2的用量（重量比）如下：印物印刷用胶板纸1%～4%，书面及课本纸4%～8%、薄纸6%～10%，层压装潢纸10%～25%、冷冻食品包装用蜡纸5%～10%，一般粘合纸和书写纸0%～1%。

8.5. 纺织与化学纤维

钛白粉（特别是锐钛型）另一个重要应用领域是纺织，化学纤维行业。

化学纤维特别是合成纤维，由于其分子排列整齐，纤维表面较光滑，具有刺眼的光泽并呈半透明状态，在纺丝前要加入钛白粉，这个过程称为纺丝消光，钛白粉则称为"消光剂"。因为TiO_2的折射率很高，颜料与纤维的折射率差越大消光效果越明显，所以钛白粉被认为是合成纤维最理想的消光材料。虽然金红石型的折射率比锐钛型高，但它没有锐钛型那样软，金红石型颗粒硬容易磨损喷丝孔和切丝刀，所以一般都用锐钛型[27]。

钛白粉在纤维里消光时，可分为内消光和外消光两种，内消光是把钛白粉在纺丝前加到原液里或在聚合时加到树脂中，外消光是把钛白粉分散在某种有机粘合剂中，作为包覆剂和钝化剂用于部分纺织品如：人造纤维、纺丝、塔夫绸等。大部分化纤钛白粉在内消光中使用，内消光的使用量一般在0.2%～2%之间。

化纤钛白粉要求粒子细，粒度分布窄，在水中分散性好，其次对白度、铁含量、灼烧减量等也有相应的要求，有些品种还要求在乙二醇、硫氢酸钠等溶液中有较好的分散性能并不与这些化学物质起反应。

化纤用钛白粉一般不需表面处理，某些特殊品种如聚酰胺类纤维要进行表面处理以改善其耐候性。

8.6. 其 他

（1）医药 钛白粉在制药中的片剂、胶囊、霜剂中作为着色剂使用。美国药典第21版中对医药用二氧化钛的质量规定如下：

二氧化钛（TiO_2），%	99.0～100.50
水分，%≤	0.50
灼烧失重，%≤	0.50
水溶物，%≤	0.25
酸溶物，%≤	0.50
砷（As），mg/kg≤	8
铅（Pb），mg/kg≤	20

（2）食品 钛白粉由于无毒，在食品工业中可用于食品添加剂、食品包装材料。

（3）化妆品 由于钛白粉洁白、无毒、遮盖力高、耐紫外线，在化妆品中的朴粉、增白霜、唇膏、香皂、眼影等化妆品中被广泛采用。

（4）皮革 钛白粉在皮革中用于白色和彩色皮革油膏。

（5）文化用品 用于美术颜料、蜡笔、铅笔、水油彩等。

8.7. 非颜料用途

8.7.1. 搪 瓷

搪瓷是非颜料级二氧化钛的最大用途之一。在搪瓷釉料或珐琅的硼酸盐玻璃中加入TiO_2，由于其折射率高，所得到的瓷釉乳浊度最强，不结块，容易与其他材料混熔，在冷却结晶时能形成适当的晶粒，从而获得最大的不透明度。搪瓷用TiO_2的颗粒较粗，因此不能在涂料中使用，但它对纯度要求较高，对能影响其折射能力的铬、铌、铜、锰、硫等杂质的含量有一定的限制。

钛珐琅涂层可使搪瓷做得很薄，厚度仅为氧化锑珐琅的⅓～¼，因此，所制得的搪瓷制品重量轻、抗弯、抗压、耐冲击力强、机械性能好、色彩鲜艳、不易沾污。

8.7.2. 电焊条

电焊条表层的药皮中要使用二氧化钛（或金红石矿），是很好的造渣剂和稳定剂，它的熔渣熔点低，粘度小，交直流均可使用，操作时点弧快、电弧稳定，脱渣容易，焊缝美观、机械性能好。TiO_2在药皮中的脱氧能力也很好，在焊接过程中能保护熔化的金属，防止空气中的氧或氮侵入金属焊缝中而降低焊缝的强度和塑性，另外，钛与氮能形成稳定的氮化钛，迅速进入熔渣中，从而排除氮对焊缝的影响。

电焊条用二氧化钛要求磷和硫的含量不能超过0.05%，否则焊缝易起泡，产生冷热裂缝。焊药配方中TiO_2的含量在10%～14%左右。

8.7.3. 陶瓷、玻璃

二氧化钛在陶瓷和玻璃中，可获得较好的白度和不透明性，适用于配制建筑材料中的彩色地砖、玻璃砖、瓷板（砖），光屏管玻璃、玻璃纤维、特种耐火材料和陶瓷、玻璃工艺品等。

8.7.4. 电子陶瓷

二氧化钛是陶瓷电容器中不可缺少的材料，由于其介电常数很高，用它制成的钛酸钡可用作电容器，也可作为制造绝缘陶瓷、换能装置、高、低频滤波器及高压和压电陶瓷中的原材料。

电子陶瓷用的二氧化钛粒径要求较细，纯度要求高，对碱金属氧化物，铁、硅、铝的氧化物及硫酸根、氯根都有一定的严格要求。

8.7.5. 其 他

二氧化钛在冶金工业中可用于制造各种超高温合金钢、硬质合金、非铁合金、矽钢片、不锈钢等。

金红石型二氧化钛的单晶由于其折光率很高，可用于制造人造宝石。单晶金红石，还是一种n型半导体。

高纯二氧化钛还可用作化学试剂、电子、半导体材料等。

9. 钛白粉的衍生产品

9.1. 云母珠光二氧化钛

过去珠光颜料大多来源于天然鱼鳞粉、珍珠及贻贝壳粉末或碱式碳酸铅、氯氧化铋、砷酸氢铅等。由于天然物质资源有限，而合成物质大多都有毒，在许多生活领域中不能使用。自60年代发明云母珠光二氧化钛后，由于其无毒、稳定、安全及珠光效应明显等优点，很快取代了天然和合成珠光颜料，而在涂料、塑料、印刷油墨、化妆品、装饰材料中得到广泛的应用。

云母珠光二氧化钛是以薄片状云母为基材，在其表面上包覆了一层极薄的TiO_2而制得。但光线达到云母薄片时，一部分发生反射、一部分发生透色，从而产生珠光效应，通过调整TiO_2层的厚度可发生可见光的干涉现象，形成一种颜色和这种颜色的补色（表25）。

表25 不同二氧化钛包膜厚度和干涉色的关系

干涉色	二氧化钛包膜厚度，μm
银色	20～40
淡金色	40～90
金色	40～90
红色	90～110
紫色	110～120
蓝色	120～135
绿色	135～155
二次金色	155～175
二次紫色	175～200

云母珠光二氧化钛的制法是将TiO_2沉淀在微细薄片状云母的表面，可以用真空蒸气沉积法处理，也可以用硫酸氧钛溶液或四氯化钛溶液水解沉淀在云母片的表面，形成一层TiO_2的包膜层后，再加热制成云母珠光二氧化钛。

当TiO_2的包覆量为云母重量的10%～26%时，通常呈银色，26%～40%时为金色，40%～50%随厚度增加可产生红、蓝、绿的干涉色。以上干涉色都较淡，外观近似白色。为了得到鲜艳的色彩，经常用氧化铁、铁蓝、洋红、氧化铬、炭黑等着色颜料来处理。但这些着色颜料有的有一定的毒，且耐光、耐热、耐酸碱性能差，使其适用范围受到限制。另一种方法可将包膜后的珠光二氧化钛在高温下，在氨或氮的气流下还原，使一部分钛还原成低价钛，而得到色彩均匀，鲜艳的干涉色[28,29]。

制备云母珠光二氧化钛的关键之一是云母粉的质量，云母片要求极薄又细，一般通过湿磨分级后获得。其次是二氧化钛包膜时的严格控制，不能有游离TiO_2的出现，包膜层的二氧化钛可以是金红石型也可以是锐钛型。

9.2. 超细二氧化钛

超细二氧化钛又称透明二氧化钛、微晶二氧化钛或纳米（nm）级二氧化钛。它的开发成功是80年代二氧化钛领域的一个新发展，也是继“效应颜料”——云母珠光二氧化钛颜料后的又一创举。

一般TiO_2的颜料颗粒的直径为0.2～0.3μm，超细TiO_2的粒径仅为普通TiO_2的1/10，一般为10～50nm，

表 26 日本帝国化工公司 MT 系列和德国迪高沙公司 P-25 超细 TiO_2 性能

性 能	MT-100S	MT-100T	MT-150W	MT-500B	MT-600B	MT-100F	P-25
外观	白色粉末	白色粉末	白色粉末	白色粉末	白色粉末	肤色粉末	白色粉末
主要处理剂	月桂酸 $Al(OH)_3$	硬脂酸 $Al(OH)_3$				硬脂酸 $Fe(OH)_3$	
pH			中～微碱	中性	中性		
晶型①	R①	R	R	R	R	R	R+A①
水分，%<	2.5	3.0	3.0	1.5	1.5	3.0	
灼烧减量，%≤	13.0	13.0	7.0	2.5	2.5	13.0	
表面性质	疏水	疏水	亲水	亲水	亲水	疏水	亲水
平均粒径，nm	15	15	15	35	50	15	21
比表面积，m^2/g	50～70	50～70	80～110	30～35	25～35	50～70	35～65
	90②	90②				90②	

① R 为金红石型，A 为锐钛型；② 表面处理前的比表面积。

颗粒呈针状光线通过微细 TiO_2 颗粒后发生绕射，因此呈现透明并失去遮盖力。

超细二氧化钛有吸收紫外线的功能，它在全部紫外光区（UVC+UVB+UVA）都具有有效的紫外线滤除能力，加上它化学性质稳定，无毒而得到广泛的应用。例如在清漆中含有 0.5%～4%的超细 TiO_2 便能防止木材受光照后发黑；在食品包装塑料中加入 0.1%～0.5%的超细 TiO_2 可防止食品光照后氧化，以及肉类食品在橱窗中受荧光灯照射而氧化变色；在塑料中能防止塑料本身的日光降解；在化妆品中能提高防晒的作用[30]。

超细二氧化钛的另一个重要用途是它和云母珠光颜料拼用时，产生的颜色效应（colour effect），即能产生非常注目的双色光效应。这种金属闪光涂层从不同方向观察能看到不同的闪色和变角异色的蓝光，这种效应颜料的神秘色彩很快得到汽车涂料生产者的欢迎，1980 年美国福特汽车公司率先在高级轿车上使用[31]，这使它由当初的紫外屏蔽剂和透明颜料上升到更高的档次，它是一种新一代的随角度变换的异色效应颜料。

超细二氧化钛的生产根据工艺不同可以生产出金红石型、锐钛型或无定型（非晶型）产品，现有的方法有气相水解法（干法）、硫酸氧钛溶液中和法（湿法）、胶体化学法（湿法）及四氯化钛水解法、烷氧基钛蒸气气相水解法等。

气相水解法又称火焰水解法也叫火成法。德国迪高沙公司的 P-25 型就是采用这种方式生产的，这种方法的工艺和该公司的白炭黑生产方法差不多，它是将四氯化钛气体在氢氧焰中进行高温水解：

$$TiCl_4\ (g) + 2H_2 + O_2 \xrightarrow{1000℃} TiO_2\ (s) + 4HCl\ (g)$$

硫酸氧钛溶液中和法是将水洗合格后的偏钛酸与硫酸生成纯的硫酸氧钛溶液，再加碱中和水解生成 $TiO(OH)_2$，然后煅烧便生成超细二氧化钛。

$$TiOSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{碱} TiO(OH)_2 + 2H_2SO_4$$

$$TiO(OH)_2 \xrightarrow{煅烧} TiO_2 + H_2O$$

使用这种方法的有日本帝国化工公司、石原产业公司及英国的二氧化钛集团和芬兰的凯米拉公司等[32,33]。

表 26 为日本帝国化工公司和德国迪高沙公司的超细二氧化钛质量性能。

除上述产品外还有含锑超细二氧化钛，它不仅有透明和紫外线屏蔽性能，而且还有阻燃作用。最近日本曹达株式会社还开发了球状超细二氧化钛[34,35]。

9.3. 钛系黄色颜料

钛系黄色颜料又叫金红石型混相颜料，这类颜料使用最多的是钛镍黄和钛铬黄。所谓金红石型混相颜料，顾名思义是由几种金属氧化物构成的，它们不是单纯的机械混合，也不是一般的包膜复合型颜料，它是在煅烧过程中，形成的一种独特的新型无机颜料。这就意味着这些外加金属离子已进入二氧化钛的晶格，取代晶格中不同位置的钛离子，造成晶格中的能量转移，晶格常数发生变化而产生特种的颜色见图 15 所示。

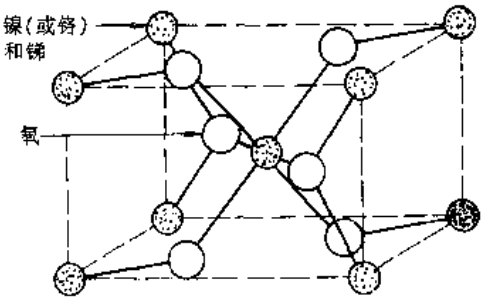


图 15 金红石型混相颜料的晶体结构

钛镍黄和钛铬黄是以镍或铬的氧化物作为着色剂引入到金红石的晶格内，为了达到化合价的平衡，同时还要

引入化合价较高的金属，一般采用锑的氧化物（Sb_2O_3）。这种颜料制法有干法和湿法两种。

（1）干法　首先要选择活性高、粒子细的碳酸镍（生产钛铬黄时用 Cr_2O_3）和 Sb_2O_3 及活性高、粒径细的 TiO_2，在干态下充分均匀地混合，然后在 1000℃左右煅烧直到反应完全再粉碎到规定的细度即为成品。各批煅烧物料间可能有色差，出厂前还要进行配色以达到标样所规定的色相。

（2）湿法　选用水洗合格后的偏钛酸为原料，然后加入氧化锑和某种能溶解的镍盐（或铬盐），均匀混合后提高 pH 值使镍或铬沉积在 Sb_2O_3-TiO_2 的表面上，再经水洗、干燥、煅烧、粉碎后即为成品。若将上述 Ti-Ni（Cr）-Sb 三组分中的 Sb 改为钨可得到较深的黄色[36]。

钛镍黄早在 50 多年前就被开发出来（US 2257278，1941 年 9 月 30 日），但由于当时人们对颜料的耐久性并不十分强调，对环保和工业卫生的观念也比较淡薄，长期习惯使用含铅、铬、镉、钼的黄色颜料。到了 60 年代许多厂商对颜料的耐久性提出更高的要求，加上各国环保和工业卫生标准越来越严，使钛系黄色颜料才被重新重视起来。

与传统的黄色颜料相比，钛镍（铬）黄颜料具有无毒、耐光、耐热、耐候性好、化学性质稳定、易分散、不发生渗色现象。虽然镍和铬是对人体有害的物质，但在这种混相颜料中，它不是以化合物形式存在的，而是通过高温煅烧热扩散到 TiO_2 晶格中，成为一种新形态的金红石型二氧化钛，因此它是无毒的。

钛系黄色颜料的主要缺点是着色力弱，没有有机颜料那么鲜艳，价格也较贵。表 27 为拜耳公司钛系黄色颜料的化学组成[37]。

表 27　钛黄的规格

项　　目	耐光黄 7G	耐光黄 8G
晶型	金红石	金红石
摩尔组成，mol	$(Ti_{0.88}Ni_{0.05}Sb_{0.07})O_2$	
大致重量组成，%	$80TiO_2$—$5Sb_2O_5$—5NiO	
C. I. 名称及编号	C. I. PY—53	C. I. NO 77788
CAS 登录号	[8007-18-9]	
吸油量，g/100g	约 17	约 16
振实密度，g/cm^3	0.9～1.4	0.9～1.4
45μm 筛余，%≤	0.03	0.03
水溶性盐，%≤	0.5	0.5
灼烧损失（1000℃，30 min），%≤	1.0	1.0
pH 值	7～9	7～9
密度，g/cm^3	4.6	4.6
粒子形状	球型	球型
体积分布平均粒径，μm	0.39	0.68

9.4.　复合二氧化钛

早期由于钛白粉制造困难，价格昂贵，在市场上经常使用含 TiO_2（约 25%～35%）和碳酸钙（约 75%～65%）或硫酸钡（75%～65%）的复合钛白粉，商品称作钛钙白或钛钡白。到了 70 年代由于钛白粉制造技术日趋完善，涂料工业对钛白粉的质量要求更高，这类复合钛白粉在市场上已很少见到。这类复合钛白粉是将硫酸氧钛煮沸、水解而沉淀到碳酸钙或硫酸钡上，再经水洗、煅烧、粉碎即得。

近年来又有不少人设法寻找钛白粉的代用品，在造纸、橡胶、低档涂料等一些不太重要的场合下使用以降低生产成本。这类复合钛白粉又叫包核钛、包核二氧化钛或包膜钛白粉，它是将 TiO_2 包覆在干遮盖力较高的体质颜料的表面［如：高岭土、硅灰石、碳酸钙、氧化锌、硫酸钡、立德粉、二氧化硅（白炭黑）］。其制造工艺大多是湿法，将硫酸氧钛水解后，沉淀到体质颜料的表面，或事先把偏钛酸制成纯硫酸氧钛溶液后再包膜，也有直接将两种颜料放在一起湿磨或在气流粉碎机中粉碎，或在离心振动磨中进行干法包膜[38～42]。这种包膜钛密度较大，有类似钛白粉的遮盖力，但白度消色力略低，不宜在砂磨机中长时间研磨，宜用调色法生产。

其他二氧化钛的衍生产品还有化妆品用的钛黑，具有导电性能的针状二氧化钛及钛锰棕颜料等[42～46]。

参考文献

[1]　任友直、唐振宁，中国涂料，(2)，4 (1992)。

[2]　Rackham，J，M.，*Pigment & Resin Technology*，1 (4)，8，(1972).

[3]　岡崎進，色材協会誌，**60** (6)，333～341 (1987).

[4]　吉川克爾，色材協会誌，**37** (9)，333～337 (1964).

[5]　Mitton，P. B.，*Paint Technol.*，**34**，73 (1963).

[6]　山崎昌夫，色材協会誌 **52** (3)，124～130 (1979).

[7]　B. K. 弗歇尔著，徐日新、姚锡福、居滋善译，《胶态分散体》，236～261 页，化学工业出版社，北京，1965 年。

[8]　吉川克爾，色材協会誌，**50** (8)，444～451 (1977).

[9]　冶金部有色金属研究院会议资料，《国外钛冶炼工业》，1～2 页，1997 年。

[10]　居滋善，《二氧化钛工业》，1～21 页，全国钛应用推广会议资料，1983 年。

[11]　杨宗志，钛白情报通讯，(3)，10 (1990)。

[12]　同 [11]，(2)，116 (1988)。

[13]　任铁梅，国外钛工业冶金部有色金属研究院，(4) 25，(1978)。

[14]　Jim Fisher 著，杨宗志译，钛白情报通讯，(2) 11，(1995)。

[15]　国际斯坦福咨询研究所，《二氧化钛颜料工艺过程经济方案评价报告（PEP），图册》，290 页，(1982)。

[16]　Clark，J.，*Paint India*，**29**，61 (1979).

[17] 日刊工業新聞社塗料便覧編委会，“界面活性剤便覧”113～715，1965.
[18] *Americam Paint Coatings J.*，**61**（30），48～50（1978）.
[19a] 杨宗志，《二氧化钛工业环境保护科技发展规划》，14页，化学工业部涂料研究所，北京，1983年。
[19b] 杨宗志，中国涂料，(4)，42～44（1996）。
[20] Red Adams 著，杨宗志译，同[11]，(1) 16～20（1995）.
[21] 钛白粉情报通讯，(6)，39～40（1995）。
[22] Keyvan Hedvat 著，同[11]，(5)，4～5（1994）.
[23] 杜邦二氧化钛通讯，(2)，1（1994）。
[24] 吉祥，中国涂料，**38**（2），12～15（1995）。
[25] Callow，D. M.，*Industrial Minerals*，(209)，59～61（1985）.
[26] 尹台，同[11]，(2)，1～2（1996）。
[27] 唐振宁，合成纤维简讯，(3)，18～36（1977）。
[28] 特許公報 昭59—126468（1984），資生堂株式会社.
[29] EP-271767-A（1988），(Merk Patent GmbH).
[30] Vesa Pekka，iudin，*PPCJ*，(8)，19（1991）.
[31] Hall. J. R.，*Modern Paint and Coating*，(7)，34～39（1991）.
[32] 同[21]，(3)，16～20（1994）。
[33] 同[21]，(6)，42（1995）。
[34] 公開特許公報 平2—194064（1990），(帝国化工株式会社).
[35] 公開特許公報 平2—18326（1990），(日本曹達株式会社).
[36] 公開特許公報 平1 95163（1989），(中島 弘).
[37] 彩云，钛白情报通讯，(2)，25（1994）。
[38] 王淑勤，涂料工业，(5)，44～48（1989）。
[39] 唐承垣，涂料工业，(3)，15～20（1992）。
[40] Hsu，W. P.，*J. Colloid and Interface Scince*，**156**，56～65（1993）.
[41] 肖志清，涂料工业，(2)，17～19（1966）。
[42] 公開特許公報 昭61-56170（1986），(三菱金属).
[43] 公開特許公報 昭60-52090（1985），(三菱金属).
[44] 公開特許公報 昭63 233016（1988），(石原産業株式会社).
[45] GB 2205088-A（1988），(Tioxide Group).
[46] 杨宗志，钛白情报通讯，(3)，25～26（1995）。

基本参考文献

1. 裴润等编，《硫酸法钛白生产》，化学工业出版社，北京，1982年。
2. Patton，T. C.，“Pigment Handbook”，vol Ⅰ，Ⅱ，John Wiley & Sons，Inc，New York，1973.
3. Patton.，T. C.，“Paint Flow and Pigment Dispersion”，2nd ed.，John Wiley & Sons.，Inc.，New York，1979.

taihejin

钛合金 Titanium Alloys

王桂生 北京有色金属研究总院

1. 钛的金属学基础 …… 522
1.1. 钛与元素相互作用的特点 …… 522
1.2. 钛的状态图 …… 522
1.2.1. α稳定元素 …… 522
1.2.2. β稳定元素 …… 522
1.2.3. 中性元素 …… 522
1.2.4. 铝当量和钼当量 …… 522
2. 特点 …… 522
2.1. 一般特点 …… 522
2.2. 其他特点 …… 523
2.3. 耐腐蚀性能 …… 523
3. 分类 …… 525
3.1. 按组织分类 …… 525
3.2. 按强度分类 …… 525
3.3. 按用途分类 …… 525
4. 合金 …… 527
4.1. 工业纯钛 …… 527
4.2. 耐蚀钛合金 …… 529
4.3. 结构钛合金 …… 529
4.4. 耐热钛合金 …… 530
4.5. 低温钛合金 …… 530
5. 制造 …… 530
5.1. 熔炼和铸造 …… 530
5.2. 塑性加工 …… 530
5.2.1. 锻造 …… 531
5.2.2. 挤压 …… 531
5.2.3. 轧制 …… 531
5.2.4. 拉伸 …… 531
5.3. 热处理 …… 532
5.4. 焊接 …… 532
5.5. 粉末冶金 …… 532
6. 规格和分析方法 …… 533
6.1. 规格 …… 533
6.2. 分析方法 …… 533
7. 经济概况 …… 533
8. 应用 …… 534
8.1. 航空工业 …… 534
8.2. 航天工业 …… 534
8.3. 舰船工业 …… 535
8.4. 兵器工业 …… 535
8.5. 化学工业 …… 535
8.5.1. 氯碱 …… 535
8.5.2. 纯碱 …… 535
8.5.3. 尿素 …… 535
8.6. 真空制盐工业 …… 535
8.7. 冶金工业 …… 536
8.8. 电力工业 …… 536
8.9. 轻纺工业 …… 536
8.10. 医药工业 …… 536
参考文献 …… 536
基本参考文献 …… 536

钛合金直到本世纪50年代初才投入了工业化生产，但是发展速度快，目前世界钛加工材生产能力约近100kt。中国约1500t，1994年美国钛加工材销售量为17900t，中国为1268t。

中国钛工业起步并不晚，从50年代后期开始研制，到60年代中期实现了工业化，宝鸡有色金属加工厂是一个专业性的稀有金属加工厂，钛材产量占全国产量的85%。

钛增长速度快的原因是由于钛具有优异性能，钛及钛合金性能的最大特点是密度小、强度高、耐腐蚀性能好，还具有良好的中温强度和低温韧性，钛的导电性和导热性较差，钛是无磁的。

钛的应用是从航空工业开始，逐渐向一般工业推广的。在航空航天领域，基于优先考虑力学性能，发展许多

钛合金。但在防腐工程中，耐蚀性是头等重要的性能，主要采用工业纯钛。钛不仅是一种理想的结构材料，而且是一种优良的耐蚀材料，在中国60多个行业应用，获得了良好的经济和社会效益。中国工业生产的合金牌号23个，产品品种包括板、带、箔、棒、管、丝、和各种锻件、铸件等。中国钛合金国家标准与国际标准接轨[1]。

1. 钛的金属学基础

1.1. 钛与元素相互作用的特点[2]

钛是一种活性金属元素，它与元素周期表中大多数元素都能发生一定作用，柯尔尼洛夫根据各元素与钛相互作用的特点，将周期表中的元素分为4组。

第1组是与α-钛或β-钛形成连续固溶体的元素，这组元素有10个，它们在周期表中都是钛的近邻，且其原子半径与钛原子半径的差大多数不超过8%，这些元素是钪、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、和铀。其中钛的同族元素锆、铪与钛形成α和β连续固溶体，其余8个元素与钛只形成β连续固溶体。

第2组与钛形成有限固溶体、某些金属化合物和共价键化合物元素。这组元素有60多个，除去稀土金属，仍有40余个。第2组元素在周期表中的位置比第1组元素离钛远，在化学性质上与钛也相差较大，因此倾向于与钛形成化合物；但是它们的原子半径有的与钛相近，有的则比钛小得多。这就使它们有可能与钛形成有限固溶体，这一组元素中对研究钛合金较为重要的有：锰、铁、钴、镍、铜、硼、铝、镓、碳、硅、锡、氮、铋、氧、氢等。

第3组是与钛不形成固溶体，而形成不同类型的共价化合物和离子化合物的元素，这组元素有9个，他们位于周期表的最右侧，其中卤素与钛形成离子化合物，如$TiCl_4$、TiI_4等。

第4组是与钛不发生作用的元素，这组元素包括碱金属和碱土金属(钡除外)，它们处于周期素的最左侧，加上惰性气体总共17个。

1.2. 钛的状态图[3,4]

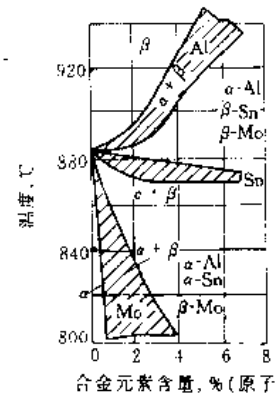


图1 钛状态图的三种类型

由于钛有同素异晶转变，合金添加元素对钛的根本影响在于改变同素异晶转变温度和产生两相区，合金元素可以提高（如铝）或者降低（如钼）钛的转变温度，或者对转变温度影响很小（如锡）。铝、钼、锡三种合金元素可以用一个综合的状态图来表示（图1）。合金元素分类的展开示意图列于图2。

1.2.1. α稳定元素

优先溶解于α相，并升高同素异晶转变温度，扩大α相区的元素为α稳定元素，有置换元素铝和间隙元素氧、氮和碳等。其中铝是钛合金主要合金元素，它对提高合金强度，改善高温性能，降低密度有明显的效果。

1.2.2. β稳定元素

优先溶解于β相，降低同素异晶转变温度，扩大β相区的元素为β稳定元素，根据同钛作用的特点，它们被分为两类。

(1) β同晶稳定元素与β-钛无限固溶，而随着溶质元素的增加，逐渐降低了同素异晶转变温度，有钼、钒、钽、铌。

(2) β共析稳定元素除降低同类异晶转变温度外，尚有共析转变作用。靠β相共析分解形成α相和金属间化合物。根据共析反应速度的差别又可进一步分为两种：缓慢共析元素有铁、铬和锰；活性共析元素有铜、硅。共析转变速度极快，淬火也无法抑制其进行，故不能将β相稳定到室温。

1.2.3. 中性元素

对同素异晶转变温度影响不大，中性元素主要有锆和锡，锆在α相及β相均是无限固溶的，而锡在β相中最大固溶度为32%。它们有助于固溶强化和延迟钛合金中某些有害的转变，如ω相的形成。

1.2.4. 铝当量和钼当量

钛合金中最典型的α稳定元素和β稳定元素，分别是铝和钼，划分多元钛合金时经常用到铝当量和钼当量，它们的计算公式如下：

$$[Al]_{eq}=[Al]+\frac{[Zr]}{6}+\frac{[Sn]}{3}+10[O]$$

$$[Mo]_{eq}=[Mo]+\frac{[Ta]}{5}+\frac{[Nb]}{3.6}+\frac{[W]}{2.5}+\frac{[V]}{1.5}+1.25[Cr]+1.25[Ni]+1.7[Mn]+1.7[Co]+2.5[Fe]$$

2. 特 点[5]

2.1. 一般特点

(1) 密度低、强度高、比强度大 钛的密度仅为钢的

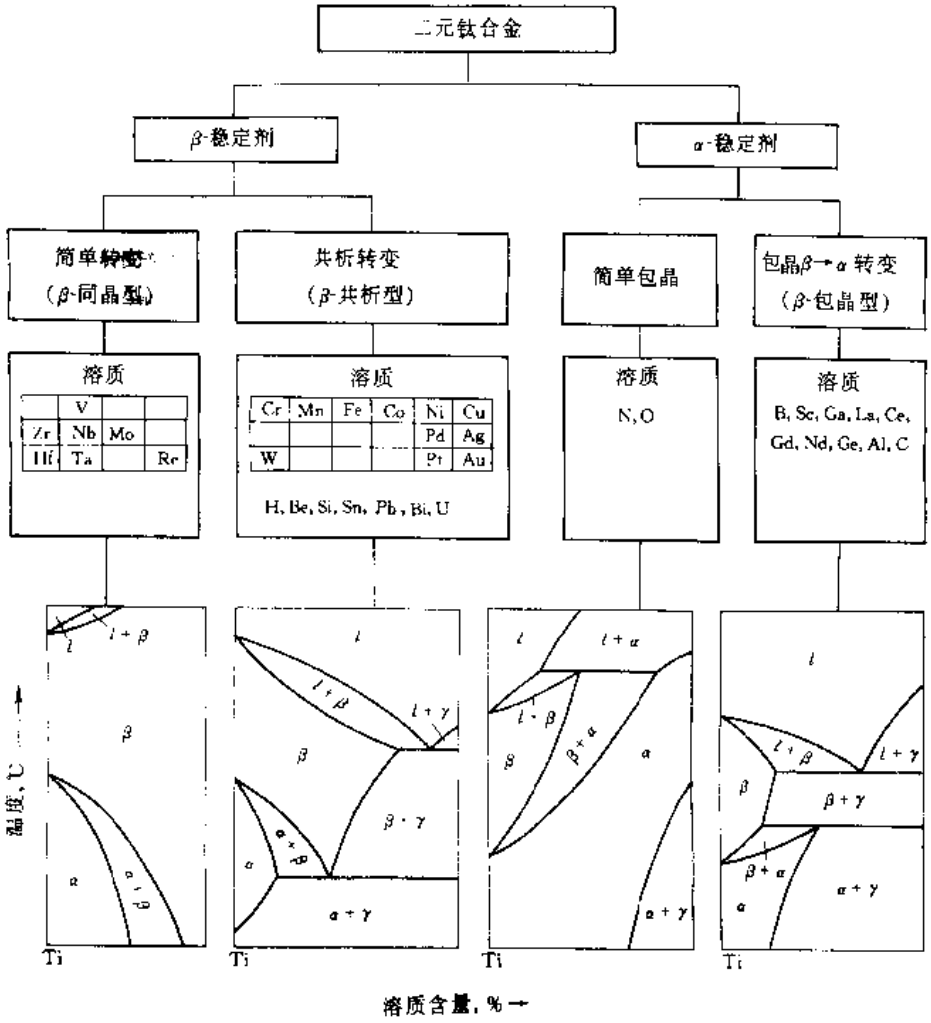


图 2　钛的合金元素分类示意图

57%，钛合金的强度高，如 TC_4(Ti-6Al-4V)为 1000MPa，是高强度铝合金的两倍，与合金结构钢相当。它的比强度在常用的结构材料中是最大的。TC_4 的比强度大于高强钢。

(2) 中温强度高　通常铝在 150℃，不锈钢在 310℃就失去原有的特性，而钛合金在 500℃时仍保持良好的性能。当飞机速度达到音速的 2.7 倍时，飞机结构表面温度达到 230℃，铝合金已不能使用，而钛合金则能满足要求。

(3) 耐蚀性　耐蚀性能好。

(4) 低温性能好　某些钛合金如 Ti-5Al-2.5Sn ELI 的强度随温度的降低而提高，但塑性降低得不多，在低温下有较好的延性及韧性。适宜在超低温下使用。

(5) 无磁　钛无磁性，在很大的磁场中也不会被磁化。

(6) 热导率小　钛的热导率仅为钢的 1/5，铝的 1/13，铜的 1/25。

(7) 抗拉强度与屈服强度　两者强度都很接近。

(8) 弹性模量低　钛的弹性模量仅为钢的 55%。

(9) 抗阻尼性　抗阻尼性能低。

(10) 氧化或吸气　钛在高温下容易被氧化或吸气。

2.2. 其他特点

(1) 记忆功能　钛镍合金在一定温度下，能够恢复它原来形状的本领，称这种材料为记忆合金。

(2) 超导功能　铌钛合金当温度下降到接近绝对零度时，铌钛合金制成的导线，会失去电阻，任意大的电流通过，导线都不会发热，几乎不消耗能量，这种材料称为超导材料，它可用在磁悬浮列车上。

(3) 吸氢功能　钛铁合金具有大量吸收氢气的本领，可把氢安全的储存起来，在一定条件下还可使氢再放出来，这种材料称为储氢材料。

2.3. 耐腐蚀性能[6]

钛具有很大的化学活性，无论把它暴露于大气中，或是暴露于任何含氧的介质中，它就会立即形成一层薄而

坚固的氧化膜。在常温或较高温度下，钛表面上的这种氧化物是一种四方结构的氧化钛。这种表面膜的存在，使钛在许多腐蚀介质中具有优良的耐蚀性。只要存在足够的氧，这种薄膜本身就是自愈性的，如果这种薄膜被机械损坏，它几乎立刻会重新形成。

因为钛的钝性取决于氧化膜的存在，所以它在氧化性介质中的耐蚀性比在还原性介质中要好得多。在还原性介质中能发生高速腐蚀。在无机金属化合物水溶液中没有明显的点蚀和应力腐蚀开裂。此外，钛在海水的高速冲刷下，也具有优异的耐蚀性。可是，在与钛反应产生氢气的介质如硫酸和盐酸中，钛通常具有较明显的被腐蚀。但如果在酸中加入少量氧化剂即能使钛表面形成一层钝化膜。因此，在强硫酸-硝酸或强盐酸-硝酸的混合酸中，甚至在含游离氯的强盐酸中，钛都是耐腐蚀的。溶液中若有铜离子或铁离子存在，也能降低钛的腐蚀速度，这相当于用贵金属合金化或使用阳极纯化技术。

钛表面的氧化保护膜通常是在和水接触情况下形成的，即使痕量的水或以水蒸气形式存在也能形成。因此，如果钛暴露于完全没有水的强氧化性环境里，就会发生快速氧化并常常引起燃烧。在钛与红烟硝酸及钛与干氯气之间的反应中会出现这类现象。但是，在这种情况下，只要有极少的水量（甚至只要50mg/kg），就可以避免这样腐蚀的发生。现介绍几种特殊腐蚀形式。

(1) 电偶腐蚀　在设计化工设备及一些工程使用的设备时，必须考虑有害的电偶效应。电偶效应可以由不同金属接触而产生。如果两种金属在电解质中成对，那么低惰性或正极的金属通常将有被腐蚀的趋势，腐蚀的程度取决于两种材料的电极电位差以及阳极与阴极的相对面积比。钛材与大多数材料不同，如果与一更惰性的金属在腐蚀溶液中成对，钛材的电势将趋于增加，从而腐蚀速度是下降而不是增高。

当钛材在一些使它能具有良好抗蚀性的环境中（如在海水中），与另一金属接触时，由于表面氧化膜使钛金属具有惰性，这保证它在电偶中成为阴极，因此它不会因形成电偶而增加腐蚀，但是可能使另一不同金属的腐蚀增加。

在不含氧的低浓度酸中，如硫酸及盐酸也存在类似的情况。在这两种溶液中，与钛形成电偶的铅、锡、铜的腐蚀速度要比正常情况下快，而钛的腐蚀速度不受影响。但是当钛与软钢接触并浸入盐酸中时，由于酸对软钢的腐蚀引起钛电位的改变，因而导致钛强烈腐蚀。在高浓度的硫酸中，钛-铝电偶也会产生类似的效应。另一方面，钛与不锈钢在硫酸溶液中接触时，钛的腐蚀降低，这可能是由于阳极钝化机制。在这种情况下，钛的总腐蚀（局部腐蚀及电化腐蚀）可能比正常情况要小。

(2) 缝隙腐蚀　钛特别能抗缝隙的腐蚀，只是在一些特定的情况下才会发生这种腐蚀。例如已有关于钛在含有湿氯气的应用中发生缝隙腐蚀的报道。但是，试图在实验室中重复这一现象的各种试验都没有成功。这种腐蚀归因于湿氯气在金属面积与气体体积比值很大的缝隙中缓慢脱水。在温度为130℃左右的氯化钠溶液中和热交换条件下，也能发生缝隙腐蚀。但是这时的pH值很重要，溶液的pH值在9以上时没有发生这种腐蚀。

对于钛，缝隙的形状及尺寸对腐蚀性能具有关键性的影响。当两个表面太近时，它们不为腐蚀剂所润湿或虽开始润湿但溶液流动受阻，因此在钛氧化膜遭到破坏之前腐蚀就停止了。当两个面离得太远时，氧的扩散很快，足以使材料钝化。

事实已经证明，在海水中钛-钯合金能显著降低缝隙腐蚀的危险。

(3) 应力腐蚀　虽然钛及其合金在很多含氯化物的水溶液中是抗腐蚀的，但是工业纯钛及钛合金在一定条件下能发生应力腐蚀。

最先报道的例子是钛在红发烟硝酸中的应力腐蚀开裂（主要是一种晶间开裂）。而这种现象只发生在脱水状态。少量水的存在，如含有1.5%～2.0%的水，就完全能抑制这一反应。所有钛合金在这样环境中，对应力腐蚀都是敏感的。不过对一些钛合金来说，只有在存在过量二氧化氮的情况下，才会发生应力腐蚀，而对另一些钛合金如Ti-8Mn及Ti-6 Al-4V，在没有二氧化氮的情况下也可能发生开裂。

能使工业纯钛以及钛合金发生应力腐蚀的另一环境是甲醇。腐蚀是由晶间开裂引起的，其机理很可能是由于在醇类中存在溴、氯、碘离子的缘故。同样，少量水的存在将能完全防止这种腐蚀。

一些钛合金在氯化烃中会发生应力腐蚀，而工业纯钛表现了免疫力。例如，已知某些金属在高温下长期暴露在三氯乙烯蒸气中，能使部分三氯乙烯蒸气分解并形成盐酸，这就使一些钛合金发生应力腐蚀，特别是一些含铝的钛合金。因此在这类材料脱脂时，必须加以注意。如果能注意一些工作条件，即使在上述情况下，操作也是安全的。为此，所使用的除油剂应含有阻止其分解的添加剂，以及钛与除油剂的接触时间不要太长。只要遵守这些条件，就能消除钛合金的应力腐蚀。

虽然实验室试验已经证实了钛合金对热盐应力腐蚀开裂是敏感的，但是还没有关于在实际使用中出现过这类破坏的报道，尽管钛合金在飞机骨架及燃气涡轮发动机上的使用温度已高达525℃。这类开裂形式可能是晶间的、也可能是穿晶的。除工业纯钛以外，所有钛合金在某种程度上对这类开裂都是敏感的，α合金最为危险，它的敏感程度随铝含量的增加而增加。α-β合金的这种敏感性则要小得多。

在海水及含氯化物的其他溶液中，如果钛合金试样存在疲劳裂纹，并且在平面应变状态下加载，海水将降低

它的抗蚀性而使裂纹扩展。钛合金对这种形式的应力腐蚀的敏感性似乎是因含铝、锡、氧而产生的不利影响。合金中含 β 稳定剂如铌、钽则能减少腐蚀的危险。工业纯钛只是在氧含量相当高（超过 0.32%）的情况下才可能受影响。

(4) 抗冲刷腐蚀　冲刷腐蚀是一种腐蚀的加速形式，一般它与高的水流速度及局部湍流相联系，它破坏金属表面上的氧化膜，从而使新鲜金属裸露在腐蚀剂中。由于钛具有很快修复其保护氧化膜的能力，所以它对这种腐蚀有很强的抗蚀性。例如在流速高达 18m/s 的纯海水中也不发生明显的腐蚀。甚至在含沙、碳化硅细粒和流速为 2m/s 的海水中，钛也具有抗蚀性，在这种条件下，冲刷腐蚀速度相当于 0.13mm/a 的穿透量。值得注意的是，在含有大颗粒碳化硅并高速流动的海水中，钛的冲蚀速度比铜-镍合金高。这是因为在这种条件下，钛没有充分的时间以重新形成氧化膜，而新鲜的钛金属硬度比铜镍要低。

3. 分　类[7]

3.1. 按组织分类

钛合金一般是按其组织来命名的，如 α 钛合金（含近 α 钛合金）、α-β 钛合金及 β 钛合金，中国分别用 TA、TC、TB 作为字头表示。

(1) α 钛合金　主要含有 α 稳定剂，在室温稳定状态基本为 α 相的钛合金，如工业纯钛和 TA7 (Ti-5Al-2.5Sn)。

(2) 近 α 钛合金　α 合金中加入少量 β 稳定元素，在室温稳定状态 β 相含量一般小于 10% 的钛合金。根据添加元素的性质，退火组织中将包含少时 β 相或金属间化合物，可称为近 α 钛合金如 Ti-8Al-1Mo-1V 和 α+化合物合金如 Ti-2.5Cu。

(3) α-β 钛合金　含有较多的 β 稳定元素，在室温稳定状态由 α 及 β 相所组成的钛合金。β 相含量一般为 10%～50%。α-β 钛合金有中等强度，并可热处理强化，但焊接性能较差。其中 TC_4 (Ti-6Al-4V) 应用最为广泛。根据钼当量不同，此类合金又可划分为马氏体型和过渡型。

(4) β 钛合金　含有足够多的 β 稳定元素，在适当冷却速度下能使其室温组织全部为 β 相的钛合金。通常又可分为可热处理 β 钛合金（亚稳定 β 钛合金）和热稳定 β 钛合金。可热处理 β 钛合金，在淬火状态下有非常好的工艺塑性，可以进行板材冷成型，并能通过时效性处理获得高达 1300～1400MPa 的室温抗拉强度。

3.2. 按强度分类

更适合设计者需要是按强度分类。表 1 给出这种分类系统。他虽没有列出全部钛合金，但已包括了最通用的各种强度范围的钛合金。

表 1　钛合金按强度分类

类型	最小强度 MPa	成　分	牌号	备　注
低强度	<500	Ti	TA_c TA_1 TA_2	良好的耐蚀性。易于成型和焊接
		Ti-0.2Pd	TA_9	改善了耐蚀性
		Ti-0.3Mo-0.8Ni	TA_{10}	改善了耐蚀性
普通强度	>500	Ti	TA_3	
		Ti-2.5Cu		能时效强化
		Ti-5Al-2.5Sn	TA_7	可成形，可焊接
		Ti-2Al-1.5Mn	TC_1	
中等强度	>900	Ti-6Al-4V	TC_4	最广泛使用钛合金
		Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	6242	
高强度	1000	Ti-6Al-6V-2Sn	TC_{19}	能时效强化，可冷成形，密度高
最高强度	1200	Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn		
		Ti-5Mo-5V-8Cr-3Al	TB_2	能时效强化，可成形，密度高

3.3. 按用途分类

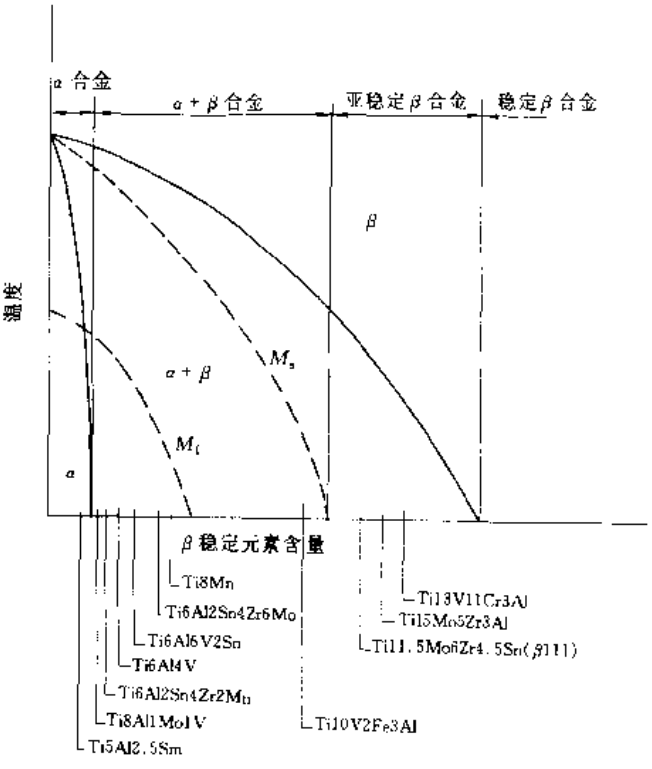


图 3　二元 β 同晶相图

钛合金按用途可以分为结构钛合金、耐蚀钛合金、耐热钛合金、低温钛合金以及特殊功能合金。

典型的钛合金的名义成分和机械性能列于表2，美国工业和半工业等级钛及钛合金列于表3，美国合金成分绘成为二元β同晶相图(图3)。英国目前的钛合金列于表4。俄罗斯钛合金列于表5。

表2　典型的钛合金的机械性能（GB/T3620）

牌号	名义成分 %(重量)	类型	状态	抗拉强度 MPa	屈服强度 MPa	伸长率 %	断面收缩率 %
TA_2	Ti	α	退火	440	320	18	30
TA_5	Ti-4Al-0.005B	α	退火	685	585	15	
TA_7	Ti-5Al-2.5Sn	α	退火	785	680	10	25
TA_9	Ti-0.2Pd	α	退火	370	250	25	
TA_{10}	Ti-0.3Mo-0.8Ni	α	退火	485	345	20	
TC_1	Ti-2Al-1.5Mn	α-β	退火	585	460	15	30
TC_4	Ti-6Al-4V	α-β	退火	895	830	10	25
TC_6	Ti-6Al-1.5Cr-2.5Mo-0.5Fe-0.3Si	α-β	双重退火	980	840	10	25
TC_{10}	Ti-6Al-6V-2Sn-0.5Cu-0.5Fe	α-β	退火	1030	900	10	25
TC_{11}	Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si	α-β	双重退火	1030	930	10	30
TB_2	Ti-5Mo-5V-8Cr-3Al	β	淬火	980		20	
			淬火时效	1320		8	

表3　美国工业和半工业等级钛及钛合金[8~11]

牌号	抗拉强度 (min) MPa	0.2%屈服强度 (min) MPa	名义成分，%(重量)				
			Al	Sn	Zr	Mo	其他
非合金等级							
ASTM 1级	240	170					
ASTM 2级	340	280					
ASTM 3级	450	380					
ASTM 4级	550	480					
ASTM 7级	340	280					0.2Pd
α和近α合金							
Ti-0.8Ni-0.3Mo	480	380				0.3	0.8Ni
Ti-5Al-2.5Sn	790	760	5	2.5			
Ti-5Al-2.5Sn-ELI	690	620	5	2.5			
Ti-8Al-1Mo-1V	900	830	8			1	1V
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si	900	830	6	2	4	2	
Ti-6Al-2Nb-1Ta-0.8Mo	790	690	6			1	2Nb,1Ta
Ti-2.25Al-11Sn-5Zr-1Mo	1000	900	2.25	11	5	1	0.2Si
Ti-5Al-5Sn-2Zr-2Mo①	900	830	5	5	2	2	0.25Si
α-β合金							
Ti-6Al-4V④	900	830	6				4V
Ti-6Al-4V-ELI②	830	760	6				4V
Ti-6Al-6V-2Sn③	1030	970	6	2			6V,0.75Cu
Ti-8Mn②	860	760					8Mn
Ti-7Al-4Mo②	1030	970	7			4	
Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr①,②	966	897	4.5			5	1.5Cr
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo③	1170	1100	6	2	4	6	
Ti-5Al 2Sn-2Zr-4Mo-4Cr①,③	1125	1055	5	2	2	4	4Cr
Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr①,②	1030	970	5.7	2	2	2	2Cr,0.25Si
Ti-3Al-2.5V④	620	520	3				2.5V
β合金(介稳)							
Ti-13V-11Cr-3Al⑤	1170	1100	3				11Cr,13V

续表

牌　号	抗拉强度 (min) MPa	0.2%屈服强度 (min) MPa	名义成分,%(重量)				
			Al	Sn	Zr	Mo	其他
Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al①,③	1170	1100	3			8	8V 2.5Fe
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr①,②	900	830	3		4	4	6Cr,8V
Ti-10V-2Fe-3Al①,③	1170	1100	3				10V,2.5Fe
Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn④	690	620		4.5	6.0	11.5	
Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn③	1140	1035	3	3			15V,3Cr

① 半工业合金；机械性能和成分限与承制者协商提供；② 机械性能给出了退火状态；可用固溶处理时效来增加强度；③ 机械性能给出了固溶处理十时效状态；④ 主要是管材合金，可用冷拉伸提高强度。

表 4　英国钛合金[1,8,12]

合金牌号	名义成分	0.2%屈服强度,MPa≤	抗拉强度 MPa	伸长率 %	杨氏模量(典型) GPa	疲劳极限(典型) %	蠕变强度 0.1 屈服 100h MPa
IMI318 退火	6Al-4V	830	900～1160	8	105～120	55～60	550 在 300℃
(直径到 150mm)							(572°F)
IMI550 固溶处理十时效	4Al-4Mo-2Sn-0.5Si	920	1050～1200	9	110～130	50～60	465 在 400℃
(直径 25～100mm)							(752°F)
IMI679 固溶处理十时效	11Sn-1Mo-5Zr-2.25Al-0.25Si	970	1110～1340	8	105～110	55～60	385 在 450℃
(直径到 50mm)							(810°F)
IMI680 固溶处理,炉冷十时效	11Sn-4Mo-2.25Al-0.25Si	930	1050mm	8	105～120	60	180 在 400℃
(直径到 200mm)		(0.1%屈服)					(752°F)
IMI685 室温 520℃,固溶处理+时效 (直径 65mm)	6Al-5Zr-0.5Mo-0.3Si	850 480	990～1140 620～780	8 9	125	50	300 在 520℃ (936°F)
IMI829 固溶处理十时效	5.5Al-3.5Sn-3Zr-1Nb 0.3Mo 0.3Si	830	960～1100	8	127	50	300 在 540℃
(直径至最小 65mm)							(972°F)

表 5　俄罗斯钛合金[ГОСТ 19807,ОСТ 190173]

名义成分,%	合金牌号	产品形式	热处理	合金类型	典型抗拉强度,MPa
海绵钛 99.7Ti	ТГ-00	Sp		α	372
99.2Ti	ТГ-2	Sp		α	586
工业纯钛	ВТ1-00	S,B,F,E,P,W	不完全退火	α	294～441
	ВТ1-0	S,B,F,E,P	不完全退火	α	392～539
Ti-1Al-1.5Mn	ОТ4-0	S	退火	近 α	490～637
Ti-2Al-1.5Mn	ОТ4-1	S	退火	α+β	588～735
Ti-5Al	ВТ5	S,F,E,T	退火	α	856
Ti-5Al-2.5Sn	ВТ5-1	S,F,E	退火	α	849
Ti-6Al-4V	ВТ6С	S,B,F	退火	α+β	932
Ti-6Al-2Cr-1.7Mo-0.5Fe	ВТ3-1	F,E	退火	α+β	980
Ti-6.5Al-3.5Mo-2Zr-0.25Si	ВТ9	BE	退火		1029～1225
Ti-4Al-3M-1V	ВТ14	BS	时效	α+β	882
Ti-3Al-5Mo-5V	ВТ16	BS	时效	近 β	810～930
Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V	ВТ20	BS	退火	近 α	930～1130
Ti-5Al-5Mo-5V-1.5Cr	ВТ22	BE	时效	近 β	1078～1224

注：SP＝Sponge 海绵钛；S＝Sheet 薄板；B＝bar 棒；F＝forgings 锻件。
E＝extruaions 挤压件；P＝plate 原板；T＝tubing 管；W＝Welding wire 焊丝。

4. 合　金

4.1. 工业纯钛

工业纯钛是钛含量不低于 99%并含有少量铁、碳、氧、氮与氢等杂质的致密金属钛。杂质对纯钛的机械性能影响最强烈的是氧、氮和铁，尤其是氧。氢与钛的反应是可逆的，氢对钛的性能影响主要表现为“氢脆”，通常规定氢含量不得超过 0.015%，一般含有 0.15%～0.3%的氧和 0.03%～0.05%氮。

工业纯钛在常温虽是密排六方晶格(α),但其轴比较小($c/a=1.587$)故有较好的加工性。

温度对工业纯钛物理性能的影响列于表6,工业纯钛机械性能列于表7,各国工业纯钛牌号的对照列于表8。

工业纯钛具有优良的耐腐蚀性能,其对单一化学试剂的抗蚀性列于表9。另外纯钛的成型性能和焊接性能好,对热处理不敏感。

工业纯钛作为外科植入物-金属材料已经列入ISO 5832-2国际标准,满足长期植入物的材料下列基本要求:抗腐性、生物相容、优越的机械和疲劳性能、韧性、弹性模量、高的抗磨损、令人满意的价格。

表6 温度对工业纯钛物理性能的影响[13]

温度 ℃	膨胀系数(20℃)×$10^{-6}K^{-1}$	热导率 W/(m·K)	电阻率 μΩ·m	比热容 J/(kg·K)	磁化系数 $\times10^{-6}$	弹性模量 $\times10^5$ MPa
20		17	0.48	500	3.4	1.10
100	7.6	16	0.65	550	3.5	1.01
200	8.9	15	0.83	580	3.6	0.92
300	9.5	15	1.00	595	3.7	0.85
400	9.6	15	1.15	605	3.9	0.78
500	9.7	15	1.29	615	4.0	0.72
600		16	1.41			
700			1.50			
800			1.58			

表7 工业纯钛的机械性能

工业纯钛	室温力学性能 ≥			
	抗拉强度 MPa	屈服强度 MPa	伸长率 %	断面收缩率 %
TA_0	280	170	30	35
TA_1	370	250	25	30
TA_2	440	320	20	30
TA_3	540	410	15	25

表8 各国工业纯钛牌号对照表[14]

国别		钛牌号			
中国		TA_0	TA_1	TA_2	TA_3
美国	ASTM	Grade 1	Grade 2	Grade 3	Grade 4
	ASME	Grade 1	Grade 2	Grade 3	Grade 4
日本 JIS		Class 1	Class 2	Class 3	Class 4
英国 BS		2TA 1	2TA 2.3.4.5		2TA 6.9
德国 DIN		3.7025,10	3.7035,10	3.7055,10	3.7065,10
法国		T-35	T-40	T-50	T-60

表9 工业纯钛对单一化学试剂的抗蚀性[15]

试剂	浓度 %(重量)	温度 ℃	等级
醋酸	5,25,50,75,99.5	沸腾	A
醋酐	99	沸腾	A
氯化铝	5,10	100	A
	25	100	C
氨(无水)	100	40	A
氯化铵	1,10,饱和	100	A
氢氧化铵	28	室温,60,100	A
王水 ($1HNO_3$:3HCl)		室温,60	A
氯化钡	5,20	100	A
苯		室温	A
苯甲酸	饱和	室温,60	A
硼酸	10	沸腾	A
溴	液态	室温	C
溴-饱和水		室温,60	A
氯化钙	5,10,25,28	100	A
	73	177	C
次氯酸钙	2,6	100	A
氯气,(干的)		30	C
氯气,(湿的)		75	A
铬酸	10,50	沸腾	A
柠檬酸,充气	10,25,50	100	A
氯化铜	55	118	A
乙醇	95	沸腾	A
二氯化乙烯	100	沸腾	A
氯化铁	50	113,150	A
甲酸,充气	10,25,50,90	100	A
甲酸,不充气	10	沸腾	A
	25,50	沸腾	C
氢溴酸	30	室温	A
盐酸	1,3	60	A
	2,3	100	C
	15,37	35	C
氢氟酸	1	室温	C
硫化氢		70	A
碘		130	C
乳酸	100	沸腾	A
氯化镁	5,20,42	沸腾	A
硫酸镁	饱和	室温	A
二氯化锰	5,20	100	A
氯化汞	1,5,10 饱和	100	A
甲醇	99	60	C
氯化镍	5,20	100	A
硝酸	全部浓度	沸腾	A
	红烟	室温,50,70	C
草酸	0.5,1,5,10	35	A
	0.5,1,5,10	60,100	C
磷酸	5,10,20,30	35	A
	35~80	35	B
	10	80	C
氢化钾	36	111	A
氢氧化钾	10	沸腾	A
氢化钠	饱和	室温,111	A
重铬酸钠	饱和	室温	A

续表

试　剂	浓　度 %(重量)	温　度 ℃	等级
氢氧化钠	10	沸腾	A
	73	113～129	B
次氯酸钠	10g/1Cl_2	沸腾	A
硝酸钠	饱和	室温	A
磷酸钠	饱和	室温	A
硫化钠	饱和	室温	A
硫酸钠	饱和	室温	A
硬脂酸	100	180	A
硫磺(熔化)	100	240	A
二氧化硫,干的	100	室温,60	A
二氧化硫+水		室温,70	A
硫酸	1,3,5	35	A,B
	10	35	B
	20～50	35	C
	1,5	沸腾	C
酒石酸	10,25,30	100	A
三氯乙烯		沸腾	A
氯化锌	20,50,75	150	A
	75	200	B

注：A. 腐蚀小于 0.13mm/a，材料适用于容许有微小尺寸变化的地方。

B. 腐蚀在 0.13～1.3mm/a；材料适用于有一定腐蚀的地方。

C. 腐蚀大于 1.3mm/a，材料通常认为是不适用的。

4.2. 耐蚀钛合金

耐蚀钛合金 (corrosino-resistant titanium alloy) 适合于在强腐蚀性介质中应用的钛合金。主要为低强合金，其在非宇航领域中的应用，主要是利用耐蚀性能好这一优点。

耐蚀钛合金提高了工业纯钛在还原性介质中（如盐酸、硫酸、磷酸、草酸和甲酸等），不耐腐蚀能力而研制的耐蚀钛合金，目前比较成熟有钛钼、钛钯、钛钼镍、钛镍、钛铜等合金。表 10 列出钛合金的耐蚀性。

钛钼合金是研究最早 (1952 年)，而且在还原性的盐酸、硫酸中具有优异的耐蚀性，Ti-30Mo 合金在沸腾的 5%盐酸、沸腾的 5%硫酸、沸腾的 10%磷酸、沸腾的 10%醋酸和沸腾的 50%甲酸中，一般最大的腐蚀率为 0.0254～0.0508mm/a。而纯钛在 93.3℃的 10%硫酸溶液中的年腐蚀率达到 38.1～50.8mm。Ti-30Mo 合金在氧化性介质中耐蚀性较差。由于加入高比重的钼给合金的熔炼、加工和焊接带来一定的困难。由钛钼合金派生出钛钼铌、钛钼锆、钛钼钯等耐蚀钛合金。

钛钯合金 (TA9) 在氧化性介质中具有优良的耐蚀性，对还原性介质也有一定的耐蚀能力，尤其是改善在高氯离子浓度介质中的抗缝隙蚀能力。含 0.2%钯的钛钯合金在 5%沸腾硫酸中，可以使腐蚀率从每年 48.26mm

表 10　钛合金的耐蚀性[16]

溶液,% (重量)	温度	腐蚀量,mm/a			
		纯钛	Ti 0.2Pd	Ti-30Mo	Ti- 15Mo-5Zr
25 NaCl	沸腾	0	0	0	
25 $AlCl_3$	沸腾	50.8	0.03	0	
30 $FeCl_3$	沸腾	0.03	0	0.13	
5 HCl	沸腾	27.9	0.18	0	0.10
20 HCl	常温	0.64	0.10	0	0
20 HCl	沸腾	127	19.6	0.13～ 0.25	35.6
20HCl-1$FeCl_3$	沸腾	2.79	2.92	38.1	
5 H_2SO_4	沸腾	50.3	0.51	0	
40 H_2SO_4	常温	1.65	0.23	0	
40 H_2SO_4	沸腾	330		0.05～ 0.25	
65 HNO_3	常温	0	0	0	
65 HNO_3	沸腾	0.05～ 0.51	0.64	1.27	5.8
10 草酸	100	89	122	0.04	

(工业纯钛) 降低到 0.508，相差约 95 倍。该合金具有良好的加工、成形和焊接性能，但含有贵金属钯成本昂贵。

钛钼镍合金 (TA10) 名义成分为 Ti-0.3Mo-0.8Ni，是本世纪 70 年代中期美国研究开发 Ti-12 合金，是一种抗缝隙腐蚀钛合金。该合金在 300℃的抗拉强度比纯钛高一倍，抗还原性介质的腐蚀能力明显提高，在 150～200℃的氯化物中不发生缝隙腐蚀。

钛镍合金(Ti-2Ni)在高温脱盐装置中的使用温度可达 200℃左右。

钛钽合金 (Ti-5Ta) 是俄罗斯以 4204 合金牌号、日本神户制钢以 KS50Ta 牌号生产、抗硝酸腐蚀的 α 型钛合金。该合金具有良好的工艺性能和焊接性能，在 100～200℃的流动的硝酸中腐蚀率低于 0.1mm/a。已在硝酸回收装置和核燃料后处理工序得到应用。

4.3. 结构钛合金

前面已经给出了按强度分类：低强度钛合金主要用于耐蚀钛合金，其他钛合金用于结构件称结构钛合金 (structure titanium alloy)。

普通强度钛合金 (>500MPa)，主要包括工业纯钛、Ti-2Al-1.5Mn (TC_1) 和 Ti-3Al-2.5V，是获得广泛应用的合金，这是由于加工成型性能和可焊性好的原因，合金用于制造各种航空用板材零件和液压管等，以及自行车架民用产品。

中等强度钛合金 (>900MPa)，典型合金是 Ti-6Al-4V (TC_4)，广泛用于宇航工业，该合金是美国于 1954 年研制成功的，其产品占各种成分的钛合金生产总量

55%～65%，它具有良好的综合性能，至400℃还有较好的强度。可用来生产各种大规格航空锻件和板材零件。

高强度钛合金是室温抗拉强度在1100MPa以上，由近β钛合金和亚稳定β钛合金组成，主要用来代替飞机结构中常用的高程度结构钢，其典型合金有Ti-13V-11Cr-3Al、Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn和Ti-10V-2Fe-3Al合金。

4.4. 耐热钛合金

耐热钛合金(heat resistant titanium alloy)适合于在较高温下，长期工作的钛合金。它在整个工作温度范围内具有较高的瞬时和持久强度；室温下有较好的塑性；较好的蠕变抗力和良好的热稳定性；在室温与高温下均要有好的抗疲劳性能。主要用来制造压气机中的盘、叶片、进气机匣以及飞机结构件。

已得到应用的耐热钛合金有固溶强化的α-β型和近α型钛合金。能在500℃以下长期工作的α-β型耐热钛合金，它们都含有较多的α稳定元素，铝当量都在6%以上，加入适当的β稳定元素，使合金在高温下不仅显示高的瞬时强度，而且具有足够的塑性。典型的合金有TC_4(Ti-6Al-4V)，TC_6(Ti-6Al-2.5Mo-2Cr-0.5Fe-0.3Si)和TC_{11}(Ti-6.5Al-3.5Mo-2Zr-0.3Si)。在500℃以上长期工作的主要是近α型的热钛合金，它们含有少量的β稳定元素，铝当量几乎都在7%以上，在平衡状态下合金有更多量的α相，因此这些合金在500℃以上具有更高的蠕变抗力和更好的抗疲劳和断裂韧性。由于近α型合金具有这些优良的综合性能，而使成为耐热合金的主要体系。典型的合金有Ti-8Al-1Mo-1V（美国Ti-811）、Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V（俄BT20）、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo（美国Ti-6242）和Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-1Nb-0.3Mo-0.3Si（英国IMI829）。

发展使用温度高于500℃的耐热合金，主要是解决合金热强性与热稳定性之间的矛盾。目前国外在500～600℃使用的耐热钛合金有英国IMI834（Ti-6Al-4.5Sn-4Zr-1Nb-0.5Mo-0.4Si-0.02Fe-0.05C），其最高使用温度可达600℃，正在进行评价有美国Ti-1100（Ti-6Al-2.7Sn-4Zr-0.4Mo-0.05Si-0.02Fe）。

高于600℃的耐热钛合金，人们期望采用Ti_3Al、TiAl等金属间化合物为基体的新型耐热钛合金。Ti_3Al合金室温塑性低，有代表性的合金为美国Ti-14Al-21Nb和Ti-14Al-21Nb-3V-2Mo合金。

4.5. 低温钛合金

低温钛合金（crgogenio titanium alloy）适合于低温下使用的α和α-β钛合金。该类合金强度随温度的降低而增加、韧性随温度的降低而很少下降。可作低温结构件，特别是宇航飞行器中的低温容器。

低温钛合金发展趋势是将氧含量由0.2%（普通级）降至0.12%，形成极低间隙级钛合金（ELI即extro-low-interstitial）。能在超低温（<77K）下使用，典型的合金有Ti-5Al-2.5SnELI和Ti-6Al-4VELI。美国60年代初研制的Ti-5Al-2.5SnELI（美军标MIL-9047G），中国70年代末仿制成功该合金TA7ELI（国军标GJB495），Ti-5Al-2.5SnELI合金特别适合用于在－255℃的低温下工作的液体燃料储存容器。

5. 制 造

钛合金是由海绵钛加合金料熔炼成钛锭，用塑性加工方法将铸锭制成各种加工材，不仅使金属钛有了便于使用的形状，而且改善了组织，从而提高了性能。也可用铸造和粉末冶金等方法制成各种形状零部件。一般，加工材的性能要比粉末件或铸件的性能好，但粉末冶金工艺确能生产出熔炼工艺难以生产的合金，如颗粒增强合金。熔炼加工材简明生产工艺流程图示于图4[17]。

5.1. 熔炼和铸造

钛和钛合金熔点高，化学性质活泼，在熔融状态下容易与空气和耐火材料发生作用，通常用水冷铜坩锅真空自耗电弧炉熔炼，也可用等离子炉熔炼，近年来还发展了冷炉床熔炼。

真空自耗电弧炉熔炼工艺过程，将按一定化学成分配好的海绵钛和合金料，混合均匀后压制成不同形状的块，用真空等离子焊箱把这些块焊成电极，在真空或惰性气体保护下经2次熔炼成铸锭。特殊用途的铸锭需经3次熔炼。工业规模锭重量一般为3～5t，大型铸锭可达15t。

钛和钛合金的铸件通常在真空自耗凝壳炉中，也可在等离子束炉中进行生产。可在静止状态下浇铸，也可采用离心浇铸。浇铸模具用石墨或钢制成，精密铸造用陶瓷壳型铸模。造型方法多为机加石墨型和石墨粉捣实型。另外为了提高铸件材质和强度采用热等静压处理技术。

5.2. 塑性加工

用金属塑性变形方法将钛和钛合金铸锭加工成半成品的工艺过程。钛金属材料塑性加工特点：变形抗力大、常温可塑性差、屈服极限与强度极限的比值高、变形回弹大、变形过程中易与模具粘结等。

钛金属塑性加工比较困难，通常采用加热变形。也可采用冷加工和温加工。在加热过程中，钛易于吸收氧、氮和氢从而降低塑性，铸锭或坯料表面会形成氧化皮和吸气层。因此，应用感应加热或气密性好的箱式电炉加热。如果采用燃气或燃油的火焰炉加热，必须保持炉内微氧化性气氛。如有特殊要求可采用保护涂层或在保护性气氛中加热。在电炉或火焰炉中的加热时间，一般横断面计

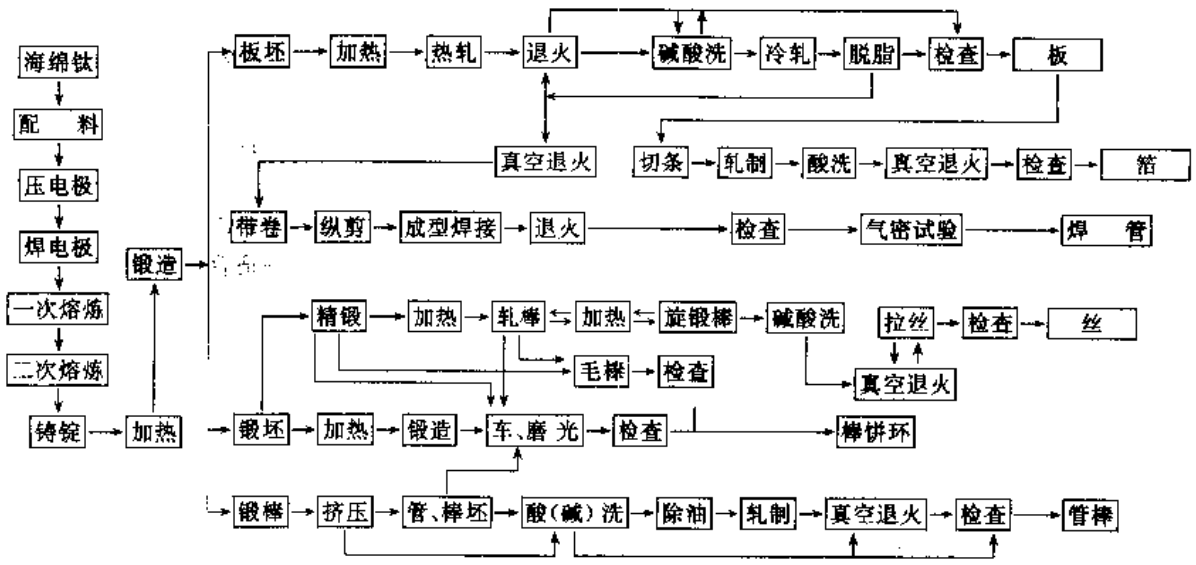


图 4　钛材生产工艺流程示意图

算为 mm/min。如果用感应加热所需时间会明显缩短。钛的导热性差，在加热过程中必须控制升温速度，加热大截面或高合金化铸锭时，为了防止热应力可能引起锭坯开裂，一般应采用分段加热。

5.2.1.　锻　造

锻压设备一般采用空气或蒸汽锤、液压机，也可采用快锻机和精锻机。锻造还可分为自由锻和模锻，锻造是将钛铸锭加工成中间坯料的必要和重要加工方法之一，一般称开坯锻造，同时，锻造还作为独立工序用于生产棒材、锻件和模锻件等产品。开坯锻造的温度一般选在 β 相区，温度范围为 950～1150℃。以后的锻造应在 α-β 两相区的上部，温度为 950℃左右。一火变形量为 30%～70%。鉴于钛合金性能对组织敏感，锻造工艺的制订应创造最佳的再结晶条件，以获得最佳综合性能的组织。钛在热变形时，变形热影响很大，局部强烈变形区产生的热量会造成局部过热，使组织恶化。但如果控制好变形速度使之均匀变形，则变形热对加工又很有利，除常规锻造外，近年还发展了 β 锻及等温锻等。

5.2.2.　挤　压

钛及钛合金挤压时多采用热挤压，可生产棒材、管材和型材。挤压时模具和润滑剂是关键消耗品，常用的润滑方法是涂玻璃润滑剂或包铜套并涂石墨基润滑剂，钛合金挤压时容易粘模，若润滑不良，不仅要损坏模具，而且会使挤压件表面形成纵向沟槽状缺陷，特殊的挤压方法还有静液挤压等。

5.2.3.　轧　制

(1) 板、带、箔轧制　除 β 型钛合金外，热轧一般应在 α 或 $\alpha+\beta$ 相区进行。热轧温度比锻造温度低 50～100℃。厚 2～5mm 板材可采用温轧工艺，更薄尺寸的板材可用冷轧。冷轧时两次退火间的冷轧变形量为 15%～60%。为了保证板材质量和轧制过程顺利进行，应采用中间退火和表面处理等工艺措施。也采用带式轧制、连续酸洗和连续退火等机组，可生产每卷重 4t 以上的钛带卷。钛的大型坯料一般用 2000t 以上的大型热轧机，冷轧采用森吉米尔大型冷轧机，这可大大提高尺寸精度、平直度、表面精度等方面的质量。

(2) 管材轧制　钛和钛合金管材可分为热挤压管、热轧管、冷轧管和焊接-轧制管。厚壁管可用热挤压或热斜轧（两辊或三辊穿轧机）方法生产。小直径薄壁无缝管需再经冷轧或拉伸制得。有些钛合金在冷轧塑性较低，容易造成开裂，为了提高钛合金管的可轧制性，可采用温轧。轧管质量很大程度上取决于壁厚减缩率和直径减缩率的比值，当前者大于后者时，可得到质量良好的管材。

此外，以轧制的带卷为坯料在焊管机系列上，卷管成型并在对接边部采用无填充料的钨极惰性气体保护焊（T1G）制成焊接钛管。

(3) 棒材、型材轧制　用横列式孔型轧机可生产棒材和简单断面型材。轧辊的孔型系根据产品形状设计最佳的孔型系。与钢相比，钛金属材料在孔型轧制时具有更大的宽展系数。棒材还可用精锻机生产。

5.2.4.　拉　伸

可生产管材、小直径棒材和丝材。拉伸是以拉力使坯料穿过各种形状的锥形模孔，改变其断面形状，以获得尺寸精确的产品。为了防止粘模，拉伸前将坯料涂层，一般采用磷酸盐或氧化处理。拉伸时涂敷石墨、二硫化钼或石灰基润滑剂。为了提高丝材质量，降低拉伸力和延长模具

寿命，可采用增压模和超声波拉伸。钛合金冷拉伸有很大困难，也可采用温拉伸。

5.3. 热处理

通过加热，保温和冷却的方法，来改变钛合金的相组成和组织结构，从而达到改善性能的一种工艺。钛合金的热处理可分为退火，固溶和时效处理。

退火的目的在于使组织和相成分均匀化，获得均一的性能，提高塑性，以及消除在压力加工，焊接，机加工等过程中形成的内应力。退火是在再结晶起始温度以上，但在转变温度以下加热。通常退火温度选在转变温度以下120～200℃，而消除应力进行不完全退火，一般选择在再结晶开始温度以下150～250℃。板材的退火温度比棒材和锻件低。钛合金的退火一般在非真空状态下进行，但有时为了除氢或防止氧、氮等有害气体的污染，需要进行真空退火。真空退火温度一般为500～750℃。

为了使耐热钛合金的组织与性能稳定化，可采用双重退火或等温退火。双重退火由两级加热及中间空冷组成，即在相转变温度以下20～160℃加热、空冷，以后再在相转变温度以下300～450℃加热并空冷。等温退火与双重退火的区别在于两次加热中间的冷却速度不同，双重退火采用空冷。而等温退火则从高温炉转移到低温炉或炉冷。

固溶处理和时效是钛合金的强化热处理，目的是为了获得强度高与塑性好的综合性能。固溶处理有两种方式，即β固溶处理和$\alpha+\beta$固溶处理。β固溶处理是在β转变温度以上30～100℃，保温10～30min，空冷或水淬，主要适用于亚稳定β合金，$\alpha+\beta$固溶处理是在β转变温度以下30～60℃，保温30～120min，水淬，时效是为了使固溶处理所得到的亚稳定相分解，一般在450～550℃进行，时效时间一般为2～8h而后空冷。

5.4. 焊接

可用于焊接钛的方法有：惰性气体保护焊、等离子弧焊、真空电子束焊、高频焊、电阻焊、激光焊接、摩擦焊和钎焊等。主要使用还是惰性气体(主要是氩气)保护焊，也称氩弧焊。在焊接钛时，焊接接头区的清洗和氩气保护是绝对必要的，对被焊接头区、焊接填料，焊前应通过机械清理或化学清理方法，彻底去除表面污物、氧化物及富集气体的金属层。若在空气中采用氩弧焊时，除保护焊接熔池外，对已凝固的，温度高在400℃以上的焊缝区的正反面进行氩气保护，保护效果Ti-2Al-1.5Mn以焊缝及热影响区为银白色为佳。对于结构比较复杂的重要焊件，如尺寸不大，可以在通有氩气的焊箱中进行焊接。保护良好与否，最终应该以焊缝性能来评价，但作为简单的鉴别，根据焊接面和热影响区的颜色改变，在某种程度上能直观地进行判断。钛的氧化物的色调是：TiO_2白至灰色，Ti_2O_3深蓝色，TiO金黄色，在表面生成薄的气体污染层时也按照上述关系变色。钛在大气中加热到1000℃的变色情况如图5所示。

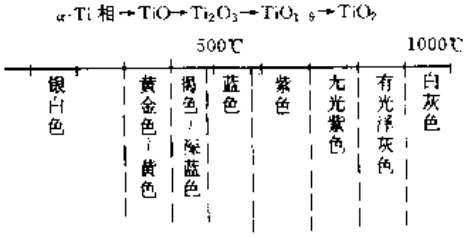


图5　钛在空气中短时间加热的表面变色

5.5. 粉末冶金

制取钛和钛合金粉，并用成型，烧结或等静压等方法将粉末加工成制品。该工艺可获得钛的近净成型加工件，材料利用率高达80%，即降低了材料消耗，也减少了切削工作量。

20世纪40年代末，首先开展了以海绵钛粉末为原料的压制烧结工艺的研究。但该工艺生产的产品性能尚不能满足航空部门的要求，主要用于耐蚀、过滤等零件。60年代中期，开始发展以旋转电极法制取钛的预合金粉末和热等静压致密化的工艺。开始用于航空工业中。至70年代末，钛粉末冶金制品在耐蚀和航空方面的应用获得较快的发展。中国70年代初开始进行钛粉末冶金工艺及制品的研究，钛阀、轴套、多孔管和板、钛-碳化钛耐磨材料以及钛钼耐蚀合金等均已工业生产。70年代末期，开展了离心雾化制取高质量钛合金粉末及热等静压成形工艺的研究。

(1) 制粉工艺　工业生产钛和钛合金粉末主要有以下四种方法。

a. 钠还原海绵钛粉。此种粉末产量大，价格便宜，粉末塑性好，宜于冷成形，是生产一般耐蚀制品的主要原料。

b. 电解钛粉。纯度较钠还原的海绵钛粉高，但电解钛粉的成形性较海绵钛粉末差。

c. 氢化脱氢钛粉。通过氢化脱氢工艺可获得质量好、粒度细的钛粉及其合金粉末。

d. 离子雾化钛粉。采用电弧旋转电极法制成钛的预合金粉末，粉末呈球形，其纯度高、成分均匀、流动性好、装填密度为理论值的65%，此种粉末只宜采用热成形，可用热等静压工艺制成形状复杂的零件。是制造航空零件的主要原料。

(2) 致密化工艺　根据所用的粉末原料和对制品的使用要求，可采用不同的致密化工艺。主要有如下几种。

a. 松装或低压成形粉末坯料的烧结。烧结体的孔隙

率为 25%～70%，该工艺多用于生产多孔钛制品和材料。

b. 压制和烧结。压制可采用机械或等静压制，压力在 19600～39200MPa 之间，烧结温度为 1000～1400℃。烧结体的相对密度可达 92%～95%。

c. 热成形。是使粉末或粉末坯锭在加热过程中加压成形。热成形工艺主要有热等静压、真空热压等。

d. 钛粉末和粉坯的粉末轧制。坯料的挤压和锻造等。这些工艺均可获得密度高和性能好的粉末材料或零件。其中粉末轧制是生产多孔钛板和致密钛板的有效的经济的加工工艺。

6. 规格和分析方法

6.1. 规　格

中国钛及钛合金加工材的主要品种、规格见表 11[18]。

表 11　钛及钛合金加工材的主要品种、规格

品　种	规格，mm
板材	
冷轧板	0.3×(400～1000)×3000
	(0.5～4.0)×1000×3000
热轧板	(4.0～10.0)×1000×3000
	(3.0～30.0)×2000×3000
带材	(0.1～0.3)×(100～320)×L
箔材	(0.01～0.09)×(100～320)×L
饼材	直径≤600，厚度≥40
棒材	(ϕ12～100)×L
挤棒	(ϕ8～60)×L
轧棒	最大到 ϕ250，旋锻棒 ϕ3～ϕ5
锻棒	精锻棒 ϕ28～80
管材	
轧管	(ϕ3～120)×11000
挤管	(ϕ18～210)×L
丝材	(ϕ0.1～6.0)×L

中国主要钛及钛合金质量标准有：

国家标准

GB/T 3620　钛及钛合金牌号和化学成分允许偏差

GB/T3621　钛及钛合金板材

GB 3622　钛带材

GB 3623　钛及钛合金丝材

GB 2965　钛及钛合金棒材

GB/T 3624　钛及钛合金管材

GB 3625　换热器及冷凝器用钛及钛合金管

GB 8546　钛-不锈钢复合板

GB 8547　钛-钢复合板

GB 6614　钛及钛合金铸件

国家军用标准

GJB 391　航天工业用 TC_4 钛合金锻制饼材

GJB 493　航空发动机叶片用 TC_4 钛合金棒材

GJB 494　航空发动机叶片用 TC_{11} 钛合金棒材

GJB 495　超低温用 TA_7-D 钛合金棒材

GJB 1205　TB2-1 钛合金铆钉技术条件

GJB 943　潜艇用 TA5-A 钛合金锻件

GJB 944　TA5-A 钛合金板材

GJB 1169　航天用钛合金环材规范

GJB 1538　飞机结构件用 TC_4 钛合金棒材规范

中国于 1970 年制定和颁布了钛加工材冶金部部颁标准，1983 年制定和颁布了国家标准，近 10 年来又对国家标准进行修定，使中国国家标准与国际标准接轨，并接近或达到国际先进标准水平，产品的规格较齐全，满足宇航和耐蚀工程的要求。

6.2. 分析方法

钛及钛合金化学成分的分析方法采用滴定法，光度法和原子吸收法。气体杂质的分析方法包括高频热导、脉冲红外和高频红外，中国分析标准按 GB 4698 执行。

7. 经济概况

中国钛加工材产量 1983 年以前约 500t，1985 年以后超过了 1000t，1993 年接近 1500t，钛加工材产量列于表 12。

表 12　中国钛加工材的产量，t

1979	1980	1985	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995
477	325	1034	1238	1259	1060	1335	1393	1436	1268	1200

发达国家钛加工材销售量 1993 年为 28655t，其中美国 17009t，欧洲共同体 4000t，日本 7646t。1994 年美国 17900t(航空航天用 3400t，占 19%，民用航空用 9100t，占 51%；非宇航用 5400t，占有 30%)，日本 8644t。美国钛加工材的价格表 13。

日本，1995 年 9 月，钛锭价格为 140～150 万日元/t，钛板(厚 2mm)为 3800～5500 日元/kg，钛板(厚 5mm)为 3600～5000 日元/kg，锻造钛棒(直径 30mm)为 3500～5000 日元/kg，挤压钛管(直径 25mm)为 8500～10000 日元/kg，焊接钛管(直径 25mm)为 6000～7000 日元/kg[120]。

表13 美国钛加工材市场价格表[19]

牌 号	规格,mm	价 格
航空级		
Ti-6Al-4V	ϕ206.4mm 剥皮圆棒	6.00～6.50 美元/lb(1994-3-3 调价)
	ϕ63.5mm 圆棒	12.50～13.00 美元/lb(1995-11-9 调价)
	12.7×914.4×2438.4 中厚板	14.50～15.00 美元/lb(1995-11-9 调价)
工业纯钛	3.2×914.4×2438.4 薄板	12.00～12.25 美元/lb(1995-11-9 调价)
工业级	2×1219.2×3048 薄板	8.75～9.50 美元/lb(1995-11-9 调价)
二级钛(ASTM)	12.7×2438.4×6096 中厚板	8.25～8.50 美元/lb(1995-11-9 调价)

注：lb=0.45359237kg。

8. 应 用

按照应用领域，钛材被分为航空航天用和非宇航用。钛工业在发展初期，钛材主要用于航空工业。随后逐步扩展到其他工业部门，主要考虑钛优异的耐蚀性，其发展很快，应用日益广泛。美国1960年宇航用占钛材总产量的3%，1965年已达到10%，到1980年已增加到30%。目前世界大多数国家用于防腐目的的钛材已达到40%～50%。美国钛材的宇航应用和工业应用之比为70∶30，独联体为50∶50；西欧为60∶40，日本为10∶90，中国是10%～15%用于宇航。中国的应用推广工作可分为二个阶段：

(1) 1964年开始向航空工业推广应用；

(2) 1972年向民用工业推广应用。

钛在一般工业领域中的应用占中国钛材总产量的85%。钛应用领域已发展到航空、航天、舰船、兵器、氯碱、纯碱、制盐、冶金、电力、电镀、化肥、化纤、印染、造纸、食品、制药、机械、仪表、汽车、医疗卫生、海水淡化、环境保护、建筑业、运动器具、娱乐用品、装饰品等几十个行业和部门。

8.1. 航空工业[21,22]

美国于1950年首次在F84战斗轰炸机上采用工业纯钛制造后机身隔热板、导风罩和机尾罩等非承力构件。1954年Ti-6Al-4V钛合金开始用于制造J57涡轮喷气发动机压气机转子盘和叶片。60年代中期美国研制成功的全钛飞机YF-12A/SR-71，用钛量达到飞机结构重量的93%。60年代以后，钛合金在发动机上的用量逐渐增加，主要用于风扇叶片、压气机叶片、盘和机匣等。钛合金主要用于飞机骨架、蒙皮、机身隔框和起落架等。用Ti-6Al-4V合金制造的波音747主起落架支承梁模锻件，每件重1724kg，至今仍是世界上最大的钛合金模锻件。表14给出美国军用飞机各种结构材料的应用情况。

表14 美国军用飞机各种结构材料的应用情况，%(重量)

飞机型号	设计年代	钛合金	复合材料	铝合金	结构钢
F-14 Tomcat (雄猫)	1969	24	1	39	17
F-15 Eagle (鹰式)	1972	27	2	36	6
F-16 Falcan (猎鹰)	1976	3	2	64	3
F-18 Hornel (大黄蜂)	1978	13	10	49	17
AV-8B Harrier (猎兔式)	1982	9	26	44	8
F-117 Nighthawk (夜鹰)	1983	25	40	20	5
B-1 Bomber (轰炸机)	1984	22	1	41	15
C-17 Transport (运输机)	1986		7	67	13
B-2 Bomber (轰炸机)	1988	26	38	19	6
YF-22A ATF Stealth	1989	25	40	20	5
A-12 Avenger (报仇者)	1989	20	30	20	15

8.2. 航天工业

钛在航天工业中应用也起到了减轻发射重量，增加射程，节省费用。例如，美国一级火箭发动机壳体材料最广泛使用的是Ti-6Al-4V合金。巨形圆筒状发动机壳体，是使用这种合金的单壳机身结构的液体火箭容器，在洲际弹道导弹，"民兵"导弹等很多的球形和椭圆形的发动机壳体上，也使用了这种合金。另一方面，由于Ti-6Al-4VELI和Ti-5Al-2.5SnELI合金。这些合金都是用作"水星"宇宙飞船及"双子星座"飞船的密封舱以及在月球

上着陆成功的阿波罗宇宙飞船的主要结构件，特别是在1981年，取得辉煌成功的宇宙飞船的主发动机上，除使用 Ti-6Al-4V，Ti-5Al-2.5Sn，合金外，也使用了 Ti-6Al-6V-2Sn 等钛合金。

8.3. 舰船工业

钛在海洋领域有着广阔的应用前景，船舶用钛有核潜艇、深潜器、水翼船、气垫船、扫雷艇、螺旋桨推进器、潜艇鞭状天线等。

前苏联于1970年建造第一艘“ALFA”型核潜艇，以后又继续造了几艘，每艘用钛约3500t。随后又制造了几艘用钛量达9000t的“台风”型核潜艇，“ALFA”核潜艇的性能见表15。

表15 “ALFA”核潜艇的性能

性 能	数 值
排水量，t	2800(浮出水面时)
	3300(潜入水中时)
尺寸，m	79.3×10×7.6
鱼雷发射管	6门，533mm
发动机	原子反应堆一座
	汽轮机17897kw(单轴)
速度，海里/h	16(浮出水面时)
	42(潜入水中时)
潜航深度，m	914

注：1海里/h=1853.18m/h。

美国用 Ti-6Al-2Nb-1Ta-0.8Mo 近 α 钛合金制造“Aivin”深海潜水调查船的耐压壳体，并用 Ti-6Al-4VELI 合金制造备用贮气罐兼高压空气容器。法国研制的6000m级潜水调查船 SM97 的耐压壳体也采用 Ti-6Al-4VELI 合金。日本“深海2000”号调查船有四个 Ti-6Al-4VELI 合金制压力容器，日本正开发10000m级无人调查船[23]。

8.4. 兵器工业

用钛制造武器，重量轻，提高机动性，适合于地形复杂和空降部队使用。美国已用钛合金制造迫击炮管、迫击炮座板、防弹衣和背心、盔、枪管、炮架、坦克履带等，使用钛制迫击炮座板重量可减轻一半。

8.5. 化学工业

中国化学工业部门用钛量约占钛材消费总量的60%。1985～1990年期间化工系统用钛大于2000t。化工行业用钛量最大行业是氯碱占51.3%、从其次为纯碱占22.4%、塑料占17.1%、有机占有7%，无机占有1.7%。在用钛的各种化工设备中换热器最多占有钛材用量的56.7%、其次为阳极占有20.4%、容器则占有16.3%、其他占有6.6%。以氯碱、纯碱和尿素为例，介绍钛材在化工部门的应用。

8.5.1. 氯 碱

氯碱工业是化学工业中应用钛最早的行业。钛制的金属阳极电槽、离子膜电槽、湿氯冷却器、精制盐水预热器、脱氯塔、氯碱冷却洗涤塔等钛设备已大量应用在氯碱生产上。钛金属阳极与石墨阳极相比有以下优点：使用寿命延长20倍以上，生产能力增加一倍；提高烧碱质量和氯气纯度；可以节约能源；减少维修工作量和改善劳动条件。用离子膜电槽比隔膜电槽生产，可节电300kW·h/t烧碱左右。中国湿氯气冷却器最长已使用20年以上。此外，氯碱工业的相关产品，次氯酸钠、次氯酸钙、氯酸钾等生产中也大量采用钛设备。

8.5.2. 纯 碱

纯碱用钛设备，主要有钛制外冷器，吸氨、蒸氨系统用的钛板式换热器，蒸馏塔冷凝器和钛冷却管及 CO_2 压缩机叶轮、钛泵、钛阀等。不论是氨碱法还是联碱法生产纯碱，都存在严重的腐蚀，钛比不锈钢316L的耐蚀性高出100倍以上。以天津碱厂为例钛设备为561套使用钛材大于100t。

8.5.3. 尿 素

尿素生产过程中。由于高温高压的中间产物氨基甲酸铵溶液，具有很强的腐蚀性，普通不锈钢不能满足要求，需要采用超低碳不锈钢，但更为理想的材料是钛。60年代日本三井东压化学公司利用钛作为衬里材料成功地制成尿素合成塔。70年代初中国设计和制造了一台 CO_2 汽提塔，其封头、直筒(ϕ1800mm)及上下管板采用爆炸复合钛-钢板，内装有 ϕ31mm×3mm 钛管1361根。1979年投入生产，累计运行1310d，经历了31440h化工生产，情况基本良好。1990年中国设计和制造了一台 ϕ1400mm 衬钛合成塔在安阳投入运行，在相同的条件下，钛的腐蚀速率比316L不锈钢低一个数量级，使用温度高10℃，从而可在节电、节汽、节水方面带来明显的经济效益。

8.6. 真空制盐工业

轻工系统中真空制盐行业也是用钛较早的行业，从1975年湘澧盐矿开始的，1981至1985年制盐行业用钛量在100t以上，1986～1990年达到了大于800t钛材用量。湘澧盐矿制作了氨蒸发器、预热器、预冷器、冷冻泵、钛叶轮、弯头、法兰及盐浆管道等共使用钛材约100t，解决了设备存在的跑冒滴漏现象，盐的产量和质量有了明显的提高。1985年又将 Ti-0.3Mo-0.8Ni 合金成功地应用于首效加热室，1987年 Ti-0.3Mo-0.8Ni 首效加热室

也在四川省邓关盐厂投入运行，大安盐厂、五通桥盐厂等均已大量采用钛材制作设备，营口盐化厂从瑞士引进150kt精制盐项目，其中制盐的蒸发部分也选用纯钛。

8.7. 冶金工业

钛材在冶金工业中用于铜、镍、钴、铟、铅、锌等工业，制作电解阴极种板、加热器、冷却器、反应器、阴极辊筒，以及泵、阀、风机、管道等。实践证明，钛材在这些领域中的应用，生产上是可行的，技术上是先进的，经济效果显著。

镍电解时不锈钢种板在电解液中不耐腐蚀，表面产生麻点，始极片粘连严重，成张率低。1968年沈阳冶炼厂首先在盐酸溶液中，电解制取高纯镍时，试用钛作阴极种板获得成功。金川有色金属公司冶炼厂、上海冶炼厂、沈阳冶炼厂和成都电冶厂等，已用钛种板全部取代了不锈钢板。

铜电解中以云南冶炼厂为例38个种板全部采用了钛材，每块尺寸为25mm×930mm×880mm，总重约15t，始极片成张率提高到98%以上，劳动生产率提高30%。采用钛阴极辊生产铜箔取得良好效果，铜箔成张率由70%提高到90%，比过去采用不锈钢阴极辊时多生产200kg铜箔/t，产品质量稳定。

在钢铁工业中，用来作添加剂、熄焦塔除尘装置、废盐酸洗液再生的喷雾汽化装置等。

8.8. 电力工业[24]

钛是海滨电厂和核电站最理想的凝汽器材料。美、英、法、日等国研制和使用全钛凝汽器。截至1988年底，世界上有近20个国家和地区的68台核电机组和251台火电机组的凝汽器采用了全钛和部分钛管。到1991年5月，中国已有33台采用全钛凝汽器的机组和2台全钛管与碳钢板的凝汽器机组投入运行，其中使用国产钛材的机组容量占20%。

8.9. 轻纺工业

轻纺工业中，用钛制造亚漂机的反应器、浸渍槽、交卷辊等，针织品的漂白也采用钛制亚漂罐。

8.10. 医药工业

中国自1972年以来，用钛及钛合金制造人工关节和接骨板，现已广泛应用于临床。还用于人工肘、膝关节、下颌骨、人造椎体、心脏起博器外壳、人工种植牙以及钛镍牙齿正畸器等。

在制药工业中，用钛制造锚式或框式搅拌器、压滤罐管道、列管式或盘管式换热器等。

钛在其他工业领域如海洋工程、海水淡水、电解二氧化锰、电镀、汽车、自行车、建筑装饰、运动器具、娱乐用品等方面应用也已逐渐扩大。

参考文献

[1] R. M. 邓肯等著，周光爵、王桂生等译，《钛的应用与选择》，1～5页，冶金工业出版社，北京，1988年。

[2] 王金友等编著，《航空用钛合金》，11～12页，上海科学技术出版社，上海，1985年。

[3] Солонина, О. П и др. г., "Жаропрочные титановые сплавы", стр. 9～12, Металлургия, Москва, 1976.

[4] Boyer, R. et al., (eds), "Materials Properties Handbook: Titanium Alloys", pp. 5～11, ASM, the United States of America, 1994.

[5] 王桂生，福建冶金，(1～2)，3～10(1984)。

[6] 同[1]，38～41页。

[7] 同[1]，6～8页。

[8] Bomberger, H. B., Froes, F. H., Morton, P. H., "Titanium A Historical perspective", in Froes, F. H., Eylon, D., Bomberger, H. B. (eds), "Titanium Technology: Present Status and Future Trends", p. 7, The Titanium Development Association, 1985.

[9] Wood, R. A., "The Titanium Industry in the mid-1970's", pp. 44～45, 57～59, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, 1975.

[10] Donachie, M. J. Jr., "Titanium and Titanium Alloys Source Book", pp. 3～19, 373～379, American Society for Metals, 1982.

[11] 同[4], p. 9.

[12] Farthing, T. W., "Introduction of a New Material, The Story of Titanium", vol. 191, pp. 59～73, The Institate of Mechanical Engineers, September, 1977.

[13] 同[1]，15页。

[14] 同[1]，105页。

[15] 同[1]，35～37页。

[16] 草道英武等编，程敏等译，《金属钛及其应用》，238页，冶金工业出版社，北京，1989年。

[17] 石玉峰等主编，《钛技术与应用》，36页，陕西科学技术出版社，西安，1990年。

[18] 同[17]，7页。

[19] *American Metal Market*, (1996. 3. 23).

[20] 工業 LPYタル，(111)，pp. 55～56，アルム出版社 1995/1996.

[21] Howard, B. et al., チタンクム. ジルコニウレ，**40**(3)，141～144(1992).

[22] 矢野博俊，チタン，**43**(4)，12～14(1995).

[23] 许正熹，チタン，**43**(4)，28～33(1995).

[24] 伊藤喜昌，チタン，**43**(3)，13～14(1995).

基本参考文献

1. Jaffee, R. I., Promisel, N. E. (eds), "The Science, Technology and Application of Titanium", (Proc. 1st Int. Conf. on Titanium, London), Pergamon Press, 1970.

2. Jaffee, R. I., Burte, H. M. (eds), "Titanium Science and Technology", (Proc. 2nd Int. Conf. on Titanium, Cambridge, MA), Plenum Press, New York • London, 1973.
3. Williams, J. C., Belov, A. F. (eds), "Titanium and Titanium Alloys, Scientific and Technological Aspects" (Proc. 3rd Int. Conf. on Titanium, Moscow), Plenum Press, 1982.
4. Kimura, H., Izumi, O. (eds), "Titanium'80 Science and Technology", (Proc, 4th Int. Conf. on Titanium, Kyoto, Japan), The Metallurgical Society of AIME, 1980.
5. Lütjering, G., et al. (eds), "Titanium Science and Technology", (Proc. 5th Int. Conf. on Titanium, Munich, FRG), FRG, 1985.
6. Lacombe, P., et al., (eds), "Sixth World Conference on Titanium, Cannes", Société Francaise de Métallurgie, 1989.
7. Froes, F. H., Caplon, I. L. (eds), "Titanium'92 Science and Technology", (Proc. 7th Int. Conf. on Titanium, San Diego, Callfornia), TMS, 1993.
8. Александров, В. К. и др., "Полуфабрикаты из титановых сплавов", Металлургия, Москва, 1979.
9. 《中国大百科全书·矿冶》，中国大百科全书出版社，北京·上海，1984年。
10. 《高技术新材料要览》，中国科学技术出版社，北京，1993年。
11. 师昌绪主编，《材料大辞典》，化学工业出版社，北京，1994年。
12. 严量力、魏寿庸，《有色金属进展·6·有色金属材料加工》，中南工业大学出版社，长沙，1995年。
13. 朱祖芳等编著，《有色金属的耐腐蚀性及其应用》，化学工业出版社，北京，1995年。
14. Collings, E. W., "The Physical Metallurgy of Titanium Alloys", American Society for Metals, 1984.

taihuahewu 1. wujitaihuahewu

钛化合物 1. 无机钛化合物 Titanium Compounds 1. Inorganic

翟俊瑛 北京有色金属研究总院

1. 概述 …… 539
2. 钛的氧化物 …… 539
2.1. 一氧化钛 …… 539
2.2. 三氧化二钛 …… 541
2.3. 五氧化三钛 …… 541
2.4. 二氧化钛 …… 541
2.4.1. 物理性质 …… 541
2.4.2. 化学性质 …… 541
2.4.3. 生产方法 …… 542
2.4.4. 用途 …… 542
3. 卤化物和卤氧化物 …… 542
3.1. 卤化物 …… 543
3.1.1. 二价钛的卤化物 …… 543
3.1.2. 三价钛的卤化物 …… 543
3.1.3. 四价钛的卤化物 …… 544
3.2. 卤氧化物 …… 545
4. 氮化钛 …… 545
5. 硼化钛 …… 545
6. 碳化钛 …… 546
7. 氢化钛 …… 546
8. 无机钛酸盐 …… 546
8.1. 碱金属钛酸盐 …… 547
8.2. 碱土金属钛酸盐 …… 547
8.2.1. 钛酸钡 …… 547
8.2.2. 钛酸锶 …… 547
8.2.3. 钛酸钙 …… 548
8.2.4. 钛酸镁 …… 548
8.3. 钛酸铝 …… 548
8.4. 钛酸铅 …… 548
8.5. 钛酸铁 …… 548
8.6. 其他钛酸盐 …… 548
9. 磷化钛和磷酸钛 …… 548
9.1. 磷化钛 …… 548
9.2. 磷酸钛 …… 548
10. 硫化钛和硫酸钛 …… 549
10.1. 硫化钛 …… 549
10.2. 硫酸钛 …… 549
11. 分析方法 …… 549
12. 卫生与环境保护 …… 549
参考文献 …… 549
基本参考文献 …… 550

1. 概 述

钛的原子序数22，在元素周期表中属第4周期第Ⅳ副族元素，其外层电子结构为$3d^24s^2$，第一至第四电离能分别为6.38eV、13.57eV、27.4eV和43.24eV。+4价的钛是最稳定的价态，+3价和+2价的钛很易被空气、水及其他氧化剂氧化成+4价。

钛是一种化学活性很强的元素，在高温下易与卤素、氮、氢、氧、碳、硫等化合生成相应的钛化合物，其中用途最广，产量最大的是涂料用二氧化钛，俗称钛白，1993年世界钛白年产量达4Mt以上。

钛和钛化合物的热化学数据见表1[1]。

2. 钛的氧化物

在自然界钛的主要氧化物是二氧化钛，它是钛氧化物中最稳定的化合物，除此之外尚有一氧化钛、三氧化二钛、五氧化三钛等。

2.1. 一氧化钛

一氧化钛 [12137-20-1] TiO 为面心立方结构，晶格常数$a=0.417$nm，呈金黄色，具有金属光泽，其密度在4.88～6.00g/cm³之间，熔点1722℃，熔解热58.2kJ/mol。

一氧化钛化学稳定性差，极易氧化，加热至800℃即

表1 钛和钛化合物的热化学数据

化学式	相	$\Delta H_{298}^{\ominus}$ kJ/mol	$\Delta S_{298}^{\ominus}$, J/(mol·K)	温度范围, K		相变热 kJ/mo.	$C_p^{\ominus}$, J/(mol·K)			
				T_1	T_2		A	B	C	D
Ti	气	472.792	180.188	298.150	1800.000		23.474	−5.268	2.915	2.014
				1800.000	3900.000		4.452	9.853	−0.506	95.763
				3900.000	6000.000		9.937	12.631	−0.933	−45.170
TiC	固	−184.096	24.225	298.000	3290.000		47.668	0.979	1.889	14.774
						71.128				
	液			3290.000	3500.000		62.760			
TiCl	气	54.390	249.107	298.150	800.000		33.167	25.556	−15.514	−1.866
				800.000	2400.000		44.568	−0.778	0.368	−5.071
				2400.000	5000.000		46.447	−0.310	0.046	−71.919
$TiCl_2$	固	−515.469	87.362	298.000	1581.500		68.362	18.025		−3.456
	气	−237.492	278.161	298.000	1581.500		60.128	2.218		−2.770
				1518.000	2000.000		60.128	2.218		−2.770
$TiCl_3$	固	−721.740	139.746	298.000	1104.250		95.814	11.062		−1.791
	气	−539.317	316.729	298.000	2273.000		87.257	−0.715		−12.937
$TiCl_4$	液	−804.165	252.404	298.000	409.000		142.787	8.711		−0.163
	气	−763.161	354.803	298.000	2273.000		107.177	0.473		−10.552
TiF	气	−66.944	237.233	298.000	2273.000		43.484	0.335		−7.560
TiF_2	气	−688.268	255.642	298.000	2000.000		59.467	2.561		−6.485
TiF_3	气	−1188.675	291.206	298.000	2273.000		85.546			−18.179
TiF_4	固	−1649.333	133.972	298.000	2273.000		123.315	36.238		−17.640
	气	−1551.427	314.804	298.000	2273.000		104.249	1.979		−18.041
TiI_2	气	−19.610	323.745	298.000	1358.200		60.191	2.197		
				1358.200	2500.000		60.191	2.197		
TiI_3	固	−322.168	192.464	298.000	1000.000		114.600	7.280		
TiI_4	固-α	−375.723	246.019	298.000	379.000		78.262	158.992		
						9.916				
	固-β			298.000	428.000		148.114			
						19.832				
	液			428.000	652.600		156.482			
TiN	岩	−337.858	30.292	298.000	3223.000		49.831	3.933		−12.385
						62.760				
	液			3223.000	3500.000		66.944			
TiO	固-α	−519.611	34.045	298.000	1264.000		44.225	15.062		−7.782
						3.473				
	固-β			1264.000	2023.000		56.480	8.326		
						54.392				
	液			2023.000	3000.000		54.392			
TiO_2	固	−944.747	50.334	298.000	2143.000		62.856	11.360		−9.958
						66.944				
	液			2143.000	3000.000		87.864			
Ti_2O_3	固-α	−1520.842	78.785	298.000	473.000		152.432			−50.041
						0.900				
	固-β			473.000	2112.000		145.110	5.439		−40.706
						110.458				
	液			2112.000	3000.000		156.900			
Ti_3O_5	固-α	−2459.146	129.432	298.000	450.000		231.028	−24.773		−61.254
						11.757				

① $C_p = A + B \times 10^{-3}T + C \times 10^{6}T^{-2} + D \times 10^{-5}/T^{2}$。

可氧化成二氧化钛。TiO 在较低的温度下可与氯作用生成 $TiCl_4$，反应式为：

$$2TiO+2Cl_2 \longrightarrow TiCl_4+TiO_2$$

一氧化钛溶于稀硫酸和盐酸，并放出氢。TiO 的制造方法有多种途径，其一用金属镁在 1000℃下还原 TiO_2 制得 TiO；其二是用氢在高温下还原 TiO_2；其三也可用金属钛与 TiO_2 混合在真空条件下高温制成。

2.2. 三氧化二钛

三氧化二钛 [1344-54-3] Ti_2O_3 是一种紫色固体物质，密度为 4.601g/cm³，熔点 2102℃，在空气中加热到 250～350℃时可生成 Ti_3O_5。Ti_2O_3 不溶于水，也不与盐酸、硝酸作用，但能溶解于浓硫酸中，生成紫色溶液。

三氧化二钛可以由 TiO 氧化制取，在 150～200℃下加热 TiO 可以制成 Ti_2O_3，同样也可在真空高温条件下用金属钛还原 TiO_2 制得。

2.3. 五氧化三钛

五氧化三钛 [12065-65-5] Ti_3O_5 呈蓝黑色，密度为 4.29g/cm³。晶型为斜方晶系，晶格常数 $a=0.375nm$，$b=0.947nm$，$c=0.973nm$。熔点 1850℃。五氧化三钛在高温时稳定，在室温下易与空气、水作用生成 TiO_2。

五氧化三钛可用金属钛、氢或一氧化碳还原 TiO_2 制得，也可用 TiO_2 与 TiO 或 Ti_2O_3 在 1400℃下相互作用得到 Ti_3O_5，如在真空条件下，温度在 920℃即可得到 Ti_3O_5 粉末。

一氧化钛、三氧化二钛、五氧化三钛是优良的光学镀膜材料，除此之外还作为人工晶体的着色剂。

2.4. 二氧化钛

二氧化钛 [13463-67-7] TiO_2 是钛的主要化合物之一，自然界中有 3 种变体，即金红石型、锐钛型和板钛型，其中金红石型的化学稳定性最高，即使在高温下也不解离。金红石型二氧化钛属立方晶系，晶格的重心有一个原子钛，周围有 6 个氧原子，晶格常数 $a=0.45929nm$，$c=0.2959nm$，Ti—O 原子间的距离平均值为 0.1959nm。

锐钛型二氧化钛属正方晶系，晶格常数 $a=0.3785nm$，$c=0.9514nm$。锐钛型二氧化钛在 610℃下开始缓慢地转化为金红石型，在 700℃时转变速度明显加快。如锐钛型二氧化钛中含有其他金属氧化物，晶型转化速度可以改变，加 Al_2O_3 可以起到催化作用，此种变化是不可逆的，工业上采用四氯化钛氧化工艺制备金红石型涂料钛白就是利用这一性质。

板钛型二氧化钛为斜方晶系，晶格常数 $a=0.545nm$，$b=0.918nm$，$c=0.515nm$，板钛型二氧化钛在自然界中的矿物中含量不多，工业利用价值不大。

2.4.1. 物理性质

二氧化钛的密度与它的晶型密切相关，金红石型二氧化钛为 4.23g/cm³，锐钛型为 6.0～7.0g/cm³，板钛型为 5.0～6.0g/cm³。其熔点为 1850℃。

二氧化钛对可见光中所有波长的光波都有同等程度的反射，因而呈现白色，但它的颜色也随它的晶型结构的不同表现出差异。金红石型二氧化钛吸收近蓝端短波光的能力强于锐钛型二氧化钛，所以金红石型二氧化钛显示出淡黄色调。

在白色颜料中金红石型二氧化钛的折射率居首位，常用白色颜料的折射率见表 2。

表 2　常用白色颜料的折射率

颜料名称	折射率
金红石型 TiO_2	2.71
锐钛型 TiO_2	2.52
硫化锌	2.37
锌白	2.03
铅白	1.99

二氧化钛的电学性质与晶型、纯度以及温度均有密切关系。金红石型二氧化钛的介电常数高达 114，而锐钛型仅为 48。二氧化钛在室温下为绝缘体，当温度升到 420℃时电导率可猛增至 10^7 倍。二氧化钛失去少量氧时其电导率也发生显著变化，按化学计量组成的二氧化钛的电导率为 $10^{-16}S/cm$，而 $TiO_{1.9995}$ 的电导率只有 $10^{-1}S/cm$[2]。

2.4.2. 化学性质

纯的二氧化钛是一种化学性质十分稳定的两性（偏酸性）氧化物，常温下几乎不与其他物质作用。不溶于水、稀酸、脂肪酸、有机酸和弱无机酸，但微溶于碱和热硝酸，在煮沸条件下溶于浓硫酸和氢氟酸，化学反应如下：

$$TiO_2 + 6HF \longrightarrow H_2TiF_6 + 2H_2O$$

$$TiO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow Ti(SO_4)_2 + 2H_2O$$

$$TiO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow TiOSO_4 + H_2O$$

在热的浓硫酸中要比在热的稀硫酸中溶解速度快，对金红石型二氧化钛其加热温度不应超过 225℃，以免在其表层生成硫酸盐影响溶解速度。

二氧化钛与熔融的氢氧化钠（或钾）或与碱金属碳酸盐一起熔融均可生成钛酸盐。二氧化钛在饱和的碳酸钾

溶液中溶解也很快。

二氧化钛在常温下几乎不与CO_2、N_2、H_2S、SO_2、O_2等气体作用，即使在1800℃下，如果没有还原剂（C、CO）存在也不与腐蚀性极强的氯气作用。但它和碳混合加热至800℃时，通入氯气则可生成四氯化钛和一氧化碳（或二氧化碳），化学反应为：

$$TiO_2+2Cl_2+2C=\!=\!=TiCl_4+2CO$$
$$TiO_2+2Cl_2+C=\!=\!=TiCl_4+CO_2$$

这是工业上生产四氯化钛的主要方法。此外，二氧化钛在高温下可被氢、钠、镁、铝、钙还原成低价钛的氧化物，在高温条件下也可与NH_3、CS_2、C等还原生成TiN、TiS_2和TiC[3]。

2.4.3. 生产方法

作为涂料二氧化钛（俗称钛白）的制造方法有两种，即硫酸法和氯化法。

硫酸法生产钛白的原料为钛渣或钛铁矿。将浓度为92%～94%的硫酸和钛原料加入酸解罐中，通空气搅拌，用蒸汽加热，反应生成疏松的固相物，再经浸出、沉降、冷冻除铁、水解、洗涤、煅烧、粉碎即得到锐钛型二氧化钛。金红石型涂料二氧化钛也可用此法制得。

氯化法生产钛白的原料是四氯化钛和氧气，二者按化学计量送入到高温氧化炉中反应生成二氧化钛和氯气，氯气可返回氯化炉供生产$TiCl_4$用。二氧化钛经打浆、湿磨、包膜、烘干、粉碎制得涂料二氧化钛（另见钛白）。

用于电子工业的二氧化钛要求纯度高、粒度细，通常以四氯化钛为原料，经水解得到水合二氧化钛，然后将其转化为$(NH_4)_2[TiO(C_2O_4)_2]$[10508-02-6]，再将其从甲醇中重结晶出来，通过洗涤、过滤、干燥和煅烧制成高纯二氧化钛。此外，采用$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$[546-68-9]经热水解也可制备高纯二氧化钛。

2.4.4. 用 途

二氧化钛被广泛用于涂料、电子、冶金、造纸、化学纤维等工业。

（1）涂料（另见钛白）。

（2）电子陶瓷 纯的二氧化钛介电常数高，是制造绝缘陶瓷、换能器、高频、低频、滤波及高压陶瓷电容器的重要原料；在声纳、红外、激光、超声技术等方面的压电陶瓷以及透明电光陶瓷中都少不了它。二氧化钛还是制造功能陶瓷的重要原料。

电子级二氧化钛对杂质要求极严，对碱金属氧化物含量要求更严，一般要低于百万分之几，否则会造成电导和介电损耗增加，绝缘度和电耦合系数下降。铁含量高导致电容器耐压低，易击穿；含SO_4^{2-}和Cl^-多会影响陶瓷的烧结和成瓷。二氧化钛的粒度一般要小于2μm，这样有利于组分均匀化，还可降低烧结温度。

（3）冶金 电焊条涂料是金红石型二氧化钛的主要用途之一。电焊条是由金属焊芯和表面涂层组成，涂层由稳定剂、造渣剂、粘塑剂等组成。二氧化钛是良好的造渣剂，焊接时形成熔渣覆盖在熔池上，将熔化金属与空气隔断，防止N_2、O_2的侵蚀，保证了焊缝金属的强度和塑性。用二氧化钛作包层的焊条可交直流两用，使用时起弧快，电弧稳定，脱渣容易。在焊条涂层中它的用量一般占10%～14%。焊条用二氧化钛中的硫、磷含量不得超过0.05%。硫高致使焊缝产生气泡和热裂缝，磷高会造成冷裂缝。

二氧化钛还可改善硬质合金的性能，在提高硬质合金的抗弯强度上效果明显。

（4）造纸和塑料 二氧化钛是纸张的高级填料，它可增加纸张的不透明度和平滑度，改善纸张的白度和弹性，减少吸湿性，降低印刷穿透性。

经包膜处理的二氧化钛是制造白色或彩色塑料的不透明剂、着色剂和填充剂，它可以提高塑料的强度，延长使用寿命，而不影响其绝缘性、抗张力和延伸率。

（5）化学纤维 二氧化钛是一种良好的消光剂，按加入量的不同而得到半消光或全消光的化学纤维。在纺丝的原液中加入0.2%～0.3%的二氧化钛，就能得到很好的永久性消光和增白效果，经消光处理的化纤其韧性好，易着色，手感好，耐穿用。

不同的化纤对二氧化钛有不同的要求。如聚丙烯腈纤维因使用溶剂多，要求二氧化钛能耐溶剂（$ZnCl_2$、HNO_3、CH_3COCH_3）、高分散，使用不包膜的二氧化钛为宜；而聚酯纤维耐光性好，在脱乙醇时需经高温处理，则要求二氧化钛的分散性要好，在高温处理时表面不被分解。

（6）搪瓷 二氧化钛是搪瓷的重要原料，由于二氧化钛的折射率高，是最好的白色乳浊剂，所得的瓷釉浊度最强。二氧化钛在制造瓷釉时能与其他材料均匀混合，不结块，在瓷釉中能很好地熔融，在冷却结晶时能结成适当的晶粒，从而使瓷釉获得很高的不透明度。钛珐琅的涂层可涂得很薄，使得搪瓷制品重量轻，抗弯、抗压、抗冲击性能好，表面光滑，耐酸性好而且光泽鲜艳。

搪瓷用二氧化钛要求对Fe、Cr、Nb、Cu、Mn、W、S等杂质严加控制，其粒度要求均匀，一般在10～20μm之间。

（7）其他 二氧化钛在橡胶、油墨、玻璃、化妆品的应用也呈上升趋势。

3. 卤化物和卤氧化物

钛在高温下极易与卤素反应生成一系列钛的卤化物。氟化物有TiF_2、TiF_3、TiF_4；氯化物有$TiCl_2$、$TiCl_3$、

$TiCl_4$；溴化物有 $TiBr_2$、$TiBr_3$、$TiBr_4$；碘化物有 TiI_2、TiI_3、TiI_4。卤化物中+4价化合物的化学活性最稳定，随着卤化物原子量的增大，制备相应的低价卤化物越容易。

3.1. 卤化物

3.1.1. 二价钛的卤化物

(1) 二氯化钛　二氯化钛 [10049-06-6] $TiCl_2$ 是一种黑色固体物质，属六方晶系，晶格常数 $a=0.3561nm$，$c=0.5875nm$，熔点 1035±10℃，沸点 1500±40℃，密度 $3.19g/cm^3$。

$TiCl_2$ 在空气中加热按下式发生分解：

$$2TiCl_2+O_2 \xlongequal{} TiCl_4+TiO_2$$

在真空条件下 $TiCl_2$ 加热至 800℃发生歧化反应：

$$2TiCl_2 \xlongequal{} Ti+TiCl_4$$

与 Cl_2 或 $TiCl_4$ 能发生如下反应：

$$TiCl_2+Cl_2 \xlongequal{} TiCl_4$$
$$TiCl_2+TiCl_4 \xlongequal{} 2TiCl_3$$

$TiCl_2$ 在高温下还可与 HCl 作用生成 $TiCl_4$ 与 H_2。$TiCl_2$ 溶于水呈褐色溶液并放出氢。在浓盐酸中开始呈绿色，而后逐渐氧化为紫色溶液，将此溶液蒸干可得到 $TiCl_3 \cdot nH_2O$ 晶体。$TiCl_2$ 在加热情况下与碱金属或碱土金属发生还原反应，如：

$$TiCl_2+2Na \xlongequal{} Ti+2NaCl$$

$TiCl_2$ 的制备有多种途径，以 $TiCl_4$ 为原料，在加热情况下用 H_2、Na 和 Ti 还原制得，反应如下：

$$TiCl_4+H_2 \xlongequal{} TiCl_2+2HCl$$
$$TiCl_4+Na \xlongequal{} TiCl_2+NaCl$$
$$TiCl_4+Ti \xlongequal{} 2TiCl_2$$

用 $TiCl_3$ 热解离也可制取 $TiCl_2$。

(2) 二溴化钛 [13873-04-5] $TiBr_2$ 呈黑色，是一种固体粉末，密度为 $4.31g/cm^3$，为强还原剂，与水作用放出氢气。在 300℃时与 $TiBr_4$ 反应生成 $TiBr_3$。

$TiBr_2$ 的制备方法有两种，一种是用单质直接合成，另一种是用 $TiBr_3$ 在 400℃下发生歧化反应制得：

$$2TiBr_3 \xrightarrow{400℃} TiBr_2+TiBr_4$$

$TiBr_2$ 在 500～600℃下可分解生成钛和四溴化钛。

(3) 二碘化钛 [13783-07-8] TiI_2 是一种黑色粉末，属六方晶系，与水作用放出氢气。

TiI_2 可以用单质直接合成，在 440℃下加热反应混合物以除去+3价和+4价碘化物得到二碘化钛；也可用固体 KI 和 $TiCl_4$ 反应制得。

3.1.2. 三价钛的卤化物

(1) 三氟化钛　三氟化钛 [13470-08-1] TiF_3 密度为 $2.98g/cm^3$，呈蓝色结晶状，在室温下稳定，当加热到 100℃时可分解生成 TiO_2。不溶于水、稀盐酸和碱，但可在热的浓酸中分解；在真空下加热至 900℃可以升华，继续升高温度则分解生成 Ti 和 TiF_4。

TiF_3 可以通过气态 HF 和钛或钛的氢化物作用制得，在制备过程中必须严格地控制反应条件，使其反应停留在生成 TiF_3 阶段，反应为：

$$2Ti+6HF \xlongequal{} 2TiF_3+3H_2$$

当 HF 过量时会直接生成 TiF_4 而得不到 TiF_3。

TiF_3 还可以通过 $TiCl_3$ 和 HF 之间的交换反应生成，其反应如下：

$$TiCl_3+3HF \xlongequal{} TiF_3+3HCl$$

混合物在 450℃下保温数小时，然后迅速升温到 700℃，将反应物骤冷即可得到 TiF_3。

(2) 三氯化钛　三氯化钛 [7705-07-9] $TiCl_3$ 为紫色晶体，密度为 $2.66g/cm^3$，它有 α、β、γ3 种晶型。其化学稳定性差，在氢气氛 700℃下即可解离，反应为：

$$2TiCl_3 \xlongequal{} TiCl_2+TiCl_4$$

在空气中易潮解，溶于水中再经蒸发能得到紫色的 $TiCl_3 \cdot 4H_2O$ 或 $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ 晶体。由于 $TiCl_3$ 具有还原性，它可作为漂白剂在染料工业中得到应用，同时它也是烃类化合物聚合反应的催化剂。

$TiCl_3$ 通常用铝粉、氢或烷基铝还原 $TiCl_4$ 制得。用氢还原可以生成纯的 α-$TiCl_3$；$TiCl_4$ 和烷基铝反应可分别生成 β-$TiCl_3$ 和 γ-$TiCl_3$。反应温度控制在 80℃时生成 β-$TiCl_3$，在 150～200℃时则生成 γ-$TiCl_3$。

(3) 三溴化钛　三溴化钛 [13135-31-4] $TiBr_3$ 为蓝黑色晶体粉末，它溶于水呈黑紫色溶液，缓慢蒸发生成 $TiBr_3 \cdot 6H_2O$，在 400℃时可发生歧化反应生成+2价和+4价溴化物。

$TiBr_3$ 可以用氢还原 $TiBr_4$ 来制备，反应为：

$$2TiBr_4+H_2 \xlongequal{} 2TiBr_3+2HBr$$

也可用钛还原 $TiBr_4$ 制备 $TiBr_3$。

(4) 三碘化钛　三碘化钛 [13783-08-9] TiI_3 是紫色晶体，在真空下加热到 300℃时稳定，在 350℃时发生歧化反应生成+2价和+4价钛的碘化物。

TiI_3 可与水缓慢反应。电解四碘化钛水溶液，在有氢碘酸存在的情况下可以生成 $TiI_3 \cdot 6H_2O$ 晶体，它在空气

中化学稳定性差，极易氧化。

3.1.3. 四价钛的卤化物

(1) 四氟化钛 四氟化钛[7783-63-3] TiF_4 为白色固体，密度 2.798g/cm³。其制备方法是将无水 HF 和 $TiCl_4$ 反应，反应产物在无水情况下进行蒸馏，TiF_4 在 284℃时升华即生成白色固体 TiF_4。

(2) 四氯化钛 四氯化钛[7550-45-0] $TiCl_4$ 是钛卤化物中最重要的一种，它是制取金属钛、钛白粉、无机钛酸盐和有机钛化合物的主要原料。

$TiCl_4$ 在常温下是无色透明液体，它的挥发性极强，在空气中发白烟，微量时带甜味，量大时有很强的刺激气味。

$TiCl_4$ 属四方体结构，钛原子在四方体中心，Cl—Cl 原子间距离为 0.361nm，Ti—Cl 原子间距离为 0.218nm，它的主要物理性质见表 3。

表 3 $TiCl_4$ 的物理性质

性 质	数 据
颜色	无色
密度 (20℃)，g/cm³	1.70
冰点，℃	−24
熔解热，kJ/mol	9.37
沸点，℃	135.8
蒸气压，kPa	
20℃	1.33
50℃	5.52
100℃	35.47
蒸发热，kJ/mol	
25℃	38.1
135.8℃	35.1
比热容 (20℃)，J/(g·K)	0.81
临界温度，℃	358
粘度(20℃)，Pa·s	8.26×10^{-4}
介电常数(20℃)	2.79

$TiCl_4$ 的化学活性极大，易水解，并放出大量的热。水与 $TiCl_4$ 之间的反应过程相当复杂，它与温度、钛离子浓度和溶液酸度诸多条件有关。在水量大时优先生成五水化合物；在水量少和低温时形成二水化合物。形成的水合物在水解时，氯原子逐步被 OH 取代，生成以盐酸与 $Ti(OH)_nCl_m$ 分子式表示的化合物。其反应过程可表示为：

$$TiCl_4\cdot5H_2O\longrightarrow Ti(OH)Cl_3\cdot4H_2O+HCl\longrightarrow$$
$$Ti(OH)_2Cl_2\cdot3H_2O+2HCl\longrightarrow Ti(OH)_3Cl\cdot2H_2O+3HCl\longrightarrow$$
$$Ti(OH)_4\cdot H_2O+4HCl$$

整个反应过程在高温时进行迅速，低温时则析出中间产物，如有过量的水存在水解反应进行得完全，并析出正钛酸。$TiCl_4$ 与沸水作用则生成偏钛酸。

$TiCl_4$ 加热至 300～400℃与水蒸气发生水解反应可生成 TiO_2：

$$TiCl_4+2H_2O\cdots TiO_2+4HCl$$

$TiCl_4$ 与 O_2 在高温下可发生如下氧化反应：

$$TiCl_4+O_2\Longrightarrow TiO_2+2Cl_2$$

该反应是氯化法制取钛白粉的主要反应。

$TiCl_4$ 在高温下可被氢还原。温度越高，氢过量越多，还原反应进行的越快。实践证明，即使温度超过 1000℃，氢超过化学计量数十倍也很难得到金属钛。氢还原 $TiCl_4$ 只能得到 $TiCl_3$ 和 $TiCl_2$。

$TiCl_4$ 在高温下可被钠、钾、镁、钙、铝和铁还原生成 $TiCl_3$、$TiCl_2$ 和金属钛。

在低温条件下钠还原 $TiCl_4$ 可以制得 $TiCl_2$，而在 130～150℃时，液体 $TiCl_4$ 或气体 $TiCl_4$ 被钠还原可以得到金属钛，在钠还原 $TiCl_4$ 制取金属钛的实践中，还原温度在 820～880℃下进行。

镁在 400℃下还原 $TiCl_4$ 可生成 $TiCl_3$，提高还原温度可生成 $TiCl_2$，当还原温度在 750℃以上则可生成金属钛：

$$TiCl_4+2Mg\Longrightarrow Ti+2MgCl_2$$

根据这一特性，工业上以镁还原 $TiCl_4$ 制取金属钛。

$TiCl_4$ 与 F_2、HF、H_2S、NH_3 和赤热的 Fe_2O_3 均能发生反应。在室温下，H_2S 气体对 $TiCl_4$ 有还原作用：

$$2TiCl_4+H_2S\Longrightarrow 2TiCl_3+2HCl+S$$
$$TiCl_4+H_2S\Longrightarrow TiCl_2+2HCl+S$$

在 $TiCl_4$ 的沸点温度下，$TiCl_4$ 与 H_2S 作用则生成硫氯化钛。

$TiCl_4$ 与 NH_3 反应生成 $TiCl_4\cdot4NH_3$，并放出大量的热。

纯的 $TiCl_4$ 在常温下对铁几乎无腐蚀性，温度至 200℃则有较大的腐蚀性。

$TiCl_4$ 可与许多溶剂完全混合或反应。

$TiCl_4$ 的制备通常是用金红石（或高钛渣）与适量的石油焦混合，送入到沸腾氯化炉（或熔盐氯化炉）中，通入氯气，在 800～1000℃下进行氯化反应，生成以 $TiCl_4$ 为主要成分的气态氯化产物。其组成为 $TiCl_4$、$FeCl_3$、$MnCl_2$、$MgCl_2$、$SiCl_4$、$AlCl_3$、$VOCl_3$ 等，利用以上氯化物的蒸气压、熔点及沸点的差异，控制不同的温度，经收尘、淋洗、冷凝、沉降、过滤得到呈红棕色液态粗 $TiCl_4$。再用蒸馏和精馏去除与 $TiCl_4$ 沸点相差较大的 $SiCl_4$ 等杂质；用铜粉（铝粉或矿物油）除钒即得到无色透明的纯 $TiCl_4$（见钛）。

（3）四溴化钛　四溴化钛［7789-68-6］$TiBr_4$ 为柠檬黄色固体，密度为 3.25g/cm³，属四方晶系，熔点为 38℃，沸点 233℃，易水解，与 NH_3、PH_3、SO_2、H_2S 作用组成相应的化合物。

$TiBr_4$ 的制备方法可由 $TiCl_4$ 和 HBr 作用制得，反应为：

$$TiCl_4+4HBr \longrightarrow TiBr_4+4HCl$$

该反应很剧烈，温度逐渐升高致使 $TiBr_4$ 从混合物中蒸馏出来。

它也可用单质直接合成。将溴和钛按化学计量配好后置于密封的容器中，抽真空升温，溴熔化时反应进行的很快，反应结束进行蒸馏分离出 $TiBr_4$。

$TiBr_4$ 可作为催化剂，主要用在高沸点烃向低沸点烃的转化，环氧化物的聚合，异丁烯、乙烯的低温聚合以及丙烯酸和萜烯的生产。

（4）四碘化钛　四碘化钛［7720-83-4］TiI_4 为棕色八面体晶体，密度为 4.408g/cm³，熔点 150℃、沸点 377℃，易水解。

TiI_4 的制备方法有两种：一种是用元素直接合成，但要严格控制反应条件防止产物分解；另一种是气态碘化氢和四氯化钛反应，然后在氢气氛下将 TiI_4 从反应混合物中蒸馏出来。

TiI_4 可以作为有机合成的催化剂，如乙炔生产乙醇，此外还可以用在高纯金属钛的提取工艺上（见钛）。

3.2.　卤氧化物

钛的卤氧化物有二氯氧钛［13780-39-8］$TiOCl_2$ 和一氯氧钛［15605-36-4］TiOCl。

$TiOCl_2$ 为黄色粉末，属正方晶系，晶格常数 $a=0.451$nm，密度为 2.44g/cm³，化学稳定性差，易水解，在 350℃以上会很快按下式分解：

$$2TiOCl_2 \longrightarrow TiCl_4+TiO_2$$

$TiOCl_2$ 可微溶于 $TiCl_4$ 中，25℃时可溶解 0.54%（重量），到 130℃时则为 3.36%（重量）。

在 $TiCl_4$ 中，$TiOCl_2$ 可与 $AlCl_3$ 反应：

$$TiOCl_2+AlCl_3 \longrightarrow AlOCl+TiCl_4$$

$TiOCl_2$ 可以通过下述反应获得：

$$TiCl_4+TiO_2 \longrightarrow 2TiOCl_2$$
$$TiCl_4+Cl_2O \longrightarrow TiOCl_2+2Cl_2$$

在真空条件下将 $Ti(OH)_2Cl_2$ 干燥脱水也可制得二氯氧钛。

TiOCl 为黄蓝色针状或长方形片状晶体，晶格常数 $a=0.379$nm，$b=0.338$nm，$c=0.803$nm。它可以通过以下途径制得：

$$2TiCl_3+TiO_2 \longrightarrow 2TiOCl+TiCl_4$$
$$5TiCl_3+Fe_2O_3 \longrightarrow 3TiOCl+2FeCl_2+2TiCl_4$$
$$2TiCl_2+SiO_2 \longrightarrow 2TiOCl+SiCl_4$$
$$TiCl_3+H_2O \longrightarrow TiOCl+2HCl$$

4.　氢化钛

氢化钛［7704-98-5］TiH_2 呈灰色，有金属光泽，随着氢含量的不同它有 3 种晶型：含氢量为 7.8%（$TiH_{0.065}$）是 α 相，属六方晶系；氢含量在 48%～60%之间（$TiH_{0.8}$～$TiH_{1.5}$）为 β 相，属体心立方晶系；氢含量达到 66.7%时为 γ 相，属面心立方。γ 相较稳定。TiH_2 实际上是 $TiH_{1.8}$-$TiH_{1.99}$的固溶体，纯 TiH_2 的存在尚未被核实。

氢化钛的制取是由金属钛在高温下吸氢得到的，钛的吸氢过程在 400℃以上即可进行，能生成的化合物为 $TiH_{1.7}$。该过程可逆，当氢化钛加热到 600℃时就开始放氢，析出的氢气纯度很高。利用氨与钛作用或用 CaH_2 还原 TiO_2 均可得到氢化钛，化学反应为：

$$5Ti+2NH_3 \longrightarrow 3TiH_2+2TiN$$
$$TiO_2+2CaH_2 \longrightarrow TiH_2+2CaO+H_2$$

TiH_2 在真空条件下加热至 800℃可以分解为钛和氢，如在空气中加热会剧烈燃烧。

氢化钛是制取硼化钛、氮化钛、钛硅化合物和钛粉的原料；氢化钛还可用在玻璃与金属、陶瓷与金属的封焊上。

氢化钛作为储氢材料已引起人们的极大重视，其用量也与日俱增。

5.　硼化钛

硼化钛为灰色晶体，它有 5 种组成，即 TiB_2［12405-63-5］、Ti_2B［12305-68-9］、TiB［12007-08-8］、Ti_3B_5［12447-59-5］和 Ti_3B_2［51311-04-7］[4]，其中 TiB_2 实用价值较大，它属六方晶系，晶格常数 $a=0.3028$nm，$c=0.3228$nm，密度 4.528g/cm³，莫氏硬度为 9，维氏硬度 33.3GPa（3400kgf/mm²），熔点 2900℃，电导率（20℃）28.4×10^{-6}S/cm，在 1.26K 时为超导体。

TiB_2 的化学稳定性好，不溶于冷盐酸和硫酸，但溶于沸腾的酸中。溶于硝酸与双氧水或硫酸的混合物中。当它与碱金属氢氧化物、碳酸盐或酸式硫酸盐混合时则会分解。

TiB_2 的制备方法有多种[5]，在 2000℃下用金属钛（或氢化钛）与硼直接合成；用还原剂（碳、碱金属和铝）还原钛和硼的氧化物；TiO_2 与 BC（或硼酸酐）的混合物在高温下直接合成；TiO_2 和 B 及 BF_2 熔盐电解以及

$TiCl_4$ 与 BCl_3 在等离子弧中气相反应合成[6]。

由于 TiB_2 的硬度高、抗氧化以及电导率高，被用在切削工具、磨具，可取代金刚石粉；也可作难熔金属的保护层以及高温金属陶瓷基料。近年来，TiB_2 在电解铝的电极上的应用研究引起人们的极大关注[7,8]。

6. 碳化钛

碳化钛 [12070-08-05] TiC 是一种带有金属光泽的灰色粉末，晶型结构属正方晶系，晶格常数 $a=0.4328nm$，密度 $4.939g/cm^3$，碳化钛中的碳含量范围很宽，$TiC_{0.47}$ 到 $TiC_{1.0}$，随着碳含量的减少它的晶格常数和密度也相应降低，其中 $TiC_{0.8}$ 的熔点最高，达3067℃。在钛碳比例为1∶1时其熔点略有下降。碳化钛的沸点约为4800℃。它的莫氏硬度为9～10，维氏硬度约31.4GPa ($3200kgf/mm^2$)，电阻率为 $(50\sim200)\times10^{-6}\Omega\cdot cm$，其导电性随着温度的升高而降低，显示出金属性。在1.1K时为超导体，它沉积在硅薄膜上具有半导体性质[9]。

碳化钛不溶于盐酸，但溶于硝酸、王水、硝酸与氢氟酸的混合酸，它也溶于硝酸与硫酸的混合酸中。在2400℃以下不与氢反应，而在1000～1300℃时与氮气反应，生成可变组成的混合碳氮化钛。

碳化钛在1200℃时与 CO_2 的反应如下：

$$TiC+3CO_2 \xrightarrow{} TiO_2+4CO$$

碳化钛在800℃时与氧可缓慢氧化，但粉状碳化钛在氧中于600℃时便燃烧生成 TiO_2 和 CO_2。

$$TiC+2O_2 \xrightarrow{} TiO_2+CO_2$$

如果提高温度至1200℃则生成 TiO_2 和 CO。

$$2TiC+3O_2 \xrightarrow{} 2TiO_2+2CO$$

碳化钛常温下与水不起反应，但在700℃以上可与水蒸气发生反应：

$$2TiC+6H_2O \xrightarrow{} 2TiO_2+2CO+6H_2$$

碳化钛在400℃时与氯气进行激烈反应，生成 $TiCl_4$。根据这一特性，可实现 $TiCl_4$ 低温氧化制取工艺。

碳化钛与碳化钨能生成固溶体，可以提高碳化钨的性能。碳化钛可以单独，也可以与其他金属碳化物混合作成切削工具。由于碳化钛的耐高温性与抗腐蚀性能好，则可用在高温下工作的涡轮叶片、喷气发动机及火箭发动机的耐热合金。

碳化钛可以由多种方法获得。一种是将 TiO_2 和碳的混合物压实，放在电弧炉中或碳管炉中加热到1900～2000℃，反应产物中心是碳化钛，周围多为钛的低价氧化物；另一种方法是将 TiO_2 与石墨混合，置于钨管中，在氢气氛下加热制得；钛和碳在高温下直接反应也可得到碳化钛。除上所述，$TiCl_4$ 与甲烷或氯仿反应同样可以制得碳化钛。

7. 氮化钛

氮化钛 [25583-20-4] TiN 呈金黄色，属正方晶系，晶格常数 $a=0.4234nm$，密度 $5.44g/cm^3$，熔点2950℃，其导电性比金属钛好，电阻率为 $21.7\times10^{-6}\Omega\cdot cm$，在2930℃时上升到 $340\times10^{-6}\Omega\cdot cm$，在1.2～1.6K时为超导体，将它沉积在硅片上显示出半导性质。氮化钛的莫氏硬度为8～9，维氏硬度16.7GPa (1700kgf/mm²)。

常温下氮化钛是稳定的，真空下加热部分氮化钛分解，它不与氢和一氧化碳作用。而在1200℃时易被氧化，反应如下：

$$2TiN+2O_2 \xrightarrow{} 2TiO_2+N_2$$

TiN 与氯气在加热下反应生成 $TiCl_4$：

$$2TiN+4Cl_2 \xrightarrow{} 2TiCl_4+N_2$$

TiN 与冷水不作用，但与水蒸汽则发生如下反应：

$$2TiN+4H_2O \xrightarrow{} 2TiO_2+2NH_3+H_2$$

TiN 耐酸性强（煮沸的王水除外）。当有强氧化剂存在时方可溶于氢氟酸，TiN 与沸腾的碱液作用放出氨。

TiN 在硬质合金中的应用较多，它比 W-Co-Ti 合金耐磨，在 TiC-Mo-Ni 金属陶瓷中加入 TiN 可以使合金晶粒细化，平均粒径小于0.4μm，易得到致密的烧结体，还可提高合金的耐热塑变及抗热脆性能。TiN 耐磨，能提高合金强度，可使抗弯强度达1.177～1.471GPa (120～155kgf/mm²)。致密的 TiN 呈金黄色，俗称钛金，它可以制成种类繁多的工艺品和装饰用品。

TiN 的合成通常采用钛粉（或氢化钛）直接与氮气作用制得，反应温度控制在700～950℃为宜。$TiCl_4$ 和 N_2 与 H_2 的混合物加热到1450℃也可制得高纯 TiN[10]：

$$2TiCl_4+N_2+4H_2 \xrightarrow{} 2TiN+8HCl$$

在还原性气氛下，TiO_2 和 N_2 在1600℃加热2.5h可以制得纯度为98～99%的 TiN[11]：

$$2TiO_2+N_2+4C \xrightarrow{} 2TiN+4CO$$

除此之外，TiO_2 和 NH_3 在1100～1500℃下反应或 $TiCl_4$ 和 NH_3 在1400℃下反应均可制得 TiN。

8. 无机钛酸盐

无机钛酸盐可视为复合氧化物，大体可分为3类：偏钛酸盐、正钛酸盐和复钛酸盐。它们的通式可分别表示为：$M(\text{Ⅰ})TiO_3$、$M(\text{Ⅱ})_2TiO_4$ 和 $M(\text{Ⅰ})_2Ti_2O_5$。

8.1. 碱金属钛酸盐

碱金属钛酸盐均呈白色，它们的性质见表 4。

表 4　碱金属钛酸盐的性质

化合物名称	分子式	CAS 登录号	熔点 ℃	密度 g/cm³	晶型结构
偏钛酸锂	Li_2TiO_3	[12031-82-2]		3.42	立方
二钛酸锂	$Li_2Ti_2O_5$	[12600-48-5]		3.50	立方
正钛酸锂	Li_4TiO_4	[12768-28-4]			
偏钛酸钠	Na_2TiO_3	[12034-34-3]	1030	2.19	
二钛酸钠	$Na_2Ti_2O_5$	[12164-19-1]	985		
三钛酸钠	$Na_2Ti_3O_7$	[12034-36-5]	1128		
五钛酸钠	$4Na_2O \cdot 5TiO_2$	[12035-52-5]			
偏钛酸钾	K_2TiO_3	[12030-97-6]	806		
二钛酸钾	$K_2Ti_2O_5$	[12056-46-1]	980		
四钛酸钾	$K_2Ti_4O_9$	[12056-49-4]	1050		
六钛酸钾	$K_2Ti_6O_{13}$	[12056-51-8]	1371		
八钛酸钾	$K_2Ti_8O_{17}$		1300	3.3	

目前工业上用途较大的是钾的多元钛酸盐。钛酸钾的通式可表示为 $K_2O \cdot nTiO_2$，$n=1$，2，4，6，8。其中二钛酸钾（$K_2Ti_2O_5$）和四钛酸钾（$K_2Ti_4O_9$）呈层状结构，化学活性强，可以合成多种衍生物。六钛酸钾（$K_2Ti_6O_{13}$）和八钛酸钾（$K_2Ti_8O_{17}$）的化学稳定性强，耐酸耐碱并对红外光有极高的反射率。钛酸钾纤维易分散在树脂等有机基体中，它与水的浆液可制成纸、毡、多孔材料，将钛酸钾纤维中的钾提取出来可制成 TiO_2 纤维。

钛酸钾纤维是一种增强材料，可用于增强橡胶、塑料、金属和陶瓷材料，可提高复合材料的机械强度、韧性、耐磨、耐热、隔热、绝缘和耐腐蚀等性能。

在涂料中加入钛酸钾纤维，可提高涂层强度、耐热性和隔热性。例如，硅酸钠、磷酸铝与钛酸钾纤维制成的涂料，喷涂在铸铁管内壁可经受 800～1000℃高温。

钛酸钾纤维制成的复合材料可用在宇宙飞船的隔热屏、制动器衬套、电池隔膜和催化剂支撑材料等。此外，钛酸钾纤维增强的二烯橡胶可以制作高尔夫球。近年来，钛酸钾纤维还用于增强离子膜以及湿度传感器上。

钛酸钾纤维的制造方法最早是用水热合成法，在 20MPa 压力和 600～700℃条件下，用 TiO_2 和 KOH 溶液反应合成。也有报道用 TiO_2 和 K_2CO_3 在 1200℃下高温合成。文献 [12，13] 对钛酸钾的制造、性质和应用有较详细的叙述。

8.2. 碱土金属钛酸盐

碱土金属钛酸盐大都由人工合成，因为它们具有优良的电学性能，要求纯度高，天然的即使纯度高也满足不了要求。钛酸钡和钛酸锶作为电子功能陶瓷材料已得到广泛应用。

8.2.1. 钛酸钡

按 BaO 与 TiO_2 的比例不同，可以制成组成不同的钛酸钡，它们有：$BaTiO_3$、$Ba_2Ti_2O_4$、$BaTi_2O_5$、$BaTi_3O_7$ 和 $BaTi_4O_9$ 等。其中具有实用价值的为偏钛酸钡 [12047-27-7] $BaTiO_3$。

$BaTiO_3$ 的熔点 1625℃，密度为 6.0g/cm³，它有 5 种晶型：立方体、正方体、四面体、斜方晶系和三斜晶系。

$BaTiO_3$ 溶于浓硫酸、盐酸和氢氟酸，不溶于热的稀硝酸、水和碱。

$BaTiO_3$ 是典型的铁电材料，常温下电阻率 $>10^{12}\ \Omega \cdot cm$，介电常数可高达 10^4，利用这一特性可以制成高介电陶瓷电容器。若在 $BaTiO_3$ 中加入微量的 La、Y、Sm 等元素，则常温电阻率将下降到 10^{-2}～$10^4\ \Omega \cdot cm$，成为半导体。这种半导体材料的电阻率具有很大的正温度系数，即所谓的 PTC（positive temperature coefficient）效应。利用这一特性可以制造多种热敏元件，用在暖风机、彩电消磁器、马达过流保护器以及汽车传感器等。中国在此领域的研究与开发发展迅猛[14]。

$BaTiO_3$ 的制造方法有多种，有固相合成法、化学共沉淀法、醇盐法等。固相合成法，即将 TiO_2 和 $BaCO_3$ 按化学计量比称量混合后在 1300℃下烧结而成，化学反应为：

$$TiO_2 + BaCO_3 \xlongequal{} BaTiO_3 + CO_2\uparrow$$

该工艺流程短，生产成本低，缺点是产品纯度低，粒度粗，不适合作高性能产品。

化学共沉淀法是将等摩尔比的钡和钛的可溶性化合物混合后加入沉淀剂，使钛和钡的化合物产生共沉淀，而后经洗涤、干燥、煅烧即可。沉淀剂可选用草酸、碳酸铵、氨水和醇类。目前工业上生产 $BaTiO_3$ 多采用 $TiCl_4$ 和 $BaCl_2$ 混合选用草酸沉淀工艺[15]，主要反应为：

$$TiCl_4 + H_2O \xlongequal{} TiOCl_2 + 2HCl$$

$$TiOCl_2 + BaCl_2 + 2H_2C_2O_4 + 4H_2O \xlongequal{} BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O\downarrow + 4HCl$$

$$BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O \xlongequal{} BaTiO_3 + 2CO_2 + 2CO + 4H_2O$$

草酸盐沉淀物经洗涤、干燥、煅烧、粉碎后即得到 $BaTiO_3$。

文献 [16] 中还介绍了醇盐法制备 $BaTiO_3$ 工艺，此法制得的 $BaTiO_3$ 粉末非常细，约 0.5μm。

8.2.2. 钛酸锶

钛酸锶 [12060-59-2] $SrTiO_3$ 是立方晶系，密度 5.12g/cm³，熔点 2080℃。它与钛酸钡一样，也是一种理

想的功能陶瓷材料，目前主要用作压敏陶瓷元件上。钛酸钡中加入少量钛酸锶可以降低居里温度，改变钛酸钡电子陶瓷的温度系数。$SrTiO_3$ 晶体可以作为宝石。

钛酸锶的制备方法与钛酸钡相似。

8.2.3. 钛酸钙

钛酸钙 [12049-50-2] $CaTiO_3$ 有天然和人工合成两种，前者纯度低用途不大，人工合成的钛酸钙也是一种电子功能陶瓷的添加剂。纯的钛酸钙的密度 4.02g/cm³，熔点 1980℃。其合成方法是将等摩尔比的钙和钛的氧化物加热到 1350℃即可。其他形式的钛酸钙还有 $3CaO \cdot 2TiO_2$ [12013-80-8] 和 $3CaO \cdot TiO$ [12013-70-6]。

8.2.4. 钛酸镁

钛酸镁 [1312-99-8] $MgTiO_3$ 的密度 3.84g/cm³，熔点 1565℃，晶型为菱形六面体。它的用途之一是作介电陶瓷的添加剂，另外，它在人造宝石和涂料上也得到应用。钛酸镁还有如下两种组成：Mg_2TiO_4 [12032-52-9] 和 $MgTi_2O_5$ [12032-35-8]。

8.3. 钛酸铝

钛酸铝 Al_2TiO_5 为白色固体。熔点 1860℃。它有两种晶型，高于 1700℃为 α-Al_2TiO_5，温度降低转变为 β-Al_2TiO_5。它的热膨胀系数较低，在 20～100℃之间为 $0.5 \times 10^{-6}℃^{-1}$，由于具有优异的抗热震性，可用在两种热膨胀系数相差较大的连接体上，也可作为催化剂载体，活塞头等。它的制备方法是将氧化铝和二氧化钛混合在 1600℃烧结 10h 即可得到[17]。

8.4. 钛酸铅

钛酸铅 [12060-00-3] $PbTiO_3$ 呈黄色，密度 7.3g/cm³。其居里温度高达 490℃，它是电子功能陶瓷的主要添加剂，对提高居里温度效果显著。将 PbO 和 TiO_2 按化学计量混合在 400℃下即可合成钛酸铅。

钛锆酸铅 [1262-81-2] $Pb(ZrTi)O_3$ 也是一种铁电材料[18]，它的制备方法有固相合成法和液相共沉淀法两种。

8.5. 钛酸铁

钛酸铁有 3 种形式：$FeTiO_3$ [12168-52-4]、Fe_2TiO_4 [12160-20-2] 和 Fe_2TiO_5 [1310-39-0]。

$FeTiO_3$ 是钛铁矿的主要组分，它是钛在自然界中主要赋存形式之一。$FeTiO_3$ 呈暗黑色，晶形为菱形六面体，熔点 1470℃，密度 4.72g/cm³。$FeTiO_3$ 是一种弱酸弱碱盐，能与强酸反应，若酸过量则生成可溶性钛盐，以硫酸为例，反应如下：

$$FeTiO_3 + 3H_2SO_4 = Ti(SO_4)_2 + FeSO_4 + 3H_2O$$

$$FeTiO_3 + 2H_2SO_4 = TiOSO_4 + FeSO_4 + 2H_2O$$

上述反应是硫酸法制取涂料钛白的主要理论依据。此外，它也是制取金属钛的主要原料之一（见钛）。

8.6. 其他钛酸盐

其他钛酸盐的一般性质见表 5。

表 5 钛酸盐的性质

名称	分子式	CAS 登录号	熔点 ℃	密度 g/cm³	晶体结构
钛酸锌	Zn_2TiO_4	[12036-69-0]	1500	5.12	尖晶石结构
钛酸镍	$NiTiO_3$	[12035-39-1]		5.08	菱形六面体
偏钛酸锰	$MnTiO_3$	[12032-74-5]	1360	4.54	六边形
正钛酸锰	Mn_2TiO_4	[12032-93-8]	1455	4.49	立方晶系
钛酸镉	$CdTiO_3$	[12014-14-1]		6.5	斜方晶系
偏钛酸钴	$CoTiO_3$	[12017-01-5]		5.0	菱形六面体
正钛酸钴	Co_2TiO_4	[12017-38-8]		5.07	立方晶系
钛酸钕	$2Nd_2O_3 \cdot 5TiO_2$				

9. 磷化钛和磷酸钛

9.1. 磷化钛

磷和钛可以组成多种化合物：TiP [102037-76-2]、TiP_2 [12037-65-9]、Ti_3P_2 [12202-46-9]，Ti_3P [12037-66-0]。磷化钛主要用作有机缩聚反应的催化剂。一磷化钛可以通过加热磷化氢与四氯化钛或海绵钛制得。此外，用钛粉和磷混合在密封容器中加热也可合成磷化钛。二磷化钛的制备方法是将一磷化钛和红磷加热而合成[19]。

9.2. 磷酸钛

磷酸亚钛 [24704-65-2] $Ti(PO_4)_3$ 呈紫色，它溶于稀酸，溶液比较稳定不水解。由磷酸盐与低价钛的氯化物合成，在液相合成过程中通过降低溶液酸度生成沉淀，经过滤、洗涤而制得 $Ti(PO_4)_3$。

磷酸钛是白色粉末，不溶于稀硫酸，它主要用作染料、皮革着色以及乙烷氧化和乙烷还原成乙烯的催化剂[20]。将可溶性磷酸盐加入硫酸钛或氯化物溶液中可以生成磷酸盐沉淀，近年来人们开展从硫酸法钛白废液中回收磷酸钛的研究。

二水磷酸氢钛 [14635-14-4] $Ti(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 作为一种离子交换剂已被用于海水去 K^+、强无机酸中去 $^{42}K^+$ 和 $^{137}Cs^+$ 以及废液中清除 NH_4^+ 和 NH_3。

焦磷酸钛 [13470-09-2] TiP_2O 为白色粉末，属立方晶系，密度 3.106g/cm³，它不溶于水。它可用作反射紫外线涂料。由磷酸和水合二氧化钛在 900℃高温下可以

直接合成 TiP_2O_7。

10. 硫化钛和硫酸钛

10.1. 硫化钛

钛和硫可以生成多种化合物，它们可以作固体润滑剂和高性能电池的电极材料，这些化合物的性质见表 6。

表 6　钛的硫化物性质

名称	分子式	CAS 登录号	外观	密度 g/cm³	晶型
亚硫化钛	Ti_2S	[12079-08-6]	灰色固体	4.60	
一硫化钛	TiS	[12039-07-5]	黑棕色固体	4.05	
二硫化钛	TiS_2	[12039-13-3]	青铜色	3.22	六面体
三硫化二钛	Ti_2S_3	[12039-16-6]	黑色	3.52	六面体
三硫化钛	TiS_3	[12423-80-2]	黑色	3.21	单斜

10.2. 硫酸钛

钛的硫酸盐有 3 种形式：硫酸亚钛、硫酸钛和硫酸氧钛。

硫酸亚钛[10343-61-0]$Ti_2(SO_4)_3$，溶于水形成紫色溶液，与空气接触可缓慢氧化，易水解。在硫酸溶液中用化学或电解法还原硫酸钛可以制得硫酸亚钛[21]。

硫酸钛 $Ti(SO_4)_2$，易吸潮，为白色固体。加热可分解为 $TiOSO_4$，继续加热可生成 TiO_2。硫酸钛的制备难度较大，用四氯化钛和溶于硫酰氯化物中的三氧化硫反应制得。其反应为：

$$TiCl_4+6SO_3 \longrightarrow Ti(SO_4)_2+2S_2O_5Cl_2$$

反应沉淀物经分离、过滤、用硫酰氯化物洗涤、真空干燥制得硫酸钛。

硫酸氧钛 [13825-74-6] $TiOSO_4$，白色结晶状粉末，是硫酸法制取涂料钛白的中间产物（见钛白）。

11. 分析方法

钛含量的测定原理是在有盐酸存在下的钛硫酸盐溶液中，以金属铝同盐酸反应生成新生态氢，氢将溶液中的 +4 价钛还原成 +3 价，然后用高铁盐溶液滴定将 +3 价再氧化成 +4 价，过量一滴的高铁盐溶液与指示剂硫氰酸根（CNS^-）生成稳定的红色络合物为滴定终点。主要反应为：

$$3HCl+Al \longrightarrow 3[H]+AlCl_3$$
$$[H]+Ti^{4+} \longrightarrow Ti^{3+}+H^+$$
$$Ti^{3+}+Fe^{3+} \longrightarrow Ti^{4+}+Fe^{2+}$$
$$3CNS^-+Fe^{3+}(过量) \longrightarrow Fe(CNS)_3(红色)$$

如测定钛铁矿中的钛时，用钛铁矿粉和焦硫酸钾在瓷坩埚中进行熔融，冷却后用 10% 的硫酸或硫酸与盐酸的混合物浸出，待熔块全部溶解后，移入 250mL 容量瓶中，用水稀释至刻度即可用上述方法测定钛含量。

化合物中的钛也可通过极谱、X 射线光谱、原子吸收和等离子发射光谱进行分析，有关钛的分析参见文献[22, 23]。

12. 卫生与环境保护

金属钛的生物相溶性好，在医学上已用作人工关节或骨头的代用品，钛牙齿的种植也在试验中。没有足够的证据表明钛是人体必需的元素，也没有证据表明钛是有毒的元素，人体在一个较宽的范围内允许钛的存在。

从事钛白粉和四氯化钛生产的工作人员要注意劳动保护，工作时要佩戴防尘和防毒面罩，避免微细二氧化钛吸入肺脏。因四氯化钛极易水解，生成大量的热和氯化氢气体，对眼、鼻、喉有强烈的刺激，在接触四氯化钛时除戴防毒面罩外还需戴橡胶手套。

工业生产 $TiCl_4$ 时生成的废气，废渣和酸性废水必须经处理后方能排放。氯化炉尾气主要成分为 Cl_2、HCl、$TiCl_4$、$COCl_2$、CO、CO_2 等，分别采用循环水洗涤回收盐酸、碱洗涤中和以及 $FeCl_2$ 溶液洗涤等方法；废渣中主要成分为 TiO_2 和 C，可用重选法回收 TiO_2；酸性废水用碱中和后即可排放（见钛）。

参考文献

[1] 稀有金属手册编委会编著，《稀有金属手册·上册》，56 页，冶金工业出版社，北京，1992 年。

[2] 裴润等编，《硫酸法钛白生产》，11 页，化学工业出版社，北京，1982 年。

[3] 韩天佑，《钛锆铪的氯化问题》，31 页，北京有色金属研究总院，1963 年。

[4] Palty, A. E. et al., *Trans. Am. Soc. Metals*, **46**, 312 (1954).

[5] 无机化学丛书编委会编，《无机化学丛书·第二卷》，251 页，科学出版社，北京，1990 年。

[6] US 4022872(May. 10, 1977), Carson D. R. et al. (PPG Industries, Inc.).

[7] Pawlek, R. P., *Aluminium*, **66**, 582(1990).

[8] US 4466995(1984), Boxall L. G. et al..

[9] Münster, A., *Angew. Chem.*, **69**, 281(1957).

[10] Van Arkel A. E., Boer J. H., *Z. Anorg. Chem.*, **148**, 354 (1925).

[11] Karasev, A. I. et al., *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol.*, **31**, 153(1973).

[12] 清水紀夫，化学工業，**7**, 752(1980).

[13] 藤木良規泉等，窯業協会誌，**85**, 155(1977).

[14] 张杏奎主编，《新材料技术》，44 页，江苏科学技术出版社，徐州，1992 年。

[15] Clabaugh, W. S. et al. , *J. Res. Nat. Bur. Std.* , (5), 2677 (1956).

[16] Mazdiyasni, K. S. et al. , *J. Am. Ceram. Soc.* , **52**(10), 523 (1969).

[17] Freudenberg, B. , *J. Am. Ceram. Soc.* , **71**(1), 22～28 (1988).

[18] Wierzba, H. , *Electronika*, **21**(12), 15(1980).

[19] Illarianov, A. A. , *Mater. Vses. Vauchn. Stud. Konf. Novosib. Gos. Univ. khim.* , 12(1974); *CA*, **84**, 53282 j (1976).

[20] Obrubov, V. A. , *Geterog. Katal. Protsessg Vzveshennom Filtrugushchem Sloe*, 109(1978); *CA*, **94**, 30091P(1981).

[21] Narasimkam, K. C. et al. , *Trans. Soc. Adv. Electrochem. Sci. Technol.* , **15**(2), 147(1980).

[22] 冶金工业部科学技术情报产品标准研究所编,《钛的冶金分析》,科学出版社,北京,1966年。

[23] 广州有色金属研究院编,《钛的冶金分析实用方法》,广东人民出版社,广州,1974年。

基本参考文献

1. 韩天佑,《钛锆铪的氯化问题》,北京有色金属研究总院,1963年。

2. Clark, B. J. H. et al. , "The Chemistry of Titanium, Zirconium andHafnium", Pergamon, Oxford, 1973.

3. Лучинский, Г. П. , "Химия Титана, металлургия", Москва, 1971.

taihuahewu 2. youji taihuahewu

钛化合物 2. 有机钛化合物 Titanium Compounds 2. Organic

贺峥杰 南开大学元素有机化学研究所
陈寿山 南开大学元素有机化学研究所

1. 概述 …… 551
2. 有机钛(Ⅳ)化合物(不含 Ti—C 键) …… 552
2.1. 钛酸酯 …… 552
2.1.1. 性质 …… 552
2.1.2. 制备方法 …… 554
2.2. 钛酰胺 …… 554
2.2.1. 性质 …… 554
2.2.2. 制备方法 …… 555
2.3. 有机钛螯合物 …… 555
2.3.1. 二元醇螯合物 …… 555
2.3.2. 氨基醇螯合物 …… 555
2.3.3. α-羟基羧酸螯合物 …… 556
2.3.4. 羧酸螯合物 …… 556
2.3.5. β-二酮类螯合物 …… 557
2.3.6. 含硫配体螯合物 …… 557
2.4. 其他类型络合物 …… 558
3. 金属有机钛(Ⅳ)化合物(含 Ti—C 键) …… 559
3.1. 烷基和芳基钛化合物 …… 561
3.1.1. 性质 …… 561
3.1.2. 制备方法 …… 563
3.2. 环戊二烯基钛(Ⅳ)化合物 …… 564
3.2.1. 性质 …… 564
3.2.2. 环戊二烯基钛(Ⅳ)卤化物合成方法 …… 564
3.2.3. 环戊二烯基钛(Ⅳ)衍生物 …… 565
4. 低价有机钛(0,Ⅰ,Ⅱ)化合物 …… 568
4.1. 低价有机钛化合物(不含 Ti—C 键) …… 569
4.1.1. 卤化钛(Ⅱ,Ⅲ)加合物 …… 569
4.1.2. 烃氧基钛(Ⅱ,Ⅲ)衍生物 …… 569
4.1.3. 羧基钛(Ⅱ,Ⅲ)衍生物 …… 569
4.1.4. β-二酮类螯合物 …… 569
4.1.5. 氨基衍生物 …… 569
4.2. 低价金属有机钛化合物 …… 570
4.2.1. Ti(0)及其他强还原性有机钛化合物 …… 570
4.2.2. Ti(Ⅰ)金属有机化合物 …… 571
4.2.3. Ti(Ⅲ)金属有机化合物 …… 571
5. 应用 …… 573
5.1. 在工业上的应用 …… 573
5.1.1. 齐格勒-纳塔催化剂 …… 573
5.1.2. 钛酸酯聚聚物涂料 …… 573
5.1.3. 钛酸酯偶联剂 …… 574
5.1.4. 酯化和酯交换催化剂 …… 575
5.1.5. 钛酸酯交联剂 …… 576
5.2. 在有机合成中的应用 …… 577
5.2.1. 不对称环氧化反应 …… 577
5.2.2. 与羰基的加成反应 …… 578
5.2.3. 烷基化反应 …… 579
5.2.4. 亚甲基化反应 …… 579
5.2.5. 还原反应 …… 580
5.2.6. 烯、炔氢化和异构化反应 …… 581
5.3. 其他 …… 581
6. 毒性 …… 582
参考文献 …… 582
基本参考文献 …… 584

1. 概 述

有机钛化合物是指分子内含有机基团的钛化合物，包括两类：一类是分子内不含 Ti—C 键的有机钛化合物，含碳有机基团经非碳原子如 O、N、S、P 与钛原子相连；另一类是分子内含有 Ti—C 键的金属有机钛化合物。

四氯化钛是合成有机钛化合物最基本的原料，它由

金红石或钛铁矿等含钛矿石制得。在氨的作用下，四氯化钛与醇反应，容易制得高纯度的钛酸酯。工业上，四异丙基钛酸酯可采用此法生产。由四异丙基钛酸酯与其他高碳醇进行交换反应，可方便地制得其他钛酸酯化合物 $(RO)_4Ti$；与螯合剂如乙酰丙酮、乳酸、三乙醇胺反应，可转变成有机钛螯合物，这些钛酸酯及螯合物均是重要的化工产品。$TiCl_4$ 与活泼金属试剂如有机镁（钠、锂）试剂反应，是合成金属有机钛化合物的经典方法。简单的钛碳 σ 键化合物很不稳定，易发生分解，对空气、水敏感。π 键型络合物的稳定性相对较高，如双环戊二烯基二氯化钛及其类似物均很稳定。

钛原子氧化态在四价以下的均称为低价有机钛化合物。三价钛化合物几乎拥有四价钛化合物同样多的化合物类型，且许多在室温下稳定，但大部分对空气和潮湿敏感。二价和零价钛化合物较少。表观氧化态为负值的钛络合物也有少数报道。这些化合物均表现出很强的还原性。低价钛氢络合物是催化烯、炔氢化，异构化及聚合的高效催化剂。

有机钛化合物具有广泛的用途。在工业上，钛酸酯化合物是酯化和酯交换反应的优良催化剂，可有效地催化聚酯高分子及环氧树脂进行交联。另外，钛酸酯及水溶性有机钛螯合物广泛用作交联剂、偶联剂及涂料成分。在有机合成中，烷基钛酸酯与光学纯度酒石酸酯可共同催化烯丙醇进行高度对映体选择性的环氧化。金属有机钛化合物常常用作温和的亲核试剂，与醛、酮、卤代烃进行反应，在区域选择性、立体选择性和收率等方面常优于有机镁（锂）试剂，在羰基的亚甲基化反应中可作为维蒂希（Wittig）反应的有益补充手段。

2. 有机钛(Ⅳ)化合物(不含 Ti—C 键)

不含 Ti—C 键的有机钛化合物主要包括钛酸酯、钛酰胺及有机钛螯合物等化合物类型。

2.1. 钛酸酯[1-3]

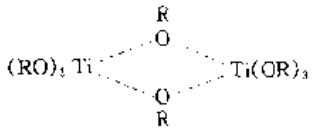
钛酸酯（titanate esters，alkoxides）类化合物具有以下化学通式：$(RO)_4Ti$，R 为烷基、芳基。

2.1.1. 性 质

低级烷基（碳数低于5）钛酸酯具有较高的热稳定性，常压下可以进行快速蒸馏，但长时间加热也会发生分解，产生钛氧烷聚合物（—Ti—O—Ti—），同时放出小分子醇和烯烃。较长链或支链烷基钛酸酯热稳定性下降，通常只能在减压下进行蒸馏。带有不饱和基团的钛酸酯热稳定性明显降低，如烯丙基钛酸酯亦只能进行减压蒸馏。沸点很高的长链烷基钛酸酯热稳定性大大降低，即使在高真空下也根本无法蒸馏。

所有烷基钛酸酯在高温下均会迅速分解，产生钛氧烷聚合物。这一热分解性质在玻璃制品工业上得到广泛应用。如将四异丙基钛酸酯（TPT）蒸气随干燥的空气流吹到500℃以上高温的热玻璃瓶上，TPT 立即发生分解，在玻璃瓶表面形成一层保护性的 TiO_2 透明薄膜，不仅可以降低玻璃瓶的脆性，而且能增强其光洁度。

由于四价钛原子具有取得饱和配位数6的强烈倾向，因此钛酸酯分子之间存在缔合作用，缔合是通过氧桥进行的，缔合程度完全取决于烷基 R 的体积大小。



碳数少且支链少的烷基钛酸酯缔合程度高。如 $Ti(OCH_3)_4$ 为四聚体，每个钛原子与6个氧原子配位，呈八面体构型。反之则缔合程度降低。如叔烷基钛酸酯是单体，直链伯烷基钛酸酯则为二聚体。另外，在乙醚、四氢呋喃等给电子溶剂中，由于溶剂分子参与配位，钛酸酯缔合作用有一定程度的削弱。钛酸酯的缔合作用造成其沸点升高、粘度增大。缔合程度明显地反映在物态上，$Ti(OBu\text{-}t)_4$ 和 $Ti(OPr\text{-}i)_4$ 均是流动的液体，而 $Ti(OBu\text{-}n)_4$ 和 $Ti(OPr\text{-}n)_4$ 则是粘稠浆状物。

除甲基钛酸酯外，低级烷基钛酸酯均易被水、潮气迅速水解，缩合成聚合度不等的钛氧烷（—TiOTi—）寡聚物。甲基、芳基钛酸酯以及高级烷基钛酸酯 $(RO)_4Ti$（$R \geqslant C_{10}$烷基）则水解缓慢。钛酸酯水解可能按如下途径进行：

$$(RO)_3TiOR + H_2O \xrightarrow{-ROH} (RO)_3TiOH \xrightarrow[-ROH]{ROTi(OR)_3}$$

$$(RO)_3TiOTi(OR)_3 \xrightarrow{H_2O} (RO)_3TiOTi(OR)_2OTi(OR)_3$$

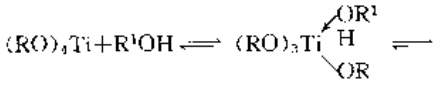
三聚体

三聚体在两端及中间钛原子仍可继续发生水解，但所有钛酸酯均不易完全水解成 TiO_2。水解产物钛氧烷寡聚物在工业上可用作耐热漆和玻璃保护性涂料。

部分常见钛酸酯及其物理常数见表1。

钛酸酯主要反应如下。

（1）与醇、羧酸反应　钛酸酯 $Ti(OR)_4$ 可与醇（酚）、羧酸发生取代反应，烷氧基被取代。在与醇 R^1OH 的反应中，R^1OH 先与 Ti 原子进行配位，然后消去另一分子醇 ROH。



$$(RO)_3Ti—OR^1 + ROH$$

表 1　一般烷基、芳基钛酸酯化合物$(RO)_4Ti$物理性质

R	化学式	CAS登录号	外观	熔点，℃	沸点，℃	折射率 n^{35}_D	密度，g/cm³
甲基	$Ti(OCH_3)_4$	[992-92-7]		210	170_{13}升华		
乙基	$Ti(OC_2H_5)_4$	[3087-36-3]		<−40	103_{13}	1.5051	1.107(35)
正丙基	$Ti(OC_3H_7\text{-}n)_4$	[3087-37-4]			124_{13}	1.4803	0.9970(35)
异丙基	$Ti(OC_3H_7\text{-}i)_4$	[546-68-9]		18.5	49_{13}	1.4568	0.9711(20)
烯丙基	$Ti(OCH_2CH{=}CH_2)_4$	[5128-21-2]			$141\sim142_{133}$	1.5381	
正丁基	$Ti(OC_4H_9\text{-}n)_4$	[5593-70-4]		−50	142_{13}	1.4863	0.9927(35)
特丁基	$Ti(OC_4H_9\text{-}t)_4$	[3087-39-6]			54.5_{53}	1.4436^{20}	0.8893(20)
正戊基	$Ti(OC_5H_{11}\text{-}n)_4$	[10585-24-7]			158_{13}	1.4813	0.9735(25)
正己基	$Ti(OC_6H_{13}\text{-}n)_4$	[7360-52-3]			176_{12}	1.4830^{20}	0.9499(25)
环己基	$Ti(OC_6H_{11})_4$	[6426-39-7]			191_{133}	1.5155	1.0589(25)
正癸基	$Ti(OC_{10}H_{21})_4$			68	265_{27}		0.87(25)
苯基	$Ti(OC_6H_5)_4$	[2892-89-9]	橙红色固体	153	267_{40}		
邻氯苯基	$Ti(OC_6H_4Cl\text{-}o)_4$	[22922-75-4]	红色固体	146～147			
对硝基苯基	$Ti(OC_6H_4NO_2\text{-}p)_4$	[22922-76-5]	灰黑色固体	97			
间甲苯基	$Ti(OC_6H_4CH_3\text{-}m)_4$	[22949-88-0]	红色晶体		$323\sim325_{40}$		
β-萘基	$Ti(OC_{10}H_7)_4$	[36452-22-9]		60～64	不能蒸馏		

注：1. 沸点数据的下标为压力，Pa。

2. 密度数据后括号内为温度值，℃。

此交换过程是可逆的。如采用蒸馏或共沸蒸馏手段，将生成的醇 ROH 不断从体系中除去，则 4 个烷氧基均可被取代，产生新的钛酸酯 $(R^1O)_4Ti$。此反应因此成为制备其他钛酸酯，特别是高级烷基和芳基钛酸酯的重要方法。

NMR 研究表明，醇与钛酸酯的取代反应进行很快。在室温下，反应混合物 NMR 谱中，游离的醇 ROH 与钛酸酯烷氧基 ROTi 在化学位移上没有差别，只有在相当低的温度下，两种状态下的烷氧基化学位移差别才显示出来[11]。

一元醇、二元醇、多元醇、酚、氨基醇以及具有烯醇结构的 β-二酮和 β-羰基酯均可进行上述取代反应。

烷基钛酸酯与羧酸的取代反应需在加热下才能进行，且反应并不可逆。1mol 钛酸酯仅与 1～2mol 羧酸反应，如强化反应条件，也不能产生 3～4mol 羧酸反应的产物，而是生成聚合物。

$$Ti(OR)_4+nR^1COOH\longrightarrow(RO)_{4-n}Ti(OOCR^1)_n+nROH$$
$$n=1,2$$

钛酸酯与酸酐可发生放热反应，1mol 钛酸酯与 1～2mol 酸酐反应，产生与羧酸反应类似的产物。

$$Ti(OR)_4+n(R^1CO)_2O\longrightarrow(RO)_{4-n}Ti(OOCR^1)_n+nR^1COOR$$
$$n=1,2$$

(2) 与酯反应　钛酸酯可与羧酸酯发生烷氧基交换反应，如：

$$Ti(OPr\text{-}i)_4+4CH_3COOBu\text{-}n\rightleftharpoons Ti(OBu\ n)_4+4CH_3COOPr\text{-}i$$

不断从反应体系中蒸出低沸点酯，交换反应可以进行完全。

钛酸酯不仅可与醇、酯发生反应，而且具有催化酯化和酯交换反应的优良活性。在工业上，钛酸酯催化下的酯交换反应和酯化反应广泛用来制备聚酯高分子，同时钛酸酯可作聚酯高分子的交联剂。

(3) 与卤化剂反应　烷基钛酸酯可与多种卤化剂，如卤化氢、卤素单质、酰卤等反应。该反应已成为合成烷氧基卤化钛的重要方法。

在惰性溶剂中，四烷基钛酸酯在 HCl 或 HBr 作用下，其 Ti-O 键发生断裂，产生二烷氧基二卤化钛醇合物。

$$Ti(OR)_4+2HX\longrightarrow Ti(OR)_2X_2\cdot ROH+ROH$$
$$X=Cl,Br$$

伯烷基钛酸酯与氯或溴单质发生剧烈氧化反应，生成相同的卤化产物。

$$Ti(OCH_2R)_4+X_2\longrightarrow Ti(OCH_2R)_2X_2\cdot RCH_2OH+1/2RCOOCH_2R$$

酰卤与钛酸酯容易进行反应，控制酰卤的用量，可生成不同卤化程度的产物，为合成烷氧基钛卤化物提供了一种便利的方法。

$$Ti(OR)_4 + nCH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}X \longrightarrow Ti(OR)_{4-n}X_n + nCH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OR$$
$$X=F,Cl,Br;n=1,2,3$$

氟化物的制备还可采用 SbF_3 氟化剂。

$$3Ti(OR)_4 + SbF_3 \longrightarrow 3Ti(OR)_3F + Sb(OR)_3$$

四卤化钛同样可作为卤化剂，其与钛酸酯的反应称为重分配反应。采用不同的投料比，可高产率地生成相应的烷氧基钛卤化物。

$$nTi(OR)_4 + (4-n)TiX_4 \longrightarrow 4Ti(OR)_nX_{4-n}$$
$$n=1,2,3;X=F,Cl,Br$$

上述反应产物烷氧基钛卤化物 $Ti(OR)_nX_{4-n}$ 是一类较为重要的有机钛化合物。在外观上，烷氧基钛氟化物及氯化物为无色、淡黄色固体或粘稠液，在放置或光照下颜色加深。溴化物常是黄色晶体。芳氧基钛卤化物颜色较鲜艳，常为橙色或红色固体。

烷氧基钛卤化物具有烷基钛酸酯类似的性质，易发生水解，分子间同样存在缔合作用，在加热条件下，可发生歧化反应，卤素与烷氧基进行交换。在交换过程中，分子间缔合起了促进作用。

烷氧基钛卤化物可用于合成混合钛酸酯 $Ti(OR)_n(OR^1)_{4-n}$ 及含 Ti-Cσ 键的有机钛合成试剂，如 $RTi(OPr\text{-}i)_3$(R 为甲基、苯基)。

2.1.2. 制备方法

有关钛酸酯的制备主要有以下几种方法[1~3]。

(1) 直接法 利用 $TiCl_4$ 与醇直接反应制得钛酸酯。产生的 HCl 未脱离反应体系时，反应是可逆的。

$$TiCl_4 + nROH \rightleftharpoons Ti(OR)_nCl_{4-n} + nHCl$$
$$n=1\sim4$$

通过加热、通入氮气、氨气等手段可除去产生的 HCl，促使反应进行完全。工业上大量使用的四异丙基钛酸酯(TPT)就是采用此法生产。酚与 $TiCl_4$ 在苯中回流，也可直接获得苯基钛酸酯[4]。

在 $TiCl_4$ 与醇或酚的反应中，如不将生成的 HCl 连续从反应体系中除去，则只能获得烃氧基氯化钛 $(RO)TiCl_3$、$(RO)_2TiCl_2$。

醇、酚活泼金属盐与 $TiCl_4$ 反应，亦可直接制得钛酸酯。这种方法更适合于实验室合成。

$$TiCl_4 + 4NaOC_2H_5 \longrightarrow Ti(OC_2H_5)_4 + 4NaCl$$
$$TiCl_4 + 4LiOAr \longrightarrow Ti(OAr)_4 + 4LiCl$$

(2) 间接法 以低级烷基钛酸酯为原料，通过与其他醇进行醇解反应，可制得其他钛酸酯。四异丙基钛酸酯(TPT)常用作起始原料，反应生成的低沸点异丙醇可通过减压蒸馏或者与苯、环己烷恒沸蒸馏从反应体系中不断除去，促进反应完成。在此交换反应中，反应容易程度按以下顺序递减：伯醇>仲醇>叔醇，无支链醇>支链醇。与直接法相比，这种方法更为方便，产品纯度高。在直接法中，原料 $TiCl_4$ 必须经过纯化处理。

$$(i\text{-}PrO)_4Ti + 4ROH \rightleftharpoons (RO)_4Ti + 4i\text{-}PrOH\uparrow$$

硅醇如 R_3SiOH、$(CH_3)_3SiOH$ 亦可通过类似反应制得相应含硅钛酸酯。

酚容易发生上述交换反应，且平衡倾向于生成芳基钛酸酯一边，特别对于二酚，如取代邻苯二酚和香豆素更是如此。

$$(i\text{-}PrO)_4Ti + 4ArOH \rightleftharpoons (ArO)_4Ti + 4i\text{-}PrOH\uparrow$$

(3) 其他方法 除上述两种重要的制备方法外，还有两种不常用的方法。以烷氧基钛卤化物 $Cl_nTi(OR)_{4-n}$ 为原料，在碱存在下与另一种醇反应，可制得混合钛酸酯；另一种方法是利用钛酰胺、二硫化钛与醇反应来制备。由于 Ti—O 键比 Ti—N、Ti—S 键具有更强的结合力，因此这类反应可以进行完全，是不可逆反应。

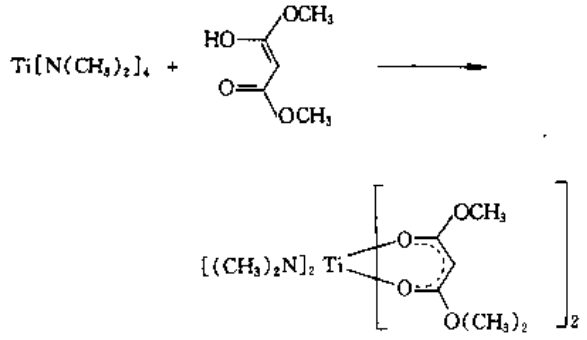
$$\rangle TiNR_2 + R^1OH \longrightarrow \rangle TiOR^1 + HNR_2$$
$$TiS_2 + 4R^1OH \longrightarrow Ti(OR^1)_4 + 2H_2S\uparrow$$

但钛酰胺、二硫化钛比钛酸酯更难制备，因此这种方法很少采用。

2.2. 钛酰胺

2.2.1. 性 质

钛酰胺(titanium amides) $Ti(NR_2)_4$ 具有钛酸酯类似的性质，可发生水解，但速度更快。对氧气敏感，表现出亲氧性。能与其他二级胺进行可逆的配体交换反应，与醇反应时，则交换反应不可逆，生成钛酸酯，这反映出 Ti—O 键结合比 Ti—N 键更稳定。具有烯醇结构的 β-二酮类化合物同样可与钛酰胺发生配体交换反应，生成螯合物，如马来酸二甲酯。



然而，N 上带有 H 的一类钛酰胺 $Ti(NHR)_4$ 具有独特的稳定性，不与醇进行交换反应。这可能是由于分子间存在氢键的缘故。

2.2.2. 制备方法

(1) 一般方法　利用 $LiNR_2$ 与 $TiCl_4$ 或含 Ti—Cl 键的化合物反应，是形成 Ti—N 键的典型方法，甚至大体积的六甲基二硅胺锂与氯化钛反应，也能顺利地产生含硅钛酰胺。

$$\equiv Ti—Cl + LiN[Si(CH_3)_3]_2 \longrightarrow \equiv Ti—N[Si(CH_3)_3]_2$$

$TiCl_4$ 与 8mol R_2NH 直接反应，亦能顺利地制得钛酰胺，在反应中，一部分 R_2NH 本身充当了缚酸剂。伯胺及仲胺均可采用以上两条路线来制得相应的钛酰胺[5]。

另外，利用 TiS_2 与伯胺或仲胺的加成-消去反应，同样产生相应的钛酰胺，只是原料 TiS_2 使用不方便，该法使用较少。

(2) 特殊方法　钛酸酯与酰胺、异氰酸酯及碳酰二亚胺可发生配体交换反应或插入反应，形成 Ti—N 键，为钛酰胺的合成提供了几种独特的方法。

酰胺 $RCONH_2$ 与烷基钛酸酯，如 TPT 在苯中回流，发生配体交换反应。由于 N 上带有 H 的钛酰胺具有特殊的稳定性，因此反应不可逆，生成钛酰胺。

$$Ti(OPr\text{-}i)_4 + nRCONH_2 \longrightarrow (i\text{-}PrO)_{4-n}Ti(NHCOR)_n$$
$$n=1\sim4$$

随着反应的进行，钛酸酯异丙氧基可逐步被取代。将溶剂及生成的异丙醇蒸除后，产物经氢键发生聚合，甚至在强极性溶剂 *N*,*N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 中都不能溶解。这类钛酰胺虽然在沸腾的异丙醇中也不能逆转生成 TPT，但却能被潮湿空气水解[6]。

异氰酸酯与烷基钛酸酯能发生插入反应，产生 N 被酰化的钛酰胺化合物[7]。

$$\equiv TiOR + R^1N{=}C{=}O \longrightarrow \equiv TiN(R^1){-}C(=O){-}R$$

此反应同时揭示了钛酸酯催化异氰酸酯转变成氨基甲酸酯的机制。带有活泼氢的钛酸酯 $\equiv TiOCH_2CH_2NHCH_3$ 与异氰酸酯进行插入反应，不是通常的加成反应。

$$\equiv Ti(OCH_2CH_2NHCH_3) + RNCO \longrightarrow \equiv TiN(R){-}C(=O){-}CH_2CH_2NHCH_3$$

对于碳酰二亚胺，如 ArN=C=NAr，无论反应物配比如何，与钛酸酯均产生 2∶1 加成产物[7]。

$$Ti(OPr\text{-}i)_4 + 2ArN{=}C{=}NAr \longrightarrow (i\text{-}PrO)_2Ti[NC(OPr\text{-}i){=}NAr]_2$$

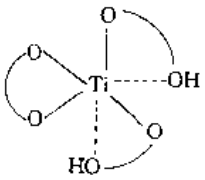
2.3. 有机钛螯合物

有机钛螯合物 (organic titanium chelates) 可通过烷基钛酸酯或卤化钛与双齿或多齿配体反应制得。这些配体主要包括含羟基官能团的二醇、多元醇、氨基醇、α-羟基羧酸、二元羧酸，含羰基的 β-二酮和 β-酮酸酯以及含巯基官能团的巯代乙酸、多硫酚等。羟基或巯基多齿配体与钛酸酯形成螯合物时，需经羟基或巯基与钛原子上烷氧基进行交换来完成。氨基多齿配体则与钛原子可直接配体。

2.3.1. 二元醇螯合物

伯羟基二元醇，如乙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇，与烷基钛酸酯反应时，仅得到白色交联聚合物固体，而不是环状螯合物。带有一个或二个仲羟基或叔羟基的二元醇与钛酸酯反应时则产生环状螯合物。采用不同的投料比，可形成下列三种结构的螯合物[8]。





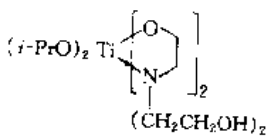
这些螯合物在溶剂中常具有较好的溶解性，常以单体形式存在。片呐醇和环状 1,2-二醇亦形成螯合物。二元醇支链越多，其钛酸酯衍生物就越可能是单体螯合物。

二元硅醇如 $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ 和 $HOSi(C_6H_5)_2OSi(C_6H_5)_2OH$ 与烷基钛酸酯反应，亦分别生成四元环和六元环螯合物。

2.3.2. 氨基醇螯合物

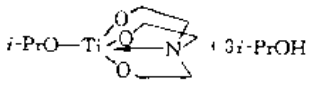
氨基醇螯合物可直接由氨基醇与烷基钛酸酯反应制得。采用不同的反应物配比，得不同结构的螯合物。TPT 与三乙醇胺按 1∶2 比例反应，产物结构鉴定结果表明，分子中存在 N→Ti 配位作用，Ti 原子为六配位。

$$Ti(OPr\text{-}i)_4 + 2N(CH_2CH_2OH)_3 \longrightarrow$$

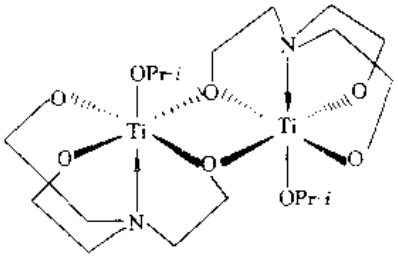


TPT 与三乙醇胺按 1∶1 比例在甲苯中回流反应，则生成一固体笼状物。

$(i\text{-PrO})_4Ti + N(CH_2CH_2OH)_3 \xrightarrow[\text{回流}]{\text{甲苯}}$

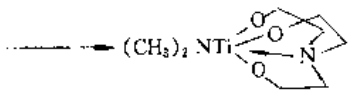


在笼状物分子中，N 对 Ti 原子存在配位作用，Ti 为五配位。这类结构的钛酸酯螯合物统称为“titanazane”。由于 Ti 原子配位数并未达到饱和，因此在通常条件下分子发生二聚。

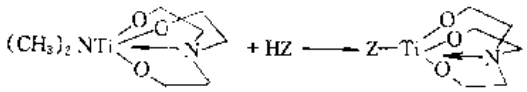


钛酰胺 $Ti[N(CH_3)_2]_4$ 更容易与三乙醇胺反应，生成类似结构螯合物[19]。

$Ti[N(CH_3)_2]_4 + N(CH_2CH_2OH)_3$

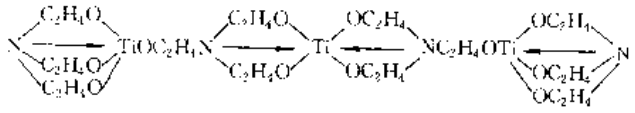


该 titanazane 与醇、酚、硫酚及硅醇进行配体取代反应，可高产率地制得其他衍生物[19]。

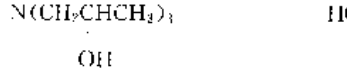


Z = *i*-PrO，Ph_3SiO，*t*-BuO，PhO，EtS，*i*-PrS，PhS，$CH_2{=}CHCH_2S$

TPT 与三乙醇胺按 3∶4 摩尔比进行反应，从反应混合物中除去生成的异丙醇，得到链状结构螯合物。



其他氨基醇配体，同样可与钛酸酯反应形成类似结构的螯合物，如：



$HOCH_2CH_2NRR^1$

R，R^1—烷基，羟烷基，氨烷基

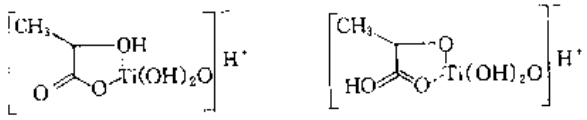
氨基醇螯合物具有水溶性，溶液 pH 值约为 9 时，水解缓慢；降低 pH 值，水解速度加快，溶液浊度加深；溶液 pH 值在 11 以上时，同样发生较快水解而变混浊。如在溶液中加入另外的螯合试剂，如多元醇（山梨醇、甘露醇）或者 α-羟基酸（柠檬酸、草酸等），可避免溶液在 pH 9～11 范围内变浊。

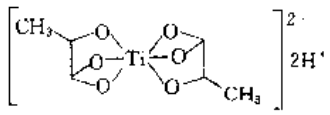
氨基醇螯合物在工业上具有重要地位，主要用于交联水溶性高分子，产品用于制造触变乳化漆、水压钻探油气以及其他许多领域。

简单的氨基醇与烷基钛酸酯反应较复杂。乙醇胺与低级烷基钛酸酯反应，生成白色不溶性固体。*N*,*N*-二烷基乙醇胺、$R_2NCH_2CH_2OH$ 与 TPT 按不同比例缩合，形成系列产物 $(i\text{-PrO})_{4-n}Ti(OCH_2CH_2NR_2)_n$（$R=CH_3$，$C_2H_5$；$n=1$，2，3，4）。所有产物均以单体形式存在，表明分子中存在 N→Ti 配位键。

2.3.3. α-羟基羧酸螯合物

α-羟基羧酸螯合物的结构常不确定，且与溶液 pH 值和浓度有关。羟基和羧基可单独、亦可同时与钛原子以共价键形式配位。在水溶液中，乳酸钛螯合物具有下列三种结构：





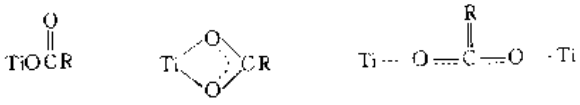
这类螯合物在酸性或碱性水溶液中都能稳定存在，如将 $Ti(OPr\text{-}i)_4$ 加入含有 1～2mol 乳酸的水溶液中，放置，不会产生钛酸沉淀。

α-羟基羧酸螯合物通常有三种制备方法：可由烷基钛酸酯与 α-羟基酸在丙酮、四氢呋喃、二噁烷、石油醚等有机溶剂中反应制得；亦可由低级烷基钛酸酯经水解制得钛酸，然后与羟基酸水溶液作用形成螯合物；第三种方法是直接利用四氯化钛、硫酸钛或硝酸钛水溶液与羟基酸反应制得。这些方法常用来制备水溶性的羟基羧酸螯合物。

羟乙酸、乳酸、α-羟基丁酸、马来酸、酒石酸、柠檬酸及许多糖酸（甘油酸、葡萄酸、葡萄二酸）均可采用上述合成方法制得其相应的螯合物。多数螯合物仅在溶液中得到，其结构也只能通过紫外吸收光谱进行表征。在浓溶液或固态下缩合成聚合物。

2.3.4. 羧酸螯合物

羧基与钛配位时，既可作为单齿配体，亦可充当双齿配体，形成以下三种结构的络合物：



羧酸络合物可由烷基钛酸酯或四氯化钛与羧酸直接反应制得，但难于获得四羧基钛。在温和条件下，$TiCl_4$ 与醋酸作用生成白色粉末状的二氯二乙羧基钛。

$$TiCl_4+2CH_3COOH \rightarrow Cl_2Ti(OOCCH_3)_2+2HCl$$

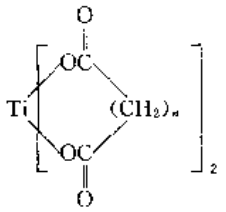
此外，在冷却下，$TiCl_4$ 与乙酸及乙酸酐混合物反应，也能获得乙酸基钛氯化物。

四羧酸钛可经 $TiBr_4$ 与过量羧酸在惰性溶剂中反应制得，产生的 HBr 可经加热除去。

$$TiBr_4+4RCOOH \xrightarrow{\triangle} Ti(OOCR)_4+4HBr\uparrow$$

苯甲酸、肉桂酸、硬脂酸等均可采用此方法制得其四羧酸钛[10]。

二元羧酸，如丁二酸、己二酸与 $TiBr_4$ 反应则生成螯合物[10]。

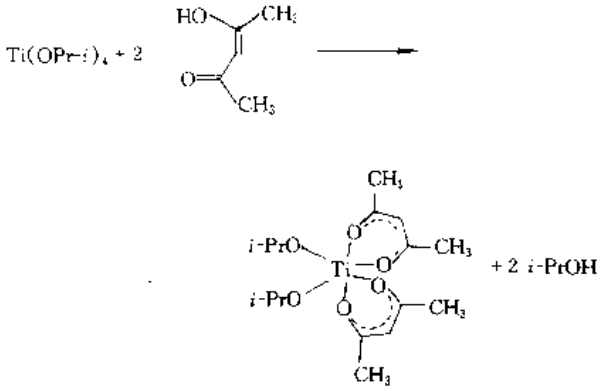


$n=2,4$

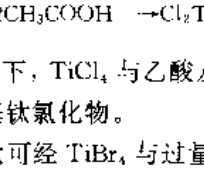
在通常条件下，烷基钛酸酯与羧酸反应仅生成二烷氧基二羧基钛，产物可与醇发生交换反应，烷氧基被交换，而羧基不受影响。采用与苯恒沸蒸馏手段，将反应生成的醇从体系中除去，可引入第三分子羧基，但仍不能生成四羧基钛。乙酸和乙酸酐混合物与烷基钛酸酯作用，获得六乙羧基钛氧烷 $(CH_3COO)_3TiOTi(OOCCH_3)_3$。

2.3.5. β-二酮类螯合物

β-二酮类化合物能以烯醇形式与烷基钛酸酯发生取代反应，形成螯合物，这些螯合物均以单体形式存在。TPT 与 2mol 乙酰丙酮（Hacac）反应，得到 6 配位螯合物。

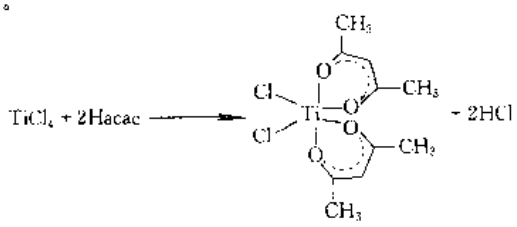


产生的异丙醇经真空抽除，可分离出此螯合物，如进行蒸馏，则受热分解，产生下列结构的聚聚钛氧烷。



此螯合物为橙红色，可溶于一般的有机溶剂。由于其配位达到饱和状态（配位数为 6），与母体烷基钛酸酯相比，对水解相对稳定。

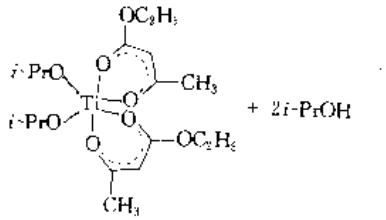
β-二酮螯合物亦可由 $TiCl_4$ 与 β-二酮络合而成。$TiCl_4$ 与乙酰丙酮络合，产生黄色螯合物，可采用烃类溶剂重结晶提纯，熔点 192～194 ℃，在溶液中以单体形式存在。



如同结构式所示，两氯原子处在顺式位置。实际上，具有类似结构的螯合物 X_2TiL_2（X 为卤素或 RO 单齿配体），L 为 acac 类似的双齿配体）均拥有这种优势构型[11]。这种构型可由化合物 NMR 谱确定。$Cl_2Ti(acac)_2$ 水解后产生螯合的钛二醇。

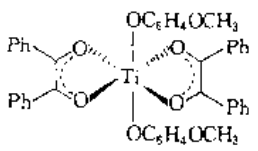
β-羰基酯可形成类似结构的螯合物。TPT 与 2mol 乙酰乙酸乙酯（Heaa）反应，减压除去生成的异丙醇，得到亮黄色液体螯合物，在溶液中以单体形式存在，且不易水解。

$$Ti(OPr\text{-}i)_4+2Heaa \longrightarrow$$



α-羟基酮如二苯乙醇酮、2 羟基苯乙酮与钛酸酯反应，产生类似结构螯合物。

$$Ti(OC_6H_4OCH_3\text{-}p)_4+2PhC(O)CH(OH)Ph \xrightarrow[\text{回流}]{\text{苯}}$$

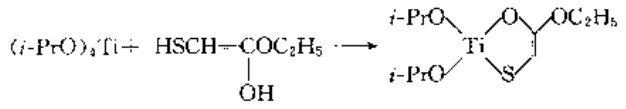


2.3.6. 含硫配体螯合物

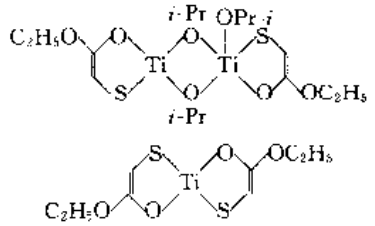
硫原子对过渡金属具有很强的配位能力，其与 Ti 原子之间亦可形成较为稳定的键合作用。含硫基的双齿配

体与烷基钛酸酯反应，形成含 Ti—S 键的螯合物。

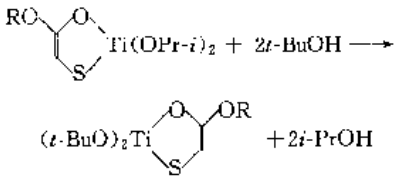
α-巯基乙酸酯以其烯醇形式与 TPT 反应，取代下来的异丙醇通过与苯溶剂共沸蒸馏除去，得到下列结构的螯合物。



产物结构经 IR 谱确证。上述 1∶1 缩合产物通过 *i*-PrO 桥缔合，以二聚体形式存在，2∶1 缩合产物则是单体。

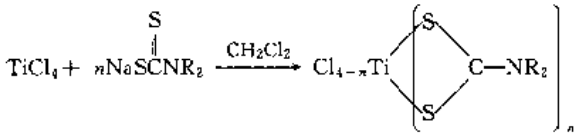


1∶1 缩合产物易与其他醇发生配体交换反应，*i*-PrO 被取代，而配体 $HSCH_2CO_2R$（R═CH_3、C_2H_5）未发生酯交换反应。



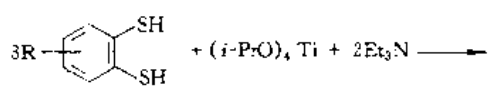
具有两个配体硫原子的双齿配体，如黄原酸盐（$M^{+-}SCOR$）、二硫代氨基甲酸盐（$M^{+-}SCNR_2$）及邻苯二硫酚，与 $TiCl_4$ 或烷基钛酸酯反应，可形成高配位螯合物。

二硫代氨基甲酸钠盐按不同投料比与 $TiCl_4$ 直接反应，产生一系列螯合物。



$n=1\sim4$

当 $n=4$ 时，配体也均是以双齿形式进行配位[12]，因此，钛原子配位数达到 8，X-射线衍射结果也证实该化合物为十二面体构型。当 R 为 CH_3 时，所有化合物均不溶于常用的有机溶剂，但当 R 为 C_2H_5、*i*-C_3H_7 或 *i*-C_4H_9 时，这些化合物均具有一定的溶解性。邻苯二硫酚在三乙胺存在下与 TPT 反应，产生 3∶1 缩合产物，产物以双负离子形式存在。



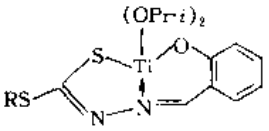


2.4. 其他类型络合物

有机钛络合物的稳定性可根据软硬酸碱理论来解释。四价钛原子是 Lewis 硬酸，难于极化，与 Lewis 硬碱配体如 F、Cl、O、N 可形成稳定的络合物。第二、三周期元素配体或多重键配体表现为软碱，具有相对可极化性，与 Ti 原子形成稳定性较差的络合物。

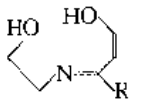
除前面叙述的几类重要的有机钛（Ⅳ）络合物外，下列配体与钛原子键合，亦可形成多种结构类型的络合物。这些配体主要包括：亚磺酸基（ROSO—）、磺酸基（RO_2SO—）、磷酸根（PO_4^{3-}）、重氮基（RN═N—）、叠氮基（N_3—）、异氰酸基（—N═C═O）、异硫氰酸基（—N═C═S）、异硒氰酸基（—N═C═Se）、烷硫基（RS—）、芳硫基（ArS—）等。钛与以上配体形成的络合物在早期文献中有过论述[13]，在此仅作简要讨论。

含有席夫碱结构单元的多齿配体可稳定地与 Ti 配位，形成螯合物，席夫碱 N 对 Ti 原子存在配位作用。如 ONS 类型三齿配体水杨醛二硫代甲酰腙，与 TPT 等摩尔比反应，产生 1∶1 螯合物[8]。



分子中 Ti 原子配位数为 5，未达饱和，分子通过 *i*-PrO 桥形成二聚体，对水解不稳定。进一步与 1mol 配体反应，形成 2∶1 配位产物 TiL_2（L 为 ONS 配体），此时，Ti 原子配位数为 6，达到饱和，分子以单体形式存在，且在热水中能稳定存在，不发生水解。

具有烯醇互变结构的醛或酮（如乙酰丙酮、水杨醛）与羟基胺缩合，产生如下结构的 ONO 类型多齿配体，与 TPT 反应，生成类似结构螯合物。



ONO 型多齿配体

同样，1∶1 螯合物均以双分子缔合体存在，且对水解敏感；而 2∶1 螯合物则为单体，对水解稳定，中心 Ti 原子为六配位。

具有两种可配位原子的两可配体，如异氰酸基（—N═C═O）、异硫氰酸基（—N═C—S）及异硒氰酸基（—N═C═Se）与 Ti 原子发生配位时，几乎总是配体 N 原子键合到 Ti 原子上。这种配位方式主要由相互配位原子的软硬酸碱度决定。下面这个 Ni—Ti 双金属络合物的特殊配位方式，就是这一规律的最好佐证。

在分子中，软酸 Ni 与软碱 S 键合，硬酸 Ti 与硬碱 N 配位。



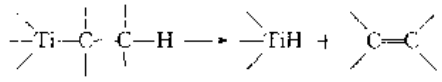
亚硒酸钠与 $TiCl_4$ 反应，可直接制得四亚硒酸基钛[14]。

$$TiCl_4+4RSeO_2Na \xrightarrow{乙腈} Ti(OSeR)_4 \qquad R=CH_3,C_2H_5$$

该络合物对水稳定，分子中，Se 上两氧原子均与 Ti 配位，Ti 为八配位。以 $TiCl_3$ 代替 $TiCl_4$ 进行反应，可制得同一化合物。反应中 Ti（Ⅲ）被亚硒酸所氧化。

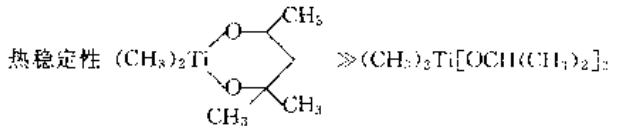
3. 金属有机钛（Ⅳ）化合物（含 Ti—C 键）

金属有机钛化合物是指分子内含有 Ti-C 键的化合物。由于简单的 Ti—C σ 键具有活泼的化学性质及极低的热稳定性，在早期的研究中，各种试图合成烷基钛化合物的尝试均未能成功。直到 1953 年才由 Herman 与 Nelson 合成并表征了第一个含 Ti—C σ 键的金属有机钛化合物 $PhTi(OPr\text{-}i)_3$[15]。σ 型金属有机钛化合物热稳定性低主要缘于两方面原因，首先，钛原子外层电子未达到稳定的 18 电子构型。在一个简单的四烷基钛分子中，Ti 原子外层电子构型为 $3s^23p^63d^04s^2$，具有未填满的 3*d* 轨道或杂化的 3*d*-4*s* 轨道；另外，具有 β-H 的烷基钛化合物很容易发生 β-消去断裂。

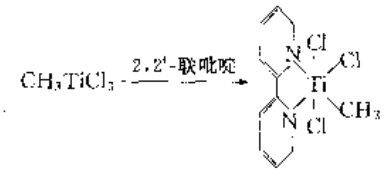


后来的研究表明，在一定条件下仍可获得稳定的金属有机钛化合物。平面共轭环状多烯烃具有多个可共用的 π 电子，与 Ti 原子配位，可获得稳定的 π 型金属有机钛化合物。（取代）环戊二烯基（Cp，茂环）就是这样一类最典型、最重要的配体，与 Ti 原子配位，形成了大量稳定的金属有机钛化合物，如二氯茂钛，该化合物具有很好的热稳定性（熔点 289℃），同时 Ti-C π 键具有很好的化学稳定性，在煮沸的稀盐酸中并不发生断裂。茂环本身不仅可与 Ti 形成稳定的 Ti-C π 键，而且可稳定 Ti 原子上其他 Ti—C 键，如：$Cp_2Ti(C_6H_5)_2$ 在室温下放置多日而不发生分解。

具有给电子能力的其他杂原子配体，如卤素、烃氧基、二烷基氨基，亦能起到稳定 Ti-C 键的作用。单烷基钛化合物 $RTiX_3$（X=Cl、OR^1、NR_2^1）的热稳定性按如下顺序递增：$Cl<OR^1<NR_2^1$。具有螯合结构的化合物比非螯合物更稳定。



且螯合六元环上取代基越多，热稳定性越高。中性给电子配体如胺、醚、硫醚、膦与钛化合物形成加合物，同样具有稳定 Ti-C 键的作用。CH_3TiCl_3 对空气相当敏感，只能在低温下保存，与 2,2′-联吡啶形成加合物后，对空气的敏感性大大降低，而且在 180℃高温下才发生分解。



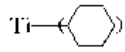
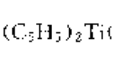
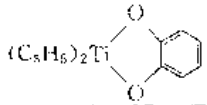
紫色　　紫红色

部分金属有机钛（Ⅳ）化合物及其物理性质列于表 2。

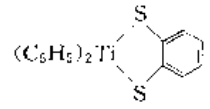
表 2　一般金属有机钛（Ⅳ）化合物物理性质

化　合　物	CAS 登录号	外　观	熔点，℃	沸点，℃	其　他
CH_3TiCl_3	[2747-38-8]	蓝紫色晶体	28.5		在溶液中为单体
CH_3TiBr_3	[30043-33-5]	深蓝紫色晶体	2～3		室温缓慢分解
$(CH_3)_3SiCH_2TiCl_3$	[54943-97-4]	橙红色液体			
$C_6F_5TiCl_3$	[37759-22-1]	黄色固体	114～118		Ti—C 键对酸碱稳定
$CH_3Ti(OC_3H_7\text{-}i)_3$	[18006-13-8]	黄色液体		50_2	亲核试剂
$C_6H_5Ti(OC_3H_7\text{-}i)_3$	[16635-23-7]	淡黄色晶体	88～90		亲核试剂
$CH_3Ti[N(CH_3)_2]_3$	[25483-53-8]	黄色液体		$20_{0.1}$	80℃分解
$CH_3Ti[N(C_2H_5)_2]_3$	[25483-56-1]	黄色液体			120～130℃分解
$(CH_3)_2Ti[N(CH_3)_2]_2$	[59512-77-5]	黄色固体			-35℃分解
$Ti(CH_3)_4$	[2371-70-2]	黄色晶体			-78℃以上分解
$Ti[CH_2Si(CH_3)_3]_4$	[33948-28-6]	淡黄绿色液体		$25_{0.1}$	烯烃聚合催化剂
$Ti[CH_2C(CH_3)_3]_4$	[13356-21-3]	黄色晶体	～105		热不稳定，对光敏感

续表

化合物	CAS登录号	外观	熔点,℃	沸点,℃	其他
$Ti(CH_2C_6H_5)_4$	[17520-19-3]	红色晶体	~70		烯烃聚合催化剂
	[30169-70-1]	黄色晶体			低温分解
$Ti(C_6H_5)_4$	[2371-72-4]	黄色晶体	~45(分解)		单体(苯溶液)
$C_5H_5TiF_3$	[63166-76-7]	黄色晶体	140(分解)		易水解
$C_5H_5TiCl_3$	[1270-98-0]	橙黄色晶体	208~211		水解生成$(C_5H_5TiClO)_n$
$C_5H_5TiBr_3$	[12240-42-5]	橙色固体	197~199		易水解
$C_5H_5TiI_3$	[12240-43-6]	深红色固体	148~150		易水解
$C_5H_5Ti(NCS)_3$		红色固体	162~165		
$(C_5H_5TiCl_2)_2O$	[12146-06-4]	橙色晶体	149~151		不对称茂钛化合物合成原料
$C_5H_5Ti(OCH_3)Cl_2$	[12192-52-8]	黄色晶体	93~96		
$C_5H_5Ti(OC_3H_7)Cl_2$	[70046-23-0]	黄绿色		$159\sim161_{267}$(分解)	
$C_5H_5Ti(OC_2H_5)_2Cl$	[1282-38-8]			$109\sim111_{133}$	
$C_5H_5Ti(OC_3H_7)_2Cl$	[84215-76-9]	黄绿色		$132\sim145_{133}$(分解)	
$C_5H_5Ti(OCH_3)_3$	[12145-64-1]	白色固体	50~52	88_{200}	易水解;避光保存;单体(苯溶液)
$C_5H_5Ti(OC_2H_5)_3$	[1282-41-3]	无色液体		$106\sim107_{400}$	对潮湿极敏感;单体(苯溶液)
$C_5H_5Ti(OC_4H_9)_3$	[84215-74-7]				n_D^{20}1.5224
$C_5H_5Ti(OC_6H_5)_3$	[12149-47-2]	黄色固体	102~104		
$C_5H_5Ti(O_2CCH_3)_3$	[1282-42-4]		115~117		水解、热不稳定
$C_5H_5Ti[OSi(CH_3)_3]_3$	[57665-25-5]			$138\sim139_{133}$	n_D^{20}1.4582
$C_5H_5Ti[N(CH_3)_2]_3$	[58057-99-1]	橙色晶体	100		140℃以上分解
$C_5H_5Ti(CH_2)_3$	[38386-55-9]	黄色晶体	~20(分解)		
$CH_3C_5H_4TiCl_3$	[1282-31-1]		98~99		
$(CH_3)_5C_5TiCl_3$	[70756-51-3]	红色晶体	225~227		
$CH_3C_5H_4Ti(OC_2H_5)_2Cl$	[1282-36-6]			$143\sim145_{267}$	在空气中易水解
$CH_3C_5H_4Ti(OC_2H_5)_3$	[1282-47-9]			$80\sim81_{133}$	易水解;需低温避光保存
$(CH_3)_5C_5Ti(OC_6H_5)_3$	[36523-12-3]			$214\sim216_{133}$	
$(C_5H_5)_2TiF_2$	[309-89-7]	黄色晶体	238~280(分解)		具有抗癌活性
$(C_5H_5)_2TiCl_2$	[1271-19-8]	鲜红晶体	289		具有抗癌活性
$(C_5H_5)_2TiBr_2$	[1293-73-8]	鲜红晶体	314(分解)		抗磁性,溶于非极性溶剂
$(C_5H_5)_2TiI_2$	[12152-92-0]	黑色晶体	315~317		
$(C_5H_5)_2Ti(OC_2H_5)Cl$	[12129-76-9]		91~92		
$(C_5H_5)_2Ti(OC_3H_5)Cl$	[62652-01-1]		71~73		
$(C_5H_5)_2Ti(OC_6H_5)_2$	[12246-19-4]	深黄色晶体	142		单体(苯溶液)
$(C_5H_5)_2Ti(OC_6H_4Cl\text{-}p)_2$	[12309-07-8]	黄色晶体	125~127		
$(C_5H_5)_2Ti(O_2CCH_3)_2$	[1282-51-5]	橙色晶体	126~128		水解敏感,热不稳定
$(C_5H_5)_2Ti(O_2CC_6H_5)_2$	[51178-00-8]	黄色	188		
$(C_5H_5)_2Ti(OSiPh_3)_2$	[12321-33-4]	亮黄色晶体	210		对空气稳定
$(C_5H_5)_2Ti(SCH_3)_2$	[12089-78-0]	深红色晶体	184~185		
$(C_5H_5)_2Ti(SC_2H_5)_2$	[1292-47-3]	深红色晶体	199~206		
$(C_5H_5)_2TiS_5$	[12116-82-4]	深紫色晶体	194~198		多硫化物合成试剂
$(C_5H_5)_2TiSe_5$	[12307-22-1]	蓝紫色晶体	211		单体(苯溶液)
$(C_5H_5)_2Ti[N(CH_3)_2]_2$	[12086-52-1]	棕色油		$120\sim128_{27}$	空气敏感
$(C_5H_5)_2Ti(NCO)_2$	[12109-61-4]	橙红色晶体	275~277		
$(C_5H_5)_2Ti(N_3)_2$	[1298-37-9]	橙色晶体	145~146		
	[11077-90-0]	红棕色晶体	175~177(分解)		
	[12308-48-4]	棕红色晶体	100~103		单体(苯溶液)

续表

化　合　物	CAS 登录号	外　观	熔点，℃	沸点，℃	其　他
	[12155-21-4]	蓝黑色晶体	222～224		单体(苯溶液)
$(C_5H_5)_2Ti(CH_3)_2$	[1271-66-5]	橙黄色晶体	97(分解)		
$(C_5H_5)_2Ti(CH_3)Cl$	[1278-83-7]	橙黄色固体	168～170		
$(C_5H_5)_2Ti(C_3H_7)Cl$	[12715-66-1]	橙色	160		
$(C_5H_5)_2Ti[CH_2C(CH_3)_3]Cl$	[11082-41-0]	红棕色晶体	95		
$(C_5H_5)_2Ti[CH_2Si(CH_3)_3]_2$	[11077-96-6]	橙色晶体	185		
$(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$	[1273-09-2]	橙黄色	146～148(分解)		
$(C_5H_5)_2Ti(C_6F_5)_2$	[12155-89-4]	橙色针晶	228～230		真空 110℃稳定
$(C_5H_5)_2Ti(C{\equiv}CCF_3)_2$		橙色晶体	~125(分解)		受热有爆炸危险
$(C_5H_5)_2Ti(C{=}CC_6H_5)_2$	[12303-93-4]	橙棕色晶体	141		
$(C_5H_5)_2Ti(C_6F_5)F$	[84501-83-7]	黄色固体	240(分解)		
$(C_5H_5)_2Ti(C_6F_5)Cl$	[50648-18-5]	浅橙色针晶	201～203		
$(C_5H_5)_2Ti(C_6F_5)(OC_2H_5)$	[84215-82-7]	黄色固体	117		在干燥空气中稳定
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ti(\eta^1\text{-}C_5H_5)_2$	[63726-15-8]	绿黑色晶体	128		存在 $\eta^1 \longleftrightarrow \eta^5$ 流变
$(C_5Me_5)_2TiCl_2$	[11136-36-0]	红棕色晶体	273(分解)		
$(CH_2)_3(C_6H_4)_2TiCl_2$	[38117-97-4]	深红棕色晶体			
$(\eta^5\text{-indenyl})_2TiCl_2$	[12113-02-9]	深棕色晶体	210		
$(\eta^5\text{-indenyl})_2Ti(C_5H_5)_2$	[49596-07-8]	橙红色	105(分解)		

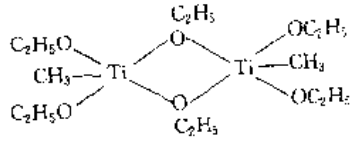
注：沸点数据的下标为压力，单位为 Pa。

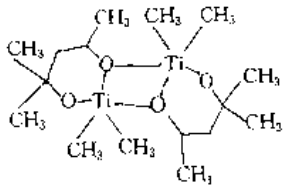
3.1. 烷基和芳基钛化合物

烷基和芳基钛化合物 (alkyl- and aryltitanium compounds) 具有如下通式：R_nTiX_{4-n}，$n=1\sim4$；R 为烷基、芳基；X 为卤素、烷氧基、*N*,*N*-二烷基氨基等。烷基、芳基以 σ 键与 Ti 相连，属 σ 型金属络合物。

3.1.1. 性　质

这类化合物具有金属锂试剂和 Grignard 试剂类似的反应性，对潮湿、空气敏感，其合成需在惰性气体如 He、Ar 保护下进行。通常，这类化合物的热稳定性很低，有些化合物在低温下都可发生分解，如 $Ti(CH_3)_4$ 在 -25℃以上就分解出甲烷。其热稳定性与烷基、芳基的种类、数目及另一配体 X 有关。单烷基或芳基化合物通常比相应的多烷基、芳基化合物稳定；不具 β-H 的烃基如甲基、苯基、新戊基、苄基等，其钛化合物热稳定性远高于含 β-H 的链状烷基钛化合物；对于配体 X，给电子能力越强，对 Ti—C σ 键的稳定作用越大。另外，中性配体，如胺、醚、硫醚、膦与烷基、芳基钛形成加合物后，均能增强这类化合物的热稳定性。烷氧基金属有机钛化合物(X=OR)通过 RO 桥可发生缔合作用，如 $CH_3Ti(OC_2H_5)_3$ 和 $(CH_3)_2TiL$(L 为 $C_6H_{12}O_2$)均为二聚体。





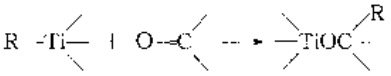
部分烷基、芳基钛化合物物理性质见表 2。

烷基、芳基钛化合物具有与锂试剂、镁试剂相似的化学性质。能与水、醇、酸发生质子解反应：

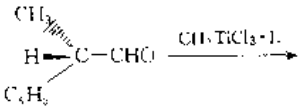
$$R{-}Ti{\leftarrow} + HA \longrightarrow R{-}H + A{-}Ti{\leftarrow}$$

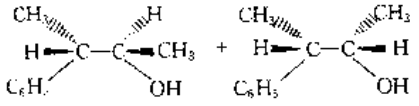
与 O_2、CO 等进行插入反应，以及与羰基化合物发生亲核加成反应等。由于 Ti—C σ 键共价成分高于 Li—C 或 Mg—C σ 键，因此反应活性相对较低，特别在与羰基化合物的加成反应中，表现出更好的立体和区域选择性，且反应温和，副反应减少。

(1) 与羰基的加成反应 烷基、芳基钛化合物可与醛、酮进行加成反应。这一反应具有合成手性醇的价值。



CH_3TiCl_3 与中性给电子配体如 $(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$、四氢呋喃(THF)及金雀花碱(sparteine)进行配位，能提高其与羰基化合物进行加成反应的立体选择性。其选择性明显高于 CH_3MgBr[16]。



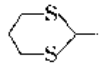


80% 20%

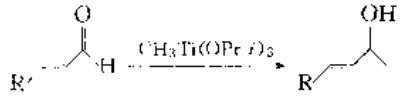
$RTiX_3$ (X 为卤素或 R^1O) 与醛、酮反应时，其动力学反应性按以下顺序减小，而选择性则增加。

对于 R^1O：n-C_3H_7O>i-C_3H_7O>$CH_3CH_2(CH_3)CHO$>$CH_3CH_2CH_2(CH_3)CHCH_2O$

对于 R：C_6H_5>CH_3>C_4H_9>



有机钛试剂在合成中可称作“温和的格利雅(Grignard)试剂”，在低温下不与酯、腈、环氧化物或硝基烷反应，与 α,β-不饱和羰基化合物反应，通常严格按1,2-加成方式进行[17]，具有很好的区域选择性。而相应的锂试剂和 Grignard 试剂则不具有这些选择性。

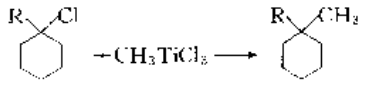


R=Ph，91%

R=n-C_3H_7，97%

(2) 与卤代烃的亲核取代反应 CH_3TiCl_3 具有 Lewis 酸性特征，它是叔卤代烃理想的烷基化试剂，与多种易进行 S_N1 亲核取代反应的叔卤代烷反应，高产率地生成新戊烷类似物[18]。

$$R_3CCl+CH_3TiCl_3 \longrightarrow R_3C-CH_3$$



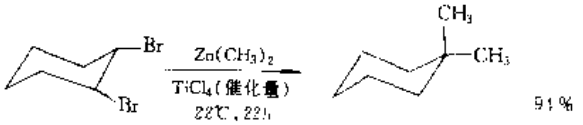
R=CH_3，93%

R=n-C_4H_9，95%

机理研究表明，在反应过程中 Ti 与卤代烃配位，产生一个叔碳正离子，然后与非碱性的甲基迅速进行偶联，形成 C—C 键。在反应中未观察到碳正离子重排过程，因此，C—C 键的形成快于可能的瓦格纳-梅尔魏因 (Wagner-Meerwein) 重排过程。

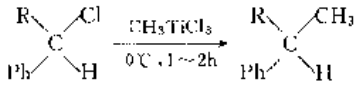
$$CH_3TiCl_3+R_3CCl \rightarrow [R_3C^{\cdots}CH_3^{\cdots}TiCl_4] \rightarrow R_3CCH_3$$

无论 CH_3TiCl_3 或 $(CH_3)_2TiCl_2$ 均不能与伯卤代烃进行类似反应。仲卤代烃的取代反应进行很慢，同时瓦格纳-梅尔魏因重排反应竞争发生[19]。



91%

但是，有芳基活化的仲卤代烃亦可很快地与 CH_3TiCl_3 发生取代反应[19]。

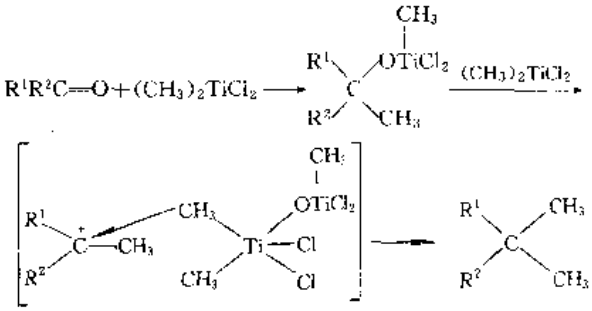


利用有机钛与叔卤代烃的亲核取代反应，可方便地对酮进行偕二烷基化。用 $(CH_3)_2Zn$ 与催化量的 $TiCl_4$ 代替 CH_3TiCl_3 能取得同样的效果[18]。

$$R_2CO+R^1MgX \xrightarrow{HCl} R_2R^1CCl \xrightarrow[TiCl_4(催化剂)]{Zn(CH_3)_2} R_2R^1CCH_3$$

$$-30^\circ C$$

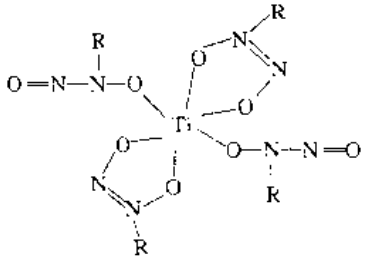
将酮转变成偕二氯化物，然后与 $(CH_3)_2TiCl_2$ 或等效物 $(CH_3)_2Zn$-$TiCl_4$ (催化量) 反应，同样生成偕二甲基化产物[19]。2mol $(CH_3)_2TiCl_2$ 与 1mol 酮反应，可直接将酮偕二甲基化。在反应过程中发生一次取代反应[20]。



由于 $(CH_3)_2TiCl_2$ 很不稳定，实际中常用 $(CH_3)_2Zn$ 与 $TiCl_4$ 作为其等效物来进行反应。$Al(CH_3)_3$ (2份) 与 $TiCl_4$ (1份) 也具有同样的作用。

(3) 与 NO 反应 四新戊基钛和 $[(CH_3)_3SiCH_2]_4Ti$ 与过量的 NO 反应，产物 NMR 测定结果表明，在分子中烷基 R 以两种键合方式存在[21]。R_3TiCl 和 R_2TiCl_2 与 NO 可发生类似反应。

$$R_4Ti+NO(过量) \longrightarrow$$

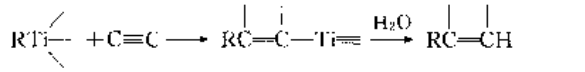


R=$(CH_3)_3CCH_2$、$(CH_3)_3SiCH_2$

（4）与烯、炔的碳金属化反应　碳金属化反应（carbometalation）是 RTi（Ⅳ）化合物的重要反应之一。



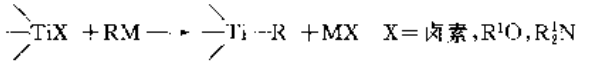
加到 C═C 或 C≡C 多重键上，产物经水解，产生 R—H 对多重键加成的净效果。



在齐格勒-纳塔（Ziegler-Natta）催化聚合反应中，同样涉及到碳金属化过程。

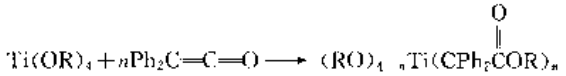
3.1.2.　制备方法

绝大部分烷基和芳基金属钛化合物均可通过活泼金属试剂与四卤化钛、烷基钛酸酯或钛酰胺反应制得。这是合成过渡金属有机化合物的经典方法。



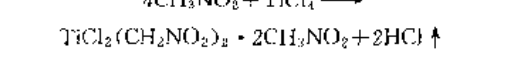
活泼金属试剂 RM 主要包括有机锂（钠、镁、铝、锌）试剂，甚至有机镉、有机铅试剂也经常使用。合成主要在惰性气体保护和低温下进行，溶剂可采用乙醚、四氢呋喃、乙二醇二甲醚或烃类溶剂如苯、环己烷等。

除此经典方法外，还有一些独特的合成方法，不采用金属试剂，亦可形成 Ti—C σ 键。烷基钛酸酯与二苯基烯酮进行插入反应，产生一系列特殊的金属有机钛化合物[22]。

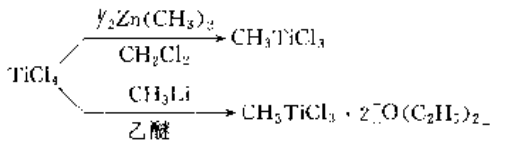


$n=1,2$；R—C_2H_5、$CH(CH_3)_2$、C_6H_5

具有活泼氢的化合物 CH_3NO_2 与 $TiCl_4$ 长时间回流，即可生成双（硝甲基）二氯化钛[23]。

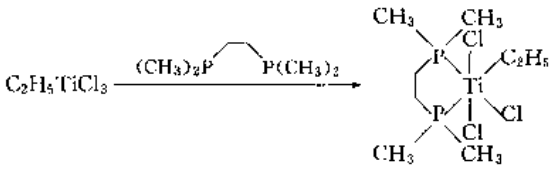


（1）单烷基和单芳基钛化合物　由于这类化合物稳定性相对较好，因此有关的研究也较多。甲基三氯化钛可由 $TiCl_4$ 与多种甲基金属化合物，如 $Al(CH_3)_3$、$Cd(CH_3)_2$、$Zn(CH_3)_2$、CH_3MgBr 或 CH_3Li 按 1∶1 当量比进行反应制得，且产率较高。在戊烷或 CH_2Cl_2 中合成，产物不带溶剂分子；而在乙醚中进行时，则获得 2 分子乙醚的加合产物[24]。



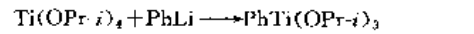
纯的 CH_3TiCl_3 为蓝紫色晶体，熔点约 29℃，在室温下可稳定存在数小时。苯基三氯化钛亦可由 $TiCl_4$ 与苯基锂反应制得。

具有 β-H 的烷基三氯化钛稳定性远不如 CH_3TiCl_3。乙基三氯化钛在固态下为蓝紫色，室温下 24h 内完全分解。与中性膦配位，能提高其稳定性。



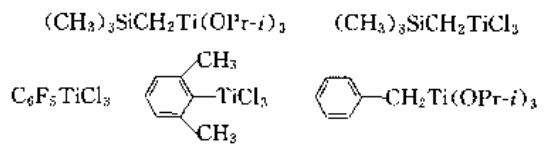
3-（*N*,*N*-二甲基氨基）丙基三氯化钛分子内存在 N→Ti 配位，这一配位作用提高了 Ti—C σ 键的稳定性，该化合物出人意料地表现出较好的热稳定性，在 54℃才发生分解。

烷氧基金属有机钛化合物 $RTi(OR^1)_3$ 在有机合成中常用作温和的碳负离子型亲核试剂，可直接由烷基钛酸酯与活泼金属试剂反应制得。苯基锂与 TPT 反应，制得了第一个金属有机钛化合物 $PhTi(OPr\text{-}i)_3$[15]。

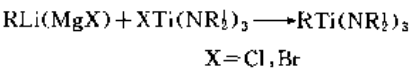


该化合物在 10℃以下可以避光保存数月，加热至其熔点以上温度（>90℃）则迅速分解。此类化合物也可由烷氧基钛卤化物如 $ClTi(OPr\text{-}i)_3$ 为原料制得。

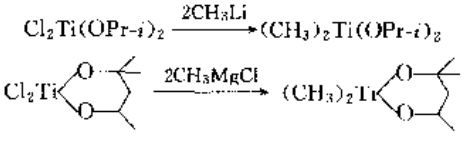
具有 β-H 的支链烷基钛化合物热稳定性极差，如 $(CH_3)_2CHTi(OPr\text{-}i)_3$ 或 $(CH_3)_3CTi(OPr\text{-}i)_3$ 迄今未能制得。不具 β-H 的下列金属有机钛化合物则拥有相当的稳定性。



金属有机钛酰胺化合物 $RTi(NR^1_2)_3$ 具有特殊的热稳定性，如化合物 $RTi[N(C_2H_5)_2]_3$（R=C_2H_5，*n*-Pr，*i*-Pr，*n*-Bu，*t*-Bu）均在 120～130℃才发生分解。这类化合物仍对空气、水敏感，可由 $XTi(NR^1_2)_3$ 与金属锂或镁试剂反应制得。



（2）多烷基及多芳基钛化合物　二烷基二烷氧基钛 $R_2Ti(OR^1)_2$ 可由相应的 $Cl_2Ti(OR^1)_2$ 与 2mol 烷基锂或镁试剂反应制得[24]，且产率较高，如：



化合物 $(CH_3)_2Ti(OPr\text{-}i)_2$ 可采用重结晶（正戊烷）或升

华（55℃/13Pa）提纯，但不及单甲基类似物稳定。

然而，采用类似反应来合成二苯基钛化合物$Ph_2Ti(OPr\text{-}i)_2$时，却得不到预期产物，而是生成单苯基和四苯基钛化合物。显然，在反应过程中发生了歧化反应。

$$2C_6H_5Li + Cl_2Ti(OPr\text{-}i)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2Ti(OPr\text{-}i)_2 \xrightarrow{\text{歧化}} (C_6H_5)Ti(OPr\ i)_3 + (C_6H_5)_4Ti$$

四烷基钛的醇解反应亦可用来制备二烷基钛化合物，虽然并不经济，但对某些结构的化合物仍不失为一种方便的合成法。

$$Ti(CH_2C_6H_5)_4 \xrightarrow{2C_2H_5OH} (C_6H_5CH_2)_2Ti(OC_2H_5)_2 \text{ 二聚体}$$

$$Ti(CH_2C_6H_5)_4 \xrightarrow{1C_2H_5OH} [(C_6H_5CH_2)_3Ti(OC_2H_5)] \longrightarrow Ti(CH_2C_6H_5)_4 + (C_6H_5CH_2)_2Ti(OC_2H_5)_2$$

四苄基钛与1mol乙醇发生醇解时，得不到三苄基乙氧基钛，而是经歧化产生二苄基二乙氧基钛。

二氯化物R_2TiCl_2的稳定性较对应的三氯化物$RTiCl_3$差，可由$TiCl_4$与适量有机锂（镁、铝、锌）试剂反应制得。反应在乙醚溶剂中进行时，常得到乙醚的加合产物；利用$Zn(CH_3)_2$与$TiCl_4$在正戊烷或CH_2Cl_2中反应，则可制得不含溶剂分子的$(CH_3)_2TiCl_2$。

带有β-H的二烷基二氯化钛极不稳定，通常只能在低温溶液中检测到。相反，不带β-H的二烷基钛化合物则具有相当的稳定性，有时甚至可进行减压蒸馏，如$[(CH_3)_3SiCH_2]_2TiCl_2$，沸点（200Pa）60～65℃。

二氨基钛化合物$R_2Ti(NR_2^1)_2$可由$Cl_2Ti(NR_2^1)_2$与金属试剂反应制得。该类化合物远不如$RTi(NR_2^1)_3$类似物稳定，如$[(CH_3)_2Ti[N(C_2H_5)_2]_2$在-30℃以上就发生分解。

由于二烷基钛化合物极不稳定，迄今仅有少数这类化合物被合成出来。

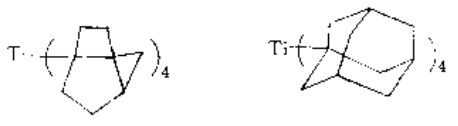
$$Ti(CH_2C_6H_5)_4 \xrightarrow{BF_3} (C_6H_5CH_3)_3TiF \quad 40\%$$

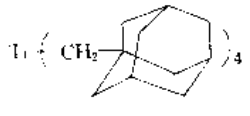
$$Ti(CH_2C_6H_5)_4 \xrightarrow{HCl} (C_6H_5CH_2)_3TiCl \quad 86\%$$

文献中报道了几类四烷基或四芳基钛化合物R_4Ti，这些化合物主要由RLi或RMgX与$TiCl_4$反应制得[25]，它们的热稳定性有很大的差别。

$Ti(CH_3)_4$ $Ti[CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2]_4$ $Ti(CH_2C_6H_5)_4$

$Ti(C_6H_5)_4$ $Ti[CH_2Si(CH_3)_3]_4$ $Ti[CH_2C(CH_3)_3]_4$





四甲基钛虽然不带有β-H，但热稳定性也很低，在-25℃以上即发生分解，产生甲烷及黑色粉状物。与中性给电子配体如醚、胺、膦、吡啶或2,2′-联吡啶形成加合物，可以提高其热稳定性，但这些加合物在受热时可发生爆炸。

3.2. 环戊二烯基钛（Ⅳ）化合物

3.2.1. 性 质

部分具有代表性的环戊二烯基钛化合物［cyclopentadienyltitanium(Ⅳ) compounds］见表2。

环戊二烯基（茂环）（Cp）以平面结构与Ti原子配位，二茂钛化合物具有一个扭曲的四面体构型，为偏夹心化合物。Cp_2TiCl_2晶体衍射结果表明，两茂环之间的二面角为121°，Ti到茂环中心的距离为0.2058nm。当茂环上带有大取代基时，这一距离有明显增大[26]。有趣的是，在$Cp_2Ti(C_6H_5)_2$分子中，茂环上C—C键并不等长，而苯环上C—C键却等长。在茂钛化合物的结构确证中，NMR和IR发挥了重要的作用。未取代的环茂二烯基钛化合物中，由于茂环可以自由旋转，因此茂环上5个氢没有差别，在^{1}HNMR谱中表现为单峰，化学位移在5.5～7.0之间；当茂环被桥联或带有取代基，特别是大体积取代基时，则旋转受阻，茂环质子裂分成多重峰。茂钛化合物在IR谱中表现出四个强的特征谱带：分别处在约3100cm^{-1}（CH伸缩振动）、约1435cm^{-1}（C—C伸缩振动）、约1020cm^{-1}（CH面内摇摆振动）和约820cm^{-1}（CH面外摇摆振动）处。

$TiCl_4$是强Lewis酸，$CpTiCl_3$则为弱Lewis酸，只能与强Lewis碱，如叔胺、肼$(CH_3)_2ECH_2CH_2E(CH_3)_2$（E=N，As）形成稳定的络合物，碱性弱的类似物（E=O，S，P）及单齿配体吡啶、$(CH_3)_2S$、$(CH_3)_3As$、Ph_3P均不能与其形成稳定的配合物。$CpTiBr_3$和$CpTiI_3$亦具有相似性质。Cp_2TiCl_2基本丧失了Lewis酸性。$CpTiCl_3$对水解敏感，经不完全水解生成$(Cp_2TiCl_2)_2O$，黄色晶体，可用于合成不对称茂钛化合物$CpCp'TiCl_2$（Cp′为取代环戊二烯基）。Cp_2TiCl_2及其茂环衍生物对水解具有很好的稳定性。

3.2.2. 环戊二烯基钛（Ⅳ）卤化物合成方法

自从环戊二烯基钛化合物Cp_2TiCl_2的出现以来，有关这类化合物的新合成方法就一直成为人们感兴趣的研究课题，涌现了许多实用的好方法。

前苏联的一篇专利报道了一种合成Cp_2TiCl_2的经济简便方法。利用环戊二烯CpH与$TiCl_4$在二乙胺存在下加热反应制得[27]。这种方法适合于工业化生产。

在实验室中，茂钛化合物通常由环戊二烯的活泼金属盐CpM（M Li，Na，K，MgX）与四卤化钛反应制得。反应常在乙醚、四氢呋喃等极性溶剂中进行。CpTl

和 Cp_2Pb 也常用于实验室合成茂钛化合物，但这两种试剂昂贵且有毒。适当控制环戊二烯基金属盐 CpM 与 TiX_4 的投料比，常能以较低的收率获得单茂钛化合物。

$$C_5H_5MgCl+TiCl_4 \longrightarrow CpTiCl_3+MgCl_2$$

$CpTiCl_3$ 还可通过 Cp_2TiCl_2 与 $TiCl_4$ 的重分配反应来制得。这种方法比直接合成更有效。

$$Cp_2TiCl_2+TiCl_4 \xrightarrow{\text{甲苯}} 2CpTiCl_3$$

以 $CpTi(OR)_3$[由 $ClTi(OR)_3$ 制得]为原料，经卤化反应可制得全部单茂钛卤化物。

$$CpTi(OR)_3+3CH_3COX \longrightarrow CpTiX_3+3CH_3CO_2R$$
$$X=F,Cl,Br,I$$

另外，三甲硅基环戊二烯与 TiX_4 的独特反应，为合成高纯度的 $CpTiX_3$ 提供了一种可取的方法。

$$CpSi(CH_3)_3 \xrightarrow{TiX_4} CpTiX_3+XSi(CH_3)_3$$
$$X=Cl,Br,I$$

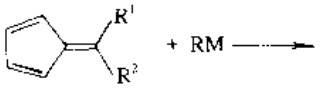
环戊二烯基钛溴化物和碘化物通常由 $TiBr_4$、TiI_4 替代 $TiCl_4$ 进行合成得到，也可由氯化物经卤素交换反应制得。

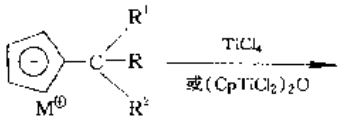
$$Cp_2TiCl_2+BX_3 \xrightarrow{CH_2Cl_2} Cp_2TiX_2+BCl_3$$
$$X=Br,I$$

氟化物一般只能由卤素交换反应获得。HF、KF、AsF_3、$(NH_4)_2SiF_6$ 等常用作氟离子源[28]。

$$Cp_2TiCl_2+2KF \longrightarrow Cp_2TiF_2+2KCl$$
$$Cp'TiCl_3+AsF_3(过量) \longrightarrow Cp'TiF_3$$

取代环戊二烯基钛卤化物通常由取代环戊二烯基锂(钠)与 $TiCl_4$ 反应制得[29]。常见的取代基为甲基、简单的烷基、芳基及三甲硅基。五甲基环戊二烯配体使用广泛，但价格较贵。6-取代富烯与有机锂、有机钠等活泼金属试剂的反应，为合成取代茂钛化合物提供了一条方便的途径，特别对于合成大基团取代茂钛化合物更是其他方法难以替代的[30,31]。





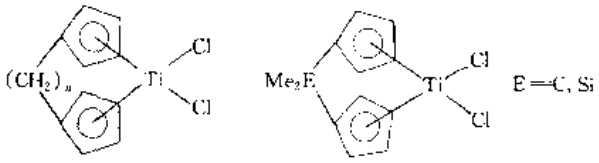
$(C_5H_4CRR'R^2)_2TiCl_2$ 或 $(C_5H_5)(C_5H_4CRR'R^2)TiCl_2$

R^1，R^2=CH_3，C_2H_5，等；

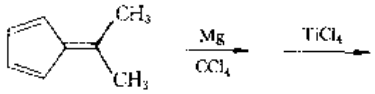
R=$C_{1\sim8}$烷基，烯丙基，苄基，2-吡啶甲基，芳基等；

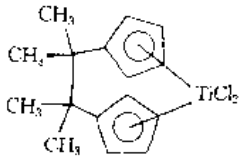
M—Li，Na，MgX

桥联茂钛化合物亦是先由桥联环戊二烯配体转变成相应的锂盐或钠盐，然后与 $TiCl_4$ 反应制得[32,33]，如：



6,6-二甲基富烯与金属镁发生的还原偶联反应，提供了一种合成下列结构桥联茂钛化合物的简便方法[34]。





吡咯是环戊二烯的等电子体，具有类似环戊二烯的键合性质，其活泼金属盐与 $TiCl_3$ 反应，产生 π-吡咯基钛络合物[35]。茚和芴是另一类具有类似环戊二烯配位能力的配体，自 80 年代以来，茚基、芴基钛 π 络合物引起了人们浓厚的兴趣，特别在催化聚合方面。其合成可通过茚基锂或芴基锂与 $TiCl_4$ 反应实现，也可经取代富烯与金属试剂反应的途径完成[36]。

3.2.3. 环戊二烯基钛(Ⅳ)衍生物

在 $CpTiCl_3$ 和 Cp_2TiCl_2 分子中，氯原子可以被其他多种配体取代，产生众多的环戊二烯基钛衍生物。

(1) 拟卤素衍生物　拟卤素具有卤素相似的化学性质，拟卤素离子如--CN、--SCN、NCS、NCO、$--N_3$等均可与 Cp_2TiCl_2 发生配体交换反应，生成相应的拟卤素衍生物。

$$Cp_2TiCl_2+AgX \xrightarrow[\triangle]{\text{甲苯}} Cp_2Ti(Cl)X+AgCl$$
$$X=--CN,\ NCS$$

拟卤素钠盐和银盐常用作反应物。在反应中，Ti 原子上两个 Cl 原子均可被取代。

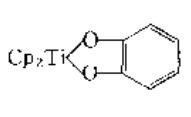
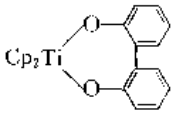
两可配体 NCS、SCN--、OCN 与 Ti 键合时，均是形成 Ti—N 键。

$Cp_2Ti(NCO)_2$　　$Cp_2Ti(NCS)_2$　　$Cp_2Ti(NCSe)_2$

(2) 含 Ti—O 键衍生物　$CpTiCl_3$ 和 Cp_2TiCl_2 在碱(Et_3N 或 $NaNH_2$)存在下，可与醇、酚发生交换反应，产生烷氧基和芳氧基衍生物[37,38]。

$$Cp_2TiCl_2+nROH+n\text{碱} \longrightarrow Cp_2Ti(OR)_nCl_{2-n}+n\text{碱}\cdot HCl$$
$$R=烷基,芳基$$

邻苯二酚和2,2′-二羟基连苯在同样条件下反应，得环状产物。

醇钠和酚钠可直接与 Cp_2TiCl_2 作用，产生双(烷氧基)或双(芳氧基)产物。这类衍生物常常是黄色或橙色固体，在有机溶剂中有一定的溶解性。

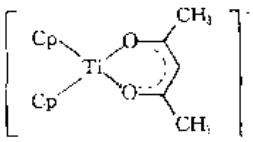
羧酸银盐或碱金属盐与 $CpTiCl_3$ 或 Cp_2TiCl_2 反应，可获得相应的羧酸衍生物。羧基表现为双齿配体。

$$CpTiCl_3 + 3AgO_2CC_6H_5 \xrightarrow[\triangle]{\text{苯}} CpTi(O_2CC_6H_5)_3 + 3AgCl$$

$$Cp_2TiCl_2 + 2NaO_2CR \longrightarrow Cp_2Ti(O_2CR)_2 + 2NaCl$$

这类衍生物还可由低价环戊二烯基钛与过氧苯甲酸酐经氧化加成得到。这些羧酸衍生物通常为橙色或红色固体，其热稳定性小，且易水解。

具有烯醇结构的 β-二酮类配体与 Cp_2TiCl_2 发生配体交换反应，可生成离子型螯合物[39]。



这类 β-二酮配体包括乙酰丙酮、苯甲酰丙酮、二苯甲酰甲烷及乙酰乙酸乙酯等。

(3) 含 Ti—S 键衍生物 $CpTiCl_3$ 和 Cp_2TiCl_2 与硫醇或硫酚在三乙胺存在下，可高收率地获得烷硫基或芳硫基衍生物。

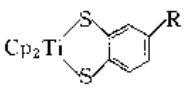
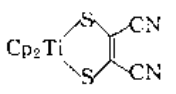
$$CpTiCl_3 + n\text{HSR} + n(C_2H_5)_3N \longrightarrow CpTi(SR)_nCl_{3-n} + n(C_2H_5)_3N \cdot \text{HCl}$$

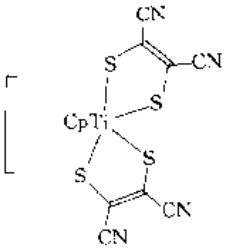
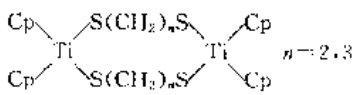
R=烷基，芳基

硫醇钛亦可顺利地进行反应，得到预期产物。采用相似的方法，硒醇、硒酚与 Cp_2TiCl_2 反应，也可制得相应的衍生物。

低价环戊二烯基钛化合物与二硫醚 RSSR 可发生氧化加成反应。二价钛化合物 Cp_2TiCl 形成单烷硫基衍生物 $Cp_2Ti(SR)Cl$，而二价钛化合物 Cp_2Ti 则生成二烷硫基衍生物 $Cp_2Ti(SR)_2$。

Cp_2TiCl_2 与双齿配体邻二硫酚和二硫代马来腈形成环状产物。$CpTiCl_3$ 与2分子二硫代马来腈二钠盐反应，则产生离子型螯合物；烷基二硫醇与 Cp_2TiCl_2 反应，形成双钛环状物[40]。

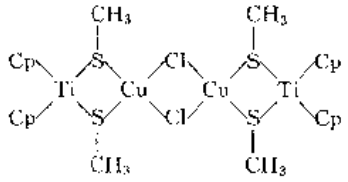



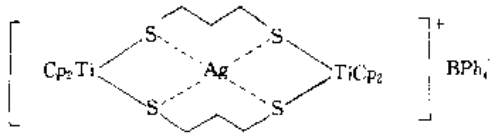
多硫化钠(铵)亦可与 Cp_2TiCl_2 进行取代反应，形成钛杂环化合物[41]。

$$Cp_2TiCl_2 + Na_2S_5 \longrightarrow Cp_2Ti\begin{pmatrix}S-S\\ \\ S-S\end{pmatrix}S$$

该化合物为深红色，熔点165～170℃，具有相当的稳定性，可充当硫转移试剂、用于多硫烷的合成。其硒类似物及硒硫混合类似物亦可按类似方法制得[42]。

由于硫原子的强配位能力，在烷硫基或芳硫基钛衍生物中，硫原子仍可与其他过渡金属原子(Cu^+，Ag^+，Ni^{2+})进行配位，形成杂多金属络合物。钛衍生物充当了金属有机配体[43]。





(4) 含 Ti—N 键衍生物 前面谈到，拟卤素 —NCO、—NCS、—NCSe 及 $-N_3$ 与环戊二烯基钛卤化物进行配体交换，可形成含 Ti—N 键衍生物。除此之外，氨基钠或氨基锂与 Cp_2TiCl_2 进行取代反应，亦可形成 Ti—N 键[44]。

$$Cp_2TiCl_2 + \text{NaNRAr} \longrightarrow Cp_2Ti(Cl)NRAr \longrightarrow Cp_2Ti(NRAr)_2$$

R=H，Ar=C_6H_5

$$Cp_2TiCl_2 + \text{LiN}(CH_3)_2\text{(过量)} \longrightarrow CpTi[N(CH_3)_2]_3$$

这类化合物可以由 $Ti(NR_2)_4$ 与环戊二烯 CpH 直接反应制得[43]。

$$Ti(NR_2)_4 + n\text{CpH} \longrightarrow Cp_nTi(NR_2)_{4-n} \quad n=1,2$$

吡咯不仅可与钛形成 π 络合物[35]，而且可形成 σ 络合物。

$$Cp_2TiCl_2 + 2\text{NaN}\langle\rangle \longrightarrow Cp_2Ti\left(\text{N}\langle\rangle\right)_2 \quad \text{红棕色}$$

(5) 含 Ti—C σ 键衍生物 环戊二烯基不仅可与 Ti

形成稳定的 π 键，同时还能稳定其他 Ti　C σ 键。$CpTiCl_3$ 及 Cp_2TiCl_2 均可与活泼金属试剂反应，获得具有相当热稳定性的 Ti—C σ 键衍生物。这些 Ti—C σ 键具有较活泼的化学反应性，可进行光解、热解、插入等多种反应，同时对空气、潮湿有一定的敏感性。

a. 合成　Ti—C σ 键的形成主要通过活泼金属试剂，如烷基或芳基锂、烷基铝，与 $CpTiCl_3$ 或 Cp_2TiCl_2 发生亲核取代反应来完成。在反应过程中，对 Ti（Ⅳ）的还原反应为主要副反应，有时甚至具有合成 Cp_nTi（Ⅱ）化合物的价值[44]。

$$Cp_2TiCl_2 \xrightarrow{RLi} Cp_2TiR_2$$

$$R=CH_3,C_2H_5,C_6H_5CH_2,(CH_3)_3SiCH_2,C_6H_5$$

$$CpTiCl_3 \xrightarrow{CH_3Li} CpTi(CH_3)_3$$

$CpTi(CH_3)_3$ 为柠檬黄晶体，在空气中可自燃，遇水和醇发生分解，放出甲烷。$Cp_2Ti(CH_3)_2$ 对空气、水、醇稳定，但对光、热敏感。由于 Cp 的稳定作用，CH_3Ti 化合物热稳定性具有如下顺序：$Cp_2Ti(CH_3)_2>CpTi(CH_3)_3>Ti(CH_3)_4$。当 R 为（取代）苯基、甲基、$(CH_3)_3SiCH_2$ 及 $(CH_3)_3CCH_2$ 时，化合物 Cp_2TiR_2 相当稳定，而当 R 为带有 β-H 的烷基时，这类化合物易发生 β-消去反应。

双锂试剂与 Cp_2TiCl_2 反应，可形成钛杂环化合物。烷基双锂试剂 $Li\text{-}(CH_2)_n\text{-}Li$ 在 −78℃下与 Cp_2TiCl_2 反应，生成十分不稳定的钛杂环。

$$Cp_2TiCl_2+Li\text{-}(CH_2)_n\text{-}Li \longrightarrow Cp_2Ti\overset{(CH_2)_n}{\frown}$$

与长链烷基衍生物 $Cp_2Ti(C_4H_9\text{-}n)_2$ 相比，其稳定性要好，当 $n=4$ 时，Ti—C—C—H 二面角接近 0℃，β-消去反应难进行，稳定性更好。

烯基和炔基衍生物可由相应的锂试剂或钠试剂制得，与烷基衍生物相比，具有更好的热稳定性，且对空气、潮湿稳定。

$$Cp_2TiCl_2+2NaC\equiv CC_6H_5 \longrightarrow Cp_2Ti(C\equiv CC_6H_5)_2$$

带有混合配体的 $CpCp^1TiCl(OAr)$ 与格利雅试剂 RMgX 反应，芳氧基被 R 取代，而不是 Cl[45]。$(Cp_2TiCl)_2O$ 与 RLi 反应，得到化合物 $(Cp_2TiR)_2O$（$R=CH_3,C_2H_5,C_6H_5,C_6H_5C\equiv C,CH_2=CH$），这些化合物对空气十分稳定，热稳定性也好。

烷基铝试剂也常用来合成 Ti—C σ 键衍生物。$Al(CH_3)_3$ 与 Cp_2TiCl_2 反应，产生一个钛铝杂环（Tebbe 试剂），该杂环常用于羰基化合物的亚甲基化[46]。与末端烯烃反应，形成四元钛杂环，该杂环在 0℃以上分解，释放出一个烯烃，同时产生一个新的双钛杂环。

$$Cp_2TiCl_2+2Al(CH_3)_3 \longrightarrow Cp_2Ti\overset{CH_2}{\underset{Cl}{\diagdown\diagup}}Al(CH_3)_2$$

Tebbe 试剂

$$\xrightarrow{CH_2=CR_2} Cp_2Ti\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{\diagdown\diagup}}CR_2 \xrightarrow{0℃以上} Cp_2Ti\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{\diagdown\diagup}}TiCp_2$$

$Al(C_2H_5)_3$ 与 Cp_2TiCl_2 反应产生不同的产物。

酰基茂钛衍生物可由低价茂钛化合物 $Cp_2Ti(CO)_2$ 与酰卤或卤代烃进行氧化加成反应制得，也可由烷基茂钛化合物与 CO 的插入反应产生。这类化合物常为黄色或橙色，对空气稳定。

$$Cp_2Ti(CO)_2 \xrightarrow{RCOCl} Cp_2Ti(Cl)\overset{O}{\overset{\|}{C}}R+2CO$$

$$Cp_2Ti(CO)_2 \xrightarrow{RI} Cp_2Ti(I)\overset{O}{\overset{\|}{C}}R+CO$$

b. 反应

(a) 插入反应　此类反应是过渡金属有机化合物最基本的反应，金属有机钛化合物也不例外。SO_2 插入 Ti—C 键生成砜，进一步转变产生亚磺酸基衍生物，该化合物亦可由 RSO_2Na 与 Cp_2TiX_2 反应获得。

$$XCp_2TiR+SO_2 \longrightarrow XCp_2Ti\overset{O}{\overset{\|}{S}}R \longrightarrow XCp_2TiO\overset{O}{\overset{\|}{S}}R$$

$$X=Cl,F;R=CH_3,C_2H_5,C_6H_5$$

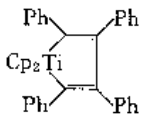
有文献报道，此类化合物可增加农作物产量。

CO 插入反应是合成酰基衍生物的一种方法。与异腈发生插入反应，获得亚胺产物[47]。

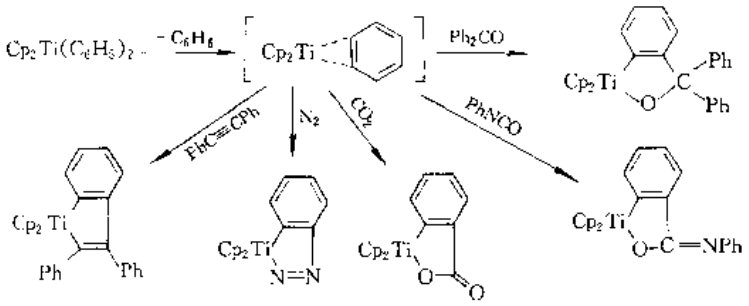
$$Cp_2Ti(CH_3)_2+\bigcirc\!\!-NC \longrightarrow Cp_2Ti\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\diagdown\diagup}}C=N-\bigcirc$$

其他多重键化合物，如异氰酸酯、异硫氰酸酯、NO 等皆可进行类似反应。

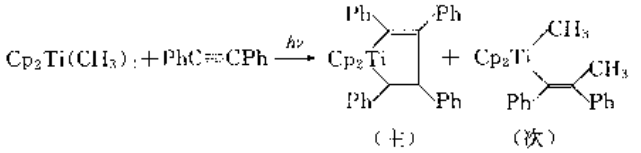
(b) 光解反应　在光照下，$Cp_2Ti(C_6H_5)_2$ 产生绿色聚合物 $(Cp_2TiH)_x$。在苯或 THF 溶剂中，低温下光解 $Cp_2Ti(C_6H_5)_2$ 产生墨绿色的溶剂化 Cp_2Ti 中间体，此中间体可迅速发生二聚。在光解产物中，苯基以苯和连苯出现。如果反应在 CO 或 PhC≡CPh 存在下进行，则产生 $Cp_2Ti(CO)_2$ 或以下结构的钛杂环戊二烯。



二甲基二茂钛在烃类溶剂中进行光解时产生甲烷。经同位素标记实验发现，氢并非来自另外的甲基，而是来自茂环 Cp。在 PhC≡CPh 存在下反应，产生钛杂环戊二烯，同时与二苯乙炔发生了碳金属化反应[48]。



(1)

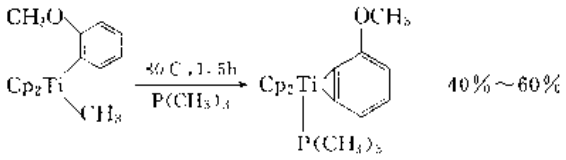


(主) (次)

茚基钛化合物 $(Ind)_2Ti(CH_3)_2$ 在 CO 存在下的光解反应与二甲基二茂钛类似，产生 $(Ind)_2Ti(CO)_2$。

(c)热解反应 虽然茂环 Cp 的稳定作用大大提高了 Ti—C σ 键的热稳定性，然而烷基和芳基茂钛衍生物在加热条件下仍易发生分解。$Cp_2Ti(CD_3)_2$ 在加热时产生 CD_3H，而非 CD_4；$(C_5D_5)_2Ti(CH_3)_2$ 热解时产生 CH_3D。这些研究结果表明，产物甲烷中有一氢来自于茂环。$Cp_2Ti(C_6H_5)_2$ 热解时经过一个苯炔中间体，此中间体可被 PhC≡CPh、CO_2、N_2、PhNCO 和 Ph_2CO 等捕捉到，见式 (1)。

最近，Buchwald 等直接以 $Cp_2TiCH_3(C_6H_4OCH_3\text{-}o)$ 热解反应中分离得到了二茂钛苯炔络合物[49]，提供了有关机理的最好佐证。



(d) 其他反应 Cp_2TiR_2 在氢卤酸 HX、水、醇、羧酸、卤素等作用下，会发生预期的 Ti—C σ 键断裂，通常，在反应过程中茂环不受影响。

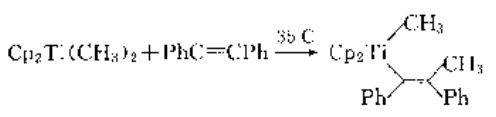
$$Cp_2Ti(CH_3)_2+2HX\longrightarrow Cp_2TiX_2+2CH_4$$

$$Cp_2TiR_2-2I_2\longrightarrow Cp_2TiI_2+2RI$$

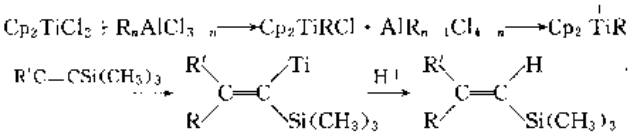
R 为烷基、芳基

与 I_2 的反应可作为这类化合物的定量分析手段[50]。

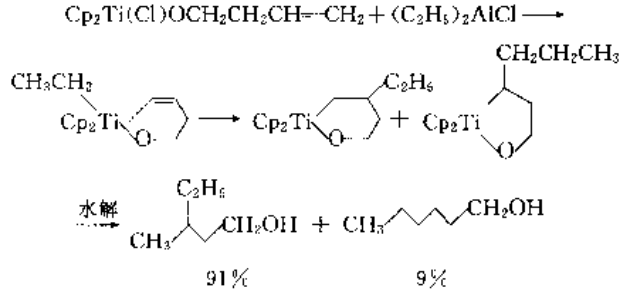
Cp_2TiR_2 可与烯、炔进行碳金属化反应。$Cp_2Ti(CH_3)_2$ 与二苯乙炔反应，几乎定量收率地获得碳金属化产物[48]。



实际中常用 Cp_2TiCl_2 与 R_nAlCl_{3-n} 替代 $Cp_2TiR_nCl_{2-n}$ 进行反应更方便。



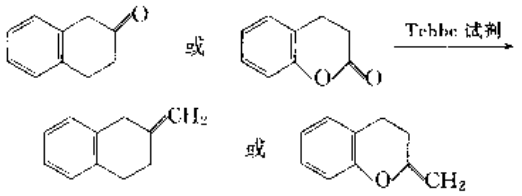
反应机理主要包括 Ti 与烯、炔配位和 R 基团对烯炔进行加成两个过程。反应区域选择性受 Ti 原子上其他配体的影响。Cp_2TiCl_2 与 $(C_2H_5)_2AlCl$ 对不饱和醇 $HOCH_2CH_2CH{=}CH_2$ 进行碳金属化反应时，水解后所得主产物为中间烯键碳被烷基化的产物[51]。



而用 $TiCl_4$ 或 $Cl_2Ti(acac)_2$ 代替 Cp_2TiCl_2 进行反应时，主要获得末端烯键被烷基化的产物 $CH_3(CH_2)_4CH_2OH$。

烷基或芳基茂钛化合物可与醛、酮进行亲核加成反应，构成新的 C—C 键。由于茂环 Cp 是一个强给电子配体，造成这类化合物的反应活性显著降低，Cp_2TiCH_3Cl 与醛在正常条件下 (22℃，3 天) 不发生反应，而 $Cp_2Ti(CH_3)_2$ 也仅发生缓慢反应。

Cp_2TiCl_2 与 $Al(CH_3)_3$ 形成的 Tebbe 试剂能对羰基化合物进行定向亚甲基化[46,52]。



4. 低价有机钛 (0，Ⅱ，Ⅲ) 化合物

在低价钛化合物中，Ⅱ、Ⅲ价钛化合物研究较多，Ⅱ价以下的化合物研究很少。由于 Ti 原子拥有易失去的价电子，因此普遍具有很强的还原性，除极少数化合物外，绝大部分低价钛化合物对氧极敏感，在空气中可迅速被

氧化，甚至自燃。在实验操作中，须充分使用真空操作线和真空操作箱；由于许多低价钛化合物可与氮气反应，因此常须用氩气或氦气作保护气。

4.1. 低价有机钛化合物（不含 Ti—C 键）

4.1.1. 卤化钛（Ⅱ，Ⅲ）加合物[68]

最简单的低价有机钛化合物就是卤化钛与给电子配体形成的加合物。此类配体主要包括醇、醚（THF，二噁烷）、硫醚、酮（丙酮、二苯甲酮）、吡啶、连吡啶、乙腈、脂肪胺以及膦、砷。三卤化钛易与 3 分子配体形成 6 配位加合物 $TiX_3 \cdot 3L$，表现为类似八面体构型；与不足 3 分子配体配位时，则通过桥联形式使配位数达到 6。

4.1.2. 烃氧基钛（Ⅱ，Ⅲ）衍生物

四乙基钛酸酯 $Ti(OC_2H_5)_4$ 在乙醇中经金属钠还原，产生一个深蓝色化合物 $Ti(OC_2H_5)_3$。

$$Ti(OC_2H_5)_4 \xrightarrow[\text{乙醇}]{Na} Ti(OC_2H_5)_3 \quad 87\%$$

采用金属钾作还原剂，同样可制得 $Ti(OC_3H_7)_3$ 和 $Ti(OC_4H_9)_3$，经空气氧化产生钛氧化物 $(C_3H_7O)_2Ti{=}O$，熔点 100～113 C 和 $(C_4H_9O)_2Ti{=}O$，熔点 112～115℃。在乙醚中，采用金属钾还原 $Ti(OC_2H_5)_4$ 制得 $Ti(OC_2H_5)_3$，呈紫红色，经氧气氧化，生成钛氧烷 $(C_2H_5O)_3TiOTi(OC_2H_5)_3$，分子中乙氧基可与丙醇或异丙醇进行交换，而 Ti—O—Ti 键不发生断裂。

除还原方法外，下列两种方法也适合于制备亚钛酸酯。

$$TiCl_3 + 3LiOCH_3 \xrightarrow{\text{无水甲醇}} Ti(OCH_3)_3$$

黄绿色，聚合体

$$Ti(NMe_2)_3 + ROH \longrightarrow Ti(OR)_3$$

R 为 CH_3，C_2H_5，(取代)苯基

与四烷基钛酸酯类似，$Ti(OR)_3$ 也常通过 RO 桥发生分子间缔合作用。

烷氧基二价钛化合物报道极少。$Ti(OR)_3$ 或 $Ti(OR)_4$ 经金属钾、萘钠或烷基锂还原，产生不纯的 $Ti(OR)_2$ 黑色固体（R 为苄基，烯丙基）[69]。

4.1.3. 羧基钛（Ⅰ，Ⅲ）衍生物

三氯化钛与醋酸、醋酸酐混合物作用，生成 1～2 个氯原子被乙羧基取代的产物 $Ti(O_2CCH_3)_nCl_{3-n}$（$n=1$，2），进一步研究表明，与过量乙酸、乙酸酐反应，也未能获得结构单一的产物。上述乙羧基衍生物也可由 $TiCl_3$ 与碱金属乙酸盐反应制得。所有这些乙羧基衍生物与母体 $TiCl_3$ 类似，均为强还原剂。

草酸可作 α 羟基羧酸的代表，二价钛草酸衍生物研究很早。1905 年 Stähler 制备了 $Ti(OX) \cdot 10H_2O$ 和 $MTi(OX)_2 \cdot 2H_2O$（M＝K，Rb，NH_4；OX＝C_2O_4）。在 $Ti_2(OX)_3 \cdot 10H_2O$ 分子中，Ti 原子处于 7 配位状态，呈五角双锥构型，其中，在两钛原子之间存在一个桥联的草酸根。双金属盐 $MTi(OX)_2 \cdot 2H_2O$ 为聚合体，分子间通过桥联草酸根结合，Ti 原子呈八面体构型，有趣的是 H_2O 分子并未与 Ti 原子发生配位，在加热下可失去。

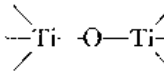
三价钛羧酸衍生物也可由对应的四价钛化合物经极谱法还原制得，如四价钛柠檬酸衍生物经极谱法还原生成三价钛柠檬酸衍生物，这一反应已成为测定柠檬酸的方法[66]。

乙二胺四乙酸（EDTA）与 Ti（Ⅲ）形成具有下列结构通式的络合物 $MTi(EDTA) \cdot nH_2O$（M＝Ba/2 或碱金属离子），这些络合物均具有鲜艳的颜色，可见光谱测定表明 Ti 为八面体构型。

二价钛羧酸衍生物未见文献报道，$TiCl_2$ 与羧酸反应，产生未经结构表征的有色物质。

4.1.4. β-二酮类螯合物

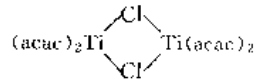
在缚酸剂存在下，三氯化钛与 β-二酮类化合物直接反应，生成三价钛螯合物。在氮气作用下，乙酰丙酮与 $TiCl_3$ 在苯中反应，制得深蓝色螯合物 $Ti(acac)_3$。$Ti[N(CH_3)_2]_3$ 与乙酰丙酮直接作用，亦可获得这一螯合物。该络合物溶于苯，不溶于水。被空气氧化，产生橙红色晶体，其结构可能为 O═Ti(acac)$_2$ 或钛氧烷



寡聚物。在 $Ti(acac)_3$ 质谱中，出现了分子离子峰 M^+ 和失去 1 分子配体的碎片离子 $(M\text{-}acac)^+$。

其他 β-二酮类化合物，如苯甲酰丙酮、二苯甲酰甲烷、三氟代噻吩甲酰丙酮及 3-氯基乙酰丙酮，均可与 $TiCl_3$ 形成类似结构螯合物。

在没有氮存在下，$TiCl_3$ 与乙酰丙酮在苯中回流反应，生成如下结构的红色二聚体，熔点 214℃。



低价钛 β-二酮类螯合物也可由对应的四价钛螯合物还原制得。在 THF 中，$Ti(acac)_2Cl_2$ 经钠砂还原，生成二价钛螯合物 $Ti(acac)_2$，该化合物几乎是抗磁性的，难溶于一般有机溶剂，化学反应性低，这些性质均表明其可能为一聚合结构。

4.1.5. 氨基衍生物

$Ti(NR_2)_3$ 可直接由 $TiCl_3$ 与 $LiNR_2$（R＝CH_3，C_2H_5）反应制得。当 R 为 *i*-Pr 或 *sec*-Bu 时，则得不到预

期产物。$Ti[N(SiMe_3)_2]_3$ 也可由类似反应制得。此含硅衍生物为蓝色晶体（正戊烷），以单体形式存在，对空气和潮湿很敏感。

$Ti(NR_2)_3$ 常用作制备其他亚钛衍生物的中间体。带有活泼氢的 C_5H_6、$(C_2H_5)_2NH$、$(i\text{-}C_3H_7)_2NH$ 和 $[(CH_3)_3Si]_2NH$ 分别与 $Ti[N(CH_3)_2]_3$ 反应，产生取代一个二甲氨基的对应产物；与甲醇、乙醇反应，制得亚钛酸酯 $Ti(OR)_3$；与乙酰丙酮反应则生成螯合物 $Ti(acac)_3$。$Ti[N(C_2H_5)_2]_3$ 与 CS_2 发生插入反应，得不到对应的三价钛产物，而是经歧化反应，生成相应的四价钛和二价钛化合物。

$$Ti[N(C_2H_5)_2]_3+3CS_2 \longrightarrow Ti[SCN(C_2H_5)_2]_2 + Ti[SCN(C_2H_5)_2]_4$$

化合物 $XTi[N(CH_3)_2]_2$ 在蒸馏过程中也发生歧化反应，产生二价钛氨基衍生物。

$$2XTi[N(CH_3)_2]_2 \xrightarrow{\triangle} Ti[N(CH_3)_2]_4+TiX_2$$
$$X=N(CH_3)_2,N(C_2H_5)_2,N(C_3H_7\text{-}i)_2$$

4.2. 低价金属有机钛化合物

部分已知的低价金属有机钛化合物（low-valent organotitanium compounds）见表3。

4.2.1. Ti（0）及其他强还原性有机钛化合物

在给电子配体存在下，用强还原剂还原卤化钛可以制得低价钛化合物。2mol 环辛四烯（Cot）二钠与 $TiCl_4$ 作用，产生 Ti(0)化合物双环辛四烯钛 $Ti(Cot)_2$。在环辛四烯存在下 $Ti(OBu)_4$ 被 $Al(C_2H_5)_3$ 还原，同样生成 $Ti(Cot)_2$（紫红色）及双夹心化合物 $Ti_2(Cot)_3$（黄色）。

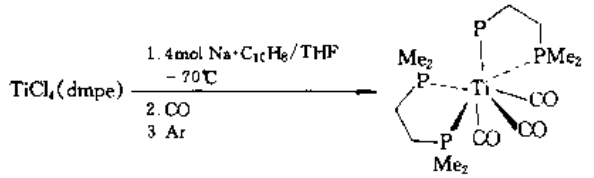
表3 部分已知的低价金属有机钛化合物

化合物	CAS登录号	外观	熔点，℃	其他
$(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2Ti$	[52462-43-8]	红色晶体		还原剂
$(\eta^6\text{-}C_6H_3\text{-}1,3,5\text{-}Me_3)_2Ti$	[57347-27-0]	红色固体		
$(\eta^8\text{-}C_8H_8)(\eta^4\text{-}C_8H_8)Ti$	[12112-27-5]	紫红色		具有流变性
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^8\text{-}C_8H_8)Ti$	[11065-40-0]	绿色晶体	120/13Pa(升华)	对氧敏感；顺磁性
$(C_6H_5)_2Ti$	[14724-88-0]	黑色固体		可自燃
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)TiC_6H_5$	[12109-06-7]	黑色固体		对潮湿、空气敏感；170℃下稳定
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ti$	[1271-29-0]	深绿色	200	自燃；烯炔聚合催化剂
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^7\text{-}C_7H_7)Ti$	[51203-49-7]	天蓝色晶体	125/133Pa(升华)	抗磁性
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2$	[12129-51-0]	深红色晶体	90(分解)	单体，对空气极敏感
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)PMe_3$	[56770-61-7]	红褐色晶体		
$(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Ti$	[11136-37-1]	橙色晶体		单体，互变异构体混合物
$Ti(CH_3)_3$	[32835-60-2]	绿色(THF溶液)		−20℃以上分解
$Ti[CH(SiMe_3)_2]_3$	[53668-82-9]	蓝绿色晶体		对水、空气极敏感
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)TiCl_2$	[31781-62-1]	紫色固体	150(真空升华)	聚合体；乙烯聚合共催化剂
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ti(NMe_2)_2$	[11067-83-7]	红棕色油		二聚体
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ti(OC_2H_5)_2$		红棕色液体		二聚体
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2TiX$				
X=F	[39333-87-4]	绿色晶体		二聚体，溶于有机溶剂
=Cl	[1271-18-7]	绿色晶体	285～288(真空升华)	二聚体，潮湿敏感
=Br	[39333-86-3]	棕红色固体		二聚体，溶于水、有机溶剂
=I	[39333-90-9]	棕红色固体		二聚体，溶于水、有机溶剂
=H	[11078-10-7]	蓝紫色		二聚体，氢化、异构化催化剂
$=CH_2CH{=}CH_2$	[12110-59-7]	蓝紫色		单体，对空气极敏感
$=C_6H_5$	[11136-26-8]	绿色晶体	29(分解)	单体，热不稳定
$=C_6F_5$	[39333-59-0]	棕红色	106(分解)	单体
$=CH_2C_6H_5$	[39333-72-7]	棕色晶体	>43(分解)	
$=O_2CCH_3$	[56260-60-7]	蓝色	110	对空气敏感，二聚体
$=BH_4$	[12772-20-2]	紫色针晶		对空气极敏感
$=BF_4$	[83562-93-0]	亮蓝色		对空气极敏感
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ti(\eta^2\text{-}C_5H_5)$	[39333-58-9]	绿色晶体	138～140	对空气极敏感
$(\eta^5\text{-indenyl})_2TiCl$	[12113-02-9]	橙红色		

丁二烯配位的 Ti(0)络合物 $Ti(\eta^4\text{-}C_4H_6)_2 \cdot L$ 由 $TiCl_4$ 在配体 L 存在下经丁二烯镁 ($Mg \cdot C_4H_6 \cdot 2THF$) 还原产生，或经 $TiCl_4$ 与乙烯基锂的还原偶联反应获得。L 为双齿膦配体，如 1,2-双(二甲基膦)乙烷 (dmpe)、1,2-双(二乙基膦)乙烷 (depe) 或 1,2-双(二甲氧基膦)乙烷 (dmope)。这类络合物 (L=dmpe, depe) 能催化乙烯进行二聚和三聚。

Ti(0)芳环夹心化合物 $(\eta^6\text{-arene})_2Ti$(arene 为苯，甲苯，均三甲苯，均三特丁基苯) 主要采用金属蒸气法合成[56]。

Ellis 等人采用萘钠 (钾) 在低温下还原 $TiCl_4$，成功地合成和表征了一系列 Ti (0) 化合物[57]。



联吡啶二锂在大量联吡啶存在下还原 $TiCl_4$，生成三(联吡啶)钛 Ti (biPy)$_3$，该络合物在 THF 溶剂中可被金属钾、钠或 $LiAlH_4$ 进一步还原，生成表观氧化态低于 0 的系列络合物。Ellis 等人[58]合成了氧化态为 −2 的六羰基钛双负离子 $Ti(CO)_6^{2-}$。

4.2.2. Ti (Ⅱ) 金属有机化合物

在已知的这类化合物中，绝大部分为环戊二烯基络合物，单纯的 σ 型金属有机钛 (Ⅱ) 化合物报道很少。

$TiPh_4$ 热稳定性差，在 −20℃以上发生分解，产生黑色二苯基钛 $TiPh_2$。此化合物与 THF、干燥 NH_3 气可形成 1∶1 加合产物；与 $HgCl_2$ 反应，生成 PhHgCl。Cp_2TiCl_2 与过量 PhLi 反应，亦可生成 $TiPh_2$。同类型的其他化合物 RTiR′可经类似反应制得[59]。

$$Cp_2TiR_2 + LiR'(\text{过量}) \longrightarrow RTiR'$$
$$R=CH_3, R'=C_6H_5;$$
$$R=C_6H_5, R'=C_6H_5CH_2;$$
$$R=C_6H_5CH_2, R'=C_6H_5CH_2, CH_3$$

$CpTiCl_3$ 与 Li_3N 按 3∶2 Ti/N 摩尔比进行反应，生成抗磁性的绿色四聚体单茂钛化合物 $(CpTiCl)_4$，在 ^{1}HNMR 谱中只出现一种 Cp 质子峰[60]。在 $CpTiCl_3$ 的电化学还原中也能检测到这一化合物。Razuvaev 等人在研究 Cp_nTiR_{4-n} 的热分解反应中发现，在乙醚中，$CpTi(C_6H_5)_3$ 在 20℃时发生分解，失去两分子苯基配体，生成黑色 $CpTiC_6H_5$，能以两分子乙醚加合物的形式分离得到[61]。

$$CpTi(C_6H_5)_3 \xrightarrow[20℃]{\text{乙醚}} CpTiC_6H_5 \cdot 2(C_2H_5)_2O + C_6H_6 + C_6H_5{-}C_6H_5$$

$CpTiC_6H_5$ 具有较高的热稳定性，在 170℃下加热 100h 才发生分解，产生金属 Ti、苯及不饱和焦油；与卤化物如氯仿、CCl_4、$HgCl_2$ 反应，生成 $CpTiCl_3$；也能被醇所氧化。在其他中性配体的参与下，单茂钛 (Ⅱ) 氢化合物 $CpTi(CO)_2H$ (dmpe) 可稳定地制得，并进行结构表征[62]。

Ti (Ⅱ) 金属有机化合物中，有关二茂钛 (titanocene) 及其衍生物的研究最多，也最深入。合成方法不同，得到的二茂钛产物也以不同的键合方式存在，主要有夹心形式 $(Cp_2Ti)_2$ 及其重排产物 $[(C_5H_5)(C_5H_4)TiH]_x$、$[(C_5H_5)(C_5H_4)TiH]_2$。1956 年 Wilkinson 等利用 $TiCl_2$ 与环戊二烯基钠反应，直接合成出二茂钛。利用萘钠、金属钠或钠汞齐还原 Cp_2TiCl_2 以及烷基或芳基二茂钛衍生物的氢解和热解反应，也可制得二茂钛。

二茂钛具有活泼的化学性质，易与卤化氢、卤化硼、二硫醚或二硒醚等进行氧化加成反应，生成 Ti(Ⅳ) 衍生物。

$$(C_5H_5)_2Ti + X{-}X \longrightarrow (C_5H_5)_2TiX_2 \quad 18\%\sim37\%$$
$$X=SCH_3, SC_6H_5, SeC_6H_5, I$$

二茂钛与中性配体可形成多种衍生物，其中，$Cp_2Ti(CO)_2$ 是最重要的一种。有关此化合物的合成、性质在参考文献 [63] 中有详细总结。在 CO 气氛中还原 Cp_2TiCl_2 是制备 $Cp_2Ti(CO)_2$ 最直接的方法。$Cp_2Ti(CO)_2$ 可应用于均相催化和化学计量有机合成中，可用来合成 Ti(Ⅱ) 化合物及其他 Ti(Ⅰ) 化合物[33,64]。$Cp_2Ti(CO)_2$ 与联吡啶作用，产生深蓝色 $Cp_2Ti \cdot biPy$；在菲咯啉 (phenanthroline) 或三联吡啶 (terpyridyl) 存在下，加热至 160℃，生成 Ti(0)络合物 $Ti(phen)_3$ 或 $Ti(terpy)_2$。

中性膦配体与二茂钛配位，形成稳定的 18 电子构型络合物 Cp_2TiL_2[65]，其中 L 为 PMe_3、$P(OMe)_3$ 及 dmpe，这些络合物主要通过还原 Cp_2TiCl_2 制得，如：

$$Cp_2TiCl_2 + Mg + 2P(CH_3)_3 \longrightarrow Cp_2Ti[P(CH_3)_3]_2 + MgCl_2$$

$Cp_2Ti[P(CH_3)_3]_2$ 是合成其他 Ti (Ⅱ) 络合物的有用起始原料，在温和条件下，可与多种中性配体进行取代反应。

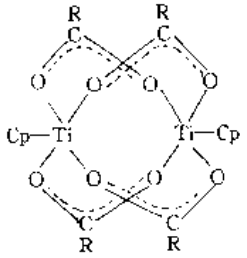
4.2.3. Ti (Ⅲ) 金属有机化合物

烷基、芳基钛(Ⅲ)化合物普遍热稳定性差，难以分离得到。最简单的烷基化合物 $Ti(CH_3)_3$ 可由 $TiCl_3$ 与甲基锂在 −50～−80℃条件下反应制得，但只能获得其深绿色的四氢呋喃溶液，在 −20℃以上，在溶液中也发生分解；$Ti(CH_2C_6H_5)_3$ 热稳定性稍好，其乙醚溶液在 0℃以上才发生分解。蓝色的吡啶配合物 $RTiCl_2 \cdot 3Py$ (R = CH_3, C_6H_5) 在室温下相当稳定，可由 $TiCl_3$ 与 RMgX 在吡啶存在下反应制得。二苯基氯化钛 Ph_2TiCl 能以其乙醚加合物形式[$Ph_2TiCl \cdot 3(C_2H_5)_2O$，红色]分离得到。

通常，Ti(Ⅲ)环戊二烯基衍生物的合成主要有两条途径，一是由对应的Ti(Ⅳ)化合物还原制得；另一途径是由$TiCl_3$与适当的配体直接反应获得。

第一个单茂钛(Ⅲ)化合物$CpTiCl_2$最初由$(i\text{-}Bu)_2AlCl$还原Cp_2TiCl_2制得，主要以二聚或多聚体形式存在。在THF溶液中，以锌粉还原$CpTiX_3$(X = Cl, Br, I)，产生$CpTiX_2 \cdot THF$，溶剂分子THF在受热时可失去，得到$CpTiX_2$。取代茂化合物$Cp'TiCl_2$亦可由锌粉还原相应的$Cp'TiCl_3$制得。最近，利用Li_3N还原$CpTiCl_3$，同样制得了$CpTiCl_2$。1,2,4-$[(CH_3)_3Si]_3C_5H_2TiCl_2 \cdot (THF)$可由$TiCl_3 \cdot (THF)$与1,2,4-$[(CH_3)_3Si]_3C_5H_2Li$直接反应获得[66]。单茂卤化物$CpTiX_2$可与多种中性配体形成加合物$CpTiX_2L_2$，L主要包括单、双齿配体胺、膦、环己基异氰、醇及DME，而$CpTiCl_2$与THF则形成单、双分子加合物的混合物$CpTiCl_2(THF)_n$(n= 1, 2)。

$CpTiCl_2$与其他配体发生配体取代反应，可形成其他单茂衍生物。在可配位溶剂中，与$NaBPh_4$反应，产生$[CpTi(溶剂)_5](BPh_4)$(溶剂为CH_3CN, Py)；与羧酸钠RCO_2Na或RCO_2H与胺的混合物反应，生成羧基衍生物$CpTi(O_2CR)_3$，这些衍生物在有机溶剂中溶解度低，分子处于缔合状态。R为C_2H_5-或Pr时，在沸腾的苯溶剂中以二聚体存在。



与氨基二硫代甲酸钠NaS_2CNR_2反应，亦生成相应的取代产物$CpTi(S_2CNR_2)_2$。

$CpTiCl_2$与烷基锂或Grignard试剂反应，并不能形成稳定的$CpTiR$[R—CH_3, $CH_2Si(CH_3)_3$]，而是得到其歧化产物。苄基衍生物$CpTi(CH_2Ar)_2$却能稳定存在。

$CpTiX_2$具有还原性，与醛、酮反应，产生片呐醇衍生物$CpTiCl_2OCR^1R^2CR^1R^2OCl_2TiCp$；与二硫醚或过氧化物反应，生成氧化加成产物$CpTiCl_2(ER)$(E = S, O)。

在二价钛金属有机化合物中，双环戊二烯基钛(Ⅲ)衍生物是最多的一类，这类化合物存在一个显著的结构特征—配体与中心Ti原子常组成一个扭曲的四面体构型。为取得这样一种分子构型，这类化合物常发生分子间缔合或溶剂等其他中性配体与它进行配位。分子间缔合导致分子磁矩降低。

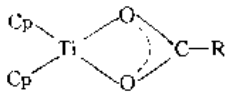
双环戊二烯基氯化钛是合成这类化合物应用最多的起始原料。该化合物以二聚体存在$[Cp_2TiCl]_2$，可由Cp_2TiCl_2经还原制得，还原剂包括活泼金属Na、Mg、Zn、Al及其汞齐、有机锂、有机铝、有机镁和$NaBH_4$、$LiAlH_4$等[67]。也可由$TiCl_3$与环戊二烯基活泼金属盐反应得到。取代茂钛化合物Cp'_2TiCl可经类似方法制得。

Cp_2TiCl对空气敏感，但对水稳定，在其水溶液中存在Cp_2Ti^+阳离子，溶液具有导电性。Cp_2TiCl经空气氧化生成黄色Ti—O—Ti聚合物；与其他Ti(Ⅲ)化合物类似，与二硫醚发生氧化加成反应，生成烷硫基Ti(Ⅳ)衍生物。

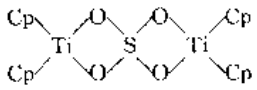
$$2Cp_2TiCl + RSSR \rightarrow 2Cp_2Ti\begin{matrix}SR\\Cl\end{matrix}$$

与有机叠氮化合物反应，产生N-桥联双钛化合物$(Cp_2TiCl)_2NR$(R = C_6H_5, p-ClC_6H_4)，同时释放出氮气。

将Cp_2TiCl溶于除去空气的水中，得亮蓝色溶液。溶液中Cp_2Ti^+可以被多种阴离子配体所键合，制得大量Cp_2Ti(Ⅳ)衍生物。与羧酸钠反应，生成羧基衍生物沉淀Cp_2TiO_2CR，该化合物以单体形式存在，红外光谱表明具有以下四元环结构：



硫代羧酸衍生物$Cp_2TiSOCR$、黄原酸衍生物Cp_2TiS_2COR以及氨基二硫代甲酸衍生物$Cp_2TiS_2CNR_2$均具有类似四元环结构，亦可按同样方法制得。Cp_2Ti^+阳离子分别与SO_4^{2-}、CO_3^{2-}键合，生成以下结构的稳定络合物：



淡绿色

$(Cp_2Ti)_2CO_3$

淡蓝色

与拟卤素碱金属盐反应生成拟卤素衍生物Cp_2TiX(X = CN, NCS, NCSe, NCO)。这几类化合物均对空气敏感。

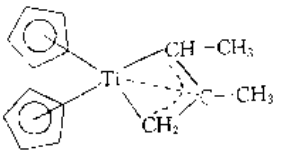
Cp_2TiCl与烷氧基碱金属盐反应，产生二聚体烷氧基衍生物$(Cp_2TiOR)_2$(R = CH_3, C_2H_5, t-C_4H_9)。以$[Cp_2TiN(CH_3)_2]_2$为原料，与乙醇或酚直接反应，亦可生成烷氧或苯氧衍生物$(Cp_2TiOR)_2$(R = C_2H_5, C_6H_5)，与硫酚反应，则生成$(Cp_2TiSC_6H_5)_2$。

由于其热稳定性太低，烷基衍生物Cp_2TiR少有报道。Cp_2TiCH_3无论以二聚体还是溶剂化单体形式均难以分离得到；而二甲基负离子$Cp_2Ti(CH_3)_2^-$则能在溶液中观察到，Brintzinger通过ESR谱证实了这类络合物(Cp_2TiR_2)(R = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7)的存在[68]；Cp_2TiCl_2与过量的C_2H_5MgCl反应，产生黄色晶体络合物$[Cp_2TiC_2H_5]_2 \cdot 6MgCl_2 \cdot 7(C_2H_5)_2O$。

烯丙基络合物$Cp_2Ti(\eta^3\text{-}C_3H_5)$可由烯丙基氯化镁与$Cp_2TiCl_2$或$Cp_2TiCl$反应制得。

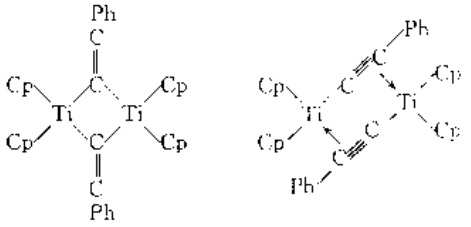
$$Cp_2TiCl_2+2C_3H_5MgCl \longrightarrow Cp_2TiC_3H_5+2MgCl_2+C_3H_6$$

甲基烯丙基及苯基烯丙基络合物也可同样制得。这类络合物红外光谱显示，烯丙基以 π 键形式键合到 Ti 原子上。1,2-二甲基烯丙基衍生物的晶体结构也证实了这一结论。



这些烯丙基络合物均是烯、炔氢化的活性催化剂。1-甲基烯丙基衍生物在 H_2 作用下产生灰绿色的钛氢络合物 $(Cp_2TiH)_n$，在催化氢化中，该络合物真正起着催化作用。Cp_2TiCl_2 或 $Cp_2^*TiCl_2$ 与 *i*-PrMgBr 反应，同样产生低价钛氢络合物 $[Cp_2TiH]_n$ 或 $[Cp_2^*TiH]_n$，这些氢化物在烯、炔氢化和异构化中均表现出很高的催化活性[69,70]。

乙炔基格利雅试剂或碱金属试剂易与 Cp_2TiCl 进行反应，产物苯乙炔基衍生物为深绿色晶体，微溶于大部分极性溶剂，质谱表明该络合物以二聚体形式存在，其结构可能如下：



芳基络合物 Cp_2TiAr 可由芳基溴化镁与 Cp_2TiCl 在乙醚中反应制得，这类化合物均以单体形式存在。随着苯环上取代基的增加，络合物热稳定性明显提高。芳基络合物在低温下可吸收分子 N_2，产生深蓝色双核络合物 $(Cp_2TiR)_2N_2$，经还原、水解可生成肼或氨。吸电子芳基衍生物在温和条件下与 CO 结合，形成羰基络合物，如：$Cp_2Ti(C_6F_5)$ 与 CO 作用，得棕绿色 $Cp_2Ti(CO)\text{-}(C_6F_5)$。

Cp_2TiCl 与环戊二烯基钠反应，生成三环戊二烯基钛(Ⅲ)，该化合物也可由四环戊二烯基钛热解产生。晶体结构测定表明，第三个环戊二烯基配体通过两个碳原子与钛原子键合，构成三中心四电子 π 键。

5. 应　用

有机钛化合物在工业上具有广泛的用途。钛酸酯类化合物大量用作涂料、交联剂、偶联剂及酯化和酯交换催化剂，含钛的齐格勒-纳塔催化剂在烯烃聚合物，特别是聚乙烯和聚丙烯的工业生产中发挥着重要的作用。有机钛化合物在有机合成中也占有重要的一席之地。例如在烯丙醇的不对称环氧化，羰基化合物的选择性加成、亚甲基化、α-位的烷基化以及不饱和烃的氢化和异构化等方面均有独特的使用价值。最近，有关有机钛化合物的抗癌活性研究结果，也显示出某些钛化合物具有一定的医药开发前景。

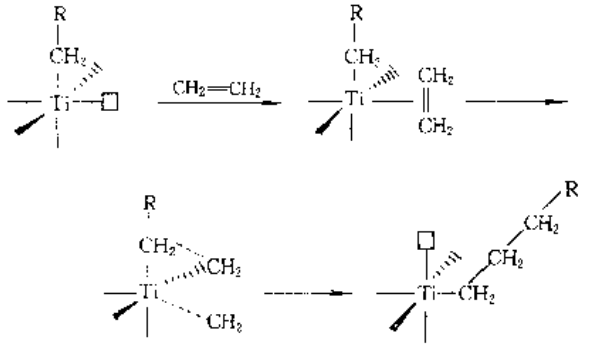
5.1. 在工业上的应用

5.1.1. 齐格勒-纳塔催化剂[71,72]

齐格勒-纳塔催化剂通常由一种过渡金属化合物与一种Ⅰ～Ⅲ主族金属有机还原剂组成。过渡金属化合物常为钛的卤化物、烷氧化物或 β-二酮类螯合物，有时也采用锆、钒、钴、铬等络合物；金属还原剂常为烷基铝或烷基铝卤化物，有机锂、有机镁及有机锌也可充当还原剂。由 $TiCl_3$ 与 $(C_2H_5)_3Al$ 或 $(C_2H_5)_2AlCl$ 组成的催化体系在工业上使用最多。有关这类催化剂的作用机理至今仍不十分清楚，一般认为，在催化过程中，首先烷基铝对 $TiCl_4$ 进行烷基化，产生的烷基钛通过卤素桥与铝化合物缔合。



烯烃聚合首先在烷基钛活性物种上进行，烯烃与 Ti 原子配位，然后进行插入或迁移反应，烷基链增加二个碳，如此配位与插入（或迁移）交替进行，从而使聚合链不断增长。



齐格勒-纳塔催化剂用于单烯烃的高聚和低聚，双烯烃的高聚、低聚及环化低聚，也用于开环聚合。在工业上主要用于聚乙烯和聚丙烯的生产，催化活性较早期已有大幅度提高，在等规聚丙烯的生产中，催化效率已达到 $1\sim3\times10^6$ g/g Ti 的好效果。经过催化剂负载化或制备方法的改进，可大大提高活性；通过改变配体对中心金属的调变作用，可提高聚合的立构选择性。如今，除对传统的齐格勒-纳塔催化剂进行不断改进外，茂钛族化合物应用于齐格勒-纳塔催化聚合方面的研究也引起了人们的关注，取得了一些新进展[73]。

5.1.2. 钛酸酯寡聚物涂料[74]

钛酸酯寡聚物在工业上有着广泛的应用，主要用作

TiO_2 涂料及涂料粘合剂。其形成主要有以下几种方法：将钛酸酯暴露在潮湿空气中进行水解，生成的钛醇 TiOH 发生缩合，产生 TiOTiO 链。虽然水解很少进行完全，但所得寡聚物组成接近于 $(TiO_2)_x$；利用 $TiCl_4$ 与含水醇直接反应是生产钛酸酯寡聚物简便而经济的方法，产物聚合度可通过加水量来控制；另外，烷基钛酸酯热解也能产生聚合的 $(TiO_2)_x$，同时释放出烯烃。

(1) 玻璃涂层　厚度小于 100nm 的 $(TiO_2)_x$ 聚合物薄膜实际上是透明的，通过 Ti—O—Si 桥键合到玻璃表面，形成牢固的保护膜，能大大降低玻璃的脆性，同时，明显地增强玻璃的耐擦伤性能。低级烷基钛酸酯，特别是四异丙基钛酸酯(TPT)最适合用作玻璃表面 TiO_2 涂料，可不经稀释直接使用。钛酸酯螯合物，特别是三乙醇胺螯合物 (TE) 也可用作玻璃涂料，而且具有水溶性，可使用其水溶液。TPT 与钛酸酯螯合物(TE 或乙酰丙酮螯合物) 混合使用，可产生更均匀的涂层。

$(TiO_2)_x$ 膜也用于玻璃或玻璃釉质的装饰美化。薄膜可增加光洁度，厚膜可产生银灰色光泽，将钛酸酯与低熔点釉质材料混合，涂于玻璃表面，经烘烤烧结，可制成乳白色玻璃。

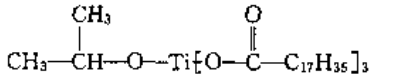
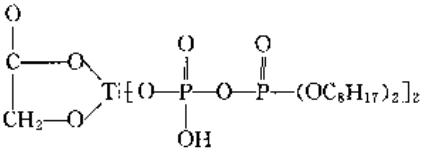
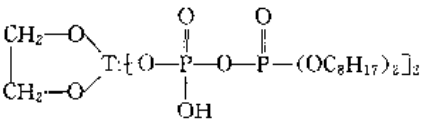
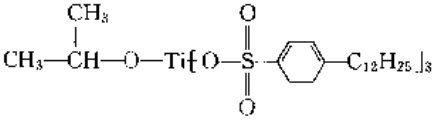
厚度达 150nm 的 $(TiO_2)_x$ 薄膜对可见光具有透过性，而对红外线辐射具有反射功能。在窗玻璃上涂有这种厚度的 $(TiO_2)_x$ 薄膜，可以阻挡室外红外线，起到降温的作用。这种透过性涂层还应用于光波导仪、光二极管或半导体。钛酸酯与硅酸酯或锆酸酯混合使用，可作液晶设备及电子产品的保护性涂料。将含有硼酸盐的钛氧烷与硅氧烷混合物涂于玻璃或玻璃珠表面，经氧化灼烧，产生耐高温晶状玻璃。

(2) 耐热漆　由于绝大部分 C—C 键和 C—H 键在 500～600℃温度下就会发生热分解，因此，耐热漆形成的漆膜必须不含有机基团。烷基钛酸酯如 $(C_4H_9O)_4Ti$ 经控制水解发生聚合，产生钛酸酯寡聚物。这些寡聚物在受热条件下会发生分解，可形成具有附着力的聚钛酸 $(TiO_2)_x$。另外，能悬浮铝、氧化铝、氧化硅等颜料。正因为具有上述两种性能，因此可用于制造耐热漆。这种耐热漆通常由钛酸酯寡聚物、颜料、乙基纤维素(防止颜料沉积)及高沸点石油醚(150～200℃)组成。有文献报道，将这种漆应用于火箭发射架、烟囱、汽车排气系统和防火门等方面，取得了令人鼓舞的效果。由于聚硅氧烷、聚氨酯、环氧树脂等类型的耐热漆出现，造成对钛酸酯寡聚物耐热漆的需求有所减少。

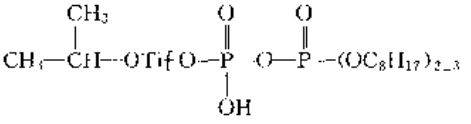
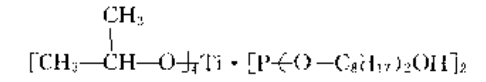
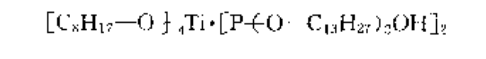
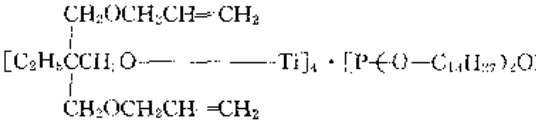
5.1.3. 钛酸酯偶联剂[75]

偶联剂是一种能增进有机聚合物与无机材料之间的相互作用，从而起到增进粘合或提高复合材料中无机填料用量等多方面功能的材料。目前，硅烷偶联剂与钛酸酯偶联剂是两类应用最多、性能最佳的偶联剂。与硅烷类偶联剂相比，钛酸酯偶联剂对多种无机填料均适用，适用范围较广，而硅烷类偶联剂仅对含硅元素的填料有效，而且钛酸酯偶联剂的作用不限于使复合材料的强度提高，还能赋予一定程度的挠屈性，在改善材料加工性能方面发挥着作用。几种使用广泛的钛酸酯偶联剂列于表 4。

表 4　几种常用的钛酸酯偶联剂

化学名称	商品代号	结　构　式	特　点
异丙基三异硬脂酰钛酸酯	TTS		粘合性、与中等极性材料的相容性好
双(二辛基焦磷酸酯)氧乙酸酯钛酸酯	138S		具有阻燃性和吸附自由态水分性能
双(二辛基焦磷酸酯)亚乙基钛酸酯	238S		具有阻燃性、吸水性及良好的粘性
异丙基三(十二烷基苯磺酰)钛酸酯	TTBS-9 (9S)		对环氧树脂及聚酯材料具有触变性能

续表

化学名称	商品代号	结　构　式	特　　点
异丙基三(二辛基焦磷酸酯)钛酸酯	TTOPP-38(38S)		具有阻燃性、吸水性及良好的粘性
四异丙基双(二辛基亚磷酸酯)钛酸酯	TTOPI-41B(41B)		具有抗老化性及粘度降低性能
四辛基双[二(十三烷基)亚磷酸酯]钛酸酯	46B		具有抗老化性及良好的相容性
四[2,2-二(烯丙氧甲基)丁基]双[二(十三烷基)亚磷酸酯]钛酸酯	55		具有抗老化性及对聚酯材料有良好的相容性

在聚烯烃、聚氯乙烯、环氧树脂、聚氨酯、工程塑料及橡胶等高分子材料中添加无机料，常需使用钛酸酯偶联剂。如在聚乙烯、聚丙烯中填充多量 $CaCO_3$ 时，会造成流动性降低，加工困难，采用钛酸酯处理填料就能消除这一缺点。在涂料的生产中，颜料如 TiO_2、SiO_2、Al_2O_3 和 ZrO_2 等在加入前常需经钛酸酯预处理，以增强颜料的结合力，同时促进颜料的分散。钛酸酯也广泛用作粘合剂。在聚乙烯或聚四氟乙烯包装带上涂以钛酸酯，然后在潮湿空气中加热水解，转变成钛酸酯聚合物。经此处理的包装带并无粘性，可卷绕成卷保存，在使用时经延压可牢固地键合到包裹物表面。总之，钛酸酯偶联剂在上述几方面的应用中，可以获得如下一些效果：提高无机填料的填充量；降低填料-聚合物体系的粘度；改善复合材料的加工工艺性能；提高颜料的分散性等。

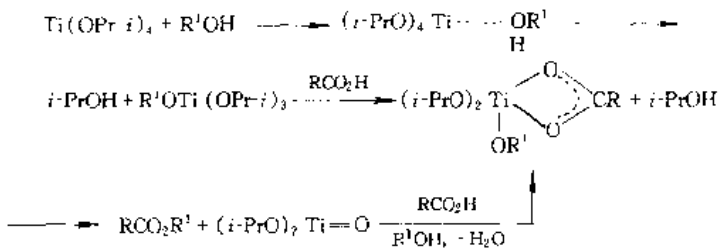
5.1.4.　酯化和酯交换催化剂

烷基钛酸酯是酯化反应和酯交换反应的优良催化剂，与传统质子酸催化剂，如硫酸、对甲苯磺酸等相比，在收率及产品纯度方面均有明显的提高，广泛用于羧酸酯和聚酯高分子的工业生产。

(1) 酯化　酯化反应为可逆反应。在烷基钛酸酯催化的酯化反应中，反应生成的水可使钛酸酯发生水解而失去催化活性，但生成的钛氧烷寡聚物与羧酸反应，产生单体羧基钛络合物，可继续催化酯化反应。以 TPT 为例，简单的机理如式 (2) 所示。

增塑剂邻苯二甲酸酯、癸二酸酯或柠檬酸酯的生产中，如使用硫酸或对甲苯磺酸作催化剂，反应温度需达到 140～150℃，才能取得较快的反应速度和高收率，但在此条件下会发生醇脱水及氧化等副反应，造成产品颜色发黑，且有恶臭味。采用中性钛酸酯作催化剂，尽管反应温度需提高到 200℃，但反应中并未发生上述副反应，酯化收率易达到 99%以上，且产品成色、气味均优于强酸催化。多羟基醇如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇及甘油与长链羧酸进行酯化时，采用钛酸酯作催化剂，同样可获得优良的催化效果。产物长链羧酸酯用作合成润滑剂和栓塞剂。

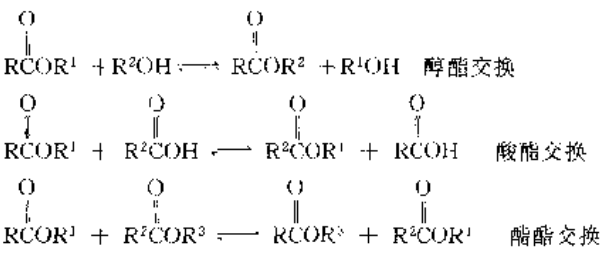
由二元酸与二元醇直接酯化合成聚酯，反应在强酸催化下进行，所得产品颜色发深，而且二元醇在强酸催化下会发生醚化等副反应，生成二噁烷、四氢呋喃等副产物，从而改变了反应物投料比，造成产品达不到预期的聚合度。采用钛酸酯 $(RO)_4Ti$、$MgTi(OR)_6$ 等催化以上酯化缩聚反应，则不存在上述问题，产品颜色浅，适合于生产聚酯纤维和薄膜。最近研究发现，烷基钛酸酯与锆酸酯共同使用，催化活性更好[175]。另外，钛酸酯还可加速



(2)

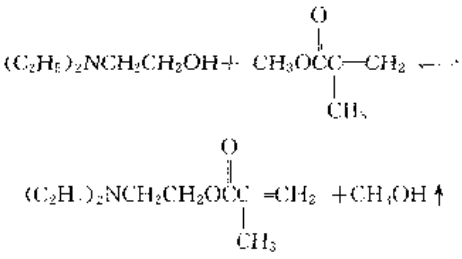
带有端羟基的预聚物与二异氰酸酯的增链聚合反应。

(2) 酯交换 酯交换反应包括醇酯交换(醇解)、酸酯交换、酯酯交换三种类型。均可在钛酸酯催化下顺利进行。



醇酯交换反应在有机合成中十分常见，而酯酯交换反应在聚酯交联中发挥着重要作用。采用硫酸或醇钠 NaOR 等经典催化剂，因副反应众多，常导致产品纯度和收率下降。

在进行醇酯交换反应时，将原料酯、所需的醇及0.1%~2%(摩尔)钛酸酯(如TPT)混合加热反应，通过常压或减压蒸馏手段，从反应体系中不断除去生成的低沸点醇，促使反应进行完全；也可向反应体系中加入苯或环已烷等溶剂，利用共沸蒸馏脱去低沸点醇。原料酯常是甲酯或乙酯。碳酸二芳基酯、长链氨基甲酸酯及甲基丙烯酸(*N*,*N*-二乙基氨基)乙基酯等均可采用钛酸酯催化下的酯交换反应制得[77]。



在工业上，重要的聚合物单体甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯亦是在钛酸酯催化下，由价格便宜的甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯与所需的醇进行酯交换反应制得。产品常拥有足够的纯度，可直接用于以后的聚合反应。

钛酸酯催化下的酯交换反应不仅用于制备所需酯或聚合物单体，还可直接应用于合成聚酯高分子。

酯交换反应是合成聚酯高分子的经典方法。与传统催化剂如 Pb_3O_4 相比，钛酸酯的催化活性要高得多。在较高的反应温度下，钛酸酯寡聚物 $(TiO_2)_x$ 也具有催化活性，如邻苯二甲酸二甲酯(DMT)与对苯二甲酸双(羟乙基)酯的缩聚反应可在乳酸钛及寡聚物 $(TiO_2)_x$ 催化下完成。乳酸钛与乙二醇或 $(i\text{-}PrO)_2Ti(acac)_2$ 形成的寡聚物可催化聚酯预聚物进一步缩合成聚酯高分子。$Ti(OBu)_4$ 可催化 DMT 与芳香多元酸聚合[78]。

带有侧链酯基的聚酯链相互进行酯酯交换反应，产生交联的聚酯树脂。带有羧基的聚丙烯酸可与多元醇或带有羟基的聚酯树脂经酯化反应进行交联。这些交联反应均可在钛酸酯催化下顺利进行。聚氨酯经羧基钛化合物处理，可制得人造皮革。不饱和聚酯与大理石料粉末混合，经三乙醇胺钛酸酯螯合物(TE)及异丙苯氢过氧化物进行交联，所得产品是一种适于模压的人造大理石，可用于建筑工业。

5.1.5. 钛酸酯交联剂

钛酸酯广泛用作多羟基聚合物的交联剂。多羟基聚合物包括天然多糖(纤维素、淀粉、树胶等)、聚乙烯醇及其衍生物。此外，钛酸酯也可用于环氧树脂及聚氨酯等的交联。

(1) 乳化漆 钛酸酯螯合物溶于水但不易水解，大量用于水基乳化漆生产。如三乙醇胺钛酸酯螯合物(TE)，可用作硝化纤维素和乙酰化天然漆的交联剂。

颜料悬浮在聚丙烯酸乳胶中易发生沉积，需加入增稠剂，纤维素醚及羟甲基纤维素就是具有这种增稠作用的保护性胶性。这些胶体与钛酸酯进行交联后，性能更好，使用也更有效，而且加入含钛的增稠剂后，油漆具有触变性能。静置时很稠，经毛刷刷动或喷嘴挤压，油漆触变成易流动液体，便于涂成薄膜，触变后一经静置，又能迅速再次变稠，从而在过多地使用时也不会滴落。钛酸酯螯合物在触变漆中的应用，不仅改变了油漆的流变性，而且减小了漆膜脱水收缩，形成更具防水性能的耐用漆膜。在应用时，钛酸酯与多糖的配比很大程度上影响油漆和漆膜的性能[79]。

由钛酸酯与普通醇或多元醇进行的化学反应，可以推知其与多羟基聚合物交联的化学机制。首先，聚合物伯醇羟基易与钛酸酯单体或寡聚物发生醇解反应，将钛酸酯键合到聚合链上；其次，同一聚合链或邻近聚合链上两相邻羟基，假如它们处于顺式位置，可与同一钛酸酯分子反应，形成交联或环状结构，特别是六元环稳定结构；另外，交联可能存在氢键的键合方式，从这一观点出发，可以更好地解释钛酸酯交联乳化漆的触变敏感性。

(2) 油气采集 在石油采集中，常常采用水压采集技术，在高压(69~172MPa)下将水和油井压入含油层，挤压岩石，打开石油流出的缝隙，为防止这些裂缝在岩石重压下合并，在钻探水中需掺入砂石，砂石随水到达裂缝部位，将裂缝支撑开。要使钻探水具有携带砂石的能力，必须加入增稠剂，增加水的粘度。常用的增稠剂包括聚乙烯醇(PVA)，天然多糖及其衍生物，用量需达10%(重量)以上，才能使钻探水达到携带砂石所需的粘度。增稠剂经钛酸酯交联后，能使用量大大减少，加入量只需水重量的0.3%~1%。

瓜耳树胶(guar gum)是一种天然的半乳甘露多糖，其甘露糖和半乳糖结构单元均带有相邻顺式双羟基，能与钛酸酯或其他过渡金属离子形成稳定的螯合物。树胶经钛酸酯交联后，产生稳定的胶体，用作钻探泥浆的增稠

剂，在钻井底部 200℃以上高温下也能稳定地发挥作用，性能优良。这类增稠剂的发现促进了水压采油技术的迅速发展，成为油气井激发的重要手段。钛、锆化合物不仅是高效的交联剂，而且对环境无害。

(3) 纸张填料　为增强纸张湿强度和吸墨性，需加入多种添加剂，钛酸就是其中重要的一种。钛酸沉积在纸张纤维上需控制进行。三乙醇胺钛酸酯螯合物水溶液经中和，很快产生钛酸沉淀，在水溶液中加入单糖或单糖衍生物，可延缓钛酸的沉积速度。由漂白牛皮纸浆制得的手抄纸，经单糖稳定的三乙醇胺钛酸酯水溶液上浆处理后，其湿强度明显高于未经处理的纸张。聚乙烯醇(PVA)大量用作纸张添加剂，可单独使用，也可与颜料混合使用。PVA 经钛酸酯交联后，可用来生产人造纤维纸，这种纸张能承受沸水的煮沸。

(4) 树脂交联　钛酸酯与环氧树脂上的游离羟基或环氧基反应，可将钛原子键合到树脂上。与充足的钛酸酯反应，环氧树脂可完全固化，很显然，钛酸酯充当了交联剂。如仅用足够的钛酸酯与游离羟基反应，然后采用通常价廉的交联剂对树脂进行交联，可获得同样的效果。含钛环氧树脂具有一个低功率因素，这一性能使它特别适合用作电瓷材料和绝缘材料。另外，键合上钛酸酯能增强环氧树脂对金属的粘附力。

TPT 和 $(BuO)_4Ti$(TBT)均可催化环氧树脂进行交联，可单独使用，也可与哌啶混合使用。三乙醇胺钛酸酯螯合物也具有同样的催化活性。一些苯氧醚和苯基酯可促进钛酸酯的交联作用，与钛酸酯组成的交联剂具有一个长的适用期。

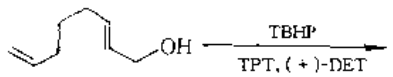
在钛酸酯交联的环氧树脂中掺入铜粉后，具有屏蔽电磁干扰的性能；掺入铁、氧化铁和磁性合金等磁性粒子，可用来制作性能优良的盒式磁带。由于钛酸酯在分散、悬浮磁性颗粒方面很有效，因此，掺入磁性颗粒的树脂材料也适合制作较大的磁体。

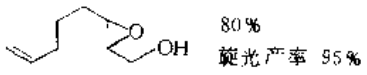
可用钛酸酯进行交联的其他树脂主要有聚硅氧烷、聚酯、酚醛树脂、聚氨酯、聚酰胺及聚丙烯酸，交联后的树脂同样具有多种用途。例如，聚氨酯经钛酸酯螯合物交联后可用来合成人造皮革；经钛酸酯螯合物水溶液交联后，PVA 和聚硅氧烷能用于皮革的防水处理，Ti 原子与皮革中胶原蛋白发生键合。

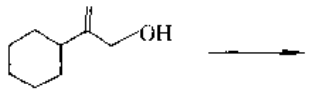
5.2.　在有机合成中的应用

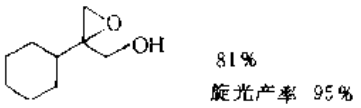
5.2.1.　不对称环氧化反应[80,81]

80 年代初，Sharpless 等人发现，四异丙基钛酸酯(TPT)与天然光学纯度酒石酸乙酯[(+)或(−) DET]组成的手性钛催化剂，可高效催化过氧叔丁醇(TBHP)对烯丙醇进行不对称环氧化，产生高旋光产率(e. e.)值的 α,β-环氧丙醇。

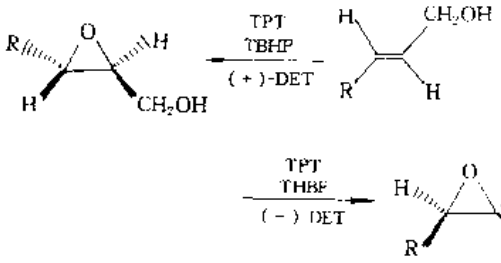






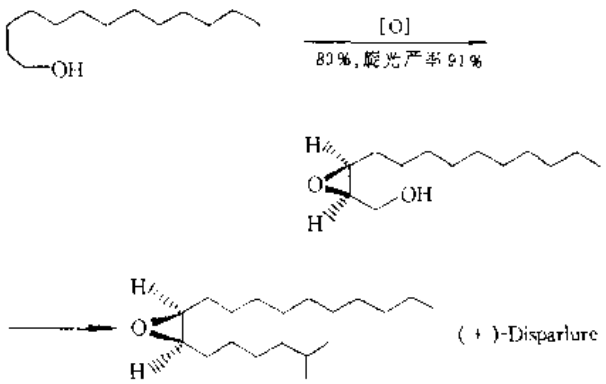


采用不同光学异构体酒石酸酯，可立体定向地获得不同构型的环氧产物。

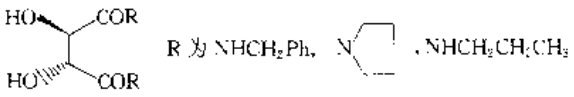


Sharpless 不对称环氧化反应具有产率高、立体选择性高及反应简单易行等优点，现已成为手性环氧丙醇类化合物的经典合成方法。

(+) Disparlure 是雌性吉普赛蛾的性引诱剂，其右旋体活性是外消旋体的 10 倍。利用 Sharpless 环氧化反应，可合成出高旋光纯度的(−)-Disparlure。

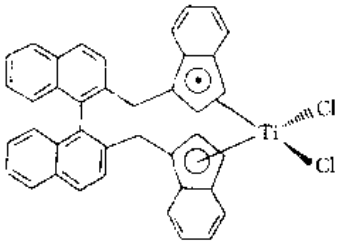


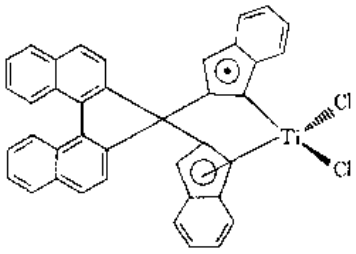
以其他烷基钛酸酯及 $TiCl_2(OPr\text{-}i)_2$ 代替 TPT，亦可催化进行 Sharpless 环氧化反应。以酒石酸酰胺代替酒石酸酯，反应的对映体选择性也很好。

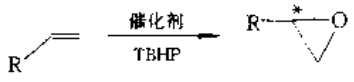


有关该反应的机理已有不少报道，虽然取得了不少共识，但仍不很清楚。最近，Corey 和 Sharpless 分别提出了一些合理的解释[82,83]。

Sharpless 不对称环氧化的最大局限性在于仅适合烯丙醇。对普通烯烃的环氧化，一般有机钛化合物几乎无活性。最近，Halterman 等发现[84]，具有 C_2 对称因素的桥联茚基钛化合物可催化一般烯烃进行不对称环氧化。







虽然反应产率和产物旋光产率值较低，暂时不具有应用价值，但为烯烃的不对称环氧化提出了新的研究课题。

5.2.2. 与羰基的加成反应

含 Ti—C σ 键的有机钛试剂是一种温和的碳负离子型亲核试剂，与活泼金属试剂，如锂、镁试剂相比，在与羰基的加成反应中表现出更好的区域选择性和立体选择性，在有机合成中，特别在手性醇的合成中应用广泛。有机钛试剂的高选择性不仅与 Ti—C 键极性有关，而且受钛原子上其他配体影响。通过调整钛原子上配体，可以改变钛试剂的动力学反应活性及立体构型，从而提高反应选择性。在与羰基的不对称加成反应中，这种手段十分有效。

有机锂、镁试剂与醛、酮反应时，几乎没有任何化学选择性。有机钛试剂 $RTiX_3$ (X=Cl, OPr-*i*) 虽然均能与醛、酮反应，但存在明显的差别。与醛的反应容易进行，在低温下就能高收率地获得对应的加成产物醇；而与酮的反应则应在相对高的温度下才能顺利进行。

$$RCHO + R^1TiX_3 \xrightarrow[1\sim4h]{-78\,^\circ C} RR^1CHOH \quad >90\%$$

$$R_2CO + R^1TiX_3 \xrightarrow[8\sim72h]{22\,^\circ C} R_2R^1COH \quad 50\%\sim90\%$$

有机钛试剂可由锂试剂或镁试剂方便地制得，使用起来并不困难。

$$ClTi(OPr\text{-}i)_3 \xrightarrow{PhLi} PhTi(OPr\text{-}i)_3 \quad 约100\%$$

$$ClTi(OPr\text{-}i)_3 \xrightarrow{CH_3Li} MeTi(OPr\text{-}i)_3 \quad 约100\%$$

下面几个例子，明显地表明钛试剂与醛、酮加成时，具有很好的化学选择性，而锂、镁试剂则很差。

$$CH_3CH + CH_3CCH_3 \xrightarrow[-20\,^\circ C]{RM} \underset{CH_3}{\overset{HO}{}}\!\!\overset{Ph}{\underset{H}{}} + \underset{CH_3}{\overset{HO}{}}\!\!\overset{Ph}{\underset{CH_3}{}}$$

RM = PhMgBr　　40%　　60%

= $PhTi(OPr\text{-}i)_3$　　>99%　　<1%

$$PhCH + PhCCH_3 \xrightarrow{RM} \underset{CH_3}{\overset{HO}{}}\!\!\overset{Ph}{\underset{H}{}} + \underset{CH_3}{\overset{HO}{}}\!\!\overset{Ph}{\underset{CH_3}{}}$$

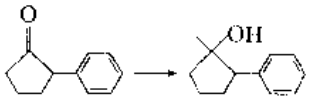
RM = CH_3Li　　约50%　　约50%

= $CH_3Ti(OPr\text{-}i)_3$　　>99%　　<1%

分子中同时带有醛、酮羰基时，与钛试剂反应，可获得几乎单一的加成产物。

有机钛试剂与 α,β-不饱和羰基化合物反应时，几乎完全按 1,2-加成方式进行。与分子中带有酯基、氰基、硝基等基团的醛、酮反应时，这些基团不参与反应，具有很好的区域选择性。

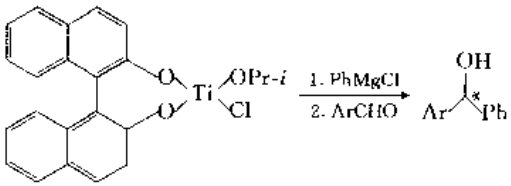
有机锂、镁试剂与易烯醇化的酮进行加成反应时，由于试剂的强碱性，常导致发生去质子烯醇化副反应。与有机钛试剂进行反应时则可避免这类副反应，可获得好的结果[19]。



CH_3Li　　<55%

$(CH_3)_2Ti(OPr\text{-}i)_2$　　>90%

有机钛试剂与羰基进行加成反应时，常常具有良好的立体选择性。非手性钛试剂与 α-位带有手性碳的醛、酮进行加成时，同样遵循 Cram 规则，与活泼金属试剂相比，立体选择性有显著提高[21~23]。带有手性配体的钛试剂与羰基进行加成反应时，常可获得满意的立体选择性。手性 *S*-(−)-β-连萘酚就是常用的手性配体。



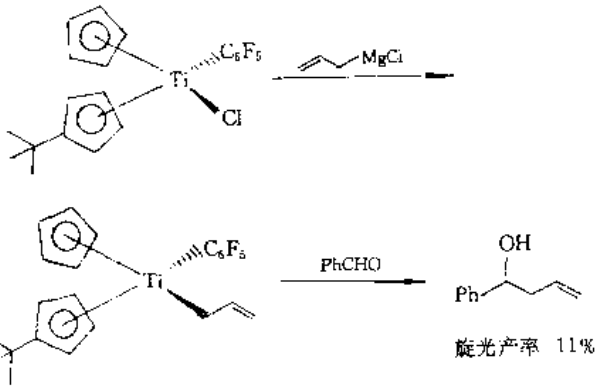
65%~91%

旋光产率≤95%

对于其他手性配体，单齿配体的效果一般比双齿配体差。

有关手性钛络合物对羰基化合物的对映体选择性加成反应，可见参考文献[85]。

Ti 原子为手性中心的钛试剂与醛进行加成反应，同样可产生一定的不对称选择效果。



另外，在二烷基锌[86]、HCN 和 $(CH_3)_3SiCN$[87]与醛的不对称加成反应中，许多有机钛化合物表现出十分优良的催化活性，手性醇产物多数旋光产率在 90%以上。此类反应被认为是不对称合成中的一大突破。

5.2.3. 烷基化反应

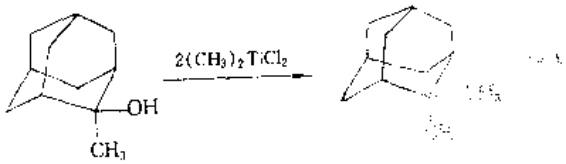
有机钛试剂在新戊烷衍生物的合成及羰基化合物 α-位叔烷基化反应中，具有独特的使用价值。

卤代烷，特别是叔卤代烷与 RLi、RMgX 进行亲核取代反应时，常由于后者的碱性极易发生消去反应，得不到预期的偶联产物，甚至铜锂试剂 R_2CuLi 也难以与叔卤代烷进行亲核取代反应。烷基钛试剂如 CH_3TiCl_3 具有 Lewis 酸性特征，与易进行 S_N1 亲核取代反应的叔卤代烷反应，完全可以避免消去反应，高收率地获得取代产物，成为制备新戊烷衍生物的好方法[18]。反应中其他基团，如 CO_2R、NO_2 等不受影响，且反应中心立体构型保持不变。

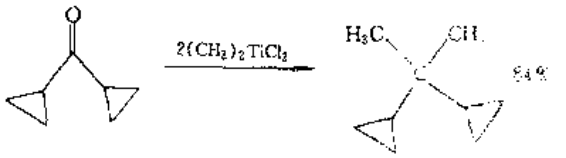
$$R^1R^2R^3CX \xrightarrow[(CH_3)_2TiCl_2\ \text{或}\ (CH_3)_2Zn+TiCl_4]{CH_3TiCl_3} R^1R^2R^3CCH_3 \quad 70\%\sim90\%$$

具有 β-H 的烷基钛试剂如 $n\text{-}C_4H_9TiCl_3$，则不宜与卤代烃进行武尔茨（Wurtz）类型的偶联反应。由于易发生 β-H 消去反应，与卤代烃主要进行还原反应。除叔卤代烷外，叔烷基醚及对甲苯磺酸酯亦可进行类似取代反应[23]。

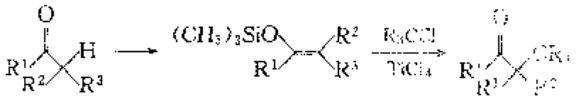
叔醇与 2 倍 $(CH_3)_2TiCl_2$ 反应，可直接进行甲基化。反应中，1 份 $(CH_3)_2TiCl_2$ 与叔醇作用，放出甲烷，生成叔烷氧基钛化合物 $R_3CO TiCl_2(CH_3)$，然后与另一份 $(CH_3)_2TiCl_2$ 进行偶联反应，生成甲基化产物[22]。$(CH_3)_2TiCl_2$ 可由 $(CH_3)_2Zn$ 或 $Al(CH_3)_3$ 与 $TiCl_4$ 方便制得。



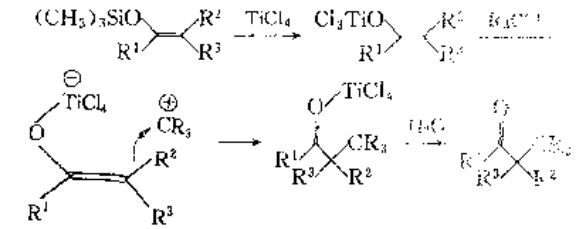
借二甲基结构单元常出现在萜类有机化合物中，其合成需多步反应才能实现。采用 $(CH_3)_2TiCl_2$ 钛试剂与酮反应，则可经一步构建这种结构[22,24]，反应历程包括羰基加成和取代偶联两步。



羰基化合物 α-位叔烷基化是有机合成中一个长期悬而未决的难题。在 $TiCl_4$ 存在下，采用烯醇硅醚与叔烷基卤化物反应，则可顺利地实现羰基化合物 α 位叔烷基化[88]。



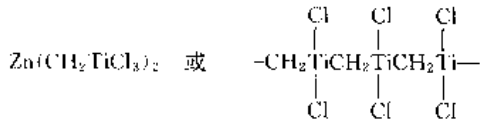
反应过程可能包括碳正离子 $R_3C^{\oplus}TiCl_5^{\ominus}$ 对烯醇硅醚的进攻或者先经 Si—Ti 交换，形成烯醇钛盐，然后与叔卤代烷进行亲核取代反应。其中，经烯醇钛盐进行反应的可能性更大，多步反应已经实验证明。这类反应产率较高，而且区域选择性很好。

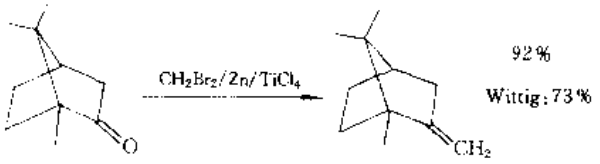


5.2.4. 亚甲基化反应

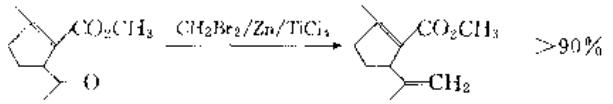
毫无疑问，维蒂希反应在羰基化合物烯化方面取得了很大的成功。由于维蒂希反应总是在碱性条件下进行，容易造成反应物手性中心消旋化以及易烯醇化羰基化合物烯化收率降低。另外，带有碱性敏感基团的羰基化合物，也很难采用维蒂希反应进行烯化。有机钛试剂（或钛叶立德）表现为中性或低路易氏酸性，在羰基化合物的亚甲基化反应中，常常能避免维蒂希反应以上不足之处，现已成为维蒂希反应的有益补充和亚甲基化的有力手段。

在室温及 THF 溶剂中，$TiCl_4$（0.7 份）在 CH_2Br_2（1 份）及 Zn 粉（3 份）作用下，产生的亚甲基钛氯化物可能以单体或聚合形式存在，能顺利地与多种酮进行烯化反应，产率常优于采用磷叶立德 $Ph_3P{=}CH_2$ 的维蒂希反应[89]。

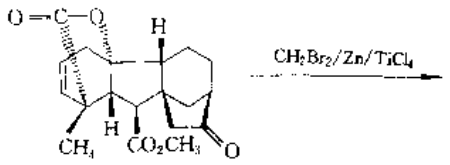


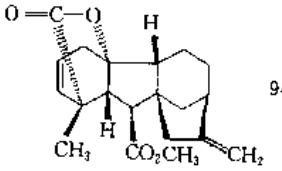


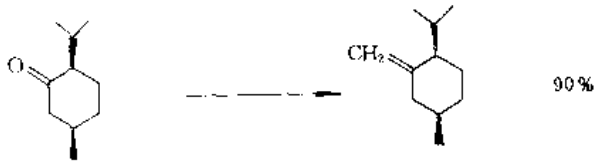
这一反应在许多天然产物合成中得到了成功的应用。乙酰环戊烯经亚甲基化，几乎定量收率地获得合成虹彩甾醇单萜（iridoid monoterpenes）的关键原料，采用维蒂希反应则产率很低。

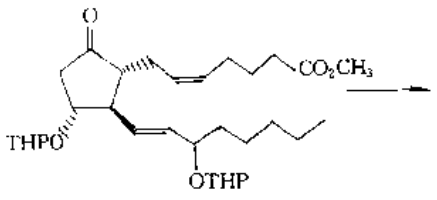


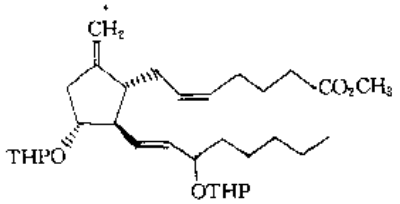
在赤霉素、(+)-3-亚甲基顺式对薄烷及前列腺素的合成中，该反应的应用也很成功，而且均未发生手性中心的消旋化。



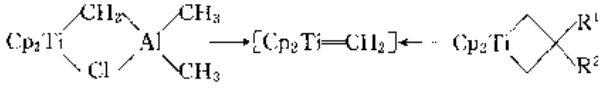








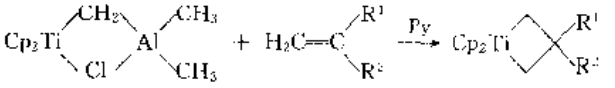
除上述钛试剂外，Tebbe 试剂及钛杂环丁烷也常用于羰基化合物的亚甲基化，在反应中，均能分解出真正起作用的亚甲基茂钛 $Cp_2Ti{=}CH_2$。



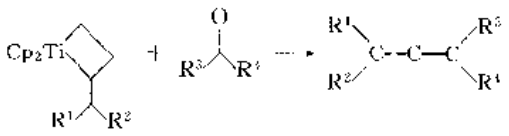
Tebbe 试剂

Tebbe 试剂由 Cp_2TiCl_2 与 $Al(CH_3)_3$ 反应制得，可进行分离和结构表征，适合醛、酮、酯及内酯的亚甲基化[46]。分子内同时带有酮、酯羰基时，与 2mol/L Tebbe 试剂反应，生成双亚甲基化产物，仅使用 1mol/L Tebbe 试剂，则选择性地对酮羰基进行亚甲基化。

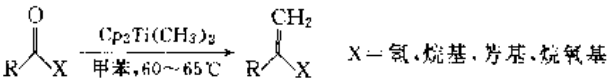
钛杂环丁烷可由 Tebbe 试剂与烯烃 $H_2C{=}CR^1R^2$ 反应制得。



不仅可以进行与 Tebbe 试剂类似的亚甲基化反应[90]，而且应用于烯烃复分解反应及烯烃聚合反应[91]。带有烯基的四元钛杂环可充当烯基转移试剂，与酮反应，产生内二烯衍生物，成为合成四取代内二烯的重要方法。



最近研究发现，二甲基茂钛、二苯基茂钛也可应用于醛、酮、酯的亚甲基化[92]。



含硅钛试剂 $(CH_3)_3SiCH_2TiCl_3$ 特别适合醛的亚甲基化，能以中等收率获得端烯烃，反应机制与上述钛试剂不同，为 Peterson 类型的烯化反应。带有相同含硅基团的茂钛化合物 $CpTiL_3$ 或 Cp_2TiL_2 [$L{=}CH_2Si(CH_3)_3$] 与多种羰基化合物反应，则生成烯基硅烷[90]。

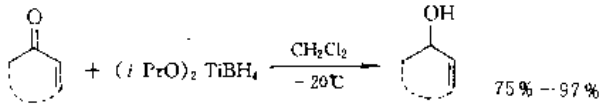
5.2.5. 还原反应

低价有机钛化合物均具有很强的还原性，可广泛用于羰基、腈、亚胺等极性多重键的还原反应及还原偶联反应。

Sato 等人报道，由 Cp_2TiCl_2/格利雅试剂组成的还原体系可将醛、酮、酯还原成对应的醇；将羧酸还原成醛[94]，但在还原 α,β-不饱和羧酸如反式肉桂酸时，却未生成对应的醛。Cp_2TiCl_2/*i*-PrMgBr 还原剂可将腈、亚胺分别还原成对应的醛和胺[95,96]。

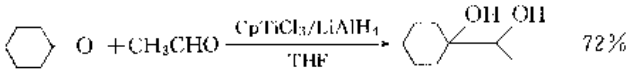
采用 Cp_2TiCl_2/Na 还原体系，在室温下可高收率地将醛、酮、酯及环氧化物转变成烷烃，而且保持碳骨架不变。卤代烃在 Cp_2TiCl_2/Mg[97]或 Cp_2TiCl_2/*i*-PrMgBr[98]作用下可顺利地发生脱卤素反应。

三价钛硼氢化物 $Ti(OPr\ i)_2BH_4$ 还原 α,β-不饱和酮，高产率地获得烯丙醇。其中，1,2-还原产物占 99% 以上[99]。

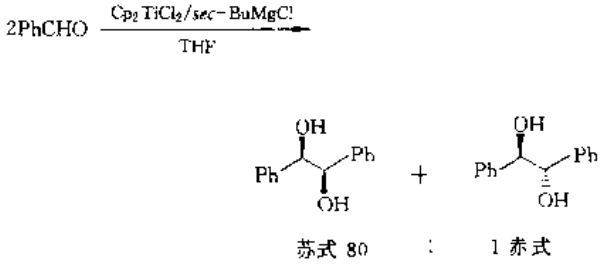


催化量四异丙基钛酸酯与三乙氧基硅烷组成的还原剂，可将羧酸酯还原成对应的醇，且反应物分子带有溴、烯基、环氧基、炔基、硝基等敏感基团不受影响[100]。

环戊二烯基低价钛化合物易与醛、酮进行还原偶联反应，产生片呐醇。1976 年 Corey 等成功地应用单茂有机钛试剂 $CpTiCl_3/LiAlH_4$ 来还原偶联羰基化合物[101]，环己酮与乙醛产生交叉偶联产物。分子内醛、酮羰基亦可进行交叉偶联，且收率中等。



由 Cp_2TiCl_2 与格利雅试剂组成的还原体系对芳香醛、α,β-不饱和醛的均聚偶联十分有效，可高收率地获得片呐醇，而且反应具有高度的苏式选择性[102]。



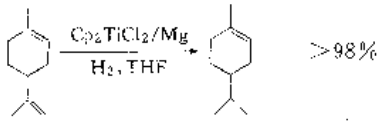
芳环上带有拉电子基团时，反应活性和选择性均下降。脂肪醛在此条件下几乎不发生反应。

低价有机钛试剂还可应用于腈、异（硫）氰酸酯及取代碳酰二亚胺等的还原偶联反应。

5.2.6.　烯、炔氢化和异构化反应

有机钛化合物作用下的烯、炔加氢反应迄今仍是令人感兴趣的研究课题[103]。由 Cp_2TiCl_2 与活泼金属氢化物或格利雅试剂组成的还原体系可与端烯烃及取代炔烃进行化学计量加氢还原反应。$Cp_2TiCl_2/LiAlH_4$ 可快速还原端烯和取代炔烃。二取代炔烃与 $Cp_2TiCl_2/RMgBr$ 反应，立体专一性地产生顺式烯烃。反应虽然具有高度立体选择性和可控性，但需要消耗大量活泼金属还原剂，在经济上并不合算。

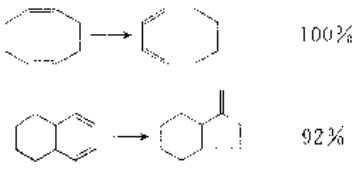
低价有机钛化合物具有很高的催化烯、炔氢化和异构化活性。在温和条件下，Cp_2TiCl_2 与活性镁能有效地催化多种烯、炔进行氢化[104]。



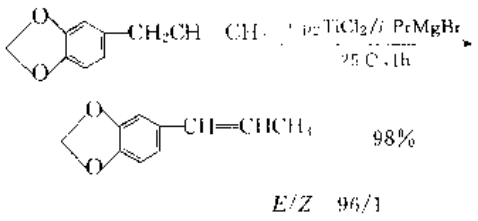
在 1-环己烯氢化中，Cp_2TiCl_2/NaH 或 KH 同样具有高效的催化活性[105]。在常温常压下，Cp_2TiCl_2/i-PrMgBr 可催化烯、炔定量地氢化成烷烃[69]。在这些反应中，钛氢络合物「Cp_2TiH」是真正的活性催化剂。

手性茂钛化合物替代 Cp_2TiCl_2，可用于烯烃的不对称氢化，但在多数情况下，不对称诱导效果并不理想。

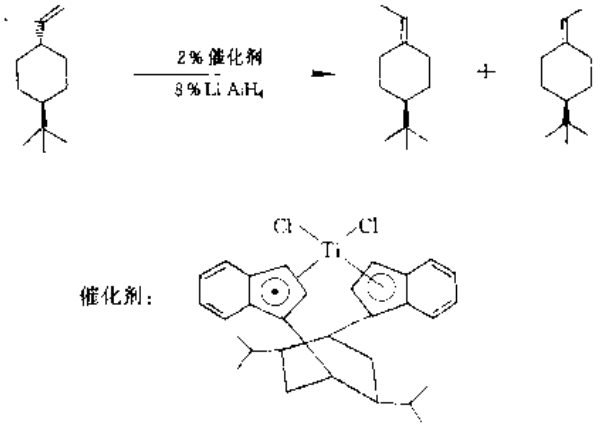
Cp_2TiCl_2/还原剂体系还具有催化烯烃异构化的活性。在没有 H_2 存在下，可将直链烯烃催化环化，端烯烃、非共轭烯烃催化成热力学稳定的多取代烯烃和共轭烯烃。反应一般在室温下进行，条件温和，选择性好，是其他有机合成方法难以实现的[106]。



异黄樟油素是一种很有价值的香料和香料中间体，可方便地由黄樟油素经 Cp_2TiCl_2/i-PrMgBr 催化异构化而得[106]。

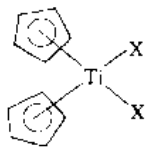


采用手性茚基钛化合物作前体催化剂，Chen 等人第一次实现了非官能团化烯烃的对映体选择性异构化[107]，在较低温度下，产物光学纯度达 80%。



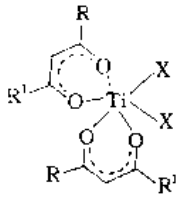
5.3.　其　他

有机钛化合物的生物活性研究很少，直到 80 年代初，Cp_2TiCl_2 抗癌活性的发现[108]，才激起对钛化合物生物活性的重视。后来研究表明，具有下列结构通式的茂钛化合物均对艾氏腹水癌（ehrlich ascites tumor）等多种癌细胞有良好的抗癌活性。



X = 卤素, NCS, N_3, O_2CCH_3, $O_2CCH{=}CHCO_2H$

用亲水性基团取代酸根配体 X，可以提高这类化合物的抗癌活性，与此相反，在茂环上引入取代基，却普遍使活性降低。另外，β-二酮类有机钛螯合物亦表现出一定的抗癌活性。

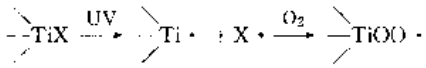


$R = CH_3$, $R^1 = C_6H_5$

$X = F$, Cl, OC_2H_5

有文献报道，Cp_2TiCl_2 与取代吡唑酮反应，产生的衍生物表现出杀虫活性[109]。

四价钛化合物在紫外线照射下发生分解，产生三价钛自由基，与 O_2 反应生钛过氧化物。



X 为普通配体

此过氧化物可将醇氧化成醛或酮，将丙氨酸氧化成乳酸和草酸，由此，钛化合物可充当光氧化催化剂。在阳光照射下，含 Cp_2TiCl_2 的聚乙烯，其降解速度远比普通聚乙烯快，利用这一性质，可生产出对环境安全的塑料。

6. 毒 性[75,108]

有机钛化合物普遍具有很低的哺乳动物毒性。四烷基钛酸酯对大鼠的急性经口毒性 LD_{50} 为 7500～11000mg/kg，而人们日常食用的食盐 LD_{50} 为 3800mg/kg，因此钛酸酯的毒性非常低。由于钛酸酯能进行快速水解，因此，进入眼中能造成严重伤害，对皮肤也有轻度刺激作用，但并非过敏物质。螯合物配体常有一定的毒性，因此有机钛螯合物毒性相对增大，如乙酰丙酮螯合物的大鼠急性经口毒性 LD_{50} 为 5000mg/kg。茂钛化合物 Cp_2TiX_2 具有良好的抗癌活性，其毒性因此受到一定的重视。研究结果表明，采用 40mg/kg 和 60mg/kg 两种剂量对小鼠进行一次性给药（静脉注射），Cp_2TiCl_2 对小鼠肾脏没有造成可观察到的损害，对肝脏、骨髓也仅有轻微的影响，而且在短时间内能自行消除。而对照药剂顺铂（*cis*-platin）采用 10mg/kg 剂量给药，就能造成小鼠血清中血尿氮（BUN）和肌酸酐（creatinine）浓度的明显升高。美国和日本曾对钛酸酯类化合物的致突性进行了研究，结果均呈阴性，说明其致癌性或致遗传因子变异性都很小。

参考文献

[1] Bradley, D. C., Mehrotra, R. C., Gaur, D. P., "Metal Alkoxides", Academic Press, New York, 1978.

[2] Bradley, D. C., *Chem. Rev.*, **89**, 1317(1989).

[3] Emeleus, H. G., Sharpe, A. G., "Advances in Inorganic and Radiochemistry", vol. XVI, pp. 259～335, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1983.

[4] Chaudhury, S. C. et al., *Synthesis & Reactivity*, **22**(1), 1(1992).

[5] Dick, D. G., Rousseav, R., Stephan, D. W., *Can. J. Chem.*, **69**, 357(1991).

[6] Nahar, K. R., Solanki, A. K., Bhandari, A. M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **449**, 187(1979).

[7] Meth-Cohn, O., Thorpe, D., Twitchett, H. J., *J. Chem. Soc. C*, (1), 132(1970).

[8] Singh, R. V., Sharma, R. V., Tandon, J. P., *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **11**, 139(1981).

[9] Naiini, A. A., Ringrose, S. L., Su, Y., Jacobson, R. A., Verkade, J. G., *Inorg. Chem.*, **32**, 1290(1993).

[10] Prasad, S., Srivastava, R. C., *J. Indian Chem. Soc.*, **39**, 9(1962).

[11] Fay, R. C., Lindmark, A. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2118(1983).

[12] Alyea, E. C. et al., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **9**, 399(1973).

[13] Feld, R., Cowe, P. L., "The Organic Chemistry of Titanium", Butterworths, London, 1965.

[14] Lorenz, I. P., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **15**, 127(1979).

[15] Herman, D. F., Nelson, W. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3877(1953).

[16] Reetz, M. T., Westermann, J., *Synth. Commun.*, **11**, 647(1981).

[17] Reetz, M. T., *Top. Curr. Chem.*, **106**, 1(1982).

[18] Reetz, M. T., Westermann, J., Steinbach, R., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 900(1980).

[19] Reetz, M. T., Steinbach, R., Wenderoth, B., *Synth. Commun.*, **11**, 261(1981).

[20] Reetz, M. T., Westermann, J., Kyung, S. H., *Chem. Ber.*, **118**, 1050(1985).

[21] Middleton, A. R., Wilkinson, G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (10), 1888(1980).

[22] Blandy, C., Gervais, D., *Inorg. Chim. Acta*, **47**, 197(1981).

[23] Paul, R. C., Kaushal, R., Pahil, S. S., *J. Indian Chem. Soc.*, **44**, 995(1967).

[24] Reetz, M. T., Steinbach, R., Wenderoth, B., Westermann, J., *Chem. Ind.*, (15), 541(1981).

[25] Schrock, R. R., Parshall, G. W., *Chem. Rev.*, **76**, 243(1976).

[26] 陈寿山、滑艳玲、周大炜、王家喜，结构化学，**13**(3)，211(1994)。
[27] SU 825534(1981)，Sorokin，Y. A. et al.，
[28] 陈寿山、李金山、王积涛，化学学报，**42**，163(1984)。
[29] 陈寿山、魏荣宝、王积涛，科学通报，**32**(17)，1314(1987)。
[30] 杨德育、贺峥杰、陈寿山、王家喜，高等学校化学学报，**17**(9)，1412(1996)。
[31] 贺峥杰、杨德育、周大炜、陈寿山，无机化学学报，**12**(2)，145(1996)。
[32] 陈寿山，无机化学学报，**5**(2)，100(1989)。
[33] Urazovskii, I. F. et al., *Metallorg. Khim.*, **4**(6), 1265(1991).
[34] Collins, S., Hong, Y., Taylor, N. J., *Organometallics*, **9**, 2695(1990).
[35] Kuhn, N., Stubenrauch, S., Boese, R. et al., *J. Organomet. Chem.*, **440**, 289(1992).
[36] Spalek, W., Antberg, M., Dolle, V. et al., *New J. Chem.*, **14**, 499(1990).
[37] 陈寿山、刘以寅、王积涛，中国科学(B 辑)，(10)，1225(1981)。
[38] 陈寿山、刘以寅，化学学报，**40**(10)，913(1982)。
[39] Doyle, G., Tobias, R. S., *Inorg. Chem.*, **7**, 2484(1968).
[40] Huang, Y., Drake, R. J., Stephan, D. W., *Inorg. Chem.*, **32**, 3023(1993).
[41] Epstein, E. F., Bernal, I., Kopf, H., *J. Organomet. Chem.*, **26**, 229(1971).
[42] Laitinen, R. S. et al., *Inorg. Chem.*, **30**, 1874(1991).
[43] Chandra, G., Lappert M. F., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1**, 83(1965).
[44] Qian, Y. L., Li, G. S., Huang, Y. Z., *J. Organomet. Chem.*, **381**, 29(1990).
[45] Giddings, S. A., *Inorg. Chem.*, **3**, 684(1964).
[46] Pine, S. H., Zahler, R., Evans, D. A., Grubbs, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3272(1980).
[47] Clark, R. J. H., Stockwell, J. A., Wilkins, J. D., *J. Chem. Soc., Daltun Trans.*, (2), 120(1976).
[48] Doxsee, K. M., Juliette, J. J. J., Mouser, J. K. M. et al., *Organometallics*, **12**, 4682(1993).
[49] Campora, J., Buchwald, S. L., *Organometallics*, **12**, 4182(1993).
[50] Bryukhanova, T. P. et al., *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, (1), 101(1974).
[51] Tweedy, H. E., Thompson, D. W. et al., *J. Mol. Catal.*, **3**, 239(1978).
[52] Clawson, L., Buchwald, S. L., Grubbs, R. H., *Tetrahedron Lett.*, **25**, 5733(1984).
[53] Coutts, R. S. P., Wailes, P. C., *Adv. Organomet. Chem.*, **9**, 136(1970).
[54] Van Tamelen, E. E., Akermark, B., Sharpless, K. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1552(1969).
[55] Turyan, Ya. I., Saksin, E. V., *Russ. J. Anal. Chem.*, **25**, 860(1970).
[56] Cloke, F. G. N., Courtney, K. A. E., Sameh, A. A., Swain, A. C., *Polyhedron*, **8**, 1641(1989).
[57] Ellis, J. E., *Polyhedron*, **8**, 1611(1989).
[58] Chi, K. M., Frerichs, S. R., Philson, S. B., Ellis, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 303(1988).
[59] Razuvaev, G. A., Latyaeva, V. N. et al., *Zh. Obshch. Khim.*, **42**, 1306(1972).
[60] Kilner, M., Parkin, G., *J. Organomet. Chem.*, **302**, 181(1986).
[61] Razuvaev, G. A., Latyaeva, V. N., Vyshinskaya, L. I., Kilyakova, G. A., *Zh. Obshch. Khim.*, **36**, 1491(1966).
[62] Frerichs, S. R., Stein, B. K., Ellis, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5558(1987).
[63] Sikora, D. J., Macomber, D. W., Rausch, M. D., *Adv. Organomet. Chem.*, **25**, 317(1986).
[64] 王吕隆、华杰，有机化学，**9**，311(1989)。
[65] Kool, L. B., Rausch, M. D., Alt, H. G. et al., *J. Organomet. Chem.*, **320**, 37(1987).
[66] Okuda, J., *Chem. Ber.*, **123**, 87(1990).
[67] Cotton, F. A., Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry", 5th ed., pp. 652～665, John Wiley & Sons, New York, 1988.
[68] Brintzinger, H.-H., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6871(1967).
[69] 刘以寅、韩克飞、玄镇爱、陈美文，有机化学，**12**，155(1992)。
[70] Li, G. S., Qian, Y. L., Huang, Y. Z., Chen, S. S., *J. Mol. Catal.*, **72**, L15(1992).
[71] Boor, J., "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization", Academic Press, New York, 1979.
[72] 寥世健、徐筠，化学通报，(9)，7(1984)。
[73] Ricci, G., Italia, S., Giarrusso, P. L., *J. Organomet. Chem.*, **451**, 67(1993).
[74] 申成文，涂料工业，**64**，37(1981)。
[75] E. P. 普鲁特曼　等著，梁发恩、谢世杰译，《硅烷和钛酸酯偶联剂》，262 页，上海科学技术文献出版社，上海，1987 年。
[76] US 5120822(1992)，(E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.).
[77] Seebach, D. et al., *Synthesis*, (2), 138(1982).
[78] EP 496404(1992)，(Enichem Polimeri).
[79] US 4874806(1989)，(Tioxide Group).
[80] Hill, J. G., *Org. Synth.*, **62**, 66(1984).
[81] Pfenninger, A., *Synthesis*, (2), 89(1986).
[82] Corey, E. J., *J. Org. Chem.*, **55**, 1693(1990).
[83] Woodard, S. S., Finn, M. G., Sharpless, K. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 106(1991).
[84] Halterman, R. L., Ramsey, T. M., *Organometallics*, **12**, 2879(1993).

[85] Duthaler, R. O., Hafner, A., *Chem. Rev.*, **92**, 807 (1992).
[86] Schmidt, B., Seebach, D., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 99 (1991).
[87] Hayashi, M., Matsuda, T., Oguni, N., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1, (22), 3135 (1992).
[88] Brownbridge, P., *Synthesis*, (1), 85 (1983).
[89] Greenwald, R., Chaykovsky, M., Corey, E. J., *J. Org. Chem.*, **28**, 1128 (1963).
[90] Meinhart, J. D., Anslyn, E. V., Grubbs, R. H., *Organometallics*, **8**, 583 (1989).
[91] Risse, W., Grubbs, R. H., *J. Mol. Catal.*, **65**, 211 (1991).
[92] Petasis, N. A., Bzowej, E. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6392 (1990).
[93] Petasis, N. A. et al., *Synlett.*, (8), 665 (1992).
[94] Sato, F., Jinbo, T., Sato, M., *Synthesis*, (11), 871 (1981).
[95] 黄宪、何亚波，有机化学，(3)，204 (1986)。
[96] 张次敏、江金龙，化学学报，**45**，103 (1987)。
[97] Rao, S. A., Periasamy, M., *J. Organomet. Chem.*, **342**, 15 (1988).
[98] 吕家琪、钱延龙，无机化学，**1**，130 (1985)。
[99] Ravikumar, K. S., Baskaran, S., Chandrasekaran, S., *J. Org. Chem.*, **58**, 5981 (1993).
[100] Buldwald, S. L. et al., *J. Org. Chem.*, **57**, 3751 (1992).
[101] Corey, E. J., Danheiser, R. L., Chandrasekaran, S., *J. Org. Chem.*, **41**, 260 (1976).
[102] Zhang, Y. M., Lin, T. C., *Synth. Commun.*, **18**, 2173 (1988).
[103] Zhang, Y. P., Liao, S. J., Xu, Y., Chen, S. S., *J. Organomet. Chem.*, **382**, 69 (1990).
[104] Scott, F., Raubenheimer, H. G., Pretorius, G., Hamese, A. M., *J. Organomet. Chem.*, **384**, C17 (1990).
[105] Qian, Y. L., Zhuang, J. M., Lu, J. Q. et al., *J. Mol. Catal.*, **38**, 33 (1986).
[106] 玄镇爱、刘以寅、荣建辉等，催化学报，**12**，59 (1991)。
[107] Chen, Z., Halterman, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2276 (1992).
[108] Kopf-Maier, P., Kopf, H., *Chem. Rev.*, **87**, 1137 (1987).
[109] Saxena, S. et al., *Toxicology*, **35**, 241 (1985).

基本参考文献

1. Wailes, P. C., Coutts, R. S. P., Weigold, H., "Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium", Academic Press, New York, 1974.
2. Clark, R. J. T., Bradley, D. C., Thornton, P., "Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium", Pergamon Press, New York, 1975.
3. Wilkinson, G., Stone, F. G. A., Abel, E. W., "Comprehensive Organometallic Chemistry", pp. 282～329, Pergamon Press, Oxford, 1982.
4. Cotton, F. A., Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry", 5th ed., John Wiley & Sons, New York, 1988.
5. Reetz, M. T., "Organotitanium Reagents in Organic Synthesis", Springer Verlag, Berlin, 1986.

taitiekuang

钛铁矿 Ilmenite

见钛。

tanxingti xianwei

弹性体纤维 Elastomeric Fibers

王德诚 中国纺织工业设计院

1. 综述 …… 585
2. 聚氨酯弹性纤维（氨纶） …… 586
2.1. 概述 …… 586
2.2. 结构和性能 …… 586
2.2.1. 结构 …… 586
2.2.2. 性能 …… 587
2.3. 应用 …… 590
2.3.1. 主要应用 …… 590
2.3.2. 常用纱线类型 …… 591
2.3.3. 常用织物类型 …… 591
2.4. 经济概况 …… 591
2.4.1. 发展与现状 …… 591
2.4.2. 市场需求规模 …… 592
2.4.3. 生产企业和能力 …… 593
2.5. 制造 …… 594
2.5.1. 原料的准备 …… 594
2.5.2. 弹性体的合成（聚合） …… 595
2.5.3. 纤维的成型（纺丝） …… 597
2.5.4. 溶剂回收 …… 599
2.6. 产品质量和分析检验 …… 600
2.6.1. 质量指标 …… 600
2.6.2. 分析检验 …… 600
2.7. 三废处理和环境保护 …… 600
2.7.1. 废气 …… 600
2.7.2. 废液 …… 600
2.7.3. 废物 …… 600
2.8. 新产品开发 …… 600
3. 橡胶弹性纤维 …… 601
3.1. 概述 …… 601
3.2. 结构和性能 …… 601
3.2.1. 结构 …… 601
3.2.2. 性能 …… 601
3.3. 用途 …… 602
3.4. 制造 …… 602
3.4.1. 制造方法 …… 602
3.4.2. 切割橡胶丝的制造 …… 602
3.4.3. 挤压橡胶丝的制造 …… 603
3.5. 规格和质量 …… 604
3.5.1. 切割橡胶丝 …… 604
3.5.2. 挤压橡胶丝 …… 605
4. 其他弹性纤维 …… 605
4.1. 聚醚酯型弹性纤维 …… 605
4.2. 聚丙烯酸酯型弹性纤维 …… 605
4.3. 聚酯型弹性纤维 …… 606
参考文献 …… 606

1. 综 述

弹性体纤维可用具有高伸缩性的任何天然材料或合成材料为原料制造，目前工业上应用最广的弹性体纤维原料是天然橡胶和聚氨基甲酸酯（简称聚氨酯）。

橡胶弹性纤维即橡胶丝，已广泛应用了许多年，长期以来在弹性纺织品生产中占主导地位，但60年代以后仅以高纤度低成本获益。按其生产方法的不同，橡胶丝分为切割橡胶丝和挤压橡胶丝。

聚氨酯弹性纤维50年代末开始工业化生产，由于它的优异性能，在许多领域取代了橡胶丝，大大推动了弹性纺织品的发展。但由于自身不具有织物性能，只作为纺织品中的很小组成部分，赋予合成纤维或天然纤维制成的纺织品所需的弹性效应，因此，至今生产量很小，只占纤维总产量的0.1%，合成纤维产量的0.2%[1-3]。近年来，为了开拓外衣应用，各公司相继开发出能与常规聚酯纤维共用的一些聚氨酯弹性纤维新产品及与聚氨酯弹性纤维不同的其他弹性纤维。随着需求的增长和新技术、新产

品的不断开发，弹性体纤维将进一步发展，估计以年率5%～7%的速度增长[4]，高于其他合成纤维的增长。

目前，聚氨酯弹性纤维和橡胶弹性纤维销售量大体相同，未来如何将决定于它们的性能改进和价格变化。今后，两者将继续竞争，共同发展。并且，将受到聚醚酯等其他弹性纤维的挑战。

2. 聚氨酯弹性纤维（氨纶）

2.1. 概 述

聚氨酯弹性纤维学名为聚氨基甲酸酯纤维（polyurethane fibers，PUE），俗称弹性纤维，属于合成纤维大家族中的一员。不同国家和企业，商品名称不同，国外一般叫斯潘德克斯（Spandex），中国称氨纶。由于化学结构关系可以高度变形，其断裂伸长率可达几百倍以上，当变形力除去后，便立刻并几乎完全回复到原来的长度，故被叫做高弹性纤维或高伸缩性纤维。它具有橡胶丝那样的伸长率（550%～800%）和弹性（93%～98%）[5]，但许多特性又优于橡胶丝。聚氨酯弹性纤维至少含有85%（重量）的聚氨酯链段，其余15%为紫外线吸收剂、消光剂、抗氧化剂等添加剂[6～9]。

聚氨酯弹性纤维是继橡胶丝和弹力丝之后发展起来的第三代弹性纤维，具有优良的纺织性能（与其他非弹性纤维混纺），适合生产多种弹性织物，穿着舒适，特别是贴身性好、活动自由、无压迫感，享有“人类第二皮肤”的美称，颇受消费者欢迎。目前，氨纶是世界上最主要的弹性纤维。但是，它在织物中的含量并不高，一般在纱线中的比例为7%～15%，在便装织物中的比例为2%～10%，有的达20%～25%，在内衣中的比例稍高一些[6,10]，被人们比作为“食品中的味精”。

聚氨酯弹性纤维自1959年工业化生产以来，不断发展。目前，主要生产工艺有溶液干法纺丝、溶液湿法纺丝、化学反应法纺丝和熔融法纺丝等四种，以干法为主，其产量约占80%[8,11]。由于其独特的性能在合成纤维中占的比例很小，整个生产规模不大。1994年，世界产量约55～60kt，设备能力约75kt[1,2,12～14]。

聚氨酯弹性纤维作为新型的纺织原料有着自己独特的市场，在发展纺织新品种方面有着重要地位，并期待着外衣和装饰用途的扩大。随着人们生活水平的提高和新产品的开发、应用，将会进一步发展。

中国的聚氨酯弹性纤维工业起步晚，1987年烟台氨纶厂引进日本东洋纺公司的干法纺丝技术和设备，建设中国第一套氨纶生产装置，日产规模1t，1989年投产。现经改造与扩建，生产能力达1500t/a。连云港钟山氨纶有限公司继烟台之后，也引进了同样技术相同规模的设备，1992年投产。二期工程1995年投产。现在生产能力为1200t/a。第三家氨纶企业是广东鹤山化工制布厂，该厂与香港合资，生产能力为500t/a，1994年投产；该厂从意大利莱茵公司引进设备，采用美国皮特公司的湿法纺丝技术。中国华源集团总公司与美国杜邦公司在上海新建第四家氨纶厂，规模为2000t/a，1997年投产。随着中国国民经济的发展和人们生活水平的提高，聚氨酯弹性纤维将进一步发展，不久的将来就可形成一定规模。

2.2. 结构和性能

2.2.1. 结 构

因为聚氨酯弹性纤维中至少含有85%的聚氨酯链段，所以其主链可以看作是聚氨酯的链段，其结构如图1[7]所示。

从结构式可以看出，聚氨酯弹性纤维是用嵌段共聚物制成的纤维，分子中既有柔软的不结晶低分子链段（如聚酯或聚醚），又有硬的刚性结晶链段（如二异氰酸酯），两者相互镶嵌连接，形成网状结构（图2）的大分子[1～3,7]。在应力的作用下，软链段很容易发生变形，从而赋予纤维容易伸长的特性；硬链段基本上不发生变形，从而防止了分子间发生滑移，赋予纤维以强度和弹性。

目前，生产的聚氨酯弹性纤维有物理交联和化学交联两种不同的交联形式。物理交联型是通过硬链段间的紧密敛集产生结晶，使大分子间发生横向连接（图3）；化学交联型是通过硬链段间发生化学交联，使大分子间发生连接（图4）[11,15]。

在聚氨酯弹性纤维的分子结构中，软链段部分是无规卷曲的脂肪族聚酯或聚醚，在纤维中是起重要作用的

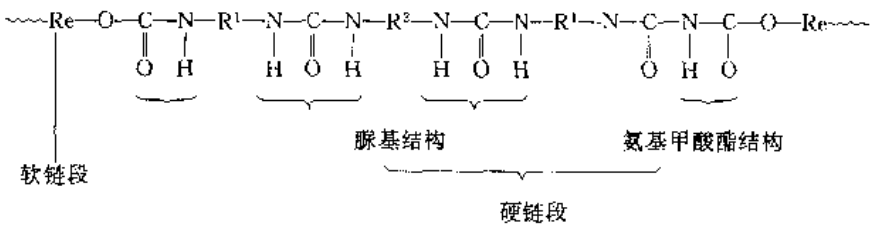


图1 聚氨酯弹性纤维的结构

Re—脂肪族聚酯二醇或聚醚二醇基；R^1——般为亚脂肪烃基；R^2—为亚芳香族基

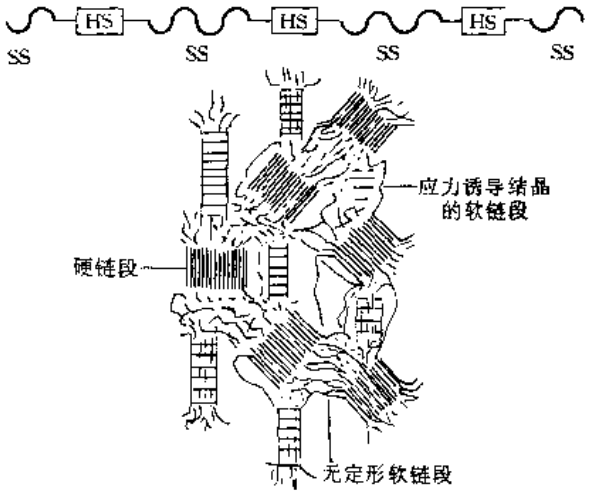


图 2　Bonart 和 Rinke 的聚氨酯链段模型

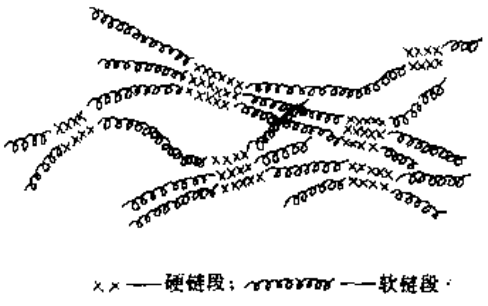


图 3　物理交联型弹性纤维的分子结构



图 4　化学交联型弹性纤维的分子结构

连续相；硬链段部分是芳香族-脂肪族聚脲，芳香族二异氰酸酯起关键作用，借氨酯键（—N—C—O—，H 在 N 上，O 在 C 上）将硬链段和软链段连接起来。软链段部分的分子量较大（$\overline{M}_n$ = 1500～3000），长度为硬链段部分的 10 倍，约 15～30nm，并且具有很低的玻璃化温度（T_g = －50～－70℃），所以室温下处于高弹状态，被拉伸时可以产生很大的伸长度，并有优异的弹性。硬链段部分虽然分子量小（$\overline{M}_n$ = 500～700）、链段短，但由于链段含有多种极性基团（如脲基、氨基甲酸酯基等），分子间的氢键和结晶性起着大小分子链之间的物理交联作用，所以，既可以为软链段的大幅度伸长和回弹提供必要的接点条件，又能赋予纤维一定的强度[7,16]。

一般说来，软链段部分的分子量越大，纤维的伸长率和弹性越高。聚醚型比聚酯型的纤维伸长率和弹性高，化学交联型比物理交联型的纤维伸长率和弹性高。

2.2.2.　性　能

（1）弹性大　聚氨酯弹性纤维的最大特点就是弹性大（图 5 和图 6），所以被人们称做高弹性（或高伸缩）纤维。其伸长率一般为 500%～600%，多者高达 800%，大大高于锦纶弹力丝（约 300%），与橡胶丝相差无几。另外，在湿润状态下的强度和伸长率几乎不变。

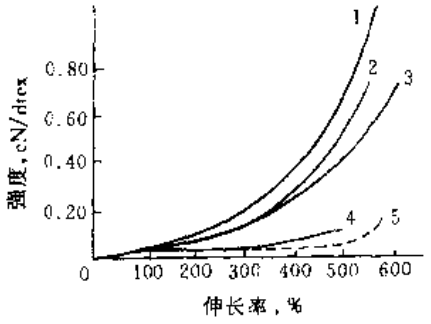


图 5　氨纶和橡胶丝的强伸曲线

1—78dtex 氨纶；2—311dtex 氨纶；3—933dtex 氨纶；4—天然橡胶丝；5—合成橡胶丝

用 1000%/min 的拉伸速度在 Instron 试验机上测得

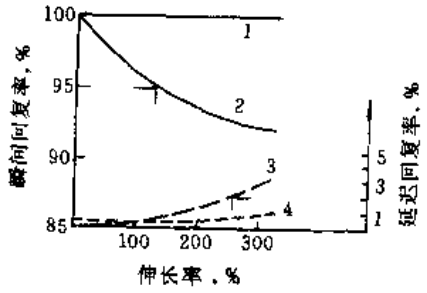


图 6　氨纶与橡胶丝的回弹率

1，4—橡胶丝；2，3—氨纶

聚氨酯弹性纤维的瞬时弹性如图 6 所示，一般可瞬时回复到 90%以上，大体与橡胶丝相同。在伸长 500%时为 95%～99%，比锦纶弹力丝高。聚氨酯弹性纤维的弹性一般在 20～40℃时最好[7,15]。

（2）强度大　聚氨酯弹性纤维是目前弹性纤维中强度最大的一种，一般为 0.5～0.9cN/dtex，是橡胶丝的 2～4 倍。湿态时为 0.35～0.88 cN/dtex，干态时为 0.44～0.88cN/dtex。聚氨酯弹性纤维的有效强度❶可达 5.28cN/dtex[7,15]。几种纤维的有效强度对比如图 7 所示，氨纶丝与橡胶丝的强力伸长曲线如图 8 所示。

❶ 纤维达到最大伸长时变细，在此细度下测出的强度称为有效强度。

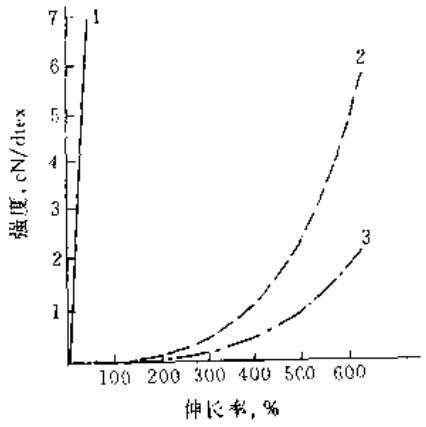


图7　纤维有效强度对比
1—锦纶丝；2—氨纶丝；3—橡胶丝

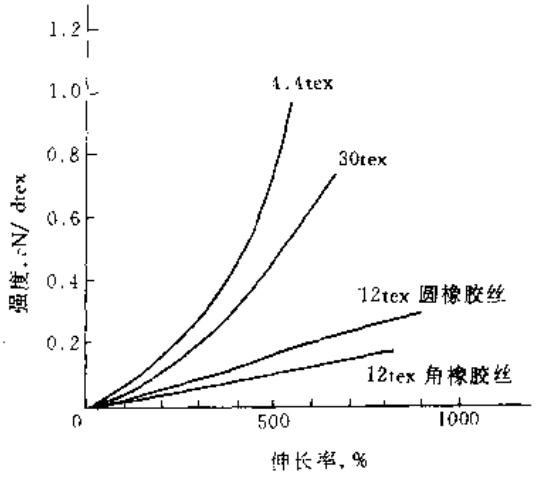


图8　氨纶丝与橡胶丝的强力伸长曲线

(3) 耐热性好　聚氨酯弹性纤维的软化点（或称粘结温度）约200℃，熔点（或称分解温度）约270℃，比橡胶丝好，属于纤维中耐热性较好的品种[17]。

聚氨酯弹性纤维的耐热性因品种不同而差异较大，多数在95～150℃下短时间存放不会有损伤。而超过150℃时则会变黄，170℃时会发粘，而且强度下降。但由于多数情况下它是在被包覆的状态下存在于纱线或织物之中的，因此在热定形过程中可以采用180～190℃的较高温度，但时间不能超过40s[15]，常用的热定形温度为150～180℃。

(4) 吸湿性较好　聚氨酯弹性纤维的吸湿性（或称回潮率）大小决定于原料的配方，一般为0.3%～1.3%，在20℃、65%的温湿度下约1.0%～1.3%（见表1），比棉、羊毛、锦纶差，比涤纶、丙纶好，而橡胶丝几乎不吸湿[8,7,15]。

(5) 耐光性好　聚氨酯弹性纤维的耐光性比橡胶丝好得多，在耐牢度试验仪(Fade Meter)照射若干时间后，其强度和伸长率的下降程度见图9和图10[17]。

表1　几种纤维的回潮率（20℃，相对湿度65%），%

纤　维	回潮率	纤　维	回潮率
丙纶	0	锦纶	4.5
涤纶	0.4	棉	7.0
氨纶	1.0～1.3	蚕丝	9.0
腈纶	1.6	粘胶纤维	13.0
维纶	4.0	羊毛	16.0

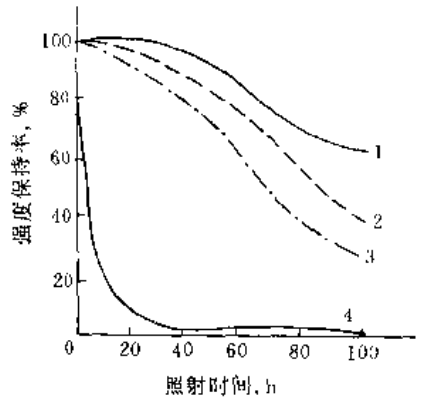


图9　照射时间与强度保持率的关系
1—933dtex 氨纶；2—311dtex 氨纶；
3—78dtex 氨纶；4—橡胶丝

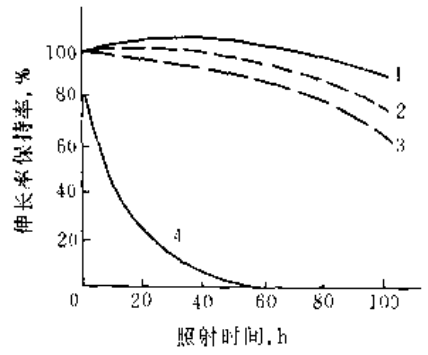


图10　照射时间与延伸度保持率的关系
1—933dtex 氨纶；2—311dtex 氨纶；
3　78dtex 氨纶；4—橡胶丝

从图9可以看出，照射40h后，橡胶丝的强度几乎完全丧失，而聚氨酯弹性纤维只下降20%，并且纤度越大，耐光性越好。从图10可以看出，照射60h后，橡胶丝的伸长率保持率为零，而聚氨酯弹性纤维则为80%，同样，纤度越大，伸长率的保持率越高。

(6) 耐久性强　聚氨酯弹性纤维的耐久性强，即耐疲劳性好。与橡胶丝相比，在50%～300%的伸长范围内，作每分钟220次的抗伸收缩疲劳试验，聚氨酯弹性纤维可耐100万次而不断裂，而橡胶丝只耐2.4万次[15]。

(7) 密度低　聚氨酯弹性纤维的密度一般为1.00～1.25g/cm³，略高于橡胶丝和丙纶，而比其他纤维小（表2），属于比较轻的纤维。但由于组成和软、硬链段的比例

表2　几种纤维的密度，g/cm³

纤维	密度	纤维	密度
锦纶	1.14	涤纶	1.38
腈纶	1.16	粘胶	1.52
氨纶	1.00～1.25	棉	1.54
羊毛	1.32	橡胶丝	0.9～1.0
蚕丝	1.36	丙纶	0.9

不同而有一些差异[7,15]。

(8) 耐磨性好　为了比较聚氨酯弹性纤维和橡胶丝的表面耐磨性，在同等条件下进行试验，即先赋予试样49.0mN的预张力，然后把它们放在表面具有砂粒状凹凸的圆筒上，以100r/min的转速做磨损试验，直到磨断为止。以磨断时转速表示其耐磨性，507dtex的挤压橡胶丝为100r/min，78dtex的氨纶为3600r/min，311dtex氨纶为19000r/min。可见，聚氨酯弹性纤维的耐磨性比橡胶丝强得多，并且纤度越大，表面耐磨性越好[7]。

(9) 耐化学性良好　聚氨酯弹性纤维具有较优良的耐化学性，能耐多数的酸、碱和化学溶剂等，但耐热碱性较差。对氧的老化稳定性高，对光的作用稳定。与橡胶丝相比，它具有极好的耐油性。常温下，对稀无机酸和有机酸的作用较稳定。一般的有机溶剂如四氯化碳、混二甲苯、丙酮、氯苯等不对它产生作用，但在加热情况下，环己酮、二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺会使它完全溶解。对含氯的漂白剂如次氯酸钠、次氯酸钾等很敏感，颜色会变黄，物理机械性能变差（表3）[7,15]。

表3　聚氨酯弹性纤维的耐化学品性能

化学品	浓度，%	温度，℃	时间，h	机械性能变化	颜色变化
次氯酸钾	0.0009	21	168	变化不大	变黄
次氯酸钠	1	50	24	被破坏	变黄
苯甲酸	2	100	1	变化不大	无
草酸	1	21	3	无	无
醋酸	10	95	10	无	无
硫酸	10	50	24	变化不大	稍变黄
盐酸	10	50	24	无	无
四氯化碳	100	21	3	无	无
海水	100	21	168	无	无
汗	AATCC①	50	24	无	无
矿物油	100	40	336	无	无
洗涤剂	在洗涤条件下			无	无
肥皂	在洗涤条件下			无	无
苛性钠	1	50	24	无	无
纯碱	pH10	90	1	无	无
醋酸	1	50	24	无	无
硫酸	pH3	90	1	无	无
全氯乙烯		50	24	无	无
热水		100	3	无	无
双氧水	8	88	1	无	无
次亚硫酸钠	0.08 pH3.5	85	0.5	下降	变黄
亚硫酸钠	0.5	50	24	无	无
矿物油		室温	2个月	无	无
芳香族油		室温		略有下降	无
植物油		室温		略有下降	
肥皂液	1.3g/L	40	1	无	无

① AATCC为美国纺织化学家和印染家协会标准。

由于化学作用而产生的降解会使聚氨酯弹性纤维的断裂强度降低。聚酯型聚氨酯弹性纤维易于水解降解；聚醚型聚氨酯弹性纤维易于氧化降解。普通化学药品清洗不会引起破坏。但当稳定剂被萃取后，则对光氧化作用的敏感性增大。燃烧气体中的氧化氮依据其浓度和持续时间会使颜色变成黄色或棕黄色[8]。

(10) 染色性较好　众所周知，橡胶丝不能染色，而聚氨酯弹性纤维的染色性较好，它与锦纶的染色性能相似，一般用于染锦纶的大多数染料它都可以使用。通常宜用酸性染料、铬酸性染料、分散染料和金属络合染料。在选用染料时，要考虑它的亲合性和湿态牢固性（表4）[7,15,16]。

表4　聚氨酯弹性纤维的染色性能

染料	亲合性	耐晒牢度	耐洗牢度
酸性染料	优	良好	良好
铬酸性染料	优	优	优
阳离子染料	较好	不好	不好
分散染料	优	良好	不好
直接染料	不好	不好	不好
反应染料	优	不好	不好
还原染料（瓮染染料）	良好	不好	较好
金属络合染料	好	较好	较好

由于聚氨酯弹性纤维在整个织物中仅占一定比例，很少以裸丝单独使用，因此在选择染料品种和染色条件时，需同时注意所配用纤维的染色性能。

以上叙述了聚氨酯弹性纤维的一般性能，但由于使用原料和纺丝方法不同，其性能也有差异。表5为世界部分代表性品种的主要性能[15]。

表5 部分代表性聚氨酯弹性纤维的性能

项 目	美 国	美 国	意大利	前苏联	德 国	日 本	英 国
商品名称	Lycra	Glospan	Virece	PU	Dorlastan	Espa	Spanzelle
纺丝方法	干纺	反应纺	湿纺	干纺	干纺	干纺	反应纺
聚酯或聚醚	聚酯、聚醚	聚酯	聚酯	聚醚	聚酯	聚醚	聚酯
二异氰酸酯类别	MDI	TDI	TDI、MDI	MDI	MDI	MDI	MDI
链增长剂	二胺、肼	二胺	二胺	二胺	二胺	二胺	二胺
强力，(cN/dtex)×10	7.9～8.8	0.49～5.98	2.46～2.99	5.98～8.8	7.9～8.8	7.9～8.8	5.3～5.93
断裂伸长率，%	600～700	600～750	800	600～700	675～750	700	500～600
回弹率，%	95	92	98	96	86	96	95
形状模量，cN/dtex	1.5～2.06	8.54～17.95	3.96	12.94～20.24	12.32～14.08	15.84	20.24
耐紫外线①	4	2	2	4	3	4	2
耐洗性②	3	3	2	3	4	3	3
软化点，℃	175～200	215	189～190		175		275
熔点，℃			245		275		225
密度，g/cm³	1.077～1.3	1.077	1.295	0.98	1.167		1.077
吸湿性②	0.8～1.3	<1.0	1.0	1.2	1.0	1.2	1.1

① 耐紫外线和耐洗性分为5级：1. 不耐紫外线和无耐洗性；2. 耐紫外线和耐洗性很低；3. 较好；4. 好；5. 很好。

② 相对湿度65%。

2.3. 应 用

2.3.1. 主要应用

聚氨酯弹性纤维可用于一切需要良好弹性回复率的织物和服装。由表6可知，一般衣料织物的伸长率为10%～20%，当伸长率需要为50%左右时，多用含聚氨酯弹性纤维的织物[7]。目前，聚氨酯弹性纤维的主要应用领域是针织物，如袜类、便装、运动衫、游泳衣、训练服、内衣裤、妇女胸衣、胸罩和编织带、镶边带等。但现在已发展到外衣领域，其主要特点是伸缩性好，穿着舒适。

表6 各种弹性织物的伸长率

织 物	伸长率，%
男女衬衣、上衣	10～15
裤子、短外衣	15～25
男女套装	15～25
便服	20～30
女裤和童裤	20～30
滑雪运动服、游泳衣	35～45
内衣类	50～100
练功服	50～200

聚氨酯弹性纤维以不同的纱线和织物类型得到广泛应用，这是其他纤维无法相比的。不同纤度品种的最终用途归纳于表7[7,10,16]。

聚氨酯弹性纤维除纺织用途以外，在涉及能量吸收与能量储存机械应用方面也提出了新的挑战。它可以将

表7 不同纤度聚氨酯弹性纤维各品种的最终用途

纤度 dtex	纱线类型	织物类型	最终用途
44以下	包覆纱(合捻纱)	袜类	单丝袜、薄型过膝袜
156	包覆纱	袜类	连裤袜
44、78	裸丝	经编针织物(双向)	游泳衣、紧身衣裤、绑肚
44	包覆纱	圆编织物	内衣、浴衣
44、78、156、233、311、467	裸丝	圆编织物	内衣、浴衣
44、78、156	包芯纱	圆编织物	内衣、浴衣
156	裸丝	经编针织物	绷带
44、78、156	包芯纱	机织宽幅布	胸罩、滑雪裤、运动衣
156、233、311、467	裸丝	经编针织物	胸罩、滑雪裤、运动衣
156、233、311、467、622	裸丝	经编针织物	绑肚、紧身衣裤
233、311、467	包覆纱	经编针织物	绑肚、紧身衣裤
44、78、156	包芯纱	劳动布、灯芯绒	外衣
78、156	包覆纱(合捻纱)	劳动布、灯芯绒	外衣
233、311	包覆纱	袜类	袜口
233、311	裸丝	经编针织精细花边	内衣辅料
933、1244	包覆纱	窄幅机织物	胸衣辅料

续表

纤度 dtex	纱线类型	织物类型	最终用途
1867	包覆纱	窄幅机织物	带类和辅料
960～2560	裸丝、包芯纱、合捻纱	窄幅机织物	各种带类

热量转变成能量，也可以将能量转变成热量。有报道说，一种温度梯度仅为 30℃，能量达 820W/kg 的杜邦“莱克拉”(Rycra) 型聚氨酯弹性纤维的热机已被开发成功[10]。这就可能产生不用电的发动机，从而不仅能用泵从炎热的或其他干旱地区的地下抽水灌溉，而且还能净化低品位的废热。

2.3.2. 常用纱线类型

聚氨酯弹性纤维常用的纱线类型主要有裸丝 (bar yarn)、包覆纱 (covered yarn)、包芯纱 (core yarn) 和合捻纱 (ply yarn) 四种 (见图 11)[7,10,15]。

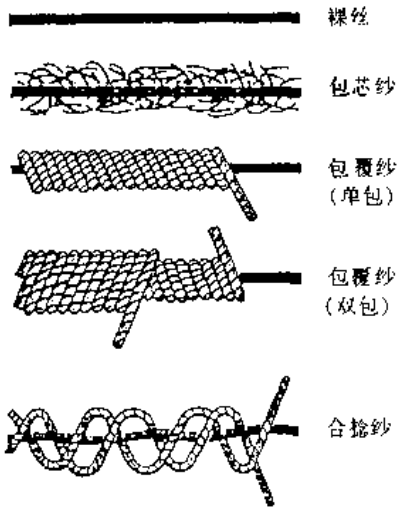


图 11　聚氨酯弹性纤维的使用形态

(1) 裸丝　裸丝为 100%的聚氨酯弹性纤维，是最早使用的弹力长丝。纤度较细的主要用于针织长短袜、连裤袜和游泳衣、内衣等；中等纤度的主要用于游泳衣、袜口、便服、内外衣、窄幅带类等；纤度较粗的主要用于各类带材。但是，由于裸丝弹性大，滑动性较差，加工困难，而且成本高，直接使用的极少。

(2) 包覆纱　包覆纱又称包缠纱，是以聚氨酯弹性纤维为芯线，外面包缠锦纶、腈纶、粘胶纤维、棉等非弹性纤维，在包覆机上加工而成的纱线。一般按用途不同选用不同的配料和比例，通常多用锦纶。包覆纱一般含聚氨酯弹性纤维约 20%～25%，其弹性伸长率为 300%～400%[7]，用途广泛。

根据包覆的形式不同，包覆纱又分为单层包覆纱和双层包覆纱 (内外层按相反方向包覆) 两种，分别外包一层或两层其他非弹性纤维。一般多用双层包覆纱。

(3) 包芯纱　包芯纱又称芯纺纱，是以聚氨酯弹性纤维为芯线纺制出来的纱线，一般含聚氨酯弹性纤维 7%～12%，其弹性伸长率为 150%～200%[7]。广泛用于弹力劳动布、灯芯绒、哔叽、绒面呢等机织物和紧身内衣裤、袜类、其他辅料等针织物及绷带等。

包芯纱的加工可以在改装过的棉纺精纺机上进行，将预拉伸的聚氨酯弹性纤维由前罗拉引入，再和其他非弹性纱线一起加捻即可。其捻度也与一般精纺纱大体相同。棉纺精纺机的改造非常简单，只要安装喂入机构和拉伸机构就行了。

(4) 合捻纱　合捻纱又称并捻纱或股线，是将聚氨酯弹性纤维在 2.5～4 倍的伸长率下与 1～3 根其他纤维或长丝在捻线机上进行合并、加捻而成[7]。通常用来织造弹力劳动布。

2.3.3. 常用织物类型

(1) 针织物　针织物分为经编、圆编和纬编等。经编针织物有弹力网眼经编织物、特里科经编织物、经缎网眼织物等，常用聚氨酯弹性纤维的裸丝与锦纶或涤纶长丝进行合织，裸丝含量一般为 20%～25%[7]，位于织物内侧，外侧为非弹性纤维，决定织物的表面特性。这种织物适合做妇女的各种内衣和游泳衣、健美裤等。圆编针织物经纬两个方向均有弹性，质量较轻，成本较低，常用裸丝、合捻纱、包芯纱与其他非弹性纤维进行交织而成，适用做妇女内衣、袜类等。

(2) 机织物　机织物一般使用包芯纺或包覆纺进行织造，伸长率约 100%，但一般只在 15%～45%的弹性[15]。在织造过程中，张力的控制非常重要，如果控制不当，表面形成皱纹，在随后的加工中很难除去。经向弹力织物主要用于灯芯绒和滑雪裤等，纬向弹力织物多用于劳动布、宽幅哔叽和游泳衣等。

(3) 窄幅织物　窄幅织物主要指各种带类和装饰花边等，在织带机上加工而成。含聚氨酯弹性纤维的窄幅织物比橡胶丝的弹性好，寿命长。

(4) 袜类　袜类是聚氨酯弹性纤维开发最早、应用最大的领域，主要是妇女的短袜、长统袜和连裤袜。如裸丝用在连裤袜腰围的弹力带上，单层包覆纱和包芯纱用在短袜的罗口上，双层包覆纱用在连裤袜的腰带和短袜的罗口上，起永久弹性作用。

2.4. 经济概况

2.4.1. 发展与现状

1937 年，德国拜耳公司成功地开发了聚氨酯弹性纤维，并申请了专利。1959 年，美国杜邦公司首先开始工

业化生产，商品名叫“莱克拉”(Rycra)。60年代前半期，美国、英国的许多企业相继发展聚氨酯弹性纤维，1967年，世界产量达6.8kt。但由于制造技术上的障碍和过大的需求预测，一些企业又转产。以后增产的只有杜邦公司。因此，60年代末的世界产量也不足10kt。70年代后，除杜邦集团外几乎没有增设新设备。后来，随着包覆纱和包芯纱技术的开发，使聚氨酯弹性纤维在袜类和带类领域的应用范围迅速扩大，世界生产量增长较快。1980年达15kt，1985年达25kt，1990年接近40kt（表8）。由于美、日、欧相继扩大聚氨酯弹性纤维的生产能力，1980～1990年，生产能力由20kt扩大到44kt，增加1倍以上[6,17,18]。1994年，世界有16个国家和地区生产聚氨酯弹性纤维，合计生产能力达75kt（表9）[13,14,17~20]。近年来，中国（含台湾省）、韩国、新加坡、印度等相继建厂，1992年，世界聚氨酯弹性纤维产量达55～60kt，生产能力超过62kt，其中杜邦集团（商品名为“莱克拉”）生产能力为42kt，约占世界生产能力的65%[1,2,12,17~20]。

表8 主要国家和地区聚氨酯弹性纤维产量，t

年代	日本	美国	西欧	其他	世界合计
1960年		500			>500
1970年		4000	3000		>10000
1975年		4000	3000		<10000
1980年	3000	5000	5000	1500	14500
1985年	5000	9000	8000	3000	25000
1990年	10000	12000	10000	6000	38000

表9 主要国家和地区聚氨酯弹性纤维生产能力，t/a

国家或地区	1980年	1985年	1990年	1994年
美国	8000	9000	12000	17000
日本		6000	12240	12430
韩国	360	1100	3300	10200
德国	2100	2600	3300	8500
英国	2000	2000	3500	7500
荷兰	2000	3000	4000	4000
新加坡				3600
意大利	400	800	800	3000
墨西哥	450	500	1400	2400
印度				1210
前苏联	700	700	700	1200
阿根廷	300	500	600	1200
中国			720	810
巴西	520	520	600	650
加拿大		400	600	600
中国台湾				420
西班牙	250			
波兰	100	100		
合计	≤17180	≤27220	≤43760	74720

注：1980年和1985年的德国为前民主德国和前联邦德国合计。

2.4.2. 市场需求规模

随着人们生活水平的提高和技术的进步，世界聚氨酯弹性纤维的市场需求越来越大，消费量以每年7%的速度增长，主要市场是美国、西欧、日本等，80年代以来，中南美、韩国、中国等也开始了销售。1990年，世界聚氨酯弹性纤维的消费量达40kt以上，其中，美国12～14kt，西欧12kt，日本10kt左右，美国、西欧、日本合计约占世界市场总需求量的80%（表10）[18,19,21~27]。

表10 主要国家和地区聚氨酯弹性纤维的市场需求规模

国家和地区	市场需求规模，kt
美国	12～14
欧洲	10～12
日本	9～10
韩国	2～3
中国	1
中国台湾	0.75
香港	0.35
中南美	1
前苏联	0.7
合计	≥40

据德国拜耳公司估计，1993年世界聚氨酯弹性纤维市场规模为55～65kt，其中，美国、欧洲、亚洲各15kt左右，年增长率为5%，亚洲市场增长显著。但日本、韩国已有过剩趋势，新加坡、中国、印度等工厂相继投产，今后的市场竞争也将会激烈起来[25]。

世界不同国家和地区对聚氨酯弹性纤维的消费特点也不同，用途各有偏重。美国以游泳衣、紧身衣为主；日本以连裤袜、短袜为主。现在，作为新的市场已发展到外衣和非衣料（如非织造布等）领域。美国、西欧、日本的聚氨酯弹性纤维需求构成比例如表11和表12[18,19,28]。

表11 美、欧各国聚氨酯弹性纤维的需求构成比例，%

项目	美国	西欧
连裤袜等	40	20
游泳衣、紧身衣	25	25
紧身内衣、妇女内衣	15	30
外衣	10	10
窄幅织物	5	10
其他	5	5

表 12　日本聚氨酯弹性纤维的需求构成比例

项　目	构成比例，%
袜类	30～32
经编	25
圆编	12～13
织物	5
产业材料	6～7
出口和其他	18～20

由于主要用途连裤袜等增长不会太大，衣料用途的开发已大体告一段落，产业用途和非纤维用途正在开拓，因此，聚氨酯弹性纤维的今后需求增长可能会减慢，杜邦公司 1994 年预测，世界弹性纤维的市场需求，今后几年内将以 5%～7%的速度增长[4]。

目前，中国聚氨酯弹性纤维主要用于纺织品，1992 年以来，其消费量（包括国产、进口和来料加工等）每年在 2000t 左右，以加工出口创汇产品为主，国内市场的消费极少。但从试销情况看，产品很受欢迎，是一个巨大的潜在市场，估计 2000 年将超过 4000t，达到 5000～6000t[28,29]。

中国纺织品衣料消费居世界之首，约占 20%，而且是服装出口大国，加之随着人们生活水平的不断提高，聚氨酯弹性纤维的需求量会逐年增加，市场会越来越大。

2.4.3.　生产企业和能力

世界聚氨酯弹性纤维产量虽小，但其生产遍及世界。如果按国家和地区分，美国产量约占世界总产量的 30%以上，西欧约占 30%（其中德国占 15%），日本占 30%，其余 10%左右为前苏联、韩国、中国、中南美等。如果按生产企业分，杜邦集团的产量约占世界总产量的 50%～65%，居压倒优势，其次较多的是东丽杜邦和拜耳公司[20,21]。

世界各企业聚氨酯弹性纤维生产能力的推移如表 13 所列[13,14,18,19,26]。

表 13　世界各企业聚氨酯弹性纤维生产能力，t/a

国家和地区	企业名称	工厂所在地	生产开始年代	1985 年	1990 年	1991 年	1992 年	1993 年	1994 年	商标名称	制造方法	技术来源等
美国												
	杜邦	Waynesboro	1959	7000	10000	13000	15000	15000	15000	Lycra	干法(聚醚型)	杜邦
	环球	Fall River/ Gastonia	1962/ 1971	2000	2000	2000	2000	2000	2000	Cleerspan/ Glospan	化学反应法（聚酯型）	环球
加拿大	杜邦	Maitland	1963	400	600	600	600	600	600	Lycra	干法(聚醚型)	杜邦
英国	杜邦	Maydown	1969	2000	3500	5000	5000	7500	7500	Lycra	干法(聚醚型)	杜邦
德国												
	拜耳	Dormagen	1965	2000	2700	3300	4500	4500	4500	Dorlastan	干法(聚酯型)	拜耳
	Kunstseidenwerk	Pirna			600	600	4000	4000	4000	Sualen	干法(聚醚型)	富士纺
荷兰	杜邦	Dordrecht	1964	3000	4000	4000	4000	4000	4000	Lycra	干法(聚醚型)	杜邦
意大利												
	Fillettice			400	800	800	500	500	500	Lynel		UCC
	拜耳	Filago							2500	Dorlastan		拜耳
巴西	杜邦	Paulinia	1972	520	600	600	650	650	650	Lycra	干法(聚醚型)	杜邦
墨西哥	Nyoln de Mexico	La Leona	1973	500	1400	1400	2400	2400	2400	Likra	干法(聚醚型)	杜邦
阿根廷	Ducilo	Mercedes	1976	500	600	600	1200	1200	1200	Lycra	干法(聚醚型)	杜邦
委内瑞拉	Gonelast	Cafacas	1963							Spandaven		
韩国												
	泰光产业	蔚山	1974	1100	3300	3300	5500	5500	5500	Acelan	干法(聚醚型)	东洋纺
	鲜京工业	水原				(2000)	2000	2000	2000			
	东洋尼龙					(360)	360	360	360	Toplon		
	东国合纤	龟尾	1991			1620	1620	1620	1620	Texlon		
	第一合纤	龟尾				(360)	360	360	360	Chespan		
	高丽合纤		1991			360	360	360	360	Kopandex		
中国台湾	东华合纤	台湾省				(420)	420	420	420			
新加坡	杜邦	Tusa, Julong					3600	3600	3600	Lycra		杜邦

续表

国家和地区	企业名称	工厂所在地	生产开始年代	1985年	1990年	1991年	1992年	1993年	1994年	商标名称	制造方法	技术来源等
印度												
	Thapar Du Pont	Goa					850	850	850	Lycra		杜邦
	Petrofils						360	360	360			东洋纺
中国												
	烟台氨纶厂	山东省	1989		360	360	360	360	450		干法(聚醚型)	东洋纺
	连云港钟山氨纶公司	江苏省	1992				360	360	360		干法(聚醚型)	东洋纺
		广东省	1994						500		湿法(聚醚型)	Peters
前苏联		Vilzhskiy	1975	700	700	700	1200	1400	1400		干法(聚醚型)	东洋纺
日本												
	东洋纺	敦贺	1963		2400	(2640)	2640	2640	2640	Espa	干法(聚醚型)	东洋纺
	富士纺	小坂井	1964		1200	1200	1200	1200	1200	FuJibospandex	湿法(聚醚型)	Amicale
	东丽杜邦	滋贺	1966		4800	4800	4800	4800	4800	Opelon	干法(聚醚型)	杜邦
	日清纺	德岛	1969		840	840	540	540	540	Mobilon	熔融法(聚酯型)	日清纺
	旭化成工业	守山	1974		2400	2880	2850	2850	2850	Roica	干法(聚醚型)	旭化成
	钟纺	防府	1975		600	600	600	600	600	Kanebeloobell	干法(聚醚型)	钟纺
	可乐丽		1992				240	240	240	Spantel	熔融法	可乐丽

注：据报道：1. 拜耳公司在美国建设了聚氨酯弹性纤维工厂，1995生产能力6000t/a；2. 东洋尼龙1996年扩大到月产600t，东国合纤增设2000t/a；3. 东洋纺1995年扩大40%，富士纺1995年扩大1倍，扩大到月产1000t。

2.5. 制 造

聚氨酯弹性纤维的制造像其他合成纤维一样，可分为三个步骤，即原料的准备、聚合物的合成和纤维的成型。

2.5.1. 原料的准备

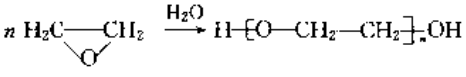
如上所述，聚氨酯弹性纤维的弹性取决于聚氨基甲酸酯的分子结构，它是由不结晶性低熔点聚合物和结晶性高熔点聚合物嵌段共聚而形成的，其嵌段共聚物即弹性体，基本原料为高分子二羟基化合物(聚醚二醇或聚酯二醇)、二异氰酸酯(4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯或2,4-甲苯二异氰酸酯)以及链增长剂(乙二胺或1,2-丙二胺)和少量的改性化合物添加剂等。

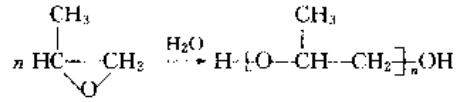
(1)高分子二羟基化合物(聚醚二醇或聚酯二醇)

生产聚氨酯弹性纤维用的高分子二羟基化合物，一般分子量在800～3000之间(大都为1500～2000)，熔点低于50℃的聚醚型或聚酯型二醇类是合适的[8,16]。

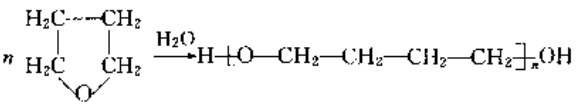
a. 聚醚二醇 聚醚型二醇使聚氨酯具有极好的耐水解和耐碱性能及良好的低温性能。但需要添加稳定剂，以消除对氧和光的敏感性。一般常用聚氧乙烯、聚氧丙烯和多缩正丁醇等制取，它们的分子量约1500～3500[11,15]。其有意义的是用四氢呋喃制备的聚亚丁基醚二醇广泛用作聚醚型氨基甲酸酯弹性纤维的软链段。

聚氧乙烯和聚氧丙烯可采用环氧乙烷和环氧丙烷为原料，在水和碱催化剂的存在下发生反应来制取。聚氧丙烯比聚氧乙烯多一个侧甲基，所以它的疏水性稍好。其聚合反应式分别如下[11,16]：





多缩正丁醇可用四氢呋喃为原料来合成，其反应式如下：



聚醚构成聚氨酯弹性纤维的软链段部分，分子量越大，分子越长，多元醇官能度越低，聚合物的分子极性越小，链段越柔软。为获得刚性和柔性适中的聚氨酯弹性纤维，需要对聚醚的分子量加以控制，一般要求在1500～2000之间[16]。

b. 聚酯二醇 聚酯型二醇可以合成出性能优越的弹性体，一般用芳香族或脂肪族二元酸制取。二元酸与二元醇经缩聚制得末端含有羟基(—OH)的饱和聚合物，其分子量为1000～5000。常用的二元酸一般为己二酸、苯二甲酸等，使用的二元醇为1,4-丁二醇、1,6-己二醇、乙二醇和1,2-丙二醇等，也可以用乙二醇和1,2-丙二醇的

混合物。二元酸和二元醇的反应通式如下[6,11,15]：

$$n\,HOOC\text{-}R_1\text{-}COOH + (n+1)\,HO\text{—}R_2\text{—}OH \longrightarrow HOR_2O\text{-}\left[C\text{—}R_1\text{—}C\text{—}O\text{—}R_2\text{—}O\right]_n H + 2n\,H_2O$$

（O 为 C 的双键氧）

当 $n/(n+1)$ 的值越接近于 1 时，生成物的分子量越大。为使产物符合要求，二元酸和二元醇的摩尔比应加以控制。

用己二酸和混合二醇（如乙二醇/1,4-丁二醇、乙二醇/1,2-丙二醇、1,6-己二醇/2,2-二甲基丙二醇）的共聚酯价值最大。较高分子量的二醇或较多的烷基侧链可以使聚酯型聚氨酯具有较好的水解稳定性和较低的拉伸趋向[8]。

目前，世界聚氨酯弹性纤维生产多使用聚酯型多元醇。

(2) 芳香族二异氰酸酯　生产聚氨酯弹性纤维用的二异氰酸酯，一般多采用芳香族的二异氰酸酯，以体现硬链段的刚性。常用的芳香族二异氰酸酯是 4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）和 2,4-甲苯二异氰酸酯（TDI）。此外，还有 2,6-甲苯二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯等。

现在，在聚氨酯弹性纤维制造中，形成硬链段的二异氰酸酯多采用 MDI。以前主流是 TDI（2,4-甲苯二异氰酸酯或 2,6-甲苯二异氰酸酯），由于性能方面的原因，大多被 MDI 所置换。

a. 4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）　4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯是使光气在由苯胺、甲醛缩聚制得的二苯甲烷二胺中反应生成的。在此反应中，除生成 MDI 外，还生成三聚物、二聚物、四聚物等副产物，但四聚物的量极少。MDI 采用蒸馏进行精制分离。一般以熔融或低温状态出厂。其生成反应如下[6]：

$$2\,C_6H_5\text{—}NH_2 + HCHO \xrightarrow{HCl} H_2N\text{—}C_6H_4\text{—}CH_2\text{—}C_6H_4\text{—}NH_2 + H_2O$$

$$H_2N\text{—}C_6H_4\text{—}CH_2\text{—}C_6H_4\text{—}NH_2 + 2COCl_2 \longrightarrow OCN\text{—}C_6H_4\text{—}CH_2\text{—}C_6H_4\text{—}NCO + 4HCl$$

MDI

b. 2,4-甲苯二异氰酸酯（TDI）　2,4-甲苯二异氰酸酯的制法如下：首先是甲苯在硫酸存在下用硝酸进行硝化反应生成二硝基甲苯［生成物的组成比率，一般是 2,4-二硝基化合物为 76%～80%（重量），其余为 2,6-二硝基化合物、2,3-二硝基化合物、3,4-二硝基化合物］，用氢气使 2,4-二硝基甲苯还原生成 2,4-二氨基甲苯（也叫 2,4-甲苯二胺），再将 2,4-二氨基甲苯溶解于一氯苯或邻二氯苯，与光气进行反应，转化成 TDI。除去溶剂后，用蒸馏进行分离，得到 TDI［2,4-甲苯二异氰酸酯为 80%（重量），其余为 2,6-异构体］。如果原料用邻硝基甲苯则生成 65%的 2,4-甲苯二异氰酸酯和 35%的 2,6-异构体。在工业上也可以通过分步结晶从异构混合物中提纯 2,4-甲苯二异氰酸酯。其生成反应如下[6,11,15]：

$$C_6H_5CH_3 + 2HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_3(NO_2)_2CH_3 + 2H_2O$$

$$C_6H_3(NO_2)_2CH_3 + 6H_2 \xrightarrow{催化剂} C_6H_3(NH_2)_2CH_3 + 4H_2O$$

$$C_6H_3(NH_2)_2CH_3 + 2COCl_2 \xrightarrow{加热} C_6H_3(NCO)_2CH_3 + 4HCl$$

TDI

c. 链增长剂　链增长剂也叫扩链剂，一般是含有活泼氢原子的二氨基（—NH_2）化合物，它能合成出非常有用的聚氨酯弹性体，经—NCO 与二异氰酸酯组成硬链段。这种含有二官能团的链增长剂对硬链段具有决定性的影响。原则上所有含两个对异氰酸酯具反应性基团 HX－XH 的低分子化合物（分子量约<400）都可用作扩链剂，但只有少数此类化合物才能产生性能优良的弹性体。大多数选用二胺（用芳族二胺时所制得的纤维耐热性高，耐光性下降，用脂肪族二胺时所制得的纤维强力和弹性好），肼（耐光性较好，但耐热性有所下降）或者二醇（影响塑性点和物理机械指标）[8,15,16]。水也可以用作链增长剂。

目前，多用乙二胺和 1,2-丙二胺作为聚氨酯弹性纤维生产的链增长剂。

d. 改性化合物——添加剂　为了改善聚氨酯弹性纤维的性能和提高产品质量，通常在链增长时或增长后加入某些改性化合物即辅助添加剂，如抗静电剂、防老剂、紫外线吸收剂、热稳定剂、消光剂、反应终止剂和增塑剂等，多达十几种。

e. 溶剂　在聚氨酯弹性纤维纺丝原液调配过程中要使用一定量的溶剂，使嵌段共聚物形成一定浓度的溶液，纺成丝条以后再经挥发与扩散除去。干法纺丝和湿法纺丝常用二甲基甲酰胺（DMF）或二甲基乙酰胺（DMA）作溶剂，反应法纺丝使用甲苯作溶剂（稀释剂）。

2.5.2.　弹性体的合成（聚合）

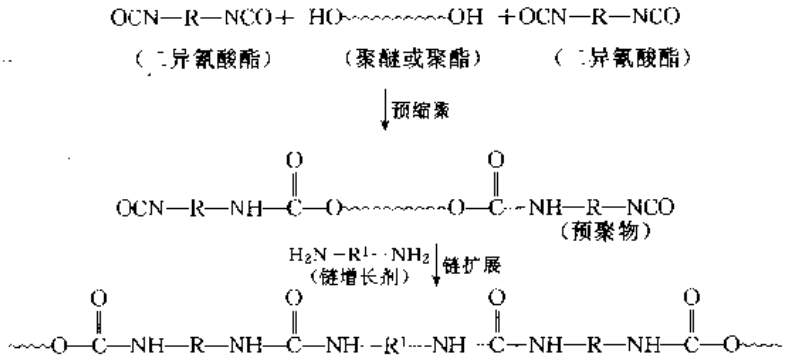
(1) 纺丝溶液的制备　聚氨酯弹性体即聚氨酯嵌段共聚物，其合成有一步法和两步法。一步法是将基本原料同时置于反应器内进行反应，从而生成嵌段共聚物；两步法是首先合成预聚物，然后将预聚物同相近分子量的链增长剂反应，生成分子量为 20000～50000 的大分子聚氨酯嵌段共聚物[15]。

目前世界上多采用两步法。因为这种方法不仅可以降低反应放出的热量，而且生成的聚合物较规整。具体工艺是：第一步，进行预聚合，将1mol的聚合二醇（聚醚、聚酯或两者的混合物）与2mol的二异氰酸酯在一个带夹套加热和有搅拌器的不锈钢制预聚合器中进行反应（反应温度一般为50～100℃，常在65～80℃下反应3～4h）制得含有二异氰酸酯末端基的预聚物；这种预聚物是含有2%～4%（重量）—NCO的粘性液体（通常立即使用，不作中间贮存）[9]。第二步，将该预聚物送到同样结构的聚合器，在二甲基甲酰胺等溶剂存在下与等摩尔的低分子量化合物链增长剂进行反应，约在40℃下反应3h左右，从而获得大分子嵌段共聚物。并且，加入适量的二甲基甲酰胺等溶剂调整聚合物浓度后送入混合槽，接着，加入某些添加剂调配成纺丝溶液送去纺丝。这种纺丝溶液也叫弹性体溶液，一般固体含量为10%～35%（重量）[8,15]，并且无杂质。

生成的线型聚氨酯嵌段共聚物可用于干法纺丝、湿法纺丝和熔融法纺丝。反应法纺丝则不需要第二步，因为反应法的聚合反应是在纺丝过程中完成的，其第二步是在链增长剂作用下发生链的增长和交联，预聚物在有机溶剂中的溶液为纺丝原液，在凝固浴中凝固的同时，随着链的增长形成嵌段共聚物长链。同时在大分子间产生某种程度的横向交联，形成一种具有网状结构的大分子。由于链增长剂从纤维表层向内部渗透是逐步进行的，往往是当纤维表层已充分反应而固化时，纤维的内部还并未充分反应，为此在得到初生纤维以后，还应当在加压的水中进行固化处理，使内部充分反应。

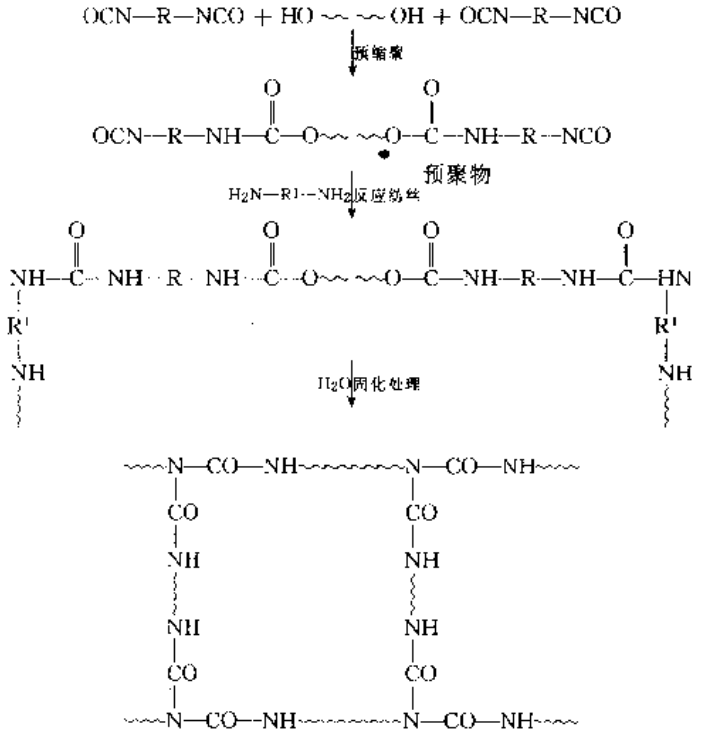
（2）弹性体的生成和结构　生成的聚氨酯嵌段共聚物按其结构不同分为物理交联型（线型）和化学交联型（非线型或网状），其化学反应机理分别如下[6,11,15]：

① 线型嵌段共聚物的生成：



注：式中R为二异氰酸酯链，R^1为二元胺链，～～～为聚醚或聚酯链，下同。

② 非线型嵌段共聚物的生成：



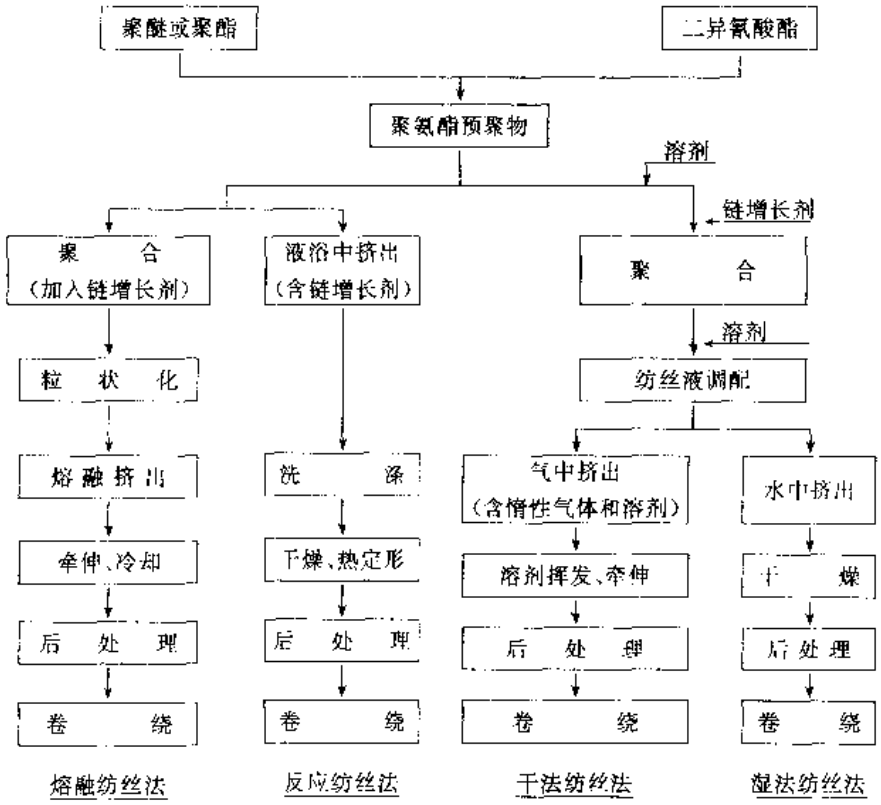


图 12　聚氨酯弹性纤维生产方法

原则上，两种嵌段共聚物都可以制造聚氨酯弹性纤维，但由于物理交联型嵌段共聚物制造容易且以溶液状态使用，所以聚氨酯弹性纤维的大多数商品化品种都是用它制造的，只有很小部分采用化学交联型嵌段共聚物制造。

2.5.3.　纤维的成型（纺丝）

（1）四种纺丝方法的相互关系　目前，世界上聚氨酯弹性纤维的纺丝方法可分为四种，即溶液干法纺丝（solution dry spinning）、溶液湿法纺丝（solution wets pinnig）、反应法纺丝（reaction spinning）和熔融纺丝（melt extrusion spinnig）。这四种纺丝方法的相互关系如图 12 所示。

（2）干法纺丝　干法纺丝是先取一定量的聚氨酯嵌段共聚物和溶剂（常用二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜或四氢呋喃等）置入溶解装置，进行适当加温和搅拌，使其充分溶解，制成浓度为 20%～35%的弹性体溶液，再经混合、过滤、脱泡等工序制成纺丝溶液。然后，用计量泵均匀地定量压入喷丝头。在压力作用下，纺丝溶液从喷丝头的毛细孔中被挤出，形成丝条细流，并进入纺丝甬道。在热空气的作用下，丝条细流中的纺丝溶剂迅速挥发，并被热空气带走，送去回收。而丝条细流得到固化，且被牵伸变细，成为一定规格的纤维，经上油等后处理之后，被卷绕成一定形状和重量的卷装[15,16]。

值得注意的是，干法纺丝和熔融法纺丝都是在纺丝甬道中使聚合物液流的粘度达到某一极限值来实现凝固的。不同的是熔融纺丝时，丝的成型是借温度的降低来达到的；而干法纺丝则是通过溶剂不断挥发，使高聚物浓度不断增加来完成的。图 13 为干法纺丝的示意图[8,15,16]。

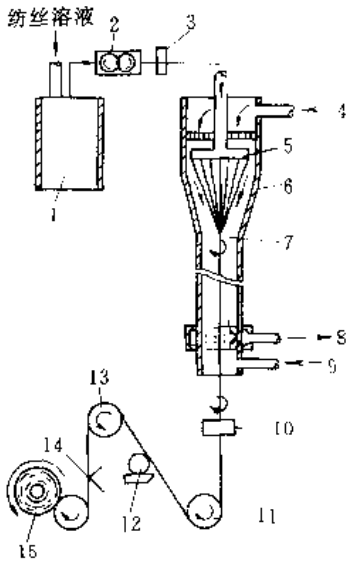


图 13　干法纺丝示意图

1—纺丝溶液；2—计量泵；3—过滤器；4—热空气入口；5—喷丝板；6—纺丝甬道；7—墙点；8—热空气出口；9—新鲜空气入口；10—假捻器；11—导丝盘；12—上油盘；13—导丝盘；14—横动导丝器；15　卷绕装置

干法纺丝的纺丝速度，一般为200～800m/min，有的甚至高达1000m/min。所制得的聚氨酯弹性纤维，一般单丝纤度为4～20dtex，总纤度为20～2500dtex[8,15,16]。其代表性品种有美国杜邦公司的莱克拉，德国拜耳公司的多拉斯坦，日本东洋纺公司的爱思卑、旭化成公司的罗衣卡等。

干法纺丝是目前世界上应用最多的聚氨酯弹性纤维生产方法，其产量约占世界总产量的80%以上[8,15,16]。

干法纺丝的主要特点是工艺流程短、纺丝速度高、品种纤度好、产品质量高、适合于生产细旦丝等。但该法原料的规格要求高，使用的辅助添加剂种类较多，操作难度较大。

(3) 湿法纺丝　湿法纺丝是将聚氨酯嵌段共聚物先在二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺等溶剂中进行溶解，配制成纺丝溶液(通常浓度为25%以下)。再经混合、过滤、脱泡等送到纺丝工序，通过计量泵定量地压入喷丝头。从喷丝头毛细孔中被挤出的丝条细流进入水凝固浴中，丝条细流行进方向与凝固浴流向相反。故形成溶剂的浓度梯度，溶剂含量高的浴液（约25%）于溶槽的顶端按喷丝头处排出。丝条细流在行走过程中所含的溶剂逐渐向凝固浴扩散，被萃取到浴液中，聚合物浓度不断提高，于是高聚物在凝固浴中析出形成纤维。再经洗涤、干燥和牵伸之后卷绕成筒子[10,15]。为了防止丝束之间的并粘，在干燥、定形前要进行上油。

在湿法纺丝时，凝固浴一般以温水(90℃以下)为凝固介质，纤维表面固化快，但有时有褶皱现象。若以醇作凝固介质时，则没有这种现象，而且纤维结构均匀，强度也大，但成本高。

湿法纺丝与干法纺丝的主要区别在于，干法纺丝的丝条细流在甬道中凝固，而湿法纺丝的丝条细流在凝固浴中凝固。图14为湿法纺丝的示意图[15]。



图14　湿法纺丝示意图

1—喷丝头；2—凝固浴；3—导丝盘；4—卷绕装置

湿法纺丝的纺丝速度，由于凝固浴中的溶剂扩散速度和流体阻力等因素的影响，比干法纺丝和熔融法纺丝慢得多，以前为5～50m/min，现在一般为100～150m/min[10,15]，有的已提高到200m/min。

目前，世界湿法纺丝生产的聚氨酯弹性纤维产量约占总产量的10%强[15]。其代表性品种是日本富士纺公司的富士纺斯潘德克斯。单丝的理想纤度为0.6～1.7tex，一般在0.55～44tex之间，总纤度一般为44～2489dtex[5,10,15]。

湿法纺丝使用的原料容易得到，操作容易，产品质量稳定，适合生产中粗旦丝。但工艺流程较复杂，纺丝速度较低，能耗较高，丝的断面不规则而且表面较粗糙，费用较高。

(4) 反应法纺丝　反应法纺丝亦称化学纺丝法。它是指由纺丝液转化成固态纤维时，必须经过化学反应，或用化学反应控制成纤速率，反应纺丝法由单体或预聚物形成高聚物的过程与成纤过程同时进行。即反应法纺丝是在纺丝浴中边成纤边反应，同时完成成纤与反应两个过程的方法。

反应法纺丝是将末端含有二异氰酸酯的聚醚或聚酯预聚物溶液经喷丝头挤出进入凝固浴，与凝固浴中的链增长剂反应，生成初生纤维。构成这种初生纤维的聚合物网状结构与化学结构几乎是同时形成的。此反应受扩散过程的控制，先在丝条细流表面形成固化，然后循径向深入至丝条中心，完成网状嵌段共聚物的合成。

反应法纺丝使用的浴液可以是水，也可以是具有挥发性的碳氢化合物(如甲苯等)，由于它们具有某些优点，人们已经乐于选用这类化合物作为浴液。甲苯有时还可添加于预聚物之中以使其稀释，不需要使用极性很高的溶剂。粘附在纤维上进入干燥器的甲苯，回收也比较简单。

反应法纺丝的过程是先由大分子的聚醚二醇或聚酯二醇与二异氰酸酯（一般使用2,4-甲苯二异氰酸酯）反应制得预聚物，再与稳定剂等混合后，由计量泵经过滤器压送到喷丝头，直接挤出到含有乙二胺和甲苯的纺丝浴中（乙二胺是链增长剂，甲苯用来稀释乙二胺以调节浓度，以控制纺丝速度），与链增长剂反应，生成初生纤维，并由表面向中心固化。初生纤维经卷绕后，还应在加压的温水或含有二胺、乙醇或甲苯的溶液中进行固化处理，使未反应的部分进行充分交联，从而转变成具有三维结构的聚氨酯嵌段共聚物。从反应浴中出来的丝条经水洗除去所夹带的乙二胺等以后，进行干燥定形处理，再经冷却和上油等处理后卷绕成筒子。图15为反应法纺丝的示意图[8,15]。

反应法纺丝的纺丝速度，一般为50～150m/min[15]，通常可以高于湿法纺丝的速度。

目前，世界上反应法纺丝生产的聚氨酯弹性纤维产量约占总产量的10%左右。其代表性品种主要是美国环球公司的格洛斯潘等，单丝纤度通常约12tex（一般纤度范围0.56～38tex），目前趋向于1.4～10tex，该纤维较溶液纺制的纤维具有更高的聚结能力，可以制得总纤度为100～600tex的粗旦纤维[10,15]。

反应法纺丝是继干法纺丝之后被投入工业化生产的第二个重要的聚氨酯弹性纤维的纺丝生产方法。该方法工艺较简单，原料便宜易得，能耗较低，适合于生产粗旦

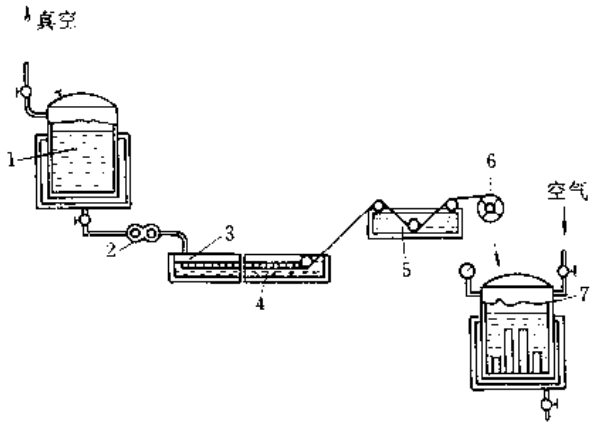


图 15　反应法纺丝示意图

1—纺丝原液；2　纺丝泵；3—纺丝头；4，5—纺丝浴槽；6—丝筒；7—硬化处理装置

丝。但制造条件和产品质量控制较难，纤维容易形成不规则截面和纵长外观，纺丝速度也不高。

(5) 熔融法纺丝　熔融法纺丝又称熔体纺丝，是直接将高聚物熔融的流体进行纤维成型的一种方法。该方法的最大特点是不使用溶剂。原则上讲，凡能熔融或转化成粘流态而不发生显著分解或交联的成纤高聚物，都能采用这种方法进行纺丝。但事实上，聚氨酯弹性纤维的熔融法纺丝只能适用于热稳定性良好的聚氨酯嵌段共聚物，如 4,4′-亚甲基二苯二异氰酸酯和 1,4-丁二醇缩聚所制得的聚氨酯嵌段共聚物等。

通常，熔融法纺丝是先将聚醚或聚酯的大分子二醇与二异氰酸酯反应制取聚氨酯嵌段共聚物，并进行粒状化做成切片。纺丝时，把这种切片干燥除去水分后送入螺杆挤压机，在 160～220℃下进行熔融，熔体以一定的压力被挤出送到纺丝机，由计量泵定量均匀地压入喷丝头，经毛细孔被挤出形成丝条细流。丝条细流被拉长变细，在甬道中冷却成型，最后被卷绕成筒子。图 16 为熔融法纺丝示意图[15]。

熔融法纺丝的纺丝速度，一般为 200～800 m/min[15]。

熔融法纺丝所制得的弹性纤维，通常为圆形，单丝纤度相当粗，一般为 4～16tex。通过熔纺也可以制得具有不同断面形状的实心丝（如扁丝）和空心丝，其纤度可高达约 5000tex[10]。代表性品种为日本日清纺公司的莫比纶。目前，用该法制得的纤维产量很少。

采用熔融法纺丝制造聚氨酯弹性纤维时，必须注意以下两点：①聚氨酯嵌段共聚物的切片在 160～220℃下进行熔融时，熔体在高温的停留时间要控制适当，如果停留时间稍长，聚氨酯嵌段共聚物就会发生过量的交联，生成凝胶，还会发生异氰酸酯的逆反应等，致使纤维的物理力学性能变差；②纺丝时，必须将粒状化的聚氨酯嵌段共聚物的切片进行干燥，以除去水分。因为水分的存在会使

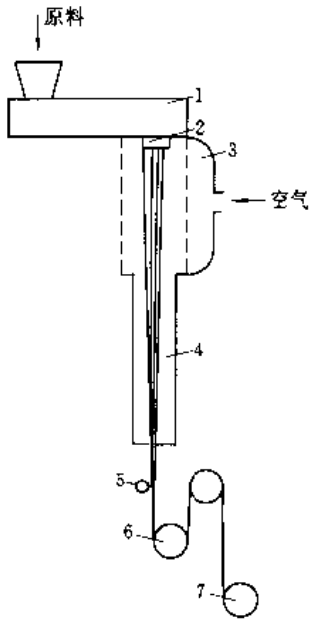


图 16　熔融法纺丝示意图

1—螺杆挤压机；2—喷丝板；3—吹风窗；4—纺丝甬道；5—给油盘；6—导丝盘；7—卷绕装置

聚合物在高温下发生热裂解和水解反应等。特别是聚酯型聚氨酯，当切片内存在水分时，会发生严重的水解作用，使聚合物的分子量显著下降，因而大大降低纤维质量。另外，熔体的水分汽化逸出，会造成纺丝时的断头率增加，严重时会使纺丝无法进行。因此，对于干燥后的切片含水率要严格控制，一般应在 0.04%以下[15]。

熔融法纺丝的生产费用、原料费用和设备费用都是最便宜、最经济的。但是，由于技术难度大，原料受限制，产品纤度粗等，至今采用这种方法制造聚氨酯弹性纤维的很少。

(6) 纤维后处理　经纺丝后所得到的聚氨酯弹性纤维叫初生纤维。其表面具有粘性，特别是由干法纺丝和熔融法纺丝得到的初生纤维，表面粘性较大，一般采用不同的方法和处理剂（如滑石粉、水、油剂等）对纤维表面进行后处理。工业生产中使用的处理剂是由多种物质组成的混合物，它们在降低纤维表面粘性的同时，也改善了纤维的润滑性和抗静电性等。

另外，根据对纤维性能的要求，还可以进行热处理或其他方法的处理等。

2.5.4.　溶剂回收

如上所述，聚氨酯弹性纤维生产中，除熔融法纺丝不使用溶剂以外，其余三种纺丝方法都要使用溶剂。干法纺丝和湿法纺丝一般使用二甲基甲酰胺（DMF）作溶剂，反应法纺丝用甲苯溶液作溶剂。为了保护环境和降低生产成本，溶剂都要进行回收再利用。

(1) 二甲基甲酰胺的回收 二甲基甲酰胺的回收比较简单，一般采用蒸馏方法。其流程主要由两塔构成，第一塔主要作用是脱水，提高二甲基甲酰胺溶液的浓度；第二塔为精馏塔，主要作用是精制，对二甲基甲酰胺进一步纯化。通常，干法纺丝工艺出来的二甲基甲酰胺回收溶液浓度较高(约90%)，湿法工艺出来的二甲基甲酰胺回收溶液浓度偏低(约20%)。经过回收以后的二甲基甲酰胺浓度，一般为99.95%～99.97%[5]。

(2) 甲苯的回收 反应法纺丝从纺丝浴出来的甲苯气体用活性炭吸附方式进行回收。一般采用几个串联的吸附器使吸附与解吸交替进行。通常，甲苯的回收率约82%～85%[6]。

2.6. 产品质量和分析检验

2.6.1. 质量指标

聚氨酯弹性纤维的产品质量因生产方法不同而异，世界各国没有统一的标准，而是由供需双方按照要求签订合同，具体规定产品的质量指标。但各生产企业都有自己的标准和分析检验方法。表14所列为不同纺丝方法所生产的聚氨酯弹性纤维的一般指标[5]。

表14 聚氨酯弹性纤维的主要质量指标

项 目	干法纺丝	湿法纺丝	反应法纺丝
原料类型	聚醚型	聚醚型	聚酯型
纤度范围，dtex	22～1244	44～1244	44～2489
强度，cN/dtex	0.62～0.97	0.71～0.97	0.53～0.80
伸长率，%	450～610	480～650	600～800
300%伸长时的模量 cN/dtex	0.12～0.29	0.17～0.39	0.12
回弹率，%	95	93.5	95
耐氯性①，%	72	72	100
耐低温性②，%	73	73	93
耐水解性③，%	100	100	90

① 使用20次后的保持率。

② 5℃时的弹性回复率。

③ 在0.5%的NaOH水溶液中浸泡24h后的弹性保持率。

2.6.2. 分析检验

聚氨酯弹性纤维与一般合成纤维不同，在应用的温度范围内具有橡胶弹性体的机能，而且这种弹性与其他合成纤维经过加弹所获得的弹性不同，所以在纤维测试时可以采用橡胶丝的测试方法。另外，由于所使用的原料和纺丝方法不同会影响到纤维的性能，测试时要注意。

聚氨酯弹性纤维测试时有一定的环境要求和取样要求。一般规定应在温度20℃±2℃、相对湿度65%±3%的标准条件下进行[15]。取样方法有随机取样、等距离取样和分层取样等。

1995年，中国纺织总会第一次颁布了《氨纶弹力丝弹性试验方法》等三项聚氨酯弹性纤维分析检验的中国行业标准。

聚氨酯弹性纤维主要检验项目有：化学结构、截面、根数、纤度、拉伸强度、伸长率、抗拉强度、打结及勾结强度、含水率、含油率、沸水收缩率、灰分、湿热定型、塑性变形、定负荷伸长、瞬间拉伸恢复率，延迟拉伸恢复率、密度及恶化实验等。

2.7. 三废处理和环境保护

在聚氨酯弹性纤维的生产过程中，总的来讲，所产生的三废很少，可以说基本上没有污染。

2.7.1. 废 气

干法纺丝工艺和湿法纺丝工艺生产中所排出的废气主要含二甲基甲酰胺，反应法纺丝工艺所排出的废气主要含甲苯。为了降低生产成本和保护环境，都进行回收处理(参见2.5.4.(1)和2.5.4.(2))，以循环利用。处理后的气体直接排入大气。二甲基甲酰胺的排放浓度很低，聚氨酯弹性纤维生产车间操作环境中的含量一般在3mg/m³以下，在事故处理时含量最高，约5mg/m³。甲苯气体的排放浓度小于1cm³/m³，车间操作环境中的浓度小于5cm³/m³。两者都远低于国家标准。

2.7.2. 废 液

干法纺丝工艺和湿法纺丝工艺生产中所排出的废液很少，一般不进行单独处理，可与其他废水一起处理。反应法纺丝工艺生流程中不排出废液。

2.7.3. 废 物

干法纺丝工艺和湿法纺丝工艺生产中排放的废丝、废聚合物和回收工艺中的高沸点物质，其量不多，不再利用，全部焚烧。反应法纺丝工艺纺丝生头时的废丝有专门的封闭处理系统，其他无需处理。

2.8. 新产品开发

为了克服普通聚氨酯弹性纤维的耐热性差，难以与聚醚纤维共用的缺点，以开拓外衣应用领域，聚氨酯弹性纤维生产企业从各方面进行了研究开发，目前已开发了能够与常规聚酯纤维共用等新产品。

(1) 可乐丽公司1992年4月参加聚氨酯弹性纤维生产领域，以熔融法纺丝生产出纤度22.22～466.62dtex的新产品，商品名叫"斯潘特尔"(Spantel)，月产20t。斯潘特尔除具有普通聚氨酯弹性纤维的高弹性以外，还

具有优异的耐热水性和抗氯性，在 120～130℃下可染色，各项色牢度和耐晒牢度很好。而且在低温下的弹性回复率高，--30℃的温度下，伸长 300%后，弹性回复率在 90%以上，而普通的聚氨酯弹性纤维只有 50%～70%。这极大地有利于与聚酯纤维的共用，并且能与棉和聚酰胺纤维共用[31～37]。

(2) 东丽杜邦公司开发出的“奥派龙”T127 和 T153C 两种聚氨酯弹性纤维新产品，于 1993 年 6 月投产。能耐 120～130℃的高温染色和 190℃的热定形条件，并能耐光、耐泛黄，适合与聚酯纤维共用制作弹力外衣，目前主要应用于运动服生产[32,34,35]。

(3) 东洋纺公司开发了耐氯性聚醚型聚氨酯弹性纤维，商品名叫“阿科特”，1992 年二季度开始销售。该产品是在原聚醚型聚氨酯弹性纤维中混入了某种金属氧化物，使活性氯变成非活性。这样，不仅使聚氨酯弹性纤维的耐氯性提高 3 倍，克服了泳装在游泳池内长期使用而脆化的问题，而且还保持着与原聚醚型聚氨酯弹性纤维大体相同的物理性能，特别是湿态老化性和防霉性好，而价格仅高 5%[19,31]。

东洋纺公司还开发了耐潮耐霉聚氨酯弹性纤维，该产品是在聚合物中引入亚磷酸酯，纺制的纤维可防老化与变色。引入 *N*-氧氮苯-乙硫代甲基苯乙烯，纤维有抗菌和抗脱色性能[38]。

最近，东洋纺又使用热塑性聚氨酯聚合物及熔融纺丝技术开发出热可塑性聚氨酯弹性纤维，商品名叫“爱思白-M”。它模量低、耐光性优越、热定型性好、形态稳定性优越，适合与原来需要低温热定型的锦纶、腈纶、毛、蛋白纤维混用，可作为感性时代的弹性材料使用。现以连裤袜、短袜、线衣、内衣等为中心展开，计划初始年度 120t，3 年后销售量达 300t[39]。

另外，旭化成公司也开发了能与聚酯纤维共用的聚氨酯弹性纤维，并推出了透明型和防霉型聚氨酯弹性纤维。富士纺公司推出了耐水解、低温下弹性回复率达 93%的聚氨酯弹性纤维，纤维湿纺后在 245℃下进行热定型。钟纺公司推出了含硅二醇的聚氨酯弹性纤维，可以防粘结，另一种产品则在耐热性能上有一定程度的提高。帝人公司开发出一种以芳酯为硬链段、聚醚为软链段的共聚体弹性纤维，可以提高纤维的弹性和结晶度[38]。

3. 橡胶弹性纤维

3.1. 概　述

橡胶弹性纤维或叫橡胶丝，分方形和圆形两种：前者用干胶制造，后者用胶乳制造。最早是将硫化的天然橡胶薄片（一般 0.3～1.3mm）切割成长条应用于弹性纺织品，如松紧带、袜口、布或绳等，这就是切割橡胶丝或称橡皮线，已有一个多世纪了。30 年代出现了用天然橡胶的乳液挤压成圆形的橡胶单丝，再进行硫化加工的挤压橡胶丝，这就是胶乳胶丝或称胶丝[10]。此后，在制造工艺和产品细度、均匀性、模量、耐用性和白度等方面逐步进行了改进，但仍未能达到聚氨酯弹性纤维在市场上所显示出的那些性能水平。所以，橡胶丝以自身高纤度时成本低的特点而继续存在和发展，人们由此而获益。意大利的 Fillattice，S. P. A. 是世界橡胶丝的最大生产者，在意大利、西班牙、马来西亚和美国都有现代化的乳胶厂，第二位是美国 Globe 制造公司，在美国和英国拥有生产工厂。

但是，自聚氨酯弹性纤维出现后，逐步进入弹性纺织品市场，对橡胶弹性纤维形成了日益增大的压力，某些应用领域已被聚氨酯弹性纤维取代。两者的竞争在继续，而且会更加激烈。

3.2. 结构和性能

3.2.1. 结　构

橡胶丝是化学交联的聚二烯烃类的物质，所有分子链之间的连接（不包括勾结和物理缠结）均为化学共价键。所以，天然橡胶的顺式聚异戊二烯链，在伸长过程中快速地伸长，平行排列，并转化为低熔点的晶体。这同聚氨酯弹性体一样，易于拉伸，并能快速回缩[2,10]。

并且，横向交联的天然橡胶分子链之间仅仅具有成对的交联，而没有聚氨酯弹性体那样的硬链段补强作用。但是，当橡胶中填充了炭黑时，众多的分子链粘附在炭粒子上，使它产生出与聚氨酯弹性体中缚结点相似的补强效应。采用填充剂导致橡胶的模量提高，并常因柔性链部分变短而随着相当大的伸长率下降而对纺织不利。事实上，因为在硫化和添加填充剂的过程中所形成的分子链间的粘附常是随机发生的，所以导致橡胶丝的性能受损。另外，由于化学交联阻止了聚合物链的流动，而使橡胶丝不能进行热定型[10]。

3.2.2. 性　能

如上述，橡胶丝是化学交联的聚二烯烃类物质，其性能不仅取决于二烯烃组分的种类，而且决定于其交联的密度。关于橡胶丝的性能，在聚氨酯弹性纤维的性能一节中略有提及，并与聚氨酯弹性纤维作了比较，其主要性能见表 15[2,3,7]。由表 15 可以看出，橡胶丝具有很大的弹性，在残余伸长方面特别出色。但在强度、模量、耐老化、染色性、热定型及纤度范围等方面不及聚氨酯弹性纤维，而且相同纤度时单丝的回弹力小。这些都是橡胶丝在纺织应用中存在的严重缺点，使用途受到了限制。一般，必须在织物中使用粗单丝，因此不适合于做轻薄型的机织物。

表 15 橡胶丝和聚氨酯弹性纤维的性能比较

项 目	橡胶丝	聚氨酯纤维
拉伸强度，cN/tex	3	9～13
断裂伸长率，%	600～700	500～600
模量，cN/tex	0.2	0.5
残余伸长率，%	3	20
耐老化	差	好
染色性	不可	可
最低纤度，dtex	100	11
热移动性	不可	可
弹性回复率，%	90	90
耐磨性	差	极好
耐油性（人体分泌油脂及护肤油）	差	优
耐紫外线、臭氧和氮氧化物	迅速降解	优（在紫外线照射下缓慢变黄）
屈挠性	差	好
吸湿性	几乎不吸湿	可

3.3. 用 途

橡胶丝由于弹性好，可制成任意长度，长期以来在许多方面得到应用，尤其在弹性纺织品中占主导地位，50年代以前一直是唯一选择，至今仍被应用着。但由于聚氨酯弹性纤维的竞争，现在仅用于那些已被橡胶丝占领的市场或聚氨酯弹性纤维供不应求的领域。在纺织方面多用于窄幅针织物，如松紧带等各种条带和花边类，还用于袜口、绳类及一些圆编织物等，在航空、医疗和文体领域也有一定应用。

3.4. 制 造

3.4.1. 制造方法

橡胶丝可以用干胶片（天然胶和合成胶）切割而成，也可以由胶乳直接挤出。用干胶片切割的胶丝叫切割橡胶丝，断面为方形，长度受限制，规格范围小，拉伸强度和伸长率也不如挤压橡胶丝；用胶乳挤压出来的胶丝，叫挤压橡胶丝，或挤出橡胶丝，也称胶乳胶丝或简称胶丝，断面为圆形，长度不受限制，表面光滑，粗细均匀，规格范围大。挤压橡胶丝制造设备简单，连续化程度和劳动生产率高。目前，大部分橡胶丝是采用胶乳挤压而成的。

3.4.2. 切割橡胶丝的制造

（1）制造方法和原料配方 原料要求含胶率较高，一般使用一级天然烟片胶，并加入促进剂、固化剂、稳定剂、防老化剂和颜料时，一起碾碎后，混炼成一定厚度的薄片，经处理后切割成丝。促进剂的选择很重要，要求选用硫化曲线平坦，耐焦烧性能和耐臭氧老化性能好，而且操作安全、所得制品柔软的促进剂。一般使用醛胺类，特别是乙醛胺（促进剂AA）。配方中不用氧化锌，以保持制品具有一定的透明度。为了防止制品变色，可选用不变色的防老剂和促进剂。配方见表16中的白色橡胶丝。用于航空模型的动力橡皮筋，要具有弹性好、永久变形和密度小、耐动态老化性能好的特性，要选用高效多能防老剂[40]。

表 16 切割橡胶丝的胶料配方，质量份

原 材 料	透明橡胶丝	白色橡胶丝
1级烟片胶	100	100
硫黄	5	2
促进剂AA	0.9	
促进剂M		1.2
防老剂A	0.25	
防老剂MB		2
防老剂D	1.5	
防老剂DOD		2
石蜡	1	2
硬脂酸	0.5	0.8
轻质活性碳酸钙	10.8	
钛白粉		6
氧化锌		2.5
酞菁蓝		0.015
共计	119.95	118.515
含胶率	83.8%	84.5%

（2）制造工艺 切割橡胶丝制造工艺流程如图17所示[40]。

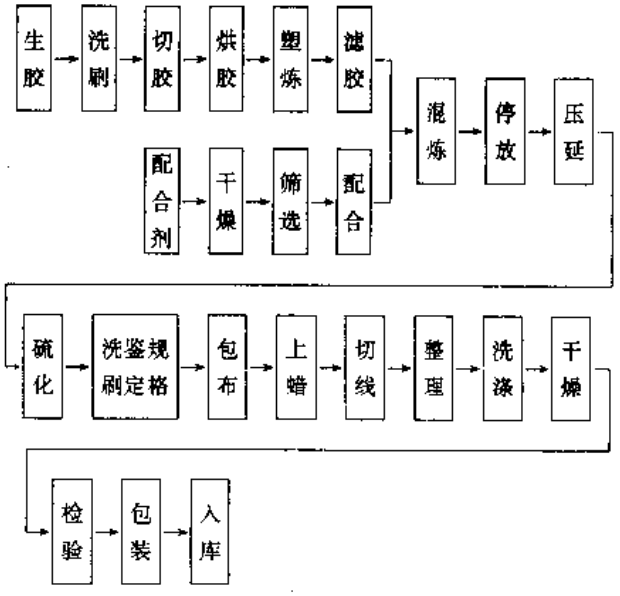


图 17 切割橡胶丝制造工艺流程简图

切割橡胶丝制造的主要工艺为[40]：

a. 塑炼　用开放式炼胶机一次塑炼法，可塑度（威）要求达到 0.3～0.35。

b. 滤胶　为了除去胶料中的杂质，在塑炼后要进行滤胶。一般在机头上装有两层钢丝过滤网（分别为 36 目和 44 目）。

c. 混炼　采用开放式炼胶机进行混炼，混炼可塑度控制在 0.45～0.50。

d. 压延　方形橡胶丝的半成品是采用压延方法制造的。一般压延前要将胶料进行热炼（分粗炼和细炼两步进行），压延时采用上、中辊为热辊，下辊为冷辊。压延胶片厚度要求均匀一致。为了防止胶片的互相粘着，表面要涂滑石粉隔离剂。然后卷绕在硫化圆筒上供硫化。

e. 硫化　压延后的胶片用硫化罐直接进行硫化，在一定温度和压力条件下保持 80～115min 左右。硫化完毕出罐后，解开包布进行洗涤、干燥，以清除表面粘附的滑石粉。

f. 切线　将硫化后的干胶片均匀地包卷在切线辊筒上进行。辊筒的圆盘切刀转速一般为 2800～3000 r/min。

g. 整理　将切割好的橡胶丝从切线辊筒上剥离，并单根卷绕在专用的六角辊筒上而成环形，以便使用。

3.4.3. 挤压橡胶丝的制造

（1）制造方法和原料配方　挤压橡胶丝是利用高位槽的静压力或外加压力的作用使胶乳通过挤压喷嘴成型为半成品——凝胶，然后再经加工制成橡胶丝。这种橡胶丝通常叫胶乳胶丝。

以胶乳为主要原料制造挤压橡胶丝的方法很多，主要有[41]：

① 使胶乳沉积在加热的圆筒转鼓面上的沟槽中沉积而成湿凝胶，再经干燥、硫化而成胶乳胶丝。

② 将胶乳配制成热敏胶乳通过虹吸管注入内部加热的圆鼓上的沟槽中，将所形成的湿凝胶按所需规格进行拉伸、干燥、硫化而制成胶乳胶丝。

③ 将胶乳涂复在纤维材料的芯线上，然后用溶解或碳化的方法除去纤维芯线，再经干燥、硫化而成为胶乳胶丝。

④ 将胶乳涂覆在平面上，形成湿凝胶薄片，经干燥、硫化后切割而成方型胶丝。

⑤ 将胶乳配制成热敏胶，经加热喷嘴压出或者经冷冻胶凝压出，再经干燥、硫化制成胶丝。

⑥ 将胶乳配成硫化胶乳或配合胶乳，经喷嘴压出后用酸凝固成湿凝胶，然后通过水洗、干燥、硫化而制成胶乳胶丝。

制造胶乳胶丝的这几种方法各有其特点，均可采用。但目前国内外生产胶乳胶丝的方法都为酸凝固法。该方法的特点是设备简单、工艺成熟、产品可以从 20 支到 125 支，甚至可以生产 300 支以上的极细胶丝。有些工厂还应用该方法制造异形胶乳胶丝。

胶乳胶丝要求具有一定的拉伸强度、定伸应力以及耐老化性能。因此，在硫化胶乳配方中，硫黄用量一般为 1～1.5 份，而且胶体硫黄是胶乳胶丝比较理想的硫化剂。因为普通市售硫黄粉，其颗粒较大，分散性差，有时容易堵塞喷嘴口，同时对产品质量也有一定影响。使用的促进剂一般为 MZ、TMTD、M、PX 等并用，彼此起协同作用，可以提高胶丝的弹性模量。氧化锌的用量一般为 1.25～3 份。所采用的防老剂应考虑到产品不变色、不污染、耐光、耐洗涤、抗铜害、耐老化等要求。通常可以采用一些性能好而轻微变色的防老剂，如防老剂 D、DNP 以及防老剂 M、DBH 等。一般可以并用，其用量为 1～2 份。在配方中还可以适当添加一些填充剂，大都采用钛白粉，其用量为 2～5 份较好，可以避免产品增大永久变形。此外，还可以在配方中适当加些着色剂，一般常用酞菁蓝。比较典型的几个胶乳胶丝配方如表 17[41]所示。

表 17　胶乳胶丝的配方，质量份

原材料	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
胶乳（以干胶计）	100	100	100	100
酪素	0.2	0.5	0.5	1
氢氧化钾	机动	0.3	0.3	0.3
平平加 O		0.03		
硫黄	1	1	1	1
氧化锌	2.5 （后加 1.25）	2 （后加 1.7）	2 （后加 1.7）	3
促进剂 MZ				1.2
促进剂 TMTD	1.2		1.2	0.5
促进剂 M	0.05	0.05	0.05	
促进剂 PX		0.35		
防老剂 DNP				0.5
防老剂 DBH				1.2
防老剂 D	1.2	1.2	1.2	
钛白粉	2	2	2	5
酞菁蓝	0.01	0.02	0.02	0.02
液体石蜡				0.8

硫化胶乳配制对于生产胶丝是一个非常重要的工序。天然浓缩胶乳用软水稀释总固体含量为 54%～56% 左右，在搅拌下先加入酪素、氢氧化钾，然后逐个加入其他配合剂，升温至 55～60℃。一般粗支胶丝升温及保温比细支胶丝低些。预硫化胶乳一般停放 72h 后除去 15cm 底层胶，以除去配化后余渣，这对防止挤出喷嘴堵塞很有好处。另外，配合剂分散体配方及配制要适当，一般可沿用其他胶乳制品配合剂分散体配方配制研磨[41]。配合剂分散体的分散质量要求很高，操作时要严加注意。

胶乳胶丝可以采用天然胶乳、氯丁胶乳、聚异戊二烯胶乳、丁腈胶乳、聚丙烯酸酯胶乳等来制造。目前仍以天然胶乳为主，氯丁胶乳次之。使用不同胶乳时，其配方不同。

胶乳胶丝对胶乳的要求比较严格。要求胶乳的非橡胶成分含量少，添加剂用量要少，以降低其永久变形。胶乳的浓度和粘度要适当，当浓度和粘度过高时，杂质凝胶不易沉降和过滤，气泡不易逸出，极易堵塞喷嘴；如过低，分散体易于沉降，压出速度太快，凝固效果不好。胶乳的最适宜浓度为48%～52%，最适宜粘度在40mPa·s左右[40]。

(2) 制造工艺　挤压橡胶丝制造工艺的方块流程简图如图18所示[41]。

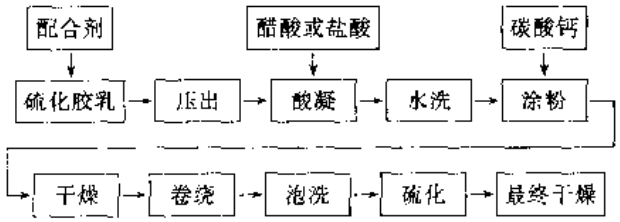


图18　挤压橡胶丝制造工艺流程简图

挤压橡胶丝制造的主要工艺[40,41]如下。

a. 压出　压出工艺多采用静压法，压出槽的胶乳液面必须保持一恒定的高度(约55～80cm)，以确保胶丝正常压出和获得良好的均匀度。其压出速度随胶丝的支数粗细而不同。一般压出10～25支的粗支胶丝时车速应控制为250～400r/min，而压出25～50支的细支胶丝时车速应控制为400～500r/min。

胶丝的粗细、形状和均匀度，除了决定于压出喷嘴的结构、形状、口径和精度外，还与配合胶乳的浓度、密度、粘度、凝固剂的密度和浓度及喷嘴浸入酸凝固剂的深度、压出速度等有关。通常喷嘴插入酸槽越深，生产的产品越细。在一般情况下，喷嘴插入酸的深度为0.5～15cm，压出速度则为9～12m/min。

b. 凝固　可采用酸凝固法、迟缓凝固法和热敏化法。目前多用酸凝固法，常用有25%～40%的醋酸溶液或10%～20%的盐酸溶液。醋酸易挥发，成品残余酸很少，对产品影响小。但缺点是刺激气味大，给车间环境带来非常不利的影响。盐酸恰与醋酸相反。因此，目前国内都采用盐酸作为胶丝的凝固剂。凝固剂的浓度对挤压橡胶丝影响很大：浓度过低胶凝不完全，凝胶易变形；浓度过高易使压出喷嘴堵塞。因此，对不同规格的胶丝应采用相应的凝固剂浓度。细支丝浓度低些，而粗支丝浓度高些。胶乳从压出喷嘴进入凝固槽又分为前后两部分，酸浓度前部比后部高些，一般控制如下：

	前槽	后槽
① 10～25支胶丝：		
盐酸浓度	20%～24%	>10%
密　　度	1.10～1.12g/cm³	1.05g/cm³
② 25～50支胶丝：		
盐酸浓度	8%～10%	
密　　度	1.04～1.05 g/cm³	

盐酸温度一般控制不低于20℃。

胶丝胶凝的过程是一个不断消耗凝固剂和胶丝脱水收缩、凝固剂稀释的过程，所以在酸槽部位应装有自动补酸循环装置，不断地补充凝固剂，以便及时调节酸浓度，使酸槽内的酸浓度均匀。

也可采用迟缓凝固剂法，如以氯化钠20份、醋酸铵30份、醋酸6份、水44份进行配制。此配方的pH值为5.3左右，在常温下胶丝在其中停留30s即可定型，缺点是管理困难。

热敏化法是使用热敏化胶乳，压出于热水中或将喷嘴用蒸汽或热水保温，以使其受热而凝固。

c. 水洗和涂粉　胶丝的水洗工艺很重要，主要目的在于把胶丝湿凝胶内外的残留凝固剂和一些非胶成分除去，以提高胶乳胶丝的耐老化性能。一般采用流动热水槽进行水洗。水洗槽数量多少决定于水洗效果，一般水洗槽为3个(前1后2)。还有的中间采用稀氢氧化钠(0.1%～0.3%)处理余量酸来加强除酸效果。该槽pH值为11～12，温度为65～75℃。

水洗后，用导辊将胶丝通过涂粉槽进行涂粉。涂粉的目的在于避免胶丝互相粘连，起到隔离效果。一般采用碳酸钙作为隔离剂，也可以采用滑石粉、硅藻土等其他隔离剂。使用碳酸钙的浓度通常是10～25支胶丝为50%～60%，25～50支胶丝为40%～50%，并带有搅拌装置，使隔离剂水分散液均匀一致。滑石粉水槽(或04滑石粉水悬浮液槽)一般浓度为10%～20%，温度为80～90℃。

d. 干燥和卷绕　胶丝的干燥一般在烘箱内进行，大多分为3～5层。干燥温度通常是粗支胶丝比细支胶丝高，10～25支胶丝控制在100～130℃，25～30支胶丝控制在80～100℃。干燥完毕以后的胶丝成品经卷绕机自动卷绕在盘上。

e. 泡洗和硫化　胶丝泡洗能进一步除去余酸，同时也进行水硫化，对提高成品内在质量起着很重要的作用。泡洗水温粗支胶丝比细支胶丝高。

胶丝硫化是采用硫化罐进行的，硫化条件为0.15MPa×30min。硫化以后的胶丝再进行干燥，温度控制在60～80℃，时间5～16h，视胶丝粗细而定。

3.5. 规格和质量

3.5.1. 切割橡胶丝

方形切割橡胶丝规格国际上多用英制，以其断面边

长为 1 in 若干分之一来表示橡胶丝的号数。例如号数为 100，其断面边长为 1/100 in。方形切割橡胶丝的规格如表 18 所示[40]。

表 18　方形切割橡胶丝规格

规格号	断面边长		规格号	断面边长	
	mm	in		mm	in
100	0.25	1/100	44	0.58	1/44
80	0.32	1/80	40	0.63	1/40
70	0.37	1/70	36	0.71	1/36
60	0.42	1/60	24	1.05	1/24
58	0.44	1/58	12	2.12	1/12
48	0.53	1/48			

切割橡胶丝的技术标准是要求伸长率大、永久变形小、弹性大和硬度小。因为它总是在伸长状态下使用的，故要求有较好的耐老化性能。切割橡胶丝的一般物理力学性能要求是：拉伸强度不小于 20MPa，伸长率不小于 800%，老化系数（70℃×72h）不小于 0.8，永久变形不小于 12%[40]。

关于切割橡胶丝的成品试验，按照部颁标准“橡胶物理力学性能试验方法”进行其半成品的物理力学性能试验。成品的外观用目力在光线充足处按照外观挑选标准逐个检查，必要时用千分测量计测量截面宽度。

3.5.2.　挤压橡胶丝

挤压橡胶丝的规格是以 1in（1in＝25.4mm）的距离内，胶丝并排排列的根数作为支数来表示的。对于截面积相同的方形胶丝和圆形胶丝，它们的支数关系可以用下式表示[41]：

圆形胶乳胶丝支数＝0.887×方形胶丝支数

胶乳胶丝的性能（即质量指标）如表 19 所示[40,41]。

表 19　胶乳胶丝性能

项　目		指标，支	
		40，32，23	11
拉伸强度，MPa	≥	11	11
伸长率，%	≥	700	600
600%定伸变形，%	≤	10	10
酸度，%	≤	0.05	0.05

另一种胶丝规格为“带状胶丝”，在国外被普遍采用。“带状胶丝”即将十几根单丝并成带状，当需用时，又可一根根剥离，使用十分方便。并丝操作在干燥后浸入石蜡和二氧化硅粉末的分散液中，再将单丝在平面上集束成带，然后干燥、硫化。分散液在胶丝表面既能起隔离作用，又能起粘着作用，其配方如下[41]：

13%蜡乳浊液	200
无水硅酸粉末（SiO_2）	5
油酸钾	0.25
焦磷酸钠	0.03
水	94.72
合计	300

由于胶丝表面附着了固体蜡和无水硅酸粉液膜，能防止紫外线和湿空气的老化作用，也能使胶丝表面光滑，减少摩擦损耗，提高使用寿命。

4.　其他弹性纤维

弹性纤维除了上面叙述的应用多的聚氨酯弹性纤维和橡胶弹性纤维以外，目前已开发的还有聚醚酯型弹性纤维、聚丙烯酸酯弹性纤维和聚酯型弹性纤维等合成纤维。

4.1.　聚醚酯型弹性纤维

最早开发的聚醚酯型弹性纤维是美国伊斯曼公司的“科达克”，其试验纤维是 T-1700。它是一种软链段足够高的可以熔纺的弹性共聚缩合物——热塑共聚醚酯，其中，有约 40%～60%（重量）的长链聚醚二醇（主要是分子量在 600～4000 左右的聚四亚甲基醚二醇）软链段嵌入在高度结晶的对苯二甲酸酯链段[以乙二醇、1,4-丁二醇或 1,4 双（羟基甲基）环己烷作为短链的二醇]中，但没有工业化生产[16,42~44]。

直到 1990 年 10 月，日本帝人公司首先在世界上开始工业化生产聚醚酯型弹性纤维，商品名叫“莱克斯”（Rexe），纤度范围为 22.22～155.54dtex[30]。莱克斯由聚醚酯型高分子组成，断面呈特殊的梅钵状，强度与聚氨酯弹性纤维大体相同，约每相同旦数差 1g。物理力学性能接近聚氨酯弹性纤维，如耐热性、耐化学性和热定型性等。在 130℃时的耐热强度保持率为 85%（普通聚氨酯弹性纤维为 60%），耐碱强度保持率为 92%（普通聚氨酯弹性纤维为 35%），断裂伸长率在 600%以上。因分子结构中不含氨基甲酸酯而弹性伸长率低于聚氨酯弹性纤维，能在 120～130℃染色，适合与普通聚酯纤维共用，容易进入运动衣市场，是有前途的外衣用材料[18,45~48]。

尤尼吉可公司也依靠自己的高水平纺丝喷嘴控制技术、高速纺丝和精细加工技术而开发出新型聚醚酯型弹性纤维，1993 年 9 月投放市场。目前，正在试验与聚酯纤维、聚酰胺纤维、粘胶纤维、棉、毛及新合纤等进行复合而开发具有各种款式和风格的弹力外衣新产品[31,34]。今后，聚醚酯型弹性纤维将会进一步发展。

4.2.　聚丙烯酸酯型弹性纤维

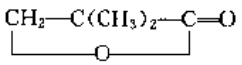
聚丙烯酸酯型弹性纤维是 1969 年底由美国鲁姆-赫

斯(Röhm-Hass)公司开发并投入工业化生产的一种弹性纤维，称为“阿尼达克斯”(Anidex)，商品名叫阿尼姆/8 (Anim/8)，旧名曾叫过奥罗菲尔 (Orofil)。它是由丙烯酸乙酯或丁酯与一些具有交联性的单体（如丙烯酰胺等）共聚制得基础聚合物 [约60%～70%（重量)]，再与偏氯乙烯进一步接枝共聚合，制得高熔融性的加固聚合物 [约40%～30%（重量)]。进而，此乳液纺丝后进入35%的盐酸凝固浴中，经水洗后，在120℃下进行干燥热处理，再于100℃左右的筒管上适当拉伸，使其进行交联即得到纤维成品[11,16,49,50]。

聚丙烯酸酯型弹性纤维是一种圆形的单纤丝，在这种弹性纤维中，丙烯酸乙酯或丁酯与一些交联性单体共聚后获得的链段之间有横向的化学交联，分子间结合力强，构成弹性纤维中的硬链段。而通过接枝共聚所连接上去的偏氯乙烯链段则构成弹性纤维中的软链段。由于这种弹性纤维软链段的柔性比聚酯或聚醚要小及由于脱卤化氢反应而对碱敏感，所以其强度适中(约0.3～0.4cN/dtex)，伸长率有限(380%～425%，一般不超过500%)，伸长300%后应力下降54%，伸长300%三次后的永久变形为30%[11,16]。这种弹性纤维具有高度的耐膨润性和耐酸性，可以用碱性染料染色。它的抗老化性能和耐漂白性能等比聚氨酯弹性纤维好。另外，这种弹性纤维还不易燃烧，并且具有自熄性。所以它能和聚氨酯弹性纤维互相取长补短，同时发展。

4.3. 聚酯型弹性纤维

聚酯型弹性纤维是近年来研究开发的又一种弹性纤维。这种弹性纤维的化学组成是均一的。它所以具有弹性，是由于其物理结构的不均一性所引起的。据报道，制备这种弹性纤维所用的单体原料是2,2-二甲基-β-丙内酯：



使它开环缩聚，可获得一均聚的高聚物(脂肪族聚酯)。采用熔融纺丝法，并在高强力下进行卷绕，继而将所得到的预取向原丝进行拉伸，以使它高度取向，随后在170～200℃下进行较长时间的热处理，使α型结晶区段构成硬链段，β结晶区段构成软链段，因而使纤维具有某些弹性功能。显然，这种纤维的弹性不如聚氨酯弹性纤维（断裂伸长率约50%～380%)，但强度较好，可达353cN/dtex (4gf/d)以上，所以有人把它叫做硬质弹性纤维，但尚未工业生产[11,16]。

80年代以来，出现了一种非常引人注目的高弹性新型聚酯纤维，即聚对苯二甲酸丁二酯纤维，简称PBT纤维 (polybutylene terephthalate 的缩写)。1990年的世界产量达150kt以上，并且在以15%～20%的速度递增[51]，已在衣料和产业领域得到较广泛的应用。PBT纤维是以对苯二甲酸二甲酯（DMT）或对苯二甲酸(PTA)与1,4-丁二醇为主原料制得聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)，再进行熔融法纺丝制成的。纺丝速度一般在1100m/min以上。PBT纤维的分子结构中既有与聚酯纤维相同的芳香环，又有与聚酰胺纤维相同的较长的亚甲基链段，因此它不仅具有聚酯纤维的耐久性、耐疲劳性、耐氯性、尺寸稳定性及湿态强力和强力不变等性质，而且还兼有聚酰胺纤维的柔性和耐磨性等，而其染色性又超过它们，可以不用载体而用分散染料直接进行常压沸染。PBT纤维的最大特点是具有良好的回弹性(伸长3%时，回弹率为99%，伸长10%时为80%)。另外，卷曲性良好，延伸性接近聚氨酯弹性纤维，两者均比聚酯纤维高出40%～50%[49]。但一般聚酯纤维和聚酰胺纤维的弹性是通过假捻变形赋予的，属于能量弹性，因此织物表面不够丰满并有冰冷感。而PBT纤维的弹性像聚氨酯弹性纤维一样来自其分子结构的伸缩性，具有较高的刚性，能使纤维产生较高的蓬松度，从而得到极佳的蓬松性和卷曲值[51～53]。

聚对苯二甲酸丁二酯纤维由于其独特的性能和较低的成本，目前已在许多领域开始取代一般聚酯弹力丝、聚酰胺弹力丝和聚氨酯弹性纤维，有着可喜的发展前途。

参考文献

[1] Meyer, R. V. et al., *Text. Asia*, (9), 40～45 (1994).

[2] R. V. Meyer 等著，刘永建等译，国外纺织技术，(2)，1～12 (1995)。

[3] 第五届北京国际化纤会议论文集，79～86 (1994)。

[4] 中国化纤信息，(1)，4 (1995)。

[5] 姜枫、张宏义，合成纤维，(6)，49～53 (1987)。

[6] 海外化学繊維の近況，(315)，1～36 (1982).

[7] 张宏义，合成纤维，(3)，48～53 (1990)。

[8] G. 厄特尔编著，匈家宾、吕塑肾等译，《聚氨酯手册》，411～433页，中国石化出版社，北京，1992年。

[9] 全国化纤信息中心站编，《化纤纺织供销经营实用手册》，92、148、164、170页，1991年。

[10] 迈纳琴·莱杰克·浚累斯顿主编，陈时达、王健等译，《高技术纤维》，49～88页，纺织工业出版社，北京，1992年。

[11] 董纪震、吴宏仁、陈雪英编，《合成纤维工艺学》、下册，289～297页，纺织工业出版社、北京，1981年。

[12] 日本合成繊維新聞，1993年2月1日.

[13] 化纤信息，(4)，22 (1995)。

[14] 信息交流，(3)，9 (1995)。

[15] 王家昭、孙宗轩、纪永玲编，《氨纶弹力丝生产及其应用》，4～124页，纺织工业出版社，北京，1989年。

[16] B. V. 法凯等编著，张书坤、陈政、凌其林等译，《合成纤维》，上册，353～377页，纺织工业出版社，北京，1987年。

[17] 日本化繊協会，調查資料，1～55 (1982)．
[18] 日本化繊協会，調查レポ　卜，(347)，1～20 (1991)．
[19] 王德诚，合成纤维工业，(1)，48～51 (1993)。
[20] 化繊月報，(2)，2 (1993)．
[21] 日本合成繊維新聞，1991 年 5 月 13 日．
[22] 化纤工业信息，(6)，3～4 (1991)。
[23] 化纤市场快讯，(18)，3 (1995)。
[24] 日本化繊協会，調查レポ—卜，(362)，18～54(1994).
[25] 中国化纤信息，(12)，12 (1993)。
[26] 中国化纤信息，(1)，8～10 (1991)。
[27] 日本合成繊維新聞，1993 年 1 月 1 日．
[28] 化纤信息，(8)，5 (1993)。
[29] 化纤市场快讯，(18)，3 (1995)。
[30] 《1995 年化学纤维年鉴》(中文特刊，译自德文)，35～39 页。
[31] 北京纺织，(1)，38，63 (1995)。
[32] 日本合成繊維新聞，1992 年 7 月 13 日．
[33] 日本合成繊維新聞，1993 年 2 月 15 日．
[34] 化纤信息，(11)，19～20 (1993)。
[35] 中国化纤信息，(11)，10 (1993)。
[36] 中国化纤信息，(5)，14 (1993)。
[37] 中国化纤信息，(4)，11～12 (1993)。
[38] 中国纺织报，1995 年 1 月 20 日。
[39] 日本合成繊維新聞，1996 年 3 月 4 日．
[40] 上海橡胶制品七厂编，《橡胶工业手册·第五分册·工业、生活及乳胶制品》，第 1 版，434～439 页，777～780 页，化学工业出版社，北京，1982 年。
[41] 胡一麟、张国强编，《乳胶制品加工基础》，282～293 页，化学工业出版社，北京，1989 年。
[42] Charch, W.H., Shivers, J.C., *Textile Res. J.*, (1959).
[43] US 3157619 (1961), (Eastman Kodak).
[44] Hoesthele, G., Wbsiepe, K., *Angem. Makromol. Chem.*, **26**, 267～289 (1993).
[45] 王德诚，聚酯工业，(3)，64 (1990)。
[46] 日本合成繊維新聞，1989 年 12 月 11 日．
[47] 王德诚，合成纤维工业，(2)，42 (1992)。
[48] 繊維工業雜誌 (紡織界)，1990 年 2 月号．
[49] FR 1352488，US Proir. (1963)，(Röhm & Haas)．
[50] GB 1113602 (1965)，DE-OS 1569353，(Röhm & Haas)．
[51] 仪化科技，(2)，21 (1992)。
[52] 王德诚，合成纤维工业，(3)，46～49 (1986)。
[53] 染色工業，1985 年 1 月号．

tan he tanhejin

钽和钽合金 Tantalum and Tantalum Alloys

郭青蔚 北京有色金属研究总院（1.，3.，4.，5.，6.）
林清英 冶金工业部钢铁研究总院（2.）

1. 钽 …… 610
1.1. 概述 …… 610
1.2. 性质 …… 610
1.2.1. 物理性质 …… 611
1.2.2. 机械性质 …… 611
1.2.3. 化学性质 …… 611
1.2.4. 钽和铌的相似性和差别 …… 611
1.3. 资源 …… 612
1.4. 采矿和选矿 …… 613
1.4.1. 采矿 …… 613
1.4.2. 选矿 …… 613
1.5. 提取冶金 …… 613
1.5.1. 含钽锡渣富集钽（铌） …… 613
1.5.2. 精矿分解和浸出 …… 615
1.5.3. 钽和铌的分离和提纯 …… 617
1.5.4. 二次钽回收 …… 618
1.6. 金属制取 …… 619
1.6.1. 氟钽酸钾钠还原法 …… 619
1.6.2. 五氯化钽金属还原 …… 619
1.6.3. 卤化物氢还原 …… 620
1.6.4. 电解法 …… 620
1.6.5. 氢化制粉 …… 621
1.7. 精炼 …… 621
1.7.1. 真空烧结法 …… 621
1.7.2. 电子束炉精炼 …… 622
2. 钽合金 …… 623
2.1. 合金元素 …… 623
2.1.1. 高温结构材料用钽合金 …… 623
2.1.2. 耐蚀钽合金 …… 624
2.2. 合金分类和性能 …… 624
2.3. 钽（合金）的氢脆 …… 625
2.4. 钽及钽合金材的制备 …… 626
2.4.1. 坯锭 …… 626
2.4.2. 塑性加工 …… 626
2.4.3. 成型加工 …… 626
2.4.4. 连接 …… 627
2.4.5. 切削加工 …… 627
2.4.6. 热处理 …… 627
3. 规格与分析方法 …… 627
3.1. 规格质量标准 …… 627
3.2. 分析方法 …… 627
4. 安全与防护 …… 627
4.1. 毒性 …… 627
4.2. 工厂安全与防护 …… 628
5. 经济概况 …… 628
5.1. 生产和供应 …… 628
5.2. 需求和消费 …… 628
5.3. 价格 …… 629
5.4. 贸易状况 …… 629
6. 应用 …… 629
6.1. 钽电容器 …… 629
6.2. 硬质合金 …… 630
6.3. 化学工业 …… 630
6.4. 高技术应用 …… 630
6.5. 医疗应用 …… 631
6.6. 其他应用 …… 631
参考文献 …… 631
基本参考文献 …… 634

1. 钽

1.1. 概 述

钽 [7740-25-7]，稀有难熔金属。元素符号 Ta，原子序数 73，相对原子质量 180.9479。在元素周期表中属 VB 族。金属为钢灰色，最稳定氧化态为+5。自然界稳定同位素为^{181}Ta（占 99.988%）和^{180}Ta（占 0.012%）。

1746 年在芬兰发现一种后来称之为钽铁矿的矿物，稍后在瑞典又发现钇榍石。1802 年瑞典化学家埃克伯格（A. G. Ekeberg）从这两种矿物中首先发现钽，因其难溶于酸，按希腊神话人物宙斯之子坦塔罗斯（Tantalus）的名字命名为钽[1]。由于钽和铌的化学性质极相似，又共生在矿石中，故发现初期实为钽和铌的混合物。1844 年德国化学家罗素（H. R. Rose）宣布在铌铁矿中同时发现了 2 个新元素，其中之一和埃克伯格发现的钽相似[2]，另一个的性质和钽稍有不同，遂以坦塔罗斯的女儿的名字 Niobe 命名为铌（注：这以前一直称为钶）。1866 年马里拉克（J. C. Marignac）首先用复盐分步结晶法将钽和铌分开，从而最后确定他们是两个元素，并证明铌和钶为同一个元素[3]。1866 年罗素用金属钠还原 Na_2TaF_7 获得钽粉。1903 年德国化学家博尔顿（W. von. Bolton）首先制得塑性金属钽，并立即获得工业应用，用于制作白炽电灯泡的灯丝材料。在 1909 年为钨丝取代之前，曾生产过百万支以上的钽丝灯泡。1922 年美国玻尔克（C. W. Balke）首先研究出用熔盐电解法制取钽，才开始大量生产钽锭。稍后，钽被用作电池的阳极以及化学容器和管道的防腐材料。1940 年制成大容量的钽电容器，并在军事通讯中得到广泛应用。第二次世界大战期间，随着雷达和军用无线电装置的发展，钽用量急剧增加。20 世纪 50～60 年代后，钽在电子工业、机械工业、化学工业和宇航工业四大领域获广泛应用。1956 年中国开始钽的研究工作，60 年代开始建设生产工厂，开发了新疆可可托海矿、江西宜春矿、广西栗木矿等矿山，建成了从矿山、冶炼到合金加工生产的整套科研生产体系[4]。

1.2. 性 质

钽是重要的难熔金属，延性好、蒸气压低，易冷加工

表 1 钽的主要物理性质[5～10]

项 目	数 值	项 目	数 值
外层电子结构	$[Xe]4f^{14}5d^36s^2$	热力学性质(298.15K,0.1MPa)	
晶体类型	体心立方	ΔH,kJ/mol	782.0(g)
点阵结构	Lm3m	ΔG,kJ/mol	739.3(g)
晶格常数,pm	a=330.29	ΔS,J/(K·mol)	41.5(s)
原子半径,pm	143		185.214(g)
共价半径,pm	134	C_p,J/(mol·K)	25.36(s)
离子半径,pm			20.857(g)
Ta^{3+}	72	电阻率,Ω·m	
Ta^{4+}	68	298K	12.45×10^{-8}
Ta^{5+}	64	1273K	54×10^{-8}
摩尔体积,cm^3/mol	10.84	1773K	71×10^{-8}
密度,g/cm^3		磁化率	$+1.07\times10^{-8}$(s)
293K	16.654	电子逸出功,eV	4.12(单晶)
熔点	15.000		4.352(多晶)
熔点,K	3269	正离子发射,eV	10
沸点,K	5698±10	电子亲和力($M\rightarrow M^{-1}$),kJ/mol	14
熔化热,kJ/mol	31.4	电离能,kJ/mol	
气化热,kJ/mol	758.22	$Ta^0\rightarrow Ta^+$	7.61
蒸气压(2000K),kPa	1.267×10^{-8}	$Ta^+\rightarrow Ta^{2+}$	约 15000
热导率(300K),W/(m·K)	57.5	$Ta^{2+}\rightarrow Ta^{3+}$	约 21000
		$Ta^{3+}\rightarrow Ta^{4+}$	约 32000
		$Ta^{4+}\rightarrow Ta^{5+}$	约 43000
		热中子俘获截面,$\times10^2fm^2$/原子	22±1
		同位素,个	18
			质量 172～186
		超导转变临界温度,K	4.47

成丝和箔材。钽具有高度耐腐蚀性，常温时不和强酸作用(HF酸除外)，耐蚀性仅次于金属铂。和其他高熔点金属相比，钽具有较低的电子逸出功。钽和铌性质相似。

1.2.1. 物理性质

钽的物理性质列于表1。

1.2.2. 机械性质

钽具有优异的塑性和韧性。高纯钽(99.99%)即使在接近热力学温度时仍具有良好的塑性和韧性，因此，钽容易进行冷加工。和铌一样，钽也具有良好的焊接性能。

钽容易吸收氢、氮、氧等气体，吸收气体杂质钽的强度和硬度增加，但塑性和韧性下降，因此钽的机械性能和纯度关系密切，钽的主要机械性质如表2所示。

表2　钽的主要机械性质[11~16]

项目和单位	数　值
抗拉强度，MPa	
室温	241~483
773K	172~310
1273K	90~117
屈服强度，MPa	262
杨氏模量，GPa	
室温	186
773K	172
1273K	152
伸长率，%	
冷轧	1~3
退火	25~40
硬度	
退火	45~125
变形的	125~350
泊松比	0.35
塑性-脆性转变温度，K	23
再结晶温度，K	1173~1473
热膨胀系数，$10^{6}K^{-1}$	
373K	6.59
1473K	8.06
2273K	9.48
3273K	10.97

1.2.3. 化学性质

钽的外层电子结构为$4f^{14}5d^{3}6s^{2}$，故钽有+1到+5多种价态：Ta^{1-}([$Ta(CO)_5$]$^-$)、Ta^{1+}(Ta_2O,[$(C_5H_5)Ta(CO)_4$])、Ta^{2+}(TaO)、Ta^{3+}(TaF_3,$TaCl_3$)、Ta^{4+}(TaO_2、$TaCl_4$、$TaBr_4$)、Ta^{5+}(Ta_2O_5、TaF_5、$TaCl_5$、TaO_2F)。5价钽具有氧化性质，低价钽具有还原性质。5价钽还有两性性质：和碱作用呈酸性特征(如生成$LiTaO_3$、$NaTaO_3$)，和酸作用呈碱性特征(如生成$Ta_2(SO_4)_5$、$TaOPO_4$)。在水溶液中钽既可呈阳离子形态，也可呈阴离子形态，但阳离子钽不稳定，在水中可溶性钽化合物均为阴离子或配合物离子，如[TaF_5]$^{2-}$、[$TaO(CNS)_5$]$^{2-}$等。钽的负电性高为1.5，配位倾向强，易和有机物和无机物生成配合物，如$K_3[TaO(C_2O_4)_3]$、$NH_4[TaO_4(C_4H_4O_6)]$等。钽易生成稳定的过氧化物，如$HTaO_4\cdot nH_2O$。钽易和许多金属和非金属元素反应生成各种金属间化合物，如TaC、TaN、$TaAl_3$等。

钽是高度耐腐蚀性金属[17~19]。其耐蚀性优于铌，仅次于铂。钽表面生成的稳定氧化膜使它能抗住几百种化学物质的侵蚀。除HF酸和HF+HNO_3外，钽能耐各种无机酸的腐蚀，如钽耐150℃以下各种浓度硫酸的腐蚀。对175℃浓硫酸的年腐蚀率也仅为2.54μm。用于各种温度的钽质热交换器，长年运转无锈痕点蚀，也不发生氢脆。钽耐95℃以下各种浓度的盐酸腐蚀，20%HCl在190℃以下也不受侵蚀。钽耐硝酸腐蚀，190℃以下70%HNO_3钽具有完全抗蚀性(100℃以下)。钽完全不受王水(3份盐酸+1份硝酸的混合酸)腐蚀，其耐蚀性能接近于铂。5%NaOH在100℃以下钽不受腐蚀。由于吸氢而发生氢脆，钽不耐各种碱液。

钽耐许多熔融金属的腐蚀[20]。在1000℃~1300℃的金属钾、钠熔体和1000℃的金属锂熔体中，钽表现稳定。钽耐1150℃的金属镁熔体、900℃的金属锌熔体、600℃的熔融锡、1000℃的熔融铅、1800℃以下的熔融铋的腐蚀。对1700℃以下的稀土金属钽具有完全抗蚀性[21]。

钽低温稳定，但高温极活泼。在空气或氧气氛中，260℃时开始反应生成Ta_2O_5，800℃剧烈反应。250℃钽开始吸氢，真空下800℃时又放出氢气，钽能和所有卤素元素反应：常温下和元素氟反应，200℃时和元素氯、300℃下和溴和碘反应。

1.2.4. 钽和铌的相似性和差别

钽和铌的原子外层结构相同，均为$5d^{3}6s^{2}$。金属钽和铌固态晶格中的原子半径相近，钽为143pm，铌为149.2pm，Ta^{5+}和Nb^{5+}的离子半径相近，Ta^{5+}为64pm，Nb^{5+}为69pm，因此钽和铌的化学性质极相似，当其同时存在于溶液或混合物中时，常失去各自的个性，表现出像是同一个元素。如钽、铌都很难还原，它们最稳定价都为+5，都呈酸、碱两性性质(高价氧化物同称为土酸)，生成成分相同的复盐和络合物等。固态钽和铌的化合物表现出异质同晶现象，在矿物中常共生在一起。钽和铌的化合物在溶液中的化学行为如此相似，以致迄今尚未发现有任何一种钽铌化合物能够用常规的化学沉淀法将他们分离成单一纯化合物。

但钽和铌仍有相当差别。钽只有Ta_2O_5是稳定的，铌则有NbO、NbO_2和Nb_2O_5三种稳定氧化物。铌比钽较

易还原。硫酸铌易被锌、汞、碱金属还原成3价，钽只能还原到4价。在盐酸、硝酸、草酸等溶液中，铌可以还原成3价或4价，钽则很困难。钽的卤化物远较铌卤化物难还原成金属；钽的金属性质比铌强，和浓硫酸作用，钽最终能生成正盐 $Ta_2(SO_4)_5$，铌一般只能生成 $Nb_2O_3SO_4$ 和 $Nb_2O_3(SO_4)_2$；非水溶液中制备的钽的低价氯化物类似碱金属和碱土金属，和水作用时放出氢气。铌和钽对氧的亲和力都很强，但铌对氧的亲和力大于钽。铌易生成 NbO^{3+} 型离子，尚未发现钽有同类离子形态，如铌和氯作用易生成 $NbOCl_3$，钽则只生成 $TaCl_5$，(尚未发现有 $TaOCl_3$ 化合物)。铌有 $Nb_2O_3^{4+}$、$Nb_2O_3^{5+}$ 离子存在，钽未有类似离子态；钽和铌都易生成络合物，但络合物性质有差别，如随氟氢酸浓度增加，铌有 $H_2NbOF_5 \rightarrow H_2NbF_7 \rightarrow HNbF_6$ 三种络合物转变，钽只有 $H_2TaF_6 \rightarrow HTaF_6$ 两种络合物。铌络合物较易水解，钽络合物较稳定。钽铌化合物溶解度不相同分步结晶法就是利用 K_2NbOF_5 和 K_2TaF_7 的溶解度的较大差别而实现分离的。

由于钽铌性质极相似，故他们的冶金方法完全相同，某些方法参见铌和铌合金。方法虽相同，但工艺参数因他们的性质微小差异而不尽相同。

1.3. 资 源

钽在地壳中的平均含量（克拉值）为1.7mg/kg，海水中含量为0.0025mg/kg[22]。

钽矿物都是复合氧化矿，主要是钽铌酸盐矿和钛钽铌酸盐矿。矿物中除钽和铌外还含有铁、锰、钛、锆、稀土元素以及碱金属和碱土金属，此外还常含有放射性元素铀、钍。通常用 $A_mB_nO_q$ 的通式表示钽矿物组成，式中A为具有较大离子半径的阳离子，如钙、钠、钇、镧、铀、钍和中等离子半径的铁和锰，B为离子半径较小的元素如钛、钽、铌、铝、硅等，矿物中的氧位往往还为氢氧基和氟离子占据。钽和铌的地球化学性质相似，在矿物中多共生，已发现的钽铌矿约130种，其中以钽为主的矿物约50种[23~25]。划分钽矿或铌矿主要是根据矿物中的钽和铌的含量，一般将含 $Nb_2O_5 : Ta_2O_5$ 比值大于20的矿物称为铌矿，而将比值为3～20的矿物称为铌钽矿其他称为钽矿。表3为重要的钽矿物及其性质。

世界钽储量约320kt（以 Ta_2O_5 计，见表4）。前苏联数量上占第一位，但他们富矿少，贫矿较多。钽铁矿、细晶石、花岗伟晶岩矿等含钽、铌、铍、锂、铯的综合性矿床，是目前钽矿物原料的主要来源，它们的主产为加拿大、巴西、澳大利亚、泰国、前扎伊尔、尼日利亚、莫桑比克等国。世界最大的钽矿山为加拿大伯尼克湖坦科矿(Tanco)，原矿中品位达0.2% Ta_2O_5，其次为澳大利亚的格林布什矿（Greenbus）和巴西的巴拉那帕内马矿(Paranapanema)。

锡石中以类质同相状态存在的钽铌，是重要的钽资源。由于选矿方法很难将钽铌从锡石中分离出来，在炼锡时它们进入炉渣。随着钽矿资源逐渐贫化和日益减少，这种锡渣钽资源逐渐成了世界钽原料的主要来源，20世纪70～80年代约占钽总原料量的70%～80%，90年代仍占50%以上，从中国南部经缅甸、印尼、泰国到马来西亚的锡矿带含钽最富[26]。泰国和马来西亚已成为重要的钽原料供应国[29]；锡矿中富含钽铌和产含钽锡渣的国家尚有澳大利亚、巴西、埃及、尼日利亚、前扎伊尔、玻利维亚等国。

表3 重要的钽矿物[25~27]

矿物名称	化学式	Ta_2O_5,%	Nb_2O_5,%	晶形	颜色	密度,g/cm³	莫氏硬度
钽铁矿	$(Mn,Fe)(Ta,Nb)_2O_6$	41～84	2.0～40	正交	金属光泽黑色	6.2～8.2	6～6.5
锰钽铁矿	$Mn(Ta,Nb)_2O_6$	40～82	0.2～10	正交	金属光泽黑色	6.0～7.8	6～6.5
亚钽铁矿	$Fe(Ta,Nb)_2O_6$	40～85	1.37	四方	金属光泽黑色	6.0～7.8	6～6.5
铌铁钽锰矿	$FeTa_2O_6$	72～86	0.2～11	四方	金属光泽黑色	7.8	6.5
细晶石	$(Na,Ca,Th)_2(Ta,Nb,Ti)_2O_6(OH,F)$	68～74	0～7.7	等轴	浅黄绿	5.2～6.3	5.5
钽铝石	$Al_2Ta_2O_8+CaO$	70～72	0.33	六方	黄色	5.9～6.5	6.5～7
钽锑矿	$Sb(Ta,Nb)O_4$	60～75	1.79	斜方	浅黄	7.6～7.9	6.5～7
钽铋矿	$(Sb,Bi)(TaNb)O_4$	30～60	8.8	斜方	黄红	5.5～7.5	5～7
钽钇矿	$(Y,Er,Ce,U)(Ta,Nb)TiO_6$	20～55	12.3	斜方	黑褐色	5.5～6.8	5～6
钽锡矿	$Sn(Ta,Nb)_2O_7$	72.8		斜方	暗褐	7.6～7.9	5.5～6
钽黑稀金矿	$(Y,Ca,U)(Ta,Ti)_2O_6$	47.3	3.8	斜方	黑褐色	5.4～5.9	5～6

表 4　世界钽资源储量(Ta_2O_5 计)，kt[30~32]

国家	储量	国家	储量
前苏联	193	澳大利亚	4
前扎伊尔	45	葡萄牙	3
泰国、马来西亚	15	加拿大	4
巴西	10	印度	3
莫桑比克	10	美国	2
埃及(APE)	10	卢旺塔	2.5
尼日利亚	10	其他国家	5
南罗德西亚	5	世界合计	318.5

随着钽矿物资源日益贫化，钽原料供应日趋短缺，二次钽资源利用越来越受到重视，二次钽资源主要是钽的加工和应用的各生产过程产生的含钽工业废料。目前二次钽资源的利用数量约占钽原料总消费量的 10%~20%[33~34]。

1.4. 采矿和选矿[35~37]

1.4.1. 采　矿

分钽铌原生矿采矿和砂矿采矿。

钽铌原生矿采矿，世界上多为地下开采，广泛采用房柱法。开拓运输用螺旋斜坡道，凿岩多用潜孔钻和双头凿岩台车。为方便运输，普遍采用地下破碎，采矿效率好，劳动生产率高。中国钽铌原生矿多露天开采，剥采比一般为 0.4~0.5，贫化率 4%，损失率 6%。少数原生矿采用地下开采，通常用房柱法和分段剥离法开采。

钽铌砂矿采矿，国外多用绳斗电铲和水枪砾泵，中国多采用推土机剥离，水枪开采，砂泵运输。

1.4.2. 选　矿

一般分为粗选和精选两个阶段。由于钽铌矿石品位低，矿物性脆，密度大，粗选多采用重选丢弃大部分脉石矿物。选出的粗精矿，再进行精选。精选物料多是组成复杂的矿物，多采用重选、浮选、磁选、电选或选冶联合流程。选矿回收率一般在 50%~60%。

(1) 粗选　钽铌原生矿粗选主要采用成本比较低的重选法，也有用重选—浮选工艺。重选主要有跳汰流程(以跳汰机为主，流程多用于处理粗晶粒钽铌矿和钽矿砂矿)、摇床流程(以摇床为主体，多用于细晶粒的钽铌复合多金属矿，富集比高)和螺旋流程(以螺旋选矿机或螺旋溜槽为主体，结合摇床粗选，方法的选别效率比高，中国采用较多)。重选——浮选工艺的特点是可使微细粒矿回收，粗选的收率达 90%。

钽铌砂矿通常重矿含量不高，但矿物单体解离较好，一般采用重选法，少数用磁选—重选流程。

(2) 精选　粗选所得精矿除含有钽矿物外，还有锡石、黑钨矿、锆英石、磷钇矿、独居石、石榴石、电气石、石英长石等。根据矿物的组成和物理化学性质差别，分别采用重选、磁选、电选、浮选等方法进行精选。精选工艺方案很多，大致归纳为：a. 重选—磁选　重选或重选—浮选磁选流程；b. 磁选—重选—磁选或磁选—浮选　重选流程；c. 浮选—磁选—电选—重选流程等三类。

一些国家的钽精矿化成分如表 5 所示。

表 5　一些国家的钽精矿组成，%

国家	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	SnO_2
加拿大	41.39	23.26	5.14	8.55	0.2	15.11
澳大利亚	69.63	12.83	2.09	17.12	0.25	0.9
前扎伊尔	31~46	27~35	15~21	2~3	0.3~6	痕
尼日利亚	12.38	50.64	14.0	7.15	9.18	
前苏联	60~65	<10				2~5
中国	24~35	16~25			7~11	6~8

1.5. 提取冶金

钽提取冶金包括低品位钽资源富集、精矿分解和化合物中间产品的制取，作为耐蚀性极强的元素，钽提取冶金具有以下特点：

a. 钽难溶于常用工业无机酸(硫酸、盐酸、硝酸)，而且溶解度极小，不足以成为冶金介质，而必须采用高强腐蚀性的酸，如氟氢酸；

b. 和钽共生的相似元素多(铌、钛、钨等)，分离难度大；

c. 钽资源相对贫乏，低品位原料占重要地位，而且低品位原料种类多(包括锡渣、钨渣、锑渣等)，成分复杂，因此钽冶金流程长，冶金手段多样化，钽提取冶金工艺流程简图如图 1 所示。

1.5.1. 含钽锡渣富集钽(铌)[38]

以类质同象状态伴生在锡矿中的钽，用选矿方法不能使钽和锡分开，只能采取适当降低锡精矿品位以保证尽可能多的钽进入锡精矿，然后在炼锡炉渣予以回收。各国锡渣的典型成分如表 6 所示。

表 6　各国锡渣的典型成分，%

国家	Ta_2O_5	Nb_2O_5	FeO	TiO_2	SiO_2	CaO	MnO
前扎伊尔	12.2	9.9	14.2	1.8	21	19	4.4
泰国	8.0	9.9	18.2	7.4	19	21	0.7
尼日利亚	4.2	13.5	7.2	12.7	23	23	5.0
马来西亚	3~4	4.0	11.2	11.0	20.9	25	1.3

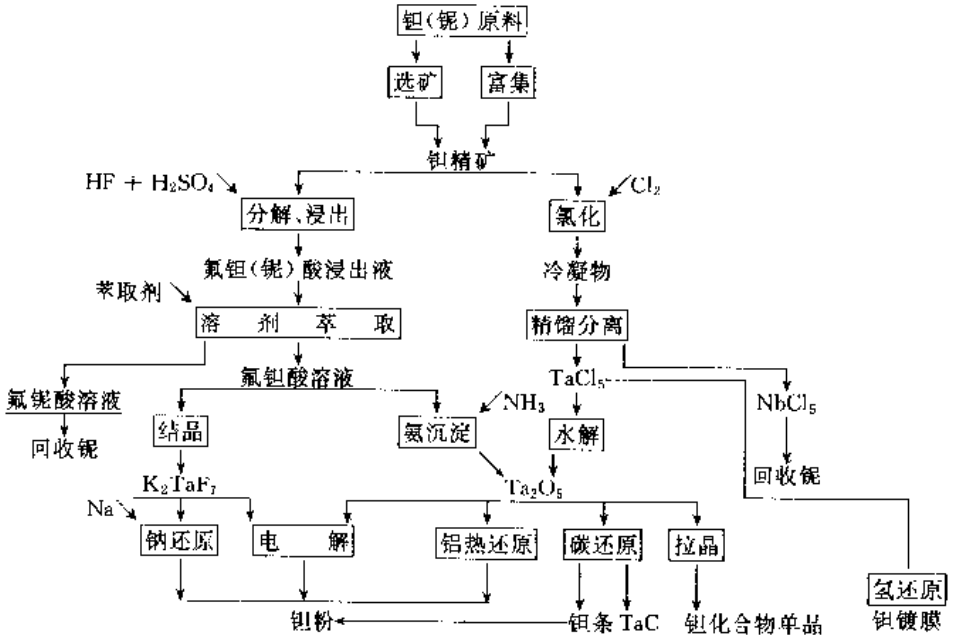


图 1 钽(铌)提取冶金工艺简图

针对高、中、低品位含钽情况，各国曾开发出多种富集方法[39,40]，包括酸富集(硫酸浸取法、硫酸和氟盐浸取法、盐酸和氟氢酸法等)，熔盐电解法，氯化法，苏打焙烧法和电弧熔炼还原氧化法等。

(1) 电弧熔炼还原—氧化富集法[41,42] 方法适于处理中、高品位含钽锡渣，工艺上由电弧炉还原、磁选分离、氧化和浸洗 4 部分组成，流程简图见图 2。

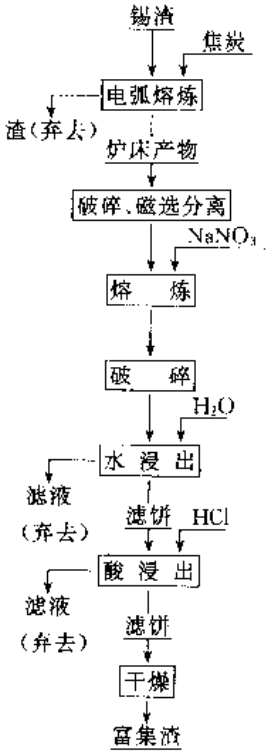


图 2 处理锡渣工艺流程

a. 将锡渣(含 $(Ta+Nb)_2O_5$ 约 8%)与焦炭混合，在敞式电弧炉中，在温度 1650℃还原熔炼 2h，得到含 $(Ta+Nb)_2O_5$ 20%～25%的碳化物炉床产物，杂质进入电炉渣中。

b. 利用钽(铌)碳化物具有弱磁性，控制磁场强度和进料速度，通过磁选机将钽铌和非磁性物分开。

c. 将磁性物与氧化剂 $NaNO_3$ 和碳配料，充分混合后在铸铁坩埚内点火使碳化物氧化(包括所含 WC 等的氧化)，氧化为放热反应，所放出的热量可维持整个反应自动进行完毕，反应式为：

$$10TaC+14NaNO_3 = 5Ta_2O_5+7Na_2O+7N_2+10CO$$
$$10NbC+14NaNO_3 = 5Nb_2O_5+7Na_2O+7N_2+10CO$$
$$5WC+8NaNO_3 = 5WO_3+4Na_2O+4N_2+5CO$$
$$5C+2NaNO_3 = 5CO+Na_2O+N_2$$

d. 反应完毕，将熔块破碎、水浸以除去过量的碱和水溶性钠盐(钨酸钠、硅酸钠等)，再用盐酸浸洗除去铁、钙等杂质，最后经过烘干，获得含 $(Ta+Nb)_2O_5$ 40%～50%的人造钽铌精矿。

(2) 苏打焙烧—酸洗法[43,44] 是中国开发的方法。其优点是可以处理低品位锡渣，(含 $(Ta+Nb)_2<2\%$)同时回收钨、锡副产品。工艺上主要由回转窑焙烧、水煮脱钨、稀酸除硅、酸煮除锡等 4 工序组成，流程简图见图 3。

a. 将锡渣和碳酸钠按重量比 1∶0.4 混合，在回转窑中于 800～900℃下焙烧 30～40min，使渣中钨、硅等转化为钠盐，焙烧反应如下：

$$4(Mn,Fe)(TaO_3)_2+4Na_2CO_3+O_2 =$$
$$8NaTaO_3+2(Fe,Mn)_2O_3+4CO_2\uparrow$$

$$4(Mn,Fe)(NbO_3)_2+4Na_2CO_3+O_2 \xrightarrow{} 8NaNbO_3+2(Fe,Mn)_2O_3+4CO_2\uparrow$$

$$4(Mn,Fe)WO_4+4Na_2CO_3+O_2 \xrightarrow{} 4Na_2WO_4+2(Fe,Mn)_2O_3+4CO_2\uparrow$$

$$SiO_2-Na_2CO_3 \xrightarrow{} Na_2SiO_3+CO_2\uparrow$$

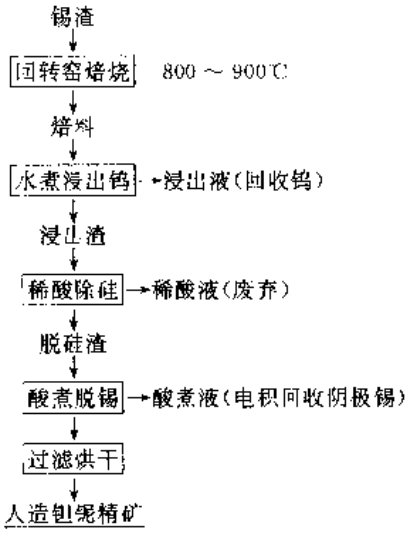


图 3　苏打焙烧—酸洗流程简图

b. 焙料水煮（90℃）、过滤，90%以上的钨进入溶液（然后加 $CaCl_2$ 回收白钨），钽铌留在滤渣中。

c. 稀酸除硅：用 7%～9%HCl 在 80～90℃下处理滤渣，脱去 60%～70%的硅和铝，同时钽铌仍留渣中。

d. 酸煮回收锡：用 12%～15%HCl 在 95℃下浸出滤渣 2h，锡等进入酸洗液（再经铁屑还原和电积，产出电积锡），浸出渣烘干即为人造钽铌精矿。

1.5.2.　精矿分解和浸出

工业上有酸、碱和氟化分解 3 种方法。此外，还有氯化分解[45]、电解分解[46]等方法。一般根据精矿的矿物组成、化学成分和欲提取的钽化合物的纯度等因素选择分解方法。酸分解有氢氟酸法（见铌和铌合金）和硫酸法，碱分解有 NaOH 分解（见钽和钽合金）和 KOH 分解。氯化分解适于处理复杂成分的精矿，氢氟酸分解要求使用高品位精矿，是国内外使用最多的方法。

（1）浓硫酸分解工艺[47,48]　利用钽、铌和钛、稀土（RE）元素的硫酸复盐具有不同溶解度，在精矿分解的同时分离钛和稀土等杂质的方法，主要用于含稀土量大的精矿。硫酸浸出液常直接用于萃取钽铌，或沉淀转化成钽铌氢氧化物，再转入氢氟酸萃取流程。工艺流程简图见图 4。

分解在钢质反应器中进行，采用浓硫酸和硫酸铵混合试剂（1t 精矿＋2tH_2SO_4＋0.6t $(NH_4)_2SO_4$），焙烧温度 150～180℃，分解时加入硫酸铵的作用：生成复盐有利分离；防止物料烧结；提高钽铌的分解浸出效果。主要

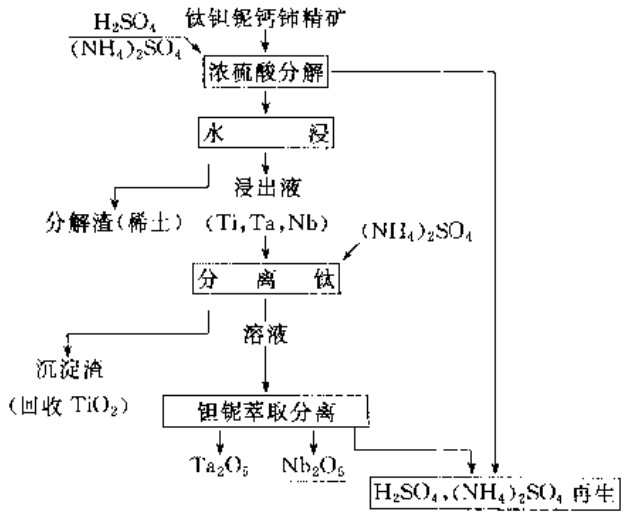


图 4　钽铌精矿硫酸分解流程

反应如下：

$$Ta_2O_5+2H_2SO_4 \xrightarrow{} Ta_2O_3(SO_4)_2+2H_2O$$

$$Nb_2O_5+2H_2SO_4 \xrightarrow{} Nb_2O_3(SO_4)_2+2H_2O$$

$$TiO_2+CaO+3H_2SO_4 \xrightarrow{} CaTi(SO_4)_3+3H_2O$$

$$4TiO_2+RE_2O_3+11H_2SO_4 \xrightarrow{} RE_2(SO_4)_3\cdot 4Ti(SO_4)_2+11H_2O$$

分解物进行水浸。这时 $CaTi(SO_4)_3$ 水解生成可溶性 $TiOSO_4$ 和难溶 $CaSO_4$；$RE_2(SO_4)_3\cdot 4Ti(SO_4)_2$ 分解为难溶的稀土复盐和 $TiOSO_4$，经过滤稀土和钙进入渣，钽、铌、钛进入溶液；浸出液中再加入 $(NH_4)_2SO_4$，保持溶液中 $[H_2SO_4]=400g/L$，$[(NH_4)_2SO_4]=200g/L$，使生成难溶性的 $(NH_4)_2[TiO_2(SO_4)_2]\cdot H_2O$ 入渣，过滤后含钛滤渣经 800～900℃煅烧，可获工业级 TiO_2。脱钛后的溶液再萃取分离钽和铌，并从萃余液中回收硫酸和硫酸铵，返回分解工序。方法的优点是分解时不仅分离杂质元素（稀土、钛、钙），而且试剂便宜，环保条件好（和 HF 酸分解等方法相比），但钽和铌的最终分离效果较差。

（2）碱分解[49～51]　碱分解是最早采用的工业方法。主试剂为 NaOH 和 KOH，为了降低熔化温度和熔体粘度，分解时还加入约 10%的碳酸钠或碳酸钾。

碱分解时必须加入过量的碱，当碱比为 1 时易生成偏钽（铌）酸盐（$NaTaO_3$，$KTaO_3$），而偏钽（铌）酸盐既不溶于水，也不易为酸分解，只有当碱过量时，才能生成正钽（铌）酸盐（K_3TaO_4，Na_3TaO_4）。正钽（铌）酸盐较易水解，同时生成聚合钽（铌）酸盐（$Na_8Ta_6O_{19}\cdot nH_2O$，$Na_7Ta_5O_{16}\cdot nH_2O$ $Na_{14}Ta_{12}O_{37}\cdot nH_2O$ 等）[52～54]。碱分解的温度一般在 750～800℃，主要反应为（式中 Me 为 Na 或 K）：

分解：$Fe(TaO_3)_2+6MeOH \xrightarrow{} 2Me_3TaO_4+FeO+3H_2O$

$Fe(NbO_3)_2+6MeOH \xrightarrow{} 2Me_3NbO_4+FeO+3H_2O$

水解：$6Me_3TaO_4+21H_2O \xrightarrow{} Me_8Ta_6O_{19}\cdot 16H_2O+10MeOH$

$6Me_3NbO_4+21H_2O \xrightarrow{} Me_8Nb_6O_{19}\cdot 16H_2O+10MeOH$

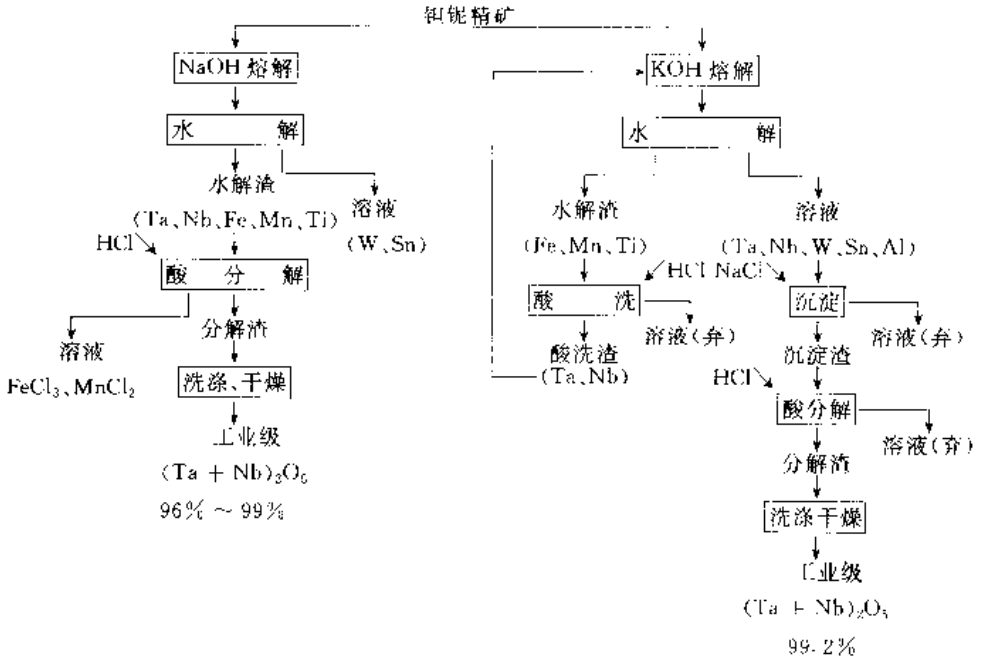


图 5 碱分解流程简图

NaOH 分解和 KOH 分解的流程有较大差别（为便于比较，将两流程图并列于图 5）。主要差别在于钽（铌）酸盐在 NaOH 中的溶解度很小（如 Nb_2O_5 在 1% NaOH 溶液中溶解度<1g/L），Nb_2O_5 在 KOH 中的溶解度较大（25℃可溶解 70～75g/L），因此在 NaOH 分解物水解时，钽（铌）酸钠和铁、锰留在水解渣中，而钨、锡、硅、铝等则以 Na_2WO_4、Na_2SiO_3、Na_2SnO_3、$NaAlO_2$ 等形式进入溶液而分离。水解渣再用 HCl 处理，溶解掉铁、锰等杂质，最后得到钽铌混合氧化物。

KOH 分解时，铁、锰、钛进入水解渣（包括少量钽和铌），绝大部分钽、铌、钨、锡等以可溶性钾盐形式进入溶液。水解液中加入 NaCl，使钽（铌）酸钾转化为不溶性钽（铌）酸钠盐而沉淀，再用 HCl 处理沉淀物，最后得到工业级钽（铌）氧化物。

KOH 分解的优点在于最终产品的纯度比 NaOH 分解法高（处理同一种精矿，前者可达 99.2%，后者一般在 96%～99%），缺点是钽铌回收率低，一般不超过 80%[55]。

碱分解的缺点是试剂消耗大，劳动强度大。为克服此种缺点，有的国家开发了高压釜分解法[56]。

（3）氯化分解[57,58] 钽氯化法是 20 世纪 30 年代开发的方法。它主要利用钽、铌、钛的氯化物的沸点和挥发温度远低于钠、钙、钍、稀土元素等的沸点和挥发温度（沸点 $NbCl_5$ 247.6℃，$TaCl_5$ 231.4℃，$NbOCl_3$ 400℃，$TiCl_4$ 137℃、NaCl 1465℃，$CaCl_2$ 2027℃，$LaCl_3$ 1750℃，$CeCl_3$ 1730℃，$ThCl_4$ 922℃），氯化时低沸点的钽铌氯化物经挥发冷凝捕收，而稀土等高沸点氯化物则残留于氯化器中而分离。

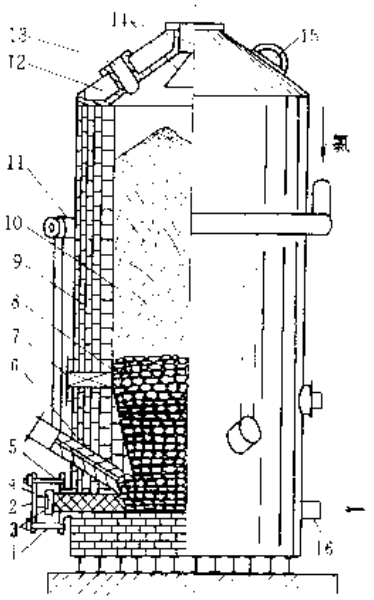


图 6 团块氯化竖炉

1 电极固定；2—摇臂；3 水冷套；4—电极；5 密封垫；6 风口；7—除垢孔；8 碳质填料；9—炉衬；10—炉料；11—氯气环；12—炉盖；13—水 气混合气体出口管；14—分料器；15 防爆罩；16—熔体出口

精矿氯化时，以氯气为氯化剂，同时加入碳粉，因为碳对氧的亲和力比钽铌强，在碳参与下能大大降低开始氯化温度（由 800～850℃降至 300～350℃）和最佳氯化温度（由 1000～1100℃降至 500～600℃），氯化时钽主要生成 $TaCl_5$，铌则除 $NbCl_5$，还有 $NbOCl_3$，主要反应式为：

$$Ta_2O_5+5Cl_2+5C \longrightarrow 2TaCl_5+5CO$$
$$Nb_2O_5+5Cl_2+5C \longrightarrow 2NbCl_5+5CO$$
$$Nb_2O_5+3Cl_2+1.5C \longrightarrow 2NbOCl_3+1.5CO$$
$$Nb_2O_5+3CO+3Cl_2 \longrightarrow 2NbOCl_3+3CO_2$$

有团块氯化和熔盐氯化两种方法。前者是将反应物料先制成团块（含 20%～30%的石油焦），在竖式炉进行氯化[59]（见图 6）；后者是将精矿粉和焦炭粉混合后通过螺旋给料机加入氯化炉的熔融盐浴中进行氯化（见图 7）[60]。

从氯化炉出来的混合气体（750～850℃），通过不同温度的冷凝器冷凝。冷凝物有两种处理方法。

a. 用水蒸汽（200～250℃）水解，得氧化钽和氧化铌混合物。

b. 加 CCl_4 进一步氯化得 $TaCl_5+NbCl_5$ 混合物，用作进一步精馏分离提纯的原料[61]。

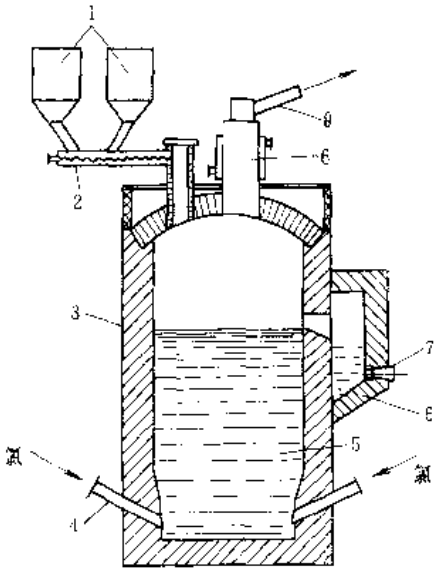


图 7　熔盐氯化炉

1—料仓和焦炭仓；2　螺旋给料器；3—氯化炉（耐火粘土砖内衬）；4　风口；5—熔体；6—前炉；7—出料口；8—通冷凝系统套管

1.5.3.　钽和铌的分离和提纯

钽和铌的化学性质极相似，用常规化学沉淀等方法很难将它们完全分离成单一化合物。工业采用的分离方法有分步结晶法（见铌和铌合金）；溶剂萃取法和氯化物精馏法。

（1）溶剂萃取法　是世界上分离钽和铌应用最多的方法，开发了多种萃取剂（见铌和铌合金 1.5.3.）。主要介绍中国开发的以乙酰胺为萃取剂的流程[62,63]，见图 8，乙酰胺结构式为 R_2NCOCH_3，$R=C_7H_{15\sim19}$，分子量 290.4，它的优点是水溶解度小（常温 0.05g/L）、沸点高（180～220℃）、闪点高（145.2℃），分离杂质效果好（特别是钨、钛等），适于处理复杂的钽铌原料。图 8 为处理含 TiO_2 达 30%，WO_3 达 10%的钽铌精矿的流程图。乙酰胺萃取钽铌呈锌盐萃取机理：

$$CH_3CONR_2+HTaF_6 \longrightarrow [CH_3CONR_2H^+](TaF_6^-)$$

乙酰胺萃取剂也适用于矿浆萃取，图 9 为其矿浆萃取混合澄清槽的特殊结构。

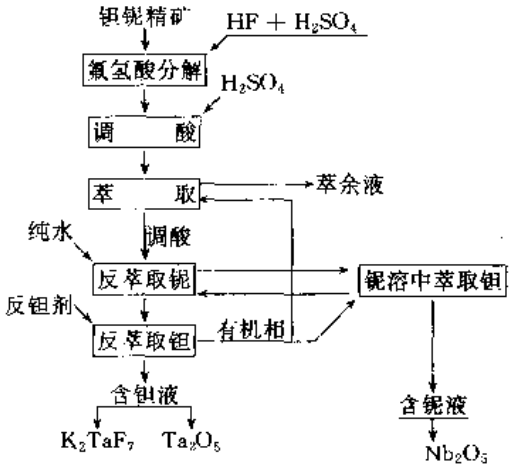


图 8　乙酰胺萃取钽铌流程图

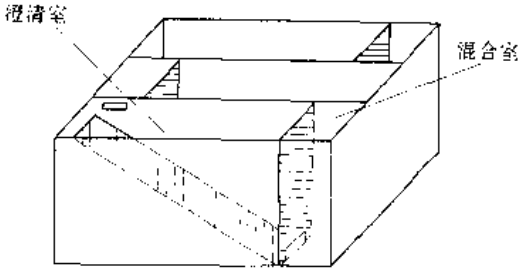


图 9　矿浆萃取槽简图

（2）氯化物精馏法[64,65]　钽和铌的氯化物都是易挥发物质。虽然钽和铌氯化物沸点仅相差 14.7℃（$TaCl_5$ 239.3℃，$NbCl_5$ 254℃），但 $TaCl_5$-$NbCl_5$ 体系几乎是遵从拉乌尔定律的理想体系，标准状态下 $TaCl_5$ 和 $NbCl_5$ 的相对挥发度达 1.34，仍比较容易分离，而铁、硅、铝等杂质的氯化物的挥发率和钽铌氯化物挥发率相差很大，通过蒸馏很容易将它们除掉。精馏工艺通常包括 3 步：a. 预蒸馏除杂质；b. 主精馏得纯 $NbCl_5$ 和钽富集物；c. 钽富集物精馏得纯 $TaCl_5$。

影响精馏效果的不利因素主要有两个。一是五氯化物含少量易高温升华的 $NbOCl_3$，影响产物纯度。为此采用二次氯化方法，在 350～400℃加入 CCl_4，使 $NbOCl_3$ 转为 $NbCl_5$，反应为：

$$2NbOCl_3+CCl_4 \longrightarrow 2NbCl_5+CO$$

二是 $FeCl_3$ 在精馏过程中易发生分解反应：

$$2FeCl_3 \longrightarrow 2FeCl_2+Cl_2$$

反应生成的不易挥发的 $FeCl_2$ 易积聚在反应器内，破坏传热和传质过程，而且反应分解出的氯气会腐蚀设备。因此，必须预处理除铁。除铁方法主要有二：(a) 将 $(Ta+Nb)_2Cl_5$ 在350℃下通氢气，预先将 $FeCl_3$ 还原成 $FeCl_2$ 而与钽铌分离；(b) 在300～500℃使 $(Ta+Nb)_2O_5$ 通过装有粒状 NaCl 的蒸馏塔，使 $FeCl_3$ 和 $AlCl_3$ 转化成挥发性小的复盐 $NaFeCl_4$、$NaAlCl_4$ 而分离。

从氯化物制取钽（铌）氧化物的方法有3种。

(a) 液相法水解　在水溶液中使氯化物水解成 Ta (Nb) 氢氧化物，然后过滤烘干得 $Ta(Nb)_2O_5$。为提高产品纯度，氢氧化物还用稀盐酸浸洗除铁、铅等杂质，方法的缺点是氢氧化物过滤困难，处理量大[66,67]。

(b) 气相水解法　用水蒸汽使氯化物水解。又分高温水蒸汽水解 (300～1100℃) 和低温水解 (130～180℃) 两种方法[68,69]。气相化的优点是免除了过滤工序，产品 Ta_2O_5 或 Nb_2O_5 颗粒更细。水合钽铌氧化物的热解过程如下：

$$Ta_2O_5 \cdot nH_2O \xrightarrow{220℃} Ta_2O_5\ (无定形) \xrightarrow{560℃}$$

$$\delta\text{-}Ta_2O_5 \xrightarrow{900℃} \beta\text{-}Ta_2O_5$$

$$Nb_2O_5 \cdot nH_2O \xrightarrow{220℃} Nb_2O_5\ (无定形) \xrightarrow{420℃}$$

$$\gamma\text{-}Nb_2O_5 \xrightarrow{600℃} \gamma\text{-}Nb_2O_5+\rho\text{-}Nb_2O_5 \xrightarrow{1000℃}$$

$$\beta\text{-}Nb_2O_5 \xrightarrow{1100℃} \alpha\text{-}Nb_2O_5$$

(c) 氧化水解法　在300～450℃下通富氧空气使钽(铌)氯化物氧化成 $Ta(Nb)_2O_5$。另一方案是用 NO_2 氧化氯化物：

$$2Ta(Nb)Cl_5+5NO_2 \longrightarrow Ta(Nb)_2O_5+5NOCl+2.5Cl_2$$

氧化法的优点是可以得到氧化物超细粉 (0.5μm)，适于合成钽(铌)化合物单晶用[70,71]。

1.5.4. 二次钽回收[72,73]

二次钽资源来自钽加工和应用的各生产过程，如含钽硬质合金、废旧钽电容器、玻璃和陶瓷工业中的钽废料，它们组成复杂，从几乎是纯金属的钽屑、废阳极块到复杂氧化物、碳化物等。为此开发了各种回收工艺。

(1) 硬质合金废料回收钽[74,75]　含钽硬质合金废料中除钽外，还有钨、钴、钛等有用元素。较通用的回收方法见图10。烧结碳化物先在800℃下用液态锌分解，使碳化物粒子与金属钴间的结合键断裂。分解物用真空蒸馏回收锌，并循环使用。脱锌产物细磨、氧化后进行碱焙烧，然后水浸，钨以 Na_2WO_3 形式进入浸出液（然后从中制取仲钨酸铵），脱钨渣用硫酸浸出 Co 和 Ti（浸出液进一步分离钴和钛），浸出渣即为 $(Ta+Nb)_2O_5$ 原料。

(2) 废旧钽电容器回收钽[76,77]　钽电容器种类较

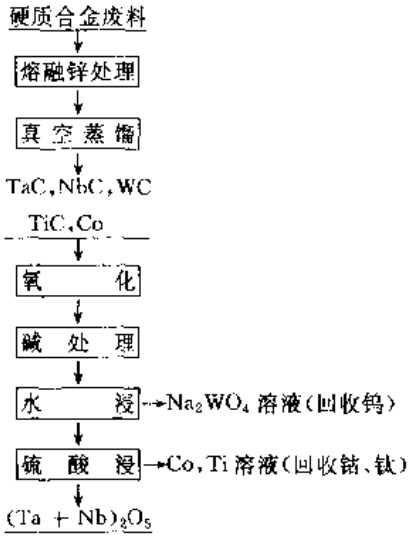


图10　硬质合金废料回收钽铌

多，废料主要可分为两类。一类为固体电容器，以钽阳极块金属表面的钽氧化膜为阳极，以 MnO_2 为阴极。此外有锡、银焊料，镍或铁丝导线；另一种是液体电容器，以钽作阳极，铝箔等作阴极，同时还有硫酸胶体电解质。不同电容器需采用不同的方法回收。

a. 固体电容器回收钽　先用热硫酸处理去除塑料外壳。对片型电容器则粉碎后用磁选方法拣出导线，用重选方法分离掉塑料，剩下的阳极块用氢氧化钠溶液浸出锡，用硝酸浸出银，用盐酸浸出二氧化锰，用钠还原法脱氧，然后用电子束炉熔炼成钽锭。工艺简图见图11。

b. 液体电容器回收钽　采用电解法脱去电容器的

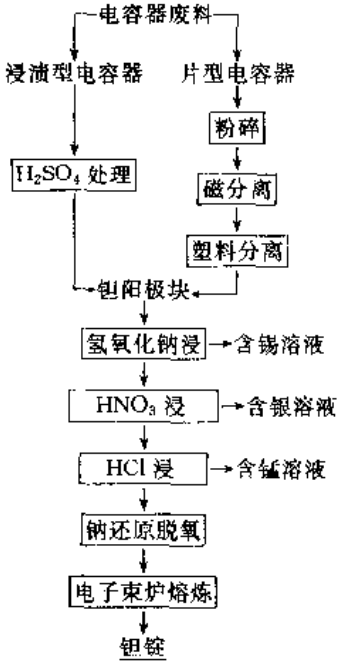


图11　固体电容器回收钽工艺简图

铜或镍外壳。电解时用电容器作阳极，不锈钢作阴极，但电解法有时不能彻底除去金属壳，通常还要辅以酸碱浸：用氢氧化钠溶解脱除铝，用硝酸脱铜，热盐酸分解不锈钢。剩下的钽块用钠还原法脱氧，并进行电子束炉熔炼。

(3) 废钽酸锂单晶 (LT) 回收钽　开发了多种废钽酸锂单晶回收钽的方法。只介绍苛性钠熔合法。废钽酸锂单晶粉碎后在700～800℃下和苛性钠熔融，熔合反应为：

$$2LiTaO_3+10NaOH \longrightarrow 2Na_5TaO_5+Li_2O+5H_2O$$

熔体在 80～90℃进行水浸，使 $Na_5Ta_2O_5$ 转化为水合物 $4NaO \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 25H_2O$，再用 6mol 盐酸洗，使钽水合物转化为 $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$，锂变为 LiCl，并和钽分离。最后得到纯度为 98% 的 $Ta(OH)_5$ 产品。

1.6.　金属制取

工业上制取金属钽的方法大致分为 3 类。a. 以 Ta_2O_5 为原料还原制取，如碳热还原法、铝热还原法（参见铌和铌合金）；b. 以卤化物为原料还原制取，如 K_2TaF_7 钠还原法，氯化钽氢还原法等；c. 电解还原法（包括电解精炼）。

约 60% 以上的钽用于制取钽电容器。钠还原法钽粉粒形复杂，比表面积大，适于制造低压（工作电压＜25V）高比容（8000～30000μF/g）系列电容器。炭还原粉适于制造中压（工作电压 35～63V）中比容（4000～8000μF/g）系列电容器。欲制取高压（工作电压＞63V）和比容在 1000～30000μF/g 的电容器用粉，还需采用电子束熔炼-氢化制粉方法。

由于钽熔点高，热还原生产出的钽几乎都是粉末或海绵状，为获致密金属，尚需进一步精炼。

1.6.1.　氟钽酸钾钠还原法[78,79]

这是最早用于工业生产的方法，也是目前国内外最广泛采用的方法。通常采用 K_2TaF_7 作原料，以金属钠作还原剂。为了提高钽的纯度和细化钽粉颗粒，还原前将 K_2TaF_7 在氩气保护和 325～375℃下进行活化处理，以除去杂质和提高 K_2TaF_7 晶体活性。金属钠用铜或不锈钢丝网或金属陶瓷过滤器过滤，除去其中的氧化钠、过氧化钠等有害杂质。还原时一般控制反应温度 840～925℃，而金属钠的熔点为 97℃，沸点 883℃，因此参加反应的既有液态钠，又有气态钠，反应速度极快。主要反应为：

$$K_2TaF_7+5Na \longrightarrow Ta+5NaF+2KF$$

反应热效应为 −3210.4kJ/mol（液态钠）和 −3190.7kJ/mol（气态钠），K_2TaF_7 熔点为 775℃，因此，反应一经激发，便自动进行，并将反应物加热到 900～1000℃。为控制反应速度不至过分激烈，避免发生炉料喷溅或爆炸等不良后果，反应时加入稀释剂 NaCl、KCl 或 NaF、KF，以降低熔盐温度（熔点），使反应控制在较平稳的 840～925℃范围以控制晶接合并长大过程。还原生成的海绵状钽物料，用冷水或酒精处理除去残留的金属钠，然后用热水洗去残留的 K_2TaF_7，用盐酸洗去 Fe、Ni、Cr 等杂质，用 HF 酸除去因水解生成的氢氧化钽。全流程钽回收率 90%～94%。

钠还原钽粉具有低压下电容量大的特点，有利于电容器的小型化和片型化。为了进一步提高比电容，近年又开发了掺杂钠还原方法，如在氟钽酸钾原料中以化合物形式加入微量磷、硼、硫、镁等，它们嵌入或间隙介入钽的晶格中，从而促进钽粉的细化，大幅度提高钽粉的比容度[80,81]。

钠还原设备种类很多，有弹式还原器、罐式还原器、搅拌式还原器等。目前国内外较多采用搅拌式还原器[82]（见图 12）。

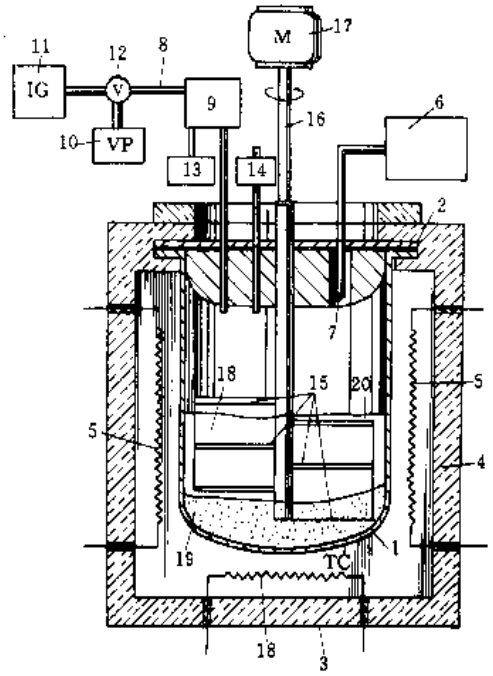


图 12　搅拌式还原装置示意图

1—反应容器；2—容器盖；3—炉子；4—绝热层；5—加热器；6—熔钠容器；7—液钠导管；8—抽空管道；9—钠回流冷凝器；10—真空泵；11，12—惰性气体及阀；13—回流钠贮槽；14—降压阀；15—搅拌桨叶（搅拌速度 100r/min）；16—搅拌器连轴杆；17—马达；18—白色的固态盐层（冷却后）；19—暗灰色的金属钽层；20—薄的 NaK 层；TC—热电偶（测熔盐温度）

1.6.2.　五氯化钽金属还原[83,85]

被还原料 $TaCl_5$ 可呈固态，也可呈液态，还原剂通常用金属镁或钠。还原为放热反应：

$$TaCl_5+2.5Mg \longrightarrow Ta+2.5MgCl_2 \quad \Delta Z^{\ominus}= -828.8kJ\ (1000K)$$

$$TaCl_5+5Na \longrightarrow Ta+5NaCl \quad \Delta Z^{\ominus}= -1317kJ\ (1000K)$$

反应放出的热量，足以保证还原自动进行到底。原还料除 $TaCl_5$ 外还加入 KCl 和 NaCl，以便和 $MgCl_2$ 组成熔体。反应温度一般为 750℃，还原产生的熔体可以保护被还原的钽不被空气氧化。反应完毕，产物先用水洗，再用盐酸洗以除去残留的氯化物。

1.6.3. 卤化物氢还原[46~48]

以氢气作还原剂还原 $TaCl_5$ 或 TaF_5 沉积金属钽的方法。该法虽可用作制取钽粉，但很少工业应用。而多用在金属或非金属零部件上被覆钽涂层。

$TaCl_5$ 的氢还原为放热可逆反应：

$$TaCl_5+2.5H_2 \rightleftharpoons Ta+5HCl \quad \Delta Z^{\ominus}=303674-221T,\ kJ$$

还原为气-气反应，在加热的衬底上由氢气还原气态 $TaCl_5$。为获高质量的涂层，必须大幅度过量氢气并严格控制钽的沉积速度，以在宽 5～10mm 的带上涂覆钽为例，其最佳工艺条件为：衬底温度 1200～1300℃，氢气进料速度 0.25～0.3m^3/h，$TaCl_5$ 进料速度 1.5～2kg/h，混合气体中 $TaCl_5$ 的浓度 24%～33%（体积），钽沉积速度 0.17～0.22kg/h。还原得到的钽条可用轧制方法作进一步加工[96]。

1.6.4. 电解法[91]

电解法既用于生产钽粉，又用于精炼提纯钽，同时也是在设备零部件上进行钽涂层的重要方法。按电解质分，有含氧化合物和不含氧化合物电解质体系两类电解方法。

（1）含氧化物电解质体系电解[92,93] 该法使用一种可以溶解 Ta_2O_5 的 KF-KCl-K_2TaF_7 电解质体系。使用石墨阳极电解时，为防止 K_2TaF_7 电解出现阳极效应（当阳极达某一临界电流时，电解槽电压骤升而出现火花放电）而加入 Ta_2O_5，但在电解温度 850℃下，Ta_2O_5 的理论电解电压为 1.6V，低于 K_2TaF_7 的 1.55V、KCl 的 3.4V 和 KF 的 4.6V，因此，在阴极首先被电解的是 Ta_2O_5 还原成为 Ta，同时在石墨电极析出的氧，又和石墨二次反应生成 CO 和 CO_2，其结果电解时不断消耗的是 Ta_2O_5，而电解质成分保持不变，电解质溶解 Ta_2O_5 的反应为[94]：

$$3K_2TaF_7+Ta_2O_5+6KF \rightleftharpoons 5K_3TaOF_6$$

电极过程为：

阴极 $Ta^{+5}+2e \rightleftharpoons Ta^{+3}+3e \rightarrow Ta^0$

阳极 $TaOF_6^{-3}-2e \rightleftharpoons TaF_5+F^-+O$

阳极析出的氧和石墨反应生产 CO 和 CO_2，同时 $TaF_5+3F^- \rightarrow TaF_8^{-3}$，产生的 TaF_8^{-3} 再和 Ta_2O_5 反应重新生成 $TaOF_6^{-3}$：$3TaF_8^{-3}+Ta_2O_5-6F^- \rightarrow 5TaOF_6^{-3}$。

电解槽结构见图 13。电解阴极产物有两种处理方法：a. 筛分法是利用钽密度大（16.6g/cm^3），其他物料密度小，将产物破碎，然后重选分离；b. 真空热处理是将阴极产物在真空中熔化，使钽和熔融电解质分离。

（2）不含氧化物电解质电解[95,96] 电解时采用电解质组成为 30%（重量）K_2TaF_7+35%（重量）NaCl+35%（重量）KCl，电极反应为：

阴极 $Ta^{+5}+5e \rightleftharpoons Ta$

阳极 $F^- - e \rightleftharpoons F$

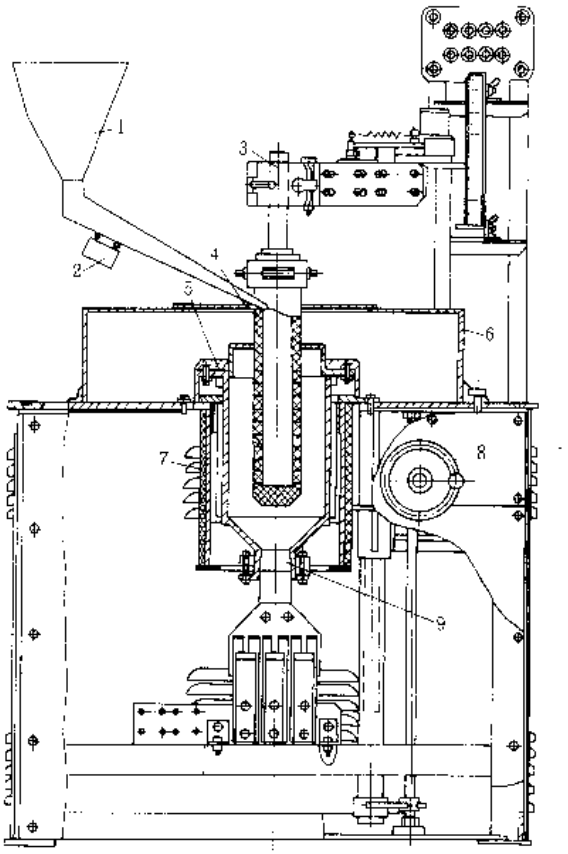


图 13 含氧化物电解质的电解槽

1—Ta_2O_5 进料斗；2—电磁振动器；3—阳极固定架；4—空心石墨阳极；5—镍铬质阴极坩埚；6—炉盖；7—保温套；8—阳极升降操纵盘；9—电源输入插头

阳极放出的氟再和 Cl 反应生成元素态氯。电解温度 700～800℃，阴极电流密度 75～100A/cm^2，阳极电流密度 14～15A/cm^2。阴极产物用水洗除去残留电解质，然后用高频炉烘干。

和有氧化物电解法比较，不含氧化物电解法所产出的钽粉更纯，能耗更低。

（3）电解精炼[97~99] 该法以钽作可溶性阳极，采用 K_2TaF_7-NaF-NaCl 电解质体系，电解温度 840～940℃，阴极电流密度 80A/cm^2。阳极溶解钽时，电极电势较钽为正的杂质如钨、锰、镍、铁等将不溶解，电极电势较钽为负的杂质如铝、锆、钛、铬、硅等，虽能溶解在熔盐内，但不能从阴极析出，从而起到纯化作用。电解反应为：

阳极　$Ta+7F^- \rightleftharpoons TaF_7^{2-}+5e$

阴极　$TaF_7^{2-}+5e=-Ta+7F$

电解精炼也能除碳，钽中铌可除去 80%。可使钽中铌含量降低至 1mg/kg。

1.6.5. 氢化制粉[100,101]

该法是高温下用氢气使金属钽脆裂的制粉过程；生产高压电容器用钽粉的必用方法。氢化原料主要是钠还原法生产的钽粉经真空烧结和电子束熔炼后的高纯钽锭和炭还原法生产的钽粉经真空垂熔烧结后的高纯钽条。

钽吸氢是可逆过程。低温吸收的氢在高温下又析出来。钽吸氢过程分为化学和物理吸附、溶解和扩散三阶段。340℃时钽开始吸氢，460℃吸氢速度最快，640℃以后速度开始减缓，800℃以后在真空条件下迅速释放出氢气。钽吸氢后晶格膨胀，密度减小，由此产生内应力使金属脆裂。

氢化制粉工艺简图见图 14。工艺过程包括原料预处理、氢饱和、和后处理脱氢等工序。预处理是用 40%HF 酸溶液浸泡钽锭 24～48h 或 1200℃真空热处理钽条。预处理后的钽，经水洗风干后放入反应罐，在高纯氢气（99.99%）0.1～0.2MPa 气压下加热至 650℃（吸氢），然后降至 500℃，将反应罐拿出炉外冷却，在自然降温过程中使钽锭爆裂。后处理是将氢饱和钽粉碎，用 18%盐酸煮洗除铁并水力分级成不同粒度的粉末，调配混合均匀，最后在真空炉中高温（800～900℃）脱氢。为降低电容器阳极的烧结收缩率，脱氢后还在 1350℃和 1500℃进行真空凝聚热处理[102～104]。

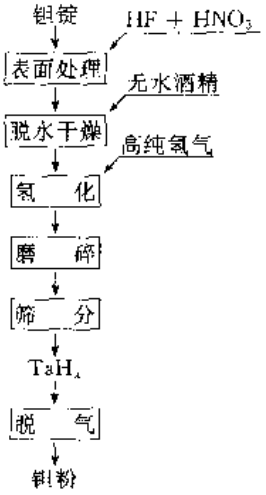


图 14　氢化制取钽粉工艺流程

1.7. 精　炼[105,106]

还原制得的钽均呈粉末或海绵体，而且含有一定的杂质，其中特别是气体元素氢、氧、氮等尤易使钽发脆，必须进一步清除，因此，钽精炼具有双重目的：粉体金属致密化和提纯除杂质，工艺上精炼提纯和致密化一体，基本上同时完成。

金属钽中的杂质元素，根据其和钽的结合状况和去除机理，大致可分为四类。第一类为元素周期表中Ⅰ、Ⅱ族元素和稀土金属，它们和钽不互溶，或溶解度极小，一般在高温高真空中可挥发除去；第二类为Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ族元素，其中特别是钨、钼、钛、锆等高熔点金属，它们和钽生成近乎完全的固溶体，虽可以原子态去除，但清除效果差。第三类为易和钽生成金属间化合物（中间相）的金属元素如铝、铁、镍、硅等，它们主要以原子态形式去除，也以低价氧化物形式（FeO、Al_2O、SiO 等）去除；第四类为易和钽生成化合物的元素，其中特别是氢、氮、氧等气体元素，它们在钽中有很宽的溶解区间，除以原子形态挥发外（如 TaN 在高温时分解生成 N_2），也以分子形式（CO、CO_2、NH_3 等）挥发。其中尤以氧的去除最为复杂和困难。由于钽对氧和碳的亲和力极强，因此熔炼设备内衬材料不能含有氧和碳，而且精炼和熔炼必须在高温高真空条件下进行。

在高温高真空条件下，钽和铌也以低价化合物 TaO、NbO 的形式挥发，导致钽或铌的损失。

常用精炼和熔炼方法主要有真空烧结、电弧炉熔炼（见铌和铌合金）、电子束炉熔炼、等离子熔炼。其中电子束炉熔炼提纯效果最好，应用最多。氢等离子熔炼除铁、铝、锰、铬效果好，为获最佳纯化效果，常采用几种精炼手段综合运用的方法。

1.7.1. 真空烧结法[107,108]

工艺上真空烧结由粉末压坯和坯条烧结两工序组成。钽烧结工艺和铌烧结工艺基本相同（见铌和铌合金），这里着重介绍钽的工艺特点。

一般钽粉中含有较多的氧（0.1%～1.5%）和碳（0.1%～0.3%），为除氧、碳，原始坯条中必须配进一定量的炭（炭黑）或 Ta_2O_5，为保证炭以 CO 形式脱除，需保持合理的碳氧比。配氧时还应考虑到钽粉中的硅、钛等杂质可能还原 Ta_2O_5 而生成 SiO、TiO，此外 1700～2000℃时还有低价 TaO 的生成和挥发，故而配氧时须适当过量。坯条配料比不当，易发生烧结过熔、膨胀、发脆。

坯条高温烧结是消除物料中孔隙和使粉末结合成致密金属的过程，它同时又是粉末脱气（去杂质）、相互流动、扩散、溶解和再结晶的物理化学过程。烧结时随温度上升发生一系列反应。100～300℃时坯条脱去吸附水、表面空气中的氧和氮和压坯时残留的润滑油；400～800℃开始脱氢，800～1000℃钽粉转而吸附真空炉中残留的氮和氧（吸附过程一直保持到 2000℃）；1100～1600℃碱金属杂质开始以氧化物形式挥发脱除，随温度升高钽粉表面的 Ta_2O_5 开始分解出氧，并和硅、碳激烈反应生成

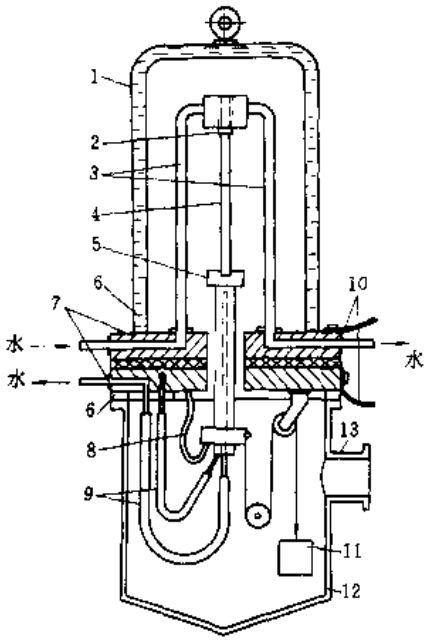


图 15 钽真空烧结炉

1—水冷罩；2—上部固定接触件；3—导电铜管；4—烧结料；5—下部活动接触件；6—钢板；7—橡皮环形垫片；8—电汇流母线；9—进、排水软管；10—电汇流母线；11—平衡锤；12—底罩；13—接真空套管

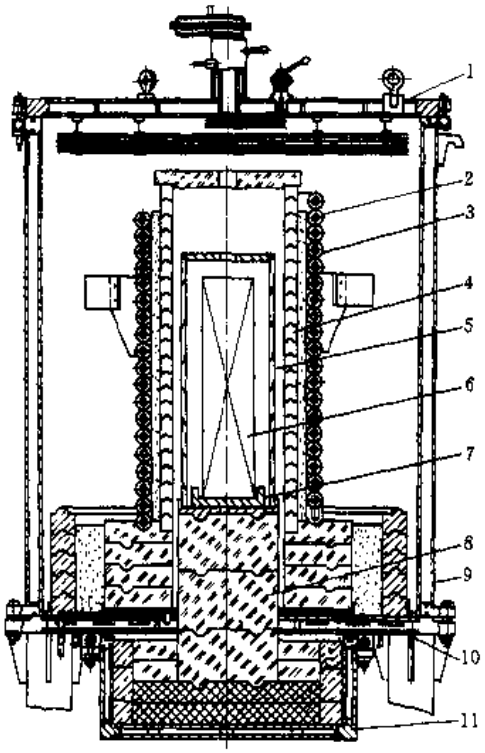


图 16 钽真空感应烧结炉

1—水冷炉盖；2—感应线圈；3—ZrO_2 填料；4—ZrO_2 筒；5—加热钨筒；6—烧结料；7—钨或钽把架；8—ZrO_2 型板；9—水冷套筒；10—底盖；11—底架

SiO、CO 挥发；1800～2000℃钽粉中的溶解氧开始向表面扩散，并以低价金属氧化物形式挥发逸出；2300℃溶解氮开始脱出，随着杂质的脱除，2300℃时钽金属的晶体表面开始加强接触，晶粒迅速长大，至 2600～2700℃完成烧结过程，最终生成致密的多面体结构的钽。烧结完毕，在残余压力 0.13Pa 下保温 4～5h。

烧结在专门的设备中进行（见图 15 和图 16）。烧结差不多可以除去全部易挥发的杂质铁、镍、钛等（对铌，这些杂质较难除去）。

1.7.2. 电子束炉精炼[109,110]

在钽的各种精炼方法中，电子束炉熔炼是效果最好的提纯方法，它不仅可以使杂质从熔体表面挥发，也可使熔体内的杂质挥发。电子束炉熔炼差不多可以除去全部碱金属、碱土金属以及铜锰等较低熔点的金属，也可以除去大部分钛、钒、铬。近 10 年来电子束炉熔炼已成获得具有良好焊接性能和加工性能的塑性金属钽的主要方法。目前已开发出从几 kW 到 2MW 功率的各种电子束炉，真空度达 1.3×10^{-2}～1.3×10^{-4}Pa，温度达到 3600K（高于钽熔点约 300℃）。各种电子束炉的熔炼方法见图 17。熔炼原理和过程（见铌和铌合金）中的电子束炉熔炼。

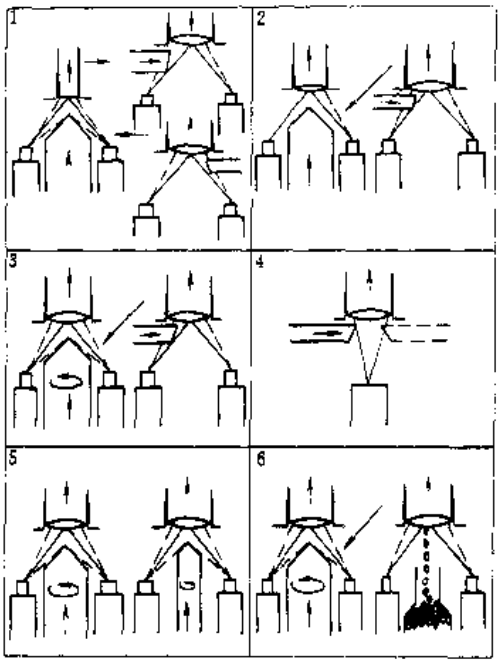


图 17 水冷铜坩埚电子束炉熔炼方案

1—垂直滴液一次熔炼；2—垂直滴液二次熔炼；3—水冷炉床溢流一次熔炼；4—滴液-溢流二次熔炼（固定坩埚尺寸）；5—滴液-溢流二次熔炼（第二次用小坩埚）；6—滴液-溢流三次熔炼

电子束炉也被用作制取钽单晶，通常采用环形阴极无坩埚区域熔炼方法，主要杂质氧可以从 2×10^{-3}% 降

到6×10^{-3}%，铁从1.2×10^{-1}%降到2×10^{-3}%，硅从3×10^{-3}%降到$<1\times10^{-3}$%，钛从3×10^{-3}%降到1×10^{-3}%水平[111,112]。

2. 钽合金

2.1. 合金元素[113~117]

纯钽材质很软且价格昂贵。作为高温结构材料和化工耐蚀材料等应用，不仅要求合金具有很好的使用性能，而且还要求材料价格便宜。合金化元素就是依据上述两方面应用而选择的。大多数工业合金都呈现出良好成形性、焊接质量及中等强度。

2.1.1. 高温结构材料用钽合金

合金元素的添加应尽可能保持良好低温塑性的同时，并尽力提高其高温强度。此类钽合金可采用固溶强化、沉淀强化和加工硬化或上述复合方法进行强化。固溶强化可使钽合金有良好的热稳定性。最好的固溶强化元素是Re、W、Mo、Zr和Hf。比较固溶元素添加的原子百分数提高合金强度的比率，元素Re的少量添加强化效果最佳，效果较W元素高许多。在Ta-W-Hf或Ta-W-Hf-C系合金中，用1% Re代W可明显地提高合金的蠕变强度。此后，Re的添加量提高却不能使合金进一步强化，并对低温塑性有较大损害。Re较W有明显地强化效应被认为是其电子结构的影响。元素Mo也是强化钽合金的固溶元素，其强化效果也较W好。Hf和Zr也能很好地提高钽合金的高温强度。在可比的相对浓度下，Zr的高温强化效果好于元素Hf，但会升高合金的弯曲塑性-脆性转变温度。活性元素Zr和Hf的加入，还可降低基体氧的溶解度，与氧形成氧化物沉淀相，可提高合金抗碱金属腐蚀的抗力。

随着溶质元素增加，一般能更大地增加合金强度，但低温塑性受到很大损失。因此，一般认为强化效果明显的元素综合加入量应少于15%（重量）。图18给出Ta-W合金系W含量对其塑性的影响。W的添加量超过12%～14%（重量）后，塑性激剧下降。图19给出固溶元素对Ta-(8～16)W-(1～2)Re-0.7Hf-0.025C合金棒材的屈服强度和室温伸长率的影响。从图19中可以看出溶质原子超过15%后，室温塑性开始剧降。图20给出重要固溶元素对钽的硬度影响。

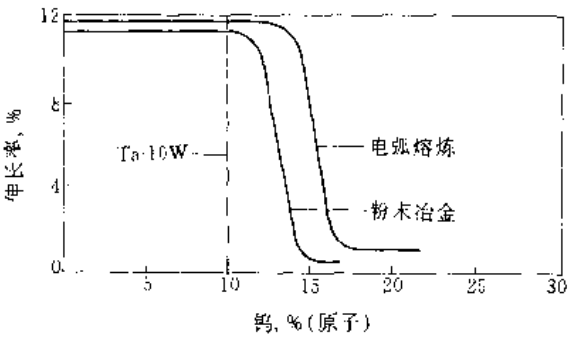


图18　在Ta-W合金中W含量对塑性的影响

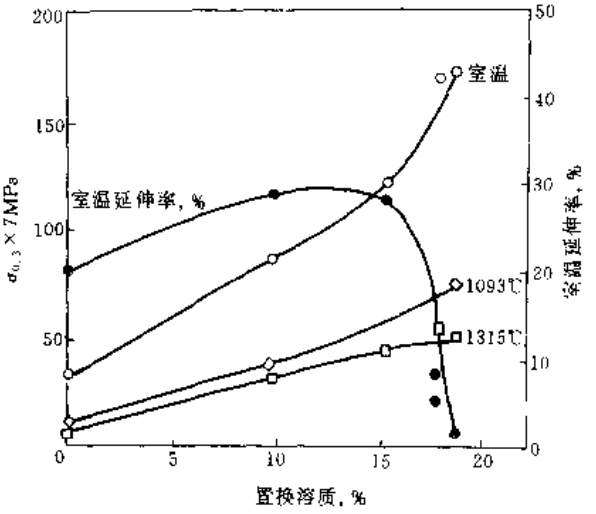


图19　置换溶质对Ta-(8～16)W-(1～2)Re-0.7Hf-0.025C棒材屈服强度和室温延伸率的影响

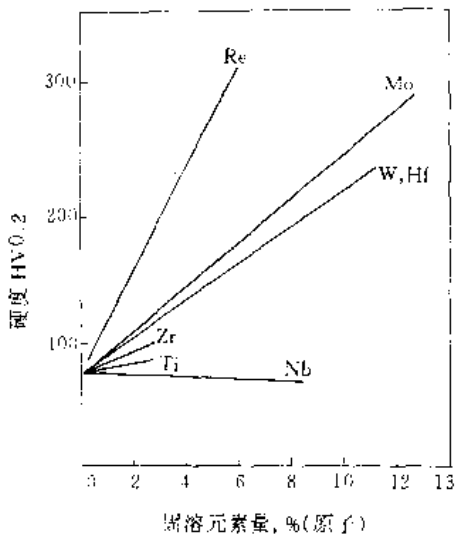


图20　元素固溶量对钽的硬度影响

为获得更高的高温强度和蠕变性能，需在固溶强化的基础上进行沉淀强化。工业用钽合金沉淀强化相主要为Zr和Hf的碳化物。为保持合金良好塑性固溶元素的含量应少于10%（重量）。

加工硬化虽对钽合金的高温强度贡献不大，但对低温下使用的部件也有较好的强化作用。如Ta-7.5W合金作弹簧部件，就是靠加工硬化达到弹性要求。其丝材在再结晶状态和不同冷加工率（分别为40%和83%）的抗拉强度分别为571、854和1137MPa。

2.1.2. 耐蚀钽合金

主要考虑固溶元素因提高材料强度，减少用材带来价格降低的同时，还必须保持纯 Ta 的优异的塑性和耐蚀性能。主要添加耐蚀性能好的且价格便宜的元素 Nb 以部分取代钽和添加少量 W 元素来提高其强度。图 21 给出不同元素固溶量对钽的腐蚀速率的影响。从图 21 中可以看到，元素 Hf 对钽的耐蚀性能最为有害，在化工应用的钽合金中不应添加；Nb元素对钽的腐蚀性能无明

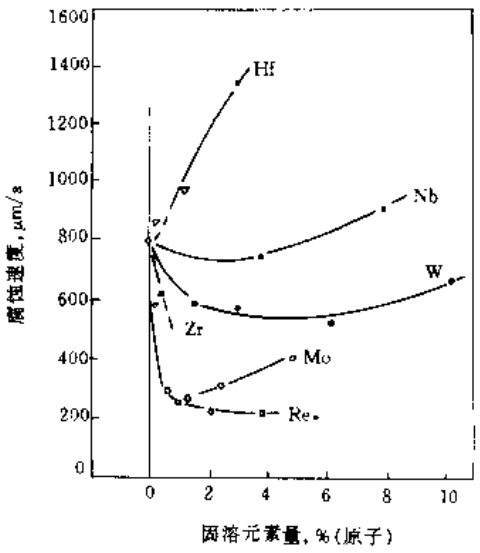


图 21 不同元素固溶量对钽腐蚀速率影响
(95%H_2SO_4，25℃)

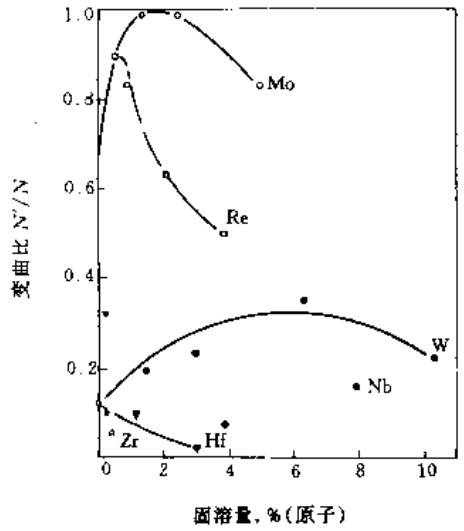


图 22 金属元素对纯钽弯曲比的影响

显影响；微量元素 Mo 和 Re 可明显改善钽的耐蚀性能。但后者价贵不宜添加。图 22 给出不同合金对钽腐蚀前后弯曲断裂强度比值的影响（在 250℃，95%浓度的 H_2SO_4 中腐蚀 72 左前（N）和后（N'）的弯曲断裂强度平均比值，N'/N）。比值 N'/N 是评定合金抗氢脆的判据。由图 21 可知，Mo 是最好抗氢脆的合金添加元素，其次是 Re。表 7 给出添加 2.5%（重量）浓度的 Mo、W、Nb、Hf、Zr 和 Re 元素对钽的综合效应的影响。从表 7 和图 22 中可以看出，Mo 具有最好的综合效果。图 23 给出不同 Mo 的添加对钽抗拉强度的影响。

表 7 添加 2.5%（原子）合金元素对 Ta 综合效果的影响

元素	固溶硬化率		腐蚀速度	抗氢脆能力
	ΔHV/1%（原子）	ΔHV/1%（重量）	μm/a	N'/N
Ta			800	0.13
Mo	16.6	31.3	300	1.0
W	14.5	14.3	600	0.25
Nb	0.1	0.2	750	0.1
Hf	14.3	14.5	1300	<0.05
Zr	8.5	16.9		<0.05
Re	39.7	38.6	200	0.6

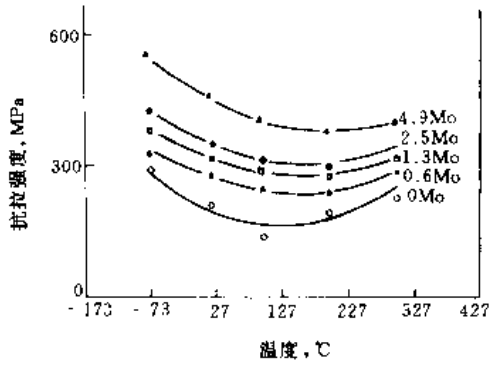


图 23 Ta-Mo 固溶合金抗拉强度和温度关系

2.2. 合金分类和性能[118~123]

典型工业用钽合金主要为 Ta-W 和 Ta-Nb 两大系列。

在 Ta-W 合金系中，除 Ta-7.5W 和 Ta 10W 二元合金外，还有添加其他元素的三元和多元合金，如 Ta-2.5W-0.15Nb (Fs63)，Ta-8W 2Hf (T111)，Ta 10W-2.5Hf-0.01C (T222) 和 Ta-8W-1Re-1Hf-0.025C (Astar 811C) 等。Ta 10W 合金为最早研制成功并投入工业应用的合金。它具有良好的综合性能，不仅在航天工业中而且在化工工业中都获得较好的应用。Ta-7.5W 合金有着极高的 σ_s/σ_b 比值，由于弹性性能好，所以供化学工业中作弹性部件，其产品主要为棒材、线材、丝材和薄板。Ta-W Hf 系合金充分利用固溶和沉淀强化相结合强化途径，合金具有更高的高温强度和蠕变抗力，然而低温塑性和可焊性无明显的损失，此合金系主要在航天工业中和热交换的使用。但因抗蚀性和抗氢脆能力差在许多化工工业中很少被采用。

在 Ta-Nb 合金系中，早先有 Ta-3Nb(TN3)，Ta-20Nb(TN20)合金，现已很少应用。Ta-40Nb-(KBI40)是后发展的合金，价格便宜，主要用于化工工业，其耐蚀性，特别是抗氢脆不如纯钽。20 世纪 80 年代发展的 KBI41 (Ta-37.5Nb-2.5W-2Mo) 合金是一种耐蚀钽合金，由 Ta-40Nb 合金改进。合金中添加元素 Mo 不仅同 W 一样可提高合金的强度，更重要是提高了合金抗氢脆能力。该合金是工业上获得应用的第一个含 Mo 的钽合金。图 24 给出化工工业中应用的几种合金的屈服强度与温度的关系。由图 24 可知，KBI41 合金屈服强度虽稍低于 Ta-10W 合金，但高于其他合金。在抗蚀能力上，KBI41 与纯钽和 KBI40 合金相仿。如在 110℃，20%HCl 溶液中(含有 50mg/kg FeCl)，KBI41 和 KBI40 合金腐蚀速率均为 2.5μm/a，但 KBI41 合金吸氢仅为 5mg/kg，与纯钽相同，低于 KBI40 合金吸收氢 40mg/kg。在 55℃ (130℉) 温度下，于 30%HCl 溶液中存放 96h，KBI41 合金的腐蚀速率为 0.1mm/a 与 KBI40 相同，然而前者吸氢为 5mg/kg 而 KBI40 则为 80mg/kg。上述结果表明添加 Mo 的 KBI41 合金抗氢能力好于 KBI40 合金。表 8 给出几种典型钽合金的成分和性能。

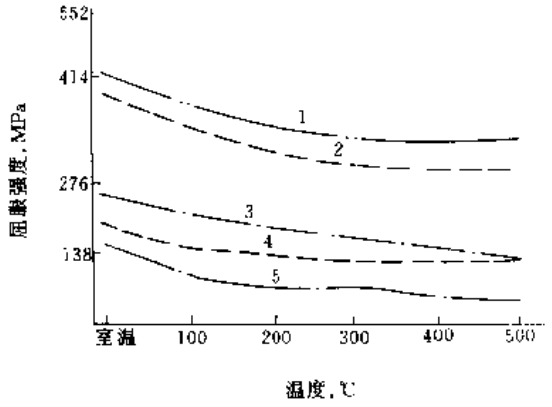


图 24　各种钽合金的屈服强度与温度关系
1—Ta 10W；2—Ta-37.5Nb-2.5W-2Mo；
3—Ta-2.5W；4—Ta-40Nb；5　Ta

2.3.　钽（合金）的氢脆[124~126]

在某些腐蚀率很小的介质中，在使用过程中钽会变脆，甚至会破裂。研究结果表明这种变脆和破裂主要原因是氢所致。虽然早先研究认为，钽溶解氢的能力很大(中等冷却速度下，钽中氢的溶解度为 4000mg/kg)；在低于 200℃的温度下钽不会吸氢；在低于钽中溶解度的情况下，氢对塑性不会有大的影响。然而近期研究发现，新生氢(原子)可在任何温度下都会被钽吸收，在无氢化物相生成前其塑性就已有很大损失。钽的氢脆现象通常由于电池偶合或与其他腐蚀金属接近的结果所致。

早先试图从两种途径解决钽的氢脆。其一，改变钽的冶金组织以减少氢的危害，但未取得明显的效果，甚至可能会使钽的优异的抗蚀性受到很大的影响。其二，用表面处理法防止氢与钽的直接接触。此法是将钽与一种具有低的氢过电位金属连接，该金属在同一环境中对钽是阴极。溶液中氢源生成的氢在这类金属表面转换成氢分子，以气体形式释放，阻止原子氢被钽吸收。通常仅有贵金属属此范畴。试验表明很小面积的铂、钯、铱、铑、锇、铼和钌是有效的。贵金属与钽的连接可采用铆接、焊接(点焊)或电沉积的方式进行。铂最为重要，因为它有很好的低氢过电位和抗蚀性。在所有试验条件下铂对钽抗氢脆性都是有效的，即使在 190℃暴露 1000h，铂和钽的面积比为 1∶9500 也不会引起钽的损伤。对 250℃，1000h (时间太长是不需要的，因为此条件下钽的腐蚀率是较高的)面积比与上相似的条件下也无脆性发生。这一研究结果已获得工业应用。P. E. Sullivan 也指出，假如系统中存在氢发生源，可以用贴铂片来阻止氢被钽吸收。连接钽表面的铂金属片约 10μm 厚，面积为 322.58mm² (0.5 in²)，每片间距小于 152.4mm。由于钽与金属铂的面积比很小(约 10000∶1)，因此，少量铂的使用不会明显地影响成本。钯虽比铂有较高的氢的过电位，效果也不如铂，但价格便宜。

表 8　几种典型钽合金成分和性能

牌号	成分	产品工业形式	使用状态	低温延性	温度，℃	抗拉强度，MPa
Ta	Ta	各种规格	再结晶	优	1315	5.86
Fs63	2.5W，0.15Nb	各种规格	再结晶	优	93	32
Fs61	7.5W(P/M)	各种规格	冷加工	优	24	114
KBI6	2.5W	线和带	再结晶	优	24	32
Ta-10W	10W	各种规格	再结晶	优	1315	34.5
T-111	8W 2Hf	各种规格	再结晶	优	1315	25.5
Astar 811C	8W，1Re，1Hf，0.025C	各种规格	再结晶	优	1315	27.5
KBI40	40Nb	各种规格	再结晶	优	260	29
KBI41	37.5Nb，2.5W，2.0Mo	各种规格	再结晶	优	260	517

2.4. 钽及钽合金材的制备

钽及其合金的制备先用熔炼或粉末冶金工艺制取坯锭，经挤压或热锻开坯成扁棒和实心圆棒或管坯，再进一步塑性加工成薄板、厚板、箔材、管材和棒材等产品。

2.4.1. 坯 锭[127~129]

金属钽及合金坯锭采用粉末冶金工艺制取时，是将钽及其合金元素粉末压制成型，再在真空中烧结。成型压力在5～8×10²MPa(机械压制)和2～5×10²MPa(等静压制)。压制坯料密度可达理论密度的70%。压坯是在感应炉或垂熔炉中真空烧结。对于丝材加工用粉末冶金烧结坯料，也有采用两次真空烧结工艺制备的。两次烧结间应有35%～50%变形加工量。第一次烧结，因压坯有开孔，应尽可能去除杂质。烧结真空度应小于0.133Pa。烧结温度应在2300～2400℃或更高温度下进行。粉末冶金工艺对于小批量的金属钽或简单合金生产有经济性的优点。粉末冶金产品在焊接热影响区因有多孔性故难以焊接。但该工艺生产的材料具有优良深拉性能。

真空熔炼工艺主要有电子束熔炼和电子束加真空自耗电弧熔炼双联工艺。电子束熔炼主要用于提纯，现已可熔炼出直径为100～300mm(4～12in)长为3300mm(10ft)高纯钽及其合金锭。在电子束熔炼过程中，由于钽熔点高，在高真空下缓慢的熔炼不仅有气体杂质元素和低熔点金属杂质蒸发，而且添加的低熔点金属元素(如Ti、Zr)或蒸气压高的元素也会有较多的损失。对于这些元素的加入，除采用过量加入外，还可在自耗真空电弧熔炼中加入。为了使电子束熔炼锭坯成分均匀，晶粒细化和获取更大截面坯锭，而采用自耗电弧熔炼作为最终熔炼工艺。由熔炼工艺制成薄板焊接性能好，可焊接起来应用，如热交换器管束中的焊接管。

电子束悬浮区域熔炼由于采用电子束提纯的金属钽作原料，利用区域提纯原理(见半导体：区域精炼)，加之无坩埚污染，故可得到更高纯度的金属钽，其纯度已超过99.99%[130]。

2.4.2. 塑性加工

在铬、钼、钨、钒、铌和钽6种难熔金属中，Ta具有最低的塑性-脆性转变温度(≤ −196℃)，室温下有最好塑性，加之变形抗力及加工硬化系数小，因而极易塑性加工。在通用金属塑性加工设备上采用常规塑性加工工艺(挤压、锻造、轧制和拉伸)就可生产各种工业型材。

塑性加工前，需对锭坯开坯(又称初始加工)，其目的是破碎粗大的铸态晶粒，改善坯锭可加工塑性[131,132]。依据后续加工需要，开坯加工可采用挤压和热锻。高纯度钽可在室温进行锻造开坯，而钽合金的开坯温度大都在1100～1200℃。为避免加热时钽的氧化和污染，应采用软钢包套或表面涂层。热锻应有50%面积减缩率或挤压比应不小于4∶1。开坯后，需清理表面和再结晶热处理，使破碎了的粗大的原始晶粒再结晶成细小的新晶粒，有利于后续塑性加工。

钽和钽合金变形抗力小和小的加工硬化系数，允许较大道次变形和冷加工变形量。纯钽轧制温度可在室温下进行，也可在387～260℃(700～500°F)轧制。两次退火间总加工量为80%。精轧在室温下进行，总加工量可为90%。典型Ta-10W合金，初轧温度为1093℃(2000°F)，终轧温度为260℃(500°F)，冷加工量为65%。中间退火温度为1500℃(2730°F)。薄板轧制是在其氧化温度482℃(900°F)以下进行。带材的轧制，可用厚板，将其用电子束焊对接，先将其小变形量轧制使焊缝加工硬化。最后将其两端加引带，在森吉米尔轧机上用最大拉力反复轧制，以保持带材形状和均匀的厚度[133,134]。

丝材是钽的重要产品。坯料可用电子束熔炼和粉末冶金坯料制取。前者铸锭经挤压(车加工)、模锻、冷轧及热处理后的棒材经拉拔成丝材，后者是将两次烧结的坯料，用型轧或旋锻到一定尺寸，经热处理后再拉拔成丝材。因钽及其合金质地极软，表面极易划伤、粘模。为防止表面划伤，表面可采用阳极氧化，使表面形成氧化膜、然后表面再涂以蜂蜡作润滑剂。也可在其表面浸涂石墨＋肥皂＋树脂等混合乳剂，经烘干作固体润滑剂进行拉拔，拉制后用热肥皂水清洗除去润滑剂。拉拔时道次变形量可控制在20%以下。对钽弹簧丝材冷加工量应在83%左右[123]。

管材生产有两种方法，其一为挤压管坯进行拉拔工艺生产无缝管，另一工艺是用惰性气体钨极电弧焊接后再拉拔工艺生产的焊接管。

钽及其合金价贵、质地软，为降低成本，可采用复合工艺。除用粘结工艺外，轧制复合和爆炸复合是制造钽钢复合加工产品一重大进展。该工艺是先将所需厚度的钽板(如0.4mm)及被复合的金属板(如12.5～25mm的钢板)进行表面清理，再在钽表面上铺覆炸药，引爆后即可复合。这种工艺生产的复合板其冶金(扩散)粘合效率超过98%。粘合处的剪切强度超过140MPa。这种复合板的冷轧、弯曲和各种成形工艺与钢板相似，但焊接需采用特殊技术，以避免Ta与Fe生成脆性、耐蚀性差的Fe_2Ta化合物。焊接技术主要采用钽嵌入钢基体中，先焊接钢基体，再在钢的焊接区上盖一块钽窄条并在嵌入物的上方将其边缘与钽复合层焊接起来，使钽侧最终封闭。制成加工容器可注入27%浓度HCl进行检验以确保复合无缺陷，并用压力和热循环试验后方可使用[135]。

2.4.3. 成型加工[136,137]

薄板金属或合金管材成型加工通常是在退火条件下进行。在成型加工时，除有较大的擦伤、粘模和撕裂的倾

向外，其他情况类似软钢。在 0.1～0.15mm 的厚度范围内，容易地用钢模(6%余隙)在室温下成形、冲割、冲孔、冲压和深拉操作。为了得到满意的结果，薄板必须具有均匀细小的晶粒度)，因为粗晶会出现局部颈缩破损。成型旋压和剪切旋压或两者交替的旋压法是钽合金成型的一种重要工艺。钽合金旋压是将其装在带有一个或最好两个旋压轮的大型旋压机上，用氧丙烷喷枪加热，在空气中不加防护涂层，最高加热温度为 482℃(900℉)施加保护涂层的加热温度可为 682℃(1200℉)。已利用此工艺生产出 Ta-10W 合金喷嘴。其工艺如下，制备出旋压坯料，旋压坯料加热至 426℃±14℃，施加润滑剂，进行旋压。加工过程中，再结晶退火温度为 1482℃(2700℉)，真空度为 6.67kPa 或更高，保温 1h。

2.4.4. 连　接[136,138,139]

钽在难熔金属中具有最好焊接性，可与碳钢、不锈钢、钨等多种金属连接。熔化焊接可采用电子束(EB)焊、惰性气体钨极电弧(GT)焊，电阻焊以及新近发展等离子、爆炸和激光焊接。其中以 EB 和 GT 焊为常用工艺。焊接应注意问题是 GT 焊时氢气带来的污染以及焊接区和热影响区的显微组织(包括晶粒长大和固溶、沉淀或过时效)改变而失去的塑性和塑性-脆性转变温度的升高。钽在焊接前虽然不必进行预先热处理，但焊后消除应力退火会使工业合金塑性得到恢复。EB 焊由于在高真空下进行，无气体污染，焊件的焊缝深度与宽度比值大，热影响区小，焊件塑性好于 GT 焊。但该工艺所需成本高，焊件尺寸和焊缝形状受工艺和容器大小所限制，用于质量要求高和形状不复杂的产品，GT 焊又分箱内保护和大气下惰性气体保护两种，前者较后者污染小，有较好质量。钽也可以钎焊，文献[137]给出不同使用温度下的钎焊料。

2.4.5. 切削加工[136,140]

钽及其合金很容易切削加工，其行为与软铜相似。可用高速钢与硬质合金刀具。二种刀具被磨成带 0°后倾角、20°侧倾角、5°导角以及 5°的尾部和侧凹槽。车削实践表明，对 Ta-10W 合金，用硬质合金刀具切削深度为 2.5mm 时，切削速度为 23m/min，进刀量 0.25mm/r；当切削深度为 0.4mm 时，则切削速度和进刀量为 30m/min 和 0.125mm/r。由于退火钽极软，磨削加工是难以进行的，对于 Ta-8W-2Hf(T-111)合金用氧化铝砂轮切割时，虽然用水冷却，仍有裂缝。研究认为很可能是氢致裂纹。用碳化硅砂轮片或用带锯切割时可消除开裂。为了消除脆性裂纹，机械加工后，可在 1315℃温度下，1h 消除应力退火。

2.4.6. 热 处 理[134]

钽合金主要有消除应力退火及再结晶两种热处理工艺应用。前者常用于塑性加工过程中的中间退火，对于 Ta，Ta-10W 和 Ta-8W-2Hf(T111)1h 的应力消除退火温度分别为 982℃，1205～1232℃和 1093～1316℃。再结晶退火主要用于开坯和最终成品退火。上述三种材料 1h 再结晶退火温度分别为 1093～1260℃，1316～1538℃和 1426～1649℃。温度波动取决于加工变形率的不同。为免除退火过程中气体杂质污染，必须在 13～0.13mPa 真空下进行退火，为保证质量，特别箔材还需采用其他措施，如用钽箔、钛箔等活性材料包裹产品和严格清洗被退火的产品(见铌和铌合金)。

3. 规格与分析方法

3.1. 规格质量标准

钽冶金产品主要有钽精矿、五氧化二钽、氟钽酸钾(K_2TaF_7)、碳化钽、金属钽、钽合金和各种钽材。已纳入国家标准的有钽精矿 YB-5000—87(根据含 Ta_2O_5 量分为 4 级)，工业氧化钽 GB 3626--83(分 FTa_2O_5-1，FTa_2O_5—2，$FTa_2O_5$3 个等级)，高纯氧化钽(分特级、一级、二级)，碳化钽 GB 7708--87(分 FTaC－1，FTaC—2，FTaC- 3 共 3 级)，钽酸锂单晶 YS/T 42 92，冶金级钽粉 GB 6895--86(分 FTa—1，FTa—2 两级)，电容器用钽粉 GB 3136 82(分 A、B、C 三系列)，电容器用钽丝 GB 3463--82，电容器用钽箔 GB 3628--83、钽及钽合金无缝管 GB 8182—87，钽及钽合金棒材 GB/T 14841--93，钽及钽合金板材、带材和箔材 GB 3629 83，钽钨合金 GB 1739--93 等。

3.2. 分析方法

除一般分析方法外(见铌和铌合金)，开发了多种快速分析方法，如化学光谱分析方法，原子吸收光谱法、等离子发射光谱法和 X-荧光技术，其中 X-荧光技术广泛用于生产控制分析，其准确性和精密度已接近重量法。电容器用钽粉电性能检验方法见 GB 3137--82。

4. 安全与防护[141～143]

4.1. 毒　性

有关钽及其化合物毒性的资料很少。迄今未发现有钽职业中毒的病例。钽具有良好的抗生理腐蚀性和生物相容性。植入骨内的钽能和周围的新骨形成骨性结合，植入软组织中和人的肌肉等组织可依附在钽条上正常生长，于人体无刺激毒、副作用。钽化合物中 Ta_2O_5 和 TaC 基本无毒、副作用，但 $TaCl_5$、TaF_5、K_2TaF_7 等有低毒性，附着于皮肤、粘膜时有刺激性，老鼠实验，K_2TaF_7 的致死量为 110mg/kg，$TaCl_5$ 为 1900mg/kg。

4.2. 工厂安全与防护

金属钽的粉末具有起火和爆炸的危险，但不像锆、钛等那样严重。加工金属钽有烧伤、电击、眼伤和外伤的危险。在美国空气中钽的阈限值为 5mg/m³（3.8mg/yd³）[147]。前苏联最大允许浓度（钽的氧化物）为 10mg/m³。

钽提取冶金过程中能产生有毒和有危害的化学物质如氟、氯、氟化氢、金属钠、有机溶剂等，有关防护知识见铌和铌合金。

5. 经济概况[144~146]

钽是"贵族"工业，生产技术水平高，消费主要在高技术领域，量虽小但级别高、价值大。然而受价格和资源因素制约，钽正面临替代产品的挑战，消费量增长缓慢，甚至下降。

5.1. 生产和供应

近10年来钽的生产备受原料供应短缺的困扰。钽原料来源主要是钽精矿和含钽锡渣。20世纪70年代锡渣钽占世界钽原料总量的70%以上，目前仍占一半以上。1981年以后钽原料产量逐渐下降，出现供不应求状况，特别是1985年以后世界锡产量下降，更进一步加重了原料短缺状况。预计，今后钽原料供应仍将继续受锡生产的影响。

表9 世界钽原料及制品产量

年	产量							
	钽原料，t(Ta_2O_5)			钽制品，t(Ta)				
	锡渣	钽铁矿	总计	电容器	碳化钽	钽加工材	其他	合计
1981	548.2	413.5	961.7					
1982	540.1	306.1	846.2	1				
1983	571.5	164.6	736.1	332	214	114	209	869
1984	451.0	227.6	678.6	468	268	168	225	1159
1985	478.1	144.4	622.5	341	227	132	259	959
1986	339.2	60.4	399.6	322	264	141	218	945
1987	295.5	102.1	397.6	386	232	145	173	936
1988	624.1	131.6	755.7	509	286	186	136	1117
1989	435.2	295.0	730.2	377	286	145	123	931
1990	416.0	314.7	730.7	434	236	142	139	951
1991	192.4	346.8	359.2	393	175	175	169	912
1992	293.7	353.5	647.2	410	157	187	153	907

表9为世界钽原料产量和钽冶金制品的产量。目前世界钽原料生产能力为1160t/a（Ta_2O_5计），电容器用钽粉生产能力为600~800t/a。1981~1992年世界钽原料总产量为8170t，1993年钽原料产量为550t/a。钽原料生产和制品生产比较集中。3个钽精矿生产公司（澳大利亚格林布什公司和澳奇纳公司，加拿大钽矿公司）和3个处理锡渣的公司（德国斯塔克公司和电冶金公司，泰国的冶炼精炼公司）控制了世界85%的钽原料生产量。德国斯塔克公司和电冶金公司同时还控制世界钽加工品约85%的产量。世界钽电容器生产集中在日本和美国，1992年全世界生产81亿支钽电容器，其中日本41亿支，美国30亿支，欧洲9亿支。

5.2. 需求和消费

世界钽原料和钽制品的需求量见表10。钽在各应用领域的需求比例见表11。

表10 钽原料及钽制品需求量

年	钽原料，t(Ta_2O_5)	钽粉，t(Ta)	碳化钽，t(Ta)	钽电容器百万只
1981	1056	306	272	2557.9
1982	881	278	198	2381.5
1983	1148	325	211	2795.9
1984	1534	460	263	3754.2
1985	1271	335	222	3321.2
1986	1252	317	258	3638.6
1987	1243	383	231	4398.6
1988	1437	499	280	5400
1989	1236	372	282	5000
1990	1259	425	232	5500
1991	1206	385	171	8000
1992	1086	403		8105

表11 钽在各主要应用领域的需求比例，%

年	钽电容器	碳化钽	钽加工材	合金添加剂	其他
1981	55	25~30	9.5	5.5	5
1987	43	24	16	12	5
1989	41	31	15	6	7
1991	43	19	19	7	12

1981~1992年期间世界钽的总消费量为13220t，平均每年1100t，1993年为1016t，美国和日本均不生产钽原料，但消费世界总钽量的60%~70%，其中美国是世界钽消费量最大的国家，年消费量约370~390t，日本为220~270t。

20 世纪 70 年代世界电子工业对钽需求量平均年增长率达 7%，80 年代降为 3.4%，近几年钽需求量没有明显增加。除资源和价格因素外，技术进步也是造成钽消费量下降的原因之一。电容器日趋小型化和钽粉质量提高电容量增加，使每支电容器的用钽粉量由 1981 年的每支 125mg 降至 1991 年的 30mg；此外代用品（铝电容器、铌铪合金等）的竞争，也使钽消费量下降。

电容器是钽消费的主要领域。世界各地区钽电容器的消费量见表 12。

表 12　世界各地区钽电容器消费量，百万只

年	北美	欧洲	日本	世界其他地区	总计
1991	1425	920	3860	1970	8175
1992	1700	940	3095	2370	8105
1993	2079	1130	3243	2688	9140

5.3. 价　格

钽原料价格历来变化较大（见图 25）。20 世纪 80 年代初钽原料价由 30～40 美元/kg，陡涨 4～5 倍，达到 180～200 美元/kg，是其中最严重的 1 次，它使 1981 年世界钽电容器减少 35%～40%。其后，受世界经济萧条的影响，1987 年又回落到低于 30 美元/kg 的低谷。90 年代以来，钽原料价比较平稳，1993 年钽铁矿为 65～70 美元/kg（Ta_2O_5 计），电容器级钽粉 270～340 美元/kg，电容器用钽丝 380～450 美元/kg，钽轧材 340～450 美元/kg，超合金用真空级金属钽 130～200 美元/kg。

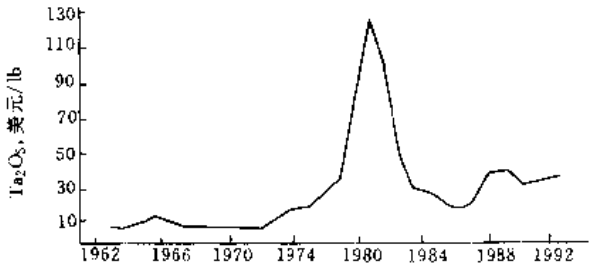


图 25　1963～1992 年钽精矿平均年价

lb=0.453kg

5.4. 贸易状况

由于钽的原料生产、钽金属制品生产和钽电容器生产高度集中，世界钽贸易比例较大。表 13 为世界钽厂的进料量和装运量。表 14 为世界钽产品的货运量。

表 13 中装运量和进料量间的差值较大，反映了钽原料供应的紧张状况。原料供应不足，均靠工厂过去的库存补偿。

表 13　钽厂进料量和装运量，t/(Ta)

年　份	1991	1992	1993
进料量			
一次原料（包括锡渣）	455	531	521
二次原料（废金属氧化物）	204	185	252
合计	659	716	773
装运量			
碳化钽	171	198	225
钽粉/阳极	385	403	463
轧制材	171	184	167
屑、锭及其他	107	105	159
合计	834	890	1014

表 14　世界钽产品的货运量，t 以 Ta_2O_5 计

年份	1989	1990	1991	1992	1993
氧化物、氟化物	38	53	59	232	202
碳化物	287	296	174		
粉末/阳极	378	433	392	394	410
加工材	146	141	175	174	187
锭、屑、其他	85	86	109	106	107
合计	934	1009	909	906	906

美国和日本是钽贸易量最大的国家。1990 年美国进口钽原料约 1000t，出口钽制品约 250t。1992 年日本生产约 41 亿支钽电容，自身消费仅约 30 亿支。

6. 应　用

钽的特殊电性能和熔点高、蒸气压低、延性好、导热率大、耐高温、吸气性能好、抗腐蚀能力强等优良特性使其广泛用于电子、机械、化工、宇航、原子能、汽车制造、医疗等领域。

6.1. 钽电容器[147～148]

占消费总量半数以上的钽用于制造钽电容器。钽是阀金属，其表面生成的致密氧化膜具有单向导电的阀金属性质。这种阳极氧化膜的化学性能稳定（特别是在酸性电解质中稳定）、电阻率高（$7.5\times10^{10}\Omega\cdot cm$）、漏电流小、介电常数大（27.6）。在各种电解质中钽氧化膜的厚度和电压有关，在 100～240V 范围内膜厚为 150～360nm。故钽用于制造高质量的电解电容器，钽电容器的容量比同样大小的其他电容器的容量大 5 倍以上。此外，还具有工作温度范围宽（－80～200℃）、可靠性高、体积小、抗震、使用寿命长等优点，广泛用于军事设备和高技术领域如导弹、雷达、宇航飞行器、电视机、录相机、电子计算机等。根据不同使用目的，钽电容器分为固体电容器、液体电容器和钽箔电容器。固体电容器（见图 26）工作电压一般小

于50V，但具有最高比电容量（15000～50000μF/g）和长的贮存寿命（可达20年），多用于军事目的；液体电容器（见图27）工作电压在6～250V范围，比电容量一般为4000～10000μF/g；钽箔电容器（见图28）耐压性能好，可在6～500V范围使用，但比电容量较小（2500～3500μF/g）。各国钽电容器应用领域差别较大。日本年消费钽电容器约30亿支，主要用于计算机、通讯设备、电视机等民用领域。美国年消费钽电容器15～20亿支，主要用于军事目的，民用仅约20%。由于应用领域差别，美国比较注意电容器的稳定性和可靠性，每支电容器用粉量大。日本生产的电容器体积小、比电容量大，每支电容器用粉量小。

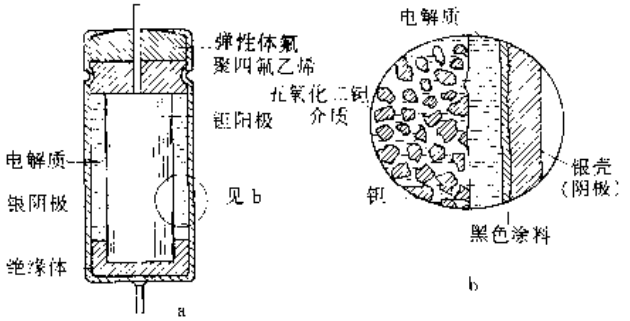


图26 液体电解质电容器结构

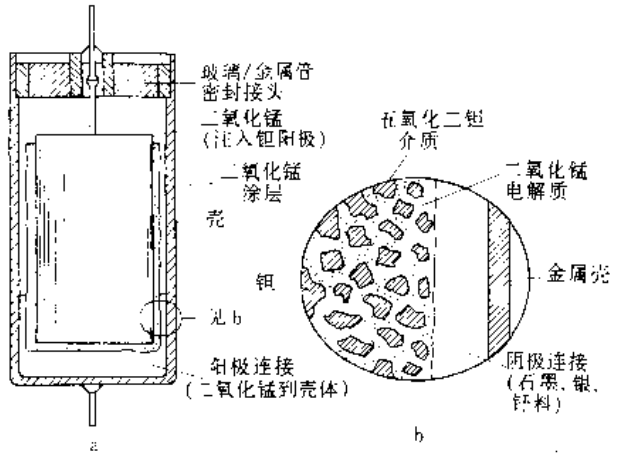


图27 固体电解质电容器结构

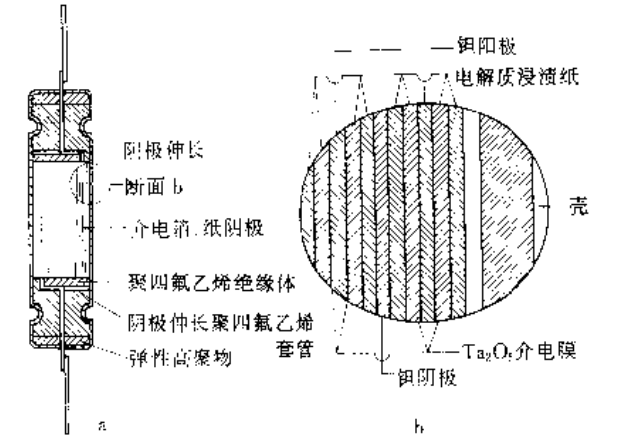


图28 钽箔电容器结构图

6.2. 硬质合金[149～151]

碳化钽硬度仅次于金刚石，是硬质合金重要添加剂，以碳化钽为基的硬质合金刀具的切削速度高（达到150～250mm/min），使用周期长，而且没有一般切削工具在快速切削时易出现的边缘脱落和折断的缺点。碳化钽硬质合金广泛用于机械加工、汽车工业、石油、地质钻探工具等方面，此外，用于超硬工具，高档手表壳、领带夹、装饰钮扣等。

6.3. 化学工业[152]

钽的高度耐腐蚀性能（在完全耐王水腐蚀方面超过铂和金）和良好的强度、冲击韧性和塑性，导热性以及加工性能，因而是化工设备的优良结构材料和关键零部件的制作材料，钽主要用于强无机酸生产（硫酸、盐酸、硝酸）、双氧水、溴、氯生产、石油炼制等设备中。常用钽的化工设备主要有：热交换器、浓缩器、加温器、冷凝器、高压釜、泵、阀门、管道、U-形管、喷雾器、热电偶套管、安全隔膜、喷嘴等。钽还可以用来制造修补玻璃衬里用的螺钉、螺帽、弹簧。化纤生产用钽喷丝头坚固、耐磨、寿命长，用钽板制作的化学反应槽，容量达到2000～8000L。

6.4. 高技术应用

（1）航天航空工业[153] 金属钽用作超音速飞机燃烧室的结构材料。钽钨合金、钽铪合金等用作火箭、导弹及喷气发动机的耐热高强度材料，它们可承受2500℃的高温。其中火箭喷管如用液态锂金属冷却，不用钽钨合金几乎是不可能的。钽铪合金制作的火箭喷嘴，使用温度可达2200℃。

（2）原子能工业[154] 钽对液态金属汞、钠、钠、钾合金具有很高的化学稳定性，在原子能工业中用作液态金属容器和高温释热元件。钽的热中子吸收截面为21.3×$10^{-28}m^2$，用于原子能反应堆的长时间停留的微调节棒和快中反应堆的控制材料。

（3）电子工业[155] 钽酸锂单晶是铁电晶体，具有优良的电光、压电、热释电性能，在激光技术中用作调Q开关及电光调制元件材料；在红外技术中，用作热电探测器及热电摄像管的靶面材料。还用于制作滤波器和谐振器。钽酸锂铁电陶瓷作为电光和电声晶体，适于微波超声传播，用于制作微声器件。钽酸锂铁电薄膜用于光波导调制器。利用钽酸锂的热释电性，用于亚毫微米的高速探测器，钽酸钇：铌（$YTaO_4$：Nb）是良好的X射线增强屏用

荧光粉。钽酸钇：铽($YTaO_4:Yb^{3+}$)用作发光材料。钽铌酸铅热释电陶瓷用于制作多元列阵器件和红外热像仪，以钽为基的化合物和合金薄膜(氮化钽膜、钽硅薄膜、钽铝合金膜)用作高稳定性的电阻器和RC络网，钽基介质薄膜(Ta_2O_5薄膜、Ta_2O_5-SiO薄膜、Ta_2O_5-SiO_2薄膜)在混合集成电路中用于制作薄膜电容器，钽也用于制作电子管材料，如发射管、高功率电子管的阳极、栅极和阳极材料。

(4) 高温技术[156]　钽是1600℃以上真空炉的主要用材，用作支撑附件、热屏蔽、加热器、散热片、坩埚等。钽是真空吸气剂，在800℃下一个体积的钽可以吸收760个体积的气体，故钽又是维持真空仪器和真空管的真空度的吸气剂。钽还用于制作真空热处理和集成电路真空镀膜的容器、测量2000℃以上温度的高温热电偶和热电偶保护管。

6.5. 医疗应用[157]

钽具有良好的抗生理腐蚀性和生物相容性，医疗上用于制造接骨板、颅骨板、骨螺钉、种植牙根、颌面修复体、义齿及外科手术缝针，钽网用于肌肉缺损修补，钽丝和钽箔用于缝合修补受损伤的神经、肌腱和血管。金属钽独特的表面负电性使其具有优异的抗血栓形成能力，在血管内支架和人工心脏中获得应用。钽同位素用于放射性治疗，五氧化二钽和三氧化二铁的混合物用作加速血液凝结。

6.6. 其他应用

钽可用作钟表材料。钽制自来水笔尖可代替铱。钽是制作避雷器的优异材料。钽的氢化物用于焊接半导体硅器件的接点和金属陶瓷。钽的阳极氧化膜呈红、黄、绿、蓝、紫等鲜艳的颜色，用作首饰。

参考文献

[1] Ekeberg, A. G., *Ann. Chim. Phys.*, **43**, 276～283 (1802).

[2] Rose, H., *Ann. Chim. Phys.*, **53**, 317 (1844).

[3] Marignac, J. C., *Ann. Chim. Phys.*, **8**, 5 (1866).

[4] 邓力群等主编，《当代中国有色金属工业》，378页，中国社会科学出版社，北京，1987年。

[5] John Ensley, "The Elements", pp. 41～42, Clarendon Press, Oxford, 1989.

[6] Зеликман, А. Н., "Ниобий и Тантал", стр. 6～10, Металлургия, Москва, 1990.

[7] Дрица, М. Е., "Свойства Элементов", Справочник, стр. 672～675, Металлургия, Москва, 1985.

[8] "Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie Tratal", Bd. 50, S. 574, Teil A, 1969.

[9] Turkdogam, E. T., "Phys. Chem. of High Temperate Technology", pp. 275～279, Academic Press, New York, 1980.

[10] Stull, D. R. et al., "Thermodynamic Properties of Metals", pp. 18～25, McGraw-Hill, New York, Washinton, 1956.

[11] Schmidt, F. F., "The Engineering Properties of Tantalum and Tantalum Alloys", pp. 13～19, DMIC Report 189, 1963.

[12] Филянд, М. А., "Свойство ред. элементов", справочник, стр. 912～195, Металлургия, Москва, 1964.

[13] Hosseini, S. M., *Z. Metallkunde*, **67**(1～2), 123～127 (1976).

[14] Тап, Т. Т. и др., "Свойство тугоп. металлов и сплавов", стр. 28～67, Металлургия, Москова, 1968.

[15] Properties of Selection; "Nonferrous Alloys and Pure Metals", vol. 2, pp. 799～804, 9th Metals Park, Ohio, 1979.

[16] 李洪桂，《稀有金属冶金学》，177～183页，冶金工业出版社，北京，1990年。

[17] Schussler, M., "Fansteel Corrosion Data Surry on Tantalum", pp. 1～10, Fansteel Inc. North Chicago, 1972.

[18] Сухотин, А. М., "Хим. сопротивление материалов", справочник, стр. 400～415, Химия, Москва, 1975.

[19] Bishop, C. R. et. al., *Corrosion*, **17**, 379～385 (1961).

[20] 辛良佐、肖文至，《钽铌冶金学》，5～8页，冶金工业出版社，北京，1982年。

[21] 同[6], стр. 22～24。

[22] 同[5], p. 42.

[23] 郭承基，《稀有金属元素矿物化学》，109～112页，科学出版社，北京，1965年。

[24] Johns, T. S., "Tantalum", MCP Mineral Commodity Profilis, Bureau of Mines, US Dept. of Interior, Washinton, 1980.

[25] "Минералы, справочник", Т. I (3), стр. 145～443, Наука, Москва, 1967.

[26] Горжевская, С. А. и др., "Титано-Тантало-Ниобаты", стр. 343～349, Недра, Москва, 1974.

[27] Hurbut, C. S., Jr., "Revision of Dana's Manucal of Mineralogy", 15th ed., pp. 245～251, 1941.

[28] 穆拉齐著，何名茂译，《炼锡学》，20～31页，高等教育出版社，北京，1956年。

[29] 郭青蔚，《锡渣钽——世界钽原料主要来源》，1～7页，全国锡业会议资料，1985年。

[30] 刘锦棠，《有色金属进展》(钽铌分册)，1～21页，中国有色金属工业总公司，1984年。

[31] 同[6], стр. 38.

[32] 同[20]，69页。

[33] Meinhard, A., in TIC (ed.), "Inter. Symp. on Tantalum and Niobium", pp. 333～354, Orland, Florida US, 1988.

[34] 杨林祥，钽铌工业进展，(2)，5～6(1992)。
[35] 卢寿慈，《国外钽铌矿选矿》，1～150页，湖南科技情报所，长沙，1963年。
[36] 崔广仁，《稀有金属选矿》，78～130页，冶金工业出版社，北京，1975年。
[37] Borcher, P. et. al., "Extractive Metallurgy of Refractory Metals", pp. 22～26, Conf, Proceeding, Metallurgical Society AIMI, 1981.
[38] Tolley, R. J., 同[33], pp. 97～217.
[39] Вайсенберг, А. И. и др., "Технология", стр. 676～693, Металлургия, Москва, 1959.
[40] Rockenbauer, W., *Metall.*, **38**(2), 156～159(1984).
[41] Gustison, R. A. et al., *J. of Metals*, **23**(80), 45～48(1971).
[42] 同[20]，132～136页。
[43] 邓昊充，有色金属，(4)，52～55(1980)。
[44] 同[20]，132～136页。
[45] Eicholz, G. G., *Phys. Rev.*, **86**, 794～795(1952).
[46] Скляренко, С. И., 《Научные труды》, стр. 733～745, Гиредмет, Москва, 1959.
[47] Горощенко, Я. Г., "Физико-хим. исслед-я переработки редкоземельных титанониобатов сернокислотным методом", стр. 183～210, Ан СССР, Москва-Ленинград, 1960.
[48] Горощенко, Я. Г., "Химия ниобия и тантала", стр. 482～495, Наукова думка, Киев, 1965.
[49] Черняк, А. С., ЖПХ, **8**(1), 94～96(1968).
[50] Черняк, А. С., ЖПХ, **8**(3), 642～46(1968).
[51] Land, J. C. et al., *J. Less-com. Metals*, **13**(2), 233～236(1967).
[52] Reisman, A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**(1), 37～42(1958).
[53] Reisman, A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**(18), 4514～4520(1956).
[54] Placek, et al., *Indust. Eng. Chem.*, **48**, 686～695(1956).
[55] Контантинов, В. И., Цветные Металлы, (4), 35～41(1961).
[56] Зелликман, А. Н., и др., Известие АНСССР, Металлы, (6), 38～45(1965).
[57] May, S. L., "*U. S. Bur. Mines Rep. Invest*", p. 6635, 1965.
[58] Habashi, F. et al., *CIM Bull.*, **68**(761), 85～90(1975).
[59] US 3153572(1964).
[60] Крохин, В. А., Цветные металлы, (6), 46～47(1978).
[61] Титов, А. А., Цветные металлы, (1), 56～58(1985).
[62] 钟祥等，《中国金属学会论文集》，1～7页，中国金属学会，长沙，1978年。
[63] 胡益清等，《稀有金属学会论文集，钽铌部分》，29～34页，稀有金属学会，株洲，1994年。
[64] Nobuaki, Sata, et. al., *Metallurgical Trans.*, **16B**(3), 639～644, (1985).
[65] Jena, P. K., *Mineral. Processing and Extr. Metal. Review*, **10**, 29～40(1990).
[66] Пожелаев, Ю. М., Изв., АНСССР, Неорг. Материалы, **13**(3), 476～480(1977).
[67] Yoshimohu Shiokawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 2456～2460(1976).
[68] Корнушов, В. Г. *и др. Изв.*, цветная Металлургия, (3), 80～83(1980).
[69] Сумарокова, Н. В., и др., Научные труды", Гиредмет, стр. 68, 1928～1934, 1975.
[70] Дробот, Д. В. и др., Научные труды/МИТХТ, **5**(2), 7～13(1975).
[71] Veale, C. R., "Fine Powders, Preparation, Properties, use", pp. 147～151, John Wiley Halsland, New York, 1973.
[72] Meinhart, Aits, 同[33] pp. 335～350.
[73] 杨守春，钽铌工业进展，(1)，11～13(1990)。
[74] GB 582921(1946).
[75] US 3595484(1971).
[76] DD 205932 A1(1984).
[77] US 3560259(1971).
[78] Sisco, F. T., "Columbium and Tantalum", pp. 56～71, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
[79] 同[6]，стр. 126～130.
[80] 王向东等，稀有金属，**19**(2)，81～85(1995)。
[81] 幸良佐，《稀有金属冶金学会论文集，钽铌部分》，57～60页，株洲，1994年。
[82] 高灿华，李爱萍，稀有金属，5，28～31(1980)。
[83] Schäfer, H., *J Less Common Metals*, **6**, 307～309(1964).
[84] Isaza, J. P. et al., *J. Amer. Inst. Min. Met. Eng. Techn. Publ.*, (2277), 70～73(1948).
[85] Schäfer, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **305**(1～2), 178～187(1960).
[86] Поляков, Я. М. и др., Изв. АНСССР, Металлы, (3)88～93(1968).
[87] Поляков, Я. М. и др., "Сб. науч. тр.", гиредмет, **56**, 52～63 металлургия Москва, 1973.
[88] Бабиц, В. Н., "Высокотемпер. Покрытия", стр. 78～83, Москва Ленинград, 1967.
[89] Королев, Ю. М., "Восстановление Фторидов тугоплавких металлов водородом", стр. 184～89, Металлургия Москва, 1981.
[90] Поляков, Я. М., 同[87], **6**, 35～47, Металлургия, Москва, 1975.
[91] Константинов, В. И., "Электролитическое получение Тантала ниобия и их сплавов", стр. 237～250, металлургия Москва, 1977.
[92] Drossbach, P., *Z. Electrochem.*, **57**(7), 558(1953).

[93] Juchi Oko., *Rept. Res. Inst. Tohoku Univ.*, **414**(1), 42~49(1962).
[94] Цуй Вин Синь, и др., *ЖНХ*, **8**(8), 389~395(1963).
[95] Chilton, C. H., *Chem. Eng.*, **65**, 104~107(1958).
[96] Kamat, G. R. et al., *Trans. Indian. Inst. Metals*, **24**(1), 55~60(1971).
[97] Senderoff, S., *J. Inst. Metals*, **94**(7), 97~112(1966).
[98] Балихин, В. С., Известие АНСССР, Металлы, (6), 79~84(1969).
[99] Komiathy, S., *J. Less-Common Metals*, (2), 466~69(1960).
[100] Köbler, U., *J. Less-Common Metals*, **84**(2), 225~235(1982).
[101] 同[20]224~250页。
[102] 胡子龙，稀有金属，(6)，17~20(1983)。
[103] US 3635639(1972).
[104] 特許公報　昭52-42453(1977).
[105] Похон, М. Л., "Получение компактных ниобия, тантала и их сплавов", стр. 7~62, металлургия, Москва, 1966.
[106] Myers, R. H., *Metallurgia*, **38**, 307~310(1948).
[107] Krishnamoorthy, R., *Met. Res. Bull.*, **14**, 993~997(1979).
[108] Krishnamoorty, R., *J. Less-common Metals*, **97**, 51~57(1984).
[109] Shigenori, O., *Met. Rev. MMIJ*, **4**(1), 116~127(1987).
[110] Тихинский, Г. Ф. и др., "Получение сверхчистых редких металлов", стр. 160, металлургия, Москва, 1986.
[111] Vanlaer, M., Durand R., *Rev de Physique Appliguel*, **5**(6), 487~494(1970).
[112] Ортенберг, Е. В. и др., "Высокочистые и монокристаллические металлургические материалы", стр. 57~61, наука, Москва, 1987.
[113] Weiss, V., "Aerospace Structural Metals Handbook", vol. Ⅱ, Non Ferrous Alloys, Code 5402, Syracuse University Press, March, 1963.
[114] Gypen, L. A., Deruyttere, A., "New Tantalum Base Alloys for Chemical Industry Applications", pp. 27~34, Metal Progress, Feb. 1985.
[115] Ammon, R. L. et al., "Strengthening Effects in Ta W-Hf Alloy", pp. 432~442, Refractory Metals and Alloys IV, Gorden and Breach Sci. Publ., 1968.
[116] Buckman, R. W., Begley, R. R., "Development of High Strength Tantalum Base Alloys", pp. 19~37, Recent Advance in Rofractory Alloys for Space Power Systems, NASA SP-245.
[117] Buckman, R. W., "Development of Advanced High Strength Tantalum Base Alloy", Partl, Screening Investigation, NASA CR 120818, Dec., 1971.
[118] "Composition and Properties of Refractovy Metals Alloys", Metal Progress, Mid-June, 1985.
[119] Engineering Alloys Digest Inc., "KBI-40 Alloy", Alloy Digest, Mar., 1984.
[120] Engineering Alloys Digest Inc., "Fansteel 61 Metal", Allay Digest, Sept., 1973.
[121] Engineering Alloys Digest Inc., "Ta-10w Alloys", Alloy Digest, Dec., 1970.
[122] Engineering Alloys Digest Inc., "WC-222 Alloys", Alloy Digest, July, 1974.
[123] 中国科学院金属研究所，"难熔金属强化及应用"载于《难熔金属文集》，第三分册，9~14页，上海科学技术情报所，上海，1976年。
[124] Stern, M., Bishep, C. R., "Corrosion and Electrochemical Behavior", pp. 304~343, Columbium and Tantalum, John Wiley & Sons, New York, 1963.
[125] Sullivan, P. E., "Application of Tantalum and Niobium in the Chemical Industry", International Symposium on Tantalum and Niobium, Nov. 7th~9th, pp. 631~656, Orlando, Florido, USA, 1988.
[126] Clauss, A., Forestier, H., *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris*, **246**, 3241~3243, (1958).
[127] Wong, T., "Consolidation of Refractory Metals, The Science and Technology of Tungsten, Tantalum, Molybdenum, Niobium and Their Alloys", pp. 465~475, Pergamon Press, New York, 1964.
[128] Wong, J., Christorpher, S. S., Worcester, S. A., "Consolidation of Refractory Metals", in "Refractory metals and Alloys Ⅰ, Metallurgical Society Conference", vol. 17, pp. 351~377, Chicago, April, 1962.
[129] 刘贵材等，《难熔金属文集》，168~170页，冶金工业部钢铁研究总院，北京，1990年。
[130] 石应红、张淑芬，高纯钽部件的研制，《难熔金属科学与工程》，281~301页，陕西科学出版社，西安，1994年。
[131] Nemy, A. S., "Primary Working of Refractory". 同[127], pp. 485~502.
[132] Feild, A. L., Ammon, TR. R. L., et al., "Tabrication and Properties of Tantalum Base Alloys, High Temperature Materials 11, Metallurgical Society Conference", vol. 18, pp. 139~160, Cleveland, Ohio, April, 26~27, 1961.
[133] Darby, P. S., "Flat Rolling of Refractory Metals", 同[127], pp. 477~484.
[134] Mash, D. C., Baure, D. W., Schusser, M., Fabricating "The Refractory Metals, Part Ⅰ, The Materials and Their Propertis", *Metal Progress*, **99**, (2), (1971).
[135] 同[134], Part Ⅱ, *Methods Used to Make Parts*, **99**(3), 64~68(1971).
[136] Cieslicki, E., "Shap Forming of Refractory Metals", 同[127], pp. 503~516.
[137] 同[134], "Part Ⅲ, How Typical Parts Are Made", *Metal Progress*, **99**(4), 98~112(1971).

[138] Metcalfe, A. G., "Joining of Refractory", 同[127], pp. 557～570.
[139] Platte, W. N., "Joining of Refractory Metals", 同[128], pp. 307～347.
[140] Boulger, F. W., "Machining of Refvactory", 同[127], pp. 527～540.
[141] 王向东等,《稀有金属冶金学会论文集》,10～13页,湖南株洲市,1994年。
[142] 陈国光,《电解电容器》,132～140页,西安交通大学出版社,西安,1986年。
[143] Захаров, М. В. и др., "Жаропрочные сплавы", стр. 384～389, Металлургия, Москва, 1972.
[144] Brooks, K. A., "World Directory and Handbook of Hardmetals", pp. 385 ～ 389, 2nd ed., Engineer's Digest Ltd., London, 1979.
[145] 谢仁爱、余第才,钽铌工业进展,(2),10～12(1992)。
[146] 钟俊辉,钽铌工业进展,(5),1～2(1988)。
[147] 稀有金属手册编写组,《稀有金属手册》,(上),1333～1336页,冶金工业出版社,北京,1992年。
[148] 同[147],1311～1312页。
[149] 万群主编,《电子信息材料》,131～151页,冶金工业出版社,北京,1990年。
[150] 同[20],45页。
[151] 同[147],1336～1337页。
[152] 《劳动保护百科全书》,1771～1772页,科学技术出版社,北京,1986年。
[153] 别夏道夫斯基著,白玉成译,《放射生物学工作者手册》,人民卫生出版社,北京,1981年。
[154] "1979 Registry of Toxic Effects of Chem. Substances", NIOSH, US Depar. of Health and Human Services, Washington., 1980.
[155] 冯景苏,世界有色金属工业,(6),2～8(1994)。
[156] 王肇信,同[141],1～5页。
[157] 邱向东,有色与稀有金属国外动态,(2),5～6(1995)。

基本参考文献

1. Зеликман, А. Н., "Ниобий и тантал", Металлургия, Москва, 1990.
2. Fairbrother, F., "Chemistry of Niobium and Tantalum", American Elsevier Pub. Co., Inc., New York, 1967.
3. Sisco, F. T., "Columbium and Tantalum", John Wiley & Sons., Inc., New York, 1963.
4. Порошенко, Я. Г., "Химия Ниобия и тантала", Наукова Думка, Киев, 1965.
5. Miller, G. L., "Tantalum and Niobium", Academic Press, Inc., New York, 1959.
6. Вайсенберг, А. И., "Ниобий и тантал, основы металлургия", Т. М., Металлургия, Москва, 1967.
7. Самсонов, Г. В., "Тантал и ниобий", Металлургия, Москва, 1959.
8. 辛良佐、肖文治,《钽铌冶金》,冶金工业出版社,北京,1982年。
9. Clark, R. J. H., Brown. D., "The Chemistry of Vanadium, Niobium and Tantalum", Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, 1973.

tanhuahewu

钽化合物 Tantalum Compounds

郭青蔚 北京有色金属研究总院

1. **概述** …… 635
2. **金属间化合物** …… 635
2.1. 铝化物 …… 636
2.2. 硼化物 …… 636
2.3. 碳化物 …… 636
2.4. 氮化物 …… 636
2.5. 氢化物 …… 637
2.6. 硅化物 …… 637
2.7. 硫属化合物 …… 637
3. **钽氧化物和氢氧化物** …… 638
3.1. 低价氧化钽 …… 638
3.2. 五氧化二钽 …… 638
3.3. 氢氧化钽 …… 638
3.4. 钽的过氧化物 …… 638
4. **钽酸盐** …… 639
4.1. 碱金属钽酸盐 …… 639
4.1.1. 钽酸锂 …… 639
4.1.2. 钽酸钾 …… 639
4.1.3. 钽酸钠 …… 640
4.2. 碱土金属钽酸盐 …… 640
4.3. 稀土钽酸盐 …… 640
5. **卤素化合物** …… 640
5.1. 五氟化钽 …… 641
5.2. 钽氟复盐和钽氧氟盐 …… 641
5.3. 五氯化钽 …… 641
5.4. 钽氯复盐和钽氯氧化合物 …… 642
5.5. 钽溴化合物 …… 642
5.6. 五碘化钽 …… 642
6. **硫酸盐** …… 642
7. **磷酸盐** …… 643
8. **有机化合物** …… 643
参考文献 …… 643

1. 概 述

钽 [7740-25-7]，Ta，元素周期表第Ⅴ周期ⅤB族元素，高熔点耐腐蚀性金属。钽原子的外层电子排布为 [Xe] $4f^{14}5d^{3}6s^{2}$，故钽有表1中的多种氧化态。

表1 钽的氧化态[1,2]

氧化态	外层电子	离子半径 pm	化合物
−1	d^{6}		$[Ta(CO)_5]^-$
+1	d^{4}		$[C(C_5H_5)Ta(CO)_4]$，Ta_2O
+2	d^{3}		TaO
+3	d^{2}	72	TaF_3，$TaCl_3$，$TaBr_3$
+4	d^{1}	68	TaO_2，$TaCl_4$，$TaBr_4$，TaI_4
+5	d^{0}，$4f^{14}$	64	Ta_2O_5，$[Ta_6O_{19}]^{8}$（水溶液中），TaF_5，$TaCl_5$，$TaBr_5$，TaF_6，TaF_7^{2}，$TaOF_3$

钽的标准还原电位为 ($Ta^{5+}\rightarrow Ta^{0}$)：0.81 eV，电子亲和力为 14kJ/mol，电负性为 1.5，低价钽具有还原性质，5价钽具有氧化性质和两性性质；和碱作用时呈酸性特征，和酸作用呈碱性特征，在水溶液中钽既可呈阳离子形态，也可呈阴离子形态，但阳离子钽不稳定，在水中可溶性钽化合物均为阴离子或配合物离子，如 $[TaF_5]^{2-}$，$[TaO(CNS)_5]^{2-}$等。钽配位倾向强，易和有机物、无机物生成配合物。钽易生成过氧化物，能和许多种金属和非金属元素反应生成各种金属间化合物，如 TaC，TaN，Al_3Ta，$TaNi_3$ 等。钽和铌的化学性质相近，大多数化合物的性质也相似，分离困难。故钽和铌被称为相似元素。迄今，对钽化合物的研究尚不充分。

2. 金属间化合物

钽能和30多种金属和类金属作用生成具有金属性质的中间化合物（中间相），它们具有多方面的特殊性质：①硬度大，显微硬度一般在30000MPa以上；②有金属特

性，如有金属光泽、导电性和导热性；③性脆，温度在0.85～0.95的熔点范围内无塑性变形[3]。

最普通采用的制取钽金属间化合物的方法是在一定温度下使钽和其他金属直接反应。在氢气中加热钽粉可得到钽氢化物，在真空管中加热钽和红磷（或PH_3）可得到TaP[4]，1200℃下钽和锡反应生成Ta_3Sn[5]，钽和镓反应生成Ta_2Ga、Ta_3Ga和Ta_7Ga，和锗反应生成$TaGe_2$[6]等。

2.1. 铝化物[7,8]

钽和铝主要生成$TaAl_3$。$TaAl_3$为暗黑金属光泽粉末，四方晶结构，晶格常数$a=0.542$nm，$c=0.834$nm，密度7.02g/cm³。$TaAl_3$高度耐腐蚀，不溶于酸和碱，在稀硫酸、盐酸和硝酸中稳定。可溶于氟氢酸，在空气中加热到500℃开始分解。真空中加热到约1400℃开始熔化并部分失去铝。

制备方法：①钽粉和熔融铝直接反应；②用铝还原钽的卤化物，如在1000℃下用铝还原K_2TaF_7得$TaAl_3$。

$TaAl_3$主要用作电阻薄膜。用这种薄膜做成的薄膜电阻器，稳定性高，方阻可调范围宽（25～1000Ω），常用在RC网络中。

2.2. 硼化物[9～12]

钽和硼可生成系列硼化物：Ta_2B、Ta_3B_2、TaB、Ta_3B_4、TaB_2，高温时还发现有Ta_5B_6。Ta_2B（β）为四方结构，晶格常数$a=0.5785$nm，$c=0.4864$nm；TaB（γ）为斜方结构，晶格常数$a=0.3276$nm，$c=0.3157$nm，密度14.0g/cm³；Ta_3B_4也为斜方结构，晶格常数$a=0.329$nm，$c=0.313$nm，密度13.50g/cm³。钽的硼化物具有很高的硬度，其中TaB_2具有实用价值。

TaB_2为灰色粉末，六方结构，晶格常数$a=0.3078$nm，$c=0.3265$nm，密度12.62g/cm³，熔点3040℃±50℃，热导率10.9W/（m·K），电阻率32.5μΩ·cm，生成热184kJ/mol±20kJ/mol，霍尔常数－2.1。900℃以下TaB_2在空气中不氧化，在无机酸中特别稳定，完全不溶于盐酸、硝酸和王水，微溶于热硫酸和氟氢酸，可溶于熔融的NaOH、Na_2CO_3、$NaHCO_3$中。

TaB_2制取方法较多，主要有：①2000℃下用碳还原Ta_2O_5和B_2O_3的混合物；②1900℃和真空或氩气保护下使金属钽粉和元素硼反应；③用金属铝、镁或硅还原Ta_2O_5和B_2O_3的混合物；④在980～1000℃下以Ta_2O_5和碱土金属硼酸盐和氟盐作电解质进行熔盐电解；⑤2000℃下在氢气中使钽粉和B_4C反应。

2.3. 碳化物

钽和碳生成两种化合物：TaC和Ta_2C，它们的物理性质见表2。两种碳化钽均具有金属性质，TaC很稳定，但Ta_2C在熔点时易分解。

表2 钽的碳化物性质[13～15]

性 质	TaC	Ta_2C
晶体结构	面心立方	六方
晶格常数，nm	$a=0.445$	$a=0.310$
		$c=0.494$
密度，g/cm³	14.4	15.04
熔点，℃	3880±50	3330±100（分解）
生成热，kJ/mol	140.9（$TaC_{0.88}$）	71.2
电阻率（25℃），μΩ·cm	42.1（$TaC_{0.98}$）	
超导转变温度，K	11.0	
显微硬度，MPa	15679	16800
莫氏硬度	9～10	

TaC为金褐色粉末，有α和β两种晶型，易和TiC、ZrC、VC、NbC、UC、HfC等一起生成类质同晶混合物。TaC可和HfN互溶，和WC生成固溶体，TaC的化学稳定性好，不和大多数化学物质反应，不溶于冷和热的硫酸、硝酸和盐酸，可溶于热的$HF+HNO_3$混合液中。TaC抗氧化能力较强，1100℃以下在空气中不氧化，超过1100℃迅速氧化生成Ta_2O_5。在氮气或氨中加热TaC可转变成TaN。TaC的$\Delta H^{\ominus}_{298}=-143.093$kJ/mol，$\Delta S_0=42.258$kJ/mol，TaC的硬度高于钽金属本身的硬度，热膨胀系数为8.3×10^{-6}/℃，弹性模量291GPa，用作宇航材料和硬质合金添加剂。

制备方法：①1800～2400℃在真空或氩气中使Ta_2O_5和炭黑反应（参见铌和铌合金条目中的碳热还原法）；②高温真空中使钽粉和碳（炭黑或石墨）反应。

2.4. 氮化物[16～18]

钽和氮在500～600℃开始反应，1000℃迅速反应生成钽氮固溶体和多种钽氮化物。氮在钽中的溶解度随氮压增长和温度升高而增加，先生成Ta_2N，随氮溶解度增加，最后生成TaN。Ta_2N和TaN的物理性质见表3。

表3 钽氮化物物理性质

性 质	TaN	Ta_2N
晶体结构	六方	六方
晶格常数，nm	$a=0.518$	$a=0.304$
	$c=0.290$	$c=0.490$
密度，g/cm³	14.36	15.78～15.86
熔点，℃	3090	
电阻率，μΩ·cm	180±10	220±15
显微硬度，MPa	106±75	122±12
超导转变温度，K	<1.2	9.5

TaN是一种黯灰色粉末，有很高的熔点和硬度。

TaN 耐酸性能好，不溶于硝酸、盐酸和氟氢酸，和氢氧化钾作用放出氨气，易被硫酸和硝酸混合液和 H_2O_2 所氧化。TaN 的 $\Delta H^{\ominus}_{298} = -252.295$kJ/mol，$\Delta S^{\ominus}_{298} = 42.677$kJ/mol，相变热 66.944kJ/mol。TaN 易和 TaC、Ta_2C 生成类质同晶混合物，可溶于 HfN 和 HfC 中。

TaN 在 2800～3000℃易失去氮而转变成 α-Ta_2N。TaN 真空中加热易分解，其分解压与温度关系见表 4。

表 4　TaN 的分解压和分解温度

分解压，Pa	133	13.3	1.33	0.133
分解温度，℃	1921	1746	1599	1460

用途：①氮化钽膜是一种电阻温度系数小、稳定性高的中低阻电阻薄膜，方阻为 50～100Ω；②用于制造钽基介质薄膜；③冶金上利用 TaN 的分解性质制取高纯金属。

制备方法：①氨气中加热 $TaCl_5$；②700～1000℃使金属钽和氮气反应；③氮化钽薄膜采用反应溅射工艺和化学气相沉积法制取。

2.5.　氢 化 物[19～21]

文献报道钽和氢能生成多种氢化物：Ta_2H、TaH、TaH_2、TaH_3，但只有 TaH 是稳定的。

致密钽在 340℃开始吸氢。钽吸氢为放热反应，氢在钽中溶解度随氢压增长而增加，随温高而下降（见表 5）。氢饱和钽的成分接近 TaH，但实际稍有偏离，为 $TaH_{0.9}$。TaH 为灰色光泽粉末，常温时为正交结构，晶格常数 a=0.4718nm，b=0.4768nm，c=0.3421nm，密度 15.1g/cm³ 超过 150℃正交结构消失，变为体心立方晶。TaH 稳定，不溶于除 HF 外的无机酸。

表 5　氢在钽中的溶解度，μgH/100gTa

温度，℃	17	100	183	263	314	417	474	530
数值	417	409	377	327	297	212	157	107
温度，℃	630	730	830	930	1130	1230	1330	
数值	51.2	33.4	20.2	14.9	9.58	8.17	6.6	

钽溶解氢是可逆过程，低温时吸收的氢高温下真空中又释放出来，氢化钽的分解压和温度关系如表 6 所示。

钽吸收氢后体积膨胀，释氢后体积收缩，吸氢时的体积变化和钽中氢含量成线性关系。钽氢化物性脆，容易粉碎，这种性质被用于制备钽粉工艺。经过多次吸氢—释氢—粉碎的操作，可获极细钽粉（见钽和钽合金中氢化制粉工艺）。氢化法也用于钽废料回收。

表 6　钽氢化物分解压与温度关系[22]

温度，℃	50	200	300	400
分解压，Pa	～0	～0	4867.8	14177.8
温度，℃	500	600	700	800
分解压，Pa	26879.3	53811.8	86277.1	119899.5

2.6.　硅 化 物[23,24]

钽和硅生成多种硅化物：$Ta_{4.5}Si$、Ta_2Si，Ta_5Si_3 和 $TaSi_2$。$Ta_{4.5}Si$ 为六方晶结构，2510℃熔化；Ta_2Si 为异分解熔化化合物四方结构，晶格常数 a=0.6157nm，c=0.5039nm；Ta_5Si_3 为四方晶结构，2500℃熔化晶格常数 a=0.988nm，c=0.5060nm；$TiSi_2$ 为六方晶结构，晶格常数 a=0.477nm，c=0.655nm，密度 8.83g/cm³，2200℃熔化，能和 $ZrSi_2$、$TiSi_2$、$MoSi_2$ 和 WSi_2 形成固溶体。钽硅化物均耐硫酸、硝酸和盐酸，但溶于氟氢酸和熔融的碱和碱金属碳酸盐中。

钽硅化物为优良的钽基电阻薄膜材料和钽基介质薄膜材料。钽硅薄膜耐高温，具有高的电阻率（240～300μΩ·cm），用作高温稳定的电阻薄膜。

制备方法：①在惰性气体保护下和 1800℃使钽和硅在电弧炉中直接反应；②钽硅薄膜采用钽硅共溅射或钽与硅烷在氩气中进行反应溅射制得。

2.7.　硫属化合物[25,26]

钽能和蒸气硫、硒生成系列硫属化物：Ta_5X_4、Ta_3X_4、TaX、TaX_2、TaX_3、TaX_4 等（式中 X 为 S 和 Se），其中重要的有 $TaSe_2$ 和 TaS_2。TaS_2 为黑色粉末，有两种晶型，一种为六方晶结构，晶格常数 a=0.3315nm，c=1.210nm，密度 6.65g/cm³，一种为斜方六面体结构，晶格常数 a=0.332nm，c=1.790nm；$TaSe_2$ 也有两种晶型，一种为六方晶结构，晶格常数 a=0.3436nm，c=1.2696nm，密度 8.66g/cm³，另一种为斜方六面体结构，晶格常数 a=0.3435nm，c=1.9177nm。

钽的硫属化合物均具有很好的热化学稳定性，在空气中 300℃以上才开始氧化，其中 $TaSe_2$ 空气氧化温度为 600℃，真空中分解温度为 900℃，在水中稳定，但易为浓硫酸、硝酸、过氧化氢溶液、碱液所分解。钽硫属化合物具有良好的导电性和较低的摩擦系数，其中 $TaSe_2$ 的电阻率为 2.23×10^{-3}Ω·cm，在室温空气中的相对摩擦系数为 0.08，是一种兼具润滑性和导电性的固体润滑剂。

制备方法：①600～800℃使钽粉和硫、硒蒸气在密闭

容器中反应；②800～1000℃下使 Ta_2O_5 和 H_2S 或 H_2Se 反应。

3. 钽氧化物和氢氧化物

3.1. 低价氧化钽

钽和氧可生成6种氧化物：Ta_6O、Ta_4O、Ta_2O、TaO、TaO_2 和 Ta_2O_5[27]，5价以下的所有低价氧化钽均具有金属性质，为强还原剂。价态越低，还原性质越强，所有低价氧化钽均不溶于无机酸（氟氢酸除外）。低价氧化钽低温时稳定，高温真空下易挥发（钽精炼时利用这一性质脱氧），空气中加热易氧化成 Ta_2O_5，低价氧化钽在碱液、碱金属碳酸盐溶液和碱金属硫酸盐溶液中也易氧化成 Ta_2O_5。

很难得到纯的单一低价氧化钽，一般在300～500℃空气中氧化金属钽可得到 Ta_6O 和 Ta_4O；1770℃用碳还原 Ta_2O_5 或1300℃氧化金属钽可得到 Ta_2O；钠还原 K_2TaF_7 或1100℃碳还原 Ta_2O_5 可得到 TaO；1700℃电炉还原 Ta_2O_5 或真空碳还原可得到 TaO_2。TaO_2 为褐色粉末，系导电体。TaO_2 的 $\Delta H^{\ominus}_{298}=-195.426kJ/mol$，$\Delta S^{\ominus}_{298}=261.613kJ/mol$[28]。TaO 的 $\Delta H^{\ominus}_{298}=217.442kJ/mol$，$\Delta S^{\ominus}_{298}=245.057kJ/mol$。使 $TaBr_5$ 在水中分解也可得到 $TaO_2\cdot 2H_2O$。$TaO_2\cdot 2H_2O$ 为棕色粉末，很不稳定，室温下便转化成 Ta_2O_5。

3.2. 五氧化二钽

Ta_2O_5 是最稳定的钽氧化物。和 Nb_2O_5 不同，在各种温度下均为白色，熔点1800℃，密度 $8.2g/cm^3$。Ta_2O_5 有晶型相变，一般认为存在高温（900～1200℃）四方相和低温（500～600℃）正交（斜方）晶，相转变热为151.126kJ/mol。$\Delta H^{\ominus}_{298}=-2045.976kJ/mol$，$\Delta S^{\ominus}_{298}=143.093kJ$，$C_p=154.808-27.447\times10^{-3}T-24.769\times10^{-5}/T$（温度范围 T 为298～2150K）[28]。常温时不溶于水、碱和酸（HF酸除外），可被熔融的焦硫酸钾、碱金属氢氧化物或碳酸盐溶解。在无机酸中溶解度很低，在292g/L HCl中溶解3.48g，784g/L H_2SO_4 中溶解1.80g，在HF酸中溶解度大，在302g/L HF中可溶解1282g[29]。

五氧化二钽有如下用途：①Ta_2O_5 是制备金属钽、钽合金和钽化合物的基本原料；②阳极氧化生成的 Ta_2O_5 膜的介电常数为27[30]，具有阀金属性质（膜层在一个电场方向上是绝缘材料，而当反向施加电压时则是导电的），这一性质被用于制作钽电解电容器；③石油化工用催化剂，如 Ta_2O_5 是脂化反应的催化剂和各种催化剂的添加剂。

五氧化二钽可采用如下方法制备：①500℃以上氧化金属钽粉；②氧化钽化合物（TaC、TaN、TaH等）；③从钽盐中沉淀或水解，如 $TaCl_5$ 水解，工业上主要采用水溶液水解和蒸汽水解两种方法；④从精矿中制取，主要采用萃取法和氯化法（见钽和钽合金）；⑤超细 Ta_2O_5 生产采用 $TaCl_5$ 和 NO_2 反应法[31]。

$$2TaCl_5+5NO_2=Ta_2O_5+5NOCl+2.5Cl_2$$

3.3. 氢氧化钽

氢氧化钽又称钽酸。和氢氧化铌一起又称为土酸。是一种白色沉淀物，实际上是水合五氧化二钽，通式为 $Ta_2O_5\cdot nH_2O$，有时写成 $HTaO_3$。含水量 n 和制备方法、存放时间、温度等因素有关，如表7所示。

表7 氢氧化钽中含水量的变化[32]

温度，℃	50	100	150	200	250	300	350
含水量，mol/molTa_2O_5	3.77	1.79	0.98	0.69	0.48	0.24	0.99

氢氧化钽具有两性性质，在酸性介质中按下式分解[33]。

$$Ta(OH)_5\rightleftharpoons Ta(OH)_4^{+}+OH^-,$$

$$K=\frac{[Ta(OH)_4^{+}][OH^-]}{[Ta(OH)_5]}=1.0\times10^{-13}$$

在碱性介质中按下式分解。

$$Ta(OH)_5\rightleftharpoons TaO_3^-+H^++2H_2O,$$

$$K=\frac{[TaO_3^-][H^+]}{[Ta(OH)_5]}=2.5\times10^{-10}$$

氢氧化钽在水中溶解度为162mg/L[34]。

氢氧化钽多和丹宁酸、草酸、酒石酸、水杨酸、柠檬酸等生成配合物，常用于化学分析中测定钽。

氢氧化钽采用水解法制取。各种钽化物水解都可得到氢氧化钽，工业上常采用 $TaCl_5$ 水解制取氢氧化钽。

3.4. 钽的过氧化物[35～39]

氢氧化钽易和过氧化氢作用生成水合过氧化物或过氧钽酸。根据化合物中钽和活化氧（O—O）的比例分为四过氧酸（Ta：O_2=1：4）、三过氧酸（Ta：O_2=1：3）、二过氧酸（Ta：O_2=1：2）和单过氧酸（Ta：O_2=1：1）。

四过氧酸盐有 Li_3TaO_8、Na_3TaO_8、K_3TaO_8、$(NH_4)_3TaO_8$、Cs_3TaO_8、$CaKTaO_8$ 等；三过氧酸主要有 $K[TaO_3(dipy)]$❶、$K[TaO_3(o\text{-}phen)]$❷；二过氧酸有

❶ dipy—联吡啶。

❷ phen—二氮杂菲；菲咯啉。

$K_3[TaO_2(C_2O_4)_2]$、$K[TaO_2(C_9H_6NO)_5]\cdot H_2O_2$ 等；单过氧酸有 $HTaO_4\cdot nH_2O$、$(NH_4)_3TaO_5$。也报道有 1.5 过氧酸，如 $Na_2Ta_2O_5$。这些过氧酸的共同特点是容易热分解并和酸分解，如：

$$2(NH_4)_3TaO_8 \xlongequal{} Ta_2O_5+6NH_3+3H_2O+5O_2$$

$$K_3TaO_8+1.5H_2SO_4+2H_2O \xlongequal{} HTaO_4+3H_2O_2+1.5K_2SO_4$$

过氧钽酸制备方法较多，主要有：①钽化合物和 H_2O_2 作用，如以 $TaCl_5$ 为原料制取 $(NH_4)_3TaO_8$：

$$TaCl_5+4H_2O_2+8NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_3TaO_8+5NH_4Cl+8H_2O$$

②由高过氧钽酸热分解得到低过氧钽酸，如 $(NH_4)_3TaO_8$ 在 20～26℃下空气中分解或 40～50℃等热分解制取单过氧钽酸：

$$(NH_4)_3TaO_8 \xlongequal{} (NH_4)_3TaO_5+1.5O_2$$

钽过氧化物主要用于提取冶金中用于浸取钽（如硫酸分解钛钽矿）和萃取分离；分析化学中用于容量分析、光电测定；作为催化剂用于有机物的环氧化和羟基化反应。

4. 钽 酸 盐

$Ta_2O_5\cdot nH_2O$ 具有微酸性，能和元素周期表中 76 种元素生成各种钽酸盐[40]。和磷酸盐类似，钽酸盐有偏钽酸盐（$MTaO_3$）、焦钽酸盐（$M_4P_2O_7$）、正钽酸盐（M_3TaO_4）和聚合钽酸盐（$M_xTa_yO_{2.5y+0.5x}$），式中 M 为碱金属（下同）。除了简单钽酸盐外，还有钽酸复盐和含两个以上金属的复杂钽酸盐。后一种钽酸盐多见于自然界矿物，如 $(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6$（钽铁矿）、$(Fe,Ca)_2(Y,Er,Ce,U)_2(Ta,Nb)_4O_{15}\cdot H_2O$（钇钽铁矿）、$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$（黑稀金矿）等。许多钽酸盐具有自发极化性质，是重要的介电材料。

钽酸盐制备方法：钽酸盐制备方法较多、较通用的方法有 4 种。

① 五氧化二钽和碱金属碳酸盐反应：

$$M_2CO_3+Ta_2O_5 \xlongequal{} 2MTaO_3+CO_2$$

② 钽水合盐热分解，如 $Na_8Ta_6O_{19}\cdot 25H_2O$ 500～600℃热分解：

$$Na_8Ta_6O_{19}\cdot 25H_2O \xlongequal{} 6NaTaO_3+2NaOH+24H_2O$$

③ 氢氧化钽和碱液作用，如 150～200℃下使和 NaOH 溶液作用生成 $NaTaO_3\cdot nH_2O$。

④ 钽有机化合物高温热分解。

钽酸盐单晶制备多用提拉法和泡生法。

4.1. 碱金属钽酸盐

碱金属和氧化钽除生成偏钽酸盐、焦钽酸盐和正钽酸盐外，更多的是生成 $M_2O\cdot nTa_2O_5$ 式盐，式中的 M/Ta 的比值变化范围大，有 16∶14，14∶12，12∶10，10∶8，7∶5，8∶6，6∶4 等，化合物中的结晶水可在 1～40 间，其中较典型的有 $Na_{14}Ta_{10}O_{32}\cdot 22H_2O$、$Na_8Ta_6O_{19}\cdot 26H_2O$、$Li_7Ta_6O_{16}\cdot 2H_2O$、$K_8Ta_8O_{19}\cdot 16H_2O$ 等。

碱金属钽酸盐的基本性质如下。

① 除 $K_8Ta_8O_{19}\cdot 16H_2O$ 较易溶于水外，各种偏钽酸盐均难溶于水[41,42]（表 8）。

表 8　碱金属偏钽酸盐的溶解度和溶度积

化合物	溶解度，mol/L					25℃时溶度积
	0℃	25℃	50℃	75℃	100℃	
$LiTaO_3$	5.14×10^{-5}	1.05×10^{-4}	2.29×10^{-4}	3.81×10^{-4}	2.09×10^{-4}	
$NaTaO_3$	4.69×10^{-5}	5.46×10^{-5}	1.10×10^{-4}	2.19×10^{-4}	2.39×10^{-4}	2.99×10^{-9}
$KTaO_3$	4.34×10^{-5}	4.87×10^{-5}	1.22×10^{-4}	2.88×10^{-4}	4.89×10^{-4}	2.37×10^{-9}
$RbTaO_3$	3.06×10^{-5}	3.84×10^{-5}	8.66×10^{-4}	1.97×10^{-4}	2.73×10^{-4}	1.47×10^{-9}
$CsTaO_3$	2.83×10^{-5}	3.08×10^{-5}	4.49×10^{-4}	1.13×10^{-4}	1.31×10^{-4}	9.49×10^{-10}

② 600～700℃下一些偏钽酸盐可被氢还原成低价化合物[43]。

$$2MTaO_3+H_2 \xlongequal{} 2TaO_2\text{f}+M_2O+H_2O$$

4.1.1. 钽 酸 锂[44,45]

各种钽酸锂盐中实用性强的是偏钽酸锂 $LiTaO_3$。

$LiTaO_3$ 为三方晶系，钛铁矿（畸变钙钛矿）型结构，晶格常数 $a=0.5154nm$，$c=1.3783nm$，密度 $7.45g/cm^3$，熔点 1650℃，单晶无色，为铁电晶体，莫氏硬度为 5.5～6.0，折射率 $n_o=2.176$，$n_e=2.186$，相对介电常数约 40～50，压电常数 d_{33} 为 $9.2\times10^{-12}C/N$，室温自发极化强度 $P_s=50\times10^{-2}C/m^2$，电光系数 $\gamma_{12}=\gamma_{23}=7.0\times10^{-12}m/V$，机电耦合系数 $R15\geqslant0.3$，居里点 665℃±5℃。钽酸锂单晶具有优良的电光、压电、热释电性能，并具有良好的机加工性能。在激光技术中用作调 Q 开关及电光调制元件材料；在红外技术中用作热电探测器及热电摄像管的靶面材料；利用钽酸锂性能制作滤波器和谐振器；作为铁电陶瓷、微波超声传播的微声器材料、作为铁电薄膜用于光波导调制器。利用其热释电性能制作亚微秒的高速探测器和快速光脉冲释电探测器。

4.1.2. 钽 酸 钾[46]

较重要的钾盐有六钽酸钾和偏钽酸钾。

六钽酸钾 $K_8Ta_6O_{19}\cdot 16H_2O$ 为无色晶体，可溶于水而不发生分解，单斜晶结构，$a=1.191nm$，$c=1.846nm$。

偏钽酸钾 $KTaO_3$ 为白色不溶性化合物，单晶为电光晶体，熔点 1370℃，介电常数 4400，居里温度 -269℃(4K)，透光范围 0.4~6μm，折射率 $n_0=2.4(\lambda=0.633)$。用于制造光电调制器。

4.1.3. 钽酸钠[47]

较重要的为五钽酸钠和偏钽酸钠。

五钽酸钠 Na_5TaO_5 为白色晶体，密度 2.58g/cm³，熔点 1030℃，可溶于水，加热时易水解生成多种钽酸盐。

$$Na_5TaO_5+H_2O=\!=\!=Na_3TaO_4+2NaOH$$
$$10Na_3TaO_4+8H_2O=\!=\!=Na_{14}Ta_{10}O_{32}+16NaOH$$
$$3Na_{14}Ta_{10}O_{32}+H_2O=\!=\!=5Na_8Ta_6O_{19}+2NaOH$$

偏钽酸钠 $NaTaO_3$ 为晶体，单斜晶结构，晶格常数 $a=0.5513nm$，$c=0.3874nm$，密度 7.127g/cm³，为介电材料、铁电材料，居里温度 480℃。

4.2. 碱土金属钽酸盐

所有碱土金属钽酸盐均难溶于水(表 9)。

表 9 偏钽酸盐和六钽酸盐溶解度[48]

化合物	20℃溶解度 mol/L	化合物	25℃溶解度 mol/L
$Ca(TaO_3)_2$	1.17×10^{-8}	$Ca_8Ta_{12}O_{38}\cdot33H_2O$	2.78×10^{-6}
$Sr(TaO_3)_2$	4.77×10^{-9}	$Sr_8Ta_{12}O_{38}\cdot33H_2O$	1.90×10^{-6}
$Ba(TaO_3)_2$	2.89×10^{-9}	$Ba_8Ta_{12}O_{38}\cdot33H_2O$	8.31×10^{-7}

一些焦钽酸盐如 $Cd_2Ta_2O_7$(居里点 -88℃)、$Sr_2Ta_2O_7$(居里点-80℃)、偏钽酸盐如 $PbTa_2O_6$(单斜晶，$a=1.7605nm$，$c=0.7749nm$)、$MnTa_2O_6$($a=0.5092nm$，$c=0.5750nm$)等具有介电性质。

4.3. 稀土钽酸盐[49,50]

各稀土元素均能生成正钽酸盐，如 $SnTaO_4$、$EuTaO_4$、$HoTaO_4$ 等，较具实用价值的为 $YTaO_4$。

正钽酸钇 $YTaO_4$ 为白色粉末，四方结构，晶格常数 $a=0.5239nm$，$c=1.0893nm$，密度 7.50g/cm³。掺杂其他元素的正钽酸钇是优良的发光体，如 $YTaO_4:Nb^{5+}$，在 X 射线激发下发出蓝紫色荧光 $YNb_{0.02}Ta_{0.98}O_4$ 对 X 射线有较大的吸收率和发光效率；$YTaO_4:Yb^{3+}$ 在 X 射线、阴极射线和紫外线激发下发绿色荧光，此外，还有 $(La_{0.97}Tb_{0.03})TaO_4$，$(Gd_{0.97}Tb_{0.13})TaO_4$、$(Lu_{0.97}Tb_{0.03})TaO_4$。他们都是良好的 X 射线增感屏用荧光粉。

5. 卤素化合物

钽和卤族元素生成 TaH_x 系列化合物，式中 H 为 F、Cl、Br、I，$x=2\sim5$(见表 10)。所有钽卤化物都是易挥发物质。

表 10 钽卤化物[51]

钽氧化态	氟化物	氯化物	溴化物	碘化物
+5	TaF_5	$TaCl_5$	$TaBr_5$	TaI_5
+4		$TaCl_4$	$TaBr_4$	TaI_4
+3	TaF_3	$TaCl_3$	$TaBr_3$	TaI_3
+3 以下		$TaCl_2$	$TaBr_{2.5}$	$TaI_{2.33}$
			$TaBr_{2.83}$	

钽卤化物的稳定性随卤族元素的离子半径增大，由氟至碘而减弱。TaF_5 是钽所有卤化物中热稳定性最强的化合物，TaI_5 则在 1100℃时完全分解为金属钽和元素碘。和铌一样高价钽卤化物易为氢和碱金属还原生成低价卤化物或金属钽，卤化物的易还原性也由氟至碘而增强，钽和铌不同，钽卤化物较铌卤化物难还原。低价钽卤化物一般较易分解，分解倾向由氟至碘增强，低价钽卤化物易发生歧化反应。如：

$$2TaBr_4=\!=\!=TaBr_3+TaBr_5$$

TaH_5 中的两个卤根易为氧所取代，生成钽氧化物(表 11)，但钽生成卤氧化物的倾向弱于铌。

表 11 钽的卤氧化物[51]

钽氧化态	氟氧化物	氯氧化物	溴氧化物	碘氧化物
+5	$TaOF_3$	$TaOCl_3$	$TaOBr_3$	$TaOI_3$
	TaO_2F	TaO_2Cl	Ta_2O_2Br	TaO_2I
	Ta_3O_7F	Ta_3O_7Cl		
+4		$TaOCl_2$	$TaOBr_2$	$TaOI_2$

表 12 主要钽卤化物的基本性质[52~54]

化 合 物	TaF_5	$TaCl_5$	$TaBr_5$	TaI_5	$TaCl_4$	$TaCl_3$	$TaCl_2$
卤离子半径，nm	0.136	0.181	0.195	0.215			
熔点，K	368.1	489.5	542	769	570	1300	1210
沸点，K	503.0	504.4	620	816	1050	1620	1650
密度，g/cm³	4.981	3.68	4.67	5.79~5.8			
生成自由能	-1903.3 (s)	-858.9 (s)	-686.5 (s)	-489.8 (s)	-707.5	-553.1	-418

续表

化　合　物	TaF_5	$TaCl_5$	$TaBr_5$	TaI_5	$TaCl_4$	$TaCl_3$	$TaCl_2$
$\Delta H_{298}^{\ominus}$，kJ/mol	1822.1 (g)	−764.4 (s)			−570.2		
$\Delta S_{298}^{\ominus}$，kJ/mol	171.5 (s)	233.9 (s)	305.6 (s)	343.2 (s)	384.9	154.8	
	353.3 (g)	424.2 (g)					
气化热，kJ/mol	46.0	56.9	62.4	75.8			

钽卤化物的基本性质及其随卤离子半径增大的影响见表 12。

5.1.　五氟化钽

白色晶体，单斜晶结构，晶格常数 $a=0.964nm$，$c=0.512nm$，$\beta=96.3°$，密度为 2.98g/cm³（固态）和 2.69g/cm³（液态）。由固态↔液态相转变热 18.828kJ，TaF_5 的蒸气压，$\lg p$ (mmHg) $=8.524-2834/t$（温度范围 80～230℃）其他性质见表 12。

熔融的 TaF_5 为导电物质，因其易分解。

$$(TaF_5)_2 \rightleftharpoons TaF_4^+ + TaF_6^-$$

固体 TaF_5 为吸湿性物质，可溶于水和无机酸中，随温度增高和 HF 酸浓度增加 TaF_5 的溶解增加（见图 1）[55]，和铌易生成 H_2NbOF_5 不同，钽更易生成 $HTaF_6$、H_2TaF_7，在过量 HF 酸中还生成 TaF_8^-、TaF_9^-[56]。TaF_5 容易和醚类、三烷酯硫化物等中性络阴离子配位体作用生成加合物，如 $(C_5H_5N)_2 \cdot TaF_5$、$(C_5H_5NH)TaF_6$ 等[57]。

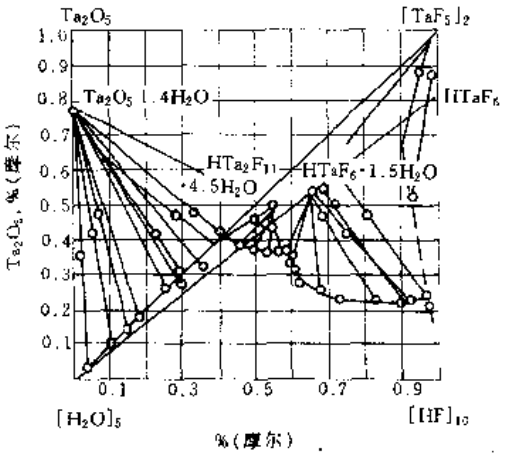


图 1　TaF_5-HF-H_2O 系溶解度
（温度 20℃）

制备方法：①250℃ 下金属钽和气态氟反应；②300℃ 以上金属钽、碳化钽、氮化钽等和无水氟氢酸反应；③室温时五氯化钽和无水氟化氢反应。

5.2.　钽氟复盐和钽氧氟盐[58～60]

氟化钽易和多种金属离子或 NH_4^+ 生成各种钽氟复盐，如 $LiTaF_6$、$NaTaF_6$、$CsTaF_6$、Li_2TaF_7、Na_2TaF_7、K_2TaF_7、Rb_2TaF_7、Cs_2TaF_7、$ZnTaF_7 \cdot 6H_2O$、$CuTaF_6 \cdot 4H_2O$、$(NH_4)_2TaF_7$、Na_3TaF_8 等。钽氟复盐一般比钽氟酸本身稳定，实际上它们是一些配位数为 6、7、8 的络合物，和铌不同，钽氟复盐中的氟很少能为氧所取代生成钽氧复盐［如 $(NH_4)_3TaOF_6$］，铌则很容易生成 $NbOF_4^-$、$NbOF_5^{2-}$ 和 $NbOF_6^{3-}$ 的复盐。这一差异被用于分离钽和铌，如 K_2NbOF_5 和 K_2TaF_7 分步结晶分离。

冶金应用中最重要的是钽氟钾盐：$KTaF_6$ 和 K_2TaF_7、$KTaF_6$ 为四方晶结晶，晶格常数 $a=0.520nm$，$c=1.005nm$；K_2TaF_7，无色针状晶体，正交（斜方）晶系，晶格常数 $a=0.585nm$，$c=0.850nm$，密度 5.24g/cm³，熔点 740℃±10℃。K_2TaF_7 在空气中稳定，溶于冷水中不水解，高温（沸腾）易水解。K_2TaF_7 易溶于 HF 酸中，高温（75℃）时，随 HF 酸浓度增加溶解度增加（见图 2）[60]。每 100mL 热溶液中易溶解 K_2TaF_7 晶体 60g。325～375℃ 和氩气保护或真空条件下处理过的活化 K_2TaF_7 是钠还原法制取电容器用钽粉的重要原料。K_2TaF_7 为有毒物质，工作场所空气中最高允许含量为 2.5mg/m³。经口毒性试验致死量为 2500mg/kg 体重。将 NbF_5 溶液中加入 KF，在较低 HF 酸浓度［约 40%（重量）］生成 K_2TaF_7；更高酸度的 HF［超过 40%（重量）］，生成 $KTaF_6$。工业上生产 K_2TaF_7 采用反萃取液中加入 KF 和 KCl 制备（见钽和钽合金）。

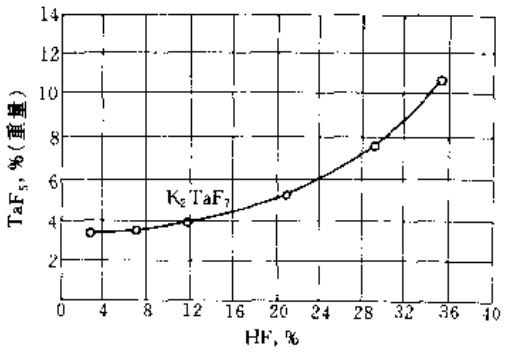


图 2　K_2TaF_7 HF-H_2O 等温溶解度（75℃）

5.3.　五氯化钽[61～64]

钽和氯生成四种化合物：$TaCl_2$、$TaCl_3$、$TaCl_4$ 和

$TaCl_5$。低价钽氯化物均由 $TaCl_5$ 金属还原（Al、Pb 等金属）制得。$TaCl_2$ 可溶于水并放出氢气；$TaCl_3$ 溶于水，但不放出氢气；$TaCl_4$ 溶于水和盐酸中。所有低价钽氯化物均发生高温分解或歧化反应。

$$2.5TaCl_2 \xrightarrow{700℃} 1.5Ta + TaCl_5$$

$$3TaCl_3 \xrightarrow{440℃} 2TaCl_2 + TaCl_5$$

$$2TaCl_4 \xrightarrow{280\sim340℃} TaCl_3 + TaCl_5$$

$TaCl_5$ 是重要的冶金中间产品，是制取金属钽和提纯钽的原料。$TaCl_5$ 有固、液、气三相形态，固液相转变热为 37.263kJ/mol。纯净的固态 $TaCl_5$ 为白色晶状粉末（不太纯时为黄色），单斜晶结构，晶格常数 $a=1.817nm$、$c=0.574nm$，$\beta=89.7°$，沸点 216.5℃，熔点 231.4℃。开始气化温度 144℃，密度：固态 3.68g/cm³，液态 2.61g/cm³，气态 7.2mg/cm³。熔融的 $TaCl_5$ 为无色，沸点温度时粘度为 0.75mPa·s，表面张力 0.21mN/cm。$TaCl_5$ 蒸气压：$\lg p$（mmHg）$=8.68-2970/t$（温度范围 220～240℃），熔融的 $TaCl_5$ 导电性差。$TaCl_5$ 和 HF 酸作用转化为氟化钽，遇水或潮湿空气中易水解，可溶于浓盐酸和硫酸中，$TaCl_5$ 易被金属镁、锌、锡、铅和元素磷还原成低价钽氯化物，$TaCl_5$ 在 400～450℃下也不被氢还原。$TaCl_5$ 易溶于氯仿、无水乙醇和甲醇、乙醚、S_2Cl_2、CS_2、CCl_4 等多种溶剂中。$TaCl_5$ 和 $NbCl_5$ 在熔融四氯化钛中的溶解度差别较大，25℃时 $TaCl_5$ 溶解 14.3%，50℃时 27.1%，100℃时 33.9%，相应温度下 $NbCl_5$ 的溶解度仅为 0.24%、0.28%和 1.32%。

$TaCl_5$ 中的氯根容易为有机机团所取代：

$$TaCl_5 + 3C_2H_5OH \longrightarrow TaCl_2(C_2H_5O)_3 + 3HCl$$

$$TaCl_5 + 8CH_3COOH =$$

$$TaCl(CH_3COO)_4 \cdot 4CH_3COOH + 4HCl$$

此外，还和酚类化合物生成 $TaCl(OC_6H_4)$、$TaCl_3(OC_{14}H_9)_2$ 等，甚至完全取代氯根生成 $Ta(OCH_3)_5$，$Ta(OC_4H_9)_5$ 等。

$TaCl_5$ 制备方法：①金属钽和氯气（300～350℃）或氯化氢气体（400～420℃）作用生成 $TaCl_5$；②在碳存在下无水 Ta_2O_5 和氯气作用生成 $TaCl_5$；③无水 Ta_2O_5 和 CCl_4 或 Cl_2+CCl_4 作用下生成 $TaCl_5$；④从钽精矿中生产 $TaCl_5$ 的工艺参见钽和钽合金。

5.4. 钽氯复盐和钽氯氧化合物[65,66]

钽氯复盐主要有 $LiTaCl_6$、$NaTaCl_6$、$KTaCl_6$、$CsTaCl_6$、NH_4TaCl_6 等。$TaCl_5$ 的络合能力较 TaF_5 差，虽发现有 $(NH_4)_2TaCl_7$，但不能形成类似 K_2TaF_7 的钽氯复盐。$TaCl_5$ 也不能生成碱土金属复盐。

钽氯氧化合物中较重要的是 $TaOCl_3$。但它不如 $NbOCl_3$ 稳定，加热时容易分解。

$$5TaOCl_3 = 3TaCl_5 + Ta_2O_5$$

上述反应，冶金上没有类似 $NbCl_5$ 和 $NbOCl_3$ 分离困难的问题。钽铌这一性质上的差别也被用在对他们的分离上。

$TaOCl_3$ 可用下述方法制备。

（1）584～753℃下使固态 Ta_2O_5 和气态 $TaCl_5$ 作用：

$$Ta_2O_5 + 3TaCl_5(g) \longrightarrow 5TaOCl_3(g)$$

（2）$TaCl_5$ 和 Sb_2O_5 作用：

$$3TaCl_5 + Sb_2O_3 = 3TaOCl_3 + 2SbCl_3$$

5.5. 钽溴化合物[67～69]

钽和溴可生成 $TaBr_5$，钽溴氧化物和低价钽溴化合物、碱金属复盐等。

$TaBr_5$ 为黄色晶体，熔点 265℃，沸点 348.8℃，密度 4.67g/cm³，为斜方晶结构，晶格常数 $a=0.162nm$，$c=1.860nm$，生成热 −686.5kJ/mol，气化热 62.4kJ/mol，熔化热 44.8kJ/mol。$TaBr_5$ 蒸气压 $\lg p$（mmHg）$=12.51-5546/t$（温度范围 180～255℃），$TaBr_5$ 容易水解，易被氢还原为低价溴化物，180～200℃和氢反应生成 $TaBr_4$，250～280℃下生成 $TaBr_3$。

$TaBr_5$ 可用下述方法制备：①450～475℃下金属钽和气态溴反应；②375℃下使金属钽和 HBr 反应；③200℃下使 Ta_2O_5 和 CBr_4 在密闭容器中反应。

低价钽溴化物不稳定，易发生歧化反应。

$$2TaBr_4 = TaBr_3 + TaBr_5$$

$$3TaBr_3 \xrightarrow{220℃} 2TaBr_2 + TaBr_5$$

$$5TaBr_2 \xrightarrow{280℃} 3Ta + 2TaBr_5$$

5.6. 五碘化钽[69,70]

TaI_5 为黑色粉末，斜方晶结构，晶格常数 $a=0.665nm$，$c=2.010nm$，有关物理性质见表 12。TaI_5 容易气化，蒸气压随温度增加迅速上升，如 307.7℃时仅为 0.77kPa（5.8mmHg），428.7℃达 15.7 kPa（117.5 mmHg），539.1℃达 97.0kPa（727.4mmHg）。TaI_5 是钽化物中稳定性最差的化合物之一，在空气中吸收潮气便发生水解生成 Ta_2O_5，高温时易分解为金属钽和元素碘，利用 TaI_5 易升华和易分解的性质可以制取高纯钽。

TaI_5 可用下述方法制备：①1300～1500℃金属钽和碘蒸气反应；②$TaCl_5$ 和 SiI_4 或 Al_2I_6 反应。

$$4TaCl_5 + 5SiI_4 \longrightarrow 4TaI_5 + 5SiCl_4$$

$$6TaCl_5 + 5Al_2I_6 = 6TaI_5 + 5Al_2Cl_6$$

6. 硫酸盐[71,72]

钽和硫酸生成 $Ta_2(SO_4)_5$、$Ta_2O_4SO_4$、$Ta_2O_4(SO_4)_2$，

此外，还有复盐$(NH_4)_3Ta(SO_4)_4$。

$Ta_2(SO_4)_5$为无色晶体，易吸收空气中的水汽，溶于水中易水解，加热至100℃发生分解，生成Ta_2O_5并放出SO_3。

$Ta_2(SO_4)_5$可用下述方法制备：①200℃下氢氧化钽和浓硫酸反应；②$TaCl_5$和SO_3作用。

$$2TaCl_5+15SO_3 \longrightarrow Ta_2(SO_4)_5+5S_2O_5Cl_2$$

7. 磷酸盐[73,74]

氢氧化钽和磷酸作用主要生成$Ta_3(PO_4)_5$、$TaOPO_4$和$(TaO)_2HPO_4\cdot 25H_2O$和$(TaO_2)_4P_2O_7$。

钽在磷酸溶液中可以稳定配合物存在，该配合物不为水稀释所破坏。

$TaCl_5$和过量晶体正磷酸作用可得$Ta_3(PO_4)_5$。

$(TaO_2)_2HPO_4$加热转变为焦磷酸。

$$2(TaO_2)_2HPO_4 \longrightarrow (TaO_2)_4P_2O_7+H_2O$$

8. 有机化合物[75~77]

钽和许多有机配位体能组成各种有机配合物，例如$Ta(C_5H_5)_4$、$(C_5H_5)_2TaCl_3$、$(C_5H_5)_2TaCl_3OH$、$(C_5H_5)Ta(CO)_4$、$(C_{13}H_9ONl)_2TaCl_2$、$(C_3H_5N_2)TaCl_6$、$(Ph_4)_2TaCl_5\cdot 2CH_3Cl_2$等。钽有机化合物用途之一是作有机合成的前驱体。

钽和有机含氧酸生成的配合物在分析和冶金中具有实用价值。氢氧化钽和草酸作用生成$H_5[Ta(C_2O_4)_5]$、$K_3[TaO(C_2O_4)_3]$，和酒石酸作用生成$H[TaO(C_4H_4O_6)_2]$、$NH_4[TaO(C_4H_4O_6)_2]\cdot nH_2O$，和邻苯二酚生成$K_3H[Ta_2O(C_6H_4O_2)_6]\cdot 3C_6H_4(OH)_2$等配合物。

参考文献

[1] John Emsley, "The Elements", pp. 41～43, Clarendon Press, Oxford, 1989.

[2] Горощенко, Я. Г., "Химия ниобия и тантала", стр. 93～95, Наукова Думка, Киев, 1965.

[3] Пешнер, В. С., "Тр. Семинара по жаростоким материалам", В5, стр. 5～14, Изд. Ан УССР, 1960.

[4] Schonberg, N., *Acta Chem. Scand.*, **8**, 226～239(1954).

[5] Matthias, B. T., *Phys. Rev.*, **95**, 1435～1436(1954).

[6] 同[2], стр. 111～113.

[7] Mckingsey, C. R., *Acta Cryst.*, **12**, 701～705(1959).

[8] Глазов, В. М. и др., Изв. АН СССР, отд. техн. наук, **4**, 131～132(1956).

[9] Kiessling, R., 同[4], **3**, 607～615(1949).

[10] Самсонов, Г. В. и др., "Бориды", стр. 374～376, Атомиздат, Москва, 1975.

[11] Киффер, Р. М. идр., "Твердые материалы", стр. 384～386, Металлургия, Москва, 1968.

[12] Glaser, F. W., *J. Metal*, **4**, 391～392(1952).

[13] Самсонова, Г. В., "Взаимодействие углерода с тугоплавкими металами", стр. 285～287, Металлургия, Москва, 1974.

[14] Косолапова, Т. Я., "Карбиды" стр. 298～299, Металлургия, Москва, 1968.

[15] Сторме, Э. К., "Тугоплавкие карбиды", стр. 304～308, Атомиздат, Москва, 1970.

[16] Самсонов, Г. В., "Нитриды", стр. 380～382, Наукова Думка, Киев, 1969.

[17] Gabhardt, E., *Z. Metall Kunde*, **52**, 464～476(1961).

[18] Geil, R. H., *Metal Trans.*, **4**(6), 1469～1474(1973).

[19] Kolër, U., *J. Less-com. Metals*, **84**(2), 225～235(1982).

[20] Маскей, К. А., "Водородные соединения", стр. 234～237, Изд-во Мир, Москва, 1968.

[21] Левинский, Ю. В., "Диаграммы состояния металл-газ", стр. 293～295, Металлургия, Москва, 1975.

[22] 稀有金属手册编写组编，《稀有金属手册》，769页，北京出版社，北京，1992年。

[23] Brixner, L. H., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**(3), 257～260, (1963).

[24] 师昌绪主编，《材料大辞典》，910页，化学工业出版社，北京，1994年。

[25] Самсонов, Г. В., "Сульфиды", стр. 303～305, Металлургия, Москва, 1972.

[26] Оболончик, В. А., "Селениды", стр. 295～297, Металлургия, Москва, 1972.

[27] 同[2], стр. 93.

[28] 同[22], 55页。

[29] Зеликман, А. Н., "Ниобий и тантал", стр. 85, Металлургия, Москва, 1990.

[30] 万群主编，《电子信息材料》，96页，冶金出版社，北京，1990年。

[31] Veal, C. R., "Fine Powders, Preparation, Properties, Use", pp. 147～149, John Willey, Halsland, N. Y., 1973.

[32] Лапицкий, А. В. и др., Вестн. Московского Ун-Та кн, 85～89(1954).

[33] Бабко, А. К. и др., Жнх, **8**(8), 1839～1845(1963).

[34] Лапицкий, А. В., и др., 同[33], **1**(4), 650～659(1960).

[35] Макароф, С. З., "Химия перекисных соединений", стр. 174～184, Изд-во АН СССР, Москва, 1963.

[36] Djordjevic, C. et al., *Inorg Chem.*, **7**, 1864～1869 (1968).

[37] Селезнева, К. И., Известие АН СССР, серхимии, **1**, 3～7 (1968).

[38] Вольнов, И. И., "Пероксокомплексы, V, Nb, Ta", стр. 160～167, Наука, Москва, 1987.

[39] Бабко, А. К., 同[33], **11**(9), 2835～2836(1966).

[40] 同[2], стр. 175.

[41] Лапицкий, А. В. и др., ЖОХ, **25**(10), 1862～1868 (1955).

[42] Лапицкий, А. В. и др., 同[41], **25**(10), 1869～1870 (1955).

[43] Лапицкий, А. В. и др., 同[33], 7(8), 1908～1912(1962).
[44] Кузминов, Ю. С., "Ниобат и танталат лития", стр. 223～231, Наука, Москва, 1975.
[45] Кузминов, Ю. С., "Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазурными излучениями", стр. 400～431, Наука, Москва, 1982.
[46] 同[24], 151页。
[47] Спицын, В. И. и др., 同[41], **26**(5), 1262～1266(1956).
[48] Лапицкий, А. В. и др., Вестн. Московского УН-Та, (5), 69～74(1956).
[49] 同[24], 910页。
[50] 同[2], стр. 482.
[51] Schäfer, H. et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **534**(1～2), 209～215(1986).
[52] Нисельсон, А. А. и др., ЖНХ **53**, (7), 1461～1467(1980).
[53] Schäfer, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **305**(5～6), S291～340(1960).
[54] Junkis, J. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**(14), 3464～3466(1952).
[55] Буслаев, Ю. А. и др., 同[33], **4**(2), 465～471(1959).
[56] Varga, L. P. et al., *J. Phys. Chem.*, **66**(1), 21～28(1962).
[57] 同[29], стр. 106.
[58] 同[2], стр. 278～284.
[59] Bode, H., *Naturwissenschaften*, **44**(6), 179～181(1957).
[60] Савченко, Г. С. и др., 同[52], **20**(5), 385～390(1947).
[61] 同[2], стр. 295～301.
[62] 同[29], стр. 102～104.
[63] 辛良佐、肖文治,《钽铌冶金》,27页,冶金出版社,北京,1982年。
[64] Bradley, D. C. et al., *J. Chem. Soc.*, 726～728(1955).
[65] Морозов, И. С., 同[33], **2**(8), 1907～1914(1958).
[66] Тонтыкин, Л. Я., 同[33], **8**(5), 1185～1187(1963).
[67] Alexander, K. M. et al., *J. Chem. Soc.*, 223～225(1949).
[68] Fairbrother F, et al., 同[64], 150～156(1962).
[69] Cowley L, et al., 同[64], 3133～3137(1958).
[70] Rolsten, R. F., *Trans, Metall. Soc. AIME*, **215**(3), 472～476(1958).
[71] Горощенко, Я. Г., 同[33], **1**(5), 915～920(1956).
[72] Hayeck, E. et al., *Monatsh. Chem.*, **82**, 205～206(1951).
[73] Haider, S. Z., *Analyt. Chim. Acta*, **24**(3), 250～253(1961).
[74] Тананаев, Н. В. и др., Доклад АН СССР, **144**(6), 1314～1315(1962).
[75] Berg, R. W., *Coord. Chem. Rev.*, **113**, 1～10(1992).
[76] Fairbrother, F., *J. Less Com. Metals*, **4**(5), 466～475(1962).
[77] Невзоров, А. Н. и др., Изв. Высш. Учебн. завед. химия и хим. технология, **6**(1), 163～164(1963).

tan 1. zonglun

碳 1. 综论 Carbon 1. Survey

周公度 北京大学化学系
郝润蓉 北京大学化学系

1. 历史沿革和在自然界中的循环 …… 645
1.1. 历史沿革 …… 645
1.2. 在自然界中的循环 …… 646
2. 同位素 …… 646
2.1. 概述 …… 646
2.2. ^{12}C 是原子量的基准 …… 647
2.3. ^{13}C 的性质及 ^{13}C 核磁共振 …… 647
2.4. ^{14}C 测定年代 …… 648
3. 原子结构和性质 …… 649
4. 单质 …… 649
4.1. 晶态同素异形体 …… 650
4.1.1. 三种晶态碳的比较 …… 650
4.1.2. 金刚石 …… 650
4.1.3. 石墨 …… 651
4.1.4. 碳的相图和人工合成金刚石 …… 651
4.1.5. 球碳 …… 652
4.2. 无定形碳 …… 653
4.2.1. 煤 …… 653
4.2.2. 焦炭 …… 653
4.2.3. 木炭和活性炭 …… 653
4.2.4. 炭黑和烟炱 …… 653
4.2.5. 碳纤维 …… 654
4.2.6. 玻璃态碳 …… 654
4.2.7. 纳米碳管和碳粒 …… 654
5. 化合物 …… 655
5.1. 无机含碳化合物 …… 656
5.1.1. 碳化物 …… 656
5.1.2. 石墨化合物 …… 656
5.1.3. 氧化物 …… 656
5.1.4. 碳酸盐和碳酸氢盐 …… 657
5.2. 有机含碳化合物 …… 657
参考文献 …… 658

1. 历史沿革和在自然界中的循环

1.1. 历史沿革[1,2]

碳是一种化学元素，元素符号为C，原子序数为6，原子量为12.011[1]。

碳是人类最早发现和利用的元素之一。人类从开始用火，就和碳打交道了。在北京周口店猿人居住的洞穴中(北京猿人距今约50万年)、云南元谋的原始人类遗址(元谋原始人类距今约170万年)以及世界各地的原始人类遗址中，都有用火的遗迹，都埋藏有烧火残存的单质碳存在。

在中国，用煤作燃料并用来冶炼金属，已有悠久历史，在世界上也是最早的国家之一。

碳的英文名称carbon来自木炭的拉丁文carbo。

已知碳是组成化合物品种最多的元素。当历史进入本世纪90年代，已知含碳化合物的总数就超过1000万种。[根据美国化学会文摘服务部(CAS)统计，1991年已知化合物总数达1260万种，若含碳化合物数目占90%，就有1100多万种]。

人们对碳的化学的认识过程和历史年代可参看表1。

表1 碳的化学的认识历史

年 代	认 识 过 程
史前	用火，燃烧木材得到炭
公元前	中国用烟炱制墨
1560年代	英国用石墨做铅笔
1750年代	J. Black发现加热石灰石放出CO_2、加酸到碳酸盐中放出CO_2、植物发酵放出CO_2、动物呼吸放出CO_2，CO_2能使石灰水变浑浊

续表

年 代	认 识 过 程
1770 年代	J. Priestley 发现植物白天生长靠 CO_2，并放出 O_2，稍后 J. Ingenhousz 发现植物夜晚放出 CO_2
1779 年	C. W. Scheele 确定石墨是单质碳
1796 年	S. Tennant 将金刚石燃烧并称量所产生的 CO_2 重量，确定金刚石是单质碳
1828 年	F. Wöhler 合成尿素
1830 年代	合成有机化学迅速发展
1852 年	E. Frankland 提出原子价(碳 4 价)
1865 年	F. A. Kekule 提出苯分子为环形结构式
1874 年	J. H. Van't Hoff 和 J. A. Lebel 分别独立提出四配位碳的四面体结构
1924 年	固体 CO_2 用作冷冻剂
1926 年	制得第一个金属-石墨夹层化合物 C_8K
1929 年	A. S. King 和 R. T. Birge 发现碳的同位素 ^{12}C 和 ^{13}C
1936 年	W. E. Burcham 和 M. Goldhaber 用 n，p 与 $^{14}_{7}N$ 作用制得碳的放射性同位素 $^{14}_{6}C$
1947～1949 年	W. F. Libby 建立 ^{14}C 年代测定法，他因此于 1960 年获 Nobel 化学奖
1953 年	人工合成金刚石成功
1957 年	P. C. Lauterbur 和 C. H. Holm 观察到 ^{13}C NMR 讯号
1961 年	IUPAC 定 ^{12}C 的原子量为 12.000000，作为原子量的基准
1971 年	建立 ^{13}C FT-NMR 技术，使 ^{13}C NMR 广泛应用
1985 年	H. W. Kroto 和 R. E. Smalley 发现碳的第三种异构体——球烯 C_{60} 等
1990 年	W. Krätschmer 等制得球烯 C_{60} 晶体，球烯化学和物理获得迅速发展
1991 年	美国"科学"杂志选球烯 C_{60} 为明星分子
1990 年代	发现纳米碳管、洋葱形碳粒、螺旋形碳管等

1.2. 在自然界中的循环[3～5]

碳是自然界中广泛存在的一种元素。碳占地壳重量组成的 0.018%，在地壳中的丰度居元素的第 16 位。在太阳、彗星及其他星球等宇宙中也含有很多碳。

在大气中，按体积计 CO_2 占 3.35×10^{-4}，CH_4 1.7×10^{-6}，CO 2×10^{-6}；在海水中，碳占总重量的 2.8×10^{-5}。

在地表上，各种生物体不论是植物或动物或浮游生物都含有碳。碳是组成生物体的最基本的物质。人们定义有机物是碳氢化合物及其衍生物。在人体中，碳占人体总重量的 18%左右，是最重要的必需元素之一。

在地层中，碳的主要存在形式是碳酸盐，如碳酸钙、碳酸镁等。

碳在自然界中的循环示意于图 1 中，大气中的 CO_2 提供给地表(包括陆地和海洋)上的植物及某些能进行光合作用的浮游生物等进行光合作用，CO_2 和 H_2O 一起产生碳水化合物和氧气，它们为动物的生长和繁殖提供食粮。动物的呼吸作用、由动植物代谢死亡所产生的生物遗骸的腐烂分解、氧化燃烧，放出 CO_2 进入大气。大气中的 CO_2 不断溶解在海洋和湖泊、河流中，提供海洋和淡水中动植物生长所需的 CO_2，以及和其他无机离子作用产生碳酸盐在海底沉积。地表的生物在代谢和死亡过程中产生的生物遗骸，一方面作为其他生物体的食粮，另一方面经石化作用形成煤和石油等矿物燃料，后者开采利用通过燃烧放出 CO_2 进入大气。由图 1 可见，地球上碳的循环，主要是通过 CO_2 进行的。

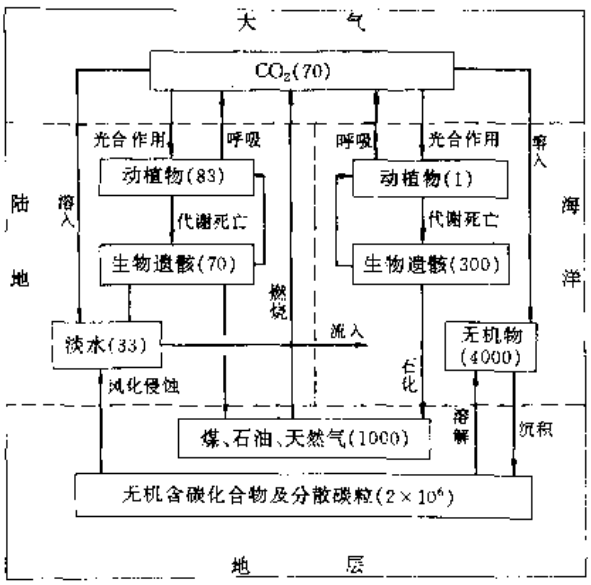


图 1　地球上碳的循环

(图中括号内的数字是含碳量的估计值，单位：10^{13}kg)

2. 同 位 素

2.1. 概　述[5～7]

天然碳有三种同位素：^{12}C、^{13}C 和 ^{14}C，此外，还人工合成出多种放射性同位素，从 ^{8}C 直到 ^{20}C 等。表 2 列出各种碳同位素的核性质、原子质量、天然丰度、衰变形式、半衰期以及这些同位素的主要生产方式等。对于质量数小于 12 的碳同位素，核构造内的中子数相对贫乏，衰变时表现为 β^+ 放射体。对于质量数大于 13 的同位素，核内中子数则显得相对过剩，衰变时表现为 β^- 放射体。碳的稳定同位素只有 ^{12}C 和 ^{13}C 两种。

表 2　碳的同位素[5~7]

同位素	原子质量	天然丰度，%	半衰期	衰变类型（能量，MeV）	粒子能量，MeV（强度，%）	主要生产方式
^{8}C	8.03767		$2.0\times10^{-21}s$	p		
^{9}C	9.031039		127ms	β^+，p，2α（16.497）		^{10}B (p，2n) ^{11}B (p，3n) ^{7}B (3He，n)
^{10}C	10.01686		19.3s	β^+（3.650）	1.865（100）	^{10}B (p，n)
^{11}C	11.01143		20.3min	β^+，E. C.①（1.982）	0.9608（99）	^{11}B (p，n) ^{10}B (p，γ) ^{10}B (d，n) ^{14}N (p，α)
^{12}C	12.000000	98.892				
^{13}C	13.003355	1.108				
^{14}C	14.003241	1.2×10^{-10}	5715a	β（0.15648）	0.1565（100）	^{14}N (n，p)
^{15}C	15.010599		2.45s	β^-（9.772）	4.51（68） 9.82（32）	^{14}C (d，p)
^{16}C	16.014701		0.75s	β^-，n（8.012）		^{14}C (t，p)
^{17}C	17.02257		20ms	β^-（13.16）		
^{18}C	18.0267		0.07s	β^-，n（11.80）		
^{19}C	19.0350					
^{20}C	20.0398					

① 表示俘获轨道电子。

2.2.　^{12}C 是原子量的基准

同位素^{12}C是现在原子量测量的基准。1961 年以前存在两种独立的原子量标度：物理标度的原子量以^{16}O的原子量等于 16.0000 为基准，而化学标度则以自然界存在的 O 原子的平均原子量等于 16.0000 为基准。自然界的氧由质量为 16，17 和 18 三种同位素所组成，所以化学标度高于物理标度，其比值 γ 为 1.000273。由于氧的同位素丰度随来源不同而异，γ 不是一个定值，可由 1.000268 变到 1.000278。1961 年国际纯化学和应用化学联合会（IUPAC）确定了统一的原子量标度，改用^{12}C为基准，即规定^{12}C的原子量为 12.000000，这一变动的实际效果是将以前的化学原子量基准减去 43×10^{-6}，这样，更适应于科学的发展对物理化学数据更精确的要求。

2.3.　^{13}C 的性质及 ^{13}C 核磁共振[8,9]

自然界存在的碳，含 98.892%的^{12}C，1.108%的^{13}C和极少量的放射性同位素^{14}C。完全将^{12}C和^{13}C分离开来是困难的，但通过下面两个反应可得到^{13}C的浓缩物。

在 273K 时，下一反应的平衡常数为 1.098。

$$^{13}CO_2+{}^{12}CO \rightleftharpoons {}^{13}CO+{}^{12}CO_2$$

在 70K 时，$^{12}C^{16}O/^{13}C^{16}O$ 的蒸气压比是 1.01，所以可用蒸馏 CO 来分离出^{13}CO。

在 298K 时，下一反应的平衡常数为 1.012。

$$H^{12}CN\ (g)+{}^{13}CN^-\ (aq) \rightleftharpoons H^{13}CN\ (g)+{}^{12}CN^-\ (aq)$$

这一反应曾用于生产，按原子百分数计算最多能得到 65%的^{13}C，但 HCN 有剧毒，加之它又有聚合作用，使反应复杂化，故不常用。

藻类优先吸收$^{12}CO_2$，因此也可根据此原理用以富集$^{13}CO_2$。

^{13}C 虽无放射性，但可用质谱法分析它的行踪，以了解碳的活动状态。所以在^{14}C发现以前，^{13}C在化学动力学中作示踪原子用。在医学上^{13}C可用来检查一些疾病，虽然^{14}C有放射性，用放射化学检查方法更方便，但^{13}C也有它的优点：一方面可以制得含^{13}C占 60%的样品，另一方面根据^{13}C的核自旋性质，可以同时用^{13}C-NMR 和质谱法对含^{13}C的化合物进行研究。

^{13}C具有核的自旋量子数 $I=½$的特性，根据此性质可以开展^{13}C的核磁共振技术。^{13}C-NMR 和^{1}H-NMR 一样，主要是在不同化学环境下，核磁共振谱线位置不同，即化学位移 δ 数值不同，从中了解 C 原子所处的化学环境，从而推断化合物的分子结构。

有关^{13}C的核磁性质列于表3中，表中同时列出^{1}H的性质以资比较。

表3 ^{13}C和^{1}H的核磁共振性质

性 质	^{13}C	^{1}H
核自旋量子数 I	1/2	1/2
1T场中共振频率,MHz	10.705	42.576
核磁矩 μ,A·m²(J/T)	3.5472×10^{-27}	10.50202×10^{-27}
磁旋比 γ,rad/(T·s)	6.7283×10^{7}	2.67510×10^{8}
绝对灵敏度	1.76×10^{-4}	1.000
相对灵敏度(固定磁场)	1.59×10^{-2}	1.000
相对灵敏度(固定频率)	0.251	1.000
参比物	$Si(CH_3)_4$	$Si(CH_3)_4$

影响^{13}C-NMR的化学位移δ_C的决定因素是顺磁屏蔽，不同基团的化学环境不同，δ_C也不同，表4列出一些有机基团的化学位移值。^{13}C-NMR较之^{1}H-NMR有着以下优点。

表4 ^{13}C NMR中有机官能团的化学位移δ_C，10^{-6}

(参比物：$Si(CH_3)_4$)

官能团	δ_C	官能团	δ_C
C=O 酮	225～175	—C≡C— 炔烃	100～70
C=O 醛 H	205～175	—C—C— 烷烃	55～5
—COOH 羧酸	185～160	—C—C— 季碳	70～35
—CONHR 酰胺	180～160	—C—CH 叔碳	60～30
—COOR 羧酸酯	175～155	—C—CH_2— 仲碳	45～25
C=N—OH 肟	165～155	—C—CH_3 伯碳	30～20
—S—C≡N 硫氰化物	120～110	CH—O—	75～60
C=C 芳烃	135～110	CH—N	70～50
C=C 烯烃	150～110	CH—X	65～30
—C≡N 氰	130～110	C—S—	55～40

(1) 碳原子构成有机化合物的骨架 当获得有关碳原子的信息，即可用以鉴定其结构。有些官能团不含氢但含碳，例如 —C≡N，C=O，C—C=C，—N=C=O，—N=C=S等，碳谱可以得到直接的信息，在这意义上，^{13}C-NMR比较^{1}H-NMR具有更直接性和广泛性。

(2) 化学位移范围大 常见的有机化合物，^{1}H NMR的δ_H值很少超过10×10^{-6}，而^{13}C NMR的δ_C值变化范围可超过100×10^{-6}，例如苯的δ_C值为128.5×10^{-6}。化合物结构上的细微变化可望在^{13}C-NMR谱中反映出来。分子量小于400的有机化合物，原则上每种不由对称性联系的C原子，都有其可分辨的δ_C值。

(3) ^{13}C NMR有多种多重共振法 近年又发展了区别伯、仲、叔、季等不同C原子的结构环境的方法，因而信息丰富，结论清楚。

(4) C原子的弛豫时间较长 能被准确测定，有利于对碳原子进行指认，有助于推断结构。

^{13}C NMR有它的不利因素：一是磁旋比γ_C约为γ_H的1/4，这样$\gamma_C^2/\gamma_H^2\approx1/64$；二是$^{1}H$的同位素丰度达99.98%，而$^{13}C$仅1.1%，这使得$^{13}C$-NMR的信噪比低，在同样的实验条件下，$^{13}C$的信噪比与$^{1}H$的信噪比之比值约为1/6000。所以直到70年代中期发展了^{13}C-FT-NMR才使它得到迅速发展，广泛地被应用，另见分析方法。

2.4. ^{14}C测定年代[5,10]

^{14}C是碳的放射性同位素，半衰期为5715年，是碳的最稳定、最重要的放射性同位素，可用它测定年代。用^{14}C测定年代法是在1947年首先由W.F. Libby所创，用它测定树木、煤炭或其他含碳的古生物的年代，适用于了解从几百年到几万年这种历史时间内的具体年代，使考古学家和地质学家得到一种认识过去历史的重要方法和工具。

在高层大气中，由宇宙线产生的中子和大气核爆炸产生的中子轰击^{14}N，可使它转变为^{14}C。

$$^{14}_{7}N+^{1}_{0}n\longrightarrow^{14}_{6}C+^{1}_{1}H$$

^{14}C在大气层中和O_2结合成$^{14}CO_2$。由于宇宙线的强度稳定不变，大气中$^{14}CO_2$的浓度也不会改变。在地球上活着的生物体内，由于新陈代谢作用，吸收和放出CO_2的过程不断进行，生物体内^{14}C的含量保持不变，但当生物死后，失去新陈代谢作用，^{14}C就不能再通过碳的循环进行置换进入生物体内。留在生物体内的^{14}C不断按下式进行衰变：

$$^{14}_{6}C\longrightarrow^{14}_{7}N+\beta^{-}$$

并按其固定的半衰期(5715a)的衰变速度减少。因此，利

用埋藏地下或保存放置的生物体，测定其^{14}C与^{12}C的比例，按^{14}C的已知的固定衰变速率进行计算，即可测定该生物体死去的年龄。

利用^{14}C测定年代技术在考古学中有重大作用，可了解古人类的生活、已绝种动物的生存年代、古墓安葬的年代、古文物所属的年代等等。

在经济建设中，^{14}C测定年代技术有许多实际应用价值。建设电站、水坝、港口、桥梁和高层建筑等，地基基础的工程力学性质是工程设计的重要指标，不同的沉积层具有不同的工程力学特征。一般说来，沉积物的压实程度或固结程度与该地层形成的年代正相关，即形成年代越长，固结程度越高，抗冲击和承压性好。北京饭店在施工中当挖至地面以下 13m 深处时，发现有两棵直径达 1m 的榆树倒卧在河流相砂砾层中，用^{14}C测定该树距今为 29285±1350 年，据此数据，建工部门决定停止再向下挖，而使用该层作地基，为国家节约了大量资金、人工和物力[10]。

3. 原子结构和性质[11]

碳原子核外有 6 个电子，基态时电子组态为：$1s^2 2s^2 2p^2$，基态稳定的光谱项为^3P。碳原子的电离能见表 5[5]。碳原子的电子亲合能（$C \longrightarrow C^-$）为 122.5kJ/mol。

表 5　碳原子的电离能，kJ/mol

电离式	电离能
$C \longrightarrow C^+$	1086.2
$C^+ \longrightarrow C^{2+}$	2352
$C^{2+} \longrightarrow C^{3+}$	4620
$C^{3+} \longrightarrow C^{4+}$	6222
$C^{4+} \longrightarrow C^{5+}$	37827
$C^{5+} \longrightarrow C^{6+}$	47270

碳原子主要以 *sp* 杂化（直线形）、sp^2 杂化（平面三角形）和 sp^3 杂化（四面体形）三种形式成键。不同的成键方式电负性值不同，按 Pauling 标度其值为 2.5～3.2。四面体形成键，电负性值为 2.5 左右；平面三角形成键为 2.7 左右；直线形成键为 3.2 左右。

碳原子和碳原子相互间可以形成多种型式的碳-碳共价键而构成有机物的骨架。不同型式碳-碳共价键的键长列于表 6 中。表中的虚线或注明（TS）的表示过渡状态的键长，表中 C┈C 表示部分形成或即将断裂的碳-碳共价单键的键长范围，这一数值比正常单键约长 50%，它表明当两个碳原子接近到过渡态的范围时，就有可能使两个原子的原子轨道互相叠加成键，形成新的共价单键。

表 6　碳-碳共价单键键长[12]

键	键长，pm
C≡C	120～122
C┅C	122～127(TS)
C═C	132～136
$(C{=}C)_{芳环}$	136～141
C┈C	134～142(TS)
C—C	146～162
C┈C	195～228(TS)
C┈H	129～161(TS)

注：（TS）表示过渡状态的键。

碳原子的共价单键半径为 77.2pm，共价双键和共价叁键的半径分别为 66.7pm 和 60.3pm。不同价态时碳离子的离子半径列于表 7 中。

表 7　碳离子的离子半径

碳离子	离子半径，pm
C^+	28
C^{2+}	22
C^{3+}	17
C^{4+}	15
C^-	137
C^{4-}	260

理想的单原子气体碳的热容、熵和生成焓的数值列于表 8 中。表中生成焓的数据以石墨的生成焓值作为 0.000 计算。

表 8　理想的单原子碳的热容、熵和生成焓的数据

T,K	$C_p^\ominus$,J/(mol·K)	$S^\ominus$,J/(K·mol)	$\Delta_f H^\ominus$, kJ/mol
0	0.000	0.00	709.506
100	21.276	135.07	711.832
200	20.907	149.66	713.610
298	20.840	157.99	714.987
300	20.840	158.12	715.008
500	20.807	168.76	716.807
1000	20.790	183.17	717.774
2000	20.958	197.61	715.100
3000	21.623	206.22	711.380
4000	22.263	212.54	707.719
5000	22.878	217.59	704.004
6000	23.184	221.79	699.866

4. 单　质

以单质形式存在的碳的同素异形体较多，除少量气

态低碳分子：C_1，C_2，C_3，C_4，C_5及球烯分子等外，常温下出现的晶态碳有：金刚石、石墨及球烯三种；无定形固态碳有：煤、焦炭、木炭、炭黑、碳纤维、玻璃态碳、纳米碳管、葱头形碳粒等。

球烯类碳可另见碳 6. 球烯。由石墨升华气化生成的低碳分子重要的有C_2和C_3，升华热分别为879kJ/mol和795kJ/mol，由此求得平均键能分别为544kJ/mol和669kJ/mol，这些数值和双键键能接近。

对晶态碳和无定形碳分别予以介绍。

4.1. 晶态同素异形体[13]

4.1.1. 三种晶态碳的比较

纯粹由碳原子组成的晶态同素异形体有金刚石、石墨和球烯三种。图2示出这三种晶态的典型代表，它们的结构特点列于表9中。

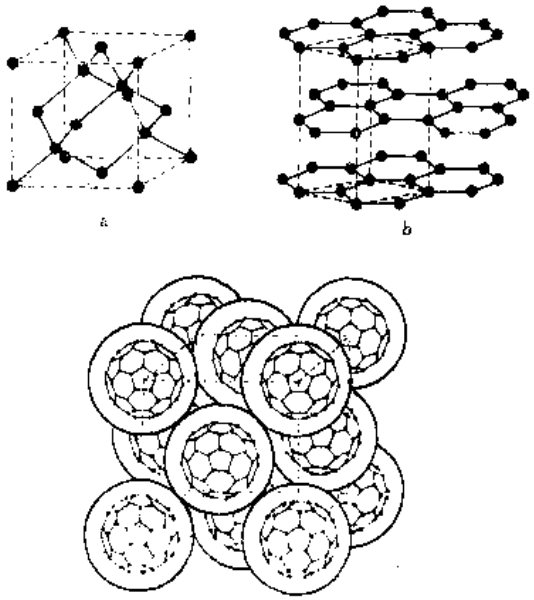


图2 碳的三种晶态同素异形体的结构（虚线代表晶胞）
a. 立方金刚石；b. 六方石墨；c. 球烯-C_{60}

4.1.2. 金刚石

金刚石是由纯碳原子组成的晶体。早在公元前700年，人们就知道金刚石很硬。“金刚石”的英文名称“diamond”来自希腊文adamas，意思是“无敌”。1796年Tennant将金刚石燃烧，产生CO_2，证明金刚石由碳组成。天然金刚石是地下熔岩中的碳在高温高压下形成的结晶体，在世界上许多地方都已发现金刚石，其中主要产地是南非。

在金刚石中，C原子以sp^3杂化轨道形成四面体形的键。每个碳原子均以4个按四面体向的C—C单键和相邻的4个C原子结合成无限的三维骨架，可以说一粒金刚石晶体就是一个大分子。晶体的空间群为O_h^7-$Fd3m$，晶胞参数（298K）$a=356.688$pm。C—C键长154.4pm，C—C键贯穿整个晶体，各方向都结合得完美，因而金刚石抗压强度高，耐磨性能好，晶体不易滑动理解，使金刚石成为天然存在的最硬的物质。金刚石的堆积虽然较空旷，但它的可压缩性很小。金刚石熔点是所有单质中最高的一种，达4100K±100K。在金刚石中，C原子的全部价电子都参与成键，所以纯而完整的金刚石晶体是绝缘体。含有杂质及缺陷的金刚石具有半导性以及呈现一定的颜色。金刚石还具有抗腐蚀、抗辐射等优良性能（另见碳 2. 金刚石）。

金刚石具有高对称性和高折射率。在$\lambda=546$nm时，折射率达2.41。金刚石可以磨制成灿烂夺目的宝石，是贵重的装饰品。

除立方金刚石外，还有六方金刚石[13]。六方金刚石是介稳的晶体，已在陨石中找到，也可将石墨加压到13GPa、温度超过4000K时制得。六方金刚石晶体的空间群为D_{6h}^4-$P6_3/mmc$，六方晶胞参数为$a=251$pm，$c=412$pm。在这种金刚石中，碳原子的成键方式和C-C键长均和立方金刚石相似。两种金刚石不同之处在于相邻两个碳原子的键的取向不同。立方金刚石采用交叉式排列，而六方金刚石采用重叠式排列，如图3所示。由于重叠式排列的非键原子间的推斥力大于交叉式，所以六方金刚石不如立方金刚石稳定。

表9 碳的三种晶态同素异形体的比较[14]

结构和性质	金刚石	石墨	球烯①
碳原子成键的几何形式	四面体形	平面三角形	球面形
碳原子的杂化轨道	sp^3	sp^2	$\sigma: s^{0.305}p^{0.695}$ $\pi: s^{0.088}p^{3.912}$
原子连接型式	无限三维骨架	无限二维平面层	球形有限分子
C—C—C键角	109°28′	120°	116°(平均)
C—C键长，pm	154.4	141.8	139.1(616) 145.5(615)
密度，g/cm³	3.514	2.266	1.678
莫氏硬度	10	<1	
电阻，Ω·cm	$10^{14}\sim10^{16}$	$(0.4\sim0.5)\times10^{-4}$(//层) 0.2～1.0(⊥层)	
折射率(λ=546nm)	2.41	2.15(//层) 1.81(⊥层)	

① 按球烯-C_{60}计。

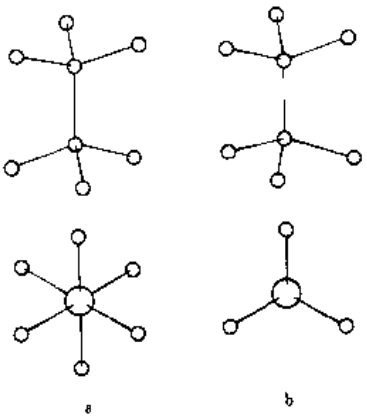


图 3　碳原子排列的相对位置
（上图为透视式，下图为投影式）
a. 立方金刚石；b. 六方金刚石

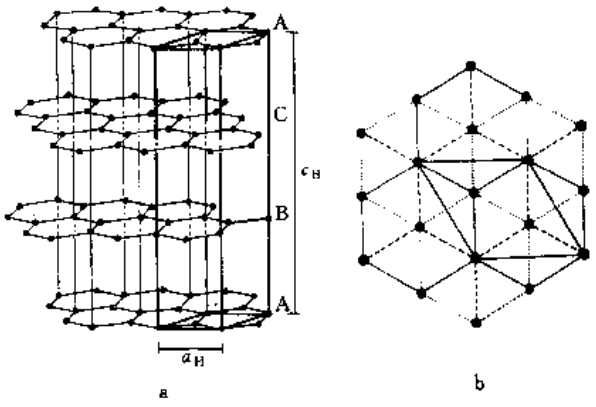


图 5　三方石墨的结构
a. A，B，C 分别表示层的相对位置，B 和 C 均沿晶胞长对角线位移 1/3 和 2/3；b. 实线表示 A 层位置，虚线表示 B 层位置，点线表示 C 层位置

4.1.3. 石　墨

石墨的英文名称 graphite 来自希腊文 graphin，意思是“写”，虽然人们早就使用石墨，但直到 1779 年 Scheele 将它氧化成 CO_2 后，才证明它就是碳。天然石墨分布很广，主要产地有俄罗斯、朝鲜、墨西哥和奥地利等。

石墨为层型大分子结构，层中每个 C 原子以 sp^2 杂化轨道与 3 个相邻的 C 原子形成等距离的 3 个 σ 键，构成无限伸展的平面层，而各个 C 原子垂直于该平面的 p_z 轨道互相叠加形成离域 π 键。层中 C 原子间的距离为 141.8pm，键长介于 C—C 单键和 C═C 双键之间。石墨层型分子的结构示于图 4 中。

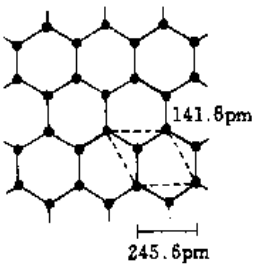


图 4　石墨层型分子的结构
（图中虚线为晶胞）

石墨晶体是由平面的层型分子堆积而成。由于层间的作用力是范德华力，较弱，层型分子的堆积方式在不同的外界条件下，可出现多种式样。在完整的石墨晶体中，主要有两种晶型：六方石墨和三方石墨。前者的结构已示于图 2b 中，后者的结构示于图 5 中。

六方石墨又称 α-石墨，晶体中层型分子以 ABAB……的顺序重复排列，A 和 B 是指层的相对位置，第一层的位置为 A，第二层的位置沿图 4 所示的晶胞长对角线位移 1/3 矢量，使整层原子都相对 A 层移动，称为 B 层的位置，第三层位置又和 A 层相同。这种石墨晶体属六方晶系，空间群为：D_{6h}^4-$P6_3/mmc$，晶胞参数为 $a=245.6$pm，$c=669.6$pm。

三方石墨又称 β-石墨，晶体中层型分子以 ABCABC……的顺序重复，它属于三方晶系，空间群为 D_{3d}^5-$R\bar{3}m$。三方晶胞参数为 $a=363.5$pm，$\alpha=39°30'$。若选六方晶胞，晶胞参数为 $a_H=245.6$pm，$c_H=1004.4$pm。

六方石墨和三方石墨层型分子间的距离均为 334.8pm（六方：669.6pm/2 = 334.8pm；三方：1004.4pm/3 = 334.8pm）。天然石墨中六方石墨约占 70%，三方约占 30%。人工合成的石墨是六方石墨，将六方石墨进行研磨等机械处理可以得到三方石墨。将三方石墨加热到 1300K 以上又转变为稳定的六方石墨。由六方石墨转变为三方石墨所需的 ΔH 为 0.586kJ/mol，数值很小，这与层间的微弱作用力有关。

石墨晶体由层型分子堆积而成，层间作用力较弱，是石墨能形成多种多样的石墨夹层化合物的内部结构原因。也使石墨的许多物理性质具有鲜明的各向异性。在力学性质上，和层平行的方向有完整的解理性，层间易于滑动，所以石墨很软，是良好的固体润滑剂，是制作铅笔的好材料。石墨具有优良的导电性，是制作高温和常温下电极的良好材料，这与层型分子中的离域 π 键结构密切相关。石墨的层型结构，使石墨的导电性随不同方向差别很大。室温下，垂直于层的方向的电阻率要比平行于层的方向的电阻率约大 5000 倍。石墨中的缺陷和杂质对石墨性质的影响很大（另见碳 3. 石墨）。

4.1.4. 碳的相图和人工合成金刚石

碳的相图示于图 6 中[15]。图中没有出现球烯相，其

原因之一是绘制相图的年代还没有发现球烯，其次在相图中所示的平衡条件下也不可能出现球烯相。

图6中所示的虚线是通过计算估计的，阴影部分的相区，是最有利于石墨-金刚石催化转变的相区范围，常压下，石墨的升华温度为3640K±25K，金刚石 石墨 液态碳的三相点为4100K±100K，(12.5～13.0) GPa，而另一三相点，即石墨-液态碳-气态碳的三相点为4020K±50K，0.9GPa。

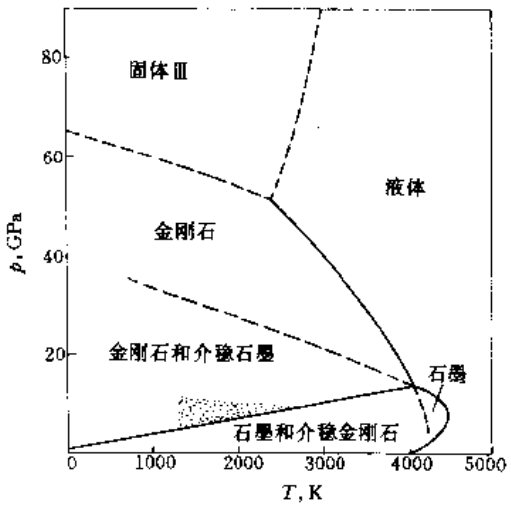


图6 碳的相图

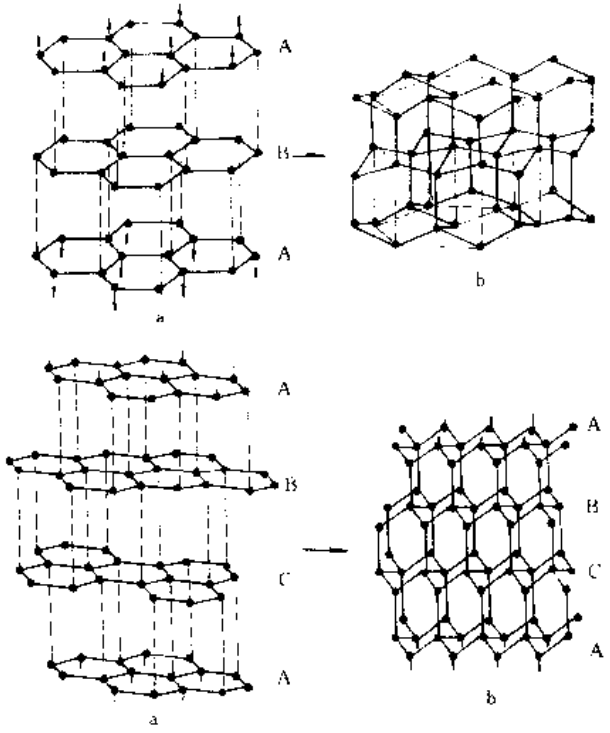


图7 石墨和金刚石结构上的联系
(虚线表示石墨层型分子间原子相互接触)
a. 石墨；b. 金刚石

为了使石墨转变为金刚石具有较高的反应速度，通常加入适量的催化剂并提高一定的温度。

石墨在高温高压下能转变为金刚石，这是从一种晶型转变为另一种晶型的过程，而不是石墨熔化后重新结晶成金刚石，这过程反映了这两种晶体间内部结构上有着密切的联系，并可从其中了解转变的机理。图7中a为层型结构的石墨晶体，b为金刚石结构垂直于立方晶胞体对角线方向，即(111)面的法线方向所示的波浪式的层的结构。层型石墨分子在高压下可以使分子间的距离略为缩短；而在高温下，石墨层中的碳原子垂直于层的方向振动加剧，当相邻两层的碳原子因剧烈振动互相接近，一旦进入C—C单键的过渡态的范围，如表6所示的195～228pm，就会越过过渡态势垒，形成C—C共价单键，使得能量降低，即形成金刚石的结构。

4.1.5. 球 烯[16～20]

球烯是由纯碳原子组成的球形分子，每个分子由几十个到几百个碳原子组成，是一类分立的能溶解于有机溶剂的分子。最常见的也是最早获得晶体的是C_{60}，因其形状酷似足球，所以曾称它为足球烯。

由于第一个从质谱中观察到C_{60}强质谱峰、提出分子的多面体结构的作者，采用设计圆顶建筑的建筑师Buckminster Fuller(1895～1983)的名和姓连在一起，再加上一个烯烃字尾 -ene 作为文章的标题“C_{60}：Buckminsterfullerene”发表[16]。现在，这一族球形全碳分子的名称国际上较普遍地用 fullerenes（也译成富勒烯）。

1990年，制得了C_{60}晶体并发表了“固体C_{60}：碳的一种新结构”一文[17]，这是继人们发现金刚石和石墨两种单质碳晶体后，又发现的第三种单质碳的晶体，是人们对碳元素认识的一大飞跃。

纯的C_{60}晶体是由近于圆球形的C_{60}分子，按立方最密堆积排列而成，如图2c所示。立方晶胞参数a=1410pm，这样，两个球心间的距离即球形C_{60}分子的直径为1002pm。

C_{60}分子不仅可以在石墨电弧中产生，也可在苯和乙炔等有机物的不完全燃烧中生成，对它的制备、分离和结晶等工艺不断改善。到1991年，C_{60}和C_{70}的粉末晶体已有商品供应，为开展研究它们的化学性质和物理性质及作为材料的性能等提供了重要条件，成为风靡一时的热点。

人们花了60年才把金属的超导临界温度T_c提高到23K。而在C_{60}晶体制得后，利用碱金属等掺杂，经过一年M_3C_{60}的超导临界温度就达到31.3K。一系列C_{60}的化合物制备出来，定出它们的结构，C_{60}的化学得到蓬勃发展，1991年美国《科学》杂志选C_{60}为明星分子（另见碳6. 球烯）。

4.2. 无定形碳

无定形碳顾名思义没有特定的形状和特定的周期结构规律，但它内部原子的排列可从三种晶态碳的结构出发来理解。大部分无定形碳是由石墨层型结构的分子碎片大致互相平行地无序堆积，间或有碳原子按四面体成键方式互相键连，而形成无序结构。在无定形碳中，四面体成键方式的碳原子占的比例多，则比较坚硬、如焦炭和玻璃态碳等。新发现的纳米碳管、葱头型碳粒等，则可从球烯的结构出发理解。

无定形碳的颗粒有大有小，有的分散成很小的颗粒，颗粒直径只有几个到几十个 nm。无定形碳中具有石墨层型分子结构的有序范围有大有小，通常只有十几到几十个周期。这类无定形碳和石墨相比相邻的层间位置并无特定的周期性联系，可以通过垂直于层型分子平面的转动或平移而产生无规的结构。这种无规结构使层间距离较石墨晶体中稍大，前者平均为 340pm，而后者则为 335pm。

纯的无定形碳可用庶糖隔绝空气加热到 1200K 以上制得：

$$C_{12}H_{22}O_{11} \longrightarrow 12C + 11H_2O$$

由于无定形碳很容易吸附 H_2，N_2，O_2，SO_2 等气体，所以制备高纯的无定形碳应在高真空设备中进行。

无定形碳的概念比较广泛，涉及内容较多，分类予以介绍。

4.2.1. 煤

煤是最重要的能源之一，和人类的生活关系极为密切。由于它储量大、产量多，是工业生产中最重要的原材料之一（见煤）。

煤的主要成分是元素碳，其中也含有一部分碳氢化合物和无机物。煤是由植物性物质在隔绝空气、有水而温度不太高的条件下缓慢分解而成的。由于煤的生成条件不同，石墨化程度和碳氢物的成分等可以相差很大。生成地质年代较长的硬煤（无烟煤）石墨化的程度较高，杂质的含量较低；生成年代较短的泥煤和褐煤等，石墨化程度差，而杂质的含量较多。

4.2.2. 焦　炭

焦炭是干馏煤的重要产物，它有许多优良性能，较纯、较硬、孔隙多、透气性好，具有较高的机械强度。焦炭的这些性质与其内部结构密切相关。在焦炭内部，有各种取向的层型缩聚芳香环分子，它们通过 C－C 单键连接成三维网络的结构，这些网络按无序的方式连接，其中包含许多大小不等的空隙和孔穴（另见煤的焦化）。

焦炭主要用作冶金工业中的还原剂。在炼铁高炉中，焦炭和铁矿石一起加热，焦炭既可承受一定的机械压力，保持高炉中通风透气良好，又可以燃烧放出热量并产生一氧化碳气体，将铁矿石还原为金属铁。用焦炭和石灰石一起通电加热，可制造电石（CaC_2）。炽热的焦炭和水反应可以获得 CO 和 H_2。其反应式如下。

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

4.2.3. 木炭和活性炭

木炭是木材及果壳等干馏的产物，其组成主要是碳。将木炭在 1200K 的水蒸气中加热处理，得活性炭。木炭和活性炭有很高的比表面，其值约 300～2000m^2/g，可用作吸附剂，在气体和溶液中进行选择吸附，用以净化空气以及在制糖和制药工业中作脱色剂（另见碳 5. 活性炭）。

4.2.4. 炭黑和烟炱

炭黑和烟炱的名称是指用碳氢化合物在气相中不完全燃烧和热解形成炭粒、出现黑烟，收集黑烟中的炭粒而得的产品。它和焦炭、木炭等由固态物质热解而成的固态碳不同。中国古时在油灯上盖一瓷器罩，黑烟凝聚在罩中，刮下来就是烟炱，燃烧松香等易挥发的燃料，产生大量黑烟，收集起来就可制墨。现代生产炭黑的方法是将天然气或石油气不完全燃烧热解而得的黑烟，喷以水雾冷却，通过静电沉降器收集得到炭黑（另见碳 4. 炭黑）。

炭黑的颗粒很小，其结构近年来受球烯结构的启发，认为其结构不完全由石墨的六元环小片聚集而成。炭黑或烟炱中含有五元环，即含有球面形成键的碳，其颗粒是不完整的、多层的球烯状碳粒，如图 8 所示[21]。

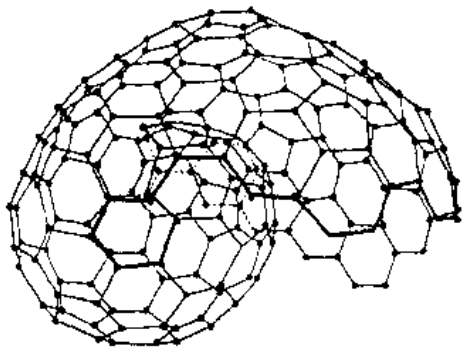


图 8　炭黑或烟炱中碳粒的结构[21]

炭黑和烟炱颜色黝黑，化学性质稳定，经久而不褪色，因颗粒很小而具有胶体体系的特色，主要用作橡胶的填充剂，用作油墨等颜料，烟炱制墨已为保存大量的古代文化作出了贡献。

4.2.5. 碳纤维

碳纤维是一种人工制造的纤维状的碳，可用含碳的有机高聚物纤维炭化得到（见碳纤维）。

以聚丙烯腈纤维为原料制备碳纤维为例，其过程的微观机理可大致示于图9中。图中第一步是在低温下进行热处理，在约470K使—CN基环化，交联成 —C═N—C═N— ；控制氧化脱氢使部分芳化，第二步在约670～870K脱氢，扩大纤维链间交联；第三步在870～1570K惰性气氛下脱氮而进一步交联，然后在更高温度下促使石墨化。

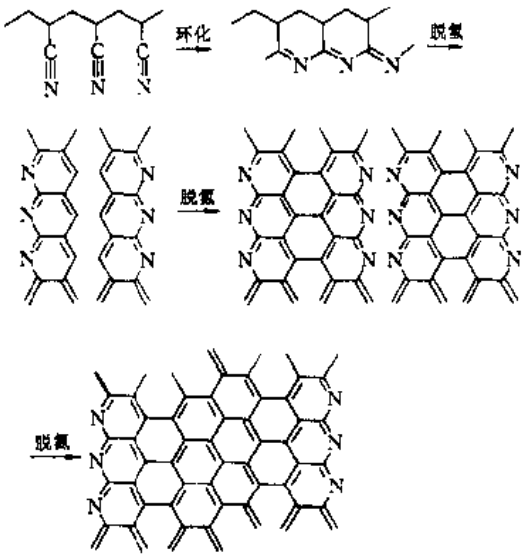


图9 由聚丙烯腈纤维制备碳纤维的示意图

在纤维中石墨层呈卷曲状，图10示出碳纤维的结构。

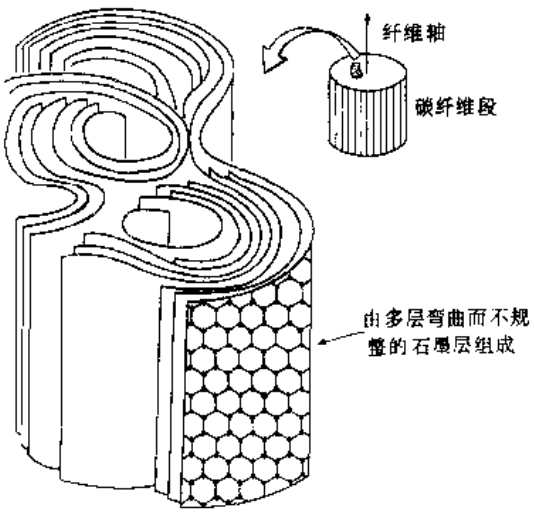


图10 碳纤维的结构[22]

碳纤维具有很高的比模数、比强度，还有很高的耐热性，而密度较低，约为2.0g/cm³。碳纤维与玻璃纤维一样，可用作塑料的增强剂。碳纤维的强度比玻璃纤维约高6倍，用碳纤维增强的塑料比玻璃钢更优越，是制造飞机、火箭和宇宙飞船等的重要材料。

4.2.6. 玻璃态碳

玻璃态碳是一种外表像黑色玻璃、性质特殊的无定形碳。由于它密度小、强度高、透气性低及化学稳定性好等特性，引起人们的重视。

玻璃态碳可以用糠醛树酯为原料，经固化、碳化及高温处理而制成，它的结构处于石墨和金刚石之间，即其中既包含按sp^3杂化轨道以四面体方式成键，也包含按sp^2杂化轨道以平面三角形成键的碳原子。由石墨微晶相、无定形体或玻璃状的微晶基体以及微细的、封闭的微孔所组成。由于存在微孔，玻璃态碳密度较低，约1.5 g/cm³。

玻璃态碳的硬度与一般陶瓷相似，可用金刚石或碳化硅工具切割抛光，有较好的高温机械性能。

玻璃态碳是一种很好的导电材料，电阻率为4mΩ·cm，略高于石墨，导热系数略低于石墨。

玻璃态碳是化学惰性材料，能耐各种强酸和强碱的腐蚀，在空气中抗氧性能优于一般石墨，可在空气中使用到970K。

玻璃态碳表面光滑，比表面积小，电极电位稳定，不吸附、不污染，是一种理想的固体电极材料。

4.2.7. 纳米碳管和碳粒

用碳电极进行电弧放电，在一定的惰性气氛下产生碳蒸气并凝聚出无定形碳。1990年，Kräschmer等首先从中分离提纯出常量的球烯C_{60}和C_{70}[17]。1991年Iijima观察到在这无定形碳中存在圆柱形的纳米碳管[23]。这一发现又使人们关注无定形碳中存在的形式多样的单质碳，并相继报道观察的结果[24]，有以下几例。

（1）多面体形的石墨碳粒 它具有完整的多面体的面，由平面形的石墨层平行地堆叠组成，不同方向的面的交叉连接处含有五元环，用球面形成键的碳原子连接不同取向的平面，颗粒中心是空的，颗粒大小约在8～60nm。

（2）洋葱形碳粒 它是一种准圆球形的洋葱形的多层结构，可看作球形的球烯分子一层套一层地形成。最内层接近于C_{60}分子（直径约1.0nm），然后以$60n^2$个碳原子层（$n=2, 3, 4, 5, \cdots\cdots$）的球烯分子包合，可写成：

$$C_{60}@C_{240}@C_{540}@C_{960}@\cdots$$

层间距离为0.34nm，颗粒直径由十几个到几十个nm。图11示出洋葱形碳粒的截面图。



图 11　洋葱形碳粒的截面图（层间距离为 0.34nm，箭头所指距离为 0.21nm，它是碳六元环对边的距离）
（本图由北京大学物理系冯孙齐提供）

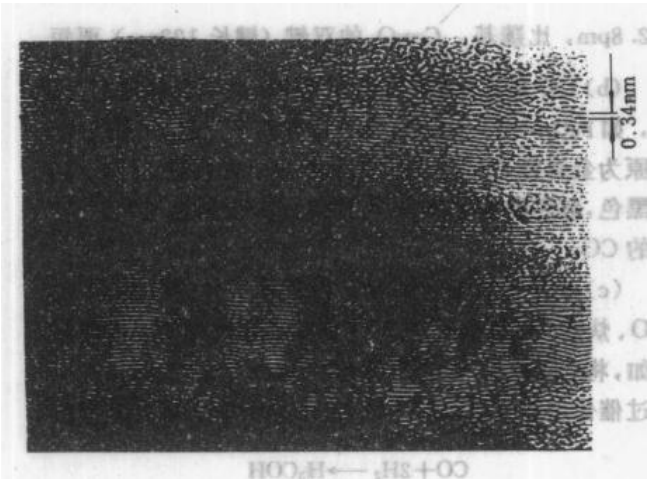
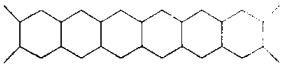


图 12　多层碳管透射电镜图
（本图由北京大学物理系徐晓林提供）

（3）多层碳管　由几层到几十层同心碳管组成，直径由十几到几十 nm。中间的孔道有大有小。图 12 示出多层碳管中的一般的高分辨透射电子显微镜图，图中黑线表示石墨层，层间距离 0.34nm。

（4）螺旋碳管　碳管呈螺旋状，如图 13 所示。碳管呈多层，其形成可能与层中包含五元环和七元环等有关。

（5）单层碳管　它可看作由石墨层围成。在管面上，六元环聚成的带  围绕管面螺旋上升，如图 14 所示。单层纳米碳管的直径约 0.7～2.5nm，两端有封口的，也有不封口的。图 14 所示是封口的情况，而且两端封口处只由五元环和六元环组成。

实验还观察到海胆形碳粒、串接成念珠形碳粒、竹子形有节的碳管、双螺旋碳管等等各式各样的 nm 级大小的碳粒和碳管[25]。单质碳在亚微观领域呈现绚丽丰富的式样，超出了人们的想像。

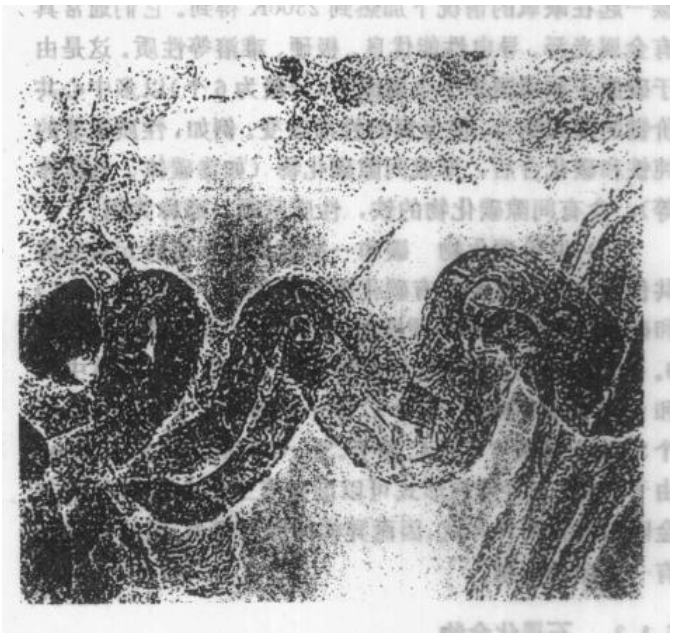


图 13　螺旋形碳管
（本图由北京大学物理系徐晓林提供）

5. 化合物

碳是所有元素中参与形成化合物的数目最多的一个。它们可分为无机含碳化合物和有机化合物两大类。

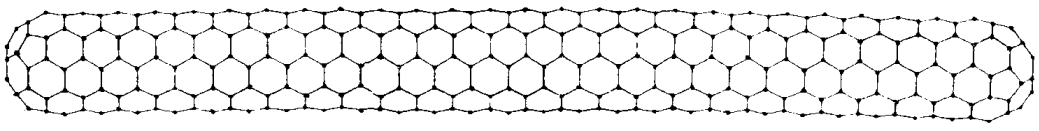


图 14　单层纳米碳管示意图

5.1. 无机含碳化合物

5.1.1. 碳化物

碳化物是指碳与电负性比它低的或和它相近的元素化合生成的化合物。碳化物通常归纳成三种类型(另见碳化物)。

(1) 离子(或类盐)碳化物 这类化合物主要由碳与ⅠA，ⅠB，ⅡA，ⅡB，ⅢA和镧系、锕系等元素形成。它的许多性质与离子晶体一致，具有无色、透明、常温下不导电等性质，可以被水或稀酸分解并放出碳氢化合物。例如 $M^{I}_{2}C_{2}$ (M^{I}=Li，Na，K，Rb，Cs，Cu，Ag，Au)、$M^{II}C_{2}$ (M^{II}=Be，Mg，Ca，Sr，Ba，Zn，Cd，Hg及镧系和锕系元素)、Al_4C_3 等。主要的碳阴离子有 C^{4-}，C_2^{2-}，C_3^{4-} 等。

(2) 间隙碳化物 这类碳化物是由过渡金属粉末与碳一起在缺氧的情况下加热到2500K得到。它们通常具有金属光泽、导电性能优良、极硬、难溶等性质。这是由于碳原子和周围多个金属原子(一般为6个)以多中心共价键的形式结合，使金属的性质改变。例如，性质柔软的纯铁和碳化合后，形成间隙碳化物(如渗碳体、马氏体等)，含有间隙碳化物的铁，性质坚硬，通称为钢。

(3) 共价碳化物 碳和一些电负性相似的元素生成共价化合物，重要的有碳化硼和碳化硅。碳化硼(B_4C)和碳化硅(SiC)都是硬度很高的材料，莫氏硬度均超过9。碳化硅俗称金刚砂(与金刚石仅一字之差)，晶体中Si和C原子交替排列，每个C原子周围有4个Si原子，每个Si原子周围有4个C原子。Si—C间的距离为189pm。由于Si和C的排列形式可以混杂有立方金刚石和六方金刚石那样两种方式，因而异构体数目很多。已知碳化硅有一百多种晶型。

5.1.2. 石墨化合物

石墨化合物可分为两类：一类为石墨共价化合物，在其中碳原子和其他原子之间形成共价键，如氧化石墨、氟化石墨等。在这些化合物中，碳原子层已不是平面构形，碳原子已从平面三角形的成键形式转变为四面体形式，石墨中的平面六元环转变为椅式的环己烷中的构象，所以石墨的特性已不复存在。

第二类为石墨夹层化合物，在石墨层型分子之间插入各种离子或分子形成。例如 C_8M，$C_{24}M$，$C_{36}M$，$C_{48}M$ 和 $C_{60}M$(M=K，Rb，Cs)；$C_{12}M(NH_3)_2$，$C_{28}M(NH_3)_4$(M=Ca，Sr，Ba)；$C_{24}^{+}\cdot HSO_4^{-}\cdot 2H_2SO_4$ 等。

5.1.3. 氧化物

碳的氧化物有一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO_2)及其他低氧化碳(C_3O_2，C_4O_2，C_5O_2，$C_{12}O_9$ 等)。CO_2，C_3O_2，C_4O_2 及 C_5O_2 等均为直线型分子，如 C_3O_2 结构式为 O═C═C═C═O。CO和CO_2是碳的化合物中最重要的两种，现分述于下。

(1) 一氧化碳 碳在氧气供给不足的条件下燃烧，可以生成一氧化碳。实验室制备纯的一氧化碳是将甲酸滴在热浓硫酸上，使甲酸脱水分解而成。利用 $Ni(CO)_4$ 在470K左右分解，也可制得纯的一氧化碳。

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO\uparrow + H_2O$$

$$Ni(CO)_4 \xrightarrow{\Delta} Ni + 4CO\uparrow$$

工业上生产CO主要是通过发生炉气和水煤气，前者指焦炭在空气不足的情况下燃烧所得的气体，其中可含25%左右的CO，后者指水蒸气通过炽热的焦炭反应而得，$C+H_2O \longrightarrow CO+H_2$，水煤气中可含CO 40%，$H_2$ 50%，是工业上CO和H_2的主要来源。

一氧化碳的分子结构可表示如下：

$$:C^{-}\overset{+}{\equiv}O^{+}:$$

即C和O原子间生成一个σ键，两个π键，其中一个π键由O原子单方面提供电子，以配键形式结合，所以C和O原子间形成的是三重键。由这结构式可以很好地理解CO分子的性质。

(a) C和O间的三重键使其键长较短，实验测得为112.8pm，比羰基 $\backslash C{=}O$ 的双键(键长122pm)要短。

(b) CO是还原剂，高温下可使金属氧化物还原为金属，如 $FeO+CO \longrightarrow Fe+CO_2$。在常温下，CO可使 $PdCl_2$ 还原为金属钯(Pd)。氯化钯水溶液呈粉红色，而金属钯呈黑色，颜色的变化明显，可用此反应检测空气中少量存在的CO。

(c) CO具有加合作用，在催化剂作用下能与H_2、H_2O、炔烃、烯烃等反应。CO是制备有机物的重要原料。例如，将CO和H_2混合气体在20MPa和570～670K下，通过催化反应(如 $ZnO\cdot Cr_2O_3$ 作催化剂)可合成甲醇。

$$CO+2H_2 \longrightarrow H_3COH$$

(d) 由于O原子提供公用电子对形成配键，不仅抵消C(电负性为2.5)和O(电负性为3.5)间电负性差引起的极性，反而使O原子端显电正性，C原子端显电负性。偶极矩值较小，实验测定值为 $0.37\times10^{-30}C\cdot m$。

(e) CO是重要配位体，用带负电性的C原子端和许多过渡金属形成配位化合物，是无机配位化合物和有机金属化合物的重要组成部分(另见一氧化碳)。

(2) 二氧化碳 一切含碳化合物在充足的氧气中燃烧都产生二氧化碳。二氧化碳是大气的重要成分，在大气中，按体积计CO_2占0.03%，按重量计占0.046%。二氧化碳对植物生长十分重要，植物的光合作用将CO_2和H_2O变成碳水化合物，为动物提供食粮，消耗大气中的

CO_2。随着人类社会的发展，煤、石油和天然气的开发利用，燃烧这些燃料取得热能的同时，也增加了大气中的CO_2；砍伐森林、燃烧植被，使植物中大部分的碳变成CO_2进入大气。自然界中CO_2的循环，使大气中的CO_2基本保持平衡，但有所增加。据报道从1860年到1990年的130年间，大气中的CO_2含量增加了27%。由于空气中的CO_2能吸收并保留从太阳辐射到地球的能量，造成气候变暖，通称温室效应。

CO_2是线型分子，偶极矩为零，C—O键长116pm。

CO_2是无色、无臭、无毒的气体，不助燃，比空气重1.5倍。CO_2的临界温度为304.2K，室温下加压即可液化。液态CO_2蒸发时吸收大量的热，可把一部分CO_2冷凝成雪花状固体二氧化碳。通常叫干冰。

CO_2易溶于水，溶解度随温度不同而异。CO_2和H_2O作用生成碳酸（H_2CO_3），CO_2是一种酸酐，但由实验测定溶解于水的大部分CO_2是以弱的水合分子形式存在（另见二氧化碳）。

5.1.4. 碳酸盐和碳酸氢盐

碳在地壳中的主要存在形式是碳酸盐，其中分布最广、含量最多的是碳酸钙（$CaCO_3$），在工业产品中使用最普遍又最重要的碳酸盐是碳酸钠（Na_2CO_3）、碳酸氢钠（$NaHCO_3$）和碳酸氢铵（NH_4HCO_3）。

碳酸钙主要以方解石和文石两种晶体存在。方解石的密度（2.71g/cm³）小于文石的密度（2.93g/cm³）。单纯从密度考虑，高温有利于形成方解石相，而高压有利于形成文石相。

碳酸钠俗称纯碱，是重要工业原料，在溶液中由于CO_3^{2-}水解，部分成为HCO_3^-和OH^-，溶液呈碱性。

碳酸氢钠俗称小苏打，水溶液显弱碱性。

将NH_3气通入碳酸溶液，可结晶出碳酸氢铵：

$$NH_3+H_2CO_3 \longrightarrow NH_4HCO_3$$

碳酸氢铵是中国生产氮肥的主要品种之一。

5.2. 有机含碳化合物

有机化合物是指碳氢化合物及其衍生物的总称。

根据结构化学的知识，单质的成键规律在一定程度上将由这些元素所形成的化合物得到继承。三种晶态单质碳中碳原子的成键方式不同，形成碳骨架的结构特征不同，可参看表9。这三种单质碳的结构特征和成键规律将由它们所衍生的化合物中得到继承。因此，有机化合物可根据三种晶态单质碳的结构特征分成相应的三族有机化合物：

金刚石——脂肪族化合物，RX；
石　墨——芳香族化合物，ArX；
球　烯——球烯族化合物，FuX。

脂肪族化合物通式为RX。R为脂肪烃基团，其中的碳原子以sp^3杂化轨道成键，形成四面体取向的几何构型。碳原子组成链型、环型、二维骨架型各种形式的碳原子骨架。脂肪族的典型代表是正烷烃C_nH_{2n+2}，它的结构特征是由四面体向成键的碳原子组成一维碳链。X为置换H原子的各种基团。

芳香族化合物通式为ArX。Ar为芳香基团，其中的碳原子以sp^2杂化轨道成键，形成平面三角形取向的几何构型，碳原子可以组成单环、稠环、开环各种平面形式，环和环又可互相连接成多种花样。芳香族化合物的典型代表是苯，C_6H_6，它的结构特征是碳原子组成二维平面六元环结构。X为置换H原子的各种基团。

球烯族化合物的通式为FuX。Fu为球烯基团，其中的碳原子以介于sp^2和sp^3的杂化轨道的成键型式形成球面体的几何构型，多个这种碳原子共同组成近于圆球形或椭球形的多面体骨架。目前已知最稳定的球烯为足球烯C_{60}。最早测定出结构的球烯化合物是$C_{60}\cdot OsO_4(NC_5H_5)_2$[26]。X是加成于球面上的各种基团。

由于R，Ar和Fu三种基团可以互相连接，上述三族化合物的分类不是绝对的。由碳原子连成的骨架中，碳原子常含有多种成键型式，而骨架的几何构型也是千变万化，链型、环型和多面体型都可以共同容纳在一个分子之中。

在各族有机化合物RX，ArX和FuX中，X又称为官能团。例如，当不同的X基团接在Ar—上形成一系列化合物时，这系列中各个化合物的性质就要显示出X的特性，所以称X为官能团或功能团。一个苯基C_6H_5—和不同的官能团相联，就可以得到性质各异的化合物：

C_6H_5—OH	苯酚	C_6H_5—CN	苯腈
C_6H_5—CHO	苯甲醛	C_6H_5—NO_2	硝基苯
C_6H_5—COOH	苯甲酸	C_6H_5—$CONH_2$	苯甲酰胺
C_6H_5—NH_2	苯胺	C_6H_5—Cl	氯苯

脂肪族和芳香族有机化合物都已有很长的历史，研究的内容已很深刻广泛。球烯族化合物是本世纪90年代才出现，只有几年历史。由于球烯基团的特性，已经展现出丰富多采的内容，以球烯C_{60}为例，已得到下列多种类型的化合物，有的已测定出它的结构[14,18~20]。

（1）球烯加合物　如$C_{60}O_2$，$C_{60}Br_6$，$C_{60}Br_8$，$C_{60}Cl_{24}$，$C_{60}H_{36}$，$C_{60}H_{60}$等。

（2）球烯配位化合物　如$C_{60}[OsO_4(NC_5H_4Bu)_2]$。

（3）球烯有机金属化合物　如$C_{60}Pt(PPh_3)_2$，$C_{60}Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$等。

（4）球烯盐　如M_3C_{60}（M_3=K_3，Rb_3，$RbCs_2$），M_4C_{60}（M=K），M_6C_{60}（M=K，Rb，Cs）等。

（5）球烯内包物　如La@C_{60}。

（6）球烯置换化合物　如$K_2[K@C_{59}B]$。

(7) 球烯包合物 如 $C_{60}[Fe(C_5H_5)_2]_2$。

球烯族化合物将会迅速发展，以丰富的内容展现在人们的面前。

参考文献

[1] 郝润蓉，《碳》(无机化学丛书，第三卷)，科学出版社，北京，1988年。

[2] Greenwood, N. N., Earnshaw, A., "Chemistry of Elements", Pergamon Press, Oxford, 1984.

[3] Emsley, J., "The Elements", Clarendon Press, Oxford, 1989.

[4] King, R. B., "Carbon: Inorganic Chemistry", in King, R. B. (ed.), "Encyclopedia of Inorganic Chemistry", Wiley, Chichester, 1994.

[5] Lide, D. R. (ed.), "Handbook of Physics and Chemistry", 73rd ed., CRC Press, Boca Raton, 1992～1993.

[6] 马崇智等编著，《放射性同位素手册》，科学出版社，北京，1979年。

[7] Friedlander, G. et al., "Nuclear and Radiochemistry", 3rd ed., Wiley, New York. 1981.

[8] 沈其丰、徐广智，《^{13}C核磁共振及其应用》，化学工业出版社，北京，1986年。

[9] 唐敖同，《有机化合物的光谱鉴定》，北京大学出版社，北京，1992年。

[10] 仇士华主编，《中国^{14}C年代法研究》，科学出版社，北京，1990年。

[11] Holliday, A. K., Hughes, G., Walker, S. M., "Carbon", in "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1973.

[12] Houk, K. N., Li, Y., Evanseck, J. D., *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.*, **31**, 682(1992).

[13] Donohue, J. D., "The Structure of the Elements", Wiley, New York, 1974.

[14] 周公度，大学化学，7(4)，29(1992)。

[15] Bundy, F. P., *J. Chem. Phys.*, **38**, 618, 631(1963).

[16] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S., Curl, R. F., Smalley, R. E., *Nature*, **318**, 162(1985).

[17] Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K., Huffman, D. R., *Nature*, **347**, 354(1990).

[18] Crane, J. D., Kroto, H. W., "Carbon: Fullerenes", in King R. B. (ed.), "Encyclopedia of Inorganic Chemistry", Wiley, Chichester, 1994.

[19] Koruga, D., Hameroff, S., Withers, J., Loutfy, R., Sundareshan, M., "Fullerene C_{60}: History, Physics, Nanobiology, Nanotechnology", North-Holland, Amsterdam, 1993.

[20] Kroto, H. W., Fisher, J. E., Cox D. E. (eds), "The Fullerenes", Pergamon Press, Oxford, 1993.

[21] Kroto, H. W., *Science*, **242**, 1139(1988).

[22] Fitz Gerald, J., Taylor, G., *New Scientist*, **20**(5), 48(1989).

[23] Iijima, S., *Nature(London)*, **354**, 56(1991).

[24] Ugarte, D., *MRS Bulletin*, (11)., 39(1994).

[25] Osawa, E., Yoshida, M., Fujita, M., *MRS Bulletin*, (11), 33(1994).

[26] Hawkins, J. M., Meyer, A., Lewis, T. A., Loren, S. D., Hollander, F. J., *Science*, **252**, 312(1991).

tan 2. jingangshi

碳 2. 金刚石 Carbon 2. Diamond

卢照田 冶金工业部钢铁研究总院

1. **综述** …… 659
1.1. 晶体结构和形态 …… 659
1.2. 物理性质 …… 659
1.3. 化学性质 …… 660
2. **天然金刚石** …… 660
2.1. 成因 …… 661
2.2. 分类 …… 661
2.3. 矿床和采选 …… 661
2.4. 资源分布及产量 …… 662
3. **人造金刚石** …… 663
3.1. 概述 …… 663
3.2. 合成方法 …… 664
3.2.1. 常压高温法 …… 664
3.2.2. 直接转变法 …… 664
3.2.3. 静压触媒法 …… 664
3.2.4. 低压气相法 …… 666
3.2.5. 人造多晶金刚石 …… 668
3.2.6. 掺杂 …… 668
3.3. 产量 …… 669
4. **应用** …… 669
参考文献 …… 669
基本参考文献 …… 670

1. 综 述

金刚石包括天然金刚石和人造金刚石，是碳的高温高压稳定相，室温常压下呈亚稳态存在。迄今金刚石在自然界硬度仍属最高，并具有许多优异的物理化学性质，在高科技领域、工业技术及宝石行业有着广泛的应用。

1.1. 晶体结构和形态

金刚石 [7782-40-3] 是单质碳。晶体中碳原子的成键电子轨道呈 sp^3 杂化状态。每一个碳原子直接与4个近邻碳原子相结合，键角为109°28′，组成一个正四面体。一个碳原子处于这个正四面体的中心，如图1a所示。

金刚石有两种晶体结构。属于等轴晶系的被称之为立方金刚石，空间群为 O_h^7-$Fd3m$，晶胞参数 $a=0.35668$nm，如图1b所示；属于六方晶系的称之为六方金刚石，晶胞参数 $a=0.252$nm，$c=0.412$nm，如图1c所示。

金刚石的形态可以从晶体形态和晶面形态两个方面来描述。常见的晶体形态见图2，有立方体、八面体、立方八面体、菱形十二面体、四面体等。除了平面晶体外，还有与之相应的凸面晶体，以及不同形状的聚晶体和连晶体等。晶面形态有生长丘、晶面条纹、生长台阶、三角形凹坑等。

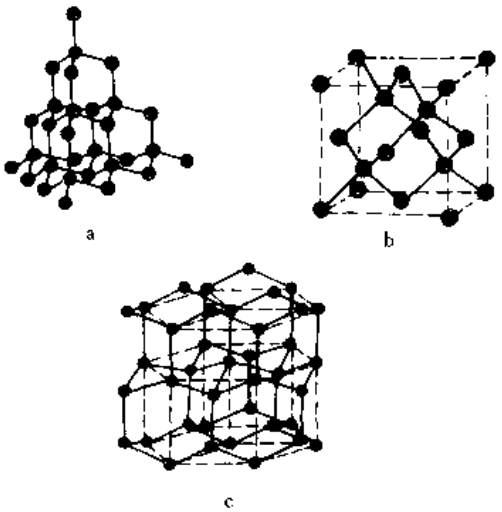


图1 金刚石晶体的微观结构

a. 碳原子结合格架；b. 立方金刚石晶胞；c. 六方金刚石晶胞

1.2. 物理性质

金刚石的物理性质包括力学性质、光学性质、电磁学

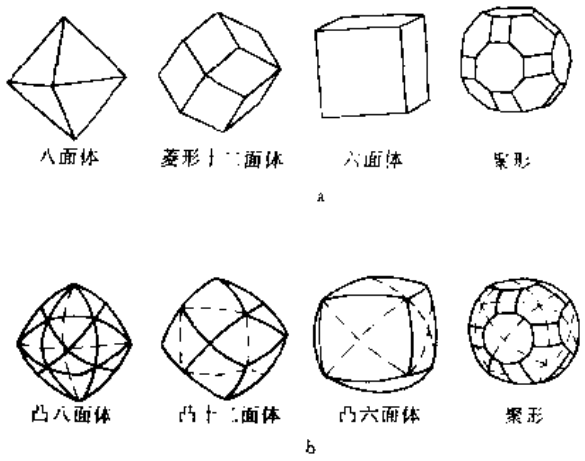


图 2 金刚石的常见形态
a. 平面晶体；b. 曲面晶体

性质、热学性质和表面性质等几个方面。

(1) 力学性质 金刚石为硬脆物质，莫氏硬度为 10，显微硬度为 98654.9MPa，杨氏模量为 1.16×10^6MPa。它脆性很大，往往在不大的外力冲击之下，就容易沿晶体的解理面（{111} 面或 {110} 面）裂开，断口呈贝壳状或参差状。室温下，金刚石的平均密度为 3.51524g/cm^3。

(2) 光学性质 纯净的金刚石为无色透明体，具有黄、绿、蓝、粉红和黑色等不同颜色者亦常见到，呈半透明或不透明，有金刚石光泽，少数有油脂或金属光泽。金刚石有很强的折光性能，折射率在 2.40～2.80 之间。等轴晶系的晶体在正交偏光镜下为黑色。金刚石晶体有异常干涉色。金刚石晶体有发光性，可光致发光和热致发光，在阴极射线的辐照下能发出鲜明的绿色、蓝色或天蓝色荧光。在可见光波段，金刚石的透光范围为 400～700nm，任何颜色的产生，均取决于此波段中的光吸收带。

(3) 热学性质 金刚石有良好的导热性能，在液氮温度下为铜的 25 倍，其热导率随温度的上升而迅速下降，在室温下是铜的 5 倍。

金刚石的比热容随温度的升高而增大，－106℃时为 399.84J/（kg·K），107℃时为 472.27J/（kg·K）。

低温时，金刚石的热膨胀系数极小，但随温度的升高而急剧增加，如－38.8℃时，其值接近于 0，0℃时为 5.6×10^{-7}，30℃时为 9.97×10^{-7}。

室温常压下，金刚石在热力学上是亚稳的。在常压空气介质中，普通人造金刚石的耐热温度在 600～700℃之间；无色透明的天然金刚石则在 800℃以上；人造含硼、含硅金刚石的耐热温度可提高至 950℃以上[1,2]。金刚石在纯氧中的燃点为 700～800℃，在空气中为 850～1000℃。

(4) 电磁学性质 纯净的金刚石晶体无磁性，当含有磁性包裹体时，便显示出一定的磁性。金刚石为电的不良导体。20℃时，Ⅰ型和大多数Ⅱa型金刚石的电阻率值为 $10^{16}\Omega\cdot$m。Ⅱb 型金刚石的电阻率值为 $10\sim10^3\Omega\cdot$m，属于 p 型半导体。金刚石与玻璃、硬橡胶、有机玻璃等表面摩擦时，能产生表面电荷。

1.3. 化学性质

(1) 化学组成 金刚石的化学成分是碳。它与石墨、无定形碳、玻璃态碳、球烯等同属于碳的同素异形体（见碳 1. 综论）。金刚石晶体中还或多或少地含有某些杂质成分，如 H、B、N、Si、O、S、P、K、Na、Ca、Mg、Al、Sc、Ti、Fe、Co、Ni、Cr、Mn、Cu、Ba、Zr、La、Ag、Sr、Pb 等。在构成金刚石晶体的碳原子中，$^{12}C/^{13}C$ 之值在 89.10～89.31 之间。

(2) 金刚石的表面性质 新鲜的金刚石表面具有强烈的亲油疏水性，其与水的浸润角为 80～120℃。酸、碱、醇类以及阿拉伯树胶等，都能有效地改善金刚石表面与水的浸润性。

(3) 金刚石与酸、碱、盐的作用 纯净的金刚石耐酸碱，化学性质稳定。高温下不与浓 HF、HCl、HNO_3 和 $HClO_3$ 发生反应，只有在 Na_2CO_3、$NaNO_3$、KNO_3 的熔融体中，或与 $K_2Cr_2O_7$ 及浓 H_2SO_4 的混合物一起煮沸时，表面才被腐蚀。

(4) 金刚石的石墨化 在某种条件下，金刚石能整体或部分地转化为石墨。根据具体情况，又可分为热致石墨化和热致催化石墨化。热致催化石墨化反应过程中的催化剂可为氧，亦可为过渡族金属元素。

洁净无暇的金刚石，在高真空不加压的条件下，当温度超过 1900℃时，便会整体地转化为石墨，此为多晶型无扩散相变，这是无介质存在时典型的热致石墨化的例子。

金刚石在空气介质中受热，温度超过 600℃时，其晶体表面便会被空气中的氧催化石墨化。金刚石在空气中受热失重的根本原因，就是晶体表面被石墨化了的那层石墨，进一步与氧作用而生成 CO 或 CO_2 跑掉的结果。

金刚石工具在加工过渡族金属或它们的合金时，作为工具刃口的金刚石层很快被磨损，其原因是过渡族金属能将金刚石表面逐层地催化石墨化。含有较多过渡金属包裹体的人造金刚石，当被加热到 1000℃时，其内部已开始石墨化。既使在高压烧结金刚石多晶体的条件下，Ni、Ti 等液相合金也能在相对低压区内促使金刚石颗粒表面石墨化，此过程也称为过渡族金属对金刚石晶体的反转化作用[3]。

2. 天然金刚石

天然金刚石在中国称为钻石或金刚钻。天然金刚石的英文名称是 diamond，大约从 16 世纪中期开始使用并

延用至今。

天然金刚石的硬度极高，很难琢磨，中国佛教经典中称其为“金刚不坏”。经琢磨加工的金刚石光彩夺目，故很早就被用来作装饰品。1909年，波兰人塔克瓦斯基(Taikwsky)根据金刚石的折光性，按照全反射原理而设计出具有最佳反射效果的58个刻面标准钻石型，随使闪光璀璨的钻石成为宝石之冠。

金刚石用于采矿和锯切，起源于印度而兴盛于英国。1880年，英国人朗德（Rhode）在南非创立了戴比尔斯(De Beers)公司，1899年至今，该公司占有世界天然钻石销售量的80%，对推动天然金刚石的应用与发展起了重要作用。

2.1. 成　因

根据成矿条件及产状等特点，可将天然金刚石的成因原则上分为两大类，即冲击压力成因与静态压力成因。

(1) 冲击压力成因　人们在研究天外来客——陨石时发现，一定类型的石陨石和铁陨石中有金刚石的存在。其特点是陨石含碳，金刚石颗粒细小（微米级及亚微米级）而无规则，并含有一定比例的六方金刚石（亦称朗斯代尔石）。后来，在大陨石坑的撞击熔结岩中也发现了这类金刚石。鉴于上述情况，人们认为陨石中或撞击熔结岩中的金刚石，是在陨石撞击地球瞬间形成的高压高温条件下，由其内部含碳物质直接转化而来的。

近年来在澳大利亚新南威尔士州东部发现了冲击层金刚石，亦属冲击压力成因。这里的地质特点是地壳薄，而且没有一般天然金刚石的成矿母岩金伯利岩或钾镁煌斑岩。该州的地质学家认为，这是地壳板块运动的结果。地壳构造板块相撞挤压，当含有含碳海洋沉积物的板块下沉潜没，而其又足够厚时，其下沉潜没仍会保持较低的温度。当挤压潜没达到足够高的压力时，其所含碳质物质便会大量变成金刚石。计算表明，金刚石可以在地下80km的深度形成（而不是传统认为的150～200km深处），而后又被非金伯利岩型岩石带到地面上来。

(2) 静态压力成因　所谓静态成因，是指金刚石在形成过程中有相对稳定的压力和温度，使金刚石在一定类型的成矿母岩中从成核到长大有一个稳定而缓慢的发展过程。一般地说，这类成因的金刚石晶体较完整，尺寸较大，质地也好，皆为立方金刚石。

关于天然金刚石静态成因的问题，很早就有研究，也是历来科学工作者争论最多的问题。它大体上又可分为三种观点。其一认为，金刚石是岩浆熔体在地壳上部凝固时结晶出来的；其二认为，金刚石是一种岩浆矿物，是超基性岩浆处于地壳深部尚未喷发时，在高温高压下结晶出来的；其三认为，金刚石是地壳深部的超基性岩在蜕变时形成的。此外，还可按碳源分为有机碳和无机碳说；按压力分为深部地层说和浅部地层说。

其实，在所谓的静压成因金刚石中，也能找到冲击成因金刚石的蛛丝马迹，比如天然金刚石中的多晶体巴拉斯和卡邦纳多(carbonado)。它们原本处于一个较为稳定的压力和温度环境中，碳源在成矿母岩中不断地富集而将孕育成较大颗粒的金刚石晶体，但由于某种原因致使环境的压力突然增加，以至使这些富集起来的碳在短时间内直接转化成了多晶金刚石，这就决定了此类金刚石均由大量随机取向的微晶颗粒聚集而成，呈多晶结构而无完整的外部形貌。

2.2. 分　类

(1) 按晶体形态分类　可分为四类：单晶体、双晶体、连生体和多晶体。

a. 单晶体　常见的有立方体、八面体、立方八面体、六方八面体和菱形十二面体等。

b. 双晶体　常见的有八面体双晶、菱形十二面体双晶以及过渡型双晶等。

c. 连生体　有平行连生体、不规则连生体、复合连生体等。

d. 多晶体　可分为圆粒金刚石和黑粒金刚石。

圆粒金刚石一般为无色、黄色或灰色，圆粒呈不规则细晶状、结晶状及放射状集合体，如巴拉斯（ballas）。

黑粒金刚石不透明，是细粒金刚石的多孔集合体，一般呈椭圆形。这些金刚石被碳所胶结，颗粒表面光滑，具有脂状及半金刚石光泽，如卡邦纳多。

(2) 按用途分类　可分为工业用金刚石和宝石用金刚石两大类。其中工业用金刚石又可分为钻采用、拉丝模用、硬度计用、刀具用、特殊用途及磨料用等各类用途的金刚石。

(3) 按晶体中含氮分类　根据金刚石晶体中氮杂质的含量、存在状态以及在电学、光学和热学方面所表现出来的性质差异，可将其分成Ⅰ型和Ⅱ型两个大类，每一类型还可细分出a、b两个亚类。Ⅰ型金刚石即普通的金刚石，它含氮量较多。Ⅰa型金刚石中的氮以聚集态的小板片状存在，而Ⅰb型金刚石中的氮则以顺磁性分散单个原子状态存在。Ⅱ型金刚石是具有某些特殊性能的金刚石，其含氮量较Ⅰ型的少。Ⅱa型金刚石不含硼，具有高导热性，Ⅱb型金刚石含少量硼元素，有p型半导体性质。详细比较见表1。

2.3. 矿床和采选

自然界的金刚石产于原生矿和砂矿之中。构成原生矿的岩石是金伯利岩或钾镁煌斑岩。

(1) 金伯利岩　其为岩浆岩中的一种超基性岩，岩石学上称作角砾云母橄榄岩，其特征是岩石富含水和二氧化碳，岩体呈管状或脉状，群体出现；具有球状和角砾结构；含有金刚石、镁铝榴石及透辉石等高压标型矿物；

表1 Ⅰ型与Ⅱ型金刚石特征比较

类别	Ⅰ型		Ⅱ型	
	Ⅰa型	Ⅰb型	Ⅱa型	Ⅱb型
含氮情况	含N量为0.1%～0.2%，其浓度一般为10^{20}原子/cm^3，N原子呈小板片状的聚集态存在。天然金刚石中的98%以上属于此类	含N量较Ⅰa型少，N原子以孤立分散的顺磁性状态取代C原子而存在。天然金刚石中约有0.1%及大部分人造金刚石属于此类	含N量少于0.001%，呈游离态。天然金刚石中约有1%～2%属于此类	几乎不含N，但含微量B。天然金刚石中约占Ⅱ型的0.1%
热导率 W/(cm·℃)	20℃时9，－190℃时24(最大值)	与Ⅰa型相似	20℃时26，－190℃时120(最大值)	与Ⅱa型相似
电阻率(20℃) Ω·cm	$>10^{16}$	$>10^{15}$	$>10^{16}$	p型半导体$10～10^3$
透光波段	340nm～2.5μm，>10μm		225nm～2.5μm，>6μm	
紫外吸收	在波长小于0.3μm时吸收		在波长小于0.225μm时吸收	
红外吸收	在波长为3～13μm范围内吸收		在波长为3～6μm范围内吸收	
X射线衍射	显示出附加的斑点和条纹		正常	
双折射现象	能观察到		观察不到	

形成后遭到强烈的蚀变作用，如蛇纹石化、碳酸盐化、金云母化等。金伯利岩因其在南非的金伯利城附近最早发现而得名。

金伯利岩曾被认为是金刚石工业矿床在地球上唯一的原生来源，故一向被称为天然金刚石的母岩。但近年来又发现，金刚石的原生岩石除了金伯利岩之外，还有一种钾镁煌斑岩，其形成的地质环境是超镁铁岩和榴辉岩。中国境内的含金刚石钾镁煌斑岩于1965年7月1日在贵州镇远首次发现，并探明其Ⅰ型金刚石的含量品位居世界前列[42]。

(2) 原生金刚石矿床和砂矿型矿床 含金刚石的金伯利岩体或钾镁煌斑岩体，就是天然金刚石的原生矿体。由金伯利岩构成的金刚石原生矿床大都由几个乃至几十个这样的原生矿体所组成。它们分布于古老而稳定的地台中或地台边沿，在空间分布上具有明显的区域性和方向性。尽管金刚石原生矿还可分为岩管型和岩脉型，但二者在地下深部却有着密不可分的联系。

当含有金刚石的原生矿体出露于地表之后，经长期风化剥蚀或河流搬运便形成了金刚石砂矿矿床。风化剥蚀岩屑残留在原地者，可形成残积或坡积砂矿；经水等介质搬运、沉积者，可形成冲积砂矿和海滨砂矿等。其中以冲积砂矿和海滨砂矿最具工业价值。

(3) 天然金刚石的找矿及采选 鉴于金刚石矿床的特殊成因，故那些与众不同的地质地貌、地层结构、岩体及其伴生矿物等，皆可成为其找矿的标志。其找矿方法最基本的有两种，即大比例尺地质测量法和大比例尺重砂测量法，其中又以后一种找矿方法最为有效。

金刚石矿可进行露天开采和地下开采。当矿体埋藏浅而较厚时，可用露天开采法。将岩体分成若干个高度不等的水平台阶，自上而下地进行开采。当矿体埋藏深而不便于露天开采时，就要进行地下开采。采矿前要进行矿体开拓、掘进与支护等准备性工作，而后又要视具体情况，采用诸如浅孔留矿作业法、分段崩落作业法，下向分层混凝土护顶作业法等方法进行开采。

金刚石选矿过程是将矿石进行各种处理，以分离并选出金刚石。选矿前要进行碎矿、洗矿、筛分和分级等多道作业。

选矿分粗选和精选两部分。粗选的方法有高频自动拣矿法、淘洗盘选矿法、跳汰选矿法和重介质选矿法等。淘洗盘为金刚石选矿所独有。重介质选矿法在精矿产率和重矿物的回收方面又优于跳汰选矿法。

精选可以实现金刚石与其他物料的最终分离。其方法有油选、X光电分选、粒浮选、电选、选择性磨矿选和手选等，但这些方法往往要联合使用才能达到最佳效果，典型的精选工艺流程见图3。

2.4. 资源分布及产量

世界上天然金刚石的资源分布不均，曾认为95%以上的储量集中在非洲一些国家，但近年来大洋洲的澳大利亚探明的储量正迅猛上升，可望居世界首位。另外，俄

罗斯、巴西、印度、美国和中国等 30 多个国家都有分布。全世界天然金刚石的总储量大约为 380t(19 亿克拉)，其分布见表 2。

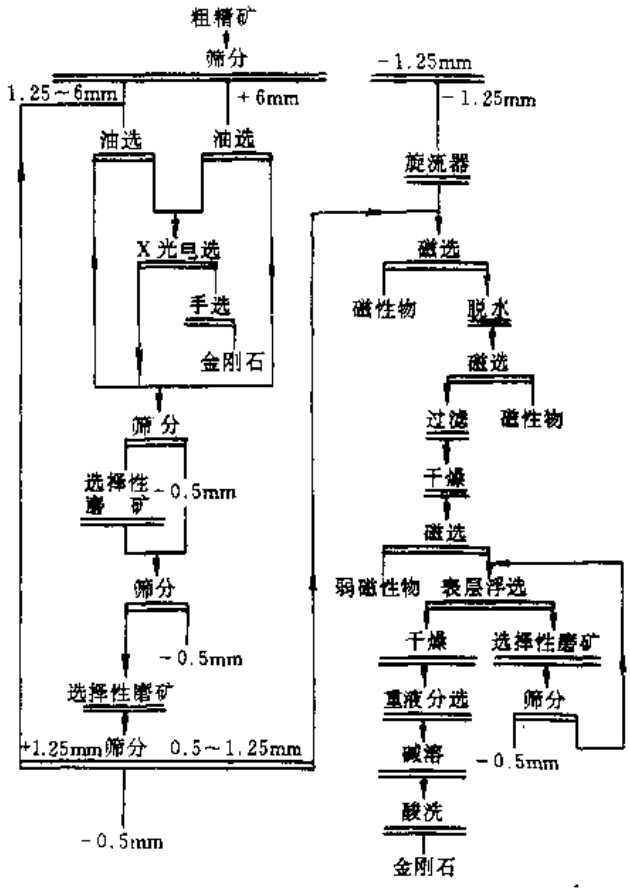


图 3　加纳联合金刚石公司精选厂流程

表 2　世界天然金刚石储量，百万克拉

国家或地区	储量	储量基础	国家或地区	储量	储量基础
博茨瓦纳	125	200	前苏联	80	200
扎伊尔	150	350			
南非	70	150	澳大利亚	500	900
加纳	15	20			
其他非洲国家	20	40	总计	980	1900
中国	10	20			
其他亚洲国家和地区	5	10			

注：1 克拉＝200mg。

由于金刚石原有的工业应用在不断扩大，而新的用途又不断开发，故使世界范围内的金刚石开采量也随之增加。近年来世界天然金刚石的产量及一些主要生产国家的产量分别列于表 3。

3. 人造金刚石

3.1. 概　述

1797 年，坦南特 (Tennant) 用实验方法证实了金刚石的本质是碳。1880 年汉奈 (Han-nay)、1894 年莫瓦桑 (Moisson)、1907 年帕森斯 (Parsons) 等人，先后开展了用人工方法合成金刚石的探索。在经过长达近一个世纪的不懈努力之后，1954 年，美国 G. E 公司率先公布在世界上首次成功地合成出了金刚石[5]，其学者们用实

表 3　1983～1989 年天然金刚石主要生产国家产量，百万克拉

国家或地区	1983 年		1984 年		1985 年		1986 年		1987 年		1988 年		1989 年	
	工业金刚石	合计	工业金刚石	合计	工业金刚石	合计	工业金刚石	合计	工业金刚石	合计	工业金刚石	合计	工业金刚石	合计
澳大利亚	2.48	6.2	2.28	5.7	2.83	7.06	16.07	29.2	16.68	30.0		35.2	18.0	
前扎伊尔	8.63	13.0	13.29	18.5	14.12	19.6	18.64	20.5		21.0	15.2	23.0	16.0	
博茨瓦纳	5.90	10.7	7.10	12.9	6.32	12.6	3.50	13.0	3.84	13.0	5.28	15.0	4.5	
前苏联	7.0	12.0	6.4	12.0	6.4	12.0	6.4	12.0		12.0	6.5	12.0	7.0	
南非	5.76	10.0	5.63	9.8	5.65	9.9	5.67	10.6		9.6	4.6	9.0	5.0	
安哥拉		1.0		0.92		0.9		0.2		0.9		1.0		
纳米比亚		0.96		0.93		0.91		1.0		1.0		0.9		
南美洲		1.0		1.0		0.85		0.85		0.85		0.85		
中非共和国		0.3		0.3		0.5		0.6		0.6		0.45		
利比亚		0.4		0.4		0.4		0.3		0.35		0.35		
加纳		0.8		0.33		0.6		0.55		0.44		0.3		
塞拉利昂		0.3		0.42		0.4		0.4		0.36		0.3		
坦桑尼亚		0.37		0.36		0.35		0.3		0.15		0.13		
其他		0.2		0.29		0.47		0.5		0.45		0.45		
总计		57.23		63.87		66.54		89.6		90.70	50.4	98.73	52.7	

注：1. 合计＝工业金刚石＋宝石金刚石。
2. 1 克拉＝200mg，1 百万克拉＝200kg。

验确定了使用触媒金属合成金刚石的区域范围，即压力为5～10GPa，温度为1000～2000℃。

1961年，奥尔德（Alder）等人根据对石墨的爆炸研究指出，在18GPa（180kbar）以上的压力条件下，石墨可在几微秒的时间内转化为金刚石。

1967年，特里卡曼（Drickamer）在25GPa（250kbar）、常温条件下，得到了立方金刚石。

1961年，埃弗索尔（Everscle）等人证明，在1050℃和40.0～66.7Pa（0.3～0.5Torr）的条件下，可使金刚石晶种外延生长。

1968年，捷尔亚金（Дерягин）等人声称，在与埃弗索尔类似的条件下得到了金刚石晶须。

日本东芝电气公司曾在600～1400℃和202.76～405.3kPa（2～4atm）条件下，热分解三氯甲硅烷（$CH_3-Si-Cl_3$）时，在硅的（111）面上外延生长出了金刚石薄膜。

1955年之后，世界各国竞相研制与开发人造金刚石技术。中国于1960年前后开始研制工作，1963年研制成功，1966年正式投入工业生产。世界各国研制成功及投入工业生产的时间见表4。

表4 一些国家研制成功人造金刚石时间

国 家	研制成功时间	投入工业生产时间
美国	1954年（G. E）	1957年
瑞典	1953年[6,7]	1962年
南非	1959年	1961年
前苏联	1960年（高压物理所）	1963年
日本	1961年	1963年
中国	1963年	1966年

3.2. 合成方法

石墨之所以能在一定的外在条件下直接转变成金刚石，是与它的内在根据——结构有关的。石墨晶体有两种结构，即属于菱方晶系的ABCA型结构和属于六方晶系的ABA型结构。不论哪种结构，C—C原子间距皆为0.142nm（1.42Å），层间距皆为0.335nm（3.35Å）。高压使石墨晶体的层间距缩短，高温又使石墨单层上的碳原子剧烈地上下振动而发生椅形或船形皱折。当石墨层间相应原子达到结合成键时，石墨晶体便转变成金刚石晶体了，见碳1. 综论。

金刚石合成过程是一个较为复杂的过程。某些过渡族金属的被采用，曾促使了世界上人造金刚石的诞生。至今具有工业价值和产业规模的人造金刚石方法，仍然主要是使用若干金属（或合金）参与下的静压合成法。为说明所用金属（或合金）的作用及阐述金刚石的合成机理，曾出现过溶剂说[8]、触媒（催化）说[9]和固相转变说[10～12]等典型观点，以及相继出现的溶剂-催化剂和熔（溶）剂-触媒等观点[13～14]，其中熔（溶）剂-触媒观点又进一步发展为熔（溶）媒观点[15]。这些学术观点，在人们不断认识人造金刚石形成机理的历程中，起到了积极推动作用。

广义地讲，人造金刚石的形成过程，亦可视为一个化学反应过程，催化剂被广泛地应用于各种金刚石的合成方法之中。在反应过程中，催化剂与非金刚石型碳原子或原子集团相作用的同时，将其改造成为金刚石型的碳原子或原子集团，而后经成核与长大以金刚石晶体析出[15,16]。

3.2.1. 常压高温法

将石墨、无定型碳或玻璃态碳等碳质材料与Zn、Mg、Ni、Sb、Mo、B等相混合，置于坩埚内，在常压下被加热到2000～2700℃，高温下保持0.5h以上，然后将其缓慢冷却，在反应物中便有少量金刚石生成。金刚石生成的适宜温度为1400～1800℃之间。中国在70年代初期便成功地开展了这一研究。此法效率低且不稳定，故已不使用。

3.2.2. 直接转变法

直接转变法合成金刚石的方法主要有如下几种：

（1）利用静态超高压技术，在12.5GPa（125kbar）以上和3000K的条件下，石墨被直接转变为金刚石；

（2）利用爆轰技术在瞬间产生的30～40GPa（300～400kbar）、1300K的条件下，使石墨直接转变为金刚石；

（3）利用电水锤原理，使碳电极在液体介质中放电，放电区便可产生高温高压，从而使碳电极的部分石墨转变成金刚石。

其中以爆轰法最为常用。经常使用的几种装置见图4。

在爆轰法合成金刚石时，若在石墨原料中掺入Fe、Co、Ni金属或它们的合金，也有利于提高金刚石的产量和质量。

这些方法合成的金刚石，都有粒度细和质量差的缺点。

3.2.3. 静压触媒法

利用液压机产生5.5GPa（55kbar）以上的静态高压，将石墨原料通以交流或直流电以产生1400℃以上的高温，在有Fe、Co、Ni等过渡族金属或它们的合金参与之下，石墨被溶入熔融的金属而后以金刚石的形式晶出和长大。现今世界上95%以上的人造金刚石即为此方法生产。产品中有粉状、粒状、板状和针状等各种形状的金刚石，有黄色、黑色、蓝色、茶色等不同颜色的金刚石，有

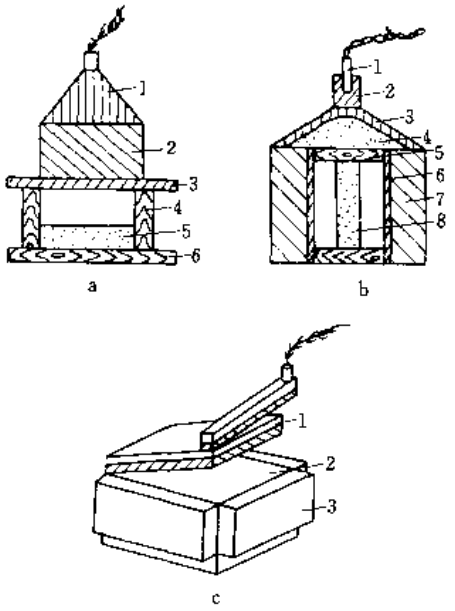


图4　爆轰法合成金刚石的几种装置

a. 单飞片装置

1—平面激波发生器（狭夹式或透镜式）；2—主炸药包；3—金属板；4—木支架；5—石墨；6—托板

b. “圆筒打”装置

1—雷管；2—导爆头；3—碗形炸药；4—填充物；5—圆形木板；6—金属管；7—主药包；8—石墨柱

c. 紧贴式装置

1—平面激波发生器；2—主炸药包；3—石墨块

纳米级的超细微粉金刚石，也有厘米级重达4.4g（22克拉）的优质大单晶金刚石[17]，包括各种功能用途的金刚石。

（1）原材料　静压触媒法合成金刚石时，所用的催化剂可分为四大类。一类是单元素金属，它们是过渡族金属 Fe、Co、Ni、Mn、Cr、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt 等。第二类是以金属的二元或多元合金。如 Ni-Fe、Ni-Mn-Fe、Ni-Mn、Ni-Mn-Co、Ni-Mn-Co-Fe 等。第三类是一些原来单独使用不起催化作用的金属（如 Cu、Ag、Au）与某一些催化作用相对较弱的金属（如 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Mo、W 等）所组成的合金，如 Nb-Cu 等。第四类是一些非金属无机盐类及某些氢氧化物。如 Na_2CO_3、$MgCO_3$、$CaCO_3$、$SrCO_3$、Na_2SO_4、$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$、$NaPO_3$、$Na_2B_4O_7$，以及 $Ca(OH)_2$、$Mg(OH)_2$[18]等。

使用一、二类催化剂时，合成金刚石所需要的压力和温度相对较低，约为5.5GPa（55kbar）和1400℃。第三类催化剂所要求的条件还要比这高一些。而使用第四类催化剂时，则需要2000℃、7.7GPa（77kbar）以上的温度和压力，虽然条件苛刻，但可得到非常纯净的金刚石。

静压触媒法合成金刚石，十分注意所用石墨和触媒材料的选取。在实际工作中，应选择那些纯度较高、晶粒较大和石墨化程度较高的石墨，以及那些与金刚石结构相匹配且熔点较低的触媒。中国产石墨 HSM、T_{64}p、T_{627} 和触媒合金 NiMn、NiMnFe、NiMnCo 等，都是较为有效的石墨材料和触媒材料。

生产金刚石所用的传压介质一般为叶蜡石（pyrophylite），世界上公认的最好的叶蜡石产于南非，呈灰黑色。中国的天然叶蜡石有白色、灰白、粉红和土黄等各种

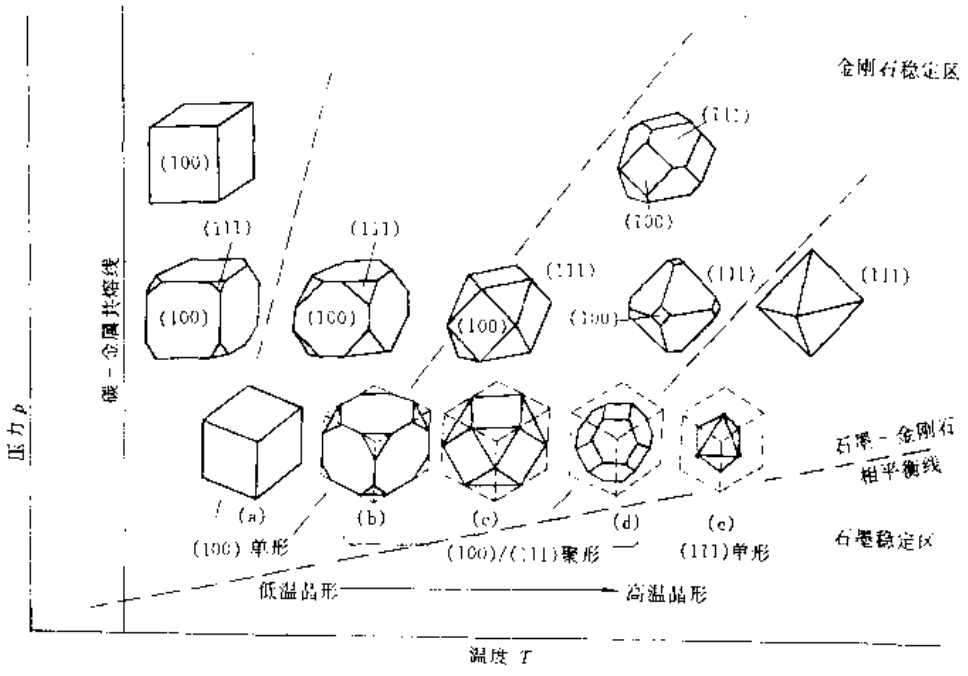


图5　人造金刚石晶形与温度、压力的关系

颜色，其中以白、灰白和粉红为好。现在工业生产金刚石所用传压介质，大都为叶蜡石（或白云石）粉压块所代替。此举即节约了矿产资源，又改善了传压性能。

（2）工艺条件 静压触媒法生产的金刚石的晶体形态，受着温度和压力的明显控制[19,20]见图5。合理选择温度和压力参数匹配，可以得到立方体、立方八面体以及八面体等不同形态的金刚石。

静压触媒法合成金刚石的工艺是依据碳的 p～T 状态图来制定的。中国科技工作者[21,22]首先在 p～T 图上指明了金刚石的质量分布区域，见图6。实践表明，不论采用何种合成装置和工艺程序，高产、优质金刚石的获得，其温度和压力都要最后控制在质量分布区的“高产高强区”之内，合成时间一般为10～30min。其升温加压途径见图7，可以先增加压力再升高温度（图7中 l_1 线），也可以在升温过程中逐渐增加压力（图7中 l_2 线）。

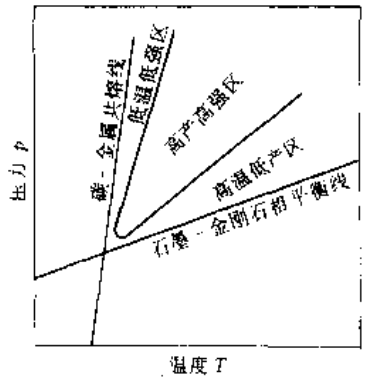


图6 p～T 图上金刚石的产率、质量分布[22]

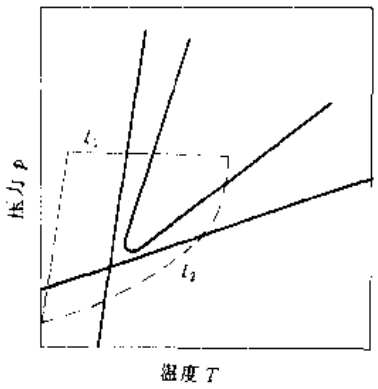


图7 合成工艺的升温升压曲线

（3）设备 静压触媒法生产金刚石的设备主要的有以下几种。

a. 压砧-缸式超高压装置俗称两面顶（图8），一般可产生6.0GPa（60kbar）的高压和1000～2000℃的高温，采取专门措施，可达7.0GPa（70kbar）或更高的压力。目前，此装置是以美国 G.E 公司、南非的 De Beers 公司为代表的西方国家从事人造金刚石生产的主力设备，投入工业生产的压机吨位已达万吨，实际所用吨位为6000t。中国国产的此类型设备的最大吨位为6000t，投入生产的为2500t。

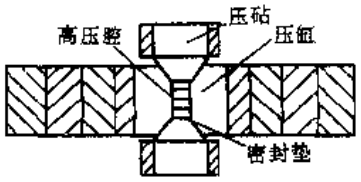


图8 压砧-缸式超高压装置

b. 凹形对顶砧超高压高温装置 它比两面顶装置更为简单，只由两个凹砧及它们外面的箍环组成，如图9所示。一般情况下产生的压力低于两面顶装置，最高曾产生7.0～8.0GPa（70～80kbar）的压力和2000℃左右的高温。此装置是俄罗斯、乌克兰等国家生产金刚石的主力设备。它有较高的生产效率，并可用超高速钢代替硬质合金制造凹砧，故生产成本较低，中国70年代初已生产此种设备，目前凹砧的高压腔尺寸已达 ϕ40mm。

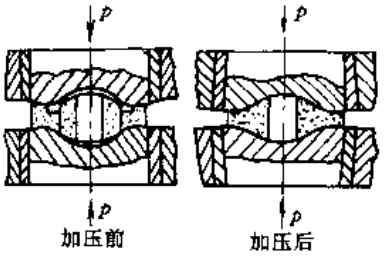


图9 凹形对顶砧超高压装置

c. 铰链式六压砧超高压高温装置 也称六面顶（图10），它可产生6.0GPa（60kbar）高压和1000～2000℃的高温，采取特殊措施，压力可达7.0～8.0GPa（70～80kbar）。它有负荷集中、体积小、吨位大、操作方便和易于推广的优点。目前是中国超硬材料行业的主力生产设备，压机最大吨位为6×5000t，投入工业生产的为6×600t～6×1200t，压机总数已达4000台以上。

3.2.4. 低压气相法

此方法是利用含碳的有机气体（甲烷、乙炔、丙酮等）在低于101.3kPa（1atm）和800～1000℃的条件下

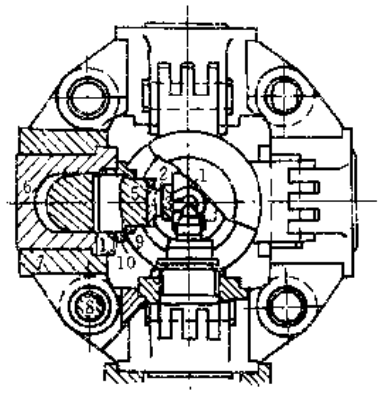


图10　铰链式六压砧超高压高温设备
1—顶锤；2—钢环；3—垫块；4—大垫块；
5—活塞；6—油缸；7—铰链；8—销子；
9—螺母；10—法兰盘；11—铜套

发生分解，游离出来的活性碳原子再在较冷的基板（单晶硅，金属Cu、Mo、，金刚石、WC等）上沉积而形成金刚石薄膜的方法。

1961年埃弗索尔等人用气相沉积法（CVD）在石墨稳定区实现了金刚石晶种的外延生长[23]，但由于种种原因，这项技术一直沉默了长达20年之久。到了80年代初，由于Spitsyn[24]等和Matsumoto等[25]在气相合成方面的突破，在世界范围内又掀起了一场空前的金刚石薄膜热。

在用气相沉积法制取金刚石薄膜时，氢气便是很好的催化剂。H_2有很高的化学活性。原子态氢在金刚石薄膜表面的大量存在，不但可以有效地防止石墨固相的形成，而更重要的是它能促使具有金刚石结构的新生态碳原子在膜上的顺利沉积生长，不仅大大改善了薄膜的质量，同时也提高了薄膜的生长速度。

经过十几年的发展，现已有了热解CVD法（如热灯丝CVD法、火焰燃烧CVD法），直流等离子体CVD法（如直流等离子体CVD法、直流电弧等离子体喷射法）、射频等离子体CVD法和微波等离子体法4大类共十几种方法，其装置示意图见图11。金刚石薄膜的最高生长速度已接近1000μm/h，最大尺寸可达φ150mm，衬底材料有Si、Mo、Cu、WC、金刚石和石墨等，目前对金刚石薄膜的研制情况见表5。其制品已在声学、光学、电学和热学等多种功能材料领域以及工具加工部门得到了应用。

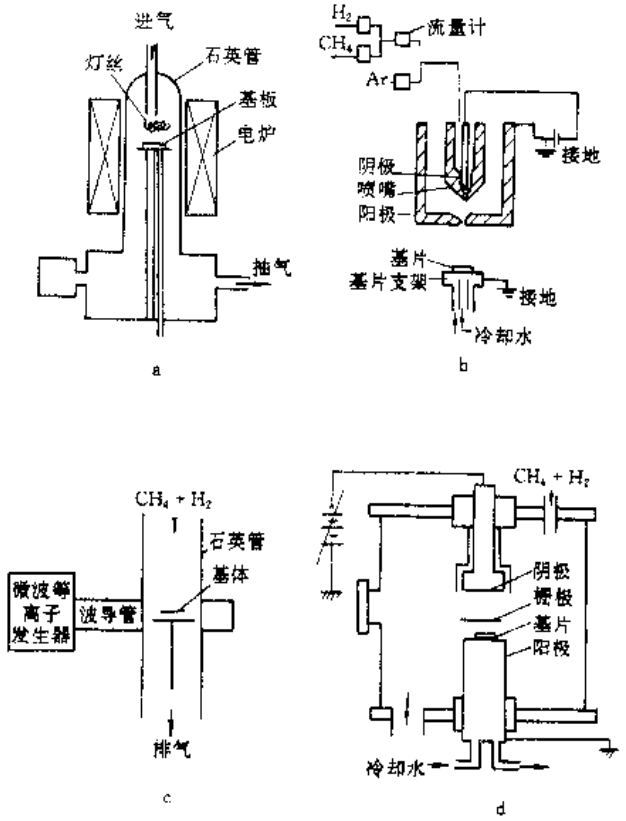


图11　低压气相法制金刚石薄膜几种装置示意图
a. 热灯丝CVD法；b. 直流电弧等离子体喷射法；
c. 微波等离子体CVD法；d. 直流等离子体CVD法

表5　金刚石薄膜的研究情况

项　目	中　　国	国　　际
金刚石薄膜的制备方法	热灯丝CVD 微波等离子体CVD（微波等离子体CVD） 直流电弧等离子体喷射CVD 直流等离子体CVD 火焰燃烧 直流电弧等离子体CVD 激光表面等离子体CVD	热灯丝CVD 微波等离子体CVD 直流电弧等离子体喷射CVD 直流等离子体CVD 火焰燃烧 射频等离子体CVD（高温、低温） 激光等离子体CVD 溅射法

续表

项目		中国	国际
制备技术	衬底材料	Si、Mo、Cu、WC、石英，石墨，高压金刚石，天然金刚石，金刚石复合片，c-BN，Ta	Si、Mo、Cu、WC、石英，石墨，高压金刚石，天然金刚石，金刚石复合片，c-BN，W，Al_2O_3，高速钢，Ta，Ni钢
	大面积	φ76mm左右	微波等：φ150mm以上 热灯丝：φ300mm以上
	生长速度	65μm/h	几种方法在100μm/h以上，最高达930μm/h
	掺杂	掺B，p型半导体金刚石膜，1Ω·cm以下 离子注入	掺B，p型半导体，10^{-10}Ω·cm 掺P，n型半导体，100Ω·cm（不适于器件制备）
	选择性生长	在硅衬底实现了金刚石膜的选择性生长	在硅衬底实现了金刚石膜及单个金刚石颗粒的选择性生长
	低温生长	400℃	300～400℃
	缺陷控制		基本无缺陷的金刚石颗粒（生长速率0.1μm/h）
	超薄膜		厚为50nm的金刚石连续膜
金刚石薄膜的应用研究		①热沉积的应用取得初步效果（应用于GaAs/GaAlAs激光器） ②热敏电阻器：热敏电阻曲线测量、引线等均完成 ③X射线窗口：测X射线透过率 ④发光器件：发光特性的研究，观察到有些膜发蓝光 ⑤声学膜	①扬声器的振动膜——有产品出售 ②热沉：2.5mm×2.5mm×0.5mm热沉用在InP激光器上，其效果相当于天然金刚石热沉 ③肖特基二极管 ④发光器件：蓝光 （双层绝缘结构，肖特基二极管结构） ⑤X射线窗口（厚度600nm，气密性良好） ⑥热敏电阻器（测温到600℃）
物性研究		生长特性，结晶特性，红外增透，荧光特性，X射线透过率，电阻，热导率，界面结构，杂质情况，在位光谱特性，硬度，生长机理……	生长机理，生长特性，结晶特性，发光特性，杂质，电阻，热导率，硬度，界面结构，在位光谱特性，X射线透过率……

3.2.5. 人造多晶金刚石

鉴于天然多晶金刚石（如巴拉斯、卡邦纳多）比其单晶有更高的耐磨性、耐热性及机械韧性等优点，又由于早期人造金刚石单晶的颗粒尺寸过小等原因，所以从60年代末期[26]，人们就开始探索合成类天然巴拉斯和卡邦纳多那样的多晶体。

人造多晶金刚石，也称人造金刚石多晶烧结体。它是由许多随机取向的微细金刚石颗粒经高温高压聚集烧结而成的，各向同性，无解理面，有极高的耐磨性，其抗冲击韧性和耐热性皆高于单晶金刚石。它在石油钻采、地质勘探、建筑工程、刃具切割和硬丝拉丝等方面有着广泛的用途。

金刚石多晶烧结体的制取方法有二：一是以单晶金刚石微粉为原料，添加少许金属（Ni、Co、Ti等）和非金属元素（Si、B）结合剂，在稍高于合成单晶金刚石的压力和温度条件下烧结而成。二为以石墨（粉或块）为原料，在远高于合成单晶的压力和温度［如7.0GPa（70kbar），1500℃以上］条件下，并有Ni、Co等触媒金属参与，石墨在转化为金刚石的同时，把这些细小的金刚石晶粒烧结在一起。

根据不同的用途要求，金刚石多晶烧结体的产品形状有圆柱状、三角形、扇形、四边形以及带有硬质合金基底的圆片状等。

中国学者研制成功一种具有特殊界面结构状态的新型高品级大颗粒多晶金刚石[27,28]。生产结果表明，它具有一系列优异性能。

3.2.6. 掺 杂

已经证实，通过生长环境向人造金刚石晶体掺入0.1%～0.0001%的某些微量杂质元素，就可以明显改善晶体的相关物化性能。将B粉加入合成腔体，可得到含硼量为百万分之几的具有p型半导体性质的蓝色金刚石[29]。中国用含硼石墨或含硼催化剂合成出了油黑发亮、比普通黄色人造金刚石耐温高出250～300℃，且与铁族元素有良好化学惰性的含硼金刚石；用含硅催化剂合成的金刚石，晶体透明度高，抗压强度和抗冲击韧性都好，而耐温性能亦可达到与含硼金刚石一样的水平。

实验已经证实，将一定量的N引入到人造金刚石晶体中去，不但可以提高其强度，亦可使之变成美丽的黄

色。但是，试图以N原子自然取代C原子，从而使金刚石具有n型半导体性质的努力，尚无成功的先例。而以离子注入的方法将P原子掺入到金刚石晶体表面层之中，可使金刚石呈现出n型半导体性质。近年来，已通过微波等离子体CVD法，较为成功地将P原子引入到金刚石薄膜中，从而得到了稳定的n型半导体材料和p-n结，并证实了在室温至370K的温度区间内有良好的整流作用。

3.3. 产　量

人造金刚石经过将近半个世纪的发展，无论是合成技术、产品质量、数量和品种，都有了长足的进步。目前世界上已有20多个国家和地区生产金刚石，见表6。年产量在110～120t（$5.5\sim6\times10^8$克拉）之间。1993年，中国人造金刚石的产量约为30t（1.5×10^8克拉），已经步入世界人造金刚石生产大国的行列。现今工业用金刚石的90%已为人造金刚石所代替。特别是近年来人造金刚石薄膜的异军突起，更使得金刚石在声、光、电、热等高科技领域里作为功能材料的应用变得越来越引人注目。

表6　近几年来各国人造金刚石产量，0.2t（百万克拉）

国别	1967	1968	1969	1970	1973	1975	1981～1982	1990	1992
美国	8	11	13	15	17	19	30	80	90
前苏联	6	8	10	10	23	25	30	100	90
南非	2.5	5	7	7					
中国	0.04	0.08	0.2	0.5	1.2	1.9	21.0	35	60
爱尔兰	1	4	6	7					
其他国家	0.5	2	4	5					
总产量	18	30	40.2	44.5	66.2	76.9	108	300～350	400～450

4. 应　用

金刚石作为工具材料、功能材料和宝石材料被广泛地应用于各个工业部门及高科技领域，深受人们的重视。

（1）金刚石作为工具材料的应用　金刚石锯片用于各类石材、宝石、单晶硅、玻璃、陶瓷和磁性材料的切割；各类金刚石钻头用于地质、矿山勘探与石油钻采；各类金刚石电镀制品、刃具、砂轮及拉丝模等广泛地用于锯切、车削、磨、抛及拉丝等各类加工，它们都有无坚不摧、高效优质和成本低廉的优点。

在由优质金刚石单晶制成的对顶压砧上，可成功地实现高达253.3GPa（2.5×10^6atm）的静态压强，这为固态氢金属化提供重要条件。

（2）金刚石作为功能材料的应用　Ⅱa型金刚石具有高的导热性。可用于制作固体微波和固体发光器件的散热器。利用其红外透光性可制作各种红外探测器。Ⅱb型金刚石可制成能在高温下工作的整流器、600℃高温下工作的三极管等。金刚石半导体温度计可在－200～600℃的温度区间内进行测量。此外，尚可制成粒子计数器，甚至可用于生物学中。

（3）金刚石的宝石应用　可用于工艺品和装饰品的金刚石称之为宝石级金刚石，不仅要求颗粒大（一般在5mm左右），而且要求纯净，气泡、裂纹等缺陷要少，同时以无色透明（或蓝色、红色）者为佳。好的宝石级金刚石价值连城，1985年美国曾报道一颗重达178g（890克拉）的宝石级金刚石价值为1亿美元。

“常林钻石”，因1978年发现于中国山东省临沭县岌山常林而得名，重约31.6g（158克拉），不但质地优异，而且晶体形态更属罕见。

参考文献

[1] 人工晶体研究所一室，人工晶体，**6**（1），1～10（1977）。

[2] 卢照田，人工晶体，**13**（2），152～155（1984）。

[3] 卢照田，人工晶体，**6**（2），1～18（1977）。

[4] 刘龙才编著，《爱我贵州丛书·神奇富饶的贵州》，155～156页，贵州教育出版社，贵阳，1993年。

[5] Bundy, F. P. et al., *Nature*, **176**, 51 (1955).

[6] Liander, H., *ASEA Journal*, **28**, 97 (1955).

[7] Liander, H. et al., *Arkivforekemi*, **16**, 1939 (1960).

[8] Giardini, A. A. et al., *Amer. Miner.*, **47**, 1393 (1962).

[9] Strong, H. M., *J. Chem. Phys.*, **39**, 2057 (1963).

[10] Lonsdale, K. et al., *Miner. Magazine*, **32**, 185 (1959).

[11] Верещагин, А. Ф. и др., ДАН СССР, **162**, 1027 (1965).

[12] 苟清泉，吉林大学学报，**2**，52（1974）。

[13] Bundy, F. P., *Nature*, **24**, 116 (1973).

[14] 沈主同，科学通报，**19～10**，453（1974）；物理，**6～4**，243（1977）。

[15] 沈主同、张克从、张乐潓主编，《人造金刚石》，第十章，晶体生长，科学出版社，北京，1981年。

[16] Shen Zhutong et al., *Physica*, **139&140B**, 642 (1986).

[17] 矢津修示，材料，**42**（475），588～592（1993）。

[18] Minoru Akaishi et al., *Japanese Journal of Applied Physics*, **29** (7), 1172～1174 (1990).

[19] Bovenkerk, H. P. et al., *Nature*, **184**, 1094 (1959).

[20] Безруков, Т. Н. и др., ДАН СССР, **200** (5), 1085～1091 (1971).

[21] 傅慧芳、朱成明，地球化学，(1)，23（1980）。

[22] 卢照田，人工晶体学报，**18**（3），225～231（1989）。

[23] US 3030187～3030188, Eversale, W. G..

[24] Spitsyn, B. V., et al., *J. Crystal Growth.*, **52**, 219 (1981).

[25] Matsumoto, S. et al., *J. Mater. Sci.*, **21**, 183 (1982).

[26] Калашников, Я. А., и др., ДАН СССР, **172-1**, 76 (1967).

[27] Shen Zhutong, *Chinese Journal of High Pressure Physics*, *Supplement*, 71 (1990).

[28] 冶金部钢铁研究总院，新型高级大颗粒多晶金刚石研制成功，冶金报，1991年8月29日。

[29] Wentorf, R. H. Jr. et al., *J. Chem. Phys.*, **36**, 1987 (1962).

基本参考文献

1. 《非金属矿工业手册》编辑委员会，《非金属矿工业手册》，冶金工业出版社，北京，1992年。
2. 中国硅酸盐学会等编，《硅酸盐辞典》，中国建筑工业出版社，北京，1984年。
3. 金刚石编写组，《金刚石》，中国建筑工业出版社，北京，1978年。
4. Ю. Л. 奥尔洛夫著，黄朝恩等译，《金刚石矿物学》，中国建筑工业出版社，北京，1977年。
5. 李兆聪编著，《宝石鉴定法》，地质出版社，北京，1991年。
6. 蒋六翔主编，《金刚石薄膜研究进展》，化学工业出版社，北京，1991年。
7. 吉林大学固体物理教研室高压合成组编，《人造金刚石》，科学出版社，北京，1975年。
8. 沈主同、张克从、张乐潓主编，《晶体生长科学与技术》，《人造金刚石》，科学出版社，北京，1996年。

tan 3. shimo

碳 3. 石墨 Carbon 3. Graphite

姚 建 南通石墨设备设计研究所
林定浩 南通碳素厂

1. 概述 …… 671
1.1. 晶体结构 …… 671
1.1.1. 晶体结构 …… 672
1.1.2. 晶体缺陷 …… 672
1.2. 物理、机械及化学性能 …… 673
1.2.1. 物理、机械性能 …… 673
1.2.2. 化学性能 …… 673
2. 天然石墨 …… 673
2.1. 矿石的分类 …… 673
2.2. 矿石的选矿 …… 674
2.3. 石墨的提纯 …… 674
2.3.1. 化学提纯 …… 674
2.3.2. 热工法提纯 …… 674
2.4. 检验 …… 674
2.4.1. 含碳量的测定 …… 674
2.4.2. 粒度测定 …… 675
2.5. 应用 …… 675
3. 人造石墨 …… 675
3.1. 与炭质材料的比较 …… 675
3.2. 分类 …… 676
3.3. 性能 …… 676
3.4. 制造工艺 …… 676
3.5. 检验 …… 677
3.6. 化工过程用石墨材料 …… 677
3.6.1. 盐及盐溶液电解用石墨阳极 …… 677
3.6.2. 不透性石墨 …… 678
3.6.3. 阴极保护系统用石墨阳极 …… 684
3.6.4. 复合增强石墨材料 …… 684
3.6.5. 石墨设备用胶粘剂 …… 685
3.6.6. 透性石墨设备 …… 687
3.7. 冶炼用石墨电极 …… 687
3.7.1. 规格与质量标准 …… 688
3.7.2. 高功率及超高功率炼钢用石墨电极 …… 688
3.8. 机电用石墨制品 …… 689
3.8.1. 电机用电刷 …… 689
3.8.2. 触头和电子管石墨阳极 …… 691
3.8.3. 机械用石墨类 …… 691
3.9. 高纯、高强、高密石墨 …… 692
3.9.1. 核反应堆石墨 …… 692
3.9.2. 各向同性石墨 …… 692
3.9.3. 半导体材料生产用高纯石墨 …… 693
3.9.4. 电火花加工用石墨 …… 693
3.9.5. 火箭技术用高强石墨 …… 693
3.10. 特种石墨 …… 693
3.10.1. 热解石墨 …… 693
3.10.2. 胶体石墨 …… 694
3.10.3. 石墨层间化合物 …… 695
3.10.4. 渗硅石墨 …… 696
3.10.5. 石墨晶须 …… 696
3.10.6. 多孔石墨 …… 697
基本参考文献 …… 697

1. 概 述

石墨是自然界中碳的三种同素异形体(无定形碳、石墨和金刚石)之一,自然界存在的石墨称天然石墨,无定形碳在高温条件下(2500℃以上)可转化成人造石墨。石墨可在某些触媒存在时,经高温、超高温、高压和超高压下转化成人造金刚石。

1.1. 晶体结构

石墨有两种晶体结构,可用X射线衍射分析法对晶体结构进行研究;石墨也存在不同的结构缺陷,可用扫描电子显微镜及其他一些工具进行研究。各种碳石墨的物

理性能之所以不同，就是因晶粒的大小和晶粒组合的不同，还因石墨晶体结构特点的不同所致。

1.1.1. 晶体结构

石墨的结构，是由许多平行于基面的层面连续叠合而成，每一层内的碳原子都按六角形排列，自然界里石墨有两种结晶体：六方体和菱面体。六方晶体的特点是叠合的各个层面互相错开，也就是每个六角网格的中央都与其上下相邻层面上的一个碳原子相对应。因此，第三层的任何一个六角网格，都与第一层的六角网格相对应，见图1。

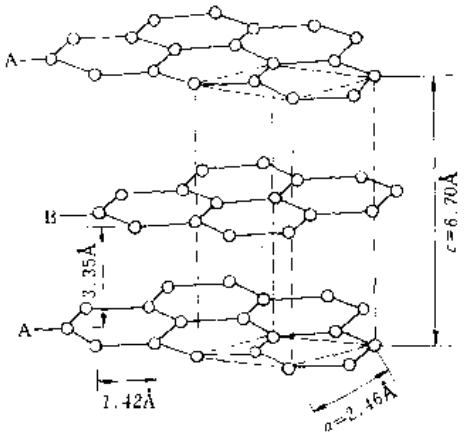


图1 六方晶系石墨的晶格结构
(1Å=0.1nm)

菱面晶体结构的层面，在垂直于 c 轴的方向上是交错重叠的，其第四层碳原子与第一层碳原子处于同一位置。见图2菱面体晶系石墨晶格。

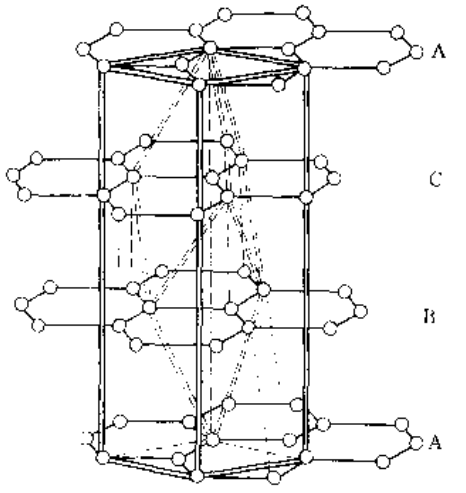


图2 菱面体晶系石墨晶格

在天然石墨中，菱面体占30%；人造石墨一般没有菱面体。

基面（即层面）上，碳原子间的距离为0.1415nm（1.415Å），层间距为0.33538nm（3.3538Å）。在层面上，每个碳原子都与三个相邻的碳原子以共价键相连接，价键角为120°。键的结合能为711.3kJ/mol（170kcal/mol）。第四个价电子处于基面层间的空间里。层与层间仅有较弱的相互作用力，它具有所谓色散力的性质。基面上的价键能随温度变化很小：由-196℃时16.7kJ/mol（4kcal/mol）到1118℃时15.1kJ/mol（3.6kcal/mol）。

对石墨试样经常测定的晶格参数有 c_0（两个位置相对称的层面间距），d_{002}（相邻的层面距离），L_c（在 c 轴方向晶粒的平均厚度），并且可由理想石墨 d_{002} 值推导出该试样的石墨化程度。

石墨化度 G 是碳素材料经过高温热处理后，晶体结构接近理想石墨晶体尺寸的程度。富兰克林确定，完全未石墨化的炭的晶格中，层间距为0.344nm（3.44Å），而理想石墨的层面间距为0.3354nm（3.354Å），因此，石墨化度 G 可由下述公式导出：

$$G=\frac{3.44-d_{002}}{3.44-3.354}\ (\%)$$

式中 d_{002} ——被测试样的层面间距。

据某些测定结果，天然石墨的石墨化度在67%～93%，人造石墨的 G 在58%～76%。

1.1.2. 晶体缺陷

天然石墨或人造石墨都是多晶石墨，即由大量取向不完全相同的小晶粒聚集而成，不同来源的多晶石墨的发育程度（即晶粒的宽度和厚度）和定向排列程度差别很大。人造石墨的石墨化程度越高，晶粒的发育程度也越好，定向排列程度越完善，这样的石墨具有较好的导电性和导热性。

天然石墨或人造石墨的晶体结构中，都存在这样或那样的缺陷，这些缺陷与它们的原料及石墨化程度有密切相关。这些缺陷，可以分为层面堆积缺陷，六角形网格上的缺陷及晶格位错等。

(1) 石墨晶格中的层面堆积缺陷　层面堆积缺陷是指碳原子间已形成巨大的六角环形网状体（一般环形单元数在1000以上），但是六角环形网状体的层与层之间，定向排列程度不一样，即不完全都与理想石墨晶格结构那样，呈严格的ABAB或ABCABC有规则的定向重叠，层面间距离可能较大。许多容易石墨化的焦炭（有时也称之为“软炭”），在高温下，六角环形网状体扩展的进程较快，而且层与层之间的定向排列与层间距离，也迅速接近理想石墨的水平；而另外一些焦炭，虽然也加热到同样高的温度，不仅六角环形网状体扩展较慢，而且层面之间的定向排列较差和层间距离较大，形成的石墨也较硬（因此该原料可称之为“硬炭”）。

(2) 石墨晶格中六角环形网格边缘上的缺陷　六角环形网格边缘上的缺陷有好几种形式，如在六角环形网格的边缘，每当不能形成C═C键时，则有些碳原子有空着的原子价，就有可能与H、OH、O等原子或原子团结合。石墨化程度越高，这种网格边缘上的杂原子就越少。

另一种可称为空洞缺陷，即在六角环形网格中，出现局部断裂的C—C键。它常与碳素材料的微小气孔相连，这种空洞缺陷区域的碳原子，比其他有秩序排列的碳原子呈现出较高的化学活泼性。

1.2.　物理、机械及化学性能

1.2.1.　物理、机械性能

石墨的物理、机械性能与人造石墨相同，见3.3.。

1.2.2.　化学性能

化学性能中一项重要项目是灰分含量，它来源于原料中的杂质，它们是在高温热处理(2500℃以上)下，仍然保留下来少量金属和非金属氧化物。石墨制品随其原料组成和灰分含量与热处理过程等不同，而灰分不同，如：石墨电极为0.1%～0.4%；石墨阳极为0.1%～0.4%；高纯石墨为0.05%以下等。

石墨的化学性质不活泼，系耐腐蚀材料之一，但在一定条件下(如温度、气体条件或某些化学物质等)，也会被氧化、侵蚀发生各种化学反应。

(1) 和各种气体的反应　石墨在加热到450℃左右，开始有明显的氧化反应(将24h内发生1%氧化失重时的温度，定为氧化开始温度)，它可进行下述反应：

$$C+O_2 \longrightarrow CO_2$$

较高温度下

$$C+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO$$

赤热的石墨与水蒸气约在700℃开始反应：

$$C+H_2O \longrightarrow CO+H_2$$
$$C+2H_2O \longrightarrow CO_2+2H_2$$

石墨与氢的反应，需在1000℃以上，但即使达到1100～1500℃也只有少量CH_4生成，有铂或镍之类催化剂存在，其反应速度会加速。

石墨与氟在400℃以下不发生反应，在700℃以上反应生成CF_4、CF_6等的同时，生成氟化石墨($CF_{0.68}$～$CF_{0.995}$)。

除发生电弧外，元素氯与石墨不直接相互作用，除非在发生电弧的条件下，会产生少量C_2Cl_6和C_6Cl_6。

石墨与硫在高于700℃的温度时起反应，生成CS_2。

(2) 和各种酸碱的反应　石墨的化学性质很不活泼，除强氧化性酸(王水、铬酸、浓硫酸及浓硝酸等)对其有侵蚀作用外，能抵抗温度在沸点以下的任何浓度的各种酸的侵蚀。除强氧化性盐类溶液如重铬酸钾、重铬酸钠及高锰酸钾等外，对沸点以下的各种盐类溶液都是稳定的。

石墨在强氧化性酸及强氧化性盐类溶液中被氧化时，氧侵入石墨晶格间，使石墨晶格产生体积膨胀，生成氧化石墨的层状化合物。更进一步氧化时，则分解成苯六甲酸[$C_6(COOH)_6$]。氧化石墨又称石墨酸，遇水时，其晶格层面间吸收水分子而膨胀，并产生凝胶化。经过滤后生成的凝胶体可做成氧化石墨薄膜。氧化石墨加热至150℃以上，放出CO_2、CO、O_2而分解；如缓慢加温至850℃，可以恢复到原来的石墨性质，但表层疏松，已无法复原。氧化石墨的化学式可以写成[$C_6(OH)_3$]或[$C_8O_4H_6$]$_n$，实际上氧化石墨并没有一定的组成，而是随石墨的种类及氧化程度而异。

(3) 碳化物的生成　石墨与许多金属或金属氧化物、非金属氧化物，在高温及碳过量的条件下，能发生化学反应生成碳化物，其通式为

$$Me_xO_y+yC \longrightarrow yCO+xMe$$

当碳过量时，生成碳化物。

$$2Me_xO_y+3yC \longrightarrow 2yCO+Me_{2x}C_y$$

2.　天然石墨

天然石墨是一种非金属矿物，它常与石英、长石等共生，组成含石墨的岩石。含石墨的岩石在质量上达到了现代工业所能利用的程度时，就称为石墨矿石。

自然界中，石墨极少单独存在，一般都以石墨片岩、石墨片麻岩、含石墨硅卡岩以及变质页岩等岩石或矿石产出，石墨含量一般为3%～30%。

2.1.　矿石的分类

工业上根据石墨的结晶形态分为晶质石墨和土状石墨两类。

晶体直径大于1μm的鳞片状和块状石墨称晶质石墨，矿石质量较好，用途广，但天然品位较低，需经选矿、加工和化学处理后方可利用。

土状石墨又称隐晶质或非晶质石墨，石墨晶体直径小于1μm，在显微镜下也难以辨认出晶形的致密石墨集合体，矿石品位较高，但可选性较差，其工业性能比晶质石墨差。

晶质石墨中的石墨，按其结晶的形状，可分为两种：形状呈颗粒状的叫做致密块状石墨；形状呈鱼鳞状的叫做鳞片状石墨。

石墨矿石的质量，系采用化学分析方法来评定的，有

益成分为固定碳，有害杂质为铁和硫，通常以其质量表达其品位，见表1。

表1 石墨矿品位

品级	固定碳含量，%≥	
	晶质石墨	土状石墨
一级品	5	80
二级品	3	55

2.2. 矿石的选矿

(1) 鳞片石墨的选矿 石墨表面不易被水润湿，采用浮选法可以得到质量较高的石墨精矿。浮选石墨所用的捕集剂为煤油、轻柴油、杂酚油等，用量为0.1～0.5 kg/t矿石；起泡剂采用松油加工制成的二号浮选油，也可用松油、杂酚油、甲酚酸、重吡啶、樟脑油、桉叶油、椰子油以及用松香与苛性钠溶于热水而得的乳浊液作为起泡剂。国际上研制的人工合成醇类起泡剂和甲基异丁基甲醇在中国已广泛应用。起泡剂用量为0.2～1kg/t矿石。采用石灰或苏打将矿浆调整成弱碱性（pH=8～9），用水玻璃作为脉石抑制剂。经过选矿的天然鳞片石墨质量指标见表2。

表2 经过选矿的天然石墨质量指标

规格	含碳量 %≥	灰分 %≤	挥发分 %≤	水分 %≤	溶于盐酸中的铁，%≤	硫 %≤	颗粒度（小于200目）含量%≥
99-1	99	0.7	0.8	0.3	0.2	0.15	90
99-2	99	0.7	0.8	0.3	0.2	0.15	75～90
95-1	95	4.5	1.1	0.5	0.7	0.2	90
95-2	95	4.5	1.1	0.5	0.7	0.2	75～90
90-1	90	8.0	2.6	2.0	0.7	0.1	90
90-2	90	8.0	2.6	2.0	0.7	0.1	75～90
80-1	80	17.5	3.0	2.0	1.1	0.1	90
80-2	80	17.5	3.0	2.0	1.1	0.1	75～90
70-1	70	25	5.5	2.0	1.1	0.1	90
70-2	70	25	5.5	2.0	1.1	0.1	75～90

(2) 隐晶质石墨的选矿 浮选采用煤油为捕集剂，柴油和樟脑油为起泡剂，水玻璃为抑制剂，用石灰调整浆液成弱碱性（pH=10.6～10.8）。

2.3. 石墨的提纯

天然石墨的提纯，除用浮选法从石墨矿石中选出的石墨精矿，其品位最高可达95%左右，需要采用化学方法和热工方法处理，进一步除去石墨中的灰分杂质。

2.3.1. 化学提纯

天然石墨的化学提纯有湿法和干法两种。湿法采用液态酸、碱（如氢氟酸、熔融NaOH及盐酸）使精矿中杂质与其反应溶解，然后经洗涤、烘干。用此法可获得含碳量99%～99.5%的高碳石墨。干法提纯是在衬有能耐氯化的耐火衬砖的回转窑或立窑中，通活性气体（如CCl_4、HF、Cl_2等），在高温下促使天然石墨中杂质转化成氯化物、氟化物等易挥发气体逸出，可使天然石墨含碳量提高到99.6%。

2.3.2. 热工法提纯

主要通过石墨化工序，即石墨化炉中通电加温至2500℃以上，石墨中许多杂质元素的氧化物在高温下分解和挥发。石墨化温度越高，杂质排出越多，生产出来的石墨产品纯度也越高。可使杂质剩余仅0.1%～0.3%左右。要进一步提纯，均采用通气石墨化的方法，可使产品的灰分总量在0.01%以下，通气提纯条件为：①炉总温度达到1800℃时，通入氯气；②炉总温度达到1950℃时，通入氯气；③炉总温度达到2350℃时，通入氟利昂与氯气共吹。与不通气的普通石墨化产品的灰分总量相比，相差50倍以上。详见表3。

表3 使用净化气体降低灰分的比较

灰分杂质名称	石墨灰分含量，mg/kg		
	石墨化前	一般方法石墨化	石墨化同时通入净化气体
总灰分	1600	540	5
硅	94	46	<1
铁	310	10	<2
钒	30	25	<0.2
钛	34	11	1
铝	40	2.3	0.1
钙	320	147	1.4
硼	0.5	0.4	0.06
硫	175	19	10

2.4. 检 验

天然石墨的主要指标是纯度（含碳量）和粒度两个项目。

2.4.1. 含碳量的测定

测定石墨含碳量有直接定碳法、间接定碳法和化学处理法三种。

(1) 直接定碳法 也称气体吸收法，又分容量法和重量法两种。容量法定碳系将石墨经高温燃烧生成的二氧化碳气体，以碱溶液吸收，按其吸收气体前、后的体积变化换算出含碳量；重量法定碳是将石墨经高温燃烧，形成二氧化碳气体，以碱石灰吸收后称重，计算含碳量。

由于天然石墨中，常伴生有石灰岩、方解石等碳酸盐矿物，这些碳酸盐矿物在高温时，也分解成二氧化碳气体，使测定的石墨含碳量不准确，因而，用直接法定碳时，须采用硝酸分解，预先将试样中的碳酸盐除去，或用酸溶法，直接测定试样中碳酸盐分解的二氧化碳量。从二氧化碳总量中(包括石墨与碳酸盐中的二氧化碳)减去碳酸盐中的二氧化碳，即为石墨产生的二氧化碳。

(2) 间接定碳法　亦称燃烧法，即以测定石墨中灰分、挥发分、水分的含量，计算出碳的含量，即：

固定碳 C(%)＝100%－灰分(%)－挥发分(%)

灰分的测定是试样在 900～950℃的高温下灼烧 90min 后的残留量；挥发分的测定是试样在 950℃下灼烧 7min 的损失量，为了增加测定准确性，可在燃烧炉中通以氮气，以避免石墨氧化。

由于灰分、挥发分在测定中有一定的误差，使间接法定碳不够准确，只适用于含碳量大于 50%的石墨检验。

(3) 化学处理法　亦称碱熔融法，即将石墨试样与钾、钠的氢氧化物，按一定比例进行熔融，硅、铝、铁、钙、镁等杂质与碱作用生成氢氧化物，然后经酸处理而溶解，石墨则保存下来，干燥后称重，得石墨含量。

2.4.2. 粒度测定

石墨的粒度测定有：筛析法、吸管法。筛析法适用于 44μm (325 目) 以上的粗粒度。

2.5. 应　用

目前，已知开采石墨矿的国家和地区有以下几个。

(1) 亚洲　中国、朝鲜、韩国、斯里兰卡(韩国和斯里兰卡是无定形石墨和致密结晶石墨的最大出口国)。

(2) 欧洲　俄罗斯、奥地利、捷克、德国、意大利、挪威、瑞士、南斯拉夫和西班牙。

(3) 非洲　马达加斯加、肯尼亚、南非。

(4) 美洲　美国、巴西、加拿大、墨西哥。

(5) 澳大利亚。

天然石墨应用范围很广，用天然石墨生产的产品有：①铸造用材料(涂料、糊剂、分模粉)；②各型石墨坩埚；③润滑剂(包括胶体石墨)；④铅笔芯；⑤耐火材料；⑥干电池碳芯；⑦石墨电极；⑧电碳制品(电刷、铸模、电极、石墨制品)；⑨柔性(膨胀)石墨。

对天然石墨质量提出严格要求的是电机用电刷，需求量大的是无定形石墨和鳞片石墨，而致密结晶石墨的需求量较少。

3. 人造石墨

把无定形碳加热至高温来制造人造石墨，始于 1893 年，在 1897 年艾奇逊石墨化炉首先将炭材料转化生产出的石墨，是世界上最早的人造石墨。

人造石墨有相似于天然石墨的性能和特征，其主要变化是将无定形乱层无序结构以及晶体生长程度低的炭质材料(也称非晶质炭)通过 2500℃以上高温热处理，转化成人造石墨。

3.1. 与炭质材料的比较

人造石墨和炭质材料的差异是：①从二维的乱层结构向三维有序层结构转化；②两个位置相对称的层面间距 d (c_0) 的减小；③层面的直径 L_a，及其叠合的厚度 L_c (或层数 N) 的增大；④晶界上的未形成组织的炭被层间吸收，及异种原子的脱离。

工业生产的人造石墨，因石墨化的热处理温度差异和炭源材料的种类不同，其石墨化程度和石墨质材料的性能特征也会有不同，也即，各种人造石墨的理化性能不同，是因其晶粒大小，晶粒组合以及石墨晶体结构特点的差异的原因。

从炭质材料转化成人造石墨，其性能特性有很大改变，见表 4。

表 4　人造石墨和炭质材料的特性对比

性能项目	炭质材料	人造石墨
表观密度，g/cm³	1.50～1.70	1.55～1.75
电阻率，μΩ·cm	3000～5000	// 500～1000 ⊥ 700～1200
热导率，cal/(cm·s·℃)	0.01～0.02	// 0.3～0.5 ⊥ 0.25～0.4
膨胀系数(－150℃)10⁻⁶℃⁻¹	1.0～5.0	// 0.4～4.0 ⊥ 0.7～4.5
抗拉强度，MPa	7～16	// 6～13 ⊥ 4～12
弹性模量，MPa	8000～14000	// 6000～12000 ⊥ 4500～10000
邵氏硬度	60～90	20～40
透气率，cm²/s	0.1～10	0.1～10
晶体结构	二维乱层结构(含一部分交链结构)	三维乱层结构
炭化机理	液相炭化	液相炭化
取向性	各向异性	各向异性

注：1. //，平行于微晶取向的方向(a 轴方向)。

2. ⊥，垂直于微晶取向的方向(c 轴方向)。

3. 1cal/(cm·s·℃)＝4.184W/(cm·℃)。

4. 炭质材料，指晶体成长程度低的、基本上由非石墨质的易石墨化的碳组成的材料。

人造石墨与炭质材料的性状比较见表 5。

表 5 人造石墨和炭质材料的性状比较

性能项目	人造石墨	炭质材料
表观密度	表观密度小，通常在 1.4～1.8g/cm³ 范围内，最低约 0.8g/cm³，最高为 1.9g/cm³，为钢材的 $\frac{1}{4}$～$\frac{1}{5}$，耐火砖的 $\frac{2}{3}$～$\frac{3}{4}$	
机械强度	到 2500℃为止，机械强度随温升而增大（在 2500℃时约为常温值的 2 倍），不软化，常温下的机械强度为钢材的 $\frac{1}{20}$～$\frac{1}{30}$，抗冲击强度较弱（较脆），抗压强度较大，有如下关系：抗压强度≈2×抗折强度≈4×抗拉强度	
热膨胀性	热膨胀性小，约为钢材的 $\frac{1}{6}$，石英的 2～8 倍（随制造条件而变），耐火砖的 $\frac{2}{3}$，热膨胀系数同温度成正比例地增大	
导电性	为良导体	为人造石墨质的 $\frac{1}{5}$～$\frac{1}{10}$
导热性	良好，为钢材的 3～4 倍（常温下），铜的 $\frac{1}{2}$～$\frac{1}{3}$，常温时最高，随温度上升而降低，在 2000℃约为常温值的 $\frac{1}{4}$	为人造石墨质的 $\frac{1}{10}$～$\frac{1}{20}$，随温上升，稍微增大
硬度	较软（邵氏 20～40，莫氏 2～3）	很硬（邵氏 60～90，莫氏 7～8）
加工性	机械加工易，可进行精密机加工（可加工成各种形状）	机械加工难（精密机加工困难），脆
润滑性	良好（但在极度低温和真空中会产生异常磨损）	润滑性中等
耐腐蚀性	耐腐蚀性极好，难以浸润熔融金属，不耐氧化（大气中 450℃以上和氧化性药品等），高温下容易同金属元素生成碳化物，有时人造石墨质同碱金属生成层间化合物	
耐热性	在常压下不熔融，在 3500℃以上升华，在高温下几乎不软化，不变形，耐冲击性极佳，无结晶变态	
通气性	常有 20%～35%气孔率，对流体有透气性，通过各种浸渍处理可形成实用的不透气性（但耐用温度取决于浸渍剂的种类）	
纯度	灰分通常为 0.05%～0.3%，容易精制成高纯石墨（灰分在 10mg/kg 以下）	比人造石墨质差（灰分通常为 0.5%～1%），吸附气体比人造石墨质多
其他	弹性模量低（为钢材的 $\frac{1}{20}$～$\frac{1}{30}$，玻璃的 $\frac{1}{5}$～$\frac{1}{10}$）核性能优良（高纯石墨），辐射能力大（约 0.9）	

3.2. 分 类

按照不同的原则，可以作出不同的分类。例如按照主体骨料的成分，可分类为：①石墨基电化石墨（以天然石墨为骨料）；②焦炭基电化石墨；③炭黑基电化石墨；④木炭基电化石墨。本文按照中国已形成的惯例，按人造石墨的应用领域和制造过程的特殊性分类：①冶炼用石墨电极；②机电用石墨制品；③高纯、高强、高密石墨；④特种石墨。

3.3. 性 能

人造石墨有许多独特的理化性能，在工业生产中是重要的工程材料。

（1）导热和耐热 人造石墨在惰性气体中具有化学稳定性，而且温度越高强度越大，其几何尺寸稳定，耐热冲击性好，热导率在常温附近特别大，为钢的 3～4 倍。它广泛作为化学装置用的各种热交换器，核反应堆的减速材料和核燃料套管等结构材料，还有高温气冷式反应堆，宇宙工程和磁流体发电等。

（2）导电和电阻 人造石墨的电阻可在相当宽的范围内变化，既可作为导电材料，又可作为电阻材料使用，例如：电弧炉用电极、电解用阳极和触点等，用作电阻材料的有电炉用发热体、电压控制用电阻片和固定电阻器等。

（3）润滑和减摩 石墨密封环和石墨轴承用于机械旋转零部件中，若在人造石墨中浸以合成树脂或金属，它还广泛用于旋转叶片、轴端密封和各种填料密封等；另外，胶体石墨可用作拉丝模等机具的润滑材料，也可添加百分之几的石墨粉在烧结合金中，得到要求的滑动性能。

（4）耐腐蚀 由于人造石墨化学稳定性好、易加工、导热性好，可以加工处理成不透性石墨材质，大量用在化学装置上。

（5）化学组成 人造石墨是含量（即含碳量）最高的石墨，其杂质含量仅 0.05%甚至 10mg/kg 以下，即所谓高纯石墨，可以作为核反应堆的减速材料和反射材料，还有精炼高纯度金属的石墨舟皿与坩埚、制造半导体用加热器和模具，又可作为光谱分析用电极材料等。

3.4. 制造工艺

人造石墨的制造工艺流程见图 3。

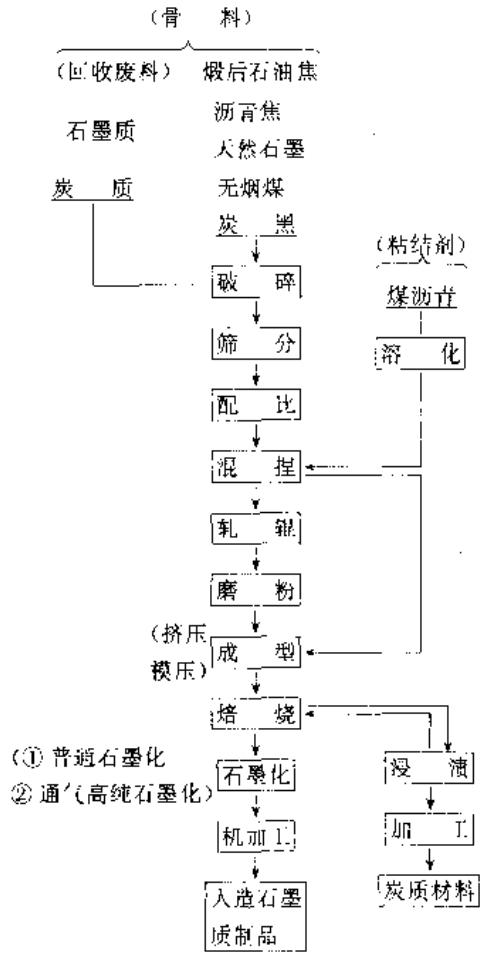


图 3　人造石墨制品制造工艺流程

不同用途的石墨制品其生产过程不完全相同，将在应用章节中分别介绍。

3.5.　检　验

人造石墨的技术指标测定，可按中国已制定的碳素材料检验方法，主要测试方法见表 6。

表 6　石墨及浸渍石墨材料测试方法

标准号	试　验　方　法
GB 1428- 78	碳素材料水分的测定
GB 1429--85	碳素材料灰分含量测定方法
GB 1430 -78	碳素材料硫量的测定
GB 1431—85	碳素材料耐压强度测定方法
GB 3074.1—82	石墨电极抗折强度测定方法
GB 3074.2--82	石墨电极弹性模量测定方法
GB 3074.3—82	石墨电极氧化性测定方法
GB 3074.4　82	石墨电极热膨胀系数(CTE)测定方法
GB 6154—85	碳素材料体积密度测定方法
GB 6156 -85	碳素材料真气孔率测定方法
GB 6717- 86	碳素材料电阻率测定方法
GB 8721--88	碳素材料抗拉强度测定方法
GB 8722—88	石墨材料中温导热系数测定方法

续表

标准号	试　验　方　法
GB 9973—88	碳素材料透气度试验方法
YB 908—78	碳素材料体积密度、显气孔率的测定
YB 910　78	碳素材料残余线收缩(或线膨胀)的测定
YB 915—78	碳素材料高纯石墨制品总灰分的测定
YB 917—78	碳素材料钒的比色测定
YB 4091　91	碳素材料真密度测定方法
YB/T 5146 -93	高纯石墨制品灰分含量测定方法
YB/T 5147 -93	高纯石墨制品硼含量的姜黄素-草酸比色测定方法
YB/T 5156--93	高纯石墨制品中硅的测定　硅-钼蓝分光光度法
YB/T 5157- 93	高纯石墨制品中铁的测定　邻二氮菲分光光度法
YB/T 5158--93	高纯石墨制品中微量硼的光谱测定　溶液干渣法
YB/T 5159- 93	高纯石墨制品中硅和铁的光谱测定　粉末法
YB/T 5190—93	高纯石墨材料氯含量的分光光度测定方法
YB/T 5191--93	高纯石墨材料总稀土元素含量的分光光度测定方法
YB/T 5212-- 93	整体石墨电极弹性模量试验　声速法
YB/T 5213--93	炭块耐碱性试验方法
ZBQ 51001—90	石墨阳极耐腐蚀试验方法
GB/T 3520— 95	石墨细度检验方法
GB 3521--83	石墨化学分析方法
GB/T 13465.1—92	不透性石墨材料力学试验方法总则
GB/T 13465.2—92	不透性石墨材料抗弯强度试验方法
GB/T 13465.3—92	不透性石墨材料抗压强度试验方法
GB/T 13465.4—92	不透性石墨材料抗冲击试验方法
HG/T 2642 -94	不透性石墨材料抗拉强度试验方法
HG/T 2378--92	石墨粘结剂粘结抗拉强度试验方法
HG/T 2379- 92	石墨粘结剂粘接抗剪强度试验方法
HG/T 2380 -92	石墨酚醛粘结剂收缩率试验方法
HG/T 2381- 92	石墨管水压爆破试验方法
HG/T 2060--91	浸渍石墨增重率(填孔率)试验方法
HG 5 1337- 80	石墨粉粒度试验方法
HG 5　1338- 80	酚醛树脂聚合速度的试验方法
HG 5--1339- 80	高粘度酚醛树脂粘度试验方法
HG 5 1340--80	低粘度酚醛树脂粘度试验方法
HG 5—1341—80	酚醛树脂中水分含量测定方法

3.6.　化工过程用石墨材料

3.6.1.　盐及盐溶液电解用石墨阳极

主要用于熔盐或盐类水溶液的电解。前者如经熔盐电解制取镁、锂、钠、钽等，后者如从 NaCl 或 KCl 的水溶液中电解制取碱（NaOH 或 KOH）与氯气，或直接制取氯酸钠（或钾）。其形状可为板状、矩形块或圆棒。其

中板状石墨阳极在中国习惯上称炭板。

在这些电解槽中，石墨材料因其优良的耐腐蚀性与低的电阻率而用作阳极材料。在直流电流作用下，它将促进盐液中阴离子向阳极的富集。在盐的水溶液电解槽中，当石墨阳极与阴极间安置有隔膜(由石棉隔膜、改性石棉隔膜，现已发展为非石棉隔膜)以减少羟基离子往返迁移时，则可在阳极富集 Cl^- 然后结合成 Cl_2，而在阴极富集 Na^+ 并进而与水反应生成 NaOH(或 KOH)，这便是一百多年来最主要的碱(NaOH 与 KOH)及氯的生产方法；如果在石墨阳极与阴极间不设置隔膜，则阳极和阴极"产品"将会混合，反应而生成氯酸盐，如氯酸钠或氯酸钾。

未经处理的石墨阳极是多孔的，在电解液的电解中，石墨阳极孔隙里的电解液中盐成分比阳极外溶液中的更快地被分解消耗掉，同时放出氧，使阳极氧化，增加消耗。这种氧化损失约占石墨阳极总蚀损的 50%～60%，加上因氧化腐蚀而促进的石墨颗粒掉碴，两类蚀损可达总损耗的 70%～80%，并使氯气中出现 CO_2。因此希望主要的电解只在阳极表面进行。为此采用亚麻仁油、桐油等干性油对石墨阳极进行浸渍而使之成为油渍石墨阳极；若再进一步进行熟化处理，还可避免使用时"淌油"。浸油石墨阳极可比未浸阳极延长 20%～100%的使用寿命。

石墨阳极的生产方法与石墨电极的生产方法相同。

中国用于水溶液电解的石墨阳极的规格（单位为 mm)，板材主要有：厚×宽×长＝(40，50，75)×(85，180，250)×(640，760，960，1140)及 115×400×(1050，1300)；棒材有：直径×长度＝ϕ(50，65，75，100)×(252，320，330，650，1000，1300，1320，1360)。

各国的生产厂商都有自己生产的石墨阳极的性能指标，如美国 Stackpoie、GLC（大湖碳素）UCAR（联合碳化物）诸公司，日本 TOYO（东海电极）、KCC（协和碳素）、NCK（日本碳素），德国的 SIGRI（西格里石墨）、SIEMES（西门子-泼拉尼亚）、康拉弟电石墨诸公司及 JISR 标准，前苏联的 FOCT 11256 标准，中国的 GB3424 标准。它们的指标值稍有差异。现将中国石墨阳极的理化性能指标简列于表 7。

表 7 中国石墨阳极的理化性能

性 能	水溶液电解用		熔盐电解用	
	一级	二级	生产 Mg	生产 Na
容重，g/cm^3≥	1.65	1.62		1.55
电阻率，$\mu\Omega \cdot m$≤	8	9	10.12	17.1
灰分，%≤	0.2	0.4		0.3
抗压强度，MPa≥	29.4	24.5	17.6	17.4
抗弯强度，MPa≥	16.7	14.7		

用石墨阳极于电解槽中制碱虽有不少优点，但其电耗高、寿命短、产量低、产品质量提高受限等缺点，使其从 60 年代便逐步被钛基镀钌的金属阳极取代。1975 年开始投入运行的离子膜法制碱技术更进一步宣告石墨阳极将更快地退出电解制碱的历史舞台。

3.6.2. 不透性石墨

在一定压力下具有不渗透气、液等流体特性的石墨材料。按制造工艺分，可分为浸渍石墨、卡塑（模压或挤压）石墨、浇注石墨、复合（增强）石墨、炭性石墨制品等。其中应用量最大的是浸渍石墨。

(1) 浸渍石墨 人造石墨总是含有一定比例的气孔（通常大于 20%，且大多为通孔），采用浸渍工艺使浸渍剂填塞住上述气孔而使之成为不透性（或微渗透性）石墨时，则此材料称为浸渍石墨。浸渍过程通常包括坯材前处理-负压抽气-负压抽吸浸渍剂-加压使浸渍剂进入气孔-固化处理使浸渍剂在气孔内固化。制造防腐蚀用不透性石墨时，后四工序通常需反复数遍。

所采用的浸渍剂在防腐蚀条件下，通常有高分子材料，例如酚醛、呋喃、环氧、二乙烯基苯等热固性树脂，聚四氟乙烯（分散液）、聚苯乙烯、聚氯乙烯等热塑性树脂；或水玻璃等无机材料。而以酚醛浸渍石墨的应用面最广，其显微照片见图 4。在不要求防腐蚀的条件下，还可采用熔融金属作浸渍剂，例如铜、巴氏合金等。

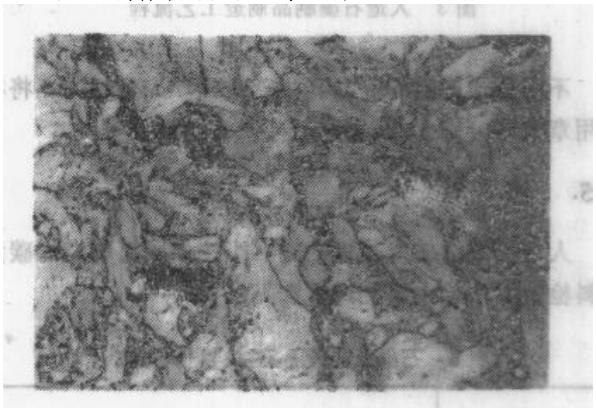


图 4 酚醛树脂浸渍石墨炭相显示
(图中浅灰色主要是石墨，含少量焦炭；
灰黑色为酚醛树脂；黑色是酚醛树脂在石墨
于 340℃时固化过程中分解出的气

通常所说的浸渍石墨，是指基材是经石墨化的人造石墨，其热导率高 [100～130W/(m·℃)或更高]。如果是用"再生石墨"经相同浸渍工序制造者，则应称为浸渍再生石墨以便区别。所谓再生石墨，指用人造石墨粉(或细粒)，用沥青作粘结剂模压或挤压成型后，仅经过 1200℃以下温度焙烧(或称煅烧)，不再经 2500～3000℃石墨化的人造石墨材料。其中粘结剂沥青只转变成焦炭而未转变成石墨，故其热导率低，不适于用作导热材

料，而适宜于用作防腐蚀材料。它具有与浸渍石墨同样的耐腐蚀性能。

浸渍石墨除具有浸渍前石墨基材高的热导率[一般可达 100～130W/(m·℃)]、电导率和易加工等特性外，其强度得到提高，但使用温度及耐腐蚀性则在很大程度上取决于浸渍剂品种。例如酚醛浸渍石墨耐酸不耐碱，使用温度一般≤170℃；呋喃树脂浸渍石墨耐碱亦耐酸，但与酚醛一样不耐强氧化性酸，使用温度一般到 180℃；聚四氟乙烯浸渍石墨耐酸耐碱且耐浓度不高的强氧化性酸，使用温度可达200℃甚至220℃；水玻璃浸渍石墨最大特点是使用温度可达350～400℃，但不耐碱及稀酸等。

浸渍石墨与石墨基材同样，具有高的抗热冲击性能，这是由其高的热导率、低的膨胀系数及相对于抗拉强度而言的低弹性模量所决定的。故其耐冷热激变性远优于其他常用非金属材料，这在高温条件尤其是燃烧炉中尤为重要。

材料的耐热冲击性可由下式计算：

$$R=\frac{\lambda\sigma(1-\mu)}{a\cdot E},\text{cal/(s·cm)}$$

式中　λ——热导率，cal/(cm·s·℃)；

σ——抗拉强度，kgf/cm²；

a——膨胀系数，℃⁻¹；

E——弹性模量，kgf/cm²；

μ——泊松比。

1cal=4.184J；1kgf/cm²=98.0665Pa。

(2) 压型石墨　以石墨粉、粒为骨料，加粘结剂（有时还加其他添加剂或结构材料，经混合成糊料后在模具内经挤压或模压成型而得的一种成型后即可直接使用的材料。在成型过程中一般需要加热。所用粘结剂也以酚醛树脂为主，其次有呋喃树脂、氟树脂、聚苯乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、环氧树脂等。主要用以制造不透性石墨管材、板材、管道零件如弯头、三通、阀门等；也可直接模压成异型零件，如封头及大至 2m 以上的多孔板等。与浸渍石墨比，压型石墨热导率低、膨胀系数和弹性模量较高，因而抗热冲击性能稍差，并随粘结剂品种及加入量不同而有较大变化。为改善其性能，可于配方中添加对粘结剂进行改性的成分，或诸如橡胶类、纤维类等结构材料。

(3) 浇注石墨　将石墨粉与粘结剂（可加有固化剂）组成的糊料浇注到模具内在常压下成型的一种石墨零件或材料。它通常直接被浇注成不透性石墨。

所用粘结剂通常为热固性树脂，如酚醛、糠酮、环氧、酚醛-环氧。

可以在配方中不加固化剂而在浇注模内加热使之热固化，也可在配方中加入固化剂比其常温固化。常用固化剂有苯磺酰氯、盐酸苯胺、硫酸乙酯、乙二胺或邻苯二甲酸酐等，随所用树脂成分而异。

其耐温、耐腐蚀性能均由所用粘结剂成分决定，强度则还受粘结剂加入量影响。

与浸渍石墨、压型石墨比，浇注石墨的强度（尤其是抗冲击强度、热导率、抗渗性均降低，故很少使用。

浇注石墨制品有泵壳、弯头、三通、阀门、管道、旋塞、酸洗槽、反应釜、塔体以及衬里用砖板。

浸渍石墨及部分压型石墨、复合石墨材料、浇注石墨主要用于制造化工过程用石墨设备及零部件。据其结构与应用原理，石墨设备主要可以分为以下几类：①石墨换热器；②石墨降膜吸收器；③石墨稀释冷却器；④石墨合成炉；⑤石墨塔；⑥石墨泵；⑦石墨机类设备；⑧零部件。由于石墨材料本身的结构特点，上述设备中就有一些是仅仅石墨材料才能制造的结构，如块孔式换热器、三合一（及四合一）盐酸合成炉等。

3.6.2.1.　石墨换热器　以不透性石墨为主要防腐蚀及换热材料的间壁式热交换器，它通过不透性石墨间壁进行两相流体的热交换。其间壁可以是管状、平板状、波纹板状或交叉两组孔道间残留材料形成的不规则状。其中流通的流体可以仅一相是腐蚀性介质，也可以两相都是腐蚀性流体。可以用作冷却器、加热器、蒸发器（及再沸器）或冷凝器。

由于石墨的广谱耐腐蚀性以及可以通过选择不透性石墨中不同的配伍材料（浸渍剂、粘结剂等）以使其适应不同的腐蚀介质，从而使石墨换热器可使用于除强氧化性介质（如较浓的硝酸、浓硫酸、浓的热铬酸、双氧水、温度较高的氧化性盐如铬酸盐等）外的大多数酸（有机或无机酸）、碱、有机溶剂、盐类溶液等等流体的换热中。并因此使其已大量地应用于化工、医药、轻工、纺织、冶金、电子、机械、石油化工、国防等工业部门及科研过程中，近年更在为三废治理作出重要贡献。

按不同结构形式，石墨换热器可主要分类为管壳式（国内习惯称之为列管式，为避免与列管浸入式相混淆，以称管壳式为更确当）、块式（圆块式及矩形块式）、板式（含板槽式）、喷淋式、浸入式（或插入式）、套管式等。其中应用最广、数量最多的是管壳式。其最大规格已制造到 1670m²（换热面积）；圆块式虽问世较晚，但因其性能优良而得到迅速推广，现已制造到 1200m²（换热面积，下同），系列设计已达 1950m²。但石墨换热器使用压力较低，一般仅 0.3～0.7MPa，高的也仅 2.5MPa。使用温度一般产品不超过 170℃，特殊品种可在 320℃、500℃下使用，在惰性气氛中可用于 800℃。

(1) 管壳式石墨换热器　与钢制填函式换热器结构相似，由钢制外壳及紧固、密封件与不透性石墨制管束及封头组成，少数的采用聚丙烯、聚氯乙烯、个别的用玻璃等作外壳。按结构特点，可分为①填函管壳式（习惯称浮头列管式）石墨换热器；②固定管板管壳式；③单管填料密封式；④焊接管壳式石墨塑料换热器（石墨聚丙烯及石墨聚氯乙烯换热器）。其中①与②中石墨管与管板间用粘

结剂粘结，③中石墨管与管板间（一端或两端）用填料密封联接，④中换热管与管板间用塑料焊接。严格地说，上述④应属于石墨改性塑料换热器。

其中石墨管与管板孔间采用粘结剂粘结的结构是本型式中最广泛采用的一种结构。采用填料密封结构时，可以克服粘结结构中无法消除的管束中管与管之间因膨胀伸长量不等而产生的温度（及温差）应力，因该结构中每根石墨管均可各自独立地伸缩，因而很适宜于使用在温度变化大的场合。但结构较之复杂，且所用填料（目前主要采用特种橡胶）的使用温度、耐腐蚀范围差于石墨管及粘结剂。中国采用在立式管壳式石墨加热器（或蒸发器、再沸器）的石墨管上端用粘结结构，下端用填料密封的结构则较好地解决了此问题。

管壳式石墨换热器中石墨管有两类，第一类的成分中有热固性树脂，多数是采用浸渍石墨化管（一种焦炭与沥青混合挤压成型，经焙烧与石墨化成为渗透性的石墨管后，再用树脂浸渍固化而成的不透性石墨管），少数国家如前苏联、中国主要采用酚醛（或呋喃）挤压石墨管（由热固性树脂与石墨粉混合挤压成型后经稳性处理即供使用的石墨管）；另一类石墨管中含热塑性树脂，如石墨聚乙烯管、石墨聚丙烯管等。

其中浸渍石墨化管中石墨晶体里自由电子可以通过在石墨化过程中形成的不规则框架而自由移动，树脂仅是填充在其间的孔隙里，因此其热导率高［可达 90～120W/(m·℃)］，膨胀系数小，并可采用不同的浸渍剂。因而制成的换热器的总传热系数高，使用温度一般产品在 170℃，性能也稳定。

酚醛（或呋喃）挤压石墨管，则因材料中石墨粉多被树脂包裹后再互相粘连，因而材料热导率降低。此种管中石墨粉的含量可达 3/4 左右，其热导率尚可，通常在 20～30W/(m·℃)，高的可达 40W/(m·℃)，但膨胀系数高，热稳定性逊于石墨化管，因而用它制造的管壳式换热器的许用温度，一般产品为 130℃或 150℃。当采用上述填料密封结构且填料置于低温部位时，可以提高到 170℃（指载热体温度）。

石墨聚乙烯管与石墨聚丙烯管准确地说属于石墨改性塑料管，其性能取决于主体热塑型性树脂。且其管中石墨粉的添加量<50%，常用的仅占重量的 1/3，故热导率低，一般≤5W/(m·℃)，而线胀系数大。因而由它制造的管壳式换热器宜用于较低温度条件下。其优点是质轻、价廉，且因外壳亦为同质塑料，故可用于两相皆为腐蚀性物料的换热。

上述石墨管的规格，最常用作换热管的含热固性树脂的石墨管为外径（mm）×壁厚（mm）=ϕ32×5、ϕ37（或 38）×6，ϕ50×7，含热塑性树脂的石墨管为 ϕ10×1、ϕ16×1.5、ϕ18×1.5、ϕ24×2，二者均可据需要挤出更大直径的石墨管，例如到直径 ϕ100 甚至更大。单根管子长度，浸渍石墨化管通长最长 3～4m，酚醛（呋喃）挤压石墨管及石墨塑料管甚至可长达 20 余米。

可以采用多种办法提高上述石墨管的性能。例如挤出纵向翅片管（内翅或外翅或内外翅），在管内壁加工出螺旋槽纹、在管外壁粘结上石墨颗粒等以强化传热；或在管外用纤维性材料（如碳纤维、硼、硅、玻璃等纤维）缠绕增强，或用金属、陶瓷薄层复盖管子外壁以增强。例如采用碳纤维局部缠绕增强的石墨管在超压使管子纵向开裂回位后，仍可在管子内外压差 0.3MPa（试验时曾高达 0.5MPa）时仍不渗漏液体。

用于两相腐蚀介质的管壳式石墨换热器，其外壳的防腐材料则主要取决于介质的成分、温度。常用的有聚氯乙烯、聚丙烯、钢衬橡胶、钢喷涂聚三氟氯乙烯、钢衬聚四氟乙烯等。个别情况下有用玻璃、不透性石墨制外壳的。

管壳式石墨换热器可用作冷却器、冷凝器、加热器、蒸发器（再沸器）。

（2）块式石墨换热器　以加工有互不相通的两组通道的不透性石墨换热块作为换热元件的石墨换热器，分别流过这两组通道的流体通过通道间残留石墨材料进行间壁式换热。这种换热块可以是圆柱形（含圆缺形）或矩形、相应的换热器也就分为圆块式或矩形块式石墨换热器。介质通道一般为钻削出的孔，也有的载热体通道是呈扇面的槽。两组通道的排列绝大多数为空间互相垂直，少数的可以平行成束，或空间斜交成网。本型结构是石墨材料特有的一种结构。

块式换热器通常被设计成全积木式组装结构，各石墨零件间的密封采用垫片密封，因此不但方便装拆，而且可以采用不同浸渍剂的浸渍石墨制造，因此在防腐蚀方面就可以比管壳式的有更广的适用面。另外，由于采用整体浸渍制造者又比管壳式的有更大的耐热震及水锤冲击性能。其中圆块式由于本身结构上的优势，可以承受更大的工作压力波动（已可承受 2.5MPa 工作压力）。并且由于石墨基材的大型化，本型单台已制造到 1200m²。中国标准型 YKA 型圆块式石墨换热器的结构见图 5。

圆块式石墨换热器同样可用作冷凝器、加热器、蒸发器。且由于上述优点，其使用寿命通常比管壳式长，尤其是在作加热、蒸发使用时。其传热效率与用浸渍石墨化管制造的管壳式相当，而优于用酚醛（或呋喃）挤压石墨管及石墨改性聚乙烯（或聚丙烯）管制造的管壳式。但作升膜蒸发（或再沸）器时，由于换热块间间隙切断了孔壁的连续性而使孔的成膜性能差于换热管，从而使蒸发效率差于管壳式。

块式换热器的结构使其流体阻力大于管壳式，另一方面也有利于提高传热效率。例如液体在 ϕ22 的管内形成紊流时通常要达到雷诺数 $Re\geqslant10000$，而在块孔内 $Re=3000$即可形成紊流，这些需要在设计中考虑。

块式换热器与管壳式一样可以设计成纵向多流程结

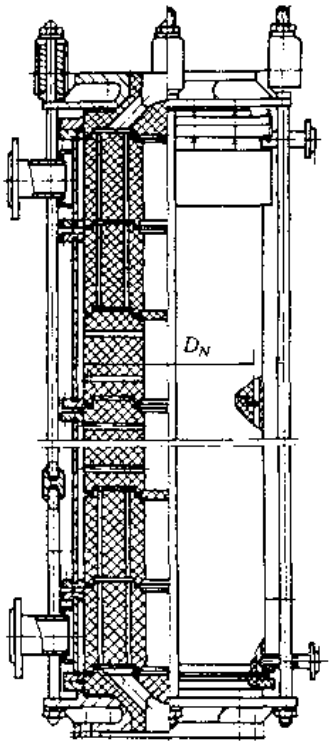


图 5　圆块式石墨换热器结构图

构；同样可用于两相均为腐蚀介质的场合。

(3) 板式及板槽式石墨换热器　1934 年德国人开发了在浸渍石墨板上增设紊流垫块而组成的类似于金属板式换热器的板槽式石墨换热器，并用于对 HCl 气体的吸收、冷却。这是世界上第一台石墨设备。

板槽式完全按金属板式换热器原理设计，只是限于当时技术，其换热板不成波纹状，而是在平板上添设紊流支撑块，以保证强度及促使流体产生紊流。已付用的本型设备中石墨板都设计成被胶结成一整体，故一旦渗漏，很难找出泄漏点，且加工费时、耗料、成本高，故现已很少采用。

20 世纪 70 年代后期出现了与金属换热板相似的模压成型的石墨波纹板，从而使石墨换热器的性能得到突破，其总传热系数可达 2500～4000W/ (m^2 · ℃)，在石墨换热器中首屈一指。既减小了设备体积、重量，而且可用于两种腐蚀性流体间的换热，尤其在两相流体温差不大或低温位载热体热能回收场合最为适宜。缺点是许用压力小（通常＜0.4MPa），规格尚受限制（通常小于 100m^3），流通量稍小及不宜用于易结晶结垢条件。

3.6.2.2.　石墨降膜吸收器　以不透性石墨为主体材料制造的间冷式降膜吸收设备。其中吸收液在管（孔）内沿内壁成膜状流下的过程中，与易溶性气体接触并吸收，在吸收的同时通过间壁将吸收热传递给冷却水。

第一批管壳式石墨设备于 1937 年在美国研制成功并被用作盐酸降膜吸收器。它与德国于 1934 年开发的板槽式石墨换热器（当时也用于吸收 HCl 生产盐酸）一起，完全改变了当时用绝热吸收法生产盐酸以致盐酸产量远低于需求的被动局面，因此当时曾被誉为是盐酸生产中的一次技术革命。

石墨降膜吸收器主要用于吸收 HCl 气体以生产盐酸，还可用于 NH_3、SO_2、H_2S 等气体的吸收或分离。其气液两相的流动可以是并流，也可以是逆流。

按其结构形式，分为管壳式（中国习称列管式，见图 6）和圆块式两种。气液的传质（吸收），前者是在通长的石墨管内进行，后者则在孔内进行。它们与同类型的石墨换热器相比，主要区别在于顶部有吸收液稳压、均布的造膜装置，以促使吸收液尽量均匀地分配到每根吸收换热管，并在管内形成膜状分布。

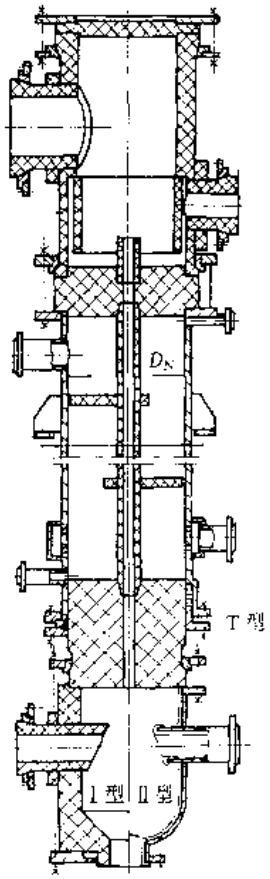


图 6　管壳式石墨降膜吸收器结构图

石墨降膜吸收器由于是间冷式吸收，其传质与传热效率都高于塔式吸收，例如传质系数可达 90～130 kg/ (m^2 · h · atm)，(1atm＝101325Pa) 总传热系数可达 800～1100W/(m^2 · ℃)。已成为合成盐酸生产上不可缺少的设备，现还被用于含 HCl 高温废气的净化处理中。已付用的最大的石墨降膜吸收器的直径达 1.5m，内有 950 根石墨管，每日可产 23% 盐酸达 1000t。

3.6.2.3. 石墨稀释冷却器 在一台设备内完成对主要物料进行稀释(或混合)并同时传递出稀释热的石墨设备。即同时进行着传质与传热。它与石墨冷却器的区别在于其顶部有两种液体的混合装置。主要用于将98%～93%浓硫酸稀释到50%～65%。也可用于其他伴随有稀释热放出的液体的稀释或混合。按结构同样可分为管壳式(列管式)和圆块式,后者首先由中国开发(1981年),是一种性能优良的稀释同时冷却的设备。

3.6.2.4. 石墨合成炉 以石墨为主体材料,可在炉内通过燃烧生成化合物、并经石墨制炉壁将燃烧热传递给冷却水带走的石墨设备。主要有石墨HCl合成炉、石墨盐酸合成炉、P_2O_5燃烧炉、石墨磷酸水合塔等。

它主要由燃烧器、炉体、冷却装置等组成;盐酸合成炉则还有吸收部分及气液分离部分。HCl合成装置中还附设有防爆装置。

燃烧器用于将待合成的两种原料混合并在其端部燃烧,例如气态的Cl_2与H_2合成HCl,或液态的P_4与空气中O_2合成P_2O_5。炉体(合成筒或塔筒)需耐腐蚀并导热而常选用浸渍石墨制造,它通常是个数米高的圆筒。冷却装置随冷却形式不同而有差异,它可以是水夹套式,则有钢制外壳;也可是顶部喷淋式,则有布水装置与檐板等。现使用得较多的是水夹套式。火焰温度可达2000℃以上(随原料纯度不同而有差异,氯氢焰可从1500℃到2500℃)的燃气能采用石墨作炉筒,得益于石墨材料高的热导率。故石墨合成炉的使用寿命常在10年以上,并不乏20多年的实例。且因此石墨HCl合成炉与空冷的钢合成炉相比,截面生产能力可高达10倍,容积生产能力可高达10～20倍。中国近年更为提高冷却效果而开发了强化传热专利技术,在外壳内及石墨炉筒上增设了强化传热装置或传热槽,其性能得到进一步提高。

将HCl合成炉与HCl冷却器两台设备合并成一台的二合一石墨HCl合成炉已获得成功。它可以是上点火型,也可是下点火型。其冷却段皆为圆块孔式换热块。

将石墨或钢制合成炉及与之串联的冷却器和石墨降膜吸收器三种设备合并成一台设备的三合一盐酸合成炉,则不仅减少了设备及管道、减少了安装、维修工作量与占用空间,而且其产能又在石墨HCl合成炉的基础上有了很大提高。原因是合成筒内壁有液膜保护,而HCl合成炉筒内壁为干壁,从而还提高了设备使用的安全可靠性。从本设备中生产的盐酸浓度可以从31%直至35%以上。可以直接生产出食品级或试剂级盐酸。

三合一盐酸合成炉按吸收段结构分,可分为管壳式和圆块式两种;按吸收段与合成段的排列位置分,可分为同心式(吸收段在合成筒的外周)与叠装式(吸收段在合成段之上或下);按点火部位分可分为上点火与下点火两种。应用较广泛的是上点火或下点火圆块式三合一盐酸合成炉。目前中国在用的绝大多数是上点火圆块式三合一炉,其特点是从上到下依次是进气及燃烧器-合成段-冷却吸收段-气液分离器,见氯化氢和盐酸。另一种德国开发的下点火三合一炉,则可以是从上到下为吸收冷却段-合成段-进气燃烧器,而气液分离在设备中部;或者是吸收段位于合成筒的四周。

由于所有与HCl及盐酸接触的零部件均由浸渍石墨制造的三合一盐酸合成炉的单位(截面及容积)合成强度高、生产弹性大(可在15%～100%最高生产能力内操作)、传质传热效率高、安全可靠性好、使用寿命长(国内已不乏使用20年以上的实例),装拆维修方便、占地面积小、投资省,因而是合成盐酸生产的理想设备,备受国内外厂家的青睐。它和下述四合一盐酸合成炉,是仅浸渍石墨才能制造的高性能设备。

现单台三合一炉的生产能力已达250～300t/d 33%盐酸,而其石墨合成筒及吸收换热块的外径才870mm。

把合成盐酸系统中不可省略的尾气吸收塔也合并进去的四合一石墨盐酸合成炉也已付用。优点是进一步减少了设备数量与管道,缺点是炉子生产能力受限制并增加了设备高度。

在所有HCl及盐酸合成炉上均配有安全防爆装置——石墨爆破盘(中国习称防爆膜,但它完全不成"膜",故宜称爆破盘更妥)。

现对HCl合成炉、二合一、三合一、四合一盐酸合成炉的生产已实现自动控制。实现了用电脑自动调节Cl_2与H_2比例、吸收液、冷却水量以保证生产正常;当某一原料气或吸收液、冷却水严重不足且无法调整到要求时,会先报警,后关闭Cl_2、H_2进气阀门、吸收液阀门以保证系统安全。

并且已实现利用炉内燃烧热,在二合一炉、三合一炉的钢制外壳内产生较高温度的热水或蒸汽,引到余热锅炉内发生0.3～0.4MPa的饱和水蒸气以供利用。已达到每产出1t HCl同时发生0.3～0.4MPa表压饱和水蒸气700kg的水平。

热法磷酸系统中用的P_2O_5燃烧炉,原理与HCl合成炉相似,只是液态黄磷必须由顶部喷出,故其燃烧器(喷嘴)安于顶部,且喷嘴也与HCl炉所用不同。

现用的磷酸燃烧水合塔也是将P_2O_5燃烧炉、吸收塔(习称"水合塔"或水化塔,实为吸收塔)两者合并而成的设备,只是其吸收不采用降膜式吸收,而采用喷淋塔式吸收。过去因材料尺寸限制,本塔常用砖板(如炭板、石墨板)衬砌,现已可用整体不透性石墨圆筒材选装制造。

3.6.2.5. 石墨塔 主要零件用不透性石墨材料制造的气-液相或液-液相间传质的塔设备。可为填料塔或板式塔(筛板塔、泡罩塔、浮阀塔)。其设计原理与金属制塔相同,结构也类似。由于属于绝热传质设备,故可以用热导率低的浸渍再生石墨、压型石墨制造以降低成本。在规格较大(例如直径超过2m)时,可用炭或石墨砖板

衬里制作塔体。

石墨塔由于浸渍石墨的特殊性能，可以用它制造一种塔内带有多节塔节冷凝器的石墨塔。其特点是在每层塔板(石墨制)之下增设一节不透性石墨制的圆块孔式塔节冷凝器，亦即将原先设置于塔外的多级冷凝器移至塔内，既节省了管道，简化了流程，而且减小了流体阻力，提高了塔效率与产能。例如三氯乙醛氯化塔(泡罩塔)，将原塔外阶梯式冷凝改为塔内冷凝后，不仅提高了产能，而且生产每吨三氯乙醛可节省 10 多千克酒精，在中国正逐渐取代阶梯式流程。

3.6.2.6.　石墨泵　与腐蚀性物料接触的零部件用不透性石墨制造的泵类设备，包括离心泵、轴流泵、喷射泵。

石墨离心泵中叶轮、泵壳通常用加有纤维(碳纤维、玻璃纤维等)及增塑剂等材料的树脂-石墨材料模压成型，强度及韧性均良好。其扬程通常在 10～20m，高的可达 35m；流量有的已达 250m³/h。泵效率一般在 60%左右，高的可达 70%；使用温度绝大多数在 150℃以下，但也有用到 700～800℃的(原子能工业中熔解铋的输送)，此时石墨材料中已无高分子材料。

石墨离心泵也可制成液下泵，用以提升输送低位液体。

石墨喷射泵主要是水喷射泵，主要用于使系统产生负压并抽吸系统中的腐蚀性气体(尾气)或蒸发系统中的大流量蒸出气(此时亦称水喷射冷凝器)；也可改用作两种液体的混合或稀释；还可改用作文丘里管用于洗涤或净化(如除尘)。

3.6.2.7.　石墨机类设备　配有动力装置(通常是电动机)、用于对液体物料进行浓缩、过滤、混合的石墨设备。如刮板式薄膜干燥机、搅拌机等。

刮板式石墨薄膜干燥机也可称为旋转薄膜蒸发器，主要由钢外壳，其内的不透性石墨圆筒及中心的带括板的旋转轴与电动机组成，用于对溶液进行浓缩或盐析(结晶)、烘干。

其原理为：母液由顶部进入机内后被旋转轴上的甩盘由四周甩向石墨圆筒内壁，并在成膜状流下的同时被石墨筒外的加热蒸汽烘去水分而浓缩，甚至结晶析出。转轴上的刮板既可促使石墨内壁液膜尽量均匀以提高蒸发效率，而当母液结晶析出在壁上达到一定厚度时，又可将其刮下以便由底部输出。因而其蒸发效率很高且可连续生产。显然，在本设备内仅将母液浓缩而不析晶时，宜称为旋转薄膜蒸发器；以获得结晶物为目的时，宜称其为薄膜干燥机。

石墨搅拌机或称搅拌釜。与一般搅拌釜的区别仅在于其釜体及搅拌桨皆用不透性石墨制作(有的搅拌桨也可用钢衬工程塑料或橡胶制作)。本设备仅偶尔被采用。

3.6.2.8.　石墨零部件　以不透性石墨制造的零部件。主要有石墨砖、板，石墨管道、阀门，密封元件，石墨爆破盘。它们可以是浸渍石墨，也可是模压或挤压石墨所制。

石墨砖、板用于大型设备的衬里。浸渍石墨制品热导率高而线膨胀系数小，故运转中产生的热应力小，但价格稍高；模压石墨砖、板则与之相反。故在使用温度较高或温度变化较大场合，宜选用浸渍石墨砖、板。由于石墨材料的易加工性，它很容易被加工成各种形状。其耐温、耐腐蚀性则随浸渍、粘结剂品种的不同而异，常用的石墨砖、板、衬里用粘结剂有无机类的硅质，硫质粘结剂和有机类的沥青质、酚醛、呋喃、环氧、改性等树脂粘结剂，这些粘结剂中都主要以石墨粉为填料，通常还加有固化剂，有的还加改性剂或辅助材料。它们可分别适用于酸性、碱性、酸碱交替等场合；使用温度除水玻璃浸渍石墨砖、板、衬里设备已用于 400℃条件下，其余一般低于 130℃。当采用预应力胶泥及预应力衬里施工技术时，可以提高衬里设备的使用温度与压力。

石墨管道系统则包括石墨管、管件及阀门。其中管件可包括弯头、三通、四通、温度补偿器、内外接头、管端盖、管凸缘、温度计套管等，阀门可为考克、截止阀等。它们可采用浸渍、压型、浇注等方法制成，性能也主要取决于所采用的浸渍剂或粘结剂。

石墨管道、管件除可用于腐蚀性流体的输送，还因浸渍石墨管优良的导热性能而被用作高温腐蚀性气体的输送兼冷却管道。例如在生产 HCl、P_2O_5 等系统中，目前已应用的石墨冷却输送管道(包括温度补偿器)的内径已达 500mm，630mm；异径石墨弯头尺寸已达 1100mm²，其连接的石墨管内径已达 630mm，800mm。输送气体的温度可达 800℃以上。

石墨管、管件间的连接方式有法兰(包括活套法兰)、螺纹、粘结几种，以活套法兰连接为主。

石墨密封元件有刚性及软性两种，前者主要是密封环，用于机械密封中作软质环(动环或静环)，它可以是致密的炭-石墨质的，也可以是树脂浸渍石墨质或金属浸渍石墨质，也可以是树脂压型石墨质或金属石墨质的，甚至陶瓷烧结石墨质的。软性的则为柔性石墨密封环或盘根(见 3.10.)。

石墨爆破盘是能在设定的内压(气压或液压)下爆破的石墨圆盘。可用致密性石墨、浸渍石墨或压型石墨制造。鉴于石墨材料是脆性材料，故被加工成边缘厚(用于压紧密封)而中间薄(用于爆破)的圆盘形。致密性石墨及某些浸渍石墨爆破盘具有不疲劳、不屈服以及广泛的抗腐蚀能力，故能长期使用。石墨爆破盘可以是单向的，也可以制成“双向爆破盘”，即一侧承受真空，一侧承受正压，此时它是由两块不同额定爆破值的单盘组成。

石墨爆破盘的使用温度，一般为 170℃，有绝热装置(例如填有耐热玻璃棉隔热)可到 475℃(ZOOK 公司)，

如采用无树脂的不透性石墨制作，又在惰性气氛下时，使用温度更高。

3.6.3. 阴极保护系统用石墨阳极

在外加电流的阴极保护系统中，用作对作为阴极的金属构件进行抗腐蚀防护的石墨质阳极，在中国也简称为石墨保护阳极。

处于电解质（如土壤、海水、物料等）中的金属构件（如地下管道、码头、高层建筑物、贮罐等），因很难避免会与另一种不同电位序的金属相连通，因此总会与之形成原电池，使电子从电位负的金属（阳极）输出，经由电解质溶液流向另一种金属（阴极）。此时阴极接受电子产生还原反应不会被腐蚀，而阳极输出电子并发生氧化反应使金属变成离子并被溶入电解质中从而被腐蚀，故也被称为腐蚀电池。如果外加一个电流并将其中的阴极连接到需要保护的金属设备上，人为地使设备成为阴极，它就会得到保护。与此同时就需将外加电流中的阳极也置于同一电解液中以形成回路，并成为被腐蚀的牺牲品。这种于1912年前后在英国和美国首先采用的对地下构件进行保护的方法，更严密的名称应叫外加电流阴极保护，以区别于不外加电流，而直接在金属构件（例如钢铁）上连接一块电位较低的另一种金属（如保护钢铁的锌、镁、铝合金，这在1824年就开始应用了）而形成的系统，后者形成的阴极保护系统中的阳极，通常被简称为牺牲阳极。

外加电流阴极保护系统中的阳极，最早采用金属材料，如废钢、高硅铸铁，发展到现在用钛、钢铁镀铂或钌。很快便发现石墨是一种理想的阳极材料，因它具有高的电导率和最低的年安培损耗量，据实验数据作的计算，在土壤中对金属构件进行保护时，其寿命可达100年。

石墨保护阳极的结构如图7，在人造石墨材料中心孔中，用锡或铅锡合金将导线与石墨基体连接，其上部用树脂粘结并密封，最后用橡胶或塑料进行二次密封。

为尽量减少石墨基体的孔度和孔隙率以减少电解质溶液在孔内结晶所产生的破坏应力，基体石墨材料需用亚麻仁油、桐油等干性油或树脂、熔融石蜡浸渍，并使之在孔内固化。其规格在中国有 $\phi75\times1000$，$\phi100\times1450$，$\phi150\times1450$ 三种（单位为mm），日本有直径30，75，304，长度180，300，700，1500诸种，并均可按需制造。

石墨保护阳极理化性能指标如表8。

表8 作为石墨保护阳极的性能

项　　目	指　标
密度，g/cm³≥	2.19
气孔率，%	25～30
电阻率，μΩ·m≤	7～10
抗压强度，MPa≥	14
导线与基体接触电阻，Ω≤	0.1
腐蚀速率，g/(kA·h)≤	140

阴极保护用石墨阳极的埋设方法与金属阳极不同，当埋于土壤中时，不能用锤击法打入地下，而应挖一“地床”，见图8。虽然加大了工作量但石墨阳极四周填充的石墨碎粒及焦炭有较好的导电性，无异于加大了石墨阳极的尺寸，减少了阳极与土壤间的接触电阻并延长了石墨阳极的寿命。

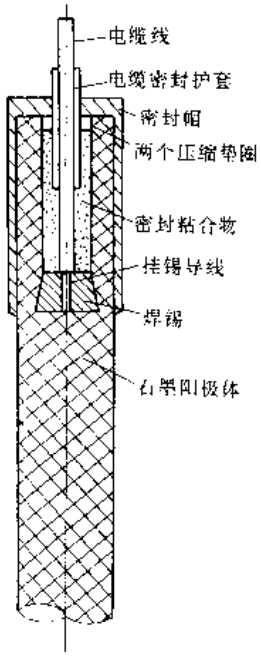


图7 石墨保护阳极结构

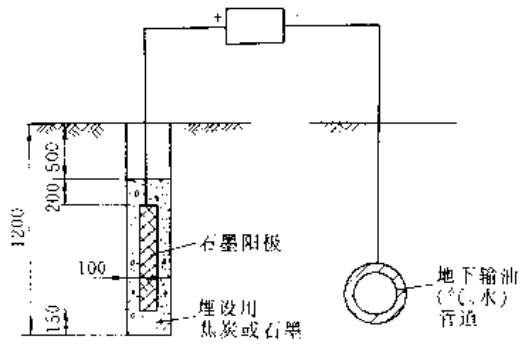


图8 石墨保护阳极的工作示意
（单位：mm）

3.6.4. 复合增强石墨材料

石墨及不透性石墨的强度较低，且因其属于脆性材料而具有凹槽（或称缺口）敏感性。例如在弯曲试验中，有凹槽的不透性石墨试样的抗弯强度比没有凹槽的类似试样的强度低35%～40%；在10级矿物硬度等级系列中，石墨仅硬于滑石而排在倒数第二位。因此在某些需要

提高强度和耐磨性以及提高传热效率的场合，采用对不透性石墨的表面进行增强的复合材料就更有意义。这种增强材料可以采用纤维缠绕法或表面涂、敷法等复合到不透性石墨材料表面。

(1) 纤维增强不透性石墨　可以对不透性石墨管或板表面进行增强。对不透性石墨管增强时，采用的纤维材料可以是碳、石墨、玻璃、硅、铝、硼等纤维。通常采用正反两组螺旋形纤维束组成的网络。其纤维束与管轴成70°～85°角、节距为纤维束直径的5～10倍、缠绕覆盖面积30%～50%最好。纤维束通过树脂浸泡以预应力状态缠绕到管外壁后再按一定条件使之固化。所用树脂可以是酚醛、环氧树脂或丙烯酸树脂。经纤维增强后将大大提高石墨管的抗拉、抗弯及抗冲击强度。而对传热效率的影响，则可通过减薄管壁厚度来弥补相当部分。

对于板状不透性石墨（例如管壳式换热器的管板或块孔式的换热块与封头），则除用纤维网格增强外，还可用纤维布贴敷增强。

(2) 表面涂（镀）层不透性石墨　是表面包覆有涂（镀）层增强物的不透性石墨。方法有气相沉积法、电镀法和无电涂敷法。所采用的涂（镀）层可以是Ni、Al、Fe、Cu、Cr、Mo等金属，也可以是陶瓷材料。

表面涂（镀）层用不透性石墨基体如是树脂浸渍石墨，则需经中温（如300℃以下）预处理，以使其中高分子材料一部分分解（使材料失重0.25%～3%），然后在高温（如65～450℃）下向已部分热降解的不透性石墨管上涂（镀）敷一层薄的金属涂层（厚0.05～2.5mm，最宜0.13～1.3mm）或陶瓷覆盖层。由于涂（镀）层的膨胀系数都大于石墨，故在低于涂（镀）温度下即对石墨管产生预应力，从而提高了制品强度与韧性。最突出的效果是缓解了石墨管原有的“凹槽（或缺口）效应”，提高了许用应力、耐震动、耐冲击性及安全可靠性。如涂敷镍的复合石墨管的抗冲击强度可提高到10倍以上。

采用的方法较好的是气相沉积法，其涂层密而均匀。如以二乙基氧化铝在400℃下形成蒸气用以涂敷铝，或对224℃上述石墨管通入二氧化碳载运的羰基镍来喷涂镍；也可采用电镀方法，如从氨基磺酸盐浴中涂敷镍涂层，由于浴温较低，其增强效果就略差于气相沉积法；无电涂敷例如无电镍浴(90℃)往石墨管上涂敷镍磷合金，或在镍-硼浴（50～70℃）下涂敷镍。

涂（镀）敷金属增强后对石墨管热导率的影响，完全可以由减薄壁厚来补偿甚至提高。例如对于ϕ32×5石墨管而言，当管壁减小一半(符合使用条件)并用镍涂敷时，所得复合石墨管的热导率是涂前石墨管的1.7倍；当管壁减小到1/3（约1.7mm）时，涂敷镍的复合石墨管的热导率是涂前石墨管的2.3倍。

还有一种提高传热效率的复合石墨管，是在普通石墨管外表面用粘结剂（如热固性树脂），将2～5mm石墨颗粒（最好是球形颗粒）粘结到管外壁并使之固化，则因表面积的成倍加大而提高设备的传热效率。例如在外径32mm的浸渍石墨管外用0.1～0.2mm厚树脂粘结2～3mm粒径的球状石墨颗粒，其覆盖率约70%时，组成的管壳式换热器的总传热系数可提高一倍(管内走热水，管外走二硫化碳气体，最高温度70℃)。

3.6.5.　石墨设备用胶粘剂

通常采用添加有石墨粉和辅助材料的树脂类或硅质胶粘剂(亦称粘结剂或胶泥)。其中辅助材料有固化剂、改性剂等。它用于将小规格石墨材料拼接成大规格材料，或在设备组装及衬里时用石墨零、部件间的粘接，以及对缺损或泄漏处的修补。

石墨设备用胶粘剂按所用粘结剂成分来分类，主要有石墨酚醛胶粘剂（含石墨改性酚醛胶粘剂）、石墨呋喃胶粘剂、石墨环氧（含石墨改性环氧）胶粘剂、石墨硅质（或称水玻璃）胶粘剂。它们适用于由热固性树脂及水玻璃浸渍或模压、挤压成型的石墨材料以及人造石墨坯材。而由热塑性树脂（如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等）浸渍或挤压、模压成型者，虽然通过极化处理也可采用胶结剂粘结，但实用中很少应用，它们间的粘结常采用热熔法或焊接。

石墨酚醛胶粘剂是石墨设备中应用最广的一种胶粘剂。它一般由热固性酚醛树脂、石墨粉、固化剂组成，中国通常情况下不再加改性剂，但在某些场合下加改性剂（如增塑剂或其他类树脂等）是有利的。其中酚醛树脂生产过程中采用碱性催化剂，并以碳酸钠为最佳，由它催化得的酚醛树脂（牌号2130）的韧性优于其他催化剂，用氨水催化者适中，而以NaOH催化者脆性及固化收缩率均较大。适用于本胶粘剂的酚醛树脂的粘度，采用氨水催化时，为5～15min（直径ϕ8.73mm重268g的钢球落程100mm的时间），游离酚≤19%，游离醛≤2.5%，水分≤12%，聚合时间3～4min，其中石墨粉的粒度应通过120目，水分≤0.5%，含碳量≥95%。固化剂采用酸性固化剂，如苯磺酰氯、对甲苯磺酰氯、石油磺酸、稀盐酸等，中国习用苯磺酰氯以及较新开发的NL固化剂。常用的配比见表9。

表9　常用配比

原　料	规　格	配　比
酚醛树脂	粘度5～15min(落球法)	1000g
石墨粉	通过120目，纯度≥95%，水分≤0.5%	600～800g
苯磺酰氯	纯度92%～95%	25～80mL

注：1. 苯磺酰氯加入量随气温升高而减少，无经验时宜先作试验。

2. 苯磺酰氯可改用NL固化剂，加入量为树脂重量的5%～10%。

在酚醛树脂粘度偏大时，可加苯甲醇（沸点205℃，含量≥95%）稀释（加入量10%左右，不宜过多）。采用乙醇、丙酮等低沸点溶剂作稀释剂会增加胶结固化物中气孔率，而且是通孔，从而降低抗渗性。

上述石墨酚醛胶结剂可耐除强氧化性酸以外绝大多数酸的腐蚀，但不耐碱，耐温一般到170℃。为提高其耐碱、耐温性能及提高强度，可在酚醛树脂中添加改性剂，如加α、γ-二氯丙醇可提高耐碱性到20%NaOH，加水玻璃树脂可提高使用温度到200℃以上，加环氧树脂可提高强度及耐碱性等，改性后的物理机械性能见表10。实用中这些改性剂的添加量一般不超过酚醛树脂的30%。其中用有机硅改性时，固化剂宜改用硫酸乙酯；用环氧树脂改性的，可用乙二胺或聚酰胺固化。

虽然上述胶粘剂均可在常温下固化，但常温固化后再加热可提高其固化程度，有利于提高耐腐蚀性及强度。加热温度低时（如40～60℃），可延长时间；加热温度高时（如>100℃）可缩短时间。

表10 石墨改性酚醛胶粘剂物理机械性能

性能	α、γ-二氯丙醇改性酚醛石墨胶粘剂	环氧树脂改性酚醛石墨胶粘剂
密度，kg/m³（g/cm³）	1300～1400 （1.30～1.40）	1460～1530 （1.46～1.53）
抗压强度，MPa（kgf/cm²）	67.7～72.9 （677～729）	83.4～100.0 （834～1000）
抗拉强度，MPa（kgf/cm²）	15.7～18.0 （157～180）	15.2～18.1 （152～181）
与石墨粘结强度，MPa（kgf/cm²）	>8 （>80）	6.9～14.0 （69～140）
渗透性（胶缝厚1mm），MPa（kgf/cm²）	0.4～0.6不透 （4～6不透）	0.4～0.6不透 （4～6不透）
使用温度，℃	170～180	250
特性	耐酸碱	耐酸碱，
固化类型	冷固化	冷固化
孔率	孔小而少	孔小而少

石墨呋喃胶粘剂的特点是既耐酸又耐碱，使用温度通常可到180～200℃，亦属常温固化型。缺点是脆性大、气味刺激性大、且有毒性。常用的呋喃类树脂有糠酮树脂、糠醇树脂和糠酮-甲醛树脂。与酚醛树脂的固化略有差异的是，呋喃树脂必须加固化剂（通常用硫酸乙酯）才能固化（酚醛树脂可不加固化剂，仅通过加热就可固化）而且室温固化后必须再加热，才能达到理想的固化程度。呋喃树脂同样不耐强氧化性酸，但略优于酚醛，故被用于略高于50%浓度硫酸再生塔的石墨衬里施工。

石墨呋喃胶粘剂的参考配比（重量比）见表11。

表11 石墨呋喃胶粘剂原材料规格及配比（重量份）

原料	规格	糠酮石墨胶粘剂	糠酮-甲醛石墨胶粘剂	糠醇石墨胶粘剂
糠酮树脂	漏斗φ7mm，20℃，5～7min，pH7	100		
糠酮甲醛树脂	漏斗φ7mm，20℃，5～7min，pH7		100	
糠醇树脂	漏斗φ7mm，20℃，5～7min，pH7			100
石墨粉	140～160目	65～70	65～70	65～70
硫酸乙酯	（H_2SO_4:C_2H_5OH）重量比2：1	6～7	6～7	
盐酸乙醇溶液	盐酸（浓度>31%）与酒精比2：1（重量）			4～5

注：1. 配制温度为20～30℃，随用随配。

2. 固化剂用量随施工现场温度而变，冬天多些，夏天少些。

3. 呋喃树脂有毒性，施工时应注意有良好的通风。

4. 固化条件：粘结好的部件在室温下干燥2～3d后，在60～80℃下放置3～4d，100～130℃下放置1～2d，即可达完全固化。

石墨环氧胶粘剂的特点是粘结强度高且耐酸碱，但其耐酸性及耐热性不如酚醛及呋喃树脂。所用环氧树脂牌号一般为E44（老牌号6101）、E42（634）。环氧树脂的固化剂很多，因防腐蚀施工多为现场施工，故常用室温固化型固化剂，这就使得其有一定毒性的乙二胺仍然成为石墨环氧胶泥的常用固化剂；如有条件采用酸酐类固化剂（如顺丁烯二酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢苯酐、纳迪克酸酐等），则固化物的耐热性、耐酸性优于胺固化物且毒性小，但其固化温度在100℃以上；较理想的是采用高分子类固化剂如酚醛树脂、呋喃树脂、聚酰胺树脂等，它们都能在一定条件下与环氧树脂中环氧基、羟基交联固化，因此它们同时也成了一种改性剂。例如采用酚醛树脂、呋喃树脂作固化剂均可提高固化物的耐酸性及耐热性；用聚酰胺树脂固化的环氧树脂具有较好的柔韧性、较高的抗冲击性等，但同时也降低了耐蚀性与耐热性。采用高分子类固化剂时宜提高固化温度，所以通常仍然加一些室温固化剂如乙二胺，室温先固化后再在60～80℃下固化数小时即可完全固化。

石墨环氧胶粘剂的配比通常是每1kg环氧树脂加石墨粉600～800g，固化剂乙二胺60～80g或高分子类固化剂300g加10～40g乙二胺。为降低环氧树脂粘度，可

适当添加稀释剂。由于非活性稀释剂如乙醇、丙酮、甲苯等可使固化物增加孔隙及收缩率，故以采用活性稀释剂为好，如环氧丙烷丁基醚、环氧丙烷苯基醚、多缩水甘油醚等，一般用量为环氧树脂重量的5%～10%，准确用量可由公式求得。在本胶粘剂中如需提高塑性和韧性，则可添加增塑剂或增韧剂。增塑剂常用邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二丁酯等，增韧剂常用聚硫橡胶、聚酰胺树脂等。由于它们会降低固化物的强度、耐蚀性、耐热性，在防腐蚀配方中宜不加或少加。

石墨水玻璃胶粘剂又称硅质胶粘剂，由水玻璃、石墨粉、固化剂（氟硅酸钠）配制而成。特点是可于400℃下长期使用。耐浓酸不耐稀酸、水及碱。其中水玻璃可用钠（或钾）水玻璃（$Na_2SiO_4 \cdot H_2O$ 或 $K_2SiO_4 \cdot H_2O$），其配比如表12所示。

表12　石墨水玻璃胶粘剂配比

原　料	规　格	重量比
水玻璃	模数　2.6～2.8	60～80
	密度　1.4～1.5g/cm³	
氟硅酸钠	含量　≥95%	5～6
	密度(20℃)　1.4g/cm³	
石墨粉	140～160目	95～100

配料时需先将氟硅酸钠与石墨粉拌均匀，然后才与水玻璃混合，并应在半小时内用完。

水玻璃胶泥常温下数小时即可硬化，但其固化程度低，一般70%以下，故宜加温固化；而采用水玻璃胶泥作衬里施工时，则更应对砖板缝内的水玻璃胶泥进行3～5遍酸化处理，以60%～30%硫酸（也可用盐酸）进行涂刷，以促使胶粘剂表面未与固化剂反应的水玻璃分解为不溶性硅胶，提高其耐水性及对稀酸的稳定性。

3.6.6.　透性石墨设备

采用透性石墨材料制造的化工过程用石墨设备，主要用于对流体中混合物的分离。已付诸应用的如转筒式真空过滤机、（炭）石墨质支撑体动力形成膜装置等。

（1）转筒真空过滤机用于悬浮液的分离　该机主体是卧式透性石墨圆筒（转筒，其腔内被分隔成互不相通的若干扇形格），以及与转筒端面贴合的分配头。转筒下部浸于滤浆内的扇形区，由分配头经空心转轴与真空系统连通，故将滤浆吸附于转筒外表的滤布上。随着转筒的旋转，此滤浆在转筒上因真空抽吸、在不同区域内经过吸干-洗涤-再吸干成滤饼后，转入经分配头与压缩空气连通的区域，此时滤饼被吹松再经刮刀刮下。于是在旋转一周内完成了过滤、洗涤、吸干、卸料四道工序，实现了对悬浮液的分离。

（2）（炭）石墨质支撑体动力形成膜装置　动力形成膜是一种具有一定通透能力的超薄"膜"，它须附着于其他结构材料上才可应用。在动力形成膜技术中，是将该"膜"附着于多孔支撑体的微孔内。炭或石墨质多孔支撑体便是其中的一种。

炭或石墨质多孔支撑体可以是通过3.1.介绍的方法生产的人造炭或石墨材料；也可以用炭或石墨粉与一些高分子材料（如聚氯乙烯、聚乙烯、尼龙66、醋酸纤维素等），通过选择一定的粒级、配比与成型工艺来制成具有不同孔径及不同孔隙率的多孔炭（或石墨）质支撑体。这种支撑体内分布着以微米或数十微米计的微孔；其形状，小型设备如家用净水器用的是管状，较大型的多为不同形式的圆柱形蜂窝体，即横截面上有大小不等而有规律地按同心圆状排布的，用于流通物料的许多孔，其孔径可以从1mm到数cm。将这些蜂窝体串联或并联组装后便可组成单根元件。

利用泵的动力使按要求配制的"成膜溶液"在上述管状或蜂窝状支撑体的孔内反复循环，将成膜溶液压渗入支撑体微孔内，并在微孔内聚集。当成膜溶液中添加的、用以控制膜孔尺寸及性能的"指示剂"不能透过"膜"时，所需的动力形成膜单根元件的主体即告制成。

现在，已可通过控制，做到在孔径大小、孔数及分布都不均匀的支撑体微孔内，实现膜材料均匀的附着与堆砌。并且通过对成膜溶液及指示剂的配制，已可定向设计出可以滤过或挡住不同粒子（从团粒到分子、原子、离子包括细菌、病毒）的膜，得到设计所要求的动力形成膜。用上述不同数量的动力形成膜单根元件可制成组件，由不同数量的上述组件，已可制成透过量10～300m³/d的炭（或石墨）质支撑体动力形成膜装置；其中膜的透过面积，家用净水器可以小到零点几平方米，而在中国甘肃省试用的，用于阻挡地下水中放射性元素的大型净水器中最大的多孔炭（或石墨）质支撑体动力形成膜设备，每台的透过面积已达180m²。

动力形成膜设备已在食品、化工、医药、环保（废水、废气处理）、苦咸水淡化等各方面开始得到应用。

3.7.　冶炼用石墨电极

石墨电极具有良好的导热、导电性能，机械强度较高、在高温下不熔化，并且抗氧化耐腐蚀性好，石墨电极成为冶炼工业的发展的重要导电材料和辅助材料，其应用范围有以下几方面。

（1）用于电弧炼钢炉　电炉炼钢已全部使用人造石墨电极作为导电发热材料，其石墨电极的消耗量，一般为每吨钢5kg左右。根据每台电弧炼钢炉的容量选用不同直径石墨极，电炉越大，配套的石墨电极规格也越大，目前最大的石墨电极直径为600～750mm。

(2) 用于矿热电炉 一些化工产品、金属和非金属材料，如黄磷、冰铜、电石、纯硅、铁合金等是采用矿热电炉来炼制的，矿热电炉的特点是导电石墨电极下部埋在炉料里面，热量由石墨电极和炉料间的电弧产生外，由电流通过炉料电阻发生。多数矿热电炉为三相供电(一些小型矿热电炉为单相供电)。三相供电的矿热电炉的三根石墨电极像电弧炼钢炉一样，按正三角形对称分布在炉膛中，也有的炉膛呈长方形，石墨电极成一直线布置，每一相用一根或两根石墨电极。

(3) 用于电阻炉 生产人造石墨的石墨化炉、生产碳化硅的电炉和熔化玻璃的熔炉等均为电阻炉，这种电阻炉应用石墨电极插在炉床两端的炉头墙中。与电弧炉或热电炉不同的是导电石墨电极用于引弧，故不连续消耗。

3.7.1. 规格与质量标准

中国石墨电极的产品规格(冶标 YB 818 -78)为直径(mm)×长度(mm)一(75，100，125)×1200；(150，200，250)×1500；(300，350，400)×(1500，1800)；(450，500)×(1800，2000)。中国生产的石墨电极可分为两大类。一类称普通功率石墨电极，代号为 SDP，SDP 根据成品电阻率的大小，又分成两个等级，即优级品和一级品；另一类为优质石墨电极，代号为 SDT，这种优质石墨电极用较好的原料及严格的工艺条件制成，提供较高的功率或冶炼高温合金电炉使用，这两类电极的理化指标见表 13。

普通石墨电极(SDP)使用时的允许电流负荷如表 14 所示。

表 13 中国石墨电极的理化指标

项 目	公称直径，mm								
	75～125			150～200			250～500		
	SDT	SDP		SDT	SDP		SDT	SDP	
		优级	一级		优级	一级		优级	一级
电阻率 mΩ·mm ≤									
电极	8	9	10	8.5	9.5	11	8.5	9.5	11
接头	8	9	9	8	9	9	8	9	9
抗压强度 MPa≥									
电极	20	20	20	20	18	18	20	18	18
接头	30	30	30	30	30	30	30	30	30
灰分，% ≤	0.3	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5
真实密度 g/cm³ ≥	2.20	2.18	2.18	2.20	2.18	2.18	2.20	2.18	2.18

续表

项 目	公称直径，mm								
	75～125			150～200			250～500		
	SDT	SDP		SDT	SDP		SDT	SDP	
		优级	一级		优级	一级		优级	一级
表观密度 g/cm³≥									
电极	1.63	1.58	1.58	1.58	1.52	1.52	1.56	1.52	1.52
接头	1.63	1.63	1.63	1.63	1.63	1.63	1.68	1.68	1.68

表 14 SDP 石墨电极的允许电流负荷

电极直径 mm	允许电流负荷 A	电极直径 mm	允许电流负荷 A
75	1000～1400	300	10000～13000
100	1500～2400	350	13500～18000
125	2200～3400	400	18000～23500
150	3500～4900	450	22000～30000
200	5000～6900	500	25000～34000
250	7000～10000		

注：优质石墨电极(SDT)的电流负荷允许比普通石墨电极提高 15%～25%。

3.7.2. 高功率及超高功率炼钢用石墨电极

炼钢电炉已向大容量及高功率发展，需用高功率和超高功率石墨电极，这种电极应具有下列特点。

(1) 石墨电极的电阻率应尽量低，应在(5～7)mΩ·mm (5～7Ω·mm²/m)。

(2) 容许电流密度大，例如 φ500mm 石墨电极允许电流密度，普通功率电炉内为≤13.5A/cm²，而超高功率电炉就要达 30A/cm² 以上。

(3) 因石墨电极电流密度增加，要求石墨电极能承受热应力和热冲击大，并需有足够的机械强度和抗氧化能力。

超高功率电炉用石墨的理化性能举例见表 15。高功率电炉用石墨电极的物理机械性能见表 16，允许电流负荷见表 17。

表 15 超高功率电炉用石墨电极的理化性能举例

性 能	数 值	
表观密度，g/cm³	1.65～1.75	
膨胀系数(20～200℃) $10^{-6}℃^{-1}$	平行于挤压方向	0.5～1.2
	垂直于挤压方向	3.0～4.0
抗弯强度，MPa	平行于挤压方向	14～26
	垂直于挤压方向	9～18
弹性模量，10^3MPa	平行于挤压方向	8～14

续表

性　能	数　值
电阻率，mΩ·mm	垂直于挤压方向　5～8 平行于挤压方向　5～7

表 16　高功率电炉用石墨电极的物理机械性能

产品直径 mm	表观密度 g/cm³ ≥		抗压强度 MPa ≥		电阻率 mΩ·mm ≤	
	电极	接头	电极	接头	电极	接头
250～500	1.6	1.7	23	32	7	7

表 17　高功率电炉用石墨电极的允许电流负荷

电极直径，mm	250	300	350	400	450	500
允许电流负荷 A	9500～13000	13000～17000	17000～23500	23500～30000	28000～38000	32000～44000

注：高功率石墨电极标准号为 GB 3073—82。

生产超高功率石墨电极的原料为针状石油焦。它比普通石油焦生成的石墨热膨胀系数低，石墨化性能好。

3.8.　机电用石墨制品

机电用石墨制品多为细结构或超细结构材料组成，它有着优良的机械性能、电性能和化学性能。它可以加工制成体积小、形状特异（如：薄片状、尖锐角状、螺旋状等）适应机电、化工、冶金、医药、国防科研及核技术等方面的各种配套零部件，并且其品种和数量一直在发展。

机电石墨制品分成以下几种主要品类，即电机用电刷类、触头和电子管石墨阳极类和机械用石墨类。

3.8.1.　电机用电刷

电刷是用于电机的旋转导体，作为导入或导出电流的滑动接触体。由于不同电机的性能、作用和使用条件等的差异，要求适应电机用电刷的性能条件也颇为繁多，到目前为止，还无适用于一切用途的万能电刷品种。实际生产中制造的电刷品种和规格有数千上万，归结起来，宜作电刷的碳石墨材料的主要特性应具有：

① 自润滑性，摩擦系数小。

② 耐磨性好，尤其在通电条件下的低磨耗。

③ 导电性好，由于具有适当的接触电阻（接触电压降），所以具有良好的换向性能。

④ 耐热和耐腐蚀性好，不变形和变质。

⑤ 在高温下不软化、不熔融、不产生火花。

⑥ 弹性模量小，稳定性好。

3.8.1.1.　种类及特征　按制造电刷的原料材质来分，有：炭质电刷、天然石墨质电刷、金属石墨电刷、合成树脂电刷和电化石墨电刷等几个种类。电机用电刷的种类及主要特征见表 18。

表 18　电机用电刷材料的种类及主要特征

电刷的种类		①主要原材料 ②制造工艺过程	特　性	适用电机种类
天然石墨质电刷		①天然（鳞片状）石墨为主体 ②混捏-压型-焙烧	未经石墨化，电阻率小，润滑性好，硬度低，接触压降较焦炭基小	适用于一般速度，换向困难的电机
树脂石墨质电刷		①天然（鳞片状）石墨为主体，合成树脂为粘结剂 ②混捏压型（热聚合成型）-热处理	电阻率大，能在换向特别困难的条件下正常工作	电动工具电机用电刷，家用小型电机用电刷和分马力电机用电刷等
金属石墨质电刷		①铜粉、锡粉、铅粉或银粉等粉末，其余组分为天然（鳞片）石墨 ②混合-压型-烧结	电阻率小，电流密度大，强度高，接触电压降小（因金属含量不同，特性变化较大）	滑环、低电压直流电机，电力机车用电刷等
炭质电刷		①沥青焦、石油焦、炭黑、天然或人造石墨 ②混捏-压型-焙烧	电阻率、接触电压降、摩擦系数和硬度均大，有去除氧化膜作用	小型直流电机和小型换向器电动机等
电化石墨质电刷（人造石墨质）	炭黑基	①炭黑为主体（配入少量焦炭） ②混捏压型焙烧-石墨化	电阻率和接触电压降较焦炭基电刷大，换向性能好	直流电机，旋转变流机，交流换向器电动机等
	焦炭基	①焦炭、炭黑 ②混捏压型焙烧石墨化	强度大，电阻率小，摩擦系数和磨损小	电力机车主电动机和低速直流电机等
	石墨基	①以天然（鳞片）石墨为主体、少量炭黑 ②混捏压型-焙烧-石墨化	润滑性良好，电阻小摩擦系数低	大型轧钢电机直流电机和发电厂电机等
	木炭基	①木炭 ②混捏压型焙烧-石墨化	电阻率较高	高速换向困难的电机 （此类电刷因成品率低，已淘汰）

3.8.1.2.　电刷的性能　电刷按用途分类，种类繁多，特性值又在较大范围内变化，仅列以标准品种和典型特性见表 19。

表 19 电刷的标准品种及其典型特性

特性	电化石墨质		天然石墨质	金属石墨电刷	
	炭黑基	焦炭基		高金属含量质(质量比大于50%)	低金属含量质(质量比小于50%)
表观密度 g/cm³	1.4～1.7	1.5～1.8	1.6～1.8	3.5～6.0	2.5～3.5
电阻率,μΩ·cm	3000～8000	1000～3000	700～1500	5～100	100～1000
抗弯强度,MPa	10～45	20～50	20～40	25～80	20～50
邵氏硬度	35～60	35～60	20～30	10～15	15～30
弹性模量,MPa	0.4～0.6	0.6～0.9	0.8～1	1.5～4	1～2
膨胀系数(室温～100℃) $10^{-6}℃^{-1}$	3.0～6.0	3.0～6.0	3.0～6.0	20～30	10～20
摩擦系数	0.2～0.3	0.2～0.3	0.2～0.3	0.15～0.25	0.2～0.3

续表

特性	电化石墨质		天然石墨质	金属石墨电刷	
	炭黑基	焦炭基		高金属含量质(质量比大于50%)	低金属含量质(质量比小于50%)
接触电压降①,V	1.2～1.5	0.8～1.2	0.6～1.0	0.05～0.2	0.2～0.7
最大电流密度 A/cm^2	10～12	10～12	10～12	20～30	10～20

① 系相对于电机铜环而言,电化石墨电刷电流密度在10A/cm²时的值,金属石墨电刷是电流密度在25A/cm²时的值。

3.8.1.3. 制造 炭质和电化石墨质电刷的制造工艺流程见图9。金属石墨电刷的制造工艺见图10。

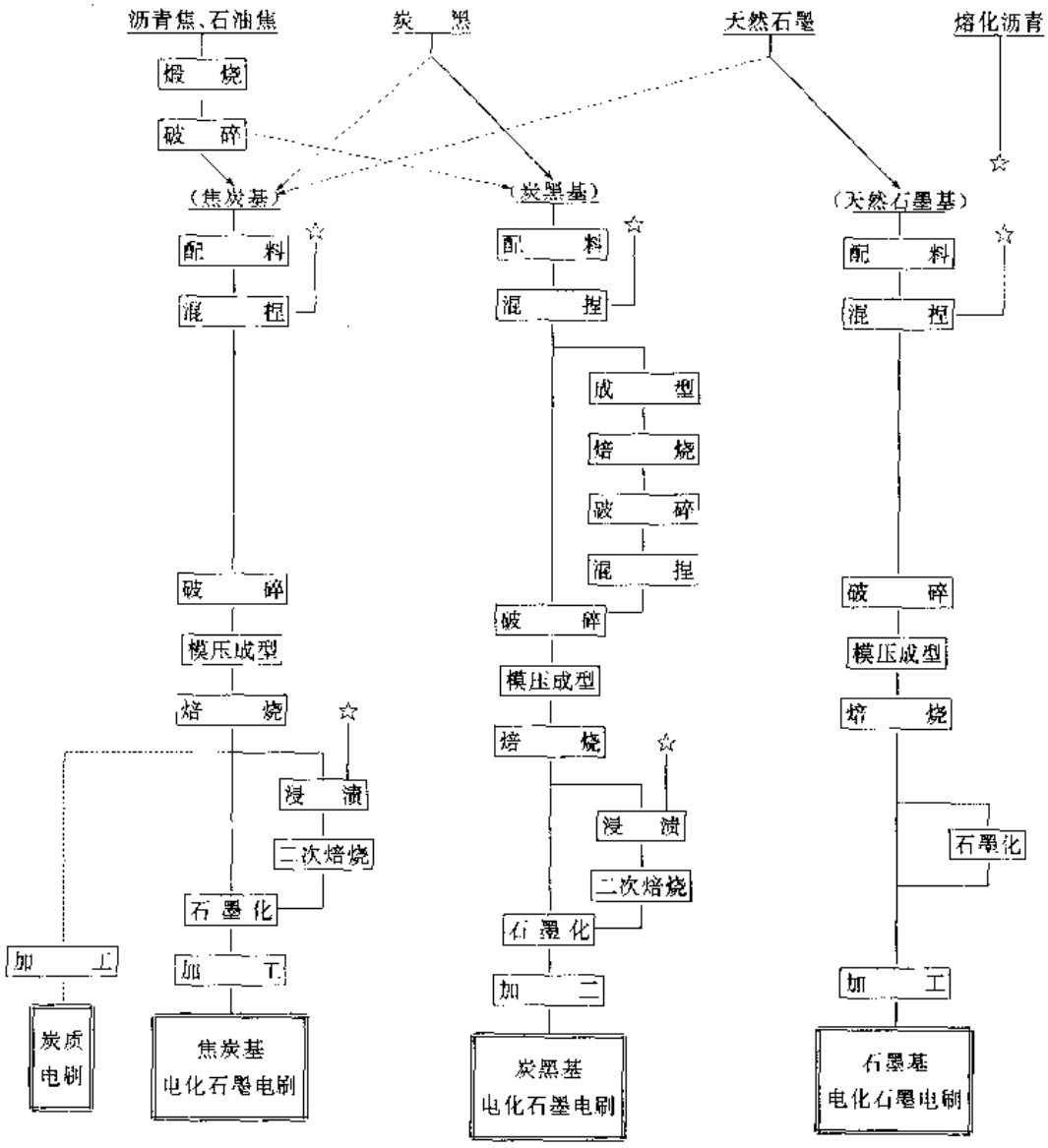


图9 炭质和电化石墨质电刷的制造工艺流程

(☆ 为沥青加入点,也有用树脂为粘结剂的,这时则成为树脂石墨电刷)

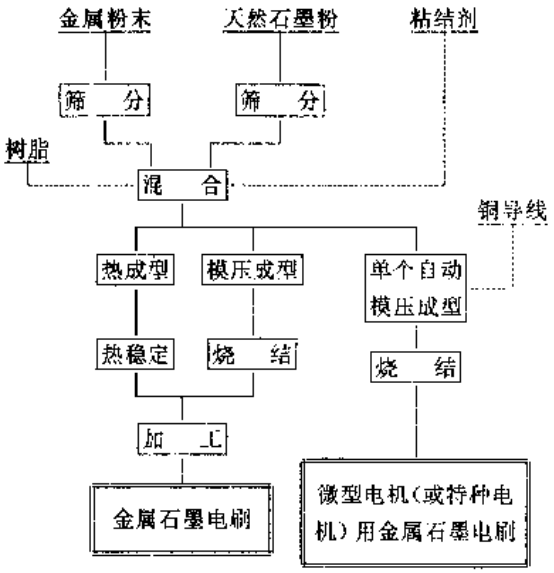


图10　金属石墨电刷的制造工艺流程

3.8.2.　触头和电子管石墨阳极

触头和电子管石墨阳极等用石墨，均属电工用石墨一类，常称为电碳制品。有些电碳品类含石墨量低于50%，或系非晶质碳，在此不加多叙述。

(1) 触头（包括滑动式、滚动式接触触头）

a. 受电弓用滑板和滑块　是一种架线集电用的滑动触头（如电力机车上和无轨电车上的应用，滑板宽40mm，长600～900mm，每个受电弓电流约500A（DC 1500V）；而无轨电车上用的集电靴，称滑块；用作移动式起重机的集电器为石墨滑轮；滑块尺寸为长约70mm，宽12～24mm，滑轮尺寸为直径65～100mm，槽宽12～24mm，厚为25～38mm。

b. 接触式触头　接触式触头主要在电路中起开关作用，用于继电器、断路器、接触器和控制开关电器。触头在电路开关过程中，产生电弧，又受反复机械力作用，故其电气和机械性消耗、接触电阻的变化和触头变形变质均要求最小。

在制作电触头材料中，除用碳和人造石墨质外，常常添加有银、铜等金属复合材料，它与金属石墨电刷制造相似，此外，还有将碳石墨质浸渍铜、银和镉等金属作为触头材料的。

(2) 电子管用石墨阳极和栅极　这种石墨阳极起着收集阴极发射出的热电子的作用。它曾大量用于汞弧整流器，它与金属阳极相比，有不易产生逆弧的作用。而今随着硅等半导体整流器的发展，汞弧整流器已被淘汰，小功率电子管也被半导体二极管和三极管所取代。现在石墨阳极和栅极主要用于高功率发射机用电子管。

高功率电子管中，阳极因热电子的冲击发热，温度可达800℃左右，石墨作为阳极，它可高效地散热，有热稳定性，所以，石墨比其他材料更适宜作为高功率电子管的阳极和栅极，其优点是：①热辐射能力高，为金属的4～5倍，达到理想黑体辐射时的90%以上；②耐高温，即使遇异常超负荷，也不熔融或软化变形；此外膨胀系数小，电极间能长期保持良好的间距；③二次电子发射少；④蒸气压低；⑤易获得高纯度制品；⑥易加工，并可加工成复杂形状；⑦重量轻（密度小）。

普通石墨的多孔易吸附气体而脱气不易，高纯石墨的气体吸附最少，脱气容易，故常用高纯人造石墨作为阳极用石墨，其灰分小于0.02%。此外，热解石墨纯度高，几乎没有气孔，吸附气体少，二次电子发射极少，因此，它也很适宜做高性能的电子管阳极。

3.8.3.　机械用石墨类

是利用石墨优良的抗摩、耐磨、润滑的性能，它的热稳定性好，导热系数高，膨胀系数较低，又对大多数酸碱及盐溶液不起化学反应以及加工容易，能高精度地加工成各种形状等，是作为机械工业和化工生产配套零部件理想的材料。主要有石墨轴承、活塞环、活塞和密封圈，这些材料可在－200℃至＋2000℃温度范围内的腐蚀介质中，并在很高的线速度下（如≥100m/s）不用润滑油而正常运转。

(1) 制法与特征　机械用石墨制品有以下6类：①焙烧后直接加工而成的；②经石墨化后加工而成的；③用上述两类材料经有机合成树脂浸渍后的加工材料；④用低熔点金属浸渍后的加工材料；⑤用合成树脂为粘结剂的石墨材料；⑥渗硅石墨材料

上述各类中，每一类又分成若干型号和规格。各种机械用石墨材料的典型特性见表20。

表20　各种机械用石墨材料的典型特性

项　目	树脂石墨材料		石墨材料					
	酚醛树脂系粘结剂	呋喃树脂系粘结剂	炭质	石墨质	合成树脂浸渍质		金属浸渍质	
					炭质	石墨质	巴氏合金	浸铅
表观密度 g/cm³	1.83	1.84	1.60	1.75	1.75	1.85	2.5	2.1
邵氏硬度	58	56	60	40	90	65	60	90
弹性模量 MPa	12000	12000	12000	8000	15000	10000	15000	25000
抗弯强度 MPa	60	55	30	35	50	48	50	250
抗压强度 MPa	130	120	100	90	200	110	200	750
膨胀系数 $10^{-6}℃^{-1}$	15	15	5	3	5.5	5	6	5

续表

项　目	树脂石墨材料		石墨材料					
	酚醛树脂系粘结剂	呋喃树脂系粘结剂	炭质	石墨质	合成树脂浸渍质		金属浸渍质	
					炭质	石墨质	巴氏合金	浸铝
耐热温度 ℃	170	170	350（空气中）	350（空气中）	350	350	200	500
耐腐蚀性	耐酸	耐碱	耐酸碱	耐酸碱	耐酸碱	耐酸碱		

（2）品种和应用　机械用石墨耐磨材料，主要用作机械设备的密封圈、轴承、活塞环，滑道及刮片等。石墨活塞环用在化工生产中使用的各种气体压缩机中；石墨密封圈广泛用于汽轮机、燃气轮机、活塞式及透平式压缩机、蒸汽机、泵等化工设备中；石墨轴承主要用作滑动轴承，又分径向和止推两种。

3.9. 高纯、高强、高密石墨

高纯、高强、高密石墨又称三高石墨。三高石墨也是核反应堆技术、火箭技术的重要结构材料之一。此外，生产高纯金属、半导体材料、稀有金属等也需用许多高纯石墨制品。高纯石墨既能承受高温，又不增加材料的杂质含量。

三高石墨与普通石墨的生产工艺大致相同，但有许多特点：原材料的灰分含量要求很低，若用石油焦为原料时，其灰分要求在0.15%以下；石墨化温度高于普通制品石墨化温度，约在2800℃以上，并在石墨化过程中通入卤素气体，使杂质含量降至150～200mg/kg或更低。三高石墨在机械加工时为清除沾污表面，可将表面去掉后，置入石墨坩埚，再放入石墨化炉提纯，杂质含量可降到100mg/kg以下，也可用超声波振荡法去除，残留在孔隙中的杂质气体可用高温抽真空方法去除；另外根据使用要求，也可将石墨器件表面涂层（热解石墨层），厚度为10～20μm。

3.9.1. 核反应堆石墨

石墨作为核反应堆的减速材料。作为减速材料，石墨、水、重水等均可，但石墨可在1000℃附近长期工作，而对热中子的减速能力又比重水差，故使用石墨为堆芯结构材料的核反应堆，体积比较大，有石墨水冷堆（石墨为减速材料，水为载热剂）；石墨高温气冷堆（常用氦为载热剂）；石墨-钠堆（钠作为载热剂）；石墨慢中子增殖反应堆（铀-钍转换）等。

核反应堆用石墨的性能要求应对慢中子的吸收量小；高温强度好；抗热震性好；对快中子的减速性好；在辐照下尺寸稳定；易于加工；含杂质元素极少，特别严控易于吸收中子的元素硼、镉。

反应堆用石墨的纯度指标见表21。

表21　反应堆用石墨性能指标

项　　目	减速材料	反射材料
总灰分，%	<0.002	<0.07
硼含量，mg/kg	<0.1	<0.5
表观密度，g/cm³		
一般反应堆用石墨	1.65～1.75	
气冷或慢中子增殖反应堆用石墨	≥1.8	
强度（高温气冷反应堆用石墨），MPa		
抗压强度	70	
抗拉强度	15	
气体渗透率，cm²/s		
气冷反应堆堆芯	$<10^{-3}$	
冷却管道或燃料元件包壳	$<10^{-6}$	

3.9.2. 各向同性石墨

通常石墨都是各向异性的，尤其生产中采用的压型方法，挤压方法与模压方法，其压力面与非压力面的两个方向的性能都有差异，作为在反应堆用的石墨，因辐照后其热膨胀尺寸变化有时近差一倍以上，机械强度也有方向性的差异，为此，要求有各向同性的石墨材料来满足高温气冷反应堆及热中子增殖反应堆的需求。

各向同性石墨的生产工艺与原料与普通石墨有所不同，例如采用生石油焦、硬沥青焦、氧化石油焦以及炭黑等作为主原料，可以得到各向异性较小或接近于各向同性结构的石墨；其次采用模压成型或等静压成型。

英国大湖碳素公司用天然石墨为原料并模压成型工艺，生产出完全各向同性的石墨，用于改进型气冷反应堆的堆芯减速材料（牌号为1M1-24）及其反射层材料（牌号为1M2-24）是一种高强高密各向同性石墨，其性能见表22。

表22　英国大湖碳素公司反应堆用石墨的性能

项　目	1M1-24	1M2-24
表观密度，g/cm³	1.82	1.77
电阻率，μΩ·mm	9.0	10.0
膨胀系数（0～75℃）	// 4.6	// 4.6
10^{-6}℃$^{-1}$	⊥ 4.6	⊥ 4.6
热导率，cal/(cm·s·℃)	// 0.29	// 0.26
	⊥ 0.29	⊥ 0.26
抗拉强度，MPa	// 17.5	// 17.5
	⊥ 17.5	⊥ 17.5

注：1. 1cal/(cm·s·℃)=4.184W/(cm·℃)。

2. //，平行于微晶取向的方向。

3. ⊥，垂直于微晶取向的方向。

3.9.3. 半导体材料生产用高纯石墨

高纯石墨系指石墨材料除一般性能外，尤以杂质含量极低，含碳量达99.99%以上的高纯度。它用于制造拉制单晶硅的单晶炉中使用的器件，如籽晶罩、籽晶杆、籽晶旋母、屏蔽盖、屏蔽盖罩、坩埚、托杆、加热圈、底托盘、垫片等，以及半导体材料冶炼用坩埚及舟皿、冶炼高纯金属等。

例如前苏联和联邦德国，生产供加工半导体材料用器件的高纯石墨，杂质含量前者均小于10mg/kg，并限定其中Fe、Mg、Al的含量不超过0.3mg/kg，Cu、B、Mn不超过0.1mg/kg；有的牌号如OCH-7-4特纯级石墨，限定Fe、Ag、Mg、Mn、Cu及B的含量不超过0.1 mg/kg，总灰分不大于1mg/kg，联邦德国高纯级石墨杂质不超过150 mg/kg，特纯级不超过10mg/kg。

3.9.4. 电火花加工用石墨

电火花加工是将被加工的金属材料作为阴极，把按图纸要求加工好的工具电极作为阳极，一起置放于煤油或某种乳化液中。通电后工具电极与金属材料相接近的部分会出现火花放电，使金属材料受到"电腐蚀"。最后在被加工材料上得到一个与工具电极断面大小形状一致的加工件。用细颗粒结构的高强石墨可作为工具电极。

电火花加工用石墨的材质具有结构致密、均匀、无粗颗粒及大气孔，通常由5μm的石墨颗粒组成，石墨的气孔孔径在1μm以下，并且气孔均匀分布，平均孔径为0.6μm，此外，它有良好的机械强度和机加工性，可进行形状复杂和薄片状的精加工，也有放电特性稳定和电火花加工时速度较快等特点。

3.9.5. 火箭技术用高强石墨

石墨材料用于火箭发动机，主要有三个部位：喷管内衬、燃烧室、头部，其中喷管内衬用得较多。喷管内衬所用材料必须满足：①2000～2500℃的高温；②高速升温引起的热震；③极大的热梯度引起的热应力；④急剧升高的压力；⑤暴露于高速腐蚀性气体中达数分钟之久等。

石墨具有良好的高温性能，密度又较小，已广泛应用于制造固体燃料火箭喷管，它作为喷管衬套置于金属套内以增加强度。并在石墨表面施加涂层（如：SiC，ZrC），提高石墨对高温、高压气流的抗氧化、耐腐蚀及耐摩擦性能。

为了提高火箭喷管用石墨的性能，有若干种新型碳和石墨材料，如用等静压成型的石墨、碳纤维-热解石墨复合材料等，后者已成为用于火箭头部、燃烧室及喷管内衬的重要材料。

美国生产的火箭技术用石墨有：ATJ、RVA和ZTA，尤以ZTA石墨，其表观密度达1.92～1.97g/cm³，是一种各向异性很高的石墨，气体渗透率很小，几乎没有结构缺陷，可加工成十分光洁的表面。

3.10. 特种石墨

所称特种石墨，实指不以常规石墨制品工艺方法生产所得的石墨产品，它采用特殊的工艺技术，提高石墨质的性能，扩大了用途，又可称为新型石墨材料，其应用范围至今仍在不断充实与扩展。

特种石墨种类的开拓和应用，对化工、化学、医药、宇航、原子能、电子、半导体、冶金等工业和科研领域的发展有着极为深远的意义。目前已开发的特种石墨种类有：

① 热解石墨（高定向石墨）。
② 片状柔性石墨。
③ 胶体石墨。
④ 多孔石墨（泡沫石墨）。
⑤ 氧化石墨。
⑥ 氟化石墨。
⑦ 石墨晶须。
⑧ 掺硅石墨。
⑨ 传导性石墨层间化合物。

3.10.1. 热解石墨

热解石墨是一种新型的石墨材料，已经在宇航、导弹工业、电子材料生产以及原子能工业中获得应用。

热解石墨用"化学气相沉积"的新工艺生产，"化学气相沉积"为某些碳氢化合物气体，在高温基体表面热分解而沉积出碳或石墨的过程。

热解石墨也称PG，为Pyrograhite的缩写，又称定向石墨（热解碳称PC，为Pyrocarbon的缩写）。

热解石墨采用的碳氢化合物，主要为甲烷、丙烷、乙烯、苯、甲苯、乙炔等。接触加热到高温基材（通常用人造石墨）在其表面生成一层沉积层，时间为1mm/h。一般认为均质热解石墨可能制成的厚度约10mm左右，最大不超过20mm。

故而热解石墨生成条件要掌握：①载气和碳氢化合物浓度；②温度效应；③压力效应；④流速效应。

热解沉积产物的密度主要取决于沉积温度，一般在1600℃时密度最小为1.14g/cm³，在2100℃时沉积的密度最大为2.0～2.17g/cm³，将其放入石墨化炉并在2700～3000℃高温下进一步热处理，可得到热解石墨。其各向异性值，接近于单晶石墨，由于热解石墨比普通石墨有高度的各向异性，故也称高定向石墨。

为此，热解石墨是一种优良的耐高温材料，纯度高，不透气性、核性能好以及高度各向异性值，其物理性能见表23。

表 23　热解石墨室温时的物理性能

项　目	平行于沉积面	垂直于沉积面
表观密度，g/cm³	2.2	
电阻率，Ω·cm	$(2\sim4)\times10^{-4}$	$(2\sim5)\times10^{-1}$
热导率，W/(cm·℃)	1.7～4.2	0.21～0.04
膨胀系数(0～1000℃) $10^{-6}℃^{-1}$	1.7	2.8
抗拉强度，MPa	100～150	极弱
邵氏硬度	100	20～30
弹性模量，MPa	$(3\sim4)\times10^{4}$	
氦渗透率，cm²/s		$10^{-10}\sim10^{-13}$

热解石墨的化学性能表现在抗氧化能力和抵抗腐蚀性介质的能力比普通石墨质材料高得多。已知高纯石墨在空气中的氧化速度要比热解石墨基面氧化速度约快两个数量级。

热解石墨的电阻率和热导率受沉积温度的影响较大，沉积温度越高，电阻率越低，而热导率越高。见表24。

表 24　在石墨棒上各温度段沉积所得热解石墨的热导率

沉积温度，℃	热导率，W/(m·℃)	
	在50℃时测定	在200℃时测定
2100	6.5	5.68
2000	5.3	4.92
1900	1.04	1.13
1800	0.31	0.37
普通人造石墨	1.04	1.04

热解石墨的主要用途有如下几方面。

(1) 在宇航工业中用作导弹及宇宙飞船的再入头锥及防热罩、固体火箭发动机喷管喉衬等部件。在人造卫星及宇宙飞船上，除把热解石墨做成各种小型姿态喷管及燃烧室外，还用在人造卫星的姿态控制阻尼装置上。

(2) 在原子能工业中用作反应堆核燃料的表面涂层或反应堆内的管道表面涂层。目前一些高温气冷反应堆所用的核燃料颗粒，就是用气态碳氧化合物为原料，直接沉积在核燃料颗粒表面，形成一层薄的热解石墨包覆层，这种包覆燃料的燃料核直径只有0.2～0.9mm，沉积热解石墨后的包覆燃料粒子直径小于1mm，包覆层仅50μm。这种热解石墨包覆层在高温下具有良好的物理性能。例如不渗透性极好，不致泄漏出氚等有害的核裂变产物，并且导热性很高，是核反应堆理想材料。

(3) 在电子及半导体工业中用作高功率氩离子激光管的放电腔及电子管的栅极。热解石墨栅极比钼栅极性能好，使用寿命长。在半导体工业中使用的许多高纯石墨器件，如舟皿、坩埚、外延炉的表面，涂上热解石墨后，产品质量及使用寿命均有提高。

(4) 在机械及仪器工业中用作耐高温、耐腐蚀的介质密封垫或热绝缘材料。热解石墨接近于石墨单晶体的结构，因而对射线和光表现出选择性的特征。所以，热解石墨可以制作中子晶体光谱仪的单色器、过滤器以及X射线单色器。

(5) 在冶金工业及化学分析中用于生产硬质合金时所用的热压石墨模具，涂层不仅可以延长模具寿命，而且可以提高硬质合金的质量。在浇注钛合金陶瓷模具上沉积一层热解石墨，效果也好。此外，制成热解石墨坩埚用于放射性材料的强碱融熔分析方面，其使用效果优于铂或银质坩埚。

3.10.2.　胶体石墨

胶体石墨是高纯度超微细的天然鳞片石墨经分散后，借助于复杂的化学稳定剂而悬于水或油中形成的胶体制剂。

(1) 水剂胶体石墨的悬浮介质为水，其工艺过程如图11。主要用作难熔金属（如钨、钼及其合金）拉丝润滑剂，用作金属、玻璃铸型涂覆剂以及用作电器工业中铸造有色金属薄件的润滑剂，无线电工业和其他工业部门用作接触器和电阻。

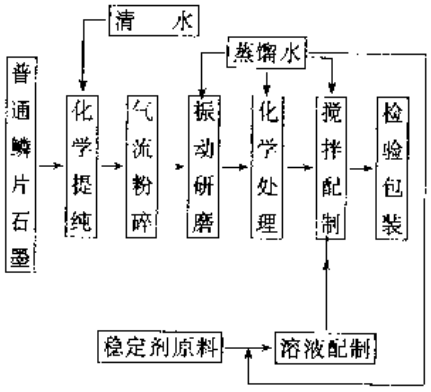


图11　水剂胶体石墨制造工艺图

水剂胶体石墨的石墨粒度要求小于4μm，并按大小和成分分为S-0和S-1两种型号。

(2) 油剂胶体石墨　制法与水剂胶体石墨相似，主要用作航空、船舶、高速运转机械的润滑剂、金属压延和玻璃器皿制造的耐高温润滑剂。

油剂胶体石墨按石墨粒度大小和成分分为Y-Ⅰ、Y-Ⅱ、Y-Ⅲ三种规格，前两种石墨粒度要求小于6μm，后一种石墨粒度要求小于25μm，石墨灰分小于1.5%～2%。

(3) 硅剂胶体石墨　其悬浮液也为水，但要求有二氧化硅，含量约11.5%～14.5%，密度在1.31～1.33g/cm³之间；除二氧化硅外，灰分含量不大于1%。其制造工艺与水剂胶体石墨相似。主要用于电子工业，如示波管、高真空阴极射线管内和管外，起导电和吸收电子作用。

3.10.3.　石墨层间化合物

石墨晶体具有层状结构，在碳的六角网格平面方向，碳-碳原子价键很强，形成稠密的网平面，但在碳的六角网格平面的垂直方向，碳原子间的价键较弱，在层间有较大空间。在这个层状空间，其他原子有可能侵入，并与碳网格结合，形成石墨层间化合物。

石墨层间化合物由于层间插入了异类物质，因而使原来的层间距离从0.335nm (3.35Å) 增大到几个纳米，其结构视插入物和层间化合物的类型而定。

凡是石墨层面和插入反应物一层间隔一层地有秩序插入的，就称为一阶层间化合物，每二层石墨才插入一层反应物的就称为二阶层间化合物，由此类推则有3，4，5，6……等以上的阶层间化合物。同一种插入物的各阶化合物的层间距离在理论上都是相等的。石墨层面上碳-碳原子距离仍为0.142nm (1.42Å)，故石墨层间化合物仍为晶体，也称晶体化合物。

除了以金属原子形态插入外，还有以原子团或分子形态插入的，石墨-硫酸、石墨-硝酸、石墨-金属氯化物、石墨-金属-有机物三元层间化合物等。

现有石墨层间化合物可分三类：①石墨-金属加合物；②多原子插入化合物；③电化学化合物。

作为石墨层间化合物的应用，目前已知有：硝酸硫酸混合液与石墨反应，可制得膨胀石墨（柔性石墨）；层间化合物C_8K能吸附氢或重氢，或作为催化剂；石墨-TiF_4层间化合物，可做高能电池材料等。

3.10.3.1.　柔性石墨　柔性石墨又称膨胀石墨、可挠性石墨、扩张石墨和蠕虫状石墨等。它是以天然大鳞片石墨为主要原料的纯石墨质制品。该材料中无任何粘结剂或粘结物质。具有耐腐蚀、耐高温、耐低温、耐高剂量辐照、各向异性、摩擦系数低、自润滑等特点，还具有特殊的柔性与回弹性。其化学耐蚀性见表25。

表25　柔性石墨的化学耐蚀性

介质	浓度，%	温度，℃	介质	浓度，%	温度，℃
酸类：			盐酸	任意	任意
硫酸	0～70	任意	磷酸	0～85	任意
硫酸	70～85	≤170	醋酸	任意	任意
硫酸	85～90	≤150	硼酸	任意	任意
硫酸	90～95	≤70	三氧化铬液	0～10	≤90

续表

介质	浓度，%	温度，℃	介质	浓度，%	温度，℃
硫酸	≥95	不可用	柠檬酸	任意	任意
硝酸	0～10	≤90	硫化氢水	任意	任意
硝酸	10～20	≤60	氢氟酸	任意	任意
硝酸	≥20	≤40	亚硫酸	任意	任意
乳酸	任意	任意	氯	100	任意
硬脂酸	任意	任意	溴	100	≤室温
碱类：			氟	100	≤150
氢氧化钠	任意	任意	碘	100	≤室温
氢氧化铵	任意	任意	水蒸汽		任意
单乙醇胺	任意	任意	有机物：		
盐溶液	任意	任意	丙酮	0～100	任意
亚氯酸钠	0～4	≤室温	苯	100	任意
次氯酸钠	0～25	≤室温	氯仿	100	任意
氯酸钙	0～10	≤60	乙醇	任意	任意
次氯酸钙	任意	≤室温	苯胺	100	任意
氯化锌	任意	任意	汽油	100	任意
硫酸铵	任意	任意	四氯化碳	100	任意
明矾	任意	任意	氯乙烷		任意
硫酸铜	任意	任意	脂肪酸	任意	任意
卤素：			醋酸乙烯	任意	任意

石墨具有特定的层状结构，其层与层之间的结合力较弱，故通过氧化处理，可以很容易地使异种分子或原子插入其层间，形成石墨层间化合物。将此石墨层间化合物进行瞬间热处理，使其热分解而产生推力，石墨层间膨胀而得到母材——膨胀石墨粒子。

质量好的柔性石墨板材及密封元件，必须有充分膨胀的石墨粒作原料。其膨胀倍数在c轴方向至少为原石墨粒子的80倍，最佳达200倍左右。

柔性石墨粒子（蠕虫粒状）的制造工艺过程如下：

精选鳞片石墨（>60目）——→酸液处理（浓H_2SO_4+浓HNO_3，>2h）——→石墨夹层物——→水洗（用离心机或压滤机）——→烘干（<100℃）——→石墨残留夹层物——→快速高温热处理（500～1000℃）——→柔性石墨粒子。

由柔性石墨蠕虫状颗粒，分别可以制成柔性石墨纸箔、柔性石墨填料环、柔性石墨不锈钢缠绕垫片、柔性石墨波形花纹带等不同品种的机械密封用零件。

柔性石墨的板材及元件的生产工艺流程见图12。

柔性石墨提高了填料密封性能，给高温密封和高温耐腐蚀密封带来重大突破；柔性石墨的密封使用过程中无衰减现象，已在原子能电站大量采用。

3.10.3.2.　氧化石墨　氧化石墨也称石墨酸。将石墨用浓H_2SO_4+浓HNO_3+$KClO_3$、或浓H_2SO_4+$NaNO_3$

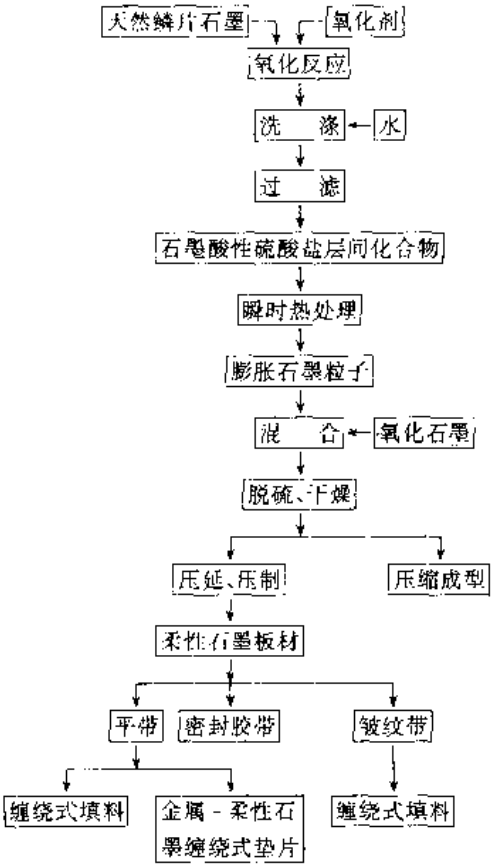


图 12 柔性石墨板材及其元件的生产工艺流程

$+KMnO_4$ 等氧化性溶液进行处理时，氧原子等插入石墨晶体的层间而组成牢固的共价键，层间距因膨胀而扩大到 0.6nm（6Å）以上。氧化石墨的结构中六角网平面失去平面性而发生弯曲，碳原子形成四面体，且层间结合了氧原子和羟基，已失去导电性而成绝缘体。

氧化石墨的组成随制造条件等因素而变化不定，例如有一种 $C_{11}H_xO_{5-6}$ 的氧化石墨，其实际 C/O 之比在 2.4～3.5 间变化。反应生成物为黄绿色沉淀物，干燥后呈褐色。将其浸入水中，会吸收水分子而膨润成为胶体。它热稳定性差，在 150℃以上会分解，急剧加热会引起爆炸性分解，可以用于制造碳膜，或作特殊的粘结剂。

3.10.3.3. 氟化石墨 氟化石墨是氟在高温下直接与碳发生反应而生成白色固体（粉末）。它同氧化石墨一样，氟原子通过共价键与碳原子牢固地结合在一起，失去导电性而变成绝缘体。完善的氟化石墨是无机高分子化合物，其 C/F=1，用 $(CF)_n$ 表示。此外，还有生成 $(C_2F)_n$ 的，其性质与 $(CF)_n$ 类似，两者的典型特性如表 26。

氟化石墨的层间距因原料碳素的种类和生成条件而异，大致在 0.6～0.9nm（6～9Å）的范围内。

氟化石墨的润滑性和防水性良好，与氧化石墨相比，化学稳定性极好，在温度超过 500℃时才缓慢分解。

氟化石墨在工业上有许多用途，例如作为润滑剂加入到润滑油、润滑脂及密封等机械用碳素材料中；添加到充当防水涂料的石蜡中。此外，还可作为脱模剂和旨在提高耐磨性的电镀共析剂等。它同锂组合成的高能干电池也颇佳。目前正研究对石墨材料的表面进行氟化处理，以此作为特殊电解用电极。

表 26 两种氟化石墨的典型特性

项 目	$(CF)_n$	$(C_2F)_n$
接触角(对水)	145°	115°
颜色	白	白
密度·g/cm³	2.68	2.76
电阻率·Ω·cm	$>10^8$	$>10^8$

3.10.4. 渗硅石墨

渗硅石墨是一种耐腐蚀、耐高温、有较强的机械强度和耐摩擦性的新型材料。

它可用于制作止推轴承和径向轴承的摩擦偶、端面密封垫、埋入式热电偶的保护装置，以及其他在水中、侵蚀性液体介质和蒸汽、气体介质中，并在 -70～1600℃温度下工作的设备部件。

渗硅石墨的制造是采用冷模压成型的细颗粒石墨为基材，在一特殊的渗硅炉内，使石墨部件表面渗入一层纯硅。

近来渗硅石墨已大量用于钢铁工业的铸造技术中。

3.10.5. 石墨晶须

石墨晶须具有独特的机械特性，它可以用类似制造热解石墨的方法，通过碳氢化合物的气相热分解来制备，但还不能批量生产，成本也高，至今尚未实现工业化生产。

石墨晶须的纤维长度最多不过几毫米至十多毫米，不能用同类纤维单丝一样的处理方法，石墨晶体的 c 轴垂直于晶须轴排列，其物性与单晶大体相同，其机械特性见表 27。

表 27 各种晶须的机械特性比较

类 别	熔点 ℃	密度 g/cm³	抗拉强度 MPa	弹性模量 MPa	比强度 10^6cm	比模量 10^6cm
石墨	3700	1.66	2	7.0	120	4320
碳化硼	2450	2.52	1.4	4.8	56	1950
碳化硅	2690	3.21	2.1	4.8	66	1540
氧化铝	2040	3.96	2.1	4.3	53	1100
铬	1890	7.20	9.1	2.4	13	340
铁	1540	7.83	13.4	2.0	17	260
镍	1450	8.97	0.39	2.1	43	240

3.10.6. 多孔石墨

多孔石墨制品的表观密度一般低于 1.20g/cm³，孔隙率在 45%以上，它是一种质轻、耐高温、耐腐蚀的结构材料。在化学工业中，可作为绝热保温材料，或作为吸附、过滤材料及催化剂载体。在宇航工业中，可作为发汗材料的基体。在原子能工业中及高温高频绝缘材料工业中，都要用到多孔炭或多孔石墨。

多孔石墨有两种生产工艺。

(1) 焦炭基多孔石墨　是以石油焦或沥青焦为原料，煤沥青为粘结剂，并加入适当比例的造孔剂制成。造孔剂是在低温下不起变化，在高温下可熔融及挥发的物质，如：NaCl、NaF、NH_4Cl、$FeCl_3$、锯末等，生产流程如图 13 所示，物理性能见表 28。

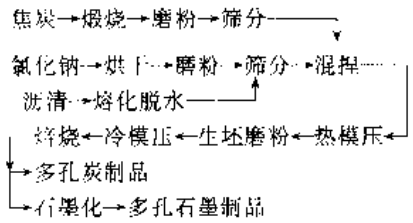


图 13　多孔石墨生产流程

表 28　多孔石墨的物理性能

产品标号	孔径范围 μm	孔度 %	表观密度 g/cm³	抗压强度 MPa
多孔石墨 1	3.0～6.8	50±2	1.0～1.15	13～30
多孔石墨 2	20～30	≥45	1.0～1.2	16.2
多孔石墨 3	30～40	≥45	1.0～1.2	15.0

(2) 泡沫塑料型多孔石墨　用合成树脂制得的泡沫塑料，直接碳化及石墨化，可制得泡沫炭和泡沫石墨。这类产品表观密度更低，孔隙度更大，抗压强度随热处理温度升高而增大，其物理性能见表 29。

表 29　泡沫石墨的物理性能

产品标号	表观密度 g/cm³	孔隙度 %	抗压强度 MPa	石墨化后电阻率，Ω·mm
泡沫石墨 1	0.61	56.7	28.6	108.6
泡沫石墨 2	0.64	56.5	26.5	93.2
泡沫石墨 3	0.57	57.4	23.6	72.5

泡沫塑料型多孔石墨的生产工艺，是用合成树脂为原料制得泡沫塑料，不同的是在树脂中加入一定数量的固化剂、发泡剂和其他添加剂，经混合磨粉后置于模具内，升温加热，塑料发泡和熟化，最后碳化和石墨化，产品的孔隙度及孔径可按需求调节。孔度性能见表 30。

表 30　泡沫(炭)石墨的孔度性能

品种	总孔度 %	开孔比例 %	孔径大于 10μm 的孔体积 %	总孔面积 %	孔径小于 25μm 的孔体积 %	孔径在 25～250μm 间的孔体积，%	孔径大于 250μm 的孔体积，%
泡沫炭 1	63.0			75	4	64	7
泡沫炭 2	62.0			73	12	52	9
泡沫炭 3	61.8		14.7	80	3	53	22
泡沫石墨 1	56.7			70	2	46	22
泡沫石墨 2	56.5			69	7	55	7
泡沫石墨 3	57	473.9	19.1	79	3	66	10

基本参考文献

1. 炭和石墨制品生产编写组，《炭和石墨制品生产》，冶金工业出版社，北京，1976 年。
2. Филаков А. С. 著，哈尔滨电碳研究所译，《碳和石墨材料》，哈尔滨电碳研究所内部刊物，1987 年。
3. 李士贤、姚建、林定浩，《腐蚀与防护全书·石墨》，化学工业出版社，北京，1991 年。
4. 石川敏功、长仲通著，陆玉峻等译，《新炭素工业》，哈尔滨工业大学出版社，哈尔滨，1990 年。
5. М. И. 罗盖林著，兰州碳素厂研究所情报组译，《碳和石墨材料手册》，兰州，1975 年(内部资料)。
6. Павлов В. Г. "Теплообменные аппараты из графита", Издательство Машиностроение, Москва, 1965.
7. Lin Ding Hao, "16th Biennial Conference on Carbon", pp. 124～126, 1983.
8. Lin Ding Hao, "17th Biennial Conference on Carbon", pp. 413～414, 1985.
9. 龚健中主编，《石墨制化工设备设计》，上海科技出版社，上海，1989 年。
10. 冶金工业部标准编写组，《黑色冶金工业标准汇编，炭素制品及其试验方法》，中国标准出版社，北京，1995 年。
11. 李圣华，《炭和石墨制品》，冶金工业出版社，北京，1983 年。

tan 4. tanhei

碳 4. 炭黑 Carbon 4. Carbon Black

郭隽奎 化学工业部炭黑工业研究设计所（1.～9.）
龚怀耀 化学工业部北京橡胶工业研究设计院（10.）

1. **概述** …… 699
2. **微观结构和化学组成** …… 700
2.1. 与其他形式工业炭的区别 …… 700
2.2. 微观结构 …… 700
2.3. 化学组成 …… 701
3. **性质** …… 702
3.1. 表面积 …… 702
3.2. 结构 …… 702
3.3. 表面化学 …… 702
3.4. 着色强度 …… 703
3.5. 导电性 …… 703
3.6. 密度 …… 703
3.7. 吸附性 …… 704
4. **生成机理** …… 704
5. **生产方法** …… 704
5.1. 历史沿革 …… 705
5.2. 油炉法 …… 705
5.2.1. 燃料、原料和添加剂 …… 706
5.2.2. 反应炉一般构造 …… 706
5.2.3. 空气预热与油预热 …… 707
5.2.4. 炭黑从烟气中分离 …… 707
5.2.5. 气力输送和精制 …… 708
5.2.6. 造粒 …… 708
5.2.7. 干燥 …… 709
5.3. 气炉法 …… 709
5.4. 槽法 …… 709
5.5. 灯烟法 …… 710
5.6. 热裂法 …… 711
5.7. 乙炔法 …… 711
5.8. 炭黑的表面氧化后处理 …… 711
6. **产品分析与测试方法** …… 712
7. **环境污染与职业健康** …… 712
7.1. 水质的污染与治理 …… 712
7.2. 尾气和粉尘的污染与治理 …… 713
7.3. 可抽出物的多环芳烃 …… 713
7.4. 急性毒性 …… 713
7.5. 吸入毒理学 …… 713
7.6. 流行病学调查 …… 713
8. **贮存、运输与安全** …… 714
9. **经济状况** …… 714
10. **应用** …… 715
10.1. 橡胶 …… 715
10.1.1. 橡胶用炭黑的分类与命名 …… 716
10.1.2. 炭黑胶料的性能 …… 716
10.2. 涂料和油墨 …… 718
10.3. 塑料 …… 719
10.4. 其他 …… 719
参考文献 …… 720

1. 概 述

炭黑是最古老的化工产品之一，是工业炭家族的重要成员。中国是世界上最早生产炭黑的国家。这不仅见于中国早期的科学史料[1,2]，而且也为世界所公认[3]。

“炭黑”这一术语，系指一系列已有明确定义的工业产品。它是烃类在严格控制的工艺条件下，经气相不完全燃烧或热解而成的黑色粉末状物质。其粒子大小在胶体范畴，主要成分是元素碳，亦化学结合有少量氧、氢和硫等元素。每种炭黑的物理化学性质均在很窄的规格范围内波动。

距今大约3000年前的古中国，炭黑是用松枝、桐油或菜油经不完全燃烧而制成的。据史料记载，大约在公元500年，这种生产方法传到日本。那时，它一直用作墨汁

和壁画涂料。然而，在15世纪发明了活版印刷术之后，书籍便成了交流信息的重要工具。因此，炭黑颜料的需求量有了较大增长。到了16世纪之后，它传到德国、法国和英国等欧洲国家，并始以焦油和动物油为原料烧制炭黑。以后，这种技术又传到了美国。直到18世纪末，美国南部发现大量廉价天然气之后，才确立世界近代炭黑工业的开端。

20世纪初，发现炭黑对橡胶的补强作用，特别是改善了汽车轮胎的耐磨性之后，炭黑工业才迅速发展起来。今天，炭黑不仅在轮胎和其他橡胶制品中作为补强填充剂，而且在印刷油墨、塑料、纸张和涂料中作为着色剂，发挥着重要作用。另外，在许多制品，如电极材料、干电池、电阻元件、静电显影粉、炸药、皮革加工剂、脱模剂和化妆品中，炭黑亦是重要的配合剂。可见，它已成为国民经济中不可缺少的化工原材料。目前，橡胶用炭黑至少有40余种，而特种炭黑也不下50～60种。

2. 微观结构和化学组成

2.1. 与其他形式工业炭的区别

元素碳具有三种结晶形式和多种所谓的无定形或少序形式(见碳 1. 综论)。结晶形式是金刚石和石墨及近年才发现的球烯，而无定形形式主要有焦炭和木炭。

除了金刚石和石墨外，其余形式的工业炭(其中包括炭黑)均属无定形类。这些工业炭均呈不完全的石墨结构。诸平行层面不完全沿其垂直的公共轴定向排列。层面间，一层与另一层的角偏差是随机的，一些层面无规则地重叠在其他层面上。这种排列方式被称作乱层结构(turbostratic structure)。在这种排列方式中，石墨层面间距介于0.350～0.365nm之间。

炭黑晶序模型参见图1，碳的六角形层面互相平行，但距离比石墨层间距远(参见碳 3. 石墨)，排列无序，呈乱层结构。应当指出，炭黑虽归属于无定形类，但这些层面要比木炭和焦炭等乱层结构规则些。诸层面大体上是平行的和等距的。人们称这种状态为准晶体(paracrystalline)结构。所谓准晶体，其层面排列次序介于晶体与无定形体之间。各种工业炭的基本结构和晶体性质示于表1。

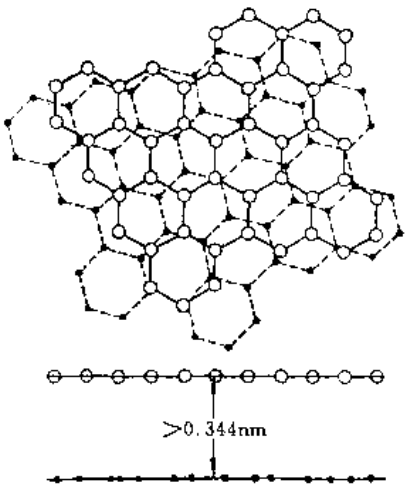


图1 炭黑中碳原子的排列

表1 各种工业炭的形式和特征

形 式	晶 系	密度 g/cm³	C—C键长 nm	层间距 nm
金刚石	立方	3.54	0.154	
石墨	六方	2.26	0.142	0.335
炭黑	六方-乱层-准晶	1.84～2.06	0.142	0.350
焦炭	六方-乱层	1.3～2.1		
木炭和活性炭	六方 乱层	1.1～1.3		
纤维状炭	六方-乱层	1.65		
玻璃态炭	六方-乱层	1.47		
热解石墨	六方-乱层	1.2～2.2		

2.2. 微观结构

炭黑的X射线衍射图形，呈现两个或三个衍射环，与天然石墨的衍射环相类似。Warren[4]分析了这种衍射图形，第一个提出炭黑粒子中微晶呈随机排列的微观结构模型。由(002)漫反射谱带来估算层间距和垂直于层面方向的微晶厚度。由较弱的(10)和(11)谱带估算出这些平行层的微晶平均直径。对大多数炉黑和槽黑而言，层间距约为0.35nm，微晶平均厚度(L_c)为1.2～1.5nm，微晶平均直径(L_a)为1.7nm。后来，人们用炭黑电子衍射分析法[5]、氧化过程研究[6]、石墨化过程研究[7]和高分辨率衍射式电子显微术[8]研究炭黑的微观结构，证实诸层平面更接近于同心排列方式。早期的透射式电子显微术，提供炭黑聚集体的二维图像，表征其大小和形状。典型的橡胶用炭黑电子显微照片示于图2。随着高分辨率电子显微术的发展，人们又深化了炭黑微观结构的认识。以相衬技术(phase-contrast)拍下的槽黑(MPC)部分聚集体的电子显微照片示于图3。图中炭黑层面清晰可辨。聚集体表面大约头三层，是围绕其外周平行取向的。但是，内部的层面似乎是围绕着若干旋转中心取向，呈同心层状排列。因而，Harling和Heckman[9]提出同心层取向准石墨晶体结构模型(见图4)。根据这个模型，聚集体内部层面的有序性要比表面差，密度较低，具有更高的化学反应性。炭黑的氧化和石墨化过程的研究结果，证实了上述观点。图5表明，炭黑在2700℃下石墨化，提高了结晶化程度。聚集体的外观，呈空心盒状。这些变化是与同心层结构相一致的。但是，炭黑除了元素碳之外，氢、氧、氮和硫这些杂原子造成的化学缺陷，以及层面的畸变和空穴等，使炭黑的微观结构变得更为复杂。

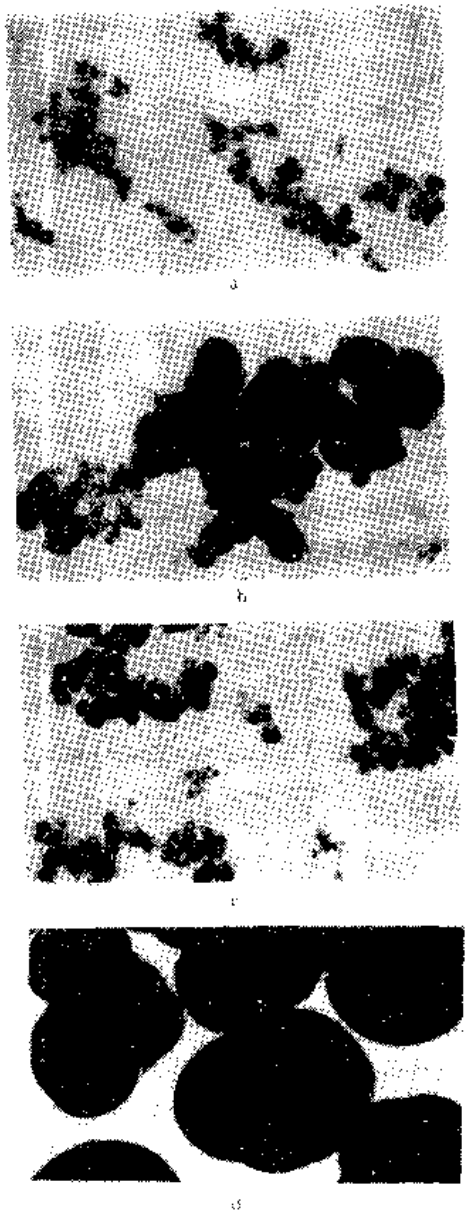


图 2　几种橡胶用炭黑的形态(放大倍数为 1×10^5 倍)
a. N220;b. N660;c. N330;d. N990

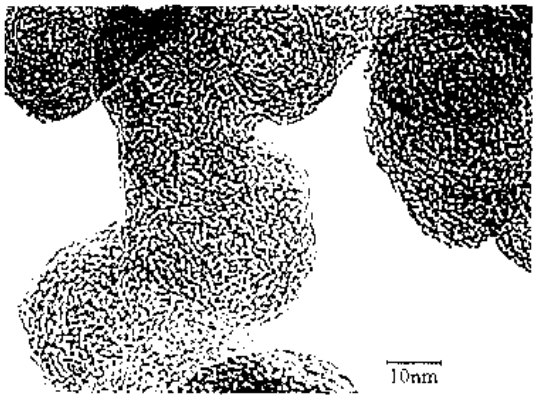


图 3　槽黑聚集体局部的相衬电子显微照片

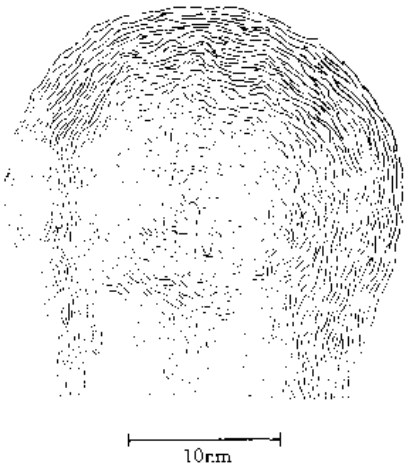


图 4　炭黑层面同心取向的准晶体模型

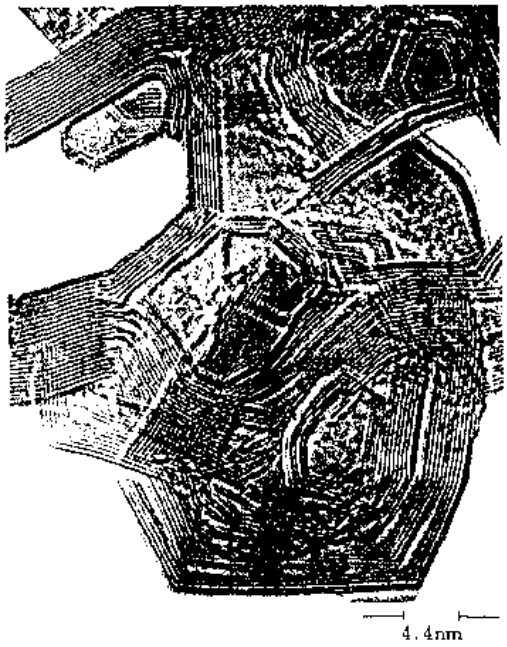


图 5　石墨化 N220 炭黑的电子显微照片

2.3.　化学组成

炭黑含碳量在 80%～99.5%范围。其氧含量 0.1%～15%，氢含量 0.3%～1.3%，硫含量 0.1%～0.7%，另外还有少量灰分和溶剂抽出物等。上述各种元素含量，取决于原料、生产方法和化学处理状况等。几种典型炭黑的化学组成参见表 2。炭黑中的氧以各种含氧官能团的形式结合在炭黑表面上(见 3.3.)。氢是以 CH 基的形式结合在碳层面的棱边上。硫具有很强的反应性，约有20%的硫是以多硫复合物的形式存在于炭黑表面上。

槽黑和乙炔黑的灰分含量微不足道，通常低于 0.02%。大多数炉黑的灰分较高，一般在 0.2%～0.6%范围。它主要来自原料、结构控制添加剂、急冷水以及造

表2 几种典型炭黑的化学组成，%

炭黑品种	C	H	O	S	灰分
中粒子热裂黑(N990)	99.42	0.33	0.03	0.01	0.27
半补强炉黑(N770)	99.18	0.38	0.23	0.60	0.21
高耐磨炉黑(N330)	97.96	0.30	0.83	0.59	0.32
乙炔黑(ACET)	99.75	0.09	0.14	0.02	0.00
易混槽黑(S212)	95.65	0.62	3.53	0.19	0.02
高色素槽黑(HCC)	88.05	0.38	10.50	0.57	0.02

粒水中的盐分。水溶性灰分，常为氯化钠、氯化镁、硫酸钠和硫酸镁等；不溶性灰分，除二氧化硅之外，还有碳酸钙、硫化钙、氧化铁和碳酸铁等。

炭黑也含有若干多环芳烃物质。这些物质被强烈地吸附在表面上，只有用强溶剂，如沸腾的甲苯连续抽提方可溶解。

3. 性 质

各种炭黑，其差异在于粒径或表面积、形态或结构、聚集体平均质量、粒子或聚集体质量分布以及化学组成等方面。某些产品的外观，是粉状或呈粒状，是特定品种的另一种特征。炭黑在橡胶、塑料或液相体系中可分散的最小实体单元，称作聚集体。炭黑聚集体是由若干粒子熔合而成。聚集体的形状有多种形式，有些像一簇葡萄，有些则成链枝状或纤维状。用来鉴别炭黑的三个最重要性质是表面积、结构和表面化学。

3.1. 表面积

表面积通常可由气相吸附法和液相吸附法测得。测定吸附质在炭黑表面形成单分子吸附层所需的量。如果已知吸附质单分子截面积的话，则不难计算出炭黑表面积。最常用的是由 Brunauer、Emmett 和 Teller 提出的测定法，即 BET 法[10]。所有的市售炭黑，在－193℃下以氮作吸附质测定，均获得S形吸附等温线。吸附等温线上的拐点，相当于单层吸附量 V_m，用以计算表面积。BET 法的延伸，称作 t 值法。它是由 Lippens，Linsen 和 deBoer 在1964年研究的，可区分出内表面积（孔隙面积）和外表面积[11,12]。大多数橡胶用炭黑是无孔的，以 BET 法和 t 值法测得的结果基本相同。对某些色素炭黑和导电炭黑而言，是多孔的，t 值法常用来估算其内表面积。

液相吸附法广泛用于生产控制和成品检验。碘吸附法简便而准确，已普遍用于工厂实验室，但其精度受炭黑表面吸附的烃类物质及表面氧化程度的影响。CTAB（溴化十六烷基三甲铵）吸附，是测定表面积的另一种重要方法[13]。它的精度，不受上述因素的影响。CTAB 分子足够大，以致不能渗透到炭黑微孔之中。因此，CTAB 法测得的是外表面积。对无孔橡胶用炭黑来说，CTAB 表面积与 BET 氮表面积的一致性很好[14]。

借助于电子显微镜，不但可定性观测聚集体的形态，而且可定量测定粒子大小和表面积。粒子大小，指熔合成聚集体的若干粒子的平均直径，通常以纳米（nm）度量。由这种粒径换算出的表面积称作电镜表面积。用电子显微镜测定炭黑粒径和表面积，由于仪器价格昂贵，测定过程费时而复杂，多数工厂不便应用。

3.2. 结 构

结构这一术语，是由 Ladd 和 Wiegand 首先提出的[15]。炭黑的结构系指若干粒子熔合与聚集而成的一种状态。结构取决于聚集体尺寸和形状、每个聚集体所包含的粒子数目和它的平均质量。这些特征影响聚集体的堆积状态和空隙容积。通常，以测定空隙容积的大小来表征结构。它是向炭黑滴加邻苯二甲酸二丁酯（DBP）或亚麻仁油，直至混合物粘度突然发生变化为止。这时，空隙几乎完全被 DBP 或亚麻仁油所填充。测定空隙容积，常用 DBP 吸附法。一种改进的方法是，把炭黑试样在 165MPa（1690kgf/cm² 或 24000 lbf/in²）压力下压缩4次，破坏较弱的聚集体结构，使其更接近于在胶料中的状态[16]。这种测定结果，习惯上称作压缩吸油值，即 CDBP 或 24M4DBP 值。

此外，也有用在特定压力下测定炭黑压缩比容[17]、压汞法[18]和光散射法[19]来度量结构的。

3.3. 表面化学

炭黑的氧含量，对其应用性能产生重要影响。氧是以酸性官能团或碱性官能团的形式结合在炭黑表面上。表面氧化物的含量及组成，取决于生产方式及氧化后处理的深度。常见的含氧官能团有：酚基、羧基、醌基和内酯基。人们对碱性官能团的了解还不多，认识上尚有分歧[20~25]。不过，Boehm 和 Voll 证实[26,27]，表面上存在着

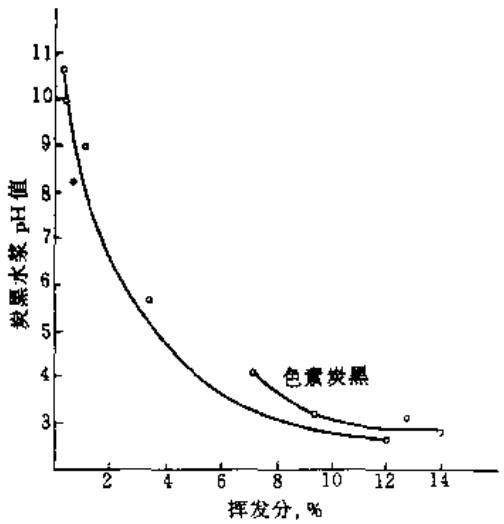


图6 炭黑挥发分含量与水浆 pH 值的关系

吡喃酮基这类碱性基团。炉黑和热裂黑，它们在还原性气氛中生成，其含氧基团多以碱性氧化物形式存在。槽黑是在过量空气存在下而生成，其含氧基团大部分以酸性氧化物形式存在，仅含少量碱性氧化物。

表面氧化物在高温下会受到破坏。测定在 950℃下的重量损失（即挥发分）可粗略估算炭黑的含氧量。炭黑水浆的 pH 值，是表面氧化程度的另一种量度。炭黑挥发分和水浆 pH 值的关系参见图 6。一般说来，炉黑的 pH 值大于 7，槽黑 pH 在 4～6 而氧化炭黑 pH 为 2～4。

3.4. 着色强度

着色强度是炭黑的重要光学性质，表征其染黑白色颜料的能力。通常，炭黑与相对大量的白色氧化锌颜料相混于一种油料（环氧化豆油或亚麻仁油）中，经研磨制成灰色墨浆。然后，测定这种墨浆的反射率[28]。着色强度是区分炭黑类型的重要指标，特别是在鉴别新品种方面，成为公认的特征参数。

Stacy 把若干种普通炭黑的着色强度与它们的 BET 表面积、CTAB 表面积和 DBP 值等参数之间进行数理统计处理，推算出着色强度与上述诸参数之间的回归方程式[29]。由此，引伸出着色残差的概念，即把一些新型炭黑着色强度测定值与由该回归方程计算值之间的差值，归结为聚集体尺寸分布均匀程度的量度。Kraus 绘出的着色残差与聚集体尺寸不均匀度间的关系曲线示于图 7[30]。一般说来，新工艺炭黑具有较高的着色强度，其着色残差为正值，表明其聚集体尺寸分布比普通炭黑更均匀。若着色残差为负值，其聚集体尺寸分布则比普通炭黑更宽。如近年为降低轮胎滚动阻力而开发的低滞后（low hysteresis）炭黑，其着色残差一般在 6～20 之间。

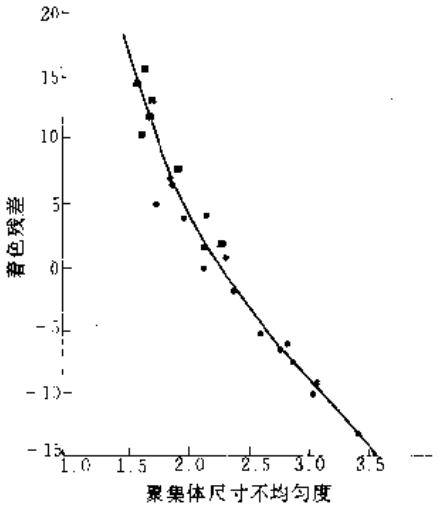


图 7　着色残差与聚集体尺寸不均匀度间的关系

3.5. 导电性

炭黑的导电性与其石墨层面微观构造、表面性质、粒子大小及结构密切相关。粒子内部微观结构的改变对导电性能有显著影响。在经 1300℃石墨化处理，炭黑电阻率呈现一个最小值，因而石墨化炭黑具有较高的导电率[31]。当炭黑表面含有较多挥发分时，显著增加其电阻率。在惰性气氛下灼烧槽黑，除去表面含氧基团，会使电阻率明显下降。对炉黑来说，这种影响要比槽黑小得多。较细粒子的炭黑具有较好的导电能力。结构也是影响导电性能的重要因素。这显然是由于链枝状或纤维状聚集体会交织连接更多的导电通路所致。

通常，以干粉状炭黑的电阻率来度量其导电性。试样置于一绝缘圆筒之中，由两个金属柱塞电极压缩到恒定压力或恒定体积时，测定其电阻率。

Noda[32]和 Mrozowski[33]研究了压力高达 100MPa 的粉状热裂黑电阻率与压力的关系（见图 8）。通常，电阻率的对数与压力对数间呈线性关系。

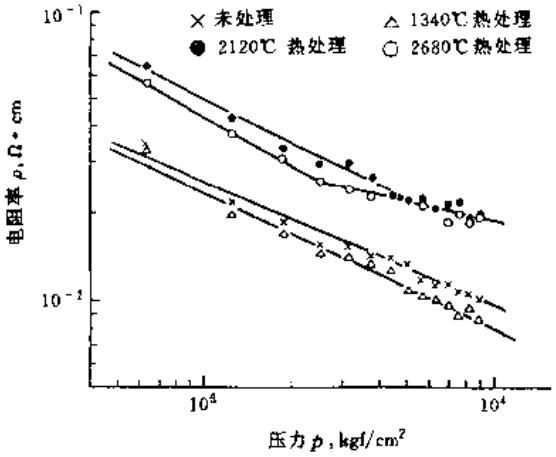


图 8　电阻率与试样压力间的关系
（1kgf/cm²=98.0665kPa）

3.6. 密　度

密度测定结果，分为 X 射线衍射法和氦置换法两种。Kotlensky 和 Walker 根据 X 射线衍射环测得的炭黑石墨层平均间距 d（002）推算出密度值[34]。Simith 和 Howard 以氦置换法测定炭黑密度[35]。两种方法测得的结果见表 3。由于炭黑石墨层间距比石墨稍大，所以密度亦低于石墨。不同品种炭黑，以氦置换法测得其密度界于 1.84 至 2.06g/cm³ 之间，平均为 1.86g/cm³。石墨化炭黑，其密度会增至 2.18g/cm³。

在橡胶工业中，采用另一种方法测定炭黑密度。该法是把已知重量百分数的炭黑，以常规混炼法混配到已知密度的橡胶中，由胶料密度的变化测定出炭黑的实际密度。用此法测得的橡胶用炭黑密度值为 1.84～1.86 g/cm³。

应当指出，市售炭黑的表观密度则不是一个常数，与

表3 两种方法测得的炭黑密度值，g/cm³

炭黑品种	X射线衍射法	氦置换法
Spheron 6 (S300)	2.07	1.94
Vulcan 3 (N330)	2.08	2.06
Sterling S (N770)	2.10	1.93
Sterling FT (N880)	2.11	1.88
Sterling MT (N990)	2.11	1.84
乙炔黑 (ACET)	2.09	1.87

受到的机械压缩程度有关。粉状炭黑的表观密度一般为0.08～0.19g/cm³，造粒炭黑则为0.3～0.5g/cm³。

3.7. 吸附性

由于表面积很大，炭黑对水、各种溶剂、连结料和聚合物均有较强的吸附能力。其吸附能力的大小，主要取决于表面积和表面化学性质。炭黑的吸附性，不仅在很大程度上决定着它的润湿性和分散性，而且也是它用作橡胶填料和用作颜料的更重要参数。高表面积炭黑，暴露在潮湿空气中，会吸附10%～20%的水分。在使用炭黑的聚合物体系而言，要注意其对稳定剂、促进剂、分散剂和催干剂的吸附问题。

4. 生成机理

尽管人们对简单的火焰和高温热解体系进行过许多研究，而炭黑生成的详细化学反应和物理相互作用的机理尚为推测性的，具有不同的理论观点。有些理论适用于成核过程，有些理论则描述粒子的长大。这两种过程，显然是由不同规律支配的。现已发表一些生成机理方面的综述文献[36～39]，可供参考。

既然，炭黑是烃类物质在高温下不完全燃烧或热解的产物，那末，典型的炭黑生成化学反应方程式为：

$$C_xH_y \xrightarrow{\triangle} xC + y/2\ H_2$$

对大多数烃类而言，热解反应是吸热的，唯有乙炔热解是放热反应。

一种典型的炭黑生成机理，包括如下4个阶段：①初期反应；②晶核生成；③晶核长大和；④聚集体生成和碳化。

初期反应是指在晶核形成之前，生成某些中间产物的反应。对石蜡烃而言，首先断键和脱氢，变成较简单的烷烃和烯烃。这些烷烯烃再生成乙炔或芳烃的中间产物，而后再脱氢缩聚成大分子活性芳烃基团。对芳烃而言，其本身具有较为稳定的共轭结构，更容易脱氢缩聚成较大分子的活性芳烃基团。业已证实，烃类热解反应，生成有芘、蒽、蔥嵌蔥、苯并芘、苯并北和晕苯等芳烃中间产物。显然，原料中的不同烃类分子，其初期反应的历程决不会是一样的。

晶核生成过程，系遵循新分散相生成的特定规律。初期反应生成的大分子活性芳烃基团的蒸气压，随着时间的推移而不断增大，一直达到某一饱和值。此时，这种气相大分子，大概就像云状物那样，凝结成很小的雾滴，即液态晶核。形成这种过饱和体系的速度愈快，过饱和程度愈高，即系统温度提高得愈迅速，反应温度愈高，则晶核生成的速度亦愈快。业已查明，晶核是具有高度化学活性呈共轭价键碳原子的自由基团。

晶核的长大可理解为"沉积"过程。实际上，晶核的长大与晶核生成几乎是同时进行的。晶核的生成往往伴有晶核的迅速增长。这时，体系的过饱和程度迅速降低，新晶核的生成也就变得缓慢了。由于晶核长大，所有碳原子的大部分自由共轭价键呈碳-碳键而闭合，表面自由共轭价键数目相对减少。晶核长大过程相对于晶核生成来说是缓慢的，完全是一种沿表面长大的过程。也就是说，烃分子围绕着一定尺寸的中心堆积和长大。同时，表面亦发生烃分子的裂解反应。

聚集体的生成和碳化，是长大着的晶核经碰撞和粘附成聚集体，再经碳化呈固态的过程。呈巨大稠环芳烃结构不断长大的核心，在碳化以前是粘滞的，近似为球形的塑性粒子。这些塑性粒子互相碰撞而熔合成链枝状或纤维状聚集体。此时，烃分子继续在聚集体表面上堆积，使其不断增长，趋于形成连续的石墨层网络。聚集体被高温气流所包围，在极短的时间内（以ms计）迅速碳化。这时，聚集体停止长大，外壳变硬。

实际上，上述各个阶段不是按理想的顺序出现的。由于这种原因，炭黑具有较宽的粒子和聚集体尺寸分布。

5. 生产方法

从化学反应的观点来看，炭黑生产方法基本上分为烃类的不完全燃烧和烃类热分解两大类。其差异主要在于有氧和无氧条件。不完全燃烧过程，是最重要的生产方

表4 生产方法分类和原料特性

化学反应过程	生产方法	原料类型
不完全燃烧		
湍流火焰	油炉法、气炉法	煤焦油或石油系芳烃、天然气
	灯烟法	煤焦油或石油系芳烃油
扩散火焰	槽法(滚筒法、混气法)	天然气、煤焦油
热分解		
间歇式	热裂法	天然气
连续式	乙炔法	乙炔气

法。它按火焰的特征，又可细分为湍流火焰和扩散火焰两类。热分解法，即烃类在无氧条件下热分解，根据过程的特点，又可细分为间歇式和连续式两类。按上述分类，诸生产方法可汇于表 4 之中。

上述各种生产方法，可生产出一个或多个品种。因此，各类炭黑的习惯名称，又常常涉及其生产方法，如槽黑、炉黑、灯黑和热裂黑等。有时又涉及其所用原料，如油炉黑、气炉黑和乙炔黑等。

5.1. 历史沿革

灯烟法是最古老的生产方式，其历史相当悠久。当时，炭黑几乎只用于油墨和涂料，灯黑实际上是唯一的炭黑品种。18 世纪末期，开始以天然气为原料用槽法生产。尽管槽黑的性能与灯黑大不相同，但它们都用于着色方面。后来才发现槽黑是天然橡胶的极好补强剂。

本世纪 20 年代，又出现了热裂法和气炉法方式。它们也是以天然气为原料的。从世界范围来看，在 20 世纪上半叶，大多数炭黑是用天然气制造的。当时天然气在没有远距离输气管网之前，几乎没有其他工业用途，其价格是极低廉的。尽管槽法过程的炭黑收率很低（仅为 8～32 g/m³ 天然气），由于廉价的原料气支撑着这种生产方式的生存与发展。随着天然气工业采用高压远距离输气，必将导致气价不断上涨。人们预计到这种情况，一直寻求更有效地生产补强炭黑的方法。Krejci 致力于油炉法的开发[140,141]，试产出一批具有良好补强性能的油炉黑。1943 年，世界上第一座工业化规模的油炉法装置在美国投产。

早期的油炉黑就非常适用于合成橡胶。在第二次世界大战期间，油炉黑的需求量迅速增长。由于合成橡胶工业的发展，再加上油炉法可生产出具有所希望性质的各种各样炭黑，导致全世界油炉黑产量不断增长。与此同时，由于天然气价格上涨，环境污染问题以及油炉黑在许多应用领域可代替槽黑，致使槽黑产量急剧下降。表 5 给出了各种生产方法的收率和能耗数据。从表 5 可见，油炉黑是当今收率最高，能耗最少的生产方式。当然，由特定方法生产出的炭黑，其特性不是绝对的。尤其是正在进行的技术开发工作，已经使和正在使油炉法除生产油炉黑以外，也能灵活地生产出性能相当于或接近于其他炭黑的代用品。然而，生产过程与产品特性之间的独特关系，致使一些较古老的生产方法也不会在短期内完全消失。

表 5　各种生产方法的收率及能量耗用率

生产方法	原料	工业化收率 g/m³	理论收率 %（碳含量）	能量耗用率 J/kg
槽法	天然气	8～32	1.6～6.0	$(1.2\sim2.3)\times10^9$
气炉法	天然气	144～192	27～36	$(2.3\sim3.0)\times10^8$
热裂法	天然气	160～240	30～45	$(2.0\sim2.8)\times10^8$
油炉法	液态芳烃	300～660①	23～70	$(9.3\sim16)\times10^7$

① 油炉法收率的单位为 kg/m³ 原料油。

5.2. 油炉法

现代油炉法生产流程示意图见图 9。一座工厂可以拥有一条生产线，也可有两条或多条生产线。当今，一条典型的生产线，年产能力一般在 15～30kt。燃料与过程空气在反应炉中燃烧形成高温燃烧气流。原料油经预热后喷入或注入高温气流之中，生成炭黑。这些炭黑悬浮在燃余气中，形成烟气。从反应炉适当位置喷入急冷水，以终止反应。急冷后的烟气，通过空气预热器和油预热器，送入袋滤器中。炭黑在袋滤器中收集下来，由气力输送系统送入湿法造粒机中。湿的粒状炭黑在回转式干燥机中干燥，然后送入贮罐，以散装或袋装方式运输。

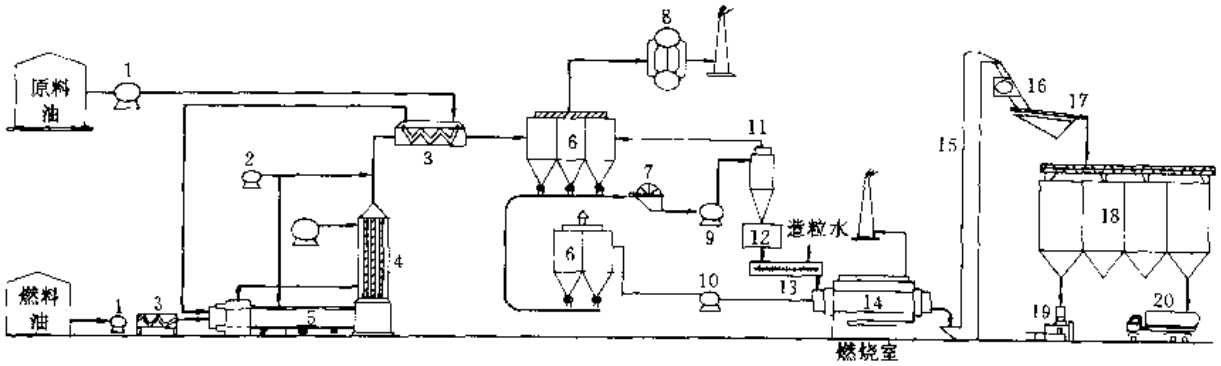


图 9　油炉法炭黑生产流程

1—油泵；2—水泵；3—油预热器；4—空气预热器；5—反应炉；6—袋滤器；7—粉碎机；8—锅炉；9—风送风机；10—风机；11—旋风分离器；12—贮罐；13—造粒机；14—干燥机；15—斗式提升机；16—磁选机；17—振动筛；18—成品料仓；19—包装机；20—散装槽车

5.2.1. 燃料、原料和添加剂

最常用的燃料是天然气，也可用丙烷或丁烷气。在资源条件不许可的工厂，也可以轻质或重质燃料油为燃料。当以油为燃料时，主要考虑油料的洁净度、热值以及贮存和泵送特性（粘度和倾点）等。在中国，重油、渣油和热裂化重油为常用的燃料油种。

炭黑工业对原料油的要求是，芳烃含量要高，杂质和沥青质要少。理想的炭黑油，其化学组成应富含不饱和侧链的双环、三环和多环芳烃。芳烃含量是原料油最重要的质量参数，它直接影响炭黑的收率与质量。通常称作BMCI的相关指数，就是相对衡量油料芳香度的流行指标。它是油料密度和平均沸点的函数，其关系式为[42]：

$$BMCI=473.7d-456.8+48640/T$$

式中 d 为原料油20℃时的密度（g/cm³）；T 为平均分子沸点（K）。炭黑工业对原料油的性能要求如下：

密度（20℃），g/cm³	≥1.060
动力粘度（100℃），mPa·s	<15.6
相关指数	>120
含硫量，%	1.8～2.0
沥青质，%	≤6.0
水分，%	≤0.2
灰分，%	<0.05

原料油来源，主要分为石油系和煤焦油系油品。煤焦油系油料，如蒽油和防腐油历来是理想的原料。石油系油料中，乙烯焦油是较常用的油品。

碱金属盐添加剂用以控制炭黑结构。这类碱金属阳离子影响火焰中炭黑粒子的聚集程度。通常选用钾盐，如碳酸钾，以水溶液形式使用。钾盐添加量，一般为油料的 1×10^{-5}～2×10^{-4} 之间，取决于要求结构降低的程度和所用原料的组成。为了充分发挥添加剂的效果，碳酸钾水溶液在炭黑生成期间以汽化方式存在为好。因此，添加剂通常是注入燃烧室，使其充分混合和汽化在高温燃烧气流之中。另外，也有与原料油一起通入反应炉中的。

5.2.2. 反应炉一般构造

各种反应炉，均由若干段钢质套筒所组成。套筒中衬有若干层耐火炉料。在选择耐火材料时，必须权衡耐高温性、耐热冲击性、抗剥落性和抗结渣性以及耐腐蚀性等诸方面。对最里层炉料而言，要用最耐高温的气密性材料。它通常为莫来石-刚玉（SiO_2-Al_2O_3）、高纯刚玉（Al_2O_3）或铬-铝氧化物（Cr_2O_3-Al_2O_3），容许反应炉温度1600～1900℃或更高。反应炉的不同部位，可用不同材质的炉料，这可由材料成本及使用条件而定。向外的若干层炉料，其二氧化硅含量逐渐增多，孔隙度增大。这样，可逐步提高绝热性能和降低耐火度。

耐火衬里可由型砖砌筑，也可以浇铸捣打。以浇铸捣打方式制备炉衬，特别是对复杂形状的反应炉而言，不失为一种相对简便而实用的方法。用型砖砌筑，反应炉使用寿命更长，但也最费时间，而定购异形耐火构件也要付出昂贵的费用。耐火炉衬的使用寿命可为几个月至几年，取决于反应炉的使用条件、所用材质以及炉段的部位。

反应炉的几何形状和尺寸，不仅各生产商之间不相同，也与产品范围和使用的燃料与原料的种类而异。一般说来，橡胶用炭黑是用两种类型的反应炉生产的。硬质炭黑反应炉，用来生产较细粒径炭黑，即ASTM100、200和300系列品种。软质炭黑反应炉生产粗粒径约500、600和700系列品种（硬质炭黑系指比表面积为75～150m²/g的高补强型炭黑；软质炭黑则是比表面积约为25～50m²/g的低补强型炭黑。）较细粒径炭黑，是在较高反应温度下生成的。因此，反应过程较快，反应炉设计为较高的反应速度和较短的停留时间。对生产粗粒子炭黑而言，反应是在相对较低的温度下进行，需要较长的停留时间。因而，软质炭黑是在更大体积的反应炉中生成。

每家炭黑生产商都拥有反应炉设计的专利权。根据专利文献资料，介绍几种现代反应炉构造，见图10～图12。

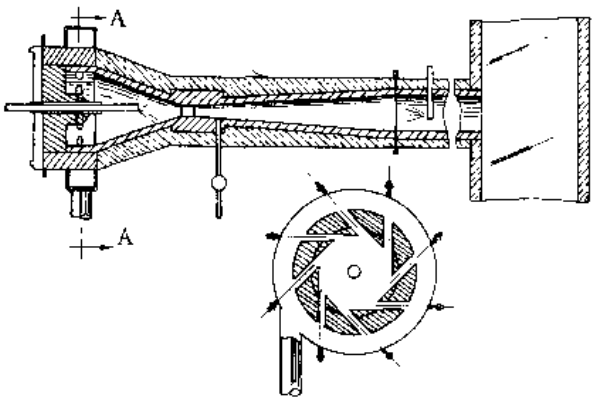


图10 Columbian公司反应炉[43]

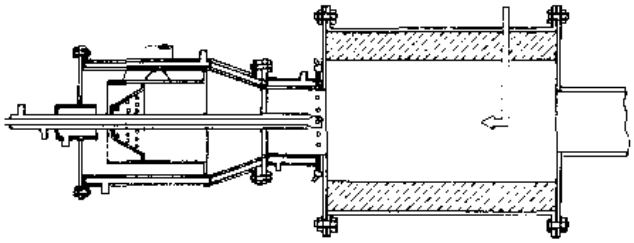


图11 Cabot公司反应炉[44]

反应炉，沿其轴向，一般分为燃烧段、混合段、反应段和急冷段。各段的功能如下。

燃烧段的作用在于，提供高温燃烧气流。高温气流的

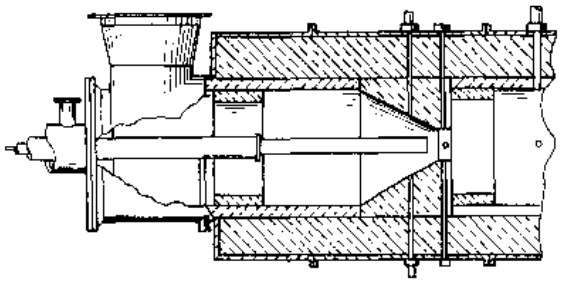


图12　Phillips/Degussa公司反应炉[45]

能量是由气态或液态燃料与过程空气反应而来。过程空气与燃料的充分混合是特别重要的。因为，燃烧程度以及燃烧段体积主要是由混合时间确定的。燃料在燃烧段完全燃烧，转化成CO_2和水，最大限度地提供热能与动能。为使过程空气与燃料充分预混，可把燃料以高压呈切向注入空气流中，或设置缩口、文丘里管或折流板等方式。燃烧段结构设计原则是，在可达到最高反应速率下获得稳定的火焰。

为了强化燃烧过程，过程空气由高温烟气预热。与燃料的化学计量空气需要量相比，通入的过程空气量通常是过剩的。这种过量空气是必须的，以限制燃烧温度。因为惯用的燃烧段耐火炉衬仅可耐温1900℃左右。另外，过量的空气有助于燃料完全转化。在实践中，空气过剩量在20%～70%之间。

在混合段，原料油通入来自燃烧段的高温气流，使其充分混合和分散于气流之中。该混合段的流体力学特征是，高度剪切力和高度湍流状态。对大多数现代反应炉而言，典型的高温气流马赫数(Mach)为0.3～0.8。混合段是反应炉最敏感的部位，其几何形状和注油位置对炭黑性质有着重大影响。原料油可以二种方式入炉。一些反应炉，原料油是经轴向喷嘴喷入的(见图10)。另一种是从径向朝里喷入或注入的。再有一种是，油料经轴向与径向两个方向同时喷入的(见图11和图12)。原料可以从最高流速点上通入，也可从最高流速点的上游或下游处，或者从这几个点同时通入。油料可经双流体喷嘴或单流体喷嘴喷入高温燃烧气流之中，也可以实心油流方式直接注入混合段。在后者的情况下，实心油流主要是靠高温气流的剪切力达到雾化效果，其气流速度要更高些(马赫数可达到1)。

在反应段中，原料油完全雾化和汽化。来自燃烧段的气流中含有过量的氧，它与一部分原料蒸气相反应。大部分原料蒸气则热解成炭黑。反应段的温度特别重要，它决定着炭黑粒子的大小。

原料油在开始热解之前，其完全汽化是特别重要的。因为，只有气相烃分解才能生成炭黑。若由于原料性质和过程参数等原因，油滴在没有汽化之前就发生分解，生成的则是硬炭焦粒。当液烃撞击在高温炉壁上也会生成硬炭。

反应段的尺寸主要取决于完成炭黑生成过程所需的停留时间。为了便于灵活控制停留时间，反应段与急冷段不是硬性划分的，而是根据所生产的品种可任意调节。这可由改变急冷位置来实现。一般说来，一个急冷点就足够了。它即可用来终止反应，也可用来调整反应炉烟气出口的温度。急冷过程惯用水喷淋，可沿反应炉轴向顺流或逆流喷水。除了选择不同的急冷位置外，水喷嘴的类型(空心锥体状或实心锥体状)及数量以及喷水量也是产品质量参数细调的辅助手段。

5.2.3.　空气预热与油预热

反应炉直接与空气热交换器相连。高温烟气和过程空气在空气热交换器中进行换热。热交换器的结构，通常为列管式，壳体内两端设有固定的管板，管际空间设有折流板，壳体中设有膨胀节。空气热交换器可由50～200根直径50～100mm的列管组成。烟气流经管内，而空气则流经壳程。烟气流速要足够高，以防炭黑沉积在管壁上而降低传热效率。

空气热交换器，烟气入口温度在700～1000℃，出口温度在400～600℃。过程空气预热温度在400～800℃之间，通常是在600～750℃范围。总传热系数为80～100kJ/(m²·h·℃)。空气可达到的预热温度取决于设备材质和结构设计。较高的预热温度，需要选用昂贵的不锈钢和专门解决诸列管的热膨胀问题。空气的高度预热是现代炭黑生产充分利用过程余热的标志。空气高度预热的效果见表6。由表6可见，当反应炉其他工艺参数保持不变时，空气预热温度由400℃提高至700℃，可大幅度提高单炉处理能力，提高收率，从而提高设备效率。

表6　空气高度预热的效果

工艺参数	空气预热 400℃	空气高度预热 700℃
燃烧用空气量(标准状况)，m^3/h	4713	4720
燃料烃量，kg/h	248	248
原料油处理量，kg/h	1541	1918
炭黑产量，kg/h	870	1192
炭黑收率，%(以原料计)	56.2	62.1
尾气总量(标准状况)，m^3/h	10500	9000

烟气离开空气热交换器，其温度至少在400℃。烟气在进入炭黑分离设备之前，必须进一步冷却到260～280℃。这部分余热，可由油预热器、废热锅炉或附加二次急冷来消除。典型的油预热器为盘管式，油流经管内。油预热器总传热系数可为200～250kJ/(m²·h·℃)。原料油通常预热到260～320℃而不致汽化。

5.2.4.　炭黑从烟气中分离

现代炭黑生产，通常用袋滤器分离烟气中的炭黑。较

中的流程中，烟气先送入旋风分离器，经预分离后再送入袋滤器。烟气从袋滤器花板下面的料斗送入。料斗起着分配烟气和收集已回收的炭黑之双重作用。烟气通过花板进入滤袋，其中的炭黑被截留在滤袋中，而气体通过滤袋排放到尾气回收系统。炭黑落入料斗，由螺旋输送器把它送到袋滤器炭黑出口。

袋滤器箱体材质，通常是碳钢。袋滤器料斗和螺旋输送器，由于腐蚀问题而多半用不锈钢。袋滤器箱体要保温绝热，以保持适当的操作温度。滤袋为管状，直径在130～250mm范围，长度3～7.6m。滤袋的开口端紧固在花板的短管上。滤袋的封闭端吊装在袋滤器顶部，使滤袋保持适当的张力。炭黑工业最广泛使用的滤袋材质多为石墨-有机硅-聚四氟乙烯处理后的玻璃纤维织物。

袋滤器的烟气过滤速率要比其他工业粉尘低。典型的烟气速率为0.2～0.4m^3/(min·m^2)滤布。袋滤器压降范围在1.275～2.45kPa(130～250mmH_2O)。过滤时，滤袋内表面上积存一层疏松的炭黑滤饼。为了清除滤饼，在其他箱体过滤的同时，一个箱体用尾气反吹。由时间继电器控制这种清除滤饼的操作，依次反吹各箱体。

烟气中含40%～50%的水蒸气。它一部分来自反应生成水，另一部分来自急冷水的汽化。袋滤器操作温度必须高于烟气露点，且低于滤袋材质的极限工作温度。烟气露点取决于其中SO_2和水蒸气含量(见表7)。烟气中的冷凝水呈酸性，它不仅腐蚀滤袋织物，也会加速设备腐蚀。另外，从这种低热值尾气利用角度看，较高的过滤温度有利于燃烧。因此，过滤温度最好尽量高些。鉴于玻璃纤维的允许操作温度在310℃左右，50%水蒸气含量的尾气露点在145～183℃(见表7)，烟气过滤温度一般控制在260～280℃是必要的。

表7 尾气露点(℃)与SO_2及水蒸气含量的关系

SO_2含量,%	0.01	0.003	0.001	0.0002
水蒸气含量10%	155	143	133	122
水蒸气含量20%	167	155	144	134
水蒸气含量30%	173	161	149	138
水蒸气含量40%	178	165	154	142
水蒸气含量50%	183	168	156	145

各炭黑厂滤袋的工作寿命差异相当大。有些滤袋寿命高达2年，有些则仅几个月，取决于操作条件和原料油的硫含量。净化后的尾气中，残留炭黑的量依所生产品种而异，一般在10～20mg/m^3范围。

尾气含有可燃成分，其化学组成见表8。尾气干基热值在2000～3000kJ/m^3。然而，由于其中含有大量水蒸气，尾气的实际热值大约在1700kJ/m^3左右。它可用作湿法造粒炭黑干燥的热源和用作锅炉燃料。尾气锅炉产生的蒸汽，可直接用于厂内，但大部分蒸汽可出售或用来发电。现代炭黑厂，由尾气发电产生的电能大约为装置自身耗电量的1～2倍。剩余的电力可出售给当地电网。

表8 炭黑尾气的组成范围(干基)

组 分	含量,%(体积)
N_2	61～67
CO_2	3～5
CO	11～15
H_2	12～24
CH_4	0.02～0.5
C_2H_2	0.02～0.5

5.2.5. 气力输送和精制

由袋滤器收集下来的炭黑，由气力输送，即风送系统送到后部工序。通常，从袋滤器中抽出一部分烟气作为气力输送的载气。载气的动能由风送风机供给。气力输送管线中载气的典型风速在15～25m/s。实践证明，用气力输送这类疏松的、视密度很小的粉状炭黑，要比斗式提升机和螺旋输送器更好，更经济。

粉状炭黑可能会含有少量固体杂质，如硬炭、剥落的耐火炉料渣屑或铁锈等，在造粒之前必须除掉。大多数情况下，在风送系统中设置微米粉碎机，把这些杂质粒子粉碎到可接受的粒度水平(325目以下)。

铁锈可用磁选机除去。常采用永磁式设备，典型的磁场强度达0.1T(1000Gs)。磁选机既可安置在造粒之前，也可在造粒之后。

5.2.6. 造 粒

来自风送系统的粉状炭黑，含有大量的气体，其视密度很低。为了便于装卸与运输，通常把炭黑造粒，使其成为容重0.30～0.50g/cm^3的产品。造粒的炭黑颗粒，其直径范围最好在0.25～2.0mm。造粒后的颗粒硬度要足够高，以防在运输过程中破碎。但是，颗粒也不能太硬，否则炭黑在应用时会难于分散。

当今世界，造粒过程主要采用湿法方式。造粒机为卧式圆筒，材质为不锈钢，机壳直径约500～700mm，长约3m，造粒能力2.5～3t/h。机心设有转轴，转轴上安装有径向搅齿，向机壳延伸。一般说来，搅齿尖与机壳间留有10mm间隙。有些造粒机，壳体外设有电加热或蒸汽加热夹套，以防壳体内壁粘附炭黑饼。造粒机轴的转数是可调的，其范围在300～700r/min。

炭黑是由中间贮罐经星形阀送入造粒机。水是由炭黑入口下游的一个或多个喷嘴喷入。靠旋转搅齿的混合和机械切削作用，把湿炭黑变成颗粒，滚成近乎于球状。炭黑与造粒水的比率，对大多数品种而言，近似于1∶1。

为了改善造粒炭黑的颗粒硬度，常在造粒水中添加某种粘结剂，如木质素磺酸盐或糖蜜，添加量为炭黑重量的0%～3%。

由于炭黑与造粒水的比率影响颗粒大小、密实程度和造粒炭黑的DBP值，这个比率保持恒定是特别重要的。现代造粒机，以驱动电机的功率来控制水量，因为电机功率非常敏感于炭黑-水比率。

干法造粒是一种较古老的方法，从世界范围看，只有少数工厂仍在采用。在中国，干法造粒还占有相当的比例。干法造粒的颗粒，通常比湿法粒子软，更容易飞扬。国际上采用大型卧式转鼓式造粒机。其典型尺寸为，直径2～3m，长度14～18m，转速为15r/min。中国常用的干法造粒机尺寸较小，转鼓直径为1.5～2.0m，长度4～6m。转鼓内以环形隔板将筒体分成2～3个室。隔板的环形内径，用以控制床层高度。转鼓内设有刮刀，刮下附着在筒壁的炭黑。为了提高设备产率，常把一定比例的造粒颗粒作为母粒回流。影响干法造粒过程的因素较多，当操作失常时，会引起严重后果，甚至造不出粒子来。炭黑的结构愈高，则干法造粒愈困难。当然，干法造粒炭黑不需要干燥工序。

有些炭黑，如色素品种是不必造粒就出售的。用真空包装技术和压缩作用，除去粉状炭黑中吸留的空气，以提高表观密度。

5.2.7. 干　燥

从造粒机来的湿粒子，由螺旋输送器送入干燥机，使湿含量降至0.5%以下。常见的设备是大型回转式转鼓，干燥能力2～4t/h。其直径2～3m，长15～20m，材质选用耐温耐腐蚀合金钢。转鼓置于托轮上，以3～6r/min速度运转。湿粒子从一端送入，干颗粒从另一端排出。附在转鼓入口端内壁的螺旋形导板，迅速把湿粒子送入加热段。炭黑通过加热段，内壁的抄板使其翻滚，均匀受热。

干燥机转鼓包在由耐火衬里的燃烧室内，燃烧室下部沿转鼓长度设置许多燃烧器。燃烧的尾气从转鼓周围通过，加热转鼓，然后从烟道排出。改变燃烧器的火力分布即可调节转鼓的热量分布。在某些新的干燥机设计方案中，采用单独的燃烧炉。尾气燃烧后经耐火管把高温气流沿转鼓加热段分配，耐火管上的开孔大小是可调的，使转鼓达到所希望的能量分布。

转鼓内设置抄板。调节抄板角度可改变湿粒子床层厚度及停留时间。干燥机出口炭黑温度在150～250℃。鼓内不同部位的温度往往要分区控制。干燥机各部温度必须足够高。但是，温度过高会使炭黑氧化或发生着火危险。一般说来，干燥机壳体温度限制在540℃以下。为此，排气风机把一部分燃烧后的尾气从炭黑出口端吸入转鼓内，与炭黑呈逆流运动。这部分燃余气，一方面作为吹扫气，把转鼓内的水蒸气带出，另一方面保持转鼓内呈还原性气氛，保护炭黑表面免受氧化或着火。

干燥后的炭黑颗粒，经斗式提升机送至料仓顶部，通过磁选机和振动筛后，由螺旋输送系统送入料仓。

5.3. 气炉法

从世界范围看，气炉法是20年代第一个工业化的炉法过程。当时，它迫于改进槽法的低收率和要生产一种介于槽黑与热裂黑之间的中等补强产品而出现的。当今，气炉黑在很大程度上已被油炉黑所取代。

在气炉法过程中，天然气既用作燃料，又用作原料。一部分天然气同空气在反应炉中燃烧，产生扩散火焰；其余的天然气则在火焰中热解，生成合乎要求的炭黑产品。气炉黑的质量和收率取决于火焰温度。火焰温度一般控制在1250～1450℃。它是由天然气和空气比例（通常1∶4～1∶6）以及混合气的湍流程度来调节的。衬有耐火衬里的反应炉，多为卧式圆柱形，炉膛直径0.8～1.5m，长度为3.5～5m。这种生产方式的显著特点是，反应炉后部设置较长一段活化烟道。烟道总长度在15～25m，用以增加燃烧气流在高温段的停留时间。烟气中炭黑的收集方法及炭黑的精制与造粒过程均与上述的油炉法基本相同。

在美国，1942年以前，气炉法只有一个品种，即类似于现在的N762品种。这种炭黑的收率为天然气含碳量的25%～40%（120～190g/m³天然气）。后来，又生产出了高定伸炉黑（HMF，氮表面积35～40m²/g）和细粒子炉黑（FF，50m²/g）。这三种炭黑主要用于胎体、橡胶机械制品以及用作颜料。自1958年，美国这种炭黑生产方式已日趋衰落，目前已完全淘汰。

在中国，气炉法是1958年开发和实现工业化的。每条生产线的典型生产能力仅为1.5kt/a。用这种方法生产的产品，习惯上称作气炉法半补强炭黑。它的典型性质如下：粒径在100～160nm，吸碘量在11～15g/kg，DBP值在42～52cm³/100g。从上述数据可见，这种气炉法半补强炭黑，实际上应当分类为ASTM的N800系列的产品。

5.4. 槽　法

槽法是以气态烃为主要原料，以槽钢为火焰接触面的一种炭黑生产方法。槽黑的生产工艺流程如图13所示。天然气在槽钢下的火嘴中燃烧。由于槽钢温度（500℃）低于火焰温度（约1200～1400℃），而槽钢附近不断有燃余气通过，所以火焰与槽钢面相接触时，燃烧过程被中断，炭黑沉积在槽钢面上。槽钢以一定的速度呈水平往复运动，炭黑被刮下，落入料斗中。然后，螺旋输送器把炭黑送出火房，进行精制除硬炭之后，再造粒加工成粒状。色素用槽黑，为了便于分散，大多不必造粒或用干法造粒。

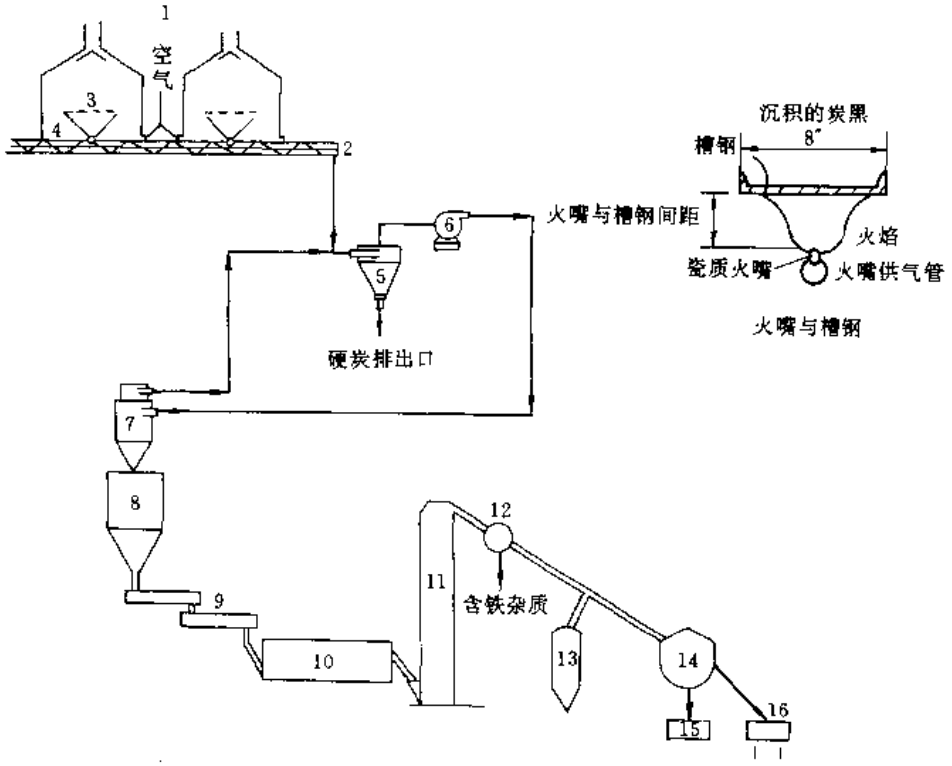


图13 槽法炭黑生产工艺流程

1—火房；2—螺旋输送器；3—槽钢；4—料斗；5—筛选机；6—风机；7—旋风分离器；8—贮罐；9—造粒机；10—干燥机；11—斗式提升机；12—磁选机；13—不合格产品贮罐；14—料仓；15—袋装机；16—散装槽车

火房是生产槽黑的主要设备。典型的火房尺寸为：长30～40m，宽3～4m，高3～3.5m。火房中设有天然气分配管、槽钢、滑车、炭黑料斗、螺旋输送器和风门等。8根槽钢呈平行排列。两相邻槽钢之间留有一定间隙作为燃余气的通道。槽钢以3～4mm/s速度往复运动。空气以自然通风方式由风门进入火房。风门的开启程度可人工调节。一般说来，过程所需空气量为理论完全燃烧空气量的2.5～3倍。当空气量适当时，原料气燃烧形成稳定的橙黄色火焰。每座火房约有1700～1800个火嘴。火嘴的形状和尺寸对火焰外形和尺寸具有决定性影响。根据火焰外形，火嘴分为鼠尾形、鱼尾形和蝙蝠形3种。这3种火嘴的主要差异在于，其顶部原料气喷出口的形状各不相同。

蝙蝠形火嘴，其顶端开一狭口。这种火嘴的火焰稳定，炭黑质量较均一，多用来生产橡胶用槽黑。鼠尾形火嘴，其顶端开口为一圆孔。这种火嘴对空气量和天然气压力波动很敏感，适用于生产油墨用槽黑。鱼尾形火嘴，其顶部为两个圆孔，两圆孔中心线呈一定夹角。这种火嘴的火焰不够稳定，可生产粒径较细的高色素品种。

由于槽黑是气态烃在空气过量状态下燃烧，在扩散火焰中生成的，其表面受到氧化，含有较多的含氧官能团。这是槽法具有的显著特点。但是，这种生产方式的收率很低，而且污染问题不易解决。美国最后一家槽黑工厂于1976年关闭。

为了降低能耗，提高过程效率，在改进槽法工艺的基础上，衍生出混气槽法和滚筒法两种生产方式。混气槽法和滚筒法是以固态或液态烃经汽化后，和一部分可燃性气体（又称作载气）的混合气为原料。常用的固态或液态烃有蒽、萘、防腐油和蒽油等。常用的载气有天然气、焦炉气或发生炉煤气等。混气槽法的生产设备，除了原料汽化装置外，大体上与槽法相同。滚筒法与槽法相比，除了原料构成不一样以外，火焰接触面不是槽钢而改用可水冷的回转运动的滚筒。

5.5. 灯烟法

灯烟法是最古老、最简单的工业化生产方式。目前，世界上仅残存几家工厂仍在生产灯黑，而产量有限。它主要用于涂料调色，与其他颜料配伍，不易出现浮色与发花。

灯烟法的工艺过程见图14。它是以高芳烃油品为原料，在直径1～2m，深160mm的钢制平底油盘中燃烧。原料连续不断送入油盘中，保持恒定的液面高度。炭黑烟

气被吸入衬有耐火材料的锥形排气管中，然后送入收集系统。改变油盘与排气管之间的间隙距离，调整空气吸入量，在某种程度上可调节炭黑的性质。一套灯烟法装置，可生产 100kg/h 炭黑。当生产达到一定时间周期之后，必须停车消除油盘中残留的油渣。灯黑的收率约为 480～600kg/m³ 油料。当今，橡胶用灯黑已完全被油炉黑所取代。

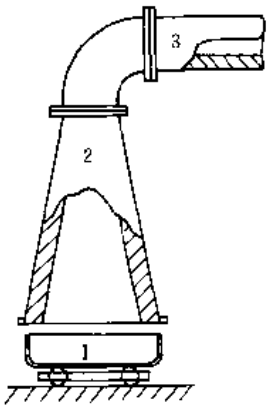


图 14　灯烟法炭黑工艺过程
1—平底油盘；2—锥形排气管；3—收集系统

5.6.　热裂法

热裂法与上述几种生产方法的原理不同。它是烃类原料在隔绝空气无火焰情况下经高温热解过程。该法多是以天然气为原料，唯有英国一家工厂是以汽化后的煤焦油为原料。

热裂法装置由两台裂解炉组成，交替进行蓄热与裂解。裂解炉通常为立式，直径 3.5～5m，高 7～10m。炉壳为普通碳钢制成，内衬耐火炉料。炉中用耐火砖堆砌成花格，作为蓄热介质。先向裂解炉送入天然气与空气，使天然气完全燃烧。当炉温升至 1400℃之后，停止通入空气，只通天然气。这时，天然气依靠炉内蓄存的热能，在高温下热分解，生成炭黑与氢气。由于这个反应是吸热反应，当炉温降至大约 900℃时，再通入空气进行蓄热。每台裂解炉，蓄热与热解各交替进行 5min。离开裂解炉的烟气经喷水冷却后，送收集系统分离出炭黑。

由于尾气中主要成分是氢气（约占 85%），可用作裂解炉的蓄热燃料或用作原料气的稀释气。当天然气中添加 2～3 倍的富氢尾气，可生产出细粒子热裂黑（FT，N880，平均粒径 120～200nm，氮表面积 10～15m²/g），不经稀释的天然气，可生产出中粒子热裂黑（MT，N990，300～500nm，6～10m²/g）。

这类炭黑主要用于要求有适度补强作用而最大限度填充增量的橡胶制品中。由于这类炭黑结构低、补强性能差，在高填充量时也不会使胶料粘度和硬度过高或伸长率过低。

中国一直没有工业化生产热裂黑。不过，气炉法半补强炭黑在性能上很接近于热裂黑中细粒子热裂黑品种。

5.7.　乙炔法

乙炔法，顾名思义，是由乙炔或乙炔和其他轻质烃的混合气为原料生产炭黑的一种方法。由于乙炔裂解是放热反应（$\Delta H=-230$kJ/mol），整个过程除开车外，不需外界供热。

乙炔裂解炉为立式圆柱形，直径 0.5～0.8m，内衬 90mm 厚的石墨砖，炉外用水冷夹套冷却。炉内设有环形刮刀，可沿裂解炉轴向往复运动，刮掉附聚在炉壁上的炭黑。压力为 5.88～6.86kPa（600～700mmH_2O）的乙炔气，经裂解炉顶部送入炉内，炉温保持在 1600℃。乙炔气在无氧条件下裂解，经水夹套冷却后，炭黑烟气温度仍在 800～1000℃。与炉法及槽法不同的是，烟气经两级带水冷夹套的螺旋输送器，一边输送一边冷却。经过两级螺旋输送器之后，烟气温度降至 100℃，送入转数达 1500 r/min的粉碎机中，把粗粒子研磨粉碎，分离出硬炭后，送入旋风分离器，分离出炭黑和富氢尾气（氢浓度 80%～92%）。这时的炭黑包容有大量气体呈膨胀粉末状，经真空螺旋压缩机，排除气体压缩体积后包装。市售的 50% 压缩品即为原粉状炭黑，经螺旋压缩机加工处理后，体积缩小一半，表观比体积在 13～16cm³/g 的产品。

乙炔黑的特点是，结构较高，表面含氧官能团极少，电阻率较低。这种炭黑主要用于干电池中作电解液吸收剂，亦用于导电和防静电橡胶制品中。

5.8.　炭黑的表面氧化后处理

炭黑表面上的含氧官能团强烈地影响其应用性能。高挥发分，即表面氧化物含量高的炭黑，会提高涂料的黑度和光泽，亦改善油墨的流动性。

由于工艺过程的差异，只有槽黑和滚黑表面才富含一定数量的酸性氧化物。炉黑的表面含氧量很少，而这些氧又多以碱性氧化物形式存在。炭黑用各种氧化剂，以气相或液相氧化处理，可提高其表面酸性氧化物的浓度。

常用的氧化剂有：臭氧、空气、二氧化氮、硝酸及次氯酸钠等。选择不同的氧化剂和氧化条件，可达到不同的氧化程度。炭黑在 350～700℃的空气中氧化，是最简单的后处理方法[46～48]。然而，这种热空气处理的炭黑，表面氧化程度不高。以臭氧[49～53]、NO_2 和臭氧混合气[54]、NO_2 和空气混合气[55]、次氯酸钠溶液[56,57]和硝酸[58,59]为氧化剂，后处理过程可较好控制，获得所希望的氧化程度。

以 NO_2 和空气混合气为氧化剂的工业化流化床氧化装置示于图 15。氧化过程分为 3 个阶段。炭黑首先在 50～150℃下流态化加热预处理。然后，在 200～300℃流化床中用 NO_2 和空气的混合气氧化。最后，炭黑表面上

吸附的氮氧化物用热空气脱附出来。在炭黑表面氧化过程中，NO_2作为催化剂，其自身还原成NO。然后，空气中的氧再把它氧化成NO_2。看来，空气中的氧才是真正的氧化剂。这种气相氧化的优点是，氧化程度便于控制，而产品易于在涂料或油墨体系中分散。

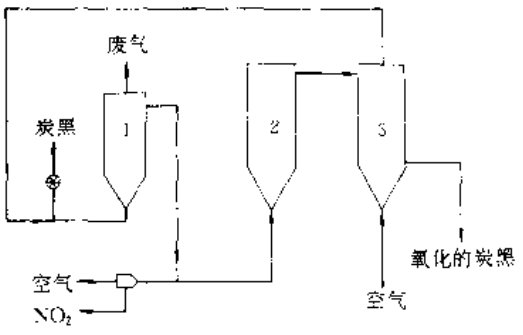


图15 炭黑流化床氧化后处理[55]
1—加热处理器；2—流化床氧化器；3 脱附装置

炭黑氧化过程，也可结合湿法造粒和干燥操作同时进行。氧化剂，如硝酸[60~62]或氧化丙烯[63]加入造粒水中，在较高温度的干燥机中处理。

6. 产品分析与测试方法

各种炭黑的化学组成，如以元素分析法测得的数据，在区分它们的性质方面，意义不大。为了表征诸种炭黑的特性，便于生产过程的质量控制以及产品的性能鉴定，采用一系列物理的、化学的以及物理化学的专用方法(见表9)。这些方法均已标准化，以消除实验条件对测定结果的影响。

7. 环境污染与职业健康

炭黑生产对环境的污染，过去曾是比较严重的。但是，随着炭黑工业的技术进步，特别是近10多年来，设备大型化、采用高效收集设备和湿法造粒技术，再加上全封闭的自动化操作，大大改善了作业环境，基本消除了对环境的污染。

7.1. 水质的污染与治理

炉法炭黑生产中，耗用大量的工艺用水。一种是急冷水，用以控制反应过程。另一种是造粒水，用以提高炭黑视密度，更经济地运输。然而，急冷水和造粒水均以蒸汽形式存在于净化后的尾气之中，最终排入大气。这两方面的工艺用水量，大约为工厂用水量的50%左右。工厂的其他用水量，则为机泵的冷却水、操作区冲洗路面用水和设备检修之前洗涤设备的洗涤水等。冲洗路面和设备的洗涤水，含少量油污及炭黑，汇集流入地下管路，送至油分离器及沉淀池内。废水一般经过3级串联的沉淀处理之后，水质完全可达到排放标准。机泵冷却用水汇入厂内循环水系统，重复利用。这样，厂区内排水实行清污分流。

表9 炭黑专用分析测试方法

测试项目	GB标准	ASTM标准	ISO标准	备注
吸碘量	3780.1	D1510	1304	不适用于氧化炭黑和高溶剂抽出物炭黑
氮表面积	10722	D3037	4652	
CTAB表面积	3780.5	D3765	6810	测量炭黑的外表面积，即光滑表面积
聚集体尺寸		D3849		电镜和图象分析仪测定单元长度与宽度等参数
DBP值（仪器法）	3780.2	D2414	4656/2	用塑性曲线图或塑度记录仪法
DBP值（手工法）	3780.3			
CDBP值，压缩试样	3780.4	D3493	6894	试样在测试前在165MPa下压缩4次
着色强度	3780.6	D3265	5435	用Densichron反射仪
pH值	3780.7	D1512		测炭黑水浆的pH值，估算表面氧化物多少
挥发分		D1620		表面含氧基团的度量
加热减量	3780.8	D1509	1126	105℃下2h，主要失去水分，也失去微量易挥发物
灰分含量	3780.10	D1506	1125	825℃下灼烧，测定不燃物质之量
100目筛余物	3780.11			
325目筛余物	3780.21	D1514	1437	水洗法测定
杂质	3780.12			不能通过20目筛的铁锈和硬炭等
硫含量	3780.14	D1619	1138	结果为试样的总硫含量
甲苯抽出物	3780.15	D1618	3858/1	不适用于高抽出物的热裂黑
倾注密度	3780.13	D1513	1306	造粒炭黑特征参数，关系到贮运性能
单个粒子压碎强度	3780.16	D3313	8942	关系到贮运和使用时的分散性能

7.2. 尾气和粉尘的污染与治理

尾气除含CO、H_2和少量CH_4等可燃成分外，也含有H_2S、SO_2、S和NO_x等有害成分。当使用低硫原料油[含硫量1.2%(重量)]时，尾气中含硫化合物及NO_x类化合物的典型含量示于表10中。为了消除尾气中有害成分对环境的污染，尾气用作燃料或焚烧，使CO转化成CO_2，H_2S转化成SO_2，经适当高度的烟囱排放。一般说来，万吨级装置，SO_2排放量在30kg/h以下，CO含量接近于零排放，烟囱高度在30m已可满足要求。

表10　油炉法炭黑尾气中所含有害成分

有害化合物	体积含量，cm^3/m^3（干基）
H_2S	550～650
SO_2	250～300
S	30～60
NO_x	15～20

现代高效袋滤器，炭黑收集效率在99.9%以上。尾气中残留炭黑量在50mg/m³（湿基）以下，低于粉尘排放标准。近年，北美一家工厂的环境粉尘评价结果[64]，生产区域的粉尘时间加权平均浓度为0.5mg/m³，炭黑包装区域的粉尘浓度最高，为1.5mg/m³。中国大型炭黑厂，造粒和包装车间的环境粉尘浓度低于5mg/m³。世界大多数国家，规定炭黑职业环境，允许最高加权平均浓度(TWA)为3.5mg/m³[465]。有些国家的允许浓度稍高，如德国为6mg/m³，瑞士为8mg/m³。中国至今没有专门限定炭黑粉尘的允许浓度。在《工业企业设计卫生标准(TJ 36—79)》中对一般工业粉尘的规定，车间最高允许浓度为10mg/m³。

强化装置的密闭性，包装机、成品贮罐、提升机及其他可能泄漏炭黑的设备，均以负压下操作，可防止粉尘泄漏。采用高效袋滤器和耐久的滤袋材质，尽量减少人工换袋次数。在易发生粉尘飞扬的场所，设置负压吸尘系统，在包装间配置移动式吸尘器，抽吸散落的炭黑，最大限度地降低环境粉尘浓度。

7.3. 可抽出物的多环芳烃

炭黑的有机溶剂抽提液，主要含有4～7环芳烃。其中一些芳烃，如苯并[a]芘等是公认的致癌物质。炭黑溶剂抽提液中所含的10种多环芳烃的浓度范围见表11[66]。表中槽黑的多环芳烃含量是3件市售炭黑样品的测定结果；油炉黑是20件样品的测定结果，而热裂黑是5件样品的结果。现在生产的油炉黑，其多环芳烃含量，多为表11中各种范围的下限。

表11　炭黑抽提液中的多环芳烃，mg/kg

炭黑类型	槽黑	油炉黑	热裂黑
萤蒽	0.2～0.5	0.1～82	1～197
芘	0.1～0.3	0.1～400	1～603
苯并萤蒽		0.01～102	0.02～20
环戊二烯并[cd]芘	<0.2	0.1～145	
苯并[a]芘	0.1～0.2	0.1～25	0.01～186
苯并[1,2,3-cd]芘	0.1	0.3～35	
苯并[e]芘	0.0～0.2	0.1～40	0.1～145
苯并[ghi]苝	0.5～0.7	0.6～166	0.2～217
二苯并[cd,jk]芘		0.01～26	0.2～299
晕苯	0.4～0.6	0.1～219	0.3～800

7.4. 急性毒性

业已证实，粉状炭黑是摄入的各种毒物的安全有效吸附剂。这与白鼠以管饲法喂入槽黑和炉黑水性分散液所观察到的低微毒性相一致[67]。试验动物的半数致死剂量LD_{50}>10g/kg体重。

其他动物实验表明[66]，炭黑水分散液注入白鼠腹膜内，或静脉注入白鼠和家兔体内，均无炎症出现。当炭黑的油或水悬浮液，涂在白鼠、家兔和猴子皮肤上，也无皮炎发生。

尽管在罗马尼亚生产含高抽出物的灯黑工人中，观察到皮肤过度角质化这类皮肤病[68]，但至今尚没观察到炭黑职业接触导致的急性毒性的病例。

7.5. 吸入毒理学

炭黑粉尘吸入后，直径大于5μm的粒子，沉积在鼻腔和咽喉中。粒度界于1～5μm的粒子主要沉积在粗支气管部位。更小的粒子沉积在细支气管和肺泡之中[69]。鼻腔和咽喉中的尘粒，由粘膜分泌的粘液迅速清除或咽下。沉积在有纤毛气管中的粒子，在几天内转移到喉部并咽下。肺泡中的粒子，迅速被巨噬细胞所吞食，通过喉转移到胃肠道，或通过淋巴管到达局部淋巴结，进入血液循环系统到其他器官，最后在若干月内被排除掉。在高浓度粉尘环境下操作的工人，其粘液纤毛对粒子的清除速率、气路阻力或呼吸功能方面会发生一些轻微的变化。

7.6. 流行病学调查

人们曾对炭黑粉尘导致的职业病进行过广泛的流行病学调查[70,71]。调查结论为，粉尘接触时间与呼吸系统发病率之间没有直接关系。在中国、前苏联及东欧的一些小型炭黑厂的流行病学调查[72]表明，尘肺病、支气管炎和其他呼吸系统疾病的发病率稍高。炭黑尘肺患者的自觉症状是：鼻粘干燥，胸胀气短。临床观察，呼吸能力受损和伴有轻度肺气肿。X射线胸片表明，肺叶上呈结节状

阴影或纤维状病变。

除了上述呼吸系统发病率调查之外，炭黑工人随访40年的流行病学调查[73,74]证实，其癌症及心血管疾病的死亡率均与该地区同龄对照组人群没有明显差异。调查结果充分说明，一般地接触炭黑、吸入或吞食炭黑并不会致癌。尽管溶剂抽出物中存在某些致癌物质，但人体中不存在使这些物质抽提出来的溶剂。也就是说，炭黑对多环芳烃的吸附力远远超过了人体内体液的洗涤力。

8. 贮存、运输与安全

从世界范围看，绝大多数炭黑是以散装或其他集装方式运输的，袋装方式仅占总量的20%左右。对橡胶用炭黑而言，不论是橡胶厂还是轮胎厂，大量造粒炭黑是贮存在总容量100～1000t（300～3000m³）的一组料仓之内。一座典型的料仓，可容纳500t造粒炭黑。料仓内壁涂覆有环氧树脂涂层或其他防腐蚀衬里。大型料仓内，通常分成2至4个仓室，以贮存不同品种。料仓是架高安置的，以便靠重力把炭黑装入散装输送设备及送至包装机。

料仓卸料口下方铺设有铁路支线，以便停放铁路槽车。铁路槽车的典型容量为45t。也有用20t汽车槽车运输的。

靠近炭黑厂或没有大型接收料仓的用户，有时用容量500～1000kg的集装袋或轻便料箱装载，以平板卡车或铁路货车运输。这种集装袋亦俗称太空包，是由涂胶的尼龙帘布制成。轻便料箱是由铁皮或铝合金板材制成。

袋装方式，以多层牛皮纸袋为主。通常，每袋净重20kg。袋装炭黑分品种堆放在成品仓库内，以卡车、铁路车厢或海运集装箱运输。袋装炭黑，可以单包人工装卸，但通常是把50袋炭黑为一装卸单元，置于托盘之上，外罩以塑料膜；或每25袋为一装卸单元，置于大型塑料编织袋中，用叉车自动装卸。

海上集装箱船长途运输，多以0.5t集装袋或50袋为一单元的方式。12.19m（40ft）的集装箱，炭黑容量约为18～20t。

中国目前仍以袋装方式运输为主。这主要有两个方面的原因。一是，湿法造粒技术尚没普遍推广，干法造粒的粒子强度较低，不便于散装运输。二是国内大多数用户尚不具备散装接收炭黑的条件，缺少料仓及一整套输送系统。可以肯定，散装和集装运输是炭黑贮运的发展方向。它不仅降低贮运成本和改善作业环境，而且也便于用户配料机械化和自动化。

炭黑应贮存在通风干燥的仓库内。据万国政府间海运咨询机构（IMCO）确认[75]，炭黑在低于140℃的空气中确实不会自燃。当炭黑在空气中着火时，呈缓慢无焰燃烧。与煤尘不同，炭黑粉尘在正常条件下不会发生爆炸。然而，在特别高能的自燃源存在下，如瓦斯爆炸时，可能会在空气中引发炭尘二次爆炸。当整垛袋装炭黑着火时，应迅速拆出一条隔离道，防止火势蔓延。炭黑着火时放出CO，在通风不良的仓库内灭火时，要注意预防一氧化碳中毒。

9. 经济状况

1992年，世界炭黑生产能力总计约为715.5×10⁴t，产量约为615×10⁴t。世界炭黑主要产区集中在北美、亚洲、欧洲和拉美地区。生产能力分布状况为，北美洲为192.5×10⁴t，约占世界总能力的27%；亚洲为175.0×10⁴t，占24%；东欧为148.5×10⁴t，占21%；西欧为140.0×10⁴t，占20%；拉丁美洲约41.0×10⁴t，占6%。由此可见，上述地区生产能力占世界总能力的98%[76]。

美国是世界上最大的炭黑生产国，中国列居第四位。以1992年产量计，美国137.0×10⁴t，独联体100.0×10⁴t，日本77.0×10⁴t，中国36.1×10⁴t，德国36.0×10⁴t，韩国25.0×10⁴t，法国22.2×10⁴t，巴西20.0×10⁴t，意大利18.5×10⁴t，印度15.0×10⁴t。

中国近10年炭黑产量统计[77]示于表12。从表中数据可见，1983～1992年，10年间年平均递增率为7.5%。炭黑按用途分类统计结果参见表13。目前，中国橡胶用炭黑占总耗用量的92.4%，非橡胶用炭黑占7.6%。在非橡胶应用中，用量最大的是电池用乙炔黑，占3.6%；其次为塑料用，占2.1%，油黑用占1.3%。表14列出中国橡胶用炭黑品种比例[78]。表中数据表明，硬质炭黑一直

表12 近年中国炭黑产量统计

年 份	产量，10⁴t	年 份	产量，10⁴t
1983	19.0	1988	29.0
1984	22.3	1989	32.0
1985	24.7	1990	32.7
1986	28.0	1991	33.4
1987	29.0	1992	36.1

表13 中国1993年炭黑按用途分类统计

用 途	用量，10⁴t	构成比，%
橡胶用炭黑	35.5	92.4
硬质	25.9	67.4
软质	9.6	25.0
非橡胶用炭黑	2.9	7.6
油墨用	0.5	1.3
塑料用	0.8	2.1
电池用	1.4	3.6
涂料用	0.1	0.3
其 他	0.1	0.3
合 计	38.4	100

表 14　中国产橡胶用炭黑品种比例，%

年　份	1970	1975	1980	1986	1992
硬质合计	73.8	67.3	67.1	64.8	72.3
N100			0.4	0.3	0.3
N200		13.3	24.4	21.9	28.1
S200	5.1	4.4	3.2	0.9	0.3
N300	52.4	36.8	34.4	36.9	42.0
S300	18.3	12.8	4.6	4.3	1.6
软质合计	24.2	32.7	32.9	35.2	27.7
N500			3.4	2.2	4.5
N600	6.1	9.7	2.8	12.8	11.8
N700	14.9	21.6	26.7	18.7	10.7
N800	3.2	1.3		1.5	0.9

以 N300 系列为主，N200 系列自 70 年代中期得到迅速发展，近年用量比例已达 28.1%。S200 系指槽黑，S300 系指混气槽黑。表 14 中数据显示，S200 和 S300 品种比例迅速递减，至 1992 年仅分别占 0.3%和 1.6%。软质炭黑，原来以 N700 系列为主，目前向 N600 与 N700 并举方向发展。

10. 应　用

炭黑由于它具有优良的综合性能，其中最重要的是对橡胶的补强和填充作用，良好的着色能力、光屏蔽性能、导电性和化学稳定性，使其在橡胶、塑料、油墨和涂料等领域有着广泛的应用。

10.1. 橡　胶

自 1904 年发现炭黑对橡胶的补强作用以来，炭黑已成为现代橡胶工业的重要配合剂。在橡胶制品中，炭黑用量约占生胶用量的 40%。大概 95%的炭黑用于橡胶工业，其中 75%用于汽车轮胎。因此，炭黑的市场需求，主要取决于汽车工业和橡胶工业的发展水平。人们对炭黑的质量要求，对炭黑品种的选择，亦随橡胶制品的性能和用途而异。某些典型炭黑在橡胶中的应用实例参见表 15。

表 15　橡胶用炭黑主要品种的用途

品　种	习惯名称与代号	在橡胶中的性能	典　型　用　途
N110	超耐磨炉黑(SAF)	高补强	特种胎面、飞机胎面、越野胎面、赛车胎面及高度耐磨的制品
N234	高结构中超耐磨炉黑(ISAF-HS)	高补强	卡车和轿车胎面，高质量制品，尤其适合于充油胶料
N220	中超耐磨炉黑(ISAF)	高补强，抗撕裂，加工性好	轿车和越野车胎面，特种轮胎
N339，N347，N375	高结构高耐磨炉黑(HAF-HS)	高补强，高定伸，高硬度，良好加工性	标准的轮胎胎面用炭黑
N330	高耐磨炉黑(HAF)	较高补强，定伸居中，加工性好	胎侧，帘布层，翻胎胎面，橡胶制品
N326	低结构高耐磨炉黑(HAF-LS)	较高补强，低定伸，高伸长，低生热，抗撕裂	胎侧，帘布层，在 NR 中可代替槽黑用于胎面
N472	特导电炉黑(XCF)	高导电性	导电性极佳制品
N550	快压出炉黑(FEF)	高定伸，高硬度，膨胀率低，表面光滑	内胎，气密层，帘布层，胎侧，胶管，压出制品，胶鞋
N650	高结构通用炉黑(GPF-HS)	高定伸，高硬度，膨胀率低，表面光滑	气密层，帘布层，子午胎缓冲层，胎侧，压出制品，电缆护套，密封件，鞋底
N660	通用炉黑(GPF)	定伸中等，耐屈挠，低生热	标准的帘布层用炭黑。气密层，密封件，电缆护套，胶管，胶鞋，压出制品，EPDM 胶料
N765	高结构半补强炉黑(SRF-HS)	高伸长，高弹性，低压缩变形	制品，鞋类，内胎，橡胶地毯
N880	细粒子热裂黑(FT)	低补强，低定伸，低硬度，低生热，低强度，伸长率高，耐屈挠，耐撕裂	NR 内胎，机械制品，胶囊，鞋类面胶
N990	中粒子热裂黑(MT)	低补强，低定伸，低硬度，低生热，低强度，但伸长率高，可高填充量	电线绝缘层及护套层，胶鞋，胶带，胶管，胶布，胶垫，其他制品
S212	活性低结构中超耐磨炉黑(ISAF-LS-SC)	抗焦烧，低定伸，耐撕裂，有利于镀铜钢丝的粘合	越野胎面，钢丝帘布缓冲层，飞机胎面
S315	活性低结构高耐磨炉黑(HAF-LS-SC)	抗焦烧，低定伸，耐撕裂，有利于镀铜钢丝的粘合	越野胎面，工程车胎，拖拉机胎，帘布层，其他制品

10.1.1. 橡胶用炭黑的分类与命名

炭黑的分类与命名，普遍采用美国材料和试验学会(ASTM)体系。其命名原则是，将炭黑的粒子大小及炭黑填充胶料的硫化速率诸因素联系起来，采用4个符号的命名系统。第一个符号为英文字母，其余三个符号分别为阿拉伯数字。这个命名系统，以“N”代表正常(normal)硫化速率的炭黑，如炉黑和热裂黑类；以“S”代表缓慢(slow)硫化速率的炭黑，如槽黑、滚黑或表面经氧化后处理的炉黑品种。第一个数字，代表粒径范围(粒径以电子显微镜法测得的结果为准)。该命名系统，把1～500nm范围划分为10个等级，如表16所示[179]。至于第二和第三个数字，是任意规定的，没有明确的含义。

橡胶用炭黑主要品种的名称和性质示于表17。表中列出了各种炭黑主要性能指标的容许波动范围。中国橡胶用炭黑的技术条件参见国家标准GB 3778—94。

表16 橡胶用炭黑的粒径分级

ASTM粒径等级	粒径范围 nm	习惯名称类别
0	1～10	
1	11～19	超耐磨炉黑
2	20～25	中超耐磨炉黑，可混槽黑
3	26～30	高耐磨炉黑，易混槽黑
4	31～39	特导电炉黑，细粒子炉黑
5	40～48	快压出炉黑
6	49～60	通用炉黑，高定伸炉黑
7	61～100	半补强炉黑
8	101～200	细粒子热裂黑
9	201～500	中粒子热裂黑

10.1.2. 炭黑胶料的性能

现在，人们普遍认为，炭黑对橡胶的补强作用，是胶

表17 橡胶用炭黑主要品种名称和性质

炭黑名称(习惯代号)	吸碘量 mg/g	比表面积(氮吸附法) m^2/g	比表面积(CTAB) m^2/g	着色强度 %	DBP值 mL/100g
N110(SAF)	140～155	140～160	125～155	115～125	105～115
N166(SAF-HS)	135～145	130～140	125～130	115～120	120～130
N220(ISAF-LM)	120～128	120～135	110～120	110～116	105～113
N219(ISAF-LS)	115～125	115～125	110～120	115～122	75～80
N242(ISAF-HS)	118～128	118～127	112～120	110～116	117～123
N270	100～110	100～112	97～105	100～113	110～125
N285	98～106	95～107	90～105	100～110	115～125
N234	115～125	120～130	120～125	115～120	120～125
N294(SCF)	200～225	200～220	125～140	112～119	105～112
S212(ISAF-LS-SC)	93～100	105～110	100～105	110～113	83～87
N330(HAF)	80～83	78～90	78～88	97～105	98～105
N326(HAF-LS)	82～87	79～95	80～93	105～115	68～75
N347(HAF-HS)	86～93	87～96	84～95	97～106	117～124
N339	89～96	94～100	94～100	105～111	115～120
N351	64～71	71～79	71～78	91～97	119～127
S315(HAF-LS-SC)	80～85	85～90	90～92	112～115	80～85
N440(FF)	50～60	60～65	60～65	92～97	65～75
N550(FEF)	40～45	38～44	38～44	55～65	114～120
N539(FEF-LS)	39～46	37～45	37～45	56～70	103～108
N660(GPF)	34～39	33～37	35～38	56～62	90～95
N650(GPF-HS)	33～41	32～43	35～44	51～65	118～126
N601(HMF)	34～36	34～38	34～38	68～72	70～75
N762(SRF-LM)	25～28	23～27	25～29	42～55	59～63
N765(SRF-HS)	29～37	30～35	30～35	48～59	112～118
N774(SRF-HM)	26～37	26～40	27～40	48～69	70～80
N880(FT)	8～14	10～14	10～14	25～35	30～44
N990(MT)	6～11	6～11	7～11		33～40

料耐磨性能、抗撕强度以及拉伸强度同时得到改善的一种效应，而耐磨性能又是这三者中最重要的。这种效应还通常伴有硬度提高、抗张积（扯断能量密度）增大或其他性能的改善。但是，后面这些伴随出现的效果不应看作是炭黑补强能力所必须具备的。另一方面，补强作用又总是与胶料某些不希望的负面效应一起出现，例如往往增加了松弛速率、蠕变速率、拉伸永久变形和滞后性能等[80]。由此可见，炭黑的补强作用具有二重性。合理地选择炭黑，方可在提高补强作用和克服某些负面效应之间寻求最佳平衡。这也是炭黑工业为用户提供如此多种炭黑之原因。

表 18 中列入了炭黑粒径、结构和表面活性对胶料诸性能的影响。实践证明，粒径和结构对胶料性能的影响远比表面活性来得大。

表 18　炭黑粒径、结构和表面性质对胶料性能的影响[81,82]

胶料性能	粒径减小	结构增高	活性增大
加工性能			
填充量	减少	减少	
混入时间	延长	缩短	
充油能力	变化小	增加	
结合胶含量			增加
分散程度	变差	变好	
混炼转矩	增大	增大	
门尼粘度	增加	增加	减少
尺寸稳定性	增加	增加	
焦烧时间	缩短	缩短	延长
硫化速率	减慢	变化小	减慢
压出收缩	变化小	减小	
压出光滑性	增加	增加	
压出速度	减慢	变化小	
硫化胶性能			
硬度	增加	增加	增加
拉伸强度	增加	减小	增加
300%定伸应力	变化小	增加	增加
伸长率	变化小	减小	减小
耐磨性	增加	变化各异	增加
撕裂强度	增加	减小	
抗割口增长	增加	减小	
耐疲劳性	增强	减弱	增强
弹性	减小	变化小	
生热	增加	增加	
压缩变形	变化小	变化小	
导电性	增加	变化小	

炭黑在胶料中分散不良（附聚块尺寸大于 9μm），不仅会降低硫化胶的破坏性能，如耐磨性能、抗撕强度和拉伸强度等，亦会影响其加工性能[83~88]。胶料的粘性、弹性和硫化特性，是直接影响其加工性能的三个基本参数。当炭黑分散程度较高时，包容橡胶量下降，粘度随之降低，而口型膨胀增加。非稳态流动呈最大值时的口型膨胀，是表征胶料加工特性的关键参数。有人用 Banbury 炼胶机研究 N375（40 份）在 SBR1502 中的分散程度对胶料诸性能的影响[84,88]。结果表明，随着分散程度的改善（延长混炼时间），胶料门尼粘度、口型膨胀、拉伸强度、伸长率、疲劳寿命以及撕裂能都呈现一极大值。

炭黑填充量，同样也影响对胶料的补强效果，如胶料硬度、定伸应力和弹性随填充量的增加，呈单纯的增大或减小；但是，抗撕强度和耐磨性则呈现一极大值。各种炭黑在不同胶种中，有各自的最佳填充量。这与炭黑—橡胶间的界面效应以及炭黑的“结构-浓度等效原理”有关[89~92]。

表 19 和表 20 表明，各种炭黑在卡车胎面胶料（NR/BR=60/40）中的物理机械性能和动态力学性能[93]。正如表 19 中数据那样，N110 胶料的撕裂能最高。撕裂能主要随粒径的减小、表面积的增大而增加；结构提高，撕裂能则稍有下降。这是因为，撕裂路径是由一个聚集体到另一个聚集体而发展，这些聚集体形成了高应力集中区。因此，延长撕裂路径，可提高撕裂能。如将撕裂能与其他破坏性能相联系，则拉伸强度和撕裂强度代表高撕裂能；割口增长代表中等撕裂能；疲劳破坏代表低撕裂能。这正是诸破坏性能之间的联系与区别。疲劳是胶料在内应力集中的弱点处先行产生微裂痕，继而发展到不能使用，此即特征疲劳寿命。表 19 中 N375 的疲劳寿命优于 N100 和 N200 系列的 5 种炭黑。这说明，粒径稍大而分散好的胶料，具有较长的特征疲劳寿命。一般说来，高撕裂强度和高伸长率的胶料，抗崩花裂口性能也较好[94,95]。

实践证明，胶料弹性、损耗角正切 tanδ 与滚动阻力之间的相关性很好。表 19 和表 20 数据可见，N351 和 N330 有较高弹性。故 tanδ 较低，滚动阻力也会偏低。N121 和 N234 弹性较小，故 tanδ 较高。滚动阻力也较高。在 N200 类的几种炭黑中，N299 的 tanδ 较低[93,96]。

表 19　胎面胶料物理机械性能与炭黑品种之关系

炭黑	结合胶 %	弹性 %	生热 ℃	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	断裂伸长率 %	撕裂能 kJ/m²	特征疲劳寿命 千次
N110	32.6	61.0	52.8	8.3	22.8	600	33.6	189.2
N121	39.4	60.0	56.7	10.4	23.2	540	17.7	182.2
N234	34.6	61.0	54.7	10.1	22.5	540	18.1	155.1
N220	29.2	62.0	51.5	9.4	22.3	560	26.5	140.8
N299	33.4	63.1	51.7	10.6	21.7	570	15.1	163.0
N375	31.4	63.1	49.7	9.9	22.6	550	21.9	266.2
N339	31.2	63.6	50.6	11.7	22.0	500	15.1	174.8
N347	28.2	64.6	50.7	11.0	21.7	510	13.6	188.1
N330	25.8	65.7	45.0	9.2	21.4	560	12.2	169.0
N351	27.2	66.2	45.0	11.0	20.5	500	14.9	223.7

表20 胎面胶料动态力学性能与炭黑品种的关系

炭黑	吸油值(DBP) cm^3/g	比表面积(氮吸附法) m^2/g	复合弹性模量 E^* MPa	弹性模量 E' MPa	损耗模量 E'' MPa	损耗角正切 $\tan\delta\times10^3$	损耗柔量 D'' $MPa^{-1}\times10^4$
N110	1.13	150	7.13	7.02	1.23	175	242
N121	1.30	130	8.91	8.76	1.61	184	216
N234	1.26	122	7.78	7.66	1.37	179	226
N220	1.10	113	7.29	7.19	1.23	171	231
N299	1.25	107	7.70	7.59	1.29	170	218
N375	1.14	103	7.10	7.01	1.13	161	224
N339	1.20	87	7.75	7.65	1.24	162	206
N347	1.26	90	7.45	7.36	1.16	158	209
N330	1.03	78	6.33	6.26	0.927	148	231
N351	1.20	74	7.07	7.00	1.00	143	200

注：用载重胎面配方(天然橡胶/顺丁橡胶=60/40)。动态试验条件：温度50℃，应变14.5%，10Hz，$D''=E''/(E^*)^2$。

理想的胎面胶料，应具有良好的综合性能，即胎面胶兼备有高耐磨性、低生热(低滚动阻力、低滞后损失和低损耗角正切 $\tan\delta$)和高牵引性能。表19和表20中，各种炭黑胶料的结合胶、$\tan\delta$、损耗柔量 D''以及其他性能预示，N299炭黑在耐磨性、滚动阻力和牵引性能之间具备较好的综合平衡能力。N375的生热性能居中，而且特征疲劳寿命极高。N220的综合性能也不错。Hess对SBR1712/BR(70/30)子午线胎面胶料的研究表明[94]，滚动阻力主要受炭黑表面积和填充量支配；$\tan\delta$与生热性能(滞后损失)有良好的相关性；损耗柔量 D''与牵引性能也呈良好的相关性。干湿路面的牵引性能与炭黑表面积成正比，与结构高低成反比，却与炭黑填充量的关系不大。当采用高比表面积、高结构炭黑时，可通过降低炭黑填充量和增加操作油量来调整胎面胶的耐磨性、滚动阻力和牵引性能间的综合平衡。在并用胶体系中，有意造成炭黑在各相中的分配不均，也可降低滚动阻力。

由于，炭黑胶料的生热，主要与炭黑品种、填充量、它在各橡胶相中的分配以及网络的破坏和再形成有关。所以，炭黑比表面积大而结构高，则胶料生热和滚动阻力亦高，但耐磨性和抗湿滑性却好，干路面牵引性亦高。如果炭黑活性高，则结合胶量多，生热亦低。结合胶量多，在大变形(300%以上)下的应力高，从而改善其耐磨性[97]。

应当指出，生热性能的测量方法不同，炭黑粒径和结构对生热的贡献亦不尽相同。如用Goodyear-Healey弹性仪(定输入能)测定，生热随表面积增加而下降，而结构影响较小。用Goodrich生热仪(定应变)测定，生热随表面积增加而增加，结构影响亦较小。用Pirelli Indenter滞后损失仪(定应力)测定，生热随结构的增加而下降。用动态粘弹谱仪(可变条件)测定，生热主要受表面积影响。这是因为，胶料粘弹特性与试验条件有关[98]。特别是，使用动态粘弹谱仪时，应注意测得的粘弹性参数(诸如复合弹性模量 E^*、弹性模量 E'、损耗模量 E''等)对振幅、频率及温度的依赖性。因此，只有在模拟胶料实际使用条件下进行的评价，才具有实际意义。

其实，轮胎的胎面磨耗也与使用条件相关。如在高苛刻度(severity)条件下，高结构炭黑的耐磨性更好；而在低苛刻度条件下，用高比表面积炭黑的效果为好[99~101]。鉴于中国轮胎的使用条件处于低苛刻度范围，高比表面积正常结构水平的炭黑，其胎面耐磨性更好。

10.2. 涂料和油墨

涂料和油墨主要使用色素炭黑。色素炭黑，一般是按粒径和着色能力分为3类，即高色素、中色素和低色素。国际上通常采用三个英文字母的命名系统。前两个字母表示炭黑的着色能力，后一个字母表示生产方法。如：HCC为高色素槽黑，MCC为中色素槽黑，MCF为中色素炉黑，LCF为低色素炉黑。当然，上述每一类炭黑中又可分为若干个品种。色素炭黑的分类方法参见表21[102]。高色素炭黑一般多用槽法生产，中色素和低色素品种多用炉法生产。热裂黑和灯黑在涂料中主要用于调色。色素炭黑主要品种的典型性质见表22。

表21 色素炭黑的分类[102]

炭黑类型	粒径范围 nm	黑度指数①	比表面积范围，m^2/g
HCC	10～14	260～188	1100～695
MCC	16～27	175～150	275～115
MCF	17～27	173～150	235～100
LCF	29～70	130～60	65～20
热裂黑	225～300	40～25	19～10

① 黑度指数为0指黑度最低，260指黑度最高。

炭黑的粒径、结构和表面化学性质明显影响涂料或油墨的黑度、着色力、光泽和流动性能。黑度和着色力是色素炭黑重要的应用性能，它直接与炭黑的粒径相关。一般说来，粒径小，光吸收强，黑度较高，着色力较高。结构高，则涂料或油墨体系的粘度高，流动性差，光泽下降。一般说来，这些应用领域，常使用低结构品种。炭黑表面性质(如以挥发分衡量表面含氧基团的多寡)也影响流动性能。尤其是对印刷油墨而言，流动性是一项极重要的指标。例如，油墨中常用的所谓“长流动”和“中流动”色素炭黑，就是挥发分在12%和7%的中色素品种。

涂料中炭黑含量较低，一般在2%～3%。印刷油墨中炭黑含量在5%～22%。平版新闻油墨中炭黑含量

表 22　色素炭黑主要品种的典型性质

炭黑类型	粒径 nm	比表面积（氮吸附法）m^2/g	吸油值（DBP）值 mL/100g	pH 值	挥发分，%	黑度指数
HCC-1	10	1126	470	3	16	275
HCC-2	11	1065	366	3	14	240
HCC-3	13	900	278	3	13	220
HCC-4	13	750	240	4	7	216
HCC-5	13	900	275	3	14	220
HCC-7	13	600	117	3	14	220
MCC-1	14	700	168	3	11	190
MCC-2	16	275	139	5	5	175
MCF-4	18	190	73	6	1.8	175
MCC-3	20	160	122	5	5	166
MCF-3	21	125	68	7	1.3	166
MCF-1	24	100	70	7	1.0	150
MCF-2	27	80	75	7	1.0	151
MCF-5	28	123	85	8	2.0	160
MCF-6	28	96	75	8.7	0.7	150
LCF-1	29	65	113	8	1.2	130
LCF 2	33	60	85	7	1.4	126
LCF 3	55	35	29	7	1.2	95
LCF-5	60	35	68	8	0.7	93
LCF-4	70	30	79	9	0.5	77
LCF-6	62	23	74	9	0.3	58

18%～20%，凸版新闻油墨中含 9%～14%，平版亮光油墨中含 15%～22%。凸版亮光油墨中含 16%～22%，照相凹版印刷油墨中含 5%～15%。

涂料与油墨体系对色素炭黑的选择，依使用条件和质量要求而异，即取决于所需黑度、光泽、粘度和流动性等因素。同时，也与选用的展色剂（涂料中的漆料，油墨中的连结料）对炭黑的润湿性能有关。炭黑主要性质对涂料应用性能的影响参见表 23。

10.3.　塑　料

炭黑广泛用于热固性树脂和热塑性树脂中。它在塑料中作着色剂、紫外光屏蔽剂、热氧化稳定剂、降低表面电阻和作导电剂。由于炭黑表面的含氧基团，特别是醌基对高分子材料有防止氧化作用，是一种抗热老化稳定剂。将炭黑混入塑料中，可吸收紫外光的辐射（290～400nm），延缓高聚物的降解。如一般聚乙烯电缆护套，在户外使用 6 个月即发生龟裂，当加入适量炭黑后，寿命可达 10 年。这种紫外光屏蔽剂，粒径在 15～25nm 的品种，其效果最好，用量在 1%～2%。

炭黑作为导电剂，应用于防静电塑料、导电塑料、导电薄膜及热敏性导电材料。炭黑复合材料的导电性与炭黑品种、用量、分散度、高聚物性质、应力和温度等因素有关。当炭黑用量为 15%～20%时，塑料导电性能明显提高。当用量为 40%时，塑料的体积电阻率 ρ_v 可降至 10 Ω·cm。

10.4.　其　他

炭黑在造纸工业中的用量仅次于塑料、油墨。它作为着色剂或导电剂用于制造感光材料的包装纸、建筑用纸、导电性记录用纸等。

乙炔黑 90%用于干电池，作电解液吸附剂，提高干电池的使用性能。如将乙炔炭黑用于水泥地面，可使建筑物具有导电性，以避免因静电聚集引起的危险。在冶金工

表 23　炭黑主要性质对涂料应用性能的影响

炭黑性质变化	对涂料性能的影响	
当粒径减小或表面积增大时	(1) 黑度，增加	光的吸收更多，反射更少，使人觉得更黑
	(2) 粘度，增加	漆料需要量较多，自由流动的漆料量减少
	(3) 分散性，降低	粒子间引力增大，需要更多的能量破坏聚集体
	(4) 光泽，降低	较高的漆料需要量，涂层中供反射的漆料量减少
当结构增加时	(1) 黑度，降低	由于互相结团，相当于较粗粒子的效果
	(2) 粘度，增加	漆料需要量增加，自由流动漆料量减少
	(3) 分散性，增加	由于粘度增加，产生更大的剪切力破坏聚集体
	(4) 光泽，降低	漆料需要量增加，表面上自由漆料减少
当表面活性和表面酸度增加时	(1) 黑度，增加	对大多数漆料而言，表面活性增加，相当于加入一种有效的润湿剂，颜料被漆料润湿的界面阻力降低了，帮助漆料渗透到颜料粒子簇中去
	(2) 粘度，降低	
	(3) 分散性，增加	
	(4) 光泽，增加	

业中，炭黑可用作还原剂，用于炼钢；也可用作纯碳来源，生产碳化钨硬质合金。此外，它也可用作炭素制品如铅笔芯和美术颜料等。

参考文献

[1] 宋应星，《天工开物》，下，44页，中华书局，上海，1959年。

[2] 沈括著，胡道静校注，《梦溪笔談校證》，421条，中华书局，上海，1959年。

[3] カーボンブラック協会，"カーボンブラック便覧"，30页，図書出版社，東京，1971年。

[4] Warren, B. E., *Phys. Rev.*, **59**, 693 (1941).

[5] Kasatotsohkin, V. L., *J. Chem. Phys.*, **52**, 822 (1964).

[6] Leuschner, F., *Rept. Environ. Health 12 Hamburg.*, **12**, 294(1984).

[7] Kmetlso, E. A., "Proc. 1st and 2nd Conf. on Carbon", p. 21, 1956.

[8] Hess, W. M., Ban, L. L., *Norelco Rep.*, **13**(4), 102 (1966).

[9] Harling, D. F., Heckman, F. A., *Mater. Plast. Elastomerics*, **35**, 80 (1969).

[10] Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).

[11] Lippens, B. C., Linsen, B. G., deBoer, J. H., *J. Catalysis*, **3**, 32 (1964).

[12] deBoer, J. H., Lippens, B. C., *J. Catalysis*, **3**, 38 (1964).

[13] Saleeb, F. Z., Kitchener, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 911 (1965).

[14] Janzen, J., Kraus, G., *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 1287 (1971).

[15] Ladd, W. A., Wiegand, W. B., *Rubber Age*, **57**, 299 (1945).

[16] Dollinger, R. E., Kallinger, R. H., Studebaker, M. L., *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 1311 (1967).

[17] Voet, A., Whitten, W. N., *Rubber World*, **148** (5), 33 (1963).

[18] Moscov, L., Lub, S., Bussemaker, K. F., *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 805 (1971).

[19] Donnet, J. B., Eckhardt, C., *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 919 (1967).

[20] Mattson, J. S., Mark, H. B. Jr., "Artivated Carbon", p. 126, Dekker, New York, 1971.

[21] Garten, V. A., Weiss, D. E., *Austral J. Chem.*, **10**, 309 (1959).

[22] Garten, V. A., Weiss, D. E., *Rev. Pure Appl. Chem.*, **7**, 69(1957).

[23] Rivin, D., "Proc. 5th Conf. on Carbon", vol. 2, p. 199, 1963.

[24] Boehm, H. P., Voll, M., *Carbon*, **8**, 741(1970).

[25] Boehm, H. P., Voll, M., *Carbon*, **9**, 473(1971).

[26] Boehm, H. P., Voll, M., *Carbon*, **8**, 227, 741(1970).

[27] Voll, M., Boehm, H. P., *Carbon*, **9**, 481(1971).

[28] Medalia, A. I., *J. Coll. Interf. Sci.*, **40**(2), 233(1972).

[29] Stacy, C. J., *Rubber Chem. Technol.*, **48**(4), 538(1975).

[30] Kraus, G., "Proc. Inrernational Rubber Conf. 1979", p. 559, 1979.

[31] Schaeffer, W. D., Smith, W. R., Polley, M. H., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1721(1953).

[32] Noda, T., Kato, H., Takasu, T., "Symposium on Carbon", N-9 1, 1964.

[33] Mrozowski, S., "*Proc. 3rd Conf. on Carbon*", *pp.* 211, 495, 1959.

[34] Kotlensky, W. V., Walker, P. L. Jr., "*Proc. 4th Conf. on Carbon*", p. 423, University of Buffalo, New York, 1960.

[35] Smith, R. C. Jr., Howard, H. C., *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 438(1942).

[36] Palmer, H. P., Cullis, C. F. in Walker, P. L. (ed.), "Chemistry and Physics of Carbon", vol. 1, p. 265, Marcel Dekker, New York, 1965.

[37] Abrahamson, J., *Nature*, **266**, 323(1977).

[38] Feugier, A., *Rev. Gen. Therm.*, **9**(105), 1045(1970).

[39] Donner, J. B., "Les Carbones", in Groupe Francais Etude des Carbones, vol. 2, p. 708, Masson, Paris, 1962.

[40] US 2375795, US 2375796, US 2375797(1945), Krejci, J. C. (Phillips Petroleum Co.).

[41] US 2419565 (1947), Krejci, J. C. (Phillips Petroleum Co.).

[42] T. C. 纠里米萨良著，化学工业部炭黑工业研究设计所情报室译，《炭黑原料油》，21页，石油化学工业出版社，北京，1978年。

[43] US 3490869 (1970), Heller, M. B. (Columbian Chem. Co.).

[44] US 3922335(1975), Jordan, M. E. (Cabot Co.).

[45] US 4540560(1985), Webb, E., Gravley, M. L. (Phillips Petroleum Co.).

[46] DE 956338(1957), Sweitzer, C. W. (Columbian Chem. Co.).

[47] DE 1037042(1958), Sweitzer, C. W. (Columbian Chem. Co.).

[48] US 3024092 (1957), Kraus, G. (Phillips Petroleum Co.).

[49] US 3301694 (1967), Krans, G. (Phillips Petroleum Co.).

[50] FR 1411919(1965), Dollinger, R. E. (Phillips Petroleum Co.).

[51] CA 531567(1956), Cines, M. R..

[52] FR 1343627(1962), Donnetr, J. B.

[53] 公開特許公報 平 3-124772(1991)，水内和彦(新日鉄化学)。

[54] US 3620792(1971), Hagopian, E. (Cabot Co.).
[55] GB 895990(1958), (Degussa Co.).
[56] US 2439442(1948), Ammon, F. H. (Cabot Co.).
[57] DE 832433(1953), Stegeman, W. (Degussa Co.).
[58] CA 537787(1957), Jordan, M. E. (Cabot Co.).
[59] US 3536512(1970), Deery, H. J. (Cabot Co.).
[60] US 3870785 (1975), Henderson, E. W. (Phillips Petideum Co.).
[61] US 3565657(1971), Dannenberg, E. M. (Cabot Co.).
[62] US 3178387(1965), Gessler, A. M. (Esso Co.).
[63] Сарасна, Л. А., Титаренко, А. Т., Промышленность, НИИТЭ, РТИ, (3), 21(1978).
[64] Smith, R. G., Musch, D., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **43**, 925(1982).
[65] Rivin, D., in Donnet, J. B., Bansal, R. C., Wang, M. J. (ed.), "Carbon Black", 2nd ed., p. 424, Marcel Dekker, New York, 1993.
[66] Rivin, D., "Chapter on Carbon Black", in Hutzinger, O. (ed.), "The Handbook of Environmental Chemistory", vol. 3D, Springer Verlag, Berlin, 1986.
[67] Leuschner, F., *Rept. Environ. Health, Hamburg*, **12**, 296 (1984).
[68] Capusan, I., Mauksch, J., *Berufsdermatosen*, **17**, 28 (1969).
[69] Heyder, J., Gebohart, J., Rudolf, G., Stahlohfen, W., *J. Aerosol. Sci.*, **11**, 505(1980).
[70] Robertson, J. McD., Ingalls, T. H., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **50**, 510(1989).
[71] Crosbie, W. A., *Arch. Environ. Health*, **41**, 346(1986).
[72] Rivin, D., Smith, R. G., *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 707 (1982).
[73] Ingalls, T. H., Risquez Iribarren, R., *Arch. Environ. Health*, **2**, 429(1961).
[74] Robertson, J. M., Ingalls, T. H., *Arch. Environ. Health*, **35**, 181(1980).
[75] Inter-Governmental Maritime Consulative Organization, "International Maritime Dangerous Good Code", II 75, 4081-4082, London.
[76] Kuhner, G., Voll, M., in Donnet, J. B., Bansal, R. C., Wang M. J. (eds) "Carbon Black", 2nd ed., p. 3, Marcel Dekker, New York, 1993.
[77] Depart. China Chem. Ind. Yearbook. (ed.), "China Chem. Ind. Yearbook, 1994", p. 176, China National Chem. Information Center, Beijing, 1994.
[78] 郭隽奎，橡胶工业，**35**(10)，624(1988)。
[79] ASTM D1765--93.
[80] Rigbi, Z., *Rubber Chem. Technol.*, **55**(4), 1182(1982).
[81] Blow, C. M., "Rubber Technology and Manfacture", p. 174, *Buttorworths, London*, 1971.
[82] Панкратов, В. А., Каучук и резина, (4), 18(1984).
[83] Hess, W. M., *Elastomerics*, **112**(1), 24(1980).
[84] Hess, W. M., *Rubber World*, **186**(6), 15(1982).
[85] Norman, R. H., *Rubber Chem. Technol.*, **54**(3), 493 (1981).
[86] Гриппин, Е. С. Каучук и Резина, (5), 27(1980).
[87] Cotten, G. R., *Plastics and Rubber Processing and Applications*, **7**(3), 173(1987).
[88] Meineck, E. A., *Rubber Chem. Technol.*, **61**(3), 534 (1988).
[89] Ebell, P. C., *Rubber Chem. Technol.*, **54**(4), 698 (1981).
[90] Kraus, G., *Rubber Chem. Technol.*, **44**(1), 199(1971).
[91] Byers, J. T., *Rubber World*, **188**(2), 21(1983).
[92] Medalia, A. I., *Rubber Chem. Technol.*, **45**(4), 1171 (1972).
[93] Hess, W. M., *Rubber Chem. Technol.*, **58**(2), 350 (1985).
[94] Hess, W. M., *Rubber Chem. Technol.*, **56**(2), 390 (1983).
[95] Bhoumick, A. K., *Rubber World*, **192**(3), 33(1985).
[96] Medalia, A. I., *Rubber Chem. Technol.*, **51**(3), 437 (1978).
[97] Sircar, A. K., *Rubber Chem. Technol.*, **43**(5), 973 (1970).
[98] Swor, R. A., "Paper, 125th Meeting, Rubber Division Am. Chem. Soc.", p. 123, Indiana, 1984.
[99] Coruthers, J. M., *Rubber Chem. Technol.*, **49**(4), 1076 (1976).
[100] Wild, C. R., *Rubber Chem. Technol.*, **54**(2), 427 (1981).
[101] Dannenberg, E. M., *Rubber Chem. Technol.*, **59**(3), 512 (1986).
[102] 朱骥良、吴申年编，《颜料工艺学》，133页，化学工业出版社，北京，1989年。

tan 5. huoxingtan

碳 5. 活性炭 Carbon 5. Activated Carbon

高尚愚 南京林业大学化工学院

1. **概述** …… 723
2. **命名、结构和性质** …… 724
2.1. 命名 …… 724
2.2. 结构 …… 724
2.3. 性质 …… 725
2.3.1. 物理性质 …… 725
2.3.2. 化学性质 …… 725
2.3.3. 吸附性质 …… 725
3. **生产方法** …… 725
3.1. 原料 …… 725
3.2. 气体活化法 …… 726
3.2.1. 基本原理 …… 726
3.2.2. 工艺 …… 727
3.3. 化学药品活化法 …… 728
3.3.1. 活化工艺 …… 728
3.4. 特种活性炭 …… 730
3.4.1. 高表面积活性炭 …… 730
3.4.2. 浸渍活性炭 …… 730
3.4.3. 表面改性活性炭 …… 730
3.4.4. 活性炭纤维 …… 730
3.4.5. 活性炭成型物 …… 730
4. **再生** …… 730
4.1. 方法 …… 731
4.1.1. 加热再生法 …… 731
4.1.2. 药品再生法 …… 731
4.1.3. 其他再生法 …… 731
5. **质量标准及分析方法** …… 731
5.1. 质量标准 …… 731
5.2. 分析方法 …… 732
6. **安全与环境保护** …… 732
7. **经济概况** …… 733
8. **用途** …… 733
8.1. 用作气相吸附剂 …… 733
8.1.1. 精制 …… 733
8.1.2. 捕集回收 …… 736
8.1.3. 分离 …… 736
8.2. 用作液相吸附剂 …… 737
8.2.1. 精制糖工业 …… 738
8.2.2. 味精工业 …… 738
8.2.3. 饮用水及特种工业用水 …… 738
8.2.4. 工业废水及城市污水的高度处理 …… 738
8.3. 催化剂及催化剂载体 …… 739
8.4. 医疗及其他 …… 739
参考文献 …… 740
基本参考文献 …… 740

1. 概 述

活性炭 (activated carbon; active carbon) 是由含碳材料制成的外观黑色、内部孔隙结构发达、比表面积大、吸附能力强的一类微晶质碳。它是一种常用的吸附剂和催化剂。虽然木炭的吸附性质在古代就得到了应用，如公元前1550年埃及的古记事中就记载了木炭在医药方面的应用；2000多年前中国战国时期古墓中用木炭来保存棺椁[1]，但直到本世纪初期才开始工业化生产活性炭。19世纪中期，以血液、焦油、椰子壳或造纸废弃物为原料，曾在实验室中研制出多种脱色用炭。1900年及1901年Von Ostrejko的专利[2]奠定了近代活性炭工业的基础。1909年，奥地利维也纳市附近的Fanto工厂首先把含碳材料炭化后再用气体活化生产出脱色用粉状活性炭。1913年，Wunsch发明的把氯化锌与木屑混合生产活性炭的方法获得专利。同年该法在前捷克斯洛伐克的Aussing/Elbe公司实现了工业化。

第一次世界大战期间，研制出使用活性炭的防毒面

具，从而大大推动了活性炭应用的开发研究工作。使活性炭的用途由传统的制糖工业、化学工业和医药工业中的脱色精制，扩展到从天然气中捕集汽油、氢气脱硫、干冰及清凉饮料用二氧化碳气的脱臭，以及捕集回收在塑料、涂料、炸药、印刷及干洗等产业部门中大量使用的有机溶剂等多种领域。现在，活性炭已广泛应用于从防止原子反应堆的放射性污染、到香烟过滤嘴、冰箱除臭剂、除臭鞋垫等各个方面。特别是在环境保护方面，由于活性炭能有效地吸附除去溶解在水中的微量成分，如农药、化肥及洗涤剂等，也能有效地除去烟气中的二氧化硫之类能形成酸雨的成分，活性炭的应用正在日益普及。

2. 命名、结构和性质

2.1. 命 名

随着原料、生产方法、产品形状及用途的不同，活性炭有很多品种。活性炭产品的命名包括产品名称及型号两部分。

活性炭产品名称由制造者按主要用途自行命名。如糖用炭、味精炭、药用炭、空气净化炭、溶剂回收炭、水处理炭、黄金炭等。

活性炭型号命名法，中国已经制订了统一的标准[3]。标准规定活性炭型号由制造原料、活化方法以及外观形状和尺寸三部分组成，并用相应的汉语拼音字母及数字表示。组成型号各部分的符号及其含义如表1所示。

表1 组成活性炭型号的符号及其含义

型号的部位	符 号	含 义
第一部分（制造原料）	Z	木质
	G	果壳（核）
	M	煤质
	J	废活性炭
第二部分（活化方法）	H	化学法活化
	W	物理法活化
第三部分（外观形状）	F	粉状活性炭
	B	不定型颗粒活性炭
	Y	圆柱形活性炭
	Q	球形活性炭

该标准把小于0.18mm颗粒占多数的不定型颗粒活性炭规定为粉状活性炭，不需要标注表示颗粒大小的尺寸。颗粒活性炭外观尺寸按照表2所列方法标注，并与表示外观形状的字母并列共同构成型号的第三部分。例如，ZHF表示以木屑为原料，用化学法活化制成的粉状活性炭；MWY15表示以煤为原料，用物理法活化制成的圆柱形颗粒活性炭，圆柱体断面直径为1.5mm；GWB35×59表示以果壳为原料，采用物理法活化制成的不定型颗粒活性炭，粒度范围为0.35～0.59mm；JWF表示以废活性炭为原料，用物理法再生制成的粉状活性炭等。

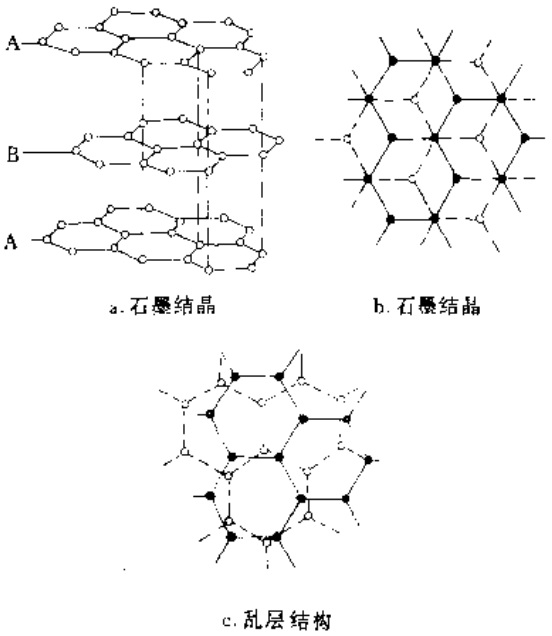
表2 颗粒活性炭外观尺寸标注方法

外观形状	标注方法	示例	含 义
不定型	下限×上限	35×59	表示粒度范围为0.35～0.59mm
圆柱形	横截面直径	30	表示圆柱体横截面直径为3mm
球 形	直径	20	表示球体直径为2mm

2.2. 结 构

活性炭与炭黑一样，通常称作无定形碳。但是，在它们的结构中存在着石墨状微晶，实质上是微晶质碳。微晶质碳的结构由石墨状微晶、单一网平面状碳及非组织碳三部分组成（另见碳 4. 炭黑）。

构成活性炭结构主体的石墨状微晶，是类似于石墨结晶但比石墨结晶小得多的微小晶体。通常，石墨状微晶的厚度约0.7～1.1nm、宽度约2.0～2.5nm。即每一个石墨状微晶是由3～4层以碳原子排列成的薄层构成。在每一层中，碳原子规则地排列成正六角形，形成芳香族结构，并由20～30个这样的正六角形组成网状的平面结构。然而，在相邻两层之间，碳原子的相对位置不像石墨那样规则，形成乱层结构，见图1。



a. 石墨结晶 b. 石墨结晶

c. 乱层结构

图1 石墨结晶与乱层结构

活性炭属于难石墨化型炭，其结构中的石墨状微晶

排列得很不规则，相互之间取向紊乱，使其在高温下经石墨化处理也不能转变成石墨。石墨状微晶不规则排列的结果，在活性炭结构中形成了很多孔隙，它们大小不一，形状各异，但通常在计算其孔径时将其看作圆筒状。

单一网平面状碳是尚未形成石墨状微晶，但已形成芳香族正六角形排列、并已组成网状平面结构的碳。它相当于石墨状微晶中的一层，可以看作是石墨状微晶的前躯体。

非组织碳是尚未形成芳香族结构的碳。它包括具有脂肪族链状结构的碳，附着在芳香族结构边缘上的碳，以及参与石墨状微晶之间架桥结构的碳。

与木炭、炭黑等其他微晶质碳相比，活性炭结构中的单一网平面状碳及非组织碳所占的比例较少，从而孔隙结构发达，吸附能力强。

2.3. 性　质

2.3.1. 物理性质

活性炭有粉末状及颗粒状两种。颗粒直径小于0.18mm的活性炭称作粉状活性炭[3]。颗粒活性炭有成型颗粒炭和不定型（或破碎状）颗粒炭两种，其粒度大小随用途而异。粉状活性炭的过滤性能与其粉碎的细度有关，也受粉碎方法的影响。颗粒活性炭的粒度分布影响吸附速度及其对流体的阻力。

活性炭的表观密度（又称充填密度、堆积密度）关系到一定容积的吸附装置中所能充填的活性炭质量，其与颗粒密度及颗粒大小有关。表观密度一般为0.38～0.50g/cm^3；颗粒密度随原料的种类及活化的程度而异，一般为0.55～0.90g/cm^3。

耐压强度及耐磨强度表示颗粒活性炭在吸附装置中承受挤压，或在移送过程中耐磨损的能力。它关系到活性炭在使用时的消耗量及经济性。颗粒活性炭的耐磨强度通常大于70%。

对活性炭的着火点有一定的规定。当活性炭用于吸附某些有机溶剂时尤其应该注意。因为这种场合下放出的吸附热有可能造成局部过热而着火。活性炭的着火点一般大于350℃。

2.3.2. 化学性质

活性炭的元素组成除碳以外，还含有少量的氧和氢。它们以表面官能团的形态与碳化学结合着，形成羧基、酚羟基、羰基或醌基、内酯及羧酐等表面官能团。这些非碳元素来自原料或制造过程。它们的存在使疏水性的活性炭表面形成了一些局部亲水性区域，对活性炭的吸附性质产生一定影响[4,5]。

原料的灰分及制造过程中夹杂的无机物构成了活性炭的灰分。其含量及组成受原料的影响很大。制造时采用酸洗及水洗能降低灰分的含量。活性炭的灰分含量随用途而异，从百分之零点几直至20%以上。

活性炭的pH值应符合使用要求，它对活性炭的亲水性及对吸附质的选择性有一定影响。pH值在制造过程中可以调整。未经酸洗或水洗过的气体活化法活性炭的pH值通常大于7，呈碱性。

2.3.3. 吸附性质

活性炭优良的吸附性质主要来自其多孔质结构。国际纯粹和应用化学联合会（IUPAC）根据直径大小不同将孔隙分为三类，即大孔（>50nm），中间孔或过渡孔（2～50nm），以及微孔（<2nm）。通常，液相吸附用活性炭具有大量直径3nm以上的孔隙，中间孔比较发达；气相吸附用活性炭的微孔发达。这是因为吸附剂的孔隙愈小其吸附势愈大，液相吸附用活性炭之所以需要较大的中间孔，是因为液相吸附时吸附质的扩散速度较小，以及液相吸附的吸附质分子往往比较大的缘故。活性炭用作催化剂载体时，大孔起着重要作用，因为催化剂主要沉积在大孔中。

比表面积是表示孔隙发达程度的主要指标。它是1g活性炭所具有颗粒的外表面积与颗粒内孔隙的内表面积的总和。活性炭的比表面积通常为500～1500m^2/g。用特殊方法制造的活性炭比表面积有时高达3000m^2/g以上[6]。比表面积大的活性炭通常吸附能力也大。比表面积常用BET法由吸附等温线求得。

比表面积相同的两种活性炭对某物质的吸附能力有时差别很大，这主要是由于它们的孔径分布不同所致。孔径分布表示活性炭中各种直径孔隙的孔容积分布状况。它是具体掌握活性炭孔隙结构的最好手段，用孔径分布曲线表示。测定活性炭孔径分布的方法有压汞法、气体吸附法及X射线小角散射法等。活性炭的微孔特别发达，如水蒸汽法活性炭中，通常微孔容积约占孔隙总容积的60%～90%，过渡孔约占5%～7%、大孔约占16%～30%。

平均孔径是表示活性炭孔隙结构的简易方法。它是一个假定的概念，由比表面积和比孔容积的数值计算求得。活性炭的平均孔隙直径通常为1.2～2.0nm。通常，平均孔径小的活性炭微孔比较发达。

活性炭属于非极性的疏水性吸附剂，对非极性物质具有良好的吸附能力。但是，其表面上存在的一些有机官能团具有极性，在表面上形成局部亲水性区域，能选择性地吸附极性物质（另见吸附）。

3. 生产方法

3.1. 原　料

几乎所有的含碳材料都可用来生产活性炭。如木材、

木屑、木炭、坚果壳及果核、农作物的秸秆、泥煤、褐煤、烟煤、无烟煤、煤沥青及焦炭、石油沥青及焦炭、塑料、合成树脂以及各种有机性工业废渣等。由于数量及经济方面的原因，工业上常用的原料有木屑、木炭、椰子壳、杏核、核桃壳、泥煤、褐煤、烟煤及无烟煤等。

木质原料具有细胞结构和天然的孔隙，有利于活化作用的进行，并且灰分含量低，是制取脱色精制用活性炭的良好原料。

煤质原料的产量大，是大量生产活性炭的廉价原料。泥煤和褐煤的成煤年代较短，含氢氧等非碳元素较多，可以用氯化锌、磷酸等化学药品活化法生产活性炭。烟煤具有粘接性，常用于生产成型颗粒活性炭。但其在加热过程中易粘着并有膨胀性。因此，用气体进行活化以前需进行预氧化处理。方法是在150～350℃下用氧气或含氧气体处理，直至粘着性及膨胀性完全消失为止。无烟煤的成煤年代最长，含碳量最高，较难活化。煤质原料的灰分含量较高，有时高达20%以上，不利于生产高纯度的脱色精制用活性炭。因此，使用煤质原料时，对煤的种类要进行选择。

聚丙烯腈类及酚醛类纤维是生产纤维状活性炭的原料。它们含碳量高、灰分含量低，但是价格高，在一定程度上限制了纤维状活性炭的普及。

3.2. 气体活化法

气体活化法与化学药品活化法是生产活性炭最常用的两种方法。用哪一种方法生产取决于原料的性质和对产品活性炭的要求。近来，气体活化法活性炭的产量增长得比化学药品活化法快。这是因为该法生产过程中生成的废水、废气等对环境的污染程度，比化学药品活化法要小得多的缘故。

3.2.1. 基本原理

3.2.1.1. 作用 气体活化法是用水蒸汽、二氧化碳气（烟道气）或氧气（空气）等含氧气体作活化剂，在高温下与原料炭发生选择性氧化作用，使原料炭在局部氧化烧失过程中得到活化的活性炭生产方法，又称物理法。在正常的气体活化过程中，原料炭的烧失率能够反映活化的程度。Dubinin认为，烧失率小于50%时，得到以微孔为主的活性炭；烧失率大于75%时，得到以大孔为主的活性炭；烧失率处于50%～75%之间时，得到的活性炭具有混合型孔隙结构。烧失率愈大，原料炭的活化程度愈大，活性炭的得率愈小。通常，气体活化法活性炭的得率为原料炭重量的20%～60%。

在气体活化过程中，气体活化剂对原料炭的活化作用有下列3种：

（1）清除焦油等非组织碳，使原来闭塞着的孔隙开放、畅通。

（2）气体活化剂在孔隙表面作用的结果，使原有的孔隙变大；有时造成相邻孔隙的孔壁烧失，孔隙合并。

（3）气体活化剂在原料炭表面有选择性活化的结果，生成新的孔隙。

3.2.1.2. 反应 在活化过程中，气体活化剂与碳发生的活化反应如下：

$$H_2O+C \longrightarrow CO+H_2-130.4kJ$$

$$CO_2+C \longrightarrow 2CO-170.8kJ$$

$$O_2+C \longrightarrow CO_2+393.7kJ$$

$$\frac{1}{2}O_2+C \longrightarrow CO+111.5kJ$$

水蒸汽及二氧化碳与碳的反应是吸热反应，需要供给热量才能维持活化的正常进行。氧气与碳的两种反应都是放热反应，放出的反应热容易造成原料炭局部过热，使反应不能均匀有效地进行；操作时应注意控制，防止原料炭因燃烧而造成损失。使用空气和水蒸汽两种混合气体作活化剂时，空气中的氧气与碳反应时放出的热量被水蒸汽与碳的反应吸收，容易保持活化的均匀进行。这种以混合气体作活化剂的活化方法，工业上用得较多。

3.2.1.3. 影响因素 气体活化剂与原料炭的活化反应发生在气固两相之间，反应过程由气体活化剂从外部扩散到原料炭颗粒表面，在表面发生活化反应，反应产物由表面扩散到外部三个步骤构成。因此，对扩散速度及化学反应速度有影响的因素，对活化都有影响。这些因素包括活化温度、活化剂的种类及流动速度、原料炭的种类及颗粒度、活化时间，以及是否有催化剂存在等。

适当提高温度可以提高活化速度，最佳活化温度随活化剂的种类而异。水蒸汽作活化剂时最佳活化温度为800～950℃，二氧化碳气为900～950℃，空气为600℃左右。

气体活化剂的种类不同，与碳的反应速率也不同。用石墨与气体进行反应的试验表明，在800～1000℃时，水蒸气与碳的反应速率是二氧化碳的8倍，而氧气与碳的反应则比二氧化碳快100倍左右。当气体活化剂的种类固定不变时，随着活化剂流速的增加，活化速率增加并最终趋向一个常数值。

原料炭的种类不同，活化的难易程度也不相同。木质炭比煤质炭容易活化。这是因为木质炭中具有许多天然的孔隙，气体活化剂容易扩散到炭粒的内部；以及木质炭中所含灰分的组成，与煤质炭的灰分也有较大差异所致。灰分中碱金属及碱土金属的氧化物和碳酸盐，对活化反应有催化作用。在木质炭中，随着树种及炭化温度的不同，活化的难易程度也不一样。例如，软质的松木炭比硬质的栎木炭容易活化。原料炭的颗粒度对活化速度也有影响，适当减小原料炭的颗粒度能提高活化速度。原料炭的颗粒度应力求均一，以提高活化产物的均匀性。颗粒度

的大小随活化炉的种类而异。

活化时间对活性炭的孔隙性能有很大的影响。在活化初期，活化的主要作用是清除原料炭中存在的焦油等非组织碳，使原来闭塞着的孔隙开放、畅通，形成许多微孔。随着活化作用深入进行，原有孔隙逐渐变大和生成新孔的作用转而占据主导地位。因此，随着活化时间的增加，通常，活性炭的比孔容积和平均孔径都逐渐增大；而比表面积往往呈现增大至一定程度以后趋于稳定甚至减少的趋势。活化时间随原料及活化炉的种类而异，在不足 1h 至数十小时的范围内变化。

某些无机化合物的存在能加速气体活化作用。例如，碱性盐、碱土金属、氯化物、硫酸盐、醋酸盐、碳酸盐及氢氧化物等。工业上常用氢氧化钾、碳酸钾或磷酸作为气体活化反应的催化剂，用量为原料炭重量的 0.1%～5%。

3.2.2. 工　艺

气体活化法可以生产粉状活性炭，也可以生产颗粒活性炭。典型的气体活化法生产工艺有下述几种。

3.2.2.1. 粉状活性炭生产工艺　粉状活性炭可以用气体活化法生产，也可用化学药品活化法生产。气体活化法生产粉状活性炭常用木炭和木屑炭作原料。以木炭为原料生产粉状活性炭的工艺流程如图 2 所示。

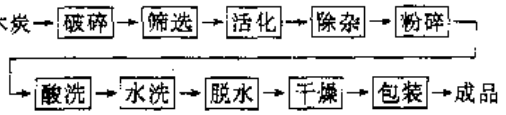


图 2　以木炭为原料生产粉状活性炭工艺流程

原料木炭经破碎、筛选处理调整至一定的粒度大小以后，在活化工序中用过热水蒸汽、高温烟道气或空气进行活化。活化在活化炉中进行。常用的炉型有多管炉、回转炉、耙式炉、沸腾炉及焖烧炉。活化后的物料称作活化料，用除砂设备除去砂石等杂质，再用球磨机或雷蒙磨、振动磨等粉碎设备粉碎。得到的粉状炭可以直接作为商品活性炭出售，但其呈碱性，灰分含量较高，可用于对杂质含量要求不高的场合。为了降低杂质含量，提高活性炭的纯度，要进行酸洗及水洗处理。酸洗在酸洗设备中进行，方法是将粉碎得到的粉状炭，与占其重量 10%～20%的工业盐酸混合，并加入适量的水使物料充分润湿后，用水蒸汽加热煮沸一定的时间。目的是使物料中所含的铁盐等杂质与酸反应，转变成可溶性产物，以便在随后的水洗工序中用水洗涤除去。水洗的目的是降低灰分等杂质含量以提高纯度，水洗后期可视需要调节活性炭的 pH 值。脱水用离心机或真空吸滤机进行。脱水后的物料含水率约为 50%～60%，干燥后包装。此外，脱水后的湿炭也可以直接包装出售。为了防止成品活性炭在贮存运输过程中因吸附周围环境中的化学物质而降低吸附能力，包装物应具备防潮及隔绝空气的能力，并且坚固不易破损。

3.2.2.2. 不定型颗粒活性炭生产工艺　不定型颗粒活性炭又称破碎状颗粒活性炭，其质地坚硬，耐压及耐磨性能好，通常由气体活化法生产，使用椰子壳、油棕籽壳、杏核壳、橄榄核、核桃壳等质地坚硬的原料。用煤作原料生产不定型颗粒活性炭时，采用将煤粉碎并与粘接剂混合成型后，进行炭化、活化及破碎的方法制造。以椰壳炭为原料生产不定型颗粒活性炭的工艺流程如图 3 所示。

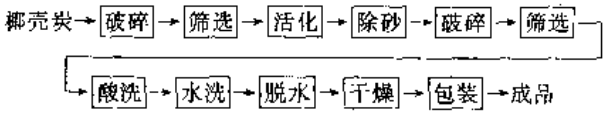


图 3　椰壳炭生产不定型颗粒活性炭的工艺流程

椰壳炭原料经破碎、筛选调整到一定颗粒度以后进行活化，颗粒度的大小由活化所使用的活化炉炉型决定。破碎筛选过程中得到的粉炭用作生产粉状活性炭或成型颗粒活性炭的原料。常用的活化炉炉型有鞍式炉（又称斯列普炉）、耙式炉、沸腾炉、多层炉，也可用焖烧炉活化。活化后用除砂机除去混杂在活化料中的砂石等杂质。然后，再次进行破碎和筛选，调整颗粒度达到产品的规格要求。筛选得到的颗粒度合格的筛分，经过酸洗、水洗、干燥等操作以后制成不定型颗粒活性炭成品。筛选时得到的粉状筛分，经酸洗、水洗、干燥、粉碎等操作，制成粉状活性炭。酸洗、水洗、干燥、粉碎的具体操作见 3.2.2.1.。

3.2.2.3. 成型颗粒活性炭生产工艺　煤是生产成型颗粒活性炭最常用的原料，木炭及木炭屑也用于生产成型颗粒活性炭。用煤为原料生产成型颗粒活性炭的工艺流程如图 4 所示。

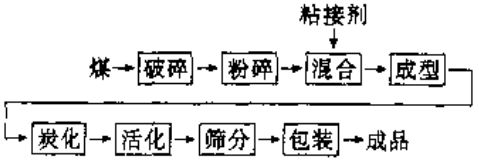


图 4　成型颗粒活性炭生产工艺流程

原料煤经破碎后粉碎成细粉状，与焦油之类粘接剂混合成可塑性物料，用挤压机挤压成型。成型物干燥后，进行炭化和活化处理。炭化设备通常使用内热式回转炉。炭化温度 400～600℃，时间 30～45min。炭化产物称作炭化料，对其质量要求主要为：挥发分<11%，耐磨强度>85%，无结块现象。活化设备使用鞍式炉、多层炉、回

转炉、多管炉、耙式炉及焖烧炉等。活化产物经筛分调整颗粒度后即可包装出厂。

耐压及耐磨强度是成型颗粒活性炭的重要质量指标。所使用的粘合剂种类和数量对活性炭的强度有很大影响。粘合剂应具有良好的浸润性和粘接力，与原料煤粉或木炭粉混合后的可塑成型性要好。常用的粘合剂是煤焦油及煤沥青，木焦油及木沥青。淀粉、废糖蜜等其他有机物也可用作粘合剂。个别工厂甚至用粘土作粘接剂生产廉价的烟气脱硫用活性炭，但导致活性炭的灰分含量很大。用煤焦油及木焦油作粘接剂时，对焦油中的沥青含量有一定要求。生产上通常控制沥青含量在55%～65%范围内，以便获得具有足够强度的活性炭制品。粘合剂用量对活性炭的强度有显著影响。粘合剂用量不足时，物料可塑性差，成型困难，成型物表面粗糙不光滑，并容易断裂；粘合剂过量时，物料变软，成型压力无法提高，成型物易变形，并会相互粘结成团。这两种情况下都无法制造出优质成型颗粒活性炭。煤粉与粘合剂的最佳配合比例，随煤种及粘合剂的组成而异。此外，原料煤粉碎的细度及其与粘合剂混合的均匀程度，对活性炭的强度也有影响，煤粉碎得愈细、与粘合剂混合得愈均匀，就愈有助于生产出高强度的颗粒活性炭。

3.3. 化学药品活化法

将氯化锌、磷酸等化学药品与原料混合以后在炭活化炉中加热，同时进行炭化和活化生产活性炭的方法，称作化学药品活化法，简称化学法。该法生产的活性炭，液相吸附能力好，特别是对液相中的大分子物质具有卓越的吸附能力。因此常用于生产液相吸附用活性炭。化学药品活化法的特点是碳的利用率高，即产品活性炭对原料的得率高。原料中的碳，生产粉状活性炭时约80%、生产成型颗粒活性炭时约65%～70%转入成品活性炭中。用2.5～3t绝干木屑，即可生产1t活性炭，仅为气体活化法原料消耗量的1/4左右。但该法生产过程中对设备的耐腐蚀性能要求较高；产生的废水和废气应认真治理，否则会污染环境。

氯化锌和磷酸是化学药品活化法常用的活化剂。此外，硫化钾、氯化钙等具有脱水、氧化和浸蚀性的化学药品，也可以用作活化剂。

化学药品活化法通常使用未经炭化处理的原料，即要求原料中含有一定数量的氧和氢。常用的原料有木屑、甘蔗渣、木素、泥煤及褐煤等。但有些化学药品，如磷酸、氢氧化钾等，对木炭之类经炭化处理过的原料的活化也有促进作用。因此，有时将它们用作气体活化过程的辅助性活化剂。

化学药品的存在，使原料在加热过程的初期发生润胀，并通过水解或氧化作用而逐渐降解；在炭化和活化阶段，能促进脱水反应的进行，使原料中的氢和氧能更多地以水分子的形态脱除，在抑制焦油等有机热解产物生成的同时，逐渐缩合芳构化，并最终形成活性炭的结构。

影响化学药品活化法的一个重要因素是浸渍度（又称浸渍系数），即无水活化剂与绝干原料的重量比。在以氯化锌作活化剂用木屑为原料生产活性炭时称作锌屑比。浸渍度对产品活性炭的孔隙度有直接影响。因为在炭活化产物中，固体活化剂所占有的体积，正好等于将其溶解出去以后所得到活性炭的孔隙容积。就像气体活化法中原料炭的烧失率能够反映活化程度一样，浸渍度可以反映化学药品活化法的活化程度。浸渍度大，产品活性炭的孔隙度大，直径比较大的孔隙发达，对大分子物质的吸附能力大；反之，浸渍度小，活性炭的孔隙度小、直径比较小的孔隙发达，适于吸附分子体积较小的物质。

化学药品活化法的活化温度，随活化剂的种类而异。氯化锌法活化温度为500～600℃，磷酸法为400～500℃，皆比气体活化法低。活化时间对活性炭的质量也有影响，最佳活化时间随活化炉的种类而异，通常为几十分钟至几小时。

3.3.1. 活化工艺

化学药品活化法常用于生产粉状活性炭。该法生产的粉状活性炭中间孔比较发达，适用于液相吸附。化学药品活化法有时也用于生产成型颗粒活性炭，但该法生产的颗粒炭的机械强度，往往较气体活化法低。

中国长期以来一直使用氯化锌作活化剂，80年代后期开始使用磷酸。近来使用磷酸作活化剂的企业呈增加趋势。日本、韩国、朝鲜、中国台湾省、前捷克斯洛伐克、意大利等使用氯化锌作活化剂；美国、英国、法国、墨西哥等使用磷酸作活化剂。现以氯化锌法为例具体说明化学药品活化法生产工艺。磷酸法生产工艺与其类似。

3.3.1.1. 氯化锌法生产粉状活性炭 氯化锌法生产粉状活性炭的工艺流程如图5所示。

木屑原料经筛选除去木片、板皮及铁屑，泥砂等杂质以后，选取3.327～0.351mm的筛分，用回转式干燥器或气流式干燥器干燥至含水率达15%～30%以后，作为工艺木屑供生产上使用。

固态的工业氯化锌用水或回收工段返回的氯化锌浓溶液，根据所生产活性炭种类的不同，调制成密度为1.5～1.8g/cm³的氯化锌溶液后，用盐酸调节pH值至1～3，配制成工艺氯化锌溶液备用。

工艺木屑与工艺氯化锌溶液按照一定的比例，在捏和机中捏和混合，或在浸渍池中浸渍。木屑与氯化锌溶液的相对用量即锌屑比（或浸渍度），对产品活性炭的孔隙结构有决定性的影响，随活性炭的用途而异。

混合好的物料在回转炉或平板炉中，用高温烟道气直接或间接加热进行炭活化。活化后的物料称作锌屑料，含有70%～88%的氯化锌或其分解产物，其余为炭。

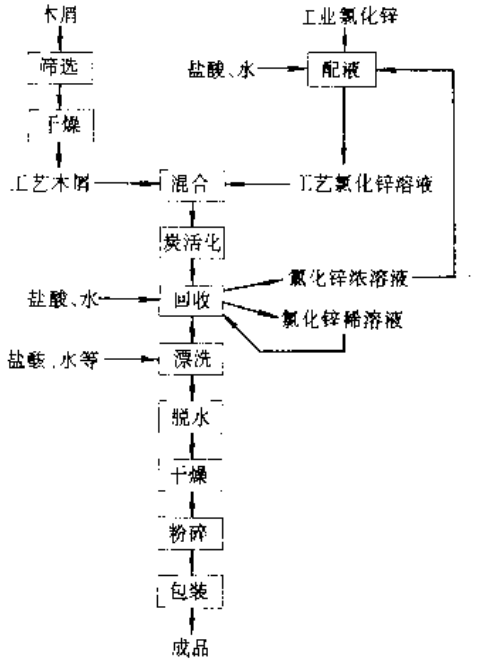


图 5　氯化锌法生产粉状活性炭工艺流程

回收的目的是将活化料中所含的氯化锌回收供再次使用，减少氯化锌在生产过程中的损失。回收方法是用氯化锌稀溶液及水进行多次萃取。为了使活化期间由部分氯化锌分解形成的氧化锌也能从活化料中回收下来，减少锌的损失，进行第一次回收操作时，向活化料中除加入上一批回收时留下的氯化锌回收液以外，还加入活化料重量 5%左右的工业盐酸，使不溶于水的氧化锌按下式转变成可溶性的氯化锌。

$$ZnO+2HCl \longrightarrow ZnCl_2+H_2O$$

第一次回收得到的氯化锌溶液浓度最高，供配制工艺氯化锌溶液使用。而后由浓到稀依次用上一批留存的氯化锌回收液萃取，得到的回收液分别存放，供下批回收时使用。最后用水回收一次，回收液也保存备用。

回收操作在回收桶或回收池中进行。回收操作影响到氯化锌的消耗量，因此对生产的经济性有影响。

漂洗的目的是降低物料中杂质含量，使活性炭的铁盐、氯化物、灰分等杂质含量及 pH 值达到规定值。漂洗由酸洗、水洗和调节 pH 值等步骤构成，操作方法见 3.2.2.1.。

实践证明，以磷酸作活化剂生产的活性炭产品，焦糖脱色力好；以氯化锌作活化剂生产的活性炭，亚甲基蓝的脱色力好。因此，有的工厂采用氯化锌与磷酸的混合物作活化剂生产粉状活性炭，以提高脱色能力。

3.3.1.2　氯化锌法生产颗粒活性炭　椰子壳、杏核、桃核等质地坚硬的木质原料，用氯化锌溶液浸渍后进行炭活化处理，可以生产不定型颗粒活性炭。氯化锌法也可以生产成型颗粒活性炭，其工艺流程如图 6 所示。

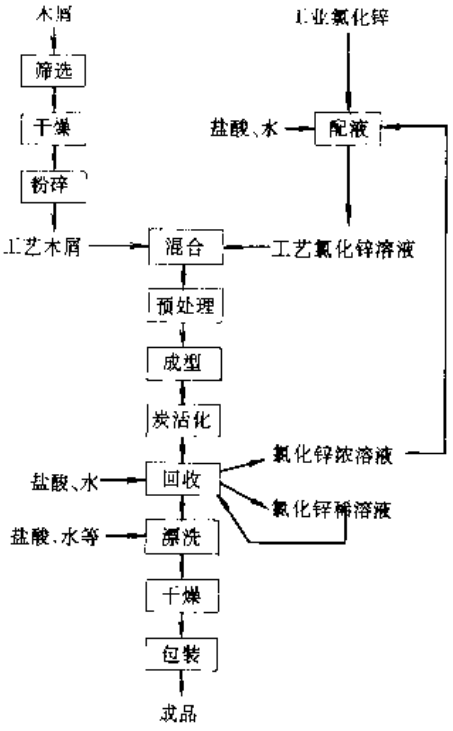


图 6　氯化锌法生产成型颗粒活性炭工艺流程

原料木屑筛选除去杂质以后，干燥至含水率达 5%，再粉碎至 0.8mm 以下，与配制好的浓度为 40%～45%的工艺氯化锌溶液混合。配制氯化锌溶液所需的氯化锌，可以用固体工业氯化锌，也可以用金属锌与盐酸按下列反应制造：

$$Zn+2HCl \longrightarrow ZnCl_2+H_2\uparrow$$

氯化锌溶液的用量即锌屑比，随所生产的活性炭品种而异。如生产合成醋酸乙烯酯催化剂载体活性炭时为 150%；生产合成聚氯乙烯催化剂载体活性炭时为 80%等。

预处理的目的是增加物料的可塑性以利成型。影响物料塑化的因素有氯化锌溶液的浓度与 pH 值、木屑的颗粒度，以及预处理的温度与时间。预处理不充分时，物料的可塑性差；反之物料发生焦化，两者都不利于成型。预处理在捏和机中进行，通常于 180℃下捏和 2h 即可完成。经过预处理后，物料在不另加粘接剂的情况下即可在挤压机中顺利挤压成型。成型物自然干燥后在内热式回转炉中用高温烟道气进行炭活化。物料在回转炉中停留 2h 左右，与高温烟道气逆向运行。高温烟道气由燃烧煤气、重油或煤生成，进入回转炉时温度为 500～600℃，活化后温度降至 100～200℃从炉尾排出。随后的回收、漂

洗操作与3.3.1.1.生产粉状活性炭时类似。但干燥在较高的温度下进行，目的是借助于成型物颗粒在高温下体积的收缩来提高活性炭的强度。常用的干燥温度是700℃。干燥设备用回转式干燥器。

3.4. 特种活性炭

3.4.1. 高表面积活性炭[6]

最近出现的比表面积达3000m²/g以上的高表面积活性炭，是把石油焦炭、煤沥青及椰子壳等原料，用氢氧化钾等特种活化剂活化制造的。方法是把原料与其重量1～4倍的碱（主要是氢氧化钾）混合，在惰性气体介质中于600～800℃下加热炭活化，再反复用水洗涤使碱溶出制成。这种活性炭的比表面积及比孔容积都很大，具有通常活性炭无法达到的吸附能力，适用于对吸附能力要求特别高的一些场合。

氢氧化钾的活化机理尚不清楚。据认为，在炭活化过程中，氢氧化钾经脱水反应转变成氧化钾，其对活化反应具有催化作用。在较高温度下，活化反应中生成的二氧化碳几乎全部与氧化钾反应转变成碳酸钾，碳酸钾对活化反应也具有催化作用。当温度升高到金属钾的沸点762℃以上时，氧化钾被氢或碳还原析出金属钾，其在高温下能进入构成炭结构的石墨状微晶的碳网平面层之间，并将相邻两层碳网平面撑开而形成孔隙。

3.4.2. 浸渍活性炭

用化学药品对活性炭进行浸渍处理，能赋予活性炭某些特殊的吸附性能。如用碘化物浸渍的活性炭能除去废水中的汞；用铜和铬化合物浸渍处理的活性炭用于充填防毒面具；用银浸渍的活性炭具有杀菌能力，用于净化饮水；在活性炭中添加重铬酸钾或铬酸钾和铬酸银，能改善对砷化氢、磷化氢的吸附能力；在活性炭上载银或铜，能改善对汞和碲蒸气的吸附能力；在活性炭中添加碘、三亚乙基二胺或哌嗪，可以吸附除去原子能反应堆中释放出来的放射性甲基碘或碘化钾；在活性炭中添加碘、银或双硫腙等螯合剂，能大大提高对汞蒸气的吸附能力等。

3.4.3. 表面改性活性炭

用还原、氧化及磺化等方法对活性炭进行表面改性处理，能改变活性炭表面的官能团种类、数量及极性状态，从而影响到活性炭的吸附性质。用氢气对活性炭进行表面还原处理，表面酸性官能团减少，对正丁醇、苯、苯酚及环己烷等的吸附量增加[4,5,7]。经氧化或磺化处理，活性炭表面酸性官能团数量增加，能提高对氨、胺等碱性气体，以及对甲醇、乙醇、二氧化硫等亲水性极性物质的吸附能力，并提高对汞蒸气的吸附能力[7,8]。

3.4.4. 活性炭纤维

活性炭纤维由原料纤维经炭活化处理制造。生产活性炭纤维的原料纤维有纤维素类纤维、丙烯腈类纤维、酚醛类纤维、沥青类纤维及木素类纤维。典型的活性炭纤维制造工艺如图7所示[9]。

原料纤维→氧化→炭化→活化→包装→成品

图7 典型的活性炭纤维制造工艺

为了防止原料纤维在炭活化过程中发生融化或燃烧，先在氧化性气体介质中于200～300℃下进行氧化处理。这种处理不但能在活化以后保持纤维的形状及物理性质，而且对活性炭纤维的吸附性能也有影响。炭化在800～1500℃下于惰性气体介质中进行，而后在800～1200℃下用水蒸汽活化，即可制成活性炭纤维。用酚醛类纤维作原料时，直接进行炭活化，不需要进行氧化处理。

活性炭纤维的孔隙结构不同于一般的活性炭。特点是吸附时起重要作用的半径在10nm以内的孔隙所占的比例特别大，并且孔隙大多直接开口在纤维表面。因此吸附速度及脱附速度快，约为颗粒活性炭的100～200倍。其适用于需要反复进行吸附与脱附操作的气相吸附领域。此外，活性炭纤维能弯曲、成型性好，通气阻力小，可以作成丝束状、布状、毡状等各种形状，并可做成过滤元件、口罩、衣服之类商品，使用方便。

3.4.5. 活性炭成型物

活性炭成型物由粉状活性炭或其他含碳材料和粘接剂混合以后，用挤压、抄造或真空吸滤的方法成型，而后经过干燥或炭活化的方法制造[10,11]。为了改善活性炭成型物的性能，有时还加入一些其他材料作骨料，以提高强度或通气性能。

用于制造活性炭成型物的粘合剂种类有酚醛树脂、呋喃树脂、环氧树脂、脲醛树脂、聚乙烯醇树脂、甲基纤维素、石油沥青或煤沥青以及无机粘合剂硅酸盐化合物等。粘合剂的种类和用量，对活性炭成型物的强度及吸附能力有显著影响。用量增加成型物的强度增加，但吸附能力下降。

活性炭成型物能根据用途的不同作成薄板状、毡状、蜂巢状及拉西环状等多种形状。与通常的颗粒活性炭相比，其通气阻力小、使用方便，适用于多种场合。

4. 再 生

将使用后失去吸附能力的废活性炭，通过物理、化学或生物化学的方法除去所吸附的物质、恢复吸附能力的操作称作再生。再生可以看成吸附的逆过程。一切能够破

坏活性炭与吸附质之间结合力的方法都可以用于再生。例如，改变吸附质的化学性质；用对吸附质亲和力强的溶剂萃取；用加热提高温度之类方法破坏吸附平衡；用降低吸附质浓度的方法进行解吸；以及用分解或氧化的方法使吸附质除去等。

活性炭应用场合繁多、吸附物质的性质各异、不同吸附物质与活性炭之间结合的紧密程度存在着很大差别，因此，再生时的难易程度也有很大差别。例如，多数场合下，气相吸附是物理吸附，活性炭通过分子间引力把吸附质吸附在表面，两者之间结合力较弱，用提高温度或降低吸附质浓度之类比较简单的方法就能使吸附质脱附，活性炭便获得再生。相反，当活性炭与吸附质之间发生化学吸附时（如某些液相吸附），两者之间形成了化学键，结合力较强，再生就要采用比较激烈的条件，如改变吸附质的化学性质，或加热到高温使吸附质分解或氧化等才能实现。因此进行再生之前，必须了解废活性炭的使用场合，即其所吸附的吸附质的种类和性质，才能制订出经济有效的再生方案。

再生后的活性炭吸附性能得以恢复、可再次返回生产过程中使用，再生过程及使用过程中损失的部分用新炭补足。在反复再生和使用过程中，活性炭的性质会有一定程度变化。如与新炭相比，平均粒径降低、比表面积及吸附能力下降等。但是，变化到一定程度以后便趋于稳定，对使用不会产生很大影响。

4.1. 方　法

活性炭的再生方法有热再生、药品再生及微生物再生等，其分类如表 3 所示。

表 3　活性炭再生方法的分类

再生方法	再生温度，℃	再生用物质
热再生		
加热脱附	100～200	水蒸汽、惰性气体
焙烧再活化	750～950（最低 400）	烟道气、二氧化碳、水蒸汽
药品再生		
无机药品	室温～80	盐酸、硫酸、氢氧化钠、氧化剂
有机药品（浸提）	室温～80	有机溶剂
其他再生		
微生物分解	室温	微生物
湿式氧化分解	180～220（加压）	氧化剂、氧、空气
电解氧氧化	室温	电解质水溶液

4.1.1. 加热再生法

（1）加热脱附　加热脱附再生是用水蒸汽或其他惰性气体，加热处于吸附饱和状态的活性炭，使其温度达到 100～200℃，用提高温度的方法破坏吸附平衡，让吸附质脱附、活性炭再生的方法。该法适用于达到物理吸附饱和状态的活性炭。再生操作通常在原吸附设备中进行，不需要专门的再生装置，并可回收所吸附的物质。用于溶剂回收的活性炭常用该法再生。

（2）焙烧再活化　焙烧再活化再生是在活化炉中，将使用过的活性炭加热到 750～950℃，并通入水蒸汽等活化气体进行再生的方法。该法再生条件与气体活化法生产活性炭时相近，因此再生效果好，活性炭的吸附力能彻底恢复，但需要专门的再生设备。气体活化法生产活性炭的活化设备如回转炉、多层炉、鞍式炉、沸腾炉等都可用于再生。

4.1.2. 药品再生法

（1）无机药品再生　无机药品再生是利用盐酸、硫酸、氢氧化钠或无机氧化剂等无机化学药品，与活性炭吸附的物质发生化学反应，通过改变吸附质化学性质让吸附质脱附的一种再生方法。该法仅适用于吸附量随溶液 pH 值有显著变化的某些特殊场合。如活性炭吸附苯酚、硝基苯酚、氯代苯酚或醋酸等物质后，用热的 4% 氢氧化钠水溶液洗涤，吸附质便转变成相应的钠盐从活性炭上脱附，活性炭获得再生。

（2）溶剂再生　利用甲醇、丙酮、异丙醇或苯等有机溶剂，将吸附在活性炭上的物质萃取出来，让活性炭获得再生的方法称作溶剂再生。例如，活性炭吸附焦化厂洗涤水中的有机酸、碱、中性油等焦油衍生物后，在 70～80℃用苯萃取，所吸附的物质便从活性炭上脱附，残留在活性炭上的苯用水蒸汽逐出回收，活性炭便获得再生。

4.1.3. 其他再生法

正在研究的活性炭再生方法还有微生物分解、湿式氧化分解及电解氧氧化分解等。微生物分解再生是利用微生物的作用，将吸附在活性炭上的物质分解除去的再生方法。该法可用于除去易被微生物分解的吸附质，但再生需要较长的时间，活性炭的吸附能力也只能恢复到一定程度，因此应用范围有限。湿式氧化分解再生是利用空气或臭氧作氧化剂，在液相中使吸附在活性炭上的有机物氧化分解除去的再生方法。电解氧氧化再生是将活性炭在水溶液中进行电解，利用电解氧使所吸附的物质氧化分解除去的再生方法。

5. 质量标准及分析方法

5.1. 质量标准

活性炭有很多品种。目前，除少数用量较大的炭种有统一的质量标准以外，大多数活性炭的质量都由供需双

方直接商定，尚无统一的标准。中国已有统一质量标准的炭种见表4。表示活性炭质量的指标有三类，即基本物理性质、吸附性质和杂质含量。不同的炭种对这些性质都有相应的规定。

表4 中国活性炭的质量标准

活性炭名称	标准号
醋酸乙烯合成触媒载体活性炭	ZB B 13001—88
针剂用活性炭	ZB B 13002—88
木质味精精制用颗粒活性炭	GB/T 13803—92
木质净水用活性炭	GB/T 13804—92
糖液脱色用活性炭	GB/T 13805—92
脱硫用煤质颗粒活性炭	GB 7701.1—87
回收溶剂用煤质颗粒活性炭	GB 7701.2—87
触媒载体用煤质颗粒活性炭	GB 7701.3—87
净化水用煤质颗粒活性炭	GB 7701.4—87
净化空气用煤质颗粒活性炭	GB 7701.5—87
防护用煤质颗粒活性炭	GB 7701.6—87
化学试剂活性炭	HG 3-1290—80

表示活性炭基本物理性质的指标有干燥减量(水分)、充(装)填密度、粒度、强度、最小流动化速度、着火点、水容量以及pH值。此外，国外还常列出比表面积、比孔容积及孔径分布等指标。

活性炭的吸附性能常用对下列物质的吸附能力表示：亚甲基蓝、碘、焦糖色、醋酸、醋酸锌、硫酸奎宁、四氯化碳及苯酚等。防护用活性炭还用对苯及氯乙烷的防护时间表示。

表示活性炭杂质含量的指标有灼烧残渣(灰分)、铁、锌、氯化物、硫酸盐、重金属、硫化物、氰化物、酸中溶解物、醇中溶解物及未炭化物等。

5.2. 分析方法

中国对活性炭主要质量指标的分析检验方法已有标准规定。对木质活性炭和煤质颗粒活性炭分析检验(测定)方法的规定分别列于表5和表6中。

值得注意的是活性炭很多质量指标的名称国际上是通用的，但具体分析检验方法却不完全一致。因此，不能仅从质量指标的数据来断定某种活性炭的优劣，还应该考虑到其分析方法与中国的规定是否完全一致。

表5 木质活性炭检验方法

检验项目	标准号
焦糖脱色力	GB/T 12496.1—90
亚甲基蓝脱色力	GB/T 12496.2—90
乙酸吸附值	GB/T 12496.3—90
乙酸锌吸附值	GB/T 12496.4—90
苯酚吸附值	GB/T 12496.5—90
硫酸奎宁吸附力	GB/T 12496.6—90
碘吸附值	GB/T 12496.7—90
铁含量	GB/T 12496.8—90
氯含量	GB/T 12496.9—90
钙镁含量	GB/T 12496.10—90
灼烧残渣	GB/T 12496.11—90
酸溶物	GB/T 12496.12—90
重金属含量	GB/T 12496.13—90
锌盐含量	GB/T 12496.14—90
硫化物含量	GB/T 12496.15—90
氰化物含量	GB/T 12496.16—90
未炭化物含量	GB/T 12496.17—90
充填密度	GB/T 12496.18—90
粒度	GB/T 12496.19—90
pH值	GB/T 12496.20—90
干燥减量	GB/T 12496.21—90
强度测定	GB/T 12496.22—90

表6 煤质颗粒活性炭测定方法

测定项目	标准号
煤质颗粒活性炭水分测定方法	GB 7702.1—87
煤质颗粒活性炭粒度测定方法	GB 7702.2—87
煤质颗粒活性炭强度测定方法	GB 7702.3—87
煤质颗粒活性炭装填密度测定方法	GB 7702.4—87
煤质颗粒活性炭水容量测定方法	GB 7702.5—87
煤质颗粒活性炭亚甲蓝吸附值测定方法	GB 7702.6—87
煤质颗粒活性炭碘吸附值测定方法	GB 7702.7—87
煤质颗粒活性炭苯酚吸附值测定方法	GB 7702.8—87
煤质颗粒活性炭着火点测定方法	GB 7702.9—87
煤质颗粒活性炭有效防护时间测定方法	GB 7702.10—87
煤质颗粒活性炭对苯蒸气防护时间测定方法	GB 7702.11—87
煤质颗粒活性炭对氯乙烷蒸气防护时间测定方法	GB 7702.12—87
煤质颗粒活性炭对四氯化碳蒸气防护时间测定方法	GB 7702.13—87
煤质颗粒活性炭硫容量测定方法	GB 7702.14—87

6. 安全与环境保护

活性炭无毒、无嗅，具有吸附性及可燃性(着火点通常在370℃左右)。贮存时应避免热、电、火焰、湿气及化学药品。生产活性炭使用的盐酸、氯化锌、磷酸等化学药品具有强腐蚀性，要防止烧伤皮肤。生产过程中有废气、

废水及炭尘产生，应妥善治理防止污染环境。

用氯化锌作活化剂生产活性炭时，炭活化废气中含有大量的氯化氢和氯化锌，需要用冷凝冷却、喷淋洗涤等方法处理回收，以降低氯化锌的损耗及避免污染大气。生产成型颗粒活性炭时，炭化炉尾气中含有用作粘结剂的焦油，应通过冷凝冷却的方法回收，或用复燃器燃烧以后再排放，否则污染环境。

7. 经济概况

中国活性炭产量的发展情况如表 7 所示[12]，1981 年以后增长较快。

表 7　中国活性炭产量

年　度	活性炭产量/kt
1950	0.1
1981	12
1983	35
1987	45
1991	60
1992	70

1993 年活性炭产量估计为 80kt。其中，木质活性炭约 50kt，煤质活性炭约 30kt；粉状活性炭约 45kt，颗粒活性炭约 35kt；国内使用约 65kt，出口约 15kt。出口的主要炭种是糖液脱色用活性炭，价格为 800～1000 美元/t。

活性炭的生产属于原料及能源消耗量大的劳动密集型产业。1993 年，中国有活性炭厂近 200 个，大多是年产 500t 以下的小厂。年产 1000t 以上的工厂不足 20 个，最大的工厂生产能力达 8000t/年。

中国主要活性炭品种的价格见表 8。

表 8　主要活性炭品种价格(1993 年)

活　性　炭	价格，元/t
糖液脱色用活性炭	5000～5500
针剂用活性炭	7500～8500
黄金提取用活性炭	9000～10000
醋酸乙烯合成触媒载体活性炭	20000～25000
净化水用煤质颗粒活性炭	3500～4000

1990 年世界活性炭总产量约 600kt。其中，美国、西欧及日本的产量约占一半。表 9 列示了它们活性炭的供需状况[13]。表列数据说明，主要发达国家活性炭的生产量和使用量几乎相等。对这些国家而言，活性炭不是那种以出口为主要目的的产品。

世界各国对活性炭的需要量都呈上升趋势。以日本为例，1982 年到 1992 年 10 年间，活性炭用量增加了 2/3（见表 10）[14]。

表 9　1990 年美国、西欧及日本活性炭供需状况，10kt

国家或地区	生产量	使用量	进口量	出口量
美国	11.7	11.6	2.0	2.1
西欧	8.8	8.3	2.2	2.7
日本	8.1	8.8	1.8	1.1
合计	28.6	28.7	6.0	5.9

表 10　历年来日本活性炭用量，kt

年　度	用　量	年　度	用　量
1982	50	1988	59
1983	51	1989	62
1984	55	1990	72
1985	56	1991	78
1986	54	1992	83
1987	55		

8. 用　途

活性炭孔隙结构发达、比表面积大；具有卓越的吸附性能和催化性能；物理、化学性质稳定、不溶于水和有机溶剂；能在 pH 值范围很广的溶液和多种溶剂中使用；使用过的活性炭能够再生；因此，广泛地应用于多种领域。

8.1. 用作气相吸附剂

活性炭用作气相吸附剂始于第一次世界大战的防毒面具，以后逐渐普及到溶剂回收、气体的精制和分离等多种领域。气相吸附使用颗粒活性炭，常用圆柱状成型颗粒活性炭或不定型颗粒炭。近来，研制出球形颗粒活性炭，并能把微细的不定型颗粒活性炭分散在纸、非织造布、人造纤维或醋酸纤维、发泡海绵等材料中，制成各种形状的过滤元件，从而进一步扩大了活性炭在气相吸附中的应用范围。

8.1.1. 精　制

用活性炭吸附除去气体中的无用成分或有害成分，提高气体纯度或使用价值的操作称作精制，又叫净化。用活性炭精制气体的范围，包括各种原料气体及工艺气体的精制，空气或排放气体的净化等。活性炭在防毒面具及香烟过滤嘴中的应用，也属于精制气体的范畴。精制气体通常是利用活性炭的吸附性能，除去小分子、低沸点组分为主成分的气体中所含有的少量高分子、高沸点的组分；但吸附除去硫化氢、二氧化硫等无机硫化物及氮氧化物、臭氧、光学氧化剂等气体时，是利用活性炭吸附性能以外

的机能，如催化、与碳发生反应或在孔隙内聚集之类机能。活性炭精制气体的用例如表11所示。

表11 活性炭在气相精制中的用例

气体种类	气体名称	要除去的成分
原料气体或工艺气体	氢气	汞、CO_2、CH_4、H_2S、N_2、NH_3
	氦气	H_2、N_2、Ar、Ne、O_2、CO_2
	氯气	烃类的氯化物
	氯化氢	烃类的氯化物
	二氧化碳	无机及有机硫化物、油、臭气
	乙炔	无机及有机硫化物、高级炔烃、二烯烃、磷化氢、丙酮、聚合性物质
	乙烯	无机及有机硫化物、乙炔、二烯烃
	水煤气	无机及有机硫化物、聚合性物质
	裂化气	无机及有机硫化物、聚合性物质
	烟道气	无机及有机硫化物、油
	惰性气体	无机及有机硫化物、油
	原料用空气	无机及有机硫化物、油
工作气体	仪器分析室用气体	无机及有机硫化物、油、腐蚀性成分
	食品工业用空气	无机及有机硫化物、油、臭气
	原子能用氦气	N_2、O_2、Ar、Ne
排放气体	重油燃烧气体	二氧化硫、氮氧化物
	使用溶剂的工艺排气	各种有机溶剂
	原子能设施排气	Kr、Xe、I等放射性气体
	化工厂排气	无机及有机硫化物可塑剂、烃类、氯气
	食品厂排气	蛋白质及油脂分解物等臭气、食品气味、香料
	肉类、皮革厂排气	蛋白质及油脂分解物等臭气、食品气味、香料
	动物饲养场排气	蛋白质及油脂分解物等臭气、饲料臭、排泄物臭
	屠宰场排气	蛋白质及油脂分解物等臭气、饲料臭、排泄物臭
	下水、粪便处理场排气	食物碎屑及排泄物等臭气
	垃圾处理场排气	食物碎屑等臭气、塑料分解物臭气
	厨房排气	食物碎屑等臭气、烹饪气味
	医院排气	消毒剂、尸臭
防毒面具	有机物、卤素制造厂	有机气体、氯、氟、溴、碘、光气
	火灾时的烟气	烟气成分
	熏蒸气体	二氧化硫、硫黄
空气净化	取自室外的空气	二氧化硫、氮氧化物、臭氧、氧化剂、腐蚀性气体、臭气
	室内空气	
	一般	体臭、吸烟臭、烹饪臭
	地下室	体臭、吸烟臭、烹饪臭、油臭、厕所臭
	海底设施	体臭、吸烟臭、烹饪臭、油臭、厕所臭
	贮藏室	贮藏室散发的气体（防止香味散发、果实早熟等）
	无臭室	臭气

（1）精制原料气体或工艺气体　活性炭能够精制多种原料气体和工艺气体，除去气体中的各种杂质。如烃类及其衍生物、无机及有机硫化物、丙酮、磷化氢、聚合性物质、汞、油及臭气等。与其他吸附剂比较，活性炭精制气体的优点是吸附设备体积小、制造费用低。例如，用压力振动吸附法精制含2%甲烷的氢气，制造纯度为99.999%的氢气时，在37℃下于压力1378kPa下吸附、13.78kPa下脱附，使用不同吸附剂的对比情况如表12所示[15]。

表12 吸附剂种类对压力振动吸附法精制氢气的影响

吸附剂名称	氢气回收率 %	吸附塔大小（相对值）	精制费用（相对值）
活性炭	89	1.0	100
分子筛	85	1.4	124
硅　胶	82	2.7	134

（2）净化空气　办公室、会议室及居室等生活环境里的空气，由于来自外界和内部的污染，常常含有一些低浓度的有害成分和臭气，对人的健康和情绪造成不利影响。活性炭能有效地除去这些物质，净化空气。

来自外界的污染物质，有大气中所含有的二氧化硫、一氧化碳、硫化氢、氮氧化物、氧化剂及烃类等。它们大多数是燃烧产物，源自居住区、汽车及工厂排气。特别是二氧化硫、一氧化氮及二氧化氮等成分，达到一定浓度后会刺激眼睛和呼吸器官，是引起一些疾病的原因。

来自建筑物内部的污染，有从家具、装饰材料等物品

散发出来的涂料臭等挥发性物质污染，以及由吸烟、体臭、烹饪、厕所等与人类本身的活动有关而造成的污染。香烟烟气中含有一氧化碳、油性生物碱、尼古丁、吡啶及其衍生物、氨、醛、焦油、树脂、挥发酸等有害成分[16]。据认为，烟臭主要是由氨、吡啶及焦油形成的。体臭是呼吸、皮肤的分泌物及化妆品等气味的混合物，因人种、年龄、身体及衣着的清洁程度而异。其主要成分是氨、一氧化碳、烃类、醛、酮、硫醇、硫化氢及脂肪酸。

将活性炭过滤器与换气设备及空调装置配套设置，能有效地净化取自室外的空气或在室内循环使用的空气。

(3) 烟气脱硫及脱硝　煤或石油燃烧生成的烟气中含有大量的二氧化硫和氮氧化物。工厂(特别是火力发电厂)所拥有的锅炉产生大量烟气，若直接排入大气中将严重污染空气，并是形成酸雨的主要原因。

燃烧重油时产生的烟气组成为含 SO_2 200～800cm³/m³、CO_2 13%、H_2O 10%、O_2 3%～6%。在锅炉的空气预热器出口处，烟气温度为 110～140℃。在这种条件下，烟气若遇到活性炭，二氧化硫即被吸附。在活性炭表面上，二氧化硫很少呈物理吸附的形态存在，大部分被活性炭催化氧化成硫酸，并以硫酸的形态存在于活性炭孔隙中。其反应式如下：

$$SO_2+H_2O+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2SO_4$$

当烟气中有氧气及水蒸汽存在时，这种催化氧化反应极易发生，并大大提高了活性炭对二氧化硫的吸附容量，这是和吸附一般气体的不同之处。

呈物理吸附形态存在于活性炭表面上的二氧化硫很容易脱附；大部分以硫酸形态吸附着的二氧化硫则必需用加热或水蒸汽脱附。在惰性气体中加热时，从 190℃左右开始，硫酸按下列反应转变成二氧化硫，可以回收利用；到 320～400℃时，硫酸几乎全部脱附，活性炭获得再生。

$$H_2SO_4+C \longrightarrow CO+SO_2+H_2O$$
$$2H_2SO_4+C \longrightarrow CO_2+2SO_2+2H_2O$$

活性炭的脱硝作用是借助于其对氨气与一氧化氮的还原反应具有催化活性。通常的活性炭脱硝能力不大，这种催化活性很小。担载金属氧化物能提高活性。

(4) 防毒面具　在防毒面具的吸收罐中，活性炭广泛用作吸附剂。如表 13 所示，随着所使用的吸附剂不同，防毒面具有很多种类，用以吸附除去不同性质的毒气[17]。

防毒面具的有效防护时间即除毒能力，随吸收罐中充填的吸附剂数量、吸附毒气的种类和浓度、使用环境的温度及湿度而异。防毒面具中所用活性炭的吸附能力通常以四氯化碳吸附力表示。在实际使用时要吸附的却是各种不同的气体，因此要根据使用的具体条件予测吸附剂的使用寿命，并及时更换。值得注意的是化工厂检修设备使用防毒面具时，除了要正确地选择防毒面具的种类外，还要注意作业环境中是否缺氧，以避免发生窒息事故。

表 13　防毒面具吸收罐中的吸附剂及其防止毒气的种类

吸收罐种类	吸　附　剂	防止毒气种类
卤素气体用	活性炭、加碱活性炭、烧碱石灰	氯、氟、溴、碘、光气等
酸性气体用	加碱活性炭、烧碱石灰	氢卤酸、硝酸、硫酸等
有机气体用	活性炭	链烃类及环烃类、卤代烃、醇类、醚类、酮类、酯类、苯胺、二硫化碳等
一氧化碳用	钴、铜、银、锰等氧化物的混合吸附剂、吸湿剂	一氧化碳
一氧化碳及有机气体用	活性炭、钴、铜、银、锰等氧化物的混合吸附剂、吸湿剂	火灾时发生的气体、蒸汽等
氨类用	担载活性炭	氨气、胺类
亚硫酸气体用	碱类、加碱活性炭	亚硫酸气体
氰氢酸用	金属氧化物、加碱活性炭、碱类	氢氰酸及其制剂的气体
硫化氢用	金属氧化物、加碱活性炭、碱类	硫化氢
溴甲烷用	担载活性炭	溴甲烷
氯乙烯用	担载活性炭	氯乙烯
水银用	金属氧化物、担载活性炭	水银蒸气
磷化氢用	钴、铜、银、锰等氧化物的混合吸附剂、担载活性炭	磷化氢

(5) 香烟过滤嘴及其他　香烟燃烧端的温度有 800～1000℃，烟气通过香烟时被逐渐冷却，到达过滤嘴时呈浓厚的气溶胶状态。通常的纤维质过滤嘴能捕集烟气中所含有的焦油等微粒成分，但甲醇、丙酮、丙烯醛、苯、甲苯、异戊二烯等烟气中低沸点有机挥发性物质则随烟气吸入口腔[16,18]。过滤嘴中加入活性炭能有效地捕集这些物质，从而减少了烟气对人体的危害。香烟过滤嘴中使用的活性炭要既能吸附烟气中的有害物质，又能保持香烟原有的风味。为此，通常使用椰壳活性炭，并控制其使用数量[16]。

活性炭还可用作水果保鲜剂。因为活性炭能吸附除

去水果在贮存期间释放出来的乙烯，从而能延缓水果的熟化过程。

此外，活性炭在气相精制领域还用于制造冰箱除臭器、防臭鞋垫等。

8.1.2. 捕集回收

捕集回收是从几种成分组成的混合气体中，用活性炭吸附有价值的成分，并通过解吸使其以更浓或更纯的状态加以利用的操作。活性炭在气相捕集回收中的应用是从回收有机溶剂开始的，是一种能改善化工过程经济性的操作。目前，为了保护环境防止气相污染，活性炭在捕集回收方面的应用不断普及，其主要用例如表14所示。

表14 活性炭在气相捕集回收方面的用例

气体源	捕集回收的物质
煤干馏气体	苯、汽油等C_5以上的烃类
天然气	液化石油气等
裂化气体	CH_4、C_2H_6、C_3H_8、C_4H_{10}、C_5H_{12}等
发酵气体	酒精、丙酮等
烟道气	二氧化硫
汽车挥发气体	汽油
原子反应堆排气	放射性I、Kr、Xe等
其他化工过程排气	苯、甲苯、二甲苯、戊烷、己烷、二硫化碳、氯乙烯、环己烷、乙烯环己烷、甲醇、乙醇、丁醇、丙酮、丁酮、环氧乙烷、环氧丙烷等；以及香料成分、四氯化钛、氢化氮等
气体分析	捕集空气或气体中的微量成分

(1) 溶剂回收 石油化学工业、合成树脂、油漆、橡胶、磁带、油脂、玻璃纸及合成纤维等工业部门和印刷、干洗等行业中使用大量的有机溶剂。它们易挥发，如不回收利用不仅增加成本而且污染环境。溶剂回收的方法有冷凝法、吸收法和吸附法等（见溶剂回收）。活性炭吸附法几乎能回收所有的溶剂，并能回收到残余浓度数百万分之一的程度。简单的溶剂回收系统由空气过滤器、风机、活性炭吸附塔、冷凝器及倾析器（或连续蒸馏器）构成。

回收吸附在活性炭中的溶剂可以采用水蒸汽、热空气或真空的方法进行解吸。通常水蒸汽的解吸回收效果最好。因为水蒸汽把活性炭加热后能有效地使溶剂解吸。解析后的溶剂蒸气随水蒸汽进入冷凝器冷凝，最后在倾析器或连续蒸馏器中与水分离。

(2) 原子能 在核电站之类原子能设施中，必须具备防止核裂变放射性物质逸出的装置。容易泄漏到环境中的放射性物质有碘、氪、氙等挥发性元素，它们存在于核反应系统的载气或冷却气体中；当核反应堆紧急排气时，也存在这些放射性气体。需要吸附除去的放射性物质浓度与通常的化学工业中要处理的浓度差不多，但对去除效率却要求很高。因此，用于原子能设施中捕集放射性物质的活性炭，应具有独特的性能并构成很厚的活性炭吸附层，用以吸附保持住放射性物质，在它们排入大气之前足以使放射性同位素衰变至放射性安全的水平。

在放射性碘中，大部分碘以单质形态存在，但也存在少量（3%以内）的甲基碘之类碘化物。因此，活性炭不仅要能捕集碘，还要能捕集甲基碘之类挥发性碘化物。此时常用经过浸渍处理的椰壳活性炭，其主要性能如表15所示[19]。

表15 吸附放射性气体用活性炭性能

项目		指标
强度（球磨法）①，%	≥	97
干燥减量，%	≤	5.0
灼烧残渣，%	≤	4.0
氯化苦（硝基三氯甲烷）吸附力②，min	≥	45
四氯化碳吸附力③，%	≥	50
碘值，mg/g	≥	700
比表面积，m^2/g	≥	1000
着火点，℃	≥	450

① 将活性炭置于球磨机中，磨规定时间后，筛分，未磨碎物所占比例。

② 将一定量的活性炭装在吸附器中，通入一定浓度的氯化苦气流（一定流量），达到吸附饱和状态时所需时间。

③ 活性炭吸附CCl_4后，所吸附CCl_4量与活性炭量之比。

(3) 捕集挥发的汽油 汽车停驶期间，其化油器、气缸、油箱等部位的汽油挥发至大气中。活性炭防止汽油挥发装置能有效地捕集回收这些部位挥发的汽油。汽车转入行驶状态后，由于吸气管的负压和排气管的压力，使装置在回路中的压力工作阀动作，通过滤气器的一部分空气经过串联在回路中的活性炭防止汽油挥发装置时，使所吸附捕集的汽油解吸并随空气一同进入汽缸中燃烧；同时，活性炭获得再生。这种场合使用颗粒活性炭，应不含粉尘，对汽油的吸附率高、吸附保持力小，耐磨强度大。

8.1.3. 分离

分离是将多种成分的气体分成不同的成分或组分，以提高使用价值的操作。活性炭具有分离性能是因为其对不同物质的吸附能力不同。因此，分离时要选择适当的吸附条件和解吸条件。最近出现的碳分子筛就是一种用于分离操作的新材料。活性炭在气相分离中的用例如表16所示。

表 16　活性炭在气相分离中的用例

气体源	分离的物质
天然气	汽油、液化石油气等
石油工业气体	H_2、N_2、CO、C_2H_2、C_2H_4、CH_4、C_2H_6、C_3H_8、C_4H_{10}、C_5H_{12}等
反应气体	CCl_4、$CHCl_2$、CH_2Cl_2、苯、环己烷、正烷烃、异烷烃、同分异构体的分离
深度冷冻分离气体	He、H_2、Ne、Ar、N_2、O_2、Kr、Xe
与原子能有关的气体	He、Ar、Xe、Kr、Rn、Th、I 等

(1) 分离烃类　天然气中含有分子量大小不同的烃类物质，活性炭可以将其分离并从中提取汽油。活性炭吸附天然气时，吸附的初期如图8a所示，不同分子量的烃类物质都发生吸附并达到吸附饱和状态[20]。持续进行吸附时，由于活性炭对同族化合物中分子量大的物质吸附能力大，因此分子量大的烃类物质逐渐取代分子量小的烃类并在活性炭中聚集。吸附后期如图8b所示，活性炭层中吸附的是汽油组分，分子量小的烃类物质随气流溢出，从而达到把天然气中的甲烷、乙烷等与汽油组分分离的目的。

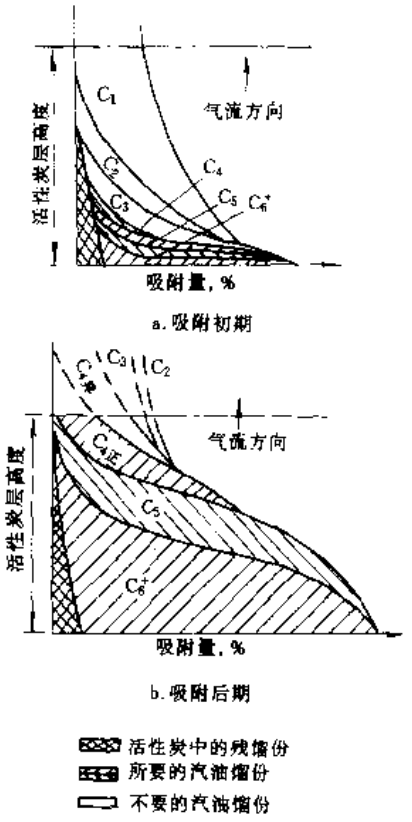


图8　活性炭层中烃类的吸附状况
(图中：C_1～C_5指甲烷～戊烷，C_6^+指己烷及含碳大于6的烷烃)

(2) 分离空气　用分子筛活性炭能将空气分离成氮气和氧气两种组分。用孔径介于氧气分子与氮气分子直径之间的均一微孔型分子筛活性炭吸附空气时，分子较小的氧气吸附速度比氮气快。利用这一差异能从空气中提取高纯度的氮气。操作时在压力下让空气流入活性炭吸附塔，空气中的氧气和微量的氩气便迅速吸附在活性炭上，氮气则从活性炭层溢出并进入收集贮槽。在氧气达到吸附饱和状态从活性炭层溢出以前停止吸附操作。在减压下脱附，使吸附着的氧气和氩气解吸，活性炭便获得再生。如此反复进行加压吸附和减压脱附，可以制取纯度为97%～99.99%的氮气。

8.2.　用作液相吸附剂

活性炭用作液相吸附剂始于糖液脱色。现已扩大到医药、化工、食品、水处理等多种工业部门。活性炭在液相吸附中的应用也可分为精制、捕集回收及分离三种。应用得最多的是液相精制。

活性炭的液相精制效果有脱色，以及吸附除去胶体物质、保护胶体性物质、起泡性及保泡性物质、促进产品变质的物质、有臭味的物质、生理性有害物质，并能调整香味和提高产品的稳定性。活性炭在液相精制中的用例见表17、在液相捕集回收中的用例见表18。

表17　活性炭在液相精制中的用例

工业部门	精制产品名称
食品工业	
制糖	甘蔗糖、甜菜糖、糖蜜、葡萄糖、水饴糖、乳糖
酿造	白酒、啤酒、葡萄酒、威士忌、朗姆酒、白兰地、伏特加、酒精、果酒、酱油、食醋
食品添加剂	谷氨酸钠(味精)、核酸系调味料、调味液、乳酸、柠檬酸、酒石酸、戊烯二酸、抗坏血酸、琼脂、果胶、明胶
其他	糖浆、果汁、冰糖块、清凉饮料用水
医药工业	抗生素、硫黄剂、生物碱、维生素、激素、注射用水
化学工业	
工业油脂	矿物油、油剂、蜡、表面活性剂、增塑剂、硬化油、羊毛脂、蓖麻油、甘油
橡胶	再生橡胶
石油	液体石油馏分、吸收液(酸类、盐类、胺类)、废油
高分子	合成树脂及合成纤维的原料和中间体、纺丝浴、特殊加工用溶液、溶剂
染料	染料中间体及洗涤液等
无机药品	磷酸、硼酸、盐酸、明矾、碱、碳酸盐、双氧水
金属工业	脱脂溶剂、电镀液、浮选选矿液
干洗业	干洗液

表18 活性炭在液相捕集回收中的用例

使用部门	物质名称
医药品工业	抗生素、维生素、激素、酵素(酶)、核酸类、生物碱、其他生化药品
食品工业	核酸类调味品、植物成分
煤气工业	苯酚
制碘工业	碘
采矿工业	金、银、钯、锇、汞、铀、铅、锌、铜
一般产业	水中的有机成分
分析检验	捕集水中的有机物(CCE、CAE)

粉状活性炭在液相吸附中获得了广泛的应用。因为液相扩散速度小，使用颗粒小的粉状炭能缩短扩散距离、节省处理时间。但是，在水处理之类处理量大的场合，适于使用连续操作的颗粒活性炭吸附塔进行处理。

8.2.1. 精制糖工业

制糖工业生产蔗糖、甜菜糖或葡萄糖时，活性炭常用于脱色精制。如从原料蔗糖生产精制白糖时，精制过程由洗糖、净化和脱色构成。洗糖是利用高速离心机除去包裹在原料糖结晶表面的蜜膜，制取高纯度结晶糖的操作。净化和脱色的目的是除去洗糖溶液中含有的胶体和色素，方法是通过二氧化碳气饱充法或磷酸法提高糖液的澄清性，再用活性炭、骨炭或离子交换树脂除去糖液中的色素。

用活性炭对糖液进行脱色精制有间歇法和连续法两种。间歇法使用粉状活性炭，短时间内就能达到脱色精制效果。但操作复杂、吸附效率低、脱色不均匀。连续法使用颗粒活性炭，装置有固定层式及移动层式两种，精制糖液的质量稳定、均匀，生产成本低，但设备投资大。

8.2.2. 味精工业

味精的化学成分是左旋谷氨酸钠，通常以糖蜜之类原料用发酵法制造，从发酵醪液分离出来的左旋谷氨酸，呈干品纯度为95%～98%的粗结晶形态，含有色素、氨基酸、蛋白质及无机盐等杂质。其中所含的色素，主要来自发酵原料及醪液处理工序。用氢氧化钠溶液中和溶解左旋谷氨酸粗结晶便得到左旋谷氨酸钠。色素及左旋谷氨酸的溶解度皆随pH值的变化而变化（见图9），但在pH值为6.2的饱和溶液中，以谷氨酸为基准计算时的色素含量最少，最有利于脱色。值得注意的是，此时的色素以高分子的阴离子或胶体状态分散在溶液中，其溶解状态在pH值改变时会发生一部分不可逆的变化，中和时一旦pH值高了，即使随后再调低，往往也有脱色性不能恢复的现象。因此，用氢氧化钠溶液中和谷氨酸粗结晶时，在设备及操作上应充分考虑，以避免发生局部性过度中和现象。

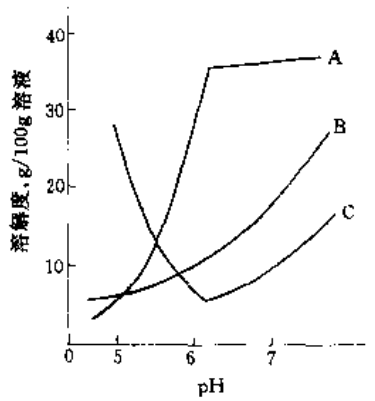


图9 pH值对左旋谷氨酸及色素溶解度的影响
A—谷氨酸溶解度；B—色素的溶解度；
C—单位谷氨酸中的色素含量

粗左旋谷氨酸钠溶液脱色使用粉状活性炭或颗粒活性炭，也使用非离子性脱色树脂及阴离子交换树脂等吸附剂。它们可以单独使用，也可以配合使用。

8.2.3. 饮用水及特种工业用水

活性炭能吸附除去饮用水水源中的洗涤剂、农药、除草剂、苯酚等污染性物质和由于水源富营养化而产生的二甲基异冰片、地奥明等臭气性物质，还能除去自来水厂用氯气杀菌而形成的残余氯气及三卤甲烷等对人体有害物质。因此，饮用水常常用活性炭处理。

处理饮用水的方法有粉状活性炭间歇处理法及颗粒活性炭连续处理法两种。间歇法优点是机动灵活，可以根据水源水质季节性变化情况，确定是否需要进行处理及处理时的活性炭用量。但是操作比较复杂，废活性炭再生困难。连续法装置投资大，但运转维持费用低，废炭容易再生。

日本等国的城市供水具有生活用水和工业用水两套供水系统，仅需对生活用水进行活性炭处理。中国的城市供水只有一套系统，不分生活用水及工业用水。因此自来水厂对包括大量工业用水在内的水都用活性炭处理将大大增加处理费用，从而给分散型的家庭用或宾馆之类单位使用的中小型活性炭净水器带来发展契机。

某些工业部门对水质的要求很高，要求使用彻底除去杂质的超纯水。如一些电子工业用水、医药用水、原子能发电厂及大型火力发电厂的锅炉用水等。活性炭和离子交换树脂配合使用，可以制造极其纯净的超纯水[21]。

8.2.4. 工业废水及城市污水的高度处理

化学、石油、染料、纺织、造纸及金属等工业部门生产过程中产生大量的废水。若直接排入江河将导致水质污染和破坏生态环境，应该加以处理。工业废水分为单纯

废水及混合废水两类。如酚类合成工厂排出的含酚废水属单纯废水，用活性炭吸附处理以后能回收酚类物质，水也可以返回生产过程中使用，构成封闭式的用水系统。这种处理能节约水资源，不污染环境，是发展的方向。混合废水处理过程比较复杂，常与其他处理方式配合使用。

处理工业废水及城市污水时，活性炭主要用在生物处理、凝聚处理之后，对废水进行高度处理。凝聚处理能有效地除去废水中分子量大于1500的有机物质；活性炭能吸附除去分子量1500以下的有机物质。不同方法配合使用能把废水中有机物含量降低到1mg/kg 以下。

8.3. 催化剂及催化剂载体

活性炭用作催化剂或催化剂载体是基于其具有下述与催化有关的性能：

① 对有机化合物具有很强的吸附能力。

② 具有导电性及授受电子的机能。

③ 表面存在不对称电子，有授受氢原子的机能。

④ 有吸附活性氧的机能。

⑤ 比表面积大，能高度分散所担载的物质。

表19中列示了活性炭本身具有催化活性的一些化学

表19　活性炭的催化反应

化　学　反　应	反应温度，℃
卤化及脱卤化反应	
$C_2H_4+Cl_2\longrightarrow CH_2ClCH_2Cl$	>100
$C_2H_4+HCl\longrightarrow CH_3CH_2Cl$	0～150
$CO+Cl_2\longrightarrow COCl_2$	100～150
$C_6H_6+6Cl_2\longrightarrow C_6Cl_6+6HCl$	160～300
$CH_4+Cl_2\longrightarrow CH_xCl_{4-x}+HCl$	300～450
$C_2H_4Cl_2\longrightarrow CH_2{=}CHCl+HCl$	300～400
$S_2Cl_2+2SO_2+3Cl_2\longrightarrow 4SOCl_2$	200
$CF_2ClCH_3\longrightarrow CF_2{=}CH_2+HCl$	400～550
$RX+H_2\longrightarrow RH+HCl$	200～350
氧化及氧化脱氢反应	
$C_6H_5CH_3+O_2\longrightarrow C_6H_5CHO+H_2O$	150～300
$NO+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow NO_2$	30～100
环已烷$+O_2\longrightarrow$环已酮等	59
$SO_2+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow SO_3$	30～130
$2Fe^{2+}+2H^++\frac{1}{2}O_2\longrightarrow 2Fe^{3+}+H_2O$	0～55
$Pd^0+2H^++\frac{1}{2}O_2\longrightarrow Pd^{2+}+H_2O$	60～150
烷烃$+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow$单烯烃$+H_2O$	250～350
单烯烃$+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow$二烯烃$+H_2O$	250～350
烷基苯$+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow$烯烃基苯$+H_2O$	350～400
仲醇$+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow$酮$+H_2O$	200～300

续表

化　学　反　应	反应温度，℃
脱氢反应	
烷烃$\longrightarrow$烯烃$+H_2$	400～500
烯烃$\longrightarrow$二烯烃$+H_2$	400～500
醇$\longrightarrow$酮、醛$+H_2$	300～350
烷烃或烯烃$\longrightarrow$芳香烃$+H_2$	400～500
环烷烃$\longrightarrow$芳香族$+H_2$	400～500
其他反应	
醇$\longrightarrow$烯烃$+H_2O$	150～300
α-烯烃$\longrightarrow$β-烯烃	150～300
邻位氢$\longrightarrow$对位氢	−200～500
烷烃或烯烃$\longrightarrow$低级烷烃或低级烯烃	450～500
$NO+H_2\longrightarrow\frac{1}{2}N_2+H_2O$	450～700

表20　用活性炭作载体的催化反应

化　学　反　应	担载物质	反应温度，℃
$HC{\equiv}CH+HCl\longrightarrow CH_2{=}CHCl$	$HgCl_2$	100～150
$HC{\equiv}CH+CH_3COOH\longrightarrow H_2C{=}CHOCOCH_3$	$Zn(OAc)_2$	190～220
$H_2C{=}CH_2+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow CH_3CHO$	$PdCl_2$	
$H_2C{=}CH_2+\frac{1}{2}O_2+CH_3COOH\longrightarrow H_2C{=}CHOCOCH_3+H_2O$	$Pd(OAc)_2$	200～250
$2RCH(OH)R'+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow 2RCOR'+H_2O$	Pd，Pt	100～200
$ROH+R'CHO+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow ROCOR'+H_2O$	Pd	50～150
$CH_2{=}CH_2+HCl+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow H_2C{=}CHCl+H_2O$	Pd，Pt	200～300
$2CO+2ROH+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow ROCOCOOR+H_2O$	Pd，Rh	200～300
$C_6H_6+6Cl_2\longrightarrow C_6Cl_6+6HCl$	$AlCl_3$	400～500
$C_nH_{2n+2}\longrightarrow C_nH_{2n}+H_2$	Co，Ni，Fe，Mo	400～500
$CH_3OH+CO\longrightarrow CH_3COOH$	Rh，Ir，Pd，Ni，Co，Sn，Pb	150～300
$CH_2X_2(X=Cl,Br,I)+2HCOOCH_3\longrightarrow CH_2(COOCH_3)_2+2HX$	Pd，Co，Rh	80～150
$C_6H_5X(X=I,Br)+CO+CH_3OH\longrightarrow C_6H_5COOCH_3+HX$	Pd	80～150
$C_4H_4S+H_2\longrightarrow C_4H_n+H_2S(n=6\sim10)$	Mo，Co	350～450
$N_2+3H_2\longrightarrow 2NH_3$	Fe，Ru—K	200～300
$2HI\longrightarrow H_2+I_2$	Pt	480

反应[22]。由表可见，活性炭对含有氯原子、氢原子、氧原子、烃基等不对称电子的原子或原子团的化合物，所发生的许多反应具有催化活性，而对离子型反应没有催化活性。活性炭具有催化活性的化学反应包括卤化或脱卤化反应、氧化反应、氧化脱氢反应，以及醇的脱水反应、氢-氘交换反应、外消旋作用反应、加氢裂化反应和酯化反应等。

具有巨大比表面积和特异吸附性能的活性炭，其表面能稳定地担载多种物质，并能与担载物之间形成络合物，从而构成新的催化体系。

表20中列示了用活性炭作载体的催化反应[23]，这些反应包括有机化合物的氧化反应、氨的合成反应、羰基化反应、脱氢反应、氢化反应及乙炔的加成反应等。

8.4. 医疗及其他[24]

很早以前活性炭就作为口服药使用。其药用价值在于吸附性。服用活性炭能治疗一些肠胃道疾病，如胃部不适、腹泻等。因胃酸过多及消化道内发酵而生成的气体及有毒物质，像毒性胺类、有机酸及细菌产生的代谢物质，都能服用活性炭治疗。用量为每次0.5～5g，每日2～20g。

活性炭还能通过向人体组织局部注射的方法治疗一些疾病。如把吸附了抗癌药物白力霉素的活性炭注射入人体组织后，活性炭周围组织中游离抗癌药物的浓度便能保持在一定水平不变，因此有利于治疗。因为当体液稀释或新陈代谢作用导致药物浓度下降以后，便会从活性炭上解吸出所消耗数量的药物进行补充。

肾脏病患者需要用人工肾进行人工透析。活性炭作为人工肾的吸附剂用于除去透析液中的肌酸、尿酸及其他尿液中的有毒物质，以达到净化透析液的目的。目前市面上已经有定型的人工肾装置出售，活性炭在这方面的应用与世界上肾脏病患者的生命紧密相连。

活性炭还作为人工肝的辅助装置用于血液的灌流吸附以净化血液。该法可以治疗药物中毒、肝脏病或肾脏疾病。治疗药物中毒是对一些误服或自杀时大量服用了巴比妥酸盐、导眠能、安宁、安眠酮、水杨酸盐或对草快等药物的患者，直接进行血液灌流吸附除去药物，使血液净化。该法也用于毛地黄剂、茶碱中毒时的血液净化。对肝脏病患者，血液灌流吸附主要用于重病号。治疗肾脏病时，该法往往与人工透析配合使用，因其能有效地吸附除去小分子物质。

此外，活性炭还有许多其他用途。例如，用活性炭和铁粉等制作的一次性的小手炉，它利用活性炭的催化作用调节铁粉的氧化速度，把持续稳定地释放出的氧化热用于取暖；利用高比表面积活性炭表面上形成的双层电极制成的电容器，体积小电容量大，适应了电子打火机之类电器产品小型化的需要；活性炭作为重要的电极材料还用于制造空气电池及燃料电池等。

参考文献

[1] 景霄、孙成志、姜兆熊，林化科技，(2)，68～71(1980)。

[2] Von Ostrejko, R., GB 14224(1900), 18040(1900); DE 136792(1901).

[3] GB 12495－90

[4] 高尚愚，山边潔、高橋浩、斎藤泰和，炭素，(120)，2～10(1985)。

[5] 高尚愚，柳田成紀、安部郁夫，北川睦夫，松原義治，炭素，(163)，138～144(1994)。

[6] 高尚愚译，《安部郁夫博士讲学参考资料》，30页，南京林业大学，南京，1994年(内部资料)。

[7] 荻野圭三，表面，29(6)，18～29(1991)。

[8] 浅川丈夫，荻野圭三，炭素，(123)，143～149(1985)。

[9] 真田雄三，鈴木基之，藤元薫編，"新版活性炭基礎と応用"，p. 67，講談社，東京，1992.

[10] 公開特許公報 平2—48015(1990)，小島久等(東京濾器株式会社等)。

[11] 公開特許公報 昭62—286540(1987)，荒井喜代志(株式会社神户製鋼所)。

[12] 高尚愚，炭素，(163)，145～149(1994)。

[13] 钱慧娟择译，国内外活性炭(行业性内刊)，(2)，27(1994)。

[14] 同[6]，2～3页(补充材料)。

[15] Doshi, K. J. et al., *AIChEJ.*, (117), 90(1971).

[16] 柳井弘著，"活性炭読本"，pp. 142～144，日刊工業新聞社，東京，1976.

[17] 同[9]，p. 177.

[18] 前田和生等，専売中研报，(115)，33～44(1973)。

[19] 川上文豪，空気清浄，8(7)，36(1971)。

[20] 中国林业科学研究院林产化学工业研究所第七研究室编，《国外活性炭》，127～128页，中国林业出版社，北京，1984年。

[21] 柳井弘，水处理技術，29(2)，1～8(1988)。

[22] 同[9]，p. 151.

[23] 同[9]，p. 156.

[24] 同[6]，84～90页。

基本参考文献

1. 南京林产工业学院主编，《木材热解工艺学》，中国林业出版社，北京，1983年。
2. 炭素材料学会编，高尚愚、陈维译，《活性炭基础与应用》，中国林业出版社，北京，1984年。

tan 6. qiuxi

碳 6. 球烯 Carbon 6. Fullerenes

周公度 北京大学化学系

1. **概述**…… 741
2. **制备**…… 741
3. **结构**…… 742
3.1. 球烯-C_{60} …… 742
3.2. 分子结构的几何特征…… 744
3.3. 球烯-C_{70}和其他球烯分子的结构 …… 744
4. **物理性质**…… 744
4.1. 一般物理性质和谱学性质…… 744
4.2. M_3C_{60}的超导电性 …… 746
4.3. M_3C_{60}、M_4C_{60}和M_6C_{60}晶体 …… 746
5. **化学性质**…… 746
5.1. 球烯化学的特点…… 746
5.2. 球烯-C_{60}的加成反应 …… 747
5.3. 包合物和分子加合物…… 748
5.4. 化学性质小结…… 748
参考文献…… 749

1. 概 述

最早在文献上记载的球烯分子为1970年大沢映二(E. Osawa)提出的足球形的C_{60}分子，他猜想C_{60}分子将会稳定存在[1]。翌年，他在《芳香性》一书中对C_{60}分子作了较完整的描述[2]。

实验上证实C_{60}分子存在是在1985年，H. W. Kroto和R. E. Smalley等人在氦气流中以激光蒸发石墨，获得以C_{60}为主的质谱图，从实验上制得了C_{60}分子[3]。为了探索C_{60}分子的形状，他们用多边形纸片拼合出多面体分子模型，发现C_{60}分子外形像足球，有12个五元环和30个六元环的面，称它为足球烯(footballene或soccerene)。此后不久，C_{60}的光谱和衍射性质也相继地证实该分子为对称性很高属I_h点群的足球形分子。利用质谱法还相继发现C_{44}、C_{50}、C_{70}、C_{74}、C_{76}、C_{80}、C_{84}、C_{120}、C_{180}，……等碳原子数n为偶数的C_n分子[4,5]。这些分子都呈现封闭的多面体球形或椭球形，像建筑设计师Richard Buckminster Fuller用五边形和六边形设计建造的圆屋顶，因此命名这类分子为Bucky balls(布基球、巴奇球)、Buckminster fullerenes(巴克明斯特-富勒烯)、Buckminsterenes(巴克明斯特烯)、Fullerenes(富勒烯、富勒碳、球碳、碳笼)等等。现在国际上更多地采用Fullerenes这个名称。鉴于这类分子具有球形的几何形状，以及具有碳碳双键的基本结构和性质，为此对这类分子采用"球烯"这个名称。将含有特定碳数的球烯分子标明碳原子数，例如球烯-C_{60}，和球烯-C_{70}等。将相关的衍生物fulleranes称球烷，将fullerols称球醇等。球烯是一类由碳原子组成的、封闭的球形分子，是碳的第三类同素异形体。

球烯自问世以来，引起人们的高度重视。人们多方设法进行制备提纯，研究它的电子结构、几何异构、反应活性和谱学性质。球烯分子内部有着较大的空腔，包合某些原子、离子或分子。球烯分子中的碳原子有它独特的成键规律，可加成得到一系列新的化合物。

从1990年秋开始，球烯和球烯化学蓬勃地发展。其原因之一是由于用石墨电极放电以及将苯进行不完全燃烧，在沉积的黑烟中分离提纯出常量的C_{60}和C_{70}等纯的球烯产品，提供研究它们的结构和性质；其二是球烯-C_{60}和碱金属(K，Rb，Cs等)化合，得到超导体，临界温度T_c值高于已研究过的各种有机超导体，显示出球烯的潜在应用价值；其三是将球烯进行化学反应，获得一系列新型的球烯化合物，有关它们的合成制备、结构测定以及性质应用等方面的工作均有很大进展。1991年美国"科学杂志"选球烯-C_{60}为当年的明星分子[6]。现在已有许多球烯的研究论文和若干专著出版[7~10]。

2. 制 备

合成球烯的方法有多种，例如：在一定压力氦气氛中用电阻加热高纯碳使之蒸发成为碳烟；利用两高纯石墨电极进行直流或交流电弧放电使之蒸发；严格控制氦气和氧气的比例使苯不完全燃烧而产生碳烟；在氩气中用

激光照射旋转的高纯碳盘，使碳气化蒸发；以及高频感应加热法等等。

用激光蒸发石墨只能获得微量的 C_{60} 和 C_{70} 等球烯分子。1990年，Krätschmer 等[11]和 Haufler 等[12]用电阻加热石墨棒或用电弧法使石墨蒸发，成功地合成了常量的 C_{60} 和 C_{70} 的混合物。随后 Parker 等[13]将它改进采用直流电弧法大大提高球烯的产率，为研究球烯的结构和性质提供了物质基础。

直流电弧法合成球烯装置示意图见图1。两根光谱纯石墨棒为电极，在氦气氛中放电，电弧产生的碳烟沉积在水冷反应器的内壁上。碳烟中球烯含量随电极距离与氦气压力而变，高可达44%。

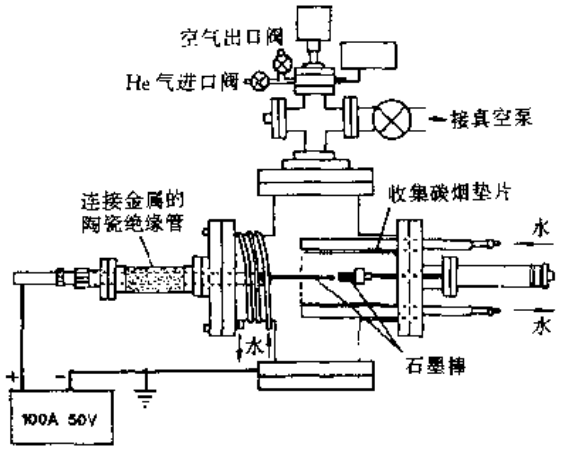


图1 直流电弧法合成球烯装置示意图[7]

碳烟可用苯或甲苯按萃取法制备球烯。将碳烟放入索氏(Soxhlet)提取器中用不同溶剂萃取，萃取产物的组成及产率示于图2。

由图2可见由烷烃萃取所得萃取物总计29%，用芳烃萃取得44%。萃取物可用重结晶法(苯为溶剂)获得含 C_{60} 达99%的粉末晶体，再用液相色谱法获得更纯的产品。

利用苯为原料通过火焰燃烧法制备球烯的产率决定于燃烧室的压力、碳氧比例、稀释气体的种类以及燃烧温度等因素。一种典型的条件是将苯和氧气按C/O比约为1的条件事先混合，用25% He气稀释，体系压力为10 kPa，燃烧1～2h后，碳烟聚集在燃烧室内壁，收集起来，进行萃取分离，即可得球烯产品[14]。用燃烧法所得碳烟和球烯的产率变化较大，较好的结果是1kg 苯可得4g C_{60} 和 C_{70} 的混合物。

3. 结 构

3.1. 球烯-C_{60}

迄今人们用各种方法制备球烯时，具有足球外形的球烯-C_{60} 在产物中含量最高，这是由于这个多面体分子具有很高的对称性，分子的点群属 I_h，每个碳原子的成键方式相同，是球烯中最稳定的分子，分子的结构如图3所示。C_{60} 有多种异构体，后面若不加注明均是指这种足球烯分子。在足球烯-C_{60} 分子中，每个碳原子和周围3个碳原子相连，形成3个 σ 键，剩余的轨道和电子共同组成离域 π 键。

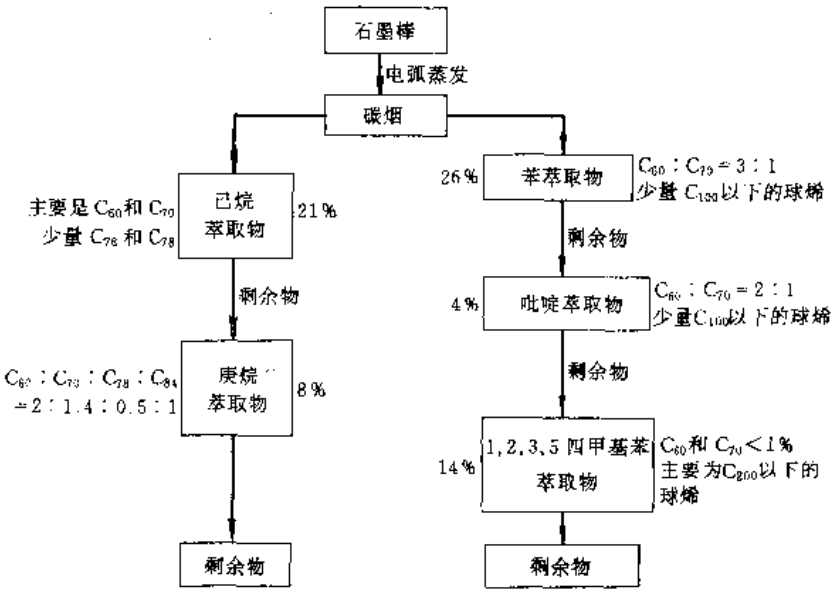


图2 碳烟萃取产物的组成及产率

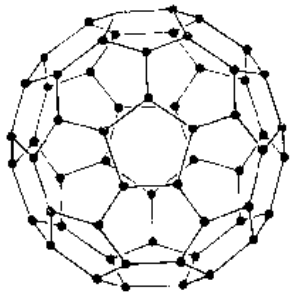
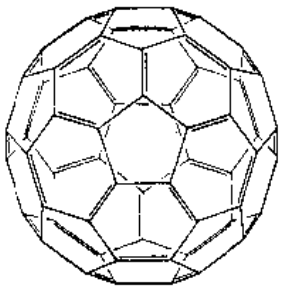
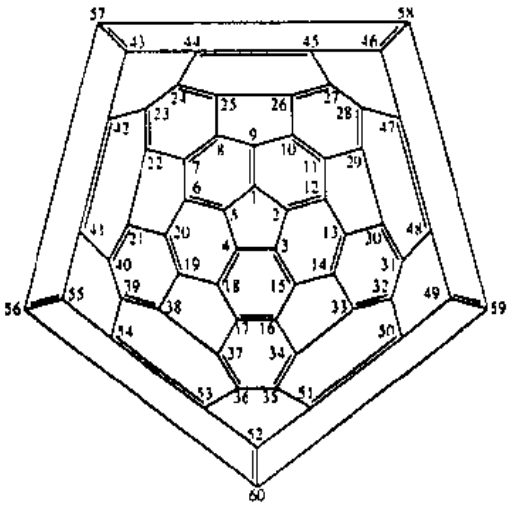


图 3　球烯-C_{60}的结构(它有 12 个五元环面，20 个六元环面，60 个顶点，90 条棱)

按照价键表达式，每个碳原子为 4 价，它和周围 3 个碳原子形成两个单键和一个双键。这样 C_{60}分子中共有 60 个单键和 30 个双键，分子的价键表达式示于图 4 中。图中 a 为球形分子的价键表达式，b 为平面价键表达式和原子的编号。由图可见，全部六元环和六元环共用的边(6/6)为双键，六元环和五元环共用的边(6/5)为单键。这种结构是 C_{60} 最稳定的一种价键结构式。双键也可以处在五元环的一个边上，这样可能出现的价键结构式的数目很多，根据计算有 12500 种[15]。



a. 球形式



b. 平面式

图 4　球烯 C_{60}价键表达式

量子化学家在球烯发现后不久，即用各种近似方法进行计算，研究它的电子结构、优化构型、稳定性和光谱性质等，取得很好成果[16,17]。用量子化学从头计算法研究 C_{60}分子的静电势获得下列信息[18]。C_{60}球内全部是电势值在 +34.7kJ/mol 左右的正电势区，为缺电子区。球外静电势的分布既有正电势区又有负电势区存在：在相邻的两个六元环边的外侧，距球心 540pm 处，出现负电势区的最小值，为 −10.4kJ/mol，是富电子区。在五元环附近的静电势全为正值，中央处的正电势高于边缘区，是缺电子区。

球烯-C_{60}可溶于多种溶剂，通过溶剂蒸发使之结晶而获得晶体，晶体呈棕黑色。实验测定球烯-C_{60}晶体的 $\Delta_f H^{\ominus}(C)$为2280kJ/mol[19]。

室温下，C_{60}分子在晶体中不停地转动，取向无序呈圆球形。C_{60}晶体的结构可看作直径为 1000pm 的圆球进行立方最密堆积(ccp)或六方最密堆积(hcp)的结构。这两种晶体的晶胞参数为：

ccp：$a=1420$pm

hcp：$a=1002$pm，$c=1639$pm

由于分子的转动，不能通过晶体结构获得更多分子结构的信息。

低于 249K，分子在晶体中取向有序。晶体的对称性从立方最密堆积的面心立方点阵转变成简单立方点阵结构。5K 时，用中子衍射方法获得球烯-C_{60}晶体的结构参数如表 1 所示[20]。

表 1　球烯-C_{60}晶体结构参数

项　目	参　数
晶系	立方
空间群	$Pa\overline{3}$
晶胞参数	$a=1404.08(1)$pm
C—C 键长	(6/6)：139.1pm
	(6/5)：144.4 和 146.6pm，平均为 145.5pm

根据上述数据可将球烯-C_{60}分子看作一个直径为 1000pm 的圆球，它表达了这个球形分子的大小。从球心到每个碳原子中心的平均距离为 350pm，即碳原子圈成直径为 700pm 的球形骨架。若以 C 原子的范德华半径为 170pm 计，圆球中心有一直径约为 360pm 的空腔，它可容纳其他原子。

在球烯-C_{60}分子中，每个 C 原子参与形成两个六元环和一个五元环，每个 C 原子和周围 3 个 C 原子形成的 3 个 σ 键的键角总和为 348°，它小于平面三角形的 360°值，故呈球面形。C—C—C 键角的平均值为 116°。垂直

球面为 π 轨道。σ-π 轨道间夹角为 101.64°[16]，这个夹角常常用 POAV 角（π 轨道分析向量角）θ 表示：

$$\theta = 101.64° - 90.00° = 11.64°$$

在球面上通过 C 原子作一个和 π 轨道垂直的平面，θ 表示该平面和 3 个 σ 键的夹角。根据杂化轨道理论，可以近似地计算 3 个 σ 键介于平面三角形的 sp^2 和四面体形的 sp^3 杂化轨道之间，为 $sp^{2.28}$。若将 3 个 σ 轨道近似地平均计算，每个含 s 成分为 30.5%，p 成分为 69.5%（$s^{0.305}p^{0.695}$）。而垂直于球面的 π 轨道含有 s 成分 8.5%，p 成分 91.5%（$s^{0.085}p^{0.915}$）[21]。

3.2. 分子结构的几何特征

球烯分子在几何形状上的主要特征是呈球形，包括变形的球形和椭球形。根据碳原子的结构和成键规律，每个碳原子应保持 4 价，所受张力应最小，这样稳定的球烯分子应具有下列结构特点。

(1) 碳原子分布在球壳上，每个 C 原子和相邻 3 个 C 原子形成 3 个 σ 键，剩余的电子在整个 σ 骨架的球面内外形成球面离域 π 键，它和共轭烯烃有许多相似性质，是它称为球烯的根据。

(2) 球烯分子不能全部由六元环构成，必须存在非六元环，非六元环中五元环和七元环所受张力较小，而三、四元环以及元数大于七的环张力较大，稳定性较差。

(3) 按凸多面体的 Euler 公式，面数（F）、顶点数（V）和棱数（E）存在着式（1）关系：

$$F + V = E + 2 \tag{1}$$

球烯的 C 原子和相邻 3 个 C 原子连接成 3 条棱，每条棱由两个 C 原子组成，得式（2）

$$3V = 2E \tag{2}$$

令 F_m 表示 m 边形面的数目，则

$$F = \sum_m F_m \tag{3}$$

$$2E = \sum_m mF_m \tag{4}$$

由（2）、（4）得：

$$3V = \sum_m mF_m \tag{5}$$

由（3）、（4）、（5）代入式（1）得：

$$6\sum_m F_m = \sum_m mF_m + 12 \tag{6}$$

由式(6)可见，若球烯分子只由五元环和六元环组成，如足球烯分子，将 m 等于 5 和 6 代入式（6）得：

$$6(F_5 + F_6) = 5F_5 + 6F_6 + 12$$

$$F_5 = 12 \tag{7}$$

将（7）代入式（5）得：

$$3V = 5F_5 + 6F_6$$

$$F_6 = \frac{V}{2} - 10 \tag{8}$$

由此可见，不论球烯分子由多少个 C 原子组成或分子是什么形状，由五元环和六元环组成的球烯分子的结构特征是：五元环的数目总是 12。

当球烯分子有 F_7 个七元环参加构成分子时，由式(6)可得：

$$F_5 = 12 + F_7$$

$$F_6 = \frac{V}{2} - 10 - 2F_7$$

(4)在由六元环和非六元环组成的球烯分子，非六元环应尽量均匀地分散远离，最好互不相连，一方面可以减少张力，另方面可使分子接近球形，提高对称性。

球烯分子的异构现象内容非常丰富。由质谱图获得丰度很高的 C_{60} 的峰是否只是由足球烯分子组成？C_{60} 其他异构体的稳定性如何？现在还没有直接的实验证据。只由 12 个五元环和 20 个六元环组成 C_{60} 分子，也可组成多种异构体。在这些异构体中，五元环和六元环的连接方式可以有图 5 所示的三种，其中 a 最稳定[22]。

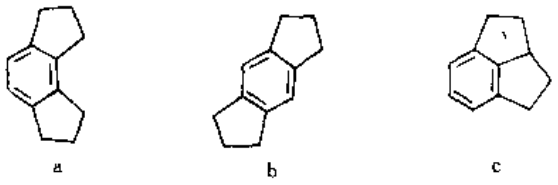


图 5 五元环和六元环的三种排列连接方式

3.3. 球烯-C_{70}和其他球烯分子的结构

除 C_{60} 外，合成分离出纯的、常量的球烯当为 C_{70}，萃取所得 C_{70} 分子具有椭球形，点群属 D_{5h}。

若干球烯分子的结构图形及其对称性示于图 6 中。

4. 物理性质

4.1. 一般物理性质和谱学性质

(1) 球烯-C_{60} 的一般物理性质[23] 有关球烯-C_{60} 的一般物理性质列于表 2 中。

(2) 谱学性质 球烯-C_{60} 分子的 60 个碳原子，共有 $60\times3-6=174$ 个振动自由度。按分子为 I_h 点群的对称性，应有 10 个拉曼活性的、4 个红外活性的可分辨的振动频率。这个结论为实验测定的拉曼谱和傅里叶变换红外光谱（FTIR）所证实[24]。同理，根据 C_{70} 分子所属的点群为 D_{5h}，应有 53 个拉曼活性和 31 个红外活性的可分辨的振动频率。图 7 和图 8 分别示出 C_{60} 和 C_{70} 的拉曼谱

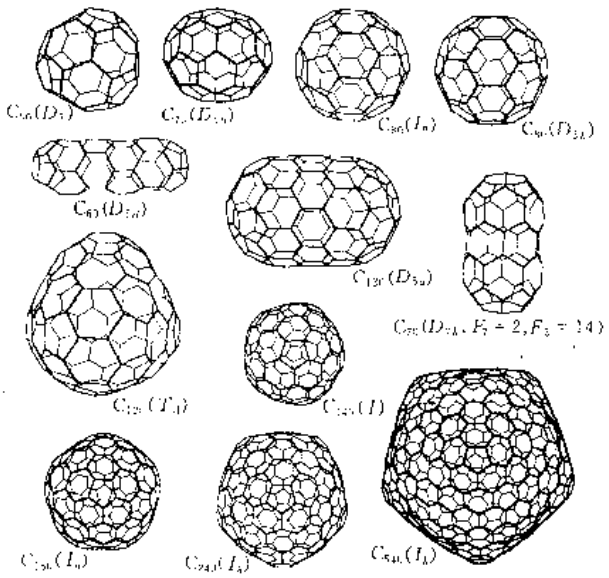


图 6　若干球烯分子的结构图
（括号内标明该分子所属的点群）

表 2　球烯-C_{60}的一般物理性质

性　质	数　值
密度，g/cm³	1.65
体积模量，GPa	18
折射率（630nm）	2.2
燃烧热（晶态 C_{60}），kJ/mol	2280
电子亲合能，eV	2.6～2.8
第一电离能，eV	7.6
能隙，eV	1.9
溶解度（303K），g/dm³	
CS_2	5.16
甲苯	2.15
苯	1.44
CCl_4	0.45
己烷	0.04

图和 FTIR 谱图[24]。拉曼谱图是在硅胶（suprasil）底物上形成已纯化的 C_{60}的薄膜，用未经极化的光源测定的。FTIR 谱图系经色谱分离的样品，用 KBr 压片制作的。

球烯-C_{60}在苯溶液中的^{13}C 核磁共振（^{13}C NMR）谱只有一条谱线，化学位移为 142.68×10^{-6}，由此可以证明分子中 60 个 C 原子是完全等价的，分子的对称性应为 I_h 点群[25]。球烯-C_{70}在苯溶液中的^{13}C NMR 谱出现 5 条谱线，相应的化学位移为：150.7，148.1，147.4，145.4

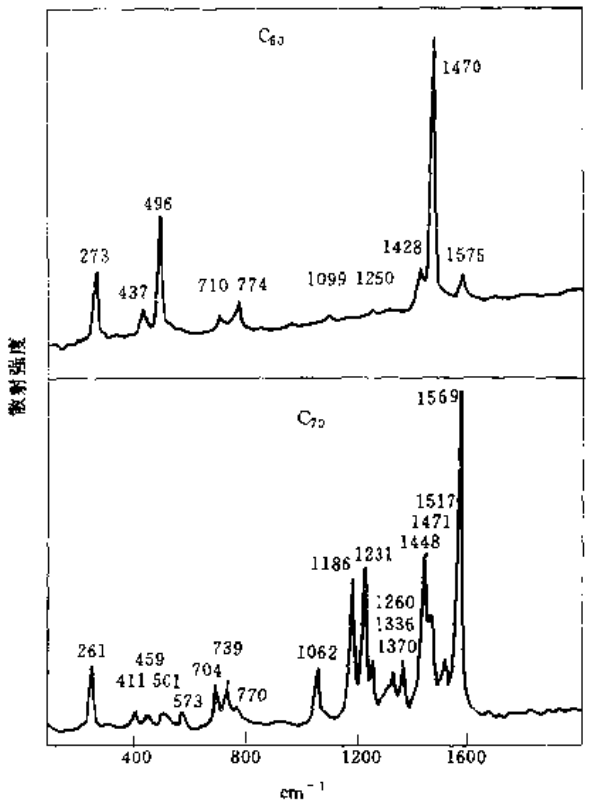


图 7　C_{60}和 C_{70}的拉曼光谱图

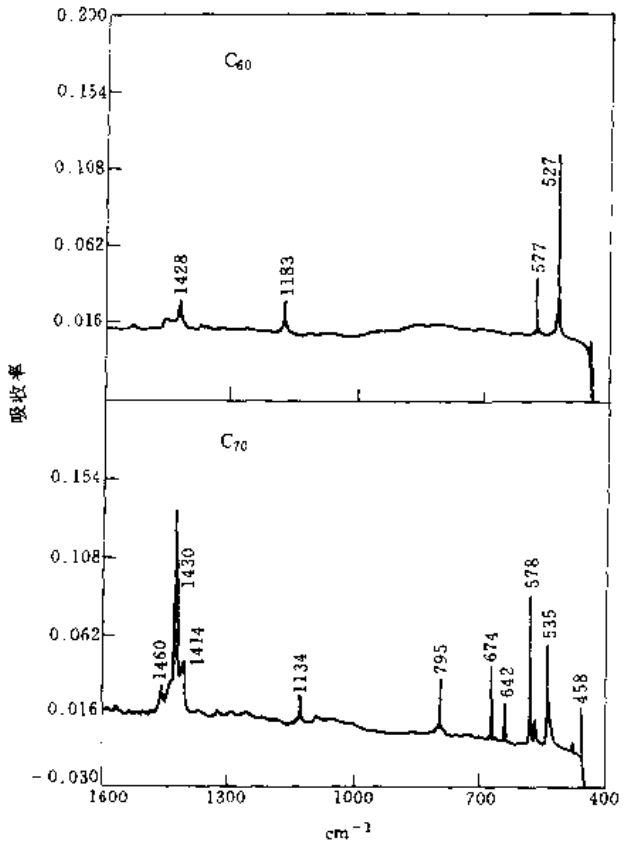


图 8　C_{60}和 C_{70}的 FTIR 光谱图

和 130.9×10^{-6}，证明 C_{70}分子为椭球形结构[25]。

4.2. M_3C_{60}的超导电性

1991 年，A. F. Hebard 等首先报道了掺钾的 C_{60}晶体 K_3C_{60}相具有超导电性，$T_c=18K$[26]。这数值超过了当时有机超导体 $(Et)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ 所保持的最高 T_c 值 12.8K。90 年代初，全世界正处于研究超导的热潮，掺金属的 C_{60}的化合物的研究工作迅速地展开。一系列 M_xC_{60}和 M_xC_{70}等化合物合成制备出来。主要有 M_3C_{60}、M_4C_{60}和 M_6C_{60} 3 种组成的晶体。M_3C_{60}具有超导性，而 M_4C_{60}和 M_6C_{60}为绝缘体。

M_3C_{60}是各向同性的三维超导体。在 M_3C_{60}中，3 个碱金属 M 的价电子填入 C_{60}的 t_{1u}带，使费米面升高，并刚好穿过半满的 t_{1u}能带，表现出超导性。狭窄的能带结构和费米面附近高的态密度，预示着这类超导体将具有较高的超导转变温度 T_c。碱金属掺入 C_{60}晶体，引起 C_{60}面心立方晶胞的膨胀，晶胞参数加大，促使 C_{60}的电子结构的变化相似于加大压力对电子结构的影响。K_6C_{60}和 Rb_6C_{60}的绝缘性，是由于 M 的 6 个价电子全充满 C_{60}能带的 t_{1u}带，使费米面升高。由于没有半满带穿过费米面，价带 t_{1u}和导带 t_{1g}之间的能隙仍有 0.9～1.0eV 左右。C_{60}能隙为 1.9eV。所以晶态 C_{60}，K_6C_{60}和 Rb_6C_{60}等为非导体。表 3 列出 M_3C_{60}、M_6C_{60}和 C_{60}的组成、晶胞参数和超导性[27]。

表 3　M_3C_{60}、M_6C_{60}和 C_{60}的组成、晶胞参数和超导性[27]

M_xC_{60}	晶胞参数①，nm	能隙，eV	T_c，K
$RbCs_2C_{60}$	1.456	0.58	33
Rb_2CsC_{60}	1.443	0.55	31
Rb_3C_{60}	1.439	0.53	29
KRb_2C_{60}	1.432	0.51	27
K_2CsC_{60}	1.420	0.50	24
K_2RbC_{60}	1.424	0.48	23
K_3C_{60}	1.424	0.47	18
Na_2CsC_{60}	1.413	0.43	12
Li_2CsC_{60}	1.412	0.42	12
Na_2RbC_{60}	1.403	0.37	2.5
Na_2KC_{60}	1.402	0.36	2.5
K_6C_{60}	1.139	1.0	
Rb_6C_{60}	1.154	0.9	
C_{60}	1.416	1.9	

① M_6C_{60}为体心立方晶胞，其余为面心立方晶胞。

4.3. M_3C_{60}、M_4C_{60}和 M_6C_{60}晶体[31]

由碱金属 Na，K，Rb，Cs 等和球烯-C_{60}化合，可制得 M_3C_{60}，M_4C_{60}和 M_6C_{60}等组成的晶体，其中许多晶体的结构已经测定，下面报道三种类型。

(1) K_3C_{60}　K_3C_{60}为面心立方晶体，空间群为 $Fm\bar{3}m$，晶胞参数 $a=1424$ (1) pm，$z=4$[28]。晶体由 K^+和 C_{60}^{3-}离子组成，晶体结构可看作 C_{60}^{3-}的球形离子按立方最密堆积形成面心立方结构。在此堆积结构中，平均每个 C_{60}^{3-}组成 1 个八面体空隙，空隙半径为 206pm，2 个四面体空隙，空隙半径为 112pm。3 个 K^+进入上述 3 个空隙之中，如图 9a 所示。Rb_3C_{60}，Cs_3C_{60}，Tl_3C_{60}，$RbTl_2C_{60}$以及表 2 所列的晶体均属这种结构型式。Na_3C_{60}和 Na_2KC_{60}属这种结构，但没有超导性。$Na_2Rb_{0.5}Cs_{0.5}C_{60}$和 Na_2CsC_{60}也属这种结构，T_c 温度分别为 8.0 (3) 和 10.5 (8) K［另一报道为 14.0 (9)］。

(2) K_4C_{60}[29]　K_4C_{60}和 Rb_4C_{60}有着相似的结构，均为四方晶系，空间群为 $I4/mmm$，晶胞参数为：

K_4C_{60}：$a=1188.6$ (7)，$c=1077.4$ (6) pm

Rb_4C_{60}：$a=1196.2$ (2)，$c=1102.2$ (2) pm

C_{60}^{4-}按体心方式堆积，4 个 K^+有序地填在一部分四面体空隙中，如图 9b 所示。

(3) K_6C_{60}[30]　K_6C_{60}为体心立方晶体，空间群为 $Im\bar{3}m$，$a=1139$pm，$z=2$。晶体中 C_{60}^{6-}按体心立方方式堆积，K^+填入全部变形四面体空隙中，如图 9c 所示。Rb_6C_{60}和 Cs_6C_{60}的结构和 K_6C_{60}相似，但 Na_6C_{60}则不同。

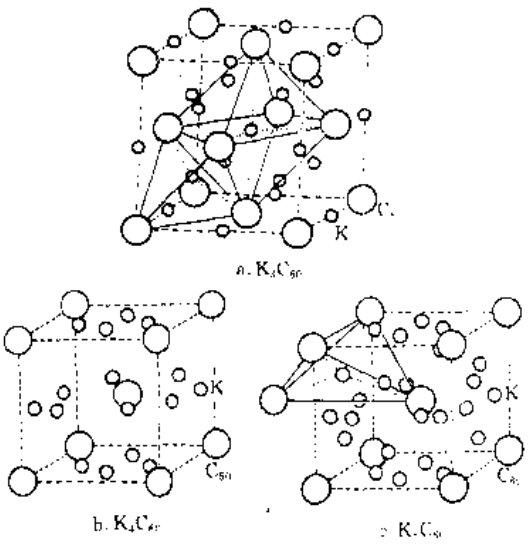


图 9　M_xC_{60}的晶体结构

5. 化学性质

5.1. 球烯化学的特点

化学家非常爱好球烯，这不仅因为这类分子具有三维精巧的几何结构，而且它具有特殊的成键规律和结构特征[21]。

球烯分子为球形或椭球形的多面体，它的化学性质具有以下特点。

(1) 球烯分子的基本组成为 C_n，n 为偶数没有 H 原子和其他基团和它结合，它没有基团的置换反应。但球面上的碳原子可被其他原子置换，例如形成含硼的球烯 $C_{59}B$ 等。

(2) 球烯分子具有丰富的加成反应，加成的数量多，加成的形式也多。加成在球面上的基团，可以单独和 1 个 C 原子端接，也可以和 2 个 C 原子桥连。每个球体可以加成 1 个基团，也可以加成几个或几十个基团。球面上多种相对位置加成后，呈现多种形式的异构体。

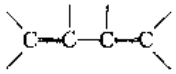
(3) 球烯基团有较大的空腔，可以容纳 1 个原子或几个原子组成的基团，形成特殊的包合化合物。

(4) 球烯分子可和活泼金属反应获得电子，由于球体内部空腔呈正电性，电子进入空腔内部呈球形负离子，再与金属正离子结合成离子化合物。

(5) 球烯分子可和其他分子生成分子化合物。

(6) 球烯分子具有和脂肪族烯烃相似特性，可以聚合成球烯聚合物。

5.2. 球烯-C_{60}的加成反应[32~35]

在球烯的价键结构式中，若避免在五元环上出现双键，则只有一种形式，如图 4 所示。这时两个六元环拼接的棱（6/6 键）为双键，五元环和六元环拼接的棱（5/6 键）为单键。球烯-C_{60}表面上这种价键结构的片断可表示于图 10a 中。由图示出的  双键和示出  结构，在加成反应中可以出现 1,2 加成，如图 10b 所示；也可出现 1,4 加成，如图 10c 所示。

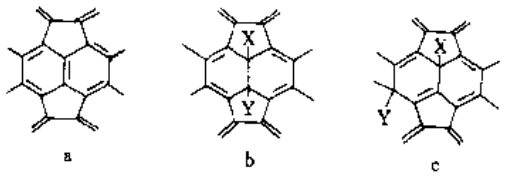
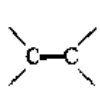
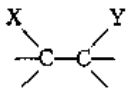
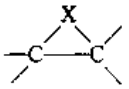
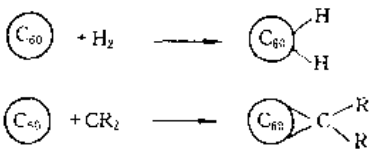
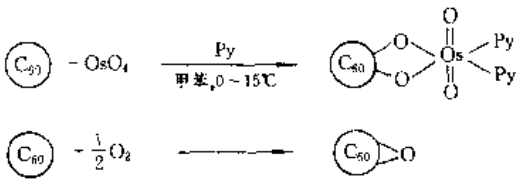
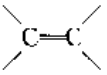


图 10　球烯-C_{60}价键结构及加成反应片断
a. 球烯-C_{60}价键结构的片断；
b. 1,2 加成所得产物；c. 1,4 加成的产物

通常球烯-C_{60}的加成反应优先在 6/6 键上进行，反应后这个  双键变为  或  ，例如：





在形成金属有机化合物时，C_{60}上的  可以置换 π 配位化合物中的烯烃分子，例如：

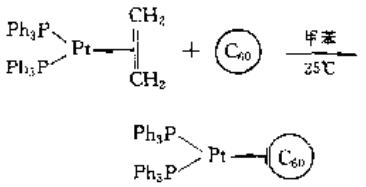
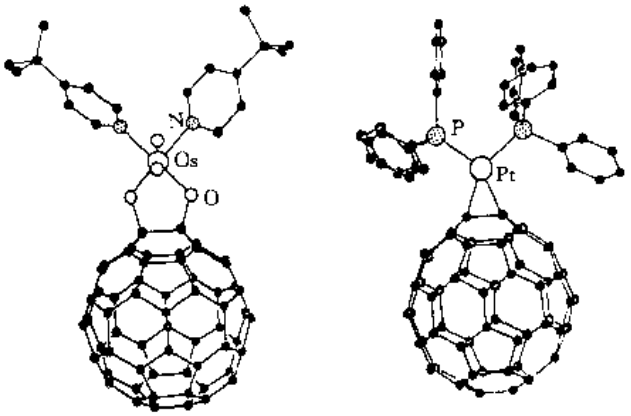


图 11a 和 b 分别示出 $C_{60}(OsO_4)(4\text{-}t\text{-}BuPy)_2$ 和 $C_{60}Pt(PPh_3)_2$ 的结构。这两结构均系用 X 射线衍射法测定的。由图可见，Os 原子通过 2 个氧桥和 2 个 C 原子相连，而 Pt 原子则直接和两个 C 原子连接。



a. $C_{60}(OsO_4)(4\text{-}t\text{-}BtPy)_2$　　b. $C_{60}Pt(P\,Ph_3)_2$

图 11　$C_{60}(OsO_4)(4\text{-}t\text{-}BuPy)_2$ 和 $C_{60}Pt(PPh_3)_2$ 的结构[32,33]

通过 C_{60}和 $Pt(PEt_3)_4$ 在苯溶液中进行反应，可得 6 个 $Pt(PEt_3)_2$ 的基团加成在同一个 C_{60}分子上，如图 12 所示。

1,4 加成反应发生在基团间有空间阻碍的反应以及多步加成的反应中。C_{60}(*t*-Bu)二聚所得的产物(*t*-Bu)C_{60}-C_{60}(*t*-Bu)的结构示于图 13 中，由图可见，由于空间阻碍效应出现 1,4 加成，其中 1,4 加成的六元环呈现船式结构。

C_{60}进行溴化和氯化所得的产物如 $C_{60}Br_6$，$C_{60}Br_8$，$C_{60}Br_{24}$等通常是 1,4 加成产物。图 14 示出 $C_{60}Br_8$ 和

$C_{60}Br_{24}$的结构。$C_{60}Br_8$的生成过程可看作C_{60}与Br_2反应经过1,4加成形成具有环戊二烯基的$C_{60}Br_1$，再进一步和Br原子配对而成，其过程见图15。

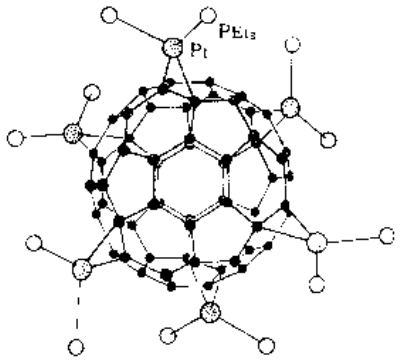


图12　$C_{60}[Pt(PEt_3)_2]_6$的结构[32]

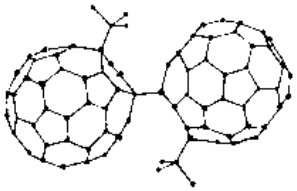
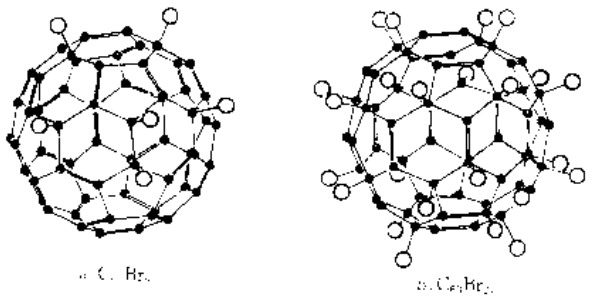


图13　*t*-Bu-C_{60}-C_{60}-*t* Bu的结构[32]



a. $C_{60}Br_8$　　b. $C_{60}Br_{24}$

图14　$C_{60}Br_8$和$C_{60}Br_{24}$的结构[32]

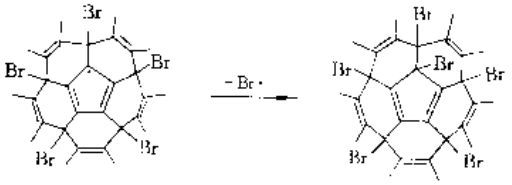


图15　$C_{60}Br_8$的生成（结构片断）

5.3.　包合物和分子加合物

在氦气保护下，用激光气化氧化镧/石墨棒，可使La原子进入C_{60}内部空腔，在质谱图上显示出明显的$C_{60}La$的峰，化学式为$La@C_{60}$或$(La@C_{60})^+$，@表示包合在空腔内部。许多包合物已经实验证实，如$(He@C_{60})^+$，$(Li@C_{60})^+$，$(K@C_{60})^+$，$(Y@C_{60})^+$，$(U@C_{60})^+$等等，已经制得$Sc@C_{82}$，它表明空腔较大的球烯分子可包合多个原子，成分较复杂的包合物$K_2(K@C_{59}B)$也已制得，这个化学式表明球烯C_{60}上有1个C原子被B原子置换，形成球烯$C_{59}B$，在它的空腔内部包含1个K原子，而由这种球堆积所得的晶体中，平均每个球有2个K原子在球间空隙处[33]。

球烯分子可和其他分子生成主宾分子化合物。球烯分子具有芳香性，能和某些具有芳香性分子形成分子加合物。例如球烯C_{60}和二茂铁生成分子加合物$C_{60}(FeCpd_2)_2$，其结构示于图16中。

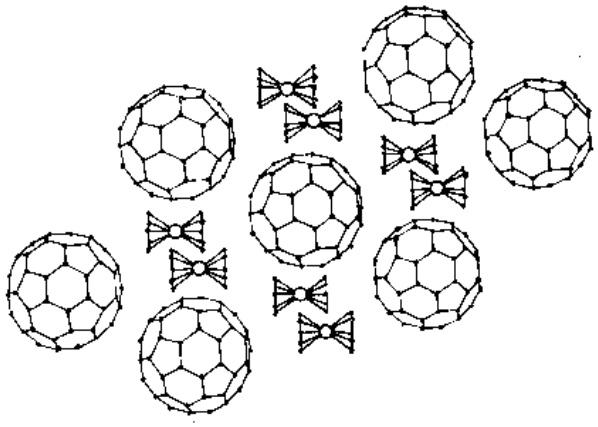


图16　$C_{60}(FeCpd_2)_2$的结构[34]

球烯C_{60}和球烯C_{70}可与S_8分子生成分子化合物$C_{60}(S_8)_2$，和$C_{70}(S_8)_5$等。γ-环糊精具有非极性亲油的内壁，其孔径较大，能和球烯C_{60}形成C_{60}(γ-环糊精)$_2$分子加合物。

5.4.　化学性质小结

球烯的化学内容丰富多彩，正处于探索阶段，日新月异。图17归纳示出球烯C_{60}的一些化学反应，其中部分反应还可以推广到C_{70}等其他球烯分子[35]。

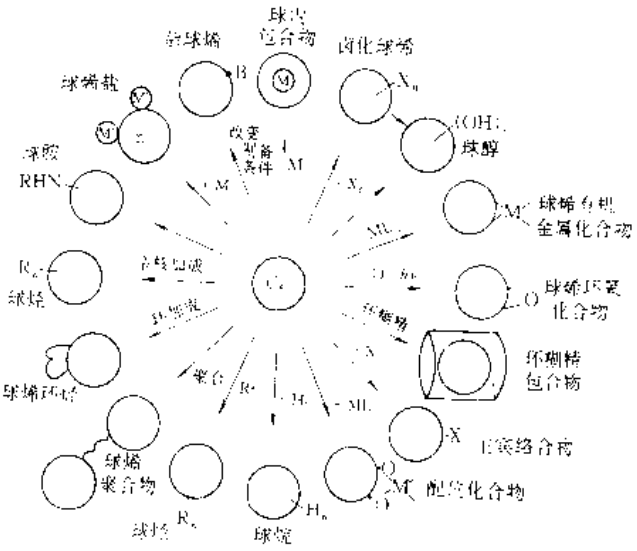


图17　球烯C_{60}的化学反应

参考文献

[1] 大沢映二，化学，**25**，854(1970)；*CA*，**74**，75698v(1971)。

[2] Yoshida, Z., Osawa, E., "Aromaticity", pp. 174～178, Kagakudojin, Kyoto, 1971.

[3] Kroto, H. W., Heath, J. R. O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E., *Nature* (*London*), **318**, 162(1985); Kroto, H. W., *Science*, **242**, 1139(1988); Curl, R. F., Smalley, R. E., *Science*, **242**, 1017(1988).

[4] Curl, R. F., Smalley, R. E., *Scientific American*, **Oct.**, 37(1991).

[5] 李文棠、黄荣彬、庄乌展、丁小平、郑兰荪，化学学报，**48**，1216(1990)。

[6] Colorta, E., Koshland, D. E., *Science*, **254**, 1705(1991).

[7] Kroto, H. W., Fischer, J. E., Cox, D. E. (eds), "The Fullerenes", Pergamon Press, Oxford, 1993.

[8] Koruga, D., Hameroif, S., Withers, J., Loutfy, R., Sundareshan, M., "Fulleren C_{60}: History, Physics, Nanobiology, Nanotechnology", Elsevier, Amsterdam, 1993.

[9] Hammond, G. S., Kuch, V. J. (eds), "Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters", American Chemical Society, Washington D. C., 1992.

[10] *Accounts of Chemical Research*, **25**(3), (1992.3).

[11] Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K., Huffman, D. R., *Nature*, **347**, 354(1990).

[12] Haufler, R. E., Conceicao, J., Chibante, L. P. F., Chai, Y., Byrne, N. E. et al., *J. Phys. Chem.*, **94**, 8634(1990).

[13] Parker, D. H., Chatterjee, K., Wurz, P., Lykke, K. R., Pellin, M. J. et al., *Carbon*, **30**, 1167(1992).

[14] Howard, J. B., Lafleur, A. L., Makarovsky, Y., Mitra, S., Pope, C. J., Yadav, T. K., *Carbon*, **30**, 1183(1192).

[15] Klein, D. J., Schmalz, T. G., Hite, T. G., Seitz, W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1301(1986).

[16] Bakowies, D., Thiel, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3704(1991); Kroto, H. W., Allaf, A. W., Balm, S. P., *Chem. Rev.*, **91**, 1213(1991).

[17] 封继康、李君，化学研究与应用，**3**(3)，32(1991)。

[18] 王一波，科学通报，**40**，131(1995)。

[19] Beckhaus, H. D., Ruchardt, C., Kao, M. et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 63(1992).

[20] David, W. I. F., Ibberson, R. M., Mathewman, J. C. et. al., *Nature*, **353**, 147(1991).

[21] 周公度，大学化学，**7**(4)，29(1992)。

[22] Taylor, R., *Tetrahedron Lett.*, 3731(1991); *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, (2), 3(1992).

[23] Crane, J. D., Kroto, H. W., "Carbon: Fullerenes", in King, R. B. (ed.), "Encyclopedia of Inorganic Chemistry", Wiley, New York, 1994.

[24] Bethune, D. S., Meijer, G., Tang, W. C. et al., *Chem. Phys. Lett.*, **179**, 181(1991).

[25] Taylor, R., Hare, J. P., Abdul-Sada, A. K., Kroto, H. W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1423(1990).

[26] Hebard, A. F., Rosseinsky, M. J., Haddon, R. C. et al., *Nature*, **350**, 600(1991).

[27] 曹阳、陈良进、陈波、冯建文、陈文述，科学通报，**40**，1097(1995)。

[28] Stephen, P. W., Mikaly, L., Lee, P. L. et al., *Nature*, **351**, 632(1991).

[29] Fleming, R. M., Rosseinsky, M. J., Ramirez, A. P. et al., *Nature*, **352**, 701(1991); **353**, 868(1991).

[30] Zhou, O., Fischer, J. E., Coustel, N. et al., *Nature*, **351**, 462(1991).

[31] Murphy, D. W., Rosseinsky, M. J., Fleming, R. M., in Kroto, H. W., Fischer, J. E., Cox, D. E. (eds), "The Fullerenes", pp. 151～162, Pergamon Press, Oxford, 1993.

[32] Fagan, P. J., Chase, B., Calabrese, J. C. et. al., in Kroto, H. W., Fischer, J. E., Cox, D. E. (eds), "The Fullerenes", pp. 75～88, Pergamon Press, Oxford, 1993.

[33] Taylor, R., Walton, D. R. M., *Nature*, **363**, 685(1993).

[34] Hirsch, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1138(1993).

[35] Olah, G. A., Busci, I., Aniszfeld, R., Prakash, G. K. S., in Kroto, H. W., Fischer, J. E., Cox, D. E. (eds), "The Fullerenes", pp. 65～74, Pergamon Press, Oxford, 1993.

[36] Chai, Y., Guo, T., Jin, C. M. et al., *J. Phys. Chem.*, **95**, 7564(1991).

tanhuawu

碳化物 Carbides

蓝利雄 北京化工厂102分厂

1. 综述 …… 752
1.1. 分类 …… 753
1.1.1. 离子型碳化物 …… 753
1.1.2. 间充型碳化物 …… 753
1.1.3. 共价型碳化物 …… 753
1.2. 晶体结构 …… 753
1.3. 性质 …… 754
1.3.1. 物理性质 …… 754
1.3.2. 化学性质 …… 755
1.4. 生产方法 …… 755
1.4.1. 普通生产方法 …… 755
1.4.2. 微细碳化物的生产方法 …… 756
1.4.3. 碳化物的精制 …… 756
1.5. 分析方法 …… 757
1.6. 毒性和安全 …… 757
1.7. 用途 …… 758
2. 重要的金属碳化物 …… 758
2.1. 碳化钨 …… 758
2.1.1. 性质 …… 758
2.1.2. 生产方法 …… 759
2.1.3. 用途 …… 759
2.2. 碳化钛 …… 759
2.2.1. 性质 …… 759
2.2.2. 生产方法 …… 760
2.2.3. 用途 …… 760
2.3. 碳化钽 …… 760
2.3.1. 性质 …… 760
2.3.2. 生产方法 …… 761
2.3.3. 用途 …… 761
2.4. 碳化铌 …… 761
2.4.1. 性质 …… 761
2.4.2. 生产方法 …… 761
2.4.3. 用途 …… 762
2.5. 碳化铬 …… 762
2.5.1. 性质 …… 762
2.5.2. 生产方法 …… 762
2.5.3. 用途 …… 762
2.6. 碳化钼 …… 763
2.6.1. 性质 …… 763
2.6.2. 生产方法 …… 763
2.6.3. 用途 …… 764
2.7. 碳化钒 …… 764
2.7.1. 性质 …… 764
2.7.2. 生产方法 …… 764
2.7.3. 用途 …… 764
2.8. 碳化铪 …… 765
2.8.1. 性质 …… 765
2.8.2. 生产方法 …… 765
2.8.3. 用途 …… 765
2.9. 碳化锆 …… 765
2.9.1. 性质 …… 765
2.9.2. 生产方法 …… 765
2.9.3. 用途 …… 766
2.10. 碳化钍、碳化铀和碳化钚 …… 766
2.10.1. 性质 …… 766
2.10.2. 制取 …… 767
2.10.3. 用途 …… 767
2.11. 铁族金属的碳化物 …… 767
2.11.1. 性质 …… 767
2.11.2. 生产方法 …… 768
2.11.3. 用途 …… 768
2.12. 碳化钙 …… 768
3. 重要的非金属碳化物 …… 768
3.1. 碳化硼 …… 768
3.1.1. 性质 …… 768
3.1.2. 生产方法 …… 769
3.1.3. 用途 …… 769
3.2. 碳化硅 …… 769
3.2.1. 性质 …… 770
3.2.2. 生产方法 …… 770
3.2.3. 用途 …… 770
4. 复杂碳化物 …… 770

参考文献…… 770

1. 综 述

碳与元素周期表中大多数元素反应形成多种多样的化合物，即碳化物。这些碳化物包括碳与金属元素组成的金属碳化物，如碳化钙（见电石）、碳化钨、碳化钛、碳化钽、碳化铌等，也包括碳与非金属元素组成的类金刚石碳化物，如碳化硼和碳化硅，还包括碳与两种或更多种元素组成的二元、三元、四元等复杂碳化物，如碳化钨-碳化钛、碳化钨-碳化钛-碳化钽、碳化钨-碳化钛-碳化铌-碳化钽等。讨论中不包括碳与氢、氮、磷、氧、硫和卤素形成的化合物。

表1列出了根据化学文摘社［Chemical Abstracts Service (CAS)］已登录的碳化物[1]。

在CAS登录的碳与元素周期表中71种元素分别组

表1 碳与大多数元素组成的碳化物

碳化物	CAS登录的碳化物分子式	碳化物	CAS登录的碳化物分子式
碳化铝	AlC AlC_2 Al_2C_2 Al_3C_4 Al_4C_3	碳化镥	LuC LuC_2 LuC_4 Lu_2C_3 $Lu_{15}C_{19}$
碳化镅	Am_2C_3	碳化镁	MgC MgC_2 Mg_2C Mg_2C_3
碳化钡	BaC_2	碳化汞	HgC_2
碳化铍	BeC BeC_2 Be_2C Be_4C	碳化锰	MnC MnC_2 MnC_3 Mn_2C Mn_2C_7 Mn_3C
碳化铋	BiC BiC_2		Mn_4C Mn_5C_2 Mn_6C_2 Mn_7C_2 Mn_7C_3 Mn_8C_3
碳化硼	BC BC_2 BC_3 B_2C B_3C B_4C B_4C_3 B_5C		$Mn_{11}C_3$ $Mn_{15}C_3$ $Mn_{23}C_6$
	B_6C B_6C_6 B_7C B_7C_2 B_8C B_9C B_9C_2	碳化钼	MoC MoC_2 MoC_3 Mo_2C Mo_2C_3 Mo_3C
	$B_{10}C_2$ $B_{11}C_2$ $B_{12}C$ $B_{12}C_2$ $B_{12}C_5$ $B_{13}C_2$		Mo_3C_2 Mo_4C_3 Mo_5C_3 Mo_8C Mo_7C_3
	$B_{13}C_3$ $B_{14}C_4$ $B_{15}C_2$ $B_{16}C$ $B_{24}C$ $B_{25}C$		$Mo_{14}C_{11}$ $Mo_{23}C_6$
	$B_{45}C_3$ $B_{50}C_2$ $B_{51}C$	碳化钕	NdC_2 NdC_4 Nd_2C_3
碳化镉	CdC_2	碳化镎	NpC NpC_2 Np_2C_3
碳化钙	CaC CaC_2	碳化镍	NiC NiC_2 Ni_2C Ni_3C Ni_6C Ni_7C_3 $Ni_{23}C_6$
碳化铈	CeC CeC_2 CeC_3 CeC_4 CeC_5 CeC_6 Ce_2C	碳化铌	NbC NbC_2 NbC_3 Nb_2C Nb_3C Nb_3C_2
	Ce_2C_3		Nb_4C Nb_4C_2 Nb_4C_3 Nb_5C_3 Nb_6C Nb_6C_5
碳化铯	CsC_{10} CsC_{12}		$Nb_{10}C_7$
碳化铬	CrC CrC_2 CrC_3 Cr_2C Cr_2C_2 Cr_2C_3	碳化锇	OsC OsC_2
	Cr_3C Cr_3C_2 Cr_3C_7 Cr_4C Cr_4C_3 Cr_5C_2	碳化钯	PdC
	Cr_6C Cr_7C_2 Cr_7C_3 Cr_7C_4 Cr_7C_6 Cr_8C_3	碳化铂	PtC PtC_2 PtC_3 PtC_4 PtC_5
	$Cr_{13}C_2$ $Cr_{13}C_3$ $Cr_{23}C_6$	碳化钚	PuC PuC_2 PuC_3 PuC_4 Pu_2C_3 Pu_3C_2
碳化钴	CoC CoC_2 CoC_3 Co_2C Co_2C_3 Co_3C	碳化钋	PoC
	Co_4C Co_6C Co_7C_3 $Co_{23}C_6$	碳化钾	KC KC_4 KC_{24} K_2C_2 KC_{16}
碳化铜	CuC CuC_2	碳化镨	PrC_2 PrC_4 Pr_2C_3
碳化镝	DyC DyC_2 DyC_4 Dy_2C DyC_3 Dy_3C	碳化钷	PmC_2
碳化铒	ErC ErC_2 Er_2C Er_2C_3 Er_3C $Er_{15}C_{19}$	碳化镤	PaC PaC_2
碳化铕	EuC_2 EuC_3 Eu_2C Eu_2C_3 Eu_3C EuC_6	碳化铼	ReC Re_2C
碳化钆	GdC GdC_2 GdC_3 Gd_2C Gd_2C_3 Gd_3C	碳化铑	RhC RhC_2
碳化镓	GaC_2 GaC_3 Ga_2C_2	碳化铷	Rb_2C_3 RbC_8
碳化锗	GeC GeC_2 Ge_2C Ge_2C_3 Ge_3C	碳化钌	RuC RuC_2
碳化金	AuC Au_2C_3	碳化钐	SmC SmC_2 Sm_2C_3 Sm_3C
碳化铪	HfC HfC_2 HfC_4 Hf_2C Hf_3C_2	碳化钪	ScC ScC_2 ScC_3 ScC_4 ScC_5 Sc_2C Sc_2C_3
碳化钬	HoC HoC_2 HoC_4 Ho_2C Ho_2C_3		Sc_4C_3 $Sc_{13}C_{16}$
碳化铟	InC_2	碳化硒	ScC_2 $Sc_{13}C_9$
碳化铱	IrC IrC_2 IrC_3 IrC_4	碳化硅	SiC SiC_2 SiC_3 SiC_5 SiC_6 SiC_7
碳化铁	FeC FeC_2 FeC_3 Fe_2C Fe_2C_3 Fe_3C		Si_2C Si_2C_2 Si_2C_3 Si_2C_5 Si_3C
	Fe_4C_2 Fe_4C Fe_4C_3 Fe_5C_2 Fe_6C Fe_7C_3	碳化银	AgC
	Fe_7C_6 Fe_9C_2 $Fe_{20}C$ $Fe_{20}C_9$ $Fe_{23}C_6$	碳化钠	Na_2C_2
碳化镧	LaC LaC_2 LaC_3 LaC_4 LaC_5 La_2C_3 La_2C_5	碳化锶	SrC_2
碳化铅	PbC PbC_2	碳化钽	TaC TaC_2 TaC_5 Ta_2C Ta_3C_2 Ta_4C
碳化锂	LiC Li_2C Li_2C_2 Li_3C Li_4C Li_4C_2 Li_4C_3		Ta_4C_3 Ta_5C_3 $Ta_{32}C$ $Ta_{64}C$

续表

碳化物	CAS 登录的碳化物分子式
碳化锝	TcC　Tc_4C
碳化铽	TbC_2　TbC_4　Tb_2C　Tb_8C_3
碳化钍	ThC　ThC_2　ThC_3　ThC_4　ThC_5 ThC_6　Th_2C　Th_2C_3　Th_4C_3　Th_9C_2
碳化铥	TmC_2　Tm_2C_3
碳化锡	SnC　SnC_2
碳化钛	TiC　TiC_2　TiC_3　TiC_4　TiC_5　TiC_6 Ti_2C　Ti_3C_2　Ti_4C　Ti_5C_2　Ti_6C_3　Ti_8C Ti_8C_5　Ti_7C　Ti_8C_5　$Ti_{14}C_{13}$　$Ti_{18}C$
碳化钨	WC　WC_2　W_2C　W_2C_3　W_3C　W_3C_2 W_5C_3　W_6C　W_7C_3　W_8C　$W_{12}C_6$
碳化铀	UC　UC_2　UC_3　UC_4　UC_5　UC_6
碳化钒	U_2C_3　U_3C_4 VC　VC_2　VC_3　VC_4　V_2C　V_2C_3 V_3C　V_3C_2　V_4C_3　V_5C_2　V_5C_4　V_8C V_8C_5　V_7C　V_8C_7　V_8C_7　$V_{15}C_7$　$V_{20}C_{17}$ $V_{23}C_7$
碳化镱	YbC　YbC_2　Yb_2C　Yb_2C_3　Yb_4C_5　$Yb_{15}C_{19}$
碳化钇	YC　YC_2　YC_3　YC_4　YC_5　YC_6 Y_2C　Y_2C_3　Y_4C　Y_6C_6　$Y_{15}C_{19}$
碳化锌	ZnC_2
碳化锆	ZrC　ZrC_2　ZrC_4　Zr_2C　Zr_2C_2　Zr_2C_3 Zr_3C_2　Zr_4C_3　Zr_5C_2　Zr_5C_4　Zr_6C_4

成的简单碳化物达 414 种。除以上由碳与一种元素组成的简单碳化物外，还能形成含有碳与两种或更多种元素组成的二元、三元或四元等为数众多的复杂碳化物。

这些碳化物中，尤其是碳与元素周期表第Ⅳ、Ⅴ和Ⅵ族金属组成的碳化物具有以下特点。

(1) 熔点高。与碳、钨的熔点相近，在某些情况下甚至比它们的熔点还高。

(2) 硬度高。除极少例外，其硬度可达莫氏硬度 9～10 单位。

(3) 化学稳定性高。在室温下，浓酸、浓酸混合液和氧化性碱溶液或者根本不与这些碳化物（致密的）起反应，或对其影响微弱。

(4) 具有金属性。在光泽、热、电性能方面表现得尤为明显，同时这类化合物几乎都具有超导性。

(5) 能与铁族金属熔合。在这些金属中的溶解度强烈依赖于温度；在室温下这个溶解度常常是微乎其微的。

(6) 其晶体结构几乎不例外地形成间隙相。

(7) 弹性模量值非常高。

1.1. 分　类

碳化物根据其结构特点，通常可分为：离子型碳化物、间充型碳化物和共价型碳化物。

1.1.1. 离子型碳化物

离子型碳化物，又称类盐型碳化物。主要是碳与元素周期表中的第Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ族的元素，以及在一定程度上镧系和锕系的元素形成的具有透明晶体(或类盐)的离子型碳化物。如碳化钙 (CaC_2)、碳化铝 (Al_4C_3) 等。这些碳化物被水或稀酸分解产生烃，表明碳作为阴离子存在，即碳化物中含 $:C{\equiv}C:^{x}$ 离子，其结晶结构通常具有 NaCl 型晶格。

这类碳化物易与水反应，生成碳氢化合物，如碳化钙与水反应产生乙炔，碳化铍和碳化铝水解时产生甲烷，镁的一种碳化物 Mg_2C_3 水解时产生丙炔。其反应式为：

$$Be_2C+4H_2O \longrightarrow 2Be(OH)_2+CH_4$$

$$Al_4C_3+12H_2O \longrightarrow 4Al(OH)_3+3CH_4$$

$$Mg_2C_3+4H_2O \longrightarrow 2Mg(OH)_2+CH_3C{\equiv}CH$$

1.1.2. 间充型碳化物

间充型碳化物，又称金属型碳化物。通常是由碳与元素周期表中第ⅣB、ⅤB、ⅥB、ⅦB 和Ⅷ族及铁族的金属形成间充型碳化物。这类碳化物的结构特点是碳原子充填在密堆积金属晶格的间隙中。对于原子半径大于 0.13nm (1.3Å) 的金属，碳原子不会使晶格变形，只使晶格更紧密坚实，这样使这些金属碳化物的熔点极高，非常硬，并具有金属光泽和导电性能，如碳化钨 (WC)、碳化钽 (TaC) 等。而对于原子半径小于 0.13nm (1.3Å) 的金属，碳原子使原金属晶格变形，碳的原子链贯穿在变形的金属晶格中，形成具有复杂的结构，如铬、锰、铁、钴和镍的碳化物，这些金属碳化物的性质介于离子型碳化物和间充型碳化物之间，在性质上比较接近间充型碳化物，有较高的熔点和硬度，但它们也能被水和酸分解生成单一的烃或烃气体的混合物。

1.1.3. 共价型碳化物

共价型碳化物主要是硅和硼的碳化物，如碳化硅 (SiC) 和碳化硼 (B_4C)。在这类碳化物中，碳原子与硅、硼原子以共价键结合，属原子晶体。由于碳化硅和碳化硼的结构与金刚石相似，硬度也与其相近，所以这类碳化物又称类金刚石碳化物。有时很硬的碳化铍 (Be_2C) 也被包括在类金刚石碳化物中，然而它的硬度不能用于工业上，因为它被水分解。

1.2. 晶体结构

金属碳化物的晶体结构形成间隙相，即碳原子填塞于金属晶格间隙中形成的间隙结构。对间隙相研究，使得可能直接确定其结构与非金属和金属原子半径之比的关系。表 2 列出了非金属碳，其原子半径为 0.076nm0.76

Å）与金属原子半径的比值[2]。

表2 金属碳化物原子半径之比[非金属碳(以0.76计)：金属]

金属	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Cr	Mo
原子半径，Å	1.47	1.60	1.59	1.34	1.46	1.46	1.27	1.39
比值	0.52	0.48	0.48	0.57	0.53	0.53	0.60	0.55
金属	W	Th	U	Mn	Fe	Co	Ni	
原子半径，Å	1.39	1.80	1.52	1.26	1.26	1.25	1.24	
比值	0.55	0.42	0.50	0.60	0.60	0.61	0.61	

注：1Å=0.1nm。

根据表2，非金属和金属原子半径之比，可近似地给出形成间隙相的可能性。相应的间隙相具有典型的金属性能。

根据海格法则，当非金属和金属原子半径之比值小于临界值（等于0.59）时，则观察到的晶体结构很像金属原子的基本晶格，只是非金属原子填塞于其间隙中(即所谓的标准间隙相)。基本晶格几乎总是表征着实际金属的特有结构的，即为面心立方晶格和密集六方晶格，仅偶而是简单六方晶格或体心立方晶格。由表2可见，Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Th、U的非金属碳和金属原子半径之比值均小于0.59，其形成的间隙相，除WC、Mo_2C、Cr_3C_2外均为面心立方晶格，而WC为简单六方晶格，Mo_2C为密集六方晶格，Cr_3C_2为斜方晶格。另外，表2中Cr、Mn、Fe、Co、Ni的非金属碳和金属原子半径之比值均大于0.59，它们的碳化物具有复杂的晶体结构，与标准间隙相大不相同，这些碳化物的性质与具有间隙结构的碳化物显著不同。但是，必须指出，在超过原子半径之比的临界值不多的情况下，常常形成与间隙相近似的结构（例如奥氏体）。

碳化物中其他两类碳化物的晶体结构，离子型碳化物的晶体结构通常具有NaCl型晶格；而共价型碳化物中，碳化硅（SiC）晶体结构是以立方晶系的β型和六方晶系或斜方晶系的α型为代表，结构大多是金刚石、闪锌矿和纤维矿晶格；碳化硼（B_4C）的晶体结构中，碳化硼的晶胞含有三个B_4C分子，即B_4C结晶的正交晶格中含有B_{12}二十面体和C_3链。

1.3. 性 质

1.3.1. 物理性质

重要的金属碳化物WC、TiC、TaC、NbC、Cr_3C_2、Mo_2C、VC、HfC、ZrC的物理性质分别列于表3；碳化物UC、UC_2、U_2C_3、ThC、ThC_2的物理性质列于表4；重要的非金属碳化物SiC和B_4C的物理性质列于表5。

表3 WC、TiC、TaC、NbC、Cr_3C_2、Mo_2C、VC、HfC、ZrC的物理性质

性 质	WC	TiC	TaC	NbC	Cr_3C_2	Mo_2C	VC	HfC	ZrC
分子量	195.93	59.91	192.96	104.91	180.05	203.91	62.95	190.51	103.22
碳含量(理论)，%(重量)	6.13	20.05	6.23	11.45	13.33	5.89	19.08	6.30	11.64
晶体结构	简单六方	面心立方	面心立方	面心立方	斜方	密集六方	面心立方	面心立方	面心立方
晶格常数，nm	a=0.2900	0.4319	0.4455	0.4461	a=1.147	a=0.3004	0.4155	0.4648	0.4698
	c=0.2831				b=0.554	c=0.4722			
					c=0.283				
密度，g/cm³	15.7	4.93	14.48	7.78	6.68	9.18	5.38	12.2	6.46
熔点，℃	2750	3140±90	3880	3500	1890	2520	2800	3930	3400
沸点，℃	6000	4300	5500		3800		3900		5100
显微硬度，kgf/mm²	1200～2500	3200	1800	2400	1350	1500	2800	2600	2700
横向断裂强度，MPa	550～600	240～400	350～450	300～400	373000	533000	422000	352000	348000
弹性模量，MPa	696000	451000	285000	338000					
摩尔热容，J/(mol·K)	39.8	47.7	36.4	36.8	32.7	30.3	32.3	37.4	37.8
生成热 ΔH_{298}，kJ/mol	−40.2	−183.4	−146.5	−140.7	−94.2	−46.0	−124.8	−230.3	−196.8
热导率，W/(m·K)	121	21	22	14	19.1	21.5	38.9	20.0	20.5
热膨胀系数，$10^{-6}K^{-1}$	a=5.2	7.74	6.29	6.65	10.3	7.8	7.2	6.59	6.73
	c=7.3								
电阻率，$\mu\Omega$·cm	22	68.2	25	35	75	71	60	37	42
超导温度，K	1.28	1.15	9.7	11.1	1.2	2.78	1.2	1.2	1.2
霍尔常数，$10^{-4}cm^3/(A\cdot s)$	−21.8	−15.0	−1.1	−1.3	−0.47	−0.85	−0.48	−12.4	−9.42
磁化率	+10	+6.7	+9.3	+15.3			+38	−25.2	−23

注：1kgf/mm²=9.80665MPa。

表 4　UC、UC_2、U_2C_3、ThC、ThC_2 的物理性质

性　质	UC	UC_2	U_2C_3	ThC	ThC_2
分子量	250.08	262.09	512.09	244.06	256.07
碳含量(理论),%(重量)	4.8	9.16	7.03	4.92	9.37
晶体结构	面心立方晶格	体心正方晶格	体心立方晶格	面心立方晶格	单斜结构
晶格常数,nm	0.4951	$a=0.3507$ $c=0.5987$	0.8088	0.534	$a=0.563$ $b=0.424$ $c=0.656$ $\beta=104°$
密度,g/cm^3	13.6	11.7	12.9	10.64	8.95
显微硬度,kgf/mm^2	920	620		850	600
熔点,℃	2560	2375	1800	2625	2655
生成热 ΔH_{298},kJ/mol	−97.1	−96.3		−29.3	−125.2
摩尔热容,J/(mol·K)	50.2	58.6			
电阻率,μΩ·cm	40	90		25	30
磁化率	+3.15	+3.40			

注：$1kgf/mm^2=9.80665MPa$。

表 5　B_4C 和 SiC 的物理性质

性　质	B_4C	SiC
分子量	55.29	40.07
碳含量(理论),%(重量)	21.72	29.97
密度,g/cm^3	2.52	3.2
熔点,℃	2350	2700
显微硬度,kgf/mm^2	2940	2580
横向断裂强度,MPa	500	<400(热压)
耐压强度,MPa	1800	1400
弹性模量,MPa	450000	480000
热导率,W/(cm·K)	0.27	0.15
热膨胀系数,$10^{-6}K^{-1}$	6.0	5.7
电阻率,μΩ·cm	10^4	10^3

注：$1kgf/mm^2=9.80665MPa$。

1.3.2.　化学性质

碳化物的化学性质与碳化物的分类关系十分密切。

金属型碳化物的化学性质稳定。不与水作用。在室温下，浓酸、浓酸混合物和氧化性碱溶液，以及稀酸、有机液体等与这些化合物是不作用的。

共价型碳化物的化学性质稳定，都有良好的耐腐蚀性。

离子型碳化物易与水反应，生成碳氢化合物，并能被稀酸分解产生烃。

铁族金属的碳化物性质是介于离子型碳化物和金属型碳化物之间，能被水和酸分解生成烃类和氢的混合物。例如，碳化锰 Mn_3C 在水中水解，生成 H_2、CH_4、C_2H_6 和 $Mn(OH)_2$。

1.4.　生产方法

1.4.1.　普通生产方法

通常碳化物可在高温下，用碳（或其化合物）与金属（或其化合物）混合直接反应而制得，必要时可利用保护气体或真空。

利用固体碳碳化金属粉末（或其氧化物）是工业上大量制取碳化物的最普遍的方法。如工业上制备碳化钨、碳化钛、碳化钽、碳化锆、碳化钒等都用这个方法。大多数金属及其氧化物都能在低于其熔点的温度下与碳相互作用。在工业上用金属、金属氧化物或氢化物制取重要的金属碳化物的反应温度列于表 6[3]。

表 6　用固体碳碳化混合料的各种不同的原始组分时的碳化温度

碳化物	组　分	温度范围,℃
TiC	TiO_2+炭黑;Ti(TiH_2)+炭黑; TiO_2+炭黑+氯代烃类衍生物	1700～2100
ZrC	ZrO_2+炭黑;Zr(ZrH_2)—炭黑; ZrO_2+炭黑+氯代烃类衍生物	1800～2200
HfC	HfO_2+炭黑;(Hf+炭黑)	1900～2300
VC	V_2O_5(V_2O_3)+炭黑;V+炭黑	1100～1200
NbC	Nb_2O_5(Nb_2O_3)+炭黑;Nb+炭黑	1300～1400
TaC	Ta_2O_5+炭黑;Ta+炭黑	1300～1500
Cr_3C_2	Cr_2O_3+炭黑;(Cr+C)	1400～1800
Mo_2C	MoO_3+炭黑;Mo+炭黑;	1200～1400
	Mo+炭黑+烃	1100～1300
WC	WO_3+炭黑;W+炭黑;	1400～1600
	W+炭黑+烃	1200～1400

由表 6 可见，利用固体碳进行金属（或其化合物）碳化的反应温度因碳化物的种类不同而异。虽然升高温度能加速碳化物的生成，但实际生产中却尽可能采用较低的温度，以避免不必要的晶粒长大。

碳与金属（或其氧化物）反应的基本反应式为：

$$Me+C \rightleftharpoons MeC$$

$$MeO+2C \rightleftharpoons MeC+CO$$

或在温度较低的情况下，反应式为：

$$2MeO+3C=\!=\!=2MeC+CO_2$$

反应的保护气体采用氢气、一氧化碳、甲烷及这些气体的混合物；有时常常用真空。在使用氢气作保护气氛时，为防止碳损失和加速渗碳过程，在氢气入炉前用甲烷气体饱和；或在氢内掺以烃、卤化氢、氯代烃类衍生物等都能影响碳化过程，可加速碳化物的生成反应。

制取碳化物有许多方法，例如辅助金属浴法、气相反应法等。

辅助金属浴法[4-6]，用于制取碳化钨、碳化钛、碳化锆、碳化钒、碳化铌、碳化钽、碳化铪等。这个方法以钴作辅助金属，选用金属与钴按比例组成金属浴，用纯石墨坩埚，在氢气流中加热至一定温度碳化，反应后用盐酸溶解除去钴制得碳化物。用这个方法得到的碳化物，杂质特别是氧和氮的含量少为其特征。若采用真空金属浴法，则所制得碳化物的质量更高。见表7[5-9]。

表7　固相碳化、金属浴和真空金属浴法制取的碳化物之比较分析

方　法	碳化物	总碳 %	游离碳 %	O_2 mg/kg	N_2 mg/kg	备　注
固相碳化法	WC	6.12	0.04	800		
	TiC	19.70	0.40	2000	800	
	TaC	6.17	0.04	250	80	Nb<500 mg/kg
	NbC	11.10	0.056	800	400	Ta<500 mg/kg
辅助金属浴法	WC	6.13	0.03	50		
	TiC	20.0	0.3~0.5	300~500	80~120	
	TaC	6.19	0.05	40	<10	Nb<500 mg/kg
	NbC	11.60	0.30	100	<10	Ta<500 mg/kg
真空金属浴法	TiC	化合碳 19.8		<100	<10	
	ZrC	化合碳 11.6		<100	<10	
	NbC	化合碳 11.4		<50	<10	
	TaC	化合碳 6.20		<20	<10	

气相反应法[10-17]，整个过程是金属卤化物、一氧化碳和碳氢化合物或氢的气体混合物的同时分解与相互作用，反应是在难熔金属与合金（钨、钼、铱、钽、钯、铌、硬质合金）丝或碳丝之炽热表面上进行的，析出结晶形态因反应条件的不同而异，这个方法特点是能制取纯度更高的难熔碳化物。

钙盐直接碳化法，从钨酸钙、钽酸钙、铌酸钙中直接碳化制取WC、TaC、NbC的方法[18,19]；另外，将钨酸钙与炭黑混合，在真空中碳化能制得高纯度的WC；与上述方法相似的是用钨酸钠作原料加碳碳化的方法制取碳化钨[20]。

1.4.2.　微细碳化物的生产方法

在碳化物的生产和使用中，随着工艺和技术的进步，普遍认为微细（例如0.5~0.9μm）和超细（例如0.1~0.01μm）碳化物对其硬度、抗压强度、抗拉强度、韧性和高延性等均有显著的影响。各国对微细、超细碳化物的生产和研究十分重视，其主要生产方法有：

由微细金属粉制取微细碳化物的方法，例如，用钨氧化物低温干H_2还原制取微细W粉，然后将其低温碳化即得微细WC粉[21]；又如，用H_2还原WCl_6得到的微细W粉，在1400℃以上温度碳化即得微细WC粉[22-25]，由于用这种方法制得的微细W粉性质稳定，不易氧化或自燃，故在生产过程中无需特殊防护，且在碳化过程中颗粒不易长大，因此能制得非常均匀的WC粉，这是一种有前途的生产微细WC粉末的方法。再如，冷冻干燥法生产微细W和WC粉，这种方法工艺简单，所得WC粉颗粒极细，单个颗粒的尺寸为20~50nm（200~500Å）。其他微细碳化物例如Mo_2C、TiC、TaC、HfC、VC等亦可用此冷冻干燥法制取[24-25]。

熔盐法[26]，在$CaCl_2$熔盐的熔融温度下，使由氧化钙、金属钙、炭黑组成之炉料互相作用，可以制得微细WC颗粒。还有用羰基钨可制取微细WC粉的方法[27]。

卤化物碳化法[28-31]，将难熔金属氯化物与CH_4之类的碳氢化合物，在1500~3000℃的温度和13.3~26.7kPa（100~200mmHg）压力下进行反应，可制得各种过渡族金属的碳化物。此法最大优点是不使用H_2气，比其他方法更易于实现工业规模生产，且所得产品纯度高，性能（如硬度）好。

有机盐热分解碳化法[32-33]，能够生产微细碳化物和其固熔体。与这个方法相类似的，用过渡金属氯化物与氨水反应（在pH≤7的条件下）并与炭黑共沉成过渡金属的氢氧化物，再经热分解碳化，可得到微细的过渡金属碳化物或其固溶体[34]。

等离子弧法，本质上就是卤化物通过等离子体达到直接碳化的方法。实施本方法因采用的设备不同，故工艺稍异，名称亦各别，例如有汽巴（Ciba）法[35,36]得到极细的碳化物颗粒（0.01~0.1μm）；等离子枪法[37]等。

1.4.3.　碳化物的精制

通常制得的碳化物均呈粉状，并且含有较多的杂质。为了制取纯碳化物，须进行精制。将碳化物粉压制成压

块，为防止烧结中脱碳、氧化及被氮气污染，压块装于石墨舟时，压块周围要装以碳化物粉填料。经预烧结后，将压块粉碎，掺以碳化物粉末，再进行压制和烧结。必要时，这一循环可重复数次。压块的最终烧结是在接近熔点的温度下进行的。某些碳化物在真空中会部分分解，故用工业氩（含 12%～15% N_2）作保护气氛。对氮特别敏感的碳化钛、碳化锆和碳化铪只能在高纯度（99%）的氩气氛中进行烧结。掺入少量的某些金属及其氧化物（在这种情况下，铁族金属最合适）能加速烧结过程。例如，添加 0.2%～1%钴、镍、氧化钴、氧化镍、碳化钼、三氧化二铬或其他物质都会产生良好的影响[38]。

另外，当制得的 TiC 含较多游离碳时，可将其与钙一起加热，游离碳则变为 CaC_2，用稀酸处理将其除去，即得无游离碳的高纯细颗粒 TiC[39,40]。

1.5. 分析方法

碳化物的制备要求严格的化学和物理的检验，以达到控制中间产物或最终产品的质量和性质。由于碳化物的制备方法相似，通常要求进行碳化物中所含的总碳、游离碳、氢、氮的测定，碳化物中金属成分单独处理测定，另外还要进行碳化物中所含的杂质的测定，以及碳化物的物理性能的测定等。

总碳的测定，碳化物中碳含量可反映化合物的纯度，分析是必要的。通常是将样品在氧化气氛中燃烧，样品中的碳经处理后形成的二氧化碳，由红外检测器或热导池测定[41]。另外还可用元素分析器测定碳化物中的碳含量[42]。

游离碳的测定，样品用硝酸-氢氟酸溶液处理、浸提、分离游离碳进行测定[43]。另外，超细碳化硅中游离碳的测定，采用通过加热氧化，并电位滴定产生的二氧化碳进行测定[44]。

氧和氮的测定，由惰性气体熔融法进行[45]。

碳化物中金属或非金属主体含量的测定，例如包括分别测定各碳化物中所含的硼、钙、铌、硅、钽、钛、钨、钒、锆等[46]。通常由氧化样品至恒重的重量分析法进行测定，这个方法快速、误差小，假定杂质是挥发性的，注意必须修正任何非挥发性杂质。除重量分析法测定外，有的金属含量的测定还可选用比色法、容量分析法等。

其他碳化物含量的测定方法，例如，粉末电极伏安法可测定高速钢中微量碳化物[47]，金属电极伏安法可用于高速钢中微量碳化物相的鉴定和定量分析[48]，海绵铁中碳化铁的测定[49]，耐火材料中碳化物含量的测定[50]等。

碳化物中杂质含量的测定方法是多种多样的。如采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 TiC 中杂质：Al、Ca、Co、Cr、Fe、Mg、Mn、Mo、Na、Nb、Ni、Si、V、W 和 Zr，检出限一般<10μg/g[51]；该方法还用于测定 ZrC 中杂质[52]；用于测定 SiC 中杂质[53]；用于测定烧结 SiC 中痕量杂质[54]。又如采用 X 射线荧光光谱法测定高熔点碳化物中的杂质[55,56]。还有采用悬浮取样电热 AAS 直接测定 SiC 粉中的 Al、Cd、Cr 等 11 种金属杂质[57]。

碳化物的物理性能的测定，如粉末粒度大小及其分布的测定，X 射线照相，硬度测定等。碳化物粉末粒度鉴定的方法很多，一般可分为粉末单值（平均粒度和比表面）测定和粉末粒度分布（粒度组成）测定两大类，其中，吸附法的 B.E.T. 氮吸附和空气透气法的费歇尔微粉粒度分析仪（Fisher sub-sieve sizer，简称费氏仪）等检验方法用得较为广泛，美国、日本、法国、瑞典、英国等国已将费氏仪广泛用于测定粉末的比表面积，以求得粉末的平均颗粒度，美国、英国等国用费氏仪测定难熔金属及其化合物的平均颗粒度的检验方法，已列为标准（ASTM B330—65，70[58]；BS 4359，1971[59]）。间接检验粉末粒度的方法有所谓比容法，如松装密度、摇实密度、斯科特（Scott）密度的测定等。

X 射线照相法经常用于测定碳化物及其固溶体的化合碳和化合氮含量以及这些固溶体的均匀性[60]。

碳化物的硬度只能用微量方法测定，因为碳化物的脆性，通常宏观试验不能应用，通常采用维氏硬度测定法，或显微硬度试验法等。

1.6. 毒性和安全

金属碳化物特点之一是化学稳定性高，在室温下，浓酸、浓酸混合物和氧化性碱溶液或者根本不与这些碳化物起反应，或对其影响微弱。由于碳化物化学性质稳定，而且由于其不溶性，如碳化钨、碳化钛、碳化钽、碳化铌、碳化铬、碳化钼、碳化钒、碳化锆，以及碳化硼、碳化硅等均不溶于水，所以一般认为这些碳化物毒性较低，并且几乎不被人体吸收，或认为吸收后，实际上不会引起毒性作用，也即在通常条件下，可以认为不会因吸收而发生中毒[61]。但是，对于碳化物粉末吸入的影响应引起重视，尤其多发生于一些非常细的碳化物粉末，如碳化钨、碳化硅等，虽然对碳化钨进行的粉末吸入实验，几乎没有见到什么变化。认为消化道的吸收极少[62]，但是，若大量或长期接触，由于碳化物粉末以粉尘形式经呼吸道吸入，停留沉着于肺，因而引起肺和呼吸系统生理功能的障碍[63]，所以对于大量或长期接触碳化物粉末的环境，应考虑有效的排气设计、粉尘过滤和使用防尘口罩等防护措施，并对从事这种环境操作人员进行定期的医学检查。

对于离子型碳化物，如碳化钙（CaC_2）与水接触则发生乙炔气，生成氧化钙，再吸收水及二氧化碳就可成为氢氧化钙，这两种物质都呈强碱性，能刺激和腐蚀皮肤及粘膜。吸入或服用碳化钙时，可以预想由于肌体的水分可以引起上述现象[64]，应引起注意。

对于共价型碳化物，如碳化硼由于是极稳定的化合

物，所以一般认为毒性较低[65]。

1.7. 用 途

根据碳化物的分类，不同类型的碳化物，其晶体结构和性质大多有显著的差异，为此不同类型的碳化物其用途也是不同的。

金属型碳化物，具有熔点高、硬度高、化学性质稳定等特点，是最重要的碳化物。这些碳化物广泛应用于各类工具，如切削工具、矿山工具、耐磨工具、耐磨耐冲击工具和耐磨耐腐蚀的硬质合金的制造，以及一些耐高温、耐磨、耐冲击的零件、模具等的制造。另外，这些碳化物还用作各种添加剂使用，如用作晶粒长大阻止剂，添加 VC、Cr_3C_2 等抑制 WC 晶粒长大，达到细化晶粒等作用。又如在耐磨工具用合金中添加 TaC 可以使工具能承受更高的应力[66]，添加 5% 的 ZrC 或 VC 还可以克服 TiC 基合金抗崩刃性低的缺点[67]；添加 WC 提高合金的韧性、抗断裂性[68,69]和抗塑性变形性[70]。

共价型碳化物 SiC 和 B_4C 的结构与金刚石相似，硬度也与其相近，且都有良好的耐化学腐蚀性，主要用作磨料，及电热棒（碳硅棒）、耐火材料等。

离子型碳化物，最重要的是 CaC_2，用作氨基腈生产、乙炔生产、炼钢渗碳添加剂等，见电石。

铁族金属的碳化物，除用作合金钢和铸铁的硬质组分外，还用作催化剂，如用 Fe_5C 超微粒子催化 F-T 合成反应[71]；用碳化镍作废气转换催化剂[72]等。

2. 重要的金属碳化物

2.1. 碳化钨

碳与钨能组成多种碳化钨，见表 8。

表 8 碳与钨组成的碳化钨

碳化物（碳：钨）	分子式	CAS 登录号
碳化钨（1：1）	WC	[12070-12-1]
碳化钨（2：1）	WC_2	[12071-34-0]
碳化钨（1：2）	W_2C	[12070-13-2]
碳化钨（3：2）	W_2C_3	[12543-81-6]
碳化钨（1：3）	W_3C	[12012-18-9]
碳化钨（2：3）	W_3C_2	[81648-01-3]
碳化钨（3：5）	W_5C_3	[12180-33-5]
碳化钨（1：6）	W_6C	[12294-32-5]
碳化钨（3：7）	W_7C_3	[12151-77-8]
碳化钨（1：8）	W_8C	[64177-68-0]
碳化钨（23：6）	W_6C_{23}	[12079-48-0]

由表 8 可见，CAS 登录的碳化钨已有 11 种，较为常见的碳化钨为 WC 和 W_2C。

2.1.1. 性 质

碳化钨 WC 的物理性质见表 3。钨-碳的相图见图 1[73]。

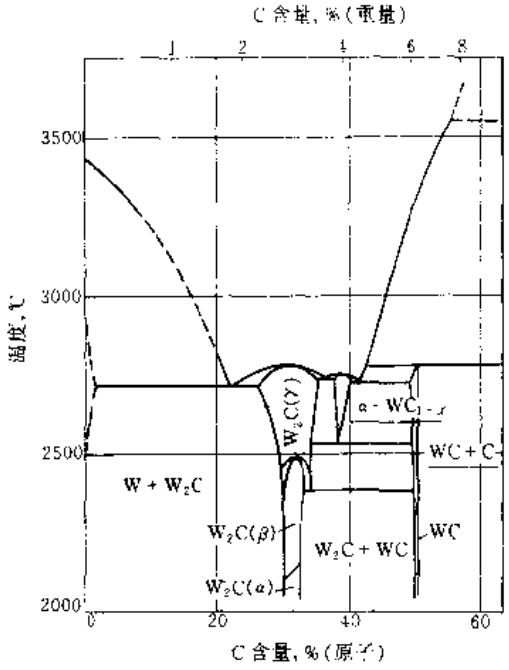


图 1 钨-碳相图

碳化钨 WC 为灰色带有金属光泽的粉末。在 WC 的晶体结构中，碳原子嵌入钨金属晶格的间隙，形成间隙结构，图 2 为钨与碳原子在 WC 晶格中的分布。WC 的硬度与金刚石相近，为电和热的良好导体。纯的 WC 是易碎的，若掺入少量钛、钽等金属，就能减少脆性。关于熔点，由于 WC 在熔化时分解（分解为碳和富钨液体合金 W_2C），因此不同作者测得的关于这种碳化物的熔点的数据一般都具有条件特性，其熔点（分解）数据有：>2755℃[74]、2880℃[75]、2780℃[76]、2630℃[77]等。WC 不溶于水、盐酸和硫酸，易溶于硝酸-氢氟酸的混合酸中，它在空气中在 600℃以上氧化；在干燥氢气中稳定，在潮湿氢气中脱碳；在 400℃时对氯的作用稳定，在 600～800℃时能与氯相作用；WC 室温与氟作用，同时产生爆炸声。

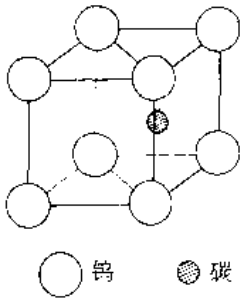


图 2 简单六方晶格 WC 的单位晶胞示意图

(H. Novotny)

亚碳化钨 W_2C（理论含碳量为 3.15%）结晶为密集六方晶格，其单位晶胞见图 3，晶格常数 $a=0.298nm$；$c=0.471nm$。密度 17.3g/cm³。熔点（2730±15）℃。热膨胀系数 $a=1.2\times10^{-6}$，$c=11.4\times10^{-6}$。W_2C 于冷态下对无机酸的作用稳定，加热时溶于硝酸，易溶于硝酸与氢氟酸的混酸（1∶4）；400℃时与氯气反应，生成氯化物和石墨；冷态下氟与 W_2C 能相互作用。

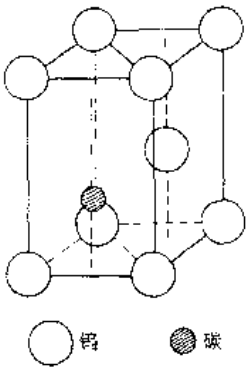


图 3　密集六方晶格 W_2C 的单位晶胞示意图
(H. Novotny)

2.1.2.　生产方法

世界每年 WC 的产量约为 15000～18000t[74]。

工业生产碳化钨 WC，一般是将钨粉与炭黑经混合、压制成块，然后在碳管炉中于 1375～1600℃用氢气保护进行碳化制得，还可采用高频炉进行碳化[78]。碳化所使用的炉子，如瑞典采用立式高频电炉或石墨管电炉[79]；美国采用真空或保护气氛感应炉，或钼丝炉通氢[80]；日本有的采用真空碳化工艺[81]；英国采用连续式通氢碳管炉或间断式感应加热炉[82]。

生产所用原料 W 粉，通常由三氧化钨、钨酸或仲钨酸铵还原制取。原材料的颗粒大小、性能和松装比容都对钨粉和碳化钨粉的性能有重大影响。碳化钨的颗粒大小对硬质合金成品的硬度和韧性等有重大影响。

生产碳化钨的其他方法还有以下几种。

气相分解法[83]，将六羰基钨 $W(CO)_6$ 经热分解制得钨粉，然后用一氧化碳气进行渗碳而制备 WC 的方法。本法特点：用比较简单的反应装置并在较低温（1150℃）下容易制得 WC。

气相碳化法[84]，将氯化钨与甲烷之类的碳氢化合物（以氢作载体）进行气相反应制取碳化钨。

钨盐直接碳化法[18,19]，其基本过程是将钨酸钙 $CaO\cdot WO_3$、二氧化硅和炭黑三种原料按一定比例混合，然后加热混合物至 800～1600℃，冷却后从中分离出 WC。其反应过程如下：

$$2(CaO\cdot WO_3)+3SiO_2+8C\longrightarrow Ca_2SiO_4+2WC+6CO\uparrow$$

另外，将钨酸钙与炭黑混合，在真空中碳化可制得高纯度的碳化钨[85]，其反应式为：

$$CaWO_4+5C\longrightarrow Ca+WC+4CO\uparrow$$

微细和超细碳化钨的生产方法见 1.4.2.。

2.1.3.　用　途

碳化钨的最大用途是用于烧结碳化物。世界上生产的碳化物工具大约 90%是 WC 基烧结合金。碳化钨广泛用于切削工具、矿山工具、耐磨工具、耐磨耐冲击工具和耐磨耐腐蚀的硬质合金等等。

2.2.　碳化钛

碳与钛能组成多种碳化钛，见表 9。

表 9　碳与钛组成的碳化钛

碳化物（碳∶钛）	分子式	CAS 登录号
碳化钛（1∶1）	TiC	[12070-08-5]
碳化钛（2∶1）	TiC_2	[12071-32-8]
碳化钛（3∶1）	TiC_3	[77537-55-4]
碳化钛（4∶1）	TiC_4	[12547-96-5]
碳化钛（5∶1）	TiC_5	[77537-56-5]
碳化钛（6∶1）	TiC_6	[77537-57-6]
碳化钛（1∶2）	Ti_2C	[12316-56-2]
碳化钛（3∶2）	Ti_2C_3	[11082-10-3]
碳化钛（1∶3）	Ti_3C	[59422-03-6]
碳化钛（2∶3）	Ti_3C_2	[12363-89-2]
碳化钛（3∶4）	Ti_4C_3	[12758-34-8]
碳化钛（1∶6）	Ti_6C	[12601-98-8]
碳化钛（5∶6）	Ti_6C_5	[63440-43-7]
碳化钛（1∶7）	Ti_7C	[55892-23-4]
碳化钛（5∶8）	Ti_8C_5	[69458-34-0]
碳化钛（13∶14）	$Ti_{14}C_{13}$	[62602-01-1]
碳化钛（1∶18）	$Ti_{18}C$	[62601-96-1]

由表 9 可见，CAS 登录的碳化钛已有 17 种。其中仅 TiC 详细研究过。

2.2.1.　性　质

碳化钛 TiC 的物理性质见表 3。钛-碳相图见图 4[86]。碳化钛 TiC 为灰色金属粉末。许多 TiC 粉末含有少量氮和氧（存在量为 1%或更多些），以及少量铁、硅、硫、磷等杂质。TiC 化学性质稳定，不溶于水，不溶于硫酸和盐酸，可溶于硝酸和王水，在碳酸与氢氟酸混酸中则易溶解，TiC 尚能溶于碱性的氧化融体中。在 1500℃下，于含氮气氛中能形成氮化物。高温时，在氯作用下能形成氧氯化物。用沉积法制得的碳化钛在真空中加热到 1000℃以上时则分解，并放出大量氢。在含 O_2、CO_2 和 N_2O 的

气氛中，碳化钛分解、和形成二氧化钛；N_2、H_2 和 CO 几乎没有影响。

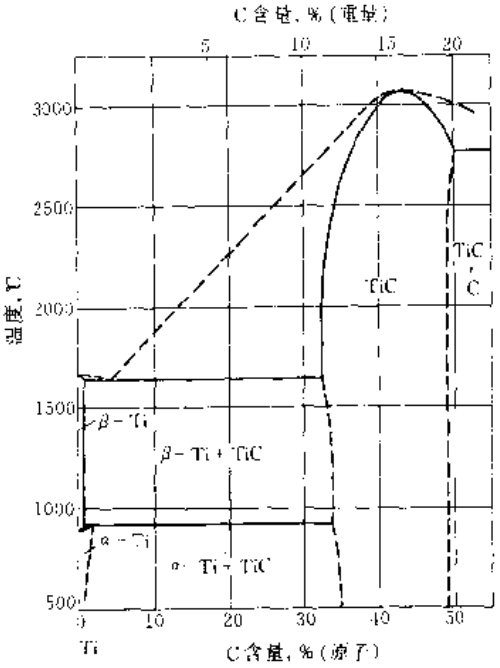


图 4 钛-碳相图

2.2.2. 生产方法

每年世界上碳化钛的生产量为1200～1500t。在工业上，碳化钛最常用纯二氧化钛（例如 TiO_2 99.8%；S 0.06%和 P 0.05%或 TiO_2 98.8%；SiO_2 0.1%；Fe 0.05%；S 0.1%和 P 0.1%）与炭黑反应生产的[87]，二氧化钛原料中所含微量杂质没有什么害处，因为在碳化的高温下大多数杂质都能挥发掉。通常 TiO_2 与炭黑按68.5%和31.5%的比混合，混合料须很好地进行干燥，因为残留的水分在加热时可能导致脱碳。可用碳管电炉在氢气氛中碳化，这种方法得到的产物含碳20%～20.5%，其中游离石墨占1.5%～2%。也可用三相电极炉进行碳化，用这种炉子碳化可不用氢气，因为反应时生成的一氧化碳即形成所需的保护气氛。还可用高频真空电炉进行碳化。

另外，碳化钛的制备可采用辅助金属浴法[4]，以钴为辅助金属，用钛和钴的重量比为1∶5的钴浴，于1800℃加热3h，可得到含化合碳19.5%（重量），粒度为50～120μm的 TiC 结晶。

此外，碳化钛的制备还有气相反应法[112～141]、金属钛的碳化法[188]以及其他碳化钛制法[83,89]。

碳化钛的精制[91]，使杂质转为与其他碳化物的固溶体中。第二种碳化物的加入量实质上只能限于起接触剂的作用（如0.5%碳化钽）。美国专利[92]提到宜添加0.6%～1% Cr_2O_3。结晶良好的最终碳化钛含游离碳0.2%以下。

2.2.3. 用 途

碳化钛是金属陶制硬质合金生产的重要原料。碳化钛还广泛用于磨料和切削工具，在所有用作切削合金的难熔金属化合物中，碳化钛最适于在高温下应用，因为它具有较好的抗氧化性和小的密度。对于切削钢材的刀具中添加 TiC（含 TiC 5%～30%），提高刀具的硬度、耐热性、抗氧化性等。另外还用作弧光灯电极、金属冲压加工的冲模、保护涂层、坩埚材料等。

2.3. 碳化钽

碳与钽能组成多种碳化钽，见表10。

表 10 碳与钽组成的碳化钽

碳化物（碳∶钽）	分子式	CAS 登录号
碳化钽（1∶1）	TaC	[12070-06-3]
碳化钽（2∶1）	TaC_2	[37365-69-8]
碳化钽（5∶1）	TaC_5	[12549-17-6]
碳化钽（1∶2）	Ta_2C	[12070-07-4]
碳化钽（2∶3）	Ta_3C_2	[12542-10-8]
碳化钽（1∶4）	Ta_4C	[69599-23-1]
碳化钽（3∶4）	Ta_4C_3	[12076-61-8]
碳化钽（3∶5）	Ta_5C_3	[87970-76-1]
碳化钽（1∶32）	$Ta_{32}C$	[56902-45-5]
碳化钽（1∶64）	$Ta_{64}C$	[12167-09-8]

由表10可见CAS登录的碳化钽已有10种。其中 TaC 和 Ta_2C 是最重要的。

2.3.1. 性 质

碳化钽 TaC 的物理性质见表3。钽-碳相图见图5[93]。

碳化钽 TaC 是具有不同色彩（从浅色到暗色）的褐色金属粉末，这些色彩取决于氮化物和氧化薄膜的存在。从金属浴中分离出来的纯晶体具有光辉的金色。TaC 不溶于水，微溶于硫酸、氢氟酸，在非氧化性酸中是稳定的，它与硝酸、氧化性金属盐容易作用。它能在氢气或氮气中加热至3000℃，但是它在空气中加热至800℃即迅速氧化，当在空气中燃烧时发出明亮的火焰。

碳化钽 Ta_2C（理论含碳量为3.21%）的结晶为密集六方晶格，其晶格常数 $a=(0.3091\pm0.001)$nm；$c=(0.493\pm0.007)$nm。Ta_2C 具有两种同素异形体（α-和 β-Ta_2C），Ta_2C 经从2530℃迅速冷却时，则生成 α-Ta_2C（与 W_2C 不同，W_2C 迅速冷却后生成 β-变态）。密度为15.2g/cm³。熔点为3400℃。

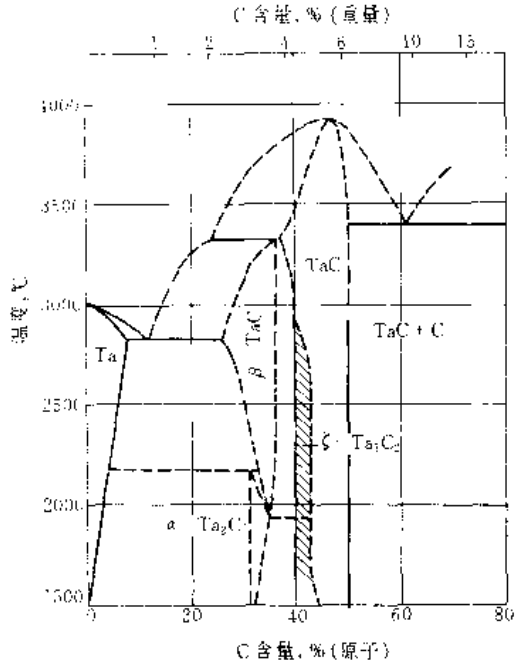


图 5　钽-碳相图

2.3.2.　生产方法

工业碳化钽可用下列方法进行生产：

① 用碳碳化金属粉末。

② 由五氧化二钽制取。

③ 在液体金属浴中将钽铁、金属钽废料及含钽矿渣增碳，随后进行酸处理。

在这些方法中，尽管纯钽粉较贵，但一般多采用这方法。如将钽粉与焦化砂糖（比例为 93∶7）仔细混合、压制，于碳管电阻炉内，埋于二氧化锆填料中，在极纯氢气流中于 1600℃下碳化。所得产物总碳含量为 6%～6.1%，游离碳 0.1%，钽 93.78%[94]。

也常用将五氧化二钽和炭黑，按摩尔比 1∶7 经混合、压制成型，在氢气中或真空中在最高温度 1800℃下加热 1h，即可制得 TaC[95]。

还可采用辅助金属浴法[14]制得杂质氧、氮含量少（氧 40cm³/m³，氮 10cm³/m³ 以下）的 TaC。另外，还有气相反应法[15]及其他制法[96,97]等。

2.3.3.　用　途

目前，在金属陶制硬质合金生产中碳化钽具有重要作用。碳化钽作为晶粒长大阻止剂，少量添加 TaC（约 0.2%～2.0%）至 WC-Co 合金中，可抑制结晶颗粒生长。TaC 用于切削工具、加工钢材用的硬质合金，除主要成分外还含有碳化钽或碳化铁，甚或这两种碳化物，它们都能减少硬质合金与钢屑粘结的倾向，从而减低工具的磨耗。由于 TaC 非常高的熔点，烧结碳化钽管可用来测定特别高的熔点，如难熔硬质合金的熔点。

2.4.　碳化铌

碳与铌能组成多种碳化铌，见表 11。

表 11　碳与铌组成的碳化铌

碳化物（碳∶铌）	分子式	CAS 登录号
碳化铌（1∶1）	NbC	[12069-94-2]
碳化铌（2∶1）	NbC_2	[12188-72-6]
碳化铌（3∶1）	NbC_3	[86233-73-0]
碳化铌（1∶2）	Nb_2C	[12011-99-3]
碳化铌（1∶3）	Nb_3C	[56451-08-2]
碳化铌（2∶3）	Nb_3C_2	[12334-39-3]
碳化铌（1∶4）	Nb_4C	[12326-80-6]
碳化铌（2∶4）	Nb_4C_2	[12011-99-3]
碳化铌（3∶4）	Nb_4C_3	[12076-39-0]
碳化铌（3∶5）	Nb_5C_3	[87970-75-0]
碳化铌（1∶6）	Nb_6C	[12012-00-9]
碳化铌（5∶6）	Nb_6C_5	[52810-74-9]
碳化铌（7∶10）	$Nb_{10}C_7$	[12365-43-4]

由表 11 可见，CAS 登录的碳化铌已有 13 种。较重要的碳化铌是 NbC 和 Nb_2C。

2.4.1.　性　质

碳化铌 NbC 的物理性质见表3。铌-碳相图见图6[98]。

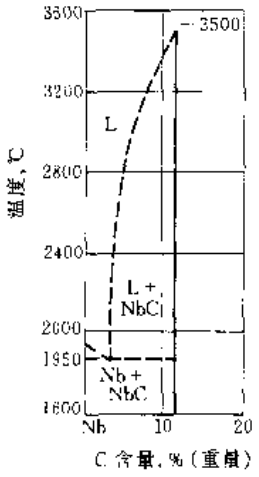


图 6　铌-碳相图

一碳化铌 NbC 为带紫色彩的灰褐色金属粉末。NbC 不溶于水，也不与水反应。对酸很稳定，能溶于硝酸和氢氟酸的混合液。在空气中加热时会燃烧和发生闪光。易生成氮化物。在氨中加热碳化物其产物为硝化物。

2.4.2.　生产方法

工业碳化铌一般都是用碳管电阻炉于 1300～

1400℃下煅烧 Nb_2O_5，Nb_2O_5 或者纯金属粉末与炭黑的混合物制成的[99]。

碳化铌也可由五氯化铌和甲烷通过氩-氢等离子体制取；或由铁合金和炭黑在真空炉于1700～2000℃碳化制取 NbC[100]。

碳化铌还可用辅助金属浴法[4]制取，使用钴作辅助金属，选用铌与钴按1∶2的比例组成金属浴，用纯石墨坩埚，在氢气流中于塔曼炉中加热至1800℃，冷却后用浓盐酸将钴溶解除去。所得到粉末状NbC纯度为含化合碳11.3%（重量），游离碳0.3%（重量）。这个方法特点是杂质特别是氧和氮含量少（氧 $100cm^3/m^3$，氮 $10cm^3/m^3$ 以下）。

另外，还有气相反应法[15,16]，及其他制法[101,102]等。

2.4.3. 用 途

碳化铌与一系列其他碳化物形成高强度的固溶体，可用作无钨(或碳化钨含量低的)硬质合金的基体或者添加剂。在含碳化钽的硬质合金中，往往也含有碳化铌。

另外，碳化铌广泛用于磨料、切削工具、陶瓷等方面。

2.5. 碳化铬

碳与铬能组成多种碳化铬，见表12。

表12 碳与铬组成的碳化铬

碳化物（碳∶铬）	分子式	CAS登录号
碳化铬（1∶1）	CrC	[12011-60-8]
碳化铬（2∶1）	CrC_2	[12326-98-6]
碳化铬（3∶1）	CrC_3	[12385-68-1]
碳化铬（1∶2）	Cr_2C	[12069-41-9]
碳化铬（2∶2）	Cr_2C_2	[12540-12-4]
碳化铬（3∶2）	Cr_2C_3	[12115-65-0]
碳化铬（1∶3）	Cr_3C	[12011-61-9]
碳化铬（2∶3）	Cr_3C_2	[12012-35-0]
碳化铬（7∶3）	Cr_3C_7	[12552-55-5]
碳化铬（1∶4）	Cr_4C	[12011-63-1]
碳化铬（3∶4）	Cr_4C_3	[12542-51-7]
碳化铬（2∶5）	Cr_5C_2	[12427-37-1]
碳化铬（1∶6）	Cr_6C	[12538-08-8]
碳化铬（2∶7）	Cr_7C_2	[12287-02-4]
碳化铬（3∶7）	Cr_7C_3	[12075-40-0]
碳化铬（4∶7）	Cr_7C_4	[12169-46-9]
碳化铬（6∶7）	Cr_7C_6	[12549-29-0]
碳化铬（3∶8）	Cr_8C_3	[12075-39-7]
碳化铬（2∶9）	Cr_9C_2	[74188-14-0]
碳化铬（3∶13）	$Cr_{13}C_3$	[77908-34-0]
碳化铬（6∶23）	$Cr_{23}C_6$	[12165-81-6]

由表12可见CAS登录的碳化铬已有21种。其中重要的碳化铬为 Cr_3C_2。

2.5.1. 性 质

碳化铬 Cr_3C_2 的物理性质见表3。铬-碳相图见图7[103]。

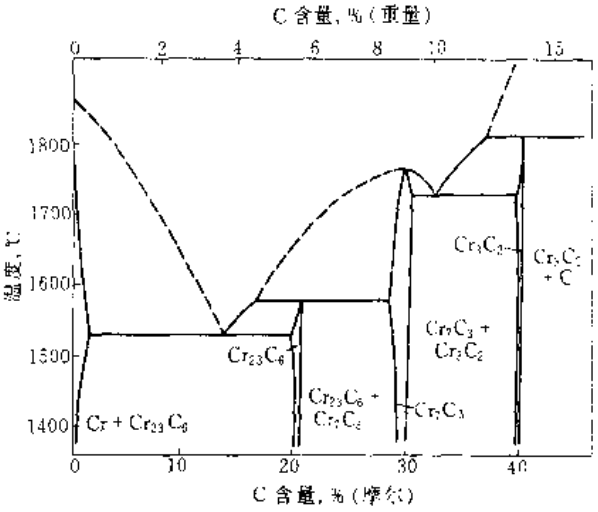


图7 铬-碳相图

碳化铬 Cr_3C_2 为灰色金属粉末。不溶于水。不溶于冷盐酸，但溶于热的氧化性酸和过氧化氢，还缓慢地溶于浓的过氯酸。对碱有抗腐蚀性。在所有金属碳化物中，它是最耐氧化的，它在空气中直到1000℃仍稳定，这是因为在它的表面形成很紧密和很坚固的氧化层。

2.5.2. 生产方法

工业生产碳化铬 Cr_3C_2 是利用铬的纯氧化物(68.42% Cr)[94]，将74% Cr_2O_3 和26%炭黑经混合、压块，在碳管炉中于1600℃下在氢气介质中煅烧。为了避免生成低价碳化铬，必须特别准确控制反应温度，如温度低于1300℃主要形成 Cr_7C_3，其反应方程式说明复杂的渗碳过程：

$$3Cr_2O_3+13C \longrightarrow 2Cr_3C_2+9CO$$
$$5Cr_2O_3+27Cr_3C_2 \longrightarrow 13Cr_7C_3+15CO$$
$$Cr_2O_3+3Cr_7C_3 \longrightarrow Cr_{23}C_6+3CO$$
$$2Cr_2O_3+3Cr_3C_2 \longrightarrow 13Cr+6CO$$

很纯的 Cr_3C_2 由铬的金属粉末渗碳制得[104]。另外，碳化铬还有其他制法[105]。

2.5.3. 用 途

碳化铬广泛用作耐酸和耐磨合金，及耐火材料。用作碳化钨含量低的硬质合金与碳化钛基抗热和热安定的添加剂；碳化铬用作晶粒长大阻止剂，在抑制WC晶粒长大方面有良好作用。还用作块规、热处理车间压模用铸

型、喷雾涂层用粉末、油水泵活门材料等。

2.6. 碳化钼

碳与钼能组成多种碳化钼，见表13。

表13　碳与钼组成的碳化钼

碳化物（碳：钼）	分子式	CAS登录号
碳化钼（1：1）	MoC	[12011-97-1]
碳化钼（2：1）	MoC_2	[12122-47-3]
碳化钼（3：1）	MoC_3	[12543-74-7]
碳化钼（1：2）	Mo_2C	[12069-89-5]
碳化钼（3：2）	Mo_2C_3	[11082-09-0]
碳化钼（1：3）	Mo_3C	[12011-98-2]
碳化钼（2：3）	Mo_3C_2	[12122-48-4]
碳化钼（3：4）	Mo_4C_3	[12076-38-9]
碳化钼（3：5）	Mo_5C_3	[87970-74-9]
碳化钼（1：6）	Mo_6C	[12069-90-8]
碳化钼（3：7）	Mo_7C_3	[12151-75-6]
碳化钼（11：14）	$Mo_{14}C_{11}$	[12153-50-3]
碳化钼（6：23）	$Mo_{23}C_6$	[12152-15-7]

由表13可见，在CAS登录的碳化钼已有13种。常见的碳化钼为Mo_2C和MoC。

2.6.1. 性　质

碳化钼的物理性质见表3。钼-碳的相图见图8[106]。

碳化钼Mo_2C为深灰色的金属粉末。它不溶于水。无氧酸与Mo_2C不起反应；溶于硝酸、热的硫酸和王水并析出碳。与氯只有在高温时才起作用；氟于室温时就已起作用；它在氢气中是稳定的；但在空气中加热时，在温度500℃即氧化，生成钼的氧化物。

一碳化钼MoC（含碳11.13%）为具有金色光泽的灰色粉末。密度为8.4g/cm³。熔点2695℃。它在600℃时与水蒸气不起反应，不溶于水。可完全溶于浓氢氟酸，能为冷硝酸和沸腾的浓硫酸分解，与沸腾的浓盐酸略起反应，对碱是稳定的。MoC与氯反应（发生闪光），加热时与溴反应，而与碘仅表面起反应。于空气中加热时被氧化，生成MoO_2和CO_2。

2.6.2. 生产方法

碳化钼的许多生产方法是由金属钼的碳化制

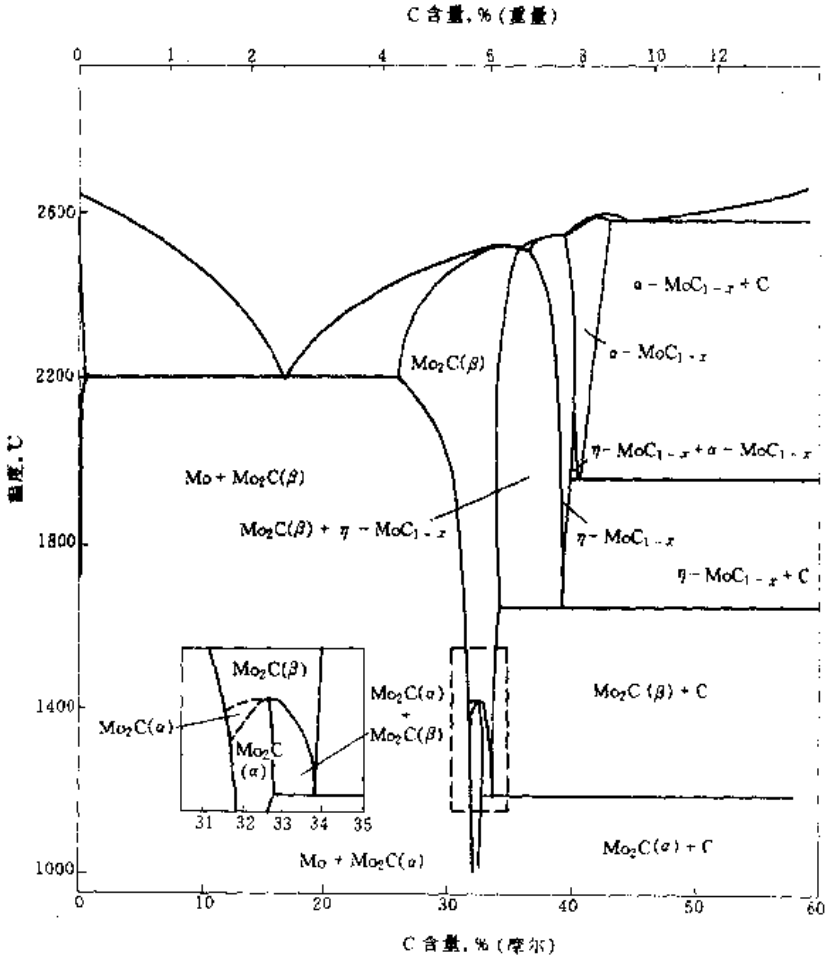


图8　钼-碳相图

取[104-107]，例如，将三氧化二钼 Mo_2O_3（或三氧化钼 MoO_3，或 MoO_2）加氢还原即得到钼粉，将钼粉(93.4%)和炭黑或木炭（6.6%）混合压制成型，于碳管电阻炉中在1400～1500℃于氢气流中碳化，制得 Mo_2C 含碳6.05%～6.10%，其中游离碳低于0.15%。

碳化钼的制法还有辅助金属浴法[14]，以及其他制法[107]等。

2.6.3. 用　途

碳化钼生产比碳化钨便宜且简单，但碳化钼脆且较软，这将使碳化钼的应用主要局限于辅助地位，如用作复杂碳化物的组分，例如与TiC的固溶体，实际作用很大。

碳化钼也用作其他碳化物类的添加物，如用作晶粒长大阻止剂，添加 Mo_2C 量在1%时，有细化晶粒的作用，且对合金强度无明显影响，还可稍许提高合金的硬度[106]。

由于其硬度和高温的稳定性，碳化钼还用于切削工具、耐磨损表面、反应器以及航空航天技术等[107]。

2.7. 碳化钒

碳与钒能组成多种碳化钒，见表14。

表14　碳与钒组成的碳化钒

碳化物（碳：钒）	分子式	CAS登录号
碳化钒（1：1）	VC	[12070-10-9]
碳化钒（2：1）	VC_2	[12542-39-1]
碳化钒（3：1）	VC_3	[64900-33-0]
碳化钒（4：1）	VC_4	[12547-97-6]
碳化钒（1：2）	V_2C	[12012-17-8]
碳化钒（3：2）	V_2C_3	[77137-28-1]
碳化钒（1：3）	V_3C	[12070-11-0]
碳化钒（2：3）	V_3C_2	[12246-90-1]
碳化钒（3：4）	V_4C_3	[12076-63-0]
碳化钒（2：5）	V_5C_2	[12542-41-5]
碳化钒（4：5）	V_5C_4	[50647-41-1]
碳化钒（1：6）	V_6C	[12316-57-3]
碳化钒（5：6）	V_6C_5	[12352-78-2]
碳化钒（1：7）	V_7C	[55892-24-5]
碳化钒（3：7）	V_7C_3	[12127-59-2]
碳化钒（7：8）	V_8C_7	[12181-74-7]
碳化钒（7：10）	$V_{10}C_7$	[12365-44-5]
碳化钒（17：20）	$V_{20}C_{17}$	[50647-45-5]
碳化钒（6：23）	$V_{23}C_6$	[12128-12-0]

由表14可见，CAS登录的碳化钒已有19种。应用较多的碳化钒为VC。

2.7.1. 性　质

碳化钒VC的物理性质见表3。钒-碳的相图见图9[108]。

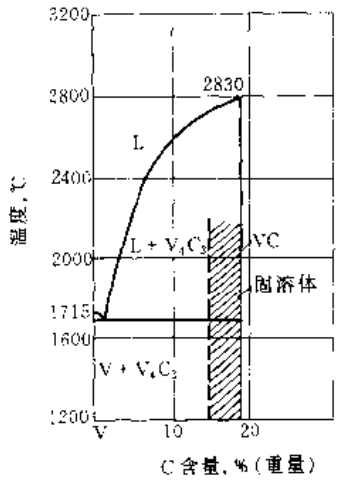


图9　钒-碳相图

碳化钒VC为灰色金属粉末。它不溶于水、盐酸及硫酸，冷态时只溶于硝酸。碳化钒的化学性质很稳定。一直到赤热温度 H_2O，H_2S 和HCl都无影响；只有当温度接近500℃时，与氯才会起作用。

2.7.2. 生产方法

工业规模生产碳化钒多以钒酸铵（NH_4VO_3）、五氧化二钒（V_2O_5）、中间氧化物 V_2O_3（以氢还原五氧化物的产物）等为原料。例如，以五氧化二钒73%～75%与石墨27%～25%的混合料，经混合、压块，用碳管电阻炉在1800℃于氢气氛中煅烧，一次产物含总碳16.8%～17%，其中0.1%～1%呈游离状（石墨）。在真空中于1600～1700℃下进行第二次碳化，可使含碳量达到18.5%～19%，其中约有0.5%为游离碳。由于钒的化合物VC、VO、VN是同晶的，所以要制取具有理论化合碳含量（19.08%）的碳化钒是比较困难的。

碳化钒也可由 V_2O_5 和C在氩等离子体中制取，或在真空感应炉中加热钒铁、钒和炭黑于1700～2000℃制取[109]。

碳化钒还可由辅助金属浴法[14]，气相反应法[16]，以及其他方法[89,111]等制取。

2.7.3. 用　途

碳化钒，虽然硬度高，制取没有困难，成本较低，但由于脆性很大，应用受到限制。碳化钒作为晶粒长大抑制剂，在碳化物添加剂中，其抑制效果最好。VC对WC晶粒长大的抑制作用主要由VC/Co决定，而不是由VC/

WC 之比所决定。当原始碳化物粒度>0.3μm 时，添加 VC 有抑制晶粒长大作用[112]。碳化钒可作添加剂加到特种钢中，数量不大于 1%，碳化钒与其他金属碳化物形成的固溶体，在无钨硬质合金生产中可用作基体或添加剂。碳化钒还可用作切削工具用合金等。

2.8. 碳化铪

碳与铪能组成多种碳化铪，见表 15。

表 15　碳与铪组成的碳化铪

碳化物（碳：铪）	分子式	CAS 登录号
碳化铪（1：1）	HfC	[12069-85-1]
碳化铪（2：1）	HfC_2	[52930-78-6]
碳化铪（4：1）	HfC_4	[52931-62-1]
碳化铪（1：2）	Hf_2C	[54500-61-7]
碳化铪（2：3）	Hf_5C_2	[12363-87-0]

由表 15 可见，CAS 登录的碳化铪已有 5 种。广泛研究的碳化物为 HfC。

2.8.1. 性　质

碳化铪 HfC 的物理性质见表 3。铪-碳相图见图 10[113]。

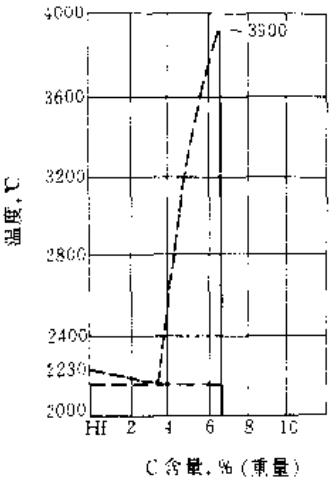


图 10　铪-碳相图

碳化铪 HfC 通常呈灰色金属粉末状。它具有特殊的高熔点，类似于 TaC。

2.8.2. 生产方法

工业制备 HfC，从海绵状铪在温度 1500～1700℃氢化，或从 HfO_2 在 2000～2200℃在真空中于氢存在下碳化，其结果碳化物几乎含有理论量的碳 6.30%（重量），其中至多含有 0.1%（重量）非化合碳。

也有报道[111]将 HfO_2 和 C 在 1700℃加热或在 2800℃以上熔化制取 HfC。

另外，在温度 1300～1500℃下，使卤化铪蒸气与氢、甲苯的混合物分解，和于钨丝上沉积金属碳化物，能制得极纯的单晶体状碳化铪[16]。此外还可由其他方法[113～117]制取。

2.8.3. 用　途

碳化铪由于其价格昂贵，目前它还没有得到实际应用。但由于它与其他金属碳化物可形成极硬的固溶体，所以其应用的可能性便人们感兴趣。又如添加 HfC 作为 NbC-HfC 或 TaC-HfC 的固溶体至 WC-TiC-Co 合金中改进合金的性质。另外，在普通硬金属工具上，HfC 涂层可增加耐氧化性等。

2.9. 碳化锆

碳与锆能组成多种碳化锆，见表 16。

表 16　碳与锆组成的碳化锆

碳化物（碳：锆）	分子式	CAS 登录号
碳化锆（1：1）	ZrC	[12070-14-3]
碳化锆（2：1）	ZrC_2	[12340-54-4]
碳化锆（4：1）	ZrC_4	[52931-64-3]
碳化锆（1：2）	Zr_2C	[12179-95-2]
碳化锆（2：2）	Zr_2C_2	[12790-44-2]
碳化锆（3：2）	Zr_2C_3	[11082-11-4]
碳化锆（2：3）	Zr_3C_2	[12363-90-5]
碳化锆（3：4）	Zr_4C_3	[12758-35-9]
碳化锆（2：5）	Zr_5C_2	[12790-44-2]
碳化锆（4：5）	Zr_5C_4	[64296-76-4]
碳化锆（4：6）	Zr_6C_4	[42613-45-6]

由表 16 可见，CAS 登录的碳化锆已有 11 种。但仅有碳化锆 ZrC 广泛研究过。

2.9.1. 性　质

碳化锆 ZrC 的物理性质见表 3。锆-碳的相图见图 11[118]。

碳化锆 ZrC 为灰色金属粉末。它不溶于水、盐酸，能溶于硝酸及氢氟酸及浓硫酸中，细的碳化锆粉易着火。它能与氧化剂反应。卤化物和碱类易使碳化锆分解。在红热温度下不与水蒸气起反应。热压的纯 ZrC 在空气中加热至 980℃时氧化很严重。高于 1500℃时，与氮反应生成氮化锆。

2.9.2. 生产方法

碳化锆的制备[94]由高温焙烧的二氧化锆（78.75%）和木炭或焦化砂糖（21.25%）组成的混合料（在碳舟或

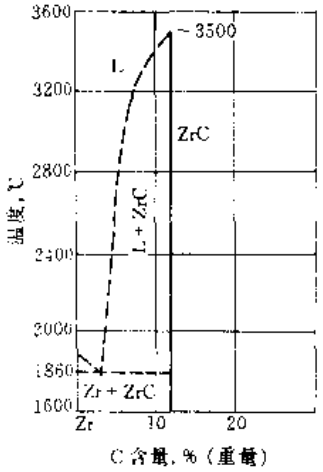


图 11　锆-碳相图

石墨坩埚中，于碳管炉内，在2400℃下）时，可制得含化合碳 11.3%，微量游离碳和锆 88.32%的 ZrC。

碳化锆也可用在1700℃于石墨上冷凝锆蒸气，或在压力为 50.7MPa（500atm）下，加热 ZrO_2 和石墨至2200℃制取 ZrC[119]。

另外，还可用辅助金属浴法[4]，以及其他制法[120~123]制取 ZrC。

极纯的碳化锆可用沉积法制得[16,124~126]。在1100~1500℃下，在 CO，CH_4，甲苯及其他挥发性碳氢化合物参与下，使 $ZrCl_4+H_2$ 混合物分解时，在钨丝上便可沉积出单晶或多晶状的碳化锆。

2.9.3. 用　途

碳化锆主要用于磨料和切削工具。也用于硬质合金生产（作辅助材料用）。碳化锆和其他碳化物可生成许多固溶体。工业碳化锆作为以镁还原氯化锆法生产屡性锆时的中间产物起着很重要的作用。

2.10. 碳化钍、碳化铀和碳化钚

碳分别与钍、铀、钚能组成多种碳化物，见表17。

表 17　碳与钍、铀、钚组成的碳化物

碳化物（碳：金属）	分子式	CAS登录号
碳化钍（1：1）	ThC	[12012-16-7]
碳化钍（2：1）	ThC_2	[12071-31-7]
碳化钍（3：1）	ThC_3	[69553-67-9]
碳化钍（4：1）	ThC_4	[52931-63-2]
碳化钍（5：1）	ThC_5	[73988-95-1]
碳化钍（6：1）	ThC_6	[73988-96-2]
碳化钍（1：2）	Th_2C	[12539-91-2]
碳化钍（3：2）	Th_2C_3	[12151-76-7]
碳化钍（3：4）	Th_4C_3	[12180-32-4]
碳化钍（2：5）	Th_5C_2	[12180-15-3]

续表

碳化物（碳：金属）	分子式	CAS登录号
碳化铀（1：1）	UC	[12070-09-6]
碳化铀（2：1）	UC_2	[12071-33-9]
碳化铀（3：1）	UC_3	[72661-33-7]
碳化铀（4：1）	UC_4	[64539-55-5]
碳化铀（5：1）	UC_5	[72187-74-7]
碳化铀（6：1）	UC_6	[72187-75-8]
碳化铀（3：2）	U_2C_3	[12076-62-9]
碳化铀（5：3）	U_3C_5	[56093-09-5]
碳化钚（1：1）	PuC	[12070-03-0]
碳化钚（2：1）	PuC_2	[12071-26-0]
碳化钚（3：1）	PuC_3	[12076-55-0]
碳化钚（4：1）	PuC_4	[12075-34-2]
碳化钚（3：2）	Pu_2C_3	[12076-56-1]
碳化钚（2：3）	Pu_3C_2	[12122-59-7]

由表17可见CAS登录的碳化钍已有10种；登录的碳化铀已有8种；登录的碳化钚已有6种。其中较常见的为 ThC、ThC_2、UC、UC_2 及 U_2C_3。

2.10.1. 性　质

碳化钍 ThC、ThC_2，和碳化铀 UC、UC_2、U_2C_3 的物理性质见表4。钍-碳与铀-碳的相图分别见图12[127]与图13[128]。

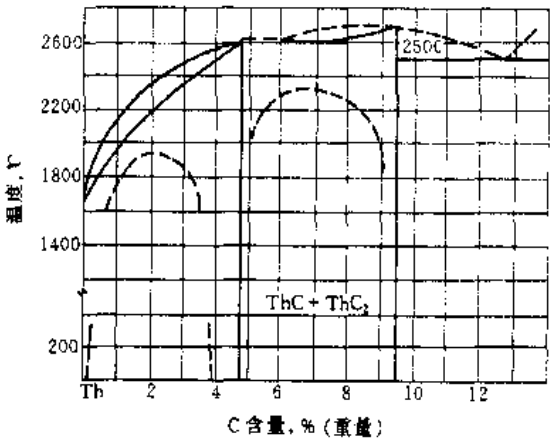


图 12　钍-碳相图

碳化钍 ThC 具有金属特性。它与水相作用，发生水解。

碳化钍 ThC_2 具有金属特性。它与水作用可生成碳氢化合物，主要是甲烷。它可被弱酸激烈的分解。它在氨气流中加热时生成氮化钍。

碳化钍存在三种结晶形式：在室温时，为 α 型（单斜晶格）；在温度为1430~1480℃时，为 β 型（体心四方晶格）；在温度高于1480℃时，为 γ 型（面心立方晶格）。

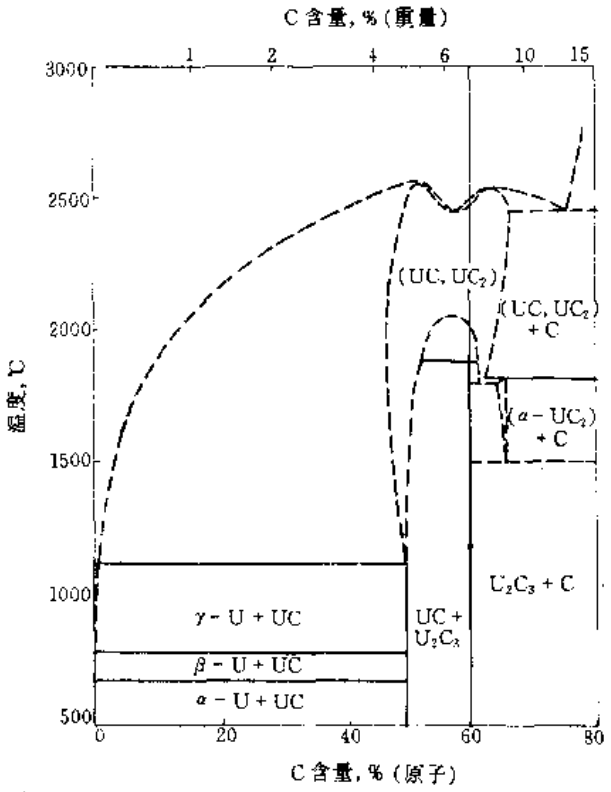


图13　铀-碳相图

碳化铀(UC和UC_2)为灰色金属粉末。它们都十分易燃。它们与水相作用时被分解，形成碳氢化合物。UC_2和氮在1100℃能生成氮化铀。

碳化铀U_2C_3，当制得成分为U_2C_3的铸造碳化铀具有金属光泽和结晶断面。在空气中粉碎时易自燃。这种碳化物硬而脆，其硬度介于石英与刚玉之间。在低于75℃时不与水反应。

碳化钚Pu_2C具有面心立方晶格，其晶格常数为$a=0.4920nm$。碳化钚Pu_2C_3为体心立方晶格，其晶格常数$a=0.8129nm$，其密度为$12.7g/cm^3$。

2.10.2.　制　取

制取碳化钍的方法，有由氧化钍和碳在电弧炉中制取ThC_2。有用压制和烧结钍与石墨混合料法制取ThC与ThC_2。熔融钍与石墨反应时亦可制得[127]。

制取碳化铀的方法，于2100℃下使碳与铀或于1800℃下使碳与U_3O_8相互作用亦可制得UC。将温度提高到2400℃于两种场合下都可生成UC_2。利用于1250～1800℃在真空中加热UC和UC_2混合料制得U_2C_3[129]。

2.10.3.　用　途

由于碳化钍易水解、碳化铀着火性强和化学安定性小等原因，使得这些碳化物在硬质合金生产以及其他方面未被应用。

2.11.　铁族金属的碳化物

在金属碳化物中，铁、镍、钴和锰的碳化物，具有低的熔点和硬度及不同的结构，不属于硬金属材料，然而这些碳化物，特别是碳化铁和与其他过渡金属的复碳化物，作为钢铁工业中的合金钢和铸铁的硬组分是很重要的。

碳与铁能组成多种碳化铁，见表18。

表18　碳与铁组成的碳化铁

碳化物(碳：铁)	分子式	CAS登录号
碳化铁(1：1)	FeC	[12069-60-2]
碳化铁(2：1)	FeC_2	[12281-59-3]
碳化铁(3：1)	FeC_3	[12180-26-6]
碳化铁(1：2)	Fe_2C	[12011-66-4]
碳化铁(3：2)	Fe_2C_3	[61455-99-0]
碳化铁(1：3)	Fe_3C	[12011-67-5]
碳化铁(2：3)	Fe_3C_2	[12602-10-7]
碳化铁(1：4)	Fe_4C	[12069-63-5]
碳化铁(3：4)	Fe_4C_3	[12180-27-7]
碳化铁(2：5)	Fe_5C_2	[12127-45-6]
碳化铁(1：6)	Fe_6C	[12011-69-7]
碳化铁(3：7)	Fe_7C_3	[12075-42-2]
碳化铁(6：7)	Fe_7C_6	[65187-23-7]
碳化铁(2：9)	Fe_9C_2	[12127-46-7]
碳化铁(1：20)	$Fe_{20}C$	[12069-64-6]
碳化铁(9：20)	$Fe_{20}C_9$	[12081-96-8]
碳化铁(6：23)	$Fe_{23}C_6$	[12012-72-5]

由表18可见CAS登录的碳化铁已有17种。其中最为重要的碳化铁为Fe_3C。

另外，碳与铁还能组成多种较为重要的固溶体[130]，见表19。

2.11.1.　性　质

碳化铁(1：3)Fe_3C，分子量179.56，碳含量为6.69%。Fe_3C为灰白色金属粉末，由于它对空气敏感，有时为暗灰色粉末。正交晶系。密度为$7.72g/cm^3$。熔点1650℃。在金属碳化物中，碳化铁是比较软的，其莫氏硬度为6，烧结的Fe_3C的维氏硬度是9316MPa(950kgf/mm²)。

碳化锰(1：3)Mn_3C，分子量176.8，碳含量为6.79%。Mn_3C外形有各种颜色，从黄色到银白色，熔点1520℃。正交晶系。在水中水解生成H_2，CH_4、C_2H_6和$Mn(OH)_2$。

碳化镍(1：3)Ni_3C，分子量188.0，碳含量6.39%。Ni_3C为暗灰色粉末。正交晶系。

碳化钴(1：3)Co_3C，分子量188.81，碳含量6.36%。它与Fe_3C同晶。它仅在低温时存在。

表19 碳与铁组成的固溶体

固溶体	构成及特点
奥氏体 (Austenite) [12244-31-4]	在熔炼过程，温度高于906℃形成的，由快速淬火得到。钢的成分，碳在γ-Fe中的固溶体。碳原子无规则排列于八面体位置（γ-Fe是面心立方晶格）
马氏体 (Martensite) [12173-93-2]	组成淬火钢的主要硬质成分，由奥氏体低于150℃淬火得到的很硬脆性钢。主要用作硬质碳钢工具涂层。马氏体是碳在含碳量≤1.6% α-Fe（体心立方晶格）中的过饱和的固溶体
珠光体 (Pearlite) [12427-27-9]	由奥氏体慢冷却（至609℃）形成的，由碳化铁体和铁氧体的低共熔混合物，是钢和铸铁中正常出现的主要组分。细粒、低碳钢（软钢）
铁氧体 (Ferrite) [12427-24-6]	在钢、生铁（铸铁）、铁淀（锰铁）中存在，近于纯的α-Fe（体心立方晶格），以α-Fe为溶剂的一种固溶体。在固溶体含有约0.06%的碳
索氏体 (Sorbite) [53469-19-5]	由马氏体回火形成的，在显微镜下具有明显的粒状外貌的回火马氏体。比淬火形成的钢，有较好韧性。为渗碳铁（Fe_3C）和铁氧体的混合物

2.11.2. 生产方法

碳化铁可用苯六甲酸 $C_6(COOH)_6$ 的三价铁盐制备[131]，这个方法的优点是可以使用玻璃容器在低温下比较迅速地得到 Fe_3C，但是它的缺点是含有过量的碳（Fe/C=1/2.6），产物有着火性，给贮存和处理带来了困难。

碳化铁还可用铁粉渗碳制取[132]；或在高温加热铁和碳的混合物使碳在熔融铁里饱和的熔融法制取[133~135]，或采用从钢析出 Fe_3C 的电解分离法[136~138]等。

目前，随着工艺和技术的进步，对 Fe_3C 的生产和应用普遍引起重视，澳大利亚、美国、德国等均进行了碳化铁（Fe_3C）工业性试生产。

近期，Golden Gager（盖格）开发成功称为具有划时代意义的新型ICH工艺（已获专利），美国纽柯钢公司特立尼达厂即利用该工艺生产碳化铁。

据资料介绍[139]碳化铁生产工艺，Fe_3C 生产在原理上并不复杂，它是通过固体-气体反应一步制成的。氧化铁（Fe_2O_3）送入550~600℃、压力为0.18MPa（1.8atm）的流态化床反应器，通入预热的工业气体（含CO、CO_2、CH_4、H_2和蒸汽），与其发生反应，其化学反应式为：

$$3Fe_2O_3+5H_2+2CH_4 \longrightarrow 2Fe_3C+9H_2O$$

该工艺生产的 Fe_3C，其颗粒尺寸均匀，一般为0.2mm（65目），质地坚硬，纯度相当高，不含S，不混杂Cu、Ni、Cr、Sn等元素，并且由于它的热力学性能和物理性能不同于石墨或焦炭形式的添加碳，因此在装卸运输过程中不会破碎或沾污其他设备和容器；同时由于得到的 Fe_3C 不会自燃发火，只需干燥贮存等，这些特点为 Fe_3C 的广泛应用提供了条件。

2.11.3. 用途

铁族金属的碳化物作为合金钢、铸铁等的硬质组分，在钢铁工业生产中有十分重要的应用。

近期，美国、日本及欧洲的一些国家试用碳化铁（Fe_3C）替代废钢进行炼钢，取得了积极效果。如资料[139]介绍，一种新型的直接以100%碳化铁炼钢的自供能双室全封闭炼钢工艺将在美国进行半工业性试验，预计近几年内会有重大突破。

用 Fe_3C 替代废钢炼钢，除由ICH工艺得到 Fe_3C 具有多种特点外，还由于 Fe_3C 具有熔解过程中放出大量热，在铁水或钢液中能迅速熔解（<1s），产生的熔解热传递给炉子，在 Fe_3C 熔解过程中，由于分解出来的碳氧化作用会产生大量的热能，从而可以大大减少工艺过程中对外供能的需求（如与EAF工艺相比，熔炼同等量的废钢，可节约电能120kW·h/t钢），另外通过混合碳化物的协合作用，能减少成品钢中的N和H_2含量，同时由于有足够的碳进行充分还原，因此总铁回收率也相当理想。总之，Fe_3C 是一种极其理想的废钢代用品，促进炼钢工艺的发展。

2.12. 碳化钙

见电石。

3. 重要的非金属碳化物

3.1. 碳化硼

碳与硼能组成多种碳化硼，见表20。

由表20可见CAS登录的碳化硼已有30种。其中较重要的碳化硼为 B_4C。

3.1.1. 性质

碳化硼 B_4C 的物理性质见表5。

碳化硼 B_4C 为黑色有光泽的菱形或八面体结晶。极硬，在人造研磨材料中它硬度最大，被认为仅次于金刚石。它非常稳定，不溶于水及酸，不被热氢氟酸、硝酸、铬酸、氯酸钾所侵蚀。在硝酸存在下，用NaOH、KOH、Na_2CO_3、K_2CO_3熔融时，B_4C 容易分解和制成溶液。在空气中800℃煅烧2h，可完全分解并形成 B_2O_3。在氧气中加热至1000℃时缓慢氧化而形成CO、和 B_2O_3。当有

一些过渡金属及其碳化物共存时，有特殊的不稳定性，在1000～1100℃条件下元素周期表中第Ⅳ、Ⅴ和Ⅵ族过渡金属与B_4C粉末强烈反应形成金属硼化物。

表20　碳与硼组成的碳化硼

碳化物（碳：硼）	分子式	CAS登录号
碳化硼（1：1）	BC	[12011-54-0]
碳化硼（2：1）	BC_2	[12539-98-9]
碳化硼（3：1）	BC_3	[12602-45-8]
碳化硼（1：2）	B_2C	[12537-86-9]
碳化硼（1：3）	B_3C	[12263-77-3]
碳化硼（1：4）	B_4C	[12069-32-8]
碳化硼（3：4）	B_4C_3	[12115-61-6]
碳化硼（1：5）	B_5C	[56729-32-9]
碳化硼（1：6）	B_6C	[12179-62-3]
碳化硼（6：6）	B_6C_6	[37244-17-0]
碳化硼（1：7）	B_7C	[37342-73-7]
碳化硼（2：7）	B_7C_2	[68879-46-9]
碳化硼（1：8）	B_8C	[12346-97-3]
碳化硼（1：9）	B_9C	[80146-60-7]
碳化硼（2：9）	B_9C_2	[68879-47-0]
碳化硼（2：10）	$B_{10}C_2$	[12070-20-1]
碳化硼（2：11）	$B_{11}C_2$	[12540-04-4]
碳化硼（1：12）	$B_{12}C$	[74434-12-1]
碳化硼（2：12）	$B_{12}C_2$	[12151-66-5]
碳化硼（5：12）	$B_{12}C_5$	[12547-99-8]
碳化硼（2：13）	$B_{13}C_2$	[12351-99-4]
碳化硼（3：13）	$B_{13}C_3$	[51681-14-2]
碳化硼（3：14）	$B_{14}C_3$	[80146-63-0]
碳化硼（2：15）	$B_{15}C_2$	[80146-62-9]
碳化硼（1：16）	$B_{16}C$	[12346-98-4]
碳化硼（1：24）	$B_{24}C$	[80146-61-8]
碳化硼（1：25）	$B_{25}C$	[37190-23-1]
碳化硼（3：49）	$B_{49}C_3$	[57681-15-3]
碳化硼（2：50）	$B_{50}C_2$	[54250-41-8]
碳化硼（1：51）	$B_{51}C$	[51681-12-0]

3.1.2.　生产方法

碳化硼的一般生产方法是以氧化硼为原料，配合以碳（石油焦）通过碳阻炉或电弧炉等加热至2400℃以上，经还原、碳化制得。这个方法，由于氧化硼熔点低，在尚达到形成B_4C的反应温度（2450℃）以前就会熔融，进而影响B_4C制造、造成产品中游离碳多、产品合格率低、电力单耗高等问题。

经改进在原料氧化硼中添加氮化硼的技术（日本特许469493　电气化学工业公司），它已成为制造中的基本技术。

碳化硼也可采用碳热还原法[140]制取，即将石墨、煤粉粉碎后，与硼酸按0.5：0.5：3的配料比充分混匀后，于电弧炉内在1700～2300℃进行碳化反应。其反应式为：

$$4H_3BO_3+7C \longrightarrow B_4C+6CO\uparrow+6H_2O$$

碳化硼还可采用多种制法制取[141]，如B_2O_3在石墨炉中反应；或BCl_3+CCl_4在氢气流中于1200～2000℃反应；或BCl_3+CH_4在1900℃反应；或B_2O_3+Mg+C在1000～1200℃反应等。

碳化硼的产品质量，目前采用的企业标准[142]见表21。

表21　B_4C产品质量企业标准

分类	规格号	检查号	B_4C含量 %≥	杂质含量 %≤
磨粒	60～80#	80#	94	6
磨粉	100～180#	180#	93	7
磨粉	240～320#	280#	90	10
微粉	M_{10}～M_{28}	M_{10}～M_{28}	89	11
微粉	M_{28}～M_{14}	M_{28}～M_{14}	87	13
微粉	M_{10}	M_{10}	85	15
微粉	M_7	M_7	83	17
微粉	M_7～$M_{3.5}$	M_5～$M_{3.5}$	80	20

3.1.3.　用　途

碳化硼极硬，广泛用作磨料、研磨剂；用于硬质合金、超硬金属、高碳钢、宝石、硬质陶瓷等硬质材料的磨削、研磨、钻孔及抛光等。

还用作耐磨用部件，如拔丝模、挤压模、线材导板等以及炉衬、军用机的复合材料的增强剂、金属添加剂、金属加工具、喷嘴等。

碳化硼对中子的吸收能力强，故还用作原子反应堆的控制棒等。

另外，碳化硼用于金属硼化物的制造、金属陶瓷原料，以及冶炼硼钢、硼合金和特殊焊接材料等。

3.2.　碳化硅

碳与硅能组成多种碳化硅，见表22。

表22　碳与硅组成的碳化硅

碳化物（碳：硅）	分子式	CAS登录号
碳化硅（1：1）	SiC	[409-21-2]
碳化硅（2：1）	SiC_2	[12071-27-1]
碳化硅（3：1）	SiC_3	[84561-31-9]
碳化硅（5：1）	SiC_5	[84561-32-0]
碳化硅（6：1）	SiC_6	[84561-33-1]
碳化硅（7：1）	SiC_7	[84561-34-2]
碳化硅（1：2）	Si_2C	[12070-04-1]
碳化硅（2：2）	Si_2C_2	[12144-09-1]
碳化硅（3：2）	Si_2C_3	[12327-32-1]
碳化硅（5：2）	Si_2C_5	[84561-30-8]
碳化硅（1：3）	Si_3C	[12326-86-2]

由表22可见CAS登录的碳化硅已有11种。其中较重要的碳化硅为SiC。

3.2.1. 性 质

碳化硅SiC的物理性质见表5。

碳化硅SiC的纯品为无色透明晶体，由于表面氧化或含有杂质时，一般为绿色到蓝黑色带有珍珠光泽的结晶或粉末。其晶体结构以立方晶系的β型和六方晶系或斜方晶系的α型为代表，实际上多达130种，具有多种形状，有多种变体。具有金刚石结构的变体，俗称金刚砂，其硬度接近金刚石。SiC不溶于水、醇及酸；可因氢氧化钾溶解而分解；能溶于熔融的碱类和铁水。它化学性质稳定，并且具有高热稳定性，隔绝空气加热到2700℃才升华分解；在空气或水蒸气中加热到1000℃开始氧化，表面形成二氧化硅保护层；在高温下，能被氯气和铬酸盐等氧化剂强烈氧化。它对氢氟酸水溶液和浓硫酸稳定，对浓氢氟酸与硝酸的混合酸或磷酸不稳定。在空气存在下，它被熔融的碱分解，其反应式为：

$$SiC+2NaOH+2O_2 \longrightarrow Na_2SiO_3+CO_2+H_2O$$

$$SiC+Na_2CO_3+2O_2 \longrightarrow Na_2SiO_3+2CO_2$$

3.2.2. 生产方法

工业上采用二氧化硅与碳在2000℃高温下反应来制取碳化硅，其反应式为：

$$SiO_2+3C \longrightarrow SiC+2CO$$

为制得高纯碳化硅采用升华结晶法[143]。用此法可得到较大型的α型碳化硅，但容易包含微细碳粒是该法缺点。

采用从高温溶液中析出的方法[143]，可以在较低的温度（约1500℃）制出结晶，这主要适用于β型SiC的制取。在结晶成长过程中硅溶液容易渗进内部，此为该法的缺点。

另外，碳化硅还可采用气相反应法[11]，以及其他方法[144,145]制取。

3.2.3. 用 途

碳化硅主要用作磨削材料，如磨石、研磨布和磨具，见磨料，还用于特殊耐火材料、化学反应容器和电阻器（碳化硅发热体）、避雷针的非直线性电阻器等。

4. 复杂碳化物

元素周期表第Ⅳ、Ⅴ及Ⅵ族金属的碳化物，不仅它们本身是很重要的金属碳化物，而且它们的相互配合也都很重要，特别是含碳化物固溶体的二元合金或更复杂的合金。

现已发现碳化物形成固溶体会导致硬度增高，且能导致碳化物自动消除石墨、氧化物和氮化物。许多实践证明采用复杂碳化物比使用单一一种碳化物为好。

制取金属碳化物固溶体(复杂碳化物)的方法有以下几种：

① 将细磨的金属氧化物与炭黑或碳相混合，加热到生成碳化物的温度，也可利用金属氧化物的化合物。

② 将金属粉末与炭黑或碳仔细混合后，加热至碳化温度。

③ 将成品碳化物的细的混合物加热至生成固溶体的温度。过程最好重复几次。

④ 将上述类型的混合物加热到生成固溶体的温度，掺以加速扩散的各种金属，氧化物或碳化物，例如Co、Ni、Fe、W、氧化钴、MoO_3、Mo_2C、VC、Cr_3C_2等(0.5%～5%)。铁族金属以后可用盐酸除掉。

⑤ 将过量的铁族金属（Ni、Co）或游离碳化物加入铸造的或烧结的铁合金内，由碳化的络合铁合金中析出碳化物固溶体。

⑥ 熔合在熔点以下稳定的不同碳化物。

⑦ 由适当成分的融体同时电解沉积。

在美国，制取WC-TiC粉末有两种方法，一是钨(1～2μm)加二氧化钛加炭黑，二是碳化钨加碳化钛，以第一种方法为多[146]。

美国肯纳金属公司已用金属浴法大规模生产WC-TiC固熔体[28]，例如，将WC：TiC＝1：1的炉料于2000℃镍浴中反应，冷却后用王水处理，残渣即是WC-TiC复杂碳化物。

在日本制取WC-TiC复杂碳化物通常采用W＋TiO_2＋C作原料[147]。

在英国钨钛复杂碳化物的制取也采用W＋TiO_2＋C作原料，为了消除产物中氮和氧杂质，一般采用真空碳化工艺。固溶体的通用成分是70% WC和30% TiC[148]。

在奥地利，制取复杂碳化物，通常所采用的比例为TiC：Ta：W＝1：1：1，与炭黑混合后，压块，然后在1600～1800℃下真空碳化[149]。

参考文献

[1] Chemical Abstracts Service, "Registry HandbookCommon Names", Chemical Abstracts Service, 1986.

[2] P. 基费尔等著，王少刚等译校，《硬质合金》，13页，中国工业出版社，北京，1965年。

[3] 同[2]，45页。

[4] Kieffer, R. et al., *Monatsch. Chem.*, **96**, 685 (1965).

[5] 《国外硬质合金》编写组编，《国外硬质合金》，150页，冶金工业出版社，北京，1976年。

[6] *Inter. J. P. M.* (2), 15～21 (1966).

[7] *J. Institution Metals*, **97**, 164 (1969).

[8] *P. M. Inter.*, (4), (1972).
[9] *Powder Met. Inter.*, (1), (1973).
[10] 同 [2], 48～49 页。
[11] 瀬高信雄, 河鳩千寻, 窯業協会誌, **76**, 154 (1968).
[12] Muenster, A. et al., *Z. Elektrochem.*, **57**, 564 (1953).
[13] Muenster, A., Sagel, K., *Z. Elektrochem.*, **57**, 571 (1953).
[14] Muenster, A., *Z. Angew. Chem.*, **69**, 281 (1957).
[15] Campbell, I. E. et al., *J. Electrochem. Soc.*, **96**, 318 (1949).
[16] Moers, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **198**, 243 (1931).
[17] Grayton, H. H., Gridly, M. C., *Powder Met. Bull.*, **14**, 78 (1971).
[18] US 3471284 (1969).
[19] US 3482941 (1969).
[20] CA 842693 (1970).
[21] *Engineers Digest*, **33** (9), (1972).
[22] "Modern Developments in Powder Met.", vol. 4, p. 75, 1971.
[23] US 3713789 (1973).
[24] *J. Vac. Sci. Technol.*, **9** (6), (1972).
[25] *J. Amer. Ceram. Soc.*, **55**, 58 (1972).
[26] US 3451791 (1969).
[27] GB 703437 (1954).
[28] US 3399980 (1968).
[29] *High Temperatures-High Pressures*, **4** (2), (1972).
[30] US 3723601 (1973).
[31] *Powder Metallurgy*, **14** (27), (1971).
[32] US 3380830 (1968).
[33] GB 1047083 (1966).
[34] FR 1553859 (1969).
[35] *J. Less Common. Metals*, **11**, 365 (1966).
[36] *Chemie-Ingenieur Technilc.*, **42** (9～10), 589～599 (1970).
[37] US 3812239 (1974).
[38] 同 [2], 55～57 页。
[39] 粉体および粉末冶金, **17** (4), (1970).
[40] 粉体および粉末冶金, **19** (6), (1973).
[41] Foster Dee Snell, Leslie S Ettre, "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", p. 133, Interscience, New York, 1966.
[42] Borda, Peter P. et al., *Anal. Chem.*, **52** (11), 1777～1778 (1980).
[43] 同 [41], p. 134.
[44] 陈名浩等, 分析化学, **24** (9), 1039～1042 (1996).
[45] 同 [41], p. 135.
[46] 同 [41], pp. 135～137.
[47] 马翔, 分析化学, **23** (7), 761～764 (1995).
[48] Ma Xiang et al., *Chin. J. Met. Sci. Technol.*, **14**, 228 (1988).
[49] Villanova, Ruy De A., *Metal. ABM*, **36** (269), 245～251 (1980).
[50] 华清和等, 冶金分析, **8** (5), 63 (1988).
[51] Sakakibura, S. et al., *Analyst* (*London*), **114**, 1663～1666 (1989).
[52] Ishizuka, T. et al., *Anal. Sci.*, **6** (2), 315～317 (1990).
[53] Zaray, G. et al., *Mikrochim. Acta*, **107** (3/6), 345～358 (1992).
[54] 分析化学, **41** (12), T151～T156 (1992).
[55] Kaneko, K., X 線分析の新法, **20**, 161～166 (1988).
[56] Kaneko, K., X 線分析の進歩, **22**, 113～119 (1991).
[57] Docekal, B., Krivan, V., *J. Anal. At. Spectrom.*, **7** (3), 521～528 (1992).
[58] "1971 Annual Book of ASTM Standards", part 7.
[59] ASTM, BS 4359, 1971.
[60] 同 [2], 330 页。
[61] 後藤稠等编, 中国医科大学卫生系等译, 《工业中毒便览》, 上册 (增补版), 326 页, 346 页, 人民卫生出版社, 北京, 1983 年。
[62] 同 [61], 352 页。
[63] 同 [61], 52 页。
[64] 同 [61], 164 页。
[65] 同 [61], 41 页。
[66] *Metallurgir and Metal Forming*, **41** (3), (1974).
[67] US 3798009 (1974).
[68] 粉体および粉末冶金, **20** (3), (1973).
[69] GB 1037568 (1966).
[70] *M. R.*, 922, (1971).
[71] 张敬畅等, 石油化工, **25** (5), 311～314 (1996).
[72] Macintyre, J. E., "Dictionary of Inorganic Compounds", vol. 1, p. 464 IC-002774, Chapman & Hall, London, 1992.
[73] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 4, p. 493, 1980.
[74] 同 [72], p. 472 IC-002817.
[75] Friederich, E., Sittig, L., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **144**, 169 (1925); **143**, 293 (1925).
[76] Sykes, W. P., *Trans. Am. Soc. Steel Treatm.*, **18**, 968 (1930).
[77] Brewer L., et al., "The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials Thermodinamic", p. 40, McGraw-Hill, New York, 1950.
[78] 同 [5], 8 页。
[79] 同 [5], 23 页。
[80] 同 [5], 37 页。
[81] 同 [5], 52 页。
[82] 同 [5], 83 页。
[83] Hurd, D. T. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2432 (1952).

[84] US 3399980 (1968).
[85] 特許公報 昭38—452 (1963).
[86] 同 [73], p. 494.
[87] 同 [2], 68页。
[88] 小川和彦, 坂東尚周, 粉体, 粉末冶金, **6**, 160 (1959).
[89] Binder, F. et al., *Radex-Rundsch.*, 690 (1981).
[90] JP 5916968 (1984), *CA* 100, 214501w.
[91] 同 [2], 79页。
[92] US 2491410 (1945).
[93] 同 [73], p. 495.
[94] *BIOS Final Rep*, 1385 (1945).
[95] 的場敏夫等, 粉体, 粉末冶金, **12**, 69 (1965).
[96] Kebler, R. W., *NASA Tech. Rep.*, AD 468830 (1965).
[97] Caillet, M. et al., *Compt. Rend. Hebd. Seances Acad. Sci. Sect. C.* **270**, 1867 (1970).
[98] 同 [2], 90页。
[99] 同 [2], 89页。
[100] 同 [72], p. 463 IC-002772.
[101] Blagoveshchenskii., Yu. V. et al., *Fiz. Khim. Obrab. Mater.*, 32 (1982); *CA* 98, 94446g.
[102] Ouensangi, A., *J. Less-Common Met.*, **119**, 189 (1986).
[103] "Ullmann", 5th ed. vol. A5, p. 73, 1985.
[104] 同 [103], p. 74.
[105] Rundqvist, S. et al., *Acta Chem. Scand.*, **23**, 1191 (1969).
[106] 同 [103], p. 74.
[107] 同 [72], p. 459 IC-002751.
[108] Петрачик, М., "Загрязнения и примеси спеченных металлах", 1971.
[109] 同 [2], 86页。
[110] 同 [72], p. 472 IC-002816.
[111] Marx, F. et al., *Rev. Roum. Chim.*, **23**, 417 (1978); *CA* 88, 196264v.
[112] 粉体および粉末冶金, **19**, 6 (1972).
[113] 同 [2], 82页。
[114] 同 [72], p. 452 IC-002711.
[115] Cotter, P. G. et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 415 (1954).
[116] Curtis, C. E. et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 458 (1954).
[117] Achour, M. et al., *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **12**, 289 (1975).
[118] 同 [2], 80页。
[119] 同 [72], p. 473 IC-002820.
[120] Suzuki, H. et al., *Bull. Tokyu Inst. Technol.*, **54**, 159 (1963).
[121] Samsonov, G. V. et al., *Monatsh. Chem.*, **102**, 1667 (1971).
[122] Gert, L. M. et al., *Akad. Nauk SSSR Neorg. Mat.*, **8**, 381 (1972); *CA* 76, 118228c.
[123] JP 8051713 (1980); *CA* 93, 97805u.
[124] Van Arkel A. E. de Boer J. H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **148**, 345 (1925).
[125] Burgers, W. G., Basart J. C. M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **216**, 209 (1934).
[126] Prescott, C. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 2534 (1926).
[127] 同 [2], 126页。
[128] 同 [73], p. 500.
[129] 同 [2], 128页。
[130] 同 [72], p. 410 IC-002443.
[131] Freel, J., Galwey, K., *Nature*, **208**, 184 (1965).
[132] Jellinghaus, W., *Arch. Eisenhüttenw.*, **37**, 181 (1966).
[133] Wever, F., Mitt, K. W., *Inst. Eisenforsch.*, **4**, 72 (1922).
[134] Ruer, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **117**, 251 (1921).
[135] Lissner, A., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **143**, 1076 (1930).
[136] Hume-Rothery, W. et al., *J. Iron Steel Inst.*, **145**, 143 (1942).
[137] Leslie, W. C., Fisher, R. M., Sen, N., *Acta Metal.*, **7**, 632 (1959).
[138] Shinjo., T. et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **19**, 1252 (1964).
[139] 侯树庭等, 特殊钢, **17** (1), 30 (1996)。
[140] 化学工业出版社组织编写,《中国化工产品大全》,上卷, 55页, 化学工业出版社, 北京, 1994年。
[141] 同 [72], p. 386 IC-002274.
[142] 化学工业部天津化工研究院等编,《化工产品手册·无机化工产品》, 48页, 化学工业出版社, 北京, 1982年。
[143] 日本化学会编, 曹惠民等译,《无机化合物合成手册》, 第一卷, 469页, 化学工业出版社, 北京, 1983年.
[144] Yajima, S. et al., *J. Mater. Sci.*, **16**, 1349 (1981).
[145] Inoue, Z. et al., *J. Mater. Sci.*, **17**, 3197 (1982).
[146] 同 [5], 38页。
[147] 同 [5], 52页。
[148] *Powder Metallurgy*, 13 (2), 338~368 (1970).
[149] 同 [5], 92页。

tanshuihuahewu

碳水化合物 Carbohydrates

田清涞 北京大学生命科学学院

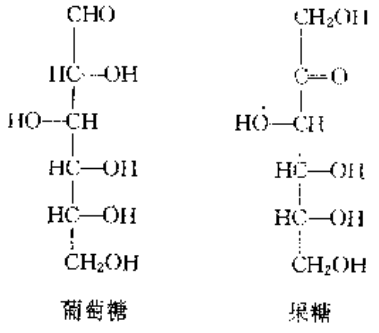
1. 概述 …… 774
1.1. 碳水化合物的生物学意义 …… 775
1.2. 碳水化合物的合成 …… 775
1.2.1. 植物体内的合成 光合作用 …… 775
1.2.2. 动物体内的合成 …… 779
1.3. 碳水化合物的分类 …… 779
2. 单糖 …… 779
2.1. 命名 …… 779
2.2. 分子结构 …… 779
2.2.1. 不对称碳原子 …… 779
2.2.2. 构型 …… 780
2.2.3. 单糖的旋光性 …… 780
2.3. 性质 …… 782
2.3.1. 物理性质 …… 782
2.3.2. 化学性质 …… 783
2.4. 葡萄糖的结构 …… 786
2.4.1. 葡萄糖的开链结构 …… 786
2.4.2. 葡萄糖的环状结构 …… 787
2.4.3. 葡萄糖的构象 …… 788
2.5. 葡萄糖的生物合成 …… 789
2.6. 葡萄糖结构测定 …… 789
2.7. 葡萄糖环尺寸测定 …… 790
2.8. 单糖组分分析 …… 791
2.8.1. 薄层层析 …… 791
2.8.2. 高压液相层析 …… 791
2.9. 重要的单糖 …… 792
2.9.1. 丙糖 …… 792
2.9.2. 丁糖 …… 792
2.9.3. D-核糖和D-2-脱氧核糖 …… 792
2.9.4. 己糖 …… 793
2.9.5. 庚糖 …… 793
2.10. 单糖的重要衍生物 …… 793
2.10.1. 氨基糖 …… 793
2.10.2. 糖酸 …… 794
2.10.3. 糖醇 …… 794
3. 寡糖(低聚糖) …… 795
3.1. 二糖的结构 …… 795
3.2. 寡糖的合成 …… 796
3.2.1. 经典的Koenigs Knorr方法 …… 796
3.2.2. 直接的1-O-烷基化法 …… 796
3.2.3. 由缩水内醚糖偶联合成寡糖 …… 797
3.2.4. 寡糖的酶促合成 …… 797
3.2.5. 糖链的固相合成 …… 797
3.3. 重要的二糖 …… 798
3.3.1. 麦芽糖 …… 798
3.3.2. 纤维二糖 …… 798
3.3.3. 乳糖 …… 798
3.3.4. 蔗糖 …… 799
3.4. 叁糖 …… 799
3.5. 环糊精 …… 799
3.6. 结构分析 …… 800
3.6.1. 寡糖的异构体 …… 800
3.6.2. 寡糖结构分析 …… 800
3.7. 糖蛋白中的寡糖基 …… 801
3.7.1. 寡糖基和蛋白质的连接方式 …… 801
3.7.2. 几种常见的寡糖基 …… 801
3.7.3. 糖蛋白寡糖链的生物合成 …… 802
4. 多糖 …… 802
4.1. 淀粉 …… 803
4.1.1. 直链淀粉 …… 803
4.1.2. 支链淀粉 …… 804
4.1.3. 肝糖 …… 804
4.2. 纤维素 …… 805
4.2.1. 纤维素的结构 …… 805
4.2.2. 分子结构测定 …… 805
4.2.3. 应用 …… 805
4.3. 杂多糖 …… 806
4.3.1. 果胶类物质 …… 806
4.3.2. 琼脂及琼脂糖 …… 807
4.3.3. 角叉菜胶 …… 807
4.3.4. 半纤维素和树胶 …… 807
4.4. 结合多糖 …… 808

4.4.1. 粘多糖 …… 808
4.4.2. 糖蛋白的合成 …… 810
4.5. 微生物多糖 …… 811
4.5.1. 胞壁质 …… 812
4.5.2. 磷壁酸 …… 813
4.5.3. 脂多糖 …… 813
4.6. 多糖的合成 …… 815
4.6.1. 同多糖的合成 …… 815
4.6.2. 缩水内醚糖的聚合 …… 815
4.6.3. 缩合反应 …… 816
5. 碳水化合物的生产 …… 817
5.1. 淀粉的生产 …… 817
5.1.1. 玉米淀粉生产工艺 …… 817
5.1.2. 马铃薯淀粉生产工艺 …… 819
5.2. 麦芽糖的生产 …… 819
5.2.1. 工艺流程 …… 819
5.2.2. 制造麦芽糖有关的酶 …… 819
5.3. 葡萄糖的生产 …… 819
5.3.1. 生产工艺 …… 819
5.3.2. 煮糖结晶法 …… 823
5.4. 食用纤维素的生产 …… 823
6. 碳水化合物的应用 …… 823
6.1. 淀粉的应用 …… 823
6.1.1. 由淀粉生产化学产品 …… 823
6.1.2. 变性淀粉的应用 …… 823
6.2. 纤维素的应用 …… 824
6.3. 糖作为对映纯化合物合成的手性源 …… 824
7. 碳水化合物在生物体内的代谢 …… 824
7.1. 酵解与发酵 …… 826
7.2. 磷酸己糖旁路 …… 827
7.3. 糖原合成与分解 …… 827
7.4. 糖醛酸途径 …… 827
7.5. 三羧酸循环 …… 828
7.5.1. 过程 …… 828
7.5.2. 反应速率的调节 …… 828
7.5.3. 重要生理意义 …… 830
7.6. 糖异生作用 …… 830
7.7. 糖代谢调节 …… 831
7.7.1. 血糖浓度相对稳定 …… 831
7.7.2. 调节血糖水平的化学和物理机制 …… 831
7.7.3. 神经系统对血糖浓度的调节 …… 831
7.7.4. 激素对血糖浓度的调节 …… 832
7.8. 糖代谢紊乱 …… 832
7.8.1. 先天性糖代谢异常 …… 832
7.8.2. 低血糖症 …… 833
7.8.3. 高血糖及糖尿病 …… 833
参考文献 …… 834

1. 概 述

碳水化合物(carbohydrate)是自然界中存在最多、具有广谱化学结构和生物功能的重要的有机化合物。它主要是由绿色植物经光合作用形成的。该类物质主要由碳、氢和氧所组成。人们熟悉的碳水化合物有单糖、寡糖、淀粉、半纤维素、纤维素和几丁质等。最早法国人把符合通式$C_n(H_2O)_n$的化合物叫做碳水化合物。其根据是一些糖分子如葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)中氢和氧之比往往是2∶1，恰好与水分子中的氢、氧原子数比例相同，误认为此类物质是碳与水的化合物。实际有些糖如鼠李糖($C_6H_{12}O_5$)[3615-41-6]、脱氧核糖($C_5H_{10}O_4$)，它们分子中，氢、氧原子数之比不是2∶1。而一些非糖物质，如甲醛(CH_2O)、乳酸($C_3H_6O_3$)和乙酸($C_2H_4O_2$)等，它们分子中，氢和氧原子数之比却都是2∶1，故把糖称作碳水化合物是不恰当的。只是沿用已久，现在人们已习惯碳水化合物名称，把它与糖等同看待[1]。

从化学结构特征来说，碳水化合物是含多羟基的醛类或酮类的化合物或经水解后容易转化成为多羟基醛、酮的化合物[2]。例如常见的葡萄糖和果糖的链状结构式是：



葡萄糖　　果糖

由上述结构式可见，葡萄糖含有一个醛基，六个碳原子，叫己醛糖；而果糖则含有一个酮基，六个碳原子，叫己酮糖[3]。

碳水化合物在国民经济中占据着举足轻重的地位。淀粉是人类生存的主要能源之一，而且淀粉直接与食品工业、医药工业、纺织工业和化学工业等有直接联系，变性淀粉和建筑业息息相关；纤维素是人类生存不可缺少的生活资料，也是国防工业的重要原料。所以碳水化合物是人类生存和发展的重要物质之一。

1.1. 碳水化合物的生物学意义

碳水化合物是生物体的重要组成物质之一，从细菌到高等生物机体中都含有它。植物中碳水化合物的含量最高，约占干重的80%～90%。人和高等动物的器官中，碳水化合物占干重的2%，微生物体内则占干重的10%～30%。在高等生物的细胞液中及动物血液中均含有一定比例的单糖，是构成生物体内环境稳定的重要物质之一。

碳水化合物在生物体内通过代谢，释放出供生物体活动所需要的能，满足生物生长、发育及各种生理功能的需要。

近30年来对碳水化合物的化学研究表明，碳水化合物参与许多方面的生物学功能。碳水化合物不仅以多糖、寡糖的游离形式直接参与生命过程，而更主要的是以糖缀合物如糖蛋白、糖肽及糖脂等参与众多的重要的生命活动。糖蛋白、糖脂都是细胞膜的重要组成部分，作为生物信息的携带者和传递者，对细胞生长、发育、分化、代谢、识别和免疫反应等起着重要的调节作用。糖缀合物还是许多种激素如人绒毛膜促性腺激素的重要成分，也是重要的活性集团中心，失去糖缀合物后，激素便失去生理功能；糖缀合物还是重要的血型物质，不同糖缀合物组成不同血型[4]。糖蛋白对动物软骨组织的正常分化和发育有直接依赖关系，缺乏糖蛋白，导致软骨组织畸形。糖缀合物与癌变有关，并影响豆科植物的固氮作用[1]。碳水化合物化学、生物化学的研究已成为未来生命科学的中心研究课题之一。

1.2. 碳水化合物的合成

1.2.1. 植物体内的合成——光合作用

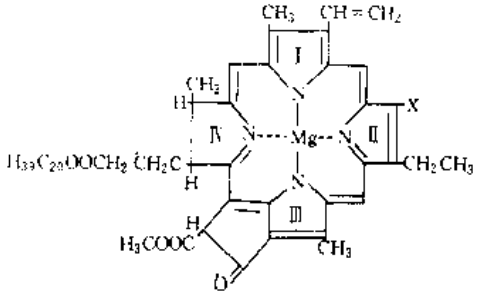
光合作用是绿色植物或光合细菌利用光能将二氧化碳转化成有机化合物的过程。可用式（1）表示植物体内光合作用的总过程：

$$6CO_2+6H_2O \xrightarrow[\text{叶绿素}]{h\nu} C_6H_{12}O_6+6O_2 \qquad (1)$$

光合作用是自然界将光能转变为化学能的主要途径。它包括两个主要过程：光反应和暗反应[5]。

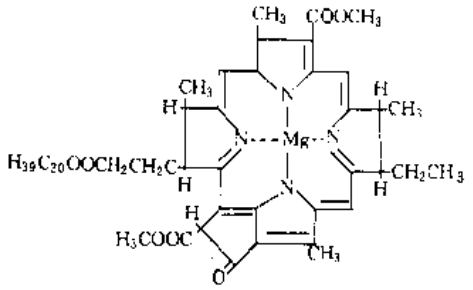
（1）光反应　光反应阶段是在叶绿体中通过光反应系统，以光合磷酸化作用方式进行的。

a. 光合色素　叶绿体中有两类光合色素。一类为叶绿素，包括叶绿素a、b（1）和细菌叶绿素（2）；另一类为类胡卜素，包括胡萝卜素（3）和叶黄素（4）。

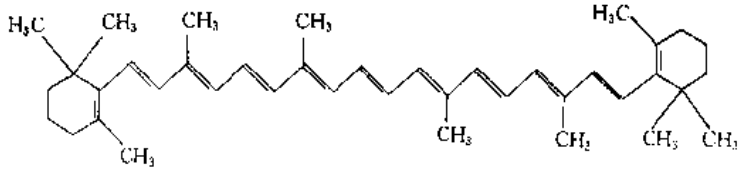


（1）叶绿素a,b

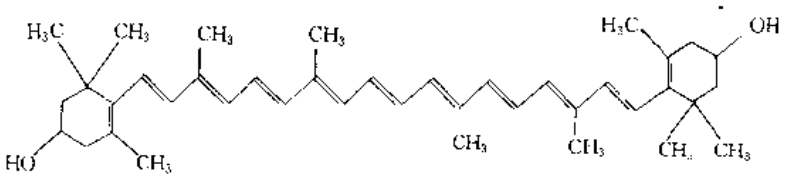
X= CH_3 时为叶绿素a　X= CHO 时为叶绿素b



（2）细菌叶绿素



（3）β-胡萝卜素



（4）叶黄素

现在一般认为，参与光合作用原初反应的只是位于反应中心的叶绿素a组分，其余光合色素主要吸收光能，并传递到反应中心的叶绿素a组分上，通常把这类叶绿素称天线叶绿素。

b. 叶绿素的光化学 叶绿素吸收光后，能够与其他物质发生电子交换，将光能转变为电子传递。

(a) 叶绿素光氧化 叶绿素(Chl)溶于甲醇中，加入$FeCl_3$，照光时脱色，表明叶绿素失去电子被氧化，形成带正电荷的自由基，在暗处又逆反回去，如式(2)所示。

$$Chl+Fe^{3+}\underset{暗}{\overset{光}{\rightleftharpoons}}Chl^{+}+Fe^{2+} \qquad (2)$$

(b) 叶绿素光还原 叶绿素溶于吡啶中，加上抗坏血酸，排除O_2，照光时叶绿素形成粉红色物质，表明叶绿素得到电子被还原，成为带负电荷的自由基，在暗处又逆反回去。

$$Chl+维生素C\underset{暗}{\overset{光}{\rightleftharpoons}}Chl^{-}+维生素C^{+}$$

c. 光反应 光反应主要由以下三部分组成。

(a) 水的光氧化 光分解水，放出O_2，光合作用中释放出来的O_2是来自于H_2O，不是来自CO_2，如式(3)所示。

$$2H_2O+4Fe^{3+}\xrightarrow[叶绿体]{h\nu}4Fe^{2+}+4H^{+}+O_2 \qquad (3)$$

(b) 辅酶的光还原 在叶绿体内，照光时能够还原$NADP^+$(光合细菌)并同时放出O_2，如式(4)所示。

$$2NADP^{+}+2H_2O\xrightarrow[叶绿体]{h\nu}2NADPH+2H^{+}+O_2 \qquad (4)$$

供给$NADP^+$电子的电子递体是铁氧化蛋白(Fd)。在光下，Fd被还原，再将电子传给$NADP^+$。

(c) 光合磷酸化 叶绿体能够把光能转变为贮于ATP(腺苷三磷酸)中的化学能，称光合磷酸化，其中又分为循环光合磷酸化和非循环光合磷酸化。由激发态叶绿素分子(即叶绿素a组分)所发出的电子，经过一系列中间电子传递体又回到叶绿素分子，形成一个闭合回路。在电子传递过程中释放出能量，用以形成ATP的过程称为循环光合磷酸化。其反应式可用式(5)表示(ADP为腺苷二磷酸，Pi为磷酸)：

$$ADP+Pi\xrightarrow[叶绿素]{h\nu}ATP \qquad (5)$$

而由激发态叶绿素分子所发出的电子用于还原$NADP^+$，不再回到叶绿素分子，这种过程称为非循环光合磷酸化。失去电子的叶绿素分子需要接受外源电子才能恢复。绿色植物外源电子来自水，在这种情况下涉及到两个光合系统。电子由光合系统Ⅱ传递到光合系统Ⅰ的过程，发生磷酸化，生成ATP。光合系统的外源电子则来自其他的还原物质。非循环光合磷酸化的产物除ATP外，还有NADH或NADPH。

绿色植物和光合细菌的非循环光合磷酸化分别以式(6)和式(7)表示：

$$绿色植物\quad 2NADP^{+}+2ADP+2Pi\cdot\rightarrow 2NADPH+2H^{+}+2ATP+O_2 \qquad (6)$$

$$光合细菌\quad NAD^{+}+H_2A+ADP+Pi\cdot\rightarrow NADH+H^{+}+ATP+H_2O+A \qquad (7)$$

d. 光合链与双光系统 在光照条件下反应中心的叶绿素a组分获得光能被激发，放出一个具有高能的电子，该电子沿着一系列电子传递体转移，组成光合链。在光合链中能量的变化有两次起落，光系统Ⅰ和光系统Ⅱ分别吸收光能而处于激发状态。

光合系统Ⅰ的色素在大约位于700nm处有一吸收高峰，即叶绿素a组分(简称P_{700})，它在光照条件下可收集色素接受的光能，并将激发的高能电子交给受体X，然后又可与细胞色素f或与质体蓝素(plastocyanin，PC)反应，迅速恢复原来状态。电子受体X接受电子后，可将电子传递给铁氧还蛋白还原基质(ferredoxin-reducing substance，FRS)，再经铁氧还蛋白而用于还原$NADP^+$。电子受体X接受的电子亦能经过细胞色素的b_6等一系列电子传递体而回到失去电子的P_{700}，在电子传递过程中释放的能量可用于合成ATP。

光合系统Ⅱ的色素也是叶绿素a组分，吸收高峰为680～690nm左右，以a_{II}表示。a_{II}经光激发放出的电子交给电子受体Q，并经质体醌(plastoquinone，PQ)或细胞色素C_{550}等一系列电子传递体而转移到P_{700}。在此过程中释放能量，进行光合磷酸化反应，生成ATP。失去电子的a，可从另一中间体(Mn-蛋白质)中获得电子，后者进而氧化水。由此可知，光合系统Ⅱ与水的光氧化有关，如图1所示。

细菌的光合作用与绿色植物不完全相同，它没有光合系统Ⅱ，只有光系统Ⅰ，以无机物H_2、H_2S、S、$S_2O_3^{2-}$等为还原剂，不产生氧。光合细菌的光反应过程如图2所示。

(2) 暗反应 绿色植物和光合细菌通过光合磷酸化作用将H光能转变为化学能：NAD(P)H的还原能和ATP的水解能，以此促使CO_2还原成糖。这个过程是在不需光条件下进行的，故称暗反应。就目前所知，CO_2的固定和还原主要通过光合环，即Calvin循环，因它的最初产物是3-磷酸甘油酸，是含三个碳的化合物，故称三碳循环(见图3)。80年代以来发现某些亚热带和热带植物还有四碳二羧酸的形式(见图4)。

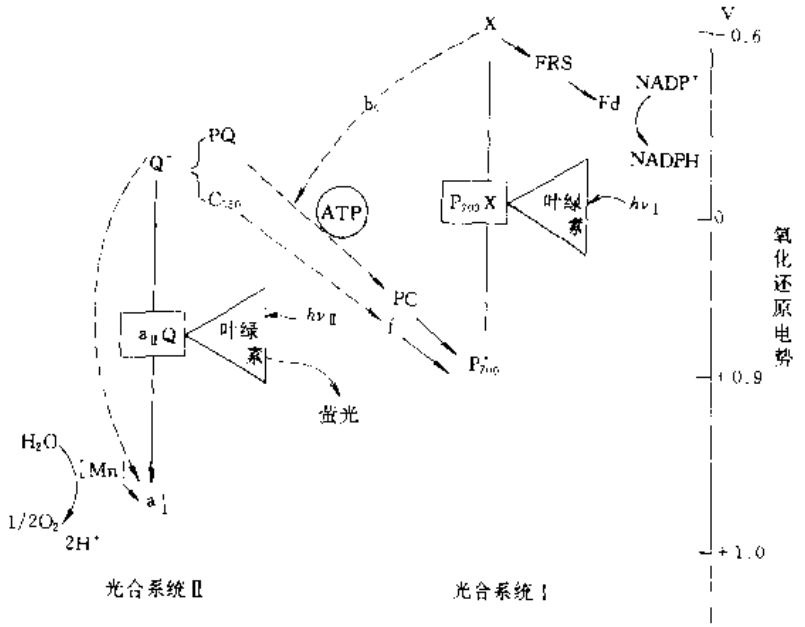


图 1　光合作用的两个基本光反应过程

P_{700}和 a_1　分别代表光合系统 I 和光合系统 II 中进行光反应的叶绿素 a 组分；

[Mn]　Mn 蛋白质和光反应的原发电子给体；

Q 和 X　光反应的原发电子受体；

PQ　质体醌；

C_{550}代表细胞色素 C_{550}；

f 代表细胞色素 f；

b_6 代表细胞色素 b_6；

PC 代表质体蓝素；

FRS 代表铁氧还蛋白还原基质；

Fd 代表铁氧还蛋白；

$h\nu_I$ 和 $h\nu_{II}$ 分别代表光合系统 I 、 II 的光量子

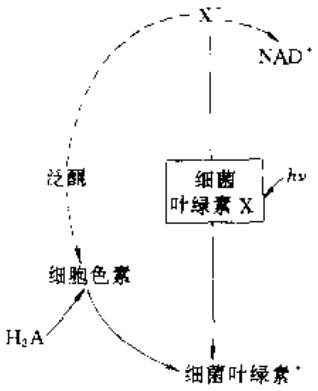


图 2　光合细菌的光反应过程

X--电子传递体；

H_2A -光合作用还原剂；

$h\nu$- 光量子

图 3 反应中，5-磷酸核酮糖磷酸化形成 1，5-二磷酸核酮糖，及 1,5-二磷酸核酮糖羧化水解生成两分子 3-磷酸甘油酸（反应 1、2、3），是 CO_2 固定和还原所特有。

由图 3 可见，每循环一次需要 3mol 5-磷酸核酮糖，3mol CO_2，9mol ATP 和 6mol NADPH。ATP 和 NADPH 是在光合磷酸化过程中产生的。如合成已糖时则需循环二次，消耗 6mol CO_2、18mol ATP 和 12mol NADPH，如式（8）所示。

$$6CO_2+18ATP+12NADPH+12H^++12H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6+18ADP+18Pi+12NADP^- \quad (8)$$

由图 4 可见，最初产物是四碳二羧酸，故为四碳二羧酸循环。

图 5 表示三碳和四碳植物中的三碳和四碳循环的关系。

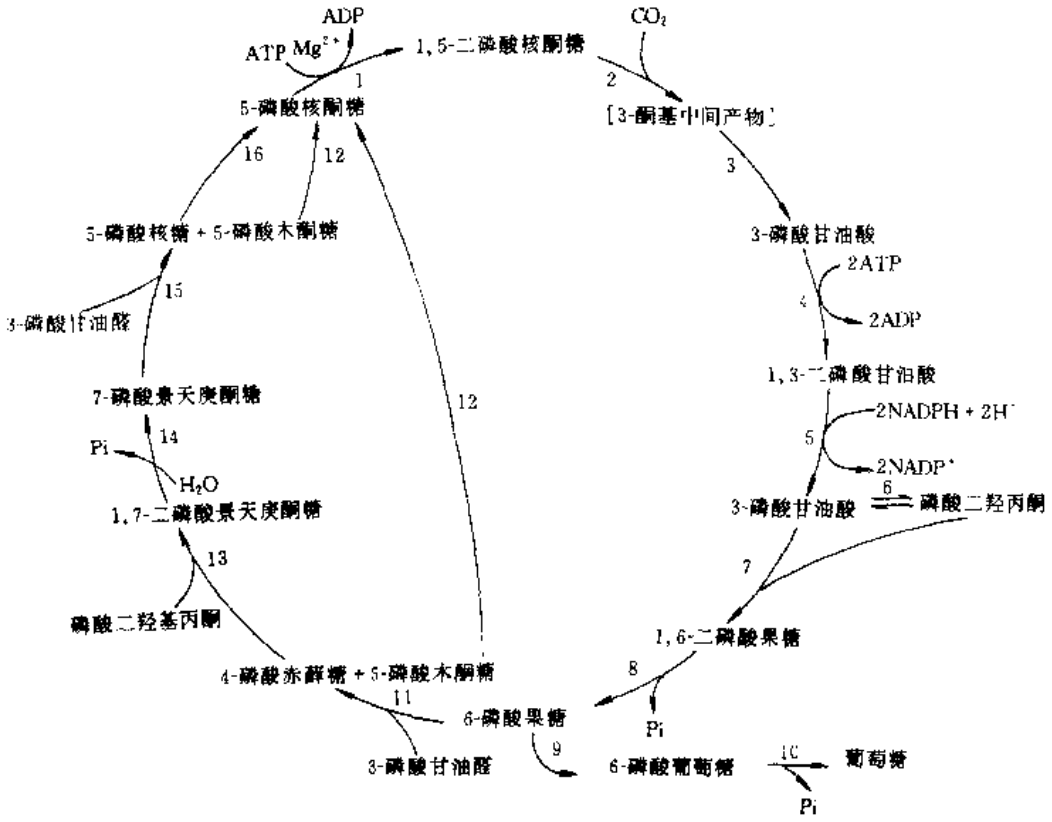


图3 二氧化碳的固定和还原途径（三碳循环）

1—磷酸核酮糖激酶，Mg^{2+}；2—羧化酶；3—羧基歧化酶；4—磷酸甘油酸激酶；5—磷酸甘油醛脱氢酶；6—磷酸丙糖异构酶；7，13—醛缩酶；8—磷酸酶；9—磷酸己糖异构酶；10—6-磷酸葡萄糖酶；11，15—转酮糖酶，TPP^{+}，Mg^{2+}；12—5-磷酸核酮糖差向酶；14—酸性磷酸酶；16—磷酸核糖异构酶

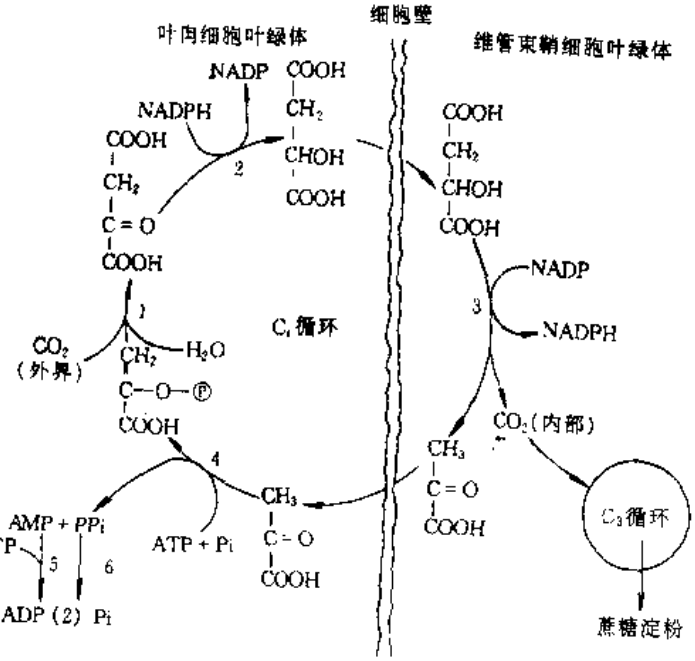


图4 C_4 植物光合碳素途径（NADP-ME类型）

1—磷酸烯醇式丙酮酸羧化酶；2—苹果酸-NADP脱氢酶；3—苹果酸酶；4—丙酮酸无机磷酸二激酶；5—腺苷酸激酶；6—焦磷酸酶

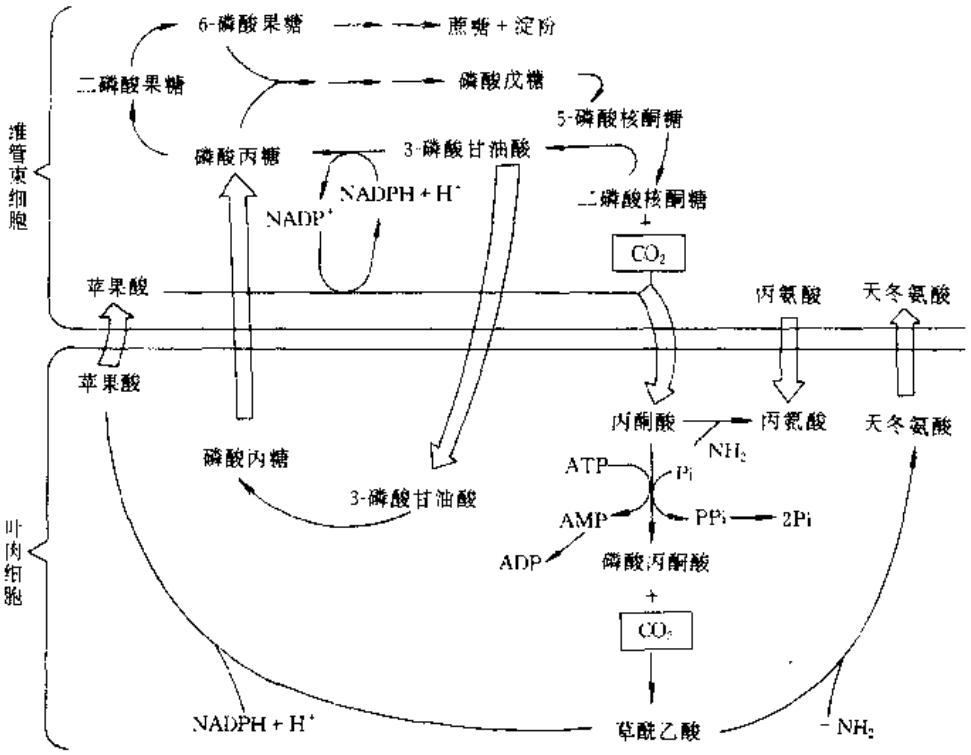


图5　四碳二羧酸循环与三碳循环的关系

注：粗箭头表示代谢物在细胞间的转移，PPi—焦磷酸

1.2.2.　动物体内的合成

动物的肝、肌肉利用葡萄糖合成糖原[5,6]。合成途径如图6所示。

1.3.　碳水化合物的分类

碳水化合物及其衍生物，都具有多羟基醛或酮的化学结构，可分为五类[17]。

(1) 单糖　简单的多羟基醛或酮，一般以环状半缩醛结构存在。

(2) 寡糖（低聚糖）　按聚糖中单糖基数分为双糖、叁糖等。

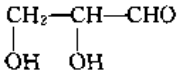
(3) 多糖　聚糖中单糖基数较多，如淀粉、纤维素等。

(4) 糖的衍生物　指糖的还原产物、氧化产物、氨基取代物以及糖苷化合物等。

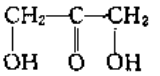
(5) 复合多糖　包括蛋白聚糖、糖脂、糖蛋白等。

2.　单　糖

单糖是不能再被水解成更小分子的糖[6]。随单糖所含羰基不同，又分为醛糖和酮糖二大类。根据单糖分子中碳原子的数目不同，又可分为丙糖（含三个碳原子）、丁糖、戊糖、己糖和庚糖。最简单的糖是丙醛糖（甘油醛）[367-47-5]（5）和丙酮糖（6）（α,α'-二羟基丙酮）。



[367-47-5]（5）甘油醛



（6）α,α-二羟基丙酮

在自然界中分布最广、意义大的是五碳糖（戊糖）如核糖（D-ribose）[50-69-1]、六碳糖（己糖）如葡萄糖（D-glucose）[50-99-7]。

2.1.　命　名

糖的名称一般不用有机化学系统命名。许多单糖都有一个俗名，一般与其来源有关。果糖来自水果；葡萄糖来自葡萄，葡萄汁中含有大量的葡萄糖；木糖为半纤维素的组成成分，存在于木材中，故得名木糖（D-xylose），[58-86-6]。合成法制得的糖，一般由英文俗名译音译过来的，如艾杜糖。

2.2.　分子结构

2.2.1.　不对称碳原子

不对称碳原子是连接四个不同原子或基团的碳原子，用C*表示（见图7）。

连接到C*原子上的4个不同原子和基团投影到一个平面上。水平键被视为垂直放置的纸平面之前，而垂直键则在纸面之后。这种相互关系在透视式中可看得更清楚。其中虚线指延伸在纸平面之后的键，而楔形键处于纸

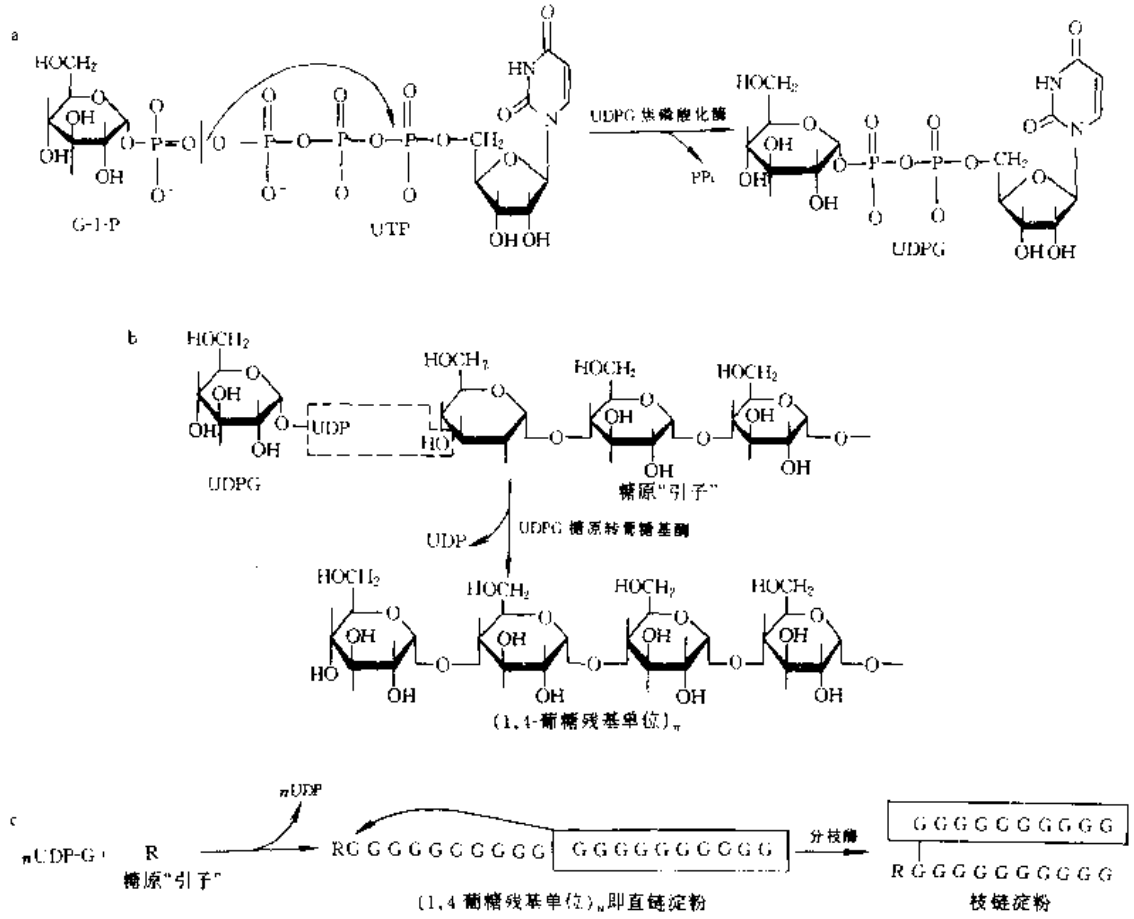


图 6 糖原合成的途径
G-1-P- 葡萄糖-1-磷酸

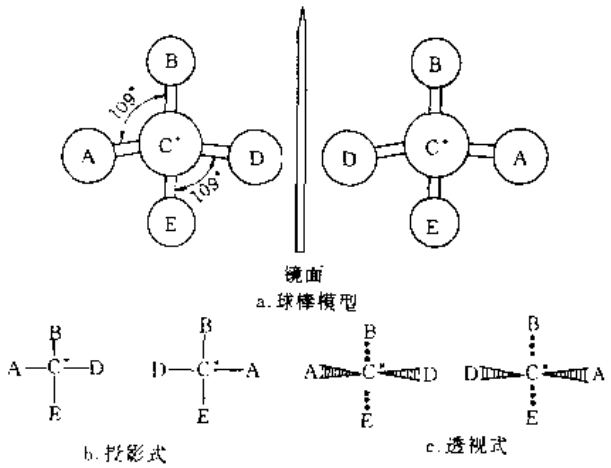


图 7 不对称碳原子

平面之前。

2.2.2. 构 型

构型 (configuration) 是指一个分子由于其中各原子特有的、固定的空间排列，而使该分子所具有的特定的立体化学形式。当某一物质由一种构型转变为另一种构型时，要求共价键断裂和重新形成。

最简单的单糖是甘油醛，它具有一个不对称碳原子，并具有旋光异构体的特征，见图 8。

只要将它的分子式重叠起来，即可表明它们并非等同，而是互为镜象，不能叠合，即一对对映体，也叫旋光异构体。其构型一个为 D 型，一个为 L 型。D-型结构式是羟基在右侧，L-型羟基在左侧。

2.2.3. 单糖的旋光性

单糖是旋光物质。它是通过尼克棱镜 (Nicol prism)

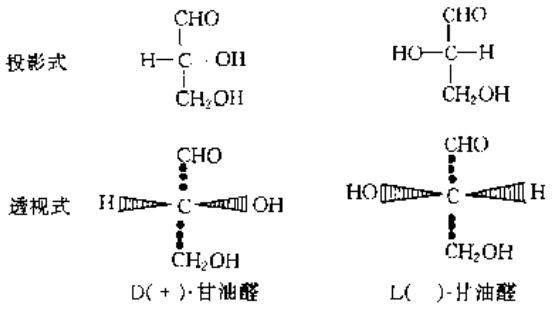


图 8　甘油醛结构

来测试的，由于棱镜的结构通过的只是沿某一平面振动的光波，其他都被遮断，这种光称为"平面偏振光"。当平面偏振光通过旋光异构物溶液时，则偏振面会向右(顺时针方向)或向左(反时针方向)旋转。这种能使偏振光振动面旋转的物质叫旋光性物质。使偏振光振动面右旋的叫右旋光性物质，而使偏振光振动面左旋的物质叫左旋光性物质。

旋光度是旋光性物质的一种物理性质。它和其他物理性质一样，在一定的条件下是一个常数。为了能使各种旋光性物质的旋光度为一常数，必须把影响旋光度的因素，如温度、浓度、光的波长、旋光管的长度等加以固定。旋光度常用比旋光度 $[\alpha]_D^t$ 表示，其数值前加"+"表示右旋，加"−"表示左旋。$[\alpha]_D^t$ 可用下式计算：

$$[\alpha]_D^t=\frac{\alpha_D\times 100}{l\cdot c}$$

式中　$[\alpha]_D^t$——t℃时，用钠光谱 D 线光源（波长为 589.6nm 与 589.0nm）测定时的比旋光度，(°)；

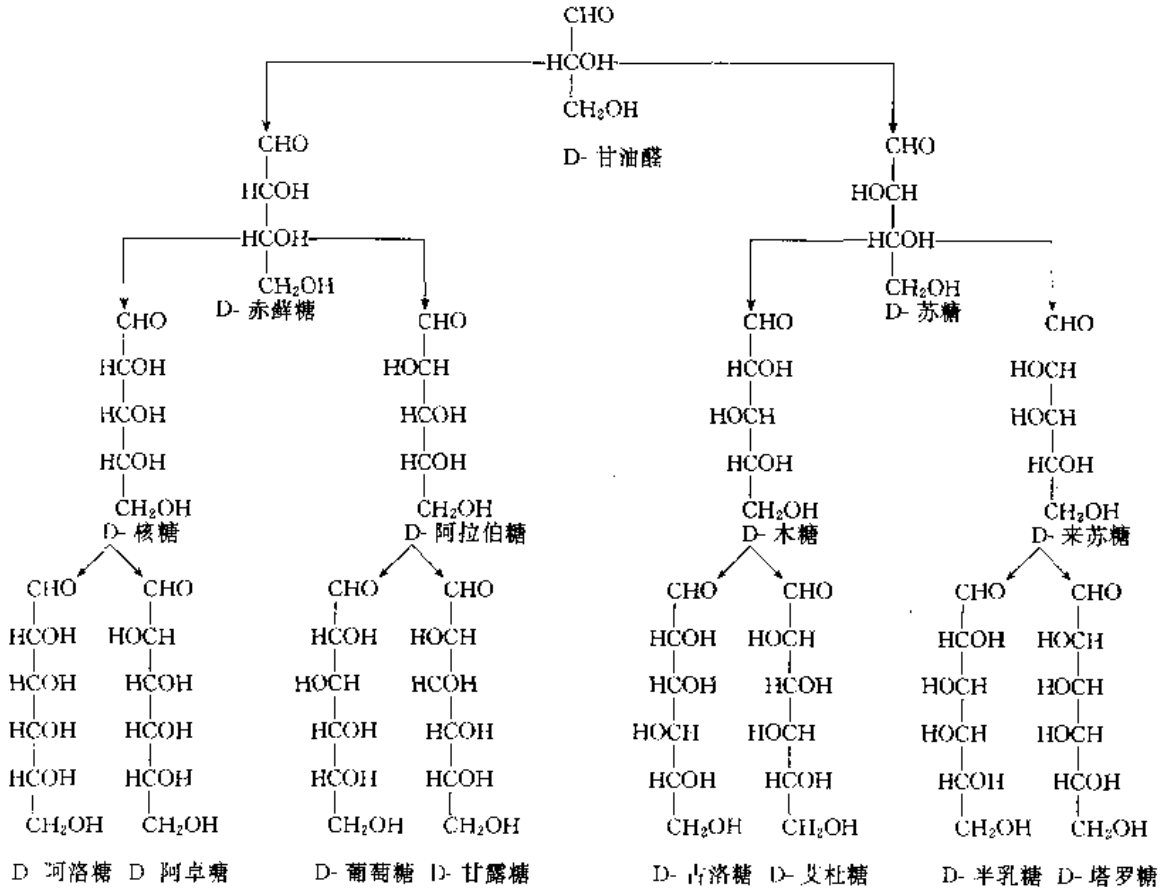
α_D^t——用上述条件测定的旋光度，(°)；

l——旋光管长度，dm；

c　溶液中有效组分的浓度，g/100mL。

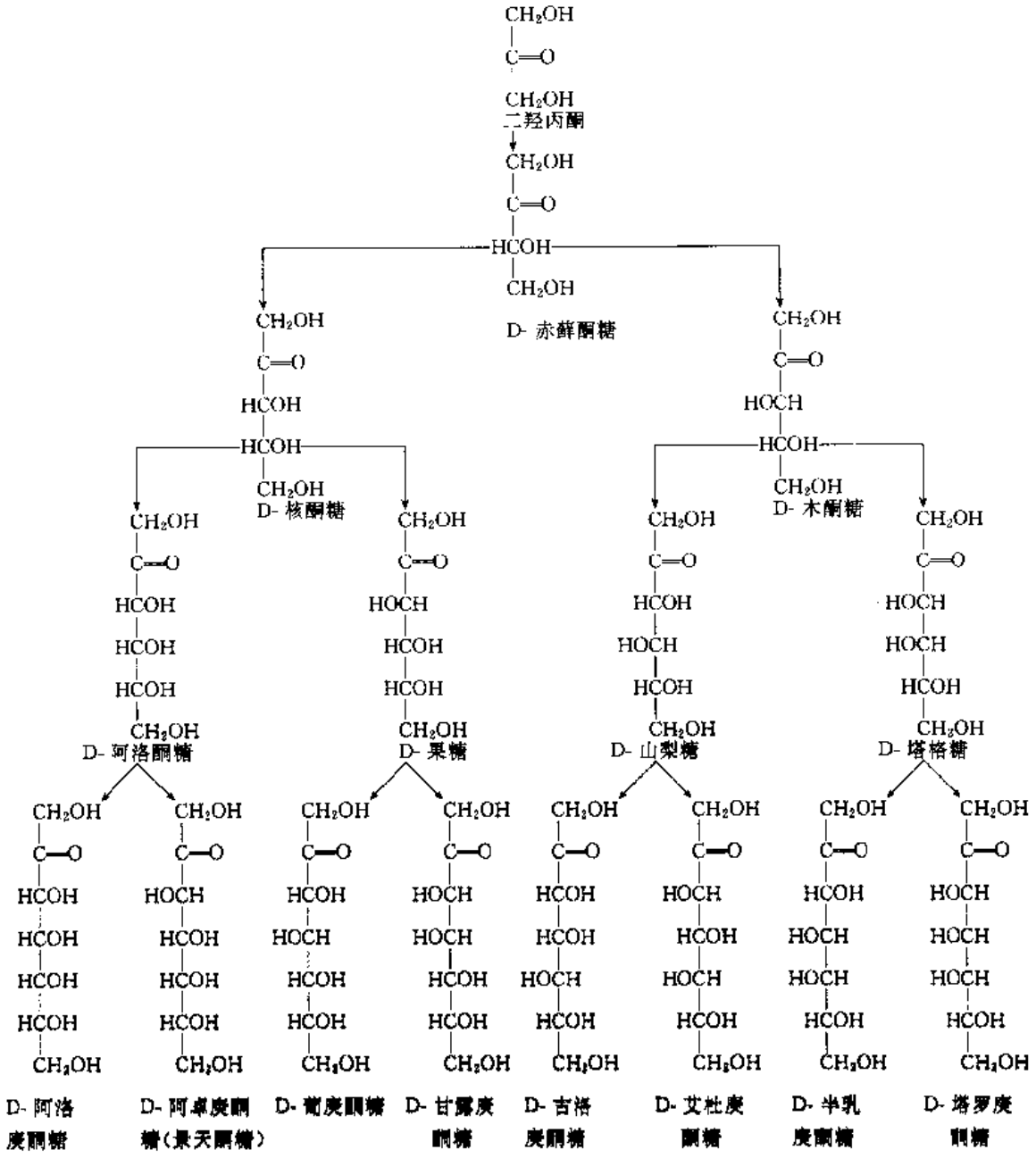
构型的涵义是指静态有机分子中基团在空间的取向。一个碳原子和 4 个不同的基团相连时，只可能有两种不同的空间排列，这两种不同的空间排列叫不同的构型。D 型醛糖和 D 型酮糖的结构如表 1 和表 2 所示。单糖的构型是以甘油醛为标准进行比较而确定的(图 9)。甘油醛有一个不对称碳原子，可以有一对对映体。假定右旋的甘油醛为 D 型，即其投影式中 -OH 基写在不对称碳原子右边的叫做 D 型；左旋的甘油醛则为 L 型，即其投影式中—OH 写在不对称碳原子左边的叫 L 型。葡萄糖和果糖的空间构型是以不对称碳原子 C_5 上的—OH 在空间的排列与甘油醛的不对称碳原子上的—OH 在空间的排列相比较而确定的。如与 D-甘油醛相同，则为 D 型；如与 L-甘油醛相同，则为 L 型。其他单糖

表 1　D-型醛糖（开链）



(L 型醛糖是 D-型的对映体)

表 2 D-型酮糖（开链）



（L-型酮糖是 D-型的对映体）

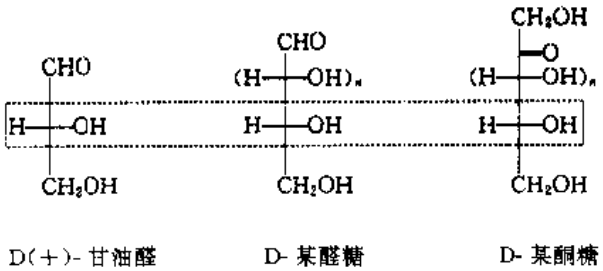


图 9 以甘油醛为标准确定构型

的构型均按此比较确定。

2.3. 性 质

2.3.1. 物理性质

（1）旋光性 一切糖都具有不对称碳原子因而都具有旋光性。旋光性是鉴定糖的一个重要指标。表 3 示出几个重要单糖的比旋光度。

（2）甜度 各种糖甜度不一，常以蔗糖的甜度为标准进行比较，表 4 是几种单糖的相对甜度。

（3）溶解度 单糖分子中有多个羟基，增加了单糖的溶解度，尤其是在热水中溶解度加大。单糖不溶于乙醚、丙酮等有机溶剂。

（4）沸点 由于单糖分子间氢键较多，使单糖的沸点较高，在 0.8mmHg（1mmHg＝133.322Pa）压力下，丙

表 3　各种糖在 20℃（钠光）时的比旋光度

重　要　单　糖	比旋光度，(°)
D-葡萄糖	+52.2
D-果糖	−92.4
D-半乳糖	+80.2
L-阿拉伯糖	+104.5
D-甘露糖	+14.2
D-阿拉伯糖	−105.0
D-木糖	+18.8

表 4　糖的相对甜度

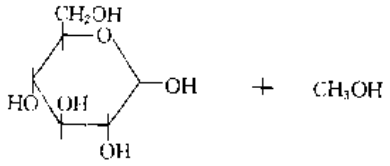
单糖种类	相对甜度	单糖种类	相对甜度
蔗糖	100	木糖	40
果糖	173	麦芽糖	32
转化糖①	130	半乳糖	32
葡萄糖	74	乳糖	16

① 由蔗糖水解生成的葡萄糖与果糖的混合物称转化糖。

醛糖的沸点约为 150℃，在常压下（760mmHg）在没有到达沸点之前分子便发生分解。

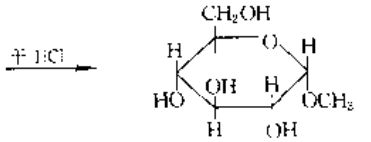
2.3.2.　化学性质

（1）糖苷的生成和天然糖苷　单糖的半缩醛的羟基易与醇、酚的羟基反应，失水形成醛缩式衍生物，通称为糖苷。若糖苷中有非糖部分，称为配糖体；若配糖体也是单糖，便缩合成双糖。由于单糖有 α-型（7）和 β-型，故生成的糖苷也有 α-型（8）和 β-型之分。



α-D-吡喃葡萄糖

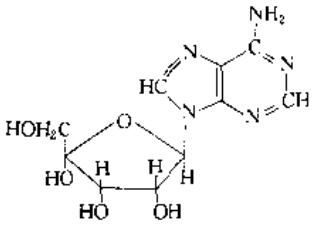
(7)



α-D 甲基葡萄糖(O-糖苷)

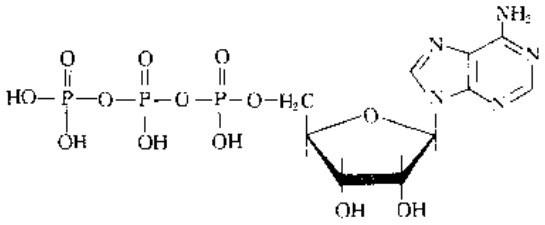
(8)

天然存在糖苷多为 β-型，如（9）、（10），常见的糖基为葡萄糖、半乳糖、甘露糖、鼠李糖。非糖配基有多种类型的化合物如表 5 所示。



β-腺嘌呤核苷(N-糖苷)

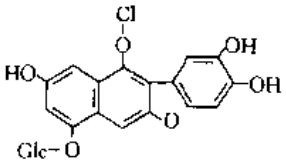
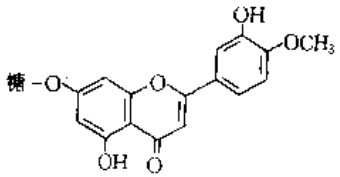
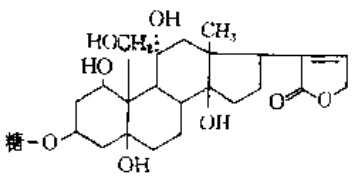
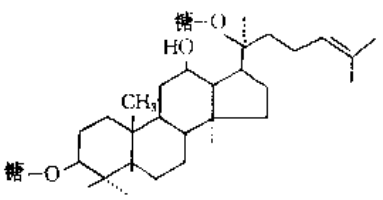
(9)



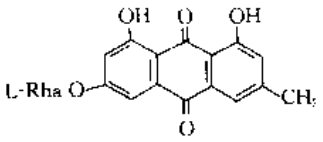
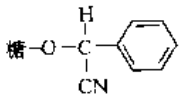
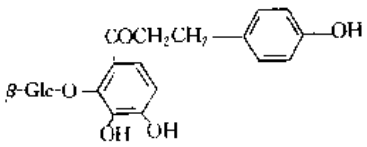
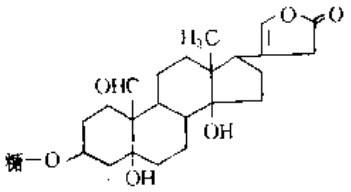
三磷酸腺苷或简称 ATP

(10)

表 5　几种常见的糖苷及其配基

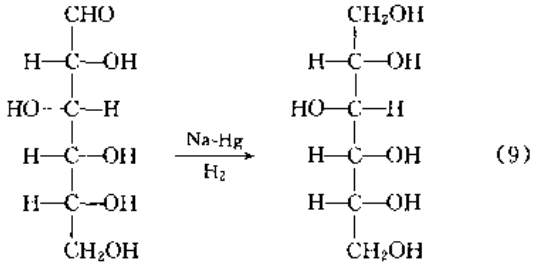
化　学　结　构	名　称	功　用
	花青素（矢车菊糖苷）	花卉的色素
	橙皮苷	低热量甜味剂，对细胞色素 c 旁路电子传递系统起作用
	乌本苷（ouabain）	强心苷，抑制 K-Na-ATP 酶活性
	原人参皂苷	滋补

续表

化学结构	名称	功用
	鼠李糖苷，俗称大黄素	泻药
	苦杏仁苷	水解后产生HCN和苯甲醛
	根皮苷	抑制葡糖在肾小管的重吸收，引起糖尿病
	毒毛旋花苷(强心毒苷)	强心药物

注：Glc—葡萄糖，Rha—鼠李醇。

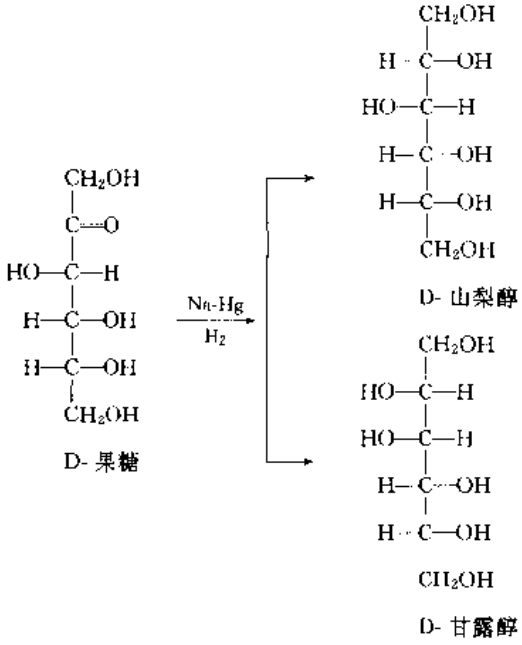
(2) 还原作用　单糖分子中含有游离的羰基，易被还原。在钠汞齐及硼氢化钠类还原剂作用下，醛糖还原成糖醇，如式(9)所示。



(9)

D-葡萄糖　　D-山梨醇

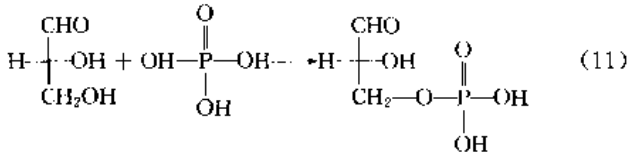
酮糖还原成两个具有同分异构的羟基醇，如式(10)所示。



(10)

糖醇广泛存在于植物中。山梨醇在苹果、桃等水果中。它常用作食品添加剂，增加食物甜度。它的含热量与蔗糖相同(16.7kJ/g)，可用它替代蔗糖。

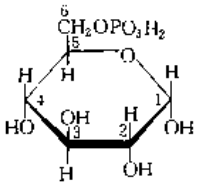
(3) 成酯作用和成醚作用　单糖分子中含有多元醇，在弱碱条件下与酸形成酯，如式(11)所示。



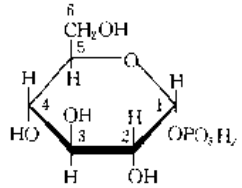
(11)

D-甘油醛-3-磷酸酯

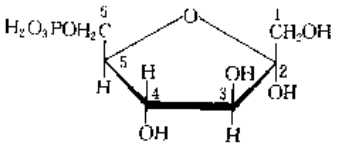
生物体内较重要的糖酯是磷酸酯，它们是糖代谢的中间产物，如(11)～(14)。



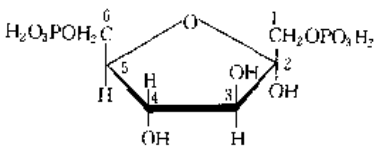
(11) α-D-葡萄糖-6-磷酸



(12) α-D-葡萄糖-1-磷酸

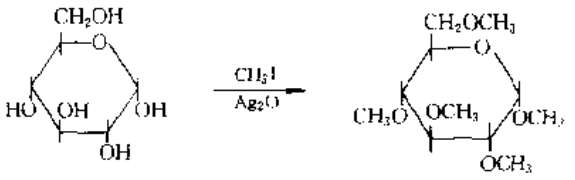


(13) α-D-果糖-6-磷酸



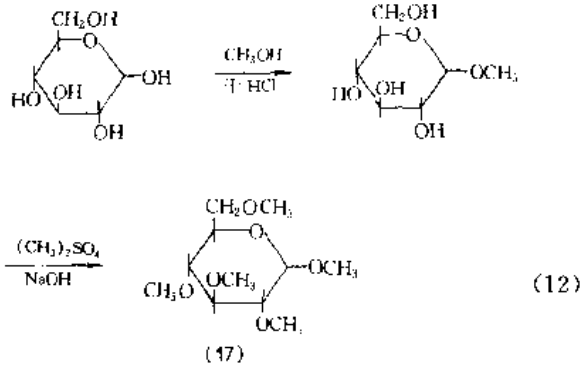
(14) α-D-果糖-1,6-二磷酸

葡萄糖(15)用氧化银和碘甲烷处理得到五甲基醚



(15)　　(16)

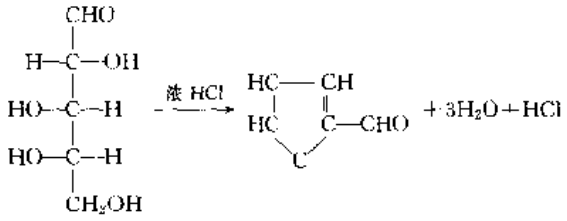
(16)。将葡萄糖转化为甲基糖苷后，在碱性条件下，用硫酸二甲酯处理，亦可得到糖甲基醚[2](17)，如式(12)所示。



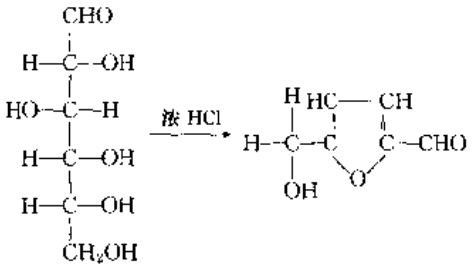
(12)

(17)

(4) 脱水作用　戊糖与强酸共热，脱水生成糠醛，如式 (13) 所示。己糖与强酸共热分解成甲酸、CO_2、乙酰丙酸及少量羟甲基糠醛，如式 (14) 所示。



戊糖　　糠醛　　(13)



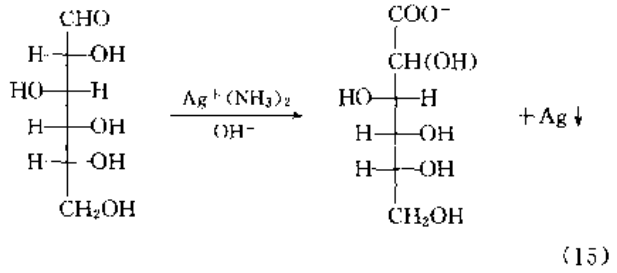
己糖　　羟甲基糠醛

+乙酰丙酸+甲酸+CO_2+H_2O+HCl　　(14)

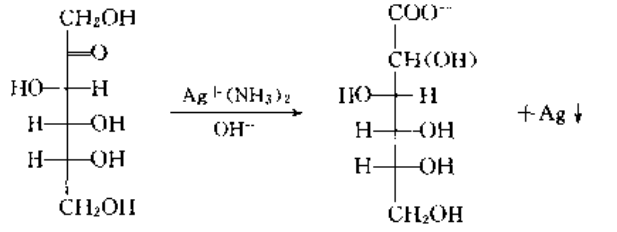
糠醛和羟甲基糠醛与某些酚类作用生成有色缩合物。利用该性质可以鉴定糖。

(5) 氧化作用　单糖含醛基或酮基易被氧化。

a. 碱性条件下的氧化　醛基或被半缩醛羟基易被吐伦试剂和菲林试剂氧化。如 D-葡萄糖用这两种试剂处理可分别生成银镜和氧化亚铜红色沉淀。酮糖亦然。如式 (15) 和式 (16) 所示。



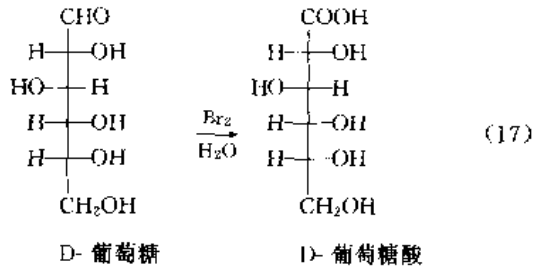
(15)



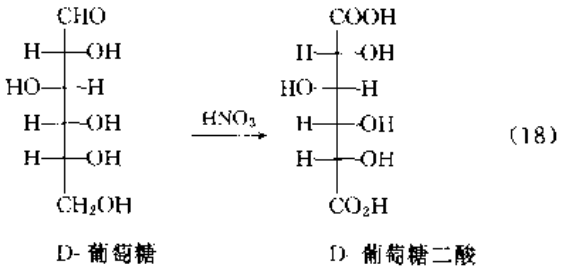
(16)

可以利用该反应鉴定糖。

b. 酸性条件下的氧化　在不同强度酸性条件下，氧化产物不同，如式 (17) 和式 (18) 所示。



D-葡萄糖　　D-葡萄糖酸　　(17)



D-葡萄糖　　D-葡萄糖二酸　　(18)

单糖用高碘酸氧化，则单糖链断裂，生成甲酸和甲醛，如式 (19) 所示。

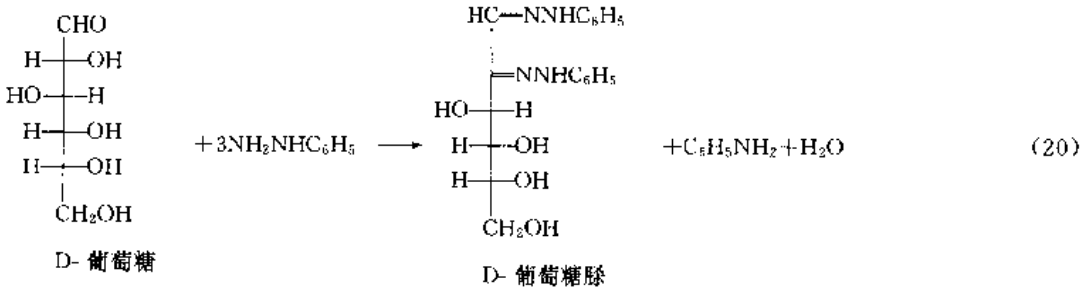
$$\text{六碳糖}\xrightarrow{\text{高碘酸}}\text{甲酸}+\text{甲醛} \qquad (19)$$

单糖在生物体内氧化见糖代谢。

(6) 成脎作用　单糖具有自由的羰基与苯肼作用生成糖脎。如 D-葡萄糖与苯肼反应生成 D-葡萄糖脎，如式 (20) 所示。

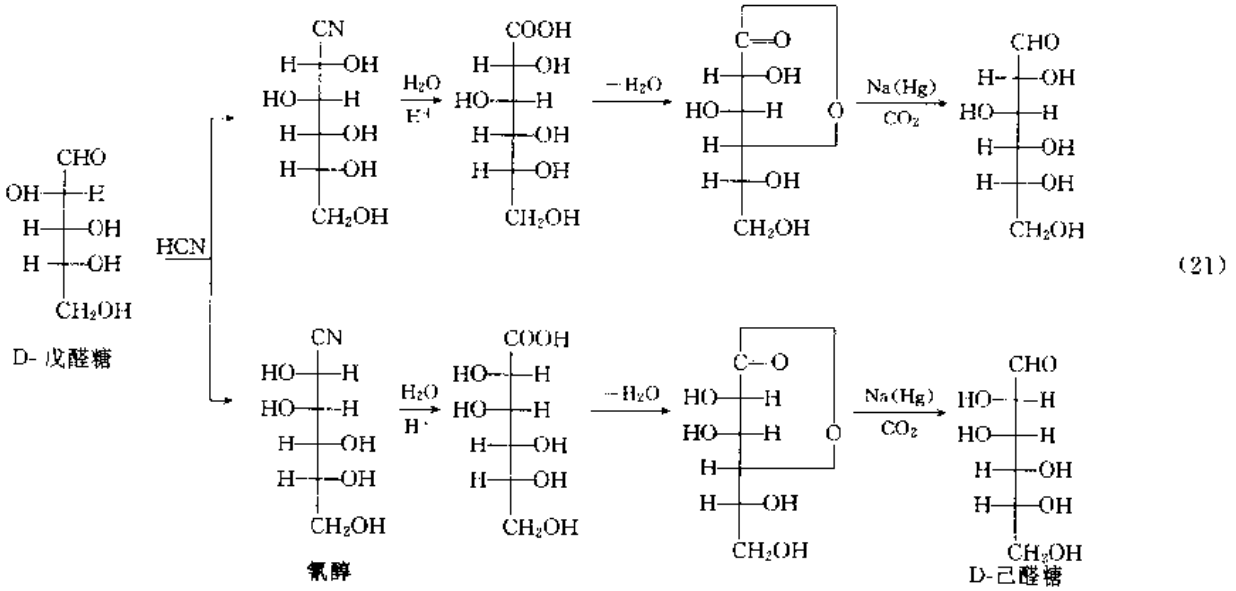
糖脎是不溶于水的黄色晶体，不同的糖脎晶形不同，反应中生成速度不同，据此可用作糖的鉴定。

(7) 醛糖的递升和递降　1886 年 Kiliani-Fischer 合成法可将醛糖与 HCN 加成后水解，生成糖酸，失水而成内酯，内酯用钠汞齐和水还原后，即可得到多一个碳原子的醛糖，这个过程叫递升；相反，若变为减少一个碳原子的醛糖的过程叫递降[3]。如式 (21) 和式 (22) 所示。



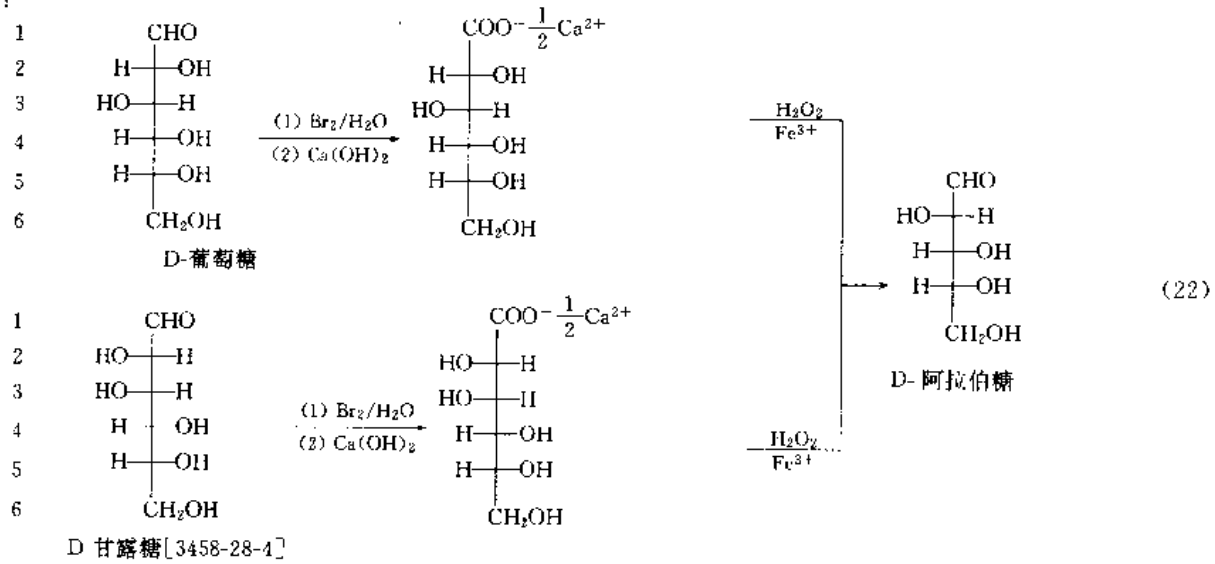
D-葡萄糖　　D-葡萄糖脎

递升：



氰醇　　D-己醛糖

递降：



D-葡萄糖

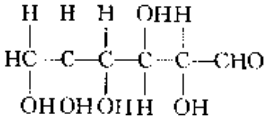
D-阿拉伯糖

D-甘露糖[3458-28-4]

2.4. 葡萄糖的结构

2.4.1. 葡萄糖的开链结构

纯净的葡萄糖由碳(40%)、氢(6.7%)和氧(53.3%)组成的，用冰点降低法和沸点升高法测出其分子量180，分子式为$C_6H_{12}O_6$。经科学实验确定葡萄糖的链状结构是：



上述结构可以简化，用"├"表示碳链及不对称碳原子羟基位置，"△"表示醛基"—CHO"，"–"表示羟基"–OH"，"O"表示第一醇基，葡萄糖链状结构简化如图 10 所示。

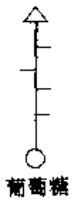


图 10　葡萄糖结构

其他单糖结构亦均可如上述简化，如甘露糖、半乳糖简化见图 11。

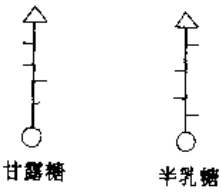


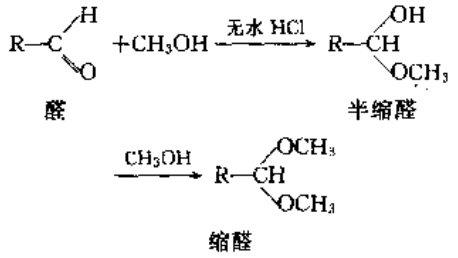
图 11　甘露糖、半乳糖结构

2.4.2.　葡萄糖的环状结构

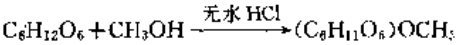
葡萄糖的某些物理性质和化学性质与直链结构不相符。如 D-(+)-葡萄糖：

(1) 具有醛基可被吐伦试剂和菲林试剂氧化但却不与饱和 $NaHSO_3$ 加成。

(2) 一般醛应在无水 HCl 存在下与 2mol CH_3OH 反应生成缩醛，如式 (23) 所示，但葡萄糖却只和 1mol CH_3OH 作用生成稳定化合物，如式 (24) 所示。

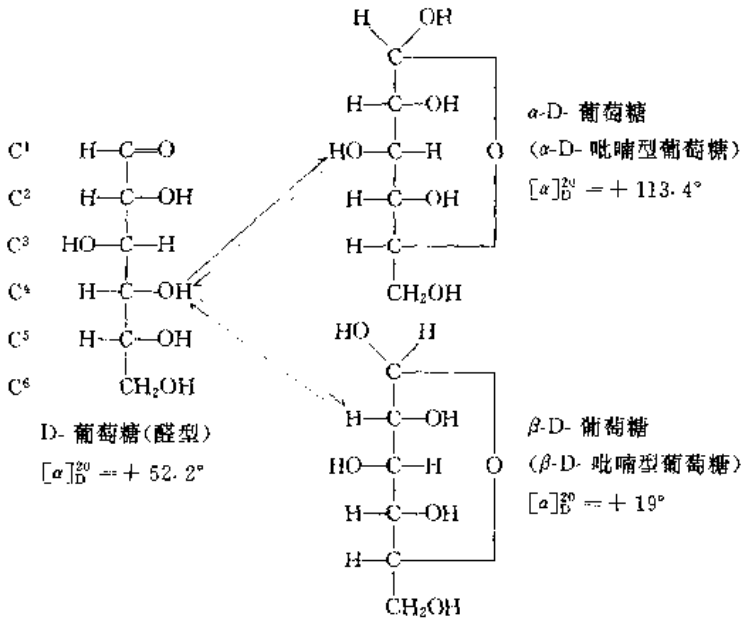


(23)



(24)

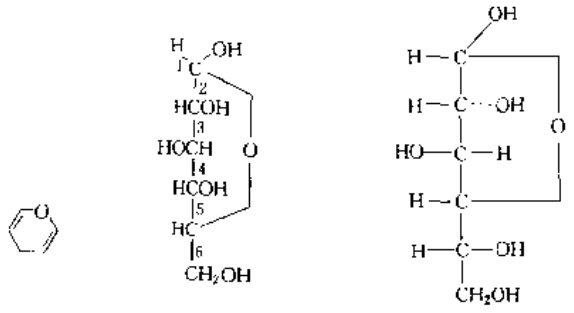
(3) 葡萄糖有变旋现象。把新制备的葡萄糖溶解于水中时，最初的比旋光度是+113.4°。此后逐渐下降到+52.5°，并不再改变。该现象并非因葡萄糖在水中分解所致。若把溶液蒸发干后，仍可得到+113.4°的 D-葡萄糖。这种旋光改变的现象叫做变旋现象。若把比旋光度为 113.4°的葡萄糖的浓溶液在 110℃时结晶，得到比旋光度为+19°葡萄糖。这两种葡萄糖溶液放置一定时间后，比旋光度各有改变，前者降低，后者升高，最后均变为+52.5°。为了区别这两种糖，将比旋光度为+113.4°的叫做 α-D(+)-葡萄糖，+19°的叫做 β-D(+)-葡萄糖。这些性质是因葡萄糖分子中既有醛基又有羟基，它们彼此间相互作用形成了半缩醛。即葡萄糖醛基与 C^5 上的羟基作用形成六元环的半缩醛。使 C^1 变为不对称碳原子，形成一对非对映旋光异构体。一般规定半缩醛碳原子上的 –OH(称半缩醛羟基)与决定单糖构型的 C^5 上的羟基在同一侧称为 α-型葡萄糖；不在同一侧者为 β-型葡萄糖，如式 (25) 所示。



(25)

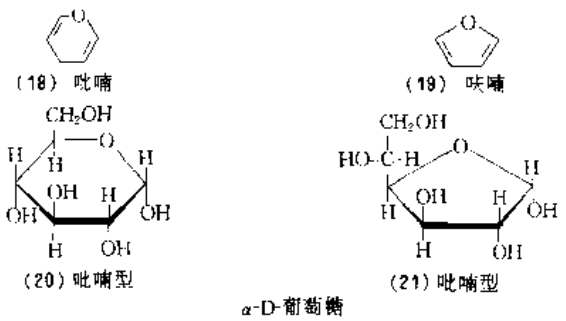
注：C^1，C^2……等表示碳的位级数，即 C^2 表示第二位碳，下同

半缩醛 C^1 与 C^5 通过氧原子形成一个含氧的六元环与吡喃结构相似，具有这种结构的葡萄糖称 D-吡喃葡萄糖。

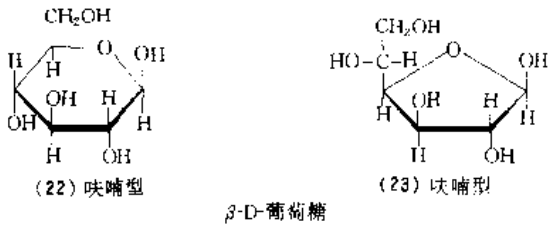


吡喃 (18)　α-D-吡喃葡萄糖　呋喃型葡萄糖

由于在 α-D-吡喃葡萄糖分子中存在着过长的氧桥，这是不合理的。采用透视式更真实地表达葡萄糖的环状结构[6]，如(18)～(23)所示。



(18) 吡喃　(19) 呋喃　(20) 吡喃型　(21) 吡喃型　α-D-葡萄糖

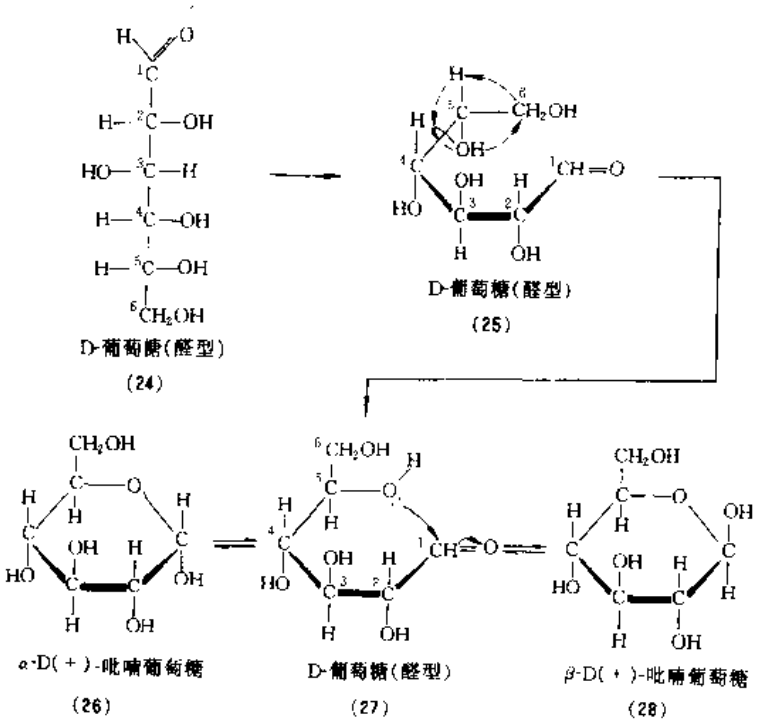


(22) 呋喃型　(23) 呋喃型　β-D-葡萄糖

上列各透视式中省略了构成环的碳原子。粗线表示平面向前的边缘，细线是向后的边缘。对于 D-葡萄糖来说，投影式中向右的羟基在透视式中处于平面之下。在投影式中向左的羟基在透视式中处在平面之上的位置。当直链形葡萄糖 C^5 上的羟基与 C^1 上的醛基连成 1-5 型氧桥，形成环形的时候，为了使 C^5 上的羟基与 C^1 醛基接近，依照单键自由旋转不改变构型的原理，将 C^5 旋转 109°28′，所以 D-葡萄糖的尾端羟甲基在平面之上。透视式中，D、L 和 α、β 的确定是以 C^5 上羟甲基和半缩醛羟基在含氧环上的排布来决定的。如果氧环上的碳原子按顺时针方向排列时，羟甲基在平面之上为 D 型，在平面之下为 L 型。在 D 型中半缩醛羟基在平面之下为 α 型，在平面之上为 β 型。可用图 12，(24)～(28)表达。

2.4.3. 葡萄糖的构象

据 X 射线晶体分析，葡萄糖吡喃环与环己烷六元环上的碳原子不在一个平面上，有椅式和船式两种构象，椅

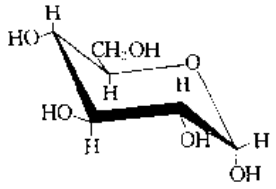


D-葡萄糖(醛型) (24)　D-葡萄糖(醛型) (25)

α-D(+)-吡喃葡萄糖 (26)　D-葡萄糖(醛型) (27)　β-D(+)-吡喃葡萄糖 (28)

图 12　D 型葡萄糖构型

式比船式稳定。α-D-吡喃葡萄糖（29）和 β-D-吡喃葡萄糖（30）的构象如下：



α-D-吡喃葡萄糖　　β-D-吡喃葡萄糖

(29)　　(30)

2.5. 葡萄糖的生物合成

葡萄糖的生物合成可以简单地通过两个丙糖的醇醛缩合反应而得到[13]，如式（26）所示。

2.6. 葡萄糖结构测定

1885 年已知道葡萄糖是一个六碳醛糖，含有 4 个不对称碳原子，有 16 种旋光异构体。在这 16 种异构体中确定葡萄糖的结构是一件难事。1891 年 Fischer 提出葡萄糖的开链结构。他假定 C^5 上的羟基在投影式右侧，D-型。他通过实验确定了其他三个不对称性碳原子的构型。

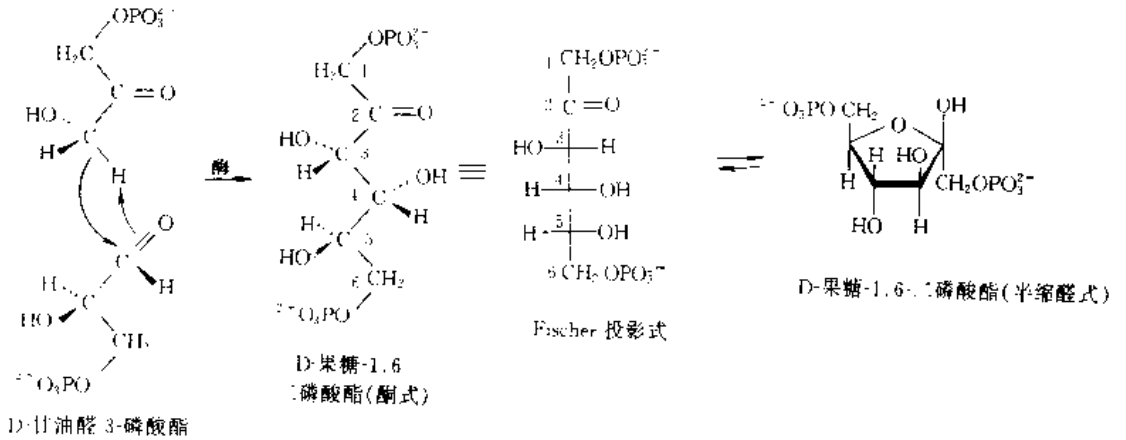
实验 1　用递升法使阿拉伯糖得到葡萄糖和甘露糖的混合物。因反应只涉及阿拉伯糖的醛基，产物中 2 位 C 为新增不对称碳原子，3 位 C、4 位 C、5 位 C 为阿拉伯糖不对称碳原子，故这 3 个不对称碳原子与葡萄糖和甘露糖的这 3 个不对称碳原子相同，见式（27）。

实验 2　阿拉伯糖经硝酸氧化得到糖二酸有旋光活性，说明阿拉伯糖 2 位 C 上的羟基一定在左侧，见式(28)。

于是葡萄糖、甘露糖的 2 位 C、3 位 C、5 位 C3 个不对称碳构型即可确定，见式（29）。

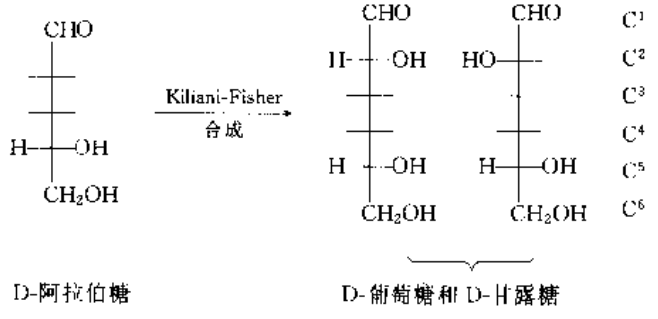
实验 3　葡萄糖和甘露醇经硝酸氧化都得到有旋光活性的糖二酸。

从构型 b 看无论 C^4 上的羟基在哪一侧氧化得到的糖二酸都具有旋光性，如式（31）所示，但从构型 a 可知 C^4 羟基只有在右侧糖二酸才有旋光性，如式（30）所示。于是便可确定葡萄糖和甘乳糖 C^4 的构型。至此经上述实验三种糖的不对称碳构型全部确定。但下面的构型 c 和构型 d 哪一个是葡萄糖还不能确定。



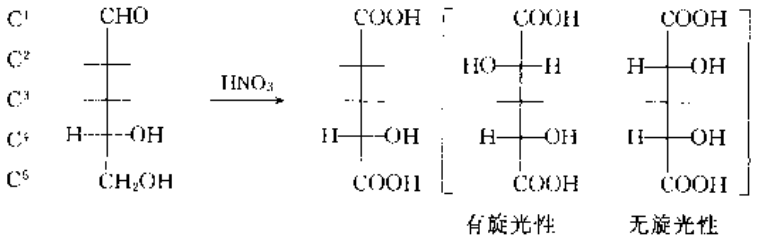
D-甘油醛 3-磷酸酯　　D-果糖-1,6-二磷酸酯(酮式)　　Fischer 投影式　　D-果糖-1,6-二磷酸酯(半缩醛式)

(26)



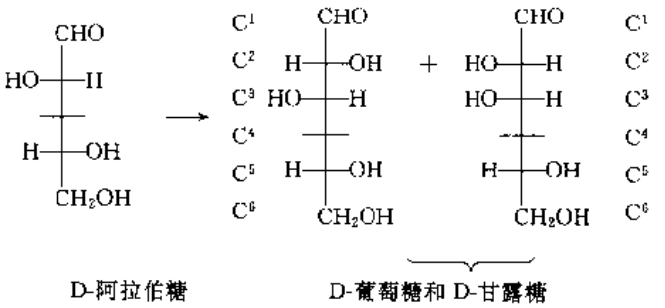
D-阿拉伯糖　　D-葡萄糖和 D-甘露糖

(27)



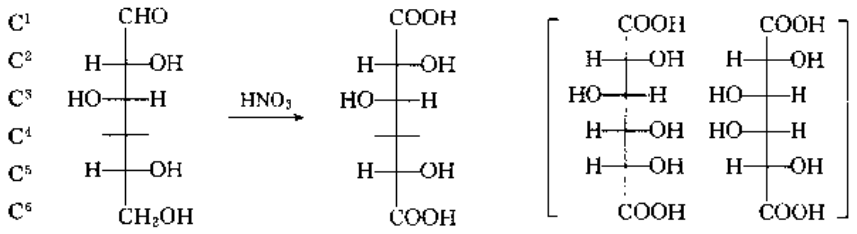
有旋光性　　无旋光性

(28)



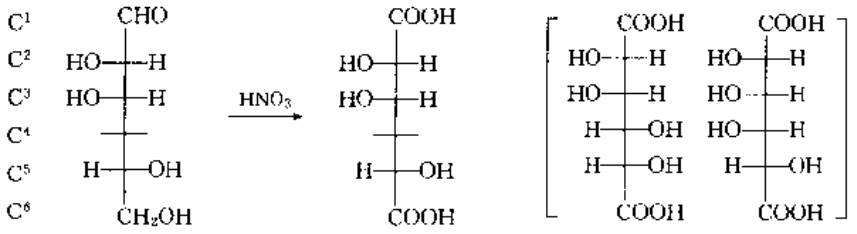
(29)

D-阿拉伯糖 D-葡萄糖和D-甘露糖



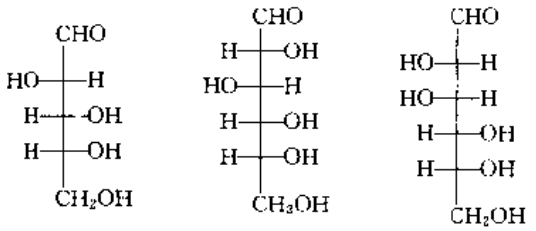
(30)

a 有旋光性 有旋光性 无旋光性



(31)

b 有旋光性 有旋光性 无旋光性



D-阿拉伯糖 [10323-20-3]

c d D-葡萄糖和D-甘露糖

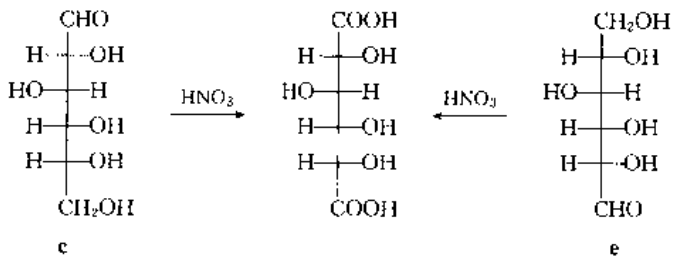
实验4 构型c和d分别氧化可得到不同的糖二酸。若把构型c中—CHO和—CH_2OH互换位置变为构型e，成为另一种醛。e氧化可得到c氧化的产物，如式(32)所示。

把构型d的—CHO和—CH_2OH互换位置得到构型式f。实际上f和d构型完全相同(平面上旋转180°可重合)，如式(33)所示。这就说明葡萄糖和甘露糖二种糖中，哪一个得到糖二酸能构型式f的糖，氧化制备，哪一个糖构型式即为c。

实验证明D-葡萄糖氧化得到的糖二酸可由L-古罗糖氧化制得。所以D-葡萄糖构型为构型c，D-甘露糖为d。

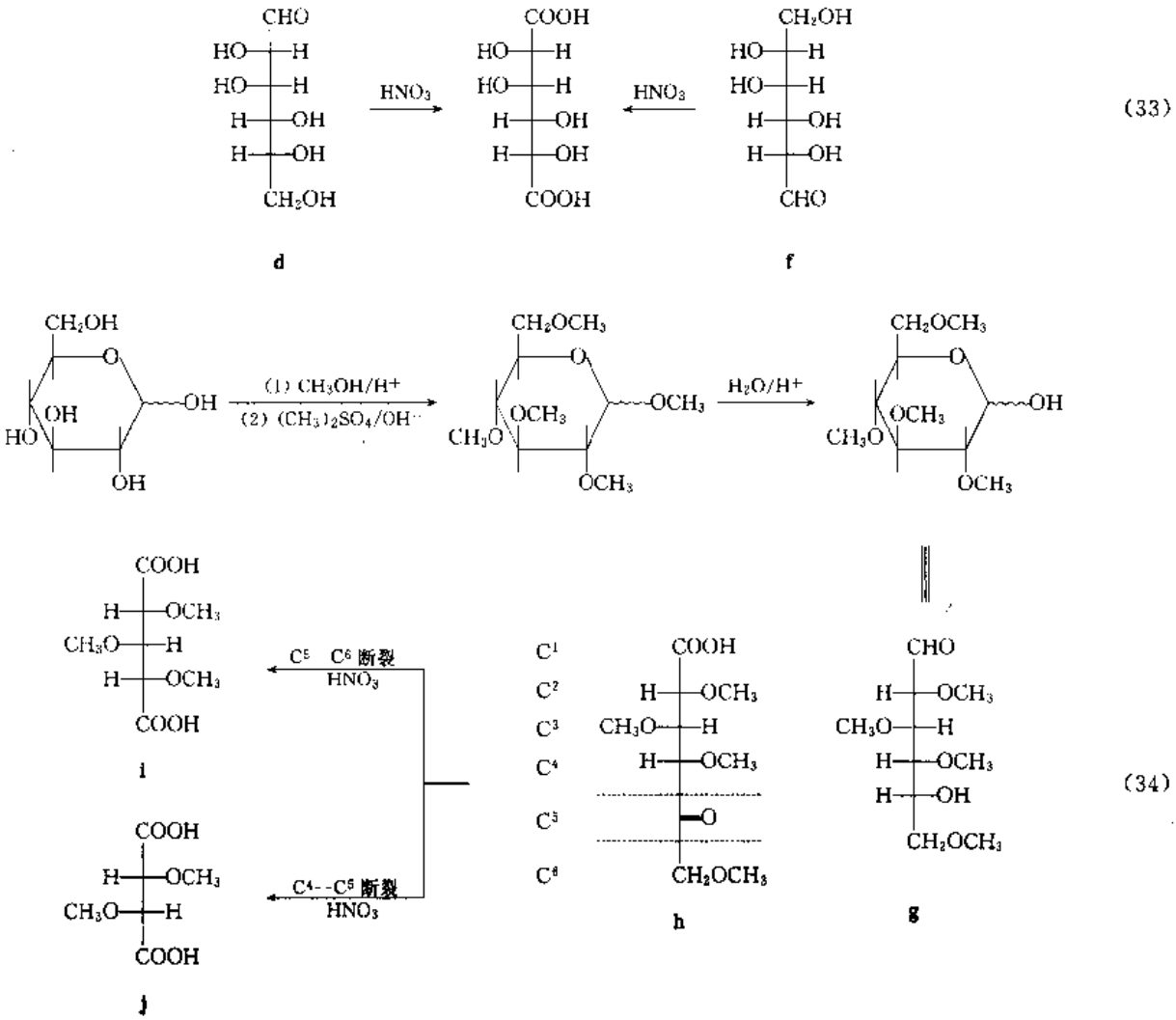
2.7. 葡萄糖环尺寸测定

1926年哈武斯报道了D-葡萄糖环状结构后，又对葡萄糖进行了全甲基化反应，得到甲基四-*O*-甲基-D-葡萄糖苷。后用稀酸处理使其恢复糖的半缩醛羟基。可推知四-*O*-甲基D-葡萄糖可能具有开链结构g。在开链结构中只有醛基和与之作用成环的羟基易被氧化。用硝酸氧化得到四甲氧基酮酸h。再用硝酸反应，可使酮羰基两侧的C—C键断裂。若断裂C^5—C^6键则生成三甲氧基五碳糖二酸i；若断裂C^4—C^5间的键，则生成二甲氧基四碳糖二酸j。D-葡萄糖经以上处理得到预期结果。说明自由羟基在C^5上，所以D-葡萄糖为六元环(吡喃)糖。若D-葡



(32)

c e



葡糖为五元环（呋喃）糖，自由羟基应在 C^4 上，经以上处理会得到完全不同的结果，如式（34）所示。

2.8. 单糖组分分析

动、植物体液中及微生物发酵液内均含有单糖，可用成脎反应、与碱性铜试剂等反应鉴定。此外还可用薄层层析、高压液相层析、气相层析等方法作定性和定量测定。

2.8.1. 薄层层析

如玉米芯水解物在硅胶-石膏薄层层析测得为木糖。6 种单糖混合物的纸上层析在三甲基吡啶溶剂中展开，用碱性硝酸，银试剂显色。结果如图 13 所示。

2.8.2. 高压液相层析

利用高压液相层析可以定量测定混合单糖样品中每种单糖的比例。如在 0.46cm × 25cm 的柱中，载体 Macherey-Nagel-NH_2，用紫外检测器，在紫外 188nm 下检测，用乙腈-水（75∶25）洗脱，流速 2mL/min。样品中的鼠李糖、木糖、阿拉伯糖、果糖、甘露糖、葡萄糖、半乳糖等都可得到分离，如图 14a 所示。在检测过程中，糖的检测器常用折光指数。如用氨基丙硅为载体，以折射率检测，流速 1.2mL/min，能够把 α、β 异构体分离，如图 14b。

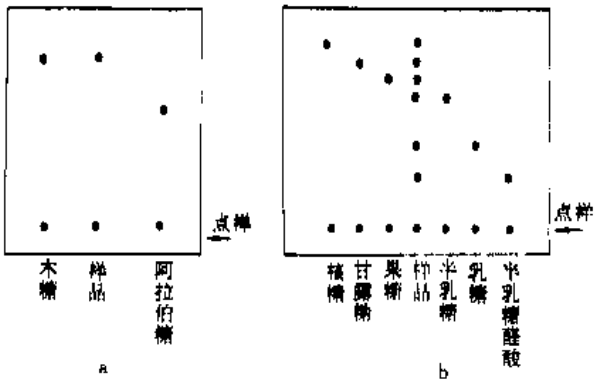


图 13　薄层层析图谱

a. 玉米芯水解物的硅胶-石膏薄层层析图谱

溶　　剂：乙酸乙酯-异丙醇-水

显色试剂：二苯胺-苯胺-磷酸

b. 6 种单糖混合物的纸层析图谱

溶　　剂：三甲基吡啶

显色试剂：碱性硝酸银

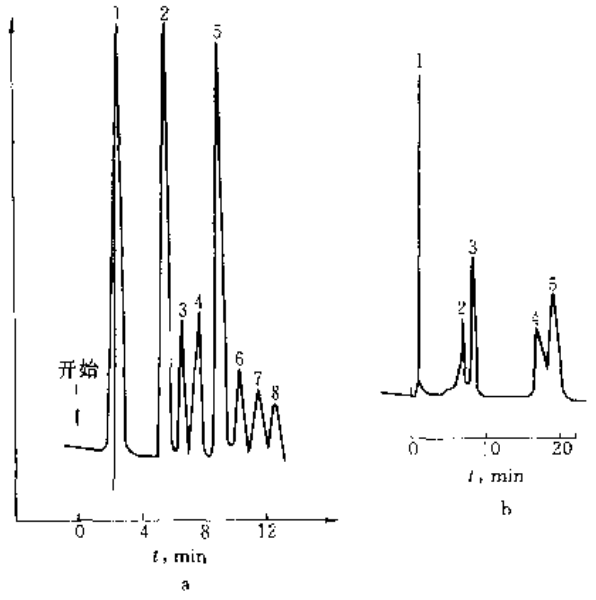


图14 各种糖类的高压液相层析图谱

a. 1—溶剂；2—鼠李糖；3—木糖；4—阿拉伯糖；5—果糖；6—甘露糖；7—葡萄糖；8—半乳糖

b. 1—水；2—α-半乳糖；3—β-半乳糖；4—α-乳糖；5—β-乳糖

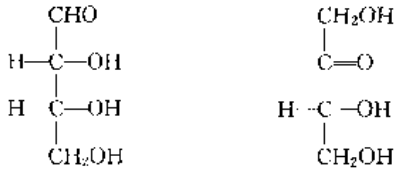
2.9. 重要的单糖

2.9.1. 丙 糖

丙糖含有3个碳原子。较重要的丙糖有D-甘油醛（5）和二羟丙酮（6），见2. 单糖。它们的磷酸酯是糖代谢的重要的中间产物。

2.9.2. 丁 糖

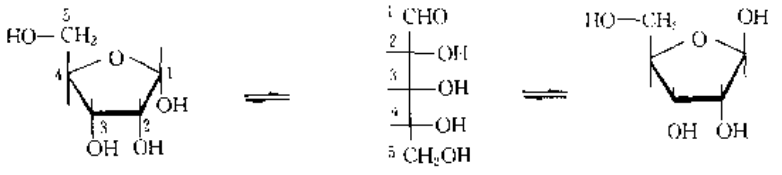
丁糖含有4个碳原子，自然界中常见的丁糖有D-赤藓糖（31）及D-赤藓酮糖（32）。它们的磷酸酯是糖代谢的重要中间产物。



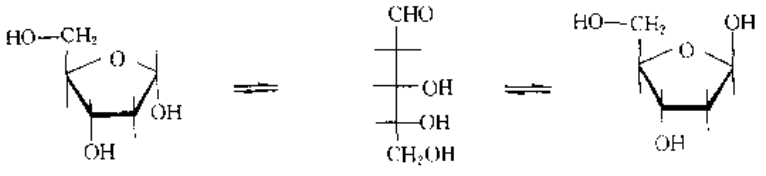
（31）D-赤藓糖[583-50-6] （32）D-赤藓酮糖

2.9.3. D-核糖和D-2-脱氧核糖

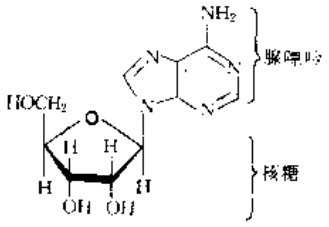
D-核糖（33）和D-2-脱氧核糖（34）是极重要的戊醛糖，其α、β型的转化如式（35）、（36）所示。脱氧核糖是脱氧核糖核酸（DNA）的组成成分，核糖是核糖核酸（RNA）的组成成分。它们大多以戊聚糖或糖苷形式存在。它们的衍生物核醇是某些维生素及辅酶的组成成分，如（35），（36）所示。



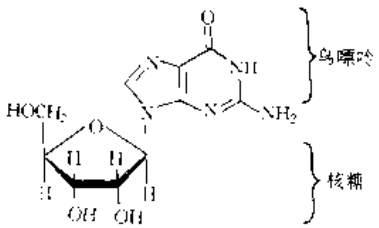
α-D-核糖 （33）D-核糖 β-D-核糖 （35）



α-D-2-脱氧核糖 （34）D-2-脱氧核糖 β-D-2-脱氧核糖 （36）

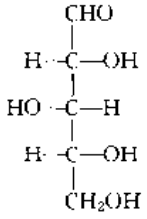


腺苷A
9-β-D-核呋喃糖腺嘌呤
（35）

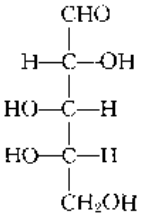


鸟苷(G)
9-β-D-核呋喃糖鸟嘌呤
（36）

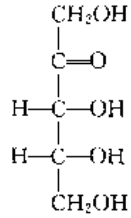
重要的戊醛糖还有 D-木糖（37）、L-阿拉伯糖（38）。它们是植物粘质、树胶、果胶以及半纤维素的成分，戊酮糖有 D-核酮糖（39）和 D-木酮糖（40）。它们都是糖代谢的中间产物。



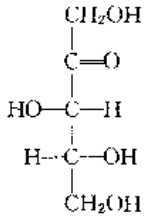
(37) D-木糖



(38) L-阿拉伯糖



(39) D-核酮糖

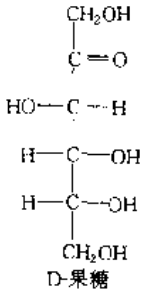


(40) D-木酮糖

2.9.4. 己　糖

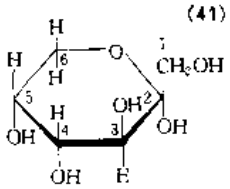
(1) D-葡萄糖　是自然界中分布最广的己醛糖，以游离状态存在于葡萄（熟葡萄中含 20%～30%）等甜水果中。哺乳动物血液中含有葡萄糖（80～100mg/100mL 血），故称血糖。自然界中存在着右旋葡萄糖，比旋光度 +52.5°。是许多多糖的组成成分。

(2) D-果糖　广布于植物界中，是最丰富的己酮糖。甜水果及蜂蜜中含量最多。蔗糖中一半是果糖。果糖最甜。天然果糖是左旋，比旋光度为 −92°，结构如(41)～(45)所示。



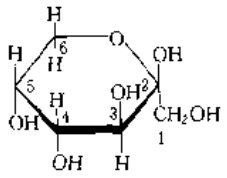
D-果糖

(41)



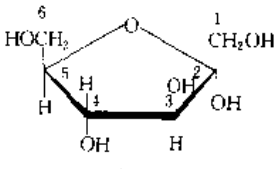
α-D-吡喃果糖

(42)



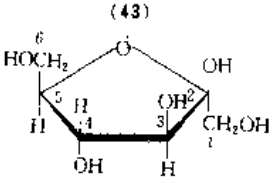
β-D-吡喃果糖

(43)



β-D-吡喃果糖

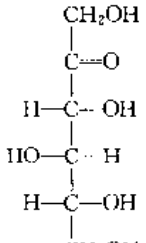
(44)



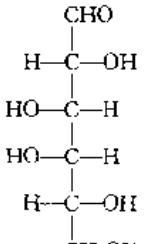
β-D-呋喃果糖

(45)

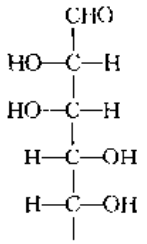
其他重要的己糖还有 D-山梨糖（46）、D-半乳糖（47）和 D-甘露糖（48）。



(46) D-山梨糖



(47) D-半乳糖



(48) D-甘露糖

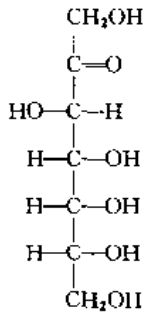
D-山梨糖是维生素 C 合成的重要中间产物。熔点 159℃。比旋光度为 −43.4°

D-半乳糖是乳糖、琼胶、粘质、半纤维素的成分。熔点 167℃。比旋光度为 +80.2°

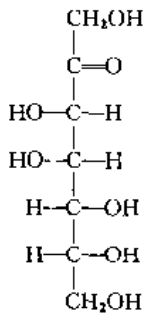
D-甘露糖是植物粘质与半纤维素的组成成分。比旋光度 +42°。

2.9.5. 庚　糖

庚糖含有 7 个碳原子。自然存在的主要有 D-景天庚酮糖（49）和 D-甘露庚酮糖（50）。



(49) D-景天庚酮糖



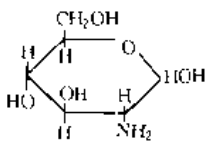
(50) D-甘露庚酮糖

1980 年以来发现景天庚酮糖在植物进行光合作用时，承担了把二氧化碳变成碳水化合物的任务。

2.10. 单糖的重要衍生物

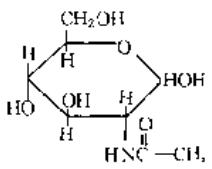
2.10.1. 氨基糖

单糖的羟基被氨基取代后为氨基糖或糖胺。氨基糖的氨基有游离的也有乙酰氨基。如氨基葡萄糖（51）、乙酰氨基葡萄糖(52)。



氨基葡萄糖(葡糖胺)

(51)

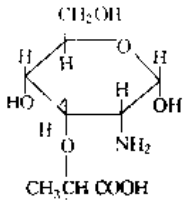


乙酰氨基葡萄糖

(52)

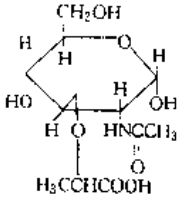
氨基糖常以结合状态存在。葡萄糖胺存在于甲壳质，半乳糖胺存在于软骨。卡那霉素中的卡那糖胺是一个3-氨基脱氧-D-葡萄糖。

酸性氨基糖是氨基糖的衍生物。细菌细胞壁中的胞壁酸（53）、乙酰胞壁酸（54）就是这一类物质。神经氨酸（55）是酸性氨基糖，而唾液酸（56）是氨基酰化的神经氨酸。



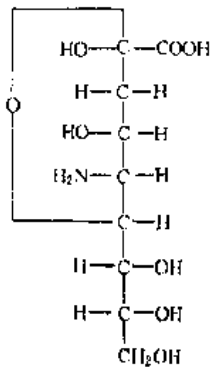
胞壁酸

（53）



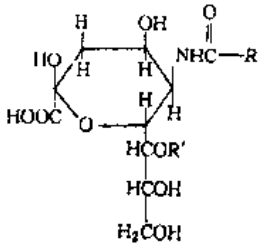
乙酰胞壁酸

（54）



神经氨酸

（55）



唾液酸

（56）

注：R=CH_3，R′=CH_3CO 时为马牛唾液酸；

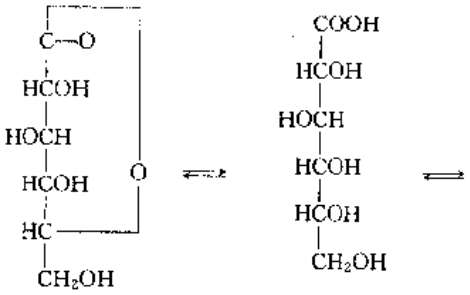
R=CH_3，R′=H 时为羊唾液酸；

R=CH_2OH，R′=H 时为猪唾液酸

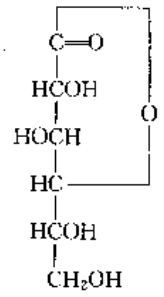
2.10.2. 糖 酸

醛基氧化为羧基后的糖衍生物。最常见的有葡萄糖酸。天然的葡萄糖酸有γ及δ两种内酯，它们以平衡状态存在，如式（37）所示。

葡萄糖酸能与钙、铁、铋等离子形成可溶性盐类易被吸收。葡萄糖酸钙用于消除过敏、补充钙质。大豆蛋白凝聚剂，用于制作豆腐。

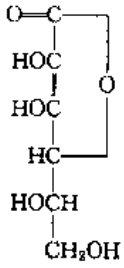


葡糖酸-δ-内酯　　葡糖酸直链



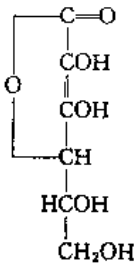
葡糖酸-γ-内酯　　（37）

抗坏血酸（57）、（58）也是一个重要的糖酸。L-抗坏血酸具有活性。



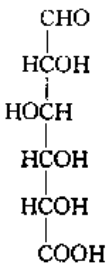
（57）

L-抗坏血酸



（58）

D-抗坏血酸



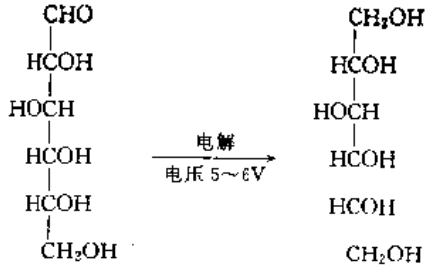
（59）

[6556-12-3] 葡糖醛酸

糖的末端的羟甲基氧化为羧基的，如葡糖醛酸（59），它与酸不同，仍保留着醛基。

2.10.3. 糖 醇

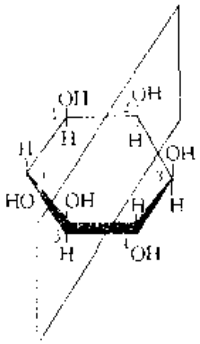
糖分子内的醛、酮经还原后的产物。有直链糖醇和环状糖醇，它们是机体代谢产物，较稳定且有甜味。常见的直链醇有甘露醇和山梨醇。甘露醇是降低头颅内压的药物，也用于治疗急性青光眼和急性肾功能衰竭。葡萄糖还原即得山梨醇，如式（38）所示。



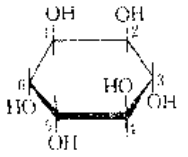
D-葡萄糖　　山梨醇　　（38）

环糖醇中常见的有肌醇。肌-肌醇（60）～（62）在自然

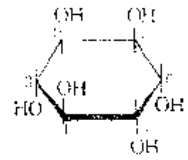
界分布最广，属B族维生素。在脂质和糖类代谢中起调节作用。



肌-肌醇结构
(60)



L-chiro-(+)-肌醇
(61)



D-chiro-(+)-肌醇
(62)

3. 寡糖（低聚糖）

寡糖（oligosaccharide）又称低聚糖，是B. Helgerich于1930年首先提出来的。原始含义是指两个以上单糖分子脱水构成的结晶形糖类。oligo是希腊文"寡"的意思。经历20多年的变迁，到1959年，J. A. Jhome正式建议9个以下单糖残基的聚合物称为寡糖。经过几十年的验证，证实寡糖分子中所含单糖数为2～10个。据近年统计，具有一定化学结构的寡糖（包括各种晶形衍生物）已达580多种。

寡糖按其含单糖类别又分同质寡糖和异质寡糖；如据分子中存在的半缩醛羟基，可把寡糖分为还原性寡糖和非还原性寡糖；按寡糖组成单位的连接方式可把寡糖分为不可的族别，如棉子糖族，蔗果糖族等。

寡糖目前尚未有统一命名法，多沿用习惯名称，如蔗糖、麦芽糖、乳糖、纤维二糖等。对于新证实的寡糖要求使用公认的命名原则和符号。还原性寡糖，都叫做某糖基、某醛糖或某酮糖；非还原性寡糖，都称某糖、某醛糖或某酮糖。寡糖的系统名称和结构式，要用规定的符号D-或L-，α-或β-，分别表示单糖残基的构型和糖苷键的方位；用阿拉伯数字和箭头（→）表示糖苷键连接的碳原子和连接方向。用*O*表示取代位在羟基氧上。

3.1. 二糖的结构

所有二糖都是由两个单糖单位通过糖苷键共价结合的分子。二糖也有同质和异质二糖两类。它也有还原性和非还原性糖之分。后者无变旋性，不能与苯肼形成糖脎。如果在发生水解条件下，用非还原糖做试验，应注意因水解产生出的单糖出现假象，误认为是还原糖。表6是葡二糖和一些寡糖的结构和来源[5]。

为了测定二糖的结构，可先从它的水解产物来确定组成这个二糖的单糖组分。如果它是一个非还原糖，那就说明这个二糖分子没有苷羟基存在，它应是由两个单糖

表6　葡二糖和一些寡糖的结构和来源

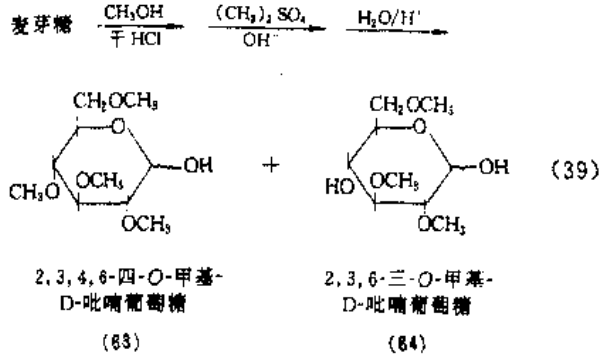
名　称	结　构	来源
麦芽糖	α-葡萄糖(1→4)葡糖	淀粉水解
异麦芽糖	α-葡糖(1→6)葡糖	淀粉酶水解产物
槐二糖	β-葡糖(1→2)葡糖	槐树
纤维二糖	β-葡糖(1→4)葡糖	纤维素酶水解产物
昆布二糖	β-葡糖(1→3)葡糖	昆布
海藻二糖	α-葡糖(1↔1)α-葡糖	海藻、真菌
蔗糖	α-葡糖(1↔2)β-果糖	甘蔗、水果
乳糖	β-半乳糖(1→4)α-葡糖	哺乳动物乳汁
蜜二糖	α-半乳糖(1→6)α-葡糖	棉子糖组分

的两个苷羟基缩合而成的。如果它是一个还原糖，那就说明这个二糖分子是由一个单糖分子的苷羟基和另一个分子单糖的醇羟基（它可以在C^1之外的C^2、C^3、C^4、C^5或C^6上）缩水而成的。但究竟是哪一个碳上的羟基，可以先把这个还原性的二糖用溴水氧化，使苷羟基转变为羧基，再将全部羟基甲基化，最后水解。由于苷键易水解，而醚键不易水解，所以可以水解出来的单糖衍生物分子中的羟基位置来判定这个苷键是在第几个碳原子上。例如确定麦芽糖的结构顺序如下。

（1）麦芽糖经α-葡萄糖苷酶水解得到2mol D-葡萄糖。这说明它是由2mol D-葡萄糖组成的。α-葡萄糖苷酶只水解α-糖苷键，因此它是由1mol α-D-葡萄糖半缩醛羟基与1mol D-葡萄糖的羟基脱水键合而成。

（2）当用吐伦试剂氧化可得正性结果，说明另一个单糖分子具有醛基（具有半缩醛羟基）。

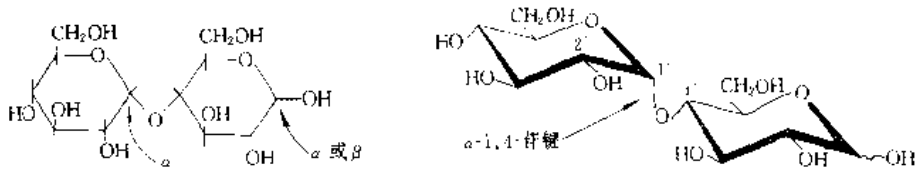
（3）麦芽糖羟基全甲基化后再酸水解，得到2,3,4,6-四-*O*-甲基-D-吡喃葡萄糖（**63**）和2,3,6-三-*O*-甲基-D-吡喃葡萄糖（**64**），后者在4-位存在自由羟基。可判定麦芽糖是通过1,4-糖苷键组成的，见式（39）。



2,3,4,6-四-*O*-甲基-D-吡喃葡萄糖
(63)

2,3,6-三-*O*-甲基-D-吡喃葡萄糖
(64)

关于麦芽糖（**65**）中苷键的构型是α-型还是β-型，可用酶来确定。因为酶对糖类的水解是有选择性的。麦芽糖酶只能使α-葡萄糖苷键水解，而对β-葡萄糖苷键无作用；苦杏仁酶只能使β-葡萄糖苷键水解，对α-葡萄糖苷键无效。由于麦芽糖能被麦芽糖酶水解成两分子D-葡萄糖，故它是α-型。同样，用苦杏仁酶可确定纤维二糖是



麦芽糖
4-O-α-D-吡喃葡萄苷基-D-吡喃葡萄糖

(65)

β-葡萄糖苷。蔗糖能用麦芽糖酶水解，说明它是一个α-葡萄糖苷，又可被转化糖酶（使β-果糖苷水解）进行水解，这又说明它也是一个β-果糖苷。

现在已利用高分辨核磁研究对低聚糖进行结构分析[9]。该方法简便快速，仅需要数毫克样品，不仅可以得到低聚糖的完整结构，还可以获得糖在溶液中优势构象的信息。质谱方法也用于低聚糖的结构分析，其优点是灵敏度高，只需几微克样品便可获得低聚糖分子大量的结构信息。FAB-MS是其中应用最广泛的方法[10]。

3.2. 寡糖的合成

由于糖的多羟基的特性，在还原性末端连接时又有α和β两种构型，使得糖在连接时出现多种异构体，这给寡糖的合成带来麻烦，十余年前，一个二糖或三糖的合成被视为杰出的工作，合成较复杂的寡糖是90年代以来的事。在寡糖的合成中要解决下面4个基本问题。

(1) 反应基团的多元性问题　每个糖单元含有多个羟基，它们之间的化学反应性相差甚微，因此，必须选择不同层次的羟基保护基加以保护，待缩合反应后，在不影响新形成的糖苷键的前提下，选择性地脱除保护基。

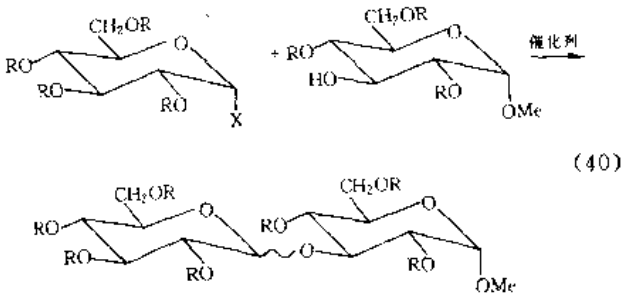
(2) 立体化学问题　寡糖（包括糖苷）的性质，很大程度上依赖于它们的异头碳的构型（α-或β-），而糖苷的缩合反应往往是非立体专一性的，产物经过分离才能得到所需要的异构体。

(3) 得率问题　在寡糖合成中，每步反应，包括羟基保护或脱保护基、缩合反应很少是定量的。因此，在寡糖合成化学中，每一步的合成都遇到分离、纯化的问题。

(4) 亲核反应的反应性问题　寡糖合成，实际上是亲电荷的活性糖衍生物与1mol的游离羟基（作为亲核剂）之间的缩合。羟基的亲核性比氨基弱，因此，糖苷键的形成不如多肽合成中肽键（—CO—NH—）那样容易，在糖的分子中，虽然一级羟基比二级羟基更亲核，但大多数具有生物意义的寡糖均是二级羟基形成的糖苷键。

3.2.1. 经典的Koenigs-Knorr方法

通常用一个卤代糖作为糖的给体，用另外一个部分保护的糖作为受体，在重金属离子如Hg盐催化下进行偶联，得到寡糖[11]。式(40)是二糖合成反应式。



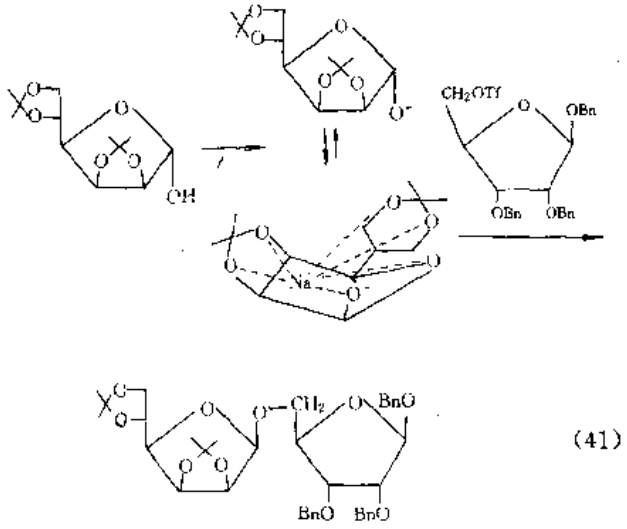
(40)

X=Br, Cl, F　　R=Ac, Bn

在上述反应中，糖的给体的活性随卤素、催化剂及保护基（如Ac，Bn-即苯甲基）不同而变化，糖受体的各个羟基中，6位羟基活性最大。

3.2.2. 直接的1-O-烷基化法

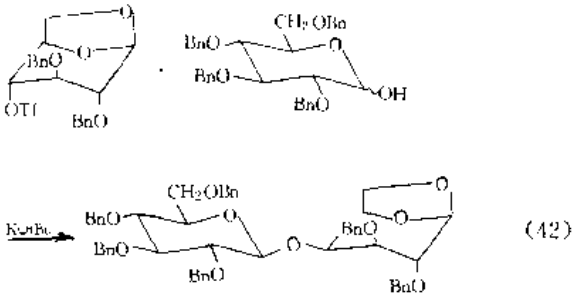
用不保护一位羟基的糖作为给体，用带有三氟甲磺酰基（或）卤素的另一个糖作为受体，合成寡糖[12]。选择性地得到了β-连接的双糖，其反应中间物可能是一个含Na的β-型金属络合物，如式(41)所示。



(41)

Tf—三氟甲磺酰基（trifluoromethane sulfonyl）

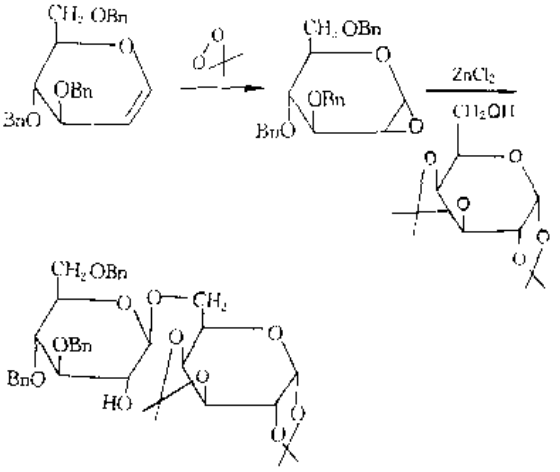
若用葡萄吡喃糖的类似物反应，得到α，β苷键的混合物。如果三氟甲磺酰基团在受体二级羟基上，在偶联后羟基所连接的碳原子的构型发生翻转[13]，如式(42)所示。



(42)

3.2.3.　由缩水内醚糖偶联合成寡糖

有人用全苄基化的 1，2 缩水内醚糖的偶联反应，制备寡糖效果较好，以烯糖作为起始物，用过氧化丙酮为试剂，生成 1，2-缩水内醚糖不经分离，直接用于偶联反应，以 $ZnCl_2$ 为催化剂得到 β 连接的双糖[14]，如式（43）所示。



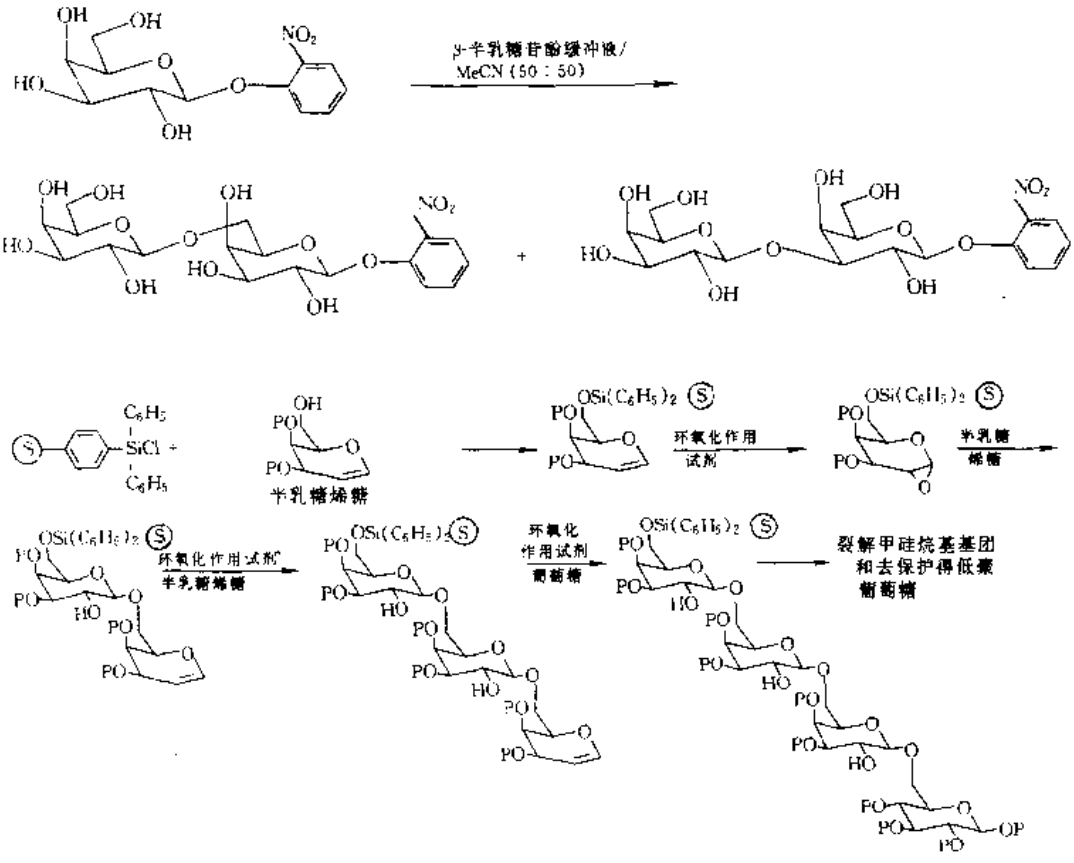
(43)

3.2.4.　寡糖的酶促合成

酶促合成反应快速、高效、立体专一及反应条件温和，解决了寡糖合成中异头端的活化、糖环上多个羟基的区别反应、糖苷键形成时的立体专一性及寡糖分子水溶性等问题，使合成过程达到最大程度地简化。合成寡糖所需要的酶有两类：一类是糖苷酶；另一类是糖基转移酶。有人利用 β-半乳糖苷酶催化半乳糖苷合成寡糖[15]，如式（44）所示。该反应可以得到两种不同的寡糖。

3.2.5.　糖链的固相合成

固相合成的主要设计思想是先将一个糖残基通过共价键结合于高分子载体上，然后再将适当保护的其他糖残基以适当的糖苷键合方法逐一连接上去，每步产物通过过滤、洗涤、纯化，最后将寡糖从高分子载体上用合适的方法切下来。经过 20 多年的改进，于 90 年代用固相合成法合成了寡糖[16]。如式（45）所示。



(44)

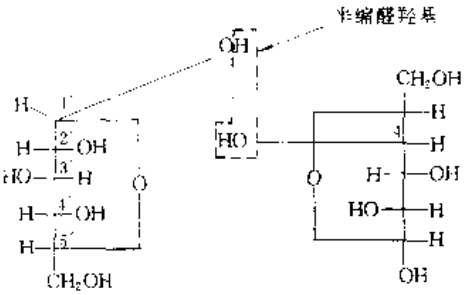
(45)

注：Ⓢ—固相　P—保护基团

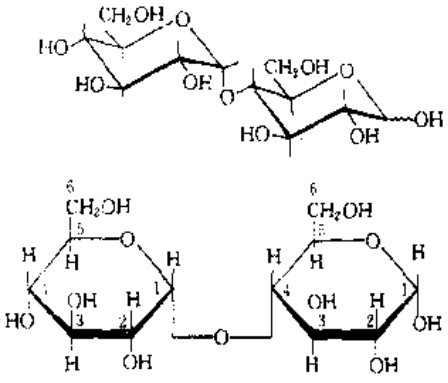
3.3. 重要的二糖

3.3.1. 麦芽糖

麦芽糖存在于发芽的谷粒中，特别是麦芽中。淀粉、糖元被淀粉酶水解也可产生少量麦芽糖。麦芽糖是食用饴糖的主要部分，甜度为蔗糖的40%。用酸水解或麦芽糖酶水解麦芽糖，只得到D-葡萄糖。麦芽糖分子内有一个游离的苷醛基，能还原费林试剂，具有还原性。在水溶液中有变旋现象，比旋光度为+136°。右旋 $[\alpha]_D^{20}=+130.4°$。它的结构是1mol的α-D-葡萄糖的半缩醛羟基和1mol葡萄糖4位上的羟基失水形成的缩醛（**66**）[69-79-4]（反应见下式）。它具有单糖的性质。



两个α-D-(+)葡萄糖缩合



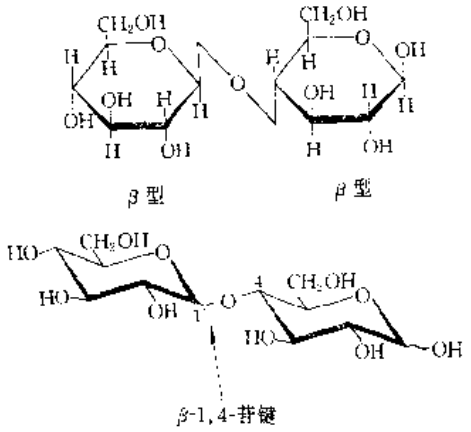
麦芽糖(葡萄糖-α-1,4-葡萄糖苷)

(**68**)

3.3.2. 纤维二糖

纤维二糖是纤维素的基本结构单位。水解纤维素可得到纤维二糖（**67**）。纤维二糖由两个β-D-葡萄糖通过 C^1 -C^4 相连，即由β-1,4-糖苷键组成的双糖。

纤维二糖也具有半缩醛羟基，属还原性糖，具有单糖的性质。



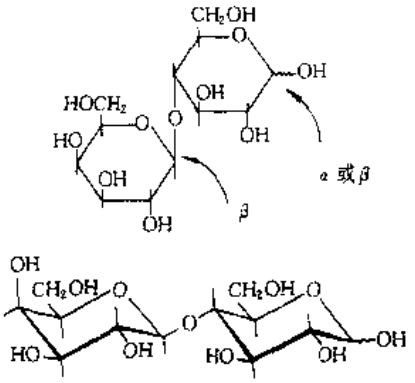
纤维二糖

4-O-β-D-吡喃葡萄苷基-D-吡喃葡萄糖

(**67**)

3.3.3. 乳糖

乳糖 [62-43-2]（**68**）存在于哺乳动物的乳液中，人乳中含量为6%～8%，牛乳中含量为4%～6%。乳糖是奶酪生产的副产品。牛奶变酸是因其中所含乳糖变为乳酸之故。甜度为蔗糖的70%。



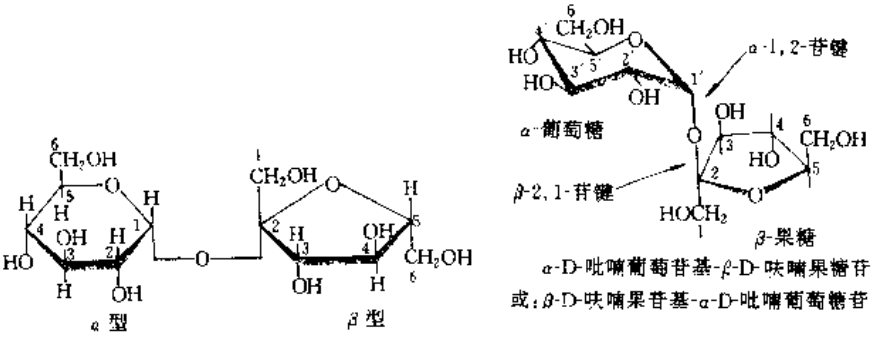
乳糖

4-O-(β-D-吡喃半乳糖苷基)-D-吡喃葡萄糖

(**68**)

乳糖有还原性及变旋光现象，说明分子中还有一个潜在的醛基。比旋光度和葡萄糖相近，$[\alpha]_D^{20}=+55.4°$。其他性质和单糖相似。

乳糖经酸水解或苦杏仁酶水解得到1mol半乳糖和1mol葡萄糖，乳糖经溴水氧化后，水解可得到D-半乳糖和D-葡萄糖酸，所以它是由半乳糖半缩醛羟基与D-葡萄糖的一个羟基键合而成。根据苦杏仁酶只水解β-糖苷键的特点及它的甲基化法研究推断乳糖为具有β-1,4-糖苷键的双糖。



α-D-吡喃葡萄苷基-β-D-呋喃果糖苷
或：β-D-呋喃果苷基-α-D-吡喃葡萄糖苷

蔗糖 (69)

3.3.4. 蔗　糖

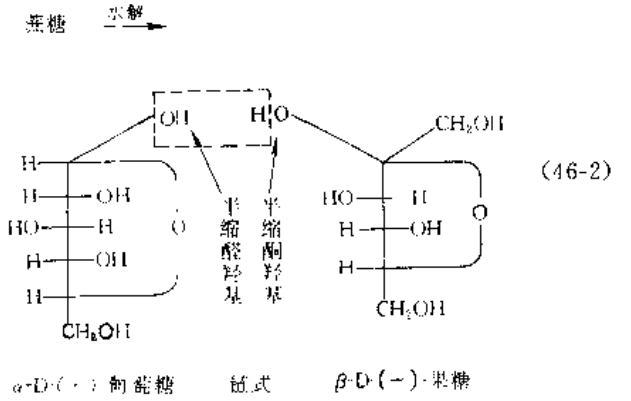
蔗糖[57-50-1](69)存在于多种植物中，在甘蔗和甜菜中含量较高。甘蔗中含蔗糖 16%～26%，甜菜中含 12%～15%。它们是工业上制取蔗糖的原料。蔗糖的甜度超过葡萄糖，但不及果糖。它们的相对甜度是葡萄糖：蔗糖：果糖＝1：1.45：1.65。蔗糖是右旋糖，比旋光度 $[\alpha]_D^{20}=66.5°$，溶点 186℃，易溶于水，水解后生成 1mol 的葡萄糖和 1mol 果糖。果糖是左旋的，比旋光度 $[\alpha]_D^{20}=-92°$；而葡萄糖是右旋的，$[\alpha]_D^{20}=+52°$。因为果糖的比旋光度绝对值比葡萄糖的大，所以蔗糖水解后的混合物是左旋的。在蔗糖水解过程中，比旋光度由右旋逐渐变到左旋，所以蔗糖的水解也称为转化反应，生成葡萄糖和果糖的混合物称为转化糖，如式(46-1)所示。

$$\underset{\text{(+)-蔗糖}}{C_{12}H_{22}O_{11}}+H_2O\xrightarrow{H^+}\underset{\text{D(+)-葡萄糖}}{C_6H_{12}O_6}+\underset{\text{D(−)-果糖}}{C_6H_{12}O_6}\qquad(46\text{-}1)$$

$[\alpha]_D^{20}$：+66.5°　　+52°　　−92°

转化糖 $[\alpha]_D^{20}=-20°$

蔗糖水解后生成 1mol D-(−)-果糖和 1mol D-(+)-葡萄糖，如式(46-2)所示。因此配基既是葡萄糖又可以是果糖，它们是通过半缩醛和半缩酮的羟基相结合的。

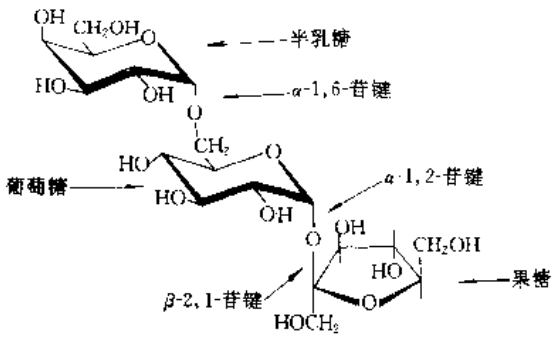


(46-2)

蔗糖和其他糖不同，很容易结晶，这可能是因为它在溶液中，不发生变旋现象。

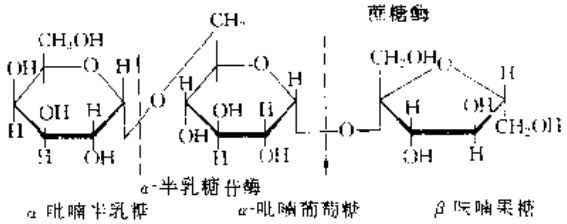
3.4. 叁　糖

棉子糖 (70) 是典型的叁糖。存在于多种植物中，尤其是棉子与桉树的干性分泌物中含量较高。甜菜中也含棉子糖。由甜菜制造蔗糖时，得到结晶后的母液称为糖浆，是提取棉子糖最好的原料。棉子糖水解后得到半乳糖、葡萄糖及果糖各 1mol，是非还原性糖。



棉子糖
β-D-呋喃果苷基-6-O-α-D-吡喃半乳苷基-α-D-吡喃葡萄糖苷
(70)

在蔗糖酶作用下由棉子糖分解出果糖，留下蜜二糖，在 α-半乳糖苷酶作用下由棉子糖中分解出半乳糖而留下蔗糖，如式 (47) 所示。



(47)

3.5. 环 糊 精

淀粉经环糊精糖基转化酶水解得到一种环状低聚糖。一般情况下环糊精是由六、七和八个单位 D-吡喃葡萄糖通过 α-1,4-糖苷键键合而成。据所含葡萄糖单位分别称做 α，β 和 γ-环糊精。结构似轮胎，如图 15 所示。

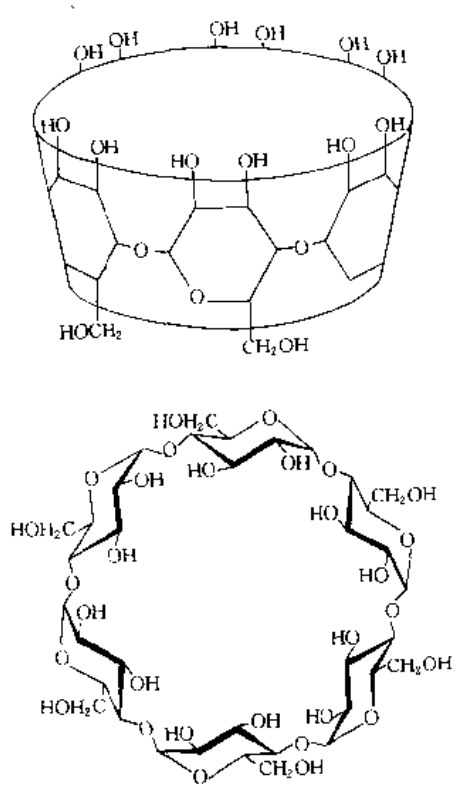


图15 α-环糊精结构

环糊精为晶体，具有旋光活性，α、β和γ-环糊精比旋光度分别为+150.5°，+160°和177.4°。在热碱性溶液中较稳定，对酸水解较慢，对α、β淀粉酶有较大的阻抗。各种环糊精对碘呈不同的颜色反应，α-环糊精呈青色，β环糊精呈黄色，γ-环糊精呈紫褐色。环糊精分子中没有游离的半缩醛羟基，因此是一种非还原性的糖。

环糊精具有一定的孔径，α、β和γ-环糊精孔径分别为0.6，0.8和1nm。这三种环糊精空间深度均为0.7～0.8nm。它可选择性地和一些有机化合物形成包合物。α-和β-环糊精具有水解酶样功能，可水解磷酸酯，是研究模拟酶的材料。

由于环糊精分子结构的特点，当分子单体彼此叠加成圆筒状，筒外壁排列着葡萄糖残基C^6上的羟甲基，筒内壁由疏水C—H和氧环组成。环糊精因外壁有羟基，故水溶性好，而筒内则有一个疏水环境，形成了它包含络合物的特性。根据环糊精的特点，已被用作稳定剂、乳化剂、抗氧化剂、抗光解剂和用于增大材料的溶解性。

3.6. 结构分析

3.6.1. 寡糖的异构体

寡糖的单糖基数目不同，组成寡糖的异构体亦不同。当由二个相同单糖构成的二糖，据2个单糖连接位置不同，α、β糖苷键的构型不同，该二糖的异构体可有11个。若有3个葡萄糖构成的葡三糖的异构体数为176个；而由二种不同单糖构成的三糖异构体可达到1056个，寡糖结构多样性，足够供生物进化中的选择，并满足不同生物功能的要求。

3.6.2. 寡糖结构分析

(1) 化学方法 化学方法可以确定糖的组分和糖链的连接方式。

a. 糖链完全水解、还原及乙酰化后，用气-液色谱进行定性、定量测定。

b. 用高碘酸氧化及Smith降解法确定糖的连接方式。

c. 甲基化还原断裂法分析糖的连接位点[15]。

d. 乙酰法分析糖苷键类型。通常是在1∶10∶10硫酸-醋酸-醋酸酐中进行。它能以较高选择性裂解1→6糖苷键。对于其他糖苷键，在不同反应条件下各有选择[17]。

(2) 酶学方法分析 现已分离得到糖苷酶数十种，它分别用于不同的糖基、不同的连接方式和不同的异头碳立体构型并具有专一性。内切糖苷酶可选择性地切断糖链内某种糖苷键，使复杂的分子降解为简单分子片段；外切酶可以从糖链分子的一端开始逐个切下单糖，据切下来的单糖种类，判定该糖与糖链的连接位点及连接的立体构型，可得到糖链的分子结构。糖苷酶现已成为糖序列分析中的常用工具酶。酶学手段与仪器分析法相结合，有可能发展出新型的寡糖序列分析仪。

(3) 仪器分析法 仪器分析法发展十分迅速，尤其是高分辨核磁共振技术、快原子轰击质谱技术(FAB-MS)、串联质谱技术(MS-MS)、各种色谱技术与质谱技术的联用等，使寡糖的结构分析向着快速，微量化发展，在毫克级或微克级水平上便可确定某些寡糖的一级结构。

在一个寡糖的结构分析中一维核磁共振(^{1}H-NMR)和其他技术相结合，很容易确定寡糖中糖残基的组成。表7就是利用核磁技术得到的寡糖的结构信息。

表7 研究糖的各种结构信息常用的核磁技术

结构信息	核磁共振技术	
糖残基数目	1D	^{1}H-NMR，^{13}C-NMR
	2D	^{1}H ^{1}H COSY，^{1}H-^{13}C HMQC
糖残基组成	1D	^{1}H-NMR δ及^{3}J；^{13}C-NMR δ
	2D	^{1}H-^{1}H COSY及TOCSY，^{1}H-^{13}C HMQC
异头碳构型	1D	^{1}H-NMR δ及^{3}J，^{13}C-NMRδ及J_{C_1,H_1}，残基间NOE
连接位点及顺序	1D	^{1}H-NMR及^{13}C-NMR的各种δ，残基间NOE
	2D	^{1}H-^{1}H TOCSY及^{1}H-^{13}C HMBC
取代基位置	1D	^{1}H NMR及^{13}C-NMR的各种δ，残基间NOE
	2D	^{1}H-^{1}H TOCSY及^{1}H-^{13}C HMBC

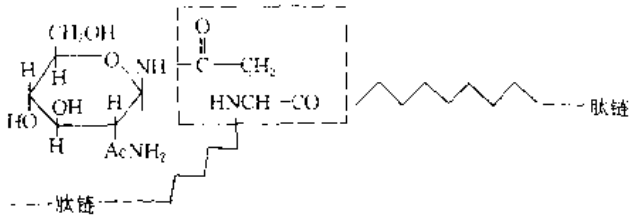
3.7. 糖蛋白中的寡糖基[18]

糖蛋白的寡糖基占糖蛋白的0.4%～30%，且寡糖的种类亦为多样型。

3.7.1. 寡糖基和蛋白质的连接方式

寡糖通过还原端以糖苷方式与蛋白质连接。

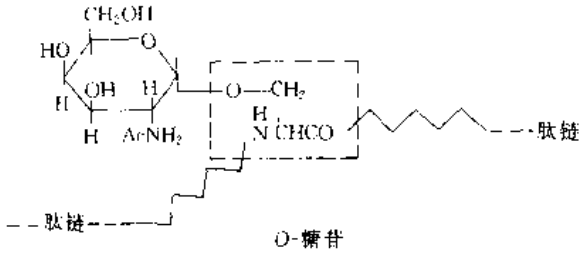
(1) *N*-糖苷　肽链中的天冬酰胺（Asn）的酰氨基与乙酰氨基葡萄糖结合成*N*-糖苷（71）。



N-糖苷（方框为天冬氨酸残基）

(71)

(2) *O*-糖苷　丝氨酸或苏氨酸的侧链羟基与乙酰氨基半乳糖形成*O*-糖苷（72）。



O-糖苷

(72)

注：方框内为丝氨酸残基

3.7.2. 几种常见的寡糖基

(1) 核心糖　以半乳糖、乙酰氨基半乳糖与丝氨酸或苏氨酸残基结合的核心糖，如南极鳕鱼的抗冻蛋白（73）及表糖癌蛋白等的糖基（74）。

βGal (1→3) α-Gal NAc-Thr

(73) 抗冻蛋白

GAl—半乳糖；NAc=*N* 乙酰氨基；Thr—苏氨酸

南极鳕鱼因含有抗冻蛋白，能在 -1.85℃中生活。

βGal (1→3) Gal NAc-Ser
↑
NANA
βGal (1→3) Gal NAc-Ser
↑　　↑
NANA　NANA

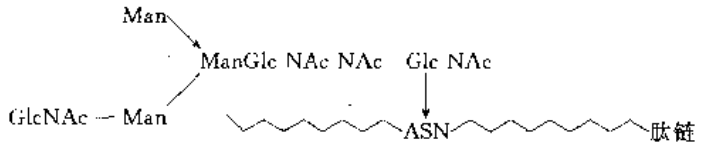
(74) 表糖癌蛋白的糖基

（糖基 Gal 和 Gal NAc 分别接有 *N*-乙酰神经氨酸（NANA））

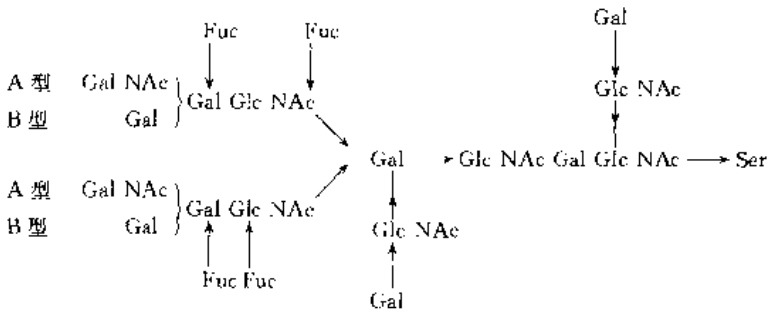
Ser—丝氨酸

(2) 寡聚甘露糖苷类　由2个乙酰氨基葡萄糖一端与甘露糖相接，另一端与天冬酰胺残基以*N*-糖苷连接。(75)是以寡聚甘露糖为核心的人免疫球蛋白M(IgM)的寡糖基结构。

(3) 血型物质的糖基　血型A、B、O的糖基之间仅有一个糖基有差别，如式（48）所示。在输血时，配错血型可引起血液凝集，导致死亡。



Glc NAc=*N*-乙酰氨基葡萄糖，Man=甘露糖（75）



(48)

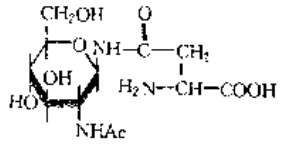
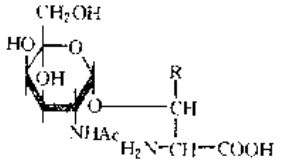
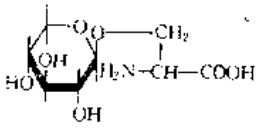
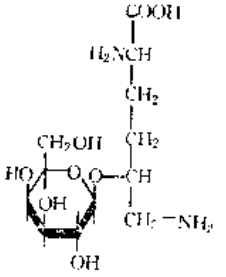
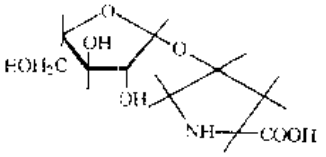
A型左端为Gal NAc，而B型为Gal，O型左端无Gal和Gal NAc。

Fuc—岩藻糖

3.7.3. 糖蛋白寡糖链的生物合成

糖蛋白寡糖链和肽链连接方式有表8所列的5种。

表8 糖蛋白常见的5种糖-肽连接键

糖-肽连接	结构	存在
N-糖苷键 *β*-*N*-乙酰氨基葡萄糖基天冬酰胺 (GlcNAc-Asn)		广泛分布于动物，植物和微生物
O-糖苷键 *α*-*N*-乙酰氨基半乳糖基-丝氨酸/苏氨酸 (Gal. Ac-Ser/Thr)		动物来源的糖蛋白
β-木糖基丝氨酸(Xyl Ser)		蛋白多糖，人甲状腺球蛋白
β-半乳糖基-羟赖氨酸 (Gal-Hyl)		胶原
α-L-阿拉伯糖基-羟脯氨酸 (Ara-HyP)		植物和海藻糖蛋白

寡糖链的生物合成由糖基转移酶所决定。糖基转移酶具有高度的特异性。在一系列糖基转移酶催化下，按着糖苷键的特定位置和异头碳的构型逐个接上糖基。一种糖苷键由一种酶催化形成。在糖链延长过程中，一种酶促生成的产物是另一种酶作用的底物。糖基转移酶间控制糖基顺序。糖基转移酶是基因表达的产物。在细胞质中，单糖经过活化，形成各种糖-核苷酸后才能成为糖基转移酶的底物，活化方式因单糖种类而异。如葡萄糖、半乳糖及其*N*-乙酰氨基衍生物均以二磷酸尿苷结合而活化，形成UDP-Glc，UDP-GlcNAc，UDP-Gal 和 UDP-GalNAc (UDP 尿苷二磷酸)。

(1) *O*-糖苷寡糖链的合成 以适当的糖基转移酶催化，从相应的单糖供体将糖基转移到肽链的羟基氨基酸残基的氧原子上，如式(49)所示。

$$\text{UDP-GalNAc}+\text{肽}\xrightarrow{Mn^{2+}}\text{GalNAc }\alpha\text{1-}O\text{-Thr/Ser-肽}+\text{UDP} \quad (49)$$

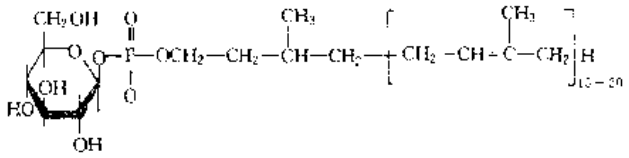
然后再逐个将活化单糖链上去，使糖链延长，如式(50)所示。

$$\begin{aligned}&\text{UDP-Gal}+\text{GalNAc }\alpha\text{1-}O\text{-Thr/Ser}\xrightarrow{Mn^{2+}}\\&\text{Gal }\beta\text{1-3GalNAc }\alpha\text{1-}O\text{-Thr/Ser}\\&\text{Thr/Ser 为苏氨酸/丝氨酸}\end{aligned} \quad (50)$$

糖基转移酶作用的固有顺序很重要，基因通过糖基转移酶间接控制糖基序列。

(2) *N*-糖苷寡糖链的生物合成 *N*-糖苷寡糖链的合成过程较复杂，经磷酸多萜醇循环反应顺序。可分为4个阶段。

a. 寡糖-脂质中间体。在糖基转移酶的催化下，向GlcNAc-P-P-Dol 依次接上另一个 GlcNAc 及五个Man。此处Dol-P(磷酸多萜醇)是装配寡糖前体的脂质载体，在合成 Dol-PP 连接的寡糖、Dol-P-Man、Dol-P-Glc (76)中作为底物。



葡萄糖磷酸多萜醇(Dol-P-Glc)

(76)

b. 寡糖链从多萜醇转移至肽链。在粗面内质网的蛋白质-寡糖苷转移酶的催化下，上述寡糖链从磷酸多萜醇转移到肽链的天冬酰胺残基上。

c. 寡糖链的修剪。

d. 寡糖链延长及完成。

4. 多糖

多糖是由几百乃至几千个单糖分子通过 *α* 或 *β*-苷键连接起来的高分子化合物。它是自然界中分子结构复杂且庞大的糖类物质。植物储存的养分(淀粉)、纤维素、果胶、树胶，动物的肝糖原，甲壳多糖等均是多糖物质。淀粉和肝糖原经无机酸水解后可以得到D-葡萄糖分子。这种只含一种单糖的多糖，叫做均一多糖；葡粉等多糖经无机酸水解后得到葡萄糖、果糖等多种单糖，这种多糖称不均一多糖。从结构上看，淀粉、肝糖原和纤维素的彼此不同，在于葡萄糖分子相互连接起来的苷键类型不同。

多糖的理化性质和单糖、低聚糖有较大的差别，多糖无还原性和变旋现象，一般无甜味，不溶于水，个别多糖与水形成胶体溶液。

多糖具有多种生物学功能，植物的纤维素和动物的甲壳多糖，是构成植物和动物骨架的原料；当机体需要

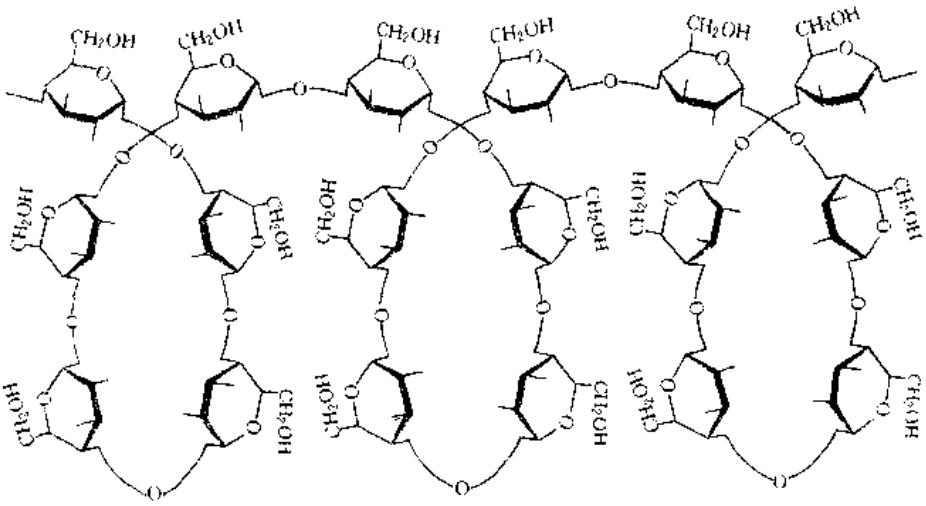


图 16　直链淀粉的螺旋形结构

时，淀粉和糖原，通过生物体内酶系统的作用、分解，释放出单糖，经氧化放出能量，供机体需要；其他多糖均各有自己的重要生理功能。故多糖是生物体内最重要的生物高分子之一。

4.1.　淀　粉

淀粉是植物营养物质的一种储存形式，各部分组织中均含有它，但主要是储藏在种子及根内。各种植物淀粉含量不同，同一种植物，因品种、气候、土壤等条件变化也有不同，如表 9 所示。考古学家发现几千年前的麦粒，仍然可以发芽，表明淀粉的结构在漫长的时间内，没有发生变化。

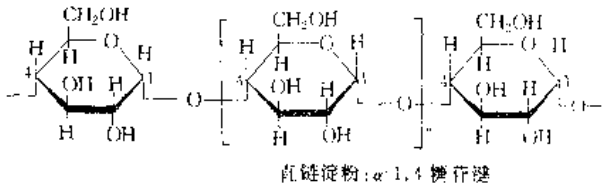
表 9　几种主要农作物的淀粉含量

作　物　名　称	淀　粉　含　量，%
大麦(种子)	63.5
小麦(种子)	63.7～67.0
玉米(种子)	64.7～66.9
米(种子)	70～80
山芋	16.0
马铃薯	13.2～23

淀粉是一种混合物，在酸作用下，它的最终产物是葡萄糖。用热水溶解淀粉时，其可溶部分称直链淀粉，其不溶解部分称支链淀粉。一般淀粉中含直链淀粉 20%左右，含支链淀粉 80%左右。

4.1.1.　直链淀粉

直链淀粉(amylose)[9005-82-7]，能溶于热水而不成糊状。分子量约在 60000 左右，相当于 300～400 个葡萄糖分子缩合而成。它是由葡萄糖以 α-1,4 糖苷键结合起来的链状化合物(其结构为 h)。直链淀粉不是完全伸直的，实验证明它的分子通常是卷曲成螺旋形，每一转有 6 个葡萄糖分子，如图 16 所示。



h

图 16 表示的直链淀粉的螺旋形结构，可称作二级结构，相对应的以葡萄糖 α-1,4 糖苷键结合起来的链状结构称作一级结构。若在二级结构的基础弯折形成不规则的结构，称三级结构。这种高级结构对于它的生物化学反应起着决定性的作用。

最常用的鉴定淀粉的简便方法是遇碘后变成蓝色。这是因为直链淀粉形成一个螺旋后，中间的隧道恰好可以装入碘的分子形成蓝色络合物，如图 17 所示。

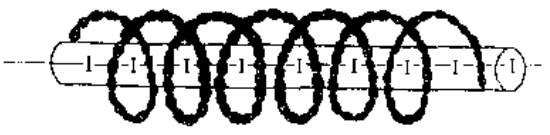


图 17　淀粉与碘形成络合物示意图

直链淀粉结构的测定用端基测定法，直链淀粉经甲基化后，再水解主要得到 2,3,6-三甲基葡萄糖和少量的 2,3,4,6-四甲基葡萄糖，这说明直链淀粉的链端是有一个 C^4 自由羟基，其七链同麦芽糖一样都是用 α-1,4 糖苷键连接的，如图 18 所示。

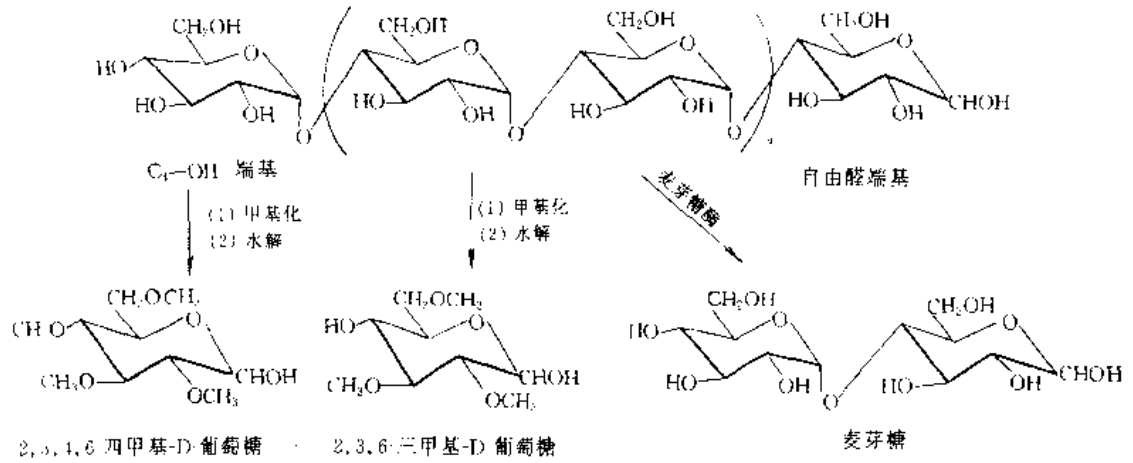
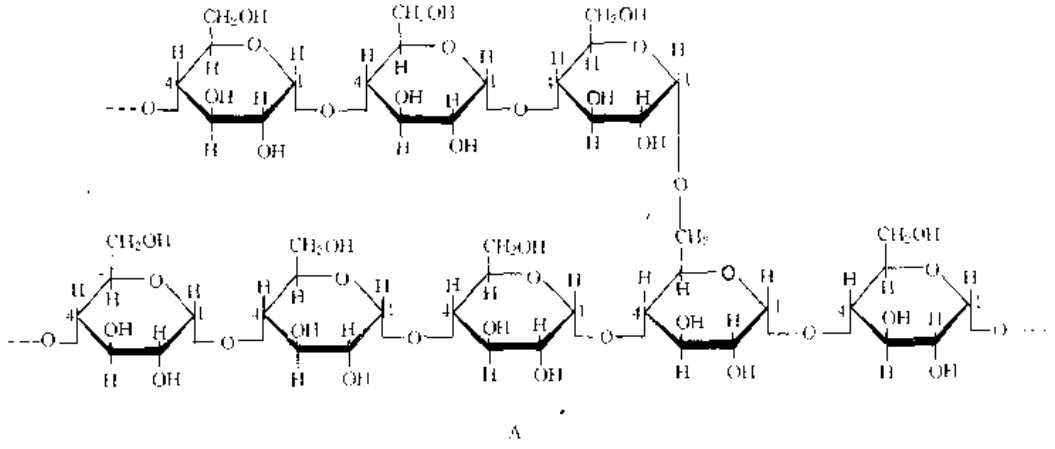


图 18 测定直链淀粉结构的方法示意



A

枝链淀粉——葡萄糖的结合方式

(77)

4.1.2. 支链淀粉

支链淀粉在酸作用下，和直链淀粉一样，最终水解成D(+)-葡萄糖；若经部分水解，则在产物中除D(+)-葡萄糖、麦芽糖外，还产生异麦芽糖。异麦芽糖是两个D(+)-葡萄糖单位通过 α (1→6) 糖苷键连接在一起的。按端基测定法，支链淀粉经过完全的甲基化和再水解，可得到三种产物：2,3,4,6-四-*O*-甲基-D (+)-葡萄糖；2,3,6-三-*O*-甲基-D (+)-葡萄糖和2,3-二-*O*-甲基-D (+)-葡萄糖，它们的比例为1∶25～30∶1。因此可以推断：四甲基衍生物来自链端，三甲基衍生物来自链的中部和链尾，二甲基衍生物则是来自下述葡萄糖单位：它有三个碳原子 (C^1、C^4、C^6) 通过苷键分别与另外三个葡萄糖单位相连接，其结构单位如 (77)。

由上述实验推论，支链淀粉是有链的，约隔20个葡萄糖单位，通过 α-1,4 糖苷键连接起来的短链组成的，在这些短链之间葡萄糖单体通过 α-1,6 糖苷键接出去的支链如图19所示。

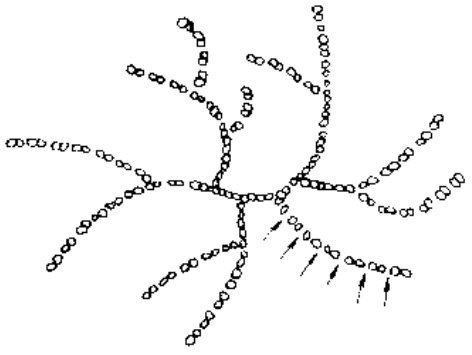


图 19 支链淀粉结构示意图

用物理方法测定支链淀粉的平均分子量约在100～600万。因此，它是由几百个短支链连接而成。每个支链约为25个葡萄糖单位构成。

4.1.3. 肝 糖

肝糖又叫动物淀粉。葡萄糖以肝糖的形式存在于动物的多种组织中，主要存在于肝脏(占肝重量的18%)的

细胞和肌肉内。从结构上看，它与支链淀粉相似，但它的分支程度更高，大约每隔 8～10 个葡萄糖单位就有一个分支。肝糖遇碘呈紫红色，易溶于热碱溶液。

肝糖的分子量很大，对离析的肝糖进行研究，其分子量 1 亿。由于肝糖的高度分化，当血液中含糖量低时，细胞内的肝糖在酶催化下很快地分解为葡萄糖，当血液中葡萄糖浓度高时，它又能在胰岛素的作用下合成肝糖。肝糖是动物体能量的主要来源，并能调节血液中含葡萄糖量（参见 7.7.4. 激素对血糖浓度的调节）。

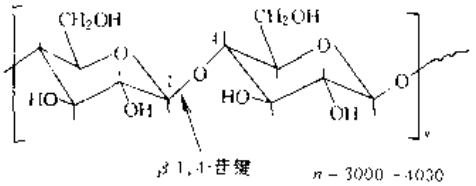
4.2. 纤维素

纤维素 (cellulose) [9004-34-6]，是自然界分布最广的多糖。它占植物界碳含量的 50%以上，是构成植物细胞壁的主要成分，也是构成植物骨架的物质基础。最纯的纤维素来源是棉花。棉花含纤维素达 90%以上。自然界纤维素来源除棉花外，麻、木材以及各种植物的秸秆如玉米秸、稻草、小麦秸秆等。

纤维素的分子量 5 万到 40 万之间。不溶于水和一般有机试剂。

4.2.1. 纤维素的结构

纤维素用酸水解后，只得到 D(+)-葡萄糖，因此它是由一种单体失水而成的聚合体。若用高浓度的酸水解，可以生成纤维二糖、纤维三糖及纤维四糖等。这说明纤维素是由多个纤维二糖聚合而成的。实验证明，纤维二糖是由 D-葡萄糖以 β-1,4 糖苷键结合起来的，纤维素是纤维二糖以 β-1,4 糖苷键 (78) 结合的链状高聚合物。



(78)

纤维素和直链淀粉一样，是没有分支的链状分子。用 X 射线和电子显微镜研究分析，纤维素分子形成一束一束的形状，每一束由 100～200 条彼此平行的纤维素分子的链通过氢键结合起来。每一束直径大约 3nm，约有 30 个分子。这些链束缠绕形成似绳索一样的结构，绳索结构再聚集起来，形成我们所见到的纤维素，如图 20 所示。



图 20　扭在一起的纤维素链

4.2.2. 分子结构测定

纤维素假设由纤维二糖形成的长链聚合体，应用哈武斯端基测定法，将纤维素进行甲基化，显然只有长链两端的葡萄糖有四个羟基，左端应当形成 2,3,4,6-四甲基化物，右端 1,2,3,6-四甲基化物。把甲基化纤维素水解后，右端的 1 位上的甲基与糖形成苷，很容易水解，故它也和链中间的葡萄糖单体一样，都得到 2,3,6-三甲基葡萄糖。因此每一条链理论上只有一端上的一个得到 2,3,4,6-四甲基葡萄糖。如式 (51) 所示。

利用这个方法不仅可以测得纤维素的分子量，也可测定纤维素的结构。

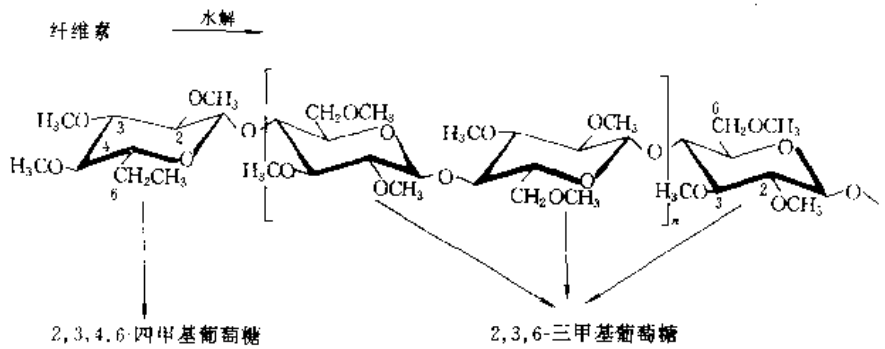
4.2.3. 应　用

纤维素是重要的工业原料，可直接用于造纸和纺织品。将植物用碱液在 120～160℃温度下处理，溶解掉木质素、半纤维素，剩下纯木纤维素，可制滤纸，加入其他填充剂可作书写用纸。

木质素是一个复杂的芳香化合物。芳香环上有很多甲氧基，用于制造重要的溶剂，如二甲亚砜。

纤维素分子中含有多个羟基，能和一些试剂作用，生成纤维素的衍生物，使纤维素改性而得到广泛的应用。

(1) 纤维素酯　纤维素和酸作用成酯，纤维素酯可以溶解于各种溶剂中，因而得到广泛的应用。



(51)

纤维素在硫酸存在时，用硝酸处理生成硝酸酯。由于酯化程度不同，产物性质亦不同。纤维素分子的每个葡萄糖单元含有三个羟基，全部被酯化，得三硝酸纤维素[9046-47-3]，俗称火棉或硝棉，如式（52）所示。火棉具有爆炸性，是制造无烟火药的原料。

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_x + 3xHNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_x + 3xH_2O$$

火棉 (52)

若只有两个羟基被硝酸酯化叫胶棉。它易燃，但无爆炸性。将胶棉溶于乙醇和乙醚的混合液中，胶棉含量为3%～5%的溶液，称火棉胶，可作封口用。胶棉在微碱性溶液中加热后，再加颜料一起溶于乙酸丁酯或乙酸戊酯内，成为喷漆。胶棉和樟脑及醇一起加热成赛璐珞。

纤维素与醋酸酐在少量浓硫酸存在下，可制得醋酸纤维素酯[9004-35-7]，如式（53）所示。

$$2[C_6H_7O_2(OH)_3]_x + 3(CH_3CO)_2O \longrightarrow 2[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_x + 3H_2O \quad (53)$$

醋酸纤维素酯，溶于丙酮可制造人造丝和胶片。

（2）纤维素醚　纤维素以浓氢氧化钠处理，再与卤代烷（如C_2H_5Cl）反应得到纤维素醚，如用氯化乙烷和纤维素进行醚化，得到乙基纤维素醚，可用于制造塑料、涂料、胶粘剂、橡胶代用品。

（3）羧甲基纤维素　纤维素和氯乙酸钠反应生成羧甲基纤维素[9000-11-7]，如式（54）所示。

$$[C_6H_7O_2(OH)_2OH]_n + nClCH_2COOH + 2nNaOH \longrightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2OCH_2COONa]_n + nNaCl + 2nH_2O \quad (54)$$

羧甲基纤维素钠盐可用作清洁剂的成分、纺织工业的上胶剂、食品工业的乳化剂。

（4）动物饲料　人体内没有分解β-1,4糖苷键的酶，故纤维素不能作为人的营养物质，但在草食动物如牛、羊和马的消化道内存在着多种微生物群体，这些微生物可分泌出分解β-1,4糖苷键的酶，使它们可从纤维素中取得营养。

4.3. 杂多糖

由两种以上的单糖构成的多糖为杂多糖。天然杂多糖水解后，可以得到片段较大的同多糖。杂多糖的结构均比较复杂。

常见的杂多糖有果胶类物质、琼脂及琼脂糖、角叉莱胶，半纤维素和树胶等。

4.3.1. 果胶类物质

果胶是植物细胞壁的成分。它的基本结构是多聚半乳糖醛酸。果胶可分为：

（1）原果胶　植物中水不溶的果胶为原果胶。

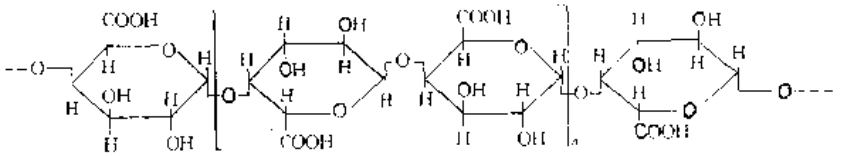
（2）果胶酯酸　植物中水溶性的果胶为果胶酯酸。它是半乳糖醛酸残基上的羧基形成甲酯。羧基酯化程度高的称高甲氧基的半乳糖醛酸聚糖。若羧基酯化低于45%的果胶酸称低甲氧的半乳糖醛酸聚糖。

（3）果胶酸　植物中的果胶没有酯化便称果胶酸。果胶主要是高甲氧基的果胶酯酸。没有酯化的多聚半乳糖醛酸（79），分子量约在25000～40000。

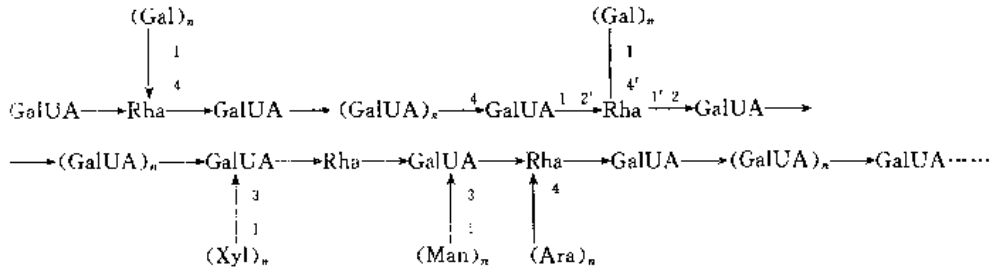
果胶是植物细胞的粘合剂，是制造果酱的原料。含50%以上蔗糖的果胶便形成冻胶。果胶的成分除半乳糖醛酸外，还有L-鼠李糖、阿拉伯糖、甘露糖和木糖等组分。果胶的基本糖链是以D-半乳糖醛酸与L-鼠李糖构成并以阿拉伯寡糖基、木寡聚糖、甘露寡糖和半乳寡糖为侧链的杂多糖。

半乳糖醛酸之间以α(1→4)糖苷键相连，半乳糖醛酸与L-鼠李糖以α(1→2)键相连，鼠李糖与半乳糖醛酸以β(1→2)键连接，由这些糖苷键构成主链。侧链上半乳糖等寡糖以糖苷键连接在主链上鼠李糖的4-位羟基和半乳糖醛酸的3-位羟基上，式（55）为果胶结构的变化。

当植物逐步成熟时，侧链寡糖数也逐步降低下来。不同的植物和不同的组织部位中，果胶的侧链寡糖的组成也有所不同（如表10所示）。



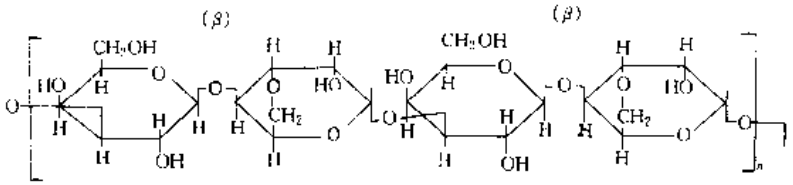
多聚半乳糖醛酸(GalUA)$_n$ (79)



(55)

表 10　柚子和烟叶中脉的果胶所含的寡糖

寡　糖	柚　子	烟　草	寡　糖	柚　子	烟　草
半乳糖醛酸	76%	83.7%	甘露糖	0.42%	
鼠李糖	7.13%	2.2%	半乳糖	11.5%	11.2%
阿拉伯糖	2.65%	2.4%	葡萄糖	1.51%	少许
木糖	0.75%	少许			



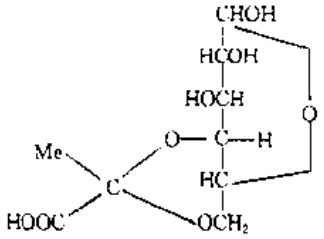
D-半乳糖　3,6-失水 L-半乳糖　D-半乳糖　3,6-失水 L-半乳糖

琼脂四糖　(80)

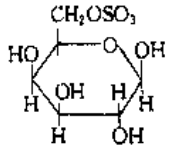
4.3.2.　琼脂及琼脂糖

某些海藻如石花菜所含的一种杂多糖物质。琼脂水解产物的组分有 D-半乳糖(40%)、3,6-失水 L-半乳糖(40%)、硫酸酯(3%)和丙酮酸(2%)。琼脂是指琼脂和琼脂糖混合物。琼脂糖结构的重复单位为(80)。

琼脂胶是含有硫酸酯和丙酮酸的琼脂糖，它带有电荷。丙酮酸与琼脂二糖中的 D-半乳糖基 C^4 和 C^6 缩合成为醛缩化合物为(81)，(82)。



4,6-丙酮酸缩醛 D-半乳糖　(81)



D-半乳糖硫酸酯　(82)

琼脂是微生物培养基常用的介质。1%～2%琼脂水溶液，冷却后就成凝胶。因琼脂凝胶呈半透明状态，故可作为免疫扩散和血清免疫电泳的介质。琼脂除去琼脂胶，得琼脂糖。琼脂糖依靠糖基之间的氢键引力，形成网状结构，故不需化学交联剂。

琼脂糖电泳是分析、分离核酸常用手段。琼脂糖制成珠状琼脂糖凝胶，以不同浓度琼脂糖，构成分子筛，用于层析和分离大分子。琼脂糖凝胶用溴化氰活化后，可和带有氨基的分子在温和条件下连接起来，制成亲和层析用的亲和柱，在选择性分离上具有相当好的效果。

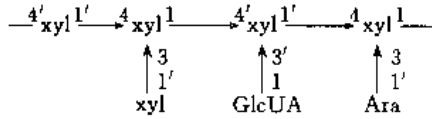
4.3.3.　角叉菜胶

又称卡拉胶，是从波角叉菜中提取出来的杂多糖。它的单糖组分是 D-半乳糖、L-半乳糖和 3,6 失水 D-半乳糖和硫酸酯所组成。是由 α(1→3)-D-半乳糖和 β(1→4)-D-半乳糖残基交替连接的结构。在第 4 位上硫酸酯化的为 κ 族，称 κ 胶，4 位上没有硫酸酯的为 λ 族，称 λ 胶。

4.3.4.　半纤维素和树胶

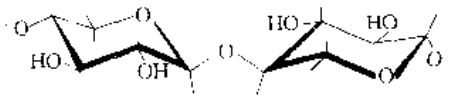
高等植物细胞壁中除去纤维素、果胶外，还有半纤维素和树胶等杂多糖。

半纤维素能溶解于碱溶液中。用碱处理可使半纤维素和纤维素分离。它是由 D-木糖、L-阿拉伯糖和葡萄醛酸等组成的支链多糖。小麦秸秆的半纤维素的部分结构如式(56)所示。



(56)

由上述结构式得知，小麦秸秆等半纤维素含有大量的木聚糖。木聚糖水解后得到 D-木糖，从结构上看是 β-1,4-糖苷键(83)。



(83)

树胶与半纤维素不同，它主要在于单糖组分上有差别，阿拉伯树胶D-半乳糖、L-鼠李糖和葡萄糖醛酸为组分的聚糖，其部分结构为 (84)。

4.4. 结合多糖

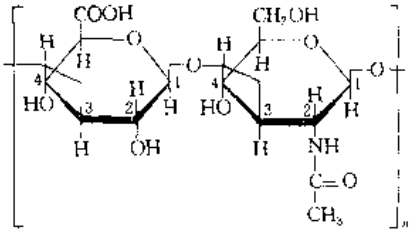
结合多糖是指糖与非糖物质结合物，如糖与蛋白质结合，糖与脂质结合等，最常见也是最重要的是糖与蛋白质结合形成的糖蛋白。它们的分布很广泛，生物功能多种多样。这类物质具有重要的生理功能和临床意义，目前已成为生物化学研究的重点领域。

4.4.1. 粘多糖

粘多糖是含氮的多糖，存在于软骨、腱等结缔组织中，表11所示粘多糖的分布与组成。

粘多糖构成组织间隙。各种腺体分泌出来的起润滑作用的粘液多含粘多糖。它在组织成长和再生过程中，在受精过程及机体与许多传染病原的相互作用方面，都起着重要作用。

(1) 透明质酸 其主要功能在组织中吸着水分，具有保护及粘合细胞使其不全分散的作用。其结构可按 (85) 结构式重复构成。



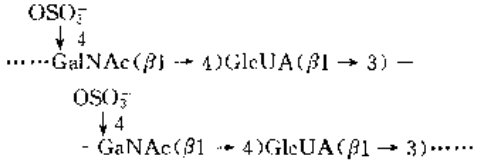
D-葡萄糖醛酸 乙酰-氨基-葡萄糖

透明质酸：β-1,3 键型

(85)

(2) 硫酸软骨素 它是高分子聚合物。分子中含 *O*-硫酸基和 *N*-乙酰基。硫酸软骨素分为 A、B、C 三种。

硫酸软骨素 A（或称 G）(86) 是由乙酰氨基半乳糖和葡萄糖醛酸构成的，在 4 位或 6 位为硫酸酯化分别称为硫酸软骨素 A 或硫酸软骨素 C。



GlcUA
|6
Gal
|6
……βGal(1 → 3)βGal(1 → 3)βGal(1 → 3)βGal(1 → 3)βGal(1 → 3)
|6 |6
R → 3βGal R → 3βGal
|6 |6
R → 3βGal R → 3βGal
|6 |6
R → 3βGal R → 3βGal
|6
GlcUA

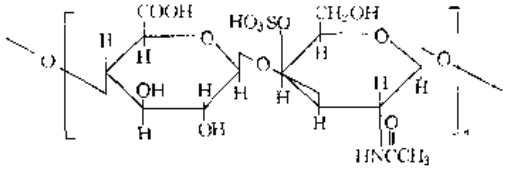
其中 R 代表：Ara(1 →
Rha(1 →
Gal(1 → 3)—L—Ara(1 →
|6
GlcUA

(84) 阿拉伯树胶的部分结构

表 11 粘多糖的分布与组成

粘多糖	主要分布	主要构成单糖	其他糖类	氮乙酰基	*O*-硫酸[①]
透明质酸	眼球玻璃体、脐带、关节液、皮肤	D-氨基葡萄糖	D-葡萄糖醛酸	+	−
硫酸软骨素 A	玻璃样软骨，骨	D-氨基半乳糖	D-葡萄糖醛酸	+	+
硫酸软骨素 B	皮肤、腱，心瓣膜	D-氨基半乳糖	L-伊德糖醛酸	+	+
硫酸软骨素 C	脐带、腱、玻璃样软骨	D-氨基半乳糖	D-葡萄糖醛酸	+	+
软骨素	角膜	D-氨基半乳糖	D-葡萄糖醛酸	+	−
角质硫酸	角膜、髓核、椎间板、肋软骨	D-氨基葡萄糖	D-半乳糖	+	+
肝素	肝、肺、肾、动脉壁中的肥大细胞	D-氨基半乳糖	D-葡萄糖醛酸	−	+[②]
硫酸肝素	肝、肺	D-氨基半乳糖	D-葡萄糖醛酸	+	+[②]

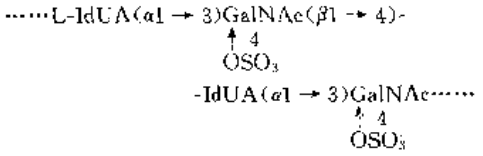
① *O*-硫酸，*N*-硫酸分别表明硫酸与 O、N 原子连接；② 其中也有 *N* 硫酸。

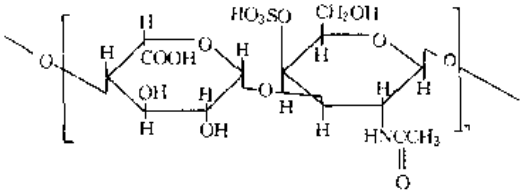


硫酸软骨素 A

(86)

硫酸软骨素 B（87）又称硫酸皮肤素，是由 L-艾杜糖醛酸和乙酰氨基半乳糖构成的，在半乳糖 4 位羟基上为硫酸酯化。此外还有少量葡萄糖醛酸。

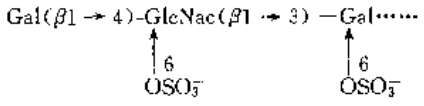


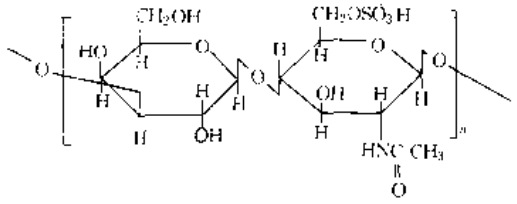


硫酸软骨素 B(皮肤素)

(87)

硫酸角质素(88)是由乙酰氨基葡萄糖和半乳糖所构成的聚糖。

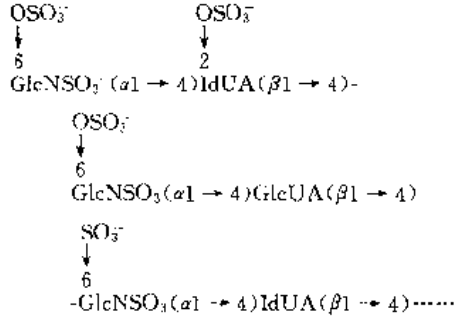


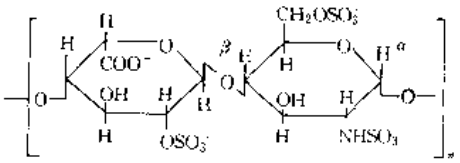


硫酸角质素

(88)

(3) 肝素　它是 D-氨基葡萄糖和 L-艾杜糖醛酸或 D-葡萄糖醛酸构成的聚糖，L-艾杜糖醛酸组分比葡萄糖组分更多（89）。肝素是一个比较复杂的结构，难以用一个简单的二糖重复单位来表示。





肝素中的硫酸艾杜糖醛酸-
硫酸氨基葡萄糖的重复单位结构

(89)

肝素是在肥大细胞中合成的。它有抗凝血作用和促进抗凝血酶的活性以抑制凝血酶，使凝血反应不发生，并能加速清除体内的甘油三酯。有活性的肝素其分子量应在 5000 以上，若其分子量在 12000 时，其活性不再增加。在临床上广泛用于输血时的血液抗凝剂；用于治疗脉管炎和防止血栓的形成。

(4) 蛋白聚糖聚集体　蛋白聚糖在一定条件下与透明质酸形成巨大的聚集体。透明质酸作为一条主链，由硫酸软骨素和硫酸角质素分子以共价键结合在核心蛋白链上，形成蛋白聚糖。每条核心蛋白链含有 25～32 条聚糖，称为蛋白聚糖体。单体通过连接蛋白与透明质酸相结合，形成一个聚集体，每个聚集体的透明质酸上结合约 200 条蛋白聚糖单体。它们之间是以共价键结合的。所以透明质酸与单体间存在解离与聚合关系。在巨大的聚集体中，透明质酸仅占 1%组分，连接蛋白占聚集体中蛋白总量的 25%。核心蛋白在单体中占 5%～10%，糖胺聚糖占 90%～95%（如图 21 所示）。

糖胺聚糖均带有负电荷，能与胶原蛋白以静电相结合，相互交错形成网状结构，是结缔组织的主要组分。

(5) 糖蛋白　多糖与蛋白质的结合体。一类蛋糖白以含氨基糖为主，有人称这种含 N 的多糖为粘多糖，也有人叫粘蛋白。在人体中有几种重要的糖蛋白予以简要介绍。

a. 血浆糖蛋白　该类糖蛋白生理及临床意义均很大，研究的比较多。血浆经电泳后，除清蛋白外，其他部分 α_1，α_2，β 和 γ 球蛋白以及纤维蛋白原均含有多糖。糖以唾液酸、氨基葡萄糖、半乳糖、甘露糖为主，也有少量氨基半乳糖和岩藻糖，它们均掺入高分子的糖蛋白中。见表 12，该表综合 24 篇文献资料，α_2 巨球蛋白依据 Brown 结果。

血浆糖蛋白中，具有运输功能的有：运输铜的铜蓝蛋白，运输铁的转铁蛋白，运输血红蛋白的触珠蛋白，运输甲状腺素的甲状腺素结合蛋白。参与凝血过程的有凝血酶原和纤维蛋白原。

b. 粘液的糖蛋白　它存在于消化道内分泌物（如唾液、胃液、胰液和胆汁）和呼吸道内分泌物（如痰液）中，呈粘稠性，这些粘液全含高浓度的糖蛋白。

牛颚下腺唾液糖蛋白组成比较简单，由等摩尔的唾液酸和 *N*-乙酰氨基半乳糖组成，占糖分的 80%。

表 12 人血浆糖蛋白的化学和性质

糖蛋白	糖,%					蛋白质,%		血清中含量 mg/100mL
	己糖	己糖胺	唾液酸	岩藻糖	总糖①	氨	双缩脲法测得蛋白质	
前清蛋白	1.1	0.15	0	0	1.3		96	30
α_1-酸性糖蛋白	15.0②	12.0②③	12	1.0②	41.0②	10.1	63②	75
α_1-3.5S-糖蛋白	4.7	3.9	3.5	0.2	12.3	13.3	86	39
α_1X-糖蛋白	8.0	8.0	5.0	0.7	22.7		75	
铜蓝蛋白	3.0	1.9	2	0.18	7.1	13.8	95	30
触珠蛋白	7.8	5.3	5.3	0.2	18.6	12.9	81	100
α_2-巨球蛋白	5.3	3.8					98	240
小 α_2-球蛋白	5.0	3.5	7.0		15.5②	12.6	80	
凝血酶原（牛）	4.6	2.3	4.2	0.09	11.2	14.7	85	
α_2-酸性糖蛋白	12.0	13.9	17.0	0.6	42.6			
Gc-组分	2.0	2.0	0	0.2	4.2		96	
α_2 HS 糖蛋白	5.2	3.6	4.1	0.2	13.1			
hemopoxin	9.0	7.4	5.8	0.4	22.6		80	
转铁蛋白	2.4	1.6	1.4	0.07	5.5	15.4	95	400
β_2A-球蛋白	4.9	3.7				16.2		
纤维蛋白原	3.2	1.0	0.8	0	5.0	16.7		
β-糖蛋白	6.7	5.8	4.4	0.2	17.1		82	
γ-7S-球蛋白	1.2	1.4②	0.22	0.29	3.1	15.64	97	1480
γ-19S-球蛋白	5.2	2.9	1.7	0.62	10.4	14.57		

① 己糖、己糖胺、唾液酸和岩藻糖之总和；② 几个发表数字的组合；③ 仅氨基葡萄糖。

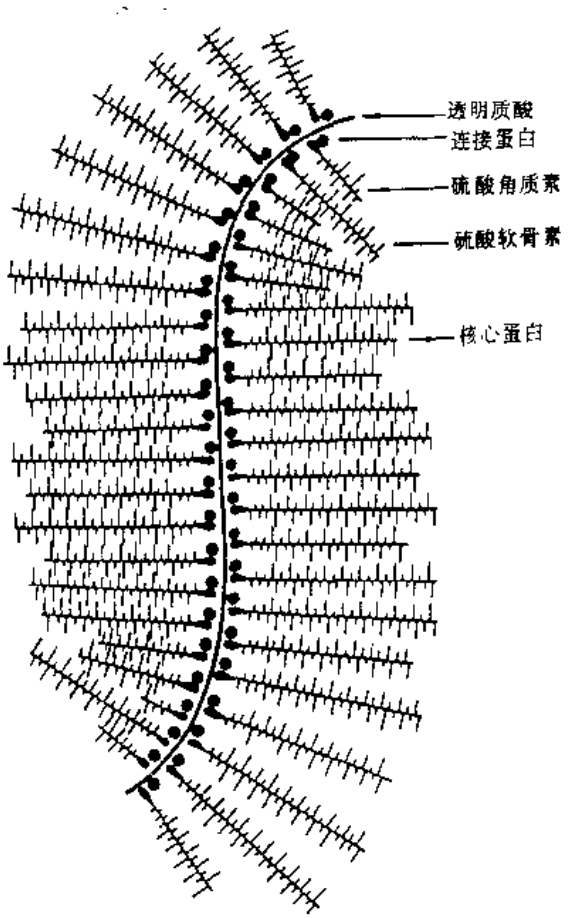


图 21 蛋白聚糖聚集体结构示意图

人的胃液、卵巢囊肿的粘液和红细胞中，有血型物质，它约含75%的糖，主要是岩藻糖、半乳糖、氨基葡萄糖和氨基半乳糖。含糖部分决定血型物质的特异性。A、B和O型的红细胞表面上存在着有参与各个血型决定的特异结构。

c. 其他重要的糖蛋白 有如下几种。

(a) 细胞膜表面上的糖蛋白 它与细胞的相互识别，信息传递有关。糖分以唾液酸为主。

(b) 卵白糖蛋白 糖分较简单，只有甘露糖和*N*-乙酰氨基葡萄糖。某些卵白糖蛋白对胰蛋白酶或糜蛋白酶或对两者都有抑制作用，一些卵白蛋白具有强烈的抑制病毒、血球凝集的作用。

(c) 激素糖蛋白 储存在甲状腺素的甲状腺球蛋白、促性腺激素和促卵泡生成素等。

4.4.2. 糖蛋白的合成

(1) 生物合成 糖蛋白生物合成包括肽链的合成和糖链的合成。肽链的合成与非糖基化的蛋白质合成基本相同，以 mRNA 为模板在 rRNA（核糖体）上进行（如图 22 所示）。

糖蛋白在内质网内形成后，进入高尔基复合体进行剪切、延伸，最终完成糖肽链的合成，如图 23 所示。

(2) 化学合成 合成糖肽一般是首先把寡糖链与一选择保护的氨基酸连接形成初级糖肽，然后脱去氨基酸上的保护基，延长肽链。因此糖蛋白合成的两个主要问题

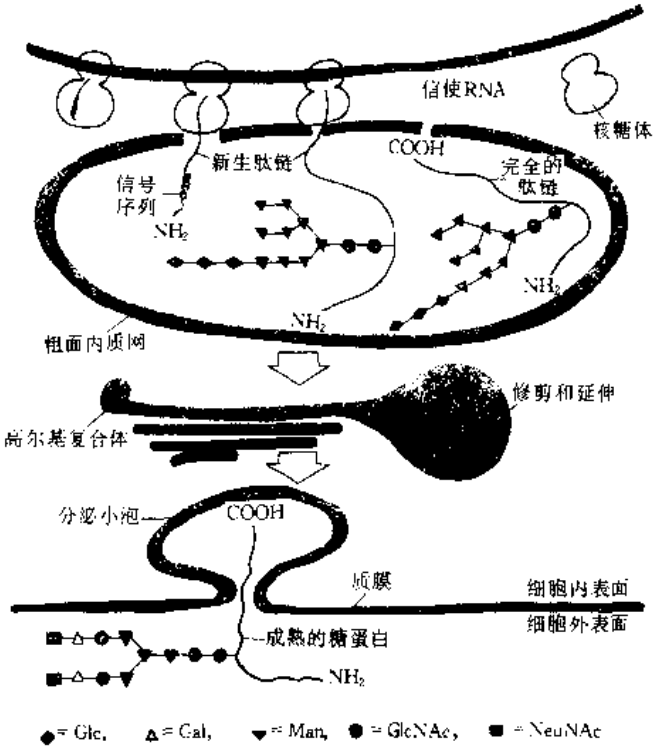


图 22　糖蛋白生物合成示意图
Glc—葡萄糖；Gal—半乳糖；Man—甘露糖；
GlcNAc—*N*-乙酰氨基葡萄糖；
NeuNAc—*N*-乙酰基唾液酸

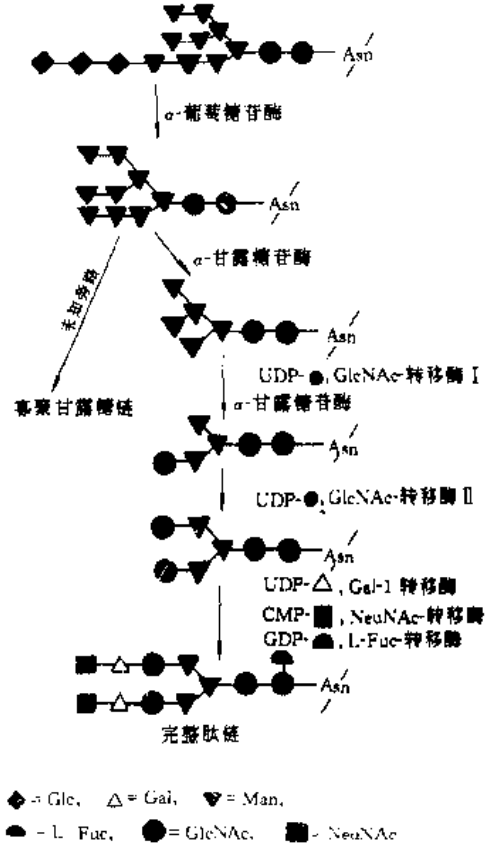
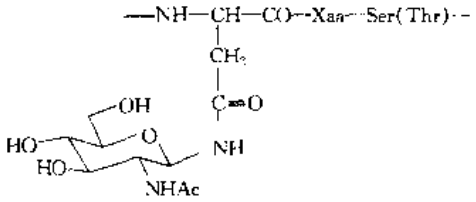


图 23　在高尔基复合体上的剪切和延伸
L-Fuc—L—岩藻糖；其他见图 22 图注

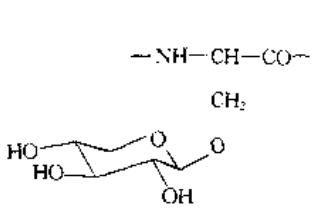
是糖肽键的形成及肽链的延伸。糖肽有两种连接方式：一种是 *N*-连接，即氨基葡萄糖的异头碳通过酰氨键与肽链中的天冬酰胺相连，见（**90**）。



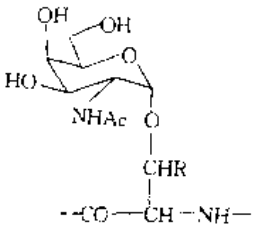
（90）

Xaa—可变氨基酸

另一种是 *O*-连接，由木糖与丝氨酸及由氨基半乳糖与丝氨酸或苏氨酸通过醚键连接见（**91**）、（**92**）。*N*-连接糖肽键的合成通常与天冬氨酸缩合[19]，如式（57）所示。



（91）



（92）

O-连接糖肽键的合成通常用糖苷键合反应，如 *β*-丝氨酸-木糖键的形成，可以利用三氯乙酰亚氨酯或氟代异头碳活化反应[20]，如式（58）所示。

亦可用其他方法，在 *α*-丝氨酸/苏氨酸-氨基半乳糖键的合成中，为防止因邻基参与形成 *β*-糖肽键，常用叠氮基团作为 C^2 上氨基的隐性基团，在完成了糖肽的连接之后再将它还原成为氨基[21]，如式（59）所示。

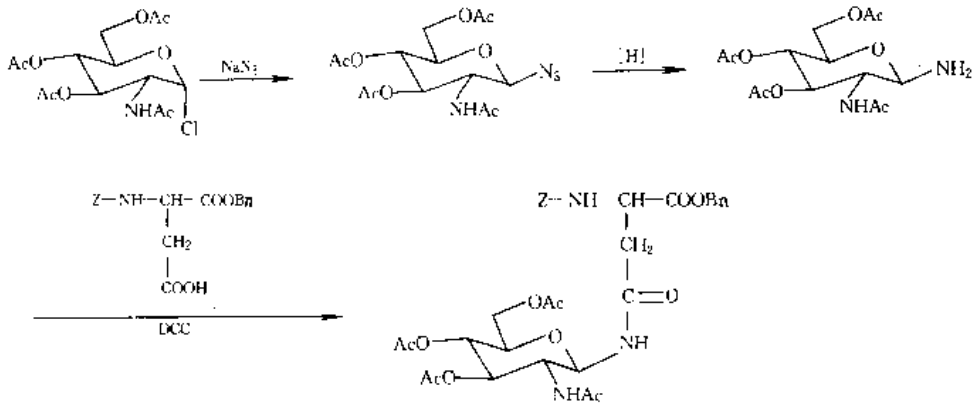
在合成糖蛋白肽链时，由于用在多肽合成中多数保护基的脱保护条件会影响糖肽中对酸和碱都十分敏感的糖苷键和糖肽键，故在糖肽合成中使用保护基团[22,23]，如表 13 所示。

最近有人采用酶学方法延长糖蛋白中的肽链[24]。

4.5.　微生物多糖

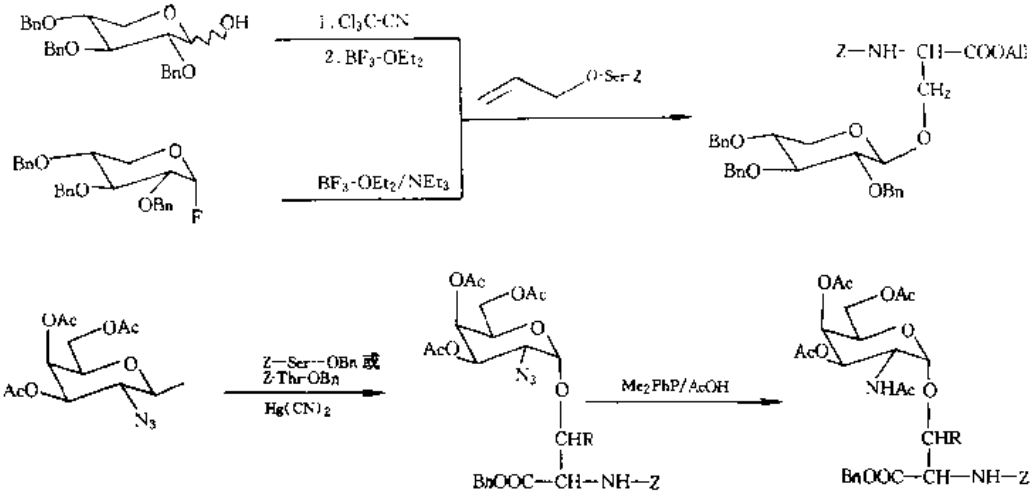
微生物多糖有两种：一种构成微生物细胞壁的多糖；另一种是从微生物体中分泌出胞外的多糖，如具有实用价值的石油开采工业所需要的黄杆菌聚糖，医用右旋葡萄糖酐，食用银耳等真菌多糖。

存在于细胞壁和与原生质膜之间的多糖为肽聚糖。连接胞质的次级结构多糖为磷酸盐，有些微生物含磷酸盐很高，可达干重的 50%。存在于细胞壁外的多糖有荚膜多糖和粘液层多糖。革兰氏阴性菌的外层表面有 *O*-抗原多糖。



(57)

Z—苄氧羰基；DCC 缩合剂



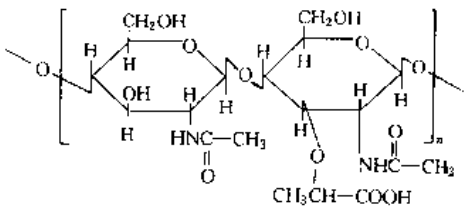
(58)

(59)

Z—苄氧羰基

4.5.1. 胞壁质

胞壁质是肽与糖的复合物。由乙酰胞壁酸以 β(1→4)糖苷键与乙酰氨基葡萄糖连接成的多糖链与小肽交联成的肽聚糖结构。故胞壁质又称肽聚糖。胞壁质中的多糖主链可用二糖重复结构 (93) 来表示。



β-乙酰氨基葡糖-1,4-乙酰胞壁酸

(93)

亦可用 (94)、(95) 二种方式表示。

[→4)-βGlcNAc(1→4)-βMurAc(1→]$_n$4 (94)

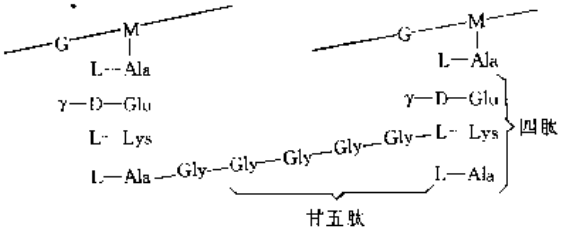
……G—M—G—M—G—M…… (95)

Mur—胞壁质酸；

M—Murac (乙酰胞壁酸)；

G—GlcNAc (乙酰氨基葡萄糖)

肽聚糖的结构可用 (96) 表示。



(96)

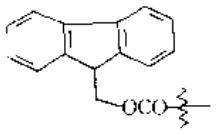
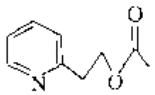
G—乙酰氨基葡萄糖；M—乙酰胞壁糖酸；

Ala—丙氨酸；Glu—谷氨酸；

Lys—赖氨酸；Gly—甘氨酸

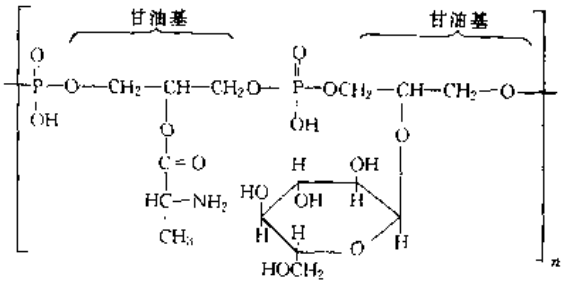
从上述结构可看出肽聚糖是一种糖蛋白，它可通过磷酸盐与磷壁酸结合。不同细菌胞壁质糖链和多肽因变异而有不同。

表 13　糖肽合成中的一些新型保护基团

被保护基	保护基结构	脱保护条件	优　点	不　足
NH_2	$Ph_3PCH_2CH_2OCO$—	吗啉在 CH_2Cl_2 中	对酸非常稳定，其脱保护条件不影响苄酯及特丁酯保护基	立体位阻大及对碱特别不稳定
-COOH	X－CH_2CH_2	Zn/DMF 或 Zn/丙酮	脱保护条件中性	锌盐对产物有吸附
—NH_2		吗啉	对碱稳定性较 $Ph_3PCH_3CH_2OCO$— 好，脱保护产率高	对氢化脱苄基条件不稳定
—COOH	Me_3C—	CF_3COOH		酸性及产生的 t-Bu^+ 影响某些糖苷键
—NH_2		1. MeI 2. 吗啉在 CH_2Cl_2 中	对酸和碱都非常稳定，而在甲基化后，很温和的碱性条件下便可脱去	不能用于可烷基化的氨基酸，如半胱氨酸等
—COOH	CH_2=$CHCH_2$—	$(Ph_3)_3RhCl$ 在 EtOH-H_2O 中或 $(Ph_3)_4Pd$/吗啉	脱保护条件最温和，产率高，对其他保护基都无影响	对氢化脱苄基条件不稳定

4.5.2.　磷壁酸

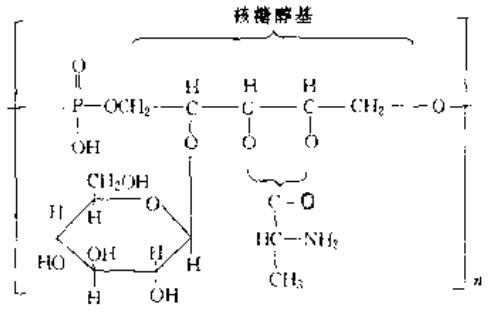
革兰氏阳性细菌细胞壁上的磷壁酸是由葡萄糖和磷酸核糖醇或磷酸甘油组成的聚糖，分别称为核糖醇型和甘油型磷壁酸。核糖醇型磷壁酸的结构 (97) 是由核糖醇与磷酸间隔相连，构成磷酸核糖醇的链，再由链中核糖醇上的羟基与葡萄糖以糖苷键相连，另一个羟基与丙氨酸结合成酯。甘油型磷壁酸的结构 (98) 中甘油基替代核糖醇型中的核糖醇基，但甘油磷酸链中的甘油只留下一个羟基，故只能是一个甘油的羟基与葡萄糖成糖苷，而相邻的另一个甘油的羟基与丙氨酸成酯。磷壁酸又通过磷酸与胞壁质形成图 24 所示更复杂的结构。



磷壁酸-甘油型
(98)

4.5.3.　脂多糖

在革兰氏阴性细菌的细胞外膜被一种很复杂的脂多



磷壁酸-核糖醇型
(97)

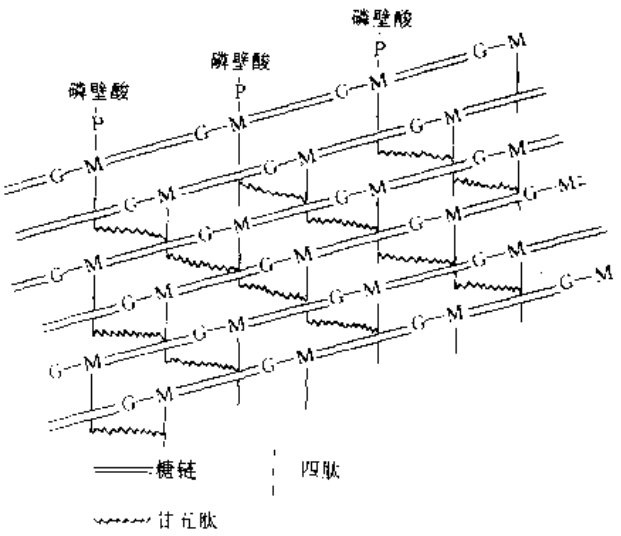


图 24　磷壁酸结构

糖所覆盖，因脂多糖有抗原性，又称抗原多糖。脂多糖的全部结构有三个部分：

(a) 由寡糖重复单位组成的 *O*-抗原。

(b) 核心多糖。

(c) 脂质 A，它与细胞壁键合的蛋白相连接。

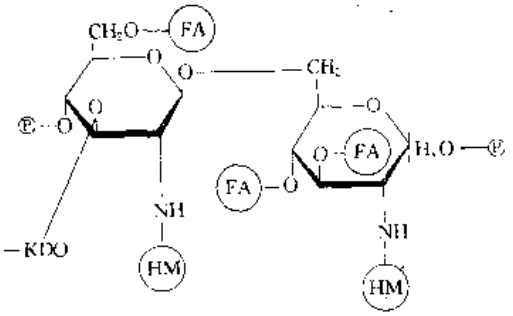
O-抗原是决定免疫特异性的组分，沙门氏杆菌已具有一千种不同的血清型。故 *O*-抗原的糖链结构之间都有差别，但有些组型有相同的重复单位，如式 (60) 所示。

$$\overset{X}{\underset{\downarrow}{}}\!\!\left\{\text{D-Man}\xrightarrow{1,4}\text{L-Rha}\xrightarrow{1,3}\text{D-Gal}\right\}_n \qquad (60)$$

X 为 3,6-双脱氧己糖，如阿比可糖、太威糖、泊雷糖等。n 表示三糖重复单位的数目，平均为 50。

核心多糖含有 D-半乳糖、D-葡萄糖、2-乙酰胺-2-脱氧-D-葡萄糖、L-甘油-D-甘露-庚糖 (Hep)、2-脱氧-D-甘露辛酮糖酸 (KDO)、磷酸和乙醇胺。

脂质 A 是 (1→6) 葡萄糖胺二聚物。它的氨基上的一个氢原子被 β-羟基十四烷酸所取代，二个羟基上连接长链脂肪酸，还有一个羟基与核心多糖的 KDO 相连。脂质 A 基本结构如图 25 所示。

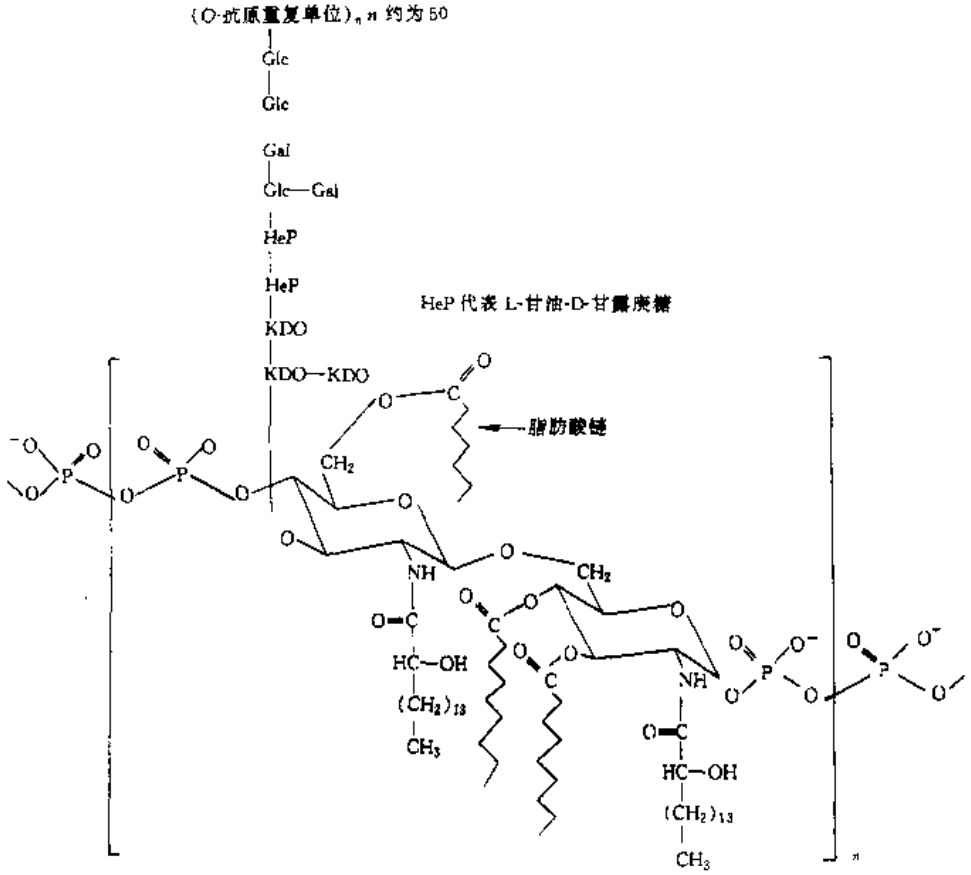


Ⓟ—磷酸；FA—长链脂肪酸；

HM—β-羟基十四烷酸；KDO—3-脱氧-D-甘露-辛酮糖酸

图 25 脂质 A 的基本结构示意

脂多糖 (**99**) 的三个组分是通过核心多糖一端的 KDO 与脂质 A 相连，核心多糖的另一端的葡萄糖与 *O*-抗原糖相连。



(99)

4.6. 多糖的合成

多糖在生物体内合成前已叙及。合成多糖现处在研究阶段，目前已能合成一些有规则结构的多糖。不规则结构多糖合成，仍采用一步步将链延长的办法。合成有规则结构的多糖通常采用三种方法[25]。

(a) 一步步地将单糖或寡糖片段结合在一起，得到均聚多糖或杂聚多糖（参见 3.2. 寡糖的合成）。

(b) 用酶或生物合成的方法合成多糖。这种方法希望很大[26]（参见 3.2. 寡糖的合成）。

(c) 将单糖或寡糖片段通过缩合或聚合得到多糖。

4.6.1. 同多糖的合成

Кочетков 用二糖为聚合单体，得到 1,2-顺式构型的糖，如反应式 (61) 所示。

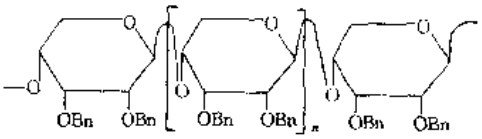
4.6.2. 缩水内醚糖的聚合

此方法可得到高分子量、高纯度的 (1→6)-α-连接的同多糖，亦可得到 (1→3)、(1→2) 连接的同多糖。

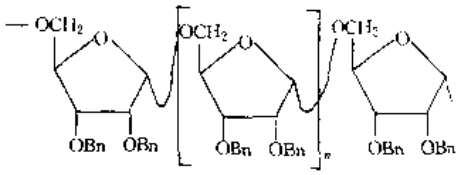
(1) (1→6) 连接的多糖的合成　用 Lewis 酸催化 1,6-缩水内醚己糖的聚合，得到高分子量高规整度的 (1→6)连接的多糖[27]，如式 (62) 所示。

(2) (1→4) 连接多糖的合成　1,4-缩水内醚糖聚合比较困难，可能因为它既能在 1,4 处开环得到吡喃式连接，又能在 1,5 处开环得到呋喃式连接如式 (63) 所示。

这两种开环方式的比例取决于 O-4 和 O-5 的碱性大小。经研究发现核糖 1,4 内醚的苄基醚、异亚丙基醚及甲醚的化合物在 $SbCl_5$ 催化下聚合能得到 β (1→4) 核吡喃聚糖 (**100**)。用 NbF_5、$SnCl_4$ 或 $BF_3 \cdot Et_2O$ 为催化剂进行核糖 1,4-内醚或甲醚的聚合，得到高分子量的 α (1→5) 核呋喃聚糖 (**101**)[28]。

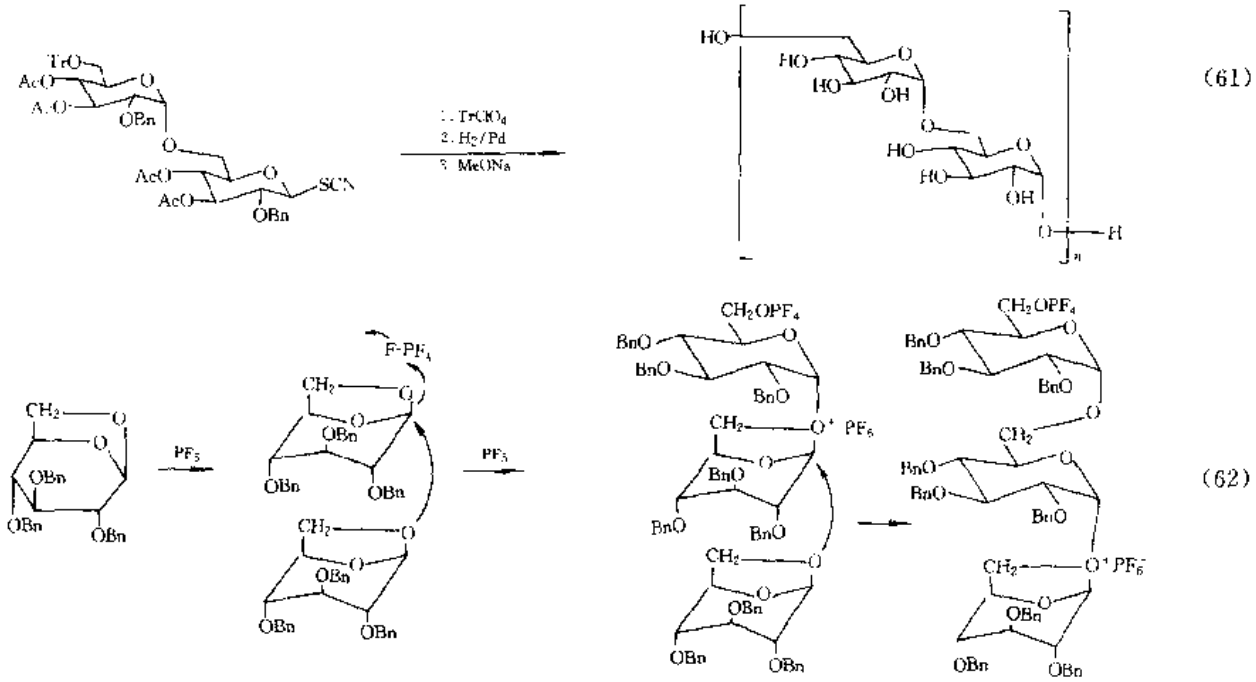


β(1→4)核吡喃聚糖
(100)



α(1→5)核呋喃聚糖
(101)

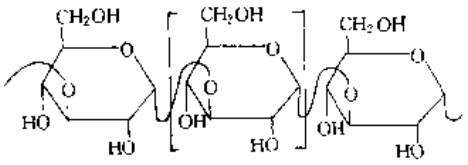
(3) (1→3) 连接的多糖的合成　葡萄糖的 1,3-缩水内醚苄醚，用三氟甲磺酰酐为催化剂，可得到 α (1→3) 葡萄吡喃聚糖 (**102**)[29]。以三氟甲磺酰酐为催化剂，以苯为溶剂，在常温条件下，甘露糖 1,3-缩水内醚苄醚的



(61)

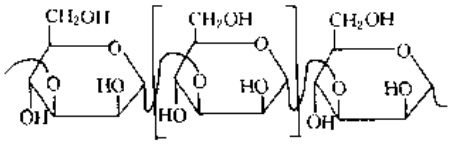
(62)

(63)



α(1→3)葡萄吡喃聚糖

(102)



α(1→3)甘露吡喃聚糖

(103)

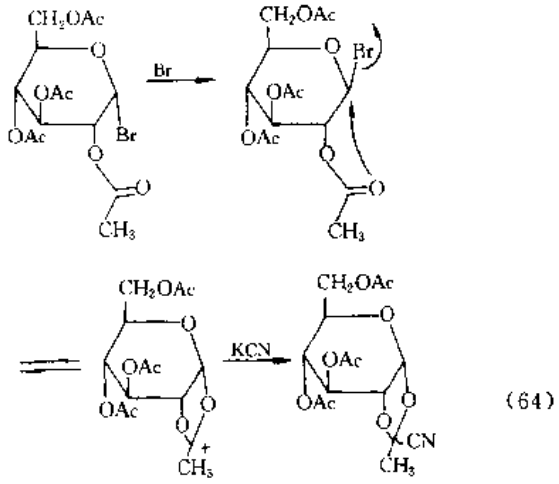
聚合，得到α（1→3）甘露吡喃聚糖（**103**）[30]。

（4）（1→2）连接的多糖的合成　葡萄糖-1，2-内醚苄醚，在PF_5的催化下，低温，可得到（1→2）连接的葡萄糖多糖[31]。

4.6.3. 缩合反应

由1,2位氰乙基保护的糖的三苯甲醚的缩合反应制多糖。

（1）单糖及寡糖的氰亚乙基衍生物的合成及糖的三苯甲醚衍生物的合成　以干燥的乙腈为溶剂，全乙酰化的溴代糖与KCN或NaCN反应，可合成吡喃己糖、吡喃戊糖、呋喃戊糖、双糖和某些寡糖的1,2-氰亚乙基衍生物。糖的三苯甲醚衍生物以此法制备，即用三苯甲基氯与单糖与寡糖在吡啶中反应。它的反应机制如式(64)所示。

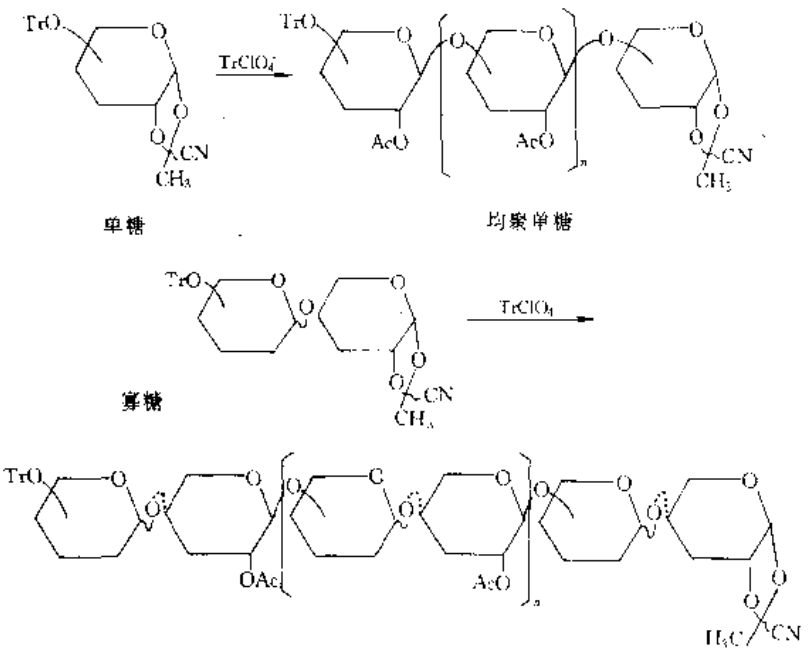


(64)

（2）寡糖的缩合及糖的合成　三苯甲醚衍生物与氰亚乙基糖的衍生物进行缩合反应时，用CH_2Cl_2为溶剂，三苯甲基高氯酸盐为催化剂。当三苯甲基及氰亚乙基同处在一个分子中时，进行缩合反应，得到多糖。当这两个基团属于一个单糖的单元时，进行缩合得到同多糖；当这两个基团连在一个寡糖上时，得到带有重复寡糖片段的多糖[32]，如式（65）所示。

用此法或在此法的基础上改进的方法，合成了多种同聚多糖和杂聚多糖。以天然麦芽糖为原糖缩合得到二糖单元。这个二糖单元缩合，得到（1→6）-β-与（1→4）-α-交替苷键连接的葡萄聚糖（**104**）[33]，类似合成含氨基糖的杂多糖。

应用此法还合成了含有四糖重复单元的多糖抗原（**105**），这四糖单元是由一个乙酰氨基葡萄糖和三个鼠李糖单元组成。

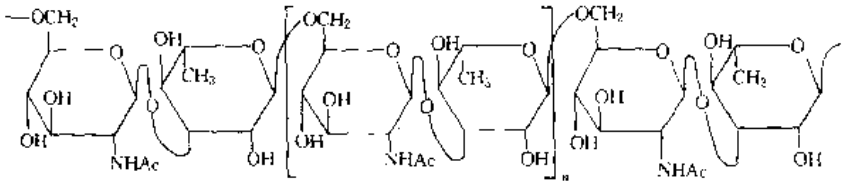


单糖　　均聚单糖

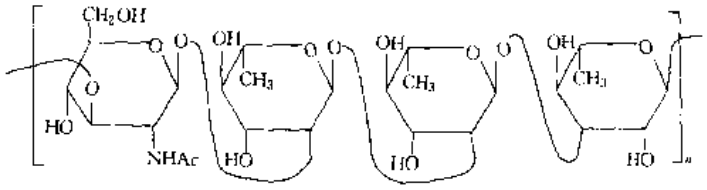
寡糖

(65)

Tr—三苯甲基

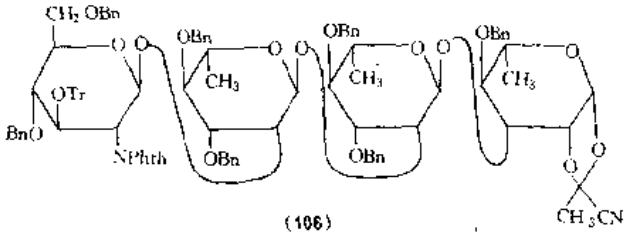


（NHAc 表示乙酰氨基）　（104）



（105）

这四糖重复单元的多糖抗原中的四糖如（**106**）结构所示。



（106）

Nphth-邻苯二甲酰基

多糖的合成 90 年代以来进展迅速，但简单、有效的立体有规连接的多糖的合成方法，仍待研究。

5.　碳水化合物的生产

5.1.　淀粉的生产

淀粉是自然界中含量最丰富的多糖物质之一。它除作为人类食物能源外，由于它价格相对低廉、易得，并能利用化学或生物化学方法使其转变为有作用的单体和聚合物。故淀粉已成为重要的能源物质和化工原料。

世界各国均以含淀粉高的植物果实为原料生产淀粉。然而由于各国的经济状况不同，科学和技术水平差异较大，生产出来的淀粉质量和价格也就不同。各国在生产淀粉过程中，必然要考虑到下述生产技术经济指标，以降低成本取得较好的经济效益。

（a）淀粉收率，以绝干淀粉对绝干原料（如玉米）计算。

$$\text{淀粉收率}=\frac{\text{本期淀粉商品量}\times(100-\text{水分})}{\text{本期商品玉米加工量}\times(100-\text{水分}-\text{杂质})}\times 100$$

（b）折粮单耗，以本期商品玉米加工量对本期淀粉商品量。

$$\text{折粮单耗}=\frac{\text{本期商品玉米加工量}}{\text{本期淀粉商品量}}$$

（c）淀粉抽提率＝

$$\frac{\text{本期淀粉商品量}\times(100-\text{水分}-\text{杂质})}{\text{本期玉米加工量}\times(100-\text{水分})\times\text{玉米含淀粉}\%}\times 100$$

（d）硫黄单耗＝

$$\frac{\text{本期硫黄用量(kg)}}{\text{本期玉米投料量(t)}\times(100-\text{水分})\%}$$

5.1.1.　玉米淀粉生产工艺

淀粉的生产一般有两种工艺过程。一种是干磨，再行筛分，这种方法效果差。另一种是湿磨，即在一定条件下，破碎玉米，使玉米组分可以在水介质中分离成为较为纯净的产物，这是世界各国较通用的方法。图 26 是玉米淀粉制造工艺流程示意。

（1）浸泡　浸泡的水流速度和水量要适量，温度、二氧化硫和 pH 值要维持在一定范围内。一般说玉米在 48～52℃浸泡 30～40h。在浸泡终了阶段，玉米粒应呈下列状态[134]。

a. 含水约 45%。

b. 玉米所含干物质的 6.0%～6.5%以可溶性物质释放到浸泡水中。

c. 每 kg 玉米吸收 0.2～0.4g 二氧化硫。

d. 软化到可以在两手指之间压扁。

工业浸泡一般由若干台浸泡罐组成。浸泡罐一般由不锈钢制造，可容 50～90t 玉米。如图 27 所示。应着重指出在玉米浸泡过程中，二氧化硫有着十分重要的作用，它可以预防腐败菌的生长，并影响蛋白质的结构，便于和淀粉分离。

（2）研磨及分级分离　研磨过程的目的是使玉米的组分完全分离。

a. 分离胚芽　浸泡后的玉米与水在一起进行粗磨，

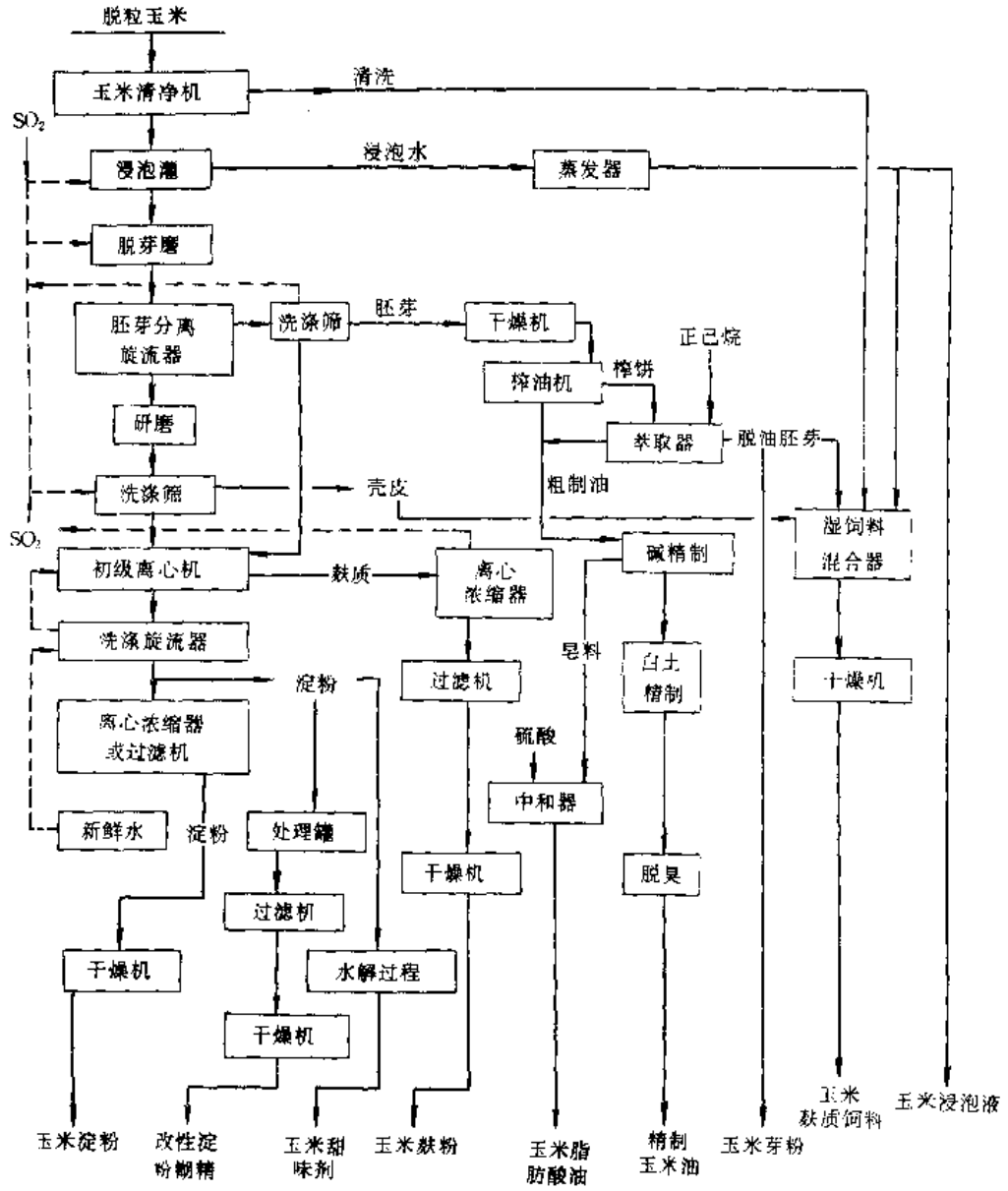


图 26 玉米淀粉制造工艺流程示意

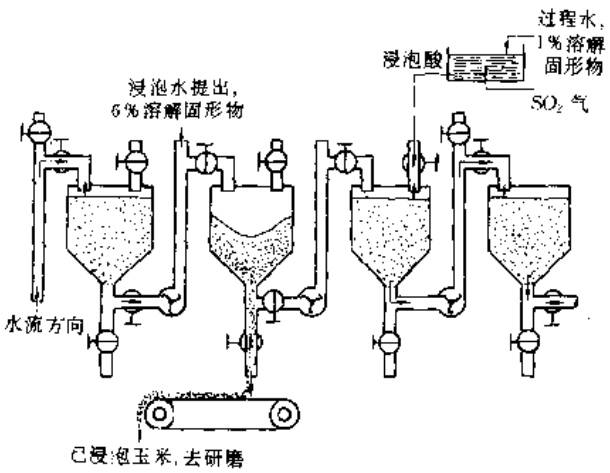


图 27 逆流连续前进式浸泡罐组

常用磨如图 28 所示。磨片面上有许多角锥状突起，只需通过一次碾磨，胚芽可大部分释出。将释放出来的胚芽除去后，再经第二次碾磨。调整磨片间隙，使胚芽得到最大的分离而破碎率最低。以减少因胚芽破损造成的玉米油损失。这部分胚芽用旋流分离器分离出来，如图 29 所示。

b. 第二次碾磨与纤维素的分离 上述过程中回收了部分淀粉，从旋流器排出纤维，再进一步碾磨以回收淀粉和分离纤维素。

c. 淀粉和麸质的分离 除去纤维素的淀粉含有 5%～8%不溶性蛋白质麸质，常用离心机将淀粉与麸质分离见图 30。图 31 为玉米淀粉生产过程及所用设备。

d. 淀粉的干燥 干燥的方式有多种。直接干燥；用化学或物理方法进行淀粉改性，再进行干燥等。

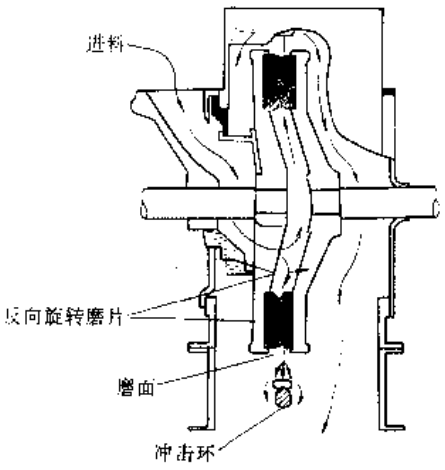


图 28　常用磨示意图

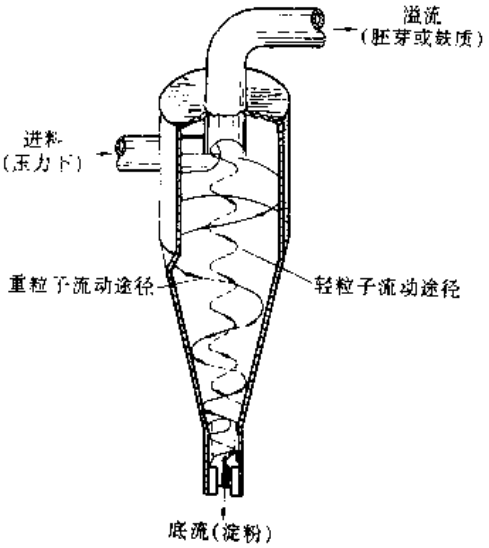


图 29　旋流分离器的剖视图

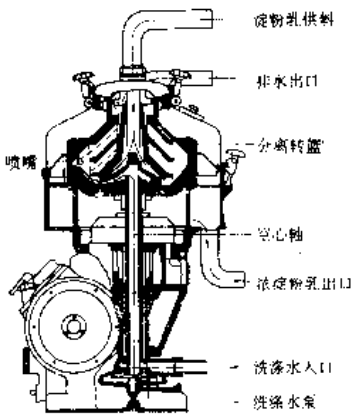


图 30　连续离心式淀粉分离浓缩机

5.1.2.　马铃薯淀粉生产工艺

马铃薯淀粉除供食用外，还是重要的出口物质，和重要的化工原料。欧、美等较发达的地区和国家，马铃薯淀粉生产量均较大，中国马铃薯淀粉生产设备及生产技术基本掌握，但生产量与欧美各国相比，差距还较大。

世界上几家大规模马铃薯淀粉生产厂家的工艺流程各有其如下特点[35]。

(1) Westfalia-AVEBE 流程　这是德国的 Westfalia 公司与荷兰的 AVEBE 公司共同研究出来的工艺。

该工艺流程的特点是：(a)淀粉提取和精制采用多台高速离心筛和淀粉分离洗涤机，机械化程度高；(b)水的使用合理，相互套用，用水量少，废水少。见图 32。

(2) Scholten 流程　是荷兰 Scholten 公司开发的生产方法。该流程的特点是，在分离含淀粉乳和浓厚汁液渣时不用滗析器、筛或离心机等，而是采用旋液分离器。图 33 是工艺流程图，图 34 是旋流器连接的流程。

(3) Alfa-Laval 流程　这是瑞典 Alfa-Laval 公司设计的工艺流程见图 35。该工艺特点是提取马铃薯淀粉不使用清水，只有精制工序时使用清水，不仅节约了清水，还降低了成本。

淀粉生产另见*淀粉和淀粉制品*。

5.2.　麦芽糖的生产

5.2.1.　工艺流程

麦芽糖制造一般是用淀粉水解方法[36]，采用麦芽糖生产用酶进行。高纯度麦芽糖精制根据产品的不同要求选择不同的精制方法如采用吸附剂、离子交换树脂、半透膜、有机溶媒和结晶等综合技术。图 36 是各种麦芽糖制品的制法工艺流程[37]。

5.2.2.　制造麦芽糖有关的酶

麦芽糖制作需要特殊的酶，与麦芽糖生产有关的酶如表 14 所示。

β-淀粉酶能从淀粉或糖原的非还原生末端逐次分解 β-1,4 糖苷键。枝切酶水解支链淀粉和葡萄原的 α-1,6 糖苷键。在麦芽糖制造上用酶还有普鲁蓝酶和异淀粉酶。α-淀粉酶是从淀粉分子内部切断 α-1,4 糖苷键。

5.3.　葡萄糖的生产

5.3.1.　生产工艺

世界各国生产葡萄糖普遍采用酶法，淘汰了酸法生产。酶法生产糖化液的糖化率(DE)可提高到 96%以上。糖液精制后可以直接采用煮糖法得到无水结晶葡萄糖。其工艺流程如图 37 所示。

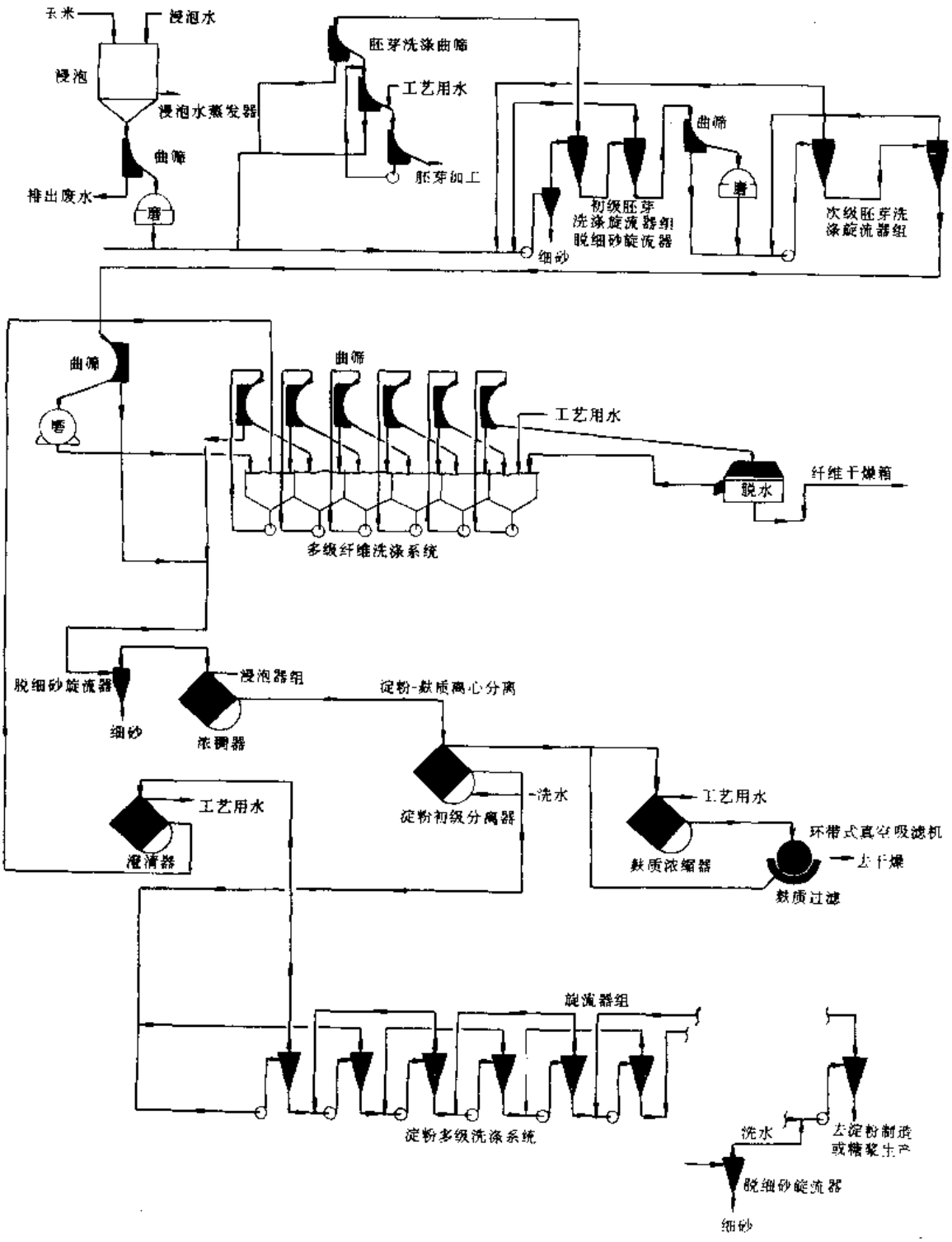


图31 玉米淀粉生产过程及所用设备

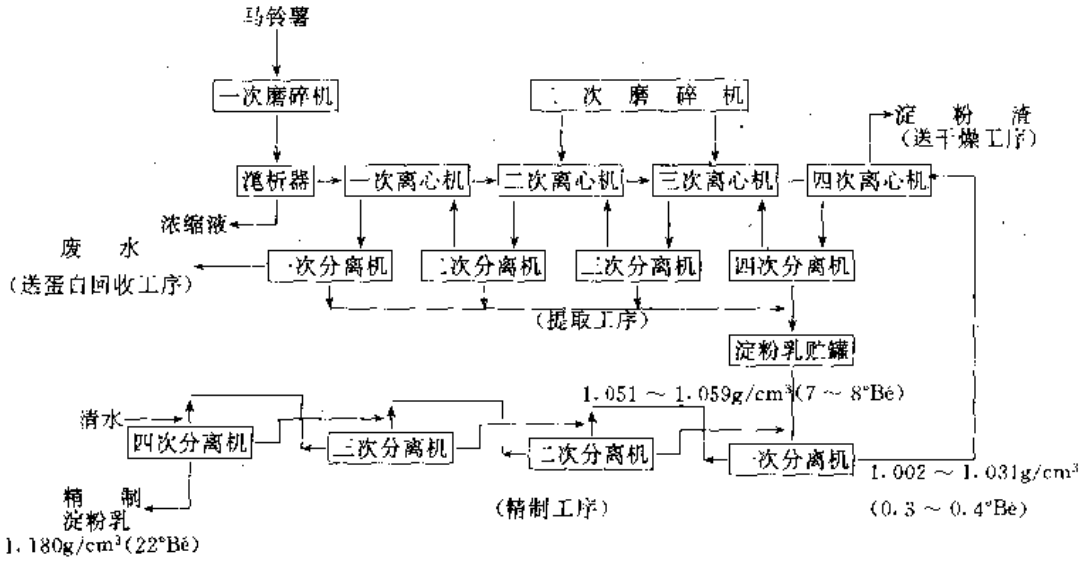


图 32　Westfalia-AVEBE 方式淀粉制造流程

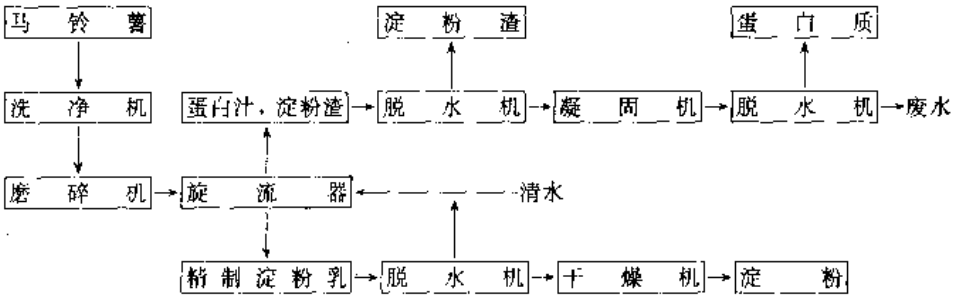


图 33　Scholten 方式淀粉制造流程

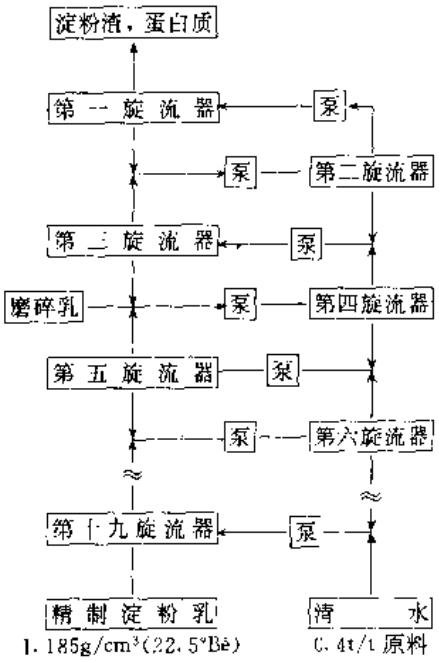


图 34　旋流器连接方式

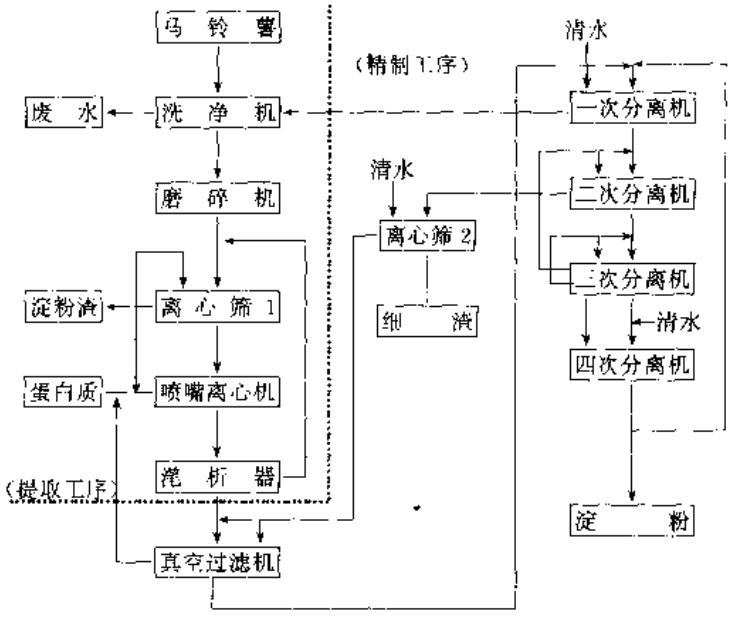


图 35　Alfa-Laval 马铃薯淀粉生产工艺流程

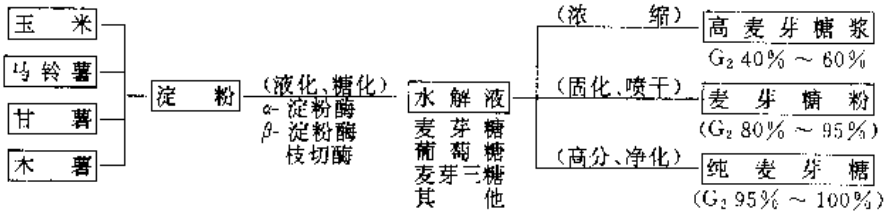


图 36 各种麦芽糖制品的制法

G_2—颗粒物

表 14 麦芽糖生产有关的酶

系统号	通用名	分类基础命名	来源
EC3.2.1.1.	α-Amylase	1,4-α-D Glucan glucanohydrolase	动物，植物，微生物
EC3.2.1.2.	β-Amylase	1,4 α-D-Glucan maltohydrolase	微生物，植物
EC3.2.1.41.	Pullulanase (R enzyme)	Pullulan6 glucanohydrolase	微生物，植物
EC3.2.1.68.	Isoamylase	Glycogen6-glucanohydrolase	植物，微生物
EC3.2.1.10.	Oligo-1,6-glucosidase	Dextrin 6-α-D-glucanohydrolase	动物
EC3.2.1.33.	Amylo-1,6-glucosidase	Dextrin-6-α-D-glucanohydrolase	动物，微生物

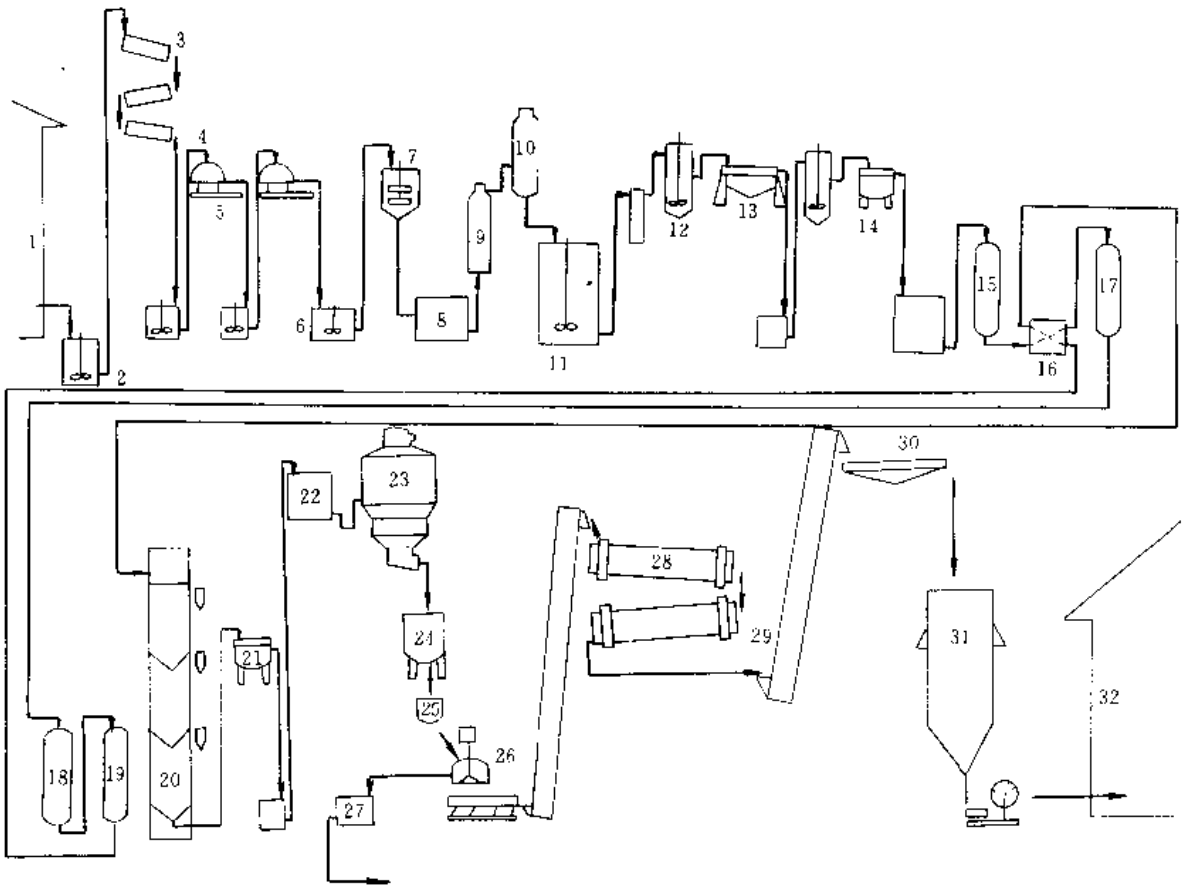


图 37 无水葡萄糖一次结晶工艺流程

1—淀粉原料仓库；2—混合槽；3—振动筛；4 转筒筛；5—精制分离机；6—酶混合槽；7—液化罐；8—贮罐；9 灭酶器；10—快速冷却器；11 糖化罐；12—加热灭酶器；13 硅藻土滤过机；14 活性炭滤过机；15 脱钙塔；16—热交换器；17—阳离子交换柱；18 阴离子交换柱；19—第二脱盐塔；20—蒸发罐；21 检查过滤机；22—糖浆罐；23—真空结晶罐；24 中间糖膏分配器；25—分离前糖膏分配器；26—分离器；27—振荡筛；28— 干燥机；29—冷却机；30 振动传送机；31 糖仓；32—成品仓库

5.3.2. 煮糖结晶法

将糖液 DE 值不低于 96%的糖浆置煮糖结晶罐中。再将含 60%干物质的糖浆进罐、加热浓缩，当浓缩适当起晶浓度，加入无水葡萄糖粉为晶种。起晶后陆续加入糖浆进行结晶。

5.4. 食用纤维素的生产

纤维素不能被人类所食用。然而国内外专家认为 21 世纪膳食纤维素是极为重要的功能性食品。膳食纤维素是国际统用名词，它与食用纤维素互相替代。膳食纤维素有预防便秘和结肠癌的功效，降低血清胆固醇、减少胆汁酸再吸收量，改变食物消化速度和消化道分泌物的分泌量，预防胆结石的形成等生理功能。所以膳食纤维素是值得开发的物质之一[38]。

食用纤维素的生产一般是利用甘蔗渣或苹果皮等植物纤维为原料，经过科学加工处理而成膳食纤维素。以甘蔗渣为例，其工艺过程如下[39]：

原料清理→粗粉碎→浸泡漂洗→异味消除→二次漂洗→漂白脱色→细粉碎→功能活化→极细粉碎。

在工艺中，消除异味是关键性的一步，常采用加碱蒸煮法、减压蒸馏脱气法和高压湿热处理法，效果较好。其次是活化处理，包含两方面，一为纤维内部组成成分的优化与重组；二为纤维某些集团被包埋，免去这些集团与矿物质相结合，影响人体内矿物质代谢的平衡。

6. 碳水化合物的应用

6.1. 淀粉的应用

淀粉被广泛地应用于食品、医药、纺织、造纸和日用化工原料，是重要的工业原料之一。天然淀粉的某些性质已不能满足工业需求，必须对淀粉进行物理和化学性质的改变，例如变性淀粉、支链淀粉、环糊精、淀粉衍生物等，以满足各类工业的需要。

6.1.1. 由淀粉生产化学产品

由淀粉通过微生物发酵方法可以生产多种化学产品[40]，如酒精、醋酸、乳酸、异丙醇、正丁醇等。酒精是重要的化工原料也是良好的动力燃料。生产酒精有两种方法，一种是用合成法，以乙烯为原料合成酒精；另一种是以淀粉为原料，通过酵母菌发酵法生产酒精，不仅产率高，环境污染小，经济效益好，而且还把一些质次的淀粉予以充分利用，节约了财富。

(1) 淀粉经酸解或酶解生产多羟基化合物。葡萄糖就是最普通的多羟基化合物。葡萄糖又能转化成各种环状的、非环状的多元醇、醛、酮、酸、酯、醚，进一步可生产出多元醇。

(2) 现有的塑料，不能(或)降解甚慢，造成环境白色污染。淀粉作为聚氯乙烯(PVC)塑料中的惰性填充剂、硬性聚氨酯泡沫体中的反应性填充剂、聚乙烯醇和乙烯-丙烯酸共聚物薄膜中的组分已得到公认并证明效果较好。由淀粉制成的塑料及塑料制品，具有生物降解功能，在一段时间内，淀粉塑料被分解，不仅对环境保护有利还增加了土壤肥力。淀粉的双黄原酸酯，可用于橡胶工业及包胶工业，淀粉的接枝共聚物不仅在塑料工业中有作用而且可作为水吸收剂。

淀粉在造纸工业中是不可缺少的物质，它作为造纸工业的天然胶粘剂，在胶粘剂中占有 95%的高比例。淀粉还可使纸张光洁度高，增强纸质的强度。

淀粉在食品工业中有粉状食用淀粉、改性食用淀粉和预糊化淀粉三种。利用粉状淀粉作为食品的涂覆剂和脱模剂，并可用作糊化增稠剂。少量糊化淀粉与原淀粉浆混合再干燥成粒状淀粉，可用作研磨助剂、漂白食品。预糊化淀粉可用作布丁、肉卤半成品、饼馅、糖衣和调味品，其作用是增稠。

6.1.2. 变性淀粉的应用

变性淀粉是指用物理或化学方法改变原淀粉的某些性质，使其适合于应用的要求效果更好。这类产品统称变性淀粉，以区别未加工处理的原淀粉(另见淀粉和淀粉制品)。

(1) 双醛淀粉　以高碘酸盐氧化淀粉，由于淀粉中葡萄糖被氧化成醛，形成双醛淀粉。双醛淀粉在造纸工业上生产不怕湿的包装用纸、高强度纸、卫生纸、餐巾纸、地图纸等。含醛高的双醛淀粉，能与兽皮中蛋白质的氨基酸起作用，它是一种很好的鞣革料。在纺织工业中用作纤维交联剂，提高防缩及防皱性能。

(2) 酸变性淀粉　用有机酸处理淀粉，保持在糊化温度下，得到各种热粘度的产品。该类产品膨胀性小，增加了在水中的溶解度。分子量小，渗透压增大。在食品工业中用于制作胨胶糖或树胶糖。在造纸工业中可改进防墨水能力和提高印刷质量。在纺织工业中用于浆纱和印染。

(3) 氧化淀粉　淀粉被次氯酸钠、高锰酸钾、过硫酸铵氧化，形成氧化淀粉。氧化淀粉的胶糊透明度好。用于纸张涂层，形成了光滑及坚硬的薄膜，便于印刷。在纺织工业中用于浆制棉纱、合成纤维及人造丝，在食品工业中可用做冷菜乳剂、蛋黄乳等。

(4) 交联淀粉　使用具有多元官能团的试剂作用于淀粉颗粒间，使不同的淀粉分子经交联键相互结合形成交联淀粉。最有效的交联剂有表氯醇。淀粉以醚键交联，耐酸、耐碱、抗机械剪切性能好。可用于干电池隔离剂、建筑业常用的瓦楞纸粘合剂。

(5) 淀粉酯　人们熟悉的淀粉酯是醋酸和淀粉结合

形成的淀粉乙酸酯，即醋酸淀粉。在工业中常用的淀粉酯有甲酸酯、乙酸酯及一些高级脂肪酸酯如硬脂酸酯、月桂酸酯。硬脂酸酯用于人造黄油，改制食品的改进剂。油漆、化妆品及胶片工业中也常用。淀粉的琥珀酸酯与天然阿拉伯树胶性能相近。

(6) 阳离子淀粉　淀粉与叔胺和季铵作用形成阳离子淀粉。阳离子淀粉主要用于造纸工业，可替代聚丙烯酰胺，降低纸浆的成本，增强纸张的强度。在纺织工业中用于纱上浆剂，可以提高润滑性和耐磨性。

(7) 羧甲基淀粉　在碱性条件下淀粉与一氯醋酸作用，得到羧甲基淀粉[41]，反应如式(66)所示。

$$\text{淀粉—OH}+\text{ClCH}_2\text{COOH}+\text{NaOH}\longrightarrow$$

$$\text{淀粉—OCH}_2\text{COOH}+\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O} \qquad (66)$$

羧甲基淀粉主要用于食品添加剂且主要是食品增粘剂，印染业中的上浆剂。

6.2. 纤维素的应用

纤维素是植物的重要组成成分。纤维素可理解为取之不尽的资源，虽然它也是葡萄糖构成，但哺乳动物尤其是人体内缺乏纤维素酶，不能食用纤维素。故绝大多数纤维素被用作燃料，一部分用于造纸及纺织工业。90年代以来由于畜牧业的发展，饲料原料缺乏，故世界各国采取各种技术措施，开发纤维素为畜牧业服务。

采用物理、化学或生物方法处理，物理法一般是利用10MPa以上的压力爆破纤维素，使其结构破坏，饲料利用率可达30%。化学法是采用碱软化纤维素，常用碱有NaOH和氨水。挪威等国家以氨化秸秆为主，近年中国也普遍采用氨化秸秆的方法利用秸秆作饲料。

生物发酵法处理纤维素，常用的有木霉菌、粗食链胞霉等发酵秸秆，效果比物理法和化学法好，但技术较复杂。

6.3. 糖作为对映纯化合物合成的手性源

有机合成化学近年有了飞速的发展，化学家们的精力集中在合成光学纯的目标分子，即对映纯化合物的合成。在对映纯目标分子的合成中，用得较多的光学活性原料是糖和羟基酸类。因为它们在自然界较丰富，通常称手性源。大量实践证明，利用糖作手性源合成对映纯目标分子是一条有效途径[42]。

7. 碳水化合物在生物体内的代谢

碳水化合物代谢包括合成和分解两个方面。碳水化合物的合成主要是在绿色植物和某些微生物中，通过光合作用完成的，动物体内只能合成一些简单的碳水化合物。碳水化合物分解时产生能量，可供生物体生命活动的需要。碳水化合物的中间代谢可以转变为其他含碳化合物。碳水化合物是生物体重要碳源和能源。

碳水化合物代谢受神经系统和体液双重调节。调节紊乱引起疾病如糖尿病等。

(1) 碳水化合物的消化和吸收　此处碳水化合物主要指淀粉。淀粉在消化道不同部位消化成不同的物质。

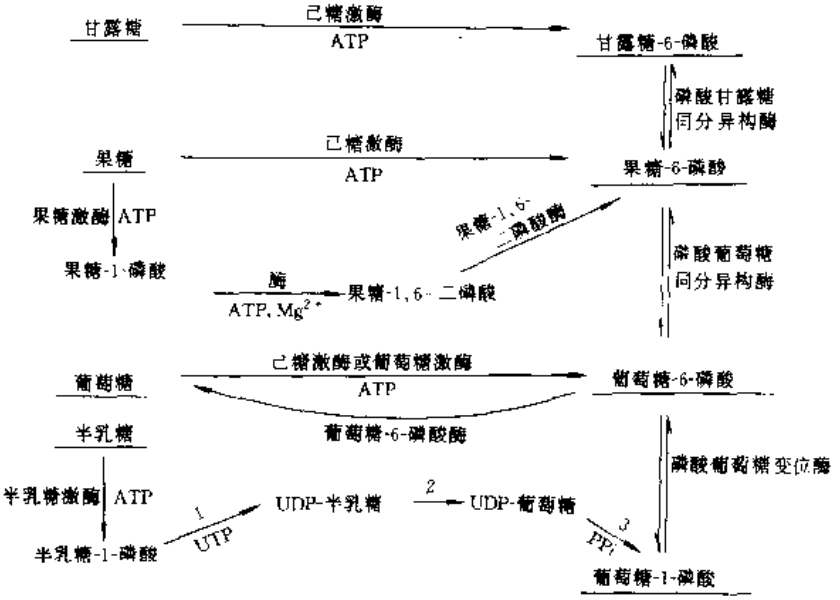


图38　肝内各种单糖的相互转化

UDP—二磷酸尿苷；UTP—三磷酸尿苷；PPi—焦磷酸

1　UDP-半乳糖焦磷酸化酶（UDP-galactose pyrophosphorylase）；

2—半乳糖1-磷酸尿苷酰转移酶（galactose 1-phosphate uridyl transferase）；

3—UDP-葡萄糖焦磷酸化酶（UDP-glucose pyrophosphorylase）

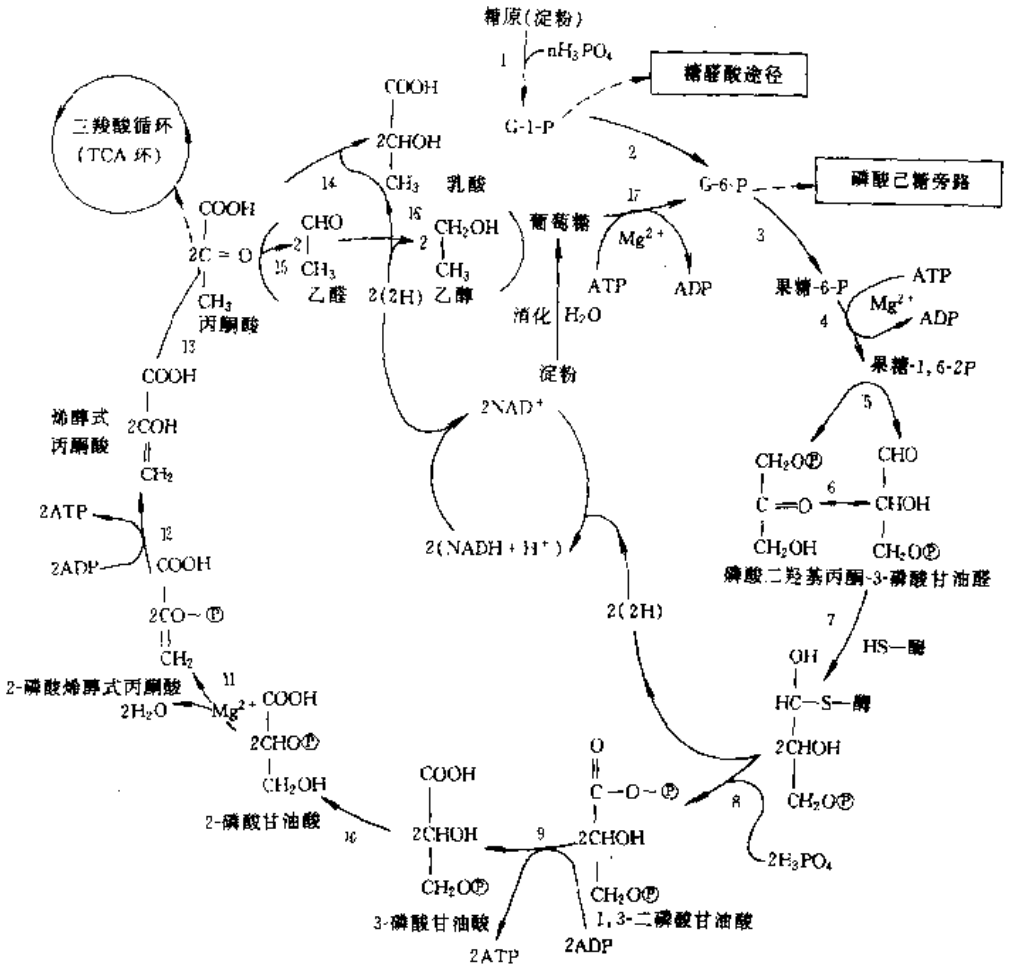


图 39　糖原酵解、淀粉发酵的化学过程

G—葡萄糖；P——PO_3H_2

1—磷酸化酶 (phosphorylase)；2—磷酸葡萄糖变位酶 (phosphoglucomutase)；
3—磷酸葡萄糖同分异构酶 (glucose phosphate isomerase)；4—磷酸果糖激酶 (phosphofructokinase)；
5—醛缩酶 (aldolas)；6—磷酸丙糖同分异构酶 (triose phcsphate isomerase)；
7—磷酸甘油醛脱氢酶 (glyceraldehyde-phosphate dehydrogenase) (HS-酶) 结合；
8—磷酸甘油醛脱氢酶 (HS-酶) 复原；9—磷酸甘油酸激酶 (phosphoglyceric kinase)；
10—磷酸甘油酸变位酶 (phosphoglyceromutase)；11—烯醇化酶 (enolase)；
12—丙酮酸激酶 (pyruvate kinase)；13—非酶促反应；
14—乳酸脱氢酶 (lactate dehydrogenase)；15—丙酮酸脱羧酶 (pyruvate decarboxylase)；
16—乙醇脱氢酶 (alcohol dehydrogenase)；17—己糖激酶葡萄糖激酶 (hexokinase glucokinase)

在口腔中经咀嚼被磨碎，与唾液混合，在唾液淀粉酶的作用下，小部分被水解成麦芽糖。淀粉及麦芽糖经胃(在胃中无消化作用)到十二指肠和小肠，经胰液淀粉酶、麦芽糖酶、肠液麦芽糖酶等酶的作用，分解成葡萄糖。葡萄糖被小肠绒毛膜吸收，与载体蛋白结合，通过血液循环输送到细胞内。

(2) 中间代谢　由小肠吸收来的葡萄糖及其他单糖，经肝门静脉，运送到肝脏。葡萄糖在己糖激酶的催化作用下，由 ATP 磷酸化，形成葡萄糖-6-磷酸 (G-6-P)。G-6-P 在糖代谢中占有中心位置。消化吸收的其他单糖如甘露糖、果糖、半乳糖等很容易地被肝转化成葡萄糖，如图 38 所示。

人或动物体内碳水化合物代谢主要包括下面 6 个方面。

(a) 酵解　淀粉、糖原或葡萄糖在无氧条件下的代谢，最后产物是丙酮酸和乳酸。

(b) 磷酸己糖旁路　这是需氧代谢途径。

(c) 糖原合成和分解　这些作用在肝脏内和肌肉中进行的。

(d) 糖醛酸途径　一般在肝脏中进行的，葡萄糖醛

酸是粘多糖的重要成分，对肝脏解毒功能具有重要意义。

(e) 三羧酸循环和氧化磷酸化 在有氧条件下完成的糖代谢过程，形成 CO_2 和水，放出的能量以 ATP 形式储存起来；它也是蛋白质和脂肪代谢的连接点。

(f) 糖原异生作用 从非糖物质形成葡萄糖或糖原。

7.1. 酵解与发酵

糖无氧分解为酵解；酵母菌使糖变酒为酒精发酵；动物体内不含丙酮酸脱羧酶，不能把糖酵解产物丙酮酸转变为乙醛，而是在乳酸脱氢酶的催化下，丙酮酸被 3-磷酸甘油醛脱下的氢还原而形成乳酸。淀粉在酵母或其提取液存在下，进行发酵，或经消化、吸收、以葡萄糖进入细胞，进行酵解的化学过程，概括如图 39。

由图 39 可见，1mol 葡萄糖酵解最终净得 2mol ATP。具体如表 15 所示。

表 15 在葡萄糖酵解过程中 ATP 的形成与消耗

1mol 葡萄糖经过下列反应	ATP，mol	
	生 成	消 耗
葡萄糖→G-6-P		1
F-6-P→F-1,6-2P		1
2×1,3-二磷酸甘油酸→2×3-磷酸甘油酸	2	
2×2-磷酸烯醇式丙酮酸→2×烯醇式丙酮酸	2	
共计	4	2

注：F—果糖。

由图 39 还可看到，酵解和发酵过程中，几乎每一步骤都是由特异的酶催化，如表 16 所示。

表 16 酵解酶类[43]

酶①	辅酶和辅助因子	激活剂	抑制剂	$K'eq$(pH7.0)	$\Delta G^{\circ'}$ cal/mol
己糖激酶葡萄糖激酶	Mg^{2+}	Mg^{2+}-ATP^{4-}pi	G-6-P ADP	$\frac{[G\text{-}6\text{-}P][Mg^{2+}-ADP^{3-}]}{[C][Mg^{2+}-ATP^{4-}]}=650$	−4000
葡萄糖-6-磷酸酶	Mg^{2+}	…	…	$\frac{[G][Pi]}{[G\text{-}6\text{-}P]}=210$	−3300
磷酸葡萄糖同分异构酶	Mg^{2+}	…	…	$\frac{[F\text{-}6\text{-}P]}{[G\text{-}6\text{-}P]}=0.5$	+400
磷酸果糖激酶	Mg^{2+}	Pi，AMP，ADP，K^+，NH_4^+	Mg^{2+}-ATP^{4-} 柠檬酸，2,3-二磷酸甘油酸	$\frac{[F\ 1,6\text{-}2P]}{[F\text{-}6\text{-}P][Mg^{2+}-ATP^{4-}]}=220$	−3400
二磷酸果糖磷酸酶	…	…	F-② AMP	$\frac{[F\text{-}6\text{-}P][Pi]}{[F\text{-}1,6\text{-}2P]}=650$	−4000
醛缩酶		Fe^{2+}，Co^{2+} Zn^{2+}③	半脱氨酸，PP_i②	$\frac{[甘油醛\text{-}3\text{-}P][二羟基丙酮\text{-}P]}{[F\text{-}1,6\text{-}2P]}=10^{-4}$	+5700
磷酸丙糖同分异构酶	Mg^{2+}	…	Pi 缩水甘油磷酸②	$\frac{[甘油醛\text{-}3\text{-}P]}{[二羟丙酮\text{-}P]}=0.075$	+1500
磷酸甘油醛脱氢酶	NAD^+	砷酸盐②	碘乙酸盐②	$\frac{[1,3\text{-}二磷酸甘油酸][NADH]}{[甘油醛\text{-}3\text{-}P][NAD^+][Pi]}=0.08$	+1500
磷酸甘油酸激酶	Mg^{2+}	…	…	$\frac{[3\text{-}磷酸甘油酸][Mg^{2+}-ATP^{4-}]}{[1,3\text{-}二磷酸甘油酸][Mg^{2+}-ADP^{3-}]}=1500$	−4500
磷酸甘油酸变位酶		…	Hg^{2+}②	$\frac{[2\text{-}磷酸甘油酸]}{[3\text{-}磷酸甘油酸]}=0.02$	+1000
烯醇化酶	Mg^{2+} Mn^{2+}	…	F⁻，PP_i② Cs^{2+}②	$\frac{[磷酸烯醇式丙酮酸]}{[2\text{-}磷酸甘油酸]}=0.5$	+400
丙酮酸激酶	K^+ F-1,6-2P	…	Ca^{2+}，ATP，丙氨酸乙酰 CoA 脂肪酸	$\frac{[丙酮酸][Mg^{2+}-ATP^{4-}]}{[磷酸烯醇式丙酮酸][Mg^{2+}-ADP^{3-}]}=2\times10^5$	−7500
乳酸脱氢酶	NAD^+	…	草氨酸②	$\frac{[乳酸][NAD^+]}{[丙酮酸][NADH]}=1.6\times10^4$	−6000

① 酶名前所冠数字相当于图39的反应序号；② 实验室试剂；③ 酵母而非肌肉酶；④ 仅成年人有此同功酶。1cal=4.1840J。

7.2. 磷酸己糖旁路

磷酸己糖旁路是一条需氧代谢途径。在肝脏、骨髓、脂肪组织、泌乳期的乳腺、肾上腺皮质、性腺及红细胞等组织中，该代谢途径进行得比较旺盛。

磷酸己糖旁路发生于细胞内线粒体外细胞质的可溶性部分（胞液）中，其基本过程是：葡萄糖被磷酸化为G-6-P后，在G-6-P脱氢酶的催化下，脱氢、与水化合生成6-P-磷酸葡萄糖酸，再经脱氢、脱羧等反应生成核糖-5-P。核糖-5-P经一系列化学反应过程，变为糖酵解的中间产物，如甘油醛-3-P等与糖酵解衔接。磷酸己糖旁路的过程可用图40表示。

己糖旁路代谢途径的生理意义如下。

(a) 在该过程中生成的核糖-5-P是合成核糖的必要原料。

(b) 生成的$NADPH+H^+$，提供各种生物合成代谢所需要的氢。

(c) 在红细胞中，磷酸己糖旁路所生成的$NADPH+H^+$可能使红细胞中的谷胱甘肽保持还原状态，对稳定红细胞膜及使血红蛋白处于还原状态是有重要意义的。

(d) 参与植物体内光合作用的暗反应中由CO_2形成葡萄糖的过程。

7.3. 糖原合成与分解

在生物体内由葡萄糖合成糖原的过程为糖原生成作用。它需要酶催化并需要有Mg^{2+}、K^+参加，消耗能量。

由糖原分解为葡萄糖的过程叫糖原分解。

糖原合成和分解可用图41概括。

机体各组织细胞都可利用葡萄糖合成糖原，肝脏和肌肉中贮存的糖原最多，分别称肝糖原和肌糖原。脑组织中贮存糖原最少。肝脏中有丰富的G-6-P酶，将G-6-P转化成葡萄糖，具有调节血糖的能力。肌肉中无此酶，肌糖原仅供肌肉组织本身氧化供能用，不具有调节血糖的能力。

7.4. 糖醛酸途径

由G-6-P或G-1-P开始，经UDP-葡萄糖醛酸脱掉UDP形成葡萄糖醛酸。葡萄糖醛酸是重要粘多糖如硫酸

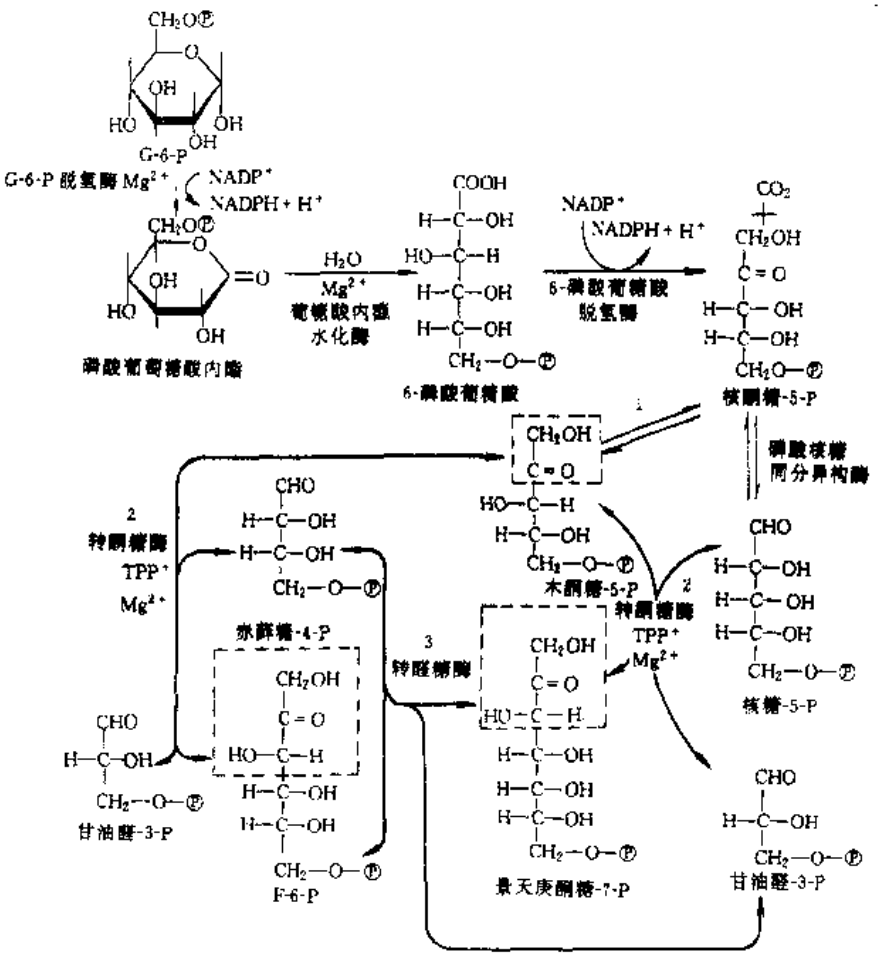
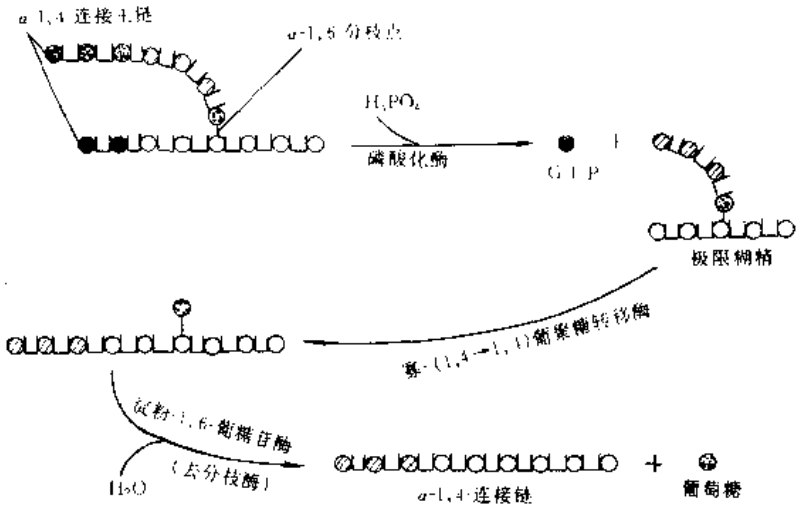


图40　磷酸己糖旁路

1—核酮糖-5-P差向酶；2—转酮糖酶（transketolase）；3—转醛糖酶（transaldolase）



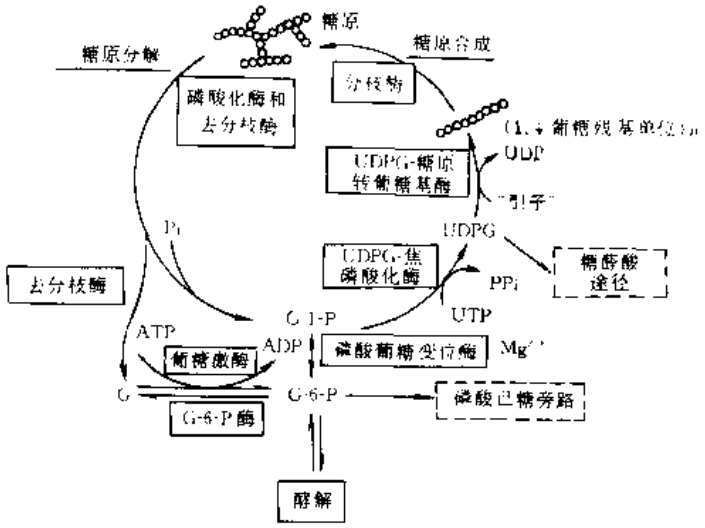


图41 肝脏的糖原合成和糖原分解途径

G—葡萄糖；P或Pi—磷酸；PPi—焦磷酸；UDP—二磷酸尿苷；UTP—三磷酸尿苷

软骨素、透明质酸、肝素等构成成分。它也是肝脏进行解毒的重要物质。葡萄糖醛酸途径可用图42予以总结。

7.5. 三羧酸循环

7.5.1. 过 程

酵解产物丙酮酸，在有氧条件下氧化，分解成CO_2和水，放出的能，以ATP形式储存起来，这一过程叫做三羧循环和氧化磷酸化系统。它包括一系列酶促反应。1937年H. A. Krebs在前人研究的基础上，正式提出了三羧酸循环的理论，故又称Krebs循环。三羧酸循环全过程可概括为图43。

三羧酸循环酶促反应所需主要酶如表17所列。

由图42和表17可见，三羧酸循环（反应1～10）经四次脱氢，这些脱氢酶分别以NAD^+、$NADP^+$或FAD^+为氢受体，它们接受的氢经呼吸链最终氧化生成水和ATP。三羧酸循环和氧化磷酸化二个系统相互配合完成生物氧化作用。

7.5.2. 反应速率的调节

三羧酸循环反应速率的调节如图44所示。

(1) 从草酰乙酸和乙酰辅酶合成柠檬酸是三羧酸循环的重要控制点。ATP是柠檬酸合成酶的别构抑制剂。当ATP水平升高时，该酶较少地被乙酰辅酶所饱和，柠檬酸生成则减少。

(2) 异柠檬酸脱氢酶是第二个控制点。异柠檬酸，NAD^+、Mg^{2+}和ADP结合是互相合作的。ADP通过使酶别构而刺激该酶活性，ADP增进其对底物的亲合力，通

表17　三羧酸循环酶系统

反应序号	酶	辅助因子	催化反应	备注
1	丙酮酸脱氢酶复合物	TPP⁺，硫辛酸，HSCoA，FAD，NAD⁺	HS辅酶A　CO_2 丙酮酸 ⟶ 乙酰辅酶A H_2	
2	柠檬酸缩合酶		乙酰辅酶A + 草酰乙酸 ⟶（H_2O / H_2O）柠檬酸	
3	顺乌头酸酶	Fe^{2+}	柠檬酸 ⟶（H_2O / H_2O）顺乌头酸	半胱氨酸参预
			顺乌头酸 ⟶（H_2O / H_2O）异柠檬酸	
4	异柠檬酸脱氢酶①	$NADP^+$	异柠檬酸 ⟶（$NADP^+$ / $NADPH+H^+$）草酰琥珀酸	脱氢
5	异柠檬酸脱氢酶	Mg^{2+}	草酰琥珀酸 ⟶（CO_2 / CO_2）α-酮戊二酸	脱羧基
6	α-酮戊二酸脱氢酶	TPP⁺，硫辛酸，HSCoA，FAD，NAD^+	α-酮戊二酸 ⟶（NAD^+ / HS辅酶A）（$NADH+H^+$ / CO_2）琥珀酰辅酶A	
7	琥珀酰CoA合成酸	Mg^{2+}	琥珀酰辅酶A ⟶（GDP + Pi / H_2O）（GTP / HS辅酶A）琥珀酸	需有GDP+Pi
8	琥珀酸脱氢酶	FAD	琥珀酸 ⟶（FAD / $FADH_2$）延胡索酸	
9	延胡索酸酶		延胡索酸 ⟶（H_2O / H_2O）L-苹果酸	
10	L-苹果酸脱氢酶	NAD^+	L-苹果酸 ⟶（NAD^+ / $NADH+H^+$）草酰乙酸	
11	苹果酸酶	$NADP^+$	L-苹果酸 ⟶（$NADP^+$ / $NADPH+H$）（丙酮酸 / CO_2）	

① 该酶如在细胞可溶性部分，催化反应可逆，以 $NADP^-$ 为辅酶；如该酶在线粒体中，则以 NAD^+ 为辅酶，催化反应不可逆。

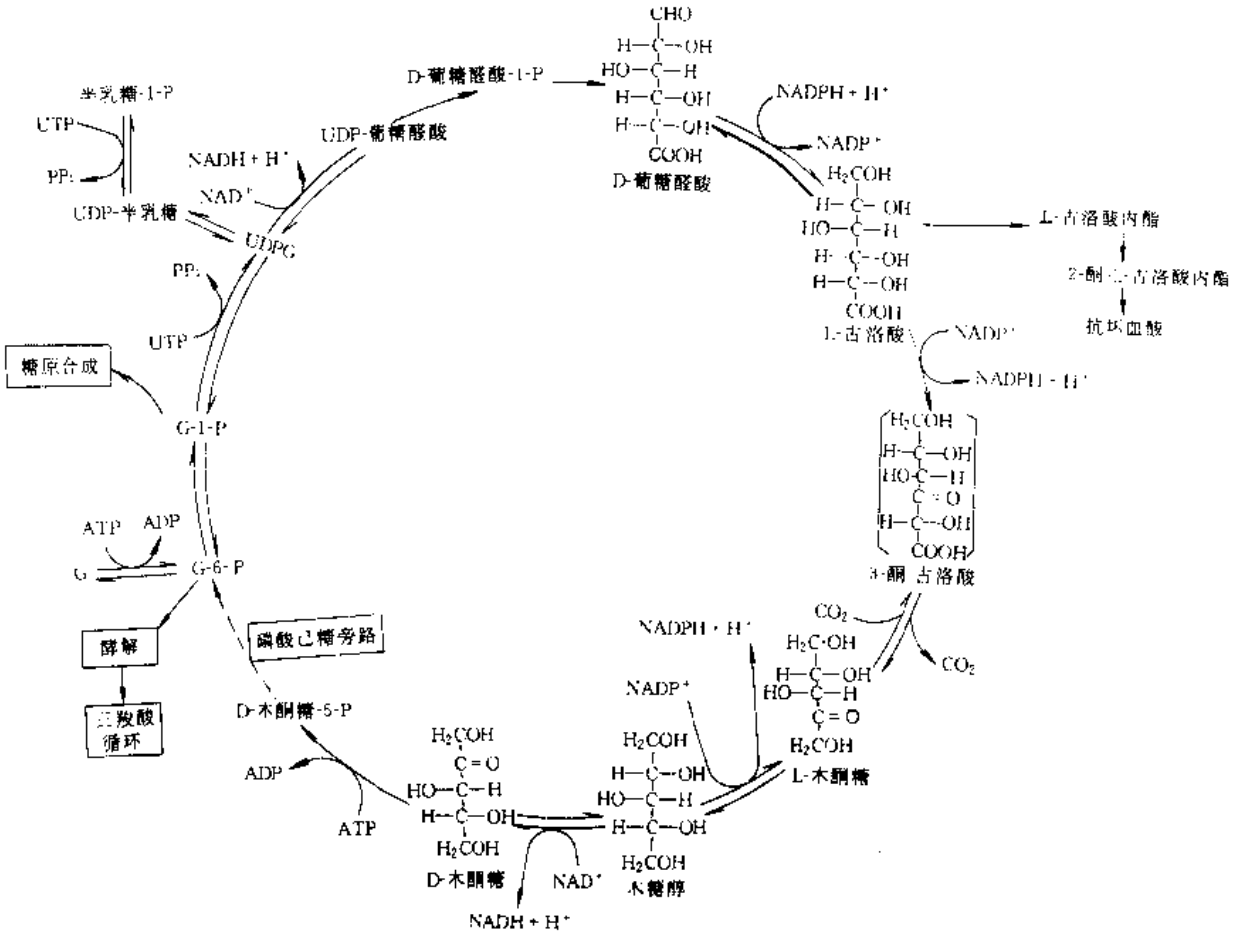


图42 糖醛酸途径

G—葡萄糖；P—磷酸；PPi—焦磷酸；UTP—三磷酸尿苷；UDP—二磷酸尿苷

过直接取代 NAD^+、NADPH 能抑制该酶活性。

(3) α-酮戊二酸脱氢酶是第三个控制点，其控制的某些方面与丙酮酸氧化脱氢酶相同，该酶的活性反应产物，琥珀酸辅酶 A 和 NADH 所抑制，它也能为高能量负荷所抑制。

7.5.3. 重要生理意义

(1) 提供比酵解所提供的能量高很多倍的能，供生命活动需要。

糖酵解过程中，1mol 葡萄糖形成2mol ATP，加上酵解产生2mol $NADH+H^+$，它通过呼吸链产生4mol 或6mol ATP。故在酵解过程中，由葡萄糖变成丙酮酸共产生6mol 或8mol ATP。

三羧酸循环中，丙酮酸经三羧酸循环脱氢酶脱氢作用共形成3mol $NADH_2$，1mol $NADPH_2$和1mol $FADH_2$，它们在有氧条件下，通过呼吸链分别能产生3×3、1×3和1×2即9、3和2mol ATP，加上三羧酸循环过程中还生成1mol GTP，它相当于1mol ATP，所以共生成15mol ATP。

1mol 葡萄糖产生2mol 丙酮酸，则1mol 葡萄糖经酵解、三羧酸循环和氧化磷酸化共产生30mol ATP，故远比酵解产生的6mol 或8mol ATP 多。

(2) 三羧酸循环不仅是糖代谢重要途径，也是脂肪、蛋白质与核酸最终氧化成 CO_2和 H_2O 的重要途径。如蛋白质水解物中丙氨酸、谷氨酸、天门冬氨酸经脱氨基后分别生成 α-酮戊二酸和草酰乙酸而进入三羧酸循环。脂肪水解成脂肪酸和甘油，前者经 β-氧化生成乙酰辅酶 A、后者经转化进入糖酵解，均进入三羧酸循环。

7.6. 糖异生作用

从非糖物质生成葡萄糖或糖原。在肾上腺皮质激素作用下，在肝脏中进行的。蛋白质和脂肪经过转化之后，均可以合成葡萄糖或糖原。总结糖的异生作用如图45所示。

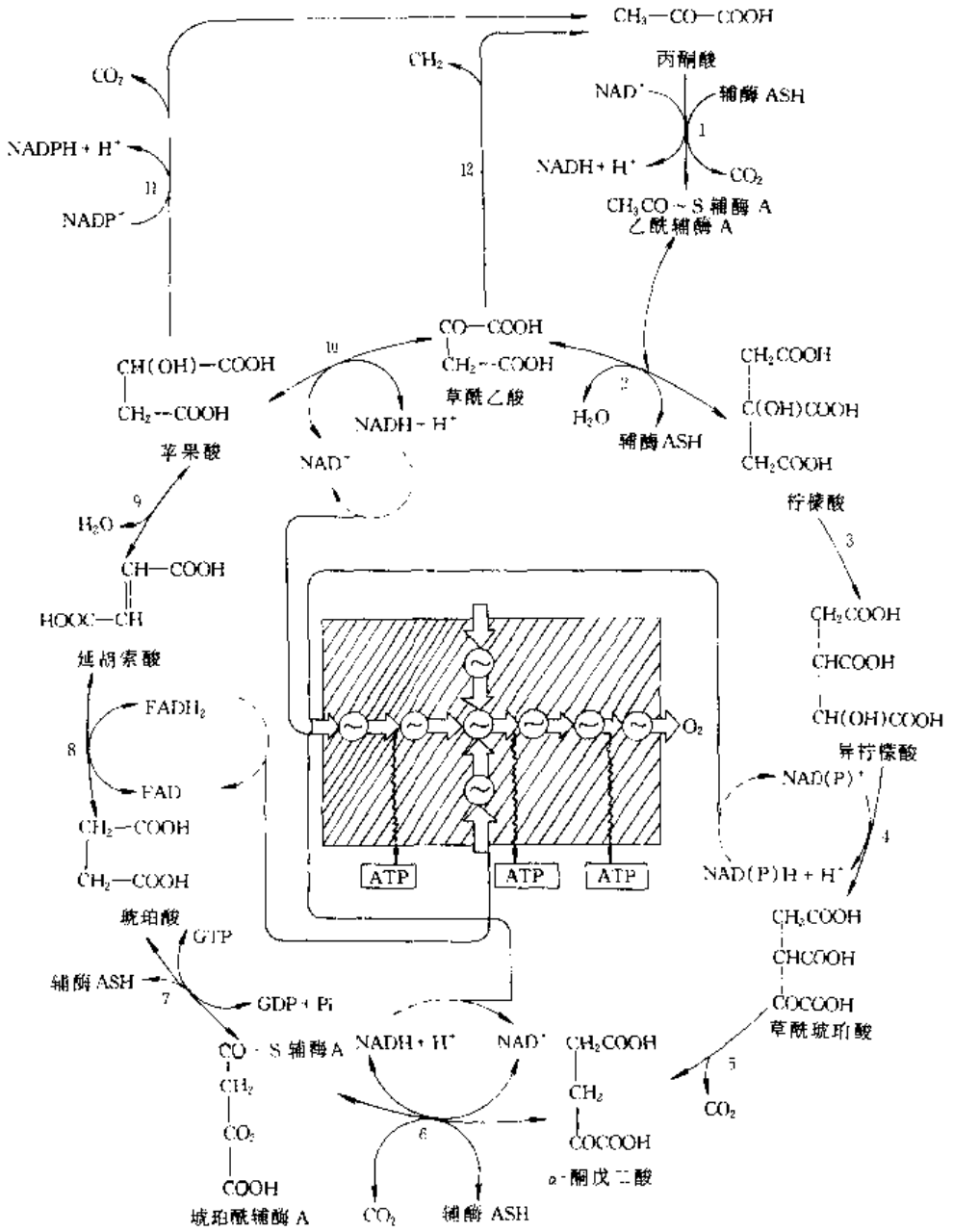


图43　三羧酸循环和氧化磷酸化

1　丙酮酸氧化脱羧酶；2　柠檬酸合成酶；3—顺乌头酸酶；4、5—异柠檬酸脱氢酶；6—α-酮戊二酸脱氢酶；7—琥珀酰 CoA 合成酶；8—琥珀酸脱氢酶；9—延胡索酸酶；10—L-苹果酸脱氢酶；11—苹果酸酶；12—丙酮酸羧化酶

7.7.　糖代谢调节

7.7.1.　血糖浓度相对稳定

尽管血糖浓度因环境变化和机体机能状态不同，略有波动，但其浓度总在800～1200mg/L 范围之内。血糖的来源和去路处在相对平衡之中，如图46所示。

7.7.2.　调节血糖水平的化学和物理机制

人体内存在着许多化学调节机制，当血糖浓度超过正常值，葡萄糖加速合成糖原，储存于肝脏和肌肉中。若糖原合成速度太慢，当血糖浓度升高到1600～1800mg/L 时，则物理调节机制发挥作用。血糖浓度1600～1800mg/L、是肾排糖的阈值。当血糖处于该值时，肾小管能重新吸收肾小球滤液中的葡萄糖；若血糖高于该值时，葡萄糖溢出肾外，血糖病患者的尿中出现葡萄糖；若血糖低于该值时，肝糖原加速分解，补充血糖之不足。

7.7.3.　神经系统对血糖浓度的调节

人延脑中有“糖中枢”。当血糖浓度低于700～

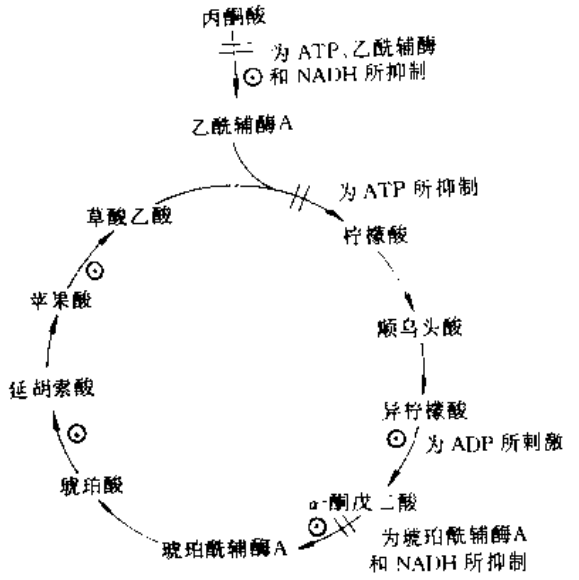


图44 丙酮酰氧化脱羧作用和三羧酸循环的速率调节控制

⊙ 需电子受体（NAD^+或FAD）反应

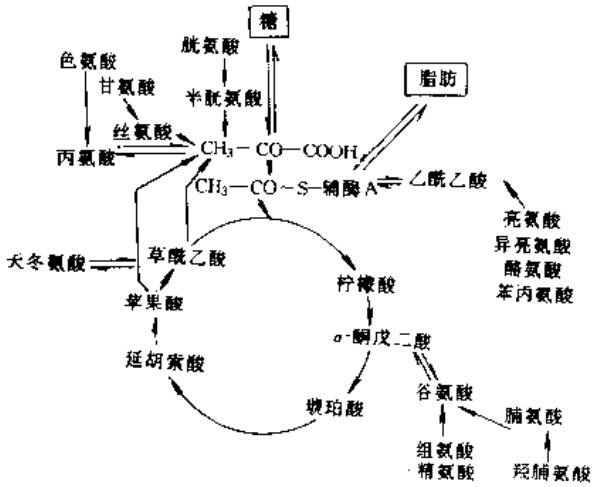


图45 糖异生作用

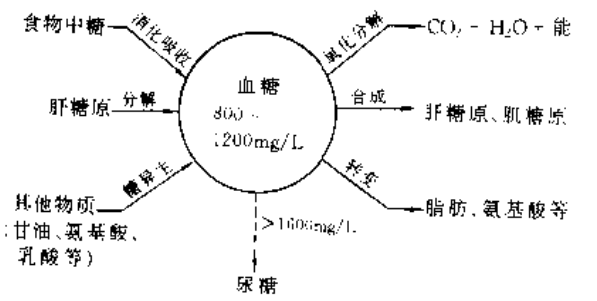


图46 血糖的来源和去路

800mg/L时，或由于激动而过度兴奋，或刺激延脑第四脑室，均能引起糖中枢反射性兴奋。该兴奋沿神经途径，由中枢神经系统传到肝脏。由此，一部分糖原分解成葡萄糖，释放到血液中，使血糖浓度增高。当血糖浓度恢复到正常水平时，神经系统发出的冲动减弱，糖原分解停止。

7.7.4. 激素对血糖浓度的调节

胰岛β-细胞分泌的胰岛素可降低血糖；胰岛α-细胞分泌的胰高血糖素使血糖升高。也就是说胰岛素加速糖原的合成，而胰高血糖素加速糖原分解。两种激素，相互协调，维持血糖浓度相对稳定，如图47所示。

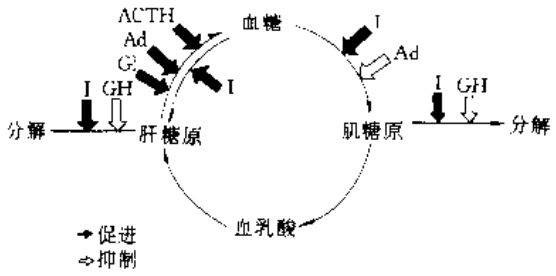


图47 激素对糖代谢的调节

I 胰岛素；ACTH 促肾上腺皮质激素；

Ad—肾上腺素；GH—生长激素；Gl—高血糖素

肾上腺髓质分泌的肾上腺素，其生理功能恰好与胰岛素相反，它促进肝糖原分解为葡萄糖，提高血糖浓度。

甲状腺素能促进糖的氧化分解，又能促进肝糖原的分解和糖原异生作用，还能促进小肠对葡萄糖的吸收，总的趋势使血糖浓度升高。

7.8. 糖代谢紊乱

7.8.1. 先天性糖代谢异常

先天性糖代谢异常是因为机体内缺失某些基因或某些基因表达失调，不能合成某些与糖代谢有关的酶，使糖代谢出现紊乱，如图48所示。

主要表现有糖原病、半乳糖血症、戊糖尿症。

(1) 糖原病 因糖原分解酶欠缺引起的。因图48反应1～7的酶欠缺，使糖原在肝脏、肌肉和肾等脏器中大量蓄积，造成这些器官肥大和机能障碍。反应8糖原合成酶缺乏，使肝和肌肉中糖原显著减少。主要类型的糖原病如表18所示。

(2) 半乳糖血症 由于半乳糖-1-P尿苷酸转移酶(图49中，9)缺，不能将半乳糖-1-P转移成UDP-半乳糖，最后转化为UDP-葡萄糖，使血中半乳糖增多，形成半乳糖血症，如图49所示。组织中半乳糖过高会引起眼白内障和精神紊乱。

(3) 戊糖尿症 由于糖醛酸途径中的木糖醇脱氢酶

表18　几种主要类型的糖原病

欠缺酶		糖原沉积脏器	受影响脏器糖原的		血糖	临床症状	发生频率%
			数量	结构			
Ⅰ	G-6-P酶	肝、肾(肌肉)	上升	正常	急剧下降	肝大、瘦，严重低血糖，酮中毒，血中乳酸↓，尿酸↑，游离脂肪酸及脂类↑	37
Ⅱ	磷酸化酶	全身，特别是心肌	急剧上升	正常	正常	心脏呼吸衰竭，常在两岁前死亡	10
Ⅲ	去分枝酶	肝、心、肌肉	上升	短枝分枝多	急剧下降	与Ⅰ型相同，但较温和	26
Ⅳ	分枝酶	肝(网状内皮系统)	正常	长枝多分枝少	正常	肝硬变，肝功衰竭，常在两岁前死亡	1
Ⅴ	肌肉磷酸化酶	肌肉	中度上升	正常	正常	进行激烈运动的能力受限制	1
Ⅵ	肝磷酸化酶	肝	上升	正常	下降	与Ⅰ型相同，但较温和	25
Ⅶ	磷酸果糖激酶	肌肉	上升	正常		与Ⅴ型相同	
Ⅷ	糖原合成酶	肝、骨骼肌	下降	正常	急剧下降	肝微大，血糖略低，脂肪肝	

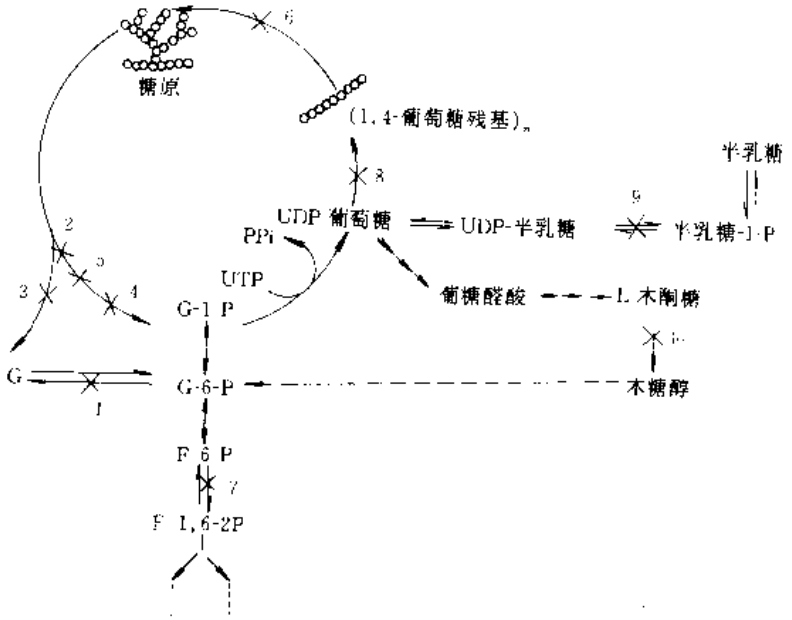


图48　主要先天性糖代谢疾患的酶欠缺部位

1～8—糖原积累病 (glycogen storage disease)；9—半乳糖血症 (galactosemia)；10—戊糖尿症 (pentosuria)；G 代表葡萄糖，F 代表果糖，×表示欠缺酶的部位；

…… 表示糖酵解过程的继续

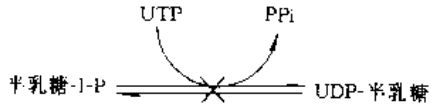


图49　半乳糖血症示意

先天性欠缺（图48（10）缺），使L-木酮糖先天性障碍，L 木酮糖便从尿中排泄，男性患者多于女性，如式（67）所示。

$$\text{L 木酮糖} \xrightarrow{\text{木糖醇脱氢酶}} \text{木糖醇} \qquad (67)$$

7.8.2.　低血糖症

该病系因胰岛素分泌过多、肾上腺皮质和脑下垂体机能减退，长期不能进食及严重肝脏疾病患者。当血糖浓度低于600～700mg/L时，有可能出现“低血糖症”。

脑组织对低血糖比较敏感。因为脑组织机能活动需要不断地从血液中摄取葡萄糖经氧化取得能量，当血糖含量低于450mg/L 时，就会影响脑组织的机能活动，出现惊厥和昏迷，称“低血糖昏迷”或“低血糖休克”。

7.8.3.　高血糖及糖尿病

空腹时血糖浓度超过1200mg/L 时，称为高血糖。血糖含量超过肾糖阈值(1600～1800mg/L)时出现糖尿。持续性高血糖和糖尿主要见于糖尿病，糖尿病本质是血糖的来源和去路失去正常状态下的动态平衡，葡萄糖来源增多，其消耗减少，收入大于支出，出现高血糖和糖尿。患糖尿病时糖代谢紊乱如图50所示。

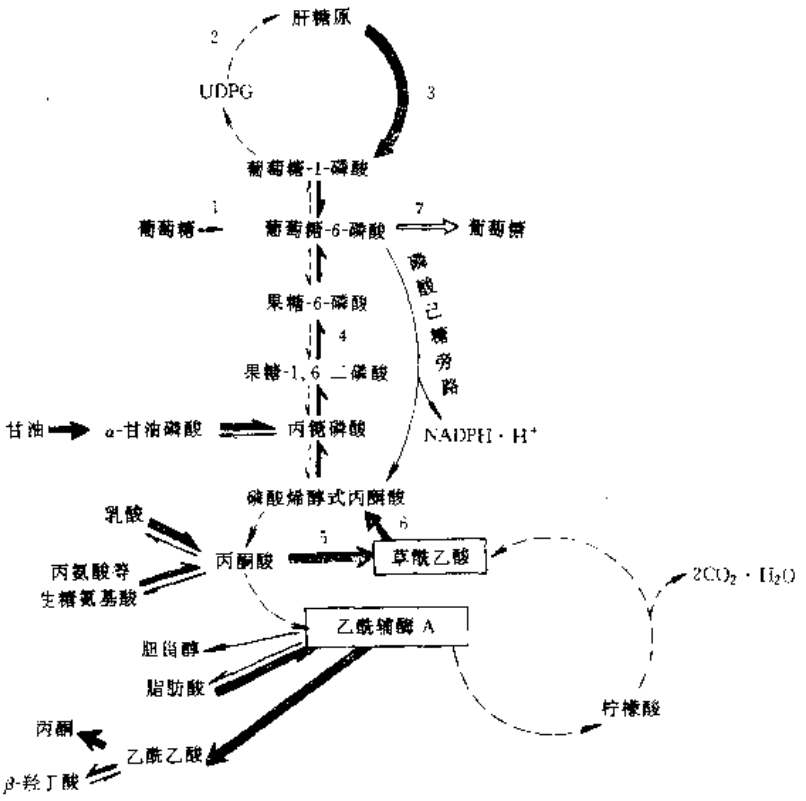


图50 患糖尿病时糖代谢的紊乱

1—葡萄糖激酶；2—肝糖原合成酶；3—磷酸化酶；4—果糖-1,6-二磷酸酶；5 丙酮酸羧化酶；6 磷酸烯醇式丙酮酸羧基激酶；7—葡萄糖-6-磷酸酶

图中粗体实线示反应促进；虚线示反应减弱或抑制过程

由图50可看出1、2表明患糖尿病时葡萄糖生成增多，3～5反映糖的利用减弱，引起血糖过高或糖尿。加上酵解和三羧酸循环减弱，能量产生不足，糖尿病人并发酮血症和酮尿症。

参考文献

[1] 沈仁权、顾其敏主编，《生物化学教程》，12页，高等教育出版社，北京，1993年。

[2] 王积涛等编著，《有机化学》，598页，南开大学出版社，天津，1993年。

[3] 伍越寰、李伟昶、沈晓明，《有机化学》，507页，中国科学技术大学出版社，合肥，1994年。

[4] 郭忠武、王来曦，化学进展，7(1)，10(1995)。

[5] 沈同、王镜岩、赵邦悌等编，《生物化学》，第2版，24页，高等教育出版社，北京，1991年。

[6] Ogura, H., Hasegawa, A., Suami, T., "Carbohydrates Synthetic Methods and Applications in Medicinal Chemistry", p. 89, Kodansha Ltd., Tokyo, Japan, 1992.

[7] 邢其毅、徐瑞秋、周政等，《基础有机化学》，第2版，651页，高等教育出版社，北京，1993年。

[8] 同[1]，25页。

[9] Agrawal, P. K., *Phytochemistry*, **31**, 3307(1992).

[10] Webb, J. B. et al., *Anal. Biochem.*, **169**, 337(1988).

[11] Raulson, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 155(1982).

[12] Schmidt, R. R. et al., *Chem. Ber.*, **115**, 39(1982).

[13] 孔繁祚，化学进展，**6**(2)，94(1994)。

[14] Murray, R. W. et al., *J. Org. Chem.*, **50**, 2847～2852(1985).

[15] Rolf, D., Gray, G. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3539(1982).

[16] Danishefski, S. J., McClure, K. F. et al., *Sciences*, **260**, 1307(1993).

[17] Rosenfeld, L., Ballou, C. E., *Carbohydr. Res.*, **32**, 287(1974).

[18] 惠水正、陈耀全主编，《化学与生命科学》，135页，化学工业出版社，北京，1992年。

[19] Garg, H. R., Jeanloz, W., *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **43**, 135(1985).

[20] Kunzand, H., Waldmann, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **23**, 71(1984).

[21] Ferrari, B., Pavia, A. A., *Carbohydr. Res.*, **79**, C1(1980).

[22] 郭忠武、王来曦，化学进展，7(1)，27，(1995)。

[23] Konz, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **26**, 294(1987).

[24] Wong, C. H., Schuster, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5893(1993).
[25] 孔繁祚，化学进展，**6**(2)，102(1994)。
[26] Shibaev, V. N., Danilov, L. L. et al., *FEBS Letters*, **139**, 177～192(1982); Kochetkov, N. K., Malgsheva, N. N. et al., *Tetrahedr. Lett.*, **33**, 381(1992).
[27] 孔繁祚，化学进展，**6**(2)，103(1994)。
[28] Uryu, T., Yamanouchi, J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6865～6871(1983).
[29] Good, F. I., Schuerch, C., *Macromolecules*, **18**, 595～600(1985).
[30] Kong, F., Schuerch, C., *Macromolecules*, **17**, 983～989(1984).
[31] Sharkey, P. F., Eby, R., Scheurch, C., *Carbohydr. Res.*, **96**, 223～229(1981); Backinowsky, L. V., Tsvetkov, Yu. E. et al., *Bioorg. Khim.* (*USSR*), **11**, 66～71(1985).
[32] Backinowsky, L. V., Kochetkov, N. K., *Carbohydr. Res.*, **137**, C_1～C_4 (1985).
[33] Nepogdiev, S. A., Kochetkov, N. K., *Bioorg. Khim* (*USSR*), **12**, 940～948 (1856).
[34] R. L. 惠斯特勒等编，王雅文等译，《淀粉的化学与工艺学》，516页，中国食品出版社，北京，1988年。
[35] 淀粉与淀粉糖编辑组，淀粉与淀粉糖，**3**，55 (1980)。
[36] 同 [34]，729页。
[37] 戴绍烃，淀粉与淀粉糖，**1**，5 (1982)。
[38] 郑建仙，高孔荣，食品与发酵工业，**4**，71 (1994)。
[39] 郑建仙，耿立萍，高孔荣，食品与发酵工业，**3**，58 (1996)。
[40] 同 [34]，475页。
[41] 陈玲，余淑君等，食品与发酵工业，**3**，22 (1996)。
[42] 吴文连，吴毓林，化学进展，(总第10期)，57～61 (1993)。
[43] White, A. et al., "Principles of Biochemistrys", p. 426, 1973.

tansuanna

碳 酸 钠 Sodium Carbonate

王 楚 化学工业部第一设计院

1. **概述** …… 837
2. **物理性质** …… 838
3. **化学性质** …… 839
3.1. 水解反应 …… 839
3.2. 中和反应 …… 839
3.3. 与碱土金属离子反应 …… 839
3.4. 熔融反应 …… 839
3.5. 与过氧化氢反应 …… 840
3.6. 其他反应 …… 840
4. **生产方法** …… 840
4.1. 路布兰法 …… 840
4.1.1. 原料 …… 840
4.1.2. 反应原理 …… 840
4.1.3. 工艺流程 …… 841
4.2. 氨碱法 …… 841
4.2.1. 各工序的化学反应 …… 841
4.2.2. 生产过程的相图 …… 842
4.2.3. 工艺流程 …… 842
4.3. 联合制碱法 …… 846
4.3.1. 工艺流程 …… 846
4.3.2. 联合制碱相图 …… 847
4.3.3. 联合制碱Ⅰ过程 …… 848
4.4. 天然碱 …… 851
4.4.1. 地质概况 …… 852
4.4.2. 天然碱加工 …… 852
5. **经济概况** …… 853
6. **产品标准及分析方法** …… 854
6.1. 产品标准 …… 854
6.2. 分析方法 …… 855
7. **贮存和运输** …… 855
8. **环境保护与工业卫生** …… 855
8.1. 环境保护 …… 855
8.2. 工业卫生 …… 856
9. **用途** …… 856
基本参考文献 …… 857

1. 概 述

碳酸钠 [497-19-8]，Na_2CO_3，分子量 105.9902。化学品的纯度多在 99.5%（重量）以上，因而获名纯碱；国际贸易中的商品名为苏打（soda）或碱灰（soda ash）。它是一种重要的基本化工原料，主要用于平板玻璃、玻璃制品和陶瓷釉料的生产，还广泛用于生活洗涤、酸类中和和食品加工等。

在人工合成纯碱未发明之前，古代就发现某些海藻类晾晒后，烧成的灰烬中含有碱类，用热水浸取、滤清后可得褐色碱液用于洗濯。将碱液蒸发至干涸即为商品。在欧洲西岸及西南岸沿海，如英国、法国、西班牙生产较多，品位在10%～27%（重量）。商品名Barilla或Bourdin等。

大量的天然碱来自矿物，以地下埋藏或以碱湖水为主。以沉积层存在的天然碱矿品位最高，分布甚广。岩石或土壤中的矿物质吸收大气中CO_2、H_2O，再经过地壳变迁时的巨大压力和热的作用，又由雨水浸出再结晶、风化而成。此外，天然碱还存在于多种复合盐类的矿物中，最常见的是长石、霞石和明矾石。目前发现的最纯粹、数量最大的天然碱矿是丝光晶碱石（trona、urao），系典型的倍半碳酸钠（susquicarbonate of soda），分子式$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$。其次是芒硝碱（burkeite，分子式为$Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$）与不同 NaCl 含量的共存矿，多存在于碱湖水中。

最早发明人工合成纯碱方法是 18 世纪末，法国路布兰（Le Blanc）用芒硝加石灰石和煤在高温下还原并进行碳酸化，得到以含Na_2CO_3为主的粗制品——黑灰，经过浸取、蒸发、精制、再结晶、烘干，获得纯度约为 97% 的重质纯碱。1791 年获得专利。此法随后为索尔维法所取代。

1861年比利时E. 索尔维（Ernest Solvay）独自发明了氨碱法（ammonia soda process），并获得专利。遗憾的是由于他保守技术秘密，致使这一技术未能在世界范围内应用，20世纪20年代后才从美国突破，尤其是中国著名的化工专家侯德榜于1932年用英文出版了"Manufacture of Soda"（即《纯碱制造》）一书，将保密达70年之久的索尔维法制碱技术公诸于世。侯德榜博士于1939～1942年创建了侯氏制碱法，并在四川五通桥建设了一个日产500kg的中试车间。1952年在大连化工厂设立一个联合制碱车间，日产量10t，并对数据与机理进行了系统的补充。

中国在合成纯碱工业中居世界前茅，年产超过5Mt。

日本旭硝子公司推出的NA（new asahi）法，实质上是联碱与氨碱的折中法，视市场的需求可以随意调节纯碱与氯化铵产量的比例。旭硝子公司在NA法中同时推出三套新技术：强制循环外冷式碳酸化塔、氨冷却与F-22联合致冷的气液相直接接触式结晶器和离心机分离$NaHCO_3$。

与合成纯碱工艺截然不同的是天然碱加工。天然碱在世界分布甚广，可供开采的储量和碱矿石或碱湖水中可溶性杂质含量有很大差别。是否有开采价值又与矿石、湖水有无外界补充再生资源有直接关系。70年代以来，美国对西岸怀俄明州的斯陶福（Stanffer，Wyoming）和加利福尼亚州的绿河（Green River，California）开始大规模开采。这些地区的天然碱矿石品位很高，杂质较少，而且储量较大，可开采量约47Gt。20世纪末有可能达到年产10Mt优质纯碱的能力。

2. 物理性质

无水Na_2CO_3是白色粉末状或细粒状结晶。有吸湿性，其水合物有$Na_2CO_3 \cdot H_2O$、$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$和$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$，最不稳定的是七水盐，其次是十水盐，视空气的温度与湿度能相互转变，最稳定的是一水盐，十水盐容易风化或熔融。

图1是碳酸钠在常压下溶解度相图。

图2及图3是Na_2CO_3溶液的密度与粘度。图4是Na_2CO_3-H_2O系统的焓-浓度图。

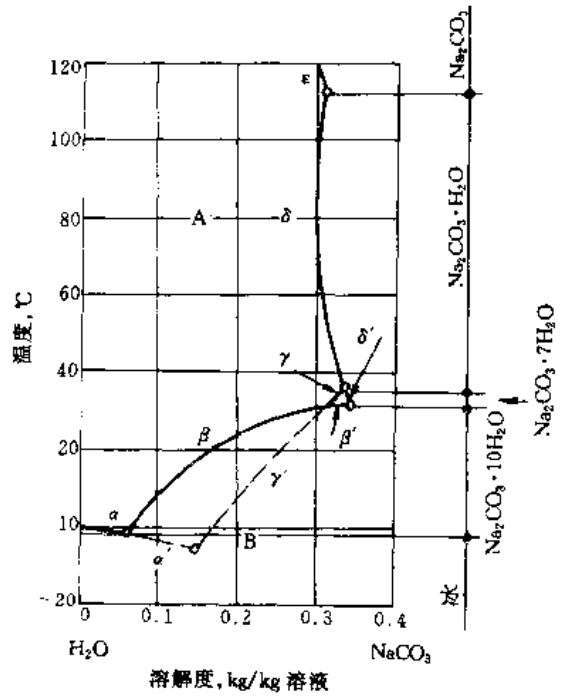


图1 Na_2CO_3-H_2O系统溶解度相图

A—液相区；B—固相区；α，β，γ，δ，ε—液相曲线；α'，γ'，β'，δ'—非稳态液相曲线

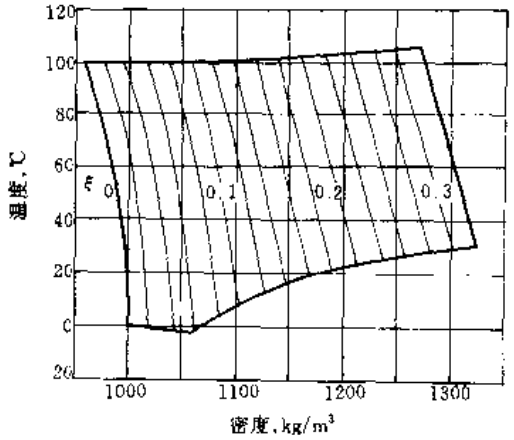


图2 Na_2CO_3-H_2O的密度

ξ—浓度，kg/kg溶液

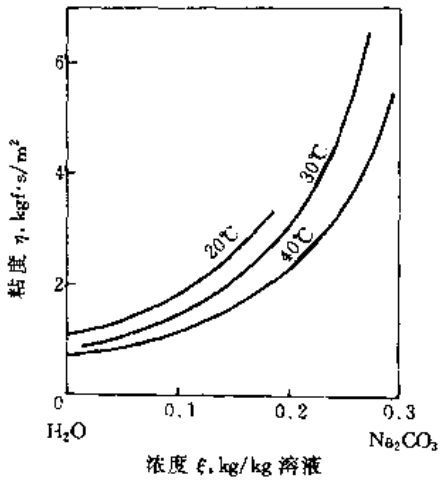


图3 Na_2CO_3-H_2O的粘度

1kgf·s/m²=9.80665Pa·s

Na_2CO_3的无水盐比定压热容（25℃），c_p=1.043J/(kg·K)，熔点851℃，熔融热315.9kJ/kg，晶体密度（20℃）2.533g/cm³。工业用碳酸钠商品有轻质、中重质

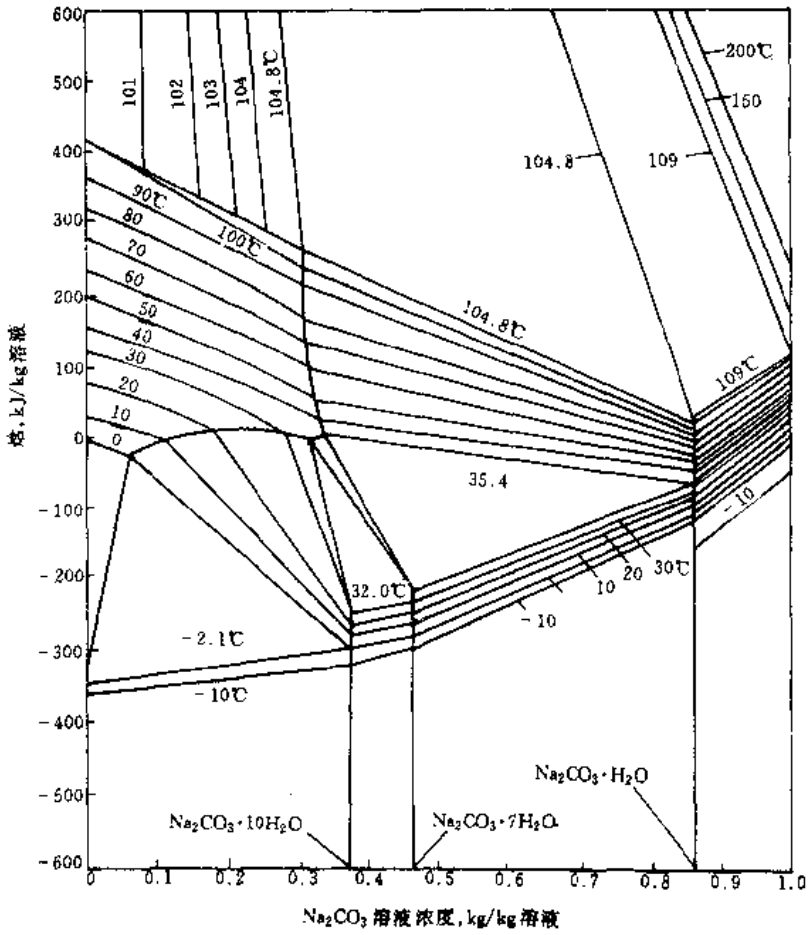


图 4　Na_2CO_3-H_2O 系统的焓-浓度图

和重质三种不同表观密度，重质纯碱（dense ash）为 0.95～1.07g/cm³；中重质纯碱（medium ash）为 0.80g/cm³；轻质纯碱（light ash）为 0.49～0.58g/cm³。

熔融热36.381kJ/mol；溶解热(25℃，1mol Na_2CO_3 溶解于 200mL 水中) 24.57kJ/mol。

工业品的自然堆积角（斜边与水平线夹角），轻质纯碱为 50°；重质纯碱为 45°。

3. 化学性质

3.1. 水解反应

Na_2CO_3 是弱酸与强碱生成的盐，水解时呈碱性。

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaOH + NaHCO_3 \quad K_1 = 3.5 \times 10^{-7}$$

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaOH + H_2CO_3 \quad K_2 = 5 \times 10^{-11}$$

与两性元素的盐类反应，生成氢氧化物沉淀：

$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 6H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 6NaCl + 3CO_2 + 3H_2O$$

$$2FeCl_3 + 3Na_2CO_3 + 6H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 6NaCl + 3CO_2 + 3H_2O$$

3.2. 中和反应

Na_2CO_3 与酸发生中和反应，生成该酸的钠盐、CO_2 和 H_2O，如：

$$2CH_3COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2CH_3COONa + H_2O + CO_2\uparrow$$

Na_2CO_3 与磷酸进行中和反应逸出 CO_2，可形成磷系的多种正、偏、焦磷酸盐[Na_2HPO_4、NaH_2PO_4、Na_3PO_4、$Na_4P_2O_7$、$Na_5P_3O_{10}$和 $(NaPO_3)_x$]。

3.3. 与碱土金属离子反应

碱土金属离子与 Na_2CO_3 作用生成不溶或难溶的碳酸盐，这是化学处理水的一个机理。

$$Ca^{2+}(Mg^{2+}、Ba^{2+}、Sr^{2+}) + Na_2CO_3 \longrightarrow Ca(Mg、Ba、Sr)CO_3\downarrow + 2Na^+$$

3.4. 熔融反应

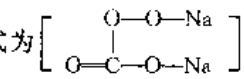
无水 Na_2CO_3 在熔点（851～854℃）以上可与多种难溶于强酸的氧化物矿石共熔并形成高分子无机盐体系。在分析化学、硅系高分子无机物中广泛使用。

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{\triangle} Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

3.5. 与过氧化氢反应

精制碳酸钠加入双氧水后先生成多种类型的过氧化氢水合物(peroxyhydrates)，然后转化为过碳酸钠(sodium peroxides)。

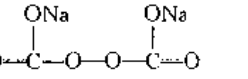
$$Na_2CO_3 + H_2O_2 \longrightarrow Na_2CO_3 \cdot H_2O_2 \longrightarrow Na_2CO_4 \cdot H_2O$$

其中，$Na_2CO_4 \cdot H_2O$ 结构式为  $\cdot H_2O$

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

$$2Na_2CO_3 + 2CO_2 + O_2 \longrightarrow 2Na_2C_2O_6$$

$$Na_2C_2O_6 + H_2O \longrightarrow Na_2C_2O_6 \cdot H_2O$$

其中，$Na_2C_2O_6$ 结构式为 

商品中还有 $Na_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O_2$，此类过氧化物溶解于水后能放出“超生机氧(transcendent oxygen)”原子，有极强的氧化漂白作用，是一种安全有效的高级洗衣粉添加剂。

$$Na_2CO_4 \longrightarrow Na_2CO_3 + [O]$$

$$Na_2C_2O_6 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + [O]$$

$$Na_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O_2 \longrightarrow Na_2CO_3 \cdot H_2O + \frac{3}{2}[O] + \frac{1}{2}H_2O$$

3.6. 其他反应

Na_2CO_3 的无水盐加入水或吸收空气中的水蒸气会形成3种不同的水合物：

$$Na_2CO_3 \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} Na_2CO_3 \cdot H_2O \overset{6H_2O}{\rightleftharpoons}$$

$$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O \overset{3H_2O}{\rightleftharpoons} Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$$

Na_2CO_3 吸收 CO_2 和 H_2O 后，最后会得到 $NaHCO_3$，这就是 Na_2CO_3 的重碳酸化。

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \underset{\text{湿分解}}{\overset{\text{重碳酸化}}{\rightleftharpoons}} 2NaHCO_3$$

4. 生产方法

4.1. 路布兰法

4.1.1. 原 料

路布兰法的原料是无水芒硝、石灰石、无烟煤，要求经过粗碎和中碎成为20网目(0.84mm)，原料的规格和配比如表1所示。

表1 路布兰法原料规格和配比

原料	规格(干基)，%(重量)	配比，kg
无水芒硝	Na_2SO_4>98.0，NaCl<0.5	150～154
石灰石	$CaCO_3$>95，$MgCO_3$<3，$R_2O_3+SiO_2$<2	132～136
无烟煤	灰分<10	62～64
烟煤	挥发物>33，灰分<15	视炉的效率而不同

欧洲无 Na_2SO_4 资源，络氏发明此法时是由 NaCl 与浓 H_2SO_4 反应而得，并副产 HCl。天然 Na_2SO_4 精制后可以直接使用；无烟煤用于还原硫酸盐；石灰石用于碳酸化黑灰；烟煤则作为反射炉或转炉的燃料。反应温度为1050～1080℃，烟道气温度是850～900℃。

4.1.2. 反应原理

第一步：原盐加入浓 H_2SO_4 制成无水芒硝(盐饼)。

$$NaCl + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{常温}} NaHSO_4 + HCl\uparrow$$

$$NaCl + NaHSO_4 \xrightarrow{650℃} Na_2SO_4 + HCl\uparrow$$

第二步：芒硝的还原与碳酸化(生成黑灰)。

$$Na_2SO_4 + 2C \xrightarrow{\triangle} Na_2S + 2CO_2\uparrow$$

$$Na_2S + CaCO_3 \xrightarrow{\triangle} Na_2CO_3 + CaS$$

第三步：黑灰浸酸、溶解为黑液(Na_2CO_3、CaS、Na_2SiO_3、$NaAlO_2$、Na_2O 溶于水)。

$$Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow Na_2CO_3 \cdot H_2O$$

$$Na_2O + H_2O \longrightarrow 2NaOH$$

第四步：黑液用转炉收集的 CO_2 或石灰窑气进行碳酸化。

$$2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow Na_2CO_3 \cdot H_2O$$

$$Na_2S + H_2O + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2S\uparrow$$

$$Na_2SiO_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + SiO_2 \cdot H_2O$$

$$2NaAlO_2 + 3H_2O + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + 2Al(OH)_3$$

$$CaS + CO_2 + H_2O \longrightarrow CaCO_3 + H_2S\uparrow$$

所有可溶盐均转化为 Na_2CO_3 或某些沉淀物，H_2S 和未被利用的 CO_2 从塔顶排出。用 Claus 法，以 Fe_2O_3 为催化剂，通入空气氧化，回收硫黄。

$$3H_2S + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow 3H_2O + S\downarrow$$

第五步：碳酸化黑液经浓缩析出 $Na_2CO_3 \cdot H_2O$，再经过滤、烘干得到重质纯碱。

$$Na_2CO_3 \cdot H_2O \xrightarrow{\triangle} Na_2CO_3 + H_2O\uparrow$$

4.1.3. 工艺流程

芒硝经还原和碳酸化生成黑灰，黑灰在溶解桶中浸溶，并可配合低转速的搅拌器，溶化温度为 60～70℃。一般用 5 个逆流串联桶间歇倒液经过 5 次浸溶，溶解后进行澄清，将清液泵入类似索尔维式碳酸化塔中通入 CO_2。如果浸溶液的浓度太低，可以用蒸发器或平锅浓缩。碳酸化气源主要来自石灰窑气，碳酸化反应后期，炉与塔排出尾气较浓，也可以并入窑气中，保持 CO_2 浓度在 35%～40%（体积）。由于操作是间歇的，澄清桶底下的泥渣可以定期排出，为减少损失，可以在桶外用少量水洗渣，洗液返回浸溶桶中。碳酸化后的黑液（温度 50～55℃）最好再澄清一次进入蒸发器浓缩，直至 $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ 结晶析出，母液返回浸溶桶。固体在转炉中干燥后得重质纯碱。其工艺流程见图 5。

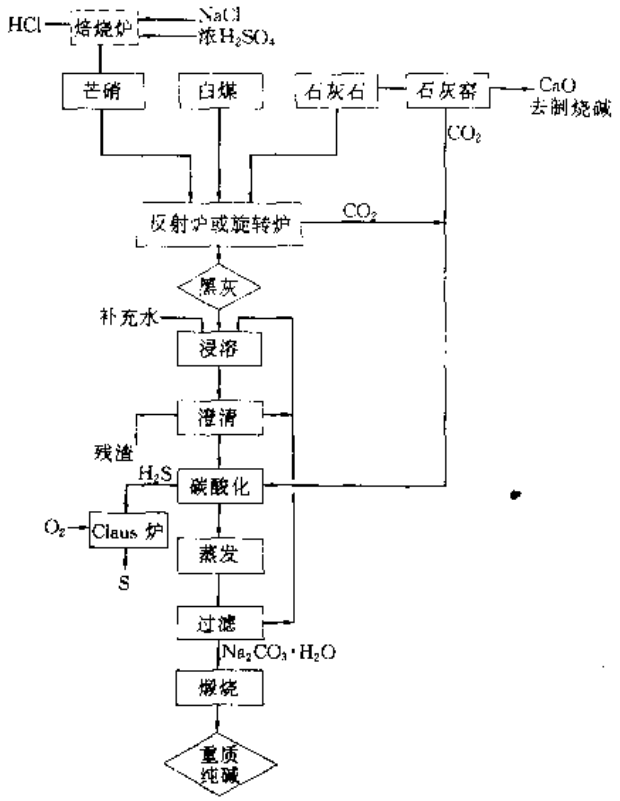


图 5　路布兰法制碱工艺流程

4.2. 氨碱法

氨碱法也称索尔维法（ammonia soda process-Solvay process）。氨碱法主要化学反应与物流转移见图 6。

4.2.1. 各工序的化学反应

（1）石灰窑中

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\triangle} CaO(s) + CO_2(g) + 176.105kJ$$

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) - 404.49kJ$$

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) - 110.93kJ$$

（2）吸氨塔中

$$NH_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow NH_3 \cdot H_2O(aq) + H_2O(l) - 34.89kJ$$

（3）清洗塔中

$$2(NH_3 \cdot H_2O)(aq) + CO_2(g) \longrightarrow (NH_4)_2CO_3(aq) + H_2O(l) - 98.68kJ$$

（4）制碱塔中

$$(NH_4)_2CO_3(aq) + CO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2NH_4HCO_3(aq) - 14.86kJ$$

$$NH_3 \cdot H_2O(aq) + CO_2(g) \longrightarrow NH_4HCO_3(aq) - 52.995kJ$$

$$NH_4HCO_3(aq) + NaCl(aq) \longrightarrow NaHCO_3(s) + NH_4Cl(aq) - 21.73kJ$$

$$NH_4HCO_3(aq) + NaCl(aq) \longrightarrow NaHCO_3(aq) + NH_4Cl(aq) - 4.56kJ$$

（5）煅烧炉中

$$2NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g) + 83.51kJ$$

$$Na_2CO_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow Na_2CO_3 \cdot H_2O(s) - 3.38kJ$$

$$Na_2CO_3 \cdot H_2O(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + 43.97kJ$$

（6）蒸馏塔中

$$NH_4HCO_3(aq) \longrightarrow NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(g) + 154.81kJ$$

$$2NH_4Cl(aq) + Ca(OH)_2(s) \longrightarrow 2NH_3 \cdot H_2O(aq) + CaCl_2(aq) - 13.68kJ$$

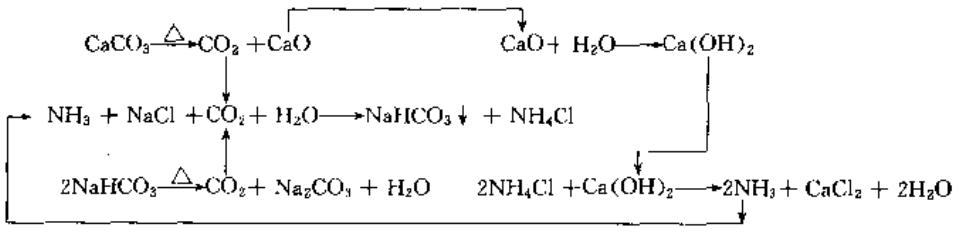


图 6　氨碱法主要化学反应与物流转移

$$NH_3 \cdot H_2O(aq) \longrightarrow NH_3(aq) + H_2O(l) + 34.89kJ$$

$$NH_3 \cdot H_2O(aq) \longrightarrow NH_3(g) + H_2O(g) + 61.81kJ$$

上述复杂的化学反应方程组的净结果是：

$$2NaCl\ (aq) + CaCO_3\ (s) \longrightarrow Na_2CO_3\ (s) + CaCl_2\ (aq)$$

4.2.2. 生产过程的相图

多数化工反应的主收率都接近 100%，然而氨碱法反应受到溶解度平衡的限制，在理论上的收率就不可能趋近 100%。在无机盐的工艺路线选择上又完全可能按相图来优化，并能与实践相吻合，成为研究工作的一个捷径。

Jänecke 在相图表达方面做了大量工作，把几何学与溶解度平衡、固液相存在的区域联系在一张图上，非常直观、实用。然而，过去都用二维平面相图表达实验结果，即以横坐标来表达 Na^+ 和 NH_4^+ 离子分率的数量变化；以纵坐标来表达 Cl^- 和 HCO_3^- 离子分率的数量变化；以等水线或水图来表达离子分率为 1 时的溶剂比量。这种 Na^+，NH_4^+ |Cl^-，HCO_3^--H_2O 的四元相图只能表达混合溶液的碳酸化率为 100%时的溶解度平衡相图。由于在实际氨碱法生产中是在 0.2～0.25MPa 表压之下进行碳酸化，在靠近碳酸化率为 100%时 CO_2 的分压很高，此终点是不可能达到；而且由氨盐水开始吸收 CO_2 的渐进过程要经过 $NH_3 \cdot H_2O \longrightarrow (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow NH_4HCO_3$ 的质变，也称为重碳酸化（bicarbonation）。显然，平面的四元相图无能为力，因为它缺少 OH^- 与 $\frac{1}{2}CO_3^{2-}$ 两种离子的空间表达位置。于是在 1929～1932 年美国 Mathieson 碱厂的开发部在大量研究工作基础上，推出了五元空间的三棱柱相图。增加了 HCO_3^- 轴和 Cl^- 轴以外另一根 OH^- 轴，共三根坐标，功能随之扩大，很容易表达氨碱工艺非均一相全过程[$Ca(OH)_2$ 分解 NH_4Cl 的 Ca^{2+} 离子除外]所有的相图点和各分过程进行的矢量，如图 7 所示。此空间相图同样用来表达联合制碱的工艺相图。

4.2.3. 工艺流程

近代氨碱法制碱的工艺流程见图 8。

（1）盐水的精制　粗盐中主要的有害杂质是 Ca^{2+}、Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 等，去除这些杂质有利于提高纯碱质量，减少吸氨过程中塔器和管道结疤，以及减少生产过程中氨、盐和二氧化碳的损失。盐水精制采用的方法有石灰-纯碱

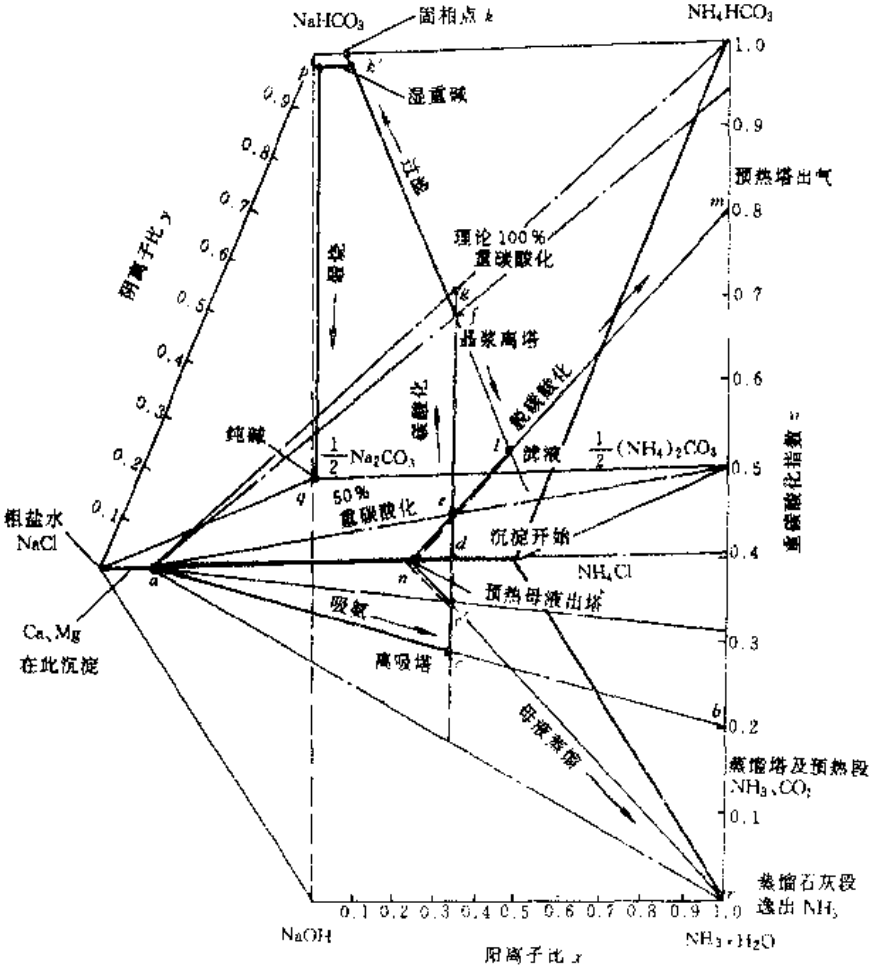


图 7　在三棱柱相图中氨碱法制碱的路径

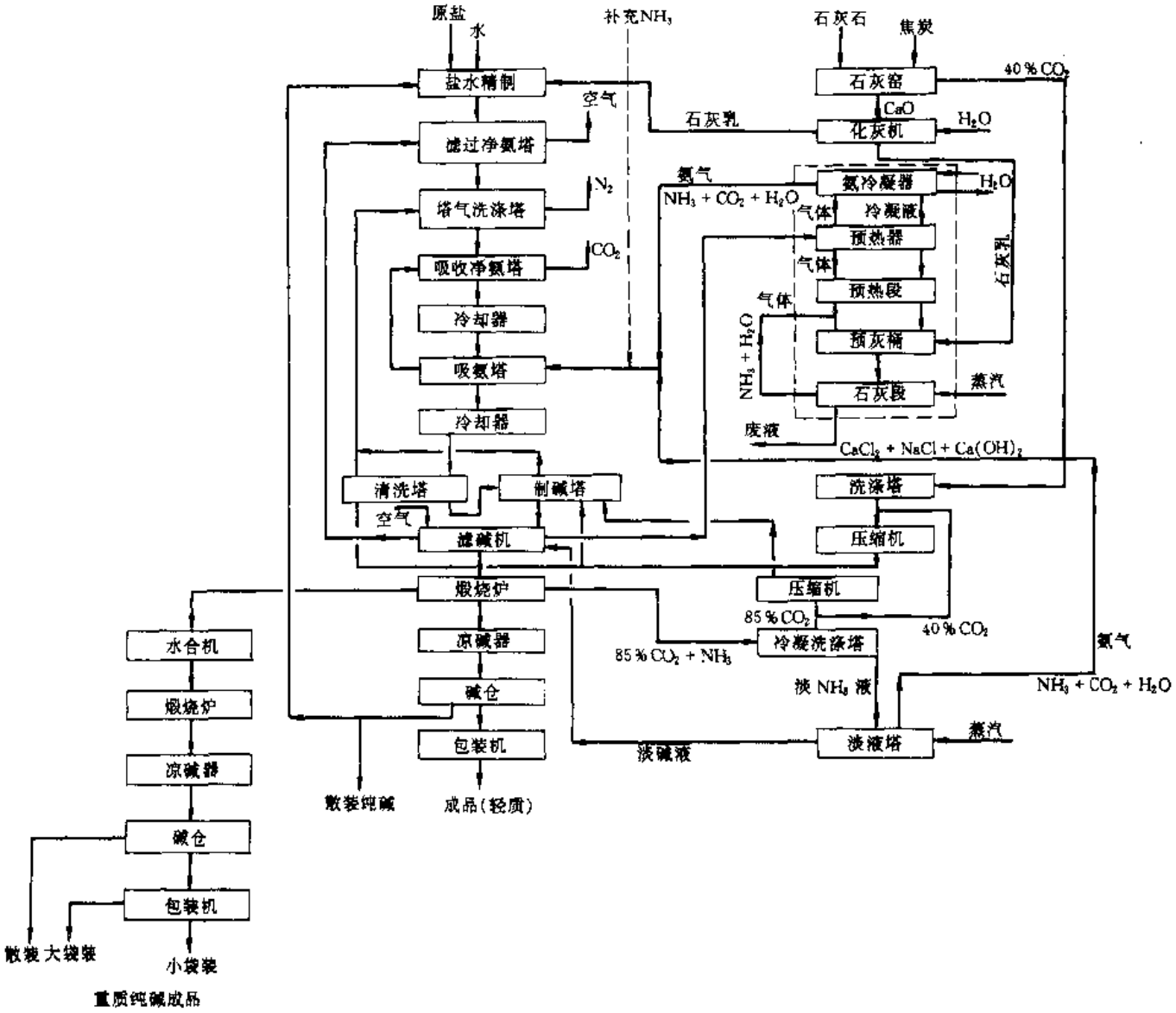


图 8　索尔维法制碱流程框图

法 (lime-soda refining) 和石灰-碳铵法 (lime-ammonium carbonate refining)。过去多使用后者，因为大厂多设于沿海，有利用海水化盐之便，并能由海水中回收约 8.5% 的 NaCl 代替一部分固体粗盐，对成本有利；前者为近期建设或改造的新厂多采用，其精制度约高 10%，投资和能耗也较低。

石灰-纯碱法是使用石灰乳和扫地碱或回收的低质量纯碱为精制剂，事先将固体 Na_2CO_3 加热水溶解，加入适量石灰乳苛化为 NaOH 和 Na_2CO_3 的混合盐溶液，然后一次加入反应器内精制去除钙镁离子，再进行澄清和分离。

$$Na_2CO_3+H_2O\longrightarrow Na_2CO_3\cdot H_2O$$

$$Na_2CO_3\cdot H_2O-Ca(OH)_2\longrightarrow CaCO_3+2NaOH+H_2O$$

$$Na_2CO_3\cdot H_2O+2NaOH+Ca^{2+}+Mg^{2+}\longrightarrow$$

$$Mg(OH)_2\downarrow+CaCO_3\downarrow+H_2O+4Na^+$$

石灰-碳铵法是使用石灰乳去除粗盐水中的镁离子，使之生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀，进行第一次澄清分离 $Mg(OH)_2$ 沉淀，清液送入除钙塔（也称塔气洗涤塔）与 $(NH_4)_2CO_3$ 接触生成 $CaCO_3$ 沉淀，再进行第二次澄清分离。一、二次沉淀混合后去洗泥桶洗涤，回收淡盐水用于化盐。

盐水精制的新近技术发展趋向于对有害阴离子 SO_4^{2-} 也要去除。$CaSO_4$ 在制碱全过程中不断以 $CaSO_4\cdot 2H_2O$ 和 $2CaSO_4\cdot H_2O$ 晶体析出附着于设备器壁，形成很坚硬的结晶，并与其他沉淀物，如 $Mg(OH)_2$、$CaCO_3$ 和泥沙共生，清扫困难。一般情况采用含有 $(NH_4)_2CO_3$ 的饱和盐水冲洗。

$$(NH_4)_2CO_3+CaSO_4\cdot 2H_2O\longrightarrow CaCO_3+(NH_4)_2SO_4$$

在蒸氨系统中这些可溶性硫酸盐又会与石灰乳作用，生成更坚硬的 $2CaSO_4 \cdot H_2O$ 结晶，并与石英砂、石灰石矿渣共生，严重降低预灰桶和蒸氨塔石灰段的使用周期。而且清扫时更费力，往往要使用机动凿，对设备内壁和泡罩齿沿都会损坏。可见阴离子 SO_4^{2-} 不去除，始终对制碱全系统是不利的。

盐水精制采用非均相釜式搅拌框反应器，化盐桶使用静止填料床，根据产率不同，一般直径为 2.5～4.5m，高径比为 2～1.25，均为钢制。盐水澄清采用道尔（Dorr）式澄清桶，并设有自动提轴装置。大型厂为了节约大型容器的钢板，采用斯堡丁（Spaulding）式，也称碗式澄清桶，直径为 7m，9m，15m，18m，20m 和 24m。盐泥的处理采用三层洗泥桶逆流洗涤的方式，其桶直径为 7m，9m，15m，20m。也配有自动提轴装置，操作方便，节省人力。

（2）精制盐水的氨化　由盐水工段送来的 20～30℃不含氨的精制盐水，分成三部分，一小部分进入过滤净氨器，一小部分进入吸氨净氨器，大部分进入碳酸化尾气洗涤塔，以吸收碳化塔尾气中的氨和二氧化碳。过滤净氨器和吸氨净氨器出来的含微量氨的盐水和碳酸化尾气洗涤塔出来的含氨、二氧化碳的盐水，均进入吸氨塔，以吸收自下而上的氨气。从蒸氨塔来的 58～63℃氨气进入吸氨塔底圈。氨及二氧化碳被盐水吸收后，尾气由塔顶出来，进入吸氨净氨器底圈，气体中残留的氨气在吸氨净氨器内被盐水吸收，最后尾气经真空机排空。

比利时的 Solvay 公司和荷兰 Akzo-Nobel 集团公司分别开发了真空蒸氨-吸氨系统和石灰粉代替灰乳蒸氨系统，如图 9 所示。

（3）氨盐水碳酸化　大多数碳酸化塔都是多个塔组成的，最佳组合是四塔一组，当一座塔处于清洗时，则其余的 3 座塔制碱，按作业计划轮流更换。最多可以五塔组合在一起。

氨碱法中的重碳酸化工序好似核心，其他工序对它都有密切联系和影响，经验证明平稳操作，最大限度稳定

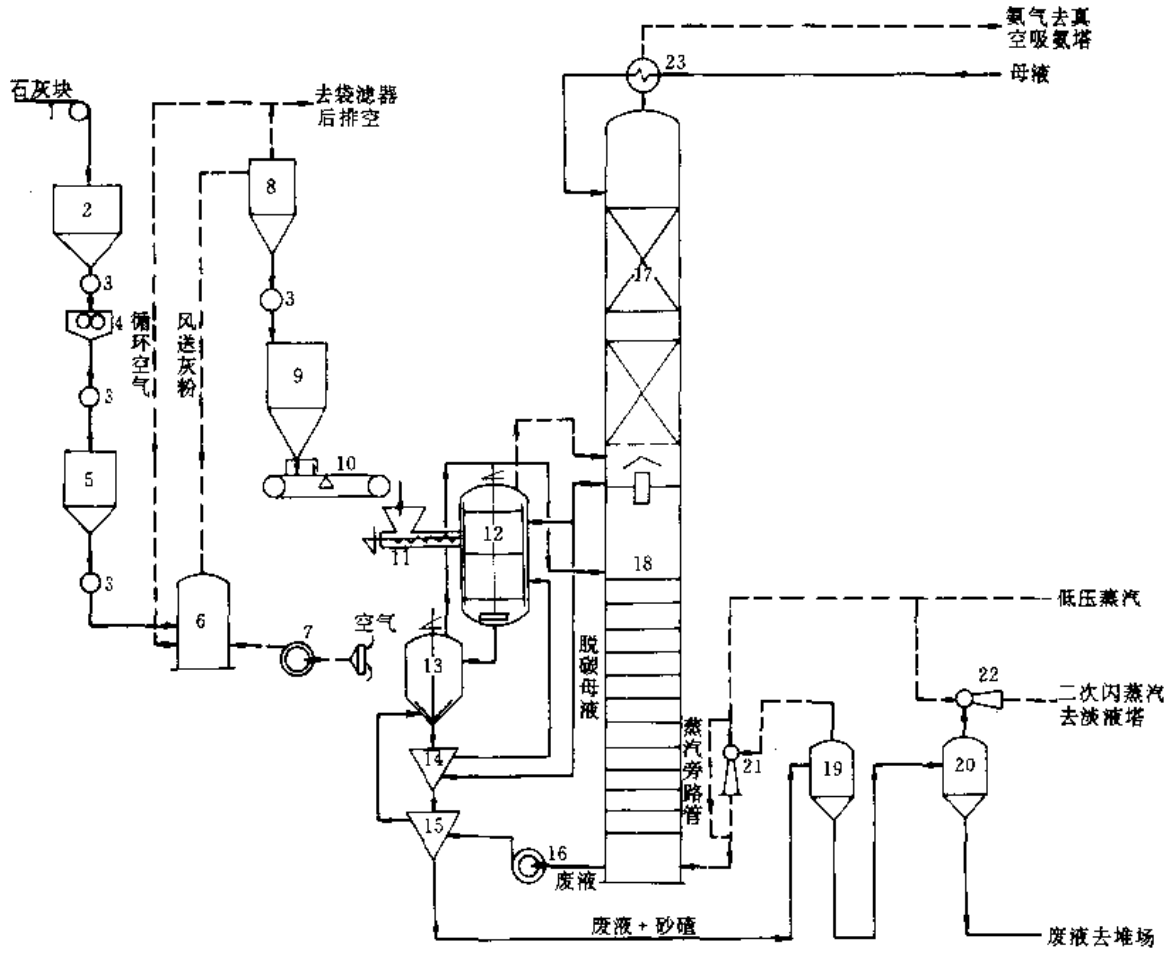


图 9　荷兰 Akzo-Nobel 集团公司干石灰蒸馏、真空吸氨系统工艺流程

1—石灰皮带；2—灰仓；3—旋转阀；4—中碎机；5—中碎仓；6—磨粉机；7—鼓风机；8—旋风分离器；9—灰粉仓；10—计量皮带秤；11—螺旋进灰机；12—预灰桶；13—砂饼；14—母液洗砂器；15—废液洗砂器；16—废液泵；17—蒸氨塔预热段；18—蒸氨塔石灰段；19—一级闪蒸器；20—二级闪蒸器；21—一级喷射器；22—二级喷射器；23—氨冷凝

各种变量长时间持续不变才有可能使转化率达到最高，取出结晶均匀而且直径较大，才对后续工序以及母液循环和氨盐水制备产生良性循环。因此，随机在线的快速化学分析，操作各物理量的传感及时，对操作判断至关重要，至今已开发出多种支持软件，控制仪表和仪器。

中国常用的碳酸化塔直径有 2.0m，2.5m，3m/2.8m 异径塔，3.2m，3.4m/3m 异径塔；总高在 23.5～27.8m；水箱数为 8～10 个，也可多至 12 个小水箱；筛帽总数 30～35 个。其中 3m/2.8m 异径塔的吸收段为内溢流筛板塔，水箱部分为筛帽。材质均为铸铁。冷却水管大多数为优质离心浇注铸铁管，但不如薄壁纯钛管的功效，在沿海使用海水冷却的厂必须采用钛管。典型的碳酸化塔及其冷却段水侧灵活接管方式见图 10。

(4) 重碱的过滤　该工序是将碳酸化取出液中的悬浮粗碳酸氢钠（俗称重碱）与母液分离，完成滤出悬浮的重碱、洗掉滤饼中的母液和使滤饼尽量脱水等过程。

在 Oliver 式真空转鼓过滤机上进行连续分离母液、洗涤、压榨、脱饼和残存在滤网上的结晶吹除，完成转鼓每旋转一周的各步处理，效率高、能力大。然而真空度不很高，平均为 25kPa，所以脱水程度不充分，一般残留母液中重碱为 12.8%～15.4%（重量），折合纯水含量 10%～12%（重量），新近的趋势是加大真空气的抽吸量，使真空度约高一倍，因而必须加粗滤碱机的气路截面和增大真空机的能力。又因市场竞争中对纯碱的含盐量要求越来越低，有的厂家试用了真空转鼓滤碱机与离心机串联使用，洗涤液的流向是由后面向前推动的逆流方式，重碱水分尤其是盐分含量均约降一倍。离心分离机是连续推料式（多级型更佳）的，真空滤碱机刮下的滤饼经过输送系统加入一个螺旋布料机，以保证重碱均匀地注入推料离心机，并使前一级分离的重碱充分粉碎不结块，以防止高转速滤筐震动。真空转鼓滤碱机的压辊最多有三道；洗水至少是两道；转鼓面积有 $2m^2$，$4m^2$，$6.5m^2$，$13.5m^2$，$20m^2$ 和 $32m^2$，以 SUS 316L 即 Mo2 Ti 超低碳不锈钢铸件的 $20m^2$ 类型功效最佳。转鼓造型以直径较大，细长比较小的为首选。

(5) 重碱的煅烧　重碱在滤碱机上分离母液后在运输皮带上集中湿重碱，再运到煅烧炉内进行干燥和煅烧，首先是 NH_4HCO_3 气化分解，接着湿 $NaHCO_3$ 脱水干燥，继而分解为 Na_2CO_3 微粒产品，即轻质纯碱，从煅烧炉尾排出。真空转鼓滤过机的滤饼水分较高，在煅烧中很容易粘附在加热面上，为克服这一困难，将干燥后的一部分热纯碱运回炉前与加入的湿重碱混合至水分降至 8%左右，这就是返碱。另一支碱流直去贮运和包装系统作为轻质纯碱产品。

煅烧的气体组成为 CO_2、NH_3 和 H_2O，经除尘、冷凝和洗涤后送压缩工序，冷凝水与洗涤水混合后作为含碱淡液送往蒸吸工序回收 NH_3、CO_2，废淡液可作为工艺

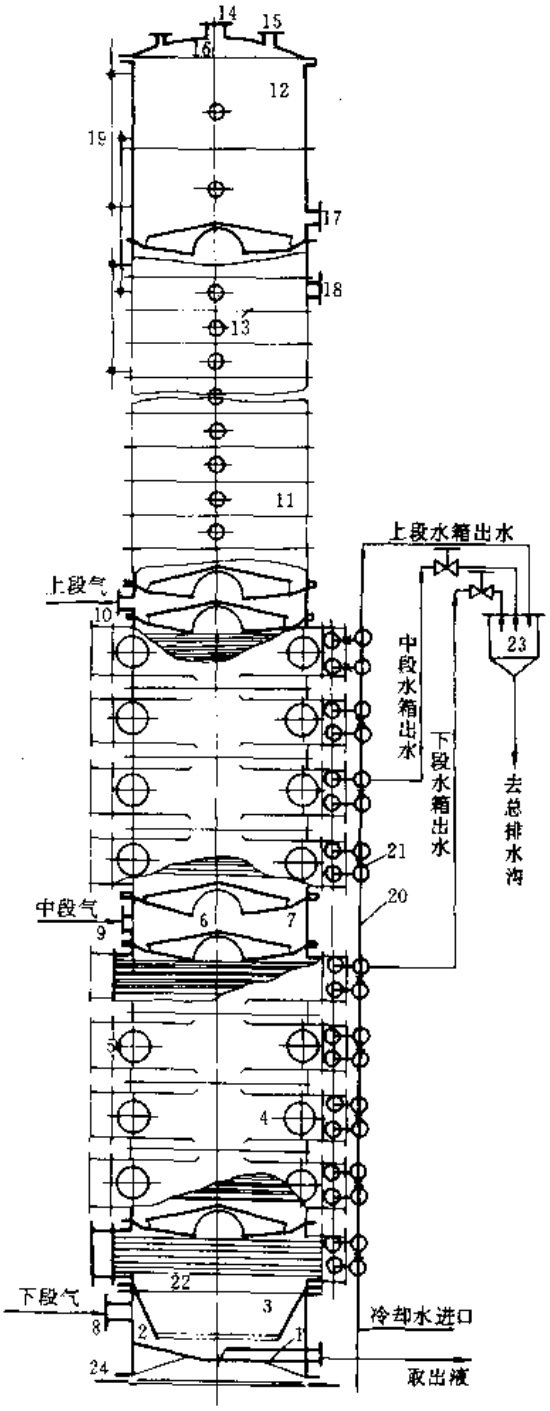


图 10　碳酸化塔结构（纵剖面）

1—取出液出口；2—塔底座；3—下段气分配漏斗；4—冷却箱；5—水箱检视孔；6—筛帽；7—中段进气空圈；8—下段气进口；9—中段气进口；10—上段气进口；11—吸收段铸圈；12—塔顶空圈；13—吸收段各圈窥镜；14—塔顶出气口；15—洗水进口；16—塔盖；17—氨盐水进口；18—清洗液入口；19—液面计及仪表；20—冷却箱配水总管；21—盲板；22—水箱组；23—汇水槽；24—底圈垫板及地脚螺栓

系统洗涤水代替一部分淡水。经过处理后的炉气浓度为 80%～85%（体积），温度为 160～175℃，由浓气压缩机

输送至铸铁或钢制的淋洒式填料塔用冷水冷却后再进入气液分离器脱出冷凝水，最后送往碳酸化塔的下段进气口。

湿重碱中有NH_4HCO_3存在，温度越高，NH_3和CO_2损失越大，而且污染环境；又因重碳酸化塔要经常轮换清洗，在倒塔操作过程中，有一个停止出碱的时段；为了均衡向煅烧炉供给重碱，一般都在煅烧炉前有一个相当容量的缓冲堆存处。新建工厂结合上述情况设有一个中间贮存系统，滤碱机布置在煅烧工序，尽量减少皮带长度，防止氨挥发。它是一个全密闭的水平槽，内部装有正反向移动物料的刮板运输机，仅在重碱的出入口敞开，以调节制碱塔、清洗塔之间改塔作业时重碱贮运的均衡。

煅烧炉的出碱温度为175～225℃，流动性很好，为了防止炉内水蒸气串入进出运输系统和凉碱、包装系统，必须装备旋转密封阀进行隔离。旋转炉体与连接的固定件均装有密封，而且为了防止炉气外泄，炉内需保持微负压，于是空气又有可能漏入，冲淡炉气，所以对大接触表面的动静件之间的密封装置要求很高，多采用迷宫式和端面摩擦式，防止工件跳动时环形密封失效。比较好的密封可作到泄漏空气<10%（体积）。

中国自行开发的旋转式凉碱炉，其构造的管内通入冷水（软水），流出的热水温度很高，从这个意义上说，凉碱炉又形成直流锅炉，经闪蒸后可以回收低压蒸汽。结构比流化床凉碱炉复杂，然而总能耗（包括流化床消耗的鼓风机电耗）要低得多，无死床现象。

4.3. 联合制碱法

联合制碱法也称为侯氏制碱法。国外也有不同的名称，实质都指联合制碱，如日本旭硝子公司的冷却法（简称AC法）、东洋碱厂的双产品法和循环法等。

联合制碱有两层涵义：广义的是合成氨工业与制碱和氯化铵生产的联合；狭义的联合制碱是单纯指纯碱生产与氯化铵生产相联合。

4.3.1. 工艺流程

在联合法制碱中，分为两个过程，第Ⅰ过程为制碱过程，它与氨碱法生产一样，将含NH_3与NaCl为主的溶液碳酸化，此时就大量析出$NaHCO_3$沉淀。第Ⅱ过程为制氯化铵过程，为了不使$NaHCO_3$和NH_4HCO_3随NH_4Cl一起析出，在重碱母液中加入了氨，使溶液中的HCO_3^-减少，在冷却析出NH_4Cl时，能有效地防止$NaHCO_3$和NH_4HCO_3随之一起析出，从而保证了NH_4Cl的纯度。联合制碱常用符号见表2。图11为中国联合制碱的工艺流程框图，该流程为一次碳酸化，两次吸氨。

表2 联合制碱常用符号

符号	名称	英文名称	释义
FNH_3	游离氨，总碱度	free ammonia，total alkalinity	包括$NH_3\cdot H_2O$，$(NH_4)_2CO_3$，NH_4HCO_3，Na_2CO_3，$NaHCO_3$
CNH_3	固定氨，结合氨	fixed ammonia，combined ammonia	NH_4Cl，$(NH_4)_2SO_4$
TCl	总氯	total chlorides	NaCl，NH_4Cl以及杂质中$CaCl_2$，$MgCl_2$，也包括硫酸盐，如Na_2SO_4、$(NH_4)_2SO_4$、$CaSO_4$、$MgSO_4$等
TNH_3	总氨	total ammonia	一切形式铵盐总和，即FNH_3+CNH_3
TNa	总钠	total sodium(ion)	代表着公称的总钠离子，是一个计算值，即$Na=TCl-CNH_3$
CO_2	（液相中）CO_2	dissolved CO_2(in aqueous solutions)	一切形式的碳酸盐中CO_2的总含量
α	α值	alpha index	AⅠ中FNH_3/CO_2比值
β	β值	beta index	AⅠ中FNH_3/Cl或$FNH_3/(TCl-CNH_3)$
γ	γ值	gamma index	MⅡ中Na/CNH_3或$(TCl-CNH_3)/CNH_3$
tt	滴度（浓度单位）	titer，titre	$\frac{1}{20}$mol/L
MⅠ	母液Ⅰ	mother liquor Ⅰ	重碱滤过母液（或富铵母液）
AⅠ	氨母液Ⅰ	ammoniated MⅠ	氨化后的母液Ⅰ
CAⅠ	碳酸化AⅠ	carbonated AⅠ	碳酸化氨母液Ⅰ（只用于二次碳酸化法）
Ⅱ/2	半母液Ⅱ，冷析母液	half-way MⅡ，cooling down M.L.	冷析母液，或未经加盐的冷析母液
MⅡ	母液Ⅱ	mother liquor Ⅱ	Ⅱ过程终结母液（或富盐母液）
AⅡ	氨母液Ⅱ	ammoniated MⅡ	氨化后的MⅡ，相当索尔维法氨盐水
CAⅡ	碳酸化AⅡ	carbonated AⅡ	碳酸化AⅡ，相当索尔维法清洗液

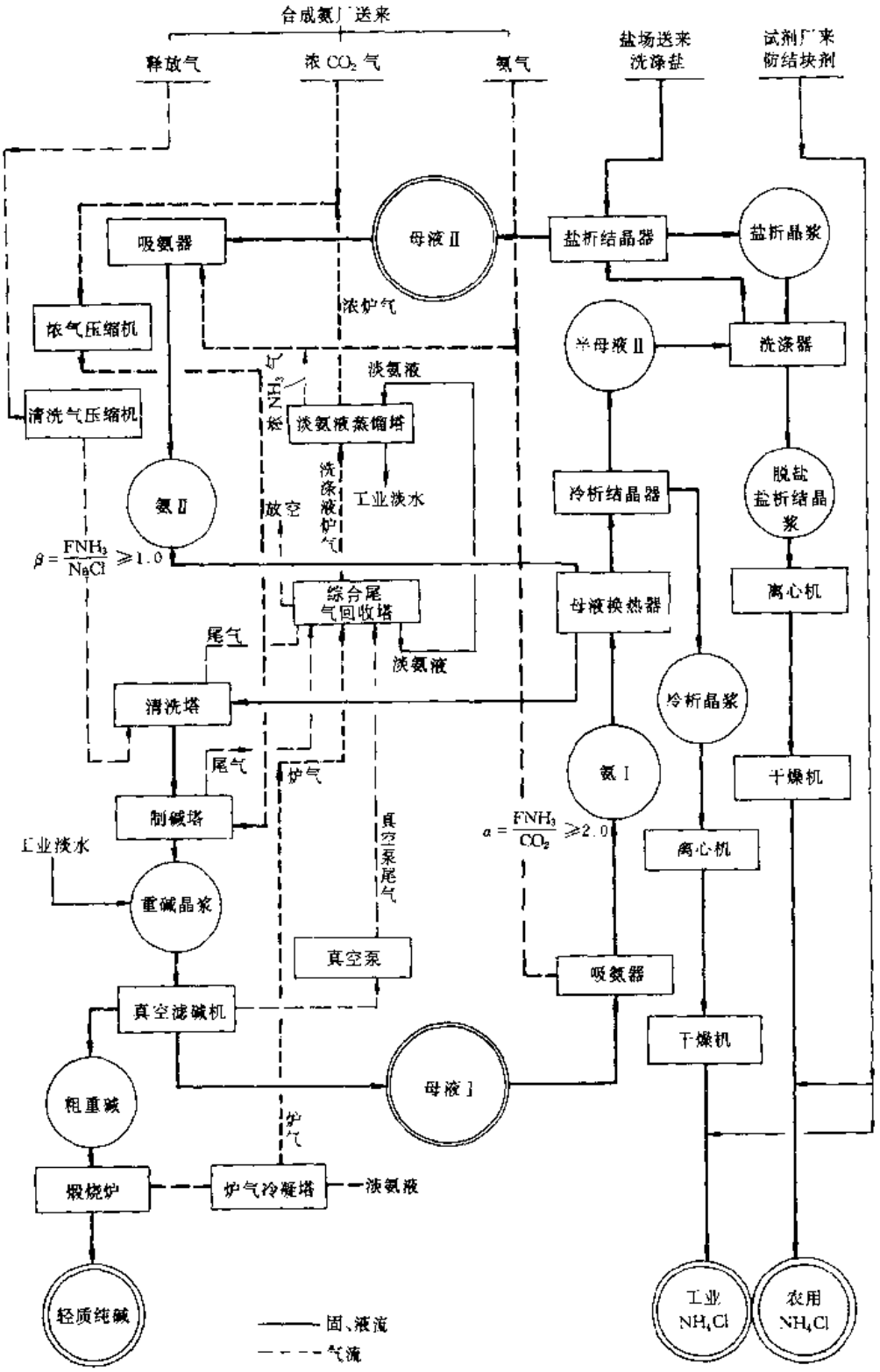


图 11　中国联合制碱的工艺流程

4.3.2.　联合制碱相图

图12是 Na^+、NH_4^+、Cl^-、HCO_3^-、$\frac{1}{2}CO_3^{2-}$、OH^--H_2O 五元体系三棱柱空间相图及联碱母液循环、加氨、碳酸化各过程在相图内诸关键点的运动行径。

表3是图12中各关键点在联碱生产中的物理化学意义和运动矢量符号。图13为联合制碱的相图。图14为联合制碱Ⅰ过程 $NaCl$-NH_4Cl-H_2O 系统相图及联碱 AⅠ、Ⅱ/2和MⅡ算图。

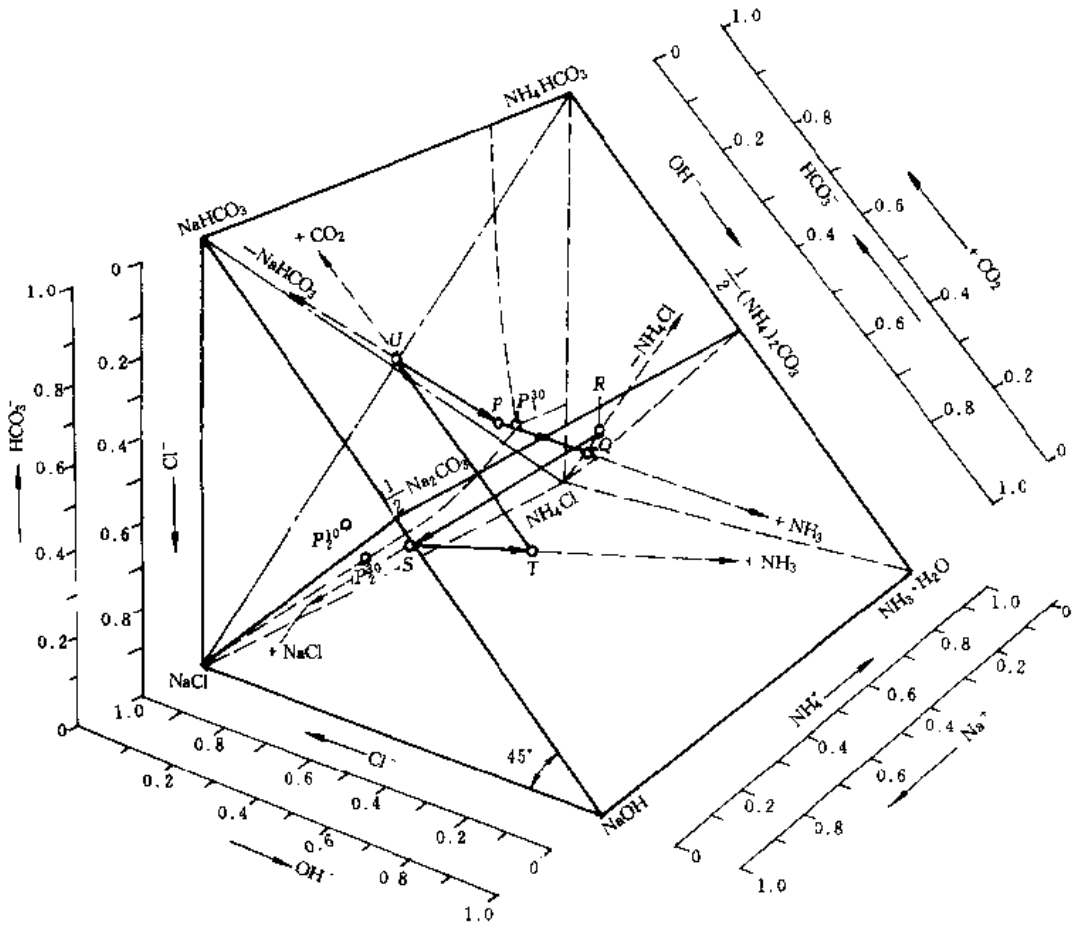


图 12 Na^+，NH_4^+‖Cl^-，HCO_3^-，$\frac{1}{2}CO_3^{2-}$，OH^- H_2O 联合制碱在上列组分水溶液体系（五元三棱柱）相图中的行径

表 3 图12中各相图点及运动矢量在生产中的意义

相图点及矢量	生产操作过程	指向点	系统物料的增减	相图点及矢量	生产操作过程	指向点	系统物料的增减
P	碳酸化出碱液冷却后	背向 $NaHCO_3$	$-NaHCO_3$	$\overline{QR}$	一部分		
Q	A Ⅰ，M Ⅰ第一次吸氨后	指向 $NH_3\cdot H_2O$	$+NH_3$	$\overline{RS}$	半 Ⅱ 加盐，盐析结晶	指向 NaCl，背向 NH_4Cl	$+NaCl$，$-NH_4Cl$
R	半 Ⅰ，A Ⅰ冷析 NH_4Cl 后	背向 NH_4Cl	$-NH_4Cl$				
S	M Ⅱ，半 Ⅱ 盐析 NH_4Cl 后	指向 NaCl	$-NH_4Cl$	$\overline{ST}$	M Ⅱ 加氨，第二次吸氨	指向 $NH_3\cdot H_2O$	$+NH_3$，$-NH_4Cl$
T	A Ⅰ，M Ⅱ第二次吸氨后	指向 $NH_3\cdot H_2O$	$+NH_3$				
U	碳酸化塔中部晶浆，未冷却前	指向 P	$+CO_2$	$\overline{TU}$	A Ⅰ碳酸化	垂直指向 $NaHCO_3$—NH_4HCO_3轴	$+CO_2$
$\overline{PQ}$	M Ⅰ加氨，第一次吸氨	指向 $NH_3\cdot H_2O$	$+NH_3$	$\overline{UP}$	取出晶浆滤过为 M Ⅱ	背向 $NaHCO_3$	$-NaHCO_3$
$\overline{QR}$	冷析生成半 Ⅰ及 NH_4Cl	背向 NH_4Cl	$-NH_4Cl$				

4.3.3. 联合制碱Ⅱ过程

(1)工艺流程 图15为联合制碱Ⅱ过程(两次吸氨一次碳酸化）工艺流程。

(2) 主要设备

a. 冷析结晶器 图16是冷析结晶器的构造简图。

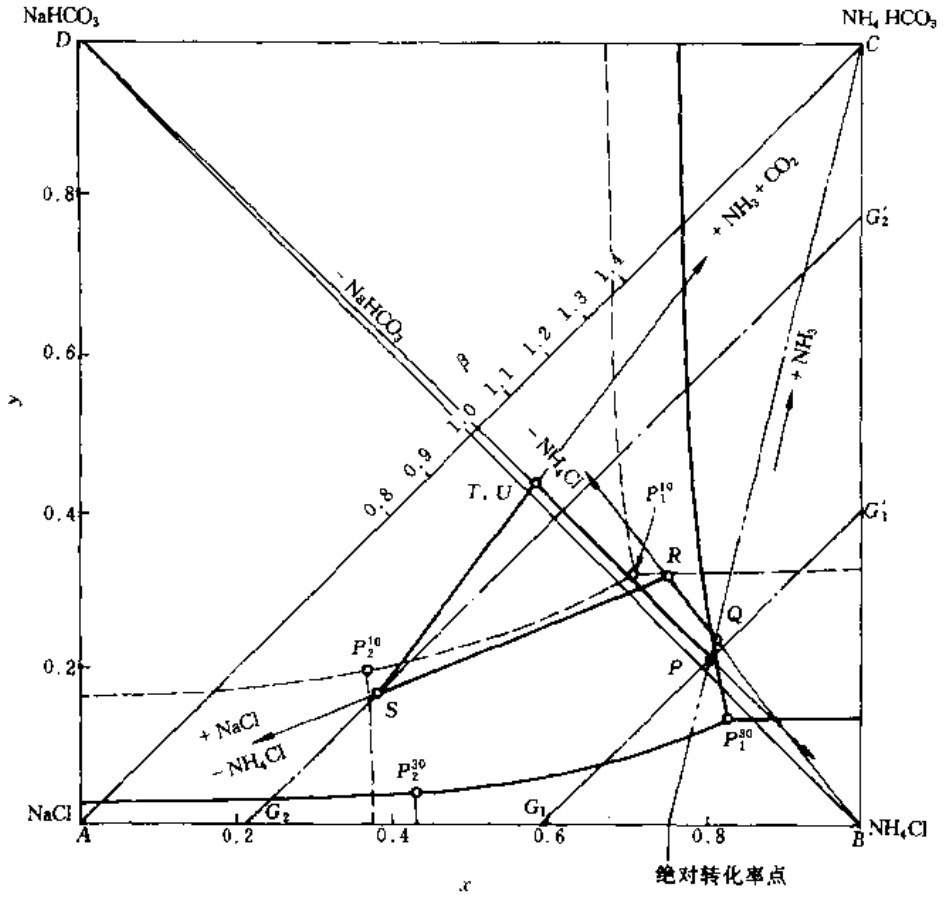


图 13　联合制碱的相图表示

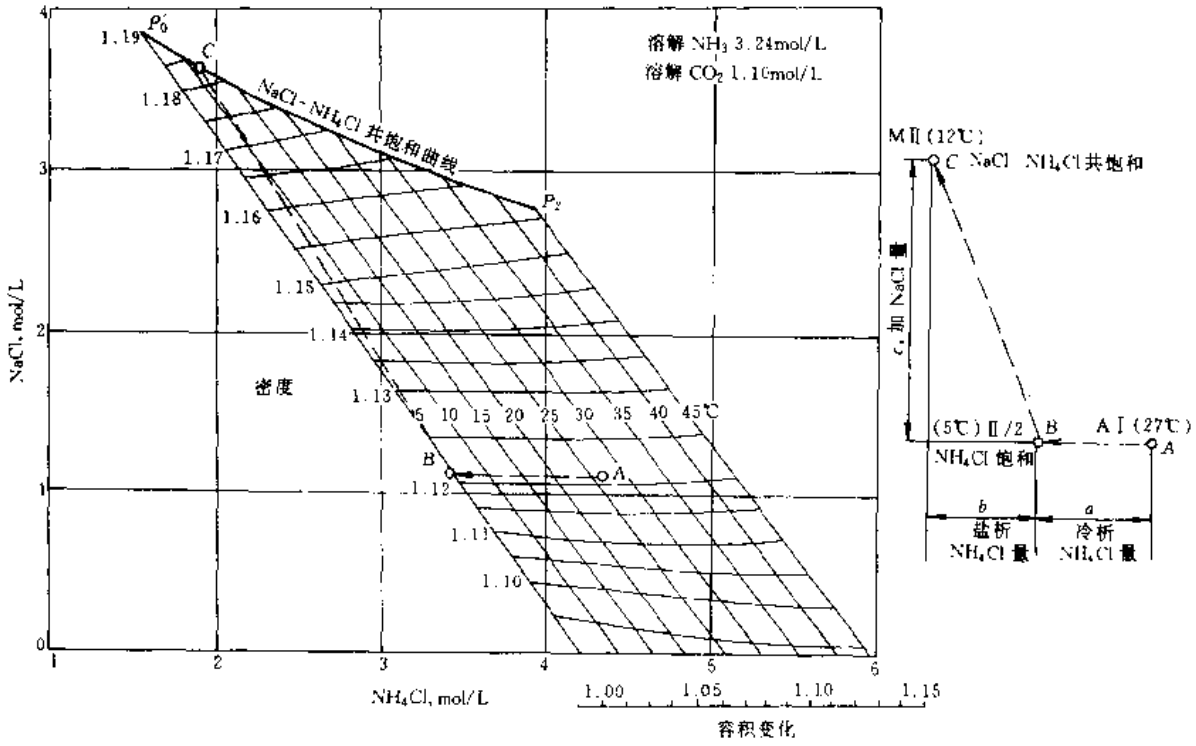


图 14　NaCl-NH_4Cl-H_2O 系统相图及联碱 A Ⅰ，Ⅰ/2和 M Ⅰ算图

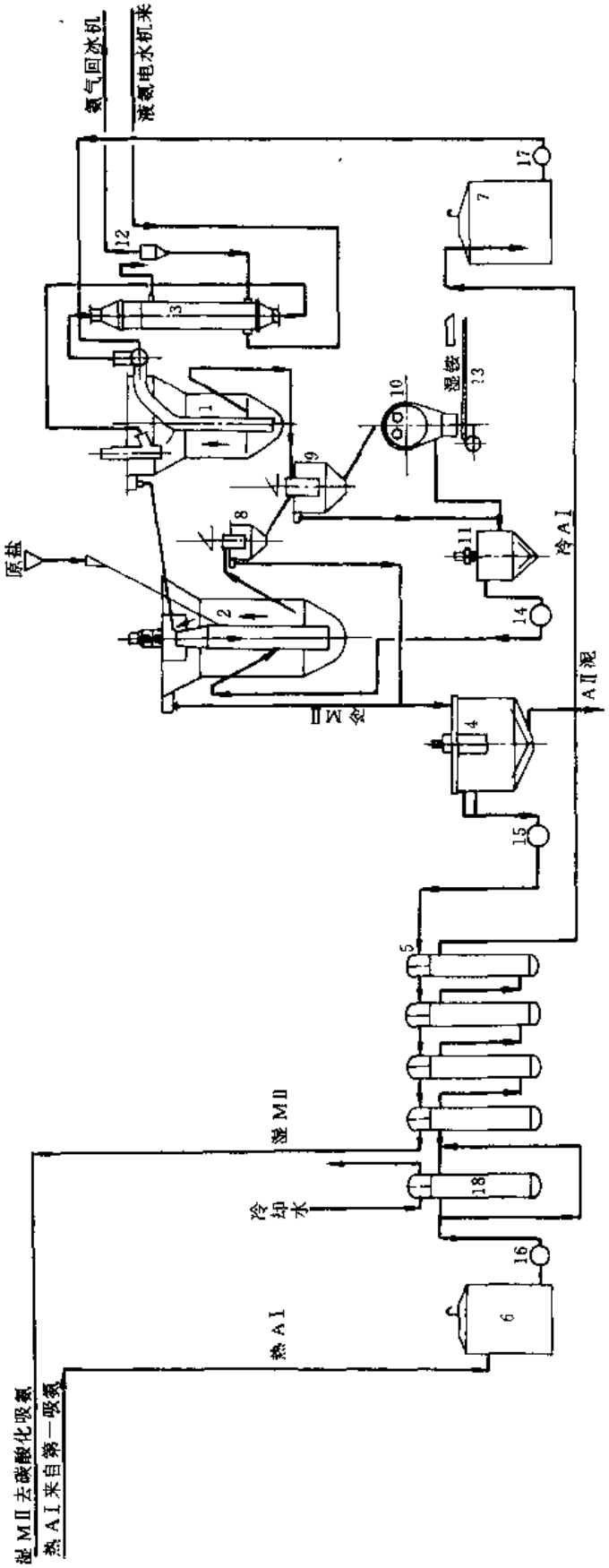


图15 联碱Ⅱ过程（两次吸氨---次碳酸化）工艺流程

1—冷析结晶器；2—盐析结晶器；3—外冷器；4—MⅡ桶；5—母液换热器；6—热AⅠ桶；7—冷AⅡ桶；8—第一稠厚器；9—第二稠厚器；10—离心分离机；11—滤液桶；12—气液分离器；13—运铵皮带；14—滤液泵；15—母液泵；16—热AⅡ泵；17—冷AⅡ泵；18—水冷器

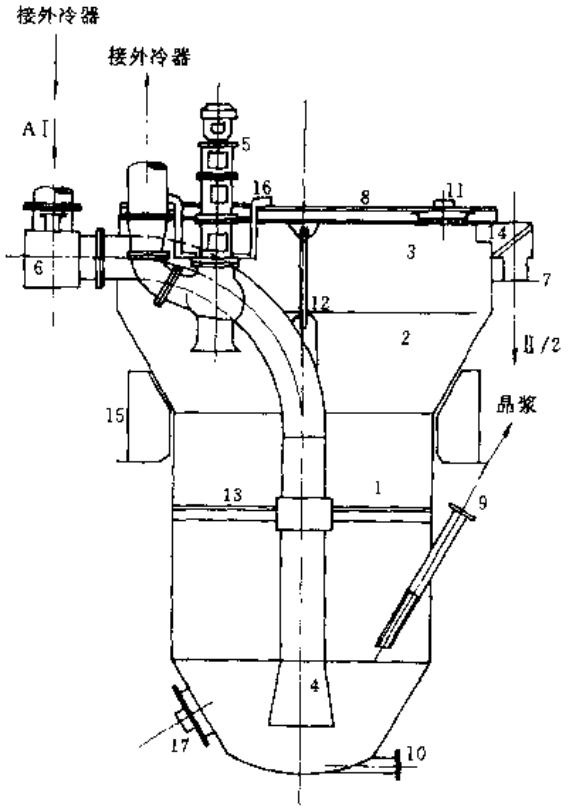


图 16　冷析结晶器构造（纵剖面）

1—直筒段；2—过渡段；3—贮液澄清段；4—中心管；5—主轴流泵；6—分配箱；7—溢流箱；8—器盖；9—晶浆取出管；10—排放管；11—观察孔；12—吊环；13—支撑架；14—过滤网；15—承座；16—轴流泵吊装座；17—人孔

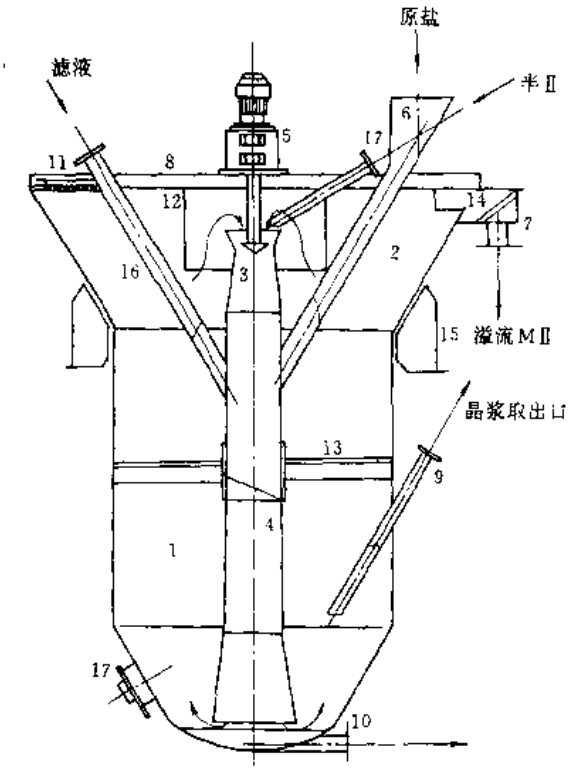


图 17　盐析结晶器构造

1—直筒段；2—澄清段；3—中心管入口及螺旋桨；4—中心管及放大管；5—轴流泵驱动；6—加盐斗及管；7—溢流箱；8—盖；9—晶浆取出管；10—排放管；11—观察孔；12—遮罩；13—支撑架；14—过滤网；15—承座；16—滤液管；17—半 II 取入管

主结晶段 ϕ6m，顶部澄清段 ϕ8.5m，总高8.7m，总容积283m³，扩大过渡段及尖底的水平倾角60°以防止结晶积存。材质为钢板，内外涂防腐蚀漆或衬层，器外有绝冷防结露层。单台 NH_4Cl 生产能力为100kt/a。

每台冷析结晶器配套4台外冷器和4台主轴流泵。

b. 盐析结晶器　II 过程 NH_4Cl 结晶是先冷析后盐析，冷却集中在冷析，盐析不再配外冷器，直接加入固体盐。

盐析结晶器也是钢制设备，内外衬层防腐蚀和绝冷工装。盐析结晶顶部设有固体盐入口和内搅拌器，循环母液强制下行入中心管送到器底再上升入搅拌器进口。搅拌器是 ZL-530-80轴流泵改装而成。扬程2.5m，功率75kW，扬量3000m³/h。图17是盐析结晶器构造。

c. 稠厚器及离心过滤机　由冷、盐析结晶器生产的 NH_4Cl 结晶的粒度平均在0.25mm 以上，沉降快易于分级；而离心分离机的处理能力与固液比关系密切；所以选择晶浆先稠厚再分离。稠厚器尽量安装在一组分离机中央，WH-1200型筒径1.2m，长0.45m，主机与油泵功率均为22kW，能力6～8t/h。中、小型厂多选用 WH-800 及 WH_2-800型，能力分别为5～5.5t/h 和5.5～7t/h。均为水平式推料离心分离机。稠厚器多为 ϕ3m，高3.25m，容积16m³，门框搅拌机转速为1.41 r/min。小厂干燥用卧立圆形流化床，以蒸汽加热空气作沸腾干燥介质。大厂多使用矩形流化床干燥炉。粉尘经旋风分离器或旋翼式分离器分离返回炉床。微尘用水洗塔洗涤，洗水回生产系统。

4.4.　天然碱

天然碱（natural soda）是利用地壳埋藏的大量天然碱石（trona，即倍半碳酸钠 $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$）或天然碱湖水加工精制而成的纯碱。

美国天然碱石的储量、品位、开采深度、矿床的厚度均居世界首位。

中国的天然碱资源比较丰富，从内蒙东部至新疆西部国境，存在着星罗棋布的大小碱湖，这些湖水中的主要组分是 Na_2CO_3、$NaHCO_3$、NaCl 和 Na_2SO_4。真正的碱石存在于河南省吴城及安棚的高温卤水，埋藏深度642～973m 及1800～2000m，储量分别为36.50Mt 和约

300Mt。吴城矿是与泥页白云石夹层共30余层，只能用淡NaOH溶采；安棚过深的卤水只能用深井开采，NaCl杂质含量不等，却高出美国几倍到几十倍。内蒙古湖碱NaCl和Na_2SO_4均高，只能使用冬天的冷冻，夏秋的日晒再结晶法初选富集。储量在伊克昭盟察汗淖有结晶层11.00Mt；呼吉尔淖57kt；盐海子5.98Mt；在乌兰察布盟查干诺尔湖有沉积碱11Mt。

4.4.1. 地质概况

地壳中含Na_2CO_3的沉积很广泛，除美国之外，还分布在玻利维亚、巴西、委内瑞拉、墨西哥、印度、巴基斯坦、土耳其、独联体、加拿大和南非。知名的碱湖有肯尼亚Rift Valley的Magadi湖。美国加利福尼亚州的Wyoming是沉积矿系西部Gosiute湖时代巨量繁殖植物在四百万年前世新纪生成的，干涸的矿石很纯，有的与矿盐并存埋藏在加利福尼亚州绿河(Green River)盆地中，其中也广泛沉积着油页岩。深入的勘探估计绿河盆地碱矿可开采量47Gt，约1.8t矿石可生产1t纯碱，可生产纯碱26Gt，每年生产按10Mt/a计，开采年限超过2600a。矿石为有棕色条纹的倍半碳酸钠，质量差别甚微，成分分析如表4所示，可见去除水分和水不溶物后，质量已优于合成碱。

表4 典型碱石矿的组成分析(干基)，%(重量)

主要组分	原矿	去除水不溶物后
Na_2CO_3，$NaHCO_3$	90.1	99.89
NaCl	0.08	0.088
Na_2SO_4	0.03	0.033
SiO_2	0.002	0.0022
有机物	痕量	痕量
水不溶物	9.8	

4.4.2. 天然碱加工

天然碱石的精制常用的方法有两种：一水碱法(monohydate process)和倍半碳酸钠法(susqicarbonate process)。由于倍半碱结晶呈细长状，分离、洗涤难度均高，且易折断粉碎，产品纯度差，现大部分采用一水碱法。

(1) 一水碱法 一水碱法生产精制天然碱的流程如图18所示。碱石矿破碎后，在160～200℃转窑中煅烧，倍半碳酸钠分解为单一的Na_2CO_3，气相中释放出蒸汽及CO_2。煅烧后的组纯碱加水或淡碱液在搅拌桶中溶解，水不溶物则为油页岩、泥沙及含$CaCO_3$的复盐。近于饱和的热溶液保温并分离水不溶物，为减少纯碱损失，废弃固体排放前应加以洗涤。

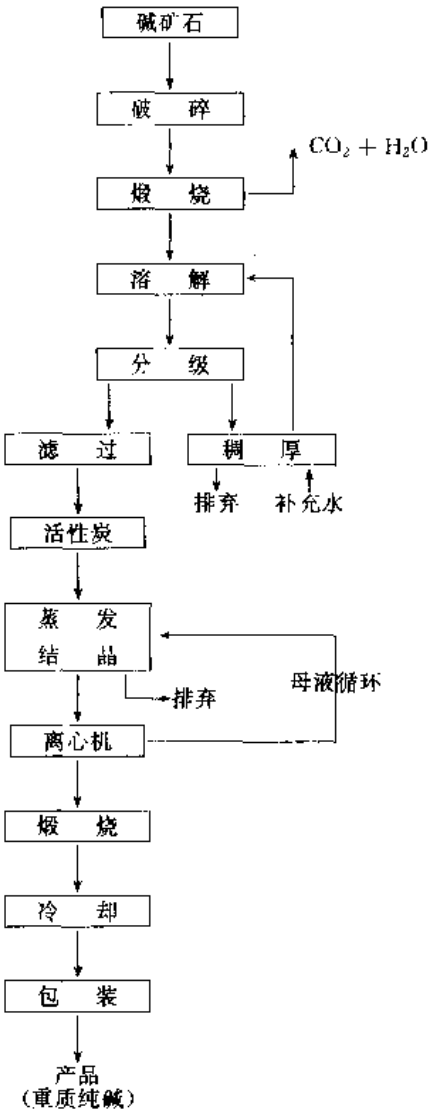


图18 一水碱法生产精制天然碱流程框图

滤过后的溶液用活性炭处理，吸附可溶性有机化合物。结晶在三效蒸发器中进行，在真空下最高温度为100℃，低于一水结晶向无水纯碱的转移点(112.5℃)。一水碱晶浆用离心机分离，母液返回蒸发结晶器中，分离后的结晶在150℃进行脱水。蒸发结晶过程要注意控制结晶粒度。

(2) 倍半碳酸钠法 碱石矿破碎后，送入一组串联的溶解桶制成饱和粗碱溶液，粗碱溶液澄清后加入活性炭吸附有机物质。母液加入低浓度含S^{2-}溶液用以防止对设备的腐蚀。粗碱液中主要是$Na_2CO_3\cdot NaHCO_3\cdot 2H_2O$。倍半碱比一水碱难溶，溶碱要用更高温度的淡碱液，趁高温进入真空蒸发结晶装置中，在40℃下冷却、浓缩、结晶，离心分离后母液循环回溶碱桶。在200℃使再结晶倍半碱分解为无水Na_2CO_3产品。此法生产的纯碱表观密度[800kg/m³ (50 lb/ft³)]略低于重质纯碱。欲制成重质纯碱需再经过水合为一水碱和第二次煅烧。

从表面看倍半碱法与一水碱法似乎只是在工艺程序上先后安排不同。其实不然，在一水碱法中是先煅烧，碱石矿中不少胶状有机化合物就会大部分改变溶解与澄清特性，而且$NaHCO_3$先行消失，使得溶矿的速度与溶解度均高于倍半碱，又是趁煅烧后的高温下溶解与澄清，能耗利用合理，倍半碳酸钠结晶呈针状、很细，连续生产时结成羽状晶簇，给分离过程带来困难。因此，倍半碱法不是首选的方法。

(3) 其他碱石加工法

a. 天然碱苛化法制烧碱　中国西北部的碱湖水主要是$Na_2CO_3/NaHCO_3$-NaCl-Na_2SO_4三盐体系。冬天析出的“马牙碱”和“片碱”，碱成分较高，但夹杂NaCl和Na_2SO_4等可溶盐类，给精制带来困难。用石灰法苛化多组分碱溶液很容易获得高质量NaOH。任何含可溶杂质的Na_2CO_3溶液都可以苛化为NaOH，Na_2CO_3的总利用率在90%以上，生产方法成熟。

b. 碳酸化法　苛化法中石灰用量很大，由石灰窑顶部排出的CO_2的量也大，一般浓度为35%～40%(体积)，但在苛化法加工中CO_2被废弃。用排弃的CO_2气直接碳酸化碱湖水就很容易得到$NaHCO_3$沉淀（溶液浓度需合乎要求），并与其他可溶盐和杂质分离。该法尤其适合中国西北广泛存在的小储量碱湖水加工。

所以碳酸化法与苛化法在中国分散而储量小的地区加工时总是相互依存。

c. 以倍半碱或一水碱作为中间产品分别得到单纯的$NaHCO_3$和无水Na_2CO_3的方法　该法需使用高温、高压作无水Na_2CO_3的结晶设备，把结晶温度提高至转移点112.5℃以上，然后再将母液冷却分离纯$NaHCO_3$。

中国安棚地区深井汲出的高温卤水就是$NaHCO_3$的过饱和溶液，参照此法可以少走不少弯路，利用高温、高压设备分离Na_2CO_3和$NaHCO_3$。

d. 深埋多层碱石的溶采与苛化法相结合　中国吴城地区深埋的碱石矿最浅在650m以下，最深近1000m，而且与白云油页岩间杂，成多层状，层薄者只有200～300mm厚。开凿竖井坑道采矿很不经济。中国开发了对井水采法已取得工业化成功，并申请专利。

(4) 碱湖水加工　美国加利福尼亚州Searles Lake在1977年又有一座1.2Mt/a的湖水加工装置投产。由于湖水组分复杂，加工过程十分繁琐，其中之一是将湖底抽出的碱水蒸发得到$Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$复盐。芒硝碱重溶后，冷却析出Na_2SO_4加以分离，剩下的溶液继续处理回收Na_2CO_3作为商品。副产物有芒硝、KCl、硼砂和锂盐。

另一种赛尔斯湖水加工法是在碳酸化塔内用CO_2处理湖水，析出的$NaHCO_3$与湖水分离，湿$NaHCO_3$干燥后煅烧成纯碱。

肯尼亚Magadi碱湖底部有大块固体结晶，从湖水下取出，粉碎，洗涤并煅烧后转变为无水Na_2CO_3，经破碎、过筛后得到的产品纯度仅有97%，其特征是微带淡黄色，含NaF 1.0%（重量），其他不纯物质为NaCl和Na_2SO_4。

5. 经济概况

根据1993年统计，全世界人均年消费纯碱量约为7kg；美国为44kg；日本为11kg；而中国为4kg，仅为世界人均的57.1%，美国自1988年后全部是天然碱加工产品，产量增长很快，大量销往西欧和东亚等国家。

1980～1993年世界一些国家的纯碱产量及所占比例见表5。1950～1993年中国纯碱产量增长情况见图19。1991～1993年中国纯碱生产量分布见表6。

表5　1980～1993年世界纯碱产量的状况，10^4t

年份	美国		中国		前苏联		俄罗斯		日本		世界总产量
	产量	%	产量	%	产量	%	产量	%	产量	%	
1980	750	28.99	161	6.22	478	18.48			136	5.26	2587
1984	757	28.90	188	7.18	512	19.55			104	3.97	2619
1988	867	27.80	262	8.45	509	16.42			108	3.49	3099
1990	920	27.20	379	11.20	413	12.21			112	3.31	3383
1991	901	26.22	394	11.47			305	8.88	112	3.26	3436
1992	947	27.24	443.3	12.75			251	7.22	112	3.22	3477
1993	975	26.77	523.3	14.38			246	6.76	114	3.13	3639



图19　1950～1993年中国纯碱的产量

表6　1991～1993年中国纯碱生产量分布，10^4t

构　成	1991年	1992年	1993年
全国总计	392.96	451.39	528.0
八大碱厂合计	288.83	388.04	381.76
天津碱厂	59.68	61.19	62.53
唐山碱厂	32.12	43.79	57.83

续表

构 成	1991年	1992年	1993年
大连化学工业公司碱厂	70.59	72.41	72.52
连云港碱厂	10.25	26.50	35.78
青岛碱厂	29.50	34.60	40.43
潍坊碱厂	48.10	55.20	64.56
湖北省化工厂	20.09	21.68	23.06
自贡市鸿鹤化工厂	18.50	22.67	25.05
中小型厂合计	104.15	113.35	146.24
重质纯碱	仅占总产量的9.7%		51.36
优质重质纯碱	能力发挥仅1/3		14.83

据统计中国1994年纯碱总产量达5654kt，1995年达5820kt。其中普通重质纯碱717kt，占总产量的12.2%；低盐重质纯碱224kt，占总产量的3.8%。1995年出口纯碱515.2kt。

6. 产品标准及分析方法

6.1. 产品标准

美国和英国的纯碱产品标准见表7。中国工业碳酸钠及工业重质碳酸钠标准见表8。

表7 美国和英国的纯碱产品标准

组 成		美国标准				英国标准		
		合成碱		天然碱		合成碱		
		轻质	重质	中质	重质	优质轻灰	普通轻灰	重质
Na_2O,%		58.3	58.3	58.4	58.4	58.15	57.9	58.1
Na_2CO_3,%		99.7	99.7	99.8	99.8	99.5	98.8	99.3
NaCl,%		0.18	0.18	0.03	0.03	0.18	0.30	0.33
Fe_2O_3,%		0.0014	0.0014	0.00086	0.00086	0.002	0.005	0.0027
$NaHCO_3$,%						0.0	0.3	0.0
H_2O,%		0.1	0.1	0.12	0.12	0.3	0.5	0.2
水不溶物,%								
SiO_2						0.002		
Al_2O_3						0.002		
$CaCO_3$						0.004		
$MgCO_3$						0.005		
Na_2SO_4		0.015	0.015	0.04	0.04			
筛分累积%(重量)①								
网目	孔径 mm							
+20	0.841	痕						
+30	0.595	2	4	3	4	0.5		0.2
+40	0.420	4	20		20			
+100	0.149	30	88	90	88	1.5		38.2
+140	0.105	55	95		95	14.0		97.0
+200	0.074	70	99	100	99	60.0		98.8
盘内	<0.074	100	100		100	100.0		100.0
表观密度 kg/m³(lb/ft³)②		576 (36)	1072 (67)	800 (50)	1072 (67)	810 (51)		1230 (77)
澄清度,in③						20		15.5

① 取几个不同样平均。不同于"切割粒度"，一般只集中检测<200目部分多<1.5%，称"无尘品"。

② 指表观密度(bulk density)，而已在自然松散状，未经机械振动。

③ 25%(重量)溶液逐渐倾入Nessler比色管，底部横放一根发丝，至刚好看不清时的液深(in)，1in=0.0254m。

表 8　中国工业碳酸钠及工业重质碳酸钠标准

指标名称		GB 210—80(轻灰)			GB 210—92(重灰)						
					Ⅰ类	Ⅱ类			Ⅲ类		
		一级	二级	三级	优等品	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品
总碱量(以 Na_2CO_3 计),%	≥	99.0	98.5	98.0	99.2	99.2	98.8	98.0	99.1	98.8	98.0
氯化物(以 NaCl 计),%	≤	0.8	1.0	1.2	0.50	0.70	0.90	1.20	0.70	0.90	1.20
铁(以 Fe 计),%	≤	0.0056	0.007	0.014	0.004	0.004	0.006	0.010	0.004	0.006	0.010
硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)①,%	≤				0.03	0.03					
水不溶物,%	≤	0.10	0.15	0.20	0.04	0.04	0.10	0.15	0.04	0.10	0.15
烧失量②,%	≤	0.50	0.50	0.70	0.8	0.8	1.0	1.3	0.8	1.0	1.3
表观密度③,g/cm^3	≥				0.85	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
粒度④(180μm),%	≥				75.0	70.0	65.0	60.0	70.0	65.0	60.0
筛余物(1.18mm),%	≤		2.0								

注:GB 210—92 的前六项指标可以取代 GB 210　80 旧国标用于轻质碳酸钠。

① 为氨碱法指标,用户需要时检验。

② 指包装时状态。

③ 仅供重质纯碱检验,采用英国 BS—6070 标准测定。

④ 为机筛 5min 数据。

6.2.　分析方法

(1) 总碱量测定　样品在 250～270℃灼烧至恒重,溶于水,加溴甲酚绿-甲基红混合指示剂,用 1mol/L HCl 滴至绿变暗红,煮沸 2min,待冷再滴定至暗红色,计算其 Na_2CO_3 的百分含量。

(2) 氯化物 (以 NaCl 计) 测定　纯碱样品加水溶解,缓慢加入 1∶1 硝酸,冷至室温,以溴酚蓝为指示液,再滴加 1∶1 硝酸使溶液颜色由蓝变黄,再加入 2mol/L NaOH 使溶液由黄转蓝,而后滴加 2mol/L HNO_3 溶液由蓝变黄,并过量 3 滴,加二苯偶氮碳酰肼指示液,用 0.1mol/L $Hg(NO_3)_2$ 标准溶液滴定至红紫色。

(3) 铁含量测定　用硫酸铁铵配制成 0.2mg Fe_2O_3/mL 的标准溶液,再加入分析纯 Na_2CO_3 溶液中,加 6mol/L HCl 中和除去 CO_2,稍过量些稀释后量取,加 5mL 邻菲啰啉混合液制成系列标准溶液。用 1cm 厚的吸收池,用分光光度计在 450nm 波长处测定吸收度,作出工作曲线。

(4) 水不溶物测定　50g 样品置 200mL 40℃水中溶解后,用已恒重的坩埚过滤,以 50℃水洗至无碱性,移坩埚于 (110±5)℃的烘箱内干至恒重。

(5) 烧失量测定　样品置称量瓶中,放入电烘箱内,打开称量瓶盖,从＜100℃逐渐升温至 250～270℃至恒重,求出失量。

(6) SO_4^{2-} 测定　样品在烧杯中加入 6mol/L HCl 煮沸 2～3min,趁热过滤,用热水洗涤并回收,加水稀释,滴入甲基橙指示剂,滴加 10%氨水使溶液变黄,再加入 6mol/L HCl 煮沸,滴入定量 10% $BaCl_2$ 溶液,于水浴上搅动加热 30min,静置 1～2h 后,用细密定量滤纸收集。热水洗至无 Cl^-,将沉淀干燥、灰化后,于 850±25℃灼烧至恒重,由 $BaSO_4$ 算出 SO_4^{2-} 的量。

(7) 表观密度测定　样品先存入一固定存料漏斗,形如倒圆台形,锥角为 30°,底部有一个托板以弹簧拉紧关闭,加入碱样要轻。存料漏斗下放上一个圆柱形标准容积杯,打开漏斗底盖,距杯口 50mm 放下物料,用直尺刮平称重,算出碱样的表观密度。

7.　贮存和运输

纯碱易溶于水,在常温下久存易吸收空气中的水分和 CO_2,故一般不宜久存。纯碱的贮存方式基本上分为两种,即袋装贮存和散装贮存。由于纯碱的粒度小,容易扬尘,尤其是普通轻质碱在散存、散运过程中,必须注意密闭保护,采取防碱尘措施。

纯碱的散装运输的方法已很完善,采用专用汽车、火车和船舶,用正压或负压空气装卸。

8.　环境保护与工业卫生

8.1.　环境保护

(1) 氨碱厂废物的污染与治理　蒸氨塔废液是氨碱厂大宗废弃物,其中废碴约有 165～265kg/t 碱,有石灰乳带入的过剩 $Ca(OH)_2$,非活性 CaO,未分解的 $CaCO_3$、$Mg(OH)_2$、$CaSO_4$、SiO_2、Fe_2O_3、Al_2O_3 等。可溶性物质在液相中主要有 $CaCl_2$、NaCl 和少量的 $Ca(OH)_2$、$NH_3 \cdot H_2O$,约为 8～9.5m^3/t 碱,还有盐水精制废泥,主要是 $Mg(OH)_2$、$CaCO_3$、过剩的 $Ca(OH)_2$ 及灰乳夹杂

物以及石灰窑气洗涤塔排出的含 $CaCO_3$ 焦粉洗涤液，总重约 9～11t/t 碱。pH 值在 11 左右，呈碱性。废液流过地区，由于渗漏危害农作物，入江河湖海也会造成过剩 $Ca(OH)_2$ 与海水中 Mg^{2+}，Ca^{2+}，SO_4^{2-} 发生化学反应生成白色沉淀，称为“白海”，对养殖业影响甚大。

根本的治理是将废碴制成建筑材料、砌块、水泥和高分子无机粘合剂。并使清液制成 $CaCl_2$ 和 NaCl 结晶，利用盐滩日晒蒸发。山东潍坊纯碱厂已开始示范。

(2) 粉尘的治理　氨碱厂的粉尘飞扬集中在石灰石煅烧工序。石灰石从卸车到投窑，运输线很长、包括焦炭破碎在内的粉尘主要靠各岗位的干式与湿式分离器和吸风系统，由于岗位分散，难以完善地解决。窑顶已改用双钟罩密闭和过量窑气排放先经过窑气洗涤塔再排空，只要设备完好、可以解决绝大部分粉尘。

煅烧工序粉尘是轻质纯碱可溶性粉尘，靠干式旋风分离器、布袋过滤器和湿式洗涤器解决。更主要是从泄漏部位减少或杜绝粉尘源，如煅烧炉身上各密封部位加强维护检修，堵漏。包装岗位尽量在包装机附近装设屏敞板，抽吸、鼓风并用，采用粉尘回收器来减少粉尘飞扬。

(3) 噪声治理　多种设备的噪声超过允许范围，如石灰石、焦炭的运输线、大型鼓风、引风机、螺杆或透平压缩机等，除本机已带有消音设施外，用隔音室、吸音墙壁、隔音机罩也都起到一定作用。

8.2. 工业卫生

氨碱厂石灰窑顶装料窑盖虽是双层密封，仍不免有 CO 外泄，所以窑顶作业防止只身一人，必须两人以上防止万一，而且要注意风向。CO_2 虽无毒，但浓度高至 3%～5%（体积）有明显的呼吸加快、心跳、气闷、头痛病状，如果长时间处于 5%以上浓度可导致窒息死亡。所以，在 CO_2 压缩机、除钙塔顶层、滤碱机和出碱口等岗位一定要通风良好，尤其在处理有明显泄漏部位的故障时，一定要戴防毒面具，或者临时设置安全鼓风机帮助自然通风。

纯碱粉尘对人体、呼吸道、粘膜都有较强的碱性腐蚀，在碱尘浓度较高处工作时需安装临时送风和排风机和防尘措施，如戴吹风管的面具。碱尘还会伤害胃粘膜，有人对白鼠作过动物耐受剂量试验，LD_{50}经口服毒性为 2.8g/kg。

石灰乳或干灰粉尘的腐蚀、灼伤能力比 NH_3 和 Na_2CO_3 要强烈得多，尤其会侵害粘膜，遇到灼伤，应立即用清水、硼酸水冲洗后求医生帮助早作处置。

9. 用　途

纯碱主要用于生产玻璃，如平板玻璃、光学玻璃和玻璃制品；在化学工业中，用于制取钠化合物、漂白剂、洗涤剂及染料等；冶金工业中用作助熔剂；陶瓷工业中，用于制取耐火材料和釉；水的净化中用作软化剂。此外工业气体脱硫、造纸工业和肥皂制造也需要纯碱。表 9 为 1993 年世界纯碱消费分布情况。表 10～表 12 分别为美国、日本、中国纯碱消费情况。

表 9　1993 年世界纯碱消费情况，%

行　业	世　界	西　欧	美　国	日　本
玻璃工业	52.6	68.0	49.00	50.2
容器	27.8	38.5	28.30	
平板	12.9	21.0	13.80	
其他	11.9	8.5	6.90	
化学品	16.7	14.5	23.40	32.12
肥皂、洗涤剂	8.9	6.1	12.80	
纸浆、纸			2.20	0.10
水处理			1.80	0.10
烟道气脱硫			2.90	
其他			7.90	17.48

表 10　1992～1993 年美国纯碱消费情况，10^4t

行　业	1992 年	1993 年	增长率，%
玻璃工业	307.91	309.44	0.5
容器	181.1	178.95	−1.2
平板	83.61	86.92	3.9
纤维	21.36	22.03	3.1
其他	21.84	21.54	−1.4
化学品	150.5	147.55	−2.0
肥皂、洗涤剂	76.36	80.61	5.6
纸浆及纸	16.73	13.94	−16.7
水处理	10.23	11.62	13.0
烟道气脱硫	13.38	18.29	36.7
其他	71.25	49.65	−30.0
合计	646.36	631.10	−2.4

表 11　1992～1993 年日本纯碱消费情况，10^4t

行　业	1992 年	1993 年	增长率，%	1993 年构成，%
钢铁工业	7.08	6.48	−8.5	6.2
玻璃工业	54.13	52.38	−3.2	50.2
人造丝	0.25	0.24	−1.2	0.2
纺织染整	1.13	1.10	−1.9	1.1
纸浆及纸	0.13	0.12	−7.7	0.1
食品	1.00	1.06	6.0	1.0
废水处理	0.28	0.17	−39.3	0.2
化学品	37.50	37.48	−0.1	35.9
环状有机物中间体	0.49	0.50	2.0	0.5
洗涤剂	6.30	6.51	1.0	6.2
无机药物	24.15	24.22	0.2	23.2
碱工业品	2.63	2.36	−10.3	2.3

续表

行　业	1992 年	1993 年	增长率,%	1993 年构成,%
化学品				
有机药品	0.34	0.33	−2.9	0.3
其他药物	3.61	3.68	2.0	3.5
其他	3.04	2.80	−7.9	2.7
出口	2.33	2.46	5.6	2.4
合计	106.86	104.41	−2.3	100.0

表 12　中国纯碱消费量,10^4t

部　门	1975 年	1980 年	1986 年
化工	33.9	54.18	72.4
轻工	30.27	49.0	120.8
冶金	48.9	17.38	14.7
建材	13.8	23.45	53.3
民用	12.3	22.19	25.8
其他	14.2	24.42	44.7
合计	123.37	190.62	335.0

基本参考文献

1. Hou, T. P., "Manufacture of Soda", 2nd ed., Reinhold Publising Corp., New York, 1942.
2. 侯德榜,《制碱工学・上册》,化学工业出版社,北京,1959 年。
3. 侯德榜,《制碱工学・下册》,化学工业出版社,北京,1960 年。
4. 中国纯碱工业协会,《纯碱工学》,化学工业出版社,北京,1990 年。
5. Z. 兰特著,彭承美译,《索尔维法制碱》,化学工业出版社,北京,1983 年。
6. Thorpe, J. F., "Dictionary for Applied Chemistry", 4th ed., Longmans Green & Corp., London, 1950.
7. Riegel, E. R., "Industrial Chemistry", 5th ed., New York, 1949.
8. Bailar, J. C., "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. Ⅰ, Pergaman Press, Ltd., Headington Hall Oxford, England, 1973.
9. 《中国化学工业年鉴》编辑部编,《中国化学工业年鉴 1994～1995》,化学工业部科学技术情报研究所,北京,1996 年。

tansuanqing'an

碳酸氢铵　Ammonium Bicarbonate

见肥料;铵化合物;合成氨。

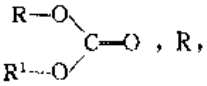
tansuanzhi

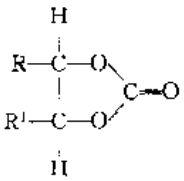
碳酸酯 Carbonic Esters

沈颂周 上海吴淞化工总厂

1. **概述** …… 859
2. **物理性质** …… 859
3. **化学性质** …… 859
3.1. 酯交换反应 …… 859
3.2. 与胺反应 …… 860
3.3. 与酯反应 …… 860
3.4. 其他反应 …… 860
4. **生产方法** …… 860
4.1. 氯甲酸酯法 …… 860
4.2. 一氧化碳或二氧化碳直接合成法 …… 861
4.3. 酯交换法 …… 862
5. **产品规格及分析测试方法** …… 862
6. **安全、贮存和运输** …… 862
7. **用途** …… 862
参考文献 …… 863

1. 概 述

碳酸酯是碳酸的衍生物。通式为  ，R，R^1 为烷基或苯基，可相同或不同。也可是环状碳酸酯，结构如下：



R，R^1 为烷基、烷氧基等

由于碳酸是弱酸，不能直接与醇或酚反应生成碳酸酯，一般由氯甲酸酯与醇或酚反应来制取。亦可用酯交换法在氯化氢、硫酸或醇钠存在的条件下，加热低级碳酸酯与高级醇来制备高级碳酸酯。近年来，随着甲醇合成技术的迅速发展及日趋成熟化，甲醇深加工产品之一碳酸二甲酯的工业开发与应用取得了很大的发展，如意大利埃尼（ENI）公司于80年代成功地开发了一氧化碳、氧气、甲醇低压羰基化技术生产碳酸二甲酯（DMC）[1~3]。美国德士古（Texaco）公司于1992年成功地开发了联产DMC和乙二醇的液相酯交换反应工艺[4]，其主要原料为二氧化碳、环氧乙烷和甲醇。这二个生产工艺均避开了剧毒的光气来生产碳酸二甲酯，从而为碳酸酯的大规模生产及应用创造了条件。碳酸丙烯酯（propylene carbonate）可由二氧化碳与环氧丙烷在溴或膦催化剂作用下，加压反应生成[5]。

2. 物理性质

低级烷基碳酸酯是中性的有轻微气味的无色液体。芳基碳酸酯一般都是固体物。烷基碳酸酯尤其是高级酯在水中的溶解度很小，而易溶于醇或醚等有机溶剂中。某些碳酸酯的物理性质见表1。

3. 化学性质

碳酸酯具有酯的通性。与水会发生水解反应，但水解速度缓慢，尤其是低级烷基酯，速度更慢；在碱性条件下，碳酸酯的水解速度与醋酸酯相仿。碳酸酯可与含活泼氢基团的化合物如醇、酚、胺、酯等化合物反应，与二元醇或二元酚则可生成聚碳酸酯。

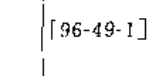
3.1. 酯交换反应

碳酸酯与醇或酚会发生酯交换反应，高级醇的碳酸酯可由此反应在碱性催化剂作用下由低级碳酸酯来制取。

$$ROCOR + 2R^1OH \longrightarrow R^1OCOR^1 + 2ROH$$

当二元醇或二元酚参加酯交换反应时，可生成聚碳酸酯。作纤维或薄膜用的聚碳酸酯可由二烷基、二环烷基、二芳

表1 一些碳酸酯的物理性质

碳酸酯	CAS登录号	结构式	分子量	密度(20℃) g/cm³	折射率	闪点,℃ 开杯	闪点,℃ 闭杯	粘度 mPa·s	沸点,℃
碳酸二甲酯	[616-38-6]	$CH_3OCOOCH_3$	90.08	1.073	1.3697	21.7	16.7	0.664 (20℃)	90.2 (101.31)
碳酸二乙酯	[105-58-8]	$C_2H_5OCOOC_2H_5$	118.13	0.975	1.3846	46.1	32.8	0.868 (15℃)	23.8 (1.33) 69.7 (13.33) 126.8 (101.31)
碳酸二正丙酯	[623-96-1]	$CH_3CH_2CH_2OCOOCH_2CH_2CH_3$	146.18	0.941	1.4022		64.0		165.5~166.6 (101.31)
碳酸二异丙酯	[6482-34-4]	$(CH_3)_2CHCOCH(CH_3)_2$	146.18						147 (101.31)
碳酸二丙烯酯	[15022-08-9]	$CH_2=CHCH_2OCOOCH_2CH=CH_2$	142.15	0.994	1.4280				97(8.13) 105(13.33) 106(97.37)
碳酸二正丁酯	[542-52-9]	$CH_3(CH_2)_3OCOO(CH_2)_3CH_3$	174.14	0.9244	1.4099				207.7 (101.31)
碳酸二2-乙基己酯	[14858-73-2]	$[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2O]_2CO$	204.19		1.4352				173(1.33)
碳酸二苯酯	[102-09-0]	$C_6H_5OCOOC_6H_5$	214.08	1.1215 (87℃)					302(101.31)
碳酸二乙二醇双(丙烯)酯			274.30	1.143	1.4503	177		9 (25℃)	160(0.27)
碳酸甲苯基二乙二醇酯			374.40	1.189	1.5229				247~248 (0.27)
碳酸乙烯酯	[96-49-1]		88.06	1.3218 (39℃)	1.4158				248(101.31)

注:沸点数据括号内数据为压力,kPa。

基碳酸酯与烷基二元醇、环烷基二元醇或二元酚进行酯交换来制取。

3.2. 与胺反应

碳酸酯与氨或胺反应可制取氨基甲酸酯,再进一步反应可生成相应的脲类化合物。

$$ROCOOR+NH_3 \longrightarrow NH_2COOR+ROH$$

$$ROCOOR+R^1NH_2 \longrightarrow R^1NHCOOR+ROH$$

$$NH_2COOR+NH_3 \longrightarrow NH_2CONH_2+ROH$$

$$R^1NHCOOR+R^1NH_2 \longrightarrow R^1NHCONHR^1+ROH$$

由酯制备氨基甲酸酯较为困难,尤其是叔醇类酯,需要在加压条件下与氨反应,才能得到[6]。

3.3. 与酯反应

烷基碳酸酯和脂肪酸以及芳基取代的脂肪酸酯进行Claisen缩合反应生成α-烷酯基衍生物或丙二酸酯衍生物[7],丙二酸酯进一步反应可生成丙二酰脲[8]。

3.4. 其他反应

碳酸酯与肼反应生成肼基甲酸酯。

$$NH_2-NH_2+ROCOOR \longrightarrow NH_2-NHCOOR+ROH$$

碳酸二甲酯可作为甲基化试剂与酚反应生成苯酚醚,使用的催化剂有叔胺、吡啶[9]、有机膦[10],助催化剂有碱性催化剂和碘化物[11]。与硫酸二甲酯法相比,用碳酸二甲酯具有简单、毒性低、经济、产品收率及纯度高等优点。

4. 生产方法

4.1. 氯甲酸酯法

用氯甲酸酯生产碳酸酯的方法与氯甲酸酯生产方法相似(见氯甲酸酯),但需要更多的醇,反应时间也长,温度也较高。反应产物洗涤到中性后蒸馏得成品。反应设备

要求能防腐蚀。对于二级烷基碳酸酯要加入三级有机碱，作为酸的受体。

二芳基碳酸酯是由光气和 2 份等摩尔的酚钠反应制得。烷基芳基混合碳酸酯的制造可将烷基氯甲酸酯加入到酚钠或者将芳基氯甲酸酯与醇反应来完成。二苄基碳酸酯 (dibenzyl carbonate) 的改进制法为：碳酸甲酯钠 (sodium methyl carbonate) [6482-39-9]，$CH_3OCOONa$，与氯化苄在叔胺催化剂作用下反应[12]。

氯代碳酸酯可由氯甲酸酯与氯化环氧化合物反应制得[13]。由醇和氯甲酸酯反应连续生产高纯度碳酸二甲酯或二乙酯的方法已有专利[14]。其工艺过程为：原料甲醇经输送泵送入甲醇贮罐，由计量泵定量输入到氯甲酸甲酯反应塔与定量光气反应，以反应塔夹套内的冷冻盐水来控制塔内反应温度，生成的氯甲酸甲酯由塔顶出料，流入到氯甲酸甲酯贮罐，氯甲酸甲酯经分析测定含量后与甲醇以等摩尔量进入碳酸二甲酯反应塔，此塔内装拉西环填料，从塔顶到塔底的温度梯度为 72～127℃，反应生成的氯化氢从顶部引出，99%的碳酸二甲酯由塔底流出。

上海吴淞化工总厂与华东理工大学合作开发了连续生产碳酸二甲酯的新工艺。反应器采用筛板塔，利用反应精馏原理，氯甲酸甲酯与甲醇等摩尔比例分开进料。反应器分为反应塔、精馏段、提馏段三部分，所得碳酸二甲酯的纯度为 99%。

4.2.　一氧化碳或二氧化碳直接合成法

烷基碳酸酯可由饱和醇与一氧化碳，以钯或铂盐[15]或有机铜络合物为催化剂[15]反应来制取。碳酸酯也能从醇与羰基硫和胺在氧化气氛中制取[17]。其中最为成功的且已商业化的装置为意大利 ENI 公司开发的甲醇液体低压羰基化生产碳酸二甲酯的技术[18,19]，该技术已于 80 年代中期实现工业化生产，产量为 5000t/a。自从埃尼公司开发成功羰基化技术以来，引起了各国的普遍重视，美、日、德、英等国化工公司纷纷提出各自的羰基化技术或改进埃尼技术之不足，并扩大推广应用领域[20～25]。

甲醇氧化羰基化法合成碳酸二甲酯的反应式为：

$$2CH_3OH+CO+1/2O_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} CH_3O\overset{\overset{O}{\|}}{C}OCH_3+H_2O$$

本法具有原料易得、毒性小、工艺简单、成本低的优点，所以是很有发展前途的方法。其具体工艺条件又可分为液相法和气相法。

(1) 液相氧化羰基化法　甲醇既为反应物又为溶剂，反应在带搅拌的反应釜中进行，将催化剂加入甲醇中，通入一氧化碳、氧气，控制反应压力为 1～2MPa，反应温度为 80～150℃，一氧化碳与氧气的配比为 2∶1(摩尔)，反应产物经精馏，产品纯度达 99.5%以上。液相氧化羰基化法所用的催化剂为铜系催化剂，例如 $CuCl_2$、$Cu(OH)_2$、$Cu(OCH_3)Cl$，此催化剂为意大利 ENI 公司开发，已成功地用于工业化生产。

日本大阪大学以无定形硒或金属硒为主催化剂，三甲胺、吡啶等为助催化剂，以 *N*,*N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 或四氢呋喃为溶剂，在常温常压下合成碳酸二甲酯。由于硒有毒且价格昂贵，大阪大学作了试验报道后未见工业化投产信息。

另有报道，以氯化钯为主催化剂，氯化亚铜及有机胺为助催化剂，在合成碳酸二甲酯的同时联产草酸二甲酯，其产物比例可由反应催化剂体系及工艺条件来控制。

(2) 气相氧化羰基化法　液相法虽已工业化，但其缺点为催化剂寿命不长，设备易腐蚀。为此美国 Dow 公司于 1987 年提出了气相法工艺[26]，并于 1991 年进行了改进与完善[22]。反应条件为：

配比：$CH_3OH∶CO∶O_2=25∶60∶15$ (摩尔比)

反应压力：1.5～2.5MPa

反应温度：100～150℃

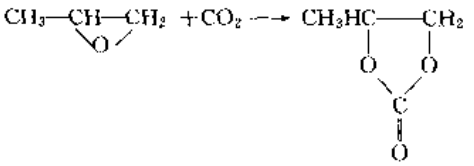
催化剂：$CuCl_2$·KCl/活性炭

空速：1000～2000h^{-1}

日本 Ube 公司已进行气相法工艺中试，并计划建设 3000t/a 装置[27]。

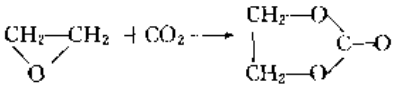
中国西南化工研究院用氯化亚铜为催化剂进行了氧化羰基化法合成碳酸二甲酯的研究[28]，反应压力为 0.4～0.7MPa，反应温度 80～120℃。

用二氧化碳来制取碳酸酯的方法限于碳酸亚烃酯的制备。所用的环氧化合物为 1，2-环氧化物。典型的过程为制取碳酸丙烯酯。

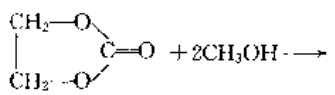


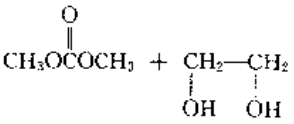
1958 年美国的 Gefferson Chem. Co. 实现了碳酸丙烯酯的工业化生产，反应压力为 10.5MPa，温度为 150～185℃，催化剂为溴化四乙基铵[29]。美国 Texaco 公司于 1992 年开发了以二氧化碳、环氧乙烷和甲醇为原料联产碳酸二甲酯和乙二醇的新工艺[30]。反应分二步进行：

(1) 由二氧化碳和环氧乙烷反应制得碳酸乙烯酯。



(2) 由碳酸乙烯酯与甲醇进行酯交换生成乙二醇和碳酸二甲酯。





该法采取了调节酸性的路易斯催化剂，收率高，腐蚀性小，且原料成本较低，但由于产品精制耗能较高，分离设备投资偏大，所以有待进一步改善。

前苏联曾开发了一种塔式内冷的生产流程来生产碳酸丙烯酯[31]，反应压力为3.0MPa，反应温度为200℃，装置生产能力为1000t/a。中国上海南汇化工厂也用环氧丙烷和二氧化碳来生产碳酸丙烯酯。

4.3. 酯交换法

二烷基碳酸酯可由碳酸亚烃酯与相应的烷基醇在碱性催化剂存在下反应制得[32,33]。将脂肪醇与碳酸酯、脂肪二酯、芳香二酯在碱性催化剂存在下进行酯交换是取得高级碳酸酯的简易方法。

5. 产品规格及分析测试方法

碳酸酯尤其是低级脂肪酯作为商品出售，其含量一般要大于98%，杂质一般是相应的醇和水。表2列举了美国一些碳酸酯的规格。

表2 美国某些碳酸酯的商品规格

规格		数据			
		二甲酯	二乙酯	二丙酯	二乙二醇双(丙烯)酯
含量,%	≥	98.0	98.0	98.0	94.0
酸度,%	≤		0.02	0.02	
水,%	≤	0.2	0.1	0.005	
不挥发物,%	≤	0.01	0.005		6
相对密度					
d_4^{20}			0.973～0.977		
d_{20}^{20}		1.070～1.075		0.944～0.948	
ASTM蒸馏,℃					
范围90%	≥		120～128		
不低于			120	160	
不高于			130	170	
始沸点		87			
干点	≤	94.0①			
表面张力(20℃) mN/m			26.31	29.8	35
粘度(25℃),mPa·s					25

① 残留甲醇小于0.6%。

意大利ENI公司生产的碳酸二甲酯质量较好，其含量可达99.8%。

低级碳酸酯可用沸距法、皂化法测定含量，但现在都用气相色谱或液相色谱来测定。而高级碳酸酯则根据特性来决定测定方法。

6. 安全、贮存和运输

碳酸二甲酯、二乙酯、二丙酯皆是易燃物，刺激眼睛、皮肤和粘膜，处理这些化学品时应穿戴防护衣服、橡胶手套和防护眼镜。环境通风要良好。万一着火时，可用泡沫、二氧化碳或化学灭火干剂来灭火，但要避免用水。碳酸二乙二醇双(丙烯)酯对皮肤有刺激，对眼睛有强刺激，但不划为毒性物质。

碳酸酯的运输条件见表3。

表3 几种碳酸酯船运条件

品种	标签	容器	
		钢罐①	槽车
碳酸二甲酯	易燃液体	200	
碳酸二乙酯	易燃液体 N.O.S.	181②	16200
碳酸二丙酯	易燃液体 N.O.S.	193	
碳酸二乙二醇双(丙烯酯)	化学品 N.O.S.	227	

① 容器不返回(0.208m³)。

② 也适用0.019m³铁桶，重18kg。

碳酸二乙醇双(丙烯)酯粘度会随贮存时间而增大，在较高温度时易聚合，所以要贮存在阴凉处，且不宜久贮。由于它易吸湿，所以贮存时要注意防潮。

7. 用途

碳酸二乙酯是碳酸酯中的重要品种。用于许多有机合成，特别是合成医药和医药中间体的重要原料。它可作为溶剂，用于合成树脂、天然树脂、真空管阴极固定漆中。电子纯碳酸二乙酯用于彩电显像管作为清洗溶剂。

碳酸二甲酯用于合成药品或农用化学品。如浙江慈溪农药厂用碳酸二甲酯与磺胺对氨基苯磺酰胺合成除草剂磺草灵。它也用于染料行业，也可作为特殊溶剂。近年来，随着一氧化碳、甲醇氧化羰基化合成技术的开发获得成功，并投入工业化生产，使碳酸二甲酯的制造成本大大降低，且避免使用极毒的原料光气，所以碳酸二甲酯的用途正在不断开发。如以碳酸二甲酯来代替较毒的硫酸二甲酯作为甲基化试剂合成苯甲醚、苯酚甲醚等苯酚醚类食用香精[9~11]。有人更认为碳酸二甲酯是有机合成中的一个有潜力的“新基块”[13]，其用途见图1。

近年来，各国均对发展碳酸二甲酯下游产品相当重视，中国也把它视作合成气的下游产品从发展碳一化学的角度予以规划发展。

碳酸二丙酯也是一种有机溶剂。它也能作为有机合

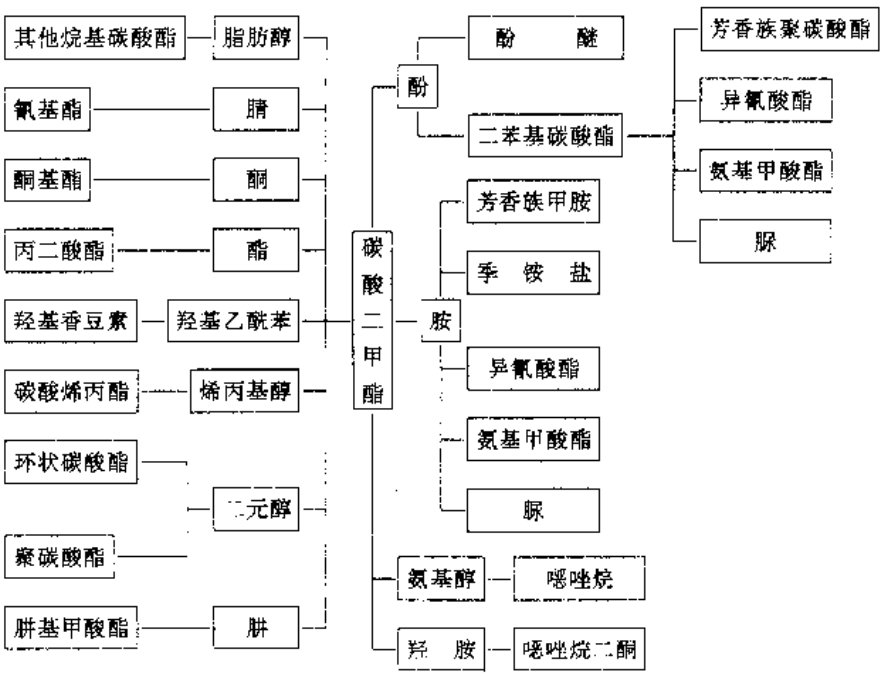


图 1　碳酸二甲酯的用途

成的中间体，有时用作硅电路照相感光制板的助剂。

碳酸乙烯酯是聚合物如聚丙烯腈的重要溶剂，也是合成二烷基碳酸酯的重要原料[32,33]。

碳酸二乙二醇双（丙烯）酯因为有二个双键，极易聚合，可用作无色的光学透明铸件。

二异丙基过氧化二碳酸酯（diisopropyl peroxydicarbonate）[105-64-6]，可作为聚合反应的催化剂[34~36]。这些聚合物用来制造安全玻璃、轻质镜头、光学水泥等。

参考文献

[1] U S 3114762，(Dec.，17，1963).

[2] Mauri，M.，*Quad*，*Ind. Chim. Italy*，**21**，6 (1985).

[3] Romano，Ugo. et al.，*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*，**19**，396～403 (1980).

[4] US 5214182.

[5] 周学良、詹方瑜编，《碳酸丙烯酯脱除 CO_2 技术》，22～26 页．浙江科学技术出版社，1985 年。

[6] US 2972564，(Feb.，21，1961).

[7] US 2454360，(Nov.，23，1948).

[8] US 3980690.

[9] EP 000162.

[10] DE 2807762.

[11] GB 2020484.

[12] US 2983749，(may.，9，1961).

[13] US 2518058，(Aug.，8，1950).

[14] FR 2163884，(July，27，1973).

[15] US 3114762，(Dec.，17，1963).

[16] US 3846468，(Nov.，5，1974).

[17] US 3632624，(Jan.，4，1972).

[18] *Technology and Market*，(11)，69 (1992).

[19] *The Chem. Engineer*，(517)，13 (1992).

[20] 李政英、阎少伟，山西化工，(2)，21 (1992)。

[21] 胡宗珠、王政敬，山西化工，(1)，24 (1993)。

[22] US 5004872；US 5001252.

[23] EP 460732；EP460735.

[24] WO 9015—791—A.

[25] DE 4206527—A.

[26] WO 87—07601.

[27] *Japan Chem. Week*，**33** (1656)，2 (1992).

[28] 王太海等，天然气化工，(3)，(1983)。

[29] *Chem. Eng. Tech.*，**43** (6)，903 (1971).

[30] US 5211182.

[31] Долгополова，Т. А.，Нефтепереработка и Нефтехимия，(4)，33 (1978).

[32] US 3642858，(Feb.，15，1972).

[33] US 3803201，(Apr.，9，1974).

[34] Strain，F. et al.，*J. Am. Chem. Soc.*，**72**，1254 (1950).

[35] US 3022281，(Feb.，20，1962).

[36] US 2370588，(Feb.，27，1945).

tan(shimo)xianwei jiqi zhiwu

碳(石墨)纤维及其织物 Carbon(Graphite) Fibre and Its Fabric

沈曾民 北京化工大学碳纤维及复合材料研究所 (1.)
吕亚非 北京化工大学碳纤维及复合材料研究所 (2.)

1. **碳(石墨)纤维** …… 865
1.1. 概述 …… 865
1.2. 分类 …… 866
1.3. 性能 …… 866
1.3.1. 力学性能 …… 867
1.3.2. 电和热性能 …… 867
1.3.3. 其他性能 …… 867
1.4. 制造方法 …… 867
1.4.1. 有机先驱体法 …… 867
1.4.2. 气相生长法 …… 868
1.5. 应用 …… 869
2. **碳纤维织物** …… 869
2.1. 概述 …… 869
2.2. 组织结构 …… 869
2.3. 品种规格和性能 …… 870
2.3.1. 二维二轴碳纤维织物 …… 870
2.3.2. 二维三轴碳纤维织物 …… 871
2.3.3. 三维碳纤维织物 …… 871
2.3.4. 混杂纤维织物 …… 872
2.4. 制造方法 …… 872
2.5. 应用 …… 872
参考文献 …… 872

1. 碳(石墨)纤维

1.1. 概 述

碳纤维是有机物加热至1500℃转化而成的纤维状的碳素材料，是不完全的石墨结晶沿纤维轴向排列的物质，石墨晶体的层叠结构和碳素微晶乱层结构(见碳 3. 石墨；碳 4. 炭黑)其碳含量为90%～96%，晶体层间距约为0.344nm (3.440Å)[1]，层面堆叠的微晶平均厚度(L_c)≤5.0nm (50Å)，平均长度(L_a)为6.0～1.20nm (60～120Å)。各平行层原子堆积不规则，缺乏三维有序，呈乱层结构[2]，随着热处理温度升至2500℃以上，碳含量高于99%，层间距随之减小，L_a和L_c逐渐增大，说明碳纤维已由乱层结构向三维有序的石墨结构转化，称之为石墨纤维。碳和石墨纤维层面是以碳原子共价键相结合，而层与层之间是以范德华力相连接，因此碳(石墨)纤维是各向异性材料。

现用碳(石墨)纤维人造丝是20世纪50年代中研究成功，1959年美国联合碳化物公司(UCC)实现工业化[3]，聚丙烯腈基是日本进藤昭男1961年发明[4]，1964年英国W. 瓦特(W. Watt)，在预氧化过程中施加张力，开发了高性能生产技术[5]，1969年由英国考陶尔(Courtaulds)、日本碳和东丽公司实现了工业化[6]。沥青基由日本大谷杉郎1963年发明，1970年吴羽化学工业公司进行工业化生产[7]，同年美国L.S.辛格尔(L.S.Singer)开发高性能中间相沥青碳纤维[8]，1975年美国联合碳化物公司实现工业化。上述有机前驱体碳(石墨)纤维已处于实用化阶段，1990年统计年产量10.496kt，广泛用于宇航、航空、体育用品、交通运输、化工、机械、建筑等领域，是理想的耐烧蚀、结构和功能材料。气相生长碳纤维催化法是60年代末日本小山恒夫研制成功的[9]，为发展晶须状碳材料，开辟了诱人前景。

中国碳(石墨)纤维自60年代开发至今已有30多年的发展史，聚丙烯腈基碳纤维自60年代问世以来，取得了长足的进展，全国总生产能力为150t/a，产品拉伸强度达3.0GPa，广泛用于国民经济各个部门；沥青基通用级产品，全国总生产能力为210t/a，为民用复合材料提供了廉价的原材料，其他高性能碳(石墨)纤维品种正处于研制开发和工业化前夕。

1.2. 分 类

碳纤维名称、分类和规格至今国际上尚无统一标准，通常按下述方法命名和分类：

(1) 按制造方法不同，分为有机前驱体碳（石墨）纤维和气相生长碳（石墨）纤维两大类。

(2) 有机前驱体碳（石墨）纤维类，按原料不同，又可分为人造丝（纤维素）基、聚丙烯腈（PAN）基、沥青基、酚醛基及其他有机纤维基碳（石墨）纤维。

(3) 按热处理温度和气氛介质不同，分为碳纤维（800～1600℃，N_2 和 H_2）、石墨纤维（2000～3000℃，N_2 或 Ar）和活性碳纤维（700～1000℃，水蒸汽或 CO_2+N_2、水蒸汽$+O_2$ 或水蒸汽$+CO_2$）。

(4) 按力学性能不同，分通用级（GP）和高性能（HP）两大类。高性能又分标准型（如 T-300）、高强型（拉伸强度≥3700～4000MPa）、高模型（拉伸模量≥390～400GPa）、高强高模型和高强中模型等品种。

(5) 按制品可分为超细短纤维（含晶须）、长丝（束丝——1，3，6，12 和 320K 之分，每 K 由 1000 孔单丝组成、单纱）、束丝短切纤维、织物（布、带、绳）、编织品（三向及多向织物、圆筒管）及无纺布（无纬布、毡、纸）等形态的碳（石墨）纤维增强体。

1.3. 性 能

碳和石墨纤维的性能如表 1 所示。碳纤维具有低密度、高拉伸强度、高拉伸模量、耐高温、耐化学腐蚀、抗

表 1 碳和石墨纤维的性能

特性	预氧化纤维	碳纤维				石墨纤维	
		通用型	标准型 (T 300)	高强、高伸型 (T-1000)	高强、高模型 (M-40J)	通用型	高模型
密度，g/cm³	1.39～1.50	1.7	1.76	1.82	1.77	1.80	1.81～2.18
拉伸强度，MPa	270	1200	3530	7060	4400	1000	2100～2700
拉伸模量，GPa	4	48	230	294	377	100	392～8270
断裂伸长率，%	6.7	2.5	1.5	2.4	1.2	1.0	0.5～0.27
电阻率，$10^{-3}\Omega\cdot cm$			1.87		1.02		0.89～0.22
热膨胀系数，$10^{-6}\cdot K^{-1}$			0.3		0		～-1.44
热导率，W/(m·K)			4		38		84～640
碳含量，%	约 64	90～96				≥99	

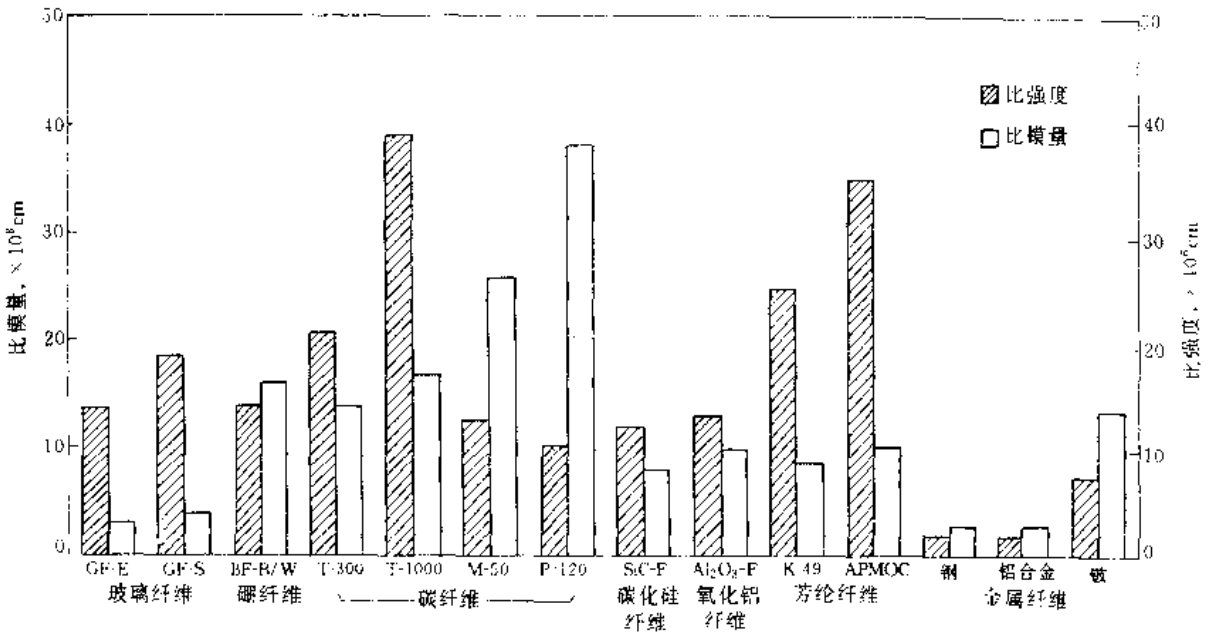


图 1 不同纤维增强体的比强度和比模量

疲劳、耐辐射、高热导和电导、低热膨胀等优良特性。此外还具有纤维的柔曲性和可编性；比强度和比模量优于其他复合材料增强体（见图1）。碳（石墨）纤维是宇航、航空、体育用品、交通运输、建筑、电子、化工、机械、医疗等国民经济各个工业部门，所使用的碳-树脂、碳-碳、碳-金属、碳-陶瓷、碳-水泥、碳-橡胶等复合材料的最优增强体，其主要性能如下。

1.3.1. 力学性能

表征碳（石墨）纤维力学性能的主要指标为单、束丝的拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长率。单丝法测量仪器简单，方法简便，能迅速获得数据，用于随机检测控制分析；束丝法制样复杂，万能材料试验机较贵，但数据代表性好，用于正式产品的检测[10]。

（1）拉伸强度（σ）　拉伸强度可应用负荷变形曲线计算之，其值的大小主要取决于丝的孔隙裂纹和缺陷，其值越小则强度越高。

$$\sigma=\frac{P}{A}$$

式中　σ——拉伸强度，MPa；

P——破坏载荷，N；

A——试样截面积，mm^2（单丝用显微镜法或激光法进行测定，束丝用线密度和体密度换算之）。

（2）拉伸模量（E）　拉伸模量是碳（石墨）纤维固有的特性，其模量高低主要与石墨微晶沿纤维轴的取向有关，其计算公式如下：

$$E=\frac{\Delta P}{A}\times\frac{L}{\Delta L}$$

式中　E——拉伸模量，MPa；

ΔP——负荷变形曲线，直线段上截取的负荷值，N；

L——试样标距，mm；

ΔL——标距内对应于ΔP的变形增量。

（3）断裂伸长（ε）　是碳（石墨）纤维脆性标度，按下式计算之。

$$\varepsilon=\frac{\Delta L}{L}\times100\%$$

式中　ΔL——表观断裂伸长，mm；

ε——断裂伸长率，%。

1.3.2. 电和热性能[11,12]

（1）电性能　碳（石墨）纤维因其π电子为非定域电子，故为电的导体。按传导性能碳纤维属于半导体，电阻率（ρ）为$1\sim2\times10^{-3}\Omega\cdot cm$，石墨纤维为$2\sim3\times10^{-4}\Omega\cdot cm$，属良导体。碳（石墨）纤维随热处理温度升高，电阻率降低，电导率增加。

（2）热导率（K_1）　碳（石墨）纤维的导热是靠碳环网平面的晶格振动，由于结构的各向异性，因此平行于碳层面值约为其垂直方向的5倍，室温时碳纤维的轴向热导率为0.0084～0.2092J/(cm·s·℃)[0.002～0.05cal/(cm·s·℃)]，随温度升高其值下降，1500℃时为常温的15%～30%，升至2500℃以上，石墨纤维因微晶增大，有利于声子沿纤维轴向传递，故热导率为0.84～1.26J/(cm·s·℃)[0.2～0.3cal/(cm·s·℃)]。

（3）热膨胀系数（α）　碳（石墨）纤维因其层状结构原因，呈现出明显的各向异性，$\alpha_{\parallel}$（平行纤维轴方向）比$\alpha_{\perp}$（垂直纤维轴方向）小一个数量级，按Reynolds推算高模石墨纤维$\alpha_{\parallel}$为$-1.2\sim-1.3\times10^{-6}K^{-1}$，$\alpha_{\perp}$为$5.5\sim8.4\times10^{-6}K^{-1}$[13]。聚丙烯腈国产碳纤维采用下垂法，在室温至834～935℃范围内，$\alpha_{\parallel}$实测值为$1.00\times10^{-6}℃^{-1}$；日本T-300为$1.04\times10^{-6}℃^{-1}$，M_{40}为$0.37\times10^{-6}℃^{-1}$[14]，国外粘胶（beslon）基碳纤维用此法实测值为$1.0\times10^{-6}℃^{-1}$[15]。

1.3.3. 其他性能[11,12]

（1）密度（ρ）　单位长度干燥碳（石墨）纤维的重量称之为其线密度（g/m）；体密度通常用密度梯度管测定之。聚丙烯腈基高强型碳纤维密度为1.74～1.82g/cm³；高模型为1.75～1.94g/cm³。沥青基通用级碳纤维为1.55～1.70g/cm³；中间相石墨纤维为1.9～2.18g/cm³。

（2）耐腐蚀性　常温下碳（石墨）纤维长时间浸泡在酸、碱中无任何变化，耐化学腐蚀性极好，加热至50℃硝酸中浸渍后，纤维发生溶胀。通用级沥青碳纤维（除铬酸外）与H_2SO_4、HCl、HNO_3+HCl、NaOH和H_2O_2都不发生化学反应，说明碳（石墨）纤维对大多数腐蚀性介质非常稳定。

1.4. 制造方法

1.4.1. 有机先驱体法

选专用的聚丙烯腈和沥青纤维为原料，经预氧化（不熔化）、碳化、石墨化、表面处理、上胶和卷绕等工序，制取碳和石墨纤维，工艺流程见图2。

（1）聚丙烯腈基碳（石墨）纤维的制造[16,17]　将聚丙烯腈纤维送入预氧化炉，在空气介质中、张力下加热至200～300℃，停留0.5～3h，纤维的颜色由白色逐渐变成黄色、棕色、直至黑色，这说明聚丙烯腈高分子受热氧化后，发生氧化、热解、交联、环化等一系列化学反应，形成耐热型梯型高分子。纤维中氧含量为8%～10%，若继续加热能保持纤维状态，不会熔化，称之为预氧化纤维。然后纤维进入碳化炉，在高纯氮气（氧含量≤5～10cm³/m³，露点为－72℃）保护下，张力下加热至1000～1500℃，时间为5～20min，纤维内部进一步发生交联、环

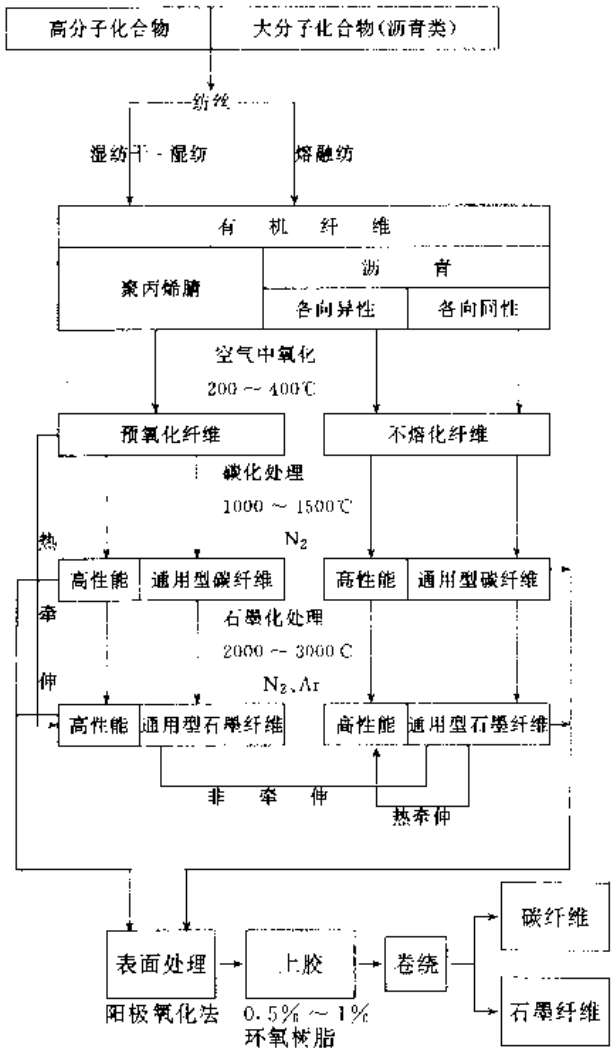


图2 有机先驱体法工艺流程

化、缩聚等化学反应，放出H_2O、H_2、NH_3、HCN、CO、CO_2、CH_4及C_nH_m等分解产物，排除非碳原子，纤维中的碳含量增至90%以上，形成二维碳环平面网状和层片粗糙平行的乱层类石墨结构，称之为碳纤维。随后纤维送入石墨化炉，在高纯氮或氩气（氧含量≤2cm³/m³，露点低于-72℃），张力下经2000～3000℃处理，排除非碳原子，碳含量达99%以上，形成二维有序的类石墨结构，称之为石墨纤维。将碳(石墨)纤维连续送入表面处理装置，纤维经表面氧化处理，形成 COOH、$\diagdown C{=}O\diagup$、—OH 等活性官能团，同时增加表面粗糙度，提高了界面的粘接强度，经上胶、卷绕，即制造出高性能聚丙烯腈碳（石墨）纤维产品。

(2) 沥青基碳（石墨）纤维的制造[16,18～20]

a. 原料制备。沥青是石油化工、冶金和煤液化产品的副产物，是含数千种具有3～8个稠环芳族化合物的混合物，其平均分子量在200以上，碳含量大于70%。上述沥青脱除杂质和轻组分，使其氢、碳原子比≥0.6，密度为1.1～1.3g/cm³，软化点为220～280℃，少许碳液晶生成，呈现非触变性粘温行为，即获得了可纺性好的各向同性沥青。若脱除杂质和轻组分后的沥青，加热到350℃以上，发生热解、脱氢和缩聚等化学反应，沥青中的各向同性物转化成各向异性物，即生成中间相小球，随着温度升高小球互相碰撞和熔并，形成各向异性大熔并区，称之为各向异性沥青，其密度为1.3～1.5g/cm³，氢、碳原子比≤0.6，软化点为250～280℃，呈现非触变性粘温行为，获得了各向异性中间相沥青，选用熔融纺丝法将上述沥青分别纺制成各向同性和各向异性沥青纤维。

b. 碳和石墨纤维制造。沥青纤维具有热塑性，需进行氧化处理，否则加热时出现熔融状态，为此先将沥青纤维送入氧化炉，通常在空气介质中，小于400℃下各向同性沥青纤维加热2～4h，各向异性 —中间相沥青加热1～2h，纤维内部发生氧化脱氢、交联、环化和缩聚等化学反应，放出H_2、H_2O、CO_2和其他分解产物，生成不熔耐热型酸酐氧桥结构[19]，称之为不熔化（氧化）纤维。然后将不熔化纤维进入碳化炉，在高纯氮保护下，温度为1000～1600℃加热处理数分至1h，脱除非碳原子(H、O、N、S、P等)，得到碳含量达95%以上，呈乱层结构的碳纤维。随后将碳纤维引入石墨化炉，在2500～3000℃高纯氮或氩气保护下，进行数十秒加热处理，使纤维进一步脱杂原子，碳含量达到99%以上，形成类石墨结构，得到了石墨纤维。用中间相沥青为原料可制造出高性能碳和石墨纤维，若用各向同性沥青为原料，通常制造出通用级沥青碳（石墨）纤维，如石墨化过程中施加张力，也可获得高性能碳（石墨）纤维。

1.4.2. 气相生长法

按催化剂导入反应系统内的方法，可将气相生长碳纤维分成两大类：基板法（即籽种法）和气相流动法（即浮游催化剂法）[21]。

(1) 基板法[22,23] 将低碳烃或苯与氢气混合为原料气，通过预先涂上催化剂（金属或其盐类微粒）灼热的陶瓷基板上，在1100℃热解，约以30～50mm/min的生长速度，生长出直径1～100μm，长度300～500mm的气相生长碳纤维。此法是间断生产，收率很低。

(2) 气相流动法[24,25] 直接把催化剂（铁、镍金属微粒或二茂铁）、烃类化合物和载气氢组成的三元混合物导入高温（1100～1400℃）反应器中，直接从气相析出直径0.5～1.5μm，长度小于数毫米的超细碳纤维。此法可连续生产超细碳纤维，各国正大力进行研制和开发。碳纤维和石墨纤维的拉伸强度分别为2.2～2.7GPa和3～7GPa，拉伸模量分别为230～400GPa和360～600GPa。

气相生长法工艺流程见图3。

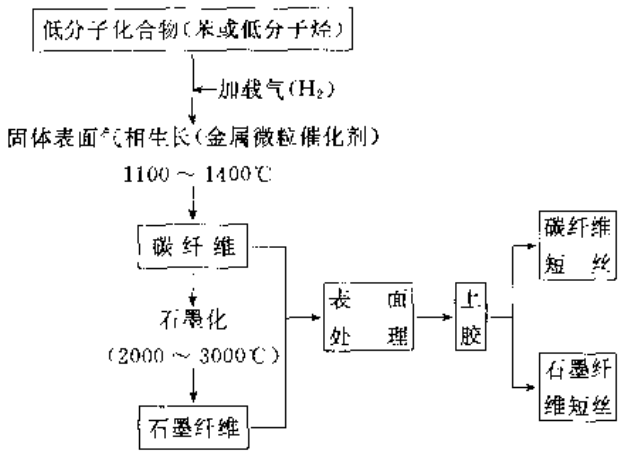


图 3　气相生长法工艺流程

1.5.　应　用[12,26,27]

碳(石墨)纤维具有一系列的优越特性，因此碳纤维及其复合材料，已广泛成功地用于下列各部门。

(1) 宇航工业　用于制作航天飞机机头、主翼前缘、遥控器、舱门、蒙皮嵌板；导弹弹头、火箭喷管、卫星太阳能电池板、抛物面天线等。

(2) 航空工业　60 年代末用于军用飞机，70 年代初用于民用飞机。用于制作飞机主承力结构件，如尾翼、主翼、机身等；次承力件，如门嵌板、整流罩、方向舵、升降舵副翼、喷嘴形波导管天线，以及刹车片等。

(3) 体育用品　用于制作钓鱼竿、高尔夫球棒、网球拍、滑雪板、赛艇、羽毛球拍、射箭用具和冲浪器材等多种体育用品。

(4) 交通运输　汽车板簧、传动轴、刹车片；赛艇、划水桨、桅杆、声呐罩、船脊骨及其他海洋工程的结构材料；自行车、残疾人轮椅等。

(5) 化学工业　用于制作罐、槽、泵、阀、催化剂、吸附剂、密封制品等。

(6) 建筑方面　用于制作防静电地板、嵌板、幕墙、间隔壁板、大跨度管材、暖房和住房加热器等。

(7) 医疗方面　用于制作人造骨骼、韧带、牙齿、X 光机的床板和胶卷盒。

(8) 其他　用于制作纺织用剑竿头和剑竿、齿轮、轴承和轴套以及音响材料等。

随着科技的发展，碳(石墨)纤维将越来越与各相关科技领域、生产部门乃至人们的生活息息相关，逐渐形成新的产业部门。

2.　碳纤维织物

2.1.　概　述

碳纤维织物是连续碳纤维在两个或两个以上方向以一定方式相互交错或相互环绕排列而成的编织物[28-30]，包括机织物、针织物、无纺织物、多向织物、辫、纸和毡[31]。碳纤维织物是碳纤维的一种高级加工制品，也是复合材料的一种中间制品。使用碳纤维织物的目的是控制纤维排列的方向性，使纤维之间连结成整体，使大型复合材料制品的制造容易进行并使纺织复合材料显示出整体性[32]。

碳纤维织物的开发始于 70 年代，利用天然、合成和玻璃纤维织物的编织技术和设备进行碳纤维织物的制造。从 80 年代初起，开始根据碳纤维的特点进行碳纤维织物的设计与开发，以及专用织机的设计与制造，逐步形成了碳纤维织物的编织技术与制造工业。

碳纤维织物按组织结构的分类见图 4[33,34]。碳纤维织物是碳纤维的一种使用形态，其特征见表 2[28]。

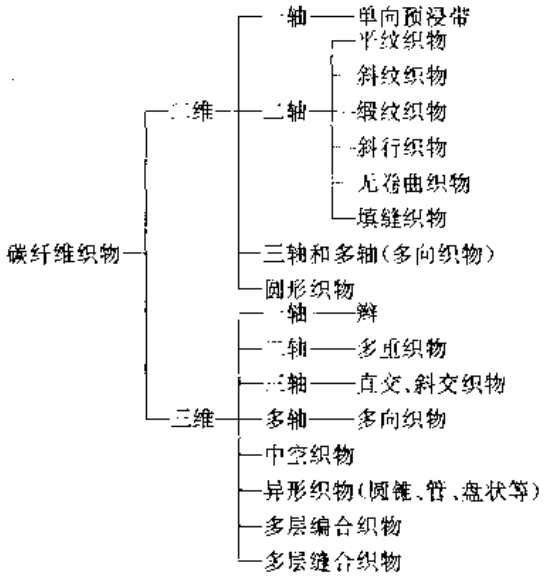
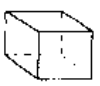
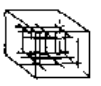


图 4　碳纤维织物的分类

表 2　碳纤维的使用形态及特征

项　目	使用形态			
	短纤维	一维	二维	三维
图示				
强度的方向性	各向同性	单向增强	双向增强	层间增强
强度的利用率	低	高	中	中
问题	纤维强度利用率低		层间强度低	生产效率低

2.2.　组织结构

二维二轴碳纤维织物(biaxial woven fabric，简称 B.W.F)的经、纬纱交角为 90°，主要包括平纹(plain

weave)、斜纹 (twill weave) 和缎纹织物 (satin weave) 3种。平纹织物是经、纬纱互相交替通过编织而成。斜纹织物是一根或多根经纱从二根或二根以上纬纱中上下有规律地通过编织而成。缎纹 (N+1 枚) 织物是经纱只在一根纬纱下通过,然后压在N根纬纱上编织而成。平、斜和缎纹织物的组织结构见图 5[29]。

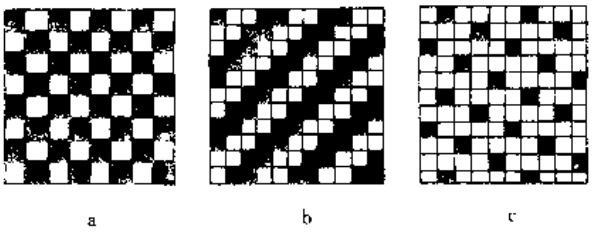


图 5 平纹、斜纹和缎纹织物的组织结构
a. 平纹织物; b. 斜纹织物; c. 缎纹织物

斜行织物(bias weave)或称为±45°织物的经、纬纱、交角也为90°,但经、纬纱与织物长度和宽度的交角为45°[35],这是与平纹织物不同的,其结构见图 6[35]。

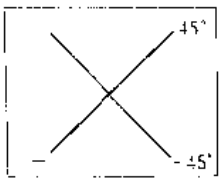


图 6 斜行织物的组织结构

近年来,为了有效地利用碳纤维的性能,又开发了无卷曲织物 (non-crimp weave),包括 NCW-I 型和 NCW-K 型两种类型以及填缝织物。在无卷曲织物中,碳纤维在厚度方向不发生弯曲,通过辅助纤维使碳纤维编织在一

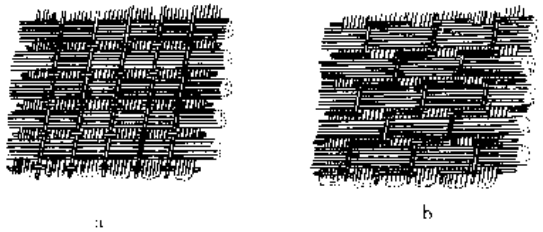


图 7 无卷曲织物
a. NCW-I; b. NCW-K

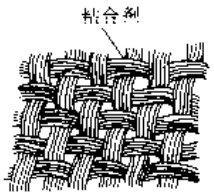


图 8 填缝织物的组织结构

起,其织织结构见图 7[36]。填缝织物是在经、纬线交叉处加入相对碳纤维重量 0.6%~2.5%的粘合剂,使经、纬线不会发生错位和开缝,其组织结构见图 8[37]。

二维三轴碳纤维织物 (triaxial woven fabric,简称 T.W.F) 包括基本型 (basic weave)、双平纹型 (bi-plain weave) 和基本席纹型 (basic basket weave),其组织结构见图 9[38,39]。

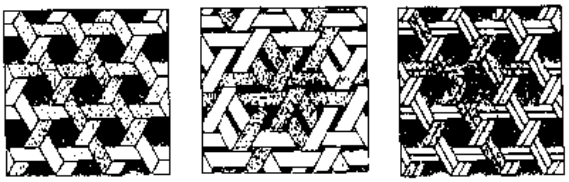


图 9 二维三轴碳纤维织物的组织结构
a. 基本型; b. 双平纹型; c. 基本席纹型

三维碳纤维织物是立体织物,可分为直交组织、斜交组织、辫组织、多重组织、多轴组织和中空组织[40],其中直交织物的组织结构见图 10[41,42]。

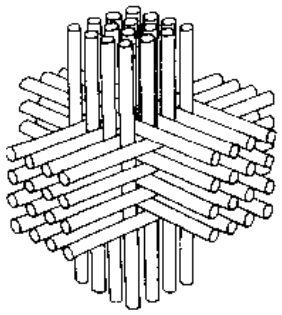


图 10 三维碳纤维织物的组织结构

2.3. 品种规格和性能

2.3.1. 二维二轴碳纤维织物

(1) 平、斜、缎纹织物的品种和性能见表 3,吉林碳纤维材料厂平纹织物的品种和性能见表 4。

表 3 平、斜、缎纹织物的品种和性能[31]

性能	牌号			
	C06644B	C06343	C06347	C06141
组织	平纹	平纹	斜纹	8枚缎纹
纤维	T300/6K	T300/3K		T300/1K
面积重量, g/m²	217	198	198	214
宽度, cm	100	100		
经向密度, 根/cm	4	5	5	16

续表

性　能	牌　号			
	C06644B	C06343	C06347	C06141
纬向密度，根/cm	4	5		
厚度，mm	0.3	0.25	0.24	0.2
捻度，t/m		15		15

表 4　吉林碳纤维材料厂平纹织物的品种和性能[43]

性　能	牌　号	
	JHB-1	JHB-3
纤维	1K	3K
面积重量，g/m^2	140	280
宽度，cm	80	80
经向密度，根/2.5cm	2.8	18
纬向密度，根/2.5cm	2.8	18
厚度，mm	0.15	0.28
经向强度，N/2.5cm	500	800
纬向强度，N/2.5cm	400	600
含碳量，%	92	92

(2) 斜行碳纤维织物的规格见表 5。

表 5　斜行碳纤维织物的规格[35]

项　目	规　格
使用纱	3K 碳纤维
组织	平纹斜行
密度，根/25mm	
+45°	12.5
-45°	12.5
尺寸	
宽，cm	100
长，m	50
厚，mm	0.25
面积重量，g/m^2	195

(3) 无卷曲织物的品种和性能见表 6。填缝织物的规格见表 7。

表 6　无卷曲织物的品种和性能[30]

性　能	牌　号		备　注
	C08342	C08151	
纤维	T300/3K ECD450	T300/1K ECD450	玻璃纤维作辅助纱
面积重量，g/m^2	125	61	
经向密度，根/cm	3+3(1C,1G)	4+4G	C：碳纤维， G：玻璃纤维

续表

性　能	牌　号		备　注
	C08342	C08151	
纬向密度，根/cm	3+3(1C,1G)	4+4G	
厚度，mm	0.18	0.1	
捻度，t/m	无	无	

表 7　填缝织物的规格[36]

规　格	牌　号			
	#6156B	#6156L	#6343	#6343L
有无填缝	无	有	无	有
粘合剂用量，g/m^2	0	1.3	0	2.7
使用纤维	T300B/1K	T300/1K	T300/3K	T300/3K
密度，根/cm	4	4	5	5
组织	平纹	平纹	平纹	平纹
面积重量，g/m^2	53	53	200	200

2.3.2.　二维三轴碳纤维织物

二维三轴碳纤维织物的品种和性能见表 8。

表 8　二维三轴碳纤维织物的品种和性能[38]

项　目	品　种		
	TWF-4	TWF-8	TWF-12
组织	基本	双平纹	双平纹
经纱	T300/3K	T300/3K	T300/3K
纬纱	T300/1K	T300/3K	T300/3K
经纱角度，(°)	±16	±22.5	±17
纬纱角度，(°)	90	90	90
经向密度，根/25mm	6.8	7.0	6.8
纬向密度，根/25mm	3.9	5.6	4.0
厚度，mm	0.48	0.69	0.60
重量，g/m^2	300	410	360

2.3.3.　三维碳纤维织物

三维碳纤维织物的正交和斜交织物规格见表 9。

表 9　直交和斜交织物的规格[33]

项　目	规　格		
轴数	3	4	5
组织	直交	斜交	斜交
纤维束交角，(°)	2×90	3×70.5	1×90 3×60
纤维体积分数，%	59	68	49.5
气孔	闭	开	开
各向同性	弱	良	优
刚性	弱	良	优
层间剥离	易	无	无
最小面内纤维体积分数，%	19.7	34	24.7

2.3.4. 混杂纤维织物[44,45]

碳纤维可以和其他增强纤维，如超高分子量聚乙烯纤维、芳纶、热塑性纤维（聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺等）、玻璃纤维等制成混杂纤维织物。混杂方式可以一种纤维作经纱，一种纤维作纬纱，也可以先将两种纤维制成混纱后编织。

2.4. 制造方法

碳纤维织物的制造一般是通过各种型号的编织机编织而成，可分为机织、针织、缝制、卷绕和辫织等[46]。碳纤维织物的制造也可先将碳纤维的前驱体预氧化纤维编织成织物，然后在高温炭化成碳纤维织物。碳纤维织物还可以进一步制成活性碳纤维织物和碳纤维织物预浸料。

碳纤维织物组织结构的设计主要是考虑碳纤维在复合材料中的体积分数和排列方向[46]。由于经、纬纱相互交错形成的交叉点降低了碳纤维在复合材料中的体积分数，例如单向预浸带的最佳体积分数为60%，平纹织物为50%，而无卷曲织物通过减少经、纬纱的交叉点使其体积分数也接近60%。

2.5. 应 用

碳纤维织物是复合材料的中间制品，如用于纺织结构复合材料、碳/碳复合材料、树脂转移成型中的织物增强体，也可以作为高温隔热材料、密封材料、发热体材料、吸附材料和结构材料，在航空航天、交通、体育器材、建筑、水坝、石油化工等许多领域应用。

参考文献

[1] Rose, P. G., "4th Conf. on Industrial Carbon and Graphite", p. 18, Soc. Chem. Ind., London, 1974.

[2] Johnson, W., Watt, W., *Nature*, **215**, 384 (1967).

[3] US 3107152 (1964), Ford, C. E., Mitchell, C. V. (Union Carbide Corp.).

[4] 特許公報 昭37—4405 (1962)，進藤昭男（日本大阪工業实验所）.

[5] Watt, W., Phillips, L. N., Jihnson, W., "High-Strenghth, High-Modulus Carbon Fibers", *Engineer*, **221** (5757), 815 (1966).

[6] DE 1925118(1969), Courtaulds Ltd..

[7] US 3392216(1968), Otani, S. (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.).

[8] US 4005183(1977), Siger, L. S. (Union Carbide Corp.).

[9] 特許公報 昭41—12091(1966).

[10] GB 3362～3366—82.

[11] J.B. 唐纳特、R.C. 班萨尔著，李仍元、过梅丽译，《碳纤维》，145～195页，科学出版社，北京，1989年。

[12] 王茂章、贺福编著，《碳纤维的制造、性质及其应用》，349～411页，科学出版社，北京，1984年。

[13] Reynolds, W. N., "3rd Conf. on Industrial Carbon and Graphite", p. 427, Soc. Chem. Ind., London, 1970.

[14] 侯世耀、沈曾民、要立中，"碳纤维高温热膨胀系数测定仪的建立和应用"，宇航材料工艺，(1)，18～23 (1982)。

[15] Wason, V. P., *Carbon*, **17**(1), (1979).

[16] Marshall sitting, "Carbon and Graphite Fibers Manufacture and Applications", pp. 53～149, Noyesdata Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA, 1980.

[17] 沈曾民、章庆年、王敏容、冀勇等，"聚丙烯腈纤维热处理过程中结构的变化"，石油化工，**4**，190～198 (1983)。

[18] Otani, S., Yokoyama A., Nukui, A., *Appl. Polym. Symp.*, **9**, 325～330(1969).

[19] Shen Zengmin, Qin Renyan, Liu Mengyao, Wang Yubao, Lin wen, "Study on Stabilization Process of Petroleum Derived Pitch Fiber", 36th International SAMPE Symposium and Exhibition, pp. 1109～1117, San Diego, California, 1991.

[20] Barr, J. B., Chwastiak, S., Didchenko, R., Lewis. I. C., Lewis R. T., Singer, L. S., "High Modulus Carbon Fibers From Pitch Precusor", *Appl. Polym. Symp.*, **29**, 161～170(1976).

[21] 陈晓红、李安邦、刘朗，"气相和生长碳纤维"，新型碳材料，1，14～19 (1995)。

[22] 小山恒夫，遠藤守信，応用物理，**7**，690(1973).

[23] Ishioka, M., Okada, T., Matsubara, Endon, M., "Formation of Vapor-Grown Carbon Fibers in CO CO_2-H_2 Mixtures, I. Influence of Carrier Gas Composition". *Carbon*, **30** (6), 859～863(1992).

[24] 遠藤守信，四方雅彦，応用物理，**54**，507(1973).

[25] Ishioka, M., Okada, T., Matsubara, Endon, M., *Carbon*, **30**(6), 865～868(1992).

[26] 日本东丽公司编著，中国科学院山西煤碳化学研究所《新型碳材料》编辑部译，"90年代高级复合材料的新进展"，35～142页，1989年。

[27] Donnet, J. B., Bansal, R. C., "Carbon Fiber", 2nd ed., pp. 267～362, Marcel Dekker, Inc., Madison Avenne, New York, 1990.

[28] Wingate, I. B., "Textile Fabrics and Their Selection", 6th ed., p. 26, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1970.

[29] 炭素繊維協会編，工業材料，**38**(13)，74～81 (1990).

[30] 西村明，日本複合材料学会誌，**14**(5)，173～180 (1988).

[31] "Carbon and High Performance Fibres Directory", 5th ed., chap. 2, Chapman & Hall, London, 1991.

[32] 钟辉明，纤维复合材料，**9** (2)，42～48 (1992)。

[33] 福多健二，强化プラスチックス，**32**(4)，160～165(1986)。
[34] 福多健二，繊維科学，**33**(7)，15～17(1991)。
[35] 庄司文夫，プラスチックスエージ，**35**(1)，157～162(1989)。
[36] 西村明，繊維科学，**33**(7)，37～45(1991)。
[37] 西村明，プラスチックスエージ，**35**(1)，150～156(1989)。
[38] 大石橋弘治，繊維科学，**33**(9)，56～64(1991)。
[39] 西村明，日本複合材料学会誌，**14**(6)，222～227(1988)。
[40] 福多健二，日本複合材料学会誌，**21**(2)，51～60(1995)。
[41] 有沢二治，白石伸一，强化プラスチックス，**33**(5)，208～212(1987)。
[42] 加藤武光，田中浩，繊維科学，**33**(7)，26～31(1991)。
[43] 刘红艳、宋玉梅，碳纤维，(1)，**45**(1995)。
[44] 後藤卒士民，合成树脂，**35**(8)，2～7(1989)。
[45] 武田俊一，繊維学会誌，**47**(6)，319～323(1991)。
[46] 罗斯，新型碳材料，10～67(1993)。

tanyihuaxue

碳一化学　C_1　Chemistry

见合成气化学。

tangjihecheng

羰基合成 Oxo Synthesis；Oxo Process

王蕴林 化学工业部北京化工研究院
郭浩然 化学工业部北京化工研究院

1. **概述** …… 875
2. **催化剂** …… 876
2.1. 中心原子 …… 876
2.2. 配位体 …… 876
2.3. 相 …… 878
3. **反应热力学、动力学和机理** …… 878
4. **各种烯烃原料** …… 880
4.1. 单烯烃 …… 880
4.2. 二烯烃和炔烃 …… 880
4.3. 官能团取代的烯烃 …… 880
4.4. 不对称合成 …… 880
5. **工业过程** …… 881
5.1. 一般情况 …… 881
5.2. 羰基钴催化剂——高压工艺 …… 882
5.3. 改性钴催化剂 Shell 工艺 …… 882
5.4. 改性铑催化剂 …… 882
5.4.1. UCC/Davy 工艺 …… 882
5.4.2. RCH/RP 工艺 …… 883
5.4.3. 三菱化成工艺 …… 884
5.4.4. BASF 工艺 …… 884
5.5. 羰基合成生产 1,4-丁二醇——可乐丽工艺 …… 884
5.6. 羰基合成在精细化工中的应用 …… 885
6. **经济概况** …… 885
参考文献 …… 887

1. 概 述

烯烃与合成气(CO/H_2)或一定配比的一氧化碳及氢气在过渡金属配合物的催化作用下发生加成反应，生成比原料烯烃多一个碳原子的醛。这个反应于1938年首先由德国鲁尔化学（Ruhrchime）公司的O. Röelen发现，被命名为羰基合成（oxo synthesis）[1]，也称作Röelen反应。

$$RCH{=}CH_2+CO+H_2 \longrightarrow RCH_2CH_2CHO+\underset{\displaystyle CHO}{\overset{\displaystyle |}{RCHCH_3}} \quad (1)$$

由于这一反应的主要工业用途是生产脂肪醇，习惯上又将由烯烃与合成气反应生成醛，然后再加氢（或醛先缩合再加氢）生产醇的全过程也称作羰基合成（oxo process）[2]。

反应式（1）可以看作烯烃双键两端的碳原子分别加上一个氢和一个甲酰基（—HCO），因此又称作氢甲酰化（hydrofor mylation）。

"oxo synthesis"一词早年曾译作"氧化合成"，实际上"oxo"代表的是一类含氧基团（如《麦克米伦化学词典》1987年版将"oxo group"解释为 $\diagdown C{=}O \diagup$，等同于"carbonyl"）[3]，其本身并无氧化的含义。另外，有些作者在使用"羰基合成"一词时，将属于羰基化（carbonylation）范畴的反应也包括在内，需引起注意。

羰基合成是一个重要的工业过程。历史发展可追溯到二战期间德国建设的第一座羰基合成工厂，它以费托合成的C_{11}～C_{18}烯烃为原料生产洗涤剂用醇，但由于战争原因未能开工。二战后，德国有关羰基合成的研究成果在"战后调查报告"中公开，促使一些国家进行研究。1948年美国Esso公司基于鲁尔技术建成一座以庚烯为原料年产2600t异辛醇的羰基合成装置并顺利投产，由此开始了羰基合成工业的历史。

50～60年代，石油化工的发展提供了大宗廉价的烯烃原料，聚氯乙烯工业的持续增长又需要大量的增塑剂用醇，两方面的原因促使了羰基合成工业在世界范围内的高速发展，10年间生产能力增加了10倍。用羰基合成法生产醇，尤其是以丙烯为原料生产丁醇和辛醇，被认为是最经济的生产方法。70年代中期羰基合成技术在经历了以羰基钴为催化剂的传统高压法向以改性铑为催化剂

的低压法的转变，其工业面貌为之一新。实际上，自70年代开始，羰基合成醇一直占据着增塑剂用醇市场的垄断地位，并提供洗涤用醇的大部分（见高级脂肪醇）。

羰基合成的初级产品是醛，在有机化合物中，醛基是最活泼的基团之一，可进行加氢成醇、氧化成酸、氨化成胺以及歧化、缩合、缩醛化等一系列反应。加之原料烯烃的多种多样和醇、酸、胺等产物的后继加工，由此构成以羰基合成为核心，内容十分丰富的产品网络，应用领域涉及化工领域的多个方面。

羰基合成反应是典型的配位催化反应，很早就在工业生产中得到应用。它的研究对于现代配位催化理论的形成与发展起了重要的作用，并且一直是十分活跃的研究领域。理论研究成果在指导工业应用方面的作用也表现得相当明显。

中国羰基合成的研究始于60年代初期，由化学工业部北京化工研究院首先展开，70年代末以来采用先进技术建成数套羰基合成生产装置，目前总生产能力已超过300kt/a。

关于羰基合成的专著和综论已有很多[1~12]，本条目将主要介绍羰基合成制醛的反应和工业过程，有关醛加氢制醇的内容请参阅其他相关条目。

2. 催化剂

在催化反应中，凡催化剂以配合物的形式与反应分子配位使其活化，反应分子在配合物体内进行反应形成产物，产物自配合体中解配，最后催化剂还原，这样的催化剂称为配位（络合）催化剂，这样的催化过程被称之为配位（络合）催化过程。羰基合成反应是典型的配位催化反应。

羰基合成的催化剂往往是“原位”形成的。所谓“原位（in situ）”是指加入反应体系中的化合物或配合物在反应条件下就势形成催化剂，同时起催化作用。这种加入反应体系的化合物或配合物称为催化剂前体或催化剂母体，而真正起催化作用的常被称为催化剂活性结构。羰基合成催化剂的典型结构是以过渡金属（M）为中心原子的羰基氢化物，它可以被某种配位体（L）所改性，一般形式表示为$H_xM_y(CO)_zL_n$。催化剂研究的主要对象是中心原子金属（M）和配位体（L）以及它们之间的相互影响和对催化过程的作用。

评价羰基合成催化剂性能的优劣，包括很多方面，如对反应条件的要求和适用范围；催化剂的稳定性和寿命；耐毒化作用和再生可能性；经济方面如催化剂原料的资源和价格；加工和回收方法的难易等；当然最主要的还是催化剂的活性和选择性。羰基合成催化剂的活性，常以单位金属浓度在单位时间内所催化产生的目的产物的量来表示。选择性包括化学选择性、区域选择性（醛基的位置）、对映体选择性（不对称合成）。反应式（1）显示羰基合成反应中甲酰基可连在双键的任一端，生成正构的或异构的醛。区域选择性常表示为正构醛和异构醛的摩尔比（简称正异比，表示为n/i）。工业上一般正构物更加重要，因此提高n/i一直是研究开发追求的目标之一。

2.1. 中心原子

最早发现金属钴具有羰基合成催化活性。它可以多种形式加入反应体系，如氧化钴、氢氧化钴、有机酸钴盐或预制成羰基钴如$Co_2(CO)_8$。经过大量研究证实了催化剂活性结构是$HCo(CO)_4$。研究元素周期表位于钴下方的铑，发现其羰基合成催化活性是钴的10^2～10^4倍。基于凡能够形成羰基氢化物的金属都可能具有羰基合成催化活性的认识，对其他金属也进行系统的研究，第Ⅷ族过渡金属的羰基合成催化活性顺序如下：

$$Rh \gg Co \gg Ir,\ Ru > Os > Pt > Pd > Fe > Ni$$

其他研究过的金属还有Mn、Re、Cr、Cu、Mo甚至Na和Ca，结果表明它们的羰基合成催化活性很低[5,13~15]。

迄今为止，工业上采用的羰基合成催化剂，其中心原子只有钴和铑。未经改性的羰基钴作催化剂，需要苛刻的反应条件，工业上采用的反应压力高达30.0MPa。经配体改性后，反应压力可以降低，但催化剂活性下降很多，反应生成醛的选择性亦发生变化，故限制了其应用范围。未改性的羰基铑同样需要高的反应压力，并且产物的区域选择性很差，未能在工业上采用。经配体改性的羰基铑催化剂，反应条件缓和，在催化剂浓度很低的情况下，即有满意的反应速度，产物的化学选择性和区域选择性都大大优越于钴。虽然铑的自然资源稀少，价格是钴的1000倍以上，但它是目前应用最广的催化剂体系。金属铂曾是研究很多的一种催化剂，当其与$SnCl_2$共同加到反应系统中时，显示出很高的活性和较理想的选择性。另一类受到重视的催化剂是金属簇合物，尤其是异核簇合物，希望不同金属的“协同效应”产生更加理想的效果。此类研究还处于初始阶段[16,17]。

2.2. 配位体

配合物中配位体和中心原子之间，以及诸配位体之间必然是相互作用和相互影响的。改变配位体必然影响整个配合物的电子结构和空间结构，从而影响其催化活性。

经典的羰基合成催化剂是过渡金属的羰基氢化物，其中一个或几个CO基团可以被其他配位体所取代：

$$HM(CO)_m + L \longrightarrow HM(CO)_{m-1}L + CO \quad (2)$$

$$HM(CO)_{m-1}L + L \longrightarrow HM(CO)_{m-2}L_2 + CO \quad (3)$$

$$HM(CO)_{m-2}L_2 + L \longrightarrow HM(CO)_{m-3}L_3 + CO \quad (4)$$

用这种办法改变催化剂的性能称之为催化剂的改性，引入的新配体也叫作改性剂。显然每引入一种新的配体，便

产生一种新的催化剂。这种方式为催化剂的不断创新提供了广泛的途径。因此改变配位体的研究构成了羰基合成催化剂研究的重要方面。

迄今为止，有相当大量的改性剂被研究过，其中大多是第Ⅴ主族元素的三价化合物。这主要是由于它们可以提供孤对电子与配合物的中心原子配位。比较研究显示三价膦的改性效果最为优越，已被工业采用。

三价膦改性的原理已有很多论述[14-6,18,19]，其要点以改性钴催化剂为例，简单描述如下：羰基钴催化剂的主要问题是在较高的 CO 压力下才能稳定，且产物的 n/i 不高。改性目标首先是克服这两个缺点。与 CO 配体相比，三价膦（PR_3）是强的 σ 电子给予体，弱的 π 电子接受体，PR_3 取代 CO 与钴配位后，增大了钴原子上的负电荷密度。钴将增强的负电荷密度再通过适当轨道反馈给未取代的 CO，从而加强了钴对 CO 的配合能力，使整个分子的稳定性增加。改性后的催化剂使反应可以在较低的压力下进行，但同时也使反应速度下降很多，必须以提高催化剂浓度等方法加以弥补。三价膦是一个不等性 sp^3 杂化轨道构型，配位后呈四面体结构，因此比原先直线形的 CO 配体产生更强的定向效应。大的方向位阻有利于生成正构醛，使反应的 n/i 增加。另外对于羰基钴来说，三价膦改性剂大大增加了催化剂的加氢活性，一方面可以使生成的醛直接加氢为醇，省去了加氢步骤，另一方面烯烃加氢成烷的副反应也明显增加。

改性的羰基钴催化剂于 60 年代中期工业化，目前主要用来生产高碳数的洗涤剂用醇。

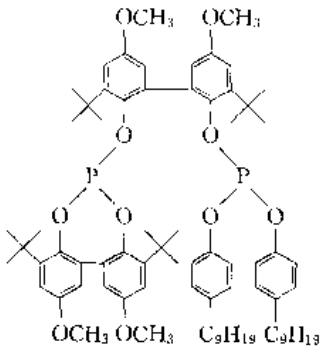
G. Wilkinson 等于 60 年代初期开始进行膦改性羰基铑的研究工作[20]，研究结果表明用三苯膦改性的羰基铑催化剂可使羰基合成反应在相当缓和的条件下进行，催化剂活性和选择性大大超过钴催化剂。70 年代中期，由美国联碳公司首先将改性铑低压羰基合成工艺成功地推向工业化生产，由此引起了羰基合成工业技术的历史性变革[2,7]。

配位体改性的另一条途径是将水溶性基团引入有机膦配体。它能使催化剂只溶于水而不溶于有机相。使用这种催化剂进行羰基合成反应，在反应完成后催化剂相（水相）和产物相（油相）可方便地完成分离和催化剂的循环。法国 Rhône-Poulenc 公司和德国鲁尔化学公司合作采用这种水溶性铑-膦催化体系于 80 年代中期实现了丙烯制丁醛的工业化生产[22]。

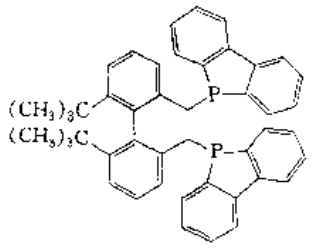
近 10 年来，配位体合成和相关化学的研究仍是羰基合成最活跃的研究领域，出现了一些结构新颖、性能优越的双膦配体。其中联碳公司的双亚磷酸酯型的配位体（1）[23]，Eastman 公司双烃基膦配体（2）[24]以及水溶性双膦配体（3）[25] 等表现出了高的催化活性和几乎是专一的区域选择性，n/i 达到 99.6/0.4。这一类催化剂的另一特点是只需要加入很少的量配位体（低的 P/Rh 比）就可有很好的催化性能。

手性配位体的发现和发展开创了不对称催化合成这一前沿领域。在不对称氢甲酰化方面，已经发现了能使对映体过量（ee）达到 90%以上的手性膦配体（4）和（5）[26,27]。

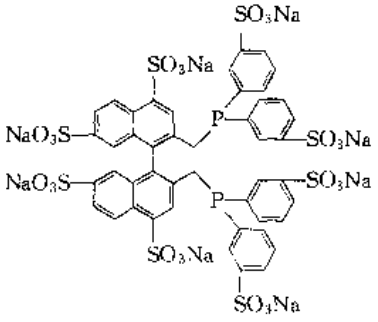
配位催化过程是非常复杂的过程，目前还不能清楚地阐明采用不同配位体的催化剂其结构与催化性能之间的关系。将现代化学理论容于新型配位体的研究，达到按预期目的进行新型催化剂分子设计的目标，还需要付出艰苦的努力[28,29]。



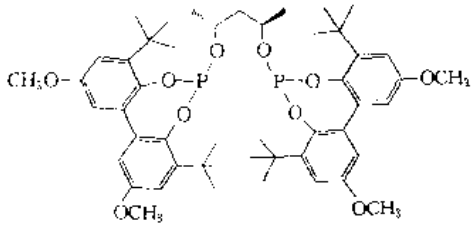
（1）



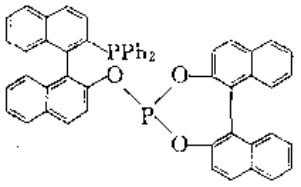
（2）



（3）



（4）



(5)

2.3. 相

配位催化被归类于均相催化，因为金属配合物常以溶解在溶液中的方式参与反应。这种反应方式的缺点是催化剂与反应产物处于同一相中而难以进行分离。为了克服这缺点，引出了关于催化剂"应用相"的研究。在羰基合成催化剂研究中，此类关于"相"的研究占有重要地位[5,8]。

按照此类研究的特点，可大体将其分作两种类型，一类是将配位催化剂用各种物理的或化学的方法以固相形式担载在某种固相载体上，使用液体或气体原料进行多相反应，最终实现产物与催化剂分离的目的。在此类方法中，按担载催化剂的固体类型又可分为有机高分子锚定法、无机载体固定法及双重固载方法等。按照不同的联接方式还可进一步细分。此类方法还在发展中，若在大规模羰基合成工业上使用还要解决诸如催化剂活性组分流失等一系列技术问题[30,31]。另一类是设法使催化剂和反应产物处于互不相溶的两种液相之中，反应后只需进行简单的相分离，便可达到分离催化剂的目的。这种反应体系又称作两相催化体系。最有代表性的是采用水溶性膦配位体改性的水溶性铑膦催化剂，已经实现了工业化。此类方法中还有非水相的两相催化体系如 Exxon 公司的氟化物双相体系，文献称 FBS 方法，也在发展中[32~36]。

除上述两类方法外，文献中还提出了似乎介于这两类方法之间的两种新型催化剂，担载液相催化剂（supported liquid phase catalysts，SLPC）和担载水相催化剂（supported aqueous phase catalysts，SAPC）。前者是将均相催化剂溶液担载在多孔性载体的孔源之中，在反应条件下催化剂仍保持液相状态，而反应原料及产物以气相状态与催化剂共存于反应器中。若担载的催化剂为水溶性催化剂便成为 SAPC，它不仅适用于气/固反应也适用于液（油相）/固反应[37~39]。

3. 反应热力学、动力学和机理

羰基合成反应是放热反应[40]，放热量因原料结构的不同而有所不同，反应的平衡常数很大。以丙烯为例其热力学数据见表 1。

影响羰基合成反应速度的因素很多，包括反应温度、催化剂浓度、原料烯烃种类和浓度、H_2 和 CO 压力以及配位体浓度、溶剂和所含产物的浓度等。各种反应条件对反应速度影响的研究结果，在文献中有大量记载。经常被引用的动力学研究结果是 Natta 于 1955 年报道的以未改性羰基钴为催化剂，以环己烯为原料的动力学方程[41]：

$$\frac{d[醛]}{dt}=K[烯][Co]p_{H_2}\cdot p_{CO}^{-1} \qquad (5)$$

式 (5) 显示生成醛的反应速度与烯烃浓度和催化剂浓度一次方成正比，表面上看当 $p_{H_2}/p_{CO}=1$ 时，反应速度与反应压力无关，实际上应考虑到催化剂活性结构的稳定存在需要一定的 CO 分压，因此 p_{CO} 不能任意低，相应 p_{H_2} 也就不能任意低。上述方程的温度和压力范围是 110～140℃、10～40MPa。

不同的研究者给出了相同的方程形式[5]，采用不同原料时，有不同的速度常数，见表 2[40]。

以羰基铑和三苯基膦改性的羰基铑为催化剂测得动力学方程，反应速度仍是与催化剂中金属浓度和烯烃浓度的一次方成正比，而 p_{H_2} 和 p_{CO} 的指数则有不同，一些以机理为基础的动力学方程有不同的方程形式[42]。

羰基合成反应机理的研究包括两个方面，其一是研究和证实起催化作用的活性结构，其二是提出和证实催化循环的全部历程。未改性羰基钴催化剂的反应机理是由 Heck 首先提出的。其催化剂活性结构是 $HCo(CO)_4$，催化剂循环如图 1[5,43]。

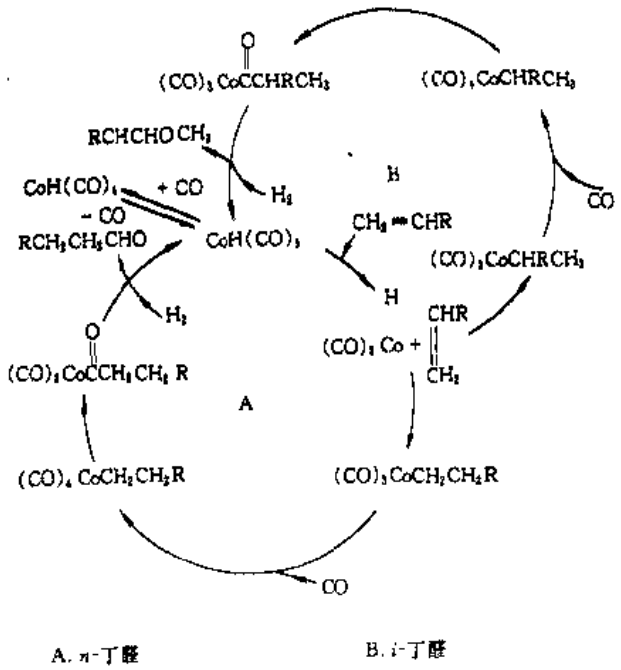


图 1 羰基钴催化剂反应机理

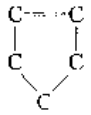
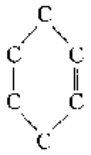
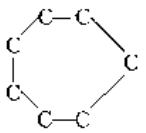
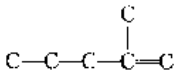
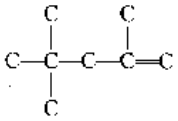
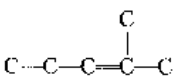
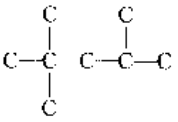
膦改性羰基铑的反应机理由 Wilkinson 提出，催化剂活性结构是一组三苯基膦羰基氢铑。

$$HRh(CO)(PPh_3)_3 \rightleftharpoons HRh(CO)_2(PPh_3)_2 \rightleftharpoons HRh(CO)_3(PPh_3) \qquad (6)$$

表 1　丙烯羰基合成反应热力学数据

温度 K	生成正丁醛			生成异丁醛		
	$\Delta H^{\ominus}$ kJ/mol	$\Delta G^{\ominus}$ J/mol	K_p	$\Delta H^{\ominus}$ kJ/mol	$\Delta G^{\ominus}$ J/mol	K_p
298	−123.8	−48400	2.96×10^{9}	−130.1	−53700	2.52×10^{9}
423		−16900	1.05×10^{2}		−21500	5.40×10^{2}

表 2　烯烃羰基合成反应速度常数

烯　烃	结　构	$k\times10^{3}$, min^{-1}
1-戊烯	C—C—C—C═C	68.3
1-己烯	C—C—C—C—C═C	66.2
1-庚烯	C—C—C—C—C—C═C	66.8
1-辛烯	C—C—C—C—C—C—C—C	65.6
2-戊烯	C—C—C═C—C	21.3
2-己烯	C—C—C—C═C—C	18.1
2-庚烯	C—C—C—C—C═C—C	19.3
3-庚烯	C—C—C—C═C—C—C	20.0
环戊烯		22.4
环己烯		5.8
环庚烯		25.7
2-甲基-1-戊烯		7.8
2,4,4-三甲基-1-戊烯		4.8
2-甲基-2-戊烯		4.9
2,4,4-三甲基-2-戊烯		2.3

其催化剂循环的缔合机理和解离机理[44,45]已得到公认，并作为配位催化机理的范例被经常引用。活性结构和催化剂循环各个步骤均有很充分的实验证明[4~7,10~12]。详见丁醛。

4. 各种烯烃原料

4.1. 单烯烃

几乎所有的烯烃都能进行羰基合成反应，只是反应性能有差异而已，反应性能体现于反应速度和产物分布。

没有支链的双键位于端部的烯烃反应速度最快，随分子量的增加反应速度下降。内烯烃的反应速度通常只有端烯烃的1/3，而与双键的位置无关，例如2-戊烯与3-戊烯的反应速度几乎相同。有支链的烯烃使反应速度下降，尤其是双键一端连有支链。环烯烃的反应速度与环的结构有关，例如环己烯比环戊烯和环庚烯的反应速度都慢很多。

乙烯和双键位置变化其分子结构无变化的烯烃（如环状单烯）只生成单一产物，其他烯则至少生成两种异构体，因为在反应中可能会发生烯键的异构反应，故产物可能不只两种。产物分布情况强烈地依赖于原料烯的结构，一般不希望生成几种异构体。改变催化剂可以控制产物的分布。

工业上最主要的烯烃原料是丙烯，由丙烯生产丁醇和辛醇的产量占绝大部分。低碳烯烃主要来自石油烃裂解，高碳烯烃的来源有多种，可参见高级烯烃。

4.2. 二烯烃和炔烃

非共轭的二烯生成一元醛和二元醛的混合物，若两个双键分别在分子的端位和内部，则主要反应发生在端位双键上。共轭双烯烃一般只生成一元醛，但采用特殊催化剂时也可生成二元醛。炔烃的羰基合成反应总伴随不饱和键的加氢，产物是饱和醛。已证实，不同的炔烃可经不同的历程生成饱和醛，即加氢反应可发生在炔键上，也可能发生在烯醛上，一般得不到烯醛产物。环状二烯烃甚至三烯烃也能进行羰基合成反应，使用不同的催化剂可得到不同比例的一元醛和二元醛。

4.3. 官能团取代的烯烃

不饱和的醇、醛、酮、酯、醚、缩醛、卤化物、含氮化合物等中的双键都能进行羰基合成反应，但官能团不参与反应。在这方面已做了相当大量的研究，在文献[5]中有较详细的介绍。仅列举两个具有工业意义的实例如下。烯丙基醇在一定的条件下进行羰基合成反应生成羟基醛，加氢后得到1，4-丁二醇，后者是一种用途广泛的有机原料（参见丁二醇）。

$$HO—CH_2—CH=CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow HO—CH_2—CH_2—CH_2—CHO \rightarrow HO—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CHO \quad (7)$$

目前，1,4-丁二醇的生产仍主要采用乙炔和甲醛进行Reppe反应这种传统的方法。由日本可乐丽公司开发的以铑膦配位物为催化剂，烯丙醇羰基合成法生产1,4-丁二醇的技术，已被美国Acao公司采用，利用该公司方便的烯丙醇原料进行1,4-丁二醇的生产。

另一个有工业意义的反应是丙烯腈的羰基合成：

$$NC—CH=CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow NC—CH_2—CH_2—CHO \quad (8)$$

反应产生的腈基丙醛再经进一步加工用来生产*dl*-谷氨酸。

羰基合成除可采用上述各类不饱和化合物为原料外，一些结构特殊的不饱和化合物，甚至某些高分子化合物也能进行羰基合成反应，如萜烯类或甾族化合物的羰基合成产物可用作香料或医药中间体。不饱和树脂的羰基合成是制备特种涂料的一种方法。

4.4. 不对称合成

某些结构的烯烃进行羰基合成反应能生成含有对映异构体的醛。若使用特殊的催化剂，使生成的两种对映体含量不完全相等，理想情况下仅生成某种单一对映体，这样的反应称作不对称催化氢甲酰化反应。

$$\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \quad C—CH_2 \\ \diagup \\ R' \end{matrix} + CO + H_2 \rightarrow \begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \quad C \\ \diagup \\ R' \end{matrix}\begin{matrix} H \\ \diagup \\ \diagdown \\ CH_2—CHO \end{matrix} \quad (9)$$

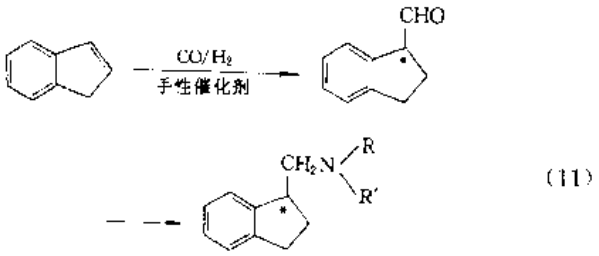
不对称催化合成是在60年代末期，向配位催化剂中引入手性配体得到旋光产物后逐渐发展起来的。作为当代有机合成中的前沿领域，不对称催化羰基合成反应是重点研究的反应之一[46~49]。

20多年来已试验过大量手性催化剂，包括手性膦原子配体、手性碳单膦配体、手性碳双膦配体等，由于羰基合成反应的复杂性，直到近年才得到较为理想的结果。已有两种手性碳双膦配体可使不对称氢甲酰化得到对映体量百分数在90%以上的结果（见2.2.）。

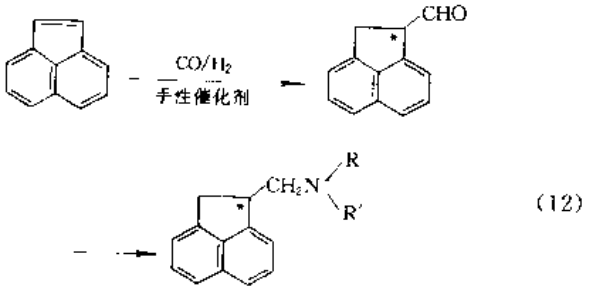
单一对映体在医药、香料、农药、食品添加剂等领域有着广泛的应用前景。对于不对称氢甲酰化来说，列举以下几个有重要工业意义的反应，它们是当前研究的热点[50]，

$$CH_2=CHOAc \xrightarrow[\text{手性催化剂}]{H_2/CO} \begin{matrix} CH_3CHOAc \\ \vdots \\ CHO \end{matrix} \quad (10)$$

产物2-乙酰基丙醛是合成苏氨酸的中间体。

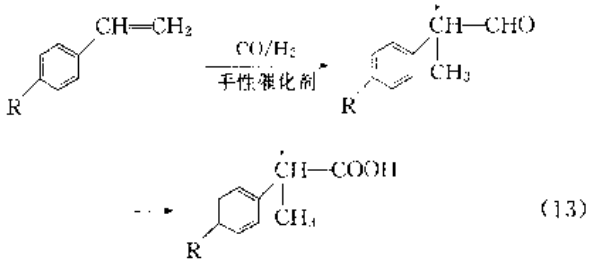


(11)



(12)

以上两种手性胺是医药中间体。



(13)

这是一类重要的解热镇痛消炎的药物，其 *S*-构型的药效高出 *R* 构型几十倍。

5. 工业过程

5.1. 一般情况

羰基合成工业已有 50 年历史，其工业技术随着催化剂体系的不断创新，经历了高压钴法、改性钴法、发展到今天被广泛使用的改性铑方法。世界生产能力超过 7000kt/a，生产装置遍布许多国家，产品在大吨位化工和精细化工的许多方面得到应用，成为石油化工行业的重要组成部分，在国民经济中发挥着重要作用。

当今的羰基合成工业技术已经相当成熟。传统的高压方法仍在一些装置中被采用着，主要是以 C_6 以上烯烃为原料生产高碳数醛和醇。改性钴中压方法（Shell 工艺）主要用于高碳数洗涤剂用醇的生产。而占羰基合成工业绝大部分的丁醛（丁、辛醇）的生产，自 70 年代中期以来已逐渐改用低压法。使用铑-膦配位催化剂低压羰基合成制丙醛和丁醛，至今已经发展了六种不同的工艺，它们是美国 UCC、英国 Davy 和 Johnson Matthey 三家公司联合开发的 LPO 工艺，包括气相循环和液相循环两种工艺；由德国鲁尔化学公司（属 Hoechst Celanese 公司）和法国 Rhône Poulenc 联合开发的以水溶性铑为催化剂的 RCH/RP 工艺；由日本三菱化成公司开发的铑-三苯基膦催化体系的丁、辛醇工艺以及分别由 BASF 和 Eastman 两公司各独自发展，用于公司内原高压钴法改造为低压铑法制丁、辛醇的工艺。以上这些由不同公司发展的工艺，在反应条件、所用溶剂、*n/i* 控制、催化剂回收方式等方面有所不同，但技术经济指标是很接近的。

关于高压钴法和低压铑法之间的技术经济对比已经有过很多评价，典型的数据见表 3。

表 3　羰基钴和改性羰基铑工艺对比[4]

催化剂	$HCo(CO)_4$	$HRh(CO)L_2$
温度，℃	130～190	85～130
压力，MPa(bar)	20～30(200～300)	1.2～5(12～50)
金属浓度，%(重量)	0.1～0.5	0.01～0.05
空速，h^{-1}	0.5～1.5	0.1～0.3
n/i	80/20	>90/10
副产物	高	低
催化剂回收和循环	复杂	简单

工业过程中发生的副反应包括平行反应和串联反应，各种可能的反应示意于图 2[5]。当采用的催化剂体系不同时，发生副反应的种类和程度也不相同。由丙烯生产丁醛过程中的副反应见下述。

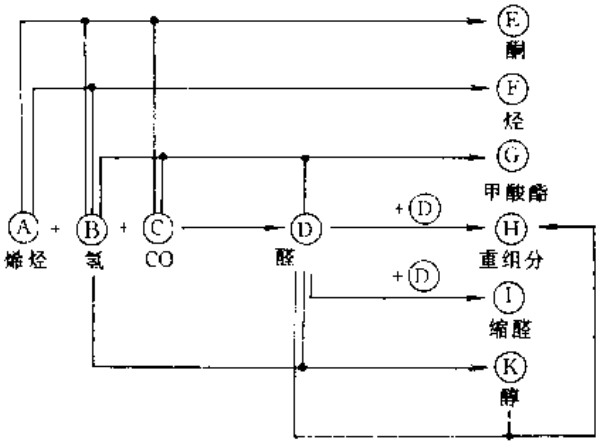


图 2　羰基合成过程中的副反应[5]

目前使用低压铑方法进行高碳烯烃的羰基合成反应，在技术上还存在一些问题，主要是高碳烯烃的反应性能较差，需要有较高的反应温度，另外产物醛的沸点也高，若用目前在低碳醛中所采用的蒸馏方法将产品与催化剂分离也需要较高的温度，因此需要开发性能更加优异的催化剂。使用水溶性铑催化剂进行高碳醛的生产是

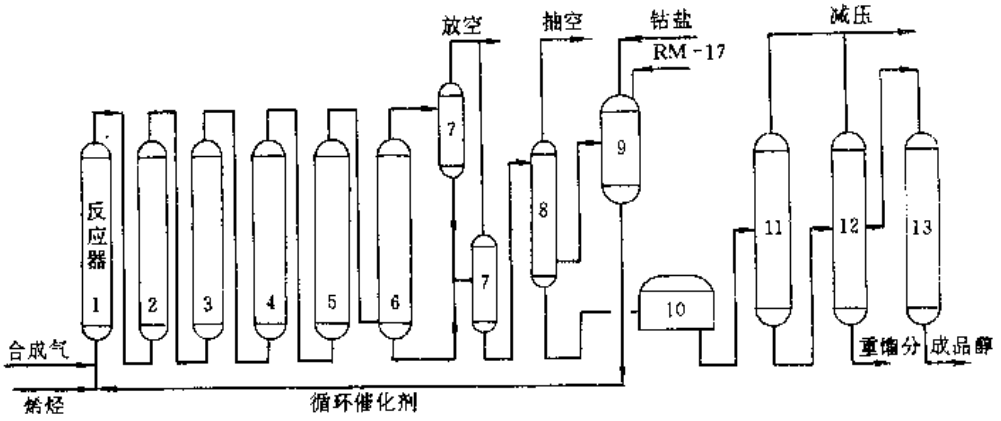


图 3 Shell 工艺洗涤剂用醇流程示意图

1～6—反应器；7—分离器；8 真空膜蒸发器；9—缓冲罐；10—粗醇罐；11 轻馏分蒸馏塔；12—重馏分蒸馏塔；13—加氢精制反应器

一种较理想的方法，但需要解决高碳烯烃在水中溶解度低从而影响反应速度，加入助溶剂又引起铑催化剂流失等问题。最近，使用 UCC 技术进行的混合 C_4 馏分羰基合成制 C_6 醛和 C_{10} 醇的新型工艺在低压铑法制高碳醇方面又前进了一步。另外，日本三菱化成公司用铑-三苯氧膦催化体系进行辛烯羰基合成制正醇已经实现工业化生产，但反应压力很高，被一些文献称为改性铑催化体系的高压工艺。

使用羰基合成方法生产的工业产品已经突破了传统概念中的羰基合成醇类，可乐丽公司的烯丙醇羰基合成制 1,4-丁二醇以及羰基合成方法在精细化工中的一些应用实例代表着这方面的发展。

5.2. 羰基钴催化剂——高压工艺[51～57]

采用羰基钴为催化剂的传统高压羰基合成方法曾经是应用最广的方法，至 70 年代中后期世界上仍有 40 多套采用这种方法的工业装置在运转。高压法被不同公司所采用，一度发展为十余种不同的工艺，但由于都是基于最初的鲁尔技术而发展的，除在催化剂回收方面有较大差别外这些工艺差别不大。采用的反应条件大致为：温度 110～180℃，压力 20～35MPa。高压羰基合成工艺是经典的工艺，文献中已有很多详细的记载。近年用高压法生产丁、辛醇的装置大部分已被改造为低压铑的方法。中国吉林化学工业公司于 70 年代后期曾引进 BASF 公司高压羰基合成技术建设了 50kt/a 丁、辛醇装置，目前已进行改造转为采用低压铑技术。

5.3. 改性钴催化剂 Shell 工艺[58～64]

如前所述，有机膦改性的羰基钴催化剂可使反应条件缓和，反应压力下降至高压钴法的 1/3～1/4，由于增加了加氢活性，使得到的产品大部分为醇，产物的 n/i 也大为提高，缺点是催化剂活性下降很快。60 年代中期，Shell 公司将这种用改性钴为催化剂的中压方法实现了工业化生产。

值得提出的是乙烯齐聚制长链 α-烯烃也是由 Shell 公司首先发展的，用这种烯烃为原料经改性钴催化的中压羰基合成直接生产 C_{11}～C_{15} 范围的洗涤剂用醇是当前生产洗涤剂用醇最经济的方法，全过程称作“Shop”过程，是一种很流行的过程。中国抚顺石化公司引进 Shell 公司的中压羰基合成工艺建设 50kt/a 洗涤剂用醇生产装置，已于数年前投产[7]。

在 Shell 工艺中所用的改性剂叔膦称作 RM-17 是一种由长链烷烃制备的三价膦，它可以耐受较高的温度，有利于与产物的分离。制备洗涤剂用醇的 Shell 工艺流程见图 3。

Shell 工艺的烯烃转化率为 98%，醇选择性为 88%～90%，正构醇比率为 71%～80%。

5.4. 改性铑催化剂

5.4.1. UCC/Davy 工艺[65～75]

用三苯基膦改性的羰基铑为催化剂由乙烯或丙烯经羰基合成反应生产丙醛或丁醛的工业技术是由美国 UCC、英国 Davy 及催化剂制造（回收）公司 Johnson Matthey 三家公司于 70 年代中期首先开发成功的。文献中称作“LPO-process (low pressure oxo 的简称 LPO)”。其突出特点是催化剂稳定，反应条件缓和，反应压力 1.7～1.8MPa，反应温度 90～110℃；反应的选择性好，表现在高沸点副产物少，产物醛 n/i 达 10/1 以上；催化剂寿命长，开工周期达 18 个月；流程简单；催化剂流失

少，铑损失小于 50mg/t 醛。以上诸特点决定了该工艺投资和操作费用低，技术经济优越。

LPO 工艺包括最初的气相循环工艺和 80 年代新发展的液相循环工艺，见丁醛。

UCC 和 Davy 公司在世界范围内出售 LPO 技术的许可证，目前有 12 个国家（地区）的近 20 套装置是采用这种工艺建设的，其中包括中国的大庆石化总厂和齐鲁石化公司的两套装置。

UCC 公司在 80 年代进行了大量关于新型有机膦配体的开发研究后，于 90 年代初期提出了一种更为先进的新型羰基合成工艺，核心技术是开发出一种性能更加优异的双亚磷酸酯配体（见 2.2.），这种配体大幅度提高了铑催化剂的活性和选择性，另一突出特点是可适合于混合 C_4 烯烃原料。

由于市场对耐高温和电性能更好的 PVC 材料的需求在增长，近年来增塑剂用醇明显向高碳数发展。UCC 新型配体的出现，可用于 C_4 烯烃作原料依照丙烯制丁、辛醇的方式生产 2-丙基庚醇。这是一种不同于以往异癸醇的新型增塑剂用醇，其性能更加优越。韩国 Lucky 公司采用 UCC/Davy 新型 LPO 工艺建设 80kt/a 规模 C_{10} 醇生产装置，于 1996 年投产，标志着 UCC/Davy 工艺又一重大进步[76~78]。

5.4.2. RCH/RP 工艺[79~81]

最早将羰基合成反应推向工业生产的德国鲁尔化学公司与法国 Rhone Polenk 公司合作，继 UCC/Davy 之后于 1984 年将一种新型的低压羰基合成工艺实现了工业化生产，这种工艺的核心是使用了一种用磺化三苯基膦改性水溶性铑催化剂，文献称之为 RCH/RP 工艺。见丁醛。在该工艺投产 10 周年时，鲁尔公司较为详细地介绍了 RCH/RP 过程[8]。

RCH/RP 工艺使用一种水溶性极好的膦配体 P（m-$C_6H_4SO_3Na)_3$（简记作 TPPTS），催化剂为 HRh（CO）（TPPTS）$_3$。工艺的突出优点是反应在油-水两相中进行，反应后只需静置即可将产物与催化剂方便地分离。工艺流程见图 4，主要工艺数据见表 4。

表 4　RCH/RP 工艺主要参数[8]

项　目	范　围	典　型
反应条件		
温度，℃	110～130	120
压力，MPa	4.0～6.0	5.0
CO/H_2	0.98～1.03	1.01
水/有机相，%	4～9	6
丙烯转化率，%	85～99	95
丙烯纯度，%	85～99.9	95
产物组成		
异丁醛，%（重量）	4～8	4.5
正丁醛，%（重量）	95～91	94.5
正丁烷，%（重量）	<0.1	<0.1
异丁醇，%（重量）	0.5	0.5
甲酸丁酯，%（重量）	痕量	痕量
重组分，%（重量）	0.2～0.8	0.4
n/i	93/7～97/3	95/5
C_4 产品，%（重量）	>99	>99.5
C_4 醛选择性，%（重量）	99	99

与 UCC/Davy 工艺相比较，RCH/RP 工艺的反应温度和压力高一些，反应的化学选择性和区域选择性也较高。该工艺将贵金属铑的损失降到了 10^{-9} 级水平，铑损失低于 10^{-3}g/kg 丁醛产品，10 年中铑的总损失仅约 2kg。

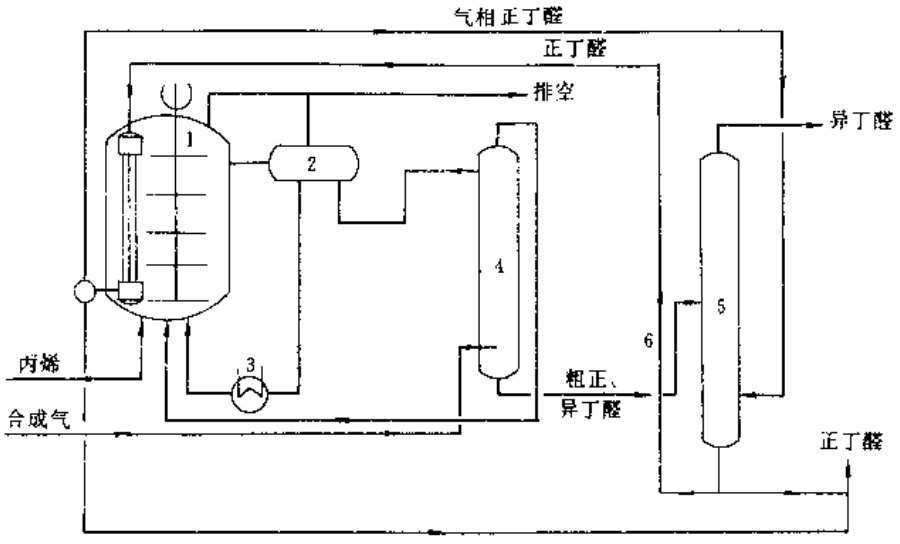


图 1　RCH/RP 工艺流程图[8]

5.4.3. 三菱化成工艺[85~88]

日本三菱化成公司由丙烯制丁醛的低压羰基合成工艺已见于报道。中国北京化工集团公司引进此技术建设的[illegible]kt/a丁、辛醇装置已经投产。

80年代末期，三菱化成公司又推出了以改性铑为催化剂由辛烯制异壬醛的新型羰基合成工艺。其技术关键是发现三苯基膦氧化物对金属铑有弱的配位作用，当用于较长碳链的并含有内烯烃的混合辛烯的羰基合成反应时，能获得理想的反应结果，但由于三苯氧膦-铑络合物的稳定性较差，由此造成一方面反应需在较高的压力下进行，另一方面在用蒸馏方法进行产品与催化剂的分离时会造成催化剂分解失活，需要在蒸馏前加入一定量的三苯基膦，而在蒸馏分离产品之后，又需要将催化剂溶液中的三苯基膦用适当方法氧化成三苯氧膦，然后循环使用。与原高压法相比，三菱化成异壬醛工艺的反应压力和反应温度有所降低，主要优点是反应的选择性大为提高，因此经济效益优于传统的高压钴工艺。异壬醛加氢制成异壬醇，作为性能优于辛醇的PVC增塑剂用醇，以提高PVC电缆用料的耐热性能和电绝缘性能。

三菱化成异壬醇工艺的流程见图5，与高压钴法的对比数据见表5[88]。

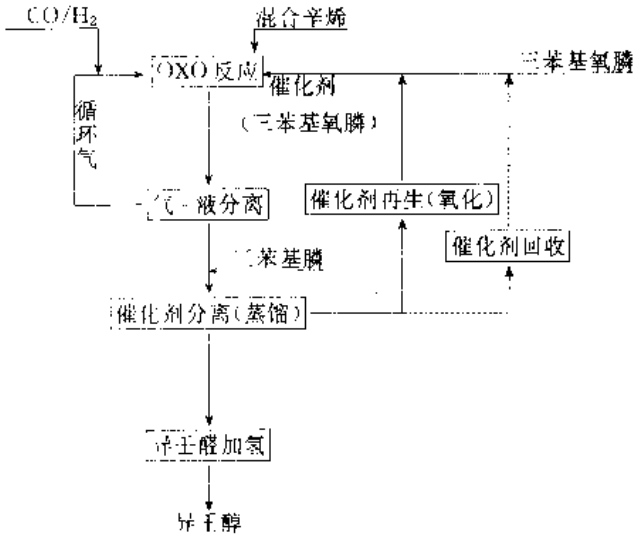


图5 三菱化成异壬醇工艺流程示意图

表5 辛烯制异壬醇两种方法对比

项 目	Rh	Co
反应压力，MPa	10~20	20~30
反应温度，℃	80~180	100~200
醛收率，%	95~98	80~90
副产物，%	<1	10~15

5.4.4. BASF工艺[89~92]

BASF公司发展低压铑工艺较晚，主要用于公司自身原高压钴工艺的技术改造。BASF工艺与UCC/Davy的气相循环工艺相似，铑络合物和三苯基膦配位体溶于丁醛的缩合物中组成催化剂溶液，用大量的循环气将生成的产物带出而催化剂溶液仍留在反应器中，反应条件列于表6[91]。

表6 BASF工艺主要参数

参 数	数 据
反应器体积，m^3	135
催化剂溶液体积，m^3	90
铑浓度，mg/kg	160~190
三苯基膦浓度，%	3.4~4.5
反应温度，℃	110
反应压力，MPa	1.6
丙烯分压，MPa	0.48
CO分压，MPa	0.96
H_2分压，MPa	0.8
气体循环量（标准状态下），m^3/h	18000~26000
反应速率，kg/(h·L)	0.067~0.072
丙烯转化率，%	84~86
产物 n/i	84/16
丙烷形成，%	2
高沸物形成，%	0.5

由表6数据可见，BASF工艺中三苯基膦配体浓度较低，溶液中三苯基膦与铑的摩尔比约100∶1。在这样的条件下形成产物的 n/i 较低，这可能是为了适应原高压方法的分离工艺和已经形成的异丁醛市场需求。

5.5. 羰基合成生产1,4-丁二醇——可乐丽工艺[93~97]

日本可乐丽公司开发的以烯丙醇为原料经羰基合成反应和加氢反应生产1,4-丁二醇的工艺已由美国Acao公司实现工业化。

该工艺羰基合成采用三苯基膦改性的羰基铑催化剂，以苯作溶剂，反应温度60℃，反应压力0.2~0.3MPa，反应转化率98%，主产物的收率约80%。反应后，产物用水进行连续萃取，油相含苯和催化剂循环使用，水中产物直接进行液相加氢，然后用精馏法进行产品的分离精制。工艺流程示意如图6[93]。

该工艺具有如下特点：(1)投资低，即使千吨级规模亦有竞争性；(2)副产物正丙醇和2-甲基-1,3-丙二醇亦可作为产品；(3)催化剂活性高，循环工艺简单；(4)能耗较低。工业装置的经济性取决于原料烯丙醇的来源和

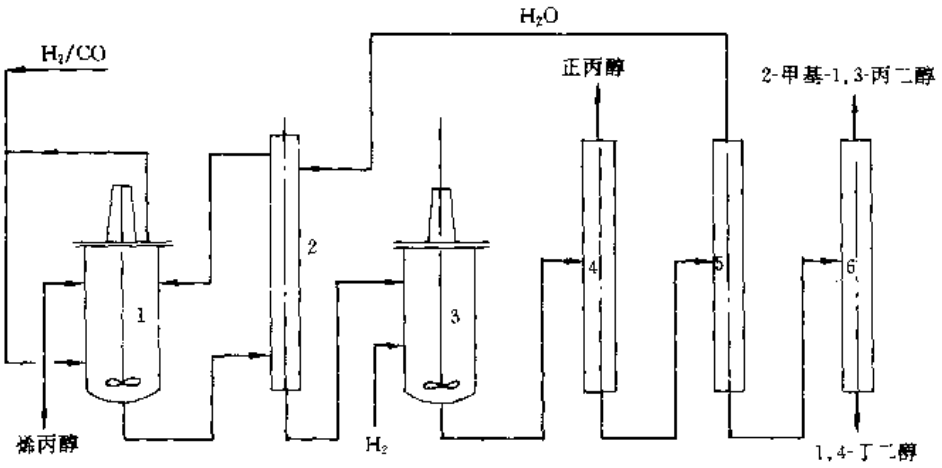
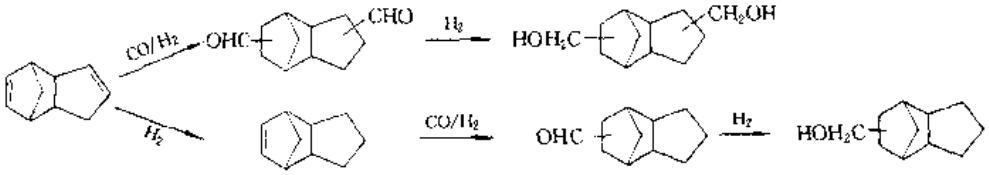


图 6　可乐丽由烯丙醇制 1，4-丁二醇工艺流程
1-羰基化反应器；2-萃取塔；3-加氢反应器；4，5，6-精馏塔



(14)

价格。

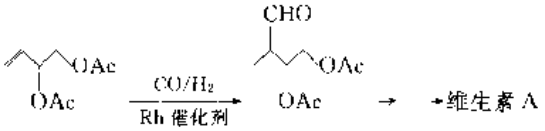
5.6.　羰基合成在精细化工中的应用

现代石油化工技术已经相当成熟，单靠扩大生产规模已不能大幅度提高经济效益。80 年代以来，发达国家的发展目标开始偏向精细化工方面[99]。羰基合成方法可用来方便地制备多种含氧化合物，因此受到广泛重视及应用[98~101]。

羰基合成在香料方面的应用很广。长链醛本身即可作香料，如十一醛、2-甲基十一醛、十九醛、羟基香茅醛等。醛还原为醇或氧化为酸，醇、酸再形成酯，可衍生出许多可作为香料的产品。例如：由丁烯合成的戊醛是制备二氢茉莉酮酸（酯）的原料。由双环戊二烯经羰基合成所得产品可作为定香剂及进一步合成香料的中间体。

另外，以天然出现的萜烯为原料经羰基合成制备特殊结构的醛和醇，也是重要的香料或香料中间体，见式（14）。

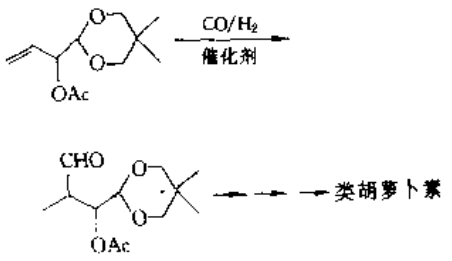
在医药中间体方面，BASF 和 Hoffmann-La Roche 公司用改性铑催化剂进行特殊结构烯烃的羰基合成，其产物是制备维生素 A 的原料，见式（15）。



(15)

不对称羰基合成反应（见 4.4.）用来制备氨基酸及多种手性药物，也是很好的例证。

在天然产物合成方面有用羰基合成方法制备类胡萝卜素中间体的记载，见式（16）。



(16)

6.　经济概况

1994 年世界羰基合成装置总生产能力超过 7000kt。其中西欧占 34%，美国占 32%，东欧占 14%，日本占 10%，其他占 10%。各国家生产能力，产品品种及所用技术的基本情况见表 7[102]。

中国的羰基合成工业已有一定的基础，随着吉林化学工业公司、齐鲁石化公司改扩建工程的完成和一些新建及研究开发计划的实施，羰基合成工业还将得到进一步发展。

表7 1994年世界各国羰基合成生产能力，kt/a

国别	公司	生产能力	产品	催化剂
美国	Aristech	125	C_4	Rh
	BASF	130	C_4	Rh
	Eastman	60	C_3	Co
		540	C_4	Rh/Co
	Exxon	300	C_6-C_{13}	Co
			C_7, C_9, C_{11}	
	Hoechst-Celaness	45	C_3	Rh
		200	C_4	Rh
	Shell	75	C_4	Co-PR_3
		27	C_8	Co-PR_3
		270	C_9-C_{15}	Co-PR_3
	Sterling	100	C_7, C_9, C_{11}	Co
	UCC	90	C_3, C_5	Rh
		365	C_4	Rh
巴西	Ciquine	140	C_4	Rh
	UNIPAR	20	C_{10}-C_{13}	Co
法国	Exxon	125	$C_{7\text{-}13}$, $C_{8\text{-}13}$	
	Oxochimie	205	C_4	Rh
德国	BASF	25	C_3	Co
		520	C_4	Rh
		200	C_5, $C_{9\text{-}11}$	Co
			C_5, C_{10}, C_{13}	
	Hoechst-Celanese	18	C_3	Co/Rh
		360	C_4	Co/Rh
		65	C_5, C_9, C_{10}, C_{13}	Co
	Huels	325	C_4	Rh
意大利	EniChem	65	C_{12}-C_{18}	Co
荷兰	Exxon	200	C_7-C_{12}	Co
西班牙	BASF	55	C_4	Rh
瑞典	Neste oxo	195	C_4	Rh
英国	Shell	30	C_4	Co-PR_3
		90	C_7-C_{15}	Co-PR_3
日本	Chisso	72	C_4	Rh
	Kyona Yuka	150	C_7, C_9, C_{10}, C_{13}	Co
		230	C_4	Rh
	Mitsubishi	230	C_4	
		55	C_9, C_{10}	Rh
		30	C_7-C_{15}	Rh
		35	C_{12}-C_{15}	Co PR_3
	Tonen	51	C_4	Rh
阿根廷	YPF	19	C_4, C_8 C_{13}	
保加利亚	Neftochim	43	C_4	
捷克	Chemopetrol	48	C_4	Rh
波兰	ZAK	150	C_4	Rh
罗马尼亚	Oltchim	60	C_4	Co
	Solventul	58	C_4	Co
俄罗斯	Angarsk	48	C_4	Co
	Grozny	67	C_4	Co
	Perm	260	C_4	Co

续表

国别	公　　司	生产能力	产　　品	催化剂
俄罗斯	Salavat	260	C_4	Co
南非	Sasol Two	18	C_4	不详
中国	大庆	75	C_4	Rh
	吉林	100	C_4	Rh
	北京	75	C_4	Rh
	齐鲁	125	C_4	Rh
印度	Andhra	41	C_4	
	Nissan OXO	30	C_5	
	NOCI	25	C_4	
韩国	Lucky	154	C_4	Rh
		80	C_5	Rh
伊朗	Arak	60	C_4	Rh
合计		7505		

参考文献

[1] DE 849548(1938), Rölen, O. (Ruhrchemie).

[2] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 16, p. 637, (1981).

[3] Hibbert, D. B., James, A. M., "Macmillan Dictionary of Chemistry", p. 345, The MacMillan Press Ltd., London, 1987.

[4] 王锦惠，王蕴林，刘光宏，郭治然，《羰基合成》，化学工业出版社，北京，1987年。

[5] J. 法尔贝著，王杰等译，《一氧化碳化学》，化学工业出版社，北京，1985年。

[6] 娄汝森，石油化工，8(9)，641～655(1979)；8(10)，720～728(1979)；8(11)，792～800(1979)。

[7] 殷元骐主编，《羰基合成化学》，化学工业出版社，北京，1995年。

[8] Beller, M., Corynila, B., Frohning, C. D., Kohlpaintner, C. W., *J. Mol. Catal. A*, **104**, 17～85(1995).

[9] Falbe, J., "Carbon Monoxide in Organic Syntheses", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1970.

[10] Wender, I., Pino, P, "Organic Syntheses via Metal Carbonyls", vol. 2, John Wiley & Sons, New York, 1977.

[11] Prosett, R. L., *Adv. Organomet. Chem.*, **17**, 1(1979).

[12] Masters, C., "Homogeneous Transition-metal Catalysis", Chapman and Hall, New York, 1981.

[13] Orchin, M., Rupilius, W., *Catal. Rev.*, **6**(1), 85 (1972).

[14] DE 953605(1952), Schiller, G.,

[15] Pruchnik, F. P., "Organometallic Chemistry of Transition Elements", Plenum Press, New York, 1990.

[16] Schwager, I., *J. Catal.*, **45**, 256(1976).

[17] 殷元骐，分子催化，1(4)，246(1987)。

[18] Pignolet, L. H., "Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes", Phenum Press, London, 1983.

[19] Olive, S., "Coordination and Catalysis", Verlag Chemic Weinheim, New York, 1977.

[20] Wilkiuson, G. et al., *J. Chem. Soc.* (*A*), (11), 2660 (1968); (12), 3133(1968); (11), 2753(1970).

[21] Fowler, R. et al., *Chem. Tech.*, **6**(12), 772(1976).

[22] *ECN*, **41**(1104), 17(1983).

[23] US 4748261(1988), Billig, E. (UCC).

[24] US 5332846(1994), Thomas, J. D. (Eastman).

[25] Cornils, B., Wiebus, E., *CHEMTECH*, **25**(1), 33 (1995).

[26] Sakai, N., Mano, S., Nazaki, K., Takaya, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7033(1993).

[27] WO 93103839, Babin, J. (UCC).

[28] Casey, E. P. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5535 (1992).

[29] Kranenbarg, M. et al., *Organometallics*, **14**, 3832 (1995).

[30] Pittman, C. U., "Polymer-Supported Reactions in Organic Synthesis", Wiley, New York, 1980.

[31] Lieto, J. et al., *CHEMTECH*, **13**, 46(1983).

[32] O. Kuntz, E., *CHEMTECH*, **17**(9), 570(1987).

[33] Horvath, I. T. et al, *Adv. Organomet. Chem.*, **34**, 35 (1992).

[34] Horvath, I. T., *Science*, **266**, 72(1994).

[35] 王征等，石油化工，**16**(10)，691(1987)。

[36] 陈华，黎耀忠等，分子催化，**8**(5)，347(1994)。

[37] Scholten, J. J. F., *J. Mol. Catal.*, **9**, 241(1980).

[38] Davis, M. E., Hanson, B. E., *Nature*, **339**, 454(1989).

[39] 袁友珠等，高等学校化学报，**14**(6)，863(1993)。

[40] Hatch, L. F., "Higher Oxo Alcohols", John Wiley & Sons, New York, 1957.

[41] Natta, G., *Chim. Ind.*, **34**, 503(1952); **37**, 6(1955).

[42] Alberto, A. et al., *Chims. Ind.* (*Milan*), **62**(5), 389 (1980), **62**(7～8), 572(1980); **62**(10), 737(1980).

[43] Heck, R. E., *J. A. C. S.*, **83**, 4023(1961).

[44] Pruett, R. L., *J. Org. Chem.*, **34**, 327(1969).

[45] Wilkinson, G., *J. C. S.* (*A*), **2660**; 3133(1968); 941; 937; 1392; 2753(1970).

[46] Kagan, H. B., "Asymmetric Synthesis", vol. 5, Academic Press. 1985.

[47] 杨世琰，化学进展，**4**，160(1990)。

[48] Pino, P., *Top. Curr. Chem.*, **105**, 77(1982).

[49] Gladiali, S. et al., *Tetrahedron. Asymmetry*, **6**(7), 1453(1995).

[50] Botteghi, C. et al., *CHIRALITY*, **3**, 355(1991).

[51] 湯村正一郎，石油と石油化学，**10**(1)，57(1966).

[52] Weber, H., *Ind. Eng. Chem.*, **62**, 33(1970).

[53] 大山栄二，高圧ガス，**9**(9)，584(1972).

[54] *Hydrocarbon Process.*, **42**(11), 208(1963); **44**(11), 250(1965); **50**(11), 250(1971).

[55] DE 1036839(1961); DE 1938102(1969); DE 2103454(1972); DE 2206252(1973), Nianburg, H. J. et al. (BASF).

[56] *Hydrocarbon Process.*, **56**(11), 135; 172(1977).

[57] 阪東源一郎，石油学会誌，**18**，933(1975).

[58] Hill, M., *Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner*, **43**, 135(1964).

[59] US 3239569(1966), Slaugh, L. H. (Shell).

[60] US 3274263(1966), Greene, E. R. (Shell).

[61] Wickson, E. J., *Hydrocarbon Processing*, **51**, 69(1972).

[62] *Chem. Proc. Eng.*, **53**(7), 11(1972).

[63] Cornils, B., *Hydrocarbon Processing*, **54**, 83(1975).

[64] *ECN*, **32**(824), 31(1978); **30**(182), 6(1977).

[65] Pruett, R. L., *J. Org. Chem.*, **34**, 327(1969).

[66] US 3527809(1970), US 4221743(1980), US 4247486(1981), US 4260828(1981), US 4283304(1981), Pruett, R. L. (UCC).

[67] US 4242284(1980), US 4283369(1981), US 4481749(1984), US 4496769(1985), Norman, H. (Davy).

[68] GB 1258045(1971); GB 1298331(1973); GB 1357735(1974), Wilkinson, G. (Johnson Matthey Co.).

[69] Fowler, R., *Chem. Tech.*, **6**(12), 772(1976).

[70] Fowler, R., *Hydrocarbon Process.*, **55**(9), 246(1976).

[71] *Oil & Gas J.*, **74**(37), 92(1976).

[72] *Chem. Eng.*, **84**(26), 110(1977).

[73] US 4593127(1986); US 4731486(1988); Douald, L. (UCC).

[74] *Chem. Week*, **146**(10), 67(1990).

[75] *Process Technology*, **71**(4), 21(1990).

[76] *C&EN*, **72**(30), 16(1994).

[77] *Chem. Mark. Rep.*, **246**(4), 4(1994).

[78] *ECN*, **41**(1104), 17(1983).

[79] EP 103810(1983); EP 111257(1983); DE 3234701(1984); DE 3235209(1984), Cornils, B. (Ruhrchemie).

[80] DE 2627354(1976); DE 3135127(1983); FR 2478078(1980); US 4483801(1984), Kuntz, E. (Rhone-Poulenc Co.).

[81] *ECN*, **46**(1230), 22(1986).

[82] Wiebus, E., Cotuils, B., *Chem. Ing. Technol.*, **66**, 916(1994).

[83] Kalck, P., Monteil, F., *Adv. Organomet. Chem.*, **34**, 219(1992).

[84] Lubineau, A., Auge, J., Queneau, Y., *Synthesis*, **8**, 741(1994).

[85] 三菱化成工業株式会社，化学工場，**24**(1)，90(1980).

[86] 公開特許公報，昭 50-41805(1975); 昭 50-49215(1975); 昭 51-8207(1976); 昭 51-13712(1976)，(三菱化成工業株式会社).

[87] 化学，**45**(6)，1(1990).

[88] 野中武久，佐藤啓一，日化協月報，(9)，16～21(1990).

[89] DE-OS 3301591(1983), Kummer, R. (BASF).

[90] DE-OS 3,625261(1986), Zechner, R. (BASF).

[91] DE-OS 3114147(1981), Fischer, K. (BASF).

[92] EP 254180(1987), Zechner, R. (BASF).

[93] Masuhiko, T. et al., *Chem. Eco. Eng. Rev.*, **12**(9), 32(1980).

[94] GB 1493154(1977), (Kuraray).

[95] *PROMT* **79**(5), 286/102, 106(1987); **80**[12], 286/117, 91(1988); **81**(1), 286/80, 76(1989).

[96] *Process Engineering*, **71**(5), 20(1990).

[97] Brownstein, A. M., *CHEMTECH*, **21**(8), 506(1991).

[98] 金子林，马欣，石油化工，**15**(5)，317(1986)。

[99] Lin, J. J., Kuifton, J. F., *CHEMTECH*, **22**(4), 248(1992).

[100] Mortreux, A., Petit, F. "Industrial Applications of Nomogeneous Catalysis", D. Reidel Publishing Co., Derdrecht/Bostou/Lancaster/Tokyo, 1988.

[101] 王乐夫，黄仲涛，天然气化工，**18**(3)，48(1993)。

[102] Bizzam, S. N., Gorbaty, L., "Chemical Economics Handbook", SRI International, 1995.

tangci

搪 瓷 Porcelain Enamels; Vitreous Enamels

马绍麟 中国轻工总会玻璃搪瓷研究所
蒋伟忠 中国轻工总会玻璃搪瓷研究所

1. **概况** …… 889
2. **基本特点** …… 890
2.1. 瓷釉组成 …… 890
2.2. 瓷釉与金属的密着 …… 892
2.3. 热应力 …… 893
2.4. 外观 …… 894
2.5. 搪瓷层体构造 …… 895
3. **生产工艺** …… 896
3.1. 瓷粉和釉浆制备 …… 896
3.2. 金属表面预处理 …… 897
3.3. 涂搪 …… 898
3.4. 烧成 …… 898
3.5. 装饰 …… 899
4. **性能检验** …… 899
4.1. 耐化学腐蚀性 …… 899
4.2. 耐温急变和耐热性 …… 899
4.3. 耐冲击性 …… 899
4.4. 耐磨性 …… 900
4.5. 光泽 …… 900
4.6. 铅和镉析出 …… 900
4.7. 搪瓷缺陷 …… 900
基本参考文献 …… 900

搪瓷是指在金属表面涂覆一层或多层玻璃质釉，通过烧成，两者发生物理化学反应而牢固结合的一种复合材料。搪瓷具有金属的机械强度，又具有表层瓷釉玻璃态特性。瓷釉层起到装饰和保护金属的作用，特种瓷釉还具有特殊性能。

中国过去称搪瓷为琺瑯，1956年经名词规范以后，琺瑯改为珐琅，而且只作为艺术搪瓷的同义词。有些行业如工业搪瓷亦习惯称作搪玻璃。在美国等一些国家称porcelain enamel，在欧洲一些国家称vitreous enamel。

与搪瓷类似的陶瓷涂层也用于保护金属，特别是对金属起高温防护作用。陶瓷涂层的特点是瓷层中主要含有结晶体。

1. 概 况

玻璃的制造起源于公元前2500~3000年，搪瓷出现的年代不很清楚，似乎是金属工匠为装饰要求，探索把有色玻璃料加工到金、银、铜等金属物件上的技艺。这种把玻璃质涂烧在贵金属上制造艺术品的技艺起源于古代地中海地区，古埃及最早出现艺术搪瓷，其次是希腊、罗马、西班牙和阿拉伯等国家和地区。罗马人将搪瓷艺术品技艺传入英国。4世纪后传播到意大利和其他西欧国家。中国于8世纪唐朝初期发展铜胎上搪瓷技艺，元朝时宫廷贵族普遍使用搪瓷香炉、花瓶、珠宝盒等器物，技艺日趋成熟，明朝景泰年间（1450~1456年）艺术搪瓷制品尤为著名，称为景泰蓝。

古代和后来的艺术搪瓷工艺技术有嵌丝珐琅、剔花珐琅、浮雕珐琅、画珐琅、透光和镶色珐琅等。嵌丝珐琅将金属扁丝弯曲作图案轮廓焊在金属坯件表面，形成分割空穴，填入彩釉玻璃，烧成后研磨和抛光，表面即出现由细丝勾划的搪瓷色彩图案，中国景泰蓝属此类艺术品。剔花珐琅是在金属厚坯件上用雕刻、镂槽、凿穴等方法剔成凹坑，充填彩釉玻璃，烧成并研磨和抛光，中世纪起在西欧盛行，在中国亦有所发展。浮雕珐琅在金属表面雕刻成浅层次浮雕，然后用透明或半透明搪瓷覆盖，烧成后透现浮雕图案，13世纪后流行于意大利、西班牙等地，在中国常用在银坯上，制品称为银兰。画珐琅将金属坯件首先表面涂烧均匀深色釉，再用白色釉勾出图案轮廓线，然后着上彩釉，其间不用金属丝分割。16世纪法国制作有立体感的画珐琅闻名于世，17世纪末中国广东的珐琅属于欧洲传入的画珐琅，又称为洋瓷。透光珐琅将金属扁丝

相互焊接组成框格或将金属坯件镂空穿透，用云母等作托片，充填彩釉玻璃，烧成后除去托片并磨光。各种艺术搪瓷制作方法和品种开发有时混合使用，并因具有特色而流传。

古代艺术搪瓷的制作发展均以金、银、铜为基材。19世纪初欧洲发展用于铸铁表面搪烧瓷釉，从此，搪瓷制品由仅作为工艺品发展为实用品。由于铸造技术的落后，尚不能制造薄壁轻便的铸铁搪瓷制品。19世纪中期钢板制造工艺技术开始发展，钢板搪瓷亦随之兴起，在欧洲出现一批搪瓷工厂，首先是德国和奥地利，开始了现代搪瓷的新纪元。此后，实用搪瓷的工艺技术和应用发展不断展开，并不断深入完善。中国现代搪瓷的制造于20世纪初开始，1916年建立的上海广大搪瓷工场和1919年建立的上海铸丰搪瓷股份有限公司是中国最早的搪瓷工厂，直至1949年的30年中，中国搪瓷工业发展缓慢，全国小规模生产的企业共30家，上海产量占总产量70%左右，其余分布在天津、广州、哈尔滨、武汉、重庆、沈阳等地。特别是50年代，上海的搪瓷工厂迁往内地，各地又新建了搪瓷工厂；同时又改造工艺技术和设备，扩大品种。各省、直辖市、自治区（除西藏外）都有搪瓷工厂，产量增加数十倍，除日用搪瓷外，卫生搪瓷、工业搪瓷都相继迅速地发展。

现代搪瓷经过了一个多世纪的发展，充分显示了这一材料的优点和用途。搪瓷瓷釉层保护了金属，能够抗高温氧化和耐酸、碱及其他化学品的腐蚀。搪瓷瓷釉层表面致密无孔，微生物不能在此生长，而且无气味和易于清洁。由于搪瓷的清洁状况、防护作用和装饰等优良特性，被很多应用领域选为最适用的材料，诸如：浴盆、盥洗用具、洗衣机和冰箱外壳、烹调用具、厨房器具、炉灶、水槽、洗碟机等。搪瓷的机械强度、化学稳定性和装饰性促使在建筑和构件方面有很多应用，诸如：贮仓、贮柜、墙面砖、墙面板、防护栏杆、管道、标牌等。由于搪瓷表面的致密性和优良的化学稳定性，被广泛地用于化学、医药和酿造工业，诸如：化学反应罐、高压釜、管道、阀门、搅拌器、贮槽、贮罐、酿造容器等。

迄今为止，搪瓷在组成、工艺、表现特征和应用特性等方面不断地发展，实用搪瓷生产出现了众多的方法和品种，分门别类，形成不同序列，适应各种用途的需求。为了区分繁多的类型，通常按照搪瓷的材料、工艺以及性能用途的不同方面对类型进行界定。

表1列举目前搪瓷生产中最常见的类型区分的细目。

2. 基本特点

搪瓷是金属表面覆盖一层或多层非金属无机材料，烧成熔融后的覆盖层形成瓷釉层，瓷釉层与金属形成牢固的密着，成为一种复合材料。

表1 搪瓷种类的区分

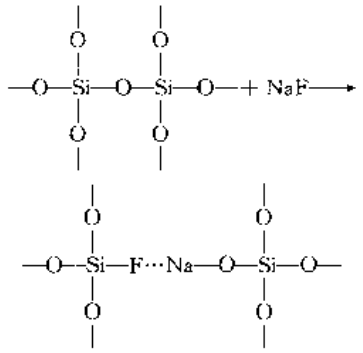
属性	区分	特点
材料属性	按底釉区分	锑铝底釉、镍底釉、钴底釉、钴镍底釉、混合底釉
	按面釉区分	钛白釉、钛彩釉、锑白釉、锑彩釉、锆白釉、锆彩釉、特种面釉
	按透明釉区分	含铅透明釉、无铅透明釉
	按基材金属区分	钢板、铸铁、铝、镀铝钢板、不锈钢、铜、银、金
工艺属性	按涂搪方式区分	手工浸搪、手工喷搪、干粉筛搪、机械喷搪、流动涂搪、湿法静电喷搪、电泳涂搪、静电干粉涂搪
	按涂搪层次区分	底釉一次搪、面釉一次搪、多次搪、二搪一烧、多搪一烧
	按烧成温度区分	低温烧成（＜820℃）、常规烧成（820～880℃）、高温烧成（＞880℃）
	按烧成方式区分	间歇烧成、连续烧成
	按彩饰方式区分	喷花、贴花、印花、洒花、杂斑、描绘
性能用途属性	按性能区分	耐酸、耐碱、耐磨、耐热、绝缘、发光、自洁、特殊性能
	按日用搪瓷区分	接触食物器皿、日用器具、卫生洁具、医疗器具、厨房用具、建筑装饰面板、家用电器构件、工艺品
	按工业搪瓷区分	反应釜、管道、热交换器、溜槽、贮罐、阀门和搅拌器等部件

2.1. 瓷釉组成

搪瓷瓷釉本质上是玻璃态凝固体，因此，瓷釉的化学组成系统类同于玻璃的化学组成系统。主要的玻璃形成物是 SiO_2、B_2O_3 和 P_2O_5。硅酸盐玻璃和硼硅酸盐玻璃被广泛地应用，硼酸盐玻璃和磷酸盐玻璃虽然熔融温度低，但是其耐碱和耐水的化学稳定性差。其他的玻璃形成物诸如 GeO_2、BeF_2、As_2O_5，由于性能上和经济上的原因，极少被用为玻璃的基本组成。搪瓷瓷釉的基本组成是碱硼硅酸盐玻璃系统并且具有适应搪瓷工艺所要求的特性。

瓷釉组成中的玻璃形成物 B_2O_3 和 SiO_2，两者都被称为玻璃物质结构中的网络形成剂，其余的组成为网络中间体和网络调整剂。网络结构单元是 $[BO_3]^{3-}$ 三角体和 $[BO_4]^{4-}$、$[SiO_4]^{4-}$ 四面体，这些三角体和四面体互相在角上连接，即角上的氧原子连接着二个硅或硼原子。这种连接的排列使玻璃结构形成连续的三维网络，同时这种排列在短程是有序的，远程是无序的，因而是不规则的三维网络结构。高温熔化成液态的玻璃熔体在很快冷却的过程中由于本身的粘度影响质点的排列，没有足够的

时间形成晶体而被冷却下来成为过冷的液体物质被固化。硼硅酸盐玻璃的连续三维网络结构中没有网络调整剂时，高温状态的液态玻璃处于熔化温度下的粘度很大，大约 1～1000Pa·s（10～10^4P）。熔融态玻璃的高粘度表明了网络结构有很强的互相连接键力和结合强度。玻璃结构中加入网络调整剂诸如碱金属、碱土金属或卤素化合物时，引起连续三维网络出现断键，例如下式：



可见，结构中存在 Na 和 F 离子处，网络不再连续。结构中网络调整剂存在越多，网络的断键也越多，使连接键力和网络结构强度大大地减弱，导致其粘度减小和烧成温度降低。设计瓷釉组成及其含量可以调节瓷釉的工艺特性和理化性质，例如，组成 SiO_2 含量增加则提高瓷釉烧成温度、减小膨胀系数和提高耐酸性；K_2O、Na_2O 含量增加则产生相反效果；Al_2O_3 和 ZrO_2 含量增加则提高烧成温度和提高耐碱性。

搪瓷瓷釉首先是将瓷釉原料混和进行高温熔化而得到瓷釉熔块。表 2 和表 3 列举了几种瓷釉熔块的化学组成和配合料原料组成。原料中的矿物原料诸如长石、石英等是 SiO_2、Al_2O_3 等组成的廉价来源，另一类原料主要是控制纯度的化工原料。熔块的组成设计必须使其具备适应熔化和烧成的粘度特性和某些适合要求的理化特性，此外，组成中还须包含乳浊剂和密着剂，前者使瓷釉有足够的遮盖力，后者促进瓷釉与金属表面牢固结合。对于要求呈现各种颜色的瓷釉而言，熔块组成中须加入不同的着色剂以产生预期的颜色，但也严格控制原料组成中伴有不需要的着色杂质，对于要求呈白色的瓷釉来说，同样地需要严格控制原料组成中的着色杂质，诸如矿物原料中氧化铁含量。

瓷釉釉粉和釉浆制备过程中须经过球磨工艺。干法涂搪要求的釉粉制备除了球磨时可加入着色剂以外，一般不加其他磨加物。湿法涂搪要求的釉浆制备则需要添加磨加物，一般为釉浆悬浮剂、釉浆停留剂和其他改善性能的磨加物及添加乳浊剂和色素。熔块球磨成浆时如果没有悬浮剂则熔块颗粒很快沉降。最常用的悬浮剂是粘土、膨润土等。金属表面不具有吸水性，在垂直面上釉浆无法停留会往下淌失，停留剂是一种电解质，在水中发生电离，负电性粘土和正电性离子粘附后与水分子形成胶粒，使釉浆变得很稠，在金属表面能保持一定的厚度。最常用的停留剂如亚硝酸钠、硼砂、铝酸钠、碳酸钾、氯化钾等。表 4 示出球磨制浆时采用的磨加物大致比例。

表 2　瓷釉熔块化学组成实例，%（重量）

化学组成	底釉		钛白釉白釉	钛彩釉			锑白釉白釉	锑彩釉	
	软性	硬性		湖蓝	果绿	奶黄		湖蓝	果绿
Na_2O	16.97	15.56	12.08	10.00	12.35	10.87	10.55	14.89	10.36
K_2O	2.25	0.27		4.15		3.06	5.05		3.42
CaO	0.87	0.54			0.76				
Al_2O_3	7.62	1.13	2.07	4.52	2.14	3.28	8.17	4.51	5.50
B_2O_3	12.98	9.41	14.52	15.72	17.97	17.15	6.33	6.37	6.77
SiO_2	45.84	60.30	38.26	36.85	40.89	38.43	59.05	41.06	40.89
CaF_2	9.21	10.17					3.37	5.39	4.07
MnO_2	2.34	1.76							
CoO		0.49						0.09	
NiO	1.92	0.37							
TiO_2			18.46	17.80	17.87	19.17	5.89		
Na_2SiF_6			9.15	8.25	5.71	7.49	8.76	9.30	9.40
ZnO			1.77					2.94	2.93
MgO			1.73						
P_2O_5			1.96						
CuO				2.46	2.28			1.94	0.69
Fe_2O_3				0.25					
Cr_2O_3					0.03	0.05			0.69
BaO								1.47	
Sb_2O_3							12.83	9.30	10.11
V·26								2.74	5.14

表 3　瓷釉熔块原料组成实例，%（重量）

原料组成	底釉		钛白釉	钛彩釉			锑白釉	锑彩釉	
	软性	硬性	白釉	湖蓝	果绿	奶黄	白釉	湖蓝	果绿
长石	21.00	2.70	9.30	19.66	7.60	14.00	38.15	12.56	22.20
石英	24.20	48.26	23.29	16.73	27.08	21.00	8.80	27.96	20.05
硼砂	28.00	21.60	30.92	34.24	38.00	36.68	14.91	14.48	15.74
碳酸钠	3.50	15.20					4.61	10.51	3.93
硝酸钠	7.50	0.92	3.38	6.57	7.00	7.00	6.61	6.46	9.78
萤石	7.50	8.80					3.02	4.58	3.47
氧化锰	1.80	1.82							
氧化镍	1.50	1.30							
氧化钴		0.40						0.004	
氧化钛			14.52	14.25	14.00	15.00	5.13		
氧化锌			1.39					2.47	2.48
氧化镁			1.35						
磷酸三钠			8.71						
冰晶			7.16	6.57	4.50	6.25	7.64	7.79	7.94
氧化铜				1.96	1.80			1.626	0.59
氧化铁				0.02					
红钒钾						0.07			1.13
氧化铬					0.02				
氧化锑							11.13	7.74	8.55
碳酸钡								1.56	
V 26								2.26	9.14

表 4　瓷釉釉浆磨加物配比组成

类别	熔块	粘土	水	亚硝酸钠	硼砂	碳酸钾	色素
底釉	100	6～8	45～55	0～0.5	0～0.5		
面釉	100	6～7	45～55			0～0.5	
装饰釉	100	3～5	45～55			0～0.3	0.5～8

很显然，干粉涂搪是将熔块磨成细粉用于涂搪，在不添加磨加物情况下烧成后瓷釉层化学组成完全取决于熔块化学组成，湿法涂搪则不然，釉浆中既有熔块又有多种磨加物，烧成后瓷釉层化学组成既包含熔块所有的组分，又包含磨加物中不能烧失的组分如粘土、氧化钠、氧化硼等。由于釉浆中熔块比例非常高，因此熔块是瓷釉层的主要组成，但仍应注意磨加物引入的组成含量对瓷釉层的影响。

瓷釉的性能主要取决于其化学组成，组成配方的设计应符合生产工艺和使用性能的诸多要求，诸如瓷釉与基材金属良好的密着，瓷釉与金属相适应的热膨胀系数、预期的化学性能如耐酸、耐碱和物理性能如耐磨、耐热、高反射率和合意的颜色等。其他物理性质如表 5 所示。

表 5　瓷釉的部分物理性质

性质	数据
密度，g/cm³	2.5～2.6（含铅釉为 3.0 以上）
硬度（洛氏）	5～7
抗张强度，MPa	40～90
抗压强度，MPa	800～1500
弹性模量，GPa	50～90
介电常数	5～10

2.2.　瓷釉与金属的密着

瓷釉涂搪在基材金属上经烧成后与金属产生牢固结合，对金属起到保护作用，这种牢固结合被称为密着，密

着程度的评定通常不是测量剥离金属上瓷釉层所需要的力，也不对瓷釉层与金属结合的强度进行评价，而是依据搪瓷受冲击或被弯曲破坏的部位保留瓷釉层数量的程度。如果搪瓷受冲击或被弯曲以后破坏的部位面积中瓷釉层完全剥落，金属完全暴露，则该密着性极差。具有优良密着性能的搪瓷往往在被破坏的部位瓷釉层呈丝网状裂开而瓷釉仍然牢固地附着在金属上。按照这一概念，各国都制订了根据被破坏的部位中保留在金属坯体上的瓷釉层的数量多少来评定搪瓷密着的优劣。

搪瓷要求具有优良的密着。长期来事实证明含钴原料加入到瓷釉中对提高搪瓷的密着十分有效，因此，氧化钴是一种优良的密着剂，在钢板搪瓷瓷釉组成中通常加入氧化钴 0.5%左右。搪瓷密着的机理仍然不完全清楚，钴促进搪瓷密着也仍然是进行着的研究项目。除了钴以外，镍、钼、锑等氧化物加入瓷釉组成也能明显地提高搪瓷的密着。

长期以来，关于搪瓷密着机理和采取措施促进搪瓷密着方面进行着大量的工作。密着和浸润是关联的，金属表面的粗糙和烧成时金属被熔融瓷釉侵蚀而粗化都将增加搪瓷密着。烧成时金属表面形成的枝晶体也增加搪瓷密着。在氧化气氛中进行烧成时，瓷釉浸润金属同时金属表面存在氧化，金属表面的氧化铁溶解于熔融瓷釉并在瓷釉和金属表面的相互扩散中形成中间层，其间发生一系列物理和化学反应，其中包括密着剂参于的氧化和还原反应。由于中间层的存在，搪瓷的密着除了金属表面粗糙与瓷釉层产生机械的咬合力以外还包含金属、金属氧化物和瓷釉层之间的化学键结合力。

2.3. 热 应 力

金属随温度升高而膨胀和随温度降低而收缩的热膨胀系数在一定的温度范围内是恒定的。瓷釉是玻璃态物质，在低温范围内属弹性体，升温到转变温度 T_g 时热膨胀系数显著增大，温度继续升高到软化温度 T_s 时瓷釉成为粘弹性体，热膨胀系数开始倒回。图 1a 提供金属和瓷釉的温度-膨胀测量结果，线段的斜率即为热膨胀系数。

搪瓷烧成时随着温度升高，瓷釉的粘度减小，高温时瓷釉粘滞流动并在金属表面铺展。经高温（750~800℃）烧成完成后粘滞的瓷釉层由于瓷釉粘弹性，瓷釉层不会产生应力。温度冷却到低于软化温度 T_s，瓷釉层渐渐成为弹性体，膨胀（收缩）系数的不相一致导致产生应力（图 1b）。开始产生应力时瓷釉层膨胀系数大于金属，瓷釉层产生张应力，金属产生压应力。进一步冷却到转变温度 T_g 以下时瓷釉膨胀系数小于金属，瓷釉层产生压应力，金属产生张应力。瓷釉层最终保留的应力称为瓷釉层剩余应力。图 1b 表示了瓷釉层热过程的应力状态。应予指出，当瓷釉层与金属的膨胀系数差异越大时，产生的应力越大；两者的膨胀系数接近时，产生的应力就比较小；两者的膨胀系数相同则不产生应力。

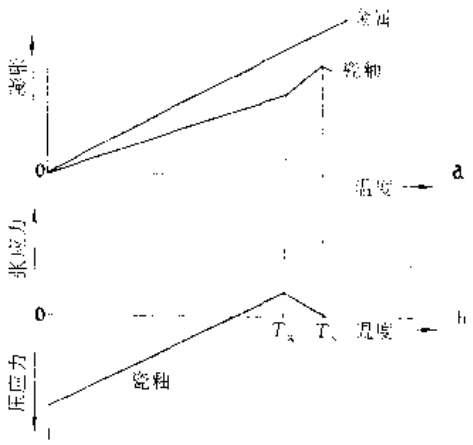


图 1　搪瓷的热应力

a. 瓷釉和金属的热膨胀；

b. 温度冷却时搪瓷层应力状态

由于玻璃态物质随着温度降低时从粘滞材料转变为弹性材料的过程是逐渐变化的。转变期间仍缓慢地松弛应力，亦即在这期间如果降温很慢或者保温，应力将消除。完全成为弹性材料后，产生的应力不会松弛。因此，瓷釉层应力分析还应包含冷却速度和粘度特性因素。

搪瓷瓷釉层剩余应力呈压应力是理想的，因为瓷釉和其他硅酸盐材料一样，抗压强度（约 1400MPa）大大地高于抗张强度（约 70MPa）。通常是瓷釉层张力负荷超过抗张强度时发生裂损。瓷釉层存在剩余压应力时能够增加瓷釉层对张力负荷的承受能力，因为张力负荷施加于瓷釉层时必须先中和瓷釉层的剩余压应力。当然，瓷釉层中剩余压应力应该控制适度，过于大时则在搪瓷器件曲率半径较小的部位很可能发生爆瓷。另外，搪瓷烧成冷却时瓷釉层产生的张应力过于大时瓷釉层会发生细裂纹；搪瓷器件再热时瓷釉层产生的张应力过于大时也会发生微细裂纹俗称头发丝的裂瓷。

瓷釉层剩余应力大小的影响参数除了瓷釉层与金属层的膨胀系数差异外，还和两者的相关厚度、产生应力的温差范围以及弹性模量等参数有关。图 2 表示涂有瓷釉的金属，烧成时其长度为 L_0。如果金属和瓷釉不相互结合，则冷却到室温时金属的长度为 L_M，瓷釉的长度为 L_E。由于烧成后金属与瓷釉牢固结合而收缩为同一长度 L。金属的较大收缩使瓷釉层长度压缩 ΔL_E，亦即金属层施予瓷釉层压缩作用力 P；瓷釉的较小收缩则使金属层长度伸张 ΔL_M，亦即瓷釉层施于金属层拉伸作用力 P。两者形变不等而作用力相等。如以下式表示则为：

对瓷釉层而言　$\dfrac{P}{bd_E}=\sigma_E$；$\sigma_E=E_E\cdot\dfrac{\Delta L_E}{L}$

对金属层而言　$\dfrac{P}{bd_M}=\sigma_M$；$\sigma_M=E_M\cdot\dfrac{\Delta L_M}{L}$

式中 d_E，d_M ——为瓷釉层和金属层厚度；

b ——宽度；

σ_E，σ_M ——为瓷釉层和金属层的应力；

E_E，E_M ——为瓷釉和金属的弹性模量。

同时，金属层和瓷釉层收缩的关系可以下式表示：

$$L_E - L_M = \Delta L_E + \Delta L_M = (\alpha_M - \alpha_E) \cdot L \cdot \Delta T$$

式中 α_M，α_E ——为金属和瓷釉的线膨胀系数；

ΔT ——为瓷釉产生应力的温度与室温的差值。

综合以上各式，实践中金属层和瓷釉层的剩余应力、形变等都可粗略地计算求得。而且从以上各式可以得出规律：(1) 瓷釉的膨胀系数低于金属的差值越大或瓷釉产生应力的固化温度越高时，瓷釉层的剩余压应力越大，形变也越大；(2) 瓷釉层的厚度越小时剩余压应力就越大，形变也越大；(3) 采用膨胀系数较高和弹性模量较高的金属或者金属层较厚时，也使瓷釉层的剩余压应力增大，形变也增大。

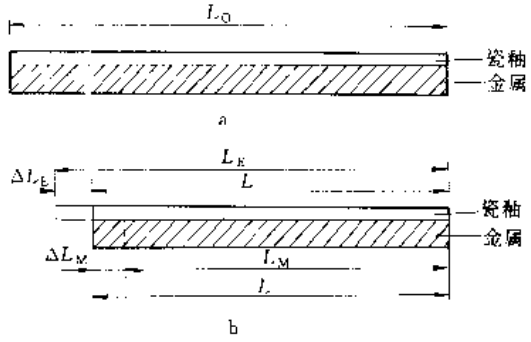


图2 搪瓷的收缩状况

a. 高温时；b. 室温时

用于搪瓷的各类金属的线膨胀系数大致如下：

钢板为(110～140)×10^{-7}cm/(cm·℃)

铸铁为(100～130)×10^{-7}cm/(cm·℃)

铝为235×10^{-7}cm/(cm·℃)

铜为170×10^{-7}cm/(cm·℃)

瓷釉一般采取面釉为(85～110)×10^{-7}cm/(cm·℃)，底釉为(90～120)×10^{-7}cm/(cm·℃)以适应各类钢板和铸铁。通常，为了掌握和调整瓷釉的膨胀系数，对瓷釉的化学组成采用加和公式进行0～300℃温度范围内的膨胀系数的大致计算。加和公式为：$\alpha = a \cdot \alpha_a + b \cdot \alpha_b + c \cdot \alpha_c + \cdots\cdots \times 10^{-7}$

式中 a，b，c…… ——为瓷釉化学组成中各组分含量，%(重量)；

α_a，α_b，α_c…… ——为按%(重量)组分计算热膨胀系数的计算系数。

表6列出了瓷釉体膨胀系数的计算值。体膨胀系数cm^3/(cm^3·℃)是线膨胀系数cm/(cm·℃)的3倍。从表6中可以看出SiO_2含量高的瓷釉具有较低膨胀系数，碱金属和碱土金属氧化物将提高瓷釉的膨胀系数。

表6 瓷釉体膨胀系数的计算值

组分	计算系数	组分	计算系数	组分	计算系数
Al_2O_3	5.0	Cr_2O_3	5.1	NiO	4.0
AlF_3	4.4	Fe_2O_3	4.0	P_2O_5	2.0
As_2O_3	2.0	K_2O	8.5	PbO	3.0
B_2O_3	0.1	Li_2O	18.0	SiO_2	0.8
BaO	3.0	MgO	0.1	SnO_2	2.0
BeO	4.7	MnO	2.2	Sb_2O_3	3.6
CaO	5.0	Na_2O	10.0	TiO_2	4.1
CaF_2	2.5	NaF	7.4	ZnO	1.8
CeO_2	4.2	Na_2AlF_6	7.4	ZrO_2	2.1
CoO	4.4	Na_2SiF_4	5.0		
CuO	2.2	$NaSbO_3$	4.6		

2.4. 外 观

瓷釉主要是玻璃相，但由于在组成中加入了乳浊剂，因而就存在相应的细小颗粒晶体悬浮于玻璃相中，这些细小颗粒使入射光受到阻扰而引起漫反射，从而导致瓷釉乳浊，对底材金属和底釉起到了遮盖作用。

搪瓷制品有一次搪和多次搪。一次搪是在金属上搪烧一层瓷釉就能达到使用的要求，多次搪是在金属搪烧底釉层后再搪烧一层或多层面釉以达到使用的要求。由于搪瓷制品不允许瓷釉层太厚，因而，面釉必须有高乳浊度。很多搪瓷制品是白色的，因而，白度又成为白面釉层的一项重要指标。

瓷釉的乳浊度或白度主要取决于瓷釉中的晶体乳浊剂的类型(如氧化锑、氧化锆或氧化钛)、结晶数量和颗粒尺寸以及在瓷釉中的分散度。乳浊剂的折射率与瓷釉玻璃相的折射率(1.50左右)相差的绝对值(不论正或负)越大，入射光的漫反射率也就越高，乳浊度越强。表7列出瓷釉乳浊剂的折射率和其与瓷釉玻璃相折射率的比较。

表7 瓷釉乳浊剂的折射率

乳浊剂	折射率	与瓷釉折射率(1.50)的差值
TiO_2(锐钛矿)	2.55	+1.05
TiO_2(金红石)	2.72	+1.22
ZrO_2	2.40	+0.90
ZnS	2.37	+0.87
CeO_2	2.33	+0.83
Sb_2O_5	2.09	+0.59
SnO_2	2.04	+0.54
Sb_2O_3	2.01	+0.51
AlF_3	1.24	−0.20
NaF	1.33	−0.17
CaF_2	1.43	−0.07

1940年以前最常用的乳浊剂是氧化锑和氧化锆，后来开始采用氧化钛，目前二次结晶的钛白瓷釉被广泛地实用于白色钢板搪瓷。钛白瓷釉中的氧化钛以两种晶型存在：锐钛矿晶型和金红石晶型。两者相比，锐钛矿晶型是偏优的，因为对于最大反射而言其结晶粒度大小呈现恰当的范围(0.1～0.2μm)，并因而产生最合意的蓝白色。较小的结晶粒度产生过多光散射而产生不太满意的偏蓝色调，较大的结晶粒度则产生奶白色调。与金红石晶型相比，锐钛矿结晶不长大并且不因烧成温度变化而改变大小。钛白釉色调的稳定可以通过调整瓷釉组成使锐钛矿晶型在整个烧成温度范围内作为主要晶型。图3示出钛白釉于不同温度时二次结晶锐钛矿和金红石相对数量的状况，可看出烧成温度过高时容易形成金红石晶型。同时，图3还示明P_2O_5组分的存在对瓷釉在烧成时TiO_2以锐钛矿晶型析出起促进作用。瓷釉中含有SO_3、NO_3、As_2O_3等成分也对TiO_2以锐钛矿晶型析出产生有利影响。

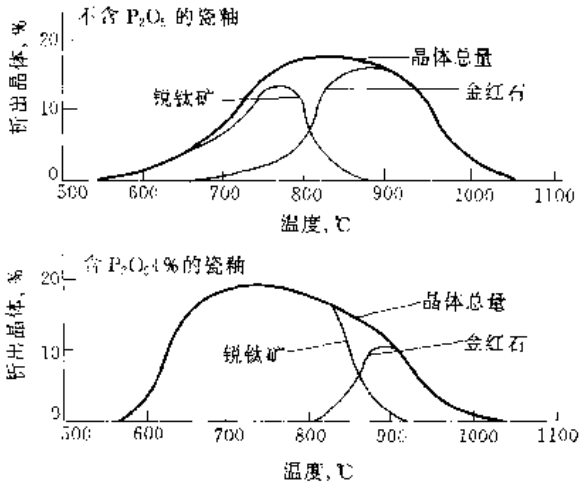


图3　TiO_2晶体析出与温度及含有P_2O_5的关系

钛白瓷釉用于钢板搪瓷上具有优良的遮盖力和白度，0.07～0.08mm薄的釉层已能遮盖住深色的钴蓝底釉，产生有光泽的白色瓷面。从图4中显示出钛白釉厚度为0.09～0.12mm时瓷釉层反射率可达到75%～80%甚至更高，而锆釉或锑釉要达到这一反射率程度，釉层必须非常厚。锑白瓷釉通常用于无色底釉的铸铁搪瓷上，铸铁搪瓷的瓷釉层大大地厚于钢板搪瓷，采取热洒干粉工艺热洒二遍以形成平滑均匀的高反射面釉层，其漫反射率也能达到75%以上。

制造带色彩的搪瓷面釉可以采取在瓷釉熔块中熔加着色剂或磨加色素两种方法，可以得到几乎任何主波长、饱和度和亮度的色调。熔加着色剂是将含着色元素的原料加入在熔块配合料中经熔炼制成有色熔块（见表2和表3）。磨加色素是将着色元素化合物在釉浆研磨时添加在球磨配合料中，经过研磨悬浮于釉浆中，如表4所示。

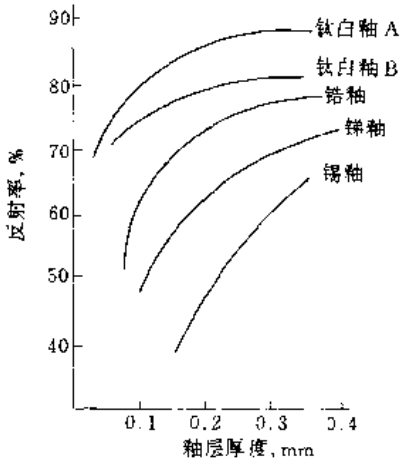


图4　各种瓷釉的反射率

这两种方法可以单独采用，也可以同时采用，有时磨加是用于对有色熔块的颜色作进一步调节。装饰性一次搪制品也有采取面釉熔块磨加底釉深色熔块来产生细散斑点釉的办法。底釉一次搪制品（亦称单搪）烧成前用乳白瓷釉点缀也是常用办法。

2.5.　搪瓷层体构造

搪瓷由金属和瓷釉层相结合构成。搪瓷经过烧成以后其层面结构经历了物理和化学的反应，成为内容复杂的结构。通常的搪瓷瓷釉层含有底釉层和面釉层，存在底釉层是为了瓷釉层与金属的密着，底釉按含有密着剂的种类可分为镍底釉、钴底釉、钴镍底釉、锑钼底釉和混合底釉。钴镍底釉应用范围最广，呈深色。锑钼底釉呈乳白色，称白底釉。为了使搪瓷制品光洁美观和具有各种不同特性，在底釉层上有一层或多层遮盖力良好的面釉层。面釉层和底釉层以及金属材料之间存在着扩散和渗透，尤其是底釉与金属之间的反应是搪瓷密着的必要反应，图5表示了搪瓷层体状况。这些反应以及氧化铁生成、溶解和扩散形成底釉和金属之间的中间层，增强了密着。磨加物产生的气体和釉料夹杂的空气则使瓷釉层中有直径不一的气泡，尤其是底釉层中气泡更多，底釉中含有的水分在烧成时与金属反应产生氢气，同时钢中的碳被氧化形

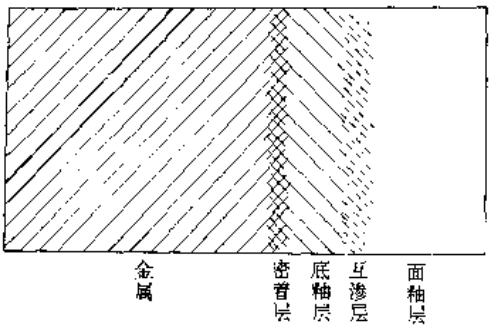


图5　搪瓷层体示意图

成二氧化碳气体，都在底釉层中形成气泡甚至针孔缺陷。另外，玻璃态瓷釉中还析出与乳浊剂相应的晶体和磨加物悬浮剂如粘土等残留晶体存在于瓷釉层中。钢板搪瓷底釉和面釉组成的瓷釉层总厚度约为0.12～0.20mm。钢板厚度依据制品的强度要求来确定，通常为0.4～2.0mm，用于工业的搪瓷钢板则更厚。铸铁搪瓷的瓷釉层比钢板的厚得多，干粉热洒涂搪的瓷釉层总厚度达到0.50mm以上。

一次搪钛面釉可以成功地直接搪烧于钢板而没有底釉层，一次搪制品要求采用脱碳钢板作基材，并且采取钢板披镍。一次搪的瓷釉层厚度大约0.08～0.13mm。采用脱碳钢板是为了避免钢板中碳或碳化物形成二氧化碳气体而产生的面釉层针孔。

一次搪面釉与金属的密着显然没有底釉的作用，金属表面的氧化取决于釉料间隙的空气和磨加物释放的水。在金属表面沉积一层金属镍膜能够促进瓷釉层与金属密着。采用底釉的搪瓷常常附加这种披镍工艺，一次搪时金属的披膜措施尤其显得必要。镍披膜是在钢板表面形成不连续的镍沉积层，厚度约为0.3μm。

3. 生产工艺

搪瓷生产工艺从原材料进厂开始，经过瓷粉和釉浆制备、金属表面预处理、一次或多次涂搪和烧成，必要时还经过装饰涂搪和烧成等一系列工序，完成金属坯件表面涂搪和装饰的整个生产制造。钢板和铸铁搪瓷生产流程示于图6。

3.1. 瓷粉和釉浆制备

搪瓷用的瓷釉有各种不同的类型，具有各自的特性，如表2和表3中各类瓷釉的化学组成和配合料组成各有不同。瓷釉的原料包括廉价的矿物原料和控制纯度的化工原料。按照配合料组成的要求将粉状原料进行称量和混合。

混合均匀的配合料经过高温（1300～1350℃）熔制，熔制过程完成各组分原料分解、挥发、化合、熔化、均化、澄清等物理化学反应，形成均匀一致的透明熔体。熔制过

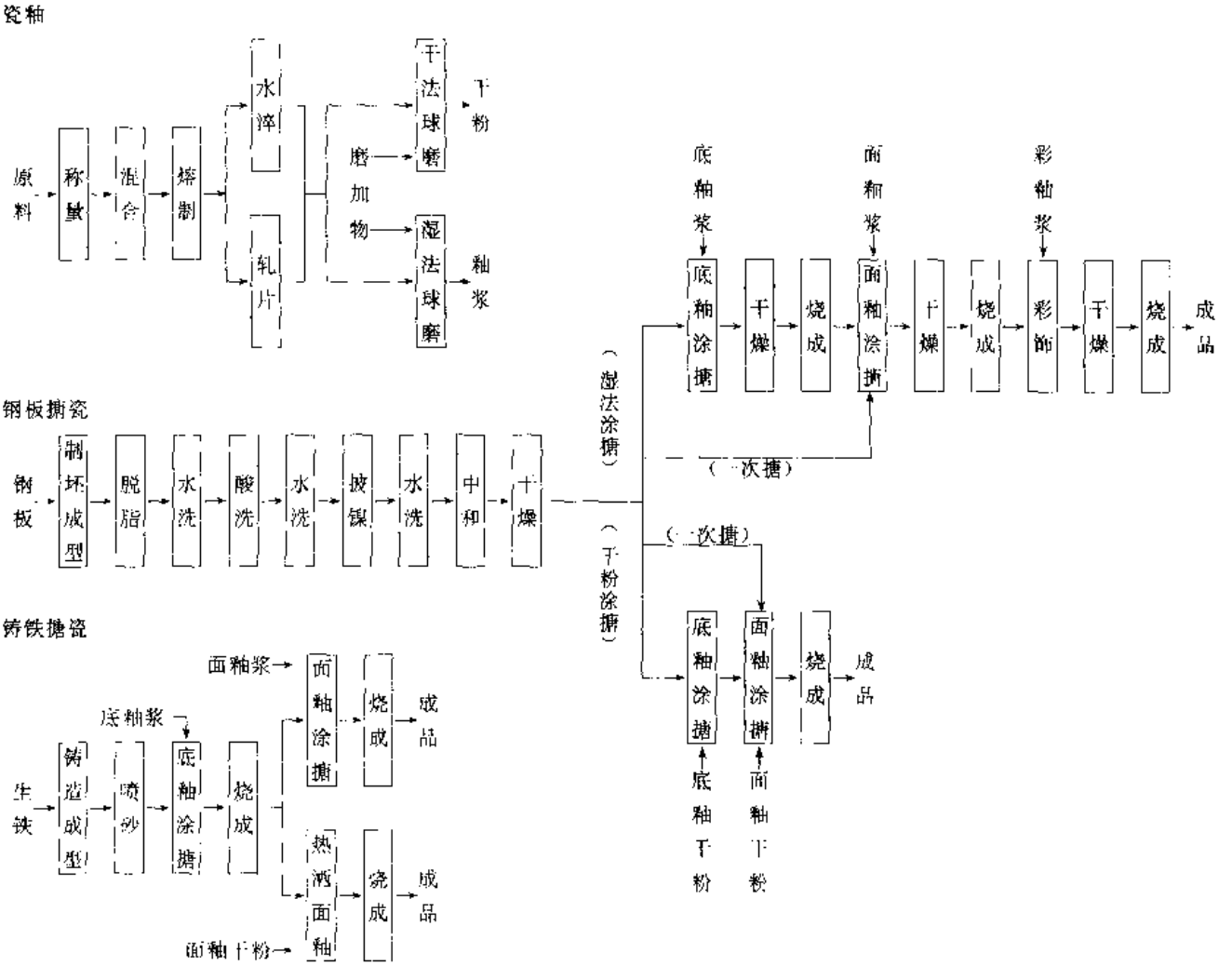


图6 搪瓷生产工艺流程

程通常在高温池炉中连续进行，配合料不断地从池炉一端加入，熔制好的熔体从池炉另一端不断地流出，流出的熔体成一细流注入水中激碎或注在通冷却水的金属滚筒间轧成薄片，经淬冷或轧薄的熔体称为熔块。熔块呈脆性，无论是小颗粒或是片状都容易被球磨加工。小规模或小批量熔块的生产和试验研究也可以采取坩埚炉或转炉进行间歇的周期生产。熔块用干法球磨或湿法球磨磨成细粉。熔块细粉也可以作为商品在市场出售。球磨的磨料采用直径为3～8cm的瓷质或高铝质球，有时采用天然鹅卵石。为了得到细度适应要求的熔块细粉，应确定的重要参数有球磨速度和时间、熔块投入量、装球量和球石大小等。底釉细粉要求细度小于74μm（200目）的颗粒占95%，面釉要求更加细些，其细度小于44μm（325目）的颗粒占98%。

对于通常的湿法涂搪，瓷釉熔块须制备成釉浆，熔块加入粘土和一定的电解质和水一同球磨，磨成稠度相似于厚咖啡奶油状的稳定悬浮的细颗粒釉浆（釉浆球磨配合料组成见表4）。球磨中所有的投入物料诸如熔块、粘土、水和其他材料的量和纯度都会影响釉浆的流变特性以及搪瓷烧成后的理化性能如耐酸性、乳白度和光泽等。干法涂搪则简单得多，只需干的细粉，称为瓷粉或釉粉，有时就称为干粉。

3.2. 金属表面预处理

用于搪瓷的金属有黑色金属（钢板、铸铁）和有色金属。大部分常用搪瓷制品采用钢板作底材，最普遍的是薄钢板。铸铁主要用于制作浴盆、槽、灶具等。化工设备如反应罐、蒸发釜等可用铸铁制作，也可用厚钢板制作。采用镍铬铁系统的不锈钢为底材的搪瓷只用于高温部件和耐蚀部件。铝作为搪瓷底材也愈加广泛地采用。有色金属中铜和铜合金以及贵金属中银和金专门用于制作艺术制品和某些电子和加热部件。

用于搪瓷的金属应有均匀的化学性质和金相组织，不存在缺陷，为了在搪瓷烧成后具有良好的密着，底材金属表面应易于氧化，并且应使瓷釉易于浸润。搪瓷特别要求底材金属在烧成时不应产生和放出气体。例如由于钢板的碳含量太高，烧成时瓷釉中含有的水分和碳会反应产生氢气进而产生鱼鳞爆，同时由于脱碳释放碳酸气体，瓷面会产生气泡。

搪瓷用的钢板必须具有适宜的化学成分，首先取决于含碳量，钢板中容许的含碳量一般为0.1%～0.12%，特殊处理的钢板含碳量可达0.2%。钢板表面组成也很重要，沸腾钢钢板表面含碳量较少，适合于搪瓷，而镇静钢里碳是均匀分布的，不适合用于搪瓷。钢板的生产中还可以在工艺中对钢板进行脱碳处理，使钢板表面脱碳为零碳钢。除此以外，钢板的其他成分含量和金相组织都对其机械和物理性能以及涂搪烧成质量有复杂的影响。表8列出用于搪瓷的几种金属材料的成分分析值。

金属板材成形坯件通常采取的是冲压、弯曲、剪切等手段，很多坯件要求焊接，焊接最重要的是形成的焊缝必须均匀一致且平滑，使焊接处经过涂搪烧成不会产生缺陷。铸铁坯件采取常用的铸造方法，但是，必须格外小心防止表面有异物，特别是气泡，异物会引起涂搪烧成后产生缺陷。

金属坯件表面必须进行表面处理，使其完全清洁并保持清洁直到最后涂搪烧成，用手接触金属表面也会引起涂搪烧成缺陷。铸铁坯件和厚钢板坯件不易变形，大多采取喷砂进行表面处理，喷砂磨料一般是砂、碳化硅和钢珠。薄钢板坯件最适合和最经济的表面处理方法是化学脱脂酸洗，采用碱和皂液去除金属表面脂肪油污以及采用酸液去除金属表面的氧化皮。

工厂的化学处理过程通常是在连续的脱脂酸洗设备

表8　用于搪瓷的几种金属材料成分分析值，%

钢铁					
种　类	C	Mn	P	S	Si
冷轧沸腾钢钢板	0.08	0.35	0.15	0.03	
低碳钢板	0.03	0.04	0.01	0.03	
零碳钢板	0.002	0.03	0.008	0.026	0.004
铸铁	3.25～3.35	0.45～0.60	0.60～0.70	<0.09	2.5～2.6

铝和铝合金							
种　类	Al	Cu	Si	Mn	Mg	Zn	Fe
纯铝	>99						
铝合金	>93	<0.1	4.5～6.0	<0.05	<0.3	<0.2	<0.8

不锈钢					
种　类	C	Ni	Cr	Mo	Fe
不锈钢A	<0.12		16～18		余量
不锈钢B	<0.08	8～11	18～20		余量
不锈钢C	<0.35		25		余量

中进行。金属薄板坯件放在专用的连续运作的挂篮中，首先通过脱脂工序，然后进行酸洗、披镍和中和处理。有些工厂在金属表面无氧化锈斑的情况下减去了酸洗工序。也有不少工厂当搪瓷密着良好时不进行金属披镍。

脱脂时采用的溶液组成取决于须去除的脂肪、油和固体物的类型和数量，包括金属成形坯件时使用的润滑剂。金属表面沾染的植物油脂可以只用碱液皂化去除，但矿物油脂必须用皂液去除。通常采用的溶液含有碱、碱盐和肥皂，碱盐可起缓冲作用，保持溶液大致稳定的pH值。脱脂时碱性脱脂剂通常的加入浓度为25～40g/L水溶液，于80～90℃温度下运作。

金属薄板坯件脱脂后浸入一个或多个80～95℃水槽中进行水洗，然后移送到酸洗液中，含6%～8%硫酸的酸洗液盛放在衬铅木槽或不锈钢槽中保持70℃左右，浸泡时间一般为5～10min，须足以去除金属表面全部的氧化皮。酸洗液中还加入少量阻蚀剂，降低金属在酸洗液中溶解度。

坯件酸洗后在80～90℃水槽中保持约3min去除表面酸液，然后进行电化披镍或化学披镍，使金属表面有一层薄的镍膜，阻挡铁再发生氧化并促进与瓷釉层密着。电化披镍时用电解方法沉积一层很薄的镍膜，镍离子由阳极提供。化学披镍时坯件浸入浓度15～20g/L镍盐的溶液中，镍盐通常为硫酸镍，其溶液pH值保持4.5～5.5之间，盛放在木槽或不锈钢槽中保持温度75℃，坯件浸泡时间大约4～6min，镍的沉淀量通常是0.5～1.0 g/m²。

坯件从披镍浴中移出，浸在70～75℃热水中并很快移送到中和液中去除金属表面的残留酸。中和液通常是碳酸钠和硼砂溶液。然后在保持110～120℃并空气循环的干燥器中使坯件快速充分地干燥而不生锈。这时的坯件可用于涂搪。

采取一次搪面釉的金属坯件表面预处理操作中还包括硫酸铁侵蚀，间歇地将双氧水加入到浓度为1%硫酸铁溶液中，使硫酸亚铁再氧化成硫酸铁，这一加速酸蚀过程通常是硫酸铁 —硫酸亚铁— 硫酸铁。通过这一过程将侵蚀掉20g金属铁/m²金属坯件。

3.3. 涂 搪

在表面清洁的金属坯件上施敷一层釉浆或釉粉的操作称为涂搪。坯件表面的釉浆层或釉粉层必须涂搪得到适当厚度并且均匀一致。底釉一般采用湿法釉浆，大制品采取喷涂或流动涂搪的方法，小制品则采取浸入釉浆槽中的方法进行涂搪。面釉也可以采取同样的方法进行涂搪，还可以采取静电喷涂或电泳方法。铸铁坯件底釉采用冷喷而面釉采用干粉热洒的方法涂搪。热洒时通常是用一长柄的筛具颠动，筛具内干的瓷釉粉洒撒在灼热的铸铁坯件表面。上过底釉的铸铁件从870℃以上的烧成炉中移出进行热洒后再回到烧成炉中，通常是经过二次洒撒和烧成周期。近年来除了传统的涂搪方法外，干粉静电喷搪得到实际应用，并且具有良好的发展势头。

釉浆湿法静电喷搪有良好的发展。瓷釉离开喷枪雾化并经过100kV高场强电场，带负电荷瓷釉颗粒被吸引到处于接地电位的金属坯件表面，通常都采用自动控制。这一方法能产生均匀一致的瓷釉层厚度。

电泳涂搪也是工业化的应用方法之一。金属坯件带正电荷，负电荷的一极处于釉浆中，被浸没在釉浆中的金属坯件吸引带负电荷的瓷釉颗粒，于是瓷釉颗粒紧密地附着并包住金属坯件，通常也采用自动控制。这一方法适用于形状不太复杂的坯件上产生均匀一致瓷釉层。

干粉静电喷搪方法用的干粉用高绝缘有机物进行包裹，通过气流输送到喷枪，喷枪使喷射的干粉颗粒带电荷，被涂搪的金属坯件处于接地电位。为了使带电荷的瓷釉粉牢固地附着在金属坯件表面，瓷釉粉必须具有较高的电阻率。瓷釉粉被包裹前的电阻率是10^6～$10^8\Omega\cdot cm$，用硅酮基有机物包裹后电阻率可高达$10^{18}\Omega\cdot cm$。瓷釉层厚度可以根据其电阻率进行调节，因而瓷釉层厚度的均匀性极好，大约±6μm，即使是弧形表面也同样可以厚度一致。

静电喷搪用的干粉加工技术与有机涂料制备技术相似。与传统的湿法涂搪相比，干法静电喷搪用的干粉不需要像釉浆那样用粘土作悬浮剂，粘土属于难熔磨加物，因此，干法静电喷搪的制品可以在较低温度下烧成，除节约能源以外可减少金属变形，并可采用高碳非优质钢板而节约优质材料，也不需要在制品坯件构造上采取加强结构。

干法静电喷搪对于二搪制品可以进行二搪一烧，不需要中间干燥和烧成，节约劳力、材料和能源。还有另外几个特点优于湿法，如：产量高不仅因为只需一次烧成而且因为极少出现废品；瓷釉粉喷搪利用率高而且还可以在封闭系统中回收；除了不需要优质脱碳钢外还可以减少或不用对金属酸洗而不影响搪瓷密着，因而也解决酸洗废液的处理问题。

3.4. 烧 成

瓷釉涂搪在金属坯件表面干燥后，经过加热至瓷釉熔融，获得光洁平整的玻璃态表面，这一过程称为烧成。搪瓷烧成在间歇运作的箱式炉或连续运作的传动式炉中进行。间歇运作的烧成采取将制品成批装载在专门设计的大支架上，送入高温箱式炉中，烧成后取出，再将另一批送入炉中烧成。连续运作的烧成采取将各个涂搪的制品放在专门设计长时期使用于加热冷却重复周期的烧架上，同转式传送入隧道炉，在传送中逐渐被加热，烧成后逐渐冷却，回转线上一端不断装上涂搪的制品，另一端不断取下已烧成的制品。

连续烧成炉高温段和箱式烧成炉高温炉膛的烧成温度应保证瓷釉层在几分钟内完成搪瓷烧成。搪瓷烧成温度的确定主要取决于瓷釉组成、金属厚度和金属类型，并且与进行烧成的时间参数相关联。通常底釉的烧成温度约为 850～880℃之间，烧成时间为 2～3min，面釉的烧成在稍低一些温度进行，时间也较短。铝搪瓷通常是 510～540℃温度时烧成，高温合金涂层的烧成将高达 900℃以上。

搪瓷制品生产过程从金属表面预处理开始至涂搪和烧成，可以完全自动化。流动涂搪、电泳涂搪或静电喷搪可以机械化和程序化。计算机控制的机械手喷枪只能喷搪造型简单的搪瓷制品。流动涂搪机也能程序化运作并均匀地涂搪于形状复杂的搪瓷制品。铸铁浴盆的涂搪和烧成也已经可实行自动化。

3.5. 装　饰

用各种彩色瓷釉在搪瓷制品面釉上构成各种画面和图案称为装饰，或称彩饰。各种彩色瓷釉是将不同的着色剂加入到瓷釉组成中熔制得到有色的熔块，制备成彩色的瓷釉，或者是将不同的着色剂或色素在釉浆球磨时作为球磨添加物加入，球磨后悬浮分布于釉浆中。搪瓷制品经采取不同的方法装饰后再进行烧成（称为彩烧），可得到明亮艳丽并牢固耐久的色彩花样和图案。

搪瓷装饰的方法很多，其中常用的有以下几种。

（1）喷花法　将设计的花样图案制成镂空模板，紧贴在制品表面，用喷枪把彩色釉浆喷射在模板镂空处的制品表面上。多种色彩的花样要分解成多套不同的镂空模板，分别喷涂所需要的彩色釉浆，一次烘干烧成。

（2）贴花法　根据设计的花样图案用彩色瓷釉加调墨油印刷在涂有胶水的纸上，再浇一层塑料薄膜成为贴花纸，装饰时将贴花纸在水中剥离，图案贴在制品上，烧成后能得到复杂和精细的图案。

（3）丝网法　将设计的图案分解制成多套带花样孔眼的丝网，把丝网覆在制品上，把彩色瓷釉加调墨油制成的厚浆通过丝网孔眼印在制品上，多次印刷并一次烧成。

（4）印花法　简单的做法是用刻有图案的橡皮印戳沾取彩色釉浆打印在制品上。也可以用刻有图案的橡皮印辊或橡皮平板沾上胶水在搪瓷制品上辊印或打印，然后洒上彩色瓷釉粉，再去除未沾上的粉后进行烧成。

（5）洒花法　把不同色彩的瓷釉浆采取手工或机械溅洒到制品上，然后转动和颠动制品，使釉浆流淌成不规则纹络，或者简单地溅洒成点滴状，再进行烧成。

（6）杂斑法　在底釉浆中加入硫酸钴或硫酸镍，烧成后产生花岗石状的杂色斑驳。

（7）彩绘法　用各种彩色瓷釉与松节油均匀混和成为彩绘涂料，然后在搪瓷制品上手工彩绘，此法费人工，低效率，适于制造艺术品。

4. 性能检验

搪瓷由于金属与瓷釉层牢固结合，成为具有抗冲击、耐腐蚀、光滑美观、耐热、耐磨等特性的复合材料。技术完备、工艺管理以及检验测定对于生产符合质量要求的搪瓷制品是十分重要的。搪瓷密着性能是搪瓷制品的重要质量要求，除前已叙及的密着检验外，以下是搪瓷制品主要的性能（质量）检验。

4.1. 耐化学腐蚀性

搪瓷制品耐酸、耐碱腐蚀的化学稳定性优劣的评定主要根据其重量损失、表面光泽的下降以及其表面的可清洁性。用浓度为 100g/L 柠檬酸于室温下滴在有光泽的浅色搪瓷制品上，经 15min 后用目测、铅笔（干湿法）检验和灯反射试验，按光泽和可清洁度的减弱来定性测定其耐酸级别（中国国家标准 GB 9989—88，美国 ASTM C 282—67）。搪瓷制品耐沸腾的 6%柠檬酸的能力是用重量损失确定的（美国 ASTM C 283—54）。搪瓷制品耐碱性是将试样置于温度为 80℃的碳酸钠溶液中或温度为 96℃的焦磷酸钠溶液中腐蚀 6h 后，按重量损失来确定（中国国家标准 GB 9988—88，美国 ASTM C 614—74）。瓷釉组成中碱金属氧化物含量降低可以提高其耐酸性，用于化工用途的耐酸搪瓷瓷釉组成中 SiO_2 和 TiO_2 含量很高。提高瓷釉耐碱性则往往是增加组成中 Al_2O_3 和 ZrO_2 含量。

4.2. 耐温急变和耐热性

为了使搪瓷适应加热使用，特别是灶具、炊具和类似高温用途，耐温急变和耐温性能是必需具备的，其测定是将制品加热至一定温度并保温一段时间后自然冷却至室温，检查瓷釉层，试验直至瓷釉层损坏为止，据此确定搪瓷的耐热性（中国国家标准 GB 11418—89，国际标准 ISO 4530）。搪瓷耐温急变性测定是将制品在按每次递增 20℃升高的加热温度下用冷水骤冷，出现瓷釉层损坏时的加热温度与冷水温度之差表示其耐温急变性（中国国家标准 GB 11419—89），国际标准 ISO 2747，美国 ASTM 385—58）。水是十分严酷的骤冷剂，进入瓷釉层的水蒸气凝结在超细裂纹中，再加热时蒸发膨胀会引起瓷釉层在加热时裂开。搪瓷耐温急变与瓷釉层厚度有关，瓷釉层剩余压应力越大则耐温急变性越好。薄瓷釉层往往具有较大的剩余压应力，例如单搪制品。双搪制品如果是低膨胀系数的钛白面釉也具有较好的耐温急变性。

4.3. 耐冲击性

搪瓷耐冲击测定是采取重物自由堕落或摆动撞击作用于固定的样品上，在一定的冲击力作用下瓷釉层应不出现裂纹或破损。影响搪瓷耐冲击能力的因素如下。

(1) 金属的弹性模数越小则搪瓷耐冲击能力越大。

(2) 制品的曲率半径越大则搪瓷耐冲击能力越大。

(3) 金属和瓷釉层越厚则搪瓷耐冲击能力越大。

(4) 瓷釉层显微结构如果出现过多的气泡、大晶体包裹物和其他夹杂物等,常常会降低搪瓷抗冲击能力,瓷釉与金属的结合程度差也降低搪瓷抗冲击能力。

4.4. 耐磨性

搪瓷是工业涂层中最耐磨和最硬的涂层之一,这一性能明显优于有机涂层和油漆。搪瓷表面的磨损率随时间而增加。表面磨损后,内表面的磨损率略高于表面但趋于恒定。搪瓷耐磨程度可以用光泽损失或重量损失来判断(美国 ASTM C 448-64)。中国搪瓷行业规定采用60~80目萤石粉在搪瓷制品表面往返磨擦,根据擦伤的痕迹有无或多少来判定其耐磨性的优劣。

4.5. 光泽

搪瓷的光泽是瓷釉层表面对光的镜面反射能力。测定搪瓷的镜面光泽指的是对于一定入射角(如45°)的试样表面镜面反射光强与相同条件下光滑黑玻璃表面镜面反射光强之比(中国国家标准 GB 11420-89,美国 ASTM C 346-59)。搪瓷光泽主要取决于瓷釉层表面状态,搪瓷烧成时瓷釉熔体表面张力小,流动性大,能形成平滑的玻璃态表面则都能获得良好的镜面光泽。除了瓷釉组成对熔体表面张力和粘度的影响外,适宜的烧成温度工艺制度也有直接的关系。

4.6. 铅和镉析出

接触食物的搪瓷制品严格地被监督不得污染食物带有毒性物质。由于瓷釉中的铅元素和红色或黄色彩釉中的着色剂镉都具有对人体的危害,世界各国都对接触食物的搪瓷制品中铅和镉的析出十分关注并作出检测的规定。测定时将洁净的搪瓷制品注入4%乙酸溶液于22℃温度下浸泡24h,然后用火焰原子吸收分光光度法测定萃取液浓度范围为mg/L级的铅、镉含量,如果浓度范围为μg/L级则用石墨炉原子吸收分光光度法测定(中国国家标准 GB/T 13485-92,国际标准 ISO 6486/1)。

4.7. 搪瓷缺陷

搪瓷制品的质量不仅由与用途有关的各种性能要求决定,而且也取决于本身有无缺陷。某些缺陷可使制品全部报废,而另一些缺陷只使制品外观变差且不影响使用。脱瓷、鱼鳞爆、裂纹、气泡、针孔等都属于很严重的缺陷,它破坏了瓷釉层的完整性,对金属起不到保护作用,对任何制品都不允许。某些缺陷如粗糙表面(桔皮)、波纹、深色斑点、头发丝和面釉的损伤尚属外观缺陷,根据条件的不同,可能是容许的缺陷。

脱瓷有时发生在制品个别部位,有时大片从底坯脱离,露出金属表面。脱瓷原因包括烧成不适当、金属处理不净或酸洗时间过长以及瓷釉与金属膨胀系数匹配不当等。

鱼鳞爆是一种可怕缺陷,一般不在烧成后立即出现,甚至隔很长时间出现。鱼鳞爆尺寸有大有小,有只损坏表面的,也有直通到金属。形成鱼鳞爆的原因一般认为是在搪瓷烧成时金属中氢达到饱和,瓷釉层冷却凝固时氢未能充分析出而在金属中过饱和,氢产生的压力足以使瓷釉层脱落时发生鱼鳞爆。

裂纹是搪瓷烧成后瓷釉层出现细碎裂的缺陷。有时只是面釉裂纹,也有发生于底釉直通到金属。产生裂纹的原因很多,但认为主要是瓷釉层出现张应力造成,制品造型不妥、瓷釉与金属不相匹配以及工艺操作过程不当都能引起裂纹。

气泡的形成有多种多样,原因多半与金属有关,有时也与瓷釉本身和烧成条件有关。金属的含碳量高和表面污垢以及焊缝处的液体滞留都会引起气泡。瓷釉在烧成过程反应排放气体是正常的,但由于烧成温度和时间不足和瓷釉层粘度过大影响气体排逸而使气泡形成。气泡缺陷有时使釉面明显失光起毛(称为发沸),有时强烈出现泡沫海绵状瓷釉层(称为发泡)。

针孔是从釉面钻过面釉到达底釉甚至金属的极小细孔,对化工搪瓷器具特别有害。针孔总的成因是析出气体,其原因同形成鱼鳞爆和气泡的原因一样,从金属中、瓷釉中以及中间界面上析出气体包括氢气有关。

斑点缺陷包括"铜头"(铁锈红斑)、黑斑、异色斑点、焦边、皱纹等一系列缺陷大多是工艺操作上的原因。

基本参考文献

1. 邵规贤,苟文彬,何瑞昌等编著,《搪瓷学》,轻工业出版社,北京,1982年。
2. Andrews, A. I., "Porcelain Enamels", The Garrare Press, Champaign, Illinois, 1961.
3. Dietzel, A. H., "Emaillierung", Springer Verlag, Berlin, 1981.
4. Kingery, W. D., "Introduction to Ceramics", Wiley, New York, 1976.
5. 手册编委会编,《日用搪瓷手册》,轻工业出版社,北京,1982年。
6. 王允夫,王中俭,蒋伟忠编,《实用搪瓷技术》,全国玻璃搪瓷工业科技情报站,1990年。(内部资料)
7. 浙江大学等编,《硅酸盐物理化学》,建筑工业出版社,北京,1980年。
8. 教材编写组,《日用搪瓷生产工艺》,轻工业出版社,北京,1988年。

tangniaobingyaowu

糖尿病药物 Antidiabetic Drugs

彭司沅 国家医药管理局天津药物研究院

1. **概述** …… 901
2. **胰岛素** …… 902
2.1. 化学结构 …… 902
2.2. 制备方法 …… 903
2.2.1. 提取法 …… 903
2.2.2. 半合成法 …… 903
2.2.3. 基因工程法 …… 903
2.3. 生理作用 …… 903
2.4. 胰岛素制剂 …… 904
2.4.1. 常规品种 …… 904
2.4.2. 高纯度品种 …… 905
2.4.3. 人胰岛素 …… 905
2.5. 临床应用 …… 905
2.6. 胰岛素新制剂 …… 905
3. **口服降血糖药** …… 906
3.1. 磺脲类口服降血糖药 …… 906
3.1.1. 化学结构 …… 906
3.1.2. 制备方法 …… 906
3.1.3. 作用机制 …… 908
3.1.4. 主要品种 …… 908
3.1.5. 临床应用 …… 909
3.2. 双胍类口服降血糖药 …… 909
4. **新型降血糖药** …… 910
5. **防治糖尿病并发症药物** …… 912
5.1. 醛糖还原酶抑制剂 …… 912
5.1.1. 药理学基础 …… 912
5.1.2. 临床应用 …… 912
5.1.3. 主要品种 …… 912
5.2. 非酶糖化抑制剂 …… 913
5.2.1. 药理学基础 …… 913
5.2.2. 研究进展 …… 914
6. **国内外市场及发展趋势** …… 914
参考文献 …… 915
基本参考文献 …… 916

1. 概 述

糖尿病全称为diabetes mellitus。diabetes这个词源出于希腊字，意指“通过一根虹吸管”；mellitus就是甜或蜜的意思。古代一位名叫Aretaeus的医生在公元30～90年，首先将diabetes这个术语用于描述那些大量饮水的病人。公元1672年，Thomas Willis尝了这类多饮病人的尿后发现是甜的，接着William Cullen在diabetes一词的后面加上形容词mellitus，从此diabetes mellitus便作为这种被称之为糖尿病的专有名词。

中国古代数千年以来一直把糖尿病称为“消渴病”，亦称“消瘅”、“消渴”、“肺消”等。早在公元前400年，黄帝《素问》就有消瘅之说。黄帝《内经》以及后来历代的医书，都记载了口甘与多尿等糖尿病的典型症状。隋唐时期的《古今录验方》对消渴病下了较为完整的定义：“渴而饮水多，小便数……甜者，皆是消渴病也。”这个定义，至今说来还是正确的。

尽管糖尿病的病因目前尚未完全阐明，但现代医学研究成果已揭示：糖尿病是一种由遗传、环境因素等多种复杂原因引起的代谢障碍性疾病，它主要以胰岛素分泌绝对或相对不足所造成的慢性高血糖状态为中心环节的糖、蛋白质和脂肪代谢紊乱，进而导致水、电解质代谢以及酸碱平衡的失调。其临床症状主要表现为“三多”（多饮、多尿、多食）和疲乏。糖尿病病程较长，治疗不满意的病人容易并发心血管、肾、视网膜及神经的慢性病变，不同程度地影响患者的工作、生活，甚至威胁生命。

中国糖尿病的患病率为6.7‰～11.0‰，其中40岁以上的为25.3‰；欧美发达国家高达30‰～50‰。据统计，全世界约有5000万人身罹此病，随着人口的增长和寿命延长，糖尿病的患病率已呈较快增长趋势。由于糖尿病严重危害人类健康，联合国世界卫生组织已将这种疾病列为“全球主要健康问题之一”。

原发性糖尿病依据病因、发病机制及临床表现的不同，主要分为胰岛素依赖型（IDDM，亦称 I 型糖尿病）和非胰岛素依赖型（NIDDM，亦称 I 型糖尿病）；前者病人相对较少，占病人总数还不足 5%，后者临床多见，约占 90%～95%，还有极少数病人难于归类。

糖尿病的治疗通常包括饮食治疗、运动治疗、药物治疗和并发症的防治，医生根据病人的类型以及病情的轻重和变化、有无急慢性并发症等不断调整其治疗方案。

药物治疗是防治糖尿病重要的组成部分。针对过高的血糖，胰岛素（insulin）[9004-10-8] 已应用了整整 70 年，至今仍保持着良好的发展势头。以磺脲类和双胍类为主的口服降糖药是继胰岛素后糖尿病药物治疗的重大进展。血糖的有效控制可抑制其他代谢紊乱，并有效地防止或延缓糖尿病并发症的发生和发展，进而降低病死率。随着新的结构类型和作用机制的抗糖尿病新药不断涌现，当今糖尿病药物疗法的目标已不局限于仅降低血糖，旨在防治并发症药物的兴起并取得令人鼓舞的疗效，标志着抗糖尿病药物发展，已迈上了新的台阶。

2. 胰岛素

1889 年，Von Mering 和 Minkowski 发现，切除胰脏的健康狗，可呈现出多尿、多食、消瘦、酮症、伤口不愈合以及易感染等类似人类糖尿病的一系列症状，导致不少科学家试图从胰脏中找到能调节碳水化合物代谢并能治疗糖尿病的物质。1921 年，Bating 和 Best 从胰脏的含水酒精提出液中分离出这种物质——胰岛素并成功地用于临床，从此开辟了糖尿病治疗的新时代。70 多年来，胰岛素的研究、生产和应用取得了巨大的进展：1926 年，胰岛素的制备已由有效提取物发展为结晶胰岛素；1954 年，测定了胰岛素氨基酸排列顺序；1965 年，中国科学家在世界上首次成功地全合成了结晶牛胰岛素（bovine insulin）[11070-73-8]，其后又于 1967～1973 年完成了包括三级结构在内的这种多肽激素的空间结构测定；1978 年，酶促半合成法制备人胰岛素（human insulin）[11061-68-0] 问世；1982 年，采用重组 DNA 技术由大肠杆菌产生的人胰岛素首次投入市场；胰岛素的品种正在朝着“多”和“纯”的方向发展；临床积累的丰富经验和现代电子技术结合，创造了人工胰和持续注射等新给药方法使胰岛素的应用日臻完善[1,2]。

2.1. 化学结构

人胰岛素含有 16 种 51 个氨基酸，由 21 个氨基酸的 A 肽链与 30 个氨基酸的 B 肽链以两个二硫键联结而成。人胰岛素的一级结构如图 1 所示。

胰岛素在生物体内产生于胰脏中胰岛 β-细胞的内质网上核蛋白体内，先由 β-细胞中的前胰岛素原（preproinsulin）在蛋白酶作用下迅速分解为胰岛素原（proinsulin）[11062-00-2]。胰岛素原储存于 β-细胞的高尔基体中，形成 β-颗粒，再经转化酶分解生成连接肽 C，剩下两个小片段多肽（即 A 链与 B 链）通过两对二硫键而连接，形成有活性的胰岛素。早期生产的一些不太纯的胰岛素制剂通常含有 3%～5%的胰岛素原和连接肽 C。

胰岛素的结构存在着种属差异，猪和狗胰岛素与人胰岛素最相似，其区别仅在 B 链末端第 30 位的氨基酸：人的为苏氨酸，猪和狗的为丙氨酸，如表 1 所示。

表 1 人胰岛素与某些动物胰岛素结构的差异

人或动物种类	氨基酸差异			
	A 链位置			B 链位置
	8	9	10	30
人	苏	丝	异亮	苏
猪、狗，抹香鲸	苏	丝	异亮	丙
兔	苏	丝	异亮	丝
马	苏	甘	异亮	丙
牛，山羊	丙	丝	缬	丙
绵羊	丙	甘	缬	丙

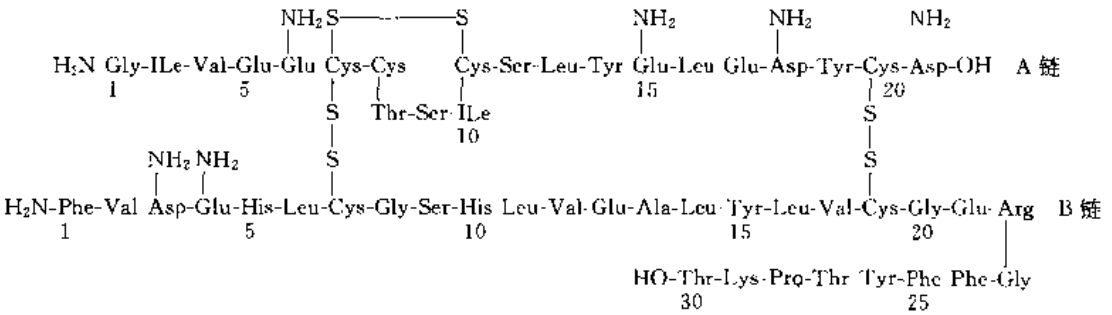


图 1 人胰岛素的一级结构

Gly—甘氨酸；ILe—异亮氨酸；Val—缬氨酸；Glu—谷氨酸；Cys—半胱氨酸；Thr—苏氨酸；Ser—丝氨酸；Leu—亮氨酸；Tyr—酪氨酸；Asp—天门冬氨酸；Phe—苯丙氨酸；His—组氨酸；Ala—丙氨酸；Arg—精氨酸；Pro—脯氨酸；Lys—赖氨酸

胰岛素单体的分子量约为 6000，其在水溶液中可聚合成分子量为 12000 的双聚物或分子量为 36000 的六聚物。这种聚合与 pH、温度和浓度有关。结晶胰岛素通常含有 5%的锌，锌与胰岛素的 N 端氨基以及咪唑基结合，可促进高分子量的胰岛素复合物形成。胰岛素的等电点为 pH5.3。通常胰岛素在微酸溶液（pH2.5～3.5）中十分稳定，而在微碱溶液中则易分解，遇强酸、强碱或蛋白酶均遭破坏。

胰岛素的生物功能与其分子的立体结构有密切关系，立体结构如被破坏，则生物功能也随之丧失。目前采用 X 线衍射法测出立体结构的蛋白质虽已有数十种，但在蛋白激素中胰岛素还是第一个。在猪胰岛素晶体的单晶胞中，有六个胰岛素分子和两个锌离子形成六聚体。由两个胰岛素分子形成二聚体，三个二聚体围绕着三重轴，形成对称的排列，B 链第 10 位组氨酸的咪唑基与三重轴上的锌离子形成配位键。这种六聚体可能是胰岛素在 β-细胞中的贮存形式。胰岛素分子在溶液中的立体结构和聚合作用均与晶体中的基本相似。

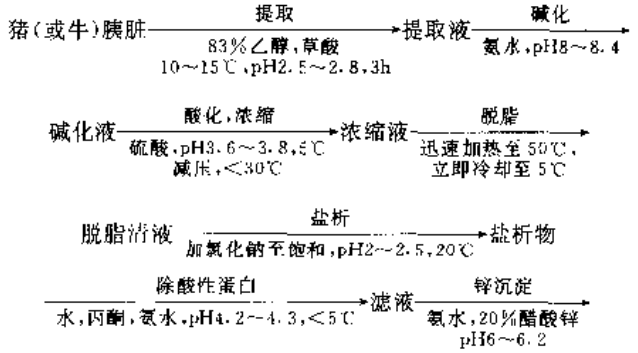
通过对胰岛素侧链基团的化学改造、整体分子的化学降解或酶促降解以及类似物的合成等研究，已积累了大量有关“胰岛素结构与功能关系”的资料（如胰岛素分子中哪些结构是其与受体结合的部位，哪些是其传递激素信息的部位，哪些氨基酸是可以替换的或可以去掉的……），不仅有助于深入研究胰岛素的作用原理，还为寻找更有效的抗糖尿病新药（如降低抗原性以减少耐药性发生，提高对蛋白酶的稳定性以增强或延长疗效等）提供依据。

2.2.　制备方法

尽管胰岛素可以人工化学合成，但仅局限于实验室，工业大规模生产目前常用的方法有提取法、半合成法和基因工程法。

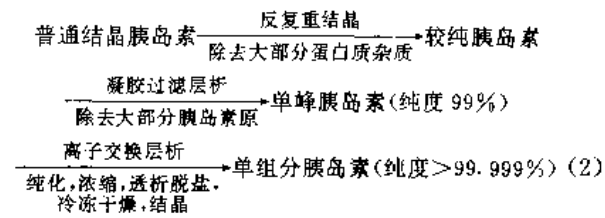
2.2.1.　提取法

以酸醇提取减压浓缩法制备普通动物来源的胰岛素，其工艺比较成熟，已被普遍采用，原料多用猪的鲜胰脏，其技术路线如式（1）所示[3,4]。



(1)

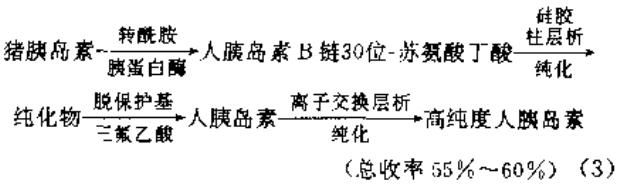
制备高纯度动物来源胰岛素的生产路线如式(2)所示[5～7]。



(2)

2.2.2.　半合成法

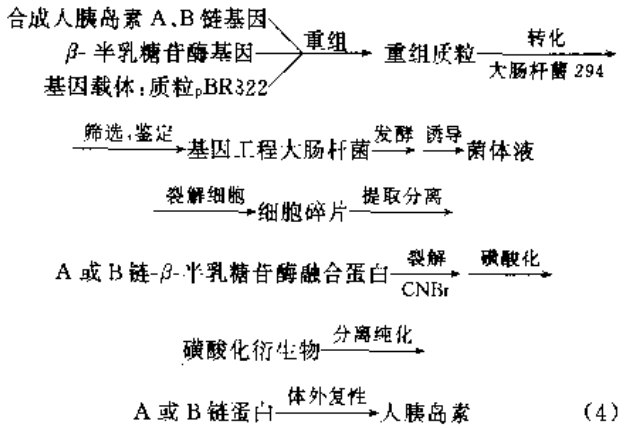
以酶促半合成法制备人胰岛素的生产路线如式(3)所示[8,9]。



（总收率 55%～60%）　(3)

2.2.3.　基因工程法

以重组 DNA 技术制备人胰岛素的生产路线如式(4)所示[10～12]。



(4)

2.3.　生理作用[13]

胰岛素是体内唯一的降血糖激素，也是重要的促进糖原、脂肪和蛋白质合成的合成代谢激素，其主要生理作用如表 2 所示。

胰岛素的降血糖作用机制至今尚未完全阐明，目前已取得的共识是：血糖水平是胰岛素分泌的重要原发刺激。当血糖升高时，胰岛素分泌增加，一方面促进肝糖原合成，抑制糖异生，降低肝脏释放葡萄糖以减少血糖的来源；另一方面又促进周围组织中葡萄糖的膜运转以及通

表2 胰岛素的主要生理作用

对脂肪组织	对肌肉组织	对肝
1. 增加葡萄糖的摄取 2. 增加脂肪酸的合成 3. 增加甘油磷酸的合成 4. 激活脂蛋白激酶 5. 抑制对激素敏感的脂酶 6. 激活脂蛋白脂酶 7. 增加 K^+ 的摄取	1. 增加葡萄糖的摄取 2. 增加糖原合成 3. 增加氨基酸的摄取 4. 增加蛋白质合成 5. 减少蛋白质分解 6. 减少糖氨基酸的释放 7. 增加酮体的摄取 8. 增加 K^- 的摄取	1. 减少 c-AMP 2. 减少酮体生成 3. 增加蛋白质合成 4. 增加脂肪合成 5. 减少肝糖输出(归因于减少糖异生，增加肝糖原合成及减少肝糖原分解)

过其抗脂肪分解促进周围组织摄取葡萄糖，以用于合成糖原、脂肪及脂肪氧化供能等。胰岛素通过上述两方面作用，遂使血糖水平迅速得以恢复正常；此外，还可能抑制一些升高血糖激素(如胰高血糖素等)的分泌。

2.4. 胰岛素制剂

为满足临床需要，胰岛素(包括人胰岛素和各种动物胰岛素)通常按药效时间长短和产品的纯度制作成各种不同类型的制剂品种。

2.4.1. 常规品种[14,15]

常规胰岛素制剂主要采用牛和猪胰岛素，按其一次皮下注射后作用的快慢和持续时间，可分为三种类型，如表3所示。

表3 常规胰岛素制剂品种

制剂	CAS登录号	U/mL	外观	动物来源	pH	缓冲剂	锌 μg/100U	蛋白 mg/100U	一次皮下注射降血糖作用 起效时间 h	最大效应时间,h	维持时间 h
速效(短效)类											
普通(正规)胰岛素(insulin injection, RI)	[9004-10-8]	20 40 80 100 500	澄明	猪、牛、猪-牛混合	3～3.5	无	≤40	无	0.5～0.6	4～8	6～12
结晶锌胰岛素(crystalline zinc insulin,CZI)		20 40 80	澄明	猪、牛、猪-牛混合	3～3.5	无	≤40	无	0.5～0.6	4～8	6～12
半慢胰岛素(prompt insulin zinc suspension, semilente)	[9004-17-5]	40 80 100	混	牛、猪	7.1～7.5	醋酸盐	200	无	1	4～8	12～16
中效类											
慢胰岛素(insulin zinc suspension,Lente)	[8049-62-5]	40 80 100	混	semilente 与 ultralente 按 3∶7 混合	7.1～7.5	醋酸盐	200	无	1	8～14	18～24
珠蛋白锌胰岛素(globin zinc insulin injection)		40 80 100	混	猪、牛、猪-牛混合	3～3.5	无	300	3.6～4(珠蛋白)	2	6～10	18～24
低鱼精蛋白锌胰岛素(isophan insulin suspension,NPH)	[9004-17-5]	40 80 100	混	猪、牛	7.1～7.4	磷酸盐	≤40	0.3～0.6(硫酸鱼精蛋白)	2	8～10	18～24
慢效(长效)类											
鱼精蛋白锌胰岛素(protamin zinc insulin suspension,PZI)	[9004-17-5]	40 80 100	混	猪、牛	6.9～7.4	磷酸盐	200	1.0～1.7(硫酸鱼精蛋白)	4	16～24	21～36
特慢胰岛素(extended insulin zinc suspension,Ultralente)	[8049-62-5]	40 80 100	混	猪、牛	7.1～7.5	醋酸盐	200	无	4～6	16～24	30～36

2.4.2. 高纯度品种[6,16~18]

通常商品胰岛素制剂，含有一定量胰岛素原（约 10 000 mg/kg）等大分子杂质，经反复重结晶，能除去大部分蛋白质杂质；再经凝胶过滤层析除去大部分胰岛素原，这时在色谱图上只呈现一个单峰，此纯度的胰岛素只含 50 mg/kg 的胰岛素原，称为“单峰胰岛素”。如进一步将单峰胰岛素用离子交换层析法纯化，使胰岛素原的含量低于 5 mg/kg、其他夹杂的胰岛素类似物和多肽杂质一并除去，这样制备出来的产品称为“单组分胰岛素（monocomponent insulin）或高纯胰岛素（higly purified insulin）。单组分胰岛素和常规胰岛素相似，也可以制成作用速度和时间不同的制剂品种，如表 4 所示。

表 4　单组分胰岛素制剂(Novo 药厂)

制剂分类	商品名	动物来源
1. 中性可溶性胰岛素 (neutral soluble insulin)	Actrapid MC	猪
2. 胰岛素锌悬液 (insulin zinc suspension)	Semitard MC	猪
	Monotard MC	猪
	Lentard MC	3 份猪 Semilente 和 7 份牛 Ultralente
	Ultratard MC	牛
3. 混合胰岛素 (mixed insulin)	Rapitard MC	2.5 份猪 R1 混合 7.5 份牛 Ultralente

2.4.3. 人胰岛素[17,18]

人胰岛素可由猪胰岛素半合成制备，亦可采用重组 DNA 技术生物合成。这种产品的主要优点是能避免长期使用动物来源产品所引起的过敏反应。此外，生物合成的人胰岛素还能避免动物胰脏资源之不足，确保胰岛素的稳定供应。国外人胰岛素主要制剂品种如表 5 所示。

表 5　国外人胰岛素制剂

制剂分类	商品名(生产厂)	制备方法
1. 中性可溶性胰岛素 (neutral soluble insulin)	Humulin S(Lilly)	生物合成
	Human Velosulin(Nordisk)	半合成
	Human Actrapid(Novo)	半合成
2. 同型杂合胰岛素 (isophane insulin)	Humulin I(Lilly)	生物合成
	Human Isulatard(Nordisk)	半合成
	Human Protaphane(Novo)	半合成
3. 胰岛素锌悬液(混合) (insulin zinc suspension, mixed)	Human Monotard(Novo)	半合成
4. 其他类型 (other types)	Human Mixtard(Nordisk)	半合成
	Human Initard (Nordisk)	半合成

2.5. 临床应用[18]

胰岛素的应用，应该是因人制宜，其目标是在尽量避免低血糖的前提下取得最佳疗效。一味追求疗效常可导致低血糖，对于老人和病情不明的病人要特别注意，较明智的对策是减轻症状，而不是严格控制血糖。

胰岛素的选择通常应考虑其制剂的作用时间、来源、纯度和作用强度。必须指出，尽管胰岛素制剂可分为短、中、长效几大类，但其实际发挥作用常因人而异，如一般作为短效的可溶性胰岛素对某一病人就可能显示出中效。因此，药物对某个具体患者的确切作用时间，只能通过实践求得。高纯胰岛素制剂最适用于并发有过敏、脂肪萎缩证和需要高剂量的病人；对间断治疗、病情控制欠佳以及妊娠前期的病人更换品种时亦可选用高纯品。不是以上情况的并且用传统品种能获得足够疗效的病人，则没有理由一定要换用更纯的品种。人胰岛素的抗胰岛素抗体少于猪胰岛素，其药效与纯猪胰岛素相似，一般不用作替换，只是在久用纯猪胰岛素逐渐减效时再作考虑。

对急性发作的病人，开始用药时应根据病情首先注射短效制剂，每日 2～4 次。如果病情不太严重，则可选用中效制剂，每日 1～2 次。

大多数 IDDM 病人的维持用药方法是：早餐和晚餐前 15～30 min 分别用药 1 次，最好选用一种短效与中效（或长效）制剂的混合物。老年病人可选用短效和中效固定混合好的制剂，每日注射 1 次即够，这样可避免夜间低血糖。

2.6. 胰岛素新制剂[19,20]

由于胰岛素在胃液中极不稳定，故通常临床都是采用注射给药方式，长期使用给病人带来很大的不便和痛苦。为此，开发非注射胰岛素制剂便成了研究的热门。正在研究中的这类新制剂有：口服胰岛素胶囊、微乳剂等；口腔粘膜剂；眼用膜剂、滴剂；鼻用滴剂、喷雾剂等；直肠用栓剂；阴道用凝胶剂以及透皮吸收制剂等。以上部分正在临床研究中的品种如表 6 所示。

表 6　部分正在临床研究的胰岛素新制剂

品种（厂家）	临床阶段	概　　要
1. 口服胰岛素制剂 Insulin, Macromol (Cortecs)	I	采用 Macromol 释放系统制成的油包水微乳剂，水相含胰岛素和抑肽酶，油相中含胆固醇、卵磷脂和游离脂肪酸。临床显示：血糖明显下降，血浆胰岛素浓度增大[21]

续表

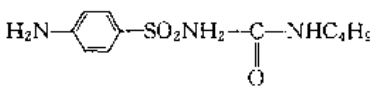
品种（厂家）	临床阶段	概　　要
Insulin，Oral (Pharmed)	Ⅰ～Ⅱ	动物试验表明，血糖呈剂量依赖性下降，临床适用于Ⅰ，Ⅱ型病人[22]
2. 鼻用胰岛素制剂 Insulin spray (Novo-Nordisk)	Ⅰ～Ⅱ	采用卵磷脂作为吸收促进剂。研究显示，本品使用后达到最高血药浓度时间比皮下注射同剂量可溶性胰岛素快，而维持时间较短[23]
Novolin Nasail (Novo-Nordisk)	Ⅱ	本品与皮下注射或静注比较，奏效更快、吸收更均匀，对Ⅰ、Ⅱ型病人均有较好疗效[24]
Insulin (Lilly)[20]	Ⅰ	
3. 透皮制剂		
Insulin，Pharmed (Pharmed)	Ⅰ	能明显降低Ⅱ型病人的血糖[25]
Insulin，Qmax (Qmax)	Ⅰ	采用控释技术，设计维持药效1周[26]

3. 口服降血糖药

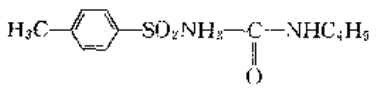
口服降血糖药是临床上广泛应用于治疗大多数胰岛素非依赖型糖尿病人（NIDDM）的有效药物，其最大优点为避免了注射胰岛素的不便。按化学结构特征，口服降糖药主要分为磺脲（sulfonyl ureas）和双胍（biguanides）两大类。

3.1. 磺脲类口服降血糖药

1942年，法国医生 Montpellier 观察到某些磺胺类抗菌剂还能降低血糖，这一发现导致了第一个磺脲类口服降糖药氨磺丁脲（carbutamide）[339-43-5]（1）的问世，1955年首次在欧洲上市。此后不久，对氨磺丁脲进行结构改造时合成了著名的甲苯磺丁脲（tolbutamide）[64-77-7]（2），彻底分离了降血糖和抗菌两种不同的作用。此药很快获得临床确认并一直沿用至今，成为第一代磺脲类口服降糖药的代表。从那时起，磺脲类降糖药迅猛发展，初略统计，人工合成的磺脲类衍生物已上万种。

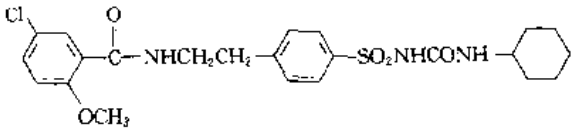


（1）



（2）

以格列本脲（优降糖，glibenclamide）[10238-21-8]（3）为代表的第二代磺脲药的出现，是磺脲类药物的一大进展。这些药物具有作用强、剂量小、疗效好、副作用低、耐受性良好等特点，其应用日益广泛。

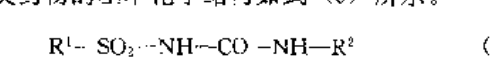


（3）

磺脲类药物虽然不能取代胰岛素，但口服方便，疗效确切，临床配合饮食与体疗等措施，对治疗为数众多的NIDDM病人，是极重要的。

3.1.1. 化学结构[27,28]

磺脲类药物的基本化学结构如式（5）所示。

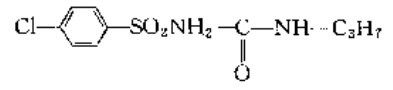


（5）

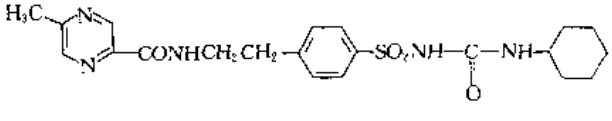
R^1 一苯环，其对位带有卤素、烷基或取代烷基等基团；

R^2 一烷基（至少含3个碳原子）或环烷基（至少含6个碳原子），也可能是环烷亚氨基脲基。

磺酰基决定了降血糖的特征，而降血糖作用的强弱、长短及药物的代谢和副作用等，则随 R^1 和 R^2 结构的变化而有所不同。第一代磺脲药如甲苯磺丁脲和氯磺丙脲（chlorpropamide）[94-20-2]（4）的结构中，R^1 是一个带简单基的苯环，R^2 是一个脂肪族侧链。第二代药物如格列本脲和格列吡嗪（glipizide）[29094-61-9]（5）的 R^1 则是一个较复杂的基团，R^2 则是一个环己基替代了脂肪族侧链。这些结构改变显著增强了药物和胰岛 β 细胞选择性结合的能力，这就是第二代新药效力远远强于第一代老药的原因。结构的变化也会引起药物动力学的差异，表现为起效时间和持续时间的变化，进而关系到胰岛素快速释放能力和副作用的发生率。现有品种中起效最快的是格列吡嗪，最慢的是氯磺丙脲。格列本脲奏效较格列吡嗪慢，但持续时间较长；此药和其他磺脲药不同，能聚积在 β 细胞内，属长效药物。



（4）



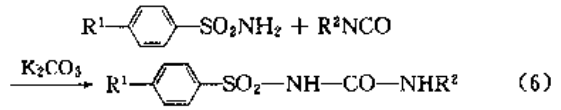
（5）

3.1.2. 制备方法

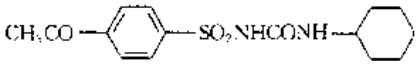
磺脲类药物的制备主要有两种方法。

（1）方法1　由磺胺和异氰酸制备磺酰脲类，如式

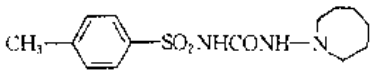
(6) 所示。



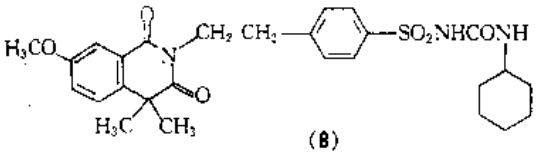
甲苯磺丁脲、氯磺丙脲、醋酸己脲(acetohexamide) [968-81-0] (6)、妥拉磺脲 (tolazamide) [1156-19-0] (7)、格列吡嗪及格列喹酮 (gliquidone) [33342-05-1] (8)等药物均可采用此法制备，现以甲苯磺丁脲为实例简介之。



(6)

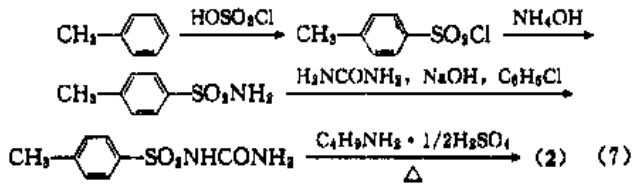


(7)

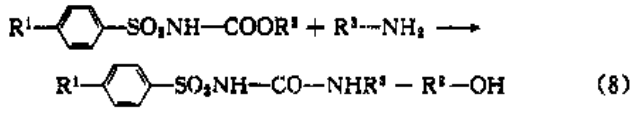


(8)

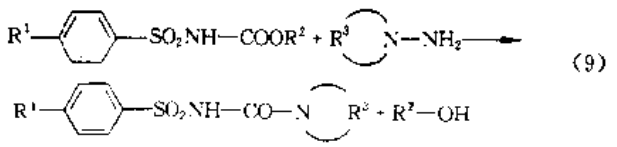
甲苯磺丁脲制备[28]是由甲苯经氯磺化、氨解制得对甲苯磺酰胺，然后与脲、氢氧化钠于 110～115℃反应，经酸化即得对甲苯磺酰脲，再与丁胺、硫酸于甲苯中回流缩合，再经乙醇重结晶即得，如式 (7) 所示。



(2) 方法 2　由磺酰氨基甲酸酯和胺（或肼）制备磺酰脲类、磺酰氨基脲类，如式 (8)、(9) 所示。

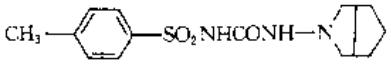


(8)

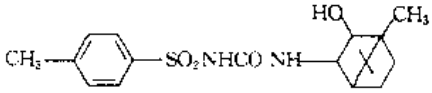


(9)

格列本脲、格列齐特 (gliclazide) [21187-98-4] (9) 及格列波脲 (glibornuride) [26944-48-9] (10) 等药物均可采用此法制备，现以格列本脲为实例简介之。

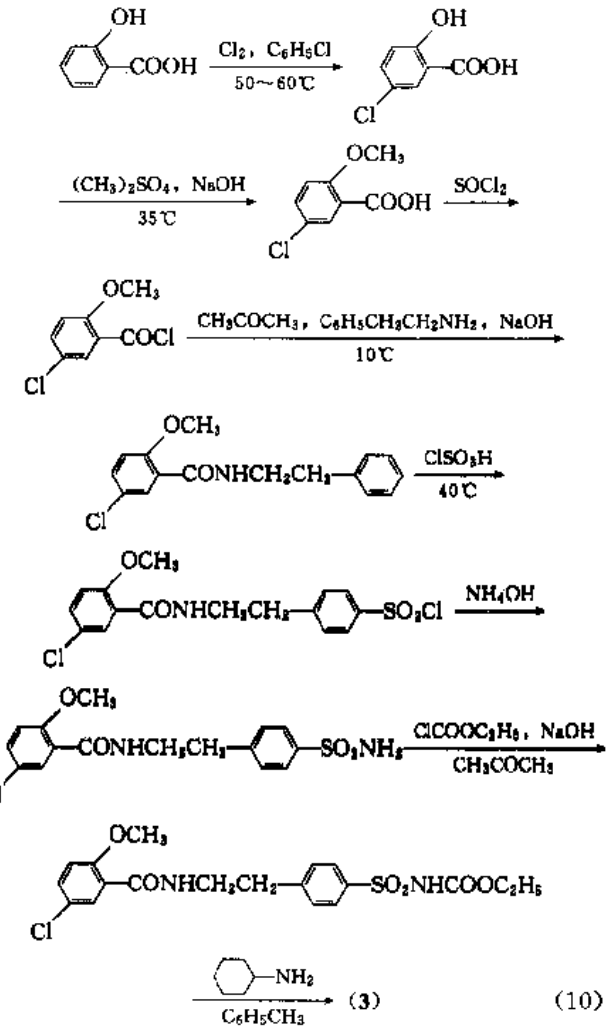


(9)



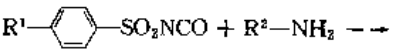
(10)

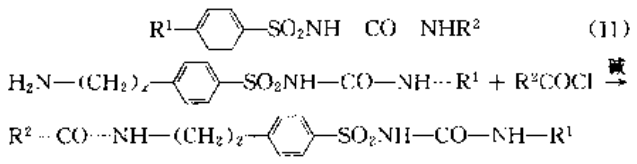
格列本脲的制备[29]是以水杨酸为原料，通过氯化、甲基化制得 2-甲氧基-5-氯水杨酸，经酰氯化后，在碱性条件下与苯乙胺缩合得 *N*-苯乙基-2-甲氧基-5-氯-苯甲酰胺，再通过氯磺化、氨化、与氯代甲酸乙酯缩合得 4-[2-(2-甲氧基-5-氯-苯磺酰胺)-乙基] 苯磺酰氨基甲酸乙酯，再与环己胺缩合即得，如式 (10) 所示。



(10)

磺脲类药物还可由磺酰异氰酸酯和胺(或肼)制备如式 (11) 所示或由氨基烷基磺酰脲酰化制备，如式 (12) 所示。





(11)

(12)

3.1.3. 作用机制[30]

磺脲类药物的降低血糖作用主要是通过直接刺激胰岛细胞释放胰岛素，促使内源性胰岛素增加，故此类药物只对胰腺功能尚未完全丧失的非胰岛素依赖型病人有效。近年研究显示，这类药物的作用可能是促进胰岛素分泌到血液中而不是刺激β细胞合成胰岛素。磺脲类药物具有一种特异的向β细胞作用，能降低血糖诱发胰岛素分泌的阈值，增加胰岛素分泌。

此外，磺脲类药物的“胰岛外作用”也受到重视。这种胰岛外的降血糖途径包括有：干扰胰岛素酶对胰岛素的破坏作用、阻止肝糖原转变为糖及增加靶细胞胰岛素受体的数目和促进胰岛素与靶细胞的结合等。

3.1.4. 主要品种[31,32]

常用的磺脲类口服降血糖药的作用机制、适应证和禁忌证大致相同，但每种药物的具体作用、代谢过程、作用强度和持续时间、副作用及临床应用等又各有差异，如表7所示。

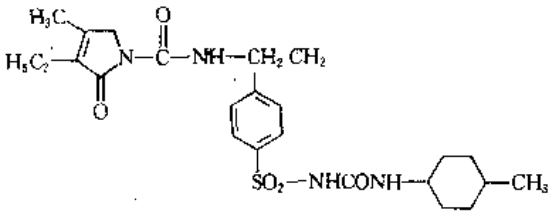
表7 磺脲类口服降糖药主要品种

品种	结构式编号	剂量 mg/d	服药次数 次/d	半寿期 h	维持时间 h	代谢	排泄	与蛋白结合方式	抗利尿作用	概要
第一代磺脲药										
1. 甲苯磺丁脲 (D860)	(2)	250～2000 极量 3000	1～3 餐前	5～7	6～12	肝、代谢物无活性	主要经尿	离子型	有	第一代药的代表。作用温和且短，较少发生低血糖，但继发性失效率较高
2. 氯磺丙脲	(4)	125～500	1 餐前	35	36～60	肝、代谢物有较小活性	主要经尿	离子型	有，可用于尿崩症	作用维持时间最长，肝肾功能障碍者易发生低血糖，老者更甚，饮酒后可发生面红
3. 醋磺己脲	(6)	100～1500	1～2	原药：1.5 代谢物：5	8～12	肝、代谢为活性更强的产物	主要经尿	离子型	无	口服后迅速吸收，作用强度为D860的3～5倍
4. 妥拉磺脲 (甲磺氮草脲)	(7)	100～1000	1～2	7	12～18	肝、代谢物有微弱活性	主要经尿	离子型	无	口服吸收比其他磺脲药慢
第二代磺脲药										
1. 格列本脲 (优降糖)	(3)	1.25～15	1～2 餐前	10	10～24	肝、代谢物无活性	经尿和胆汁	非离子型	无	第二代药的代表，作用为“D860”的500倍，剂量小，副反应少，耐受性好，继发性失效率低，老年人有可能引起低血糖
2. 格列吡嗪 (美吡达，灭糖灵)	(5)	2.5～20	1～2 餐前	2～4	6～12 某些人 24	肝、代谢物无活性	主要经尿	非离子型	无	作用为“D860”的100倍，起效时间比格列本脲快，但持续时间较之为短
3. 格列齐特 (达美康)	(9)	40～320	1～2 餐前	10～12	24	肝、代谢物无活性	主要经尿	非离子型	无	作用不如格列本脲快、强、长，其缓和渐进的降血糖作用较少引起低血糖，但仍应注意

续表

品种	结构式编号	剂量 mg/d	服药次数 次/d	半寿期 h	维持时间 h	代谢	排泄	与蛋白结合方式	抗利尿作用	概　　要
4. 格列波脲（克糖利）	(10)	25～50	1～2 餐前	8.2	约 12	肝、低活性代谢产物	主要经尿	非离子型	无	作用强度和持续时间适中，故既不会象长效产品那样引起严重低血糖，又不致于象短效产品那样多次用药
5. 格列喹酮（糖肾平、糖适平）	(8)	15～120	1～2 餐前	2～4	约 12	肝、代谢物无活性	主要经肝胆	非离子型	无	其排除途径和其他磺脲药不同，95%经肝、胆汁从胃肠道排除，故特别适于肾功能不全的患者

格列美脲（glimepiride）[93479-97-1]（11），是一种正在研究中的新磺脲类口服降糖药，目前已进入Ⅲ期临床研究。据报道，此药降血糖作用比格列本脲强 2.5～3.5 倍，起效快，维持时间更长。临床显示，NIDDM 病人口服剂量为 2.4mg/d，每日 1 次，其高血糖能显著下降，未发现不良反应[33～35]。



(11)

3.1.5. 临床应用[30～32,36,37]

(1) 适应证——磺脲类药物治疗的唯一适应证就是非胰岛素依赖型糖尿病。病人在饮食治疗不够满意时采用此类药物常可获得成功。

(2) 禁忌证——胰岛素依赖型糖尿病以及伴有妊娠、哺乳、过敏、严重肝肾功能障碍及严重应激反应、外伤或手术的患者。处于饥饿状态和不规则进食的患者亦应慎用或禁用。

(3) 药物选择——尚无证据表明某一磺酰脲比另一种有更好的临床疗效，至少是空腹血糖水平时剂量个体化没有差别。较老的一些品种如甲苯磺丁脲受到偏爱是由于安全性较大，用药习惯自然亦不能除外。氯磺丙脲每日口服 1 次就能发挥最大药效，但引起副作用的危险似乎也非常大。强效的第二代药如格列本脲等使用日益广泛，但要特别注意这些药物伴有过度降血糖的可能。格列吡嗪虽每日需多次服药，但引起持久性低血糖较少。总之，病人可根据自己的情况，权衡利弊，和医生一起作出最佳的选择。

服用磺脲类药物的患者在无效、微效或发生继发性失效时，如果更换另一种磺脲药和加用双胍类口服降糖药，则往往可能获得较好疗效。为防止低血糖，病人一定要严遵医嘱，剂量由小逐渐增大，老年患者更需注意。长效药物最好选择早晨服药。此外，还要密切注视病人自身状况和不同药物之间的相互作用，以最大限度地避免不良反应发生。

3.2. 双胍类口服降血糖药

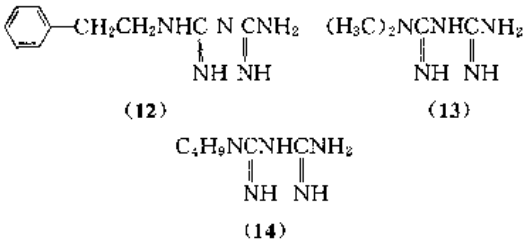
胍类衍生物的降血糖作用发现于 1917 年，此合成的一些双胍类化合物虽能降血糖，但多具有较大的肝、肾毒性。直到 1957 年，苯乙福明（phenformin）[114-86-3]（12），首次用于临床后，双胍类药物才开始成为另一类重要的口服降血糖药物。

双胍类药物的降血糖作用与磺脲类药物不同，对胰岛无影响，而可能是直接作用于糖代谢过程：如促进周围组织中葡萄糖的无氧酵解、增加肌肉等组织对葡萄糖的摄取和利用以及抑制肝内糖异生等。近年研究发现这类药物还可能增加靶细胞中胰岛素受体数和对胰岛素的亲和力（即增加对胰岛素的敏感性）。

双胍类药物的临床应用目前虽不如磺脲类普遍，但在糖尿病治疗中仍占有相当的地位。这类药物主要适用于NIDDM 病人，特别是肥胖患者。对单用磺脲药还不能良好控制病情的病人，加用双胍类药常可获得较满意的疗效。此外，对单用饮食控制无效而每日需要低剂量胰岛素的 IDDM 病人，双肽类药物亦有效。总之，双胍类药物降血糖作用确切，较少引起严重低血糖反应，无继发性失效；既可单用，又可与磺脲药或胰岛素合用，还可用于发育期脆性糖尿病人。

双胍类药物以甲福明（metformin）[657-24-9]（13）应用最广，除具有上述双胍类共性外，最主要优点是不良反应较少，其引起乳酸酸中毒发生率很低。苯乙福

明降血糖作用虽较强，但长期大剂量使用，可诱发严重的乳酸酸中毒；为此，美、英、日等国已停止使用。丁福明(Buformin)[692-13-7](14)是另一种双胍类有效药，据报道，其乳酸酸中毒发生率仅为苯乙福明的1/10。且胃肠道副作用亦少。



(12) (13)

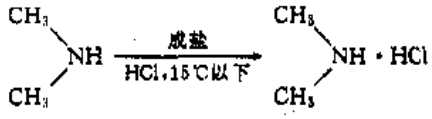
(14)

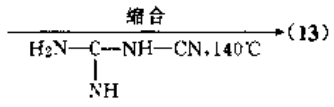
双胍类口服降糖药品种如表8所示。

表8 双胍类口服降糖药主要品种

品种	结构式编号	剂量 mg/d	服药次数，次/d	半寿期，h	维持时间 h	代谢	排泄
1. 苯乙福明(苯乙双胍、降糖灵)	(12)	25～100	2～3餐后	3	8～10	肝代谢较少	大部分以原药经尿排泄
2. 甲福明(二甲双胍、降糖片)	(13)	250～1500	2～3餐后	1.5	5～6	肝代谢较少	大部分以原药经尿排泄
3. 丁福明(丁二胍)	(14)	50～300	2～3餐后	2	7～8	肝代谢较少	原药自尿中排泄

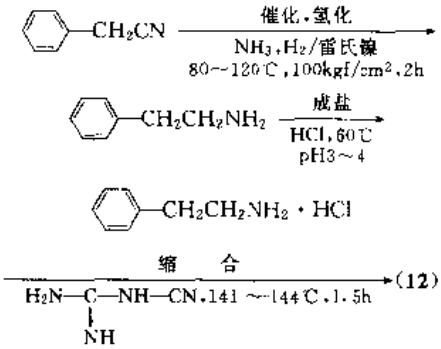
甲福明的制备方法是以二甲胺为原料，与盐酸成盐后再与双氰胺缩合即得，如式(13)所示[38]。





(13)

苯乙福明的制备方法是以苯乙腈为原料 经催化、氢化，与盐酸成盐后，再与双氰胺缩合即得，如式(14)所示。[39]



(14)

注：1kgf/cm²=98.0665kPa

4. 新型降血糖药

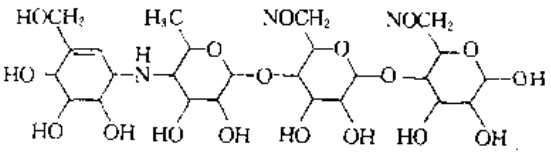
除了胰岛素、磺脲类和双胍类降血糖药物外，近年还发展了：α-糖甙水解酶抑制剂(α-glucosidase inhibitors)、胰岛素增敏剂(insulin sensitizer)、胰岛素释放激素(insulin-releasing hormone)、胰岛素样生长因子(insulin-like growth factors)、α_2-肾上腺素能受体拮抗剂(α_2-adrenoceptor antagonists)、生热的β_3-肾上腺素能受体激动剂(thermogenic β_3-adrenoceptor agonists)、腺苷A_2-激动剂(adenosine A_2 agonists)以及胰高血糖素受体拮抗剂(glucagon receptor antagonists)等新型降血糖药[40]。以上除后者目前尚在临床前试验阶段外，其余各类均有品种正在临床研究或已投入市场，如表9所示。展示降血糖药在数十年研究基础上不断创新的繁荣局面。

表9 新型降血糖药

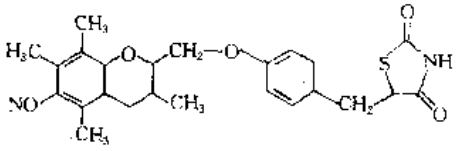
品种	结构式编号	CAS登录号	生产[41]单位	临床阶段	概要
1. α-糖甙水解酶抑制剂					
(1) 阿卡波糖(acarbose)	(15)	[56180-94-0]	Bayer	1990年上市	NIDDM病人口服150～300mg/d，能降低餐后血糖46mg/100mL。肥胖妇女口服100mg，4次/d，共12周，平均体重减轻5.7kg，此外还可降低血脂[41～43]
(2) 伏利波糖(voglibose)	(16)	[83480-29-9]	Takeda	待批	系强效抑制剂。肥胖糖尿病人口服1mg，3次/d，能明显改善糖耐量。长期与磺脲药合用，能有效控制血糖，耐受良好[44,45]
(3) 米格列醇(miglitol)	(17)	[72432-03-2]	Bayer	Ⅱ	本品为短效抑制剂，其作用谱广，比乙格列酯更有效(注射)，其吸收完全，全经肾排泄而优于阿卡波糖。NIDDM病人口服100mg，3次/d能控制血糖，对IDDM病人有效[46～47]

续表

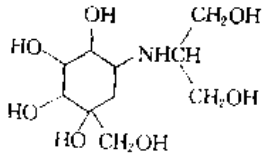
品　　种	结构式编号	CAS登录号	生产厂家	临床阶段	概　　要
(4) 乙格列酯 (emiglitate)	(18)	[80879-63-6]	Bayer	Ⅱ	本品为长效抑制剂，作用比阿卡波糖强10倍，口服200mg，1次/d，能使IDDM病人餐后高血糖降低45%～55%[48]
2. 胰岛素增敏剂					
(1) 曲格列酮 (troglitazone)	(19)	[97322-87-7]	Sankyo	Ⅱ	NIDDM病人口服200～400mg/d，高血糖症状可获明显改善，对肥胖者更有效。作用机制为刺激胰岛β细胞在其血浆膜上表达更多胰岛素受体[20,49,50]
(2) 吡格列酮 (piglitazone)	(20)	[111025 46-8]	Upjohn	Ⅱ	本品通过激活胰岛素受体激酶在靶细胞减弱胰岛素抗药性而不增加胰脏中胰岛素释放，适用于治疗NIDDM，并能降血脂[51～53]
(3) 恩格列酮 (englitazone sodium)	(21)	[109229-58-5]	Pfizer	Ⅰ	动物试验显示，本品能减弱胰岛素抗药性和增强胰岛素作用，可望用于治疗NIDDM病人[54]
3. 胰岛素释放激素 (insulinotropin) ——多肽		[118549-37-4]	Meta Bio Pfizer	Ⅰ	本品刺激胰岛素从胰脏释放，可制成口服、注射及鼻用制剂，用于治疗NIDDM病人[20,55]
4. 胰岛素样生长因子 (somatomedin-1) ——70肽		[67763-96-6]	Chiron Fujisawa Genentech	Ⅰ	本品减少胰脏中胰岛素过多分泌量，使糖尿病人钝化的胰岛素受体重新敏感。临床显示，能迅速降低NIDDM病人血糖[20]
5. α_2-肾上腺素能受体拮抗剂 SL-86.0715	(22)	[122830-39-1]	Synthelabo	Ⅰ	本品为主要作用于外周组织的高效、选择性的α_2-受体拮抗剂，可对抗由α_2-受体激动剂诱发的高血糖症[56]
6. β_3-肾上腺素能激动剂 BRL-35135	(23)	[91097-81-3]	S.B.	Ⅰ	本品为一种高效激动剂，能选择性地激动主辖生热和调节胰岛素敏感性的β_3-受体。NIDDM病人口服2～6mg，4次/d，糖耐量明显改善，高胰岛素血症减轻，对肥胖者效果更佳[57]
7. 腺苷A_2激动剂 GR-79236			Glaxo	Ⅰ	口服有效，能抗脂肪分解，可望用于NIDDM病人治疗[40,58]



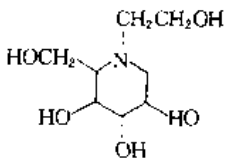
(15)



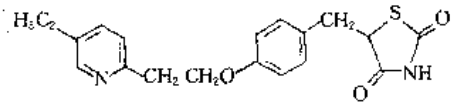
(19)



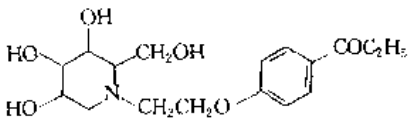
(16)



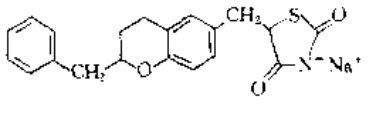
(17)



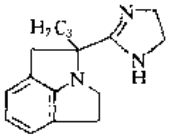
(20)



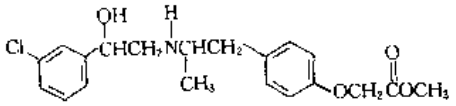
(18)



(21)



(22)



(23)

5. 防治糖尿病并发症药物

糖尿病的并发症分为急性和慢性两大类。急性并发症严格地讲，应属于这种疾病的自然病程，其主要表现为糖尿病酮症酸中毒、糖尿病非酮症高渗综合症（DNHS，旧称昏迷）和糖尿病乳酸性酸中毒等。慢性并发症主要包括微血管病变、大血管病变（以动脉硬化为基础）及神经病变等。微血管病变常常导致脑血管、肾脏和视网膜疾患。由于糖尿病并发症往往是病人死亡的主要原因，因此，这个领域已成为糖尿病研究的主攻目标之一。

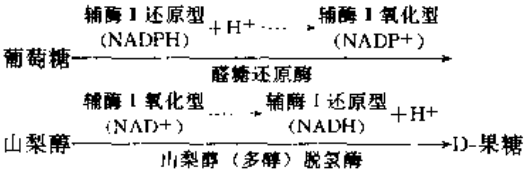
大量研究证实，早期诊断、有效地控制血糖是预防和减轻并发症的重要措施。除了对并发症进行对症治疗外，近年来发展的防治糖尿病并发症的药物已受到普遍的重视。这类药物不仅包括新药，而且还有原为治疗其他疾病的老药，涉及面较广，这里仅择要介绍两类颇引人注目的药物：醛糖还原酶抑制剂（aldose reductase inhibitor，ARI）和非酶糖化抑制剂（non-enzymic glycosylation inhibitor）。

5.1. 醛糖还原酶抑制剂

5.1.1. 药理学基础[59,60]

组织中葡萄糖的正常分解代谢主要通过酵解途径，此过程受胰岛素调节。然而，在体内许多组织（如晶体、视网膜、坐骨神经和肾脏等）中，还存在着另一条葡萄糖代谢途径，即所谓“多醇途径”或“山梨醇途径”。这种代谢途径不依靠胰岛素。未磷酸化的开链葡萄糖，在醛糖还原酶（AR）、多醇脱氢酶以及有关辅酶的作用下，经由山梨醇转变为果糖。正常情况下，只有极少量的葡萄糖转变为山梨醇和果糖，这是因为己糖磷酸激酶比AR对葡萄糖有更强的亲和力，且在大多数组织中己糖磷酸激酶的浓度要比AR高。但患糖尿病时，胰岛素不足，血糖升高，酵解途径达到饱和，己糖磷酸激酶活性受到抑制，这时多醇途径便活跃起来，过多的葡萄糖（或半乳糖）即通过这种途径大量生成山梨醇（或半乳糖醇）和果糖。如式(15)所示。这些糖醇聚积在组织中便可引起某些糖尿病并发症。如在神经组织中可造成神经功能失调；在眼睛可导致视网膜病变和白内障；此外，病变还可累及肾脏、血管和心脏。多醇途径活性增加，能引起组织肌醇储备耗竭，进而致使Na^+-K^+ATP酶活性降低和细胞生理功能低下或损坏。

由此可见，多醇（山梨醇）途径与糖尿病的一些并发症密切相关，如式(15)所示。而AR则是此过程必不可少的催化酶。糖尿病人AR浓聚的地方，则往往是大量糖醇形成、聚积的场所，也就是并发症发生的部位。如果抑制AR的活性，显然就有可能避免那些并发症的发生，这就是ARI疗法的药理学基础。



(15)

5.1.2. 临床应用[61,63]

ARI主要应用于NIDDM病人并发的视网膜病变和疼痛性神经病变（包括早期无症状的神经病变的治疗），预防糖尿病白内障的发生或发展。IDDM病人一般不适合使用这类药物，因为抑制AR有可能引起高胰岛素血症，但局部点服可能除外。

5.1.3. 主要品种

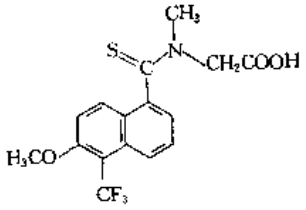
第一个投入市场的ARI是托瑞司他（tolrestat），由美国AHP公司研究开发，于1989年在爱尔兰获准应用于预防糖尿病神经病变、视网膜病变和白内障等。1992年，日本Ono药厂研制的依帕司他（epalrestat）在日本获得批准，成为第二个上市的ARI。目前，世界上不少大的制药公司都在致力于ARI的研究开发。这类药物的主要品种，如表10所示。

表10 醛糖还原酶抑制剂主要品种

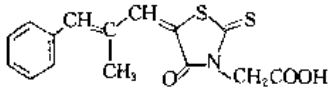
品种	结构式编号	CAS登录号	生产厂家	临床阶段	概要
1. 托瑞司他（tolrestat）	(24)	[82964-04-3]	AHP	1989年上市	本品口服200mg，2次/d或400mg，4次/日，能使病人血红细胞中山梨醇在1周内恢复正常，疼痛等症状改善，未见严重副反应[62~64]

续表

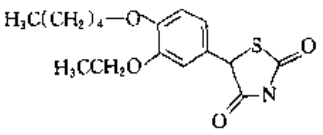
品　　种	结构式编号	CAS 登录号	生产厂家	临床阶段	概　　要
2. 依帕司他 (epalrestat)	(25)	[82159-09-9]	Ono	1992 年上市	伴有神经病变的糖尿病患者口服 300mg/d，总有效率为 75%；亦对视网膜病变有效[65~67]
3. CT-112	(26)	[79714-31-1]	Takeda	I	本品具有较高的 AR 抑制活性，拟开发制成眼药水用于局部治疗糖尿病角膜病变[68,69]
4. 依米司他 (imirestat)	(27)	[89391-50-4]	Alcon	I	本品能明显抑制 AR 活性，减少红细胞中山梨醇含量，降低山梨醇与葡萄糖的比值，拟开发治疗视网膜病变等并发症[70]
5. 佐泊司他 (zopolrestat)	(28)	[110703-94-1]	Pfizer	I	口服 100mg/d 能防止山梨醇聚积。本品长效，血浆半寿期为 27.5h，拟用于白内障、视网膜和神经病变[71]
6. 折纳司他 (zenarestat)	(29)	[112733-06-9]	Fujisawa	I	本品作用强于依帕司他 5～20 倍，拟开发治疗神经病变和白内障等并发症，亦可促尿酸排泄用于痛风[72]
7. AD-5467	(30)	[112808-22-7]	Takeda	I	本品作用低于 CT-112 拟开发治疗白内障和神经病变[73,74]



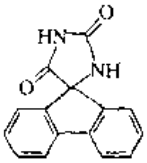
(24)



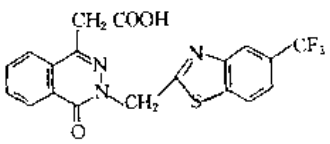
(25)



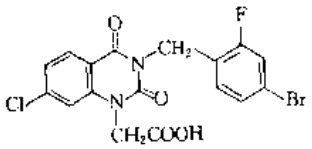
(26)



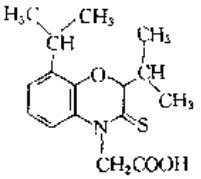
(27)



(28)



(29)



(30)

5.2. 非酶糖化抑制剂

5.2.1. 药理学基础

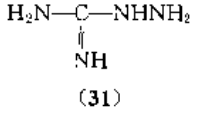
60 年代初糖化血红蛋白的发现，使糖尿病的基础生化方面的研究取得了重要进展，开始注意到机体内过高水平的血糖与蛋白质之间产生的非酶糖基化反应及其产物，具有不可忽视的糖尿病并发症病理生理性质。

在持续的高血糖状态下，葡萄糖分子中的羰基较易与蛋白质分子中的氨基结合，形成席夫碱，进而转变为较稳定的酮胺化合物（amadori 产物）。由于蛋白质分子复杂，存有较多的氨基，因此糖基反应可以持续进行，并且糖化后的蛋白质分子之间及糖化的与未糖化的蛋白质之间，均可以互相结合。这样就致使酮胺化合物的分子不断增大、堆积并相互交联，形成后期糖化蛋白产物。这种大分子体在组织中的增多、堆积，则造成组织结构发生形态和功能的改变。如晶体糖蛋白化致白内障；胶原蛋白糖化可致视网膜和肾脏病变，并促进血管粥样硬化；红细胞糖化可直接影响毛细血管的血液循环和组织细胞氧的供给，从而造成组织损伤。不言而喻，抑制这种糖化作用，

对防治糖尿病的这些并发症具有重要意义。

5.2.2. 研究进展

研究表明，阿斯匹林 (aspirin) [50-78-2] 具有明显的抑制蛋白质非酶糖化作用，据认为其作用机制是与葡萄糖竞争同一赖氨酸分子中的氨基，形成稳定的乙酰化合物，从而阻止了糖化反应的继续进行。其他有效药物还有布洛芬 (ibuprofen) [15687-27-1] 和谷胱甘肽 (glutathione) [70-18-8] 等，这些药物的结构不同，其抑制糖化作用的机制也各有所异，尽管目前还未完全阐明清楚，但应用它们来控制糖尿病并发症的发展，不仅广受临床重视，而且还投入了更深入的研究。在为数众多正在研究中的药物中，以氨基胍 (aminoguanidine) [79-17-4] (**31**) 颇引人注目。此药由美国纽约洛克菲勒大学研究，Alteon、Mario、Merrell Dow 及 Yamanouchi 等公司开发，目前正在进行 Ⅱ 期临床试验，试用于治疗糖尿病血管并发症和糖尿病肾病、视网膜及神经病变。研究显示，此药能阻止蛋白质和葡萄糖之间反应的后期糖化最终产物的形成和蛋白质交联。本品计划 1992 年进入 Ⅲ 期临床研究[75,76]。



(**31**)

6. 国内外市场及发展趋势

糖尿病是一种涉及各年龄人群，病变累及机体各器官的复杂慢性疾病，由于其不同程度地影响患者的工作、生活、严重时甚至危及生命，所以防治糖尿病的药物不仅在医疗保健上具有重要的社会意义，同时还拥有广阔的市场和极为可观的经济效益。统计表明，世界抗糖尿病药物市场发展呈较快增长的趋势。

1991 年，抗糖尿病药物约占世界内分泌药物市场份额的 50% 如图 2 所示。1995 年，这类药物已迅速增至 60%[77]。

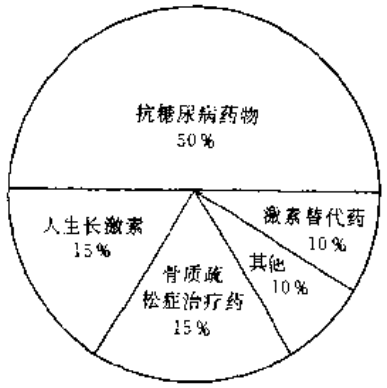


图 2 1991 年世界内分泌药物市场份额

美国是世界上最大的抗糖尿病药物市场，具有一定代表性。1990 年，市场的总销售额 9.4 亿美元，其中胰岛素为 4.65 亿美元，口服降糖药为 4.75 亿美元。1995 年，胰岛素类将以平均每年增长 11% 的速度增至 7.80 亿美元；而口服降糖药将是稳中稍降，1995 年为 4.2 亿美元[20]。

纵观世界抗糖尿病药物市场，其增长速度如此之快显然与糖尿病的发生率居高不下且逐年上升密切相关；另外就是新产品带来的巨大经济效益。胰岛素类药物增长速度超过口服降糖药主要归因于一大批高纯制剂和人胰岛素等新产品投入市场。预计正在研究中的一些新型口服抗糖尿病药物获准上市后，将会改变上述这种局面。

1991 年世界抗糖尿病药物最畅销的品种为人胰岛素、格列本脲和格列吡嗪如表 11 所示[77]。

表 11 1991 年世界销售领先的抗糖尿病药物

排名	品种 (商品名)	生产厂家	销售额 亿美元
1	重组人胰岛素 (Novolin)	Novo	7.50
2	人胰岛素 (Humulin)	Lilly	4.35
3	格列本脲 (Daonil Diabeta)	Hoechst	2.66
4	格列本脲 (Micronase)	Upjhon	2.38
5	格列吡嗪 (Glucotrol)	Pfizer	1.80

中国的抗糖尿病药物的现状如下。胰岛素类药物中，已生产的品种有普通胰岛素注射液、鱼精蛋白锌胰岛素注射液和单峰胰岛素注射液；单组分胰岛素正在研究中；中国科学家最近又在人胰岛素基因工程研究上取得重大突破，采用重组 DNA 技术得到具有天然组成和生物活性的人胰岛素，向规模生产人胰岛素的方向迈进了一大步。

表 12 治疗糖尿病的中药[78,79]

名 称	组 成	有效率 %[a]
一、常用中成药		
降糖甲片	生黄芪、黄精、太子参、天花粉、生地	75.6
降糖素	兴安杜鹃、暴马丁香、五味子、干姜	62.0
降糖丸	女贞子、牡丹皮、黄芪、地黄等	63.4
消渴丸	天花粉、生地黄、黄芪、格列本脲	
消渴平片	天花粉、知母、五味子、枸杞子、黄连	81.1
消渴降糖片	人参、黄芪、五倍子 天花粉、黄精、红参、甜叶菊	
消渴冲剂	金钱草、党参、黄芪、玉竹、杞子根、麦冬、熟地、天花粉	92.0
消糖片	人参、天冬、生地、天花粉、枸杞子、覆盆子	72.3
甘芍降糖平	甘草、白芍	74.8
玉泉丸	秘方	72.1

续表

名　称	组　成	有效率%①
加味核桃承气汤（片）	黄芪、麦冬、玄参、生地、大黄、桂枝、桃仁、玄明粉、甘草	86.6
金芪降糖片	金银花、黄芪等	75.0
二、单味中药		
番石榴片	番石榴叶水提取液，浓缩成膏状，再与鲜干叶粗粉混合压片	80.0
僵蚕粉	僵蚕研为细末	>90.0
亚腰葫芦片剂、针剂		80.2
苦瓜干片剂		79.3
潺槁水煎剂		70.9
丽仁降糖片	用荔枝核加工成浸膏片	62.2
三、中药新方		
滋肾蓍精丸	黄精、肉苁蓉、首乌、金樱子、淮山药、赤芍、山楂、五味子、佛手	87.1
滋泉冲剂	生芪、太子参、山药、生地、熟地、五味子、五倍子、生龙骨、生牡蛎	88.6
胜甘汤加味煎剂	黄肉、五味子、乌梅、苍术、桑螵蛸	85.4
活血化瘀方（水煎剂）	泽兰、川芎、丹参、水蛭、鬼箭羽、花粉、生地、黄芪、地骨皮、赤芍	86.0

① 由于病人情况和试验条件等各不相同，这些药物的有效率仅供参考，相互之间无可比性。

口服降糖药物中的磺脲类，已生产的品种有：第一代的甲苯磺丁脲和氯磺丙脲，第二代的格列本脲、格列齐特和格列吡嗪；正在研究中的有格列喹酮。另一类双胍药物的生产品种有苯乙福明，甲福明最近恢复生产面市。口服降糖药是NIDDM病人最重要的治疗药物，销售兴旺。

中国的抗糖尿病药物市场虽未见有专门的统计，但其发展趋势基本与世界市场相似，中国市场独有的特点是，除了胰岛素和口服降糖药外，还有占相当比重的中药（常用药物如表12所示）。由于中国历代对糖尿病的认识是正确的，因此祖国医药宝库中记载诸多的治疗糖尿病的药物就很值得我们发掘、关注和提高。只要通过深入研究和不断实践，完全有可能从中药中开发较现有中西药物更好的新药投入市场，给患者带来新的希望，为人类健康作出更大贡献。常用治疗糖尿病的中药如表12所示。

参考文献

[1] Goodman, L. S. et al., "The Phamacological Basis of Theraputics", 6th ed., pp. 1497～1498, MacMillian Publishing Co., Inc., New York, 1980.

[2] Marliss, E. B., *N. Engl. Med.*, **306**(6), 362(1982).

[3] 上海医药工业研究院主编，《全国原料药工艺汇编》，124页，国家医药管理总局，上海，1980年。

[4] 李良铸等编著，《生化制药学》，106页，中国医药科技出版社，北京，1991年。

[5] Hansen, B. et al., *Diabetologia*, **22**, 61(1982).

[6] Home, P. D. et al., *Drugs*, **24**, 401(1982).

[7] Ege, H., 医学情报资料（国际医学学术交流），(20), 3(1983)。

[8] 同[4]，111页。

[9] Morihara, K. et al., *Nature*, **280**, 412(1979).

[10] Goeddel, D. V. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **76**, 106(1979).

[11] Brange, J. et al., *Nature*, **333**, 679(1988).

[12] 王曼等，"生物技术药物"，载于《内部资料》，402页，国家计委科教司，国家医药管理局科教司，北京，1991年。

[13] 梁之彦主编，《生物化学》，417页，上海科学技术出版社，上海，1985年。

[14] Bowman, W. C. et al., "Textbook of Pharmacology", 2nd ed., pp. 19.55～19.56, Blackwell Scientific Publications, London, 1980.

[15] "Drug Evaluations", 6th ed., p. 776, American Medical Association, Chicago, 1986.

[16] Peacock, I. et al., *Lancet*, **1**, 8317, 149(1983).

[17] *Pharmaceutical J.*, **230**, 21(1983).

[18] Watking, P. J., *Br it. Med. J.*, **284**, 1929(1982).

[19] 黄胜炎，医药情报，**5**, 13(1991)。

[20] Stinson, S. C., *Chem. & Engineer. News*, **69**(39), 35(1991).

[21] *Scrip*, (1517), 23(1990).

[22] Liedtke, R. K. et al., *Arzneim.-Forsch.*, **40**, 880(1990).

[23] *Scrip*, (1489), 27(1988).

[24] *Scrip*, (1628), 27(1991).

[25] Liedtke, R. K. et al., *Arzneim.-Forsch.*, **40**, 884(1990)

[26] *Scrip*, (1335), 11(1988).

[27] Melander, A., *Drugs*, **37**, 58(1989).

[28] Haack, E., *Arzneim.-Forsch.*, **8**, 444(1958).

[29] 彭司勋主编，《药物化学》，223页，化学工业出版社，北京，1988年。

[30] Goldman, J. M., *Drugs Today*, **25**(10), 689(1989).

[31] Jackon, J. E. et al., *Drugs*, **22**, 304(1981).

[32] Sanders, H. J., *Chem. & Engineer. News*, **59**(9), 30(1981).

[33] *Scrip*, (1610), 25(1991).

[34] Giesen, K., *Arzeim.-Forsch.*, **38**, 1120(1988).

[35] Hatziagelaki, E. et al., *Diabetes Res. Clin. Pract.*, **5**(Suppl. 1), Abst POS-003-246(1988).

[36] Groop, L., *Acta Endocriol., Suppl.*, **94**(239), 44(1980).

[37] *Inpharma*, 293, 2(1982).

[38] 《天津制药工艺汇编》，28页，天津市制药工业公司，天津，1976年。

[39] 同[3]，650页。

[40] *Drugs Fut.*, **17**, 774(1992).
[41] Sailer, D. et al., *Arzneim.-Forsch.*, **30**, 2182(1980).
[42] *Pharmaprojects*, **12**(5), a 61(1992).
[43] *Scrip*, (1558), 23(1990).
[44] Kobatake, T. et al., *Int. J. Obesity*, **13**(2), 147(1989).
[45] *Pharmaprojects*, **12**(5), a 69(1992).
[46] *Pharmaprojects*, **12**(5), a 66(1992).
[47] Kingma, P. J. et al., *Diabetes Care*, **15**(4), 478(1992).
[48] *Drugs Fut.*, **17**, 1130(1992).
[49] *Scrip*, (1632), 11(1991).
[50] Kuzuya, T. et al., *Diabetes Res. Clin. Pract.*, **11**(3), 149 (1991).
[51] Kobayashi, M. et al., *Diabetes*, **41**, 476(1992).
[52] Sugiyama, Y. et al., *Arzneim.-Forsch.*, **40**, 436(1990).
[53] Sohda, T. et al., *Arzneim.-Forsch.*, **40**, 37(1990).
[54] Clark, D. A. ,et al., *J. Med. Chem.*, **34**, 319(1991).
[55] *Scrip*, (1617), 24(1991)
[56] EP 311467 (1989), Dennis, B. et al. (Synthelabo S. A.).
[57] Mitchell, T. H. et al., *Int. J. Obesity*, **13** (6), 757 (1988).
[58] *Pharmaprojects*, **12**(5), a 64(1992).
[59] Kinoshita, J. H., *J. A. M. A.*, **246**, 257(1981).
[60] Canal, N. et al., *Trends Pharmacol. Sci.*, **6** (8), 328 (1985).
[61] *Scrip*, (883), 7(1984).
[62] *Scrip*, (953), 22(1985).
[63] Hicks, D. R. et al., *Clin. Pharmacol. Ther.*, **36**(4), 493 (1984).
[64] Sentan, J. K. et al., *J. Med. Chem.*, **27**(3), 255(1984).
[65] Kikkawa, R. et al., *Diabetologia*, **24**, 290(1983).
[66] Terashima, H. et al., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **229** (1), 226(1984).
[67] *Scrip Review Issue*, 21(1992).
[68] Ohashi, Y. et al., *Amer. J. Ophthalmol.*, **105**(5), 233 (1988).
[69] Ohashi, Y. et al., *Folia Ophthalmol. Jpn.*, **39**(5), 915 (1988).
[70] *Drugs Fut.*, **15**, 308(1990).
[71] Mylari, B. L. et al., *J. Med. Chem.*, **34**(1), 108(1991).
[72] *Drugs Fut.*, **16**, 79(1991).
[73] Tawada, H. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **38**(5), 1238 (1990).
[74] Yamamato, Y. et al., *Curr. Eye Res.*, **9**(5), 421(1990).
[75] *Scrip*, (1524), 10(1990).
[76] *Pharmaprojects*, **12**(5), a 72(1992).
[77] *Mkt. L.*, **20**(13), 17(1993).
[78] 胡熙明、张立平主编，《中国药物大全·中药卷》，30页，人民卫生出版社，北京，1991年。
[79] 冯步升、常景梅，开卷有益，(2)，29(1993)。

基本参考文献

1. 池芝盛主编，《糖尿病学》，人民卫生出版社，北京，1982年。
2. 蒋国彦主编，《实用糖尿病学》，人民卫生出版社，北京，1992年。
3. 钟学礼主编，《中国医学百科全书·内分泌代谢病学》，102～125页，上海科技出版社，上海，1986年。

taoci 1. chuantong taoci

陶瓷 1. 传统陶瓷 Ceramics 1. Traditional Ceramics

陈爱芬 中国建筑材料科学研究院高技术陶瓷研究所

1. 概述 …… 918
2. 分类及物理性能 …… 918
2.1. 日用陶瓷 …… 918
2.2. 建筑卫生陶瓷 …… 918
2.2.1. 分类 …… 918
2.2.2. 物理性能 …… 918
2.3. 电瓷 …… 919
2.4. 化工陶瓷 …… 919
3. 生产过程 …… 920
4. 原料 …… 920
4.1. 粘土 …… 920
4.2. 石英 …… 920
4.3. 长石 …… 920
4.4. 其他熔剂原料 …… 920
4.5. 其他原料 …… 921
5. 坯料制备 …… 921
5.1. 制备过程 …… 921
5.1.1. 注浆料的制备 …… 921
5.1.2. 可塑泥料的制备 …… 921
5.1.3. 压制粉料的制备 …… 922
5.2. 质量控制 …… 922
5.2.1. 注浆料 …… 922
5.2.2. 可塑泥料 …… 922
5.2.3. 压制粉料 …… 922
6. 成型、干燥 …… 922
6.1. 成型方法 …… 922
6.1.1. 注浆法成型 …… 922
6.1.2. 可塑法成型 …… 923
6.1.3. 压制成型 …… 924
6.2. 干燥方法 …… 924
6.2.1. 按生产方式分类 …… 924
6.2.2. 按供热方式分类 …… 924
7. 釉料及色料 …… 924
7.1. 釉料 …… 924
7.1.1. 分类 …… 924
7.1.2. 性质 …… 924
7.1.3. 制备 …… 925
7.1.4. 质量控制 …… 925
7.1.5. 施釉方法 …… 925
7.2. 色料 …… 925
7.2.1. 分类 …… 925
7.2.2. 适应性 …… 926
7.2.3. 制备工艺 …… 926
8. 烧成 …… 926
8.1. 烧成时的物理化学变化 …… 926
8.2. 烧成设备 …… 927
9. 装饰 …… 928
9.1. 彩饰 …… 928
9.2. 堆花 …… 928
9.3. 镂空 …… 928
9.4. 艺术釉 …… 928
9.5. 色坯 …… 929
9.6. 渗花技术 …… 929
9.7. 瓷质砖仿天然石材装饰 …… 929
9.8. 其他装饰 …… 929
10. 辅助材料 …… 929
10.1. 窑具 …… 929
10.1.1. 性能要求 …… 929
10.1.2. 种类 …… 930
10.2. 辊棒 …… 930
10.2.1. 性能要求 …… 930
10.2.2. 种类 …… 930
10.3. 模具 …… 930
10.4. 稀释剂 …… 930
10.5. 脱模剂 …… 930
10.6. 促凝剂、缓凝剂 …… 931
10.7. 胶合剂 …… 931
10.8. 瓷件粘接剂 …… 931
11. 产品质量的鉴定 …… 931
11.1. 外观质量的检查 …… 931
11.2. 内在质量的检验 …… 931
基本参考文献 …… 933

1. 概 述

陶瓷分为传统陶瓷和现代陶瓷两大类。传统陶瓷系采用瓷石、粘土、长石、石英等无机非金属天然矿物为原料，经粉碎、混合、磨细、成型、干燥、烧成等传统工艺制成的产品。

陶瓷在中国有悠久的历史。从出土古陶瓷文物分析，9000年以前就有了陶器，4000年前的商代中国出现了原始瓷器，至秦代陶瓷做为建筑材料使用于修建宫殿上，"秦砖汉瓦"就是最好的例证。宋代继承唐代传统，形成了当时的五大名窑 定窑、汝窑、钧窑、龙泉窑和景德镇窑。明代景德镇和宜兴分别成为中国的"瓷都"和"陶都"。历史上中国的瓷器对世界各国的文化发展和制瓷技术都有很大影响，7世纪初随着中国瓷器传入阿拉伯国家，制瓷技术也由阿拉伯国家传到了欧洲。

新中国建立后，中国传统陶瓷得到了恢复和发展，对历史名瓷进行研究和总结，恢复了名贵色釉，引进了国际的一些先进技术装备，使中国成为传统陶瓷生产的第一大国。

2. 分类及物理性能

传统陶瓷在国际上尚无统一的分类方法，一般按产品性能、用途、材质种类等几方面分类。

(1) 按性能分类

陶器 有一定的吸水率，不透明，玻璃相含量少。

瓷器 质地致密，基本上不吸水，半透明，玻璃相含量较多。

炻器 质地较致密，吸水率小，透明性差，玻璃相含量少。

(2) 按用途分类

陈设瓷 包括各种装饰品，如瓷雕等。

日用陶瓷 包括杯、碗、碟、壶等。

建筑卫生陶瓷 包括各种内外墙、地砖、面盆、浴盆、各类砖、瓦、管道。

电瓷 包括各种绝缘管、高低压电瓷等。

化工陶瓷 包括各种耐酸罐、砖、管道等。

(3) 按材质种类分类 包括粘土质（含高岭石类、伊利石类），长石质，高长石质，高石英质，滑石质，硅灰石、透辉石、透闪石类，叶蜡石，骨灰瓷和磷灰石瓷。

2.1. 日用陶瓷

(1) 分类 按用途可分为盘碟类、碗类、壶类、杯类及其他器物类。按产品器形可分为扁平制品、小空心制品、大空心制品。按产品规格可分为小、中、大、特型。其规格范围见表1。

(2) 物理性能要求

a. 产品分为优等、一等、合格品。

表1 日用陶瓷规格

规 格	数 据			
	小型	中型	大型	特型
盘碟类口径,mm	<128	128～228	228～350	>350
碗类口径,mm	<110	110～175	175～250	>250
壶类容量,mm^3	<250	250～1000	1000～2400	>2400
杯类口径,mm	<60	≥60		
其 他	视其外形相似情况分别按上述各类定形			

b. 吸水率 细瓷类产品不大于0.5%；普瓷类产品不大于1%；炻器类产品不大于3.0%。

c. 热稳定性 成套式系列产品要求180～20℃1次不裂；非成套式小、中型产品要求180～20℃1次不裂；大、特型产品要求160～20℃1次不裂。

d. 铅镉溶出量符合GB 12651规定。

e. 白瓷白度（推荐性指标）、釉面光泽度（无光釉除外）及成套产品的釉色色差应符合表2。

表2 日用白瓷白度、光泽度、色差等级指标

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
白度,%≥	70.0	60.0	55.0
光泽度,%≥	85.0		80.0
色差	≤1.0	≤2.0	≤3.0

2.2. 建筑卫生陶瓷

2.2.1. 分 类

建筑卫生陶瓷按用途可分建筑陶瓷、卫生陶瓷、建筑琉璃制品和排水陶管与配件四大类。

(1) 建筑陶瓷 品种有釉面内墙砖、彩釉墙地砖、瓷质砖（有釉、无釉）、劈裂砖（有釉、无釉）、麻石砖、广场砖、角砖、红地砖等。

(2) 卫生陶瓷 品种有洗面器（立柱式、托架式、台式）、大便器（坐便器、蹲便器）、小便器（斗式、壁挂式、落地式）、洗涤器（斜喷式、直喷式）、水槽（洗涤槽、化验槽）、水箱（低水箱、高水箱）、存水弯（S型、P型）、肥皂盒、手纸盒、化妆板、衣帽钩、毛巾托架等。

(3) 建筑琉璃制品 品种有瓦类（板瓦、滴水瓦、筒瓦、沟头）、脊类、饰件类（吻、博古、脊）。

2.2.2. 物理性能

主要产品物理性能要求如下。

(1) 釉面内墙砖

吸水率 ≤21%（国标）。

耐急冷急热性 非浸入法105～15℃，10次釉面无

裂纹。

弯曲强度　平均值不小于 16MPa，厚度≥75mm 时，平均值不小于 13MPa。

抗龟裂性试验　蒸压釜（500±20）kPa，1h，无裂纹。

耐化学腐蚀性　3%（体积）HCl，30g/L KOH，7h，测等级。

(2) 彩釉墙地砖　劈裂砖、陶瓷大板可参照。

吸水率　$E\leqslant3\%$　$3\%<E\leqslant6\%$　$6\%<E\leqslant10\%$（欧标）

$E\leqslant10\%$（国标）

耐急冷急热　浸入法 105～15℃，10 次釉面不裂。

弯曲强度　平均值不低于 24.5MPa。

抗冻性　−5～15℃，20 次冻融不裂。

耐磨性　指地砖分 PE1 1～4 级。

耐酸碱　分 AA、A、B、C、D 五级。

(3) 无釉陶瓷地砖

吸水率　3%～6%。

耐急冷急热　经 3 次急冷急热循环不裂。

抗冻性　20 次冻融不裂。

弯曲强度　平均值不小于 25MPa。

耐磨性　磨损量平均值不大于 345mm³。

(4) 卫生陶瓷

吸水率　每件产品平均值煮沸法不大于 3%，真空法不大于 3.5%。

抗裂　经抗裂试验应无裂纹。

冲洗功能　坐便器按 GB 2580《陶瓷大便器冲洗功能试验方法》的规定试验。

(5) 建筑琉璃制品

吸水率　≤12%。

抗冻性　优等品、一级品冻融 15 次不裂，合格品冻融 10 次不裂。

弯曲破坏荷重　≥1177N。

耐急冷急热　3 次急冷急热循环不裂。

光泽度　平均值≥50 度，或供需双方商定。

(6) 排水陶管及配件　陶管抗外压强度不应低于表 3 规定。

表 3　陶管抗外压强度要求

公称直径，mm	抗外压强度	
	kgf/m	kN/m
100	1600	15.7
150	1600	15.7
200	1600	15.7
250	1600	15.7
300	1600	15.7
400	1750	17.2
500	2100	20.6

续表

公称直径，mm	抗外压强度	
	kgf/m	kN/m
600	2330	22.6
800	按协议要求	
1000	按协议要求	

陶管与配件的吸水率应低于 11%。承受 74kPa（0.75kgf/cm²）水压，保持 5min 不渗漏。耐酸度不得小于 94%。公称直径 100mm，长度不小于 1m 的陶管的抗弯强度不应低于 5.9MPa（60kgf/cm²），公称直径 150mm，长度不小于 1m 的陶管的抗弯强度不应低于 6.9MPa（70kgf/cm²）。

2.3. 电　瓷

电瓷按电压分为低压电瓷（<1kV）、高压电瓷（1～110kV）、超高压电瓷（>110kV）。按用途分为线路用、电器用、电站用电瓷。

电瓷产品中一个主要品种绝缘子按其应用场所可分线路绝缘子和电站、电器绝缘子二大类。可击穿型线路绝缘子有针式、蝶式、盘形悬式、不可击穿型线路绝缘子有横担、棒形悬式。可击穿型电站、电器绝缘子有针式支柱、空心支柱、套管，不可击穿型电站、电器绝缘子有棒形支柱、容器瓷套。

2.4. 化工陶瓷

化工陶瓷分为衬里材料（耐酸砖）、阀和管道、塔和容器、泵和风机。物理性能见表 4。

表 4　化工陶瓷物理性能

性　能	材　料		
	耐酸陶	工业瓷	耐酸耐温砖
密度，g/cm³	2.2～2.3	2.3～2.4	2.1～2.2
气孔率，%	<5	<3	8～16
吸水率，%	<3	<1.5	<6
抗拉强度，MPa	8～12	76～36	4～8
抗压强度，MPa	80～120	460～660	120～140
抗弯强度，MPa	40～60	65～85	30～50
抗冲击强度，N·m/m²	(1.0～1.5)×10³	(1.5～3.0)×10³	

用于化工陶管及配件的陶瓷抗外压强度不应低于表 5 规定。

陶管与配件吸水率应低于 8%，耐酸度不得小于 98%，承受 0.275MPa（2.8kgf/cm²）水压，保持 5min，不得有渗漏现象。公称直径为 100mm、150mm，长度≥1m的管子抗弯强度不低于 7.85MPa（80kgf/cm²）与

9.81MPa (100kgf/cm²)。

耐酸砖按砖的吸水率分为3类。其物理性能要求见表6。

表5 化工陶管及配件的抗外压强度要求

公称直径，mm	抗外压强度	
	kgf/m	kN/m
50	1800	17.7
75	1800	17.7
100	2000	19.6
150	2000	19.6
200	2200	21.6
250	2400	23.6
300	2700	26.5
400	3000	29.4
500	按协议要求	
600	按协议要求	

表6 耐酸砖物理性能

项 目	要 求		
	1类	2类	3类
吸水率，%≤	0.5	2.0	4.0
抗弯强度，MPa	39.2	≥29.4	≥19.6
(kgf/cm²)	(≥400)	(≥300)	(≥200)
耐酸度，%≥	99.80	99.80	99.70
耐急冷急热性，℃	100	130	150
	试验一次后，试样不得有裂纹、剥落等破损现象		

3. 生产过程

传统陶瓷生产过程见图1。

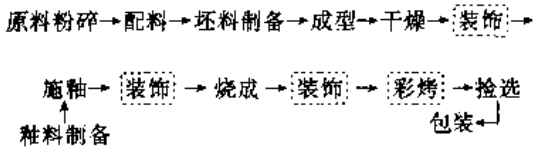


图1 传统陶瓷生产过程

4. 原 料

陶瓷工业生产坯用基本原料是粘土、长石、石英三大类，釉用原料有时需加一些化工原料。为了降低烧成温度，配料中常再加一些熔剂，如石灰石、滑石等。70年代随着先进窑炉的出现，一些地方性的低温快烧原料得到了研究、应用与广泛推广，如硅灰石、透辉石、页岩红土等。

4.1. 粘 土

粘土是一种含水铝硅酸盐矿物，是由地壳中含长石类岩石经过长期风化而形成的。粘土矿物的主体化学成分是SiO_2、Al_2O_3和结晶水，有时含有少量的K_2O。粘土矿物主要有以下几种类型。

(1) 高岭石类 其化学通式为$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$，属于该类的有高岭石、多水高岭石（又称埃洛石）。江苏的苏州土、山西的大同土、塑县土、湖南的界牌土等均为含高岭石矿物为主的粘土，而四川的叙永石则是典型的多水高岭。

(2) 蒙脱石（微晶高岭石）类 其突出特性是能够吸收大量水分体积膨胀。它颗粒微小，可塑性强，干燥强度高。含蒙脱石矿物的粘土叫膨润土，河北宣化、辽宁黑山、浙江宁海等地均有大型蒙脱石矿。

(3) 伊利石 这一类矿物是粘土生成过程的中间产物，多数为云母矿物水解后生成的。如果继续水解最终成为高岭土。伊利石类矿物构成的粘土，一般可塑性低，干燥强度小，干燥收缩小，烧结温度低。江西南港、安徽祁门均有瓷石矿。

4.2. 石 英

石英的化学成分为SiO_2，传统陶瓷工业作为原料使用的石英为脉石英、石英岩（硅石）和石英砂。脉石英的纯度较高，SiO_2含量>99%，硬度较高，石英岩含SiO_2一般为97%左右，风化后呈粒状的石英砂杂质含量较多。

4.3. 长 石

长石是陶瓷工业的重要熔剂原料，在传统配方中约占整个用料的30%左右，长石种类很多，主要有钠长石($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)、钾长石($K_2O \cdot 6Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)、钙长石($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)和钡长石($BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)。钡长石自然界含量不多。钠长石主要用在熔块和釉中，而钾长石或钾钠混合长石多用在坯中。

4.4. 其他熔剂原料

(1) 伟晶花岗岩 石英与长石伴生的矿物，石英成分波动很大，陶瓷工业使用时，应考虑到引入的游离石英含量。

(2) 霞石正长岩 长石与霞石的固溶体，不含或含少量的游离石英，高温液相粘度大，热稳定性好，但杂质铁含量高。

(3) 玻璃酸性熔岩 这类熔岩有珍珠岩、黑曜岩等，含有较高的SiO_2，其碱金属含量也较高，可达8%～9%，有较低的始融温度。

(4) 含锂矿物　有锂云母、锂辉石等，锂的化学活性比钠、钾高，熔剂作用强，其膨胀系数小，高温粘度小，流动性好。

(5) 瓷石　由石英、绢云母、高岭石、长石等多种矿物的集合体，它本身可以单独使用成瓷，由于含有一定量的氧化钾，可以降低烧成温度。

4.5. 其他原料

(1) 滑石　是天然的含水硅酸镁矿物，化学通式为 $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$，是制作滑石质瓷的主要原料，也是滑石质釉面砖的主要原料，一般陶瓷坯体少量引入可扩大烧成范围，釉中引入可提高热稳定性和改善釉层弹性。

(2) 碳酸盐类

a. 方解石　其主要成分为碳酸钙 $CaCO_3$，在坯料中，低温阶段起瘠性料作用，高温分解起熔剂作用，在釉中能提高光亮度。

b. 白云石　它是碳酸钙和碳酸镁的固溶体，化学通式为 $CaCO_3 \cdot MgCO_3$，在釉中起熔剂作用，用它时引入 CaO 和 MgO。加入白云石的釉与加入碳酸钙的釉不同，它不会乳浊。

c. 菱镁矿　主要组成为 $MgCO_3$，是制造电子工业用镁质瓷的原料，其他类型陶瓷坯料较少使用。以它替代部分长石，可降低坯体的烧结温度。

(3) 磷灰石及骨灰类　化学通式为 $Ca_3(PO_4)_2$，是生产骨灰瓷的原料，磷灰石是磷酸钙的天然矿物，兽骨煅烧后得到磷酸钙，可做骨灰瓷的原料。

(4) 硅灰石、透辉石、透闪石　这些原料都是 70 年代以后开发的低温快烧原料。

a. 硅灰石　是偏硅酸钙矿物，化学通式为 $CaO \cdot SiO_2$，它做为陶瓷原料有优良的性能：干燥收缩小、烧成温度低、强度高、湿膨胀小、热放空性好、介电损失小。不仅可做低温快烧多孔性坯用原料，也可少量用在釉中，天然硅灰石为低温 β 型，电工陶瓷中需用优质硅灰石，则采用人工合成，合成硅灰石为高温 α 型。

b. 透辉石　属于辉石族矿物，化学通式为 $CaSiO_3 \cdot MgSiO_3$，它也和硅灰石一样具有适宜低温快烧的性能，以透辉石为主要原料的坯体，其膨胀系数比硅灰石高，故更易与釉料匹配。透辉石原矿含杂质 Fe_2O_3 较高，坯体颜色略带黄色。

c. 透闪石　矿物组成为透闪石，也有滑石伴生，滑石含量不稳定，化学通式为 $2CaSiO_3 \cdot 5MgSiO_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$。

5. 坯料制备

不同的成型方法，对坯料的含水量有不同的要求，坯料可分以下几种类型。

(1) 注浆料　含水量为 28%～35%。

(2) 可塑泥料　含水量为 18%～25%。

(3) 压制粉料　湿法压制，含水量 8%～15%；半干法压制，含水量 3%～7%，干法压制为 1%～3%。

陶瓷传统生产方式是生产厂家将天然块状原料入厂，设粗、中、细碎工序、设备投资费用大，粉尘多，关键是入厂原料性能不稳定给生产带来很大困难。随着科学技术的发展，陶瓷原料的加工有了根本性的变革，天然原料由专业工厂加工，实行标准原料供应，生产厂家购买商品化的标准原料，直接进行配料，可保证坯料质量稳定，简化工艺过程，利于实现机械化与自动化。

5.1. 制备过程

5.1.1. 注浆料的制备

(1) 传统方法　见图 2。

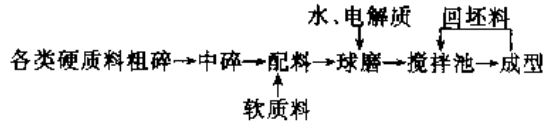


图 2　注浆料的传统制备方法

(2) 现代方法　有两种方法分别见图 3、图 4。

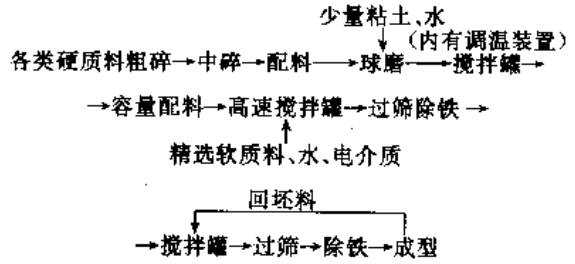


图 3　注浆料的现代制备方法之一

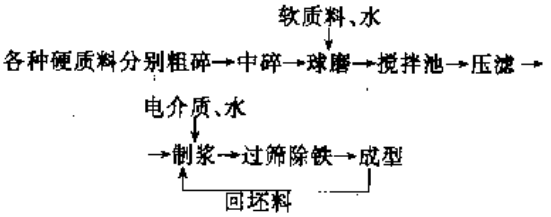


图 4　注浆料的现代制备方法之二

方法一是生产高档卫生瓷的首选方案，可以避免可塑性粘土与硬质料同时入磨造成的弊病。搅拌罐内加温度调节装置，可保证泥浆恒温，吃浆速度稳定。

方法二可将一些有害的可溶性盐类 (Na_2SO_4、K_2SO_4) 除去，得到的泥浆稳定性好。

5.1.2. 可塑泥料的制备

(1) 干法　干法制备泥料工艺简单，设备投资少，占

地面积小，但泥料不易混合均匀，特别是软质料中含碳酸盐高的原料，因混合不充分，呈颗粒状，烧后会吸湿膨胀，造成熔洞。此法适合无釉、较粗糙的产品，见图5。

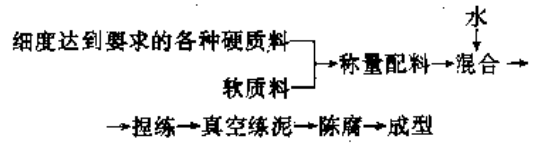


图5 干法制备泥料流程

(2) 湿法 湿法制备泥料，由于经过球磨，各种原料混合均匀，细度保证。见图6。

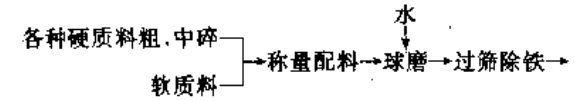


图6 湿法制备泥料流程

5.1.3. 压制粉料的制备

(1) 半干法压制粉料的制备 压滤后的泥饼，干燥达合适的水分含量，经真空练泥切成泥段压制。

(2) 干法压制粉料的制备

a. 干法造粒法 各种细度达要求的原料经称量配料，经干法造粒机造粒后，采用硫化干燥床干燥，过筛、陈腐、最后成型。

b. 泥并干燥造粒法 将压滤后的泥并干燥至成型所需水分，经干法造粒机造粒后，过筛、陈腐，最后成型。

c. 喷雾干燥法 将球磨后的泥浆，采用喷雾干燥至成型要求的水分，过筛、陈腐，最后成型。

前二种方法工艺简单，设备投资少，占地面积小，能耗少，但粉料的流动性差，特别是第一种方法原料干混不易均匀，产品质量不易保证。第三种喷雾干燥法虽然投资较大，能耗较高，但粉料流动性好，适易自动化压砖机使用，是目前墙地砖厂主要的制粉方法。

5.2. 质量控制

5.2.1. 注浆料

(1) 细度 不同产品有不同要求，一般来说吸水率小的成瓷制品要求细些，而大件制品、多孔性的陶类，细度可粗些，万孔筛余瓷器<1%，卫生瓷1%～2%，炻器3%～6%，粗陶6%～10%。

(2) 水分 在保证具有良好流动性前提下，水分愈少愈好，大件制品水分更需少些，一般为28%～35%。

(3) 密度 1.65～1.85g/cm³。

(4) 泥浆流动性 用调整可塑粘土及电介质的量进行控制。通常用恩氏粘度计或简易的伏特杯测其相对粘度。

(5) 稠化度 又称厚化系数。泥浆在静止时会自然稠化，振动或搅拌又可恢复流动性。

$$\pi = \frac{P_1}{P_0}$$

式中 π——稠化度；

P_1——搅拌后静置30min，100mL泥浆流出时间；

P_0——搅拌后静置30s，100mL泥浆流出时间。

一般控制为1.2左右，实心制品为1.5～2.2。

(6) 泥浆渗透率 又称吃浆速度，与泥浆细度、电解质及模型性质有关，渗透性好的泥浆，注浆成形时，坯体成长速度快。

(7) 坯体强度 特别是大件制品应考虑到其坚固性。

5.2.2. 可塑泥料

(1) 细度 细瓷<1%，炻器3%～6%，粗瓷6%～10%。

(2) 水分 18%～25%，手工成型水分要求高些取上限值，机制成型水分可低些取下限值。

(3) 可塑性 对于可塑法成型来说，可塑性是泥料的一个重要性能指标，不同成型方法有不同的要求。可采用调整可塑粘土的量来调整，也可加强练泥、泥料陈腐、真空练泥及添加有机粘接剂的方法来调节泥料的可塑性。

5.2.3. 压制粉料

(1) 水分 湿法压制8%～15%，半干法压制3%～7%，干法压制1%～3%；

(2) 细度 瓷器万孔筛余<1%，炻器3%～6%，釉面砖1%～2%。

(3) 粉料的颗粒 粉料的最大颗粒不能超过坯体厚度的1/7。

(4) 粉料的流动性 反映加料时坯粉填满模型的能力，可用粉料流动的自然休止角表示，一般为20°～40°，流动性好，休止角小。

(5) 粉料的压缩比 表示粉料的可压性，以粉料填满模型高度与成型后坯体高度之比表示，一般为2～2.5。

6. 成型、干燥

6.1. 成型方法

6.1.1. 注浆法成型

(1) 普通注浆法 按注浆方式分为：

单件注浆　单个模型进行注浆，效率较低，适宜形状复杂的大件制品。

组合浇注　将一些制品形状不太复杂的模型连放起来，有一个连通的进浆通道，再分支入各个独立的模型内，可提高工作效率。

按注浆方法分为以下几种。

空心注浆法　将泥浆注入模型后，待泥浆在模型中停留一段时间而形成所需的注件后，倒出多余的泥浆。注件外、内型一致，取决于模型工作面的形状，杯、壶等多用此法成型。

实心注浆法　即二面吸浆法。将泥浆注入两石膏模面之间（模型与模芯）的空穴中，泥浆水分二面被吸去，二模之间空穴尺寸决定坯体厚度，大件卫生瓷如浴盆等采用此法成型。

微压注浆　传统微压注浆是将注浆罐放在1m高处，以增快吃浆速度。现在微压注浆是将α-石膏掺入低压模具内。在石膏模中放入化纤织物管路编织成的抽真空和充气排水装置，在浇注物件时，同时对微空管抽真空，加快排水，在微压和真空作用下形成坯件，脱模后，向微空管网吹入压缩空气，使模具快速干燥。近来又发展成石膏模内不用埋管，而直接在石膏模外加金属增固，快排水的方法。微压注浆适宜浇注任何形状的器件。这种低压快排水浇注方式使石膏模型每班浇注1次提高到2～3次。微压注浆压力一般为3×10^5Pa。

中压注浆　把模具比作压力过滤器，加压和真空的联合作用，使水分快速排出，坯件能在较短时间内成形和硬化。模具通过压缩空气吹干它所吸收的水分，使之可以连续生产，中压注浆适合两开模浇注形状简单的产品。当浇注压力为5×10^5Pa时可用埋有微孔管网的石膏模，当压力增为$(8\sim10)\times10^5$Pa时，用微孔树脂模，中压注浆可连续生产，每班可浇注6～8次。泥浆加热40℃。

高压注浆　浇注压力$(10\sim15)\times10^5$Pa，采用高强多孔树脂模，由于坯件以压滤方式形成，模具不需干燥可连续浇注，每班可浇注40～80次。浇注的坯件变形极小，表面平滑，没有针孔，坯体含水量低，强度高。泥浆需加热至40℃。

离心注浆　使模型在旋转情况下进浆，料浆受离心力的作用紧靠模壁形成致密的坯体，料浆中的气泡体轻，在模型旋转时，集中在中间，最后破裂排出，可提高吸浆速度和制品质量。

真空注浆石膏速排水法　吸浆时在加固的石膏模外部抽真空，可加速坯体的形成，水分沿着石膏孔隙迅速排出，当坯需脱模时，又给石膏模以正压，帮助坯体离开模型，脱模后又向石膏模内吹风以加速干燥，此法可提高注浆次数，模型不需特殊干燥。

电泳注浆　料浆中的粘土粒子带有负电荷，在电流作用下能向阳极移动，注浆用的金属模型为阳极，通电后坯料沉积在金属模的内表面，脱模时通反向电流。电泳注浆法成形的坯体结构均匀，但适宜小件制品。

热浆注浆　在模型的两端设置电极，当料浆注满后，接上电源，使料浆升温至50℃左右，加快吸浆速度。

(2) 特殊注浆法

热压注　在压力的作用下，把熔化的含蜡浆料注满金属模中，等到坯体冷却凝固后，再行脱模，这种方法所成型的产品尺寸准确，光洁度较高，结构紧密，用于形状复杂，尺寸和质量要求高的电工陶瓷。

流延法　将超细粉碎的坯料粉末与塑化剂配合，搅拌均匀得到可以流动的粘稠浆料，经过加料嘴不断地向转动着的基带上流去，逐渐延展开来，干燥后得到一层薄膜，由于制得很薄的薄膜，坯粉要求很细，大部分颗粒在3μm以下，此法利于制造小体积、大容量的电子器件。

6.1.2.　可塑法成型

可塑法成型可分为以下几种方法。

(1) 挤压成型 (extrusion)　可塑料团被挤压机的螺旋或活塞挤压向前，经过机嘴出来达到要求的形状。各种管状产品（高温炉管、热电偶套等）、柱形瓷棒或轴（如电阻元件的瓷棒）或断面形状规则的产品（圆形、方形、多边形等）都可用挤压法成型。坯体的外形由挤压机机头的内部形状所决定，坯体长度根据需要进行切割。

(2) 车坯成型 (forming by turning)　外形复杂的圆柱形产品（如支柱绝缘子和中小型套管等）常将挤出的泥料经车坯成型。干车泥段水分为6%～11%，湿车泥段水分为16%～18%。

(3) 旋坯成型　利用旋转的石膏模与样板刀成型。泥料放在旋转的石膏模内，受样板刀的压力均匀地分布在模型内部，形成所需要形状的坯体，旋坯成型分二种，样板刀决定坯体内部形状时称阴模成形，样板刀决定坯体表面形状时称阳模成形。旋坯成型设备简单，适应性强，但成形质量较差，劳动强度大。

(4) 滚压成型 (roller head forming)　是由旋坯法发展而来的新工艺，它把旋坯成型时用的扁平样板刀改为尖锥形或圆柱形的滚头。滚压头对坯泥进行滚和压的作用而进行成形的。泥料受压较大又较均匀，对泥料可塑性及水分要求都比旋坯成型低些。滚压成型分冷滚压及热滚压，热滚压即在滚头内装有加热装置，加热温度120～130℃。日用瓷碗、碟、盘、杯都采用滚压成型。

(5) 湿压成型　把水分为20%左右的可塑泥料放在模型内，用金属模头加压成型。机制瓦、悬式、针式绝缘子都采用湿压成型。

(6) 辊压成型 (roller pressing)　将经过真空练泥的可塑性泥团，放在对辊机内碾压，以轧辊的开度调节被压制品的厚度，输送带二边的刀具位置确立制品的厚度，制品长度可根据需要任意切割。由于泥料含水量较大，双

辊压力不大，制品收缩大，尺寸不易精确，但它具有灵活性，制作大规格产品仍有它的优点。建筑陶瓷中的大板则是采用此种工艺。

(7) 印坯 (stamping)、雕塑 (sculpture)、拉坯 (throwing) 这些成型方法简单、灵活、适宜少量而器形特殊的制品。印坯是人工用可塑性泥团在模型中翻印制品的方法。雕塑是将特殊形状的器物，用手捏和刀、尺等工具制作而成，其手工艺性较高，只有特殊工艺品才采用。拉坯是由操作熟练的人，在旋转的辘轳上用手工拉制出生坯的成型法，只有某些工艺品才采用此种方法成形。

6.1.3. 压制成型

压制成型可分以下几种方法。

(1) 普通压制法 (pressing) 将含有一定水分的粉状固体颗粒物体装满在刚性模型内施加压力成型。压力是通过模型面向装满在模穴内的粉料施加的，由于是粉料，压强的传递随模压面的距离而递减，再者模壁有阻力，使粉料各部分受力不均匀，使坯体各部分密实度不一。形状简单的建筑陶瓷中的各种砖、马赛克，电工陶瓷中的火花塞、铁氧体磁芯等都采用此种方法成形。

(2) 等静压制法 (isostatic pressing) 是将装在模型内的粉料，以各个面都施以均匀的压力。它是利用液体或气体能均匀地向各个方向传递压力的特性实现等静压的。

湿袋等静压 是将装满粉料的弹性模具，密封后放入高压容器中，模具与加压的液体直接接触。此法可压制形状复杂或特大件制品，操作较费时。

干袋等静压 是在高压容器中封紧一个加压橡皮袋，加料后模具放入橡皮袋中加压，也可将弹性模具直接固定在高压施压容器内，加料后封紧模具即可施压。干袋静压法加快了成形过程，但它只是在粉料周围受压，模具的顶部或底部无法受压，适用于管子、圆柱等形状产品。

热等静压 传统陶瓷工业中不常用，多在粉末冶金工业中使用。加热传递压力的介质。

6.2. 干燥方法

6.2.1. 按生产方式分类

(1) 间歇式干燥器 又称室式干燥器。其特点是放入的生坯不移动，干燥参数周期地变化，干燥制度调节灵活，劳动强度大，适宜大件及干燥敏感性高的生坯。

(2) 连续式干燥器

隧式干燥器 生坯在隧道或通道中单向移动，车、链条、网板、辊棒等做为运载工具，干燥热耗小，干燥器截面积过大易造成气流分层现象，但仍是陶瓷业使用最广泛的一类干燥器。

链式干燥器 生坯放在吊篮或链板上，用倒索式链条作牵引运动进行干燥，大件卫生器及日用瓷厂多用此类干燥器。

6.2.2. 按供热方式分类

(1) 热空气干燥 以热空气供热。

(2) 电热干燥 在生坯端面电极上接工频交变电压，在坯内产生电流发热，适宜于含水率高的大型生坯原地干燥。

(3) 高频干燥 将生坯放在交频电场中，适宜于干燥的初期阶段。

(4) 微波干燥 多采用 (915±25) MHz 和 (2450±50) MHz。

(5) 远红外干燥及近红外干燥 水是红外敏感物质，利用水吸收辐射能干燥。

(6) 联合干燥 干燥不同阶段、不同供热方式。

7. 釉料及色料

7.1. 釉 料

7.1.1. 分 类

釉料的分类方法繁多，现介绍以下几种方法。

(1) 按坯体类型分 瓷釉、炻器釉、陶釉。

(2) 按釉面特征分 透明釉、乳浊釉、结晶釉、无光釉、光泽釉、碎纹釉、单色釉、花釉、彩虹釉等。

(3) 按烧成温度分 一般将1100℃以下烧成的釉称低温釉，1100～1250℃称中温釉，1250℃以上称高温釉。

(4) 按其性能分 普通釉、半导体釉、耐酸釉等。

(5) 按釉料制备方法分 生料釉、熔块釉、熔盐釉和土釉。

(6) 按主要熔剂或碱组分的种类分 长石釉、石灰釉、锌釉、铅釉、锆釉、钡釉等。

同一种釉，由于分类方法不同可同时具有几种名称。

7.1.2. 性 质

(1) 始融温度、熔融温度及流动温度 釉没有固定熔点，只有在一定范围内熔化，这个范围的下限称始融温度，上限称熔融温度。

用釉料制成3mm高的小圆柱体，放入高温显微镜内观察其受热变化，当小圆柱体受热棱角变圆时称圆角温度即始融温度，继续受热软化至与底盘呈半圆球形时称半圆温度即熔融温度，再至流动呈照片中的二格高度时称二格温度即流动温度。釉的成熟温度高于始融温度，低于流动温度。

(2) 釉熔体的粘度、润湿性和表面张力 这三者性能决定了釉料在高温下是否能在坯体表面形成一个均匀的覆盖层。

影响釉熔体粘度的因素是釉料的组成及釉烧温度。釉烧温度愈高釉熔体粘度愈小。在同一温度下碱金属对粘度的影响 $Li_2O>Na_2O>K_2O$，但碱金属氧化物含量达到并超过30%时，对粘度的影响正好相反。碱土金属CaO、MgO、BaO等在高温减小粘度，低温则增大粘度。三价及高价氧化物 Al_2O_3、SiO_2、ZrO_2 一般都提高粘度，B_2O_3 含量低于15%时增加粘度，超过15%时则降低粘度。

釉熔体表面张力与化学组成和温度有关，温度每升高10℃，表面张力大致减小1%～2%，碱金属氧化物对降低表面张力作用较强，随离子半径愈大，降低效应愈显著。碱土金属氧化物也有同样规律，但不如碱金属明显。

$$Li^+>Na^+>K^+>Rb^+>Cs^+$$

$$Mg^{2+}>Ca^{2+}>Sr^{2+}>Ba^{2+}>Zn^{2+}>Cd^{2+}$$

(3) 热膨胀性和弹性　坯和釉是否能相互适应，生成良好釉面，主要取决于釉的热膨胀性，其次是弹性。

坯、釉膨胀系数必须相适应，也就是说釉的膨胀系数应略小于坯，让釉层处于压应力状态，才能使制品具有较高的机械强度及良好的热稳定性。影响釉膨胀系数的因素较复杂，主要是釉中氧化物的成分，碱金属、碱土金属氧化物能增大膨胀系数，一般碱金属氧化物大于碱土金属氧化物。

釉的弹性好可改善坯釉适应性。可用弹性模数来表征弹性，弹性模数小则弹性大，反之亦然。釉的组成对弹性模数有影响：碱土金属氧化物能提高釉的弹性模数，碱金属氧化物能降低釉的弹性模数。B_2O_3 的含量不超过12%时，能提高弹性模数，再增加其含量，则效果相反。

(4) 机械性能

机械强度　釉是脆性刚体材料，它所能承受的压应力比张应力大许多倍，因此必须调整坯釉配方，使釉处于压应力状态下为适。

莫氏硬度　釉面的硬度与釉组成和烧成温度有关，石英含量较高的釉料，通过高温烧成，可得到较高的硬度。适量的 B_2O_3 及增加 Al_2O_3、BaO、MgO、ZnO 都可提高硬度。而增加碱金属氧化物的含量，则硬度降低。

耐磨性　釉面的耐磨性与其组分及烧成温度有关，含碱金属氧化物高的光泽透明釉，其耐磨性显然不如无光釉及乳浊釉，故为了提高釉面的耐磨性可在釉料中加入适量、粒度合适的耐磨介质如金红石、刚玉、硅酸锆等，也可让釉在冷却过程中析出耐磨的晶相，也可让釉配方中以碱土金属氧化物替代部分碱金属氧化物，生成的玻璃相可提高耐磨性。

(5) 化学性能　指其耐酸、碱性。釉表面腐蚀主要是由于水解作用造成的。

各类氧化物在酸性溶液中的溶解度顺序为：

$$K_2O>Na_2O>CaO>MgO>ZnO>Al_2O_3>Fe_2O_3>SiO_2$$

提高氧化钙含量，特别是加入氧化锆、氧化铍、氧化铬都可提高釉料的耐碱性。

总之减少釉料的碱金属氧化物含量可提高釉的化学稳定性，但相应地要使釉料的粘度及烧成温度提高。

7.1.3. 制　备

(1) 生料釉　硬质细料、软质料和化工原料经配料加水、电解质入球磨机细磨，粒度合格后，釉浆经过筛除铁入搅拌罐贮存待用。

(2) 熔块的制备　矿物原料和化工原料经配料混合后，高温熔制、熔块经水淬、冲洗后装袋备用。

7.1.4. 质量控制

(1) 细度　不同类型的釉有不同要求，一般光泽透明釉的细度要求细些，无光乳浊釉可粗些。细度一般为0.03%～0.3%（万孔筛余）。

(2) 水分　不同的施釉方法对水分要求不一，但在保证釉浆有足够的流动性条件下，水分愈少愈好。

(3) 粘度　保证釉浆有足够的流动性，可用加入电介质的量来调节。

7.1.5. 施釉方法

(1) 浸釉可用人工或机械将制品浸入釉中，以浸入时间长短控制釉层厚度。

(2) 喷釉用喷枪将釉浆喷在制品上。

(3) 荡釉是将釉浆倒在器形较深的制品内，让其缓慢摇荡，釉层达到所需厚度后将剩余釉浆倒出。

(4) 浇釉是用扁平鸭嘴或簸箕式的施釉装置在施釉线上将制品施釉。

(5) 淋釉是用钟罩形施釉装置在线上施釉。

(6) 刷釉是用毛刷等工具将釉刷在制品上。

(7) 甩釉是用旋转圆盘将釉甩在制品上。

(8) 滴釉是用管滴式或杯滴式装置将釉浆滴在制品上。

(9) 干法施釉是将熔块和干釉粉放在干法施釉机上，通过机械振动将釉及熔块洒在喷有粘接剂的制品上。

(10) 静电施釉是将带负电的釉粉送入高压电场内，坯体带正电，釉粉则覆盖在坯体上，当电压趋于零时则施釉完毕。

7.2. 色　料

7.2.1. 分　类

陶瓷色料分为以下几类。

(1) 按使用特点分为釉用色料、坯用色料和彩绘用

色料。

(2) 按承受温度分为低温色料(<1000℃)、中温色料(1000～1250℃)和高温色料(>1250℃)。

(3) 按化学组成和矿相分类见表7。

表7 陶瓷色料按化学组成和矿相分类

陶瓷色料类型		陶瓷色料(例举)
简单化合物型	着色氧化物及其氢氧化物	Fe_2O_3,NiO,CoO,Cr_2O_3,$CuCO_3$,$Cu(OH)_2$
	着色碳酸盐,硝酸盐,氯化物	$CoCO_3$,$MnCO_3$,$CrCl_3$,$UO_2(NO_3)_2\cdot 6H_2O$
	铬酸盐	铬酸铅红,铬酸锶黄
	铀酸盐	两红柿红($Na_2U_2O_7$)
	锑酸盐(烧绿石型)	拿波尔黄($2PbO\cdot Sb_2O_5$)
	硫化物	镉黄(CdS),镉硒红
固溶体单一氧化物型	刚玉型	铬铝桃红
	金红石型	铬锡紫丁香紫
	萤石型	钒锆黄
尖晶石型	完全尖晶石型	钴青($CoO\cdot Al_2O_3$)
	不完全尖晶石型	钴蓝($CoO\cdot 5Al_2O_3$)
	类尖晶石型	锌钛黄($2ZnO\cdot TiO_2$)
	复合尖晶石型	孔雀蓝$(Co,Zn)O,(Cr,Al)_2O_3$
钙钛矿型	灰锡石型	铬锡红
	灰钛石型	钒钛黄
硅酸盐型	柘榴石型	维多利亚绿
	榍石型	铬钛棕
	锆英石型	钒锆蓝
混合异晶型		尖晶石与柘榴石混晶

7.2.2. 适应性

温度、烧成气氛及基础釉料的性质等因素对各种陶瓷色料均有影响。因受高温分解的影响,高温色料的种类不如低温多。表8列举着色剂呈色与基础釉料组成的关系,表9为色料在各种釉中的适应情况。

表8 着色剂在不同的釉料中的呈色变化(氧化气氛)

着色剂	铅釉	铅硼釉	碱金属釉	备注
氧化铜	草绿	蓝绿	土耳其蓝	
氧化钴	蓝色	蓝色	蓝色	在高镁釉中变为钴镁红
氧化铁	黄褐	褐色	褐色	在高硼酸质釉中变为金星釉
氧化锰	紫褐	紫褐	紫褐	用碳酸锰时更美丽
氧化镍	黄褐	褐色	褐色	在多铅釉中变为赤色
氧化铬	黄绿	绿色	绿色	
氧化铀	柠檬黄	黄色	橙黄色	

表9 色料在各种釉中的适应情况

颜色	色料种类	还原焰烧成	氧化焰烧成			备注
		石灰石釉	石灰石釉	锌釉	铅硼釉	
淡红	锰红	○	○	○	○	
	铬锡红	×	○	×	○	
	铬铝红	×	×	○	○	
橙黄	锑黄	×	×	×	○	
	钒锆黄	×	○	○	○	
	钒锡黄	×	○	○	○	
茶褐	铬铁锌茶	○	○	○	○	
	铬钛茶	×	○	×	○	
绿	铬绿	○	○	×	○	铬绿釉中含氟
	葱心绿	○	○	×	○	
蓝藤紫	孔雀蓝	○	○	○	○	锆蓝
	钒蓝	×	○	○	○	
	铬锡紫	×	○	○	○	
黑灰	铁铬黑	○	○	○	○	
	铁铬钴黑	○	○	○	○	
	锑锡灰	○	○	○	○	

注:○——适应;×——不适应。

7.2.3. 制备工艺

陶瓷色料属贵重化工原料,各道工序均需严格按质量要求控制生产。其生产过程如下:各种化工原料及矿物原料经配料,混合均匀后高温煅烧,再破碎洗涤将可溶性盐类洗净、细粉碎、烘干包装。

8. 烧成

8.1. 烧成时的物理化学变化

(1) 高岭粘土质配方(以长石作熔剂,K_2O-Al_2O_3-SiO_2系统) 这类瓷是古今中外采用最多的一类传统陶瓷。按瓷质分为长石质和水云母质两种。

$$Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O \xrightarrow{\triangle}$$
高岭石

$$Al_2O_3\cdot 2SiO_2 + H_2O$$
偏高岭石

$$\xrightarrow{\triangle} 3Al_2O_3\cdot 2SiO_2 + SiO_2$$
莫来石

以伊利石替代高岭石。

$$[K_2O\cdot 3Al_2O_3\cdot 6SiO_2\cdot 2H_2O]nH_2O \xrightarrow{\triangle}$$
伊利石(用白云母代)

$$Al_2O_3\cdot 2SiO_2 + K_2O\cdot Al_2O_3\cdot 6SiO_2 + H_2O$$
钾玻璃

$$\xrightarrow{\triangle} 3Al_2O_3\cdot 2SiO_2 + SiO_2$$

(2) 骨灰瓷 (CaO-Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2 系统)　骨灰瓷是以磷酸钙做熔剂，由骨灰和骨磷引入，烧后坯体由钙长石、β-磷酸钙和玻璃相构成。骨灰瓷烧成范围窄，玻璃相量大，易变形，热稳定差，但透明性好且光亮柔和，装饰效果好。

兽骨做原料：

$$Ca_3(PO_4)\cdot CaCO_3\cdot H_2O \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2+CaO+H_2O+CO_2$$
骨　头　　骨灰

$$CaO+Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O \longrightarrow CaO\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2+H_2O$$
高岭石　　钙长石

骨磷做原料：

骨磷的主要组成为 $CaHPO_4\cdot 2H_2O$ 和 $Ca(OH)_2$。

$$CaHPO_4\cdot 2H_2O \xrightarrow{\triangle} \gamma\text{-}Ca_2P_2O_7+H_2O\uparrow$$

$$Ca(OH)_2 \xrightarrow{\triangle} CaO+H_2O \quad \gamma\text{-}Ca_2P_2O_7 \xrightarrow{\triangle} \beta\text{-}Ca_2P_2O_7$$

$$\beta\text{-}Ca_2P_2O_7+CaO \xrightarrow{\triangle} \beta\text{-}Ca_3(PO_4)_2$$

$$Al_2O_3\cdot 2SiO_2+CaO \longrightarrow CaO\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2$$
偏高岭石　　钙长石

(3) 硅灰石质　含硅灰石 ($CaO\cdot SiO_2$) 的坯体干燥，烧成收缩均小，坯体热膨胀系数小，易于快烧，吸湿膨胀小，防止后期龟裂是多孔陶瓷特别是釉面砖的优选原料，烧成时部分硅灰石与粘土中的高岭石反应，生成钙长石和方石英。

$$CaSiO_3+Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O+SiO_2 \xrightarrow{\triangle}$$
硅灰石　　高岭石

$$CaO\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2+SiO_2+H_2O$$
钙长石　　方石英

以伊利石替代粘土。

$$[K_2O\cdot 3Al_2O_3\cdot 6SiO_2\cdot 2H_2O]nH_2O+CaSiO_3+SiO_2 \xrightarrow{\triangle}$$
伊利石(用白云母替代)

$$CaO\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2+K_2O\cdot Al_2O_3\cdot 6SiO_2+H_2O$$
钾长石

(4) 透辉石质　含透辉石 ($CaO\cdot MgO\cdot 2SiO_2$) 的坯体性能与含硅灰石坯体性能相近，但它坯体的膨胀系数比硅灰石略大，更易与釉匹配，但透辉石矿含杂质多，特别是氧化铁含量较高、坯体发黄。

$$Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O+CaO\cdot MgO\cdot 2SiO_2+SiO_2 \longrightarrow$$
高岭石　　透辉石

$$CaO\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2+MgO\cdot SiO_2+SiO_2+H_2O$$
钙长石　　顽火辉石　无定形

$$+xCaO\cdot MgO\cdot 2SiO_2$$
透辉石

$$\longrightarrow MgO\cdot SiO_2\cdot xCaO\cdot Mg\cdot 2SiO_2$$
顽透辉石

用伊利石替代高岭。

$$[K_2O\cdot 3Al_2O_3\cdot 6SiO_2\cdot 2H_2O]nH_2O+CaO\cdot MgO\cdot 2SiO_2$$
伊利石(白云母代)　　透辉石

$$+SiO_2 \xrightarrow{\triangle} CaO\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2+MgO\cdot SiO_2$$
钙长石　　顽火辉石

$$+K_2O\cdot Al_2O_3\cdot 6SiO_2+H_2O+$$
钾长石

$$CaO\cdot MgO\cdot 2SiO_2$$
透辉石

$$\longrightarrow MgO\cdot SiO_2\cdot xCaO\cdot MgO\cdot 2SiO_2$$
顽透辉石

(5) 叶蜡石质　叶蜡石 ($Al_2O_3\cdot 4SiO_2\cdot H_2O$) 是粘土矿物的一种，但它在未烧结前在 1450～1150℃时会产生膨胀，这种膨胀性能可以抵消在烧成过程中由于其他原料（如粘土、熔剂）造成收缩、保证产品尺寸一致，且膨胀系数小，热稳定性好，湿膨胀小，是制作釉面砖的优良原料。其烧成过程中的反应同高岭粘土。

(6) 滑石质　滑石 ($3MgO\cdot 4SiO_2\cdot H_2O$) 在 700～900℃时生成顽火辉石，有微量膨胀，使釉处在压应力状态，故滑石质瓷热稳定性好，减少烧成收缩，湿膨胀小，可防止后期龟裂。

$$3MgO\cdot 4SiO_2\cdot H_2O \xrightarrow{700\sim 900℃} 3(MgO\cdot SiO_2)+SiO_2+H_2O$$

(7) 高硅质瓷　按照石英预应力说的认识，在粘土-长石-石英三组分系统普通瓷配方基础上增加石英含量，使其达 72%～75%可增加瓷件强度。但石英原料应预先细磨过 200 号筛，再与其他原料一起球磨，坯料混合均匀，必须严格控制烧成温度和冷却速度，高硅质瓷的烧成温度较高 (1300～1360℃)，范围窄，电瓷与日用瓷均有研制，特别是电瓷做为高强度瓷使用。

(8) 高铝质瓷　是另一种高强度瓷。根据莫来石学说的认识，交织的莫来石利于提高瓷件的机械强度，将瓷坯中 Al_2O_3 含量提高至 25%～50%，可将一级矾土在 1350～1380℃预烧，使其生成刚玉和莫来石，经破碎与其他原料混合球磨，高铝质烧成温度高，烧成范围窄。

8.2.　烧成设备

烧成设备为窑炉，窑炉按燃料种类分为燃煤窑炉、燃油窑炉、燃气窑炉、电热窑炉。按火焰走向分为直焰窑、倒焰窑、平焰窑。按窑炉形状分为圆窑、方窑、吊顶窑、隧道窑、辊道窑、钟罩窑、梭式窑、电阻炉。按生产方式分为间歇式、连续式。按火焰是否与产品接触分为明焰窑、隔焰窑。

(1) 倒焰窑　是一种间歇式窑炉，按形状可分方窑、圆窑。在窑外墙分布燃烧室，燃烧产物由燃烧室经挡火墙、喷火孔至窑顶，然后冲向坯体，经窑底吸火孔、烟道、

烟囱排走。其特点是窑炉容积可建大，也可建小。烧成制度灵活，窑内温度均匀。传统倒焰窑窑墙、窑顶蓄热量大，能耗高，劳动条件差。近代倒焰窑（如梭式窑、钟罩式窑等）采用窑车装卸制品，改善劳动条件，提高了余热的利用。

（2）吊顶窑　窑顶可以移开的倒焰窑，多用于煅烧长而细的吊烧制品如热电偶套管、辊棒等。

（3）钟罩式窑　一种现代倒焰窑，窑顶、窑墙可作成活动的帽罩式，可以升降。窑底固定，窑底有吸火孔、支烟道，将坯体码在窑底上，盖上帽罩，窑墙设有燃烧室，一般二窑底共用一个帽罩，一窑煅烧，另一窑出、装制品，待烧成后，冷却至一定温度，将帽罩移到另一窑底，加热升温。其特点是改善劳动条件，利用部分余热，但对炉材性能要求较高。

（4）梭式窑　是一种使用窑车的倒焰窑，以窑车代替窑底，吸火孔设在窑车或窑墙下部，坯体码在窑车上，推进窑内，待烧后冷却推出，再将新的一车坯体推入烧成。由于制品在窑外装卸，改善劳动条件，加快窑炉周转，余热利用好，能耗低。

（5）隧道窑　形如隧道的连续式窑炉，在窑的中部外墙设有燃烧室，制品装在窑车上，由窑头进入预热、烧成、冷却，至另一端推出。气流与窑车运行方向相反呈水平方向移动，故称半焰窑，废气经预热带预热制品后排出，排烟温度低，余热利用好，因此燃耗低，产量高，质量稳定，劳动条件好，自动化、机械化程度高，但窑体高度不易过高，不然上下温差大，适宜烧成制度较稳定的制品。以推板做运载工具的隧道窑又称推板窑。

（6）辊道窑　又称辊底窑。以转动的辊子推动坯体向前运动。窑形呈小截面隧道式，高温带辊子为耐高温的陶瓷材料（如高铝质、莫来石质、刚玉质等）制成，低温处以耐热合金钢制成，此窑连续生产适宜小件快烧制品，特别适宜各种平板的陶瓷砖和杯、碟、盘等制品。窑截面小，温差小，效率高，燃耗低，但机械传动部分要求严格，加工及按装技术要求高。

（7）电阻炉　将电热体安置在炉膛内，热量直接或通过马弗板间接传给制品。间歇式电阻炉烧成制度灵活，占地面积小，适宜用在试验室或小型工厂，烧制试验品或高档产品。

直焰窑因温度不均匀，逐渐被淘汰。

9. 装　饰

装饰分为彩饰、堆花、缕空（玲珑）、艺术釉、色坯、渗花技术、玻化砖仿天然石材装饰及其他装饰。

9.1. 彩　饰

（1）釉上彩绘　是在经釉烧过的陶瓷釉上用低温颜料进行彩绘，然后在600～900℃温度下彩烤的装饰手法。分为新彩、古彩、粉彩、贵金属装饰四种。

新彩是采用合成颜料，由于彩烤温度低，颜料的色彩种类极为丰富，是传统陶瓷采用较多的一种装饰。

古彩彩烤温度较高，烧后图案坚硬耐磨，由于彩烤温度较高，故彩料种类较少，过去多为贡品。

粉彩是在古彩基础上发展起来的，在需要凸起的图案里，先涂上一层玻璃白，然后在白粉上着色，有立体感，粉彩颜料也可用古彩、新彩，故种类很多。

在高档瓷器上用金、银、铂等贵重金属彩饰也是一种釉上装饰手法，有用液态金水描金画边呈亮金，也有彩烤后呈无光，需抛光后再发亮的磨光金，也有将器件需装饰部分的釉面腐蚀掉，饰以磨光金，则釉面未腐蚀的呈亮光，腐蚀部分呈无光，这种呈立体效果的装饰为腐蚀金。

（2）釉中彩绘　在施过釉的制品上进行彩饰，然后表面施一层透明釉或不施釉，将制品在较高温度（一般为1000～1200℃）下烧成。彩饰也可在釉坯上操作。由于温度较高，颜料和釉料发生一定反应。故图案比釉上彩绘更经久耐磨，颜料丰富。

（3）釉下彩绘　在生坯或素坯上进行彩绘，然后施一层透明釉，后经过烧成称釉下彩绘。这种在釉层下面的装饰，其图案不会磨损，但由于高温，颜料远远不如釉上、釉中彩那么丰富。青花是中国传统的装饰手法，用天然或人工合成的含钴、锰等发色氧化物配制而成。釉里红是用铜红颜料作为着色剂，还原焰烧成，历代做为贡品。釉下五彩是人工合成的高温颜料，随着科学技术的发展，颜料种类也逐渐地多了起来。

（4）混合彩绘　即为斗彩，是将烧后的釉下青花装饰制品，在釉上进行新彩装饰，使古朴典雅的青花制品显的活泼、可爱。

9.2. 堆　花

堆花是在生坯图案上堆坯料或难熔釉料，烧后呈凸起状，具有立体效果。

9.3. 缕　空

缕空是将生坯去掉一部分，施以高温粘度大的釉料，烧后釉层将去掉的坯体填满，呈透明状，又称玲珑。

9.4. 艺术釉

（1）颜色釉　在白色的基础釉中，加适量的颜料，是日用瓷、艺术瓷、建筑卫生瓷中的一种最简便的装饰手法，按烧成温度的高低（1250℃为界）可分高温色釉和低温色釉。

（2）花釉　在坯体上先施一层深色底釉，再施一层颜色釉，在高温烧成下，二种釉发生反应，在还原气氛下，著名的钧红、郎窑红等均为铜红产生的窑变花釉。而大理石釉、花网釉等均为在氧化气氛下烧成产生的花釉。

(3) 结晶釉　指釉内出现明显的大结晶釉，其形状有星形、冰花、晶簇、花条等。结晶釉是在含氧化铝低的釉料中加入氧化锌、氧化锰、氧化钛等结晶形成剂使其达到饱和程度，在一定的烧成制度下，形成晶核并发育长大。为了使其在所需部位出现结晶，往往采取预埋晶种的方法。

(4) 砂金釉　是釉内结晶呈现金子光泽的细结晶，由于形状同自然界的砂金石而得名，发金属光泽的细结晶是氧化铁微晶。将一定量的氧化铁加在熔块中，釉在冷却过程中析出细小的氧化晶体。釉的高温粘度小，易析晶。

(5) 碎纹釉　釉的膨胀系数大于坯，在冷却过程中，釉面产生裂纹。按釉面裂纹颜色呈现技法不同分夹层碎纹釉和镶嵌碎纹釉。夹层碎纹釉是先施一层色釉，再施一层别种颜色的色釉，再烧成，釉裂纹出现在表面一层的色釉上，而裂纹颜色则是底层色釉颜色。镶嵌碎纹釉是将糖液或低温彩料嵌于裂纹中，在马弗炉中低温彩烤，颜料彩烤在裂纹中。

(6) 羽毛釉　在坯体上先施一层高粘度的釉烧后，在其表面施一层易熔釉，经第二次烧成，第一层釉因被表层釉的熔融流动而变为羽毛状。

(7) 流动釉、斑纹釉　在已烧成的有釉制品上再施以加色料的易熔釉，再次熔烧，在烧成过程中釉液沿着制品的倾斜表面向下流动，形成活泼的自然条纹，这种釉称流动釉。当易熔釉施在未经烧成的釉坯上，釉中所加的色料通过烧成使之流动成斑纹状，此釉称斑纹釉，第一层釉应施的厚些。

(8) 虹彩釉　通过热涂法，使涂在釉面上薄薄一层金属或金属氧化物粒子发出虹彩或珍珠光泽。热涂法即在釉烧窑冷却带适当位置加一热涂装置，在产品还很热时喷上金属氯化物或硝酸盐溶液，溶剂蒸发后，分解生成薄薄的一层金属膜，产品继续冷却，将金属膜烤在制品上。

(9) 金属光泽釉：将贵重金属的细粉末，通过一定配比加在基础釉中，喷涂在施以底釉的生坯上，或不加基础釉直接喷涂在施以底釉的生坯上，再烧之，前者得具有金属光泽的亮光釉，后得有金属光泽的无光磨面。

9.5. 色　坯

色坯是用带色的坯体原料，制成各种工艺品。无釉和上白色透明釉。

9.6. 渗花技术

利用发色团水溶液喷、甩或发色团浆丝网印到瓷质砖坯上，这类发色团能够渗透到坯体内深度为1.5~2mm，烧后经抛光效果极佳。该工艺的关键是获得能渗透到坯体内的发色团盐类水溶液如重铬酸钠、氯化钴等。为了提高渗透能力，常常将坯体素烧后再渗花。

9.7. 瓷质砖仿天然石材装饰

仿花岗岩瓷质砖是将瓷质砖中的彩色斑点，改制成大颗粒全棱角状的斑点，使之仿花岗岩的效果更佳。该工艺是将压制成块的色料块，粉碎成所需的成块形状，后与基料混合压制。仿大理石瓷质砖是通过压机二次布料实现的。通过微机控制，首先将随机混合好的彩色粉料布入模腔内，后布基料再加压成型。二次布料可节约色料费用，但压机冲压次数要减少。

9.8. 其他装饰

(1) 贴花　有釉上贴花和釉下贴花。釉上贴花是将低温颜料印制在塑料薄膜上，通过清水或胶水贴花，将图案移印到器物上。釉下贴花是在贴花纸上印出花纹的轮廓线条移印后添色或在轮廓线内添高温色料，再移印到坯体上。

(2) 丝网印　是在经感光腐蚀制成各种图案的尼龙丝网上，涂以各种色料，套印在陶瓷坯体上，网板是平面的，刮板在水平方向来回刮色料称平印，网板是圆筒状，靠圆筒转动，釉泵将所需的色釉料以稳定的粘度，持续不断地供给圆筒丝网，制品与丝网是靠同步相对运动，将图象印到制品上。它比平印效率高，印釉是自动供给，不必停机进行清洗，网屏使用寿命高，安装操作方便。

(3) 滚筒印花　是利用橡胶表面经激光加工刻上图案，把它包裹在滚筒上，加入所需要的色釉料，利用滚筒转动将图案印到制品上。其特点是无需更换滚筒就可印制出各种规格的产品，操作简便，效率高，节约色釉。

10. 辅助材料

10.1. 窑　具

传统陶瓷的窑具包括匣钵、棚板、立柱、横梁、推板。随着陶瓷工业的发展，窑具在生产中的地位越来越重要，对窑具的要求也越来越高，它对提高产品质量，降低能耗起着重要作用。

10.1.1. 性能要求

(1) 具有高的耐火度和荷重软化温度　窑具在使用时都承受一定的荷重，特别是在底部荷重更大，在高温烧成时，如耐火度低和荷重软化温度低，则会变形、倒塌造成事故。

(2) 具有良好的热稳定性　因窑具要反复使用，特别是快烧技术的发展，窑具更需热稳定性能好。

(3) 具有良好的导热性　可保证制品在烧成时受热或冷却均匀，利于快速烧成。

(4) 高的机械强度　窑具在使用过程中，要不断的

搬运、装卸，故需一定的机械强度。

(5) 重烧收缩小 保证窑具尺寸、形状的稳定、统一。

10.1.2. 种 类

(1) 粘土熟料质 由耐火粘土和熟料组成，烧成温度1320～1350℃，其矿物组成为莫来石、游离石英、玻璃和气孔。此种窑具价格低廉，但热稳定性差，荷重软化温度低。

(2) 堇青石质 可分堇青石-熟料质、堇青石-莫来石质二种。堇青石-熟料质即在粘土熟料质窑具内引入一定量的滑石，生成膨胀系数小的堇青石，以改善窑具的热稳定性，但堇青石荷重软化温度低，为解决此问题，原料中引入高铝原料，生成莫来石以提高其荷重软化温度和耐火度，即为堇青石-莫来石窑具。

(3) 莫来石质窑具 以氧化铝和高岭土为主要原料，其矿物组成含有大量莫来石晶相，因此机械强度高，热稳定性好，荷重软化温度高，耐火度高，使用温度可达1400℃以上。

(4) 碳化硅质、重结晶碳化硅质 碳化硅质窑具具有导热性好、荷重软化温度高、机械强度高、热膨胀系数小和热稳定性好优点，但它对碱性矿渣及熔融金属的抵抗力弱，并会在高温氧化气氛中发生分解。

重结晶碳化硅是α相的碳化硅在严格控制的高温下再次结晶形成的，它有优良的抗热冲击性，机械强度高，化学稳定性好，导热性好，重量轻，而且抗氧化、腐蚀能力高。

(5) 氮化硅-碳化硅、氮化硅/赛隆-碳化硅 氮化硅结合碳化硅材料比重结晶碳化硅烧结温度低，它也具有高的高温强度、高热传导性、低膨胀系数、热震性好，抗熔渣侵蚀、抗氧化等特点，在中国80年代开始开发并得到应用。

在氮化硅结合碳化硅制品烧制过程中，引入适当的添加物，使氧进入氮化硅晶格，生成一定数量的固熔体赛隆相，最终制出性能优异的氮化硅/赛隆结合碳化硅材料。

10.2. 辊 棒

辊棒是辊道窑的重要组成部分，辊棒分金属辊和陶瓷辊二种。

10.2.1. 性能要求

(1) 较好的高温机械性能 保证辊棒在高温下连续正常运行，其主要性能指抵抗高温变形和载荷的能力。

(2) 耐热性能好 指辊棒耐高温、抗氧化性能好。

(3) 热稳定性好 指辊棒的温度急变抵抗性好，保证窑炉正常运行。

10.2.2. 种 类

(1) 金属辊棒 多为耐热合金钢管或耐热钢管，制作容易，规整度好；但耐高温气体腐蚀差。

(2) 陶瓷辊棒

高铝质 70%～85%氧化铝瓷管，使用温度1300℃以下。

刚玉质 强度和热稳定性好，使用温度可超过1300℃。

莫来石质 使用温度可超过1300℃。

碳化硅质、重结晶碳化硅质 表面涂以莫来石保护层，以提高抗氧化能力，可在1700℃以上使用。

刚玉-莫来石质辊棒 耐高温，并具有较好的强度和热稳定性。

10.3. 模 具

模具分为石膏模、塑料模、钢模。

(1) 石膏模 可塑法、注浆法成型广泛采用石膏模。石膏模成本低廉、制作方便是长期被采用的原因。但强度低、耐热性差、使用寿命短是它的缺点，因此这一点是攻克难题的关键。

天然石膏是二水石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)，150℃时脱水呈半水石膏，180℃时为无水石膏。半水石膏有α-半水石膏和β-半水石膏二种晶型，在131.7kPa、160℃以下通入蒸汽加热可获得α-半水石膏，α-石膏的强度大大优于β-石膏，故为了增大石膏模的强度，常常加入α-石膏。

(2) 塑料模 由于高中压注浆的开发与使用，特别是高压注浆其注浆压力超过1MPa，这时模具则成为一个类似过滤器的器件，泥浆里的水分通过压力迅速的挤向模内，通过模型的微小孔隙排出模外，这就是90年代发展起来的塑料、树脂模。它具有高的强度，无须干燥再使用，可连续生产，使用次数从石膏模的数十次提高到数万次。

(3) 钢模 压制法成型所用的模具为钢模，为保证坯体质量，必须注意钢模的材质质量，制作精度及必要面的表面粗糙度。

10.4. 稀释剂

稀释剂又称反絮凝剂、减水剂，在泥浆或釉浆中使用，其作用是使含水量低的浆料具有良好的流动性，又可防止浆料絮凝。常用的稀释剂有水玻璃($NaO \cdot nSiO_2$)、纯碱(Na_2CO_3)、腐殖酸钠、A.S.T.减水剂(橡椀单宁和木质素的磺酸盐混合物)、三聚磷酸钠($Na_5P_3O_{10}$)、偏磷酸钠($NaPO_3$)、聚丙烯酸钠(羧酸类聚合物)、羧甲基纤维素(CM-cellulose)等。

10.5. 脱模剂

在制石膏模时，常在母模表面涂一层脱模剂，使注好

的模型不与母模粘连，易于脱模。常用的脱模剂有中性软肥皂、煤油、蓖麻油、食用油、过氧化氢等。

10.6. 促凝剂、缓凝剂

促凝剂是促使石膏加快凝结速度的外加剂。常用的有食盐、硫酸钠、二水石膏。

缓凝剂是减慢石膏凝结速度的外加剂。常用的有硼砂、树胶、醋酸等。

10.7. 胶合剂

胶合剂用作电瓷瓷件和金属附件的胶合。一般为500#水泥：砂：水≈1.5：2.1：0.3～0.4(重量)。低压电瓷产品如针式和户外胶装支柱绝缘子等的胶装也采用硫磺：石蜡：砂≈0.6：0.05：0.35(重量)，经混合加热160～170℃

10.8. 瓷件粘接剂

瓷件粘接剂为瓷件分段成形后粘接用的材料。无机粘接剂多采用瓷釉涂在接口后熔烧；有机粘接剂多采用环氧树脂配加固化剂和瓷粉后烘烤固化。

11. 产品质量的鉴定

传统陶瓷产品质量的鉴定包括外观质量的检查和内在质量的测定二部分。

11.1. 外观质量的检查

外观质量的检查包括产品规格尺寸和表面质量二项内容。产品规格尺寸的检查依靠专用工、卡、量具及有关的仪器依靠标准进行检查。表面质量的检查是检查员与产品保持规定的距离，用目测检验色泽和外观质量。外观缺陷有色差、开裂、变形、斑点、熔洞、烟熏、釉缕、生烧、过烧、缺坯、针孔、釉泡、坯泡等，其允许范围各标准均有详细规定。

产品缺陷名称及定义如下。

裂纹　不贯通坯、釉的细小缝隙。

釉裂　釉面出现的裂纹。

开裂　贯通坯和釉的裂缝。

磕碰　因冲击而造成的残缺。

剥边　釉层边沿的条状剥落。

缺釉　有釉制品表面局部无釉。

釉缕　釉面突起的釉条或釉滴痕迹。

桔釉　釉面似桔皮状，光泽较差。

粘釉　有釉制品在烧成时相互粘连或与窑具粘连而造成的缺陷。

釉泡　釉面可见的气泡，有破口泡、不落口泡和落泡。

棕眼　釉面出现的针刺样小孔，又称针孔、毛孔。

波纹　釉面呈波浪纹样的缺陷。

烟熏　烧成中因烟气造成制品表面局部或全部呈灰、褐、黑等异色。

色差　单件制品或同批制品之间表面色调不一致。

斑点　制品表面的异色污点。

熔洞　因易熔物熔融使制品表面产生的凹坑。

坯粉　又称泥渣、釉渣。釉下有未除净的泥层、釉屑而造成的缺陷。

落脏　釉面附着的异物。

变形　制品形状与规定不符。

生烧　制品未达到烧成温度。

过烧　制品超过烧成温度。

黑心　瓷件的中心部位出现黑色现象。

坯泡　陶瓷釉面呈现较大凸泡。

滚釉　釉层脱离坯面或不均匀覆盖坯体的现象。

疵火　火焰直接冲击制品所形成的黄褐色粗糙表面。

水浸　制品表面水波纹状痕迹。

绝缘子老化　绝缘子由于本身质量上的缺陷和外因影响，其绝缘作用逐渐降低直至完全丧失的现象称老化。

11.2. 内在质量的检验

(1) 吸水率　陶瓷件所能吸收水分的重量与干件重量之比。

$$W=\frac{g_1-g_0}{g_0}\times 100\%$$

式中　g_0——干试样重量，g；

g_1——为水饱和的试样重量，g；

W——吸水率，%。

(2) 气孔率　制品所含气孔的体积与制品总体积的百分比。气孔分开口气孔与闭口气孔两种，只包括开口气孔的气孔率称显气孔率。

$$B=\frac{g_1-g_0}{g_1-g_2}\times 100\%$$

式中　B——为显气孔率，%；

g_0——干试样重量，g；

g_1——为水所饱和的试样重量，g；

g_2——为饱和试样在水中重量，g。

闭口气孔率可以从测定真密度后计算所得。

(3) 化学稳定性　陶瓷制品抵抗各种化学介质侵蚀的能力。

$$k=\frac{g_1}{g_0}\times 100\%$$

式中　k——化学稳定性；

g_1——试样经试验后的重量，g；

g_0——试样试验前的重量，g。

(4) 白度 陶瓷材料对白色光反射能力。

$$白度=\frac{I}{I_0}\times 100\%$$

式中 I——以45°角度投射到试件平面上的白色反光强度；

I_0——以同样角度射到化学纯 $BaSO_4$ 标准片的白光所反射的强度。

(5) 抗热震性 陶瓷制品抵抗外界温度急剧变化而不被破坏的能力。

测定方法：使试件加热到某一指定温度，然后急剧冷却到室温水中，以能反复经受的次数（至破坏为止）作为抗温度急变性的指标。

(6) 耐磨性 表示材料抵抗磨损的能力。

测定方法：有圆盘研磨法（干法、湿法）、流沙法、研磨低法等。

(7) 冲洗功能 检验卫生陶瓷冲洗功能的一种方法。冲洗功能包括冲水功能和刷洗功能两部分。

测试方法：座便器采用“乒乓球法”。蹲便器采用“人造污物法”。

(8) 抗冻性 陶瓷制品抵抗低温冷冻作用的能力。

测试方法：将水饱和的陶瓷试件，急速冷冻至指定温度，保持一段时间，速融于常温水中，反反复复冻融于规定次数。

(9) 抗拉强度 是指陶瓷材料受到张应力的作用而破坏时的极限应力。

$$P_T=\frac{P}{F}=\frac{4P}{\pi D^2}$$

式中 P_T——陶瓷的抗张强度，kgf/cm²（1kgf/cm²=98.0665kPa）；

P——试件破坏时的负荷，kgf（1 kgf=9.80665N）；

F——“8”字形体的颈部截面积，cm²；

D——试件颈部的直径，cm。

(10) 耐冲击强度 陶瓷材料忍受外界动态负荷作用的能力。

$$W=P\cdot h\cdot n$$

式中 W——破坏功，kgf·cm（1kgf·cm=0.0980665J）；

P——冲锤重力，kgf（1kgf=9.80665N）；

h——冲锤降落的固定高度，cm；

n——冲击次数。

(11) 抗折强度 是陶瓷材料受到弯曲负荷的作用而破坏时的极限应力。

$$P_F=\frac{3Pnl}{2bh^2}$$

式中 P_F——陶瓷的抗折强度，MPa；

P——试件破坏时的负荷，N；

n——试验机杠杆臂长的比例；

l——试样跨距，cm；

b——试样的宽度，cm；

h——试样的厚度，cm。

(12) 抗压强度 陶瓷材料受到压缩负荷的作用而破坏时的极限应力。

$$P_C=\frac{P}{F}=\frac{4P}{\pi D^2}$$

式中 P_C——陶瓷的抗压强度极限，MPa；

P——试件破坏时的负荷，N；

F——试件受压面积，cm²；

D——圆柱体试件的直径，cm。

(13) 电瓷抗扭强度试验 是对针式支柱、棒式支柱等绝缘子进行的扭力强度试验。

$$M_n=\sigma_n W_n$$

式中 M_n——破坏扭矩，N·cm；

σ_n——扭转破坏应力，MPa；

W_n——扭转断面模数，cm³。

(14) 电瓷抗剪强度试验 是对通讯和针式绝缘子等进行的强度试验。

$$P_S=\tau\cdot S$$

式中 P_S——剪切破坏负荷，N；

τ——剪切破坏应力，MPa；

S——危险断面面积，cm²。

(15) 电气试验 电瓷产品和装配前的瓷件须经过的各项电气物理性能试验。电气试验包括工频干闪络、工频湿闪络、冲击电压、工频击穿电压、壁厚耐电压、工频火花耐压、机电破坏负荷、绝缘电阻、无线电干扰等。

(16) 机电联合试验 检查悬式绝缘子机电试验和机电破坏负荷试验，均在联合试验机上进行。

(17) 工频火花电压试验 检查绝缘子瓷件内部有无缺陷的试验。

(18) 绝缘电阻试验 反映通讯绝缘子瓷质性能好坏的试验。

(19) 冲击电压试验 检查绝缘子和套管耐受电压作用的性能试验。

(20) 无线电干扰试验 检查绝缘子在运行中局部放电而引起的无线电干扰的试验。

(21) 击穿电压试验 测定绝缘子能承受工频击穿电压的数值。

(22) 干闪络电压试验 是检查当绝缘子表面干燥

时，沿绝缘子表面的放电电压。

（23）湿闪络电压试验　本试验只对户外绝缘子进行，是在淋雨状态下，屋外绝缘子的放电电压。

（24）液压试验　利用液体加压检查绝缘瓷套抵抗内部压力的性能。

（25）超声波探伤　探测实心瓷体内部缺陷的一种无损测试方法。

（26）孔隙性试验　又称吸红试验。利用毛细作用鉴定瓷件是否生烧的试验

根据产品性能的需要，按产品标准规定的要求测其中的某几项。

基本参考文献

1. 华南工学院、南京化工学院、武汉工业大学合编，《陶瓷工艺学》，中国建筑工业出版社，北京，1981年。
2. 西北轻工学院，《陶瓷工艺学》，轻工出版社，北京，1980年。
3. 张玉春，《艺术釉》，轻工出版社，北京，1976年。
4. 素木洋一著，《釉及色料》，中国建筑工业出版社，北京，1979年。
5. 范文标，《现代陶瓷墙地釉面砖生产技术》，电子工业出版社，北京，1989年。
6. 中国建筑工业出版社，中国硅酸盐学会编，《硅酸盐辞典》，中国建筑工业出版社出版，北京，1984年。
7. 刘振群、羊淑子、黄炳钧，《陶瓷工业窑炉》，中国建筑工业出版社，北京，1978年。
8. 轻工业部第一轻工业局，《日用陶瓷工业手册》，轻工业出版社，北京，1984年。
9. 素木洋一，《细陶瓷》，轻工业出版社，北京，1984年。
10. 国家建材局中伦建筑陶瓷技术装备（联合）公司，《国外建筑陶瓷最新技术动态》，中伦公司，1993年8月。
11. 国家建材局科技局、中伦陶瓷总公司，《国外卫生陶瓷最新技术动态》，中伦公司，1994年6月。
12. Cubbon, R. C. P., "Consumer and Environmental Pressures on the Use of Lead Glazes and Colours", *Interceram*, **43** (August), (1994).
13. Baran, B., Özgen, S., Yetis, H., "Additive Trials to Improve the Casting Rate of a Sanitaryware Slip", *Interceram*, **44** (March), (1995).
14. Staneva, N., Kasabov, I., Zotchev, W., "Rheological Behaviour of Whitewere Casting Slip", *Interceram*, **43** (September), (1994).
15. Schopre, K. H., "New Ways for the production of Tableware Reflections of a Plant Engineer", *Interceram*, **44** (January), (1995).
16. Vouillemet, M., Blanc, J. J., Risse, M., "Bodies for Fast-Cycle Sanitarywere Production", *Interceram*, **39** (Nov.), (1990).
17. Sudiyama, T., Horiuchi, T., Tomizaki, M., Takashima, H., "Study on High-Silica Porcelain Bodies", *Interceram*, **44** (May), (1995).
18. Bozadier, L., "Perlite and Trass-Containing Porcelain Bodies", *Interceram*, **44** (May), (1995).
19. Lamilla, F., Wagg, E., "Decorating Techniques for Single-Fire, Fast-Fire Tile Production", *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, **16** (1), (1995).
20. Mountford, A., Moss, H., "Fast Firing Technology in Ceramic Decoration", *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, 16 (1), (1995).
21. 师昌绪主编，《材料大辞典》，化学工业出版社，北京，1994年。

taoci 2. jingxi taoci

陶瓷 2. 精细陶瓷 Ceramics 2. Fine Ceramics

张国军 中国建筑材料科学研究院高技术陶瓷研究所
殷庆立 中国建筑材料科学研究院高技术陶瓷研究所
金宗哲 中国建筑材料科学研究院高技术陶瓷研究所

1. 结构陶瓷 …… 936
2. 功能陶瓷 …… 936
3. 生物陶瓷 …… 936
3.1. 概述 …… 936
3.2. 分类 …… 936
3.3. 惰性生物陶瓷 …… 937
3.4. 活性生物陶瓷 …… 937
3.5. 生物陶瓷复合材料 …… 937
3.6. 发展与前景 …… 938
4. 复合陶瓷 …… 938
4.1. 概述 …… 938
4.2. 颗粒复相陶瓷 …… 938
4.2.1. 制备及复合系统 …… 938
4.2.2. 性能、设计要点和应用 …… 938
4.3. 晶须复合陶瓷 …… 939
4.4. 纤维复合陶瓷 …… 939
4.5. 金属陶瓷 …… 939
4.6. 多层次复合及协和陶瓷 …… 940
4.7. 展望 …… 940
5. 梯度功能材料 …… 940
5.1. 概述 …… 940
5.2. 设计 …… 940
5.3. 制备 …… 941
5.4. 性能、应用及前景 …… 941
5.4.1. 性能 …… 941
5.4.2. 应用 …… 941
5.4.3. 前景 …… 942
6. 超导陶瓷 …… 942
7. 纳米陶瓷 …… 943
7.1. 概述 …… 943
7.2. 制备 …… 943
7.3. 性能 …… 944
7.3.1. 力学性能 …… 944
7.3.2. 热学性质 …… 944
7.4. 展望 …… 944
8. 环境功能陶瓷 …… 944
8.1. 概述 …… 944
8.2. 净化材料 …… 945
8.3. 健康陶瓷 …… 945
8.4. 材料环境评价及展望 …… 945
9. 其他精细陶瓷 …… 945
9.1. 红外陶瓷 …… 945
9.2. 特种化工陶瓷 …… 946
9.3. 低膨胀陶瓷 …… 946
9.4. 多孔陶瓷 …… 946
9.5. 陶瓷薄膜 …… 947
9.6. 智能陶瓷 …… 947
9.7. 仿生陶瓷 …… 947
10. 制备新工艺 …… 947
10.1. 概述 …… 947
10.2. 溶胶-凝胶工艺 …… 947
10.3. 原位合成工艺 …… 948
10.3.1. 原位热压技术 …… 948
10.3.2. 化学气相沉积 (CVD) 技术 …… 948
10.3.3. 反应结合技术 …… 948
10.3.4. 其他技术 …… 948
10.4. 直接凝固注模成型工艺 …… 949
10.5. 现代技术的应用 …… 949
11. 经济概况 …… 949
参考文献 …… 950
基本参考文献 …… 951

精细陶瓷是指以精制的高纯、超细人工合成的无机化合物为原料，采用精密控制的制备工艺烧结，具有远胜于以往传统陶瓷性能的新一代陶瓷，又称为高性能陶瓷、高技术陶瓷、先进陶瓷或新型陶瓷。广义的精细陶瓷包括人工晶体、非晶态陶瓷及其复合材料、半导体等，也称为无机非金属材料。

精细陶瓷品种繁多，按功能和用途大致可分为功能陶瓷（又称电子陶瓷）、结构陶瓷（又称工程陶瓷）、生物陶瓷三类，近年来随着精细陶瓷的不断发展，功能陶瓷和结构陶瓷互相渗透，使对它们的分类界限变得日益模糊起来。

1. 结构陶瓷

结构陶瓷主要指发挥其机械、热、化学等效能的精细陶瓷材料。由于它们具有耐高温、耐冲刷、耐腐蚀、高耐磨、高硬度、高强度、低蠕变速率等一系列优异性能，可以承受金属材料和高分子材料难以胜任的严酷工作环境，在能源、航天航空、机械、汽车、冶金、化工、电子等各方面有广阔应用前景。因往往在高温下做为结构材料使用，而常称之为高温结构陶瓷或工程陶瓷。

高温结构陶瓷大致可分为两大类。一类是在大热流和1500℃高温下作短时间（几秒到几十分钟）使用，如洲际导弹的端头、火箭尾喷管喉衬和航天飞机外蒙皮等；另一类是在中等热流和1200℃以上高温下长时间（几百到几千小时）使用，如作为各种新型热机（燃气轮机、绝热柴油机等）中的耐热、耐磨部件（燃烧室、活塞顶、涡轮转子、汽缸套等）以及广泛用于汽车、机械、石油化工等工业领域的耐磨、耐腐蚀部件（机械密封、轴套、刀具等）。详见高温结构陶瓷。

2. 功能陶瓷

功能陶瓷是指利用其电、磁、声、光、热、弹等直接效应及其耦合效应所提供的一种或多种性质来实现某种使用功能的精细陶瓷。

通过对复杂多元氧化物系统的化学、物理学及组成、结构、性能和使用效能间关系的研究，发现了一大批具有优异性能或特殊功能的功能陶瓷，并借助离子置换、掺杂等方法调节、优化其性能，在此基础上功能陶瓷的研究开始从经验式的探索逐步走向按所需性能进行材料设计。纳米功能陶瓷的出现表明其研究已开始深入到纳米层次。近年来，在功能陶瓷薄膜、多层结构、超晶格材料、复合材料、机敏材料、智能材料等新材料获得迅速发展的同时，陶瓷薄膜制备技术、表面与界面的结构与性质、陶瓷的集成、复合与微加工技术研究日益受到重视。

详见电子陶瓷材料；敏感材料；磁性材料。

3. 生物陶瓷

3.1. 概 述

生物陶瓷是指用作生物医学材料的陶瓷材料，可以是单晶或多晶，可以是致密或多孔，可以是单相或多相。主要用于人体骨骼-肌肉系统的修复和替换，也用于心血管系统的修复以及药物运达和缓释载体。

1892年硫酸钙材料已用于充填骨缺损，但是生物陶瓷的发展主要是在20世纪60年代以后。1963年和1964年，多晶Al_2O_3陶瓷分别临床用于骨矫形和牙种植。1969年热解碳涂层临床用于人工心瓣膜成功，此后各种类型的碳素涂层发展成为心血管系统修复的重要材料。1969年美国人L. Hench发明了生物玻璃，并发现它植入生物体后可以在界面上与硬、软组织形成键接。1971年羟基磷灰石陶瓷应用成功，从此开始了生物活性陶瓷发展的新纪元。1971年又开始对可吸收生物陶瓷进行广泛的临床应用研究。生物陶瓷复合材料的发展主要在20世纪70年代以后，大量工作集中于80年代。目前生物陶瓷复合材料虽没有多少品种达到临床应用阶段，但它已成为生物陶瓷研究中最活跃的领域。进入90年代，生物陶瓷研究的一个重要特点是与生物技术相结合，在生物陶瓷中引入活体细胞与生长因子，以及赋予生物陶瓷以药理作用。

3.2. 分 类

根据生物陶瓷植入生物体内引起的组织-材料反应，生物陶瓷可分为4种。

（1）近乎惰性生物陶瓷 暴露于生物环境中几乎不发生化学变化，引起的组织反应是材料周围形成厚度不同的包囊性纤维膜。典型的有Al_2O_3生物陶瓷、ZrO_2生物陶瓷、玻璃碳、低温各向同性碳和超低温各向同性碳等。

（2）表面活性生物陶瓷 可与组织在界面上化学键性结合，有磷酸钙基生物陶瓷、生物活性玻璃陶瓷等。

（3）可吸收生物陶瓷 可在生物环境作用下被降解和吸收，并随之为周围新生的组织所代替，有β-磷酸三钙、硫酸钙生物陶瓷、熟石膏等。

（4）生物陶瓷复合材料 引起的组织-材料反应决定于其组成和结构。

生物陶瓷植入体内后引起什么样的组织反应，主要决定于它的组成。通常生物陶瓷由在生物环境中发现的那些离子（钙、钾、镁、钠等）或对机体仅具十分有限毒性的离子（铝、钛等）所组成。

生物陶瓷又可按其结构划分为致密型生物陶瓷和多孔型生物陶瓷。通常认为孔隙率小于5%的为前者，反之为后者。多孔型生物陶瓷植入体内后，活体组织能长入孔

隙中，从而对多孔陶瓷有补强作用，并有利于与组织间的结合。但是，为使软组织得以长入，孔隙线度必须达到数十微米以上，为使骨组织长入，孔隙线度必须大于100μm。为了使长入孔隙的组织能获取营养和氧，孔隙的深度一般为孔隙线度的10倍左右。生物陶瓷中还残留着一些因烧结不完全而存在于晶粒间的微米级微孔，它们对生物陶瓷在体内降解有强烈的影响。

3.3. 惰性生物陶瓷

使用最为广泛的惰性生物陶瓷是Al_2O_3陶瓷和生物碳。

Al_2O_3生物陶瓷包括高铝瓷和单晶氧化铝。前者是在1500～1700℃烧结的高纯（99.9%以上）刚玉多晶体，后者是通常所说的蓝宝石。致密、高度抛光的多晶氧化铝陶瓷在生理环境中具有高的抗压强度、低的摩擦系数和磨损率，并能长期保持稳定。主要用于制造人工关节结合部的球和臼，也被用作人工牙根、中耳小骨和心瓣膜。氧化铝髋关节于1970年开始用于临床，在中国也已应用多年。单晶氧化铝于70年代用作牙种植体和骨螺钉，并被置于多晶氧化铝环的芯部，以增进和组织间的结合。

碳的特点是具有多种不同的结构状态，通过制备工艺的控制，可以赋予其不同的结构和特性，同时，还可加工为致密的、多孔的、纤维状的、薄膜或编织状的多种不同类型产品，并被复合为具有不同性质的材料。临床上涉及的碳主要有热解碳（PC）、碳纤维及其增强的低温各向同性碳（CFRC）和超低温各向同性碳（ULTIC），其中CFRC在具有同等高强度的陶瓷中是唯一具有准塑性变形和接近于自然骨密度和弹性模量的材料。

碳是构成人体组织的主要元素，从广义上讲，它和组织是生物相容的，特别是它和血液接触不会导致溶血、血栓及其他对血液的不良影响，已成为制造人工心瓣膜的常用材料。热解碳还被用于心脏起搏器电极、人工耳和眼的制作。碳原子溶入生理系统后使组织着色是这种材料的不足之处。

3.4. 活性生物陶瓷

1969年Hench等人[1]首次发现Na_2O-CaO-SiO_2-P_2O_5系统中的玻璃45S5能与骨形成骨性连接，并引进了生物活性这一概念，生物陶瓷材料的研究从此进入了一个新的阶段。1982年Kokubo等获得强度更高的生物活性玻璃陶瓷，即微晶玻璃，它是由玻璃中析出的硅灰石和磷灰石微晶所构成。致密的生物活性玻璃陶瓷的抗压强度可达1100MPa左右，抗弯强度约达160MPa。当其植入生物体后，通过离子交换和溶液沉淀反应，在表面可生成一层生物活性的磷灰石，然后和自然骨形成骨性结合，属于一类表面活性生物陶瓷。

作为生物陶瓷使用的磷酸钙盐，主要是磷灰石和磷酸三钙。前者的典型代表是Ca与P的原子比为1.67的羟基磷灰石$Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$（简记作HAP），后者是Ca与P的原子比为1.5的β-磷酸三钙β-$Ca_3(PO_4)_2$（简记作β-TCP）。磷酸钙主要以结晶态的磷灰石相构成了人体硬组织的三体，因此磷酸钙生物陶瓷和人体组织有良好的相容性，并和自然骨通过体内的生物化学反应成为牢固的骨性结合，是目前可吸收生物活性陶瓷研究中一个最活跃的领域。

和HAP比较，β-TCP更易于在体内溶解，其溶解度约高于HAP 10～20倍。二者在生理性质方面无本质上的差别。磷酸钙生物陶瓷在体内的降解速率不仅决定于它的结晶相组成，而且和它的显微结构密切相关。致密的陶瓷，无论是HAP还是β-TCP，都是几乎不降解的，属于表面活性生物陶瓷。通过孔隙率和组成物相含量的控制，可改变磷酸钙陶瓷在体内的降解速率，从接近于零到大于每月10%。当它们在体内降解和被吸收后，通常都被新生骨所替换。

利用陶瓷技术在1300℃以下进行烧结，是制备磷酸钙生物陶瓷的常用方法。以Ca与P原子比为1.67的磷灰石粉末为原料，可得到HAP陶瓷；以Ca与P原子比为1.5的粉末为原料，则得到β-TCP陶瓷，但其在800℃左右要经历一个由磷灰石向β-TCP的相变过程。除此之外，用新鲜牛骨经水热反应或烧去有机质后，亦可分别得到具有类似于珊瑚或骨骼孔隙结构的HAP瓷。致密磷酸钙陶瓷的抗压强度通常约为500MPa，抗拉强度为100MPa左右。多孔陶瓷虽然强度很低，但是新生骨长入孔隙后，其强度可提高到自然骨的水平。

3.5. 生物陶瓷复合材料

生物陶瓷复合材料不仅已成为硬组织而且更是软组织替换的一类重要材料。1983年后，W. Bonfield等陆续发展了HAP粉末增强聚乙烯和聚羟丁酸酯（PHB）的骨替换复合材料。1989年，T. Ohtsuka等报道了HAP-氟聚合物-金属复合材料。这类材料的力学性能可通过控制HAP粉末的掺入量调整到接近于自然骨的水平，同时具有一定的生物活性。80年代，K. de Groot等进一步发展获得金属-生物陶瓷表面复合材料，它通常是利用等离子喷涂或陶瓷烧结技术将生物陶瓷覆盖于金属表面而形成。这类复合材料既保持了金属的强度和韧性，又通过表面复合的陶瓷层增进了和组织间的结合，阻止了金属离子的进一步析出。

近年来对生物陶瓷-天然聚合物复合材料相当关注，例如HAP-胶原、HAP-PHB以及生物活性玻璃纤维-聚乳酸等复合材料。它们不仅具有良好的生物相容性，而且其中的天然聚合物还能被有机体逐步降解吸收，最终成为类似于自然组织的再建器官或组织。另一类带有治疗

功能的生物陶瓷复合材料也倍受关注[12]，如人们试图用压电陶瓷与生物活性陶瓷复合，在进行骨置换的同时，利用生物体自身运动对置换体产生的压电效应来刺激骨损伤部位的早期硬组织生长。

3.6. 发展与前景

生物惰性陶瓷的主要缺点是其脆性和与组织的结合欠佳，为此利用掺杂等技术进行陶瓷的补强增韧是一个重要的研究课题，使陶瓷表面形成多孔结构或在表面覆盖生物活生陶瓷层或直接与生物活性陶瓷进行混合烧结而使所得的材料具有一定的生物活性，也是非常重要的研究方向。

类似于自然组织的组成、结构和性质的理想生物陶瓷的研究是一个难度更大的课题，如赋予磷酸钙陶瓷以诱导成骨的能力，并对其实行增韧补强。1989年T. Kawai报道了骨形成蛋白（BMP）和HAP相结合，可以增进BMP诱导成骨作用。通过ZrO_2-Y_2O_3等掺杂、热等静压等新技术，特别是与纤维及聚合物等复合材料的研究，已显著地提高了磷酸钙陶瓷的强度和韧性。总之，生物陶瓷的研究和开发具有光明的前景。

4. 复合陶瓷

4.1. 概 述

精细陶瓷从化学组成上来讲朝两个方向发展，一个是高纯，一个是复合。高纯指某些单相陶瓷要求极高的纯度，也指复合陶瓷中组成相要求高纯度，以保证材料的性能。从这个意义上说，高纯是复合的前提。

结构陶瓷材料已于70年代从单相陶瓷发展到复合陶瓷，80年代是复合陶瓷研究的大发展时期，各种组分的组合搭配几乎都已涉及，并发现了许多性能优异的复合材料。90年前后至现在复合陶瓷研究的特点是深入探索组分在尺度、空间分布上的变化对性能的影响，特别是通过工艺过程的选择或新颖制造工艺的发明来获取性能稳定、成本适度的复合陶瓷。由于复合陶瓷比起单相陶瓷来可以在宽得多的范围内设计和调整材料的性能，所以复合陶瓷仍是将来陶瓷材料的主要发展方向。

根据复合陶瓷中增强相的形状一般可将复合陶瓷分为颗粒复相陶瓷、晶须复合陶瓷和纤维复合陶瓷，还有陶瓷和金属复合形成的金属陶瓷（cermet）。由于晶须在加工过程中对人体有害，近几年板晶或片晶复合有较大发展。

4.2. 颗粒复相陶瓷

颗粒复合是各种复合方法的基础。从制造工艺上讲，颗粒复合最为简单，一般可采取与单相陶瓷相似的工艺过程。从复合组分设计及复合机理上讲，对颗粒复合的研究是晶须、纤维等复合的重要参考依据。另外，增强相颗粒比晶须、纤维更容易获得，价格较低。

最近10多年里，颗粒复相陶瓷有了很大的发展，从组分上讲目前已由两相复合发展到三相或多相复合，从增强相颗粒尺寸上讲，90年代又出现了纳米颗粒复合。

4.2.1. 制备及复合系统

一般采取组成物相直接混合然后进行烧结的工艺制备颗粒复相陶瓷，如$SiC/TiC_{(p)}$（下标p代表颗粒，particle）系统，先选取原料SiC和TiC粉末，按配比球磨混合后热压。在组成物相的密度和粒度相差较大时，要注意选择合适的分散条件。

制备颗粒复相陶瓷的另一重要途径是采用原位反应合成法[3,4]，如采用CVD（chemical vapor deposition，化学气相沉积）法由气体原料C_4H_{10}-SiH_2Cl_2-$TiCl_4$-H_2制备SiC-TiC复相陶瓷，由Si+Ti同时氮化制备Si_3N_4-TiN复相陶瓷，由Ti和BN原位反应制备TiB_2-TiN复相陶瓷等。

在颗粒复相陶瓷中使用最多的第二相颗粒为非氧化物颗粒，如TiC[5]、TiB_2[6]、TiN[7]、Ti(C，N)[8]、ZrB_2[9]、SiC[10]、Si_3N_4、B_4C、BN等，氧化物第二相颗粒主要有Al_2O_3和ZrO_2[11,12]，被增强基体主要有Si_3N_4、SiC、Al_2O_3、ZrO_2、sialon（Si-Al-O-N固溶体）及莫来石等。

在二元复合系统研究的基础上，又开展了一些三元复合系统的研究，如BN-AlN-TiB_2导电复相陶瓷[13,14]、TiB_2-Ti(C，N)-SiC复相陶瓷[15,16]。一般情况下，第三相的加入是为了调整材料的某一性能或调整材料的显微结构以获得更佳的力学性能，如在BN-TiB_2陶瓷中加入AlN是为了改善这种材料的抗熔铝腐蚀性。

1990年前后出现的纳米颗粒复相陶瓷使对颗粒复相陶瓷的研究又向前推进了一步，材料的性能又有了新的提高，并出现了一些新的现象[17]。目前对纳米颗粒复相陶瓷的基础研究工作正在进一步深入进行之中[18~20]。研究的纳米颗粒复相陶瓷的主要系统有：$Al_2O_3/SiC_{(np)}$（下标np代表纳米颗粒，nano-particle，下同）、MgO/$SiC_{(np)}$、$Al_2O_3/Si_3N_{4(np)}$和Si_3N_4/SiC等。

4.2.2. 性能、设计要点和应用

颗粒复合的目的是为了改善单相陶瓷的性能（主要是力学性能），并根据所需材料性能达到设计材料的目的。虽然要完全实现后一目标还有很多工作要做，但复相陶瓷的力学性能确实得到了显著的改善，如在SiC基体中加入TiC或TiB_2颗粒可使材料的断裂韧性（K_{Ic}）从小于4提高到6MPa·$m^{1/2}$以上，同时材料的强度（σ_f）也可获得同样幅度的提高。在Al_2O_3、Si_3N_4陶瓷中加入TiC、TiN、Ti(C，N)及TiB_2等，可以明显提高材料的力学性能和耐磨性，因此在陶瓷刀具领域获得广泛应用。

Si_3N_4-BN 复相陶瓷不仅具有很好的抗热震性能，同时具有很好的耐钢水浸蚀和冲刷性能，是优良的钢铁水平连铸用分离环材料。BN-AlN-TiB_2 导电复相陶瓷机械加工性能优良，抗热震和热循，耐熔铝腐蚀性能优良，在真空镀铝行业得到广泛使用。

设计颗粒复相陶瓷主要应考虑基体与颗粒在化学上的相容性及物理力学性能上的匹配，主要因素有热膨胀系数（α）和弹性模量（E）。一般说来，加入大膨胀系数的第二相颗粒（$\alpha_p>\alpha_m$，下标 m 代表集体，matrix）时产生较好的增韧效果，同时也可提高强度。而当 $\alpha_p<\alpha_m$ 时，增韧效果相对较差，且由于容易产生连通裂纹使强度可能下降。当然，增韧增强的效果还与颗粒的粒径、含量及分布密切相关。当 $\alpha_p>\alpha_m$ 时，增韧增强效果在某一第二相颗粒粒径时出现峰值，而对 $\alpha_p<\alpha_m$，第二相颗粒粒径小一些有利[21,22]。

陶瓷材料的后加工成本一般占全部成本的 50%，甚至达 90%以上，所以在陶瓷基体中加入导电性优良的第二相颗粒如 TiC、TiN 和 TiB_2，在提高材料力学性能的同时使复相陶瓷具有优良的导电性以实现材料复杂形状的电火花加工，是一条大幅度降低材料加工成本的有效途径。

4.3. 晶须复合陶瓷

晶须复合陶瓷在 80 年代中期以来得到很大的发展，研制出了许多实用的晶须，制备出了一系列较高性能的陶瓷复合材料，对晶须复合陶瓷的增韧增强机理及材料设计原则也进行了深入的研究[23,24]。

晶须的长度一般为数十微米以下，直径为 1μm 左右，所以在制备晶须复合材料时可以把晶须当做颗粒粉体对待，采取球磨混合等工艺，但毕竟晶须更容易团聚而一般采取预分散工艺，并且为了让晶须的长径比在球磨混合过程中不致于明显减小而必须降低球磨强度，尽量缩短球磨时间。

晶须的预分散一般是使用有一定粘度和极性的有机溶剂使晶须与晶须分离，再经过筛分，然后使用球磨或超声波分散等方法使晶须均匀分散在基体中。晶须复合材料的烧结致密化过程因为晶须的架桥作用而一般较慢，无压烧结一般只能达到 95%以下的致密度。目前人们普遍采用热压或常压＋热等静压（HIP）烧结相结合的方法。一些新的复合材料制备技术也已用于制备晶须复合陶瓷，如溶胶-凝胶法、化学气相浸渍（CVI）、定向金属氧化法（Lanxide-DIMOX）和原位自生长晶须等。

设计晶须复合陶瓷时主要应考虑晶须与基体之间的化学相容性、热膨胀系数及弹性模量之间的匹配关系。一般说来，晶须与基体之间在制造和使用时不能存在有害的化学反应，两相界面物理接合强度适中。在弹性模量方面，应选用高弹性模量的晶须，如果和低弹性模量的基体搭配，产生增韧增强双重效果；和高弹性模量的基体搭配，则主要是增韧。在热膨胀系数方面，晶须与基体应尽可能接近或者晶须稍大于基体。

表 1 和表 2 列举了某些晶须的性能和某些晶须复合陶瓷的常温力学性能。

表 1　某些晶须的性能

晶须	熔点，℃	密度 g/cm³	拉伸强度 MPa	杨氏模量 GPa	热膨胀系数 ×10⁻⁶℃⁻¹
Al_2O_3	2040	3.96	211	435	8.8
BeO	2570	2.85	134	352	9.2
B_4C	2450	2.52	141	492	4.5
SiC	2690①	3.21	211	492	4.7
Si_3N_4	1900①	3.18	141	387	3.4
石墨	3650①	1.66	200	717	

① 升华温度。

表 2　某些晶须复合陶瓷的常温力学性能

材　料	强度 MPa	断裂韧性 MPa·m$^{1/2}$
Al_2O_3	500	4
Al_2O_3＋20%（体积）SiC_w①	800	8.7
莫来石	244	2.8
莫来石＋20%（重量）SiC_w	452	4.4
3Y-TZP	1150	6.8
3Y-TZP＋20%～30%（重量）SiC_w	590～610	10.2～11.0
Si_3N_4-5%（重量）MgO＋20%（体积）SiC_w	500	10

① 下标 W 代表晶须，whisker。

4.4. 纤维复合陶瓷

以纤维复合为基础的复合陶瓷是最有前途被广泛使用的陶瓷基复合材料之一，这方面的基础研究和应用开发研究一直集中了世界各国的重要研究力量。纤维复合在某种程度上可以解决陶瓷的脆性，同时辅以其他方法可以获得高强度和优良的耐高温性能。随着制造纤维复合材料方面的新的工艺技术的发明和应用，纤维复合陶瓷的制造成本大幅度降低，同时改善其性能，极大地促进纤维复合陶瓷的应用。

4.5. 金属陶瓷

曾经认为金属陶瓷可以结合金属的高韧性和陶瓷的优良高温性能，并在 50 年代出现研究高潮，但后来的研究工作表明，只有某些金属陶瓷系统具有应用价值。因为金属陶瓷经常不仅没有结合陶瓷和金属的优点，反而显示出金属和陶瓷的缺点，即脆且不耐高温。但近年来金属陶瓷又得到了新的重视，主要是重新设计金属陶瓷中两相分布的显微结构及界面接合状况，使金属和陶瓷的特点能充分体现出来。详见复合材料　2. 非纤维增强复合

材料。

4.6. 多层次复合及协和陶瓷

对结构陶瓷材料来说，在材料中各个层次设计有效的能量吸收机构以提高裂纹扩展的阻力、降低对裂纹(缺陷)的敏感性及裂纹尖端应力集中效应，提高可靠性及重复性，是当前陶瓷材料研究的重要课题之一。现有的单一增韧增强组元（如颗粒、晶须、纤维等）的加入，在不同程度上改善了陶瓷材料的强度或韧性。如果以适当的方式将各种增韧增强机制结合起来，则有可能使材料的各种性能（如强度、韧性、耐磨性、硬度等）同时得到大幅度的提高，于是提出了多层次复合的概念。

根据增强相的尺寸和形状可将材料复合分为6个层次。

(1) 原子级（<1nm）。主要指材料的固溶改性。

(2) 纳米级（1~200nm）。指在材料内部引入纳米级第二相。

(3) 微米颗粒复合（0.2~100μm）。

(4) 晶须、板晶等复合（长度<100μm）。

(5) 长短纤维复合（长度>100μm）。

(6) 宏观尺度。指不同性能的材料根据使用要求进行宏观范围内的组合搭配。

目前对这种多层次复合陶瓷（multilevel ceramic composite，MLCC）的研究还刚刚起步，但取得了很好的实验结果。

协和陶瓷（synergy ceramics）是多层次复合的最高境界，主要指复合陶瓷的性能大于复合单元体性能的简单加和，即具有乘法效果。目前对协和陶瓷的研究主要只停留在概念和理论设计上，并已开始对简单系统进行实验研究。

4.7. 展 望

复合陶瓷是结构陶瓷材料中最活跃的研究领域，并且在将来还会得到更大的发展。各种新工艺的发明将极大地促进复合陶瓷的研究和市场应用，对各种单一增韧增强机制的深入研究加深了对复合陶瓷的理解，多层次复合及协和陶瓷的研究将大幅度提高材料的综合性能，原位复合技术的开发和研究将促进复合陶瓷的广泛应用。总之，复合化是陶瓷材料的主要发展方向。

5. 梯度功能材料

5.1. 概 述

梯度功能材料（functionally gradient materials，FGM）是由日本学者新野正之、平井敏雄和渡边龙三等于1985年提出并开始研究的，当时是为了解决在设计制造新一代航天往返飞机的热保护系统中出现的许多问题。当航天飞机以超过M8（M，马赫）的速度飞行时，机头恶劣的热环境使由陶瓷和耐热金属简单制成的复合材料不能胜任。而FGM是一面陶瓷，一面金属，中间成分连续变化，它能使因温差、热循环、材料热膨胀系数差异等产生的热应力得到缓和，减小或克服材料的热应力破坏。图1为FGM的概念图[25]。

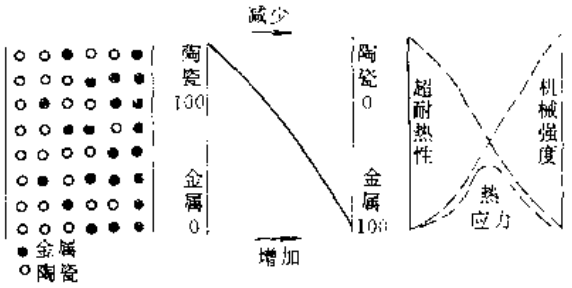


图1 FGM的概念图

实际上，形成梯度的组元可以是化学物质。组元形貌、状态、晶体结构、分布形式及晶界特性等如图2所示[26]。

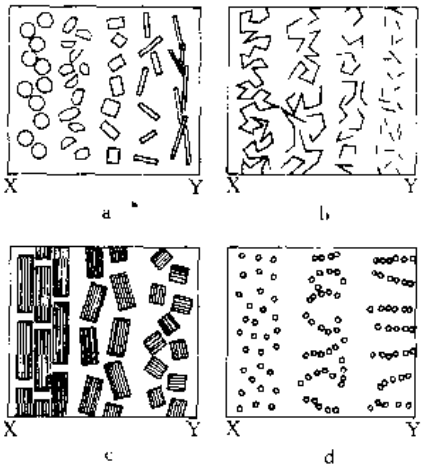


图2 FGM的种类

a. 形貌连续变化；b. 状态连续变化；c. 晶体结构连续变化；d. 分布形式连续变化

FGM的基本研究内容有以下三方面，一是进行材料结构特性设计与优化；二是通过一定的复合手段及结构控制方法来制备FGM；三是对FGM进行性能评价，以检验和修正设计与制备过程的参数和工艺条件。

5.2. 设 计

FGM设计中最重要的问题是确定组成分布函数（见图3），一般采用如下形式：

$$c=\left(\frac{x}{d}\right)^n$$

式中 c——体积分数；

x——相对位置；

d —— FGM 层的厚度；

n ——决定组成分布的指数。

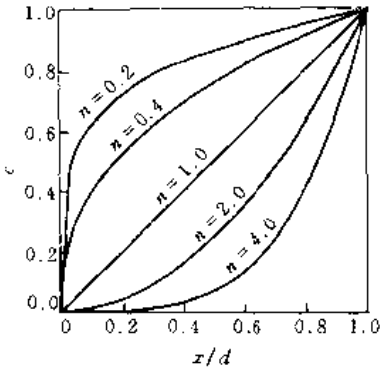


图 3　FGM 的组成分布函数图

确定最佳组成分布的目的是为了减小热应力，对给定尺寸、形状和受热条件的物体，其组成分布一般由有限元法求算。

5.3. 制　备

合适的制备方法是为了获得具有新设计的组成分布、结构分布及其他梯度组元分布的 FGM，即制备方法必须允许组成分布函数中的任意 n 值。有多种方法可以制备 FGM，但一般可划分为气相法、液相法和固相法，表 3 为典型的制备方法和实例。

表 3　FGM 制备的典型方法和实例

物相状态	反应性质	制备方法	实例
气相	化学	化学气相沉积（CVD）	SiC/C，BN/Si_3N_4，Cr_3C/Cr
	物理	物理气相沉积（PVD）	PSZ（低密度/高密度）
		分子束外延（MBE）	
		等离子喷涂	TiN/Ti
		离子注入	Ti-Al-V/氮化物
液相	化学	电沉积	Cu/CuZn
		氧化还原反应	
	物理	熔射法	
		共晶反应法	
		熔液凝固法	
固相	化学	热分解法	
		自蔓延燃烧法（SHS）	TiB_2/Cu
		涂布法	SiC（纤维）/SiC
	物理	粉末冶金法	Al_2O_3/Ni
		激光倾斜烧结法	
		等离子放电烧结法	PSZ/TiAl
		部分结晶化法	

5.4. 性能、应用及前景

5.4.1. 性　能

当 FGM 用于航天飞机的热障材料时，首先要考虑的是 FGM 的热稳定性、隔热性能、热疲劳及抗热震性能等。热稳定性是指在高温差下由于热扩散的存在使 FGM 随时间出现成分偏析的现象，例如，经计算对 TiC/Ti FGM，TiC 将偏聚于高温侧，而对 V_2C/V FGM，V_2C 将偏聚于低温侧。这样，FGM 将分离成碳化物和金属层。但 PSZ/Ni-Cr-Al-Y FGM 很稳定。FGM 的热稳定性与系统成分密切相关，陶瓷/陶瓷系统表现出非常出色的热稳定性，如 SiC/C FGM 在 1500℃时热稳定性很好。

良好的隔热性能是 FGM 的首要目标之一。图 4 为在石墨基体上采用 CVD 方法制备的 SiC/C FGM 的隔热性能[26]，从图中可以看出 SiC/C FGM 的隔热性能明显优于单独 SiC 涂层（NFGM）的隔热性能。

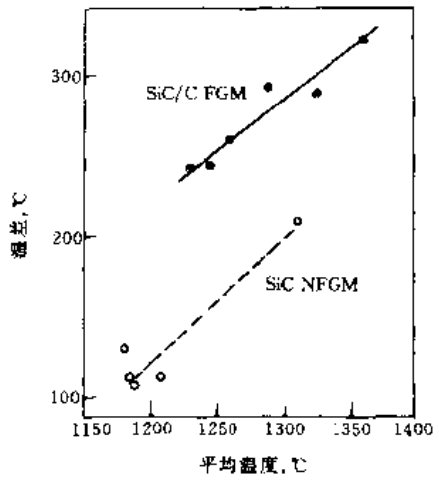


图 4　CVD SiC/C FGM 和 CVD SiC 涂层的隔热性能（在石墨基体上沉积 0.4mm）

热疲劳和抗热震性是指 FGM 在快速加热和冷却过程中承受非稳态热应力而不致产生破坏（裂纹及其扩展）的能力。图 5 为 SiC/C FGM 及 SiC 涂层在经受多次冷热循环后（在热流为 0.7MW/m² 下循环热暴露）有效热导率的变化，可见 SiC/C FGM 在经受多次冷热循环后有效热导率几乎未变，而 SiC 涂层在经受 30 次冷热循环后有效热导率急剧下降，说明内部已产生了许多裂纹。

FGM 还有许多别的性能，如电性能、光性能、磁性能、抗氧化和腐蚀性能等，有关各方面的研究工作还刚起步，在此不一一叙述。

5.4.2. 应　用

虽然 FGM 的最初研究目标是超耐热材料，但从梯度复合的思想出发，通过金属、陶瓷、高分子材料等之间

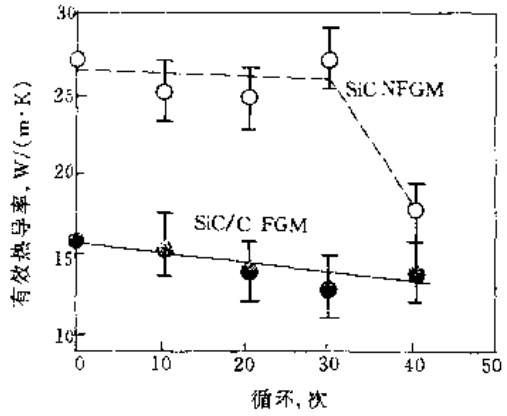


图5 冷热循环对材料有效热导率的影响

的巧妙结合，FGM在原子能、电子、光子、电磁学、生物医学及日常生活领域都有巨大的潜在应用前景。表4列出了FGM在这些领域的具体应用[25]。

表4 FGM的应用和材料组合

功能	应用领域	材料组合
缓和热应力功能及结合功能	航空飞机的超耐热材料	陶瓷 金属
	陶瓷引擎	陶瓷 金属
	耐摩耗损性机械部件	塑料 金属
	耐热性机械部件	异种金属
	耐蚀性机械部件	异种陶瓷
	加工工具	金刚石 金属
	运动用具，建材	碳纤维 金属 塑料
核功能	原子炉构造材料	轻元素 高强度材料
	核融合炉内壁材料	耐热材料 遮蔽材料
	放射性遮蔽材料	耐热材料 遮蔽材料
生物相容性及医学功能	人工牙齿牙根	磷灰石 氧化铝
	人工骨	磷灰石 金属
	人工关节	磷灰石 塑料
	人工内脏器官，人工血管	异种塑料
	补助感觉器官	硅芯片 塑料
电磁功能	陶瓷过滤器	压电陶瓷 塑料
	超声波振动子	压电陶瓷 塑料
	集成电路	硅 化合物半导体
	磁盘	多层磁性薄膜
	磁头	金属 铁磁体
	电磁铁	金属 铁磁体
	长寿命加热器	金属 陶瓷
	超导材料	金属 超导陶瓷
	电磁屏蔽材料	塑料 导电性材料
	高密度封装基板	陶瓷 陶瓷
光学功能	防反射膜	透明材料 玻璃
	光纤，透镜，波选择器	折射率不同的材料
	多色发光元件	不同的化合物半导体
	玻璃激光	稀土类元素 玻璃
能源转化功能	磁流体发电	陶瓷 高熔点金属
	电极，池内壁	金属 陶瓷
	热电变换发电	金属 硅化物
	燃料电池	陶瓷 固体电解质
	地热发电	金属 陶瓷

5.4.3. 前 景

FGM是一种很有前景的材料，其研究工作已扩展到许多其他领域。事实上，许多天然材料，如竹子，就是很典型的梯度材料，这说明梯度材料有很深刻的自然基础，说明梯度材料巨大的市场应用背景，还说明仿生设计对材料发展的重要意义。今后FGM的研究仍以梯度材料的结构特性设计与优化、材料合成制备技术和特性评价为中心，研究重点不再局限于用作热应力缓和的高温结构材料，而是从以结构材料为主转变为以结构材料和功能材料并重。开发合成制备大规模和复杂形状的FGM技术，将FGM推向实用化，将是FGM研究的重中之重。

6. 超导陶瓷

1986年J. G. Bednorz和K. M. Muller发现氧化物高温超导体，是最近几十年来在物理学和材料科学领域中重大突破之一。10年来它在全世界范围引起公众和政府的极大关注，各国众多科学工作者参与了超导研究与发展工作，人们期望着高温超导体(HTS)发现与应用最终会给社会带来巨大的技术变革。

自超导体发现以来，人们一直在寻找更高临界温度(T_c)的超导体。图6给出了最高T_c值随着年代的变化情况[27]。在高温超导体出现以前的75年间，最高T_c值约以0.25K/a的平均速度平缓升高。而高温超导体发现以后的两年间，超导体的转变温度就提高了约100K。目前，最高的T_c已达到135K (Hg-Ba-Ca-Cu-O)和160K (Hg-Ba-Ca-Cu-O，高压下)。

在高温超导材料制备技术方面围绕着临界电流密度J_c的提高和成材化开展了大量的研究工作，首先在Y-Ba-Cu-O(YBCO)块材制造技术方面取得了重要进展。高温超导长线制备技术首先在Bi 2223线材上获得实现。1994年美国ASC公司制造了1160m Bi 2223长带，J_c值达1.27×10^4A/cm^2。最近HTS材料制备技术的主要突破是在柔性镍基带上，用离子束辅助沉积技术，沉积一层YSZ (Y_2O_3 stibilized ZrO_2)作为隔离层，然后用PLD激光技术把Y-123沉积在YSZ上得到外延YBCO厚膜(1～2μm)。1995年，美国Los ALamos实验室采用这种技术制备的YBCO厚膜J_c达10^6A/cm^2 (77K，5T，H⊥带表面)，从而开创了一条制备在液氮温区下使用的线材

的道路。

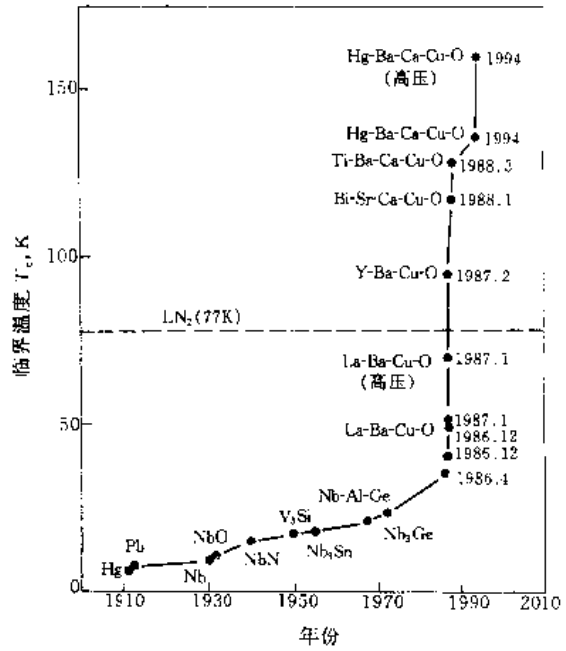


图 6　超导体临界温度随年代的变化

自 1994 年以来，HTS 的应用获得了许多主要进展，其中包括电流引线（2000A），500kVA 变压器，37.3kW (20hp)的电机，50m 的输电线，用于 1GHz NMR 的 25T 超导磁体，故障限流器等。

7. 纳米陶瓷

7.1. 概　述

纳米陶瓷是由纳米尺寸结构组成的新型陶瓷材料，其中晶粒尺寸、晶界宽度、第二相尺寸、气孔尺寸、缺陷尺寸等都只限于纳米量级（一般小于 100nm）的水平。

本世纪 80 年代，纳米材料引起科学家的十分关注，它的发展很可能给物理、化学、材料、生物、医学等学科研究带来新的机会，多学科交叉、互相影响也会产生新领域的生长点，为交叉学科的发展提供新的思路。当前这一领域的研究现状有以下几方面[28,29]。

（1）在纳米材料的制备科学方面，追求获得量大、尺寸可控、表面洁净、制备方法趋于多样化、种类和品种繁多。

（2）在性质和显微结构研究上，着重探索普遍规律。

（3）研究纳米尺寸复合，发展新型纳米复合材料一直是该领域研究的热点。

今后的发展趋势如下。

（1）高性能新型纳米材料的探索，纳米复合工艺将会有很大的发展，应用和高技术开发与基础研究同步进行。

（2）纳米材料的设计和制备及奇特物理现象的探索等研究。

（3）纳米体系微区物理。

（4）通过纳米复合设计人工超结构。

7.2. 制　备

要做纳米陶瓷，首先要制备出纳米尺寸的陶瓷粉体，纳米粉体要求纯度高、尺寸分布狭窄、几何形状归一、晶相稳定并且无团聚。传统的粉末制备方法已不能满足要求，必须用其他的物理或化学方法制备。纳米陶瓷粉体的制备方法主要有以下几种。

（1）气相法[30,31]　包括蒸发凝聚法、气相反应法。

蒸发凝聚法是利用通电加热、高频加热、电弧加热、等离子体加热等使材料蒸发，然后急速冷却，凝聚成纳米粉末。气相反应法是利用热源使一种金属化合物的蒸气热分解或与另一气相发生化学反应而生成纳米粉末，加热方法有通电法、电弧法、等离子体法、激光法等。

气相法的特点是原料容易精制、通过控制生成条件容易得到粒度分布窄、尺寸可控、团聚少、纯度高的纳米粉末，适于制备用液相法直接合成困难的氧化物、碳化物、硼化物等，其缺点是粉末制造成本高、设备要求高。

（2）液相法[32~34]　包括沉淀法、喷雾干燥法、冷冻干燥法、水热法（高温水解法）、溶胶-凝胶法等。

沉淀法是在含有多种可溶性阳离子的盐溶液中，通过加入沉淀剂形成不溶性氢氧化物和碳酸盐、草酸盐等的共沉淀，将溶剂或溶液中原有的阳离子滤去，沉淀物经热分解后得到纳米粉末。其优点是可通过控制反应物浓度、溶液 pH 值等参数获得颗粒大小分布窄的超细粉末，且成本低。溶胶-凝胶法是采用金属盐溶液和一定沉淀剂，通过形成微乳状液，设法在极小的微区内控制胶粒的成核和生长，从而得到单分散好的有机溶胶，并严格控制溶胶到凝胶以及粉末干燥过程的团聚获得无团聚的超细粉末。

液相法的特点是在粉末为多种成分的情况下可得到组成均一的粉料、制粉能工业化生产、降低成本、能使粒度、形状、晶型等粉末特性多样化，缺点是不易控制粉末尺寸和团聚。

（3）机械法[35]　机械法是利用高能球磨方法，适当控制球磨条件以制备纳米材料。机械法具有工艺简单、制粉效率高的优点，其缺点是有局限性，适于制备纳米陶瓷与金属基的复合材料，且在球磨过程中易带入杂质。

在实际应用时，液相法制备纳米粉末具有更大的潜力。

纳米粉末由于巨大的表面积，表面吸附严重，存在团聚体，粉末的流动性、填充性很差，通过干压、等静压等干法成型制成的素坯致密度很低，结构与密度均匀性差，用注浆、有机凝胶注、压滤等湿法成型的素坯均匀性虽好，但密度仍提高不大[36]。纳米粉末的成型是制备纳米

陶瓷的关键技术之一。

为了提高纳米陶瓷的致密度，增加断裂强度，通常采用两个途径：一是进行烧结；二是加入添加剂进一步提高致密化。纳米粉末的巨大表面积，使得烧结驱动力剧增，扩散速率增加及扩散路径缩短，这就大大加速了整个烧结过程，使得烧结温度大幅度降低，烧结速度大大提高，但在烧结过程中要注意避免发生晶粒过分长大。

纳米陶瓷是陶瓷研究发展中的一个新兴方面，从纳米陶瓷的粉体制备、成型工艺、烧结工艺及其相应的制备科学，以至纳米陶瓷材料科学上的理论均有等待研究的问题。

7.3. 性 能

材料的性能和它的晶粒尺寸的关系极为密切，如强度、蠕变、硬度、电学性能、光学性能等都与晶粒尺寸成一定的指数关系，晶粒尺寸的减小对材料的性能有很大影响。纳米材料有强烈的尺寸效应，纳米材料的各种性能依纳米颗粒尺寸不同而变化，同一种纳米材料不同的性能突变的临界尺寸是不同的，同一种性能的不同纳米材料其临界尺寸也有很大范围。纳米陶瓷将使材料的强度、韧性和超塑性大大提高，长期以来人们追求的陶瓷增韧和增强问题在纳米陶瓷中可望得到解决。

7.3.1. 力学性能

纳米陶瓷中界面占有较大的体积百分数，这使得它的塑性、韧性、强度、硬度与常规材料相比有很大的不同。

(1) 晶粒的细化有助于晶粒间的滑移，界面的高延展性使材料具有超塑性行为，例如纳米 TiO_2 金红石在低温下具有超塑性。但超塑性的机制至今尚不十分清楚，目前有两种流行说法[17]，一是界面扩散蠕变和扩散范性，二是晶界迁移和粘滞流变。

(2) 纳米陶瓷的强度、硬度、断裂韧性与常规材料相比大大提高，晶粒尺寸的减小使晶界数量大大增加，分布于晶界处的第二相物质的数量减小，使晶界物质对材料性能的负影响减小；且晶粒的细化使材料不易造成穿晶断裂，有利于提高材料的断裂韧性。

但它们与颗粒尺寸的关系和粗晶多晶材料所遵循的规律并不一致。粗晶多晶材料的屈服强度或硬度一般遵循 Hall-Petch 关系。

$$\sigma_c = \sigma_0 + kd^{-1/2}$$

式中 σ_0 与 k 为常数；d 为粒径。即随晶粒直径的减小，屈服强度增加。但对纳米陶瓷的研究发现有：(1) 正 Hall-Petch 关系 ($k>0$)；(2) 反 Hall-Petch 关系 ($k<0$)；(3) 正反 Hall-Petch 关系即存在一个临界粒径 d_c，$d<d_c$ 时 $k>0$，$d>d_c$ 时 $k<0$。

7.3.2. 热学性质

(1) 比热容 陶瓷的比热容主要由熵来贡献。与常规材料相比，纳米陶瓷的界面体积百分数较大，界面结构原子分布比较混乱，因而纳米材料熵对比热容的贡献较大，纳米陶瓷比传统陶瓷的比热容高。

(2) 热膨胀 固体的热膨胀与晶格非线性振动有关，当温度变化时，纳米晶体的非线性热振动分为两部分，一是晶内的，二是晶界的，占体积百分数很大的界面对纳米晶体热膨胀的贡献起主导作用，纳米陶瓷比同类多晶常规陶瓷的热膨胀系数高。

(3) 热稳定性 纳米结构材料庞大比例的界面一般能量较高，为颗粒长大提供了驱动力，它们通常处于亚稳态。故纳米陶瓷的热稳定性是一个十分重要的问题，能在较宽温度范围获得热稳定性好的(颗粒尺寸无明显长大)纳米陶瓷是纳米材料研究工作者急待解决的关键问题之一。

(4) 其他性质 晶粒的细化使材料具有其他的特殊性能，如高磁化率、高矫顽力、低饱和磁矩、低磁耗及特别的光吸收效应等。

7.4. 展 望

对纳米陶瓷的研究刚起步，许多新的科学、工艺技术问题有待于解决，例如就化学法制备粉末而言，如何进一步研究制备过程中纳米材料的形成、生长及各种外部条件的影响，研究如何消除粉料的团聚等将成为获得纳米级粉末的关键。

研究在特殊的烧结工艺(如高温等静压、微波烧结、超高压烧结、爆炸烧结)等条件下纳米粉料的烧结动力学，控制烧结过程中的晶粒生长，研究材料的不同性质与相应尺寸效应的关系，分析相应的物理化学机理等都将是纳米陶瓷所必须研究的内容。

完善和发展纳米粉体、纳米陶瓷的结构和相应性能的表征测试方法，探讨纳米陶瓷的晶界结构、原子排列及晶界缺陷等结构特异性，深入开展对陶瓷超塑性的研究，确定陶瓷材料从脆性断裂到塑性变形变化的条件与机理，并由此进一步发展新型的加工方法，使陶瓷可望同金属材料一样进行锻造、挤压、拉拔、弯曲等特种加工，不需磨削，直接制备精密尺寸的零件，这些是纳米陶瓷有别于微米陶瓷的新的研究方向。

8. 环境功能陶瓷

8.1. 概 述

环境功能陶瓷属于绿色材料或环境材料，是指在原料采取、产品制造、使用或者再循环以及废物处理等环节中，地球环境负荷为最小或有利于人类健康的材料。保护

地球环境的目的是为了人类的生存和健康，因此绿色材料是人类要实现的目标材料[34]。

在当今世界人类的生产活动应从经济与环境的两大观点出发。环境材料是在1988年第一届IUMRS国际会议（东京）上首先提出的。环境功能陶瓷主要是指具备净化、吸附功能及促进健康功能的陶瓷材料。

8.2. 净化材料

把废气或废液分离、分解或吸收的材料称为净化材料。

（1）陶瓷过滤器。为了在高温或耐蚀环境中使用，一般用堇青石作成蜂窝结构作为净化触媒的载体。这种方法是70年代后期为了解决汽车排气中的C_xH_y、CO、NO_x等有害气体由美国Corning公司发明，现用于工程、家庭除臭和热交换器等各个方面。最近研究出了莫来石、钛酸铝等陶瓷材料作的多孔过滤器，采用铂、铑、钯等金属和稀土及过渡金属氧化物催化剂、钙钛矿类催化剂等。

（2）吸附材料。日本发现方石英和火山灰为主的天然矿石具有很高的吸臭、吸湿能力，其吸附能力比沸石或活性炭高10～30倍。

（3）CO_2循环利用方面，日本NEC公司开发了大气压300℃条件下把CO_2还原为CH_4的技术。采用Pd-Rh催化材料是关键技术，转换率为96%，可望用于发电厂和水泥厂等[39]。

（4）对SO_x有害气体来说，主要研究耐腐蚀捕捉装置，NO_x有害气体主要研究分解反应。

（5）废水净化材料的品种很多，如有机或无机的薄膜材料和陶瓷球等。有利于健康的净化饮用水材料也是一个热门材料。

8.3. 健康陶瓷

对人体健康有利的陶瓷材料主要有远红外材料、磁性材料和抗菌材料等。

在常温和高温中，远红外陶瓷的放射率差别不大，为提高其效率，陶瓷中加入稀土元素氧化物。常温远红外陶瓷可提高空气和水的活性。日本发明了一种由远红外陶瓷制成的内墙板，使用这种板材的室内空气被活化，使人有清爽感（与高原环境类似）。日本还利用丝棉的芳香和远红外陶瓷的温热效应研制了具有森林气氛的寝具（被褥）。

利用TiO_2加水分解、氧化或还原特性，以及银离子或铜离子的抗菌效果可制成抗菌材料。日本东陶公司（TOTO Ltd.）在世界上首先开发了采用光触媒的抗菌面砖和卫生陶瓷，在陶瓷表面上涂覆TiO_2层、银的氧化物离子层，其抗菌、防臭效果良好，可用于医院、食品厂及住宅。中国建筑材料科学研究院采用溶胶-凝胶工艺在陶瓷面砖和玻璃杯内涂覆TiO_2+Ag^+薄膜，研究工作显示这种材料具有很好的抗菌效果，并在日光下能使玻璃杯内的水活化（放出氧气）[40]。

INAX和住友水泥公司（住友セメント株式会社）开发的银离子涂覆陶瓷是在1200～1300℃高温下烧成的，可防止大肠杆菌、沙门氏杆菌和黄葡萄球状菌，可用于医院及公共场所的内墙。

总之，健康陶瓷的研究工作还处于初级阶段，但已显示出良好的应用效果和广阔的应用市场，并且有些产品已逐步投放市场。

8.4. 材料环境评价及展望

对材料的环境评价，一般采用LCA法，即寿命全程评价法（life cycle assessment）[41-42]。LCA是指一个产品从原料取得阶段开始到最终废弃物处理的全过程中对社会和环境影响的评价方法，以开发利用环境负荷为最小的产品为目的。对陶瓷材料的研究与开发同样需要从经济、社会及环境等方面进行综合考虑。

日本东京大学山本良一教授将环境负荷评价的内容分为：成本分析（LCC）、能源分析（LCE）、CO_2分析（LCCO）、灾害分析（LCR）、材料的LCA、产品的LCA、使用LCA、社会的LCA和企业的LCA等，把环境评价与环境设计联系起来。八木晃一提出了详细的评价项目，把原料、原材料制造、产品加工、流通消费和再循环五个环节细分为11项。评价内容分为大气污染、水污染、资源消耗、能源消耗和固体废物等6项内容并细分为16个小项目[38]。

环境功能陶瓷是绿色材料中的重要组成部分，国外特别是日本对此极其重视。虽然对环境功能陶瓷的研究还处于初级阶段，还未形成系统的理论和设计原理，但它将是陶瓷材料发展的必由之路。

9. 其他精细陶瓷

9.1. 红外陶瓷[43,44]

红外陶瓷是对波长0.76～1000μm红外波段的电磁波具有透过、吸收或辐射功能的陶瓷材料。按其功能可分为以下几类。

（1）红外透过陶瓷　通常称为红外光学材料，是用来制造红外光学仪器如透镜、棱镜、窗口、整流罩等不可缺少的材料。MgF_2、ZnS、MgO、CaF_2、ZnSe、CdTe等透红外陶瓷多采用中温真空热压法制备，因而可以制备大尺寸较复杂形状的产品，专门用来制作各种类型红外制导导弹头部的整流罩和光学元件。透明氧化物陶瓷已有Al_2O_3、MgO、Y_2O_3、CaO、BeO、ZrO_2、$MgAl_2O_4$、$LiAl_5O_8$、Gd_2O_3等材料，其中以透明Al_2O_3最为成熟，可用于制作红外光学元件。

（2）红外吸收陶瓷　用来吸收一定波段的红外线。

(3) 红外辐射陶瓷 主要用于红外辐射加热器，有自辐射和二次辐射两种类型。由于二次辐射陶瓷具有较高的红外辐射率、原料来源广泛、制造工艺简便、价格低廉等一系列优点，世界各国都将其作为重点研究对象。二次辐射陶瓷是由耐热、热膨胀系数低、机械强度高的材料作为基质如 $ZrSiO_4$、堇青石、锂辉石、SiC 等，以过渡金属氧化物作为色料组成的，目前常用的色料是 Fe_2O_3、MnO_2、Cr_2O_3、CoO、CuO、NiO 等。

红外辐射陶瓷作为一种光热转换功能材料，在工业、民用、国防、医疗保健等许多领域都有广泛的应用。近几年，国外特别是日本开发出许多种远红外陶瓷材料应用于各产业领域，并取得了巨大的社会经济效益。

9.2. 特种化工陶瓷

特种化工陶瓷是指用于化工领域中的精细结构陶瓷。它具有耐高温、高强度、高耐腐蚀性、高耐磨性、高硬度等特点，已广泛应用于化工领域，目前已部分替代了常用的耐热钢、不锈钢、钛合金等。

利用一般结构陶瓷的制备方法制备特种化工陶瓷，根据用途的不同，要使用不同的成型、烧结工艺。特种化工陶瓷大多用纯度高的人工合成原料，原料粉末是否理想对于制品的致密度、组织结构、性能有很大影响。

特种化工陶瓷的性能如下[45]。

(1)高的高温强度、低的密度、低热膨胀系数和抗高温蠕变能力，使其能承受1000～1300℃甚至更高的温度。

(2)致密性和结合强度较好，脆性断裂强度高，使其耐磨性高于金属、高分子材料。

(3) 机械强度、破坏韧性明显优于传统陶瓷。

(4) 耐腐蚀性也明显优于传统陶瓷、金属及高分子材料。

特种化工陶瓷可制成各种功能材料和结构材料，将其用于化工领域已取得了不少成果，如换热器、过滤设备、膜反应器、陶瓷泵、风机、陶瓷阀门、摩擦盘、燃烧器喷嘴、检测仪表、催化剂载体和机械密封环。

但特种化工陶瓷有可靠性差、材料消耗多、产品性能不稳定、成本高的缺点，成为阻碍其推广应用的关键问题，因此进一步提高结构性能的稳定性、产品可靠性和降低成本是今后特种化工陶瓷研究的重点与方向。

9.3. 低膨胀陶瓷

低膨胀陶瓷是指热膨胀系数很低，接近于零的陶瓷。它与其他陶瓷的区别在于其结晶结构（即主晶相）非常细，约 0.5μm 左右，主要用于飞机、火箭和人造卫星作为结构材料，在建筑、电绝缘、光学等方面的应用前景亦非常广阔。目前使用的低膨胀陶瓷主要有锂铝硅酸盐、堇青石、钛酸铝及[NZP]（磷酸锆钠）型陶瓷。

锂铝硅酸盐陶瓷是通过加入成核剂控制其结晶过程而制成，在晶核形成后通过热处理生成以晶核为中心的巨大数目的微晶体。要求选择合适的成核剂和合理的工艺制度。

堇青石陶瓷烧成范围窄难以致密烧结，常加入不同的添加剂如磷酸钛盐、锂铝硅酸盐等扩大其烧成范围，降低烧结温度，同时有利于降低材料的热膨胀系数。

钛酸铝材料[46]由于膨胀系数的各向异性，导致材料在烧成后的冷却过程中产生很大内应力使材料内部形成大量微裂纹，微裂纹在热循环中呈现出加热时弥合、冷却时开裂的特性，使材料具有较低的表观热膨胀系数。临界晶粒尺寸对微裂纹的产生及数量关系重大。烧成工艺和添加剂影响着钛酸铝内部晶粒的大小和微裂纹数量。

[NZP]型陶瓷是最近研究的热点[47,48]。[NZP]型陶瓷有较大的各向异性膨胀，因而将各向异性膨胀相反的两种[NZP]在原子水平上混合，即通过原子复合后固溶体在晶胞尺度上的热效应使晶轴方向的膨胀和收缩相互补偿从而减小材料的热膨胀系数，甚至实现零膨胀。通过选择合适的助烧剂和晶粒生长抑制剂可使材料致密且强度高。

9.4. 多孔陶瓷

多孔陶瓷是一种经高温烧成，体内具有大量孔道结构的陶瓷材料。根据成孔方法和孔隙结构可分为微孔陶瓷、泡沫陶瓷和蜂窝陶瓷三类，其气孔率分别为 30%～50%、约 70%和 80%～90%；根据孔径可分为 1000μm 到几十 μm 的粗孔制品、20μm～0.2μm 的微孔制品和 0.2μm 到几 nm 的超微孔制品。

多孔陶瓷的制备方法[49,50]有发泡法、多孔聚合体法和机械法三种。发泡法是把骨料如 Al_2O_3、SiC、玻璃等与粘结剂、成孔剂混合、成型、干燥、烧结，烧结时成孔剂分解，逸出气体起发泡作用形成气孔，粘结剂在烧结时熔融形成液相，将骨料颗粒结合起来，同时在骨料之间形成孔隙。多孔聚合体法是用软质泡沫塑料（如聚氨酯）为基材，加工成所需形状、尺寸、气孔尺寸范围的细孔，灌注或浸渍陶瓷料浆，挤出过剩料浆，留下涂覆在泡沫纤维上的陶瓷，干燥，高温下聚合物进行烧结，余下一个泡沫结构的陶瓷制品。机械法是用机械加工法制成许多平行直线开孔，孔径 1～10μm 的薄壁多孔结构的蜂窝陶瓷。

多孔陶瓷的性质有高气孔率、曲折的流程、几何表面积与体积比高、可控的气孔尺寸。为扩大其通用性还应有耐蚀、耐高温、良好的机械强度和刚度、易制成任何形状、孔道分布均匀。表征多孔陶瓷材料特性的指标有气孔率、平均孔径、最大孔径和孔道长度、流体渗透能力。

多孔陶瓷可用于熔融金属过滤净化、热转换元件、汽车排气处理、催化剂载体、化学过滤和分离、生物陶瓷等。目前的多孔陶瓷有莫来石、ZTA（ZrO_2 toughened Al_2O_3）、PSZ、(partially stibilized ZrO_2)、Al_2O_3-ZrO_2、

SiC、MgO、堇青石等。

9.5. 陶瓷薄膜

陶瓷薄膜是指用特殊工艺在衬底表面上形成的陶瓷涂层材料。按照应用可分为光学薄膜、电子薄膜、光电薄膜、气体分离膜和防护膜等，按其作用可分为功能薄膜和结构薄膜两大类。前者是用薄膜本身作成元器件，后者是进行衬底的表面改性，如耐磨、耐蚀、耐高温氧化、防热防潮和装饰性等。

功能薄膜目前研究的热点有高 T_c 超导薄膜（包括 Y-Ba-Cu-O 和 Bi-Sr-Ca-Cu-O 系）、多晶和外延单晶金刚石薄膜、压电铁电薄膜 $PbTiO_3$、(PbLa) TiO_3、压电薄膜 ZnO、AlN、气体分离膜 Al_2O_3、SiO_2、TiO_2 等。结构薄膜目前研究的重点是耐磨耐蚀的多晶金刚石或类金刚石薄膜及钛系（如 TiC、TiN、TiCN 等）、硅系（如 SiC、Si_3N_4 等）、Al_2O_3 和由它们组成的多层薄膜（如 TiC/TiCN/TiN/Al_2O_3 等）。陶瓷薄膜的界面与表面是所有薄膜材料研究的前沿课题。

陶瓷薄膜的制备方法如下[51,52]。

(1) 物理法　包括真空蒸发法、磁控溅射法、离子束溅射法、分子束外延法等。

(2) 化学法　包括 CVD（如 MOCVD、热解 CVD、PECVD、LCVD、MWCVD 等）、溶胶-凝胶 (sol-gel) 法、液相外延法。

每种方法都有与之相关的物质输运、反应动力学及薄膜形成机理，要制备性能优良的陶瓷薄膜，需研究其工艺及相关的动力学问题。

薄膜的成分、形貌和结构对其性能有重要影响。研究成分可用 X 射线荧光法、光电子能谱法、电子探针微区分析等，研究表面形貌可用扫描电镜、隧道电子显微镜和场离子显微镜，研究结构可采用 XRD、RHEED、Raman 谱等。薄膜厚度是薄膜的重要参数之一，它对薄膜的物理性质也有影响。

9.6. 智能陶瓷

智能陶瓷是指能够直接感受外部信号并自动反馈指令的新型功能陶瓷，是带有控制功能的高级机敏陶瓷[53]。智能陶瓷的应用十分广泛，不仅在国防尖端武器，如飞机、军舰等，而且在国民经济各个领域具有重大战略意义。当前的主要智能陶瓷有形状记忆材料、压电材料、电致伸缩材料、磁流变体等[54]。

智能陶瓷所具有的功能包括：自我回复性、自我调节和控制、自我诊断和自我预警。对于自检测智能材料，期望在形成材料内部的劣化和损伤及表面微裂纹时能自我监测，在形成重大事故和内部异变前夕能有效地预知和报警，同时利用材料内部应力变化所伴随的相变和内部物质的溶析来充填裂纹和修补伤口达到自修复的效果。对于自适应智能陶瓷，研究较多的是使材料表层形状和厚度根据需要随时自动形成；对于自调节材料研究较多的是如下几项。

(1) 可变电阻与 PTC (positive temperature coefficient)，电阻随电压而变化，具有根据外部电流大小而改变自身电阻的能力，如 ZnO 等。

(2) 光学自调节材料，如最近研究出的所谓智能窗。对于自回复材料主要研究的是形状记忆材料，无论将材料拉伸或弯曲成任何形状，只要一加热又回复到原初始形状。

智能陶瓷的发展方向是：一为智能材料大多来自材料复合后产生的相乘效果、共鸣效果、诱发效果和系统化等效果形成的非线性物理现象。二为结构材料的智能化需要纳米尺度，纳米材料和纳米复合材料将是智能陶瓷设计的有效途径之一。

9.7. 仿生陶瓷

仿生陶瓷是指模仿自然界中现有的叠层复合材料而制作的复合陶瓷。如模仿贝壳结构进行陶瓷的增强、增韧[55]。仿生陶瓷涉及多门学科，利用它可制成超弹高强材料，它是 21 世纪陶瓷的重要发展方向之一。

10. 制备新工艺

10.1. 概　述

精细陶瓷一般采用经过人工提纯或人工合成的粉末原料，经干压或等静压或注浆等工艺成型，然后进行常压、热压、热等静压或气氛加压等方式烧结。

近年来，世界高科技发展很快，各种高新技术在陶瓷制备科学中的应用也得到广泛重视，极大地促进了陶瓷制备科学与实践的向前发展，丰富了陶瓷材料的研究内容。

10.2. 溶胶-凝胶工艺[56~58]

溶胶-凝胶法是以金属醇盐为原料制作玻璃、玻璃陶瓷、陶瓷及其他功能无机材料的一种新工艺方法。首先将金属醇盐溶于有机溶剂中，然后加入其他组分（可以无机盐形式），制成均质溶液，在一定温度下反应，把溶液变为溶胶，再把溶胶变成凝胶，最后凝胶经过干燥、热处理和烧结使之转变为玻璃和陶瓷以及其他功能无机材料。在这些制备步骤中，主要包括溶胶→凝胶转变和凝胶→材料转变两个过程。

溶胶→凝胶转变过程一般认为包括水解反应、缩聚反应、络合反应三种反应过程。而凝胶经过干燥、热处理和烧结转变成固体材料的过程是溶胶-凝胶法中的一个重要转变过程。由凝胶制备玻璃的过程中，凝胶干燥是最困难和最费时的阶段。在干燥过程中，醇和水的蒸发速率

不适当和凝胶各方向收缩不一致是造成龟裂的主要原因。凝胶干燥过程受许多机理的影响，如毛细现象、吸附、渗透压和双电层等。

采用溶胶-凝胶方法可以制备纤维材料、薄膜涂层材料、块状材料、粉体及功能无机材料。

用正硅酸乙酯为原料，当 $Si(OC_2H_5)_4$-H_2O-HCl-C_2H_5OH 溶液保持在80℃左右时，发生水解和缩聚反应，当溶液粘度达到1～100Pa·s时，可以拉制出石英玻璃纤维。不是所有的醇盐溶液都可以拉丝，溶液中聚合物只有具有线形结构才有可纺性，可以拉制出纤维。现已制出的纤维有 SiO_2、Al_2O_3-SiO_2、TiO_2-SiO_2、ZrO_2-SiO_2 和 Na_2O-ZrO_2-SiO_2 等材料。

制备薄膜涂层是溶胶-凝胶法的主要应用领域之一，一般采用浸渍法，其主要步骤包括：首先将基材表面清洗，再把基材浸入金属醇盐溶液中，然后再以均匀速度把基材从溶液中提出来，放到含水蒸气的气氛中进行水解、缩聚成层过程的化学反应以及溶剂的蒸发。再把基材在400～500℃温度下进行热处理形成透明的金属氧化物涂层。已制成的氧化物涂层有：SiO_2、Al_2O_3、TiO_2、ZrO_2、V_2O_5、GeO_2-SiO_2、TiO_2-SiO_2、Al_2O_3-TiO_2-SiO_2 等，可作为保护涂层和功能涂层在机械、化工、光学、电学和催化等方面获得应用。

采用溶胶-凝胶法制备块状材料的难度较大，但可采取溶胶-凝胶法先制备高纯、超细和粒度分布均匀的活性粉料，然后烧结成块体材料。如制备莫来石陶瓷的过程为[57]：Al_2O_3 溶胶与 SiO_2 溶胶混合后形成莫来石溶胶，然后转变成凝胶，此凝胶在1400℃煅烧后粉磨成莫来石粉末，然后成型烧结。

10.3. 原位合成工艺

原位合成是指陶瓷材料中组成物相(或单元)的部分或全部由在烧结过程中同时反应生成，即舍去了某些组成物相(或单元)的预先合成步骤，简化了工艺，并可获得特殊材料显微结构和材料性能，有时还可通过原位合成工艺获得近终形产品，使大而形状复杂的制品的制作简单易行，近年来国内外特别重视，并得到了很大的发展[3,4]。

10.3.1. 原位热压技术

根据设计的原位反应，将反应物混合或与某种基体原料混合后通过热压工艺制备，组成物相在热压过程中原位生成。通过调整工艺参数，也可采取常压烧结的工艺。原位反应可以是化学反应，也可以是物理化学变化过程。如可通过反应(1)制备 AlN/TiB_2 复相陶瓷[59]和通过反应(2)制备 TiB_2 板晶增强的 TiB_2-TiF(C,N)-SiC 复相陶瓷[60]。

$$2Al+Ti+2BN \longrightarrow 2AlN+TiB_2 \quad (1)$$

$$Ti+Si/B_4C+BN \longrightarrow TiB_2+Ti(C,N)+SiC \quad (2)$$

也可通过反应(3)在SiC基体中原位生成 TiB_2 而制备 SiC/TiB_2 颗粒复相陶瓷[61]。

$$2Ti+Si+B_4C \longrightarrow 2TiB_2+SiC \quad (3)$$

关于原位物理化学过程，最典型的例子是 Si_3N_4 和SiC陶瓷中 β-Si_3N_4 和 α-SiC 长棒状晶的原位生长[62,63]。

10.3.2. 化学气相沉积(CVD)技术

CVD法是制备涂层和薄膜材料的重要技术，但也可用于直接制备复合材料。基于CVD技术而发展起来的CVI(chemical vapor infiltration，化学气相浸渍)技术则已成为很有吸引力的陶瓷基复合材料制备技术[64]。

CVI技术是采用CVD方法在多孔预型体特别是连续纤维预型体内沉积基体组成相的一种工艺，它具有如下优点：(1)分布均匀；(2)能控制沉积相的化学计量、晶体结构、取向和显微结构；(3)高强度；(4)可在低温下进行；(5)能制备形状复杂、近终形和纤维体积分数高的部件。其缺点与CVD过程相似，如成本高、生产过程存在腐蚀性、有毒和有易爆炸的反应物以及低的沉积速率，但更重要的是在不损坏增强剂(预型体)或其涂层的前提下如何实现在预型体内的均匀渗透(沉积)。

最先成功采用CVI技术制备的复合材料是SiC(纤维)/SiC(基体)，其抗拉强度和抗折强度分别为250MPa和450MPa，断裂韧性约10MPa·$m^{1/2}$，断裂表面能约1000J/m^2，抗折强度可保持到1300℃不降低，但材料有较高的气孔率，总气孔率为15%～25%，开口气孔率约10%。

10.3.3. 反应结合技术

反应结合技术的成功实例是反应结合 Si_3N_4(RBSN)[65]，元素硅粉的预型体在 N_2 气氛中一定升温制度下氮化即可制得RBSN，它一般具有15%～20%的气孔率。若在Si预型体中加入C或SiC，氮化后即可获得 Si_3N_4-SiC 复合材料[66]。

由德国汉堡技术大学于1989年开始研究的反应结合 Al_2O_3(RBAO)技术近年来得到了很大的发展[67]。工艺过程如下：将Al与 Al_2O_3 的混合物在100～900MPa压力下成型，在空气中300～1000℃范围内进行氧化反应，并形成极小的 Al_2O_3 晶体，然后升温到1400～1550℃进行烧结。由于Al的氧化产生体积膨胀而补偿了部分烧结收缩。为了进一步减小收缩甚至降为零，则可在原料中加入其他金属或陶瓷粉末(如Zr、Cr、Ti、Nb、Si、SiC等)，这些物质在氧化时都产生较大的体积膨胀。

10.3.4. 其他技术

由有机前驱体热解制备陶瓷的技术近年来被受重

视[68]，国外主要大学和研究机构纷纷开展研究，得到了很大的发展。其主要工艺过程为：由有机单体合成有机聚合物前驱体，通过交联获得预陶瓷网络，然后陶瓷化和晶化热处理。

(1) DIMOX 技术[69]　即定向金属氧化 (directed me-tal oxidation) 工艺由美国 Lanxide 公司发明，亦称 Lanxide 技术，最先制备的材料为 Al_2O_3/Al 复合材料。工艺原理为：液态 Al 在空气中氧化形成多孔表层，然后下面的液铝通过毛细管力不断输送到与空气的接触面，直至全部形成 Al_2O_3/Al 复合材料。为了保持较高的氧化生长速度，一般需在 Al 中加入某些添加剂，如百分之几的 Mg 和ⅣA 族元素 (Si、Ge、Sn 或 Pb)，定向氧化的温度则根据添加剂的不同在 900～1350℃范围。在合理的工艺条件下，产品的生长速度可达 2.5～3.8cm/d。

(2) SHS 技术[70]　即自蔓延高温合成 (self-propagating high-temperature synthesis)，其特点是在无需外加热源的情况下，利用高放热化学反应放出的热量使化学反应在引发（点火）后自身延续。目前通过 SHS 法可以制备数百种材料，包括金属间化合物、碳化物、氮化物、硼化物、硅化物、复相材料及 FGM 等，以制备单相化合物粉末居高。但在反应时施加压力即 HPCS (high pressure combustion synthesis) 法也可以制备出致密的材料，还可利用离心 SHS 法在管状工件内表面实现陶瓷涂层。SHS 法的优点是节能、粉末纯度高、粒径细小、活性高、易于烧结并能获得高性能的陶瓷材料。

10.4.　直接凝固注模成型工艺[71,72]

直接凝固注模成型 (direct coagulation casting，DCC) 是一种胶态成型工艺，是一种把生物酶技术、胶态化学及陶瓷工艺学溶为一体的一种净尺寸陶瓷成型技术。DCC 技术首次在陶瓷工艺中采用生物酶催化陶瓷浆料的化学反应，使浇注到模具中的高固相含量、低粘度的陶瓷浆料靠范氏吸引力产生原位凝固，凝固的陶瓷坯体有足够的强度可以脱模。DCC 成型的特点是不需或只需少量的有机添加剂 (<1%)，坯体不需脱脂，坯体密度均匀、相对密度高 (可达理论密度的 55%～70%)，可以成型大尺寸复杂形状陶瓷部件。

10.5.　现代技术的应用

近年来各种新技术在制造精细陶瓷的各个环节的应用研究倍受重视，取得了很大的发展。如激光法合成超细粉[73]，微波技术用于陶瓷材料的烧结[74,75]，陶瓷材料的激光加工[76,77]，以及超声波技术用于陶瓷材料的无损检测[78,79]等。现代高新技术的应用，极大地丰富了陶瓷材料的研究内容，促进了陶瓷材料产品的开发与应用。

11.　经济概况[80～83]

据专家预测，全世界精细陶瓷的销售额从 1985～2000 年，每 5 年翻一翻。1985 年为 50 亿美元，1990 年为 100～150 亿美元，1995 年为 300 亿美元，2000 年约为 530 亿美元，年销售额增长率在 20%左右，如表 5 所示，从表中可以看出世界市场销售量最大的是电子陶瓷，约占市场总额的 80%。

表 5　全世界精细陶瓷销售额，百万美元

产品	1977 年	1988 年	1991 年	1995 年
电子陶瓷	813	4808	10820	21375
刀　具	58	433	885	1625
热　机	0	0	80	675
其　他	34	167	329	825
共　计	905	5408	12200	24500

据美国商业通讯公司的统计，1995 年美国精细陶瓷市场为 55.3 亿美元，2000 年内年增长率为 9.5%。欧洲也有相似的增长率，现在市场约为 15 亿欧元。

日本的精细陶瓷发展起步于 1960 年前后，目前处于世界领先地位，其发展主要得益于政府的大力扶持和企业的积极投入。表 6 是日本政府资助的陶瓷技术发展规划。表 7 是日本精细陶瓷市场概况和预测。

表 6　日本政府资助的陶瓷技术发展规划

(1) 下一代工业基础技术的研究与发展 (1981～1990)		
时间跨度：1981～1990	资金预算：	130 亿日元
项目内容：热机用高强陶瓷		
高耐腐蚀陶瓷		
高精度耐磨陶瓷		
(2) 陶瓷燃气轮机		
时间跨度：1988～1996	资金预算：	160 亿日元
项目内容：300kW 汽轮发电机		
时间跨度：1988～1996	资金预算：	150 亿日元
项目内容：100kW 汽车燃气轮机		
(3) 先进材料工艺和加工系统		
时间跨度：1986～1993	资金预算：	150 亿日元

表 7　日本精细陶瓷市场概况和预测，10 亿日元

产　品	1985 年	1987 年	1990 年	1995 年	2000 年	CAG[①]，% 1990～2000 年
电、磁元件	719	794	989	1556	2547	9.9
基片、IC 封装	151	165	202	284	404	7.1
电容器、压电材料	316	364	466	830	1524	12.5
热敏电阻、变压器	32	40	52	80	125	9.1
磁性材料	174	182	223	310	434	6.8
火花塞	44	44	46	52	60	2.6

续表

产 品	1985年	1987年	1990年	1995年	2000年	CAG①,% 1990～2000年
机械零部件	106	112	140	187	252	6.0
切削刀具	75	75	94	118	149	4.7
耐磨件	13	16	21	33	53	9.6
其他	19	22	25	36	50	7.1
耐热零部件	58	58	88	148	276	12.1
热处理用夹具	12	15	32	62	142	16.0
高温耐磨件	38	33	34	45	68	7.1
其他	9	10	22	41	66	11.6
化工和生物部件	60	60	67	87	165	9.4
敏感元件	17	18	18	24	30	5.2
触媒载体	41	39	45	48	53	1.6
人工牙齿、骨头	2	2	4	15	82	35
光学元件	37	51	113	311	742	20.8
光纤维	32	43	94	265	637	21.1
其他	5	8	19	40	106	18.7

① CAG：综合年增长率。

中国高性能陶瓷起步较晚，与发达国家相比尚存一定差距。目前中国市场电子陶瓷与结构陶瓷所占市场份额基本与国际市场相同。国内敏感材料市场在1987年总产量仅0.6亿件，1995年达10亿件，总产值4.2亿元人民币。电子产品的年增长率均为12%～20%以上。结构陶瓷市场发展较慢，如国内生产陶瓷刀具的厂家很多，总生产能力约有三、四十万片，但市场比较小。表8为近年来国内陶瓷刀具市场规模。湖南冷水江陶瓷工具厂是最大的厂家，有年产15～20万片的生产能力，实际销售约8～10万片。利润率较低及发展速度慢是目前结构陶瓷开发的最主要问题，其根源在于市场的开拓及生产的稳定性。

表8 1985～1995年国内陶瓷刀具市场规模及预测，万片

项 目	1985年	1987年	1990年	1995年
需求量	8	13	17	25～30
构成比估算(需求量/生产能力)	0.4	0.65	0.85	1.25～1.5

参考文献

[1] Hench, L. L., Splinter, R. J. et al., *J. Biomed. Mater. Res. Symp.*, **2**, 117～141 (1972).

[2] 钱国栋、王民权，材料科学与工程，**13** (1)，16～20 (1995)。

[3] 张国军、金宗哲，材料导报，**10** (2)，62～65 (1996)。

[4] 张国军、金宗哲、岳雪梅，中国建材科技，**5** (2)，6～11 (1996)。

[5] Wei, G. C., Becher, P. F., *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (8), 571～574 (1984).

[6] Taya, M., Hayashi, S. et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1382～1391 (1990).

[7] Nagaoka, T., Yasuoka, M. et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100** (4), 617～620 (1992).

[8] Herrmann, M., Balzer, B. et al., *J. Euro. Ceram. Soc.*, **12**, 287～296 (1993).

[9] 江东亮等，硅酸盐学报，**18** (2)，123～129 (1990)。

[10] Jun Otsuka et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102** (1), 29～34 (1994).

[11] 李廷凯、沈志坚、丁子上，硅酸盐学报，**18** (1)，39～46 (1990)。

[12] 赵宏、金宗哲等，硅酸盐学报，**18** (1)，54～58 (1990)。

[13] 张国军、包振清，硅酸盐通报，**9** (1)，28～33 (1990)。

[14] 张国军，中国陶瓷，(3)，8～12 (1994)。

[15] De Mestral, F., Thevenot, F., *J. Mater. Sci.*, **26**, 5547～5560 (1991).

[16] Zhang, G. J., Jin, Z. Z., Yue, X. M., *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 26～28 (1996).

[17] Koichi Niihara, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99** (10), 974～982 (1991).

[18] 金宗哲、张国军等，硅酸盐学报，**23** (6)，610～617 (1995)。

[19] Pezzotti, G., Nishida, T., Sakai, M., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103** (9), 901～909 (1995).

[20] Levin, I. et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (1), 254～256 (1995).

[21] 张国军、金宗哲，硅酸盐学报，**22** (3)，259～268 (1994)。

[22] 张国军、岳雪梅、金宗哲，硅酸盐学报，**23** (4)，365～372 (1995)。

[23] 吴建铣、李建保、黄勇，硅酸盐学报，**18** (1)，72～82 (1990)。

[24] Becher, P. F., *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (2), 255～269 (1991).

[25] 沈强、张联盟、袁润章，中国陶瓷，**32** (2)，37～40 (1996)。

[26] Hirai, T., *Mater. Sci. Tech.*, **17B**, 293～341 (1996).

[27] 周廉，《国外材料发展动向研讨会摘要集》，13～17页，中国材料研究学会，北京，1996年8月。

[28] 张立德等著，《纳米材料学》，第1版，辽宁科学技术出版社，沈阳，1994年。

[29] 郭景坤、冯楚德，材料研究学报，**9** (5)，412 (1995)。

[30] Akio Kato, *Ceramics Japan*, **19** (6), 478～483 (1984).

[31] 赵圣之等，硅酸盐学报，**16** (2)，189 (1988)。

[32] Yoshienika Bando, *Ceramics Japan*, **19** (6), 983 (1984).
[33] 徐跃萍等，硅酸盐学报，**19** (3)，269 (1991)。
[34] 陈树江等，硅酸盐学报，**14** (3)，41 (1995)。
[35] Fecht, H. J., *Metall. Trans.*, **A21**, 2333 (1990).
[36] 郭瑞松等，硅酸盐学报，**22** (3)，299 (1994)。
[37] Karch, J. et al., *Nature*, **330**, 536 (1987).
[38] 金宗哲，同 [27]，36～41 页。
[39] 相马芳枝，金属，**7**，60～63 (1992).
[40] 方锐，"中国建材研究院硕士论文"，1996 年。
[41] Harsch, M. et al., *Adv. Mater. Proc.*, **6**, 43～46 (1996).
[42] Sullivan, J. L., Young, S. B., *Adv. Mater. Proc.* **2**, 37～40 (1995).
[43] 高岛広大，窯業協会誌，**90** (7)，373 (1982).
[44] Hiroo Takashima, Ceramics Japan, **23** (4), 287 (1988).
[45] 张长锹，国外建材科技，**16** (4)，11 (1995)。
[46] 穆颖，硅酸盐通报，**14** (3)，47 (1995)。
[47] 张彪、郭景坤，材料研究学报，**10** (1)，39 (1996)。
[48] Breval, E., *Bri. Ceram. Trans.*, **94** (1), 27 (1995).
[49] 史可顺，硅酸盐通报，**13** (3)，38 (1994)。
[50] Jeannine, S., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71** (11), 1674 (1992).
[51] 吕丽春，膜科学与技术，**15** (2)，12 (1995)。
[52] Robert, R. Reeber, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (2), 261 (1993).
[53] 田蔚、徐永利，功能材料，**27** (2)，103 (1996)。
[54] Robert E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (3), 463 (1991).
[55] Patrick S. Nicholson, *Canadian Ceramics Quarterly*, **64** (1), 24 (1995).
[56] 李彬，仪表材料，21 (5)，290～296 (1990)。
[57] Komarneni, S., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **6**, 127～138 (1996).
[58] Tulloch, S. M., Tulloch, G. E., *J. Aust. Ceram. Soc.*, **31** (1/2), 1～6 (1995).
[59] Zhang, G. J., Jin, Z. Z., *Ceram. Int.*, **22**, 143～147 (1996).
[60] Zhang, G. J., Jin, Z. Z., Yue, X. M., *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 26～28 (1996).
[61] Zhang, G. J., Yue, X. M., Jin, Z. Z., Dai, J. Y., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, 409～412 (1996).
[62] Tani, E. et al., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1311～1315 (1986).
[63] Padture, N. P., *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 519～523 (1994).
[64] 徐永东，张立同等，硅酸盐学报，**23** (3)，319～326 (1995)。
[65] Washburn, M. E., Coblenz, W. S., *Ceram. Bull.*, **67**, 356～363 (1988).
[66] 黄校先、薛璇娟，硅酸盐学报，**8** (3)，278～281 (1980)。
[67] Claussen, N., Janssen, R., Holz, D., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103** (8), 749～758 (1995).
[68] Bill, J., Aldinger, F., *Adv. Mater.*, **7** (9), 775～787 (1995).
[69] Newkirk, M. S. et al., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **8** (7～8), 879～885 (1987).
[70] 梁叔全、郑子樵，硅酸盐学报，**21** (3)，261～271 (1993)。
[71] 司文捷等，硅酸盐学报，**24** (1)，32～37 (1992)。
[72] 司文捷等，无机材料学报，**11** (1)，171～174 (1996)。
[73] 隋同波、王廷籍，硅酸盐学报 **21** (2)，163～168 (1993)。
[74] 谢志鹏、李建保、黄勇，高技术通讯，**5**，56～59 (1996)。
[75] 蔡杰、郭景坤，无机材料学报，**10** (2)，164～168 (1995)。
[76] Campbell, G. R., Islam, M. U., *Mater. Manuf. Proc.*, **10** (3), 509～518 (1995).
[77] Islam, M. U., Campbell, G., *Mater. Manuf. Proc.*, **8** (6), 611～630 (1993).
[78] 郑中兴，无损检测，**15** (12)，353～355 (1993)。
[79] Domon, H., Kobori, M., 无损检测，**17** (2)，55～60 (1995)。
[80] 徐利华、黄勇、李建保，佛山陶瓷，**6** (1)，1～4 (1996)。
[81] 彭刚，佛山陶瓷，**5** (4)，6～10 (1995)。
[82] Sheppard, L., *Ceram. Industry*, **3**, 34～35 (1996).
[83] Kennedy, K. et al., *Ceram. Industry*, **8**, 25～28 (1995).

基本参考文献

1. 张立德等著，《纳米材料学》，第1版，辽宁科学技术出版社，沈阳，1994年。
2. 邱关明编著，《新型陶瓷》，第1版，兵器工业出版社，北京，1993年。
3. 克利克苏诺夫，《红外技术原理手册》，国际工业出版社。
4. 《高技术新材料要览》，第1版，中国科学技术出版社，北京，1993年。
5. 师昌绪主编，《材料科学技术百科全书》，中国大百科全书出版社，北京，1995年。
6. 樱井良文，小泉光惠等编，陈俊彦、王余君译，《新型陶瓷——材料及其应用》，中国建筑工业出版社，北京，1983年。
7. Richerson, D. W., "Modern Ceramic Engineering", Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1982.

taoci yanliao

陶瓷颜料 Ceramic Colorants

赵达峰 上海天光化工厂

1. **概述** …… 953
2. **分类** …… 954
2.1. 玻璃颜料 …… 955
2.1.1. 玻璃着色剂 …… 956
2.1.2. 玻璃色料 …… 956
2.2. 搪瓷颜料 …… 957
2.2.1. 搪瓷着色剂 …… 957
2.2.2. 搪瓷色料 …… 957
2.3. 陶器与瓷器用颜料 …… 957
2.3.1. 釉上彩 …… 957
2.3.2. 釉下彩 …… 959
2.3.3. 釉中彩 …… 959
2.3.4. 釉用色料 …… 961
2.3.5. 还原色料 …… 961
2.3.6. 化妆土 …… 961
3. **颜料制备工艺** …… 961
3.1. 原料 …… 961
3.2. 配料与混合 …… 961
3.3. 焙成与熔融 …… 962
3.4. 粉碎与球磨 …… 962
3.5. 漂洗 …… 963
3.6. 干燥 …… 963
4. **影响颜色的因素** …… 963
4.1. 温度 …… 963
4.2. 气氛 …… 963
4.3. 颗粒尺寸 …… 963
4.4. 基质的组成 …… 963
5. **颜料体系** …… 964
5.1. 黑色 …… 964
5.2. 蓝色 …… 964
5.3. 褐色 …… 964
5.4. 灰色 …… 964
5.5. 绿色 …… 965
5.6. 粉红色 …… 965
5.7. 红色 …… 965
5.8. 白色 …… 966
5.9. 黄色 …… 966
6. **卫生与安全** …… 967
7. **经济概况** …… 967
参考文献 …… 967

1. 概 述

陶瓷颜料亦称着色剂，主要是指使瓷器、陶器、玻璃和搪瓷制品具有颜色和进行色彩装饰所使用的材料[1]。实际上，陶瓷颜料还可用于塑料、涂料（包括油漆）等行业中。根据用途不同，陶瓷颜料在使用过程中要经受不同程度的高温（500~1400℃）处理，所以陶瓷颜料主要是由各种氧化物组成。除应具有优异的耐高温性能外，由于陶瓷颜料主要是用于装饰日用制品，还要求具有良好的耐化学侵蚀性能，特别是对于有害于人体健康元素（如铅、镉）溶出量的限制。为了满足陶瓷制品加工工艺的要求，在制品的制备过程中，还要求陶瓷颜料色度纯正、色度重现性好、着色能力强、颗粒度细和易于分散等。

陶器起源于何时何地，就目前的资料尚难以确定。欧洲一万年以前的马格德林文化的野牛和熊等雕塑就是最典型的陶器。就目前考古发掘资料表明，中国最早的陶器有河南新郑裴李岗和河北武安磁山出土的陶器，其年代为公元前5000~6000年[2]。这时出土的早期陶器都是有颜色的。器物的颜色取决于使用的粘土所含有的杂质。最终器物的颜色多为红色、褐色和灰色。裴李岗和磁山早期出土的陶器均以红陶为主[2]。长江流域浙江桐乡罗家角遗址出土的刻文白陶为最早，距今约7000年左右[3]。

彩陶是以不同的彩料（当时主要是天然的有色土质原料）在陶器坯体上绘画装饰，然后烧成。中国发现最早的彩陶是河姆渡文化彩陶，在浙江余姚河姆渡村，距今约6000~7000年。它是在印有绳纹的夹炭黑陶上，先施一

层较厚的白色陶衣，再经磨光后，用彩料绘画，烧后呈咖啡色和黑褐色的花纹[4]。这时人们已经明白了，可以采用不同颜色的粘土来装饰陶器。使用的土质原料主要有赭石、黄土、红棕色粘土和黑色磁铁矿。除中国外，在亚洲、埃及、希腊等地，也都发现有早期精美的彩陶出土。

中国最早的有釉陶器制品出现于公元前1600年的商代[5]。商、周原始瓷的釉色有青绿、黄绿、黄褐、墨绿和青灰等色。这是由于石灰釉中含有2%左右的氧化铁，在不同气氛（氧化或还原气氛）下烧成的最终结果。这时的铁分主要是由原料随机带入的。这种原始瓷釉，为以后发展起来的各种高温颜色釉奠定了坚实的基础。高温颜色釉出现在东汉（公元25～220年），发展到宋代（公元960～1279年）出现了一个高温色釉大发展时期，如宋代的哥窑、官窑、汝窑、耀州窑的青瓷和建窑、吉州窑的大目釉，它们的主要着色元素为铁；宋代钧窑红釉，主要着色元素为铜；高温钴蓝釉，始于元代（公元1271～1368年），主要着色元素为钴。到元、明（公元1368～1644年）、清代（公元1644～1911年）高温颜色已经十分丰富[6]。中国最早的低温铅釉出现于汉代，其着色元素为铜、铁两种，属离子着色[7]。到了唐代（公元618～907年），出现了唐三彩，釉色有绿、黄、蓝、白、紫等多种色彩。其着色元素不仅有铜、铁，还有钴、锰、锑[8]。在此基础上发明了明代弘治浇黄釉、法华三彩和素三彩。清代制成了低温红釉——胭脂水，是釉中加入0.01%～0.02%的金，呈胭脂红色，也称金红[9]，属于胶体金着色。

釉下彩早在中国唐代的长沙窑就已出现，有白釉绿彩，黄釉褐彩、褐绿彩，青釉褐绿彩[9,10]，使用的着色元素为铁、铜。到元、明、清代，景德镇青花是享誉世界的釉下彩瓷[11]。

釉上彩早在宋代定窑就已出现，最初仅用红彩写字或用金或银彩绘画。到清代，釉上彩十分精美，色彩丰富，有五彩、粉彩、新彩、珐琅彩、墨彩、描金等[12]。在明代成化年间，景德镇窑还发明了釉下青花和釉上彩相结合的装饰方式，称之为“斗彩”[8]。

在唐代，河南巩县还烧制了绞胎瓷。绞胎瓷是用白、褐两种（或多种）色调的坯泥相间揉和在一起，然后经成型、施透明釉、烧成。制品呈现具有白、褐相间的条纹，犹如木器[13]。

在西晋（公元265～316年）婺州窑，首先发明了化妆土。施釉以前，在坯上挂一层白色（或色彩）的泥浆，通称为化妆土，以遮盖坯体的青灰色与表面的粗糙。有时在化妆土层上剔划或描绘纹样，以利装饰更加丰富[8]。

据记载，在公元前2000年，埃及人首先使用了人工合成的复合颜料，它是氧化钙和硅酸铜的复合物[14]。早在7～8世纪，波斯土陶加彩就使用了锑酸铅。这就是著名的拿浦黄（Naples yellow）。1733年Kenning Brandt提炼出元素钴，制出了硅酸钴蓝颜料使用的原料。自1750年以来，由于化学突飞猛进的发展，出现了许多新材料，从而大大促进了陶瓷颜料的发展。18世纪初，Andress Cassius开发出金胶，并用于装饰德国Meissen瓷厂生产的瓷器，该金胶称为Cassius金胶。1802年法国使用氧化铬制作绿色陶瓷颜料。继此之后，又开发出铬-铝红陶瓷颜料。1820年英国人开发出铬-锡红陶瓷颜料，称之为English pink。1907年德国人研制出了锰-铝粉红颜料。此后，又研制出钒-锡黄和锑-锡灰颜料。1940年美国制成了钒-锆蓝颜料。1948年钒-锆黄颜料有专利注册。1950年采用同样的工艺制成了镨-锆黄。1965年Harshaw化学公司制成了锆-铁珊瑚红颜料，并申请了专利。1975年Degussa公司制成了锆英石包裹型耐高温性好的硫硒化镉红色颜料[15]。

玻璃的生产大约有5000年的历史，一般认为最早制造玻璃的是埃及人。中国在东周时代出现了琉璃珠，实际上它是颜色玻璃[16]。

搪瓷出现比玻璃还晚，距今大约有2000多年的历史。埃及是生产搪瓷最早的国家，其次是希腊。中国也是生产搪瓷最早的国家。据说汉朝已有彩色搪瓷，公元8世纪（唐初）已掌握了铜上涂搪技术。景泰蓝是用铜、金或银制成坯胎，再施以彩釉，烧制而成。创于明朝宣德年间，到景泰年间（公元1450～1458年），制作十分精良，闻名于世。当时，以蓝釉最为出色，故称景泰蓝[17,18]。大约1850年澳大利亚和德国出现钢板搪瓷。首先是美国广泛使用钢板搪瓷。1857年在纽约和威斯康辛州，生产搪瓷厨房用具。据记载，1800年代中期，就有铸铁搪瓷。大约1830年在捷克的波希米亚（Bohemia）就采用干法涂搪生产铸铁搪瓷。大约1917年英国和美国发布了铝搪瓷专利[14]。

2. 分 类

陶瓷颜料尚无统一的分类法。从观察问题的角度不同，就有各自不同的分类法。由于事物的错综复杂，无论采用何种分类法也不能断然地把它们绝然分清。总体说来，陶瓷颜料有5种不同的分类法：按陶瓷颜料矿物结构类型分类；按陶瓷颜料着色元素的呈色属性分类；按陶瓷颜料主体成分分类；按陶瓷颜料使制品着成的颜色分类和按陶瓷颜料的用途分类。

按陶瓷颜料的矿物结构类型分，共有9种，见表1[19～23]。

按着色元素呈色属性分类有4种：离子着色是着色元素（如Fe、Cr、Co、Mn、Cu、Ce、Ni等）在玻璃中以离子状态存在所引起的；半导体着色是着色化合物在玻璃中以具有半导体性质的化合物（如CdS、CdSe、CdTe等）状态存在所引起的；胶体着色是着色物质在玻璃中以胶体粒子（如Au、Ag、Cu）状态存在所引起的；非金属元素着色是着色物质在玻璃中以非金属元素（如S、Se、

表 1　按陶瓷颜料矿物结构类型分类

矿物结构类型	陶瓷颜料	矿物结构类型	陶瓷颜料
刚玉型	1. 锰桃红（含锰、含磷的 α Al_2O_3） 2. 铬铝桃红（含少量铬的 Cr_2O_3-Al_2O_3） 3. 铬铝绿（Cr_2O_3-Al_2O_3） 4. 红矾（α-Fe_2O_3） 5. 铬绿（Cr_2O_3）	尖晶石型	Fe、Mn-Al-Cr-Fe-Sn） 4. 黑色（Co-Cr-Fe、Co-Mn-Fe、Co-Mn-Fe-Al、Co-Ni-Cr-Fe、Co-Ni-Mn-Cr-Fe、Co-Mn-Al-Cr-Fe、Co-Mn-Al-Cr-Fe-Si） 5. 桃红（Zn-Cr-Al）
金红石型	1. 铬钛锑黄（Cr-Ti-Sb） 2. 铬锡丁香紫（Co-Cr-Sn-Si） 3. 钒锡黄（V-Sn） 4. 锑锡灰（Sb-Sn） 5. 锡乳白（锡乳浊剂）	烧绿石型	1. 拿浦黄（Pb-Sb-Al-Fe-Sn）
		柘榴石型	1. 维多利亚绿（Victoria 绿）（Ca-Cr-Si）
		榍石型	1. 铬锡红（Ca-Cr-Sn-Si） 2. 铬钛褐（Ca-Cr-Ti-Si）
萤石型	1. 钒锆黄（V-Zr） 2. 锆乳白（锆乳浊剂） 3. 硒乳白（硒乳浊剂）	锆英石型	1. 钒锆蓝（V-Zr-Si） 2. 铁锆珊瑚红（Fe-Zr-Si） 3. 锆英石包裹型硒镉红（Cd-S-Se-Zr-Si）
尖晶石型	1. 钴蓝［Co-Al、Co-Zn-Al（海碧蓝）、Co-Mg-Al、Co-Cr-Al（孔雀蓝）］ 2. 孔雀绿（Co-Zn-Al-Cr、Co-Cr-Al） 3. 茶色（Zn-Cr-Fe、Zn-Al-Cr-Fe、Mn-Al-Cr-	硫硒化镉固溶体	1. 镉黄（Cd-S） 2. 镉红（Cd-S-Se）
		硅酸盐型	1. 宝石蓝（Co-Si） 2. 海蓝（Co-Zn-Al-Si、Co-Al-Si）

表 2　按陶瓷颜料的用途分类

类别	品种
玻璃颜料[28]	1. 颜色玻璃着色剂 2. 玻璃浓缩色料 3. 玻璃色料（亦称色釉）—普通彩釉（高温、中温、低温）；热塑性彩釉；冰砂色釉 4. 彩虹剂
搪瓷颜料[29]	1. 彩色瓷釉着色剂 2. 搪瓷色料（亦称饰花色釉）—普通饰花釉；热塑性饰花釉
陶器与瓷器用颜料[15,27]	1. 釉上彩颜料—固体颜料有：新彩、五彩、粉彩、墨彩、广彩、珐琅彩；液体颜料有：金水、铂水、钯水、银水、电光水 2. 釉中彩颜料（又称釉上高温快烧颜料） 3. 釉下彩颜料—固体颜料；液体颜料 4. 釉用颜料 5. 坯用颜料 6. 化妆土

Te 等）状态、或它们以分子状态、或以化合物状态所引起的[23~25]。

按陶瓷颜料的主体成分分类有 12 种：氧化铝系陶瓷颜料、镉系陶瓷颜料、金系陶瓷颜料、铝系陶瓷颜料、铅系陶瓷颜料、硅酸盐系陶瓷颜料、氧化锡系陶瓷颜料、氧化钛系陶瓷颜料、过渡金属氧化物复合型陶瓷颜料、锌系陶瓷颜料、氧化锆系陶瓷颜料和锆英石系陶瓷颜料等[15]。

按陶瓷颜料使制品着成的颜色分类有：黑色、蓝色、褐色、灰色、绿色、粉红色、白色和黄色[26]。

按陶瓷颜料用途分类，详见表 2。

2.1.　玻璃颜料

玻璃颜料是指使玻璃基体着色和装饰玻璃制品所使用的材料的统称。玻璃基体着色使用的是着色剂和玻璃浓缩色料（concentrated glass colours）。玻璃制品装饰使

用的是玻璃色料亦称玻璃色釉（glass decoration colours）和彩虹剂（lustre）。

2.1.1. 玻璃着色剂

使玻璃着色使用最为广泛的着色剂就是离子型着色剂。玻璃着色大多数是把着色氧化物加入到玻璃的配料中，经过熔制，使玻璃基体着成所期望的颜色。所谓玻璃浓缩色料（亦称料道着色颜料）是一种着色氧化物含量很多的熔块，也属于离子型着色。这种浓缩色料是在池炉的料道中加入的。由于一个池炉有多条料道，这样一个池炉可同时生产多种颜色玻璃。文献[30]介绍了铬、铜、钴和铁的水溶性颜料用于料道着色，颇受人们的注视。

离子着色元素主要有过渡金属和稀土金属两类。过渡金属有钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍和铜等。稀土金属有铈、镨、钕、钐、铕和铒等。它们可以单独使用，根据颜色的加合原理，也可以混合使用[1,31,32]。

胶体着色是由于不同胶体粒子对各种单色光有不同的选择性吸收能力，胶体着色原子可以生成八面体，相互结合成胶体状态粒子分散在玻璃中使玻璃着色，这时玻璃可以被视作着色剂的胶体溶液。胶体着色跟胶体粒子形成条件、胶体粒子本质和尺寸有关[32]。胶体粒子形成条件包括粘度大小、着色剂浓度、保护剂用量、还原剂用量、氧化-还原气氛强弱、热处理（显色）温度的高低和基础玻璃组成等。

非金属元素（Se，S）及它们的化合物着色的玻璃主要是硫硒化镉玻璃和琥珀玻璃[1,33]。

2.1.2. 玻璃色料

玻璃色料俗称玻璃色釉，是玻璃制品彩绘、印花所使用的装饰材料。它是由熔剂和色素两部分组成。熔剂一般为含铅量较高的易熔玻璃。色素是由着色氧化物及其他氧化物经配制、煅烧而成。玻璃色釉有各种颜色，也有透明的，半透明的和乳浊的，以供用户使用选择。玻璃色料应色泽艳丽纯正、着色力强、有光泽、耐酸耐碱、同装饰制品具有相近的线膨胀系数。为了保证装饰层不开裂，制品经彩烧后，装饰层要承受微小的压应力。为此要求色料线膨胀系数稍小于玻璃制品的线膨胀系数，一般在（5～10）$\times10^{-7}$是适宜的。玻璃色料中熔剂用量为80%～90%，色素的用量为10%～20%。表3列出了3种玻璃色料组成及其线膨胀系数、软化点、用途等。玻璃色釉分为普通彩釉、热塑性彩釉（thermofluid colour）和冰砂彩釉（ice decorating）。由于玻璃制品成分的不同，彩烧温度也不相同，彩烧温度稍高于制品的退火温度。为了适应这一要求，彩釉又分高温、中温和低温彩釉。玻璃制品的装饰方法很多，诸如描绘、喷花、印花、贴花等。其中以喷花和丝网印刷最为广泛。丝网印刷又有传统的冷印刷和比较先进的热印刷。冷印刷采用普通彩釉，热印刷采用热塑性彩釉。两者使用的固体的色釉是相同的，不同之处是所采用的调合剂不同。丝网热印采用不锈钢丝网，通过低压电流使丝网加热到71～104℃。这时热塑性玻璃彩釉具有流动性，经轧辊透过丝网，粘附于制品上[1]。这种方法的优点是彩釉硬化快、可以立刻进行套色、不污染环境，可以印刷商标和条形码。冰砂装饰是采用筛选法，筛选出比较粗的、粒度一定的玻璃色釉，撒在按图案印有粘结剂的玻璃制品表面上，经彩烧，粘附于制品表面上形成彩色晶珠的一种装饰，给人以斑斓、富有立体感的享受。实际上，这种冰砂色釉就是透明彩色玻璃粒料[28]。

表3 典型的玻璃色料组成及其性能

项 目	白色	红色	黑色
成分，%（重量）			
PbO	49.0	45.5	50.0
SiO_2	27.0	25.0	24.5
B_2O_3	4.5	5.0	4.0
Na_2O	4.0	2.0	3.0
NaF		3.3	
Li_2O			1.0
As_2O_3			0.5
ZrO_2	3.0	2.2	
TiO_2	12.5	3.5	2.5
CdO		3.5	
CdS/CdSe（镉红）		10.0	
Cr_2O_3/CuO（铬铜黑）			14.5
总计	100.0	100.0	100.0
线膨胀系数①	80×10^{-7}	85×10^{-7}	90×10^{-7}
软化点②，℃	620～650	600～620	570～600
用途	饮料瓶	容器	玻璃杯

① 玻璃的线膨胀系数依ASTM C 337—57标准检测方法测定，温度为0～300℃之间的平均值。

② 取玻璃刚刚停止膨胀的温度作为软化点。

彩虹剂（glass lustre）是一种金属树脂盐溶液或者是某些金属化合物。它们被薄薄地施于制品之上受热分解，并与玻璃表面作用，形成一层具有与玻璃折射率有很大差别的金属氧化物薄膜。由于光的干涉作用，使制品呈现彩虹般的光彩。依所使用彩虹剂、热处理温度、薄膜厚度的不同，所获得彩虹的色彩也不同。常采用的金属盐为氯化铁、氯化锡、氯化钴、氯化锑等。采用的有机溶剂为熏衣草油、迷迭香油、樟脑油等[28,33]。

大多数熔制玻璃的原料都会带入不同数量的杂质铁分，二价态的铁离子（Fe^{2+}）在玻璃中呈蓝色，Fe^{2+}的着色能力比Fe^{3+}大15倍。化学法脱色就是使Fe^{2+}氧化成Fe^{3+}。Fe^{3+}使玻璃呈淡黄色。再采用物理法补色来消色。为了使Fe^{2+}氧化成Fe^{3+}，采用的氧化剂有硝酸钾、硝酸钠、氧化砷、二氧化铈和二氧化锰。为了使Fe^{3+}所产生的黄色得到补色消除，加入少量的氧化钴或者硒粉，也可

以加入氧化镍、氧化锰、氧化铵[11]。

2.2. 搪瓷颜料

搪瓷有底釉(ground coat enamel)、面釉(cover coat enamel)、边釉和饰花釉。底釉是直接涂搪在金属表面上，应与金属产生良好的密着，与面釉产生良好的熔合。当搪瓷受热时，能在金属和面釉之间起缓冲作用，并具有良好的弹性，以减少两者之间的应力；应具有较小的粘度和表面张力，便于烧成时气体逸出，减少了瓷面气泡，保证面釉平整光滑。密着剂有：钴底釉、镍底釉、钼底釉、锑钼底釉等。面釉是涂搪于底釉釉层上的一种瓷釉，通常为乳浊瓷釉，以满足搪瓷制品对白度、光泽度、耐酸碱性和耐热性的要求，并使制品美观。面釉有：锑面釉、钛面釉、锡面釉和锆面釉。面釉多为白色，也可以是彩色的。彩色面釉的制造法有熔入法和磨加法。熔入法是把着色氧化物加入瓷釉的配料中，通过熔制成的彩色熔块；磨加法是将色素与基釉熔块混合研磨制成[18]。饰花釉是用于表面装饰的颜色釉。

2.2.1. 搪瓷着色剂

搪瓷着色剂主要是指着色氧化物。一般直接加入瓷釉的配料中，经混合、熔融制成彩色熔块。采用这种方法制的瓷釉有边釉(beading enamel)和面釉。使用的着色氧化物有Fe_2O_3、Cr_2O_3、MnO_2、CuO、CoO、NiO等。几种彩色面釉化学组成列于表4，彩色边釉化学组成列于表5[34]。

表4　彩色面釉化学组成，%（重量）

成　分	锑彩色面釉		钛彩色面釉			
	湖蓝	果绿	湖蓝	果绿	奶黄	桃红
SiO_2	41.06	40.89	36.85	40.39	38.43	37.59
Al_2O_3	4.51	5.50	4.52	2.14	3.28	4.21
Na_2O		10.36	10.00	12.35	10.87	10.11
K_2O	14.89	3.42	4.15		3.05	4.59
B_2O_3	6.37	6.77	15.72	17.97	17.15	15.74
CaF_2	5.39	4.07				
Na_2SiF_6	9.30	9.40	8.25	5.71	7.99	9.04
Sb_2O_3	9.30	10.11				
ZnO	2.94	2.93				
TiO_2			17.80	17.87	19.17	18.22
BaO	1.47					
CaO				0.76		
CuO	1.937	0.69	2.46	2.28		
CoO	0.093					
MnO_2						0.50
Cr_2O_3		0.69		0.30	0.05	
Fe_2O_3			0.25			
V-26	2.74	5.14				
总计	100.00	99.97	100.00	100.27	100.00	100.00

表5　彩色边釉化学组成，%（重量）

成　分	底边釉	白边釉	钛绿边釉	咖啡边釉	蓝边釉	黑边釉
Na_2O	19.88	15.50	12.27	17.00	17.87	17.24
K_2O			2.37			2.80
CaO			0.47		0.13	0.56
Al_2O_3	5.73	6.88	6.93	6.58	4.32	8.20
B_2O_3	12.10	8.83	15.95	10.30	10.14	11.53
SiO_2	49.00	42.90	35.25	51.00	48.31	38.43
CaF_2	7.79	2.92		5.55	3.68	3.65
Sb_2O_3	1.00	10.65			2.01	
Na_2SiF_6	1.80	12.32	9.35	5.86	11.51	8.56
MnO_2	1.02			1.55		1.33
NiO	0.78					
CoO	0.80		3.55		2.03	1.18
Fe_2O_3			0.09	0.65		1.95
TiO_2			13.77			
Cr_2O_3				0.63		1.25
ZnO				0.88		2.51
CuO						0.63
总计	99.90	100.00	100.00	100.00	100.00	99.82

2.2.2. 搪瓷色料

搪瓷色料(饰花釉)又可分为在基础釉中加磨加色素的饰花釉和在基础釉的配料中加入着色剂经熔制而成的饰花釉。饰花釉应色泽艳丽、色调稳定、有较强的遮盖能力及较高的着色能力。表6为熔加饰花釉及基础釉化学组成[34]，表7为色素在搪瓷基釉中呈色状况[35]。

2.3. 陶器与瓷器用颜料

陶器与瓷器用颜料(colourant for pottery and porcelian)是专指装饰日用陶器和瓷器所使用的材料，其分类详见表2。

2.3.1. 釉上彩

釉上彩(over glaze colour)是在烧成的陶器和瓷器的釉面上采用颜料加以装饰(绘画、丝网印刷、贴花等)，再经彩烧的一种装饰方法，所使用的颜料称为釉上彩颜料。彩烧温度为600～900℃。

根据装饰图案的风格和使用颜料特性，又可细分为新彩、墨彩、五彩、粉彩和珐琅彩。

新彩和墨彩主要是由熔剂和色素经磨细配制而成。部分新彩颜料同熔剂混合之后，还要再次焙烧，亦称复烧，以保证颜料有更好的显色效果。使用的熔剂是一种低熔点的铅-硼玻璃。使用的色素为人工合成的有色矿物(见表1)。为了保证不同色素的呈色需要以及满足不同制品彩烧温度不同的要求，使用的熔剂组成也不相同。熔剂和色素配料组成，请参见有关科技资料[36～40]。

表6 熔加饰花釉及基础釉化学组成，%（重量）

组成	基釉			熔制彩色饰花釉				
	基釉	钛基釉	锑基釉	深绿	翠绿	深蓝	湖蓝	黑色
SiO_2	50.10	46.00	46.93	43.64	42.27	46.45	46.18	46.03
Al_2O_3	5.60	6.20	5.97	4.50	5.89	4.05	5.26	5.61
Na_2O	10.87	14.20		15.40		17.35		15.60
K_2O	5.15	2.10	16.13	2.00	17.78	1.42	16.93	3.46
B_2O_3	12.47	11.20	9.49	9.70	9.76	10.00	5.70	14.25
CaF_2	7.30	6.00	2.07	3.50	7.10	3.52	5.37	3.74
Na_2SiF_6	8.51	8.50	10.61	11.09	7.09	11.48	8.25	
Sb_2O_3			8.55	3.70		2.31	8.67	
ZnO							1.79	
TiO_2		5.80						
CoO						3.14		2.86
CuO				4.70	5.33		1.85	1.83
CaO			0.25	0.32		0.28		
Cr_2O_3				1.54	4.78			1.85
Fe_2O_3								1.11
MnO_2								3.66
总计	100.00	100.00	100.00	100.09	100.00	100.00	100.00	100.00

表7 色素在搪瓷基釉中呈色状况

色素及氧化物	颜色	钢板瓷釉			铝板搪瓷瓷釉	干法涂搪铸铁搪瓷釉
		锑乳浊釉	透明釉	钛乳浊釉		
褐色						
Cr-Zn-Fe	红褐色	优	优	劣	优	良
Cr-Fe-Si	红褐色	优	优	劣	良	良
Cr-Fe-Zn-Si	中等褐色	优	优	优	优	良
Cr-Fe-Zn	中等红褐色	优	优	优	优	良
Zr-Fe-Zn	中等红褐色	优	优	良	良	良
Cr-Fe-Zn-Al-Si	黄褐色	优	优	劣	优	良
Cr-Fe-Zn-Al	灰褐色	优	优	劣	优	良
蓝色						
Co-Si	紫蓝色	优	优	优	优	优
Co-Cr-Al	中等蓝色	优	优	劣	优	劣
Co-Cr-Al	中等紫蓝色	优	优	劣	优	劣
Co-Al	紫蓝色	优	优	劣	良	良
Co-Zn-Si	紫蓝色	良	良	优	良	优
黑色						
Cu-Cr	中等黑色	良	良	优	良	良
Cr-Co-Cu	黑色	良	良	劣	劣	劣
Co-Cr-Fe	黑色	优	优	劣	优	优
黄色						
Pb-Sb	绿味黄色	优	优	优	优	优
Pb-Sb	橙黄色	优	优	良	良	优
Ti-Cr	橙黄色	良	良	良	优	良
Pb-Sb	中等黄色	优	优	优	优	优
Cd-S	红橙黄色	劣	优	劣	优	劣
Cd-S-Zn	绿柠檬黄色	劣	优	劣	优	劣
Cd-S	橙黄色	劣	优	劣	优	劣

续表

色素及氧化物	颜　色	钢板瓷釉			铝板搪瓷瓷釉	干法涂搪铸铁搪瓷釉
		锑乳浊釉	透明釉	钛乳浊釉		
红色						
Cd-Se-S	深红-橙色	劣	优	劣	优	劣
绿色						
Cr-Co	蓝绿色	优	优	优	优	优
Cr-Co	中等蓝绿色	优	优	劣	优	良
Cr	黄绿色	优	优	劣	优	良
桃红色						
Cr-Sn	黄味桃红色	优	优	劣	劣	优
Au	蓝味粉红色	良	良	优	劣	优
Au-Ag	黄味桃红色	良	良	优	劣	优

注：优表示着色力强、色度纯正、稳定、不同其他氧化物反应；良表示一般，在某些条件下才能使用；劣表示差，有许多性能或者指标不够理想，尽量不要在这种情况下使用。

五彩（又名硬彩）、粉彩（又名软彩），它们所用的颜料基本相同，是一种低温的钾-铅颜色玻璃。由于颜料的调用方法和绘画风格的不同，故有五彩和粉彩之别。粉彩颜料主要是由铅粉、石英、硝酸钾、碳酸钠、玻璃粉以及各种着色氧化物（诸如氧化铜、氧化钴、重铬酸钾等）经配料、混合、熔融制成。颜料的详细配方见表 8[40~43]。

珐琅彩在化学组成上和五彩有很大差别，是含有硼的铅硼硅酸盐低温颜色玻璃[42]。

釉上彩配制应符合如下几点要求：①彩烧的温度要接近釉的软化点，以便同釉有良好的结合；②釉上彩的膨胀系数要同釉匹配，否则会造成釉上彩开裂脱落；③要有良好的光泽和令人喜欢的色彩；④要有良好的机械性能，能承受洗碗机的机械作用而不破损；⑤要有良好的耐酸耐碱性能，特别是能耐食物酸的侵蚀。铅镉溶出量不得超过 GB 8058—89 标准[50b,51]。

釉上彩液体颜料主要是金水和电光水。金水是硫化香膏和三氯化金结合成硫化香膏金的复合物，溶解于挥发性油（松节油、樟脑油、熏衣草油、迷迭香油等）和有机溶剂（硝基苯、丙酮、甲醇、乙醇、乙醚、氯仿等）中，并配加硫化香膏铋、硫化香膏铑和硫化香膏铬等制成。根据用途可分为描绘用亮光金、画边机用亮光金、丝网印刷用亮光金和无光金水。亮光金的金含量为 8%～11%，无光金的金含量为 16%～30%。

电光水又称彩光料（metallice lustres），它是一种树脂酸盐，即用各种金属盐类混于树脂中制成的金属皂，然后再溶于油类（如松节油、樟脑油）中制成。制备方法有 3 种：干法、湿法和硫化油合成法。电光水不仅有珍珠般的光泽，还有各种颜色，如紫红色、金茶色、黄色、黄绿色、绿色、红褐色、栗色、红色等。这主要是金属盐类不同的结果。具体的制备方法和组成，详见文献[52～55]。电光水是金属化合物受热分解时在制品表面上形成金属氧化物薄膜。由于光的干涉作用，使制品获得彩虹状的珍珠光泽。

2.3.2.　釉下彩

釉下彩是将颜料装饰在素烧或者未素烧的坯胎上，盖上透明釉，经高温烧成的一种装饰。这种装饰方法所使用的颜料称为釉下彩颜料。由于釉下彩图案是在釉下的，并经高温烧成，十分耐久，不存在铅溶出会引起损害人体健康的问题，颇受人们喜爱。在烧成时，颜料要经受高温和釉料双重作用，故可作釉下使用的颜料比较少，其色彩不及釉上彩丰富。由于装饰制品种类（瓷器、炻器和陶器）的不同，制品的烧成温度也不同，所以釉下彩颜料的配方也不同。釉下彩颜料主要是由色素构成，有时为了调整同坯釉的适应性，还加入一些辅助材料：熔剂和填料。加入熔剂（如长石粉、玻璃粉、熔块等）是为了调整颜料与烧成温度相适应；加入填料是为了调整颜料的色彩满足人们设计的要求。釉下彩颜料配方参见表 8[19,45,56~58]。

釉下用的液体颜料是采用一种或两种以上的可溶性有色金属盐的混合物溶解于水中，并加入一定量的有机物（如糊精、糖浆、甘油），再加入少量可溶性的有机染料配成。可溶性的有色金属盐有：硝酸钴、氯化钴、硝酸铬、氯化铬、硝酸镍、氯化锰、氯化铁、硝酸铜、氯化金等。可以制成蓝、绿、褐、黄、黑、红、灰等各种颜色。加入有机物是为了调节颜料的稠度，以保证使用时颜料在坯体表面的着色深度。加入有机染料便于直观地观察装饰效果[45]。

2.3.3.　釉中彩

釉中彩（in-glaze colour）是将颜料装饰在陶瓷制品的釉面上，经高温（1100～1260℃）快速烧成，使颜料渗到釉层内部，提高了装饰层的耐磨性，同时解决了铅溶出问题，也使色彩更加丰富。釉中彩颜料是由色素和熔剂组成。釉中彩色素的配方同釉下彩使用的色素基本相同。

表 8 典型陶瓷颜料配方

颜料	黑色[1]	茶黑[10]	海碧[39]	蓝色[1]	暗茶[39]	淡茶[39]	红茶[39]	灰色[39]	维多利亚绿[44]	青绿[45]	锰红[45]	铬锡红[1]	铁铬红[46]	锡红[38]	铁红[39]	白色[39]	钒-锆蓝[47]	钒-锡黄[38]	镨锆黄[19]	钒-锆黄[48]	铬钛锑黄[49]	锌-钛黄[49]	拿浦尔黄[50a]
氧化钴	31		29.0	7						10													
氧化铬	7	48.8			21.0	16.9	21.7			30													
氧化铁	37	51.2			22.1	17.8	22.8								100								
氧化锰	12																						
氧化镍	13																						
氢氧化铝			57.0																				
氧化锌			14.0			53.9	55.5			15												50	
苏打				10																			
碳酸钙				10					20.0			25											
氧化铝					56.9	11.4				45	76.1												14
氧化锑								4.1													8.9		35
氧化锡								95.9				50				100		95.2					
重铬酸钾									38.0			3									2.6		
萤石									22														
石英				73					20			18	20.80				31		29				
硼砂												4											
碳酸锰											14.4												
磷酸铵											9.5												
氟化钠													9.45				5		5				
氯化钠													4.72						4				
硝酸钾													2.65										
七水硫酸亚铁													22.68										
硒粉														10.4									
氧化锯														22.1									
硫化锯														67.1									
氧化锆													39.70				63		60	95.0			
偏钒酸铵																	6	4.8		5.0			
氯化铵																	2						
氧化镧																			1.5				
氧化镨																			5				
氧化钛																					88.5	50	
氧化铅																							51

其熔剂的软化点比釉上彩熔剂要高得多，故其熔剂中易熔成分含量比较少，熔剂的化学组成和配方参见文献[19]。

2.3.4. 釉用色料

釉用色料（colours for glazes）是把颜料加到釉的配料中，经磨细制成釉浆，施于制品表面上后，再经烧成获得的颜色釉制品。使用的颜料称为釉用色料。作为釉用色料使用的着色物共有两大类：着色氧化物类（如氧化铁、氧化钴、氧化铬、氧化锰、氧化铜、氧化镍等）和各种色素类（如钒-锆蓝、锆-铁红、锆-镨黄、海碧蓝、铬-锡红、硒-镉红、镉黄、铁-铬-钴-锰黑等）。根据烧成温度，釉可以分为高温颜色釉（>1200℃）、中温颜色釉（1000～1200℃）和低温颜色釉（<1000℃）；根据釉的透明性，又可分为透明釉、半透明釉和乳浊釉；根据光泽度，可分为光泽釉、半无光釉和无光釉；根据组成，粗略地分为铅釉、铅硼釉、碱釉、锌釉、钡釉、钙釉和镁釉。使用时，还需要考虑烧成温度、烧成气氛、釉的类型和釉的组成等因素，以保证颜料有良好的呈色和稳定的质量。颜料在釉中的用量一般为 0.1%～10%（重量）。颜色釉制品制备过程中，要注意釉浆研磨的细度、釉浆水分和施釉厚度。在颜色釉组成设计过程中，要考虑釉的膨胀系数同坯体相适应；要考虑色素加入到釉中对釉成熟温度的影响等[59～61]。

2.3.5. 坯用色料

坯用色料（colours for bodies）是把颜料加到坯体配料中一起磨细，制成坯泥，经成型和烧成制成有色坯体，所使用的颜料称为坯用色料。同釉用色料一样，分两大类：着色氧化物类和色素类。陶瓷有陶器、炻器、瓷器，它们的烧成温度不同。使用时，要考虑坯体的烧成温度、烧成气氛和坯料的组成[62]。如烧成的坯体中液相含量比较少，则不利于色料的显色。坯用原料含杂质多，也会严重影响色素的呈色。许多坯体的化学组成的调配往往难以满足色料对化学组成的要求，致使许多釉用色料不能作为坯用色料使用。坯用色料必须满足一定的细度要求，一般要小于 325 目，以保证色料在坯料中得到均匀分散。彩色坯料的制备方法往往采用湿法。湿法制备彩色浆料时，可以把色料同坯料成分一起湿磨；也可以把色料加入到浆料中一起搅拌制得。对于后一种彩色浆料的制备，使用的色料细度更要细一些。在彩色坯料中，色料用量一般为 0.5%～10%（重量）。

2.3.6. 化妆土

化妆土（engobe）制备方法同彩色坯料的制备方法完全相同。使用的色料也同坯用色料一样，所不同的是在坯体上挂上一层化妆土，然后再施釉、烧成。其目的是遮盖坯体污秽的颜色和表面的粗糙或在化妆土层上剔划或描绘装饰纹样，取得一种独特的艺术效果[63]。

3. 颜料制备工艺

颜料的制备分两大部分，即色素的制备和熔剂的制备。其工艺流程大致如下（以湿法制备釉上彩颜料为例）。

色素的制备：

配料→磨细混合→干燥→粉碎→过筛→煅烧→粗碎→球磨→水洗→干燥→粉碎→过筛→配色→检验→半成品

熔剂的制备：

配料→干法混合→熔融→骤冷（或者轧片）→干燥→检验→半成品

颜料的制备：

色素称量
熔剂称量 → 配料 → 球磨 → 干燥 → 粉碎 → 过筛 → 检验 → 包装 → 成品

3.1. 原　料

色素之所以有颜色，是由于在母体矿物中着色离子的价态不同和配位数不同所致。构成母体矿物的类型有尖晶石型、刚玉型、锆英石型、榍石型、金红石型等（见表 1）。制备色素的原料分 3 大类：构成母体矿物成分的氧化物；着色氧化物或者含着色金属元素的化合物；促进色素形成的辅助成分（如矿化剂、调色剂等）。构成母体矿物主体成分的氧化物有：Al_2O_3、ZnO、MgO、SiO_2、ZrO_2、Fe_2O_3、Cr_2O_3 等及含有这些金属氧化物的盐类等。着色剂有：Fe_2O_3、Cr_2O_3、MnO_2、CuO、NiO、CoO、V_2O_5、Sb_2O_5、TiO_2 等氧化物及其化合物等。矿化剂有碱金属氧化物、碱金属盐、硼酸、硼砂、氟化物、铵盐等。制备色料使用原料种类及其性能，详见文献[63]。

原料选择要考虑其纯度，有害杂质的类型和含量，粒度、活性、可溶性、挥发性以及原料的形式（是以氧化物还是以碳酸盐或硅酸盐等形式引入），这些性能对制成的色料质量有决定性的影响。例如，制备钒-锆蓝色料时，如果直接用锆英石作原料，不预先分解处理，就不能制成优质的钒-锆蓝色料。

3.2. 配料与混合

配料之前必须按配方要求，确定使用的原料是否符合标准（如含水量、纯度、杂质含量和粒度等）。当确认使用原料的技术规格与指标准确无误时，方可按规定的配料程序称量各种原料。配料的误差一般小于 1%。为此要根据每批配料量，恰当地选用量具。称量之前要对量具进行校验。

大多数颜料都是由多种原料配成的，因此原料是否

得到均匀地混合是关系到制成颜料质量优劣的重要因素。使用原料有的是可溶性原料，有的是非可溶性原料。总体来说，含有可溶性原料的配料可采用干法混合；不含有可溶性原料的配料可采用湿法混合。一般地说，湿法混合比干法混合更为均匀，所以湿法混合广为采用。湿法混合是把配料加到球磨中，以水（有时也可用酒精）为分散介质，以球石为研磨体进行研磨。在湿法混合时，要严格控制研磨的细度。控制的工艺参数主要有加料量、料与球和水的比例、研磨时间、球磨机的转速、球石的种类（瓷球、刚玉质球或天然卵石）、球石直径的大小和各种不同大小球石的比例。配料的细度不是越细越好。研磨时间过长，颗粒不但不会进一步磨细，反而球石的磨损量增加，影响配料成分的准确性。细度是一个十分重要的技术指标，它影响反应速度，制约着颜料质量，所以每次出料之前必须加以检测，符合技术要求之后方可出料。由于球石会磨损，研磨一定时间之后，要及时补足磨损的球石数量。同时定期地检查球石的尺寸，过小的球石要剔除。

干法混合是将已磨细过筛的原料，用机械或手工拌合。

为了保证原料混合均匀，还应注意加料次序。首先要加入用量多的、比较轻的原料，然后再加入用量少的，最后再加入用量较多的、比较重的原料。以防止用量少的原料被球磨筒壁或球石粘住，造成混料不均、配料成分不准的问题。

3.3. 烧成与熔融

烧成（亦称煅烧）是将色素的配料进行高温热处理的过程。其作用是使色素的配料在高温下发生一系列化学反应，最终制成符合要求的有色人造矿物。色素的烧成，必须按规定的烧成制度进行。控制烧成的工艺参数有：烧成温度、烧成气氛、保温时间、不同阶段下的升温速度。色素的煅烧，绝大多数是在氧化气氛下进行。烧成温度的高低，依色素的配方而定。理论上说，烧成温度决定于达到最高反应速度时的温度；保温时间的长短，决定于在最高反应速度下达到要求收得率所需要的时间；烧成气氛决定于变价着色元素以何种价态存在于形成的矿物之中。欲制备出优质色素，必须把烧成工艺参数控制在最佳的状态之下。煅烧的温度在500～1400℃之间，为了易于粉碎和降低成本，煅烧的温度尽可能低，时间尽可能短。

色素的煅烧可采用间歇式窑炉或连续式窑炉。窑炉选型要考虑有利于烧成工艺参数得到有效地控制，窑内温差小，产量高、能耗低，品种更换容易。大批量生产的品种，宜采用连续式窑炉；小批量生产多品种，宜采用间歇式窑炉。窑炉用的能源可以是电、煤气（城市煤气、发生炉煤气和液化石油气等），也可以是轻柴油。

色素是在匣钵中煅烧的。色素在匣钵中如何装填也是十分重要的。色素的配料（如制备钒-锆蓝、锆-铁红等）中，如含有挥发性的气体类型矿化剂（如NaF、NaCl、NH_4Cl、LiF等），装入匣钵时应压紧，并要加盖，以防止具有矿化作用的气体（如SiF_4等）跑掉；如果不含有挥发性的气体类型矿化剂，色素的配料装入匣钵时要松散，以利传热[64]。盛装色素用的匣钵容积不宜过大，否则不利传热，色素难以烧透，色泽不够均匀。相反地，匣钵容积也不宜过小，过小会增加劳动强度，减小窑炉有效空间的装载量。匣钵容积过小，对于含有挥发性气体类型矿化剂的颜料呈色不利。

熔融一般用于熔剂（fluxes）和熔块（frits）的制造。配好的原料经熔融，可使可溶性的物质变为不溶性物质；某些原料与人接触对健康有害，经熔融制成熔块后，可转变为对人体无害的物质；可改变某些原料性能，如钡化物，在低温下反应速度缓慢，经熔融后转变为强助熔剂，提高了反应速度；经过熔融后，原料会发生分解，放出大量的气体；采用熔块釉，减小了釉层的烧成收缩，减少了釉面针孔和桔釉，改善了釉面光泽和平整度，减少了缩釉等缺陷；原料各组分经过熔融以后，形成均一的组分。所以使用熔剂和熔块，可以大大缩短彩烧和烧成的时间，提高产量和质量。把乳浊剂（如锆英砂等）同原料组分一起熔融，制成熔块，由于锆英砂在熔融过程中溶解于熔体之中，施釉、烧成之后，再析出的锆英石颗粒十分细小，大大提高了乳浊效果。所以熔融对于制备熔剂和中低温釉都是十分重要的一项工艺过程。

熔融往往采用间歇式的坩埚炉、转炉和连续式运行的池炉。池炉控制的工艺参数有：熔制温度、加料量、液层深度、流出速度和窑炉的压力和气氛。经连续式池炉熔融之后，出料可以在水中淬冷，也可以轧制成0.5～1.0mm厚的薄片。

3.4. 粉碎与球磨

粉碎与球磨是将块状固体原料制成细粉状固体原料的工艺过程，这一过程要根据原料的性质、原料的状态、粉碎方式和产量来选择所使用的设备。在陶瓷颜料的生产中，广泛使用的是冲击式粉碎机和球磨机。冲击式粉碎机种类很多，有自由粉碎机、粉磨机、冲击式磨机、干式粉碎机、超细粉磨机、涡流式粉磨机等[65]。冲击式粉碎机主要是用于经湿法球磨，干燥之后的粉碎和煅烧后的色素经湿法球磨，干燥后的半成品粉碎。球磨机主要是用于湿法粉碎配料或煅烧后的色素。

描述粉碎和球磨后的物料特性有：形状系数，粒度分布（频率曲线和残留物曲线），平均粒径和某一级筛网上的筛余量等。根据物料细度和要求，粒度的测量有筛分法、沉降法、吸附法、透过法等[66]。

为了把物料细度控制在一定的范围之内，必须进行分级。方法有干法和湿法。分级的方法有筛子筛分和在流体中进行分级。筛分也有湿法筛分和干法筛分。陶瓷颜料

主要是采用筛子筛分。

3.5. 漂　洗

陶瓷色素的配料往往含有可溶性盐类原料（如重铬酸钾、氟化钾、氯化钠、硝酸钾、硼砂等），经煅烧并湿法球磨之后，为了把未进入颜料结构中的可溶性组分洗去，必须加以漂洗。漂洗到色素浆料的 pH＝7～8。漂洗一定要彻底，如有可溶性组分的残留物会影响颜料的发色效果，也会影响装饰部位的光泽和使色釉浆料性能劣化。最好采用热水漂洗。漂洗后的浆料采用离心机脱去水分，然后干燥、干法粉碎、过筛，最后制成色素成品。

配料组分经过煅烧之后，不可能完全进入形成的矿物结构之中，那些未进入矿物结构中的成分又不溶于水，如不除去将会影响颜料的颜色。如此成分溶于酸，这时可采用酸洗，例如制备锆-铁红时，采用 HCl 漂洗，除去其中游离的 Fe_2O_3，以提高颜色的品质。采用酸洗时，应控制酸的浓度和酸洗的时间。

3.6. 干　燥

干燥是通过加热物料排除其中水分的工艺过程。湿法制备的物料最后制成粉状物料都要经过干燥。干燥有间歇式和连续式。使用的能源有蒸汽、电、煤等。陶瓷颜料的生产，由于品种多、产量少、作业的间断性等，常使用间歇式窑。控制干燥速度的参数有：干燥介质种类、温度、湿度、时间和流速。陶瓷颜料多为粉状，常以热空气为干燥介质。在颜料的配料中往往会含有在较低的温度下则发生分解的原料，如一些铵盐，而氨在反应过程中起着矿化剂作用，在干燥过程中，它的分解和大量逸失严重地影响配料组分的准确性，也直接影响最终制品的品质，同时逸出的气体会污染环境。因此干燥这类物料，干燥温度必须低于配料组分的分解温度。在较低温度下，干燥物料也比较松散，有利于下一道工序的粉碎和过筛。若在同一个干燥器中同时干燥不同种颜色颜料时，气体流速不能过大，以防止颜料彼此污染。

4. 影响颜色的因素

陶瓷颜料种类很多。由于颜料的结构、组成和着色离子价态及配位数的不同，颜料呈色也不相同。为了保证颜料得到良好的呈色，使用前，必须对颜料的物理和化学性能有正确地、全面地了解。影响颜料呈色的因素主要有：温度、气氛、颗粒尺寸和基质的组成。

4.1. 温　度

在颜料生产和使用过程中，温度是一个至关重要的影响因素。颜料煅烧温度的高低和时间的长短，决定着颜料合成反应进行的程度，从而决定了颜料着色能力的高低、颜色的纯度以及成本。反应达到平衡时的转化率，取决于反应进行的程度、煅烧温度和保温时间。有些颜料的煅烧温度范围十分狭窄，煅烧温度偏高不仅转化率下降，而且煅烧后的颜料也会结成坚硬的石块，不利于以后的粉碎漂洗。合成的颜料有它们各自的熔点或分解温度，在使用过程中不应高于它们的熔点或分解温度。否则，呈现的颜色不是颜料本身应当呈现的颜色。具体说来，有些陶瓷颜料可作为釉上彩使用，但不能作为釉下彩使用，如镉硒红、镉黄、氧化铁红和锑酸铅黄等。

4.2. 气　氛

烧成气氛可以是氧化性的，也可以是还原性的。氧化性气氛是烧成的烟气中含有过量的氧；而还原性的气氛是烧成的烟气中含有还原性的气体，一般是 CO 或 H_2。无论是颜料煅烧时的气氛还是使用时烧成的气氛都影响着颜料中着色元素存在的价态，从而影响着颜料的颜色。颜料绝大多数是在氧化气氛下煅烧的。有些颜料不能在还原气氛条件下使用，如铬-锡红、钒-锡黄、锑黄、铬-钛棕和铬-锡紫等。使用时必须对颜料的性能给予清楚的了解，以便能在适宜的气氛下使用，取得最佳的呈色效果。

4.3. 颗粒尺寸

颜料的颗粒尺寸表示的方法和测定的方法有许多。一般颜料的颗粒尺寸常以颗料的平均尺寸、颗粒的尺寸分布、某一标准筛号上的筛余物的百分含量和颗粒的比表面积等表示。一般地说，颜料颗粒尺寸小些，会有良好的着色能力，但颗粒过小，由于颜料本身易被高温下的基质侵蚀掉，残存于基质中的颜料总量变少，侵蚀出的着色元素同颜料本身着色不同，也影响总体颜料着色效果，所以对每一种颜料都有一个恰当的颗粒尺寸。陶瓷颜料的颗粒尺寸一般在 0.1～0.7nm。如果使用的颜料在基体中处于溶解状态，颜料的颗粒尺寸大小就不重要了。用于釉上平印、网印的陶瓷颜料，要求颜料的粒径超过 1.5nm 的部分不得少于 95%，最大粒径不超过 3.0nm[67]。

4.4. 基质的组成

颜料可用于熔剂、釉或坯体之中，其基体的组成对形成的颜色有重要影响。某些氧化物存在于基质的组成中，可能对某些颜料的呈色有致命的不良影响。例如 Cr-Sn 红颜料，在无锶、无锌和高钙的釉中才会得到良好的发色[68]；以 Cr、Fe 和 Zn 配成的一系列褐色颜料，在含有锌的釉中才会得到良好的发色；釉中含有较多的锌和镁均不利于维多利亚绿颜料的呈色，在高钙和高铅的釉中才会得到良好的呈色；而以 Ni-Cr-Fe-Co 制成的黑色颜料，在含钡、高钙和铅釉中呈色良好，而含有较多锌会破坏颜料的呈色[69]。这是因为基质中的某些氧化物会导致颜料分解，形成自由能更为低的稳定的晶体，破坏了颜料

本身的结构，导致了颜料的呈色发生根本改变。

5. 颜料体系

陶瓷颜料品种众多，有时同一种元素可能在不同的组成系统、不同的产品类型中形成不同的着色效果。同时着色元素互相联合使用以及相互的比例改变也会产生不同的着色效果，因而按元素来排列颜色效果是复杂的。行业里习惯依最终色彩的颜色类别来讨论颜料配方。还应指出，有时最优良配方和工艺技术被认为是专有的。在这里仅对基本的几种颜料予以简要说明。

5.1. 黑 色

黑色玻璃是基于多种着色离子在不同光波域内产生选择性的吸收，但在可见光波段内，就其总体而言，则产生均一的吸收。一般采用铬、铁、锰的混合物或者铬、铁、铜、镍的混合物来制备可见光波段内透过率很小的黑色玻璃[70]。也可以使用单一的氧化锰来制备黑色玻璃[71]。当玻璃厚度薄时，为深紫色。在一般厚度情况下，玻璃板看上去呈现满意的黑色。钴和镍合并使用时，可以制成黑色透紫外玻璃[72]。

大多数的黑色陶瓷颜料都属于尖晶石结构($A^{2+}B_2^{3+}O_4$)，其中的+2价离子，可以是钴、锰、镍、铁或者铜；而+3价离子，一般是铁、铬。为了制取良好的黑色，往往+2价离子和+3价离子是多种的，以便对可见光有一个普遍均匀地吸收[19,39,45,73,74]。除此之外，还有适合于还原烧成、作釉下彩使用的黑色颜料，是采用五氧化二钒、氧化铝、氧化钐和氧化钇制成的。优良的黑色颜料是用铱制取的，但价格太昂贵。采用铀制备的黑色颜料，因具有放射性，对人体健康有害，不被采用[75]。

5.2. 蓝 色

蓝色玻璃是一组透过蓝光或者蓝绿光的玻璃，也称青色玻璃。蓝色玻璃着色剂以氧化钴为主。蓝色玻璃的基本组成属$Na_2O(K_2O)$-$CaO(ZnO)$-SiO_2系统，为了制成深浅不同的颜色，氧化钴加入量为0.01%～0.5%(重量)。钾玻璃比钠玻璃更蓝，硼使色调偏紫。为了吸收近红外部分光线，尚可加入0.6%～2.0%(重量)氧化铜。蓝绿色玻璃基础组成，一般采用$Na_2O(K_2O)$-$CaO(ZnO)$-SiO_2系，氧化铜加入量不同，一般为0.5%～4.5%(重量)[76]。

蓝色的陶瓷颜料有3种：尖晶石型、硅酸盐型和锆英石型。尖晶石型蓝色陶瓷颜料是由氧化钴、氧化锌和氧化铝制成，经煅烧之后，形成天蓝色的钴铝锌尖晶石，称之为海碧。以氧化钴和氧化硅为主制成的颜料为海蓝色，属CoO-ZnO-SiO_2系统，加入其他氧化物的目的在于调节色调[77]。这两种颜料使用范围十分广泛，在不同的情况下和不同的基质中使用，呈色有很大的差异。比较新型的淡天蓝色的陶瓷颜料是由氧化锆、氧化硅和五氧化二钒制成的，称之为土耳其蓝(turquoise)。它是锆英石型陶瓷颜料。为了促进锆英石在较低的温度下形成，配料中要加入碱性卤化物，诸如NaF、NaCl和LiF等。钒-锆蓝陶瓷颜料是纯天蓝色，不像由氧化钴制成的蓝色颜料颜色偏紫。钒-锆蓝颜料着色能力较弱，但呈色受基质组成的影响较小，广泛地被采用[78]。青花料主要成分为CoO、MnO_2、Fe_2O_3和Al_2O_3，它属于高温釉下颜料。发现最早的青花瓷为扬州唐城遗址出土青花瓷片。青花以景德镇瓷最为著名。

5.3. 褐 色

褐色的颜色变化范围很大，通常茶色、黄棕色、琥珀色等都称为褐色。褐色玻璃可采用氧化镍着色，也可采用氧化铬和氧化锰或者氧化铁和硫等着色来制取。镍离子在不同玻璃系统中呈现不同的颜色，这主要是Ni^{2+}可以高配位的$[NiO_6]$状态存在，也可以低配位的$[NiO_4]$状态存在，造成对可见光产生不同的吸收。在钾钙硅酸盐玻璃中，Ni^{2+}以$[NiO_4]$为主，产生紫色；在硼酸盐和磷酸盐玻璃中，Ni^{2+}主要以$[NiO_6]$状态存在，玻璃呈黄棕色。$[NiO_6]$和$[NiO_4]$之间的平衡，不仅受基础玻璃组成因素的影响，而且受镍含量、熔融条件和退火条件等因素影响[79]。硫-铁着色玻璃是茶黄色，典型的琥珀玻璃。除此之外，尚有铁-锰、硒-硫和碳-硫着色的琥珀玻璃。在钠钙硅酸盐玻璃中，加入铁和硫，还原条件下熔融，便可制得茶黄色玻璃[80,81]。

大多数使用的褐色陶瓷颜料都属于尖晶石型，是由铬、锌、铁、锰、铝、镍的氧化物的配料经煅烧制成。在颜料的配料中，往往仅有其中几种氧化物。选取不同的氧化物组合方式和比例，可以调节陶瓷颜料的颜色[82,83]。这种颜料煅烧温度1250～1300℃左右，通过组成的设计，可以制取颜色变化范围很大的各种黄褐色、茶色、棕色和暗褐色等。颜料比较稳定，对烧成气氛和基质组成适应范围比较广[57]。用氧化锆、石英、氟硅酸钠、氟化锂、氧化钼和磷酸钾，也可以制成新型的褐色锆英石型陶瓷颜料[84]。

5.4. 灰 色

中性灰色玻璃是在可见光波区内，光线能够得到均匀地透过和吸收。换句话说，它们在可见光区，波长的透过是均一的。在钠钙硅玻璃中加入NiO、CoO和Fe_2O_3，或者在硼硅酸盐玻璃中加入CoO和Fe_2O_3都可以制成中性灰色玻璃。采用硼硅酸盐玻璃可以制得具有比较平直的光谱透过曲线特性的中性灰玻璃。玻璃熔炼气氛影响着中性玻璃中Fe^{2+}/Fe^{3+}比例。为了得到平直的光谱透过曲线，熔炼的气氛必须给予恰如其分的控制。

陶瓷的灰色可只用一种黑色颜料再加入与之相适应的中性稀释剂来制取。但这种方法往往颜色会偏色，不够

纯正。除此之外，采用氧化锡、氧化锑制成锑锡灰。为了调节颜色和着色强度，尚可加入钒或者锰。煅烧温度为1250℃左右。此颜料特别稳定，广为使用。采用钴-镍-锆、钴-镍-钛、锡-钴-镍或者钴-铬-铁可以制出满意的灰色颜料。某些特别好的灰色，可以采用十分简便的氧化铁和氧化铬来制取[39,83~85]。

5.5. 绿　色

绿色玻璃是透绿色和黄绿色光的玻璃。一般基础玻璃组成为 $Na_2O(K_2O)$-$CaO(ZnO)$-SiO_2 系统玻璃，采用不同含量的氧化铬和氧化铜，可使玻璃着成绿色或者黄绿色。为了调节颜色，尚可加入一定量的氧化镍。绿色玻璃也可以单独用氧化铬来制取。氧化铬的用量为0.05%～1.4%（重量），氧化铜用量为0%～1.4%（重量），氧化镍的用量为0%～1.0%（重量）。随着氧化铬用量增加，绿色向黄色方向偏移；随着氧化铜用量的增加，色调向蓝的方向偏移。适当调整两者的比例，可以制取从黄绿到蓝绿之间的各种色调绿玻璃。单独采用氧化铬制取绿玻璃时，为了防止氧化铬转化为铬酐，形成黄橙色，在玻璃中尚加入少量的氧化锑，以利绿色的形成。在钠-钙-硅系统玻璃中，也可以单独加入氧化铜制备蓝绿色的玻璃。制备优质的铜绿玻璃，其玻璃组成中要有足够的氧化镁含量。以磷酸盐为基础组成，其中加入低价态的 V^{3+} 和 V^{4+}，也会使玻璃着成绿色[86]。

大多数绿色陶瓷颜料都是采用氧化铬来制备。绿色陶瓷颜料主要有4种晶体结构形式：刚玉型、尖晶石形、柘榴石型和锆英石型。有时也单独以氧化铬作为陶瓷颜料来使用，由于氧化铬的挥发性很大，应用性能不够稳定。以氧化铬和氧化铝为主体成分，制成了刚玉型绿色陶瓷颜料。以氧化钴、氧化铬、氧化铝和氧化锌制成蓝绿色的尖晶石型陶瓷颜料（如孔雀绿）。以氧化钙、氧化铬、氧化硅为主体成分，可以制成十分鲜艳的黄绿色陶瓷颜料，称之为维多利亚绿[87,88]。以氧化锆、氧化硅、氧化钙和少量的氧化铬也可以制成绿色陶瓷颜料[73,89]。也可以直接采用氧化锆、氧化硅和氧化钒来制备成绿色锆英石型的颜料；也可以采用钒-锆蓝和镨-锆黄锆英石型颜料，按不同比例混合制取各种黄绿色和绿色陶瓷颜料，这种方法十分简便[90]。

5.6. 粉红色

粉红色的玻璃，在配料中以氯化金的形式加入，经过熔融、冷却、淬火，使形成了胶体态的金属金悬浮于玻璃体内，使玻璃产生特有的粉红色。采用硒来制备粉红色玻璃时，元素硒必须有硒化物或者硒酸盐同时存在时才能制得特有的粉红色玻璃。其基础玻璃组成中氧化钾比氧化钠更有助于呈现满意的粉红色。

粉红色的陶瓷颜料有4种：铬-锡红、铬-铝-锌红、锰-铝红和锆-铁红。铬-锡红主要是采用氧化钙、氧化锡、氧化铬、氧化硅和硼砂等原料制成。其间的比例，特别是铬和锡之间的比例和用量，可以制成粉红、深紫红、丁香紫等各种颜色[48,91,92]。以前的研究认为，铬-锡红呈粉红色是由于 Cr_2O_3 沉积在锡榍石上的结果。最新研究表明，Cr^{4+} 离子进入锡榍石晶格之中，是颜料呈现红色的根本原因[93]。在使用过程中，铬-锡红颜料的呈色好坏取决于釉料组成。在这方面许多科技工作者做过比较详尽的研究[23]。采用氧化铬和氧化锡为主体成分，可以制成略带紫的粉红色，类似于丁香紫色[94]。关于此种颜料的呈色机理，较早的研究认为，是 Cr_2O_3 沉积在氧化锡上的结果。较新的研究表明，是 Cr_2O_3 同 SnO_2 形成固溶体的结果[35]。

以氧化铬、氧化铝和氧化锌，再加入硼酸作矿化剂，可以制成优良的红色陶瓷颜料，它是一种锌-铝尖晶石型颜料。采用氧化铬和氧化铝为主体，也可以制成粉红陶瓷颜料，它是 Cr^{3+} 分散在刚玉晶体中而呈粉红色[45]。

采用 MnO 和 Al_2O_3，也可以制成粉红色陶瓷颜料。配料中需含有足够量的 P_2O_5，以防止形成 $MnO \cdot Al_2O_3$ 尖晶石。颜料中含有 $MnO \cdot Al_2O_3$ 尖晶石，其色调会变褐色。研究表明，它属于 α Al_2O_3 刚玉型陶瓷颜料[96,97]。锰-铝红广泛地在较高的温度下使用，特别适合作为釉下彩和坯料着色用。

另一种是采用氧化锆、石英和含有氧化铁成分的化合物，再配入一些矿化剂（如 NaF、NaCl 等）制成的锆-铁红[46,98~100]。研究表明，它是属于锆英石包裹的氧化铁陶瓷颜料，可以表示为 $(ZrSiO_4)_{1-x} \cdot xFe_2O_3$。根据配方不同，煅烧温度在700～1000℃之间。它可同锆英石型颜料混合使用，调配出许多中间色[90]。

5.7. 红　色

采用 CdS 和 CdSe 制成的红色玻璃，称为红色截止型玻璃。它是在中性气氛下熔制的。在还原气氛下熔制，色调不够纯正或者会产生“加热显色返回”现象。CdS 含量为0.45%（重量）；Se 含量为0.35%～0.60%（重量）；CdO 含量为0.2%（重量）。ZnO 对 S、Cd、Se 有稳定作用。随着 ZnO 用量的增加，透过光线的主波长向长波方向移动，用量过多反而不显色。以 CdS 着色为主的玻璃，显色温度为550～600℃；以 CdSe 着色为主的玻璃，显色温度为600～650℃。采用金和铜也可以制成红色玻璃。金红玻璃着色，明显地受热处理时温度高低和时间长短的影响，也受熔制过程气氛的影响。玻璃组成对它的着色影响不大。由于上述因素的影响，可以产生淡红-玫瑰红-蓝色-紫色等一系列颜色变化。金红玻璃属胶体着色。铜红玻璃的颜色受基础玻璃的组成、Cu_2O 含量、还原剂的种类和用量、熔制和显色条件的影响。其玻璃组成为 $Na_2O(K_2O)$-$CaO(MgO)$-SiO_2 系统，其中尚加入少量

Al_2O_3、B_2O_3、PbO。

以金属 Sn[0.5%～0.8%(重量)]和硅粉[0.04%～0.06%(重量)]作还原剂，以 SnO_2 作保护剂，其用量为 0.2%～1.5%(重量)，以 Cu_2O 为着色剂，含量为 0.2%～1.0%(重量)。影响铜红玻璃因素较多，故难于控制，一般不采用铜来制备色调纯正的铜红玻璃。铜在玻璃中产生红色，有不同的解释，有人认为是铜在玻璃中形成金属铜胶体粒子的结果；有人认为是在玻璃中形成 Cu_2O 胶体粒子的结果[101]。

红色陶瓷颜料主要有铁红、镉红和釉里红等。铁红是最古老的红色陶瓷颜料，也是最为常用的陶瓷颜料，至今制红色坯体依然有直接将氧化铁掺入到配料中来制取。此外，氧化铁红是十分重要的釉上彩颜料。其色调与颗粒大小有关，带有橙色色调的氧化铁是一种片状的，颗粒尺寸为 0.25μm 左右；带蓝紫色色调的氧化铁红为颗粒状，颗粒尺寸为 0.75μm。为了保证氧化铁红有纯正的颜色，一般采用硫酸亚铁在 650～700℃下煅烧来制取。为了制得色调稳定的氧化铁红，在硫酸亚铁中尚加入少量的硫酸铝，这时煅烧的温度要高一些，700～800℃左右。为了防止硫酸亚铁在煅烧时形成坚硬的块状物，在煅烧前，预先在 200～300℃下脱水。镉硒红是颜料中唯一可以形成大红颜色的颜料，由于高温下使用会分解，所以只能作搪瓷、玻璃和瓷器釉上彩颜料使用。该颜料是硫硒化镉固溶体 ($CdS_x \cdot CdSe_{1-x}$)。CdS 为鲜艳的黄色，随着用量的减少，颜色逐渐变为桔红色、红色、大红色。深红色的组成为 $CdS_{0.65\sim0.70} \cdot CdSe_{0.35\sim0.3}$，大红色的组成为 $CdS_{0.55} \cdot CdSe_{0.45}$。这种颜料是采用化学反应法，在碱性溶液中沉淀出硫硒化镉，并在无空气的条件下，于 600～700℃下煅烧制成的。制备明快鲜艳的镉红颜料煅烧温度要低些。由于镉及其化合物的挥发物有毒，制备和使用时应注意安全。这种颜料使用温度只能在 800～900℃，高于这个温度会发生褪色。最近采用在镉硒红颗粒上包裹一层锆英石，大大地提高耐温性能，这样制取的锆英石包裹型镉硒红颜料使用温度可高达 1000～1350℃[15]。釉里红(under glaze red)是以氧化铜、氧化锡、方解石和玻璃熔块配制成的。专供还原气氛烧成，作釉下彩使用。用此颜料绘于生坯之上，再施以石灰-碱釉。由于它对烧成气氛十分敏感，生产难于控制，常用于制作陶瓷艺术品。这种装饰方法，始于元代的景德镇窑[8]。

5.8. 白 色

光线通过两种密度不同介质的界面时，将会改变原前进方向而产生折射。光线经过多次折射，产生散射现象，使玻璃呈现乳浊现象，给人以白色的感觉。使玻璃产生乳浊的原料，称之为乳浊剂。常用的乳浊剂有：氟化物、磷酸盐、硫化物和硫酸盐等。根据玻璃乳浊程度的要求，可使用单一的乳浊剂，也可使用两种以上的乳浊剂。采用氟化物作为乳浊剂，如氟硅酸钠 (Na_2SiF_6)、冰晶石 (Na_3AlF_6)、萤石 (CaF_2) 等，因为氟化物可以制造乳浊程度很高的乳浊玻璃。采用磷酸盐制成的乳浊玻璃比氟化物乳浊玻璃具有更大的析晶倾向。在一定范围，随着 P_2O_5 浓度的增加，析晶速度也随之增加。玻璃乳浊机理主要有 3 种：在玻璃中析出了硅酸盐晶体、析出氟化物晶体和在玻璃内形成两个互不相溶的玻璃相。玻璃的组成、乳浊剂种类和用量等，对玻璃的乳浊程度有重大影响。此外，熔制的工艺条件对玻璃的乳浊程度也有很大的影响[102]。在搪瓷工业中，使用的乳浊剂有：氧化钛、氧化锑、锑化物、氧化锆、锆英石、氟化物(氟硅酸钠、氟化钙等)、氧化锡和氧化铈等。乳浊瓷釉不仅有白色的，还有各种彩色的，如表 7 所示。

陶瓷坯体往往因使用的原料中含有少量的 Fe_2O_3 和 TiO_2，使坯体带有淡黄色。当使用的粘土中含有较多 Fe_2O_3[4%～8%(重量)]时，制成坯体可能呈现砖红色。为了遮盖住坯体的颜色，往往采用锆英砂、氧化锡或者氧化钛制成乳白釉，施于其上。白色陶瓷釉上彩颜料是低温易熔的乳白玻璃。使用的乳浊剂有 As_2O_3、ZrO_2、SnO_2 和 $ZrSiO_4$。由于砷有剧毒，现在很少使用[19,103]。

5.9. 黄 色

可采用 CdS、$AgNO_3$ 和 Cr_2O_3 来制取黄色玻璃。采用 CdS 和 CdSe 制成的黄色玻璃，称之为黄色截止型玻璃。基本玻璃组成为 $K_2O(Na_2O)$-ZnO-SiO_2 系统，其中加有少量的 B_2O_3。着色剂用量：CdS 为 1.1%～1.3%(重量)；Se 0.001%～0.09%(重量)。原料中的 Fe_2O_3 和 H_2O 对玻璃呈现的颜色有很大影响，必须加以严格地控制。CdS-CdSe 着色的黄色玻璃是属于半导体着色。也可以单独使用 CdS 来制取黄色玻璃。CdS 和 CdSe 比例不同，可以制成黄色、橙黄、鲜红、深红色等一系列颜色的玻璃。用 $AgNO_3$ 制取银黄玻璃，由于成型中容易瓷化，颜色变化较复杂，难于控制，很少采用，它属于胶体银着色。还可采用 Cr_2O_3 制取黄色玻璃。基础玻璃属于 K_2O-ZnO-SiO_2 系统。基础玻璃的组成、熔融气氛与温度都对玻璃的呈色有较大的影响[104]。

黄色陶瓷颜料种类有：硫化镉、硫硒化镉、铬-钛-锑黄、锑酸铅、钒-锡黄、钒-锆黄、镨-锆黄、锌-钛黄、铌-铈黄、铬酸铅黄、银黄、铀黄等。可用 CdS 和 CdSe 制取黄色、橙色和深橙色的各种色调釉上彩颜料。制备方法有干法和湿法。干法是以 $CdCO_3$ 和 S 一起煅烧。湿法是用可溶性镉盐，在碱性溶液中生成 β-CdS 沉淀来制取。锑酸铅黄其主要组成为 $2PbO \cdot Sb_2O_5$，因为它不够稳定，加入适量的氧化铝、二氧化锡和氧化铁等，不仅可以提高它的稳定性，尚可调节色调，使之带有红色色调。铬黄主要成分为 $PbCrO_4$，颜色在柠檬黄与深黄色之间，由于熔点很低，易于流动，陶瓷工业很少使用。银黄是很鲜

艳的黄色颜料，作为釉上彩使用时，彩烧表面易形成一层银面，这是由于氧化银还原成金属银的结果，以极稀的硝酸将表面银层溶解，再以清水洗净，便可获得银黄色。以上几种颜料主要作釉上彩颜料使用。铬-钛-锑黄主要是用氧化钛、氧化锑和重铬酸钾来制备。用氧化钛、钨酸锑和铬酸铅，可以制成铬-钛-钨-锑黄色颜料[97]。采用五氧化二钒和氧化锡可以制成比较鲜艳的釉用或釉下彩用的黄色陶瓷颜料。采用氧化锆和五氧化二钒也可以制成钒-锆黄。采用氧化锆、氧化硅和氧化镨，尚可以制鲜艳的镨-锆黄。为促进锆英石的形成，在制备镨-锆黄时，配料中加入氟化钠和氯化铵等矿化剂。钒-锆黄属斜锆石晶型，而镨-锆黄属锆英石晶型，这两种颜料可作釉用、坯用和釉下彩用[48,105~107]。采用等量的氧化钛和氧化锌，经高温煅烧之后，可以制成钛酸锌，其中加入0.5%～1.0%氧化铁，可以使黄色加深，制成釉用的锌-钛黄色颜料。用氧化铌、氧化铒、氧化铈和氧化硅可制成铌-铈黄，作高温釉下彩用。锌-钛黄和铌-铈黄均可在还原气氛条件下烧成使用。铀黄由于具有放射性，陶瓷工业使用较少。

6. 卫生与安全

陶瓷颜料生产过程中产生的废气、废水、粉尘以及噪声，都必须严格控制，使之符合国家环境保护规定。对于生产陶瓷颜料会产生有害于人体健康的工序，应根据情况，分别采取有效的防护措施，如加强通风、除尘或消声处理。工人在工作与操作中应戴防护罩和手套。由于目前陶瓷颜料一般不使用有放射性、有毒性的元素来制备，所以在使用陶瓷颜料过程中不会给人体造成伤害。唯有铅、镉是有毒性的元素。对人体造成的中毒是积累性的，所以对颜料的铅、镉溶出量要加以严格的限制。陶瓷颜料铅、镉溶出量必须符合GB 8058—87标准，即其溶出量：Pb≤8mg/mL；Cd≤0.5mg/mL。

7. 经济概况

陶瓷颜料主要用于建筑陶瓷、日用陶瓷、搪瓷制品和玻璃制品。自80年代以来，由于建筑陶瓷、卫生陶瓷和平板玻璃突飞猛进的发展[108,109]，导致对陶瓷颜料需求量猛增，原来仅有几家生产陶瓷颜料，如山东淄博色釉料厂、上海天光化工厂、湖南省陶瓷研究所、咸阳陶瓷研究设计院色釉料工厂等，这远远不能满足生产的需求，激发许多新的企业生产陶瓷颜料，如江苏省陶瓷研究所、轻工总会陶瓷研究所陶瓷颜料研究开发中心等。成都色釉料厂引进美国Ferro和Cerma先进技术，年产色素500t、熔块6000t。淄博赛德克陶瓷颜料有限公司引进德国的先进技术，年产色素700t、熔块5000t。上海天光化工厂生产各种陶瓷、搪瓷和玻璃用颜料，年产色素600t、熔块8000t。估计中国陶瓷颜料年总产量近万吨，总产值有数亿元人民币。

陶瓷颜料价格，因品种不同，价格有很大的差距，釉上金红颜料最贵，大致在1000～2000元/kg；釉上硒红大致50～60元/kg。高温陶瓷色素，以含钴成分的颜料最贵，如钴蓝和黑色颜料，一般为130～230元/kg。钒-锆蓝、锆-铁红、镨-锆黄系列颜料，一般在60～80元/kg。熔块的价格一般在3000～7000元/t。陶瓷颜料成本占售价的75%～85%左右。熔块成本占80%～90%。由于颜料和熔块的品种不全，同国外先进的厂家比较，在品质方面尚有些差距，仍有一部分颜料和熔块从美国、日本、德国、西班牙、意大利等国进口，以满足生产需要。

参考文献

[1] Temple C. Patton, "Pigment Handbook", pp. 371～386, A Wiley-Inter Science Publication, John Wiley & Sons, Inc., 1973.

[2] 中国硅酸盐学会编，《中国陶瓷史》，1～5页，文物出版社，北京，1982年。

[3] 汪庆正主编，《简明陶瓷词典》，54页，上海辞书出版社，上海，1989年。

[4] 同[3]，134页。

[5] 中国科学院上海硅酸盐研究所编，《中国古陶瓷研究》，2页，科学出版社，北京，1987年。

[6] 李国桢、郭演仪著，《中国名瓷工艺基础》，133页，上海科学技术出版社，上海，1988年。

[7] 李家治、陈显求、张福康、郭演仪、陈士萍著，《中国古代陶瓷科学技术成就》，334页，上海科学技术出版社，上海，1985年。

[8] 中国建筑工业出版社、中国硅酸盐学会编，《硅酸盐辞典》，816～821页，中国建筑工业出版社，北京，1984年。

[9] 同[2]，485页。

[10] 同[2]，223页。

[11] 同[3]，235页。

[12] 同[3]，93页。

[13] 同[2]，213页。

[14] 同[1]，pp. 414～422.

[15] Bell, Bernard T., *Journal of the Society of Dyes and Colourists*, **109** (3), 101～104 (1993).

[16] 西北轻工业学院主编，《玻璃工艺学》，1～2页，轻工业出版社，北京，1987年。

[17] 《日用搪瓷生产工艺》编写组编，《日用搪瓷生产工艺》，1～2页，轻工业出版社，北京，1988年。

[18] 同[2]，692～696页。

[19] 轻工业部第一轻工业局，《日用陶瓷工业手册》，201～224页，轻工业出版社，北京，1984年。

[20] 沈明扬著，《实用陶瓷颜料学》，10～11页，中国财政经济出版社，北京，1964年。

[21] 韦鸿端主编，《陶瓷颜料·金水与贴花纸》，10页，《景德镇陶瓷》杂志社，1993年。

[22] 杜海清编著，《陶瓷釉彩》，229～230页，湖南人民出版社，长沙，1973年。
[23] 郑国培编著，《有色光学玻璃及其应用》，1页，轻工业出版社，北京，1990年。
[24] 袁怡松、吴科诚、罗红旗编著，《颜色玻璃》，1页，轻工业出版社，北京，1987年。
[25] Weyl, W. A., "Coloured Glass", pp. 2～6, The Society of Glass Technology, Sheffield, 1954.
[26] Singer, F., Singer, S. S., "Industrial Ceramics", p. 235, Lodon, 1963.
[27] 同 [26], pp. 797～799.
[28] 同 [8], 539～541页。
[29] 同 [17], 389～393页。
[30] US 3463626(1969), Leblanc, J. R..
[31] 同 [25], pp. 76～121.
[32] 同 [23], 61～143页。
[33] 同 [25], pp. 171～193.
[34] 同 [17], 191～195页。
[35] 同 [1], p. 408.
[36] 同 [20], 74～78页。
[37] 同 [21], 35～82页。
[38] 素木洋一，"陶芸・セラミック辞典", pp. 903～905, 技報堂出版株式会社, 1983.
[39] 素木洋一著，刘达权、陈世兴译，《硅酸盐手册》，572～573页，轻工业出版社，北京，1984年。
[40] 同 [26], pp. 610～643.
[41] 魏忠汉著，《陶瓷装饰材料学》，147～154页，江西科学技术出版社，1985年。
[42] 同 [7], 341～348页。
[43] 同 [6], 169～179页。
[44] 素木洋一著，刘可栋、刘光跃译，《釉及色料》，680页，中国建筑工业出版社，北京，1979年。
[45] 同 [20], 126～160页。
[46] Trojan, M., *Dyes and Pigments*, **9**, 329 ～ 342 (1988).
[47] GB 969854(1964).
[48] US 2875083(1959).
[49] 同 [20], 102～107页，136～140页。
[50a] 同 [44], 699页。
[50b] 全国陶瓷标准化中心编，《轻工业部日用陶瓷标准汇编》，464～479页，全国陶瓷标准化中心，1990年。
[51] 同 [26], pp. 608～609.
[52] 同 [38], pp. 1112.
[53] 同 [26], pp. 647～660.
[54] 同 [19], 295～300页。
[55] 同 [21], 142～146页。
[56] 同 [1], pp. 403～405.
[57] 同 [21], 88～95页。
[58] 同 [39], 566～570页。
[59] 同 [44], 1～6页，657～658页。
[60] 同 [26], pp. 560～561.
[61] 杜海清编著，《陶瓷釉彩》，9～13页，湖南人民出版社，长沙，1973年。
[62] James Chappell, "The Potters Complete Book of Clay and Glazes", pp. 31～92, Watson-Guptill Publications, 1977.
[63] 同 [44], 632～645页。
[64] Batchelor, R. W., *Trans. and J. Brit. Ceram. Soc.*, **8** (73), 297～301 (1974).
[65] 神保元二等著，王少儒、孙成林译，《粉碎》，42～98页，159～162页，中国建筑工业出版社，北京，1985年。
[66] 同 [65], 29～41页。
[67] 同 [50a], 413～422页。
[68] Chrisline, J. B. et al., *Ceram. Eng. Sci.*, **15** (1), 200～223 (1994).
[69] 张玉南编著，《陶瓷艺术釉工艺学》，22～25页，江西省景德镇陶瓷学校，1992年。
[70] 同 [24], 106～107页。
[71] Scholes, S. R., Greene, C. H., "Modern Glass Practice", 7th ed., pp. 302～329, Cahners Publishing Co., Boston, Mass, 1975.
[72] 同 [23], 166～169页。
[73] 同 [38], pp. 277～278.
[74] 同 [44], 712页。
[75] 同 [21], 94～95页。
[76] 同 [23], 172～176页。
[77] 同 [21], 46～60页。
[78] GB 1213629(1970), Bell, B. T..
[79] 同 [23], 109～114页。
[80] 同 [24], 171～188页。
[81] 同 [23], 185～187页。
[82] 同 [38], pp. 173～178.
[83] 同 [20], 107～110页、154～158页。
[84] Trojan, M., *Dyes and Pigments*, **14**, 143 ～ 159 (1990).
[85] Trojan Miroslav, *J. Am. Ceram. Sol.*, **73** (10), 2892～2895 (1990).
[86] 同 [20], 152～154页。
[87] 同 [23], 178～183页。
[88] 同 [26], pp. 618～619.
[89] Trojan, M., *Dyes and Pigments*, **13**, 311 ～ 323 (1990).
[90] Viswanath, N. A., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **15** (1), 294～306 (1994).
[91] 石田信伍，金冏繁人，加藤育男，林雅彦，窯業協会誌，**94** (5), 457～462 (1986).
[92] Christine, J. B., Ricilard, A. P., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **14** (1～2), 472～483 (1993).
[93] Christine, J. B., Steve, G. K., Richard, A. P., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **15** (1), 206～223 (1994).
[94] 同 [44], 682～687页。
[95] Escribano, P., Guillem, M. C., Guillemc Jrans, J.

Br. Ceram. Soc., **82**, 208~210 (1983).
[96] 山口悟郎，富浦煌碼，窯業協会誌，**62** (692)，4144 (1954).
[97] 轻工业部科技司，《日用陶瓷译文集》，248~249 页，轻工业部科技司，1974 年。
[98] GB 986751(1965).
[99] US 3166430(1965).
[100] US 3189475(1965).
[101] 同 [24]，193~215 页。
[102] 同 [24]，216~247 页。
[103] 同 [26]，112~113 页。
[104] 同 [23]，146 页，183~185 页，203~207 页。
[105] BG 965863(1964).
[106] BG 1214794(1970).
[107] US 2992123(1961).
[108] 王燕谋，硅酸盐通报，**14** (4)，5~12 (1995)。
[109] 中国硅酸盐学会等，《全国陶瓷色、釉料研讨会论文集》，6~9 页，中国硅酸盐学会、中伦建筑陶瓷技术装备(联合)公司，1992 年。

taotu he citu

陶土和瓷土 Clay; China Clay

孙宝岐 武汉工业大学北京研究生部
戴 强 武汉工业大学北京研究生部

1. **概述** …… 971
1.1. 陶土和瓷土的商品种类 …… 972
1.2. 瓷土矿的成因类型 …… 972
2. **瓷土的性质和工艺性能** …… 973
2.1. 矿石学特征 …… 973
2.1.1. 化学成分 …… 973
2.1.2. 矿物成分 …… 973
2.1.3. 物理特性 …… 973
2.1.4. 结构和构造 …… 974
2.2. 工艺性能 …… 974
2.2.1. 粒度分布 …… 974
2.2.2. 白度和高度 …… 974
2.2.3. 可塑性 …… 974
2.2.4. 结合性 …… 974
2.2.5. 粘性和触变性 …… 974
2.2.6. 干燥性能 …… 974
2.2.7. 烧结性 …… 975
2.2.8. 烧成收缩 …… 975
2.2.9. 耐火性 …… 975
2.2.10. 悬浮性和分散性 …… 975
2.2.11. 可选性 …… 975
2.2.12. 离子吸附性和交换性 …… 975
2.2.13. 化学稳定性 …… 975
2.2.14. 电绝缘性 …… 975
3. **瓷土的生产加工工艺** …… 975
3.1. 选矿加工 …… 975
3.1.1. 泥料的分散和捣浆 …… 976
3.1.2. 除砂和分级 …… 976
3.1.3. 杂质分选 …… 977
3.1.4. 产品脱水处理 …… 978
3.2. 超细粉碎 …… 979
3.2.1. 研磨剥片法 …… 979
3.2.2. 高压挤出法 …… 979
3.2.3. 气流粉碎法 …… 979
3.3. 煅烧加工 …… 979
3.3.1. 煅烧原理 …… 980
3.3.2. 煅烧工艺及设备 …… 980
3.4. 表面改性 …… 981
3.4.1. 常用的表面改性剂及改性原理 …… 981
3.4.2. 改性工艺及设备 …… 981
4. **产品标准及分析测试方法** …… 981
4.1. 产品标准 …… 981
4.2. 分析测试方法 …… 984
5. **经济概况** …… 984
5.1. 生产现状 …… 984
5.2. 消费结构 …… 985
5.3. 贸易状况 …… 985
6. **主要用途** …… 985
参考文献 …… 986

1. 概 述[1~3]

陶土最初是指用来制造陶器的粘土矿物原料，后来成为陶瓷业使用的术语，指一些富含铁质的带黄褐、红紫等色调，具有良好可塑性，可用以烧制陶瓷的粘土，其主要成分为高岭土。瓷土原是指用来制造瓷器的粘土矿物原料，最初是指由石英斑岩等细粒脉岩风化而成的高岭土，后来成为陶瓷业常用的术语，是高岭土的一种商品名称。因此，习惯上所称的“陶土”或“瓷土”，实际上都是指高岭土。过去以“瓷土”这一称呼较广泛，而目前则以“高岭土”这一称呼更为规范。高岭土是一种以高岭石族粘土矿物为主的非金属矿产。“高岭土”这一名称起源

于中国江西省景德镇市东郊的高岭村，这表明中国是最早发明瓷器和最早使用高岭土的国家。

陶土与瓷土是人类生活和生产中不可缺少的一种原材料。早在7000多年前的新石器时期，中国人的祖先就用陶土创造了著名的彩陶文化。2000多年前中国人发明的陶车（古称陶钧），使制陶技术进入一个新阶段。公元3世纪，中国制瓷技术达到成熟阶段，到公元10世纪，中国瓷器已远销国外，使“中国”与“瓷器”成为同义词。随着现代科学技术的不断发展，瓷土已远不仅仅是作为一般陶瓷的原料，其应用范围在不断扩大和创新，尤其是向着高、精、尖技术领域不断渗透，从优质造纸涂料到高技术陶瓷刀具、钻头，从人工合成分子筛到原子反应堆、火箭燃烧室喷嘴，以瓷土为原料制造的材料在国民经济各部门发挥着越来越重要的作用。

1.1. 陶土和瓷土的商品种类

除了“陶土”和“瓷土”外，在不同的地区及不同的工业、商业部门，以高岭土为主要成分的粘土还具有各种专用名称，见表1。

表1 瓷土的商品种类

种类	命名起源	矿石特征及地质条件	主要产地
瓷土和瓷石	起源于中国古老术语，最初用于制瓷，曾被作为高岭土的同义词	由酸性浅成或超浅成脉岩经热液蚀变或风化而成。风化带上都呈土状产出者称瓷土，半风化带较坚硬块状者称瓷石，两者之间逐渐过渡，无显著界限	江西景德镇、湖南醴陵、江苏吴县、浙江绍兴、安徽祁门、福建德化等地
球土	源于英国，是欧美陶瓷工业中的通用名称。相传最初开采时为便于运输把粘土滚成球形而得名	沉积成因，富含有机质，极细腻，具高可塑性，主要由高岭石组成。颜色多样，以黑灰为主，煅烧后，随杂质含量不同呈白、黄、赭色等	英国康沃尔半岛的德文郡及道赛特
木节土	来源于日本文献，其其色调可进一步命名。中国华北有白木节、紫木节等	产于煤系地层中，富含有机质，主要由高岭石族矿物组成，往往夹有未完全炭化的木片，其烧成收缩大，配料中用量过多对提高白度不利	中国华北，日本
蛙目粘土	日文中汉字商品名称，因土中含有中粗粒石英类似蛙目而得名	首见于日本，由花岗岩风化经短距离搬运，故分选不好，矿物成分以高岭石为主，其次有石英、云母	湖南、福建、广西、江苏等地
燧石粘土	1886年由库克命名，是欧洲的商品名称，因具有隐晶质结构，贝壳状断口，致密块状，酷似燧石而得名。中国有称“高岭岩”，山东称“焦宝石”，山西称“黑砂石”或“砂石”	产于煤层顶底板或夹层中，是在潮盆地静水条件下，受到静压力作用，脱水、固结、石化而成。多含炭质，几乎全由高岭石组成，高岭石晶体呈蠕虫状、无天然可塑性，煅烧后色白，具高可塑性，高耐火度，主要用作耐火材料	山西、湖北、辽宁、山东、安徽、江西等地
耐火粘土	冶金业使用的术语，也是一种商业名称，专指耐火度大于1580℃的沉积型粘土	产于煤系地层，属沉积成因，主要矿物为高岭石-伊利石类，也有部分非高岭石的铝矾土等	山东淄博、江苏铜山、赣榆等地
高岭质蜡石	日本的汉字商品名称，指蜡状光泽的粘土	为中酸性火山岩和凝灰岩等蚀变而成，主要矿物为高岭石、地开石，也有以叶蜡石为主的。矿石烧成收缩小，成型性能好，成分稳定，易于配方，是烧卫生陶瓷和釉面砖的良好原料	中国华东、东北，朝鲜半岛南部，日本九州及本岛西部
陶土	陶瓷业使用的术语	颜色带黄褐、红紫等色调，成分复杂，富含铁质，矿物成分以高岭石为主，具良好的可塑性，可用于制瓷	

1.2. 瓷土矿的成因类型[2,3]

瓷土矿床的分类是根据其主要成矿作用，再结合母岩、含矿岩系、含矿空间等成矿地质背景特征进行划分的。中国主要瓷土矿床可划分为五类，见表2。

表 2　中国瓷土矿床主要成因类型

成因类型	成矿地质背景	矿石特征	主要产地
风化残积型	主要由偏酸性的铝硅酸盐质岩石(如石英斑岩、花岗斑岩、花岗岩、伟晶岩等)经早期热蚀变作用和后期风化作用叠加而形成,其往往位于台地或山间盆地的残丘上	矿石呈灰白、灰黄、灰绿等色,土状、块状构造。粘土矿物主要为高岭石、埃洛石、水云母,碎屑矿物主要为石英、长石、云母	江西景德镇、湖南醴陵、福建德化
风化淋积型	产于碳酸盐岩古岩溶剥蚀面洞穴中,上部为含有机质或黄铁矿的岩系覆盖,区内无后期火山活动	矿石呈微蓝洁白色、淡黄色、褐紫杂色等,块状或疏松状构造。矿物成分主要是 10A 埃洛石,还有 7A 埃洛石、石英等	叙永两河口、庐江火龙山
热液蚀变形	一种是产于碳酸盐岩古岩剥蚀面洞穴中,区内后期火山活动强烈,或受轻微的区域变质作用;另一种是由晶屑凝灰岩蚀变而成,附近次火山岩发育,常与叶蜡石矿相伴生	矿石呈灰白、浅红、淡紫等色。致密块状、条纹状、角砾碎屑状构造。矿物组成以高岭石为主,次为 7A 埃洛石、明矾石、叶蜡石等,有的以地开石为主	苏州阳山、上饶下高州
近代及现代河湖海湾沉积型	产于河漫滩、湖沼、海湾地段,为附近的花岗岩、凝灰岩受风化形成高岭土矿物经搬运分选及硅铝胶体沉积而成	矿石为白色、灰色、灰黑、灰黄色等,泥或植物泥状结构,块状构造。矿物以高岭石为主,局部见埃洛石,另有石英、云母等	南安康垄、清远源潭
高岭土粘土岩型	产于煤系中,为煤层夹矸或顶底板,有时位于煤层附近,也有在煤系下部铝土矿层中呈夹层	矿石呈黑灰色,直至全黑,有时呈棕褐色至灰白色,焙烧后呈雪白色,致密坚硬,矿物以高岭石为主,有时见有埃洛石、地开石,另有石英、长石等碎屑矿物	淄博、大同等地

2. 瓷土的性质和工艺性能[2,4]

2.1. 矿石学特征

在矿石学中,瓷土应称为高岭土,它既是一种非金属矿,也是一种粘土岩,故其矿石学特征即为岩石学特征。从外观上看,高岭土可为致密坚硬的块状、土状或松散状,其化学成分及物理性质等变化均较大。

2.1.1. 化学成分

较纯净的瓷土,其化学成分同高岭石组粘土矿物的理论成分相近。高岭石组矿物(包括高岭石、地开石、珍珠石)的理论化学成分为 $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$(或 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$),其中含 SiO_2 46.54%,Al_2O_3 39.50%,H_2O 13.96%。属多水高岭石组的埃洛石化学组成为 $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 \cdot 2\sim4H_2O$。实际瓷土的化学成分除了 SiO_2、Al_2O_3、H_2O 以外,还常含有少量的 Fe_2O_3、TiO_2、MnO_2、CaO、MgO、K_2O、Na_2O、SO_3 等。这些成分对瓷土制品质量会产生或多或少的影响,属有害杂质。如 Fe_2O_3、TiO_2、MnO_2、SO_3 会使制品白度及耐火材料熔点降低;较高含量的 K_2O、Na_2O、CaO、MgO 会降低耐火度,并使瓷坯烧制时变形等。有害组分 Fe_2O_3、TiO_2 一般在沉积矿床中含量较高,风化型次之,蚀变型最少。瓷土中铁、钛的赋存状态可通过化学分析、反光显微镜、差热分析、红外吸收光谱分析、电子显微镜和超声波分析等手段查明。通常赋存在高岭石族矿物晶体中的结构铁占全铁的 20%～29%,结构钛占全钛的 2%～11%,其余大部分赋存于小于 0.5μm 微粒的赤铁矿、针铁矿、褐铁矿、黄铁矿、金红石、钛铁矿、锐钛矿等矿物中。Na_2O、K_2O 一般在风化型矿床中较多(2%～7%),并随风化程度的增加而增加。SO_3 一般出现于某些蚀变淋滤成因的瓷土矿床中,含量较高,呈独立矿物黄铁矿、明矾石出现。

2.1.2. 矿物成分

瓷土矿原矿是由粘土矿物和非粘土矿物所组成。粘土矿物主要是高岭石族矿物(包括高岭石、地开石、珍珠陶土、7A 埃洛石和 10A 埃洛石)及水云母、蒙脱石等,其中最常见的是高岭石和埃洛石。非粘土矿物主要是石英、长石、云母等碎屑矿物、少量重矿物及一些原生和次生矿物,如金红石、赤铁矿、褐(针)铁矿、明矾石、铝土矿等,这些含铁钛矿物和含硫矿物均属有害杂质,达到一定含量时需经选矿除去。此外,瓷土矿中还常含有机质。

2.1.3. 物理特性

(1) 硬度　瓷土的硬度较低,一般为莫氏硬度 2～3,依成分不同而略有差异。如含炭质高者硬度较低,含

硅高者硬度较高。

(2) 密度 瓷土的密度一般为2.5～2.65g/cm³，含铁质较高时，密度可超过2.65g/cm³。

(3) 粒度 瓷土粒度包括自然粒度和经技术加工成产品的细度（工艺粒度）。瓷土大部分属粘粒级（<0.003mm）和粉砂级（0.05～0.005mm）。一般颗粒越细，其工艺性能越好。

(4) 颜色 瓷土颜色主要与其所含的金属氧化物或有机质有关。一般含Fe_2O_3呈玫瑰红、褐黄；含Fe^{2+}呈淡蓝、淡绿色；含MnO_2呈淡褐色；含有机质则呈黄、灰、青、黑等色。

2.1.4. 结构和构造

瓷土矿常见的结构有凝胶状结构（颗粒极细而致密，显微镜下光性极弱）、泥质结构（小于0.01mm以下质点占绝大多数）、粉砂泥质结构（含5%～10%的砂或粉砂）、植物泥质结构（含有机质、植物残体）及变余结构（原岩残留结构）。

瓷土矿常见的构造有土状构造、块状构造、皱纹状构造或条纹状构造、角砾状构造、斑点状构造等。

2.2. 工艺性能

2.2.1. 粒度分布

粒度分布是指天然瓷土中的颗粒，在给定的连续的不同粒级（以毫米或微米筛孔的网目表示）范围内所占的比例（以百分含量表示）。瓷土的粒度分布特征对矿石的可选性及工艺应用具有重要的意义。颗粒的大小对其可塑性、泥浆粘度、离子交换量、成型性能、干燥性能、烧成性能均有很大影响。瓷土矿是否易于加工到工艺所要求的细度，已成为评价矿石质量的标准之一。各工业部门对不同用途的瓷土都有具体的粒度和细度要求，如美国用作涂料的瓷土要求小于2μm的含量占90%～95%，造纸填料小于2μm的占78%～80%。

2.2.2. 白度和亮度

白度是瓷土工艺性能的主要参数之一。瓷土的白度分为自然白度和煅烧后的白度。在105℃下烘干后的白度为自然白度，经1300℃煅烧后的白度为煅烧白度。瓷土作为陶瓷原料时，其煅烧白度更为重要。白度可用白度计测定。白度计是在3800～7000Å（1Å＝10nm）的波长下测定待测试样的反射率，并与标准试样（如$BaSO_4$，MgO等）的反射率进行比较，即得白度值（如“白度90”即表示相当于标准样反射率的90%）。

亮度是与白度类似的工艺性质，相当于4570Å波长光照下的白度。它对造纸、油漆工业是重要的参数。

2.2.3. 可塑性

瓷土与水结合形成的泥料，在外力作用下能够变形，外力除去后，仍能保持这种形变的性质即为可塑性。可塑性是瓷土在陶瓷坯体中成型工艺的基础，也是主要的工艺技术指标。通常用可塑性指数和可塑性指标来表示可塑性的大小。可塑性指数是指瓷土泥料的液限含水率减去塑限含水率，以百分数表示，即$W_{塑性指数}=100(W_{液性限度}-W_{塑性限度})$。其中塑性限度值是指将试泥搓成3mm粗细的泥条，刚好发生裂纹或断裂时的含水率；液性限度值是指用平衡锥法测定锥体15s刚好自由落入10mm深的水中时的泥的含水量。可塑性指标代表瓷土泥料的成型性能，用可塑仪直接测定泥球受压破碎时的荷重及变形大小可得，以N·cm（kgf·cm）表示。往往可塑性指标越高，其成型性越好。瓷土的可塑性依其可塑性指数和可塑性指标大小分为强可塑性（指数>15，指标>3.6）、中可塑性（指数7～15，指标2.5～3.6）、弱可塑性（指数1～7，指标<2.5）及非可塑性（指数<1）。

2.2.4. 结合性

结合性是指瓷土与非塑性原料相结合形成可塑性泥团并具有一定干燥强度的性能。结合能力的测定，是在瓷土中加入标准石英砂（其质量组成0.25～0.15mm粒级占70%，0.15～0.09mm粒级占30%），以其仍能保持可塑泥团时的最高含砂量及干燥后的抗折强度来判断其高低，掺入的砂越多，说明该瓷土结合能力越强。一般可塑性强的瓷土结合能力也强。

2.2.5. 粘性和触变性

粘性是指流体内部由于内摩擦作用而阻碍其相对流动的一种特征，以粘度来表示其大小（作用于1单位面积的内摩擦力，单位Pa·s）。一般采用旋转粘度计，以在含70%固含量的瓷土泥浆中的转速来衡量。粘度不仅是陶瓷工业的重要参数，对造纸工业也有重要意义。例如国际上瓷土作涂料时，低速涂布要求粘度约0.5Pa·s，高速涂布要求小于1.5Pa·s。

触变性指已经稠化成凝胶状不再流动的泥浆受力后变为流体，静止后又逐渐稠化成原状的特性。以厚化系数表示其大小，采用流出粘度计和毛细管粘度计测定。

粘性和触变性与泥浆中矿物成分、粒度及阳离子类型有关。一般蒙脱石含量多、颗粒细、交换性阳离子以钠为主时，其粘度和厚化系数高。在工艺上，添加可塑性强的粘土或提高细度，可提高其粘性和触变性；增加稀释电解质和水分，可降低粘性和触变性。

2.2.6. 干燥性能

干燥性能指瓷土泥料在干燥过程中的性能，包括干

燥收缩、干燥强度和干燥灵敏度等。

干燥收缩指瓷土泥料在失水干燥后产生的收缩。瓷土泥料一般在40～60℃（至多不超过110℃）温度下就发生脱水而干燥。因水分排出，颗粒距离缩短，试样的长度和体积就要发生收缩。干燥收缩分线收缩和体收缩，以泥料干燥至恒重后长度及体积变化的百分数表示。瓷土的干燥线收缩一般在3%～10%。粒度越细，比表面积越大，可塑性越好，干燥收缩越大。同一类型的瓷土，因掺合水的不同，其收缩也不同，掺水多时收缩大。在陶瓷工艺中，干燥收缩过大时，坯体容易发生变形或开裂。

干燥强度指泥料干燥至恒重后的抗折强度。

干燥灵敏度指坯体干燥时，可能产生变形和开裂倾向的难易程度。灵敏度大，在干燥过程中容易变形和开裂。一般干燥灵敏度高的瓷土（干燥灵敏度系数 $K>2$）容易形成缺陷；低者（$K<1$）在干燥中比较安全。

2.2.7. 烧结性

烧结性是指将成型的固体粉状瓷土坯体加热至接近其熔点（一般不超过1000℃）时，物质自发地充填粒间空隙而致密化的性能。气孔下降到最低值、密度达到最大值的状态，成为烧结状态，相应的温度称为烧结温度。如继续加热时，试样中的液相不断增加，试样开始变形，此时温度即称转化温度。烧结温度与转化温度的间隔称烧结范围。烧结温度和烧结范围在陶瓷工业中是决定配方、选择窑炉类型的重要参数。试料以烧结温度低、烧结范围宽（100～150℃）为宜，工艺上可以通过掺配助熔原料及将不同类型瓷土按比例掺配的方法控制烧结温度及烧结范围。

2.2.8. 烧成收缩

烧成收缩性是指已干燥的瓷土坯料，在烧成过程中发生一系列物理化学变化（脱水作用、分解作用、生成莫来石，易熔杂质熔化生成玻璃相充填于质点间的空隙等），从而导致制品收缩的性能。它也分为线收缩和体收缩两种。同干燥收缩一样，如果烧成收缩太大，容易导致坯体开裂。另外，坯料中若混有大量石英，焙烧时会发生晶型转换（三方→六方），使其体积膨胀，也会产生反收缩。

2.2.9. 耐火性

耐火性是指瓷土抵抗高温不致熔化的能力。在高温下发生软化并开始熔融时的温度称耐火度。耐火度可用标准测温锥或高温显微直接测定，也可用经验公式进行计算：

$$\text{耐火度 } t\ (℃) = \frac{360 + W_{Al_2O_3} - W_{R_2O}}{0.228}$$

式中　$W_{Al_2O_3}$　——指 SiO_2 和 Al_2O_3 分析结果之和为100时其中 Al_2O_3 所占的重量百分比；

W_{R_2O} ——指 SiO_2 和 Al_2O_3 分析结果之和为100时其他氧化物所占的重量百分比。

耐火度与瓷土的化学组成有关，纯净瓷土的耐火度在1700℃左右。当水云母、长石含量多，钾、钠、铁含量高时，耐火度降低（瓷土耐火度最低不小于1500℃）。工业部门规定耐火材料的 R_2O 含量小于1.5%～2%，Fe_2O_3 小于3%。

2.2.10. 悬浮性和分散性

悬浮性和分散性指瓷土分散于水中难于沉淀的性能，又称反絮凝性。一般粒度越细，悬浮性就越好。用于搪瓷工业中的瓷土要求有良好的悬浮性。一般可根据分散于水中的样品经一定时间的沉降速度来确定其悬浮性能的好坏。

2.2.11. 可选性

可选性是指瓷土矿石经手工挑选、机械加工和化学处理，以除去有害杂质，使质量达到工业要求的性能。瓷土的可选性取决于杂质的矿物成分、赋存状态、颗粒大小等。

2.2.12. 离子吸附性和交换性

瓷土具有从周围介质中吸附各种离子及杂质的性能，并且在溶液中具较弱的离子交换性质。一般瓷土的离子交换容量在3～50mmol/100g范围内。

2.2.13. 化学稳定性

瓷土具有强的耐酸性能，但其耐碱性能差。利用这一性质可用它合成分子筛。

2.2.14. 电绝缘性

优质瓷土具有良好的电绝缘性。利用这一性质可用它制作高频瓷、无线电瓷。电绝缘性能的高低可以用其抗电击穿能力来衡量。

3. 瓷土的生产加工工艺

瓷土的生产加工，依其产品的用途不同而分为选矿加工、超细粉碎、煅烧、表面改性等加工工艺。

3.1. 选矿加工

瓷土的选矿加工分为干法和湿法两种工艺。

干法加工工艺比较简单经济。一般是采出的原矿经过破碎机破碎至25mm左右，给入笼式破碎机中，使粒度减小至6mm左右。吹入到笼式破碎机内的热空气将瓷土的水分由采出时的20%左右降至10%左右。碎后的矿石再经配有离心分离机和旋风除尘器的吹气式雷蒙磨进

一步磨细。该工艺可将大部分砂石除去。这种方法加工的瓷土产品往往反映天然瓷土的原有性质，因此适用于加工那些原矿白度高、砂石含量低、粒度分布适宜的矿石。干法加工生产成本低，产品通常用于橡胶、塑料及造纸等工业的低价填料。

湿法加工工艺包括泥料的分散、分级、杂质分选和产品处理等几个阶段，其原则流程如图1所示[5]。

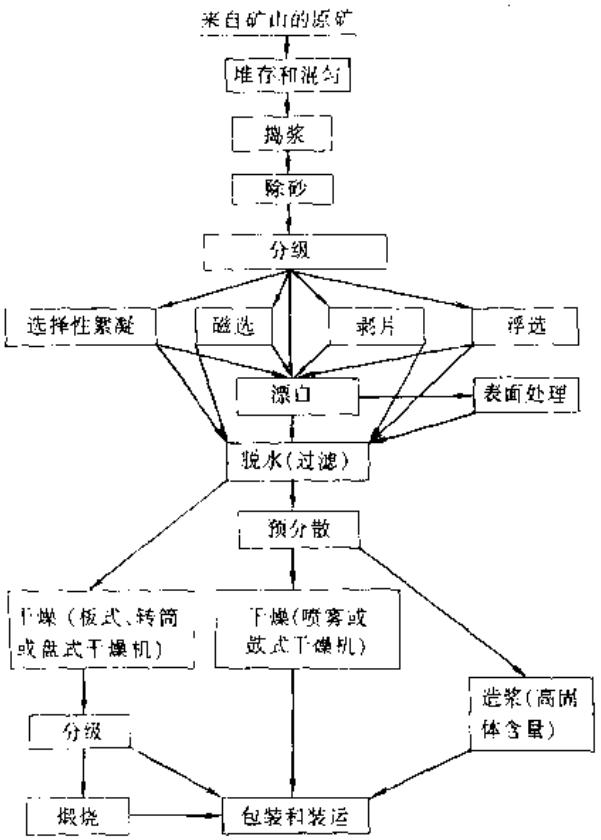


图1　瓷土湿法加工原则流程

3.1.1.　泥料的分散和捣浆[3,4]

瓷土湿选工艺中，首先要将原矿制成泥浆(称为捣浆作业)，目的是使瓷土原矿碎散，为选别作业制备适当细度的矿浆，并同时去掉大粒砂石。捣浆一般是将原土、水和分散剂加入到捣浆机内进行。图2是中国一些瓷土厂矿常用的立式捣浆机示意图。它由直径为1200mm、内壁砌有花岗岩的浆池以及位于浆池中部的机械转子两大部件组成。捣好的矿浆由上部溢流口经固定控制筛流出，沉于底部的石英和砾石从池底部排矿口用人工铁耙清除。

由于瓷土颗粒界面上带有相反电荷，颗粒之间会相互吸引产生絮凝，因此在捣浆过程中需加入适当的分散剂，以中和颗粒表面电性，使颗粒分散，并使矿浆具有流动性(矿浆浓度一般5%～14%)。常用的分散剂有氢氧化钠、碳酸钠、草酸铵、柠檬酸钠、水玻璃、焦磷酸钠、六偏磷酸钠等。

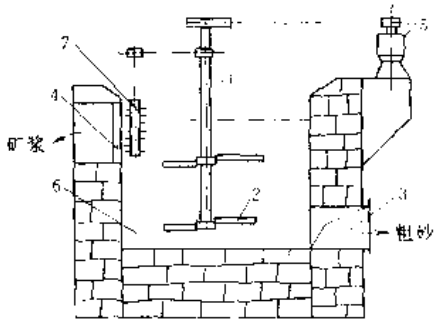


图2　单轴立式捣浆机

1—转子；2—叶片；3—排砂口；4—控制筛；5—电动机；6—浆池；7—刷子

3.1.2.　除砂和分级[4,6]

(1) 除砂　湿法除砂主要是要除掉石英、长石、云母等碎屑矿物和岩屑等较粗粒的杂质，同时也可除去部分铁钛矿物。常用的设备有耙式浮槽式分级机、螺旋分级机、水力旋流器和振动筛等。一些小型矿山则是采用沉淀池自然沉淀除砂。近年来国外采用了一种德国产的新型除砂设备——工业型构轮机。这种设备装配有数个安有锥形槽的筛斗构，当斗构经沉淀池提升到液面时，各斗构底部的箱体结构会产生自吸负压区，该负压使得瓷土矿浆顺利过筛并隔除砂砾。该机可连续卸料，设备成本较低。

(2) 分级　粒度是衡量高档瓷土产品质量的一个重要指标，尤其是涂料级瓷土。在造纸涂料加工过程中，2μm粒级含量一直是作为工作指标的控制点，要求粒度尽量均匀，既要小于2μm，又要防止研磨时发生过粉碎。因此，微细颗粒的分级是瓷土加工的重要方法。常用的分级设备有水簸、小直径水力旋流器、离心分级机等。

水力旋流器是瓷土分级中最常用的设备。它构造简单，配置紧凑，无传动部件，维护简单，不需加入分散剂，生产能力大，成本低。由于水力旋流器的分离粒度与其直径成正比，因此在瓷土微细产品分级中，需采用小直径水力旋流器。同时，因瓷土密度小，给矿浓度低，要求的溢流粒度细，故采用小锥体角度(一般为20°)旋流器。由于单个小直径旋流器生产能力低，因此，瓷土选矿中都采用旋流器组，即将数个旋流器并联起来，以提高生产能力。图3是6台小直径旋流器呈圆盘式配置的水力旋流器组示意图。

目前世界上许多瓷土矿都采用卧式螺旋离心机对瓷土进行超细分级。一般结构的卧式螺旋离心机在运转过程中，由于螺旋搅动，中粗颗粒很难沉降，易随浆浆带走，同时又夹带着相当一部分细颗粒由螺旋推送到出渣口排出，从而影响分级效果。图4是美国产的一种卧式螺旋离心机的结构示意图。在该分级机中，为了分除中粗颗粒，

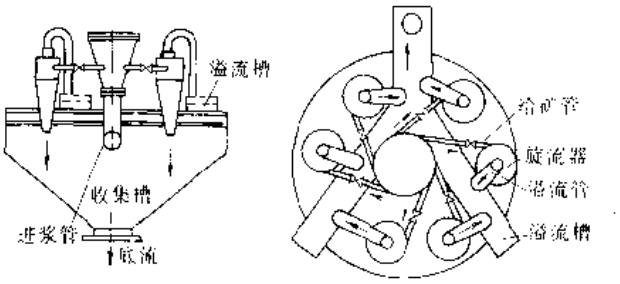


图 3　圆盘式配置小直径旋流器组示意图

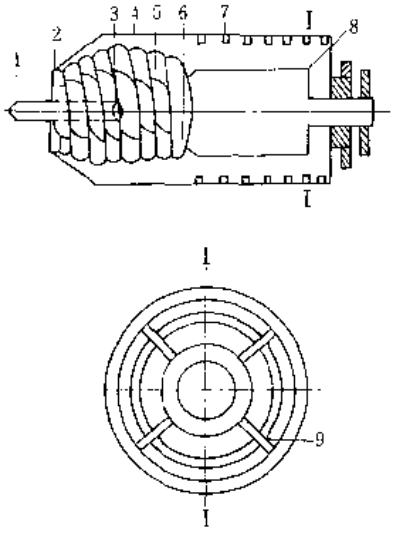


图 4　卧式螺旋离心分级机

1—进料管；2—出渣口；3—料孔；4—转鼓；5—螺旋；6—挡板；7—带状螺旋；8—螺旋筒体；9—辐条

将转鼓分成两个液区。以挡板为界，左为高速区，右为低速区。矿浆从进料管通过出料孔进入转鼓液池内，在螺旋通道内高速流动。在转鼓和螺旋高速旋转的离心力作用下，粗粒沉降在转鼓壁上，由螺旋推送到转鼓左端的出渣口排出。除去粗粒的矿浆从挡板与转鼓壁之间的环形通道流入右边的低速区。挡板的一部分浸泡在液池中，带有中细粒子的矿浆通过环形通道后，因断面突然增大 15 倍，故流速大大降低。该低速区采用的带状螺旋器，对矿浆搅动小，从而使中等粒子沉降下来，由带状螺旋反向输送到高速区，与已沉降的大粒子一并输送到出渣口排出。带状螺旋沉浸在矿浆内，其外缘与转鼓保持一定间隙，由辐条支撑在转鼓上。

3.1.3.　杂质分选[2,6,7]

（1）磁选　几乎所有瓷土原矿中都含少量的铁矿物（一般为 0.5%～3%），如铁的氧化物、钛铁矿、菱铁矿、黄铁矿、黑云母、电气石等。这些染色杂质通常具有弱磁性，可以采用磁选方法除去。

世界上第一台高梯度磁选机就是为分选瓷土而设计的。目前它也是瓷土除铁最常用、最有效的设备。图 5 是周期式高梯度磁选机示意图。该机工作时先接通电源，线圈产生的磁场使聚磁介质钢毛磁化，从而在钢毛附近产生高梯度磁场。当打开给料阀时，进入分选箱的矿浆通过钢毛后，磁性颗粒被捕获在钢毛上，其余矿浆通过排料阀排出（通过流速控制阀控制流速）。关闭给料阀和排料阀，打开冲洗阀，使清水从反向冲走夹杂在钢毛上的非磁性颗粒。最后切断电源，磁场消失，冲洗出捕获在钢毛上的磁性颗粒。

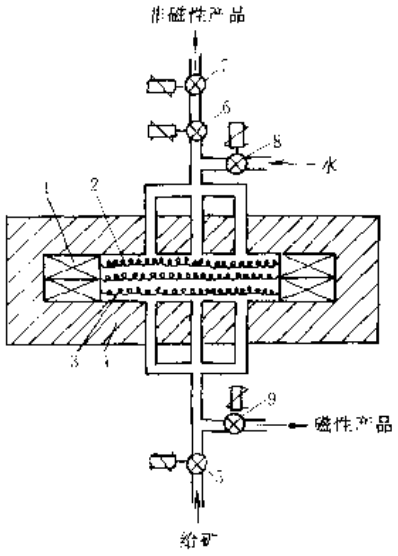


图 5　周期式高梯度磁选机示意图

1—螺线管；2—分选箱；3—钢毛；4—铠铁装壳；5—给料阀；6—排料阀；7—流速控制阀；8，9—冲洗阀

高梯度磁选处理瓷土，工序简单，产量高，成本低，无污染，适应性强，可代替传统的浮选和漂白。除了高梯度磁选外，近年来许多国家正从事超导磁选研究，其中高梯度超导磁选机可除去瓷土中微米级或亚微米级的极弱的顺磁性矿物。

（2）浮选　根据瓷土原矿所含杂质的不同，所采用的浮选方法、药剂和设备也不一样。瓷土浮选方法有泡沫浮选、载体浮选、双液层浮选和选择性絮凝浮选等。因泡沫浮选难于处理几微米以下的矿物，故不常用。

a. 载体浮选　载体浮选又称背负浮选，可用来处理 100%小于 3μm（其中 48%小于 0.5μm）的矿物（如锐钛矿、电气石、氧化铁等）。该方法是用油酸（或塔尔油、石油磺酸盐等）作捕收剂，松油作起泡剂，硅酸钠作分散剂，调整 pH 值在 9 左右。采用－325 目的方解石、萤石、重晶石等作为捕集微细矿物杂质的载体。浮选过程中，吸附了捕收剂的载体被气泡粘附后，背负着杂质颗粒上升到泡沫层，被刮板刮出，瓷土为底流产品，从而达到分离的目的。这种方法的优点是可采用普通浮选设备和药剂，分选结果较好（能除去 70%的铁钛杂质，使白度

达90%以上）；缺点是药剂消耗大，残留的药剂和载体对瓷土会产生不良影响。

b. 双液层浮选 这种方法是先在瓷土矿浆中加入硅酸钠等分散剂，调整pH=5～11之间，再加入能选择性捕收杂质矿物的捕收剂和四氯化碳，然后用有机液调和，矿浆在pH=8～12时，矿浆乳化而形成瓷土-水层和杂质-有机液层，将两者分离即得到纯瓷土。该法不用矿物载体，分选过程可在水力旋流器或重力沉淀池中进行。英国ECC公司用此法进行分离瓷土与电气石研究，以脂肪酸作捕收剂，硅酸钠和碱作分散剂，工业煤油作调和剂，药剂与矿浆搅拌混合后静置，两液分层，分别从液相和油相回收瓷土和电气石。使用过的煤油调和剂清除杂质后可重复使用。该法缺点是成本高。

c. 选择性絮凝浮选法 此法是通过加入具有选择性的絮凝剂，使瓷土产生絮凝沉淀，而其他杂质仍留在悬浮液中，静置后排除悬浮液，将絮凝物在清水中搅拌成悬浮液后再进一步分离。也可以选择另外的絮凝剂，使分散于瓷土矿浆中的杂质产生絮凝，瓷土仍呈分散状态，虹吸出悬浮液，使瓷土与絮凝杂质分离。这种方法是近20年来发展起来的被认为是最有前途的有效工艺之一。美、俄、英、德、捷克等国均采用了这种工艺，使瓷土分选能力和选矿回收率均有所提高。

（3）化学漂白 化学漂白是采用向矿浆中加入化学漂白剂，溶出瓷土中铁、钛等杂质的方法。该法对于一些牢固覆盖在瓷土颗粒表面而难以用磁选、浮选除掉的氧化铁等比较有效。瓷土的漂白可分为还原漂白和氧化漂白两种工艺。

a. 还原漂白法 还原漂白是瓷土加工工业中传统的除铁方法。其原理是：通过向瓷土矿浆中加入强还原剂，使得瓷土中难溶的Fe^{3+}转变成可溶性的Fe^{2+}，使其在随后的洗涤过程中随溶液除去，从而提高瓷土的白度。工业上最常用的还原漂白剂是连二亚硫酸钠（俗称保险粉），它对三价铁的还原反应过程如下：

$$Fe_2O_3+Na_2S_2O_4+H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4+2FeSO_4+H_2O$$

这一反应显然需在酸性介质中进行（一般控制矿浆pH=2～4）。另外，矿石性质、反应温度、药剂用量及反应时间等因素也影响漂白效果。一般要求瓷土中铁含量不宜过高；矿浆浓度12%～15%；尽量在常温下反应以避免保险粉的快速分解；药剂用量则视杂质含量及药剂分解情况而定。漂白时间不能太短，但也不能过长，否则不但浪费药剂，而且因空气中的氧会导致Fe^{2+}氧化成Fe^{3+}，影响漂白质量。另外，反应完毕应立即洗涤过滤，否则瓷土会出现表面“返黄”现象。为了避免返黄，可往矿浆中加入一定量的磷酸（或聚磷酸盐）和聚乙烯醇、羟胺（或羟胺盐）、乙二胺醋酸盐、柠檬酸、草酸等，使得Fe^{3+}与其牢固络合，避免再次被氧化。

保险粉漂白瓷土，虽可显著提高其白度和亮度，但该药剂性质极不稳定，受热、受潮及暴露于空气中都会发生分解，使得漂白过程中因自身分解而消耗的药量较大。近十几年来国际上出现了硼氢化钠漂白、二氧化硫电解漂白等新方法，其特点是在漂白过程中即时产生连二亚硫酸钠，从而避免药剂浪费，降低了成本。

b. 氧化漂白法 当瓷土的颜色是由于黄铁矿或有机质的存在而引起时，则要采用氧化漂白法。即通过加入强氧化剂，使处于还原状态的黄铁矿氧化成可溶的硫酸亚铁或硫酸铁，同时氧化有机质，使其变成易被洗去的无色氧化物。常用的氧化漂白剂有次氯酸钠、过氧化氢、高锰酸钾、氯气、臭氧等。

对于原矿中既有黄铁矿和有机质，同时又存在Fe_2O_3和FeOOH的瓷土（如美国佐治亚洲产的灰色瓷土），则需采用氧化-还原联合漂白法，即先用强氧化剂（次氯酸钠、过氧化氢）将有机质和黄铁矿氧化，将其除去，再用连二亚硫酸钠将瓷土中剩余的三价铁的氧化物还原成二价铁除去，从而实现联合漂白。

3.1.4. 产品脱水处理[6]

经过制浆、选矿的瓷土精矿，水分含量很高，而且因其颗粒极细，脱水比较困难。因此，产品的脱水在瓷土湿法加工中也是一个重要作业。瓷土脱水一般由浓缩、过滤、干燥三段作业组成。

（1）浓缩 湿法加工的瓷土矿浆固体浓度一般仅为7%～8%。经过浓缩后，精矿浓度可提高到12%～30%。常用的浓缩设备有沉淀池、耙式浓缩机、倾斜浓密箱等。

（2）过滤 瓷土过滤一般是采用压滤机。英国多采用液压自动上榨并梢式压滤机，美国多使用真空外滤式过滤机，中国则普遍使用板框式压滤机。板框压滤机额定压力为0.98～1.18MPa（10～12kgf/cm²），直径600～1000mm，50～60片滤板。每片滤板上装有滤布（滤布外为尼龙、衬里为棉布）。压滤机后端装有滤板压紧装置，以保证较大过滤面积和较高脱水效率。工作时，经浓缩的矿浆由隔膜泵打入压滤机，经3h左右压滤，使滤饼的固体含量达到67%～72%。

（3）干燥 瓷土干燥常用设备有链板式干燥机、转鼓干燥机、喷雾干燥机等。链板式干燥是一种隔焰式连续干燥设备。它是在一个隧道窑内装有一条链板运输机，瓷土泥条放在运输机上从隧道窑一端进入，从另一端输出，泥条在窑内干燥约35～40min后，使水分降至15%左右。

转鼓干燥机是将过热蒸汽通入一个转筒，使筒壁受热。给到外筒壁上的矿浆受热干燥后形成“干饼”，从转筒的一侧卸下。转筒干燥机有不同的给料方式，如矿浆喷到转鼓上或转鼓下部浸入矿浆中等。这样干燥的产品水分含量可降低至3%左右，但其处理能力较低。

喷雾干燥是一种高效率的干燥方式。矿浆以喷雾或

离心雾化的方法在通有 400～600℃热风的干燥塔中受热干燥，只需 30s 左右，即可将浓度为 50%左右的瓷土水分降至 1%以下。喷雾干燥工艺简单，自动化水平高，产品水分低。但当矿浆固体含量低于 50%时，采用喷雾干燥不太经济。

3.2. 超细粉碎

为了满足现代造纸、塑料、橡胶制品对瓷土的细度要求，必须对瓷土进行超细粉碎，其工艺主要有磨剥（剥片）法、高压挤出法及气流粉碎法等。

3.2.1. 研磨剥片法[2,5,8]

具有层状结构的粗粒瓷土颗粒往往是由许多单片叠加而成为书册状（或叠层状）颗粒。剥片工艺就是将这种叠层块状聚集体通过剥离分层的方法分成单片或减少叠加的层次，如图 5 所示。用于瓷土剥片的设备主要是剥片机或各种形式的搅拌磨机。

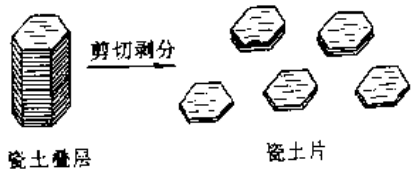


图 6　叠层状瓷土颗粒剥片示意图

图 7 是美国使用的研磨剥片机的结构示意图。该机主要由内涂 0.5mm 厚橡胶层的箱体、以相反转向安装的搅拌叶轮、电机、不同网目的夹层筛组及研磨介质球等部分组成。工作前先在箱体内充满水，接通电源、叶轮开始搅拌后，将 20～30 目玻璃珠加入槽中，然后将分散好的固体浓度 20%～50%的瓷土矿浆按一定速度加入给料箱，料浆在下部相通的两个箱体内受到介质磨剥，最后穿过 20 目/100 目/20 目筛网组成的夹层筛而流入卸料管。经过该机剥片，可使瓷土－2μm 粒级达到 80%～90%以上，而且其亮度有所提高。

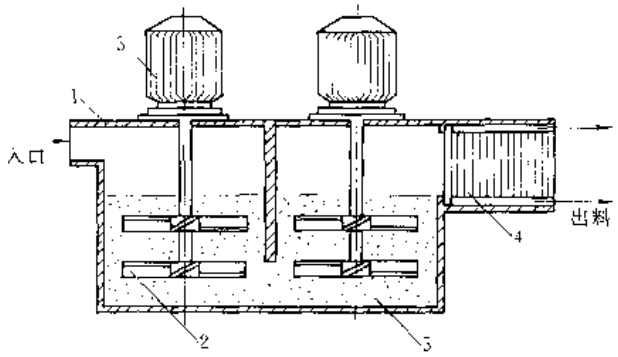


图 7　研磨剥片机结构示意图
1—箱体；2—搅拌叶轮；3—电机；4—夹层筛；
5—研磨介质（玻璃球等）

中国有关部门近年来在吸收英国的擦洗剥片机、美国、德国、捷克的研磨剥片机、日本的塔式磨机及中国砂磨机优点的基础上，研制出的碾磨剥片机（BP 型）已在工业上应用。该机主要由双层主筒体、高强搅拌装置、过滤筒及电机等组成，设备能耗低，处理量大，剥片效果好（－2μm 可达 70%以上），尤其可用来处理旋流器及螺旋离心机的低渣。

3.2.2. 高压挤出法[9]

高压挤出法所用设备称高压均浆器。它由高压泵（包括液缸体、泵阀体）和均化器（包括壳体、均质阀、调节螺杆、手轮等）两大部分组成。其工作原理如图 8 所示。高压泵将均浆器桶内的料浆加压到 20～35MPa，高压料浆从均浆器的喷嘴（表面经过硬化处理的很窄的缝隙）以 950m/s 的线速度摩擦挤出，高速喷射到处于常压区的叶轮上。当物料离开缝隙时，压力突然降低，由此产生的空穴效应使高岭石晶体叠层产生“松动”。这种空穴作用加上强大的冲击力和摩擦剪切力，使晶层之间层层剥开。该设备可使瓷土－2μm 粒级达 80%以上，达到涂料级产品的要求。

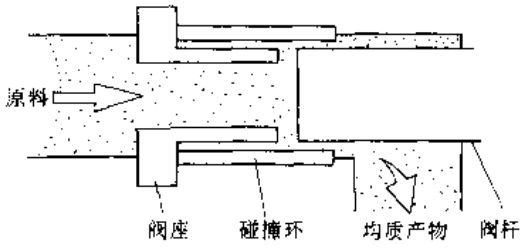


图 8　高压均浆器工作原理

3.2.3. 气流粉碎法[6]

气流粉碎是利用高压气流（压缩空气或过热蒸汽）使物料受到相互冲击（碰撞）、摩擦及剪切作用而达到粉碎的目的。常用的气流粉碎设备有扁平式、循环管式及流化床式等。经过气流粉碎，瓷土产品细度可达 1～5μm。如经预先磨矿降低入磨粒度，气流粉碎甚至可得到平均粒度小于 1μm 的产品。近年来，中国在消化吸收国外设备的基础上，成功的制造出了各种规格的流态化床式气流磨，用这种气流磨生产的瓷土产品具有白度高（无污染）、粒度分布窄、颗粒表面光滑、分散性好等优点。

3.3. 煅烧加工[16]

煅烧目前已成为瓷土加工的一项专门技术，其产品是一种特殊的瓷土。“煅烧瓷土”已成为一种专门的商品名称。

3.3.1. 煅烧原理

高岭石结构中H_2O占13.9%。煅烧就是除去这部分结构水，同时也除掉挥发性物质和有机质。

在不同的温度下煅烧时，瓷土中的高岭石矿物发生如下化学反应：

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{550\sim700\,^\circ C} Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O$$

高岭石　　偏高岭石

$$2(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \xrightarrow{925\,^\circ C} 2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 + SiO_2$$

偏高岭石　　硅尖晶石

$$2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \xrightarrow{1100\,^\circ C} 2(Al_2O_3 \cdot SiO_2) + SiO_2$$

硅尖晶石　　似莫来石

$$3(Al_2O_3 \cdot SiO_2) \xrightarrow{1400\,^\circ C} 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SiO_2$$

似莫来石　　莫来石　　方英石

当煅烧温度接近500℃时，高岭石中的羟基以蒸气状态逸出，同时晶体开始破坏。随着温度升高，脱羟速度增大，到650℃左右完全脱羟，这时水合铝硅酸盐变成由三氧化二铝和二氧化硅组成的物质，称为偏高岭石。由此制得的非晶质煅烧瓷土还可进一步加热处理，这时煅烧温度应在偏高岭石转变温度（900～1000℃）以上。由于在此温度下产生新的结晶，导致其物理性能发生变化。经1500℃煅烧的瓷土已经莫来石化，是一种烧结的耐火熟料。

经过煅烧的瓷土具有许多普通瓷土所不具有的物理化学性质，如白度高，密度小，比表面积大，吸油性、遮盖性和耐磨性良好，绝缘性和热稳定性高等。不同温度下煅烧的瓷土，物理性能有许多不同，因而具有不同的用途。在700℃以下煅烧脱羟的瓷土用来作塑料、电缆绝缘性改良剂及生产橡胶密封圈；经1000℃煅烧、具有较好油吸附值和较大比表面积、良好遮盖率和不透明性的瓷土可用于油漆工业作涂料填料和颜料，并因其白度和亮度高而作高级纸张填料（代替钛白粉可降低纸张成本）；经1300～1525℃煅烧的瓷土已莫来石化，其耐火度达1770℃，莫氏硬度7～8，耐磨性、热稳定性好，可作耐火制品填料、光学玻璃坩锅内衬等。

3.3.2. 煅烧工艺及设备

（1）倒焰窑煅烧　将经水洗达到一定纯度的瓷土放入匣钵，送入陶瓷行业通用的倒焰窑（俗称“馒头窑”）直接煅烧。为使煅烧过程中瓷土不胶结，同时为了节约燃料，入窑瓷土所含外在水分应控制在15%左右，并经粉碎使其呈粉末状。煅烧过程中，使用多根热电偶观察并控制窑内温度，使窑内各点温度尽量达到平衡。

（2）隧道窑煅烧　将精选过的瓷土经压滤机压滤使含水量降至30%制成滤饼，干燥后制成砖坯（含水分约16%），再用一定方式自动推上窑车，先送至隧道式烘房干燥，然后在长150m的隧道中煅烧。窑车在煅烧区停留25h，煅烧区从1300℃升高到煅烧结束时的1525℃，一次煅烧循环约60h。煅烧后的砖料送至破碎、分级，并经细磨到所需粒度。这样煅烧的产品为烧结的耐火材料。

（3）回转窑煅烧　采用卧式回转窑煅烧瓷土的工艺流程参见图9。瓷土矿从料仓经料斗进入破碎机进行破碎，再经提升机送入储库中，经螺旋喂料机给入球磨机中粉碎，再经螺旋输送机和提升机进入高位料仓，然后经螺旋输送机给入回转窑中煅烧。从沸腾炉中产生的高温气流从窑头进入回转窑后，与从窑尾进入的瓷土原料逆向运动，进行充分的热交换。煅烧好的瓷土从窑头流出，进入接料斗内，经冷却器冷却后，通过提升机进入成品料仓，最后给入包装机进行包装。

（4）涡旋气流煅烧　图10是美国波斯琼发明的用于瓷土粉料快速脱水的圆锥型高速气流旋涡器示意图。煅烧时，由空气预热窑产生的热空气鼓入此旋涡器，形成

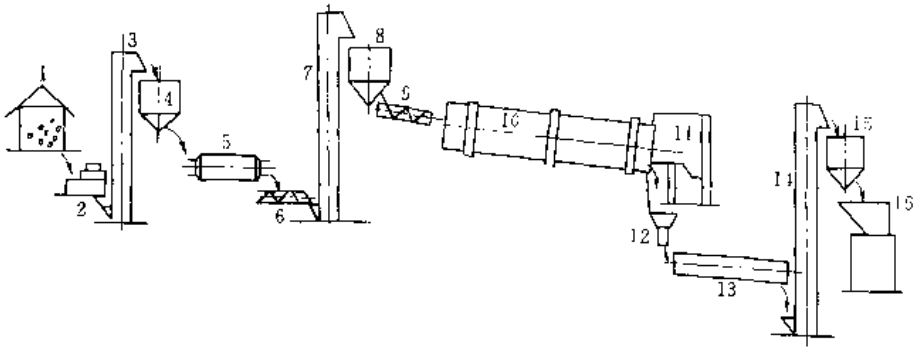


图9　回转窑煅烧瓷土工艺流程

1—料仓；2—破碎机；3、7、14—提升机；4—储库；5—球磨机；6、9—螺旋输送机；8—高位料仓；10—回转窑；11—沸腾炉；12—接料斗；13—冷却器；15—成品料仓；16—包装机

一个旋转向上的热气流，并控制脱水器产品出口处的气流温度为 600℃左右。极细的物料从图中 1 或 2 处注入，借助注入器或喷雾器分散，并以逆流方向进入圆锥内反应室中。热空气由 3 处从圆锥小直径一端以平均 50～150m/s 速度切向旋转进入，煅烧后的瓷土由最大直径 4 处排出，然后用旋风集尘器分离和收集。由此制得的非晶质煅烧瓷土还可进一步在快速脱水器或一般转炉内于 900～1000℃下煅烧成白度更高的具有新结晶和物理状态的瓷土。

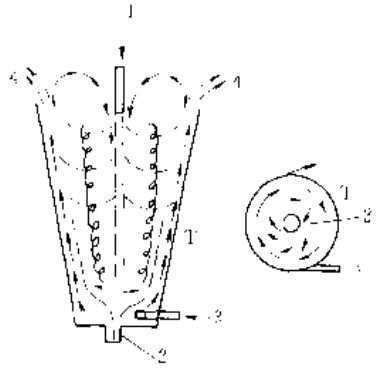


图 10　气流旋涡器煅烧原理图

3.4.　表面改性[6]

瓷土表面改性处理工艺是用特定的有机化学药剂涂敷在瓷土颗粒表面，从而改变其表面物理化学性质，尤其是与有机高分子材料之间的结合力，使其不但能够最大限度地加入到有机材料中、降低材料成本，而且可极大地改善材料的各种物理和机械性能。表面改性的瓷土是橡胶、塑料、涂料等工业部门常用的活性填料和材料性能改善剂。

3.4.1.　常用的表面改性剂及改性原理

可用于瓷土表面改性的药剂有偶联剂类和烯烃低聚物类，且以前者应用更广泛。偶联剂中应用最多的则是硅烷偶联剂。

偶联剂又称架桥剂，是一种具有两性结构的物质。它的分子中一部分基团可与矿物表面的各种化学基团反应，形成强有力的化学键合；另一部分基团则具有亲有机物的性质，可与有机高分子发生化学反应或物理缠绕，在矿物与有机高分子之间形成具有特殊功能的“分子桥”，从而把这两种性质差异很大的材料牢固结合起来，形成一种新型复合材料。

瓷土经改性后，即使在橡胶、塑料等高分子材料中的用量很大，仍可较好地分散，既可抑制无机和有机两相的“相”分离，又使瓷土有机化，降低体系粘度，改善熔体流动性能及成型加工性能，使材料的抗张强度、柔韧性及挠曲强度等综合性能得到改善。

3.4.2.　改性工艺及设备

瓷土作为有机高分子材料填料时的改性工艺可分为两种。一种称为整体处理工艺，即先将基体树脂加入反应器中，再将瓷土和表面改性剂逐渐定量加入。这种工艺常常是在塑料、橡胶等聚合材料厂内进行。通常所用的设备是塑料、橡胶行业中常用的各种捏合机。另一种工艺称为预先涂敷处理工艺，即在瓷土掺入基体树脂之前，预先进行改性，所用设备通常是混料机和球磨机、钉盘磨机、流态化床气流磨等。

图 11 是采用钉盘磨机作搅拌装置进行瓷土改性时的工艺流程。将改性剂放入带加热装置的药剂桶中(用常温下呈液态的硅烷时则不需加热)，并输送至一个特殊喷嘴，喷洒于待包覆的瓷土粉中，再将这种混合料给入下道工序的钉盘磨机内进行连续高速混合。日本生产的 Contraplex 钉盘磨机具有两个相向旋转的钉盘，可避免因周边物料运动速度低而产生的包覆不完全现象，使其包覆度达 100%。采用这种工艺可使瓷土维持较高白度，且可连续生产。

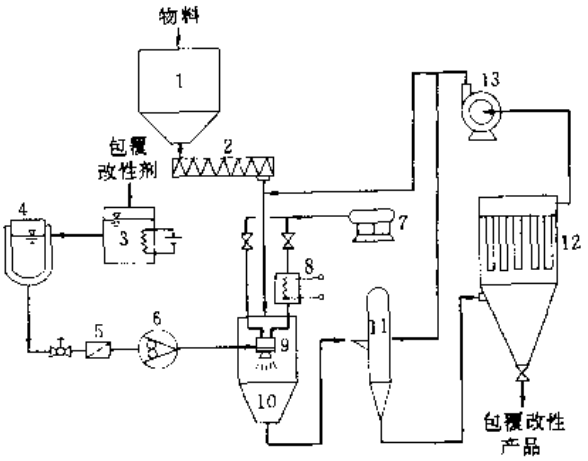


图 11　瓷土包覆改性工艺流程

1—瓷土粉料仓；2—定量给料螺旋；3—改性剂加热熔化桶；4—改性剂储药桶；5—过滤器；6—齿轮泵；7—空气压缩机；8—空气加热器；9—气液雾化喷嘴；10—雾化容器；11—钉盘磨机；12—产品收集器；13—风机

4.　产品标准及分析测试方法[2,10]

4.1.　产品标准

(1) 中国瓷土产品标准　中国国家技术监督局 1993 年批准、1994 年实施的国家标准(GB/T 14563—93)中，将国家建材局原标准(JC 318—82)中的“瓷土”这一商品名称更改为“高岭土”。在新的国家标准(GB/T

14563—93）中，高岭土产品按工业用途分为造纸工业用高岭土、搪瓷工业用高岭土、橡胶工业用高岭土和陶瓷工业用高岭土四类。产品的类型、代号、主要用途及外观质量要求见表3。造纸工业用高岭土各级产品化学成分和物理性能要求见表4。搪瓷工业用高岭土化学成分和物理性能要求见表5。橡胶工业用高岭土粉化学成分和物理性能要求见表6。陶瓷工业用高岭土化学成分和物理性能见表7。各类产品水分应符合表8要求。

表3 高岭土产品类别、外观质量及主要用途

产品代号	类别	等级	外观要求	主要用途
ZT-0A	造纸工业用	优级高岭土	白色、无可见杂质	高级加工纸涂料
ZT-0B				
ZT-1		一级高岭土		加工纸涂料
ZT-2		二级高岭土		
ZT-3		三级高岭土	白色、稍带淡黄、淡灰及其他浅色，无可见杂质	一般加工纸涂料
TT-0	搪瓷工业用	优级高岭土	白色、无可见杂质	釉料
TT-1		一级高岭土		
TT-2		二级高岭土	白色、稍带淡黄、淡灰及其他浅色，无可见杂质	
XT-0	橡胶工业用	优级高岭土粉	白色	白色或浅色橡胶制品半补强填料
XT-1		一级高岭土粉	灰白色，微黄色及其他浅色	
XT-2		二级高岭土粉	米黄、浅灰等色	一般橡胶制品半补强填料
TC-0	陶瓷工业用	优级高岭土	1300℃煅烧为白色，无明显斑点	电子元件、电瓷及陶瓷釉料等
TC-1		一级高岭土	1300℃煅烧为白色，稍带其他浅色	电子元件、光学玻璃坩埚、砂轮、电瓷及陶瓷釉料等
TC-2		二级高岭土	1300℃煅烧呈米黄色、浅灰或其他浅色	电瓷、日用陶瓷、建筑卫生瓷坯料及高级釉料等
TC-3		三级高岭土		

表4 造纸工业用高岭土各级产品化学成分和物理性能要求

产品代号	白度	小于2μm含量	45μm筛余量	分散沉降物	pH值	粘度浓度（500mPa·s固含量）	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	烧失量
	%					%				
	≥		≤		≥	≥		≤		
ZT-0A	90.0	90.0	0.02	0.02	4.0	68.0	37.00	0.60	48.00	15.00
ZT-0B	87.0	85.0	0.40	0.05		66.0				
ZT-1	85.0	80.0		0.10		65.0	36.00	0.70	49.00	
ZT-2	82.0	75.0	0.50				35.00	0.80	50.00	
ZT-3	80.0	70.0		0.50				1.00		

表 5　搪瓷工业用高岭土各级产品化学成分和物理性能要求

产品代号	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	白度	45μm 筛余量	悬浮度
	%			%	%	mL
	≥	≤		≥	≤	
TT-0	33.00	0.60	1.50	80.0	0.70	40
TT-1	36.00	0.80		78.0		60
TT-2	35.00	1.00		75.0	0.10	80

表 6　橡胶工业用高岭土粉各级产品化学成分和物理性能要求

产品代号	二苯胍吸着率 %	pH 值	沉降体积 mL/g	125μm 筛余量 %	Cu	Mn	SiO_2/Al_2O_3	白度 %
			≥	≤				≥
XT-0	6.0～10.0	5.0～8.0	4.0	0.02	0.005	0.01	1.5	78.0
XT-1			3.0					65.0
XT-2	4.0～10.0			0.05			1.8	

表 7　陶瓷工业用高岭土各级产品化学成分和物理性能要求

产品代号	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	SO_3	63μm 筛余量
	%				
	≥	≤			
TC-0	36.00	0.50	0.20	0.30	0.50
TC-1	35.00	0.80			
TC-2	32.00	1.20	0.40	0.80	
TC-3	28.00	1.80	0.60	1.00	

表 8　各类高岭土产品水分要求

产品形态	水分要求，% ≤
膏状	35
块状	18
粉状	15
喷雾干燥	2

(2) 国外瓷土标准　美国佐治亚高岭土公司造纸涂料级瓷土的质量标准见表 9。英国瓷土公司瓷土的质量标准见表 10。

表 9　美国佐治亚高岭土公司涂料级瓷土质量标准

项目		产品牌号						
		Astra-Glaze90	Astra-Brite	Astra-Cote90	Premeer (No. 1)	KSC (No. 2)	282 (No. 3)	Astra-Sheen
化学成分，%	Al_2O_3	38.38	38.38	38.38	38.38	38.38	38.38	38.38
	SiO_2	45.30	45.30	45.30	45.30	45.30	45.30	45.30
	Fe_2O_3	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	TiO_2	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44
	CaO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	MgO	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	Na_2O	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
	K_2O	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	950℃烧失量	13.97	13.97	13.97	13.97	13.97	13.97	13.97
物理性能	亮度 %	90～92	89～91	89～91	87～88	85.5～87	85～86.5	87～88
	<2μm 粒度 %	98	92		92	82	73	92
	70% 固含量粘度 mPa·s	400	250	400	200	200	200	350
	物理状态	干燥 / 泥浆	干燥 / 泥浆	干燥 / 泥浆	干燥 / 泥浆	干燥 / 泥浆	干燥 / 泥浆	干燥 / 泥浆
	水分 %	0.3～1 / 29～31	0.3～1 / 29～31	0.3～1 / 29～31	0.3～1 / 29～31	0.3～1 / 29～31	0.3～1 / 29～31	0.3～1 / 29～31
	pH 值 (20% 水溶液)	6.5～7.5	6.5～7.5	6.5～7.5	6.5～7.5	6.5～7.5	6.5～7.5	6.5～7.5
	325 目筛余量	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005

注：表中“干燥”为喷雾干燥。

表 10　英国瓷土公司颁布瓷土的质量标准

指标		产品牌号		
		Supreme (特级)	Dinkiea	SPS (经特殊加工)
化学成分，%	SiO_2	47.8	47.8	47.8
	Al_2O_3	37.0	37.0	37.0
	Fe_2O_3	0.58	0.58	0.58
	TiO_2	0.03	0.03	0.03
	CaO	0.04	0.04	0.04
	MgO	0.16	0.16	0.16
	K_2O	1.10	1.10	1.10
	Na_2O	0.10	0.10	0.10
	烧失量	13.1	13.1	13.1

续表

指标		产品牌号		
		Supreme（特级）	Dinkiea	SPS（经特殊加工）
物理性质	亮度，%	87.5±0.7	85.0±0.7	85.0±0.7
	黄色度	4.2±0.5	4.7±0.5	4.7±0.5
	−2μm 含量，%	最少 94	75.0±3.0	80.0±3.0
	+10μm 含量，% ≤	0.2	0.2	0.2
	300 目筛余量，%	0.02	0.02	0.02
	粘度浓度（0.5Pa·s），%	68.0±1.0	72.0±1.0	69.0±1.0
	平均表面积，m^2/g	12.5	10.5	10.5
	pH 值	5.0	5.0±0.5	5.0±0.5
	水分，%	一般要求 10±2，粉末状态 1±0.5		

4.2. 分析测试方法

（1）分析测试项目　不同规格的瓷土产品出厂时，往往需检测不同的项目。根据 GB/T 14563－93 的规定，造纸工业用各等级瓷土需检测白度、小于 2μm 含量、分散沉降物、粘度浓度、Al_2O_3 含量等；搪瓷工业用各等级瓷土需检测外观、悬浮物及 Fe_2O_3、Al_2O_3 含量等；橡胶工业用各等级瓷土需检测沉降体积、125μm 筛余量及水分等；陶瓷工业用瓷土需检测外观、Fe_2O_3、TiO_2、Al_2O_3、SO_3 含量等。

（2）化学分析方法　瓷土各项化学分析按中国国家标准《高岭土化学分析方法》（GB/T 14565—93）进行。

（3）物理性能及白度测试方法　瓷土各项物理性能测试按中国国家标准《高岭土物理性能试验方法》（GB/T 14564—93）进行；白度测定按中国国家标准 GB5950 进行。

5. 经济概况

5.1. 生产现状

近年来，尽管世界矿业经济衰退，但作为重要工业原料的瓷土生产仍维持了稳定的局面，在一些国家甚至出现繁荣景象。自 1987 年以来，世界瓷土年产量一直保持在 20Mt 以上，年产值约 20 亿美元。主要生产国家有美国、英国、独联体国家、韩国、巴西、德国、中国等。世界主要瓷土生产国近年的产量见表 11。

美国是世界上最大的瓷土生产国。1990 年美国瓷土产量达到创历史纪录的 9762kt。主要产地是佐治亚洲和南卡罗来纳州，其中佐治亚洲有 73 个瓷土矿山，产量占美国瓷土总产量的 87%。近年来，美国瓷土产量的 44% 为水洗瓷土；煅烧瓷土所占比例上升到占总量的 25%；气浮瓷土、剥分瓷土及瓷土原矿在总产量中的比例有不同程度的下降。

表 11　世界主要瓷土生产国产量，kt

国家	1990 年	1991 年	1992 年	1993 年
美国	9760	9140	9130①	9640
英国	3040	2910	2500	2580
独联体国家	1800	1800		
韩国	1350	1760	1860	
中国	500	500		
巴西	800	900		
德国	600	600	620	
捷克和斯洛伐克	530	500		
法国	370	340		
罗马尼亚	190	180		
西班牙	380	370		
泰国	210	260		
澳大利亚	200	200		
世界总量	23300	22000		

① 1993 年第 7 期 Mining Engineering 报道为 9.6Mt。

英国是仅次于美国的瓷土生产大国，1988 年的最高产量达到 3277kt。ECC 国际有限公司是英国最大的瓷土生产厂家，年产量占英国总产量的 90%。其主要产地在康沃尔地区。

韩国瓷土产量近年涨势迅猛，1988 年为 774kt，1989 年增至 1311kt，1992 年已达 1856kt，有可能成为世界第三瓷土生产大国。

巴西也是世界上的瓷土生产大国。其最大的瓷土生产厂家为 Cadam，1991 年其瓷土产量为 400kt，1992 年为 450kt，占巴西总产量的 45%～50%，其中 90%用于出口。该公司正扩建它在阿马帕州的 Jari 矿，预计其生产能力将达到年产 750kt。

中国是一个瓷土资源大国，但目前产量尚不高，1992 年的统计仅为 650kt。南方数省以风化型砂质瓷土和热液蚀变型软质瓷土为主，一般高岭石含量较低。北方则以沉积型硬质瓷土为主，且以煤系高岭岩最多，一般分布在煤层顶底板。国外煤系高岭岩一般储藏厚度薄（6cm 左右），质量较差，基本无开采价值。与此相反，中国煤系高岭岩储量大、矿层厚（一般 1～15m），质量好（高岭石含量在 90%以上）。主要产地有大同、准格尔、淮北、徐州等大煤田，已探明储量 1.6Gt 以上（远景储量大于 10Gt），占世界已探明储量的 10%左右，是最具特色和最有前途的瓷土资源。近年来，中国已加强了煤系高岭岩的开发加工，目前已建成 20 多家煅烧厂，主要集中在山西、陕西、河南、内蒙古、辽宁，年产量在 50kt 以上。特别是一些不景气煤矿的转产和大型煤田的综合开发，更加快了煤系高岭岩的开发速度。预计在未来几年内，煤系高岭岩将成为中国瓷土的主要来源。

5.2. 消费结构

世界瓷土主要消费领域是造纸、陶瓷、耐火材料、油漆和塑料等工业部门。1994年，美国的瓷土消费结构：造纸工业占51%，耐火材料工业占14%，玻璃纤维工业占5%，油漆和塑料工业占4%。英国ECC公司每年瓷土产量的85%用于造纸工业，10%用于陶瓷工业，其余5%用于油漆、橡胶、塑料、医药及农业等部门。中国瓷土产量的55%用于陶瓷工业，仅2%用于造纸工业，橡胶工业年消耗的瓷土粉约50kt左右。

从国际市场来看，近年来造纸工业仍是瓷土的最大消费市场。欧洲造纸工业每年瓷土消耗量为4500kt，主要用作造纸涂料和填料，其中涂料在50%以上。美国用作造纸涂料的瓷土每年在2500kt左右；芬兰造纸业瓷土消费量也高达828kt，其中525kt用作造纸涂料，303kt用作造纸填料。世界主要瓷土消费国有美国、独联体、韩国、日本、加拿大、德国、意大利、中国等。

5.3. 贸易状况

世界瓷土贸易一直比较活跃，国际市场贸易已达6500kt左右。世界主要瓷土出口国有英国、美国、捷克、巴西、中国以及法国和德国等；主要进口国和地区有日本、意大利、加拿大、德国、芬兰、荷兰、瑞典、法国、西班牙、比利时、香港和中国台湾等。

英国是世界最大的瓷土出口国，其最大生产厂家ECC公司，每年瓷土产量的85%以上用于出口。出口对象主要是西欧国家，以斯堪的纳维亚地区为主，出口产品主要是造纸填料和涂料。1991年英国瓷土出口量大约为2600kt。1994年瓷土的出口价格：涂料级75～120英镑/t，填料级50～75英镑/t，陶瓷级40～80英镑/t，瓷器级80～125英镑/t。

美国是世界上第二大瓷土出口国。作为世界最大纸张生产国的加拿大，由于其国内没有瓷土生产，所需瓷土主要从美国进口。1991年，加拿大从美国进口瓷土700kt。美国瓷土的其他出口对象主要还有欧洲（占33%）和日本（占29%）等地区和国家。1994年佐治亚洲瓷土离岸价：填料级（散装）87～91美元/短吨（1短吨＝907.185kg），涂料级（散装）86～170美元/短吨，卫生器具级（袋装）55～65美元/短吨，餐具级（袋装）120美元/短吨，煅烧土（散装）380美元/短吨。

巴西日益成为重要的瓷土出口国，1992年瓷土出口量343kt。

韩国生产的瓷土主要供国内消费，1992年其瓷土出口量为131kt。

中国目前瓷土有少量出口，出口价为30～160美元/t。另外每年消耗的100kt以上的涂料级瓷土，很大一部分需进口。

6. 主要用途[2,4,6]

（1）陶瓷工业　陶瓷工业是瓷土的传统用户，至今中国瓷土的绝大部分仍用于制造各种陶瓷。在制瓷过程中，瓷土既可作坯料，又可作釉料，是制瓷工业中的必需结合料，也是可塑成型与注浆成型必不可少的原料。用瓷土可制作日用陶瓷（如餐具、酒具、茶具、咖啡具）、建筑陶瓷（如墙地砖、釉面砖、卫生器具）、工艺陶瓷（如挂盘、壁画、花瓶、工艺美术品及精陶工艺品）、电器陶瓷（如高压瓷瓶、瓷串、开关、绝缘子及电容、电阻等无线电元件）、工业陶瓷（如耐酸容器、陶瓷管、耐腐蚀陶瓷泵、火花塞、切削工具、熔炼坩埚等。以瓷土为原料生产的特种陶瓷如高温烧结陶瓷，在高温下具有高强度、耐烧失、抗氧化、超硬耐磨、高导热、韧性好的特点，可用来制作原子反应堆、喷气飞机和火箭燃烧室喷嘴的耐高温复合材料和宇宙飞船外壳耐高温特种陶瓷片等。

在陶瓷制品的坯体中，瓷土用量一般为20%～80%；釉料中用量一般为5%～12%，以保证釉料有较好的悬浮性和稳定性。

（2）造纸工业　国外瓷土最主要的用途是造纸，其用量占世界产量的50%左右。在高级纸张中，如铜板纸、美术纸、画报纸、钞票纸、玻璃卡纸及用量很大的包装硬板纸等，都需用大量的瓷土（一般为纸张的30%）。

用于造纸的瓷土分涂料级和填料级。涂料级瓷土能增加纸张的平滑度、光泽度、不透明度、油墨吸附性能等。高档涂料对白度和细度要求较高（白度和－2μm含量均大于90%），用于刮刀涂布时，还要求低粘度和低磨耗值。涂料级瓷土用于纸张的底层，充填纸张纤维之间的空隙，以提高平滑度和不透明度。煅烧瓷土涂料是用于造纸的高档产品。由于煅烧脱除结晶水，其孔隙度和松散度增加，使纸张不透明度、油墨吸附力和吸附速度大大增加，有利于高速印刷。由于煅烧后白度高达90%以上，因此可代替部分用于造纸、油漆、搪瓷及其他工业用的钛白粉。

（3）橡胶工业　橡胶工业是瓷土（该专业多称陶土）用量较大的领域，主要用于轮胎、橡胶电缆、各种胶鞋等工业及生活制品。瓷土在橡胶中的用量从15%至200%不等。

瓷土在橡胶工业中用作填料和补强剂，可改善或提高橡胶的拉伸强度、抗折强度、耐磨性、刚性等性能。煅烧土或表面改性瓷土可替代部分昂贵的炭黑和白炭黑，生产浅色橡胶制品。

（4）塑料工业　瓷土在工程塑料和通用塑料中的用量较大，加入量为10%～40%。它在塑料工业中也是作填料和补强剂，可以增加或改善塑料制品的机械强度、刚性、耐热性、耐候性、电绝缘性、耐磨性、抗硬化性、尺寸稳定性、表面光洁性等。

普通瓷土可用于聚合树脂和苯酚；煅烧瓷土可用于

聚氯乙烯及电缆，改善塑料电性能；改性瓷土可用于低密度的聚氯乙烯及尼龙。由于改性瓷土分散和交联性好，可明显提高制品性能，如成型收缩率、潮湿敏感性、应力开裂等。

(5) 搪瓷工业 搪瓷涂料由多种非金属矿和金属氧化物组成，其中瓷土是重要原料。其他原料还有长石、石英、萤石、硼砂等。瓷土具有优良的悬浮性能，可使釉浆悬浮度好、分散和涂着均匀。

(6) 耐火材料工业 瓷土具有很高的耐火度(1580～1770℃)，可作为冶金工业及高级玻璃工业的耐火材料，广泛应用于各种高炉、热风炉、玻璃窑等的耐火砖、高镁铝砖、各种炉衬和出铁口泥塞等。耐火粘土砖是以熟料作骨料，以粘土作结合剂的耐火制品。普通耐火砖产量约占中国耐火材料总量的60%以上，是瓷土应用的一个较大领域。

高质量的瓷土还用于生产光学玻璃、水晶、玻璃纤维的熔炼坩埚或拉丝坩埚，这种坩埚具有高的耐玻璃侵蚀性，具有一定的高温强度及热稳定性，可代替价格昂贵的铂、镍坩埚。

(7) 化学工业 在化学工业中瓷土可用来生产氯化铝和聚合氯化铝，是化学工业中的重要化工原料，广泛用于工业和生活用水的净化剂，特别是污水处理方面。在石油、造纸、印染、医药、铸造等部门也广泛应用。聚合氯化铝是一种新型水质净化剂，用量少，效率高，使用方便，其净水效果比硫酸铝高7～8倍。在一些缺少铝土矿的国家，由瓷土生产的硫酸铝可作为炼铝原料。生产氯化铝后的残渣，为纯度较高的SiO_2，经进一步处理，可生产白炭黑。

瓷土在700℃烧结变成无定型化，富有活性，在其中加入一定量的NaOH，在50～100℃条件下进行水热合成，可得到较高产率的Na-A型沸石，应用A型沸石可生产人工合成4A分子筛。这种分子筛具有较高的稳定性，选择性吸附强，对极性分子有很强的亲和力，能紧紧地将吸附物质包裹在晶格中，吸附后受热又能解吸，可循环使用。目前世界各国都逐渐采用4A分子筛代替三聚磷酸钠生产无磷洗衣粉，来避免含磷洗涤剂引起的环境污染。用瓷土和SiO_2在90～110℃进行水热合成生成的高硅X型和Y型沸石，用作石油工业催化剂原料，具有优良的催化性能、抗磨性和选择性。

(8) 白水泥 白水泥的主要原料为石灰石、瓷土和硅石，其中瓷土用量为15%左右。瓷土是作为粘合剂、增白剂和充填料而成为白水泥的主要原料之一。白水泥中加入的瓷土以风化型瓷土较适合，要求烧成白度在80以上。

(9) 玻璃纤维 瓷土是生产玻璃纤维的重要原料，其用量在中碱玻璃纤维中为10%左右，在无碱玻璃纤维中为25%～50%。玻璃纤维作为一种无机纤维，具有一系列优越性能，如轻质、高强、耐高温、耐腐蚀、吸声、保温、吸湿性低、伸长小、电绝缘性好等，因此在电机、机械、冶金、石油化工、汽车、造船、飞机、冷藏、建筑及国防工业中得以广泛应用。玻璃纤维所用瓷土要求铁含量不得过高，否则会影响热透性而消耗能源。

(10) 涂料工业 瓷土在涂料中用作填料，一般用量为5%～15%。瓷土的掺入使涂料具有较好的覆盖能力，改善漆膜的光滑度、耐磨性、稳定性。另外由于瓷土为中性矿物，化学性能稳定，具有很好的悬浮性，使涂料具有良好的流动性。高白度的瓷土在涂料中可代替部分昂贵的钛白粉等颜料以降低成本。

工业涂料主要是使用经水洗、剥分、煅烧的瓷土。粒度较粗的瓷土一般用于无光或平光漆，粒度细者则用于高光泽油漆中。

(11) 粘合剂 各种磨具制品中，如刚玉、金刚石、砂轮、油石、切割刀片等，大量使用瓷土作粘合剂。

油灰、密封材料、嵌缝材料中也用瓷土作粘合剂，它能使制品表面更光滑，易挤压成型。

(12) 其他用途 在农业上，瓷土用作化肥、农药、杀虫剂的载体，稀释其浓度，使之均匀地分散于农田，并保护人体避免高浓度农药的侵害。此时瓷土用量一般大于90%。

质地细腻、白度高的瓷土可用作化妆品的填料。要求瓷土分散性好，不混杂质。

此外，瓷土还在印刷油墨、墨水、食品、铅笔、蜡笔、油毡、饲料等行业中用作填料或粘合剂。

参考文献

[1] 杜海清、唐绍裘编著，《陶瓷原料与配方》，1～5页，轻工业出版社，北京，1986年。

[2] 郭守国、何斌主编，《非金属矿产开发与利用》，1～29页，中国地质大学出版社，武汉，1991年。

[3] 陶维屏主编，《中国工业矿物和岩石》(上册)，179～217页，地质出版社，北京，1987年。

[4] 戴长禄等编著，《高岭土》，1～38页，128～153页，中国建筑工业出版社，北京，1983年3月。

[5] 姚书典主编，《非金属矿物加工与利用》，科学出版社，97～115页，北京，1992年。

[6] 孙宝岐等编著，《非金属矿深加工》，150～166页，174～176页，冶金工业出版社，北京，1995年。

[7] 《非金属矿工业手册》编委会，《非金属矿工业手册》，747页，931～946页，冶金工业出版社，北京，1992年。

[8] 胡永平编译，"一种高效研磨剥片机"，国外非金属矿，(2)，37～42(1989)。

[9] 付东、韩文华，"高压均浆器及其在矿物粉体加工中的应用"，矿产保护与利用，(4)，31(1995)。

[10] 中华人民共和国国家标准，《高岭土及其试验方法(GB/T 14563～GB/T 14565—93)》，中国标准出版社，北京，1994年。

tezhong dongwumao

特种动物毛 Specialty Hair Fiber

周启澄 中国纺织大学

1. **结构与性能** …… 987
2. **主要品种** …… 988
2.1. 山羊绒 …… 988
2.2. 马海毛 …… 988
2.3. 骆驼毛 …… 988
2.4. 兔毛 …… 989
2.5. 牦牛毛 …… 989
2.6. 羊驼毛 …… 989
2.7. 其他动物毛 …… 989
2.7.1. 鬃 …… 989
2.7.2. 羽绒 …… 990
基本参考文献 …… 990

特种动物毛在国外原指产自某些牛科山羊属和骆驼科及原驼属动物可供纺织的毛发，后来扩展到包括某些毛皮动物的毛发。中国一般泛指除绵羊毛以外可供纺织的毛发，主要有山羊绒、马海毛、骆驼毛、兔毛、牦牛毛(绒)、羊驼毛等。通常和绵羊毛混用，少量纯纺。制成的纺织品具有特殊服用性能和风格，大多用以制造高档纺织品。特种动物毛发大多由粗刚毛和细绒毛混合生成，即为异质毛，纺织工业常利用其中的细绒毛。原毛要通过手工分拣或机械分梳的方法，把粗刚毛与杂质尽量除去，留下细绒毛。因此原毛毛被中的细绒毛含量及其性能是十分重要的。部分特种动物毛有天然颜色，制成纺织品之前有时需先行脱色，也有利用其天然色泽制造有色产品的。特种动物毛与绵羊毛相比，产量有限，而且资源大多分散于边远交通不便的地区，采集较困难，质量难以规范化。但其制品性能优良而独特，价格比羊毛制品昂贵，故经济效益比羊毛高。

1. 结构与性能

特种动物毛纤维和绵羊毛一样，也是由外表的鳞片层，毛杆的皮质层和毛芯的髓质层构成。绒毛绝大多数只有鳞片层和皮质层，某些品种如兔毛绒毛也有髓质层。粗毛则一般都有髓质层，品种不同其鳞片的大小和形状也不相同。皮质中的正、副皮质细胞在纤维中的分布情况，各品种也互不相同。正、副皮质细胞分别各排列在纤维一侧者，纤维卷曲便多；正副皮质细胞杂乱分布或呈环状分布者，则纤维挺直，无卷曲。

特种动物毛和绵羊毛一样，都属于复杂的蛋白质化合物。因其化学成分与动物的角和人的指甲相当，故构成各种毛纤维的蛋白质又叫角朊。构成角朊的化学元素主要有碳（约占50%）、氢（约占7%）、氧（约占20%）、氮（约占20%）、硫（约占3%）。不同种类的毛含量略有上下。毛的角朊和丝的丝朊虽都是蛋白质，但丝朊中不含硫，故含硫是各种毛区别于其他各种纤维的最主要化学特征。

角朊的主要组成是多种氨基酸，如胱氨酸、谷氨酸、亮氨酸、精氨酸、组氨酸、酪氨酸、丙氨酸等等。其中，最重要的是含硫的胱氨酸。一般而言，毛纤维愈细，则其含硫量愈多、氢和氮也有这种趋势，碳与氧的含量则与纤维细度无关。

特种动物毛的化学特性和绵羊毛差不多但比羊毛敏感。

(1) 水对毛的作用　角朊在冷水中不溶解，但久浸于水也有轻微的水解。毛在热水中缓慢溶解，同时分离出氨及硫化氢。在沸水中，毛开始溶解，加热至200℃会完全溶解。毛在水中会迅速膨化（直径变粗）。室温条件下毛在甘油或无水酒精中不起变化。

水温在80～100℃或蒸汽温度在100～115℃，毛纤维强度会显著降低。水温在110℃以上或蒸汽温度在115℃以上，毛就被破坏。

(2) 酸对毛的作用　弱酸溶液对毛无损害。酸性染浴如浓度适当，煮沸也不损害毛。但如毛已受过碱性破坏，则在酸性染色中，毛的特性会极大地恶化。毛受弱酸性溶液处理，就能吸收酸液并牢固保持，虽经冲洗或煮沸，都不能把酸除去。与浓硫酸短时间作用，并不损伤毛，

但时间一长，毛便变成暗色，最后溶解。浓硝酸在常温下能使毛变成黄色（胨黄色反应），毛发生膨化、分解，并被溶解。

(3) 碱对毛的作用 碱对毛有强烈影响。0.1g/L的苛性碱溶液，在60℃即会剧烈破坏毛。温度高，破坏作用更强。碳酸钠破坏作用虽小，但对毛的强度、伸度有强烈不良影响，温度高时，碳酸钠溶液还会使毛的弹性剧烈降低。浓度为35%～40%的苛性碱，在室温下，会使毛纤维的鳞片合并成为整块，使毛纤维具有更高的强度和染色坚牢度。纤维具有强烈光泽和结实的手感(类似棉的"丝光")。

(4) 其他药剂对毛的作用 氯会与角朊化合，使毛的可伸性变小，同时毛的皮质层的角朊变为氯化角朊，在水中强烈膨化。亚硫酸和双氧水可对毛进行漂白，对毛无大的损伤。紫外线会破坏毛，但在天然纤维中，毛还是最耐晒的。

2. 主要品种

2.1. 山羊绒

山羊绒（cashmere wool）是从绒山羊和能抓绒的山羊取得的绒毛，是贵重的纺织原料。纤维手感滑糯，细软，保暖性好。可以用10%～100%的含绒率与细羊毛混纺制成羊绒衫、围巾、羊绒花呢和羊绒大衣呢等，也可与蚕丝交织制造高档丝绒织物。国际市场常以历史上山羊绒集散地"克什米尔"作为山羊绒的代称，中国谐音成"开士米"。

绒山羊主要分布于高寒地区，在粗长的毛被底层，富有细软的绒毛。通常在每年春夏之交的脱毛季节，用铁梳子从绒山羊身上梳（抓）取绒毛。一只山羊能梳得200g绒毛。梳得的绒毛要经过分梳工艺，除去粗毛、皮屑和尘土杂质，就可分离出洁净的山羊绒，叫做"无毛绒"，一般要求含粗毛率不超过0.2%，含草杂、皮屑率不超过0.3%。分离出来的粗毛可用作填充料或粗毛毯的原料。山羊绒有白、青、紫等颜色，以白绒为最优，可用于各种彩色的产品。紫绒产量最大，一般只能用作深色产品。山羊绒有稀而深的不规则卷曲，无髓质层。鳞片紧贴于毛干，故纤维有特殊光泽。鳞片密度约为60～70个/mm，细绒毛上有的鳞片呈环状，包裹毛干。绒毛直径7～26μm（粗毛直径70～90μm），中国山羊绒平均直径14.5～16.0μm，伊朗山羊绒平均直径17.5～19.0μm，印度、阿富汗、巴基斯坦所产在两者之间。绒毛平均长度为35～45mm，因卷曲深，自然长度仅为伸直长度的三分之一。单根强力为4.4～4.9cN，和细羊毛相近。断裂伸长率约40%。密度为1.27g/cm³，略小于羊毛。吸湿性比羊毛强，对酸、碱的反应比细羊毛敏感，在较低浓度和较低温度下，碱对羊绒的损伤比羊毛显著，对含氯的氧化剂极为敏感。有低温上色特性，70～80℃时，上色率最高。原绒含脂率<3%。中国的山羊原绒标准是中国国家标准（GB/T 13830 92）。全世界产量无精确统计。贸易量约6kt/a，其中中国约占一半。世界山羊绒主要消费国是美国、英国和日本。

2.2. 马海毛

马海毛(mohair)是指安哥拉山羊所产的长而有强烈光泽的毛。名称源于阿拉伯语，意指"丝样的毛织物"。原产于土耳其安哥拉省，后来美国、南非也有出产。可与羊毛混纺或单独纯纺，织制针织毛衣、运动服、西装面料、提花毛毯。还可利用其粗长、闪光特色，制造人造毛皮、玩具绒、长毛绒、假发套和装饰带等。产品有爽滑手感和华丽外观，洗后不易收缩，而且不易沾染灰尘，因此产品久用如新。但各级马海毛品质差异很大，细而有光的高级毛用于制造套装和针织品，但因悬垂性略差，女装不常用；中级毛用于制作长毛绒、披巾、毯子等；低级毛用作衬里织物或粗呢。

马海毛纤维表面的鳞片平而宽，紧贴于毛干，重叠少，故纤维表面光滑。马海毛皮质层大部为正皮质细胞，少量副皮质细胞环状或杂乱排列，因此纤维挺直少卷曲。纤维强度高，弹性好，断裂伸长率约30%。对化学药剂的反应比羊毛敏感。皮质层细胞间存有空气间隙，因此毛质轻而膨松。对细菌、霉菌或碱的侵害程度比羊毛更甚。颜色以白为主，也有棕色、驼色。随着山羊年龄的增长，马海毛纤维变粗，髓毛、粗死毛含量增加，光泽也变差，品质降低。羔羊的马海毛直径为20～24μm，1岁羊的马海毛直径为30μm，以后一直可增到60μm。小山羊的马海毛含有髓毛不到1%，大山羊的马海毛含有髓毛明显增多。马海毛一年能生长200～250mm。平均每头年剪毛量2.5kg。美国、南非一年剪二次，毛长100～150mm；土耳其一年剪一次，毛长200～250mm。春毛含脂率5%～8%，秋毛含脂率3.5%～7.0%。植物杂质含量<0.25%。世界年产量约16kt，近年澳洲、新西兰也开始繁殖安哥拉山羊。中国西北中卫山羊毛也属马海种。

2.3. 骆驼毛

骆驼毛（camel hair）是从骆驼身上取下的毛。供纺织用的骆驼毛多取自双峰驼。分布在中国西北到华北和中亚一带。一般在自然脱毛季节收集得来，不用剪毛或抓（梳）取。纤维富有光泽，保暖性好，不易缩绒。骆驼毛中含细绒毛约40%～60%，称为驼绒，粗毛则称为驼毛。绒毛用于制造针织品、外衣面料和毛毯。粗毛则多用于工业用织品，如榨油滤布。驼绒多以原来的驼色制成产品，有天然风格。制造高档品的驼绒需经分梳，但因骆驼毛中含两型毛，分梳所得绒毛细度离散可达30%～40%。

驼绒平均直径14～23μm，长度40～130mm，单根强力6.9～24.5cN，比羊毛大。粗毛平均直径50～200μm，长度40～400mm，单根强力44～59cN。驼绒含有不少有髓毛，这是驼绒特征之一。驼绒鳞片约40～90个/mm，呈不完全覆盖，因此缩绒性特差。绒毛的髓质层呈间断形。粗毛的髓质层呈连续的细窄条形，其粗细不到纤维直径的一半。含脂率粗毛不到1%，绒毛4%～5%。中国的骆驼原绒标准是中国国家标准(GB/T 13831－92)。骆驼毛产量无精确统计。全世界约有骆驼200万头，每头年产毛量2.25kg左右。中国出口骆驼毛数量居世界首位，质量也好。蒙古、伊朗、巴基斯坦等国也有输出。主要输往英国、德国和美国。

2.4. 兔　毛

兔毛(rabbit hair)是家兔毛和野兔毛的名称。纺织用的兔毛取自安哥拉兔和家兔。安哥拉兔毛细长洁白，纤维手感滑软，质轻保暖。家兔毛较次，野兔毛则品质低下，只能供制毛笔和作填充料用。安哥拉兔早先在西亚繁育，后来法国、英国、德国、前苏联、日本和中国先后培育成各自的品系。兔毛可与羊毛混纺或纯纺，产品表面带茸毛，手感特滑，风格独特。可以用于制造兔毛衫和高档套装用料。兔毛制毡特别美观，用作高档礼帽。兔毛还可用于制造人造鹿皮。

兔毛由绒毛和粗毛组成。细绒毛的鳞片呈锐三角形覆盖，排列细密。粗毛鳞片排列平缓。兔毛鳞片排列紧密，表面平滑，因此有特殊光泽。无论是绒毛还是粗毛，都有发达的髓腔。绒毛的髓腔呈断续状，多为单列。粗毛有连续髓腔，3～5列不等。这是兔毛易吸湿(平衡回潮率约比羊毛高3%)、密度小(约1.10g/cm³)、强力小(单根强力约为细羊毛的一半)、保暖性好等重要原因。

兔毛因品种、产地等不同，含绒率各异。但绒毛大多占85%以上，粗毛含量在2%～10%之间。含油率约1%。平均细度11.5～15.9μm(其中绒毛5～30μm，粗毛30～100μm)。80%的纤维细度在10～15μm。长度随兔种和剪毛间隔的时间而异，长毛兔每季剪一次的毛长达70～90mm，每年剪一次的毛长则在120mm以上。因长毛兔每年要自然脱毛4次，故通常每季剪毛一次。

兔毛皮质层内正、副皮质细胞杂乱排列，故纤维卷曲少，卷曲弧度浅，另外纤维表面光滑，故纤维之间抱合力较差，纯纺有一定困难，需加能增强抱合的油剂。兔毛强度较低，加工过程中易产生飞毛和落毛。兔毛粗纺织物穿着时易掉毛、起球，故需作专门处理。兔毛用酸性染料与羊毛同浴染色时，上色的深度比羊毛浅。兔毛沸水缩率为羊毛的5倍，故染色时间不能太长。中国长毛兔兔毛标准是中国国家标准(GB/T 13832－92)。

世界兔毛年产量波动较大，约10kt，中国产量约占80%～90%，大部分以原料出口。

2.5. 牦牛毛

牦牛毛(yak hair)是取自牦牛的毛。含有绒毛和粗毛，其绒毛可作高档纺织品的原料。牦牛是中国西部高寒地区的特有家畜。牦牛毛中绒毛含量高的可达70%，一般为30%以上。有髓毛少，且毛髓含量也少。纤维强度和伸长度与羊毛相近，单根绒毛强力4.1cN，粗毛8.6cN，断裂伸长率绒毛为44%，粗毛为54%。绒毛直径18～25μm，长度40～60mm，有不规则卷曲。鳞片呈环状紧贴于毛干，鳞片轮廓不太清晰。皮质细胞比羊毛稍宽而长。牦牛粗毛直径在55μm以上，长度可超过200mm，外形平直，表面光滑。牦牛毛毡缩性差。毛被中还存在两型毛，细度较均匀，毛髓含量少。牦牛毛含油率约6%。牦牛毛多为黑色、黑褐色或杂有白毛，不利于染色。一般供制造深色产品。中国甘肃产的白牦牛绒为珍贵纺织原料，性能接近山羊绒。中国牦牛原绒标准是中国国家标准(GB/T 12412－90)。剪取的牦牛毛不容易分梳；抓(梳)取的牦牛毛则基本上是绒毛，易于分梳去粗。牦牛绒与羊毛混纺可制造高档呢料、毛毯、毛衫等。产品平整，不易变形，不缩水，可防水，弹性良好。牦牛粗毛可做衬垫织物、毛毡、帐篷等。长度在165mm以上的粗毛还可作假发和装饰品等。世界年产牦牛毛约3.5kt，中国占90%。

2.6. 羊驼毛

羊驼毛(alpaca)是南美洲西海岸高原地带特产动物羊驼的毛。有银色光泽，长度很长，形成长毛束从羊驼身上挂下来。在羊驼身上不毡结，也不脱毛。每年可长出100～150mm。每2年剪毛一次，毛丛长度200～300mm。毛色有白、浅黄、褐、灰、浅棕、深棕、黑和杂色等，以白色为最珍贵。平均直径18～30μm，细度离散系数25%～30%。混有少量有髓毛。可与羊毛混纺，制造外衣料或长毛绒。羊驼毛长毛绒的商品名也叫："阿尔派加(alpaca)"，产品畅销欧美。

2.7. 其他动物毛

2.7.1. 鬃

鬃(bristle)是猪背脊中部粗硬长毛及其他部位长于51mm的毛。猪鬃和其他一些家畜颈项上的粗硬长毛(鬣)和尾毛以及某些粗长身毛都归入鬃类，统称鬃尾毛，包括猪鬃、马鬃、马尾、牛尾、牦牛尾和腹毛等。商业上还把山羊胡、獾针毛、狗尾、狼尾、黄鼬尾、松鼠尾等也归入此类。鬃尾毛纤维弹性好，韧性强，坚牢挺括，粗硬耐摩，并有良好的耐湿、耐热、耐酸性能。

猪鬃平均直径150～250μm，梢部常有分杈。颜色有黑、白两种。中国出口约占世界贸易量的75%，主要消

费国为英国、美国、日本、德国、俄罗斯、法国。主要用于制造衣衬，也用于制刷。

马鬃、马尾弹性好，变形恢复能力强，纤维长度250～1000mm，直径100～350μm。世界总贸易量约3kt，中国约占17%。主要用于制造衬布、筛网、发网和乐器的弓弦等。

黄鼬尾、松鼠尾、羊獾尾等主要用于制造毛笔和刷子。中国年产量约500t。

2.7.2. 羽 绒

羽绒（feather and down）取自鸡、鸭、鹅等家禽羽毛底部的绒毛，有时也包含较细软的羽毛。一般用作保暖充填料，在使用之前需经除灰、分毛、水洗、脱脂、消毒、防腐、提纯等处理，获得的是含绒子、毛片、薄片等的混合填料。绒子含量高、蓬松弹性好者为优质品。用于羽绒服装、被褥、睡袋等的充填。

基本参考文献

1. 陕西工业大学主编，《毛纤维材料学》，纺织工业出版社，北京，1962年。
2. 王文光等编，《毛纺学》，纺织工业出版社，北京，1981年。
3. 汪家蘭编，《国外羊毛生产及其贸易》，纺织工业出版社，北京，1988年。
4. 姚穆等编，《纺织材料学》，第2版，纺织工业出版社，北京，1990年。
5. 陈维稷主编，《中国大百科全书·纺织》，中国大百科全书出版社，北京，上海，1984年。
6. 周启澄等编译，《第八届（1990，新西兰）国际毛纺织研讨会论文精选》，中国纺织大学出版社，上海，1991年。
7. Т.И. 库兹涅佐夫著，蒋锡生、缪炎生译，《羊毛学》，纺织工业出版社，北京，1956年。
8. Matthews, J. M., "Matthew's Textile Fibres, Their Physical, Microscopical and Chemical Properties", 6th ed., Wiley, New York, 1954.
9. Von Bergen, (ed.), "Wool Handbook", 4th ed., Inter. Science Publ., London, 1975.
10. "Proceedings of the 8th International Wool Textile Research Conference", WRONZ, Christchurch, New Zealand, 1990.
11. 《全国纺织标准目录》，纺织总会标准化研究所，北京，1994年。

te
铽 Terbium

见稀土元素。

ti he tihejin

锑和锑合金 Antimony and Antimony Alloys

赵天从 中南工业大学

1. **锑** …… 991
1.1. 概述 …… 991
1.2. 资源 …… 992
1.3. 性质 …… 992
1.3.1. 物理性质 …… 992
1.3.2. 化学性质 …… 993
1.4. 生产方法 …… 993
1.4.1. 采矿 …… 993
1.4.2. 选矿 …… 993
1.4.3. 冶炼 …… 993
1.4.4. 精炼与精制 …… 994
2. **锑合金** …… 995
2.1. 类型 …… 995
2.2. 蓄电池栅极、铅极及接头零件 …… 995
2.3. 轴承合金（轴瓦） …… 996
2.4. 锑青铜 …… 996
2.5. 印刷合金（活字金） …… 996
2.6. 电缆包皮 …… 996
2.7. 铅板、铅管和铅箔 …… 996
2.8. 焊料 …… 996
2.9. 软管 …… 996
2.10. 弹丸 …… 996
2.11. 白镴 …… 996
2.12. 硬铅 …… 996
3. **分析方法** …… 997
4. **毒性** …… 997
5. **经济概况** …… 997
参考文献 …… 998

1. 锑

1.1. 概 述[1]

锑 [7440-36-0] Sb，原子序数为51，原子量为121.75。在周期表中是第VA族元素，位于砷、铋之间。是有色金属之一，属于重金属，世界年产量很少，约70kt左右，通常列为稀有金属。

锑的天然硫化物（辉锑矿 Sb_2S_3）具有钢灰色，古希腊人用作药物和妇女画眉的化妆品。直到公元50年，人们仍然将硫化锑误认为金属锑，16世纪初，德国僧人B. Valentinus才著文将金属锑与其硫化物分开，并对金属锑的用途、性质及提取方法作了详细的介绍，此书被誉为人类认识金属锑的开端。“Antimony”这个英文名，系由希腊anti和monos两个字组成，原义是很少单独出现的金属。锑能使黄金变脆而影响其延展性，早为古炼丹家所知，因而西文名之为antimony regulus。随着印刷业的兴起，锑在铅、锡、锑印刷合金中显示的特殊功能，才开创了其在工业上应用的新纪元。19世纪初锑作为铅的硬化剂广泛用于制造榴霰弹，因而在第一次世界大战中曾称锑为“战争金属”。1839年美国人巴比特发明含锑7.5%左右的耐磨铅锑合金。1850年开始采用含锑的铅合金制造酸性蓄电池，使锑的应用领域再次扩大。

本世纪以来蓄电池需要的锑不断增加，第二次世界大战中用氧化锑掺入氯化石蜡作为织物的阻燃剂，锑的需求更加增长，1943年年产量曾达到55kt。70年代国际形势又趋于紧张时，锑年产量曾一度超过70kt。近年来虽因蓄电池铅锑合金的再生及“钙-锑免维护蓄电池”的出现，金属锑的耗量有所下降，但氧化锑作为阻燃剂的用途却日益扩大，使锑的生产又出现新的前景。

在自然界，锑主要以硫化物辉锑（Sb_2S_3）形式存在，其特点是无论脉矿或层矿大都有富集的矿囊和分散的矿带之分，前者含锑品位可达40%～65%以上，已接近纯硫化锑的成分（Sb_2S_3含Sb71.4%），呈大块状，颜色灰蓝，俗称“青砂”，层矿含锑品位由千分之几至百分之二十左右。其中辉锑矿呈树枝状结晶，穿插在母岩内，俗称“花砂”。

青砂可用来熔析成商品生锑，或采用死焙烧使之转化为四氧化锑，再经还原熔炼生产纯锑，但多掺配在花砂内以提高其含锑品位。进行氧化挥发焙烧使之转化为易挥发的三氧化锑，然后再将三氧化锑进行还原熔炼生产纯锑。

含锑低于10%的花砂直接进行挥发焙烧不够经济，需要采用选矿方法加以富集，最通用的是浮选，可以获得含锑50%左右的浮选精矿。现代化炼锑厂大多生产浮选锑精矿，作为冶炼原料。

硫化锑矿床的上部常全部或局部风化变为氧化矿，当锑赭石和方锑矿，硫化矿和氧化矿共生时，称为硫化-氧化混合锑矿。氧化矿不容易用选矿方法分离出来，品位低时（例如2%～3%）可用沸腾炉或烧结机进行挥发焙烧富集。

原生锑矿往往有与金共生的锑金矿，与硫化汞共生的硫汞锑矿以及与硫化铅或硫化铜共生的混晶复合锑矿，分别称为脆硫锑铅矿或黝铜矿，都可作为炼锑原料。

铜、铅、锌、锡等金属硫化矿大都伴生有少量辉锑矿，在浮选过程中也进入精矿中，其提取方法随主体金属的处理而异，一般作为副产物回收。

二次锑的生产，在用锑工业上占有重要的经济地位，其原料主要是废蓄电池铅板及各种硬铅废料。在工业发达国家，二次锑的循环量常占锑的总消费量的30%～50%。

1.2. 资 源[1]

锑在地壳中的丰度，约为0.2～0.5mg/kg。自然界的含锑矿物多达120余种，经鉴定有固定成分的达112种，其中有金属间化合物，硫化矿和氧化矿。硫化矿物按化学成分可分为单一的硫化矿（辉锑矿）和复杂的硫化矿，即辉锑矿与其他金属硫化物的混晶或固溶体，如黝铜矿（$Cu_{12}Sb_4S_{13}$或$5Cu_2S \cdot 2CuS \cdot 2Sb_2S_3$），脆硫锑铅矿（$Pb_4FeSb_6S_{14}$或$4PbS \cdot FeS \cdot 3Sb_2S_3$）等。氧化锑矿物也可分为单一的氧化矿和复杂的氧化矿，前者为方锑矿或锑华，两者的分子式均为Sb_2O_3。复杂氧化锑矿物则是三氧化锑或五氧化锑与其他金属氧化物的混晶或固溶体，如红锑矿（$2Sb_2S_3Sb_2O_3$）和锑钙石（$3Sb_2O_32CaO$）等。

据美国矿业局1979年统计，全世界各国探明的锑储量共约4293kt，远景储量707kt，合计5000kt。其中，中国占55.2%，玻利维亚占7.7%，南非占6.8%，前苏联占5.7%，墨西哥占4.6%，其余国家约共占20%。

锑的资源主要集中在亚洲及其他发展中国家，而工业发达国家锑储量很少，这就造成了锑在供求上常受到世界局势的影响，而处于不稳定状态。

中国的锑矿类型很多，分布极广，遍及15个省，最重要的产区是湖南，其次是广西、贵州、云南、甘肃和广东。湖南已发现的矿点多达254处，其中最重要的有冷水江市附近的锡矿山单一辉锑矿床，桃源沃溪的钨、锑、金矿床及桃源板溪的锑金矿床。广西大厂在锡矿带中蕴藏的脆硫锑铅矿，山东地区的红锑矿床以及陕西旬阳的锑汞矿床都各具特色。

1.3. 性 质[1,2]

1.3.1. 物理性质

锑是性脆易碎、有金属光泽的银白色固体，而无延展性，导电性和导热性都很差，故又称为半金属或拟金属。锑有两种稳定的同位素^{121}Sb［14265-72-6］和^{123}Sb［14119-16-5］，其所占比例分别为57.25%及42.75%。锑的电子外层排布为$5s^25p^3$，其电离能按电离次序为$Sb^0 \longrightarrow Sb^+ \longrightarrow Sb^{2+} \longrightarrow Sb^{3+} \longrightarrow Sb^{4+} \longrightarrow Sb^{5+} \longrightarrow Sb^{6+}$。锑有四种同素异形体，即灰锑、黑锑、黄锑和爆锑。灰锑是常见的所谓金属锑，其余三种均不稳定。黑锑呈无定形黑色粉末，黄锑与黄砷和黄磷相似，呈明显的非金属性。爆锑呈钢灰色，表面光滑内部柔软，用硬物轻轻敲击、摩擦、受热辐射或加热到125℃，均可发生强烈爆炸，在100℃沸水内或在水中缓慢加热时爆锑即失去其爆性。

电解锑的卤化物时在大电流密度和锑离子浓度高的情况下可产生爆锑，例如：在电流密度为43～200A/cm²及含$SbCl_3$17%～33%的盐酸溶液中每在阴极上形成爆锑。

金属锑的主要物理性质列于表1。

表1 锑的主要物理性质

性 质	数 据
熔点，℃	630.5
沸点，℃	1635.0
密度(20℃)，g/cm³	6684
晶系	六方晶系(菱形六方体)
晶格常数，nm	$a=0.4307, c=1.1273$
莫氏硬度	3.0～3.5
熔化潜热，J/mol	19866
蒸发潜热，J/mol	195100
线性膨胀系数(20℃)，μm/(m·℃)	8～11
电阻率(0℃)，μΩ·cm	37
磁化率(18℃)	-99.0×10^{-6}
摩尔热容(25℃)，J/(mol·K)	25.200
热导率(0℃)，W/(m·K)	25.9

锑是较易挥发的金属，由熔点（630℃）至沸点（1635℃）某些温度的蒸气压与温度的关系，列于表2。

表 2　锑蒸气压与温度的关系

温度，℃	630	800	1000	1200	1500	1635
蒸气压 Pa	18.7	221.3	1719.1	7506.0	51862.0	10324.7
(mmHg)	(0.14)	(1.66)	(12.90)	(56.3)	(389.0)	(760)

金属锑极易结晶，在工业生产上铸锑入模时，常在熔体表面覆盖一层易熔的渣料，俗称“衣子”，相当于英文字“coating”，使其缓慢冷却，在表面上形成美丽的凤尾草状晶体，闪烁若星因而有星锑之称。

1.3.2.　化学性质

锑的原子价为+3、+4、+5 和-3（见锑化合物）。在常温下即使长时间置于潮湿空气中，也能保持其表面光泽而不氧化。此种性质使得锑在电镀工业上得到利用。

锑不溶于水，在稀盐酸和浓氢氟酸中均较稳定，但遇浓盐酸及热浓硫酸（90～95℃），则生成 $SbCl_3$ 及 $Sb_2(SO_4)_3$，浓硝酸能使锑氧化，生成 Sb_2O_3 或 Sb_2O_5，此外，锑还可溶于王水及硝酸与酒石酸的混合液中，而微溶于磷酸和某些有机酸中。

锑与硫的亲合力小于铜、铁、锌、镍、钴、镉等金属，因而可被这些金属置换出来，这种性质已在锑的生产中得到利用。锑能与很多金属和非金属生成合金或金属间化合物。

锑在常温下，与各卤族元素均能激烈反应生成相应的卤化物。金属锑在室温下能定量地吸收混合气体中的氯，生成 $SbCl_3$，这种性质在炉气分析上已得到利用。

所有锑的盐类，尤其是卤化锑均易发生水解而生成碱式盐。卤化锑的特性是挥发性高，在水中不易离解，这种性质在锑的湿法冶金，锑化合物的制造以及化学分析上都具有实际意义。

锑在化学反应中常表现为+3 价，在特殊情况下才生成五价化合物，仅在金属间化物中呈现共价及负价。而与氢结合可生成 SbH_3，表现为-3 价。

+3 价锑离子的标准电极电位对甘汞电极为-0.2V，对氢电极为+0.1V。

1.4.　生产方法

1.4.1.　采　矿[1]

中国的锑矿按其产状可分为缓倾斜层状和急倾斜脉状矿床两大类，按矿物资源的成分可分为单一锑矿和多金属锑矿。锡矿山属单一锑矿，而湖南龙山是急倾斜脉状多金属矿床。

锡矿山矿可作为缓倾斜锑矿床的代表，矿床埋藏深度自数十米至数百米，矿体倾角一般为 10°～20°，分南北两个矿区进行开采。南矿为辉锑矿，北矿为辉锑矿与氧化矿的混合矿，都采用竖井开拓，房柱法开采。

急倾斜锑矿床一段为脉状矿床，位于高山地区，如龙山锑矿产于海拔 1000 多米的高山上矿脉倾角为 65°～82°，矿区内有 7 条矿脉，矿石为含金的辉锑矿，在开采方法上，由于相对高差很大，采用较经济的平硐开拓法，在 630m 标高处垂直矿脉走向，在下盘围岩中开掘了一条长度为 870m 的平硐，到达矿脉后，沿脉掘进阶段平巷，进行挖掘，阶段高度为 40m。

开采方法采用浅眼崩矿留矿法。采用阶梯形工作面向上推进，浅眼崩矿。

在平硐口建立选场，出硐矿石经手选后再送机选厂。630m 以上的矿石由溜井降送到 630m 主要阶段运输平巷，再由平硐运出。

1.4.2.　选　矿[1]

中国锑矿床的类型比较齐全，含锑矿石品种多种多样，锑矿石加工工艺有手选、重选（包括重介质选矿）、浮选以及离析浮选等。

手选是根据锑矿石中含锑矿物与脉石矿物的颜色、光泽、形状的差异，借助于工人的目力，用手拣选的方法。这虽然是一种古老的选矿方法，但由于锑矿物常呈粗大结晶或块状集合晶体产出，手选能得到较高品位块状锑精矿，适合于锑冶金技术的要求。

重选是根据不同的矿物在介质流中，具有不同的沉降或运动速度来进行分选的方法。重力选矿可以流动方式分为：垂直流（如跳汰选矿），斜面流（如摇床选矿）和旋转流（如离心选矿）等，也可在重悬浮液（重介质选矿）中进行分选。

重选费用一般比浮选低，能在一定粒级范围内直接产出合格的锑精矿，或作为预选过程，在进入浮选以前除去大量脉石。对氧化锑矿由于浮选的难度较大，现阶段工业上处理氧化锑矿仍以重选为主。

1959 年中南矿冶学院选矿系（现为中南工业大学矿物工程系）与锡矿山矿务局合作对该局的硫化锑矿进行了系统浮选研究并取得了丰硕成果。1959 年在锡矿山建成中国第一座锑矿石浮选厂，同时，还对硫化-氧化混合锑矿的浮选作过广泛的探讨。

1.4.3.　冶　炼[1]

(1)方法简介　金属锑的现代生产方法，可分为火法和湿法两大类，目前以火法为主，即先产生三氧化锑，再进行还原熔炼生产粗锑。此外，对高品位的辉锑矿石或精矿也可采用沉淀熔炼法直接产出金属锑。湿法炼锑，视所用溶剂的性质可分为碱性浸出-硫代亚锑酸钠溶液电解和酸性浸出-氯化锑溶液电解两种方法。前者系用硫化碱作为浸出剂，是本世纪逐渐兴起的炼锑工艺。目前硫化锑

矿石和精矿的挥发焙烧-还原熔炼，硫化锑精矿的沉淀熔炼及碱性浸出-浸出液电解已形成为工业生产上三种主要的炼锑方法。

(2) 硫化锑矿石的挥发焙烧 挥发焙烧的原理是基于硫化锑在空气不足的情况下，受热氧化为易挥发的三氧化锑，随炉气进入收尘系统，冷凝为白色粉状结晶，沉淀下来，达到锑与脉石的分离。挥发焙烧的化学反应为：

$$2Sb_2S_3+9O_2=\!=\!=2Sb_2O_3+6SO_2$$

最古老的挥发焙烧设备是处理含锑15%左右或更贫的块状锑矿石的某些直井炉（或称竖炉）。在中国通用的是类似赫氏焙烧炉的一种中国式直井炉。此外，还有许多类型的挥发焙烧炉。例如，南斯拉夫与前苏联采用回转窑处理含锑11%～15%的矿石及含锑1.5%左右的贫氧化矿，锑的挥发率分别达90%～94%及89%。日本采用飘悬焙烧处理含贵金属锑精矿，锑挥发率为87%～90%，由焙砂再行回收贵金属。

近年来，意大利某厂采用回转窑闪速焙烧，锑挥发率可达96%。

(3) 硫化锑精矿的挥发熔炼 这种方法是采用鼓风炉在高温，强氧化气氛及炉料呈熔融状态下使锑最大限度地以三氧化锑形态挥发冷凝下来，从而克服了挥发焙烧时炉料熔结带来的困难。中国对鼓风炉炼锑有创造性的发展，能处理高品位硫化锑矿。前苏联和前捷克斯洛伐克曾实行旋涡炉熔炼作业，1975年玻利维亚文托冶炼厂在新建的 ϕ850mm 旋涡炉中处理含锑60%～65%的精矿，锑挥发率达95.5%～96%。

(4) 硫化锑精矿的完全焙烧 硫化锑精矿可在低于硫化锑熔点温度和空气充足的条件下进行死焙烧，即完全焙烧使之氧化成不挥发的四氧化锑，其反应为：

$$Sb_2S_3+3O_2=\!=\!=2Sb+3SO_2$$

然后加以还原熔炼，产出金属锑。

(5) 三氧化锑的还原熔炼 挥发焙烧和挥发熔炼产出的粉状三氧化锑都相当纯净，与碳质还原剂共热时，容易还原为金属锑。为了减少 Sb_2O_3 的挥发，熔炼作业一般在碱熔剂覆盖下进行。目前使用的炉型大多为反射炉。

(6) 硫化锑精矿的直接熔炼 由硫化锑精矿直接炼制金属锑有沉淀熔炼、反应熔炼、碱性熔炼、造锍熔炼及氢还原等方法，但只有古老的沉淀熔炼法在工业生产上得到推广，其实质是铁对硫化锑的置换作用，使锑沉淀析出而获得金属锑。其反应为：

$$Sb_2S_3+3Fe=\!=\!=2Sb+3FeS$$

(7) 湿法炼锑 主要由锑矿物的浸出和浸出液的电积两个工序组成，目前湿法炼锑所用浸出剂，大都为硫化钠和苛性钠混合溶液，称为碱性浸出，锑进入溶液形成硫代亚锑酸钠，其主要反应为：

$$Sb_2S_3+3Na_2S=\!=\!=2Na_3SbS_3$$

这种方法的优点是锑的浸出率高，选择性好，因而得到推广。

硫代亚锑酸钠溶液的电积分为隔膜电积和无隔膜电积，其主要反应为：

$$2Na_3SbS_3+6NaOH=\!=\!=2Sb+6Na_2S+3H_2O+3/2O_2$$

隔膜电积的电流效率为80%～85%，无隔膜电积仅45%～55%。电积法产出的阴极锑质量好、杂质少，通过熔融去掉粘附的钠盐浮渣后含锑品位可达99.6%以上。

在硫代亚锑酸盐电积锑的过程中，伴随着硫化钠的增生，利用冷冻结晶方法可制取工业硫化钠，使原料中的硫得到回收利用。结晶后的硫化钠溶液可反回。锑的碱性浸出回收率可达99%以上，电积回收率98.92%左右，综合回收率不低于98%。火法流程中，鼓风炉挥发熔炼的回收率只有96%，直井炉挥发焙烧仅93%。碱性浸出-电积综合回收率比后两者分别高2%～5%。

1.4.4. 精炼与精制

无论火法或湿法所产的锑通常含有铁、砷、铅、硫等杂质，必须进行精炼才符合商品锑的要求。中国锑的国家标准列为表3。

表3 中国锑的标准 (GB 1599—79)，%

品号	代号	含量≥	杂质≤				
			As	Fe	S	Cu	杂质总和
一号锑	Sb—1	99.85	0.05	0.02	0.04	0.01	0.15
二号锑	Sb—2	99.65	0.10	0.03	0.06	0.05	0.35
三号锑	Sb—3	99.50	0.15	0.05	0.08	0.08	0.50
四号锑	Sb—4	99.00	0.25	0.25	0.2	0.2	1.0

用于半导体的纯锑还须采用真空、区熔等特殊方法进行精制。

火法精炼所用的除铁剂，一般为硫化锑精矿及硫酸钠，脱砷和脱硫剂为苛性钠或碳酸钠。精炼作业常用的设备为小型反射炉，炉床面积自3.5～11m²，处理能力为3～4t/(m²·d)，精炼中90%～95%Fe进入铁渣，As50%～70%进入烟尘，5%～10%进入铁渣，10%～15%被烟气带走。精炼作业产出高砷碱渣，目前多采用水浸，以砷酸钙形态弃之。

粗锑还可进行电解精炼，在水溶液内电解精炼，采用的电解质是氢氟酸和硫酸的混合溶液。这种精炼方法可以分离金、银或其他有价金属，阴极锑含锑品位可达99.9%。这种精炼也可处理含杂质较多的粗锑，得到较佳的综合回收。

近年来锑的熔盐电解精炼技术引起人们的注意，前

苏联曾建立电流强度达 12500A 的熔盐电解精炼生产系统，采用氯化钾和氯化钠的混合盐作为电解质。据称，可有效地除去负电性金属杂质而获得高标号锑。锑的回收率为 96%～98.5%，直流电耗为 300～350kW·h/t 精锑产品。

锑的精制可得到 5 个 9 的高纯锑，一般杂质含量不大于 1×10^{-4}%，有时要求小于 1×10^{-5}%。

精制金属锑的方法大都是针对原料中所含杂质元素的种类及含量采用重结晶、精馏、水解电解、氢还原、烟化、萃取、区熔提纯等精炼单元过程，组成适当的工艺流程以达到精制的目的。

例如，中国锡矿山冶炼厂曾用火法精炼的四九锑作为原料，通过两次烟化，两次还原熔炼与碱性精炼脱砷，然后经真空蒸馏和区域提纯得到高纯锑。蒸馏后的产品实际上已达到 99.999%以上，最后的区域提纯处理，虽有一定的精制效果，但主要是起着熔融铸锭的作用。

2. 锑合金[1,2]

2.1. 类　型

锑与其他有色金属不同之处是单纯的金属锑除可用于电镀外，很少能单独使用，多系以其他金属为基体形成各种合金，但其用途远不如锑的化合物广泛。例如，1966 年美国锑化物的消耗量即占其全年耗锑量的 75%。其他国家亦多在 50%以上。虽然于此，锑合金在能源、机械、化工、印刷、军工等工业中的用途较广，优点很多，在许多场合无与伦比。

锑加入任何金属均使之变脆而削弱其延展性，配量超过 30%时，则更为明显。但若用量适当，则可提高其硬度和耐磨性，改善其铸造流动性，赋于合金某些优良的机械性能。例如，铅中加锑 0.7%～1.0%时，其断裂强度极限可以从 4118.94kPa(12kgf/cm²)增至 15200.85～17162.25kPa (155～175kgf/cm²)。所以认为锑是金属的硬化剂，而在许多合金中常视为不可缺少的组分。

具有工业意义的含锑合金达 200 种以上，其中以制作蓄电池栅极及接头零件，轴瓦(轴承合金)、锑青铜、印刷合金(活字金)、电缆包皮、铅板、铅管和铅箔、焊料、软管、弹丸、白镴等耗锑量较大，其含锑成分的范围列于表 4。应当提出，这些合金的组成，只是一般的标准，各国各行业所采用的成分，当产品不同均有一定的变动。

2.2. 蓄电池栅极、铅极及接头零件

现代多达 80%的金属锑仍用于制造蓄电池栅极及接头零件，这类铅基合金的成分各制造厂家不尽相同，其含锑成分大都较表 4 所列范围略高，为 3%～12%。这种铅锑合金要求浇铸流动性好，易成型，薄而且强度高，可

表 4　工业锑合金的大致组成

合金名称	主要成分，%			其他成分，%
	Sb	Sn	Pb	
蓄电池栅铅极	2.5～5	0.25～0.50	余量	
轴承合金	4～15	锡基 83～93	0.35	
		铅基 1.5～11	余量	As 1～3，Cu 0.5～8
锑青铜	7			Cu 91，Ni 2
印刷合金	4～23	17～3	余量	Cu 0～2
电缆包皮	1～6		余量	
铅板和铅管	2～6		余量	
焊　料	0～2	42～38	余量	
软　管	2～3		余量	
弹　丸	0.5～12	0.25～1.0	余量	
白　镴	0～8	余量	20～2	Cu 0.2～5，Zn 0～5
硬　铅	6～28		余量	

借以减小蓄电池的组装尺寸。此外，锑的加入还可保证蓄电池的导电性，同时降低电化学腐蚀。

蓄电池用锑要求控制其中的铁、铜、锌、铝等元素的含量。铁会增加合金熔化的渣量造成合金过多的损失，带入栅极则易与硫酸化合生硫酸亚铁，使极板硬化并促成自身放电，从而降低其耐腐蚀性及使用寿命。铜的含量过多时，有使栅极自身放电的弊端。锌、铝则严重影响合金的流动性不易浇铸，又不利于导电，增加晶间腐蚀，但一般工业纯锑中上述元素的含量均不足为患。

适量的砷、铜被认为对栅极铸造可起到细化晶粒的良好作用，尤其是砷。栅极晶粒细化则可提高耐腐蚀性，当含 0.15%～0.3%As 时，其寿命可延长 3/4。可见提供蓄电池使用的工业纯锑，应当放宽含砷限量，甚至可用含砷的锑代替精锑。同理，锑用于蓄电池工业应首先熔制成以铅为基体的铅锑合金。因此，从综合利用资源考虑把铅锑冶炼与材料生产结合起来，加强高砷锑和高铅锑的研究应引起关注。

铅栅极蓄电池的主要缺点是需要不断检查维修，补加电解质，并且留有气孔不能倒置，因此，自 60 年代起出现了低维护和不需维护的蓄电池，前者将铅栅极的含锑量由 5%或更高减至 1.5%～2.75%，由于铅内含锑降低而影响铅栅极硬度的问题，改用添加少量其他金属(主要是砷)来解决。不需维护的蓄电池系一种铅钙合金，含 0.075%Ca，其主要优点是装置密闭，在汽车中放置的位置不受限制。在正常使用情况下，比如在稳定电压下充电而不过度放电时，其服务寿命也较铅锑栅极略长。若含钙的废合金与含锑的废铅混合在一起，由于可能形成稳定的金属间化合物，Ca_3Sb_2 难以回收锑。此外，铅钙合金栅极的另一缺点是不易铸造。

蓄电池用锑往往以再生锑补充新锑的方式来降低生产成本，这种循环使用的再生锑在其总消费中往往占有

较大比例。

2.3. 轴承合金（轴瓦）

轴承合金统称巴氏合金，系1839年巴比特所发明的耐磨铅锑合金，含Sb7.5%左右。俟后经过陆续研究推广，品种已变得相当繁多，在机械工业及交通运输业中的用量仅次于蓄电池制造业，年耗原生锑为总产量的6%～10%。巴氏合金的组成可分为以下4类。

(1) 锡基巴氏合金 此类合金以锡、锑、铜为基本组分，含Sn 83%～93%，Sb 3.5%～12%和Cu 2%～6.5%，杂质含量要求不大于Pb 0.35%，Fe 0.08%和Bi 0.08%。

锡基巴氏合金是轴承合金中耐磨性最佳，应用最广的合金，多用于单位负荷较大，超过12258.75～13239.45kPa的内燃机轴承。

(2) 铅基巴氏合金 以铅为基体，锑的引入可提高合金的硬度，增加断裂强度及保证良好的冲击韧性，其含锑范围为5%～21%。含Sb 5%～16%，含Sn 1.5%～11%的铅基巴氏合金，主要用于承受冲击载荷的轴承，含锑锡均为15%～17%的合金用于硬模铸造，含Sb 16%～21%的合金则用于货车车辆及小型机车车辆轴承。

(3) 锌基耐磨合金 此类合金的代表成分含Sb 2.5%～4%，Sn2.5%～4%，其余为锌，其中的锑能提高锌的硬度，形成异质组织，并且在界面摩擦的情况下能防止合金咬住轴颈。

(4) 铝锑镁合金 一般含Sb 3.5%～5.5%，配以适量的铜和镁（或镍），含锑高时可达10%～13%。此类合金耐磨、耐压、耐冲击、润滑性能良好，适用于高速、高荷重轴承及硬模铸造，并可作发动机轴衬的双金属带材。

2.4. 锑青铜

这种合金是以锑代锡的青铜合金。含Cu 91%，Sb 7%和Ni 2%的青铜，可代替磷青铜，用来制造摩擦轮、小齿轮、齿轮和机床及电动机的受重载荷的轴衬、性能良好、有发展前途。中南工业大学研制了两种锑青铜(ZQSb)其抗蚀耐磨性能与ZQSn6—6—3不相上下，已在工业中使用。

2.5. 印刷合金（活字金）

此类铅基合金以锑锡为基本组分，含Sb3.5%～30.5%，计有20多种牌号产品。常用的印刷合金含Sb20%～30%，Sn 15%～19%，Pb 51%～65%。有时也添加镉或铋。这种合金除了熔点低，易于浇铸外，还能保证铸造的铅字轮廓清晰、经久耐用。

印刷合金通常是用废铅字回炉熔炼而成。在熔制新合金时，一般加入4%左右的锑。原生锑在印刷合金中的消耗仅占锑的年需量约3%左右。

2.6. 电缆包皮

近年来电缆包皮虽趋向于采用塑料或铝，但至今含少量锑的铅基合金仍用于多种电缆包皮，被认为是保护低绝缘电缆的最好材料，尤其是海底电缆的可靠性要求高，这种包皮尚无取代材料。通讯电缆一般用含Sb1%的铅基合金，动力电缆则用含有锑、铋各0.1%的铅基合金。锑的作用是增加合金的耐疲劳性。

2.7. 铅板、铅管和铅箔

铅合金的塑性变形抗力小，易于承受各种压力加工成形，铸坯不用均匀化处理和加热，即可直接进行轧制，挤压或拉伸成建筑及其他工业上所需的板、带、管、棒和线材，也不需中间退火，对这类用途纯铅（99.99%）的强度不够，但含Sb 1%～12%和Cu 0.05%的铅基合金能满足要求。一般用于压延铅板，作屋顶和化工设备衬里等材料，含Sb 6%或略低。这类合金具有优良的耐水、耐大气和耐化学腐蚀，特别是耐硫酸腐蚀，因而广泛应用于化工、冶金和建筑等耐蚀设备。厚度为0.025～0.0125mm的铅-锑箔，用于防光、防潮和防辐射。

2.8. 焊 料

焊接金属构件所用的焊料种类很多，其组成随机械性能和耐蚀性的要求而不同。含Sb 5%的锡基焊料通常用于焊接电气装置，铜管和冷冻器盘管，含Sb 5%和Ag 5%的焊料适用于焊接在高于锡-铅合金熔点下工作的金属设备。

2.9. 软 管

用冲挤技术制造的铅基合金软管广泛用于包装化工品、食物、医药品等，常用的软管成分含Pb 97%～98%和Sb 2%～3%。

2.10. 弹 丸

含Sb 13%～15%的铅基合金可用来制造榴霰炮弹和一般枪弹，有时也加入1%的砷。锑不仅能改善合金的硬度和铸造性能，同时也可提高熔融合金的表面张力，从而获得准确的球形。

2.11. 白 镴

这种合金与锡基巴氏合金的组成相似，通常含Sn 87%～92%，Sb 6%～10%和Cu 1%～3%。含Cu 5%和Sb 15%的锡基合金，因首先出现在英国而称为“不列颠”金属（Britanniametal）或称白色金属（white metal）。这种合金一般用于高质量美术工艺铸品和精密铸造。

2.12. 硬 铅

硬铅是普通常用的铅锑二元合金，一般含Pb

85%～94%和 Sb 6%～15%，含锑成分视所需合金硬度而定。如制造耐酸釜和耐酸容器的合金含 Sb 8%～12%，为配制耐磨管嘴材料等特殊用途的硬铅，其含锑成分可高达 28%。

3. 分析方法

金属锑品位分析一般仅分析其中常见杂质元素的百分含量，其余量即作为锑的百分数。根据中国国家标准(GB 1599－79)一号锑含 Sb99.85%，其中主要杂质为 As、Fe、S 和 Cu，杂质总和不大于 0.15%。

锑内 As 的分析根据国家标准(GB 3253·1－82)采用钼蓝光度法测定，测定范围 0.010%～0.60%；Fe(见 GB 3253·2—82)采用邻二氮杂菲光度法测定，测定范围 0.005%～0.30%；S(见 GB 3253·6－82)采用燃烧碘量法测定，测定范围 0.01%～0.20%；Cu(见 GB 3253·4－82)采用新铜试剂光度测定法，测定范围 0.003%～30%左右。

4. 毒　性[3]

锑及其化合物具有刺激作用，同时还能与体内巯基结合，干扰酶的活性或破坏细胞内离子平衡使细胞缺氧，从而引起体内代谢紊乱，导致神经系统和其他器官的损害，即中毒。

工业生产中的锑中毒，主要系由呼吸道吸入所致。进入血液后，+3 价锑大都存在于红细胞内，而五价锑则主要存在于血浆中。锑的排出初期较快，随后变慢，积聚在机体各器官中，特别是肝、肾及甲状腺等处。锑排出途径也与价数有关，五价锑大都经肾脏随尿排出体外，+3 价锑则主要随大便排出。

吸入过量的锑可引起急性中毒，其特点是发病急，呕吐不止、体温下降，达致命剂量时，数天内甚至几小时内丧命。但锑中毒一般多为慢性中毒，出现咽喉发干，吞食时，食道疼痛，呕吐恶心，四肢无力、腹泻、食欲减退、头昏引起皮炎或溃疡等。借助心电图可发现锑对心脏机能的某些影响。

为了测定锑及其化合物毒性的大小，有人曾将其磨至 325 目后拌以卡米油，对白鼠进行胃内吸收试验，测定出引起白鼠死亡率达到 50%的最小剂量，结果如下：

物　质	酒石酸锑钾	金属锑	Sb_2S_3	Sb_2S_5	Sb_2O_3	Sb_2O_5
50%致死剂量/mgSb/100g 体重						
最小致死剂量	1.1	10.1	100	150.0	325	400

根据测定，可见金属锑的毒性大于锑化合物，锑硫化物大于锑氧化物，+3 价锑化合物大于+5 价锑化合物。

工业卫生标准规定，对金属锑，硫化锑，氧化锑，卤化锑在工作地点的最大浓度，均为 0.5mg/m³(以 Sb 计)，操作人员不宜直接与锑或其化合物接触，生产车间须设有良好的通风设备。

5. 经济概况[4,5]

锑合金在各个领域的消费量随各国工业发展状况，锑的供应及国际形势有所不同。表 5、表 6 和表 7 分别是美、英、日三国 1986～1990 年金属锑的消费变化和美、日两国 1980～1985 年原生锑消费结构的变化。从而看出，金属锑的消费量远低于非金属锑品，虽然金属锑的消费还有大约一半二次锑或再生锑未统计在表 5 中，而表 6 指出，非金属锑品的消费增长迅速，代表着锑用途的总趋势。

表 5　美、英、日 1986～1990 年金属锑的消耗变化，t

项　目	1986	1987	1988	1989	1990
美　国					
蓄电池	594.0	664.0	1637.0	1360	824
轴　承	142.0	188.0	178.0	29	23
铸　件	11.0	8.0	13.0		
板管材	36.0	75.0	181.0		
焊　料	253.0	347.0	256.0		
印刷合金	8.0	8.0	8.0		
其　他	443.0	750.0	603.0	683.0	562
合　计	1487.0	2040.0	2876.0	2072	1409
英　国					
蓄电池	265.0	261.0	264.0	264.0	198.0
锑铅合金	97.0	94.0	96.0	96.0	72.0
轴　承	72.0	72.0	72.0	72.0	54.0
其　他	47.0	48.0	57.0	51.0	37.0
合　计	481.0	475.0	489.0	483.0	361.0
日　本					
蓄·电池	500	509	391	363	
锑铅合金	74	62	69	63	
硬铅合金	23	15	27	50	
铅管板		1	2	3	
其　他	166	170	186	187	
合　计	763	757	675	666	

表 6　美国 1980～1985 年的原生锑消费结构变化，t

类　别	1980	1981	1982	1983	1984	1985
金属制品	1946	1946	1354	1417	1543	1489
铅锑合金	679	1140	719	840	767	515
轴承合金	202	187	130	130	153	162
焊　料	122	95	112	140	207	307
非金属制品(含锑量)	8586	8570	7186	8034	9749	9125
阻燃剂	5167	5807	4384	5628	7220	6831
搪瓷和玻璃	1182	709	1232	1135	1172	1077
塑　料	1484	1407	953	901	1005	905
颜　料	453	309	299	130	161	133
橡胶制品	295	210	201	64	19	23
合　计	10532	10516	8540	9451	11292	10614

表7 日本1980～1985年的原生锑消费结构变化，t

类 别	1980	1981	1982	1983	1984	1985
金 属	1358	1401	1194	972	246	307
蓄电池	876	729	585	491	537	516
轴 承	98	114	80	67	77	82
活字合金	10	9	7	5	2	1
三氧化二锑(含锑83.6%)	5814	5816	5715	7103	8923	7986
阻燃剂	5094	5056	5094	6491	8181	7409
搪 瓷	37	21	10	15	18	12
玻 璃	232	172	178	277	311	298
合 计	7172	7217	6909	8075	9169	8293

参 考 文 献

[1] 赵天从著，《锑》，冶金工业出版社，北京，1987年。

[2] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 3, pp. 96～105, 1980.

[3] "Ullmann", 5th ed., vol. 3A, p. 67, 1985.

[4] 马忠，《锑深度加工及市场预测》，湖南有色金属研究所，1992年（内部资料）。

[5] 李瑞麟、马忠、尚殿英，《锑品开发市场调研——国内外现状及2000年预测》，湖南有色金属研究所及湖南省科委计划处专题研究，1988年（内部资料）。

tihuahewu

锑化合物 Antimony Compounds

赵天从 中南工业大学

1. **概述** …… 999
2. **硫化物** …… 1000
2.1. 三硫化锑 …… 1000
2.2. 五硫化锑 …… 1000
3. **氧化物** …… 1001
3.1. 三氧化锑 …… 1001
3.1.1. 性质 …… 1001
3.1.2. 制法 …… 1002
3.1.3. 规格 …… 1002
3.1.4. 用途 …… 1003
3.1.5. 深度加工 …… 1004
3.2. 四氧化锑 …… 1004
3.3. 五氧化锑 …… 1005
3.4. 玻体五氧化锑 …… 1005
4. **卤化物** …… 1005
4.1. 三氟化锑和五氟化锑 …… 1005
4.2. 三氯化锑 …… 1005
4.3. 五氯化锑 …… 1007
4.4. 三溴化锑和三碘化锑 …… 1007
5. **无机氢化物** …… 1007
6. **金属间化合物** …… 1007
7. **锑盐和锑酸盐** …… 1008
7.1. 硫酸锑 …… 1008
7.2. 焦锑酸钠 …… 1008
7.3. 统代锑酸钠 …… 1009
7.4. 锑酸铅 …… 1009
7.5. 乳酸锑 …… 1010
7.6. 酒石酸氧锑钾和酒石酸氧锑钠 …… 1010
8. **有机锑化合物** …… 1010
8.1. 类型 …… 1010
8.2. 伯膦类和仲膦类 …… 1010
8.3. 叔膦类 …… 1010
8.4. 卤代膦、二卤代膦和有关化合物 …… 1011
8.5. 联(二)膦化合物和金属膦化合物 …… 1011
8.6. 锑杂苯 …… 1011
8.7. 一烃基锑酸和二烃基锑酸 …… 1011
8.8. 膦的氧化物和有关化合物 …… 1012
8.9. 五共价键卤化物 …… 1012
8.10. 五烷基和五芳基锑化合物 …… 1012
9. **分析方法** …… 1013
10. **毒性** …… 1013
11. **经济概况** …… 1013
参考文献 …… 1014
基本参考文献 …… 1014

1. 概 述

锑 [7440-36-0] 是元素周期表第ⅤA族元素，位于砷、铋之间，原子序数为51，原子量为121.75。锑性脆易碎，主要用于与铅、锡两种金属配制合金，但锑的化合物种类繁多，用途很广，有些已进入高科技领域。

锑的原子价为+3，+4，+5和−3，但主要是生成3价化合物，而4价化合物是3价和5价相结合的化合物。

锑有许多无机和有机化合物。无机化合物中具有较大工业意义的有两种硫化锑、三种氧化锑、六种卤化锑、七种锑盐(和锑酸盐)以及锑化氢和某些其他锑化物。有机化合物主要是具有Sb—C键的化合物，其中属于3价锑的有SbR_3，R_2SbX和$RSbX_2$，属于5价锑的有SbR_5，R_4SbX，R_3SbX_2，R_2SbX_3和$RSbX_4$及六配位阴离子SbR_6^-。

锑实质上不是典型的金属元素，不能单独在工业上使用，故常称为“半金属”，也有人称为“化学金属”。经过15～16世纪直至本世纪，在蒸汽机轴承及印刷合金中发现锑是铅、锡等金属的一种硬化剂之后，才在工业上得到应用和推广。但锑在这些合金中仅占百分之几，并且在多数场合下还可回收，作为二次锑或再生锑，加以循环利

用，故实际消费量并不很多。锑的化合物用途较广，特别是自本世纪40年代起工业发达国家在阻燃工业上相继采用有增效作用的三氧化锑及具有特殊作用的超细超微细氧化锑、焦锑酸钠、催化型氧化锑、醋酸锑、胶体五氧化锑等，使锑的用途更加扩大。现全世界锑的年产量包括二次锑在内共约90kt，中国占居首位。

锑在阻燃、光电技术、轻工、化工、冶金、石油、机械和能源等领域都得到开发，特别是随着化学纤维工业和塑料工业的发展，锑品的应用范围和用量更加扩大。有机锑化合物的发展着重于寻找含锑的有效药物，历年研究所得也很丰富。

2. 硫化物

2.1. 三硫化锑

三硫化锑 [1345-04-6] Sb_2S_3，分子量339.72，在自然界有色金属矿床中普遍存在的称为辉锑矿（stibnite）[1317-86-8]，呈钢灰色，斜方结晶，具有放射状、针状、柱状、半圆形晶柱集合体等多种晶族形态，表面呈金属光泽。人工制造的无定形三硫化锑可通 H_2S 于卤化锑溶液获得，视其形成条件和粒度大小，而有黑、灰、红、黄、棕、紫等不同颜色。

结晶形三硫化锑的密度为4.64g/cm³，熔点550℃，沸点1080～1090℃，熔化热23.430～28.953kJ/mol，蒸发热61.296kJ/mol，生成热（25℃）－149.369kJ/mol。无定形三硫化锑的生成热为－131.796kJ/mol。

三硫化锑的比热容在20～500℃间为341.58J/(kg·K)，超过熔点时为1100.931J/(kg·K)，其摩尔定压热容 C_p 可按下式计算：

$$C_p = 101.3 + 55.2\times10^{-3}T \ \text{J/(mol·K)}$$

式中 T——热力学温度，298～821K。

三硫化锑易挥发，其蒸气压 p(Pa) 与温度的关系可用下式表示：

$$\lg p = -11200 + 14.671T \quad (T = 673\sim773\text{K})$$

$$\lg p = -7068 + 9.915T \quad (T = 773\sim1223\text{K})$$

在常温下三硫化锑几乎不溶于水，在沸水中徐徐水解为 Sb_2O_3，其反应为：

$$Sb_2S_3 + 3H_2O \longrightarrow Sb_2O_3 + 3H_2S$$

三硫化锑极易氧化，当粒度为0.1mm时，加热至290℃时即可自发燃烧，其反应为：

$$2Sb_2S_3 + 9O_2 = 2Sb_2O_3 + 6SO_2$$

这个反应也是氧化焙烧-还原熔炼炼锑法的基础。三硫化锑熔体中的锑易被铁置换，是沉淀熔炼法的基础。而在850℃温度下，三硫化锑也可很快被氢还原为金属锑。

三硫化锑与氯气或强氧化性化合物，如三氯化铁、五氯化锑，在浸出过程中接触可使锑形成三氯化锑而析出单质硫，这是氯化-水解法制备锑白的基础。

三硫化锑与碱金属或碱土金属硫化物共熔或用这些化合物溶液浸出时都可生成能溶于水的硫代亚锑酸盐，这个反应是碱性浸出湿法炼锑的基础。

工业上出售的商品三硫化锑俗称为生锑，中国冶金工业部1965年制定的部颁标准列于表1。

生锑的生产一般采用富矿熔析法，小规模生产均用罐炉，大规模生产多用反射炉（见图1）。

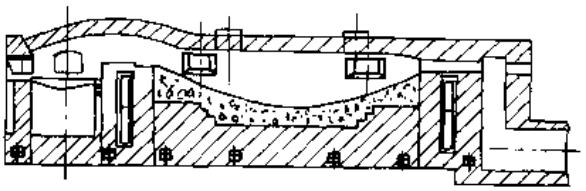


图1 熔析生锑的反射炉

生锑及含锑不小于70%的辉锑矿主要用于安全火柴、弹药、鞭炮和橡胶工业。

2.2. 五硫化锑

五硫化锑 [1315-04-4] Sb_2S_5，商品称金黄锑，为金黄色无定形粉末，分子量为403.83，含Sb60.3%，密度为4.12～4.28g/cm³。在工业生产上，多采用硫酸或盐酸与硫代锑酸钠（其制备方法见后文）作用制备，其反应为：

$$2Na_3SbS_4 + 3H_2SO_4 = Sb_2S_5 + 3Na_2SO_4 + 3H_2S$$

$$2Na_3SbS_4 + 6HCl = Sb_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S$$

表1 YB 323—65 生锑标准

品号	代号	化学成分，%				
		锑	化合硫	杂质 ≤		
				王水不溶物	盐酸不溶物	游离硫
一号三硫化锑	Sb_2S_3-1	70～73	25～28.3	0.3	1.5	0.07
二号三硫化锑	Sb_2S_3-2	69～73	25～28.3	0.5	不定	0.10

为了消除有害的 H_2S 的还原作用，可用过氧化氢处理，使之转变为游离硫，同时可使三价锑氧化成五价锑，其反应为：

$$H_2O_2+H_2S \longrightarrow 2H_2O+S$$

$$Sb_2S_3+2S \longrightarrow Sb_2S_5$$

前苏联制定有两种五硫化锑标准，列于表 2。

表 2　前苏联五硫化锑的质量标准

项　目	TY 4814－5　72	LIMTY 06—1—67
Sb_2S_5，%	≥65	74～80
Sb_2S_3，%	≤24	11～16
游离硫，%	4.5～6	5～7.5
水分，%	<1.5	1.6
灰分，%	不规定	≤2.0
不溶物(和 NH_4Cl 作用)，%	不规定	≤2.0
可溶杂质，%	不规定	≤2.0
水解反应	不规定	中性

五硫化锑用于橡胶工业时，要求含游离硫 7%，既作为硫化剂，又作为红色颜料，所以一般认为橡胶工业通用的金黄锑是五硫化锑与游离硫的混合物。

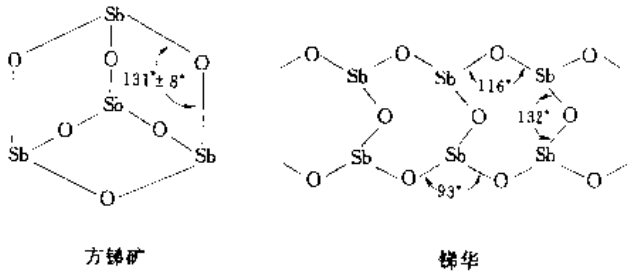
3.　氧 化 物

锑与氧可形成一系列氧化物，已经研究确定的有常见的 Sb_2O_3、Sb_2O_4、Sb_2O_5 以及少见的 Sb_2O、SbO_2 和气态 SbO。常见的高价氧化物不很稳定，随温度的升高可依次转变为低价氧化物。三氧化锑是最稳定的，是火法炼锑的过渡产物，其本身既有许多用途，也是制备其他锑品的原料。

3.1.　三氧化锑

3.1.1.　性　质

三氧化锑 [1309-64-4] Sb_2O_3（在气态时为 Sb_4O_6），商品名锑白，在常温下是白色结晶粉末，受热时呈淡黄色。三氧化锑有两种晶形：一是立方晶形（a=1.11nm），分子式为 Sb_4O_6，分子量 583.04；另一是斜方晶形（a=4.92nm，b=12.46nm，c=5.42nm），分子式为 Sb_2O_3，分子量 291.52。在自然界中分别以方锑矿（senarmontite）[12412-51-1] 和锑华（valentinite）[1317-98-2] 两种矿物形态存在，其分子结构如图 2 所示。



方锑矿　　锑华

图 2　三氧化锑的两种晶形结构[1]

根据不同作者的测定，立方晶形的三氧化锑加热至 550～577℃时即转变为斜方晶形，但在自然界锑华的晶形仍然是斜方的。由湿法生产的锑白，其晶形也大多为斜方。根据段学臣的研究，斜方晶形的三氧化锑在负压和 300℃左右温度下能大部分转变为立方晶体[2]。另有专题研究报道，在水解法制取三氧化锑过程中加入适量的 EDTA 也可使斜方晶体转变为立方晶体[3]。

三氧化锑的熔点为 656℃，沸点 1425℃，熔化热 54.418～55.255kJ/mol，蒸发热 36.330～37.290kJ/mol，生成热(25℃)－692.450kJ/mol。两种晶形三氧化锑的密度分别为 5.2g/cm³(立方)和 5.67g/cm³(斜方)。

锑在空气中加热氧化挥发出来的 Sb_2O_3 主要为立方晶形；如果挥发和冷却温度适当，其粒度可细至 0.1μm 以下。

三氧化锑易挥发，但诸多文献所发表的数据并不一致。为了对 Sb_2O_3 蒸气压随温度而变化的情况得到比较清晰的概念，现举出 Э. П. Бочкарев 的计算值，列于表 3。

表 3　三氧化锑蒸气压与温度的关系

温度，℃		574	625	666	729	812
蒸气压	mmHg	1	5	10	20	40
	Pa	133.322	666.61	1331.22	2666.42	5332.88
温度，℃		873	957	1085	1425	
蒸气压	mmHg	60	100	200	760	
	Pa	7999.22	13332.22	26664.4	101324.72	

三氧化锑为两性氧化物，与酸作用可生成锑(Ⅲ)盐，与碱作用可生成亚锑酸盐，在氢卤酸中溶解时生成三卤化锑，例如在盐酸中生成三氯化锑：

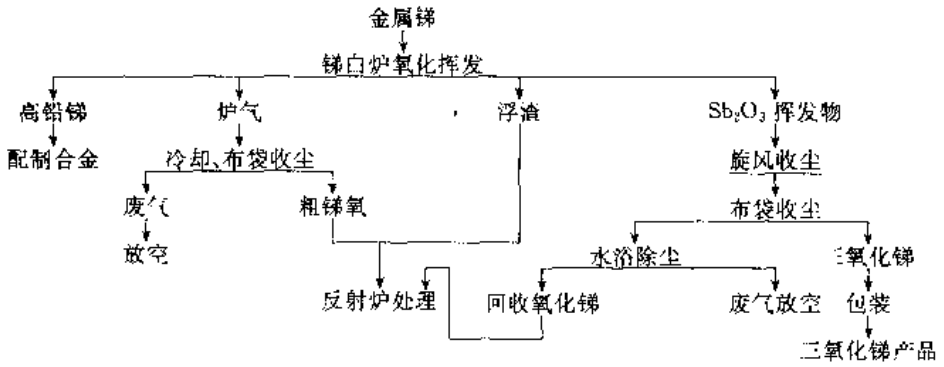


图 3 火法生产锑白工艺流程图

$$Sb_2O_3+6HCl=\!=\!=2SbCl_3+3H_2O$$

三氧化锑在水中的溶解度很小（100℃时 100g 水仅溶 0.001g），是 As_2O_3 溶解度（100℃时 100g 水可溶 6g）的 1/6000。三氧化锑也难溶于稀硫酸及稀硝酸；浓硝酸可使其氧化成高价氧化锑，煮沸的浓硫酸可使其形成硫酸锑。三氧化锑在热的碱性溶液中有一定的溶解度，例如在 80℃，473g/L 的 NaOH 溶液中可溶解 20.75g。

三氧化锑易溶于碱金属的硫化物溶液，形成硫代亚锑酸盐，例如：

$$Sb_2O_3+6Na_2S+3H_2O=\!=\!=2Na_3SbS_3+6NaOH$$

这个反应在湿法炼锑碱性浸出中得到应用；溶解过程分两步进行，即先生成 Sb_2S_3，而后 Sb_2S_3 溶解于过剩的 Na_2S 中。通常在硫化钠溶液中加入 NaOH，以防止 Na_3SbS_3 的水解。

三氧化锑能完全溶于酒石酸（$C_4H_6O_6$）水溶液，并形成酒石酸锑配合物，例如溶于酒石酸氢钾溶液形成酒石酸氧锑钾（即吐酒石）。

Sb_2O_3 与 Sb_2S_3 作用可形成一种加合物，俗称锑玻璃，其成分与红锑矿 Sb_2S_2O（$2Sb_2S_3\cdot Sb_2O_3$）相同。锑玻璃熔点低（517℃），是竖式挥发焙烧炉（俗称直井炉）炉渣损失的主要形态。

3.1.2. 制 法

锑白的生产方法可分为火法和湿法。火法属于间接法，即用高品位的金属锑为原料，通过熔化（大多采用反射炉）、鼓风氧化，使升华的气态 Sb_2O_3 迅速冷却，凝结在布袋收尘室内获得纯净的锑白。图 3 是这种方法的通用工艺流程，而图 4 是全部主要设备的联接示意图。

锑氧化过程的基本反应为：

$$2Sb+\frac{3}{2}O_2=Sb_2O_3\quad \Delta H_{298}=-642.45kJ/mol$$

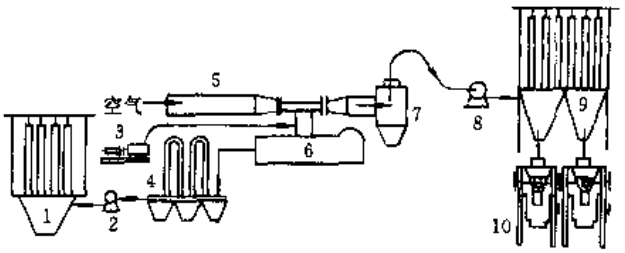


图 4 锑白炉设备联接示意图

1—锑氧布袋收尘室；2—抽风机；3—鼓风机；4—冷却器；5—冷却风管；6—锑白炉；7—旋风收尘器；8—抽风机；9—锑白布袋室；10—锑白打包机

如反应炉膛的设计适当，氧化反应放出的热量可维持该反应所需的温度，一经熔化，即不必继续加热。

原料锑中的杂质，砷和硒影响较大，砷降低锑白的白度，而硒更使锑白变红。砷和硒一般控制在不超过 0.05%和 0.005%。至于杂质铅，由于在作业温度（1000℃）下，PbO 的自由焓较 Sb_2O_3 的负值小，而生成的 PbO 的蒸气压还不到 666.6Pa（5mmHg），所以铅仍大部分富集在残锑内。

湿法（酸法）生产锑白的原料一般为含锑不低于 35%的硫化锑精矿，通过用酸性五氯化锑或氯气溶液浸出、过滤、水解、氨水中和脱氯等过程，即能得到质量较好的锑白产品，其工艺流程如图 5 所示[4,5]。

3.1.3. 规 格

商品三氧化锑又称锑白，是一种色泽洁白的三氧化二锑，一般 Sb_2O_3 含量大于 99%，高价氧化锑含量仅占 0.1%～0.3%。锑白的晶型视生产方法而不同，火法主要为立方晶型，湿法为斜方晶型。锑白的粒度一般为 0.5～1.5μm，超细锑白可以小至 0.1～0.2μm。

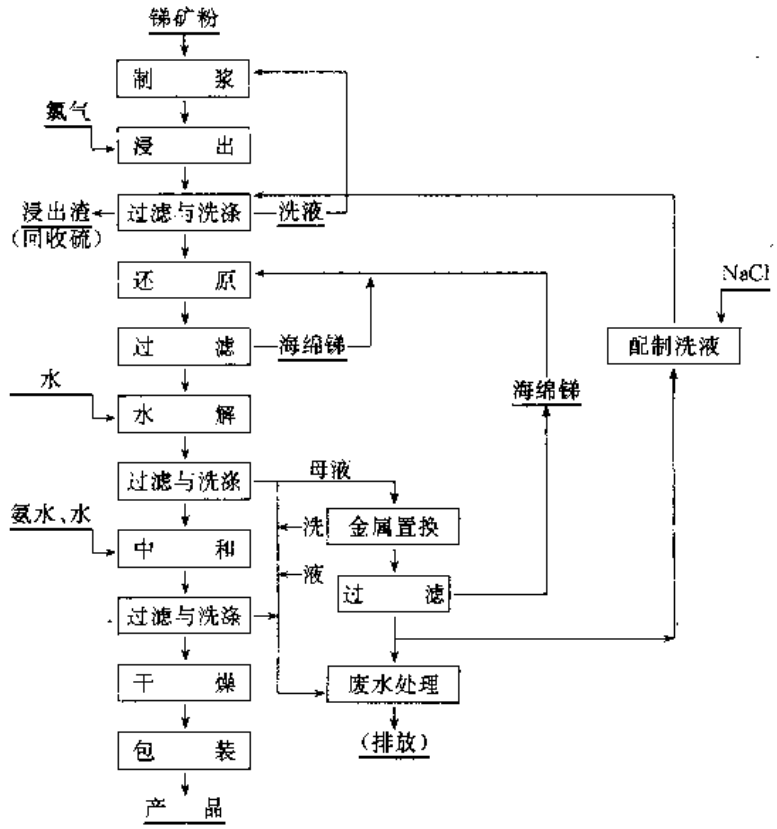


图 5　酸法锑白工艺流程图

表 4　中国三氧化二锑标准 GB 4062—83

品　级	牌　号	Sb_2O_3 %	杂质成分，%≤				颜　色	细　度	
			As_2O_3	PbO	S	杂质总和		325 网目筛筛余物，≤%	100 网目筛
零号三氧化锑	Sb_2O_3-0	99.50	0.06	0.12		0.50	纯　白	0.1	
一号三氧化锑	Sb_2O_3-1	99.00	0.12	0.20		1.00	白　色	0.5	
二号三氧化锑	Sb_2O_3-2	98.00	0.30		0.15		白色略带微红		全通过

锑白的质量标准，按不同用途对化学成分和物理性能（白度、粒度、密度、吸油量、着色力等）各国都有规定。中国和美国 Harshaw 公司的标准分别如表 4 和表 5。

表 5　美国 Harshaw 化学公司三氧化锑化学成分，%

牌　号	Sb_2O_3 ≥	As ≤	Pb ≤
KR（或 LTS）	99.2	0.5	0.1
白　星	99.2	0.5	0.07
蓝　星	99.5	0.1	0.05

中国有色金属总公司 1987 年颁布执行的“优质三氧化二锑技术条件”[6]规定优质零级三氧化锑的牌号为 Sb_2O_3-0 (Y)，其中三氧化二砷的含量不大于 0.05%，氧化铅不大于 0.10%，酒石酸不溶物不大于 0.35%，平均粒度（重量中位径）≤1.0μm，粒度分布中小于 1μm 的≤50%，质量标准又有所提高。

日本三国制炼株式会社的锑白规格为(%)：Sb_2O_3≥99.3，As＜0.2，Pb＜0.2，Cu＜0.001，Ni＜0.001，Fe＜0.002，S＜0.001，H_2O＜0.1。

3.1.4.　用　途

(1) 一般用途[7]　三氧化锑用途很广，早在 20 世纪 20 年代即被认为是一种优良的白色颜料，用以制造喷漆，其遮覆力略次于钛白，而与锌钡白相近。三氧化锑粒度细，吸油量低，耐光，耐热，稳定性好。细粒级的三氧化锑易溶于酸碱，但由于三氧化锑呈微酸性与脂肪酸不

发生反应，故在高酸性漆料中不会皂化，适于制造各种喷漆和油墨。可溶性锑盐对人体无毒，故可以锑白代替铅白。其缺点是密度较大（5.6g/cm³，接近氧化锌），单独使用时干燥缓慢，漆膜柔软。

在玻璃和陶瓷釉料中，三氧化锑可消除氧化亚铁造成的青绿色，而增加其透明度。在橡胶工业中氧化锑与硫化锑配合作为填充剂。在钛白生产中作为沉淀剂。在汽油中加少量氧化锑可使之燃烧完全，减少污染。而在有机合成中氧化锑曾经作为丙烯氨氧化制丙烯腈的催化剂组分之一，以生产人造羊毛。

所有以上用途，在工业发达国家的消耗量不超过总消耗的10%。

（2）在阻燃剂中的应用[7,8] 三氧化锑配入各种阻燃剂作为增效剂，可加强阻燃剂的性能。这一用途消费量最大，并且仍在继续研究开发，值得特别提出加以介绍。

各种阻燃剂（防火剂）的防火机理和效果不尽相同，但其基本目的都不外是减少可燃物的易燃性，防止火焰蔓延，降低热的助燃作用，以及抑制烟雾的发生。最单纯的阻燃剂是一种水合化学品，例如水合氧化铝，受热时仅作为一种熄火的水源。效果较好的阻燃剂含有锑、硼、钒、硫和磷的卤素化合物，其灭火作用是在受热以后可形成炭层，阻止其下的物料被进一步破坏。最有效的阻燃剂在燃烧时能形成一种物质，使燃烧机制得到抑制，这种组合称为协合系统。三氧化锑添加到含卤素聚合物中，锑、卤相互作用是最好的例子。用三氧化锑与氯化橡胶或氯化石蜡处理织物后，当其燃烧时，氧化锑受热逸出，并与氯化橡胶分解出来的氯化物合成氯化烟雾，隔绝空气而将火焰熄灭。二次世界大战时，仅美国制造耐火帐幕年耗三氧化锑曾达10kt。

三氧化锑是聚氯乙烯、聚丙烯、聚酯、环氧树脂等许多塑料和聚合物的理想阻燃剂成分。这不仅是因为三氧化锑具有阻燃功能，也由于它能赋予塑料以耐热性，并使其对于光和空气具有较高的稳定性。在阻燃剂中三氧化锑既能作为一种活性单体，变成聚合物的一部分，又能作为一种较廉而又通用的非活性白色添加剂。

作为阻燃剂的三氧化锑也用于纤维、建筑材料、安全胶卷、大功率的电器元件、高温绝缘材料、汽车内部装饰、床褥服装等方面。自从美国颁布防火法规和英国随之通过的类似立法后，许多国家相继效法。因此，三氧化锑作为防火涂料的应用日益扩大。据统计，1990年全世界三氧化锑的消耗量达53kt，而美国1982年消费的氧化锑及其他锑化合物已高达12kt。日本1990年消耗$Sb_2O_3$10.1kt，其中用于阻燃剂的高达9738t。三氧化锑配入磷系、氯系和溴系等阻燃剂作为增效剂，已应用于剧场、画廊、建筑、壁纸、地毯、家具涂料、电子设备外壳、飞机和汽车内部材料及各种化学纤维产品等。这些应用领域还会进一步扩大。

3.1.5. 深度加工[6]

不同的阻燃剂对三氧化锑粒度有不同的要求，普通三氧化锑仅能适应塑料、橡胶、涂料等制品的要求，而化学纤维和织物的阻燃则必须发展细粒、超细粒或微粒氧化锑，胶体氧化锑等。

三氧化锑用于织物阻燃时，由于化学纤维的直径一般都非常小，粗的几十个μm，细的几个μm，甚至更细，三氧化锑系以固体微粒分散在纤维中，故不能超过纺丝的孔径。粒度在0.1μm范围内的氧化锑主要用于人造纤维和棉毛；粒度在1μm以下的主要用于长纤维纺丝；粒度在2μm以下且分散性好的，可广泛用于短纤维纺丝。

随着阻燃工业的发展，阻燃剂种类日益增多，结构也日趋复杂，有时一种阻燃剂同时含有多种元素，组成高效持久的复合阻燃剂。这类阻燃剂已广泛用于化学纤维、织物、塑料、橡胶、涂料、油漆和建材等民用和国防工业。三氧化锑在这类多种混合阻燃体系中起着良好的协同作用。

除上述深度加工产品以外，还有不少其他锑化合物，如焦锑酸钠、催化型氧化锑、无尘氧化锑、胶体五氧化二锑、及作为聚酯催化剂的醋酸锑等也都以三氧化锑为原料制造。

据调查，中国现有的锑品深度加工能力可达30kt/a，其主要品种和产量如表6。

表6 中国深加工锑品的产量

品 名	生产量，t/a	附 注
细粒氧化锑	250	
焦锑酸钠	约3000	
催化型氧化锑	约100	
醋酸锑	300	聚酯反应的催化剂

3.2. 四氧化锑

四氧化锑[1332-81-6] Sb_2O_4，分子量307.52，可由金属锑、硫化锑或三氧化锑在空气充足情况下加热至380～400℃获得。它也是一种白色立方晶体（a=1.128nm），视加热时间的长短，其密度为6.59～7.5g/cm³。中国、意大利和阿尔及利亚等国在自然界中发现的锑赭石（cervantite），其成分即四氧化锑。四氧化锑与三氧化锑不同，其特点是不熔化和无挥发性。这种特性是硫化锑精矿完全氧化焙烧的理论基础，但也是挥发焙烧工艺中造成结炉现象的原因之一。

四氧化锑与三硫化锑反应可还原为三氧化锑：

$$9Sb_2O_4 + Sb_2S_3 \xrightarrow{} 10Sb_2O_3 + 3SO_2$$

这个反应每发生在硫化锑矿石或精矿的挥发焙烧中，有利于减少 Sb_2O_4 的生成和促进 Sb_2O_3 的挥发。

四氧化锑微溶于水，溶于盐酸、不易溶于其他酸类，但溶于碱金属的硫化物溶液。

就四氧化锑的性质和结构而论，可看成是一种盐类，即锑酸锑（$SbSbO_4$），也可认为是 Sb_2O_5 和 Sb_2O_3 相结合而成的复合氧化物。据对其晶格进行 X 射线结构分析，在其分子中确有 3 价和 5 价锑原子（$Sb^{+3}Sb^{+5}O_4$）。

四氧化锑的生成热为 $\Delta H^{\ominus}_{298} = -89.5811 kJ/mol$。最适于四氧化锑生成的温度是 500～900℃，达 900℃时则开始离解，1030℃时反应完全：

$$2Sb_2O_4 \xrightarrow{} 2Sb_2O_3 + O_2$$

3.3. 五氧化锑

五氧化锑 [1314-60-9] Sb_2O_5，分子量 323.52。它是否能单独存在，还没有足够的证据，在成分上常写成 $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$，大约相当于 $Sb_2O_5 \cdot 3.5H_2O$ 的五氧化锑水合物。可由 $SbCl_5$ 水解获得。这种水合物加热至 700℃时即脱水变为白色粉末。

水合五氧化锑基本上不溶于硝酸溶液，仅稍溶于水，但溶于氢氧化钾的水溶液。

五氧化锑不挥发，易分解，加热至 700℃时，开始发生分解反应：

$$3Sb_2O_5 \xrightarrow{} Sb_6O_{13} + O_2$$

继续加热时，中间产物（Sb_6O_{13}）即进一步按下式分解：

$$Sb_6O_{13} \xrightarrow{} 3Sb_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$$

金属锑或低价氧化锑在氧化剂存在下，很易与强碱性氢氧化物熔融反应形成锑酸盐。例如，在铅的碱性精炼中，作为氧化剂的硝酸钠能使铅液中的锑很快氧化为五氧化锑而与氢氧化钠形成锑酸钠，其主要反应为：

$$2Sb + 4NaOH + 2NaNO_3 \xrightarrow{} 2Na_3SbO_4 + N_2 + 2H_2O$$

又如，在铅精矿的烧结焙烧过程中，精矿中的锑（硫化物）在强烈鼓风氧化的情况下不能完全脱除，也是由于转变为高价氧化物的缘故。

3.4. 胶体五氧化锑[10]

胶体五氧化锑水溶液是一种超微粒状的稳定的无机阻燃剂，其粒度可达 0.1μm 以下。中国锡矿山矿务局 1989 年成功地制成了 JT40 和 JT20 两种不同性能的胶体五氧化锑水溶液，产品质量稳定。经中国纺织大学等单位检测和试用，证实它有助于提高胶粘剂的胶结牢度，提高了阻燃织物的耐洗度，消除了三氧化锑作阻燃剂的刺离现象，织物手感好，阻燃效果达到中国民航机务通告 TY 2500 0009 的阻燃性能标准。该产品比美国 Nyacot 公司 A1530 同类产品的粒度更细。JT40 型和 JT20 型的技术经济指标为：锑的直收率分别达 96.19% 和 97.22%，锑的回收率分别为 97.09% 和 98.13%，单位车间成本分别约为 9500 元人民币和 5000 元人民币。在生产过程中无三废产生。两种胶体五氧化锑水溶液的理化特性如下：

	JT40	JT20
外观	淡黄色	微黄色
总锑（以 Sb_2O_5 计），%	40～42	20～22
密度（25℃），g/cm^3	1.7±0.05	1.25±0.05
粒径，μm	0.005～0.02	0.005～0.02
粘度，mPa·s	45～55	15～25
稳定期，月	12	12

胶体五氧化锑广泛用于化纤织物及粘合剂。其水溶液用于维纶能均匀分散于纺丝浆液中，并能以微小的颗粒分散于纤维内部，达到理想的阻燃效果和耐洗牢度。用于阻燃粘合剂，能应用于汽车内装饰及化纤地毯的阻燃。与十溴二苯醚复合，用于纯棉、化纤和混纺织物做成防火防水透气性良好的篷帆布、消防服及各种劳动保护服，都能取得很好的阻燃效果。中国胶体五氧化锑的年消耗量估计达 200t 以上。

4. 卤化物

锑可直接与卤素化合，形成各种 SbX_3 及 SbX_5 型化合物，但不能生成 $SbBr_5$ 和 SbI_5。锑的卤素化合物易于水解，在水中比较稳定的是络合盐及其与碱金属和碱土金属形成的 $M^{+1}SbX_4$、$M^{+2}SbX_5$ 型化合物。锑的各种卤素化合物的主要物理性质列如表 7。

在工业生产上最重要的是 SbF_3，SbF_5，$SbCl_3$ 和 $SbCl_5$ 等卤化物，特别是 $SbCl_3$ 和 SbF_3。

4.1. 三氟化锑和五氟化锑

见氟化合物　1. 无机氟化合物。

4.2. 三氯化锑

三氯化锑 [10025-91-9] 在常温下为无色斜方结晶，液体状态为无色透明、具有强烈腐蚀性和呈酸性反应的油状液体，有“锑油”之称。

三氯化锑蒸气可在潮湿空气中水解，产生 SbOCl 烟雾。

三氯化锑易溶于水（见表 8），但过量的水又能使其在水中产生 SbOCl 或 $Sb_4O_5Cl_2$ 沉淀。

表7 卤化锑的物理性质

项　目	SbF_3	$SbCl_3$	$SbBr_3$	SbI_3	SbF_5	$SbCl_5$
分子量	178.75	228.11	361.48	502.46	216.74	299.02
存在形态		斜方晶体			油状液体	
颜色	无色		白色	红色	无色	
密度，g/cm^3	4.379	3.06	4.148	4.85	2.99（21℃）	2.336（20℃）
熔点，℃	280±1	73.4	96.0±0.5	170.5	6	3.2±0.1
沸点，℃	346±10	222.6	287	401	150	68（1.82kPa）
$\Delta H_f^\ominus$，kJ/mol	−915.5	−382.2	−259	−100		−450.8±6.2
$S_{298}^\ominus$，J/(mol·K)	127	184	207	216±1		263±12
ΔH_{fusn}，kJ/mol	21.4			22.7±0.2		
ΔS_{fusn}，J/(mol·K)	38.2			51.5±0.4		
ΔH_{vap}，kJ/mol	102.8±1.3	46.72	53.2			43.45
	(298K)	(496K)	(560K)			(449K)
ΔS_{vap}，J/(mol·K)	175.8±2.5	93.3	94.9			95.44
	(298K)	(496K)	(560K)			(449K)
C_p，J/(mol·K)						
固体		108		96		
液体				144		
$\Delta H_{subl}^\ominus$，kJ/mol				101.6±0.4		

表8 三氯化锑在水中的溶解度

温度，℃	0	15	20	25	30
溶解度，g/L	60.74	82.30	92.31	99.67	107.66

温度，℃	35	40	50	72
溶解度，g/L	116.15	131.62	193.38	∞

三氯化锑可溶于苯、二硫化碳、丙酮及酒精中，溶于钠、铵、钙、镁的氯化物饱和溶液时，是一种清亮无色的液体；但溶解在氯化钾、氯化钡的饱和溶液中，将出现混浊现象。

三氯化锑溶于硫酸，生成硫酸锑，其反应为：

$$2SbCl_3+3H_2SO_4 \longrightarrow Sb_2(SO_4)_3+6HCl$$

三氯化锑易挥发，其蒸气压与温度的关系列于表9。

表9 不同温度下三氯化锑的蒸气压

温度，℃		50.3	112	137.5	177.8	223.5
蒸气压	Pa	146.65	4172.98	10319.12	37276.83	101324.72
	mmHg	1.1	31.3	77.4	279.6	760.0

三氯化锑的用途很多，在无机和有机化学工业用为氯化反应的催化剂、生产芳基锑酸、高纯锑和吐酒石的原料，印染工业用为媒染剂、纺织工业用于织物的阻燃剂，颜料工业用于制造色淀产品，钢铁工业用作涂镀剂使钢材“青铜化”。

三氯化锑可以通过锑与氯气直接接触制得，或用Sb_2O_3或磨细的Sb_2S_3溶于浓盐酸内，使发生如下反应制得：

$$Sb_2O_3+6HCl \longrightarrow 2SbCl_3+3H_2O$$

$$Sb_2S_3+6HCl \longrightarrow 2SbCl_3+3H_2S$$

也可通过硫化锑精矿与$FeCl_3$的酸性溶液作用，再经干馏制取，其主要反应为：

$$Sb_2S_3+6FeCl_3 \longrightarrow 2SbCl_3+6FeCl_2+3S$$

日本精矿株式会社生产的三氯化锑的规格列如表10。

表10 商品三氯化锑的规格，%

等级	$SbCl_3$	Fe	硫酸盐(SO_4)	重金属及铁	As
特级	>99.0	0.005	<0.01	限度内	限度内
一级	>98.0	0.01	<0.02	限度内	限度内

三氯化锑溶于少量水中可形成清亮的溶液，稀释时发生水解反应，沉淀出碱式氯化锑，即氯氧化锑，系白色单斜晶体，其确切成分视稀释程度分别为SbOCl [7791-08-4] 或$Sb_4O_5Cl_2$ [12182-69-3]，其反应如下：

$$SbCl_3+H_2O \longrightarrow SbOCl\downarrow+2HCl$$

$$4SbCl_3+5H_2O \longrightarrow Sb_4O_5Cl_2+10HCl$$

据乌尔曼（F. Ullmann）介绍，按重量比例，10 份 $SbCl_5$ 溶解于 25 份浓盐酸中，用 110～150 份水稀释可得 SbOCl 沉淀，进一步稀释时则生成 $Sb_4O_5Cl_2$。SbOCl 可溶于 HCl、CS_2 及热水中，170℃时分解。

4.3. 五氯化锑

五氯化锑 [7647-18-9] 的熔点仅 3～4℃，在常温下为无色或略带浅黄色的液体，沸点 176℃，沸腾时即发生分解，转变成 $SbCl_3$，放出氯气；反之若是通氯于 $SbCl_3$，也可获得 $SbCl_5$。$SbCl_5$ 可溶于盐酸和氯仿内，与无机和有机物质反应则生成一系列配合物。与水作用可生成锑酸：

$$SbCl_5+4H_2O=\!=\!=H_3SbO_4+5HCl$$

五氯化锑可用为生产致冷剂氟里昂的催化剂。日本精矿（株）生产的 $SbCl_5$ 规格为 $SbCl_5>99.0\%$，$SbCl_3<0.5\%$，$As<0.02\%$，游离氯 $<0.5\%$。

4.4. 三溴化锑和三碘化锑

三溴化锑 [7789-61-9] 为黄色晶体，易潮解，遇水即分解，溶于二硫化碳、氢溴酸、盐酸和氨，用为媒染剂。

三碘化锑 [7790-44-5] 容易水解形成复杂配合物。在高温下挥发，溶于酒精、二硫化碳、盐酸及碘化钾溶液，而不溶于氯仿。可用碘与锑或硫化锑在有机溶剂内反应制成。用于医药。

5. 无机氢化物

锑化氢 [7803-52-3] SbH_3，分子量 124.77，是无色具有溶血作用的剧毒气体，有邪臭味，颇似硫化氢。熔点 −88℃，沸点 −17℃，沸点时液态密度 2.204g/cm³，15℃时密度是空气的 4.344 倍。生成过程是吸热反应，$\Delta H^{\ominus}_{298}=145.256kJ/mol$。$SbH_3$ 微溶于水，在室温下 1L 气体可溶于 5L 水中。SbH_3 稍溶于酒精和二硫化碳。在室温下，可慢慢分解为锑和氢，200℃时则分解很快。锑化氢具有强还原性，当有空气或氧存在时，在低温下即可氧化为锑和水；温度提高可着火燃烧，产生三氧化锑和水。

卤素、硫及大多数氧化物均可使锑化氢分解。锑化氢通过氢氧化钾或氢氧化钠水溶液时可发生如下反应：

$$SbH_3+3KOH=\!=\!=K_3Sb+3H_2O$$

$$SbH_3+3NaOH=\!=\!=Na_3Sb+3H_2O$$

这时溶液呈棕色，随后有黑色金属粉末析出。锑化氢也能被苏打-石灰（即碳酸钠与氧化钙的等量混合物）所吸收。锑化氢和砷化氢一样，大都在“初生氢”与锑化物接触的场合中形成。

制备锑化氢有三种方法。

（1）用酸处理金属锑化物，其典型反应为：

$$Zn_3Sb_2+6H_3O^+=\!=\!=3Zn^{2+}+2SbH_3+6H_2O$$

用盐酸处理含 33%Sb 和 67%Zn 的锌锑合金，可产生含 SbH_3 达 10%的气体产物。

（2）在酸性溶液内用锌还原锑化合物，例如：

$$SbO_3^-+9H_3O^++3Zn=\!=\!=SbH_3+3Zn^{2+}+12H_2O$$

这个反应连同随后的锑化氢热分解产生的棕色金属镜，是 Marsh-Berzelius 试锑法的理论基础。

（3）用锑阴极电解酸性或碱性溶液，在锑阴极上析出“初生氢”时，即与锑作用生成锑化氢。

高纯锑化氢可用作制造 n-型硅半导体时的气相掺杂剂。

6. 金属间化合物

锑与元素周期表中许多族的金属和非金属元素容易生成二元化合物，简称锑化物。

第Ⅰ族金属的锑化物有：Li_3Sb，Na_3Sb，K_3Sb，KSb，Cu_3Sb，Cu_2Sb 和 Ag_3Sb；第Ⅱ族金属的锑化物有：Mg_3Sb_2，Ca_3Sb_2，ZnSb，CdSb 和 CaSb；第Ⅲ族元素的锑化物有：BSb，AlSb，GaSb 和 InSb；第Ⅵ族的锑化物有：Sb_2S_3，Sb_2Se_3 和 Sb_2Te_3；第Ⅷ族的锑化物有：$FeSb_2$，Ni_2Sb_3 和 NiSb。这些二元化合物多具有半导体性质，在这个领域中最重要的是锑与第Ⅲ族金属形成的金属间化合物，即 AlSb，GaSb 和 InSb。

目前，已有研究报道的锑的半导体化合物有：BSb，AlSb，GaSb，CsSb，InSb，Mg_3Sb_2，ZnSb，CdSb，CaSb，LiSb，KSb，K_3Sb，Na_3Sb，Rb_3Sb，Sb_2Te_3，Sb_2S_3，Sb_2Se_3 及 $PtSb_2$ 等，而研究较多的是 AlSb，GaSb 和 InSb。

AlSb[25152-52-7]，GaSb[12064-03-8]，InSb[1312-41-0] 金属间化合物的晶体之所以具有半导体性质，是因为其化学键以共价键占优势。但两种原子的相互作用，除共价键外同时也有离子键作用，因而属混合键型。以测量红外线晶格吸收的办法推算的有效电荷值（自由电子电荷）是：AlSb 为 0.48；GaSb 为 0.30；InSb 为 0.34。

这三种化合物的晶格结构都是闪锌矿结构，与硅、锗的金刚石结构很相似，也是由两个面心立方格子套成，但又并不完全相同，因为闪锌矿结构是由两种不同原子的面心立方格子套成。由于晶格不同，导致晶体性质在许多方面有差异，比如 InSb，GaSb 和 AlSb 晶体通常沿〈110〉面解理，而硅、锗晶体则通常沿〈111〉面解理。

离子键的存在，使总键能增加，因此这些半导体化合物比第Ⅳ族元素半导体（Ge，Si）的基本参量（禁带宽度和载流子迁移率）具有更为宽广的选择范围。

最广泛研究的砷半导体化合物是 GaAs [1303-00-0]，而锑化物中是 InSb，这是因为这两种化合物的载流子有效质量小，而载流子迁移率较高，是制做霍耳器件与磁阻器件等的好材料，同时也较容易制备。

由于铟和锑在其金属间化合物的熔点（525℃）下的蒸气压均小于101.325kPa（1atm）。因此，只要按照化学计量将纯铟和纯锑置于石英舟或石墨舟中，通入氢气作保护气体，加热使铟和锑熔化，保温使其融合均匀，即可直接合成。合成的InSb经提纯后，用直接法或者Bridgman法使其生成单晶。也可以直接利用区域熔炼获得单晶。这比从具有高挥发分的化合物制备单晶简单得多。

InSb在室温下的密度为5.79g/cm³，晶格常数0.648nm，禁带宽度在绝对温度零度时为0.25eV，随温度的增加而呈线性减少，300K时为0.17eV，主要发射波长30000nm。在半导体材料中其电子迁移率最高，300K时达70000cm²/（V·s），空穴迁移率为1000cm²/（V·s）。曾经测量过n-型InSb的磁阻效应，作为磁场同电流方向夹角的函数，结果是纵向磁阻趋于零。InSb的磁阻特性是一项极其重要并广为应用的性质。

锑和镓一起熔化，很容易从熔体中抽出锑化镓单晶，但如用区域熔炼提纯法以制高纯GaSb，则很少见效。经多次区域熔炼的GaSb是p-型的。这是锑在熔区中蒸发致使化合物中形成镓过剩所致。用掺入第Ⅵ族元素的方法可制得n-型的GaSb。

GaSb在0K的热学禁带宽度为0.8eV，在室温下的光学禁带宽度为0.7eV。根据电子空穴质量的几何平均和b值，估计电子和空穴质量分别为0.2me和0.4me。电子和空穴迁移率范围很宽，其最大值为4000和850cm²/（V·s）。这是异于其他Ⅲ～Ⅴ族化合物的。其最纯的p-型样品的受主电离能为0.024eV，主要发射波长为1970nm，熔点为712℃。

AlSb是Al-Sb二元系中唯一稳定的化合物，研究的亦比较多。其禁带宽度值高达1.6eV，熔点为1050℃，易于用抽制技术生长单晶，但在大气中样品和单晶体表面很快氧化成粉末。AlSb的电子迁移率为900cm²/（V·s），空穴迁移率为400cm²/（V·s）。

其他锑的半导体化合物已知的有关性质列如表11。此外，钴、钙、汞、铬、铁、铯、钾及钠的锑化物也具有半导体性质，但连同表11中6种半导体在工业中都尚未得到应用。

表11 某些锑的半导体化合物的性质

化合物	禁带宽度 eV	电子迁移率 cm²/（V·s）	空穴迁移率 cm²/（V·s）	熔点 ℃
ZnSb	0.53	10	350	546
CdSb	0.46	300	1000	456
Sb_2Se_3 薄膜	1.35			
Sb_2Se_3 单晶	1.2	15	45	612
Sb_2Te_3 单晶	0.30		270	620
$PtSb_2$	0.07	200	1400	1240

7. 锑盐和锑酸盐

在4.中所述的卤化物可以认为是氢卤酸的锑盐，其与一般锑盐的显著差别是具有较大的挥发性及在水溶液内有较大的离解度。

锑盐在形成过程中每有碱式盐的过渡产物，分子中含有SbO^+原子团，大多不溶于水。它们与水接触时能缓慢水解，例如SbOCl，其反应为：

$$2SbOCl+H_2O \rightleftharpoons Sb_2O_3+2HCl$$

氧化锑与一般有机酸中和形成的简单锑盐，不含有Sb-C键，不能称为有机锑化合物。而含有Sb—O—C或Sb—S—C键的化合物大多也是锑的无机盐。

与卤化锑能形成加合化合物一样，许多锑盐也可形成复合物，或者具有一定强度而较一般锑盐稳定，如碱金属的亚锑硫酸盐$M_3^I[Sb(SO_4)_3]$和碱金属的亚锑草酸盐$M^+[Sb(C_2O_4)_2]$。

锑盐和锑酸盐在工业和医药上有较大意义的有：硫酸锑、焦锑酸钠、硫代锑酸钠、锑酸铅、酒石酸氧锑钾和酒石酸氧锑钠等。

7.1. 硫酸锑

硫酸锑[7446-32-4]$Sb_2(SO_4)_3$，分子量531.6（含Sb45.8%），是一种无色闪光针状结晶，密度为3.62g/cm³。在空气中易潮解，实际上不溶于水，但与少量水可形成水合硫酸锑晶体，当进一步吸收水分时，即部分水解。用稀硫酸处理可形成硫酸氧锑$(SbO)_2SO_4$，分子量为371.59，密度4.89g/cm³。

用锑、三氧化锑、三硫化锑或氯氧化锑溶于热的浓硫酸内都可形成硫酸锑或氧锑盐。硫酸锑可用于制造炸药、焰火。在锑的电解精炼中用于配制电解质，以增大电导率。

7.2. 焦锑酸钠[8,11~15]

工业上用于阻燃剂制备的锑酸钠盐有偏锑酸钠和焦锑酸钠，但主要是焦锑酸钠[12339-41-2]。后者曾经被认定的分子式为$Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 5H_2O$，现已证明，它的确切分子式应为$NaSb(OH)_6$，按中国化学会无机化学命名原则应称“原锑（Ⅴ）酸合氢氧化钠”，但商品市场往往仍按传统习惯称之为焦锑酸钠（本文下同）。

焦锑酸钠分子量为201.7，外观呈白色粉末状固体，难溶于水（25℃时在水中的溶解度为2.25×10^{-3}mol/L），密度4.0g/cm³，表观密度1.6g/cm³，属六方晶系。

焦锑酸钠可因地制宜地采用粗氧化锑、锑白或硫化锑矿石为原料，加入苛性钠、硫化钠或盐酸为溶剂，并以双氧水、氯气或空气为氧化剂进行制造。其中以锑白制得产品质量最高，其中含铁<50mg/kg，但生产成本较高。

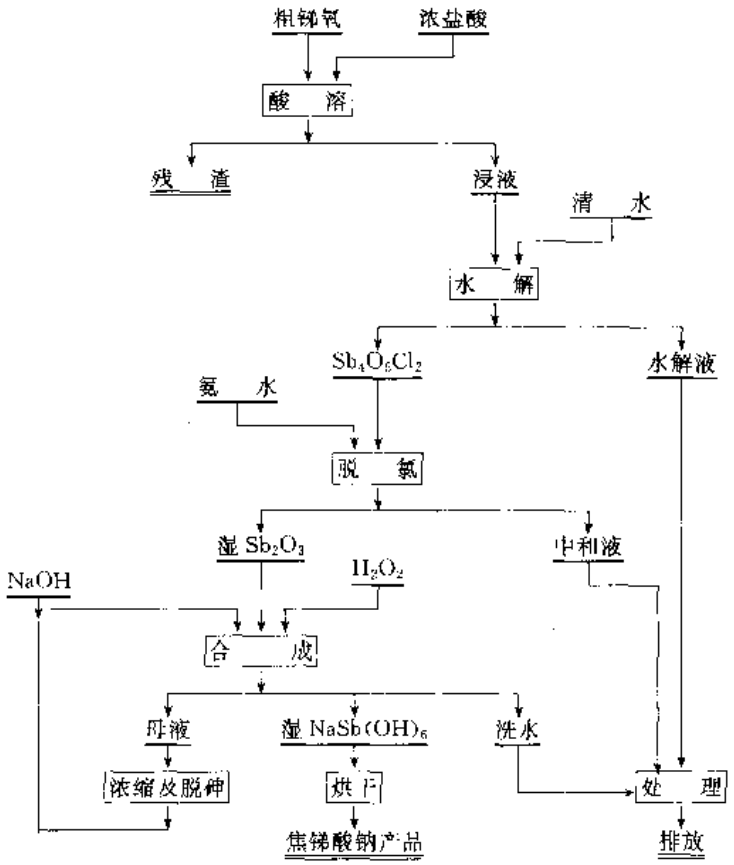


图 6　由粗锑氧制取焦锑酸钠流程图

广西宜山锑品厂[115]采用粗锑氧制造焦锑酸钠，其所用工艺流程如图 6 所示。

湖南锡矿山矿物局采用硫化锑精矿为原料，以 Na_2S 和 NaOH 为溶剂，空气为氧化剂，经过浸出-过滤-氧化-过滤-干燥等工序，也可获得优质产品，其所产一级品和二级品规格如下：

指标	一级品	二级品
Sb，%	48.2～49.19	48.16～49.21
Sb^{3-}，%	0.035～0.084	0.03～0.23
Sb_2O_5，%	63.94～65.32	63.75～65.06
Na_2O，%	12.13～12.52	12.19～12.87
Fe_2O_3，%	0.0013～0.0049	0.014～0.033
白度，%	76.6	>70
粒度，μm	<125	<125

在生产工艺流程中，溶液可闭路循环，含硫、钠的废液也可合理利用，锑直收率 82%，总回收率 90.35%。

焦锑酸钠在玻璃工业上作为澄清剂和脱色剂，特别是电视机荧屏显像管玻壳、光学玻璃、红宝石玻璃、高照度的照明玻璃等高级玻璃应用较多。焦锑酸钠也是一种优良的阻燃剂，由于它的着色度低，所含砷、铅杂质少，不需要配加 $NaNO_3$ 氧化剂，在电子产品中已部分取代了三氧化锑。

7.3.　硫代锑酸钠

硫代锑酸钠[13776-84-6] Na_3SbS_4，分子量 318.96，含锑 38.17%。其九水合物商品名施里普盐（Schlippe's salt），一般含锑 21%～28%，系淡黄色结晶，可用于制造五硫化锑和锌电解液的净化。

制备硫代锑酸钠的原料可采用含锑的氧化物或硫化物，在工业生产上多采用硫化锑精矿。首先是浸出，用工业硫化钠（品位 62%～65%）、95%的硫黄粉以及为消除浮选药剂对精矿的影响而添加的活性炭作为浸出剂。反应可用下式表示：

$$3Na_2S+Sb_2S_3+2S \longrightarrow 2Na_3SbS_4$$

浸出矿浆在 80～90℃条件下进行压滤。浸出液中还含有硫酸钠、碳酸钠、硫代硫酸钠等杂质，须进行冷却结晶提纯。第一次结晶可析出符合标准的硫代锑酸钠，结晶与母液在离心过滤机中进行分离。母液浓缩后二次结晶的产品质量较差，返回浸出工序。

7.4.　锑酸铅

锑酸铅[13510-89-9]近似分子式为 $Pb_3(SbO_4)_2$，商品名拿浦黄（Naples yellow）或锑黄，呈桔黄色，不溶于水。由硝酸铅与经过再结晶法提纯的锑酸钾溶液作用而

得。用为陶瓷的黄色颜料。

7.5. 乳酸锑

乳酸锑 [289-75-8] $Sb(C_3H_5O_3)_3$，分子量 388.96，棕黄色，可溶于水，由三氧化锑与乳酸制成，用为织物的媒染剂。

7.6. 酒石酸氧锑钾和酒石酸氧锑钠

酒石酸氧锑钾 [28300-74-5] $K(SbO)C_4H_4O_6$，分子量 324.92，其半水合物在医药上称为吐酒石 (tartar emetic)，是白色无味晶体，溶于水和丙三醇，不溶于乙醇。将三氧化锑溶于酒石酸氢钾 ($KHC_4H_4O_6$) 溶液，使晶体析出即得。它一度广泛用于医药，也可作为织物和皮革的媒染剂、杀虫剂及香料的原料。

酒石酸氧锑钠 [34521-09-0] $Na(SbO)C_4H_4O_6$，分子量 308.83，是白色吸湿性晶体或粉末，有甜味，溶于水，不溶于乙醇。可用三氧化锑溶于酒石酸氢钠溶液制成。毒性较吐酒石小，在医药上已取而代之。

8. 有机锑化合物

8.1. 类 型

有机锑化合物是指含有 Sb—C 键的化合物，种类很多，大致可分三价锑和五价锑化合物两大类。前者包括 1～4 个有机基团 (SbR_4—，SbR_3，R_2SbX 和 $RSbX_2$)，后者包括 1～6 个有机基团 (R_5Sb，R_4SbX，R_3SbX_2，R_2SbX_3，$RSbX_4$ 及 SbR_6^-)。由锑化氢 (SbH_3) 衍生出来的有机锑(Ⅲ)化合物称为膦，其中脂肪族化合物很少，绝大部分是芳香族化合物。此外还报道有联 (二) 膦 $R_2Sb—SbR_2$，含有多于一个 Sb—Sb 键的低聚和多聚化合物 $R(RSb)_nR$，以及芳香族结构的化合物锑杂苯。

还有许多一烃基膦酸 $RSbO(OH)_2$ 和二烃基锑酸 $R_2SbO(OH)$ 的衍生物。

这些有机锑化合物主要是为寻找医药上的用途而研制的。前苏联 Н. А. Несмеянов 将这些化合物分为如下 14 个类型，其中的 R 均代表 C_6H_5 (按西方习惯宜用芳基 Ar 代替 R)。

有机三价锑化合物：

(1) $RSbCl_2$ —— Sb-二氯代苯膦 (phenyl dichlorostibine)

(2) R_2SbCl —— Sb-氯代二苯膦 (diphenyl chlorostibine)

(3) R_3Sb ——三苯膦 (triphenyl stibine)

(4) $R_2Sb—SbR_2$ ——四苯联膦 (tetraphenyl distibine)。

(5) $RSbO$ ——苯膦氧化物 (phenylantimong oxide)

(6) $(R_2Sb)_2O$ ——二苯膦氧化物 (diphenylantimony oxide)

有机五价锑化合物：

(7) $RSbCl_4$ —— Sb-四氯苯锑 (phenylantimony tetrachloride)

(8) R_2SbCl_3 —— Sb-三氯二苯锑 (diphenylantimony trichloride)

(9) R_3SbCl_2 —— Sb-二氯三苯锑 (triphenylantimony dichloride)

(10) R_4SbCl —— Sb-一氯四苯锑 (tetraphenylantimony chloride)

(11) R_5Sb —— 五苯锑 (pentaphenyl antimony)

(12) $RSb(OH)_2O$ ——苯锑酸 (phenylstibonic acid)

(13) $R_2Sb(OH)O$ ——二苯锑酸 (diphenylstibonic acid)

(14) R_3SbO ——三苯锑氧化物 (triphenylantimony oxide)

在这些化合物中，锑与碳的联结对三价锑来说，不如砷的有机化合物牢固。在有机锑化合物中，较容易发生原子团的重新分配：

$$2R_3Sb+SbCl_3 \longrightarrow 3R_2SbCl$$

$$R_2SbCl+SbCl_3 \rightleftharpoons 2RSbCl_2$$

这两个反应被用来合成上述 (1) 和 (2) 型化合物。

对五价锑来说，Sb—C 键对于酸的作用相当稳定。其芳烃基团能进行硝化和磺化反应，例如：

$$(C_6H_5)_2SbOOH+2HNO_3 \longrightarrow (m\ NO_2—C_6H_4)_2SbOOH+2H_2O$$

三价锑的化合物易于氧化。上述 (1)、(2) 和 (7) 型化合物能迅速水解，(9) 型化合物水解稍难。

锑的有机酸为固体，微溶于水。

8.2. 伯膦类和仲膦类

脂肪族的伯膦和仲膦仅有 CH_3SbH_2 [23362-09-6] 和 $(CH_3)_2SbH$ [23362-10-9]，这两种化合物不稳定，在室温或低于室温下自发分解。与此相反，二环己基膦 [1011-94-5] 是稳定的，可由二环己基氯膦 [1013-89-4] 用氢化铝锂还原制备。

在苯基化合物中已知有苯基膦 [58266-50-5] 和二苯基膦 [5865-81-6]，这两种化合物在空气中容易氧化，但远较脂肪族膦稳定。二苯基膦是一种强烈的还原剂，能和许多酸反应释放氢，例如：

$$(C_6H_5)_2SbH+3HCl \longrightarrow (C_6H_5)_2SbCl_3+2H_2$$

8.3. 叔膦类

叔膦类的用途远较仲膦类化合物重要。有几种制备

的方法可以选用，常用的方法是使有机金属化合物，如格利雅试剂与三卤化锑反应获得。用卤锑或二卤锑与格利雅试剂作用即可得到不对称叔锑类。例如：

$$RSbCl_2+2R'MgCl\longrightarrow RR'_2Sb+2MgCl_2$$

除了格利雅试剂外，有机锂、有机镉和有机铝化合物也曾用来制备叔锑化合物。三烷基铝化合物很容易与三氧化锑起作用，并可以高产率生成二烷基锑。三芳基锑可由芳基卤，三卤化锑和钠制备出来，产率达 72%。在反应中大概会形成一种有机钠化合物中间体。

另一制备叔锑的好方法，是使金属锑化合物与烷基或芳基卤起作用，这种方法更适于制备不对称的叔锑。

三烷基锑和三芳基锑在配位化学上可作为配体，但由于这些化合物中锑—金属键比较弱，不如叔膦类和叔胂类作为配体的用途广。

三烷基锑和三芳基锑可用于各种单体物质的聚合，也用于彩色底片显像的防雾剂。

8.4. 卤代锑、二卤代锑和有关化合物

三价锑的卤代锑 Ar_2SbX 和二卤代锑 $ArSbX_2$ 大都是氯代物或溴代物，可由相应的二芳锑酸或芳锑酸在盐酸或氢溴酸溶液内用二氧化硫还原（加少量碘化钾催化）制得。碘代锑和二碘代锑溶解度较小，可用氯代锑或二氯代锑分别与碘化钠或氢碘酸反应沉淀出来。

三价锑的烷基二卤代锑和二烷基卤代锑不能通过烷基和二烷基锑酸的卤代还原反应生成，可用三烃基二卤锑或二烃基三卤锑的热解制取。

$$R_3SbX_2\xrightarrow{\triangle}R_2SbX+RX$$

$$R_2SbX_3\xrightarrow{\triangle}RSbX_2+RX$$

这样，二甲基、二乙基和二丙基卤代锑即可由相应的三烃基二卤锑制备。二甲基三氯锑的热解可生成甲基二氯锑[42496-23-1]。

由卤代和二卤代锑的水解可衍生出 RSbO 和 $(R_2Sb)_2O$ 型的化合物。前者仿照亚硝基（ON—）化合物称为亚锑基（OSb—）化合物，但与亚硝基化合物的结构不同，通常形成高熔点固体聚合物。脂肪族亚锑基化合物寥寥无几，且难以得到纯品。而芳香亚锑基化合物则很多，并在加热时能发生以下有趣的分子重排。

$$4ArSbO\longrightarrow(Ar_2Sb)_2O+Sb_2O_3$$

$$3ArSbO\longrightarrow Ar_3Sb+Sb_2O_3$$

与芳香亚锑基化合物相反，氧化物 $(Ar_2Sb)_2O$ 是在有机溶剂内易于溶解的低熔点固体。这些氧化物遇醋酸容易形成有明确熔点的低熔点固体醋酸盐 $Ar_2SbOCOCH_3$。此反应已广泛用于双（二芳基锑）氧化物的分离、净化和鉴别。

已知有少数的氨基锑，例如：$[(CH_3)_3C]_2SbNR_2$，其中 $R=CH_3$ 或 $(CH_3)_3Si$，可由以下反应获得：

$$[(CH_3)_3C]_2SbCl+LiNR_2\longrightarrow[(CH_3)_3C]_2SbNR_2+LiCl$$

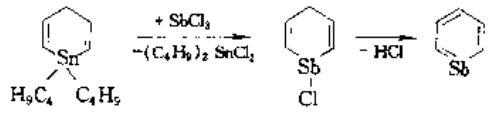
8.5. 联（二）锑化合物和金属锑化合物

脂肪族和芳香族都有联（二）锑化合物 R_2SbSbR_2。四甲基联（二）锑[41422-43-9]和四乙基联（二）锑[4669-92-5]早已有人用不同的方法制备出来。这些化合物会发生有趣的热色变，例如：固体的四甲基联（二）锑是红色针状结晶，熔化后转变为黄色，当红色针状物冷却至 −196℃时又变为桔红色。

锑化合物中的锑也能与其他金属元素键合在一起，例如：R_2SbM 型化合物，其中 M 为一种碱金属。它是合成叔锑过程的中间体。此外锑还能与镁、硅、锗和锡等元素键合。例如：与镁键合的有双（二正丁基锑）镁[65392-82-7] $[(n\text{-}C_4H_9)_2Sb]_2Mg$。

8.6. 锑杂苯

锑、砷、磷也有与吡啶同类型的有机化合物。锑杂苯（stibabenzene）[289-75-8]是一种活性双齿配体的有机锑化合物，其制取方法如以下反应式所示：



这是一类新型的有机锑化合物。

8.7. 一烃基锑酸和二烃基锑酸

一烃基锑酸 $RSbO(OH)_2$ 和二烃基锑酸 $R_2SbO(OH)$ 是高分子量的弱酸，其结构尚不明了。国际纯粹化学和应用化学联合会的分类上把这些化合物列为水合氧化物，但这些老名词仍在沿用。

一烷基锑酸尚未见报道。已知的二烷基锑酸为数也很少，可由相应的二烷基三氯化锑水解制取。

$$(CH_3)_2SbCl_3\xrightarrow{HOH}(CH_3)_2SbO(OH)$$

芳香族锑酸通过重氮反应很容易制备。

$$ArN_2Cl-SbCl_3\longrightarrow ArSbCl_4+N_2$$

$$ArSbCl_4+3H_2O\longrightarrow ArSbO(OH)_2+4HCl$$

用这种方法所得的芳基锑酸通常夹杂有无机锑化合物。可将粗锑酸溶于盐酸内，并加入氯化铵或一种氯化（烃基铵）进行反应，以结晶出 $[R_4N][ArSbCl_5]$ 型的盐类而与溶液分离。欲获得纯的芳基锑酸可进行重结晶和水解。芳基锑酸是无定形固体，在熔化前即行分解。而芳基锑酸

盐，特别是阴离子型 $(ArSbCl_5)^-$ 的吡啶鎓盐类具有明确的熔点，可用于烃基锑酸的鉴定和表征。

二芳基锑酸可以二卤代胂代替三氯化锑，按照以上相似的反应制备。

二苯基锑酸[22811-63-8]可从二苯基胂通过用碱和过氧化氢加热进行氧化分裂反应制备。

对氨基苯锑酸[554-76-7]以及其衍生物用于医药。某些二芳基锑酸的原酯作为油漆、塑料和纤维的杀菌剂已取得专利。

8.8. 胂的氧化物和有关化合物

脂肪族和芳香族都有其氧化胂 R_3SbO 或水合物 $R_3Sb(OH)_2$。二甲基胂二氢氧化物[19727-41-4]可由二甲基二氯化锑 $(CH_3)_3SbCl_2$ 的水解制备出来。而将此水合物加热至110℃以上脱水可制得三甲基胂氧化物 $(CH_3)_3SbO$[19727-40-3]。

除氧化物外也有几种三烷基胂和三芳基胂的硫化物以及少数硒化物。

8.9. 五共价键卤化物

前文已经提及五共价键卤化物有 $RSbX_4$，R_2SbX_3，R_3SbX_2 和 R_4SbX 等类型。第一类制出的化合物中只有芳基化合物。这些化合物很容易用盐酸与相应的芳基锑酸反应生成，但不稳定，在静置中分解并在潮湿空气中很快水解。这些化合物能与氯化铵或氯化（烃基铵）分别合成结晶的 $[NH_4][RSbCl_6]$ 和 $[RNH_3][RSbCl_6]$ 盐。这些盐类具有明确的熔点，可用于鉴定和表征四氯化物。

二芳基和二烷基二卤化锑都存在，但后者为数不多。二芳基化合物无论对称和不对称的最好都用一种重氮卤化物和一种芳基二卤胂制取：

$$ArN_2Cl+Ar'SbCl_2 \longrightarrow ArAr'SbCl_3+N_2$$

当一种重氮氯化物与五氯化锑或一种四氯芳基锑化合物反应时可形成鎓盐 $[ArN_2][SbCl_6]$ 或 $[ArN_2][Ar'SbCl_5]$。这些化合物可加以离析并提纯。但往往用铁粉或锌粉在一种有机溶剂内加以分解，便生成二芳基三氯化锑。

$$2[ArN_2][SbCl_6]+3Fe \longrightarrow Ar_2SbCl_3+2N_2+SbCl_3+3FeCl_2$$

这个反应称为涅斯梅亚诺夫反应，它对制备二芳基锑氯化物很有用途。这种二芳基三氯化锑比四氯化物更稳定，并容易用重结晶法提纯，且具有明确的熔点，可用于表征相应的二烃基锑酸。二苯基三氯化锑 $(C_6H_5)_2SbCl_3$[21907-22-2]能以一水合物 $(C_6H_5)_2SbCl_3\cdot H_2O$[18702-79-9]形态由盐酸溶液内结晶出来，但很快又会失去水分形成固体二聚物。

三芳基和三烷基二卤化锑是最重要的卤化物，可由相应的叔胂直接卤化制备出来。

$$R_3Sb+X_2 \longrightarrow R_3SbX_2$$

这些化合物一般是熔点相当高的固体，在室温下十分稳定，但加热时即行分解：

$$R_3SbX_2 \longrightarrow R_2SbX+RX$$

除卤化物外，R_3SbX_2 型化合物中的X也有诸如 NO_3，N_3，SCN，$\frac{1}{2}SO_4$ 等基团的。这些化合物常可由二卤化物和一种无机盐的复分解获得：

$$R_3SbCl_2+2AgNO_3 \longrightarrow R_3Sb(NO_3)_2+2AgCl$$

以X为 NO_3，ClO_4 等基团的 $[R_3SbOSbR_3]X_2$ 化合物也已制备出来，通常是由 R_3SbX_2 型化合物的局部水解获得。与砷不同，不存在 $R_3Sb(OH)X$ 型的化合物。

四烷基和四芳基锑化合物 R_4SbX 是周知的，通常称为锑鎓化合物，但不少迹象表明，大多数是五共价键化合物的衍生物。例如：四苯基锑氢氧化物[19638-16-5] $(C_6H_5)_4SbOH$ 的X射线衍射研究指出，其结构为略带变形的三角双锥。由五甲基锑制备的化合物还有四甲基氟化锑[25128-96-5]和四甲基氢氧化锑[17423-74-4]以及若干醇盐 $(CH_3)_4SbOR$，其中R代表 CH_3，C_2H_5，$i\text{-}C_3H_7$ 或 $t\text{-}C_4H_9$。其反应为：

$$(CH_3)_5Sb+(CH_3)_3SnF \longrightarrow (CH_3)_4SbF+(CH_3)_4Sn$$

$$(CH_3)_5Sb+H_2O \longrightarrow (CH_3)_4SbOH+CH_4$$

所有这些化合物根据分子量数据和拉曼与红外光谱鉴定，都是五共价键锑化合物的衍生物。用硫醇（RSH）解离五共价键甲基锑可产出 $(CH_3)_4SbSR$ 型的化合物，其中R为 CH_3，C_2H_5，C_6H_5 或 $C_6H_5CH_2$；用 HN_3，HCN 或 HSCN 解离五共价键甲基锑可给出相应的四甲基锑叠氮化合物、氰化物或硫氰酸盐；用羧酸解离则给出 $(CH_3)_4SbOOCR$ 型化合物。某些四芳基锑鎓化合物已用于鉴定羧酸。四烷基锑鎓化合物（与四氯化钛结合）曾被提出作为烯烃聚合的催化剂。

8.10. 五烷基和五芳基锑化合物

由四烃基卤化锑或三烃基二卤化锑及烷基锂或格利雅试剂可制备出许多五烃基锑化合物，例如：

$$(CH_3)_4SbBr+CH_3Li \longrightarrow (CH_3)_5Sb+LiBr$$

五甲基锑[15120-50-0]

$$(CH_2=CH)_3SbBr_2+2CH_2=CHMgBr \longrightarrow (CH_2=CH)_5Sb+2MgBr_2$$

五乙烯基锑[65277-46-5]

五苯基锑[2170-05-0]可以同样方式由三苯基二卤化锑

或者四苯基卤化锑制取。五苯基锑由于在固体状态和溶液中都具有正方棱锥几何结构而不是预期的三角双锥几何结构，在理论化学上引起了很大的重视。有趣的是，与此正相反，环己烷溶剂化物 $(C_6H_5)_5Sb \cdot \frac{1}{2}C_6H_{12}$ 则具有三角双锥几何结构。

9. 分析方法[16]

溶液中锑的阳离子遇硫化氢即生成桔红色的 Sb_2S_3 或 Sb_2S_5 沉淀。这种沉淀在稀酸内不溶解，但和硫化砷一样，可溶于硫化铵溶液中而形成硫代盐。硫化锑和硫化砷的区别在于颜色不同，在碳酸铵溶液内不溶解，而能溶解于浓盐酸内，用锌可将盐酸溶液内的锑离子以黑色粉末形态沉淀出来。

和砷类似，氧化锑用锌和硫酸处理产出锑化氢，低温不完全燃烧时可形成锑镜；所不同的是在一滴次氯酸钠溶液中或一滴氢氧化钠与过氧化氢混合溶液中不会消失。定量分析时一般可将锑以硫化物沉淀下来，在 CO_2 气流中干燥后称重，或再进行氧化转换为四氧化锑。

由于三氧化锑（锑白）是一种主要产品，其分析方法已经标准化，中国的国家标准为 GB 3254—1—82，分析项目包括三氧化二锑含量，酒石酸不溶物及砷和铅的含量。试样用酒石酸溶解，在碳酸氢钠缓冲液中以碘量法测定三氧化二锑的含量。按照 GB 3253—1—82 以钼蓝光度法测定砷。按照 GB 3254—4—82，以双硫腙法测定铅。按照 GB 3254—3—82，以重量法测定酒石酸不溶物。

10. 毒　性

锑与砷相似，三价锑化合物的毒性比五价锑化合物大。在有锑或锑化合物的工作场地，尤其是空气中有灰尘飞扬时，无论是持续或短暂的接触，均可中毒。

用锑化合物治疗热带疾病时，虽当场所用剂量较小，也可能中毒。

大多数锑化合物，主要是那些在水中难溶解物仅在胃、肠系统缓慢吸收。三价化合物由于通过粪便排泄很慢，特别倾向于积累在人体内。锑及其化合物很容易在各种细胞组织尤其是各种酶内，与巯基起作用阻碍其活性。在短暂或持续与口鼻接触之后，容易富集的地方是肝、肾、肾上腺以及甲状腺。

（1）急性中毒症状　由口腔摄入被锑化合物污染的饮料后引起的急性中毒，曾在 150 个儿童中观察到其症状为恶心、腹泻和呕吐。有 7 个工人短暂呼吸了含有 70～80mg/m³ 三氯化锑的空气出现了上呼吸道发炎。五氯化锑有 3 例引起肺水肿，其中 2 例是致命的。剧毒的锑化氢引起中枢神经和循环系统许多症状，例如：恶心、呕吐、头痛、呼吸困难、脉搏减慢、溶血、便血、腹痛，以至死亡。

与锑及其化合物接触的人往往出现短时的脓疱性皮疹。这些“锑点”主要发生在受热和出汗的皮肤上。

三氯化锑和五氟化锑的毒性都很大，对皮肤有刺激性，能引起湿疹和鼻、喉粘膜发炎。

（2）慢性中毒症状　在许多临床治疗病历中曾观察到口腔摄入锑化合物的慢性中毒，例如：恶心、呕吐、肝脏受损（出现血中天冬氨酸酶-氨基转移酶和丙氨酸-氨基转移酶数值的增加）；出现显示心脏中毒的心电图变化；甚至暴死。

许多慢性呼吸中毒是在工作场地有飞尘的情况下引起的。对炼锑厂 78 个工人的观察，暴露在含有 Sb_2O_3 4.7～11.8mg/m³空气中长达 5 个月的中毒症状有溃疡、鼻出血、鼻炎、咽炎、肺炎及气管炎。长期的暴露常常在肺 X 光透视中发现与肺尘病相似的情况。暴露在有 Sb_2O_3 的气氛中长达 28 年的工人有 21%患有肺尘沉着病，42%患有肺气肿。有人曾对呼吸了 8～24 个月含有 Sb_2S_3 0.6～5.5mg/m³ 的空气的 125 个工人进行了广泛的研究，结果发现这些人的发病率和死亡率都有所升高，在 75 人中有 37 例的心电图发现了变态。此外，与锑接触的一组工人其消化器官溃疡的发病率高达 6%，而全车间仅为 1.5%。在调查期间有 6 名工人突然死亡，另有 2 人患慢性心脏病死亡。暴露于锑烟雾中的工人的普遍症状有腹泻、呕吐和腹部痉挛。故火法炼锑车间必须要有良好的通风设备。

值得注意的是三氧化锑在人体中是一种可疑的致癌物质。

（3）毒性数据　据有关资料，某些锑化合物在空气中的最低致死浓度 LCLo 为：

SbH_3　92mg/m³（豚鼠吸入 1h）

$SbCl_3$　73mg/m³（人吸入）

另外一些锑化合物的最小致死剂量 LDLo 为：

SbF_3　100mg/kg（豚鼠经口）

Sb_2O_5　4000mg/kg（老鼠腹膜腔内注射）

Sb_2S_3　1000mg/kg（老鼠腹膜腔内注射）

某些锑化合物的半数致死剂量 LD_{50} 为：

Sb_2S_5　1500mg/kg（老鼠腹膜腔内注射）

$SbCl_5$　1115mg/kg（老鼠口腹）

美、德等国规定锑和锑化合物在工作地点的最高容许浓度（TLV 或 MAK）为 0.5mg/m³（以 Sb 计）。

11. 经济概况[17]

据不完全统计，近年来全世界锑的每年总产量（包括大约 20%的回收锑在内）共约 90kt 左右，生产各种氧化锑约耗用其一半，计 45kt/a。其中美国年消耗三氧化锑为 25～27kt，日本为 10～12kt，中国为 6kt。美国近年来阻燃剂制品所需氧化锑每年近 20kt。

日本 1986～1990 年三氧化锑的各种用途列如表 12 所示。

表12 日本三氧化锑在各个领域的用量，t

用 途	1986年	1987年	1988年	1989年	1990年
阻燃剂	7961	8122	8796	8809	9738
玻璃	183	199	294	249	98
颜料涂料		97	73	99	121
其他	212	126	130	107	149
出口(估计数)		32	75	22	2
合计	8356	8576	9368	9286	10108

锑及氧化锑(锑白)的价格，随着国内外市场供求关系的变化，近年来起伏较大。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 3, p. 107, 1978.

[2] 段学臣，"高砷锑烟尘中砷锑的回收与锑品深度加工研究"(博士论文)，中南工业大学冶金系，长沙，1990年。

[3] 钟辉，"湿法锑白白度及光敏性研究"(硕士论文)，中南工业大学冶金系，长沙，1991年。

[4] 李文杰、徐本富，广东工学院学报，(1)，51～58(1993)。

[5] 刘醒泉、钟启愚、林世英、诸素珍，中南矿冶学院学报，21(6)，615～621(1990)。

[6] 锡矿山矿务局科技处，锑业简讯，(1)，2～3(1987)。

[7] Waddell, H. H., Toural, I., "Antimony Oxide", in Katz, H. S., Milenski., J. V. (eds), "Handbook Fillers Reinf. Plast.", 219—36 (Eng), Van Nostrand-Reiahold, New York, 1978.

[8] 李瑞麟、马忠、尚殿英，《锑品开发市场调研——国内外现状及2000年预测》，湖南有色金属研究所、湖南省科委计划处，长沙，1988年4月(内部资料)。

[9] 马忠，《锑深度加工及市场预测》，湖南有色金属研究所，长沙，1992年1月(内部资料)。

[10] 单桃云、彭阶岭，锡矿山科技，(1～2)，21～23(1994)。

[11] 吴锋，锑业简讯，(7)，7～8(1991)。

[12] 申初云，"我国锑酸钠产业的概况和发展方向"，载于《全国锑业发展专题研讨会论文资料》，锡矿山矿务局，1991年10月。

[13] 梁玉平，锡矿山科技，(1～2)，24～28(1994)。

[14] 李荣辉，锡矿山科技，(1～2)，17～20(1994)。

[15] 唐谟堂，《广西宜山锑品厂生产概况》，中南工业大学冶金研究所，长沙，1993年(内部资料)。

[16] Remy, H., "Treatise on Inorganic Chemistry" (English Translation, by Anderson, J.), vol. I, pp. 665～674, 1955.

[17] 锡矿山矿务局科技处，锑业简讯，(8)，8～9(1991)。

基本参考文献

1. 赵天从，《锑》，冶金工业出版社，北京，1987年。
2. Мельников, С. М., "Сурьма", Москва металлургия, 1977.
3. 柴田雄次(主編)，"無机化学全書"，第四卷，10—4，Sb(19)，丸善株式会社，東京，1954.
4. Mellor, J. W., "A Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry", vol. 9, pp. 329～342, Longmans, Green and Co., London, 1957.
5. Wang, C. Y., "Antimony: Its History, Chemistry, Mineralogy, Geology, Metallurgy, Uses, Preparation, Analysis and Valuation, with Complete Bibliography", Charles Griffin & Co., Ltd., London, 1909; 3rd ed., 1953.

tiqu yejin

提取冶金 Extractive Metallurgy

柯家骏 中国科学院化工冶金研究所

1. **概述** …… 1015
2. **火法冶金** …… 1016
2.1. 原料准备 …… 1016
2.1.1. 烧结 …… 1016
2.1.2. 球团 …… 1017
2.1.3. 焙烧 …… 1017
2.2. 钢铁冶炼 …… 1018
2.2.1. 炼铁 …… 1018
2.2.2. 炼钢 …… 1019
2.3. 有色金属冶炼 …… 1019
2.3.1. 还原熔炼 …… 1019
2.3.2. 氧化及硫化熔炼 …… 1020
2.3.3. 氧化精炼 …… 1020
2.4. 氯化冶金 …… 1020
2.5. 等离子冶金 …… 1020
2.6. 真空冶金 …… 1021
3. **湿法冶金** …… 1021
3.1. 浸取 …… 1022
3.2. 固-液分离 …… 1023
3.3. 溶剂萃取 …… 1024
3.4. 离子交换 …… 1025
3.5. 从溶液中制取金属或化合物 …… 1026
3.5.1. 化学置换 …… 1026
3.5.2. 加压氢还原 …… 1026
4. **电冶金** …… 1027
4.1. 水溶液电解 …… 1027
4.2. 熔盐电解 …… 1029
4.3. 电炉炼钢 …… 1030
4.4. 电渣重熔 …… 1030
参考文献 …… 1031
基本参考文献 …… 1032

1. 概 述

提取冶金又称化学冶金(chemical metallurgy),与物理冶金(physical metallurgy)组成为冶金学(metallurgy)的两大部分。提取冶金涉及从矿石资源中提取金属或金属化合物的过程,在这些过程中常伴随有各种化学反应,并包括有关的生产工艺、流程及设备等,所以有时也把化学冶金称为过程冶金(process metallurgy)[1]。物理冶金则是通过成型加工制备出具有一定性能的金属或合金材料,并研究它们的组成、结构组织与性能的内在联系、以及在各种条件下的变化规律等。因此,提取冶金和物理冶金是广义冶金学的两大组成部分。

人类自进入青铜时代以后,同金属材料及其制品的关系日益密切。在现代社会中,人们的日常生活、生产和从事其他活动所使用的工具及设施等,都离不开金属材料,也就是说没有金属材料便没有人类的物质文明[2]。特别是自20世纪下半叶以来,电子、通讯及宇航等高新技术的飞速发展,对金属材料的品种、质量及纯度等提出了新的需求,从而促使冶金学科发展成为材料科学的一个主要组成部分。

冶金作为一门古老的技术,在国内外均已有几千年的历史。人类由使用石器、陶器进入到使用金属,这是人类文明的一次飞跃。根据冶金史的研究[3],大约在公元前30世纪,人类开始大量使用青铜,此时代称为"青铜时代";到公元前13世纪,铁器的应用在埃及已占一定比重,通常认为这是人类进入"铁器时代"的开端。中国古代的冶金技术的发展要比欧洲国家早,尤其是在掌握铸铁及热处理技术方面;就金属种类而言,中国在春秋战国之际(公元前7世纪),已经能够提取铜、铁、锡、铅、汞、金和银等7种常用金属[4]。但由于冶金技术长期停留在凭经验操作或师徒传授的传统方式,在中世纪近一千多年内,全世界的冶金技术发展均十分缓慢。

现代冶金可以认为是开始于19世纪前后,冶金学受到其他学科的影响而获得迅速发展。特别是化学、物理

学、力学等方面的新成就，促使冶金的生产技术不断改进。例如，冶金方法已不仅局限于传统的碳还原法和氧化法，而开始使用电能和制造出能够产生高温和控制冶炼气氛的电炉、出现了水溶液电解和熔盐电解的新方法、氧气在冶金中的应用、大型自动化炼铁高炉的建成、湿法冶金和真空冶金等的相继大规模工业使用等，从此冶金技术进入到新的发展时期[1]。

提取冶金属于原材料工业，对象主要是资源开发利用，涉及从矿产资源中提取、分离、纯化和生产出各种金属或金属化合物，包括黑色金属、有色金属、稀有金属和贵金属等。随着陆地矿产资源不断地大量开采，现在已开始注意海洋资源，例如从海水中或从海底多金属锰结核中，提取和分离有用金属以及从二次再生资源中，回收利用有用金属等，对象与范围不断扩大，为国家经济发展和高新技术需要提供原材料，具有十分重要的意义。

提取冶金过程，通常包括氧化、还原、氯化、络合、水解、置换等各种化学反应，涉及到液-固、液-液、气-固、气-液-固等复杂的多相反应，包括热力学平衡和动力学速率等问题，是与化工过程的传递、分离及化学反应有密切关系。也可以说，现代提取冶金是化工与冶金相结合、相互渗透的一门工程学科，即运用化学工程的原理和方法，强化现有提取冶金过程，开发新的冶炼方法，配合工艺需要发展新型高效的冶金设备；并结合提取冶金的特点，在冶金物理化学及冶金反应工程方面的研究，例如冶金热力学、活度在冶金中的应用、炉渣及熔体理论、冶金动力学及反应机理等，对促进现代提取冶金技术的发展起到重要的作用[6~8]。

提取冶金按过程及方法分类，可以分成以下3类。

(1) 火法冶金　在高温下进行熔炼和精炼反应及熔化作业制取金属或合金。

(2) 湿法冶金　采用液态溶剂，通常为无机水溶液或有机溶剂，进行浸出、分离和提取金属或金属化合物。

(3) 电冶金　应用电能进行金属的提取和精炼过程。

上述提取冶金方法的选择，主要决定于所使用的原料种类及对产品的要求，并也取决于有关的技术经济条件，例如工艺技术指标、设备装置、动力和燃料及试剂价格、市场经济等诸因素。当前，提取冶金所面临的状况是：(1)所处理的矿石原料的开采品位普遍下降，矿石成分更为复杂；(2)对产品金属及其化合物的纯度和品种的要求越来越高；(3)世界各国对环境保护的要求日益严格。因此，改进或强化现有的冶炼方法，提高金属产品的质量与产量，降低生产成本，减少环境污染，并开发新的方法冶炼难处理的低品位矿石或复杂矿石，以扩大资源范围和增加产品种类，这是提取冶金工作者的任务。

2. 火法冶金

火法冶金(pyrometallurgy)是指利用高温从矿石中提取金属或合金的冶炼过程，它是提取冶金的主要方法之一[9~11]。由于在此过程中没有水溶液参与反应，有时也称之为干法冶金(dry metallurgy)。火法冶金的流程一般包括原料准备(烧结、球团、焙烧等)、熔炼过程、精炼过程3个主要步骤。

2.1. 原料准备

从矿山开采出的原矿石，经过破碎和选矿进行富集或分选后，得出所需品位的细粒精矿。但所得到的细精矿粉有时不宜直接加入到熔炼炉内进行冶炼，往往需要采用适当的化学或物理的方法，将它们转变成为具有适宜于冶炼的化学或物理状态，这就是涉及矿石原料的预处理过程，根据要求的不同，主要有烧结、球团、焙烧等方法[12]。

2.1.1. 烧　结

将不能直接加入高炉炼铁的铁矿粉进行造块的一种主要方法是烧结(sintering)，应用于有色金属硫化矿，则烧结除造块外，还有脱硫的作用。同时，通过烧结还可以改善矿石原料的冶炼性能和有利于炉料顺行。在钢铁工业中，随着铁矿石选矿技术的发展和高炉炼铁对精矿原料要求的提高，烧结技术和生产获得迅速进展。

烧结过程，是将精矿或富矿的粉料、熔剂、固体燃料以及生产中返回的粉料等，按一定的比例混合，并加入适量的水制成颗粒状混合料，平铺在烧结机上，经点火抽风进行高温烧结。烧结反应是分层依次向下进行，抽入的空气通过已烧结的热烧结矿层预热，在燃烧层中使固体碳燃烧，放出热量和获得1300~1600℃高温。按照温度和反应气氛条件的不同，在烧结过程中，会分别发生分解、还原、氧化及脱硫等反应。料层在加热过程中，熔点较低的部分首先出现液相，使周围物料浸润和熔融，接着相邻液滴产生聚合，引起收缩和形成气孔，并在冷却过程中固结和生成结晶，产出具有一定强度的多孔烧结块。

生产烧结矿，以前采用过烧结盘、回转窑和悬浮烧结等方法，现在大都使用如图1所示的带式烧结机，其单机产量高，产品质量好。现代烧结机的面积已达到600m²(宽5m、长120m)，生产能力为1.5~2.0t/(m²·h)，烧结的能耗(包括点火、混合料中的固体燃料、车间电耗等)为(1.9~2.5)×10⁶kJ/t烧结矿。

炼铁用铁矿粉的烧结，在国外主要是烧结富铁矿粉；在中国是以烧结铁精矿粉为主，在这方面有较多的技术积累。目前，烧结矿的品种已由单一的酸性烧结矿发展到适应不同条件的自熔性烧结矿和高碱度烧结矿等。对于烧结矿质量的检测项目，主要有粒度组成、含粉率、冷态转鼓强度、还原性(900~1200℃)、气孔率、落下强度、低温还原粉化率、软化温度、熔化温度、收缩率等。对于烧结厂的粉尘和废气，应采取相应措施，以减少污染，保

护环境。

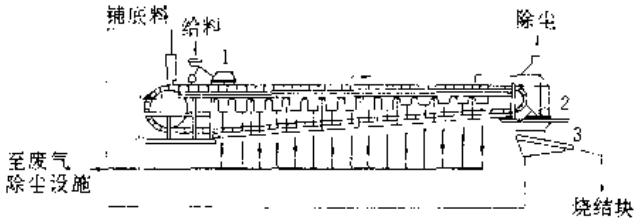


图 1　带式烧结机结构示意图
1—点火罩；2—打辊破碎机；3—筛

2.1.2. 球　团

铁矿粉造块的另一重要方法是球团(pelletizing)，它也可以用于有色金属矿粉的造块。1955 年，铁矿粉球团法开始投入工业生产，但比铁矿粉烧结法晚 40 年。鉴于球团法适宜于处理精矿细粉，所得球团具有较好的冷态强度、均匀的粒度组成和良好的还原性能，所以获得较快发展。例如，在炼铁高炉的炉料中，除使用冶金性能好的高碱度自熔性烧结矿外，还加入一部分碱度较低的球团矿，这是很好的炉料搭配。

球团矿的生产，是将细矿粉中添加适量的粘结剂(膨润土、消石灰或生石灰等)，并加入适量水分，在圆盘或圆筒造球机上滚动制球，获得粒度均匀和具有足够强度的生球。然后，生球经过干燥（300～600℃）和预热(600～1000℃)处理，再在氧化气氛中进行焙烧。焙烧温度一般是 1200～1300℃，主要使用气体或液体燃料，有时也使用固体燃料。在预热和焙烧阶段，矿石中发生氧化铁氧化、石灰石分解和矿石脱硫等反应。在球团矿焙烧固结过程中，通常是固相反应和固相烧结起着重要作用。

焙烧球团矿的主要设备有竖炉、带式焙烧机、链箅机-回转窑 3 种。竖炉的焙烧设备结构简单，操作方便，但单机能力较小和加热不够均匀，中国马鞍山钢铁公司在竖炉焙烧球团矿方面有技术特色。带式焙烧机主要是 Dravo-Lurgi 型的，单机能力大，具有余热利用系统，设备运转可靠，是目前世界上球团矿焙烧的主要生产设备。链箅机-回转窑设备结构比较复杂，但具有单机能力大和焙烧均匀的特点。

2.1.3. 焙　烧

将矿石或精矿在低于炉料熔点温度下进行加热，发生氧化、还原或其他化学变化的过程称为焙烧(roasting)[113]。目的是改变炉料中提取对象的化学组成或物理状态，便于下一步冶炼处理。按照焙烧反应过程分类，可以大致分为以下 6 大类。

(1) 氧化焙烧　有色金属硫化物精矿在空气条件下进行加热氧化，使矿石中一部分或全部的硫化物转变为氧化物，同时除去矿石中易于挥发的砷、锑、硒、碲等杂质，便于下一步进行还原熔炼。在氧化焙烧时，有含 SO_2 的烟气排出，经净化除尘后，可用来制取硫酸。

(2) 硫酸化焙烧　把矿石中某些金属 (Me) 硫化物通过控制条件的选择性焙烧，转变成为易溶于水的硫酸盐，主要反应是：

$$2MeS+3O_2 \longrightarrow 2MeO+2SO_2$$

$$2MeO+SO_2+1/2O_2 \longrightarrow MeO \cdot MeSO_4$$

$$MeO \cdot MeSO_4+SO_2+1/2\ O_2 \longrightarrow 2MeSO_4$$

式中 Me 表示金属。

图 2 所示为 Cu-S-O 系气-固相平衡图。表示出铜的硫化物在 600℃和 800℃条件下焙烧时有关铜化合物或金属稳定存在的热力学优势区域。提高焙烧温度，硫酸盐稳定区会变小。因此，控制在适当低的焙烧温度和在较高的 SO_2 分压条件，将有利于硫酸盐的生成，即为硫酸化焙烧。反之，则容易焙烧成为氧化物，即为氧化焙烧。

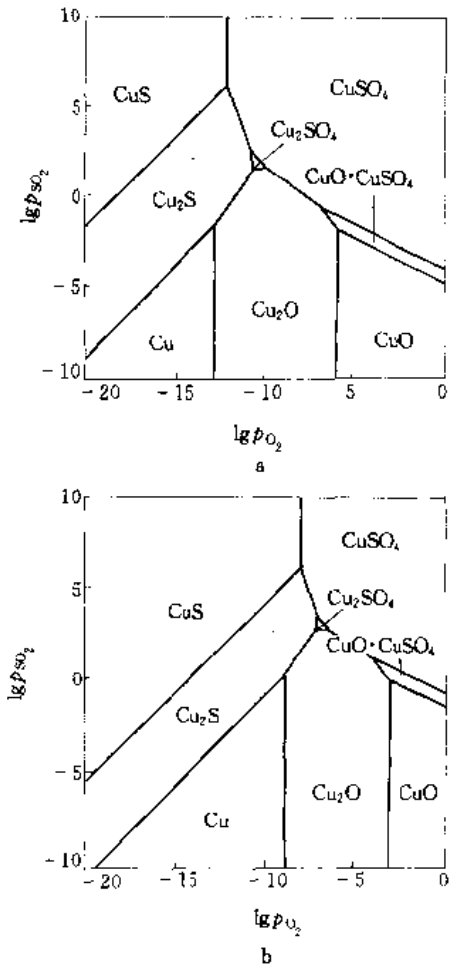


图 2　Cu-S-O 系气-固相平衡图
a. 600℃；b. 800℃

(3) 还原焙烧 将氧化矿加热到一定温度，用还原气体（含CO、H_2、CH_4等）使其中某些氧化物发生还原反应，以便于下一步处理。例如，把贫氧化镍矿加热到780～800℃，用混合煤气进行还原，使矿石中铁的高价氧化物大部分还原成Fe_3O_4，少量还原成FeO和金属铁，而矿石中镍和钴的氧化物则被还原成易溶于氨性溶液体系的金属镍和钴，这是目前工业上还原焙烧-氨浸法提取镍和钴的生产流程[14,15]。磁化焙烧也属于还原焙烧的一种，其目的是将中低品位铁矿石中弱磁性的赤铁矿(Fe_2O_3)还原变成强磁性的磁铁矿(Fe_3O_4)，以便于用磁选法进行分选，将铁矿物与脉石矿物或其他杂质分开，富集成为高品位优质铁精矿，作高炉炼铁用原料。

(4) 氯化焙烧 借助于氯化剂（如Cl_2、HCl、NaCl、$CaCl_2$等）的作用，使矿石物料中的某些组分转变为气态或凝聚态的氯化物，从而与其他组分分开。氯化离析焙烧可视为氯化焙烧的一个实例，在矿石中添加适量的氯化剂（如NaCl）和碳质还原剂（煤或焦炭），在弱还原性气氛中进行加热，使有用的金属氧化物氯化挥发，并在炭粒上还原变成金属颗粒，同时附着于炭粒上，随后再用浮选法富集成为精矿，以提高精矿的品位和回收率。此法已成功地用于某些难选氧化铜矿的处理，例如中国广东石录铜矿。

(5) 钠化焙烧 也称为氧化钠化焙烧，是在物料中添加适量的钠化剂（如Na_2CO_3、NaCl、Na_2SO_4等），在氧化性气氛下进行焙烧，产生易溶于水的钠盐。工业上的一个实例是，含钒矿石或炉渣中加入适量的钠化剂在回转窑内进行焙烧，使其中的三价钒氧化和转化成五价的偏钒酸钠，然后水浸湿法提钒。有关的焙烧反应如下：

$$V_2O_3+Na_2CO_3+O_2 \longrightarrow 2NaVO_3+CO_2$$

$$V_2O_3+Na_2SO_4+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2NaVO_3+SO_2$$

$$V_2O_3+2NaCl+\frac{3}{2}O_2 \longrightarrow 2NaVO_3+Cl_2$$

(6) 煅烧 是将碳酸盐或氢氧化物的矿物原料在空气中进行加热分解，以除去二氧化碳或水分，变成氧化物。例如，菱铁矿($FeCO_3$)、菱镁矿($MgCO_3$)、白云石($CaCO_3 \cdot MgCO_3$)、石灰石($CaCO_3$)和氢氧化铝[$Al(OH)_3$]等的煅烧过程。

工业上焙烧用的设备，包括有竖炉、反射炉、多膛炉、回转窑、沸腾炉等。其中沸腾炉也就是化工中所用的流态化焙烧炉(fluidized bed roasting furnaces)，是20世纪50年代前后发展起来的，目前在冶金中已广泛用于硫化锌精矿的焙烧，例如中国葫芦岛锌厂。沸腾焙烧炉的流程装置示意图如图3所示。

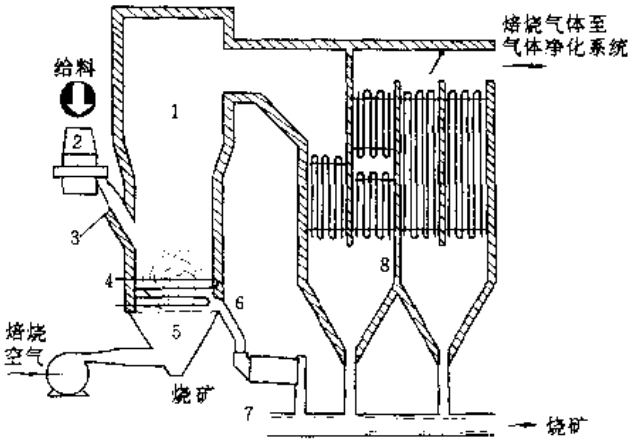


图3 沸腾焙烧炉流程装置示意图

1—焙烧炉；2—旋转仓式加料器；3—下料管；4—沸流层蛇形冷却管；5—炉箅；6—溢流管；7—冷却转筒；8—废热锅炉

2.2. 钢铁冶炼

钢铁生产的基本过程，包括钢铁冶炼和加工成材两部分。首先将铁矿石在高炉内炼成生铁，再把生铁水冶炼成钢，然后铸成钢锭或连铸坯，再经轧钢等方法加工成各种用途的钢材。钢铁冶炼是由炼铁和炼钢两个主要冶炼过程组成的[16]。

2.2.1. 炼铁 (ironmaking)

目前，世界上95%以上的生铁是用高炉冶炼生产的(另见铁)。随着科学技术的发展，高炉逐渐大型化，最大的高炉容积已达5000m³，这是由于现代大型高炉具有技术经济指标好、工艺简单、生产量大、自动化程度高、能耗较低和劳动生产率高等特点。

图4所示为高炉冶炼生铁的流程示意图。铁矿石、焦炭和造渣用熔剂（石灰石）经料车从高炉炉顶装入，从位于炉子下部沿炉周边的风口吹入经过热风炉预热后的空气。在高温下，焦炭（有的高炉还喷吹煤粉、重油、天然气等辅助材料）中的炭同鼓入空气中的氧燃烧生成的一氧化碳和氢气，在炉内上升过程中与铁矿石不断进行还原反应，除去铁矿石中的氧，从而还原得出含碳>2%的生铁水。冶炼出的铁水从铁口放出，铁矿石中不被还原的杂质与石灰石等熔剂结合形成熔融炉渣从渣口排出。从炉顶导出产生的高炉煤气，经除尘后作为热风炉、加热炉或锅炉等的燃料用。

高炉冶炼生铁的主要技术经济指标有：高炉利用系数［每1m³高炉有效容积每日生产的生铁量，t/(m³·24h)］、焦比（冶炼1t生铁所消耗的焦炭量，kg/t）、燃料比（冶炼1t生铁折合所消耗的燃料总量，kg/t）、冶炼强度［每日高炉燃烧的焦炭量与高炉容积的比值，t/(m³·24h)］、休风率（休风时间占全年日历时间的百分数，%）、生铁合格率（%）和生铁成本等[17]。

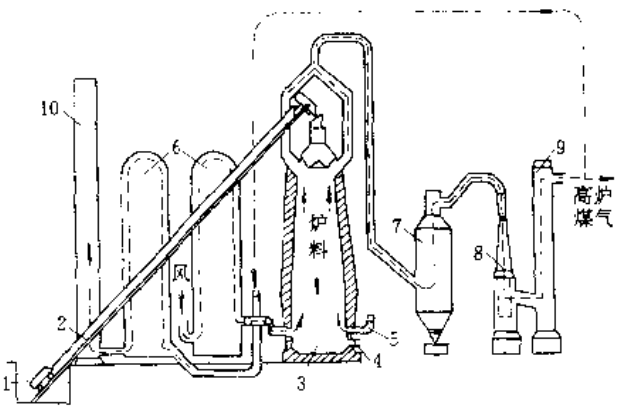


图4　高炉冶炼流程示意图

1—料车；2—上料斜桥；3—高炉；4—铁、渣口；5—风口；6—热风炉；7—重力除尘器；8—文氏管；9—洗涤塔；10—烟囱

自20世纪50年代以来，中国的高炉炼铁技术有很大的发展，例如在综合采用精料、高压炉顶、高风温、富氧鼓风、喷吹辅助燃料（煤粉和重油）等方面，特别是喷吹煤粉技术有创新，以强化冶炼和节约能耗；还结合中国铁矿资源的特点，在综合利用攀枝花含钒钛的铁矿石和包头含稀土的铁矿石的高炉冶炼，取得了重大进展[18]。

2.2.2.　炼钢 (steelmaking)

钢铁是社会生产和生活必需的基本材料，通常把一个国家的钢及钢材产量（包括品种和质量），作为衡量国家工农业、国防及科技现代化的重要标志之一。

钢是指一般含碳量<2%以下或含有某些元素的可变形的铁碳合金。按照钢中组成元素的不同，可以分为不同牌号的碳素钢和合金钢两大类。合金钢中的元素种类很多，主要有铬、镍、钼、硅、锰、钒、钛、铌等。

现有的大规模炼钢方法，都是1856年以后才出现的，可以分为转炉炼钢法、平炉炼钢法和电弧炉炼钢法3大类[19]（另见钢）。

(1) 空气转炉炼钢法　最早发明的是酸性空气底吹转炉炼钢法，又称为贝塞麦 (Bessemer) 转炉炼钢法。此法在炼钢过程中所需的热量，主要来自原料生铁水的物理热和所含硅、碳及其他元素的放热氧化反应，不用另外的燃料就能达到钢水浇铸所要求的高温。此法由于冶炼过程快，而且能耗低，因而迅速得到推广，基本上取代了原有的熟铁搅拌冶炼炉和坩埚炉炼钢法。但此法是用酸性耐火材料作炉衬，不能用碱性渣进行脱磷和脱硫，只适用于冶炼低磷和低硫的原料。为了利用西欧的大量高磷铁矿石资源，后来又发明了使用碱性耐火材料的碱性空气底吹转炉法，也称为托马斯 (Thomas) 转炉炼钢法，此法在西欧很快获得推广应用。

(2) 平炉炼钢法　又称为马丁 (Martin) 炉法或西门子-马丁 (Siemens-Martin) 炉法。此法是利用外来燃料加热，靠蓄热室把炉温提高到能够熔化钢的程度，这样就扩大了炼钢原料的范围，实际上可以采用0%～100%任何比例的废钢与生铁水配料。最初的平炉也是用酸性耐火材料作炉衬，同样后来就被碱性平炉所取代。碱性平炉法的突出优点，是在废钢与生铁水配比和高磷生铁原料使用方面具有宽广的适应能力，因而被广泛使用。到20世纪中叶，即在氧气顶吹转炉炼钢法崛起之前，平炉钢的产量稳定占世界钢总产量的80%。

(3) 氧气转炉炼钢法　在20世纪50年代初，出现了碱性氧气顶吹转炉炼钢法[19]。同原有的空气转炉炼钢法相比，它的原料中可以加入较多的废钢（约占30%），所产的钢含氮量低、质量好。同平炉炼钢法相比，它不耗燃料，冶炼速度快，生产率高很多。因而从20世纪60年代起，氧气转炉炼钢的产量和所占比例迅速增长，现在氧气转炉已淘汰了空气转炉，并在很大程度上取代了平炉。到20世纪60年代末，又出现了氧气底吹转炉炼钢法，随后又发展了顶底复合吹炼转炉炼钢法，并在许多国家中获得应用。

(4) 电弧炉炼钢法　此法的钢产量目前占世界钢产量的20%左右，它是以电为热源，可迅速熔化废钢和合金，能够基本上密闭操作。同转炉和平炉相比，电弧炉一般容量较小，操作成本相对较高，主要用于冶炼特殊钢和合金钢[20]。随着电弧炉本身大型化和增大功率的成功，加上使用废钢作原料的价格较低，降低了电弧炉钢的生产成本，在一些国家中也出现了专门冶炼普通钢的电弧炉钢厂。

2.3.　有色金属冶炼

有色金属是指除钢铁（有时也除铬和锰）黑色金属以外的金属总称，所以也称为非铁金属 (nonferrous metals)。按照有色金属的密度、价格、在地壳中的分布及特性等，可以分为轻金属、重金属、贵金属、稀有金属和稀土金属5大类。有色金属的冶炼方法随金属不同而异，主要包括有还原熔炼、氧化及硫化熔炼、氧化精炼等过程[21,22]。

2.3.1.　还原熔炼

根据所用还原剂的不同，又可分为碳热还原、气体还原和金属热还原3种方法。

(1) 碳热还原　使用碳或焦炭为还原剂，被还原的物料为有色金属氧化矿或硫化矿精矿的烧结块、球团矿或焙砂，例如鼓风炉炼铜和炼铅、竖罐冶炼锌等均属于此类型。

(2) 气体还原　所用还原剂为H_2、CO、CH_4、水煤气或其他气态碳氢化合物，例如用氢气还原钨、钼等氧化

物，以制取出钨、钼的金属粉末。

（3）金属热还原 使用金属作为还原剂，如 Al、Mg、Ca、Na 等。被还原的物料为氧化物或氯化物，例如用铝热还原法生产钒铁、用镁还原 $TiCl_4$ 生产海绵钛等属于此类型。

2.3.2. 氧化及硫化熔炼

主要用于处理硫化铜矿或硫化镍矿的精矿，通常在反射炉、矿热电炉或鼓风炉内进行熔炼，加入酸性石英砂熔剂，与氧化生成的氧化亚铁和脉石一道造渣，在熔渣之下形成冰铜或冰镍。在此熔炼过程中，虽有一部分铁和硫被氧化，而主要是通过熔炼使杂质造渣，以提高冰铜或冰镍熔体中主金属的含量，并使一些贵金属在其中获得富集，有利于回收。

20 世纪 70 年代末，发展了一种强化生产的闪速熔炼炉(flash smelting furnace)，应用于铜、镍等硫化物精矿的熔炼。主要是利用硫化物精矿粉具有大比表面积的特点，将它同熔剂粉料一道与空气、富氧空气或工业纯氧混合喷入炽热的炉膛内，固体颗粒悬浮在紊流的气流中，造成气-固-液三相间良好的传热和传质条件，在高温下，以很快速度完成硫化物的可控氧化反应。悬浮的物料熔融后落入沉淀池，继续进行造冰铜或冰镍以及造渣的反应，并按密度不同分层，定时将它们分别放出。含高浓度 SO_2 的炉气，送去制取硫酸或单质硫。如使用含硫高的物料，能够实现自热熔炼。闪速炉具有生产率高、能耗低、烟气中 SO_2 浓度高等特点，所以发展迅速。其主要缺点，是炉渣中含主金属较高，需经过贫化处理加以回收。图 5 所示是大型炼铜厂使用的芬兰奥托昆普(Outokumpu)型闪速炼铜炉示意图。

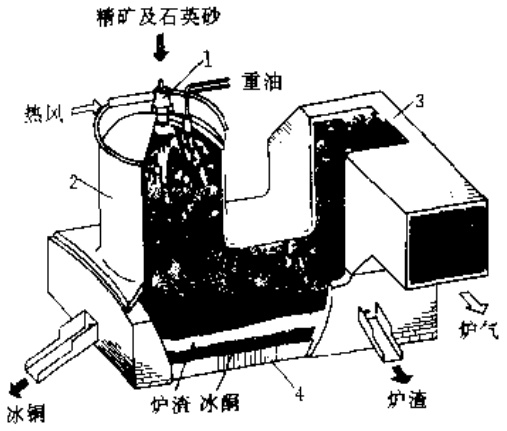


图 5 闪速炼铜炉示意图

1—精矿喷嘴；2—反应塔；3—上升烟道；4—沉淀池

2.3.3. 氧化精炼

进一步处理由前面熔炼过程得到的含有一些杂质的金属，精炼提高其纯度。一般都是在氧化气氛下进行精炼，例如在卧式转炉内用空气或富氧空气吹炼冰铜得出粗铜，或再在反射炉内精炼粗铜，进一步氧化脱去粗铜中的铁、锌、铅、锡、钴、硫等杂质。对于粗铅是用氧化精炼法除去粗铅中的砷、锑、锡、铁等杂质，并回收其中所含有的金、银等贵金属。

2.4. 氯化冶金 (chlorine metallurgy)

金属和金属氧化物、硫化物或其他化合物能与化学活性很强的氯在一定条件下发生反应，生成金属氯化物。金属氯化物与金属其他化合物相比，其特点是熔点低、挥发性高、比较容易被还原，而且一些金属氯化物生成的难易及性质上存在有较明显的差异。所以，在提取冶金中可以利用上述特性，添加氯化剂（如 Cl_2、NaCl、$CaCl_2$ 等）把欲提取的金属转变成氯化物，以达到分离、提取或精炼的目的[23]。

工业上氯化冶金的一个典型实例是钛的冶炼过程。用含 $TiO_2>96\%$ 的金红石或人造金红石和含 TiO_2 92% 左右的高钛渣作为原料，加入适量的石油焦混合后，在沸腾氯化炉内通入氯气于 800～1000℃条件下进行氯化，其反应如下：

$$TiO_2+(1+\beta)C+2Cl_2 \longrightarrow TiCl_4+2\beta\,CO+(1-\beta)CO_2$$

式中 β 为排出炉气中 $CO/(CO+CO_2)$ 的比值。此过程所得粗 $TiCl_4$ 尚含有杂质 Fe、Al、Si 等，经净化除去杂质后，用镁热还原法在 800～900℃进行还原得出海绵钛产品，其反应如下：

$$TiCl_4+2Mg \longrightarrow 2MgCl_2+Ti$$

还可以用金红石为原料，通过氯化和精制得到的纯 $TiCl_4$，再进行氧化后处理得出优质的钛白粉（TiO_2）产品，其反应如下：

$$TiCl_4+O_2 \longrightarrow TiO_2+2Cl_2$$

2.5. 等离子冶金 (plasma metallurgy)

以等离子流作为热源的一种冶金过程。在 20 世纪 50 年代开始出现利用等离子枪将电能转变为定向等离子射流中的高温热能，其工作原理是，在一个紧缩的空间产生电弧，同时将一种气体或气体混合物从一个小孔以高速喷射出来，穿过这个空间成为等离子射流。等离子射流主要由阳离子和电子组成，也含有未电离的分子或原子。作为一种热源，等离子射流具有以下特点：a. 由于气流的作用，电弧稳定；b. 因为射流横断面很小，热量

高度集中，可以达到高达 5000～20000℃的工作温度[24]。

等离子枪可使用惰性气体（如氩）、还原性气体（如氢）或两者的混合物，以及氧化性气体（如氧）等作为介质，以达到各种不同的冶金目的，图 6 是等离子冶金的示意图。例如，用惰性气体等离子射流，可以熔炼高熔点金属和活泼金属，并对金属或合金进行提纯。用氢或含氢气体作为介质，可以从氧化物获得金属（如铌、钽、锆、铪等）。用氧或含氧气体作为介质，则可以从金属氯化物得到金属氧化物的高纯微细粉末（如钛白、锑白等）。等离子射流还可用于分解羰基镍，得到极细的镍粉；以及制备出一些特殊粉末或气相沉积薄膜功能材料等。

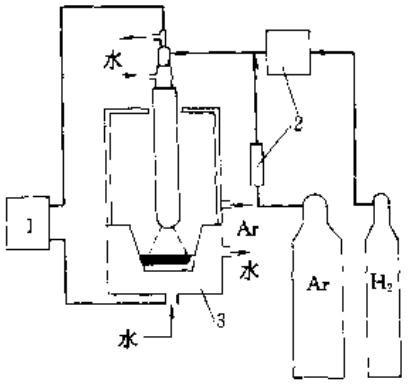


图 6　等离子冶金示意图
1—电源；2—流量计；3—水冷坩埚

2.6. 真空冶金（vacuum metallurgy）

在低于 0.1MPa 直到超高真空（<760～10^{-12}Torr，1Torr=1mmHg=133.322Pa）条件下进行的一种冶金过程，包括金属及合金的冶炼、提纯、精炼、处理和成型等。目的在于：a. 尽量减少金属受气相的污染；b. 降低溶解于金属中的氧、氢、氮等杂质或较易挥发的杂质元素（如铅、锌等）的含量；c. 促进有气态产物产生的化学反应，以达到特定的冶炼效果；d. 利用真空熔炼方法，如真空自耗电极电弧炉和电子束炉等，可以避免由于耐火材料容器（坩埚、炉衬等）带来沾污等不良影响。

真空冶金是在 20 世纪 30～40 年代随着真空设备制造业的进展而发展起来的。中国的真空冶金是在 20 世纪 50 年代后期建立的[25]。为适应军事工业及尖端技术对高性能金属材料的需要，真空冶金发展迅速，已成为现代冶金技术的一个重要领域。

真空冶金过程包括有真空还原、真空蒸馏、真空脱气、真空熔炼、真空铸锭等。真空冶金使用的设备有：a. 真空感应炉（包括高频或中频感应电炉）；b. 真空自耗电极电弧炉（是一种重熔装置，图 7a 是其示意图）；c. 真空电子束炉（是在较高的真空下用一个或数个电子枪发射出电子束轰击被熔物使之熔化，图 7b 是其装置示意图）。这几种真空熔炼方法，可以单独使用，也可以联合使用。例如为了获得特别高纯度的合金，有时先用真空感应炉熔炼，然后再用真空自耗电极电弧炉或真空电子束炉重熔 1 次。这种熔炼方法通常称之为“双真空”熔炼法[26]。

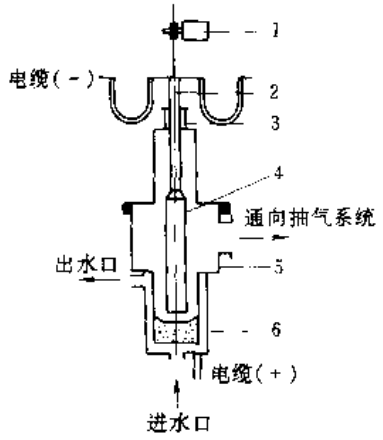


图 7a　真空自耗电极电弧炉
1—升降装置；2—电极杆；3—密封装置；
4—自耗电极；5—真空室；6—水冷铜结晶器

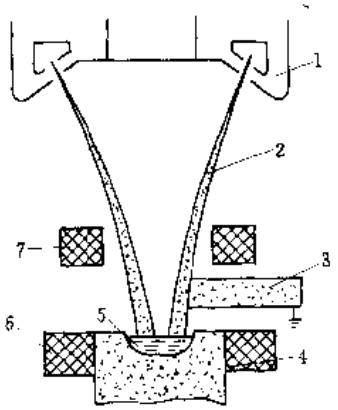


图 7b　真空电子束炉
1—电子枪；2—电子束；3—熔化电极；
4—锭；5　熔池；6—水冷铜结晶器；
7　聚焦装置

3. 湿法冶金

湿法冶金（hydrometallurgy）又称水法冶金，是相对于火法冶金，也是提取冶金的主要方法之一。系利用一些溶剂的化学作用，在水溶液或非水溶液中进行包括氧化、还原、络合、水解及置换等反应，对原料（矿石、精矿或

焙砂)、中间产物或二次再生资源中的有用金属进行提取的冶金过程。目前,许多金属或化合物都可以用湿法冶金方法进行生产,在有色金属、稀有金属及贵金属工业中湿法冶金已占有重要地位,特别是对于低品位、复杂和难处理矿石的分离、提取和综合利用更显示其优越性[27]。

古代的湿法冶金,在中国可追溯到北宋时期就已用湿法(胆铜法)生产铜,据《宋史·艺文志》记载有《浸铜要略》介绍。在国外西班牙里奥·廷托(Rio Tinto)于1752年开始用湿法生产铜,其工艺与中国北宋的胆铜法基本上相同,重要进展是采用人工焙烧硫化铜矿,而不靠自然通风。到1889年,从铝土矿生产氧化铝采用拜尔(Bayer)法湿法冶金新技术。随后,湿法提取金和银、湿法炼锌等相继进入工业化生产。

现代湿法冶金,通常认为是开始于第二次世界大战中期到20世纪50年代初期,主要表现在以下几个方面[28]。

a. 原子弹的研制及核能工业发展的需要,促使从矿石中湿法提取铀和钍,以及核反应堆燃料湿法后处理技术获得很大进展。

b. 从20世纪50年代初,加拿大舍利特·高尔登(Sherritt Gordon)公司的加压湿法冶金技术应用于有色金属硫化矿(Ni、Co、Cu等)成功,包括加压浸取和用加压氢还原方法从溶液中还原出金属粉末。

c. 稀土金属和稀有金属(如W、Mo等),以及半导体材料(如Ga、Ge等)发展的需要,促使湿法提取技术迅速进展。

d. 传统的水解、沉淀和置换等分离提纯方法,逐渐被新兴的离子交换、溶剂萃取等新技术所取代。

到20世纪70~80年代,湿法冶金进入到活跃发展阶段,这是由于:

第一,对环境保护的要求日益严格,特别是有色金属硫化矿火法冶炼时,排放含SO_2的烟气污染大气,导致酸雨的严重问题,迫使人们更为关注无大气污染的湿法冶金新工艺。

第二,随着地下矿床资源的不断开采,有用矿物的开采品位普遍下降。如以铜矿为例,在20世纪初铜的可开采品位均在1%Cu以上,到20世纪70年代已经下降到0.3%Cu左右。对于低品位矿石的开发利用,将更依赖于湿法冶金技术[29]。

第三,湿法冶金的特点之一,是对原料中有用金属的综合利用程度高。从充分利用资源和节约能源出发,世界各国日益重视二次资源的再生利用,一些湿法技术已在这方面获得应用[30]。

第四,近年来由于世界黄金价格的上涨,过去一些无法经济利用的低品位或难处理的金矿资源重新受到重视,金矿的湿法冶炼技术取得了引人注目的新进展[31]。

也可以这样认为,现代湿法冶金是化工与冶金相结合,它吸取了现代化学工程的原理和方法,用于强化现有的提取冶金过程和开发新的湿法冶金提取技术。湿法冶金学科的基础是湿法冶金物理化学和湿法冶金反应工程,它包括热力学、动力学、电化学及反应工程学等,涉及到液-固、液-液、气-液-固的多相传质、传热、动量传递及多相化学反应,学科之间的相互渗透,大大促进了湿法冶金的发展[32]。

中国大量的湿法冶金工作是20世纪50年代开始的。近40年来,主要结合中国的矿产资源特点,例如金川矿中的镍、钴、铜及铂族金属,攀枝花矿中的钒、钛、铬,包头矿中的稀土金属以及钨、钼、锑、锂、铌、钽等中国丰产资源的开发利用,作了大量工作,并取得了进展[33]。先后于1988年和1992年,在中国召开了两届大型国际湿法冶金学术会议[34,35],显示了中国在此领域内的主要成绩。

湿法冶金过程主要包括浸取、固-液分离、溶液净化和从溶液中制取产品等工序[36]。

3.1. 浸 取

浸取(leaching)又称为浸出或浸沥,是湿法冶金流程中的第一步作业。采用适当的溶剂浸取固体物料(矿石、精矿、焙砂或二次资源等),选择性溶解其中一种或几种有用金属,使之与固体物料中不溶解的组分分离开。工业上常用的浸取剂有酸、碱、氨和盐类的水溶液。按照所用浸取剂的不同,可以分为酸浸、碱浸、氨浸、氰化物浸取、氯化物浸取和有机溶剂(如乙二胺、乙腈等)浸取。选择浸取剂,除了考虑被处理物料的特性、浸取效果和经济性等因素外,还要浸取率高、选择性好、使用方便和易于再生利用。例如,含酸性脉石为主的铀矿石是采用酸浸,含碱性脉石为主的铜矿石宜采用氨浸,即不同的原料对象所用的浸取方法及浸取条件将会不同。

常用的浸取方法有就地浸出、堆浸和槽浸等,前两种方法主要用于低品位矿石的浸取。槽浸则是工业上广泛使用的方法,经磨细后的矿石或物料,有时是经焙烧预处理后的焙砂,放在搅拌槽内加入溶剂进行浸取。浸取方式,可以是一次或多次并流浸取,也可以是多级逆流浸取。使用的浸取设备,有浸滤槽和搅拌槽等,搅拌槽又可以分为机械搅拌槽、气体搅拌槽和管道反应器等。

浸取一般在常压常温(100℃以下)条件下进行。提高温度>100℃则需在密闭容器内进行,例如拜尔法用高压釜碱浸铝土矿生产氧化铝,使浸取过程获得强化。湿法冶金所用的加压浸取,通常温度100~250℃,压力0.1~5.0MPa,其主要特点是:浸取温度提高,浸取速度加快,浸取时间大为缩短;使一些在常压常温下难于进行的反应变为可能;能使某些气体(如氧)或易挥发物(如氨)在浸取时有较高的分压,以有利于反应的进行[37]。中国郑州铝厂采用的联合法流程中就有拜尔法加压碱浸铝土

矿生产氧化铝的工艺[38]。加拿大在 20 世纪 80 年代先后建成两个加压浸取湿法炼锌工厂[39]，是在现有传统炼锌厂中采用直接加压浸取硫化锌精矿的新技术进行扩建，在浸出锌的同时副产物为单质硫，从而消除了污染大气的 SO_2 危害，并解决了硫酸的运输与销售问题。图 8 是加压湿法炼锌的示意流程图。

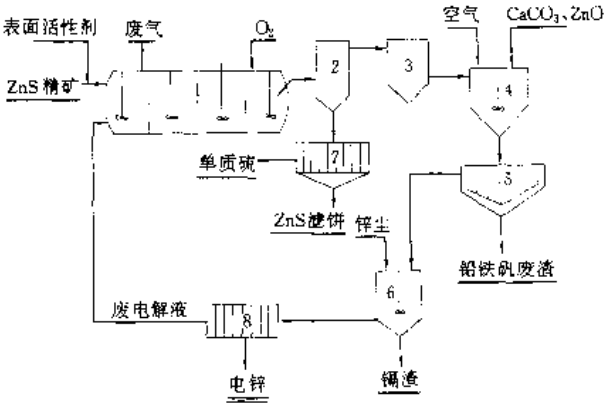


图 8　加压湿法炼锌示意流程图

1—高压釜；2—沉降釜；3—减压器；4—除铁槽；5—沉降槽；6—净化槽；7—热滤器；8—电解槽

浸取有时不是简单的溶解过程，而是常伴随有氧化或还原等化学反应，涉及到液-固或液-固-气的多相反应。从物理化学观点看，浸取一般是在热力学较有利的条件下进行的，常用水溶液的电势-pH 图来表示浸取过程各组分的平衡条件和存在范围，除 Me-H_2O 系的电势-pH 图外，还发展了 Me-L-H_2O 系的电势-pH 图，其中 Me 表示金属，L 表示 NH_3、Cl^- 或 CN^- 等；除室温（25℃）的电势-pH 图外，还绘制了较高温度（100～300℃）的电势-pH 图，以适应加压浸取的需要[40]。

浸取速度和反应机理属于动力学的研究范畴，目的是查明影响浸取的各种因素和控制步骤，探索强化的途径。影响浸取速度的因素很多，包括浸取物料的性质（组成、粒度和结构）、浸取剂浓度、温度、搅拌速度和矿浆粘度等。总之，浸取过程中往往是扩散传质较慢，成为决定性因素或主要控制步骤。当浸取速度受液-固界面上反应控制时，应该减小被浸取物料粒度；如果受外扩散即颗粒外围流体边界层扩散控制时，则应该加强搅拌速度。结合动力学研究，建立浸取过程的数学模型，以便于工程应用、设计放大和自动控制。目前，已提出的浸取模型有颗粒收缩核心模型、多孔扩散模型、颗粒崩解模型和混合模型等。

3.2.　固-液分离（solid-liquid separation）

浸出溶液与浸渣的分离，包括洗涤、浓缩及过滤，是湿法冶金过程中投资及占地面积大的单元作业[41]。

矿浆中固体颗粒可靠重力作用沉降而固液分离，最常用的设备为连续排矿的耙式浓密机，是在圆形槽内装有缓慢转动的耙架，浓缩的沉砂被耙架上叶片刮到中心，由泥浆泵从底部抽出，澄清液则从顶部溢流出。浓密机的传动方式有中心传动和周边传动两种。在一般湿法冶金厂中常采用多级浓密机串联，形成如图 9 所示的逆流洗涤-浓缩的作业。

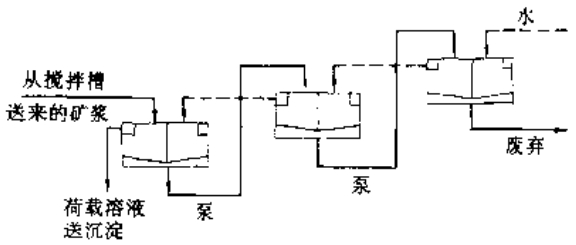


图 9　逆流洗涤 浓缩作业示意图

浓密机的澄清能力（单位时间内澄清的液体量）与槽的沉降面积成正比；沉砂所能达到的浓度是取决于矿浆在槽内的停留时间，这与槽的深度有关。为增加浓密机的处理能力和节省占地面积，有将浓密机重叠成 2～5 层的多层浓密机，例如中国山东铝厂在氧化铝生产中就是使用多层浓密机。此外，还有使用倾斜板浓缩箱的，是在方形角锥箱内置入两组平行排列的倾斜板，给入矿浆在倾斜板间上升，固体颗粒便沉降在板上，从而缩短沉降距离和扩大沉降面积。

浓缩细粒物料的矿浆时，也可利用离心力代替重力以加速固体颗粒的沉降，所用设备有水力旋流器和沉淀式离心机。水力旋流器是浆料在回转流中靠离心力进行分级，它由圆柱体与圆锥体相接而成，圆柱上方有溢流口，圆锥下方有沉砂口，矿浆以 5～10m/s 的速度沿切线方向进入圆柱体作回转运动，粗粒沉砂浓缩后，由沉砂口排出，细粒稀浆经溢流口流出。水力旋流器具有分级效率高、处理能力大和结构简单等优点，但不容易获得澄清溢流，通常是用于第一级浓缩，可得到高浓度和易于过滤的沉砂，含有细粒物料的溢流则送去浓密机再浓缩，这样浓密机所需的沉降面积大为减小。沉淀式离心机是具有螺旋卸料装置能够连续工作的卧式离心机，其结构复杂，但脱水效率高，沉砂含水率低，溢流中细粒物料的粒度可$<2\mu m$。

为加速细粒物料的沉降，在浓缩矿浆时可以添加无机凝聚剂或有机絮凝剂。常用的无机凝聚剂有石灰和明矾等，主要使固体颗粒互相凝聚。最常用的有机絮凝剂是聚丙烯酰胺类，是使微细颗粒形成絮团而加速沉降，其用量一般为 2～50g/m³。

过滤则是在压差作用下，使固体浆料通过多孔过滤介质进行液固分离，通常使用的真空过滤机有圆筒式和圆盘式两种，如按过滤面的安装位置又可分为外滤式和

内滤式两类。此外，还有适于处理粒状物料的水平带式真空过滤机、用于处理细粒粘性物料的折带式真空过滤机和能处理磁性物料的磁力真空过滤机等。对于稀浆料或难过滤的浆料，一般则使用板框压滤机，但传统的间歇式板框压滤机，操作需要劳动强度大；现已有连续自动操作的压滤机，其特点是处理能力大和操作方便。

3.3. 溶剂萃取

溶剂萃取（solvent extraction）也称为液-液萃取，或简称萃取（extraction）。是指溶液（水相）与另一完全或部分不相溶的液相（有机相）接触后，水相中的溶质经过物理或化学的作用转移到有机相或在两相中重新分配的过程。也就是说，萃取过程是利用溶液中各组分在两液相之间的分配关系，通过相间传递过程把它们分开，以达到分离、富集或提纯的目的[42]。

萃取法的特点是：处理能力大、选择性好、操作较方便、回收率高和能耗低、并便于连续作业和自动化控制。从20世纪40年代开始，用萃取法从含量很低的铀矿浸出液中，分离与提纯原子能工业需用的铀获得成功，随后在稀有金属方面也得到应用。特别是到20世纪60年代中期，由于对铜具有高选择性的羟基肟类萃取剂（如LIX系列）和其他新型螯合萃取剂（如Kelex系列）等的投入市场，使溶剂萃取法在有色金属湿法冶金中得到了广泛应用[43,44]。

湿法冶金所用的萃取有机相，由基本上不溶于水的萃取剂、稀释剂和添加剂组成。萃取剂是通过化学作用同水相中的金属离子或金属化合物结合成萃合物，并转入到有机相内。稀释剂的作用是改善萃取剂的物理性质（如粘度），增加萃取能力及调节萃取剂浓度，最常用的稀释剂是煤油。添加剂通常是增加萃合物在萃取剂中的溶解度和避免萃取时产生第三相，最常用的添加剂如长链烷基醇。在萃取过程中，有机相必须能够再生和反复使用，才有工业应用价值[45]。

工业上常用的萃取剂有：①含氧萃取剂，包括醚、酮、酯、醇类等；②中性磷萃取剂，如磷酸酯及膦酸酯类等；③酸性萃取剂，如羧酸、磺酸和烷基磷酸等；④胺类萃取剂，如伯胺、仲胺、叔胺及季铵盐等；⑤螯合萃取剂，如羟基肟类、双酮类和8-羟基喹啉的衍生物等。工业上选择萃取剂应考虑的因素有：分离选择性好、萃取容量大、化学稳定性高、易于反萃取、操作安全和经济等[46]。

按照萃取剂性能和萃取机理的不同，湿法冶金中的萃取过程有4种类型：①阳离子交换萃取，即酸性和螯合萃取剂中的氢离子与水相中的金属阳离子相互交换实现萃取；②离子对萃取，如胺类萃取剂，以离子缔合方式或以缔合离子对与水相中的金属络合阴离子交换萃取，后者也称为阴离子交换萃取；③溶剂化萃取，即含氧萃取剂和中性磷萃取剂等配位萃取金属中性分子；④协同萃取，如同时使用两种或两种以上萃取剂时，被萃取金属的分配比，会显著大于每种萃取剂在相同浓度和条件下，单独使用时的分配比之和。为了提高金属回收率和得到纯度高的产品，通常采用多级串联萃取。根据有机相与水相的接触与流动方式，可以分为错流萃取、逆流萃取、逆流加洗涤萃取和回流萃取的不同萃取方式（如图10所示）[47]。

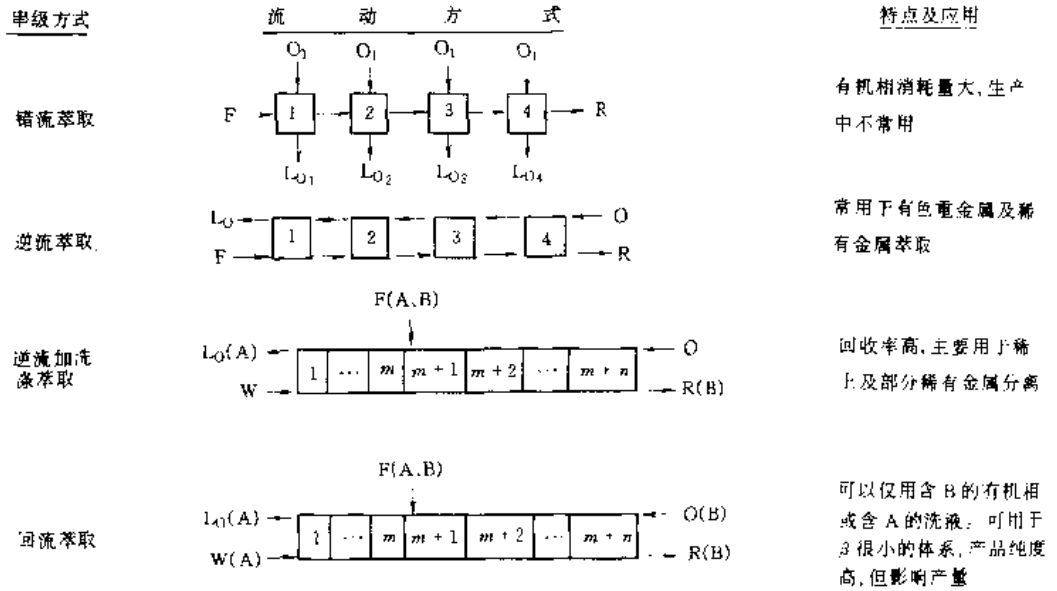


图10 各种萃取方式示意图

F—水相料液；R—萃余液；A—易萃组分；B—难萃组分；W—洗涤液；O—有机相；L_O—载荷有机相

在萃取过程中，有时会产生乳化或生成第三相而影响正常作业。乳化液属于多相体系，当水相含胶状微细颗粒或有过量二氧化硅及其他杂质、萃取剂发生降解和搅拌混合过于剧烈等原因，都有可能引起乳化现象。如果萃取剂和萃合物在稀释剂中的溶解度不够大和生成两种以上萃合物时，则易产生第三相。应该采用相应措施以避免乳化现象产生或第三相生成[48]。

工业上用萃取设备，有混合澄清器、筛板萃取塔、转盘萃取塔、脉冲萃取塔和离心萃取器等[49,50]。在设计萃取设备时，应在不影响分相的情况下，满足于传质速度高和设备体积尽量小的条件。萃取所需的理论级数，可通过计算或作图的方法来确定。

在有色金属湿法冶金中应用溶剂萃取的一个典型实例是铜的萃取。图 11 所示为美国在工业上首先采用萃取-电积法生产铜的流程示意图。由露天铜矿运来的堆浸液含铜 1.8～2.4g/L，先除去悬浮物，经热交换器使溶液的温度达 26℃后，进入萃取工序。所用萃取槽是混合澄清器，有机相含羟基肟类萃取剂（LIX-64N）9.6%，经三级萃取，萃余液含铜约 0.4g/L，回收其中夹带的有机相后再返回堆浸使用。有机相载荷铜 1.37g/L，用含铜 30g/L 和硫酸 140g/L 的电积尾液进行二级反萃取，得出含铜 34g/L 的母液送去电沉积，每年约生产 6000t 阴极电解铜。

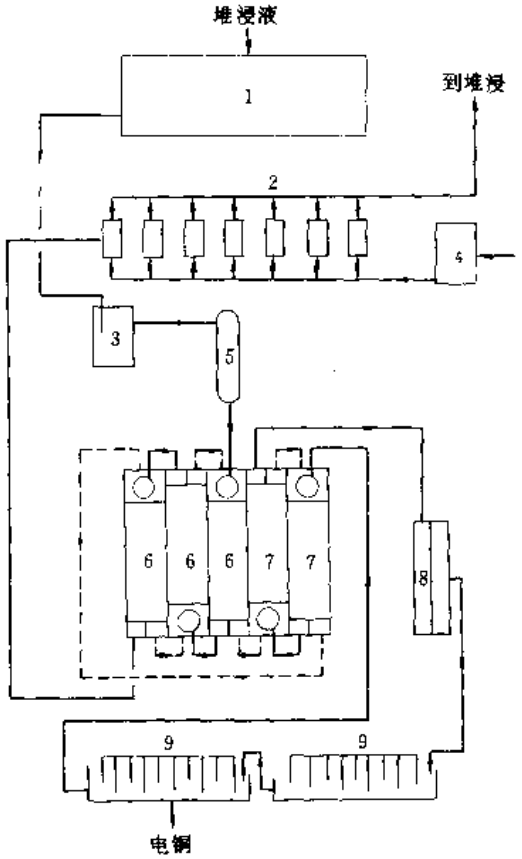


图 11　萃取-电积生产铜的示意流程

1—浸出液贮槽；2—泵；3—贮槽；4—酸贮槽；5—热交换器；6—萃取段；7—反萃段；8—浮选有机相；9—铜电解槽

3.4.　离子交换

离子交换（ion exchange）在固相和液相之间进行的一种离子可逆交换过程，而固相的结构不发生永久性的改变，这种固相物质称为离子交换剂。如一些硅酸盐、磷酸盐、氧化铝、粘土矿物、树脂、生物细胞等都具有离子交换性质。早在 19 世纪中叶就有离子交换现象的研究报道。20 世纪初离子交换技术开始用于水的软化处理。1944 年，美国通用电气公司由聚苯乙烯制得离子交换合成树脂，发展成为现代离子交换技术，并迅速在湿法冶金的分离、提取、以及化合物提纯等方面获得工业应用[51]。

离子交换反应是可逆的，当用过量的电解质溶液洗涤树脂时，树脂全部转换为所需要盐的形式，即：

$$\overline{RA}^{+}+B^{+}\longrightarrow\overline{RB}^{+}+A^{+}$$

式中 R 代表树脂。再用含 A^+ 的溶液与此树脂接触，则呈现出再生平衡。此再生平衡取决于树脂的选择性，对于该反应的选择系数 K_A^B 可以表示为：

$$K_A^B=\frac{\overline{m}_B}{\overline{m}_A}\cdot\frac{m_A}{m_B}$$

式中 m 和 $\overline{m}$ 分别表示溶液相和树脂相的 A、B 离子浓度[52]。

离子交换树脂分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂两大类。前者具有高度聚合而紧密交联的结构，含有固定的极性阴离子基团，其电荷由阳离子中和；这类树脂一般是溶解度极小的电解质，含有一个不能扩散的阴离子和一个简单的可以扩散的阳离子，其离子性质主要由磺酸、羧酸或磷酸基等极性基团来决定，而与树脂结构的非极性部分无关。后者是以聚胺型阴离子交换树脂为代表的阴离子交换剂，是一种聚电解质，其中的阳离子是高交联而带有电荷的不扩散离子，这些离子的电荷被扩散的阴离子所平衡。阴离子交换的动力学与阳离子交换的情况十分相似，一般认为离子交换速度决定于扩散速度，而扩散速度又与树脂颗粒大小、溶液浓度、温度、交换容量饱和度等有关系。目前，工业上除使用多种牌号的阳离子交换树脂和阴离子交换树脂外，还有凝胶树脂、大孔树脂、高密度树脂、萃淋树脂、离子交换纤维和各种离子交换膜等，各有其性能特点[53]。

离子交换树脂与溶液接触有多种方式，可以分为间歇式操作、管柱式操作和流动层连续操作。除了常规的对浸取溶液进行离子交换吸附外，还发展了称为树脂在浆法（resin in pulp）的对浸取矿浆直接进行离子交换吸附的方法，并在铀矿石浸取过程中获得应用，免除了繁杂的固液分离作业[54]。

在湿法冶金中应用离子交换技术日益广泛，主要涉

及：①从稀的浸出液中富集和提纯金属组分；②用一般方法难于分离的性质极相似的金属进行分离和提纯；③冶炼过程的残渣或废液中有用金属组分的回收；④选矿和冶金废水的处理等[55]。从铀矿石提取过程大规模应用离子交换树脂开始，随后在稀土精矿提取过程中，利用离子交换法，从混合稀土化合物中分离得出各种单一稀土金属或化合物，这是利用稀土络合物稳定常数之间的微小差异，在树脂床中进行稀土离子的交换反应和不间断的吸附-解吸过程，从而在不同部位的树脂床上展开不同富集程度的稀土富集带，最后达到相互分离的目的。例如，将混合稀土离子荷载在放有磺化聚苯乙烯-二乙烯苯树脂的离子交换柱上，由于各种稀土元素性质极为相似，树脂对相邻3价稀土离子的选择性很小，不能像简单盐那样进行置换分离，必须使用氨羧络合剂进行淋洗分离，常用的氨羧络合剂有乙二胺四乙酸(EDTA)、羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、氨三乙酸(NTA)等。

3.5. 从溶液中制取金属或化合物

湿法冶金浸出溶液经分离、富集和提纯后，从溶液中制取金属或化合物的常用方法有化学置换、加压氢还原和水溶液电解等，都涉及新相生成及长大的多相反应过程。

3.5.1. 化学置换 (chemical cementation)

将一种较负电性的价格较低的金属加入到另一种较正电性金属的盐溶液中，较负电性的金属会从溶液中置换出较正电性的金属，而本身则进入溶液中，这是湿法冶金中较常使用的一种简单和经济的方法[56]。典型的实例有，用铁可置换出溶液中的铜和用锌可置换出溶液中的镉和金，反应如下：

$$Cu^{2+}+Fe\longrightarrow Fe^{2+}+Cu$$

$$Cd^{2+}+Zn\longrightarrow Zn^{2+}+Cd$$

$$2Au(CN)_2^-+Zn\longrightarrow Zn(CN)_4^{2-}+2Au$$

按照表1中所列的电位序，一些金属可被比其更负电性的金属从溶液中置换出来，在有过量置换金属存在的情况下，置换反应将一直进行到达到平衡，即进行到两种金属的电化学可逆电位相等时为止。然而，置换过程不仅决定于热力学平衡条件，而且还取决于一系列动力学因素，例如置换金属的表面状态、溶液搅拌程度、接触时间和接触方式等。化学置换所用的设备，有重力溜槽、锥形沉淀槽和流态化置换槽等。

3.5.2. 加压氢还原

利用加压氢还原 (pressure hydrogen reduction) 法从溶液中还原沉淀出金属（如铜、镍、钴等）和低价金属氧化物（如钨、钼等），是20世纪50年代以来发展和已在工业上获得应用的新技术[57]。

表1 一些电极的标准电位（电位序）

电极	反应	$\varepsilon^{\ominus}$, V
Li^+, Li	$Li^++e\longrightarrow Li$	−3.01
Cs^+, Cs	$Cs^++e\longrightarrow Cs$	−3.02
Rb^+, Rb	$Rb^++e\longrightarrow Rb$	−2.98
K^+, K	$K^++e\longrightarrow K$	−2.92
Ca^{2+}, Ca	$Ca^{2+}+2e\longrightarrow Ca$	−2.84
Na^+, Na	$Na^++e\longrightarrow Na$	−2.713
Mg^{2+}, Mg	$Mg^{2+}+2e\longrightarrow Mg$	−2.38
Al^{3+}, Al	$Al^{3+}+3e\longrightarrow Al$	−1.66
Zn^{2+}, Zn	$Zn^{2+}+2e\longrightarrow Zn$	−0.763
Fe^{2+}, Fe	$Fe^{2+}+2e\longrightarrow Fe$	−0.44
Cd^{2+}, Cd	$Cd^{2+}+2e\longrightarrow Cd$	−0.402
Tl^+, Tl	$Tl^++e\longrightarrow Tl$	−0.335
Co^{2+}, Co	$Co^{2+}+2e\longrightarrow Co$	−0.267
Ni^{2+}, Ni	$Ni^{2+}+2e\longrightarrow Ni$	0.241
Sn^{2+}, Sn	$Sn^{2+}+2e\longrightarrow Sn$	−0.14
Pb^{2+}, Pb	$Pb^{2+}+2e\longrightarrow Pb$	−0.126
H^+, H_2	$H^++e\longrightarrow\frac{1}{2}H_2$	±0.000
Cu^{2+}, Cu	$Cu^{2+}+2e\longrightarrow Cu$	+0.337
Cu^+, Cu	$Cu^++e\longrightarrow Cu$	+0.52
$I_{2(s)}$, I^-	$\frac{1}{2}I_2-e\longrightarrow I^-$	+0.536
Hg_2^{2+}, Hg	$\frac{1}{2}Hg_2^{2+}+e\longrightarrow Hg$	+0.798
Ag^+, Ag	$Ag^++e\longrightarrow Ag$	+0.799
Hg^{2+}, Hg	$Hg^{2+}+2e\longrightarrow Hg$	+0.854
$Br_{2(l)}$, Br	$\frac{1}{2}Br_2+e\longrightarrow Br$	+1.066
$Cl_{2(g)}$, Cl^-	$\frac{1}{2}Cl_2+e\longrightarrow Cl$	+1.358
Au^+, Au	$Au^++e\longrightarrow Au$	+1.50
$F_{2(g)}$, F^-	$\frac{1}{2}F_2+e\longrightarrow F^-$	+2.85
O_2, OH^-	$H_2O+\frac{1}{2}O_2+2e\longrightarrow 2OH^-$	+0.401
O_2, H_2O	$O_2+4H^++4e\longrightarrow 2H_2O$	+1.229

用氢从溶液中还原析出金属的反应如下：

$$Me^{n+}+1/2nH_2\longrightarrow Me+nH^+$$

式中Me表示金属。为使此反应能够由左向右进行，自由能$\Delta G^{\ominus}$必须是负值：

$$\Delta G^{\ominus}=-nF(\varepsilon_{Me}-\varepsilon_H)$$

式中ε_{Me}和ε_H为金属电极和氢电极的电位。金属电极和氢电极的电位便可用能斯特 (Nernst) 公式分别表示：

$$\varepsilon_{Me}=\varepsilon_{Me}^{\ominus}+\frac{2.303RT}{nF}\lg a_{Me^{2+}}$$

$$\varepsilon_{H}=-\frac{2.303RT}{F}pH-\frac{2.303RT}{nF}\lg p_{H_2}$$

如果 $\varepsilon_{Me}>\varepsilon_{H}$，反应便向金属还原的方向进行，直到 $\varepsilon_{Me}=\varepsilon_{H}$ 时，建立平衡为止。图 12 示出金属电极电位与其离子浓度及溶液 pH 值的关系。只有当金属线高于氢线时，还原过程在热力学上才是可能的。要增大其还原程度有两个途径：①增大氢分压和提高溶液 pH 值来降低氢电极电位；②增加溶液中金属离子浓度来提高金属电极电位。在还原过程中，随着金属离子浓度减小，ε_{Me} 向更负值的方向移动。为了使还原过程能够进行，除在溶液中保留一定的金属离子最终浓度外，还必须在溶液中造成相应的氢电位，也就是必须在溶液中保持相应的 pH 值。对于标准电位比氢标准电位更低的金属的还原过程说来，这个条件是十分重要的。

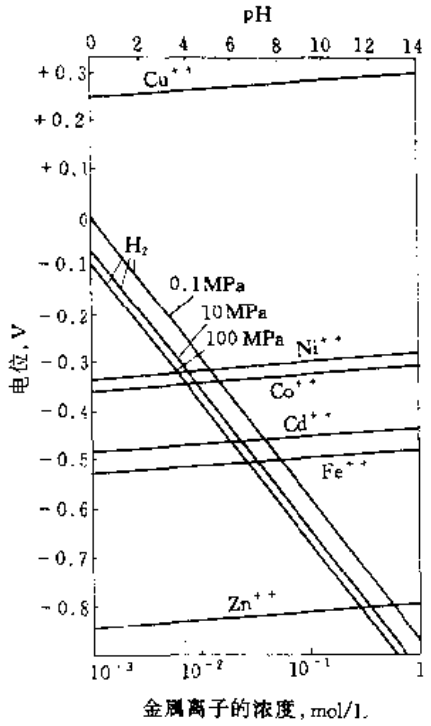


图 12　金属电极电位与其离子浓度及溶液 pH 值的关系

除上述热力学因素以外，影响加压氢还原从溶液中还原金属的动力学因素还有：氢分压、温度、搅拌速度、晶核的存在、溶液 pH 值、金属离子浓度和催化剂作用等[38]。例如在 180℃、2.5MPa 氢分压下，可以从氨性溶液中还原出铜、镍、钴的金属粉末，也可以还原出钨、钼的低价化合物。并且，还成功地应用加压氢还原技术合成新型复合粉末，如镍包铝粉、钴包碳化钨粉、镍包石墨和镍包硅藻土等粉末，具有多种优异性能，该领域的应用前景相当广阔[38]。

4. 电 冶 金

电冶金（electrometallurgy）应用电能从矿石或其他原料中提取和精炼金属的一种冶金过程。电冶金在工业上大规模使用的先决条件，是要有充足的廉价电能。电冶金方法，例如有色金属的水溶液电解、熔盐电解铝和电弧炉炼钢等，是重要的近代冶金技术。

4.1. 水溶液电解(aqueous solution electrolysis)

当直流电通过电解质水溶液时，在电极上发生化学反应，该电解反应为原电池反应的逆过程，也就是将电能转变为化学能的过程。如果规定电解槽内从外电路输入电子的电极为阴极，则在此电极上进行还原反应；向外电路输出电子的电极为阳极，则在阳极上进行氧化反应。湿法冶金中，广泛应用水溶液电解作为金属精炼和从浸取液中回收金属的一种重要方法。前者称为电解精炼或可溶阳极电解，后者称为电沉积或不溶阳极电解，也简称为电积[58]。

铜、镍、钴、金和银等金属大都采用电解精炼法制取，而铅和锡等金属既可用火法也可以用电解法进行精炼。电解精炼是以粗金属作为阳极，用纯金属薄片作阴极（始极片）、在适当的电解液中完成该作业。电解精炼示意图如图 13 所示，几种有色金属的电解精炼条件和结果列在表 2。

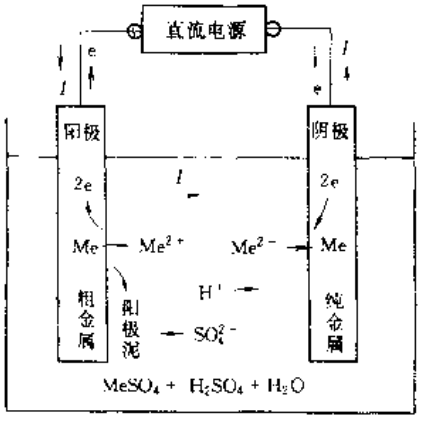


图 13　电解精炼示意图

以铜的精炼为例，该电解精炼体系可表示如下：

阴极	电解质溶液	阳极
纯铜	$CuSO_4$、H_2SO_4、H_2O、杂质离子、添加剂	粗铜

当直流电通过时，阳极中电极电势比铜负的金属，如锌、铁、钴、镍、砷等，优先失去电子而呈离子状态进入电解液中，但这些杂质在经过火法精炼的阳极铜中含量甚少，

表2 几种金属的电解精炼

金属	阳极纯度,%	阴极纯度,%	电解液的主要组成	特 征	阴极电流密度, A/m²	槽电压 V	直流电耗 kW·h/t
Cu	99	99.95	$CuSO_4+H_2SO_4$		200～280	0.2～0.3	220～240
Ni	96	99.98	$NiSO_4+NiCl_2+HCl+H_2SO_4+Na_2SO_4$	隔膜	180～250	1.2～2.3	1647～1896
Co	>90	99.98	$CoCl_2+HCl$	隔膜	350～370	1.8	
Pb	93	99.99	$PbSiF_6+H_2SiF_6$		160～250	0.45～0.5	110～130
Sn	97	99.99	$SnSO_4+H_2SO_4$		100～120	0.2～0.3	140～180
Ag	95	99.99	$AgNO_3+HNO_3$	树枝状晶体析出	270～450	1.5～2.5	400～700
Au	94	99.99	$AuCl_3+HCl$	交直流电并用	500～700	0.4～0.8	300～400

所以它们的电极反应不是主要的。而电极电势比铜正的金属，如金和银等，总之是不能进行阳极溶解，是以金属粒子形态落到电解槽底部或附着于阳极板上，形成阳极泥，为回收贵金属的原料。因此，阳极上的主要反应是：

$$Cu-2e\longrightarrow Cu^{2+}$$

电解液中，较正电性的离子将优先在阴极上得到电子，是以金属形态析出。由于电解液中 Cu^{2+} 的析出电势较正，并且浓度也较大，则阴极上的主要反应是：

$$Cu^{2+}+2e\longrightarrow Cu$$

结果使阴极铜的品位提高，达到精炼的目的。

在电解精炼时，由于 Cu^{2+} 和杂质离子的浓度不断升高，需要定期抽出一部分电解液进行净化处理，同时补充纯净的硫酸，以保持稳定的 Cu^{2+} 及硫酸浓度，并使杂质离子的浓度不超过一定限度。另外，还需要往电解液中加入一种或数种添加剂，以改善阴极析出产品的表面状态，常用添加剂有动物胶、硫脲和干酪素等。

电沉积是不经过火法冶炼粗金属而直接从湿法冶金的溶液中获得纯金属，由于是使用不溶阳极，在电解的同时溶剂得到再生，可以再返回作浸取液用。此法已广泛用于锌、铜、镉的制取，在镍、钴、锰、铬生产中也有使用。电沉积的示意图如图14所示，几种有色金属的电沉积条件和结果列在表3。

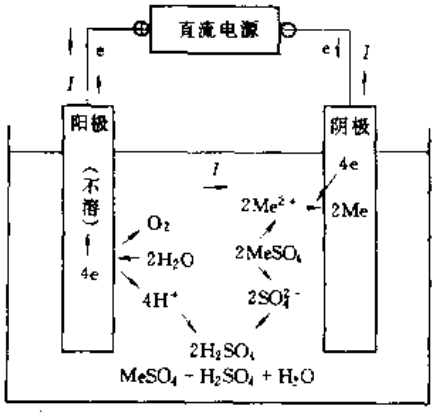


图14 电沉积示意图

表3 几种金属的电沉积

金属	电解液的主要组成	电流密度 A/m²	槽电压 V	电能消耗 kW·h/t
Zn	$ZnSO_4+H_2SO_4$	400～600	3.3～3.6	3 000～3 300
Cd	$CdSO_4+H_2SO_4$	65～100	2.4～2.5	1 800～2 800
Cu	$CuSO_4+H_2SO_4$	100～200	2.0～2.3	2 000～2 500
Mn	$MnSO_4+H_2SO_4+(NH_4)_2SO_4$	450～500	5.0～5.3	8 000～9 900
Co	$CoSO_4+H_2SO_4+(NH_4)_2SO_4$	150～350	3.0～5.5	4 200～4 700
Cr	$Cr_2(SO_4)_3+(NH_4)_2SO_4+H_2SO_4$	750～860	4.2～4.8	12 000～16 000
Ni	$NiSO_4+H_2SO_4+Na_2SO_4$	220	3.7	<4 000

电沉积的槽电压要大于电解液中被提取的金属化合物的分解电压，并随电流密度的提高而增大。所以，槽电压(E)是使电解过程能顺利进行所必须施加的外电压，它比可逆条件下测得的理论分解电压($E_{理论}$)大，并存在以下关系：

$$E=E_{理论}+|\eta_+|+|\eta_-|+\Sigma IR$$

式中：$|\eta_+|$和$|\eta_-|$分别为阳极和阴极的超电势绝对值；I为电流强度；R为包括电解液、接触点、阳极泥等的总电阻。电沉积的槽电压和电能消耗要高于同种金属电解精炼，电流效率则较低。

以锌的电沉积为例加以说明。经净化后，含 Zn^{2+} 110～130g/L 的硫酸锌中性浸出液，以一定流量连续流入电解槽内，用含银0.5%～1%的铅板作阳极和用压延铝板作阴极，有以下反应：

(1) 阴极反应 由于氢的标准电极电势比锌正，阴极上发生的反应有：

$$Zn^{2+}+2e\longrightarrow Zn \qquad \varepsilon^\circ=-0.76V$$
$$2H^++2e\longrightarrow H_2 \qquad \varepsilon^\circ=0V$$

在实际电解时，离子析出电势(ε)为

$$\varepsilon=\varepsilon^{\ominus}+\frac{RT}{nF}\ln a-|\eta\ |$$

式中 n 为离子价数，a 为离子活度，$|\eta_-|$ 为超电势。在含有硫酸锌和硫酸的水溶液中，Zn^{2+} 的超电势 $|\eta_-$ 接近于零，而 H^+ 的 $|\eta\ |$ 却很大，并与阴极材料和电流密度存在以下关系：

$$\eta_{H_2}=a+b\lg d_k$$

式中 a、b 是与温度和电极材料有关的常数，d_k 是阴极电流密度。η_{H_2} 随电流密度增大而提高和随温度上升而降低，由于 η_{H_2} 值较大，使氢的析出电势比锌更负，氢不会大量析出。

(2) 阳极反应　在阳极上发生的反应有：

$$Pb\longrightarrow Pb^{2+}+2e$$
$$2OH^-\longrightarrow H_2O+1/2O_2\uparrow+2e$$
$$SO_4^{2-}\longrightarrow SO_2+1/2O_2\uparrow+2e$$

同时还发生以下反应：

$$Pb^{2+}+SO_4^{2-}\longrightarrow PbSO_4$$
$$Pb^{2+}\longrightarrow Pb^{4+}+2e$$
$$Pb(SO_4)_2+2H_2O\longrightarrow 2H_2SO_4+PbO_2$$

新生成的 PbO_2 沉积于阳极表面，起到保护层的作用，使阳极变成不溶阳极，在此阳极上主要是析出氧气。废电解液中的 Zn^{2+} 浓度降到 50～55g/L 和 H_2SO_4 浓度提高到 135～155g/L，可以返回作锌矿浸取液用[59]。

4.2.　熔盐电解

熔盐电解(molten salt electrolysis)是利用电能加热并转换为化学能，将某些金属的盐类熔融成为电解质进行电解的冶金过程，可用于金属提取和提纯。随着熔盐电化学的发展，在 19 世纪末就用熔盐电解法工业规模生产铝、镁等轻金属，随后又用于稀有金属的生产，如锂、铍、钠、钙、锆、铌和钽等[50]。

熔盐是熔融状态的盐类，其中主要为卤化物。熔盐属于离子熔体，有较高的电导率，在其熔点稍高的温度时，晶体结构虽由于热运动而松散，但在一定的距离内仍保持其有序性，即盐类熔化后是形成由阳离子和阴离子组成的离子熔体。熔盐电解所使用的熔盐电解质应具备的性质是：熔点较低，粘度、密度和表面张力适当，电导率足够高，挥发性低和不溶解被电解出来的金属熔体等。为了达到上述要求，通常是混合几种盐类，从而具有比单一纯组分更低的熔点，但也有例外的情况，所以需通过实验选择适当的混合盐组成。例如，电解镁时是用 NaCl-KCl-$MgCl_2$ 混合熔盐，电解铝是用 Na_3AlF_6-Al_2O_3 混合熔盐，电解钽是用 K_2TaF_7-Ta_2O_5 混合熔盐，电解铍是用 BeF_2·NaF-BaF_2 或 NaCl-$BeCl_2$ 混合熔盐。

同水溶液电解质一样，当熔融电解质与金属接触时，两者之间会产生一定的电势差，即电极电势。在同一熔盐中插入两个电极，并利用外加电压通入直流电，当电压达到一定数值时，熔盐中某些组分将会分解，通常把在平衡状态下化合物开始分解的电压称为分解电压。常见金属的电化当量列于表 4，一些氯化物和氟化物的分解电压列于表 5。

表 4　常见金属的电化当量

金属	电化当量 g/(A·h)	金属	电化当量 g/(A·h)	金属	电化当量 g/(A·h)
Li	0.258 9	Mg	0.453 7	Ag	4.024 0
Na	0.857 9	Ca	0.747 6	Ti	0.446 7
K	1.458 7	La	1.727 6	Zr	0.850 6
Be	0.168 2	Al	0.335 6		

表 5　某些氯化物和氟化物的分解电压

盐	温度 ℃	分解电压 V	盐	温度 ℃	分解电压 V
CsCl	700	3.68	LiF	1 000	2.20
RbCl	700	3.62	KF	1 000	2.54
$BaCl_2$	700	3.62	NaF	1 000	2.76
$SrCl_2$	800	3.30	MgF_2	1 400	2.25
KCl	700	3.53	CaF_2	1 400	2.40
LiCl	650	3.41	SrF_2	1 440	2.43
$CaCl_2$	700	3.38	BaF_2	1 000	2.63
NaCl	877	3.35	ZnF_2	1 000	2.16
$MgCl_2$	700	2.51	AlF_3	1 000	2.25
$AlCl_3$	277	1.90	PbF_2	1 000	1.74
$ZnCl_2$	427	1.60	BiF_3	1 000	1.36
$PbCl_2$	500	1.27	FeF_3	1 000	1.00
$SnCl_2$	700	1.15	NiF_2	1 000	1.58
$CoCl_2$	700	0.97	CoF_2	1 000	1.72

熔盐的性质及其组成、金属离子和阴离子性质等，都会影响电化顺序中各种金属的相对位置。在大多数情况下，熔盐电解的电流效率低于水溶液电解，影响熔盐电解的电流效率的主要因素是：温度、电流密度、极间距离和电解质性质等，其中电解质对金属的溶解导致电流效率降低尤为明显。某些金属与其高价化合物发生作用，会生成低价化合物，如：

$$CaCl_2+Ca\longrightarrow 2CaCl$$
$$AlCl_3+2Al\longrightarrow 3AlCl$$

低价化合物重溶于熔盐中，并易被空气或阳极析出的气体氧化而成为高价化合物，这就引起更多的金属被溶解，此外析出的金属也可能从熔盐中置换出其他金属而溶解于熔盐中，这都会导致电流效率的降低。

熔盐电解时在阴极上进行的反应是：

$$Me^{n+} + ne \longrightarrow Me$$

式中 Me 为金属，n 为得失电子数。当熔盐温度高于金属熔点时，所得金属为液态；有时此液态金属就成为阴极表面，如电解铝过程；由于工艺的要求，有时生成的液态金属要迅速离开金属阴极，如电解镁、锂、钠等。当熔盐温度低于金属熔点时，所得金属则为固态；采用不同的熔盐电解条件，还可得出金属粉末、片状晶体或薄箔等。

熔盐电沉积时常使用碳电极作为阳极，例如 $MgCl_2$ 电解过程，在阳极上是氯离子放电而析出氯气：

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2\uparrow + 2e$$

在冰晶石熔盐中电解 Al_2O_3 时，阳极上是碳与氧的化合生成 CO 或 CO_2：

$$O^{2-} + C \longrightarrow CO\uparrow + 2e$$

$$2O^{2-} + C \longrightarrow CO_2\uparrow + 4e$$

熔盐电解精炼时是用粗金属作为阳极，这时电极电势比被提取金属正的杂质不会溶解，而电极电势比被提取金属负的杂质虽溶于熔盐，但不能在阴极析出，因而被提取金属获得纯化[61]。

4.3. 电炉炼钢

电炉炼钢(electric furnace steelmaking)是通过石墨电极输入电能，以电极端部与炉料之间发生的电弧为热源进行炼钢的方法。在电弧炼钢炉内，可以调整炉中气氛，有利于冶炼含有易氧化元素较多的钢种，主要是用于冶炼合金钢。中国的电弧炉炼钢发展较快，最大的电弧炉容量为 50t，主要生产优质钢和合金钢。随着电弧炉设备及冶炼技术的改进与提高、以及电炉钢成本的降低，电炉炼钢法也用于生产优质普通碳素钢，其产量不断上升。电炉炼钢是以废钢为主要原料，有些电炉也用直接还原得出的海绵铁来代替部分(30%～70%)废钢。冶炼合金钢时，是采用成分相近或相应的合金废钢为炉料，以节约昂贵的铁合金，不足之数在冶炼过程再补充适量的铁合金。

电弧炉冶炼分单渣法和双渣法两种[62]。如果废钢含磷高是采用双渣法，即先加入氧化剂或向钢液中吹氧进行氧化，除去一部分碳、磷和其他杂质，扒去氧化渣后再进行还原精炼。对于含磷要求不高的钢种可采用单渣法，即不扒去氧化渣而直接用脱氧剂进行还原精炼。在冶炼高合金钢时，为避免炉料内合金元素的氧化损失，多采用纯净废钢为装料的单渣法。冶炼普通碳素钢和一般低合金钢时，可采用只造氧化渣的单渣法；在氧化精炼末期，当钢液温度和成分达到所规定的要求时出钢，并添加铁合金到盛钢桶内进行脱氧。近年来，为了充分利用变压器的容量、提高钢的产量与质量、并降低电耗，多采用炉外精炼法，即把电弧炉双渣法的还原期作业移到盛钢桶或精炼炉内进行。

氧化精炼过程是去磷、去气和去除非金属夹杂物，并将温度均匀提高到高于出钢温度。碳的氧化使熔池沸腾，起到强烈搅拌作用，增加钢液和渣液的接触面，促进渣中的氧向钢液传递，提高熔池温度和氧化杂质，并使非金属夹杂物上浮进入炉渣。钢液中的氢、氮等气体则扩散到一氧化碳气泡中，一并逸入炉气。经过氧化精炼后的钢液，如果仍含磷较高，则需要扒出部分炉渣，然后再造新渣脱去磷。

还原精炼过程是在氧化期结束除净氧化渣之后，加入金属铝等预脱氧，随后立即加入石灰、火砖块(或砂子)、萤石等先造稀渣，然后按照冶炼钢种的要求再加还原渣料进行还原精炼。常用的还原渣料有电石渣和白渣等，都是属于还原性强的强碱性渣(碱度 $CaO/SiO_2 = 3 \sim 4$)。同其他炼钢渣料相比，还原渣料可以更多更快地脱去钢液中的氧和硫。由于此时炉气也是还原性的，钢液不易被氧化，所加入的易氧化元素的损失很少。另外，还有火砖渣，是由石灰、萤石和废耐火砖块组成，属于中性渣，主要用于电炉冶炼不锈钢，其特点是加热速度快、不易增碳、渣与钢容易分离，但脱硫能力低。

按照加热方式的不同，电弧炉可分为如图 15 所示的三种类型：①间接加热电弧炉，是在两个电极之间产生电弧，不接触物料，只靠热辐射加热物料；②直接加热电弧炉，是在电极与物料之间产生电弧，直接加热物料，炼钢使用的三相电弧炉就属于此类型；③埋弧电炉，也称为还原电炉或矿热电炉，是电极一端埋入料层，在料层内形成电弧，并利用料层本身的电阻发热加热物料，冶炼铁合金常用此类型电炉。

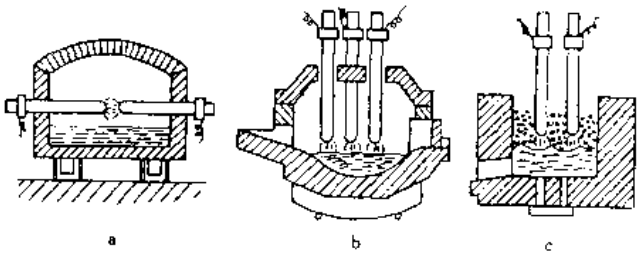


图 15 电弧炉类型

a. 间接加热电弧炉；b. 直接加热电弧炉；c. 埋弧电炉

4.4. 电渣重熔(electroslag remelting)

把平炉、转炉、电弧炉或感应炉冶炼出的钢铸造或锻压成电极，再通过熔渣电阻炉进行二次重熔的精炼过程[63]。20 世纪 60 年代中期，由于航天、电子和原子能等工业的需要，电渣重熔技术获得较快发展。用电渣重熔技

术生产的品种有优质合金钢、高温合金、精密合金、耐蚀合金、以及有色金属合金(铝、铜、银、钛等合金)。1960年,中国建成第一座电渣炉,随后得到了迅速发展,上海重型机械厂的电渣炉最大,钢锭重量为 200t。

图 16 所示为电渣重熔的示意图。在铜制的水冷结晶器内装有熔融的炉渣,自耗电极的一端插入熔渣中。把自耗电极、渣池、金属熔池、钢锭和底水箱通过导线和变压器形成回路。在通电过程中,渣池放出焦耳热,将自耗电极的端头逐渐熔化,熔融的金属汇聚成液滴,穿过渣池落到结晶器内,形成金属熔池,并受水冷作用而迅速凝固成为钢锭。在自耗电极端头液滴形成阶段和液滴穿过渣池滴落阶段,钢与渣充分接触,钢中的非金属夹杂物被炉渣吸收。钢中的有害元素(如硫、铅、锑、铋、锡等)可通过钢与渣的反应和高温气化作用而有效地去除。液态金属在渣池的覆盖下,基本上避免了再氧化。由于整个熔化、精炼和凝固过程是在铜制的水冷结晶器内完成的,从而消除了耐火材料对钢的污染。在钢锭凝固之前,其上端有金属熔池和渣池,起到保温和补缩作用,使钢锭的致密性得到保证。上升的渣池在结晶器内壁上形成一层薄渣壳,这不仅能使钢锭表面光洁,而且还起到绝缘和隔热作用,使更多的热量向下部传导,有利于钢锭自下而上地定向结晶。由于以上特点,电渣重熔法生产的钢锭,其质量和性能大为改善,合金钢在低温、室温及高温下的塑性和冲击韧性获得增强,钢材的使用寿命显著延长。

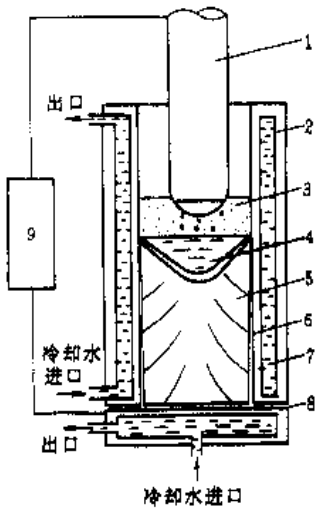


图 16　电渣重熔示意图

1—自耗电极;2—结晶器;3—渣池;4—金属熔池;5—钢锭;6—渣皮;7—冷却水;8—底水箱;9—变压器

参考文献

[1] Parker, R. H., "An Introduction to Chemical Metallurgy", 2nd ed., Pergamon Press Ltd., Oxford, 1978.

[2] Aitchison, L., "A History of Metals", MacDonald & Evans Ltd., London, 1961.

[3] Tylecote, R. F., "A History of Metallurgy", The Metal Society, London, 1970.

[4] 北京钢铁学院中国冶金简史编写组,《中国冶金简史》,科学出版社,北京,1978 年。

[5] Dennis, W. H., "Extractive Metallurgy", Philosphical Library, New York, 1965.

[6] Szekely, J., Themlis, N. J., "Rate Phenomena in Process Metallurgy", Wiley-Interscience, New York, 1971.

[7] Gaskell, D. R., "Introduction to Metallurgical Thermodynamics", 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1981.

[8] 魏寿昆,《冶金过程热力学》,上海科学技术出版社,上海,1980 年。

[9] 陈新民,《火法冶金过程物理化学》,冶金工业出版社,北京,1984 年。

[10] Alcock, C. B., "Principles of Pyrometallurgy", Academic Press, London, 1976.

[11] Turkdogan, E. T., "Physical Chemistry of High-Temperature Technology", Academic Press, New York, 1980.

[12] Pehlke, R. D., "Unit Processes of Extractive Metallurgy", Elsevier Scientific Publishing Co., Inc., New York, 1982.

[13] Biswas, A. K., Davenport, W. G., "Extractive Metallurgy of Copper", Pergamon Press Ltd., Oxford, 1976.

[14] Boldt, Jr., J. R., Queneau, P., "The Winning of Nickel", Van Nostrand Reinhold Co., Princeton, 1967.

[15] Burkin, A. R. (ed.), "Extractive Metallurgy of Nickel", Wiley-Interscience, New York, 1987.

[16] 黄希祜主编,《钢铁冶金原理》,冶金工业出版社,北京,1980 年。

[17] Peacey, J. G., Davenport, W. G., "The Iron Blast Furnace; Theory and Practice", Pergamon Press Ltd., Oxford, 1979.

[18] 冶金工业部中国钢铁工业年鉴编委会,《中国钢铁工业年鉴》,冶金工业出版社,北京,1985～1989 年。

[19] R. D. 佩尔克主编,邵象华等译,《氧气顶吹转炉炼钢》(上,下册),冶金工业出版社,北京,1980 年,1982 年。

[20] Sims, C. E., "Electric Furnace Steelmaking", AIME, 1962.

[21] Gill, C. B., "Nonferrous Extractive Metallurgy", Wiley-Interscience, New York, 1980.

[22] 赵天从主编,《重有色冶金学》(上,下册),冶金工业出版社,北京,1981 年;1982 年。

[23] 中南矿冶学院冶金研究室编,《氯化冶金》,冶金工业出版社,北京,1978 年。

[24] V. 德姆鲍夫斯基著,林彬译,《等离子冶金》,冶金工业出版社,北京,1987 年。

[25] 邵象华,《真空熔炼的物理化学》,科学出版社,北京,1964 年。

[26] Winkler, O., Bakish, R., "Vacuum Metallurgy", Elsevier, Amsterdam, 1971.

[27] B.H.拉斯科林等著,张镛等译,《湿法冶金》,原子能出版社,北京,1984年。
[28] Habashi,F.,"Principle of Extractive Metallurgy",vol. 2,"Hydrometallurgy",Gorden & Breach Science Publishers,New York,1969.
[29] Davies,G. A. (ed.),"Separation Process in Hydrometallurgy",Ellis Horwood,Chichester,1987.
[30] Oh Jaehyun(ed.),"Proceedings of the 2nd International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology",October,Seoul,Korea,pp. 14~16,1993.
[31] 柯家骏,百科知识,(4),44(1988)。
[32] Burkin,A. R.,"The Chemistry of Hydrometallurgical Processes",D. Van Nostrand,Princeton,N. J.,1966.
[33] Chen Jiayong,in Osseo Asare,K.,Miller,J. D. (eds),"Hydrometallurgy: Research, Development and Plant Practice",p. 65,TMS/AIME,New York,1983.
[34] Zheng Yulian,Xu Jiazhong (eds),"Proceedings of the First International Conference on Hydrometallurgy",International Academic Publishers,Beijing,China,1988.
[35] Chen Jiayong,Yang Songqing,Deng Zuoqing(eds),"Proceedings of the 2nd International Conference on Hydrometallurgy",International Academic Publishers,Beijing,China,1992.
[36] Cooper,W. C.,Dreisinger,D. B. (eds),"Hydrometallurgy. Theory and Practice",Elsevier,Amsterdam,1992.
[37] Veltman,H.,Weir,D. R.,in "Hydrometallurgy'81",SCI,Paper B-1,Manchester,1981.
[38] Ke Jiajun,in Chen Jiayong et al. (eds),"Proceedings of the 2nd International Conference on Hydrometallurgy",p. 13,International Academic Publishers,Beijing,China,1992.
[39] Weir,D. R.,Masters,I. M.,"Paper Presented at the GDMB Plenary Meeting",Saarbrucken,West Germany,June 1988.
[40] 傅崇说,《冶金溶液热力学原理》,冶金工业出版社,北京,1979年。
[41] King,C. J.,"Separation Processes",2nd ed.,McGraw-Hill,New York,1980.
[42] 马荣骏,《溶剂萃取在湿法冶金中的应用》,冶金工业出版社,北京,1979年。
[43] 陈家镛,丁淑秋,伍志春,《湿法冶金中铁的分离与利用》,冶金工业出版社,北京,1991年。
[44] 杨佼庸,刘大星,《萃取》,冶金工业出版社,北京,1988年。
[45] A. M. 罗津主编,袁承业等译,《萃取手册》(Ⅰ),(Ⅱ),原子能出版社,北京,1982年。
[46] Lo,T. C.,Baird,M. H. I.,Hanson,C. (eds),"Handbook of Solvent Extraction",John Wiley & Sons,New York,1983.
[47] 关根达也,长谷川佑子著,滕藤等译,《溶剂萃取化学》,原子能出版社,北京,1981年。
[48] 徐光宪,王文清,吴瑾光等,《萃取化学原理》,上海科学技术出版社,上海,1984年。
[49] 李以圭,李洲,费维扬,《液-液萃取过程和设备》(上册),原子能出版社,北京,1981年。
[50] 李洲,费维扬,杨基础,《液-液萃取过程和设备》(下册),原子能出版社,北京,1985年。
[51] F. C. 纳考德,J. 修伯特主编,钱庭宝等译,《离子交换技术》,科学出版社,北京,1960年。
[52] 马荣骏,《离子交换在湿法冶金中的应用》,冶金工业出版社,北京,1991年。
[53] Marcus,Y.,Kertes,A. S.,"Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes",Wiley-Interscience,London,1969.
[54] Wadsworth,M. E.,Separation Science and Technology,**22**(2~3),711(1987).
[55] Streat,M.,Naden,D. (eds),"Ion Exchange and Separation Processes in Hydrometallurgy",John Wiley & Sons,New York,1987.
[56] Sohn,H. Y.,Wadsworth,M. E. (eds),"Rate Processes of Extractive Metallurgy",Plenum Press,New York,1979.
[57] 傅崇说主编,《有色冶金原理》,冶金工业出版社,北京,1984年。
[58] Kuhn,A (ed.),"Industrial Electrochemical Processes",Elsevier,Amsterdam,1971.
[59] Montell,C. L.,"Electrochemical Engineering",Mc Graw-Hill Book Co.,New York,1960.
[60] Bockris,J. O. M. (ed.),"Modern Aspects of Electrochemistry",Butterworths,London,1959.
[61] Blander,M. (ed.),"Molten Salt Chemistry",Interscience,New York,1964.
[62] Chipman,J.,Elliott,J. F.,"Electric Furnace Steelmaking",vol. 2,Interscience,New York,1963.
[63] 傅杰等编著,《特种冶炼》,冶金工业出版社,北京,1982年。

基本参考文献

1. Rosenqvist,T.,"Principles of Extractive Metallurgy",2nd ed.,McGraw-Hill Book Co.,New York,1983.
2. Moore,J. J.,"Chemical Metallurgy",Butterworths,London,1981.
3. Gilchrist,J. D.,"Extractive Metallurgy",2nd ed.,Pergamon Press Ltd.,Oxford,1980.
4. Newton,J.,"Extractive Metallurgy",John Wiley & Sons,Inc.,New York,1974.
5. Habashi,F.,"Principles of Extractive Metallurgy",vol. 1,"General Principles",Gordon and Breach Science Publishers,New York,1969.
6. Sohn,H. Y.,Wadsworth,M. E. (eds),"Rate Processes of Extractive Metallurgy",Plenum Press,New York,1979.

tianranqi

天然气 Natural Gas

雍永祜 化学工业部西南化工研究院

1. **概述** …… 1033
1.1. 定义 …… 1033
1.2. 发现 …… 1033
1.3. 地理分布、地层分布和储量 …… 1034
2. **成因及气藏的形成** …… 1035
2.1. 烃类气体的成因 …… 1035
2.2. 非烃类气体 He、N_2、H_2S、CO_2 的成因 … 1035
2.3. 天然气地下贮集与运移 …… 1035
2.4. 天然气的聚集与气藏形成 …… 1036
3. **性质** …… 1036
3.1. 组成 …… 1036
3.2. 物理化学性质 …… 1038
3.3. 燃烧性质 …… 1041
3.4. 天然气水合物 …… 1042
4. **矿场集输和净化** …… 1043
4.1. 集气管网 …… 1043
4.2. 井场预处理装置 …… 1043
4.3. 含凝析油天然气的分离 …… 1044
4.4. 脱水 …… 1044
4.5. 脱硫和硫黄回收 …… 1045
5. **贮运** …… 1048
5.1. 管道输送 …… 1049
5.2. 液化 …… 1049
5.3. 液化天然气的贮存和运输 …… 1049
6. **综合利用** …… 1051
6.1. 优质清洁燃料 …… 1051
6.2. 天然气中甲烷的化工利用 …… 1051
6.3. 天然气中液态烃的分离与利用 …… 1051
6.4. 天然气中其他资源的利用 …… 1052
7. **产量和贸易** …… 1052
8. **展望** …… 1053
参考文献 …… 1054

1. 概 述

1.1. 定 义

天然气的广义定义，应泛指自然界中天然存在的一切气体。包括大气圈、水圈、生物圈和岩石圈中各种自然过程形成的气体。前苏联学者索科洛夫（B. A. Соколов）在1965年发表著作中曾按这个广义定义进行分类[1]。但是长期以来人们通用的天然气定义，是从能源角度出发的狭义定义。天然气是天然蕴藏在地下的烃和非烃气体混合物。主要存在于油田气、气田气、煤系地层气、泥火山气和生物生成气中。其主要成分是甲烷并含有 C_2～C_4 烃类和其他组成。在此仅涉及以气态烃为主的天然气。

1.2. 发 现

人类发现天然气历史悠久，公元前11世纪到7世纪，中国西周时期留下的名著《周易》中就有“泽中有火”的记载[2]。大量的史料可以证明在中国云南洱海[3,4]、福建[5]、上海[6]诸处均发现水中有火的类似现象。当时人们称之为阴火。这是指天然气从湖底、海底的地壳中溢出并燃烧的现象。中国历代书籍也记载了“火从地中来”的现象。汉朝杨雄《蜀都赋》中记载了四川铜梁火井[7]；汉朝班固《汉书》中记载了陕西神木一带的火井[8]；晋朝张华《博物志》中记载了四川、甘肃酒泉的火井[9]；明朝朱国祯的《涌幢小品》记载了云南蒙自的火井[10]；乾隆《台湾府志》记载了台湾玉案山麓天然气气苗[11]。南朝宋人刘敬叔所著《异苑》中记载[12]，四川邛崃火井从西汉武帝（公元前140～86年）起开始燃烧直到汉灵帝景曜六年（公元263年）熄灭，竟连续燃烧了400年。

公元前11世纪，在俄罗斯巴库地区，人们也偶然引燃了从石缝中串出的天然气，燃烧长达几百年之久。当时人们把它看作是“圣火”[13]。日本在公元615年有掘井时发现天然气的记载。西欧也曾在早期发现过天然气[14]。

最早利用天然气作为能源的是中国，中国天然气的

利用与四川井盐开发密切相关。许多史料和近代书籍都有记载[15-16]。四川井盐始于公元前250年，秦孝文帝以李冰为蜀太守，在成都华阳凿井采卤[17-18]。晋朝常璩著《华阳国志》记载[18]，临邛县西南二百里有火井，“民欲其火，先以家火投之，顷许如雷声，火焰出，通耀数十里。以竹筒盛其光藏之，可拽行终日不灭也。井有二水，取井火煮之，一斛水得五斗盐……”。公元589年将此地设为火井镇[19]，保存至今。

从四川邛崃花牌坊和成都附近出土的汉代画像砖都清晰绘出了采井盐和用天然气熬盐的情景[15]。明朝《天工开物》和《四川盐法志》详细描绘自流井制盐和用天然气熬盐的图片[16]。

美国第一口天然气井是1821年在纽约附近凿成，井深8m，用木管输送到住宅作燃料，1840年在宾夕法尼亚用天然气熬盐[14]。

在发现天然气的同时也发现了石油，中国《汉书·地理志》中记载，在陕北延长河中有油井可燃烧。公元11～12世纪在陕北已有油井[22]。公元1521年在四川嘉州和其他几个县已凿井采油[23]。美国第一口油井是1859年8月29日狄拉克钻出，井深21.9m。俄国人谢苗诺夫在1846年打了三口井，采出不少油。20世纪以来随着现代石油工业的兴起，人们在勘探开发原油的同时也发现了不少天然气藏并在采油过程中获得大量伴生气，使天然气工业开发进入另一个重要阶段。

综上所述，人类发现天然气历史悠久，本世纪中后期由于天然气作为优质燃料和原料在国民经济中的地位日益突出，天然气资源的勘探、开发、储运、加工方法和手段逐步完善，甚至天然气地质学也从石油地质中分离出来成为按其自身规律体现其独立特点的新学科。天然气工业已经形成强大的工业体系。90年代初天然气在世界一次能源结构中比重已达20%，1992年世界天然气总产量已达$25932\times10^8m^3$[21]。

1.3. 地理分布、地层分布和储量

天然气常见于世界各个沉积地区，现在世界上已进行天然气工业开采的国家超过70多个，分布遍及五大洲的陆地和大洋的海域。近年来随着对天然气水合物的研究，一些俄罗斯的学者认为世界海洋90%～95%面积下将会含有甲烷和其他烃类的水合物，估计其甲烷含量可高达$12.1\times10^{16}m^3$，这就远远超过陆上油、煤、天然气储量之总和[25,26]。这种估计过分乐观，有很大的不确切性。美国地质调查局和前苏联地质部在美国能源部的资助下，曾联合评价了极地已知天然水合物储集层的资源能力。据有关方面估计陆地上水合物气资源量不低于$11.9\times10^{12}m^3$[27]。

世界大陆和近海天然气探明储量见表1[24]，从统计数字来看天然气的最大储藏地区仍然是中东和前苏联，分别占30%和40%左右。

表1 90年代初世界天然气探明储量分布，10^8m^3

地区及主要国别	1991年	1992年	1993年
北美	75200	74420	73000
加拿大	27250	27110	26500
美国	47950	47310	46500
拉美	75560	75090	77630
阿根廷	6600	6430	7520
墨西哥	20250	20090	19840
委内瑞拉	34290	35820	36930
哥伦比亚	1180	2030	2880
秘鲁	3390	3430	3260
西欧	57110	58420	62950
意大利	3220	3500	3750
荷兰	19700	19500	19300
挪威	22510	23530	27560
英国	5450	5400	6100
德国	2480	2440	2310
东欧	549230	557520	567380
前苏联	545300	550000	560000
罗马尼亚	1050	4810	4660
非洲	86600	97100	97850
阿尔及利亚	33000	36260	36500
尼日利亚	28400	34000	34000
中东	379510	431410	448090
阿布扎比	51570	53350	53350
伊朗	170030	198000	207000
卡塔尔	46150	64280	70790
伊拉克	31070	31000	31000
科威特	15180	15000	14850
沙特阿拉伯	51570	52280	52500
亚洲/大洋洲	112440	122590	132280
澳大利亚	21460	22940	23500
中国	10240	14000	16800
印度尼西亚	25900	29520	31800
巴基斯坦	6420	7560	7800
马来西亚	16400	16740	19260
印度	10950	7300	7350
世界总储量	1335650	1416550	1459180

注：资料来源为 Natural Gas in the World—1992 Survey, Cedigaz; Natural Gas in the World—1993 Survey, Cedigaz.

天然气与石油共生，所以世界上凡是有石油的地方都可寻找到天然气。但在某些未发现石油的地方也可寻

找到丰富的天然气，例如浅层生物气分布就很广，已占天然气储量的 20%。又如有煤炭分布的地方很难再有石油，但可以找到非常丰富的天然气，这是在形成煤的同时产生并外移到煤层以外的圈闭形成气藏，称之为煤成气。而保留在煤层中的称之为煤层气。此外人们还发现有许多地方的天然气来自地球深部，可以根据天然气中^3He含量来判断。例如在非洲前扎伊尔和卢旺达共和国交界处的基伍湖内深达 270m 的湖底储藏有大量的天然气，甲烷储量高达 60km^3。基伍湖是一个火山湖，周围不存在富含有机质的沉积层，而该气^3He的浓度为一般天然气的 3000 倍。人们认为这些气来自地球深部由无机物化合而成。这种观点也有人用来解释中国四川威远气田[13]。

天然气地层分布很广，1983 年当时曾对占总储量 93.7%的大气田的地层和储量进行统计，详见表 2[13]。从古老的寒武系到最新的第四系地层均有分布。中生代白垩系和二叠系是两个富含天然气的地层。由于当时钻探工作技术上的限制，5000m 深度以下的储量发现较少。近年来，随着钻井技术的进步深部地层的勘探工作量增加，深部地层产出的天然气增多，例如在中国四川已发现 7179m 深的工业气井。

表 2　世界主要气田原始储量和地层分布

（Васильев 等，1983）

地　层	天然气原始储量	
	储量，10^8m^3	其中所占的，%
新生界	68933	9.2
上第三系	24475	3.3
下第三系	44458	5.9
中生界	449557	59.9
白垩系	364723	48.6
侏罗系	44418	5.9
三叠系	40416	5.4
古生界	227808	30.4
二叠系	158660	21.2
石炭系	23497	3.1
石炭～二叠系	24171	3.2
泥盆系	4937	0.7
志留系		
奥陶系	10490	1.4
寒武系	6053	0.8
前寒武系	3702	0.5
合计	750000	100

2. 成因及气藏的形成[13,28～30]

2.1. 烃类气体的成因

地壳中聚集的可燃天然气绝大部分是以甲烷为主的气态烃，其形成原因有三。第一是富含有机质的沉积中微生物生态演替作用和相应地理环境改变导致甲烷生成菌的优势，甲烷成为演替过程的终极产物。第二是沉积岩中分散或集中的有机质干酪根和已生成的液态烃在热降解与热裂解的作用下，产物发生两极分化，即与芳烃聚合同时形成低分子烃类；具有低自由能高稳定性的甲烷是热解过程演化后得以保存的主要烃类。第三是地球深部高温下矿物间的化学反应和上地幔的脱气作用通过无机合成形成烃类。

正确判断天然气成因类型，对开发天然气藏和寻找新的圈闭有重要的指导意义。通常可根据天然气化学成分，结合气藏形成的地质背景进行判断，这是最常用也是最简捷的方法。但是在地质条件复杂的情况下，用上述方法具有多解性时，可以通过其他的手段，例如用碳氢同位素组成特征来识别。其原因是由于生物气、热解气、热裂气、无机成气形成过程的不同，特别是温度差异，造成$^{12}C—^{12}C$键和$^{13}C—^{13}C$键的选择性差异。氢同位素δ_D值与天然气成因也有关联，用$\delta^{13}C$与δ_D联合作图，更易于区分天然气的成因类型。在深源气的研究中，$^3He/^4He$值和$^3He/^{40}Ar$值用作判断。

2.2. 非烃类气体 He、N_2、H_2S、CO_2 的成因

氦（He）由放射性元素连续不断分裂蜕变产生。1g 铀一年中能产生 1.2×10^{-7}mg 的氦。所以天然气中氦气是地球深部产物，与核反应有关。也许还可能是行星物质，在地球形成时捕获，然后逐步释出。它不可能形成单一的矿藏，天然气中含量达 2%时就有工业开发价值。

天然气中氮气含量变化较大，可以从微量到氮为主要成分。中国鄂西江汉油田有氮含量高达 80%～90%的天然气。其成因包括生物成因和非生物成因。蛋白质细菌分解形成氨，溶于水后为粘土所吸附，温度升高后与氧或金属氧化物作用而转化为氮气；煤的热演变过程中产生甲烷和氨，氨氧化生成氮；有机氮化合物高温裂解也可以产生氮。天然气中氮和氩的比值与空气中比值相差甚大，所以由空气造成的可能性并不大。

二氧化碳可以形成单独的气藏，美国科罗拉州和中国广东三水、江苏泰兴的黄桥都发现含CO_2高达 98%的气藏。CO_2气藏的成因有的由于生物化学作用；有的由于碳酸盐岩热分解或火山气体。纯CO_2气田大多是与大型碳酸盐储藏由火山活动提供热量热解而产生[31,32]。

天然气中不同程度含有硫化氢和含硫有机化合物。法国的拉克拉气田含硫化氢高达 15%，中国北晋县赵兰庄气井硫化氢高达 92%，来源于含硫有机化合物的高温热分解，也可能由硫酸在细菌作用下还原，也可由硫酸盐与烃类在高温下反应生成。

2.3. 天然气地下贮集与运移

地壳中各个地质年代的岩石都可以成为天然气贮集

岩，但是能积聚产物流体的岩石主要是碳酸盐岩和陆源碎屑岩，因为它们空隙发达贮渗性能良好。岩石的空隙有孔、洞、缝三大类，其贮渗性能又主要决定于孔隙喉道。很好的贮集岩其气层孔隙度可达25%～45%，其渗透率达（300～5000）$\times10^{3}\mu m^{2}$。沉积岩中的有机质演化而生成的天然气，最初呈分散状布于贮集岩层之中，由于流体势能不同，分散态发生运移，并在适合聚集的地方富集起来，形成具有工业开采价值的天然气气藏。已聚集的天然气由于环境条件改变而发生再次运移，有的又聚集为新气藏，有的散失到地表或溶于地下水或保存在地层之中。

天然气初次运移的动力归纳起来有地层静压力、动压力、热力、水动力、浮力、毛细管、分子扩散、地球自转离心力、渗析作用力、晶析作用力、溶气动力和胶结动力等。

天然气初次运移方式有三种：以气体状态直接运移；溶解在孔隙水中与水一起运移；扩散方式运移。埋藏深度不同运移方式也不同，地表附近以天然气游离方式为主；而深水沉积物和埋藏深的生物气以溶解方式运移为主；深部地层缺水时，气体通过微裂缝直接运移居主要同时辅助以扩散作用。研究天然气的运移方式、运移时间、运移方向和运移距离对于发现新气田和评价一个地区含气远景有重要意义。

2.4. 天然气的聚集与气藏形成

运移着的天然气遇到阻止运动的遮挡物气体就会停止移动并在遮挡物附近聚集。如果具备有利的贮盖组合和圈闭就会形成气藏。在贮层上方能阻止天然气逸散的不渗透性岩石，地质学称之为盖层。圈闭则是顶部和侧部被封闭的空间，是贮集天然气的地方。有油水共存的天然气气藏，气体往往处于圈闭顶部，中层为油，下层为水。如果天然气数量超过圈闭容积，那么石油和水都会从溢出点挤出，甚至形成纯气藏。自然界聚集天然气的圈闭多种多样，按封闭性分为封闭、半封闭、不封闭三类。按圈闭成因可分为构造圈闭、地层圈闭和复合圈闭。也可以细分为褶皱变动、断变变动、地层不整合、岩性和复合型五类。综合分类可分为构造、岩性、地层和水圈闭四类。

除上述圈闭形成气藏之外，还有一些特殊的气藏。甲烷以水合物晶体在沉积物孔隙中形成，本身起了一种自生胶结物作用，降低了该积层的渗透性，形成气藏封闭层。前苏联西西伯利亚永久冻土带发现大陆型甲烷水合物气藏，北冰洋波弗波海冻土带厚300～700m，而水合物厚度800～1200m。在墨西哥和中美附近太平洋中广泛存在这种气藏[27,33]。

地下水能溶解大量的天然气，高压下溶解更多，形成水溶性气藏，前苏联这种气藏资源约$4\times10^{15}m^{3}$。美国、日本、匈牙利、菲律宾、尼泊尔均有这种气藏。

含煤地层在成煤过程中同时生成的煤成气其中一部分运移出煤层，聚集而成煤成气气藏，而未运移并吸附于煤层中称为煤层气，在全世界大约有$1.5\times10^{15}m^{3}$，在中国估计有$3.5\times10^{13}m^{3}$[34]。

3. 性 质

3.1. 组 成

天然气是由烃类和非烃类气体组成的混合物。大多数气田所产天然气以烃类为主，主要组成为甲烷，其他有C_2～C_4烷烃及少量C_5以上烃类；从烃类组成来看主要是链烷烃，也可能有极少量环烷烃、烯烃、芳香烃等。非烃类气体则常有氮、二氧化碳、硫化氢及少量硫醇、硫醚等有机硫化物和氢、氦、氩等。有干天然气和湿天然气两种。干天然气富含甲烷，可用作燃料，或用作制造炭黑、合成氨、合成石油、甲醇和其他有机化合物的原料。湿天然气含有较大量的乙烷、丙烷、丁烷和戊烷等，可裂解以制取乙烯等作为化工原料。经过压缩可得液化天然气，也可直接用作燃料等。含氦较多的天然气可用于提取氦气。在地层中常为水蒸汽所饱和，这些组分的含量因气出（气藏）不同而有很大变化。表3、表4列出一些例子。

表3 某些重要气田的天然气组成

国别	产地	天然气组成，%（体积）											RSH	COS	CS_2
		CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	N_2	O_2	CO_2	H_2S	He	标准状态下，mg/m³		
荷兰	格罗宁根(1)	81.5	3.15					14.5	0.02	0.8					
	格罗宁根(2)	81.5	2.8	0.38	0.2			14.8							
英国	北海、米莫海岸	94.0	3.2	0.6	0.2	0.1	0.1	1.3		0.5					
联邦德国	斯洛赫特伦	82.0	2.7	0.4	0.2			14.0		0.7		0.05			
	多灵根	80.2						7.5		7.1	5.0	0.05			
	南奥登堡	75.0						5.0		9.0	11.0				
法国	涅克	69.4	2.9	0.9	0.6	0.3	0.4	微		10.0	15.5		1070	285	142
	圣福斯特	77.8	3.0	0	0.9	0.5	1.2	0.4		8.5	5.8		200		

续表

国别	产地	天然气组成,%(体积)										RSH	COS	CS_2
		CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	N_2	O_2	CO_2	H_2S	He	标准状态下,mg/m³		
意大利	波河平原	97.0	1.6	0.9				0.3		0.2					
	科特马久瑞	89.9	4.4	1.6	0.8	1.6		1.7							
奥地利	亚登克拉亚(1)	92.9	2.2	0.7	0.3	0.1	0.7	0.5		1.9	0.6				
	亚登克拉亚(2)	82.33	0.78	0.19	0.13	0.09	0.55	0.95		13.15	1.83				
加拿大	奥科托克斯	52.26	0.70	0.05	0.07	0.03	0.05	3.11		10.48	33.25		114	686	57
	亚尔伯塔	64.4	1.20	0.7	0.8	0.3	0.7	0.7		4.8	26.3		43	100	0
美国	得克萨斯	57.69	6.24	4.46	2.44	0.56	0.11	7.5		6.0	15.0		——86——		
	佩尔逊	81.57	5.82	1.85	1.03	0.45	0.28	0.50		6.9	1.6		27	10	
	路易斯安那,蒙罗	94.7	2.8					2.3		0.2					
	得克萨斯,阿马里罗	72.9	19.0					7.7		0.4					
	肯塔基,阿斯兰德	75.0	24.0					1.0							
前苏联	乌林郭斯克	97.8	0.10	0.03	0.002	0.01		1.7		0.3					
	澳伦堡	82.2	5.32	2.16	1.25	0.72	4.8			1.4	2.58				
	柯朴布尔科斯克	83.8	5.2	1.3	1.05	0.8		5.06		1.0	1.3				
	列宁格勒斯克	86.9	6.0	1.6	1.0	0.5		2.8		1.2					
	卡拉达科斯克	93.2	2.1	1.2	1.0	1.2		0.5		0.80					
伊朗	马斯杰德,伊苏来曼	62.8	0.7	0.2	0.1	0.1	0.1			11.0	25.0		428	1710	0
	阿格捷里	66.0	14.0	10.5	5.0	2.0		1.0		1.5					
卡塔尔	依德尔	74.9	8.3	4.5	2.0	0.9	微	2.0		6.4	1.0				
阿布扎比	布哈沙	68.5	11.1	7.9	4.8	1.8	0.5	0.3		4.9					
沙特阿拉伯	亚库姆	59.29	16.99	7.85	2.62	0.87	0.22	0.43		10.13	1.60				
阿尔及利亚	哈西特尔	79.5	7.5	2.5	5.0			5.5 (包括 CO_2)							

表4　某些特殊气田的天然气组成

特点	天然气组成,%(体积)											国别	产地
	N_2	O_2	CO_2	H_2S	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	He		
高 N_2	15.0				71.5	7.0	4.4	1.0	0.02			美国	得克萨斯
	20.3				78.7	0.7	0.1	0.1				巴布亚新几内亚	巴布亚
	55.67		0.1		40.5	3.0	0.59	0.24				哥斯达黎加	盖德吉巴
	94.0		0.4		2.6	0.8	0.3	0.1	0.1		1.3	美国	犹他·桑卡尼昂
高 CO_2	25.20		46.20→33.50→27.30→0.70→0.30→0.30									巴基斯坦	沃奇
	16.9		70.6→2.0→12.2→0.2→0.1 (其他2.0)									巴基斯坦	卡拉奇
	7.1		92.1→								0.6	美国	新墨西哥·圣安得烈
高 H_2S	2.12		9.78→36.60→48.66→0.49→0.15→0.20→									加拿大	克洛斯费尔特
	2.42		3.18→52.15→41.68→0.27→0.08→0.22→									加拿大	哈尔马顿·艾尔克顿
	0.04		3.80→55.40→38.04→1.37→0.54→0.40→									加拿大	比佛贝莱
高 C_2H_6	7.7		0.4		72.9	19.0						美国	阿马利罗
	56.0		0.3			42.1	0.7	0.1				联邦德国	奥斯特罗
高 C_3H_8			1.8	3.1	3.3	17.1	35.2	25.9	13.2	0.3(其他0.1)		卡塔尔	马德姆·乌日姆
	5.7		0.9	6.1	31.6	7.7	14.7	19.0	9.9	3.0(其他1.4)		阿布扎比	哈山·柯伦姆
高 C_4H_{10}			1.9	6.3	25.8	10.8	26.9	16.3	4.0	2.0		阿布扎比	无姆·发佛
	1.0		0.6	7.1	3.1	15.5	29.1	24.8	13.5	4.9(其他1.4)		沙特阿拉伯	阿布盖吉

表5 天然气主要组成物的物化性质

化合物	分子式	摩尔质量 kg/kmol	沸点，℃	分子体积③ m³/kmol	密度③ kg/m³	气体相对密度③ (空气=1)	液体相对密度 (16℃)
甲烷	CH_4	16.043	−161.5	22.360	0.7125	0.5549	0.3①
乙烷	C_2H_6	30.069	−88.6	22.191	1.355	1.048	0.3564②
丙烷	C_3H_8	44.096	−42.0	21.928	2.011	1.555	0.5077②
正丁烷	C_4H_{10}	58.123	−0.5	21.461	2.708	2.094	0.5844②
异丁烷	C_4H_{10}	58.123	−11.7	21.550	2.697	2.086	0.5631②
正戊烷	C_5H_{12}	72.150	36.1	20.90	3.452	2.670	0.6310
异戊烷	C_5H_{12}	72.150	27.8	21.06	3.426	2.650	0.6247
正己烷	C_6H_{14}	86.177		20.10	4.290	3.315	
正庚烷	C_7H_{16}	100.203		18.3	5.480	4.235	
氮	N_2	28.0134	−195.8	22.403	1.2504	0.9671	0.808④
二氧化碳	CO_2	44.0098	−78.5	22.261	1.9770	1.5290	0.827②
硫化氢	H_2S	34.076	−60.3	22.192	1.5355	1.1875	0.97③
氦	He	4.0026	−273	22.426	0.17848	0.1380	
水	H_2O	18.015	100		1.00	0.6220	1.00

① 在101.325kPa和16℃；② 饱和蒸气压和16℃；③ 标准状态；④ 沸点下液体密度，g/mL。

3.2. 物理化学性质

构成天然气主要组成物的物化性质见表5[14,35,36]。

在天然气储量计算、压缩、输送、液化等加工过程中需要知道某种给定组成的天然气性质，最确切的数值是通过专门的试验进行实测，其方法可以参考有关专著和一些物化实验手册。由于天然气是一种多组分的气态混合物，而且各气田天然气组成变化甚大，许多科学家都致力于用一些描述单纯物质性质的通用方程通过结合律来进行推算。但无论哪一种计算，其计算结果存在着与真实性质的偏离，所以新的修正公式和计算公式不断在发展。特别是电子计算机计算技术的发展更促进人们使用更复杂的公式和计算方法，计算结果更为接近实际，这些工作见于许多专著[37~40]。

(1) 天然气的 PVT 关系　PVT 关系是计算摩尔体积、密度、气液相平衡组成、焓、熵等热力学性质的重要基础。描述气体的状态方程为数甚多，用最简单的理想气体方程不能正确描述气体的真实性质，通常用压缩因子进行校正：$PV=ZnRT$，式中 Z 为压缩因子。用该方程可计算摩尔体积 $V/n=ZRT/P$ 和密度 $\rho=PM/ZRT$。天然气压缩因子的确定可以用视临界压力 P'_c 和视临界温度 T'_c 计算出视对比压力 P' 和视对比温度 T' 再查图1[36]求得。计算式如下：

$$\text{摩尔分数}\quad Y_i=V_i/Z_i/\sum Y_i/Z_i;$$

$$P'_c=\sum Y_iP_{ci};\quad T'_c=\sum Y_iT_{ci};$$

$$P'=P/P_c\qquad T'=T/T'_c$$

对含有显著 H_2S 或 CO_2 的酸性天然气，其压缩因子的计算，魏切特（Wichert）和阿齐兹（Aziz）提出简易的校正方法，称之为“视临界温度调整系数 ε”。也可以用巴克斯通-康佩尔（Buxton-Compell）偏心因子法计算。更精确的计算方法可以用埃克曼分子折射参数法（Eykman molecular refraction），这些方法可在手册中查到[28]。由于天然气的压缩因子对天然气的贸易结算有较显著的影响，因此在一些天然气计量规程中更对计算压缩因子采用的方法作出具体规定。

真实气体状态方程在一些文章中作了综述[41~44]，按勒兰德的分类分为四大族，即范德华族、内狄特-韦勃-鲁宾族、参比流体方程和扩充的刚体方程。后两个方程在油气工业中运用较少。BWR 方程和 Starling (1973) 及 Lee Kesler (1975) 提出的两个修正方程虽较为复杂，但也被使用，比范德华方程在计算液体密度时更精确。范德华族发展如表6所示。

表6 范德华方程的发展

1873年[45]	范德华原型方程　$P=RT/(V-b)-a/V^2$
1940年	Radlich-Kwong 提出 RK 方程 $P=RT/(V-b)-a/[T^{0.5}V(V+b)]$
1972年[46]	Soave-Redlich-Kwong 提出 SRK 方程 $P=RT/(V-b)-a(T)/V(V+b)$
1976年[47]	Peng-Robinson 提出 PR 方程 $P=RT/(V-b)-a(T)/[V(V+b)+b(V-b)]$
1982年[48]	Peneloux 等提出修正 SRK 方程 $P=RT/(V-b)-a(T)/[(V+c)(V+b+2c)]$
1983年[49]	Adachi 等提出 ALS 方程 $P=RT/(V-b)-a(T)/[(V-b_2)(V+b_3)]$
1980年[50]	Ishikawa-Chung-Lu 提出 ICL 方程 $P=[RT(2V+b(T))]/[V(2V-b(T))]$ $-a(T)/[T^{0.5}V(V+b(T))]$
1987年[51]	Jensen 提出两类修正方程 斥力项修正方程 $P=[RT(2V+b_1(T))]/[V(2V-b_2(T))]$ $-a(T)/[V(V+b_3(T))]$ 引力项修正方程 $P=RT/[V-b_1(T)]$ $-a(T)/[V+b_2(T)(V+b_3(T))]$

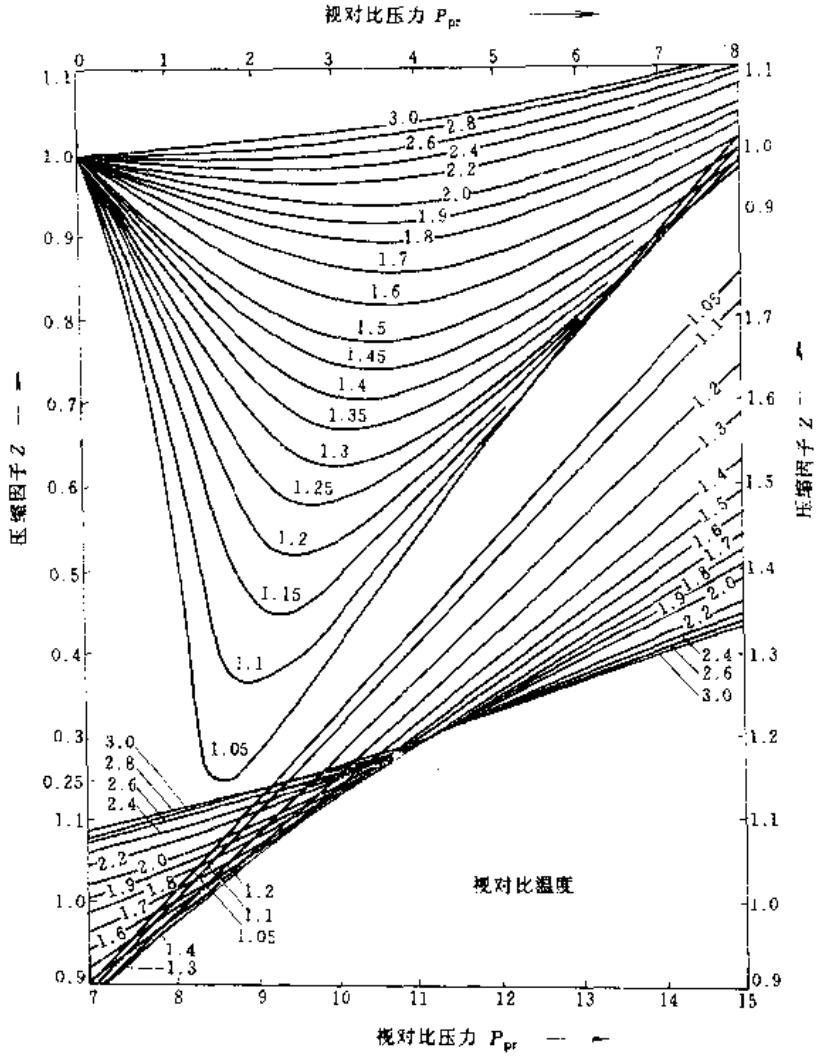


图 1　不同对比压力和对比温度下的压缩因子

在天然气 *PVT* 计算中使用最多的是 SRK 方程，该方程求解主要在如何确定参数 $a(T)$ 和 b。首先通过单组分临界点数据求得在临界点处纯组分的 a_{ci} 参数和 b_i 参数。用如下一系列方程：

$$a_{ci}=0.4274\cdot R^2\cdot T_{ci}^2/P_{ci}$$

$$b_i=0.08664\cdot R\cdot T_{ci}/P_{ci}$$

$$a(T)=a_{ci}[1+m_i(1-T_{ri}^{0.5})^2]$$

$$m_i=0.480+1.574\omega_i-0.176\omega_i^2$$

式中　ω_i——i 组分的偏心因子，$\omega_i=-\lg P_{ri}-1$；

P_{ri}，T_{ri}——分别为 i 组分的对比压力和温度；

P_{ci}，T_{ci}——分别为 i 组分的临界压力和温度。

对天然气混合气 SRK 方程参数：

$$a=\sum_i\sum_j y_iy_ja_{ij}$$

$$b=\sum_i y_ib_i$$

$$a_{ij}=(a_ia_j)^{0.5}-(1-k_{ij})$$

式中　k_{ij}——二元交互作用系数。烃类之间等于零；非烃与烃之间，相异非烃对之间取非零值。

表 7、表 8 介绍天然气中常见组分的临界温度（T_c）、临界压力（P_c）、偏心因子（ω）以及二元交互作用系数[45~52]。

表 7　几种组成的临界温度、临界压力、偏心因子

化合物	T_c，K	P_c 101kPa	ω	V_c $10^{-3}m^3/kg$	ρ_c kg/m^3
N_2	126.2	33.5	0.040	3.1949	313
CO_2	304.2	72.8	0.225	2.1359	468
H_2S	373.2	88.2	0.100	2.8903	346
C_1	190.6	45.4	0.008	6.1709	162
C_2	305.4	48.2	0.098	4.9218	203
C_3	369.8	41.9	0.152	4.6035	217
i-C_4	408.1	36.0	0.176	4.5248	221
n-C_4	425.2	37.5	0.193	4.3872	228
i-C_5	460.4	33.4	0.227	4.2411	236
n-C_5	469.5	33.3	0.251	4.2134	237
n-C_6	507.4	29.3	0.296	4.2934	233

表 8 几种组成二元交互作用系数

组分对的交互作用系数 k_{ij}	N_2	CO_2	H_2S
N_2	0.00	0.00	0.00
CO_2	0.00	0.00	0.12
H_2S	0.00	0.12	0.00
C_1	0.02	0.12	0.08
C_2	0.06	0.15	0.07
C_3	0.08	0.15	0.07
i-C_4	0.08	0.15	0.06
n-C_4	0.08	0.15	0.06
i-C_5	0.08	0.15	0.06
n-C_5	0.08	0.15	0.06
n-C_6	0.08	0.15	0.05

(2) 天然气的凝析和反凝析[35] 对某气藏的天然气来说，当温度压力条件改变时，天然气中的部分烃类可以有液态析出。在开发气藏之前需要通过实验或相态平衡计算绘制出天然气的温度压力相态图，以确定气藏的类型，选择合理的开采方式。一个多元组分的天然气系统的压力温度相态图如图 2、图 3、图 4 所示。图 2 中 C 为临界点；N 点为超过临界压力尚能冷凝的最低温度点；M 为超过临界温度尚能冷凝的最低压力点；ANC 为泡点线；CMB 为露点线；在泡点线和露点线所包围的区域为两相区，两相各占比例可从 ZC、YC、XC 线上所标的液相体积百分数读出。当从 I 点进行等温压缩，经 J、K、N、H 状态即从气体到汽液两相到液相。这就是天然气凝析现象。

在图 3 中露点线与 CT_c 线所包的区域，还有泡点线与 CP_c 线所包的区域，在等温压缩或等压蒸发过程中将出现一种不同于在临界压力和临界温度范围内正常的冷凝或蒸发过程，称之为反凝析现象。如果从气相状态 A 点出发进行等温压缩，当到达 B 点时开始出现液相，到达 E 点后液相又消失了，在 B、E 点之间液相最大点为 D，则 CDM 所包围的阴影区域为反凝析区。同样如果从液态 A 点出发进行等压蒸发，当到达 I 点时开始出现气相，到达 G 点后气相又全部冷凝，在 I、G 点之间气相最大点为 H 点，则 CHN 所包围的阴影区域也为反转凝析区。

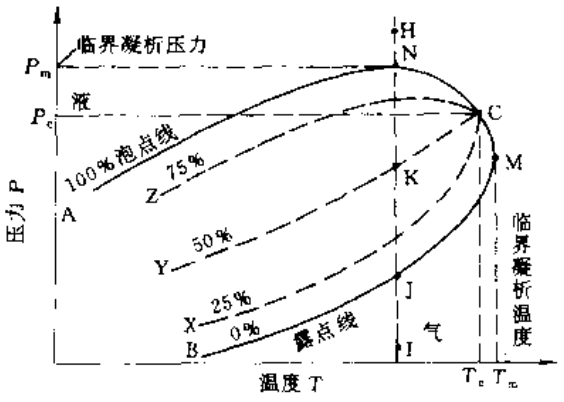


图 2 多组分系统的压力-温度图

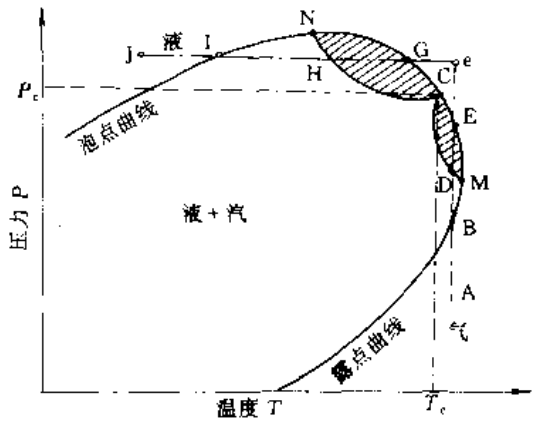


图 3 多组分系统反凝析现象示意图

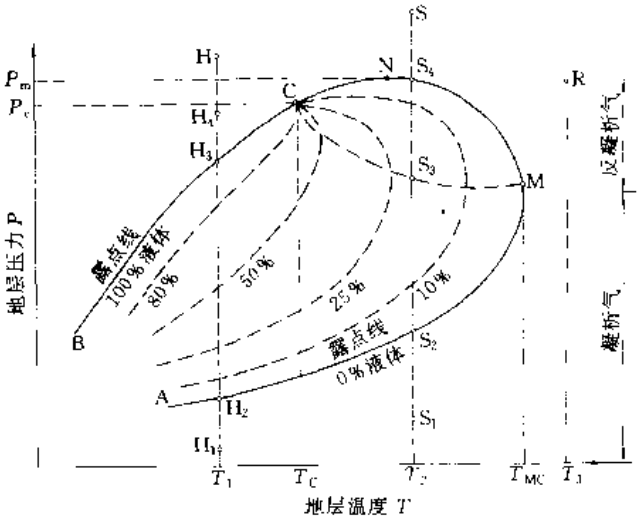


图 4 油气田的压力-温度相图

在实际的情况下，各气田的压力温度图随天然气的组成变化而变化。随着甲烷含量升高 N、C、M 三点距离不断缩小，CH_4 超过 80%，N 点变在 C、M 点之间。图 4 绘出了油气田的压力温度相图，这种图只有 CS_2MN 点包围的一个反凝析区。当从 S 点降压时，会出现冷凝液相，压力降到 S_2 时液相反而消失。用这种图再结合矿藏的温度和压力，可以判断气藏的类型，如果温度和压力处于 R，则为单相气藏，如果处于 H_4 则为溶气油藏。如果处于 S 则为反凝析气藏，对该气藏开采压力不低于 S_4，而分离器的压力最好是 S_3。

(3) 天然气的摩尔质量、摩尔体积、密度、相对密度、比热容、焓和熵 天然气摩尔质量 M_a 等于天然气各组分的摩尔质量乘摩尔分率 Y_i，即 $M_a=\sum Y_iM_i$。天然气的摩尔体积和密度 ρ 要通过上述的任一真实气体方程进行计算。如果用压缩因子校正的理想气体方程，摩尔

体积 V/n 等于 ZRT/P，密度 ρ 等于 PM_a/ZRT。关键还是求天然气的压缩因子，可以通过上述的方法求出天然气的对比温度和对比压力，查图得到压缩因子值。天然气的相对密度 d 等于天然气密度与相同条件下的空气密度之比，在标准状态下（STP）空气密度为 1.293g/cm³。天然气的主要热力学性质有热容、焓和熵，由于天然气是多组分气体混合物，其热力学性质也随组分的变化而改变。组成天然气各单组分气体在不同温度、压力下热力学性质可以从一些手册的图表中查得[35]，然后按该组分含量通过计算求得。这是较简单的方法，例如热容 $C=\sum y_i \cdot C_i$。天然气标准热焓和熵值可用 $H^{\ominus}=\sum Y_i \cdot A \cdot M_i \cdot H_i^{\ominus}$ 求，A 为换算因子，熵 $S^{\ominus}=\sum Y_i S_i^{\ominus} - R\sum Y_i \ln y_i$。要求各温度和压力下之熵值和熵，则要通过状态方程用热力学公式算出 ΔH 和 ΔS，再与标准熵或焓加合而得 $H=H^{\ominus}+\Delta H$，$S=S^{\ominus}-\Delta S$。

（4）天然气的粘度和热导率　天然气的粘度是天然气开采和集输工程中一项重要的物性，可以按专业手册[35]中所列图表及公式按组分加合计算，在常压下粘度的计算式为：

$$\mu_1^a=\sum Y_i\mu_i(M_i)^{1/2}\Big/\sum Y_i(M_i)^{1/2}$$

式中　μ_1^a——常压下天然气动力粘度，mPa·s；

μ_i——相同压力下组分 i 的动力粘度，mPa·s；

Y_i——天然气组分 i 的分子分量；

M_i——组分 i 的分子量。

如果已知天然气分子量和温度，可以在手册中[35]查出天然气在 101.3kPa（1atm）下的粘度。压力对气体粘度影响大，求不同压力或温度下粘度可用视对比温度和视对比压力查出粘度比 μ_a/μ_1[35]而进一步计算出。

上述图表计算原理是使用由 Lobrenz 改进的 Jossi 关联式[53,54]，

$$[(\mu-\mu_1^a)\xi+10^{-4}]^{1/4}=a_1+a_2\rho_r+a_3\rho_r^2+a_4\rho_r^3+a_5\rho_r^4$$

式中　$a_1=0.10230$；$a_2=0.023364$；$a_3=0.058533$；

$a_4=-0.040758$；$a_5=0.0093324$；

ξ——粘度对比化参数，$=\left[\sum Y_iT_{ci}\right]^{1/6}\left[\sum Y_iM_i\right]^{-1/2}\left[\sum Y_iP_{ci}\right]^{-2/3}$；

ρ_r——对比密度$=\rho/\rho_c$；

ρ_c——临界密度$=(V_c)^{-1}=\left[\sum_{i=1}^{i=7}Z_iV_{ci}+Z_7V_{c7}\right]^{-1}$。

用此关联式密度值十分重要，稍有不慎出现较大误差。

天然气粘度计算还采用"对应状态法"。以临界点性质为起始点，离开临界点的物性通过对比性质去表示：$\mu_r(\rho,T)=f(P_r,T_r)$。甲烷有着极为完整的粘度实验数据，可作为参比物质来计算烃类的粘度。对天然气中非烃部分再补充 Ely 和 Hanley 提出的两个形状因子 $\theta(T_r,V_r,\omega)$ 和 $\phi(T_r,V_r,\omega)$ 来校正。求得各组成粘度后再用混合规则计算天然气的粘度。用对应状态法计算可参考专著[55~57]。在一些手册中已将这些计算结果绘成图，可以方便地查取[54]。

天然气的热导率 λ 定义为单位温度梯度下单位面积沿梯度方向传递之热量：

$$\lambda=q/\left(\frac{dt}{dx}\right)\quad \text{kcal/(m·h·℃)}$$

（1kcal=4.1868kJ）

热导率的计算方法与粘度计算类似，也可用对应状态法，可参考专著[58,59]，专著列出了一些图表，可以用 101.3kPa 下天然气的热导率为基础，然后用视对比温度和视对比压力查出热导比以求得。

3.3.　燃烧性质

（1）天然气热值　天然气的热值在天然气销售上十分重要，1m³ 或 1kg 天然气燃烧所发出的热量称为天然气的燃料热值，天然气热值有两种。天然气和空气燃烧，燃烧生成水全部冷凝为液体的热值称之为全热值。燃烧生成水保持汽相的热值称之为净热值。天然气各组分的热值如表 9 所示，求天然气热值 H 可用加合法进行计算后再校正压缩因子。

表 9　天然气的各组分的热值

化合物	全热值（STP）MJ/m³	净热值（STP）MJ/m³	综合系数 $\sqrt{b}$		
甲　烷	39.819	35.883	0.0436	CO_2	0.0640
乙　烷	70.293	64.345	0.0917	空气	0.0202
丙　烷	101.242	93.215	0.1342	CO	0.0217
正丁烷	134.061	123.810	0.1824	He	−0.017
异丁烷	133.119	122.910	0.1744	N_2	0.0164
正戊烷	169.19	156.56	0.2377	O_2	0.0270
异戊烷	167.53	156.99	0.2276		
正己烷	208.70	193.38	0.283		
正庚烷	265.22	245.98	0.283		
硫化氢	25.336	23.353	0.0985		

$$H_0=\sum Y_iH_i^a,\quad H=H_0/Z,$$

而 $Z=1-\left(\sum Y_i\sqrt{b_i}\right)^2+(2Y_H-Y_H^2)\times 0.005$

式中　$\sqrt{b_i}$——天然气除氢以外其他组分的综合系数；

Y_H——天然气中氢的摩尔分数。

温度和压力校正用下面方程校正，$H_T^a=(273.2\times P/Z_T^aT)\times H$[35]。

（2）天然气的可燃极限[35]　空气与天然气混合，在一定浓度范围内，如遇明火就会发生燃烧和爆炸。在一定条件下天然气和空气混合物有两个可燃极限，低限是混合物燃烧时天然气最低浓度；高限则是混合物可能进行

燃烧时天然气最高浓度。天然气的燃烧极限可以根据各组成纯质的燃烧极限值 L 用加合律进行计算

$$L=100/\sum\frac{V_i}{L_i}\%\ (体积)$$

式中 V_i——体积浓度；

L_i——纯物质燃烧下限，CH_4 为 5.0%；C_2H_4 为 3.2%；C_3H_8 为 2.4%；C_4H_{10} 为 1.9%；C_5H_{12} 为 1.6%；H_2S 为 4.3%。

压力对天然气-空气混合物可燃极限有影响，图5和图6给出0～200MPa绝压下的可燃性极限值，图中阴影部分为可燃区。气体燃烧时燃烧波缓慢传播，如果在火源附近传播速度大于900～3000m/s时，会形成爆震波，从而引起爆炸。

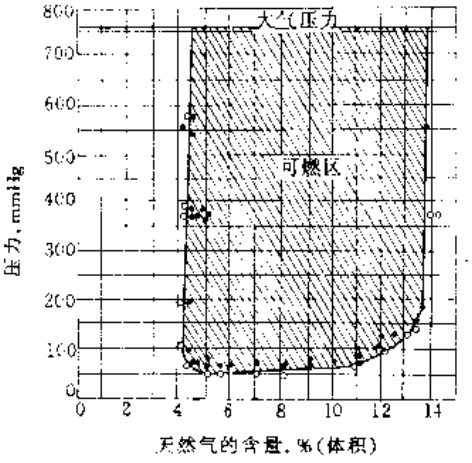


图5 在低于0.101MPa（1atm）时压力对天然气-空气混合物可燃性极限的影响

1mmHg=133.322Pa

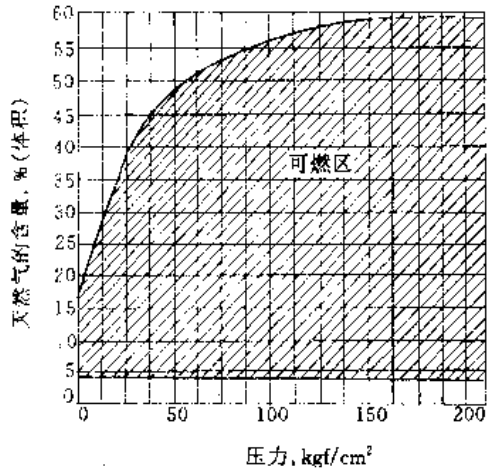


图6 在高于0.101MPa（1atm）时压力对天然气-空气混合物可燃性极限的影响

1kgf/cm²=98.0665kPa

3.4. 天然气水合物[13,47,60,61]

1810年汉弗莱·戴维（Humphrey Davy）发现天然气水合物，近半个世纪人们才逐渐认识到天然气水合物在天然气输送和天然气气藏中的重要作用。天然气水合物是晶体，其晶格为笼形结构，并分为Ⅰ型和Ⅱ型两种。Ⅰ型水合物为立方晶胞含46个水分子，由14个五元环和2个六元环形成的笼面组合而成。Ⅱ型水合物的立方晶胞含136个水分子，由16个五元环和4个六元环形成的笼面组合而成。水合物晶体形成主要依赖于氢键，晶体要稳定必须有气体分子处于空腔之中。甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、硫化氢、氩、氪、氙等均可处于空腔之中。甲烷和乙烷在Ⅰ型结构中稳定，但只要1%的丙烷存在，Ⅰ型即转变为Ⅱ型结构。丙烷、丁烷只能存在于Ⅱ型结构之中。水合物晶格特性见表10。水合物结构如图7所示。水合物的生成条件可用甲烷-水的相图来表达，从图8可以看出，0℃时必须在2.6MPa压力下才能形成水合物，在30℃时要求压力达到100MPa，因此在自然界中20℃以上的地层表层很难形成水合物。这种温度下如果在海洋中要在2000m深度才能生成。西西伯利亚麦索亚赫地区气温-10℃左右，其天然气水合物在250～800m之间。水合物的许多物理性质与冰相似，在8MPa压力下，水合物中含天然气100m³/m³，20MPa压力下约含250m³/m³。

表10 水合物晶格特性

项 目	Ⅰ型结构	Ⅱ型结构
空间群	$Pm3n$	$Fd3m$
每个晶胞水分子数	46	136
每个晶胞小空腔数	3	16
大空腔数	6	8
空腔半径，nm（Å）		
小腔	0.397（3.97）	0.391（3.91）
大腔	0.430（4.30）	0.473（4.73）
晶格参数	11.97～12.15	17.14～17.57
空腔中容纳的典型气体	甲烷、乙烷 H_2S、CO_2、N_2	丙烷、异丁烷 正丁烷、新异戊烷

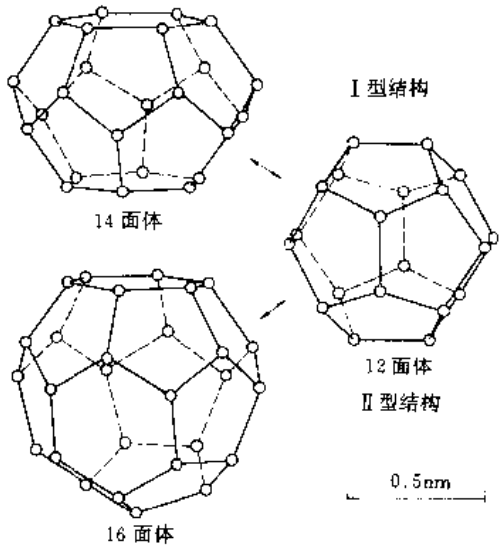


图7 天然气水合物结构

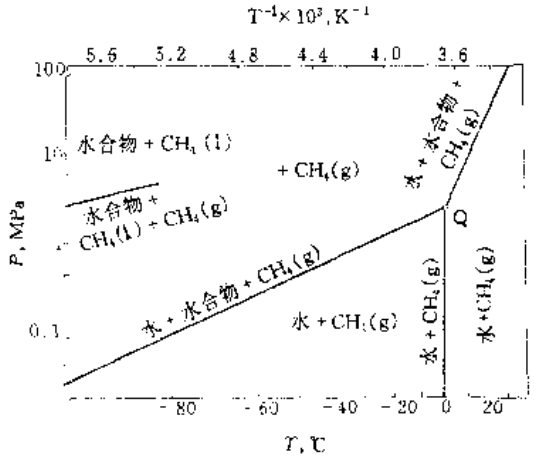


图 8　甲烷-水的相图

1934 年哈默施米特(Hammershmidt)发现天然气管道堵塞是由水合物造成，这以后对水合物的抑制和离解进行了许多研究。除了采用调节温度和压力或控制水蒸气含量使之满足不生成水合热的热力学条件外，加入电解质或醇类到天然气中使水分子围绕电解质离子或有机分子缔合，而避免水分子自身缔合为水合物。常用醇类有甲醇、乙二醇、二甘醇，电解质防冻剂有氯化钙水溶液(>26%)、氯化镁水溶液 (>23%)、氯化钠水溶液(>22%)、硝酸钙水溶液 (>34%)。通常用计量泵通过喷嘴喷入与天然气形成较大的接触面。甲醇不予回收保留于天然气中；二甘醇、乙二醇回收再次使用；用无机盐要注意冰盐混晶的形成，它也可以堵塞输送管道。

4. 矿场集输和净化[35]

各气井所采天然气要经过简单的预处理和计量才通过集气管网输送到集气站，再经脱轻烃、脱水等处理后经门站输送到天然气净化工厂。该过程称为矿场的集输。若天然气中含有硫化氢等有害组分，则还需在净化工厂中进行严格的脱硫脱水，使之达到管输气质标准，才能通过天然气干管输送到用户。各国天然气质量标准见表 11[32]。

4.1. 集气管网

规划集气管网要根据气田储量、面积、构造形状、产层数、产气层特性、井分布、产气量、井口压力和气体组成中有无凝析油和有害组分等的特点来安排。集气管网由气井、集气站、气田门站或处理厂组合而成。每一个集气站一般下辖 10 个以下的气井。从气井到集气站管网形式可为枝状、环状或放射状。天然气预处理的液烃回收可集中在集气站进行或者各集气站仅进行防冻、分离、计量，液烃回收集中在总站或门站进行。

4.2. 井场预处理装置

井口采出的天然气带有一部分液体和固体杂质，如岩层粉尘、凝析油、水或地层水。这些杂质危害性很大，不仅腐蚀设备而且易于引起管道堵塞需要处理。一般井场采用分离设备是重力分离器和旋风分离器，前者可分离 10～30μm 直径的微粒，后者可达到分离 5μm 直径的微粒。但是这些分离器的分离效率受压力、流量波动的影响，气流中夹有股水时，水撞击器壁飞溅到中心旋流而被夹带出来，也影响分离效果。其他如扩散式、螺道式等分离器也常采用。有时串联使用两级分离。为了防止水合物生成后堵塞管道，井口设有注入防冻剂的装置和提高天然气温度的加热炉。天然气流量测定使用最多的是锐孔板差压流量计，目前国际标准化组织 (ISO)，及各主要

表 11　天然气质量标准

国　别	英　国	荷　兰	法　国	美　国	中　国
企　业	British Gas (第二组)	Gas Unie	Gaz de France	AGA	SY7514 -88 [④] I
H_2S, mg/m³	5	5	7	5.7	6　20
硫醇硫, mg/m³	6/16[①]	15	16.9	11.5	
总硫, mg/m³	120/150[②]	150	150	22.9	150　270
CO_2, % (摩尔)	2	1.5	3	3	3　3
O_2, % (摩尔)	0.5/3[③]	0.5	0.5	3	
水露点/含量, ℃/ (mg/m³)	管线压力下地面温度	−10/	/55	/110	无游离水
烃露点, ℃	管线压力下地面温度	−5			

① 线下为短期容许值。但实际上该公司所有天然气的硫醇硫含量均未达到≤6mg/m³ 的水平。
② 线上为湿分配管、线下为干分配管容许值。
③ 美国气体协会 (AGA) 对“其他气体”的要求是：对输送及利用无有害影响。
④ SY7514　88 共有 I、II、III、IV 四级标准。

业国家均已制定了标准孔板流量计的有关法规，只要按规定执行其计量精度就可保持在允许的误差范围。近年来涡轮流量计等已逐步推广应用。井场预处理流程示意图如图9所示。

4.3. 含凝析油天然气的分离

凝析油分离装置一般采用低温分离，一种是利用天然气的压力采用等焓节流过程制冷，另一种是采用等熵过程用膨胀机来制冷。冷量不足时增加其他冷源。冷凝分离装置分段进行，先回收井场（气井1，2，3）来气所含水、二甘醇防冻剂和凝析油，再回收低温下析出的冷凝轻烃，冷凝物再通过分馏塔分离提纯。图10为凝析油低温分离流程示意图。

4.4. 脱 水[101]

对管输天然气各国因其地理条件和管输压力不同对

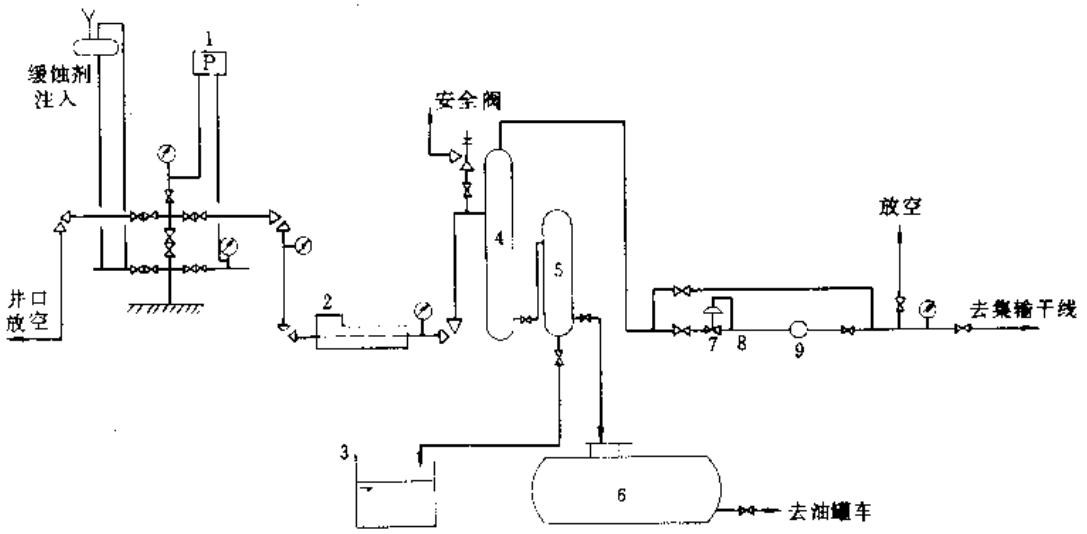


图9 单井集气流程示意图

1—油套压力记录仪；2—水套加热炉；3—量水池；4 分离器；5—计量罐；6—量水槽；7—调压阀；8 温度计；9—锐孔板

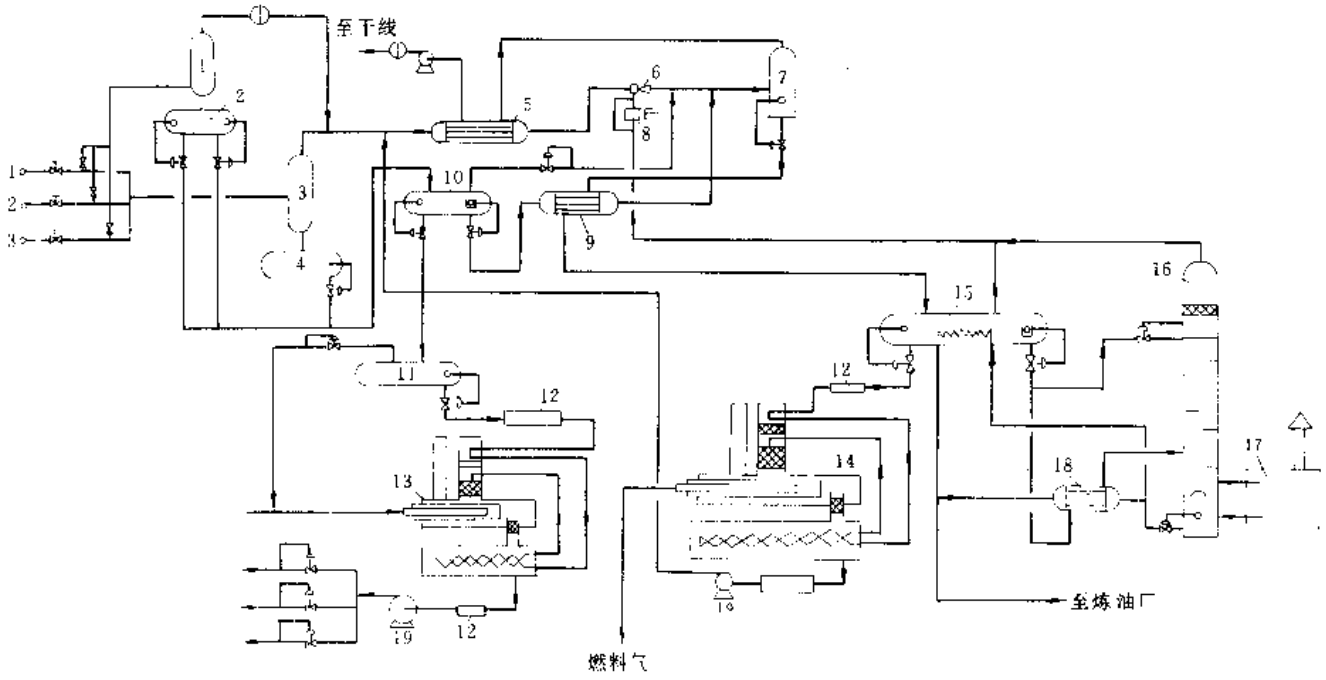


图10 含凝析油天然气低温分离流程示意图

1 分离器；2—油计量罐；3 一级分离器；4—凝析液储罐；5，9，18 换热器；6 喷射器；7—低温分离器；8，20 压缩机；10，15—三相分离器；11 容器；12—机械杂质过滤器；13，14 甘醇再生装置；16—脱乙烷塔；17 加热炉；19—泵

天然气中水含量也要求不同。各国指标见表 11，前苏联北部较冷天然气露点定为－30～－35℃，南部定为－5～－15℃（5.0MPa）。根据标准要求选择不同的脱水方法。天然气脱水方法有溶剂吸收法和固体吸附法两大类。溶剂吸收法中主要有甘醇法，以乙二醇、二甘醇、三甘醇等为脱水溶剂，装置流程由吸附系统和溶液再生系统组成，这些方法可使天然气露点降到 -15℃左右。图 11 列出三甘醇脱水流程。该法应用最广泛，美国 85%脱水装置使用三甘醇法（TEG）。$CaCl_2$ 水溶液法则用在严寒地区。固体吸附法以氧化铝、硅胶、分子筛等为吸附剂，也可采用两种复合床。装置是二塔或三塔变温吸附装置，固体吸附法脱水效率高，露点可降到－20℃以下。但是由于再生时升温解吸而吸附前又要降温，装置温度周期长，加上吸附剂体积大，因此只适用于较小规模的脱水过程。对压力高、气量大的脱水装置仍以溶剂吸收法为主，若对脱水深度要求十分苛刻，则采用两者相结合，先溶剂法脱水后再用吸附法，延长吸附剂使用周期。图 12 列出天然吸附脱水的流程图。天然气脱水技术日趋成熟，表 12 概括了常用四种方法的基本情况。脱水工艺近年来的主要技术进展是解决 CO_2 驱油伴生气因 CO_2 溶于三甘醇中带来的问题，以及采用共沸再生、减压再生等工艺降低三甘醇再生液的水含量，提高脱水深度。

4.5. 脱硫和硫黄回收[63～67]

（1）脱硫　天然气中含有各种形态的硫化物，对天然气输送管道腐蚀威胁很大，因此需要在管输前集中脱硫。各国对管输天然气允许含硫量都有其标准（见表 11）。多数国家要求含 H_2S（STP）5～6mg/m³，总硫量（STP）不超过 100～150mg/m³，CO_2 不超过 3%。中国在设计四川长距离输气干线时，要求 H_2S 含量（STP）不超过 20mg/m³。这样的硫含量对于天然气化工利用还是太高，因此各化工厂要根据自身的工艺需要增加对 H_2S 和有机硫的精脱硫装置。

天然气中硫是硫资源的一大来源，全世界天然气中回收的硫约占总硫产量 39.9Mt/a 的 1/3。中国硫资源并不丰富，回收天然气中的硫更为必要，目前从天然气中回收硫已占总产量的 1/5。

天然气中含有 CO_2，与 H_2S 同为酸性气体，脱除 H_2S 过程往往伴有 CO_2 的脱除，但两者的脱除要求有很大的差异，因此天然气中 H_2S/CO_2 比例高低，在选择脱硫方法上是一个重要因素。可用于天然气脱除酸性气体的方法有数十种之多，有化学溶剂法、物理溶剂法、化学-物

表 12　天然气脱水方法

方　法	三甘醇	二甘醇	分子筛	$CaCl_2$ 水溶液
工艺性质	连续吸收再生	连续吸收再生	吸附再生切换	定期更换
露点降，ΔC	40～60	<30	可达>120	14～40（变化）
能　耗	中　等	中　等	高	低
投　资	中　等	中　等	约为三甘醇法的三倍	低
环境问题	无	无	无	有废液问题

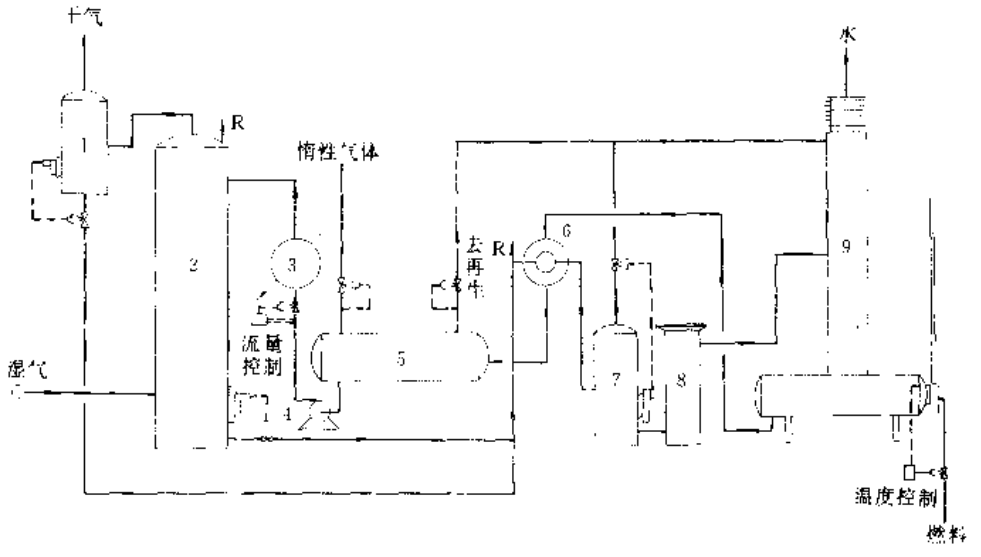


图 11　处理量较大的天然气三甘醇脱水装置流程

1—雾沫分离器；2—吸收塔；3—冷却器；4—泵；5—贮罐；6—热交换器；7—闪蒸器；8—过滤器；9—再生塔

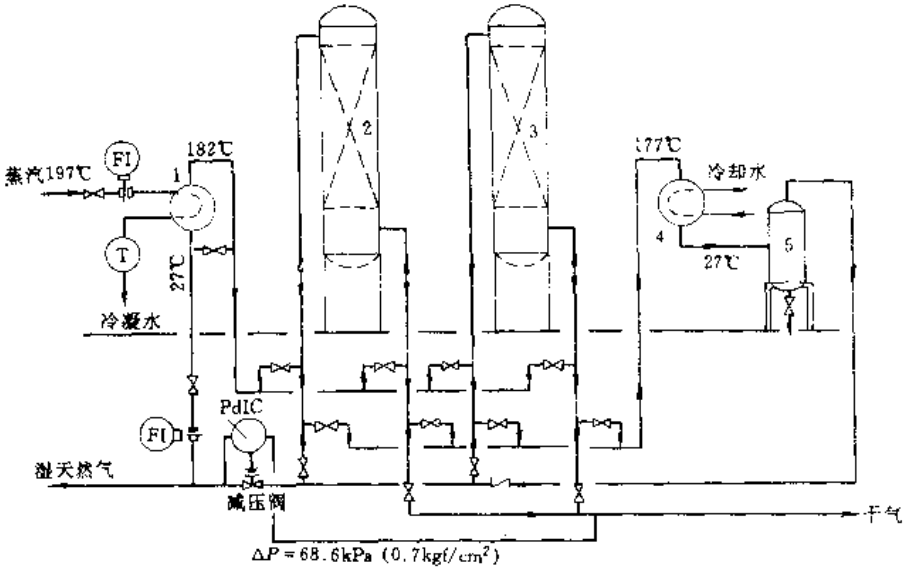


图12 典型高压天然气吸附脱水流程图

1—再生气加热器；2—1号干燥塔；3—2号干燥塔；4 再生器冷凝冷却器；5 分离器

表13 各类天然气脱硫方法

类 别	方 法	方法原理	主要特点
化学溶剂法	MEA、DEA、SNPA-DEA、Adip、Econamine、MDEA、FLEXSORB、Benfield、Catacarb 等	靠酸碱反应吸收酸气，升温吐出酸气	净化度高，适应性宽，经验丰富，应用广
物理溶剂法	Selexol、Purisol、Fluor Solvent 等	靠物理溶解吸收及闪蒸吐出酸气	再生能耗低，吸收重烃，高净化度，需有特别再生措施
化学-物理溶剂法	Sulfinol (-D、-M)、Selefining、Optisol、Amisol 等	兼有化学法及物理法二者的特点	脱有机硫好，再生能耗较低，吸收重烃
直接转化法	Stretford、Sulfolin、Lo Cat、Sulferox、Unisulf 等	靠氧化还原反应将 H_2S 氧化为元素硫	集脱硫与硫回收为一体，溶液硫容低
非再生性法	Chemsweet、Sulfa、Treat、Sulfa、Srub Slurrisweet、Sulfacheck 等	与 H_2S 反应，定期更换	简易，废液或废物需妥善处理
膜分离法	Prism、Separex、Gasep、Delsep 等	靠气体渗透速率不同而分离	能耗低，适于处理高 CO_2 气
低温分离法	Ryan-Holmes、Cryofrac	靠低温分馏而分离	用于 CO_2、EOR 伴生气

理溶剂法、直接转化法、非再生法和80年代工业化的膜分离及低温分离法等。表13列出有代表性的工艺及其脱硫原理与主要特点。

天然气脱硫中应用较广泛的主要方法有MEA法、SNPA-DEA、Sulfinol法、Econamine法和80年代迅速发展的MDEA法等。其简要情况示于表14。在选择方法时要根据天然气中有机硫化物的形态和 CO_2 含量，像COS、CS_2、RSH和 CO_2 存在会引起MEA、DEA、Sulfinol法吸收液的变质。MDEA法对 CO_2 存在下 H_2S 脱除有选择性，脱硫塔排放气 H_2S 浓度易满足常规克劳斯装置的要求，近年发展较快。在中国四川川东天然气净化总厂和垫江分厂原设计使用DIPA-环丁砜法，由于天然气中 H_2S/CO_2 比发生较大的变化，因而均改为MDEA法。MDEA装置在中国已有8套。MDEA有显著的节能降耗效果，既可在压力下用于处理天然气，也可在常压下用于酸气或克劳斯尾气提浓，还可与环丁砜等组合，同时脱除有机硫。多乙二醇二甲醚法（Selexol）也由于能脱除高 CO_2 中的 H_2S，又能脱除部分有机硫，也很有前途。一些非再生性的脱硫方法对于低 H_2S 的小股气流有较好的适应性，例如Sulfa Treat工艺和Chemsweet工艺已推出上百套的小装置。

湿法脱酸性气体装置主要由吸收系统和再生系统组成，图13绘出醇胺法脱硫的工艺流程。

天然气由吸收塔下部进入与醇胺液逆流接触，净化天然气由塔顶排出。吸收酸气后的醇胺液经闪蒸罐放出吸收烃类，再经换热器升温到82～94℃后进入再生塔上

表 14　国外天然气脱硫的主要方法

方　　法	MEA	SNPA-DEA	Sulfinol	MDEA	Econamine
化学溶剂	MEA	DEA	DIPA MDEA	MDEA	DGA
物理溶剂			环丁砜		
胺液浓度，%（重量）	15～25	30～40	30～50	20～50	60～70
酸气负荷，摩尔/摩尔	0.3～0.5	>0.5	>0.5	0.4～0.7	<0.5
脱有机硫效率，%	差	差	80～95	差	脱 COS、CS_2 好
选择脱硫能力	无	无	D 无，M 有	有	无
溶解烃量	少	少	较多	少	较多
再生难易程度	难	较难	较易	易	难
腐蚀性	强	较强	较弱	弱	强
中国应用领域	天然气、 炼厂气等	炼厂气	天然气、 合成气	天然气、 克劳斯尾气	无

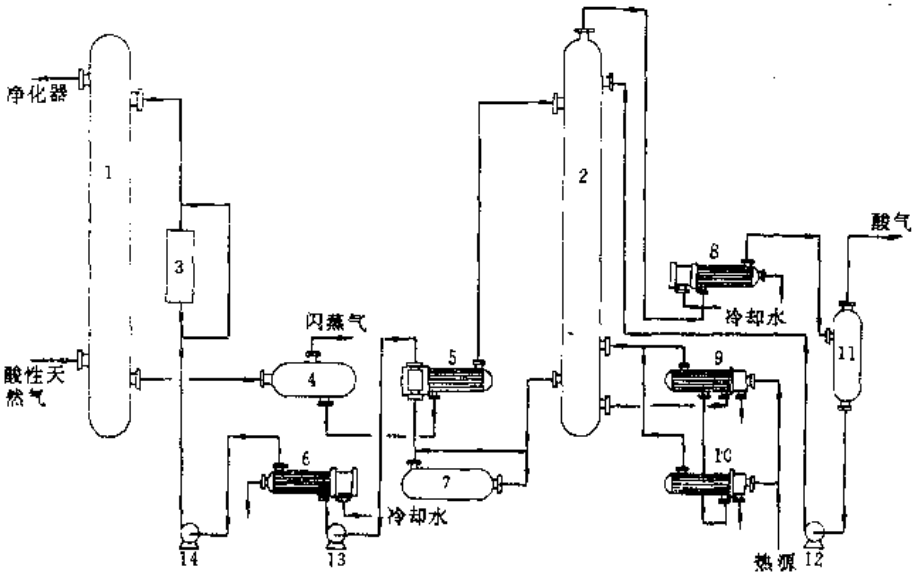


图 13　醇胺法净化天然气装置基本流程

1—吸收塔；2—再生塔；3—过滤器；4—闪蒸罐；5—换热器；6—冷却釜；7—平衡罐；8—冷凝冷却器；9—重沸器；10—复活釜；11—回流液贮罐；12—回流泵；13—胺液升压泵；14—胺液循环泵

部与上升蒸汽进行汽提，釜温 107～127℃。再生后醇胺液由塔底流出，经冷却器、过滤器后循环回吸收塔使用。再生塔尾气冷凝脱水后送至硫黄回收装置。冷凝水送回再生塔。

(2) 硫黄回收　从脱硫装置排出的高浓度 H_2S 气回收硫黄主要采用克劳斯法(Clous)。克劳斯法中又分为单流法和分流法。当酸气中 H_2S 含量大于 25%可选用单流法，该法是将酸气全部进入燃烧炉，供适量空气使酸气中 H_2S 仅 1/3 生成 SO_2，剩下 2/3 的 H_2S 与生成的 SO_2 反应生成硫黄。反应温度 1100～1600℃，H_2S 的转化率为 60%～70%，经冷却分离后，气体再经过多级催化转化器使 H_2S 和 SO_2 在催化剂作用下进一步转化，硫黄收率可达 95%左右。当酸气中 H_2S 含量 15%～25%时选用分流法。1/3 酸气进入燃烧炉完全燃烧生成 SO_2，温度只达到 1000℃，燃烧气与剩余 2/3 的 H_2S 与 SO_2 反应生成硫黄。反应温度 1100～1600℃，H_2S 的转化率为 60%～70%，经冷却分离后气体再经过多级催化转化器使 H_2S 和 SO_2 在催化剂作用下进一步转化。硫黄回收率达 92%左右。当酸气中 H_2S 含量低于 15%时，可以增加酸气提浓装置处理酸气以提高 H_2S 浓度，或采取入炉空气和酸气预热并引入一部分燃料气以维持燃烧炉中 H_2S 的稳定燃烧，这就是阿莫科法硫回收工艺。克劳斯法的工艺流程见图 14 和图 15。图中各转化器内装填铝土矿型的催化剂，也可使用活性 Al_2O_3，它对 COS 和 CS_2 有较好的

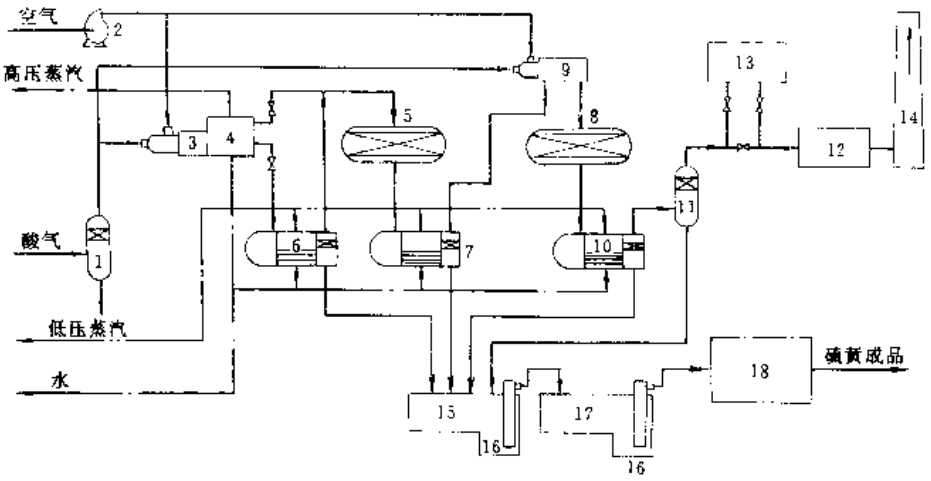


图14 单流法工艺流程图

1—分离器；2—鼓风机；3—燃烧炉；4—废热锅炉；5—一级转化器；6—一级冷凝器；7—二级冷凝器；8—二级转化器；9—酸气再热炉；10—三级冷凝器；11—捕集器；12—尾气灼烧炉；13—尾气处理；14—烟囱；15—液硫贮槽；16—液硫泵；17—液硫脱气；18—硫黄成型

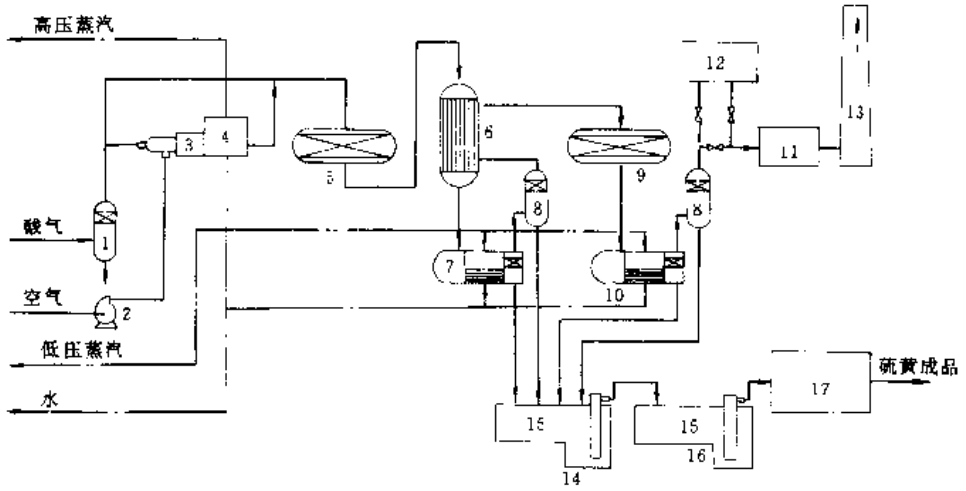


图15 分流法工艺流程图

1—分离器；2—鼓风机；3—燃烧炉；4—废热锅炉；5—一级转化器；6—换热器；7—一级冷凝器；8—捕集器；9—二级转化器；10—二级冷凝器；11—尾气灼烧炉；12—尾气处理；13—烟囱；14—液硫贮槽；15—液硫泵；16—液硫脱气；17—硫黄成型

水解能力。当酸气中存在有毒物质还要外加必要的措施，例如增加活性炭吸附重烃以避免转化炉催化剂结炭。

克劳斯法回收硫黄装置尾气中尚有含量达10000~40000mg/m³的硫化物，对于大型的硫回收装置直接灼烧排空为环境保护法规所不允许。因而还需增加尾气处理装置降低排气中之硫含量达到环保要求。硫回收尾气的处理方法可分为洗涤法和干床法。洗涤法常用的如斯科特（Scot）法、比冯（Beavon）法，还原吸收法将尾气中SO_2还原为H_2S再用溶剂吸收；干床法中常用的如萨弗林法（Sulfreen）、CBA法、MCRC法等，其作用原理都是在低于硫露点温度下延伸克劳斯反应。经上述这些方法处理后总的硫回收率达到99%以上。

5. 贮 运

天然气的输送以管道输送为主，对于长距离海上运输则液化后用液化天然气船运送。为了解决供气负荷的调节，需要建贮气库。最经济的是利用枯竭的油田或气田。在靠近消费地区为了解决城市民用气调峰问题，建立一些地面金属贮罐或地下贮气罐贮存天然气或液化天然气。前苏联在1975年地下贮气库贮气43km³，是当年天然气总产量的17%。1977年美国贮气库贮气200km³，为当年产量的30%。

5.1. 管道输送[65~73]

随着天然气开发和利用，天然气管道输送发展极快。1991年全世界输气管道总长度已超过120×10^4km。美国约46.4×10^4km；欧洲约34.8×10^4km；前苏联21.9×10^4km。

输气管道压力过去大多为5.0MPa，前苏联最高7.5MPa，美国8.8MPa。管径普遍采用ϕ1020mm，有的使用ϕ1420mm。对海上气田例如北海气田海底管道采用ϕ810mm和ϕ914mm的管子，深度150m，总长1000km。

天然气输送过程中，每隔70~140km设置增压站，站内单机容量大多为2200kW，近年来使用天然气燃气轮机与离心式压缩机组，单机容量已超过36000kW，压缩比为1.4。前苏联1990年输气线总长21×10^4km，46个地下贮气库，6座气体加工厂，891座增压站，总机功率约5×10^7kW，联接200多个气田，输送压力7.4MPa，直径ϕ1473mm的管道已占总管道25.4%。

长距离输气管道的末段，即最后一座压缩站到终点配气站设计时要根据日常用量的波动幅度，赋予一定的贮存能力，才能使管道全线在最大通过能力下稳定运转。

输气管道的强度、韧性和可焊接性是管材选择的三项基本指标。为了减少焊接，单管长度应不小于10~12m。输气管线建设的经济性是要在流量、直径、压力、压缩比等参数所带来费用上的优化求佳。在输气管道上除增压站外还要设置必要的净化装置、线路切断阀、清管装置、管路分水器和防止水合物装置。输气管内壁受着天然气中硫化物的腐蚀，管道外壁受大气或土壤的电化学腐蚀，因此防腐蚀措施十分重要。外壁的防腐措施是采用防蚀绝缘层增加管壁和土壤间的过渡电阻，对长输管道外加电源阴极保护。管内壁的防蚀除控制气体中H_2S和水的含量之外，有的管道内壁要采用环氧类树脂涂层，除防蚀外尚可降低输气管的磨阻。

5.2. 液　化[74~77]

天然气采用低温液化，液化后容积缩小约600倍便于长途运输，60年代后成为一个新兴工业，发展十分迅速。目前世界液化天然气（LNG）产量为72km^3，预计2010年可能增至170km^3。液化过程也用于天然气中氦气的回收[78~80]。天然气液化装置按其使用目的划分为基本负荷型和调峰型两种。基本负荷型装置全年运行，规模较大，主要供出口液化天然气，这种液化厂有完整的配套系统，包括贮槽、港口、栈桥、装运设备并在相应输入国有港口、取货站、卸货设施及贮槽、再汽化装置与分配网，从生产到销售构成完整的系统。调峰型装置仅用于调节高峰负荷，如民用气冬季和夏季之间的负荷差，一般生产能力较小。还有装在轮船上的移动式液化工厂，专供海洋钻、探、采油平台之用。

天然气液化技术始于1917年，美国凯波特（Cobot）获得第一个天然气液化贮存和运输专利。同年建成第一个天然气液化提氦的工厂。1937年美国埃吉登（Egerton）提出用液化天然气调节城市供气高峰负荷。天然气液化装置由净化和液化部分组成，气体净化后要求达到以下指标（mg/m^3）：$H_2S\leqslant1$、有机硫$\leqslant120$、$CO_2\leqslant50$、$H_2O\leqslant0.5\sim1$、C_5以上烃类$\leqslant50$。液化过程有采用焦尔-汤姆逊效应的林德循环或用膨胀机制冷的克劳德循环。用这些原理组合成三种制冷循环型式，即阶式制冷，混合制冷和膨胀机制冷。只有在小型液化装置中才采用简单的林德过程或斯特林（Stirling）过程作为制冷流程。

（1）阶式制冷循环　采用甲烷、乙烯、丙烷三种制冷剂各为一系统，在不同压力下节流使冷剂处于不同的温度段，藉以逐步地把天然气从常温冷却到液化温度。每一种冷剂又可分为几个温度级，这样使得制冷剂的阶梯形焓值温度曲线尽量地接近于天然气的焓值温度曲线，以减少两者之间的温差，从而减少不可逆损失，以提高制冷循环的热效率。该法能耗低，可靠性高，但需要三台大容量的压缩机，而且热交换器多，分离器多，投资较高，在70年代以后很少采用此流程液化天然气。

（2）混合冷剂循环　在阶式循环上进一步演变而来，冷剂采用一种气体混合物，常用组分有氮、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷和戊烷，视原料气组分而调整。混合冷剂只需一台压缩机压缩后逐级冷却节流，使天然气达到阶式循环的目的。这种工艺又有三种变型：一种是混合制冷剂从系统中的天然气凝液取得，称之为Tealarc循环，这是一种开式循环，起动时间较长；另一种称为Price循环，用氮和C_1-C_5烃类混合冷剂；第三种是美国空气产品和化学品公司开发的MCR循环，制冷剂为N_2、C_1、C_2、C_3四种组分，工艺采用丙烷预冷和混合冷剂循环工艺。

（3）膨胀机制冷循环　通过膨胀机致冷使天然气液化。一种系统用原料气直接膨胀，另一种是用氮和甲烷为致冷剂，用膨胀机膨胀致冷后间接冷却天然气。当天然气气源总管压力很高而供气总管压力低时用此流程较为有利。由于膨胀机容量限制，所以此流程仅适用于调峰型装置。80年代世界上几大液化基地的情况如表15所示。

5.3. 液化天然气的贮存和运输[72,81]

1955年康斯托克国际甲烷公司（Constock Intetnation Methane Ltd.）致力于研究跨海运输液化天然气。1957年英国建立了液化天然气接收站，用于贮存运来的液化天然气以补充城市煤气之不足。1959年世界上第一艘天然气液化船“甲烷先锋号”试航，将液化天然气由美国路易斯安娜州运至坎威岛。1964年甲烷普林塞斯号和甲烷普罗格列斯号投入使用，载重12kt，压舱容积13.5×10^4m^3。近年来金属膜衬里技术和屏蔽层技术发展，法国生产46艘甲烷运输船，贮罐总容积每艘达到

表15 世界上运行中的基本负荷型液化天然气基地

公 司	地名,国名	生产能力(STP) m^3/d	套数	前处理设备	液化制冷循环	LNG贮槽型式及容量	运转年月
CAMEL	ARZEW 阿尔及利亚	5.4×10^5	3	MEA脱酸性气 D.E.G.铝胶脱水	甲烷、乙烯、丙烷阶式循环 TECHNE	11000kL地上二重壳三台 38000kL沟上式一台	1963～1964
PHILLIPS-MARATHON	KENAI 美国,阿拉斯加	4.7×10^5	2	MEA脱二氧化碳 分子筛脱水	甲烷、乙烯、丙烷阶式循环	35800kL地上二重壳三台	1969
ESSO-LIBYA	MERSA EL BREGA,利比亚	10.8×10^6	2	Catacarf脱酸性气 分子筛脱水	MCR APCI	48000kL地上二重壳二台	1970
BRUNEILNG	LUMUT 文 莱	20.1×10^6	5	Sulfinol脱酸性气 分子筛脱水	丙烷预冷MCR APCI	6000kL地上二重壳三台	1972～1973
SONATRACH	SKIKDA-I 阿尔及利亚	11.5×10^6	3	MEA脱酸性气 铝胶分子筛脱水	二级压力Tealarc TECHNIP AIRLIQUIDE	56000kL地上二重壳二台	1972
ABU DHABI GAS LIQUFFACTION	DAS ISLAND 阿布扎比	9.4×10^6 丙烷 650000t/a 丁烷 420000t/a NGL 220000t/a 硫黄 23000t/a	2	BENFIELD 脱酸性气 分子筛脱水	丙烷预冷 MCR APCI	150000kL地上二重壳二台	1977
PERTAMINA-HUFFCO	BADK 印度尼西亚,东加里曼丹	12.1×10^6	2	MEA脱酸性气 分子筛脱水 活性炭除水银	丙烷预冷 MCR APCI	95400kL地上二重壳四台	1977
SONATRACH	ARZEW-I 阿尔及利亚	29.5×10^6	6	MEA脱二氧化碳 分子筛脱水	丙烷预冷 MCR APCI	100000kL地上二重壳三台	1978
BERTAMINA-MOBIL	ARUN 印度尼西亚,北苏门答腊	16.1×10^6	3	活性炭除水银 BENFIELD脱酸性气,分子筛脱水	丙烷预冷 MCR APCI	127000kL地上二重壳四台	1978
SONATRACH	ARZEW-2 阿尔及利亚	27×10^6	6	MEA脱酸性气 分子筛脱水	丙烷预冷 MCR APCI	100000kL地上二重壳三台	1981
SONATRACH	SKIKDA-2 阿尔及利亚	3.9×10^6	1	MEA脱酸性气 分子筛脱水	PRICO PRITCHARD		1979

$130\times10^3m^3$[42]。英国DreeDry航运公司拥有71艘甲烷船[83]，输送能力$75\times10^5m^3$。预计2010年前将建新船20艘，每艘输送能力达$2.34\times10^5m^3$。

液化天然气的短途运输使用槽船、公路槽车和铁路槽车。槽船容量在万吨以上。公路槽车和铁路槽车容量各国有其规定，美国铁路槽车为50t而公路槽车为17～20t。槽车多数是双金属罐，内壁用不锈钢或铬镍铁合金(inconel)钢，外壁用碳钢，两层间填充珠光砂或泡沫绝热材料。

调峰用液化天然气贮罐类型有地面金属罐、地面或地下预应力混凝土贮罐和地下冻土贮罐。地面金属罐为球形或圆柱形，用双层金属中填保温材料制成。大型罐操作压力≤0.01MPa，有安全阀和防爆膜，周围设防火堤，球罐直径不超过20m。1947年莫斯科建成100多个立式金属贮罐，直径ϕ2.8m，高12m，加上保温层外壳直径ϕ3.6m，安放在混凝土地内。罐容量$50\times10^3m^3$，日蒸发量为0.05%。在西班牙巴塞罗那和美国斯特登岛建有预应力混凝土贮罐，内壁为混凝土或金属与液化天然气接触，外壁为碳钢壳层间填充保温层，此种罐每天蒸发量约为1%。在英国坎威岛、阿尔及利亚等都建造了地下冻土

液化天然气贮罐，较大罐容量达 $191\times10^3m^3$，贮罐深埋在 54m 深处，内层为铝质罐，罐周围为冻土，使用几年后冷冻平衡，可达到较低的冷损失。

6. 综合利用

天然气是人类拥有的重要能源，又是宝贵的工业原料，天然气的利用是使资源转化为经济效益和社会效益的一个环节。天然气是一种混合物，除甲烷之外尚有 C_2～C_6烷烃、硫、氮、CO_2 等，综合利用应包括这些物质的利用。

6.1. 优质清洁燃料

天然气是高热值无污染的理想燃料。广泛用作民用燃料、工业燃料和发电。天然气利用结构见表 16[83]。

表 16　国外近期天然气利用结构

地　区	利用结构，%			
	工业	民用	发电	其他
美国	43.2	26.1	13.6	17.1
前苏联	45.7	13.1	37.3	3.9
西欧	37.3	48.5	14.2	
日本	11.0	38.0	27.0	24.0
世界平均	30	25	23	22

在工业用气中化工用气量仅占 1/3，相当于总结构的 10%左右。美国全部合成氨和甲醇都以天然气为原料。中国天然气利用结构不同，据 1991 年度石油天然气总公司外输商品气的利用结构见表 17[83,84]。造成这个结构的主要原因是天然气在油、天然气、煤三种能源结构中只占 4%，而国外大多在 17%～25%之间，因此将天然气去保证化肥生产之后，其他方面自然就较少。民用燃料比重不到 10%。这种结构随能源结构中天然气的比重增加将发生变化。城市民用比重必将增加。

表 17　1991 年中国商品气利用结构

用　途	化肥等	工业燃料	城市民用	其　他
%	64.7	23.7	9.8	1.8

压缩天然气可作为汽车燃料，前苏联、新西兰、美国和意大利都有压缩天然气汽车。前苏联估计 1995 年加气站将发展到 520 个，供 85 万辆汽车使用，每年替代 6.5Mt 汽油。中国四川已开始使用，南充川中石油天然气勘探开发公司将 40 多辆东风 EQ-140 型汽车改装为压缩天然气车，常年运输原油，统计结果平均耗气量 $27m^3$/100km，每 $1m^3$ 天然气可代替 0.82kg 汽油[85]。而国外可以达到 $1m^3$ 天然气代替 1.0kg 汽油。若将汽车发动机压缩比由 7 增至 10～12，可增加发动机功率 25%～30%[86,87]。

6.2. 天然气中甲烷的化工利用

天然气化工利用最主要是生成合成气制取合成氨、尿素、甲醇。国外 90%的合成氨是以天然气为原料生产。85%甲醇的生产是以天然气为原料。除上述产品外还用于高温裂解制乙炔、炭黑。较小宗的天然气直接利用化工产品有氯甲烷、氢氰酸、硝基甲烷等。天然气化工利用主要产品如图 16 所示。

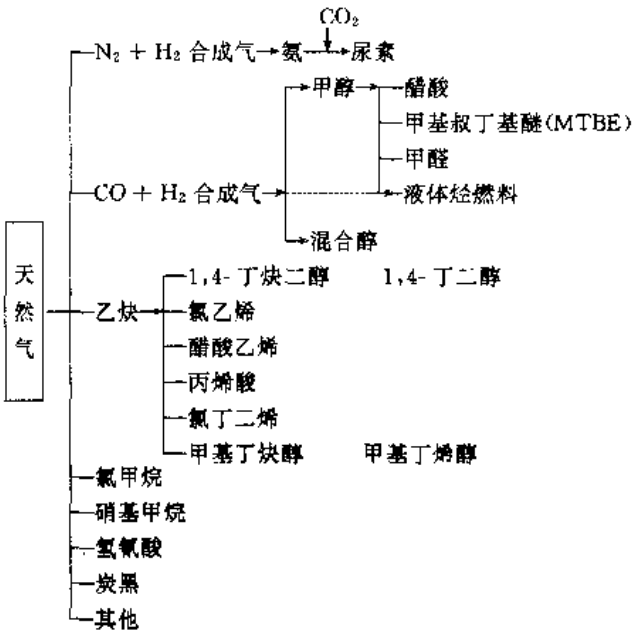


图 16　天然气的化工利用

甲烷的直接利用近年来已成为世界的热门研究课题。值得一提的是甲烷偶联制乙烯；甲烷直接氧化制甲醛。甲烷偶联制乙烯潜在的前景极好，当前存在的问题是催化剂的寿命、产品中组分分离与循环、特殊反应器研制等。甲烷直接氧化制甲醇和甲醛研究虽然通过催化剂和工艺条件研究已大幅度提高了单程收率，但仍然低，尚不能与合成气合成甲醇和甲醇氧化制甲醛传统工艺相竞争。

6.3. 天然气中液态烃的分离与利用[83,88,89]

某些天然气中含有数量较多的 C_2～C_4 甚至 C_5 烃类，要分离和回收这些烃类主要用 6 种方法，不同方法对这些烃类有极不相同的回收率，见表 18，因而回收所得产品组成也不同。美国天然气液态烃分离回收装置所沿用工艺技术的变迁情况如图 17 所示，其构成见表 19。图表中 NGL 为天然气凝液（natural gas liquids），包括凝析油、液化石油气（LPG）等（也含凝析水）的统称。

表 18 不同分离方法 C_2～C_5 烷烃的回收率

方 法	回收率,%			
	C_2	C_3	C_4	C_5
吸收法	5	40	75	87
低温吸收	15	75	90	95
简单冷冻	25	55	93	97
阶式冷冻	70	85	95	100
低温节流	70	90	97	100
低温膨胀	85	97	100	100

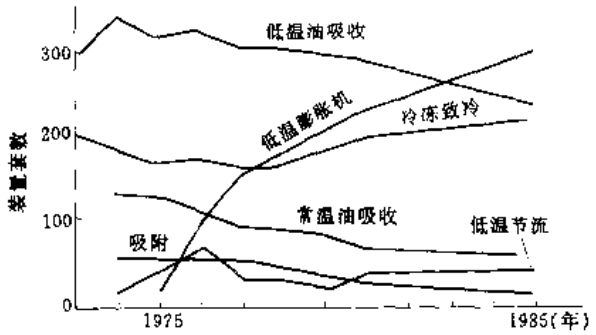


图 17 美国 NGL 回收装置历年变迁情况

表 19 美国 NGL 回收工艺方法的构成

工艺方法	吸收法	低温吸收法	冷冻致冷法	压缩法	吸附法	低温节流法	低温膨胀机法
装置数	55	232	215	15	15	36	273
所占比例,%	6.3	27	25	1.7	1.7	4.3	34
占总气体加工量,%	2.2	46.5	11.4	0.23	2.5	5.5	31.67

乙烷主要用来生产乙烯，其方法有裂解法和催化脱氢法。丙烷、丁烷也有一部分用来生产乙烯。美国乙烯产量 1990 年为 7300kt，占世界产量的 1/3，其总量的 46.3%是用乙烷生产，17.8%用丙烷生产，2.8%由丁烷生产。乙烷、丙烷、丁烷来自天然气。丙烷和丁烷催化脱氢制取丙烯与丁烯也与裂解法一样可以有较好的经济效益，更适合于中等规模。异丁烷脱氢制异丁烯是供给甲基叔丁基醚（MTBE）的主要原料，虽然不能与裂解乙烯时副产异丁烯相竞争，但由于 MTBE 需求很大，所以催化脱氢法也有市场。正丁烷氧化制顺酐技术 1975 年工业化以来，80 年代发展迅速，其成本仅为苯法的一半，美国在 1986 年已完成了由苯向丁烷的全部转换。而顺酐加氢制 1,4-丁二醇已获成功，从正丁烷出发经顺酐制 1,4-丁二醇、γ-丁内酯、四氢呋喃等产品的技术引人注目。

以液化石油气为原料生产芳烃的 Cyclar 法已完成工业试验，总芳烃收率在 60%左右。

凝析油 C_5^+ 的用途主要用于炼厂中配兑为成品油，美国 C_5^+ 凝析油年产量 12000kt，只有 1/4 作为化工原料，大部分去生产成品油。

6.4. 天然气中其他资源的利用[83,90]

天然气中含有硫、氮、CO_2 等，这些资源也尽可能加以利用。氦气是一种战略物资，用于军事及尖端科学，也用于探伤、潜水或分析载体。美国 1986 年从天然气中已提取 $5.4\times10^6m^3$ 纯氦，消耗量达到 $4.2\times10^6m^3$。天然气中含氦量差异甚大，含量达千分之几便有工业提取价值。中国四川威远建有天然气提氦工厂，从天然气出发用低温法提氦。对于含量低的天然气可以在化学加工后的尾气中提取，由于 H_2、Ar 的存在提取过程要复杂一些。硫的回收主要是在净化工厂中以硫黄形式回收。全世界从天然气中回收硫黄达到 15Mt/a。CO_2 过去是通过净化过程分离后排入大气，此项排放量可能达到 20Mt。由于 CO_2 排放引起地球的温室效应，所以应考虑加以利用。在新西兰 Synsol 甲醇工厂将含 CO_2 天然气与不含 CO_2 天然气配兑后再进行蒸汽转化生产碳氢比 $(H_2-CO_2/CO+CO_2)$ 接近 2.1 的甲醇合成气。这是合成甲醇前加 CO_2 的典型，其生产能力达 1.4Mt/a。也可以在蒸汽转化后加入纯 CO_2，这叫后加 CO_2 工艺。有些地区 CO_2 被用来生产液体 CO_2 和干冰；净化很好的 CO_2 可作为饮料的气源，也可作为气体保护焊的气源。由于液体 CO_2 在油田上用于强化采油的效果显著，回收利用天然气中的 CO_2 又有新的前景。

7. 产量和贸易

世界各国天然气产量见表 20[91]。这样多的天然气必须经过贸易和销运途径供应用户，由于各国产量与消费量之间的不平衡，除国内贸易之外，国际间贸易额也很大。1991 年天然气国际贸易额 $3190\times10^8m^3$，液化天然气国际贸易额 $770\times10^8m^3$，两项成交额之和占总贸易额 24.1%，而国内贸易额占 75.9%。目前世界上尚无一个国际性天然气市场，除北美由于管道网完善构成完善的销售系统之外，普遍采用长期合同的方式来进行。长期合同可以减少生产和管输方面巨额投资风险，但是使贸易缺乏弹性。美国在 1980 年以前采用传统的营销方式，即生产者将天然气卖给输气公司，输气公司再将天然气卖给销售公司，由销售公司销售给最终用户。1980 年以后由于市场动力和管道开放导致新的市场机制，输气公司不再完全拥有管道中的天然气，其业务主要是向生产者和用户提供输气和储气服务。1990 年美国各输气公司为用户输气已占总输气量的 80%，生产者将天然气直接卖给输气公司、电站、工业用户和天然气市场经纪人，形成互相竞争局面。美国天然气生产能力过剩，现货交易 1990 年达 50%～60%，期限多在一月之内。

表20　1992年世界各国天然气产量，10^8m^3

国　家	产　量	国　家	产　量
阿根廷	171.7	阿尔及利亚	520.4
玻利维亚	30.5	安哥拉	5.7
巴西	31.2	埃及	89.2
加拿大	1430.4	加蓬	1.0
智利	10.7	利比亚	67.7
哥伦比亚	40.8	尼日利亚	47.1
厄瓜多尔	1.0	突尼斯	2.4
墨西哥	371.4	其他非洲国家	0.3
秘鲁	13.1	非洲合计	733.8
特立尼达	54.1	巴林	46.9
美国	5271.8	伊朗	266.4
委内瑞拉	229.6	伊拉克	16.5
其他拉美国家	0.3	科威特	26.5
西半球合计	7656.6	阿曼	34.6
奥地利	14.4	卡塔尔	89.9
丹麦	38.3	沙特阿拉伯	328.2
法国	33.3	叙利亚	34.8
德国	210.8	阿联酋	255.4
希腊	1.0	其他中东国家	1.8
爱尔兰	25.1	中东合计	1101.0
意大利	169.3	澳大利亚	241.7
荷兰	822.9	文莱	87.4
挪威	258.2	中国	155.0
西班牙	12.3	印度	161.3
土耳其	2.0	印度尼西亚	483.1
英国	534.9	日本	20.8
西欧合计	2122.5	马来西亚	208.0
阿尔巴尼亚	1.4	缅甸	8.4
匈牙利	47.9	新西兰	48.1
罗马尼亚	251.0	巴基斯坦	148.9
独联体	7880.9	泰国	79.7
南斯拉夫	8.4	越南	7.1
其他东欧国家	66.2	其他亚太国家	65.2
东欧和独联体合计	8255.8	亚太国家合计	1714.7
		世界总计	21584.5

国际贸易大多沿用长期合同方式，对长期合同价格决定于以下因素：a. 供应成本；b. 供应者数量；c. 基础设施；d. 相互各自的谈判能力；e. 来自其他能源的竞争。在前苏联、阿尔巴尼亚、荷兰、挪威为四个主要出口国，但是挪威成本较高，而欧洲市场天然气的口岸价格总是与最终用户的市场价值相关，并受石油产品价格和税收影响，所以成本不同利润就相差甚大。

世界液化天然气的贸易有两个主要市场，即环太平洋地区和大西洋地区。印度尼西亚、马来西亚、阿布扎比、澳大利亚、阿尔及利亚、利比亚、西班牙均有出口，1992/1993年出现了多项现货交易，日本从印度尼西亚进口液化石油气的价格与印度尼西亚的原油出口价挂钩[92~99]。

8. 展　望

当今人类使用的一次能源主要是石油、煤、天然气、水电、核能，其他能源如太阳能、风能、潮汐能等所占比重较小。世界能源储量估计如表21所示[100]。由于煤炭是非洁净能源，所以这种能源的使用并不会优先。许多预测资料报道了世界未来的一次能源消费的变化，例如国际原子能机构、国际应用系统分析研究所、石油输出国组织和联合国工业发展组织四家机构，最近对2010年能源形势作了一次预测，见表22[101]。又如英国伦敦DreeDry航运公司估计[82]，1990年天然气所占比重为22%，2010年为25%～30%。日本科学家预计[100]，2010年原油为32.6%、煤为32.7%、天然气为20.5%、水电核能为14.2%，虽然各种统计和预估的数字略有差异，但总的趋势是石油比重开始下降，煤炭稳步缓慢上升，天然气的比重明显增加[102]。在2020～2050年间天然气将超过石油和煤炭，出现峰值。由于天然气气藏成因的多源性[103]，资源丰富，五大区70多个产油国其半数以上的天然气剩余储量已超过石油，70年代天然气探明储量每年平均以5%～6%数字上升。因此上述的预计是有其物资基础。随着天然气在能源消费比例的提高，世界天然气的勘探、生产和供应在21世纪将成为人类生活中的一个重要课题，总的局面是缺乏天然气的国家对进口的依赖性增加。就各地区而言：欧洲总需求量预计将从1990年$3805\times10^8m^3$，2010年达到$(6.01\sim6.49)\times10^{11}m^3$。欧洲天然气在一次能源中的消费比例将从1992年的16%～18%，到2010年达到20%～25%。欧洲各消费国储量平均可采2～12年，地区内可供他国的地区有荷兰、挪威，但可采16～34年。1990年仅满足需要的一小部分，具体说来仅提供$951\times10^8m^3$。由阿尔巴尼亚、利比亚输入$288\times10^8m^3$，前苏联输入$1105\times10^8m^3$。今后更加依赖于独联体、非洲、中东[96,104~106]。

表21　世界能源储量估计

种　类	储　量		可采年限
石油	1.0016～1.0926	10^{12}桶	46年
天然气	113	$10^{12}m^3$	54年
煤炭	1.0755	Tt	328年
铀	2300	kt	62年

注：1桶=115.627dm^3。

表22　一次能源消费结构预测

年　代	总需能量 Mt油当量	各占比重,%			
		原油	煤	天然气	水电核能
1990	8045	40	28	10	12
2000	8570～9300	38～40	25～28	21～22	13
2010	9800～11160	35～39	28～29	21～22	13～14

注：1t油当量=42.62MJ。

(1) 独联体是天然气资源、生产、消费、出口的最大国。其储量占世界40%，生产占39%，消费占34%，出口占36%。天然气探明储量 $52.4\times10^{12}m^3$，2000年预计可达 $63\times10^{12}m^3$，2010年可达 $67\times10^{12}m^3$，而东西伯利亚和远东尚有 $48\times10^{12}m^3$ 潜力资源。预计独联体在今后仍保持天然气最大国的地位[105,107~109]。

(2) 美国天然气占一次能源消费的24.4%，1992年消费量为 $5500\times10^8m^3$，而生产量为 $5340\times10^8m^3$，差额不大，缺额靠从加拿大进口[110]。

(3) 日本资源很少，几乎全部进口，1990年消耗 $570\times10^8m^3$，从印度尼西亚进口液化天然气 $480\times10^8m^3$，从中东进口 $29\times10^8m^3$，今后将仍然依赖于印度尼西亚、卡塔尔和马来西亚[24,90,32]。

(4) 南亚诸国中马来西亚天然气储量 $46\times10^{12}m^3$，天然气占一次能源消费比重的27%，预计1995年以后达到39%，最近建成了天然气分配公司，将出口亚洲国家。印度尼西亚，是液化天然气最大的生产国，出口液化天然气 $310\times10^8m^3$，占世界贸易的40%。21世纪仍将保持天然气出口国的重要地位[97,111,112]。

(5) 中国天然气资源1990年估计 $43\times10^{12}m^3$，除大量热裂气之外尚有浅层气、煤成气和煤层气。后两种储量约为 $12.3\times10^{12}m^3$ 和 $16.4\times10^{12}m^3$。由于探采工作分布不平衡，产量仅 $150\times10^8m^3$。天然气占一次能量消费比例仅4%，预计今后产量和消费比例将逐步提高。预计2010年产量可达 $(250\sim300)\times10^8m^3$，消费比重升至7%左右[30,113]。

综上所述，世界天然气主要出口国仍为独联体、加拿大、荷兰、挪威、印度尼西亚、阿尔巴尼亚、中东等。近年平均增长率约为7%~8%。而联邦德国、意大利、美国、日本、法国及一些东欧国家都进口天然气，年增长率也平均在7%~8%之间。这种格局将延续到21世纪初。

随着天然气的需求上升、消费比重上升，而石油消费比重下降，必然推动天然气工业及其下游加工业的发展。天然气除大量用于民用燃料和工业燃料之外，作为车用燃料也将增加，美国预计1996年将有420万部压缩天然气汽车运行。天然气化学加工除合成氨、甲醇主要产品将继续发展之外，从 $C_1\sim C_4$ 烃类出发制取石油化工产品如乙烯、丙烯、异丁烯、顺丁烯二酸酐、乙二醇等技术将有所发展。天然气转化技术和 C_1 化学技术必将有新的突破。

天然气的价格随着石油价格上涨和供应紧张，必将稳步呈上升趋势，平均年增长率达到8%~10%，消耗量将按平均速度10%左右增加[114]。

参考文献

[1] Соколов, В. А., "Процессы образования и миграции нефти и газа", Недра, Москва, 1965.

[2] 周·《周易·革卦·象传》，(四部丛刊影印宋刊玉观堂校批本)。

[3] 清·许赞曾著，《东还纪程》，(清嘉庆四年重刻本)。

[4] 晋·木华著，《海赋》。

[5] 清·施鸿保著，《闽杂记》，(清光绪四年上海申报馆仿聚珍版铅印本)。

[6] 清·叶廷春撰，《上海县志》。

[7] 汉·杨雄著，《蜀都赋》，(明嘉靖严时均辑《急就文》，清光绪二十年黄冈王毓藻校刊本)。

[8] 汉·班固著，《汉书·郊祀志》，(北宋景佑刊本·商务印书馆影印)。

[9] 晋·张华，《博物志》，(清康熙年刻本)。

[10] 明·朱国祯，《涌幢小品》，(北京图书馆藏)。

[11] 清·范成撰，《台湾府志》，(清乾隆十二年刻本)。

[12] 南朝宋·刘敬叔，《异苑》，卷四。

[13] 包茨著，《天然气地质学》，科学出版社，北京，1988年。

[14] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 11, p. 630, 1980.

[15] 申力生主编，《中国石油工业发展史·第一卷·古代的石油化工与天然气》，14~32页，石油工业出版社，北京，1980年。

[16] 胡砺善著，《四川盆地自流井构造天然气开发的研究》，1~6页，石油工业出版社，北京，1957年。

[17] 杨竞著，"古代四川的井盐生产"，科学大众，(8月)，(1955)。

[18] 晋·常璩著，《华阳国志》，光绪戊寅二酉山房版本，卷三，12页，36页。

[19] 清·温瑞柏等著，《盐法通志》，卷九十二引《方舆纪要》，(1918年聚珍再版)。

[20] 明·宋应星著，《天工开物》，(中华书局上海编辑所1959年影印，明崇祯年刊本)。

[21] 清·丁宝桢，《川盐盐法志》。

[22] 元·元孛兰分等著，《元一统志》，(1966年中华书局出版赵万里校辑本)。

[23] 明·曹明佺著，《蜀中广记》，(钦定四库全书)。

[24] 天然气工业编辑部，天然气工业，**15**(1)(总69期)，89(1995.1)。

[25] Ерихов, З. Д., Доклады АНСССР, **321**(4), 788~791(1991).

[26] Краюшкий, В. А., Геод. Ж., **1991**(5), 57~66(1991).

[27] 胡奥林摘译，世界天然气工业，**1**(4)，21~23(1994)。

[28] 戴金星著，《天然气地质学概论》，1~30页，石油化工出版社，北京，1989年。

[29] 陈荣书、袁炳存著，《天然气地质学》，1~27页，原武汉地质学院出版社，武汉，1986年。

[30] 中国石油天然气勘查与发现编辑部，吕华主编，《中国石油天然气的勘查与发现》，地质出版社，北京，1992年。

[31] 张林晔，天然气工业，**12**(1)，20~24(1992)。

[32] 向奎，天然气工业，**12**(5)，14~19(1992)。

[33] John. L. Cox 著，曾昭懿、吕德本译，《天然气水合物(性质、资源与开发)》，2页，15页，石油工业出版社，北京，1988年。

[34] 中国化工学会煤化工专业委员会,《天然气综合利用学术会议论文集》,20～25页,陕西临潼,1991年。

[35] 四川石油管理局,《天然气工程手册》,上册,116～117页,石油工业出版社,北京,1983年。

[36] "Ullmann",5th ed.,vol. A. 17,p. 75,1991.

[37] K.S. 佩德森等著,郭天友等译,《石油和天然气性质》,1～265页,石油工业出版社,北京,1992年。

[38] R.N. 马道克斯,J.H. 埃巴著,蔡尔范、黄俊英、叶雅文译,《天然气预处理和加工·第三卷·先进技术及应用》,1～72页,石油工业出版社,北京,1990年。

[39] Campbell, John M., "Gas Conditioning and Processing", vol. 1, Campbell Petroleum Series, Norman Oklahoma, 1976.

[40] Katz, D. L., Cornell, D., "Handbook of Natural Gas Engineering", McGraw-Hill, New York, 1959.

[41] Abbott, M. M., "Cubic Equations of State: An Interpretive Review", chapter 3, in Chao, K. C., Robinson, R. L. (eds), "Equations of State in Engineering and Research, Advances in Chemistry Series 182", Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1979.

[42] Leland, T. W., "Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry", pp. 283～333, Frankfurt/Main: DECHEMA, 1980.

[43] Tsonopoulos, C., Heidman, J. L., "High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria with Cubic Equations of State", in "Fluid Phase Equilibria". 29, pp. 391～414, 1986.

[44] Tzouraras., N., "Equations of State for Vapor-Liquid Equilibrium Data Reduction", Ph. D Thesis Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, N. Y., 1986.

[45] Van der Weals, J. D., "Equations of State for Vapor-Liquid Equilibrium Data Reduction", Doctoral Dissertation, Leiden Holland, 1873.

[46] Soave, G., *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197～1203(1972).

[47] Peng, D. Y., Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59～64(1976).

[48] Peneloux, A., Rauzy, E., Frèze, R., *Fluid Phase Equilibria*, **8**, 7～23(1982).

[49] Adachi, Y., Lu, B. C. Y., Sugie, H., *Fluid Phase Equilibria*, **11**, 29～48(1983).

[50] Ishikawa, T., Chung, W. K., Lu. B. C. Y., *AIChE J.*, **26**, 372～378(1980).

[51] Jensen, B. H., "Densities Viscosities and Phase Equilibrium in Enhanced Oil Recovery", Doctoral Dissertation, Technical Univ. of Denmark., Lynghy, 1987.

[52] Reid, R. C., "The Properties of Gases and Liquide", 3rd ed., McGraw Hill, New York, 1977.

[53] Jossi, J. A., *AIChE J.*, **8**, 59～63(1962).

[54] Lohzenz, J., *J. Pet Technol.*, **10**, 1171～1176(1964).

[55] Mo, K. C., Gubbins, *Mol. Phys.*, **31**, 825～847(1976).

[56] Pedersen, K. S., *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1011～1016(1984).

[57] Pedersen, K. S., *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 182～186(1987).

[58] Baltatu, M. E., "Winter National Meeting AIChE", Atlanta, Georgia, 1984.

[59] Baltatu, M. E., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 325～329(1985).

[60] Hammerschmidt, E. G., *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 851(1934).

[61] Kobayashi, R, "Handbook of Natural Gas Engineering", chap. 5, N. Y., 1959.

[62] 王开岳,世界天然气工业,**15**(4),2(1994.17.25)。

[63] 王开岳、徐文渊,《全国天然气综合利用学术论文集》,26页,临潼,1991年。

[64] 王开岳、范恩泽,《全国天然气综合利用学术论文集》,28页,临潼,1991年。

[65] 薛祖源,《全国气体净化分离学术会议论文集》,255页,太原,1990年。

[66] 林民鸿,《全国气体净化分离学术会议论文集》,243页,太原,1990年。

[67] 张学模,《全国气体净化分离学术会议论文集》,388页,太原,1990年。

[68] 罗富绪摘,"世界管道建设一览表",石油与天然气文摘,(9511669);摘自 *Pipe Line Ind.*,**77**(5),47～58(1994).

[69] 罗富绪摘,"管道建设历史大事记要",石油与天然气文摘,(9511670);摘自 СТР-ВО Трубопроводов,(5),10～16(1994).

[70] Ivantsov, O. M., *Pipe Line Ind.*, **75**(1), 57～60(1992).

[71] Quarles, W. R., *Pipe Line Ind.*, **75**(2), 48～50(1992).

[72] 四川石油管理局,《天然气工程手册》,下册,石油工业出版社,北京,1984年。

[73] Sheridan, J. F., *Oil Gas J.*, **91**(32), 33～38(1993).

[74] 朱根法,特种气体,**1**(3),1～11(1983)。

[75] 川崎弘,石油(石油化学プラント技術),**50**(3),40(1994).

[76] 荘谷仁延,配管技術,**36**(3),102～105(1994).

[77] Mortko, R. A., *Hydrocarbon Tech. Int.*, (3), 87～92(1994).

[78] 陈华等,天然气工业,**15**(2),71～73(1995)。

[79] 陈华等,天然气工业,**15**(6),66～69(1995)。

[80] Stern, A. S. et al., *Industrol and Engineering Chemistry*, **57**(2), 49～61(1965).

[81] 徐文渊等,天然气工业,**13**(3),76(1993)。

[82] DreeDry Co., *Oil Gas J.*, **90**(30), 51～52(1992).

[83] 王开岳,石油与天然气化工,**22**(1),1～9(1993)。

[84] 陈中革,《全国天然气综合利用学术会议论文集》,14～19页,陕西临潼,1991年。

[85] 徐文渊，天然气工业，**13**(3)，75～79(1993)。
[86] 徐文渊编译，"苏联应用压缩天然气作为汽车燃料的简况"，天然气工业，(1)，(1987)。
[87] 徐文渊，石油与天然气化工，**3**(24)，163～166(1995)。
[88] 龙怀祖，天然气工业，**12**(5)，73～76(1992)。
[89] 朱利凯，《全国天然气综合利用学术会议论文集》，47～51页，陕西临潼，1991年。
[90] 方德巍，雍永祐等，《赴新加坡、新西兰、澳大利亚技术考查汇报》，1992.1(内部资料)。
[91] 赵琛，世界石油工业，(12)，19(1992)。
[92] 王同良，世界石油工业，(12)，5(1992)。
[93] 王勇编译，天然气工业，**15**(1)，89～92(1995)。
[94] *Gas World*，**197**(4883)，3～4(1992).
[95] *Hydrocarbon Process*，**71**(2)，29(1992).
[96] White，N.，*Gas World*，**197**(4882)，22～24(1992).
[97] *Gas World*，**197**(4981)，28～29(1992).
[98] Pareut，L. V.，*World Oil*，**213**(2)，37～40(1992).
[99] Heren，P.，*Pet. Economist*，**59**(7)，13～15(1992).
[100] 吉崗賢治，ケシカル・エンジニヤリング，**37**(4)，17～20(1992).
[101] 中国化工学会，《中国煤化工发展战略研讨会论文集》，山东鲁南，1994年10月。
[102] 谢克昌，煤炭转化，**18**(4)，1～9(1995)。
[103] Краюшкий，В. А.，Геод. Ж.，(5)57，56(1991).
[104] *Petrotech.*，**15**(9)，834(1992).
[105] 日本エネルギ-经济研究所，石油政策，**31**(11)，24～29(1992).
[106] *Pet. Economist*，**59**(7)，2～8(1992).
[107] 秋上隆，エネルギ・经济，**18**(6)，2～24(1992).
[108] 郭建平译，世界天然气工业，**1**(4)，40～41(1994)。
[109] *Petrotech.*，**15**(5)，419～423(1992).
[110] Beck，R. J.，*Oil Gas J.*，**90**(4)，49～66(1992).
[111] Hayes，D.，*Gas World*，**197**(4879)，30～32(1992).
[112] メ・メステイエ石油，**48**(7)，26～33(1992).
[113] 周治湖，エネルギー，**25**(2)，102～104(1992).
[114] 孙伯英摘译，世界天然气工业，**1**(2)，48～49(1994)。

tianran ranliao

天然染料 Natural Dyes

林诗纹 上海市染料工业研究所（1.～7.）
张福元 天津市染料工业研究所（8.）

1. 历史沿革 …… 1057
2. 组成 …… 1057
3. 种类 …… 1058
4. 用途分类 …… 1058
5. 能提取天然染料的主要植（动）物 …… 1058
6. 提取方法 …… 1061
6.1. 发酵法 …… 1061
6.2. 水浸渍提取法 …… 1062
6.2.1. 苏枋的热水提取法 …… 1062
6.2.2. 茜素的提取法 …… 1062
6.3. 酒精浸渍提取法 …… 1062
7. 应用 …… 1062
7.1. 靛蓝染料染色方法 …… 1062
7.2. 直接染料染色法 …… 1062
7.3. 天然盐基性染料染色 …… 1063
7.4. 天然媒染染料 …… 1063
8. 中国食用天然染料 …… 1063
基本参考文献 …… 1071

天然染料始于远古时代，直到19世纪中期，人们用的染料均为天然染料。1856年W. H. Perkin发明了盐基性染料即"马尾"紫之后，人类才开始用人工合成方法得到的染料进行染色。为了区别由自然界中直接取得的染色用染料和人类用人工方法合成得到的染料，人们将前者称为天然染料，后者称为合成染料。

1. 历史沿革

天然染料源于植物的花、果、叶、根、茎的汁液和动物的体液。古人在与自然界的斗争过程中，由于植、动物的汁液、体液溅渍于人体或衣物后留下的色泽，有的色泽经久不褪，甚至洗涤后也不脱落。人类基于这样的经验，逐步加以利用与发展，就有了天然染料。因此，天然染料就是将自然界的植（动）物的汁液或体液，用一定的方法取得后，染着于衣物并有一定的牢度性能，这样的植（动）物称之为天然染料植（动）物，其汁液或体液就是天然染料成分。

据考，古埃及的木乃伊外面所缠裹的麻布就是用称为靛蓝的天然染料染色的。

中国在天然染料的应用方面也有着悠久的历史。据史书记载，染色之术远始于轩辕氏，即黄帝的时候。黄帝制定的玄冠黄裳，以草木之汁染成文彩，这就是中国使用植物染料的历史记载，说明了当时已有了黑色与黄色染料。到了周代还专设了掌管染色的官员，叫做染人，亦叫染草之官。及至汉朝，据《史记·货殖传》记载，"千亩邑茜，其人与千户侯等"。说明了当时种植染料植物的人，其地位还不低，植物染料需求也很迫切。这种植物染料代代相传，直到清朝。在西方列强入侵中国之前，天然的植物染料依然是染色用的主要染料。

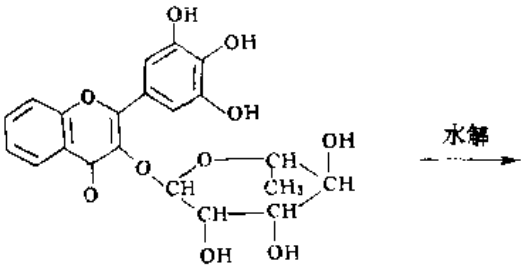
在欧洲和世界各地，在合成染料兴起之前也都使用着天然染料，如石蕊苔、红花、黄颜木、黄木犀草等植物染料也是欧洲各国古来就使用的。16世纪欧洲与远东的通商，使印度蓝传入欧洲替代了欧洲的菘蓝，郁金取代了藏红花，土耳其的茜草媒染法等也由近东入欧，广为流行。

天然染料中的动物染料与植物染料相比，无论是数量和种类都远不如植物染料，以至于将天然染料称为植物染料也并不为过。动物染料中较为有用的，如寄生于中、南美洲仙人掌类植物上的雌性胭脂虫，从其体内提取的红色素就叫胭脂虫红，此外还有西亚的虫胭脂，印度东部的雌性紫胶虫以及地中海沿岸的一种贝类动物中得到的紫色染料，称为泰尔红紫，是一种很珍贵的紫色染料。

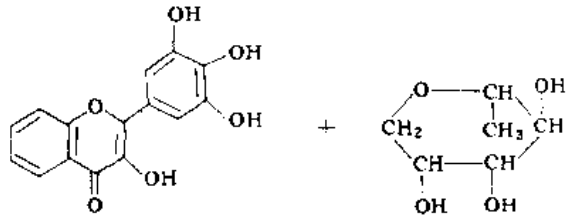
2. 组 成

存在于植物体内的天然染料是以配基的形式与糖类结合呈配糖体的形式存在着。配基与糖的结合大体上有

醚键结合的O型体和C—C键结合的C型体二种，可示意于下。



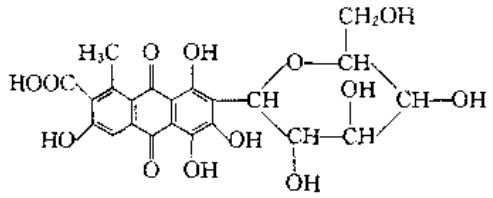
(1)



(2) (3)

O型配糖体(1)，以杨梅苷存在，水解后生成杨梅黄酮配基(2)和鼠李糖(3)。

C型配糖体胭脂红酸(4)，配基就是胭脂虫红天然染料。



(4)

自然界配糖体以O型方式结合居多。由于O型结合容易水解，所以天然染料在酸、碱和酶的存在下往往产生部分水解，其组成中常含有配糖体、配基和糖等形成的混合物，使天然染料的成分变得复杂多变。

3. 种 类

已如前所述，天然染料是存在于植(动)物体内配糖体中的配基。从现代化学观点看，天然染料与合成染料一样，各个配糖体中的配基都有自己的化学结构，并且按适当的染色方法对纤维材料等进行染色。因此，天然染料也可以按其结构和染色方法进行分类。

(1) 类叶红素类(或类胡萝卜素) 如栀子、藏红花和胭脂树等植物的叶子、花和果实等部分植物体中存在的色素。

(2) 类黄酮类 包括黄醇类的青茅草、黄芩、黄酮醇类的杨梅、槐花等；花色素类的红甘蓝、紫苏、草莓、郁金和鸭跖草等以及查耳酮类的红花等植物的各个部分。

(3) 吡咯类 有叶绿素、血红素和藻胆色素等植物的叶、动物的血。

(4) 醌类 包括含有萘醌的紫草、胡桃；蒽醌类的茜草、胭脂虫红等植物的根、动物的组织等。

(5) 吲哚类 包括蓝草、法螺贝、骨螺贝等。

(6) 单宁类 有五倍子、栗子、橡树和槟榔子等。

(7) 其他 如含有二酮类的姜黄、郁金；苯并吡喃的苏枋、苏木等；含生物碱的黄檗和黄连等。

4. 用途分类

天然染料按现代染色技术来分，有还原染料、直接染料、盐基性染料和媒染染料几类。

(1) 还原染料 如吲哚酚类含有靛素的蓝草类植物染料和贝紫的动物染料等。

(2) 直接染料 如类叶红素的栀子、藏红花植物染料，二酮类的姜黄、郁金等。

(3) 盐基性染料 如含异喹啉衍生物的黄檗、黄连、红甘蓝等。

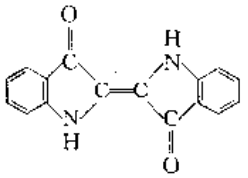
(4) 媒染染料 属于这类的染料植物比较多。如含有蒽醌衍生物的茜素、胭脂虫红；含萘醌衍生物的紫草；含二氢吡喃的苏枋；含单宁质的五倍子、涩木及黄芩、青茅草、槐树等。

5. 能提取天然染料的主要植(动)物

自然界中天然存在的色素种类很多，但不是所有含色素的植物都可用来制取染料，只是自然界中很少一部分植物凭经验被用来提取天然染料。下面介绍部分天然染料植(动)物。

(1) 蓝草 蓝草有很多种类，如印度蓝草、西印度槐蓝，中国有菘蓝、蓼蓝和马蓝，还有琉球蓝等。

蓝草的主要色素是靛蓝(5)，以一种称为尿蓝母的无色化合物(β-吲哚酚配基)存在于蓝草内。蓝草的青叶或干叶置于地窖中加水浸泡并使之发酵。尿蓝母(即吲哚酚)便溶解于发酵液内，经过氧化后就会生成靛蓝。



(5)

蓝草的青叶或干叶中所含的靛蓝成分仅百分之几。因此，要将棉纤维或织物染成深蓝，必须经过反复多次的浸染才能达到。所以，根据染蓝过程、次数的不同，可以得到由浅至深一系列的色相，如：蓝白色、淡青色、淡蓝色、蓝灰色和藏青色等。

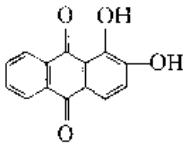
(2) 贝紫 这是属于骨螺贝科的贝类动物，如法螺贝、荔枝螺贝和红螺贝等。这些贝类的鳃下腺体都能分泌

一种无色至浅黄色的色素中间体（2-甲基硫代吲哚酚的衍生物）。贝紫的色素是 6,6′-二溴靛蓝，与靛蓝属于同类别染料，染色方法也与蓝草相同。将贝紫涂布于织物上经空气氧化后生成红光很强的紫色。

贝紫染色流行于地中海沿岸地区，染成一件衣服需要许多的贝类动物。所以价格极为昂贵，古代只有王公贵族才能享用，故称之为帝王紫。

(3) 茜草　茜草也有许多种类，如中国茜草、印度茜草、日本茜草和西洋茜草等。有四叶和六叶茜草之分。西洋茜草为六叶茜草，日本茜草为四叶茜草。

茜草属茜草科多年生草本植物。色素从草根中得到，主色素为茜素（6），是蒽醌的衍生物。

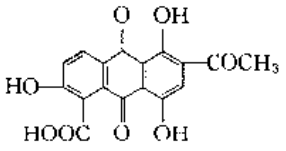


(6)

微溶于冷水中，易溶于热水、酒精或醚中。在碱性溶液中呈血红色。染色一般都采用预媒染法，以铝盐媒染得黄至红色。根据茜草的种类、提取方法和染色条件等不同，染色布也可以得到不同的色相。

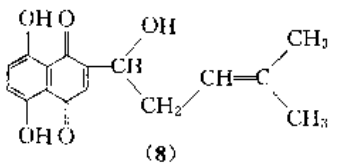
(4) 胭脂虫　是寄生于仙人掌植物的一种贝壳虫，它原产于墨西哥，将胭脂虫干燥后虫体粉碎可使用。胭脂虫红是其体内含有蒽醌的衍生物胭脂红酸(4)。以铝盐媒染可染得紫光红色，以锡盐媒染则只得红色染物。该染料染得的红色染物坚牢美丽，可以替代流行于波斯（现伊朗）和印度的虫胭脂。胭脂红酸色素安全可靠，也可用作食品着色剂。但目前这种贝壳虫已很难得到了。详见 8.。

(5) 虫胭脂　产于西亚的波斯（现伊朗）和印度等国家。据说是世界上最古老的染料之一。其主要成分为胭脂酮酸(7)，也是蒽醌的衍生物，但其染色效果不如胭脂虫红，染色时用量是胭脂虫红的 10 倍。



(7)

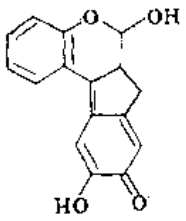
(6) 紫根　紫草系多年生草本植物，茎高约 60cm，叶互生呈椭圆形，茎叶上均长有茸毛。夏日开小白花，根的皮部呈深紫色，经提取得到紫根(8)，主色素是萘醌衍生物，可作染料。



(8)

染色时将其根用热水浸渍提取，使之分散于染浴中（因紫根难溶于水中），将以铝盐预媒染的织物投入染浴中染色。一次染色只能得到浅淡的颜色，必须经过多次重复染色才能得到较深的色泽。当染浴偏酸性时，染色织呈红光紫色，偏碱性时则呈青光紫色。

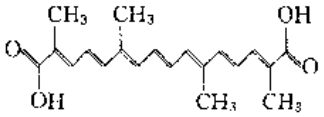
(7) 苏枋　豆科低矮的树木，产于热带地区，如东印度、中国南方各省。苏枋树的心干含有色素，称为苏枋素(9)，其成分为苯并吡喃。苏枋素易溶于醇和水中，在碱性液中可将丝染成黄棕色，经与金属媒染后，颜色有很大变化。如以铝媒染得红至胭脂红色，以铁媒染则成紫色。日本江户时代曾用之与靛蓝拼色，以代替紫根染色。



(9)

(8) 苏木　豆科乔木，原产墨西哥，染色用其心材。将其心材经过萃取生成苯并吡喃类的化合物，叫做苏木因色素（$C_{16}H_{12}O_6$）。这个色素与苏枋的主色素苏枋素很相似。苏木因染色时用锡媒染可得红紫色，用铝媒染是暗紫色，而铁或铬媒染生成黑色。

(9) 栀子　茜草科，属常绿灌木。高 2m 多，叶椭圆、对生、有光泽。夏开花大且白，花瓣六裂呈回旋状。果实呈椭圆形，皮薄而脆，中仁呈橙红色，由多如米粒状体结合而成。橙红色果仁干燥后用作染料，主色素是叶黄素类的藏花酸（10）。与胡萝卜或南瓜的色素叶红素相似，是类胡萝卜素之一。

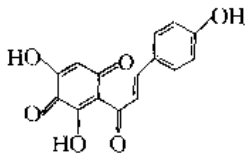


(10)

栀子干果较硬，要注意将果皮弄破后，果仁加以粉碎，并将其粉煎煮后用锡或铝媒染，染丝得红光黄，但色调不太鲜艳，也曾用于糖果和糕点的着色。

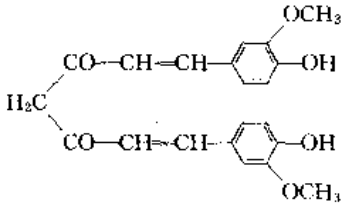
(10) 红花　菊科多年生草本植物，高 1.5m 左右，叶互生，夏开花。染色是将花瓣干燥后使用，或用摘下的花瓣发酵并捣实成红花饼。红花含类黄酮色素，包括水溶性的藏红花（黄色素）和水不溶性的红花素（红色素）(11)。据研究红色素是黄色素的氧化产物，其化学结构很相似。染色时无论是干燥的花瓣还是红花饼，首先要以温水浸泡，将大部分黄色素分离除去。接着用碳酸钠或石灰水溶液溶解红色素。将丝或棉织物浸渍于该溶液中，以醋酸使色素析出并得到染色。染色物的色调可根据黄色素

去除的情况，可以得到从黄光红至紫光红的色泽。



(11)

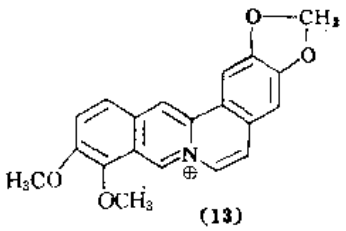
(11) 姜黄 姜科郁金属，宿根草本植物。生于温暖地带，春天长新苗，本高达1m左右，叶呈椭圆形、有柄，背面有软纤毛。春夏之交发芽，苞间生二黄花，漏斗状，根茎呈椭圆形，常分歧如姜状。根和茎含色素。干时外呈灰黄色，内部深黄色，有蜡质的光滑切面，有刺激性芳香味，辛辣且苦。姜黄根所含色素是比较珍贵的二酮类的姜黄素 (12)。可对动植物纤维直接上染，不用助剂或媒染剂，或加少量明矾、酸或酸性盐也可以。所以姜黄染色可按直接染料染色法进行，但染浴对碱很敏感，遇碱呈橙红色。如以酸中和，可重新变为黄色，但其色相已较未加碱时相差很大。详见8.。



(12)

(12) 郁金 姜黄的变种。所含色素的性质、染色方法等亦与姜黄相同。色彩鲜艳，但不耐久，且对碱性非常敏感。

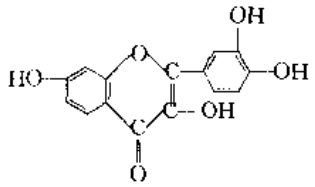
(13) 黄檗 芸香科乔木，亦称山矾。高约10m，生于山野，皮灰白，内侧黄色部分用于染料。主色素含有珍贵的阳离子性小檗碱（生物碱）(13)。无媒染时，染丝得黄色。以铝媒染可提高染色坚牢度，以铁媒染可得黄绿色。



(13)

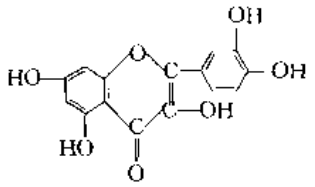
(14) 黄连 毛茛科多年生草本植物，根茎用于染料。主色素与黄檗同，属生物碱的巴马亭和藜芦精。因此，即使不媒染也可染丝得稍带红光的黄色，但经铝或锡媒染就成为黄色。

(15) 黄栌 漆树科落叶乔木，生于温暖地带，高5～6m，叶圆，革质，有光。果皮中可取得日本蜡，心材中含有色素，主色素为黄酮醇类的3,7,3′,4′-四羟基黄酮 (14)。但由于含有颇多的单宁，以铝或锡媒染，可将丝染成茶黄色；以铁媒染成紫黑色。



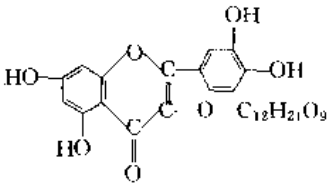
(14)

(16) 槐花 槐树的花蕾。槐树属豆科落叶树，夏开淡黄白色花蕾，含有色素。主色素是黄酮醇类的槲皮黄素的芸香苷 (15)。一般色素本身（配基）难溶于水，但配糖体颇有水溶性。因此，芸香苷在热水中有一定溶解度。但一冷却就几乎不溶解，染色时须注意。以铝或锡媒染，染丝得黄色，以铜媒染生成黄褐色。



(15)

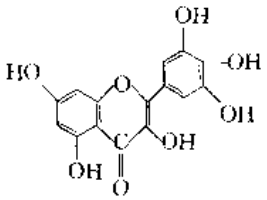
(17) 荞麦茎 蓼科一年生草本植物，花白色，形小，圆垂花序，叶呈心形、互生，花后结实，含淀粉可食，茎中含色素，称为荞麦色素 (16)。



(16)

将荞麦茎煎汁，使纤维入内煮染，以铝媒染得金黄色，铬媒染得黄褐色，锡媒染为橙黄色，铁媒染得深褐色。染液中加醋酸则可染得红棕色。

(18) 杨梅 山桃科常绿树，树皮含有色素。主色素是黄酮醇类的杨梅酮 (17)。植物中含有杨梅苷配基的配糖体。

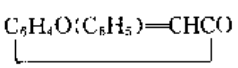


(17)

染色时用粉碎了的树皮煎汁，以铝或锡媒染，染丝呈黄至黄棕色，以铜媒染得草黄色。但杨梅树皮中亦含有较多单宁，用铁媒也可染得黑色。

(19) 青茅草 山地自生的宿根草本植物，高约1m。叶细长而尖锐。全草可用于染料，主色素含有黄酮类的

2-苯基苯并对氧芑酮（18）。以其茎、叶煎叶染丝，以铝媒染得黄色，以铜媒染得黄棕色。



（18）

（20）唐棣　蔷薇科落叶乔木。开浅红色花，结红色果。含有黄酮醇类的色素。

（21）鸭舌草　雨久花科一年生草本植物，生于浅水中，带深碧色的花。含有多种花色素物质和黄酮类物质。

（22）燕子花　鸢尾科多年生草本植物。主色素是花色素类的二甲花翠素的配糖体，用于印花可得红紫色。

（23）露草　露草科一年生草本植物。夏天开青紫色小花，含花色素类的一个花翠素配糖体，但日晒牢度较低。

（24）胡枝子　胡枝子属植物的总称。主色素为何物尚不明确。但豆科山胡枝子花瓣中含有二甲花翠苷（花色素类的二甲花翠苷的配糖体）。

（25）山蓝　大戟科多年生草本植物，与鸭舌草等一起可用于印花，得到青色的花样。主色素为叶绿素。

（26）益母草　也叫芜蔚，唇形科越年生草本植物，高 1m 左右。初秋开淡红色小花。由叶片可得绿色色素，其色素成分与山蓝相同，也是叶绿素。

（27）单宁质植物染料　很多植物的根、茎、皮、叶或果实中均含有可用作染料的单宁质物质。视植物种类的不同，单宁质又有五倍子单宁和儿茶单宁之分。下面是含有五倍子单宁和儿茶单宁的植物举例。

a. 含五倍子单宁植物

盐肤木　漆树科漆树属植物。落叶乔木，高 3～6m。羽状复叶呈奇数。叶长 30cm，夏开花，花小，绿白色。花后结果，密生细毛，至熟则小虫聚集，呈抹布盐样的粉末。树皮中含有单宁质。

盐肤木的嫩枝或叶片上生有瘤状物，是由于一种昆虫在产卵之际，刺破树皮后，使流出的液汁结成瘤状物，实为昆虫幼虫的巢。此瘤状物富含单宁质，叫做五倍子，为单宁植物的主体。五倍子单宁即连苯三酚。

柯子　柯树的果实，椭圆形壳斗如囊状。果实中含有五倍子单宁。

槲木　壳斗科槲属落叶乔木。高 6～7m，叶大，倒卵形。树皮内含有单宁。

化香树　胡桃科化香树属，果、根和皮中含有单宁。

栗　壳斗科栗属，落叶乔木，高 15m，叶披针状，互生，夏开花，单性雌雄同株。果实为坚果，树皮、嫩叶内含单宁。

石榴　石榴皮中含有多量的单宁质。

山楝　楝木科赤杨属落叶乔木，约 3m 高，树皮赭黑色，叶互生，卵形而尖，花小单性，雌雄同株，果实为干果，椭圆形，可代五倍子，树皮中亦有单宁。

野葛　漆树科漆树属落叶灌木。茎干供染料用，含单宁甚富。

旌节花　旌节花科旌节花属，落叶灌木。高约 3m，叶椭圆而端尖。春天先开花后长叶，果实呈球形，黑色可代五倍子，树皮中亦含有单宁。

b. 儿茶单宁类染料植物

桦木　桦木科桦木属落叶乔木，高约 10m，叶卵形而尖，互生有柄。花单性，雌雄同株，果为球状。树皮薄，色白，易剥，含有单宁。

栎木　壳斗科槲属落叶乔木。树皮灰褐色，粗厚，纵裂很深，中含单宁，嫩叶和壳斗中也有。

侧柏　柏杉科侧柏属常绿灌木，高约 3m，全体为圆锥形，枝叶整齐，叶小，花单性，雌雄同株，果实球状，皮内含有单宁。

柳皮　杨柳科杨柳属落叶乔木，高约 10m，枝细长下垂，叶为披针形，有锯齿，互生，花单性，穗花状，皮含单宁。

杨梅　杨梅科杨梅属，常绿乔木，高约 5～6m，叶革质，平滑，长椭圆形，夏开花，果可食，树皮中含有单宁。

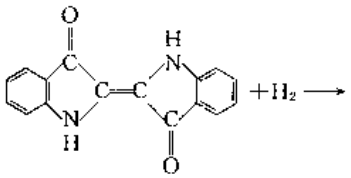
6. 提取方法

天然染料在染料植物中的某一部分或几个部分，如根、茎、叶、花、果或树皮等处，以配糖体的形式存在着。可以根据配基和配糖体的理化性质，用不同的方法进行提取。如发酵法、水浸渍法、有机溶剂萃取法等。

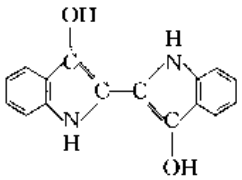
6.1. 发酵法

蓝草中含有靛蓝（19），它不溶于水中，用一般的水浸泡法不能够将之从蓝草叶中提取出来。

通常将蓝草叶浸渍于水中，并以重物压之，使蓝草叶下沉。浸渍数小时后，便有刺激性气泡产生，发酵时间约 15～30h，视发酵温度情况而定。发酵时，发酵液中有甲烷气体、氢气和碳酸产生。氢气有还原作用，使靛蓝还原成可溶性的隐色体靛白（19a）。



（19）



（19a）

因此，当发酵完成时应将残渣去除，及时加入石灰等

碱剂，以中和发酵时生成的碳酸，使之变成碳酸钙沉淀，加以去除。发酵液经过搅动或通入空气，使之氧化生成靛蓝并沉淀析出。

6.2. 水浸渍提取法

许多天然染料都能溶解于水中。有的溶于热水中，有的溶于碱性水溶液中，有的溶于酸性水溶液中。

6.2.1. 苏枋的热水提取法

苏枋色素存在于苏枋的木材中。由于苏枋色素较容易溶解于热水中，特别是沸腾的热水中，提取苏枋素是将苏枋木切成碎片后浸渍于水中并加热至沸，沸煮数小时后得到橙棕色的苏枋素水溶液，冷却后呈混浊状态，析出沉淀物。

苏枋水溶液经过蒸浓后可得到深紫红色沉淀物，即苏枋素的粗结晶。如用亚硫酸钠和水进行重结晶后可得到较纯粹的苏枋染料结晶。

6.2.2. 茜素的提取法

茜素存在于茜草的根部，茜草根研成粉末后置于一水槽内，按1∶1之比加水浸渍，水中加入1%～2%（茜草的重量）的浓硫酸，搅拌，浸渍约12h。去除酸液。残余物水洗、过滤、干燥得茜素。茜草根中含有茜紫素等杂质色素，茜草根与水沸煮时，加酸可使茜草根中的茜紫素等杂质色素得以分离，使茜素得以提纯。

利用水或热水浸渍提取天然染料应用比较广泛。栀子、单宁、槐花等均可用水浸渍或煎汁来取得。

6.3. 酒精浸渍提取法

许多天然染料在酒精中溶解。因此，酒精也可以用来提取天然染料。例如：姜黄存在于姜黄植物的根茎中，干时外表呈灰黄色，内部深黄色，有蜡质的光滑切面，且具有刺激性的芳香味。姜黄的提取应先以水及二硫化碳去除其油质、蜡质和其他杂质，然后使之溶解于热酒精中，加醋酸铅使之沉淀，再通入硫化氢气体，用醚进行提取就可得到无定形的姜黄粉末。

又如紫草色素微溶于水，但易溶于酒精。所以可用酒精提取紫草色素，以得到紫草色素的酒精浓溶液。染色时，将之稀释使用。

7. 应 用

天然染料的应用方法，理论上与现代合成染料的应用是相同的。但由于天然染料本身含量较低，且成分复杂多变，所以实际应用起来并没有现代合成染料那么方便、准确和具有很好的重现性，因此，天然染料如果要使之重新流行起来，必须进行一些技术上的改革，才能适应现代染料消费者的应用要求。

7.1. 靛蓝染料染色方法

从蓝草中提取得到的靛蓝染料不溶于水、酸或碱液中，染色时须先将之还原溶解成染液后才能进行染色。因所用还原剂及碱剂的不同，靛蓝染液的配制有以下几种方法。

（1）绿矾染液法 即用绿矾（硫酸亚铁七水合物）与石灰起还原作用：

$$FeSO_4+Ca(OH)_2 \longrightarrow Fe(OH)_2+CaSO_4$$

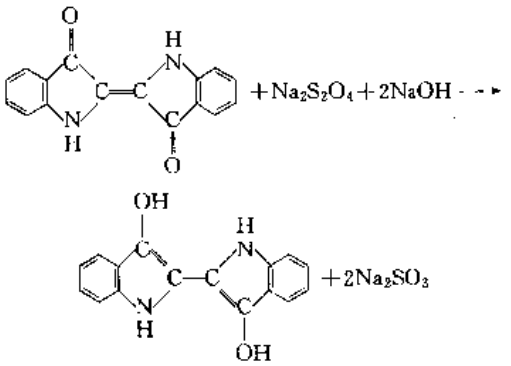
$$2Fe(OH)_2+2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3+H_2$$

由于生成的氢气的还原作用使靛蓝变成可溶性的靛白，并溶解于过量的石灰水中。此法缺点是有多量的硫酸钙和铁质，使染色物变得晦暗。

（2）锌粉石灰染液法 此法以锌粉替代绿矾与石灰起还原反应，染液可连续使用，作用简单，渣滓少，优于绿矾法。

$$Zn+Ca(OH)_2 \longrightarrow ZnO_2Ca+H_2$$

（3）保险粉染液法 保险粉、烧碱还原法是现代合成靛蓝染色常用方法，其优点是烧碱能完全溶解于水，保险粉还原作用强。



（4）发酵染液法 这是靛蓝染色最古老的方法。利用淀粉或糖在碱液中，在酵素的存在下发生发酵作用放出氢气，使靛蓝变为靛白。发酵液中必须含有酵母剂、酵母培养剂、碱剂。碱剂用以中和发酵过程产生的酸和使还原后的靛蓝（靛白）溶解。酵母剂可用茜草、菘蓝、地黄根等，酵母培养剂为米糠、糖蜜等。

靛蓝发酵染色由于染浴含碱少，所以不仅适用于棉纤维染色，还适用于毛纤维染色，这是发酵液染色的特点。

7.2. 直接染料染色法

栀子、藏红花、胭脂树红和姜黄等天然染料，均可按直接染料的染色方法进行染色。

栀子对棉、毛、丝等纤维均有亲和力，能将其染色得到鲜艳的黄色染物。一般取1%～3%的栀子煎汁，用水稀释20倍后，将被染物于室温下投入，然后逐渐升温至沸，继续染色0.5～1h。在染色过程中，也可加入中性盐

（食盐、硫酸钠等电解质）来促进其上色。

栀子染色也可以先将被染色物在金属盐，如明矾、硫酸铝、硫酸铜、硫酸亚铁或氯化亚锡等媒染剂溶液中浸渍媒染后，再于栀子汁配成的染液中浸染。一般以铬、铁媒染得灰黄色，以铝、锡媒染色泽较鲜艳。

7.3. 天然盐基性染料染色

天然盐基性染料有很好的鲜艳度，但日光坚牢度很低。它们的水溶性很好，在pH低时很稳定，但pH值稍有变化，色调就会改变，碱性下很容易分解。这类天然染料如黄檗、黄连、红甘蓝等。

将黄檗的皮煎成浓汁，纤维在液中煮染15min，温度30～70℃，染后取出在碱性明矾液中处理30min，再入原染液煮染15～30min，水洗即染成黄色。

7.4. 天然媒染染料

天然媒染染料种类很多，有茜素、胭脂虫红、紫草、苏枋、五倍子、杨梅、涩木、青茅草、槐树等。

以茜草染色为例，有先媒染后浸染和同浴媒染二种方法。尤以先媒染法运用较多。媒染剂有重铬酸钾（钠）、钾明矾及硫酸铝、绿矾、氯化锡和氯化亚锡等。茜草可以用来染毛、丝和棉等纤维。以染毛为例，羊毛纤维在重铬酸钾溶液中煮沸，铬盐分解成氧化铬，加入硫酸、草酸、酒石英（即酒石酸钾）等助媒染剂，使之分解作用更大。重铬酸盐用量为1%～3%，不可过多。先在媒染液中沸煮1h，羊毛即着上灰绿色，若将羊毛在媒染浴中放置过夜则效果更好。媒染后用水洗净，备染色用。

用茜草汁1000份，加30%醋酸1份，保持染浴为酸性，羊毛低温入染，慢慢升温至60℃，待染液色变浅后再沸染数小时即可。茜草染色，依不同媒染剂可得不同的色调。

铬媒染剂	深红色
铝媒染剂	浅橙红色至深红色
铜媒染剂	棕红色
铁媒染剂	黄棕色
锡媒染剂	橙红色

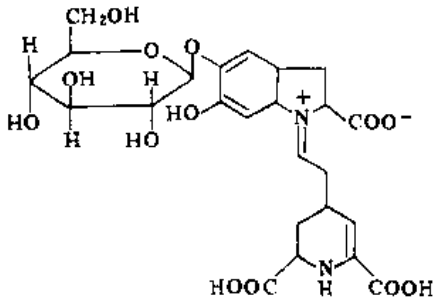
天然染料是人们长期使用的染料，只是近百年来人工合成染料的兴起与发展，天然染料用量才逐渐减小。但是，随着人们对生态环境破坏的认识日益清醒和关注，现代世界正出现一股强烈的回归自然的愿望。因此，目前世界各国要求重新使用天然染料，以便从生态环境危害的重压下拯救出来。然而，要真正提高天然染料的用量，必须研究并制订出标准的工艺步骤，以鼓励现代染料制造厂进行大量生产。

8. 中国食用天然染料[3~5]

中国生产及使用天然染料尤其是天然食用着色剂，已有悠久的历史，如红曲色素则是自古以来就已使用。

至90年代初，中国天然食用着色剂产量已达数千吨，共有32种之多，其中出口的品种主要有：焦糖色素、辣椒色素、糊状叶绿素、高粱红、栀子黄、虫胶红、可可豆色素、红花黄、红萝卜色素等，出口量达数百吨。

（1）甜菜红　别名甜菜根红（beet red，beet root red），成分为甜菜红苷（betanin）［7659-95-2］（**20**），$C_{24}H_{26}N_2O_{13}$，分子量550.48。甜菜红是由食用红甜菜（*Beta vulgaris* var. *rubra*）的根（俗称紫菜头）萃取的一种天然色素。为红紫至深紫色液体、块或粉末，或糊状物。主要成分甜菜红苷经水解即成甜菜苷配基和葡萄糖。易溶于水、牛奶，难溶于醋酸、丙二醇，不溶于乙醇、甘油、油脂。中性至酸性范围内呈稳定的红紫色。在碱性条件下，转化为呈黄色的甜菜黄素。光照可略行褪色。60℃加热30min，褪色较严重。一般金属离子对其影响小，而Fe^{3+}、Cu^{2+}含量多时，会褐变。321.2nm波长的紫外线可促进光劣化，故应使用能遮避此波长紫外线的包装材料，或加入L-抗坏血酸，以防止光劣化。



(20)

甜菜红质量指标见表1。

表1　甜菜红质量指标

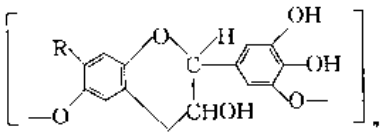
指标名称		GB 8271—87	FAO/WHO 1984
含量（液态产品，以甜菜苷计）			≥1.0%
吸光度 $E_{1cm}^{1\%}$ 535nm		≥3.0	≥4.0
碱性及其他酸性染料试验			阴性
1%溶液pH值		4.8～5.8	
砷（以As计），mg/kg	≤	2	3
铅，mg/kg	≤	5	10
重金属（以Pb计），mg/kg	≤		40
干燥失重，%	≤	10.0	
灼烧残渣，%	≤	14.0	

天然红紫色食用色素，按中国标准（GB 2760—86）规定可用于果味水、果味粉、果子露、汽水、配制酒、糖果、糕点裱花、红绿丝、罐头、浓缩果汁，青梅，用量按正常生产需要而定。另按中国GB 2760—89补充规定，可用于冰淇淋、雪糕、甜果冻、威夫饼干夹心层，用量视

正常生产需要而定。

FAO/WHO（1984年）规定最高参考用量：发酵后经热处理的增香酸奶及其制品，250mg/kg（由香料物质带入）；冷饮，100mg/kg；最终产品内色素总量，300mg/kg（暂定）。

(2) 可可豆色素　可可豆色素(cacao pigment，cacao color)（**21**），分子量>1500。由梧桐科植物可可（*Theobroma. cacao*，*L.*）果实的种子可可豆及外壳制取。为呈浅红棕色（俗称巧克力色）粉末，有特殊的豆香，可溶于水。在偏酸性（pH 5.5以上）时，其红色明显，pH低于5.5时，则带明显黄橙色，且经久不变。本品性稳定，耐热、耐光、抗氧化，不受双氧水、漂白粉等的影响。但遇还原剂则褪色。易于对淀粉及蛋白质染色。



n=5～6或以上
R=半乳糖醛酸

（**21**）

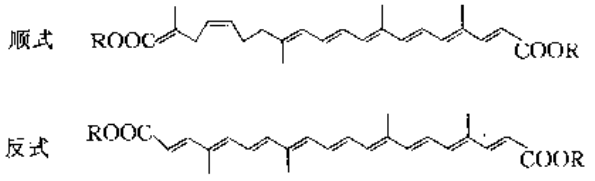
可可豆色素质量指标见表2。

表2　可可豆色素质量指标

指标名称		GB 8818—88	日本(1983)
砷（以As计），mg/kg	≤	2	2
铅，mg/kg	≤	4	10
重金属（以Pb计），mg/kg	≤	10	
焦油系色素			不得检出
吸光度 $E_{1cm}^{1\%}$ 400nm±5nm		≥17	
异物及有害物质			无
灼烧残渣，%	≤	27	
中温菌，个/g	≤		1000
干燥失重，%	≤	5	
霉菌，个/g	≤		10
水不溶物，%	≤	0.3	
酵母菌，个/g	≤		10
pH		6～7	
大肠杆菌			阴性

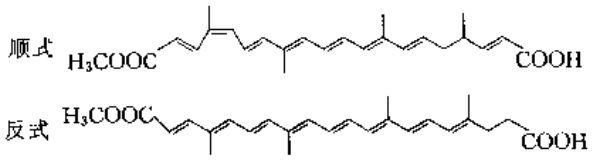
可可豆色素按中国标准GB 2760—86规定，可用于汽水、配制酒（最大用量1.0g/kg）、可乐型饮料（2.0g/kg）、糖果、糕点上彩装（3.0g/kg）。还可用于饼干、冷饮、馅芯、含乳饮料、腌菜、调味汁、蛋白食品等，用量0.01%～0.2%。另按中国GB 2760—89补充规定，可可豆色素可用于豆奶饮料，最大用量0.25g/kg。

(3) 胭脂树橙　胭脂树橙（annatto，annatto extract），[1393-63-1]，C.I. 天然橙4（75120）。主要成分降红木素（norbixin）（**22**）$C_{24}H_{28}O_4$和红木素（bixin）（**23**）$C_{25}H_{30}O_4$。是由胭脂树即红木（*Bixa orellana*）的种子表皮制取的黄橙色素。有水溶性和油溶性两种。水溶性者为红至棕色液体或块、粉、糊状物，稍有异臭。主含降红木素钠、钾盐，染色力强，抗漂白剂。可因光照而分解褪色。溶于水，不溶于酸性溶液，遇酸即产生沉淀。油溶性者为红至棕色溶液或悬浮液。主含红木素，溶于油脂、丙二醇、丙酮及碱性溶液，而不溶于酸性溶液及水。不易氧化。



式中　R=Na或K

（**22**）



（**23**）

胭脂树橙质量指标见表3。

表3　胭脂树橙质量指标

指标名称		FAO/WHO(1982)
含量，%	≥	
油溶性制品(按红木素计的类胡萝卜素总含量)		0.2
水溶性制品(按降红木素计的类胡萝卜素总含量)		0.2
砷(以As计)，mg/kg	≤	3
铅，mg/kg	≤	10
重金属(以Pb计)，mg/kg	≤	40
残留溶剂二氯甲烷或三氯乙烯，mg/kg	≤	30
丙醇，mg/kg	≤	30
2-丙醇，mg/kg	≤	50
甲醇，mg/kg	≤	50
己烷，mg/kg	≤	25

本品可供冰淇淋、奶油、油脂、起酥油、色拉油、面包、通心粉、糕点、饮料、香肠、灌肠、干酪等使用。与焦油系色素共用于西式香肠以防褪色。水溶性制品宜在pH值8.0左右使用，以防降红木素凝聚。

FAO/WHO（1984年）规定最高参考用量：食用油脂、奶油及乳清奶油、加工干酪、人造奶油，按GMP；Leids干酪、Friese干酪、酸黄瓜，300mg/kg（单用或与β-胡萝卜素合用量）；即食用汤、羹，150mg/kg；其他干酪，600mg/kg（单用或与β-胡萝卜素合用量）；冷饮，

100mg/kg（最终产品）；色素总量 300mg/kg（暂定）。

（4）胭脂虫红　胭脂虫红（carmine）主要成分胭脂红酸（carminic acid）（**4**），分子式 $C_{22}H_{20}O_{13}$，分子量 492.40。

本品由雌胭脂虫（*Dactylopius coccus*）萃取液经氢氧化铝沉淀而得。为带光泽的红色碎片或深红色粉末。溶于碱液，微溶于热水，几乎不溶于冷水和稀酸。

胭脂虫红质量指标见表 4。

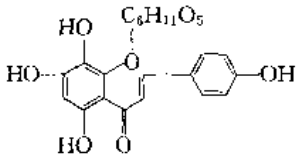
表 4　胭脂虫红质量指标

指标名称		FCC（1981）
含量（以胭脂红酸计），%	≥	42.0
砷（以 As 计），mg/kg	≤	1
灰分，%	≤	12.0
铅，mg/kg	≤	10
干燥失重，%	≤	20.0
沙门氏杆菌试验		阴性

按日本规定可用于番茄调味酱、糖果、草莓酱、饮料、香肠、糕饼等。

（5）红花黄色素　红花黄色素（carthamus yellow，saffron，safflower yellow，iso-carthamin）[1401-20-3]（**24**），C.I. 天然黄 5（75140）。

别名红花黄，分子式 $C_{21}H_{22}O_{11}$，分子量 450.39。由菊科植物红花（*Carthamus tinctorius*，*L.*）的花瓣萃取而得。



（**24**）

本品为黄色或棕黄色粉末，吸潮后呈棕色并结块，但质量不变。耐光，在 pH 值为 7 并经日照 8h，色素残留率 88.9%。对淀粉染色性好，而对蛋白质稍差。易溶于冷水（碱性或酸性）、热水、稀醇（乙醇或丙二醇），几乎不溶于无水乙醇，不溶于乙醚、石油醚、油脂和丙酮等。

红花黄色素质量指标见表 5。

表 5　红花黄色素质量指标

指标名称		FAO/WHO（1984）
干燥失重，%	≤	10
灼烧残渣，%	≤	14
吸光度 $E^{1\%}_{1cm}$		≥0.4
铅（以 Pb 计），%	≤	0.0005
砷（以 As 计），%	≤	0.0001
汞（以 Hg 计），%	≤	0.00003

本品按 GB 2760—86 规定，可用于果味水、粉、果子露、汽水、配制酒、糖果、糕点上彩装、红绿丝、罐头、浓缩果汁、青梅、冰淇淋，最大使用量 0.20g/kg。红绿丝可倍量使用。对果味粉可按稀释倍数的 50%加入。按 GB 2760 -90 规定，可用于冰棒、果冻、蜜饯，最大使用量 0.2g/kg。用于液状食品时，可加入 L-抗坏血酸，以提高其耐热、耐光性。

（6）红花红色素　红花红色素（carthamus red，carthamin）（**25**），C.I. 天然红 26（75140），分子式 $C_{43}H_{42}O_{22}$，分子量 910.81。由菊科植物红花（*Carthamus tinctorius*）的花瓣萃取红花黄色素后的残渣，用 NaOH 液萃取，再加酸沉淀制取。

本品为深红色至红棕色粉末，熔点 230℃，微带臭气，极难溶于水、乙醇，几乎不溶于乙醚。

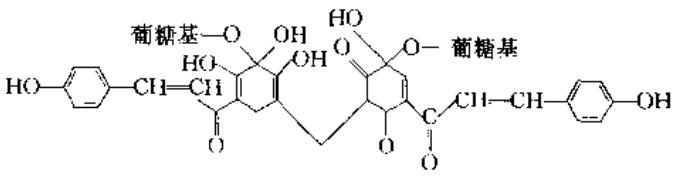
红花红色素质量指标见表 6。

表 6　红花红色素质量指标

指标名称		FAO/WHO（1984）
总色素含量（以无挥发物计），%	≥	80
干燥失重，%	≤	5
合成色素		无
砷（以 As 计），mg/kg	≤	3
铅，mg/kg	≤	10
重金属（以 Pb 计），mg/kg	≤	40

本品用于食品着色，与红花黄色素同。

（7）姜黄色素　姜黄色素（curcumin；turmeric yellow）（**12**），C.I. 天然黄 3（75300），分子式 $C_{21}H_{20}O_6$，分子量 368.37。由生姜科植物姜黄（*Curcuma longa*，*L.*）的根茎萃取而得。



（**25**）

本品为橙黄色结晶性粉末，有特殊臭气，熔点179～183℃。不溶于水、乙醚，溶于乙醇、冰醋酸、丙二醇。碱性介质中呈红棕色，酸性时呈浅黄色。与氢氧化镁形成黄红色的色淀。本品耐光、耐热性好，染着力强（尤其是对蛋白质）。但与铁等金属离子易形成螯合物，而降低染色力并导致变色。当与10mg/kg以上的铁离子接触时，会变为红棕色，影响染色效果，故应选用适当容器。最好与螯合剂六偏磷酸钠、酸式焦磷酸钠共用。

姜黄色素质量指标见表7。

表7 姜黄色素质量指标

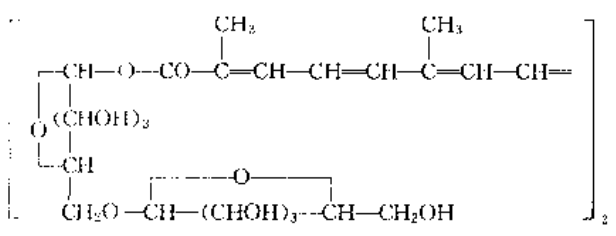
指标名称		GB 1415—91	FAO/WHO (1984)
总色素含量，%	≥		90
吸光度 $E_{1cm}^{1\%}$ 425nm		≥1450	
残留溶剂，mg/kg	≤		50
灼烧残渣，%	≤	4	
砷（以As计），mg/kg	≤	3	3
铅（以Pb计），mg/kg	≤	5	10
重金属（以Pb计），mg/kg	≤	40	40

按GB 2760--86规定，本品可用于果味水、果味粉、果子露、汽水、配制酒、糖果、糕点被花、红绿丝、罐头、浓缩果汁。用量按正常生产需要而定。中国很早就用于萝卜干、咖喱粉。按中国GB 2760—89补充规定，可用于糖果、冰淇淋、汽水和果冻，最大用量0.01g/kg。

FAO/WHO规定最高参考用量：食用油脂、奶油、乳清奶油、人造奶油、加工干酪等用量按GMP；即食肉汤、羹（暂定），冷饮（最终产品，色素总量300mg/kg）均为50mg/kg。

（8）栀子黄 栀子黄（crocin；gardenia yellow）[42553-65-1]（**26**），$C_{44}H_{64}O_{24}$，分子量977.21。别名黄栀子，藏花素。由栀子（*Gardenia floride*，*L.*）果实或藏红花（*Crocus satious*，*L.*）的花制取的黄色素，即糖苷α-藏花素，水解成藏花酸及葡萄糖。

α-藏花素为红棕色针状结晶，微臭。熔点180℃，易溶于热水而成橙色溶液。微溶于无水乙醇、乙醚及其他有机溶剂。本品水溶液呈弱酸性或中性，色调几乎不受酸碱性影响，在碱性及中性时，耐光、耐热性良好。但酸性时较差。除铁外，对一般金属离子耐受性强。对蛋白质的染色性能优于淀粉，也不受pH值的影响。



（**26**）

栀子黄质量指标见表8。

表8 栀子黄质量指标

指标名称		GB 7912--87	
		粉末	浸膏
吸光度 $E_{1cm}^{1\%}$ 440nm		24	15
干燥失重，%	≤	7	50
灰分，%	≤	9	5
砷（以As计），mg/kg	≤	12	1
铅（以Pb计），mg/kg	≤	3	2
重金属，mg/kg	≤	10	10

按中国GB 2760—86规定，本品可用于饮料、配制酒、糕点上彩装，最大使用量0.3g/kg。另按中国GB 1760--89补充规定，可用于糖果、冰淇淋，最大使用量0.3g/kg。按GB 2760—90规定，可用于糕点、冰棒、雪糕、蜜饯、膨化食品、果冻、广东面饼，最大使用量0.3g/kg。

（9）栀子蓝色素 栀子蓝色素（gardenia blue），由栀子（*Cardenia florida L.*）果实萃取所得的黄色素，再经酶处理而成。

本品为蓝色粉末。易溶于水、含水乙醇及含水乙二醇，呈鲜明蓝色。几乎无臭、无味、吸潮性小。在弱酸或弱碱性的条件下色调不变，高温加热（120℃）不褪色，其1000倍稀释的溶液吸光度为0.5（590nm），耐光性差。对蛋白质的染色性优于对淀粉。

可用于一般食品的着色，如硬糖、果胶、琼脂等的凝胶软糖、糕点、奶油、冰淇淋、乳制品、蔬菜、青豆等罐头、饮料、果汁等。

按中国GB 2760—89规定，用于糖果，最大用量0.1～0.3g/kg；饮料、糕点彩装0.05～0.2g/kg；酒类0.1～0.2g/kg；果酱0.1～0.2g/kg。余参见栀子黄。

（10）栀子绿色素 栀子绿色素（gardenia green），以栀子蓝色素与栀子黄混合而成。

本品为绿色粉末。易溶于水、含水乙醇、含水丙二醇，呈鲜明绿色。几乎无臭，无味，吸潮性小。

可用于一般食品的着色。但不宜用于海带、肉类、鲜鱼贝类、茶、紫菜类、豆类及蔬菜。余参见栀子黄及栀子蓝色素。

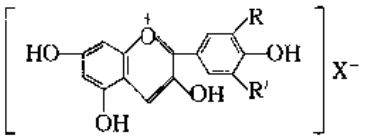
（11）栀子红色素 栀子红色素（gardenia red），当用水萃取栀子果实时，其中呈色配糖体水解后，加入天然氨基酸，经酶作用而得红色素，再与淀粉制成粉状成品。

含4%柠檬酸的红色素为暗红紫色粉末，略带特殊气味，无味，不吸潮。溶于水。易溶于50%以下的丙二醇及30%以下的乙醇，呈鲜明紫红色。不溶于无水乙醇。1%水溶液的pH值为4.0±0.5。在pH值为2.5～8.0范

围内，色调仅变化±5%，稳定性好。pH 值在 6 以上时，红色稍变浅。加热至 100℃也不褪色。在 pH 值为 4～6 范围内耐光性良好，在 pH 值为 2.5 及 8 时略有变化。对 Al^{3+}、Ca^{2+} 稳定，对 Fe^{3+}、Sn^{2+}（尤其是 pH 值在 4.6 左右的水溶液中）不稳定。当添加半胱氨酸盐时可增强色度。对蛋白质及碳水化合物的染色性好。

本品可用于制面、冷点心、馅芯、红豆饭、饮料、甜酒等一般食品。

(12) 葡萄皮色素　葡萄皮色素 (grape skin extract, oenin, oenidins)，主要成分为花色素苷色素。包括锦葵色素-3-葡糖啶 (oenins)、丁香啶 (syringidins)、二甲翠雀素、甲基花青素、3′-甲花翠雀素等，结构式见式 (27)。



(27)

甲基花青素 ($C_{16}H_{13}O_6X$)，$R=OCH_3$，$R'=H$；二甲翠雀素 ($C_{17}H_{15}O_7X$)，$R,R'=OCH_3$；翠雀素 ($C_{15}H_{11}O_7X$)，$R,R'=OH$；3′-甲花翠素 ($C_{16}H_{13}O_7X$)，$R=OCH_3$，$R'=OH$，X^- = 酸组分

本品由葡萄果皮用水萃取（萃取时加入二氧化硫）而得。为红至暗紫色液状、块状、粉状或糊状物，略具特殊气味。溶于水、乙醇、丙二醇，不溶于油脂。酸性时呈红至紫红色，碱性时呈暗蓝色，铁离子存在下呈暗紫色。染色性、耐热性不十分强，维生素 C 可提高其耐光性，聚磷酸盐可使色调稳定。

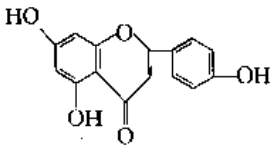
葡萄皮色素质量指标见表 9。

表 9　葡萄皮色素质量指标

指标名称		FAO/WHO (1984)
含量		色度不低于所标标准
碱性色素、其他酸性色素		阴性
二氧化硫，%	≤	0.005(色值)
砷(以 As 计)，mg/kg	≤	3
铅，mg/kg	≤	10
重金属(以 Pb 计)，mg/kg	≤	40

本品可供水果饮料、碳酸饮料、酒精饮料、蛋糕、果酱等用。按中国 GB 2760—90 规定，可用于配制酒、汽水、果汁，最大使用量 1.0g/kg；果酱罐头，1.5g/kg；糖果、糕点，2.0g/kg。

(13) 高粱色素　别名高粱红，主要成分为黄酮衍生物，如 5,7,4′-三羟基黄酮 (28)。是由禾本科植物高粱 (*Sorghum vulgare*, *L.*) 的种子经水及溶剂萃取而得。



(28)

本品为棕色液体、块状、粉状或糊状物。微有特殊气味。能溶于水、乙醇、稀丙二醇（含水 40%以上）。不溶于油脂。碱性条件下呈浓的红棕色。耐热、光照。能与金属离子形成络盐，当有微量焦磷酸钠存在时，即被抑制。染色性强。

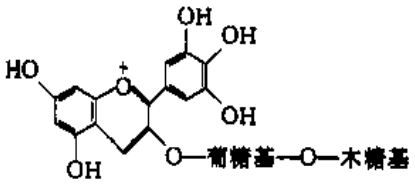
高粱色素质量指标见表 10。

表 10　高粱色素质量指标

指标名称		GB 9993—88
pH 值		3.0～4.0
吸光度 $E_{1cm}^{1\%}$ 490nm		≥80
干燥失重，%	≤	5
灼烧残渣，%	≤	2
砷(以 As 计)，mg/kg	≤	2.0
铅(以 Pb 计)，mg/kg	≤	3.0

按中国 GB 2760—86 规定，可用于熟肉制品、果冻、糕点上彩装，最大使用量 0.4g/kg。另按 GB 2760—90 规定可用于饼干、膨化食品、冰棒、雪糕、冰淇淋，最大使用量 0.4g/kg。还可用于面包、饮料、畜肉加工品、水产加工品、农产加工品，用量 0.5%～2.0%。

(14) 玫瑰茄色素　玫瑰茄色素 (hibiscetin)，别名玫瑰茄红，主要成分为飞燕草素-3-接骨木二糖苷 (29)。由锦葵科木槿属植物玫瑰茄 (*Hibiscus sabaariffa L.*) 的花萼萃取制得。

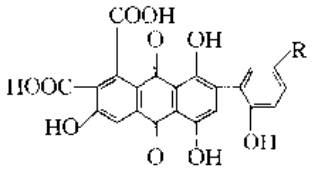


(29)

本品为水溶性色素，酸性条件下呈鲜红色，中至碱性时为红至黄色。其耐热性和耐光性欠佳。萃取液呈强酸性。难耐铁之类的金属离子。当加入植酸等金属螯合剂或氯化物，即可提高耐热性和耐光性。能以任何比例与水、乙醇等醇类溶剂混溶。但不溶于动、植物油及氯仿、苯等亲油性溶剂。

依中国 GB 2760—86 规定，可用于饮料、糖果、配制酒用。适用于 pH 4 以下，不需高温加热的食品。如糖浆、冷点、粉末饮料、果子露、冰糕、果冻等。用量 0.1%～0.5%。

(15) 紫胶红色素 紫胶红色素(lac dye)(**30**),别名虫胶红,虫胶红色素。主要成分为紫胶酸A(85%)及B、C、D、E等。由寄生于豆科、桑科植物上的紫胶虫(*Laccifer lacca*)的雌虫分泌的树脂状物萃取而得。



(**30**)

本品为红紫色或鲜红色粉末或液体。酸性时(pH 3~5)呈橙红色,中性(pH 5~7)时呈红至红紫色,碱性时(pH 7以上)呈红紫色。酸性时耐热,100℃加热2h,无变化,耐光。碱性时褪色,易受铁离子等影响,宜与螯合剂并用。其染色性在接近中性时,渐差。微溶于水,能溶于乙醇、不溶于棉籽油。

紫胶红色素质量指标见表11。

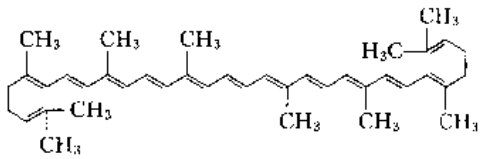
表11 紫胶红色素质量指标

指标名称		GB 4571—84
干燥失重,%	≤	10
灼烧残渣,%	≤	0.8
饱和水溶液pH值,	≥	3.0
吸光度 $E^{1\%}_{1cm}$ 490nm		0.62
铅(Pb),%	≤	0.0005
铜(Cu),%	≤	0.0015
砷(As),%	≤	0.0002
汞(Hg),%	≤	0.00003

按GB 2760—86规定,可用于饮料、配制酒、糖果、罐头、红绿丝等。

本品在酸性时呈橙色,很稳定。适用于不含蛋白质、淀粉的饮料、糖果等。遇蛋白质、淀粉类呈紫色。为预防蛋白质染色时发黑,宜加酒石酸钠、明矾、磷酸盐等稳定剂。

(16) 番茄红素 番茄红素(lycopene)(**31**),主要由成熟的番茄(*Lycopersicum esculentum*)萃取制得。

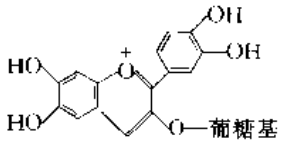


(**31**)

本品为一种胡萝卜素。呈深红色的晶体。熔点174℃。可燃,易溶于CS_2、正己烷。能溶于苯及氯仿。微溶于醇。不溶于水。

本品用于番茄汁制品。

(17) 紫玉米色素 紫玉米色素(maiz morado colour),主要成分为一种花色素系的红色素——花青素-3′-葡糖苷(**32**)。由秘鲁产紫玉米(*Maiz morado* 或 *Maiz kulli*)萃取制得。

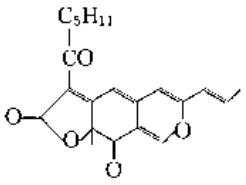


(**32**)

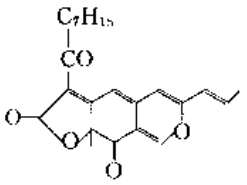
本品为红紫色粉状固体。能溶于水、醇、醋酸等。不溶于油脂。酸性时呈红色,中性时呈红至深红色,碱性时呈红紫至深蓝色。在含盐浓度10%以上的水溶液内产生沉淀。有铁离子存在时变红。酸性时耐热、耐光性好。

本品主要用于饮料、糖果及含乳制品的冷冻甜点,以及香肠、火腿肠、鱼糕等含蛋白质的食品,呈深紫至深棕色。

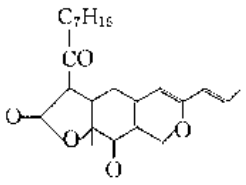
(18) 红曲色素 红曲色素(red kojirice, red rice starter),主要成分为潘红(红色色素)(rubropuricatin)(**33**),$C_{21}H_{22}O_5$;梦铵玉红(红色色素)(monascorubrin)(**34**),$C_{23}H_{26}O_5$;安卡黄素(黄色色素)(ankaflavin)(**35**),$C_{23}H_{30}O_5$;潘红胺(紫色色素)(rubropunctamine)(**36**),$C_{21}H_{23}NO_4$。



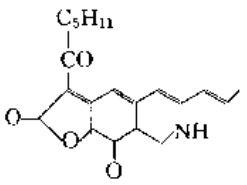
(**33**)



(**34**)



(**35**)



(**36**)

本品以红曲霉接种大米,培养制成红曲米,然后以乙醇萃取制得。

本品为红色或暗红色液体或粉末或糊状物,略有特殊臭气。熔点60℃。最大吸收波长470nm(乙醇)。不溶于水及甘油,溶于乙醇、乙醚、冰醋酸。薄层溶液呈鲜红色。厚层溶液带黑棕色,同时发出荧光。醇萃取液pH值为11时,色调仍稳定。耐热100℃以上。对紫外线稳定,但不耐日光。几乎不受金属离子及过氧化氢、维生素C、亚硫酸钠等氧化还原剂的影响,但能被氯褪色。有些食品能使之褐变或褪色。唯对蛋白质染色性好。

红曲色素质量指标见表12。

表 12　红曲色素质量指标

指标名称		GB 4926—85 一级	GB 4926—85 二级
色价		≥800	≥500
水分，%	≤	12.0	12.0
砷（以 As 计），mg/kg	≤	1	1
六六六，mg/kg	≤	0.3	0.3
滴滴涕，mg/kg	≤	0.2	0.2
黄曲霉毒素 B_1，μg/kg	≤	5	5

中国自古就已应用食用红色色素，按 GB 2760　86 规定，本品可用于配制酒、糖果、熟肉制品、腐乳、酱鸡鸭。另按 GB 2760　90 规定，还可用于冰棒、雪糕、饼干、果冻、膨化食品。

（19）辣椒色素　辣椒色素（paprika extract），别名辣椒红，主要成分为辣椒红素和辣椒玉红素。由辣椒属（*Capsicum*，*L.*）植物辣椒（*Capsicum annuum*，*L.*）等植物果实经溶剂萃取后与辣椒辣素分离而得的无辣味色素。

本品为深红色粘性油状液体，具异臭。能溶于非挥发性油中。几乎不溶于水，稍溶于乙醇。耐热。遇 Fe^{3+}、Cu^{2+}、Co^{2-} 等离子即褪色，遇铅离子即生成沉淀。

辣椒色素质量指标见表 13。

表 13　辣椒色素质量指标

指标名称		FAO/WHO (1984)
含量		待定
残留溶剂，mg/kg	≤	
二氯甲烷、三氯乙烯总量		30
2-丙醇		50
丙酮		30
甲醇		50
乙醇		50
己烷		25
砷（以 As 计），mg/kg	≤	3
铅，mg/kg	≤	10
重金属（以 Pb 计），mg/kg	≤	40

依 GB 2760—86 规定，可用于罐头、糕点上彩装。另按 GB 2760—90 规定，可用于冰棒、冰淇淋、雪糕、饼干、熟肉制品、酱料等。尚可用于奶油、干酪、米制烘烤食品等。

FAO/WHO（1984）规定最高参考用量：加工干酪按 GMP；酸黄瓜 300mg/kg。

（20）辣椒橙　辣椒橙（chilli orange），主要成分 β-胡萝卜素、类胡萝卜素、椒玉红素等。由辣椒干燥果皮用正己烷萃取而得。

本品为红色至橙红色油状液体，无辣味及异臭。易溶于植物油，不溶于水。呈中性。色调稳定，在 pH 值 3～12 使用时不改变。耐光、耐热（200℃时色不变）。

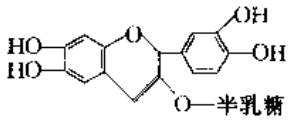
辣椒橙质量指标见表 14。

表 14　辣椒橙质量指标

指标名称		GB 10783　89
吸光度（E_{1cm} 449nm）		≥20
砷（以 As 计），mg/kg	≤	1
铅（以 Pb 计），mg/kg	≤	2
灰分，%	≤	1
正己烷残留量，mg/kg	≤	15
黄曲霉毒素 B_1，μg/kg	≤	20

按 GB 2760—86 规定可用于罐头及糕点上彩装。

（21）黑豆红　黑豆红（black soya bean red pigment），主要成分为紫苑苷（chrysan themin），即矢车菊素-3-半乳糖苷（37），分子式 $C_{21}H_{21}O_{11}$，分子量 449.39。由黑豆（*Glycine Soja sieb et Zucc.*）的种皮萃取而得。



(37)

本品为紫红色粉末，易吸潮，易溶于水及醇，水溶液中性时呈紫红色，酸性时为樱红色，碱性时为蓝紫色透明溶液。对铁、铅离子敏感。

黑豆红质量指标见表 15。

表 15　黑豆红质量指标

指标名称		GB 9992—88
pH 值		3.5～4.5
吸光度 E_{1cm} 525nm±5nm		≥20
水分，%	≤	5
灰分，%	≤	11
砷（以 As 计），%	≤	0.0002
铅（以 Pb 计），%	≤	0.0003

按 GB 2760—86 规定，可用于饮料、糖果、配制酒及糕点的彩装。最大用量 0.8g/kg。

（22）萝卜红　萝卜红（radish red），由红心萝卜制成。

本品为深红色不定形粉末，味微酸，易吸潮成块，但不影响质量。易溶于水，酸性溶液中呈桔红色，强碱性溶

液中呈黄色，弱碱性溶液中呈紫红色。耐热、光。抗氧化。

萝卜红质量指标见表16。

表16 萝卜红质量指标

指标名称		GB 5718 -86
吸光度 $E_{1cm}^{1\%}$ 520nm		4
pH值		3.5～4.5
干燥失重，%	≤	10
灼烧残渣，%	≤	14
砷(以As计)，%	≤	0.0002
铅(以Pb计)，%	≤	0.0005

按GB 2760—90规定，可用于糕点、冰棒、雪糕、冰淇淋、果冻、配制酒等。

(23) 菊花黄 菊花黄(coreopsis yellow)，主要成分为大花金鸡菊查尔酮苷(lanceolin)等多种黄体酮化合物。由菊科植物大花金鸡菊的花序萃取制得。

本品为棕色粘稠状液体，稀释后呈淡黄色，在pH值>7时呈橙黄色。本品着色力强，耐高温及光，有菊花清香气，有增香作用。

菊花黄质量指标见表17。

表17 菊花黄质量指标

指标名称		GB 9991—88
吸光度 $E_{1cm}^{1\%}$ 400nm		≥11.0
固形物，%	≥	45
灰分，%	≤	10.0
砷(以As计)，%	≤	0.00005
铅(以Pb计)，%	≤	0.0001

按GB 2760—86规定，本品可用于饮料、糖果、糕点上彩装及作香料。

(24) 越桔红 越桔红(cowberry red)，由野生植物越桔(*Vaccinium Vitis-Idaea L.*)果实萃取而得。

本品为深红色膏状物，偏酸性，味酸甜清香。易溶于水和酸性乙醇，不溶于无水乙醇，其溶液透明、色泽鲜艳、无异味。在酸性条件下呈红色，碱性时呈橙黄色至紫青色。水溶液经光照即褪色，但能耐热。易与活泼金属作用而变质，故应避免与铁、铜器皿接触。

越桔红质量指标见表18。

表18 越桔红质量指标

指标名称		GB 6228—86
吸光度 $E_{1cm}^{1\%}$ 535nm		≥4
pH值		≤2
水分，%	≤	35
砷(以As计)，%	≤	0.0001
铅(以Pb计)，%	≤	0.0002

按GB 2760—86规定，本品可用于果汁、冰淇淋等。

(25) 角豆荚胚芽色素 本品(locust bean germ)别名刺槐豆荚胚芽色素，主要成分为有色物质，为黄酮类化合物。由豆科植物角豆荚(*Ceratonia siliqua L.*)的胚芽制成。为淡黄色粉末，水悬浮液呈黄色(pH值6.5)，当pH值为10时呈深黄色，pH<2.8时褪色，吸水率达250%，持水性好。

本品用作黄色的发色助剂，以提高食品的成色质量。用于炸面圈、饼干、火腿肠等的品质改良剂及代替蛋黄的色素。

(26) 叶绿素铜 叶绿素铜(copper chlorophylls)，为 $C_{55}H_{72}O_5N_4Cu$ 和 $C_{55}H_{70}O_6N_4Cu$ 的混合物。由叶绿素制取。

本品为墨绿色膏状物，不溶于水，易溶于苯、乙醚等有机溶剂。溶液呈绿色，有异臭。

叶绿素铜质量指标：

吸光度 $E_{1cm}^{1\%}$ 450nm	≥62.0
消光比	3.2～4.0
干燥失重，%	≤10

本品为油溶性绿色色素，主要用作风油精、油脂药用品及化妆品等的着色剂。兼有杀菌、消炎等药效。

(27) 叶绿素铜钠盐 本品(sodium copper chlorophyllin)，示性名铜叶绿素三钠 $C_{34}H_{31}O_6N_4CuNa_3$，铜叶绿素二钠 $C_{34}H_{30}O_6N_4CuNa_2$。以蚕粪萃取液经皂化、铜代而得。

本品为墨绿色粉状或膏状物，无臭或略带氨臭。易溶于水，略溶于醇、氯仿。水溶液透明蓝绿色。耐光性优于叶绿素。遇钙离子，即析出沉淀。

叶绿素铜钠盐质量指标见表19。

表19 叶绿素铜钠盐质量指标

指标名称		GB 3262—82
pH值		9.0～10.7
吸光度 $E_{1cm}^{1\%}$ 405nm		≥568
消光比重		3.2～4.0
总铜(Cu)，%		4.0～6.0
游离铜(Cu)，%	≤	0.025
砷(As)，%	≤	0.0002
铅(Pb)，%	≤	0.0005
干燥失重，%	≤	4.0
硫酸盐灰分，%	≤	36.0

按GB 2760—86规定，可用于果味水、粉及果子露、汽水、配制酒、糖果、罐头、绿红丝等。也可用于胶姆糖、

果蔬贮藏品、海带。按GB 2760—90规定，可用于果冻、冰棒、冰淇淋、糕点彩装、雪糕、饼干等。最大用量0.5g/kg。

另按FAO/WHO（1984）规定，可用于一般干酪（用量依GMP）；酸黄瓜，300mg/kg；食肉汤、羹，400mg/kg；冷饮，100mg/kg。

(28) 酱色　酱色(caramel，burnt sugar)别名焦糖。酱色的形成是糖在高温下发生不完全分解并脱水聚合即焦糖化的过程。即蔗糖在160℃下可形成葡聚糖和果聚糖，180～190℃形成异蔗聚糖，200℃形成焦糖烷、焦糖烯，200℃以上形成焦糖炔。酱色即为其混合物。

本品为深褐至黑色液体、块状、粉末或糊状物。无臭或略带异臭，具有焦糖香气及苦味。液状物标准品Be 33～38度，粘度0.1～3Pa·s，pH值2.6～5.5，标准粉状物含水量5%。能溶于稀醇及水。玻璃板上涂层呈透明红棕色。水溶液（1%）为透明棕色，耐光照（>6h）。但色调受pH值及暴露大气时间的影响，pH值在6.0以上时易发霉。

酱色质量指标见表20。

按GB 2760—86规定，不加铵盐生产及加铵盐生产的酱色，可用于罐头、糖果、饮料、冰淇淋、酱油、醋。

按GB 2760　88规定，用亚硫酸铵法生产者，可用于热饮料。按GB 2760 -90规定，可用于冰棒、雪糕、饼干。

表20　酱色质量指标

指标名称	GB 8817- 88		FCC(1981)
	固体	液体	
氨态氮，%	≤0.20	0.50	≤0.5
砷(以As计)，mg/kg	≤3	3	≤3
色度	≥46000	22000	合格
重金属(以Pb计)，%	≤0.001	0.001	≤0.0025
铅，mg/kg	≤5	5	≤5
汞，mg/kg≤			0.1
4-甲基咪唑，%	≤0.02	0.02	≤0.02
二氧化硫，%	≤0.10	0.10	≤0.1
水分，%≤	3.0		

基本参考文献

1. 杜燕孙，《国产植物染料染色法》，商务印书馆，北京，1950年。
2. 木村光雄，清水慶昭，“天然色素・工芸染色の基礎事典”，“染料と薬品”，第37卷，第6、7、10、11、12号，1992；第38卷，第1号，1993.
3. 《中国化工产品大全》，中卷，下卷，化学工业出版社，北京，1994年。
4. 林启寿编，《植物药品化学》，人民卫生出版社，北京，1956年。
5. 刘米達夫，“植物成分の化学”，广川書店，1953.

tianran shuzhi

天然树脂 Natural Resins

马庆林 北京红狮涂料公司

1. **品种分类和来源** …… 1074
1.1. 琥珀 …… 1078
1.2. 贝壳松脂和马尼拉树脂 …… 1078
1.3. 达玛和东印度树脂 …… 1078
1.4. 琥珀 …… 1078
2. **应用** …… 1079
2.1. 涂料 …… 1079
2.2. 医药和香料 …… 1081
参考文献 …… 1081

树脂一词，原意是指由树干分泌或因割伤后，渗出的不溶于水的半固体或固体物质。在20世纪初期建立起的高分子科学中，树脂是对未经过加工的原始聚合物的通称，并按其来源分为两类：对来自自然界的各种树脂状物质称之为天然树脂；对人工合成的聚合物称之为合成树脂。依据这个分类方法，天然树脂包括很多品种，分为以下三类：(a) 来自植物的天然树脂，主要品种有生漆（见生漆）、松香（见萜和萜类化合物）和来自多种树木的植物树脂；(b) 来自动物的天然树脂，主要是紫胶（见紫胶片）；(c) 来自矿物的天然树脂，主要是不同产地的天然沥青（见沥青）。

天然树脂品种组成不同，但它们具有如下的通性：一般为非结晶性物质；固体的树脂硬而脆，断裂口显出贝壳纹；不溶于水，可完全或部分溶于有机溶剂中；受热能软化、熔融成稠厚流体，冷却后恢复原状，有的品种会发生分解。

人类使用天然树脂有悠久的历史。在古代，主要用于宗教用品、香料、工艺品、化妆品、器具涂料、胶粘剂和医药等；如中国在公元前1500年的商代就已经大量使用生漆涂饰器具[1]（见生漆）；埃及在3000年前使用乳香等做为祭祀焚香材料和防腐香料[2]，也用琥珀制做装饰品。中世纪以后，欧洲各国用天然树脂制造涂料，而且一直到20世纪初期仍以之为制造涂料的主要原料。现代天然树脂主要用于涂料、医药、香料、化妆品、胶粘剂、绝缘材料、防水材料、造纸、肥皂等方面。

在本书中，主要的天然树脂品种：生漆、紫胶和沥青已单独列有专条叙述，松香在"萜和萜类化合物"条目中叙述，故在本文中不再赘述，而只叙述来源于植物的其他天然树脂。

来源于植物的天然树脂，形成于树木的木质部中，当树皮受伤时，树脂就从创口渗出。按其所含成分，一般分为三类。

(1) 纯树脂　即由萜烯化合物和少量粗香精油组成的树脂状物质。少量粗香精油在树脂由树木流出后，即挥发逸去，而留下固体的树脂，如松香、达玛（damar）[9000-16-2]等。

(2) 含油树脂　指含有较多量粗香精油的树脂，有的为液体，有的为固体，也称香脂，如橄香脂（elemi）[9000-74-2]，含有20%~30%的橄香精。

(3) 含胶树脂　指含有不同数量水溶性树胶的树脂。这类树脂能与水生成水乳液，如没药（myrrh）[9000-45-7]。

按天然树脂形成的年代，可分为以下三类。

(1) 新生树脂　或称新鲜树脂，指从活的树木取得的树脂，一般可在有机溶剂中完全溶解，受热能熔融，如松香、达玛。

(2) 半化石树脂　或称半新生树脂，它是树脂从树干流出，埋入地下或地表下，经历数年到数千年形成的。它的溶解性和熔融性都比新生树脂为差，如东印度树脂。

(3) 化石树脂　它们在地下埋藏时间较久，有的长达数百万年，成为化石，如琥珀，已不能溶于溶剂，受热发生裂解。

天然树脂按其商业价值可分为普通树脂和贵重树脂。普通树脂如松香，常用作工业生产的原料；贵重树脂如琥珀、乳香等，多用于工艺品、医药和香料。用于涂料的珂巴（copal）、达玛等则介于二者之间。

天然树脂主要产自热带和亚热带地区的不同树木，有许多品种，既有新生树脂，也有化石树脂。根据文字记载，古代在西亚、南欧和北非地区就已采集和应用天然树脂。中国从西汉时期就从西亚地区输入香料和医药用的天然树脂。14世纪以后，欧洲国家将拉丁美洲、非洲、印度和东南亚地区生产的多种天然树脂运进欧洲，并开始应用。从18世纪开始，欧洲各工业化国家用天然树脂作为涂料、胶粘剂等工业产品的原料，特别是在涂料工业方面应用最为广泛。以天然树脂为原料制成的涂料是从19世纪到20世纪初期的主要涂料品种。例如琥珀树脂漆在当时做为性能最好的装饰涂料，用于汽车、船舶和各种机械产品。欧、美各国在这段时间里，对天然树脂做了大量研究工作，取得较多的成果。20世纪初期以来，一方面由于合成树脂的出现，以性能、生产能力和价格方面的优势而逐步取代了天然树脂；另一方面由于天然树脂的产量限制（化石树脂经过长期无限制的采掘，资源逐渐枯竭，新生树脂产量有限）造成天然树脂的应用范围不断缩小。目前在涂料中的应用已基本为合成树脂所取代，只有少量品种在特种涂料和胶粘剂、医药、香料工业中还有应用。今后将会越来越少。

中国很早就用天然树脂中的琥珀制做工艺品，此外，用天然树脂的一些品种为医药和香料也有较长的历史。中国生产的天然树脂品种不多，涂料用的琥珀、达玛等天然树脂在中国没有生产，20世纪初期曾从国外少量进口，20世纪50年代以后，中国的涂料工业已不使用这类品种。医药、香料用的一些品种在中国南方部分省区有生产。

不同类型的天然树脂采集的方式不同。新生树脂用割浆方式从活的树木上采集，有割沟和割面不同方法，基本与松脂的采集相同。化石树脂和半化石树脂则通过采掘方式采集；堆积在地表面的或在地下埋藏不深的，通常采用手工挖掘，埋藏较深的，则用采矿方式挖掘。采集的天然树脂在当地的采集站清洗包装后，由树脂经销商销往世界各地。过去欧洲各国基本垄断了天然树脂的经营。

虽然天然树脂的各个品种都有其专用名称，但由于它们分别来自不同树种，因此其组分、性质很不相同。而且，即使是同一品种也有差别，例如，新生树脂会由于树种生长情况及割浆情况的不同而出现差别；化石树脂则由于形成条件和年代长短而变化更大。

天然树脂的组成主要是由复杂的树脂酸和碱不溶树脂（resene，也称树脂素或氧化树脂）组成的。每个具体品种所含的成分和数量不同。树脂酸主要是含有不饱和双键的萜烯酸，有一元酸，也有多元酸。碱不溶树脂是化学惰性物质，它不能皂化，其化学结构至今尚未得到明确结论。

前人曾对天然树脂各个主要品种的熔点及软化点、酸价、碘值、折射率和在溶剂中及油中的溶解性等理化性质的测定做了大量工作，但是不同文献所列分析数据存在差异。

1. 品种分类和来源

天然树脂的品种分类和来源有不少报道[3-10]，现按照树脂的类型将主要品种的名称和来源列于表1，物理性质列于表2。

表1 天然树脂的主要品种

树脂类型	树脂名称	CAS登录号	商品分类名称	主要产地	植物科属	主要组成
新生树脂	达玛（damar）	[9000-16-2]	雅加达达玛（Batavia damar）	印度尼西亚	龙脑香科（*Dipterocarpaceae*）	达玛醇酸，α和β碱不溶树脂
			新加坡达玛（Singapore damar）	马来西亚	龙脑香科（*Dipterocarpaceae*）	达玛醇酸，α和β碱不溶树脂
			泰国达玛（Thailand damar）	泰国	橡果木属（*Balnocarpus*）	
	贝壳松脂（kauri）		活树琥珀	新西兰	南方贝壳杉属（*Agathis australis*）	贝壳松二酸
	马尼拉树脂（Manila resin）	[9000 14 0]	软性马尼拉树脂（melengket）	菲律宾	东方贝壳杉属（*Agathis alba*）	贝壳松二酸
			半硬马尼拉树脂（loba）	菲律宾、印度尼西亚	东方贝壳杉属（*Agathis alba*）	贝壳松二酸
	禾木胶（accroides）	[9000 20 8]	红禾木胶	澳大利亚	黄鹭莞属（*Xanthorrhoea tateana*）	

续表

树脂类型	树脂名称	CAS登录号	商品分类名称	主要产地	植物科属	主要组成
新生树脂	禾木胶 (accroides)	[9000-20-8]	黄禾木胶	澳大利亚	黄鹭莱属 (*Xanthorrhoea hostalis*)	
	乳香脂 (mastic)	[61789-92-2]		希腊希俄斯岛	乳香黄连木 (*Pistacia lentiscus*)	玛琋二烯酮酸，含香精油约 2%
	山达脂 (sandavac)	[9000-57-1]		澳大利亚、阿尔及利亚、摩洛哥	澳洲柏	山达海松酸，含香精油约 1.3%
	血竭 (dragon's blood)			印度尼西亚、马来西亚	棕榈科黄藤树属	单宁醇、色素
				非洲	龙舌兰科龙血树属 (*Dracaena*)	
				中国(云南)[11]	柬埔寨龙血树、剑叶龙血树	
	愈创木 (guaiac)	[9000-29-7]		中美洲、南美洲北部	愈创木属 (*Guajacum officinale*)	树脂酸、酚
	芦荟 (aloes)		库拉索、好望角	印度、东非洲、南非洲、中国(广东、云南、江西、福建)	百合科芦荟	
半化石树脂	东印度树脂 (East India resin)		浅色望加锡树脂 [Hiroe, pale East India (Macassar)]	印度尼西亚	龙脑香科	
			浅色新加坡树脂 [Rasak, pale East India(Singapare)]	马来西亚	龙脑香科	
			巴土 (batu)	印度尼西亚、马来西亚	龙脑香科	
			黑色东印度树脂 (black East India)	印度尼西亚、马来西亚	橄榄科橄果木属	
	贝壳松脂 (kauri)		丛林珐玛	新西兰	南方贝壳杉属	
	马尼拉树脂 (Manila resin)	[9000-14-0]	半化石马尼拉树脂(pontianak)	马来西亚、印度尼西亚	东方贝壳杉属	
			菲律宾马尼拉树脂(almaciga)	菲律宾	东方贝壳杉属	

续表

树脂类型	树脂名称	CAS登录号	商品分类名称	主要产地	植物科属	主要组成
化石树脂	琥珀(amber)	[8002-67-3]		欧洲波罗的海沿岸、中国(广西、云南、贵州等)	松科琥珀松属(*Pinus succinifera*)	
	珐玛(copal)	[9000-14-0]	刚果珐玛(Congo copal)	扎伊尔、塞拉利昂、加蓬、安哥拉、喀麦隆	豆科珐玛胶树(*Copaifera*)	
			东非珐玛	坦桑尼亚、莫桑比克、马达加斯加	豆科粗裂木属(*Trachylobium*)	
			南美珐玛	巴西、圭亚那	豆科膜质豆属(*Hymenaea*)	
	贝壳松脂(kauri)		化石松脂	新西兰	南方贝壳杉属	
	马尼拉树脂(Manila resin)	[9000-14-0]	化石马尼拉树脂(boea)	印度尼西亚	东方贝壳杉属	
含油树脂	加拿大香脂(Canada balsam)	[8007-47-4]		加拿大	松科枞树属(*Abies balsamea*)	含香精油23%～24%
	榄香脂(elemi)	[9000-74-2]		菲律宾	橄榄科吕宋橄榄树属(*Canarium luzoniam*)	含香精油20%～25%
	苦配巴树脂(copaiba)	[8001-61-4]		巴西	豆科珐玛胶树属(*Copaifera laudsdorfi*)	含香精油40%～90%
	非洲香脂			非洲	豆科珐玛胶树属	
	古芸香胶			印度	羯布罗香树属(*Diptercarpus*)	含香精油40%～80%
含香树脂	麦加香脂(Mecca balsam)	[8022-26-2]		阿拉伯半岛、埃塞俄比亚	橄榄科没药树属(*Commiphora opobalsamum*)	
	秘鲁香脂(balsam of Peru)	[8007-00-9]		中美洲,秘鲁	豆科香脂树属(*Myroxylon pereirae*)	肉桂酸苄酯
	妥路香脂(balsam of Tolu)	[9000-64-0]		南美洲	豆科香脂树属(*Myroxylon punctatum*)	肉桂酸苄酯
	安息香(benzoin)	[9000-05-9]		泰国	安息香树(*Styrax*)	安息香
				印度尼西亚	安息香树	
				中国(云南、广东、广西、贵州)	青山安息香树、白叶安息香树	
	苏合香脂(storax)	[8046-19-3]		土耳其、小亚细亚南部	金缕梅科苏合香树(*Liquidamber orientalis*)	肉桂酸苄酯
				中国(广西)	金缕梅科苏合香树	
	南丹脂(labdanum)	[8016-26-0]		西亚	*Cistus ladaniferus*	
	甘没药油(opopanax)	[9000-78-6]		索马里、伊朗	橄榄科红没药树属(*Commiphora erythraea*)	

续表

树脂类型	树脂名称	CAS 登录号	商品分类名称	主要产地	植物科属	主要组成
含胶树脂	乳香 (olibanum)	[8050 07 5]		索马里、埃塞俄比亚	橄榄科乳香树属 (*Boswellia*)	含树胶 27%～35%，含香精油 3%～8%
	没药 (myrrh)	[9000-45-7]		索马里、阿拉伯半岛	橄榄科没药树属 (*Commiphorea*)	含树胶约 60%，含香精油 8%
	阿魏 (Asafoetida)			伊朗	伞形科阿魏树 (*Ferulaasa Foetida*)	含树胶约 25%，含香精油 7%
			新疆阿魏、阜康阿魏	中国(新疆)	伞形科阿魏树	
	藤黄 (gamboge)			印度	藤黄属 (*Garcinia*)	含树胶 15%～20%
	氨草胶			伊朗	伞形科 (*Domera ammoniacum*)	含树胶 18%～26%，含香精油 1.3%～6.7%
	苦树脂			伊朗	香脂木属 (*Balsam odendron*)	含树胶 30%～33%，含香精油 3%～4%

表 2　主要天然树脂的物理性质

树脂名称	商品分类（级）	物理性质					在溶剂中的溶解性		
		熔点，℃	酸价	皂化值	碘值	折射率	醇、酮	脂肪烃	芳香烃
刚果珀吧	白色及浅色	150	110	125	120	1.540	×	×	×
	琥珀色及深色	170	100	125	125		×	×	×
达　玛	雅加达达玛	105	28	34	104	1.535	×	✓	✓
	新加坡达玛	115	30	38	113	1.538	×	✓	✓
东印度树脂	浅色望加锡	140	18	40	103	1.543	×	✓	✓
	浅色新加坡	152	24	35	84	1.541	×	✓	✓
	巴卡	174	19	33	81	1.538	×	✓	✓
	黑色东印度	162	20	32	83	1.541	×	✓	✓
贝壳松脂	浅色	130	70	90	140	1.546	✓	×	×
	棕色	160	70	90	120	1.544	✓	×	×
	深色	121	76	88	146		✓	×	×
马尼拉树脂	望加锡	121	136	180	121	1.526	✓	×	×
	新加坡	126	120	144	125		✓	×	×
	菲律宾	129	115	145	120		✓	×	×
	半硬马尼拉	130	123	160	130		✓	×	×
	半化石马尼拉	135	118	150	130	1.540	✓	×	×
	化石马尼拉	130	123	160	130	1.540	✓	×	×
琥珀		约 320	15～35	87～125			×	×	×
禾木胶	红	128～133	60～100	160～200	200		✓	×	×
	黄	100～105	125～140	200～240			✓	×	×
乳香脂		76	65	75	100		✓	×	✓
山达脂		140	135	150	130	1.545	✓	×	×
加拿大香脂			82～87	89～100		1.518～1.520			✓
榄香脂	软(含香精油 20%～25%)		18～34	25～60			×	×	✓
	硬(含香精油 7%～8%)	120	19～55	28～72			×	×	✓

注：✓＝溶解；×＝不溶解。

下面叙述用于涂料工业的主要品种。

1.1. 珐 玛

珐玛的英文名为copal，系由古印地文导引而出，指从产于中美洲的珐玛胶树得到的树脂。在其输入欧洲时，欧洲的树脂经销商便沿用这个名称。由于经销商并不了解进口来的树脂的来源和组成，以致把后来从东南亚进口的马尼拉树脂和从新西兰进口的贝壳松脂，也都称为珐玛，只是将出口国家或转运港口的名称标于商品上以示区别，这就在分类命名方面造成了混乱。实质上依据生成树脂的植物科属，珐玛仅应包括由产于赤道地区的豆科珐玛胶树属（*copaifera*）及其同科植物生成的树脂，主要有三种。

（1）以刚果珐玛［9000-14-0］为代表的由豆科珐玛胶树得到的西非珐玛，主要产地在扎伊尔，此外在安哥拉、塞拉利昂、加蓬、喀麦隆等国也有生产。

（2）由豆科粗裂木属（*Trachylobium*）树木得到的东非珐玛，主要产地为坦桑尼亚、莫桑比克、马达加斯加等。

（3）由豆科膜质豆属（*Hymeraea*）树木得到的南美珐玛，主要产地为巴西、圭亚那等。

以上三类都是化石树脂，其中以西非珐玛特别是刚果珐玛在19世纪至20世纪前期产量最多，因此成为珐玛的代表品种。20世纪前期曾在塞拉利昂试验用割浆法从树木取得新生珐玛，但由于树木是有价值的木材，且生长缓慢，产量有限，未能大量生产。

刚果珐玛主要产于扎伊尔，它的生成年代估计在10～1000年以上。生成年代少的，多可从埋在树木周围地面下10～80cm左右深处采集得到，年代久远的，则需从地下采掘。从19世纪到20世纪前期，用手工采掘，收集后，经手工预选，用鼓风机等机械除去外皮、铁屑，再用浮选法除去砂粒，集中输出。过去是由比利时输入商在欧洲经营，按颜色和块状大小进行分级，商品曾达5类28级之多，以块大、色浅者为最优良品种。

刚果珐玛实际上是多种豆科植物树脂形成的化石混合物（据有关资料记载，非洲能产生珐玛的豆科植物就有42种）。它的化学组成很复杂，主要成分是树脂酸，约占80%；其余为氧化树脂及少量精油。树脂酸的成分也很复杂，至少包含两种：一种是有两个羧基的不同结构的树脂酸，另一种为含一个羟基和一个羧基的树脂酸。

刚果珐玛的主要物理性质见表2。其特点是熔点和软化点较高，不溶于溶剂，与油也不混溶，用于涂料时必须经过加工。

1.2. 贝壳松脂和马尼拉树脂

贝壳松脂和马尼拉树脂曾被欧洲树脂经销商称为珐玛，其实它们并不是来自珐玛胶树，而是来自贝壳杉属*Agathis*树木。

贝壳松脂过去也称为贝壳珐玛、高里树脂。是从生长在新西兰的南方贝壳杉得到的。从活树割浆得到的是新生贝壳松脂；从现有贝壳杉林地的土壤或沼泽地可采集到半化石丛林贝壳松脂；从地下采掘出的是化石贝壳松脂；其中主要是丛林贝壳松脂。采集方法主要是手工；在澳大利亚塔斯马尼亚岛曾用水力开矿法挖掘埋于地下的化石贝壳松脂。商品贝壳松脂不按其来源类型分类，一般按颜色及块状大小分为3类17级，色浅块大者为优级品。贝壳松脂主要组分为占80%的树脂酸，其中含有贝壳松二酸。其物理性质见表2。它能溶于醇和酮，在加热处理后，能与油混溶。

马尼拉树脂过去被称为马尼拉珐玛，是从生长在菲律宾、印度尼西亚和马来西亚等国的东方贝壳杉属树木得到。这种树脂包括新生、半化石和化石三种类型，分别有不同的产品名称。从活树割浆得到的有两种：在割取后2星期收集到的称为软性马尼拉树脂；在割浆后1到几个月间收集到的称为半硬马尼拉树脂，上述三国都有生产。从树木周围地或浅表层收集的为半化石马尼拉树脂，主要产地在婆罗洲。从地下采掘的为化石马尼拉树脂，块径大的达4cm以上，主要产地在印度尼西亚。商业上则按产地和输出港口称呼，分别称由印度尼西亚生产和输出的为望加锡马尼拉（Macassar Manila）；由马来西亚生产的为新加坡马尼拉（Singapore Manila）；产地在菲律宾则称为菲律宾马尼拉（almaciga；Philippine Manila）。供货时各分为若干等级。马尼拉树脂主要组分为不同结构的树脂酸。物理性质列于表2。

1.3. 达玛和东印度树脂

达玛和东印度树脂都是由生长在东南亚地区的龙脑香科树木取得的，从活树割取得到新生树脂称为达玛；从地下收集到的半化石树脂称为东印度树脂。

达玛的主要产地在印度尼西亚和马来西亚，泰国也有生产，因而其商品分为雅加达（或称巴达维亚达玛，主要产地为印度尼西亚）、新加坡（主要来自马来西亚）和泰国达玛三类。各按其颜色和块径分为不同等级，最优者颜色接近水白。达玛组成中碱不溶树脂含量约占到80%，在其中被称为达玛蜡的β-碱不溶树脂约占8%～11%。其余为不同品种的萜烯一元酸和二元酸。其主要物理性质列于表2。特点是酸价低，可溶于松节油、脂肪烃和芳香烃，加热能与油混溶。

东印度树脂主要产地在印度尼西亚。商品分为四类：浅色望加锡，浅色新加坡，巴土和黑色东印度；又各分为不同等级。东印度树脂组成与达玛基本相同，物理性质也接近，但它不能溶于松节油，溶液粘度也较大。

1.4. 琥 珀

琥珀是人类最早发现和应用的天然树脂之一。它是

松科琥珀松属树木的树脂在地下长期埋藏而形成的化石树脂，生成年代长的可达数百万年。欧洲主要产于波罗的海沿岸地区，中国的产区在广西、云南和贵州等地。古代主要用琥珀制造工艺装饰品，价格昂贵；还用于医药。11 世纪起，欧洲曾用之与油炼制涂料。琥珀由于树种、产地和生成情况的差异，导致其组成和性质上的不同。琥珀现在或由地表采集，或由地下挖掘。欧洲东普鲁士地区在 100 年前开始用采矿法挖掘埋于地下 30～40m 处的矿藏。收集到的琥珀按颜色、大小和形状进行分选，大块美观的，用于制造装饰品，小碎粒用于医药，粉末废料过去用于涂料。但现在涂料工业已不使用琥珀。其主要物理性质列于表 2。

2. 应　用

2.1. 涂　料[5～7]

如前所述，在合成树脂出现以前，天然树脂曾是促使涂料工业得到发展的重要原料。天然树脂用于涂料，提高了涂膜的硬度和光泽，改善了单独用油制成的涂料的涂膜性能，从而一直到 20 世纪初期，天然树脂在涂料中的应用得到相当的重视，是当时的主要应用领域。

主要用于涂料的天然树脂有刚果珀耙、达玛、贝壳松脂等 10 类。前人依据这些树脂的物理性质，特别是在溶剂中的溶解性和与其他涂料成膜物质的混溶性，研究了不同的加工制造工艺，开发了不同性能的涂料品种，基本满足了当时社会对涂料的需求[5,7]。表 3 列出主要天然树脂在涂料中的应用方式和制造的品种类型。

主要天然树脂在涂料中应用情况概述如下。

(1) 珀耙　刚果珀耙、东非珀耙和南美珀耙等珀耙类树脂既不溶于溶剂，又不与干性油混溶，不能直接用于制造涂料。前人做了许多研究工作，开发了加工工艺，从而成功地使珀耙能与干性油合用制成涂料。其中最通行的工艺是将珀耙进行热处理加工，通称“熬炼(running)”。该方法是将珀耙在不锈钢釜中加热并保持在 300～340℃，使其中的树脂酸裂解生成水、二氧化碳和低分子萜烯烃类，被蒸馏出来 [称为“珀耙油 (copal oil)”]。釜内所得产物称为“熬炼”珀耙，根据加热裂解的程度，一般分为两类：一类称为“熟化熔融 (slack-melt)”珀耙，即将珀耙熬炼到正好能与预定数量的油混溶。这样熬炼损失较小，约为 10%～20%。另一类称为“精细熔融 (fine-melt)”珀耙，即熬炼到珀耙可与无限量的油混溶，其熬炼损失较大，约为 20%～30%。熬炼所得产品酸价与熔点下降，对石油溶剂油的容忍度 (tolerance) 提高，可有限度地溶于脂肪烃和芳香烃，与干性油、醇酸树脂等可以混溶。用它与干性油可制造室内外使用的涂膜坚硬光亮的清漆和色漆，用于涂饰车辆、机械，在 20 世纪初期曾通行一时。蒸馏出的“珀耙油”可做为增塑剂或沥青漆用的溶剂。

熬炼过的珀耙用多元醇 (如甘油、季戊四醇) 酯化得到珀耙酯，酸价降到 5～10。用之与干性油炼制所得清漆和色漆性能更佳，在合成树脂涂料出现以前，被认为是性能最佳的涂料，用为印铁清漆和食品罐头内外壁涂料。珀耙酯也用于硝基漆中。

另一种珀耙加工工艺是捏和工艺 (mastication)[6]。该方法是将树脂压入密炼机中，在其塑化温度下进行捏和，树脂受高剪切力的作用而发生解聚，加工后产品从机械中挤出，再经压延机制成薄片。捏和所得的珀耙可与松香酯或松香改性酚醛树脂拼用与干性油制成涂料，也可与多元醇反应制得珀耙酯。

在美国曾有一个珀耙改性的专利[6]，即将珀耙在 275～300℃的温度下，与松香胺 (abietylamine) 或松香异氰酸酯 (abietyl isocyanate) 反应，生成酰胺产物，具有低酸价，以及能与脂肪烃、芳香烃及油混溶的性质，可直接用以制造油基涂料。它还能与硝化棉混溶，因而可用于硝基漆以增加漆膜的光泽与硬度。

表 3　主要天然树脂在涂料中的应用

树脂名称	混溶性 (1∶1，重量)				制造涂料方式	制造涂料品种
	干性油	松　香	松香改性酚醛树脂	硝化棉		
琥珀	×	×	×	×	熬炼	油基漆 (现已不用)
刚果珀耙	×	×	×	×	熬炼	油基漆
贝壳松脂	×	√	√	√	熬炼、冷溶	油基漆、醇溶漆、硝基漆
马尼拉树脂	×	√	√	√	熬炼、冷溶	油基漆、醇溶漆、硝基漆
达玛	√	√	√	√	冷溶	烃溶型挥发漆、硝基漆
东印度树脂	√	√	√	√	熬炼、冷溶	油基漆、烃溶型挥发漆、硝基漆
禾木胶	×	×	×	×	冷溶	醇溶漆
乳香脂	√	√	√	√	冷溶	醇溶漆
山达脂	×	√	√	×	冷溶	醇溶漆
橄香脂	√	√	√	√	冷溶	烃溶型挥发漆

注：√—可混溶；×—不能混溶。

(2) 贝壳松脂 贝壳松脂能溶于醇和酮，可直接用以配制醇溶型挥发漆，在20世纪前期，主要是将其进行热处理后，与亚麻油等干性油配制油基清漆和色漆。

目前，贝壳松脂在涂料工业中的用途是做为ASTM检验涂料性能时的一种辅助材料。ASTM D 1133--90烃类溶剂的贝壳松脂丁醇值是测定烃类溶剂的溶解能力的标准方法，规定用贝壳松脂为检测用材料[12]。ASTM D 1642--70 (1976年确认)"清漆的弹性或柔韧性"方法B中规定用热炼过的贝壳松脂的溶液为检测用材料[13]。这两个标准至今仍在涂料工业中沿用。

(3) 马尼拉树脂 马尼拉树脂溶于醇，可直接配制醇溶型挥发漆。用马尼拉树脂的醇溶液与白颜料配制成的马路划线漆，是20世纪初期广泛应用的涂料品种。此外也用于硝基漆中。

半化石和化石马尼拉通过热处理工艺可得到能与油混溶的"熬炼马尼拉"，可用于制造油基涂料。其熬炼工艺基本与珐玛的工艺相同，熬炼温度约在310～320℃。

(4) 达玛和东印度树脂 达玛溶于烃类溶剂，可直接配制烃溶型挥发漆，漆膜颜色浅，曾被做为木器、金属表面罩光和装饰涂料的优良品种而广泛应用。达玛与干性油共同加热时，可以混溶，冷后不分层，因此也被用来制造油基涂料，例如，曾用于制造纸张清漆。它与醇酸树脂可以混溶，用于醇酸树脂漆中，以提高硬度、光泽和保色性。

达玛在使用前必须进行脱蜡(dewaxing)处理，脱蜡工艺是将达玛用甲苯溶解后，加入适量乙醇，使树脂中不溶于醇的β-碱不溶树脂沉淀析出，经过滤而把蜡除去。达玛经过脱蜡后，可溶于硝基稀释剂，制成硝基漆。滤得的β-碱不溶树脂的酸价约为2～4，可与亚麻油热炼制成印刷油墨用的增稠剂和平光剂。

东印度树脂在涂料中的应用方式与达玛相同。用化石东印度树脂制得的清漆颜色较深，漆膜经日光照射可变浅，耐碱性较好。

(5) 其他 除上述几种天然树脂外，还有禾木胶、乳香脂、山达脂、榄香脂、加拿大香脂等，在涂料生产中也曾被用作原料。

禾木胶用冷溶方式制造醇溶型挥发漆，曾被用为纸板清漆和木材染色剂。

乳香脂和山达脂可制醇溶型清漆，色浅，用于工艺品及油画的罩光。乳香脂还能用芳香烃或松节油溶解，制造烃溶型快干漆。

榄香脂溶于芳香烃，在常温能与油混溶，并能与松香酯、硝化棉混溶，曾用来配制纺织物、皮革和纸张等用的软性涂料，也可用做增塑剂。在油墨和胶粘剂中也曾

表4 主要天然树脂在医药和香料中的应用

天然树脂名称	用于医药			用于香料
	中华人民共和国药典	功能	用途	
乳香脂			制膏药	焚用香料、化妆品香料
血竭	✓	活血去瘀、消肿止痛		
愈创木			药用	防腐香料
芦荟	✓	清热杀虫	泻药、治惊风	
琥珀	✓	安神散瘀、行水	治惊厥药、利尿药	
加拿大香脂				化妆品香料
榄香脂			医药软膏	
苦配巴树脂				化妆品香料
古芸香胶			治麻风药	
麦加香脂				焚用香料、化妆品香料
秘鲁香脂			治疥癣药	焚用香料、化妆品香料
妥路香脂			催吐剂	焚用香料、化妆品香料
安息香	✓	行气止痛、开窍避秽		焚用香料、化妆品香料
苏合香	✓	活血开窍	治冠心病药	焚用香料
南丹脂				焚用香料
甘没药油			镇痉剂	焚用香料
乳香	✓	理气活血、生肌敛疮		焚用香料、卫生香、化妆品香料
没药	✓	活血止痛		焚用香料、防腐香料
阿魏	✓	消积杀虫	镇静药、杀虫药	
藤黄			泻药	
氨草胶			兴奋剂、利尿剂	
苦树脂				焚用香料

应用。

加拿大香脂是一种含油树脂，色浅透明，可溶于芳香烃及其他溶剂，折射率为 1.5180～1.5210，与玻璃接近，适合用为显微镜等光学仪器玻璃镜片的特种胶粘剂。

2.2. 医药和香料

天然树脂可用于医药和香料[3,8~10]，中国、埃及和印度等文明古国都有久远的应用历史。在中国，传统的中药中，将树脂类生药列为一类。公元 16 世纪，李时珍编著的《本草纲目》详细记载了药物用的各种天然树脂的性能和用途[14]，其中多数品种至今仍在应用。《中华人民共和国药典》收集了现在使用的树脂类中药的品种，除松香外，还有琥珀、阿魏、乳香、没药、血竭、安息香、苏合香、芦荟[15]。美国药典和 Merck 公司也分别登录了用于医药的天然树脂[3]。

一些天然树脂从古代就被用为焚香材料、防腐香料和化妆品香料，沿用至今。

表 4 列出主要天然树脂在医药和香料方面的应用情况。

参考文献

[1] 周绍绳，涂料工业，(6)，2 (1980)。

[2] W. 山德尔曼著，王定选、陈方洮译，《天然树脂·松节油和木浆浮油化学和工艺学》，2 页，中国林业出版社，北京，1982 年。

[3] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 20, pp. 197～206, 1980.

[4] 同 [2]，89～114 页。

[5] Mantell, C. L., in Mattiello, J. J. (ed.), "Protective and Decorative Coatings", vol. 1, pp. 213～258, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1947.

[6] Payne, H. F., "Organic Coating Technology", vol. 1, pp. 138～146, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1954.

[7] J. H. 格里夫斯等编，《油、树脂、溶剂和催干剂》(中译本)，96～117 页，化学工业出版社，北京，1968 年。

[8] 任仁安主编，《中药鉴定学》，526～549 页，上海科学技术出版社，上海，1986 年。

[9] 郑学忠主编，《生药学》，384～386 页，人民卫生出版社，北京，1986 年。

[10] 苏中武、乔传卓主编，《生药学》，366～373 页，上海医科大学出版社，上海，1989 年。

[11] 彭建明，植物杂志，(4)，7 (1992)。

[12] ASTM D 1133－90.

[13] ASTM D 1642－70 (1976 reapproved).

[14] 李时珍，《本草纲目》，19 册，卷 34，77～128 页，中国书店，北京，1988 年。

[15] 中华人民共和国卫生部药典委员会编，《中华人民共和国药典》，1995 年版，一部，广东科技出版社，化学工业出版社，广州，1995 年。