化工百科全书

第 2 卷

玻璃—氮化物

bo — dan

化学工业出版社

目　　录

主 词 条

B

玻璃 …… 1
玻璃层压材料 …… 45
玻璃态金属 …… 51
铂族金属 …… 65
铂族金属化合物 …… 83
薄膜沉积技术 …… 105
钚和钚化合物 …… 129

C

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

D

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

B

玻璃陶瓷　见微晶玻璃
薄层色谱　见分析方法
不饱和醇　见乙炔衍生物
不饱和聚酯　见聚酯

C

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

D

单糖　见碳水化合物
蛋氨酸　见氨基酸
氮肥　见肥料；铵化合物；尿素；氰胺

boli

玻 璃 Glass

夏宗范 国家建筑材料工业局蚌埠玻璃工业设计研究院
刘绪安 国家建筑材料工业局蚌埠玻璃工业设计研究院
何 成 华东化工学院

1. **概述** …… 2
1.1. 定义 …… 2
1.2. 形成 …… 2
1.3. 通性 …… 3
1.4. 分类 …… 3
1.4.1. 按组成分类 …… 3
1.4.2. 按形状和用途分类 …… 3
1.5. 简史 …… 3
2. **结 构** …… 4
2.1. 近程结构 …… 4
2.2. 远程结构 …… 4
2.2.1. 晶子学说 …… 5
2.2.2. 无规网络学说（不规则网络学说） …… 5
2.3. 织构 …… 5
3. **组成与品种** …… 6
3.1. 概述 …… 6
3.2. 氧化物玻璃 …… 6
3.2.1. 硅酸盐玻璃 …… 6
3.2.2. 硼酸盐玻璃 …… 8
3.2.3. 磷酸盐玻璃 …… 8
3.2.4. 其它氧化物玻璃 …… 8
3.3. 非氧化物玻璃与金属玻璃 …… 8
3.3.1. 硫族化物玻璃 …… 8
3.3.2. 卤化物玻璃 …… 8
3.3.3. 金属玻璃 …… 9
4. **性 能** …… 9
4.1. 粘度 …… 9
4.2. 热性能 …… 10
4.2.1. 液相温度 …… 10
4.2.2. 反玻璃化 …… 10
4.2.3. 分相 …… 10
4.2.4. 热膨胀 …… 11
4.2.5. 热稳定性 …… 11
4.2.6. 热导率 …… 11
4.2.7. 比热容 …… 11
4.3. 力学性能 …… 12
4.3.1. 表面张力 …… 12
4.3.2. 机械强度 …… 12
4.3.3. 硬度 …… 12
4.3.4. 弹性 …… 13
4.3.5. 密度 …… 13
4.3.6. 透气性 …… 13
4.4. 化学稳定性 …… 13
4.5. 电学性能 …… 14
4.5.1. 电阻率 …… 14
4.5.2. 介电常数 …… 14
4.5.3. 介质损耗 …… 14
4.5.4. 介电强度 …… 15
4.6. 光学性能 …… 15
4.6.1. 反射 …… 15
4.6.2. 折射 …… 15
4.6.3. 吸收 …… 16
4.6.4. 透射 …… 16
4.6.5. 双折射 …… 16
4.6.6. 辐射效应 …… 16
4.6.7. 着色 …… 17
4.7. 加和性 …… 17
5. **配合料制备与熔融** …… 18
5.1. 配合料制备 …… 18
5.1.1. 原料 …… 18
5.1.2. 配合料制备 …… 19
5.2. 熔融 …… 20
5.2.1. 熔融过程 …… 20
5.2.2. 熔窑 …… 20
5.2.3. 熔窑耐火材料 …… 21
6. **成形与加工** …… 22

6.1. 概述 …… 22
6.2. 平板玻璃的成形与加工 …… 22
6.2.1. 成形（包括退火） …… 22
6.2.2. 平板玻璃的加工（二次加工） …… 24
6.3. 玻璃瓶罐和其它制品的成型与加工 …… 25
6.3.1. 成形方法 …… 25
6.3.2. 加工 …… 29
7. 环境问题 …… 31
8. 能耗概况 …… 31
8.1. 熔窑规模大型化 …… 31
8.2. 原、燃材料优质化 …… 31
8.2.1. 原料 …… 31
8.2.2. 燃料 …… 31
8.2.3. 耐火材料 …… 32
8.3. 改进工艺、设备和窑炉结构 …… 32
8.3.1. 推广浮法工艺 …… 32
8.3.2. 改进燃烧技术 …… 32
8.3.3. 改进熔窑结构 …… 32
8.3.4. 增设熔窑辅助设备 …… 32
8.3.5. 改进投料方法 …… 32
8.3.6. 熔窑保温和余热利用 …… 32
8.4. 生产自动化和计算机化 …… 32
9. 经济概况 …… 32
10. 应用 …… 33
10.1. 平板玻璃 …… 33
10.2. 容器玻璃 …… 34
10.3. 电气、电子、光电器件玻璃 …… 34
10.4. 激光玻璃 …… 34
10.5. 快离子导体玻璃 …… 34
10.6. 生物玻璃 …… 34
参考文献 …… 35
基本参考文献 …… 42

1. 概 述

1.1. 定 义[1~23]

玻璃，通常指由熔体冷却而形成的非晶态固体无机物质。具有无序结构。除最常见的硅酸盐玻璃等无机玻璃外，天然玻璃也属于这一定义的范畴。

凡具有玻璃转变温度即具有热膨胀系数和比热容等发生突变的温度的非晶态材料，如，除熔融以外的真空蒸镀、火焰喷射、凝胶加热等新方法形成的非晶态固体，也统称为玻璃。氧化物玻璃、硫族化物玻璃、金属玻璃（由某些合金形成的）等，都属于这一类范畴。

玻璃属于非晶态物质。而非晶态物质只有具有玻璃转变温度 T_g 这种特殊性质才能称为玻璃。转变温度是鉴别非晶态固体是不是玻璃的重要标志。

1.2. 形 成[24~79]

硅酸盐等传统玻璃由熔体冷却而形成，其过程可从图1温度体积曲线上进行描述。图中曲线 *ABCD* 是液体冷却至熔点 T_m 而结晶为晶体的过程。曲线 *ABEFG* 和 *ABEKHIJ* 则是液体通过急冷和徐冷形成为玻璃的过程。在急冷过程中，*BE*、*EF* 和 *FG* 分别为液体过冷段、过渡段和玻璃冷却段。徐冷过程的液体过冷段、过渡段和玻璃冷却段则为 *BEKH*、*HI* 和 *IJ*。过冷段和玻璃冷却段都呈直线，它们的延长线的交点处于过渡段的下方，图中为 *K* 和 *L*，该处的温度即为玻璃转变点 T_{g1} 和 T_{g2}，即由过冷液体转变为玻璃的温度。液体形成为玻璃的冷却速度有其最高值和最低值，并分别对应于最高转变温度和最低转变温度，在此之间就是玻璃转变范围。当图1中的曲线 *ABEFG* 和 *ABEKHIJ* 分别对应于最高和最低冷却速度时，T_{g1} 和 T_{g2} 之间就是玻璃转变温度范围。在此范围内，冷却速度越快，玻璃转变温度也越高。

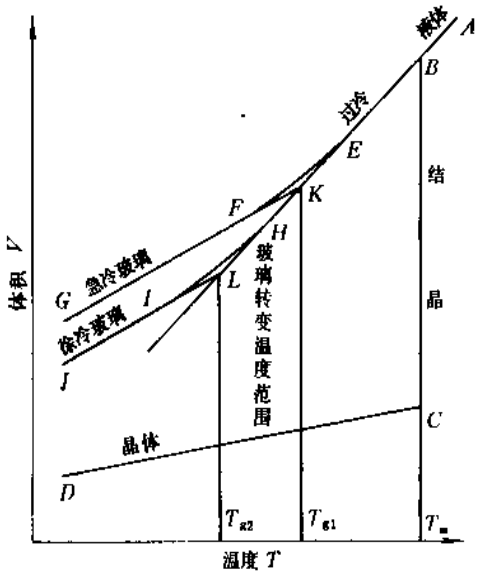


图1 晶体与玻璃形成过程的温度-体积曲线

玻璃之所以成为玻璃而不是结晶，在于由液态快速冷却时粘度增加得很快，内部质点的运动受到严重阻碍而无法按晶体结构进行重新排列，因此仍然保持着类似于液体的近程有序而远程无序的状态。这种由液态不形成结晶地冷却为固态的玻璃形成方式，是传统的、常见

的玻璃形成方式。此外，陆续涌现了许多新的玻璃形成方式，例如：各种超速冷却法、液相析出法、气相凝聚法、固相热解法、晶体能量泵入法等等。表1是一些新方法的举例。近年来，一种被称为低温化学合成法的溶胶-凝胶法获得了很快的发展和多方面的实际应用，并具有十分诱人的前景[72~79]。

表1 新的玻璃形成法举例

玻璃形成方法		形成玻璃的种类		
		无机氧化物等	硫族化合物	金属
由液相	熔体冷却	所有玻璃	多数	多数[56]
	极端骤冷	多数玻璃[53~55]	多数	
	液相反应（水解）	SiO_2	As_2S_3[59]	
		Na_2O-B_2O_3-SiO_2[57,58]		
由气相	热态蒸发	SiO_2[60,61]	Se，As_2S_3[62]	Fe，Ni[63,64]
	阴极溅射	多数[65]	多数[66]	
	辉光放电	SiO_2[67,68]		
	水解	SiO_2[69]		
由固相	热分解	SiO_2[70]		
	中子照射	SiO_2[71]		
	冲击	SiO_2[49]		

1.3. 通性[80]

玻璃通常具有以下的共性。

(1) 和液体一样各向同性。例如折射率、介电常数、弹性系数和硬度等，都是各向相同。

(2) 常温下绝缘性好，可用作电介质；高温下电阻率变得很小，可用作电导体。

(3) 常压下密封性能好，气体和液体都不能透过。

(4) 对水汽和弱酸的耐腐蚀性较好。

(5) 耐热性能好，加热到几百摄氏度不发生变化；但耐热冲击性较差。

(6) 质硬而脆，受力较大时易碎。可以根据需要采用不同的强化措施。

(7) 一般无色透明；可根据需要着色，成为半透明或不透明制品。

(8) 可进行研磨、蚀刻等冷加工和弯曲、熔封等热加工。

(9) 内能比相应晶体的稍高，属亚稳性；可以长期保持非晶态，但又有放出多余能量而转变为晶态的倾向，在一定温度等条件下会产生结晶化或反玻璃化；可以通过受控结晶、获得特殊用途的玻璃，如乳白玻璃、微晶玻璃（亦称玻璃陶瓷，见微晶玻璃）等等。

(10) 由熔体到固态的粘度变化过程是可逆的；可按照同一温度曲线反复进行冷却和加热，允许采用多种方法加工成不同的形状（如板状、管状、纤维）和制品（各种形状的瓶罐等）。

(11) 不同组成的玻璃的温度过程曲线，其总体形状大同小异，而具体数值则有较大变化。

(12) 物理化学性能一般随组成的渐变而呈连续性变化；可以通过改变组成得到所需性能的玻璃。

(13) 玻璃形成或热处理时的温度过程，在很大程度上决定着玻璃的结构和性能；可以通过温度控制获得所需的结构性能。

1.4. 分类

玻璃品种繁多，应用广泛，分类方法也是多种多样。一般按其组成、形状和用途等进行分类。

1.4.1. 按组成分类

(1) 氧化物玻璃：①硅酸盐玻璃；②硼酸盐玻璃；③磷酸盐玻璃；④其它氧化物玻璃。

(2) 非氧化物玻璃：①硫族化物玻璃；②卤化物玻璃；③金属玻璃。

(3) 混合型玻璃：如氟-氧化物，氯-氧化物，溴-氧化物，碘-氧化物等。

(4) 氢键玻璃：如玻璃态水，偏磷酸和正磷酸，用稀HCl水解正硅酸乙酯制得的正硅酸等。

(5) 元素玻璃：如熔凝的硫、硒和As、Se、S、Te混合元素玻璃。

1.4.2. 按形状和用途分类

(1) 平板玻璃：①薄玻璃，如透明及不透明窗玻璃；②厚玻璃，如普通厚板、花纹板、夹丝板；③安全玻璃，如夹层玻璃、钢化玻璃。

(2) 空心玻璃：①日用玻璃，如瓶罐、器皿等；②照明玻璃，如灯管、灯罩等；③电真空玻璃，如真空管、射线管等；④理化仪器玻璃；⑤医疗用品玻璃；⑥其它容器或包装物玻璃。

(3) 光学仪器玻璃。

(4) 纤维玻璃，如玻璃纤维、玻璃棉。

(5) 新品种玻璃[81~107]，如光色玻璃，激光玻璃，光纤玻璃；强电介质玻璃，快离子导体玻璃；生物玻璃，固定化酶玻璃；水合玻璃，氮氧玻璃；其它特种玻璃和特种微晶玻璃。

另外，还有按某项特定性能的命名和分类，如耐热、耐酸、隔热、电绝缘、防射线等玻璃。

1.5. 简史[108~150]

人类从原始时期发现利用天然玻璃黑曜石开始，逐渐学会了制取人造玻璃，其技术发展过程，大体经历了三个时期。

(1) 萌芽时期（吹管技术发明以前） 一般认为，古埃及人是最早的玻璃制造者。他们用泥罐熔融玻璃料，而后在泥芯外表涂抹玻璃液，或者通过捏塑或压制，获得玻璃饰物或者简单器具。约在公元前12世纪开始使用以开式模压制玻璃制品的技术，产品多是有色而不透明的珠宝式的装饰品，组成主要是SiO_2、CaO、Na_2O，其中，还分别含有少量的Al_2O_3、MgO或K_2O。

(2) 发展时期（从发明吹管到19世纪末） 约在公元前300年到公元前20年，发现了较好的坩埚材料，可以把玻璃料加热到较高温度而熔化良好。同时，罗马人发明了用铁管一端蘸取玻璃液而后吹制成形的吹管技术，引起了玻璃技术史上的第一次革命。这时出现了透明玻璃，产品也由过去的装饰品转向了日用器皿。公元7世纪，开始使用圆球制板法生产窗玻璃。公元12世纪前后，威尼斯成为著名的玻璃中心，生产彩绘玻璃、玻璃锦砖、酒杯、装饰性玻璃器皿、窗玻璃，还有玻璃瓶、镜和其他制品，充斥欧洲市场。16世纪出现了光学玻璃和玻璃仪器。17世纪，一些欧洲国家陆续出现了玻璃工厂、同时，开始用煤炭代替木柴来熔制玻璃，技术上有了较大进步。18世纪末，发明了用搅拌法制取质量较好的光学玻璃。到19世纪，出现了玻璃灯泡，由于发生炉煤气和蓄热室技术得到开发，西门子池窑在比利时获得成功，取得了连续生产平板玻璃的重大成功。同时，出现压吹法广口瓶半自动生产工艺和吹-吹法细颈瓶半自动生产工艺，从而为近代玻璃工业的大规模生产揭开了序幕。

(3) 现代化时期（20世纪以来） 进入20世纪，第一台电动制瓶机问世。Lubber发明机械吹制圆筒制板法。真空吸料全自动制瓶机、平板玻璃的Fourcault法（有槽引上法）、平拉法、无槽引上法、浮法生产工艺相继出现。各种玻璃新产品也不断涌现。如光电显像管、氧化物半导体玻璃、微晶玻璃、激光玻璃、多孔玻璃、金属玻璃、生物玻璃、玻璃光纤、光敏玻璃等玻璃已成为现代科技、工业和民用等方面必需的重要材料。

根据中国有关古代玻璃的史料和出土文物的测试研究，中国古玻璃技术萌芽于西周，到了战国已有自己独特成分的玻璃，西周战国期间，出土的主要有珠、管、剑饰等玻璃制品，其化学组成属于高SiO_2且含大量晶态石英的烧结粘合物。严格地说，这些制品还不能称为“玻璃”，但其中剑饰是透明的玻璃，基本是钙硅酸盐玻璃（X—CaO—SiO_2）或钾钙硅酸盐玻璃。战国以后，隋、唐、宋、元时期已有各种形状的玻璃器皿。元末明初博山玻璃作坊遗址的实物说明，中国在公元14世纪已在玻璃制造中使用焦煤，掌握玻璃吹拉薄管，模压成型以及各种炉前加工技术。中国1924年已开始采用机械化方法生产平板玻璃。Fourcault法第一条生产线在秦皇岛投产，1925年Lubber法直径1m的圆筒制板机在大连问世。1940年又出现了有槽引上法。1959年中国自行设计、自制设备和自己施工安装的9机平板玻璃厂在株洲建成。1971年在洛阳自行设计制造的第一条浮法生产线投产。此后相继建成了几条浮法生产线和若干新玻璃厂，并开发出一些新品种玻璃，如激光玻璃、微晶玻璃、光敏玻璃、半导体玻璃等高技术玻璃已达到或接近国际水平。

2. 结 构

玻璃结构，处于液体结构和晶体结构之间。玻璃中原子的排列是不规则的，其结构可分为近程结构、远程结构和织构三个层次。

2.1. 近程结构

近程结构论述原子在数埃以内微小范围内的原子排列，亦即结构单元内部的结构。它反映化学键的特性。

硅酸盐玻璃是传统玻璃的代表，它的基本结构单元是硅氧四面体SiO_4：一个硅原子处于中心，四周围绕着四个氧原子，形成一个四面体（图2）。其中的Si—O键是离子共价混合键。硅酸盐晶体的基本结构单元也是硅氧四面体，四面体的氧硅氧键角为109°28′，硅氧距为0.160nm，氧氧距为0.262nm。而硅酸盐玻璃四面体的硅氧距却是0.162nm，氧氧距则为0.265nm。硅氧四面体形状和大小的变化对于硅酸盐玻璃的某些性质（如密度、折射率等）有很大影响。硼酸盐玻璃，例如透明B_2O_3，形成三角配位的近程结构。磷酸盐玻璃的结构单元是磷氧四面体。BeF_4、As_2S_2、As_2S_3的结构单元分别为BeF_4四面体、AsS_3平面三角体、AsS_4四面体。金属玻璃则由紧密堆积的正四面体组成。

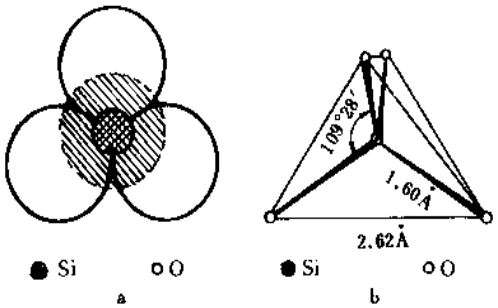


图2 [SiO_4]四面体模型

a—由氧离子和硅离子构成的[SiO_4]四面体，单阴影线绘出的氧离子位于画面之上或画面之下；b—[SiO_4]四面体（离子只标注出它的电荷重心）的键角和离子间距

2.2. 远程结构

远程结构指数埃到数十埃范围内的结构，这个范围的结构，关系到结构单元之间的连接方式。它与玻璃的

本性密切相关，因而十分重要。关于玻璃远程结构的理论，有不同的甚至是对立的观点之争，至今仍未得到统一，尚在继续研讨之中。较有代表性的理论，先是晶子学说，后为不规则网络学说，但它们各有不足之处，都只能称为假说。现代玻璃结构的研究，正朝着综合理论的方向发展。

2.2.1. 晶子学说

这一学说，1921年由A. A. Лебедев[131]提出的玻璃结构学说，后来为一些人的研究结果[132,133]所支持和充实。

晶子学说的主要论点是：1. 玻璃由无数极微细的、带有点阵变形的有序区域即晶子所构成；2. 晶子分布在无序即无定形的区域中；3. 由晶子区到无序区是逐步过渡的，其间没有明显的界限。这一学说着重于玻璃结构的微观不均匀性和短程有序性，可以解释玻璃某些性质的不连续性。但是，随着后来研究工作的进展，晶子有序区的直径不得不改小到不能再称之为晶子的程度，于是，对这一学说也就不得不进行修改了[134,135]。1940年，A. A. Лебедев放弃了关于晶子的概念，改称玻璃中既有固定化合物的无序区，也有固定化合物的有序区；并且认为，这种微观不均匀状态，与无规则网络学说之间，已经不是不可调和的矛盾了[134~136]。

2.2.2. 无规网络学说（不规则网络学说）

1932年，W. H. Zachariasen[137]在V. M. Goldschmidt[138]理论的基础上，提出了无规网络学说；此后，B. E. Warren等人又证明、充实和发展了这一学说[139~146]。

无规网络学说的要点如下。

1. 玻璃具有三维无规则网络结构，即由原子多面体通过共有顶角相互连接，构成三维不规则网络，其中的原子多面体没有周期性的序列，但拥有与相应晶体原子多面体相近而稍高的能量。

2. 形成氧化物玻璃，应符合以下四条结构规则：

(1) 每个氧原子与不多于两个阳离子连结；

(2) 每个阳离子的配位数应为3或4；

(3) 氧多面体结合成三维网络的相连方式是共角，而不是共棱或共面；

(4) 多面体的顶角，至少要有3个是与其它多面体共有。

3. 原子的配位数，决定其在网络中的作用，可以分为三类：

(1) 配位数为3或4，如Si、B、P、Ge、As等，可以单独形成网络骨架，称为网络形成物；

(2) 配位数为6或更大，如Na、K、Ca、Ba等，不能形成网络骨架，只能在多组分玻璃中处于网络骨架间的空隙中，故有网络外体之称，它们能使网络断裂，从而改变玻璃的性能，故一般常称为网络修改物；

(3) 配位数在4～6之间的Al、Mg、Zn、Pb等，一般是网络修改物，但在多组分系统中可能发生配位数由高到低的变化，从而成为网络形成物。这类元素的氧化物，通常称为中间氧化物。

无规则网络学说着重于玻璃结构的宏观均匀性和远程无序性，能较好地解释玻璃某些性质如密度、折射率等随其组成发生连续性变化的原因，还能用来根据成分判断和预测玻璃的性质，因而成为较占主要地位的理论。但它也与有些现象存在矛盾[147~150]，有必要进一步发展和完善。

2.3. 织　构

织构是指大于数十埃范围的组织结构，主要研究是否存在两个以上的相，其形状、组成和特性如何等等。图3是几种织构的示意图。

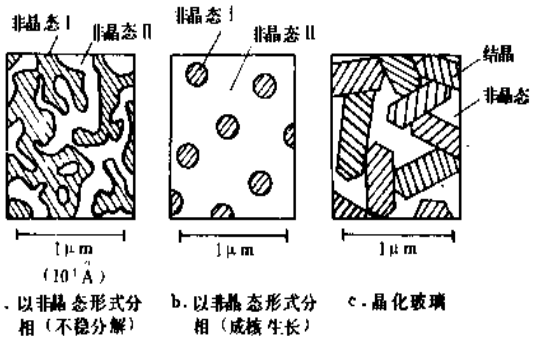


图3　非晶态固体及微晶玻璃的织构

表2　几类玻璃的成分变化情况

玻璃类型	玻璃成分，%（重量）									
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	PbO	As_2O_3	Sb_2O_3
钠钙硅酸盐玻璃（软质玻璃）：用作平板玻璃、瓶罐玻璃、器皿玻璃	69～75		0～2.5	5～10	1～4.5	13～15	0～2			
钙铝硅酸盐玻璃（耐热玻璃）	5～55	0～7	20～40	5～50						
硼硅酸盐玻璃：用作仪器、封接玻璃	60～80	10～25	1～4			2～10	2～10			
低铅玻璃：用作铅晶质、电真空玻璃	55～62		0～1			10～20	10～20	20～35		
高铅玻璃：用作高折射、高色散光学玻璃	30～50					5～10	5～10	35～69	0～5	

表3 一些硅酸盐玻璃的典型组成，%（重量）

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	B_2O_3	其它成分
无色瓶罐玻璃	73.0	1.65	0.05	10.4	1.2	13.2	0.4	0.1		
琥珀瓶罐玻璃	71.63	2.6	0.3	9.9	1.6	13.3	0.4	0.03		F_2 0.24
无色餐具玻璃	74.56	1.2	0.04	5.3	3.8	14.6	0.3	0.2		
绿色窗玻璃	72.2	0.2	0.1	9.6	4.4	13.1		0.4		
窗玻璃	72.1	1.3		8.2	3.5	14.3	0.3	0.3		
乳白照明玻璃	57.5	8.7		4.5	2.0	7.3				F_2 5.0，ZnO 12.0，PbO 3.0
铜红宝石玻璃	72.11	2.0	0.04	9.0		16.6	0.2			CuO 0.05，F_2，痕量
硼硅耐热玻璃	76.2	3.7		0.8		5.4	0.4		13.5	
灯泡玻璃	72.6	2.2		4.7	3.6	16.3	0.2	0.2	0.2	
铅晶餐具玻璃	66.3	0.9		0.7		6.0	9.5		0.6	PbO 15.5，BaO 0.5
电视机壳玻璃	56.3	1.3		0.4		4.7	7.2		0.6	PbO 29.5
纤维玻璃	54.36	14.5	0.04	15.9	4.4	0.5			10.0	F_2 0.3

3. 组成与品种

3.1. 概 述[151~156]

组成玻璃的元素范围十分广泛，周期表中，除惰性气体外，绝大部分元素都可参入玻璃组成之中；实际生产的玻璃，其组成也是各种各样。但是，玻璃的组成又有很大的局限性：实用玻璃主要含有大量Si、B、P等很少几种元素中的至少一种；只有在玻璃化范围内的组成，才能由熔体冷却制得玻璃而不产生析晶。图4是最常见的工业玻璃 Na_2O-CaO-SiO_2 三元素玻璃化范围的示意。实用玻璃中往往含有多种氧化物，表2是常见玻璃的成分变化情况。

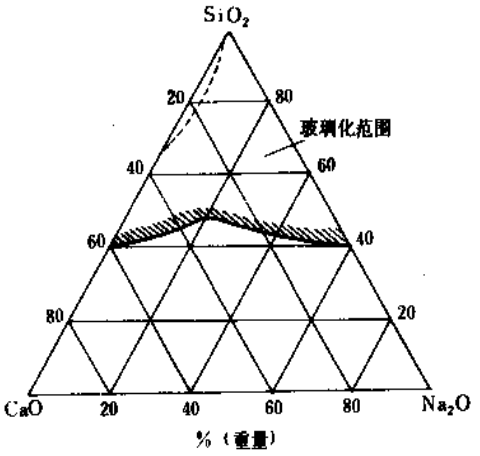


图4 Na_2O-CaO-SiO_2 系的玻璃化范围

不同氧化物对玻璃的结构性能起着不同的作用。通常按照无规则网络学说，把氧化物分为网络形成物、网络修改物和网络中间体或中间氧化物。网络形成物，能单独形成网络结构，又称玻璃形成物或玻璃形成剂。常见的有 SiO_2、B_2O_3、P_2O_5、GeO_2、As_2O_3 等。网络修改物是不能单独形成玻璃网络，但能使网络发生改变的氧化物，能对玻璃起着调整性能的作用。常见的有 LiO_2、Na_2O、K_2O、MgO、CaO、BaO、SrO 等。网络中间体，是性能介于网络形成物和网络修改物之间的氧化物，又称中间剂。常见的有 Al_2O_3、Sb_2O_3、ZrO_3、TiO_2、PbO、BeO、ZnO 等。在玻璃形成剂、中间剂和调整剂之间实际上也没有明显的分界线。有些中间剂在某些玻璃组成中可起玻璃形成剂的作用，而在另一些组成中又可起调整剂的作用。

玻璃中氧化物的另一种分类法，尤其在硅酸盐玻璃中分成：玻璃形成剂、稳定剂和助熔剂。玻璃形成剂与前一分类中的形成剂相同，不过把 SiO_2 视为主要的一种。助熔剂是降低玻璃熔化温度的氧化物，在生产中常用 Na_2O、K_2O 等碱金属氧化物。稳定剂是提高玻璃化学稳定性的氧化物，常用碱土金属氧化物，如CaO、MgO、BaO、Al_2O_3 等。

3.2. 氧化物玻璃

以氧化物为主要成分的玻璃。一般能单独形成玻璃的氧化物有 SiO_2、B_2O_3、P_2O_5、As_2O_3、GeO_2。加入另一种氧化物后才能形成玻璃的氧化物有 Al_2O_3、Bi_2O_3、Ga_2O_3、WO_3、V_2O_5、TiO_2、Sb_2O_3、MoO_3、TeO_2、SeO_2 等。有二种或二种以上氧化物加入而形成二元系统或多元系统玻璃。由此而分成硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、锗酸盐玻璃、铝酸盐玻璃、铅酸盐玻璃等。还有硼硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃等。实际应用的大多数是氧化物玻璃，其中以硅酸盐玻璃最为重要，其典型组成示于表3，其它氧化物玻璃的组成见表4。

3.2.1. 硅酸盐玻璃

以 SiO_2 为主要成分、SiO_2 与第二种氧化物如 Li_2O、

表4　一些非硅酸盐的氧化物玻璃的组成，%（重量）

组成	锗玻璃 1	锗玻璃 2	钠蒸气灯玻璃	硼酸盐光学玻璃 1	硼酸盐光学玻璃 2	吸红外线玻璃	耐氢氟酸玻璃
GeO_2	61.81	81.48					
B_2O_3	2.34	0.17	36	12	40	4.0	
Na_2O		10.11					
K_2O	6.15					10.0	
CaO		6.59					
ZnO	7.14					1.0	10.0
BaO	22.20		27		20		
Sb_2O_3		1.32					
As_2O_3	0.36	0.33					
Al_2O_3			27			10.0	18.0
MgO			10			4.0	
Ta_2O_5				28			
TiO_2				12			
ZrO_2				6			
La_2O_3				42	20		
ThO_2					20		
P_2O_5						68.5	72.0
FeO						2.5	

Na_2O、K_2O、MgO、CaO、B_2O_3、Al_2O_3、PbO等形成的二元以上系统玻璃。除单组分SiO_2的石英玻璃外，最常见的有钠钙硅酸盐玻璃、钠铝硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃、铅硅酸盐玻璃等。建筑玻璃、日用玻璃、部分光学玻璃、技术玻璃及纤维玻璃等的成分属硅酸盐玻璃。硅酸盐玻璃具有一定的化学稳定性、热稳定性、机械强度和硬度，但可溶解于氢氟酸。它是航天器窗户、风洞窗户、超声延时线、超净硅或锗晶培育坩埚和分光设备光系统等处使用的理想玻璃。

3.2.1.1.　石英玻璃[157~160]　是最重要的SiO_2单组分玻璃，它由共角四面体SiO_4组成，硅氧硅键角是122～170°，最通常值为147°。由于它具有较一般玻璃特殊的物理、化学性能，常称作"玻璃王"。首先是它的纯度很高，化学稳定性很好。一般石英玻璃中SiO_2含量均在99.9%以上，能耐有机酸和无机酸（除氢氟酸和热磷酸外）。其次是它耐高温性好，热膨胀系数低、耐热震性和电绝缘性能好，并能透过紫外线和红外线，声学性能也很好。广泛用于半导体工业、电光源、光导通讯、激光技术、超声技术、光学仪器、实验室仪器等方面。

石英玻璃可用水晶、硅石、硅化物为原料，经高温熔化或化学气相沉积而成，也可用$SiCl_4$人工合成。熔制方法有电熔法、气炼法等。按透明度分为透明和不透明两大类。按纯度分为高纯、普通和掺杂三类。可制成管、棒、板、块和纤维；可以加工成各种形状的仪器、器皿；也可切割、研磨、抛光成棱镜、透镜等光学零件。是航天器窗户、风洞窗户、超声延时线、培育超净硅或锗晶的坩埚等的理想材料。

石英玻璃在1723℃以下进行长热处理，可以引起结晶化。二氧化硅在常压下的稳定晶态是：1723～1470℃时为方石英，1470～867℃时为鳞石英，低于867℃时则为石英。

3.2.1.2.　碱金属与碱土金属硅酸盐玻璃[161~164]　向二氧化硅网络添加Na_2O等碱金属氧化物，可使Si—O—Si键断裂，产生非桥氧，碱金属便处在其附近，以成Si—O···Na形式的连结，硅氧四面体被分开。这样，玻璃网络减弱而得到稀释，粘度与熔点大为降低，因而适于采用通常的熔化和成形方法制成。碱金属氧化物的这种助熔效果，随其阳离子尺寸、极性化和场强的增大而提高：大离子如铯，易于极化从而更易放出其所结合的氧来断裂Si···O···Si键，因此助熔性较强；而锂离子相当小，较难极化和放氧，助熔能力也就小了。助熔剂还能降低电阻率，增大热膨胀系数和化学耐久性。

碱土金属氧化物的作用类似于碱金属氧化物，但助熔能力相对小些；同时，它们是二价离子，活性低于一价的碱金属离子，因此，碱土金属玻璃的电阻率通常都比较高。碱土金属氧化物能提高碱金属玻璃的电阻率。

SiO_2与碱金属氧化物之比为0.5～3.4的碱金属硅酸盐玻璃，是可熔性硅酸盐玻璃工业的基础[197]；而以Na_2O、CaO和SiO_2为主要成分的苏打石灰玻璃即钠钙硅酸盐玻璃，则是其中最主要的代表，其产量约占玻璃总产量的90%。这种玻璃中除钠、钙、硅以外，还包含更多的成分，例如增加化学稳定性的Al_2O_3，防止反玻璃化的MgO，还可能有不同的着色剂等等。它们广泛地用于包装、建筑、制瓶罐和灯具以及其它对耐化学性和耐热性无特殊要求的方面。

碱金属与碱土金属硅酸盐玻璃中存在不易极化的氧化物（如Li_2O、MgO）时，容易在热处理中发生分相现象[162]。

SiO_2与碱金属氧化物（如Li_2O、Na_2O、K_2O等）的分子比小于1的碱金属硅酸盐玻璃，含有很多的非桥氧，因此缺乏三维连续网络结构而与无规则网络学说不符，这种玻璃，通常称为逆向玻璃。

3.2.1.3.　硼硅酸盐玻璃　向硅酸盐玻璃系统中添加一定量的三氧化二硼，可以得到易熔、热膨胀系数小、化学稳定性好的硼硅酸盐玻璃。它可以用作仪器玻璃、光学玻璃、耐热玻璃以及交通器具的密封探照前灯等等。

硼在硼硅酸盐玻璃中起着助熔作用，随着硼含量的增加，玻璃粘度相应减小。它以二维三配位硼出现而使玻璃网络变弱、粘度降低。硼硅酸盐玻璃经过热处理，可以产生分相的结构变化：硅酸盐和硼酸盐各自分别富聚而成为两相，呈现出液态不混溶性。

3.2.1.4.　铝硅酸盐玻璃　以SiO_2和Al_2O_3为主要成分的玻璃，其中Al_2O_3的含量可高达20%以上。硅酸盐玻璃熔体中如有4%（摩尔）以下的铝，会产生氧原子连结着一个铝原子和两个硅原子的所谓三元团，玻璃密度因而增大。随着铝代入量的增加，玻璃粘度会相应大减，

从而加速熔化。

铝硅酸盐玻璃能经受高温，并可通过添加碱金属或碱土金属氧化物进行化学增强。在硅酸盐玻璃系统中，铝和碱金属氧化物的摩尔比值大于1时，铝离子呈四配位状态形成四配位结构的 $NaAlO_2$ 四面体单元而进入 SiO_2 网络；碱金属氧化物与 Al_2O_3 的摩尔比值为1时，所有氧原子都是桥氧，网络结构紧密，粘度出现最大值；比值小于1时，部分铝离子的配位数变为6。

铝硅酸盐玻璃可用做飞机或航天器的窗户、易卸包装物、炉盖、灯罩和厨房器具等。

3.2.1.5. 铅硅酸盐玻璃 除 SiO_2、B_2O_3 等玻璃形成物外，还含有多量 PbO 的玻璃，在氧化物玻璃中，PbO～SiO_2 系统具有最大的玻璃形成范围，也使玻璃易于熔化。中国古代特产铅玻璃能用于制造珠宝式的饰品。

铅在玻璃中通常是网络修改物，配位数为4；有时则是配位数为2的网络形成物。而在 Pb_2SiO_4 中，氧有三种连结型式：Si—O—Si 为桥氧；Si—O—Pb 为非桥氧；Pb—O—Pb 则是非键氧。非键氧是以四面体配位的方式与铅原子连结而形成为四元团[165,166]。

铅玻璃表面张力小，折射率高，能吸收 X、γ 射线，用于光学玻璃、电真空玻璃、艺术器皿玻璃、防辐射玻璃（荧光灯罩和电视机显像管等）或者制取铅晶。此外，低熔点焊接玻璃和搪瓷（见搪瓷）用的玻璃料，都是以低熔铅成分作为基础。

3.2.2. 硼酸盐玻璃

包括透明 B_2O_3 在内以 B_2O_3 为主要成分的硼酸盐玻璃，是硅酸盐之外的重要玻璃系统。B_2O_3 能与一些氧化物、氟化物（与 SiO_2 不能形成玻璃者）形成玻璃，透明 B_2O_3 具有三配位结构，由二维硼氧6元环组成，每环包含两两相间的硼原子和氧原子各三个。硼酸盐玻璃的这种三角配位结构的聚集程度较低，故其粘度显著地低于硅酸盐玻璃[167,168]。向硼酸盐系统中引入碱金属氧化物，可使三配位硼变为四配位；随着引入量的增加。四配位硼在结构中所占比例会出现极值，同时玻璃的许多物理性质也相应地出现最小或最大值，这就是所谓的硼变态或者硼反常[169～172]。

硼酸盐玻璃结构弱，化学稳定性差，使用上受到限制。但它有其特殊用途。Lindemann 玻璃的分子式为 $Li_2O \cdot BeO \cdot B_2O_3$，分子量小，用作 X 射线传播玻璃；稀土硼酸盐玻璃折射率高，散射率却低，因而用于光学[173]；在电性能方面比相应的硅酸盐玻璃优越，而且易熔，广泛用作玻璃焊剂和玻璃粘结剂。

3.2.3. 磷酸盐玻璃

以 P_2O_5 为主要成分的玻璃。它以 $(PO_4)^{3-}$ 磷氧四面体相互连接形成网络。但这些 PO_4 单元之间的连结，一般都不是硅酸盐玻璃中 SiO_4 之间的那种方式。只有 ZnP_2O_6、$AlPO_4$ 等特殊的磷酸盐玻璃，才呈现类似于透明石英的四配位连结。碱金属磷酸盐玻璃，也与碱金属硅酸盐玻璃很不相同：它们溶于水溶液时，不重新聚合或者只有极少部分重新聚合，从而磷酸盐的链长保持不变。在碱金属磷酸盐玻璃中，氧有三种连接类型：桥氧连结两个磷原子；非桥氧连结磷原子和碱金属原子各一个；双键氧只连接一个磷原子。

磷酸盐玻璃化学稳定性差，熔制时对耐火坩埚侵蚀较大。但具有吸收红外线、透紫外线、低色散等特点，有着重要用途。与硅酸盐玻璃相比，含铁的磷酸盐玻璃，强烈地吸收红外线并能几乎透过全部的可见光。以磷酸盐为基础的玻璃比硅酸盐玻璃能抵抗氟化物的侵蚀。用于制造光学玻璃或其它特种玻璃。如氟磷酸盐玻璃，光的散射率非常低，阿贝（Abbe）数分别为70.4和81.5。

3.2.4. 其它氧化物玻璃

锗、砷、锑和硒的氧化物，都能形成玻璃。锗酸盐玻璃在结构上很象硅酸盐玻璃，它的红外线透射率比硅酸盐玻璃的大，易吸收 X 射线。锗酸盐玻璃易熔，但化学稳定性差，表4中载有锗酸盐玻璃组成的例子。GeO_2-SiO_2 玻璃可用于光波传导。向锗酸盐熔体中加入碱金属，可使锗的氧配位由四面体变为八面体，这就是所谓的锗变态或者锗反常；GeO_2 熔点为1389K，1673K 时的粘度为633Pa·s，比熔融石英同温度下的粘度 8.17×10^8 Pa·s小得多。当向锗玻璃中添加碱金属时，其粘度将随加入量的增加而降低。

3.3. 非氧化物玻璃与金属玻璃

3.3.1. 硫族化物玻璃

以硫、硒、碲为基础的硫族化物玻璃，包括硫族三元素的非晶态固体，以及它们与 P、Si、Ge、Sb、Bi、Sn、Ag、Pb、Ga、In、Ti、Zn、Cd、Hg、Cu、Au 等元素的混合物熔体所形成的非晶态固体。它们不象氧化物玻璃那样，却类似于有机聚合物。组分不是用化合物单位而是以元素单位来考虑。其性质与氧化物玻璃有许多不同的之处，因而成为新型玻璃材料。

硫族化物玻璃通常不透过可见光，却比氧化物玻璃更能通过长波段的红外线；它们的光学性能好，可用作光贮存材料和声光调制材料，透红外玻璃。许多硫族化物玻璃还是半导体。其特点为电阻低，具有开关和记忆特性。易于发生光致结构变化和光电导变化，用于阈值开关与记忆开关器件，熔化及软化温度都低，可用作低熔点玻璃。耐酸性介质甚至氢氟酸的侵蚀。

3.3.2. 卤化物玻璃

以 BeF_2、PbF_4 为主要成分的玻璃。化学稳定性差，易

潮解，易失透。BeF_2 含有四面体配位的 Be[174]，其连结方式类似于石英玻璃。透明 BeF_2 很能吸湿，但若添加 AlF_3 或其它氟化物，例如碱金属或碱土金属氟化物，便可增加其化学稳定性。选好卤化物玻璃的成分，还可抵制玻璃失透，并获得氧化物玻璃所没有的光学性质。透明氟化铍是很好的光波传导玻璃，光谱性质非常独特：透过波长范围为<160～5550nm，透光范围广、折射率低、散射率很小，因而用作低折射率、低色散光学玻璃。可用作高功率激光器的窗口、激光器工作物质、以及特种光学玻璃。还可用作超低损耗通信光纤材料。但是，对它的吸湿性应加以抑制，而且，铍对人体有毒害，需要采取添加铝、碱金属或碱土金属氟化物等替代措施来降低其含量。

近年来，开发了用于光学纤维的重金属氟化物玻璃 ZBL 和 ZBLA，前者含有锆、钡和镧，后者含有 $ZrF_4$57%（摩尔）、$BaF_2$34%（摩尔）、$LaF_3$5%（摩尔）以及 $AlF_3$4%（摩尔）[175,176]。这种玻璃还有些应用问题尚待解决，主要两个是：机械强度太差；由于含有过渡金属离子和晶粒而产生漏损。

3.3.3. 金属玻璃

某些金属和合金，也可形成为玻璃。基本方法是：在高度专门化的条件下，抑制金属晶体结构的生成。可以做成金属玻璃的是：过渡金属合金（如镍-锆合金），过渡金属或贵金属与准金属或玻璃元素的混合物（如钯与硅的合金，或者铁、磷和碳的合金）。金属玻璃的组成，几乎都在 $T_{80}M_{20}$附近，其中，T 代表 Pd、Fe、Ni、Co、Cr、Mn、Pb 等过渡金属或贵金属，M 代表准金属或 B、P、C、Si 等玻璃元素。

采用真空蒸镀或溅射技术，可以制成扩展得很薄的非晶态合金膜片[177]。速度大于 10^5K/s 的液体淬冷，可用来制取含有准金属的非晶态合金[178]。低温共熔用于高熔点金属系统，也常能得到金属玻璃[179,180]（见玻璃态金属）。金属玻璃的产品有纤维状和带状的。首获成功的是在液态氮中淬冷而得的 Au_4Si 合金玻璃。

金属玻璃耐腐蚀、硬度高、软磁特性好、强度大大高于晶态金属；但其热稳定性差，在较低温度下会产生结晶化。与晶态合金相比，金属玻璃的制造工艺较为简单经济，只要适当处理，其性能不亚于其至更优于相应的晶态合金。多种现代化结构分析方法曾用来研究金属玻璃[181,182]，随着生产技术的日益发展，金属玻璃很有希望成为玻璃科学技术的一个重要领域。

4. 性　能

粘度、热性能、力学性能、化学稳定性、电学性能、光学性能等直接关系到玻璃的使用、制造和加工等。

玻璃的主要物理性质的数值范围见表5。

表5　玻璃的主要物理性能

性　质	符号	单　位	数值范围
密度	ρ	kg/m^3	$(2.2\sim6.33)\times10^3$
比容	v	m^3/kg	$(4.5\sim1.6)\times10^{-4}$
弹性模量	E	Pa	$(4.9\sim8.4)\times10^{10}$
切变模量	G	Pa	$\sim2.35\times10^{10}$
泊松比	μ		0.182～0.320
机械强度			
抗张强度	σ_b	Pa	$(3.4\sim7.8)\times10^7$
抗压强度	σ_{bc}	Pa	$(5.9\sim12.3)\times10^8$
抗弯强度	σ_{bb}	Pa	$(2.45\sim4.9)\times10^7$
定压比热容	Cp	J/(kg·K)	335～2095
热导率	λ	W/(m·K)	0.45～1.13
线膨胀系数	α_l	K^{-1}	$(32\sim110)\times10^{-7}$
体积膨胀系数	α_v	K^{-1}	$(110\sim337)\times10^{-7}$
折射率			
普通钙玻璃	n_D		～1.52
铅玻璃	n_D		～1.60
Abbe 数（平均色散系数的倒数）	ν		10～70
电导率			2×10^{-11}
在室温下	ν	S/m	200～500
在熔融状态下			
体积电阻率（在室温下）	ρ	Ω·m	$10^8\sim10^{15}$
相对介电常数	ε_r		3.75～16.5
介电强度（击穿强度）	E	kV/cm	100～5000
介质损耗（工业玻璃）	tgδ		0.01～0.05

4.1. 粘　度[183～200]

粘度是玻璃熔体性质中的首要一项，它决定玻璃熔化、成形、退火、加工的操作温度，以及产品使用的最高温度。玻璃熔体的粘度，随组成和温度不同而变化[198～200]，也和玻璃熔体的结构有关。粘度通常在 $10^{13}\sim10$Pa·s（$10^{14}\sim100$P）之间，在室温下大于 10^{18}Pa·s（10^{20}P）。粘度随温度快速而平滑地变化，见图5中几种玻璃的粘度-温度曲线。在粘度-温度曲线上标出成形、软化、退火和应变点，以表征各种玻璃的性质并便于比较类似的玻璃。在玻璃生产中，为避免发生结晶或反玻璃化，要求粘度快速而平滑地从 10Pa·s 升至 10^{13}Pa·s，其间通过成形（作业）点、软化点、退火点和应变点这四个粘度点。这些点的定义已由 ASTM 规定，成形点为粘度 10^3Pa·s（10^4P）时的温度，此时的玻璃熔体可以适应大多数常用的成形方法。软化点为粘度约在 $10^{6.6}$Pa·s（$10^{7.6}$P）（按玻璃密度为 2.5g/cm³、表面张力为 0.3N/m）时的温度，具体数值取决于玻璃的密度和表面张力等性能。退火点为粘度约在 10^{12}Pa·s 或（10^{13}P）的温度，此时退火 15min，玻璃的内应力即可降至允许值 1.7MPa。应变点为粘度约在 $10^{13.5}$Pa·s（$10^{14.5}$P）的温度，此时大约退火 4h 才能使玻璃内应力降到 1.7MPa 的水平。应变点的温度接近于玻璃的转变温度，相当于玻璃从粘弹性变为脆性的转变点。当生产不变形的大玻璃体时，必须以精心设定的缓慢冷却速

度通过由退火点到应变点的温度区间。在生产操作中，通常把软化点温度高的玻璃叫做硬玻璃，低的叫做软玻璃。又把软化点和应变点之间的温度范围大的玻璃叫做长玻璃，温度范围小的则叫做短玻璃。也就是说，长玻璃随温度降低而固化得较慢，短玻璃则较快。另外，这种硬、软和长、短还可互相结合，故有硬长玻璃等等称谓。玻璃的粘度可以实测[187~197]，也可按照经验公式进行计算。

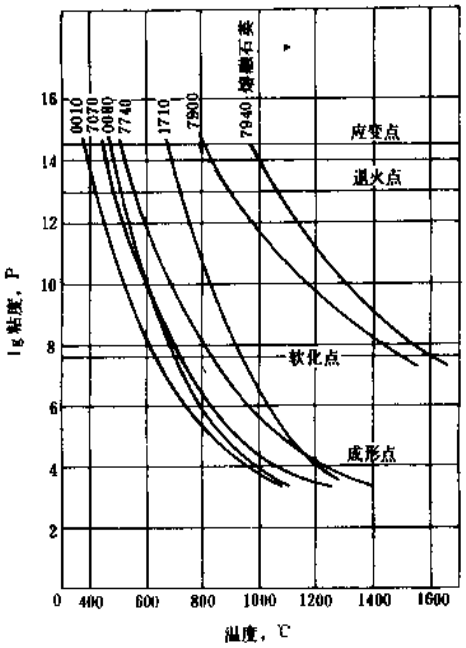


图5 美国Corning公司几种牌号玻璃的粘度-温度曲线

$1P=10^{-1}Pa\cdot s$

4.2. 热性能[201~211]

4.2.1. 液相温度

将玻璃熔体足够缓慢地冷却时，在一定温度下会开始结晶，这一温度是液、固二相共存的最高温度，称为玻璃的液相温度。玻璃组成不同，则液相温度也不同。

液相温度是玻璃的一项重要性能，与其形成、晶化和加工等密切相关。采用引上法成形时，要求较低的液相温度。小件玻璃工艺品的压制等操作则允许高得多的液相温度。许多光学玻璃液相温度高达1100℃(粘度20~30Pa·s)，比其转变温度高数百度。成形时必须快速冷却地通过这一温度区，以免产生析晶。

4.2.2. 反玻璃化

玻璃在熔化、成形或者再加热时产生失控的结晶，称为反玻璃化。它使玻璃失去透明性。通常也叫做玻璃失透。失透既影响玻璃的强度，也会降低其化学稳定性。因此，一般应该防止。失透决定于玻璃的结晶速度。$16Na_2O\cdot10CaO\cdot74SiO_2$玻璃的成长速度见图6。图中$T_L$为液

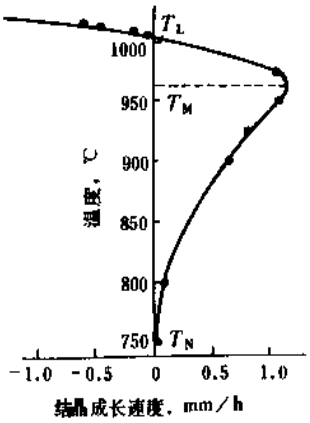


图6 钠玻璃失透时之晶体成长速度

相温度，高于此温度不会结晶；T_N是结晶的下限温度，低于此温度则粘度太大而无法结晶。T_L到T_N之间是玻璃的失透温度范围，其中T_M时结晶速度最大，此温度一般比T_L约低50~100℃。通常玻璃成形、加工时，应以较快冷却速度通过失透温度区；所需的最低冷却速度，称为临界冷却速度，它与玻璃的组成有关。玻璃中网络修改物含量的增加，会提高反玻璃化的本领(表6)。

表6 Na_2O-SiO_2系统玻璃的析晶本领

玻璃成分	SiO_2	$Na_2O\cdot2SiO_2$	$Na_2O\cdot SiO_2$	$2Na_2O\cdot SiO_2$
$f_{Si}=\frac{Si}{O}$	0.5	0.4	0.333	0.25
相应组成晶体的结构状态	骨架结构	层状结构	链状结构	岛状结构
结晶本领	很难结晶	易析晶，保温1h表面结晶	极易析晶，保温1h全结晶	不成玻璃

对于钠硅酸盐玻璃，可以通过添加K_2O、MgO与Al_2O_3来降低液相温度，缩短失透温度范围，从而避免玻璃析晶。

玻璃的失透现象，也可加以利用。例如，制取乳白玻璃，就是通过添加氟化物作为乳浊剂，有控制地使玻璃中产生NaF、CaF_2等微晶，从而实现乳白化。

4.2.3. 分相

玻璃通常只是一个均匀的单相，但在一定温度和组成范围内，也可分成互不溶解或者部分溶解的两个玻璃相。这种分相现象，对于玻璃的结构和性能，有着重大的影响。可以控制使玻璃分相的析晶种类、大小和数量，从而制得低膨胀或无膨胀的微晶玻璃、电光微晶玻璃、乳浊釉玻璃以及其它性能的微晶玻璃(另见微晶玻璃)。可以

利用分相的化学不均匀性，经过化学侵蚀，制取雕花玻璃、多孔玻璃、分子筛、高硅氧玻璃等等。透明或不透明的乳白玻璃、滤红玻璃、光致变色玻璃、发光玻璃和磁性玻璃等，也都是分相玻璃的产品。

4.2.4. 热膨胀

热膨胀性质在玻璃的成形、退火、热强化处理等操作中，对工艺条件起很大作用。

热膨胀一般用线膨胀系数表示。玻璃的线膨胀系数因组成不同而在 $30\times10^{-7}\sim90\times10^{-7}K^{-1}$ 之间变化。通常还以 $60\times10^{-7}K^{-1}$ 作为分界点，把线膨胀系数低于和高于此值的玻璃分别称为硬玻璃和软玻璃。这样以膨胀性的低、高来划分玻璃的硬、软，与以玻璃软化点的高、低来划分硬、软，其结果是互不矛盾的。

玻璃在转变温度 T_g 以下的线膨胀曲线几乎是一直线。高于转变温度则分子热振动的振幅大增，热膨胀曲线变陡，热膨胀系数可提高3～4倍。再升高到熔化温度 T_m 以后，又会出现下降的变化(图7)。玻璃的热膨胀性能，与热处理的冷却速度有关。图7中的徐冷曲线和急冷曲线，分别为退火玻璃和钢化玻璃的热膨胀曲线。

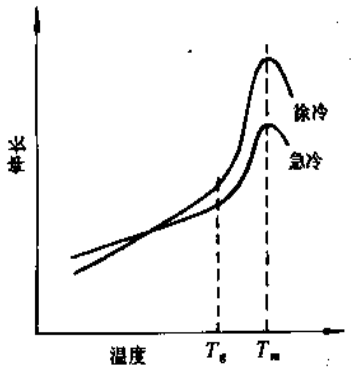


图7 玻璃的热膨胀曲线

热膨胀系数是玻璃应用上的一项重要性质。其值越小，则制品抗热冲击和耐温度循环的能力越强。热膨胀系数对玻璃的钢化、退火、加工、封接以及光学玻璃、化学仪器玻璃都很重要。还是决定玻璃热稳定性的一项重要因素。此外，计算玻璃在不同温度下的密度，也要用到热膨胀系数。

4.2.5. 热稳定性

又称抗热震性或耐热冲击强度，指玻璃承受温度剧变所致的热应力而不炸裂的能力。热应力起因于玻璃中存在的温度梯度和随之而来的不同胀缩。因此，常用玻璃所能承受的最大温度差来表示。热稳定性与玻璃的种类、规格、形状和所受热冲击的情况有关，是玻璃一系列性质(热膨胀系数、弹性模量、导热系数、密度、抗张强度等)的综合表现。骤冷比骤热更加危险。水冷比空气和油剂的冷却更有破坏力。钢化玻璃比退火玻璃具有更高的热稳定性。

常用的计算热稳定性的公式为

$$K=\frac{R}{\alpha E}\sqrt{\frac{\lambda}{cd}}=B(Q_1-Q_2)$$

式中 K——热稳定性系数，$℃\cdot cm/s^{\frac{1}{2}}$；
λ——热导率，$W/(m\cdot K)$；
α——热膨胀系数，K^{-1}；
d——玻璃的密度，g/cm^3；
E——弹性模量，kgf/mm^2；
($1kgf/mm^2=9.81\times10^6Pa$)；
R——抗张强度，kgf/mm^2；
c——比热容，$cal/(g\cdot K)$
[$1cal/(g\cdot K)=4.187J/(g\cdot K)$]；
B——常数，随制品的尺寸和成分而变；
Q_1、Q_2——导致破裂的最小急变温度。

4.2.6. 热导率

在室温下，玻璃热导率 λ 的变化范围为0.67～1.21W/(m·K)；钠钙硅酸盐、钾铅硅酸盐和高铅硅酸盐玻璃分别约为0.91，0.82和0.71W/(m·K)。微晶玻璃的 λ 值最高，可达1.7～3.8W/(m·K)，熔凝石英也高达1.38W/(m·K)。

玻璃的热导率一般随温度升高而升高。

4.2.7. 比热容

普通玻璃室温下的定压比热容 C_p 为837J/(kg·K)。含较大原子量的元素时，玻璃的比热容就较小，例如，当硅酸盐玻璃中PbO的重量占50%，C_p 只有500J/(kg·K)。C_p 随温度升高而平稳地增大，例如，熔凝石英25℃时 C_p 为730J/(kg·K)，460℃、1000℃时却是1120，1210J/(kg·K)。一些商品玻璃的平均比热容见表7。

表7 一些商品玻璃的平均比热容 $\bar{C}_p$，J/(kg·K)

温度范围	40～800℃	40～1000℃
灯泡用铅玻璃	883	938
牛奶瓶玻璃	1110	1227
灯泡玻璃	1122	1214
标准硼硅玻璃	1135	1202
板玻璃	1147	1210
瓶玻璃	1168	1177
标准高钠钙玻璃	1172	1223

表8 不同组成的玻璃的表面张力（1300℃时）

玻璃序号	表面张力 N/m	组成，%（重量）						
		SiO_2	B_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	R_2O_3	其它
1	0.413	57.0				27.0		Al_2O_3 16.0
2	0.321	75.95		13.8		8.9	1.35	
3	0.302	72.95	3.0	13.8		8.9	1.35	
4	0.278	65.85	10.0	13.9		8.9	1.35	
5	0.264	58.8	3.4	3.2	10.3			BaO 19.9，ZnO 4.1，As_2O 0.3
6	0.225	33.66	0.86		4.15			PbO 60.93，As_2O 0.5

4.3. 力学性能[212~226]

4.3.1. 表面张力[227~235]

表面张力对于玻璃的成形有着重要作用[227]。玻璃液滴成为球形，玻璃棒、管和纤维容易拉成圆形，玻璃的自然表面平整光滑，都是表面力所致。拉制玻璃板时，表面张力使得两个侧边自动倒圆而不致锋利伤人，但同时又力图缩小玻璃的板宽而增加其板厚，因此生产上要采取拉边等措施。

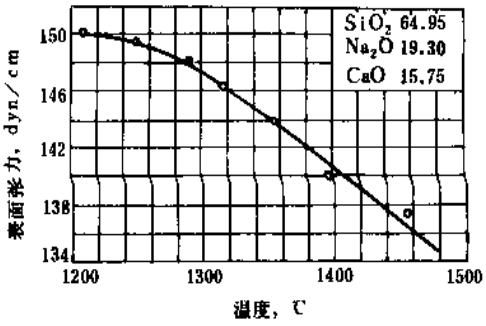


图8 玻璃表面张力的温度曲线

1dyn/cm=10^{-3}N/m

对于玻璃的熔化、澄清和均化，表面张力也有重大影响。玻璃配合料初熔体表面张力较小时，未熔砂粒可以得到较好的润湿和溶解，熔化速度就会提高；反之，熔化速度就会较低，熔体中的气泡也不易逸出，故应采取降低表面张力的措施[228~234]。此外，熔体表面张力不匀时，容易产生条纹而难以消除[235]。

钠钙硅玻璃表面张力的温度曲线如图8所示。玻璃的组成不同，表面张力也会各异（见表8）。

4.3.2. 机械强度

玻璃的理论强度可用不同方法推算[236~238]，其值约为（0.7～3）×10^{10}Pa。但实际值比之小得多。一般玻璃的抗张和抗弯强度约为（5～20）×10^7Pa，抗压强度则约大10倍。实际强度所以低，是受玻璃裂纹、杂质以及其它缺陷的影响。同一品种同一规格的玻璃，其强度也在很大范围内变化。风化腐蚀可使玻璃强度降低30%。采取酸洗、表面抛光、退火、淬火、离子交换或局部结晶等措施，可以提高玻璃的使用强度。此外，为保证玻璃的使用强度，其工作温度应低于应变点温度才行。

4.3.3. 硬度

玻璃的硬度[239~243]，与切割、研磨、雕刻等加工有关，同时也是影响其使用强度和寿命的重要因素。当玻璃被金刚石、玛瑙、砂子、碳化硅、刚玉或者较硬的其它玻璃划伤时，破损的危险性就会大大增加。表9是多组分硅酸盐玻璃硬度的一些数据。

表9 多组分硅酸盐玻璃的硬度，10^9Pa

组成	R_mO_n					
	MgO	CaO	BaO	PbO	B_2O_3	Al_2O_3
$16Na_2O \cdot 20R_mO_n \cdot 64SiO_2$	4.81	4.81	4.41	3.83		
$16Na_2O \cdot 20R_mO_n \cdot 10Al_2O_3 \cdot 54SiO_2$	5.00	4.81	4.56	4.12		
$16Na_2O \cdot 20R_mO_n \cdot 10TiO_2 \cdot 54SiO_2$	5.05	4.91	4.41	4.07		
$25Na_2O \cdot 8R_mO_n \cdot 67SiO_2$					5.27	5.10

4.3.4. 弹 性

玻璃象其它脆性材料一样，在受到外力断裂之前呈弹性变形，并同其他弹性体一样，其弹性模量（杨氏模量）可用下式计算。

$$E=3K(1-2\mu)=2G(1+\mu)$$

式中 E——（杨氏）弹性模量，Pa；

K——体积模量，Pa；

G——剪切模量，Pa；

μ——泊松比。

典型玻璃的 E、K、G、μ 分别为 70GPa、42GPa、29GPa、0.22。一些硅酸盐玻璃的弹性数据见表 10。

一般玻璃的 E 值随温度升高而降低。但熔凝石英、Pyex 等低膨胀性的玻璃则随温度升高而增大。

表 10 一些硅酸盐玻璃的弹性数据

组成，%（体积）	E，GPa	G，GPa	K，GPa	μ
$20Li_2O \cdot 80SiO_2$	76.99	31.40	46.81	0.226
$20Na_2O \cdot 80SiO_2$	61.08	25.18	35.46	0.213
$20K_2O \cdot 80SiO_2$	49.04	19.75	31.62	0.242
$20Cs_2O \cdot 80SiO_2$	37.67	14.86	27.02	0.274
$20Na_2O \cdot 20Al_2O_3 \cdot 60SiO_2$	73.2	30.6	40.13	0.196
$30PbO \cdot 70SiO_2$	50.13	21.35	25.63	0.174
$25MgO \cdot 25CaO \cdot 50SiO_2$	99.14	38.81	74.11	0.277
$25MgO \cdot 25BaO \cdot 50SiO_2$	79.52	30.97	61.24	0.284

4.3.5. 密 度[244~248]

密度是玻璃的一项基本性质，也是生产中质量控制的基本内容之一，其单位为 g/cm^3。通过密度检测，可以了解产品是否偏离了规定的质量标准。计算玻璃的一些物性参数时，也要用到密度数据。

玻璃的密度，可根据其组成按加和法进行计算[249]。

钠钙硅酸盐玻璃的密度为 2.50～2.52g/cm^3，含重金属氧化物者略增大些。硼硅酸盐玻璃密度为 2.2～2.3g/cm^3。含 BaO、PbO 的封接硬质硅酸盐玻璃的密度更大一些。

4.3.6. 透 气 性[250]

玻璃在通常情况下，既不透水，也不泄气。但在用于密封壳体而内外压差较大时，玻璃的透气性就很值得注意。例如，高亮度钨卤灯罩玻璃，要在高温下长时间保持加压卤蒸汽的压力，就应具有抵挡气体透泄的优良性能。玻璃的这种性能，可用透泄常数表示。

透泄常数与玻璃的种类和组成、气体的种类以及温度有关。氦是最易透泄的气体；石英玻璃是最易透泄气体的玻璃；白玻璃中添加网络修改物，可以堵塞网络骨架中的空隙，从而降低其透泄常数值。

4.4. 化学稳定性[251~264]

指玻璃对水、酸、碱、气或各种化学试剂的抵抗能力。通常情况下，除对氢氟酸或氟化物外，玻璃均有良好的化学稳定性，因而获得了广泛的应用。玻璃的化学稳定性主要分为耐碱性、耐酸性和耐水性三种。化学稳定性不仅对于玻璃的应用，而且对玻璃的加工，如磨光、镀银、酸蚀等也有重要意义。

玻璃的化学稳定性主要决定于它的组成和溶剂情况。化学稳定性一般根据玻璃重量损失、表面品质的变化或与玻璃接触的溶剂的分析来判断。硅酸盐玻璃的腐蚀浸出量远比硼酸盐和磷酸盐玻璃的为低，而且可以达到一定的平衡限度。根据试验数据，玻璃的水溶性，按其中网络修改物的种类以如下的次序递增：$Li_2O<Na_2O<K_2O<Cs_2O$；$BeO<(MgO)<CaO<SrO<BaO$，其中磷酸盐玻璃有些例外。

钠硅酸盐玻璃的主要溶解成分是 Na_2O，当用不同氧化物部分取代 Na_2O 时，各氧化物按其提高玻璃的耐水性、耐酸性和耐碱性的作用，以从大到小的顺序排列如下：

耐水性——$ZrO_2>Al_2O_3>TiO_2>ZnO>MgO>PbO>CaO>BaO$；

耐酸性——$ZrO_2>Al_2O_3>ZnO>CaO>TiO_2>PbO>MgO>CaO$；

耐 NaOH ——$ZrO_2>CaO>(Al_2O_3, MgO, PbO, ZnO)>BaO>TiO_2$；

耐 Na_2CO_3 ——ZrO_2 $(Al_2O_3, TiO_2, ZnO)>PbO>CaO>MgO>BaO$。

其中，括号中的顺序会因替换量的不同而前后变动。低碱、高铝或硼硅酸盐玻璃一般对水有较高的耐久性。

大气环境下水雾、CO_2 和 SO_2 等酸性介质的侵蚀，可使玻璃风化而表层变质，使用性能降低。水起初被玻璃吸收并置换形成碱金属盐溶液中的碱。风化腐蚀一般都在水的参与下发生，而温度每升高 10℃，将使玻璃表层物质浸出或溶解的速度加快 0.5～1.5 倍。

在高温下使用的电光管等硅酸盐玻璃制品，其中金属或金属卤化物的侵蚀作用也值得注意[264]。LiCl、NaCl、$SnCl_2$、NaBr 和 KBr 可在 1200℃以下与石英玻璃发生反应；RbCl、CsCl、NaI、KI、$MgCl_2$、$CaCl_2$、$BaCl_2$ 和 $AlCl_3$ 则在 1200～1400℃时使玻璃损坏。碱金属可在 300℃以下的较低温度使玻璃变形，而在大约 900℃的较高温度下诱发严重的反玻璃化。石英管在 1000℃以下与钠接触

表11 氧化物对玻璃电阻率的影响

玻璃特征	显著增加电阻率的氧化物	稍微增加电阻率的氧化物	稍微降低电阻率的氧化物	显著降低电阻率的氧化物
含碱 R_2O 高达 5～8%（摩尔）	Na_2O（对钾玻璃） K_2O（对钠玻璃） Li_2O（对钾钠玻璃） CaO，SrO，BaO PbO，B_2O_3	SiO_2 TiO_2 ZrO_2 BeO ZnO MgO	Al_2O_3	Na_2O（对钠玻璃） K_2O（对钾玻璃）
无碱	Al_2O_3，B_2O_3			

lh，便会由于反玻璃化而损坏；Mn、Sn、Fe和Zn等元素也会在1250～1350℃时导致反玻璃化而使损坏。

为提高玻璃的化学稳定性，要根据使用条件采取对应的措施。例如，减免玻璃中引起侵蚀的成分而代以不受侵蚀的成分，有针对性地制取耐碱、耐氢氟酸、耐钠蒸气的玻璃等等。

与此相反，也可以利用对玻璃的侵蚀作用来制取重要的工业材料，例如多孔玻璃、电子倍增器玻璃等等。

4.5. 电学性能[265～274]

4.5.1. 电阻率

硅酸盐玻璃在室温下是良好的电缘绝体，电阻率通常高达10^6～$10^8\Omega\cdot m$。但当玻璃表面带水时，电阻率将降为原值的10^{-3}。而且，随着温度的升高，电阻率会迅速降低，在高温下则成为良导体。

玻璃的组成不同，电阻率也各异。通常把玻璃电阻率为$10^6\Omega\cdot m$时的温度作为该玻璃的电阻特征值并用T_{k-100}点来表示[275]，其值越高则说明玻璃的电绝缘性越好。普通钠钙硅酸盐玻璃的T_{k-100}点约在150～200℃之间，电真空玻璃则在300℃以上。

不同氧化物对玻璃电阻率的影响见表11。

单一的碱金属降低玻璃的电阻率。但如玻璃中同时存在2、3种碱金属，电阻率会比单一碱金属时高得多。例如，$Na_2O\cdot 2SiO_2$和$K_2O\cdot 2SiO_2$的电阻率分别为10^6和$10^7\Omega\cdot m$，而$Na_2O\cdot K_2O\cdot 4SiO_2$的却高达$10^{10}\Omega\cdot m$。这种异常现象，称为混合碱效应。如果玻璃中存在$Li^+$、$Na^+$、$K^+$以及$Rb^+$、$Cs^+$等多种碱离子，增加玻璃电阻率的混合碱效应更为显著。

此外，卤化物阴离子也有混合效应。与碱金属阳离子的混合效应相类似，这种混合卤效应，已在铅硅酸盐玻璃中有所表现[267]。

4.5.2. 介电常数[276]

玻璃的介电性能，可以相对介电常数ε_r表示，它是一个无量纲参数。不同系统玻璃的ε_r见表12。对于石英玻璃以外的大部工业玻璃，可按下式估算其介电常数：

表12 不同系统玻璃的相对介电常数

玻璃种类	相对介电常数ε_r	玻璃种类	相对介电常数ε_r
石英玻璃	3.78	铋玻璃	10～37
硼硅酸盐玻璃	4.9	碲玻璃	30
E（纤维）玻璃	5.8	As-Te-S	4.2～12.4
低碱绝缘子玻璃	6.9	As-S-Br	5～7
钠钙玻璃	7.2	Si-Sb-S	14
氟玻璃	9	Si-Ge-As	24
铅玻璃	16～18		

$$\varepsilon_r=(2.0\sim3.0)\rho$$

式中 ρ——玻璃密度，t/m^3。

此外，也可按玻璃组成采用加和法计算其ε_r。

4.5.3. 介质损耗

玻璃的介质损耗，用介质损耗角正切$tg\delta$来表示其大小，它与玻璃组成、温度和结构有关。

一些玻璃的介质损耗见表13。几种玻璃介质损耗的温度曲线见图9。

表13　一些玻璃的介质损耗

玻璃种类	介质损耗 tgδ
石英玻璃(22℃,1MHz)	1×10^{-4}
硼硅酸盐玻璃	4.6×10^{-3}
E(纤维)玻璃(22℃,1MHz)	1×10^{-3}
低碱绝缘子玻璃	2.4×10^{-2}
钠钙玻璃	2.7×10^{-2}
氟玻璃	3.9×10^{-3}
铅玻璃(800Hz)	1×10^{-3}
铋玻璃(25℃)	1×10^{-4}
碲玻璃	2.4×10^{-4}
As-Te-S 玻璃	5×10^{-4}
As-S-Br 玻璃	$1.0\times10^{-2}\sim1.0\times10^{-3}$

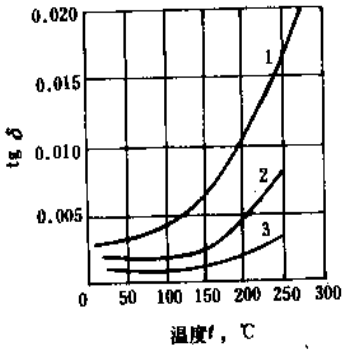


图9　几种玻璃的介质损耗随温度的变化
1—标准 Pyrex 玻璃；2—钠钾 Pyrex 玻璃；
3—钾 Pyrex 玻璃

4.5.4.　介电强度

玻璃有一定的介电强度，即在一定限度的电场强度下可以保持其介电性能而不被击穿。玻璃在超过介电强度时被击穿，可分两种情况：热击穿和本征性击穿。本征性击穿是由材料内部的空隙和缺陷等造成的，玻璃发生的这类击穿较少。较多的是热击穿，它是由于介电损耗发热，温度升高、电阻率降低、电流增大、发热量更多、温度更上升这种恶性循环造成的结果。若能保持临界电场强度以下的发热与散热的平衡，热击穿是可以避免的。

玻璃的击穿电压，因温度和频率的升高而降低，随厚度的增加而提高。不同玻璃的介电强度见表14。许用介电强度，可通过击穿试验按下式予以规定：

$$E=U/(\delta\cdot\eta)$$

式中　E——许用介电强度，V/m；
　　U——击穿电压，V；
　　δ——试样厚度，m；
　　η——利用系数。

表14　玻璃的本征介电强度

玻璃类型	介电强度（直流） kV/cm
石英玻璃	5000
低膨胀硼硅酸盐玻璃	4800
钠钙玻璃	4500
铅玻璃	3100

4.6.　光学性能[277~284]

玻璃的光学性能，包括反射、折射、吸收和透射。

4.6.1.　反　射

玻璃对光的反射，很大程度上取决于其表面情况、折射率以及入射光的波长和入射角。简单平面的正常入射，反射系数 R 可用折射率 n 表示：$R=[(n-1)/(n+1)]^2$。n 越大，R 也越大，反射损失 IR 也大。一般透明玻璃的折射率 n 约为1.5，光线在第一界面的反射损失约为4%，第二界面的反射损失也可近似地按4%估算，总的反射损失即为8%。如果折射率提高，反射损失也随之增大。为减少反射损失，可在玻璃表面增加低折射率的薄膜层，或者进行特殊的表面处理[285~289]。

4.6.2.　折　射

玻璃能使入射到其表面的光折射，常用折射率 n 来表示。折射率对透明玻璃，特别是光学玻璃，是重要的物理性质。折射率与波长有关。波长不同，折射率也不同。折射率随光波长变化的现象称为色散。折射率与波长的关系曲线，称为色散曲线。一般折射率高的玻璃有较大的色散。即折射率越高，色散就越随波长的减小而增加。不同玻璃有不同的色散曲线。图10中示出了一些光学玻璃的色散曲线。

色散系数，又称阿贝数 γ。$1/\gamma$ 称为相对色散。阿贝数 γ 的定义为折射率减1与平均色散之比，其式如下：

$$\gamma=(n_D-1)/(n_F-n_C)$$

式中　n_F——氢F线（486.1nm）折射率；

n_C——氢C线（656.3nm）折射率；

n_F-n_C——平均色散。

光学玻璃常用 n_D 和阿贝数 γ 表示其性能并进行分类。

冕牌玻璃，$n_D<1.60$，$\nu\geqslant55$；$n_D>1.60$，$\gamma\geqslant50$。火石玻璃，$n_D<1.60$，$\gamma<50$；$n_D>1.60$，$\gamma<50$。

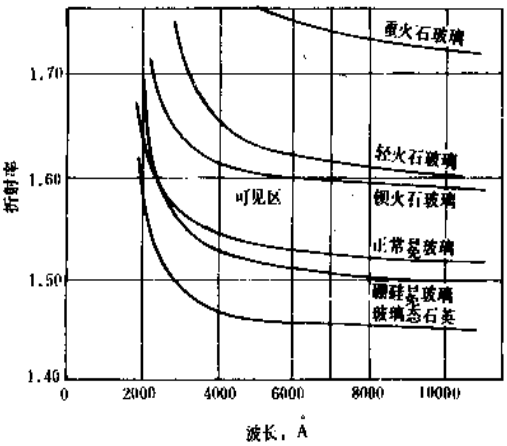


图10　光学玻璃的色散曲线

（1Å＝10^{-10}m）

折射率和色散都取决于玻璃的组成和结构。折射率一般和玻璃的密度成正比，但也有相反情况。钠钙硅玻璃的折射率和色散都较低。加入铅则二者都可提高。磷酸盐玻璃和硼基玻璃折射率高、色散低。

温度对于折射率产生两种相反的影响：温度升高使光的吸收限向较长波长移动，因而提高折射率；同时，密度随温升而降低，又会减小折射率。由于这两种作用的综合，玻璃的折射率便在一定温度下出现一个极小值。但一般可按温度每升高1℃折射率增加0.00001考虑。

生产中可以通过测定折射率来检验玻璃质量的均匀性。光学均匀性即指玻璃内部折射率均匀的程度。

4.6.3. 吸　收

指玻璃对光的吸收能力，是进入玻璃第一界面的光线 I_1 和到达第二界面的光线 I_2 之差 (I_1-I_2) 就是厚度为 t 的玻璃所吸收的光。在恒定条件下，一定波长的光通过某种玻璃的光吸收随该种玻璃的厚度而变化其式为：$I_2=I_1e^{-\alpha t}$，α 称作吸收系数（cm^{-1}）。$\alpha=\ln(I_1/I_2)\,t$。吸收系数随温度和光的波长而变化，一般与玻璃的厚度无关。高质量冕牌玻璃的 α 可以低达 $0.002cm^{-1}$。

玻璃对光的吸收能力因波长而异。

4.6.4. 透　射

能透过可见光的性能是玻璃的最重要性能。出射光与入射光之比，称为玻璃的透射率或透过率（T）。

透射率因玻璃品种和波长不同而变化，对于透射性能的要求，可以通过选择玻璃类型（硅酸盐、磷酸盐或硼酸盐）、调整组成、调配着色剂、控制熔融温度和冷却制度、进行氧化或还原处理等等办法来达到。

4.6.5. 双 折 射

玻璃在正常情况下是各向同性的。但若存在机械应力或热应力，则在平行于应力和垂直于应力这两种方向上表现出不同的折射率，这就是所谓的双折射。双折射与应力成正比，其比值K称为应力光学系数，表示如下：

$$K=D/S$$

式中　K——应力光学系数或布儒斯特常数，10^{-12} m^2/N；

D——双折射，即光延迟或光程差，nm/cm；

S——应力，bar（1bar　10^5Pa）。

K 值因玻璃的种类和组成而异[290]，钠钙硅酸盐玻璃约为2.5，96%石英玻璃约为3.5，含PbO80%的加重火石玻璃约为1。

双折射反映玻璃的均匀性，内应力情况（退火情况）和使用上的安全性。光学玻璃双折射 D 值≤0.5nm/cm时为一级，≤1.0nm/cm时为二级。一般玻璃当 D 值为100nm/cm时，约可承受 $4\times10^6N/m^2$ 的压力，如 D 大于100nm/cm，使用时就应多加小心。

4.6.6. 辐射效应[291,292]

指玻璃受到射线的作用，可能产生性质乃至结构的变化。低能量可见光和紫外线的辐射，可引起玻璃中电子状态的转变，因而着色或发光。即光致变色玻璃或光敏玻璃。玻璃长时间受阳光作用引起的变色，称为曝晒效应。含少量 Eu^{2+} 的玻璃，在阳光下因 Eu^{3+} 的形成而呈紫水晶的颜色；离开阳光后，又会变为无色。含卤化银的硼硅酸盐光致变色玻璃则随阳光的照射和离去而显示变暗与复明的过程。高强度的低能量辐射，可引起玻璃结构的变化或损伤，这种效应，可以用来进行玻璃的研磨、切削或钻孔。

高能量X或γ射线，可使玻璃网络部分断裂，一些离子还原，玻璃着色或产生荧光，这种效应，可以用于射线屏蔽窗户和射线剂量检测等等。铅硅酸盐玻璃与中等密度的添铈玻璃相组合，可做成辐射屏蔽能力很好的复合窗户。它不仅能抵抗强力辐射，而且不需或几乎不需进行日常的维护工作，例如，把它用于相对高强辐射环境中的重混凝土防护堤上，能大大改进其吸收性能。与

此相反，含钴玻璃对辐射十分敏感而吸收变色，可用作剂量计玻璃。更加敏感的是含银偏磷酸盐玻璃，它可在α射线或γ射线辐照下发出强力荧光。

对于在中子环境中使用的玻璃，必须在组成中无硼。因为硼对中子辐射的吸收性很强，还会转变为锂的同位素。无硼玻璃则一般都对中子辐射相当稳定。

离子轰击会破坏玻璃结构，产生变色并放出自由氧，而自由氧又会与阴极进行反应，大大影响阴极射线管的寿命。为此，要选用中等密度的氧化物玻璃，并添加多价氧化物Ce_3O_4，以抵抗辐射的破坏和增加颜色的稳定性。

4.6.7. 着 色[293~295]

表15 玻璃中过渡金属的着色效果

金 属	颜 色
钛 Ti	浓聚时无色；高浓聚时$Ti^{4+}\rightarrow Ti^{3+}$，浅紫罗兰色；在磷酸盐玻璃中呈褐色
钒 V	在硅酸盐玻璃中呈绿色；在碱金属硅酸盐玻璃中无色；在磷酸盐玻璃中呈橄榄色；在硼酸盐玻璃中呈褐色
铬 Cr	Cr^{3+}使玻璃着绿色；氧化为Cr^{5+}，黄色
锰 Mn	Mn^{3+}，玻璃呈紫罗兰色；Mn^{2+}，淡黄色
铁 Fe	Fe^{2+}，在中性或轻微还原性玻璃熔体中呈绿色；Fe^{3+}，黄褐色
钴 Co	Co^{3+}，在硅酸盐和磷酸盐玻璃中呈深蓝色；在低碱金属硼酸盐玻璃中呈粉红色；在碱金属含量很高的玻璃中为绿色
镍 Ni	Ni^{3+}，硅酸盐玻璃呈橄榄绿色或褐色；高碱金属氧化物玻璃呈黄色；低含量时，褐绿色；有时为蓝色
铜 Cu	Cu^{2+}，在硅酸盐玻璃中呈蓝色；还原为Cu^{+}，无色玻璃；磷酸盐与硼酸盐玻璃中，绿色
稀土金属	铈 Ce，黄；镨 Pr，浅绿；钕 Nd，红色到紫罗兰色；铒 Er，粉红色

入射到玻璃上的可见光中的一部分被选择吸收，玻璃就着色，并呈现出与被吸收光互补的颜色。玻璃着色可分为离子着色和热显色。离子着色是常见的方式。纯净均质的硅酸盐玻璃是无色的，但若含有过渡金属离子或稀土金属离子便成有色玻璃。此乃由于离子内部的电子跃迁，使吸收光谱发生变化。过渡金属的着色效果见表15，着色含量一般为0.5～5%（重量）。同一过渡金属，由于配位和氧化情况的不同，使吸收光谱有变化，可以呈现不同的着色。Co^{2+}复合物更有多种着色情况。

热显色主要是硫族化合物在玻璃中起着作用。一般以K_2O—ZnO—SiO_2为底玻璃，掺入的热显色剂为CdS、CdSe和CdTe中的一种或多种，重量比为1～3%。玻璃熔体先经浇铸和受控急冷，成为含有硫族化合物晶核的无色玻璃；再在550～700℃下进行热处理时，晶体成长，形成硫族化物类晶相，因而呈现颜色。

热显色的特征是：从紫外区到所定可见区的全部光波都被吸收，其余光波则全都通过；吸收区与透射区之间以很陡的界限分开，颜色特别纯正。由于玻璃制造过程是在受控下进行的，玻璃的光线吸收界限可以移到所需的颜色区，即使同一组成的玻璃，也能通过不同目标的受控再加热而得到不同颜色的制品。热显色玻璃制作的滤光材料[295]优于用离子着色玻璃所制作的，离子着色玻璃由于吸收带宽窄不等，常有残余波色透过而不够纯正。

4.7. 加 和 性[296~312]

玻璃的一些性质，如折射率、色散、热膨胀系数、弹性模量等，与其组成有着密切的关系。组成在一定范围内变化，许多性质各以某种方式随之发生可逆性的线性变化。因此，可以运用加和法则来计算玻璃组成与一些性质间的互相关系。中国于福熙教授等，在前人工作的基础上[297~311]，对氧化物玻璃和非氧化物玻璃的许多物理性质，进行了较为深入的加和性计算的研究，整理出一个加和性计算体系，已在中国光学玻璃和其它系统中广泛应用。这一体系采用的加和公式是：

$$g=\sum_i \bar{g}_i r_i$$

式中 g——玻璃的某项物理性质；

$\bar{g}_i$——玻璃中氧化物i的部分性质；

r_i——玻璃组成中氧化物i的分子分数。

可计算的氧化物多达五十余种，非氧化物则包括某些原子、氟化物和偏磷酸盐共约三十余种。可计算的物理性质有折射率、平均色散、膨胀系数、折射率温度系数、热光系数、弹性模量、剪切模量、热导率、分子体积、分子折射度、应力光学系数、非线性折射率、应力热光常数、应力双折射系数等。这一计算体系误差较小，既为

玻璃的性质计算和成分设计提供了方便，也为今后玻璃性能的电子模拟计算与设计打下了基础[312]。

5. 配合料制备与熔融

玻璃的生产工艺大致包括原料的选择与配制、熔制、成形与加工等几个工序。每个工序因玻璃种类的不同而有很大的差别。如平板玻璃与光学玻璃所用的熔制设备不同，它与瓶罐玻璃的成形和加工的方法也有别。

5.1. 配合料制备

5.1.1. 原 料

工业用玻璃的原料包括主要原料和辅助原料。玻璃的组成主要由4～6种组分组成，来自硅砂、石灰石、白云石、纯碱、芒硝、硼砂、硼酸、长石类原料以及铅、钡的化合物等主要原料。辅助原料向玻璃中引入辅助成分，在玻璃制造过程中起着特殊作用。用于制造玻璃的原料略为表16所示。对原料品种的选择要符合玻璃成分的要求，原料质量要符合技术条件要求，如品位高，化学成分稳定，水分稳定，颗粒均匀等。

5.1.1.1. 主要原料 多半使用天然的矿物原料和化工原料。

普通工业玻璃由主要原料提供SiO_2、Al_2O_3、CaO、MgO和Na_2O等氧化物，起网络形成物、网络修改物和中间氧化物作用。它们在玻璃组成中占95%以上。一些特殊用途的玻璃还要从主要原料中获得K_2O、B_2O_3、PbO、BaO或ZnO等成分。主要原料有硅质原料、钙镁原料、铝质原料、碱料等。不同性质的玻璃应具有不同的组成。

(1) 硅质原料 硅质原料一般用成分为SiO_2的砂岩、硅砂（石英砂）等，占配合料重量的65～75%，主要向玻璃提供SiO_2，还可引入少量的Al_2O_3和K_2O、Na_2O。它们常常带入Fe_2O_3、Cr_2O_3和TiO_2等着色杂质，降低玻璃的透明度。对此，必须加以限制。一般玻璃要求硅质原料中的Fe_2O_3含量在0.3%以下，高级晶质玻璃和光学玻璃等要求在0.01%以下。

在中国平板玻璃行业中，小型厂的硅砂用量比砂岩多一些。大型厂则砂岩用量约占硅质原料总用量的63%强，硅砂用量约为36%，这是因为硅砂除含Fe_2O_3较多外，还会带入较多的Al_2O_3，从而提高玻璃粘度并引起波筋等缺陷。为减少硅砂杂质的危害，使用前应先经水洗脱泥或选矿等处理。

对于硅质原料的粒度组成也有一定要求[313]。因硅质原料属难熔性成分，粒度过大会使熔化困难；过小则会引起飞料污染，在制品中产生小气泡。如果粒度相差较大或粉料结块，将导致配合料分层，破坏其化学均匀性，影响玻璃熔化的质量。一般认为，硅质原料粒度以0.1～0.8mm为宜，而0.1～0.75mm的应占85%。

(2) 钙镁原料 石灰（CaO）主要向玻璃提供CaO，是玻璃的重要组成之一。由于石灰石（$CaCO_3$）便宜，成分均一，熔化时放出CO_2可起搅拌的有利作用，池窑常用石灰石来提供CaO而不直接采用生石灰（CaO）。小坩埚可用生石灰。石灰石中Fe_2O_3的含量，国外一般只允许0.05～0.1%。中国对石灰石成分的要求是：CaO>

表16 用于制造玻璃的原料

分类		原料名称	所起作用
主要原料	网络形成物	石英砂、硼砂	形成玻璃连续网状结构的组成
	网络修改物或熔剂	纯碱、钾碱、芒硝、石灰石	连续网络处的离子、使Si—O键断裂，易熔、降低粘度、增大膨胀系数
	中间氧化物	长石、瓷土、叶蜡石	其中氧化铝的作用介于上述两类原料之间，能提高化学稳定性和热稳定性
辅助原料	澄清剂	白砒、硝酸盐	高温时气化或分解出气体，扰动玻璃液排出气泡
	着色剂	过渡金属和某些稀土金属氧化物、贵金属化合物及硫硒化镉等	使玻璃着成各种颜色
	脱色剂	氧化亚镍、氧化亚钴、二氧化锰、三氧化二钕及硒等	根据互补色原理对氧化亚铁、氧化铁、氧化铬、二氧化钛杂质所呈之色进行物理脱色
		三氧化二砷、三氧化二锑、硫化钠、氟化物等	与着色杂质发生化学变化而脱色
	助熔剂	氟化物、硼砂、硝酸盐	促使玻璃加速熔化
	乳浊剂	冰晶石、萤石、骨灰	使玻璃生成较多细微晶体而不透明

75%，Fe_2O_3<0.2%；粒度方面则要求<0.1mm的少于20%，且不允许有>2.5mm的。

白云石是$CaCO_3 \cdot MgCO_3$的复盐，也叫苦灰石。既提高CaO，同时提供MgO。中国对白云石的成分要求是：MgO>20%，Fe_2O_3<0.15%；粒度上要求<0.1mm的少于20%，不允许有>2.5mm的。

(3)铝质原料　常用长石主要提供Al_2O_3，同时也引入钾、钠、钙等氧化物，也是玻璃的有用组分。以钠长石（$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$）用得最多，还有钾长石（$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$）和钙长石（$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$）等。中国对长石的成分要求是$SiO_2$<70%，$Al_2O_3$≥16%，$Fe_2O_3$<0.2%；粒度不允许有>0.5mm的，而<0.1mm的应少于50%。

对于低碱的硼硅酸盐及光学玻璃，可用能单独引进Al_2O_3的锻烧氧化铝及氢氧化铝。

(4)碱料　纯碱（Na_2CO_3）常用来提供Na_2O，它在配合料中的分量仅次于砂岩或硅砂。纯碱有颗粒状的重质碱和白色粉末状的轻质碱两种。近年来，国外几乎都用重质碱，因其粒度与硅砂等相近而利于混合均匀，并可减少飞料及其对熔窑耐火材料的侵蚀。中国目前生产的纯碱多为轻质碱，但在可能时仍应优先选用重质碱。

由于纯碱价格高，用量大，其费用占玻璃配合料的60%以上，因此有可能时应采用一些代用廉价碱。中国常用芒硝（Na_2SO_4）代替部分纯碱，引入Na_2O。也可作玻璃澄清剂，但若芒硝过多，分解不完全，会以液态硝水浮于玻璃熔体的表面，致使玻璃产生缺陷。为此，一般限定配合料中由芒硝提供的Na_2O为3～5%。此外，要求芒硝先以1∶0.03～1∶0.05的比例与炭粉（还原剂）预混均匀后才能加入配合料中。

(5)其它　生产瓶罐玻璃、耐热玻璃、耐化学侵蚀等品种时，还要用到碳酸钾、硼砂、硼酸、红丹、黄丹、碳酸钡、硫酸钡、锌氧粉等原料。由碳酸钾引入K_2O，是为加速配合料的熔化，并使玻璃具有光泽。由硼砂或硼酸引入B_2O_3，可加速熔化和澄清，并能提高玻璃热稳定性等性能，用于制造无碱玻璃。

5.1.1.2.　辅助原料　辅助原料用量较少。起着色、澄清、脱色、助熔、乳浊作用。一般按作用分为以下几类。

(1)着色剂　离子着色或胶体着色，使玻璃呈各种颜色的物质。离子着色剂在玻璃中呈离子状态。离子着色剂有氧化锰、氧化钴、氧化镍、氧化铜、氧化铬、氧化钛、硫化物等等。胶体着色剂有金、银等的化合物。

(2)脱色剂　化学脱色或物理脱色，用以减弱玻璃中因铁化合物等杂质引起的颜色。

化学脱色剂有硝酸盐、三氧化二砷、三氧化二锑、硫化钠、氟化物等。它们可与铁反应，形成挥发性的物质如FeF_3、$FeCl_3$或者无色的物质如Na_3FeF_6。物理脱色剂本身是着色剂，利用互补色对玻璃杂质的着色进行脱色，常用的有硒、氧化钴、氧化锰、氧化镍等。例如CoO着蓝色，可与玻璃杂质所致的浅黄色中和，Nd_2O_3的淡紫红色可与铁的蓝绿色互补。

(3)乳浊剂　用于制取乳白玻璃。乳浊剂使玻璃生成胶态晶粒或微粒，呈现光的散射而使玻璃呈不透明的乳浊状。最常用的乳浊剂是3NaF·AlFe等氟化物，还有磷酸盐、氧化锡、氧化锑、氧化砷等。

(4)澄清剂　用以促进玻璃液中气泡的排出。澄清剂能在高温下气化或放出气体，促进玻璃中气泡的排除，起着促进玻璃液澄清的作用。常用的澄清剂有硫酸钠、硝酸钠、白砒、三氧化二锑、食盐、铵盐、萤石等。

(5)助熔剂或加速剂　加速熔化的物质。常用的助熔剂有硼砂或硼酸、硝酸盐、硫酸盐等。用硼砂或硼酸引入1.5%的B_2O_3，可使熔化速度提高15～16%，如与氟化物共用，效果更好。用硝酸盐引入10～15%的Na_2O或K_2O，可与SiO_2形成低共熔物，具有氧化、速熔、澄清作用。用碳酸钡或硫酸钡引入0.25～0.5%的BaO，熔化速度也可提高10～15%，萤石曾在一段时期内广泛用作加速剂，后因它有产生硝水、引起波筋等副作用，现已基本上停用。此外，碎玻璃也是很好的加速剂，生产平板玻璃时一般在配合料中加入碎玻璃15～25%，瓶罐玻璃更多达30～60%。但碎玻璃在掺入配合料之前，应进行清洗和破碎，其粒度以2～20nm为宜，过细反会影响熔化与澄清的进程。

5.1.2.　配合料制备

根据所生产的玻璃种类与制造工艺的要求，选择好原料后，对原料要进行筛选或破碎、加工和按一定比例配料，制成符合生产要求的均匀混合料。配合料的质量，决定着熔制过程和玻璃质量的好坏，因此，配合料的制备是玻璃生产的重要工序之一，恒量配合料质量的主要质标是组分和粒度均匀，必须配置完善的配合料制备系统。图11是普通工业玻璃配合料制备流程示意图，它按原料种类分别进行加工，使纯度、粒度、水分达到规定的要求。尔后经自动秤计量后再由输送机送入混合机混合均匀。破碎设备一般用颚式、反击式、对辊、锤式破碎机和笼型粉碎机等。以粉料进厂而又不易吸湿的原料可以不经破碎设备。称量设备现已用电子自动秤，有的还实行了整个配合料系统的自动控制。最好加设中子、微波或远红外测水等自动检测与补偿装置以保证配合料的干基组成。在配合料的混合操作中，需加入一定量的水。混合机是使多种原料均匀混掺的设备，过去有过多种型式，近年来已逐渐为强制式的所取代。强制式有桨叶式、盘式和鼓式三种。桨叶式近似圆筒式，圆筒内的轴上装有6对桨叶。QH式为盘式，圆盘是固定不动的，盘内装有6片涡桨。艾立赫式是转盘式，底盘内装有6个活动

刮板，活动刮板的旋转方向与底盘相反。鼓式是鼓形圆筒内装有叶片。配合料的混合时间，以总计4～5min为宜，水分一般控制在4～5%的范围内，温度则要求在35℃以上，这样，可以达到混合均匀、干湿适度而且不会导致纯碱吸水而胶结。为免混合好的配合料在送入窑炉熔化的输送过程中产生分层和不匀，应防止较大的落差和振动，因此，一般选用比较平稳的带式输送机。作为配合料均匀性的检测，可在混合后输送过程中的三个不同点取样，如果三者Na_2CO_3含量的平均偏差不超过0.5%，一般即认为合格。继机械混合之后已出现气力混合，有重力式、流化式、脉冲旋流式。气力混合的动力消耗较少。

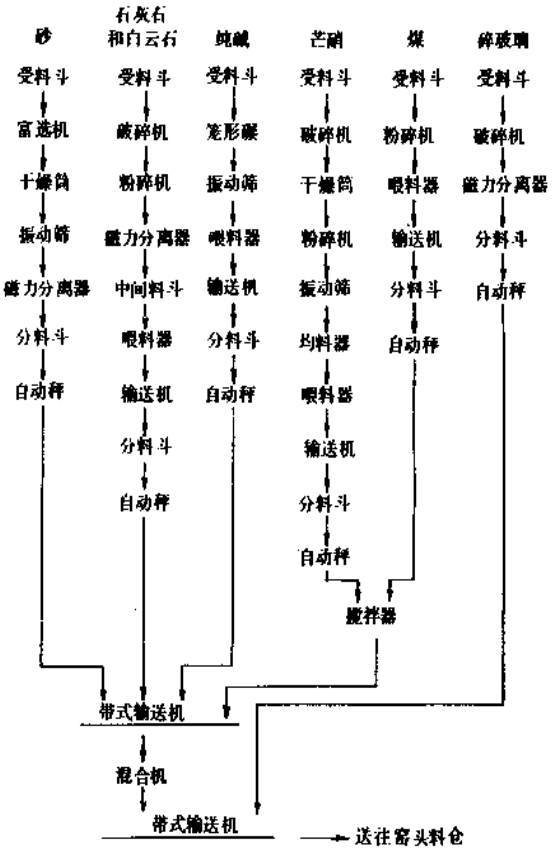


图11 普通玻璃配合料制备流程图

5.2. 熔 融[314～320]

配合料进入玻璃熔窑后，经加热产生一系列物理化学变化，成为符合某种玻璃成形工艺指标的均匀玻璃液，这一过程，称为熔融。如果把熔融和继后的机械或手工成形合起来说，就是通常玻璃生产中所谓的熔制。

5.2.1. 熔融过程

熔融是一个十分复杂的物理化学过程。玻璃配合料在封闭式熔窑内被加热至高温，包括熔化、澄清、均化、冷却等几个阶段。在熔化阶段，原料发生分解，SiO_2、Al_2O_3等耐火成分与Na_2O等非耐火成分之间相互进行反应，先在800～900℃形成硅酸盐，继而在1200～1250℃形成玻璃液。其间，原料分解产生的气泡在熔体中扰动、上浮而后逸出，起着一定的澄清和均化作用。但澄清主要是靠继续将玻璃液加热到1400～1500℃而使气泡完全排出。此后，玻璃液温度降低，通过扩散作用进行均化，进而消除由熔窑耐火材料蚀落和其它原因造成的结石、瘤瘤、线道和不均等缺陷。接着，玻璃液温度继续降低约200～300℃，冷却到成形所需的温度范围。如果发现玻璃液的温度、成分不够均一，也可酌情进行适当的热调节，但应防止出现二次气泡等情况。

5.2.2. 熔 窑

熔窑是玻璃生产的主要热工设备，通常由耐火材料构成。熔窑分为坩埚窑和池窑两类，前者将配合料盛在坩埚中熔融而在坩埚外加热，后者则把配合料加到窑池内而在窑内直接加热。

5.2.2.1. 坩埚窑 坩埚窑采用间歇作业，其优点是窑小占地少，生产灵活性大，适用于量小品种多、质量要求高或者有其它特殊要求的玻璃制品的生产。但其生产率和热效率都低，燃料消耗率和坩埚损耗率也大，而且难以实现机械化和自动化，因而使用上大受限制。

坩埚窑中可放置坩埚1个到20余个。坩埚分开口与弯口两类。开口坩埚中的玻璃料面暴露在窑内火焰下，易受污染，但热效率较高。弯口坩埚则与此相反。前者主要用于熔炼光学玻璃和铅晶质玻璃，玻璃液量为数百公斤到2t。后者一般用于熔炼加工程度较高的容器玻璃或各种颜色玻璃，容量为10～600kg。

坩埚常用高铝耐火粘土制造，成型并干燥后于1000℃下烧成。新坩埚装入坩埚窑中后，在装料启用之前还应先行加热以使充分烧成。坩埚窑可以使用煤气、天然气、重油等燃料。配合料分批加到各个坩埚中，按照一定的操作制度和时间周期完成玻璃熔融及其后的成形作业。

5.2.2.2. 池窑 池窑有间歇式与连续式、火焰式与电热式等等之分。每窑同时只能生产同一组成的玻璃。

(1) 间歇式池窑 以一天为一个生产周期的池窑，也称日池窑，它在作业制度上与坩埚窑相似，但容量大，燃料消耗率低，而且便于检修。通常用于生产乳白玻璃、颜色玻璃和晶质器皿玻璃等等。玻璃的熔融和成形，是按时间周期性地进行的，通常是夜间加料，白天成形，周期短时8～10h，长时24h。

(2) 连续式池窑 连续式池窑中玻璃的熔化、澄清、均化和冷却，是沿窑的长度方向依次进行的。配合料从池窑熔化部一端投入，符合成形要求的玻璃液则在另一

端成形。一座窑的生产周期是从它投入使用算起，直到停窑检修为止，称为使用年限或窑龄，其长短取决于耐火材料的质量，国外一般为5～10年。

a. 单元窑（单元式池窑）　这是一种小容量的狭长池窑，如图12所示。一般窑长8～14m、宽2～3m，玻璃液容量为4～100t。窑池两侧设燃烧喷嘴，使用高热值燃料。火焰与玻璃液呈逆向流动，热量利用较好，易于沿窑长方向调节温度。通常还进行空气预热与余热回收。这种窑结构简单，材料省，占地较小，投资少，而且生产中便于改换玻璃品种，适用于制造各种颜色玻璃、硼硅玻璃以及其它特种玻璃。

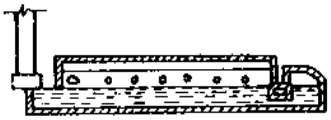


图12　单元窑

b. 马蹄焰池窑　这是一种有两个小炉、适于瓶罐等玻璃生产的小型池窑。两个小炉处于熔化部端墙的左右，一个喷火，另一个回火，在窑内形成马蹄形的火焰流。两个蓄热室，一个蓄热，另一个放热，使余热得以回收。每隔一定时间，便进行火焰的换向，亦即换火。

c. 横火焰池窑　容量较大的池窑，一般采用横火焰。池窑两侧设有蓄热室和小炉，燃料用发生炉煤气或重油，火焰从一侧小炉喷出，另一侧小炉逸出。

池窑本体由池底、池壁、胸墙、大碹等组成。池底下部有立柱和钢结构支撑。窑侧也有立柱、托铁和横梁，用以支撑胸墙和大碹，这样既便于检修，又不会增加对池壁的压力。通常在池窑熔化部的前端设置投料口，用投料机将配合料送入窑内。投料机有多种型式，如毯式、包料式、螺旋式等。毯式投料机多用于大、中型池窑，它可使配合料以较大的覆盖面积投入窑内。包料式投料机常用于瓶罐玻璃池窑。熔化部的末端亦即澄清部，这里设有卡脖、吊墙或流液洞而与冷却部分开。在澄清部的窑底，常常装有鼓泡器。它将一定压力的净化压缩空气或氮气等鼓入窑底，在玻璃液中形成气泡而扰动上升，可以加速澄清和均化过程。还可在卡脖或吊墙处装上垂直式或水平式搅拌器，用以取得更好的澄清和均化效果。

池窑的尺寸取决于熔化量的大小。小炉的对数可为3～9对，浮法成形的池窑小炉有6～7对，窑池宽度可达10m，熔化部池深可到1.2～1.5m。大型平板玻璃池窑可装熔融玻璃1600～1700t，日熔化量500～700t。熔化温度一般为1550℃。熔化率可达2.5t/（m^2·d）。单位耗热量约为6000～12500kJ/kg玻璃液，热效率一般只有20～25%。窑越大则耗热越少，窑越小则热效率越低。浮法窑的单位热耗量为7000～9000kJ/kg玻璃液。

d. 电熔窑　电熔窑采用直接通电来熔化玻璃，图13为其示意。窑体部分与普通池窑大体相似，但窑内装有电极，还有为之供电的电源装置。电极插在预热过的玻璃料中，通入一般交流电后，由于玻璃体随着温度升高，其电导率大为增加，可以利用电能连续加热来使玻璃熔融。电极常用钼制作。

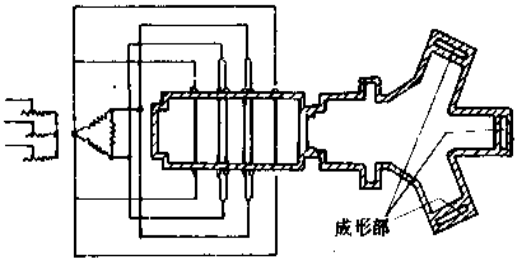


图13　电熔窑示意图

电熔窑建设费用和生产电费都高，窑龄也较短，所以产品价格较高，目前尚难推广。但它有不少优点：1. 由于是在玻璃料内部加热，热效率相当高，大窑可达75～80%，小窑也有60%，同时，单位热耗量可以降到3000～4000kJ/（m^2·d），熔化率可以高达5.4t/（m^2·d）；2. 可以得到没有条纹、气泡、结石等缺陷而且非常均匀的优质玻璃；3. 适于熔制挥发分多的玻璃[321]；4. 不存在燃烧烟尘的问题；5. 操作环境好；6. 管理简便；7. 窑炉结构简单，无须蓄热室和燃烧装置，占地少，建设快；8. 熔窑大修快，停产后恢复生产也容易。因此，除可用于制取难熔玻璃、深色玻璃、晶质玻璃和含有高挥发分的玻璃外，还将会有更多的应用和发展。

5.2.3.　熔窑耐火材料

对砌筑玻璃池窑所用耐火材料的要求是：（1）不污染玻璃；（2）不因使用部位的温度及物料相接触而变质和变形；（3）对与其邻近的材料无不良影响；（4）气密性好，热损失低。但是，目前还没有完全具备这些要求的耐火材料，因此，只能针对池窑各部位的不同要求，合理地分别选用各自适用的耐火材料。例如，用于熔窑大碹的耐火材料，要求能耐1600℃以上的高温，有良好的抗高温蠕变性能；用于熔化部、卡脖的上层池壁拐角，要求有良好的抗高温耐化学侵蚀性能；用于蓄热室上升道小炉的半圆碹和承重碹，要求能承受温度急变的冲击；用于蓄热室中间隔墙，侧墙内衬，格子体等，要能耐高温，能抗飞料和碱蒸气的侵蚀等。

外国的熔窑，大碹一般用硅砖，也有用β-刚玉（β-Al_2O_3）砖、电熔锆刚玉砖（AZS）；池壁用AZS砖；池底用普通锆砖、粘土砖；提料口用硅线石砖；料道用α-β刚玉砖；蓄热室用镁砖、镁铬砖、AZS砖等。

6. 成形与加工[322~351]

6.1. 概 述

玻璃成形，是指采用某种成形方法，使符合成形条件的熔融玻璃液变成为一定形状和规格的制品或中间品。成形时，可能进行退火等热处理或其它处理。成形后，往往进行一定的加工或再加工。成形方法一般分吹制、压制和拉制三种。大批量生产采用机械成形。小规模生产或特殊规格的制品和工艺美术品则用手工成形。吹制分有模和无模两种方式；压制分模压和辊压两种方式，拉制有水平和垂直两种方式；还可用两种以上方法组合成形，如吹-吹法，吹-压法等。有的制品靠自身重量和表面张力成形，如光学玻璃的槽沉和浮法玻璃在锡槽内的摊平。玻璃粘度是成形的重要工艺性质之一。成形和加工必须按照具体条件在一定的粘度和温度范围内进行。成形开始粘度和终结粘度因成形方法、制品的形状、大小、重量和玻璃的种类、组成和颜色等而有所不同。成形开始粘度[348]，如灯泡玻璃和纤维玻璃约为$10^{1.5\sim2}$Pa·s，平板玻璃约为$10^{2.5\sim3}$Pa·s，拉管、压制品、

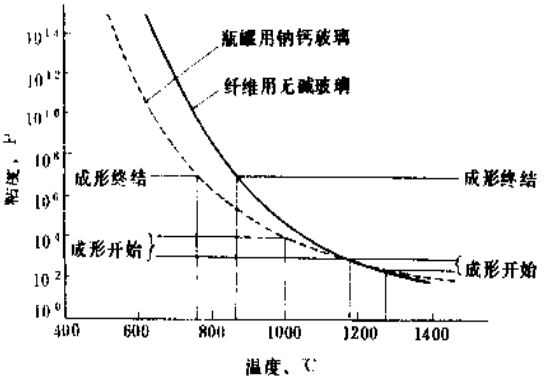


图14 长、短玻璃的成形范围

手工吹制品约为$10^{3\sim4}$Pa·s。而较具代表性的数值是$10^{2\sim3}$Pa·s。成形终结粘度的代表性数值为10^{6}Pa·s，一般在$10^{5\sim7}$Pa·s的范围内变化。长玻璃和短玻璃的成形温度范围大小不同，前者如钠钙玻璃，后者如无碱玻璃，它们的成形范围见图14。为消除玻璃内的应力而进行的退火，也是在一定的粘度和温度范围内进行，即在退火点和应变点之间，一般平板玻璃为550～570℃，器皿玻璃为550±20℃，瓶罐玻璃为550～600℃，硼硅玻璃也是550～600℃，铅玻璃则是450℃左右。退火时，玻璃的冷却速度非常重要。形状复杂和较厚的玻璃应该较慢地通过退火温度范围，简单和较薄的则可快些。退火是否完全，常用玻璃双折射的光程差来衡量，允许的范围是：平板玻璃20～95nm/cm，瓶罐玻璃50～400nm/cm。如产品退火时冷却过快，内应力会长期残存。而在应变点以下因温度不匀产生的应力，却可随着温度梯度的消失而清除。

平板玻璃与瓶罐等制品的加工方法有差别，但也有些方法相同，如研磨、抛光、钢化、热加工等。

6.2. 平板玻璃的成形与加工

6.2.1. 成形(包括退火)

平板玻璃的成形方法有：有槽、无槽垂直引上法、浅池、深池平拉法，连续压延法和浮法等多种。浮法是公认的最先进的方法。在美、英、日、法等国，除压延法因成本低并适于特殊产品仍保留外，其它成形方法均为浮法所取代。苏联和东欧各国，无槽法仍保留着。中国近年来浮法玻璃也有很大发展，洛阳厂浮法玻璃技术大有进步。平拉法产品较薄较好，生产易掌握，并便于实现自动化，因而还有一定的生命力；无槽法因技术较难掌握，厂家颇少。

6.2.1.1. 有槽垂直引上法 1913年由比利时E. Fourcault发明。采用的主要设备是有槽垂直引上机(图15)，它安装在池窑引上室(成形部)的上方，其下有一块耐火材料的槽子砖压在玻璃液上。玻璃液流在静压作用下由槽子砖中间的长条缝隙中涌出，依靠垂直引上机的一对对石棉辊的拉力被连续地向上拉引，边冷却和退火，在引上机上部出口处便获得连续的玻璃带。一般引上机高度为6～12m，引上速度为20～90m/h，玻璃板宽为2.5～3.2m，板厚为0.4～20mm，适合的玻璃成分如下：

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O
%	71.5～72.5	1.8～2.5	0.1～0.2	6.0～7.5	3.5～4.0	14.0～15.0

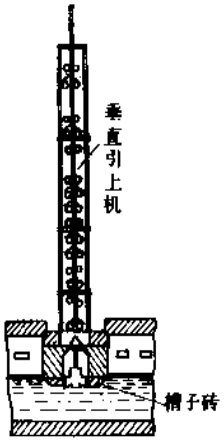


图15 有槽垂直引上机

这种方法的优点是技术较易掌握，可以生产较薄的玻璃；一座窑可以根据需要安设一台、多台或十余台引上机；不同机器可以取不同的板厚和板宽；而且窑越大，生产越平稳，玻璃质量越好，单位耗热量和玻璃成本也较低。缺点则是：槽子砖的耐火材料会污染玻璃，使其产生较多的气泡、砂粒和波筋，一般引上10～15天就得停下来对槽子砖进行清理或更换，而后再重新引上。

经日本旭硝子公司改进的有槽垂直引上法，用两个缓慢转动的辊子代替原有的槽子砖，名为对辊法亦称"旭法"。两辊水平并排放在原槽子砖的位置上，辊子两头逐渐加粗，中间逐渐细的形状，由于两辊以相对方向运转，板根处玻璃液就不断更新，基本上解决了有槽子砖时的析晶问题，从而减少玻璃表面波筋。

6.2.1.2.　无槽垂直引上法　美国 Pitts-burgh 公司于1925年始用此法。此法与有槽垂直引上法的主要差别在于不设槽子砖而代以耐火材料的引砖沉入玻璃液面下（图16），从而克服了有槽垂直引上法的毛病，既提高玻璃的质量和产量，也减免了清理更换的诸多麻烦。玻璃液直接从自由液面通过引上室内冷却器急速冷却硬化成玻璃带进入引上机内退火，引上室内设置辊式拉边器用以夹住和稳定玻璃带的两端边部，使玻璃带保持一定宽度。引上机高度一般为7～12m，引上速度约为30～120m/h，玻璃板宽2～3m，板厚通常不小于3mm，玻璃成分大体如下：

成分	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O+K_2O
%	72～73	1.0～1.5	7.5～8.5	3.5～4.0	13.3～14.5

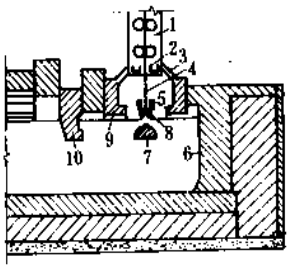


图16　无槽垂直引上法
1—无槽垂直引上机；2—水冷玻璃槽；
3—水冷盖板；4—玻璃板；5—冷却器；6—端墙；
7—引砖；8—拉边器；9—L型砖；10—桥砖

此法的缺点是：工艺操作难度较大，不好掌握，而且不易制得3mm以下厚度的薄玻璃。

6.2.1.3.　浅池平拉法　此法由美国人 Colburn 于1910年发明，美国 LOF 公司于1916年用于工业生产。如图17所示，此法在成形室内设有池盆、拉边器、水冷器、烧嘴、转向辊、传动辊等，下面还有加热室。玻璃液从自由液面连续地向上拉引，经冷却器冷却后形成玻璃带，上升到一定高度时，借转向辊转为水平方向，向左拉入退火窑，转向辊一般用耐热钢制作。板宽可达4m，板厚0.8～6mm，拉引速度25～200m/h。

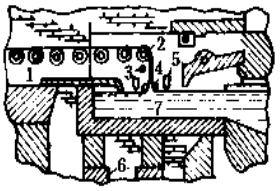


图17　浅池平拉法
1—传送辊；2—转向辊；3—烧嘴；
4—拉边器；5—水冷器；6—加热室；7—成形室池盆

玻璃成分如下：

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O
%	72～73	1.10～1.26	<0.10	9.0～9.3	3.0～4.2	13.0～13.2

此法所得玻璃，上表面没有波筋；如用气垫转向辊，下表面也都平滑完好。由于玻璃质量较好，又可制得薄玻璃，且易实现操作自动化，因而为小厂所欢迎。此法的缺点是池浅需要加热，所用池盆为耐火粘土整体结构，它的制作、运输、安装和更换，都很麻烦。

6.2.1.4.　深池平拉法　此法由比利时 Glaverbel 公司发明，其平拉部分与浅池平拉法相似，成形室部分则与无槽法相似，成形池较深，没有池盆砖，采用了引砖，不仅生产比较平稳，还避免了许多麻烦。但它的拉引速度低于浅池法，而且不易拉出2mm以下的薄玻璃。

6.2.1.5.　连续压延法　这是美国 Ford 公司为大量生产汽车窗玻璃而设计的。是平板玻璃的水平成形法。此法示意于图18，玻璃液从池窑溢流槽溢出，连续地流入压延机，通过一对水冷金属压辊间隙滚压成一定厚度和宽度的玻璃带，尔后经辊道拉伸，展平进入连续式退火窑中退火。压辊间隙可调节以控制玻璃的板厚。此法还可用来生产夹丝或夹网玻璃、压花玻璃、玻璃波形瓦、槽形玻璃以及磨光玻璃毛坯。

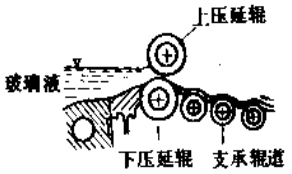


图18　连续压延法

6.2.1.6. 浮法[351] 由英国 Pilkington 公司于1959年研究成功的新方法。因玻璃液漂浮在液态锡槽上成形而得名，具有高产、优质、易操作、便于实现自动化等优点。图19是浮法示意图，玻璃液由池窑通过流液道(设有闸板以控制液流量)连续流入并浮在锡槽上，由于各物相界面张力和重力等的综合作用铺开摊平成厚度均匀，上下表面平整而光滑的玻璃带，到锡槽出口处冷却硬化，尔后进入退火窑退火以消除应力。浮法玻璃的表面质量可以与机械磨光玻璃相比，而成本却低得多。

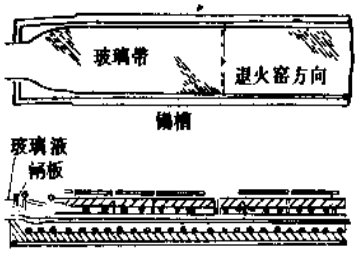


图19 浮法示意图

浮法玻璃厂多为大型厂，国外最大的浮法熔窑的熔化量为800～1000t/d，浮法生产的拉引速度<1400m/h，板宽3～5m，板厚0.55～25mm。

熔窑为横火焰池窑，熔化部宽8～10m，小炉6～7对，一般设有水平搅拌器。自动换火，窑压和液面自动控制，熔化部空间最高温度为1570℃，澄清均化好的玻璃液约1200℃，重油用量70～100t/d，单位热耗量7000～9000kJ/kg玻璃液。

锡槽是浮法玻璃的成形设备，由槽身、胸墙、顶盖等构成，用耐火材料砌筑，外包钢壳。内壁可衬石墨材料，以使玻璃液不粘槽壁。要求密封性良好，横向温度均匀，纵向温度便于调节。宽度大于玻璃带宽，前宽后窄，一般6～7m；长度50m左右。锡液深约50～100mm，上部空间充入含氧量少于1ppm的N_2+H_2保护气体以防止锡氧化。用电加热。锡槽进、出口处玻璃液温度分别为1050～1100℃和600℃，一般靠玻璃散热维持槽内温度梯度，同时设有自动控制以进行必要的调节。

玻璃带两边也有拉边器，向前稍倾斜。浮法玻璃的自然厚度为6mm，生产厚度6mm的玻璃时，可以不设拉边器或者只设一对；玻璃越薄，越要多设拉边器，例如3mm厚时，可设4～6对。拉制8～25mm浮法玻璃时，不用拉边器，但在玻璃带两侧要设置挡砖(石墨制作)以阻止玻璃液摊薄，可使玻璃增厚，达到所需的程度。

玻璃带借过渡辊台从锡槽过渡到退火窑，它系一组活动的辊道，先使玻璃带由水平往上抬高以离开锡液表面并在保持良好密封的条件下离开锡槽，然后又使它转呈水平状态而进入退火窑。

退火窑由无级调速的输送辊道和钢壳组成，长约80～100m，内宽稍大于玻璃板宽。窑内沿长度方向分为均热带、缓慢冷却带、快速冷却带、循环热风带和强制冷却带，其温度分别为>550℃、550～495℃、495～390℃、390～270℃和<270℃。横向也分成可以分别调节其冷却强度的若干区。设有热风和风冷系统，对纵向和横向温度进行必要的调节和控制。

对退火窑出来的玻璃带进行检查、去边、切裁等操作的设备，统称为冷端设备。它对在线玻璃自动进行有关操作，线外操作或某些辅助工作则用人工来进行。

6.2.1.7. 电浮法 生产颜色浮法玻璃时，采用电浮法。如图20所示。在锡槽内玻璃带的上方，以着色用

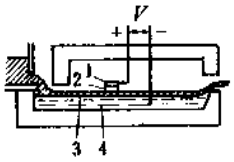


图20 电浮法

1—金属条；2—金属融体；3—玻璃带；4—锡液

的金属条为正极，锡液为负极，通入直流电，金属熔融体与玻璃表层结合而使其一面着色。金属极根据所需颜色而定，例如，黄色可用银-铋合金，红色可用镍铋合金。

6.2.2. 平板玻璃的加工(二次加工)

对平板玻璃进行二次加工而得的制品，统称为加工玻璃。它的种类很多，有喷砂、磨砂、钢化、夹层、中空、镀膜和电热玻璃等其加工方法各异。

6.2.2.1. 喷砂玻璃 使切割成一定尺寸的平板玻璃一块接一块地水平通过设有密闭罩的喷砂机，用压缩空气把金刚砂由上而下地喷向玻璃表面，将其打毛而具光的散射作用，即为喷砂玻璃。如先在玻璃上覆盖刻有花纹图案的纸以后喷砂，即得喷花玻璃。这是干法加工。

6.2.2.2. 磨砂玻璃 用金刚砂湿法研磨玻璃，使其一面变毛，即为磨砂玻璃。此法使用磨砂机，其研磨头一般以铸钢制造。

6.2.2.3. 钢化玻璃 玻璃经过加热和吹风淬火，强度大增，即为钢化玻璃或强化玻璃。玻璃的钢化是在钢化机组中进行的：先在钢化炉中受控加热，到接近软化点后便迅速移至冷却风栅，经高速吹风骤冷而成钢化玻璃。钢化玻璃不仅强度高，抗热震，且在受强力而破碎后碎片不带锐棱尖角，可减少对人的伤害，因而大量用于安全防护。钢化玻璃厚薄可选，一般为3～12mm。由于钢化后不能再行切割、钻孔，所需机械加工应在钢化前进行。钢化玻璃的形状分平、弯两种，弯钢化玻璃制造时，应在经钢化炉加热出来后立刻用一定形状的模具压弯，然后再风冷淬火。

6.2.2.4. 夹层玻璃 以一定尺寸的平板玻璃作原

片，在两块或多块原片的片间夹入PVB(聚乙烯醇缩丁醛)薄膜，经过热压粘合而得(见玻璃层压材料)。原片可采用一般平板玻璃、磨光玻璃、浮法玻璃、钢化玻璃、电热玻璃等，可以是平板，也可以经过热弯。薄膜厚约0.33～0.76mm，也可插入天线或夹入彩纸、花布等物。夹层玻璃的强度为普通平板玻璃的几十倍；受到超强剧震或撞击时，只破裂而不粉碎，弹击后也只穿孔而无碎片飞扬。它是一种很好的安全玻璃。

6.2.2.5. 中空玻璃 在两块或多块玻璃片间夹入由铝合金异形管制作的框架，并用高气密性的复合粘结剂胶结组合，便成中空玻璃。图21是中空玻璃的示例，其中，异形管中填满了干燥剂以维持片间空气的高度干燥，从而保证中空玻璃的隔热、隔音、不结露和节能等优点。

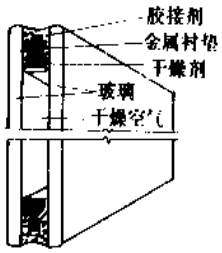


图21 双层中空玻璃(胶结)

如用胶带代替铝合金框，通过热压成形，也能制得中空玻璃，并有投资少、价格低的优点。中空玻璃可用于高级建筑，精密仪器设备的专用厂房，冷藏食品箱，以及车船等运载工具的采光窗等等处所。

6.2.2.6. 镀膜玻璃 用某种方法在玻璃表面覆盖一层金属薄膜，这种玻璃制品称为镀膜玻璃。镀膜玻璃一般用作反射玻璃(热反射玻璃)，其商业产品的可见光反射率为5～45%，太阳辐射热气透过率为20～67%。这种玻璃可以反射和吸收太阳光的辐射热，调节室内温度，减轻制冷和采暖的负荷；又能透过可见光，保持室内明亮而又光线柔和。

镀膜玻璃可用溅射法制取，其基本原理是：在达到一定真空度的镀膜室内，通入氩气等惰性气体，在负高压靶阴极电磁场的作用下，氩气辉光放电，形成等离子区，Ar^+向靶面冲撞，达到一定程度后，靶面金属便会溅射出来并且降到正在通过镀膜室的玻璃表面上，变成一层金属镀膜。靶阴极金属可以是Au、Ag、Cu、Al、Ni、Cr或Fe。改变金属和惰性气体的种类以及玻璃在镀膜室内的停留时间，即可选定镀膜玻璃的颜色。

除溅射镀膜法外，玻璃镀膜还有以下方法：

(1) 电浮法。

(2) 喷涂烧结法。把含有金属氧化物的溶液喷射到红热玻璃上，使氧化物结合进入玻璃表层从而形成非常牢固的薄膜。这种镀膜玻璃可以回火，也可不加护盖地暴露在大气之中。

(3) 真空蒸镀法。在真空箱中电热金属，使之气化，而后沉积在玻璃表面上成为镀膜。这种薄膜不太易碎，但不能再对玻璃进行回火或热增强。

(4) 化学镀膜法。使金属从溶液中沉积到玻璃表面而形成薄膜。这种薄膜性脆易碎，使用时应注意保护。

(5) 胶片粘贴法。先在胶片上涂制金属薄膜，再把胶片粘贴在玻璃表面上。

6.2.2.7. 电热玻璃 通电后可以发热升温的玻璃，系在夹层玻璃中间膜一侧嵌入极细的金属电热丝制成。可以防止或消除玻璃上的冰雪雨露。装在建筑物或车船等运输工具的窗子上，可以确保视野。按照生产方法和结构情况的不同，电热玻璃大体可分为三种类型。*A*型和*B*型都是夹层玻璃，*A*型有一块玻璃内表面带导电膜，夹入导电条带再做成夹层玻璃；*B*型在中间膜片中夹有非常细的均匀的电热丝；*C*型为钢化或半钢化玻璃，表面上有印刷或烧结的电热丝。

6.3. 玻璃瓶罐和其它制品的成型与加工

6.3.1. 成形方法

6.3.1.1. 玻璃瓶罐 玻璃瓶罐等空心制品成形方法多种多样，分类方法也有不同。一般分为人工和机械两种，这是按照料滴是由人工供给还是用机械供给，成形是由手工还是机械来分的。常用的成形方法见表17。

(1) 人工成形(包括半手工)

a. 空吹法 人工自由吹制(无模人工吹制)主要用具是吹管，还有碗台、夹板、夹子、镊子、钳子、剪刀等。先用吹管从玻璃窑中人工挑取少量玻璃液，吹成小泡；再蘸取更多玻璃料，在碗台上进行滚、转、压等操作，成为具有一定形状和厚度均匀的空心体；然后吹成所需的制品或半成品。成形过程中，往往需要对玻璃料进行反复加热和加工，不少制品还要用多种玻璃料结合起来成形从而达到所需的要求。空吹法的产品光洁美观，但生产效率较低。适用于花瓶等艺术品以及理化仪器等的自由造型。要求工人技术熟练，水平较高。

b. 拉制法 无模制取圆管或圆棒等物，操作与上述相似，但要挑取足够玻璃料，滚成实心料团(拉棒)、圆柱形(拉管)或三角柱形(拉制体温计玻璃管)，然后将料泡粘在顶盘上，一面不断吹气，一面以一定速度拉制成棒或管。

c. 模吹法 有模人工吹制，制造规定形状的产品时，可利用模型进行人工吹制。先吹成稍小于模腔的料泡，再放入模(木制或铁制)中吹制，而后进一步加工完成。其寿命较短；产品尺寸也会不太准，但表面却较为光滑。铁模应在内壁涂上保护层，并要经常保持适宜的温度，否则会

表 17　玻璃瓶罐成形法简表

- 人工成形法
  - 人工吹制法
    - 无模人工吹制(完全不用模具，由人自由吹制或拉制)
    - 有模人工吹制(用模具但用人吹)
  - 压制成形法(卷取玻璃液，压模冲头由人工上下移动)
- 机械成形法
  - 料滴供料式
    - 旋转盘型
      - 欧尼尔(O'Neill)制瓶机
      - 林奇(Lynch)制瓶机—10、16、B、LA、LB、JP 等型
      - 诺克斯 WD 型制瓶机
      - 罗依兰特制瓶机　R_7、S_{10}
      - 海叶制瓶机
    - 行列式
      - 行列式制瓶机　4、5、6、8、10 分部
      - 林奇 44 型制瓶机—3、4 分部
      - 普奇 SBK 型制瓶机—2、3、4 分部
      - 欧尼尔 55 型制瓶机—3 分部
  - 真空吸料式
    - 旋转盘型
      - 欧尼尔制瓶机—AQ、AR、AT、AN 等型
      - OS 制瓶机
      - 雷德芬(Redfern)制瓶机
      - 欧尼尔分部制瓶机
      - 希尔曼制瓶机
    - 行列式—罗依兰特制瓶机 B 型(1 分部)

影响产品质量。

d. 模压法　有模人工压制，此法用实心铁杆人工挑料，并将一定量的玻璃料直接剪入模型内；然后放上模环，并以冲头用人力压制；待到适当时候，取出制品，送去抛光或退火。

e. 综合法　多种方法联用，制品形状复杂时，综合采用几种方法以形成所需的产品，如细脚杯杯身用吹制法，脚座用压制法，然后将两者熔接。

(2) 机械成形

a. 压制法　与人工模压法相似，只是由机械供给料滴，用机械方法压冲头。

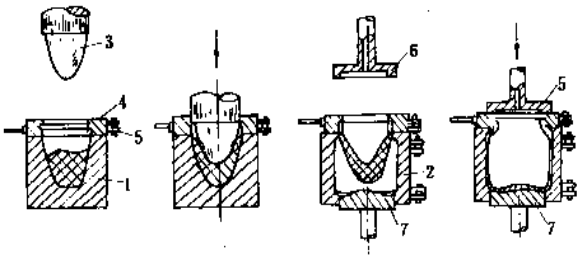


图 22　压吹法成形广口瓶示意图

1—锥形模；2—成形模；3—冲头；

4—口模；5—口模铰链；6—吹气头；7—模底

b. 压吹法　用机械方法使冲头压挤玻璃液进入玻璃瓶口模，再进入与口模紧密相连的初形模内，制成口部与锥形，然后移入成形模内，经重热(即均热)、伸长，用低压空气通入吹气头吹成制品，常用的压吹成形机有正口机、行列式制瓶机、林奇 WM—10 制瓶机等。用于制造大口瓶和部分空心制品，其示例如图 22。

c. 吹吹法　锥形和成形都是吹成的，玻璃料滴落入

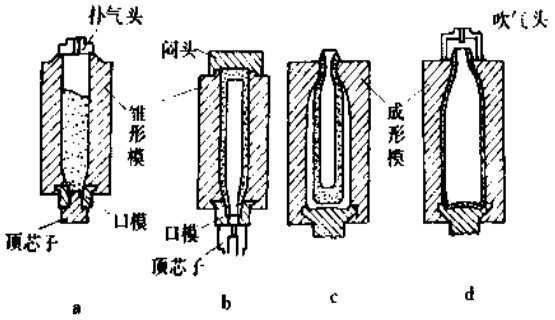


图 23　翻转料泡吹制法示意图

a—落料扑气；b—倒吹气；c—反转入成形模；d—吹制

锥模内，先用顶芯子制成口部，经吹气制成锥形，再于成形模内吹成制品。有翻转料泡吹制法(图 23)，倒吹气后再反转入成形模内吹制。真空吸料成形法，由吸气头把料液吸入锥形模内，再放入成形模内吹成制品(图 24)。真空吸料转吹法，真空吸料落在旋转吹制头上，经扑气和转动并翻转吹制成。带式吹制法等多种。带式吹制法的产量大，吹制水杯时每分钟为 160～190 个，吹制灯泡时，每分钟 600～900 个。

(3) 成形机械　瓶罐等空心玻璃制品的成形机有行列式制瓶机、林奇制瓶机、欧文斯制瓶机、海叶制瓶机、米勒制瓶机等。

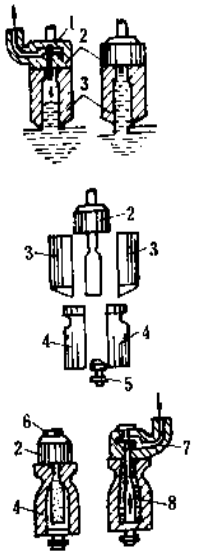


图24 真空吸料成形示意图
1—吸气头；2—口模；3—锥形模；4—成形模；
5—模底板；6—闷头；7—吹气头；8—制品

米勒(Miller)制瓶机是最早的压吹法制瓶机中的一种，采用单转台分站循环的作业方式，可按不同规格生产各种大小瓶子。

林奇(Lynch)制瓶机是吹吹法双转台的滴料式自动制瓶机，也可更换部件用压吹法生产大口瓶。

行列式(IS)制瓶机，又称分部式或分段式自动制瓶机。一台行列式制瓶机是由完全相同而又分开的部分作行列式排列，每分部有其独立完整的一套制瓶成形步骤。每分部的供料，初形模、吹形模等机构排成纵行，而若干分部又因相邻成横列。这种机器机台固定不动，机器不易磨损，操作安全。每台有5个分部挨个进行操作，每两台背靠背地布置在一起而共用一个供料机并交互作业，每个分部上初形模和成形模固定，只进行反复的开闭动作。用电子程序控制每个分部都可完全独立地定时操作或者停车和维修，而不影响其它分部的工作。各分部还可同时分别生产重量相同而形状相异的多种产品。它既能采用吹吹法生产小口瓶，也可采用压吹法生产大口瓶，改换方法时只需几个小时来改装有关机构，因而应用很广。各国大多数采用此种制瓶机。

压吹成形法的新型自动H_{12}制瓶罐机，系德国海叶玻璃厂设计的。该机有两个转架，每设一个成形模而合用同一套锥形模和冲击机构。通过相对转动，两转架依次从锥形模得到冲压好的锥形，并分别进行各自的其它操作，产品的成形过程示意于图25。这种机器生产的灵活性大，可以制造小口瓶、重量瓶、轻量和超轻量瓶；可以独立调节各个成形步骤的时间；能适应玻璃温度与粘度的变化；还能快速更换模具以改变产品品种。同时，机器的操作也很平稳安全，可用微型电子计算机调节。

康宁(Corning)吹泡机，是一种带式成形机，既可吹制灯泡，也能生产玻璃杯。它的效率很高，最多曾达到每昼夜制出24万只玻璃杯。从熔窑小孔流下的玻璃液被一对滚子压成特殊形状的条带，并且落在水平链条带上往右输送；此后，处于链条上方的皮带式吹气头转台即以吹制头对链条孔处的玻璃块进行压吹；接着，链条下

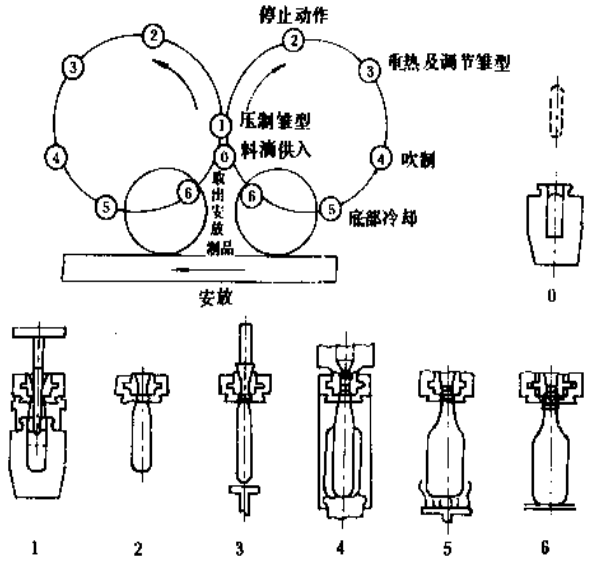


图25 H_{12}型制瓶机成形过程示意图
0—料滴供入锥形模；1—压制锥形；2—停止动作（随意选择）；3—控制重热和调节锥形；
4—最终吹制成形；5—底部冷却及其它处理；6—定形及制品安放

方的成形模转台便用吹制模套住玻璃泡，直至成形完毕；最后，产品经旋转盘落至网带，送进退火窑处理。

6.3.1.2. 其它制品

(1) 拉管法 玻璃管与玻璃棒的成形方法有卷筒式、吹嘴式。卷筒式即吹拉式，系 Danner 拉管法。吹嘴式有下拉管法和上拉管法，类似平板玻璃的拉引法。Danner 拉管法是最常用的成形方法，玻璃液落到旋转的卷筒(即吹管机)上，连续绕在卷筒外壁上形成均匀的一层。卷筒由耐火材料的圆筒和耐热钢的空心轴管口构成，稍向下倾斜。玻璃液通过空心轴内吹气的卷筒后便成为玻璃管，被拉管机从卷筒端部拉伸，图 26 为 Danner 拉管法工艺流程图。

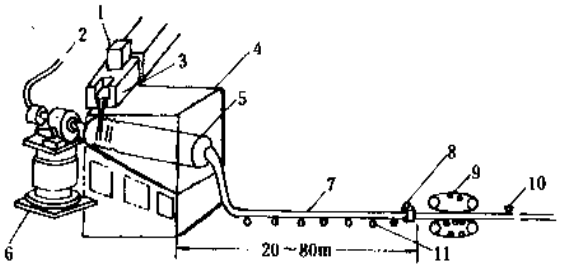


图 26 Danner 制管法工艺流程图

1—闸门；2 吹进空气；3—流液槽；4 马弗炉；5—卷筒；6—卷筒传动机构；7—玻璃管；8 测径辊；9—拉管机；10 切管器；11—退火辊道

上拉法类似垂直引上法，如图 27，但在玻璃液内放锥形成形咀并从内部吹入低压空气，上有拉引辊拉引。此法拉引速度低、管径精度差。

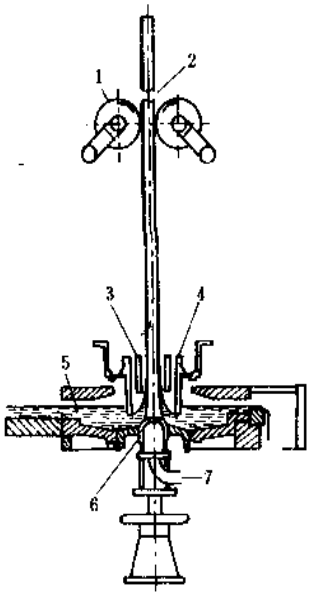


图 27 上拉管法

1—拉引辊；2—截断；3—冷却水包；4—环形保温筒；5—玻璃；6—锥形成形嘴；7—低压空气

下拉法见图 28，有一下料筒穿过流液口，筒内吹气，玻璃液经下料筒后成为管状，离开下料筒之后被拉引机拉成水平。此法设备简单，拉引量大。

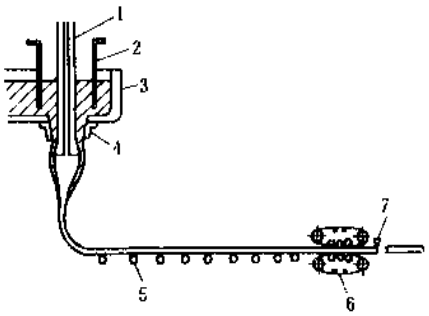


图 28 下拉管法

1—下料筒；2—供料筒；3—供料槽；4—流料口；5—退火辊道；6—拉管机；7—切管器

(2) 铸造法 厚玻璃板的间歇制造方法，可用滚压铸造法。用罐从熔窑中取出玻璃液，倒在厚铁板上，用重的滚筒滚压成板状，达到所需的厚度，冷却后为透明状，两面经过磨光即呈透明。

透明坯料的铸造，一般在模型中进行。铸造最大的是直径 5m、重 36t 的硼硅酸盐玻璃望远镜坯，制造精度可达 0.1mm。

显象管管锥等的制造，可用压制成形法，也可用离心浇铸法、离心浇铸法，是用供料冲头将端头部分压制成形后，冲头抽出，使底模高速旋转，借助离心力，使玻璃液沿底模周壁流动扩展成形。

(3) 压球法 制造玻璃纤维所需的玻璃球，一般采用对滚压球法生产：两个滚筒一大一小，表面上刻有相当于玻璃直径的螺旋沟槽，随着滚筒的对转，由供料器流出而经剪刀剪下的玻璃料，便在沟槽中一边前进，一边旋转，成为球形而从对滚压球机中溜出。

(4) 烧结法 制取不宜由玻璃熔体直接成形的特殊产品时，可以采用烧结法。根据产品的种类和有关条件，烧结又分为干压、注浆和发泡三种方法。

干压法一般用于制取无线电元件和过滤漏斗等形状和尺寸要求准确的产品；做法是：先用球磨机把所需成分的玻璃块磨成粉末，加入少量水玻璃或其它结合剂，充分混合后，干压成所需的形状和尺寸，再加热到稍高于软化点的温度并保持一定的时间。所得产品约有 1%的微小气孔，透明度较差。

注浆法广泛用于生产高硅氧玻璃和大型制品，它是把玻璃粉末与水调成泥浆状，注入石膏模中成型，再经脱模、干燥和烧结。

制取泡沫玻璃可用发泡烧结法：将玻璃粉末与焦炭或其它发泡剂混合均匀，装入内壁涂过一层脱模涂料的

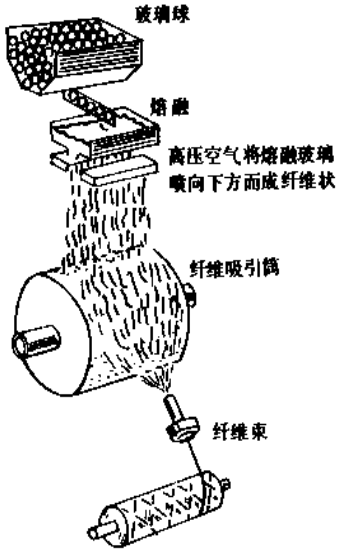


图29　短玻璃纤维制造法

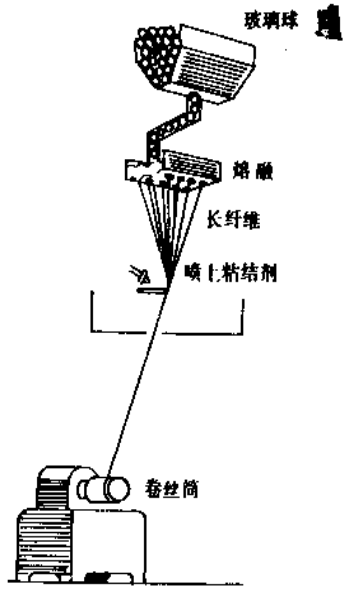


图30　长玻璃纤维制造法

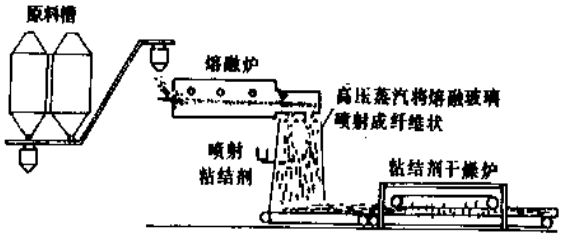


图31　玻璃棉制造法

耐热钢模中，盖好后，送入窑内烧结；在烧结窑中，玻璃经历一定的温度变化过程，最后成为泡沫均匀而稳定的玻璃产品，是隔音绝热的良好材料。

烧结法所用的玻璃粉末，一般用球磨机磨制。为减少磨制的难度，可根据玻璃熔体的情况，对从熔窑中引出的玻璃进行间接或直接水冷，从而降低其耐磨性。

(5) 拉丝法　制取玻璃纤维，可用熔窑的玻璃液经纤维成形漏板直接拉成4～20μm直径的纤维，再喷上一层有机胶保护膜，单丝集束或单根多股原丝，绕在卷丝筒上。也可先制成玻璃球，尔后再在铂金坩埚内熔化成玻璃液从坩埚底部的许多喷嘴内喷成一股股细流，被高压空气吹成定长的纤维，收集在绕丝筒上，再经集丝孔，成为纤维束。图29、30是用玻璃球制取玻璃纤维的方法。

(6) 喷棉法　用高压蒸汽或者空气喷吹由熔炉内出来的玻璃液流，并喷射粘结剂可以得到玻璃棉。图31是用蒸汽喷制玻璃棉毡的示例。

6.3.2.　加　工

6.3.2.1.　退火　各种玻璃产品一般都经过缓冷却到退火以消除应力。退火通常在退火窑中按一定的温度曲线进行。退火窑有多种类型，如半马弗型、全马弗型、窑顶辐射型、强制对流型、远红外电热型等等，具体应按工艺等要求选定。

制作光学棱镜、透镜等的光学玻璃，表面精度要求达到光波长度的几分之一，光学均匀性和有关光学性质必须满足严格的要求，因此，必须进行精密退火以使永久性应力降到低限。这种玻璃，一般在精密退火窑中用恒速降温法进行退火。

6.3.2.2.　切割与钻孔　玻璃的切割方法有多种。不太厚的玻璃板或玻璃管，可用金刚石、合金刀等在其表面刻痕而后折断。玻璃杯等成形后的多余部分，可用合金刀沿其周边刻痕并以扁平火焰加热而割去。刚拉出的热玻璃，只需划一刻痕即可折断。厚玻璃在切割处用电热丝加热后，立即用水使之急冷而裂口，便可实现切割。大块厚玻璃则可采用金刚石锯片、碳化硅锯片以及合金刀轮等进行切割。薄片也可用铁丝多重切割。有的制品还可用火焰切割。现已有激光切割、等离子切割、电子束切割等新方法。

仪器玻璃和光学玻璃等的钻孔，可在钻床上用碳化钨钻头或硬质合金钻头进行，也可采用研磨钻、冲击钻和超声波钻等方法。玻璃板还可用微粉磨料从微小的喷咀喷射，边打出细孔，边切断。

6.3.2.3.　磨口与磨塞　用玻璃塞密封的玻璃容器，如试剂瓶、样品瓶等等，还有一些玻璃仪器或器件，如玻璃旋塞等，都要进行磨口和磨塞。这种工作，一般在专门的磨口机上进行，用金刚石粉加水等作为磨料。

6.3.2.4.　研磨与抛光玻璃制品要求表面光洁以取

得光学效果或艺术效果时，往往进行研磨和抛光，合称磨光。磨光一般经过粗磨、细磨和抛光三步，前两步通过研磨去掉玻璃表面的不平处，抛光则是消除微小的凹凸层以得到平滑的镜面。磨光一般用特定的研磨盘和抛光盘进行。磨料必须比玻璃硬。光学玻璃和日用玻璃常用刚玉或天然金刚砂。平板玻璃一般用价廉的石英砂。机械抛光用的磨料有红粉（氧化铁）、氧化铈、氧化铬、氧化锆和氧化钍等。日用玻璃也有用长石粉的、抛光盘使用粘弹性物质，如塑料、硬沥青等还可用火焰直接在玻璃表面抛光。

6.3.2.5. 热加工 手工操作的热加工，一般利用燃气喷灯加热，故有灯工之称。灯工一般在手工操作台上进行，有些可在设有喷灯的专用车床上进行。灯工操作种类较多，包括：玻璃管的切割、熔封、熔接、开孔、刺孔、弯曲、拉细、鼓泡、扩口、环形封接等等。

还有各种自动加工机械，用于对玻璃管进行专门的加工，从而制出灯泡、放电管、电真空管和医药玻璃容器等产品。这类机器有：玻璃管切割机、弯管机、封接机、喇叭口扩制机、安瓿机、电子管外壳吹制机、扁形芯柱制作机、微型管芯柱制作机等等。

6.3.2.6. 表面处理 表面处理有二种类型：使玻璃的光滑表面或散光表面形成，使玻璃表面薄层组成和性质的改变，玻璃表面涂层或镀膜。

玻璃光滑或散光表面的形成，可以采用机械磨光或研磨等方法来达到。如果制品形状较复杂，就得改用化学抛光、酸蚀以及喷砂等方法。化学抛光是用氢氟酸对玻璃器件表面进行侵蚀，并用硫酸把侵蚀生成物（硅氟化物）溶解掉。酸蚀可以把玻璃表面处理成无光泽或呈霜斑状。前者用于电视机的屏幕，仪表罩面或镜框玻璃，它能让人透过玻璃看到图像、文字和景物，同时又对外来光线产生漫射以取得好的效果。后者则用于灯泡的消光，或者用作住宅建筑上的装饰。喷砂也可用于非平板玻璃的加工，它用压缩空气把石英砂或金刚砂高速喷向玻璃表面而使变毛，如果玻璃表面覆盖了刻有文字和图案的铝板、白铁皮或其它薄板，喷砂就起着刻字雕花的作用。喷砂操作较简单，但也只能用于不太复杂的制品和图案。

玻璃表层的改变，电浮法是其一种。此外，最典型的就是玻璃的化学强化。化学强化是把制作完成而且有最后形状和尺寸的玻璃制品，浸没在温度远比玻璃软化点低的硫酸盐或硝酸盐熔盐中，时间保持数小时甚至十几小时，通过离子交换，玻璃表面因一些离子为盐中的较大离子所取代，密度变大而得到强化。化学强化对于形状复杂的、厚度不同的以及薄至1mm的玻璃制品也都适用；但一般钠钙硅玻璃却因离子扩散速度极低，不宜采用离子交换增强法。

玻璃表面镀膜，参见6.2.2.6.。

6.3.2.7. 钢化 玻璃的钢化，一般采用风冷法，制品先在钢化炉中均匀加热到接近软化温度后，转入钢化室，通过快速风冷而得以钢化。对于厚度大于3mm的玻璃制品，风冷法效果不大，可用液冷法钢化。液冷钢化的介质常用硅树脂、低熔金属和熔盐等，其温度一般为200～450℃，温度越低则钢化程度越高。钢化时间随制品厚度而增加，厚8～10mm时为1.5～2min。从钢化介质中取出制品，待其冷却到100℃后，用清水清洗即可。

6.3.2.8. 雕刻 玻璃制品可用磨刻、蚀刻、光刻等方法进行艺术雕刻。磨刻用不同形状和大小的旋转磨轮（如铁轮、铜轮、砂轮等）进行，用细金刚砂加水作为磨料，可以磨出不同深度和形态的立体图案，为光泽的玻璃制品增添美感。蚀刻用酸液进行，先在制品表面涂上一层保护胶，并用专用机床在保护胶上针刻图案，然后把它浸入化学蚀刻槽中，经一定时间后，取出制品并用水冲去残余的酸液，再以热水使保护胶熔化掉，制品上就是酸蚀的针刻图案。保护胶一般采用树脂与石蜡各半的混合物，或为60～70%地蜡加40～30%石蜡的混合物；酸蚀液为51%氢氟酸（浓度35%）、20%硫酸（浓度80%）、29%水。

6.3.2.9. 彩饰 利用玻璃色釉对玻璃制品进行艺术装饰。玻璃制品的彩饰，大体可分为上色、彩釉和堆釉三类。

（1）上色 上色可用热扩散或喷涂的方法。热扩散是把金属液或膏剂涂覆在玻璃表面，经热处理后，金属离子扩散到玻璃表层而使其着色。金属种类根据所需颜色选取，例如黄色用银、红色用铜、棕色用铜加银。需要上金时，可在玻璃表面涂上一层均匀的金水，在室温下干燥半小时左右，然后进窑煅烧而成。如要玻璃表面呈现彩虹光泽，则用喷涂金属薄膜的方法。喷涂可在玻璃制品成形后的热态下进行，喷涂好金属薄膜后再送去退火；也可在冷态玻璃上喷涂，而后再经烘烧而成。喷涂液为金属树脂酸盐的乙醇溶液，金属盐的种类可按所需颜色进行选择。

（2）彩釉 彩釉可在玻璃表面做成各种美丽图案，并便于艺术性制品的大量生产。彩釉是将无机矿物颜料加于低熔玻璃中而制成，施加在玻璃制品表面后，再经烧制而得彩釉产品。彩釉的颜色有红、黄、绿、蓝、天蓝、淡紫、紫晶、褐、黑、白等10余种。施加彩釉的方法有印花、贴花、移花、描花、喷花、冰花、烤花（彩烧）等多种。

（3）堆釉 堆釉用于高级制品的立体浮雕装饰。先把堆釉粉和有机剂调成软泥，用手工捏成人物或花草贴在玻璃制品上，并在580～600℃下进行烧结；再涂上各种颜色的釉料，以550～580℃进行熔烧，即得彩色浮雕。堆釉如果配合上金，艺术效果更佳。

6.3.2.10. 封接 封接是指玻璃与金属等物的密

封熔接。在灯泡、电子管、显像管及其它真空器件中，封接是保证金属导线与玻璃外壳真空密封和绝缘的工艺。封接方式有四类：匹配封接、非匹配封接、金属焊料封接和机械封接。匹配封接是主要的方式，用于玻璃和金属两者热膨胀系数相近的场合。当两者相差较大时，应用非匹配封接方式。对于使用温度不高的较小电气零件，如电容器等，为便于封接，先在玻璃表面镀膜，再用焊料把它与金属相焊，这就是金属焊接封接。对于热膨胀系数很小的石英玻璃，因与金属直接封接有困难，便采用机械封接的办法。如在石英玻璃管件与钼杆要加封接的地方，填满熔融的铅作为低熔焊料，冷却后，焊料铅与石英玻璃和钼杆都已牢牢结合，从而实现了机械封接。

7. 环境问题

玻璃工业对环境的污染，包括燃料燃烧产生的有害气体，玻璃熔融时放出的有毒烟尘，配合料制备和输送等过程中散发的粉尘，生产过程中排出的废水，以及机械设备运行中发出的噪声。

玻璃生产中，由燃料燃烧产生的含SO_2、NO、NO_2的烟气，对人体有很大危害，可引起多种疾病，腐蚀设备，严重危害环境。

玻璃配合料熔融时挥发和生成的有害气体或尘粒，主要含有氟、镉、铅、砷及其化合物。窑炉排放气体中的烟尘量定为0.5～0.2mg/m³。

萤石、冰晶石等熔融时，会放出氟化氢、四氟化硅等物。镉的多种化合物用做玻璃原料，在配合料制备、熔融及玻璃成形加工中，镉的化合物会进入大气和废水。熔制铅玻璃时，PbO约有10～12%挥发而进入烟气或散发于车间。玻璃配合料中，常有白砒等砷的氧化物，它们会在熔融时挥发而进入烟气。这些毒物会污染大气、环境，造成人体中毒，须采取相应保护措施。

玻璃生产中的粉尘，包括配合料制备和输送中产生的粉尘，也包括燃料燃烧和玻璃熔制等产生的烟尘或灰尘。玻璃工厂的硅肺病是危害很大的职业病，它是由于吸入的二氧化硅积累所致。

玻璃工业排水中的污染物质主要有砷、酚、氟化物、铅、汞、铬、镉及其化合物，此外，还有铜、镍、硒、银、锌、铍及其化合物。

玻璃生产中产生的噪声，对环境及人体也有很大危害。

对玻璃生产中产生的各种烟气、粉尘、废水及噪声有多种防治措施（见大气污染及防治；污染防治）。

8. 能耗概况[352～357]

玻璃工业是消耗能源较多的行业之一。

玻璃生产一般以熔窑为中心，绝大部分的能量也是消耗在熔窑上。通常以玻璃产品的单位耗热量来反映能量利用情况。公元18世纪以来，平板玻璃生产的单位耗热量从大约为170MJ/kg逐步降到大约5.4～6.3MJ/kg。近20年来，由于对节能的重视，能耗降低的速度大大提高。

玻璃生产的节能途径主要包括以下几个方面：正确选择窑型、熔窑规模大型化、玻璃原料、熔窑燃料和耐火材料优质化，改进生产工艺，设备和熔窑结构，加强熔窑保温和废热回收利用，提高生产系统自动化水平和实现计算机化等等。

8.1. 熔窑规模大型化

坩埚窑的热效率有70%左右。玻璃熔窑的热效率较低，一般为20～30%，国外较好的达40～50%。热效率低的重要原因之一是熔窑散热率较大，而散热率的大小又与熔窑的类型和规模有着直接关系。蓄热式窑（包括横火焰和马蹄形火焰窑）热效率较高，大型窑特别是浮法等几乎全采用蓄热式横火焰窑，浮法窑的热效率约为7000～9000kJ/kg。据统计。瓶罐玻璃的单位耗热量随熔窑规模的增大而显著减少，当熔窑日产量分别为15～50t、50～150t和150～300t时，平均值分别为12、8和5.2MJ/kg玻璃液。平板玻璃熔窑的产品单位耗热量与熔窑规模间也存在相似的关系。因此，熔窑规模的大型化成为玻璃工业节能的重要手段和发展趋势。目前，一般不再建设300t/d以下的平板玻璃熔窑，500t/d以上的正大力推广；有的窑达到700～900t/d。

8.2. 原、燃材料优质化

8.2.1. 原 料

原料优化主要是指粉状原料的粒化或压块(压片)以及颗粒度的均匀化。粒化和均匀化都有利于促进熔窑中的物理化学反应，加速熔化，提高热效率，减少能耗。除采用颗粒碱和个别原料的粒化外，国外已发表把配合料做成致密料球（块、片）并进行预热的报道，其单位耗热量可以降低15～40%。

提高配合料内碎玻璃含量，可节约燃料，因碎玻璃熔化的耗热量比用原始物料熔化的要少。

采用熔化温度低的玻璃组成、助熔剂和澄清剂，可降低能耗。例如，往配合料中加入2～3%的锂辉石，可降低熔化温度10℃，缩短玻璃熔化和澄清所需的时间；同时，锂辉石可代替部分萤石和碱，可起助熔等作用。在配合料中加磷灰石引入P_2O_5，不仅可提高熔化速度，节约燃料6%左右，而且可降低玻璃析晶温度，改进玻璃成形性能。加高炉矿渣也可降低熔化温度。

8.2.2. 燃 料

燃料优化主要是指高热值化和高辐射化。高热值燃

料可以提高熔化温度，从而取得提高熔化速度和热效率的效果。高辐射燃料则可提高传热系数而降低热耗。对于平板玻璃的生产，优选燃料是重油和天然气。重油热值高，辐射传热也好。天然气则可在喷枪结构上解决自动提高辐射效果的问题。

电熔和辅助电熔也是能源优化的一种方式，可以提高热效率，降低热耗量。

8.2.3. 耐火材料

耐火材料质量的优化，也包括其品种和规格的多样化。这主要从两个方面带来巨大的节能效果，一是提高熔化温度和热效率，二是延长窑龄，减少热损失。近20多年来，世界各国都致力于发展优质耐火材料（见耐火材料）。抗玻璃侵蚀稳定性能最好的是电熔耐火材料。

8.3. 改进工艺、设备和窑炉结构

工艺、设备等的改进或改革，除已优先提出的熔窑大型化和原燃材料优质化外，还有各种各样的内容，有的已经实施，有的尚在试验或探讨。

8.3.1. 推广浮法工艺

浮法以其生产效率高，产品质量好，操作易学握等等优点，同时获得节能的明显效果，在平板玻璃生产中已占压倒优势。在条件可能的情况下，应逐步推广浮法工艺。

8.3.2. 改进燃烧技术

对于燃油系统，关键在于保证油的雾化效果良好，并以合理的空气过剩系数使燃料充分燃烧。燃油喷枪的造型或设计，应该以此为标准，供油系统必须使燃油脱水良好，杂质过滤干净，温度粘度适当，以免堵塞喷枪喷嘴、使雾化恶化，以及造成汽阻等障碍。无论使用重油还是天然气，熔窑小炉喷火口的结构、喷咀砖的形状，喷枪的安装位置和角度等，对于燃烧的完全和传热效果的良好都是非常重要的，一定要做到设计、施工完善，生产操作正确。此外，合理提高助燃空气的预热温度，采用增碳燃烧和富氧燃烧，以及考虑氧气助燃等，也是可能实现的节能措施。

8.3.3. 改进熔窑结构

适当减少熔化部的池深、降低玻璃液的回流量，增加小炉火焰对玻璃液的覆盖率，拉开1号小炉到前脸墙的距离，在熔化部与冷却部之间增设分隔墙，减少冷却部和成形部间通路的深度，缩小卡脖的宽度，如此等等，都可对提高热效率和降低热耗起到良好的作用。

8.3.4. 增设熔窑辅助设备

在熔化部适当位置设置鼓泡器，对玻璃料进行搅拌以促进熔化。在卡脖上设置搅拌器以促进玻璃液的澄清和均化。这类辅助设备，都可起到提高产量和质量从而起节能的作用。

8.3.5. 改进投料方法

有资料表明，采用辊式或毯式投料机，可以使配合料和碎玻璃以更有利于熔化的方式投入窑内；采用能使投料改变方向的投料机，则可因为投料分布的更加合理而提高熔化率，所以，投料方法的改进，也是节能的具体途径之一。

8.3.6. 熔窑保温和余热利用

熔窑保温和密封，可减少散热。节约能耗15～20%。国外在这方面已取得显著效果，中国也有了一定的进展，为推进这一工作，大力发展优质高效耐火材料和保温材料是个重要前提。

由于熔窑热效率低，废气余热的回收利用更应努力加强。国外经验表明，加高蓄热室和其中格子体的高度，减少格子砖的厚度和格子的尺寸，可使助燃空气温度提高，废气的余热回收率从56%提高到65～72%，单位能耗下降10～15%，这样的节能潜力显然应该加以充分利用。从蓄热室出来的废气温度仍高时，还可考虑安装余热锅炉来利用余热。

8.4. 生产自动化和计算机化

玻璃工厂的生产和节能，是个系统性的工作体系，其中有不少环节，它们相互联系并互为条件。因此，必须通过生产过程的自动化和全系统控制的计算机化来达到最好的效果。

9. 经济概况[358～368]

玻璃作为重要材料和日用品，在世界经济中占有一定的地位。一些经济发达国家，玻璃品种较多，产量较高，从表18～21可见一斑。

中国从50年代以来的玻璃产量增长情况见表22。玻璃工业总产值于1985年已达30.33亿元，占当年全国主要工业总产值的0.366%。1989年，全国平板玻璃总产量达到8351万重量箱，折合2mm厚玻璃为835.1×10^6m^2，在世界各国占第一位。

表18 美国玻璃生产简况

产品分类	单位	年份				
		1986	1987	1988	1989	1990
平板玻璃	10^5m^2	423.4	418.8	380.0～408.8①		
包装玻璃	10^9件	40.77	40.55	40.38	40.19	41.28①

① 预测值。

表19　苏联玻璃生产简况

产品分类	单位	年份				
		1960	1970	1980	1985	1990①
平板玻璃	10^6m^2	152.62	243.68	290.63	293.38	329.9
瓶玻璃	10^9件	2.41	5.71	7.80	7.50	8.77

① 计划产量。

表20　日本平板玻璃生产简况

产品种类	单位	年份		
		1986	1987	1988
平板玻璃一、二次制品	10^6m^2	361.25	362.32	382.53

表21　欧洲经济共同体玻璃生产简况

产品分类	单位	年份			
		1984	1985	1987	1988
平板玻璃		4110	4177		
容器玻璃	10^3t			12631	13394

表22　中国玻璃产量增长情况

年份	玻璃瓶罐 10^3t	保温瓶 10^6只	平板玻璃 10^6m^2	玻璃纤维 10^6t	玻璃纤维布 10^6m	灯泡 10^3只
1949			9.1			1.3
1952	205	8.56	19.8			2.6
1978	1372.5	108.03	178.4	408	214.3	75.9
1980	1641.1	129.85	246.6	463	215.5	94.6
1983	2691.4	138.31	364.7	564	257.6	124.9
1985			494.2	710	374.6	153.3
1987	5033.3	196.26	580.3			168.3

10. 应　用

玻璃的应用范围，从最早的工艺美术品到日常生活用的瓶罐、餐具、器皿，建筑用的门窗玻璃、玻璃板材以及光学棱镜、透镜、仪器等，近年来已出现许多电气电子工业上用的电真空玻璃、基片玻璃、半导体玻璃、激光玻璃、防射线玻璃、光敏玻璃，光导纤维和生物玻璃等等新品种，应用越来越广，在工业与民用中的重要性越来越显著(见表23)。有些新品种玻璃的性能和用途已远超过金属和塑料，在科技和工业中已成为不可取代的重要材料。下面从应用角度介绍玻璃的品种，特别是新品种玻璃与特种玻璃的特征与应用。

表23　新型玻璃的发展途径

研究制造的原理	种类	
1. 改变玻璃性质	高硅氧玻璃	高硅氧玻璃
		多孔性石英玻璃
		电阻玻璃
	微晶玻璃	微晶玻璃
		透明微晶玻璃
		新钢化玻璃
		钢化微晶玻璃
		强导电和强磁性微晶玻璃
2. 添加特殊成分	着色玻璃	感光玻璃
		透光率可变玻璃
		(光致变色玻璃)
	发光玻璃	闪烁玻璃
		激光玻璃
	其它	放射线遮断玻璃
		磁性玻璃
3. 采用新的组成	光学用	新型光学玻璃
		红外线透过玻璃
	电磁用	半导体玻璃
		低融玻璃
		开关玻璃
		延迟线玻璃
		磁光玻璃
		剂量计玻璃
4. 利用成形性	离子交换增强玻璃	
	聚焦型光学纤维	
	玻璃纤维	
	泡沫玻璃	
	微小空心玻璃珠	
5. 开发新用途	放射线线量计玻璃	
	光导纤维	
	高压用压力计玻璃	
	电子机器用玻璃	

10.1. 平板玻璃

有普通平板玻璃、压延玻璃、磨光玻璃、压花玻璃、磨砂玻璃、浮法玻璃、夹网玻璃、嵌丝玻璃、吸热玻璃、热反射玻璃、中空玻璃、夹层玻璃、钢化玻璃、釉面玻璃、热电玻璃、导电玻璃、装饰加工玻璃等。

普通平板玻璃一般为无色透明或有色的，厚度通常

为2～6mm。广泛用于建筑物门窗、橱窗、家具等。

浮法玻璃、磨光玻璃有无色和茶色的，由于表面光滑平整，透视清晰逼真，用于汽车、高级建筑物门窗、橱窗、制镜等。厚度一般为2～20mm。

吸热玻璃与热反射玻璃。吸热玻璃能吸收太阳辐射热而又透光良好，用作大型玻璃窗和双层中空玻璃的原片，可改善玻璃窗的隔热能力，节省采暖能源，同时能吸收部分可见光，可防眩，适用于车辆及建筑物上。热反射玻璃对太阳辐射热有较高的反射能力，隔热性能优于吸热玻璃，可制作夹层玻璃及双层中空玻璃，用于建筑上，反映室内景色效果很好。

双层中空玻璃具有保温、隔热和隔声性能，可代替双层玻璃窗。钢化、夹层玻璃等用于建筑物和车辆上可起安全防护作用。

电热玻璃主要用于汽车、飞机、车辆等上面作风挡玻璃，可防止表面结冰或结露。

压花玻璃只能透光而不能透视，可用于建筑的正门、外窗、浴室、内隔墙等。

10.2. 容器玻璃

由于玻璃有气密性好、化学耐久性好、热膨胀系数低，耐热震性好、卫生及透明等特性，用于日常生活中及食品工业用的瓶罐、餐具、器皿、化学仪器、医药用安瓿、容器、温度计等。

10.3. 电气、电子、光电器件玻璃

由于玻璃具有透明、气密、绝缘性能和化学稳定性，且易于成形和加工，因而广泛用作电灯泡的壳体，电子管、X射线管、显象管、电工电器用的玻璃绝缘子，云母板用的玻璃、避雷器用玻璃、绝缘用玻璃纤维等。

用作电子器件的玻璃有玻璃半导体二极管、玻璃薄膜光存储器、传感器，玻璃电阻、电容器、延迟线、滤波器、弹性表面波元件。

半导体元件、基片以及集成电路要涂以玻璃防护层，以保护硅基片。厚膜集成电路中的厚膜导体、厚膜电阻、厚膜电容器等是将导体材料、介电体材料用焊料玻璃连接而成。

光学、光电器件用的玻璃有：场致发光作用的玻璃、光电玻璃、光敏玻璃等。它们可用作阈值开关与记忆开关器件、光电转换器、透红外材料、光贮存材料和声光调制材料。应用于这些方面的玻璃多系硫族化物玻璃。用高纯石英玻璃可制作精密光学仪器、化学分析仪器、雷达延迟线、人造卫星窗口等。石英玻璃还可用作工业窑炉、高压和高真空窑炉的看火窗口，光导纤维等。

10.4. 激光玻璃

60年代以来，激光玻璃随着固体激光技术而迅速发展。与晶体激光材料相比，激光玻璃具有优良的光学均匀性、高透明度。在性能和制造工艺上更有其优越性。

1. 基质玻璃的成分和性能可在很大范围内进行调节，可以加入不同种类和数量的激活离子而获得不同特点的激光玻璃。

2. 各向同性，材质均匀，容易加工成各种形状（如板、棒、纤维等）并达到很高的精度。

3. 可使用纯度较低的原料，价格便宜。

4. 制造周期短。

但热稳定性及热传导率比晶体差。

激光玻璃的发展和应用，国内外都以高能激光输出为主。我国的激光玻璃材料，已有硅酸盐、磷酸盐、氟磷酸盐等系列。

激光玻璃用于制造各种玻璃激光器。中国产钕玻璃高能激光器，一直与国外器件水平相当。

10.5. 快离子导体玻璃

普通玻璃是绝缘体。但硫族化物玻璃除了电子导电外，还有光电导现象。后来又发现有些玻璃中象Li^+、Na^+、K^+之类的碱性离子或象Ag^+之类的一价离子，在玻璃中比其它离子更容易迁移，有助于玻璃导电，因而称为快离子导电。离子导体可用作电池、库伦计、传感元件的材料。碱金属氧化物含量大于33.3%的硅酸盐玻璃，由于呈现$(Si_2O_5)^{2-}$层状结构和$(SiO_3)^{2}$链状结构，其性质发生逆向变化，称为逆向玻璃或逆性玻璃。快速压延和高速冷却得到的碱金属含量大于50%的固态玻璃，一反硅酸盐玻璃的常态，成为离子导体，其离子键成分很高，亦有离子玻璃之称，氟化物玻璃也可用作快离子导体。

目前，逆向玻璃已发展到硼酸盐、磷酸盐、钨酸盐等氧化物玻璃系统。这些逆向玻璃的共同点是网络修改物的含量大于网络形成物。那些用快速冷却法形成但不含玻璃形成物（或只含中间氧化物），而含有大量网络修改物的固体玻璃，其结构和性质与逆向玻璃十分相似，因而也归入逆向玻璃之列。

逆向玻璃由于结构和性质上的特殊性，近年来获得了一些新的应用，如用作快离子导体玻璃。炉渣玻璃、铁氧体玻璃、特种光学玻璃和光电子玻璃等。

10.6. 生物玻璃

玻璃作为用于生物医学的新型无机材料，是由L. L. Hench于七十年代初期提出的。他设计了化学稳定性差而容易降解的玻璃，把它作为骨骼和牙齿的代用材料植入生物体内，发现其中有些组分可同生物体内的组分互相交换或者反应，从而形成与生物体相容的新骨和新牙。接着，许多人进行了不同的研究，生物玻璃在生物医学和生物化学工程方面的应用获得了很多成果。

生物玻璃目前最引人注目的是人工骨和人工牙的应用。人工关节、断指接植和骨缺损部位的填补等应用也在试验。

参考文献

[1] "Standard Definitions of Terms Relating to Glass and Glass Products", 1971 Annual Book of ASTM Standards; ASTM Stardard 1978, ASTM C162—71, Part 17, p. 112, 1978.

[2] "DIN 1259", Blatt 1. Glas. Begriffe fur Glasarten, Juli, 1971.

[3] Бюллетень технической терминологий, вып. 28. Изд. АН СССР, 1938.

[4] Haase, R., "Thermodynamik der Mischphasen", S. 302, Springer, Berlin, Gottingen, Heidelberg, 1956.

[5] Tamman, G., Z. *Anorg. Allgem. Chem.*, **268**, 207 (1932).

[6] Tamman, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **552**, 3902 (1933); *Ceram. Abs.*, 418 (1933).

[7] Morey, G. W., *J. Amer. Cer. Soc.*, **17**, 315 (1934).

[8] Day, R. K., "Glass Research Methods", Industry Publications.

[9] Davies, H. A., *Phys. Chem. Glasses*, **17** (5), 159 (1976).

[10] Davies, L. B., Grundy, P. J., *Phys. Stat. Solidi*, a, (8), 189 (1971); *J. Noncryst. Solids*, **11**, 179 (1972).

[11] Polk, D. E., *J. Noncryst. Solids*, **5**, 365 (1971).

[12] Cargill, G. S., *J. Appl. Phys.*, **41**, 2248 (1970).

[13] Roy, R., *J. Noncryst. Solids*, **3**, 3340 (1970).

[14] Parks, G. S., Huffman, H. M., *J. Phys. Chem.*, **31**, 1842 (1972).

[15] Knapp, P., *J. Soc. Glass. Tech.*, **14**, 140 (1931).

[16] Berger, E., *J. Am. Cer. Soc.*, **15**, 647 (1932).

[17] Sun, K. H., *Glass Industry*, **27** (11), 552 (1946).

[18] Ericson, J. E. et al., *J. Noncryst. Solids*, **17**, 129 (1975).

[19] Менделеев, Д. И., Менделеева, С. Д. И., Изд. АН СССР, 1949～1952.

[20] Douglas, R. W., Ellis, B., "Amorphous Materials", Wiley—Interscience, London, 1972.

[21] Phillips, C. J., "Glass Its Industrial Application", Reinhold, 1960.

[22] Stone, F. G. A., Graham, W. A. G., "Inorganic Polymers", Academic Press, Inc., New York, 1962.

[23] 作花済夫, 化学工業, 20, 1525 (1969); セラミックデータブック, 72, 319.

[24] Tool, A. Q., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **37**, 73 (1946).

[25] Ritland, H. N., *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 370 (1954).

[26] Cooper, A. R., Gupta, P. K., *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 350 (1975).

[27] Gibbs, J. N., in Mackenzie, J. D. (ed.), "Modern Aspects of the Vitreous State", Part 1, pp. 152～157, Butterworth, Inc., Washington, D. C., 1960.

[28] Zauzmann, W., *Chem. Rev.*, **43**, 219 (1948).

[29] Secrist, D. R., Mackenzie, J. D., *The Glass Industry*, **45**, 408, 451 (1964).

[30] Secrist, D. R., Mackenzie, J. D., *J. Am. Cer. Soc.*, **48**, 487～491 (1965).

[31] Krieidl, N. J., *Glass Ind.*, **58**, 26 (1977).

[32] DeCarli, P. S., Cjamieson, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1675 (1959).

[33] Kingery, W. D. et al., "Introduction to Ceramics", New York, 1975, 1976.

[34] Roy, R., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **39** (4), 145 (1956); 52 (6), 344 (1969).

[35] Onodera, N., Suga, H., *J. Noncryst. Solids*, 1, 331～334 (1969).

[36] Havermans, A. C., Stein, H. N., Stevels, J. M., *J. Noncryst. Solids*, **5**, 66～69 (1970).

[37] Takayama, S., *J. Materials Science*, **11**, 164 (1976).

[38] Hoppe, R. A., *J. Noncryst. Solids*, **3**, 375 (1970).

[39] Vasilos, T., *J. Am. Cer. Soc.*, **43**, 517 (1960).

[40] Topal, L. E., Hoppe, R. A., *J. Noncryst. Solids*, **15** (1), 116 (1974).

[41] Secrist, D. R., Mackenzie, J. D., Modern Aspects of the Vitreous State. vol. 3, London, Butterworth, 1964, pp. 149～165.

[42] Weiskirchner, W., *Z. Naturforsch*, **6a**, 509 (1951).

[43] Kingery, W. D., Woulbraun, J. M., Cable, R. L., "Advances in Glass Techology", part 2, p. 24, Plenum Press, New Youk, 1963.

[44] Schroder, H., "Physics of Thin Films", vol. 5, pp. 87～141, Academic Press, New York, 1969.

[45] FR 1524490 (1968), Schroder, H., Gliemeroth, G..

[46] Dislich, H., *Glastechn. Ber.*, **44** (1), 5～12 (1971).

[47] Solacolu, S., Barbulescu, A., *Rev. Roumaine Chimie.*, **16**, 25～32 (1971); **18** (11), 1867～1873 (1973).

[48] Fitzgibbons, E. T., Sladek, K. J., Hartwig, W. H., *J. Electrochem. Soc.*, **119** (6), 735～739 (1972).

[49] Decarli, P. S., Jamieson, J. C., *J. Chem. Phys.*, **31**, 1675 (1959).

[50] French, B. M., *Earth Plan. Sci. Lett.*, **13** (2) 316～322 (1972).

[51] Evans, D. L., *J. Am. Cer. Soc.*, **53**, 418 (1970).

[52] Sheldy, J. E., *J. Am. Cer. Soc.*, **55**, 195 (1972).

[53] Sarjeant, P. T., Roy, R., *J. Am. Cer. Soc.*, **50**, 500 (1967).

[54] Sarjeant, P. T., Roy, R., in Mitchell, J. W. et al. (eds), "Reactivity of Solids", pp. 729～773, John Wiley

& Sons, 1969.

[55] Nassau, K., *J. Noncryst. Solids*, **42**, 423 (1960).

[56] Chen, H. S., Miller, C. E., *Rev. Sci. Inst.*, **41**, 1237 (1970).

[57] Dislich, H., *Angew. Chem.*, **83**, 428 (1971).

[58] Sakka, S., Kamiya, K., *J. Noncryst. Solids*, **42**, 403 (1960).

[59] Onodera, N., Suga, H., Seki, S., *J. Noncryst. Solids*, 1, 331 (1968).

[60] Slusak, W., Lalevis, B., Taylor, G., *Thin Solid Films*, **39**, 155 (1976).

[61] Aikawa, K., Sakara, H., Furuuchi, S., *J. Mat. Sci.*, **13**, 37 (1978).

[62] Apling, A. J., Leadbetter, A. J., Wright, A. G., *J. Noncryst. Solids*, **23**, 369 (1977).

[63] Ichikawa, T., *Phys. Status Solidi*, a, (19), 707 (1973).

[64] Leung, P. K., Wright, J. C., *Phil. Mag.*, **30**, 995 (1974).

[65] Sinclair, W. R., in Mackenzie, J. D. (ed.), "Glass in Electronics", p. 40, 1967.

[66] Bosnell, J., Thomas, C. B., *Solid State Electronics*, **15**, 1261 (1972).

[67] Sterling, H. F., Swann, R., *Solid State Electronics*, **8**, 653 (1965).

[68] Chittick, R. C., Alexander, J. H., Sterling, H. F., *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 77 (1969).

[69] Schultz, P. C., Smyth, H. T., in Douglas, R. W., Ellis, B. (eds), "Amorphous Materials," pp. 453~461, Wiley-Interscience, London, 1970.

[70] Chakraborty, A. K., Ghosh, D. K., *J. Am. Cer. Soc.*, **60**, 165 (1977).

[71] Primak, W., *Phys. Rev.*, **110**, 1240 (1950).

[72] Sakka, S., Kamiya, K., *J. Noncryst. Solids*, **42**, 403 (1980).

[73] Sakka, S., in Doremus, R. H., Tomozawa, M. (eds), "Gel Method for Making Glass, Treatise on Materials Science & Technology", Vol. 22, Glass III, p. 129, Academic Press, 1982.

[74] Dislich, H., *Angew. Chem. Intern. Edit.*, **10**, 363 (1971).

[75] Kamiya, K., Sakka, S., Yamanaka, I., "Proc. 10th Int. Cong. Glass, vol. 13, 44 (1979).

[76] Sakka, S., Kamiya, K., in Somiya, S., Saito, S. (eds), "Proc. Int. Symp. Factors Densificat. Sinter. Oxide Non-Oxide Ceramics", pp. 101~109, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, 1978.

[77] Decottignies, M., Phalipou, J., Zarzycki, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2605 (1978).

[78] Yamane, M., Aso, S., Okano, S., Sakaino, T., *J. Mater. Sci.*, **14**, 607 (1979).

[79] Hayashi, T., Saito, H., *J. Mater. Sci.*, **15**, 1971 (1980).

[80] Eitel, W., "Glass Science", in "Silicate Science", vol. VII, 1976.

[81] Brown, G. H., Shaw, W. G., *Rev. Pure Appl. Chem.*, **11**, 1 (1961).

[82] Cohen, S. D., Newman, G. A., *J. Photogr. Sci.*, **15**, 290 (1967).

[83] Metaggart, F. K., Bear, J., *J. Appl. Chem.*, **5**, 643 (1955).

[84] Snitzer, E., *Phys. Rev. Letters*, **7**, 444 (1961).

[85] Snitzer, E., Woodcock, R., "Neodymium Glass Lasers", VI Intern. Congress on Glass, 1962.

[86] Maurer, R. D., *IEEE Proc.*, **61**, 452 (1973).

[87] Maurer, R. D., *J. Noncryst. Solids*, **42**, 197 (1980).

[88] Nassau, K. L., *J. Noncryst. Solids*, **42**, 423 (1980).

[89] Glass, A. M., Lines, M. E., Nassau, K., Shiever, J. W., *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 249 (1977).

[90] Denton, E. P., Rawson, H., Stanworth, J. E., *Nature*, **173**, 1030 (1954).

[91] Ovshinsky, S. R., *Phys. Rev. Letters*, **21**, 1450 (1968).

[92] Hench, L. L., "Proc. 10th Intern. Cong. Glass, vol. 9, 30 (1974).

[93] Hench, L. L., Petty, R. W., Pistrowski, G., "An Investigation of Bonding Mechanisms at the Interface of a Prosthetic Materials", Report No. 8, Contract No. DAMD 17-76-C-6063, p. 54, University of Florida, 1977.

[94] Ogino, M., Hench, L. L., *J. Noncryst. Solids*, 38~39, 673 (1980).

[95] Mason, R. D., Weetall, H. H., *Biotech. Bioeng.*, **14**, 637 (1972).

[96] Messing, R. A., Blalousz, L. F., Linder, R. E., *J. Solid-Phase Biochemistry*, **1**, 151 (1976).

[97] Line, W. F., Kwon, A., Weetall, H. H., *Biochim. Biophys. Acta*, **242**, 194 (1971).

[98] Weetall, H. H., Vann, W. P., *Biotech. Bioeng.*, **18**, 105 (1976).

[99] Mason, R. D., Detar, C. C., Weetall, H. H., *Biotech. Bioeng.*, **17**, 1019 (1975).

[100] Weetall, H. H., *Food Product Development*, 47~54 (April, 1973).

[101] US 3498802 (1970), Stookey, S. D., Sawchuk, L., Bickford, H.

[102] US 3912481 (1975), Bartholomew, R. F., Dates, H. F.

[103] Jacek, K. H., *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135 (1976).

[104] Kamiya, K., Sakka, S., Tatemichi, Y., *J. Mater. Soc.*, **15**, 1765 (1980).

[105] Loehman, R. E., *J. Noncryst. Solids*, **42**, 33

(1980).

[106] church, K. E., Ashbee, K. H. B., *Nature*, **266**, 706 (1977).

[107] Kawamura, S. et al., "10th International Congress on Glass", vol. 14, p. 68, The Ceramic Society of Japan, 1974.

[108] "The Natural History of Pliny. 6", p. 379, London, 1957 (translated by Bostock, J. et al.).

[109] *Newcomen Society*, **5**, 72 (1924～25).

[110] Frankfort, H., "Irag Excavations of the Oriental Institute, 1932～33", p. 55, University of Chicago Press, 1934.

[111] Newberry, P. E., *J. Egypt. Arch.*, **6**, (1920).

[112] Kisa, A., *Das Glas in Alterthum*, **1**, 296, 299 (1908).

[113] Harden, D. B., "Roman Glass from Karanis", p. 4, University of Michigan Press, 1936.

[114] Neri, A., "L'Arte Vetraria", Florence, 1612 (English Translation by Merrett, 1662).

[115] Vogel, W., "玻璃科学前沿", 《1984年北京国际玻璃讨论会议论文集》, 1984。

[116] Stookey, S. D., *Glastech. Ber.*, **32K**, VI (1959).

[117] Kistler, S. S., *J. Am. Cer. Soc.*, **45**, 59 (1962).

[118] Armistead, W. H., Stookey, S. D., *Science*, **144**, 150 (1964).

[119] Herczog, A., *J. Am. Cer. Soc.*, **47**, 107 (1964).

[120] Yokota, R., Nakajima, S., *Health Physics*, **11**, 1241 (1965).

[121] Uchida, T., Kitano, J., *Japan Electr. Eng.*, **22** (Feb., 1969).

[122] Feinleib, J., de Neufville, J., Moss, S. C. et al., *Appl. Phys. Letters*, **18**, 254 (1971).

[123] 干福熹等著, "中国古代玻璃研究", 《1984年北京国际玻璃学术讨论会论文集》, 中国建筑工业出版社, 1986年。

[124] 杨伯达著, "我国古代玻璃史研究中的几个问题", 文物, (5), (1979)。

[125] 干福熹等著, "我国古代玻璃起源问题", 硅酸盐学报, **6** (1～2), (1978)。

[126] 袁翰青著, "我国化学工艺史中的制造玻璃问题", 《中国化学学会1957年度报告会一论文摘要》, 80～81, 1957年。

[127] 上官碧著, "玻璃工艺的历史探讨", 美术研究, (10), (1960)。

[128] 杨伯达著, "西周玻璃的初步研究", 故宫博物院院刊, (2), (1980)。

[129] 中国科学院上海硅酸盐化学与工学研究所等编, 《硅酸盐材料现状和动向》, 第一版, 上海科学技术文献出版社, 1980年。

[130] 程继健, "国际非晶态固体进展-第六届国际非晶态固体物理会议述评", 玻璃与搪瓷, **16** (2), (1988)。

[131] Лебедев, А. А., Труды ГОИ, 2, No. 10, 1921.

[132] Randall, J. T., Rooksby, H. P., Cooper, B. S., *J. Soc. Glass Technol.*, **14**, 219 (1921).

[133] Валенков, Н. Н., Порай-кошиц, Е. А., Физико-химические свойства тройной системы $Na_2O-PbO-SiO_2$, сборник, Изд. АН СССР, стр. 147, (1949).

[134] Lebedev, A. A., *Ser. Phys.*, **4**, 584 (1940).

[135] Lebedev, A. A., "The Structure of Glass", in "Proceedings of a Conference on the Structure of Glass", p. 14, Consultants Bureau, New York, 1958 (Translated from Russian).

[136] Лебедев, А. А., Стеклообразное состояние, Труды третьего Всесоюзного совещания, Изд. АН СССР, 1960.

[137] Zachariasen, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841～3851 (1932).

[138] Goldschmidt, V. M., *Matenud. Naturv, Kl.*, **8**, 7～156 (1926).

[139] Warren, B. E., Z. *Kristallogr. Mineralog. Petrogr.*, **86**, 349 (1933).

[140] Warren, B. E., Biscoe, I., *J. Am. Ceram. Soc.*, **21**, 49 (1938).

[141] Mozzi, R. L., Warren, B. E., *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 164 (1969); **3**, 251 (1970).

[142] Konnert, J. H., Karle, J., Gerguson, G. A., *Science*, **179**, 177 (1973).

[143] Wright, A. C., Leadbetter, A. J., *Phys. Chem. Glasses*, **17** (5), 122 (1976).

[144] dietzel, A., Z. *Elektrochem.*, **48**, 9～23 (1942).

[145] Smekal, A., *Glastech. Ber.*, 22, 278～289 (1949).

[146] Weyl, W. A., *Silic. Ind.*, **23**, part 4, 518～527 (1959).

[147] Stevels, J. M., "Progress in the theory of the physical properties of glass" in "Monographs On the Progress of Research in Holland during the War", vol. 20, Elsevier Publishing Company, Inc., New York, Amsterdam, London, Brussel, 1948.

[148] Stevel, J. M., *Philips'techn. Rdsch.*, **22**, 337～349 (1960/61).

[149] Stevel, J. M., *Glass Ind.*, **35**, 69 (1954).

[150] Trapp, H. J., Stevel, J. M., *Glastechn. Ber.*, **32** K. VI, 32～35 (1959).

[151] [苏] 什拉因, И. Б. 著, 顾倚鳌等译, 《玻璃矿物原料》, 中国工业出版社, 1964年。

[152] Sun, K. H., Silverman, A., *J. Amer. Cer. Soc.*, **25**, 97 (1942).

[153] Stanworth, J. E., "Physical Properties of Glass", pp. 7～8, Clarendon Press, Oxford, 1950.

[154] Stanworth, J. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 61 (1971).

[155] Sun, K. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**, 282 (1947).

[156] Imaoka, M., Yamosaki, T., *J. Ceram. Assoc. Japan*, **71**, 215 (1963).

[157] Murdoch, J. B., Stebbins, J. F., Carmichael, I. S. E., *Am. Mineral.*, 70, 332~343 (1985).

[158] Thomas, J. M. et al., *Chem. Phys. Lett.*, **102**, 158~162 (1983).

[159] Gladden, L. F., Carpenter, T. A., Elliot, S. R., *Philos. Mag.*, B35, L81~L87 (1986).

[160] De Jong, B. H. W. S., Brown, G. H., *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **44**, 491~511 (1980).

[161] Vail, J. G., "Soluble Silicates, Their Properties and Uses", Reinhold Publishing Corp., New York, 1952.

[162] Aver'yanov, V. I., Porai-Koshits, E. A., "The Structure of Glass", vol. 6, Part 1, p. 98, Consultants Bureau, New York, 1966.

[163] Sherriff, B. L., *Nature* (London), **332**, 819~822 (1988).

[164] James, N., Oldfield, E., *J. Am. Cer. Soc.*, **107**, 6769~6775 (1985).

[165] Dent Glasser, L. S., Howie, R. A., Smart, R. M., *Acta Crystallogr. Sect.* B37 303~306 (1981).

[166] Kato, K., *Acta Crystallogr. Sect.* **B36**, 2539~2545 (1980).

[167] Teter, M. P., "Glass Structure Using Quantum Molecular Dynamics. 231." 89th Annual Meeting American Ceramic Society. Pittsburgh 1987.

[168] Shartsis, L., Spinner, S., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **46**, 385~390 (1951).

[169] Bray, P. J., O'Keefe, J. G., *Phys. Chem. Glasses*, **4**, 37~46 (1963).

[170] Brueckner, R., Chun, H. U., Goretzki, H., Sammet, M., *J. Noncryst. Solids*, **42**, 49~60 (1980).

[171] Shartsis, L., Capps, W., Spinner, S., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **36**, 319~326 (1953).

[172] Pye, L. D. et al., "Borate Glasses: Structure, Properties, Applications", vol. 12, Materials Science Research, Plenum Press, New York, 1978.

[173] DE 63126 (1978); DE62408 (1969), Herndorf, W..

[174] Goldschmidt, V. M., *J. Soc. Glass Technol.*, **11**, 337 (1927).

[175] Almeida, R. M., "Halide Glasses for Infrared Fiber-optics", NATO ASI Ser., E123, p. 412, 1987.

[176] Tick, P. A., Bocko, P. L., "Optical Fiber Materials", in Musikant, S. (ed.), "The Handdbook of Optical Materials", vol. 3, 1988.

[177] Cowgill, G. S., III, *NY Acad. Sci.*, **279**, 208 (1976).

[178] Chen, H. S., *Acta Metall.*, **22**, 1505 (1974).

[179] Cohen, M. H., Turnbull, D., *Nature* (*London*), **189**, 131 (1961).

[180] Marcus, M., Turnbull, D., *Mater. Sci. Eng.*, **23**, 211 (1976).

[181] Giessen, B. C., Wagner, C. N. J., in Beer, S. Z. (ed.), "Liquid Metals Chemistry and Physics", p. 663, Marcel Dekker, New York, 1972.

[182] Sharon, T. E., Tsuei, C. C., *Phys. Rev. B.*, **5**, 1047 (1972).

[183] Lillie, H. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **14**, 502 (1931).

[184] Shartsis, E., Spinner, S., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **46**, 176 (1951).

[185] Glasstone, C. S., Laidler, K. J., Eyring, H., "Theory of Rate Processes", McGraw-Hill, 1941.

[186] Klaus, P., *Glastechn. Ber.*, **37** (7), 333 (1964); *Glastechn.* Ber., **40** (12), 470 (1967).

[187] Hagy, H. E., "Rheological Behavior of Glass", in Pye, L. D., Stevens, H. J., Lacourse, W. C. (eds), "Introduction to Glass Science", pp. 343~371, Plenum, London, 1972.

[188] Lillie, H. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **12**, 505 (1929); *J. Am. Ceram. Soc.*, **22**, 367 (1939).

[189] Kingery, W. D., "Property Measurements at High Temperatures", in "Viscosity", John Wiley & Sons, 1959.

[190] Poole, J. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **32**, 215 (1949).

[191] Norton, F. H., *Glass Industry*, **16**, 143 (1935).

[192] Littleton, J. T., *J. Am. Ceram. Soc.*, **10**, 259 (1927).

[193] Hagy, H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 93 (1963).

[194] Fulcher, G., *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**, 339~355, 784~789 (1925).

[195] Lillie, H. R., *J. Am Ceram. Soc.*, **35**, 149~155 (1952).

[196] Dietzel, A., Bruckner, R., *Glastech. Ber.*, **30**, 73 (1957).

[197] Kelley, J. E., Roberts, T. D., Harris, H. M., "A Penetrometer for Measuring the Absolute Viscosity of Glass", Report of Investigation 6358, US Bureau of Mines, 1964.

[198] Gehlhof, G., Thomas, M., *Z. Tech. Phys.*, **7**, 261~278 (1926).

[199] Bottinga, Y., Weill, D., *Am. J. Sci.*, **272**, 438~475 (1972).

[200] Dingwall, A. G. F., Moore, H., *J. Soc. Glass Technol.*, **37**, 316 (1953).

[201] Stookey, S. D., Mauer, R. D., "Catalyzed Crystllization of Glass-Theory and Practice", in "Progress in Ceramic Science", vol. 2, pp. 77~101, Pergamon Press, 1961.

[202] Beall, G. H. in Hench, L. L., Friedman, S. W. (eds), "Nucleation and Crystallication in Glasses", pp. 251

~261, Americal Ceramic Society, 1979.

[203] Beall, G. H., Rittler, H. L., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **55**, 586 (1976).

[204] MacDowell, J. F., Beall, G. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (1), 17 (1969).

[205] Stewar, D. R., "Concepts of Glass Ceramics" in Pye, L. D. (eds), "Introduction to Glass Science", pp. 237~271, Plenum Press, New York, 1972.

[206] Neilson, G. F., Weinberg, M. C., *J. Noncryst. Solids*, **34**, 137~147 (1979).

[207] Nakagawa, K., Izumitani, T., *Phys. Chem. Glasses*, **10** (5), 179~184 (1969).

[208] James, P. F., *J. Noncryst. Solids.*, **73**, 517~540 (1985).

[209] Hazen, R. M., Prewitt, C. T., *Am. Mineral.*, **62**, 309~315 (1977).

[210] Scholze, H., "Glass", p. 370, Viehweg & Sohn., Braunschweig, 1977.

[211] Hagy, H. E., *Electron. Packag. Prod.*, **18** (7), 182 (1978).

[212] Anon., "Bibliography of Physial Properties of Glass: Strength, Hardness, Elasticity", Internation Commission on Glass, 1967.

[213] Bartenev, G. M., "The Structure and Mechanical Properties of Inorganic Glasses", Groningen; Wolters-Nordhoff Publ., 1970.

[214] Lacourse, W. C., "The Strength of Glass", in Pye, L. D. (eds), "Introduction to Glass Science", pp. 451~512, Plenum Press, New York, 1972.

[215] Earnberger, F., *Physics and Chemistry of Glasses*, **10**, 240 (1969).

[216] Day, D. E., Rindone, G. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 489~504, 579~581 (1962).

[217] Bridgeman, P. W., Simon, I., *J. Appl. Physics*, **24**, 405~413 (1953).

[218] Kittel, C., "Introduction to Solid State Physics", John Wiley & Sons, 1968.

[219] Platts, D., Dennerline, D., "The Effect of Physical Dimensions on the Strength of Glass Fibers", Thesis S. U. N. Y. Ceramic College, Alfred U., 1961.

[220] Cottrell, A. H., "Dislocations and Plastic Flow in Crystals", Clarendon Press, Oxford, 1953.

[221] Griffith, A. A., *Trans. Roy. Soc.* (London), **A221**, 162 (1920).

[222] Greene, C. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 66 (1956); Glass Technology, **7**, 54~65 (1966).

[223] Mould, R., Southwick, R. D., *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 542~547, 582~592 (1959); **43**, 160~167 (1960).

[224] Baker, T. C., Preston, F. W., *J. Appl. Physics*, **17**, 170 (1946).

[225] Charles, R. J., *J. Appl. Physics*, **29**, 1549 (1958).

[226] Preston, F. W., *J. Am. Ceram. Soc.*, **14**, 432~434 (1931).

[227] Appen, A. A., *Opt-Mekh. Prom-st.*, **5**, 5 (1936); CA: **32**, 8089 (1938).

[228] Silverman, W. B., *J. Am. Ceram. Soc.*, **25**, 168 (1942).

[229] Jebsen-Marwedel, H., *J. Soc. Glass Tech.*, **21**, 436T (1937); *Bull. Inst. Verre.*, **5**, 15 (1946).

[230] Jebsen-Marwedel, H., *Kolloid-Z.*, **137**, 118~120 (1954).

[231] Jebsen-Marwedel, H., *Glastechn. Ber.*, **29**, 223~238 (1956).

[232] Jebsen-Marwedel, H., *Kolloid-Z.*, **150**, 137~140 (1957).

[233] Jebsen-Marwedel, H., *Glastechn. Ber.*, 31, 431~438 (1958).

[234] Jebsen-Marwedel, H., *Naturwissenschaften*, **45**, 260 (1958).

[235] Jebsen-Marwedel, H., "Comple Rendue", "Symposium sur la fusion du verre", Brussel, 1958.

[236] Polanyi, M., *Z. Physik*, **7**, 323~327 (1921).

[237] Naray-Szabo, I., Ladik, J., *Nature*, **188**, 226 (1960).

[238] Demischew, G. K., Bartenew, G. M., *Silikattechn.*, **17**, 344 (1966).

[239] Scholes, S. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **28**, 133 (1945).

[240] Milligan, L. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **19**, 187 (1936).

[241] Parmelee, C. W., Lyon, K. C., *Glass Ind.*, **17**, 191 (1936).

[242] Lysaght, V. E., *ASEM Bull.*, **138** (1), 39 (1946).

[243] "Ullmann's", 5th ed., vol. Alz, p. 396, 1989.

[244] Tillotson, E. A. W., *J. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 897 (1941).

[245] Baillie, W. L., *J. Soc. Chem. Ind.*, **40**, 141 (1921).

[246] Payne, A. R., *Glass Ind.*, **8**, 121 (1928).

[247] Huggins, M. L., *J. Optical Soc. Am.*, **30**, 420 (1940).

[248] Huggins, M. L., Sun, K. H., *J. Am. Ceram. Soc.* **26**, 4~11 (1943).

[249] English, S., Turner, W. E. S., *J. Soc. Glass Technol.*, **6**, 228~231 (1922).

[250] Altemose, V. O., "7th Symposium on the Art of Glassblowing", The American Scientific Glassblowers Society, Wilmington, Del., 1962.

[251] "The Chemical Durability of Glass—A Bibliographic

Review of the Literature", p. 76, International Commission on Glass (Sub. Committee A II), 1965.

[252] "The Chemical Durability of Glass-A Bibliographic Review of the Literature", vol. 2, p. 109, International Commission on Glass, 1973.

[253] Lyon, K. C., *J. Am. Ceram. Soc.*, 32, 46 (1949).

[254] Bacon, F. R., *Glass Ind.*, 49 (8), 438, 442, (1968); 49 (9), 494 (1968); 49 (10), 554 (1968).

[255] Holland, L., "Properties of Glass Surfaces", Wiley, New York, 1964.

[256] Stumm, W., Morgan, J. J., "Aquatic Chemistry", p. 780, Wiley-Interscience, New York, 1981.

[257] Cary, L. W., De Jong, B. H. W. S., Dibble, W. E., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1317 (1982).

[258] Scholze, H., *J. Noncryst. Solids*, 102, 1 (1988).

[259] Falcone, J. S., *ACS Symp. Ser.*, 194, 364 (1982).

[260] Morrison, W. H., *J. Coating Technol.*, 57, 55 (1985).

[261] Parkes, G., *Chem. Rev.*, 65, 177 (1965).

[262] Kamiya, H., Shimokata, K., "The Role of Salts in the Dissolution of Powdered Quartz", in "Proceedings Intern. Symp. Water-Rock Interaction", Prague, 1974.

[263] The American Society for Testing and Materials, "Standard Methods of Test for Resistance of Glass Containers to Chemical Attack", in "Book of Standards", Part 13, Designation, C225-68.

[264] General Electric Co., "Lamp Components Sales Operations", in "Ceramic Data Book", p. 304, Cahners Publishing Co., Boston, Mass., 1979.

[265] Stevels, J. M., "The Electrical Properties of Glass", in Flugge, S., "Handbuch der Physik", Bd. XX, S. 350～391, Springer, Berlin, Gottingen, Heidelberg, 1957.

[266] Mazurin, O. V., "Electrical Properties and Structure of Glass", in "The Structure of Glass", vol. 4, Consultants Bureau, New York, 1965.

[267] Mizzoni, M. S., Dumbaugh, W. H., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67 (9), 1494 (1988).

[268] Barney, W. H., "Corning Glass works", private communication, and various Corning glass public information bulletins.

[269] Hench, L. L., Schaake, H. F., "Electrical Properties of Glass", in Pye, L. D., "Introduction to Glass Science", pp. 583～659, Plenum Press, New York, 1972.

[270] Stevels, J. M., *J. Soc. Glass. Tech.*, 34, 50 (1950).

[271] Stevels, J. M., *Verres et Refr.*, 7, 91 (1953).

[272] Baynton, R. E., *J. Electrochem. Soc.*, 104, 237 (1957).

[273] Navias, L., Green, R. L., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 29, 267 (1946).

[274] Sun, K. H., *J. Soc. Glass. Tech.*, **21**, 245 (1947).

[275] Gehlhoff, G., Thomas, M., *Z. Techn. Physik*, 6, 544 (1925); 7, 105, 260 (1926).

[276] Moore, H., et al., *J. Soc. Glass Technol.*, 36, 5 (1952).

[277] Wright, F. E. "The Manufacture of Optical Glass and Optical Systems", Ordinance Department Document No. 2037, US Govt. Print. Off., Washington, D. C., 1921.

[278] Hovestadt, H., "Jena Glass and Its Scientific and Industrial Application", Macmillan, 1902.

[279] Montgomery, R. J., *J. Am. Ceram. Soc.*, 12, 274 (1929).

[280] Tilton, L. W., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 59, 139 (1957).

[281] Mackenzie, J. D., "Development of Glass for Some New Application", in "Int. Cons. of Glass", vol. 4, p. 71, Ceramic Society of Japan, Tokyo, 1974.

[282] Seward, T. P., III, private communication, "Corning Glass Works".

[283] Stookey, S. D., *Ind. Eng. Chem.*, 41, 856 (1949).

[284] Stookey, S. D. et al., *J. Appl. Phys.*, 49, 5114 (1978).

[285] Heavens, O. S., "Optical Perproties of Thin Solid Films", p. 209, 227, Academic Press, New York, 1955.

[286] Holland, L., "Vacuum Deposition of Thin Films", p. 270, John Wiley & Sons, New York, 1956.

[287] Jones, F. L., Homer, H. J., *J. Opt. Soc. Amer.*, 31, 166 (1941).

[288] koch, J., *Nature*, 164 (1949).

[289] Minot, M. J., *J. Opt. Soc. Amer.*, 66, 515 (1976).

[290] Coker, E. J., Filon, L. N. G., "Treatise on Photoelasticity", Cambridge University Press, London, 1931.

[291] Rindone, G. E., "Transactions of The International Conference on Glass", p. 373, Paris, 1956.

[292] Kreidl, N. J., Rood, J., in Kingtake, R. (ed.), "Optical Materials Applied Optics and Opt. Eng.", Academic Press, New York, 1965.

[293] Bamford, C. R., "Colour Generation and Control in Glass", pp. 141～164, Elsevier Scientific Publishing Co., New York, 1977.

[294] Allan, D. C., Teter, M. P., *Phys. Rev. Lett.*, 59 (10), 1136 (1987).

[295] Borrelli, N. F., Hall, D. W., Smith, D. W., *J. Appl. Phys.*, 61, 5399 (1987).

[296] 干福熹等著，《无机玻璃物理性质计算和成分设计》，上海科学技术出版社，1981年。

[297] Winkelman, A., Schott, S., *Ann. Phys. Chem.*, 51,

697, 730 (1894).

[298] Winckemann, A., Schott, O., *Ann. Phys.* (Leipzig), 51, 730 (1894).

[299] Tillotsin, E. W., *J. Ind. Eng. Chem.*, 3, 897 (1911); 4, 820 (1912).

[300] English, S., Turner, W. E. S., *J. Soc. Glass. Tech.*, 4, 126 (1920); 5, 277 (1921).

[301] Mess, H., *Sprechsaal*, **58**, 293 (1925).

[302] Knapp, O., *Glass Industry*, **8**, 73 (1927).

[303] Biltz, W., Weibke, F. et al., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 243, 253 (1937).

[304] Gilard, P., Dubrul, K., *J. Soc. Glass. Tech.*, 21, 476 (1937); *Verres et Silicate Ind.*, 9, 25, 37, 50 (1938).

[305] Knapp, O., *J. Soc. Glass. Tech.*, **24**, 110 (1940).

[306] Kordes, E., *Glastech. Ber.*, 17, 65 (1939).

[307] Huggins, M. L., *J. Opt. Soc. Am.*, **30**, 420, 495, 514 (1940); *J. Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1433 (1940).

[308] Philips, C. Y., *Glass Tech.*, **5**, 216 (1964).

[309] Mackenzie, J. D., *J. Noncryst. Solids*, **12**, 35 (1973); 17, 147 (1975).

[310] Woodcock, R. F., AD 737, 627.

[311] 今岡稔，日本窯業協会誌，**70**，89 (1962).

[312] Jagusch, K. H., *Silikattech.*, **25** (10), 339 (1947).

[313] 刘邵斌等编著，《中国玻璃硅质原料矿床地质》，中国建筑工业出版社，北京，1988年。

[314] Cable, M., *Glastek. Tidskr.*, **29**, 11 (1974).

[315] Thomasson, C. V., Wilburn, F. W., *Phys. Chem. Glasses*, 1, 52 (1960).

[316] Rindone, G. E., *Glass Ind.*, **38**, 489 (1957); **38**, 561 (1960).

[317] Atkinson, C. J. S., *Glass Technol.*, **17**, 205 (1976).

[318] Pincus, A. G., Diken, G. H., "Electric Melting in the Glass Industry", in "Book for Industry and The Glass Industry Magazine", New York, 1976.

[319] US 3524206 (1970), Boettner, G. B..

[320] Kircher, U., *Glastech. Ber.*, **51** (6), 139 (1978).

[321] Melik Akhnazaryan, A. F., Tatevosyan, K. M. et al., *Glass and Ceramics*, **25**, 37 (1968).

[322] US 1790397 (1931), Wood, W. J., Gray, D. E..

[323] US 2662346 (1953), Giffen, J. W..

[324] US 3338696 (1967), Dockerty, S. M..

[325] US 3231356 (1966), Giffen, J. W..

[326] US 3223501 (1965), Fredley, J. C., Sleighter, G. E..

[327] US 3332762 (1967), Mcmaster, H. A., Nitschke, N. C..

[328] US 2106744 (1938), Hood, H. P., Nordberg, M. E..

[329] US 3737292 (1973), Keck, D. B. and Co-Workers.

[330] US 3711262 (1973), Keck, D. B., Schultz, P. C..

[331] Press Releases, Feb. 17, 1975, PPG Industries, Inc., Public Relations Department.

[332] Pilkington, L. A. B., "Proc. Soc. London.", A**314**, 1 (1969).

[333] Caroselli, R. F., "Glass Textile Fibers", in Mark, H. F., Atlas, S. M. et al. (eds), "Man-Made Fibers", pp. 425~454, Wiley-Interscience Publishers, Inc., New York, 1968.

[334] Andrews, A. I., "Porcelain Enamels". The Garrard Press, Champaign, Ill., 1961.

[335] Pask, J. A., "Glass Metal Interfaces and Bonding", in Mackenzie, J. D. (ed.), "Modern Aspects of the Vitreous State", vol. 3, pp. 1~28, Butterworth & Co., Washington, D. C., 1964.

[336] Parmelee, C. W., "Ceramic Glazes", 3rd ed., Cahners Publishing Company, Inc., Boston, Mass., 1973.

[337] Pincus, A. G., Holmes, T. R., "Annealing and Strengthening in the Glass Industry", Magazines For Industry, Inc., New York, 1977.

[338] Adams, L. H., Williamson, E. D., *J. Franklin Inst.*, **190**, 597, 835 (1920).

[339] Lillie, H. R., *Glass Ind.*, **21**, 355, 382 (1950).

[340] "ASTM Standard Practices for Designing a Process for Cleaning Technical Glasses". ASTM C 912, pt. 17, 1980.

[341] Holland, L., "The Properties of Glass Surfaces", Chapman and Hall, London, 1966.

[342] Schultz, P. C., "Vapor Phase Materials and Processes for Glass Optical Waveguides," in "Fiber Optics Advances in Research and Development", Plenum Press, New York, 1979.

[343] Scherer G. W., Schultz, P. C., "Unusual Methods of Making Glass", in Kreidl, N. J., Uhlmann, D. R. (eds), "Glass: Science and Technology", vol. III, Academic Press, Inc., New York, 1979.

[344] *Fiber Opt. Commun. Newsl.*, **1**, 8 (1978).

[345] Scherer, G. W., *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 236 (1977).

[346] MacChesney, J. C., O'Connor, P. B. et al., "Proc. 10th International Congress on Glass", pp. 6~40, Kyoto, Japan, 1974.

[347] MacChesney, J. B. et al. Proc. IEEE, **62**, 1278 (1974).

[348] Amick, J. A., Schnable, G. L., et al. *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 1053 (1977).

[349] "Viscosity-Temperrature Relation in Glass", pp. 29~30, International Commission on Glass, 1970.

[350] Helscher, H. H., "The Relationship of Viscosity to the Processing of Glass", Privately Published by Owens-Illinois, Inc., 1968.

[351] Pilkington, A., *Glass Technol.*, **17** (5), 184 (1976).

[352] [美] Smith, C. B.，《节能技术》，机械工业出版社，北

京，1987年。
[353] 刘慰俭等编，《工业节能技术》，中国环境科学出版社，北京，1989年。
[354] 梁德海编，《玻璃工厂节能技术》，轻工业出版社，北京，1989年。
[355] 钱钧，"玻璃熔制过程中节约能源的途径"，玻璃，(4)，1984年。
[356] 张成棋，"辽宁凤城县玻璃厂增产节能改造措施"，玻璃，(3)，1982年。
[357] 邹珂，"上海市轻工系统玻璃窑炉能改经验简介"，玻璃，(4)，1981年。
[358] *Glass Industry*, 8 (January 10, 1990).
[359] *American Glass Review*., 11 (April 1990).
[360] *Glass Industry*., 8 (March 10, 1990).
[361] 王燕谋主编，《中国建筑材料年鉴，1985、1986》，105～106，281页，中国建筑工业出版社。北京，1988年。
[362] 杨波主编，《中国轻工业年鉴，1985》，140页，中国大百科全书出版社，北京，1985年。
[363] 国家统计局编，《中国工业经济统计年鉴，1988》，120页，中国统计出版社，北京，1989年。
[364] 郑家亨主编，《中国统计年鉴，1988》，345页，中国统计出版社，北京，1988年。
[365] 马洪主编，《现代中国经济事典》，198页，中国社会科学出版社，北京，1982年。
[366] 薛暮桥主编，《中国经济年鉴，1986》，III－20～23页，经济管理杂志社，1986年。

基本参考文献

1. 干福熹主编，《现代玻璃科学技术》，(上、下)，上海科学技术出版社，上海，1988/1990年。
2. 干福熹等编，《光学玻璃》，第二版，科学出版社，北京，1982年。
3. 浙江大学等编，《硅酸盐物理化学》，中国建筑材料出版社，北京，1980年。
4. 郭贻诚等主编，《非晶态物理学》，科学出版社，北京，1984年。
5. 西北轻工业学院主编，《玻璃工艺学》，轻工业出版社，北京，1982年。
6. 武汉建筑材料工业学院等编，《玻璃工艺原理》，中国建筑工业出版社，北京，1981年。
7. 邱关明等编著，《玻璃形成学》，兵器工业出版社，北京，1987年。
8. 梁德海等编著，《玻璃生产技术》，轻工业出版社，北京，1982年。
9. 程道腴等译，《玻璃学》，第五版，徐氏基金会，中国台北，1987年。
10. 利鲍，F. 著，席耀忠译，《硅酸盐结构化学》，中国建筑工业出版社，北京，1989年。
11. 舒尔兹，H. 著，黄照柏译，《玻璃的本质、结构和性质》，中国建筑工业出版社，北京，1984年。
12. 贝尔塔，P. 著，贝尔塔，E.，侯立松等译，《玻璃物理化学导论》，中国建筑工业出版社，北京，1983年。
13. 福格尔，W. 著，谢于深译，《玻璃化学》，轻工业出版社，北京，1988年。
14. 阿本，A. A. 著，谢于深等译，《玻璃化学》，中国建筑工业出版社，北京，1981年。
15. 乌尔曼，D. R. 等编，王西成等译，《玻璃的弹性与强度》，轻工业出版社，北京，1988年。
16. 作花济夫著，蒋幼梅等译，《玻璃非晶态科学》，中国建筑工业出版社，北京，1986年。
17. 作花济夫等编，蒋国栋等译，《玻璃手册》，中国建筑工业出版社，北京，1985年。
18. 戈夫尔克，H. 著，张玉智等译，《拉制平板玻璃的生产》，中国建筑工业出版社，北京，1979年。
19. 杰姆金娜，Л. И. 主编，李荣生等译，《光学玻璃生产的物理化学原理》，科学出版社，北京，1983年。
20. 托利，F. V.，主编，刘时衡等译，《玻璃制造手册》，中国建筑工业出版社，北京，1983年。
21. 史布恩格著，郭鸿宾译，《玻璃工程》，再版，徐氏基金会，中国台北，1979年。
22. 水井彰一郎著，"新しい工業材料の科学、特殊ガラス"，東京，金原，昭和43(1968)。
23. Balian, R., Maynard, R., Toulouse, G., "III-Condensed Matter", Session 31, Les Houches, North Holland, New York, 1978.
24. Bansal, N. P., Doremus, R. H., "Handbook of Glass Properties", Academic Press, New York, 1986.
25. Barin, I., Knacke, O., "Thermochemical Properties of Inorganic Substance", Springer Verlag, New York, 1973.
26. Bickord, D. F. et al., "Advances in the Fusion of Glass", The American Ceramic Soc., Inc., Westerville, Ohio, 1988.
27. Boyd, D. C., McDowell, J. F., *Adv. Ceram.*, **18**, 229(1986).
28. Bramford, C. R., *Glass Sci. Technol.*, **2**, 224(1977).
29. Burns, R. G., "Cambridge Earth Science Series", Cambridge University Press, London, 1970.
30. Carmichael, R. S., "Handbook of Physical Properties of Rock", vol. I～II, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1982.
31. Chase, M. W. et al., "JANAF Thermochemical Tables", Part 1, Al－Co, Part 2, Cr－Zr; *J. Chem Ref. Data.*, **14** (Suppl. 1), 1856(1985).
32. Clark, S. P., "Handbook of Physical Constants", The Geological Society of America Memoir 97, The Geological Society of America, Inc., New York, 1966.
33. Corey, E. R., Corey, J. Y., et al. (eds), "Silicon Chemistry", Halsted Press, New York, 1988.
34. Doremus, R. H., "Glass Science", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973.
35. Drummond, C. H. III., "47th Conference on Glass Prolems", The Ohio State University, Columbus, Ohoi, 1986.
36. Dunken, H. H., "Physikalische Chemie der Glasober

flache", VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981.

37. Fritsch, G. H., "Ionic Diffusion in Oxide Glasses", in "Trans. Tech. Publications", p. 181, Bay Village, Ohio, 1975.

38. Fritsch, E., Rossman, G. R., *Gems Gemol.*, **23**(3), 126 (1987).

39. Fritsch, E., Rossman, G. R., *Gems Gemol.*, **24**(1), 3(1988).

40. Fritsch, E., Rossman, G. R., *Gems Gemol.*, **24**(2), 81 (1988).

41. Giegerich, W., Trier, W., "Glass Machines", Springer Verlag, New York, 1969.

42. Giegerich, W., Trier, W., "Glass Machines Construction and Operation of Machines for the Forming of Hot Glass", Springer Verlag, Berlin, 1969 (translated by Kreidl, N. J.).

43. Hawthorne, F. C., "Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology", *Rev. Mineral.*, **18**, 698(1988).

44. Iler, R. K., "The Chemistry of Silica", Wiley-Interscience, New York, 1979.

45. Kauzmann, W., *Chem. Rev.*, **43**, 219(1948).

46. Kubachewski, O., Evans, E. L., "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, New York, 1958.

47. Lewis, H. H. (ed.), "Glasses and Glass Ceramics", Chapman and Hall, London, New York, 1989.

48. Liebau, F., "Structrue Chemistry of Silicates", Springer Verlag, New York, 1985.

49. Mazurin, O. V., "Glass'89 Survey Papers of the 15th International Conference on Glass", Leningrad, 1989.

50. Mazurin, O. V., "Properties of Glass and Glass-Forming Melts", vol. I~V, Nauka Publishing House, Leningrad, 1973~1980.

51. Mazurin, O. V. et al., "Handbook of Glass Data.", Part A, B, C, Elsevier, Amsterdam, 1983~1987.

52. McLellan, G. W., Sand, E. B., "Glass Engineering Handbook", McGraw-Hill, New York, 1984.

53. Morey, G. W., "The Properties of Glass", The American Chemical Society Monograph 77, Reinhold Publishing Corp., New York, 1938; 2nd ed., 1954.

54. Nassau, K., "The Physics and Chemistry of Color", Wiley-Interscience, New York, 1984.

55. Nriagu, J. O., Moore, P. B., "Phosphate Minerals", Springer Verlag, New York, 1984.

56. Pantelides, S. T., "The Physics of SiO_2 and Its Interfaces", Pergamon Press, New York, 1978.

57. Paul, A., "Chemistry of Glases". Chapman And Hall, London, New York, 1982.

58. "Phase Diagrams for Ceramists", vol. I~V, American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1973~1985.

59. Phillips, C. J., "Glass: the Miracle Maker", Pitman Publishing Corp., 1941.

60. Pye, L. D. et al. (eds), "Introduction to Glass Science", Plenum Press, New York, 1972.

61. Rawson, H., "Inorganic Glass-Forming Systems", Academic Press, London, New York, 1967.

62. Robie, R., Hemingway, B. S., Fischer, J. R., "Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10 Pa) pressure and at higher temperatures", in "Geological Survey Bulletin 1425", p. 456, US Government Printing Office, Washington, 1979.

63. Scholes, S. R., "Modern Glass Practice", 7th ed., Cahners Books, Printed in U. S. A., 1975.

64. Schreurs, J. W. H., Brill, R. H., "Iron and Sulfur Related Colors in Ancient Glasses", *Archaeometry*, **26**, 199~209 (1984).

65. Shand, E. B., "Glass Engineering Handbook", 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1958.

66. "Slag Atlas", Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, 1981.

67. Tamman, G., "States of Aggregation", van Nostrand, New York, 1925.

68. Trier, W., "Glass Furnaces", Society of Glass Technology, Sheffield, 1985.

69. Turkdogan, E. T., "Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses", The Metals Society, London, 1983.

70. Ubbelohde, A. R., "Melting and Crystal Structure", Clarendon Press, Oxford, 1965.

71. Uhlmann, D. R., "Glass Formation, A Contemporary View", *Am. Ceram. Soc.*, **66**(2), 95(1983).

72. Van Wazer J. R., "Phosphorus and its Compounds", vol. 1, Interscience, New York, 1958.

73. Weyl, W. A., "Colored Glasses", Society of Glass Technology, Sheffield, England, 1961.

74. Weyl, W. A., Marboe, E. C., "The Constitution of Glasses, A Dynamic Interpretation", vol. 1, 2, Interscience, London, New York, 1962~1967.

75. Wong, J., Angell, C. A., "Glass Structure by Spectroscopy", Marcel Dekker, New York, 1976.

76. Corning Research, 1988.

77. Corning Research, 1990.

boli cengya cailiao

玻璃层压材料 Laminated Materials，Glass

宋效民 中国建筑材料科学研究院玻璃科学研究所
刘淑芬 中国建筑材料科学研究院玻璃科学研究所

1. 特性 …… 45
1.1. 抗冲击性能 …… 45
1.2. 音量控制性能 …… 46
1.3. 光学性能 …… 46
2. 制造 …… 46
2.1. 原材料 …… 46
2.1.1. 玻璃 …… 46
2.1.2. 粘接材料 …… 46
2.2. 生产方法 …… 47
2.2.1. 热压法 …… 47
2.2.2. 丙烯酸类灌浆法 …… 48
3. 品种、规格及标准 …… 48
3.1. 品种 …… 48
3.2. 规格 …… 49
3.3. 标准 …… 49
4. 应用 …… 49
4.1. 抗冲击风挡 …… 49
4.2. 特种夹层玻璃 …… 49
4.3. 飞机风挡 …… 50
4.4. 建筑制品 …… 50
参考文献 …… 50

玻璃层压材料又称夹层玻璃，是由两片或多片平板玻璃之间用透明的弹性胶片或中间灌注丙烯酸酯类粘合剂，粘接在一起，经加热、加压，合成平的或弯曲的复合玻璃制品。常用的塑料膜片为聚乙烯醇缩丁醛胶片。夹层玻璃于本世纪初问世，当时一位法国化学家Benedictus偶然打碎了一个装有已干燥的硝酸纤维的长颈瓶，从而发明了夹层玻璃，并于1906年发表了第一个专利[1]。

夹层玻璃生产初期，推广应用发展缓慢，随着汽车数量的增加与速度的提高，其前面的风挡玻璃破碎导致的伤亡事故不断增加受到重视时，夹层玻璃的使用才逐渐增多。当时，最为常用的风挡玻璃结构是用硝酸纤维将两层玻璃粘合起来，后来发现用此种粘接材料使玻璃起雾、变色和强度降低，1933年由醋酸纤维取而代之。使用醋酸纤维的夹层玻璃耐日光照射性能有所提高，但在一定温度范围内强度仍较低且起雾。到1935年由于聚乙烯醇缩丁醛胶片的发明才使夹层玻璃向前迈进了一大步，到1939年几乎所有汽车上的夹层玻璃均使用这种胶片，而今天大多数夹层玻璃的中间层粘接材料仍使用它。

1. 特 性

1.1. 抗冲击性能

夹层玻璃承抗冲击的性能取决于玻璃本身的机械强度，胶合材料性能与厚度，胶合质量以及强化程度等[2]。

一般选用夹层玻璃时，对其抗冲击性能都十分重视，或提出一定的技术要求。制造部门可通过选择不同的材料，设计不同的结构等，以实现要求达到的性能指标。

另外，实践证明，夹层玻璃的使用环境温度，对它的抗冲击性能有较显著的影响（见图1）。从曲线图看出，当使用环境温度在16℃时，用PVB（polyvinyl butyral，聚乙烯醇缩丁醛）胶片作中间层粘接材料的夹层玻璃其抗冲击强度值最大。据此，使用PVB胶片制作的飞机风挡，一般要使用电加热装置，以改进风挡的抗冲击性能。

夹层玻璃的抗穿透机理如下：当受到外力冲击时，玻璃首先破碎，然后PVB夹层利用其弹性变形和塑性（韧性）变形等特性，将受到的冲击动能吸收。为了变形，夹层应具备与玻璃相脱离的可能性。因此，PVB与玻璃的粘合性是一个需要控制的非常重要的参数。如果粘合性

太强，聚乙烯醇缩丁醛就不能脱离，变形将会非常小，抗冲击强度就会太弱，撞在玻璃上的物体就容易将玻璃穿透。试验证明，增大夹层的厚度，当防破坏玻璃遇到反复的猛烈冲击情况下，其防穿透能力将明显增加，此时，厚的夹层材料起着一种吸收冲击能的防震垫作用。

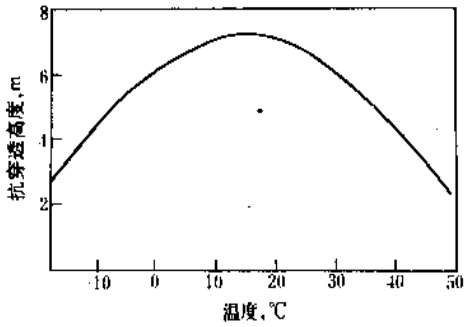


图1 抗穿透性能与温度的关系
(305×305mm，0.76mm厚度的PVB，
用2.27kg的钢球冲击)

1.2. 音量控制性能

夹层玻璃有较明显的改善声音环境的特点。硬质的玻璃与软质的聚乙烯醇缩丁醛胶片的组合，能明显改善窗玻璃的声学性能。由于共鸣现象，玻璃能透过高频声音，特别是在声音超过800Hz的情况下，更容易透过。然而当在平板玻璃之间，夹入特殊中间膜而制成的夹层玻璃，这种中间膜吸收平板玻璃的振动波，利用重合效果，提高隔音性能，以此达到较高的隔音效果[3]。

1.3. 光学性能

对夹层玻璃的光学性能要求与普通玻璃相同，因为大多数夹层玻璃要在人们视线范围内使用。当使用PVB胶片时，为避免夹层玻璃出现光漫射，因此，应在清洁的房子里生产，以减少尘埃和纤维屑对玻璃表面的污染。

夹层玻璃的可见光透过率为：用无色透明玻璃时为88%；用彩色玻璃时为78%。通常情况下，对于0.76mm厚的PVB胶片，其紫外线透过率为30～35%，而红外透过率为97%。一般汽车风挡玻璃（2.1mm厚的玻璃-0.76mmPVB-2.1mm厚的玻璃构成的夹层玻璃）的可见光透过率基本上与普通玻璃相等，不出现明显的彩色光环（图2）。

PVB胶片的折射率为1.48，与两片合在一起的普通玻璃的折射率1.52很接近，其中玻璃有0.02%的反射损失。

$$R=\frac{(n_2-n_1)^2}{(n_2+n_1)^2}$$

式中 R——反射损失；

n_1，n_2——不同的折射率。

可见光（波长400～700nm）的吸收系数为0.25，PVB胶片为0.45，这就造成了PVB胶片0.7～1.3%的透光损失。

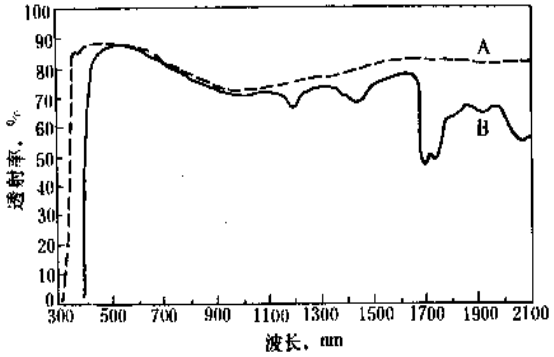


图2 汽车风挡玻璃的可见光透过率
A—4.75mm厚的单层玻璃；B—5mm厚的夹层玻璃

几年前，日本制成透光性能好的新型夹层玻璃，这种夹层玻璃共分三层，外层采用耐冲击性能好的聚碳酸酯，能抗住飞来石子的冲击，中层采用一般平板玻璃，内层采用丙烯基材料，其透光率为93%。几乎与光导纤维相近，而且具有较好的安全性。

2. 制 造

2.1. 原材料

2.1.1. 玻 璃

夹层玻璃采用的原片平板玻璃，必须具有较高的光学性能和机械性能，透光度不小于85%，玻璃应退火良好，厚度均匀，无波纹等。

目前，生产上多采用浮法玻璃，其厚度范围在1.5～12mm，大于12mm厚的也可以。其次，钢化玻璃、磨光玻璃、彩色玻璃、吸热与热反射玻璃等均可作为夹层玻璃的原片。

2.1.2. 粘接材料

用于夹层玻璃的粘结材料应具以下性质：

(1) 无色透明 这样才有可能保证夹层玻璃具有高的光透过率和物景的清晰度。

(2) 低吸湿性 若夹层材料易吸潮，会给生产增加麻烦，而且水分子会和夹层材料争夺玻璃表面，造成在使用中起泡、脱胶。

(3) 足够的弹性 这是夹层玻璃抗穿透和吸振所必需的。

(4) 良好的粘结力　夹层材料必须与玻璃有良好的粘结性。否则，就会象早期生产夹层玻璃那样，需要借助粘结子层来完成粘合任务。

(5) 良好的光稳定性　若夹层材料在光的作用下易于颜色变深或变硬发脆，必将破坏夹层安全玻璃的光学性质与其安全性。

(6) 良好的耐候性　即要求夹层材料在使用温度范围内，或当气候突然发生变化时，其各项性能指标要保持相对稳定。

符合上述要求，可作为生产夹层玻璃的粘结材料主要有以下几类：纤维素酯，橡胶改性酚醛，聚醋酸乙烯酯及其共聚物，丙烯酸酯类聚合物，聚酯，聚乙烯醇缩丁醛，聚氨酯等。但只有聚乙烯醇缩丁醛胶片具有特别优异的性能，它与无机玻璃有极好的粘结力，膜层透光率达到90%以上，它的耐热性、耐寒性和抗冲击性能、耐湿性和抗老化性能都很好，它的折光系数和玻璃几乎一样。因此，PVB胶片自本世纪30年代问世以来，一直是汽车和飞机风挡玻璃的优良的中间层粘结材料，到目前为止，尚没有其它材料能取代它。

PVB胶片，外观为无色或微黄色的半透明薄膜，无杂质，卷状包装，清洁度好。由于增塑剂含量高，其抗拉强度大于1.96×10^4kPa，断裂时的延伸率大于200%。PVB胶片的厚度分为0.76mm和0.38mm两种，厚度均匀，手感柔软，表面平整，不起皱。为了降低PVB胶片之间的自粘力，常在其上面涂上粉末。为确保夹层玻璃预压时的排气性能良好，胶片表面有一定的粗糙度。

PVB胶片含有16～18%的癸二酸二丁酯或28～30%二乙基丁酸盐的二缩三乙二醇增塑剂，通过挤压法与流延法两种工艺制成[4]。

目前，生产PVB胶片的单位主要有：美国的杜邦公司、孟山都公司，日本的积水公司，联邦德国的诺贝尔公司，这四大公司的产品遍布世界各地。中国的上海市塑料研究所，贵州有机化工厂和化工部第一胶片厂等生产PVB胶片，但目前质量不能完全达到国际A类夹层玻璃要求。

其次，在采用灌浆法（湿法）生产夹层玻璃时，以丙烯酸酯类聚合物为粘结剂。这种粘结剂由甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、硅烷、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、过氧化二苯甲酰等原料组成。同时，丙烯酸酯胶粘剂对有机玻璃的粘结强度高，耐老化，所以，也可用于有机玻璃的胶接。

2.2. 生产方法

根据所用夹层材料的不同，夹层玻璃的生产形成了胶片“热压法”（也称干法）和“灌浆法”（也称湿法）两种完全不同的生产工艺。所谓胶片热压法，就是将聚乙烯醇缩丁醛（PVB）胶片夹在玻璃中间，放入高压釜内热压而成。灌浆法是将预先配制好的粘结剂浆液，灌注到已合好模的两片或多片玻璃中间，通过加热聚合或光聚合而制成夹层玻璃。介于两种方法之间还有一种“叠片法”，它是生产飞机防弹夹层玻璃的一种老工艺方法。

2.2.1. 热压法

此法工艺过程如图3所示[5]

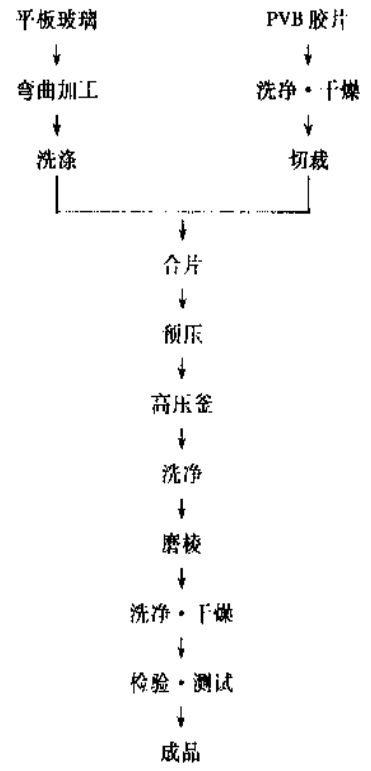


图3　夹层玻璃热压法生产流程示意图

(1) PVB胶片的处理　因PVB胶片是粘性材料，在运输时要在其表面上涂上粉末，或是在低温下进行运输。经冷冻的PVB胶片是清洁湿润的，可直接用于夹层玻璃。涂上粉末的PVB胶片需先湿润，首先用0.2%的水分以补偿在清洗及干燥过程中损失的水分，以达到0.3～0.5%的含水量。

干燥时，严格控制湿度，将薄膜放置在平板输送机或传动辊上，使其进入温度—湿度控制炉，通常要求湿度为25%，温度为20℃。

(2) 玻璃的洗涤与弯曲　先将平板玻璃按所需尺寸切割后，再进行磨边与清洗，若特殊形状，清洗后由运输带送进干净的房间。因为，玻璃的洗涤不只是清洁的效果，它还会影响到与PVB胶片的粘合。普通水较硬，会降低胶片的粘度，要求在最后一遍淋洗时，严格控制水的硬度，并以空气脱水。干燥时，需要冷却，以防止在胶片与玻璃合片过程中二者过早粘结。

生产弯夹层玻璃时，要先将原片玻璃热弯，过程是：将两片玻璃切割成所需尺寸，其间铺上一层惰性粉，以防止两片玻璃熔结。然后同时热弯，由热弯模具支承着玻璃，慢慢成形，热弯温度为600℃，接着进行退火。

(3) 合片　合片房间的温度要在18℃，相对湿度26%，这是维持胶片温度平衡的必需条件。胶片先固定在一片放置在倾斜板上的玻璃上，然后，第二片玻璃叠合上，边部多出的胶片要修剪好。叠好的玻璃经过一排加热器及辊子，在喷射气体的压力下粘合在一起。夹层所需温度为90℃，压力为170~480kPa，时间10min左右。传送平夹层玻璃只需实心橡胶辊，而传送弯夹层玻璃则需一种固定在翻转架上的分离辊。生产弯夹层及多层夹层玻璃需要较长的周期，如1.38~1.72MPa，100~135℃，30~45min。

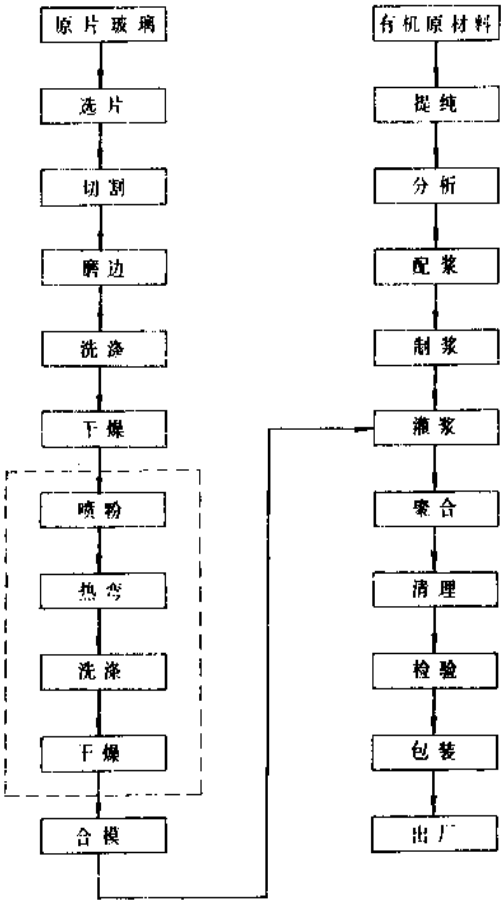


图4　丙烯酸类灌浆法工艺流程

对于较复杂的夹层玻璃形状，要采用密封和真空系统进行，整个合片过程在一个真空釜内进行。

(4) 高压釜处理　该工序之目的是使玻璃与PVB胶片最终粘合，工作压力为117~137×10⁴Pa，温度为135~145℃，处理时间为1h。通过高压釜处理，能使PVB胶片与玻璃表面完全粘合，产生理想的粘合性。其周期时间，视玻璃的种类而定。生产厚度大的防弹玻璃时，要求的周期时间最长，以便使玻璃的中心部位达到所要求的温度。同时，使玻璃在周期时间结束时得到完全冷却。

2.2.2. 丙烯酸类灌浆法

将上述有机原料，按照一定比例的配方，配制出粘结剂浆液。在95~100℃温度下使浆液预聚合，待达到一定的粘度后，排除气泡，灌注到两片（或多片）经过预处理并已合好模的两片玻璃中间，排出残余空气，封住灌浆口，密封后放入聚合箱内，通过加热聚合或光照聚合，而制成夹层玻璃。浆液在配制过程和灌注过程中，要避免水分渗入，以防玻璃出现浑浊现象。

详细工艺步骤如图4所示。

两种生产工艺方法比较：胶片热压法适用于工业化生产。灌浆法可以根据用户的不同要求而生产平夹层、弯夹层或化学钢化夹层玻璃，产品可灵活多变，批量的多少、规格的大小并不受到设备的严格限制。

3. 品种、规格及标准

3.1. 品　种

随着社会经济发展的需要与科学技术的发展，夹层玻璃的新品种不断出现。根据使用的原材料与结构的不同，夹层玻璃的品种有以下几类：

(1) 普通夹层玻璃　由两层玻璃和一层PVB胶片（或粘结剂）构成，一般多用于汽车的前风挡和高层建筑物的窗户。

(2) 防弹夹层玻璃　此种玻璃能抵御枪弹及炮弹射击而不被穿透破坏，最大限度的保护人身安全。这种玻璃通常可以按防弹性能要求，如抵御武器的种类（手枪、步枪、机枪或炮弹等）、弹体的种类（如铅弹、钢弹、穿甲弹、破甲弹或燃烧弹等）、弹体的速度、射击的角度与距离等进行结构设计，最有效地选择增强处理方法、玻璃的厚度、胶合层材料以及其它透明增强材料等。

(3) 抗高静压夹层玻璃　此种玻璃能够抵御静水压、静气压（正压或负压），具有极良好的气密性，很高的强度和刚度，抗气体和液体侵蚀的能力。

抗高静压玻璃可以根据水的深度、压力的大小、气压（正压或负压）的高低和所用材料的性能来设计和选择玻璃的结构，一般多采用多层高强度玻璃的复合结构，以保证其强度和刚度等。

(4) 防爆夹层玻璃　这种玻璃能防止炸弹的弹片及其它爆炸物对人体的伤害。主要用于高压容器的观察孔、医疗用高压氧仓、高压实验室、矿山爆破、战争前沿阵地指挥所等。其结构和性能可以根据爆炸力的大小，所

用材料的特性以及有关增强处理的方法等进行结构设计，以最大限度地保障人身安全。防爆玻璃的结构基本和防弹玻璃相似，但其有效使用面积往往大于防弹玻璃，性能要求更加苛刻。

(5) 防盗夹层玻璃　此种玻璃是指透明而强度高，用简单工具无法将它破坏，能有效地防止偷盗或破坏事件发生的玻璃。

这种夹层玻璃通常用多层高强玻璃和高强有机透明材料与胶合层材料复合制成。胶合层中还可以夹入金属丝网，埋设压力传感器和报警装置等。

(6) 抗鸟撞夹层玻璃　此种玻璃是高速飞机的风挡玻璃，具有抵御大型飞鸟撞击而不破坏，有保障飞机安全起飞和着陆的功能。这种玻璃可以根据飞机的速度、所用材料的性能、预计飞鸟的体重和撞击玻璃的角度等设计玻璃的结构，并通过实际的性能检验确定玻璃的结构。

3.2. 规　格

夹层玻璃按形状分有平面夹层玻璃与曲面夹层玻璃两种规格，其玻璃的长度、宽度及厚度由供需双方商定。夹层玻璃的原片可以等厚，也可以不等厚。可以单夹层，也可以复式多层叠合。

平面夹层玻璃与曲面夹层玻璃若采用灌浆法生产，其规格不受胶片尺寸的限制。平面夹层玻璃在中国最大规格目前可作到2.8×3.8m，曲面夹层玻璃可作到3.0×2.0m。其中曲面夹层玻璃的最大矢高在亚运村工程中已作到385mm，而国际上大型建筑曲面夹层玻璃最大矢高仅为300mm。

3.3. 标　准

当前，国际上关于夹层玻璃的质量标准主要有ISO/TC160(建议稿)、ANSIZ97·1a　1977、JISR3205—1983和GB9962—88[7]四种。其中以日本工业标准(JISR3-205—1983)，内容较全面，指标较先进，中国国家标准(GB9962—88)基本上等效采用日本工业标准，下面将日本工业标准检测的主要项目与指标作以简述。

(1) 抗冲击性　用质量约为1040g的钢球，对6块夹层玻璃试样进行冲击试验，当5块以上符合下述两条规定的任一条件时为合格；3块以下符合时为不合格；4块符合时，则追加6块试样，均符合者为合格。这两条规定是：(1) 玻璃不得破坏。(2) 如果玻璃破坏，中间膜不得断裂或不得因玻璃剥落而暴露。

(2) 抗穿透性　试样为4块一组，用重量为45±0.1kg、下落高度300～2300mm的霰弹袋(用公称尺寸为φ2.5mm的铅砂装填)冲击玻璃试样。每块试样在同一高度最多进行两次冲击，从300mm高开始逐渐上升，直至使构成夹层玻璃的2块玻璃板全部破坏，而且破坏部分不可产生能使直径为75mm的球自由通过的开口。

(3) 耐热性　在100℃水中保持2h，试验3块试样，允许玻璃边部出现裂纹，但不可超过13mm，距边部13mm以内不允许有影响使用的气泡和其它缺陷产生。

(4) 耐光性　在功率为750±50W的石英水银灯下照射100h。试验后不产生显著变色，气泡及混浊，3块试样的透光度减少必须在10%以下。

4. 应　用

4.1. 抗冲击风挡

抗冲击风挡系指当窗玻璃受到意外撞击时，防备玻璃片给人造成重伤。在这种情况下，夹层玻璃应能承受一个人撞在玻璃板上的冲击力。尽管玻璃可能炸裂并产生星形裂纹，但PVB夹层能使玻璃碎片保持不动，防止伤人的玻璃碎片飞散。

此外，在更换新玻璃之前，被撞坏的玻璃仍能使窗子保持封闭状态，以保护人或物体不被抛出窗外，避免了二次事故的发生。在这种情况下，PVB夹层把冲击能吸收，并起到弹性挡墙的作用。这类夹层玻璃为双层夹层玻璃，主要用于：大楼的入口处、内门、凉廊或凹入建筑物的阳台上的门、窗；学校、健身房、室内游泳池窗户等；还有屋顶玻璃窗、玻璃天棚、暖房、汽车前风挡等。

4.2. 特种夹层玻璃

通常指增强后的玻璃与胶片的夹层产品，它具有重量轻、抗冲击力强、较小断裂以及抗弯强度较高的优点。此类夹层玻璃主要用于高速飞机、直升飞机和汽车上。强度的提高是通过化学或物理钢化进行的。化学钢化是用高铝玻璃热弯后，放入氧化钾热熔盐中进行表面离子交换，使其表面形成较强的压应力，内部形成较强的张应力，其抗弯强度可达276MPa，此产品能减少断裂，在美国一般用于小轿车上。物理钢化可在薄的浮法玻璃中形成很高的应力。用于汽车风挡的夹层玻璃，可使内层玻璃全钢化，而外层玻璃半钢化，可大大减少石头冲击造成的破碎。两片玻璃间为0.76mm的PVB，这样的玻璃比起普通退火玻璃可大大减少正面组织的破坏，此类夹层玻璃有广泛的商业用途，许多欧洲国家的轿车采用此产品。

另外一种特殊用途的夹层玻璃是法国St·Gobain制造的弯安全风挡：四层式，即在夹层玻璃的最内表面另加一层塑料薄膜，这可以防止破碎的玻璃击伤驾驶员。

其他特殊产品如彩色及装饰夹层玻璃，通常用于有篷车的边窗与后窗。一般用棕色PVB胶片和透明玻璃，该夹层玻璃有保密作用。歌剧院的窗玻璃是含金属装饰品的夹层玻璃，作顶篷用的夹层玻璃是金属玻璃和彩色PVB胶片的组合。

4.3. 飞机风挡

飞机风挡玻璃是飞机座舱的透明结构件，要求必须具有多种功能。作为结构件，要求具有足够的结构强度；作为光学部件，要求具有高的光学质量和宽阔的视野；作为飞行员的环境保护屏，要求提供气候的、气动的和鸟撞等环境保护。还要求重量轻、寿命长。在美国，夹层结构根据飞机的需要进行设计，有高度和速度限制的小型飞机，风挡用整块的聚丙烯夹层材料。慢速商业性飞机通常用浮法玻璃作为夹层材料。这些飞机风挡都需要在玻璃上镀覆导电膜，使其具有除霜性能，镀覆工艺可以是热镀覆或真空镀覆。用于现代化，商业化的宽体客机风挡玻璃，尺寸较大，非常复杂，也很昂贵。在高速超低飞的军用飞机上使用的风挡玻璃，为了抗鸟撞、耐较高的外壳温度以及防弹，具有较复杂的结构。

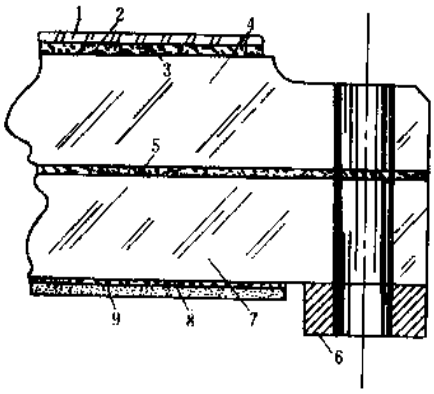


图5 波音747风挡横剖面[1]

1—2.2mm厚的化学钢化玻璃；2—Sierracote 3号导电镀层；3—1.9mm厚PVB胶片；4—23mm弹性聚丙烯；5—1.3mm厚PVB胶片；6—压紧螺母；7—23mm弹性聚丙烯；8—0.6mm厚PVB胶片；9—3.0mm厚Sierracin 900

波音747风挡（图5所示），尺寸约1×1.1m，其切割的形状要以增加驾驶员视野、减少空气阻力和空气噪音为准则，此夹层玻璃共七层，64kg重，最外层玻璃和最内层胶片损坏时可更换。

图6是F-Ⅲ飞机的夹层玻璃结构，全塑酯风挡可改进抗鸟撞性能，在这种飞机上一般不采用玻璃作为风挡材料。

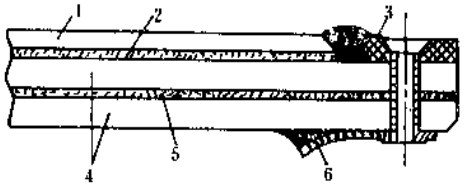


图6 Sierracin轻质抗鸟撞风挡

1—3.0mm铸态的丙烯酸的表面层；2—S—100有机硅；3—玻璃纤维护圈；4—6.4mm聚碳酸酯层；5—S—120聚氨基甲酸酯层；6—不锈钢支承板

4.4. 建筑制品

用于建筑上的夹层玻璃可起到安全、消音、隔热等作用。这一类玻璃可制成彩色的并可加图案，以起到装饰效果。安全玻璃可用于易击碎的部位：天花板或倾斜安装的窗户上（倾斜度与竖直方向成15°夹角）。电梯用夹层玻璃的胶片厚0.76mm，倾斜用玻璃胶片厚1.52mm。较典型的隔音夹层玻璃是由一层0.76～1.5mm的胶片与两层3～10mm厚的玻璃夹合，玻璃的类型与强度对隔音效果没有影响。

建筑用夹层玻璃除大型平板外，美国、日本等近年来开始发展大型弯夹层建筑玻璃，如弯玻璃窗、弯玻璃天穹或过廊等结构，尽管其造价高达每平方米数百美元，但由于它具有特殊的建筑美学效果，其发展前景乐观。

参考文献

[1] US 830398 (1906), Wood, J. C.

[2] 中国建筑工业出版社，中国硅酸盐学会编，《硅酸盐辞典》，第一版，468～472页，中国建筑工业出版社，1984年。

[3] 王永恒，玻璃简讯，(6)，15～18（1988）。

[4] 国家建筑材料工业局技术情报研究所等编，《夹层玻璃》，1985年（内部资料）。

[5] [日]作花济夫，境野照雄，高桥克明编著，蒋国栋等译，《玻璃手册》，中国建筑工业出版社，1985年。

[6] 全国建材工业玻璃专业情报网编，《湿法夹层玻璃生产技术》，1990年（内部资料）。

[7] GB9962—88。

[8] E. Bullen, *Glass*, (8), 306 (1987).

bolitai jinshu

玻璃态金属　Glassy Metals

何怡贞　中国科学院固体物理研究所
董远达　中国科学院固体物理研究所

1.　**概述** …… 51
2.　**结构** …… 51
2.1.　结构模型 …… 52
2.2.　结构的实验测定 …… 52
3.　**热稳定性** …… 55
3.1.　结构弛豫 …… 55
3.2.　晶化 …… 55
4.　**性能** …… 56
4.1.　力学性能 …… 56
4.2.　磁学性能 …… 57
4.3.　电学性能 …… 57
4.4.　化学性能 …… 57
5.　**形成和制备方法** …… 58
5.1.　形成 …… 58
5.1.1.　形成条件 …… 58
5.1.2.　成分 …… 59
5.2.　制备方法 …… 59
5.2.1.　液态金属快速凝固 …… 59
5.2.2.　原子沉积 …… 59
5.2.3.　固态反应 …… 60
6.　**应用** …… 60
6.1.　磁性元件 …… 60
6.2.　玻璃态弹性合金 …… 60
6.3.　其它应用 …… 61
参考文献 …… 61
基本参考文献 …… 64

1.　概　述

玻璃态金属，又名金属玻璃（metallic glasses），亦称无定形金属（amorphous metals），或非晶态合金（amorphous alloys）（见*磁性材料　3. 非晶态磁性材料*）。玻璃态金属主要指液态金属合金通过快速凝固而形成的非晶态固体，其结构与通常的熔体凝固方法形成的氧化物玻璃相似。在一般的（冷却速率为10^{-6}～10^{2}K/s）工艺条件下，液态金属会发生结晶形核和晶粒长大。而当冷却速率足够高（如>10^{6}K/s）时，则某些金属合金的结晶形核和长大过程可受到有效的抑制，其液态的无序结构被"冻结"了下来。因此，玻璃态金属的结构不同于一般晶态金属，其原子排列不具有三维周期性，即超过几个原子间距以外不具有长程有序的晶体点阵排布。

用原子沉积、溅射、粒子轰击以及最近发展起来的固态反应等方法所得到的非晶态合金，也都称为玻璃态金属。因为用这些方法形成的非晶态金属，无论在结构上还是晶化行为上，都与用液态金属快速凝固方法得到的玻璃态金属十分相似[1]，即使用X光衍射或中子和电子衍射都很难区分不同方法制备的非晶态合金的结构。

20世纪30年代以前，已采用蒸发或沉积的方法制备出了这类金属，但由于当时实验条件的限制，未能对其玻璃态本质及其性能作系统深入的研究。1960年，美国加州理工学院Duwez等首先用液态金属急冷的方法制备出第一块玻璃态$Au_{81}Si_{19}$合金，研究了它的结构和基本物理性质之后，玻璃态金属以及非晶态物理学的研究才开始受到工程界和科学界的高度重视和广泛兴趣。

玻璃态金属具有许多优异性能，集晶态金属与玻璃的许多特性于一体。玻璃态金属具有极高的抗拉强度和较好的韧性，良好的磁学性能和耐腐蚀性能等。玻璃态金属最突出的优点是综合性能好，如具有软磁性的玻璃态金属，同时又具有高的机械强度和韧性，这就使得玻璃态金属作为新一代的材料呈现出广阔的应用前景。

2.　结　构

玻璃态金属结构的主要特征是平移对称性的消失，

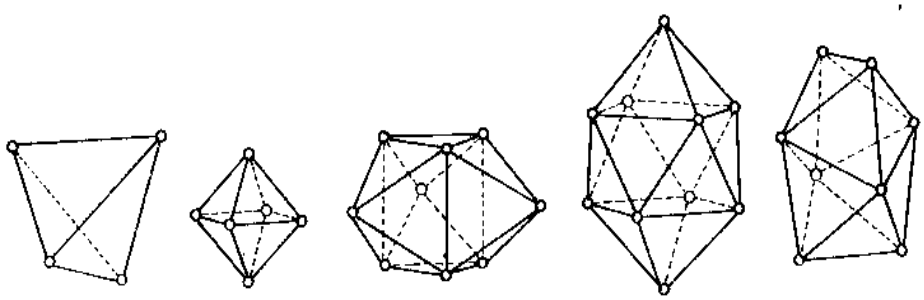


图1 Bernal 多面体

不具有晶态金属中存在的由单元晶胞组成的确定的周期性结构，原子仅仅在短程范围存在着某种短程有序。因此，对其结构的理论描述或精确实验测定都存在一定困难。至今，玻璃态金属结构的研究主要是以统计为基础的结构模型和原子分布函数的实验测定。

2.1. 结构模型

在研究玻璃态金属的早期，有人试图用微晶模型来描述玻璃态金属的结构。最初微晶模型是由 Valenkov 和 Porai-Koshits[2]对多原子系以及 Mott 和 Gurney[3]对单原子系提出的。该模型认为，无定形固体实际上是由无数含有几百个原子取向混乱的微晶及其周围的无序基体组成。但此模型未能对连接这些微晶的无序界面结构作清晰的描述，而且由微晶模型计算的干涉函数与实验结果相差很大[4,5]，因此现在很少采用。

在玻璃态金属结构研究中，应用最广泛的模型是硬球无规密堆模型，即 DRPHS 模型（dense random packing of hard spheres）。早在 1960 年，Bernal 首先用等径的钢球密堆模拟了单原子液体的结构[6]。基于玻璃态金属在某种程度上可被看作为"冻结"的液态，因而 Cohen 和 Turnbull 指出，DRPHS 模型可以用来模拟玻璃态金属的结构[7]。最早在实验室建造硬球无规密堆模型是将钢球装入橡皮球胎，并随意搓捏，再注入石蜡一类的物质固定钢球位置，然后测量各球心坐标。DRPHS 模型有一个明确的堆积密度上限，实验测量结果为 0.6366[8,9]，这大大低于密排晶体的堆积密度值 0.7405。从几何上考虑，无规密堆结构是由五种多面体组成，其中四面体占大多数。这五种多面体通常称为 Bernal 多面体（见图 1）。多面体的顶点为球心位置，其外表面是一些等边三角形。在连接填充空间时允许多面体各边长与理想值有少许偏离。图 2 给出 Finney[10]建造的由 7994 个原子组成的 DRPHS 模型得到的约化径向分布函数与实验值的比较[4]，发现二者大致符合，特别是反映出了第二峰劈裂这一玻璃态金属的主要结构特征。但是第二峰分裂的两个小峰在位置和相对强度上都与实验值相差较大。当用软球替代硬球后，这一问题被基本解决[11,12]。后来也有人用两种不同尺寸的球模拟由两种不同原子组成的玻璃态金属的结构[13]。在玻璃态金属结构模型研究中计算机模拟起着重要的作用[14~16]。

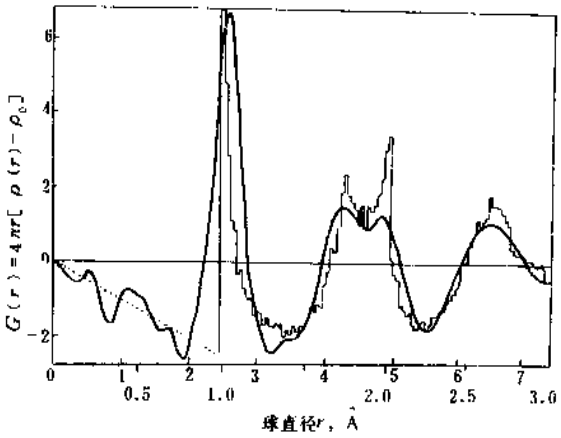


图 2 DRPHS 模型得到的约化径向分布函数与 a-$Ni_{76}P_{24}$实验值的比较（1Å＝0.1nm）

对于金属-类金属系玻璃态合金，许多实验表明，它们与对应的晶态合金有相似的化学短程序，即不同成分原子的短程相关性。因此，Gaskell[17]提出立体化学确定模型(stereochemically-defined models)，也称三棱柱堆积模型（trigonal prismatic packing models），简称 TPP 模型。该模型是以三棱柱为基本单元（图 3a），另一个三棱柱单元按图 3b 所示的方式堆积上去，这个新的三棱柱是以与最初的三棱柱共同边为轴旋转了 215.3°。这样随机选择旋转轴进行堆积，得到三棱柱单元的随机排列。唯一的限制是避免重叠和保持密集的结构。图 4 给出了实验数据与模型之间的比较，模型结果基本上与实验结果相符[18]。

2.2. 结构的实验测定

玻璃态金属的结构测定主要用 X 射线衍射、中子和电子衍射等方法。通过散射强度数据与原子分布函数之

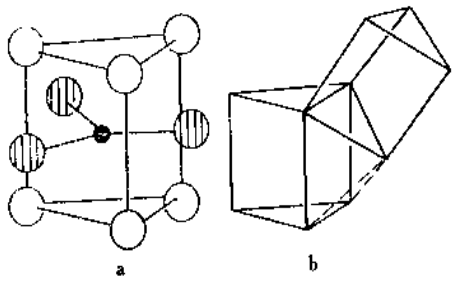


图3　Gaskell的TPP模型
a—过渡金属原子（大球）和类金属原子（小球）组成的三棱柱，类同晶态Fe_3C或Fe_3P结构；
b—两个棱柱的堆积

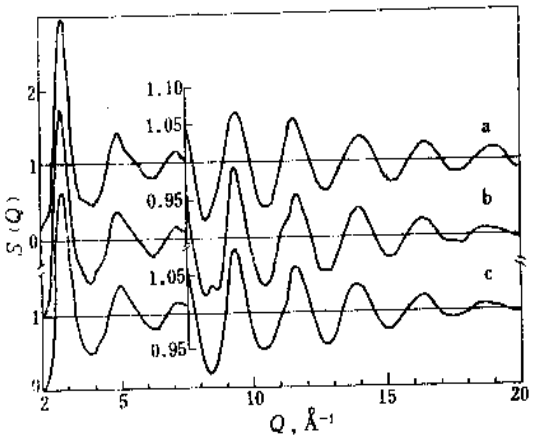


图4　a-$Pd_{80}Si_{20}$的结构因子$S(Q)$实验值(曲线a)以及球径分别为0.86和1.0nm的TPP模型$S(Q)$计算值(曲线b,c)(1Å=0.1nm)

间的关系，可以推断玻璃态金属的结构特征。各向同性的玻璃态金属的总干涉函数定义为：

$$I(S)=[I_a^{Coh}-((f^2)-(f)^2)]/(f)^2 \qquad (1)$$

$(f^2)=\sum_i C_i f_i^2$；$(f)^2=\left(\sum_i C_i f_i\right)^2$；$f_i$为i原子的散射因子；$I_a^{Coh}$为平均一个原子的相干散射强度。对$S[I(S)-1]$作傅里叶变换可获得总约化分布函数$G(r)$、总双体分布函数$g(r)$和总径向分布函数RDF$(r)$：

$$G(r)=\frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} S[I(S)-1]\sin Sr\,dS \qquad (2)$$

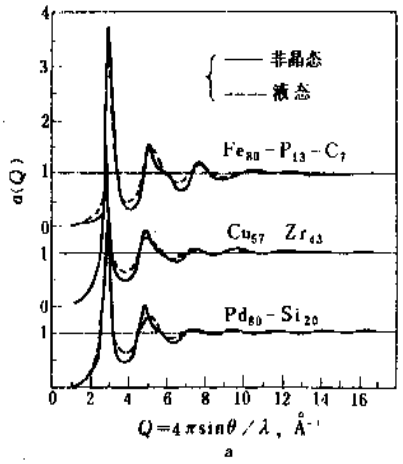
$$g(r)=\rho(r)/\rho_a=1+G(r)/(4\pi r\rho_a) \qquad (3)$$

$$\mathrm{RDF}(r)=4\pi r^2\rho(r)=4\pi r^2\rho_a+rG(r) \qquad (4)$$

式中　ρ_a——系统平均原子密度；
$\rho(r)$——距某一原子r处的原子密度；
S——衍射矢量，$S=4\pi\sin\theta/\lambda$。

由上述几个分布函数，可以得到有关玻璃态金属中原子分布情况的信息，从而统计地表征了玻璃态金属的结构。

图5所示为三种合金系在液态和玻璃态金属状态下的结构因子和双体分布函数[19]。除了玻璃态金属第二峰有一个肩以外，液态与玻璃态的分布函数十分相似，表



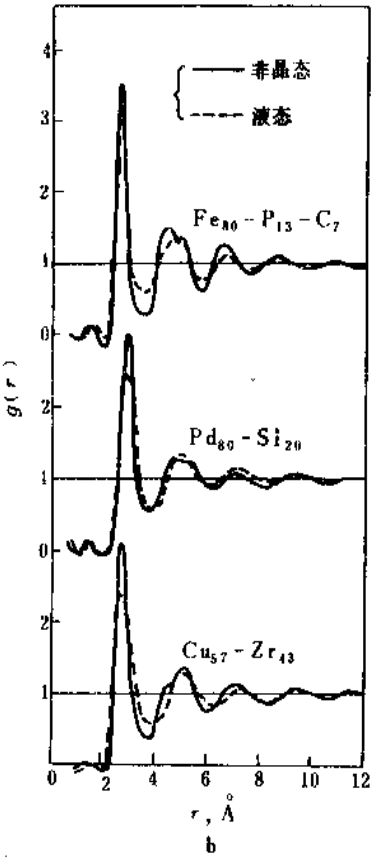


图5　三种合金的液态和玻璃态的结构因子(a)和双体分布函数(b)(1Å=0.1nm)

明两者具有类似的结构特征。但玻璃态金属的干涉函数和双体分布函数的第一个峰较液态的高且更尖锐，此外，这些曲线在大S处的波动也比液态大，这说明玻璃态金属的有序范围较液态的大。表1[20]给出了一些合金系双体分布函数第二峰、第三峰的峰位与第一峰峰位的比值。从表1可以看出，各种玻璃态金属的 r_2/r_1 值和 r_3/r_1 值都很接近，这反映出它们具有类似的结构。

为了进一步获得一种原子周围另一种原子的分布情况，人们常常通过偏干涉函数 $I_{ij}(S)$ 求得有关的偏分布函数。其中，偏双体分布函数 $g_{ij}(r)$ 表示离开i种原子 r 处找到j种原子的几率；偏径向分布函数 $RDF_{ij}(r)$ 表示离开i种原子 r 处的单位球壳内包含j种原子的数目。

图6[21]为玻璃态Fe-P合金的偏干涉函数(a)和偏双体分布函数(b)。表2给出了最近邻原子的一些结构信息。最重要的一个现象是类金属原子P—P之间的最近邻距离等于0.34nm，而晶体P的原子间距为0.22nm，这说明在玻璃态Fe-P合金中，P原子不可能占据最近邻位置，而位于金属Fe原子组成的四面体间隙位置上。由表2还可以看出，玻璃态Fe-P与晶态 Fe_3P 有类似的最近邻原子排列。

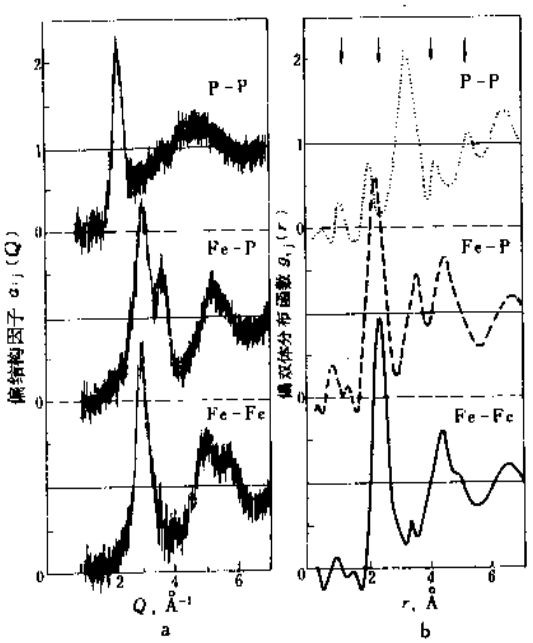


图6 玻璃态Fe-P合金的偏结构（1Å=0.1nm）

1970年，Bhatia和Thornton[22]提出了另一种偏干涉函数的定义及与总干涉函数的关系：

$$I(S)=\frac{\langle f\rangle^2}{\langle f^2\rangle}I_{NN}(S)+\frac{(f_i-f_j)^2}{\langle f^2\rangle}I_{CC}(S)+\frac{2\langle f\rangle(f_i-f_j)}{\langle f^2\rangle}I_{NC}(S) \quad (5)$$

式中，$I_{NN}(S)$ 和 $I_{CC}(S)$ 分别表示了原子数密度和浓度随

表1 双体分布函数中的峰位比

合金系	状态	r_2/r_1	r_3/r_1
$Pd_{80}Si_{20}$	非晶态	1.67	1.88
	液态	1.86	
$Cu_{57}Zr_{43}$	非晶态	1.70	1.89
	液态	1.87	
$Fe_{80}P_{13}C_7$	非晶态	1.66	1.92
	液态	1.86	
$Ni_{80}P_{20}$	非晶态	1.66	1.87
	液态	1.85	
$Fe_{75}P_{25}$	非晶态	1.67	1.90
	液态	1.87	
$Fe_{78}Si_{10}B_{12}$	非晶态	1.69	1.91
$Co_{78}Si_{10}B_{12}$		1.67	1.89
$Ni_{78}Si_{10}B_{12}$		1.66	1.89
$Fe_{32}Pd_{48}P_{20}$		1.66	1.91
$Fe_{44}Pd_{36}P_{20}$		1.68	1.90
$Ni_{32}Pd_{53}P_{15}$		1.65	1.91
$Ni_{53}Pd_{27}P_{20}$		1.67	1.90
$Mn_{95}P_{15}C_{10}$		1.70	1.93

表2 玻璃态 $Fe_{75}P_{25}$ 合金近邻原子的配位

	原点原子	Fe		P	
		r, Å	n(原子数)	r, Å	n(原子数)
非晶态Fe-P合金	Fe	2.61	10.4	2.38	2.6
	P	2.38	8.1	3.40	3.5
晶态 Fe_3P	Fe	2.68	10	2.34	3
	P	2.34	9	3.53	4

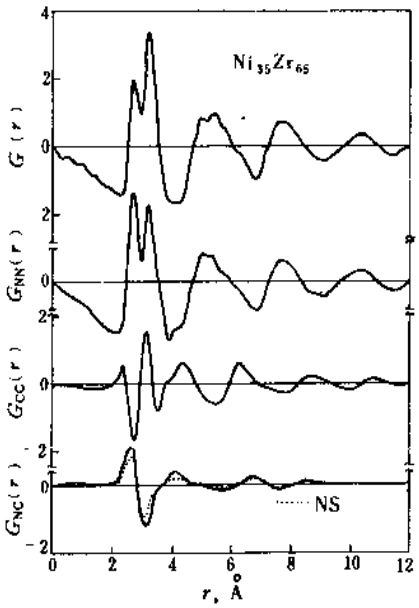


图7 玻璃态 $Ni_{35}Zr_{65}$ 合金的总约化原子分布函数 $G(r)$ 以及偏约化分布函数 $G_{NN}(r)$、$G_{NC}(r)$ 和 $G_{CC}(r)$（1Å=0.1nm）

距离增大而在平均值附近上下振荡产生的干涉函数，而 $I_{NC}(S)$ 是原子数密度起伏与浓度起伏交叉产生的干涉函数，它在零附近振荡。以上定义的偏干涉函数的一个主要优点是可以通过 $I_{CC}(S)$ 的傅里叶变换得到的约化浓度分布函数 $G_{CC}(r)$ 来研究玻璃态金属的化学短程有序。

图 7 显示了 $Ni_{35}Zr_{65}$ 合金的总约化分布函数 $G(r)$ 以及 Bhatia-Thornton 偏约化分布函数 $G_{NN}(r)$、$G_{NC}(r)$、$G_{CC}(r)$[23]。$G_{NN}(r)$ 曲线与 $G(r)$ 曲线类似，在 $r=0.268$ 和 0.320nm 处有一极大值。$G_{CC}(r)$ 在 $r=0.268$nm 处有一极小值，说明最近邻原子间趋向于不相同的配位，而 $r=0.31$nm 处的极大值则代表了相同原子对 Zr—Zr 之间的近邻距离。由三个偏约化分布函数求得 Ni 原子和 Zr 原子配位数分别为 11.6 和 13.8，以及 Warren-Cowley 短程有序参数 $\alpha=-0.04$，也表明在第一壳层异种原子配位的倾向。

3. 热稳定性

玻璃态金属处于热力学非平衡状态，在室温下就有向较稳定结构转变的倾向，在加热条件下，这一转变过程得到加速。玻璃态金属在低温退火下将发生结构弛豫，而在较高温度下则会发生晶化。这种转变过程与成分、原子尺寸、电负性、结合能、位形熵以及材料制备工艺等因素有关。

3.1. 结构弛豫

用焙体急冷的方法获得的玻璃态金属很大程度地保留了液态金属的结构特征，包括液态中存在的自由体积。在玻璃态金属中这种过剩自由体积类似于空位，但每个自由体积单元不仅仅是简单地存在于原子间的过剩空间，由于原子的错位，自由体积单元周围还存在有应变场。因此，类比于晶体中的晶格缺陷，自由体积可以称为非晶态固体中的结构缺陷。这种缺陷在退火过程中的湮灭称为玻璃态金属的结构弛豫。

玻璃态金属的结构弛豫可以用图 8 来说明。这个示意图表示形成玻璃的金属在冷却凝固过程中比体积与温度的关系。在普通冷却条件下，液态金属(L)在熔点(T_m)处就开始结晶(C)，并有体积的突变。而在快速冷却过程中，不会发生体积的突变。只是当系统冷却到玻璃转变温度时，才出现热膨胀系数的不连续变化。图中 T_{g1} 和 T_{g2} 分别为不同冷却速率下的玻璃转变温度，G_1 和 G_2 则表示不同速率下冷却所得到的玻璃态金属。由此可见，玻璃态金属的结构受冷却速率的影响，即冷得愈快，所得到的玻璃态金属(G_1)中的自由体积就愈大。在随后的退火过程中，玻璃态金属将发生结构弛豫，向低能态转变(图中虚线部分)。一般认为，结构弛豫过程包括较低温度下的原子局域重排和接近 T_g 下的原子协同重排。结构弛豫引起玻璃态金属的拓朴短程有序(TSRO)和化学短程有序(CSRO)的改变。这种改变直接影响了玻璃态金属的许多物理性质，如磁性[24]、居里温度[25,26]、弹性模量[27]、热导[28]、韧性[29,30]、电阻[31]等。

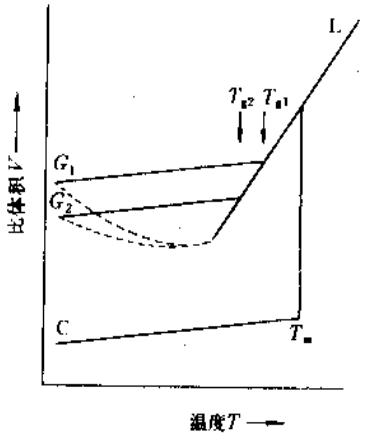


图 8　玻璃形成系的比体积与温度关系的示意图

玻璃态金属结构弛豫的动力学过程可以用 X 射线衍射[32]或能量色散 X 射线衍射(EDXD)方法[33]来研究。结果表明，结构弛豫增强了短程有序度，其过程与时间成对数关系。其它物理量的测量，如弹性模量[34]、应力[35]、内耗[36]、热焓[37]等也常被用来研究玻璃态金属在退火时的结构弛豫过程。

3.2. 晶　化

玻璃态金属的晶化过程可经过一个或几个亚稳态的中间相转变为稳定的晶态相，也可不经过中间相直接转变为稳定的晶态相。Köster 和 Herold[38]以玻璃态 Fe-B 合

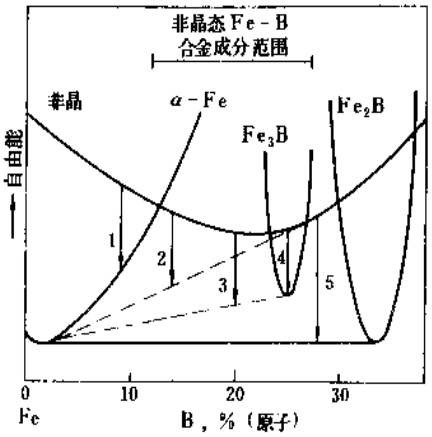


图 9　Fe-B 合金中各种相的自由能与成分关系的示意图
1—α-Fe 的多形型晶化；2—α-Fe 的初晶型晶化；
3—α-Fe+Fe_3B 的共晶型晶化；4—FeB 的多形型晶化；
5—α-Fe+Fe_2B 的共晶型晶化

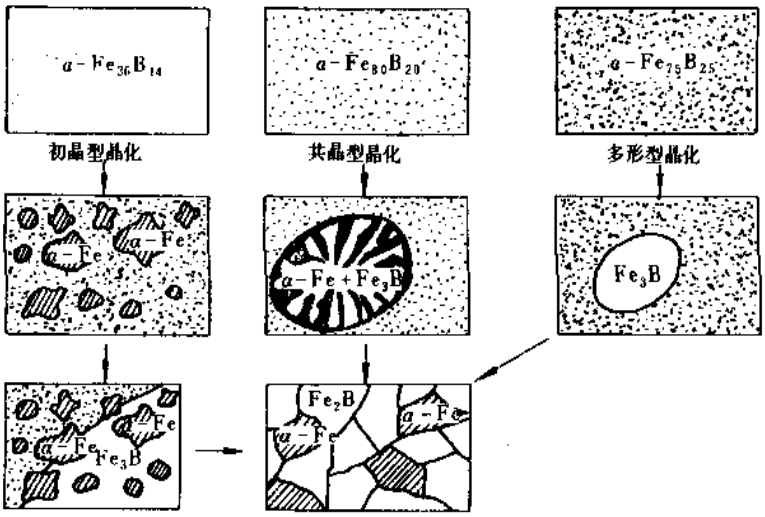


图 10 玻璃态 Fe-B 合金三种不同类型的晶化反应示意图

金为例(图 9 和图 10),将晶化反应分为三类:

(1) 多形型晶化 转变后得到的晶态相成分与玻璃态基体成分相同的一种晶化反应。

(2) 初晶型晶化 某一种成分的晶态相首先在玻璃态基体中形成核并长大,通过成分的扩散,然后形成其它晶态相。

(3) 共晶型晶化 两种晶态相类同于一般金属凝固中发生的共晶生长,也伴随有合金元素的扩散。

玻璃态金属转变动力学的研究表明,玻璃态金属的晶化也是一个形成核和长大的过程。相变动力学的一般理论[39]同样适用于玻璃态金属的晶化过程。转变过程通常用 Johnson-Mehl-Avrami 公式[40]来表示:

$$x(t)=1-\exp[-b(t-t_0)^n] \tag{6}$$

式中,$x(t)$ 是时间为 t 时的转变分数;t_0 为孕育时间;b 为动力学常数;指数 n ($=n_n+n_g$) 通常为 1.5~4,由转变方式而定。其中 n_n 表示成核率随时间的关系 ($0\geqslant n_n\geqslant 1$),$n_g$ 表示长大率随时间的关系 ($1.5\geqslant n_g\geqslant 3$)。整个晶化过程的激活能 E_x 可以用不同晶化分数与时间的关系或用速率常数与温度的关系来求得:

$$b=b_0\exp(E_x/KT) \tag{7}$$

在连续加热实验中,也可用 Kissinger[41]或 Ozawa[42]方法来求得。玻璃态金属晶化的表观激活能 E 值一般为 1~4eV[43]。然而,表观激活能包括了成核激活能 E_n 和长大激活能 E_g,它们的关系又可用下式[44]来表示:

$$E=(n_nE_n+n_gE_g)/n \tag{8}$$

值得指出的是,E_n 和 E_g 值的准确确定还需要通过用电镜微观结构观察,并对成核率和长大率的分别测定来求得[45]。

研究玻璃态金属晶化的实验方法很多,其中差示扫描量热法 (DSC) 是最常用的方法,它可用来测量晶化温度、晶化热焓以及晶化激活能等。X 射线衍射(见分析方法——X 射线衍射分析)和穆斯堡尔谱[46]也常被用于晶化相的鉴定。透射电镜 (TEM) 是研究晶化过程的直接方法,常被用来研究晶化相的形貌和结构,并可对晶化过程直接观察(见分析方法——透射电子显微分析)。配有扫描附件的扫描透射电镜 (STEM),辅以能谱分析 (EDX),还可以对晶化相和非晶母体的化学成分作原位测量。此外,其它物理量的测量,如弹性模量[47]、矫顽力[48]、饱和磁化强度[49]、电阻率[50]等也常被用来检测玻璃态金属的晶化过程。

4. 性 能

4.1. 力学性能

具有无序结构的玻璃态金属,由于不存在易于形变的晶格滑移面,因而强度高。其断裂强度 σ_f 可以接近理论值 ($\sigma_f\simeq E/50$),几乎与氧化物玻璃相当。而晶态金属的断裂强度通常为 $\sigma_f=E/10^5\sim E/10^2$。典型的玻璃态金属的抗张强度为 2~3GPa,最高可达 4.5GPa[51]。与氧化物玻璃不同的是,玻璃态金属在那么高的强度下仍表现出一定的韧性,能进行塑性变形。虽然拉伸时的伸长率通常小于 1%,但玻璃态金属轧制加工时,断面收缩率可达 15~20%。玻璃态金属的断裂是通过高度局域化的剪切形变方式进行的[52],在断口面上呈现某些粘性流变特征[53]。这种粘性流变的发生是由于裂纹尖端处的应力集

中降低了玻璃态金属的粘度[54]。粘性流变的存在表明了玻璃态金属具有一定的韧性，因为它对裂纹尖端的应力集中有一定的松弛作用[55]。玻璃态金属的断裂韧性比氧化物玻璃高2个数量级，与同屈服强度级的高强度钢的断裂韧性相当。然而，玻璃态金属的弹性模量一般比相应的晶态合金低20～30%[56,57]。大多数玻璃态金属在很低温度（～200℃）下就会发生蠕变[58]。玻璃态金属在较低温度下退火后，韧性会下降，发生回火脆性[29]。至于回火脆性的机制，一种观点认为，这种变脆现象归因于类金属原子P在回火过程中的偏聚，形成容易开裂的脆性层[59]；有的观点认为，回火脆性与结构弛豫过程中出现类同于相分离的局域结构和成分涨落有关[60]；有的则将变脆与d电子层充满程度联系起来，解释了d层较充满的Ni、Pd和Pt基玻璃态金属甚至在部分晶化状态下仍具有较好的韧性[61]。Davis[56]和Kimura[62]给出了关于玻璃态金属力学性质的详细综述。

4.2. 磁学性能

结构无序却呈现长程铁磁有序是玻璃态金属的一个重要特征。Gubanov[63]指出，材料的铁磁性只与原子最近邻的交互作用有关，而玻璃态金属的短程序结构在局域上与相应的晶态材料结构没有根本的差别。玻璃态金属具有良好的软磁性、较高的饱和磁感和磁导率、低的矫顽力以及零磁致伸缩等许多优异的磁学性质。表3给出了几种典型的玻璃态合金的磁学性质。

表3　几种典型的玻璃态合金的磁学性质

合　　金	B_s,T	T_c,℃	μ_{max} G/Oe×10^3	H_c,Oe
Metglas 2605CO ($Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$)	1.75	415	200	0.08
Metglas 2605 ($Fe_{80}B_{20}$)	1.57	374	320	0.04
Metglas 2605SC ($Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$)	1.57	415	300	0.08
Metglas 2605S ($Fe_{82}B_{16}Si_8$)	1.52	415	300	0.17
Metglas 2826 ($Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$)	0.75	250	800～1100	0.063～0.075
Metglas 2826MB ($Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$)	0.88	353	470	0.10

注：$1G=10^{-4}T$；$1Oe=(1000/4\pi)A/m$。

玻璃态磁性合金一般含有类金属，使得磁矩减少，因此其饱和磁感B_s通常小于相应的晶态合金，但有些玻璃态合金，如$Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$的饱和磁感B_s仍可高达1.75T。玻璃态磁性合金的居里温度T_c一般也较晶态的低，其中玻璃态$Fe_{58}Co_{20}Si_{10}B_{12}$合金的居里温度最高，约为825K[64]。玻璃态金属结构上的长程无序性应当反映在性能上的各向同性，但实际上许多玻璃态磁性合金中存在磁各向异性，如$Fe_xNi_{80-x}P_{14}B_6$合金的各向异性为200～600J/m^3[65]，与晶态材料相当。经过适当的退火处理，由于内应力消除，其磁各向异性可以变得很小，因此具有优良的软磁特性。玻璃态金属也具有类似于晶态合金的磁致伸缩现象，有些铁基玻璃态合金的饱和磁致伸缩常数λ_s高达4×10^{-5}，而钴基合金则低至-5×10^{-6}，通过调整成分，可以得到具有零磁致伸缩的玻璃态合金（另见磁性材料　3. 非晶态磁性材料）。

4.3. 电学性能

玻璃态金属与晶态金属相比，通常具有电阻大（室温电阻率一般为100～300μΩ·cm）、电阻温度系数小的特点，有些玻璃态金属的电阻温度系数为负值，电阻-温度曲线常出现极小值。玻璃态金属这种电学特性与其原子结构有关[66]。液态金属的Ziman理论可以用来定性地解释玻璃态金属的高电阻、低电阻温度系数的原因[67]。即将玻璃态金属的电阻与X衍射结构因子联系起来。而电阻极小现象，Tsuei等人[68]认为是属于一种近藤型效应（kondo-type effect），指出玻璃态金属的电阻与磁性有关。而Cochrane等人[69]则应用隧道模型来解释，认为极小现象是无定形结构的固有特征。有关玻璃态金属的电导，详见参考文献［70］。

有些玻璃态金属，如$La_{76}Au_{24}$、$(Mo_xRu_{1-x})_{80}P_{20}$等，还具有超导性[71,72]。超导转变温度$T_c$为1～9K。超导玻璃态金属的转变温度多数略高于相应的晶态超导体，且不太受合金成分波动的影响。超导玻璃态金属属于第Ⅱ类超导体，其上临界场通常很高，有的可达16MA/m（200kOe）（见超导材料）。

4.4. 化学性能

玻璃态金属的化学性质中最突出的是不少玻璃态金属，特别是含Cr的合金，具有极好的耐蚀性[73]。Cr含量大于8%（原子）的$Fe\text{-}CrP_{13}C_7$玻璃态合金的耐蚀性甚至优于18Cr-8Ni不锈钢。表4[74]给出了一些玻璃态合金与晶态不锈钢腐蚀速率的比较。玻璃态金属优异的耐蚀性归因于它的结构和成分的均匀性以及表面形成牢固的保护层。如Fe-Cr-P-C玻璃态金属表面形成$CrO_x(OH)_y$致密保护层[75]。在晶态合金中，这种保护层会被晶界或位错破坏，而玻璃态金属中并不存在这种缺陷，保护层不易受损，从而提高了耐蚀能力。不含Cr的铁基玻璃态金属的耐蚀性较差，加入Ni和P可改善其耐蚀性能。实验表明，玻璃态金属在一定条件下也发生氢脆，如在酸溶液中阴极极化会使玻璃态耐蚀合金$Fe_{49.5}Ni_{23}Cr_{7.5}P_{13}C_7$的断裂应力大大降低，这主要是氢脆造成的[76]。此外，有些玻璃态合金在化学和电化学反应中有催化作用，其作用机理尚待进一步搞清。

表 4 非晶态合金与晶态不锈钢在 10%$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶液中的腐蚀速率

试 样	腐蚀速率，mm/a	
	40℃	60℃
晶态不锈钢		
18Cr-8Ni	17.86	120.0
	17.64	120.0
17Cr-14Ni-2.5Mo		27.47
		31.01
非晶态合金		
Fe 8Cr-13P-7C		0.0000
		0.0000
Fe-10Cr-13P-7C	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000
Fe-10Cr-5Ni-13P-7C	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000

5. 形成和制备方法

5.1. 形 成

5.1.1. 形成条件

不同物质形成玻璃态的难易程度相差很大。普通氧化物可以在很慢的冷却速率（~1K/min）下形成玻璃态。除个别合金系，如 Pd-Cu-Si 可以在冷却速率为 10^2K/s 条件下形成玻璃态外，通常形成玻璃态金属的冷却速率需要大于 10^6K/s。而纯金属（含少量杂质）形成玻璃态所需的冷却速率至少要大于 10^{10}K/s[77]。人们常把形成玻璃态的难易程度称为玻璃形成倾向，即 GFT（glass forming tendency）或玻璃形成能力，即 GFA（glass forming ability）。

对合金的形成玻璃态的能力已提出多种不同的判据，如结构、动力学、热力学判据等。各种判据都有一适用范围。Polk 和 Giessen[78]认为，原子尺寸差是最主要的因素，提出形成玻璃态的必要条件是组成合金的两种元素原子半径比 r_1/r_2 必须小于 0.88 或大于 1.12。Marcus 和 Turnbull[79]提出，玻璃态形成能力和实际溶液的液相线与理想溶液的负偏差有关。而有的研究结果表明，对于金属-金属型合金，玻璃态容易在与理想体积有大的负偏差的成分上形成[80,81]。Sommer[82]提出的短程有序判据，则认为不少玻璃态金属存在着化学短程有序，而这种短程序的原子团成分与某一晶态化合物相近的玻璃态金属易发生晶化，玻璃态形成能力也差。Nagel 和 Tauc[83]将玻璃态形成能力与玻璃态金属中导电电子特性联系起来，提出满足 $2k_F=K_P$ 条件的玻璃态金属相对比较稳定（k_F 为费密波矢，K_P 为结构因子的第一峰位）。Buschow[84]则提出空洞形成热焓（hole formation enthalpy）判据，认为高的热焓表明空洞浓度低，即玻璃态的粘度高，不易晶化。Turnbull[85]最先把经典的成核理论运用于玻璃态的形成，指出形成玻璃态的动力学条件是要求在冷却过程中避免有均匀的晶核出现。Uhlman[86]和 Davies[87]在相变动力学成核长大理论基础上，运用 Johnson-Mehl 处理方法，对玻璃态形成的临界冷却速率作了估算，并建立了临界冷却速率 R_c 与约化玻璃转变温度 T_{rg}的关系（见图 11）。这个约化玻璃转变温度为玻璃转变温度与合金液相线温度之比，即 $T_{rg}=T_g/T_f$。可见，当 T_{rg}从 0.3 增至 0.6，R_c 则从 10^8K/s 降至 10^2K/s。因此 T_{rg}愈大，R_c 愈小，就愈容易形成玻璃态。

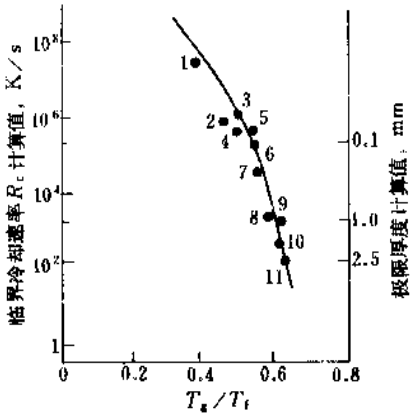


图 11 形成玻璃态的临界冷却速率 R_c 和玻璃态金属条带极限厚度与 T_g/T_f 的关系

1—$Fe_{80}B_{11}$；2—$Au_{78}Ge_{14}Si_6$；3—$Fe_{83}B_{17}$；4—$Fe_{41.5}Ni_{41.5}B_{17}$；5—$Co_{75}Si_{15}B_{10}$；6—$Fe_{79}Si_{10}B_{11}$；7—$Fe_{80}P_{13}C_7$；8—$Pd_{82}Si_{18}$；9—$Ni_{63}Nb_{37}$；10—$Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$；11—$Pd_{40}Ni_{40}Si_{20}$

近几年来发展的固态反应非晶化形成玻璃态金属主要是在较低温度下退火，通过 nm 量级层厚的界面反应来实现的。其形成玻璃态的热力学条件是两种元素具有大的负混合热焓；一种原子在另一种原子中快扩散。在动力学上，退火温度控制得足够低，抑制了任何晶态相的形成。

离子束轰击工艺也可认为是固态反应非晶化的方法之一。其形成机制主要可用能峰模型（energy spike model）和损伤稳定化或损伤累积模型（damage stabilization 或 damage accumulation model）来解释。能峰模型是将碰撞级联过程看作是一种热气体的急冷。据估算，其冷却速率可达 10^{14}K/s。损伤累积模型则把离子束轰击引起的无序积累起来成为晶格缺陷的累积，直至晶格周期性消失而形成非晶态。固态反应非晶化的热力学和动力学问题详见参考文献［88］和［89］。

5.1.2. 成　分

表5[90]给出用熔体急冷法形成玻璃态金属的合金系分类。其中最主要的是金属-类金属系（第1类）和二元过渡金属系（第2类）。金属-类金属系一般形成玻璃态的成分范围比较窄［～10%（原子）］，而多数二元过渡金属系通常可形成玻璃态的成分范围较宽［～35%（原子）］，但是在更高的冷却速率（$>10^{10}$K/s）下，或用其它方法制备玻璃态金属，可形成玻璃态的成分范围更宽。

表5　形成玻璃态金属的合金系分类

类　别	有代表性的合金系	典型成分范围%（原子）
1. T^2或贵金属＋类金属	Au-Si，Pd-Si，Co-P，Fe-B，Fe-P C，Fe-Ni-P-B，Mo-Ru-Si，Ni-B-Si	15～25类金属
2. T^1+T^2（或Cu）	Zr-Cu，Zr-Ni，Y-Cu，Ti-Ni，Nb-Ni，Ta-Ni，Ta-Ir	≤30～65Cu或T^2
3. A＋B	Mg-Zn，Ca-Mg，Mg-Ca	
4. T^1＋A	(Ti，Zr)-Be	20～60 Be
5. 铜系金属＋T^1	U-V，U-Gr	20～40T^1

注：A—Li、Mg族；B—Cu、Zn、Al族；T^1—Sc、Ti、V族过渡金属；T^2—Mn、Fe、Co、Ni族过渡金属。

5.2. 制备方法

5.2.1. 液态金属快速凝固

液态金属快速凝固是制备玻璃态金属的主要方法，其基本原理是将一薄层液态金属紧贴在导热性良好的金属基底上来达到高的冷却速率（10^4～10^7K/s）。要满足这样高速冷却条件，一般只能获得厚度为几十μm的薄片或薄带。该法冷却速率取决于液态金属与金属基底之间热交换的好坏、液态金属层的厚度及其导热性。

1960年，Duwez等人首先用喷枪法（一种用脉冲气流将金属液滴喷射到铜底板的方法）制备出玻璃态Au-Si合金[91]。其后，Pietrokowsky于1963年采用锤砧法也制备出玻璃态金属[92]。这两种方法都只能得到不规则形状的薄片试样，当时仅能对其结构和某些物理性质作一般性的研究。从工程应用出发，则要求制造出连续的规则形状的条带。Pond和Maddin[93]于1967年发展了一种称为熔体纺丝法或称单辊法的制备工艺，获得了连续的条带。为进一步改善熔体与基底之间的接触，改善导热条件和提高冷却速率，不久又发展了转鼓法。1970年，Chen和Miller[94]以及Babic[95]分别用双辊法制备出了厚度均匀、连续的玻璃态金属条带。Maringer和Mobley于1974年发展了一种熔体沾取法，用这种方法可以制备玻璃态金属丝材。以上是快速凝固工艺制备玻璃态金属的几种主要方法，其原理如图12所示。其中单辊法工艺比较成熟，目前已形成规模生产，如美国联合公司玻璃态金属年产量达数百吨，日本、德国和中国的有关单位也有一定的生产能力。其它急冷制备方法还有很多，如自由喷射熔体纺丝法[96]、等离子喷涂法[97]、雾化法（超声气体雾化，离心雾化）[98]以及激光上釉表面处理[99]等，但这些方法尚属试验阶段，未形成规模生产。

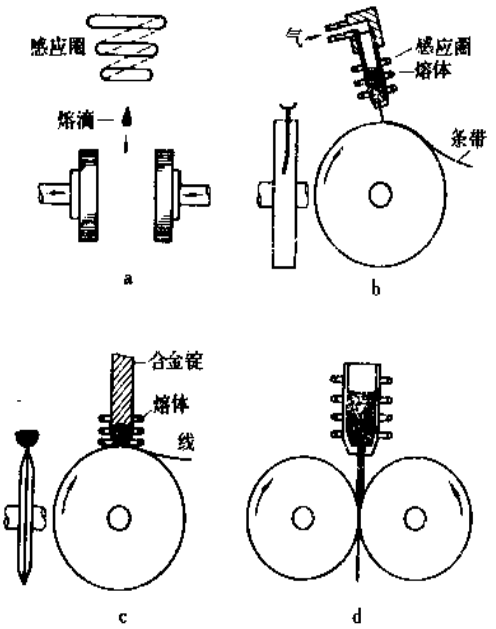


图12　制备玻璃态金属的几种急冷方法的原理示意图
a—锤砧法（双活塞法）；b—熔体纺丝法（单辊法）；
c—熔体沾取法；d—双辊法

5.2.2. 原子沉积

玻璃态金属也可以采用原子沉积的方法来获得。这类方法包括电沉积、化学沉积、蒸气凝聚以及离子溅射等。事实上，原子沉积方法比液态金属急冷法出现得早，Kramer[100,101]早在30年代就采用蒸气沉积法制备出玻璃态金属。其后，Brenner等人[102]采用电沉积方法制备出了非晶态镍-磷合金。蒸气凝聚和离子溅射在原理上都是将合金以原子形式凝聚在液氦或液氮冷却的基底上，低温的条件使沉积上的原子的表面动性减小，从而获得由一个个原子随机堆积成的玻璃态金属薄膜。这种方法的冷却速率比熔体急冷法高，可达10^8～10^{10}K/s。有些合金系用熔体急冷法难以得到玻璃态，而采用这种凝聚方法

可以获得，如 Cu-Ag、Co-Au[103]、Au-Ni[104]、Pd-Au[105]和 Fe-Si[106]等。这类方法适合于玻璃态功能薄膜的制备。

5.2.3. 固态反应

固态反应非晶化是获得玻璃态金属的又一类新方法，主要有金属合金的通氢反应、多层调制膜的扩散反应和机械合金化，也包括离子注入和离子束混合等工艺。

1983 年，Yeh 等人[107]首先将面心立方的 $Zr_{0.75}Rh_{0.25}$ 晶态合金在低温（~200℃）下进行通氢反应，制备出第一块非晶态的金属氢化物（$Zr_{0.75}Rh_{0.25}$）$H_{1.4}$。几乎同时，Schwarz 和 Johnson[108]将 La 和 Au 的多层调制膜通过等温退火，形成非晶态合金。Koch 则用机械合金化方法，即用高能球磨机将晶态 Ni 粉和 Nb 粉进行混合，获得了 $Ni_{60}Nb_{40}$的玻璃态合金[109]。此外，玻璃态金属也可采用离子注入和离子束混合来获得。由于离子束轰击可产生极高的冷却速率，甚至那些在熔态下不互溶的合金系（如 Ta 和 W 在 Cu 中[110,111]）都可用离子注入获得玻璃态合金。离子束混合则是将两种不同金属的多层调制膜采用高能离子束混合而得到玻璃态金属。

6. 应 用

由于玻璃态金属具有极高的强度，早期的应用研究首先是考虑用于机械结构方面，如轮胎帘布的加强带、刮胡须刀片等。1974 年 Graham 发现玻璃态金属具有软磁性后，玻璃态金属的研究和应用便得到了重视[112]。1976 年发表了第一个应用试验结果，即用 $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ 玻璃态金属条带编织的帘布做磁屏蔽，其性能优于玻莫合金[113]。同年，用玻璃态金属 $Fe_{80}P_{13}C_7$ 和 $Fe_{78}Si_{10}B_{12}$做的声衰延迟线也获得了较好的效果[114]。目前已能生产宽度达 200mm 的玻璃态金属带材，并广泛用于制造各类器件。图 13 给出玻璃态金属的应用范围。

6.1. 磁性元件

玻璃态金属应用最广泛的是制作具有软磁性的器件。铁基玻璃态金属的铁损小，仅为取向硅钢片的 1/3~1/4，用它替代硅钢片来制造配电变压器，可显著提高变压器的效率[115]，这对节省能源具有很大的经济意义，值得大力研究和开发，也是电力工业中重大技术革新的课题。目前，用玻璃态金属制作铁芯的 25kV·A 配电变压器已得到了应用，更大容量的变压器也正投入试运行。但是，当前玻璃态金属价格偏高，降低成本仍然是玻璃态金属能否取代硅钢的一个关键。玻璃态金属不仅磁导率高，而且屈服强度也高，是理想的替代玻莫合金用作磁屏蔽的材料[116,117]，克服了玻莫合金由于强度低易形变而造成磁导率下降的缺点。具有高磁导率、高硬度的玻璃态金属已被用来制造录音和录像磁头[118]，其性能优于 Sendust 合金，且耐磨性好、寿命长。玻璃态金属具有高电阻的特性，适用于制造精密电阻，高强度低温加热元件或抗辐照低温热电偶[119]。玻璃态金属还在磁放大器、开关型电源、磁性传感器和换能器等许多方面得到了应用[120]。

6.2. 玻璃态弹性合金

目前玻璃态弹性合金的应用尚处于试验阶段，应用效果较好的有以下几种。

（1）应变传感器　铁基玻璃态铁磁条带具有优异的弹性、线性的磁机械特性，高的温度稳定性和最高工作温度，这些特性正好适应于应变传感器。图 14 给出玻璃

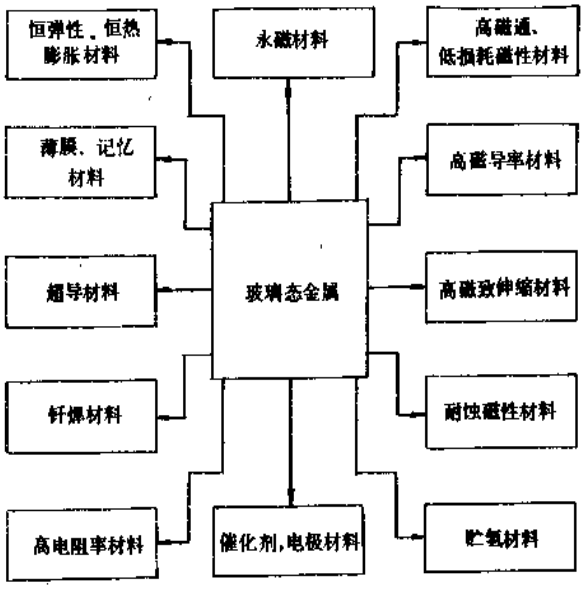


图 13　玻璃态金属的应用范围

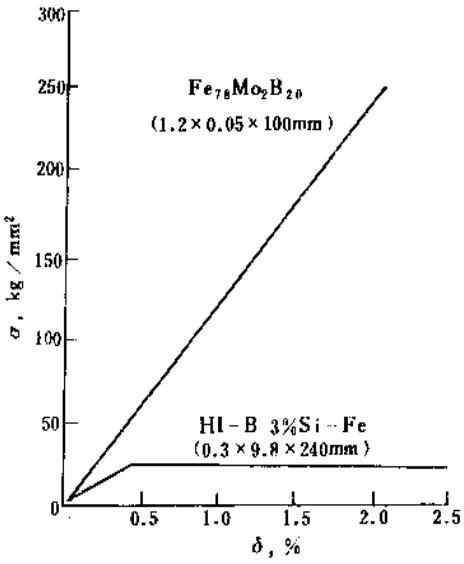


图 14　$Fe_{78}Mo_2B_{20}$条带和 3%Si-Fe 片应力-应变图

表6 几种商业用玻璃态钎焊合金

牌号	成分,%(重量)						钎焊温度,℃
	Cr	B	Si	Fe	C	P	
BNi 1a	13.0~15.0	2.75~3.50	4.0~5.0	4.0~5.0	0.06	0.02	1175
BNi-2	6.0~8.0	2.75~3.50	4.0~5.0	2.5~3.5	0.06	0.02	1040
BNi 3		2.75~3.50	4.0~5.0	0.5	0.06	0.02	1040
BNi 6					0.10	10~12	980

态金属 $Fe_{16}Mo_7B_{20}$ 条带和3%Si-Fe多晶片的应力(σ)-应变(δ)图。

(2) 超声延迟线 一些铁基玻璃态金属具有适于制作超声延迟线的优异特性。实用超声延迟线要求延迟时间的温度系数 t 尽可能地小，即

$$t=\frac{1}{2}(a+e)$$

式中 a——热膨胀系数；

e——弹性模量温度系数。

玻璃态Fe-B合金具有因瓦效应，其 a 值较小，且具有低 e 值的埃林瓦性质，因此Fe-B合金的 t 值很小，适于制作超声延迟线。日本白江等人[121]还研究了不同材料超声延迟线的声波衰减特性。

(3) 扬声器用振动板 为了提高输出音压，要求振动板材料具有低密度、耐冲击、耐腐蚀、高强度等性能，钛基玻璃态金属如 $Ti_{50}Nb_{35}Si_{15}$ 即具有这些特性，是制作振动板的理想材料。

6.3. 其它应用

(1) 钎焊材料 玻璃态金属还是极好的钎焊材料，韧性好的玻璃态金属薄片可以根据焊口剪切成各种形状，克服了传统焊材中粘接剂对焊接接口的沾污，保证了焊接质量[122]。如镍基玻璃态钎焊合金可用于不锈钢和耐热合金受力部件的焊接，在航空航天及核工业等方面得到了应用。目前玻璃态钎焊合金已系列化，表6列出几种典型的商业用玻璃态钎焊合金的成分。

(2) 安全刮须刀片 在玻璃态铁基或铁镍基合金中添加铬、钴、钛、钒、钼、钨和锰等可以获得具有高硬度、高强度、耐腐蚀性好的锋利刮须刀片。玻璃态合金刀片，特别是含铬的玻璃态合金刀片，其耐久性为普通铬钢的2~3倍。中国研制的玻璃态保安刮须刀片，其硬度(HV)大于960，耐蚀性也比普通铬钢好，使用寿命达到了普通铬钢的水平。

(3) 微晶纤维与薄片 掺入<1%玻璃态金属条带，可极大地提高水泥和混凝土的强度[123]。增加水泥及耐火材料用的纤维，其最佳尺寸为：截面积0.1~0.4mm²，长度20~40mm。用急冷的方法可以很容易地大量制造这种短纤维。对于高炉及反应堆来说，钢纤维能使可浇注的耐火材料更能经受热的和机械的反复冲击，将使用寿命提高1~2倍。

将直径80μm、长3mm的铝纤维以8%的体积比弥散在聚合物中，可以提供足够的电导率，可做一般家庭用的导线，这种纤维和薄片还可以作为便宜的填料混在塑料中，从而可以降低材料成本。

(4) 催化剂 某些玻璃态金属具有催化性能，可用作化学反应的催化剂，例如玻璃态合金 $Fe_{91}Zr_9$[124]、$Ni_{36}Zr_{64}$[125]、$Cu_{64}Zr_{36}$[126]分别在合成氨、乙烯和异戊二烯加氢反应中用作催化剂，其转化率比晶态合金高一个数量级以上。因此，可以认为，玻璃态合金作为新型催化剂在化学工业上应用是很有前景的。目前这方面的工作主要处在实验室研究阶段，少数也开始了工业性的试验。此外，玻璃态Pd-Si合金可替代金属钯用作氯化钠电解液中阳极材料[127]。有关玻璃态金属的生产和应用，参阅基本参考文献[6]。

参考文献

[1] Bagley, B. G., Chen, H. S., Turnbull, D., *Mater. Res. Bull.*, **3**, 159(1968).

[2] Valenkov, N., Porai Koshits, E., *Z. Krist.*, **95**, 195(1937).

[3] Mott, N. F., Gurney, R. W., *Rep. Prog. Phys.*, **5**, 46(1938).

[4] Cargill III, G. S., *J. Appl. Phys.*, **41**(12), 2248(1970).

[5] Wagner, C. N. J., Light, T. B., Holland, N. C., Lukens, W. E., *J. Appl. Phys.*, **39**, 3690(1968).

[6] Bernal, J. D., *Nature*, **185**, 68(1960).

[7] Cohen, M. H., Turnbull, D., *Nature*, **203**, 964(1964).

[8] Finney, J. L., *Proc. Roy. Soc.*, Ser. A, **319**, 479(1970).

[9] Scott, G. D., Kilgour, D. M., *J. Phys. D*, **2**, 863(1969).

[10] Finney, J. L., *Proc. Roy. Soc.*, **A319**, 479(1970).

[11] Finney, J. L., *Nature*, **266**, 309(1977).

[12] Barker, J. A., Finney, J. L., Hoare, M. R., *Nature*, **257**, 120(1975).

[13] Cargill III, G. S., Kirkpatrick, S., *American Inst. Phys. Conf. Proc.*, **31**, 339(1976).

[14] Lancon, F., Billard, L., Laugier, J., Chamberod, A., *J. Phys.*, **F 12**, 259(1982).

[15] Gaskell, P. H. (ed.), "The Structure of Non-Crystalline

Materials", p. 191, Taylor & Francis, London, 1977.

[16] Abraham, F. F., *J. Chem. Phys.*, **72**, 359(1980).

[17] Gaskell, P. H., *J. Non-Cryst. Solids*, **32**, 207(1979).

[18] Gaskell, P. H., in Back, H., Guntherodt, H. J. (eds), "Glassy Metals II", p. 5, Springer, Berlin, 1983.

[19] Waseda, Y., Okasaki, H., Masumoto, T., *J. Mater. Sci.*, **12**, 1927(1977).

[20] Waseda, Y., "The Structure of Non-Crystalline Materials", p. 92, McGraw-Hill, New York, 1980.

[21] Waseda, Y., Okasaki, H., Masumoto, T., *Sci. Rep. Res. Ins. Tohoku Univ.*, **26A**, 202(1977).

[22] Bhatia, A. B., Thornton, D. E., *Phys. Rev.*, **B2**, 3004 (1970).

[23] Wagner, C. N. J., Lee, D., *J. de Physique*, **41**, C8-242 (1980).

[24] Luborsky, F. E., "American Institute of Physics Conf. Proc.", **29**, 209(1976).

[25] Chen, H. S., Sherwood, R. C., Leamy, H. J., Gyorgy, E. M., *IEEE Trans, Magn.*, **MAG-12**, 933(1976).

[26] Liebermann, H. H., Graham, C. D., Flanders, P. J., *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-13**, 1541(1977).

[27] Chen, H. S., *J. Appl. Phys.*, **49**, 3289(1978).

[28] Matey, J. R., Anderson, A. C., *J. Non-Cryst. Solids*, **23**, 129(1977).

[29] Luborsky, F. E., Walter, J. L., *J. Appl. Phys.*, **47**, 3648 (1976).

[30] Willims, R. S., Egami, T., in Cantor, B. (ed.), "Rapidly Queched Metals" (RQ3), p. 214, Metals Society, London, 1978.

[31] Marcus, M., *Acta. Met.*, **27**, 879(1979).

[32] Waseda, Y., Okazaki, H., Masumoto, T., *J. Mat. Sci.*, **12**, 927(1977).

[33] Egami, T., *J. Mat. Sci.*, **13**, 2587(1978).

[34] Kursumovic, A., Scott, M. G., *Scripta. Met.*, **14**, 1245 (1980).

[35] Williams, R. S., Egami, T., *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-12**, 927(1976).

[36] Chen, H. S., Leamy, H. J., Barmatz, M., *J. Non-Cryst. Solids*, **5**, 444(1971).

[37] Chen, H. S., Coleman, E., *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 245(1976).

[38] Koster, U., Herold, U., in Guntherodt, H. J., Beck, H. (eds), "Glassy Metals I", p. 255, Springer, Berlin, 1981.

[39] Christian, J. W., "The Theory of Transformations in Metals and Alloys", p. 525, Pergamon, Oxford, 1965.

[40] Burke, J., "The Kinetics of Phase Transformations in Metals", p. 160, Pergamon, London, 1965.

[41] Kissinger, H. E., *Analyt. Chem.*, **29**, 1702(1957).

[42] Ozawa, T., *J. Therm. Anal.*, **2**, 301(1970).

[43] Luborsky, F. E., *Mat. Sci. Eng.*, **28**, 139(1977).

[44] Ranganathan, S., Von Heimendahl, M., *J. Mater. Sci.*, **16**, 240(1981).

[45] Scott, M. G., Gregan, G., Dong, Y. D., in Masumoto, T., Suzuki, K. (eds), "Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals" (RQ4), p. 671, Japan Inst. of Metals, Sendai, 1982.

[46] Kemeny, T., Vincze, I., Fogarassy, B., Arajs, S., in Cantor, B. (ed.), "Rapidly Quenched Metals" (RQ3), p. 291, Metals Seciety, London, 1978.

[47] Kursumovic, A., Scott, M. G., *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 620(1980).

[48] Swartz, R. C., Kossowsky, R., Haugh, J. J., Krause, R. F., *J. Appl. Phys.*, **52**, 3324(1981).

[49] Luborsky, F. E., *Mater. Sci. Eng.*, **28**, 139(1977).

[50] He Yizhen, Li XiaoGuang, Sha jian, Dong Yuanda, *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 836(1988).

[51] US 4140525(1979), Ray, R.

[52] Chen, H. S., Wang, T. T., *J. Appl. Phys.*, **41**, 5338 (1970).

[53] Leamy, H. J., Chen, H. S., Wang, T. T., *Met. Trans.*, **3**, 699(1972).

[54] Spaepen, F., *Acta. Met.*, **25**, 407(1977).

[55] Argon, A. S., Salama, M., *Mat. Sci. Eng.*, **23**, 219 (1976).

[56] Davis, L. A., in Leamy, H. J., Gilman, J. J. (eds), "Metallic Glasses", p. 190, ASM. Metals Park, OH, 1978.

[57] Masumoto, T., Maddin, R., *Acta. Met.*, **19**, 725(1971).

[58] Maddin, R., Masumoto, T., *Mat. Sci. Eng.*, **9**, 153(1972).

[59] Davis, L. A., Ray, R., Chou, C. P., O'Hanley, R. C., *Scr. Metall.*, **10**, 541(1976).

[60] Chen, H. S., *Scr. Metall.*, **11**, 367(1977).

[61] Chou, P. C. P., Spaepen, F., *Acta Metall.*, **23**, 609(1975).

[62] Kimura, H., Masumoto, T., in Luborsky, F. E. (ed.), "Amorphous Metallic Alloys", p. 187, Butterworths, London, 1983.

[63] Gubanov, A. I., *Sov. Phys. Solid St.*, **2**, 468(1960).

[64] Fujimori, H., Morita, H., Obi, Y., Ohta, S., in Levy, R. A., Hasegawa, R. (eds), "Amorphous Magnetism II", p. 393, Plenum Press, New York, 1977.

[65] Luborsky, F. E., Walter, J. L., *IEEE Trans., Magn.*, **MAG-13**, 1635(1977).

[66] Nagal, S. R., *Phys. Rev.* **B16**, 1694(1977).

[67] Faber, T. E., in Ziman, J. M. (ed.), "The Physics of Metals", vol. 1, p. 282, Cambridge University Press, Cambridge, Eng., 1969.

[68] Tsuei, C. C., Hasegawa, R., *Solid St. Commun.*, **7**, 1581 (1969).

[69] Cochrane, R. W., Harris, R., Strom-Olsen, J. O., Zuckerman, M. J., *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 676(1975).

[70] Cote, P. J., Meisel, L. V., in Guntherodt, H. J., Beck, H. (eds), "Glassy Metals I", p. 141, Springer, Berlin, 1981.

[71] Johnson. ,W. L. ,Poon,S. J. ,Duwez,P. ,*Phys. Rev.* ,**B11**, 150(1975).

[72] Johnson,W. L. ,Poon,S. J. ,*J. Appl. Phys.* ,**46**,1787 (1975).

[73] Masumoto,T. ,Hashimoto,K. ,Naka,M. ,in Cantor, B. (ed.),"Rapidly Quenched Metals"(RQ3),p. 435,Metals Society,London,1978.

[74] 何圣静、高莉如,《非晶态材料及其应用》,103页,机械工业出版社,北京,1987年。

[75] Asami,K. ,Hashimoto,K. ,Masumoto,T. ,Shimodaira,S. , *Corrosion Sci.* ,**16**,909(1976).

[76] Kawashima,A. ,Hashimoto,K. ,Masumoto,T. ,*Corrosion Science*,**16**,935(1976).

[77] Davies,H. A. ,Aucote,J. ,Hull,J. B. ,*Nature Phys. Sci.* , **246**,13~14(1973).

[78] Polk,D. E. ,Giessen,B. C. ,in Leamy,H. J. ,Gilman,J. J. (eds),"Metallic Glasses",p. 1,ASM. Metals Park,OH, 1978.

[79] Marcus,M. ,Turnbull,D. ,*Mater. Sci. Eng.* ,**23**,211(1976).

[80] Ramachandrarao,P. ,*Metallkunde,Z.* ,**71**,172(1980).

[81] Dong,Y. D. ,Gregan,G. ,Scott,M. G. ,*J. Noncryst. Solids*, **43**,403(1981).

[82] Sommer,F. ,in Masumoto,T. ,Suzuki,K. (eds),"Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals"(RQ4),p. 209, Japan Inst. of Metals,Sendai,1982.

[83] Nagel,S. R. ,Tauc,J. ,*Solid State Commun.* ,**22**,129(1977).

[84] Buschow,K. H. J. ,*Solid State Commun.* ,**43**,171(1982).

[85] Turnbull,D. ,*Contemp. Phys.* ,**10**,473(1969).

[86] Uhlmann,D. R. ,*J. Noncryst. Solids.* ,**7**,337(1971).

[87] Davies,H. A. ,*Phys. Chem. Glasses*,**17**,159(1976).

[88] Johnson,W. L. ,*Progress in Materials Science*,**30**,81 (1986).

[89] Samwer,K. ,*Physics Reports*,**161**(1),1~14(1988).

[90] Cahn,R. W. ,*Contemp. Phys.* ,**21**(1),43(1980).

[91] Duwez,P. ,Willens,R. H. ,Klement,W. ,*Nature*,**187**, 869(1960).

[92] Pietrowsky,P. ,*Rev. Sci. Instrum.* ,**41**,1037(1963).

[93] Pond,R. ,Maddin,R. ,*Trans. Metall. Soc. AIME*,**245**, 407(1967).

[94] Chen,H. S. ,Miller,C. E. ,*Rev. Sci. Instrum*,**41**,1237 (1970).

[95] Babic,E. ,Girt,E. ,Krsnik,R. ,Leontic,B. ,*J. Phys. E:Sci. Instrum.* ,**3**,1014(1970).

[96] Mottern,J. W. ,Privott,W. J. (eds),"1978 Spinning wire from Molten Metal A. I. Ch. E. Symp. Series,**74**, No. 180",Amer. Inst. Chem. Engre. ,New York,1978.

[97] Moss,M. ,Smith,D. L. ,Lefever,R. A. ,*Appl. Phys. Lett.* , **5**,120(1964).

[98] Grant,N. J. ,in Mehrabian,R. et al(eds),"Rapid Solidification Processing",p. 230,Claitor's,Baton Rouge, LA,1978.

[99] Laridjani,M. ,Ramachandrarao,P. ,Cahn,R. W. , *J. Mater. Sci.* ,**7**,627(1972).

[100] Kramer,J. ,*Ann. Phys.* ,**19**,37(1934).

[101] Kramer,J. ,*Z. Phys.* ,**106**,675(1937).

[102] Brenner,A. ,Couch,E. E. ,Williams,E. K. ,*J. Res. natn. Bur. Stand.* ,**44**,109(1950).

[103] Mader,S. ,Nowick,A. S. ,Widmer,H. ,*Acta Metall.* ,**15**, 627(1967).

[104] Herd,S. R. ,Chaudhari,P. ,*Phys. Status Solidi*,**A26**,627 (1974).

[105] Scott,M. G. ,Maddin,R. ,in Grnat,N. T. ,Giessen,B. C. (eds),"Proc. 2nd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals",part I,p. 249,MIT Press,Cambridge,MA,1976.

[106] Mangin,Ph. ,Marchal,G. ,Rodmacq,B. ,Janot,Chr. , *Phil. Mag.* ,**36**,643(1977).

[107] Yeh,X. L. ,Samwer,K. ,Johnson,W. L. ,*Appl. Phys. Lett.* ,**42**,242(1983).

[108] Schwarz,R. B. ,Johnson,W. L. ,*Phys. Rev. Lett.* ,**51**,415 (1983).

[109] Koch,C. C. ,Cavin,O. B. ,Mckamey,C. G. ,Scarbrough, J. O. ,*Appl. Phys. Lett.* ,**43**,1017(1983).

[110] Cullis,A. G. ,Poate,J. M. ,Borders,J. A. ,*Appl. Phys. Lett.* ,**28**,314(1976).

[111] Poate,J. M. ,Borders,J. A. ,Cullis,A. G. ,Hirvonen, J. K. ,*Appl. Phys. Lett.* ,**30**,365(1977).

[112] Smith Carl,H. ,*IEEE Trans. Magn.* MAG-**18**,1376(1982).

[113] Mendelsohn,L. I. ,*IEEE Trans. Magn.* ,MAG-**12**,926 (1976).

[114] Arai,K. ,同[113],p. 936.

[115] Yamamoto,Y. ,in Steeb,S. ,Warlimont,H. (eds),"Proc. 5th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals"(RQ5), p. 1629,North Holland,Amsterdam,1985.

[116] Mendelsohn,L. I. ,Nesbitt,E. A. ,Bretts,G. R. ,*IEEE Trans. Magn.* ,MAG-12,924(1976).

[117] Hasegawa,R. ,DeCristofaro,N. ,Narsimhan,M. C. ,*J. Appl. Phys.* ,**49**,1712(1978).

[118] Shiiki,K. ,Otomo,S. ,Kudo,M. ,*J. Appl. Phys.* ,**52**,2483 (1981).

[119] Gilman,J. J. ,*Physics Today*,**28**(5),46(1975).

[120] Hilzinger,H. R. ,*IEEE Trans. Magnetics*,**21**(5),2020 (1985).

[121] 白江公輔等,"电气学会磁气应用研究会资料",AM-78-9,2(1978)。

[122] Bose,D. ,Datta,A. ,DeCristofaro. N. ,*Weld. J.* ,**60**(10),29 (1981).

[123] Argon,A. S. ,Hawkins,G. W. ,Kuo,H. Y. ,*J. Mater. Sci.* , **14**,1707(1979).

[124] Armbruster,E. ,*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* ,299(1986).

[125] Yamashita,H. ,*J. Chem. Soc. Faraday Trans.* ,**83**,2883~

2893(1987).

[126] 同[125],82,707~714(1986).

[127] Hara,M.,Hashimoto,K.,Masumoto,T.,in Masumoto,T.,Suzuki,K.(eds),"Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals"(RQ4),p. 1423,Japan Inst. of Metals,Sendai,1982.

基本参考文献

1. Leamy,H. J.,Gilman,J. J.,"Metallic Glasses",(Proc. Sem. on Metallic Glasses,1976). ASM. Metals Park,OH,1978.

2. Guntherodt,H. J.,Beck,H.,"Glassy Metals I":(Ionic Structure,Electronic Transport and Crystallization),Springer Berlin,1981.

3. Beck,H.,Guntherodt,H. J.,"Glassy Metals II":(Atomic Structure and Dynamics Electronic Structure,Magnetic Properties),Springer,Berlin,1983.

4. Lubotsky,F. E.,"Amorphous Metallic Alloys",Butterworths,London,1983.

5. Waseda,Y.,"The Structure of Non-Crystalline Materials",McGraw-Hill,New York,1980.

6. Anantharaman,T. R.,"Metallic Glasses":(Production,Properties and Applications),Trans Tech SA,Aedermannsdorf,Switzerland,1983.

7. 郭贻诚、王震西主编,《非晶态物理学》,科学出版社,北京,1984年。

8. Grant,N. J.,Giessen,B. C. (eds),"Proc. 2nd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals",Cambridge,MA,1975,part I (MIT Press,Cambridge,MA,1976);part II,Mat.Sci. Eng.,1976.

9. Cantor,B. (ed.),"Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals",Brighton,1978,Metals Society,London,1978.

10. Masumoto,T.,Suzuki,K. (eds),"Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals",Sendai,1981,Japan Inst. of Metals,Sendai,1982.

11. Steeb,S.,Warlimont,H. (eds),"Proc. 5th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals",Wurzburg,Germany,1984,North-Holland,Amsterdam,1985.

12. Cachrane,R. W.,Strom-Olsen,J. O. (eds). "Proc. 6th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals",Montreal,1987,Mater. Sci. Eng. (97/98/99)1988.

13. Mehrabian,R. et al. (ed.),"Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies"(Proc. Conf. on Rapid Solidification Processing,Reston,1977),Claitor's,Baton Rouge,LA,1978.

14. Mehrabian,R. et al. (ed.),"Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies II."(Proc. 2nd Conf. on Rapid Solidification Processing,Reston,1979.)Claitor's Raton Rouge,LA,1980.

15. Kear,B. H.,Giessen,B. C.,Cohen,M. (eds),"Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys"(Proc. Materials Research Soc. Ann. Meeting,Boston,1981),North-Holland,Amsterdam,1982.

16. 王一禾、杨膺善主编,《非晶态合金》,冶金工业出版社,北京,1989年。

boli taoci

玻璃陶瓷 Glass-Ceramics

见微晶玻璃。

bozu jinshu

铂族金属 Platium-Group Metals

田广荣 中国有色金属工业总公司昆明贵金属研究所
蒋鹤麟 中国有色金属工业总公司昆明贵金属研究所

1. 概述 …… 65
2. 资源 …… 65
3. 性质 …… 67
3.1. 铂 …… 68
3.2. 钯 …… 68
3.3. 铱 …… 69
3.4. 铑 …… 69
3.5. 钌 …… 69
3.6. 锇 …… 69
4. 富集和精炼 …… 69
4.1. 富集 …… 69
4.2. 精炼 …… 70
4.2.1. 传统方法 …… 70
4.2.2. 萃取法 …… 71
5. 铂族金属的回收 …… 71
6. 铂族金属及其合金的加工 …… 73
7. 规格与标准 …… 75
8. 分析方法 …… 75
9. 健康与安全 …… 77
10. 经济状况 …… 77
11. 应用 …… 79
参考文献 …… 82
基本参考文献 …… 82

1. 概 述

铂族金属包括钌（Ru）、铑（Rh）、钯（Pd）、锇（Os）、铱（Ir）、铂（Pt）6种元素，它们具有一系列特殊性质，包括优良的耐化学腐蚀能力、极好的高温性能、高的化学活性以及稳定的电学特性。

人类对铂的应用可以追溯到公元前720年，那时用铂带制作的工艺品现还保存在法国的卢夫尔博物馆中。在美洲新大陆发现前的几百年，生活在厄瓜多尔及哥伦比亚的印第安人已用铂锻造成鼻环等装饰物。中国古代金匠也从砂金中发现了铂，称它为“毒银”或“金刺”。但人类真正认识并对铂族金属进行研究却仅有250多年的历史。1735年，西班牙人在南美哥伦比亚开采黄金时发现了铂，并采用混汞法、加银法分离了共生的金和铂。1803年，英国化学家Wollaston确立了提纯铂的工艺，并从天然铂的王水溶液中发现了钯和铑。1804年，英国的Tennant从天然铂的王水不溶物中发现了锇和铱。1820年，英国化学家Davy发现了铂的催化性质。1838年，Kuhlman提出在氨氧化制取硝酸的过程中使用铂催化剂的专利。1844年，俄国化学家Клаус发现了钌。1900年，Ostwald在德国建立了第一座用铂催化剂制造硝酸的中间工厂。1909年，Kaiser提出铂网催化剂的专利。1949年，美国环球油品公司（UOP）用$Pt\text{-}Al_2O_3$催化剂使粗汽油重整，成功地生产出高辛烷值汽油。1952年，美国洛杉矶光化学烟雾事件后，通用汽车公司用含铂催化剂进行了汽车排气的净化试验。1959年，英国ICI公司研制出氯碱工业用镀铂的钛阳极。1967年，Beer发明氯碱工业用镀RuO_x+TiO_x的钛阳极。1972年，Pt-Pd载体催化剂在汽车废气净化中得到普及。

2. 资 源

在地壳中，铂族金属含量稀少，而且分布很不均匀。表1列出了世界铂族金属的储量[1,2]。南非地区、苏联、美国和加拿大的铂族金属的储量占世界总储量的95%以上。世界著名铂矿床中所含铂族金属的相对比例见表2[3,4]。南非地区以提取铂为主，副产铜、镍；苏联和加

拿大的铂族金属则作为铜、镍生产的副产品。目前，这三个国家生产的铂族金属占世界总产量的99%[5]。

含铂族金属的矿物种类繁多，新矿物不断被发现，至80年代，发现的铂族矿物（含变种）已达200余种[6,7]，包括天然金属、金属互化物、半金属互化物、硫化物及砷化物。含铂族金属的主要矿物列于表3。

表1 世界铂族金属的储量，t

国名和地区名	已探明的储量				远景储量	总储量	比例%
	Pt	Pd	Rh	合计①			
南非地区	14180	9640	2120	30170	44480	74650	74.54
苏联	1870	3730	120	6220	6220	12440	12.42
美国				30	9300	9330	9.32
加拿大	120	120		280	220	500	0.50
津巴布韦					3110	3110	3.10
哥伦比亚					120	120	0.12
总计	16170	13490	2240	36700	63450	100150	100.00

① 包括Ir、Os的储量。

南非地区拥有世界最大的铂族金属矿床，该地区铂族金属的总储量为7万多吨，已探明的储量为3万多吨，占世界的73%以上。铂族金属包含在布什维尔德(Bushveld)火成杂岩体中，岩体分成三个地质系统：梅伦斯基（Merensky）矿脉，上部络矿脉群（简称UG-2矿脉）和普拉特矿脉。梅伦斯基矿脉是主要的铂矿体，由辉岩组成，内含络铁矿夹层，铂族金属主要以硫化矿形式与铁、镍、铜的硫化矿共生，铂族金属的品位为4～15g/t。UG-2矿脉含铂族金属4.6～7.3g/t，铜0.04～0.012%，镍0.010～0.027%，$Cr_2O_3$27～34%。铂族矿物主要有硫铂矿、硫钌矿、硫镍钯铂矿、砷铂矿、硫钯矿等。普拉特矿脉至今尚未开采[8]。

苏联的铂矿有砂矿和共生矿，95～98%的铂族金属

表2 世界著名铂矿床中所含铂族金属的相对比例，%

金属	南非地区			苏联	加拿大	美国	哥伦比亚	中国
	梅伦斯基矿脉	UG-2矿脉	普拉特矿脉	诺里尔斯克	萨德伯里	静水杂岩	砂铂矿	某硫化铜镍矿
铂	59	42	42.1	25	37.9	19	93	62.1
钯	25	35	46.1	71	40.0	66.5	1	28.4
钌	8	12	4.0	1	2.9	4.0		2.7
铑	3	8	3.1	3	3.3	7.6	2	2.7
铱	1	2.3	0.8		1.2	2.4	3	2.7
锇	0.8		0.5		1.2		1	1.4
金	3.2	0.7	3.4		13.5			
合计	100	100	100	100	100	100	100	100

表3 铂族金属的主要矿物

矿物	化学式	性质	晶形	相对密度	金属含量，%
砷铂矿	$PtAs_2$	锡白色，性脆	立方晶系 a=0.596nm	10.58	Pt，52～57
硫铂矿	PtS	钢灰色，金属光泽	正方晶系 a=0.49inm c=0.610nm c/a=1.76	9.5	Pt，80～86
硫镍钯铂矿	(Pt,Pd,Ni)S	钢灰色，金属光泽	正方晶系 a=0.637nm c=0.658nm c/a=1.03	10.0	Pt，58～60 Pd，16～20 Ni，2～4
方铋钯矿	$PdBi_3$	灰白色	立方晶系 a=0.665nm	9.5	Pd，24.0
斜铋钯矿	$PdBi_3$			9.0	
天然铂	Pt	亮白色，金属光泽	立方晶系	14～19	Pt，70～90
铱锇矿	Os,Ir	硬，强度高，无延展性，不溶于王水，锡白色，金属光泽（高铱），钢灰色（高锇）			Ir，<77
硫钌矿	RuS_2	浅灰白色	八面体，立方晶系，十二面体立方晶系	6～7	Ru，～61
正方锡铂钯矿	$(Pd,Pt)_3Sn$ $(Pt,Pd)_3Sn$				
碲铂矿	$PtTe_2$	白色	六方晶系 a=0.405nm c=0.529nm c/a=1.28		Pt，31 Te，27

是处理硫化镍矿的副产品，可采储量为6千多吨，总储量1万2千多吨，主要产地为诺里尔斯克(Норильск)、科拉半岛(Кольский полуостров)和乌拉尔(Урал)。乌拉尔山脉曾是砂铂矿的重要产地，铂族金属产量约占全苏产量的15%。诺里尔斯克的镍-铜硫化物矿床目前铂族金属的产量占全苏的75%，富矿含铂族金属11g/t，镍1.2%，铜2.16%，钴0.1%。科拉半岛的镍-铜硫化物矿床是苏联第二铂族金属产地，矿石除含铂族金属2.5g/t、银20g/t、金0.2g/t外，还含有1.5～2%镍、0.5～0.8%铜和少量的钴[9,16]。

加拿大的铂矿，主要是与铜和镍共存的硫化矿，可采储量280t，总储量497t，产自安大略(Ontario)省的萨德伯里(Sudbury)杂岩，矿石含铂族金属约0.5～0.9g/t。

美国的铂族金属主要产自蒙大拿(Montana)州的静水杂岩，铂族矿物有硫镍钯铂矿、碲铂矿、黄碲钯矿和碲钯矿，已探明的可采储量为30t，总储量为9330t，矿石含铂、钯、金17.1g/t，铜0.06%，镍0.11%。

中国的铂族金属90%是与硫化铜镍矿伴生，只有少量赋存于钛磁铁矿床、铬铁矿床及砂铂矿床中。金川是中国生产铂族金属的主要基地，以砷铂矿为主，其次为金属互化物。钯主要赋存于单斜铋钯矿、铂金钯矿中。矿石平均含铂族金属0.1～0.8g/t。

3. 性　质

铂族金属与金、银一起统称为贵金属，在周期表中位于第Ⅷ族的第二组和第三组。其中第二组钌、铑、钯又称轻铂族金属；第三组锇、铱、铂又称重铂族金属。表4列出了铂族金属的性质，表5和表6列出了铂族金属的原子结构及其同位素的相对丰度。

表4　铂族金属的性质

元素名称	钌	铑	钯	锇	铱	铂
原子序数	44	45	46	76	77	78
原子量	101.07	102.91	106.4	190.2	192.2	195.08
晶　形	密集六方	面心立方	面心立方	密集六方	面心立方	面心立方
密度，g/cm³	12.45	12.41	12.02	22.61	22.65	21.5
熔点，℃	2310	1960	1554	3050	2443	1774
沸点，℃	4080	3700	2900	5020	4500	～3800
线膨胀系数(20℃)，℃⁻¹	9.6×10^{-6}	8.3×10^{-6}	11.1×10^{-6}	4.75×10^{-6}	6.8×10^{-6}	9.1×10^{-6}
比热容(0℃)，J/(g·K)	0.2306	0.247	0.244	0.13	0.13	0.1314
热导率，W/(m·K)		150.6	75.3		146.4	71.1
熔点时的蒸气压，Pa	1.31	0.133	3.47	1.8	0.467	0.0187
电阻率，μΩ·cm						
0℃	6.80	4.1	9.93	8.12	4.71	9.85
20℃	7.4	4.5	9.96	9.66	5.11	10.6
电阻温度系数(0～100℃)，℃⁻¹	0.0042	0.0046	0.0038	0.0042	0.00427	0.003927
功函，eV		4.80	4.99			5.32
抗张强度(退火态)，MPa	4.96	758.6	165.5		1103	137.9
杨氏模量，GPa	413.8	344.8	117.2	558.6	524	172.4
延伸度，%		30	24～30			25～40
维氏硬度(退火态)	220	120	37～39	400	240	38～40
加工性能	几乎不能加工	可热加工	容易加工	几乎不能加工	可热加工	容易加工
泊桑比		0.26	0.39		0.26	0.39
电动势(相对于铂)(1000℃)，mV	9.760	14.12	−11.491		12.750	
化合价	3,4,6,8	3	2,4	4,6,8	3,4	2,4

表5 铂族金属的原子结构

元素	N(4) s	N(4) p	N(4) d	O(5) s	元素	O(5) s	O(5) p	O(5) d	P(6) s
钌	2	6	7	1	锇	2	6	6	2
铑	2	6	8	1	铱	2	6	7	2
钯	2	6	10		铂	2	6	8	2

表6 铂族金属同位素的相对丰度

同位素	CAS登录号	丰度,%	同位素	CAS登录号	丰度,%
Ru			Os		
96	[15128-32-2]	5.53	184	[14922-68-1]	0.018
98	[18393-13-0]	1.86	186	[13982-09-7]	1.59
99	[15411-62-8]	12.7	187	[15766-52-6]	1.64
100	[14914-60-4]	12.6	188	[14274-81-8]	13.3
101	[14914-61-5]	17.1	189	[15761-06-5]	16.1
102	[14914-62-6]	31.6	190	[14274-79-4]	26.4
104	[15766-01-5]	18.5			
Rh			Ir		
103	[7440-16-6]	100	191	[13967-66-3]	38.5
			193	[13967-67-4]	61.5
Pd			Pt		
102	[14833-50-2]	0.8	190	[15735-68-9]	0.013
104	[15128-18-4]	9.3	192	[14913-85-0]	0.78
105	[15749-57-2]	22.6	194	[14998-96-0]	32.9
106	[14914-59-1]	27.2	195	[14191-88-9]	33.8
108	[15749-58-3]	26.8	196	[14867-61-9]	25.2
110	[15749-60-7]	13.5	198	[15756-63-5]	7.2

铂族金属的独特性质与结合能和电离能有关，电离能取决于价电子的能量。铂族元素的价电子占据着 ns 和 $(n-1)d$ 之间的轨道，而 ns 轨道具有较高的能量。在这6种元素中，估计有1个或2个电子占据 ns 轨道，但实际上却经常出现在 $(n-1)d$ 轨道上。由于电子位移到能量较低的轨道，因此电离能比估计的要高。

结合能的数值也反映了这些元素金属键的强度，并且取决于实际参与多中心键的价电子数目，以及有效核电荷与原子核的大小。d 电子数随着原子序数的增加而增加，但实际上供金属键结合的电子数可能减少，即增加的 d 电子仅在原子轨道中进入自旋-偶合状态，不能参与具有金属键特征的多中心带轨道，这就解释了每三个一组元素随着原子序数增加，结合能降低的原因。对于第二组铂族金属，由于较大的核电荷在基本固定的距离内施加的影响更大，因此结合能和电离势较大，见表7。表中的杨氏模量与其它参数之间虽然看不出有明确的相互关系，但这表明了原子能级相互作用的复杂性。多中心键和原子结构与物理性质如延展性和电导率有关，其它因素，包括振动频率和振幅，则肯定与杨氏模量、热膨胀系数及硬度有关。

表7 铂族金属结合能与电离势的比较

元素名称	结合能 eV	电离势 eV	能量总和 eV	杨氏模量 E MPa
钌	6.63	7.36	13.99	414
铑	5.76	7.46	13.22	345
钯	3.91	8.33	12.24	117
锇	8.20	8.73	16.93	559
铱	6.94	9.10	16.04	524
铂	5.63	8.96	14.61	172

3.1. 铂

铂为银白色固体，质软，富延展性，在接近熔点时软化，容易加工及锻焊。铂对热和电的传导率仅为银的十分之一，且膨胀系数非常小，与玻璃相近。

铂在空气中不氧化，甚至加热时仍保持原有光泽，在450℃以下无明显可见的氧化膜，450℃以上时，估计是由于形成挥发性的氧化物，而使其缓慢失重。分散的细铂粉，在500℃左右的氧气氛中能氧化成氧化铂，加压可加速这一反应。反应为 $Pt \longrightarrow Pt^{2+} + e$，氧化势 E^0 为 $-1.2V$。

铂即使在高温下也不受二氧化硫的侵蚀，所以制造硫酸时所用的铂催化剂，可在600℃的热 SO_2-SO_3 混合气体中有效地使用多年。在1000℃下，将铂暴露在硫化氢气氛中，12h后可观察到稍有腐蚀，重量略有增加。与铂熔合的硫，如其量在0.02%以上时，可明显降低铂的延展性。氢和其它还原气体没有直接的影响，但是可以使与铂接触的材料中的磷、硅、砷、锑、铋等还原，并与铂形成合金，恶化铂的性能。

要避免在含碳的强还原气氛（如C，CO，CO_2）的火焰中暴露铂。熔化铂时，可在轻度氧化性气氛中解决难熔的问题，并应选用氧化钙、氧化锆、锆英石制作的坩埚。在室温下，铂虽可被汞润湿，但却不受汞腐蚀。铂可溶于王水。

3.2. 钯

钯为银白色固体，在铂族金属中熔点最低，延展性次于铂。钯吸收及透过氢气的能力极强，在常温下，1体积的钯可以吸收350～850体积的氢气。240℃时，1mm厚、1cm² 大的钯片，每秒钟可渗透42.3mm³ 氢气，在

1060℃时，可渗透400mm³氢气，渗透氢气的能力随温度上升而增大。相反，钯对氢的吸收却随温度上升而减小。被钯吸收的氢在真空中加热时又可以放出。

钯对氧的亲和力不大，$Pd \longrightarrow Pd^{2+} + 2e$ 反应的氧化势 E^0 为－0.987V。空气中，在350～750℃范围加热钯时，钯表面形成一层无光泽的氧化钯（PdO），当温度超过750℃时，氧化物分解，又呈现出金属光泽。

钯不受盐酸的侵蚀，但溶于浓硝酸、发烟硝酸及热的浓硫酸，易溶于王水。

钯的接触电阻很小，加之钯不与大气中的硫化物作用，所以钯可用于电触点，特别是电话回路和首饰。即使在800℃和1000℃暴露于纯二氧化硫中的钯，1h后虽增重，但不脆裂。在600℃以上，硫化氢可腐蚀钯，并生成一种低熔点共晶。

钯熔体中存在硅是有害的，因为它可以使钯产生脆性，致使热加工性能变坏。浇铸钯时加入微量铝或硼化钙，能清除氧和硫。

3.3. 铱

铱是银白色固体，硬而脆，熔点和硬度都比铂高。

在空气中，将铱加热到600～1000℃，明显氧化，生成 IrO_2；在更高的温度下，铱将失重，但仍保持其光泽。即使是铱-铂合金，氧的存在也会增加其失重速率。因此，通常不在空气中或其它氧化气氛中使用铱-铂合金制品。但是铱是唯一在空气中加热到2300℃而不被破坏的金属，所以纯铱坩埚通常用于氧化物单晶的生长。

铱不受任何酸或王水的侵蚀，但受熔盐、特别是氯化钠和氰化钠的侵蚀。用过氧化钠或苛性钠与硝酸钾的混合熔融物可使铱氧化，并溶于王水。汞不侵蚀铱，在室温下，铅也不侵蚀铱，但在高温下，铱微溶于铅，冷却时又析出。

纯铱、富铱合金和某些天然铱矿物耐蚀能力强，因此成为铱精炼和分析溶样的一个难点。通常使用与铅或铅熔融的方法处理这些物质，将得到的铅合金或铅合金溶于硝酸，铱呈细粉状留在残渣中，再用过氧化钠碱熔，或用氯气处理，可以将铱溶解。

金属铱在冷态下加工非常困难，热态下铱具有延展性，可进行热加工。加入0.1～2.0%的铌，可以提高加工性能。

3.4. 铑

铑是灰白色固体，极硬。$Rh \longrightarrow Rh^{3+} + 3e$ 反应的氧化势 E^0 为－0.8V。铑在常温下暴露于任何气体中均保持其光泽，并能完全经受酸、碱的侵蚀。加上它独特的反射率（75～80%），可制成坚硬、光亮的电沉积物，使铑在首饰、探照灯、反射镜和电触点方面获得了广泛应用。用蒸镀的方法可制得薄的反射涂层。

在空气中加热至600℃时，铑缓慢氧化，800℃时氧化速度最快，高于此温度时，氧化速度减慢，1000℃以上氧化物分解。然而，在高温下氧可增加铑的挥发速率。

在高温下，铑的硫化物比铂的硫化物更稳定，所以，含10%Rh的Rh-Pt合金在1100℃、硫蒸气中可被腐蚀，如用含3.5%Rh的Rh-Pt合金制作坩埚，则不受腐蚀。

100℃以下，铑不受王水腐蚀，而浓硫酸、氢溴酸和次氯酸钠对铑则稍有腐蚀。热硫酸和熔融的硫酸氢盐会腐蚀铑。200～600℃时，游离卤素与铑反应。在550℃，熔融的氰化物（1份氰化钾和2份氰化钠）对铑的腐蚀比对铂族金属的其它金属更强。而熔融的碱性硝酸盐在350℃时仅轻微地腐蚀铑；碱金属过氧化物对铑的活性更强。

利用铑在熔融铅中的溶解性、在热浓硫酸中的溶解性、以及稳定的氯络合物和亚硝酸盐，可对铑进行精炼和分析。

加热时，纯铑具有延展性，冷态下延展性较差，加工很困难。

3.5. 钌

钌是钢灰色金属，硬而脆，易成粉末。钌在室温下具有很高的耐蚀性，在100℃下不受王水、硫酸、氢氟酸和磷酸的腐蚀，但氰化钾溶液和氯化汞溶液在100℃下可腐蚀钌。室温下，氯水、溴水和碘的酒精溶液仅轻微腐蚀钌。许多熔融盐都能腐蚀钌，但过氧化钠腐蚀迅速，可认为是一种特定的腐蚀剂。

粉末状钌与空气接触，即使在常温下也会氧化，且随温度升高氧化加剧，生成微挥发性的二氧化钌。在氢气流中加热氯钌酸铵 $(NH_4)_2RuCl_6$，可还原成金属钌。

钌通常用粉末冶金法烧结成形，在高温时性脆，加工困难。

3.6. 锇

锇是灰蓝色金属，硬而脆，熔点及硬度在铂族金属中最高，不溶于酸和王水。

锇的化学性质非常复杂，它显示出+2、+3、+4、+6、+8多种氧化态，而每种氧化态又有形成多种络离子的倾向。粉末状锇在空气中与氧化合，生成剧毒的挥发性四氧化锇 OsO_4，加热时氧化迅速；但是块状金属锇却非常稳定。锇对氟、氯也具有亲和力。在室温下，锇可被非氧化性酸腐蚀，硝酸能使锇氧化成四氧化锇。氧化性碱液，如次氯酸能腐蚀锇，熔融过氧化钠、硝酸钾和氢氧化钾也明显地腐蚀锇，生成的锇酸盐可用氯气或硝酸处理，生成四氧化锇。四氧化锇很容易蒸馏，并通过盐酸吸收，这一方法通常用于锇的精制过程。锇的化合物可在氢气中加热还原成金属。

4. 富集和精炼

4.1. 富　集

重选是富集铂族矿物最古老也是最主要的方法。铂

族矿物的相对密度较大，如天然钯11.84～11.97，天然铂21.5，天然铱22.6，铱锇矿21.6，使用溜槽、跳汰机、摇床及风力选矿都可有效地富集。砷铂矿的相对密度为10.6，重选试验回收率可达96%。天然铂与天然金一样，表面湿润性小，可以用黄药作捕收剂浮选。与铜镍硫化物伴生的铂族矿物因数量少、粒度细、共生状况复杂，一般随主金属硫化物经过选矿、冶炼而富集[11]。

(1) 砂铂矿　砂铂矿中，铂族矿物大多呈游离状态或合金状态存在。一般用重选法富集，如采用溜槽、跳汰机、摇床等初选，得到的精矿用混汞法、酸碱浸出法处理。

1927年，美国阿拉斯加好消息湾最早处理砂铂矿，至1933年共生产粗铂90kg。1938年，使用Yuba采砂船，可以挖掘到水面以下7.15m。采掘的矿砂经过洗矿，用溜槽和跳汰机重选，得到含铂、金及大量磁铁矿、铬铁矿和钛铁矿的粗精矿。粗精矿用摇床重选，再经过筛分、磁选及风力选矿，得到含铂族金属90%以上的精矿，再送去精炼[12]。

苏联早期用混汞法从摇床粗精矿中提取铂族金属，回收率达97%，这种粗精矿中含铂5%。

南非地区Witwatersrand砂砾矿床中，少量铱锇矿(0.002～0.02g/t)与金伴生，粒度为0.06×0.07mm，重选时富集在金精矿中。金精矿混汞后，尾矿中的铱锇矿砂可以用摇床或绒面溜槽回收。这种含铱、锇的精矿砂再用酸和碱除去贱金属杂质后，含锇可达33～36%，铱29～36%，钌12～15%，铂8～13%、铑1%。

(2) 脉铂矿　南非地区吕斯腾堡(Rustenburg)铂矿公司早在30年代就用重选和浮选联合的方法处理梅伦斯基矿脉中的氧化及硫化矿石。矿石经过破碎、磨细、浮选，产出低品位精矿，用重选产出高品位精矿。其工艺流程见图1。

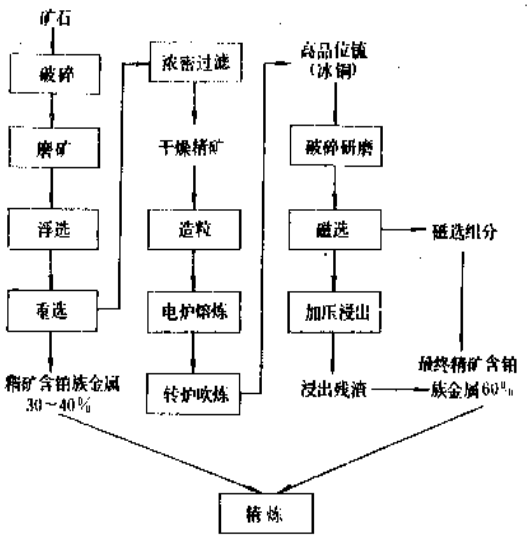


图1　处理铂矿石制取精矿的工艺流程

a. 破碎　一般为二段或三段开、闭路流程。二段破碎前可用湿式筛分，筛下物送独立的浮选回路处理。

b. 磨矿　通常采用两段：一段开路，二段闭路，较新的选矿厂使用单段闭路球磨。为了避免相对密度较大的有价矿物过磨，在分级之前，用绒面溜槽将其分离出来。也有的选矿厂用单槽浮选取代绒面溜槽，这有利于尽快回收易于离解的粗粒硫化物。

c. 浮选　包括粗选、扫选和多次精选。用黄药作捕收剂，甲酚酸作起泡剂，硫酸铜作活化剂。矿石含滑石，可用糊精、古耳胶或淀粉作脉石矿物抑制剂。浮选精矿产率4～5%，铂族金属品位66g/t，回收率82～85%，含Cr_2O_3<0.3%。

d. 重选　经浮选的精矿再经过摇床处理，得到含铂族金属达30～40%的高品位精矿，直接送至精炼。低品位的浮选精矿在加热干燥炉中干燥，水分从21%减少到7%。干燥的精矿磨成粉后，在直径为3m的制粒盘上生产出直径16mm、含10%水分的矿粒，再在旋转干燥器中将水分减至2%。

e. 熔炼　在18500kW的电炉中进行。炉料由76%的矿粒、22%的石灰及2%回炉料组成。电炉月处理精矿12500t。炉渣连续水淬，在球磨与旋流器组成的回路中将炉渣磨细至200目(占60%)，浮选回收其中的有价金属，浮选尾矿送尾矿坝。

f. 吹炼　将电炉锍(冰铜)在转炉中吹炼成高品位锍，经过缓冷、研磨、磁选，得到磁性铜-镍合金。非磁性部分加压浸出除去铜、镍及钴。剩下的铜、镍及铂族金属与磁性部分合并，然后加压浸出含铂族金属60%的最终精矿。这种精矿与先前分离出的高品位重选精矿一道送至精炼厂处理[13]。

(3) 铜镍硫化矿　苏联、加拿大和中国的铂族金属主要从铜镍硫化矿的副产品中回收。

加拿大萨德伯里地区的矿石大部分由国际镍公司(INC)处理。矿石经过选矿厂处理，产出铜精矿、镍精矿和磁黄铁矿精矿。金、银及铂族金属大部分进入铜精矿及镍精矿，少量分散在磁黄铁矿中。

铜精矿熔炼成粗铜，电解精炼时，铂族金属与金、银一道进入阳极泥。镍精矿熔炼并吹炼成高锍，其中铂族金属仅有20～50g/t。加拿大从高锍中富集提取铂族金属的流程十分复杂，经盐酸、氯气浸出，氧化焙烧，再浸出，四氯乙烯脱硫，再焙烧、浸出多道工序，可获得含铂族金属和金大于45%的贵金属精矿。

4.2. 精　炼

4.2.1. 传统方法

传统的精炼方法以溶解、还原、沉淀、煅烧等工序为基础。国际镍公司(INC) Acton精炼厂的流程(图2)是具有代表性的流程之一。铂族金属精矿用王水溶解，铂、钯、金进入溶液。用硫酸亚铁从所得的溶液中还原金，再经电解即可得到纯金。向溶液中加入氯化铵，使

铂呈氯铂酸铵沉淀出来，经锻烧得粗铂，再用溴酸钠水解法精制。将提取金、铂后的溶液中加入氨水，随后加入盐酸，沉淀出二氯二氨络亚钯，用甲酸还原，再锻烧成海绵钯。

将王水不溶残渣（含铑、钌、铱、锇、银）与氧化铅和碳酸钠一起熔炼，生成的铅合金用灰吹法处理。贵铅溶解于硝酸中。浸出残渣（含铑、钌、铱、锇），与硫酸氢钠熔融，用水溶解，沉淀出氢氧化铑，再加盐酸，形成氯铑酸，用亚硝酸钠法精制。

提取铑后的残渣（含钌、铱、锇）与过氧化钠和硝酸钾熔融，使钌、锇转变成可溶性钾盐，铱成为王水能溶解的氧化物。用水溶解，用盐酸或氯气处理，使四氧化锇和四氧化钌蒸馏，用稀盐酸吸收。煮沸吸收液，用硝酸处理除去锇，然后用氯化铵处理，得到氯钌酸铵结晶，在氢气中加热还原，得钌粉。

处理溶液得到的四氧化锇，用氢氧化钠和甲醇处理，成锇酸钾沉淀，再用氢气还原，得金属锇。

将过氧化钠熔融所得的二氧化铱溶于王水，用氯化铵沉淀出氯铱酸铵，用硫化铵精制后，在氢气中加热还原得铱粉。

4.2.2. 萃取法

传统的溶解、沉淀法处理工序长而复杂，分离金属不完全，很难得到高纯度的产品，金属回收率也低，而且成本高。1970年开始出现萃取工艺，它是以Cl_2/HCl混合物作介质，实现贵金属的完全浸出，提高了分离效率，缩短处理时间，保证获得高纯度产品。所以，铂族金属精炼的现代化流程均以溶剂萃取法为基础。国际镍公司的Acton精炼厂、英国马太吕斯腾堡精炼厂（MRR）和南非地区的Lonrho精炼厂都在使用萃取法。

工业上使用的贵金属萃取剂列于表8[14]。贵金属溶剂萃取法精炼可按两种方式进行：一是选择性萃取每种金属；二是分组萃取，然后选择性反萃。国际镍公司用高压羰基法精炼镍，富集贵金属的残渣并入炼铜工序，最后得到铜电解阳极泥，作为精炼贵金属的原料。经酸处理的二次阳极泥含贵金属约50%。国际镍公司Acton精炼厂的萃取流程见图3[15]。

5. 铂族金属的回收[16,17]

铂族金属性能优良，价格昂贵，所以世界各国都很重视从废料（即“二次资源”）中回收铂族金属的工作，并建立了相应的贵金属回收工厂。许多著名的贵金属公司本身就设有贵金属的再生回收厂。

铂族金属废料主要通过三个渠道进行循环：第一，公司内部产生、自行处理的废料。主要是一些贵金属用量大的工厂，如贵金属材料厂、化学制品厂、感光材料厂等所产生的废料，如加工边角、碎屑等；第二，由用户返回的废料，包括各种废弃的电子元件、废催化剂、废坩埚、漏板、电极、搅拌桨、电镀废液等；第三，从市面上收集到的废料，主要有汽车用废催化剂、旧首饰、各种废电子元器件、假牙、废液等。

贵金属废料形态及性质各异，回收处理技术各不相同，但一般都有三个主要部分：预处理、精炼及环境保护技术。

表8　贵金属精炼使用的工业萃取剂

萃取剂	萃取金属	精炼厂	备注
1. 生成化合物			
(a) 烷基硫化物(R_2S)	Pd(Ⅱ)	INC	
(b)硫化膦(TIBPS)	Pd(Ⅱ)		
(c)羟基肟	Pd(Ⅱ)	MRR	
2. 形成离子对			
(a) 胺（仲胺，叔胺）	Pd(Ⅱ),Pt(Ⅳ),Ir(Ⅳ)	MRR (Pt, Ir) Lonrho (Pt, Pd)	选择反萃困难
(b) 胺盐	Pd (Ⅱ), Pt (Ⅳ), Ir (Ⅳ), Rh (Ⅳ)		反萃困难
(c) 磷酸三丁酯 (TBP)	Pd(Ⅱ),Pt(Ⅳ),Ir(Ⅳ)	INC (Pt) Lonrho (Ir)	需调整酸度和氧化
3. 溶剂化			
(a) 酮 (MIBK)	Au(Ⅲ)	MRR	用铁还原，产品不纯
(b) 醚 (DBC)	Au(Ⅲ)	INC	用苯酸还原，产品纯

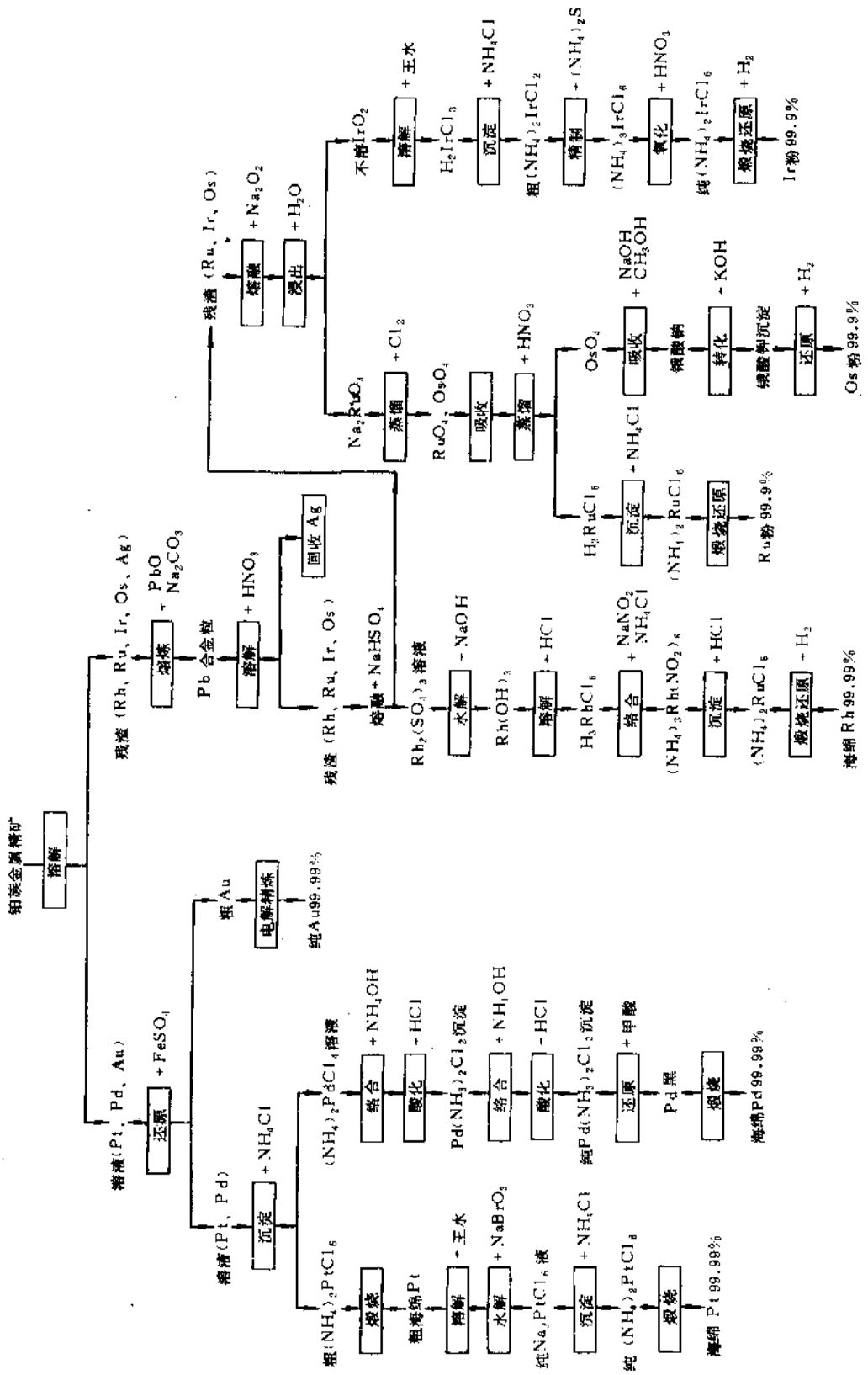


图 2 国际镍公司(INC)Acton 精炼厂精炼铂族金属的流程图

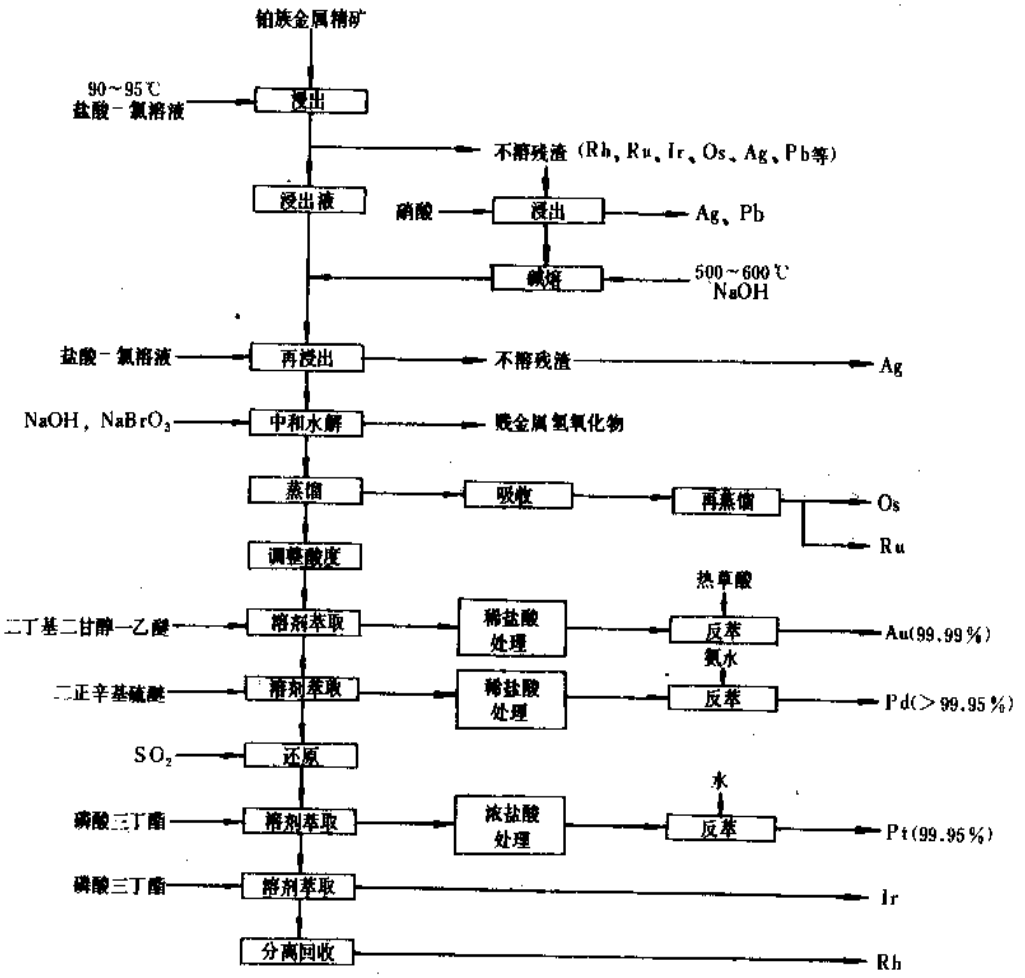


图3　铂族金属的萃取精炼流程

(1) 预处理技术　贵金属废料的种类及形态繁多，有固体、液体；有块状、粉状；有金属、化合物；有合金、复合材料、镀层等，而且含量差别很大。所以，只有对各种具体物料，选择最佳的预处理方法，方可获得贵金属富集物，以供精炼。同时，还应保证得到最高的回收率和最低的处理成本。常用的预处理方法有：焙烧、粉碎、筛分、分级、重选、磁选、浸出、过滤、浓缩、还原、蒸馏、电解等。世界上最大的贵金属回收厂，英国约翰逊·马太化学有限公司贵金属废料处理流程示于图4。

(2) 精炼技术　精炼技术分为传统方法和萃取法，见4.2.1.和4.2.2.节。

(3) 环境保护技术　在废料处理过程中，不仅产生大气、水质污染，恶臭，噪音等公害，而且产生废液、废渣等废弃物。因此，回收厂都应装备废气、废水处理设备。废气主要用冷凝法、中和法及燃烧法处理。处理废水常用沉淀法、中和法、催化分解法及氧化铁载体水解法。中国贵金属冶炼厂的废气和废水排放标准必须符合《重金属工业污染物排放标准》GB 4913－85，《污水综合排放标准》GB 8975—88及其它有关规定[18,19]。

6.　铂族金属及其合金的加工

铂族金属中，除锇、钌为密集六方晶形很难加工之外，铂、钯、铑、铱均为面心立方晶形，可以加工成各种规格的片、条、带、箔材。铂及其某些合金可轧制成25μm厚的箔、带材；钯可拉拔成直径为8μm的超细丝材；铑和铱可分别拉拔成250μm及750μm的丝材。

铂和钯还可制成外径为4mm以下的薄壁管材，或包覆在其它贱金属上的复合管材。

贵金属的原子直径为：

金属	Ru	Rh	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au
原子直径 nm	0.264	0.268	0.275	0.288	0.267	0.271	0.277	0.288

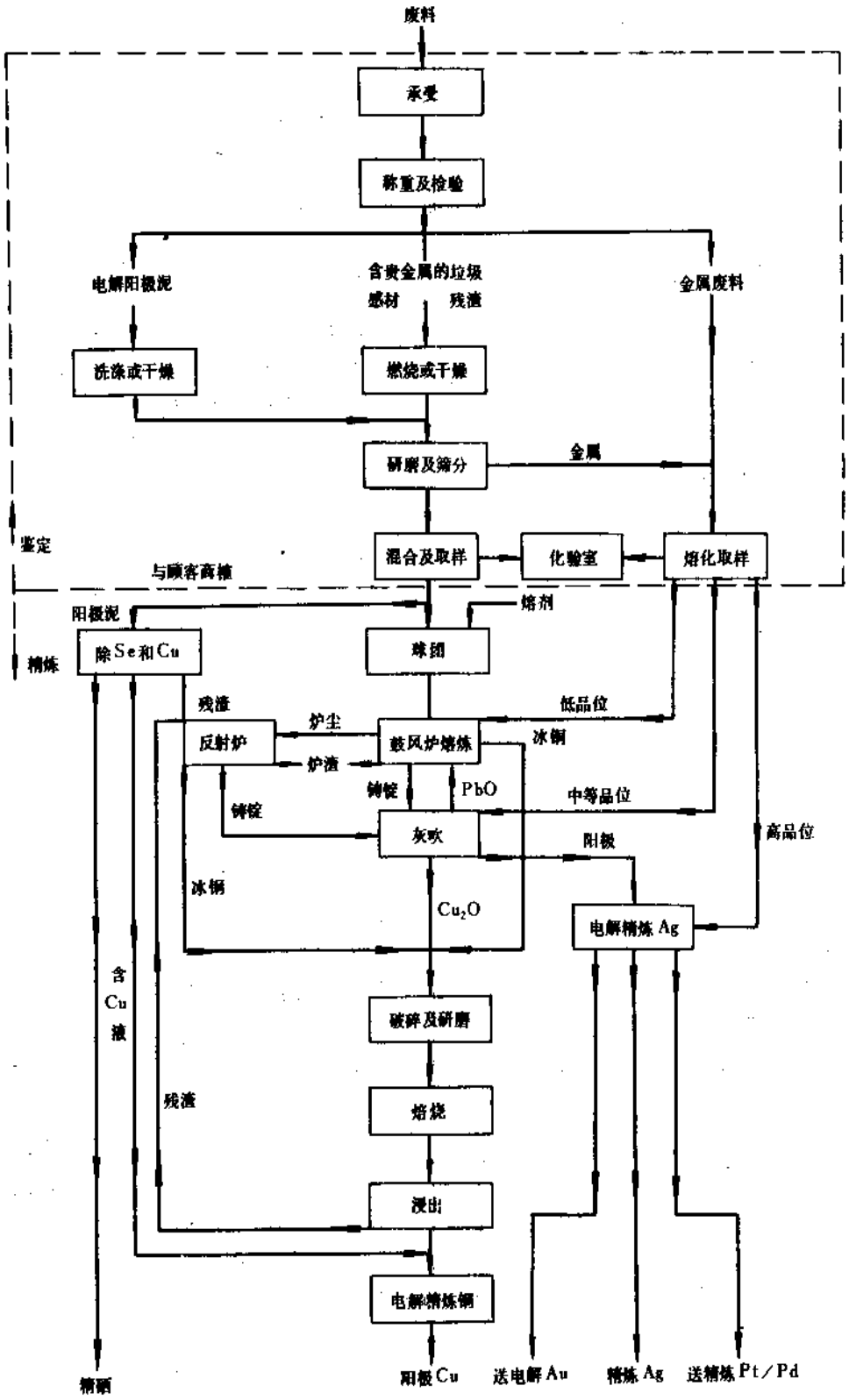


图4 约翰逊·马太化学有限公司贵金属废料处理流程

随元素周期律，原子直径有规律地变化。当原子直径的差值在10%以内时，易形成固溶体。Pt在高温下与Au、Pd、Ir、Rh、Cu、Co、Ni等形成连续固溶体；Pd与Ag、Au、Cu、Ir、Ni、Rh等形成连续固溶体，而Pt-Ag、Pt-W、Pd-Ru、Pd-W合金则具有包晶反应。形成连续固溶体的合金容易加工，但许多形成连续固溶体的合金，在低温下出现相分解，因此，选择适当的加工方法和热处理过程很重要。

工业上常用铂合金的物理性质见表9，钯合金的物理性质见表10。

用急冷法制成的Pd-Si、Pd-Au-Si、Pd-Cu-Si、Pt-Ge、Pd-Zr等非晶态合金具有优良的机械、电学及催化性质。

7. 规格与标准

中国贵金属冶金产品标准中，列出了海绵铂、海绵钯、铑粉、铱粉四种产品，每种产品均分为三级。主金属的含量用减量法计算（见表11）。分析的杂质元素较少[20~23]。

美国材料试验学会（ASTM）精炼铂族金属标准适用于海绵状、铸锭及锻造形态，分析的杂质元素较多，见表12[24~28]。苏联精炼铂族金属的标准见表13[29~36]。

8. 分析方法

由于铂族金属彼此的化学性质如此类似，使得它们的分析复杂化。通常，根据样品中铂族金属的存在状态及不同含量，所采用的分析方法不同。对于低品位的铂族金属样品，经典的火试金法仍然是一种有效的方法。

重量法及滴定法等化学分析法在许多情况下仍然用于铂族金属的分析。因为很多近代分析方法虽然在灵敏度上远远超过了经典的化学分析法，但在测定精度上却不如经典的化学分析法。

仪器分析法的优点是：操作简单，灵敏度高，样品

表9　工业上常用铂合金的物理性质

合　金	相对密度	电阻率，μΩ·cm		电阻温度系数 20~100℃	硬度（HB）	抗张强度，MPa	伸长率，%
		0℃	20℃				
Pt（>99.5%）	21.4	10.6	11.4	0.0038	50	165	30
Pt-0.3%Ir	21.4		12.7		50	234	24
Pt-0.8%Ni	21.1	11.9	12.2	0.0034	75	207	23
Pt-3.5%Rh	20.8	15.7	16.6	0.0025	75	241	28
Pt-10%Rh	19.97	18.5	19.2	0.0018	90	310	35
Pt-20%Rh	18.74	20.2	20.8	0.0015	120	483	40
Pt-10%Ir	21.53	24.4	25	0.0013	130	379	25
Pt-25%Ir	21.66	32.5	33	0.00065	240	862	20
Pt-5% Ru	20.67	31	31.5	0.0009	130	414	34
Pt-10% Ru	19.94	42.4	43	0.0008	190	586	31
Pt-4% W	21.3	34.5	35.1	0.0008	150	517	25
Pt-3.5% Rh-4%Pd	20.3				142	490	25
Pt-45% Pd-10%Mo				0.0013		824	18

表10　工业上常用钯合金的物理性质

合　金	相对密度	电阻率，μΩ·cm		电阻温度系数 20~100℃	硬度（HV）	抗拉强度，MPa	伸长率，%
		0℃	20℃				
Pd-4.5%Ru	12.0	22.9	23.5	0.0013	85	345	25
Pd-40%Ag	11.3	42.0	42.0	0.00002	100	352	47
Pd-40%Cu（淬火态）	10.6	34.8	35.0	0.00032			
		3.3	3.5	0.00224			
Pd-10%Ir	12.6			0.00013	125	369	30
Pd-20%W（淬火态）					330	1608	2
Pd-25% Ag-5%Au					205	283	5.2

用量少，在短时间内可同时测定多种元素。另外，当样品价格昂贵时，或需要用多种方法研究时，就需要非破坏分析，并且必须要使用标准曲线及标准样品。为了进行定量，还必须考虑到共存成分的影响。另外，在某些情况下，还要除去干扰成分，将目的成分预先富集等。

通常，简单定性分析的方法有：发射光谱分析法、分

表 11 中国铂族金属冶金产品标准

金属	海绵铂的化学成分，% GB 1419—89			海绵钯的化学成分，% GB 1420—89			铑粉的化学成分，% GB 1421—89			铱粉的化学成分，% GB 1422—89		
	HPt-1	HPt-2	HPt-3	HPd-1	HPd-2	HPd-3	FRh-1	FRh-2	FRh-3	FIr-1	FIr-2	FIr-3
Pt	≥99.99	≥99.95	≥99.9	≤0.003	≤0.02	≤0.03	≤0.003	≤0.02	≤0.03	≤0.003	≤0.02	≤0.03
Pd	≤0.003	≤0.02	≤0.03	≥99.99	≥99.95	≥99.9	≤0.001	≤0.01	≤0.03	≤0.001	≤0.02	≤0.03
Rh	≤0.003	≤0.02	≤0.03	≤0.002	≤0.02	≤0.03	≥99.99	≥99.95	≥99.9	≤0.003	≤0.02	≤0.03
Ir	≤0.003	≤0.02	≤0.03	≤0.002	≤0.02	≤0.03	≤0.003	≤0.02	≤0.03	≥99.99	≥99.95	≥99.9
Au ≤	0.003	0.02	0.03	0.002	0.02	0.05	0.001	0.02	0.03	0.001	0.02	0.03
Ag ≤	0.001	0.005	0.01	0.002	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01
Cu ≤	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01	0.002	0.005	0.01
Fe ≤	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01	0.002	0.01	0.02	0.002	0.01	0.02
Ni ≤	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01
Al ≤	0.003	0.005	0.01	0.003	0.005	0.01	0.003	0.005	0.01	0.003	0.005	0.01
Pb ≤	0.002	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01
Si ≤	0.003	0.005	0.01	0.003	0.005	0.01	0.003	0.005	0.01	0.003	0.005	0.01
Sn ≤							0.001	0.005	0.01	0.001	0.005	0.01
杂质总量 ≤	0.01	0.05	0.1	0.01	0.05	0.1	0.01	0.05	0.1	0.01	0.05	0.1

表 12 美国精炼铂族金属的标准

金属	精炼铂的化学成分，% ASTM B561—86			精炼钯的化学成分，% ASTM B589—82(87)		精炼铑的化学成分，% ASTM B616—78(83)			精炼铱的化学成分，% ASTM B671—81(87)		精炼钌的化学成分，% ASTM B717—84	
	99.80级	99.95级	99.99级	99.80级	99.95级	99.80级	99.90级	99.95级	99.80级	99.90级	99.80级	99.90级
Pt	≥99.80	≥99.95	≥99.99	≤0.15		≤0.10	≤0.05	≤0.02	≤0.10	≤0.05	≤0.02	≤0.01
Rh	≤0.10	≤0.03	≤0.005	≤0.10		≥99.80	≥99.90	≥99.95	≤0.15	≤0.05	≤0.05	≤0.01
Pd	≤0.15	≤0.02	≤0.005	≥99.80	≥99.95	≤0.05	≤0.05	≤0.005	≤0.05	≤0.05	≤0.05	≤0.005
Ir	≤0.05	≤0.015	≤0.005	≤0.05	≤0.03	≤0.10	≤0.05	≤0.02	≥99.80	≥99.90	≤0.05	≤0.005
Os											≤0.06	≤0.005
Ru	≤0.05	≤0.01	≤0.002	≤0.05		0.05	0.05	0.01	≤0.05	≤0.05	≥99.80	≥99.90
ΣPt					0.03							
Au ≤		0.01	0.005		0.01		0.01	0.003		0.02	0.005	0.005
Ag ≤		0.005	0.003		0.005		0.02	0.005		0.02	0.01	0.005
Pb ≤		0.005	0.001		0.005	0.01	0.01	0.005	0.02	0.015		
Sn ≤		0.005	0.002		0.005	0.01	0.01	0.003	0.01	0.01	0.01	0.005
Zn ≤		0.005	0.002		0.0025	0.01	0.01	0.003	0.01	0.01		
Fe ≤		0.01	0.005		0.005	0.01	0.01	0.003	0.01	0.01	0.05	0.02
Mn ≤		0.005	0.001		0.001		0.005	0.005				
Cu ≤		0.01	0.004		0.005		0.01	0.005		0.02	0.01	0.005

续表

金属	精炼铂的化学成分，% ASTM B561—86			精炼钯的化学成分，% ASTM B589—82(87)		精炼铑的化学成分，% ASTM B616—78(83)			精炼铱的化学成分，% ASTM B671—81(87)		精炼钌的化学成分，% ASTM B717—84	
	99.80级	99.95级	99.99级	99.80级	99.95级	99.80级	99.90级	99.95级	99.80级	99.90级	99.80级	99.90级
Si ≤	0.01	0.005		0.005			0.01	0.005	0.02	0.01	0.02	0.005
Ca ≤	0.005	0.003		0.005			0.01	0.005			0.01	0.005
Mg ≤	0.005	0.003		0.005			0.01	0.005				
Al ≤	0.005	0.004		0.005			0.01	0.005				
Ni ≤	0.005	0.001		0.005			0.01	0.003		0.02		
Cr ≤	0.005	0.001		0.001			0.01	0.005		0.02		
Sb ≤	0.005	0.002		0.002			0.005	0.003				
As ≤	0.005	0.002										
Bi ≤	0.005	0.002				0.01	0.005	0.005	0.01	0.005		
Te ≤	0.005	0.004					0.01	0.005				
Cd ≤	0.005					0.01	0.005	0.005	0.01	0.005		
Mo ≤	0.01	0.004										
Co ≤				0.001			0.005	0.001				
As ≤						0.01	0.005	0.003	0.01	0.005		
B ≤							0.005	0.001				
Na ≤											0.01	0.005

光光度法、原子吸收光谱法，以及最近开始应用的、具有优良的定量浓度范围、能同时进行多种元素定量的高频感应耦合等离子发射光谱（ICP）分析法。当需要进行非破坏分析时，或需要简化样品制备时，可使用X射线荧光光谱法、活化分析法，这些方法可用来分析美术制品、考古学样品、矿石合金、贵金属锭、催化剂等。

目前，越来越多地要求分析样品的偏析、夹杂物、表面吸附、反应物等局部的元素分布和状态，特别是半导体、催化剂等物理化学性质的测定。为了测定样品表面的元素分布，使用了电子探针显微分析法、扫描电子显微镜法、扫描俄歇电子显微镜法、次级离子质谱法等。元素在纵深方向上的分布，可将表面溅射技术与上述方法联合使用，或者用卢瑟夫反散射分析法、次级离子质谱法等。此外，为测定表面元素的结合状态，使用X射线光电子光谱法、高分辨率X射线荧光光谱法；为了解表面吸附物质的状态，使用低能电子衍射法、电子能量损失光谱法等。

上述一些分析方法的应用范围列于表14。通常所需的固体样品重为30g，液体样品为100ml。

9. 健康与安全[37]

在正常的哺乳动物组织中检测出铂和钯以及痕量的铑，但未发现铱和锇。铂族元素均不是人体的必需营养成分。在铂生产过程中，对长期接触铂盐的工作人员会引起鼻炎和上呼吸道喘息症及皮肤疾患。

胶体状钯用于治疗结核、痛风及肥胖症。长期使用会显示出毒性，对肝脏及肾脏有损伤。长期与金属钯，特别是与钯合金接触，可以引起皮炎。

铑的毒性很小，铱几乎无毒性，很少出现钌中毒症。

10. 经济状况[38~41]

（1）供给　世界的铂族金属生产主要集中在南非地区和苏联，其次是加拿大。1985年，全世界共生产铂族金属230t，苏联和南非地区分别为115t和100t，占世界总产量的93%。1986年达255t，苏联和南非地区分别为124t和116t，约占世界总产量的95%。南非地区以生产铂为主，占产量的60%；苏联以生产钯为主，占产量的70%。

近年来，南非地区、苏联、美国、加拿大以及中国都在积极开发本国的铂族金属资源。表15列出1988年和1989年西方国家铂、钯、铑的供给量。中国的铂族金属主要来自镍、铜生产的副产品，产量少，还不能满足国内的需要。

（2）需求　铂的需求量已连续3年超过矿产量。铂的主要消费国是西欧、日本和美国。表16列出西方国家对铂、钯、铑的需求量，表17列出各工业部门铂族金属的需求量。表18列出西方国家铑、钌、铱的消费量。

（3）价格　铂族金属与金、银相似，其价格受多种因素的影响，1986～1988年纽约商品交易市场铂族金属的价格列于表19。

表 13 苏联精炼铂族金属的标准

名称	苏联国家标准 ГОСТ	形态	牌号	主金属	杂质,不大于%													备注
					其它铂族金属总量	Au	Pb	Fe	Si	Sn	Al	Sb	Ag	Ba	Mg	挥发分	总计	
精炼铂	12341-81	铸锭	ПлА-0	Pt 不小于% 99.98	0.015	0.002	0.002	0.003	0.002	0.001	0.002	0.001					0.02	包括 Ag,Mg,Zn,Cu,Ni
			ПлА-1	99.95	0.025	0.005	0.005	0.01	0.005	0.001	0.005	0.001					0.05	
			ПлА-2	99.90	0.050	0.005	0.005	0.01	0.005	0.005	0.005	0.005					0.10	
	14837-79	粉末	ПлАП-0	99.98	0.015	—	—	0.003	0.002								0.02	包括 Ag,Cu,Ni,Mg 及挥发分
			ПлАП-1	99.95	0.025	0.005	0.005	0.001	0.005	0.001	0.005	0.001					0.05	
			ПлАП-2	99.90	0.050	0.005	0.005	0.001	0.005	0.005	0.005	0.005					0.10	
精炼钯	12340-81	铸锭	ПдА-0	Pd 不小于% 99.98	0.015	0.002	0.002	0.003	0.002	0.001	0.002						0.02	包括 Ag,Cu,Mg,Ni
			ПдА-1	99.95	0.025	0.005	0.005	0.01	0.005	0.001	0.005						0.05	
			ПдА-2	99.90	0.050	0.010	0.005	0.005	0.02	0.005	0.005						0.10	
	14836-69	粉末	ПдАп-0	99.98	0.015	0.002	0.002	0.003	0.002	0.001	0.005						0.02	包括 Ag,Cu,Ni,Zn,Mg 及挥发分
			ПдАп-1	99.95	0.025	0.005	0.005	0.01	0.015	0.001	0.005						0.05	
			ПдАп-2	99.90	0.050	0.010	0.005	0.02	0.005	0.005	0.005						0.10	
精炼铑	12342-81	粉末	РдА-0	Rh 不小于% 99.70	0.01	0.002	0.004	0.01	0.004				0.002	0.004	0.001	0.01	0.03	包括 Cu,Ni,Ti,Al
			РдА-1	99.95	0.02	0.002	0.005	0.01	0.005				0.003	0.005	0.001	0.01	0.05	
			РдА-2	99.90	0.03	0.002	0.005	0.02	0.005				0.003	0.005	0.003	0.02	0.10	
精炼铱	12338-81	粉末	ИА-0	Ir 不小于% 99.97	0.010	0.002	0.004	0.01	0.002		0.004			0.002	0.001	0.01	0.03	包括 Cu,Ni,Ag
			ИА-1	99.95	0.020	0.002	0.005	0.01	0.002		0.005			0.002	0.001	0.01	0.05	
			ИА-2	99.90	0.045	0.002	0.010	0.02	0.005		0.005			0.005	0.003	0.01	0.10	
精炼钌	12343-79	粉末	РуА-0	Ru 不小于% 99.97		0.002	0.003	0.003	0.003		0.002			0.002			0.03	包括 Pt,Pd,Rh,Ir,Ag,Cu,Ni,Mg,O_2 及挥发分
			РуА-1	99.95		0.002	0.005	0.010	0.005		0.005			0.005			0.05	
			РуА-2	99.90		0.002	0.010	0.020	0.010		0.005			0.005			0.10	
精炼锇	12339-79	粉末	ОсА-0	Os 不小于% 99.97		0.002		0.01									0.03	包括 Pt,Pd,Rh,Ir,Ag,Cu,Ni,Si,Al,Mg,Ba,Na
			ОсА-1	99.95		0.002		0.01									0.05	
			ОсА-2	99.90		0.002		0.03									0.10	

表 14　各种分析法所需的样品量及检测浓度

分析方法	样品量	检测界限	浓度范围，%
重量分析法	30g	1～100mg	3×10^{-5}～3×10^{-3}
容量分析法（电流滴定法）	30g	10^{3}～10^{2}mg	3×10^{-7}
吸光光度法	100ml	1～10^{2}mg	3×10^{-7}～3×10^{-5}
	30g	10^{-2}～1μg/ml	
荧光光谱法	100ml	5～10μg	1.5×10^{-6}～3×10^{-6}
	30g	5×10^{-2}～10^{-1}μg/ml	
发射光谱分析法			5×10^{-6}～5×10^{-7}
原子吸收光谱法	50ml	5×10^{-10}g/ml	10^{-9}～2×10^{-9}
	30g	5×10^{-1}～1μg/ml	
X射线荧光分析法			5×10^{-8}～5×10^{-6}
极谱法	50ml 30g		3×10^{-8}
库仑法	30g	3×10^{-2}～3μg	10^{-12}～10^{-10}
活化分析			5×10^{-10}

表 15　1988 年和 1989 年铂、钯、铑的供给量，t

国家和地区	铂		钯		铑	
	1988	1989	1988	1989	1988	1989
南非地区	80.24	80.56	34.37	35.30	6.06	5.75
加拿大	4.51	4.67	5.29	6.38	0.62	0.47
苏　联	13.68	17.11	55.04	51.31	3.11	4.04
其它国家	2.96	2.64	8.40	6.69	0	0
总供给量	101.39	104.96	103.10	99.68	9.79	10.26

表 16　1988 年和 1989 年西方国家对铂、钯、铑的需求量，t

国别和地区	铂		钯		铑	
	1988	1989	1988	1989	1988	1989
西欧各国	16.95	18.66	18.82	18.04	2.33	2.86
日　本	59.09	51.78	47.74	47.12	2.86	3.11
美　国	26.90	27.84	31.72	32.65	3.42	3.30
其它西方国家	9.64	8.24	5.13	5.13	0.84	0.99
总需求量	112.58	106.52	103.41	102.94	9.45	10.26

表 17　1989 年各工业部门铂族金属的需求量

	铂	钯	铑	钌	铱
总需求量，t	106.52	102.94	10.26	4.82	0.78
各部门比例，%					
汽车催化剂	37	6	79		
化学化工	5		9	35	53
电子电工	6	50	4	53	
玻璃	4		1		16
首饰	38	5			
石油	2				
牙科		30			
其它	8	9	7	12	31
合计	100	100	100	100	100

表 18　1988 年西方国家铑、铱、钌的消费量

	铑	铱	钌
总消费量，kg	9500	870	5500
各部门比例，%			
汽车	73		
化学（电化学）	10	36	38
催化剂		9	
电工电子	4		51
玻璃	6		
坩埚		14	
石油		12	
其它	7	29	11
合计	100	100	100

11.　应　用[42～45]

（1）首饰材料　纯铂太软，容易变形、擦毛，所以常与金、银、钯、铱、钌、铜、钴、镍等制成首饰合金。常用的有 Pt-Ir 合金（含 Ir 10%）和 Pt-Ru 合金（含 Ru 5%），在欧洲则是 Pt-Pd 合金（含 Pd 4%）。这些合金可用于铸造、锻造及固定宝石。用 4～5%Ru 硬化的 Pd 是一种光亮、洁白、耐用、不变色的合金，用于手表、胸针和宝石的镶嵌。铑作为薄的电镀层涂覆在首饰合金上，可增加洁白程度、耐磨性及抗变色性。

各种铂族金属的有机物、溶液、浆料常用于装饰陶瓷、玻璃和塑料。

（2）坩埚及实验室用具　铱和铂的熔点高、抗氧化能力强，是生长氧化物单晶的重要坩埚材料。见表 20。

表19 纽约商品交易市场铂族金属的平均价格，美元/oz

金属	1986年	1987年	1988年
铂	462	559	531
钯	116	131	125
铑	1166	1227	1218
铱	421	374	301
钌	76	73	62
锇	752	681	625

注：1oz=31.1035g。

表20 用铂族金属坩埚生长的主要单晶

坩埚材料	单晶	熔点，℃	用途
Pt	$Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO)	1045	CT(断层扫描)的闪烁器
Pt	$PbMoO_4$	1050	激光调制元件
Pt	$LiNbO_3$ (LN)	1250	表面弹性波元件
Pt	$MnOZnOFe_2O_3$ (铁氧体)	1610	磁头材料
Pt-Rh-Ir	$LiTaO_3$(LT)	1650	表面弹性波元件
Ir	$Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG)	1720	磁泡存储器元件
Ir	$Y_2Al_5O_{12}$ (YAG)	1950	固体激光振荡元件
Ir	Al_2O_3(蓝宝石)	2050	混合集成电路基片、轴承、宝石

铂坩埚的使用温度可达到1650℃，Pt-Ru合金（含Ru10%）坩埚达1750℃，铱坩埚可达2100℃。国外铱坩埚通常用铱片焊接法制作，中国昆明贵金属研究所在1970年研制了在高频炉上直接熔铸铱坩埚的方法，并已广泛使用。

铂坩埚和器皿在分析化学中还广泛用于沉淀过滤、滤纸灰化、煅烧、称重；岩石、矿物原料的碳酸钠、焦硫酸盐熔融；氟化氢分解等。

(3)电工技术　铂族金属在电工技术中作为电触点、火花塞、热电偶、电热体、传感器等重要元部件使用。

铂族金属导电性好，耐蚀性强，表面不容易形成氧化膜，使电触点的接触电阻保持稳定。此外，还有良好的抗电弧性能和灭弧性，所以铂族金属是制作电触点的优质材料。常用的触点材料有Pt-Ir合金（含Ir10～20%）、Pt-Pd合金（含Pd10～20%）、Pt-Rh合金（含Ru 5～10%）等。电触点分为开闭触点(微型电机调节器，继电器，闪烁器，电位器，电机电刷等)；静止触点（接插件，插塞，接线柱，插口等）；滑动触点（电位器，印刷电路滑动触点，低压直流电路触点，微型电机电刷等）。

火花塞是安装在发动机内部，通过火花放电使压缩的汽油和空气混合气体点火的装置。Pt-Ir合金（含Ir 25%）由于耐高温，使用寿命长，安全可靠，所以多年来用于飞机和航天器发动机的火花塞。如在含Ir 25%的Pt-Ir合金中加入0.1～5.0%下列任一种金属，W、Mo、Rh、Re、Ru、Co、Fe、Mn、Ni，则可提高合金的晶粒生长温度，防止晶粒粗大及晶界破坏，延长使用寿命。ZrO_2或ThO_2弥散强化铂合金也有相同的效果。

在热电偶中，Pt、Rh、Ir及其合金是现代技术中快速、准确的测温材料。常用的铂族金属热电偶和测温范围见表21。

表21 常用铂族金属热电偶

热电偶材料及组合	使用温度，℃	
+ −	瞬时	长时
$PtRh_{10}$-Pt	1650	1350
$PtRh_{13}$-Pt	1650	1450
$PtRh_{20}$-$PtRh_5$	1800	1600
$PtRh_{30}$-$PtRh_6$	1800	1600
$PtRh_{40}$-$PtRh_{20}$	1900	1800
$PtRe_8$-Rh	1700	
$IrRh_{10}$-Ir	2200	
$IrRh_{40}$-Ir	2200	2000
$IrRu_{10}$-$IrRh_{10}$	2200	
W-Ir	2300	2100
$IrRu_{10}$-Ir	2300	2100

纯度大于99.999%的铂丝，可用于制成铂电阻温度计，能准确地测定−200～600℃范围的温度。

铂、钯、铑系合金电阻高，抗拉强度高，耐磨性好，常用于电位计绕组的制作中。

金属的电阻一般随温度上升而增加，而铂、铑化学稳定性好，高温时抗氧化能力优良，所以常用铂、铑合金作电炉的发热丝。可在大气中加热到1200～1600℃，随着合金中铑的含量增加，还可提高加热温度。

(4)电子工业　铂族金属与金和银在电子工业中的应用主要是蒸镀材料和浆料。

在薄膜电路中，Pt、Pd、Au等用溅射法在单晶硅片、GaAs、GaP、InP上形成电路电极。

在厚膜混合集成电路中，Au、Pt或Pd、Pd-Ag、Ag的粉末与树脂酸盐、粘结剂、玻璃料混合研磨，制成筛网印刷用导电浆料，用于混合电路布线、各种电容器制作、导电粘结剂。

(5)玻璃工业　纯铂可用于制作玻璃熔化槽、搅拌器和熔化高质量光学玻璃以及特殊玻璃的坩埚。含10% Rh的Pt-Rh合金可用作玻璃纤维生产所需的衬管和漏

板。含10～40%Rh的Pt-Rh合金可用作坩埚衬里、输送熔化玻璃的装置、光导纤维制造设备、激光玻璃熔化器。

铱可用作高熔点玻璃的挤压模具。随着对玻璃质量要求的提高，研究出ZGS (zirconia grain stabilized) 铂，这种经氧化锆粒子弥散强化的铂，其蠕变强度约为纯铂的10倍，使用于光学玻璃熔解装置中，寿命延长3倍，铂的用量节约三分之一。

双层铂坩埚用于多成分光导玻璃纤维的制作。

(6) 化纤工业用喷丝头　在生产人造丝时，喷丝头在以苛性钠为溶剂，以硫酸、芒硝、氯化锌为凝固剂的介质中工作，要求有很高的耐腐蚀能力和机械性能。Au和Pt的合金是唯一能使用的材料。常用的合金有60Au-40Pt、50Au-49Pt-Rh，Rh的加入可防止合金的晶粒粗大。Au-Pt合金喷丝头的外径为10～80mm，高10～20mm，用0.15～0.6mm的片材制作，底面上打孔1～100000个。孔呈喇叭状，入口孔径0.2～0.4mm，出口孔径0.04～0.15mm，除圆形孔外，还有各种异型孔。喷丝头的使用寿命为2～5年。

(7) 医药及牙科　Pt、Pt-Ir、Au-Pt、Ag-Pd等合金除无毒之外，还具有良好的耐蚀性、导电性、抗蠕变性，所以常用于制作神经修复装置，如心脏起博器、横隔膜神经刺激装置、视神经和听觉神经修复装置、疼痛消除装置、小儿脊椎校正装置，其特点是植入人体的电极和导线与人体相容较好。

在受到尿素、胆红素、氨、乙醇、一氧化碳中毒时，可用镀铂的钛阳极净化血液。

由Pt，Ag/AgCl、Au，Pd/$PdCl_2$等组成的微电极可直接测定人体血液中的葡萄糖、氧、二氧化碳等浓度，对糖尿病、肺气肿等疾病进行诊断。

同位素^{191}Os、^{191m}Ir可用于肝、肺、肾、脑等疾病及肿瘤的诊断和治疗。

含Pd>20%、Au>12%及余量Ag所组成的合金是性能优良的牙科合金，用以代替昂贵的Au和Pt，制造牙冠及牙齿的修补。

20～35Co-20～40Ni-Pd的磁性合金可用于假牙的固定。

(8) 功能材料　铂族金属超微粒子（粒度小于1μm）具有催化活性上升、熔点下降、电阻稳定、对光反射率低的异常特性，在催化剂、电子浆料中获得了广泛应用。

单独的Pd或Zr甲烷化活性很低，用液态急冷法制造的非晶态Pd-Zr合金，其催化活性比催化活性最大的Ru还要高，所以有可能成为一种新型高效催化剂材料。Pd-Si-Zr等非晶态合金，可与氢形成特定的氢化物，在吸收-释放循环中不会粉碎，是良好的贮氢材料。非晶态Pd-20Si合金的抗张强度为133mPa，约为晶态合金的7倍，是一种高强度材料。

Pd/Si非晶态薄膜的室温电阻值达4.2K，可作为超导集成电路的超导体，Pd/Si溅射薄膜可用于氧气传感器的电极。

(9) 镀层　铂族金属中作为镀层使用最广的是铑。镀铑层的耐蚀性优良、硬度高、耐磨损，并具有艳丽的色泽，广泛地用于装饰品、簧片开关、接插件中，特别是在防止银镀层变色的保护镀层中是不可缺少的。

铂镀层不如铑镀层光亮，析出物内应力高，主要用于高温开关、电解电极、气体传感器等。

镀钯液几乎都是使用中性至碱性的氨系溶液。要获得光亮而厚的纯钯层比较困难，但可得到无裂纹光亮的Pd-Ni合金镀层。镀钯主要用于表壳、眼镜框、电触点、接插件等，也可用来代替Au层。

镀钌主要是代替Ru，用于簧片开关，目前已很少应用。

镀铱和镀锇主要用于簧片开关、密封触点。

除了电镀之外，Pt、Rh还可用作化学镀。Pt、Ir可用熔盐电镀。制品用于海水、淡水设施，船舶等防腐蚀电极，化学工业的防腐蚀设备等。

(10) 不溶阳极　镀铂族金属的钛阳极以及称为尺寸稳定电极DSE (dimensionally stable electrode) 的镀铂族金属氧化物的钛电极，由于过电压低，电流密度高，消耗电力少，所以在氯、碱制造工业中取代了石墨电极，获得了广泛的应用。电极有：Pt系；PbO，Pt-Ir系；Pt-IrO_2系；RuO_2系等，主要用于海水电解、食盐水溶液电解及氯酸盐电解。此外，还用于各种废水电解、有机物电解还原及氧化、电渗、电泳、钢筋混凝土防蚀等。

镀铂的钛阳极还用于金属电镀、食品工业中镀锡铁皮的制造、食品浓缩等。

(11) 氢气净化装置　利用钯对氢的独特性质可制取高纯氢。通常是使用Pd-Ag合金薄膜渗透式装置。用含Ag23～25%的Pd-Ag合金制成壁厚约70μm的圆管，一端密封，在管的外侧供给加压的不纯氢，加热至200～300℃，这时与管壁表面接触的氢分子解离成原子状，与Pd形成固溶体，进入Pd合金内，在氢气压力的作用下，从管的外侧向内侧扩散，在内侧表面再次形成氢分子。使用这种方法可得到纯度99.99999%的高纯氢，而且原料中95%的氢可被精制。

(12) 催化剂　催化剂是铂族金属最主要的工业应用之一。Pt-Rh合金网用作氨氧化催化剂，产生一氧化氮，用以制造硝酸、化肥及炸药。Pt/Al_2O_3、Pt-Re/Al_2O_3催化剂在石油精炼中使原油蒸馏后所得的粗汽油催化重整，生产高辛烷值汽油。在石油化学工业中，载于活性Al_2O_3、SiO_2-Al_2O_3上的Pt、Pd、Rh、Ru，使石脑油热分解所得的乙烯、丙烯等进行加氢、氧化反应，制取各种有机化学产品。在从CO和H_2直接合成醋酸、乙二醇、乙醇、链烯烃的C_1化学过程中，Rh的羧基络合物是非常有效的催化剂。

1988年约有40t铂、6t钯和相当数量的铑用作汽车废气净化的氧化催化剂和三元催化剂。氧化催化剂还用于工厂废气净化和脱臭、脱氢和惰性气体的催化精制。用于光催化反应的聚吡啶络钌可直接将水分解为氢和氧。

参考文献

[1] 限元豊,"新金属データブック86",pp. 479～495,株式会社ホーマットアド,東京,1986.

[2] 高井裕之,工業レアメタル,(83),100～113(1984).

[3] Robson,G. G. ,"Platinum 1985",pp. 19～25,Johsos Matthey Public Ltd. Co. ,London,1985.

[4] 刘英俊等编著,《元素地球化学》,354页,科学出版社,北京,1984年。

[5] 田中清一郎,"貴金属の科学",序編,pp. 3～15,田中貴金属工業株式会社,東京,1985.

[6] 中国科学院地球化学研究所编,《铂族元素矿物鉴定手册》,84～208页,科学出版社,北京,1984年。

[7] Савицкий Е. М. ,"Благородные металлы справочник",стр. 19～23,Металлургия М. ,1984.

[8] *Anon. World Min.* ,**33**(8),36(1980).

[9] Robert,J. M. W. ,*Engineering and Mining Journal*,**188**(10),26～34(1987).

[10] 中国科学院地理研究所编,《苏联贵金属生产布局概况》,19页,冶金部情报标准研究所,北京,1975年。

[11] 蒋鹤麟、田广荣,贵金属,**9**(12),46～53(1988)。

[12] Charles,J. ,*Platinum Metals Rev.* ,**22**(2),68～74(1962).

[13] Dowsing,R. J. ,*Met. Mater.* ,May,41～48(1980).

[14] Doemopoulos,G. P. ,*J. Metals*,**38**(6),13～17(1986).

[15] Barnes,J. E. ,Edwards,J. D. ,*Chemistry and Industry*,March,151～155(1982).

[16] 田广荣、蒋鹤麟,贵金属,**10**(3),56～60(1989)。

[17] 田广荣、贵金属,**3**(1),43～56(1982)。

[18] GB 4913—85.

[19] GB 8975—88.

[20] GB 1419—89.

[21] GB 1420—89.

[22] GB 1421—89.

[23] GB 1422—89.

[24] ASTM B561—86.

[25] ASTM B589—82(87).

[26] ASTM B616—78(83).

[27] ASTM B671—81(87).

[28] ASTM B717—84.

[29] ГОСТ 12341—81.

[30] ГОСТ 14837—79.

[31] ГОСТ 12340—81.

[32] ГОСТ 14836—69.

[33] ГОСТ 12342—81.

[34] ГОСТ 12338—81.

[35] ГОСТ 12343—79.

[36] ГОСТ 12339—78.

[37] Venugopal,B. ,Luckey,T. D. ,"Metal Toxicity in Mammals 2",p. 303,Plenum Press,1978.

[38] Brown,G W. ,"Metal Statistics 1987",pp. 121～129,American Metal Market Fairchild Publications,N. Y. ,1987.

[39] Dussolliet,G. ,"Metal Statistics 1988",pp. 111～125,Amenrican Metal Market Fairchild Publications,N. Y. ,1988.

[40] Robson,G. G. ,Smith,F. J. ,"Platium 1988",p. 64,Johnson Matthey Publication Ltd. ,London,1988.

[41] Smith,F. J. ,"Platium 1988",p. 64,Johnson Matthey Publication Ltd London,1989.

[42] Савицкий Е. М. и др. ,"Металловедение платиновых металлов",стр. 20～88,Металлургия,М. ,1975.

[43] Wise,E. M. ,Vines,R. ,"The Platinum Metals and Their Alloys",pp. 15～35,The International Nickel Co. ,N. Y. ,1941.

[44] 呂戊辰,"貴金属の化学",p. 210,日刊工業新聞社,東京,1972.

[45] 《贵金属材料加工手册》编写组,《贵金属材料加工手册》,93～186页,冶金工业出版社,北京,1987年。

基本参考文献

1. 鈴木平,目黒謙次郎,"貴金属の科学,基礎編",p. 390,田中貴金属工業株式会社,東京,1985.
2. 田中清一郎,"貴金属の科学,応用編",p. 352,田中貴金属工業株式会社,東京,1985.

bozujinshu huahewu

铂族金属化合物　Platinum-Group Metal Compounds

阙振寰　中国有色金属工业总公司昆明贵金属研究所

1.　**概述** …… 83
2.　**铂化合物** …… 84
2.1.　氧化物和氢氧化物 …… 84
2.2.　硫、硒、碲化物 …… 84
2.3.　卤化物 …… 85
2.4.　氰化物 …… 86
2.5.　络合物 …… 86
2.6.　有机铂化合物 …… 86
2.7.　用途 …… 87
3.　**钯化合物** …… 88
3.1.　氧化物和氢氧化物 …… 88
3.2.　硫、硒、碲化物 …… 88
3.3.　卤化物 …… 88
3.4.　硝酸盐 …… 88
3.5.　络合物 …… 89
3.6.　有机钯化合物 …… 89
3.7.　用途 …… 89
4.　**铱化合物** …… 89
4.1.　氧化物和氢氧化物 …… 89
4.2.　硫、硒、碲化物 …… 90
4.3.　卤化物 …… 90
4.4.　络合物 …… 91
4.5.　有机铱化合物 …… 91
4.6.　用途 …… 91
5.　**铑化合物** …… 91
5.1.　氧化物和氢氧化物 …… 91
5.2.　硫、硒、碲化物 …… 91
5.3.　卤化物 …… 92
5.4.　硝酸盐 …… 92
5.5.　络合物 …… 93
5.6.　有机铑化合物 …… 93
5.7.　用途 …… 93
6.　**锇化合物** …… 93
6.1.　氧化物和氢氧化物 …… 93
6.2.　硫、硒、碲化物 …… 94
6.3.　卤化物 …… 94
6.4.　络合物 …… 94
6.5.　有机锇化合物 …… 95
6.6.　用途 …… 95
7.　**钌化合物** …… 95
7.1.　氧化物和氢氧化物 …… 95
7.2.　硫、硒、碲化物 …… 96
7.3.　卤化物 …… 96
7.4.　络合物 …… 97
7.5.　有机钌化合物 …… 97
7.6.　用途 …… 97
8.　**毒性和安全防护** …… 98
参考文献 …… 98
基本参考文献 …… 103

1.　概　述

铂族金属包括周期表第Ⅷ族中位于第五周期的钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)和第六周期的锇(Os)、铱(Ir)、铂(Pt)6种元素(见铂族金属)。

在Ru、Rh、Pd和Os、Ir、Pt三元素组里，它们在化合物中氧化态的变化和第Ⅷ族中位于第四周期的铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)相似，即每一个三元素组形成高氧化态的倾向，都是从左到右逐渐降低，重铂族元素形成高氧化态的倾向比轻铂族元素相应各元素要大，亦即高氧化态的稳定顺序为Ru>Rh>Pd；Os>Ir>Pt。Os>Ru；Ir>Rh；Pt>Pd。除Ru和Os有+8氧化态以外，其余元素的最高氧化态均小于+8。由于铂族元素具有多种氧化态，所以可形成众多的化合物，表1列出铂族元素的氧化态及其化

表1 铂族元素的氧化态及其化合物示例

氧化态	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
−2	$Na_2[Ru(CO)_4]$			$K_2[Os(PF_3)_4]$	$[Ir(NO)_2(PPh_3)]_2$	
−1		$[Rh(NO)_2Cl]_n$			$K[Ir(PF_3)_4]$	
0	$Ru(CO)_5$	$Rh_2(CO)_8$	$Pd(PPh_3)_4$	$Os(CO)_5$	$Ir(CO)_{12}$	$Pt(PPh_3)_4$
+1	$[Ru(CO)Br]_n$	$RhCl(PPh_3)_3$	$[Pd(C_5H_8)(H_2O)(ClO_4)]$	OsI $[Os(CO_4)Br_2]_2$	$[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$	$[Pt_3(SnCl_3)_2(C_8H_{12})_3]$
+2	$K_4[Ru(CN)_6]$	$Rh_2[O_2CCH_3]_4$	$PdCl_2$ $Na_2[PdCl_4]$	OsI_2 $K_4[Os(CN)_5]$	IrS $[Ir(NH_3)_4]Cl_2$	$PtCl_2$ $Na_2[PtCl_4]$
+3	$RuCl_3$ $K_2[RuCl_5H_2O]$	$RhCl_3$ $Na_3[RhCl_6]$		$OsCl_3$ $K_3[OsBr_6]$	$IrCl_3$ $Na_3[IrCl_3]$	$[Pt(NH_3)_2I(SCN_2]$
+4	RuO_2 $K_2[RuCl_6]$	RhO_2 $Na_2[RhF_6]$	PdF_4 $K_2[PdCl_6]$	OsO_2 $K_2[OsCl_6]$	IrO_2 $(NH_4)_2[IrCl_6]$	PtO_2 $K_2[PtCl_6]$
+5	RuF_5 $K[RuF_6]$	$(RhF_5)_4$		OsF_5 $K[OsF_6]$	$K[IrF_6]$	$(PtF_5)_4$ $Xe[PtF_6]$
+6	$K_2[RuO_4]$	RhF_6 $K_2[RhO_4]$		OsF_6 $K_2[OsO_2(OH)_4]$	IrF_6 $K_4[IrO_5]\cdot H_2O$	PtF_6
+7	$K[RuO_4]$			OsF_7 $Na_5[OsO_6]$		
+8	RuO_4			OsO_4 $Na_2[OsO_4(OH)_2]$		

合物示例。

铂族元素也能将外层电子给予ⅥA和ⅦA族元素，或者共用电子，形成稳定的二元化合物。

铂族元素与氧的亲合力顺序为：Pt<Pd<Rh<Ir<Ru<Os。常温下，Os与空气中的氧结合，生成氧化物；Ir和Rh则需在红热下才能与氧结合生成氧化物；而Pt则不与氧直接作用。

铂族元素比铁系元素更容易形成络合物，这是由于4d和5d轨道在空间伸展较远，铂族元素的离子(或原子)作为中心离子容易接受配体提供的电子，形成强的配键，因此它们容易形成络合物。铂族元素所形成的络合物品种繁多，即使是稀有气体Xe，也与PtF_6形成络盐$Xe[PtF_6]$。

目前，铂族金属及其化合物在化工、冶金、合成化学、医药、电镀、微电子技术等方面，都得到了广泛应用。

2. 铂化合物

铂的常见氧化态为+2和+4。铂的+5、+6氧化态仅存在于氟络合物中(见表1)。Pt(Ⅱ)易与某些族中原子序数较高的元素形成络合物。Pt^{2+}离子的特征配位数是4，通常是平面正方形结构；Pt^{4+}离子的特征配位数是6，正八面体结构。也有个别配位数为5的三角双锥体结构的络合物。表2列出一些铂化合物的性质。

2.1. 氧化物和氢氧化物

(1) 氧化铂PtO和氢氧化铂$Pt(OH)_2$ 在排出空气的条件下，使K_2PtCl_4溶液水解，得到黑色的Pt(Ⅱ)水合氧化物，在惰性气氛中加热沉淀至120～150℃，得到$Pt(OH)_2$。在较高温度下继续加热，可得到PtO。由于加热时$Pt(OH)_2$极易氧化、分解，因此产物中常含有PtO_2和Pt。

(2) 二氧化铂PtO_2及其水合物 PtO_2是最稳定的铂氧化物。将Na_2CO_3和$PtCl_4$溶液一起煮沸，可沉淀出水合氧化物$PtO_2\cdot 3H_2O$，继续加热，沉淀、脱水，可得中间产物$PtO_2\cdot 2H_2O$和$PtO_2\cdot H_2O$，最终得到黑色的无水PtO_2。PtO_2在高温下易挥发[1]，加热至620℃时完全分解为铂和氧。

2.2. 硫、硒、碲化物

PtS和PtS_2是铂的主要硫化物，早期的文献中还报道了$PtSe_{0.6}$和PtTe，后者在温度低于4K时具有半导体性能[2]。将Pt与Se(Te)共热，或$PtCl_4$与过剩Se(Te)共热，或用$H_2Se(H_2Te)$处理M_2PtCl_6溶液，均可制得$PtSe_2$和$PtTe_2$[1]。

(1) 一硫化铂PtS 由铂和硫的单质直接合成[3]，产物为灰色；也可将H_2S通入K_2PtCl_4或Na_2PtCl_4溶液中，析出黑色PtS沉淀[4]。PtS不溶于酸或碱，也不溶于王水。在空气或氢中加热PtS，分解成金属Pt。在PtS晶体中，Pt原子成平面正方形配位；S原子成四面体配位[5,6]。

(2) 二硫化铂PtS_2 将铂与硫在650℃反应，生成PtS_2[5]。PtS_2在空气中稳定，690℃时分解。将H_2S通入H_2PtCl_6或其它可溶性铂(Ⅳ)盐溶液，得到PtS_2胶体或黑

表2　一些铂化合物的性质

化合物	CAS登录号	颜色	晶型	相对①密度	溶解性	热力学数据②(298K)		
						ΔH° kJ/mol	ΔG° kJ/mol	S° J/(mol·K)
PtO	[12035-82-4]	黑		14.9^{15}	溶:王水;不溶:H_2O,乙醇,HCl			
$Pt(OH)_2$	[12135-23-8]	黑			不溶:H_2O	−352	~−376	(126)
PtO_2	[1314-15-4]	黑		10.2	不溶:H_2O,HCl,王水	172(g)	167(g)	260(g)
$PtO_2 \cdot 2H_2O$	[12137-22-3]	棕			溶:酸,KOH,王水			
$PtO_2 \cdot H_2O$	[12137-21-2]	黑			不溶:酸,王水			
PtS	[12038-20-9]	黑	正方	10.04	溶:$(NH_4)_2S$ 不溶:H_2O,酸,碱,王水	−84	−75	55.3
PtS_2	[12038-21-0]	灰黑	六方	7.66	溶:HNO_3,王水,多硫化物 不溶:H_2O,HCl,H_2SO_4	−109	−100	74.9
$PtCl_2$	[10025-65-7]	橄榄绿	六方	6.05	溶:HCl 不溶:水,有机溶剂	~−138	~−96	~117
$PtCl_4$	[37773-49-2]	红黑 红棕		4.3^{25}	溶:H_2O,丙酮,HCl	~−264	~−172	~−176
H_2PtCl_6	[16914-12-1]	红至棕红		2.431	溶:H_2O,乙醇,乙醚	−2378 (六水物)		
$(NH_4)_2PtCl_6$	[16919-58-7]	黄	立方	3.06	微溶:0.5000g/100gH_2O,20℃ 不溶:乙醇	−992		
K_2PtCl_6	[16921-30-5]	黄	立方		微溶:1.12%,H_2O,20℃	−1239	−1089	334
cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	[15663-27-1]	黄		3.738	溶:稀HCl,二甲基亚砜 微溶:0.253g/100ml,25℃	−481		
$K_2[Pt(NO_2)_4]$	[13815-39-9]	无色			溶:H_2O;不溶:乙醇,乙醚			
$[Pt(NH_3)_4(PtCl_4)]$	[13820-46-7]	深绿	正方	<4.1	不溶:H_2O			

① 除另有注明外,一般所指温度均为20℃。

② 热力学数据选自 Goldberg, R. N., Hepler, L. G., *Chem. Revs.*, **68**(2), 229~252(1968)。括号内的数值为估计值或计算值。原著计量单位为kcal和cal,表中数值是按1cal=4.1868J换算的。

色沉淀。PtS_2 溶于热硝酸、王水、多硫化物溶液。

2.3. 卤化物

(1) 氟化物　四氟化铂[13455-15-7]PtF_4 和六氟化铂 PtF_6 已有报道[7,8],而二氟化铂[18820-56-9]PtF_2 的存在尚未确证[9,10]。现时得到的Pt(Ⅴ)氟化物有$(PtF_5)_4$。PtF_6 是极强的氧化剂,其电子亲和力估计为−653kJ/mol。PtF_6 能与稀有气体Xe反应,生成 $Xe^+[PtF_6]$[11,12]。对PtF_6性质的研究,发现了一系列新的化合物,如 $NO^+[PtF_6]^-$、$ClF_4^+[PtF_6]^-$等[13,14]。

(2) 氯化物　PtCl、$PtCl_2$、$PtCl_3$ 和 $PtCl_4$ 都有报道,但对 $PtCl_3$ 的存在尚有怀疑[15]。也有人认为,PtCl 为三聚物 Pt_3Cl_3[16]。在高温下,PtCl 分解为Pt和 Cl_2[17]。将海绵铂或 PtO_2 加热至约500℃并通入 Cl_2,则生成 $PtCl_2$[18];或在通入 Cl_2 的情况下加热 $PtCl_4$,或使 H_2PtO_6 分解,也可制得 $PtCl_2$。$PtCl_2$ 有 α 和 β 两种晶型[19,20],β-$PtCl_2$ 在500℃受热1~2d则转变为 α-$PtCl_2$。最简便制取 $PtCl_4$ 的方法是将 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 加热至300℃,脱去 H_2O 和HCl[4,21];在封闭的管内使铂与 $AsCl_3$ 或 $SeCl_4$ 共热是制取无水 $PtCl_4$ 的较好方法[3]。$PtCl_4$ 为红棕色晶体,易溶于水和丙酮,从水中可结晶出 $PtCl_4 \cdot nH_2O$,视结晶不同,n=1,4,5,7,通常n=5。$PtCl_4$ 溶于盐酸,生成 $H_2[PtCl_6]$,并伴随放出大量热,$PtCl_4$ 受热时不稳定,350℃以上分解为 $PtCl_2$。

(3) 溴化物　二溴化铂[13455-12-4]、$PtBr_2$ 和四溴化铂[13455-11-3]、$PtBr_4$ 的制法已有报道[22]。铂的溴化物在性质上类似氯化物,但比氯化物更不稳定,分解温度比氯化物更低[23]。

(4) 碘化物　已制得二碘化铂[7790-39-8]、PtI_2 和四碘化铂[7790-46-7]、PtI_4。PtI_3 虽已制得,并且已知是一种反磁性物质,但认为含有Pt(Ⅱ)和Pt(Ⅳ),而又不是 PtI_2 和 PtI_4 的混合物[24,25]。Pt的碘化物比相应的氯化物和溴化物都不稳定。Pt-I系的反应速率很慢,在某一

温度下，需要几天的时间才能达到平衡[4]。

2.4. 氰化物

用盐酸处理 $K_2[Pt(CN)_4]$，或者在 300℃下加热 $(NH_4)_2[Pt(CN)_4]$，均得到氰化铂[592-06-3]，$Pt(CN)_2$，$Pt(CN)_2$ 是灰黄色固体，不溶于酸和碱，其结构目前尚不清楚。用 H_2O_2 处理 $H_2[Pt(CN)_4]$ 可以得到浅黄色的 $Pt(CN)_3$[5]。

2.5. 络合物

Pt(0～Ⅵ)的络合物都存在。已知的 Pt(0)络合物是以 PR_3、AsR_3、PF_3、CN^-、NH_3、NO、CO、RC≡C 等为配体的络合物，配位数一般为 4，平面正方形结构，也有少数配位数为 3 或 2 的络合物。$Pt(PPh_3)_4$(Ph=苯基)对合成新化合物有重要作用，在过剩的 PPh_3 中它与氧作用，并起均相催化氧化作用，使 PPh_3 氧化为三苯氧化膦。Pt(I) 的络合物比较少，仅知有 $[Pt_3(SnCl_3)_2(C_8H_{12})_3]$[26] 和 $[(C_5H_5)Pt(CO)_2]_2$[27]，从后者的反磁性说明它不一定是 Pt(I)。Pt(Ⅱ) 的络合物是 d^8 构型，与 Pd(Ⅱ) 络合物极为相似，具有反磁性，大多是平面正方形结构。已经证实，在 1mol/L $HClO_4$ 或 10mol/L HCl 中，$[PtCl_4]^{2-}$ 的电子光谱都是一样的，没有更多的氯配位络离子存在于溶液中[28]。$K_2[PtX_4]$ (X=Cl, Br, I) 是熟知的络盐，而且 Na、Rb、Cs、Ca、Sr、Ba 等的络盐均已制得。$M_2[PtCl_4]$ (M=Na, K) 是制备许多种铂化合物的起始物[29]。Pt(Ⅱ) 卤离子络合物的制备、性质、结构及平衡常数已有综合资料[30～32]。已制得以卤离子为桥基的双核 Pt(Ⅱ) 络合物 $(Ph_4As)_4[Pt_2Cl_6]$ 和 $(R_4N)_2[PtX_6]$ [R=Me, Et(乙基); X=Br, I]。$(Et_4N)_2[Pt_2Br_6]$ 中 $[Pt_2Br_6]^{2-}$ 是平面结构，铂原子为四配位，桥式 Pt—Br 键和端式 Pt—Br 键的键长都在 0.241～0.245nm 范围内[33]。Pt(Ⅱ) 对氧作为配位原子的配体的亲和力比 Pd(Ⅱ)小，络合物稳定性差，在水溶液中，这些以氧作为配位原子的配体被水分子所取代，释放出 NO_3^-、CO_3^{2-}、SO_4^{2-} 或 CH_3COO^- 等，但 Pt(Ⅱ) 的二羧酸根离子和乙酰丙酮等的螯合物都很稳定[6,34]。Pt(Ⅱ) 与许多以硫作为配位原子的配体生成极为稳定的络合物，如单啮配体 RS^-、SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、S^{2-}、tu(硫脲)、R_2S 络合物和二啮配体烃基黄原酸盐 $ROCSS^-$[35,36]、二烃基二硫代氨基甲酸根 $RR'NCSS^-$[37～40]、二硫代碳酸根 $COSS^{2-}$[41]与 Pt(Ⅱ) 形成的螯合物。Pt(Ⅱ) 与 NH_3、Py(吡啶)、NO_2^-、N_3^-、RCN、NO、二氮杂菲、联氨、8-羟基喹啉、水杨醛肟、水杨醛胺、偶氮基、氨基酸等形成络合物。Pt(Ⅱ) 的氨合物有 $[Pt(NH_3)_{4-n}X_n]^{2-n}$ ($n=0$～3; X=Cl, Br, I, NO_2, NO_3, SCN, OH)，还有少数双核氨合物[42]。以 P、Sb 原子配位的 Pt(Ⅱ) 络合物甚多，其制法、性质、X 射线衍射、核磁共振、电子光谱等图谱的研究均有报道[6]。Pt(Ⅱ) 与 CO 形成羰基络合物，由于金属羰基络合物的中心原子(或离子)与 CO 形成 σ-π 配键，使中心原子(或离子)低价态稳定化，利用金属羰基络合物的生成和分解，可制备纯金属。羰基络合物加入石油中可作抗震剂，并广泛用于络合催化反应中的均相催化剂。Pt 原子之间还可形成含有 Pt—Pt 键的金属簇络合物，例如 $Pt_3(CO)_6^{2-}$、$Pt_5(CO)_{10}$ 等，它们的色彩和电导性已引起人们的广泛兴趣，并已受到注意和重视。

Magnus 盐 $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ 具有半导体性能及光导性，其电导随压力增加而增加；沿单间 M—M 轴的电导比多晶样品大[43]。$[Pt(NH_3)_2I(SCN)_2]$ 经顺磁共振证明是 Pt(Ⅲ) 的络合物[44]。也有某些证据表明 Pt(Ⅲ) 络合物是 Pt(Ⅱ) 络合物氧化和 Pt(Ⅳ) 络合物还原的中间物。

Pt(Ⅳ) 为 d^6 构型，比 Pt(Ⅱ) 稳定，其络合物为八面体结构，具有反磁性。最常见的 Pt(Ⅳ) 络合物是 H_2PtX_6 及其盐 M_2PtX_6(X=F, Cl, Br, I; M=Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs)，其中大多数均已制得，但尚未制得 $H_2[PtF_6]$。$H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O$ 是制备许多铂化合物的原料，它与许多试剂的化学反应均已有报道[29,32]。$M_2[PtCl_6]$ 的 Li、Na 盐是水合物，溶于水；K、NH_4、Rb、Cs 盐是无水物，微溶于水。已制得 Pt(Ⅳ) 的 OH^-、$C_2O_4^{2-}$、CO_3^{2-}、NO_3^- 的络合物[45～48]。Pt(Ⅳ) 的有机硫和硒络合物有两种异构体 *cis*-和 *trans*-$[Pt(ER)_2X_4]$ (E=S, Se; X=Cl, Br, I)，由对应的 Pt(Ⅱ) 络合物被卤素 X_2 氧化物而生成[12,49,50]。Pt(Ⅳ) 的氨、叔膦、叔胂、叠氮、偶氮苯络合物的制法、性质和各种谱图资料均有报道[12,51～53]。Pt(Ⅳ) 的 CN^- 络合物除了 $K_2[Pt(CN)_6]$ 之外，还有 $K_2[Pt(CN)_5X_2]$ (X=Cl, Br, I) 以及 $[PtL_2(CN)_2X_2]$ [L=NH_3, $\frac{1}{2}$en(乙二胺); X=F, Cl, Br, I][54～56]。Pt(Ⅳ) 的 Si、Ge、Sn 络合物的制备方法有：(1) 添加 HX 到 Pt(Ⅱ) 络合物[57,58]；(2) 添加 R_3EH (E=Sn; R=Me) 到 Pt(0) 或 Pt(Ⅱ) 络合物[59]；(3) 添加 H_3ECl (E=Si, Ge) 到 Pt(Ⅱ) 络合物[58,60,61]。氢配位的 Pt(Ⅴ) 络合物只有少数几种。Pt(Ⅴ) 的络合物限于少数氟络合物的碱金属盐和 $M[PtF_6]$ (M=O_2, Xe, NO, NO_2, ClF_2, IF_4, XeF_5)[12～14,62,63]，PtF_6 使 Xe 氧化得到的产物 $Xe^+[PtF_6]^-$ 即为这类络合物的代表之一。

2.6. 有机铂化合物

已知的有机铂化合物主要是一些含 M—C 键的 σ-π 络合物[64]。大多数为 Pt(Ⅱ) 的烯烃、炔烃、芳烃基、烷烃基的络合物，诸如 $[Pt(PR_3)_2R_2]$、$[Pt(PR_3)_2RX]$ (X=卤素)、$[Pt(diene)R_2]$ (diene=环辛二烯)、$[Pt(PR_3)_2Ar_2]$、$[Pt(PR_3)ArX]$ (X=卤素) 以及 σ 键氟碳络合物、π 键丙烯基络合物均已制得。Pt(Ⅳ) 的烃基和膦(胂)混合配体的络合物以及若干环戊二烯基的络

合物已制得；Pt(0) 的烯烃、炔烃等络合物也有报道。

2.7. 用 途

(1) 镀层和涂层　镀层工艺有电镀和化学镀。铂镀层通常用于防护、装饰、电接触、电极、电子管栅极等方面。H_2PtCl_6、$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$[14286-02-3]、$K_2[Pt(OH)_6]$、$H_2[Pt(NO_2)_2SO_4]$[12033-81-7] 及其盐常用于配制各种电镀液。化学镀的电镀液基本上是由 $H_2[PtCl_6]$及其盐组成[54~56]（见化学镀）。含磺酸基树脂酸盐或烃基硫醇的铂络合物溶于有机溶剂后，制成浓溶液，涂敷在陶瓷或玻璃表面，烧结后得到铂涂层[57]。将 *cis*-$[Pt(CO)_2Cl_2]$[25478-60-8]和$[Pt(acac)_2]$[15170-57-7](acac＝乙酰丙酮基)蒸涂于金属或非金属表面上，经热分解后即生成铂涂层[58]。

(2) 催化剂　$PtO_2 \cdot 3H_2O$ 是一种良好的加氢催化剂，称为亚当斯 (Adams) 催化剂[69,70]。将铂溶于王水并反复加 HCl 蒸发以除去硝酰化合物，即制得 $H_2[PtCl_6]$。在工业上，$H_2[PtCl_6]$作为硅烷与烯烃的加成、双键迁移的均相催化剂，有时甚至在催化剂浓度低至 10^{-8}mol/L 时，反应已经很迅速。*trans*-$[PtCl_2(C_2H_4)Py]$能使 1,5-环辛二烯与三甲基硅烷进行加成，最终产生 1,3-环辛二烯。Pt(Ⅱ) 化合物还作为烯烃加氢和异构化反应的均相催化剂。许多可溶性铂化合物用来制备石油重整、汽车尾气净化、燃料电池电极等的催化剂。1988 年，美国和日本用于催化剂方面的铂达 42.766t，约为西方国家年耗铂量的 38%[71]。

(3) 医药　*cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$[15663-27-1]，又称顺铂，具有广谱抗癌活性，对多种癌症有显著疗效[72,73]。1-1′-环丁烷二羧酸根二氨合铂（Ⅱ），又称碳铂，疗效类似于顺铂，但毒性和副作用却比顺铂低得多[74]。

(4) 精炼金属　铂族金属的精炼是以其化合物的特殊性质为基础，进行铂族金属间的分离和单个金属的提纯。利用 $(NH_4)_2PtCl_6$[16919-58-7] 在 NH_4Cl 溶液中几乎不溶的性质，使铂与贱金属和其它铂族金属分离，也可用来提取纯铂。

(5) 其它　许多铂化合物能与 $SnCl_2$ 或有机试剂形成有色络合物，可用于铂的定性和定量分析[75]。$Ba[PtCN_4]$ 用于制作 X 射线荧光屏。铂嘧啶蓝用于核酸的选择性生物染色。K_2PtCl_4 和一些铂的膦和氯络合物用于照相增敏剂[76]。

表3　一些钯化合物的性质

化合物	CAS 登录号	颜色	晶型	相对①密度	溶解性	热力学数据②(298K)		
						ΔH° kJ/mol	ΔG° kJ/mol	S° J/(mol·K)
PdO	[1314-08-5]	蓝黑		8.70	不溶：H_2O，乙醇，王水，酸	−115.6	−85.0	38.9
$Pd(OH)_2$	[12135-22-7]	深棕			溶：酸，酸化水	−368	−30 −285(aq)	~151(?)
PdS	[12125-22-3]	棕、黑	正方	6.6	微溶：HNO_3，王水 不溶：H_2O，稀 HCl	~−75		
PdS_2	[12137-75-6]	黑灰	斜方	4.75	溶：王水，CS 不溶：酸，$(NH_4)_2S$	~−80		
$PdCl_2$	[7647-10-1]	红	斜方	4.0[18]	溶：H_2O，HCl，HNO_3	−163	−117	~109
$PdCl_2 \cdot 2H_2O$	[10038-97-8]	暗红			溶：H_2O，HCl			
$Pd(NO_3)_2$	[10102-05-3]	棕黄	斜方		溶：HNO_3			
$K_2[PdCl_4]$	[10025-98-6]	金黄			溶：热 H_2O	−1084		
$K_2[Pd(NO_2)_4]$	[13844-89-8]	黄			溶：H_2O	−84 $Pd(NO_2)_4$(aq)		
cis-$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$	[15684-18-1]	棕黄	正方		微溶：H_2O	−423		
$[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$	[13820-44-5]	玫瑰红		2.489	微溶：H_2O			
$[Pd(CH_3COO)_2]$	[33571-36-7]	棕			溶：氯仿，丙酮，乙醚 不溶：H_2O			

① 除另有注明外，一般所指温度均为 20℃。

② 热力学数据选自 Goldberg, R. N., Hepler, L. G., *Chem. Revs.*, 68(2), 229～252(1968)。(?)表示数值可能偏高，约高 42～63 J/(mol·K)。原著计量单位为 kcal 和 cal，表中数值是按 1cal＝4.1868J 换算的。

3. 钯化合物

在Ni、Pd、Pt三元小族中，Pd的化学行为更类似Pt。Pd（0～Ⅳ）氧化态的化合物均存在，但+2、+4氧化态最常见。表3列出一些钯化合物的性质。

3.1. 氧化物和氢氧化物

（1）氧化钯［1314-08-5］，PdO和氢氧化钯［12135-22-7］，$Pd(OH)_2$ 将$PdCl_2$与$NaNO_3$在600℃共熔，用水浸去NaCl，即得到PdO[77]。PdO不溶于酸，也不溶于王水，易水解；805℃时分解为Pd[29]。PdO在室温下与氢激烈反应，并可还原为Pd。PdO与CO的反应比较缓和，在100℃时，将CO氧化为CO_2。向$Pd(NO_3)_2$或$Na_2[PdCl_4]$溶液中加NaOH溶液，生成深棕色$Pd(OH)_2$沉淀。$Pd(OH)_2$易溶于酸，受热逐渐脱水，但即使将$Pd(OH)_2$加热至500～600℃，脱水也不完全，并且在脱水的同时还发生分解而脱氧。加热$Pd(NO_3)_2$［10102-05-3］酸性溶液，得到$PdO \cdot H_2O$［64109-12-2］，结构不同于$Pd(OH)_2$，其水分子包含在PdO晶格内[78]。在常温下，$Pd(OH)_2$与H_2激烈反应，并还原为Pd。PdO可用作H_2还原CHO基、生成CH_3基的催化剂[6]。

（2）水合二氧化钯 加碱于$M_2[PdCl_6]$溶液，生成$PdO \cdot nH_2O$[79]，为深红色沉淀物，不论用何种方法干燥，颜色都将变黑，至目前尚未制得无水的PdO_2［12036-04-3］。制得的新鲜$PdO_2 \cdot nH_2O$能溶于稀酸和浓NaOH溶液，陈化或加热后，溶解度减小。$PdO_2 \cdot nH_2O$为强氧化剂，常温时缓慢释放氧气，加热至200℃时就变成PdO。

3.2. 硫、硒、碲化物

早已制得硫化钯［12125-22-3］，PdS、硒化钯［12137-76-7］，PdSe；碲化钯［12037-94-4］，PdTe，其组成亦经确定。二硫化钯［12137-75-6］，PdS_2、二硒化钯［60672-19-7］，$PdSe_2$、二碲化钯［12037-95-5］，$PdTe_2$的制备方法亦有报道，但Pd的价态是否为+4尚未确定[6]。研究Pd-S系的结果认为，还有Pd_4S、Pd_3S、Pd_2S等化合物存在；硒化物和碲化物也有类似情况。自然界已发现有$PdSe_2$、$PdTe_2$(Pt,Pd,Ni)S、PdSiTe等的钯矿物。

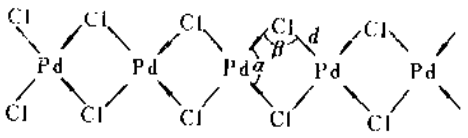
（1）硫化钯（Ⅱ） 通H_2S于M_2PdCl_4(M=Na,K)溶液，得棕色沉淀PdS；将钯与硫共热，得到的是PdS蓝色晶体[4]。PdS的熔点为970±5℃，800℃以上开始分解。PdS不溶于水和稀HCl，溶于硝酸和王水，熔点970±5℃，800℃以上开始分解。

（2）二硫化钯 将$PdCl_2$与硫混合，置于管内，抽去空气，加热至450℃，即可得到PdS_2[6]。PdS_2为PdI_2型结构的灰黑色晶体，具有半导体性能和反磁性，不溶于酸，但溶于王水，600℃以上分解为PdS。

3.3. 卤化物

（1）氟化物 已制得氧化态最高的氟化物为四氟化钯［13709-55-2］，PdF_4[6]。虽已报道制成三氟化钯［12021-58-8］，PdF_3，但认为正确的分子式应为$Pd^{2+}[Pd^{4+}F_6]$，并非Pd(Ⅲ)[80]。过去认为其顺磁性由Pd(Ⅲ)的d^7构型产生，现在认为，系Pd(Ⅱ)的高自旋d^8构型。有多种方法可制得二氟化钯［13444-96-7］，PdF_2[81]。易于水解是钯氟化物的共同特征[82,83]。

（2）氯化物 在红热温度下使钯与氯直接反应即可制得二氯化钯［7647-10-1］，$PdCl_2$[6]。将钯溶于王水，并加HCl反复处理，即可得到深红色的$PdCl_2 \cdot 2H_2O$［10038-97-8］[6]。$PdCl_2$为吸湿性红色固体，易溶于水，600℃时开始挥发并分解成Pd。$PdCl_2$溶于HCl中，生成Pd(Ⅱ)的氯络酸；与碱金属氯化物反应，可生成$M_2[PdCl_4]$。氢能从$PdCl_2$冷溶液中迅速还原出金属Pd；乙烯醇或乙烯则在热溶液中还原出Pd。2%$PdCl_2$稀盐酸溶液在沸腾状态下与环己烷、环己醇、氧吡唑、氢喹啉等反应，使之变为同类芳族化合物，同时沉淀出Pd。无水$PdCl_2$溶于HCl或稀HNO_3，但不溶于浓HNO_3，此特性曾用于Pd与Ir的分离。$PdCl_2$也可缓慢溶于乙醇、丙酮、乙酸乙酯、50%醋酸。由于制法不同，$PdCl_2$至少存在三种晶型[84]，熟知的是α-$PdCl_2$，斜方晶型，每个单胞中含有两个$PdCl_2$分子，每个Pd原子与四个氯原子在同一平面内通过氯桥形成无限延伸的链式结构[85]：



$d=2.31\times10^{-10}$m；$\alpha=87°$；$\beta=90°$

β-$PdCl_2$是由钯原子组成八面体骨架的簇化合物Pd_6Cl_{12}[86]。

（3）溴化物 钯溶解于HNO_3与HBr混合酸中，蒸发溶液，得到黑色固体$H_2[PtBr_4] \cdot nH_2O$，加热后分解为棕红色晶体$PdBr_2$［13444-94-5］[6]。$PdBr_2$不溶于水，但溶于HBr，生成$H_2[PdBr_4]$。

（4）碘化物 将KI加至$K_2[PdCl_4]$溶液中，则沉淀出黑色的二碘化钯［7790-38-7］，PdI_2。PdI_2不溶于水、乙醇、乙醚，但溶于过量的KI溶液，生成$K_2[PdI_4]$。在100℃下，PdI_2开始分解失去部分碘，温度升至330～360℃时，PdI_2完全分解。

3.4. 硝酸盐

浓缩溶入Pd的HNO_3溶液，即可得到棕色晶体$Pd(NO_3)_2(H_2O)_2$[87]。在室温下，使用液态的N_2O_5与

$Pd(NO_3)_2(H_2O)_2$作用，可生成硝酸钯[10102-05-3]，$Pd(NO_3)_2$。$Pd(NO_3)_2$极易吸湿和水解，如在－78℃下用N_2O_4处理$Pd(NO_3)_2$，当温度升至室温时，生成棕色粘性液体，经24 h后结晶出$Pd(NO_3)_4$。$Pd(NO_3)_4$能使I氧化，但不氧化Fe^{2+}。

3.5. 络合物

Pd(0，Ⅱ，Ⅳ)的络合物现均已制得，其中以Pd(Ⅱ)络合物为最常见。只报道了几种Pd(I)络合物，有些尚待证实[6,58]。Pd(Ⅲ)的络合物也有资料报道，但现认为它是含Pd(Ⅱ)和Pd(Ⅳ)的络合物。

Pd(0)为d^{10}构型，配体R_3P、R_3As、$P(OR)_3$、NO、CNR、CO等能使之稳定，已制得这些配体的Pd(0)络合物[1]。Pd(0)的叔膦络合物能与许多试剂反应，在合成化学上有重要意义。Pd(Ⅱ)是d^8构型，其络合物具有反磁性，绝大多数是配位数为4的平面正方形结构（个别为四面体结构），也还有五配位的三角双锥体和扭曲四方锥体结构的络合物。Pd(Ⅱ)的卤素络合物为数最多，也最为重要，这类络合物的制法、性质和结构等已有综合报道[32]。$H_2[PdCl_4]$和$M(PdCl_4)$（M＝Na，K，NH_4）是制备许多Pd(Ⅱ)络合物的起始物[29]。与Pt(Ⅱ)一样，Pd(Ⅱ)也生成双核络合物$[Pd_2X_6]^{2-}$（X＝Cl，Br，I）。络合物$[PdL_2X_2]$（X＝Cl，Br，I；L＝NH_3，Py，RNH_2，en（乙二胺），SR_2，bipy（联吡啶），SeR_2，$AsEt_3$，$AsPh_3$，PR_3，PPh_3）种类繁多；还有一些$[PdL_4X]^+$型的络合物。Pd(Ⅱ)为软酸，它与以氧原子作为配位原子（硬碱）的络合物为数不多。随着ⅥB族原子序数的增加，S、Se、Te的Pd(Ⅱ)络合物的稳定性也增加。Pd—N键极强，Pd(Ⅱ)与N配位的络合物很多，有NH_3、NO_2^-、SCN^-、en、RNH_2、phen（邻二氮菲）、bipy、den（二亚乙基三胺）、tren（2，2′，2″-三氨基三乙胺）、NO、N_3、肟、噻唑等的络合物。$[Pd(NO_2)_4]^{2-}$和$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$在钯的精炼中起重要作用。Pd(Ⅱ)的P、As、Sb络合物数量也很多，有关的制法、性质等均已有系统报道。Pd(Ⅱ)与C配位的络合物主要是CO、CN^-、CNR、$C_5H_5^-$（环戊二烯基）络合物。CO能使Pd(Ⅱ)稳定，而且Pd(Ⅱ)-CO络合物在烯烃羰化产生酰基氯化物和酯的过程中，有可能用作均相催化剂。已经制得一些Pd(Ⅱ)的硼烷络合物；Pd(Ⅱ)与过渡金属的络合物仅有几种，由于这些络合物有别致的色彩，以及随压力变化而变化的半导体性能和光导性能，因而引起了人们对其深入研究。Pd(Ⅳ)络合物很少，已制得卤络合物，但不稳定，有失去卤素而成为Pd(Ⅱ)络合物的倾向；还有少数N、P、As的Pd(Ⅳ)络合物。

3.6. 有机钯化合物

有机钯化合物主要是Pd(Ⅱ)与烷烃基、芳烃基、酰基、炔烃形成含有M—C键的络合物。由于叔膦等π键配体能使Pd(Ⅱ)与烃基和芳烃基之间的σ键稳定，所以也有如$[(Et_3P)_2PdR_2]$、$[(Et_3P)_2PdAr_2]$、$[(Et_2As)_2PdR_2]$混合配体的络合物。常见的还有Pd(Ⅱ)与烯烃和二烯烃、环戊二烯基、丙烯基的π键络合物。也报道了少数Pd(0)的烯烃络合物[6,89]。

3.7. 用　途

（1）镀层　钯的密度为12.02g/cm³，大约相当于铂、金的½，同样厚的镀层，使用钯则用量少，而且钯的价格比铂、金便宜，因此使用钯镀层受到人们的重视。实用的钯电镀槽中的电镀液有含Na_2PdCl_4的可溶性阳极槽；含$[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$的槽；含$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$的弱碱性槽；含$[Pd(NH_3)_2Br_2]$的高延性镀槽等[64~66,90]。Pd-Ni合金镀层亦有发展[64]。加水合肼乙二胺四乙酸至$[Pd(NH_3)_4]^{2+}$中，则成为无极镀槽[66]。

（2）催化剂　许多钯化合物对烯烃醛化、烯烃异构化、二烯烃聚合、二烯和多烯的氧化、炔烃的氧化、齐聚反应、加氢反应等有催化作用[70,71]。典型的例子如Wacker法用$PdCl_2$催化C_2H_4生成CH_3CHO的反应，已用于工业化生产[2]。

$$PdCl_4^{2-}+C_2H_4+H_2O\longrightarrow CH_3CHO+Pd(0)+2HCl+2Cl^-$$

$$Pd(0)+2CuCl_2+2Cl^-\longrightarrow PdCl_4^{2-}+2CuCl$$

$$2CuCl+\tfrac{1}{2}O_2+2HCl\longrightarrow 2CuCl_2+H_2O$$

（3）其它　二甲基乙二醛肟与Pd(Ⅱ)的螯合物$Pd(C_4H_7O_2N_2)_2$[12740-97-7]可用于分离和测定钯。PdI_2不溶于水，也用于钯的测定[70]。$PdCl_2$和钯的膦、氨络合物用作照相的增敏剂[76]。

4. 铱化合物

氧化态为－2～＋6的铱化合物都存在。以＋2和＋3氧化态为最常见。除了在氧化物、硫化物、卤化物等简单化合物中出现外，Ir(Ⅳ)大多出现在与第Ⅵ和第Ⅶ族元素的原子作为配体的络合物中。一些铱化合物的性质见表4。

4.1. 氧化物和氢氧化物

（1）三氧化二铱[1312-46-5]，Ir_2O_3和氢氧化铱(Ⅲ)[54968-01-3]，$Ir(OH)_3$　将K_2IrCl_5与Na_2CO_3共热，制得无水Ir_2O_3[3]。在CO_2气氛中，加KOH至K_3IrCl_6溶液，沉淀出黄绿色或蓝黑色（当用浓KOH时）胶状的$Ir(OH)_3$[3]。Ir_2O_3在1000℃以上分解为Ir和O_2，Ir_2O_3能溶于H_2SO_4、HCl、HF。$Ir(OH)_3$溶于酸，微溶于碱，受热时脱水，颜色变黑。在400℃未完全脱水的同时发生分解，生成IrO_2和Ir的混合物。

（2）二氧化铱[12030-49-8]，IrO_2和氢氧化铱(Ⅳ)

表4 一些铱化合物的性质

化合物	CAS登录号	颜色	晶型	相对①密度	溶解性	热力学数据②(298K)		
						ΔH° kJ/mol	ΔG° (kJ/mol)	S° J/(mol·K)
Ir_2O_3	[1312-46-5]	深蓝			溶:H_2SO_4,HCl,HF 微溶:碱			
$Ir(OH)_3$	[54968-01-3]	黄绿			微溶:碱 不溶:H_2O			
IrO_2	[12030-49-8]	蓝黑	正方	11.77	溶:HCl 不溶:HNO_3,H_2SO_4	−230	−176	63
$Ir(OH)_4$	[25141-14-4]	深蓝			溶:HCl,HBr 不溶:碱			
$IrO_2 \cdot xH_2O$	[30980-84-8]	蓝黑			溶:HCl,HBr 不溶:碱			
Ir_2S_3	[12136-42-4]	棕黑		9.64^{25}	溶:HNO_3,H_2O,K_2S	−243	−222	~96
IrS_2	[12030-51-2]	棕黑	正交	8.43	溶:王水 不溶:H_2O,酸	−142	−134	~63
$IrCl_3$	[10025-83-9]	红/棕	斜方/单斜	5.30	不溶:H_2O,碱有机溶剂	−255	−180	113
$IrCl_3 \cdot 3H_2O$	[13569-57-8]	深绿			溶:H_2O,酸			
$IrCl_4$	[10025-97-5]	深棕			溶:H_2O			
$(NH_4)_2[IrCl_6]$	[16940-92-4]	黑	立方	3.30	微溶:H_2O			
$K_2[IrCl_6]$	[16920-56-2]	黑	立方		微溶:H_2O	~−1176		
$K_3[IrCl_6]$	[14024-41-0]	橄榄绿			溶:H_2O	~−1537		

① 除另有注明外,一般所指温度均为20℃。

② 热力学数据选自 Goldberg,R. N.,Hepler,L. G.,*Chem. Revs.*,68(2),229~252(1968)。原著计量单位为kcal和cal,表中数值是按1cal=4.1868J换算的。

[25141-14-4],$Ir(OH)_4$ 将Ir粉在氧中加热至约1000℃,生成IrO_2[91];或加碱至沸腾的$[IrCl_6]^{2-}$溶液中,析出蓝色沉淀,在真空中干燥,得黑色粉末$Ir(OH)_4$(或$IrO_2 \cdot 2H_2O$),再在氮气中加热至350℃脱水,即得到纯净的蓝黑色无水IrO_2[6]。IrO_2不溶于HNO_3和H_2SO_4,但溶于HCl,生成$H_2[IrCl_6]$。$IrO_2 \cdot 2H_2O$易溶于酸,但不溶于苛性碱,与Cl_2,HBr,$C_2O_4^{2-}$能发生化学反应。

4.2. 硫、硒、碲化物

虽有报道制得三硫化铱[12030-52-3],IrS_3、三硒化铱[12030-56-7],$IrSe_3$以及相应的碲化物[92],但由于存在S—S、Se—Se、Te—Te键,所以对这些化合物中是否存在+6氧化态的铱,尚有异议[6]。Ir_2S_8也已制得[93],但可能含有Ir(Ⅶ)和Ir(Ⅳ)。二硫化铱[12030-51-2],IrS_2和三硫化二铱[12136-42-4],Ir_2S_3是最常见的硫化物,与它们性质相近的二硒化铱[12030-55-6],$IrSe_2$和二碲化铱,$IrTe_2$也已制得,但对三碲化二铱,Ir_2Te_3则无报道。IrS_2在300℃时分解为惰性大的硫化铱[12136-40-2],IrS。

4.3. 卤化物

(1) 氟化物 三氟化铱[23370-59-4]、五氟化铱[14568-19-5],$(IrF_5)_4$及六氟化铱[7783-75-7],IrF_6均已制得[91,94~96]。五氟化铱是四聚物,质谱分析表明,其蒸气中存在二聚物及四聚物[96]。六氟化铱[7783-75-7],IrF_6是已知是最强的氧化剂之一,它对电子的亲合力接近−523kJ/mol(在NO—IrF_6反应的基础上估计),能从N_2O_4、NO、SeF_4、$FClO_2$等化合物中夺取电子生成络盐,如$(NO)^+[IrF_6]^-$。气态IrF_6能与H_2、S、P、卤素、玻璃以及包括Pt在内的绝大多数金属反应[91],甚至能侵蚀聚四氟乙烯,使之变为CF_6。IrF_6与水反应放出臭氧。1965年以前文献报道的IrF_4有误,实际上应是$(IrF_5)_4$[91],其后制得的IrF_4[95,96],经分子束光谱(300~500℃)证实其存在[91]。

(2) 氯化物 一氯化铱[42582-01-4],IrCl和二氯化铱,$IrCl_2$的存在尚未得到证实[91]。三氯化铱[10025-83-9],$IrCl_3$存在α和β两种晶型,其制备方法都是在高温下用Cl_2(或SO_2Cl_2等氯化剂)使Ir氯化,也有个别在Cl_2中

加热 $IrO_2 \cdot 2H_2O$ 或 $(NH_4)_2[IrCl_6]$ [16940-92-4] 而制得的[91]。α-$IrCl_3$ 为单斜晶，β-$IrCl_3$ 为斜方晶，在空气中都很稳定，不溶于水和苛性碱，难溶于酸，在王水中长时间处理，可转变为 H_2IrCl_6。$IrCl_3$ 受热时分解，至 796℃ 完全分解为 Ir 和 Cl_2。已制得的 $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ 为深绿色固体，易溶于水，是制备许多铱化合物的起始物[8,94]。$IrCl_3$ 能均相催化苯乙烯的氧化和将 N_2 还原为 NH_3[97,98]。在高的氯气压力下，加热 $IrCl_3$，能制得四氯化铱 [10025-97-5]，$IrCl_4$；用王水处理 $(NH_4)_2IrCl_6$，或用 Na_2O_2 的 HCl 溶液处理 Ir 的水浸渣，得到 $IrCl_4 \cdot nH_2O$[99]，是棕黑色固体，易溶于水。固态的 $IrCl_4$ 很不稳定，即使在氯气中受热也会放出 Cl_2。$IrCl_4 \cdot nH_2O$（或 $IrCl_3 \cdot 3H_2O$）可能不是简单的化合物，而是 $H_2[IrCl_6] \cdot nH_2O$ 或 $H_3[IrCl_5] \cdot nH_2O$。

(3) 溴化物　溴化铱 [76758-35-6]、IrBr 和二溴化铱，$IrBr_2$ 的存在尚未证实[91]。四溴化铱 [7789-64-2]，$IrBr_4$ 只在水溶液中以 H_2IrBr_6 形式存在。三溴化铱 [10049-24-8]，$IrBr_3$ 确实存在，它的性质及制法均有报道[91]。

(4) 碘化物　碘化铱 [76756-36-6]，IrI 和二碘化铱 [19253-38-4]，IrI_2 的存在尚未证实[91]。四碘化铱 [7790-45-6]，IrI_4 虽有报道，但研究 Ir－I 反应未证实其存在[100,101]。$IrI_3 \cdot 3H_2O$ 已制得，在真空中脱水即生成黑棕色晶体三碘化铱 [7790-41-2]，IrI_3。IrI_3 不溶于水，但溶于热碱溶液，受热分解为 Ir 和 I，在氧中加热至 425℃，生成 IrO_2。

4.4. 络合物

氧化态为－2的 Ir 的络合物目前已知有 $[Ir(NO)_2PPh_3]_2$[102]，晶体结构表明是二聚物，M－M键长 0.2717nm。氧化态为－1的 Ir 可与 PF_3、NO、PPh_3、CO 等形成络合物[102~106]。Ir(0)出现在 CO 络合物中，已知络合物有 $[Ir(CO_4)]_n$（n 可能为2）和 $Ir_4(CO)_{12}$[107~109]。Ir(I)与能稳定低氧化态的配体 NO、PPh_3、CO、二烯类等形成许多络合物。在 Ir(I) 络合物中，有些能与 H_2、Cl_2、O_2、HCl 发生氧化加成反应，生成 d^6 构型的 Ir(Ⅲ) 络合物；一些能与 N_3、SO_2、CO、C_2F_2 反应形成五配位的 Ir(I) 络合物[91,110]。Ir(I)也能与 Sn、Au、Hg 等生成 Ir—M 键络合物[111]。Ir(Ⅱ) 的络合物极少，已知有硝酰和羰基卤化物的络合物[6]。Ir(Ⅲ) 是 d^6 构型，其络合物为反磁性，绝大多数都是6配位八面体结构。最常见的为卤络合物 $[IrX_6]^{3-}$（X=Cl，Br，I），还有以氧原子配位的络合物 $M_3[Ir(C_2O_4)_3]$（M = Li，Na，K，NH_4，$\frac{1}{2}$ Ca），$M_3[Ir(C_2O_4)Cl_4]$（M=Na，Rb，Cs，NH_4），$K_2[Ir(SO_4)_3]$、$[Ir(NO_3)_6]^{3-}$ 以及 SO_4^{2-}、R_2S、R_2Se、dmso（二甲基亚砜）的络合物[92~112]。Ir(Ⅲ)与 NH_3、Py、en、NO_2^-、NO^+ 等以氮原子配位的络合物甚多；与 R_3P、R_3As、R_3Sb、CO、H 及其混合配体的络合物也很多。Ir(Ⅳ)的卤络合物 $M_2[IrX_6]$（M=Na，K，Rb，Cs，NH_4，Tl；X=F，Cl，Br）以及部分 H_2O 或 OH^- 取代的络离子均有报道[91]；还有报道，以氧原子配位的络合物 Na_2IrO_3、$CaIrO_3$ 以及 $Cs_2[IrCl_4(C_2O_4)]$ 和少数氨络合物[113]。Ir(Ⅴ) 的络合物是含有 $[IrF_6]^-$ 的一些络盐以及 IrF_5 的加合物，如 $K[IrF_6]$ 和 $SeF_4 \cdot IrF_5$ 等[114,115]。

4.5. 有机铱化合物

低氧化态 Ir(I)与二烯类构成 π 键，生成环辛二烯和降冰片二烯等的络合物。Ir(Ⅲ)与烷基、二烯烃、芳烃基也生成 M－C 键络合物[116~118]。

4.6. 用　途

铱的一些络合物可用作均相催化剂。

$[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$ 和 $[HIr(CO)(PPh_3)_2]$ 是加氢催化剂，$[IrH(CO)_2(PPh_3)_2]$ 是苯乙炔的聚合催化剂；$IrClNNL_2$ 是炔烃的环齐聚催化剂。Ir(Ⅲ)化合物是1-3-丁二烯聚合和 N_2H_4 分解的催化剂。

5. 铑化合物

氧化态为－1～＋6的铑化合物均有报道，以＋1和＋3氧化态为最常见。Rh(I) 的简单化合物 Rh_2O 以及 Rh(Ⅱ)的二元化合物 RhO、$RhCl_2$、RhS 等的存在尚未确证。RhO_3 只存在于气态中。一些铑化合物的性质见表5。

5.1. 氧化物和氢氧化物

(1) 三氧化二铑 [12036-35-0]，Rh_2O_3 和氢氧化铑 [21656-02-0]，$Rh(OH)_3$　在空气中或氧中加热金属铑或 $KHCl_3$ 至 600～1000℃，或加热分解 $Rh(NO_3)_3$，均能制得 Rh_2O_3。Rh_2O_3 是灰黑色晶体，不溶于水和酸，加热至 1060℃ 开始分解，在 1150℃ 以上完全分解为 Rh 和 O_2。因原料和制备方法的不同，得到的产物有 α-Rh_2O_3 和 β-Rh_2O_3 两种晶型[119,120]，前者是亚稳态氧化物，会慢慢转变为 β 型；后者是结晶完好的钙钛矿型晶体。将 NaOH 或 KOH 加至 $Na_3[RhCl_6]$ 溶液中得到 $Rh(OH)_3$，含水多少尚未弄清，pH 值为9时沉淀出的为三水合物[121,122]，是柠檬黄固体，不溶于水，但溶于酸和 KOH 溶液。

(2) 二氧化铑 [12137-27-8]，RhO_2　在高氧压和高温下已制得 RhO_2[123,124]。RhO_2 通常是以水合物的形式存在。

5.2. 硫、硒、碲化物

常见的硫化物为三硫化二铑 [12067-06-0]，Rh_2S_3 和五硫化二铑 [76900-34-0]，Rh_2S_5。Rh-S 系相图表明，铑的硫化物比较复杂，最富铑的组成为 $Rh_{17}S_{15}$；最富硫的组成为 $RhS_{2.4}$[125]。许多铑的硫化物是还原硝基苯的催化

表5 一些铑化合物的性质

化合物	CAS登录号	颜色	晶型	相对①密度	溶解性	热力学数据②(298K)		
						ΔH° kJ/mol	ΔG° kJ/mol	S° J/(mol·K)
Rh_2O_3	[12036-35-0]	灰黑		8.20	不溶:H_2O,酸	~−348	~−272	~113
$Rh(OH)_3 \cdot H_2O$		黄			溶:酸,KOH			
$Rh(OH)_3$	[21656-02-0]	黑				(−469)		
$Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$	[39373-27-8]	黄			溶:酸,某些有机酸,过量碱			
Rh_2S_3	[12067-06-0]	黑		6.40^{25}	不溶:H_2O,酸,硫化碱			
Rh_2S_5	[76900-84-0]	暗棕			不溶:H_2O,酸,王水			
$RhCl_3$	[10049-07-7]	红	单斜	3.92	不溶:水,酸	301	226	113
$RhCl_3 \cdot 3H_2O$	[13569-65-8]	红			溶:水			
$(NH_4)_3RhCl_6$	[15336-18-2]	玫瑰红				−854 $RhCl_6^{3-}$(aq)	(−645) $RhCl_6^{3-}$(aq)	~193 $RhCl_6^{3-}$(aq)
$(NH_4)_3[Rh(NO_2)_6]$	[61180-97-0]	白			微溶:热水 不溶:冷水、乙醇			
$(NH_4)_2Na_2[Rh(NO_2)_6]$	[64164-17-6]	白			0.079g/100gH_2O,10℃ 0.216g/100gH_2O,25℃			
$[RhCl(C_6H_5)_3P_3]$	[14694-95-2]	红			溶:苯、乙醇,氯仿,二氯甲烷,离解出膦			
$Rh_2(SO_4)_3$	[10489-46-0]	红	菱形	3.44	水中分解			

① 除另有注明外,一般所指温度均为20℃。

② 热力学数据选自 Goldberg, R. N., Hepler, L. G., *Chem. Revs.*, 68(2), 229~252(1968)。括号内的数值为估计值或计算值,原著计量单位为kcal和cal,表中数值是按1cal=4.1868J计算的。

剂[126,127]。铑的硒、碲化物有 Rh_2Se_3、Rh_2Te_3、$RhSe_2$、$RhTe_2$、Rh_3Se_8、Rh_3Te_8、$RhSe_3$ 等[119]。

5.3. 卤化物

(1) 氟化物 已制得三氟化铑[60804-25-3],RhF_3 和五氟化铑[14521-17-6],RhF_5,在高温下它们都有一定的挥发性[128~130]。Rh 或 RhF_3 与氟在高温反应制得 $(RhF_5)_4$。它是以氟原子为桥基的四聚物[131~133]。在氟中燃烧 Rh 制得六氟化铑[13693-07-0],RhF_6[134],为黑色固体,在0℃几乎不分解,但在室温下缓慢分解,至50℃分解迅速。RhF_6 与 NOF 反应生成 $(NO)_2[RhF_6]$,与 NOF 和氟反应生成 $(NO)[RhF_6]$。

(2) 氯化物 在高于500℃温度下通氯气与铑粉反应,制得 $RhCl_3$,再在400℃用氢还原,然后经氯化,可制得很纯的产物[135,136]。$RhCl_3$ 系红色单斜晶体,不溶于水和酸,在空气中加热至440~500℃,生成 Rh_2O_3,在氯气中920~950℃分解为 Rh 和 Cl_2。在120℃温度下,用 H_2 还原 $RhCl_3$,可得金属 Rh。加热海绵 Rh 与 KCl,并通入氯气,用水浸氯化渣,得到 K_3RhCl_6 水溶液,往滤液中加入 KOH,沉淀出 $Rh(OH)_3 \cdot nH_2O$。用 HCl 溶解沉淀并蒸发溶液,得到红色晶体 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$。$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 易吸湿,并溶于水[137],在180℃、HCl 气体中脱水,生成的 $RhCl_3$ 能溶于水。$RhCl_3$ 的水溶液呈红色,在加热和放置后变为黄色,这是由于产生了 $[RhCl_n(OH_2)_{6-n}]^{3-n}$ $(n=0\sim5)$ 络离子。随溶液中 Cl^- 浓度和酸度的不同,还有 OH^- 为配体的络合物和多核络离子产生[32,119]。

(3) 溴化物 三溴化铑 $RhBr_3$ 的制法已有报道[138,139],其水溶液生成若干 Br^- 和 H_2O 作配体的络离子,类似 $RhCl_3$ 水溶液。

(4) 碘化物 铑粉与碘粉在400℃反应生成三碘化铑 RhI_3[138]。将 HI 加至 $RhCl_3$ 水溶液中,加热至沸,沉淀出无定形 RhI_3[136],可利用这一性质从含铱的溶液中分离出铑。

5.4. 硝酸盐

加 RhI_3 于沸腾的 HNO_3 溶液直至完全溶解,然后蒸发至干,即得到无水硝酸铑 $Rh(NO_3)_3$,$Rh(NO_3)_3$ 极易吸湿,吸水后可逆地生成二水合物 $Rh(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$[140]。因 $Rh(NO_3)_3$ 易溶于水,故常在一些反应中用它代替 $RhCl_3$。$Rh(NO_3)_3$ 曾用做催化剂制备聚丁二烯。

5.5. 络合物

氧化态为－1的Rh基本上与PPh_3、PF_3、NO、CO形成络合物[141~143]。Rh(0)基本上是与CO络合，已报道的有$Rh_4(CO)_{12}$、$Rh_6(CO)_{16}$、$Rh_7(CO)_8$等；此外，还有与PF_3络合成$Rh_2(PF_3)_8$等。Rh(I)的络合物几乎都是π受体R_3P、CN^-、CO等的络合物，一般都是用$RhCl_3 \cdot 3H_2O$与配体反应，或加一适当的还原剂来制备[144~147]。Rh(Ⅱ)生成以羧酸根为配体的一系列二聚络合物$[Rh(RCO_2)_2]_2$，而且通常为溶剂化物$Rh_2(RCO_2)_4$(溶剂)$_2$或加合物$[Rh(RCO_2)_4L_2]$(L＝给予配体)和盐$M_2[Rh_2(RCO_2)_4X_2]$(X＝阴离子)[148]。Rh(Ⅲ)是d^6构型，其络合物为反磁性，配位数为6，几乎无例外地都是八面体结构。卤络合物$M_3[RhX_6]$(X＝F，Cl，Br；M＝Na，K，NH_4，Rb，Cs，Tl，Ag)最为常见，$M_3[RhCl_6]$是制备许多铑化合物的起始物[119]。$H_3[RhX_6]$仅存在于溶液中，在$[RhX_6]^{3-}$的水溶液或稀盐酸溶液中会生成水合络离子$[RhX_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$($n$＝0～5)和多核络离子$[Rh_2Cl_9]^{3-}$、$[Rh_2Cl_{10}]^{4-}$、$[Rh_3Cl_4]^{4-}$[119,149,150]。Rh(Ⅲ)以氧原子为配位原子的络合物有$MRhO_2$(M＝Li，Na，K)；$MRhO_3$(M＝Fe，Cr，稀土元素)；MRh_2O_4(M＝Be，Mg，Ca，Zn，Cd，Cu)；$Rh(acac)_3$；$Na_3[Rh(C_2O_4)_3]$；RhX_3(X＝Cl，I)[3,151~155]。$Rh(OH)_3$溶于H_2SO_4呈黄色$Rh_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$[156]结晶，真空中干燥得红色$Rh_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$[94]，水溶液与$BaCl_2$不产生沉淀，经红外光谱测试表明，是$SO_4^{2-}$与Rh(Ⅲ)配位的络合物[157]。Rh(Ⅲ)的氨络物很多，从$[Rh(NH_3)_6]^{3+}$到$[RhNH_3X_5]^{2-}$(X＝Cl，Br，I，SCN，NCS，N_3，NO_3，NO_2，OH，RCO_2)[6]。$Na_3[Rh(NO_2)_6]$是熟知的Rh(Ⅲ)以氮原子为配位原子的络合物，用于水解法提纯铑，$Na(NH_4)_2[Rh(NO_2)_6]$用于精炼铑。Rh(Ⅲ)的膦和胂络合物有$Rh(ER_3)Cl_3$(E＝P，As；R＝烷基，芳基)、$Rh_2(EEt_3)_4Cl_6$(E＝P，As)、$Rh_2[AsEt_3]X_6$(X＝Cl，Br)[6]。已制得的Rh(Ⅲ)羰基络合物只有二聚物$[Rh(CO)_2F_3]_2$和$[NBu_4][Rh(CO)I_4]$等少数几个，但含有膦、胂的络合物$Rh(CO)Cl(EAr_3)_2X_2$(E＝P，As，Sb；X＝Cl，Br，I)则为数甚多[6,158]。当前已制备成硫羰络合物$Rh(CS)X_3(PPh_3)_2$和氢络合物$K_2[HRh(CN)_4H_2O]$、$HRh(EPh_3)_3Cl_2$(E＝P，As，Sb)以及个别在空气中稳定的M－M键Rh(Ⅲ)络合物$YHgRh(AsMePh_2)_3X_2$(Y＝F，Cl，Br，I，OAc；X＝Cl，Br)[6,159~162]。Rh(Ⅳ)很少见到，它的络合物很少，已知有：$M_2[RhF_6]$(M＝Li，Na，K，Rb，Cs)和$M[RhF_6]$(M＝Ca，Mg，Sr，Ba，Zn，Cd，Hg，Ni，Cu)，但氯络合物只有$M_2[RhCl_6]$(M＝K，Cs)[119]。还有少数铑(Ⅲ)酸盐络合物Na_2RhO_3、Li_2RhO_3、Sr_2RhO_4[119]。已知的Rh(Ⅴ)络合物极少，仅有$M(RhF_6)$(M＝Na，K，Rb，Cs)和少数几个含O_2^+、NO^+的化合物$O_2^+[RhF_6]^-$和$NO^+[RhF_6]^-$[119]。Rh(Ⅵ)的络合物极为罕见，最早报道的是$K_2[RhO_4]$，为一蓝色晶体，其存在尚未完全肯定，后来报道的有$Ba[RhO_4]$，也是蓝色。

5.6. 有机铑化合物

Rh(I)的烯烃和二烯烃络合物主要是以氯为桥基的二聚物，如$[Rh(C_2H_4)_2Cl]_2$、$[Rh(C_2H_4)acac]$，二者都是乙烯二聚合生成丁烯的催化剂。Rh(I)还有许多环戊二烯基与羰基或烯烃共同配位的混配型络合物，以及一些芳烃、乙炔、丙烯基的络合物。Rh(Ⅱ)只有个别的π络合物，$Rh(C_5H_5)_2$很不稳定，$[Rh(C_5Me_5)_2][PF_6]_2$却十分稳定。Rh(Ⅲ)可生成σ键合的链烃和芳烃络合物，Rh(Ⅲ)的π烯烃络合物很少，且不稳定[6]。

5.7. 用途

(1) 镀层　铑镀层的硬度高、耐磨性好，再与其光泽性相结合，在首饰、仪表、电子元件、反光镜等方面用途广泛。镀铑槽中的电镀液有硫酸铑、磷酸铑、磷酸-硫酸铑等[64~66]。

(2) 催化剂　$RhCl_3 \cdot 3H_2O$用作丁二烯、丙烯、降冰片二烯的聚合和伯醇羰基化的催化剂[119]。增加AgBr感光乳胶中$RhCl_3$的浓度，能降低表面灵敏度，但提高了衬度[119]。$RhH(CO)((C_6H_5)_3P)_3$在室温和常压下能催化烯烃加氢醛化，并使产物中正异醛比值达到20，用作丙烯羰基化制取正丁醛的催化剂，已工业化生产[163,164]。Wilkinson化合物$[RhCl((C_6H_5)_3P)_3]$及其类似的化合物是许多有机反应的均相催化剂，前者已成功地用于烯烃和炔烃的加氢而不影响与其相连的－OH、－CN、－ND_2、－Cl、－N_3、－COOH、－COOR、－N＝N－、－CH_2OR等官能团，已用于烯烃醛化的大规模工业生产[165]。

6. 锇化合物

氧化态为－2～＋8的锇均有化合物存在，其高氧化态类似铼；而中、低氧化态类似钌。一些锇化合物的性质见表6。

6.1. 氧化物和氢氧化物

(1) 二氧化锇及其水合物　在NO气流中加热锇至650℃，或在含有OsO_4蒸气的氮气流中加热锇至600℃，都能制得OsO_2。OsO_2为暗蓝色或黑色固体，溶于HCl生成$[OsCl_6]^{2-}$。高温下，OsO_2与氧反应生成OsO_4。用酒精还原OsO_4的中性溶液可沉淀出$OsO_2 \cdot 2H_2O$，加热二水合物得到$OsO_2 \cdot H_2O$。它们都是黑色固体，性质与OsO_2相似。

(2) 四氧化锇　几乎所有的锇化合物与氧化剂作用都能生成OsO_4。最通常的情况是在HNO_3溶液中氧化锇的化合物，并蒸馏出来或将金属锇氧化也可得到OsO_4。OsO_4是浅黄色固体，属单斜晶系，熔点40.6℃，沸点

表6 一些锇化合物的性质

化合物	CAS登录号	颜色	晶型	相对密度	溶解性	热力学数据②(298K)		
						ΔH° kJ/mol	ΔG° kJ/mol	S° J/(mol·K)
OsO_2	[12036-02-1]	暗蓝-黑	正方	11.4	溶:HCl 不溶:H_2O		−153	
$OsO_2 \cdot 2H_2O$	[77092-86-5]	黑					−674	
OsO_4	[20816-12-0]	浅黄	单斜	4.91	溶:7.24g/100g H_2O,25℃,乙醇,乙醚,CCl_4,酸,碱	−394 −391(aq)	−306	147
OsS_2	[12137-61-0]	黑	立方	9.42	溶:王水 不溶:酸,碱,Na_2S	−142	−134	54
$OsCl_3$	[13444-93-2]	暗灰	立方		溶:H_2O,乙醇	−193	−121	130
$OsCl_4$	[10026-01-4]	红		4.36	溶:H_2O,HNO_3,乙醇 不溶:非极性溶剂	−255	−159	156
$[OsO_2(NH_3)_4]Cl_2$	[18496-70-3]	浅黄			微溶:H_2O 不溶:NH_4Cl,乙醇			
$K_2[OsO_2(OH)_4]$	[19718-36-6]	紫			溶:H_2O 不溶:乙醇,乙醚			

① 温度均为20℃。

② 热力学数据选自 Goldberg, R. N., Hepler, L. G., *Chem. Rev.*, 68(2), 229~252(1968)。原著计量单位为kcal和cal,表中数值是按1cal=4.1868J换算的。

131.2℃,有难闻的蒜臭味。在25℃时,100g水中可溶解7.24g OsO_4,在有机溶剂中的溶解度比水中大得多。在HCl溶液中,OsO_4生成$[Os(VI)O_2Cl_4]^{2-}$型的若干含氯物种,最后成为$[OsCl_6]^{2-}$;在碱溶液中,OsO_4生成锇酸盐$[Os(VIII)O_4(OH)_2]^{2-}$;在加热时,易为酒精还原而进一步生成$[OsO_2(OH)_4]^{2-}$。OsO_4与NH_3或PCl_3作用,能生成许多加合物,同样也与很多有机分子或有机盐基生成加合物。OsO_4作为一个很强的氧化剂,在有机合成中有许多用途[32]。OsO_4有剧毒,使用时应高度重视和采取防护措施[166]。

6.2. 硫、硒、碲化物

OsS_2是稳定的硫化物,其制法和性质已有资料报道[167]。用类似制备OsS_2的方法也可制得二硒化锇[12310-19-9],$OsSe_2$和二碲化锇[12165-67-2],$OsTe_2$,它们在性质和结构上与OsS_2相似。

6.3. 卤化物

锇的卤化物的化学性质与钌的卤化物相似。高价态Os(VI,VII)多为氟化物;低价态Os(I,II)多为碘化物,而Os(III,IV,V)的卤化物则几乎都存在。

(1) 氟化物 五氟化锇[31576-40-6],OsF_5的制法已有报道[168]。OsF_5是蓝色晶体,在70℃熔化后液体呈绿色,225.9℃沸腾,其蒸气无色。固态、液态时为四聚物$(OsF_5)_4$,气态时是OsF_5分子。六氟化锇[13768-38-2],OsF_6是目前已知六卤化物中唯一的一种。七氟化锇[16949-63-2],OsF_7是在高温和高氟压下使锇与氟反应制得的,为黄色固体,五角双锥体结构,它的质谱、顺磁共振谱、红外光谱等均有资料报道[169]。

(2) 氯化物 已知的锇氯化物有暗灰色的三氯化锇$OsCl_3$和黑色的四氯化锇$OsCl_4$。它们的制法已有报道[170,171]。在极性溶剂中,$OsCl_3$对降冰片二烯的聚合反应有催化作用[172]。

(3) 溴化物 已知的锇溴化物有三溴化锇[59201-51-3],$OsBr_3$和四溴化锇[59201-52-4],$OsBr_4$,它们均为黑色。还有资料报道制得了二聚物Os_2Br_7[172]。

(4) 碘化物 已有资料报道制得三种碘化物:一碘化锇[76758-38-8],OsI、二碘化锇[59201-57-9],OsI_2和三碘化锇[59201-58-0],OsI_3,有关它们的性质均有报道[173]。

6.4. 络合物

氧化态为−2的锇与CO、PF_3形成的络合物有$[Os(CO)_4]^{2-}$、$K_2[Os(PF_3)_4]$等[174]。Os(0)的CO络合物$Os(CO)_5$[16406-49-8]和$Os_3(CO)_{12}$[15696-40-9]都是在高压CO下合成的[175,176]。金属簇化合物$M_3(CO)_{12}$(M=Os,Ru,Fe)的稳定顺序为Os>Ru>Fe,与卤素反应时Os—Os键不受破坏。Os(I)的羰基氢化物

$H_4Os_4(CO)_{12}$、$H_2Os_4(CO)_{13}$、$H_2Os_3(CO)_{10}$、$HOs_2(CO)_{10}OH$都是多核络合物[176,177]；羰基卤络合物$[Os(CO)_4X]_2$(X＝Br，I)是很稳定的二聚物[6]。具有较强π受体性质的CN^-、Py、CO、$C_{12}H_8N_2$、C_5H_5、PR_3、AsR_3、SbR_3等能使Os(Ⅱ)稳定，生成相应的Os(Ⅱ)络合物。配体ND^1、NH_3、SO_3^{2-}、N_2也能与Os(Ⅱ)生成络合物，其中$[Os(NH_3)_5N_2]I_2$在升温和氧化剂存在下与HI和HX的反应，提供了合成许多五氨合物$[Os(NH_3)_5X]^{2+}$且获得高产率的途径[178]。Os(Ⅲ)比Ru(Ⅲ)更不稳定，其络合物亦较Ru(Ⅲ)为少，有配体X^-、NH_3、en、acac、tu、Py的络合物。绝大多数以氮原子作为配位原子的Os(Ⅲ)络合物都是用氯或Ce(Ⅳ)氧化相应的Os(Ⅱ)络合物而制得[6]。Os(Ⅳ)的卤络合物$M_2[OsX_6]$ (M＝K，NH_4；X＝F、Cl，Br，I)常用作制备其它络合物的起始物。$(NH_4)_2[OsCl_6]$曾用于测定Os的原子量。Os(Ⅳ)以氮原子作为配位原子的络合物有$[Os_2N(NH_3)_8X_2]X_3$ (X＝Cl，Br)和Os_2NCl_5[6,170]，对它们的红外光谱研究表明，分子中有Os—N—Os键[179]。Os(Ⅴ)的络合物甚少，卤络合物$M[OsX_6]$中只有以氟配位的络合物的Li、Na、K、Rb、Cs、Ag盐已制得并确证其存在[114]。Os(Ⅵ)对氧的亲和力较强，能生成许多以氧原子作为配位原子的络合物[2]。$K_2[OsO_2(OH)_4]$(即$K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$)以及这类锇酰络合物的钠盐和钡盐中，都含有Os—O键和Os—OH键。OsO_4在乙醚、苯、环已烷、1,4-二氧六环等溶剂中与烯烃生成许多含锇酰基的Os(Ⅵ)环酯化合物。含配体NO_3^-、NO_2^-、CN^-的Os(Ⅵ)锇酰络合物也有报道，其中$K_2[OsO_2(OH)_2(NO_2)_2]$是制备一些锇酰络合物的有用起始物。Os(Ⅶ)的络合物甚少，已制得的几种都是在高温下得到的，以氧作为配位原子的络合物：$M_3[OsO_5]$ (M＝Na，K，$\frac{1}{2}$Ba)、$M_5[OsO_6]$ (M＝Li，Na，$\frac{1}{2}$Ba) $LiBa[OsO_6]$[180,181]。Os(Ⅷ)酸盐$M_2[OsO_4(OH)_2]$ (M＝K，NH_4，Cs，$\frac{1}{2}$Ba]中，NH_4、Cs、Ba盐在空气中不稳定。还制得了$M[OsO_3F_3]$ (M＝K，Cs，Ag)和$M_2[OsO_4F_2]$[6,182] (M＝Cs，Rb)。Os(Ⅷ)的以氮原子作为配位原子的络合物$M[OsO_3N]$ (M＝Na，K，Rb，Cs，NH_4，Tl，Ag，$\frac{1}{2}$Hg，$\frac{1}{2}$Ba，$\frac{1}{2}$Zn)比铂族金属中的其它金属更为常见，X射线分析表明，这些络合物中M—N键很短，相当于一个三重键，因而可以认为是一个σ键和两个π键。

6.5. 有机锇化合物

Os(Ⅱ)的环戊二烯基、环辛二烯基的有机金属化合物$Os(C_5H_5)_2$ [1273-81-0]、$OsCl_2(C_8H_{12})(PEtPh_2)_2$、$[Os(C_8H_{12})Cl_2]_n$是少数几个代表。也制得了个别的Os(I)烯烃络合物$[(C_5H_5)Os(CO)_2]_2$和Os(0)的芳烃与烯烃共同配位的混配型络合物$(C_6H_6)Os(C_8H_8)$[6]。

6.6. 用　途

OsO_4在有机合成中作为强氧化剂，将二烯类氧化并分解成为顺式二醇，在吡啶存在下破坏惰的π系统而生成四醇化合物。OsO_4也是羟化反应的催化剂。络合物$[OsHCl(CO)((C_6H_5)_3P)_3]$[16971-31-6]是烯烃和炔烃均相加氢还原的催化剂。1%(重量)OsO_4的水溶液在生物化学中用作光学和电子显微镜的样品染色；在有限的范围内用作灭菌剂和酶的阻止剂。化学分析上利用锇生成OsO_4的性质而与其它金属分离，或者从溶液中使锇成$OsO_2 \cdot 2H_2O$沉淀析出，再转变为锇而称量，或者沉淀为1,2,3-苯并三唑的锇络合物$Os(OH)_3(C_6H_4NHN_2)_3$ [80228-97-3]而直接称量[75]。

7. 钌化合物

钌与锇的化学性质极为相似，它们的氧化物和氧化物的相似性尤为明显。在铂族金属中只有钌和锇有氧化态为＋8的四氧化物存在。钌的氧化态与锇一样，具有－2和0～＋8氧化态，＋2和＋3是最重要的氧化态。氧化态为－1的锇可能只存在于溶液中。各氧化态之间可相互变化，因而钌的化学性质相当复杂。钌还有生成多核络合物的倾向；它的硝酰络合物特别多，已知的在百种以上。一些常见钌化合物的性质见表7。

7.1. 氧化物和氢氧化物

虽有报道已经制得Ru_4O_9、Ru_2O_5 [12137-44-9]、Ru_2O_3 [20427-56-9]、RuO [12143-05-4]，但均未获得纯净产物。已确证存在的氧化物有：RuO_4 [20427-56-9]、RuO_3、RuO_2、$RuO_2 \cdot nH_2O$ (n＝1，2)。

(1) 二氧化钌及其水合物　用以下方法可制得RuO_2：①在1000℃氧气流中加热钌、水合三氯化钌、无水三氯化钌[183]；②将$RuO_2 \cdot nH_2O$脱水；③使Ru(Ⅵ)络合物溶液还原。用氢气使RuO_4水溶液还原得深棕色无定形$RuO_2 \cdot H_2O$ [或$RuO(OH)_2$][184,185]。$RuO_2 \cdot 2H_2O$亦有报道，它为蓝黑色金红石结构的晶体，电阻率很低，室温下为$3.5 \sim 5 \times 10^5 \Omega \cdot cm$，有关它的晶体结构、电和磁性质、热力学函数和差热图等均有研究。RuO_2单晶受热至红热仍稳定，在950℃时解离的氧压仅为6.666kPa。RuO_2涂层在放氧或还原氧的电化学反应中作为电极材料，无明显电极损耗。一水合二氧化钌是非化学计量化合物，含过剩的氧，其组成为：$RuO_{2(1+x)} \cdot yH_2O$ ($0<x<0.12$，$1<y<1.3$)[186]。

(2) 三氧化钌　尚未得到固态的RuO_3，但在1200～1500℃间的气相中已检测出它的存在[165]。有关RuO_3的电离势、热力学函数以及质谱数据已有报道[163,165～167]。

(3) 四氧化钌　常用的制备方法是将钌粉与Na_2O_2(或KOH/KNO_3)共热得到K_2RuO_4，再用Cl_2或$KMnO_4$氧

表7 一些钌化合物的性质

化合物	CAS登录号	颜色	晶型	相对①密度	溶解性	热力学数据②(298K)		
						ΔH° kJ/mol	ΔG° kJ/mol	S° J/(mol·K)
RuO_2	[12036-10-1]	暗灰黑	正方	6.97	溶:熔融碱 不溶:H_2O,酸,碱	-306	-255	59
$RuO_2 \cdot xH_2O$	[32740-79-7]	深棕					-214	
RuO_4	[20427-56-9]	金黄	单斜	3.24	溶:CCl_4;微溶:2.03g/100ml H_2O,20℃	-239 -197③	-151 -185③	147 51.9③
RuS_2	[12166-20-0]	灰	立方	6.14	不溶:H_2O,酸	-122④	-207④	43.5④
$RuCl_3$	[10049-08-8]	棕红	六方	3.11	不溶:H_2O,酸,碱,有机溶剂	-255	-184	~-126
$RuCl_3 \cdot xH_2O$	[13815-94-6]	棕			溶:H_2O,酸,碱			
$(NH_4)_2RuCl_6$	[18746-63-9]	黑			溶:酸;微溶:H_2O			
K_2RuO_4	[31111-21-4]	黑	正交		溶:H_2O		-301 RuO_4^{2-} (aq)	
$KRuO_4$	[10378-50-4]	黑	正方		溶:H_2O		-243 RuO_4^- (aq)	

① 温度均为20℃。

② 热力学数据选自 Goldberg, R. N., Hepler, L. G., *Chem. Revs.*, **68**(2), 1968,原著单位为kcal和cal,表中数值是按1cal=4.1868J换算的。

③ McDonald, J. E., Cobble, J. W., *J. Phys. Chem.*, **66**(5), 791(1962).

④ Westrum, Jr., E. F. et al., *J. Chem. Phys.*, **35**(5), 1670(1961).

化;或将钌粉与KOH和$KMnO_4$直接共熔,并在CO_2气流中用H_2SO_4分解共熔物[183]。还有许多资料报道了其它一些制法[188~193]。RuO_4为金黄色晶体,熔点25.4℃,沸点40℃,微溶于水,易溶于CCl_4,在CCl_4中比较稳定,但与乙醇、乙醚、苯等有机溶剂发生爆炸性反应[194]。RuO_4溶于HCl并发生还原反应,生成Ru(Ⅵ)、Ru(Ⅳ)或Ru(Ⅲ)化合物。N_2H_4、PCl_3、醇化物等还原剂能够选择性地使Ru(Ⅷ)还原为不同的氧化态。RuO_4比OsO_4更不稳定,受热超过180℃会发生爆炸而分解为RuO_2和氧。RuO_4在室温下具有很高的蒸气压。RuO_4的蒸气为黄色,有臭氧气味和剧毒,对眼和呼吸系统有强烈的侵蚀作用,必须十分小心防护。RuO_4是极强的氧化剂,它的许多化学反应均有报道[32]。

7.2. 硫、硒、碲化物

RuS_2[12166-20-0]、$RuSe_2$[12166-21-1]、$RuTe_2$[12166-22-2]以及多硫化物RuS_3和RuS_6均已制得[195]。RuS_2为灰至黑色固体,不溶于水。高温制得的RuS_2产物不溶于矿物酸,甚至也不溶于王水,加热至高温(约1000℃),则分解为金属Ru。RuS_2比$RuSe_2$和$RuTe_2$稳定,三者均为黄铁矿结构,它们的晶体结构、红外光谱以及热力学数据已均有报道[196]。

7.3. 卤化物

(1) 氟化物 关于二氟化钌[51621-05-7],RuF_3和四氟化钌[71500-16-8],RuF_4的制法和性质已有资料报道[197,198]。用直接氟化或用BF_3处理钌,然后经热解可制得$(RuF_5)_4$[14521-18-7][199~200]。$(RuF_5)_4$是绿色晶体,熔点86.5℃,沸点230℃,液态时呈绿色,气态时无色。常温下是四聚物$(RuF_5)_4$,在沸点以上可能为RuF_5单体。在升温情况下使钌与氟直接反应,可制得六氟化钌[1363-08-8],RuF_6,产品必须迅速蒸馏并脱离反应区[201]。RuF_6是深棕色晶体,在室温即能挥发,受热时不稳定,它的反应性很强,在室温即能侵蚀玻璃。有报道制得八氟化钌RuF_8[202]。

(2) 氯化物 一氯化钌RuCl和二氯化钌[13465-51-5],$RuCl_2$的存在均未证实[203]。从含钌的蓝色溶液中曾分离出Ru:Cl=1:2的产物,似乎说明Ru(Ⅱ)的存在。关于蓝色Ru(Ⅱ)与一些试剂的反应已有综合报道[203]。$RuCl_3$是最常见的钌化合物,有两种形态,一种为水溶性的;另一种不溶于水,后者有α-$RuCl_3$和β-$RuCl_3$两种晶型。α-和β-$RuCl_3$的制法和性质已有报道[203,204]。工业上$RuCl_3$常以$RuCl_3 \cdot xH_2O$表示,(又称水合三氯化钌或可溶性$RuCl_3$),系将RuO_4的HCl溶液蒸发而制得。该化合

物是棕红色固体，易吸湿，能溶于水、酸、碱，在空气中加热至200℃则分解。$RuCl_3 \cdot xH_2O$ 的水溶液为红色，缓慢发生水解产生 H_2O、OH^- 取代的络合物及多核络合物。$RuCl_3 \cdot xH_2O$ 与许多试剂反应生成多种络合物，它也是制备许多钌络合物的起始物，还是许多有机物的聚合、异构化、加氢等反应的催化剂[205]。$RuCl_4$ 只存在气相。

(3) 溴化物　已有资料报道二溴化钌[59201-36-4]，$RuBr_2$ 和三溴化钌[14014-88-1]，$RuBr_3$ 的制法和性质[206,207]。水溶性 $RuBr_3$ 是制备许多 Ru-Br 络合物的重要起始物。

(4) 碘化物　三溴化钌[13896-65-6]，RuI_3 的制法已有报道[3,208]。RuI_3 是黑色粉末，微溶于水，受热则分解为 Ru 及 I。

7.4. 络合物

现仅制得少数几种氧化态为−2的钌络合物，它们是 $Na_2[Ru(CO)_4]$、$K_2[Ru(PF_3)_4]$、$[Ru(P-P)_2]^{2-}$ (P−P = $Me_2(CH_2)_2OMe_2$)。$[Ru(CO)_4]^{2-}$ 已用于合成许多络合物，特别是混合金属簇络合物[209,210]。Ru(0)的 PR_3、AsR_3、Py、RCN、RNC、CO 等的络合物均已制得[211~214]，$[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$ 能与许多试剂发生氧化加成反应，生成较高氧化态的钌络合物；还是烯烃和醛的活性加氢催化剂；还能促进碘烷与乙烯反应，生成高分子量的碘烷[215~218]。$[Ru_3(CO)_{12}]$ 是重要的钌金属簇络合物，是合成许多络合物的起始物，也是烯烃、乙炔羰化、烯烃羰基化等的催化剂。Ru(Ⅰ)的 PR_3、AsR_3、CN^-、CO、RCO_2^-、S_2Et_2、X^- (X=Br,I)、E_2Ph_2 (E=S,Se,Te)、ER_3 (E=Si,Ge,Sn)络合物都有研究。羰基和有机硅(锗)基混合络合物 $[Ru_2(CO)_8(EMe_3)_2]$ (E=Si,Ge)在合成化学上是多功能试剂，与汞齐反应发生还原而切断 M−M 键；与 X_2 (X=Br,I)反应发生氧化，也可以切断 M−M 键；还与许多试剂反应生成许多络合物。Ru(Ⅱ)生成大量的络合物，几乎都是六配位反磁性的低自旋 $(t_{2g})^6$ 构型。有 X^- (X=Cl,Br,I)、DMSO(二甲亚砜)、Et_2S、RSH、NH_3、en、Py、biPy、RCN、CN^-、CO、Phen(邻二氮菲)、SO_4^{2-}、$(C_6H_4C_2N)_4N_4$、PR_3、AsR_3、SbR_3 的络合物。经顺磁共振证明，Ru(Ⅰ)蓝的络合物为 $[Ru_2Cl_6]^{2-}$，它是用途很广的合成试剂，提供了简便制备许多 Ru(Ⅱ)和 Ru(Ⅲ)络合物的途径[219~227]。Ru(Ⅱ)蓝对烯烃加氢和异构化及丙烯醇分子间和分子内的氢转移有催化作用。$[Ru(biPy)_3]^{2+}$ 或其衍生物与电子传递剂、氧化剂和还原剂以及异相催化剂组成的混合物体系，在利用太阳光分解水制取 H_2 和 O_2 有潜在用途；此外，水的光电解、光伏打电池、光电化学电池等都与 $[Ru(biPy)_3]^{2+}$ 有关[226~234]。1965年制得的第一个双氮络合物为 Ru(Ⅱ)的络合物 $[Ru(NH_3)_5N_2]X_2$ (X=卤离子，BF_4^-，PF_6^- 等)，这个工作引起了广泛注意，为氮的固定开辟了新的途径，有可能通过这些络合物的合成，模拟出生物固氮酶模型。Ru(Ⅲ)是 $4d^5$ 构型，类似 Rh(Ⅲ)和 Ir(Ⅲ)，可生成大量的络合物。Ru(Ⅲ)的络合物绝大多数是低自旋八面体，一般都很稳定，而且是惰性的。已制得的配体有 X^- (X=F,Cl,Br)、RCO_2^-、SO_4^{2-}、R_2S、SO_3^{2-}、NH_3、NH_2^-、NO_2^-、NO_3^-、OH^-、Phen、biPy、CN^-、N_3^-、SCN^-、CO、PR_3、AsR_3 等的络合物。近年来还制得了 Ru(Ⅲ)的羧酸根和二硫代氨基甲酸酯多核络合物，并与混合价态化学的发展相联系。有趣的是三氨合物 *fac*-$[Ru(NH_3)_3Cl_3]$ 能诱导大肠杆菌的丝状生成。$[Ru(biPy)_3]^{3+}$ 的化学性质最引人注目的是它在还原时出现荧光[235,236]。许多专利报道 Ru(Ⅲ)的许多络合物可用作驱虫剂和用于治疗牛乳腺炎、植物真菌病，以及用作许多细菌的治疗剂。Ru(Ⅳ)是 $4d^4$ 构型，常生成低自旋八面体络合物。已报道的有配体 X^- (X=F,Cl,Br,I)、N^{3-}、Py、biPy、phen、tu、$(NH_2)Se$、NO_3^-、SO_4^{2-}、$C_2O_4^{2-}$、RCO_2^-、H^-、C_5H_5 等与 Ru(Ⅳ)生成的大量络合物。对卤素与水混合配位的 Ru(Ⅳ)络合物的水溶液化学研究较多，在溶液中存在多种水解物种和聚合现象。$[RuH_4(PPh_3)_3]$ 与许多试剂发生化学反应，是许多烯烃羰基化反应的催化剂[237]。在叔膦存在下，$[RuCl_2(C_{12}H_{18})]$ 对丁二烯转化为聚丁二烯有催化作用[238,239]。Ru(Ⅴ)是 $4d^3$ 构型，它的络合物主要是 $M[RuF_6]$ (M=Li,Na,K,Rb,Cs,Ag,Tl)、$M[RuF_6]_2$ (M=Ca,Sr,Ba)和以 $[RuF_6]^-$ 与 XeF、Xe_2F_3、O_2、NO、SF_5 等生成的一些特殊非金属盐，如 $[XeF][RuF_6]$[200,240~243]。Ru(Ⅵ)是 $4d^2$ 构型，它的络合物主要是含氧酸盐 $M_2[RuO_4]$ (M=Na,Rb,Cs,K,$\frac{1}{2}$Ca,$\frac{1}{2}$Sr,$\frac{1}{2}$Ba)[203]；氮化物的络合物有 $[RuNX_4]^-$、$[RuNX_5]^{2-}$ 和 $[RuNCl_3L_2]$ (X=Cl,Br；L=$AsPh_3$,$SbPh_3$)[244~247]；双氧基络合物有 $[RuO_2X_4]^{2-}$ (X=Cl,Br,$\frac{1}{2}SO_4$,$\frac{1}{2}C_2O_4$)、$[RuO_2X_2L_2]$ (X=Cl,OH；L=Py,$\frac{1}{2}$bipy)和 $[RuO_2(NH_3)_4]^{2+}$[244,245,248,249]。Ru(Ⅶ)是 $4d^1$ 构型，它仅生成钌酸盐 $M[RuO_4]$ (M=Na,K)。

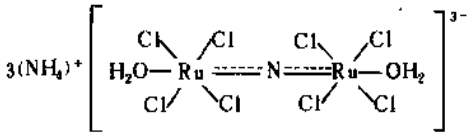
7.5. 有机钌化合物

有机钌化合物较锇为多，主要是 Ru(Ⅱ)的环戊二烯基络合物 $Ru(C_5H_5)_2$ 及其氧化产物 Ru(Ⅲ)的环戊二烯基络合物 $Ru(C_5H_5)_2X$ (X=I,ClO_4)；Ru(Ⅱ)的苯和三甲基苯络合物 $[(C_6H_6)_2Ru](ClO_4)_2$、$[(C_6H_3Me_3)_2Ru](ClO_4)_2$ 以及许多环辛二烯、降冰片二烯等二烯络合物。Ru(Ⅱ)σ 键合的链烃和芳烃络合物亦有报道，还有少数 π-丙烯基络合物。Ru(0)生成许多不饱和烃以及不饱和烃和羰基共同配位的 π 络合物。

7.6. 用途

(1) 镀层和涂层　钌价格较 Pt、Rh、Ir、Pd 都低，其镀层耐磨损、抗电弧侵蚀，故在电触头方面的用途不断增加。钌镀液有三氯亚硝酰钌、氨基磺酸钌、μ-氮・二(四

氯·水合钌(Ⅳ))酸铵$(NH_4)_3[Ru_2Cl_8N(H_2O)_2]$[27316-90-1]等[64,66]。氯碱工业使用RuO_2涂层阳极，提高了电流密度，使生产率提高，还有节电和寿命长的效果。



(2) 其它　微电子厚膜电路使用RuO_2和钌酸盐浆料，包括钙钛矿型化合物$CaRuO_3$、$SrRuO_3$、$BaRuO_3$和烧绿石型化合物Tl_2RuO_7、Bi_2RuO_7、$Pb_2Ru_2O_6$(也可以用氧化物为起始物，如用氧化钌和氧化铋配浆)，经丝漏印、干燥、烧成后制成厚膜电阻[64,260]。络合物$[RuCl_2(PPh_3)_4]$、$[RuCl_2(PPh_3)_3]$催化烯烃的加氢反应；$[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$是羰基化的催化剂；Ru(Ⅲ)氯络合物催化炔烃的水合反应；$RuCl_3$具有催化烯烃聚合反应的功能。

8. 毒性和安全防护

吸入、吞入或接触铂的可溶性盐类$[Na_2PtCl_6$、$PtCl_4$、$(NH_4)_2PtCl_6$等]或络合物对人体有危害。短期暴露将刺激眼、鼻、喉；长期重复暴露引起呼吸道和皮肤过敏，先产生喷嚏和流涕、继之感到胸闷、气促、皮肤变青和发红。过敏的人在皮试时即使10^{-15}g极微的量，也会发生阳性反应。工作人员必须配戴防护口罩、眼罩和穿防护服。空气中的限量为0.002mg/m³(以铂计)，亦有监测和急救方法的报道[251]。OsO_4有剧毒，其蒸气对眼、鼻、喉有严重腐蚀，能引起结膜炎、暂时失明、角膜溃疡，严重时可持续几周。空气中浓度达到100μg/m³就足以造成严重的结膜损伤。1874年，法国巴黎的铂族金属冶炼厂曾发生工人在含OsO_4的空气中工作，导致毛细管、支气管炎和并发肺炎而死亡的病例。轻微暴露于OsO_4蒸气中可能导致几天内视觉不正常，在亮处会出现晕环并造成阅读困难。尚无OsO_4毒性积累的报道[251]。因为所有锇的化合物都易于氧化生成OsO_4，故在实验和生产这类化合物时都必须在通风良好的烟厨内进行，配戴防护面罩、眼镜和穿防护服，防止吸入，避免与皮肤或眼接触。开启盛OsO_4的瓶盖和使用时都必须极度小心。焚烧、煅烧、熔炼含锇的物料都有可能产生OsO_4，要采取防护措施[186,251]。OsO_4在空气中的限量为0.002μg/m³[251,252]。RuO_4有臭氧味和剧毒，也须采取与OsO_4相同的防护措施。

参考文献

[1] 谢自能，贵金属，3(2)，46(1982)。

[2] Raub, C. J. et al., *J. Phys, Chem. Solids*, **26**, 205(1965).

[3] Sidgwick, N. V., "The Chemical Elements and Their Compounds", vol. 2, pp. 1454~1628, Oxford University Press, 1950.

[4] Remy, H., "Treatise on Inorganic Chemistry", vol. 2, pp. 319~351, Translated by Anderson, J. S. and edited by Kleinberg, J., Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1956.

[5] Wells, A. F., "Structural Inorganic Chemistry", 4th ed., p. 611, Clarendon Press, Oxford, 1975.

[6] Bailar, J. C. et al., "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 3, pp. 1136~1370, Pergamon Press, 1973.

[7] Weinstock, B., Claasen, H. H., Malm, J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5832(1957).

[8] Weinstock, B., Malm, J. G., Weaver, E. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4310(1961).

[9] Bartlett, N., Lohmann, D. H., *J. Chem. Soc.*, 619(1964).

[10] Cook, E., Siegel, B., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2739(1967).

[11] Bartlett, N., Lohmann, D. H., *J. Chem. Soc.*, 5253(1962).

[12] Bartlett, N., *Proc. Chem. Soc.*, 218(1962).

[13] Bartlett, N., Beaton, S. P., Jha, N. K., *Chem. Comm.*, 168(1966).

[14] Gortsema, F. P., Toeniskoetter, R. H., *Inorg. Chem.*, **5**, 1217(1966).

[15] "Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie", 8, Aufl., Syst-Nr. 68, Pt, Teil C., Verlag-Chemie, Berlin, 1940.

[16] Landsberg, A., Schaller, J. L., *J. Less-Common Metals*, **23**, 195(1971).

[17] Шукарев, С. А., Оранская, М. А., Шемякива, Т. С., Журн. неорг. хим., 1, 17(1956).

[18] Lutton, J. M., Parry, R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4271(1954).

[19] Broderson, K., Thiele, G., Schnering, H. G., *Z. Anorg. Allgem, Chem.*, **337**, 120(1965).

[20] Schafer, H., Wiese, U., Rinke, K., Brendel, K., *Angew. Chem., Int. Edn.*, **6**, 253(1967).

[21] Falqui, M. T., *Ann. Chim*(Rome), **48**, 1160(1958).

[22] Canterford, J. H., Colton, R., "Halides of the Second and Third Row Transition Metals", p. 364, John Wiley, New York, 1968.

[23] Шукарев, С. А., Толмачев, Т. А., Оранская, М. А., Командровская, Л. В., Журн. неорг. хим., 1, 8(1956).

[24] Argue, G. R., Banewicz, J. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 923(1963).

[25] Шукарев, С. А., Толмачева, Т. А., Славуцкая, Г. М., Журн. неорг. хим., **9**, 2501(1964).

[26] Davidson, J. M., Triggs, C., *J. Chem. Soc.* (A), 1324(1968).

[27] Fischer, E. O., Schuster-Woldan, H., Bittler, K., *Z. Naturforsch.* **18**, 429(1963).

[28] Harris, C. M., Livingstone, S. E., Reece, I. H., *J. Chem. Soc.*, 1505(1959).

[29] Савицкий, Е. М., "Благородные металлы, справочник", стр. 144~170, Металлургия, Москва, 1984.

[30] Sillen, L. G., Martell, A. E., "Stability Constants of Metal Ions Complexes", p. 67, 72, The Chemical Society, London, 1964.

[31] Harris, C. M., Livingstone, S. E., Stephenson, N. C., *J. Chem. Soc.*, 3697(1958).

[32] Burns, D. T., Townshend, A., Carter, A. H., "Inorganic Reaction Chemistry", vol. 2, Reactions of the Elements and Their Compounds, Part B, Os to Zr, p. 309, 320, 341, 355, 360.

[33] Stephenson, N. C., *Acta Crystl.*, 17, 587(1964).

[34] Gibson, D., Lewis, J., Oldham, C., *J. Chem. Soc.* (A), 72 (1967).

[35] Chatt, J., Duncanson, L. A., Venanzi, L. M., *Nature*, **177**, 1042(1965).

[36] Watt, G. W., McCormick, B. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 898(1965).

[37] Chatt, J., Duncanson, L. A., Venanzi, L. M., *Suomen Kemi*, **B29**, 75(1956).

[38] Jørgenson, C. K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1571(1962).

[39] Nakamoto et al., *J. Chem. Phys.*, **39**, 423(1963).

[40] McCormick, B. J., Stormer, B. P., Kaplan, R. I., *Inorg. Chem.*, **8**, 2522(1969).

[41] Fackler, J. P., Seidel, W. C., *Inorg. Chem.*, **8**, 1631(1969).

[42] "Gmelin's Handbuch der Inorganischen Chemie", 8., Aulf., Syst-Nr. 68, Pt, Teil D., Verlag-Chemie, Weinheim, 1957.

[43] Atkinson, L., Day, P., Williams, R. J. P., *Nature*, **218**, 668 (1968).

[44] Муравейская, Г. С., Ларин, Г. М., Сорокина, В. Ф., Журн. неорг. хим., **13**, 1466(1968).

[45] Archibald, E. H., Gale, W. A., *J. Chem. Soc.*, **121**, 2849 (1922).

[46] Archibald, E. H., *J. Chem. Soc.*, **117**, 1104(1920).

[47] Basolo, F., Bailar, J. C., Tarr, B. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2433(1950).

[48] Gatehouse, B. M., Livingstone, S. E., Nyholm, R. S., *J. Chem. Soc.*, 4222(1957).

[49] Angell, F. G., Drew, H. D. K., Wardlaw, W., *J. Chem. Soc.*, 349(1930).

[50] Cox, E. G., Saenger, H., Wardlaw, W., *J. Chem. Soc.*, 182 (1934).

[51] Booth, G., *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.*, **6**, 1(1964).

[52] Nyholm, R. S., *J. Chem. Soc.*, 843(1950).

[53] Chatt, J., *J. Chem. Soc.*, 2301(1950).

[54] Черняев, И. И., Бабков, А. В., Желиговская, Н. Н., Журн. неорг. хим., **8**, 1355(1963).

[55] Черняев, И. И., Желиговская, Н. Н., Леонова, Т. Н., Журн. неорг. хим., **9**, 347(1964).

[56] Черняев, И. И., Бабков, А. В., Журн. неорг. хим., **10**, 802 (1965).

[57] Bentham, J. E., Ebsworth, E. A. V., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **6**, 145(1970).

[58] Glockling, F., Hooton, K. A., *J. Chem. Soc.* (A), 826 (1968).

[59] Clemmit, A. F., Glockling, F., *J. Chem. Soc.* (A), 1164 (1971).

[60] Bentham, J. E., Cradock, S., Ebsworth, E. A. V., *J. Chem. Soc.* (A), 587(1971).

[61] Bentham, J. E., Ebsworth, E. A. V., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **6**, 671(1970).

[62] Baatlett, N., Einstein, F., Stewart, D. F., Trotter, *J. Chem. Communs.*, 550(1966); *J. Chem. Soc.* (A), 1190(1967).

[63] Bartlett, N., Lohmann, D. H., *Proc. Chem. Soc.*, 14(1960).

[64] 《贵金属加工手册》，237，250页，冶金工业出版社，北京，1978年。

[65] 《电镀手册》，363～372页，国防工业出版社，北京，1980年。

[66] 弗利德里克 A. 洛温海姆主编，北京航空学院103教研室译，《现代电镀》，419～429页，机械工业出版社，北京，1982年。

[67] Kerridge, F. E., *Platinum Metals Rev.*, **9**, 2(1965).

[68] Groshart, E., *Met. Finish.*, **70**(8), 49(1972).

[69] Adams, R., Voorhees, V., Shriner, R. L., *Org. Synth. Coll.*, 1, 463(1941).

[70] Rylander, P. M., "Catalytic Hydrogeneration Over Platinum Metals", pp. 23～25, Academic Press, New York, London, 1967.

[71] Smith, F. J., "Platinum", p. 24, Johnson Matthey Publication Ltd., 1989.

[72] 梅懿焜、熊惠周、江敦洵、熊嘉聪，贵金属，**3**(2)，14 (1982)。

[73] 广西人民医院鼻咽癌科，贵金属，**4**(3)，41(1983)。

[74] Barnard, C. F. J., *Platinum Met. Rev.*, **30**(3), 116(1986).

[75] Ginzburg, S. I. et al., "Analytical Chemistry of Platinum Metals", p. 163, 334, 341, Translated by Kaner, N., John Wiley & Sons, New York, Toronto, 1975.

[76] US 4092171; *CA*, **90**, 14633D.

[77] Shriner, R. L., Adams, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 1683 (1924).

[78] glesmer, O., Peuschel, G., *Z. Anorg. Chem.*, **281**, 44(1955).

[79] "Gmelin's Handbuch der Inorganischen Chemie", Syst Nr. 65, Pd, S. 267, 8., Aulf., Verlag-Chemie, Berlin, 1942.

[80] Bartlett, N., Rao, P. R., *Proc. Chem. Soc.*, 393(1964).

[81] Bartlett, N., Quail, J. W., *J. Chem. Soc.*, 3728(1961).

[82] Sharpe, A. G., *J. Chem. Soc.*, 3444(1950).

[83] Bartlett, N., Hepworth, M. A., *Chem. Ind.* (London), 1425 (1956).

[84] Soulen, J. R., Chappell, W. H., *J. Phys. Chem.*, **69**, 3669 (1935).

[85] Wells, A. F., *Z. Krist.*, **100**, 189(1938).

[86] Schäfer, H., Wiese, V., Rinke K., Bendel, K., *Angew. Chem.*

Int. Ed., **6**, 253(1967).

[87] Gatehouse, B. M., Livingstone, S. E., Nyholm, R. S., *J. Chem., Soc.*, 4222(1957).

[88] Allegra, G., Immirzi, A., Porri, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1394(1965).

[89] Cross, R. J., Mingos, D. M. P., "Organometallic Compounds of Nickel, Palladium, Platinum, Copper, Silver and Gold", pp. 101~243, Chapman & Hall, London, New York, 1985.

[90] Ruo, R. J., Friedlich, F., Raub, Ch. J., *Galvanotechnik*, **78** (10), 2790~2796 (1987); *Machinemarkt.*, **10**, 68~73 (1987).

[91] "Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie", 8., Aulf., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, Syst-Nr. 67, Ir, Erganzungshand 2(1978).

[92] Wöhler, L., Weald, K., Krall, H. G., *Ber.* **66**, 1938 (1933).

[93] Biltz, W., Laar, J., Ehrlich, P., Meisel, K, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **233**, 257(1937).

[94] Bnauer, G., "Handbook of Insparative Inorganic Chemistry", 2nd ed., vol. 1, p. 270, Academic Press, New York, 1963.

[95] Paine, R. T., Asprey, L. B., *Inorg. Chem.*, **14**, 1111 (1975).

[96] Sunder, W. A., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **8**, 537(1972).

[97] Takao, K., Fujiwara, Y., Imanaka, T., Teranishi, S., *Bull. Chem. Soc.*, **43**, 1133(Japan)(1970).

[98] Taqui Khan, M. M., Martell, A. E., *Inorg. Chem.*, **14**, 938 (1975).

[99] Sida, S., *Bull. Chem. Soc.*, **39**, 2415(Japan)(1966).

[100] Malatesta, L., Naldini, L., Cariati, F., *J. Chem. Soc.*, 961 (1964).

[101] Колбин, Н. И., Самойлов, В. М., Журн. неорг. хим., **13**, 915(1968).

[102] Malatesta, L., Angoletta, M., Caglio, G., *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **2**, 739(1963).

[103] Reed, C. A., Roper, W. R., *J. Chem. Soc.* (A), 1243 (1972).

[104] Haymore, B. L., Ibers, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3325 (1974).

[105] Kruck, T., Lang, W., *Angew., Chem., Intern. Ed.*, **4**, 870 (1965).

[106] Kruck, T., *Angew. Chem.*, **6**, 53(1967).

[107] Имянитов, Н. С., Рудковский, Л. М., Журн. общ. хим., **33**, 1053(1963).

[108] Corey, E. R., Dahl, L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2203 (1961).

[109] Wei, C. H., Dahl, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1821(1966).

[110] Vaska, L., Diluzio, J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2784 (1961).

[111] Collmann, J. P., Vastine, F. D., Roper, W. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5035(1966).

[112] Шубочкин, Л. К., Нефедов, В. И., Шубочкина, Е. Ф., Голубничая, М. А., Сорокина, Л. Д., Журн. неорг. хим., **17**, 2852(1972).

[113] Scheer, J. J., Van Arkel, A. E., Heyding, R. D., *Can. J. Chem.*, **33**, 683(1955).

[114] Hepworth, M. A., Robinson, P. L., Westland, G. L., *J. Chem. Soc.*, 4269(1954), 611(1958).

[115] Robinson, P. L., Westland, G. L., *J. Chem. Soc.*, 4481 (1956).

[116] Chatt, J., Shaw, B. L., *J. Chem. Soc.*, 1836(1966).

[117] Collman, J. P., Roper, W. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 180 (1966).

[118] Schrauzer, G. N., Dewhirst, K. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3265(1964).

[119] "Gmelin's Handbook of Inorganic Chemistry", 8th ed., Suppl. vol. B1, Rh, Springer-Verlag, Berlin. 1982.

[120] Bayer, G., Wiedmann, H. G., *Thermochim. Acta*, **15**, 213, 217(1976).

[121] Robb, W., Van Bakker, P., *Inorg., Chim Acta*, **7**, 626 (1973).

[122] Sinibaldi, M., Braconi, A., *J. Chromatog.*, **94**, 338(1974).

[123] Muller, O., Roy, R., *J. Less Common Metals*, **16**, 129~146 (1968).

[124] Shannon, R. D., *Solid State Commun.*, **6**, 139~143(1968).

[125] Moffat, W. G., "The Handbook of Binary Phase Diagrams (Rh-S)", General Electric, Schenectady, New York, 1978.

[126] Matthias, B. T., Corenzwit, E., Miller, C. E., *Phys. Rev.*, **93** (2), 1415(1954).

[127] Свидченко, В. Ф., Николаев, Ю. Т., Сокольский, Л. В., Журн. физ. хим., **47**, 725~728(1973).

[128] Jesse, R. R., Hoppe, R., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **478**, 83~90(1977).

[129] Sharpe, A. G., *J. Chem. Soc.*, 3444~3450(1950).

[130] Hair, M. L., Robinson, P. L., *J. Chem. Soc.*, 3419(1960).

[131] Holloway, J. H., Rao, P. R., Batlett, N., *Chem. Commun.*, 306(1965).

[132] Thiele, G., Broderson, K., *Fortschr. Chem. Forsch.*, **10**, 631 ~672(1968).

[133] Bartlett, N, in Jolly, W. L. (ed.), "Preparative Inorganic Reactions", vol. 2, p. 301, Interscience, New York, 1965.

[134] Chernick, C. L., Claassen, H. H., Weinstock, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3165(1961).

[135] Bell, W. M., Tagami, M., Merten, J., *J. Phys. Chem.*, **66**, 490~494(1962).

[136] Gavis, J., Sienko, M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4983 (1955).

[137] Anderson, S. N., Basolo, F., *Inorg. Syn.*, **7**, 214(1963).

[138] Broderson, K., Thiele, G., Recke, I., *J. Less common Metals*, **14**, 151(1968).

[139] Стыркас, А. Д., Ефимов, О. Н., Журн. прик. хим., **43**, 177(1970).

[140] Шубочкин, Л. К., Голубникая, М. А., Шубочкина, Е. Ф., Журн. неорг. хим., **18**, 3260(1973).

[141] Collmann, J. P., Vastine, F. D., Roper, W. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5035(1966).

[142] Hieber, W., Heinicke, K., *Z. Naturforsch.*, **14B**, 819 (1959).

[143] Kruck, T., Lang, W., Derner, N., *Z. Naturforsch.*, **20B**, 705(1965).

[144] Osborn, J. A., Jardine, F. H., Young, J. F., Wilkinson, G., *J. Chem. Soc.*, 1711(1966).

[145] Mague, J. T., Wilkinson, G., *J. Chem. Soc.*, 1736(1966).

[146] Lawson, D. N., Wilkinson, G., *J. Chem. Soc.*, 1900 (1965).

[147] Vallarino, L., *Inorg. Chem.*, **4**, 161(1965).

[148] "Gmelin's Handbook of Inorganic Chemistry", 8th ed., Suppl. vol. B2, Rh, pp. 9～56. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984.

[149] 阙振寰、李求正、石长娟，《全国第一届冶金过程物理化学学术报告会论文集》，132 页，上海科学技术出版社，1965 年。

[150] 吴传初、江林根、刘元方，贵金属，**5**(4)，37～53(1987)。

[151] Лазарев, В. Б., Шапыгин, И. С., Журн. неорг. хим., **23**, 1456～1460(1978).

[152] Khanolkar, D. D., *Current Sci.*, **30**, 52(1961).

[153] Шевякин, А. М., Скробот, В. П., Федров, Н. Ф., ДАН, СССР, **235**, 372(1977).

[154] Лазарев, В. Б., Шапыгин, И. С., Журн. неорг. хим., **23**, 291～303(1978).

[155] Шапыгин, И. С., Лазарев, В. Б., Журн. неорг. хим., **25**, 906(1980).

[156] Гинзбург, С. И., Чалисова, Н. Н., Журн. неорг. хим., **10**, 815～822(1965).

[157] Евстафьева, О. Н., Чалисова, Н. Н. Гинзбург, С. И., Журн. неорг. Хим., 11, 2587～2596(1966).

[158] Chatt, J., Shaw, B. L., *J. Chem. Soc.*, 1437(1966).

[159] Lawson, D. N., Mays, M. J., Wilkinson, G., *J. Chem. Soc.* (A), 52(1966).

[160] Sacco, A., Ugo, R., Moles, A., *J. Chem. Soc.* (A), 1670 (1966).

[161] Angelici, R. J., Fischer, O. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3733(1963).

[162] Nyholm, R. S., Vrieze, K., *J. Chem. Soc.*, 5331(1965).

[163] Smith, F. J., *Platinum Met. Rev.*, **19**(3), 93(1975).

[164] Fowler, R., Connor, H., Baehl, R. A., *Chem. Technol.*, **6**, 772(1976).

[165] Cleare, M. J., *Platinum Met. Rev.*, **18**(4), 122(1974).

[166] Smith, I. C., Carson, B. L., Ferguson, T. L., "Trace Metals in the Environment, vol. 4, Palladium & Osmium", pp. 164～168, Ann Arbor Science, Michigan, 1978.

[167] Pitwell, L. R., *Nature*, **207**, 1181(1965).

[168] Hargreaves, G. B., Peacock, R. D., *J. Chem. Soc.*, 2618 (1960).

[169] Glemser, O., Roesky, H. W., Hellberg, K. H. Werther, H. U., *Ber.*, **99**, 2652(1966).

[170] Колбин, Н. И., Семенов, И. Н., Шутов, Ю. М., Журн. неорг., хим., **8**, 2422(1963).

[171] Колбин, Н., Семенов, И. Н., Журн. неорг. хим., **9**, 203 (1964).

[172] Micheloti, F. W., Keaveney, W. P., *J. Polymer.*, *Ser.* (A), **3**, 695(1965).

[173] Fergusan, J. B., Robinson, B. H., Roper, W. R., *J. Chem. Soc.*, 2113(1962).

[174] Kruck, T., *Angew. Chem.*, **6**, 53(1967).

[175] Bradford, C. W., Nyholm, R. S., *Chem. Commun.*, 384 (1967).

[176] Johnson, B. F. G., Lewis, L., Kilty, P. A., *Chem. Commun.*, 180(1968).

[177] Johnson, B. F. G., Johnson, R. D., Lewis, J., Robinson, B. H., *J. Chem. Soc.* (A), 341(1967).

[178] Allen, A. D., Stevens, J. R., *Chem. Commun.*, 1147 (1967).

[179] Hewkin, D., Griffith, W. P., *J. Chem. Soc.* (A), 472 (1966).

[180] Scholder, R., Schatz, G., *Angew. Chem.*, **2**, 264(1963).

[181] Sleight, A. W., Longo, J., Ward, R., *Inorg. Chem.*, **1**, 245, 723(1962).

[182] Hepworth, M. A., Robinson, P. L., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 24(1957).

[183] Bell, W. E., Tagami, M. *J. Phys. Chem.*, **67**, 2432(1963).

[184] Fletcher, J. M., Gardner, W. E., Greenfield, B. F., Holdoway, M. T., Rand, M. H., *J. Chem. Soc.* (A), 653 (1968).

[185] Schäfer, H., Tabben, A., Gerhardt, W., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **321**, 41(1963).

[186] Dillard, J. G., Kiser, R. W., *J. Phys. Chem.*, **49**, 3893 (1965).

[187] Николский, А. Б., Рябов, А. Н., Журн. неорг. хим., **10**, 1(1965).

[188] Berkowitz, L. M., Rylander, P. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6682(1958).

[189] Larsen, R. P., Ross, L. E., *Anal. Chem.*, **31**, 176(1959).

[190] Geilman, W., Neeb, R., *Z. Anal. Chem.*, **156**, 411(1957).

[191] Thiers, R. E., Graydon, W., Beamish, M. A., *Anal. Chem.*, **20**, 831(1948).

[192] Beynon, P. J., Collins, P. M., Doganges, P. T., Overend, W. G., *J. Chem. Soc.* (C), 1131(1966).

[193] Bowman, A. H., Evans, R. S., Schreiner, A. F., *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 140(1974).

[194] Djerassi, S., Engle, R. R., *J. Am. Soc.*, **75**, 3838(1953).
[195] Pittwell, L. R., *Nature* (London), **207**, 1181(1965).
[196] Zhou, H. C., Shils, H. W., Raub, C. J., *J. Less-Common Met.*, **86**, 13(1987).
[197] Aynsley, E. E., Peacock, R. D., Robinson, P. L., *Chem. Ind.* (London), 1002(1952).
[198] Holloway, J. H., Peacock, R. D., *J. Chem. Soc.*, 3892 (1963).
[199] Falconer, W. E., Jones, G. R., Sunder, W. A., Vasile, M. J., Muenter, A. A., Dyke, T. R., Klemperer, W. J. *Fluorine Chem.*, **4**, 213(1974).
[200] Hepworth, M. A., Peacock, R. D., Robinson, P. L., *J. Chem. Soc.*, 1197(1954).
[201] Claassen, H. H., Selig, H., Malm, J. G., Chernick, C. L., Weistock, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2390(1961).
[202] Courtois, C., Kikindai, T., Laffitte, P., *C. R., Acad. Sci. Se C.*, **283**, 679(1976).
[203] "Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie", 8., Aufl. Syst-Nr. 63, Ru, Erg-Band, Verlag Chemie, Weiheim Bergstr., 1970.
[204] Hyde, K. R., Hooper, E. W., Waters, J., *J. Less-Common Metals*, **8**(6), 428(1965).
[205] James, B. R., *Inorg. Chim. Acta, Rev.*, **4**, 73(1970).
[206] Gall, H., Lehmann, G., *Chem. Ber.*, **59**, 2856(1926).
[207] Шукарев, С. А., Колбин, Н. И., Рябов, А. Н., Журн. неорг. хим., **5**, 1900(1960).
[208] Von Schnering, H. G., Brodesen, K, Moers, F., Kreitach, H. K., Thiele, G., *J. Less-Common Metals*, **11**, 288(1966).
[209] Geoffroy, C. E., Lehman, J. R., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **20**, 189(1977).
[210] Clearfield, A., Epstein, E. F., Bernal. I., *J. Coord. Chem.*, **6**, 227(1977).
[211] Kruch, T., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7**, 53(1967).
[212] Johnson, B. F. G., Lewis, J., Twigg, M. V., *J. Organomet. Chem.*, **67**, C75(1974).
[213] Johnson, B. F. G., Lewis, J., Twigg, M. V., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1876(1975).
[214] L'Eplattenier, F., Caldeerazzo, *Inorg. Chem.*, **7**, 1290 (1968).
[215] Fahey, D. R., *J. Org. Chem.*, **38**, 80(1973).
[216] Magoon, E. F., Volger, H. C., Spooncer, W. W., Van Winkle, J. L., Slaugh, L. H., *J. Organomet. Chem.*, **99**, 135 (1975).
[217] Sanchez-Delgado, R. A., Bradley, J. S., Wilkinson, G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 399(1976).
[218] Porta, F., Cenini, S., Giordno, S., Pizzotti, M., *J. Organomet. Chem.*, **150**, 261(1976).
[219] Rechnitz, G. A., *Inorg. Chem.*, **1**, 953(1962).
[220] Rose, D., wilkinson, G., *J. Chem. Soc.* (A), 1791(1970).
[221] Jørgensen, C. K., *Acta Chem. Scand.*, **10**, 518(1956).
[222] Godward, L. W. N., Wardlaw, W., *J. Chem. Soc.*, 1422 (1938).
[223] Howe, J. I., Howe, J. L., Jr., Cgburn, S. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 335(1924).
[224] Ademson, M. G., *Aust. J. Chem.*, **20**, 2517(1967).
[225] Старик, И. Е., Барбанель, Ю. А., Журн. неорг. хим., **6**, 222(1961).
[226] Raston, C. L., White, A. H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2410(1975).
[227] Gilbert, J. D., Rose, D., Wilkinson, G., *J. Chem. Soc.* (A), 2765(1970).
[228] Sprintschnik, G., Sprintschnik, H. W., Kirsch, P. P., Whitten, D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2337(1976).
[229] 同[228], **99**, 4947(1977).
[230] Yellowlees, L. J., Dickinson, R. G., Holliday, C. S., Bonham, J. S., Lyons, L. E., *Aust. J. Chem.*, **31**, 431 (1978).
[231] Gaines, G. L., Jr., Echnken, P. E., Valenty, S. J., *J. Am. Soc.*, **100**, 6549(1978).
[232] Fujishima, A., Honda, K., *Nature* (London), **238**, 37 (1972).
[233] Lin, C. T., Sutin, N., *J. Phys. Chem.*, **80**, 97(1976).
[234] Kobayashi, S. O., Furura, N., Simamura, O., *Chem. Lett.*, 503(1976).
[235] Hercules, D. M., Lytle, F. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4745(1966).
[236] Lytle, F. E., Hercules, D. M., *Photochem. Photobiol.*, **13**, 123 (1971).
[237] Sanchez-Delgado, R. A., Bradley, J. S., Wilkinson, G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 399(1976).
[238] Hiraki, K., Hirai, H., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **7**, 449(1969).
[239] Hiraki, K., Hirai, H., *Micromolecules*, **3**, 382(1970).
[240] 同[206], p. 271, 301, 305, 311.
[241] Weise, E., Klemm, W., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **278**, 74 (1955).
[242] Sladky, F. O., Bulliner, P. A., *Ballett, J. Chem. Soc.* (A), 2179(1969).
[243] James, B. R., Thompson, L. K., Wang, D. K. W., *Inorg. Chim. Acta*, **29**, L237(1978).
[244] Griffith, W. P., Pawson, D., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1315(1973).
[245] Pawson, D., Griffith, W. P., *Chem. Ind.*, 609(1972).
[246] Pawson, D., Griffith, W. P., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **10**, 253(1974).
[247] Pawson, D., Griffith, W. P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 417(1975).
[248] Howe, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **23**, 775(1901).
[249] Griffith, W. P., Rossetti, R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1449(1972).

[250] C. A. Harper 著，冶金工业部贵金属研究所厚膜电子材料小组译，《厚膜电子材料》，74～88 页，第四机械工业部厚膜电路情报网，1976 年。

[251] Mackison, F. W., Stricoff, R. S., Partridge, B. J., Jr., "Occupational Health Guidelines for Chemical Hazards", vol. 2, for Osmium Tetroxide; vol. 3, for Soluble Platinum Salts, DHHS (NIOSH) Publication, 1981.

[252] Weast, R. C., Astle, M. J., "CRC Handbook of Chem. & Phys.", D135, CRC Press, Florida, 1982.

基本参考文献

1. Hartley, F. R., "The Chemistry of Platium and Palladium", Applied Science Publishers Ltd., London, 1973.
2. 潭庆麟、阙振寰主编，《铂族金属——性质、冶金、材料、应用》，冶金工业出版社，北京，1989 年。
3. Belluco, U., "Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum", Academic Press, London, New York, 1974.
4. Taqui Khan, M. M., Martell, A. E., "Homogeneous Catalysis by Metal Complexes", vol. 2, Academic Press, New York, London, 1974.
5. Henry, P. M., "Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons", D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, London, 1980.
6. Griffith, W. P., "The Chemistry of The Rarer Platinum Metals (Os, Ru, Ir and Rh)", Interscience Publishers, London, New York, Sydney, 1967.
7. Wilkinson, G. et al., "Comprehensive Organometallic Chemistry", Pergamon, Oxford, 1982.
8. Buckingham, J., "Dictionary of Organometallic Compounds", Chapman & Hall, London, New York, 1984.
9. James, B. R., "Homogeneous Hydrogenation", Wiley Interscience, 1973.
10. Wender, I., Pino, P., "Organic Syntheses via Metal Carbonyls", Wiley Interscience, New York, 1968.
11. Knox, G. R., "Organometallic Compounds of Ruthenium and Osmium", Chapman & Hall, London, New York, 1985.
12. Seddon, E. A., Seddon, K. R., "The Chemistry of Ruthenium", Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1984.
13. Черняев, И. И., "Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы —— Справочник", Издательство Наука, Москва, 1964.

boceng sepu

薄层色谱 Thin Layer Chromotography

见分析方法。

bomo chenji jishu

薄膜沉积技术　Film Deposition Technologies

范毓殿　清华大学材料科学与工程系

1.　**概述**…… 105
2.　**液态介质沉积**…… 107
2.1.　电镀…… 107
2.1.1.　电镀锌…… 107
2.1.2.　电镀铬…… 107
2.1.3.　电镀镍…… 108
2.1.4.　电镀锡…… 108
2.1.5.　电镀金…… 109
2.1.6.　合金电镀…… 109
2.1.7.　复合电镀…… 109
2.2.　化学镀…… 110
2.2.1.　化学镀镍…… 110
2.2.2.　化学镀的应用…… 110
2.3.　化学转化…… 111
2.4.　阳极氧化…… 111
2.5.　水解法…… 112
2.6.　朗缪尔-布洛杰特法…… 112
2.7.　液相外延…… 112
3.　**化学气相沉积**…… 113
3.1.　化学气相沉积原理…… 113
3.2.　化学气相沉积的特点…… 113
3.3.　化学气相沉积的应用…… 114
3.4.　常压化学气相沉积…… 114
3.5.　低压化学气相沉积…… 115
3.6.　等离子体化学气相沉积…… 116
3.7.　金属有机化合物化学气相沉积…… 117
3.8.　激光化学气相沉积…… 117
4.　**物理气相沉积**…… 118
4.1.　物理气相沉积原理…… 118
4.2.　物理气相沉积的特点…… 118
4.3.　物理气相沉积的应用…… 118
4.4.　真空蒸镀…… 119
4.5.　分子束外延…… 120
4.6.　溅射镀…… 121
4.7.　离子镀…… 122
4.8.　离化团束沉积…… 124
4.9.　离子束辅助沉积…… 124
5.　**薄膜测量技术**…… 125
5.1.　薄膜厚度的测量…… 125
5.1.1.　触针法…… 125
5.1.2.　干涉法…… 125
5.1.3.　椭圆偏振光法…… 125
5.2.　薄膜结合力的测量…… 126
5.2.1.　划痕法…… 126
5.2.2.　弯曲法…… 126
5.2.3.　扭转法…… 126
5.2.4.　拉开法…… 127
参考文献…… 127

1.　概　述[1]

薄膜沉积技术是指适于制备薄膜的镀膜技术，是材料表面技术中的一大类（见金属涂层）。材料表面技术是指在基体表面获得的性能与基体材料具有差别的表层的技术[2]。这种表层分为膜层、变成分层和变结构层等三类。

膜层又称为涂层和镀层，是指涂镀在基体表面的、性能有别于基体材料的表层。这可由有机涂装、热浸涂（镀）、热喷涂、轧制包覆、电镀、化学镀和气相沉积等技术，将涂镀材料覆盖在基体表面上形成。

变成分层是指由基体材料参与构成的、成分有别于基体材料的表层。这可由化学热处理、阳极氧化、化学转化、表面合金化和离子注入等技术，通过原子或离子在基体表层的扩散或注入而形成。

变结构层是指基体材料本身的、结构有别于其内部

的表层。这可由表面淬火和喷丸强化等技术处理基体材料的表层而形成。

在上述三大类表层中，只有膜层的成分、结构和性能基本上不受基材影响，并且原则上可以将任何材料涂镀在任何基体上，因而表层性能的变化幅度不受基材限制。而其它两类表层是通过改变基材本身的化学成分或（和）组织结构而形成的，不可能有这样大的自由度。

薄膜是指厚度低于一定限度的膜层，例如1μm以下为薄膜，1μm以上为厚膜[1,3]。

表1列举了目前已经工业应用的或正在开发研究的17种重要的薄膜沉积技术。

表中所列的化学转化和阳极氧化这两种技术所制备的并非膜层，而是变成分层，严格讲不能称之为薄膜技术。但这些变成分层与基体材料有明确的界面，并且厚度小于1μm，所以习惯上称之为薄膜，并认为其制备技术为薄膜沉积技术。

在镀膜过程中，涂镀材料向基体或制品表面输运的单元，按从小到大的顺序为：离子、原子、分子、原子团、分子层、微粉、液滴、颗粒和整体材料。

由表1可见，薄膜沉积技术的输运单元大都是较小的单元。这是由膜层厚度限制的。

薄膜沉积技术大都既适于镀制薄膜，又适于镀制厚膜。在工业上常用薄膜沉积技术镀制厚膜。

膜层的应用，按其功能划分为：

(1) 化学功能——金属材料和机械零件等的耐蚀膜层；

(2) 装饰功能——饰物、工艺品和包装器材等的装饰膜层；

(3) 机械功能——刀具、模具和机械零件等的减摩和耐磨膜层；

(4) 电学功能——电子和光电元器件等的电导、电阻、超导和光电膜层；

(5) 磁学性能——磁头和磁存贮介质等的软磁和硬磁膜层；

(6) 光学性能——光学零件、建筑玻璃和太阳能吸热器等的反光、分光、增透、滤光和吸收膜。

上述1～3类膜层的涂镀已经发展为大规模的表面工程。这类膜层可总称为工程膜，大都是厚膜。

4～6类膜层总称为功能膜，大都为薄膜，应用规模较小，但对高技术和技术密集型产业起重要支撑作用。

镀膜技术中，除薄膜沉积技术以外，就是只适于涂镀厚膜的各种技术，例如有机涂装、热浸镀和热喷涂等。这类技术只适于涂镀工程膜。于是，功能膜的领域几乎全部被薄膜沉积技术占领。

表1 薄膜沉积技术

沉积技术种类	输运单元	膜层类型	镀膜厚度	应用情况	应用领域
液态介质沉积					
电镀	离子	膜层	薄膜、厚膜	广泛应用	工程
化学镀	离子	膜层	薄膜、厚膜	广泛应用	工程
化学转化	离子	变成分层	薄膜	广泛应用	工程
阳极氧化	分子	变成分层	薄膜	广泛应用	工程
水解法	分子	膜层	薄膜	应用	功能
朗缪尔-布洛杰特法	分子层	膜层	薄膜	研究	功能
液相外延	原子	膜层	薄膜	应用	功能
化学气相沉积					
常压化学气相沉积	分子	膜层	薄膜、厚膜	广泛应用	工程
低压化学气相沉积	分子	膜层	薄膜、厚膜	广泛应用	工程
等离子化学气相沉积	离子、原子、原子团	膜层	薄膜、厚膜	应用	工程
金属有机化合物气相沉积	分子	膜层	薄膜、厚膜	开发应用	功能
激光化学气相沉积	分子	膜层	薄膜、厚膜	开发	功能
物理气相沉积					
真空蒸镀	原子	膜层	薄膜、厚膜	广泛应用	工程、功能
分子束外延	原子	膜层	薄膜	开发应用	功能
溅射镀	原子	膜层	薄膜、厚膜	广泛应用	工程、功能
离子镀	原子、离子	膜层	薄膜、厚膜	广泛应用	工程
离化团束沉积	原子团	膜层	薄膜	研究开发	功能
离子束辅助沉积	原子	膜层	薄膜	研究开发	功能

薄膜沉积技术在近20余年来发展迅速。表1中的17项技术中，除电镀、化学转化、阳极氧化和真空蒸发镀这5项外，其余都是在这时期内崭露头角的。

薄膜沉积技术的应用领域也在不断拓宽，现有膜层材料在扩大应用面，新型薄膜材料不断涌现。

薄膜沉积技术由于适于镀制薄膜，在开发新型材料上正充分发挥这一优势。薄膜在其厚度降到一定程度后，会呈现出独特的二维材料特征，而块状材料的性能逐渐消失。薄膜沉积技术还是制取超晶格材料的唯一手段。

2. 液态介质沉积

2.1. 电 镀

电镀是以被镀的制品作为阴极，用直流电源使电解液的金属离子沉积在制品表面的镀膜技术（另见电镀）。

电镀只能在导电的基体上沉积导电的膜层。导电基体可以是金属制品，也可以是经过表面金属化处理以后的塑料制品，或者是导电聚丙烯之类的导电塑料。

电镀只能镀金属膜层（单金属、合金和金属基复合镀层），而其中主要是镀单金属。这是电镀的局限性。

合金电镀实际上是同时沉积多种单金属。但要将工艺参数控制在对沉积各种单金属都适宜的范围内，这在工业上是相当困难的。因此，合金电镀在工业上的应用不广，并多限于二元合金电镀。

工业中广泛应用的是水溶液电镀。

在大多数情况，电镀所用的阳极是采用所镀金属材料制成。在电镀过程中，阳极金属不断溶解补充电解液的金属离子。某些金属，例如铬要加工成阳极相当困难，于是镀铬时采用铅合金或石墨作为惰性阳极，而金属离子由外界补充。

电镀在工业上应用已有百余年的历史。装饰和耐腐蚀是电镀的两大传统用途。近年来，电镀的其它功能应用得到迅速发展。从1982年到1985年，装饰和耐腐蚀电镀的增长率为3%，与电子工业有关的电镀增长25～30%[4]。

电镀已经发展为仅次于有机涂装的大规模表面涂镀工程。机械、电气和电子工业是电镀的三大用户。

1986年的世界金属阳极材料用量约400kt。其中锌占首位，约200kt；其次为镍，约80kt；第三位为锡，约50kt。按金额计，则以金为首，约10亿美元，以下顺序为镍、锡、锌，三者共约10亿美元[5]。中国电镀行业近年来的金属阳极材料的年用量约10kt（其份额大致为锌50%，镍20%，铜15%，锡5%，余为其它金属）；电镀面积每年约120Mm²。

2.1.1. 电镀锌[6]

锌镀层对钢铁材料有很好的耐蚀防护效果，常用于不要求耐磨的钢制品上。

世界每年在电镀锌中消耗金属锌约200kt，居于首位；但锌价格低廉，在总金额中只占10%。

电镀锌大部分用于汽车面板的薄钢板耐蚀保护。国外汽车工业最近将汽车面板的耐点蚀保证期限由五年提高到十年。这就迫使汽车厂商将原先仅仅在内表面热浸镀锌的单面镀锌面板改为双面电镀锌，大大促进了镀锌工业的发展。

为了保证面板的点焊性能和涂装后的光亮性，其外表面的镀锌层要求尽可能薄，例如4μm。当镀锌层的厚度小于15～20μm时，采用电镀比热浸镀的成本低，并且表面光滑。

日本首先于80年代初大量生产汽车用电镀锌钢板，目前生产规模居世界首位，有19条生产线，工艺也最成熟。美国有7条生产线，其中5条是1986年投产的。这5条生产线总投资5.82亿美元，年产2300kt。联邦德国有7条生产线，其中3条是1987年投产的[7~9]。

汽车钢板大都是镀锌合金。日本、联邦德国和奥地利采用锌镍合金；美国采用纯锌和锌铁合金，也可改镀锌镍合金。此外还在研究锌锰合金以及在锌铁合金中添加少量镍、铬、锰等元素的电镀[7~9]。

镀锌广泛用于机电、建筑和五金等行业，作为防护镀层。在大量应用的电镀金属中，锌、铜、锡、镍四者的价格大约是1：2：10：10，扩展锌镀层的应用领域具有很大的经济意义。

采用氯化钾镀锌可得高整平镜面光亮镀锌层，经钝化处理和浸漬清漆后，可用于日用五金，代替防护装饰镀铬层，可以节约作为镀铬底层的铜和镍。

锌镀层经铬酸盐处理后形成的表面钝化膜，不仅耐腐蚀性提高，还能得到多种装饰性色泽。其中黑色钝化膜耐磨性好，可代替部分黑铬和黑镍。此外，军绿色钝化膜可以从草绿到深绿色，耐蚀性极好，除军用品外，现已在工程结构、汽车零件、纺织机械零件和办公用品上应用。

镀锌层染色已在中国试验成功，可用染金黄色仿金，或染红、绿、蓝、黑等多种颜色，技术成熟后可用于日用五金制品。

2.1.2. 电镀铬[10]

采用电镀工艺，可获得装饰铬、硬铬、松孔铬、乳白铬和黑铬等各种不同的镀铬层。

装饰铬是微带蓝色的银白色镀层，反光性很强，能在空气中长期保持其光泽。镀层厚度为0.25～0.5μm。铬的耐蚀性很好，但普通铬镀层具有微孔和网纹，不能防护钢铁制品的腐蚀。

防护装饰镀铬层是在钢铁制品上先镀上耐蚀性良好的中间层，例如镍、低锡青铜等，再镀铬。镍中间层的厚度为10～45μm，耐蚀效果很好。为提高镀层与制品之

间的结合强度，在镀镍之前还要先镀一层铜（例如25μm厚），于是构成“铜/镍/铬”三层镀层。

在中国广州和海南省的室外大气腐蚀试验表明：钢/铜20μm/镍25μm/铬0.5μm，或钢/铜30μm/镍15μm/铬0.5μm，可保持三年而钢基体不锈蚀[1]。

硬铬是应用最广的耐磨电镀层，硬度为HV950～1000。硬铬的摩擦系数低，与其它金属对磨时不易磨损和咬死。

硬铬层镀在硬基体上发挥效用，通常是在淬硬之后的钢制品（例如模具和量具）上镀硬铬。硬铬层厚度为2～50μm；特殊耐磨时为50～300μm；修复零件时可厚达1mm。

将硬铬层进行阳极松孔处理以扩大和加深镀层中原有的微孔和网纹，则可获得松孔铬。其松孔和沟纹能贮存润滑油，可以弥补铬镀层表面贮油性能差的缺点。

松孔铬主要用于提高内燃机活塞环和汽缸套的耐磨性。例如中国第一汽车制造厂的合金铸铁活塞环镀有松孔铬[12]。

乳白铬无光泽，呈灰白色。镀层无网状裂纹，并且孔隙率随厚度的增加而减少（厚度超过20μm以上基本无孔），具有良好的耐蚀性。乳白铬的厚度为30～60μm。

乳白铬之上再镀一层硬铬，即得防护耐磨镀铬层。

黑铬的色泽为深灰或黑色，实际上是含有多种化合物的镀层，其成分例如为56.1%铬、>26%氧和12.5%氢[13]，而并非单金属镀层。

黑铬作为装饰镀层或减反光层，用于光学仪器和照相机零件；也用作太阳能吸热层。

近来机电产品的外观装饰由镜面亮向暗色调转变，某些原镀亮铬的零部件已改镀黑铬。

2.1.3. 电镀镍[10,11]

镀镍主要用于钢铁材料的耐蚀保护。

镍有良好的耐腐蚀性，在大气中易钝化而不锈蚀，耐强碱，与硫酸和盐酸的反应缓慢，但易溶于硝酸。

镍镀层对于钢铁为阴极性镀层，必须尽量减少孔隙。在光洁的钢铁基体上，镍镀层厚度超过20μm基本上无孔隙；对于粗糙基体，镍镀层厚度要超过25μm。

根据电镀工艺条件可获得暗镍、半光亮镍、光亮镍和黑镍。各种镀镍层中，以暗镍的耐腐蚀性最佳。

在镀镍溶液中添加光亮剂即可镀出半光亮镍或光亮镍。

镀镍层常用作装饰性镀铬的耐腐蚀底层。镀暗镍后需要抛光成镜面，而光亮镍则可以直接镀铬。但由于有机光亮剂的影响，光亮镍含有针孔，耐腐蚀性不如暗镍。为弥补这一缺点可采用双层或多层镍，例如暗镍/半光亮镍，以及半光亮镍/光亮镍；此外还可以再镀一层封闭镍。

镍封闭电镀是在镀光亮镍的溶液中添加直径小于0.5μm的SiO_2微粒构成。所得镍镀层含微粒2～3%，孔隙率小。

电镀镍时，阴极除镍沉积外，还有氢析出并渗入基体。镀液中添加光亮剂以后，渗氢量约增加一倍。对于氢脆敏感材料，镀镍会使其疲劳强度下降。

镍镀层为色调偏黄的银白色，不受大气腐蚀，但会生成氧化膜使色泽变暗，因而不适于作装饰层，而仅用作耐蚀镀层或铬装饰镀层的中间层。

镍镀层的表面镀0.25μm厚的一薄层铬，即可改善其外观。

黑镍的成分大致为：镍40～60%，锌20～30%，硫10～15%，有机物10%左右。其中硫与镍生成黑色的硫化镍。

钢铁镀黑镍的结合强度不高，可镀锌作为中间层以提高结合强度和耐蚀性能。

中国防护装饰镀铬的市场很大，而镍资源并不丰富，节约镍和以其它材料代替镍受到电镀工业重视。

采用合金镀层代替镍作镀铬的防护中间层是节约镍的主要措施。

电镀铜锡合金是中国应用最广、生产规模最大的一种代替镍合金镀层。

铜锡合金又称青铜。含锡量5～15%的低锡青铜，当其厚度超过20μm以后，基本上没有孔隙，并具有良好的耐腐蚀性，可用作防护装饰性镀铬的中间层。低锡青铜与镍中间层相比，硬度、耐磨性和耐腐蚀性均较差，另一缺点是铬镀层磨损后要“露黄”，但成本较低。

锌铜合金含铜25%，抛光后色泽近似铬，对钢铁材料是阳极性镀层，也可用作防护装饰性镀铬的中间层。

用上述两种合金镀层作为镀铬的中间层时，都应采用无裂纹铬或微裂纹铬，否则在含硫的大气中容易腐蚀产生锈斑。

代镍合金镀层还有镍铁合金（铁≤35%）和锡镍锌合金（镍25～30%，锌15～20%）等[14]。

2.1.4. 电镀锡[16]

电镀锡主要用于镀制食品包装用的镀锡薄钢板，钢板厚度为0.23～0.26mm，镀锡量（双面）为8～9g/m²，镀层厚度约0.5μm。

尽管镀锡层很薄，其重量仅为所镀薄钢板的0.45%，但锡的价格为钢的20～30倍，锡价格的波动会直接影响镀锡钢板的产销量。70年代锡价格上涨近4倍，相应地，镀锡薄钢板的产量由1974年的14Mt降到1984年的11Mt[16]。

镀锡薄钢板为了与新兴的包装材料（铝和塑料）以及与有机涂层薄钢板竞争，其锡镀层厚度在1974年到1984年期间已经减薄30%[16]。日本1985年开发的镍/锡/铬三层镀层，其镀锡甚至降到1.7g/m²，而耐蚀性相

当于镀锡量为5.6g/m²的镀锡钢板，适于制作贮运高盐分饮料的容器[17]。

电子工业中的焊接性镀层，除银以外使用最广泛的是锡及其合金镀层。

锡铅合金含铅37%，焊接性好，已在电子工业中广泛应用，尤其是用于印制电路板上。锡铅合金耐腐蚀性好，电镀铅锡合金的印制电路板存放一年左右仍有良好的焊接性[18]。

锡与铅的标准电极电位仅相差0.01V，容易用简单的镀液实现共沉积。

锡锑镀层焊接性优良并适于作接插件。

锡铈和锡铟镀层的接触电阻与银相近，焊接性很好，是理想的代银镀层。

有些国家最近开发的锡钯合金镀层，适用于半导体器件，焊接性和耐腐蚀性能均较好。

2.1.5. 电镀金[19,20]

金镀层按其用途可分为三类：高纯度可焊接金镀层、耐磨硬金镀层和装饰金镀层。

高纯可焊接金镀层主要用于半导体器件。晶体管底座和集成线路引线框架等都要镀纯金以保证焊接性。金的纯度应达到99.99%以上，以保证高导电性。此外还要求镀层晶粒致密、质地柔软。

可焊接金镀层厚度为1～1.5μm；高可靠性半导体器件为2～4μm。

硬金镀层含有0.2%左右的镍或钴，以提高硬度和耐磨性，主要用于电子工业中的接插件、印刷板插头和触点等。

镀金主要用于电子工业。美国1985年电镀用金28.6t、价值3.6亿美元，其中89%用于电子工业，只有11%用于装饰镀[4]。

电镀工业一直致力于取代和减薄金镀层。1974年到1984年，世界半导体器件的产量增加3倍，而世界电子工业的镀金用量反而由930kt降到870kt。

脉冲镀金是70年代发展起来的新工艺，所得金镀层纯度高、致密光亮、质地柔软、孔隙少；耐腐蚀性和焊接性也比直流镀金层好。半导体器件采用脉冲镀金不但可以减小镀金层厚度，还可以提高器件的可靠性。

脉冲电镀是用脉冲直流电源代替一般电镀用的恒定直流电源。脉冲为1000Hz的方波，通断时间比为1∶4～10。脉冲镀金可节金30%左右。

采用选择性镀金，即将零件不需要镀金的部位加以覆盖，也可以节金80%以上。

近年来多用镍作镀金的中间层。这不但能减薄金镀层厚度，还能提高耐磨性和阻止金与铜的互扩散。

锡镍合金（镍25～35%）耐磨、耐腐蚀，作为镀金底层可将半导体器件的金镀层厚度降到0.25μm以下。

钯镍合金（镍20%）的性能已接近硬金水平，但成本只有金的20%左右，已推广为代金镀层。

2.1.6. 合金电镀

合金电镀是同时电沉积两种或多种元素以形成合金镀层。

工业应用的合金镀层并不多，主要是铜的二元合金以及锌的二元合金镀层，用于耐腐蚀领域。但合金电镀的研究工作十分活跃。1984～1987年，《化学文摘》每年摘录合金电镀的论文和专利都在200篇左右（其中包括复合电镀的文献，每年10篇左右）。这4年所摘录的885篇文献中，有293篇是日本发表的，居首位；其次顺序为苏联189篇，美国88篇，中国40篇。所研究的合金镀层涉及40余种元素，但80%是二元合金镀层[21～23]。

尽管二元合金镀层的研究面很广，但实际应用的不多。因为电镀合金镀层时，各种元素具有不同的沉积电位，需要将工艺参数控制在很窄的范围内，这给工业生产带来很大困难，所以只有少量二元合金获得实际应用。至于三元以上的多元合金镀层则很少，甚至研究论文也不多。

2.1.7. 复合电镀[24,25]

复合电镀（弥散电镀）是在电镀金属时将固体微粒添加在电镀溶液中，并使其与金属同时沉积的技术。这是60年代发展起来的新技术。

复合电镀在防护装饰性镀层上实际应用的是镍封闭电镀。这在有些国家已普遍采用。

耐磨复合镀层是在金属镀层中弥散硬质微粒。金属镀层为镍、钴、铬等；硬质微粒为氧化物、氮化物、碳化物、硼化物或金刚石微粉。

Ni-SiC复合镀层的耐磨性优于硬铬，在汽车工业中已成为发动机汽缸套的标准镀层[26]。

Ni-MoS_2等减摩复合镀层也获得应用。

减摩复合镀层是将具有润滑作用的石墨、氟化石墨、二硫化钼和聚四氟乙烯等微粒弥散在镍、铜、铅等金属基体中构成。这类镀层的特点是摩擦系数小，抗粘着性能好，在无油的条件下有润滑作用。

钴基复合镀层，如Co-Cr_3C_2，Co-SiC，Co-WC等或钴镍基与某些陶瓷微粒构成的复合镀层具有高温耐磨性能。例如Co-Cr_3C的工作温度可由室温提高到800℃，可用于航空燃气轮机[26]。

此外，还在研究硬质微粒（WC，Al_2O_3或ZrO_2）和润滑微粒（MoS_2或a-BN）与金属（Ni或Fe）共沉积以构成既耐磨又有自润滑作用的复合镀层。

复合电镀突破了单纯沉积金属的限制，使陶瓷和高分子微粒参加到镀层之中，这就为开发各种特殊功能的新型镀层创造了有利条件。

Ag-La_2O_3 等复合镀层可作为自润滑电接触材料，代替镀银和机械复银，用于低压电触头。

Ni-ZrO_2，Ni-Y_2O_3，Ni-ThO_2，Ni-WC 和 Ni-MoS_2 等复合镀层对某些阳极氧化和阴极还原反应有催化作用。

镍与 TiO_2，WO_3 和 CdS 等半导体微粒构成的复合镀层可用作光电极。

(Ni-Fe)-Eu_2O_3 复合镀层可作磁存储介质。

锌与酚醛树脂的复合镀层可提高有机涂层与金属的结合强度。

燃气轮机叶片以 MCrAlY(M 表示 Ni，Cr 或 Ni-Cr)合金作耐高温腐蚀的防护镀层。镀制这种镀层的传统技术是物理气相沉积和等离子喷涂。一般电镀是不可能镀制这样复杂的四元或五元合金镀层的，但复合电镀并不受此限制。

将 CrAlY 预制成粉末与 Ni，Cr 或 Ni、Cr 共沉积即可得符合 MCrAlY 成分的镀层。扩散热处理可使镀层成分均匀[28]。

在普通碳钢上电镀不锈钢可节约不锈钢材，但电沉积符合不锈钢成分的 Fe-Ni-Cr 三元合金相当困难，而电沉积 Fe-Ni 二元合金不难实现。Fe-Ni 合金与 Cr 粉的复合镀层经扩散热处理后，即可形成与不锈钢成分相近的合金镀层。

2.2. 化学镀[27,28]

化学镀是指镀液中的还原剂在制品表面的自催化作用下，将镀液中的金属离子还原并沉积在制品表面的镀膜方法（另见化学镀）。

化学镀与电镀的本质差别在于还原金属离子的电子来源不同：前者来源于镀液中的还原剂，而后者由外部直流电源提供。因此，化学镀又称为无电（源）镀。

化学镀的本质特点决定了其镀制品不受材料是否导电的限制。但对金属制品镀制同一种金属时，显然使用化学品还原的化学镀不如用直流电源经济。

化学镀层比电镀层致密，孔隙率低，对形状复杂的制品也能得到厚度均匀的镀层。

化学镀用量最大的是镀镍和镀铜。

2.2.1. 化学镀镍

1986 年世界化学镀镍的总量为 1300t，共消耗 8 千万美元的化学品，可镀 1μm 厚的镀层 500Mm^2[29]。

化学镀镍分为三类：镍磷合金、镍硼合金以及它们与铬、铁、钨、铼、钼等的多元合金。其中以镍磷合金应用最广[30]。

化学镀镍磷是采用次亚磷酸钠（NaH_2PO_2）为还原剂。

次亚磷酸根在金属表面的催化下释放原子氢：

$$H_2PO_2^- + H_2O \xrightarrow{催化} H_2PO_3^- + 2H\ (原子氢)$$

吸附在催化表面的原子氢将镍离子还原为镍原子：

$$Ni^{2+} + 2H \xrightarrow{催化} Ni\downarrow + 2H^+$$

上述反应使固液界面的 pH 值降低，有利于析磷：

$$(H_2PO_2)^- + H \xrightarrow{催化} P\downarrow + H_2O + OH^-$$

上述两个反应同时进行，即在金属表面沉积出镍磷合金。

钢铁等常用金属材料的表面都能对化学镀镍起催化作用。镀镍开始进行后，则由膜层本身自催化而维持膜层的增长。

塑料表面没有催化作用，在化学镀之前要预先经过敏化-活化处理，在其表面沉积具有催化活性的钯、银等金属微粒，以启动镀膜过程。

钢铁等金属制品的化学镀镍是采用酸性镀液。其镀制温度为 85～95℃，所得镀层含磷 8～13%，耐磨、耐蚀性能好，没有磁性。塑性制品只能采用可以在 25～40℃镀制的碱性镀液，所得镀层含磷 2～5%[31]。

2.2.2. 化学镀的应用

化学镀在工业上主要是用作电导层（化学镀铜）和耐磨镀层或耐腐蚀镀层（化学镀镍）。

塑料制品电镀装饰性铬是先用化学镀镀上 0.2～0.3μm 的导电层，然后再进行电镀。美国和日本多采用化学镀镍；中国是采用较为经济的化学镀铜。在化学镀导电层之后，再顺序镀铜（20μm 厚），镀镍（7μm 厚），最后镀铬（0.2μm 厚）。

在电子工业中，用减成法制造印制电路板时，层压板钻孔的金属化是先化学镀铜(0.5～1μm 厚)，再电镀铜加厚到 25μm。在加成法中，孔壁和线路都用化学镀铜一次镀成，不再用电镀加厚[18]。

电子仪器的塑料机壳为了屏蔽电磁波，可用化学镀铜。铜的导电性好，对电磁波有很好的屏蔽效果，但易氧化，不耐磨，要用化学镀镍加以保护。化学镀铜和镍的厚度分别为 0.5～0.75μm 和 0.12～0.25μm[32]。

计算机硬盘是在铝合金基板上化学镀无磁性的镍磷合金做底层(厚度为 30μm)，抛光成镜面后再镀记录信息的磁性层（例如化学镀 0.8μm 钴镍磷合金），其上为 0.1μm 厚的 SiO_2 保护层和不到 0.01μm 厚的固体润滑膜。

作为耐磨镀层的化学镀镍磷合金，含磷约 10.5%（溶于镍中形成固溶体）。化学镀镍磷为非晶态膜，硬度并不高，约为 HV500，但经 400℃热处理后，膜层转变为晶态，并析出 Ni_3P 使合金硬度升到 HV1100。这相当于电镀硬铬层的硬度。化学镀镍磷的耐磨性也相当于硬铬，但摩擦系数比其低 20%左右。硬铬的网状裂纹使钢基材易

于腐蚀，严重时甚至使膜层脱落。而化学镀镍磷具有良好的耐蚀性，即使膜层由于镀制不当或机械损伤而出现孔洞，在多数情况下会填满腐蚀产物而避免进一步腐蚀[33]。

化工和石油工业是采用化学镀镍磷作为耐蚀镀层的最大用户。

在石油工业常见的酸性气氛中，化学镀镍磷的耐蚀性优于硬铬，一些原先镀硬铬的部件已改为化学镀镍磷。

化学镀镍磷的耐蚀性相当于高镍合金，并优于不锈钢。油井阀门用化学镀镍磷（75μm厚），其耐蚀性相当于不锈钢阀门，而价格仅为后者的三分之一。普通钢管化学镀镍（50μm厚），其价格为不锈钢管的70～80%，为镍合金管的15%左右[29]。

化学镀复合镀层可以扩大化学镀的应用领域，但这方面研究工作与电镀复合镀层相比，成果较少，并且尚未实际应用。

1980年以来已研究出化学镀镍与碳化硅、碳化铬、聚四氟乙烯和石墨等构成的复合镀层[34]。

化学镀复合镀层的局限性在于只能在镀液中添加没有催化活性的惰性微粒，否则会使镀液自催化分解[35]。

2.3. 化学转化[36,37]

化学转化是由溶液中的阴离子与金属制品表面的原子发生化学反应，并在其表面形成化合物膜的成膜技术。

化学转化膜的构成有基体金属的原子参与，实际上是变成分层，但习惯上认为是膜层。

工业应用的化学转化法有磷化法、铬化法和氧化法等。

化学转化膜在工业上的最大用途是作为有机涂装的底层。所起的作用主要是：提高有机涂层与金属基体的结合强度；涂层划伤或脱落后保护金属基体。

对于裸露的或镀锌的钢制品是采用磷化法。

根据成膜溶液和工艺的不同，磷化法可得多种膜层。其中，薄的非晶态磷酸盐膜的结合强度较高，而厚的晶态磷酸锌膜的耐蚀性最佳[38]。

非晶态的磷酸盐膜是在含有磷酸二氢钠（NaH_2PO_4）或磷酸二氢铵（$NH_4H_2PO_4$）的溶液中成膜的。

例如钢制品在含有磷酸二氢钠的溶液中处理时，总反应为：

$$4Fe+4NaH_2PO_4+3O_2 \longrightarrow 2FePO_4+2Fe(OH)_3+2Na_2HPO_4$$

氢氧化铁在膜层干燥时转变为氧化铁：

$$2Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_2O_3+3H_2O$$

所得转化膜由磷酸铁和γ-氧化铁构成，为非晶态。

磷酸盐非晶态膜作为装饰性涂装的底层适用于腐蚀不严重的室内。为了提高结合强度膜厚可低到1μm左右。

在室外或高湿度环境中使用的钢制品宜采用磷化锌镀层。

磷化锌成膜液是将氧化锌溶于磷酸，再加水稀释配成，其有效成分为磷酸二氢锌（ZnH_2PO_4）。

浸入成膜液的钢制品与溶液中的磷酸反应：

$$Fe+2H_3PO_4 \longrightarrow Fe(H_2PO_4)_2+H_2\uparrow$$

这会使钢表面附近溶液中的磷酸浓度降低，于是下述反应向右方进行。

$$3Zn(H_2PO_4)_2 \rightleftharpoons 4H_3PO_4+Zn_3(PO_4)_2$$

所形成的磷酸锌沉积在钢表面上成膜。

磷酸锌成膜液所得的膜层是由分子式分别为$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$和$Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$的两种化合物构成的晶态膜。

磷酸锌膜多孔，用油漆或防锈油填充后，耐蚀性很好。膜层越厚，则孔隙率越低，耐蚀性越高。防锈的磷酸锌膜至少5～15μm厚。磷酸锌膜质地硬脆，过厚则在涂装后受冲击容易剥离。

铝制品是用铬酸盐膜作有机涂装底层。这种膜为黄色，也可以不加涂装而直接用作装饰层。更为常用的是铬酸盐与磷酸盐的混合膜。这种膜为绿色，硬度较高。其成膜反应为

$$Al+CrO_3+2H_3PO_4 \longrightarrow AlPO_4+CrPO_4+3H_2O$$

钢铁零件的氧化处理是在其表面生成一层0.2～5μm的Fe_3O_4膜。这种膜多为蓝色和黑色，所以钢铁的氧化处理又称为发蓝。膜层的耐磨性和耐蚀性并不高，需要经常上油才能防锈。主要用于军械等要求黑色外观的制品。

2.4. 阳极氧化[13,37]

阳极氧化是将所处理的金属制品作为阳极用直流电使电解液的阴离子与制品表面的原子反应，并在其表面形成氧化物膜的成膜技术（另见金属表面处理）。

阳极氧化实质上是一种电化学转化技术，所得的膜层为化学转化膜。

阳极氧化是铝制品的主要防护装饰方法。

铝合金表面极易形成一层厚度为10～20nm（100～200Å）的天然氧化膜，在大气中有一定的耐蚀性。而阳极氧化后的氧化膜为3～15μm，耐蚀性可提高2～4倍。

铝的防护装饰性阳极氧化主要是采用硫酸溶液，膜厚3～15μm。

阳极氧化膜为多孔的膜层，孔隙率约35%，经过封闭处理之后才有良好的耐蚀性。

对于阳极氧化后要求保持金属本色的制品是采用热水或蒸气封闭。在封闭过程中，膜层的氧化铝水化为一水氧化铝（$Al_2O_3 \cdot H_2O$），体积膨胀，将孔隙封闭，得到光滑透明的膜层。

重铬酸盐封闭的铝制品，外观为黄色，耐蚀性比沸水和蒸汽封闭的好。

对于表面需要着色的制品用低浓度（1%）的重铬酸盐封闭，可提高染色零件的耐蚀性。

用有机或无机染料填充阳极氧化膜的孔隙，可将膜层染上各种颜色。着色方法有浸渍着色法和电解着色法等。着色之后要进行封闭处理。

铬酸阳极氧化膜呈灰白色，不透明，厚度约3μm。与硫酸阳极氧化膜相比，铬酸阳极氧化膜薄而致密，因此着色能力不强，色彩不鲜艳，尽管耐蚀性较好，但不适于作防护装饰性膜。

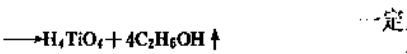
铬酸阳极氧化膜在航空零件上应用具有突出的优点：对零件的疲劳强度影响小；可以显示一般探伤方法不易发现的裂纹等缺陷；对零件的光洁度和尺寸无影响；铬酸残液的腐蚀速率很慢。

2.5. 水解法[39,40]

水解法是指浸渍在制品表面的金属有机化合物经水解和脱水后获得氧化物薄膜的技术，主要用于玻璃表面镀制各种氧化物增透膜。例如二氧化钛/二氧化硅双层增透膜可使玻璃的反射率降到0.8~1.1%。

制备光学薄膜的主要技术是真空蒸镀，而水解法的应用规模并不大。

二氧化钛膜的镀制首先是将正钛酸乙酯配制成浓度为2.5~3%的酒精溶液（其中加少量水）。玻璃浸渍这种溶液之后，随正钛酸乙酯的水解和酒精的挥发，在玻璃表面留下一层正钛酸凝胶：



$$Ti(OC_2H_5)_4 + 4H_2O \longrightarrow H_4TiO_4 + 4C_2H_5OH\uparrow$$

通过加热烘烤使正钛酸脱水，即得二氧化钛：

$$H_4TiO_4 \xrightarrow{加热} TiO_2 + 2H_2O\uparrow$$

二氧化硅膜也如法用硅酸乙酯镀制。

对于二氧化钛/二氧化硅双层增透膜，两层薄膜的厚度按可见光的中心波长550nm计算，分别为170nm和60nm。

2.6. 朗缪尔-布洛杰特法[40]

朗缪尔-布洛杰特法是将定向排列在水面上的有机单分子层转移到基片上以获得单层或多层分子膜的技术。此法基于本世纪初朗缪尔（Langmuir）的发现，后由布洛杰特（Blodgett）加以发展，因此简称LB法。

制备LB膜的分子必须是同时具有亲水基团和疏水基团，例如脂肪酸及其盐类和芳香族化合物等。这类分子可以竖立在水面：亲水基团与水面接触、而疏水基团远离水面。

制备LB膜时，将少量含有膜层分子的溶液放到水面上，待挥发性溶剂挥发后，用刮板将残留在水面的有机分子挤压成定向排列的单分子层。先将玻璃基片缓慢插入水中（见图1a），然后提升基片（图1b）。有机分子的亲水基团与玻璃表面具有亲和力，于是基片提升时将有机分子层转移到其表面，形成第一层定向单分子膜；基片再次插入，则有机分子的疏水基团彼此结合，获得第二层膜（图1c）；提升时，则亲水基团结合形成第三层膜（图1d）。如此循环操作甚至可使膜厚增到1μm。

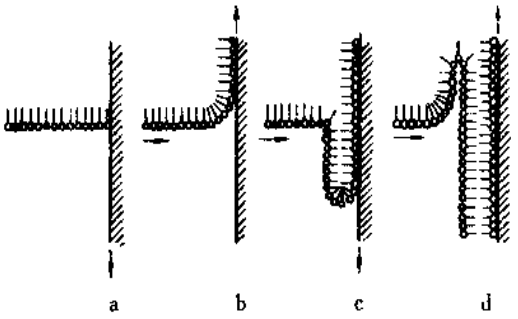


图1 LB膜的成膜过程[40]

到70年代，由于技术和设备的改进，可以制得纯度很高、没有针孔、厚度均匀的LB膜。此外，还可以制得二种或多种有机化合物的混合膜层或交替膜层。这就为通过分子设计和组装而创制新型功能高分子材料创造了有利条件。预计LB法将在分子工程中对生物芯片、生物计算机、生物传感器和生物分子电子学等的研究开发中起重要作用。LB法在电子发光器件和集成光学方面也有一定应用前景[41]。

有机物固有的熔点低、强度差、易分解等缺点将给LB膜的实际应用带来很大困难。

2.7. 液相外延[42]

外延是指在单晶基体上成长与其位向相同的同类单晶膜层（同质外延），或者成长与其具有共格或半共格联系的异类单晶膜层（异质外延）。液相外延（liquid phase epitaxy，简称LPE）是指在合金溶液中实用外延生长的膜层沉积技术。

在化合物半导体的研究中，液相外延首先实现在砷化镓单晶上外延生长砷化镓（同质外延）。

砷化镓液相外延是利用砷化镓在液相中的溶解度随温度的下降而降低，最终达到过饱和而在基体上结晶。

砷化镓是在450~610℃溶于镓或锡中形成溶液，然后以低于20℃/h（镓溶液）或低于60℃/h的速度降温。

掺杂的方法是在溶液中加入掺杂剂。n型杂质可用碲、锡、硒或硫；p型杂质一般采用锌或镉。

半导体的外延技术有液相外延（LPE）、气相外延（vapour phase epitaxy，简称VPE）、金属有机化合物气相外延（organometallic vapour phase epitaxy，简称OMVPE）、分子束外延（molecular beam epitaxy，简称MBE）和金属有机化合物分子束外延（metal-organic molecular beam epitaxy，简称MOMBE，CBE）等。其中除LPE外，均为气相沉积技术。

在各种外延技术中，LPE的工艺和设备比较简单，外延层的缺陷少，但平整度和界面清晰度较差。

LPE用于制造发光二极管和半导体激光器等化合物半导体器件。

3. 化学气相沉积[43,44]

3.1. 化学气相沉积原理

化学气相沉积（chemical vapour deposition，简称CVD）是一大类气相沉积技术的总称。这类技术的共同点是沉积物全部通过气相原料在基面表面进行的化学反应而产生的。

化学气相沉积的类型和实例为：

（1）热分解

$$SiH_4(g) \xrightarrow{800\sim1300℃} Si(s)+2H_2(g)$$

$$Ni(CO)_4(g) \xrightarrow{200\sim300℃} Ni(s)+4CO(g)$$

（2）还原

$$WF(g)+H_2(g) \xrightarrow{700℃} W(s)+HF(g)$$

（3）氧化

$$SiH_4(g)+O_2(g) \xrightarrow{300\sim600℃} SiO_2(s)+2H_2(g)$$

（4）水解

$$Al_2Cl_6(g)+3CO_2(g)+3H_2(g) \xrightarrow{1000℃} Al_2O_3(s)+3CO(g)+6HCl(g)$$

上式中，二氧化碳和氢首先在高温中生成水蒸汽，因此为水解反应。

（5）置换

$$2TiCl_4(g)+N_2(g)+4H_2(g) \xrightarrow{850\sim1000℃} 2TiN(s)+8HCl(g)$$

（6）化合

$$TiCl_4(g)+CH_4(g) \xrightarrow{950\sim1050℃} TiC(s)+4HCl(g)$$

（7）歧化

$$2GeI_2(g) \underset{460℃}{\overset{410℃}{\rightleftharpoons}} Ge(s)+GeI_4(g)$$

歧化是指具有多个原子价的元素所形成的化合物，在反应前后该元素的原子价发生变化，例如上式中锗由2价变为4价[45]。

化学气相沉积的反应也可能是顺序经历几种不同的反应才最终完成。

在大多数情况下都要求将化学反应控制在基体或制品的表面发生；如果发生在气体中，则会形成粉末或鳞片。

化学气相沉积不仅是一种镀膜技术，它还用于材料提纯、材料制造（晶须和多晶硅等）、零件制造（自持形状零件和复合材料零件）[46]。化学热处理也是利用化学气相沉积原理，只不过后者是原子（或分子）沉积在制品表面形成膜层，而前者是使原子向制品的内部扩散而形成变成分层。

3.2. 化学气相沉积的特点

（1）适于镀制陶瓷膜　在各种薄膜沉积技术中，化学气相沉积最适于镀制陶瓷膜。在液态介质沉积技术中，电镀和化学镀不能镀陶瓷膜；化学转化法和阳极氧化受到基体材料的限制，只能得到种类有限的陶瓷膜；水解法则受到化学反应类型的限制，只能镀制氧化膜；物理气相沉积虽然也能镀制陶瓷膜，但技术上难度较大。

据统计，化学气相沉积的碳、氧、氮、硼、硅的化合物已达66种（1969～1987年）；此外还有磷化物、硫化物和铝化物[35]。

（2）设备简单　在气相沉积技术中，化学气相沉积与物理气相沉积相比，前者是在常压或低真空下进行沉积，其设备要比后者所用的高真空或超高真空设备简单，并较易维护。

（3）绕射性好　化学气相沉积的工作压力为$10^2\sim10^5$Pa（常压），而物理气相沉积的工作压力为$10^{-6}\sim1$Pa。两者的工作压力以及相应的分子平均自由程都相差5个数量级以上。

化学气相沉积时，反应气体分子的平均自由程为$10^{-3}\sim1$mm数量级，可以进入狭小的空间。这不但有利于镀制复杂的制品，还可以将制品密集装置在反应器内，从而提高生产率。

化学气相沉积对微孔和盲孔的深镀能力超过物理气相沉积，但不如电镀。

化学气相沉积的缺点如下。

a. 必须加热制品　目的是促使化学反应在制品表面进行。制品的加热温度主要决定于化学反应，但根据工艺要求可在一定范围内加以调节。制品在加热时的熔化、相变、扩散和变形等，往往成为不能采用化学气相沉积

的原因。

b. 必须控制污染 化学气相沉积的原料有些是毒性化学品，产物往往污染环境，防护人身安全和防止环境污染在化学气相沉积中面临电镀同样的问题，而物理气相沉积则以洁净著称。

3.3. 化学气相沉积的应用

化学气相沉积作为镀膜技术主要有两方面用途：硬质合金刀片镀硬质膜；半导体器件沉积硅和各种介质膜。

这些用途主要是基于硬质膜和介质膜都是陶瓷膜；此外，硅这种半导体材料也不适于用其它薄膜技术沉积。

常压化学气相沉积是化学气相沉积的原型技术。早在1949年已研究成功常压化学气相沉积碳化钛的技术。1969年，联邦德国首先将沉积碳化钛的硬质合金刀片投放市场。目前使用的不重磨硬质合金刀片中，约有40%是镀碳化钛等硬质膜的[47]。

化学气相沉积广泛用于半导体器件（晶体管和集成线路）的生产中，如用于外延单晶硅，沉积多晶硅和非晶硅，沉积二氧化硅、氮化硅和磷硅玻璃等介质膜。

半导体工业的需要推动了化学气相沉积技术的发展[42]。

60年代是半导体器件和工艺的大发展时期。这时，化学气相沉积的原型技术——常压化学气相沉积已经应用。同时还开展了低压化学气相沉积和等离子化学气相沉积等新技术的研究。这两者都已于1976年实用化，与常压化学气相沉积并列为当前半导体器件生产中应用的三项化学气相沉积技术。

化学气相沉积在类金刚石膜和金刚石膜的研究中发挥了重大作用。

50年代已有化学气相沉积金刚石的研究成果发表。70年代用化学气相沉积制备类金刚石膜和金刚石膜成功。80年代掀起了研究金刚石膜的高潮。预计金刚石膜将首先在高技术领域中作为电子材料和光电材料应用，成为下世纪的重要功能材料。日本、苏联、美国和中国对金刚石膜的研究都相当重视。

金刚石膜的镀制都是采用气相沉积。其中以化学气相沉积所取得的成果最显著[48]。

金属有机化合物气相沉积是近二十年来发展起来的技术，现已试制成功多种Ⅲ-Ⅴ族和Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体器件，并以大规模生产为目标进行开发工作。此外，还结合低压、激光和分子束外延等手段，正在发展新型的金属有机化合物气相沉积技术。

3.4. 常压化学气相沉积[35]

常压化学气相沉积（atmospheric pressure chemical vapour deposition，简称APCVD）的特点是化学反应在常压下进行，反应室不必抽真空，因而设备简单。

图2是常压化学沉积硬质合金刀片的装置示意图。

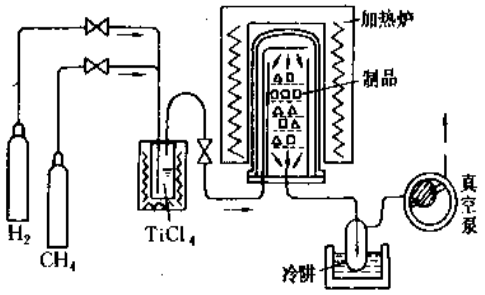


图2 常压化学气相沉积装置[47]

制品置于钟罩式反应器中。电阻加热炉可将制品加热到所需的温度。

镀制碳化钛、氮化钛和氧化铝的反应式前已叙及，其反应温度在850～1050℃范围内。

镀碳化钛时，所用的反应气体为四氯化钛和甲烷；此外还采用氢气为载气以调节反应气体的浓度。

甲烷和氢气由钢瓶中输出，途经四氯化钛的汽化装置，将四氯化钛的蒸气带进反应室。

反应是在常压进行。反应后的残气经过处理（将残留的四氯化钛用冷凝收集，对反应所得的氯化氢气体加以中和）然后排向大气。

硬质合金刀片的硬质膜为TiC，TiN，Ti(CN)和Al_2O_3的单层膜或多层膜。这些硬质化合物的硬度都在HV2000～4000之间，但各有特点。

碳化钛镀层的硬度在上述各种镀层中居首位，为HV3300～4000。镀碳化钛的硬质合金刀片，其寿命为未镀者的两倍；但温度超过800℃容易氧化，不适于高温高速切削。氧化铝膜抗氧化。在碳化钛膜的表面加镀氧化铝膜之后，在800℃以上，刀具寿命为未镀者的两倍。氮化钛的硬度是上述硬质膜中最低者，为HV1900～2200。但与钢材之间的摩擦系数小。但氮化钛也不抗氧化，所以只能加在碳化钛与氧化铝镀层之间。可用同一设备顺序镀制各层膜。镀碳化钛转为镀氮化钛膜的过程中，会镀上碳氮化钛膜。后者的硬度和韧性在前两者之间[45,49]。

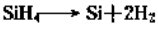
以上所述的是一种实际应用的多层镀层：TiC/Ti(CN)/TiN/Al_2O_3，总厚度为5～10μm。

常压化学气相沉积还可以在其它制品上镀各种耐磨镀层，但在多种技术竞争的形势下，未能形成大规模的产业。

在半导体器件（晶体管和集成线路）的生产中，常压化学气相沉积用于外延单晶硅和沉积多晶硅，以及镀制二氧化硅介质膜[49]。

半导体器件中的硅外延层是在单晶硅片上生长一层与其取向相同的硅单晶膜。外延技术是60年代产生的，对半导体器件的发展起了推动作用。

硅外延是用 $SiCl_4$，$SiHCl_3$，SiH_2Cl_2 或 SiH_4 进行热分解。反应温度为1000～1200℃。例如硅烷的热分解反应为



$$SiH_4 \longrightarrow Si + 2H_2$$

所得膜层结构与衬底温度有关：硅外延是加热到1000～1100℃，得到单晶膜；沉积多晶膜则加热到750℃；温度低于600℃得到非晶膜。

硅片的外延生长通常是用水平反应室（图3）。硅片放在石墨基座上。通过高频感应加热石墨而使硅片达到所要求的外延温度。石英管壁采用水冷以减少硅烷在管壁上的分解。硅片的水平倾斜放置是为了将反应气体均匀供给各个硅片，使膜层均匀一致。

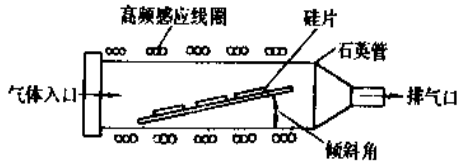
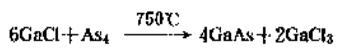


图3　VPE水平反应室[50]

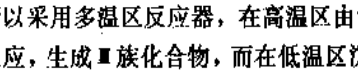
化学气相沉积生长外延层又称为气相外延（VPE）。气相外延除硅外延外，还用于砷化镓、砷化铝、砷化铟和磷化铟等Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体的外延。

砷化镓的气相外延是利用歧化反应：



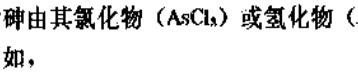
$$6GaCl + As_4 \xrightarrow{750℃} 4GaAs + 2GaCl_3$$

气相外延Ⅲ-Ⅴ族化合物时，Ⅲ族元素镓和铝等来源于卤化物，如氯化镓和氯化铝等。这类化合物的蒸汽压不高，所以采用多温区反应器，在高温区由氯化氢与Ⅲ族元素反应，生成Ⅲ族化合物，而在低温区沉积。例如，



$$2Ga + 2HCl \xrightarrow{850℃} 2GaCl + H_2$$

Ⅴ族元素砷由其氯化物（$AsCl_3$）或氢化物（AsH_3）热解提供。例如，



$$4AsCl_3 \xrightarrow{450℃} As_4 + 6Cl_2$$

于是采用氯化砷为原料时，水平管状反应器必须分为450℃，850℃和750℃等三个温区：用氢气为载气将氯化砷带入反应器，首先到达第一温区进行热解；然后，反应生成的氯气与镓在第二温区化合为氯化镓（不必通入氯化氢）；最后在第三温区进行歧化反应沉积砷化镓处延层[45]。

3.5.　低压化学气相沉积[51]

低压化学气相沉积（low-pressure chemical vapour deposition，简称LPCVD）是在10^2Pa左右的压强下进行化学反应。这与常压10^5Pa相比，分子的平均自由程和扩散系数都提高了3个数量级。结果是分子的输送过程大大加快，容易使整个反应室的气体成分均匀化，有利于使形状复杂的制品获得均匀的膜层；此外，即使反应室多装些制品，也不致于使制品彼此的膜厚出现太大的差别，因而可以增加反应室的装载量，有利于提高生产率。例如，硅片镀膜时，可将其竖立排列在石英反应室内，片距为3～8mm（图4）。低压化学气相沉积时，分子平均自由程为10^{-1}mm数量级，这比片距小1个数量级，所以绕射性仍然很好。

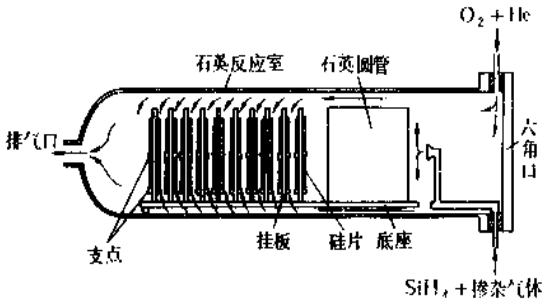


图4　LPCVD水平反应室[50]

表2比较了常压和低压化学气相沉积二氧化硅的沉积工艺参数、生产率和膜厚均匀性。

表2　二氧化硅的沉积

沉积技术	APCVD		LPCVD	
沉积压强，Pa	10^5		2×10^2	
沉积温度，℃	400		400	
反应气体	SiH_4	O_2	SiH_4	O_2
浓度，%	4	100	20	100
流量，L/min	0.8	0.8	0.5	0.1
载气	N_2		He	
载气流量，L/min	20		3	
沉积速度，nm/min	50		13	
膜层厚度，nm	800～1000		800～1000	
硅片装载量，枚	10		60	
硅片直径，mm	75		75～100	
膜厚均匀性（硅片内）	±5%		±3%	
膜厚均匀性（硅片间）	±7%		±7%	

如果以沉积速率、硅片装载量和硅片面积这三者的乘积作为生产率的指标，则由表2可见，LPCVD的生产率大致为APCVD的2倍。另一项质量指标——膜厚均匀性，也是LPCVD较好。镀二氧化硅是趋向于采用

LPCVD，但 APCVD 并未淘汰[52]。

早在 1962 年已有 LPCVD 的报道。1973 年报道了 LPCVD 沉积多晶硅、氮化硅和二氧化硅。1975 年日本将 LPCVD 投入生产。中国于 1979 年采用 LPCVD 技术。目前，LPCVD 已普遍用于半导体工业[51]。

3.6. 等离子体化学气相沉积[53,54,55]

等离子体化学气相沉积（plasma enhanced chemical vapour deposition 或 plasma assisted chemical vapour deposition，简称 PECVD 或 PACVD）是用低温等离子体激活化学反应的化学气相沉积技术。

低温等离子体是在 1～100Pa 的低压强气体中，由直流电源激发的辉光放电或弧光放电产生，也可由高频、射频或微波电源激发。

低温等离子体的特点是其中的重粒子（分子、原子和离子）和电子具有的能量不相等。前者低于 0.1eV，相应地，温度低于 10^3K；而后者为 1～10eV，相应于 10^4～10^5K。

在 PECVD 中对化学反应起激活作用的是低温等离子体中的高能电子。这类电子与反应气体的分子发生非弹性碰撞，引起分子的激活、离解和离化，于是沉积过程可在较低的温度下进行。

图 5 是目前在半导体工业中广泛用于沉积氮化硅的高频 PECVD（radio freguency-plasm enhanced chemical vapour deposition，简称 RF-PECVD）设备。该设备的设计是 1973 年提出的，随后不久即实用化[56]。

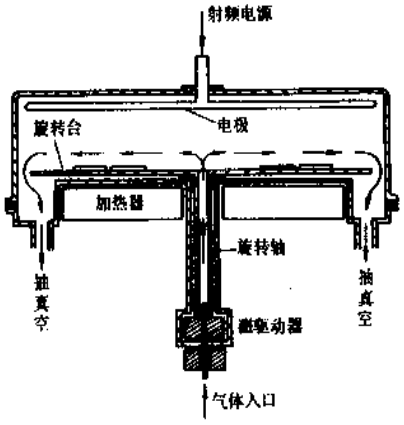


图 5 PECVD 反应室[56]

反应室内装有上、下两个平行的电极。上电极与 50kHz 的高频电源连接；下电极接地，并作为放置硅片的支架。在电极之间的高频交变电场作用下，气体中的电子随之振荡并与气体分子碰撞而使其电离，从而使两极之间产生等离子体。

沉积氮化硅时，$SiH_4/NH_3/N_2$ 混合气从旋转轴中输送到电极之间。下电极旋转可使膜厚均匀一致。残气沿下电极的径向排出。工作压强为 26Pa；沉积温度为 250～310℃；沉积速率为 30nm/min。

氮化硅薄膜在微电子和光电器件中广泛用作掩蔽、绝缘和钝化膜。制备氮化硅可用多种气相沉积技术。目前普遍采用的是 APCVD，LPCVD 和 PECVD[47]。

APCVD 镀氮化硅的沉积温度为 700～1000℃，使其应用范围受到限制。例如，对于浅结器件和集成电路为避免扩散影响结深和铝导电层，要求沉积温度低于 450℃。LPCVD 的生产率高、膜厚均匀性好，自 70 年代末实用化以来，已逐渐取代 APCVD。但其沉积温度为 700～800℃，仍不能满足低温沉积的要求。

PECVD 沉积氮化硅的温度，由于等离子体激活，可降低到 250～350℃；其另一优点是内应力较低。

沉积于硅片上的氮化硅膜，在室温时的内应力 APCVD 最高为 120～180kPa（张应力）；其次 LPCVD，为 100kPa（张应力），而 PECVD 最低，为 20（压应力）～50（张应力）kPa，或 10～80kPa（压应力），与沉积条件有关[50,52]。

PECVD 沉积的氮化硅膜不但应力低，并且多为压应力，可以沉积较厚的膜层，例如膜厚为 0.8～1μm 的表面钝化膜；而 LPCVD 沉积氮化硅的膜厚超过 0.2μm 即容易龟裂[51]。

1983 年以来，陆续有电子回旋共振微波 PECVD（electron cyclotron resonance-plasma enhanced chemical vapour deposition，简称 ECR-PECVD）镀制薄膜的研究成果发表[58]。该技术是利用电子回旋共振原理，充分吸收微波能量，在较高的真空度下产生高浓度、高活性的等离子体。

采用 ECR-PECVD 沉积氮化硅膜，硅片不加热，其自然温升可低于 183℃。此时，微波输入功率为 236W，沉积速率约为 15nm/min[59]。

ECR-PECVD 设备昂贵，生产率低，还不能与目前工业用的 RF-PECVD 竞争。

PECVD 降低镀膜温度对于高速钢刀具镀硬质膜是极为有利的。高速钢是经过淬火-回火热处理之后达到最高硬度。其回火温度为 550℃。镀膜温度超过此温度会使其硬度降低。APCVD 已在工业生产上用于硬质合金镀硬质膜，但其镀膜温度高达 1000℃，不适于镀制高速钢；而 PECVD 发挥其镀膜温度低的特点，可将镀膜温度控制在 550℃以下。

目前工业上对高速钢刀具镀氮化钛硬质膜，广泛应用的是物理气相沉积中的离子镀技术[53,60]。PECVD 与其竞争的有利条件是设备简单，但还有膜层含氯、膜层脆性和质量稳定性等问题尚待解决[61,62]。

PECVD 在类金刚石膜和金刚石膜的研制中发挥了重要作用。1984～1988 年发表的有关类金刚石膜的论文

中，60%是采用RF-PECVD镀膜。

生长金刚石膜主要是采用化学气相沉积技术。获得金刚石膜的关键是反应气体中要含有原子态氢。

以碳氢化合物，例如常用的甲烷作为反应气体进行化学气相沉积，当基体的温度为800～1000℃时，可能有金刚石和非金刚石相同时沉积。原子态氢起选择刻蚀作用，优先与非金刚石相（如石墨）作用，重新生成甲烷，从而促使纯金刚石膜生长。

将甲烷与氢气混合（甲烷的体积浓度低于5%），并将其激活以获得原子态氢，即可生长金刚石膜。

化学气相沉积金刚石膜，根据激活方式可分为两大类：一类是热激活，例如用钨丝加热或火焰燃烧，这类属于APCVD；另一类是等离子体激活，例如用直流、射频、微波或电子轰击产生低温等离子体，或用电弧放电产生高温等离子体，这类属于PECVD[63]。

3.7. 金属有机化合物化学气相沉积[64]

采用金属有机化合物进行化学气相沉积（metal-organic chemical vapour deposition）已有20余年历史。该技术简称MOCVD，主要用于化合物半导体的外延生长，即有机金属化合物气相外延（OMVPE）。

MOCVD外延半导体化合物时，Ⅲ族和Ⅱ族元素、镓、铝、铟、锌、镉和碲等，分别来源于烷基化合物：例如，三甲基镓〔$Ga(CH_3)_3$，TMGa〕以及二甲基锌〔$Zn(CH_3)_2$，DMZn〕等。

Ⅴ族元素砷和磷来源于氢化物：砷烷（AsH_3）和磷烷（PH_3）；Ⅱ族元素汞来源于汞蒸气。

生长砷化镓的反应为：

$$Ga(CH_3)_3+AsH_3 \xrightarrow{580\sim700℃} GaAs+3CH_4$$

载气为经过钯纯化的高纯氢。工作压强为$10^4\sim10^5$Pa（常压）。生长速率为5～100nm/min。

图6是水平反应室；图7是垂直反应室。两者的基片都是用高频加热。前者将托盘倾斜是为了补偿反应气体的消耗；后者适于批量生产。

采用烷基化合物的OMVPE与采用卤化物的VPE相比，前者为不可逆反应，没有自掺杂现象，因此可以实现掺杂和（或）浓度的陡变，界面只有有数原子层。此外，OMVPE的生长温度较低，可减少各层之间的相互扩散。

各种二元化合物的OMVPE生长温度相近，采用适当的烷基化合物即可在同一温度生长三元化合物。而VPE的二元化合物生长温度相差很大，例如生长GaAs为750℃，生长AlAs为1100℃，不可能生长三元化合物$Ga_xAl_{1-x}As$。

目前还有多种基于OMVPE的新技术在开发研究中，例如低压OMVPE（LP-OMVPE）[65]、等离子体OMVPE（PE-OMVPE）、激光OMVPE（laser enhanced organometallic vapour phase epitaxy，简称LE-OMVPE）和金属有机化合物分子束外延（MOMBE，CBE）。

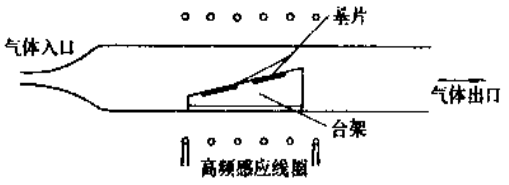


图6　MOCVD水平反应室[64]

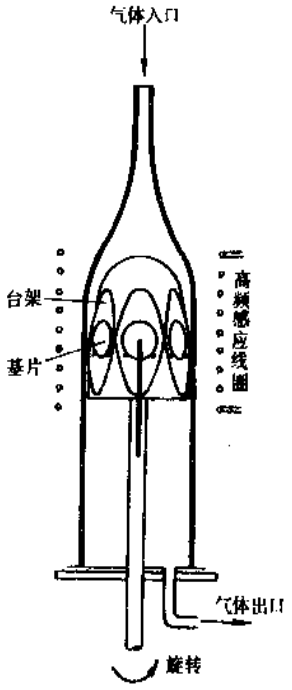


图7　MOCVD垂直反应室[64]

3.8. 激光化学气相沉积[44]

激光化学气相沉积（laser enhanced chemical vapour deposition，简称LCVD）是70年代发展起来的新技术。

激光促进气相沉积化学反应的机制是分子光解和（或）基片加热。

反应气体分子在激光照射下吸收光子能量，并分解为激发态的原子或基团，从而提高反应活性。

利用聚焦激光束照射基片，使其局部加热，可实现微区沉积。再利用计算机控制激光束扫描，即可在基片上沉积出图形。

LCVD装置复杂、价格昂贵，并且不适于沉积大面积薄膜，目前还处于开发研究阶段。

预计LCVD可在集成电路和电子元件的制造上发挥作用。

4. 物理气相沉积[1]

4.1. 物理气相沉积原理

物理气相沉积（physical vapour deposition，简称PVD）是除化学气相沉积（CVD）以外的另一大类气相沉积技术。这类技术的共同点是，沉积物的全部或部分组成元素由蒸发或溅射等物理手段直接提供。

气相沉积的基本过程，首先是提供气相沉积物质，然后将其传输到基体，最后在基体上沉积。

PVD的基本过程是：

a. 气相沉积物质的提供　一类方法是由镀料的热蒸发获得，应用于蒸发镀膜技术中；另一类方法是由离子轰击靶材获得，应用于溅射镀膜技术中。

b. 气相物质向基体的传输　在真空中进行。根据真空度的不同，气相粒子在向基体传输的行程中可能与其他粒子发生碰撞而发生绕射（例如真空度为1～10Pa时）；也可能在行程中基本上不与其他粒子碰撞而是直线行进到达基体（例如真空度为10^{-1}～10^{-8}Pa时）。

c. 气相粒子在基体上的沉积　气相粒子到达基体上首先被吸附。如果基体温度足够低，则粒子不再扩散，于是形成非晶膜；基体温度足以使粒子进行表面扩散时，获得结构疏松的多晶膜；基体温度更高，则体扩散得以发生，于是获得结构致密的多晶膜。这时，如果沉积速率足够低，则可获得单晶膜。

若镀料粒子被基体吸附后与其它粒子发生化学反应而形成化合物膜，则称之为反应镀。

若在膜层形成的同时用离子对其进行轰击以改善其结构和性能，则称之为离子镀。

蒸镀和溅射是基本的PVD技术。以此为基础，又衍生出反应镀和离子镀。实现反应镀不必在工艺和设备上进行太大的变动，所以一般不单列为一类镀膜技术。于是通常认为PVD是由蒸镀、溅射和离子镀这三类技术构成。

4.2. 物理气相沉积的特点

PVD与CVD在技术上的差别表现在三方面。

(1) 基体温度　CVD的沉积物是在基体表面通过化学反应产生，通常基体需要加热到300～1100℃，基体温度所允许的调节范围不大，一般不超过200℃。CVD只能在耐热的基体上镀膜，例如不能在塑料膜和塑料制品上镀膜。

PVD的沉积物由蒸发和溅射直接提供，除反应镀膜外，没有任何化学反应在基体表面发生，基体温度不受限制。

PVD镀膜时，大多数是由基体自然升温。必要时可对基体加热或降温，使其保持一定温度。

在各种PVD镀膜技术中，以磁控溅射的自然温升最低，不到200℃，适于镀制塑料制品[66]。在液氮冷却的基体上用磁控溅射镀合金膜，是非晶态合金形成能力最高的方法[67]。

蒸镀的温升较高，但仍可用高速连续蒸镀机在纸张和塑料薄膜上镀铝膜[68,69]。

离子镀因为有离子轰击，自然温升最高，甚至可超过1000℃。用阴极电弧离子镀对高速钢镀氮化钛时，不必另行加热，只要控制工艺参数就能保持所需高温（例如500℃）。

(2) 真空度　PVD为保证沉积粒子的输运和膜层的纯净，工作压强为低真空到超高真空（10^{-8}～10Pa）；而CVD为保证反应气体具有足够浓度，工作压强为常压到低真空（10～10^5Pa），膜层的纯净则由反应气体的高纯度来保证。

这一差别反映在设备上，PVD的真空系统复杂，而CVD的气路系统复杂。总的讲，PVD和CVD的大型生产设备的价格差别不大[61]，而研究用的小型设备则CVD简单得多。

这一差别还反映在镀膜的绕射性上。PVD为了克服绕射性差所造成的膜厚不均匀性，在同时镀制大量制品时要设置转动制品的机构，但仍不能镀具有细孔和盲孔的制品。

(3) 洁净度　气相沉积总的讲是一种洁净技术，不象电镀那样排放大量污染环境的废液。CVD排放少量有害气体，需要净化处理；PVD一般不排放有害气体。

4.3. 物理气相沉积的应用

物理气相沉积适于镀制各种金属膜（包括纯金属膜和多元合金膜）以及陶瓷膜，广泛应用于轻工、机械、电子、光学和建筑材料等工业中。

铝膜和氮化钛膜是物理气相沉积镀制量最大的两种膜层，分别占所镀金属膜和陶瓷膜总量的90%[1]和95%[70]。

铝膜的镀制是采用蒸镀和磁控溅射；氮化钛仿金膜是采用磁控溅射和离子镀；氮化钛硬质膜是采用离子镀。

表3和表4分别举例说明铝膜和氮化钛膜的用途及其功能。

表5是物理气相沉积工业应用（除铝膜和氮化钛膜以外）的一些实例。

物理气相沉积的三大类技术中，以蒸镀的应用最早，在40年代已用于工业生产中。

70年代薄膜沉积技术取得很大发展时期。在溅射技术中，磁控溅射这时应用于工业生产领域。离子镀也在这时实用化。由表3～5所举的一些物理气相沉积的应用实例可见，该技术已渗透到各个工业领域。

就镀制装饰、耐磨和耐蚀之类的工程膜而言，物理

表3　铝膜的应用

基体材料	应用举例	膜层功能
ABS塑料	家用电器零件，工艺品	金、银色装饰
聚酯薄膜	纺织用金银丝	彩色装饰
纸张	食品包装	彩色装饰，防潮
聚酯薄膜	食品包装	彩色装饰，遮光
有机玻璃	激光唱盘	反光
玻璃板	镜子	反光
硅片	集成电路电极	导电
聚酯薄膜	电容器	导电
高强度钢	飞机零件	耐电化学腐蚀
钢板	发动机排气管	抗高温氧化

表4　氮化钛膜的应用

基体材料	应用举例	膜层功能
高速钢	钻头、滚刀	耐磨
不锈钢	表壳，表带	金色装饰
低碳钢	灯具，家具	金色装饰
陶瓷	工艺品	金色装饰

表5　物理气相沉积的其它应用

膜层材料	基体材料	应用举例	膜层功能	镀膜方法
氧化铟锡(ITO)	玻璃/二氧化硅	液晶显示	透明导电	溅射
二氧化硅	玻璃板	ITO底层	防钠离子扩散	溅射
钴镍合金	铝/铬	硬磁盘	磁记录	溅射
铬	铝板	钴镍合金底层	改善钴镍合金结构	溅射
碳	铝/铬/钴,镍	硬磁盘面层	耐蚀,耐磨	溅射
氮化铝	玻璃管	太阳能吸热管	选择吸收	溅射
氧化铝	硅片	集成电路	钝化	溅射
二硫化钼	轴承钢	真空轴承	减摩	溅射
铜	玻璃板	建筑采光	隔热	溅射
MCrAlY	耐热合金	燃气轮机叶片	耐高温腐蚀	溅射
氟化镁	玻璃	光学零件	增透,反射	蒸镀
二氧化硅	玻璃	光学零件	增透,反射	蒸镀
氧化铈	玻璃	光学零件	增透,反射	蒸镀
二氧化钛	玻璃	光学零件	增透,分光	蒸镀
硫化锌	玻璃	光学零件	反射,分光	蒸镀

气相沉积只不过是众多表面技术中的一类可供选择者；而在镀制光学、电学和磁学等功能膜这方面，PVD则占有绝对优势。这一优势是基于物理气相沉积的本质特点：高真空、高洁净和高精密。但物理气相沉积的工业应用也表现了成本高和生产率低的弱点。科学技术的发展对功能膜的要求日新月异，再加上物理气相沉积技术也在致力于克服其弱点，目前还处于实验室研究阶段的某些功能膜，例如高温超导薄膜等迟早会进入工业生产领域。

4.4.　真空蒸镀[1,71]

真空蒸镀（简称蒸镀）是指镀料真空蒸发产生的气相镀料原子（或分子）沉积于制品表面的镀膜技术。

镀料是在真空度优于10^{-3}Pa的高真空中加热蒸发。沉积速率为0.1～10μm/min。

蒸镀时镀料的加热温度以其饱和蒸气压达到1Pa左右为宜。表6的加热温度可供参考。

表6　金属蒸镀的加热温度

金属	熔点,℃	蒸气压1.33Pa的加热温度,℃
铋	271	670
铅	328	715
铝	559	1220
锡	232	1250
铜	1084	1260
金	1060	1450
铁	1536	1480
钼	2620	2530
钨	3280	3230

在上述真空度和加热温度下蒸镀，只要蒸发面积不超过数平方厘米，则蒸发原子都能离开蒸发面而进入空间。否则，蒸发分子会受到其它分子碰撞而返回蒸发面，从而使蒸发速率下降。

蒸镀时的蒸发源有多种形式。最简单是用钨丝直接加热镀料金属，使其熔化后呈浸润状态分布在钨丝表面。对于与钨丝不浸润的金属，可以采用钼舟直接通电加热蒸发，或采用坩埚间接加热蒸发。

对于蒸发温度超过2000℃的镀料只能采用电子束加热[66]。

图8是电子束蒸发源的示意图。

电子由隐蔽在铜坩埚下面的热阴极发射。这样可以避免阴极灯丝被坩埚中喷出的镀料液滴沾污而形成低熔点合金被烧断。由灯丝发射的电子经6～10kV的高压加速后，进入偏转磁铁，被偏转270°之后轰击镀料。镀料是装在水冷铜坩埚中，只有被电子轰击的部位熔化，不存在坩埚污染问题。

图9是电子束蒸镀装置的示意图。

电子束蒸镀适于镀制各种金属（从低熔点的铝到高

熔点的钨)，也适于镀制高熔点化合物（二氧化硅、二氧化钛和氧化锆等）。

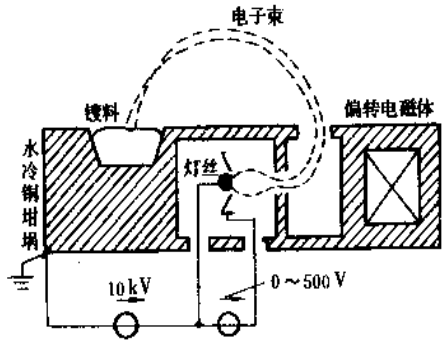


图 8 电子束蒸发源[40]

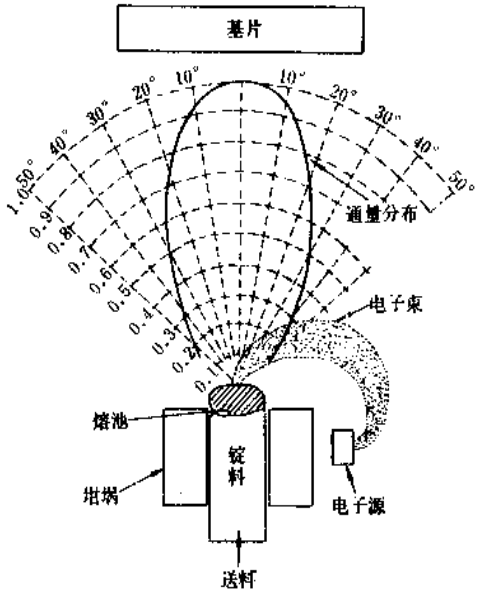


图 9 电子束蒸镀装置[1]

蒸镀是在高真空中进行，镀料原子一般是从蒸发源直线到达基片或制品。

蒸发原子在空间各个方向的通量分布并不是均匀的。设 θ 为蒸发原子与蒸发源对称轴之间的夹角，则 θ 方向的通量

$$m(\theta)=m_0\cos^n\theta$$

式中 m_0 ——$\theta=0°$时的通量，$1/(cm^2\cdot s)$；

n ——数值在 1～6 之间的常数，与蒸发源形状有关。

图 8 中的极坐标曲线是距蒸发源 200mm 处的通量分布，其 n 值约为 5。

在镀制大批基片时，为了使各个基片的膜厚一致，通常是将基片装在行星支架上，使各个基片在同一球面上围绕蒸发源自转和公转。

蒸膜最适于镀纯金属膜。在镀合金膜时会遇到由于合金的各个组成元素的饱和蒸汽压不等而引起的分馏问题。其结果是随着镀料的蒸发，饱和蒸气压较高的元素在镀料中不断贫化，而饱和蒸气压较低的则不断富集；膜层成分也相应地不断变化。

解决分馏问题的办法是连续加料，例如图 8 那样在连续送进的棒料顶端建立熔池。

难熔化合物蒸发时，只有为数不多的几种（例如 MgF_2，B_2O_3，SnO）不分解。例如 Al_2O_3 会分解为 Al，AlO，$(AlO)_2$，Al_2O，O 和 O_2。这些分解产物到达基片后可以彼此化合，但所得产物可能缺氧。因此，蒸镀化合物时往往要补充反应气体。

化合物镀层也可以通过反应蒸镀制备。例如镀碳化钛是在镀钛的同时向真空室通入乙炔气体，使其在基片上发生反应，形成碳化钛。

蒸镀最适于镀制纯金属膜，其最大工业用途是镀铝膜（见表 3）。

此外，在光学工业中，蒸镀广泛用于镀制各类光学薄膜。这类薄膜多为化合物膜（见表 5）。

在物理气相沉积技术中，膜层与基片的结合强度是按蒸镀、溅射和离子镀这一顺序增加。要求高结合强度的膜层都不用蒸镀。例如高速钢刀具的硬质膜也是化合物膜，但不采用蒸镀，而是用离子镀。

4.5. 分子束外延[73,74]

分子束外延(MBE)是超高真空中蒸发产生的分子束（或原子束）沉积在高温、洁净的单晶基片上形成外延膜的成膜技术，实质上是一种特殊的蒸镀技术。

图 10 是分子束外延的原理图。

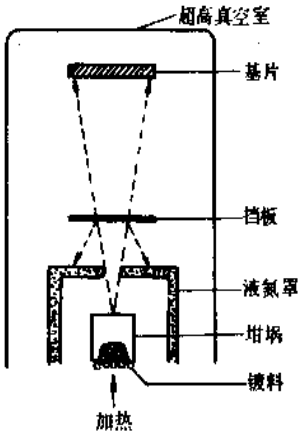


图 10 MBE 原理[75]

分子束（或原子束）是由喷射坩埚产生。这种坩埚

的口径小于埚内镀料蒸气分子的平均自由程，于是蒸气分子以束流的形式喷出坩埚口。分子束通过屏蔽罩上的小孔射向基片。基片一般要求加热到300～600℃。

屏蔽罩上方装有活动挡板。如图10所示，分子束的发散角很小，挡板可以将分子束彻底切断。挡板反射的分子会凝聚在液氮冷却的屏蔽罩上。

外延生长时，单晶基片必须加热超过一定温度（外延温度）才能在其上沉积单晶膜；低于外延温度则形成多晶膜。Ⅲ-Ⅴ族和Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体的外延温度为300～700℃。

外延生长时力求降低外延温度，减少界面之间的相互扩散。

慢速沉积和基片洁净都能使外延温度降低。

分子束外延的沉积速率通常为2～60nm/min，大致相当于0.2～6s沉积一层原子。这一沉积速率是所有薄膜沉积技术中最低的。

分子束外延的工作真空为10^{-7}～10^{-8}Pa。这是薄膜沉积技术中的最高真空度。当真空度为10^{-8}Pa时，材料表面的原子是每10^{4}s受到一个残余气体分子的碰撞。在分子束外延的超高真空环境中，不仅可降低外延温度，还有利于获得没有残余气体污染的高纯净外延层。

分子束外延的低速沉积，再加上能够彻底切断束流，就有可能对外延层的生长实现精确控制。

利用快速动作的挡板可使控制外延层厚度的精确度达到单原子层。

图11是分子束外延装置的整体结构。该装置安装两个喷射坩埚，也有多达五个的，以便外延多元化合物半导体，并同时进行掺杂。高能电子衍射（reflection high energy electron diffraction，简称RHEED）用于检测基片洁净度、外延层的表面平整度、外延层的沉积速率以及三元和四元化合物半导体的成分。四极质谱用于分析残余气体的成分和含量。电离计可转向束流，用以测定其通量。

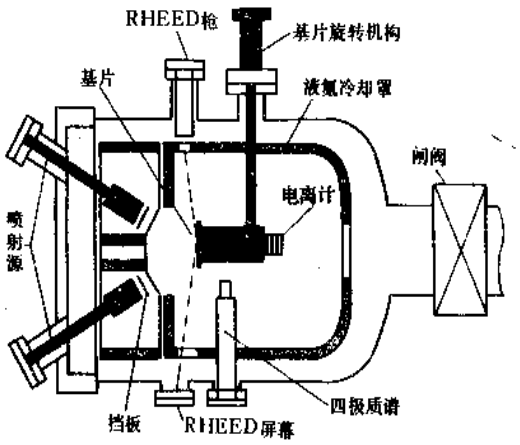


图11　MBE装置[73]

MBE和OMVPE从不同的途径达到进行外延生长这同一目标。

在MBE中，温度是控制表面吸附原子的迁移率的主要参数。超高真空和超洁净的沉积条件保证吸附原子有足够时间在外延表面跳动，并且不受杂质原子阻碍。

OMVPE是用高纯度的气源代替MBE的超高真空，设备简单，生产率高，有利于工业生产，但金属有机化合物的价格有待降低[76]。

近年又出现以金属有机化合物源代替MBE中的元素源的金属有机化合物分子束外延(MOMBE)，又称为化学束外延（CBE）和真空化学外延（VCE）。已用此技术生长了高质量的化合物半导体超晶格。

4.6.　溅射镀[77]

溅射镀（简称溅射）是指离子轰击靶材所溅射的靶材原子沉积于制品表面的镀膜技术。

溅射靶材的离子主要来源于辉光放电。

简单的直流二极溅射装置如图12所示。其中镀膜的基片和安装基片的台架作为辉光放电的阳极，与直流电源的正极连接；靶材作为阴极，与负极连接。

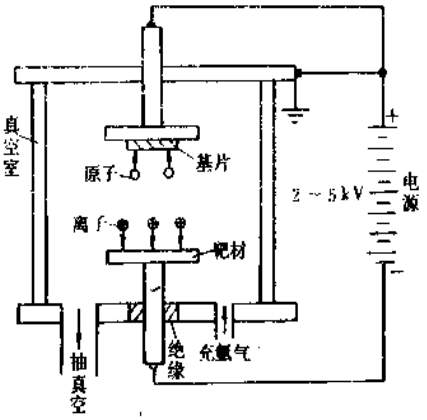


图12　二极溅射装置[80]

真空室的工作真空度为10Pa左右；工作气体为氩气。

直流电场使电极之间产生辉光放电，并获得等离子体。等离子体中的离子被电场加速而飞向靶材（阴极），击出靶材原子，产生溅射效应。溅射的靶材原子沉积在基片上实现膜层的镀制。离子轰击靶材时，除击出原子实现镀膜外，同时还击出二次电子。二次电子在飞向阳极的行程中与气体分子碰撞并使其电离，起着维持辉光放电和等离子体的作用。

直流二极溅射技术曾小规模应用于生产，但因镀膜速率太低，已被70年代发展起来的磁控溅射技术取代。

磁控溅射的特点是阴极靶面上建立一个跑道式的环形磁场以控制二次电子的运动，从而提高等离子密度和溅射速率。

离子轰击靶材所产生的二次电子被电场加速之后飞向阳极。实际上，任何溅射镀膜装置都有附近磁场以延长电子的行程。其目的是使二次电子有更多的机会与工作气体的分子碰撞，而增加等离子体密度。相应地，靶材的溅射速率和镀膜速率也随之提高。

图13是矩形平面磁控溅射靶的环形跑道磁场。磁力线由靶面的外沿穿出靶面，然后由靶面的中心区域穿入。二次电子被击出靶面后，受到磁场和电场的联合作用，被迫沿着环形跑道"跳栏"式地转圈，同时寻求与气体分子碰撞的机会。当二次电子发生多次碰撞电离之后，能量大都消耗，这才脱离跑道，飞向阳极。

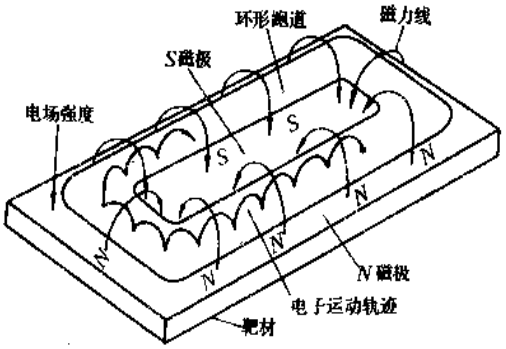


图13 磁控溅射靶原理图

磁控溅射时，二次电子的能量充分用于电离，等离子密度大为增加，于是在真空度较高和溅射电压较低的情况下，获得高电流密度。例如直流二极溅射的工作气体压强为5Pa，溅射电压为2kV时，靶面电流密度为5mA/cm²；而直流磁控溅射的工作气体压强降到0.5Pa，溅射电压降到0.5kV，而电流密度反而增到20mA/cm²。

靶材溅射率随电流密度的增加而提高，再加上高真空度可以减少溅射原子与气体分子的碰撞而能顺利到达基片，这两者使磁控溅射的镀膜速率比二极溅射提高了一个数量级，达到0.1～2μm/min。

磁控溅射靶有矩形平面靶、图形平面靶、圆柱形靶和环形靶（溅射枪）等多种形式。其中矩形平面靶适于连续镀制大面积平板玻璃和成卷的聚酯膜。目前已有长度达到4m的矩形平面靶用于平板玻璃镀膜。圆柱形靶也可以向长度方向延伸，可在其四周布置大量制品。其他形式的磁控溅射靶的靶面尺寸有限，只适于在小规模生产中应用。

磁控溅射适于镀纯金属、合金和陶瓷材料。镀制合金膜可以采用多靶共溅或合金靶。镀制化合物可以直接用化合物靶进行溅射，也可以用纯金属靶进行反应溅射。

许多化合物是导电材料，可以用直流磁控溅射；如果是绝缘材料，则需要用射频溅射。

射频溅射是用频率为13.56MHz的射频电源代替直流电源。在射频电源的交变电场作用下，气体中的电子随之振荡而使气体电离为等离子体。在射频溅射时，基片架与机壳相连接，并且接地，构成一个大面积的电极，其电位与等离子体相近，几乎不受离子轰击，相当于直流溅射的阳极；靶材是另一电极，因面积较小，处于负电位，受到离子轰击，相当于直流溅射的阴极。

射频溅射的缺点是设备费用较高，需要防止高频辐射对人身的伤害。

工业上镀制化合物膜主要是采用反应溅射，也就是在用纯金属靶材进行溅射的同时，向真空室内通入反应气体，于是金属原子与反应气体在制品表面发生化学反应而获得化合物膜[78]。例如镀氮化钛时采用钛靶，工作气体为氩和氮的混合气体。

磁控溅射和蒸镀是相近的薄膜技术，但各有特点。在选用时最显著的倾向性是镀纯金属膜用蒸镀，而镀合金膜用溅射。

蒸镀合金膜时，成分控制相当复杂，而采用合金靶溅射则不必采用任何措施就可以得到与靶材成分完全一致的合金膜。

4.7. 离子镀[79]

离子镀是指镀料原子沉积与带能离子轰击同时进行的物理气相沉积技术。

离子轰击的目的是改善膜层与基体之间的结合强度，并改善膜层性能。离子镀实质上是镀膜与离子轰击改性这两种技术的综合。

离子镀是以蒸镀和溅射这两种镀膜技术为基础再加上离子束轰击而衍生的次级技术。但它在工业应用中具有与蒸镀和溅射同等重要的地位。

磁控溅射时，靶材（阴极）为负电位；基片和真空室（阳极）接地，为零电位（图12）。如果将基片与真空室绝缘并使其处于数十到数百伏的负电位（图14），则有带能离子向基片轰击，从而实现以磁控溅射为基础的离子镀，即磁控溅射离子镀[80]。

目前工业应用的离子镀技术还有以蒸镀为基础的空心阴极离子镀[81]、热丝阴极离子镀[49]和阴极电弧离子镀[82]。

空心阴极和热丝阴极都是起发射电子的作用。在电场的作用下，电子飞向作为阳极的水冷铜坩埚。坩埚中的镀料在电子的轰击下蒸发。电子在飞向阳极的行程中与工作气体（氩气）和气相镀料原子发生碰撞而使其电离。当镀制的基片或制品加上负偏压时，即有大量离子对膜层进行轰击而实现离子镀。

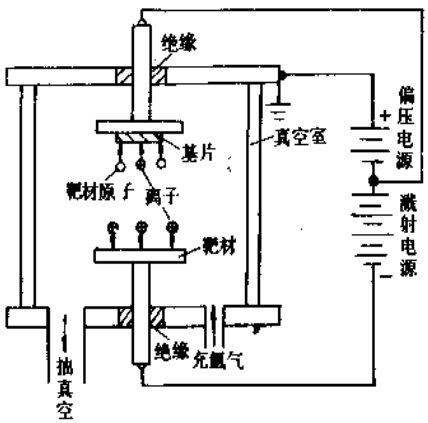


图 14　磁控溅射离子镀[80]

空心阴极离子镀和热丝阴极离子镀的工作真空度约为 0.5Pa；气体离化率分别为 20～40%和 5～15%；负偏压分别为 40V 和 200V 左右。

阴极电弧离子镀是以镀料靶材作为阴极，真空室作为阳极，进行弧光放电。电弧的引燃是用一辅助的针状阳极，使其与阴极（靶材）瞬时接触短路而触发。弧光放电仅仅在阴极（靶材）表面的几个密集的弧斑处进行。弧斑的直径为 0.01～100μm。弧斑的电流密度为 10^2～10^8A/cm²。其温度高达 8000～40000K。于是弧斑所在之处，靶材迅速气化喷出，并夹杂着液滴。弧斑以高达 100m/s 的速率自发地在靶面上移动。弧斑经过之后，靶材表面留下微细的孔洞。弧斑的移动使靶材均匀消耗，不会出现深孔。尽管弧斑的温度很高，但由于弧斑运动和采用水冷，所以整个阴极的温度并不高，可以认为是冷阴极。

弧斑喷出的物质有电子、离子、原子和液滴。其中离子占 30～90%。给基片或制品加上负偏压，实现离子镀。负偏压为 200～400V。

阴极电弧离子镀的靶材并不熔化，所以阴极电弧源可以布置在真空室的四周和顶部。工业生产用的阴极电弧离子镀设备的真空室内布置有 4 个或更多（例如 8 个）阴极电弧源，因此称为多弧离子镀装置。图 15 是多弧离子镀装置的示意图。

离子镀在工业上主要用于镀氮化钛装饰膜[83]和氮化钛硬质膜[84]。这两者的技术指标以及镀制工艺参数有所不同。

高速钢刀具所镀的氮化钛硬质膜，其硬度超过 HV2000(15g 载荷)；膜层厚度，例如直柄钻头为 3～4μm，可提高其寿命 3 倍以上。

不锈钢表壳所镀的氮化钛仿金装饰膜，其硬度要求较低，可在 HV1800 以下，但要求色泽金黄；其膜层厚度为 1μm。

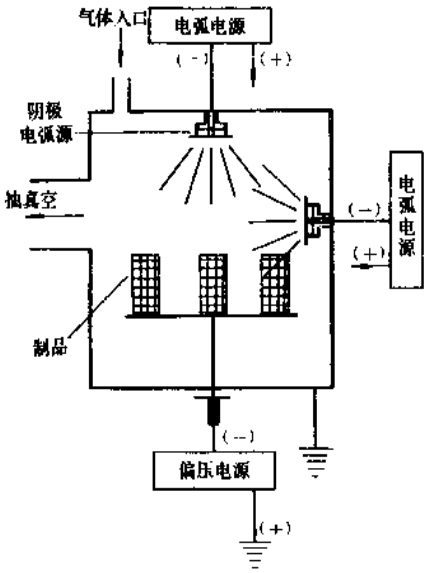


图 15　多弧离子镀装置[83]

刀具在高应力和强磨损条件下工作，可以认为刀具硬质膜是对结合强度要求最高的膜层。离子镀之所以获得高结合强度的膜层，实际上是依赖于三项措施：

(1) 加热制品——提高制品温度有利于膜层与基材之间的扩散，对提高结合强度有显著作用。高速钢镀氮化钛膜的温度不能超过高速钢的回火温度 550℃，通常是加热到 500℃。

(2) 轰击清洗——制品在装入真空室以前先进行常规清洗。装入真空室以后，在未通反应气体进行镀氮化钛之前，对制品加负偏压进行离子轰击。通过离子轰击的溅射效应，可将制品表面的污染层和氧化层除去。轰击清洗时，制品所加负偏压比镀膜时高，为 700～1000V。

(3) 离子镀——制品在镀膜时继续受到离子轰击。在镀膜初期，当膜层还没有全部覆盖制品表面时，部分基材原子被溅射在气相中，随后被电离并随镀料原子沉积，结果形成由镀料原子与基材原子共同构成的伪扩散层。这一过渡层可提高结合强度。

此外，离子镀可改善膜层结构，使其晶粒细化，结构致密。

镀氮化钛装饰膜时，镀膜温度较低，例如低于 300℃，以免膜层晶粒粗化而影响膜层的平整度；轰击清洗和镀膜时的负偏差也较低，以免严重溅射使膜面粗糙。

氮化钛装饰膜的色泽可随膜层中氮含量的增加而变化，由银白、浅黄、深黄、金黄直到棕褐色。控制镀膜时的氮气流量即可调节膜层的色泽。其中以浅黄色膜的硬度最高，适于作刀具硬质膜。

工业用离子镀装置的设计和生产均以镀氮化钛膜为主要目标。其中以多弧离子镀装置最简单，制品装载容

量大，生产率高，但工艺控制的难度，比较适于镀制大批量、品种单一的制品。其它各类设置适于小批量多品种的生产，并各有优缺点，选用时倾向性不明显。

4.8. 离化团束沉积[85,86]

离化团束沉积（ionized cluster beam deposition，简称ICBD）是指镀料真空蒸发的原子团束经离化并加速后沉积于基片表面的镀膜技术。

图16是离化团束沉积装置的示意图。镀料在具有喷嘴（直径1～2mm）的坩埚中加热蒸发。坩埚内部的蒸气压达到10^{-2}～10^{-3}Pa而真空室的压强为10^{-4}Pa，于是蒸气由坩埚嘴喷出，并由于绝热膨胀冷却而凝聚为原子团。每个原子团包含500～2000个原子。

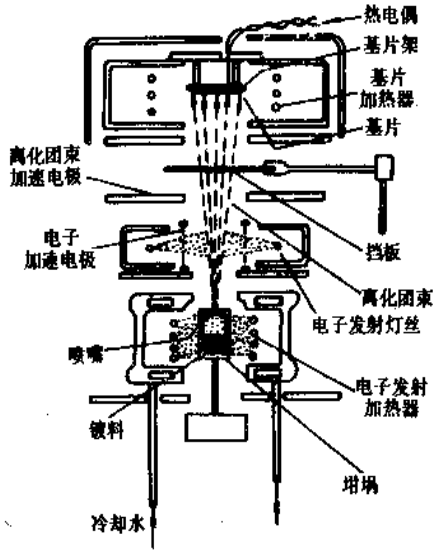


图16 离化团束沉积装置[86]

坩埚上方的灯丝发射电子使原子团离化。离化率为5～35%。离化之后的原子团都带单电荷。

基片加上0.5～10kV的负偏压，使离化原子团加速之后轰击基片。与离子镀相比，离化团束沉积的粒子轰击能量并不高。例如，10kV负偏压对各个大小不等的原子团进行加速，其中每个原子所获得的能量为5～20eV。这差不多相当于离子镀中离子的最低能量。

原子团（中性的或离化的）撞到基片表面时，裂解为单个原子向各个方向扩散迁移而成膜。

离化团束沉积是在镀膜的同时，用带有能量的原子团对膜层进行轰击。这与离子镀有类似之处。但离化团束沉积的轰击粒子（原子）其能量较低，主要是对基片和膜层起清洗作用，并提高沉积原子的表面迁移率。

离化团束沉积可用于外延膜的生长。其清洗作用和提高原子迁移率的作用，有利于降低外延温度。例如在砷化镓（100）单晶基片上外延砷化镓时（同质外延），可将外延温度由分子束外延时的520～600℃降到400℃。

离化团束沉积目前还处于研究开发阶段。

4.9. 离子束辅助沉积[87,88,89]

离子束辅助沉积（ion beam enhanced deposition或ion beam assisted deposition，简称IBED或IBAD）是指镀料原子沉积与离子束轰击同时进行的物理气相沉积技术。

离子束辅助沉积与离子镀在物理本质上是相同的，都是在镀膜的同时对膜层用离子进行轰击；所追求的目标也相同，都是改善膜层的性能和结合强度。但这两者在技术上却有很大差别。

离子束辅助镀膜是由单独的离子源产生一束带有能量的离子射向膜层。离子源和镀膜装置基本上是各自独立运行，选用各自的工艺参数，互不干扰。而离子镀是基片处于等离子体包围之中，由基片本身所处的负电位吸引离子进行轰击，没有单独的离子源。

图17和图18是常见的两种离子束辅助沉积技术。前一种是在蒸发镀膜时用离子束轰击，称为离子束辅助蒸镀；另一种是在离子束溅射镀膜时用另一离子束轰击膜层，称为双离子束沉积。

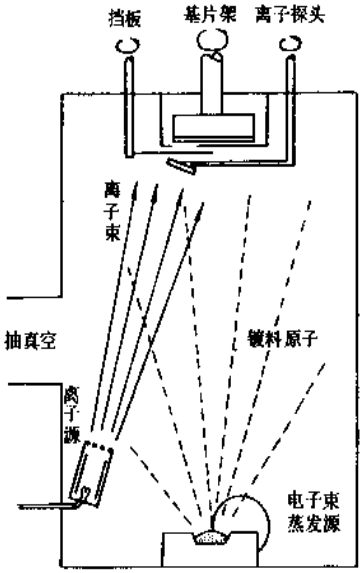


图17 离子束辅助蒸镀装置[87]

与离子镀相比，离子束辅助沉积不需要在真空室内进行气体放电以产生等离子体，所以可以在10^{-2}Pa的高真空中镀膜，于是气体污染大为减少；此外，镀膜和离子束的参数可独立控制，有利于控制膜层质量和提高重复性。离子束辅助沉积的设备较复杂，生产率低，不适于大批量产品的镀制。

离子束辅助沉积还处于研究开发阶段，预计在制备

高技术所用的特殊功能膜上可发挥重大作用。

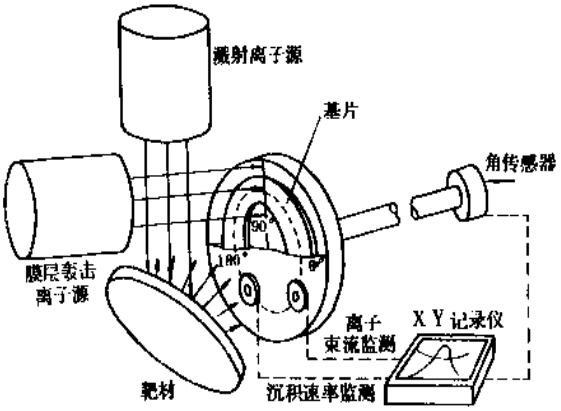


图 18　双离子束沉积装置[87]

5. 薄膜测量技术

5.1. 薄膜厚度的测量[89]

5.1.1. 触针法[90]

这是利用测量表面光洁度的触针轮廓仪来测量薄膜厚度。

当轮廓仪的触针在试样表面划动时，其触针随试样表面轮廓的起伏而上下运动。利用差动变压器或压电元件可将触针上下运动的距离变换为电参数读出。薄膜试样留下一个未镀膜的台阶，或去除部分膜层露出一个台阶后，即可用轮廓仪测出膜厚。

触针轮廓仪的分辨能力可达到 0.5nm。

轮廓仪的触针是针尖曲率为数微米的金刚石或蓝宝石针，对硬度不高的薄膜（如铝膜）容易划伤而影响精确度。

5.1.2. 干涉法[90,91]

干涉法是利用劈尖干涉效应测量薄膜厚度。通常是用双光束干涉法（迈克尔逊法）和多光束干涉法（托兰斯基法）。

多光束干涉法是在薄膜试样上方斜放一个半透明的镜片。在镜片与薄膜之间形成空气劈尖。用显微镜可以观察到膜面的干涉条纹。在空气劈尖的厚度为 λ/2 整倍数之处，由于镜片与膜面反射的光线相互增强，所以出现明亮的条纹；与其相邻的是暗条纹（图 19）。干涉条纹是空气劈尖的等厚线。

测量薄膜厚度的试样需要预先留下未镀膜的台阶。在台阶处，干涉条纹会错开。台阶高度从零开始，每增高 λ/2，则干涉条纹错开一条。例如图 20 中，干涉条纹的间距为 l_1，干涉条纹错开 l_2，则薄膜厚度

$$h=\frac{l_2}{l_1}\cdot\frac{\lambda}{2}$$

双光束干涉法是用镜面的虚像取代上述的半透明镜片，没有任何物体接触薄膜试样，操作方便，但干涉条纹显著增宽，影响量测精度。利用干涉图象数字化技术并配合计算机分析，可使测量精度优于 1%，分辨率达到 3nm（30Å）。

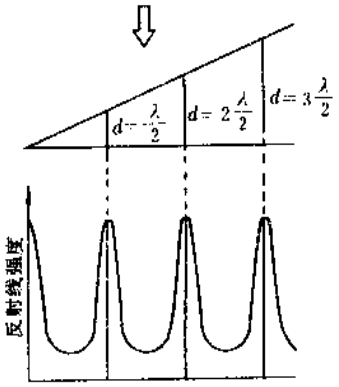


图 19　劈尖干涉原理[90]

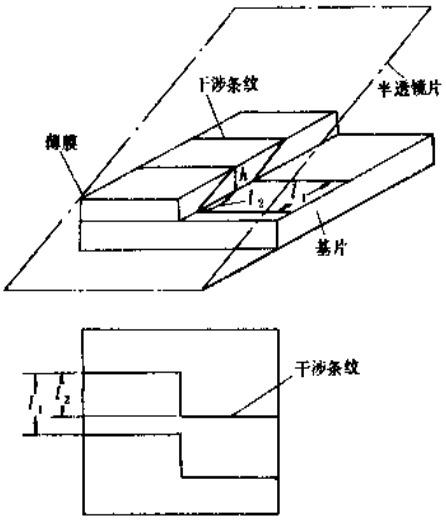


图 20　膜层厚度的计算[90]

5.1.3. 椭圆偏振光法[92]

椭圆偏振光法是根据线偏振光经薄膜反射后所产生的椭圆偏振光的光学参数以计算薄膜厚度。

椭圆偏振光法适于测量厚度在 100nm 以下的薄膜，不需要膜层露出台阶。

图21a是椭圆偏振仪的原理图。光线行程中M_1,M_2,M_3,M_4和M_5各点的光矢量如图21b所示（规定正对光线观察；垂直于入射面的方向为x轴；在入射面内并与光线垂直的方向为y轴）。

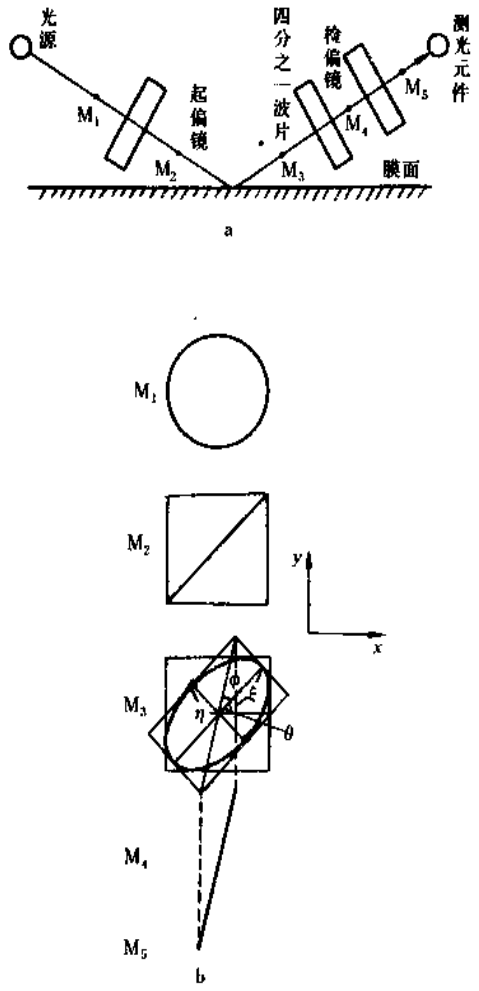


图21 椭圆偏振光法原理[45]

起偏镜的通光方向与x轴呈45°，于是光源发出的单色光通过起偏镜后即成为与x轴呈45°的线偏振光。该偏振光在x和y轴上的光矢量分量（分别称为S光和P光）的振幅和周向都相同。

由于薄膜对S光和P光的反射率不同，经薄膜反射后，两者的振幅和周期都有差别。这两束振动方向相互垂直，并具有一定相差的线偏振光相互叠加，就得到椭圆偏振光，见图21b中的M_3图。

椭圆偏振光可以分解为在其长轴和短轴这两个方向上振动的，并且周相差为90°的两束线偏振光。将1/4波片的光轴旋转到椭圆长轴方向时，可使长轴和短轴上的线偏振光产生90°的周相差，于是叠加成为线偏振光。

四分之一波片的光轴与x轴之间的夹角θ，为椭圆的倾角。

旋转检偏镜，由测光元件测量光线强度。当消光时，检偏镜的通光方向与上述线偏振光的光矢量垂直。由此可测得线偏振光与椭圆长轴之间的夹角ϕ。而$tg\phi$为椭圆的轴比。

根据θ和ϕ这两个椭圆偏振光参数，借助于计算机运算可得薄膜厚度和折射率。

椭圆偏振光法可以完全实现自动化。

5.2. 薄膜结合力的测量[93]

5.2.1. 划痕法[49]

划痕法是用加有载荷W的金刚石针刻划膜层，测定划痕处膜层与基体脱离时的载荷，即临界载荷，由此计算结合力σ_A

$$\sigma_A=\frac{KaP}{(r^2-a^2)^{1/2}}$$

式中 K——经验常数，0.2～1；

r——划针尖端的曲率半径，mm；

P——基体材料的硬度，kgf/mm²；

a——划针在临界载荷下压进基体材料的压痕半径，可以根据基体的硬度值来计算，即$a=\left(\frac{W}{\pi P}\right)^{1/2}$，mm。

此法所用的划针通常是借用洛氏硬度计的金刚石压头，其尖端曲率半径为0.2mm。

先进的划痕测试装置是用声发射测试仪判断膜层是否与基体脱离。简单的办法是用显微法观察划痕的形貌，认为划痕处的膜层剥落时的载荷为临界载荷。由于划痕处的膜层与基体的脱离，也就是结合关系的破坏，不一定导致膜层剥落，所以后者的精确度较差。

划痕法适于测量结合强度高的膜层，并且基体不能太软。此法广泛用于高速钢或不锈钢镀氮化钛膜的结合力测试。

5.2.2. 弯曲法

弯曲法的四点弯曲试验是采用正方断面的长条试样（10×10×80mm），上下两面镀膜，用四点加载使试样弯曲，用声发射测试仪监测膜层失效的信号。根据膜层失效时的载荷，即临界载荷，可计算出结合力σ_a。

此法只适于测量硬质膜，例如氮化钛膜的结合力。

5.2.3. 扭转法

扭转法是采用直径为10mm的圆柱试样，表面镀膜，用材料扭转试验机加载，配合声发射测试仪，测得临界扭矩。根据临界扭矩可计算结合力τ_a。

此法也只适于测量硬质膜的结合力。

5.2.4. 拉开法

拉开法是将直径 10mm 左右的圆棒用粘接剂将其底面与薄膜粘合，然后在拉伸试验机上进行拉伸，测得膜层拉开时的载荷，即临界载荷。结合力即临界载荷与圆柱底面积之比。

图 22 是拉开法测量装置的示意图。

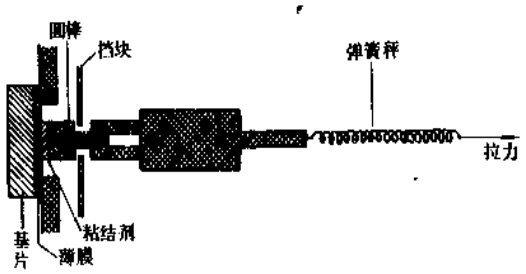


图 22　拉开法测试装置[51]

与拉开法类似的还有对粘结柱体进行侧向加载的拉倒法；将粘结薄片劈开的或粘结胶带撕开的拉剥法等。

这类方法总的特点是在薄膜上粘结某种物体，作为薄膜的延伸物，以便于加载使膜层与基体剥离。这类方法总的缺点是：测得的临界载荷数据分散；粘结剂的粘结力有限，不能对结合力比粘结力更高的膜层进行测试。

参考文献

[1] Bunshah, R. F., in Bunshah R. F. (ed.), "Deposition Technologies for Films and Coatings", pp. 83～169, Noyes Publications, New Jersey, 1982.

[2] Bunshah, R. F., *J. Vac. Sci. Technol.*, B2 (4), 789～799 (1984).

[3] 金原粲等著，工力衡等译，《薄膜》，1 页，电子工业出版社，北京，1988 年。

[4] 方景礼，材料保护，**20** (3)，7 (1987)。

[5] Sard, R., *Metal Finish.*, **87** (6), 79～82 (1987).

[6] 沈品华等，材料保护，**23** (1/2)，91～94 (1990)。

[7] P & F Report, *Plat. Surf. Finish.*, **74** (8), 30～34 (1987).

[8] P & F Interview, *Plat. Surf. Finish.*, **74** (8), 38 (1987).

[9] P & F Interview, *Plat. Surf. Finish.*, **74** (8), 40 (1987).

[10] 《电镀手册》编写组编，《电镀手册》，290～316 页，国防工业出版社，北京，1977 年。

[11] 李金桂等主编，《航空产品腐蚀及其控制手册》，下册，1～168 页，航空航天部 621 所，1985 年（内部资料）。

[12] 吕戊辰著，张翊凤等译，《表面加工技术》，78～85 页，辽宁科学技术出版社，沈阳，1984 年。

[13] 徐关庆等，材料保护，**23** (5)，28～31 (1990)。

[14] 韩书梅，材料保护，**22** (3)，9～12 (1989)。

[15] 日本东洋钢板公司著，周其良译，《镀锡薄钢板》，74～90 页，冶金工业出版社，北京，1977 年。

[16] Vire, J., *The Engineer*, **269** (3), 28～29 (1986).

[17] Harry, E., *Metal Progress*, **126** (7), 20～23 (1986).

[18] 沈锡宽主编，《印刷电路技术》，科学出版社，北京，1987 年。

[19] 许维源，材料保护，**23** (1—2)，62～65 (1990)。

[20] 唐春华，电镀工业，(5)，2～18 (1989)。

[21] Sadana, Y. N. et al., *Metal Finishing*, **86** (12), 38～42 (1988).

[22] Sadana, Y. N. et al., *Metal Finishing*, **85** (10), 49～73 (1987).

[23] Sadana, Y. N. et al., *Metal Finishing*, **83** (8), 55～58 (1985).

[24] 郭鹤桐，材料保护，**23** (1/2)，55～57 (1990)。

[25] 杨先桂，材料保护，**21** (3)，31～35 (1987)。

[26] Kedwood, E. C., *Metallurgia*, **55** (8), 393 (1988).

[27] 韩寿山编著，《电镀技术在电子工业中的应用》，18～22 页，国防工业出版社，北京，1980 年。

[28] 伍学高等编著，《塑料电镀技术》，244～286 页，四川科学技术出版社，成都，1983 年。

[29] Miller, R. E., *Plat. Surf. Finish.* **74** (12), 52～56 (1987).

[30] Tulsi, S. S., *Trans. IMF*, **64** (3), 73～76 (1986).

[31] 翟金坤，表面工程，(1)，18～20 (1988)。

[32] Colaruotolo, J. F., *Plat. Surf. Finish.*, **72** (12), 22～25 (1985).

[33] Duncan, R. N., *Metal Progress*, **125** 631～36 (1985).

[34] Izzard, M. et al., *Trans. IMF*, **65** (3), 85～89 (1987).

[35] Rajagopal, I., in Sudarshan, T. S. (ed.), "Surface Modification Technologies", pp. 1～140, Marcel Dekker, Inc., New York, 1989.

[36] 間宫富士雄著，刘俊哲译，《金属的化学处理》，化学工业出版社，北京，1987 年。

[37] 曾家梁等编译，《电解和化学转化膜》，321～488 页，轻工业出版社，北京，1987 年。

[38] Bridger, R. et al., *Product Finishing.*, **52** (4), 6～8 (1988).

[39] 周鹏飞等编著，《光学零件制造》，174～191 页，机械工业出版社，北京，1985 年。

[40] Pulker, H. K., "Coatings on Glass", pp. 92～286, Elsevier, 1984.

[41] 陈国平，薄膜科学与技术，**2** (1)，1～8 (1989)。

[42] 夏淹良等著，《半导体器件制造工艺》，43 页，上海科学技术出版社，1986 年。

[43] 沃森等著，刘光治译，《薄膜加工工艺》，251～357 页，机械工业出版社，北京，1987 年。

[44] Bhat, D. G., in Sudarshan, T. S. (ed.), "Surface Modification Technologies", pp. 141～218, Marcel Dekker, Inc., New York, 1989.
[45] 金原粲等著，王力衡等译，《薄膜》，29～30页，电子工业出版社，北京，1988年。
[46] Besmann, T. M. et al., *MRS Bulletin*, **13** (11), 45～49 (1988).
[47] 菊池則文，工業材料，**36** (10)，44～50 (1988)。
[48] 金曾孙等，薄膜科学与技术，**1** (1)，25～32 (1988)。
[49] 王福贞等编著，《表面沉积技术》，260～264页，机械工业出版社，北京，1989年。
[50] 日本学術振興会薄膜第131委員会編，《薄膜ハンドブック》，pp. 237～246，オーム社，東京，1983年。
[51] 李云奇主编，《真空镀膜技术与设备》，192～198页，东北工学院出版社，沈阳，1989年。
[52] Pramanik, D., *Semiconductor International*, **11** (6), 94～99 (1988).
[53] Bunshah, R. F. et al., *Surf. Coat. Technol.*, **27** (1), 1～21 (1986).
[54] Inspektor-Koren, A., *Surf. Coat. Technol.*, **33** (1), 31～48 (1987).
[55] Bachmann, P. K. et al., *MRS Bulletin*, **13** (12), 52～59 (1988).
[56] Hollahan, J. R. et al., in Vossen, J. L. et al. (eds.), "Thin Film Processes", pp. 335～360, Academic Press, New York, 1978.
[57] Rosler, R. S. et al., *Solid State Technol.*, **19** (6), 45 (1976).
[58] Popov, O. A., *Surf. Coat. Technol.*, **36** (3/4), 917～925 (1988).
[59] 甄汉生等，薄膜科学与技术，**1** (1)，74～78 (1988)。
[60] Habig, K. H., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4** (6), 2832～2843 (1986).
[61] Saunders, C. G. S., *Metals and Materials*, **4** (11), 678～683 (1988).
[62] 李世直，表面工程，(4)，21～26 (1989)。
[63] 伊藤昭夫等，工業材料，**35** (9)，26～32 (1987).
[64] Ghandhi, S. K. et al., *MRS Bulletin*, **13** (12), 37～43 (1988).
[65] Kamon, K. et al., *J. Crystal Growth*, **73** (1), 73～76 (1985).
[66] 伍学高等编著，《干法镀技术》，182～225页，四川科学技术出版社，成都，1987年。
[67] 陈清明等，薄膜科学与技术，3 (1)，1～8 (1990)。
[68] 韩耀文，真空，(1)，1～10 (1989)。
[69] 张忠武，薄膜科学与技术，**2** (1)，74～77 (1989)。
[70] Matthews, A., *Engineering*, **227** (12), 1～4 (1987).
[71] Bunshah, R. F. et al., *MRS Bulletin*, **13** (12), 33～39 (1988).
[72] Schiller, S. et al., in Sudarshan, T. S. (ed.), "Surface Modification Technolgies", pp. 463～565, Marcel Dekker, Inc., New York, 1989.
[73] Moustakas, T. D., *MRS Bulletin*, **13** (11), 29～34 (1988).
[74] Prinz, G. A., *MRS Bulletin*, **13** (6), 28～31 (1988).
[75] 金原粲，表面，**21** (6)，38～49 (1983)。
[76] Messier, R. et al., *MRS Bulletin*, **13** (11), 18～19 (1988).
[77] Thornton, J. A., in Bunshah, R. F. (ed.), "Deposition Technologies for Films and Coatings", pp. 170～243, Noyes Publications, New Jersey, 1982.
[78] Westwood, W. D., *MRS Bulletin*, **13** (12), 46～51 (1988).
[79] Mattox, D. M., in Bunshah, R. F. (ed.), "Deposition Technolofies for Films and Coatings", pp. 244～287, Noyes Publications, New Jersey, 1982.
[80] 范毓殿主编，《电子束与离子束加工》，251～254页，机械工业出版社，北京，1989年。
[81] 河村正雄，金属，**57** (6)，65～68 (1987)。
[82] Lindfors, P. A., *Surf. Coat. Technol.*, **29** (3), 275～290 (1986).
[83] Randhawa, H., *Metal Finishing*, **86** (9), 19～22 (1988).
[84] 田村清等，金属，**57** (6)，60～64 (1987)。
[85] Younger, P. R., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3** (3), 588～590 (1985).
[86] Takaki, T., in Vossen, J. L. et al. (eds), "Physics of Thin Films", vol. 13, pp. 1～58, Academic Press, New York, 1987.
[87] Harper, J. M. E. et al., in Auciello, O. et al. (eds.), "Ion Bombardment Modification of Surfaces", pp. 127～162, Elsevier, Amsterdam, 1984.
[88] Rossnagel, S. M. et al., *MRS Bulletin*, **13** (12), 40～45 (1988).
[89] Piegari, A. et al., *Thin Solid Films*, **124** (2), 249～257 (1985).
[90] 麻蒔立男著，陈昌存等译，《薄膜技术基础》，193～195页，电子工业出版社，北京，1988年。
[91] 金原粲著，杨希光译，《薄膜的基本技术》，75～84页，科学出版社，北京，1982年。

bubaohe chun

不饱和醇 Unsaturated Alcohols

见乙炔衍生物。

bubaohe juzhi

不饱和聚酯 Unsaturated Polyesters

见聚酯。

bu he buhuahewu

钚和钚化合物　Plutonium and Plutonium Compounds

马栩泉　清华大学核能技术设计研究院
汪家鼎　清华大学化学工程系

1.　钚……129
1.1.　来源……132
1.1.1.　天然来源……132
1.1.2.　人工合成钚的同位素……132
1.2.　物理性质……133
1.3.　化学性质……135
1.4.　提取——辐照核燃料后处理……138
1.4.1.　溶剂萃取法……138
1.4.2.　沉淀法……139
1.4.3.　离子交换法……139
1.4.4.　高温化学过程……139
1.5.　分析方法……140
1.6.　贮存与加工……141
1.7.　应用……141
1.7.1.　核燃料……141
1.7.2.　地面和外层空间应用的能源……141
2.　钚化合物……142
2.1.　氧化物……142
2.2.　碳化物和氮化物……142
2.3.　卤化物……142
2.4.　其它化合物……142
3.　安全与防护……143
参考文献……143
基本参考文献……145

1.　钚

钚 [7440-07-5]，在周期表中的原子序数为94，化学符号Pu，是锕系元素的一个成员。迄今已经发现了质量数从232到246的钚的15种同位素（见表1）[1,2]，其中^{239}Pu是最重要的同位素，^{238}Pu也是一种重要的同位素（见锕系元素和锕系后元素）。

钚具有许多异乎寻常的性质，最重要的性质是可以发生核裂变，并伴随着裂变反应释放出大量的能量。1g钚裂变释放出的能量与燃烧3t煤产生的能量相等。这些能量可以用来发电、供热或进行工业爆炸，也可用于军事爆炸。

钚是第一个人工制造的元素，它是美国Seaborg等于1940年12月14日用16MeV的氘核轰击铀而发现的。用氘核轰击铀，通过下述反应生成^{238}Pu[3]：

$$^{238}_{92}U + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{238}_{93}Np + 2^{1}_{0}n \quad (1)$$

$$^{238}_{93}Np \xrightarrow[2.1d]{\beta^-} ^{238}_{94}Pu \quad (2)$$

最先制备出可见量的纯钚化合物是PuO_2[12059-95-9]，它是由美国B. B. Cunningham等于1942年9月9日在芝加哥大学制得的[4,5]。制备方法是灼烧$Pu(NO_3)_4$[13823-27-3]，生成PuO_2。当时共制得2.77μg的PuO_2，这些PuO_2一直保存至今。美国S. Fried等于1943年11月在芝加哥首次制得金属钚[6,7]，他们是通过钡与PuF_4[13709-56-3]反应，制得3μg的金属钚小球。

1941年初，美国Kennedy等利用核反应制得了0.5μg的^{239}Pu，并使其遭受中子轰击。1941年3月28日证实了^{239}Pu可以发生热中子裂变，其截面大于^{235}U的热中子裂变截面。裂变反应产生出过剩的中子，这些中子可以引起进一步裂变。钚的这一特性引起了研究者们极大的重视，因为若能找到一种生产并分离出大量^{239}Pu的方法，便可获得巨大的能源。

1942年12月，由E·费米(Fermi)领导的一个工作小组，在芝加哥大学成功地实现了^{235}U裂变的自持链式反应[8]。自持链式反应是在一个大的石墨-天然铀栅格内实现的。在这一装置中，大量的^{238}U俘获了一些由^{235}U裂变产生的过剩中子，通过下列反应产生^{239}Pu：

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{92}U \quad (3)$$

$$^{239}_{92}U \xrightarrow[23.5min]{\beta^-} ^{239}_{93}Np \xrightarrow[2.33d]{\beta^-} ^{239}_{94}Pu \quad (4)$$

由此证实了生产^{239}Pu的可行性。第一个生产反应堆(Pile)建在美国田纳西州的橡树岭。1943年，R. D. Baker在美国新墨西哥州的洛斯阿拉莫斯通过在一个密闭的耐压反应器中用钙还原PuF_4，首先制得生产量的金属^{239}Pu。在这以后的几十年间，钚的生产已经从美国的几个实验室扩展到世界上若干国家。中国于1962年3月首次分离出钚，并于1970年在后处理厂生产出钚产品[9]。

表1 钚的同位素

同位素①	CAS登录号	衰变类型②	半衰期	能量，MeV α	β⁻	γ	比放射性 Bq/μg	制备方法，起始材料
232	[25732-91-6]	ec(>80%)	34.1±0.7min	6.600(62%)			8.821×10^{11}	^{233}U(α,5n)
		α(<20%)		6.542(38%)				^{235}U(α,7n)
233	[32650-43-4]	ec(99.88%)	20.9±0.4min	6.30			1.423×10^{12}	^{233}U(α,4n)
		α(0.12%)						
234	[34018-47-8]	ec(94%)	8.8±0.1h	6.202(68%)			5.631×10^{10}	^{233}U(α,3n)
		α(6%)		6.151(32%)				^{235}U(α,5n)
				6.031(0.4%)				
235	[14928-39-3]	ec(>99%)	25.6±0.1min	5.85			1.157×10^{12}	^{233}U(α,2n)
		α(0.0027%)						^{235}U(α,4n)
235f		SF	30±5μs					^{233}U(α,n)
236	[15411-92-4]	α	α2.851±0.001a	5.768(68.95%)		0.165	1.97×10^{7}	^{236}Np(β⁻)
		SF	(3.5±0.1)	5.721(30.95%)		0.109		^{235}U(α,3n)
			·10⁹a	5.615(0.18%)				
$236f_1$		SF	(30±12)ps					^{234}U(α,2n)
								^{237}Np(p,2n)
								^{237}Np(p,2n)
$236f_2$		SF	(34±8)ns					^{237}Np(p,2n)
237	[15411-93-5]	ec(>99%)	45.3±0.2d	5.65(21%)			4.492×10^{8}	^{235}U(α,2n)
		α(0.00331%)		5.36(79%)				^{237}Np(d,2n)
$237f_1$		SF	110±9ns					^{237}Np(d,2n)
								^{235}U(α,2n)
$237f_2$		SF	1.12±8μs					^{237}Np(d,2n)
238	[13981-16-3]	α	87.77±0.03a	5.49921(71.1%)		0.100	6.342×10^{5}	^{237}Np(n,γ)
				5.4565(28.7%)		0.153		^{238}Np(β⁻)
				5.359(0.13%)		0.203		
				5.215(0.005%)		0.767		
$238f_1$		SF	0.5±0.2ns					^{236}U(α,2n)
$238f_2$		SF	6.5±0.15ns					^{236}U(α,2n)
239	[15117-48-3]	α	(2.4131	5.1554(73.3%)		0.120	2298	^{238}U(n,γ)
			±0.0016)·10⁴a					
		SF	5.5×10^{5}a	5.1429(15.1%)		0.207		^{239}U(β⁻)
				5.1046(11.5%)		0.340		^{239}Np(β⁻)
						0.380		
						0.415		
$239f_1$		SF	8.1±0.8μs					^{238}U(α,3n)
								^{235}U(α,n)
								^{237}Np(^{3}He,p)
								^{239}Pu(d,pn)
								^{238}Pu(d,p)
$239f_2$		SF	12±7ns					^{238}U(α,3n)

续表

同位素①	CAS登录号	衰变类型②	半衰期	能量，MeV α	β⁻	γ	比放射性 Bq/μg	制备方法，起始材料
240	[14119-33-6]	α	(6.524±0.010)·10⁵a	5.16830(75.5%)			8395	$^{239}Pu(n,\gamma)$
		SF	(1.340±0.015)·10¹¹a	5.12343(24.4%)				
				5.0142(0.09%)				
				4.851(0.003%)				
240		SF	3.8±0.3ns					$^{239}Pu(d,p)$
240f₂		SF	29.0±3.8ns					$^{239}Pu+n$
241	[14119-32-5]	β⁻(>99%)	14.355±0.007a	5.055	0.0208	0.100	3.815×10⁶	$^{240}Pu(n,\gamma)$
		α(0.00245%)		5.042		0.145		
				4.999				
				4.972				
				4.896				
				4.853				
				4.797				
				4.783				
				4.692				
241f₁		SF	23±1μs					$^{242}Pu(\gamma,n)$
								$^{241}Pu(d,pn)$
								$^{242}Pu(n,2n)$
241f₂		SF	30±5ns					$^{240}Pu(d,p)$
242	[13982-10-0]	α	(3.763±0.009)·10⁵a	4.9009(74%)			145.5	$^{241}Pu(n,\gamma)$
		SF	(6.75±0.05)·10¹⁰a	4.8566(26%)				$^{246}Cm(\alpha)$
242f₁		SF	3.5±0.6ns					$^{242}Pu(d,pn)$
242f₂		SF	28ns					$^{241}Pu(d,p)$
243	[15706-37-3]	β⁻	4.955±0.003h		0.578(62%)	0.340	9.627×10¹⁰	$^{242}Pu(n,\gamma)$
					0.485(38%)	0.381		
243f		SF	58±11ns					$^{242}Pu(d,p)$
244	[14119-34-7]	α	(8.05±0.10)·10⁷a	4.589(80.6%)			0.670	$^{243}Pu(n,\gamma)$
		SF	(6.55±0.32)·10¹⁰a	4.546(19.4%)				$^{248}Cm(\alpha)$
244f		SF	0.4±0.1ns					$^{244}Pu(d,pn)$
245	[18784-52-6]	β⁻	10.48±0.05h		1.210		4.507×10¹⁰	$^{244}Pu(n,\gamma)$
					0.930			
					—0.400			
246	[15756-66-8]	β⁻	10.85±0.02d		0.330(27%)	0.182	1.810×10⁹	$^{245}Pu(n,\gamma)$
					0.150(73%)	0.225		

① f——可裂变同质异能素。

② ec——电子俘获；SF——自发裂变；α——α辐射；β⁻——β⁻辐射；γ——γ辐射。

1.1. 来 源

1.1.1. 天然来源

天然铀矿中含有极少量的^{239}Pu，钚与铀的原子数之比小于1∶10^{11}。这些^{239}Pu是由中子与铀发生的核反应而生成的。表2给出了一些铀矿石中^{239}Pu的含量。另外，从氟碳铈镧矿石中曾分离出示踪量的原始状态的^{244}Pu。由于自然界中的这些钚量甚微，所以从实用的观点看，在天然矿石中并不存在着钚。

表2 天然铀矿石中^{239}Pu的含量[10]

	U，%(重量)	(^{239}Pu/U)×10^{12}
加拿大沥青铀矿	13.5	7.1
扎伊尔沥青铀矿	38	12
美国科罗拉多沥青铀矿	50	7.7
巴西独居石	0.24	8.3
美国北卡罗来纳独居石	1.64	3.6
美国科罗拉多褐钇钽矿	0.25	<4
美国科罗拉多钾钒铀矿	10	<0.4

1.1.2. 人工合成钚的同位素

表1所列的钚的同位素都是人工合成的。质量数较低的钚的同位素主要是由α粒子轰击^{235}U和^{238}U而制得的，由^{238}U俘获中子制得^{239}Pu，而质量数为240～244的重同位素则是由^{239}Pu经多次中子俘获而制得的。

钚的同位素均为放射性同位素，较轻的钚同位素主要是通过K电子俘获并放出β^+粒子，生成镎〔7439-99-8〕，Np的同位素，有9种钚的同位素都是通过α衰变而转化为铀的同位素，最重的钚的同位素倾向于进行β^-衰变生成镅〔7440-35-9〕，Am。

钚的同位素目前都是从核反应堆中生产的，得到的钚量已达吨级。反应堆的类型和操作方式决定了生产速度和所生产的同位素的组成。

生产堆是专门用来进行人工生产钚的反应堆。在生产堆中，一般是将天然铀辐照到约600MW·d/t，这种辐照水平最适宜生产^{239}Pu。辐照铀中的总钚含量低于0.1%，钚的同位素组成约为95%^{239}Pu、4.6%^{240}Pu和0.3%^{241}Pu。图1是天然铀在反应堆中照射后生成的钚的组成。

发电用的商用动力堆一般是将铀燃料辐照至5000MW·d/t以上。在这种情况下，辐照铀中的钚含量高于0.1%。沸水堆（BWR）每运行1MW·a（电），生产270g钚；压水堆（PWR）每运行1MW·a（电），生产360g钚。英国和法国用来进行发电的天然铀气冷堆，每运行1MW·a（电），约生产500g钚，而高加浓的铀燃料高温气冷堆则不生产钚。商用动力堆生产的钚的同位素组成如表3所示。如果以较长的周期在反应堆中辐照^{239}Pu来生产^{243}Am和^{244}Cm，则分离出来的钚几乎完全是^{242}Pu和^{244}Pu。

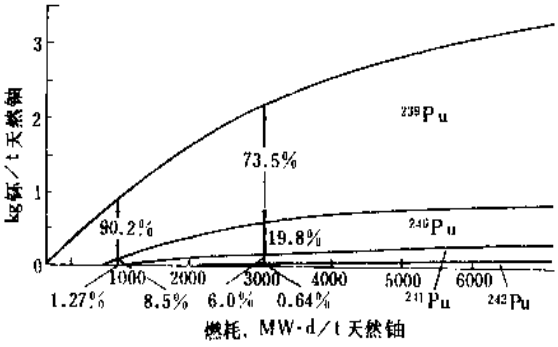


图1 天然铀照射后生成的钚的组成
[热中子非均相堆，通量$\phi\approx10^{13}$中子/(cm^2·s)]

表3 水冷热中子动力堆生产的钚的同位素组成[11]

燃耗 MW·d/t	反应堆类型	钚同位素组成，%(重量)				
		238	239	240	241	242
5000	PWR	0	91	8.5	1.5	0
	BWR	0	89	10.5	1.3	0
10000	PWR	0.19	82	14	4.4	0.3
	BWR	0.15	73	19	6.3	0.8
15000	PWR	0.42	75	18	7.3	0.9
	BWR	0.21	62	25	9.9	2.4
20000	PWR	0.64	69	21.5	9.5	1.7
	BWR	0.26	55	29.5	12.0	3.9
25000	PWR	0.85	63	24	11.2	2.7
	BWR	0.32	51	32	13.6	5.6

目前正在开发的快中子增殖堆，是未来生产钚的重要来源。这种反应堆生产出的钚比消耗的要多。快中子增殖堆的堆芯燃料约含有20%的^{239}Pu，堆芯外装有^{238}U组成的增殖层。过剩中子被在轴向和径向排列的^{238}U增殖层所俘获。堆芯的钚含量基本上不随时间而变化。由^{238}U俘获中子而生产出的钚积累在增殖层中。由于经济上的考虑，燃料和增殖层大约每3年要卸料一次，这段时间内轴向和径向增殖层中钚的含量分别约为2%和4%。表4为一个典型的快中子增殖堆运行3年后，卸出的堆芯和增殖层中钚同位素的组成。一个燃料循环中，将钚量增加一倍所需的时间一般为10～15年。

目前，^{238}Pu是用中子轰击^{237}Np而获得的。用这种方法已经生产出千克量级的^{238}Pu。用离子交换法将^{238}Pu从靶材料镎中分离出来[12~15]。由此生产出的钚含有约80%的^{238}Pu、16.5%的^{239}Pu、2.5%的^{240}Pu、0.8%的^{241}Pu

和0.08%的^{242}Pu(均为重量百分数)。这种同位素混合物的α衰变比功率高达450kW/g[427Btu/(g·s)],而核武器级的钚仅为2kW/g[1.9Btu/(g·s)][16]。

表4　一个液态钠冷快中子增殖堆运行3年后堆芯和增殖层中钚同位素的组成

Pu同位素	含量,%		
	堆芯	径向增殖层	轴向增殖层
^{239}Pu	61	96.3	98.2
^{240}Pu	33	3.5	1.8
^{241}Pu	4.7	0.18	0.02
^{242}Pu	1.2	0.004	

1.2.　物理性质

元素钚共有7种同素异形体，在常压下有6种同素异形体，即α、β、γ、δ、δ′ 和ε-相，还有一种高压下(330℃，60kPa以上)的同素异形体，即高压相-ξ。6种常压下的同素异形体的晶体结构列于表5。α、β和γ-钚呈半金属性质，只有δ、δ′ 和ε-钚具有典型的金属结构。α-钚的Pu—Pu间距为0.257～0.364nm，γ-钚的Pu—Pu间距为0.3026～0.3288nm，而δ、δ′ 和ε-钚的Pu—Pu间距为0.31～0.33nm。

表5　钚的晶体结构数据

同素异形体	基准温度℃	晶格空间群	单元晶胞尺寸,nm	单元晶胞原子数	原子半径nm
α	21	简单单斜 ($P2_1/m$)	$a=0.61835\pm0.00005$ $b=0.48244\pm0.00005$ $c=1.0973\pm0.0001$ $\beta=101.81\pm0.02°$	16	0.158
β	190	体心单斜 ($I2/m$)	$a=0.9284\pm0.0003$ $b=1.0963\pm0.0004$ $c=0.7859\pm0.0003$ $\beta=92.13\pm0.03°$	34	0.160
γ	235	面心正交 ($Fddd$)	$a=0.31587\pm0.00004$ $b=0.57682\pm0.00004$ $c=1.0162\pm0.0002$	8	0.1601
δ	320	面心立方 ($Fm3m$)	$a=0.46371\pm0.00004$	4	0.1640
δ′	465	体心四方 ($I4/mmm$)	$a=3.327\pm0.0003$ $c=4.482\pm0.0007$	2	0.1638
ε	490	体心立方 ($Im3m$)	$a=3.6361\pm0.00004$	2	0.1622

由于钚是以7种同素异形体存在，所以金属钚的物性是很复杂的。钚的大多数物性随温度变化很大。文献[17]详细评述了钚的物性。

(1)相图和相变　图2为钚的相图[18]。表6列出了不同研究者报道的相变温度[19~21]。考虑到引起误差的一些因素，诸如因导热性差引起的自热、转换动力学慢以及样品纯度不同等，可以看出，这些结果还是基本符合的。液态钚的正常沸点为3540K。

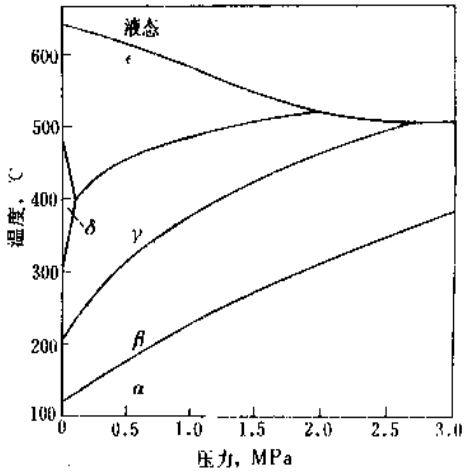


图2　钚的相图

表6　1atm下钚的相变温度

相变	相变温度,℃			
	美国	英国	法国	苏联
α→β	122	126	125	122
β→γ	205	209	213	211
γ→δ	318	316	314	315
δ→δ′	452	456	464	440
δ′→ε	476	484	490	460
ε→液体	639.5	641		635

注：1atm=1.013×10⁵Pa。

表7　钚的密度

同素异形体	密度(计算值),g/cm³
α	19.816
β	17.70
γ	17.14
δ	15.92
δ′	16.00
ε	16.51

(2) 密度和膨胀系数 表7列出了α、β、γ、δ、δ′和ε相钚的密度。液态钚在664～788℃温度范围内的密度ρ可表示为：

$$\rho=(17.63-1.52\times10^{-3}t)\pm0.04$$

式中 ρ——密度，g/cm³；

t——摄氏温度，℃。

图3和图4是钚的典型热膨胀曲线。α-Pu的线性膨胀系数很高，这在金属中是少有的，而δ-Pu和δ′-Pu的线性膨胀系数是负值。α-Pu到β-Pu相变时的体积变化很大，这种变化程度在所有的金属中仅次于锡。

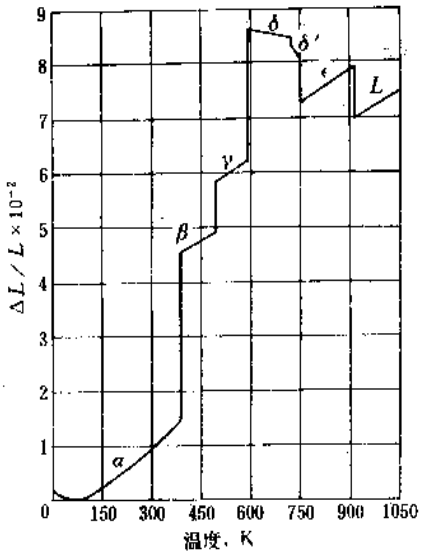


图3 钚的典型热膨胀曲线

L—长度

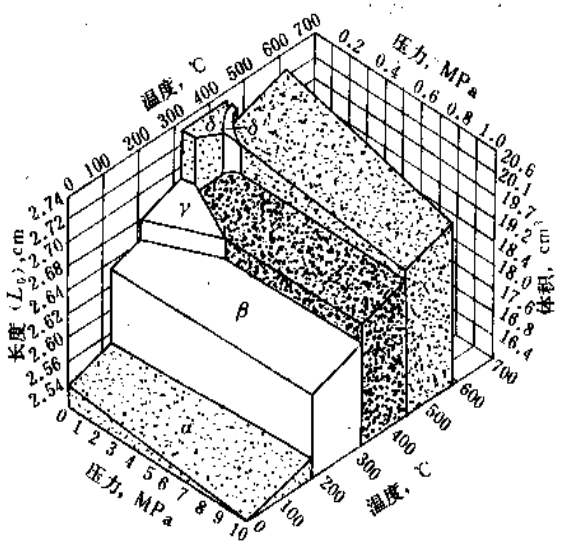


图4 钚的压力-体积-温度关系图

(3) 热力学性质 钚的主要热力学性质列于表8。

表8 钚的热力学性质

性 质	数 值
定压摩尔热容 Cp，J/(mol·K)	
α-Pu(298～395K)	$37.610-73.802\times10^{-3}T$ $+193.93\times10^{-6}T^2$
β-Pu(395～480K)	$25.288+21.76\times10^{-3}T$
γ-Pu(480～588K)	$21.614+28.24\times10^{-3}T$
δ-Pu(588～730K)	37.15
δ′-Pu(730～752K)	35.6
ε-Pu(752～913K)	34.43
液态 Pu(913～4000K)	42.3
相变热，J/mol	
α→β (395K)	3370±40
β→γ (478K)	586±80
γ→δ (591K)	544±60
δ→δ′ (725K)	84±40
δ′→ε(749K)	1767±40
ε→液态(913K)	2800±100
液态—气态(气化热)	$(345.2\pm0.4)\times10^3$
α-Pu 的摩尔熵(298K)	
J/(mol·K)	56.15±0.4
气化摩尔熵(298K)	
kJ/(mol·K)	121.8
气化自由能，J/mol	
Pu(c)→Pu(g)(298～913K)	338151～102.22T
Pu(c)→Pu(g)(913～4000K)	331498～91.71T

注：表中的T为热力学温度K。

(4) 力学性质 表9和表10列出了钚的力学性质。

表9 室温下α-Pu的力学性质

性 质	数 值
极限抗拉强度，MPa	306～376
抗压强度，MPa	862～1070
屈服强度，MPa	200～316
比例极限，MPa	140～170
抗剪强度，MPa	240～310
冲击强度，J①	2.0～2.7
维氏硬度，MPa	2648(负载25g)

① 3.44～4.9m/s速度下的6.8kg锤击。

(5) 电、磁性质 表11列出了钚的电阻率[22]。Comstock[23]测得的钚的磁化率示于图5。不同的钚同素异形体的磁化率与温度的关系是类似的。

表 10　钚在不同温度下的弹性常数

同素异形体	温度，℃	杨氏模量 Pa×10¹⁰	切变模量 Pa×10¹⁰
α	21.5	8.75	3.45
	60	8.34	3.32
	100	7.91	3.14
β	150	3.97	1.42
	190	3.76	1.35
γ	230	3.57	1.33
	270	3.18	1.24
	310	2.86	1.21

表 11　钚的电阻率

同素异形体	温度，K	电阻率 ρ，μΩ·cm
α	26	64.8
	50	128.0
	100	156.9
	150	153.5
	273	146.45
β	420	108.5
γ	505	107.8
δ	625	100.4
δ'	735	102.1
ε	774	110.6

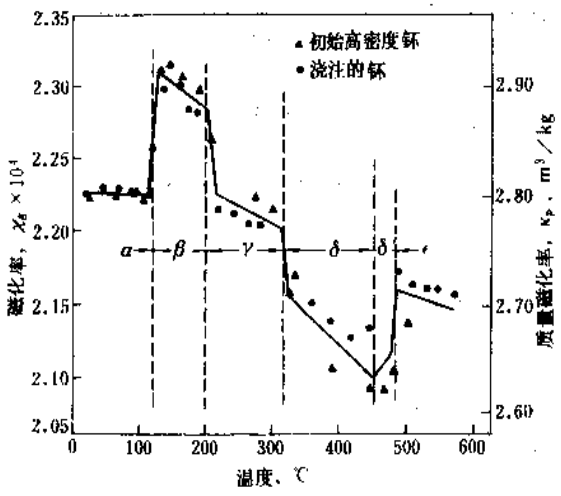


图 5　磁化率与温度的函数关系

(6) 其它物性　α 相和 β 相^{242}Pu 的热导率分别为 8.4 和 15.5W/(m·K)[即 0.020 和 0.037cal/(s·cm·℃)][24]。液态钚的表面张力为 437～475mN/m (dyn/cm)[26]。用振荡杯法测定了 645～950℃下熔融的钚的粘度[28]，粘度 η 与温度 T 的关系由下式给出：

$$\eta=\frac{0.672}{T}+0.037$$

式中　$T=K\times10^{-3}$；

η——粘度，mPa·s。

在熔点时，η=6.0mPa·s(cP)。温度范围为 1210～1620K 下，液态钚的蒸气压 p 与绝对温度 T 关系如下：

$$\lg p=\frac{17120}{T}+6.5976$$

式中　p——蒸气压，kPa。

钚的绝对温差电势列于表 12。

表 12　钚的绝对温差电势

同素异形体	温度，℃	温差电势 dE/dt，μV/℃
α	27	15.51
β	127	10.00
γ	227	9.20
δ	327	3.72
δ'	452	2.32
ε	527	4.24

(7) 放射性自热　所有钚的同位素都由于具有 α 放射性而自发地放出热量。金属^{239}Pu 的自热比功率为 (1.924±0.19)kW/g[1.824±0.18Btu/(s·g)][11]。金属^{238}Pu 的比功率为 456kW/g[432Btu/(s·g)][27]。金属^{238}Pu由于放射性自热，足以使样品达到灼烧的程度。

1.3.　化学性质

(1) 电子结构　钚是锕系元素的第 5 个成员，其电子结构为：

$$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^65d^{10}5f^{5\sim6}6s^26p^66d^{0\sim1}7s^2$$

因此，钚原子的第 1～4 能级的电子轨道是全充满的。在第 5 能级，只有 s、p 和 d 轨道是充满的，而 f 轨道有 5 个或 6 个电子。6s、6p 和 7s 轨道是充满的，而 6d 轨道可以是 0 或 1 个电子。

(2) 金属活性　钚是一种活泼的金属，因此，制备金属钚必须采用熔盐电解法，或用活泼金属如锂、钙或钡还原其卤化物的方法。

钚是一种类似于铁或镍的银白色金属。金属钚在空气中的氧化速度与相对湿度有关。钚在干空气中氧化很慢，水蒸气会加速其氧化。实验测得，90℃下空气中 α-Pu

的氧化速度在相对湿度0.2%时为0.004mg/(cm²·h)；相对湿度2%时增加到0.08mg/(cm²·h)；相对湿度高于2%，直到相对湿度约为80%时，氧化速度大体保持不变。即使在惰性气氛(例如氩气)下，若有水蒸气存在的话，钚也会迅速地被腐蚀。光亮的金属表面在通常的空气气氛中会迅速变暗，随着表面的氧化，金属变为青铜色，进一步氧化则变为烤蓝色，最后由于形成疏松的氧化层，金属呈暗黑色或绿色。

钚在中等温度或高温下与所有普通的气体均可发生反应。钚与氧反应生成氧化物；与氢生成氢化物；与卤素及卤化氢生成卤化物；与氮或氮生成氮化物；与一氧化碳生成碳化物；与二氧化碳生成碳化物和氧化物；与硫族元素生成硫族化物。

金属钚易溶于浓HCl、H_3PO_4、HI或$HClO_4$中。硝酸在金属钚上生成一种氧化物保护膜，加入微量(约0.05mol/L)的HF可以去掉这种膜。因此，在回收钚切屑时，一般是将其溶于HNO_3-HF混合物中。钚不易溶于H_2SO_4，因为在金属表面上会发生钝化作用。水与钚的反应比钚在HCl、HI或$HClO_4$中的反应速度慢。表13给出了钚与各种酸的反应情况。金属钚与碱不发生反应。

表13　金属钚与水和酸的反应

水和酸	浓度	反应
H_2O	纯	慢反应
HCl,HI,HBr	所有浓度	迅速溶解
$HClO_4$	浓	迅速溶解
H_2SO_4	浓	不反应
	稀	慢反应
CH_3COOH	浓	不反应
	稀	慢反应
HNO_3	所有浓度	不反应
H_3PO_4	85%	溶解
CCl_3COOH	浓	溶解
NH_2SO_3H	稀	迅速反应

在800℃下，钚与氯化锌反应生成$PuCl_3$[13569-62-5]和锌，可以用烧结玻璃滤器将锌过滤掉。用NaCl-$ZnCl_2$熔盐(NaCl含量为10～40%)可以进行钚的非水熔解。

对有机溶剂，钚与四氯化碳反应活泼，而与1,1,1-三氯乙烷、过氯乙烯、1,1,2-三氯乙烯、氯仿、甲醇反应并不活泼。

钚能与许多金属(如铀、镅、铈、铝等)形成合金，其中由δ-Pu形成的合金在室温下是稳定的。

Bowersox和Leary[24]测定了大多数金属在熔融钚中的熔解度，在850℃下，一些元素在液态钚中的熔解度列于表14。

表14　一些元素在液态钚中的熔解度

元素	C	V	Cr	Zr	Nd	Mo	Tm	Ta	W	Re
熔解度%(重量)	2.7	2.3	4.4	8.0	2.1	3.1	5.0	0.2	0.017	2.8

(3) 水溶液化学　钚的水溶液化学是很复杂的，因为钚有5种价态，Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ价的钚在水溶液和酸溶液中都是稳定的，而Ⅶ价的钚在碱溶液中是稳定的。5种价态的钚分别以水合的Pu^{3+}、Pu^{4+}、PuO_2^+、PuO_2^{2+}和PuO_5^{3-}形式存在于水溶液中。由于Ⅲ～Ⅵ价相邻的价态之间的生成电位E_f约为1V，所以这4种价态可以共存于同一溶液中，形成热力学稳定体系，这是钚的一个很重要的性质，也只有钚才具有这种性质。在1mol/L $HClO_4$中，25℃下的生成电位如下[29]：

$$Pu^{3+}+H^+\longrightarrow Pu^{4+}+\frac{1}{2}H_2 \qquad E_f=-0.9819V$$

$$Pu^{4+}+2H_2O\longrightarrow PuO_2^++3H^++\frac{1}{2}H_2 \qquad E_f=-1.1702V$$

$$PuO_2^++H^+\longrightarrow PuO_2^{2+}+\frac{1}{2}H_2 \qquad E_f=-0.9164V$$

$$Pu^{3+}+2H_2O\longrightarrow PuO_2^{2+}+H^++\frac{3}{2}H_2 \qquad E_f=-1.0228V$$

钚在水溶液中最稳定的价态是Ⅳ价，而Ⅴ价钚的稳定性最差，它只存在于一个有限的pH值范围内。钚的各种氧化还原电位在已知元素氧化还原电位表中的位置见图6。

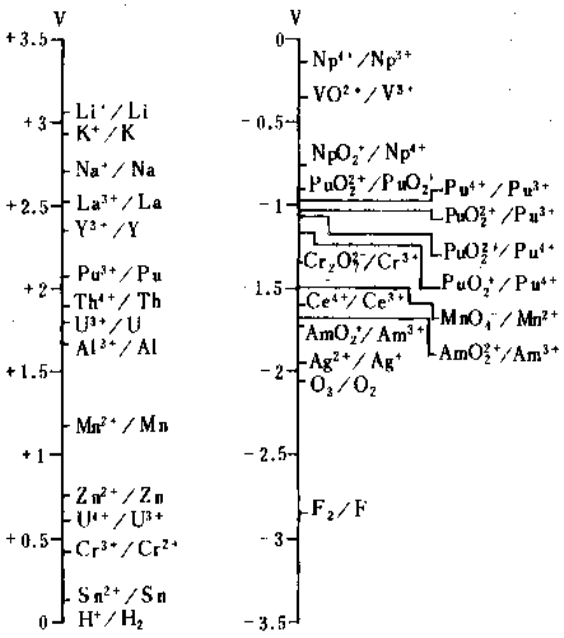


图6　钚的氧化还原电位的位置

表 15　水溶液中的钚离子

价态	离子型式	颜色	生成热(298K) J/mol	摩尔熵 (298K) J/(mol·K)	简易制备方法
Ⅲ	Pu^{3+}	蓝	-5.82×10^5	-186.7	①将金属钚溶于盐酸中 ②用 I^-($NaHSO_4$)还原 Pu(Ⅳ) ③用 H_2/Pt 在 40～60℃时还原 Pu(Ⅳ)
Ⅳ	Pu^{4+}	黄绿	-5.27×10^6	-364.3	①室温时用 $NaNO_2$ 或 $KBrO_3$ 氧化 Pu(Ⅲ) ②电解氧化 Pu(Ⅲ)
Ⅴ	PuO_2^+	粉红或红紫	-8.79×10^5	-79.5	①用化学计量的 I^-在 pH=3 时还原 Pu(Ⅵ),用 CCl_4 萃取 I_2
Ⅵ	PuO_2^{2+}	黄绿	-7.16×10^5	-54.4	①将 Pu 的 $HClO_4$ 溶液蒸发 ②用 AgO 氧化 Pu(Ⅳ) (上两法在氧化前需要除去含有的 SO_4^{2-}和 PO_4^{3-}离子)
Ⅶ	PuO_5^{3-}	蓝绿 (pH>7)			①用 $K_2S_2O_8$ 或臭氧在 pH>7 时氧化 Pu(Ⅵ) ②将高温下制成的 Li_5PuO_6 溶于氢氧化锂或水中

Pu 离子的吸收光谱在 400～1100nm 波长范围内有尖锐的谱带，可以根据这些谱带来确定其价态。因此，有可能定量测定钚的氧化-还原平衡线和动力学。

表 15 列出了水溶液中钚离子的基本特征及其制备方法。

在钚的水溶液化学中，水解是最重要的反应之一。各种价态的钚的氢氧化物都是难溶的。Pu(Ⅲ)在 pH 值约为 7 时水解。Pu(Ⅲ)在强碱性溶液中沉淀为 $Pu(OH)_3$，但很快就被空气氧化，形成 $Pu(OH)_4$[14014-51-8]或水合 PuO_2。Pu(Ⅳ)水解的最终产物是 $Pu(OH)_4$。当不存在络合剂时，0.001mol/L Pu(Ⅳ)溶液在 pH 为 2 时开始沉淀出 $Pu(OH)_4$。25℃时，在离子强度为 1 的高氯酸溶液中得到的水解商$[Pu(OH)^{3+}][H^+]/[Pu^{4+}]$为 3.1×10^{-2}。因此，在 1mol/L 的酸度下，有 23.6%(重量)的钚发生水解。Pu(Ⅴ)的水解很弱，在 pH 约为 9 时开始水解，其水解产物为 $PuO_2(OH)$。Pu(Ⅵ)水解生成 $PuO_2(OH)_2$，水解的详情尚不清楚。

4 种价态的钚的氢氧化物的溶度积 S 按下列顺序增加：

$$Pu(OH)_4(S\approx10^{-56})< PuO_2(OH)_2(S\approx10^{-23})< Pu(OH)_3(S\approx10^{-20})< PuO_2(OH)(S\approx10^{-16})$$

Pu(Ⅳ)可以不可逆地生成高分子量的聚合体，这是 Pu(Ⅳ)的一个重要特性。这种聚合体呈亮绿色，在低酸度下迅速生成，只有在激烈的条件下才会发生解聚。用溶胶-凝胶法制备 PuO_2 陶瓷体时利用了这种性质[30]。

Pu(Ⅳ)和 Pu(Ⅴ)是不稳定的，容易发生歧化反应。Pu(Ⅳ)的歧化反应为：

$$3Pu^{4+}+2H_2O \rightleftharpoons 2Pu^{3+}+PuO_2^{2+}+4H^+$$

Pu(Ⅳ)歧化反应的平衡常数在 1.0mol/L $HClO_4$ 中为 9×10^{-3}，在 1.0mol/L HNO_3 中为 4×10^{-7}。在低温、高酸度或加入络合剂，可以使 Pu(Ⅳ)在溶液中保持稳定。Pu(Ⅴ)在中等浓度的酸溶液中按下列反应歧化：

$$2PuO_2^+ + 4H^+ \rightleftharpoons Pu^{4+} + PuO_2^{2+} + 2H_2O$$

PuO_2^+的歧化反应是慢过程。在 pH>6 时，PuO_2^+发生下列歧化反应：

$$2PuO_2^+ + 2H_2O \longrightarrow PuO_2^{2+} + Pu(OH)_4$$
$$2PuO_2^+ + 3H_2O \longrightarrow PuO_2(OH)^+ + Pu(OH)_4 + H^+$$

钚的络合能力比铀强。各种价态的钚生成络离子的能力为：

$$Pu(Ⅳ) > Pu(Ⅵ) \gg Pu(Ⅲ) > Pu(Ⅴ)$$

因此，Pu(Ⅲ)生成络离子的能力很弱。但是，它可与氟离子、氯离子、硝酸根、硫酸根、碳酸根、草酸根、柠檬酸根和乙二胺四乙酸生成弱的阳离子和阴离子络合物。Pu(Ⅳ)可与无机和有机阴离子生成一系列络合物。它可以生成带不同电荷的阳离子、非离子化合物和带不同电荷的阴离子。例如，在 HCl 中，Pu(Ⅳ)与 Cl^-生成下列络离子：

$$Pu^{4+} + Cl^- \longrightarrow PuCl^{3+}$$
$$PuCl^{3+} + Cl^- \longrightarrow PuCl_2^{2+}$$
$$PuCl_2^{2+} + Cl^- \longrightarrow PuCl_3^+$$
$$PuCl_3^+ + Cl^- \longrightarrow PuCl_4$$
$$PuCl_4 + Cl^- \longrightarrow PuCl_5^-$$
$$PuCl_5^- + Cl \longrightarrow PuCl_6^{2-}$$

Pu(Ⅵ)生成络离子的能力类似于 Pu(Ⅳ)。各种价态的钚形成络合物的能力有很大差别，这种性质广泛用于钚的分离纯化。文献[31]和[32]详细叙述了各种价态钚的络合反应。

1.4. 提取——辐照核燃料后处理

辐照核燃料后处理的主要目的是将强放射性的裂变产物从铀和钚中除去，再将钚与铀分离开来，并进行钚的净化，从而实现钚的提取。

第二次世界大战期间，在美国建造了第一批大型反应堆，其任务是生产核武器用的^{239}Pu。1943年，曾提出了几种从铀和裂变产物中分离含量相当低的钚的方法，并选定了沉淀法。1944年下半年，在美国的Hanford曾经大规模地使用了磷酸铋沉淀过程。

与此同时，还研究了挥发法、吸附法和溶剂萃取法。第二次世界大战结束后，溶剂萃取法的研究取得了重大进展。第一个溶剂萃取流程是在美国Argonne国立实验室研究成功的，称为Redox过程。1948～1949年，美国Oak Ridge国立实验室进行了该流程的中间试验，1952年10月在Hanford开始大规模运行。

1948～1950年，在Redox过程还处于研究阶段的时候，就已经开始了一种改进的溶剂萃取法的实验室研究。这个新方法称为Purex过程。美国Knolls原子动力实验室和Oak Ridge国立实验室都研究了Purex过程，并于1950～1952年在Oak Ridge国立实验室进行了中间实验。这个新流程1954年11月在美国南卡罗来纳（South Carolina）州的萨凡纳河（Savannah river）厂、1956年1月在Hanford厂先后投入运行。1955年第一届日内瓦会议上，集中报道了关于Purex过程的研究和应用情况[33]。

法国原子能委员会研究了一种与Purex过程相似的流程，用于Marcoule钚分离厂。英国的Windscale厂目前也采用Purex过程。苏联、印度、德国和日本的后处理厂也都采用这种方法[34]。

除了溶剂萃取法之外，还研究了离子交换法、干法处理和电解法，但溶剂萃取法一直占主导地位，Purex过程是唯一大规模应用的、成熟的核燃料后处理方法。

中国的核燃料后处理研究，于1956年从沉淀法起步，在科研基础上，1964年改用溶剂萃取法工艺。1966年，在原子能研究所（现名中国原子能科学研究院）和清华大学完成了Purex工艺热实验，并在清华大学和第二机械工业部设计院完成了中间工厂规模的冷试验。1968年建成了后处理中间试验工厂。1970年4月，生产堆核燃料后处理厂正式投入运行。此后，科研人员又为动力堆燃料后处理进行了大量的研究开发和设计准备工作[9]。

1.4.1. 溶剂萃取法

处理辐照核燃料的典型的溶剂萃取过程是，先将燃料转化为硝酸水溶液，再用适当的溶剂进行萃取分离，然后用吸附或离子交换作最终净化处理。溶剂萃取的首端处理包括机械解体和硝酸溶解，通常还包括化学预处理或浓度调节。

从反应堆中卸出的辐照的铀元件至少要冷却150d，以使^{239}Np衰变成^{239}Pu，并使短半衰期的裂变产物大部分衰变掉。Flagg[35]完整地介绍了与处理这些元件有关的技术，诸如运输、贮存、冷却、去壳、溶解、以及铀燃料元件的制备。

钚的纯化过程主要就是从含有强放射性裂变产物的大量铀中分离出少量的钚。钚的产率或回收率必须高，而且要求相当高的核纯度，即裂变产物和轻元素如锂、铍或硼的含量必须相当低。所需的纯度取决于钚的用途。要求收率高是由于金属价格昂贵，而且安全防护规定的排放浓度非常低。

溶剂萃取法采用的有机相是一种以惰性稀释剂稀释的或纯的有机试剂。水相为含有铀、钚和裂变产物的硝酸水溶液。水相和有机相基本上是不互溶的。使两相互相接触，将条件调节到使钚和铀萃入有机相，然后分别将钚与铀反萃到水相。由于溶剂萃取可以容易地进行连续逆流操作，所以用简单的设备就可以获得很高的分离和净化系数。溶剂萃取法的主体设备有混合澄清槽、脉冲筛板柱和离心萃取器。

许多有机试剂已经成功地用在钚的分离过程中，主要有磷酸三丁酯（TBP）、甲基异丁基酮（MIBK）、噻吩甲酰三氟丙酮（TTA）、醚类（如乙醚，二丁醚，四甘醇二丁醚）、三月桂胺（TLA）、三辛胺（TOA）、磷酸二丁酯（DBP）、二（2-乙基己基）磷酸己酯（HDEHP）等。这些试剂以TBP用得最为广泛。

Purex过程使用一种组成为溶于煤油型稀释剂中的30%(体积)TBP的有机相。由于UO_2^{2+}和Pu(Ⅳ)的硝酸盐较易被萃取，而Pu(Ⅲ)和大多数裂变产物的硝酸盐相对不被萃取，从而实现了铀与钚的分离和净化。$Pu(NO_3)_4$和$UO_2(NO_3)_2$通过生成萃合物$Pu(NO_3)_4 \cdot 2TBP$和$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$而被萃入有机相，这一步骤叫做共去污。用氨基磺亚铁、肼或羟胺处理，将钚还原成Pu(Ⅲ)，并转入水相；而铀保留在有机相中，这一步是钚、铀分离。通过将Pu(Ⅲ)氧化成Pu(Ⅳ)，并用TBP再萃取而达到进一步净化。将钚转化为水相产品。将经过钚、铀分离保留在有机相中的铀反萃至水相，而后再用TBP将铀萃入有机相，从而达到铀的进一步净化，最后将铀转化为水相产品。从Purex过程中回收的钚约为99.9%(重量)。去污系数约为10^6～10^8。文献[34]～[39]给出了该过程的细节。纯化钚Purex过程的示意图见图7。

用氨基磺酸亚铁还原钚的缺点是向体系中引入了新的化学试剂。为了克服这一缺点，开发了用铀（Ⅳ）作还原剂的方法，但铀（Ⅳ）的制备复杂，且消耗量过大（为化学计量的10倍以上），这就增大了铀回收过程的处理量，并使铀产品中的同位素^{235}U被稀释。60年代末，美

国和联邦德国开发了 Purex 过程的电化学还原法，它以铂或镀铂的钛作阳极，不锈钢或钛（设备本身）作阴极，用电解的方法来还原钚。这种方法具有不引入化学试剂，使中放废液的体积减小，节省了设备费用及试剂费用，可以直接控制操作过程，且比化学还原法更安全等一系列优点，从而成为实现铀钚分离的先进方法。目前电化学还原法尚处于中间试验阶段[40~42]。中国也在开展这方面的研究工作。

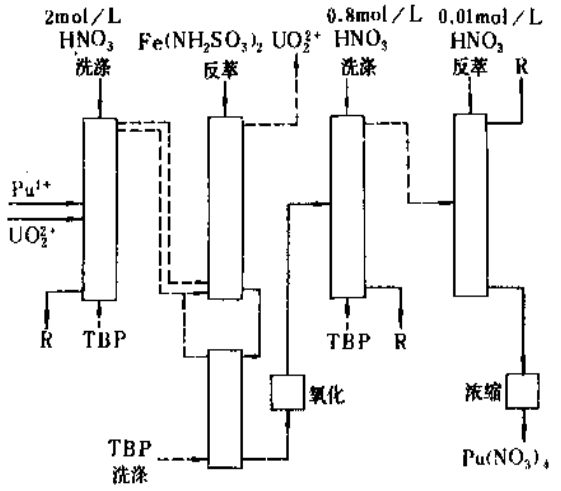


图7　Purex 过程的示意图

虚线为有机相物流；R 为废液

净化的钚通常是以浓硝酸盐溶液的形式存在，它转化成无水 PuF_3 或 PuF_4，进一步制备成金属钚。硝酸盐溶液需足够纯，以便在没有 β 或 γ 屏蔽的手套箱中进行处理。首先将钚沉淀为 Pu(Ⅳ)的过氧化物、Pu(Ⅲ)的草酸盐、Pu(Ⅳ)的草酸盐或 Pu(Ⅲ)的氟化物；再将这些沉淀转化为 PuF_3 或 PuF_4。采用哪种沉淀过程是由许多因素决定的，诸如所要求的产品纯度、安全考虑、回收废物的容易程度以及所需的处理设备等。一般由过氧化物沉淀得到的产品最纯，因此是优先考虑的路线[27,43]。用 $HF-O_2$ 气体将过氧化物沉淀转化为 PuF_4，或用 $HF-H_2$ 气体转化为 PuF_3[44~46]，然后用钙将 PuF_4 或 PuF_3 还原成金属[46,47]。虽然这两种氟化物的反应都是放热的，但还需加入碘化物以提供附加的热量。文献［48］叙述了过程的热力学。用这一方法生产的钚金属的纯度约为 99.87%(重量)。用电冶炼法精炼钚合金或粗金属可以生产出纯度大于 99.99%(重量)的金属[48,49]。电冶炼法以含有 $PuCl_3$、PuF_3 或 PuF_4 的 NaCl-KCl 作电解质，温度为 740℃，该过程通常是在一个装有 4kg 钚的间歇装置中进行的[48,50]。

钚返回动力堆中使用时，常需做成 UO_2-PuO_2 混合氧化物（MOX）元件，最成功的是联邦德国慕尼黑大学的 Weigel 提出的 AUPUC 法，该方法是将钚氧化成 PuO_2^{2+}，与 UO_2^{2+} 以碳酸铀酰铵共沉淀，灼烧成 UO_2-PuO_2 混合氧化物[51]。

Redox 过程中使用甲基异丁基酮（异己酮）作溶剂，$Al(NO_3)_3$ 作盐析剂，重铬酸盐作氧化剂。该过程基本上达到了 Purex 过程同样的净化[52]。但甲基异丁基酮的主要缺点是易燃，并在水中有较大的溶解度，此外，由于 $Al(NO_3)_3$ 进入高放废物中，造成废物处理的困难，因而 Redox 过程已被放弃。尽管如此，这一过程在后处理工业中还是起了重要作用的。文献［35］对 Redox 过程和其它甲基异丁基酮过程进行了述评。

1.4.2.　沉淀法

沉淀法是以磷酸铋的沉淀载带钚为基础。这种方法是使钚预先还原后，与磷酸铋一起沉淀，经溶解和氧化后，再用磷酸铋作载体进行沉淀，此时钚留在溶液中，铀和裂变产物则沉淀下来。而后再将钚还原，并用磷酸铋沉淀下来。经多次重复后，用氟化镧共沉淀法最后分离钚和氟化镧。Seaborg[10]详尽地介绍了这一过程。

磷酸铋过程是从铀和裂变产物中分离钚首次成功的生产方法。因为沉淀法最容易从实验室规模过渡到生产规模，其操作仅仅是化学工作者们很熟悉的沉淀和溶解，设备也很简单，因而简化了设计、制造和操作。但它存在着不能回收铀、不宜连续操作和遥控、废液量大、需要昂贵的体积庞大的贮藏设备、要处理大量高放废液等严重缺点，目前沉淀法早已被溶剂萃取法所取代。

1.4.3.　离子交换法

曾经进行过各种基于离子交换法的核燃料后处理全过程实验研究，但因离子交换树脂的辐照稳定性差，以及因辐照分解而产生的大量气体所造成的分离上的困难，致使这一方法并没有实用价值。但对于部分过程来说，例如对经过溶剂萃取法分离了主要裂变产物后的铀和钚进行纯化，却能顺利地应用离子交换法[53]。

1.4.4.　高温化学过程

快中子增殖堆是未来钚的重要来源。用高温化学过程从这些燃料中回收并纯化钚可能是最经济的。高温化学过程是使用辐照稳定性强的无机材料进行处理的非水过程。处理介质通常由熔盐和熔融金属组成。这一过程适用于冷却时间短、高燃耗的陶瓷燃料和金属燃料。这种方法可以省去水法过程最后还原成金属的工序，而且分离得到的裂变产物十分密实，贮存费用较为便宜。

分离钚的高温化学过程主要有蒸馏、熔盐萃取和熔融金属萃取三种方法。例如，在 1500～1800℃下，用真空蒸馏法可以从熔融的铀中将钚分离出来，其收率可达 99%。用熔融的氯化锰萃取液态金属燃料，可以将钚萃

入盐相，收率为90%。

高温化学过程由于不仅是在高温下，而且多半是应用强腐蚀性的熔盐或气体进行操作，因而要求解决严重的腐蚀问题，并且要求在与空气隔绝或真空状态下操作，因而对材料和设备的要求很高[53]。

高温化学过程迄今应用还很有限，但在美国阿贡国立实验室以及其它一些研究单位正在大力开展这些过程的实验研究和开发。

1.5. 分析方法[54]

由于钚是十分重要的元素，所以对于钚的分析方法研究得很多。向溶液中加入氧化剂、还原剂或络合剂，可以使钚稳定地保持在Ⅲ～Ⅳ价中的任何一种价态。

(1) 重量法　钚能从含有Pu(Ⅲ)或Pu(Ⅳ)的溶液中以氢氧化物、过氧化物、草酸盐或8-羟基喹啉盐沉淀出来，然后在空气中于1200℃左右灼烧至恒重，制得化学计量的PuO_2，并可作为称重形式。只有对不含能共沉淀的阳离子的溶液，才能用这种测定方法。不能从价态更高的钚溶液中定量地将钚沉淀下来。以PuO_2的形式测定钚是既比较快又非常准确的，但灼烧过的PuO_2很难溶解。现在已很少使用重量法测定钚。

(2) 氧化还原法　当分析的样品至少含10～100mg钚时，用氧化还原法较好。在钚的氧化还原滴定中最常用Pu(Ⅲ)/Pu(Ⅳ)或Pu(Ⅵ)/Pu(Ⅳ)的转变。在1mol/L硝酸或高氯酸中，用AgO能将钚氧化到Ⅵ价，在浓的高氯酸中蒸发也能将钚氧化到Ⅵ价。然后，用过量的Fe(Ⅱ)将钚还原到Pu(Ⅳ)。最后用Ce(Ⅳ)以电位法、安培滴定法或目视终点法反滴定过量的Fe(Ⅱ)。当用Pu(Ⅲ)/Pu(Ⅳ)的反应时，以Cr(Ⅱ)、Ti(Ⅲ)、锌汞齐或银还原器在稀盐酸或稀高氯酸中将钚还原到Pu(Ⅲ)，然后再用硫酸铈或重铬酸钾氧化Pu(Ⅲ)。氧化还原法是测定钚的最准确的方法。

(3) 络合滴定法　Pu(Ⅲ)和Pu(Ⅳ)与EDTA生成很稳定的1∶1络合物，因此，可以进行络合滴定。Pu(Ⅲ)在pH值2.5～3.5下生成稳定的络合物，而Pu(Ⅳ)则在pH值4～5下生成稳定的络合物。用反滴定法则较好。反滴定法就是加入过量的EDTA，而后用$ZnCl_2$或$Th(NO_3)_4$溶液反滴定过量的EDTA。前者用水杨酸作指示剂，后者用茜素S(Alizarin S)作指示剂。在0.1～0.15mol/L硝酸或盐酸溶液中，可以用EDTA直接滴定Pu(Ⅳ)，这时以偶氮胂(I)或二甲酚橙作指示剂，在大量铀存在时也能测定。

(4) 分光光度法　各个价态的钚在稀矿物酸溶液中的吸收光谱都有特征的吸收峰。表16列出了一些在分析上具有重要性的吸收峰。在有其它价态钚存在的情况下，可根据这些吸收峰来确定某种价态的钚。由于4种价态的钚可以共存于同一种溶液中，所以这种性质是很重要的。从原则上说，通过测定表16中所列的任何一个峰的吸收率，都可进行溶液中总钚的测定，先决条件是定量地将钚调节到所需价态，然后使其稳定在此种价态。这类分光光度法的主要缺点是摩尔消光系数太低，因此需用的钚量较大(10～50mg)。采用使钚形成颜色很深的有机络合物的方法，可以大大提高分析的灵敏度。最适用的有机试剂有(邻萘酚)-5,8-二磺酸和1,4-(邻胂羧苯偶氮基)-2,3-萘酚-5,8-二磺酸。

表16　各种价态钚的光谱吸收峰

价　态	波　长 nm	摩尔吸收率
Pu(Ⅲ)(0.1mol/$LHClO_4$)	603	35.40
	560	36.10
Pu(Ⅳ)(0.5mol/L HCl)	700	10.88
	470	49.60
Pu(Ⅴ)(0.5mol/L HCl)	569	17.10
Pu(Ⅵ)(0.1mol/L HCl)	953	19.90
	833	~300.00

(5) 电位法　钚的电位滴定在原理上与经典的氧化还原法相同。基于Pu(Ⅲ)/Pu(Ⅳ)对的电位法是首先用Ti(Ⅲ)、Cr(Ⅱ)、锌汞齐或金属银将钚还原成Ⅲ价，然后将Pu(Ⅲ)在硫酸溶液中用硫酸铈或重铬酸钾氧化成Pu(Ⅳ)，以铂电极或金-铂电极来确定终点。用这种方法测定1～10mg的钚，精确度为0.05～0.20%。该方法的主要缺点是铁有干扰。用基于Pu(Ⅵ)/Pu(Ⅳ)对的电位法可以避免铁的干扰。这种方法是先用高氯酸蒸发或用氧化银将钚氧化到Ⅵ价，然后加入稍过量的标准亚铁溶液，将Pu(Ⅵ)还原到Pu(Ⅳ)，过量的试剂用在1mol/L硫酸中的硫酸铈(Ⅳ)滴定到电位终点。滴定可自动进行，精确度达0.05%或更高。

(6) 电流法　钚的电流滴定法是基于Pu(Ⅵ)/Pu(Ⅳ)对，用氧化银将钚氧化到Ⅵ价，然后破坏掉过剩的氧化银，用标准亚铁溶液滴定，用旋转的铂电极确定等当点。这种方法测定10mg的钚，精确度达0.05%。

(7) 极谱法　用极谱法分析钚时，由于钚的氧化还原电位很低，所以通常需使用铂电极。将钚氧化到Pu(Ⅵ)后，能在高氯酸溶液中用极谱法测定Pu(Ⅴ)。可以在滴汞电极上将Pu(Ⅵ)还原到Pu(Ⅴ)。

(8) X射线荧光法和X射线吸收法　这两种方法偶尔用来测定废水、陶瓷材料中的钚。它们的优点是分析所需时间短。

(9) 质谱法　用质谱同位素稀释分析法能精确测定μg量的钚。以^{242}Pu作内标。

(10) 放射性测量法　通过测定α放射性来测定钚是目前既简便而又广泛应用的分析方法。表17列出了对

用放射性测量法有重要意义的钚同位素及有关数据。只有当钚的同位素组成及纯度已知时，才可以用简单的α计数来测量。这种方法已用于后处理过程中的例行分析。极少量的钚也能使用液体闪烁法鉴定。加入适宜的络合剂可以防止钚在器壁上的吸附。放射性测量法可测定10^{-1}～10^{-7}μg的钚，其精确度高于1%，灵敏度为10^{-5}～10^{-6}μg。

表17　放射性测量法的有关数据

同位素	半衰期 a	比放射性 d/(min·μg)①	衰变类型	能量 MeV
^{238}Pu	86.4	3.88×10^{7}	α	5.945 5.452 5.147
^{239}Pu	24360	1.36×10^{5}	α	5.134 5.096
^{240}Pu	6580	5.00×10^{5}	α	5.162 5.118
^{241}Pu	13	2.57×10^{6}	α(4×10^{-3}%) β(99%)	
^{242}Pu	3.79×10^{5}	8.65×10^{3}	α	4.898 4.858

① d为衰变。

（11）量热法　近年来已广泛应用量热法对大量钚进行非破坏性测定。同位素组成为0.0115% ^{238}Pu、93.45% ^{239}Pu、6.01% ^{240}Pu、0.515% ^{241}Pu、0.02% ^{242}Pu的2080g PuO_2的总热功率为4.243W。

1.6.　贮存与加工

对于块状金属钚来说，干燥空气是相对惰性的，所以钚可以在干燥的空气中安全地贮存。贮存和操作钚的最适合气氛是流通的干燥空气。水蒸气是钚的主要氧化剂，它会加速钚的腐蚀。当将金属钚密封或贮存在惰性气体中时，由于水蒸气可能有以下几方面的来源而会引起严重的腐蚀，这些来源是：①惰性气体中含有的少量水蒸气；②在钚表面以及容器和有关设备壁上的水蒸气；③被干燥剂吸收，随后又释放出的水蒸气；④通过塑料袋扩散出来的水蒸气；⑤通过质量差的包覆物和容器进入的水蒸气。因此，只要钚有可能接触水蒸气，就宁可把它贮存在空气中，也不要贮存在惰性气体中。

由于钚有放射性自热作用，例如100g ^{239}Pu块通常比室温高30～60℃，因此应当在低温下贮存。

钚在较高的温度下会发生自燃。表面积小于2cm²/g的大块钚的点火温度约为500℃，钚切屑的点火温度为265℃，140目的钚粉末在135℃下点火。燃烧的钚生成直径为0.01～0.1μm的颗粒，并形成3～15μm的凝块。

金属钚的切削加工须在至少含有70%(体积)的氢或氮的无水空气中进行。熔融钚的铸造必须在真空或惰性气氛下，并在专门的容器中进行。普通的耐火材料MgO、CaO、CaF_2和Y_2O_3是处理熔融钚的令人满意的容器材料。也可以用钨和钽，但它们会有少量熔在钚中。文献［55～57］扼要列出了钚的熔融和铸造方法。

1.7.　应　用

1.7.1.　核燃料

钚是重要的核燃料。^{239}Pu象^{235}U一样具有高的热中子裂变截面，它能代替^{235}U作为核反应堆的燃料。核燃料中的浓缩铀能用等量的钚代替，例如在轻水堆燃料中可加2～3%的钚。

^{239}Pu特别适于作快中子增殖堆的核燃料。快中子堆净消耗不进行热中子裂变的^{238}U，因为由^{238}U产生的^{239}Pu比消耗的^{239}Pu要多。但是，快中子堆比热中子堆需要多得多的钚，一座发电1000MW的快中子堆需要2500～3000kg的钚，这些钚必须先在热中子堆中生产出来。由高燃耗的核燃料得到的钚的同位素组成大致为：55～60% ^{239}Pu，20～25% ^{240}Pu，10～15% ^{241}Pu和5～10% ^{242}Pu。

钚的另一个用途是在军事方面作为核武器的燃料。用来制造核武器的钚要求^{239}Pu含量大于95%(重量)。估计制造一个核弹需要6kg的钚。

钚的价格取决于其同位素组成，从武器级（可裂变^{239}Pu，^{241}Pu含量高）的约40000美元/kg到先进反应堆级（可裂变钚含量低）的约10000美元/kg。

1.7.2.　地面和外层空间应用的能源

^{238}Pu在未来的技术应用上是十分重要的，因为它可以通过放射性衰变恒定地释放出大量的热。^{238}Pu可以作为一种持续不断的热源，利用它可制成温差电池或温差发电机（基于流经固体的热和电的相互作用所造成的温差电效应，把热直接转变成电的发电装置），从而成为小型的陆上和空间核动力电源[58,59]。这种电源的应用范围相当广泛，可用于生物学、医学、气象学、宇宙航行等方面。

一些时候，曾经将^{238}Pu考虑作为最有希望的以放射性同位素为动力的人造心脏和心脏起搏器的能源。一个心脏起搏器需要160μW的电能，用200mg ^{238}Pu就能供给。1970年，法国设计的人造心脏功率为30W。但由于后来得出用^{238}Pu作能源并不能可靠地完全消除穿透性辐射的结论，这方面的研究便中断了[60]。

美国研制的SNAP（核辅助动力系统）发电机有一部分采用^{238}Pu作能源。SNAP-27系统是一种放射性同位素温差发电机，装有3.6kg ^{238}Pu，发电56W，“阿波罗-12

号”宇航员曾将其作为阿波罗月面实验装置的一部分留在月球上。

2. 钚化合物

钚与许多金属元素和除了惰性气体以外的所有非金属元素均能生成化合物。文献[61]评述了钚与金属元素的相互作用。文献[62]和[63]介绍了钚的合金，对钚的氢化物、氧化物、卤化物、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、碳化物、硅化物、氮化物、磷化物、砷化物、硫化物、碲化物以及其它化合物的化学也有简要介绍。《钚手册》介绍了钚的耐高温化合物，即氧化物、碳化物、氮化物、硅化物、硫化物、氢化物、硼化物和磷化物的物理化学性质。钚的耐高温化合物有可能作为快中子增殖堆的燃料，因而是很重要的。文献[64]评述了钚的化合物的物理化学性质。文献[17]和[61]叙述了钚的金属间化合物。

2.1. 氧化物

钚与氧可生成PuO、Pu_2O_3、PuO_2和从Pu_2O_3到Pu_4O_7变化成分的物相。PuO_2是钚的最重要的氧化物。PuO_2的熔点高（2390±20℃），具有化学稳定性、辐照稳定性和类似于UO_2的特性。它是很有吸引力的反应堆核燃料。PuO_2也是转型操作如制备PuF_4的重要的中间介质。钚或其硫酸盐、硝酸盐、氯化物、氟化物、草酸盐、碳酸盐、碘酸盐、氢氧化物或其它许多钚的化合物在空气中灼烧均可生成PuO_2。制备纯的晶体PuO_2的较好的方法是将Pu(Ⅲ)或Pu(Ⅳ)的草酸盐或Pu(Ⅳ)的过氧化物[12412-68-9]灼烧至1000℃。PuO_2是氟化物型晶体结构，其晶格参数为0.53960nm，且与晶格参数为0.54862nm的UO_2同晶。高温下，二氧化钚在惰性气氛、还原气氛或是在真空中都会失去氧，生成Pu(Ⅲ)的氧化物[12311-78-3]。

Pu(Ⅳ)的过氧化物是将硝酸钚溶液转化为金属钚的重要中间介质。钚的水溶液用H_2O_2(一般加入30%或50%的水溶液)沉淀可生成过氧化钚，其化学组成和晶体结构取决于沉淀方法[27]。存在着两类晶体型式，即六方晶系和面心立方晶系，二者都不是化学当量的化合物。立方型每个钚原子有3个过氧键氧原子，而六方型每个钚原子有3～3.4个过氧键氧原子。这两类晶型还可以包含有各种类型的阴离子，如硫酸根、硝酸根或氯根。立方型的沉淀是胶体，对于大多数工艺应用来说是不希望要的。在2mol/L或更高酸度的硝酸溶液中，生成六方型晶体沉淀；而在0.45mol/L或更低酸度的溶液中则生成立方型沉淀。将30%(重量)的H_2O_2加到2.7mol/L HNO_3或0.15mol/L H_2SO_4中的$Pu(NO_3)_4$溶液中，是制备六方型晶体的可取方法[27]。

在Pu(Ⅳ)溶液中加入氨，生成黄绿色的Pu(Ⅳ)氢氧化物沉淀。在某些条件下，生成亮绿色的聚合体，且很难再解聚。

2.2. 碳化物和氮化物

除了氧化物以外，钚的碳化物和氮化物是很有希望的核燃料。

碳化钚是石墨和金属钚、PuO_2或氢化钚反应，或者利用氢化钚和丙烷反应而制得的，所有这些反应均在高温下进行。钚的碳化物有PuC、Pu_2C_3和PuC_2三种。

PuN是钚的唯一的氮化物，它可用氢化钚与NH_3在600～650℃下或与氮气在高于230℃下反应来制备。在有氮气存在的条件下，于1400～1500℃下采用碳热还原PuO_2，也可制备PuN。

2.3. 卤化物

钚的卤化物有以下几种：PuF_6[13693-06-6]，PuF_4，PuF_3[13842-83-6]，$PuCl_3$，$PuCl_4$，$PuBr_3$[15752-46-2]，$PuBr_4$，PuI_3[13455-01-1]和PuI_4[65]。

将PuF_4在氟气中加热，并立即将其蒸气在冷表面上冷凝，得到挥发性的深棕色的固体PuF_6。PuF_6在核燃料后处理氟化挥发法中起重要作用。PuF_4是粉红色固体，是用来制备金属钚的主要化合物。使HF和O_2的混合气体在约600℃下通过PuO_2，即可制得PuF_4。氟的($\alpha_{,n}$)反应会产生高通量的中子。$^{238}PuF_4$的中子通量很高，因此处理这种氟化物需要远距离操作。蓝紫色的固体PuF_3是PuO_2和HF与H_2的气体混合物在约600℃下反应而得到的。其中子发射性质类似于PuF_4。PuF_4和PuF_3与碱金属氟化物生成各种络合物，这些络合物在熔盐堆技术中是很重要的。

三氯化钚$PuCl_3$是仅有的一种钚的固态氯化物。到目前为止，尚未制出更高价的固态氯化物。$PuCl_3$是蓝绿色的固体，它可以用金属钚或PuO_2与HCl气体在高温下反应制得。

三溴化钚$PuBr_3$和三碘化钚PuI_3都是亮绿色的固体，它们尚无实际应用。

四氯化钚$PuCl_4$、四溴化钚$PuBr_4$和四碘化钚PuI_4在室温下都不稳定，$PuCl_4$以气态存在。

文献[11]全面地评述了钚的二元和三元卤化物。

2.4. 其它化合物

钚的其它重要化合物有深绿色的硝酸钚(Ⅳ)5水化物[61204-24-8]，$Pu(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$；深红色的硝酸钚酰6水化物[19125-90-7]，$PuO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$；珊瑚红色的硫酸钚(Ⅳ)[13692-89-2]，$Pu(SO_4)_2$；苔藓绿色的碳酸钚酰[39292-10-9]，PuO_2CO_3[66]。

Pu(Ⅲ)、Pu(Ⅳ)和Pu(Ⅵ)的草酸盐都是稳定的，但只有Pu(Ⅲ)和Pu(Ⅳ)的草酸盐有重要作用[66]。制备

PuO_2 最好使用钚的草酸盐作原料。向含有Pu(Ⅲ)离子的硝酸溶液中加入草酸或草酸钠，生成极明亮的绿色草酸钚(Ⅲ)[56609-10-0]沉淀。沉淀的成分为 $Pu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$。将这种化合物在空气中加热到约270℃，或者在无空气下加热到460℃，生成 PuO_2。向Pu(Ⅳ)的酸性溶液中加入草酸，生成黄绿色的草酸钚(Ⅳ)[26588-74-9]沉淀 $Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$。在空气中或无空气下加热到约900℃，这种草酸盐便转化为 PuO_2。

3. 安全与防护

钚的主要危害有三个方面，即钚的放射性；钚可能达到核临界；以及钚在金属状态下的化学反应性。

^{239}Pu 主要是一个 α 辐射体，因此，对工作人员进行外辐射防护是简单的，通常不需要屏蔽。除 ^{239}Pu 以外存在于常态钚中的其它钚同位素发射弱 γ 和X射线。从3000MW·d/t的辐照铀得到的1kg纯钚，其外部剂量约为0.025Gy/h (2.5rad/h)[67]。所以，对直接处理kg级钚的操作人员，推荐配戴衬铅的手套。但是，必须进行精心的密闭防护，以防止钚进入人体，因为钚是极毒的物质，对人体有极大的危害性。钚对人体健康最严重的危害是它倾向于浓集并积累在造血的骨髓中。人体内 ^{239}Pu 的允许剂量为1.74kBq (0.047μCi)，或0.75μg，这低于大多数其它放射性元素的允许剂量[45]。钚可能通过消化系统、经过皮肤吸收和经过呼吸进入体内。在这些可能的渠道中，呼吸是最可能进入体内的原因。钚在实验室空气中最大的允许浓度为 3.2×10^{-14}g/L。处理钚需在气密的手套箱中进行，手套箱应保持在低于实验室环境压力约0.1kPa (0.001atm) 的轻微负压下[68]。在进行诸如粉末冶金、研磨和机加工这些操作时，手套箱中应充满惰性气体，并保持在相对于环境为负压的状态下[69,70]。

若一容器中存在着临界质量的钚，则会引起链式裂变反应。这时会发出致死量的 γ 和中子辐射，并放出大量的热。放有钚的装置可能会慢慢接近临界，或可能处于时而临界、时而未临界的状态。临界放热会引起爆炸，摧毁设备。钚的临界质量取决于几个因素，如钚的形态和浓度、系统的几何条件、慢化剂例如氢的存在与否、接近反射器的距离、中子毒物的存在与否、以及与邻近的可裂变系统可能的相互影响。球状固体钚的临界质量在无反射层时约为10kg，在全反射下为5.6kg。当均匀且处于全反射下时，水溶液中钚的临界质量仅为509g。因此，用来进行一般工作的手套箱，^{239}Pu 的操作量通常限制为200g。文献[30]给出了临界控制状态的计算方法。

虽然在空气中装卸大块的钚及其合金是安全的，但少量钚的化合物和某些钚粉末会起火自燃。灭火时须把钚包容起来，并且一定要避免引起核临界的可能。较好的熄灭钚火焰的方法是隔绝氧，例如使手套箱处在惰性气氛下，或者用石墨、氧化镁或碳酸钠粉末把钚盖上。

由于 ^{238}Pu 的放热速度很高，其自身可放出大量的热，所以处理较大量的 ^{238}Pu 时，必须在手套箱中用钳子或石棉手套处理。为了防止手套可能被穿透，最好使用氯磺化聚乙烯橡胶手套。^{238}Pu 在与轻元素接触时会发射出大量的中子，因此手套箱要安装10cm厚的有机玻璃窗户。在操作一些化合物如 $^{238}PuF_4$ 时，最好用遥控设备[26,71,72]。

参考文献

[1] Leary, J. A., Mullins, L. J., "U. S. Atomic Energy Commission Publ. LA 3556 MS, Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform.", Natl. Bur. Std., U. S. Dept. Commerce, Springfield, Va., 1965.

[2] Mullins, L. J., Leary, J. A., *Ind. Eng. Chem., Process Design Develop.*, 4, 394(1965).

[3] Seaborg, G. T. et al., *Phys. Rev.*, 69, 366(1946).

[4] Cunningham, B. B., in "Plutonium Chemistry Symposium Sponsored by the University of Chicago in Cooperation with Argonne National Laboratory, TID-7683", pp. 7～11, Technical Information Center, DOE, Oak Ridge, Tenn., 1963.

[5] Cunningham, B. B., Werner, L. B., in Seaborg, G. T., Katz, J. J., Manning, W. M., "The Transuranium Elements", Paper 1.8, pp. 51～78, NNES-IV-14B, Book 1, McGraw Hill Book Co., New York, 1949.

[6] Fried, S., "The Preparation of Plutonium Metal on the Ultramicro Scale, CT-3898", 1946.

[7] Fried, S., Westrum, E. F. Jr., Baumbach, H. L., Kirk, P. L., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5, 182(1958).

[8] Allardice, C., Trapnell, E. R., "The First Pile, TID-292", Technical Information Center, DOE, Oak Ridge, Tenn., 1955.

[9] 李鹰翔等，《当代中国的核工业》，216～243页，中国社会科学出版社，北京，1987年。

[10] Seaborg, G. T., "The Transuranium Elements", p. 79, Yale University Press, Addison Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass., 1958.

[11] Stout, J. W., Jones, W. A., *Phys. Rev.*, 71, 582(1947).

[12] Burney, G. A., "Separation of Neptunium and Plutonium by Anion Exchange, DP-639", 1962.

[13] Burney, G. A., Prohaska, C. A., "Recovery of ^{237}Np and ^{238}Pu from Irradiated Neptunium Oxide, DP-417", 1959.

[14] Coogler, A. L., Fowler, B. F., "A Facility for Chemical Separation of ^{238}Pu, DP-719", Savannah River Lab., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., 1962.

[15] Tetzlaff, R. N., "Chemical Processing of ^{238}Pu, DP-729", Savannah River Lab., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., 1962.

[16] Monsanto Research Corporation, "Plutonium-238 and Polonium-210 Data Sheets, MLM-1441", Monsanto, Miamisburg, Ohio, 1967.

[17] Miner, W. N., Coffinberry, A. S., Schonfeld, F. W., Waber, J. T., Mulford, R. N. R., Tate, R. E., "Plutonium", in Hampel, C. A. (ed.), "Rare Metals Handbook", pp. 336～392, Reinhold Publishing Corp., New York, 1961.

[18] Stephens, D. R., *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 1200(1963).

[19] Abramson, R. et al., "Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy", 2nd ed. vol. 6, p. 175, Geneva, 1958.

[20] Konobeevsky, S. T. et al., "Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy", 2nd ed., vol. 6, p. 194, Geneva, 1958.

[21] Oetting, F. L., Rand, M. H., Ackermann, R. J. "The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds", Part 1, STI/PUB/424/1, IAEA, Vienna, Austria, 1976.

[22] Hampel, C. A. (ed.), "Rare Metals Handbook", 2nd ed., p. 345, Reinhold Publishing corp., New York, 1961.

[23] Comstock, A. A., in "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", p. 154, Academic Press, New York, 1960.

[24] Sandenaw, T. A., Gibney, R. B., *J. Chem. Thermodyn.*, **3**, 85(1971).

[25] Olsen, C. E., Sandenaw, T. A., Herrick, C. C., "The Density of Liquid Plutonium Metal, LA-2358", Los Alamos Scientific Lab., Los Alamos, N. M., 1959.

[26] Jones, L. V. Ofte, D., Rohr, W. G., Wittenberg, L. J., *Am. Soc. Met. Trans. Quart.*, **55**, 819(1962).

[27] Shupe, M. W., Mullins, L. J., Morgan, A. N., Gonzales, A. L., Ogard, A. E., Valentine, A. M., Leary, J. A., "Radiation Safety in Hot Facilites, Proceedings of Symposium Held in Saclay, France, 1969", pp. 511～522 IAEA Publication STI/PUB/238, Vienna, Austria, 1970.

[28] Bowersox, D. F., Leary, J. A., *J. Nucl. Mater.*, **21**, 219 (1967).

[29] Rabideau, S., Lemons, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2895 (1951).

[30] Lloyd, M. H., Haire, R. G., *Radiochim. Acta*, **25**, 139(1978).

[31] James, D. B., "Anion Exchange Processing of Plutonium, LA-3499", Los Alamos Scientific Lab., Los Alamos, N. M., 1966.

[32] Taube, M., "Plutonium", pp. 63～76, McMillan Co., New York, 1964.

[33] J. T. 朗著，杨云鸿译，《核燃料后处理工程》，5～6 页，原子能出版社，北京，1980 年。

[34] M. 本尼迪克特等著，汪德熙等译，《核化学工程》，408～421 页，原子能出版社，北京，1988 年。

[35] Flagg, J. F. (ed.), "Chemical Processing of Reactor Fuels" pp. 75～122, Academic Press, Inc., New York, London, 1961.

[36] Stoller, S. M., Richards, R. B., "Reactor Handbook", 2nd ed., vol. I, Interscience Publishers, Inc., New York, 1961.

[37] Hanford Works, "Purex Technical Manual, HW-31000 Del.", General Electric Co., Richland, Wash., 1955.

[38] Hoffmann, D. C., Lawrence, F. O., Mewherter, J. L., Rourke, F. M., *Nature*, **234**, 132(1971); Irish, E. R., "Description of the Purex Plant Process, HW-60166", General Electric Co., Richland, Wash., 1959.

[39] Irish, E. R., Reas, W. H., "Symposium on the Reprocessing of Irradiated Fuels", Brussels, Belg., 1957; "TID-7534", p. 83, U. S. DOE Technical Information Center, Oak Ridge, Tenn., 1975.

[40] 马翎泉等译，《后处理中的溶剂萃取》，4～18 页，原子能出版社，北京，1989 年。

[41] 蒋云清译，《轻水堆燃料后处理》101～127 页，原子能出版社，北京，1989 年。

[42] 邰德荣等译，《核燃料后处理研究进展》，59～85 页，原子能出版社，北京，1989 年。

[43] Bruns, L. E., *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **63**, 156(1967).

[44] Johns, T. B., Moulton, G. H., "Large-Scale Preparation of the Anhydrous Fluorides of Plutonium, LA-193", 1944.

[45] Morgan, A. N., Baker, R. D., Hazen, W. C., Hendrickson, A. V., McNeese, W. D., Thomas, R. L., "Proceedings, 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy," vol. 17, pp. 537～544, Geneva, Switz., 1958.

[46] Baker, R. D., "Preparation of Plutonium by the Bomb Method, LA-473", Los Alamos Scientific Lab., Los Alamos, N. M., 1946.

[47] Orth, D. A., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **2**, 121(1963).

[48] Mullins, L. J., Leary, J. A., Morgan, A. N., Maraman, W. J., "Plutonium Electrorefining, LA-2666", Los Alamos Scientific Lab., Los Alamos, N. M., 1962.

[49] Mullins, L. J., Leary, J. A., Morgan, A. N., "Operating Instructions, Procedures and Equipment for the Los Alamos Plutonium Electrorefining Plant, LA-2981", Los Alamos Scientific Lab., Los Alamos, N. M., 1963.

[50] Mullins, L. J., Leary, J. A., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. and Dev.*, **4**, 394(1965).

[51] Freeman, A. J., Keller, C., "Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides", pp. 531～553, Elsevier Science Publishers B. V., 1986.

[52] Hanford Works, "Redox Technical Manual, HW-18700 Del.", General Electric Co., Richland, Wash., 1951.

[53] S. 尼赛、M. 贝尔、D. 诺曼、R. 克珀塞耳著，赵国方译，《辐照核燃料的萃取加工》，2～4 页，原子能出版社，北京，1975 年。

[54] C. 克勒尔著，《超铀元素化学》编译组译，《超铀元素化学》，539～545 页，原子能出版社，北京，1977 年。

[55] Paxton, H. C., "Criticality Control in Operations with Fissile Material, LA-3366 (Rev.)", Los Alamos Scientific Lab., Los Alamos, N. M., 1972.

[56] Byrne, J. T., "Plutonium Management at Rocky Flats, RFP-720", The Dow Chemical Co., Golden, Colo., 1966.

[57] Rose, R. L. "Plutonium Foundry Practice at the Lawrence

Livermore Laboratory, UCRL-73740" 1972.

[58] Kelly, D. P., Avona, V. L., "Apollo Lunar Radioisotopic Heater Summary Report, MLM-1637" Monsanto, Miamisburg, Ohio, 1969.

[59] Prosser, D. L., "SNAP 27 Radioisotope Heat Source Summary Report, MLM-1698", Monsanto, Miamisburg, Ohio, 1969.

[60] "Cardiac Pacemakers and Mechanical Hearts-A Bibliography of Radioisotope Power Sources, TID-3336", Technical Information Center, DOE, Oak Ridge, Tenn., 1973.

[61] Ellinger, F. H., Miner, W. N., O'Boyle, D. R., Schonfeld, F. W., "Constitution of Plutonium Alloys, LA-3870", Los Alamos Scientific Lab., Los Alamos, N. M., 1968.

[62] Hasbrouck, M. E., "Plutonium Metallurgy Handbook, BNWL 37", Battelle Northwest Lab., Richland, Wash., 1965.

[63] Miner, W. N., "Plutonium 1970 and Other Actinides", pp. 1027~1068, Metallurgical Society of AIME, New York, 1970.

[64] Oetting, F. L., *Chem. Rev.*, **66**, 261 (1966).

[65] A. H. 涅斯米扬诺夫著，何建玉等译，《放射化学》，241~242 页，原子能出版社，北京，1985 年.

[66] Katz, J. J., Seaborg, G. T., "The Chemistry of the Actinide Elements", pp. 239~330, Methuen & Co. Ltd., London, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1957.

[67] Rabideau, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3675 (1957).

[68] William, H. Lee et al., "Proceedings of the Rocky Flats Symposium on Safety in Plutonium Handling Facilities, 1971, CONF-710401, DOE", Washington, D. C., 1971.

[69] Kelman, L. R., Wilkinson, W. D., Shuck, A. B., Goertz, R. C., "The Safe Handling of Radioactive Pyrophoric Materials, ANL-5509", Argonne National Lab., Argonne, Ill., 1955.

[70] Shuck, A. B., Maytield, R. M., "The Process Equipment and Protective Enclosures Designed for the Fuel Fabrication Facility", Facility No. 350, ANL-5499", Argonne National Lab., Argonne, Ill., 1956.

[71] Lonadier, F. D., Griffo, J. S., "Preparation of Plutonium-238 Metal, MLM-1150"", Monsanto, Miamisburg, Ohio, 1962.

[72] Morgan, A. N., Green, J. L., Leary, J. A., Maraman, W. J., "Preparation of Plutonium-238 Metal, LA-2411", Los Alamos Scientific Lab., Los Alamos, N. M., Mar. 11, 1960.

基本参考文献

1. Bailar, J. C. Jr., Emeleus, H. J., Sir Ronald Nyholm, Trotman-Dickenson, A. F. (eds), "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 5, Pergamon Press, New York, 1973.
2. C. 克勒尔著，《超铀元素化学》编译组译，《超铀元素化学》，原子能出版社，北京，1977 年。
3. J. M. 克利夫兰著，《钚化学》翻译组译，《钚化学》，科学出版社，北京，1974 年。
4. O. J. Wick 主编，212 科技图书馆《钚手册》翻译组译，《钚手册》，上、下册，原子能出版社，北京，1972 年。

cailiao kekaoxing

材料可靠性　Material Reliability

钟群鹏　北京航空航天大学材料系

1.　术语……147
2.　概率分布……149
2.1.　正态分布……150
2.2.　对数正态分布……151
2.3.　伽玛分布……151
2.4.　威布尔分布……152
2.5.　指数分布……153
2.6.　极值分布……153
3.　可靠性设计……155
3.1.　静强度的可靠性设计……155
3.1.1.　强度概率计算……155
3.1.2.　强度-应力分布模式……156
3.2.　疲劳强度可靠性设计……158
3.2.1.　P-s-N 曲线……159
3.2.2.　可靠性设计的疲劳极限线图……160
3.2.3.　疲劳寿命的可靠性……161
3.3.　强度可靠性优化设计……162
3.4.　机械系统可靠性设计……163
3.4.1.　可靠性预测……163
3.4.2.　可靠性分配……165
4.　可靠性试验……166
4.1.　寿命试验……167
4.1.1.　寿命试验的设计……167
4.1.2.　完全子样的数据处理……168
4.1.3.　平均寿命的估计方法……169
4.2.　加速寿命试验……170
4.2.1.　加速寿命曲线与加速寿命方程……170
4.2.2.　加速系数……171
5.　可靠性物理……171
5.1.　强度-应力分布模型……172
5.2.　串联模型或最弱环节模型……172
5.3.　反应论模型……172
5.3.1.　蜕化现象……172
5.3.2.　累积损伤模型……173
5.3.3.　剩余强度模型……174
5.4.　失效率模型……180
6.　材料统计性……180
参考文献……180

1.　术　语

可靠性　可靠性是对产品（包括系统、整机、元器件）无故障工作能力的量度。它一般是指产品在规定的工作条件下、规定的时间内，完成规定功能的能力。因此，可靠性的高低与产品所处的工作环境和规定的工作时间有密切的关系。

产品可靠性的量度称为可靠度，可靠度的定义是产品在规定条件下和规定时间内，完成规定功能的概率。它也可以理解为在规定的工作条件下和规定的时间内，正常工作的产品占产品总数的百分比。所以，可靠性具有统计意义。可靠度一般用 $R(t)$ 表示，其值在 0～1 之间，它是时间的函数。

累积失效概率　可靠度的反面为不可靠度，或称为累积失效概率，又称累积失效分布函数，一般用 $F(t)$ 表示，失效概率的定义是系统、设备、元器件在规定的条件下和规定的时间内不能完成规定功能的概率，其值也在 0～1 之间，可靠度 $R(t)$ 与不可靠度 $F(t)$ 之间，显然有如下关系：

$$R(t)+F(t)=1 \tag{1}$$

失效率　在评价产品可靠性时，特别是在评价元器件可靠性时，失效率是一个重要的特征量。它的定义是系统、设备、元器件等工作到某一时刻，单位时间内发生失效的比例。失效率一般用 $\lambda(t)$ 表示。失效率与可靠性关系可写成：

$$R(t)=e^{-\int_0^t \lambda(t)dt} \tag{2}$$

当 $\lambda(t)=\lambda$(常数)时，公式（2）可以写成：

$$R(t)=e^{-\lambda t} \tag{3}$$

这时，我们说产品的可靠度是按指数分布的。

平均失效间隔，失效前平均工作时间　对于不可维修产品，失效前的平均工作时间（MTTF，mean time to failure）称为产品的平均寿命，而对于可维修产品而言，其平均寿命则是指两次失效之间的平均时间（MTBF，mean time between failure），有时称为平均无故障工作时间。产品的平均寿命 $E(t)$ 就是产品寿命的数学期望值，故有

$$E(t)=\int_0^{\infty} tf(t)dt \text{ 或 } E(t)=\int_0^{\infty} R(t)dt \tag{4}$$

式中，$f(t)$ 是以 t 为随机变量的概率密度函数，亦称作失效密度函数，并有

$$F(t)=\int_0^t f(t)dt \tag{5}$$

特征寿命，中位寿命，可靠寿命　当 $t=\frac{1}{\lambda}$ 时，代入式（3），$R\left(\frac{1}{\lambda}\right)=e^{-1}=0.37$，即对于 $\lambda(t)\equiv\lambda$(常数）的产品，能够工作到平均寿命的仅占整批产品的37%，此时把 $R=e^{-1}$ 的寿命时间 T_e^{-1} 称为特征寿命。

对于可靠度 $R(t)=0.5$ 时的寿命时间 T_0，称为中位寿命，即产品工作到中位寿命时，失效的产品数和不失效的产品数各占一半。当我们给定产品的可靠度为 r 时，使产品的可靠度下降到 $R(t)=r$ 时的寿命时间 T_r 称为产品的可靠寿命。

式（5）中 $f(t)$ 的分布形式有：指数分布、正态分布（对数正态分布）、伽玛分布、威布尔分布、极值分布等。根据 $f(t)$ 的分布形式，可以求出它们的累积分布函数，进而求出它的数学期望值和方差等统计参量。

维修性，维修度，预防维修，事后维修　产品的维修是为了保持可修复系统、设备、元器件的可靠性而进行的工作。表示可修复系统、设备、元器件维修的难易程度或特性称之维修性。维修度是维修性的度量。维修度的定义是可修复系统、设备、元器件等在规定的条件下和规定的时间内完成维修的概率。维修可分为两类：预防维修和事后维修。按规定的步骤，有计划地进行检查、试验、调整等，为事先防止产品在使用中发生失效而进行的维修叫做预防维修；而当失效发生后进行的维修则称之为事后维修。维修一般包括诊断、排除或预防系统的各种事故的作业。

有效度　将可靠度与可维修度综合起来的一个尺度就是可利用度或称为有效度。它的定义是，可修复系统、设备、元器件等，在某一特定的瞬间维持其功能的概率，它是时间的函数。用可能工作时间系数来表示的有效度，是系统、设备、元器件在长时间使用的平均有效度，一般用符号 A 表示，即

$$A=\frac{\text{(可工作时间)}}{\text{(可工作时间)}+\text{(不能工作时间)}}$$

重要度　在一般情况下，一个系统由若干个设备组成，而一个设备又由若干个元器件所组成，系统（或设备）中某一设备（或元器件）发生的失效占整个系统（或设备）失效的比率，叫做重要度 M，它可用下式表示

$$M=\frac{\text{某一设备(或元器件)失效而引起的系统(或设备)失效的次数}}{\text{所有设备(或元器件)发生失效的总次数}} \tag{6}$$

早期失效，耗散失效，随机失效　系统、设备、元器件等可能由于各种原因而失效。在可靠性研究中把失效分为三类，即早期失效，随机失效和耗散失效。

早期失效通常是由于设计制造或检验的差错而引起的。新产品的研究和试制阶段出现的失效通常是早期失效。一般早期失效可以通过强化试验加以排除。早期失效率用 λ_e 表示。

耗损失效发生在设备使用寿命的后期，这是由于设备经过长时间的使用后，出现老化耗损，寿命衰竭而引起的。如果在设备出现耗损失效之前，更换或修理即将耗损的零件，就可以防止耗损失效的出现。耗损失效率用 λ_i 表示。

随机失效是由于偶然的原因所引起的，这种失效既不能通过强化试验加以排除，也不能采取良好的维护措施去避免，随机失效又称为偶然失效（chance failure），其失效率用 λ_c 表示。

"浴盆曲线"　在系统、设备、元器件不施行预防维修的情况下，可以得到典型的失效率曲线，见图1。因为它的形状很象浴盆的剖面，因此得名为"浴盆曲线"，在图1中，同时还分别画出 λ_e、λ_i 和 λ_c 与时间 t 的关系曲线。为了进一步掌握"浴盆曲线"图2给出了与之相对应的失效密度函数曲线和可靠度函数曲线。

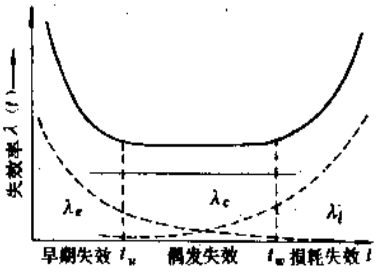


图1　失效率曲线

对不可维修系统可靠性各特征量的研究，是从寿命过程中失效产品的频数分布出发，推导出可靠度 $R(t)$、不可靠度 $F(t)$、失效密度函数 $f(t)$、失效率 $\lambda(t)$ 和失效前平均时间（MTTF）等。虽然，这些基本的可靠性特征量都是从不同的角度提出来的，但它们在数学上和物理上却有着密切的联系。

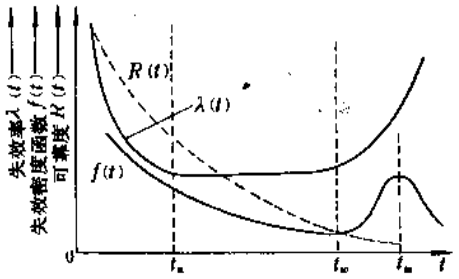


图 2　$\lambda(t)$、$f(t)$、$R(t)$的关系图

为了搞清楚它们之间的内在联系，把它们之间的相互关系及计算公式列于图 3。

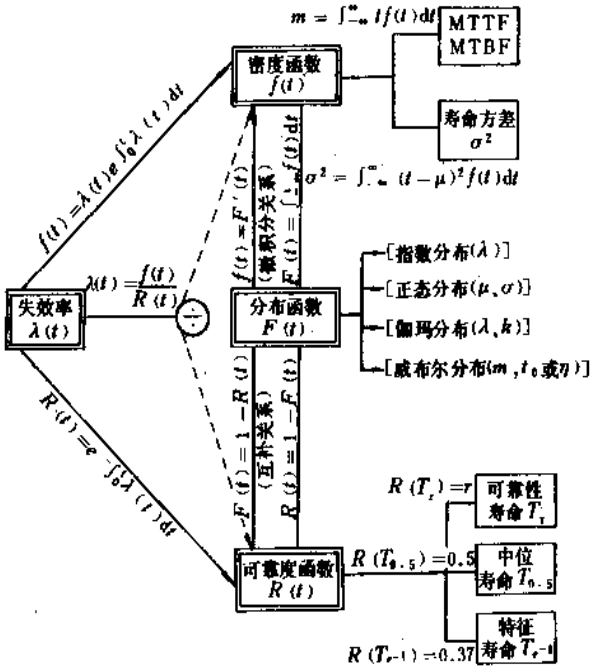


图 3　可靠性特征量的内在联系

失效模式分析　在可靠性工程的研究中，失效原因的分析和失效物理模型的建立是两个很重要的课题。它们都属于可靠性物理（又称失效物理学）的范畴。

失效原因分析主要指的是失效的物理、化学原因的分析，即从系统、设备、元器件材料的组织和结构在失效时发生的变化，来研究失效现象，进而为系统、设备、元器件材料的选择，性能的改善，可靠性设计，使用，维修等提供科学依据。

失效物理模型的建立是用统计分析方法，使失效的机制模型化，提出可供计算的物理模型。使用这些模型可以对系统、设备、元器件进行可靠性预测和分配。

失效物理模型大体可以分为两大类：一类是物性论模型，它是由物理、化学、力学等方面的知识提供的关于失效的模型；另一类是概率统计模型，它是一种数学模型。失效的物理模型主要有：应力-强度模型（干涉模型）、反应论模型、失效率模型、最弱环模型、纤维束模型等。

2.　概率分布

产品的可靠度可通过产品失效前的时间概率分布来衡量。概率分布必须通过对一批试验样品的结果进行整理和分析才能得到。随机试验的变量称为随机变量。如果一个随机变量可以逐一取值，则称此随机变量为离散型随机变量；如果随机变量是连续变化的，则称为连续型随机变量。随机变量概率分布关系，可用分布率或概率密度函数和累积概率分布函数来描述。最常用的随机变量数字特征参量是数学期望 $E(x)$、方差或标准差$D(x)$和变异系数 C_x。

如果随机变量 X 是离散型的，它的分布概律为：$P\{X=x_k\}=p_k, k=1,2,\cdots$。若级数 $\sum_{k=1}^{\infty}x_kp_k$ 绝对收敛，则其数学期望为 $E(x)$

$$E(X)=\sum_{k=1}^{\infty}x_kp_k \tag{7}$$

式中，x_1，x_2，$\cdots$ $x_n\cdots$为随机变量的可能取值；$P\{X=x_1\}=p_1, P\{X=x_2\}=p_2\cdots P\{X=x_n\}=p_n$ 为其相应的概率。

如果随机变量 X 是连续型的，则其数学期望如式（4）表示。

方差是用来度量随机变量与其数学期望的偏离程度的。对于离散型随机变量 X，其方差 $D(X)$为：

$$D(X)=\sum_{k=1}^{n}[x_k-E(X)]^2p_k \tag{8}$$

如果 X 是具有概率密度函数为 $f_x(x)$的连续型随机变量，则方差的表达式为：

$$\begin{aligned}D(X)&=\int_{-\infty}^{\infty}[x-E(X)]^2f_x(x)dx\\&=E(X^2)-[E(X)]^2\end{aligned} \tag{9}$$

式中，$E(X^2)=\int_{-\infty}^{\infty}x^2f_x(x)dx$

方差的平方根称为随机变量的标准差或均方差，它

与随机变量 X 具有相同的量纲的量，记为 σ_x：

$$\sigma_x=\sqrt{D(X)} \tag{10}$$

衡量随机变量离散程度的另一参量是变异系数，其定义为：

$$C_x=\frac{\sigma_x}{E(X)} \tag{11}$$

它是无量纲系数。

描述随机变量概率分布对称程度用歪扭系数。其定义为：

$$\gamma_{1x}=E(X-E(X))^3/\sigma_x^3 \tag{12}$$

式中，$E(X-E(X))^3$ 为随机变量 X 的三次中心矩。

图4示出歪扭系数 γ_{1x} 值为不同数值（为零、为正和为负）时的概率密度函数曲线形状。

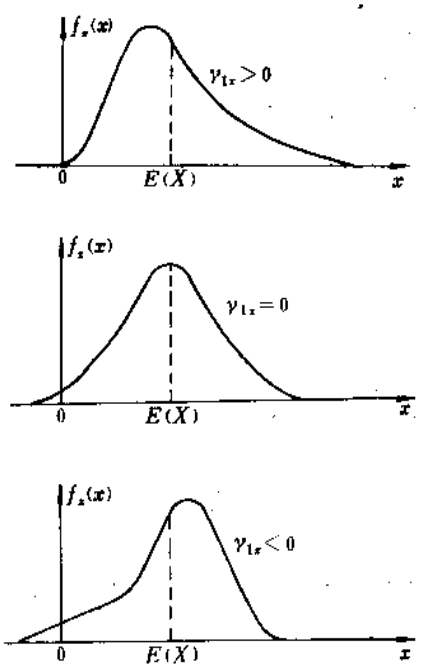


图4 不同歪扭系数的概率密度函数

2.1. 正态分布

正态分布是应用最为广泛的一种分布。当研究对象的随机性是由很多互不相干的随机因素之和所引起的，每一随机因素又都不是控制因素，这类问题一般都服从正态分布。例如：在可靠性分析中，材料的强度、零部件的加工尺寸和寿命常服从正态分布。

正态分布的概率密度函数可用下式表示：

$$f_x(x)=\frac{1}{\sigma_x\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu_x}{\sigma_x}\right)^2\right]$$
$$-\infty<x<+\infty \tag{13}$$

累积概率分布函数为：

$$F_x(x)=\frac{1}{\sigma_x\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{x}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu_x}{\sigma_x}\right)^2\right]dx \tag{14}$$

式中，x 为随机变量，μ_x 为均值，$\mu_x=E(X)$，σ_x 为标准差，$\sigma_x=\sqrt{D(X)}$。

正态分布可记为 $N(\mu_x,\sigma_x)$，μ_x 数值的大小表征分布曲线中心线距离坐标基准点的位置，而 σ_x 数值的大小则表征随机变量离散的程度，或者分布曲线的陡坦程度，参看图5。

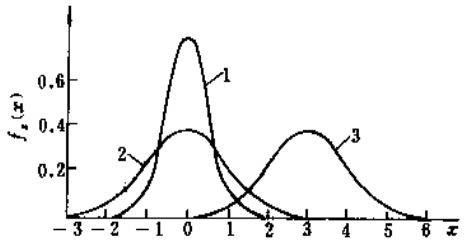


图5 正态分布概率密度函数

1—$\mu_x=0$，$\sigma_x=\frac{1}{2}$；2—$\mu_x=0$，$\sigma_x=1$；3—$\mu_x=3$，$\sigma_x=1$

当 $\mu_x=0$，$\sigma_x=1$ 时，称 X 服从标准正态分布。记为 $N(0,1)$，其概率密度函数 $\varphi_x(x)$ 和累积分布函数 $\varphi_x(x)$ 分别为：

$$\varphi_x(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{X^2}{2}\right] \quad -\infty<x<+\infty \tag{15}$$

$$\phi_x(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{x}\exp\left[-\frac{X^2}{2}\right]dx \tag{16}$$

$\varphi_x(x)$ 和 $\phi_x(x)$ 的函数值可查正态分布密度函数表和正态分布表获得。

标准正态概率密度函数的某些特定数值的累积概率值列举在表1中。其表示方法如图6所示。从图6可以看出，在 $[\mu_x-3\sigma_x,\mu_x+3\sigma_x]$ 区间，累积概率分布值为

表1 标准正态分布的特定数值累积概率

X	±1.00	±1.96	±2.00	±3.00	±4.00	±4.50	±5.00
$\phi_x(x)$%	68.26800	95.00000	95.45000	99.73000	99.999700	99.99900	99.99999

99.73%，这种考虑称为“3σ法则”。

一般经过变量置换，可以将非标准正态分布函数化为标准正态分布函数。

令 $u=\frac{x-\mu_x}{\sigma_x}$，代入式（14）得：

$$F_x(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\frac{x-\mu_x}{\sigma_x}}\exp\left[-\frac{u^2}{2}\right]du$$

$$=\phi\left(\frac{x-\mu_x}{\sigma_x}\right) \tag{17}$$

或者

$$P(a<X\leqslant b)=\frac{1}{\sigma_x\sqrt{2\pi}}\int_a^b\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{X-\mu_x}{\sigma_x}\right)^2\right]dx$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{\frac{a-\mu_x}{\sigma_x}}^{\frac{b-\mu_x}{\sigma_x}}\exp\left[-\frac{u^2}{2}\right]dx$$

$$=\phi\left(\frac{b-\mu_x}{\sigma_x}\right)-\phi\left(\frac{a-\mu_x}{\sigma_x}\right) \tag{18}$$

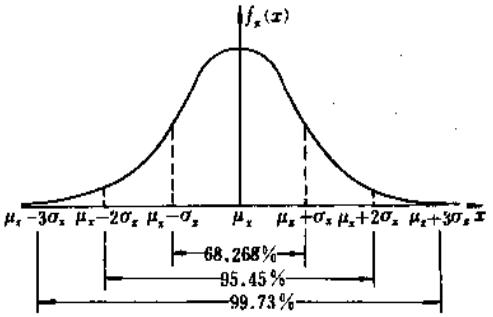


图 6　正态分布概率密度函数曲线下所包罗的对应面积

可见，经过变量置换后，欲求 $[a, b]$ 区间非标准正态分布的累积概率值，只要求得 $\left(\frac{b-\mu_x}{\sigma_x}\right)$ 和 $\left(\frac{a-\mu_x}{\sigma_x}\right)$ 两者标准正态累积分布函数的差即可。

2.2.　对数正态分布

从2.1.可知，随机变量的正态分布具有对称性，但在许多工程实际问题中，事件的随机变量分布往往是不对称的。对数正态分布是许多不对称概率分布中最为重要的一种。它是描述材料强度、疲劳寿命、结构几何尺寸和工程完成时间等随机变量常常采用的一种分布。

如果连续型随机变量 X 的自然对数呈正态分布，则称 X 服从对数正态分布，它的概率函数和累积概率分布函数分别为：

$$f_x(x)=\frac{1}{\xi x\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln x-\lambda}{\xi}\right)^2\right]$$

$$0<x\leqslant\infty \tag{19}$$

$$P(a<x\leqslant b)=\int_a^b\frac{1}{\xi x\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln x-\lambda}{\xi}\right)^2\right]dx \tag{20}$$

式中，$\lambda=E(\ln X)$，$\ln X$ 的均值；

$\xi=\sqrt{D(\ln X)}$，$\ln X$ 的标准差。

对数正态分布概率密度函数的图形如图7所示。

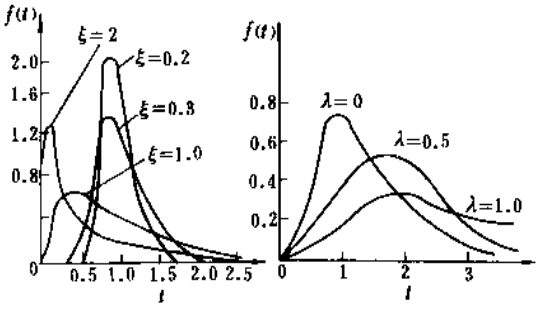


图 7　对数正态分布概率密度函数

对数正态分布的统计参量 λ 和 ξ 如下：

$$\lambda=\ln\mu_x-\frac{1}{2}\xi^2 \tag{21}$$

$$\xi^2=\ln\left(1+\frac{D(X)}{\mu_x^2}\right)=\ln(1+C_x^2) \tag{22}$$

式中，μ_x 为随机变量 X 的均值；$D(X)$ 为 X 的方差；C_x 为变异系数。

如果 $C_x\leqslant 0.3$，则 $\ln(1+C_x^2)\approx C_x^2$，因而得：

$$\xi=C_x=\frac{\sigma_x}{\mu_x} \tag{23}$$

经过变量置换，对数正态分布的概率可以利用标准正态分布表进行计算。

令 $\mu=\frac{\ln x-\lambda}{\xi}$，代入式（20）得：

$$P(a<x\leqslant b)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{\frac{\ln a-\lambda}{\xi}}^{\frac{\ln b-\lambda}{\xi}}\exp\left[-\frac{1}{2}u^2\right]dx$$

$$=\phi\left(\frac{\ln b-\lambda}{\xi}\right)-\phi\left(\frac{\ln a-\lambda}{\xi}\right) \tag{24}$$

可以看出，欲求 $[a, b]$ 区间对数正态分布的累积概率值，只要求得 $\left(\frac{\ln b-\lambda}{\xi}\right)$ 和 $\left(\frac{\ln a-\lambda}{\xi}\right)$ 两者标准正态累积分布函数的差即可。

2.3.　伽玛分布

伽玛分布常用于结构承受风、雪载荷，活载荷以及某些焊接热影响区表面裂纹尺寸分布等。

随机变量 X 具有如下的概率密度函数时称为伽玛分布。

$$f_x(x)=\frac{\lambda^k X^{k-1}e^{-\lambda x}}{\Gamma(k)}\qquad x\geqslant 0 \tag{25}$$

式中，λ 和 k 是两个参量；$\Gamma(k)=\int_0^{\infty} e^{-u}u^{k-1}\mathrm{d}u$，当 k 为正整数时，$\Gamma(k)=(k-1)!$

其累积概率分布函数为：

$$F_x(x)=\int_0^{\lambda x}\frac{\lambda(\lambda x)^{k-1}e^{-\lambda x}}{\Gamma(k)}\mathrm{d}x \tag{26}$$

图8为伽玛分布的概率密度函数曲线图。

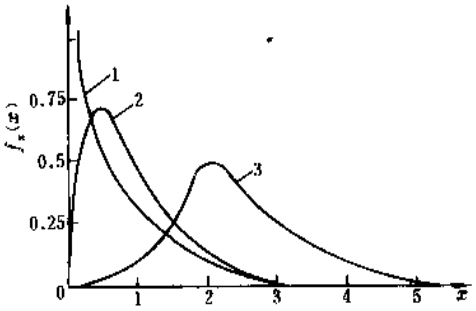


图 8 伽玛分布的概率密度函数图

伽玛分布的统计参量如下：

$$\mu_x=\frac{k}{\lambda} \tag{27}$$

$$\sigma_x^2=\frac{k}{\lambda^2} \tag{28}$$

因此，知道随机变量 X 的均值 μ_x 和方差 σ_x^2 后，就可以由式(27)和式(28)求得伽玛分布的两个参量。

2.4. 威布尔分布

威布尔(Weibull)分布主要应用在工程中的寿命问题。随机变量具有如下的概率密度函数和累积概率分布函数时，认为该随机变量服从威布尔分布。

三参数威布尔分布：

$$f_t(t)=\frac{\beta(t-\delta)^{\beta-1}}{(\theta-\delta)^{\beta}}\exp\left[-\left(\frac{t-\delta}{\theta-\delta}\right)^{\beta}\right] \quad t\geqslant\delta\geqslant 0 \tag{29}$$

$$F_t(t)=1-\exp\left[-\left(\frac{t-\delta}{\theta-\delta}\right)^{\beta}\right] \quad t\geqslant\delta\geqslant 0 \tag{30}$$

式中，β 为形状参量；$(\theta-\delta)$ 为尺度参量，可记为 $t_0=\theta-\delta$，θ 为特征参数，δ 为位置参数。

在疲劳强度试验中，威布尔分布函数中的时间 t 用疲劳寿命 N（循环数）代替。这时威布尔分布函数可以写成如下形式。

$$f_N(N)=\frac{\beta(N-N_0)^{\beta-1}}{(N_a-N_0)^{\beta}}\exp\left[-\left(\frac{N-N_0}{N_a-N_0}\right)^{\beta}\right] \tag{31}$$

$$F_N(N)=1-\exp\left[-\left(\frac{N-N_0}{N_a-N_0}\right)^{\beta}\right] \tag{32}$$

式中，N_0为最小寿命，或最小循环数；N_a 为特征寿命，或特征循环数。

二参数威布尔分布：

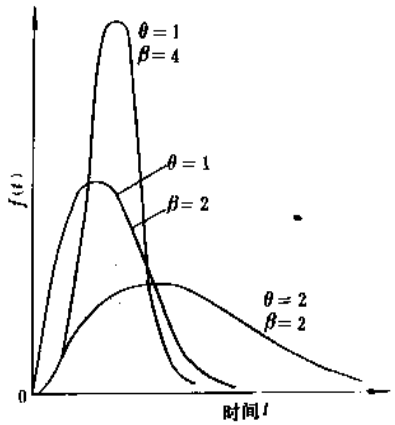
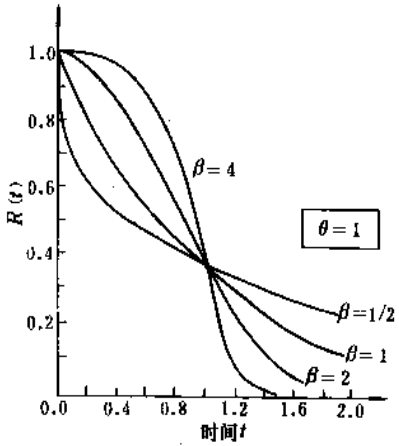
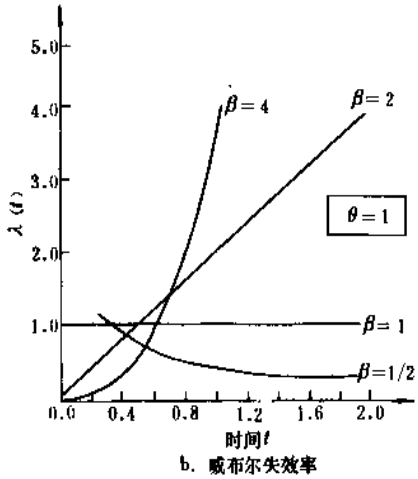


图 9 威布尔分布的概率密度函数



a. 威布尔可靠度函数



b. 威布尔失效率

图 10 威布尔分布中的可靠度和失效率

$$f_t(t)=\frac{\beta t^{\beta-1}}{\theta^{\beta}}\exp\left[-\left(\frac{t}{\theta}\right)^{\beta}\right] \tag{33}$$

$$F_t(t)=1-\exp\left[-\left(\frac{t}{\theta}\right)^{\beta}\right] \tag{34}$$

当 t 为 N 时：

$$f_N(N)=\frac{\beta N^{\beta-1}}{N_o^{\beta}}\exp\left[-\left(\frac{N}{N_o}\right)^{\beta}\right] \tag{35}$$

$$F_N(N)=1-\exp\left[-\left(\frac{N}{N_o}\right)^{\beta}\right] \tag{36}$$

形状参数 β 对威布尔分布概率密度函数的影响如图9所示。它对可靠度 $R(t)$ 和失效率 $\lambda(t)$ 的影响如图10所示。可以看出，当 $\beta<1$，曲线表示失效随时间增加而减小的情况，亦即反映了早期失效的特征；$\beta=1$ 时，曲线表示了失效率为常量，描述偶然失效过程；$\beta>1$，曲线表示失效随时间增加而递增的情况，反映耗损失效期的现象。因此，可以根据试验求得不同的 β 值，就可以判断引起失效的控制过程。

位置参数 δ 的影响可以从式（29）的分布中看出。令 $\delta=0$，有：

$$f_t(t)=\frac{\beta}{t_0^{\beta}}t^{\beta-1}\exp\left[-\left(\frac{t}{t_0}\right)^{\beta}\right] \tag{37}$$

再令 $\delta\neq0$，$t=t'+\delta$，有：

$$f_t(t)=\frac{\beta}{t_0^{\beta}}(t')^{\beta-1}\exp\left[-\left(\frac{t'}{t_0}\right)^{\beta}\right] \tag{38}$$

式（37）和式（38）的形式完全一样，在以 t 为横坐标，$f_t(t)$ 为纵坐标所描述的图形（图9）中，当 $\delta=0$ 时，曲线起始于坐标原点（$t=0$）处；当 $\delta>0$ 时，曲线移向正值方向（$t>0$）；当 $\delta<0$ 时，曲线移向负值方向（$t<0$）。可见，δ 数值的大小对威布尔分布概率密度函数的本质没有影响，仅仅改变其图形在横坐标轴上的位置而已，这就是 δ 被称为位置参数的由来。

可以设 $\delta=0$，简化威布尔分布的关系式，来说明尺度参数 t_0 的影响，根据式（29）有：

$$f_t(t)=\frac{\beta}{t_0}\left(\frac{t}{t_0}\right)^{\beta-1}\exp\left[-\left(\frac{t}{t_0}\right)^{\beta}\right] \tag{39}$$

如果将 $f_t(t)$ 放大或缩小 t_0 倍，将 t 缩小或放大 t_0 倍，则式（29）变为：

$$y=\beta(t')^{\beta-1}\exp[-(t')^{\beta}] \tag{40}$$

式中，$y=t_0f_t(t)$，$t'=\frac{t}{t_0}$。

令 $t_0=1$，式(39)变为：

$$f_t(t)=\beta(t)^{\beta-1}\exp[-(t)^{\beta}] \tag{41}$$

式（40）与式（41）的形式完全相同，即由它们所表示的图形完全重合。由此可见，尺度参数 t_0 只是坐标量度的不同所带来的图形差别，并不是威布尔分布曲线形状起主要作用的因素。

威布尔分布的统计参量可以通过下面公式求得：

$$\mu_t=t_0\Gamma\left(1+\frac{1}{\beta}\right) \tag{42}$$

$$\sigma_t^2=t_0^2\left[\Gamma\left(1+\frac{2}{\beta}\right)-\Gamma^2\left(1+\frac{1}{\beta}\right)\right] \tag{43}$$

2.5. 指数分布

系统、设备、元器件的最佳工作期称为偶然失效期，其失效率与时间无关，保持定值，即 $\lambda(t)=$ 常量。根据式(1)和式(3)，有：

$$\left.\begin{aligned}R(t)&=e^{-\lambda t}\\f_t(t)&=\lambda e^{-\lambda t}\\F_t(t)&=1-e^{-\lambda t}\end{aligned}\right\} \tag{44}$$

式(44)表示指数分布的概率函数，其指数分布概率密度函数如图11所示。

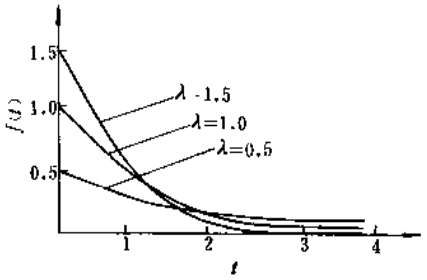


图 11　指数分布概率密度函数

指数分布中随机变量的数学期望和方差如下：

$$\mu_t=\frac{1}{\lambda} \tag{45}$$

$$\sigma_t^2=\frac{1}{\lambda^2} \tag{46}$$

可以看出，指数分布是伽玛分布和威布尔分布的一种特殊情况，它是可靠寿命分析中最基本的分布类型。

2.6. 极值分布

极值分布是一种特殊的分布，适用于寿命分析和应力分析。当系统、设备、元器件上承受的应力(如最大冲击、最大风载荷等)决定其寿命时，或当系统、设备、元器件中的最大缺陷或杂质决定其寿命时，均属于极值分布。极大值、极小值分布在许多实际问题中，具有重要的作用。

假设 $X_i(i=1,2,\cdots n)$ 是独立随机变量，它们有相

同的分布函数 $F_x(x)$。

极大值(M)分布函数为：

$$F_M(Z)=P\{M\leqslant Z\}=P\{X_1\leqslant Z,X_2\leqslant Z,\cdots X_n\leqslant Z\}$$

$$=\prod_{i=1}^{n}P\{X_i\leqslant Z\}=[F(Z)]^n \tag{47}$$

如果 $F(Z)$ 相应的概率密度函数为 $f(Z)$，则 $F_M(Z)$ 相应的概率密度函数为：

$$f_M(Z)=n[F(Z)]^{n-1}f(Z) \tag{48}$$

与此相似，对极小值（N）分布函数为：

$$P\{N>Z\}=P\{X_1>Z,X_2>Z,\cdots X_n>Z\}$$

$$=\prod_{i=1}^{n}P\{X_i>Z\}=[1-F(Z)]^2 \tag{49}$$

故 $F_N(Z)=1-P\{N>Z\}=1-[1-F(Z)]^2$ (50)

其概率密度函数为：

$$f_N(Z)=n[1-F(Z)]^{n-1}f(Z) \tag{51}$$

极值分布可分为三种类型：

极值Ⅰ型最大值的累积概率分布函数为：

$$F_X(X)=\exp\{-\exp[-a(x-k)]\}$$

$$-\infty<x<+\infty \tag{52}$$

极值Ⅰ型最小值的累积概率分布函数为：

$$F_x(X)=1-\exp\{-\exp[-a(x-k)]\}$$

$$-\infty<x<+\infty \tag{53}$$

式（52）和式（53）中，a、k 是参量。

极值Ⅰ型中随机变量的数学期望和方差为：

$$\mu_x=k+0.577/a \tag{54}$$

$$\sigma_x^2=1.282/a \tag{55}$$

极值Ⅱ型最大值的累积概率分布函数为：

$$F_x(X)=\exp[-(a/x)^k]\quad x\geqslant 0 \tag{56}$$

式中，a、k 是参量。

其随机变量的数学期望和方差为：

$$\mu_x=a\Gamma\left(1-\frac{1}{k}\right)\qquad k>1 \tag{57}$$

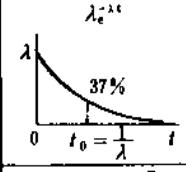
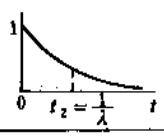
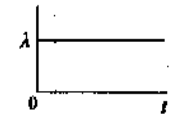
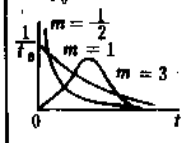
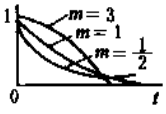
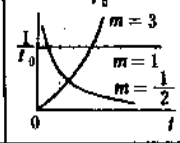
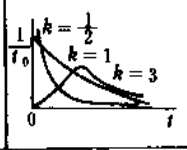
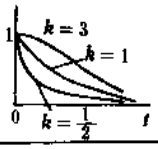
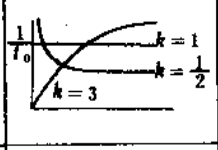
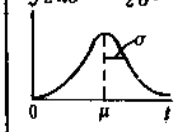
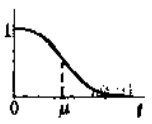
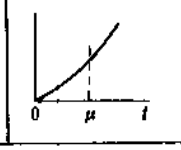
分布参数	失效密度函数 $f(t)$	可靠度函数 $R(t)$	失效率 $\lambda(t)$	平均寿命（失效时间）$E(t)=\mu$ (MTBF或MTTF)	失效时间的方差 $V(t)=\sigma^2$
指数 $\frac{1}{\lambda}=t_0$	$\lambda e^{-\lambda t}$ 	$e^{-\lambda t}$ 	λ 	t_0	t_0^2
威布尔 形状参数 m 尺度参数 t_0	$\frac{m}{t_0}t^{m-1}e^{-\frac{t^m}{t_0}}$ 	$e^{-\frac{t^m}{t_0}}$ 	$\frac{m}{t_0}t^{m-1}$ 	$\eta\Gamma(1+\frac{1}{m})$ $\eta=t_0^{\frac{1}{m}}$ （特征寿命）	$\eta^2[\Gamma(1+\frac{2}{m})-\Gamma^2(1+\frac{1}{m})]$
伽玛 形状参数 k 尺度参数 t_0	$\frac{1}{\Gamma(k)t_0}(\frac{t}{t_0})^{k-1}e^{-\frac{t}{t_0}}$ 			t_0k	t_0^2k
正态 标准偏差（形状参数）σ 母体平均（尺度参数）μ	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}e^{\frac{-(t-\mu)^2}{2\sigma^2}}$ 			μ	σ^2

图 12 各种分布

$$\sigma_x^2=\alpha^2\left[\Gamma\left(1-\frac{2}{k}\right)-\Gamma^2\left(1-\frac{1}{k}\right)\right]\qquad k>2\quad(58)$$

极值Ⅲ型最小值的累积概率分布函数为：

$$F_x(x)=1-\exp[-(x/\alpha)^k]\qquad x\geqslant 0\quad(59)$$

式中，α、k是参量。

其随机变量的数学期望和方差为：

$$\mu_x=\alpha\Gamma\left(1+\frac{1}{k}\right)\qquad(60)$$

$$\sigma_x^2=\alpha^2\left[\Gamma\left(1+\frac{2}{k}\right)-\Gamma^2\left(1+\frac{1}{k}\right)\right]\qquad(61)$$

如果对式（52）两边取双对数，可得：

$$x=-\left(\frac{1}{\alpha}\right)\ln\ln\left(\frac{1}{F_x(x)}\right)+k\qquad(62)$$

从式（62）可以看出，极值分布也叫做二重指数分布。

为了比较和掌握以上各类重要的概率分布形式，列于图12。

3. 可靠性设计

常规的机械强度设计不能回答零部件在运行中的破坏概率，一是因为设计中所用的载荷及材料性能等数据是它们的平均值，没有考虑到数据的分散性；二是为了保证所设计的零部件不至于发生破坏，在设计中引入了远大于1的安全系数，这个安全系数的数值，在很大程度上由设计者的经验确定，带有不确切性或盲目性。

对于非常重要的设备（如原子能工程中的压力容器），或者对要求重量轻、可靠性高的零部件（如飞行器的重要零部件），它们的破坏失效会造成严重的事故，所以要求设计者在设计时预知设备在运行中的破坏概率，并希望其破坏概率限制在一个很小的给定范围之内，这就必须进行可靠性设计。

在可靠性设计中，将载荷、材料强度及零部件的实际尺寸都看成是属于某种概率分布的统计量，应用概率论与数理统计及强度理论，推导出在给定设计条件下零部件不产生破坏或失效的概率（或称成活率）的公式和其它公式。应用这些公式，就可以在给定可靠度下确定零部件的尺寸，或在已知零部件尺寸的条件下，确定其安全寿命等。

可靠性不仅在静强度设计及疲劳强度设计中得到应用，近年来开始应用于断裂力学中，并由此发展了概率断裂力学。

3.1. 静强度的可靠性设计

3.1.1. 强度概率计算

强度概率计算的基本出发点是，认为零件材料的强度c是服从概率密度函数$f(c)$的随机变量，而作用于零件危险截面上的工作应力s是服从于概率密度函数$g(s)$的随机变量。并且具有如图13所示的几种强度-应力关系。图13a所示为两概率密度曲线不重叠，即最大可能的工作应力都要小于最小可能的极限应力，具有该强度-应力关系的元器件是安全的，不会发生强度破坏失效，即

$$P(s>c)=0\qquad(63)$$

图13b所示为两概率密度曲线有相互重叠的部分。在这种情况下，虽然工作应力的平均值μ_s仍远小于极限应力（强度）的平均值μ_c，但不能绝对保证工作应力在任何情况下都不大于极限应力，即

$$P(s>c)>0\qquad(64)$$

图13c所示的零部件的承载能力随时间衰减的情况。在$t=0$时，两概率密度曲线不重叠或重叠区不大，随着使用服役时间的增加，零部件的承载能力降低，两曲线重叠区逐渐增大，强度破坏失效概率增大。

为了进行静强度的可靠性设计，应先根据试验及相应的理论分析，找出$f(c)$和$g(s)$，然后应用概率论及数理统计理论计算零部件破坏失效的概率，从而可以求得零部件不破坏的概率，即零部件的强度可靠度。

对于图13b所示的强度-应力关系，当$f(c)$及$g(s)$已知的条件下，可以用下列两种方法来计算零部件的破坏概率。

(1) 概率密度函数联合积分法　图14给出强度破坏概率计算原理图。

曲线$f(c)$以下，a-a线以左（即变量c小于s时）的面积A，表示零件的强度值小于s的概率，它按下式计算：

$$A=P(c<s)=\int_0^s f(c)\mathrm{d}s=F(s)\qquad(65)$$

曲线$g(s)$以下，位于s到$s+\mathrm{d}s$之间的面积，它代表了工作应力s处于$s\sim s+\mathrm{d}s$之间的概率，它的大小为$g(s)\mathrm{d}s$。

零件的强度和工作应力两个随机变量，一般是看作互相独立的随机变量，根据概率的乘法定理，其乘积$F(s)g(s)\mathrm{d}s$即为对于确定的s值时，零部件中的工作应力刚刚大于强度值的概率。

将应力s值在它一切可能值的范围内积分，即得零部件的破坏失效的概率$P(c<s)$：

$$P(c<s)=\int_0^{\infty}F(s)g(s)\mathrm{d}s$$
$$=\int_0^{\infty}\left[\int_0^{s}f(c)\mathrm{d}s\right]g(s)\mathrm{d}s \tag{66}$$

在已知 $f(c)$ 和 $g(s)$ 的情况下，即可求得上式的解析解或近似值。

(2) 强度差概率密度函数积分法　令强度差

$$Z'=c-s \tag{67}$$

由于 c 和 s 均为随机变量，所以强度差 Z' 也为一随机变量。零件破坏的概率很显然等于随机变量 Z' 小于零的概率，即 $P(Z'<0)$。

在已知 $f(c)$ 和 $g(s)$ 的情况下，可以找到 Z' 的概率密度函数 $P(Z')$，即可按下式求得零部件的破坏失效概率：

$$P(Z'<0)=\int_{-\infty}^{0}P(Z')\mathrm{d}Z' \tag{68}$$

零部件的强度可靠度 R 为：

$$R=1-P(Z'<0) \tag{69}$$

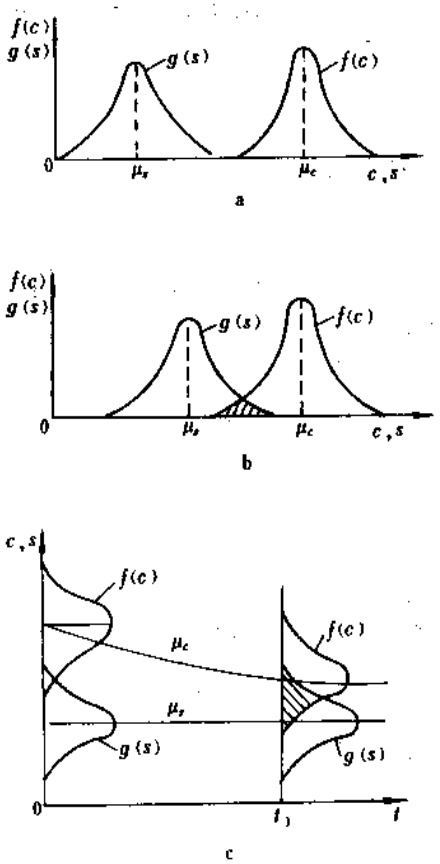


图 13　强度-应力关系

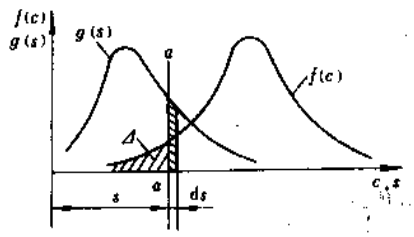


图 14　强度破坏概率计算原理图

3.1.2. 强度-应力分布模式

在静强度的可靠性设计中，其关键是各态强度-应力分布模式的可靠度计算。

(1) 强度和应力均为正态分布时的可靠度计算　强度 c 和应力 s 均为正态分布时的概率密度函数分别为：

$$f(c)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\cdot\sigma_c}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{c-\mu_c}{\sigma_c}\right)^2\right]$$
$$-\infty<c<\infty \tag{70}$$

$$g(s)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\cdot\sigma_s}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{s-\mu_s}{\sigma_s}\right)^2\right]$$
$$-\infty<s<\infty \tag{71}$$

式中　μ_c，σ_c——强度的均值及标准偏差；

μ_s，σ_s——应力的均值及其标准偏差。

从概率理论可知，两个服从正态分布的独立随机变量之差 $y=c-s$，亦服从正态分布，其均值和标准偏差分别为：

$$\mu_y=\mu_c-\mu_s \tag{72}$$

$$\sigma_y=\sqrt{\sigma_c^2+\sigma_s^2} \tag{73}$$

按图14所示，零部件强度破坏失效概率为：

$$F=P(y\leqslant 0)=\int_{-\infty}^{0}f(y)\mathrm{d}y$$
$$=\int_{-\infty}^{0}\frac{1}{\sqrt{2\pi}\cdot\sigma_y}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y-\mu_y}{\sigma_y}\right)^2\right]\mathrm{d}y \tag{74}$$

令　$Z=\frac{y-\mu_y}{\sigma_y}$，$\sigma_y\mathrm{d}Z=\mathrm{d}y$。

当　$y=0$时

$$Z=-\frac{\mu_c-\mu_s}{\sqrt{\sigma_c^2+\sigma_s^2}} \tag{75}$$

代入式(74)，得：

$$F=P(y\leqslant 0)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{-\frac{\mu_c-\mu_s}{\sqrt{\sigma_c^2+\sigma_s^2}}}e^{-\frac{z^2}{2}}\mathrm{d}Z$$
$$=\phi\left(-\frac{\mu_c-\mu_s}{\sqrt{\sigma_c^2+\sigma_s^2}}\right) \tag{76}$$

则强度可靠度为：

$$R=P(y>0)=1-\phi\left(-\frac{\mu_c-\mu_s}{\sqrt{\sigma_c^2+\sigma_s^2}}\right)$$

$$=\phi\left(\frac{\mu_c-\mu_s}{\sqrt{\sigma_c^2+\sigma_s^2}}\right) \tag{77}$$

这样，只要已知 μ_c、σ_c、μ_s、σ_s，通过式(75)算出 Z，即可按式(76)和式(77)求得零部件的破坏失效概率 F 和强度可靠度 R 值。

(2)强度和应力均为对数正态分布时的可靠度计算　强度 c 和应力 s 均为对数正态分布时，即其对数值 $\ln c$ 和 $\ln s$ 服从正态分布。强度和应力的对数值之差：

$$y=\ln c-\ln s=\ln\frac{c}{s} \tag{78}$$

亦为服从正态分布的随机变量，其数学期望(均值)和标准偏差 σ_y 分别为：

$$\mu_y=\mu_{\ln c}-\mu_{\ln s} \tag{79}$$

$$\sigma_y=\sqrt{\sigma_{\ln c}^2+\sigma_{\ln s}^2} \tag{80}$$

故零部件的破坏概率为：

$$F=P(y\leqslant 0)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\cdot\sigma_y}\int_{-\infty}^{0}e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{y-\mu_y}{\sigma_y}\right)^2}\mathrm{d}y \tag{81}$$

令　$Z=\frac{y-\mu_y}{\sigma_y}$，则 $\sigma_y\mathrm{d}Z=\mathrm{d}y$

当　$y=0$时

$$Z=-\frac{\mu_y}{\sigma_y}=-\frac{\mu_{\ln c}-\mu_{\ln s}}{\sqrt{\sigma_{\ln c}^2+\sigma_{\ln s}^2}} \tag{82}$$

将式 (82) 代入式 (81)，得：

$$F=P(y\leqslant 0)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{-\frac{\mu_{\ln c}-\mu_{\ln s}}{\sqrt{\sigma_{\ln c}^2+\sigma_{\ln s}^2}}}e^{-\frac{Z^2}{2}}\mathrm{d}Z$$

$$=\phi\left(-\frac{\mu_{\ln c}-\mu_{\ln s}}{\sqrt{\sigma_{\ln c}^2+\sigma_{\ln s}^2}}\right) \tag{83}$$

则强度可靠度为：

$$R=P(y>0)=1-\phi\left(-\frac{\mu_{\ln c}-\mu_{\ln s}}{\sqrt{\sigma_{\ln c}^2+\sigma_{\ln s}^2}}\right)$$

$$=\phi\left(\frac{\mu_{\ln c}-\mu_{\ln s}}{\sqrt{\sigma_{\ln c}^2+\sigma_{\ln s}^2}}\right) \tag{84}$$

(3) 强度和应力均为指数分布时的可靠度计算　强度 c 和应力 s 均为指数分布时的概率密度函数分别为：

$$f(c)=\lambda_c e^{-\lambda_c c}\quad 0\leqslant c<\infty \tag{85}$$

$$g(s)=\lambda_s e^{-\lambda_s s}\quad 0\leqslant s<\infty \tag{86}$$

用式 (66)，其可靠度 R 为：

$$R=P(c>s)=\int_0^\infty\left[\int_s^\infty f(c)\mathrm{d}c\right]g(s)\mathrm{d}s$$

$$=\int_0^\infty\left[e^{-\lambda_c s}\right]\lambda_s e^{-\lambda_s s}\mathrm{d}s$$

$$=\int_0^\infty\lambda_s e^{-(\lambda_c+\lambda_s)s}\mathrm{d}s=\frac{\lambda_s}{\lambda_c+\lambda_s} \tag{87}$$

如用 $\bar{c}=\frac{1}{\lambda_c}$表示强度均值，用 $\bar{s}=\frac{1}{\lambda_s}$表示应力均值，则式 (87) 可改写为：

$$R=\frac{\bar{c}}{\bar{c}+\bar{s}} \tag{88}$$

(4) 强度为正态（指数）分布和应力为指数（正态）分布时的可靠度计算　强度 c 为正态分布，应力 s 为指数分布时，其概率密度函数分别为：

$$f(c)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_c}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{c-\mu_c}{\sigma_c}\right)^2\right]$$

$$-\infty<c<+\infty$$

$$g(s)=\lambda e^{-\lambda s},\ s\geqslant 0$$

根据式 (45) 和式 (46)，指数分布有下列特性：

$$\mu_s=\frac{1}{\lambda},\quad \sigma_s=\frac{1}{\lambda}$$

运用式 (66)，有：

$$R=\int_0^\infty f(c)\left[\int_0^c g(s)\mathrm{d}s\right]\mathrm{d}c$$

其中　$\int_0^c g(s)\mathrm{d}s=\int_0^c\lambda e^{-\lambda s}\mathrm{d}s=1-e^{-\lambda c}$

因此有：

$$R=\int_0^\infty\frac{1}{\sqrt{2\pi}\cdot\sigma_c}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{c-\mu_c}{\sigma_c}\right)^2\right](1-e^{-\lambda c})\mathrm{d}c$$

$$=A-B \tag{89}$$

式中，$A=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\cdot\sigma_c}\int_0^\infty\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{c-\mu_c}{\sigma_c}\right)^2\right]\mathrm{d}c$

$$B=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\cdot\sigma_c}\int_0^\infty\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{c-\mu_c}{\sigma_c}\right)^2\right]e^{-\lambda c}\mathrm{d}c$$

现先讨论 A 项。

令　$Z=\frac{c-\mu_c}{\sigma_c}$，则 $\sigma_c\mathrm{d}Z=\mathrm{d}c$

当　$c=0$时，$Z=-\frac{\mu_c}{\sigma_c}$，代入 A 项得：

$$A=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\frac{\mu_c}{\sigma_c}}^\infty\exp\left[-\frac{Z^2}{2}\right]\mathrm{d}Z$$

$$=1-\phi\left(-\frac{\mu_c}{\sigma_c}\right) \tag{90}$$

再讨论 B 项。

$$B=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_c}\int_0^\infty\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{c-\mu_c}{\sigma_c}\right)^2-\lambda c\right]\mathrm{d}c=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\cdot\sigma_c}\cdot$$

$$\int_0^{\infty}\exp\left\{-\frac{1}{2\sigma_c^2}\left[(c-\mu_c+\lambda\sigma_c^2)^2+2\mu_c\lambda\sigma_c^2-\lambda^2\sigma_c^4\right]\right\}\mathrm{d}c$$

令 $t=\frac{c-\mu_c+\lambda\sigma_c^2}{\sigma_c}$，则 $\sigma_c\mathrm{d}t=\mathrm{d}c$

当 $c=0$时，$t=-\frac{\mu_c-\lambda\sigma_c^2}{\sigma_c}$，代入 B 项得：

$$B=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\frac{\mu_c-\lambda\sigma_c^2}{\sigma_c}}^{\infty}\exp\left[-\frac{t^2}{2}\right]\exp\left[-\frac{1}{2}(2\mu_c\lambda-\lambda^2\sigma_c^2)\right]\mathrm{d}t$$

$$=\left[1-\phi\left(-\frac{\mu_c-\lambda\sigma_c^2}{\sigma_c}\right)\right]\exp\left[-\frac{1}{2}(2\mu_c\lambda-\lambda^2\sigma_c^2)\right] \tag{91}$$

将式（90）和式（91）代入（89），得：

$$R=1-\phi\left(-\frac{\mu_s}{\sigma_s}\right)-\left[1-\phi\left(-\frac{\mu_c-\lambda\sigma_c^2}{\sigma_c}\right)\right]\exp\left[-\frac{1}{2}(2\mu_c\lambda-\lambda^2\sigma_c^2)\right] \tag{92}$$

同理，当强度 c 为指数分布，应力 s 为正态分布时，其可靠度可以通过下式计算：

$$R=\left[1-\phi\left(-\frac{\mu_s-\lambda\sigma_s^2}{\sigma_s}\right)\right]\exp\left[-\frac{1}{2}(2\mu_s\lambda-\lambda^2\sigma_s^2)\right] \tag{93}$$

(5) 强度为威布尔分布和应力为正态分布时的可靠度计算　强度 c 为威布尔分布时，其累积分布函数为：

$$F(c)=1-\exp\left[-\left(\frac{c-c_0}{\theta-c_0}\right)^{\beta}\right]$$

式中，β 为形状参数；$(\theta-c_0)$为尺度参数；c_0为位置参数。

应力 s 为正态分布时的概率密度函数如下式所示。把上述式子代入式(66)得：

$$F=P(c\leqslant s)=\int_{-\infty}^{\infty}g(s)F(s)\mathrm{d}s$$

$$=\int_{c_0}^{\infty}\frac{1}{\sqrt{2\pi}\cdot\sigma_s}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{s-\mu_c}{\sigma_s}\right)^2\right]\left\{1-\exp\left[-\left(\frac{s-c_0}{\theta-c_0}\right)^{\beta}\right]\right\}\mathrm{d}s$$

$$=\int_{c_0}^{\infty}\frac{1}{\sqrt{2\pi}\cdot\sigma_s}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{s-\mu_s}{\sigma_s}\right)^2\right]\mathrm{d}s-\int_{c_0}^{\infty}\frac{1}{\sqrt{2\pi}\cdot\sigma_s}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{s-\mu_s}{\sigma_s}\right)^2-\left(\frac{s-c_0}{\theta-c_0}\right)^{\beta}\right]\mathrm{d}s \tag{94}$$

变换 $Z=\frac{s-\mu_s}{\sigma_s}$，则式(94)中第一项简化为

$1-\phi\left(\frac{c_0-\mu_s}{\sigma_s}\right)$，进一步令 $y=\frac{s-c_0}{\theta-c_0}$，则

$$\mathrm{d}y=\frac{1}{\theta-c_0}\mathrm{d}s,\ s=y(\theta-c_0)+c_0$$

于是，式(94)中的第二项变为：

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\left(\frac{\theta-c_0}{\sigma_s}\right)\int_0^{\infty}\exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\theta-c_0}{\sigma_s}\right)y+\frac{c_0-\mu_s}{\sigma_s}\right]^2-y^{\beta}\right\}\mathrm{d}y$$

最后得：

$$F=P(c\leqslant s)=1-\phi\left(\frac{c_0-\mu_s}{\sigma_s}\right)-\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\left(\frac{\theta-c_0}{\sigma_s}\right)\int_0^{\infty}\exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\theta-c_0}{\sigma_s}\right)y+\frac{c_0-\mu_s}{\sigma_s}\right]^2-y^{\beta}\right\}\mathrm{d}y \tag{95}$$

(6) 强度和应力均为威布尔分布时的可靠度计算　此时，强度 c 和应力 s 的概率密度函数为：

$$f(c)=\frac{\beta_c}{\theta_c-c_0}\left(\frac{c-c_0}{\theta_c-c_0}\right)^{\beta_c-1}\exp\left[-\left(\frac{c-c_0}{\theta_c-c_0}\right)^{\beta_c}\right],\ c_0\leqslant c<\infty$$

$$g(s)=\frac{\beta_s}{\theta_s-s_0}\left(\frac{s-s_0}{\theta_s-s_0}\right)^{\beta_s-1}\exp\left[-\left(\frac{s-s_0}{\theta_s-s_0}\right)^{\beta_s}\right]$$

$$s_0\leqslant s<\infty$$

令 $\mu_c=\theta_c-c_0$，$\mu_s=\theta_s-s_0$，按式（95）计算失效概率 F。再令 $y=\left(\frac{c-c_0}{\mu_c}\right)^{\beta_c}$，则 $\mathrm{d}y=\frac{\beta_c}{\mu_c}\left(\frac{c-c_0}{\mu_c}\right)^{\beta_c-1}\mathrm{d}c$，$c=y^{\frac{1}{\beta_c}}\mu_c+C_0$，因此，有

$$R=P(c>s)=1-\int_0^{\infty}\exp\left\{-y-\left[\frac{\mu_s}{\mu_c}y^{\frac{1}{\beta_c}}+\left(\frac{c_0-s_0}{\mu_s}\right)\right]^{\beta_s}\right\}\mathrm{d}y \tag{96}$$

由于被积函数比较复杂，一般用数值积分方法依靠计算机进行。

3.2. 疲劳强度可靠性设计

机械零部件疲劳寿命的传统设计，是以试样由实验确定的疲劳曲线（s-N 曲线）为依据的，其判据是 $s<\sigma_{-1}$，图15为 s-N 曲线的一般形式。

常规的疲劳试验一般是在对称循环变应力条件下进行的，但实际上很多零部件是在非对称循环的变应力条件下工作的，这时须考虑应力循环特性 $r=S_{\min}/S_{\max}$

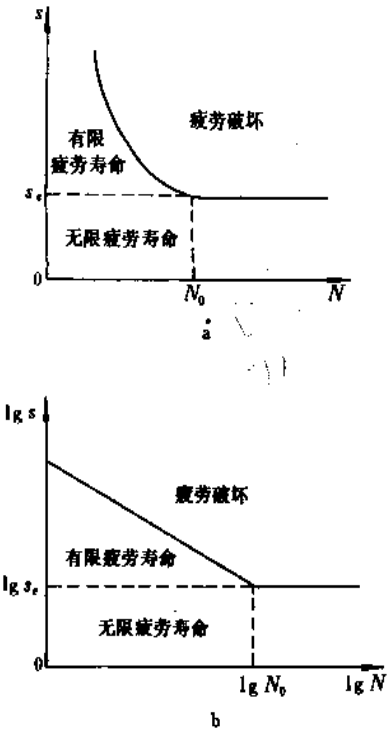


图 15　s-N 曲线的一般形式

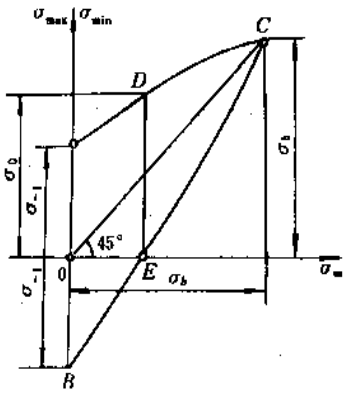


图 16　疲劳极限线图一

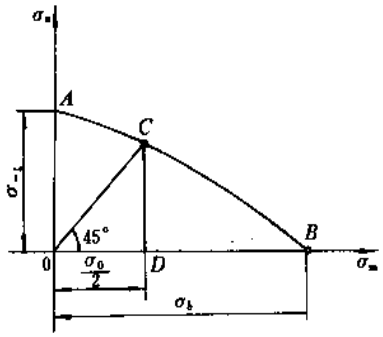


图 17　疲劳极限线图二

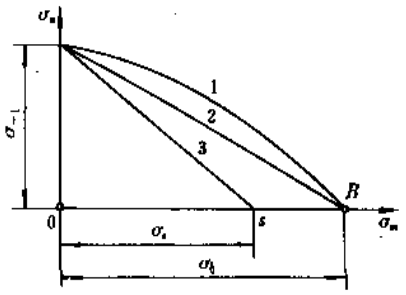


图 18　疲劳极限线的方程式图

(其中 S_{min} 为最小应力；S_{max} 为最大应力)对疲劳失效的影响。由材料力学强度理论可知，可以利用疲劳极限线图近似地估计 r 的影响。

常用的疲劳极限线图有两种。第一种以平均应力 σ_m 对最大应力 σ_{max} 及最小应力 σ_{min} 作图，如图16所示；第二种以平均应力 σ_m 对应力幅 σ_a 作图，如图17所示。在第二种疲劳极限线图中，可以用不同的方程式来描述材料的疲劳极限线 ACB。例如可以如图18所示有抛物线（曲线1)，直线（直线2)、A 点至屈服强度极限点 S 点之间的直线（直线3)，或如图19所示为 ACB 折线等。可以看出，图18中的曲线3太保守，但曲线1又太复杂，故常用曲线2和图19中的折线。

零部件疲劳强度和寿命的可靠性设计，不仅要明确疲劳曲线的数学表达式，而且要掌握零部件疲劳失效概率及其分布类型，因此，必须将 s-N 曲线扩展成 P-s-N 曲线。

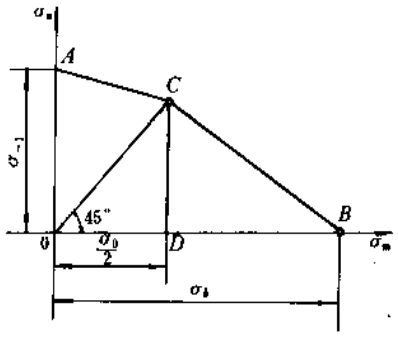


图 19　疲劳极限线的折线方程式图

3.2.1.　P-s-N 曲线

实践表明 s-N 曲线的实验数据，由于受到载荷、试件几何形状及表面粗糙度、材料均匀性等多种因素波动的影响，存在着相当大的离散性（图20)。故同一组试件，在一个固定的应力水平下，即使其它条件都基本相同，它们的疲劳寿命 N 也并不相等，但具有一定的分布规律性，可以根据一定的概率，通常称为存活率 P（相当于可靠度 R）来确定相应的 N 值。由此可知，N 为 s 和 P 的二

元函数：$N=\phi(s,P)$，它们是一个三维空间中的曲面。为了便利，习惯上可以把它画在原来的 s-N 二维平面上，而以 P 作为参数，s 为自变量。变化 P 可得到不同的 s-N 曲线，这种在 s-N 平面上作出的一簇曲线，如图21所示，称为 P-s-N 曲线。而工程上沿用的单纯 s-N 曲线，一般则只是其中 $P=50\%$ 的一条 s-N 曲线。

实验表明，机械零部件疲劳寿命的概率分布 $f(N)$，多数可以利用对数正态分布或威布尔分布来描述。因此，P-s-N 曲线的制作可分两个步骤，即先由实验确定 P-N 曲线，再结合 s-N 曲线求出 P-s-N 曲线。

当疲劳寿命服从对数正态分布时，其分布函数为：

$$P(x\leqslant \lg N)=F(\lg N)$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\cdot\sigma}\int_{-\infty}^{\lg N}e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\lg N-\mu}{\sigma}\right)}\mathrm{d}\lg N \qquad (97)$$

式中，μ、σ 分别为对数疲劳寿命 $t=\log N$ 的数学期望和标准差。

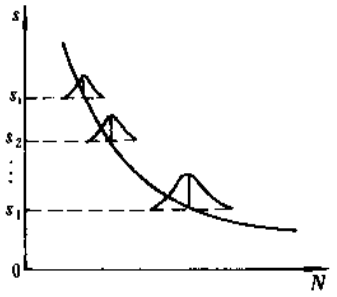


图 20 s-N 曲线的离散性

上式表示零件在某一应力水平 s 下，寿命（循环次数）的对数值 $x\leqslant t=\log N$ 而破坏的概率。

引入标准变量：

$$Z=\frac{\log N-\mu}{\sigma} \qquad (98)$$

代入式（97），即得标准正态分布函数为：

$$\phi(Z_P)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{Z_P}e^{-\frac{Z^2}{2}}\mathrm{d}Z \qquad (99)$$

存活率 P 为：

$$P=1-\phi(Z_P)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{Z_P}^{\infty}e^{-\frac{Z^2}{2}}\mathrm{d}Z \qquad (100)$$

对应于一定的存活率 P，可查得相对应的 Z_P 值，则可由式（98）估算其对数疲劳寿命 t_P。

$$t_P=\log N_P=\mu+Z_P\sigma \qquad (101)$$

从而求得零件成活率 P 条件下的安全寿命（可靠度为 P 值时的可靠寿命）

$$N_P=\log^{-1}t_P \qquad (102)$$

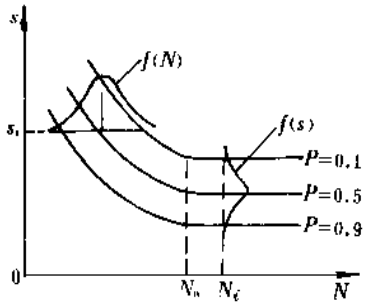


图 21 P-s-N 曲线的基本形式

并由不同 P 值下的 N_P 值，得到疲劳寿命服从对数正态分布的 P-N 曲线。

所得 P-N 曲线是以一组试样在同一应力量值 s 下的实验数据反映其总体的 P 与 N 之间的关系，如用 n 组同样的试样在不同的应力量值 s_i 下进行试验，则对于每一个应力水平都可以得出一条与之相对应的 P-N 曲线，再把它们综合起来，就可以求出在任一给定的存活率 P 条件下，总体的 s 与 N 之间的关系。这种以不同的 P 作为参数的 s-N 曲线即称为 P-s-N 曲线（图21）。

3.2.2. 可靠性设计的疲劳极限线图

在可靠性设计中，要计算零件的疲劳及其可靠度，首先要确定零件在一定循环次数时的疲劳强度或疲劳极限的概率分布及其特征值。

对于不同的应力循环特性 $r=s_{min}/s_{max}$，根据试验数据，都可以得到其给定寿命下疲劳强度或疲劳极限的概率分布，如图22所示，称为可靠性设计的疲劳极限线图。它是在 s_m（平均应力）-s_a（应力幅）坐标系中所作的等寿命曲线，也即在等寿命（$N=10^5$次、10^6次、10^7次等）下，把各种应力循环特性 r 下的疲劳强度或疲劳极限的概率分布画在 s_m-s_a 坐标中所连成的曲线。在常规的疲劳强度设计中，所用的疲劳极限线图是由各种应力循环特性 r 下的均值画出的，是一条曲线，而在可靠性设计中疲劳极限图是一条曲线分布带，如图23所示。

设 $r=s_{min}/s_{max}$ 的直线与疲劳极限的均值图线相交于 A 点，其平均应力为（μ_{sm}，σ_{sm}），应力幅为（μ_{sa}，σ_{sa}）。于是其合成应力的均值为：

$$\mu_{sr}=\sqrt{\mu_{sa}^2+\mu_{sm}^2} \qquad (103)$$

合成应力的标准差 δ_{sr} 为：

$$\sigma_{sr}=[(\sigma_{sm}\cos\theta)^2+(\sigma_{sa}\sin\theta)^2]^{\frac{1}{2}}$$

$$=\left[\frac{\mu_{sa}^2\sigma_{sa}^2+\mu_{sm}^2\sigma_{sm}^2}{\mu_{sa}^2+\mu_{sm}^2}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{104}$$

代入标准正态变量公式，即可求出沿 r 方向成活率为 P（即可靠度 $R=P$）的疲劳极限 $s_{r(p)}$值。

$$s_{r(p)}=\mu_{sr}+Z_P\sigma_{sr} \tag{105}$$

式中，Z_P 为标准正态变量，可根据给定的 P 值查正态分布数值表求得。同理可得其它 r 值的相应点，这样就作出了可靠度 $R=P$ 值的疲劳极限线图。利用这些曲线，即可得出 N 和 r 下的 P-s 分布。

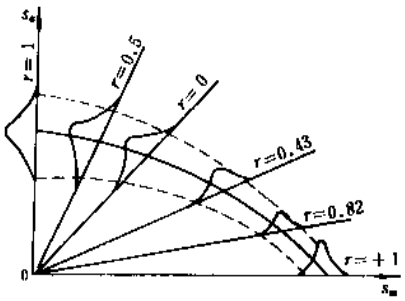


图 22　不同 r 值时疲劳极限分布

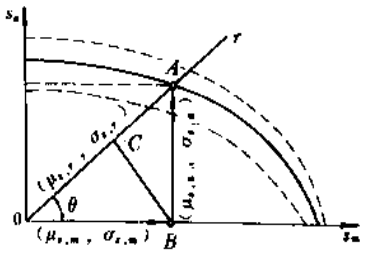


图 23　疲劳极限线图

值得指出的是，用零件做疲劳试验，不仅试验费用高，而且需要大型设备，有时甚至是不可能的，因此，常采用标准试样得到材料的疲劳极限（μ'_{sr}，σ'_{sr}）对有效应力集中系数 k、尺寸系数 ε、表面加工系数 β 等修正，来求得实际零件的疲劳极限（μ_{sr}，σ_{sr}）。

$$(\mu_{sr},\sigma_{sr})=\frac{(\mu_\Sigma,\sigma_\Sigma)(\mu_\beta,\sigma_\beta)}{(\mu_k,\sigma_k)}(\mu'_{sr},\sigma'_{sr}) \tag{106}$$

式中，$(\mu_\Sigma,\ \sigma_\Sigma)$、$(\mu_\beta,\ \sigma_\beta)$、$(\mu_k,\ \sigma_K)$ 等数值可以根据具体情况查表获得。

当应力循环特性 r 是常数时，在已求得的零件疲劳极限线图上从原点 O 作一条给定 r 值的直线，在 r 线上画出强度分布和工作应力分布（如图24）。就得到了与图13所示的强度-应力关系图形。

如果零件在给定寿命 N 时，r 为给定值下的疲劳强度 c 的分布参数 μ_c（均值）和 σ_c（标准差）。这里 $\mu_c=\mu_{sr}$；$\sigma_c=\sigma_{sr}$。

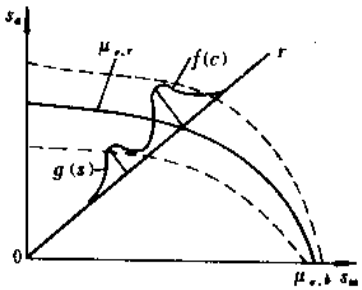


图 24　当 r 等于常数时零件的强度-应力关系
$f(c)$—强度 c 的概率密度函数；
$g(s)$—工作应力 s 的概率密度函数

并求出零件危险截面工作应力 s 的分布参数 μ_s（均值）和 σ_s（标准差）。

按强度和应力均为正态分布时的耦式方程式（75），求出 Z 值。

$$Z=-\frac{\mu_c-\mu_s}{\sqrt{\sigma_c^2+\sigma_s^2}}$$

即可按式（76）和式（77），算出零件的疲劳失效概率 F 和零件的疲劳强度可靠度 R。

3.2.3.　疲劳寿命的可靠性

机械零件中，有的承受对称或不对称的等幅应力的作用，有的则是在不稳定变应力条件下工作的。对于前者，在已知有限寿命条件下零件疲劳寿命分布的情况下，可以直接进行其疲劳寿命可靠度的计算，而对于后者，则首先要获得零件在实际工况下的载荷（应力）谱，然后按疲劳损伤累积理论预测不同可靠度 R 下的疲劳寿命。这里主要讨论前者。

根据对一些零件或试件所得到的实验数据进行的统计分析，它们在有限寿命条件下，其疲劳寿命分布函数常为对数正态分布或威布尔分布。

已知，在对数正态分布时，其失效概率密度函数为：

$$f(N)=\frac{1}{N\sigma_{N'}\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln N-\mu_{N'}}{\sigma_{N'}}\right)^2\right] \tag{107}$$

式中，$N'=\ln N$。

因此，零件在使用寿命即工作循环次数达 N_1时的失效概率为：

$$P(N\leqslant N_1)=P(N'\leqslant N'_1)=\int_{-\infty}^{Z_1}f(Z)\mathrm{d}Z$$
$$=\phi(Z_1) \tag{108}$$

式中，Z_1为标准正态变量。

$$Z_1=\frac{N'_1-\mu_N}{\sigma_{N'}}=\frac{\ln N_1-\mu_{\ln N}}{\sigma_{\ln N}}$$

由此得可靠度为：

$$R(N_1)=1-\phi(Z_1)$$

当零件的疲劳寿命服从威布尔分布时，其失效概率密度函数参见式（31），失效概率参见式（32），其可靠度函数则为：

$$R(N)=\begin{cases}e^{-\left(\frac{N-N_0}{N_s-N_0}\right)^{\beta}}, & N\geqslant N_0\\ 1, & N<N_0\end{cases} \tag{109}$$

3.3. 强度可靠性优化设计

解决工程设计和强度可靠性问题要求兼顾几个目标，如尺寸、重量、可靠度、费用等设计特性。这些设计特性取决于定值的和可调的设计参数，这就提出了强度可靠性优化设计问题。

优化设计的目的是，在可靠度满足规定要求的前提下，使总费用为最小；或者在满足成本、尺寸、重量等指标的规定值下，使可靠度为最高。

（1）可靠度指标约束条件下的强度可靠性优化设计

可靠度指标约束条件下的强度可靠性优化设计是在已知强度 c、应力 s 分布的条件下，求可靠度满足规定设计指标 R 值，总费用为最小时的优化解。即有，

$$TC_{\min}=C_1(\mu_c)+C_2(\sigma_c)+C_3(\mu_s)+C_4(\sigma_s) \tag{110}$$

式中，TC 表示总费用；$C_1(\mu_c)$ 表示强度均值的费用函数；$C_2(\sigma_c)$ 表示强度标准差的费用函数；$C_3(\mu_s)$和$C_4(\sigma_s)$分别为应力均值和标准差有关的费用函数。

其约束条件为：$R\geqslant[R]$，而

$$R=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\frac{\mu_c-\mu_s}{\sqrt{\sigma_c^2+\sigma_s^2}}}^{\infty}e^{-\frac{Z^2}{2}}\mathrm{d}Z=1-\phi\left(-\frac{\mu_c-\mu_s}{\sqrt{\sigma_c^2+\sigma_s^2}}\right)$$

令式中$-Z_R=-\frac{\mu_c-\mu_s}{\sqrt{\sigma_c^2+\sigma_s^2}}$，因而 $R\geqslant[R]$ 可改写为 $Z_R\geqslant Z(R)$。

则其约束方程为：

$$\frac{\mu_c-\mu_s}{\sqrt{\sigma_c^2+\sigma_s^2}}\geqslant Z(R) \tag{111}$$

式中，$Z(R)$ 值可由规定的可靠度指标 $[R]$ 值，查正态表求得。

在一些设计问题中，各种费用函数可能是严格单调的，在这种情况下，对于最优化过程就是要使式（111）左边降低到等于最低的规定 $Z(R)$值。

由式（111）可以看出，所花费用高低与下式有关。

$$\mu_c-\mu_s-Z(R)(\sigma_c^2+\sigma_s^2)^{\frac{1}{2}}\geqslant 0 \tag{112}$$

为了求出可靠度满足规定设计指标 R 值，总费用为最小时的优化解，必须首先建立拉格朗日函数（Lagrangian function）：

$$L(\mu_c,\ \sigma_c,\ \mu_s,\ \sigma_s,\ \lambda)=C_1(\mu_c)+C_2(\sigma_c)+C_3(\mu_s)+C_4(\sigma_s)+\lambda[\mu_c-\mu_s-Z(R)(\sigma_c^2+\sigma_s^2)^{\frac{1}{2}}] \tag{113}$$

将拉格朗日函数对各变量进行偏微分，并令其等于零，即：

$$\frac{\partial L}{\partial\mu_c}=\frac{\partial C_1(\mu_c)}{\partial\mu_c}+\lambda=0 \tag{114a}$$

$$\frac{\partial L}{\partial\mu_s}=\frac{\partial C_3(\mu_s)}{\partial\mu_s}+\lambda=0 \tag{114b}$$

$$\frac{\partial L}{\partial\sigma_c}=\frac{\partial C_2(\sigma_c)}{\partial\sigma_c}-\lambda Z(R)\sigma_c(\sigma_c^2+\sigma_s^2)^{-\frac{1}{2}}=0 \tag{114c}$$

$$\frac{\partial L}{\partial\sigma_s}=\frac{\partial C_4(\sigma_s)}{\partial\sigma_s}-\lambda Z(R)\sigma_s(\sigma_c^2+\sigma_s^2)^{-\frac{1}{2}}=0 \tag{114d}$$

$$\frac{\partial L}{\partial\lambda}=\mu_c-\mu_s-Z(R)(\sigma_c^2+\sigma_s^2)=0 \tag{114e}$$

上述方程包含了五个未知数（μ_c，μ_s，σ_c，σ_s，λ），对它们的联立解可得到所有局部最优解。

再将已求得的各局部最优解代入式（110），计算出各点的总费用 TC 值，其中总费用 TC 值最小的一组解（μ_c，σ_c；μ_s，σ_s）即为所求的总体最优解。

为了求解方程组（114a）～（114e），可以将最优化问题化为单一变量的换求问题。从式（114a）和式（114b）得：

$$\lambda=-\frac{\partial C_1(\mu_c)}{\partial\mu_c}=-\frac{\partial C_3(\mu_s)}{\partial\mu_s} \tag{115}$$

如果我们固定 μ_c 值，即可从上式求出 μ_s 值。

在已知 μ_c 和 μ_s 的情况下，就可以通过式（114e）计算出 $\sigma_c^2+\sigma_s^2$ 值，然后分别由式（114c）和式（114d）确定标准差 σ_c 和 σ_s 值，得到一组 μ_c，σ_c；μ_s，σ_s。将这组解代入式（111），计算出该点的总费用 TC 值。对不同的 μ_c 值，可以通过上述方法求出各总费用 TC 值，并用已知的搜索方法，搜索出总体最优值。

（2）总费用指标约束条件下的强度可靠性优化设计

总费用指标约束条件下的强度可靠性优化设计是在已知强度 c、应力 s 的分布的条件下，求总费用满足规定设计指标 r 值，可靠度 R 为最大时的最优化解。

已知，$Z(R)$值是与 R 值一一对应的，$Z(R)$ 值增大，R 值相应地增大，从式（111），可建立目标函数为：

$$Z(R)_{\max}=(\mu_c-\mu_s)(\sigma_c^2+\sigma_s^2)^{-\frac{1}{2}} \tag{116}$$

其约束条件为：

$$C_1(\mu_c)+C_2(\sigma_c)+C_3(\mu_s)+C_4(\sigma_s)\leqslant r \qquad (117)$$

在这种情况下，其拉格朗日函数为：

$$L(\mu_c,\ \sigma_c,\ \mu_s,\ \sigma_s,\ \lambda)=(\mu_c-\mu_s)(\sigma_c^2+\mu_s^2)^{-\frac{1}{2}}+\lambda[C_1(\mu_c)+C_2(\sigma_c)+C_3(\mu_s)+C_4(\sigma_s)-r] \qquad (118)$$

为求其局部解　需解下列方程组：

$$\frac{\partial L}{\partial \mu_c}=(\sigma_c^2+\sigma_s^2)^{-\frac{1}{2}}+\lambda\frac{\partial C_1(\mu_c)}{\partial \mu_c}=0 \qquad (119a)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \mu_s}=-(\sigma_c^2+\sigma_s^2)^{-\frac{1}{2}}+\lambda\frac{\partial C_3(\mu_s)}{\partial \mu_s}=0 \qquad (119b)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \mu_c}=-\sigma_c(\mu_c-\mu_s)(\sigma_c^2+\sigma_s^2)^{-\frac{3}{2}}+\lambda\frac{\partial C_2(\sigma_c)}{\partial \sigma_c}=0 \qquad (119c)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \sigma_s}=-\sigma_s(\mu_c-\mu_s)(\sigma_c^2+\sigma_s^2)^{-\frac{3}{2}}+\lambda\frac{\partial C_4(\sigma_s)}{\partial \sigma_s}=0 \qquad (119d)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda}=C_1(\mu_c)+C_2(\sigma_c)+C_3(\mu_s)+C_4(\sigma_s)-r=0 \qquad (119e)$$

如前述一样，将最优化问题化为单一变量的搜索问题，我们先固定 μ_s 值，按式（119a）和式（119b）得：

$$\frac{\partial C_1(\mu_c)}{\partial \mu_c}=-\frac{\partial C_3(\mu_s)}{\partial \mu_s} \qquad (120)$$

可以求出 μ_c 值。再由式（119c）和式（119d）得：

$$\frac{1}{\sigma_c}\frac{\partial C_2(\sigma_c)}{\partial \sigma_c}=\frac{1}{\sigma_s}\frac{\partial C_4(\sigma_s)}{\partial \sigma_s} \qquad (121)$$

将已知的 μ_c 和 μ_s 值代入式（119e）和式（121），可求出 σ_c 和 σ_s 值。得一组 μ_c，σ_c；μ_s，σ_s。

将已求得的一组值（μ_c，σ_c；μ_s，σ_s）代入目标函数式（116），计算出该点的 $Z(R)$ 值，查正态表求出 R 值。对不同的 μ_s 值，可以通过上述方法求出各相应的可靠度 R 值，然后用各种已知的搜索方法的任何一种，搜索出最优值。

3.4.　机械系统可靠性设计

系统是由零件、部件、子系统等组成，系统的可靠性，不仅取决于组成系统零部件的可靠性，而且也取决于各组成零部件的相互组合方式。

机械系统可靠性设计的目的，就是要使系统在满足规定可靠性指标完成预定功能的前提下，使系统的技术性能、重量、成本、时间等各方面取得协调，求得最佳设计；或者在性能、重量、成本、时间和其它要求的约束下，设计得到高可靠度的系统。

系统可靠性设计方法可归纳为两种类型：一种是按已知零部件的可靠性数据，计算系统的可靠性指标；一种是按规定的系统可靠性指标，对各组成零部件进行可靠性分配。

3.4.1.　可靠性预测

可靠性预测是一种预报方法，它是从所得的失效率数据预报一个元件、部件、子系统或系统实际可能达到的可靠度，即预报这些元件或系统在特定的应用中完成规定功能的概率。可靠性预测的目的是：协调设计参数及指标，提高产品的可靠度，对比设计方案，以选择最佳系统；预示薄弱环节，以采取改进措施。

可靠性预测包括元件可靠性预测和系统可靠性预测。

（1）元件可靠性预测　预测系统中的元件或组件的可靠度是预测系统的可靠度的基础。元件可靠性预测首先要确定其基本失效率 λ_0（可从可靠性手册上查得），然后是确定应用失效率，它可以从基本失效率修正 K_F 得到，也可以收集实际现场的失效率数据，第三步是确定元件的可靠度 $R(t)$。

由于大多数元件的失效概率均服从指数分布，因此，元件的可靠度为：

$$R(t)=e^{-\lambda t}=e^{-K_F\cdot\lambda_0\cdot t}$$

（2）系统可靠性预测　系统可靠性与组成系统的零部件的可靠性、零部件的数量和零部件之间的相互关系有关。这里所说的零部件相互关系是指功能关系，而不是它们之间的物理关系。描述零部件之间相互物理关系的图解是系统结构图；而描述其功能关系的则是逻辑图，它指出了系统为完成规定的功能，哪些单元必须完成的工作。因此逻辑图的作用，一是反映零部件之间的功能关系；二是为计算系统的可靠度提供数学模型。

零部件之间的基本功能关系有两种：一种是串联关系；另一种是并联关系。串联模型又叫做最弱环模型或链环模型；并联模型又叫做绳子模型或纤维束理论。

a. 串联系统的可靠性计算　在构成一个系统的元件中，只要有一个失效，该系统就失效的话，这种系统称为串联系统。串联系统的逻辑图如图25所示。

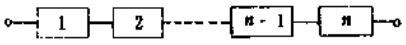


图 25　串联系统逻辑图

设各单元的可靠度分别为 R_1、R_2、……R_n，如果各单元的失效互相独立，则由 n 个单元组成的串联系统的可靠度，可根据概率乘法定理按下式计算：

$$R_s=R_1R_2R_3\cdots\cdots R_n=\prod_{i=1}^{n}R_i \tag{122}$$

由此可见，串联系统的可靠度 R_s 与串联单元的数量 n 及其可靠度 R_i 有关。随着单元可靠度 R_i 的减小和单元数量的增加，串联系统的可靠度 R_s 将迅速降低。

设各单元的失效率分别为 $\lambda_1(t)$，$\lambda_2(t)$，$\cdots\lambda_n(t)$，则

$$\left.\begin{aligned}R_1(t)&=\exp\left[-\int_0^t\lambda_1(t)\mathrm{d}t\right]\\R_2(t)&=\exp\left[-\int_0^t\lambda_2(t)\mathrm{d}t\right]\\&\vdots\\R_n(t)&=\exp\left[-\int_0^t\lambda_n(t)\mathrm{d}t\right]\end{aligned}\right\} \tag{123}$$

将上式代入式（122）得：

$$R_s(t)=\exp\left\{-\int_0^t[\lambda_1(t)+\lambda_2(t)+\cdots+\lambda_n(t)]\mathrm{d}t\right\}$$

于是：

$$\lambda_s(t)=\lambda_1(t)+\lambda_2(t)+\cdots+$$

$$\lambda_s(t)=\sum_{i=1}^{n}\lambda_i(t) \tag{124}$$

这就是说，串联系统的失效率 $\lambda_s(t)$ 是各单元失效率 $\lambda_i(t)$ 之和。

对于偶然失效期，有：

$$R_s=e^{-\lambda_s t}=e^{-\sum_{i=1}^{n}\lambda_i t} \tag{125}$$

$$m_s=\frac{1}{\lambda_s}=\frac{1}{\sum_{i=1}^{n}\lambda_i} \tag{126}$$

式中，m 为系统工作的平均寿命，或称为失效前平均时间（MTTF）。

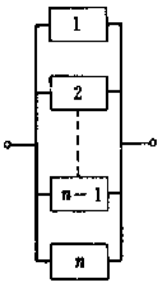


图 26 并联系统逻辑图

b. 并联系统的可靠性计算 构成系统的元件，只有在全部发生故障后，整个系统才不能工作，这种系统称为并联系统，又称为工作冗余系统，并联系统的逻辑图如图26所示。

设各单元的可靠度分别为 R_1，R_2，……，R_n，则各单元的失效概率分别为（$1-R_1$），（$1-R_2$），…，（$1-R_n$）。如果各单元的失效互相独立，则由 n 个单元组成的并联系统的失效概率 F_s，可根据概率乘法定理按下式计算。

$$\begin{aligned}F_s&=(1-R_1)(1-R_2)\cdots(1-R_n)\\&=\prod_{i=1}^{n}(1-R_i)\end{aligned} \tag{127}$$

所以并联系统的可靠度为：

$$R_s=1-F_s=1-\prod_{i=1}^{n}(1-R_i) \tag{128}$$

当 $R_1=R_2=\cdots=R_n=R$ 时，则

$$R_s=1-(1-R)^n \tag{129}$$

c. 串并联系统的可靠性计算 串并联系统是一种由串联系统和并联系统组合起来的系统，如图27所示。它的

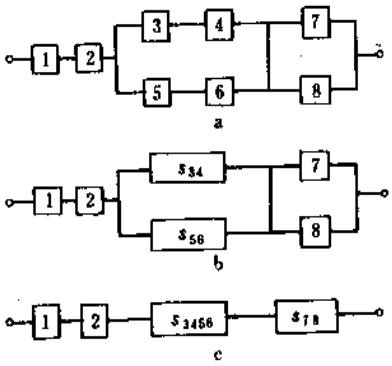


图 27 串并联系统的简化

可靠度计算办法如下：

(a) 先求出串联单元3、4和5、6两个系统 S_{34}、S_{56} 的可靠度，如图27a。

$$R_{34}=R_3R_4;\qquad R_{56}=R_5R_6$$

(b) 再求出 S_{34} 和 S_{56} 以及7和8并联的子系统的可靠度，如图27b。

$$R_{3456}=[1-(1-R_{34})(1-R_{56})]$$
$$R_{78}=[1-(1-R_7)(1-R_8)]$$

(c) 于是得到一个等效串联系统，如图27c 所示，其可靠度为：

$$R_s = R_1R_2R_{3456}R_{78}$$
$$= R_1R_2[1-(1-R_3R_4)(1-R_5R_6)]$$
$$[1-(1-R_7)(1-R_8)] \qquad (130)$$

但是，很多复杂的系统不能简化为上面所述的数学模型加以计算。此时，可以采用布尔真值表法，卡诺图法和条件概率法等加以估算。

3.4.2. 可靠性分配

可靠性分配是将设计任务书上规定的系统可靠度指标，合理地分给系统各单元的一种设计方法。

分配的主要目的是，确定每个单元合理的可靠度指标，作为单元设计的一个重要参数。

要进行分配，就必须明确目标函数与约束条件。随着目标函数和约束条件不同，可靠度分配的方法也因之而异。

可靠性分配的方法有多种：代数法、拉格朗日乘子法、动态规划法等。

(1) 代数法。

a. 串联系统可靠度分配　这一方法的基本出发点是：每个单元的容许失效概率正比于预计的失效概率。

分配的具体方法和步骤是：

a) 首先，从适当的失效率表查出单元的基本失效率 λ_G，定出失效率的修正系数 K_F，从而求出单元的应用失效率 $\lambda = K_F\lambda_G$。

b) 估计单元在系统工作期中的实际工作时间 t_i，计算出单元的预计可靠度 R'_i。

$$R'_i = e^{-\lambda_i t_i}$$

及预计失效概率 F'_i：

$$F'_i = 1 - R'_i$$

c) 算出单元的相对失效概率 w_i：

$$w_i = \frac{F'_i}{\sum F'_i} \qquad (131)$$

d) 根据系统要求的可靠度指标 R_s，算出系统容许的失效概率 F_s：

$$F_s = 1 - R_s$$

e) 求出单元的容许失效概率 F_i：

$$F_i = w_iF_s = \frac{F'_i}{\sum F'_i}F_s \qquad (132)$$

f) 最后得到单元分配到的可靠度值：

$$R_i = 1 - F_i$$

b. 串、并联系统可靠度分配　对于复杂系统，分配过程的第一步是把每组并联单元适当组合成单个单元，然后将此单元视为一个串联单元方框，这样便可用上面讨论过的方法，将系统的容许失效概率分配给各个串联单元方框。然后再确定并联分支中每个单个单元的容许失效概率。

若有 n 个并联单元组成的串联方框分配到的容许失效概率为 F_A，则

$$F_A = F_1F_2\cdots F_n = \prod_{i=1}^{n} F_i \qquad (133)$$

式中，F_i 为各并联单元的容许失效概率。

利用各并联单元已求得的预计失效概率 F'_i，可建立如下 $n-1$ 个相对关系式：

$$\left.\begin{aligned} F_2 &= \frac{F'_2}{F'_1}F_1 \\ F_3 &= \frac{F'_3}{F'_1}F_1 \\ &\vdots \\ F_n &= \frac{F'_n}{F'_1}F_1 \end{aligned}\right\} \qquad (134)$$

解式 (133) 和式 (134) 联立方程组，可求得各并联单元应分配到的容许失效概率 F_i 值。

(2) 拉格朗日乘子法　拉格朗日乘子法是求多元函数条件极值的一种数学方法。如给出系统可靠度指标 R_s，把它分配给 k 个分系统，这时要使系统的费用 X 为最小，这就是在 $R_s = \prod_{i=1}^{k} R_i$ 的限制条件下，求使 $X = \sum_{i=1}^{k} x_i$ 为最小（即极值点）的 R_i 的问题。

一般地说，拉格朗日乘子法则可叙述如下：

欲求 n 元函数 $F(X_1, X_2, \cdots\cdots X_n)$ 在 m 个 $(m<n)$ 附加条件：

$$\left.\begin{aligned} G_1(X_1, X_2, \cdots, X_n) &= 0 \\ G_2(X_1, X_2, \cdots, X_n) &= 0 \\ &\vdots \\ G_m(X_1, X_2, \cdots, X_n) &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad (135)$$

下的可能极值点，可以用常数 1，λ_1，λ_2，$\cdots\lambda_m$ 顺次乘 F，G_1，G_2，$\cdots$，G_m，把结果加起来，得函数：

$$H(X_1, X_2, \cdots, X_n) = F + \lambda_1G_1 + \lambda_2G_2 + \cdots + \lambda_mG_m \qquad (136)$$

然后写出 $H(X_1, X_2, \cdots, X_n)$ 无附加条件时具有极值的必要条件：

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial H}{\partial X_1}&=\frac{\partial F}{\partial X_1}+\lambda_1\frac{\partial G_1}{\partial X_1}+\lambda_2\frac{\partial G_2}{\partial X_1}+\cdots+\lambda_m\frac{\partial G_m}{\partial X_1}=0\\ \frac{\partial H}{\partial X_2}&=\frac{\partial F}{\partial X_2}+\lambda_1\frac{\partial G_1}{\partial X_2}+\lambda_2\frac{\partial G_2}{\partial X_2}+\cdots+\lambda_m\frac{\partial G_m}{\partial X_2}=0\\ &\vdots\\ \frac{\partial H}{\partial X_n}&=\frac{\partial F}{\partial X_n}+\lambda_1\frac{\partial G_1}{\partial X_n}+\lambda_2\frac{\partial G_2}{\partial X_n}+\cdots+\lambda_m\frac{\partial G_m}{\partial X_n}=0\end{aligned}\right\}\tag{137}$$

式（137）由 n 个方程组成，式（135）由 m 个方程组成，所以联立可解出 $n+m$ 个未知数，即 X_1，X_2，…，X_n 及 λ_1，λ_2，…，λ_m，而其中 X_1，X_2，…，X_n 就是可能为极值点的坐标。

例如：某机械系统由 i 个分系统组成，分系统的可靠度和它的制造费用 X_i 之间的关系为：

$$R_i=1-e^{-\alpha_i(X_i-\beta_i)}$$

式中，α_i，β_i 为常数。

引入拉格朗日乘子 λ，得：

$$H=\sum X_i+\lambda(R_s-\prod_{i=1}^{n}R_i)\tag{138}$$

式中，R_s 为系统的可靠度。

令 $\frac{\partial H}{\partial X_i}=0$，得：

$$\lambda=\frac{R_i}{R_s}\cdot\frac{1}{\alpha_i\ (1-R_i)}\tag{139}$$

$$\text{或}\quad \frac{R_1}{R_s}\cdot\frac{1}{\alpha_1\ (1-R_1)}=\frac{R_2}{R_s}\cdot\frac{1}{\alpha_2\ (1-R_2)}$$

用上式，对两个分系统的某机械系统，在已知 R_s，α_1，α_2 的条件下，即可求得 R_1，R_2。

（3）动态规划法　用动态规划法分配各分系统的贮备度，可以大大减少获得最佳分配方案的计算次数。

若 R 是 x 的函数，并可分解为：

$$R(x)=f_1(x_1)+f_2(x_2)+\cdots+f_n(x_n)\tag{140}$$

那么，在 $x_1+x_2+\cdots+x_n=x$ 的条件下，使 $R(x)$ 为最大的问题就称为动态规划。这里，x_i 为任意整数，n 是正整数。

因为 $R(x)$ 的最大值由 x 和 n 来决定的，所以可以把它写成：

$$\varphi_n(x)=\max_{X\in\Omega}R(x_1,x_2,\cdots,x_n)\tag{141}$$

式中，Ω 是满足式（141）的解的集合。

如在第 n 次活动中分配到的 x 量为 $x_n(0\leqslant x_n\leqslant x)$，由 x_n 得到的函数值为 $f_n(x_n)$，则根据式（141），由 x 的其余部分 $x-x_n$ 所得到的函数值的最大值为：

$$\varphi_{n-1}(x-x_n)$$

所以，在第 n 次活动中分到 x_n，在其它活动中分到 $x-x_n$ 时的总函数值为：

$$f_n(x_n)+\varphi_{n-1}(x-x_n)$$

因为，求使这一总函数值为最大的 x_n 是与使 $\varphi_n(x)$ 为最大有关的，所以：

$$\varphi_n(x)=\max_{0\leqslant x_n\leqslant x}\left[f_n(x_n)+\varphi_{n-1}(x-x_n)\right]\tag{142}$$

也就是说，虽然要对1，2，…，n 一共 n 个进行分配，但没有必要同时对所有组合进行研究；在 $\varphi_{n-1}(x-x_n)$ 已是最佳分配之后，来考虑总体的函数值，就只需注意 x_n 的值就行了，这种方法通常称为最佳性原理。

对于 n 个系统的分配问题，一般来说，若分配的各个分系统分别有 k_i 个可能性，则想对全部组合进行计算，就需要计算 N_L 次。

$$N_L=\prod_{i=1}^{n}K_i\tag{143}$$

但是，若采用动态规划法，则其计算次数大体上为 N_{DP} 次。

$$N_{DP}=\sum_{j=1}^{n}\left[\left(\sum_{i=1}^{j-1}K_i+j-2\right)k_j\right]$$

$$(n\geqslant 2)\tag{144}$$

如对由四个分系统组成的系统，$K_1=4$，$K_2=3$，$K_3=4$，$K_4=3$。

那么 $N_L=4\times3\times4\times3=144$

而 $N_{DP}=4\times3+8\times4+13\times3=83$

可见，采用动态规划法，可以减少获得最佳方案的计算工作量。

4. 可靠性试验

为评估、验证与分析产品可靠性而进行的试验，总称为可靠性试验。

通过可靠性试验，可以确定产品在各种环境条件下工作或贮存的可靠性特征量，为使用、生产、设计提供可靠性数据；可靠性试验还可以暴露产品在设计、原材料、制造工艺等方面存在的问题和薄弱环节，通过失效分析，找出改进措施，并通过质量控制等一系列措施，使产品存在的问题得以解决，从而提高产品的可靠性，所以可靠性试验是可靠性工程的一个基本环节。

根据试验的对象、地点、施加的应力及应力的强度和试验所处可靠性计划的阶段，可将可靠性试验分成很多种类。可靠性试验按试验场所可分为：现场试验（检

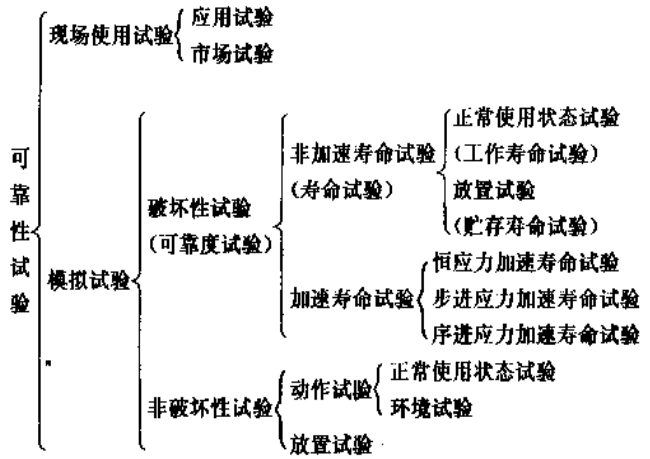


图28　可靠性试验的分类

测和验证产品的工作可靠性和使用可靠度）和模拟试验（在工厂、实验室等模拟环境中试验产品的固有可靠度）；按试验性质，可分为破坏性试验与非破坏性试验；按产品对象，可分为元件试验和设备试验，按试验目的，可分为验证试验与鉴定试验；根据应力强度可分为：正常工作试验，超负荷试验与加速寿命试验；根据应力施加时间又可分为：恒应力试验、步进应力试验、周期应力试验。多数情况是按试验项目来分，大致可分为四类：即寿命试验、筛选试验、现场使用试验及环境试验。可靠试验的分类如图28所示。

4.1.　寿命试验

评价、分析产品寿命特征的试验，称为寿命试验，一般地说，可靠性试验往往是指寿命试验。广义的寿命试验应包括贮存寿命试验、工作寿命试验和加速寿命试验。这里主要讨论前二种。

4.1.1.　寿命试验的设计

寿命试验的设计的依据主要是被试产品的性质和试验的目的。无论试验是否加速，寿命试验的设计一般均应包括下列基本内容。

(1) 明确试验对象　寿命试验的样品必须在经过筛选试验和例行试验后的合格品中抽取。样品数量的确定既要考虑到保证统计分析的正确性；又要考虑到试验的经济性，并要为试验设备条件所允许。

(2) 确定试验条件　寿命试验采用哪种应力条件，视试验目的而定。试验条件要严格控制，以保证试验结果的有效性。

(3) 拟定失效标准　失效标准就是指判断产品失效的技术指标。在寿命试验中，通常规定某一项或某几项指标超出了标准就判为失效。

(4) 选定测试周期　测试周期太密，会增加工作量，太疏又会失掉一些有用的信息，因此，必须合理加以选定。选择测试周期的一般原则是使每个测试周期内测得的失效样品数比较接近，并且测试的次数要有足够的数量。

当产品的寿命为指数分布时，累积失效分布函数 $F(t)$ 为：

$$F(t)=1-e^{-t/\theta} \tag{145}$$

式中，θ 为平均寿命。

如想达到 $F(t)$ 的失效，则测试时间 $t_i(i=1,2,\cdots)$ 可按下式估计：

$$t_i=\theta\ln\frac{1}{1-F(t_i)} \quad i=1,\ 2,\ 3,\cdots \tag{146}$$

上式的 θ 是被测试产品粗略估计的平均寿命。$F(t_i)$ 一般按等间隔取值，如10%，20%，或5%，10%，15%……或更密一些。

(5) 确定投试样品数　在寿命试验中，投试的样品数 n 主要由样品的价格和试验的复杂程度来决定。

当 $n>20$ 时，可用下式计算：

$$n=\frac{r}{F(t)} \tag{147}$$

当 $n\leqslant 20$ 时，则可用下式计算：

$$n=\frac{r}{F(t)}-1 \tag{148}$$

式中，n 为投试样品数，r 为结束试验时失效个数，$F(t)$ 为累积失效概率。

(6) 决定试验截止时间　试验截止时间与样品数量及希望达到的失效数有关，当试验中累积失效概率 $F(t)\approx r/N(\%)$ 达到某规定值就结束试验时，试验时间大

约需要 $\theta\ln(N/N-r)$。粗略估计了产品在该试验条件下的平均寿命 θ 后，就可利用上式或列表来确定试验的截止时间。

4.1.2. 完全子样的数据处理

对 N 个随机抽取的样品进行寿命试验，直到全部样品失效为止的子样称为完全子样。完全子样的数据处理随分布是否已知而异。

(1) 分布未知时的数据处理　这种情况往往在新产品中常见。

a. $N>20$时　将 $[0, t_N]$ 分组，一般采用等分法将其分成 m 组。m 太小，统计精度差，所以 m 一般不小于8。这样 $\Delta t=\frac{t_N}{m}$，然后统计各时间末时刻的累积失效数 $n_f(t)$ 和剩留数 $n_s(t)$。

$$n_f(t)+n_s(t)=N \tag{149}$$

(a) 累积失效概率

$$F(t)\approx\frac{n_f(t)}{N} \tag{150}$$

(b) 可靠度

$$R(t)\approx\frac{n_s(t)}{N} \tag{151}$$

(c) 失效概率密度

$$f(t)\approx\frac{\Delta n_f(t)}{N\Delta t} \tag{152}$$

$$\Delta n_f(t)=n_f(t+\Delta t)-n_f(t) \tag{153}$$

(d) 失效率

$$\lambda(t)=\frac{\Delta n_f(t)}{n_f(t)\Delta t}=\frac{f(t)}{R(t)} \tag{154}$$

(e) 失效前平均时间 (MTTF)

$$\mathrm{MTTF}=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{m}t_i\Delta n_{fi} \tag{155}$$

式中，t_i 为第 i 组时间区间的中值。

Δn_{fi}为落在第 i 组中的失效数据个数，称为频数。

b. $N\leqslant20$时　此时因数据较少，不必进行分组，采用逐个计算法，对每个 t_i 算出相应的累积失效概率$F(t_i)$。$F(t_i)$可用下列公式计算：

按平均秩为：

$$F(t_i)=\frac{n_f(t_i)}{N+1} \tag{156}$$

按中位秩为：

$$F(t_i)\approx\frac{n_f(t_i)-0.3}{N+0.4} \tag{157}$$

更简便且精确的方法是直接使用中位秩表。

(2) 分布已知时的数据处理　当总体 ξ 的分布已知，而分布中的参数未知时，可根据样本数据对总体的分布参数作出估计。参数的估计有点估计与区间估计。常用的点估计方法有矩法和极大似然法。

a. 矩法　此法是用样本矩来估计总体矩，在矩法中，以样本均值 X 作为总体分布的数学期望 $M_\xi=\mu$ 的估计，用样本方差 S^2乘以$\frac{N}{N-1}$构成另一统计量 S^{*2}，作为单位分布的方差 $D\xi=\sigma^2$的估计，即

$$\mu^*=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}x_i \tag{158}$$

$$\sigma^{2*}=\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}(x_i-x)^2 \tag{159}$$

b. 极大似然法　总体 ξ 有分布函数 $F(x_i, \theta_1, \theta_2, \cdots \theta_i)$，其中 θ_i 为未知参数。今抽取一个容量为 N 的样本 $(x_1, x_2, \cdots, x_N)$，如何根据这些样本值来对 $\theta_1, \theta_2, \cdots\cdots \theta_i$ 进行估值?这是一个极大似然估计问题。

首先要列出似然函数。似然函数的定义如下：

设 ξ 为离散型分布，以 $P(x_i, \theta_1, \theta_2, \cdots\theta_i)$ 表示 ξ 取 x_i 的概率，即 $P(x_i, \theta_1, \theta_2, \cdots, \theta_i)=P(\xi=x_i)$，$(i=1, 2, \cdots N)$，称乘积：

$L(x_1, x_2, \cdots, x_N; \theta_1, \theta_2, \cdots, \theta_i)=\prod_{i=1}^{N}P(x_i, \theta_1, \theta_2, \cdots, \theta_i)$ 为似然函数。

设 ξ 为连续型分布，$f(x_i, \theta_1, \theta_2, \cdots, \theta_i)$ 为其密度函数，称乘积：

$L(x_1, x_2, \cdots, x_N; \theta_1, \theta_2, \cdots, \theta_i)=\prod_{i=1}^{N}f(x_i, \theta_1, \theta_2, \cdots, \theta_i)$为似然函数。

当 $(x_1, x_2, \cdots, x_N)$ 固定时，L 是 $(\theta_1, \theta_2, \cdots, \theta_i)$ 的函数，它表示得到样本值 $(x_1, x_2, \cdots, x_N)$ 的概率的大小。

极大似然法的实质就在于：取使得出现样本值 $(x_1, x_2, \cdots, x_N)$ 的概率为最大的参数值来作为未知参数的估计值。

若存在 $(\theta_1^*, \theta_2^*, \cdots, \theta_i^*)$，能使

$$L(x_1, x_2, \cdots, x_N; \theta_1, \theta_2, \cdots, \theta_i)=\max \tag{160}$$

则称 $(\theta_1^*, \theta_2^*, \cdots, \theta_i^*)$ 是 $(\theta_1, \theta_2, \cdots, \theta_i)$ 的极大似然估计值。

因此，求极大似然估计值的问题，即是求似然函数 L 的极值问题，要使 L 取最大值，$(\theta_1, \theta_2, \cdots, \theta_i)$ 必须满足：

$$\frac{\partial L}{\partial\theta_i}=0 \quad i=1, 2, \cdots, i \tag{161}$$

由于 L 与 $\ln L$ 在同一 θ_i 值处取得极值，故可将上述

方程组换成比较容易解的方程组。

$$\frac{\partial \ln L}{\partial \theta_i}=0 \quad i=1,\ 2,\ \cdots,\ i \tag{162}$$

上列两微分方程组称为似然方程，其解 θ_i^* ($i=1, 2, \cdots, i$) 称为极大似然估计值。

4.1.3. 平均寿命的估计方法

(1) 用作图法估计平均寿命　已知呈指数分布时的可靠度 $R(t)=e^{-\lambda t}$，对此等式的两边取对数，得：

$$\ln R(t)=-\lambda t \tag{163}$$

可见在 $\ln R(t)\sim t$ 的单对数坐标纸上是一条直线。因为 $t=\theta=\frac{1}{\lambda}$ 时，$R(t)=e^{-1}\approx 0.368$，故 $\ln R(t)=-\lambda t$ 直线与 $R(t)=0.368$ 水平线的交点上的 t 坐标上的值就是平均寿命的估计值(见图29)。

图解法比较粗糙，但仍可求得平均寿命一级近似解，对于复杂的分布函数，图解法更显优越、简便。

(2) 平均寿命的点估计　按照产品的实际需要，一般的可靠性寿命试验按其停止试验的方式可分为：定数截尾试验和定时截尾试验。所谓定数截尾试验，是指试验达到规定的失效数 $r<N$ 就停止的试验，所谓定时截尾试验，是指试验达到规定的试验时间 t 就停止试验。截尾试验又可分为，有替换试验和无替换试验两种情况。替换与否是指在试验过程中，发生样品失效后是否换上新的样品继续试验而言。对于上述的每一种试验类型，其平均寿命的点估计值是不同的。

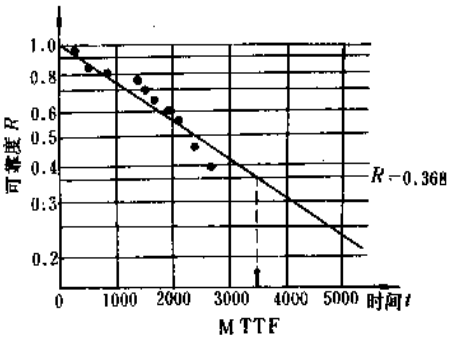


图 29　平均寿命的图估法

截尾试验的平均寿命 θ 呈指数分布时的估计值为：

$$\theta^*=\frac{T}{r} \tag{164}$$

式中，r 为失效数；T 是参加试验的样品的实际试验时间的总和，根据试验类型的不同，可分别由下列公式求出。

无替换定数截尾试验时：

$$T=\sum_{i=1}^{r} t_i+(N-r)t_r \tag{165}$$

无替换定时截尾试验时：

$$T=\sum_{i=1}^{r} t_i+(N-r)t \tag{166}$$

有替换定数截尾试验时：

$$T=Nt_r \tag{167}$$

有替换定时截尾试验时：

$$T=Nt \tag{168}$$

上述式中，N 为开始试验时的样品数，t 为停止试验时间；t_i 为第 i 次失效发生时间，t_r 为第 r 次失效发生的时间。

这种求出一个估计值的估计方法在数理统计中称为点估计法。对于上述四种寿命试验，平均寿命的点估计公式虽然是按寿命分布为指数分布时求出来的，但是它对于一些接近指数分布的情形也有一定的参考价值，通常可以用来粗略估计产品的平均寿命和失效率。

(3) 平均寿命的区间估计　上述平均寿命的点估计法不能给出平均寿命估计值 θ^* 与总体平均寿命 θ 之间的误差。因为点估计是根据该产品中 n 个样品的试验结果计算出来的。如果从该产品中另抽 N 个样品做试验，按新的试验结果计算 θ^*，就不一定和上次试验计算出的 θ^* 值相同。要求出具有一定精度下的平均寿命所处的范围，就要采用置信区间的估计法。

设置信区间为 (θ_L, θ_u)，其中 θ_L 为置信下限，θ_u 为置信上限。取置信区间 (θ_L, θ_u) 不包含真值 θ 的概率记作 α，即为危险率；而区间 (θ_L, θ_u) 包含 θ 的概率为 $1-\alpha$，即为置信度。

根据统计理论作平均寿命的区间估计，其公式如表2所示，公式来源可参考有关概率统计书刊。$x^2(\alpha, \gamma)$ 值可查 x^2 分布表获得。

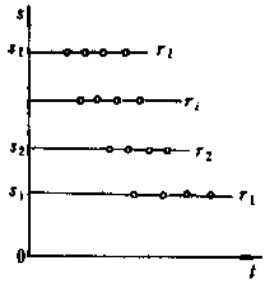
表2　截尾寿命试验中平均寿命的区间估计公式

区间估计种类 / 截尾方法	单侧估计（下限）	双侧估计（下限与上限）
定数截尾	$\left\{\frac{2T}{x^2(\alpha, 2r)}, \infty\right\}$	$\left\{\frac{2T}{x^2\left(\frac{\alpha}{2}, 2r\right)}, \frac{2T}{x^2\left(1-\frac{\alpha}{2}, 2r\right)}\right\}$
定时截尾	$\left\{\frac{2T}{x^2(\alpha, 2r+2)}, \infty\right\}$	$\left\{\frac{2T}{x^2\left(\frac{\alpha}{2}, 2r+2\right)}, \frac{2T}{x^2\left(1-\frac{\alpha}{2}, 2r\right)}\right\}$

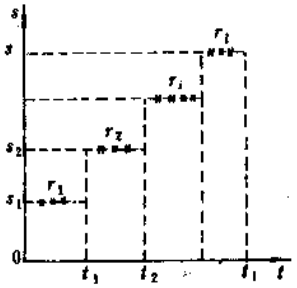
4.2. 加速寿命试验

在正常工作条件下进行寿命试验，对于长寿命产品来说，一般需要花费很长的试验时间和很多的人力、物力才能对产品的可靠性作出评估。为了缩短试验周期，节省样品与费用，快速对产品的可靠性作出评估，宜采用加速寿命试验方法。

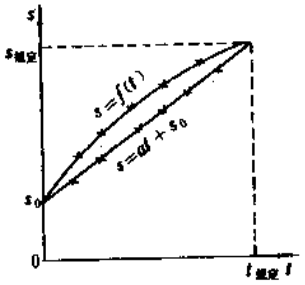
加速寿命试验与加速失效模拟试验不同，前者的目的是为了解决可靠性试验中的时间和数量的障碍问题，而后者的目的则是为了验证失效的过程、影响因素和机理。因此，对加速失效模拟试验，其加速条件必须在失效机理不变的情况下，试验才有价值，而对加速寿命试验，只要保证其退化或失效分布形式具有同一性或规律性即可。



a. 恒定应力加速寿命试验



b. 步进应力加速寿命试验



c. 序进应力加速寿命试验

图30 加速寿命试验的种类

加速寿命试验方法的基本原理是：在不改变产品的失效机理、不增加新的失效因子的前提下，提高试验应力（诸如机械应力、热应力、电应力等），加速产品的失效进程，促使产品在短期内失效，再根据试验数据，运用加速寿命曲线或加速寿命方程推算出正常应力下的产品寿命。

根据试验中应力施加的方式，加速寿命试验可分为：恒应力加速寿命试验、步进应力加速寿命试验和序进应力加速寿命实验，如图30所示。

上述三种加速寿命试验方法中，以恒应力加速寿命试验较为成熟，数据也较易处理，外推的寿命数据精确度较高，虽然试验时间较长，但仍是目前最常用的加速寿命试验方法。

4.2.1. 加速寿命曲线与加速寿命方程

寿命与应力之间存在着一定关系，反映应力与寿命关系的曲线，在加速寿命试验中称为加速寿命曲线，其数学方程称之为加速寿命方程。它可用以推算正常应力条件下的寿命特征。

根据恒应力加速寿命试验取得的失效数据：

在应力水平 s_1 下，r_1 个失效数据为 $t_{11},t_{12}\cdots,t_{1r1}$；

在应力水平 s_2 下，r_2 个失效数据为 $t_{21},t_{22}\cdots,t_{2r2}$；

⋮

在应力水平 s_L 下，r_L 个失效数据为 $t_{L1},t_{L2},\cdots,t_{LrL}$。

按 P-s-t 曲线的制作方法，作出加速寿命曲线，如图31所示。

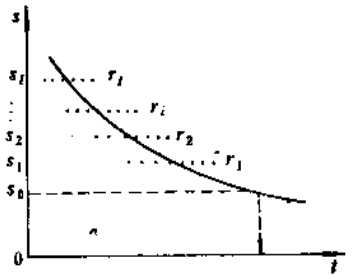


图 31 加速寿命曲线

对机械产品，一般均以机械应力作为加速应力进行恒定应力加速寿命试验，其加速寿命方程为：

$$N_0=N_i\left(\frac{s_i}{s_0}\right)^m \tag{169}$$

式中，s_0 和 N_0 为正常应力和寿命；s_i 和 N_i 为提高应力和寿命；m 为一与应力性质和材料特性有关的指数，$3\leqslant m\leqslant 16$。

通过施加强化应力 s_i，得到加速寿命数据 N_i，利用式(169)，即可以外推正常应力 s_0 条件下的产品寿命 N_0。

对电子产品，则常以温度或电压为其加速应力。

当以温度为加速应力作恒定应力加速寿命试验时，经常用阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程作为寿命与温度关系的模型。阿伦尼乌斯方程是表示化学反应率与温度关系的一个经验公式：

$$\frac{dM}{dt}=Ae^{-\frac{E}{KT}} \tag{170}$$

式中，M 为化学反应量或表示某一特性值或退化量；dM/dt 为化学反应率或退化参量的退化速率；A 为比例常数或称频数因子；K 为波尔兹曼常数；E 为激活能；T 为绝对温度；t 为时间。

上式经过运算后，可写成：

$$\ln t=a+b\left(\frac{1}{T}\right) \tag{171}$$

式中，$a=\ln\frac{M-M_0}{A}$，$b=\frac{E}{K_0}$，M_0 为 $t=0$ 时化学反应量或退化量值；M 为 $t=t$ 时的化学反应量或退化量值。

由此可以得知，寿命 t 的对数与绝对温度的倒数之间满足直线方程。因此通过施加几组温度应力得到元件在这几个温度点上的寿命后，就可以确定 a，b 值，从而可以利用上述方程外推出正常温度下的元件寿命。

当以电压为加速应力作恒定应力加速寿命试验时，经常采用逆幂律作为寿命与电压关系的模型。即：

$$t=\frac{1}{kV^c} \tag{172}$$

式中，k，c 为常数；V 为施加的电压。

经过运算，上式可写成：

$$\ln t=a+b\ln V \tag{173}$$

式中，$a=\ln K^{-1}$；$b=-c$

由此可以得知，寿命 t 的对数与所施加电压的对数之间满足直线方程。这样，通过施加几组不同电压应力得到元件的不同寿命后，就可以确定 a、b 值，从而可以利用上式方程外推额定电压下的元件寿命。

4.2.2. 加速系数

在加速寿命试验中，加速系数是正常应力水平下的某种寿命与加速应力水平下的相应寿命的比值。它的确切定义如下：

设某产品(或元件)在正常应力水平 s_0 下的失效分布函数为 $F_0(t)$，$t_{P,0}$ 为产品达到失效概率为 P 的时间，即 $F_0(t_{P,0})=P$，又设此产品在加速应力 s_i 下的失效分布函数为 $F_i(t)$。$t_{P,i}$ 为产品达到失效概率为 P 的时间，即 $F_i(t_{P,i})=P$，则时间比：

$$\tau_{s_i\sim s_0}=\frac{t_{P,0}}{t_{P,i}} \tag{174}$$

称为加速应力水平 s_i 对正常应力水平 s_0 的寿命加速系数，简称加速系数。

从上述定义可知，加速系数是对两个应力水平而言的。当正常应力水平 s_0 固定时，改变加速应力 s_i 则加速系数也要变化；加速应力水平愈高，加速系数也就愈大。可见加速系数是反映加速寿命试验中某一应力加速效果的一个量。

加速系数可用预测正常应力水平下的产品寿命，使加速寿命试验得到简化。

加速系数还可用来进行失效率的换算。

设 $\lambda_0(t)$ 为正常应力水平下的失效率函数，$\lambda_i(t)$ 为在加速应力水平 S_i 下的失效率函数，$t_{P,0}$ 和 $t_{P,i}$ 的意义同前；那么 $\lambda_0(t_{P,0})$ 就是在正常应力水平 s_0 下，产品达到失效概率为 P 的瞬时失效率，$\lambda_i(t_{P,i})$ 就是在加速应力水平 s_i 下，产品达到失效概率为 P 的瞬时失效率。对于对数正态分布和威布尔分布都可以证明，这两种瞬时失效率有如下换算关系：

$$\lambda_0(t_{P,0})=\frac{1}{\tau_{s_i\sim s_0}}\lambda_i(t_{P,i}) \tag{175}$$

式中，$\tau_{s_i\sim s_0}$ 为失效率加速系数。

5. 可靠性物理

可靠性物理或失效物理就是从原理上，即从原子和分子的角度出发，来解释元件、材料的失效现象，以便为元件、材料的改良、评价、分类、使用以及设备（系统）的可靠性设计、维护修理等提供依据。它是一种“物理+工程学”的基础性技术，是一种对可靠性工程起支柱作用的最基础的技术。

因此，失效物理学的目的就是分析元器件的耗损和失效的物理化学基础，以促进向高可靠性发展，即根据材料内部发生的变化，结合元器件的特性值变化，改进元器件的可靠性，同时进行测量和预测的研究，其具体的目的是：

(1) 确定失效机理及测定方法；

(2) 排除失效原因从而改进元器件的可靠度；

(3) 采用分析机理方式预测元件的退化；

(4) 确定退化的物理化学模型，并对加速寿命试验法进行研究；

(5) 对包括非破坏性试验的筛选（剔除潜在失效源和选择合格区）法的研究。

必须把失效机理与失效模式区别开来，失效模式是指元器件失效的外部表现，例如开路、短路等，用比较简单的测量就可以发现它。而失效机理是指出元器件失

效的内在原因，从分子乃至原子的范围去研究失效的物理、化学过程和变化。因此，在研究失效机理时，结合元器件内部的退化过程的研究，要注意到选择易于测量的代用特性。

失效物理模型的建立是用统计分析方法，使失效的机制模型化，提出可供计算的物理模型，进而进行系统、装置或零部件（元器件）的可靠性预测。

失效物理模型，大体可分为两类：一类是物性论模型，它是从物理、化学、力学等方面的知识提供关于失效的模型，另一类是概率统计模型，它是一种数学模型。具体可分为：(1) 强度-应力分布模型；(2) 串联模型或最弱环节模型；(3) 反应论模型；(4) 失效率模型。

5.1. 强度-应力分布模型（见3.1.1.，3.1.2.）

5.2. 串联模型或最弱环节模型（见3.4.1.）

值得指出的是，串联模型不仅可用于系统设计，而且也可应用于失效物理分析。因为，元件，材料存在若干相互独立的失效机理，而且其中任何一个机理都可能导致元件，材料的失效。所以，元件、材料的失效率可以用各个机理的失效率之和来表示：

$$\lambda=\sum_{i=1}^{n}\lambda_{机理i}=\lambda_{机理1}+\lambda_{机理2}+\cdots+\lambda_{机理n} \quad (176)$$

如果 $\lambda_{机理i}$ 与应力变化的关系服从阿伦尼乌斯方程［式(170)］，那么就可以获得应力与元件，材料失效率之间的关系。

5.3. 反应论模型（见4.2.1.）

装置或零部件材料的结构在许多场合下往往受环境的影响，随时间的变化而变化。当材料内部的变化达到某一临界状态后，就会发生失效。这种变化的过程经常用反应论模型来描述。

由于反应论模型包括的内容较多，而装置或零部件材料受环境和时间影响所引起的变化又具有较大的差别，所以用反应论模型描述其失效过程必须基于特定条件下的试验数据。

5.3.1. 蜕化现象

材料性能的蜕化过程本质上是一种物理、化学变化，可用反应论模型来描述。

根据阿伦尼乌斯的经验公式，有式（170），进一步用艾林（Eyring）公式表示：

$$\frac{dM}{dt}=K=ATe^{-\frac{E}{KT}}=ATe^{-B/T} \quad (177)$$

式中，$B=E/K$，其它符号同式（170）。

再考虑应力 s 的作用，则有如下关系：

$$K=Ae^{-B/T}\cdot s^{a} \quad (178)$$

式中，a 为常数。

假定由于某种反应，特性值 M 发生变化，当达到某一临界值 M_c 时，便发生失效。显然，在这一时刻之前的时间就是此物系的寿命。若为线性变化，则：

$$M=M_0+Kt \quad (179)$$

式中，t 为时间；M_0 为当 $t=0$ 时物系的特征值。

定义 $\Delta M=M-M_0=\phi(M)$ 为蜕化量或蜕化参数，故：

$$\Delta M=\phi(M)=Kt \quad (180)$$

因而寿命 L 为：

$$L=\frac{M_c-M_0}{K}=\frac{\Delta M_c}{K} \quad (181)$$

如果，使用阿伦尼乌斯公式［式(170)］，或者其应力关系式（178）来表达，则它们寿命分别可以写成：

$$L=\frac{\Delta M_c}{Ae^{-B/T}} \quad (182)$$

$$L=\frac{\Delta M_c}{Ae^{-B/T}\cdot s^{a}} \quad (183)$$

则温度与寿命之间关系为：

$$\ln L=A'+B/T \quad (184)$$

倘若，物系反应温度恒定，只承受应力的作用，则应力与寿命的关系为：

$$\ln L=A''-a\ln s \quad (185)$$

式中，$A'=\ln\Delta M_c-\ln A$；$A''=\ln\Delta M_c-\ln A+B/T$

由上可知，$\ln L$ -$1/T$ 关系均为直线。根据直线的斜率，可以求出蜕化的激活能 E，或者系数 a。

从式（180）可知，蜕化量取决于 Kt，要使之蜕化到失效，则增大 K 或 t 都可。因此，其寿命加速系数为：

$$A_L=\frac{L_r}{L}=\frac{K}{K_r} \quad (186)$$

式中，A_L 为寿命加速系数；K_r 和 L_r 为某标准状态下的 K 值和寿命；K 和 L 为加速状态下的 K 值和寿命。

在仅是温度影响蜕化的场合，并对应用艾林公式［式（177）］的情况，其加速系数 A_L 为：

$$A_L=\left(\frac{T}{T_r}\right)e^{-B(1/T-1/T_r)}=\left(\frac{T}{T_r}\right)e^{-BA(1/T)} \quad (187)$$

式中，T_r 为某标准状态下的温度；T 为某加速状态下的温

度；$\Delta\left(\frac{1}{T}\right)=\frac{1}{T}-\frac{1}{T_r}$。

对于应用阿伦尼乌斯公式［式（170）］，上式可近似为：

$$A_L=e^{-B(1/T-1/T_r)}=e^{-B\Delta(1/T)} \tag{188}$$

对于温度外力应力 s 的情况，其寿命加速系数则为：

$$A_L=\frac{L_r}{L}=e^{-B\Delta(1/T)}\cdot\left(\frac{s}{s_r}\right)^a \tag{189}$$

式中，s_r 为某标准状态下的应力，s 为某加速状态下的应力；a 为一系数。

值得进一步讨论的是失效率 $\lambda(t)$。从式（3）可得：

$$\lambda(t)=-\frac{\mathrm{d}\ln R(t)}{\mathrm{d}t} \tag{190}$$

可知，失效率实际上是可靠性降低的蜕化速度，是一种特殊形式的反应论模型。因此，$\lambda(t)$ 与应力的关系也同反应速度 K 相类似，可以写成：

$$\lambda(t)=A_0e^{-B/T}s^a \tag{191}$$

5.3.2. 累积损伤模型

迈纳（M. A. Miner）在材料的疲劳问题研究中，提出“累积损伤定律”，并用于疲劳的预测，其表达式为：

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{n_i}{N_i}=1 \tag{192}$$

式中，n_i 为在应力水平 s_i 下的循环次数，N_i 为在应力水平 s_i 下的破坏循环数。

根据 s-N 曲线，在应力幅 s_1 下运转一个比 N_1 小的循环次数 n_1 时，将产生一部分损伤 D_1，D_1 通常称为损伤率。在包含有不同应力水平的应力谱下运转时，对应力谱中各个不同的应力水平 s_i 来说，都产生一个损伤率 D_i。当这些损伤率的总和达到1时，就可以预测出现失效，也就是说，如果

$$D_1+D_2+\cdots+D_i+\cdots\geqslant 1 \tag{193}$$

时，预计会出现失效。

迈纳进一步假设认为，在任意应力水平 s_i 下的损伤率与运转循环次数同在该应力水平下将出现失效的总循环次数之比或线性比例关系，即

$$D_i=\frac{n_i}{N_i} \tag{194}$$

于是，式（193）可以写成：

$$\frac{n_1}{N_1}+\frac{n_2}{N_2}+\cdots+\frac{n_i}{N_i}+\cdots\geqslant 1$$

即如果 $\sum_{i=1}^{n}\frac{n_i}{N_i}\geqslant 1$ 时，预计会出现失效。

以偶然失效期为例，其失效率最低且稳定，$\lambda(t)=\lambda=$常数，此时，可靠度服从指数分布：

$$R(t)=e^{-\lambda t}=e^{-t/\theta}$$

式中，θ 为平均寿命，即 MTBF，$\theta=\frac{1}{\lambda}$。

因而可以写成与此相对应的关系：

$$R(t)=e^{-n/N} \tag{195}$$

在相互独立的 n 个应力水平 S_i 上，其可靠度为：

$$R(t)=\prod_{i=1}^{n}e^{-n_i/N_i}=\exp\left[-\sum_{i=1}^{n}\frac{n_i}{N_i}\right] \tag{196}$$

而失效前的平均寿命 $t=\theta$，此时，其可靠度为：

$$R(t)=e^{-t/\theta}=e^{-1} \tag{197}$$

比较式（196）与式（197），有：

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{n_i}{N_i}=1$$

可以看出，累积损伤定律可从偶然失效期可靠度服从指数分布时推导得到。

根据反应论模型，从式（180），当特征值 M 达到临界值 M_c 时，第 i 次施加应力的寿命为：

$$L_i=\frac{\phi(M_c)}{K_i} \tag{198}$$

倘若蜕化是累积的，例如疲劳过程，则蜕化参量应力：

$$\phi(M)=\sum_{i=1}^{n}K_it_i \tag{199}$$

将式（199）代入式（198），有：

$$\phi(M)=\sum_{i=1}^{n}\frac{\phi(M_c)}{L_i}t_i=\phi(M_c)\sum_{i=1}^{n}\frac{t_i}{L_i} \tag{200}$$

如果寿命是在第 n 次施加应力时，由于特征值达到了 M_c 而终结，则

$$\phi(M)=\phi(M_c)\sum_{i=1}^{n}\frac{t_i}{L_i}=\phi(M_c)$$

因此可得：

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{t_i}{L_i}=1 \tag{201}$$

由此可见，累积损伤定律也可以从反应论模型中蜕化参数推导得到。

实验证明，由于材料性质、试件的形状和载荷施加方法不同，所取得的数值大致在 $\sum n_i/N_i = 0.3 \sim 3.0$ 范围内，或者说，试验结果约70%的 $\sum n_i/N_i$ 在1±0.2的范围内。为此，有人认为应将迈纳累积损伤定律，修正成为 $\sum (n_i/N_i)^\alpha = 1$ 的形式，并通过实验确定 α 的数值。

5.3.3. 剩余强度模型

在疲劳的可靠性分析中，往往把装置或零部件材料的强度 r（或称剩余强度）作为循环数（N）的函数，并假定当作用应力 s 等于其剩余强度时，即达到断裂的临界状态，因此，剩余强度模型可以作为反应论模型的一个例子。

在疲劳机理的研究中，一般都将疲劳断裂过程分为裂纹形成和裂纹的扩展两个阶段。

(1) 裂纹形成阶段　令 $\phi(r)$ 表示蜕化参数或损伤参数。定义为：

$$\phi(r)=\frac{r_0-r}{r_0-r_c} \tag{202}$$

式中，r_0 为材料的初始疲劳强度，r_c 为形成疲劳裂纹时，材料的剩余强度，r 为某一瞬时材料的强度。

从式（202）可知，在循环开始时，$r=r_0, \phi(r_0)=0$，当疲劳裂纹形成时，$r=r_c$，$\phi(r_c)=1$。

已知，在疲劳过程中，蜕化速度或损伤速度有如下关系：

$$\frac{\mathrm{d}\phi(r)}{\mathrm{d}N}=\beta\left(\frac{s}{1-\phi(r)}\right)^m \tag{203}$$

式中，β，m 为材料性质有关的参数。

对上述移项，并积分

$$\int_{r_0}^{r}\left[1-\left(\frac{r_0-r}{r_0-r_c}\right)\right]^m \mathrm{d}\left(\frac{r_0-r}{r_0-r_c}\right)=\int_0^N \beta s^m \mathrm{d}N$$

得

$$\left(\frac{r-r_c}{r_0-r_c}\right)^{m+1}=1-(m+1)\beta s^m N \tag{204}$$

当裂纹形成时，材料的剩余强度为 r_c，循环数为 N_c，式（202）成为：

$$N_c=\frac{1}{(m+1)\ \beta s^m} \tag{205}$$

故式（204）可写为：

$$\left(\frac{r-r_c}{r_0-r_c}\right)^{m+1}=1-\frac{N}{N_c} \tag{206}$$

假设：

$$\eta(r)=1-\left(\frac{r-r_c}{r_0-r_c}\right)^{m+1}$$

式（206）变为：

$$\frac{N}{N_c}=\eta(r)$$

两边取对数，即得：

$$\ln N=\ln N_c+\ln\eta\ (r) \tag{207}$$

式（207）与式（185）相似。因此，疲劳过程中裂纹形成阶段符合反应论模型机理。

(2) 裂纹扩展阶段　当疲劳宏观裂纹形成后，它将在交变应力作用下继续扩展，直至断裂失效。在裂纹扩展过程中，其剩余强度 r 与裂纹深度 a 之间存在如下关系：

$$r=aK_c a^{-1/2},\ a\leqslant a_c \tag{208}$$

按照帕里斯（Paris）公式，裂纹扩展速率为：

$$\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}N}=C(\Delta K)^n \tag{209}$$

式中，ΔK 为应力强度因子幅度；c、n 为常数，由实验求出。如果，令 $\Delta K=\Delta K_c$ 作为临界条件，则上式可写成：

$$\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}N}=C(\Delta K_c)^n=C\left(\frac{\Delta r\sqrt{a}}{a}\right)^n$$

$$=C\left(\frac{\Delta r}{a}\right)^n a^{n/2}=\xi a^{n/2} \tag{210}$$

式中，$\xi=C\left(\frac{\Delta r}{a}\right)^n$；$\Delta r=r_{max}-r_{min}$；$r_{max}$ 为循环应力中的最大应力，r_{min} 为循环应力中的最小应力。

对式（208）对 N 求导，整理后得：

$$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}N}=-\gamma\left(\frac{1}{r}\right)^{n-2} \tag{211}$$

式中，$\gamma=\frac{1}{2}\xi(aK_c)^{n-2}$。

一般材料 $n\geqslant 2$。假设 $n=2$，代入式（211），有：

$$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}N}=-\frac{1}{2}\xi r$$

对上式积分得：

$$r=r_c\exp\left[-\frac{1}{2}\xi\ (N-N_c)\right] \tag{212}$$

式中，r 和 N 为某一扩展瞬间的强度和循环次数；r_c 和 N_c 为断裂失效时的强度和破坏循环次数。r_c 和 N_c 均为材料常数。

式（212）也可写为：

$$N=\text{常数}-\frac{2}{\xi}\ln r \tag{213}$$

表3　材料拉伸强度极限的均值和标准离差

序号	材料名称		屈服极限均值 $\mu_{c,s}$ MPa	强度极限均值 $\mu_{c,b}$ MPa	强度极限的标准离差 $\sigma_{v,b}$ MPa	强度极限的标准离差 $\sigma_{v,b}$ (强度极限的百分数)%	附注
1	碳素钢		443	667	25.3	3.79*	0.21~0.33%C　1.28~1.71%Mn
2	锰钢		418	614*	45.8	7.46*	1.19~1.37%C　1.5~12.0%Mn 0.5~2.1%Si
3	钼钢(正火)		830	935	187.5	2.00*	0.37~0.39%C　0.76~0.85%Mn 1.95~2.07%Ni　0.79~0.84%Cr 0.24~0.33%Mo
4	钼钢		1392	1729	169.7	9.81*	0.225~0.43%C　0.61~1.23%Mn 1.05~2.48%Ni　0.46~0.99%Cr 0.23~0.79%Mo
5	低合金钢(回火温度如下)	370℃	1276	1406*	53.9	3.83*	0.23~0.34%C　0.37~0.87%Mn 0.46~0.65%Cr　0.15~0.24%Mo 0.41~0.65%Ni
		454℃	1153	1216*	42.2	3.47*	
		538℃	1023	1076*	42.2	3.92*	
		620℃	907	995*	50.4	5.06*	
6	铬钼钒钢		1444	1749	84.9	4.86*	0.21~0.34%C　0.37~0.78%Mn 4.62~5.97%Cr　1.20~1.77%Mo 0.29~0.59%V
7	高强度合金钢		1691	1805	99.9	5.54*	0.003~0.050%C　15.0~17.8%Ni 4.28~5.10%Mo　6.40~14.10Co 0.13~0.83%Ti　0.01~0.62%Nb
8	灰铸铁	30级		230	30.5	13.26	3.19~3.65%C　1.63~2.79%Si 0.44~0.91%Mn
		40级		287	39.7	13.84	3.02~3.65%C　1.51~2.49%Si 0.31~0.99%Mn
		30级与40级合计		254	44.7	17.59	9.02~3.05%C　1.51~2.79%Si 0.31~0.99%Mn
		高中低合计		173	16.7	9.46*	3.47~3.69%C　2.17~2.72%Si 0.61~0.84%Mn
9	球墨铸铁	L4512, M4512, 04512合计	383	565	66.5	11.77	3.24~3.95%C　1.45~3.45%Si 0.17~0.67%Mn
		0412s	398	601	67.7	11.26	3.27~3.84%C　2.32~3.15%Si 0.24~0.81%Mn
		L5506, M5506合计	536.2	751.2	59.9	7.97	3.10~3.98%C　2.49~3.74%Si 0.21~0.96%Mn　0.32~0.76%Cu
		M6003, M7003合计	531.1	847.2	80.5	9.50	3.36~3.79%C　2.50~3.12%Si 0.44~0.85%Mn　0.29~0.50%Mo
		65-45-15系列	395.3	545.2	39.3	7.22	北美洛克威尔公司数据 (from Rockwell Company)
		80-55-06系列	498.5	745.0	117.0	15.7	

续表

序号	材料名称		屈服极限均值 $\mu_{c,s}$ MPa	强度极限均值 $\mu_{c,b}$ MPa	强度极限的标准离差 $\sigma_{c,b}$		附注	
					MPa	(强度极限的百分数)%		
10	铜合金	锰青铜(铸件)		567.5	15.7	2.76*	0.28～1.37%Sn 0.44～2.76Fe 0.23～2.45Mn	27.41～41.20%Zn 0.50～3.45Al
		铝青铜A	329.4	771.6	33.3	4.31*	9.37～11.80%Al 3.07～6.26%Ni	2.74～6.05%Fe 0.31～0.63%Mn
		铝青铜B	488.4	856.0	41.1	4.80	9.37～11.80%Al 3.09～6.26%Ni	2.74～5.69%Fe 0.49～0.63%Mn
11	钛合金	无缺口		1141*	73.4	0.44*	0.017～0.100%C 0.10～0.27%O 0.12～0.42%Fe 3.00～13.50%V	0.0055～0.011%H 0.014～0.079%N 5.60～6.20%Al
		有缺口		1306*	107.9	7.73*		

注:1. 均值上有*号数值,由 $\bar{x}=\frac{1}{2}(x_{max}+x_{min})$ 求得,无*号数值由统计得出。

2. 标准离差有*号数值,是假设 公差=3×(标准离差)得到的,无*号数值是由统计得出的。

表4 材料拉伸屈服极限的均值和标准离差

序号	材料名称		强度极限均值 $\mu_{c,b}$ MPa	屈服极限均值 $\mu_{c,s}$ MPa	屈服极限的标准离差 $\sigma_{c,s}$		附注	
					MPa	(屈服极限的百分数)%		
1	碳素钢		667	443	27.5	6.21*	0.21～0.35%C	1.28～1.71%Mn
2	锰钢		614	418*	20.9	5.00*	1.19～1.37%C 0.5～2.1%Si	1.5～12.0%Mn
3	钼钢(正火)		935	830	14.06	1.69*	0.37～0.39%C 1.95～2.07%Ni 0.24～0.33%Mo	0.76～0.85%Mn 0.79～0.84%Cr
4	钼钢		1729	1392	90.2	6.48*	0.225～0.430%C 1.05～2.48%Ni 0.23～0.79%Mo	0.61～1.23%Mn 0.46～0.99%Cr
5	低合金钢(回火温度如下)	370℃	1406	1276*	57.4	4.59*	0.23～0.34%C 0.46～0.65%Cr 0.41～0.65%Ni	0.37～0.87%Mn 0.15～0.24%Mo
		454℃	1215	1153*	44.5	3.86*		
		538℃	1075	1023	45.7	4.47*		
		620℃	995	907*	49.2	5.42*		

续表

序号	材料名称		强度极限均值 $\mu_{c,b}$ MPa	屈服极限均值 $\mu_{c,s}$ MPa	屈服极限的标准离差 $\sigma_{0,s}$ MPa	屈服极限的标准离差 $\sigma_{0,s}$ (屈服极限的百分数)%	附注
6	铬钼钒钢		1749	1444	70.3	4.87*	0.21～0.34%C　0.37～0.78%Mn 4.62～5.97%Cr　1.20～1.77%Mo 0.29～0.59%V
7	高强度合金钢		1805	1691	10.2	6.04*	0.003～0.050%C　15.0～17.8%Ni 4.28～5.10%Mo　6.40～14.10%Co 0.13～0.83%Ti　0.01～0.62%Nb
8	球墨铸铁	L4512、M4512 04512 合计	565	383	33.5	8.75	3.24～3.95%C　1.45～3.45%Si 0.17～0.67%Mn
		0412S	601	398	45.0	11.30	3.37～3.84%C　2.32～3.15%Si 0.24～0.81%Mn
		L5506、M5506 合计	751.2	536.2	36.4	6.79	3.10～3.98%C　2.49～3.74%Si 0.21～0.96%Mn　0.32～0.76%Cu
		M6003、M7003 合计	847.2	531.1	50.1	9.43	3.36～3.79%C　2.50～3.12%Si 0.44～0.85%Mn　0.29～0.50%Mo
		65-45-12 系列	545.2	395.2	34.6	8.75	
		80-55-06 系列	745.0	498.5	52.6	10.55	
9	铜合金	铝青铜A	771.6	329.4	34.6	10.50*	9.37～11.80%Al　2.74～6.05%Fe 3.07～6.26%Ni　0.31～0.63%Mn
		铝青铜B	856	488.4	62.6	12.82*	9.37～11.80%Al　2.74～5.69%Fe 3.09～6.26%Ni　0.49～0.63%Mn

注：1. 均值上有*号数值，由 $\bar{x}=\frac{1}{2}(x_{max}+x_{min})$ 求得，无*号数值由统计得出。

2. 标准离差有*号数值，是假设　公差＝3×(标准离差)　得到的，无*号数值是由统计得出的。

表5　材料的延伸率的标准离差

序号	材料名称	强度极限均值 $\mu_{c,b}$ MPa	屈服极限均值 $\mu_{c,s}$ MPa	延伸率均值 $\mu_{c,\delta}$%	延伸率的标准离差 σ_δ %	延伸率的标准离差 σ_δ (延伸率的百分数)%	附注
1	碳素钢	667	443	25.41	2.92	11.48*	0.21～0.35%C　1.28～1.71%Mn
2	锰钢	614	418	14.25*	3.92	27.49*	1.19～1.37%C　1.5～12.0%Mn 0.5～2.1%Si

续表

序号	材料名称		强度极限均值 $\mu_{c,b}$ MPa	屈服极限均值 $\mu_{c,s}$ MPa	延伸率均值 $\mu_{c,\delta}$%	延伸率的标准离差 σ_δ		附注	
						%	(延伸率的百分数)%		
3	钼钢		1729	1392	6.95	1.68	24.22*	0.225～0.430%C 1.05～2.48%Ni 0.23～0.79%Mo	0.61～1.23%Mn 0.46～0.99%Cr
4	低合金钢(回火温度如下)	370℃	1406	1276	13.75*	4.25	30.91*	0.23～0.34%C 0.46～0.65%Cr 0.41～0.65%Ni	0.37～0.87%Mn 0.15～0.24%Mo
		454℃	1215	1153	7.5*	2.17	28.89*		
		538℃	1075	1023	7.75*	2.08	26.88*		
		620℃	995	907	12.5*	2.50	20.00*		
5	铬钼钒钢		1749	1444	9.33	2.27	24.29*	0.21～0.34%C 4.62～5.97%Cr 0.29～0.59%V	0.37～0.78%Mn 1.20～1.77%Mo
6	高强度合金钢		1805	1691	5.592	1.75	31.29*	0.003～0.050%C 4.28～5.10%Mo 0.13～0.83%Ti	15.0～17.8%Ni 6.40～14.10%Co 0.01～0.62%Nb
7	球墨铸铁	L4512, M4512, O4512, 合计	565	383	16.31	3.99	24.46	3.24～3.95%C 0.17～0.67%Mn	1.45～3.45%Si
		0412s	601	398	13.38	3.86	28.85	3.37～3.84%C 0.24～0.81%Mn	2.32～3.15%Si
		L5506, M5506 合计	751.2	536.2	5.86	2.195	37.46	3.10～3.98%C 0.21～0.96%Mn	2.49～3.74%Si 0.32～0.76%Cu
		M6003, H7003 合计	847.2	531.1	6.92	2.18	31.50	3.36～3.79%C 0.44～0.85%Mn	2.50～3.12%Si 0.29～0.50%Mo
		65-45-15 系列	545.2	395.3	15.63	3.96	25.34	北美洛克威尔公司数据 (from Rockwell Company)	
		80-55-06 系列	745.0	498.5	10.32	3.80	36.82		
8	铜合金	锰青铜		567.5	30.00	5.5	18.33*	0.28～1.37%Sn 0.44～2.76%Fe 0.23～2.45%Mn	27.41～41.20%Zn 0.50～3.45%Al
		铝青铜 A	771.6	329.4	12.36	3.5	28.32*	9.37～11.80%Al 3.07～6.26%Ni	2.74～6.05%Fe 0.31～0.63%Mn
		铝青铜 B	856.0	488.4	10.40	3.33	32.05*	9.37～11.80%Al 3.09～6.26%Ni	2.74～5.69%Fe 0.49～0.63%Mo

续表

序号	材料名称	强度极限均值 $\mu_{c,b}$ MPa	屈服极限均值 $\mu_{c,s}$ MPa	延伸率均值 $\mu_{\sigma,s}$%	延伸率的标准离差 σ_δ		附注
					%	(延伸率的百分数)%	
9	钛合金	1141		9.00*	2.00	22.22*	0.017～0.100%C　0.0055～0.011%H 0.10～0.27%O　0.014～0.079%N 0.12～0.42%Fe　5.60～6.20%Al 3.00～13.50%V

注：1. 均值上有*号数值，由 $\bar{x}=\frac{1}{2}(x_{max}+x_{min})$ 求得，无*号数值由统计得出。

2. 标准离差有*号数值，是假设 公差=3×(标准离差)得到的，无*号数值是由统计得出的。

表6　材料的硬度的标准离差

序号	材料名称		强度极限均值 $\mu_{c,b}$ MPa	屈服极限均值 $\mu_{c,s}$ MPa	硬度名称	硬度均值 μ_{cH}	硬度的标准离差 σ_H		附注
							硬度	(硬度的百分数)%	
1	锰钢		614	418	HB	221*	11.33	5.13*	1.19～1.37%C　1.5～12.0%Mn 0.5～2.1%Si
					RC	46.5*	0.833	1.79*	
2	低合金钢(回火温度如下)	370℃	1406	1276	RC	37.0*	1.333	3.60*	0.23～0.34%C　0.37～0.87%Mn 0.46～0.65%Cr　0.15～0.24%Mo 0.41～0.65%Ni
		454℃	1215	1153		29.5*	1.833	6.21*	
		538℃	1075	1023		26.5*	1.5	5.66*	
		620℃	995	907	RB	62.0*	1.0	1.61*	
3	高强度合金钢		1805	1691	RC	49.99	2.0	4.00*	0.003～0.050%C　15.0～17.8%Ni 4.28～5.10%Mo　6.40～14.10%Co 0.13～0.83%Ti　0.01～0.62%Nb
4	灰铸铁		173		HB	186.8	11.17	5.98*	3.47～3.69%C　2.17～2.72%Si 0.61～0.84%Mn
5	球墨铸铁	65-45-12系列	545.2	395.3	HB	166.85	12.29	7.37	北美洛克威尔公司数据 (Rockwall Company)
		80-55-06系列	745.0	498.5		216.82	26.07	12.02	
6	铝青铜	A	771.6	329.4	HB	178.2	15.33	8.60*	9.37～4.80%Al　2.74～6.05%Fe 3.07～6.26%Ni　0.31～0.63%Mn
		B	856.0	488.4		217.6	15.33	7.05*	9.37～11.80%Al　2.74～5.69%Fe 3.09～6.26%Ni　0.49～0.63%Mn

注：1. 均值上有*号数值，由 $\bar{x}=\frac{1}{2}(x_{max}+x_{min})$ 求得，无*号数值由统计得出。

2. 标准离差有*号数值，是假设　公差=3×(标准离差)　得到的，无*号数值是由统计得出的。

式(213)与式(185)相比较，可知疲劳裂纹的扩展阶段也符合反应论模型。

5.4. 失效率模型

反应论模型是基于参与反应物质的变化而建立起来一种物化模型，而失效率模型则是着眼于概率基础上的一种数学模型(见2.4.；2.5.；4.1.2.)。

值得进一步指出的是，随着失效在时间上的不同发生方式，失效率就有不同的相应形式，其可靠度 $R(t)$ 的形式也就不同。

当 $\lambda(t)=$常数$=\lambda$ 时，$R(t)=e^{-\lambda t}$，为指数分布；

当 $\lambda(t)=\beta t^{\beta-1}/t_0$ 时，$R(t)=e^{-t^{\beta}/t_0}$，为威布尔分布。此时，$\beta<1$，为早期失效；$\beta=1$，为偶然失效，$\beta>1$ 为损耗失效；

当 $\lambda(t)=Kt$ 时，$R(t)=e^{-Kt^2/2}$，为瑞利分布；

当 $\lambda(t)=K_0-K_1t$ 时，$R(t)=e^{-(K_0t-K_1t^2/2)}$，相当于 $\lambda(t)$ 随时间 $t^{\beta-1}$ 而变化的威布尔分布。

当 $\lambda(t)=K_0+K_1t+K_2t^2+\cdots+K_nt^n$ 时，

$$R(t)=e^{-(K_0t+K_1t^2/2+\cdots+K_nt^{n+1}/(n+1))} \tag{214}$$

这里 K 的符号取正或是取负，根据实际的失效率情况而定。

6. 材料统计性

可靠性理论是建立在概率统计基础上的。在机械强度设计中，有关载荷数据、尺寸数据和材料的力学性能数据，都是属于统计性质的，因此，工程材料力学性质的统计特性是可靠性设计的重要依据。工程材料在冶炼、铸造、锻造、焊接、热处理、机械加工及装配工艺过程中的差异，以及取样位置、试验加载方式、试验环境和试样的尺寸公差等，都会产生材料力学性能数据的分散性。

根据试验数据证明，材料的强度极限、屈服极限、延伸率和硬度是符合正态分布的。表3是金属材料的拉伸强度极限的均值 μ_{σ_b} 和标准差 σ_{σ_b}；表4是金属材料的屈服极限的均值 μ_{σ_s} 和标准差 σ_{σ_s}；表5是金属材料的延伸率的均值 μ_{δ_s} 和标准差 σ_δ；表6是金属材料的硬度的均值 μ_{σ_H} 和标准差 σ_H。表7列出了金属材料的变异系数 $C_v=$标准差 δ_v/均值 μ_v。

至于金属材料的断裂韧度分布特性，了解得尚有限。有人曾采用标准的测定方法，测定了几种材料的平面应变断裂韧度 K_{IC} 值，得到概率密度函数 $f_{KIC}(x)$，并绘制在正态概率纸上。如图32所示。其变异系数 C_v 非常小，数据分散性并不大。但是，当材料的微细组织与压延方向呈角度变化，或由于焊接入热量及热处理的冷却速度不均匀等造成了组织不均匀，以及板厚的不同引起的尺寸效应等，可使 K_{IC} 值大幅度变化，有时甚至产生几倍的差异，这点必须引以注意。

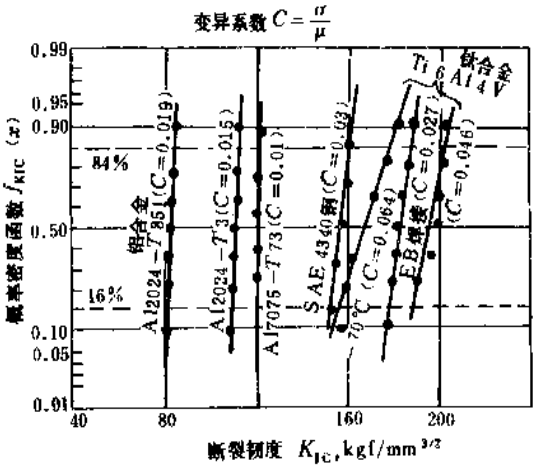


图 32 K_{IC} 值的分布

1kgf=9.80665N

表7 材料性能的变异系数 C_v

项目	变异系数	
	范围	取用值
金属拉伸强度极限	0.05～0.10	0.05
金属拉伸屈服极限	0.05～0.10	0.07
金属疲劳耐久限	0.05～0.10	0.08
焊接结构疲劳耐久限	0.05～0.15	0.10
钢的弹性模量	0.03	0.03
铸铁的弹性模量	0.04	0.04
金属的断裂韧性	0.05～0.13	0.07

值得进一步指出的是疲劳裂纹扩展速度常用帕里斯公式[式(209)]描述。显而易见，式中的 c、n、与 ΔK 有关的 Δr、a 等参量均为不确定性因素，所以用概率统计方法解决如此复杂的问题困难较大。因而疲劳裂纹扩展问题的统计特性研究，至今尚未得到较大的进展。目前许多计算仍按确定性方法进行，在计算中采用较大的裂纹扩展数值，以得到偏保守的结果。

参考文献

[1] 塩見弘著，彭乃学、赵清、赵秀芹译，《可靠性工程基础》，科学出版社，北京，1983年。

[2] 梅启智、廖炯生、孙惠中编著，《系统可靠性工程基础》，

科学出版社，北京，1987年。

[3] 二根久，河合一著，王树田、周世杰译，《可靠性技术丛书·2》机械工业出版社，北京，1988年。

[4] 塩見弘著，杨家镠、江擎孚、关成勋译，《失效物理基础》，科学出版社，北京，1982年。

[5] 浙江大学数学系高等数学教研组编，《概率论与数理统计》，人民教育出版社，北京，1979年。

[6] 戴树和、王明娥编著，《可靠性工程及其在化工设备中的应用》，化学工业出版社，北京，1987年。

[7] 陈健元编著，《机械可靠性设计》，机械工业出版社，北京，1988年。

[8] 徐灏编著，《机械强度的可靠性设计》，机械工业出版社，北京，1984年。

[9] Weibull, W., *Journal of Applied Mechanics*, **18**, 293～297, (1951).

[10] Besuner, P. W., Tetelman, A. S., *Nuclear Engeering and Design*, **43**, 99～114, (Netherland) (1977).

[11] Rau, C. A. Jr., Besuner, P. M., "Risk Analysis by Probabilistic Feacture Mechanics", *Product Engeering*, **50** (10), pp. 41～47, (1979).

[12] Harris, D. O., Lim, E. Y., "Applications of a Probabilistic Fracture Mechanics Model to the Influence of In-Service Inspection on Structural Reliability Probabilistic Fracture Mechanics and Fatigue Methods, Applications for Structural Design and Maintenance", Bloom J. M., Ekvall J. C. (eds), "ASTM STP 798", pp. 19～41. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1983.

[13] 陈健元，"起重机零件及金属结构静强度的可靠性计算方法"，工程机械，**97**(11)，2～8(1981)。

[14] 邹瑞铎、裘春航，"脆性破坏统计理论"，大连工学院学报，3，(1979)。

[15] 高镇同编著，《疲劳应用统计学》，国防工业出版社，北京，1986年。

[16] 赵国藩、曹居易、张宽权编著，《工程结构可靠度》，水利电力出版社，北京，1984年。

[17] Haugen, E. B., "Probabilistic Mechanical Design", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980.

[18] Anderson, R. T., "Reliability Design Handbook", Reliability Analysis Center, U. S. A., 1976.

[19] Collins, J. A., "Failure of Matericals in Mechanical Design Analysis, Prediction, Prevention", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.

[20] 凌树森，"零部件疲劳寿命的可靠性估计方法"，上海材料研究所，上海，1981年。

[21] Anderson, R. T., "Reliability Design Handbook", Reliability Analysis Center, U. S. A., 1976.

[22] Б. В. 博伊佐夫著，郭桢、郭培凡译，《飞机起落架的可靠性》，国防工业出版社，北京，1988年。

[23] 刘惟信，孟嗣宗，《机械最优化设计》，清华大学出版社，北京，1986年。

[24] 屠庆慈、陆廷孝，《系统可靠性分析与设计》，中国航空学会科普与教育工作委员会，北京，1981年。

[25] 丁定浩编著，《可靠性与维修工程——系统与电路结构的分析和设计》，电子工业出版社，北京，1986年。

[26] 童可洲等著，徐维新、廉茂林译，《可靠性和有效性评审程序手册》，宇航出版社，北京，1985年。

[27] 王时任，陈继平编，《可靠性工程概论》，华中工学院出版社，1983年。

[28] 市田嵩，森川贞重、铳谷幸著，孙惠琴译，《可靠性试验——环境、设备》，机械工业出版社，北京，1988年。

[29] 宋兆泓，洪其麟主编，《发动机可靠性工程研究》，北京航空航天大学出版社，北京，1989年。

[30] 塩見弘，久保陽一，高橋治太郎著，陈祝同译，《失效分析及其应用》，机械工业出版社，北京，1988年。

[31] Smith, A. L., "Reliability of Engeering Materials", Butterworths, London, 1984.

[32] 严圣武主编，《质量控制》，北京工业学院出版社，北京，1986年。

[33] 牟致忠编著，《机械零件可靠性设计》，机械工业出版社，北京，1988年。

[34] 姚卫星，"实验误差对材料参数实验结果影响的估计方法及其指标"，航空学报，11(6)，290～294，(北京)，(1990)。

[35] Zhang Guobin, Changqi, "Statistical Model for Fracture Toughness of a Modified Al-Tsi-0.45Mg Cast Alloy", *Acta Metallurgica Sinica (English Edition)*, Series A, **3**(4), 262～267, (China), (July 1990).

cansi

蚕 丝 Silk

孙和清 纺织工业部中国丝绸工业总公司

1. 结构 …… 184
1.1. 外观结构 …… 184
1.2. 内部结构 …… 184
2. 物理化学特性 …… 185
2.1. 物理特性 …… 185
2.2. 化学特性 …… 186
3. 加工 …… 187
3.1. 制丝 …… 187
3.2. 绢纺 …… 187
3.3. 精炼、漂白 …… 187
3.4. 染色、印花、整理 …… 188
3.5. 制丝和绢纺用水 …… 188
4. 质量标准和检验 …… 189
5. 综合利用 …… 189
5.1. 蚕丝的综合利用 …… 189
5.2. 蚕蛹的综合利用 …… 189
6. 经济概况 …… 190
6.1. 生产概况 …… 190
6.2. 贸易概况 …… 190
7. 发展趋向 …… 191
参考文献 …… 191
基本参考文献 …… 191

蚕吐出的一种粘液凝固后形成的丝叫做蚕丝。蚕是鳞翅目昆虫，体内有丝腺，成熟时，丝腺中的粘状丝液从蚕的吐丝口吐出，在空气中凝固后成为蚕丝。蚕丝是一种蛋白纤维，是由多种氨基酸组成的聚合物，其主要成分是甘氨酸、丙氨酸、丝氨酸和酪氨酸。蚕分为家蚕和野蚕两类，家蚕又称桑蚕，属于鳞翅目的蚕蛾科，饲养在室内，以桑叶为饲料，所吐的丝称桑蚕丝；野蚕有柞蚕、蓖麻蚕、樟蚕、樗蚕、天蚕、柳蚕等，属于鳞翅目的天蚕蛾科，野蚕大都饲养在室外，以柞叶、蓖麻叶等为饲料，所吐的丝分别称为柞蚕丝、蓖麻蚕丝、天蚕丝等。世界上生产的蚕丝主要是桑蚕丝，其它丝的数量极少。

蚕是完全变态的昆虫。它的一生要经过卵、幼虫、蛹、成虫4个阶段。蚕卵孵化后成为幼虫就是蚕，蚕经过饲养逐渐发育长大，经过4次休眠蜕皮，桑蚕一般经过20～26d，柞蚕一般经过43～52d即开始吐丝结茧，蚕完成吐丝结茧后在茧内蜕皮化蛹，大约再经过两个星期左右，蚕蛹化为成虫即蚕蛾，蚕蛾穿茧而出，雌雄交配后雌蛾产卵，完成了繁殖后代的任务后死去。

蚕丝是优良的纺织原料。蚕茧经过缫丝工程可缫成连续的长丝或经过绢纺工程纺成绢丝和紬丝；用蚕丝织成的绸缎，手感柔软，弹性好，有珠宝般的光泽及良好的透气性和吸湿性；经过染色和印花，色彩鲜艳绚丽，是高级的衣着用料和装饰用料；由于蚕丝具有较好的耐酸、绝缘等能力，强力和伸长度亦较好，因此还可以作为工业、医疗卫生、劳动保护等产品的原料。

蚕丝起源于中国，约有五六千年的历史。相传在远古时代，黄帝之元妃嫘祖，始“教民育蠶，治絲繭以供衣服”；在中国山西省夏县西阴村仰韶文化期遗址中，发掘出距今6000多年前的一个半截蚕茧[1]；在浙江省吴兴县钱山漾新石器时代遗址中，发现了距今约4700多年的绸片、丝线和丝带[2]；在殷商时代的甲骨文中，已经有“蚕”、“桑”、“丝”、“帛”等象形文字；从出土的殷墟文物中也证明，远在3000多年前，中国已经掌握了缫丝、织绸的技术[3]。秦汉以来，中国的蚕丝生产技术，通过陆上和海上的“丝绸之路”传向日本、朝鲜、意大利、法国、印度等世界上许多地方，蚕丝逐渐在全世界发展起来。现在世界上共有30多个国家和地区生产蚕丝，年产各种丝8万多吨。中国是世界上生产蚕丝最多的国家，年产量在50kt以上。

近几年来，世界上对蚕丝的需求逐年上升，消费量增长较快，世界上的蚕丝生产，虽亦有较大发展，但仍

远不能满足人们日益增长的需要。

1. 结 构

1.1. 外观结构

蚕丝由两根平行的单丝粘合而成，每根单丝的中间为丝素，外围为丝胶。丝素是蚕丝的主体，一根单丝的丝素横截面积约 80μm²。蚕丝的横截面形状近似半椭圆形或略带圆形的三角形，如图 1 所示。蚕茧外层蚕丝的横截面一般比较丰满，到内层渐呈扁平，并且越往内层蚕丝纤度越细。各层蚕丝单丝直径比的测定资料如表 1 所示[4]。

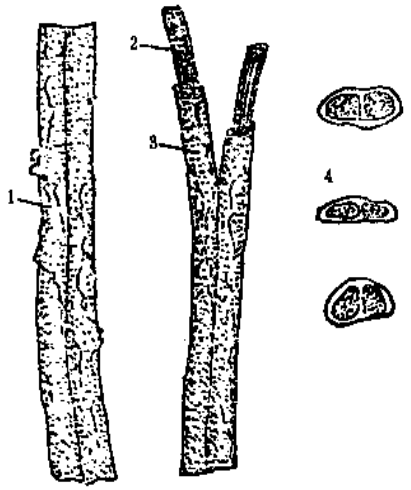


图 1 蚕丝的构造

1—蚕丝；2—丝素；3—丝胶；4—蚕丝横截面

表 1 各层蚕丝的单丝直径比

蚕品种	茧层部位	长径，μm	短径，μm	直径比=短径/长径
中日杂交种	第 1 层（外层）	14.2	12.2	0.859
	第 2 层	17.0	13.0	0.768
	第 3 层	17.8	12.7	0.713
	第 4 层	17.0	10.0	0.582
	第 5 层（内层）	15.5	8.7	0.561

丝素纤维是由各级原纤维按一定的层次结构组成的，即由若干根基原纤组成微原纤，由若干根微原纤组成原纤，由若干根原纤组成巨原纤。每一根丝素纤维大约由 900～1400 根巨原纤组成。蚕丝的微细构造如图 2 所示[5]。

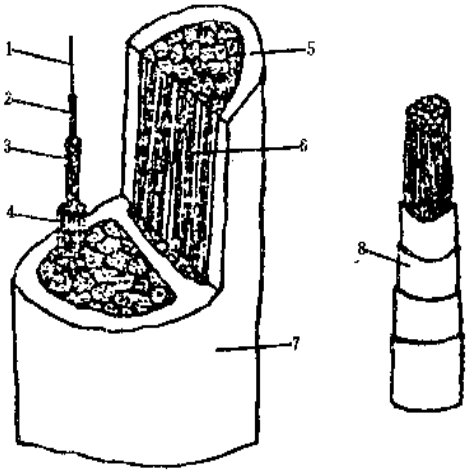


图 2 蚕丝的微细构造示意图

1—基原纤；2—微原纤；3—原纤；4—巨原纤；5—丝胶；6—丝素；7—蚕丝；8—丝胶的层状构造

1.2. 内部结构

(1) 蚕丝的组成 蚕丝主要由丝素和丝胶组成，还含有少量的蜡质、碳水化合物、色素和无机物等。组成物质的含量并不固定，常随蚕的品种、养蚕的饲料和地区、季节等条件不同而有所变化。蚕丝的一般组成如表 2 所示[6,7]。

表 2 蚕丝的一般组成，%

组成物质	桑蚕丝中含量	柞蚕丝中含量
丝 素	70～80	84～85
丝 胶	20～30	12
蜡 质	0.4～0.8	1.24～1.34
碳水化合物	1.2～1.6	
色 素	约 0.2	
无机物	约 0.7	1.32～1.75

(2) 丝素和丝胶的元素组成 丝素和丝胶主要由碳、氢、氧、氮等元素组成，丝胶中还有少量的硫。丝素和丝胶的元素组成如表 3 所示[7,8]。

(3) 丝素和丝胶的氨基酸组成 丝素和丝胶都是蛋白质，都是由多种氨基酸组成，但它们的组成比例是不同的。桑蚕丝和柞蚕丝丝素和丝胶的氨基酸组成见表 4[9,10]。

(4) 丝素的结构 丝素属于纤维状蛋白质。丝素的各种氨基酸由肽键联结而形成肽链，再由肽链构成蛋白质。在丝素中存在结晶区和非结晶区两种区域，结晶区主要由甘氨酸和丙氨酸的残基组成，这些残基的侧基小，组成的肽链段排列得比较紧密、整齐，这就形成了结晶

区. 丝素结晶区有两种形态，一种是螺旋体的构型称 α 型，如图 3 所示；一种是伸展的链型构型称 β 型，如图 4 所示。丝素结晶区中主要存在的是 β 型，但亦残留一部分 α 型[10]。

表 3　丝素和丝胶的元素组成，%

元素名称	桑蚕丝素	桑蚕丝胶	柞蚕丝素	柞蚕丝胶
碳	48～49.1	44.32～46.29	46.34～47.14	46.65～46.74
氢	6.4～6.51	5.72～6.42	5.84～5.99	6.93～7.12
氧	26～27.9	30.35～32.5	28.59～29.72	30.14～30.82
氮	17.35～18.89	16.44～18.3	18.10～18.28	15.6～16
硫		0.15		

表 4　丝素和丝胶的氨基酸组成，g/100g

氨基酸	代号	桑蚕丝素	桑蚕丝胶	柞蚕丝素	柞蚕丝胶
甘氨酸	Gly	42.8	8.8	26.91	12.8
丙氨酸	Ala	32.4	4.0	36.74	2.65
亮氨酸	Leu	0.68	0.9	0.62	1.65
异亮氨酸	Ile	0.87	0.6	0.57	1.21
苯丙氨酸	Phe	1.15	0.6	0.42	6.95
缬氨酸	Val	3.03	3.1	1.31	2.09
半胱氨酸	Cys	0.03	0.3		1.21
甲硫氨酸	Met	0.10	0.1		0.88
酪氨酸	Tyr	11.8	4.9	6.83	4.41
色氨酸	Trp	0.36	0.5		1.10
脯氨酸	Pro	0.63	0.5		3.2
苏氨酸	Thr	1.15	8.5	0.89	14.01
丝氨酸	Ser	14.7	30.1	12.11	20.97
赖氨酸	Lys	0.45	5.5	0.89	1.21
精氨酸	Arg	0.90	4.2	4.81	3.97
天门冬氨酸	Asp	1.73	16.8	6.95	12.36
谷氨酸	Glu	1.74	10.1	1.71	5.29
组氨酸	His	0.32	1.4	1.72	3.97

丝素的非结晶区主要是由甘氨酸和丙氨酸以外的氨基酸残基组成。这些氨基酸的残基较大，且在侧基中具有活泼的基团，因而肽链排列疏松而不整齐，这一部分丝素，容易与其它物质发生化学作用。

(5) 丝胶的结构　丝胶属于球状蛋白质。它是披覆在丝素外围的胶体保护膜，对丝素起着保护和胶粘作用。丝胶的结构目前尚在探索中，一般认为丝胶的各种氨基酸之间亦由肽键联结，由于丝胶中含有极性侧链的氨基酸比例很高，且侧基很长，又由于氢键、盐式键等的作用，致使丝胶蛋白质呈球状或椭球状。丝胶在蚕丝上主要呈胶粒状分布，是不规则排列的非晶体结构。丝胶中亦有部分具有晶体结构，愈接近丝素部分其结晶性愈明显，但丝胶的结晶部分远小于丝素的结晶部分[11]。

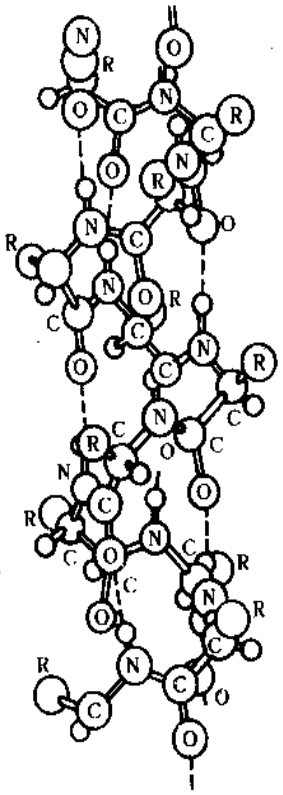


图 3　螺旋体构型（α 型）

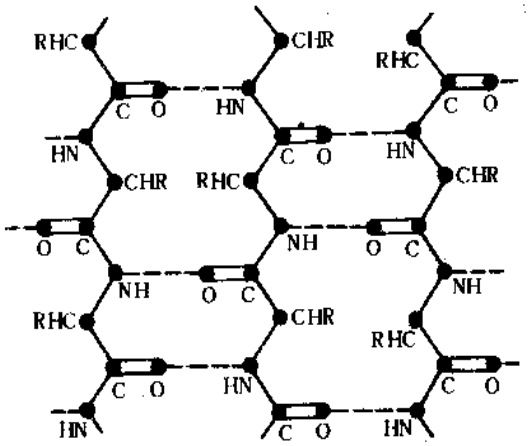


图 4　伸展的链型分子构型（β 型）

2.　物理化学特性

2.1.　物理特性

(1) 纤度　蚕丝纤度的粗细，常随蚕品种、饲育条

件、饲育季节、茧型大小和茧层部位而异。桑蚕丝的纤度一般为2.66～3.33dtex（2.4～3den）；柞蚕丝、蓖麻丝和天蚕丝一般为6.22dtex（5.6den）[12,13]。

（2）密度　蚕丝的密度，随丝胶的性质、含量和回潮率的高低而异。桑蚕丝的密度一般在1.3～1.45g/cm³之间，柞蚕丝可达1.58g/cm³。由于丝胶的密度大于丝素，因此，经精炼除去丝胶后的蚕丝密度略低，桑蚕丝在1.25～1.30g/cm³之间，柞蚕丝为1.40g/cm³[14]。

（3）吸湿性　蚕丝纤维多孔，有较大的表面吸附作用。丝纤维中有许多具有亲水基团的氨基酸，对水分子有相当的亲和力，因此蚕丝是一种吸湿性很强的纤维。它在标准温度湿度下的回潮率为11%，最大回潮率可达到30%，柞蚕丝的回潮率更大。由于蚕丝的吸湿和放湿性较强，容易吸收人体排出的汗液并向外散发，人们穿着真丝织物极为舒适[14]。

（4）强力和伸长度　蚕丝的强力和伸长度比棉、麻、粘胶等纺织纤维为好。蚕丝的绝对强力（强力），一般单根蚕丝为8～14cN左右；蚕丝的相对强力（强度），一般在2.88～3.42cN/dtex左右，蚕丝的伸长度（伸度），一般在13～15%左右[14]。

（5）弹性和耐磨性　蚕丝的弹性包括对变形的抵抗能力和变形的恢复能力两个方面。蚕丝表面平滑，手感柔软丰满，弹性比棉、羊毛等纤维为优。弹性率（杨氏模量）为9800～13426N/mm²。

蚕丝的摩擦系数为0.2～0.35，其耐磨性能比多数天然纤维为优。蚕丝的耐磨性与相对湿度有关，相对湿度高时耐磨性有所增强[15]。

（6）比热容、导热性和耐热性　蚕丝的比热容较棉、麻等纺织纤维大，一般为1382～1386J/（kg·K），因此穿着真丝织物比较凉爽。

蚕丝的导热系数为0.0500～0.0547W/（m·K）左右，其保暖性优于棉、麻等纤维。

蚕丝有一定的耐热性。蚕丝加热至100℃时，纤维中水分大量散发；升温至130℃时，发散出一部分挥发性物质；升温至150℃时，丝色变深，强力、伸长度下降，升温到175℃时，氨基酸开始分解，强力约降低15%，伸长度约降低20%；200℃以上时，丝色由淡褐色变为深褐色，发烟并散发出特有的气味而炭化。根据蚕丝的耐热性能，规定丝的烘干温度最高为140～145℃，丝织物在熨烫时必须注意温度不能过高，以免造成损伤[11]。

（7）丝色及光泽　蚕丝的色泽，随品种、饲料而异。桑蚕丝大多为白色，亦有少量的黄色丝；柞蚕丝为褐色。现正在研究白色的品种，蓖麻蚕丝为淡褐色，天蚕丝为绿色。

蚕丝的光泽柔和优美。因为蚕丝是层状结构，当光束投向蚕丝时，会产生镜面反射、漫射和峰值漫射等光学现象，使蚕丝及其织物呈现珍珠样的光泽[16]。

（8）耐光性　蚕丝的耐光性较差，经日光长时间照射后强力显著降低，丝色泛黄；在日晒200h后，强力约损失50%[14]。

（9）导电性　蚕丝是不良导体，电阻很大，是良好的电器绝缘材料，其介电系数为4.2，在相对湿度为65%时，其质量比电阻为10.10Ω·g/cm²[17]。

2.2. 化学特性

（1）水的作用　蚕丝在冷水中有少量盐类和丝胶溶解，加热后则丝胶、色素、盐类等也逐渐溶解，其溶解量随温度上升而增加；蚕丝经15～20h沸水处理后，可除去大部分丝胶，并对丝素有影响，丝的强力和伸长度减退，色泽变暗淡，手感变粗硬[18]。

（2）酸的作用　蚕丝比较耐酸，柞蚕丝耐酸性更强，弱酸对丝的腐蚀作用不大；强酸的稀溶液对丝也无显著破坏，但丝的光泽和手感要受到影响，强力、伸长度也略有降低；强酸的浓溶液即使在常温中也会损伤蚕丝，时间长时还将溶解蚕丝[18]。

（3）碱的作用　桑蚕丝耐碱性较弱，在碱液中容易水解，即使是强碱的稀溶液也可使蚕丝溶解，损伤丝纤维；碱液浓度越大，温度越高，对丝纤维的破坏作用越大。柞蚕丝的耐碱性比桑蚕丝强，在同样条件下溶解时间约为桑蚕丝的1～5倍[18]。

（4）甲醛的作用　甲醛对丝胶有凝固作用，可以降低丝胶的溶解度；经甲醛处理后的丝胶，即使用热水或热皂液处理，也难于溶解[18]。

（5）酶的作用　蛋白酶能促进蛋白质分解成氨基酸，对丝胶球蛋白很易起作用，但对丝素纤维蛋白几乎不起作用，因此可将蛋白酶应用于蚕丝及真丝织物的精炼，并能提高精炼效果[19]。

（6）氧化剂和还原剂的作用　氧化剂和还原剂主要用于蚕丝及织物的漂白。氧化剂对蚕丝的作用主要是：氧化丝素肽链上的氨基酸侧基；氧化肽链末端的氨基酸和氧化肽链。蚕丝经氧化后纤维强力等将受到损伤。含氯的氧化剂如漂白粉等对蚕丝的破坏作用很大，应避免使用；缓和的氧化剂如过氧化氢亦须在适当的pH值下使用[20]。

还原剂对蚕丝一般起保护作用，用连二亚硫酸钠（保险粉）、亚硫酸、亚硫酸盐加工蚕丝时，漂白作用是稳定的。在蚕丝精炼中，保险粉常用作漂白剂。

（7）金属盐的作用　蚕丝在微量中性盐中的膨化程度与在水中相似，丝胶的溶解度比在水中大。在钙、锶等的卤代盐、硝酸盐、硫氰酸盐以及氯化锌、硝酸镁等浓溶液中，蚕丝发生强烈水化，终而成为粘稠溶液。在铜铵、铜乙二胺溶液中，蚕丝亦会溶解。利用丝素在铜铵溶液中粘度的变化，可以检查丝素在染整加工中受损的程度[20]。

3. 加 工

蚕丝的加工利用方式可分成制丝与绢纺两类。以桑蚕茧为原料缫制的长丝称为桑蚕丝，或称生丝，以桑蚕短丝纤维纺制的丝称为桑蚕绢丝和绉丝；以柞蚕茧为原料缫制、纺制的丝，分别称为柞蚕丝、柞蚕绢丝和绉丝。蓖麻蚕茧不能缫制长丝，只能纺制蓖麻绢丝和绉丝。

3.1. 制 丝

蚕吐丝后结成的鲜茧，要及时采集，进行干燥，杀死蚕蛹，除去水分，补正茧质，烘成干茧，以利贮藏和缫丝。

将干茧按质量选别分类，然后通过煮茧、缫丝、复摇等，把蚕丝从蚕茧的茧层中顺序抽出，按工艺条件规定的根数合并，并按需要依次添补，制成规定粗细、长短、轻重的高质量的丝条，这一过程称为制丝。

桑蚕茧制丝的工艺流程如下：

混茧→剥茧→选茧→煮茧→缫丝→复摇→绞丝→检验→成包

柞蚕茧制丝的工艺流程和桑蚕茧基本相同，但由于柞蚕茧茧层中油脂、蜡质、色素、丹宁、无机物等较多，须在煮茧后增加漂茧工艺，用碱性药物和过氧化物除去上述杂质，达到软化丝胶，减小丝缕与丝胶的胶着力，便利缫丝的目的。

为了缫制符合一定规格要求的蚕丝，在每一批蚕茧缫丝前，要抽取少量样茧进行试缫，以了解蚕茧的性能，根据试缫结果，确定合理的加工工艺与技术参数，其中较为重要的有每百回茧丝纤度分布曲线、特征数与定粒配茧工艺设计，茧层厚薄、解舒率高低与煮茧工艺方法，解舒丝长与缫丝车速的确定等等。

蚕丝可按用户需要做成绞装丝或筒装丝。桑蚕绞装丝按丝绞大小分成小绞丝、大绞丝和长绞丝3种，小绞丝重量为70g左右，大绞丝重量为130g左右，长绞丝重量为200g左右，不论丝绞大小，均以净重60kg为1件，10件为1批。筒装丝按筒子的形状分成小菠萝形、大菠萝形和圆柱形3种，每筒重量460～540g，以60筒为1箱，净重30kg，20箱为1批。柞蚕绞装丝则分成小绞丝和大绞丝两种，小绞丝重量为43g左右，大绞丝重量为100g左右，亦以净重60kg为1件，1～2件为1批。

3.2. 绢 纺

不能用于缫丝的各类下茧和次茧如双宫茧、黄斑茧、印头茧、穿头茧、烂茧、削口茧等和缫丝过程中产生的废丝如长吐、滞头、汤茧等可以用来纺丝。首先用皂碱法或酶法精炼下茧、次茧和废丝，除去蚕丝上的大部分丝胶，然后按工艺条件经过梳绵、成条、纺丝，制成一定支数的绢丝，这一过程称为绢纺。绢纺的加工工艺比较复杂，其工艺流程为：

原料选别→精炼→水洗→脱水→干燥→混绵→开茧→切绵→梳绵→排绵→延展→制条→练条→粗纺→精纺→合丝→捻丝→烧毛→摇绞→成包

绢纺梳绵过程中产生的落绵，纤维很短，可以用来纺绉丝，其工艺流程为：

开清绵→梳绵→绉丝精纺→摇绞→成包

桑蚕绢丝和绉丝、柞蚕绢丝和绉丝、蓖麻蚕绢丝和绉丝的纺丝工艺流程基本相同，但由于各种蚕丝茧丝纤度、纤维平均长度等的不同，纺丝的工艺参数和所纺支数亦不同。绢纺和绉纺的规格通常用公支支数表示，常用桑蚕绢丝规格有210支/2、140支/2、120支/2等，常用柞蚕绢丝和蓖麻蚕绢丝规格有120支/2、80支/2、68支/2等，绉丝的规格则有25支/1、18支/1等。

蚕丝短纤维还可以按不同比例和毛、麻、涤纶、腈纶等纤维混纺，纺成各种不同风格、不同用途的混纺丝。

绢丝、绉丝和混纺丝，可按用户需要做成绞装丝或筒装丝，绢丝一般每绞丝重量为100g左右，以净重50kg为1件；筒装绢丝每筒重量1kg左右，以48筒为1箱，净重50kg。

3.3. 精炼、漂白

蚕丝内含有较多的杂质，这些杂质主要是蚕丝本身固有的丝胶、油脂、蜡质、色素和无机物以及在缫丝、绢纺、织绸加工过程中添加的浸泡剂和操作、运输过程中沾上的油污等。精炼的目的，就是要除去上述杂质，使蚕丝具有洁白的外观，柔软的手感和良好的渗透性能，便于进一步染色加工。

蚕丝的精炼，根据不同的加工要求，可以以绞丝精炼或以织物精炼。

精炼的方法通常采用皂碱法或合成洗涤剂法或酶-合成洗涤剂法[21]。精炼的工艺流程一般为：

预处理→初炼→复炼→水洗→脱水→整理

绞丝与织物的精炼，先要经过预处理，用弱酸溶液浸渍织物，使丝胶充分膨化，减弱丝胶与丝素间的胶着力，从而使脱胶均匀和迅速。

绞丝与织物的皂碱炼采用工业肥皂、纯碱、硅酸钠和保险粉，pH值为9.5～10，温度98～100℃，时间80～100min。合成洗涤剂法则采用合成洗涤剂代替工业肥皂，酶-合成洗涤剂法则采用各种蛋白酶和合成洗涤剂。通常用的合成洗涤剂有分散剂WA、洗涤剂209、洗涤剂613等等；通常用的酶有木瓜蛋白酶、S114中性蛋白酶、2709

蛋白酶等。蚕丝经过精炼后，丝胶、蜡质及色素基本除去。

绞丝与织物的炼后处理主要是通过水洗，除去粘附的肥皂、表面活性剂和其它污液。为使蚕丝洁净，一般要经过多次水洗[21]。

为提高绞丝与织物的白度，通常采用氧化漂白剂进行漂白，常用的漂白剂是过氧化氢，含氯的氧化剂要损伤丝纤维，因而不宜采用。

对白度有特殊要求的蚕丝织物，在精炼后可用荧光增白剂增白。常用的荧光增白剂有荧光增白剂VBL、荧光增白剂（雷可福）WS[22]。

柞蚕丝所含天然色素比桑蚕丝多，且深入丝素纤维主体，使精炼后蚕丝仍带有黄色，因此柞蚕丝织物在精炼后必须进行一次氧化性漂白，水洗后还须经过一次还原性漂白，使柞蚕丝织物呈较白的外观[22]。

3.4. 染色、印花、整理

蚕丝具有良好的染色性能，这主要来源于丝纤维无定型区中丝素分子侧链上的活性基团，它们可以电离成为负离子和正离子，因而酸性、中性、活性、碱性等各类染料均可适用于丝纤维。

长期以来，蚕丝纤维的染色，以酸性（包括中性）染料为主。其它如硫化染料、还原染料、不溶性偶氮染料等虽可获得较高的染色坚牢度，但必须在碱性介质中进行，容易使丝素遭到破坏，纤维强力下降，所以一般不宜采用。碱性染料可使蚕丝色泽鲜艳，但日晒、水洗等坚牢度极差，现已很少应用。

为了提高蚕丝纤维染色的鲜艳度和色牢度，在主要应用酸性染料时，还采用中性染料、部分活性染料及直接染料。如在蚕丝纤维上接上带有酸性基团的有机化合物，然后再以阳离子染料染色，则可得到鲜艳的色泽。

染色的工艺流程一般为：

前处理——→染色——→水洗——→固色——→整理

在蚕丝织物上形成有色花纹或图案的加工过程称做印花。印花是在同一织物上采用不同颜色的染料印多种颜色的花纹图案，因此可以看作是对织物的局部染色。印花时染料与织物之间发生染着作用，其原理与染色相似，但方法不同，染色时染料配成染液通过水作媒介而染在织物上，印花时则用原糊作介质。

蚕丝织物的印花主要采用筛网印花。从印花工艺分，主要有直接印花、拔染印花、拔浆印花及各种特种印花。印花的工艺流程一般为：

图案设计——→描黑白稿——→感光制版
配色打样——→调制色浆
坯绸准备
——→印花——→蒸化——→水洗——→整理[23]

蚕丝织物的整理是指织物在精炼、染色、印花加工以后为改善和提高织物品质而进行的加工过程，其目的是改善织物的服用性能，使织物光泽柔和，手感柔软，门幅尺寸稳定，具有防水、阻燃、防静电、防霉等性能。

蚕丝织物的整理有机械法、化学法、机械-化学联合法。

机械整理包括烘燥整理、轧光整理和定型整理。烘燥整理后织物干挺、缩水率小；轧光整理是增加织物的光泽和美观；定型整理是使织物获得尺寸稳定、防缩等效果。

化学整理包括柔软整理、添加剂整理、树脂整理等。柔软整理采用表面活性柔软剂或反应性柔软剂浸轧后烘燥，可使织物手感柔软。添加剂整理采用柔软剂、防静电剂、防滑剂、渗透剂等浸轧后烘燥，可使织物手感丰满并防止披裂。树脂整理采用硫脲-甲醛树脂、脲甲醛树脂等浸轧后进行预烘、焙烘、皂洗、烘燥，可提高织物的弹性，降低缩水率，达到防缩抗皱的效果[24]。

3.5. 制丝和绢纺用水

在制丝和绢纺生产过程中，煮茧、缫丝、精炼等都要使用大量的水，水的质量的优劣，与蚕丝的质量、产量、原料消耗等有着极为密切的关系。所以要重视制丝和绢纺用水，确保水质符合生产的要求。制丝及绢纺用水的水质参考标准如表5所示[25]。

表5 制丝及绢纺用水的水质参考标准

项　目	标准值	许可值
透明度①，cm	100以上	70以上
pH值	7	6.8～7.6
电导率②，μS/cm	200	50～500
总硬度，10mgCaO/L（德度）	5以下	8以下
总碱度，10mgCaO/L（德度）	4	2～8
游离二氧化碳，mg/L	14	44
总铁，mg/L	0.1以下	0.3以下
锰，mg/L	0	0.1以下
氯根，mg/L		80以下
高锰酸钾耗氧量，mg/L	3以下	8以下
硫酸根，mg/L	10以下	30以下

① 透明度采用“十字法”目视测定。

② 当电导率达许可值上限时，不允许与电导率有关的其它指标同时达到它们各自的许可值上限。

由于工厂所处地理条件不同，制丝和绢纺用水的来源也不同，如果水源水质不符合缫丝和纺丝用水的要求，就必须对水进行处理。水处理一般通过净水处理，采用自然沉淀、混凝剂沉淀、过滤等工艺，除去水中的悬浮物质、胶体物质等杂质即可使用。如果水的硬度等远不

符合煮茧、缫丝、精炼用水的要求，则需要进行特种水处理，采用加热法、化学药剂法、离子交换法、电渗析法等方法，使水软化，以适合缫丝和绢纺工艺的要求。

4. 质量标准和检验

国际丝绸协会曾于1968年讨论过由日本草拟的国际桑蚕丝（生丝）标准但未执行，贸易上仍使用各国的国家标准。中国的桑蚕丝标准是中华人民共和国国家标准（GB 1797～1799—86）。标准中要求的检验项目分为主要检验项目和补助检验项目。主要检验项目有纤度偏差、均匀二度变化、清洁和洁净，此外，37.8dtex（34den）及37.8dtex（34den）以上的丝的纤度最大偏差亦是主要检验项目。补助检验项目有均匀一度变化、均匀三度变化、切断、断裂强度、断裂伸长率、抱合次数和37.8dtex（34den）以下丝的纤度最大偏差。

桑蚕丝的品质根据其检验的综合成绩分为6A、5A、4A、3A、2A、A、B、C、D、E、F级和级外品。20dtex（18den）及20dtex以下，37.8dtex（34den）及37.8dtex以上的丝不设6A级。桑蚕丝的等级按检验成绩对照国家标准中的分级标准评定，先对照各主要检验项目的分级指标，以其中最低的一项成绩确定基本级，然后对照补助检验各项目的成绩，视其是否符合基本级的要求，如有项目低于基本级时，按其中最低的一项评定，相差1级时降1级，相差2级时降2级，以此类推，如切断次数超过降级规定时，须降为最低级。最后还需视外观检验的成绩，如评为“稍劣”时，要按已评等级再降一级，超过“稍劣”时定为级外品。

中国的柞蚕丝标准是中华人民共和国纺织工业部部标准（FJ 303～305—83），其检验项目分为外观检验以及物理性能检验。在外观检验项目中有：色差、沾污、伤丝、双丝、缩丝和硬角丝。在物理性能检验项目中有：切断、条份偏差率、公量中心条份差异、匀度、颣节、抱合、断裂强力、断裂伸长率。柞蚕丝的品质分为4A、3A、2A、A、B、C、D和等外8个等级。其品质的评定按各项目的检验成绩对照标准中的分级标准表，以其中最低的一项来评定。在外观检验时，如发现有毒丝、丝绞硬化、异质丝时，应评为等外。在外观和物理性能检验时，如发现有直丝、松紧丝和重片丝，应在定等后再降一等。

中国的绢丝标准是中华人民共和国纺织工业部部标准（FJ 406—84），其分级标准的检验项目包括了断裂长度、支数不匀率、条干均匀度、洁净度、千米疵点数、支数偏差率、强力不匀率、断裂伸长率、捻度偏差率、捻度不匀率等10项。按高支（160支/2以上）、中支（160支/2以下～100支/2）、低支（100支/2以下）分别制订分级标准指标。绢丝的品质分为一等品、二等品、三等品和等外品。按照各项目检验成绩对照标准中的分级标准表，以其中最低的一项评定。

各项目的检验方法均载于上述标准之中。

此外，蚕丝是能直接贸易的高价商品，由于蚕丝富有吸湿和散湿的特性，其重量易受所在环境的温度和湿度影响而产生差异，因此不能以原重作为贸易计重的依据，必须进行重量检验，重量检验首先要测定蚕丝的净重量，并及时测定它的回潮率，然后按公定回潮率11%计算出蚕丝的公定重量。

5. 综合利用

5.1. 蚕丝的综合利用

（1）长吐和滞头　缫丝厂索理绪所得的丝头，用长吐机拉成长吐，并将丝片扯松，经漂洗、干燥、整理成为条束状长吐，是优良的绢纺原料。

将缫丝厂生产中不能再缫丝的蛹衬发酵或以碱水冲泡，用滞头机除去蚕蛹，把纤维制成丝片，经漂洗、脱脂、干燥后即成滞头，是较差的绢纺原料[26]。

（2）丝肽　蚕丝经粉碎后用碱液浸泡软化，经轻度水解而成为分子量2～5万的丝肽。丝肽能被皮肤吸收，有滋养护肤的作用，是高级化妆品的原料。

（3）乙氨酸、丙氨酸、丝氨酸等　将不适用于制丝和绢纺的下脚丝进行水解，然后用活性炭处理成为内含乙氨酸、丙氨酸、丝氨酸的无色滤液，再用离子交换树脂进行层析，将乙氨酸、丙氨酸、丝氨酸分别析出，经过滤后烘干即得出纯品。以上所取得的各种氨基酸，可作药用及生物化学试剂用等。

5.2. 蚕蛹的综合利用

（1）蛹油　蚕蛹油的含量，一般为鲜蛹的8%，干蛹的25～30%。蛹油中饱和脂肪酸约占20%，不饱和脂肪酸约占70%，还有10%左右的甘油和其它物质。蛹油的生产方法有多种，较常用一种是汽油萃取法。先将缫丝后的蚕蛹烘干，投入提油罐用溶剂汽油回流萃取3～4次，混合油经加热回收溶剂后即得粗蛹油；粗蛹油经过精炼、脱臭可作工业用油脂。蛹油亦可用热榨法及离心法生产，离心法虽然出油率略低，但油的品质较好。蛹油用途很广，可以制肥皂、环氧型增塑剂、壬二酸以及亚油酸等[26]。

（2）蛹蛋白　脱脂后的蚕蛹，含粗蛋白约70%。将脱脂蛹溶解于稀碱（氢氧化钠）的溶液中，过滤，加入稀酸（盐酸）将溶液调节到pH4左右，使蛹蛋白沉淀，再加入清水漂洗，然后过滤烘干，即可取得蛹蛋白。蛹蛋白的用途很多，可以做微生物发酵的培养基，木材的胶粘剂以及皮革揩光剂等[26]。

（3）各种氨基酸　蚕蛹制复合氨基酸是中国80年代的新产品。将脱脂蛹用酸水解取得氨基酸水解液，用离子交换层析或等电点分离或溶解度差别分离等方法，

将各种氨基酸析出，干燥、成为产品。各种氨基酸可用于医药、食品及生物化学试剂等[26]。

(4) 白僵蛹 将脱脂蛹高压灭菌后，接种白僵菌孢子液，保持一定的温度和湿度，先让菌丝在蛹体的表面繁殖，再向内部深入寄生，最后使菌丝全部长成孢子，然后烘干灭菌即为成品。白僵蛹可替代传统中药白僵蚕，有镇静、解热之功能，对癫痫、腮腺炎、脑炎后遗症等有一定疗效[26]。

(5) 5′-脱氧核苷酸 干蚕蛹约含0.8%核酸，其中核糖核酸占80%，余为脱氧核糖核酸。将脱脂蛹用氯化钠水溶液提取核酸，过滤后得核酸提取液，降温，调节到pH2～2.5，用高速离心分离法使核糖核酸沉淀。用桔青霉提取的磷酸二酯酶对核酸酶解，加热以停止酶反应，制成5′-脱氧核苷酸（5′-腺苷酸，5′-鸟苷酸，5′-胞苷酸及5′-胸腺核苷酸）酶解液，将酶解液脱色、除热源、浓缩后加入辅料制成5′-脱氧核甘酸注射液。5′-脱氧核苷酸作为药物可以促进机体产生白血球，放射治疗和化学治疗中的癌肿病人注射核苷酸液可增加抵抗力。核苷酸液喷于水稻等作物上可促进生长，取得良好的增产效果[27]。

6. 经济概况

6.1. 生产概况

(1) 世界蚕丝生产概况 目前世界上共有30多个国家和地区生产桑蚕丝。中国、印度、日本、苏联、朝鲜、巴西、南朝鲜和泰国等8个国家和地区的桑蚕丝产量约占世界总产量的98%。其中中国的产量最多，约占世界总产量的60%左右。

世界桑蚕丝总产量1950年为19136t，以后逐年发展，到1988年达到64437t，38年中增长2.37倍，平均每年递增3.25%。世界桑蚕丝产量见表6[28]。

表6 世界桑蚕丝产量，t

国家或地区	1960年	1970年	1980年	1985年	1988年
中国	5554	9638	23485	32791	38703
日本	18048	20514	16152	9594	6864
印度	1154	2256	3960	6042	9132
苏联	2358	3020	4410	3738	3120
南朝鲜	470	3024	3276	1620	1338
巴西	93	342	1170	1554	1752
泰国		240	684	828	828
朝鲜	200	294	690	600	1380
其它	1713	1397	1290	1302	1320
合计	29590	40635	55117	58069	64437

世界柞蚕丝的生产主要在中国和印度，由于受气候和病虫害的影响，柞蚕茧、柞蚕丝的产量极不稳定，年产量约2000～4000t。

世界绢丝、紬丝的生产主要在中国、日本、意大利、瑞士等国，年产量约15000～20000t。

(2) 中国蚕丝生产概况 目前中国的桑蚕丝、柞蚕丝和绢丝的生产都居世界第一位。中华人民共和国成立以来，中国蚕丝生产走出低谷，持续增长。1950年中国蚕丝产量为3382t，1988年达到50516t，38年中增长13.9倍，平均每年递增7.3%。中国蚕丝产量见表7。

表7 中国蚕丝产量表，t

	1960年	1970年	1980年	1985年	1988年
桑蚕丝	5554	9638	23485	32791	38703
柞蚕丝	673	1235	2929	1800	1539
绢丝、紬丝	2113	4689	9070	7608	10274
合计	8340	15562	35484	42199	50516

注：本表摘自中国纺织工业部统计年报（内部资料）。

6.2. 贸易概况

(1) 世界蚕丝贸易情况 世界蚕丝贸易从整个供求关系看，亚洲是蚕丝的供应市场，欧美是蚕丝的消费市场。亚洲所需的丝和绸，除日本需要进口外，基本靠本地供给。欧美所需的蚕丝和一部分真丝绸，主要靠亚洲供给。

世界主要蚕丝进口国家和地区有美国、日本、南朝鲜、英国、意大利、法国、联邦德国和瑞士；主要出口国家有中国和巴西。自70年代中期以来，世界桑蚕丝的贸易量呈上升趋势，从1975年到1985年，各主要国家的进口总量增加73.4%，出口总量增加76.9%。进出口情况分别见表8和9所示[29]。

表8 世界主要国家桑蚕丝进口量，t

	1975年	1980年	1983年	1984年	1985年
美国	262	233	325	337	285
联邦德国	75	92	104	121	133
法国	458	604	640	598	756
英国	81	80	93	183	122
意大利	1880	1946	3558	3270	4528
瑞士	186	179	156	198	201
印度	20	180	945	402	1300
日本	2465	2976	2429	1522	2097
合计	5427	6290	8250	6631	9422

(2) 中国蚕丝贸易概况 蚕丝是中国出口的拳头商

品之一，蚕丝、绸缎和丝绸制品，销往世界100多个国家和地区，很受消费者的欢迎。50年代以来，贸易量不断上升，1950年中国蚕丝、丝绸出口总值仅2130万美元，1988年已达165081万美元，38年中增长76.5倍。目前，中国蚕丝和真丝绸的出口量都居世界第1位。中国蚕丝、真丝绸和丝绸制品的出口情况见表10所示。

表9　世界主要国家和地区桑蚕丝出口量，t

	1975年	1980年	1983年	1984年	1985年
联邦德国	11	10	1	1	1
法　国	15	31	39	14	
英　国		2			7
意大利	24	44	26	30	32
瑞　士	37	53	54	26	33
南朝鲜	681	436			
中　国	4853	7865	9330	8126	10450
巴　西	1004	848	1031	1212	1200
合　计	6625	9289	10481	9409	11723

表10　中国丝绸出口情况表

	1950年	1960年	1970年	1980年	1988年
蚕丝，t	1567	2380	4284	7865	10186
真丝绸，10^4m	862	1748	2375	5329	12037
制品，万美元				13040	47165
绸缎总值，万美元	2130	10282	13897	74797	165081

注：本表摘自《丝绸笔记》（内部资料）。

7. 发展趋向

近40年来，世界蚕丝生产虽有较大发展，但从占世界纤维总量来看，蚕丝只占0.18%。仅以蚕丝消费水平最高的日本来说，1983年人均消费为174g，南朝鲜为55g，瑞士为50g，美国为30g，而产丝大国中国和印度，则仅有8g和6g。因此，目前世界的产丝量，是远不能满足人们生活的需要的。

蚕丝作为人类利用最早的一种天然纤维，具有十分优良的服用性能，当今人们处在回归大自然的时代，天然纤维在世界各地复苏，人们穿着丝绸服装，不仅高贵华丽，而且轻盈舒适，有益于人们的身体健康，因而将继续受到消费者的宠爱和青睐。

另外，发展蚕丝生产，经济效益较好。除可以缫丝、织绸外，副产品还可以综合利用，随着世界新技术革命的发展，还可能生产出价值更高的产品来。

综观上述，世界蚕丝生产和消费还有很大的发展潜力和十分美好的发展前景。

参考文献

[1] 周匡明著，《蚕丝史话》，8～14页，上海科学技术出版社，上海，1983年。

[2] 朱新宇主编，《浙江丝绸史》，2～3页，浙江人民出版社，杭州，1985年。

[3] 罗瑞林、刘柏茂编，《中国丝绸史话》，9～16页，纺织工业出版社，北京，1986年。

[4] 成都纺织工业学校编著，《制丝工艺学》，上册，64页，纺织工业出版社，北京，1986年。

[5] 同[4]，65页。

[6] 同[4]，62页。

[7] 辽宁丝绸公司编，《柞蚕茧制丝技术》，22～23页，纺织工业出版社，北京，1984年。

[8] 浙江省丝绸公司编著，《制丝手册》，第2版，上册，7页，纺织工业出版社，北京，1987年。

[9] 苏州丝绸工学院、浙江丝绸工学院编著，《制丝化学》，41页，纺织工业出版社，北京，1979年。

[10] 同[7]，25页。

[11] 苏州丝绸工学院、浙江丝绸工学院编著，《制丝学》，84～86页，纺织工业出版社，北京，1980年。

[12] 同[4]，40页。

[13] 同[7]，18页。

[14] 同[4]，65～72页。

[15] 同[8]，11页。

[16] 同[11]，140～141页。

[17] 同[11]，143～146页。

[18] 同[4]，73～74页。

[19] 孙先知编著，《生丝质量》，34页，四川科学技术出版社，成都，1983年。

[20] 同[9]，47～48页。

[21] 上海市丝绸工业公司编，《丝绸染整手册》，上册，46～62页，纺织工业出版社，北京，1982年。

[22] 苏州丝绸工学院染整教研室编，《丝织物染整》，54～55页，纺织工业出版社，北京，1984年。

[23] 同[22]，155页。

[24] 同[21]，24～47页。

[25] 张时康编著，《制丝用水》，116页，纺织工业出版社，北京，1983年。

[26] 同[8]，187～224页。

[27] 同[9]，156～177页。

[28] 日本蚕糸新闻社编，"蚕糸絹年鑑"，日本蚕糸新闻社，東京，1962，1972，1982，1987，1990。

[29] 日本農林水産省農蚕園芸局編，"蚕糸業要覧"，日本蚕糸新聞社，東京，1982，1987。

基本参考文献

1. 苏州丝绸工学院、浙江丝绸工学院编著，《制丝学》，纺织工业出版社，北京，1980年。
2. 席德衡、赵庆长编著，《制丝》，纺织工业出版社，北京，1982

年。
3. 成都纺织工业学校编著,《制丝工艺学》,上、下册,纺织工业出版社,北京,1986年。
4. 辽宁省丝绸公司编,《柞蚕茧制丝技术》,纺织工业出版社,北京,1984年。
5. 苏州丝绸工学院、浙江丝绸工学院编著,《制丝化学》,纺织工业出版社,北京,1979年。
6. 张时康编著,《制丝用水》,纺织工业出版社,北京,1983年。
7. 孙先知编著,《生丝质量》,四川科学技术出版社,成都,1983年。
8. 浙江省丝绸公司编著,《制丝手册》,第2版,上、下册,纺织工业出版社,北京,1987年。
9. GB 1797～1799—86。
10. FJ 303～305—83。
11. FJ 406—84。

caosuan

草　酸　Oxalic Acid; Ethanedioic Acid; Dicarboxylic Acid; Ethane-diacid

马淑荟　化学工业部北京化工研究院
迟秀珍　化学工业部北京化工研究院
李汉铭　化学工业部北京化工研究院

1.　**性质**……194
1.1.　物理性质……194
1.2.　化学性质……195
2.　**生产方法**……196
2.1.　碳水化物硝酸氧化法……196
2.2.　甲酸钠法……197
2.3.　乙二醇硝酸氧化法……199
2.4.　丙烯氧化法……199
2.5.　一氧化碳偶联法……200
2.5.1.　液相法……200
2.5.2.　气相法……201
2.6.　纤维素碱熔法……201
2.7.　糖发酵法……201
2.8.　其它方法……202
3.　**用途**……202
3.1.　化学品合成及制药……202
3.2.　稀土元素提取和精制……202
3.3.　金属处理和清洗……203
3.4.　纺织品清洗、印染和加工……203
3.5.　聚合物合成……203
3.6.　其它……204
4.　**经济概况**……204
4.1.　生产情况……204
4.2.　消费构成和进出口情况……204
5.　**毒性、安全和贮运**……205
6.　**产品标准和分析方法**……205
7.　**草酸衍生物**……206
7.1.　草酸盐……206
7.2.　草酸酯……207
7.3.　草酰胺……208
7.4.　草酰氯……208
7.5.　乙醛酸……208
参考文献……208

草酸［144-62-7］，$C_2H_2O_4$，分子量 90.04，$HOC(=O)-C(=O)OH$，又称乙二酸，商品草酸多为二水合物［615-3-56-6］，$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$，含 71.42%无水草酸，28.58%的水。为白色、无嗅味结晶粉末或颗粒。

草酸以钾盐或钙盐的形式广泛存在于植物中，早在17世纪初期就在白花酢浆草（*Oxalis acetosella L.*）和酸模（*Rumex acetosa L.*）的叶中发现了酸式草酸钾。草酸作为代谢产物，存在于人和动物的机体组织中，与食物中摄入的草酸一起，以钙盐的形式从尿中排出体外，若发生矿物质代谢紊乱，草酸盐会参予形成肾脏和膀胱结石。

1776年瑞典化学家 Carl Wilhelm Scheele 首先以糖为原料用硝酸氧化法制得了草酸。当前工业生产方法中主要是碳水化合物、烃类或乙二醇硝酸氧化法，甲酸钠热解脱氢偶联，一氧化碳氧化偶联等。

草酸及其盐类和酯类在金属清洗、金属表面处理、纺织印染、皮革加工、稀土元素提取、医药生产和聚合物、催化剂制备等方面获得了广泛应用，并且是重要的有机化工原料和容量分析试剂。

中国1988年草酸产量约73kt（不包括台湾省），是重要的草酸生产国。法国、日本、巴西、西班牙、德国、印度、南朝鲜、意大利、苏联、波兰、捷克斯洛伐克等国均有草酸生产[1~3]。

表1 草酸及其二水合物的物理性能[1,2,4,5]

项目	数值
无水草酸 $C_2H_2O_4$	
熔点,℃	
α	189.5(189,190~191)
β	182
密度,g/cm³	
α	1.900
β	1.895
折射率 n^{20},β	1.540
蒸气压(固体,57~107℃),kPa	$\lg P=11.3478-(4726.95/T)$
比热容(固体,-200~50℃),J/g	$C_p=1.084+0.0318t$
燃烧热 ΔE_c(在25℃),kJ/mol	-248.61
标准生成热,ΔH°_f(在25℃),kJ/mol	-826.78
标准生成自由能,ΔG°_f(在25℃),kJ/mol	-697.91
溶解热(在水中),kJ/mol	-9.58
升华热,kJ/mol	90.58
分解热,kJ/mol	826.78
比熵 S°(在25℃),J/(mol·K)	120.08
平衡常数对数,$\lg K_f$	122.28
热导率(在10℃),W/(m·K)	0.9
电离常数(水溶液,25℃)	
K_1	$5.90\times10^{-2}(6.5\times10^{-2})$
K_2	$6.40\times10^{-5}(6.0\times10^{-5})$
膨胀系数(在25℃),nL/(g·K)	178.4
草酸二水合物 $C_2H_2O_4\cdot2H_2O$	
熔点,℃	101.5
密度,g/cm³	1.653
折射率 n^{20}	1.475
标准生成热 ΔH°_f(在18℃),kJ/mol	-1422
溶解热(在水中),kJ/mol	-35.5
pH(0.1mol/L溶液)	1.3

1. 性质

1.1. 物理性质[1,2]

草酸的一些物理性能见表1。

无水草酸的熔点因其结晶形态的不同在182~190℃之间变化，通常在187℃熔融并分解。无水草酸在常温下有明显的蒸气压，略低于100℃开始升华，125℃快速升华，157℃在升华过程中开始分解。

草酸易溶于水和乙醇，可溶于乙醚，不溶于苯、氯仿和石油醚。在100g乙醇中，于15.6℃可溶解23.7g草酸。在100g乙醚中，25℃时可溶解1.5g草酸二水合物，而无水草酸可溶23.6g。草酸在水中的溶解度随温度的升高显著增大（图1）。不同温度下草酸在水中的溶解度近似值（S）可按下式计算：

$$S=3.42+0.168t+0.0048t^2\quad(0\sim60℃)$$

$$S=0.33t+0.003t^2\quad(50\sim90℃)$$

式中 S——g草酸/100g溶液；

t——℃。

不同浓度草酸水溶液的相对密度及其它性质见表2、3。

表2 草酸水溶液的相对密度[1,6]

在溶液中的含量(g/L)		在溶液中的含量%(重量)		相对密度	波美度	特瓦德尔度
$C_2H_2O_4\cdot2H_2O$	$C_2H_2O_4$	$C_2H_2O_4\cdot2H_2O$	$C_2H_2O_4$			
10.04	7.166	1	0.7141	1.0035	0.5	0.70
20.14	14.38	2	1.428	1.0070	1.0	1.40
30.32	21.64	3	2.142	1.0105	1.5	2.10
40.56	28.97	4	2.857	1.0140	2.0	2.80
50.88	36.33	5	3.571	1.0175	2.5	3.50
61.26	43.75	6	4.285	1.0210	3.0	4.20
71.72	51.21	7	4.999	1.0245	3.5	4.90
82.24	58.73	8	5.731	1.0280	4.0	5.60
92.84	66.29	9	6.427	1.0315	4.4	6.30
103.5	73.91	10	7.141	1.0350	4.9	7.00
114.2	81.58	11	7.856	1.0385	5.4	7.70
125.0	89.30	12	8.570	1.0420	5.8	8.40
135.9	97.06	13	9.284	1.0455	6.3	9.10

表3　草酸水溶液不同浓度下的性质[4]

$A\%$ (重量)	相对密度 d_4^{20}	相对密度 d_{20}^{20}	C_s g/L	M mol/L	C_w g/L	(C_0-C_w) g/L	$(n-n_0)\times10^4$	n	Δ ℃	s mol/L	η/η_0	$\nu\,10^{-6}$ m²/s	Φ (Pa·s)⁻¹	γ ms/cm	T mol/L
0.50	1.0006	1.0024	5.0	0.056	995.6	2.6	6	1.3336	0.159	0.045	1.011	1.012	98.76	14.0	0.149
1.00	1.0030	1.0048	10.0	0.111	993.0	5.2	12	1.3342	0.304	0.087	1.021	1.020	97.75	21.8	0.242
1.50	1.0054	1.0072	15.1	0.167	990.3	7.9	17	1.3347	0.440	0.127	1.031	1.028	96.75	29.3	0.335
2.00	1.0079	1.0097	20.2	0.224	987.7	10.5	23	1.3353	0.572	0.166	1.042	1.036	95.77	35.3	0.411
2.50	1.0103	1.0121	25.3	0.281	985.0	13.2	29	1.3359	0.705	0.205	1.053	1.044	94.81	41.2	0.486
3.00	1.0126	1.0144	30.4	0.337	982.2	16.0	34	1.3364	0.838	0.244	1.063	1.052	93.87	46.9	0.561
3.50	1.0150	1.0168	35.5	0.395	979.5	18.7	40	1.3370	0.967	0.282	1.074	1.060	92.95	51.7	0.626
4.00	1.0174	1.0192	40.7	0.452	976.7	21.5	45	1.3375	1.093	0.319	1.084	1.068	92.03	57.1	0.700
4.50	1.0197	1.0215	45.9	0.510	973.8	24.4	51	1.3381			1.095	1.076	91.14	61.2	0.757
5.00	1.0226	1.0238	51.1	0.568	970.9	27.3	56	1.3386			1.106	1.684	90.27	65.6	0.819
5.50	1.0244	1.0262	56.3	0.626	968.1	30.1	62	1.3392			1.116	1.092	89.39	69.7	0.879
6.00	1.0265	1.0284	61.6	0.684	964.9	33.3	67	1.3397			1.127	1.100	88.56	73.7	0.937
6.50	1.0288	1.0307	66.9	0.743	961.9	36.3	72	1.3402			1.138	1.108	87.73	77.2	0.990
7.00	1.0310	1.0329	72.2	0.802	958.8	39.4	77	1.3407			1.148	1.116	86.91	80.4	1.038
7.50	1.0332	1.0351	77.5	0.861	955.7	42.5	83	1.3413			1.159	1.124	86.11	83.4	1.085
8.00	1.0355	1.0374	82.8	0.920	952.1	45.5	88	1.3418			1.170	1.132	85.31	86.1	1.128

表中：

$A\%$——无水溶质重量百分数；C_s——无水溶质浓度；M——浓度；C_w——水总浓度；(C_0-C_w)——被无水溶质代替的水；$(n-n_0)\times10^4$——20℃时超出纯水的折射率×10⁴；n——在20℃下相对于空气的钠黄色光的折射率；Δ——冰点下降；S——渗透性，与给定溶液有相同渗透压的氯化钠溶液的摩尔浓度；η/η_0——相对粘度，该溶液20℃时的绝对粘度与20℃时水的绝对粘度之比；γ——运动粘度(20℃)；Φ——流度，20℃时绝对粘度的倒数；γ——20℃时电导率；T——导电性，20℃时与给定溶液有相同比电导的氯化钠溶液的浓度。

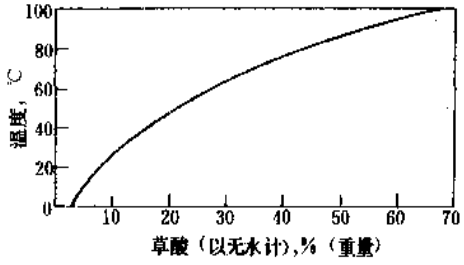


图1　草酸在水中的溶解度

1.2.　化学性质

草酸是最简单的有机二元酸，其电离常数 K_1 可与许多无机酸相比，K_2 与苯甲酸的电离常数相近(见表1)，是较强的有机酸，草酸的反应属于典型的酸类反应，可以生成中式或酸式盐或酯，还可以形成草酸盐与草酸的分子化合物(四草酸盐或称作双盐)，如四草酸钾 $KHC_2O_4\cdot(COOH)_2\cdot2H_2O$。草酸可与多种金属元素形成稳定的可溶性络合物如 $K_2[Fe(C_2O_4)_2]$、$K_3[Fe(C_2O_4)_3]$。五氯化磷作用于无水草酸，生成草酰氯 ClOCCOCl[7]。草酸电解还原生成乙醛酸。

草酸可被氧化，是一种缓和的还原剂，在酸性溶液中用高锰酸钾氧化草酸，生成二氧化碳和水，此氧化过程是典型的自催化反应。在容量分析中用于标定高锰酸钾溶液[7]。

草酸二水合物快速加热可失去结合水。在压力下加热，或在能与水形成共沸物的低沸点溶剂中回流，能完全脱除水。草酸加热，在熔融前即开始分解。草酸与硫酸混合，微热即分解为 CO、CO_2 和 H_2O[7]。在96%的甘油中加热到100℃，分解成甲酸和二氧化碳，甲酸进一步分解[8]。用X射线或γ射线辐射，水溶液中的草酸分解并放出二氧化碳。在铀酰盐存在下，草酸发生光分解。草酸不生成酸酐。

草酸单烷基酯具有很强的酸性，遇热不稳定，但可以形成稳定的盐。草酸的二烷基酯有一定的热稳定性，与水反应发生水解，与氨和胺类反应生成草酸胺及其衍生物。草酸酯类与碱一起熔融，生成碳酸盐和氢气。

草酸盐除碱金属盐和正铁盐外，几乎都难溶于水(表4,5)。加热碱金属和碱土金属的草酸盐生成碳酸盐；镍、钴和银盐得到金属；锰、锌和锡盐得到金属氧化物；铁、镉、汞和铜盐形成氧化物和金属的混合物。

表4 一些草酸盐在水中的溶解度[5,9]

单位：g无水草酸盐/100g水

名称	温度，℃							
	0	10	20	30	40	60	80	100
草酸铵 $(NH_4)_2C_2O_4$	2.2	3.21	4.45	6.09	8.18	14.0	22.4	34.7
草酸钾 $K_2C_2O_4$	25.5	31.9	36.4	39.9	43.8	53.2	63.6	75.3
草酸钠 $Na_2C_2O_4$	2.69	3.05	3.41	3.81	4.18	4.95	5.71	6.05
草酸锰 MnC_2O_4	0.020	0.024	0.028	0.033				
草酸双氧铀 $UO_2C_2O_4$		0.45	0.50	0.61	0.80	1.22	1.94	3.16

表5 一些难溶草酸盐在水中的溶度积[4,9]

草酸盐	t,℃	K
$Ag_2C_2O_4$	25	1.1×10^{-11}
$BaC_2O_4\cdot1/2H_2O$	18	2.18×10^{-7}
$BaC_2O_4\cdot2H_2O$	25	1.1×10^{-7}
	18	1.2×10^{-7}
$BaC_2O_4\cdot3\frac{1}{2}H_2O$	18	1.62×10^{-7}
$CaC_2O_4\cdot H_2O$	18	1.78×10^{-9}
	25	2.57×10^{-9}
$CdC_2O_4\cdot3H_2O$	18	1.53×10^{-8}
$Ce_2(C_2O_4)_3\cdot10H_2O$	25	2.5×10^{-29}
CuC_2O_4	25	2.87×10^{-8}
FeC_2O_4	25	2.1×10^{-7}
$Hg_2C_2O_4$	18	2×10^{-13}
$La_2(C_2O_4)_3$	18	2.02×10^{-28}
MgC_2O_4	18	8.57×10^{-5}
$Nd_2(C_2O_4)_3$	25	5.87×10^{-29}
PbC_2O_4	18	2.74×10^{-11}
SrC_2O_4	18	5.61×10^{-8}
$ZnC_2O_4\cdot2H_2O$	18	1.35×10^{-9}

2. 生产方法

2.1. 碳水化物硝酸氧化法[1,10,11]

自1776年瑞典化学家Carl Wilhelm Scheele以糖为原料用硝酸氧化法制得草酸以来，此方法一直是获得草酸的重要途径，至今，巴西、苏联、印度、捷克斯洛伐克、西班牙、中国等仍在采用。

用淀粉和糖类作原料，经硝酸氧化制草酸的主要反应是：

淀粉水解成葡萄糖

$$(C_6H_{10}O_5)_n+nH_2O\xrightarrow{H_2SO_4}nC_6H_{12}O_6$$

葡萄糖用硝酸氧化成草酸

$$C_6H_{12}O_6+12HNO_3\xrightarrow{V_2O_5/Fe^{3+}}3C_2H_2O_4\cdot2H_2O+3H_2O+3NO+9NO_2$$

$$4C_6H_{12}O_6+18HNO_3+3H_2O\xrightarrow{V_2O_5/Fe^{3+}}12C_2H_2O_4\cdot2H_2O+9N_2O$$

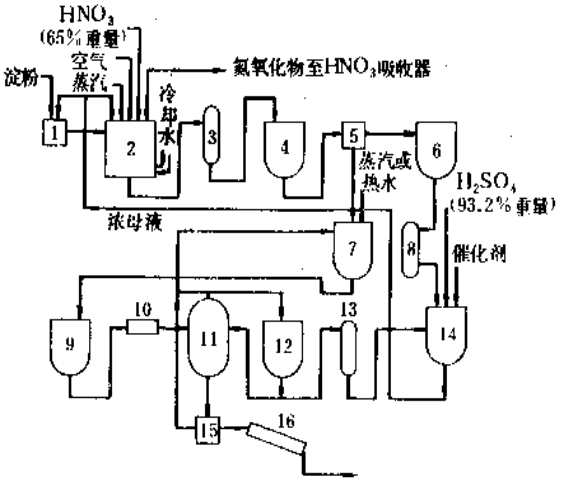


图2 淀粉制草酸流程示意图

1—淀粉浆液罐（水解罐）；2—反应器；3—粗结晶槽；4—结晶沉降槽；5—粗结晶离心机；6—稀母液贮槽；7—溶解槽；8—蒸发器；9—分离槽；10—过滤机；11—产品结晶槽；12—二次母液贮槽；13—蒸发器；14—浓母液贮槽；15—产品离心机；16—干燥器

美国Allied Corp用淀粉硝酸氧化法生产草酸的工艺流程见图2。淀粉加酸水解成葡萄糖，然后氧化成草酸的过程是间歇操作，后面的工序基本是连续操作。把纯度约85%（重量）的粗淀粉分散到等量的浓母液中，在73

~80℃下回流6h，淀粉水解成单糖，水解后的溶液含50~60%（重量）的葡萄糖。把此溶液与更浓的母液混合，混合液中含50%H_2SO_4、5%$C_2H_2O_4$、0.05%Fe^{3+}［$Fe_2(SO_4)_3$］和0.005%V_2O_5。在搅拌下加热到50~63℃，逐渐加入硝酸，用冷却水吸收氧化过程中释放出的热量，空气鼓泡排除反应生成的氮氧化物，反应后期，可把温度提高到65~70℃。氧化反应完成后，所得溶液送到结晶槽，在搅拌下冷却到24~30℃。浆液自结晶槽放入沉降槽，进一步结晶。得到的浆液经离心分离，把结晶与母液分开，粗草酸晶体含约90%的草酸二水合物。稀母液经蒸发浓缩，循环使用。母液中含有硫酸、未反应的硝酸和葡萄糖、草酸及副反应生成的有机物。产物经脱脂、分离、过滤和重结晶，得到纯度超过99%的草酸二水合物结晶。草酸收率可达65~75%，损失掉的25~35%大部是因为草酸被氧化成了二氧化碳。

用淀粉和糖制备草酸时，反应温度、硝酸加入速度、反应器搅拌情况和生成的氮氧化物的消除是主要控制条件，这些条件决定着工艺的效率和草酸的收率。例如，温度控制的不好或搅拌不佳，很容易造成焦化、收率降低，甚致毁掉一批料。起始温度过高，反应会过于激烈，难以控制。硝酸浓度太低不利于反应，但把硝酸的浓度从65%增加到95%（重量），不会提高草酸收率。有报告说加压会使草酸收率提高[12]。

用淀粉或糖硝酸氧化法制草酸的经济效益，在相当程度上取决于对反应释放出的氮氧化物的有效利用。若放入大气，不但浪费资源，而且严重污染环境，应严格控制。把尾气中的氮氧化物再氧化吸收，成闭路循环，是硝酸氧化法的理想工艺。有文献报道了用氮氧化物或稀硝酸进行氧化的研究结果[13]。苏联一家工厂采用高温（1000℃）热解处理尾气，处理后的尾气中氮氧化物含量可降至0.1%（体积）[13,14]。也可用碱吸收法回收氮氧化物，获得高纯度亚硝酸钠。

用制糖工业产生的废糖蜜生产草酸至今在工业上仍在应用[15]。其工艺过程是把糖蜜加热到71℃，在搅拌下加入65~95%浓度的硝酸，控制加料速度并冷却反应混合物，使反应温度保持71℃。逸出的氮氧化物用吸收并转化为硝酸的形式回收。反应液冷却，得到纯度90%的草酸、二水合物结晶。经在水中重结晶，得到97~99%纯度的草酸二水合物。每吨产品约需糖蜜1.6t，硝酸（90%）2.5t，硫酸58kg，铁盐0.6kg，五氧化二钒6g。

在一项中国专利文献中[16]报道，用组分为$NH_4V_2O_5$、$(NH_4)_2MoO_4Fe_2(SO_4)_3$（V：Mo：Fe=2~3：6~7：1~3）的催化剂，氧化糖蜜。工艺过程是把原甘蔗糖蜜浓缩到含水<10%，把糖蜜与母液以1：2的比例混合，升温到55℃加入硝酸（95%），硝酸：糖蜜=1.6：1，反应温度维持在70~75℃。催化剂用量为反应混合物的0.33~0.50%。每吨草酸需糖蜜2t，硫酸0.9t，硝酸1.6t。废气在鼓风情况下用母液、水和碱溶液吸收。

以农、林业废料作原料，经硝酸氧化制草酸，有不少研究报道。木屑、作物秸秆、谷壳、甘蔗渣、树皮、野生植物等均可作为生产草酸的原料[11]。印度研究者提出黄麻在钒催化剂存在下于60℃用硝酸氧化，以重量计草酸收率可达60%[17]。用解热银胶菊作原料，在钒催化剂存在下，于75℃用硝酸-硫酸氧化4h，草酸收率可达60%，纯度98%[18]。红栎木木屑在类似的条件下处理，转化率达80%，即1.247t木屑可得1t无水草酸。若采用连续操作，使木屑和硝酸的浓度处于稳定状态，有可能达到1t草酸仅消耗0.699t木屑[19]。

用玉米芯、燕麦壳或锯末加入3倍的95%硝酸，待反应缓和后加热以溶解纤维素。把混合物冷却，加入0.1%V_2O_5和3倍的50~55%的硝酸（以起始原料重量计），在室温下放置数天，以完成反应和结晶过程，氮氧化物经吸收回收。1t草酸需玉米芯1t，或1.1~1.2t燕麦壳[16]。

Jyoti D. Mane及其同事对用甘蔗渣、谷壳、玉米芯、花生壳作原料经硝酸氧化制草酸进行了试验[20]。先用硫酸和硝酸的混合溶液水解原料，得到葡萄糖溶液，再在钒催化剂作用下用硝酸氧化，得到草酸。草酸收率与原料组成有关，以原料重量计的草酸收率可达43~52%（见表6）。

表6 由农作物废料生产草酸的收率

原　料	草酸收率，%①
甘蔗渣	51.6±3.42
花生壳	42.9±3.82
玉米芯	47.5±3.42
谷　壳	46.2±4.69

① 以干原料计的重量百分数，8次测定平均值。

在一项中国专利文献中报道了蔗渣硝酸氧化制草酸的研究结果[21]。用五氧化二钒、硫酸铁、氯化铁、偏钒酸铵、钼酸铵、硫酸铜中的一种或几种的混合物为催化剂，在硝酸与硫酸的混合酸中氧化，混合酸中硫酸占20~50%（重），升温至60~70℃，把蔗渣一次投料到反应器中，蔗渣：硝酸=1：4~7（重量比），在不断搅拌下，于常压、60~90℃反应1.5~4h。以投入的蔗渣的重量计，草酸收率可达70%以上。

2.2. 甲酸钠法[1,22~24]

甲酸钠法在50、60年代曾是草酸生产的主要方法，至今仍在一些国家应用。在中国，以此法生产的草酸在总产量中占重要地位。

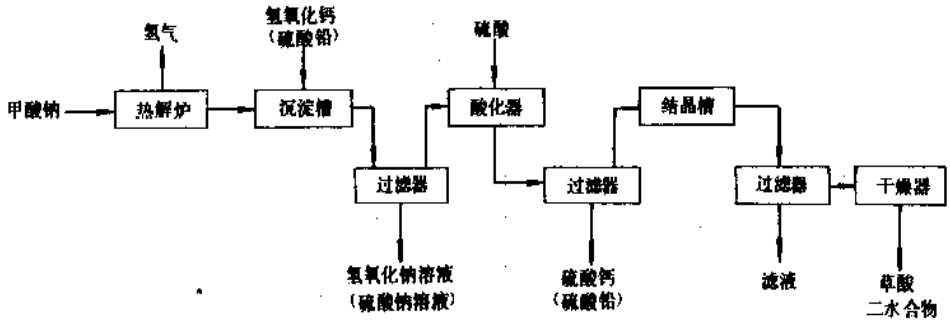


图 3 甲酸钠法制草酸流程示意
(括号内是铅法)

甲酸钠法是由一氧化碳与氢氧化钠反应，生成甲酸钠，甲酸钠经热解偶联得到草酸钠，再经钙化或铅化、酸化而得草酸，成品是草酸二水合物晶体。此过程基于以下四个反应。

$$NaOH+CO \xrightarrow{加压} HCOONa \quad (1)$$

$$2HCOONa \xrightarrow{加热} (COONa)_2+H_2 \quad (2)$$

$$(COONa)_2+Ca(OH)_2 \longrightarrow (COO)_2Ca+2NaOH \quad (3)$$

$$(COONa)_2+PbSO_4 \longrightarrow (COO)_2Pb+Na_2SO_4 \quad (3')$$

$$(COO)_2Ca+H_2SO_4 \longrightarrow (COOH)_2+CaSO_4 \quad (4)$$

$$(COO)_2Pb+H_2SO_4 \longrightarrow (COOH)_2+PbSO_4 \quad (4')$$

合成草酸的工艺流程示于图 3。

把一氧化碳在 1.5～2.0MPa、120～200℃下通入氢氧化钠溶液中，发生式（1）的反应，生成甲酸钠。将滤液蒸发浓缩，析出甲酸钠[25]。

甲酸钠脱氢偶联转化为草酸钠是整个工艺的关键步骤。许多因素影响转化效果。

甲酸钠中的杂质对向草酸钠的转化有不同的影响。微量钙的存在会明显增加碳酸钠的生成量，适当过量的 NaOH（1～5%）会促进向草酸钠的转化，过多的 NaOH 会促使转化为碳酸钠。工业甲酸钠中的其它常见杂质影响不大。气氛对甲酸钠脱氢过程也有影响，N_2、H_2、CO 对形成草酸钠有利，而 CO_2、O_2 则不利[26]。

加热速度和到达的最高温度是影响草酸钠收率的重要因素。纯甲酸钠在 253℃左右熔融，300℃左右缓慢分解为碳酸钠、氢和一氧化碳以及少量的草酸钠。高于 380℃发生激烈的放热反应，甲酸钠脱氢转化为草酸钠。高于 440℃草酸钠发生分解。鉴于上述情况，为了获得最高收率，甲酸钠要快速加热，通过不利的温度区，到达最佳的向草酸钠转化温度(390～420℃)。供热不能过度，受热要均匀，否则会由于快速的不可控制的放热反应，使温度超越极限，引起草酸钠的分解。此工序可以是间歇的，也可以是连续的。在此过程中，草酸钠收率可达 93～95%，碳酸钠 3～6%。由于此过程的重要性和难以控制，是技术改进的重要课题，有不少专利涉及此问题[27]。

由于草酸钠比碳酸钠溶解度低，可用水萃取，分离出可溶性杂质，得到较纯的草酸钠。

把草酸钠加到石灰水中苛化，得到难溶的草酸钙。此过程也可以与第一步结合一起进行，即把一氧化碳直接通入氢氧化钙和草酸钠的悬浮液中，发生式（1）和式（3）的反应，生成甲酸钠和草酸钙。滤出草酸钙沉淀，将滤液蒸发浓缩，析出甲酸钠。

过滤所得草酸钙用硫酸分解［反应式（4）］。因为反应是可逆的，要用过量硫酸。硫酸浓度 25～30%，浓度过高会使草酸分解。用母液和上一工序的洗涤水稀释硫酸，加热后与草酸钙混合，生成草酸溶液和硫酸钙沉淀。热滤液经冷却，析出草酸二水合物结晶，经重结晶，可以得到纯度 99.5%的商品草酸。据报道[23]，生产 1t 草酸二水合物要消耗甲酸钠 1.23t，氢氧化钙 0.61t，硫酸（100%）0.87t 和少量氢氧化钠。

中国的草酸生产厂用硫酸铅代替石灰水沉淀草酸，反应如式（3′）。此工艺的优点是草酸铅沉淀快，容易洗涤、过滤，产品质量好，生产周期短。但是用此法生产草酸不可避免地会排出少量铅盐，可能对环境造成污染，因此要对污水作认真处理。反应得到的硫酸钠不能返回流程；要消耗大量的苛性钠（1t 商品草酸约需氢氧化钠 0.87t）[28]。

甲酸钠法生产草酸流程长，过程中有固体析出，难以连续操作，大量副产物需要处理，易造成环境污染。一些国家已不采用。

波兰科学工作者实验用阳离子交换法由甲酸钠生产

草酸[29]。

2.3. 乙二醇硝酸氧化法

乙二醇硝酸氧化法制草酸的基本工艺与淀粉硝酸氧化法相似。在世界范围内有几个各具特色的工艺，分述如后。

日本三菱瓦斯化学工艺[30~32]　采用乙二醇在硝酸和硫酸存在下用空气氧化制取草酸，于1970年建成了12kt/a装置，工艺流程如图4所示。

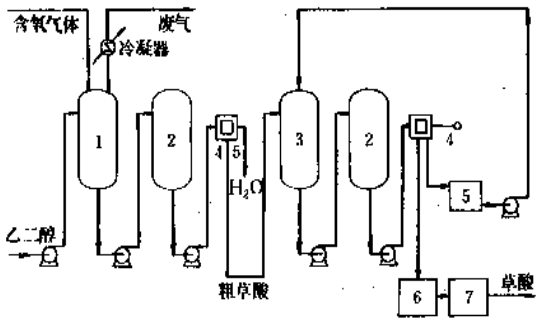


图4　三菱瓦斯化学乙二醇氧化制草酸流程示意图
1—反应器；2—结晶器；3—溶解器；4—离心过滤机；5—贮槽；6—干燥器；7—包装机

此工艺的基本反应是：

$$C_2H_6O_2+2O_2\longrightarrow C_2H_2O_4+2H_2O$$

在一项专利中采用的反应条件是：液体介质组成为24～38%（重量）硝酸、35～39%（重量）硫酸，其余是水，反应在80℃下进行，乙二醇以43～49%（重量）的水溶液加到混合酸中，乙二醇与硝酸的重量比不低于1∶3，通常为1∶5，收率92～94%。所得产品纯度99.5%以上，质量符合日本工业应用和食品添加剂标准。此工艺的特点是不用重金属催化剂，反应温度低不发生草酸的自分解，没有副反应，生成的氮氧化物被氧化并被母液吸收，转化成硝酸再用，不生成不能回收的氧化亚氮。

宇部工艺[33]　乙二醇与62%（重量）的硝酸按50∶50的比例混合，混合物在95～105℃下通气搅拌进行反应，在反应过程中补加62%（重量）的硝酸，使反应混合物中硝酸浓度保持30%（重量）。草酸收率93～94%。此工艺的特点是不用混酸。

美国Allied Corp工艺[1]　工艺流程与淀粉硝酸氧化法相同，只是没有水解工序。基本反应是：

$$3C_2H_6O_2+20HNO_3\xrightarrow{V_2O_5/Fe^{3+}}3C_2H_2O_4\cdot 2H_2O+10H_2O+18NO_2+2NO$$

$$C_2H_6O_2+2HNO_3\xrightarrow{V_2O_5/Fe^{3+}}C_2H_2O_4\cdot 2H_2O+H_2O+N_2O$$

反应在常压或高于大气压下进行，乙二醇-母液混合物加热至60℃后加入硝酸，前4/5的时间内温度保持在57～60℃，此后提高到77℃。1kg乙二醇需7kg母液和4kg 60%（重量）浓度的硝酸。平均收率81.4%，其余18.6%的大部分是由于草酸被氧化成二氧化碳而损失掉。

苏联工艺[34]　乙二醇氧化在装有氧化混合物的反应器中进行，此混合物含30～40%硫酸，20～24%硝酸和0.001～0.01%的V_2O_5。把混合物加热到50℃后，在1333.22～3999.66Pa（10～30mmHg）（Su634549中是水柱）下加入乙二醇，加完后混合物升温至70℃，保持15min，冷却至30℃，分离出草酸结晶。部分母液及洗涤液在666.61～1333.22Pa（5～10mmHg）、20～60℃下蒸发0.1～10min后返回硝酸再生工序。草酸收率可达理论值的93%。

乙二醇氧化制草酸收率高，产品质量好，可连续化生产，流程较短，装置紧凑，的确有不少优点。但从原料价格上看，乙二醇法不具优势。自日本宇部兴产开发了一氧化碳氧化偶联生产草酸二烷基酯工艺路线并建厂投产以来，出现了很多关于由草酸或草酸酯制乙二醇的研究报道和专利（见本条7. 草酸衍生物）。很可能用乙二醇生产草酸的方法将逐渐成为过去。

在Rhône-Poulenc公司的一项专利中[35]，用25～35%（重量）浓度的乙二醛水溶液，在40～45℃下以30～70%（重量）的硝酸氧化，加入少量的亚硝酸钠引发反应，草酸收率可达95.3%。保加利亚研究者在70～75℃下用硝酸氧化环氧乙烷制草酸，收率75～83%[36]。这些方法因采用价值较高的原料，当前已无工业化意义。

2.4. 丙烯氧化法

Rhône-Poulenc公司开发了由丙烯生产草酸或乳酸，或同时生产两种酸的改进工艺[22,37]，并于1973年在法国建成了年产15kt草酸的装置，其工艺流程见图5。该工艺采用硝酸两步法，第一步：于25℃硝酸与丙烯反应；第二步：在催化剂存在下于55℃中间产物进行氧化。在硝酸中加入$Cr(NO_3)_3\cdot 9H_2O$作为催化剂，加入量以处理的混合物计为0.4～0.5%。以丙烯计总收率80%以上。主要反应如下：

$$CH_3CH{=}CH_2+3HNO_3\longrightarrow CH_3\underset{\underset{ONO_2}{|}}{C}HCOOH+2NO+2H_2O$$

$$CH_3\underset{\underset{ONO_2}{|}}{C}HCOOH+5/2O_2\longrightarrow (COOH)_2+CO_2+HNO_3+H_2O$$

氧化过程生成的氮氧化物回收。此法需特别注意安全，防止未反应的丙烯和二氧化氮发生爆炸。

美国Allied Corp的专利提出的两步氧化法是先用液

态 NO_2 在−10～12℃下氧化丙烯，而后用 HNO_3、H_2SO_4 和 H_2O 的混合物（丙烯与 HNO_3、H_2SO_4 和 H_2O 的摩尔比分别为 3.5～4.3、1.3～1.6、5.6～16.8）先在0℃，而后在70～80℃下氧化，在反应过程中不另加催化剂。后一步排出的 NO_2 经冷凝送回第一步。草酸收率以加入的丙烯计可达80%[38]。

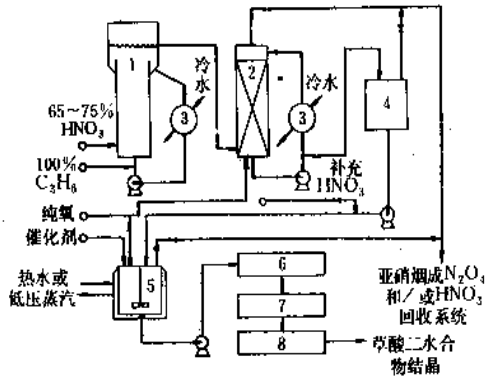


图5 Rhône-Poulenc 丙烯制草酸流程示意

1—气/液分离器，第一反应器；2—第二反应器；3—冷却器；4—中间产物贮槽；5—终反应器；6—冷却器或结晶槽；7—离心式过滤器；8—干燥器

日本出光兴产公司申请的专利[39]，采用丙烯气相氧化制草酸，催化剂是载在活性炭上的 OsO_4 和 CuBr，在80～150℃、常压下反应。丙烯单程转化率可达4%，草酸收率3.9%，选择性97.5%。

除丙烯外，也可以用乙烯、乙炔经硝酸氧化制草酸。乙烯在钯或汞催化剂的存在下，于30～60℃用浓度高于20%的硝酸氧化，草酸收率可达53%[40]。Ю.И.Кукушкин 及其同事用硝酸钯作催化剂，在24℃下用浓度48%的硝酸氧化乙炔，草酸收率可达理论值的62%[41]。

2.5. 一氧化碳偶联法

2.5.1. 液相法

在1968年公布的 Union Oil 公司的一项专利中报道了 D. M. Fenton 提出的一氧化碳催化氧化偶联合成草酸酯的新方法[42]。以钯和铜的盐为催化剂，在乙醇中进行一氧化碳偶联，生成草酸酯。用加入原甲酸酯的方法从反应系统中脱除反应生成的水，以增加收率。反应式如下：

$$CO+2C_2H_5OH+1/2O_2 \longrightarrow (COOC_2H_5)_2+H_2O$$

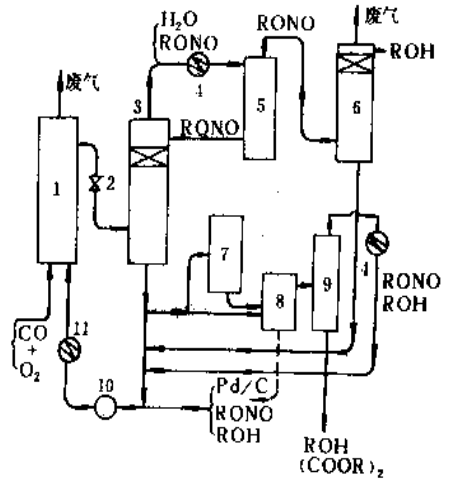
$$H_2O+CH(OR)_3 \longrightarrow HCOOR+2ROH$$

存在的问题是选择性不好，反应速度太慢，需耗用高价脱水剂。离工业化尚远。

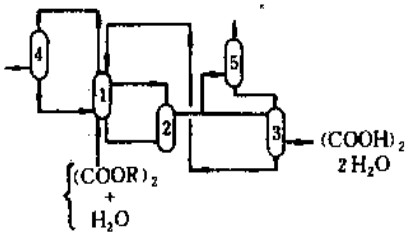
日本宇部兴产公司成功地开发了一氧化碳氧化偶联制草酸的工艺[43～47]，并于1978年建成投产了一套年产6000t的装置，流程示意见图6。

该工艺是在硝酸存在下，以活性炭为载体的钯为催化剂，在90～100℃、8.106～11.146KPa（80～110 atm）下，CO、O_2 与正丁醇反应，生成草酸二丁酯，反应式为：

$$N_2O_3+2C_4H_9OH \longrightarrow 2C_4H_9ONO+H_2O$$



a. 草酸酯合成



b. 草酸酯水解

图6 一氧化碳偶联法制草酸流程示意

a. 草酸酯合成流程

1—反应塔；2—减压阀；3—脱水塔；4—冷凝器；5—相分离器；6—吸收塔；7—催化剂处理器；8—催化剂分离器；9—蒸馏塔；10—升压泵；11—加热器

b. 草酸酯水解流程

1—水解槽；2—相分离器；3—结晶槽；4—冷凝器；5—蒸馏塔

$$2C_4H_9ONO+2CO \xrightarrow{Pd/c} (COOC_4H_9)_2+2NO$$

$$2NO+1/2O_2 \longrightarrow N_2O_3$$

CO、O_2 和循环回来的未反应的尾气、循环液、62.5～63%（重量）浓度的硝酸、催化剂、丁醇等从反应器底部送入、顶部出料，未反应的原料气经压缩后循环使用，液体送脱水工序蒸馏脱水。所得蒸余物进行过滤，滤出的催化剂经再生处理返回反应器。滤液组成［%（重量）］：草酸二丁酯45～55、正丁醇25～35、亚硝酸丁酯10～20。将此滤液分馏，得到高纯草酸二丁酯，分馏出来的正丁醇和亚硝酸丁酯返回反应器，副产物送处理装置。所得草酸二丁酯在70～80℃、常压下水解：

$$(COOC_4H_9)_2+2H_2O \rightleftharpoons (COOH)_2+2C_4H_9OH$$

所得正丁醇经蒸馏后返回高压反应器。净化后的草酸溶液在结晶器内结晶，再经离心分离，干燥后得到草酸成品。分离后的母液返回水解器。净化草酸二丁酯所得副产物在碱溶液中水解得到丁醇，经蒸馏净化后送回反应器。反应后排出的含一氧化碳的废气用丁醇洗涤后送废热锅炉燃烧发生蒸汽。

此工艺催化剂体系单一，回收、循环容易，催化剂活性高、选择性好，产品纯度高，生产过程连续化，污染少。但是，该法对一氧化碳纯度要求高（按体积百分比CO 99.5%、H_2O 0.2%、其它0.3%），单位消耗高（1000 m^3/t草酸），钯催化剂昂贵，固定投资、公用工程费用较高。

2.5.2. 气相法

近些年来许多专利文献报道了有关气相法合成草酸的技术。与液相法比较，气相法有以下优点：用固定床或流化床催化剂，不需要反应产物与催化剂的分离装置，避免了分离过程中钯催化剂的损失；不需要高压反应器，减少了压缩空气的动力消耗；不需要脱水，可以使用甲醇或乙醇，副产碳酸酯少。

1977年日本宇部兴产提出的常压气相合成草酸酯技术，以 Pd/Al_2O_3 为催化剂，在100℃下通入混合气，混合气的组成是：CO20%、CH_3ONO15%、CH_3OH15%、$N_2$47%。草酸二甲酯收率98%。草酸二甲酯经水解得到草酸和甲醇。甲醇和尾气中的氧化氮在高温下用氧气氧化，合成亚硝酸甲酯，循环使用[48]。

中国科学院福建物质结构研究所的一氧化碳气相催化偶联合成草酸的技术获得了专利[49]。用含25～30% CO的煤气为原料，催化剂为 Pd/Al_2O_3（含钯1%），采用列管式固定床反应器，反应温度160±5℃，常压，原料总空速2200h^{-1}。一氧化碳与亚硝酸甲酯反应，生成草酸二甲酯。草酸二甲酯于常压、104℃下水解，得到草酸。分离出的甲醇和尾气中的氧化氮与空气混合，在0～20℃下再生为亚硝酸甲酯，再生尾气中的 N_2 及少量CO放空。催化剂经1000 h的寿命考查，活性不下降。草酸二水合物平均时空收率712g/L催化剂·h。已经完成100t/a规模装置的中间实验。

一氧化碳偶联法制草酸可利用天然气或煤为原料，也可以直接利用合成氨厂铜洗再生的一氧化碳。中间产物草酸酯经加氢或氨化可以制得乙二醇或草酰胺等。今后随着碳一化学的发展，此路线将有广阔前景。

2.6. 纤维素碱熔法[1,17,50]

含纤维素物质除可用硝酸氧化法生产草酸外，也可用碱熔法。此方法是Gay-Lussac1829年发现的，1856年用于工业生产。纤维素材料通常使用生产废料，如木屑、谷壳等。这些物料与氢氧化钠或氢氧化钾混合，在200～285℃（400～475℃）[15]一起"熔融"，生成草酸盐、醋酸盐和碳酸盐。用热水浸出反应产物，冷却后得到沉淀。滤出沉淀，溶于热水，加石灰苛化，得到草酸钙。氢氧化钠回收再用。草酸钙用稀硫酸处理，过滤除去硫酸钙，浓溶液冷却后得到草酸二水合物结晶。Othmer及其同事通过实验确定了木屑碱熔制草酸的最佳条件：碱(NaOH)：木屑＝3：1，碱浓度50%，最后熔融温度200～220℃，熔融时间3 h，融料厚度6.35mm（0.25 in）。在此条件下取得如下结果（表7）。

表7 木屑碱熔制草酸

原料，lb①		产物，lb①	
木屑（干）	100.0	草酸	45.5
NaOH（未回收）	9.0	醋酸	11.7
CaO	34.7	甲酸	2.48
H_2SO_4	61.1	甲醇	5.5
		木油	3.0
		硫酸钙（废料）	85.0

① 1lb＝0.4536kg

在连续碱熔工艺中，物料始终处于最佳反应条件下，可以减少碱的需求量，缩短处理时间，草酸、醋酸收率分别为65.7%和18.9%，草酸最高收率可达79.2%。碱熔法生产草酸与甲酸钠路线相似，但生产效率低，碱损失量大，难以进行商业竞争。当前已不见应用。

2.7. 糖发酵法[1,15,23]

在用曲菌进行糖发酵生产柠檬酸和酒石酸的过程中，草酸是副产物。控制发酵条件。如氮营养成分的供给，可以调节产物的比例。此方法曾是获得草酸的重要途径。用发酵工艺生产草酸是不经济的，当前已不占重

要位置。

2.8. 其它方法

煤氧化可以得到草酸[11,51]。一些研究者报道，在五氧化二钒和硫酸存在下，343K下用硝酸氧化一种苔藓煤(Hypnum carex peat)，经8～9 h，草酸收率95%。在Akitsugu Okuwaki等的实验中，在50%的碱溶液中于523K用氧氧化不同炭化程度的煤，氧分压5MPa。以干燥不含灰分的煤计，草酸收率达120%。用廉价的泥煤作原料生产草酸，是值得研究的工艺路线。

在一些植物中含有丰富的草酸盐。印度研究者报道[52]，在赤桉、香椿、柚木等的树皮中，灰菜、马齿苋属植物的茎、叶中含有大量的草酸盐。从一种对性畜有毒的草 *Trianthema portula* 的叶和茎中，经水浸，氯化钙硫酸溶液处理，可获得4.4%的草酸。从叶子中可以得到6.6%的草酸，其中4.4%来自可溶性草酸盐，2.2%来自草酸钙。研究者认为，以当前的价格和成本计，从这些植物中提取草酸是可行的。

许多文献报道了二氧化碳电化学还原制草酸的研究结果[53]。二氧化碳电化学还原的产物与电极材质和电解液的性质有关。据报道，在非水电解液中，用Pb、Hg或Tl作电极，主要产物是草酸。采用含硅的孔性钛，不锈钢、镍、钴或炭质层式气体扩散电极，以含高氯酸四丁铵等的二甲基甲酰胺溶液为电解液，获得了草酸。

3. 用 途

3.1. 化学品合成及制药

草酸是较强的有机酸，可以生成中式或酸式盐或酯，可以生成草酸盐与草酸的分子化合物，与氨和胺类反应生成草酰胺及其衍生物。草酸衍生物在许多领域有重要用途（见本条目7. 草酸衍生物和3.5. 聚合物合成）。

草酸及其衍生物是许多药品生产的中间体，如用于生产磺胺甲基异噁唑、周效磺胺、苯巴比妥、异唑肼、色甘酸钠、呋喃苄青霉素等。在维生素B_2生产中用于酸化。在金霉素、土霉素、四环素、春雷霉素、链霉素的生产过程中，用草酸酸化发酵液[54]。

3.2. 稀土元素提取和精制

含稀土元素的矿都是多种金属共生，稀土元素品位较低，一般只含有百分之几到十万分之几的稀土元素氧化物[55]；稀土元素之间化学性质极其相似，分离困难；在稀土元素的一些应用中，对其纯度要求很高，所有这些使稀土元素的提取和分离具有很多特殊性。

稀土元素的草酸盐在水和酸中的溶解度很低，而轻稀土元素的草酸盐的溶解度又明显低于重稀土元素的草酸盐（图7、表8）[56～57]。另外，铈组和钇组元素的草酸盐在草酸铵溶液中的溶解度有显著差别（表9）。由于这些特点，草酸用于稀土元素的提取、分离和提纯。

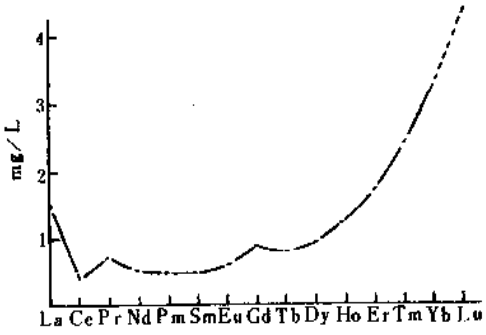


图7 稀土元素草酸盐水合物在水中的溶解度（25℃）

离子吸附型稀土矿中的稀土元素以离子形态被粘土吸附。可用NaCl、$(NH_4)_2SO_4$、或NaCl+HCl稀溶液渗浸，或采用螺旋分级机—矿浆树脂吸附工艺，将稀土元素离子交换到溶液中，所得溶液用草酸沉淀，经过滤、烘干、灼烧，得R_2O_3含量>92%的混合稀土氧化物，稀土元素总回收率达85～90%。每公斤产物需消耗草酸二水合物1.3～2.5kg[58]。

表8 一些稀土元素草酸盐水合物在水中的溶解度[55,4]

草 酸 盐	溶解度（25℃），mg/L
$Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$	7.40
$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$	1.00（0.0001）①
$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0.62（0.00008）
$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0.41
$Pr_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0.74
$Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0.74（0.000074）
$Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0.69（0.000054）
$Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0.55
$Yb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	3.34［0.00033（24℃）］

① 括号内数据[4]单位为g/100mL水。

表9 一些稀土元素及钍的草酸盐在草酸铵溶液中的相对溶解度

元 素	镧	铈	镨	钕	钇	镱	钍
相对溶解度	1.0	1.8	1.13	1.44	10.99	104	2663

在稀土元素分离技术中，分级沉淀法是广泛应用的经典方法之一，利用稀土元素草酸盐在水中，尤其是在草酸铵溶液中溶解度的显著的差别，可将稀土混合物分为铈组和钇组，而且还可以从稀土体系中有效地除去钍（表9）。将稀土元素草酸盐溶于EDTA的铵盐溶液中，生成络合物 $(NH_4)_3[R(EDTA)C_2O_4]$，这些络合物的稳定性随稀土元素离子半径的减小而增大，也就是由镧至镥递增。用6N HCl溶液进行酸化，第一份沉淀物是镧的富集物，进一步酸化可以得到镨钕、钕钐和重稀土元素的各部分富集物。经两次分级可以得到纯度达95%的镧。

溶剂萃取分离法是制取单一稀土的重要手段[55,59,60]。在此工艺中草酸用来从萃取液中沉淀出稀土元素，经灼烧得到单一稀土元素的氧化物。

3.3. 金属处理和清洗

(1) 草酸盐保护层[61] 在大气中许多金属表面会形成一层天然膜，从而防止了金属腐蚀。但是这种天然膜在一些情况下不符合实用要求，需要去掉或用人工膜代替。草酸盐保护层主要用于其它涂层，如磷酸盐不能提供适当保护的不锈钢、镍合金、合金钢、镍、铬和钛上。在一项用含0.2% SO_2的水蒸气饱和的空气进行耐腐蚀试验中，未加保护层的试样7h出现锈斑，加磷酸盐保护层为16h，而有草酸盐保护层的样品达120 h以上。在管材和线材的拔拉、滚压、冲压、挤压等机械形变过程中，草酸盐保护层可作为润滑剂的承载体，本身也具有润滑作用，能加快操作速度，提高拉伸深度，改善加工质量，并能延长模头及有关设备的寿命。草酸盐保护层是把金属件浸入含草酸的处理液中，在一定温度下处理形成的。层中含有 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 等，一般层厚0.003～0.005mm。

(2) 阳极处理[62] 用草酸或草酸盐溶液作电解液，对铝及其合金进行阳极氧化处理，得到带色的表面保护层。这种表面层坚硬、耐磨，耐腐蚀，反复弯曲不剥落，可以提高材质的绝缘击穿电压。并可因金属所含的其它元素及处理条件的不同，而得到淡黄、褐黄、青铜色等各种颜色。从化学品和能量费用看，草酸工艺比硫酸工艺昂贵。

(3) 金属清洗 草酸是许多金属清洗剂的组分，用于清洗汽车散热器、锅炉和来自核燃料加工装置的放射性污染物。在清洗黑色和有色金属时，用草酸控制pH，并提供螯合作用和还原能力，促使铁锈溶解，并可在金属表面形成草酸盐保护层。例如，用一种由300g/L EDTA和20g/L草酸组成的清洗液，为锅炉清洗除垢，可以提高设备的防腐蚀性[63]。

用含400g硫酸、35g硝酸和10g草酸的水溶液于40℃处理Fe-Ni-Co合金丝，直径减少6.8μ，表面光洁，用于电器零件[64]。

用含草酸、石英粉、硝酸、盐酸和氟氢化钾的浆液对不锈钢进行化学震动磨光，金属的表面质量好，金属损失少[65]。

3.4. 纺织品清洗、印染和加工[1]

(1) 纺织品清洗 在织物洗涤过程中，草酸用以中和过量的碱性。借助草酸的螯合作用，溶解脱除使织物着色的铁及其它金属盐、墨水污迹等。在低温洗涤中，酸性物质可以杀死衣物上的细菌。

(2) 纤维染色 草酸在铬媒染剂中作还原剂，在氯化铬媒染剂中作固定剂。羊毛在含4%（重量）氯化铬和2%（重量）草酸的媒染剂溶液中煮沸1h，氧化铬沉积在羊毛上，有利于吸收染料，草酸铵是羊毛毛条印染浆的组成部分。羊毛、棉纱或合成纤维用含阳离子的染料染色时，用pH约为2.2的草酸（或磷酸、硫酸）溶液处理，能生产出耐光带色织物。在大幅尼龙地毯连续印染中，用酸性印染，深色染区会污染邻近的浅色区域，在印染浆中使用草酸，不仅避免了此种情况，而且提高了染料固定效率。

(3) 永久定形 在防皱、永久定形织物的生产中，草酸用作纺织品整理剂交联到织物上的催化剂。在织物轻度固化整理时，若使用强酸催化剂，织物贮存前要把酸性中和、洗涤，以免纤维素降解。用氯化铵、草酸和其它酸的混合物组成的催化剂代替强酸催化剂，可以使后处理工序简化。

(4) 阻燃 在一些纺织品的阻燃处理工序中，使用草酸阴离子，可以免去中和步骤，改进羊毛的耐燃性。

3.5. 聚合物合成

草酸可以和乙二醇聚合制备高分子量聚合物。在对甲苯磺酸存在下，草酸和乙二醇在苯中齐聚，熔融态齐聚物在碳酸钍和二氯化锡催化下缩聚，得到具有成纤性能的聚草酸亚乙酯[66]。

化学计量草酸和对苯基二异氰酸酯在一种极性的质子惰性无水有机溶液中反应，可生成一种能成膜、成纤的含氮芳烷基聚合物，该聚合物制成的膜、长丝和纤维适用于要求机械性能好、耐疲劳、耐高温的工业用途，如轮胎帘布、皮带和传送带等。

对于水溶性乙烯系单体，如丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸，丙烯酸甲酯、丙烯腈、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，使用草酸和高锰酸盐体系作氧化还原引发剂可强化其聚合过程[68]。

草酸在生产冷固化酚醛树脂中可用作固化剂组分[69]。在酚醛清漆树脂制备中，草酸用作苯酚与甲醛聚合的酸性催化剂组分[70]。

在氯乙烯悬浮聚合中加入草酸或草酸盐，如草酸铵，可以防止聚合物在反应器壁上结垢[71]。草酸锑用作对苯二甲酸二-2-羟乙基酯缩聚反应的催化剂，制备不褪色或

褪色轻微的高分子量线性聚酯[72]。在疏水多孔聚酰胺膜的制备中，草酸用作凝聚液组分[73]。草酸还用于制备热固性成型化合物和清漆用的高温聚合物[74]。

3.6. 其 它

(1) 摄影印晒[75] 由于一些草酸化合物具有光敏性而被用于摄影印晒工艺。在蓝图晒制中，涂有含草酸铁铵、氰铁酸钾和其它组分的感光溶液的晒图纸，在曝光时草酸铁铵中的铁离子还原成亚铁形式并与氰铁酸盐反应，在纸上呈现蓝色。涂有含硝酸银和草酸铁铵的感光材料，在曝光过程中草酸铁铵经草酸亚铁铵把硝酸银还原成金属银，在棕色背底下产生白色线条。

(2) 催化剂生产 在一些催化剂的制备过程中需用草酸，如烷基吡啶制氰基吡啶用的钒钼磷锡催化剂，石油重整用铂族金属或ⅣA族金属催化剂，丁烷制顺丁烯二酸酐用的钒磷催化剂，苯氧化制顺丁烯二酸酐用的钒钼磷催化剂，邻二甲苯氧化制苯二甲酸酐用的钒钛催化剂，油品加氢脱硫用的钴钼铝催化剂。草酸还用于一些失活催化剂的再生，如磷中毒的铂钯汽车尾气处理催化剂[76]。

(3) 木材漂白 草酸作为一种弱漂白剂可以淡化木材的颜色或使颜色均匀，如用82～120g/L浓度的热草酸水溶液或用含草酸和双氧水的溶液进行木材处理。草酸还用于麦秆漂白[77]。

在制革工业中，草酸用于皮革的漂白和鞣制[1]。草酸可从高岭土中脱除铁离子从而使其漂白[78]。草酸在墨水配方中用作添加剂[79]，在无铅汽油中用作防爆剂[80]，在颜料和涂料生产中用作添加剂[81]。草酸用于石膏制品，以提高其耐水性[82]。草酸还用于绝缘材料和耐火材料[83,84]。萃取向日葵油中的果胶和菜籽油脱胶[85]，金的电镀[86]，金粉制备[87]，大理石抛光石的制造[88]，配制洗净剂[89]，从矿渣中浸取钼[90]，从含金、银物料的王水浸出液中获取高纯金[91]。一些草酸盐的粒料或粉料用于录音磁带，催化剂、聚合物增强填料和光致发光磷光体等。

4. 经济概况

4.1. 生产情况

草酸虽不属大吨位产品，但因用途广泛，许多国家都有生产。中国自1957年上海大丰化工厂开始生产草酸以来，产量不断增加，近几年发展更为迅速见表10所示，现在已经成为世界草酸主要生产国。中国草酸生产以甲酸钠法为主，也有用糖蜜、食糖、淀粉硝酸氧化法的，但多为年生产能力不足千吨的小型装置。中国主要生产厂家及其生产能力见表11。台湾省新竹的天弘公司也生产草酸[94]。

日本有两家工厂生产草酸：三菱瓦斯化学采用乙二醇法，生产能力12kt/a，宇部兴产采用一氧化碳偶联法，生产能力6kt/a。1987年日本草酸产量约为9kt[95]。

表10 中国历年草酸产量①[92,93]

年份	1970	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
产量,t	8370	29400	31400	34500	37000	38000	43700	56000	73000

① 不含台湾省。

表11 中国草酸主要生产厂家和生产能力①

生 产 厂	产量,t/a	生 产 厂	产量,t/a
牡丹江银溪化工总厂	20000	合肥东风化工厂	10000
天津有机合成厂	12000	山西原平化工厂	6000
株洲选矿药剂厂	10000	哈尔滨化工总厂	5000
上海大丰化工厂	10000	石家庄化工十三厂	5000

① 据十届二次全国草酸行业理事会工作总结，1989年。

美国曾有五家工厂生产草酸，其中Allied Corp采用淀粉、乙二醇硝酸氧化法，Pfizer的草酸是糖蜜发酵制柠檬酸的副产物。自70年代以来，由于生产成本高，进口较为有利，至1982年各装置相继停产[92,93]。

法国Rhône-Poulenc S. A. 用丙烯氧化法生产草酸，生产能力15kt/a。法国生产草酸的厂还有Société Francaise Hoechst S. A.[96]。

Destilados Agricolas Vimbodi S. A. (DAVSA)是西班牙唯一生产草酸的厂家，生产能力约为10kt/a。DAVSA与法国Sucre Union和DWD签定协议，在西班牙建以糖为原料的草酸生产装置，年生产能力10kt，拟于1990年建成[96]。

除上述外，苏联、德国、捷克斯洛伐克、罗马尼亚、波兰、巴西、意大利、加拿大、印度、南朝鲜等都有草酸生产。

4.2. 消费构成和进出口情况

中国国内草酸市场以医药工业用量最大，1985年以前占总消费量的80%，1987年用量达25kt。稀土工业是草酸第二大用户，1987年达20kt。草酸还用作化工原料、鞣革、织物漂白、清洗剂等，目前用量不大[93]。

中国自60年代初开始出口草酸，1980～1987年共出口91kt，约占该时期生产总量的三分之一。1986年、1987年每年出口约12.3kt，主要出口国家和地区是(1986年)：美国(4326t)、香港(2054t)、巴基斯坦(1032t)、日本(835t)、南斯拉夫(750t)、比利时(551t)和保加利亚(400t)[92,93]。台湾省也有草酸出口。

日本草酸约50%用于化学品制备、糖饴生产占15%，

金属表面处理占10%，其余用于稀土元素提纯、制药、纺织品染整等。1988年需要量约为9000t，进口约2800t，主要从中国进口，出口约4700t[92,95]。

美国草酸需求量1987年约为7000t，主要用于纺织品整理（约占33%）、金属清洗和表面处理（占33%）、化学品生产(占10%)、稀土元素提取及大理石加工等方面。当前所需草酸全部靠进口，主要供应者是中国，其它有中国台湾省、巴西、日本、南朝鲜、香港、西班牙、印度等[93,97]。

草酸在西欧一些国家主要用于制药，鞣革、纺织品漂染及稀土元素生产。市场销售量1986年22kt，1987年17.5kt。除自产外，1980年前中国曾是欧洲共同体国家的主要供应者，现在主要从巴西、西班牙等国进口。

近些年来中国国内和国际市场草酸紧俏，价格不断上涨。出口价格以全年平均离岸价计，1985年558美元/吨，1986年528美元/吨，1987年576美元/吨，1988年上半年上升到1000美元/吨[98]。美国1986～1988年草酸价格上涨近一倍[97]。在此形势下，中国及其它一些国家不断扩大生产能力。预计供销会很快达到平衡，价格会趋于平稳。

5. 毒性、安全和贮运

毒性与安全[99～105]　长期接触草酸烟雾和粉尘会引起上呼吸道慢性炎症，液体对皮肤、眼睛和粘膜有刺激和腐蚀作用，局部长期作用会感到痛疼、发绀，甚致溃疡、坏死。食入草酸，因量的不同，可出现肌肉痉挛，中枢神经抑制，胃肠炎，呕吐（常带血），蛋白尿、血尿、强直、昏迷，直致死亡。草酸及其可溶性盐类引起的这些症状，据认为是由于草酸与钙络合，降低了体液中钙离子的量，引起体液干扰，导致心脏和脑功能紊乱；草酸钙在肾、肝及其它软组织沉积，晶体草酸钙沉积在肾小管腔，使肾脏损伤。

空气中草酸允许浓度为1mg/m³，可危及健康的极限值是500mg/m³[103]，动物实验半数致死剂量 $LD_{50}=50\sim500mg/kg$[100]（大白鼠经口 $LD_{50}=1.0\ g/kg$[101]，兔经口 $LD_{50}=375mg/kg$[100]）。人平均致死量15～30g[102]（最低致死量71mg/kg 或5g[100,105]）。

存在草酸粉尘的场所应有适当的通风设施。可能接触到草酸晶体或溶液的人员应穿戴橡皮手套、围裙和靴子，并戴防护镜。工作场所不得放置食物。皮肤、眼睛接触了草酸，应用大量清水冲洗。若误食草酸或受其污染的食物，可服用氧化镁乳剂、乳酸钙或葡萄糖酸钙溶液和牛奶进行治疗，不得服用催吐剂。严重者应及时送往医院检查医治[102,103]。

贮运[1,103]　草酸有毒，具腐蚀性；草酸受热分解，其分解产物为甲酸和一氧化碳，系可燃物，易引起火灾；草酸银，草酸汞易爆炸；草酸水合物晶体受热会脱出结晶水，一经冷凝，造成产品结块。由于上述情况，结晶草酸装在内衬塑料薄膜的编织袋或纤维板桶中，贮于干燥、凉爽的地方，相对湿度50～70%，贮运温度不得超过40℃。防潮、防雨淋。应与食品、强氧化剂、碱类和银分开。远离热源。

草酸溶液有腐蚀性，溶液贮存设备的材质选择取决于溶液的浓度。通常采用玻璃纤维增强塑料，并在生产厂提出的温度下贮存。在较高温度下采用铜—镍合金［70:30%和90:10%（重量）］、Haveg41、玻璃、不渗透性石墨、粗陶瓷等。管和阀门的材料可用聚氯乙烯、偏氯纶、合金20、Haveg41和玻璃。泵类通常用合金20制造。

灭火措施[103,104]　用雾状水、干粉灭火剂，抗溶性泡沫或二氧化碳。可用水将溢漏物冲离火场。灭火时应戴隔绝式呼吸器。

废物处理[103]　无论是结晶还是溶液，未经处理不得弃于环境之中。通常采用的方法是酸处理、中和和焚烧。草酸在硫酸中加热，转化为一氧化碳、二氧化碳和水。用碱（如氢氧化钠）中和生成可溶性草酸盐，用石灰中和生成基本不溶的草酸钙，这些盐类据有关规定处理。草酸及其盐可加热焚烧处理。

6. 产品标准和分析方法

草酸（二水合物）应用面广，一些国家制定了产品标准。中国在1979年公布了第一个草酸产品标准，1988年作了修定[106]。日本1981年公布了新的产品标准[107]。见表12。

表12　草酸(二水合物)产品标准

指标名称	中国 GB1626—88			日本
	优级品	一级品	合格品	JIS1357-81
草酸含量，%≥	99.6	99.4	99.0	99.2
硫酸根(以 SO_4^{2-} 计)，%≤	0.08	0.10	0.20	0.08
灰分，%≤	0.08	0.10	0.20	
重金属(以 Pb 计)，%≤	0.001	0.002	0.02	0.002
铁(以 Fe 计)，%≤	0.0015	0.002	0.01	
氯化物(以 Cl 计%)，%≤	0.003	0.004	0.01	0.004
砷含量，%≤	由供需双方商定			0.00015

常量草酸含量的测定通常采用酸量滴定法或氧化滴定法[108]，中国 GB1626—88标准采用氢氧化钠标准溶液中和滴定法[106]，试样溶于无二氧化碳的蒸馏水中，以酚酞作指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定至呈淡粉红色，30 s不褪色即为终点。日本 JIS1357-81用高锰酸钾滴定法[107]。操作步骤是准确称取样品，溶于蒸馏水中，取一定量该水溶液，加入适量硫酸和一定量标定过的高锰酸

钾溶液，在25～30℃放置至脱色，升温至55～60℃，继续用高锰酸钾溶液滴定至淡红色，在30 s内不褪色即为终点。

色谱法是分离、测定有机酸混合物中草酸含量的有效方法[109,110]。Havner 及其同事用阴离子交换柱分离出草酸，用非氧化-还原型电流检测器进行定量测定，检测极限是20～50ppm[110]。Gottstein 等用盐酸溶液萃取黄瓜叶中的草酸盐，用毛细管气相色谱氢火焰离子化检测器测定，检测极限是500微微克[110]。陈贻文等用盐酸-乙醇浸出蔬菜中的草酸并衍生成草酸二乙酯，经氯仿萃取后用带氢火焰离子化检测器的气相色谱进行测定[110]。

Морозова 等借助于草酸根离子与钨（Ⅵ）络合，从而使其在过氧化氢氧化碘化钾的反应中失去催化活性的原理，用所谓动力学法测定肾结石中的草酸盐，检测低限是1μg 草酸根离子/1ml[111]。

7. 草酸衍生物[1,2,112～114]

草酸是最简单的二元酸，可以生成正盐（酯）和酸式盐（酯），还可以生成酰胺、酰氯等类化合物。草酸的衍生物具有重要工业价值，并在草酸消费中占有重要地位。

7.1. 草酸盐

（1）酸式草酸钾 KHC_2O_4 [127-95-7]，分子量128.13，又称草酸氢钾，是最早从植物中分离出来的草酸盐。一水合物为白色、无臭之晶体，有毒。50℃饱和水溶液含14%草酸氢钾，50～100℃间近似的溶解度用下式计算：$S=0.386t-6.75$，式中 S 为溶解度，gKHC_2O_4/100g 溶液；t 为温度，℃。微溶于醇。用于清除墨迹，清洗金属、木材、硬脂酸漂白，还用于照相和用作媒染剂。

（2）草酸钾 $K_2C_2O_4$ [583-52-8]，分子量166.22。一水合物为无色晶体或白色粉末，无臭，一般条件下含湿量稳定，在干热空气中风化，约180℃失去结晶水，不溶于醇和醚，易溶于水，不同温度下在水中的溶解度可按下式作近似计算：$S=21+0.23t$，式中 S 为溶解度，g$K_2C_2O_4$/100g 溶液，t 为温度，℃。用于分析化学，纺织品去污，金属处理，稻草漂白，曾广泛地用在摄影中，作为亚铁显影剂的组分。

（3）四草酸钾 $KHC_2O_4\cdot(COOH)_2$ [127-96-8]，分子量218.16。二水合物为无色或白色结晶，在空气中稳定。微溶于醇，低于70℃时在水中的溶解度可按下式作近似计算：$S=1.1+0.046t+0.0019t^2$，式中 S 为溶解度，g 四草酸钾/100g 溶液，t 为温度，℃，80℃时的溶解度为18%，100℃时为42%。用于清除锈斑、墨迹、金属抛光和化学分析。

（4）酸式草酸钠 $NaHC_2O_4$ [1186-49-8]，分子量112.02。又称草酸氢钠，物理化学性质介于草酸钠与草酸之间，在冷水中的溶解度比正盐低，温度提高，溶解度明显上升、溶解度可按下式作近似计算：$S=1.1+0.0016t^2$，式中 S 为溶解度，g$NaHC_2O_4$/100g 溶液，t 为温度，℃。

（5）草酸钠 $Na_2C_2O_4$ [62-76-0]，分子量134.01，白色晶体粉末，相对密度2.27，无臭，400℃以上分解，不溶于醇，其饱和水溶液0℃时含草酸钠2.6%，100℃时含6.1%，在此温度范围内，溶解度可按下式作近似计算：$S=2.6+0.033t$，式中 S 为溶解度，g$Na_2C_2O_4$/100g 溶液，t 为温度，℃。草酸钠性质稳定，可以得到高纯物质，作为分析化学中的基准物质。还用于生产织物整理剂和皮革整理剂。

（6）酸式草酸铵 $NH_4HC_2O_4$ [5972-72-5]，分子量107.07，又称草酸氢铵，相对密度1.56，有毒，微溶于醇，45℃时饱和水溶液含15%$NH_4HC_2O_4$，可以得到纯品。用于分析化学中，也用于清除墨迹。

（7）草酸铵 $(NH_4)_2C_2O_4$ [1113-38-8]，分子量124.10。一水合物为无色结晶或白色粉末，无臭，有毒，相对密度1.50。微溶于醇，不溶于醚，可溶于水，在50℃时，100ml 水可溶11.8g。0.1摩尔的水溶液 pH6.4。草酸铵在半湿重氮型复印感光材料的配方中用作缓冲剂，还用于金属磨光，钙、铝、稀土金属的检测，炸药制造。

（8）草酸铁 $Fe_2(C_2O_4)_3$ [2944-66-3]，分子量375.77。五水合物为黄棕色无定形固体，100℃以上分解。易溶于水，不溶于醇和醚。具有光敏性，在光照下易还原成草酸亚铁。用作 Van Dyke 复印工艺图纸等的组分。

（9）草酸铁钾 $K_3[Fe(C_2O_4)_3)]$ [53246-54-1]，分子量437.22，黄绿色晶体，易溶于水，25℃时100ml 可溶92g，微溶于醇和醚。具有光敏性，用于晒图纸的生产。

（10）草酸铁铵 $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3]$ [2944-67-4]，分子量374.04，相对密度1.78，160～170℃分解。四水合物为淡绿色晶体，易溶于水，不溶于醇和醚。具有光敏性，见光还原为亚铁离子，亚铁离子与铁氰化物或亚铁氰化物反应，形成蓝色。用于生产晒图纸，还用于铝和铝合金的阳极处理。

（11）草酸钙 CaC_2O_4 [563-72-4]，分子量128.10。一水合物为立方晶体，200℃失去全部水，燃烧，转化成 $CaCO_3$或 CaO 而无明显的炭化。相对密度2.2。基本不溶于水和醋酸，在18℃时，100g 水中溶解0.00067g，95℃时溶解0.0014g，溶于稀盐酸和硝酸。是草酸生产的中间体，用于分析化学、瓷釉。

（12）草酸亚铁 FeC_2O_4 [516-03-0]，分子量143.87，二水合物为浅黄色晶体粉末，无臭，相对密度2.28。在空气中加热至142℃脱水，150～160℃分解。微溶于水（冷水0.022g/100g），溶于稀无机酸。用作溴化银胶片的显影剂，为光学玻璃（太阳镜、车窗）和装饰用的玻璃器皿引入褐绿色，还用于颜料、清漆。

(13) 草酸铅　PbC_2O_4 [814-93-7]，分子量295.23，白色粉末，相对密度5.28，有毒，300℃分解。难溶于醋酸，能溶于稀硝酸和苛性碱溶液，几乎不溶于水(在18℃100g水中可溶0.00018g)。用作防锈剂及化学试剂。

(14) 草酸钴　CoC_2O_4 [814-89-1] 分子量146.96，相对密度(d_4^5) 3.021。易从空气中吸潮成水合物。为无色针状结晶或晶体粉末。基本不溶于水，25℃时，0.00346g/100g水，微溶于酸，易溶于氨水。在KOH或Na_2CO_3水溶液中加热分解。四水合物为黄色无定形粉末，在空气中易风化，100℃失水成二水合物，在水中溶解甚微，微溶于酸，易溶于氨水。用于制备钴催化剂，制备粉末冶金用的金属钴粉，还用作HCN的稳定剂、温度指示剂。

(15) 草酸镍　NiC_2O_2 [547-67-1]，分子量146.73。二水合物为淡绿色粉末，相对密度(d^{29}) 2.218，150℃脱水，320℃以下分解，微溶于水，溶于无机酸、氯化铵或硝酸铵水溶液。用于制备镍粉、催化剂等。

(16) 草酸锶　SrC_2O_4 [814-95-9]，分子量175.64。一水合物为白色晶体粉末。无臭。150℃时很快失去结晶水。能溶于稀盐酸或硝酸，微溶于醋酸，在水中溶解甚微。用于制造焰火、火柴、交通信号等。

(17) 草酸银　$Ag_2C_2O_4$ [533-51-7]，分子量303.78。白色晶体粉末，撞击或受热140℃猛裂分解，相对密度5.03，微溶于水，溶于氨水和浓硝酸。用于制备感光乳剂。

7.2. 草酸酯

草酸作为二元酸，可以生成单酯和二酯。草酸单烷基酯有很强的酸性，不易挥发，遇热不稳定，可以形成稳定的盐。草酸二烷基酯除二甲酯在室温下为结晶固体外，通常是油状液体，具有热稳定性。烷芳基酯类或是略有气味之无色液体，或为无色结晶，都易溶于醇、醚、苯、丙酮和二噁烷。一些常见草酸酯的物理性质见表13。

表13　一些草酸酯的物理性质[9,112,116]

名　称	CAS登录号	分子式	分子量	熔点，℃	沸点，℃	相对密度 d_4	折射率 n_D^{20}
草酸二甲酯	[553-90-2]	$C_4H_6O_4$	118.09	54	163.5(164.5)	1.148^{54} (1.1716^{60})	$1.379^{82.1}$
草酸单乙酯	[617-37-8]	$C_4H_6O_4$	118.09	52～3(分解)	117_{15mm}	1.2175^{20}	
草酸甲乙酯	[615-52-1]	$C_5H_8O_4$	132.13		173.7	1.5505^{0}	
草酸单丙酯	[57726-97-3]	$C_5H_8O_4$	132.13		$118～119_{13mm}$		
草酸二乙酯	[95-92-1]	$C_6H_{10}O_4$	146.14	−40.6(−38.5)	185.4(185.7)	1.0785^{20}	1.4101
草酸二烯丙酯	[635-99-6]	$C_8H_{10}O_4$	170.17		$217(86_2)$	1.1582^{20}	1.4481
草酸二丙酯	[615-98-5]	$C_8H_{14}O_4$	174.20	−46.3 (−44.3)	211(214～215)	1.0169^{20} (1.0188)	1.4168 (1.4158)
草酸二异丙酯	[615-81-6]	$C_8H_{14}O_4$	174.20		$189(193,191_{765})$	1.0010^{20}	1.4100
草酸二丁酯	[2050-60-4]	$C_{10}H_{18}O_4$	202.25	−29.6 (−30,−30.5)	247～9 $(245,242_{772})$	0.9873^{20}	1.4234
草酸二异丁酯	[2050-61-5]	$C_{10}H_{18}O_4$	202.25		229～231 (143_{26})	0.9737^{20}	1.4180
草酸二正戊酯	[20602-86-2]	$C_{12}H_{22}O_4$	230.30	−12.8	267～268 $(154.1_{14.6})$	0.9720^{20}	1.4302
草酸二苯酯	[3155-16-6]	$C_{14}H_{10}O_4$	242	134			
草酸二环己酯	[620-82-6]	$C_{14}H_{22}O_4$	254.33	42(47)	$190～191_{78}$		
草酸二正己酯	[2062-87-3]	$C_{14}H_{26}O_4$	258	−9.0	$135～136_{2.5}$	0.9523^{20}	1.4331
草酸二邻甲苯酯		$C_{16}H_{14}O_4$	270.28	90～91			
草酸二间甲苯酯		$C_{16}H_{14}O_4$	270.28	105(106)			
草酸二对甲苯酯	[63867-33-4]	$C_{16}H_{14}O_4$	270.28	148			
草酸二正庚酯	[20442-03-9]	$C_{16}H_{30}O_4$	286	12.5	$142～144_2$	0.9393^{20}	1.4372
草酸二正壬酯	[20760-46-7]	$C_{18}H_{34}O_4$	314	11.2	$167～169_3$	0.9293^{20}	1.4404

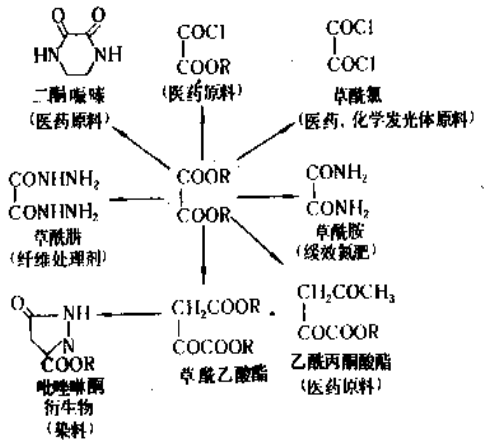


图 8 草酸酯衍生物

草酸酯类通常用常规的酯化工艺制备，草酸本身可以作为酯化反应的催化剂，但是，用无机酸或离子交换树脂作催化剂反应速度快，可以缩短反应时间[115]。在酯化过程中，要把反应区的水随时脱除，以达到较高的反应平衡。一般采用可与水形成共沸物的低沸点溶剂脱除草酸原料所含的结晶水和反应形成的水，收率通常可达90%以上。

日本宇部兴产公司的一氧化碳偶联法开辟了生产草酸酯的新途径。

草酸二酯是硝酸纤维素的良好溶剂，用于要求溶剂缓慢蒸发的专用漆。在电子管生产用的专用漆和一些类型的油墨中用作溶剂。

草酸二烷基酯用于分离稀土金属和钛。多羟基苯与草酸生成的酯类用作显影剂。草酸的一些烷基芳基酯具有除草或促进植物生长的作用。

草酸酯可以生成许多有用的衍生物，见图8[47]。

草酸酯是一氧化碳偶联法生产草酸的中间产物，经水解可得草酸。

草酸二酯加氢可生产乙二醇[117]。例如，用载在二氧化硅上的铜催化剂，在215℃，0.294MPa(3kg/cm²)压力下，草酸二乙酯加氢制乙二醇，收率达97.2%。

7.3. 草酰胺

(1) 草氨酸 $HO_2C\cdot CONH_2$[471-47-6]，分子量89.05，白色粉末，210℃分解，微溶于水，不溶于醇和醚。

(2) 草酰胺 $(CONH_2)_2$[471-46-5]，分子量88.07。白色粉末，320℃开始分解，不易溶于水(10mg/100ml水)，微溶于醇和醚。制备方法有：草酸二烷基酯氨解，150～160℃加热草酸和尿素，用过氧化氢或无机酸部分水解氰等。草酰胺在压力下与水一起加热，可水解成草酸胺。用五氧化二磷脱水生成氰。草酰胺在土壤中可被微生物缓慢分解成二氧化碳和氨态氮。因草酰胺在水中溶度低，不易流失，且分解缓慢，可用作缓效化肥[118]。

7.4. 草酰氯

草酰氯，$(COCl)_2$[79-37-8]，分子量126.94。无色液体，沸点63.5～64℃[101.65KPa(763mmHg)]，熔点−16℃(−12℃)，相对密度(d_4^{20})1.4785，n_D^{20}1.4316。有刺激性气味，剧毒。溶于醚、苯、氯仿。与水作用，定量分解成HCl、CO和CO_2，气态下与水蒸气混合，得草酸和盐酸。与钾或钾/钠合金作用爆炸。草酸与五氯化磷作用可得。可作医药、化学发光体原料，在有机合成中用作氯化剂，军事上用作毒气。

7.5. 乙醛酸

乙醛酸，OHCCOOH，[298-12-4]，分子量74.04，存在于动、植物组织和体液中。为无色柱状结晶，熔点98℃，高于熔点分解。有令人不愉快的气味，是腐蚀性酸，$K=4.6\times10^{-4}$(25℃)。易溶于水，溶液呈黄色，在水溶液中以水合形式[$(OH)_2CHCOOH$]存在。微溶于乙醇、乙醚，不溶于酯。具有酸和醛的性质。其制法有草酸电解还原[119]；或乙二醛硝酸氧化；顺丁烯二酸臭氧氧化。乙醛酸是生产香草醛等化学品和化妆品的原料。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 1st ed., vol. 9, pp. 661～674, the Interscience Encyclopedia, Inc., 1951; 2nd ed., vol. 14, pp. 356～373 John Wiley & Sons, Inc., 1967, 3nd ed., vol. 16, pp. 619～636, John Wiley & Sons, Inc., 1981.

[2] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4. Aufl., Bd. 17, S. 475～482, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1979。

[3] "БСЭ", 3-ье изд., T. 29c. 528, Советская Энциклопедия Москва 1978.

[4] Weast, R. C., "CRC Handbook of Chemisty and Physics", 63rd ed., CRC Press Inc., Boca Raton, Flo., 1982.

[5] Dean, J. A. et al., "Lange's Handbook of Chemistry", 13th ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1985.

[6] 张向宇等，《实用化学手册》，771页，国防工业出版社，北京，1986年。

[7] Conant, J. B., Blatt, A. H., "The Chemistry of Organic Compounds", 4th ed., p. 215, The Macmillan Co., New York, 1985.

[8] Halmeet, M. A., Yankwich, P. E. *J. of Phys. Chem.*, 69(5), 1729～1731(1956).

[9] Горонoвский И. Т. идр, "Краткий справочник по химии", стр. 805, Наукова домка, Киев, 1974.

[10] Bishpande, S. D., Vyas, S. N. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 18(1), 69～71(1979).

[11] Dube, S. K. et al., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 32(10), 909～

919(1982).

[12] Nowak,P. ,*Przemyst Chem.* ,**65**(9),488～490(1986).

[13] CN-GK 1038082A(1989);
CN-GK 1037329A(1989);
Li Jihai, Feng Shengyu, *Chemistry & Industry*, (13), 423 (1989).

[14] Кузнецов,Э.Е. идр. , Хим,пром-сть,(3),29～30(1976).

[15] SBP Board of Consultants & Engineers, "Industrial Chemicals Handbook",pp. 461～462,472～476,Small Business Pub. ,Delhi.

[16] CN-GK 1030747A(1989).

[17] Mathew,J. D. et al. , *Agr. Wastes*,**11**(1),47～59(1984);
Mathew,J. D. et al. , *Res. and Ind.* , **29**(4),239～242 (1984).

[18] Mane,J. D. et al. ,*J. Agric. Food. Chem.* ,**34**(6),989～990 (1986)[CA105:2(0737)]

[19] Sullivan,J. M. et al. , *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* ,**22** (4),699～709(1983).

[20] Mane,J. D. ,*Biolog. Wastes*,**25**(3),171～176(1988).

[21] CN-GK 1036200A(1989).

[22] 板谷博,有機合成化学,**43**(9),891(1985).

[23] Faith,W. L. et al. , "Industrial Chemicals",3rd ed. ,pp. 276～277,549～554,John Wiley & Sons,Inc. ,New York, 1965.

[24] Uzunov,D. D. et al. ,*Khim. Ind.* (Sofia),**29**(3),101～107 (1967).

[25] 吴德英,天然气化工,(3),43～45(1988)。

[26] Gorski,A. , Knasnika,A. D. ,*J. Therm. Anal.* ,**32**(6),1895～1904(1987).

[27] 公開特許公報 昭50-28415(1975);PL 116811(1984) (CA:101,72283);CN-GK 85103377A(1986);CN-GK 87102067A(1988).

[28] 化学工业部计划司主编,《全国主要化工产品原材料动力消耗定额》,94页,成都科技大学出版社,成都,1987年。

[29] Bogoczek,Romuold et al. ,*Przem. Chem.* ,**58**(2),74～76 (1979),(CA:90,167940);**59**(5),275～277(1980),(CA:93,120873).

[30] US 3961232(1972).

[31] *Hydrocarbon Processing*,**60**(11),194(1981).

[32] Isshiki,Tomiya,*Chem. Engin.* ,**80**(4),96(1973).

[33] 公開特許公報 昭45-17659(1970).

[34] SU 634549A(1983);
SU 1227621(1986);
US 3531520(1970).

[35] GB 1114548(1968).

[36] Стефанов,С. Й др. , Год. Висш. хим.-технол. ин-т София, **29**(2),294～298(1983).

[37] US 3549696(1970)。

[38] US 3081345(1963)。

[39] 公開特許公報 昭62-56450(1987)。

[40] US 3562322(1971)。

[41] Кукушкин,Ю. Н. и др. ,Ж. прик. хим. ,**43**(12),2759 (1970).

[42] US 3393136(1968).

[43] US 3994960(1976);
特許公報 昭56-12624(1981);
特許公報 昭55-42058(1980)。

[44] UBE Industries Ltd. ,"Technical Information on Oxalic Acid Production",1986.

[45] 内海晋一郎,山下雅由,石油化学会誌,**25**(4),197 (1982).

[46] 王敬中、张爱华,精细石油化工,(1),48～52(1988)。

[47] 安井昭夫,触媒,**23**(1),23～24(1981);内海晋一郎,触媒,23(1),477～482(1981).

[48] 公開特許公報 昭54-100312(1979);公開特許公報 昭57 30094(1982);
公開特許公報 昭57-42656(1982);
公開特許公報 昭60-56937(1985)。

[49] CN-GK 85101616(1986)。

[50] Othmer,D. F. et al. , *Ind. Eng. Chem.* ,**34**(3),262～279 (1942)。

[51] Okuwaki,Akitsugu et al. , *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* , **34**(4),648～651(1984).

[52] Bhradwai,Kuldip et al. ,*Research and Industry*,**33**(3),249～253(1988);**32**(2),117～123(1987),**31**(4)355～357 (1986);**30**(4),349～355(1985)。

[53] Ito,Kaname et al. ,*Bull. Chem. Soc. Jpn.* ,**58**(10),3027～3028(1985);
IKeda,Shoichiro et al. , *Bull. Chem. Soc. Jpn.* ,**60**(7),2517～2522(1987);
US 4673473(1987);
Wilkinsom, S. G. et al. , "Comprehensive Organometallic Chemistry" Vol. 8,p. 267 Pergamon Press,1982.

[54] 徐开妫、段士道,《有机药物合成手册》,27,49,122,588,613,620,1170页,上海医药工业研究院,1979年。俞文和、杨纪根,《抗生素工艺学》,248,267,279页,辽宁科学技术出版社,1988年。

[55] 《稀土》编写组,《稀土》,上册,119,314～315页,冶金工业出版社,北京,1978年。

[56] Vickery,R. C. ,"Chemistry of the Lanthanous",pp. 92～96, Butterworths Scientific Publi,London,1983.

[57] Портной, К. И. и. др. , "Кислородные соединения редкоземельных элементов",с. 210～211 Металлургия, Москва,1986.

[58] CN-GK 86103403A(1987)。

[59] 徐光宪等,《稀土的溶剂萃取》,32～33页,科学出版社,北京,1987年。

[60] 公開特許公報 昭62-145164(1987);
公開特許公報 昭63-04028(1988);

[61] US 3806375(1974);
US 3649371(1972);
US 3879237(1975)。
[62] John,S.,Shenoi,B.A.,*Metal Finishing*,47(9),48～51(1976);
公開特許公報 昭60-204897(1985);
公開特許公報 昭63-241197(1988)。
[63] Matsurga, Michik,*Chem. Express*,2(5),321～323(1987).
[64] 公開特許公報 昭61-48583(1986)
[65] EP 294245(1987);
SU 1208091(1986).
[66] Alksnes,A. et al.,*J. of Polymer Sciace: Polymer Chemistry Edition*,15(8),1855～1862(1977).
[67] US 3932365(1976).
[68] Husain,Md. M. et al.,*Die Makromolekulare Chemie*,178,29～36(1977).
[69] Зильберман,Е. Н. идр.,пласт. массы,(10),35～37(1985).
[70] US 4096108(1978).
[71] US 399707(1976).
[72] US 3803097(1974).
[73] SU 1186623(1985).
[74] US 4110279(1978).
[75] Kosar,J.,"Light-Sensitive Systems:Chemistry and Application of Nonsilver Halide Photographic Processes",pp. 25～28,John Wiley & Sons Inc., New York, 1965;Spencer,H. E.,et al.,*Photographic Science and Engineering*,20(6),260～263(1976).
[76] US 4548911(1986).
[77] 前田武火等,粘土科学,27(1),6～13(1987).
[78] 公開特許公報 昭61-31204(1986).
[79] GB 1469437(1977).
[80] GB 1444431(1976).
[81] SU 562524(1977).
[82] 公開特許公報 昭50-139117(1975);
公開特許公報 昭53-137225(1978);
[83] 公開特許公報 昭53-55332(1978);
公開特許公報 昭53-64231(1978).
[84] US 3761571(1973).
[85] Sabir,M. A. et al.,*J. Agric. Food. Chem.*,24(2),348～350(1976).
[86] US 3776822(1973).
[87] US 3811906(1974).
[88] HU H003166(1988)(CPI,88I0,E17,p. 60).
[89] SU 1068470(1982)(CA101:9152).
公開特許公報 昭60-21389(1985);
PL 137014(1987),
(CA110:195214).
[90] Саратова,Д. р. идр,. узб. хим. ж.,(4),20～23(1987).
[91] CN-GK87105051A (1988).
[92] 刘秀梅,天津化工,(3),56(1987)。
[93] 中国化工信息,(1),4-5(1989)。
[94] 吴澄清,石化工業(台北),7(10),28～29(1986)。
[95] 化学工業日報社,《化学工业年鉴》,228页,621页1989年。
[96] *Europ. Chem. News*,52(1371),28(1986).
[97] *Chem. Mark. Rep.*,234(22),14(1988).
[98] *Chem. Eng. News*,62(13),8(1984).
[99] 顾学箕,《中国医学百科全书·毒理学》,130页,上海科学技术出版社,1982年。
[100] Weiss,G.,"Hazardous Chemicals Data Book",2nd ed, p808,Noyes Data Co.,Park Ridge,New Jersey,U.S.A.,1986;董华模,《化合物的毒性及其环境保护参数手册》,548～549页,人民卫生出版社,1988年。
[101] 防火检查手册编辑委员会,《化学危险品手册》,1029页,上海科学技术出版社,1983年。
[102] Gosselin,R.E. et al.,"Clinical Toxicolagy of Commercial Products",5th ed,pp. 326～328,Williams & Wilkins,Batimore,London,1984.
[103] Sittig,M.,"Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens",2nd ed,pp. 678～679,Noyes Publications,Park Ridge,New Jersey,U.S.A.,1985.
[104] 美国防火协会编,施志勇译,《化学危险品资料》,275页群众出版社,1981年。
[105] 国际劳工局编,劳动人事部劳动保护科学研究所等译,《劳动保护百科全书》,1253页,科学技术文献出版社,1986年。
[106] GB 1626—88.
[107] JIS K1357—81.
[108] Scott,W.W.,Furman,N.H.,"Standard Methods of Chemical Analysis",p. 2253,Technical Press,London,1939.
[109] 成都科学技术大学分析化学教研室,《分析化学手册》,第四分册,下册,151,155,159,195,375页,化学工业出版社,1984年。
[110] Havner,G. et al.,*J. Liq. Chromatogr.*,12(3),299～305(1989);
Gottstein,H.D. et al.,*J. Chromatogr.*,484,55～61(1989);陈贻文等,色谱,7(4),226～228(1989)。
[111] Морозова,Р. П. идр.,ж. анал. хим.,44(10),1922～1924(1989).
[112] Buckingham,J.,"Dictionary of Organic Compounds",5th ed.,vol. 4,P. 4425,First supplement p. 446,Chapman and Hall,New York,1982.
[113] Windholz,M."The Marck Index",10th ed.,Marck & Co.,Inc.,N.J.,U.S.A.,1983。
[114] 化学大辞典编辑委员会,《化学大辞典》,4,pp. 632～646共立出版株式会社,東京,1963.
[115] Aboul-Magd,A.S. et al. *Indian J. Technol.*,26(3),133～138(1988).

[116] Weast, R. C., Astle, M. J., "CRC Handbook of Data on Organic Compounds", pp. 946～947, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1985.

[117] 縄田伍七，宮崎晴彦，有機合成化学協会誌，41(6)，545～552(1983)；US 4649226(1987).

[118] 汪瑜，天然气化工，(3)，57～60(1983)。

[119] Gagyi Palffy, E. et al., *Period. Polytech. Chem. Eng.*, 29 (2), 95～101(1985)；
US 4692226(1987).

Celiang yibiao

测量仪表 Measuring Instrument

见过程检测和控制。

cengya he zengqiang suliao

层压和增强塑料　Laminated and Reinforced Plastics

石定杜　航空航天工业部第621研究所

1.　**特性** …… 214
2.　**纤维** …… 214
2.1.　玻璃纤维 …… 215
2.2.　碳纤维 …… 215
2.3.　芳纶纤维 …… 216
2.4.　纤维素 …… 216
2.5.　其它 …… 217
3.　**聚合物粘结剂** …… 217
3.1.　不饱和聚酯树脂 …… 217
3.2.　环氧树脂 …… 217
3.3.　酚醛树脂 …… 218
3.4.　其它热固性树脂 …… 218
3.5.　热塑性树脂 …… 218
4.　**填料和添加剂** …… 219
5.　**制品与工艺** …… 219
5.1.　手糊/喷射 …… 219
5.2.　模压 …… 220
5.3.　纤维缠绕 …… 220
5.4.　注射模塑 …… 221
5.5.　挤拉 …… 221
5.6.　真空袋和热压罐 …… 222
5.7.　其它 …… 222
参考文献 …… 223

增强塑料是由一种或多种起增强作用的纤维（增强体）与一种起粘结作用的聚合物（基体）结合而形成的材料。这是一类各向异性的、多相的、非均质的材料，它是一种复合材料（见复合材料）。层压是增强塑料的主要结构形式和成型方法之一。关于增强塑料的分类方法和增强理论已有很多专门论述[1~5]。在纤维增强塑料中，纤维起着骨架和承力作用；聚合物起着粘结、承担部分载荷特别是传递载荷的作用，并对增强塑料的物化特性起决定性作用。由于增强塑料中的纤维与聚合物相辅相成，使其具有一些独特的优良性能。自五十年代起，增强塑料一直逐年增长，即使在出现如能源危机和原材料短缺这类问题时，其产量也未出现衰减。

增强塑料和层压工艺始于古代的中国和埃及[6,7]。3000年前，古埃及已用莎草、芦苇纤维增强沥青造船；1893年已有记载用绝缘的胶粘剂将云母片热压而成人造云母（Micanite）；中国用棉、绸、麻布增强的精美脱胎漆器历史悠久。1903年在市场上开始出售带注册商标的虫胶漆片与纸制成的层压板。但是真正的增强塑料工业是在用合成树脂代替天然树脂，用人造纤维代替天然纤维之后发展起来的。而且树脂和纤维工业的发展推动着增强塑料的发展。两种纤维（玻璃与碳纤维）和三种树脂（酚醛树脂、不饱和聚酯和环氧树脂）在增强塑料的发展史上起着重要的作用。Leo H. Backeland[8]研究酚与醛的缩合产品，1910年他采用木粉作酚醛树脂的填料，并用加热与加压方法克服气泡、疏松和缩短模压时间。他的酚醛树脂商品名为“Bakelite”，至今仍是热固性酚醛树脂的代称。由于天然云母资源日益减少，一种称作代云母(formica)的酚醛树脂与牛皮纸热压而成的电绝缘板进入市场，开始了现代层压和增强塑料工业。1910年被称作现代高分子化学工业的起点。玻璃纤维是在公元前1500年就已知了，到1713年出现玻璃纤维织物，但因纤维太粗而无工业生产价值[9]。直至本世纪30年代美国Owens-Corning Fiberglass公司[10]发明了用铂坩埚生产连续长玻璃纤维的工艺，玻璃纤维才开始在世界范围内大规模生产。一种比强度超过金属材料的新型塑料——玻璃纤维增强塑料问世，在许多工业部门开始与金属材料竞争。1941年美国开始商业生产不饱和聚酯树脂[11]，1942年美国用玻璃布增强不饱和聚酯树脂制造飞机雷达罩[12]。由于当时的树脂和玻璃布的价格太贵，只能用于制造军用飞机的部件。1947年研究成功商用的室温下

可固化的不饱和聚酯树脂体系后，玻璃纤维增强塑料制品因可用手糊成形和不需加热固化的优点而价格大降，加之比金属耐腐蚀，易于制造各种复杂形状和结构，使其普及于全世界。虽然玻璃纤维增强的不饱和聚酯塑料有许多优点，但其刚性太低，尚不能用作受力构件。60年代，航空、航天工业的发展亟需高刚性的增强塑料来取代金属受力结构件以减轻重量。比强度、比刚度均超过金属材料的高性能复合材料是由碳纤维增强的环氧树脂塑料开始的。环氧树脂[13,14]的研究开始于本世纪30年代初期，德国 P. Schlack. 发表环氧树脂专利，而后，瑞士的 P. Castans 和美国的 S. O. Greenlee[15,16]的缩水甘油基型环氧树脂专利和多元胺类固化剂对环氧树脂的发展起了重要的作用。在40至50年代环氧树脂主要作胶粘剂和涂料，50年代后期开始用作玻璃纤维增强塑料。由于环氧树脂分子中有极性羟基和醚键等，对玻璃、碳等表面有良好的粘结力，所以其增强塑料有较好的力学性能，而且还可通过各种固化剂提高其耐热性；其耐碱性比酚醛、不饱和聚酯好；固化时收缩率低，制件的尺寸稳定性好；各种纤维增强的环氧树脂可在室温下固化和手糊成形。但环氧树脂的价格比不饱和聚酯高，所以限制了它的应用。爱迪生[17]在1879年就发表了用碳纤维作灯丝的专利，经过70年，美国才制成具有一定强度的碳纤维，1959年美国实现了工业化生产碳纤维，60年代，英、日等开始生产高强度、高模量的碳纤维。环氧树脂是理想的与之匹配的基体。今天，用于航空、航天领域的许多部件，甚至象机翼、机身这类主要受力构件都可用碳纤维增强环氧树脂塑料来制造。同时，随着制造成型技术的进步，特别是一些先进的成型方法（如模压、缠绕、压注、拉挤等方法）的应用，使增强塑料的应用范围不断扩大。

中国在1958年开始研究和生产玻璃纤维增强塑料（即玻璃钢）；1973年开始研究碳纤维增强的环氧树脂塑料，并在航空、航天领域中得到应用。

应该注意的是，无论从体积还是从重量计算，增强塑料都不算便宜。所以在与各种传统的材料如金属、木材、陶瓷、混凝土、玻璃等的竞争中，必须充分利用增强塑料的珍贵特性。纤维缠绕的油田防腐管道是一个成功的例子，这种管道耐酸、耐水、耐油、耐腐蚀，而且重量轻，便于运输、装卸和铺设，现场胶接只需简单的设备，不需高技巧的劳动操作。近年来又发展了全自动化制造技术，更能保证产品的高质量，价格也在容许范围之内，而且由于使用寿命长，使它在经济方面可与金属管道竞争。

1. 特 性

增强塑料的相对密度是很低的，一般在1.28～2.25之间[18,19]，但却具有良好的力学性能，所以它们的比强度和比刚度是很高的。减轻飞机、航天飞行器、汽车和运动器具等重量的最有效途径之一，就是采用增强塑料制造它们的零部件。

增强塑料中的纤维是可以按需要的方向和厚度进行铺放的，工艺上容易实现制造变厚度和复杂型面的零部件，为设计无连接件、无紧固件、最大限度减轻重量的连续的整体结构提供了可能性。象一些复杂的装配件，金属只能用焊接、铆接或螺钉连接等方法组合，而增强塑料却可模制成一个整件。尽管增强塑料的原材料价格较高，但劳动成本低。如小汽车的车灯支架（即车前端的格栅组合件），用增强塑料一次模压制成，重量比金属件减轻50%，因此显著降低了总生产成本，也大量地节省汽油。目前，汽车已成为增强塑料的第一用户。除玻璃纤维外，其它纤维的热膨胀系数是各向异性的，有的纤维（如碳纤维的长度方向）是负值，调配纤维的排列方向就能设计出各种膨胀系数甚至是零膨胀的增强塑料[20]。增强塑料产品设计有异于传统的各向同性材料的产品设计，须按照适合增强塑料的特殊准则进行[21～26]。

与大多数金属不同，在潮湿的空气中，聚合物不易氧化和腐蚀，甚至在许多介质（如水、酸、碱和普通溶剂等）中，一些聚合物表现出不寻常的耐受性，甚至近于惰性。因此增强塑料适合于制作化学工业中的各种耐腐蚀的贮罐、容器、管道、风扇、烟筒等产品，在住宅的卫生设备和输水管道方面它们也被广泛的应用。增强塑料船艇是一个良好应用的例子，它既利用了增强塑料的抗水解、耐化学介质和抗生物的特性，又利用了增强塑料容易制成不需要连接的曲面薄壳结构的工艺特点。

大多数的聚合物是热和电的不良导体，即使加入某些纤维，仍保持这种特性，增强塑料是优良的绝热、绝缘材料，现代增强塑料就是由电绝缘层压板发展起来的。除碳纤维外，一般纤维增强塑料均具有良好的透电磁波性能，因而成为各种类型雷达罩（地面、飞机、导弹、舰艇等）和天线的主要材料。

2. 纤 维

表1列举了用于增强塑料的各种纤维的性能数据。

表1 用于增强塑料的各种纤维的性能[25～47]

材 料	相对密度	拉伸强度 MPa	拉伸模量 GPa
无碱(E)玻璃纤维	2.54～2.70	2410～3800	70～85
中碱(C)玻璃纤维	2.49～2.60	2400～3100	65～72
有碱(A)玻璃纤维	2.45～2.50	1700～3100	60～72
高强(S)玻璃纤维	2.44～2.55	4130～4700	82～87
高模量(M)玻璃纤维	2.89	3520～3700	115～118

续表

材　料	相对密度	拉伸强度 MPa	拉伸模量 GPa
芳纶(Kevlar)29纤维	1.44	2760～3340	58～64
芳纶(Kevlar)49纤维	1.44～1.45	2800～3750	108～135
芳纶(Kevlar)149纤维	1.47	2400～3400	149～185
碳纤维	1.49～1.79	2035～2760	357
高强度碳纤维	1.74～1.81	3530～7200	230～294
高模量碳纤维	1.74～1.99	2150～4400	390～600
沥青碳纤维	2.0～2.18	1900～2455	380～827
涤纶(聚酯)纤维	1.38～1.39	523～1095	11.0～19.5
聚乙烯纤维	0.96～0.97	2600～3000	51～172
棉纤维	1.54～1.60	350～627	9～12.6
黄麻纤维	1.45	819	12.0
西沙尔麻纤维	1.30	800	40
石棉纤维	2.5	700～1400	135～170

2.1. 玻璃纤维

增强塑料所用的各种纤维中，用量最大的是玻璃纤维（见复合材料　1. 综论）。因为玻璃纤维的价格便宜，有较高的强度和刚度，低的相对密度，还具有良好的耐化学介质性和绝缘性。增强塑料用的纤维单丝直径为5～14μm。在拉制纤维时将数百根单丝集束成原纱。原纱是各种玻璃纤维制品的原材料。

作为增强体的玻璃纤维制品形式很多，用量较大的是各式各样的纺织品。纺织品是用低捻度或无捻纱以通用的纺织工艺织成织物，织物有细纱薄布、无捻粗纱布、单向布（纬向纤维很少的布）、带、编织套（外廓织物）等。布的价格较高，但易制成各种性能较好的增强塑料制品，布不易铺敷为复杂形状，干的布经剪裁或切割后再铺敷时易起皱和散线。编织套是直接织成与模具形状一致不需剪裁，但编织成本高。另一制品是短切纤维毡，它是将无捻粗纱切成50～70mm长，无规地沉积，经粘结、烘干而成。短切纤维毡易铺敷成形，各向同性，价格低，但由于纤维是不连续的，制成的增强塑料强度不高。各种高性能的增强塑料多采用无纺布（见非织造织物），无纺布是用连续纤维浸渍粘结剂平行单向排列成片材（亦称预浸料），其中所有的纤维都是直的、连续的，在单方向上是准直平行的，每一层可以按规定的方向铺在另一层上面，为设计和制造出高定向的材料和构件提供了条件，还可做成近似无方向性的准各向同性的板或片；无纺布也可用无捻粗纱经缠绕机在模具上连续缠绕成形，或用拉挤设备拉挤成形。近年发展了连续纤维毡，在这种毡中纤维是连续的，所以毡的力学强度好，生产效率高，但价格比短切纤维毡高。

玻璃纤维的化学稳定性主要取决于其成分中的二氧化硅及碱金属氧化物的含量。二氧化硅含量高能提高玻璃纤维的化学稳定性。通常，根据碱金属氧化物的含量将玻璃纤维分为无碱（代号E，碱金属氧化物含量小于或等于0.8%）、中碱（代号C，碱金属氧化物含量在12%以下）和有碱（代号A，碱金属氧化物含量在14.2%左右）三类。无碱纤维的电性能好，耐老化，耐水性好，强度高，但价格贵；中碱纤维对酸的稳定性高，其余性能都较无碱纤维差，但价格低；有碱纤维耐老化性差，耐酸性低于中碱纤维，价格最低。特种玻璃纤维有高硅氧纤维（代号R）、高强玻璃纤维（代号S）、高模量玻璃纤维（代号M）和石英纤维等。

为强化玻璃纤维与树脂的粘结，可采用偶联剂进行表面化学处理。多数学者[48]认为偶联剂的机理是因偶联剂一端有化学键（或同时有配位键、氢键）与玻璃表面结合，另一端溶解扩散于树脂基体中与其大分子链发生纠缠或形成化学键。偶联剂中长柔链段形成有利于应力松弛的界面层，使复合材料具好的抗冲击强度。此外，偶联剂提高树脂对纤维表面的浸润性，且由于偶联作用减少界面区的极性基团，从而提高增强塑料的抗湿性。例如，未用偶联剂处理的玻璃纤维增强不饱和聚酯塑料在水中浸泡一个月后强度损失约一半，而用合适的偶联剂处理的玻璃纤维增强的不饱和聚酯塑料在水中浸泡一个月后几乎无强度损失。最理想的方法是在拉丝后立即将偶联剂涂于玻璃纤维表面，例如将偶联剂加到玻璃纤维的浸润剂（增强型浸润剂）中，但这种浸润剂还要同时满足拉丝、纺织工序和与树脂浸渍粘接的要求，目前品种不多。较普遍的方法是先除去玻璃纤维表面的纺织型浸润剂，然后再被覆偶联剂。这种方法的各道工序都要专用设备，玻璃纤维的强度有损失，但增强塑料的性能得到改善。还有一种称为迁移法，是将偶联剂直接加入树脂中，浸渍树脂时偶联剂随之被覆于玻璃纤维上，此法操作简便，不需专用设备，但处理效果较差。

玻璃是一种脆性材料（见玻璃），断裂很少甚至无预先警告信号。由于玻璃纤维增强塑料的静态持久和动态疲劳的断裂强度低于瞬时强度值，而且载荷持续的时间、环境的温度与湿度等因素均会使断裂强度更低[49]。因此，使用玻璃纤维增强塑料受力构件时，最好进行周期性的无损检测以监控构件的使用情况。

2.2. 碳纤维

碳纤维与石墨纤维（见碳纤维及其织物）均由同种原材料制成，但由于热处理的温度不同而使它们的含碳量各异。目前工业化生产碳纤维均采用碳化有机纤维的

方法。在惰性气体中将有机纤维加热至1000～1500℃，制得碳纤维，碳纤维的含碳量为80～95%；若加热到1800℃以上时，制得石墨纤维，石墨纤维的含碳量在99%以上。在碳纤维中，石墨晶体的基平面沿纤维轴的方向有很高的取向，所以具有很高的拉伸模量。在石墨纤维中，石墨晶体的排列更有序、取向性更高，所以拉伸模量更高。理论上，这类纤维的刚度可以是钢的5倍，但商品纤维只达钢的1.5～3.5倍，实验室样品达钢的4倍。受力结构复合材料要求高的应变值，需要高断裂延伸率的碳纤维，现已经研制出断裂延伸率达2.5%的碳纤维[50]。

用于制造碳纤维和石墨纤维的有机纤维有[51]：聚丙烯腈纤维、纤维素纤维、木质素纤维、沥青纤维等。由于聚丙烯腈纤维有较好的综合性能，因此是制造碳纤维的主要原料。不同的原料、不同的制造工艺制得的碳纤维性能有较大的差别（见表1）。

碳纤维和石墨纤维成品常见的形式有：有捻纱、无捻纱、各种规格布、编织套、多维织物、多轴经编织物、毡、短切纤维、预浸料（单向无纬布、织物、带等）、模塑粒料等。

碳纤维的线膨胀系数沿轴向是-0.972×10^{-6}～0.90×10^{-6}/℃，而垂直纤维轴向是22×10^{-6}～32×10^{-6}/℃。碳纤维的导热率较高，但随温度升高而减小。碳纤维的电阻率为$10^{-3}\Omega\cdot cm$。在空气中，当温度高于400℃时，碳纤维出现明显的氧化；在惰性气体中，温度超过2000℃时，碳纤维仍有承载能力。碳纤维除了能被氧化剂氧化外，一般的酸碱对它不起作用，比玻璃纤维有更好的耐腐蚀性。

碳纤维表面呈较强惰性，随着热处理温度的提高、表面的粗糙度和孔隙率降低，活性下降。碳纤维与树脂之间的粘结性较差、制得的增强塑料的层间剪切强度较低。为了提高层间剪切强度；需要对碳纤维进行表面处理。常用的表面处理方法有气相氧化、湿法氧化、电化学氧化、表面化学气相沉积、热解涂层、表面电沉积、表面电聚合、等离子体技术等。经表面处理后[52～55]，碳纤维表面的含氧官能团（羧基、羰基等）增多，表面积增大；或者使碳纤维表面紧密地覆盖一层聚合物，这层聚合物含有与基体反应的基团或极性较强的基团，使碳纤维与树脂基体之间的粘结更加牢固，使层间剪切转变为张力破坏[56]。经过氧化处理后，碳纤维通常要进行一次上浆处理，以改善纤维的集束性能、耐磨性和树脂基体在纤维表面的浸润性等。

碳纤维和石墨纤维的生产成本很高，尽管这些年来在降低成本方面做了大量的研究工作，目前仍约为E玻璃纤维的10～20倍。这主要是原材料价格高、碳和石墨化工艺过程要消耗大量的时间、能源和材料，工艺复杂，生产效率低。高价格限制了碳纤维的应用范围，目前主要用于航空航天、汽车、运动器材等亟需节约重量的产品上。

2.3. 芳纶纤维

芳纶纤维即聚芳酰胺纤维（见芳香族聚酰胺纤维），商品名凯夫拉（Kevlar）。复合材料用的是对位芳酰胺[57]（聚对苯二甲酰对苯二胺），是一种分子间相互作用力大的结构单元所组成的刚直性纤维，无熔点，是采用液晶纺丝法制备；而且在纺织工序进行取向和结晶化，所以其分子具有高的结晶定向性，故芳纶纤维具有很高的拉伸强度和拉伸模量。由于芳纶纤维的相对密度低，故比强度与一般碳纤维相当，比刚度3倍于玻璃纤维。芳纶纤维的拉伸疲劳和振动衰减性能优良，适合于做飞机的零部件、体育用品等，而且芳纶纤维适合缠绕成形，可作火箭、导弹等筒体。芳纶纤维的断裂伸长为2.5～4.0%，高于碳纤维，由于韧性高，在断裂前要吸收大量的能量，具有极好的抗冲击性能，这一特性常被利用作保安系统材料，如防弹衣、盔等。芳纶纤维具有良好的耐磨性[58]，用其增强热塑性树脂，不会损伤啮合面，适于作齿轮、轴承、叶片、叶轮等。

芳纶纤维具有好的热稳定性、耐火不熔，能长期在180℃下使用[59]，在低温（-60℃）不脆化不降解。芳纶纤维的耐介质性能较好，能耐一般的中性化学药品，但易受强酸、碱侵蚀；耐水性差，吸湿率较高，现新产品Kevlar-149的吸湿性改善[60]。芳纶纤维有较好介电性能，可作天线、雷达罩等。

芳纶增强塑料的横向强度（如压缩强度、剪切强度等）很低，抗划伤能力差，导致芳纶纤维在磨蚀或机械加工时，易出现发毛现象。

芳纶纤维制品有无捻纱、有捻纱、各种规格织物（布、带、编织套）等。芳纶纤维的价格低于碳纤维，今后在飞机、汽车和建筑等领域大有发展前途。

2.4. 纤维素

纤维素纤维是天然植物纤维，品种多，资源丰富，像棉、麻、竹、甘蔗、椰皮、芭蕉属植物纤维均可使用。提供的纤维长度取决于植物本身的尺寸，如黄麻纤维长3～4m。植物纤维的相对密度低，刚性与强度好，且抗操作损伤（见纤维素）。与人造纤维相比，植物纤维在生长和加工过程中消耗能源少、价格低廉。纤维素增强塑料的相对密度为1.1～1.4[61]，弯曲模量一般为1.3～4GPa，黄麻纤维增强的环氧塑料的弯曲模量可达47GPa。纤维素的缺点是湿敏性、不耐火和生物降解。纤维素使用最常见的是牛皮纸（短纤维素）酚醛层压板，另外是第三世界用黄麻、椰皮和芭蕉属纤维增强不饱和聚酯塑料制造棚户；竹纤维增强塑料用于制造家具、包装箱等。

2.5. 其　它

常用于增强塑料的纤维还有：

涤纶是对苯二甲酸乙二醇的线性聚酯纤维（见聚酯），商品名特丽纶（Terylene）或的确良（Dacron）。具有较好的耐光、耐候、耐辐射和耐磨等特性。用它制成的增强塑料与有机玻璃的线膨胀系数相近，模量又在同一数量级，所以用涤纶增强塑料作飞机座舱盖的边缘，可以消除由热膨胀引起的不平衡应力和减少连接件与座舱玻璃的刚性差异引起的附加应力[66]。涤纶环氧增强塑料可作剑杆织机的挠性剑带。涤纶也是良好的拉挤成型的增强材料。

聚乙烯纤维（见聚乙烯）是超高分子量聚乙烯纺成的丝，商品名有 Spectra、Dyneema、Tekmilon 等。聚乙烯纤维中的分子呈理想的伸展取向状态[63]，因而具有很高的拉伸强度和模量，其强度是目前合成纤维中最高的。聚乙烯纤维的相对密度很低（仅 0.97），所以比强度很高。聚乙烯纤维的摩擦系数低、耐磨性好，耐水性和耐化学药品性好（能耐大多的无机和有机试剂）。因减震性和抗冲击性能好，适于作防弹衣、盔、坦克防碎内衬和体育用品等。聚乙烯纤维有很低的介电常数和介质损耗，可用作天线罩等。聚乙烯纤维的熔点低，工作温度在 120℃以下，易蠕变，与聚合物的粘合性差。其价格低于芳纶纤维，所以目前是与芳纶纤维竞争的强有力的对手。

新型热塑性树脂纤维，如聚醚醚酮（PEEK）、聚醚砜（PES）、聚苯并噻唑（PBZT）、聚苯并噁唑等纤维作为复合材料用新一代纤维正在发展。但在目前，这些纤维主要是用作复合材料的基体而不是增强体。

3. 聚合物粘结剂

各种有机高分子聚合物都具有可湿润增强纤维的液态，所以几乎每一种树脂都是某种增强塑料的组分。目前，大量用于增强塑料的聚合物粘结剂主要是不饱和聚酯、环氧树脂、酚醛树脂和几种热塑性树脂体系（见聚酯；环氧树脂；酚醛树脂）。

3.1. 不饱和聚酯树脂

不饱和聚酯树脂是增强塑料中使用最普遍的一种树脂。这是一种分子链上具有碳-碳不饱和键的、能与不饱和单体或预聚体发生交联反应的一类树脂。它是由不饱和二元羧酸或酸酐、饱和二元羧酸或酸酐与多元醇缩聚而成的[64,65]，是一种低粘度的线性分子和透明的液体，加入交联剂后，在引发剂（固化剂）和促进剂或温度的作用下，交联剂在聚酯链之间形成交联，聚酯成为三维网状结构的体型分子，树脂变稠、放热、最后固化。

常用于合成不饱和聚酯的二元酸或酸酐约十余种（如顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸等）；多元醇约八，九种（如丙二醇、乙二醇、一缩二乙二醇、季戊四醇等），交联剂约五，六种（如苯乙烯、邻苯二甲酸二丙烯酯等）。常用的引发剂主要是过氧化物（如过氧化环己酮、过氧化甲乙酮、过氧化苯甲酰、过氧化羧酸酯等），促进剂的作用是降低过氧化物的临界温度和放热峰、缩短固化时间，常用的有萘酸钴、环烷酸钴、二甲基苯胺等。通过各组分的精心调配而得到特殊的所要求的性能，如可通过配方设计得到耐化学介质的、电气用途的、耐热的、柔性的、阻燃的、透明度高的、力学性能好的等各种特性的树脂。通常，商业上供应的不饱和聚酯树脂是加入交联剂和阻聚剂的。

不饱和聚酯固化时体积收缩率约为 4～10%，随着增强塑料中纤维含量的增加收缩量下降，由于纤维增强体是不收缩的，因此引起增引塑料产生内应力和裂纹，尺寸不精确、表面粗糙，影响了材料的最终性能。在产品设计时或成型时应采取措施使该问题减至最小。近年，新型的低收缩不饱和聚酯树脂和低收缩添加剂提供了一条解决这些问题的途径。

多数的不饱和聚酯树脂的价格便宜和容易加工，主要用于生产玻璃纤维增强塑料。在中国，一半以上的玻璃纤维增强塑料是以不饱和聚酯为基体的，多用手糊法工艺成型。目前，一种以不饱和聚酯、短切玻璃纤维、填料、引发剂、增稠剂、内脱模剂、低收缩剂等组成的片状模塑料（SMC），团状模塑料（DMC）或块状模塑料（BMC）已成为一种重要的产品，可用于模压制造轮廓较平整、面积大、厚度大的制品。

3.2. 环氧树脂

环氧树脂是一种分子中含有两个或多个能够开环交联的环氧基团的树脂，在固化过程中不产生低分子挥发物。环氧树脂分子链上有醚键和带极性的羟基，使它对各种物质都具有良好的粘附性，其增强塑料的力学强度高，而且蠕变性能比聚酯、酚醛低，环氧树脂固化时收缩率低（约 2%）[67]，制品尺寸稳定性好。环氧树脂耐介质性良好，耐水、碱、酸和有机溶剂，还具良好的耐热性和电绝缘性，并能耐大多数霉菌。

增强塑料基体用环氧树脂可分为两大类：一是缩水甘油基型环氧树脂，这是以环氧氯丙烷与含活泼氢的有机化合物（如多元酚、多元醇、多元羧酸和多元胺等）为原料制备的。这类环氧树脂包括有缩水甘油醚环氧树脂（如双酚 A 环氧树脂、酚醛环氧树脂、丁二醇双缩水甘油醚环氧树脂等）、缩水甘油脂环氧树脂（如均苯三酸三缩水甘油酯环氧树脂等）、氨基环氧树脂（如二氨基二苯甲烷四缩水甘油基环氧树脂等）。其中以双酚 A（二酚基丙烷）双缩水甘油醚环氧树脂（简称双酚 A 环氧树脂）为最重要，其产量约占环氧树脂的 90%[68]。另一类是环氧

化烯烃树脂，这是由含双键的低分子量（或高分子量）的直链的、或环状的化合物制备的环氧树脂、包括环氧化脂肪族烯烃（如环氧化聚丁二烯）、脂环族环氧和混合型环氧化烯烃（如乙烯基已烯环氧化物）等。

环氧树脂可以和不同的胺、酸酐、酸、多元酚等反应型固化剂进行加成反应，并通过逐步聚合反应交联形成立体网状结构；还能与许多聚合物如三聚氰胺、聚酰胺、聚硫橡胶等反应形成共聚物。因此，环氧树脂也是一个品种繁多而又各有特性的大家族[69]，可通过配方设计得到符合要求的性能，如电绝缘性好、耐化学腐蚀、高力学强度、耐温等性能的树脂。

环氧树脂在室温下的粘度较大，常需加一些稀释剂以助浸渍纤维。作受力结构材料时因其脆性稍大，故环氧树脂的增韧是当今许多学者研究的课题。另外环氧树脂的价格贵，使其在增强塑料领域中的应用受到一定限制。

3.3. 酚醛树脂

酚醛树脂是由酚类（如苯酚、甲酚、二甲酚、间苯二酚等）与醛类（如甲醛、乙醛、糠醛等）缩聚反应而生成。酚醛树脂有两类：一类是热固性树脂，配料比中醛过量，用碱性催化剂（反应液的 pH=7～11）。这类树脂受热时，活性官能团之间缩聚形成体形高聚物；其聚合过程分为三个阶段：A 阶树脂——可溶于碱性水溶液及醇酮等溶剂中；B 阶树脂——不溶于碱性水溶液中，可部分地溶解在醇酮溶剂中；C 阶树脂——不溶不熔的网状结构的固体物质。生产时可根据需要将树脂控制在任何一个阶段。A 阶和 B 阶树脂除加热固化外还可加入酸性催化剂（如石油磺酸等）后在室温下固化。另一类是热塑性树脂，配料比中酚过量，用酸性催化剂（反应液的 pH<3），这类树脂由于在缩聚过程中醛量不足，树脂的分子量只能增长到一定程度，加入固化剂（如六亚甲基四胺等）后可使树脂进一步缩聚为体型物质，另外还可加入固化促进剂（如氧化镁、氢氧化钙等），中和树脂中的酸、促进树脂固化、提高产品耐热性和力学性能，这类促进剂亦可加速热固性树脂固化[70]。

酚醛树脂易于合成、价格低廉，其增强塑料有优良的耐腐蚀、绝缘、耐温、耐燃烧性能。它的使用温度为 120～250℃，其玻璃纤维增强塑料的着火温度达 480～540℃[71～73]，短时间在 2500℃的火焰中仍可保持一定的强度[74]；燃烧时热释放速率低、水平方向不延燃[75]，发烟量和排出的有害气体少[76]，所以在航空、航天、运输和建筑业中得到了应用，如排气喷管、发动机壳体、火箭鼻锥等烧蚀材料；1987 年以来，被大量用作客机舱内材料（如地板、壁板等），酚醛片状模塑料（P-SMC）用于建筑业，还有汽车的模塑件等，酚醛树脂是第一个合成的高分子聚合物，现被称作“古老而又崭新的树脂”[77]。

酚醛树脂固化时，有挥发性副产物产生，容易产生气泡和开裂等缺陷，另外对纤维的粘结性差，固化后树脂较脆、力学性能不高。所以现在多用改性酚醛树脂作层压和增强塑料的基体，如加入环氧树脂、有机硅、聚乙烯醇缩醛、橡胶等以降低固化速度，提高粘结性、韧性、耐温性等；或在树脂分子上引入芳烷基、磷、硼等以提高耐热性、耐燃性等。

3.4. 其它热固性树脂

常用于层压和增强塑料的热固性树脂还有以下几种[78]。

有机硅树脂，这是一种以硅氧键为主链的并带有其它有机基团侧链的化合物。这类树脂的耐温性、耐寒性、憎水性和绝缘性优良，但要求高温、高压和长时间固化成型，加适当催化剂可加速固化。主要用作耐温电绝缘制品。

1，2-丁二烯树脂[79]，这是一种含不饱和乙烯基侧链的液体树脂。固化时需用过氧化物引发剂和含乙烯基的单体交联剂，经共聚形成体型结构。这类树脂具有良好的耐热性、耐化学介质和耐水性，电性能和力学性能优良，缺点是收缩率大和脆性大。主要用作耐海水、盐雾和耐化学介质和要求低介电损耗的产品。

三聚氰胺甲醛树脂，是一种由三聚氰胺和甲醛合成的树脂。具有良好的耐热性、耐水性和自熄性，电性能和力学性能优良。主要用在高级电工绝缘制品上。

呋喃树脂，是一类以农副产品糠醛或糠醇为主要原料，在酸性催化剂存在下经缩聚而得到的一种含呋喃环的树脂。它的原料来源丰富、合成工艺简单，未固化的树脂能与许多增塑剂、热固性和热塑性树脂、天然和合成橡胶、沥青等很好地混溶。固化后的树脂耐强酸、强碱和有机溶剂。玻璃纤维增强呋喃塑料可长期在 180～200℃使用，主要用于制作化工、防腐设备。

双马来酰亚胺树脂[80,81]，是由双马来酰亚胺与芳香二胺或烯烃聚合而成的一类树脂，具有高的玻璃化温度，其断裂韧性和耐湿热性能优于环氧树脂，合成工艺与固化工艺较简单[82]。碳纤维增强的双马来酰亚胺塑料主要用于制作飞机的主承力结构零部件。

3.5. 热塑性树脂

许多热塑性塑料可作增强塑料的粘结剂，如聚酰胺、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯/丙烯腈、聚碳酸酯、聚酯、聚砜等（见聚酰胺；苯乙烯系塑料；聚烯烃；聚碳酸酯；含硫聚合物）。近年来，以碳纤维增强的新型热塑性树脂如聚酰亚胺、聚苯硫醚、聚醚砜、聚醚醚酮等（见聚酰亚胺和杂环聚合物；含硫聚合物）为基体的复合材料，正在大力发展[83～85]。

热塑性塑料浸渍的纤维制成的预浸料易于存放，贮存和使用期长。制品不合格还可以重新热压成型，在成型过程中无化学反应，不存在象热固性树脂固化时容易出现的一些问题，生产周期短、质量容易控制，因而生产成本低，而且还可能利用一些先进的高效生产工艺方法，如注射模塑、轧拉、挤塑工艺和最新的湿法玻纤毡增强片材等成型方法来制造零部件[86]，但这类成型方法要求原材料能均匀混合并具有高切变流动性，故多采用短切纤维（长度≤6.4mm）增强，在此情况下，纤维主要的贡献是刚性而不是强度。长纤维增强的零部件则要先制成单向或织物预浸料，然后模压（在压机或热压罐中压制）成型。纤维增强热塑性塑料减少了蠕变性、提高了尺寸稳定性。

纤维增强热塑性塑料具有较高的断裂韧性和抗冲击性能、并有优良的耐环境性能和电性能。汽车所用的增强塑料零件中，有 30%左右是热塑性塑料。在航空航天工业中，已开始研究应用新型耐高温，高强度的增强热塑料如聚醚醚酮（PEEK）来制造象机翼这类的受力结构件[87,88]。

长纤维增强热塑性塑料的主要问题是预浸料制造困难和需很高温度成型。采用热塑性塑料丝与增强纤维混杂丝束或混丝织物来热压成型是一种较好工艺方法。另外采用连续玻璃纤维原丝针刺毡增强的片状模塑料可冲压成型，生产周期短、成本低[89]。

4.　填料和添加剂

填料是一种尺寸很小，与纤维不同的颗粒状物体。在增强塑料中常用的有粘土、二氧化硅、碳酸钙、硅藻土、氧化铝、硅酸钙、炭黑、二氧化钛、颜料、阻燃剂、电磁波吸收剂等。它们的用量有时要占增强塑料体积的一半，不仅能大大降低成本，还能获得一些很有价值的特性，如提高硬度、刚性、耐磨蚀，降低收缩率，保持颜色，改进固化时的散热、调整膨胀系数、耐燃性、耐化学介质性、抗冲击性和电磁波吸收性等，填料表面若采用偶联剂则效果更佳。混合填料的技巧会影响到增强塑料的最终性能，所以对填料的品种、颗粒的类型、尺寸、形状、分布、表面处理方法和混合方式均需精心考虑。

5.　制品与工艺

1988 年全世界增强塑料产量为 2.50×10^6～3.00×10^6t，其中美国为 1.39×10^6t、欧洲为 1.00×10^6t、日本为 4.6×10^5t、中国为 6.3×10^4t。主要为玻璃纤维增强塑料，高性能复合材料约占 0.5%[90]。所用树脂基体以不饱和聚酯树脂为主，依次为环氧树脂、热塑性塑料、酚醛树脂。产品情况以美、日两国为例见表 2。所采用的成型工艺方法以日本为例，见表 3，是以模压和手糊工艺方法为主。

表 2　1987 年美、日增强塑料产品应用情况[91]

产品类型	美国，%	日本，%
汽　车	26	4
船　舶	15	11
建　筑	20	49
防腐、管、罐	13	12
电气、电子	9	
家电、办公设备	6	
消费材料	6	7
航空航天	2	
工业器材		14
其　它	3	3

表 3　1986 年日本增强塑料成型方法采用情况[92]

成型方法	%
手　糊	34
喷　射	15
片状模塑料 } 模压 块状模塑料 } 模压	26
其它模压	4
缠　绕	6
连续层压	11
其　它	4

5.1.　手糊/喷射

手糊工艺即手铺成型工艺，糊制操作过程是用毛刷、刮刀或毛辊等工具将树脂刷涂在涂好脱模剂的模具上，然后铺上一层布或毡，并用辊子等工具排除气泡，如此重复至达到要求的厚度，然后在室温下或用红外加热器、烘房等方式加温固化。手糊成型操作简单，不受产品尺寸和形状限制，最适合生产批量小、尺寸大的产品。但该法生产效率低、劳动条件差，产品的质量依赖于人的因素，所以要求操作人有熟练的技巧和精心、严格的操作。在中国，用手糊工艺生产了长达 49m 的船体，跨距 20m 以上的桥、180m 长的水上滑梯等产品。

一种半机械化的成型工艺——喷射成型工艺可以提高生产率 2～4 倍。它的操作过程是用一个手持喷枪将短切纤维（多带一个能同时将连续纤维切割成短纤维的附加设备）和液体树脂同时喷射到涂好脱模剂的模具表面，直至要求的厚度，然后用辊子等工具排除气泡、压实浸渍物和使树脂浸渍均匀（图 1）。喷射成型的制品无搭接缝、有利于大型制件整体成型，适合于生产大尺寸的制件，如船身、汽车车身、浴盆容器等产品。喷射成型需要的设备不多，易实现批量生产。用该法生产的制品的树脂含量高、强度不高，工作现场纤维飞扬，树脂雾气较大。近年，一种无气式喷涂机采用带动气马达和气泵，

使喷射出的树脂纤维不带空气，改善了生产条件[93]。

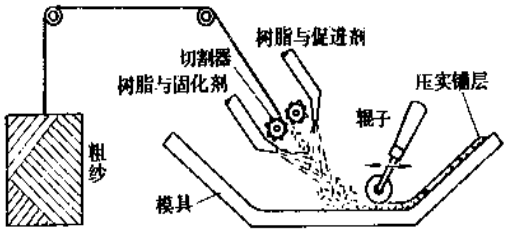


图1 喷射成型工艺

5.2. 模 压

模压是在液压机上用金属对模热压成型。先在模具模腔中放置预浸树脂的增强体，然后缓慢合模并排除空气，模具设计加工精确，闭模终点有定位控制，加温加压固化成型，脱模即得要求制品。模压成型易实现原材料生产、成型、装配的连续生产、生产周期短、效率高；制件的筋、台、镶嵌件，螺纹等可一次成型；产品质量稳定，尺寸精度高，内外表面光洁。因设备与模具的投资大，不适于生产规格多而批量不大的产品，特别适合于大批量生产中、小型制品。

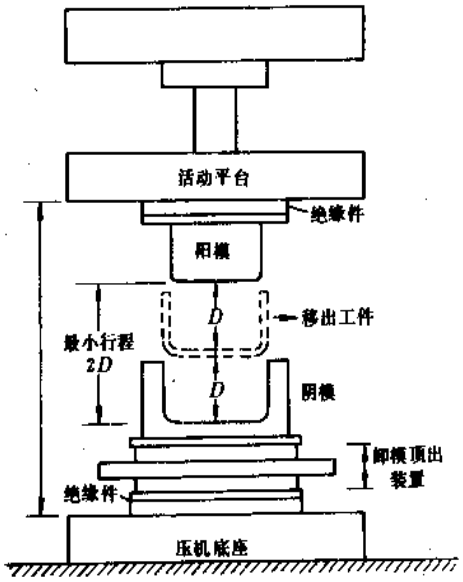


图2 压机模压成型工艺

最初，模压主要用于成型小零件，在不饱和聚酯和酚醛模塑料、片状模塑料、块状模塑料、团状成型料（见聚酯）出现后，模压法可生产大尺寸、深度较大的制件。这些模塑料加压时能在模腔内流动，成型温度为120～170℃，成型压力为0.3～7MPa，模压时间（不包括预热、排气）为0.5至数分钟[94]。SMC适于压制厚度在10mm以下的制件，BMC、DMC可压制厚制件。大型件的模具是固定或半固定在液压机上（见图2压机模压成型工艺），也可是移动式。

模压成型发展趋势是快速和低压成型。

5.3. 纤维缠绕

纤维缠绕成型是一种机械化、自动化程度较高的一种成型工艺方法。它是将浸有树脂的连续纤维纱（或纱带、布带）按一定线型排布在一个绕轴旋转的芯模上，达到要求厚度后进行固化（固化可在热压罐、烘箱中加热或直接将芯模加热），脱模得制品（图3）。纤维缠绕可通过改变纤维方向来满足设计者对各方向的强度要求，一般有环向缠绕，水平缠绕和螺旋缠绕三种类型缠绕规律，常使用螺旋和环向缠绕的结合。由于对纤维加张力后缠绕，所以纤维含量高，一般玻璃纤维的重量含量约为65～75%。缠绕成型制件中的纤维是连续的，纤维强度的利用率高，与采用布或短纤维作增强体相比，缠绕法避免了布纹交织点和短切纤维末端的应力集中，并减少了加工纺织品和其它操作的费用。缠绕工艺制造的产品质量好并且性能稳定、生产效率高，适合于大批量生产。

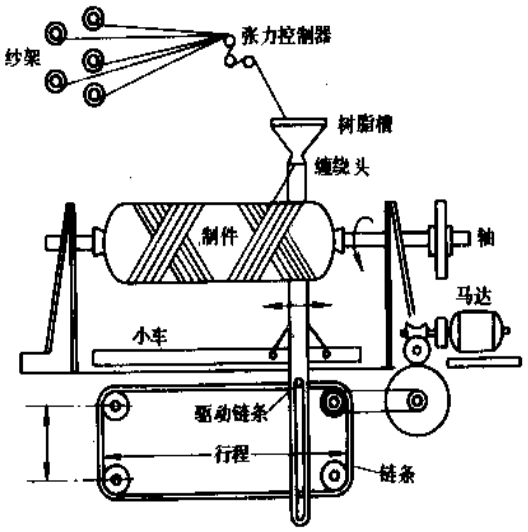


图3 纤维缠绕成型工艺

1947年美国首次用纤维缠绕工艺生产F-84飞机气瓶。中国于1961年开始用缠绕工艺生产导弹整流锥、耐烧蚀头锥和火箭壳体等产品。目前，该工艺得到广泛的应用，从火箭、导弹壳体，飞机雷达罩、各种压力容器、到防腐管道、贮罐、槽车都大量应用。

机加工切割、钻孔和开槽都会破坏缠绕成型件的纤维连续性而损伤制品的结构强度，所以应尽量减少成品的机加工部位，必要的切口和连接孔处应局部加强。缠

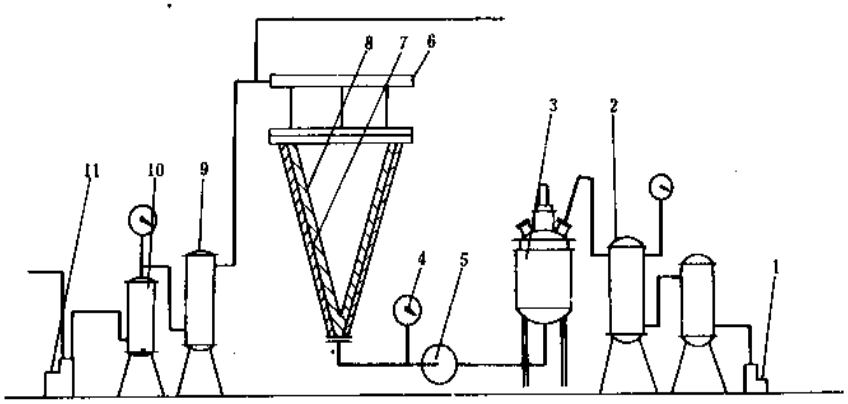


图4　注射模塑成型工艺

1—空压机；2—贮气罐；3—树脂混合釜；4—计量泵；5—压力表；6—排气总管；7—制品；8—匹配模；9—真空贮罐；10—真空过滤器；11—真空泵

绕成型需要有缠绕机、再加上模具和辅助设备，要求投资较大，对非回转体的缠绕成型则相当困难。现在已有了从浸胶、排线、张力控制、固化、卸模直至成品包装均实现自动化的缠绕机[95]。

近来，又发展了两种新型的缠绕工艺，一种是离心缠绕法，即在高速旋转的筒状成型模内侧，借助离心力将玻璃纤维高速地、均匀地、高密度地缠绕在模具的内表面，并再借助离心力将树脂浸渍在缠绕好的玻璃纤维上，然后固化，所制得的制品表面有富树脂层、气泡少、生产效率很高，适宜生产管道等产品。另一种是喷射缠绕成型，实际是喷射法和缠绕法的混合，在一个旋转的芯模上面喷射短切纤维和树脂后，再环向缠绕无捻粗纱，然后固化成型，适合于现场生产大型贮罐等产品。

5.4.　注射模塑

注射模塑亦称树脂传递模塑（resin transfer molding 简称 RTM）或压力注射模塑（pressure injection molding）[96]。这种成型方法是先在一个匹配模的模腔（其尺寸与形状与制件一致）中铺放纤维增强体，合模后用压力将树脂基体注入模腔、固化脱模即得所要求的产品（见图4）。常用的增强材料有毡、编织套、布等形式；常用的树脂有不饱和聚酯、环氧等这类固化时无挥发性副产物产生的树脂。用这种工艺成型的制件的表面光滑、尺寸精度高，而且象筋、凸台、镶嵌件等可同时成型。经过短期培训的工人即可生产质量稳定的产品。由于是在密闭的模具中成型，操作环境良好。该工艺所需设备投资不大，但对模具的设计、制造技术要求较高，目前大量使用的是玻璃纤维增强塑料模具。

注射模塑工艺主要用于制造汽车外壳、仪表盘、整体卫生间，军事工业上高精度、高性能的飞机、导弹的头锥雷达罩等。近来，采取预成型的增强材料以节省剪切和铺贴时间，实现连续操作提高工效，另外一种无弯曲纤维织物（non-crimp-fabric，即 NCF）[97]的应用可增加制件的强度与刚度，并有利树脂的浸润。短纤维增强的热塑树脂注射模塑应用也较广。

5.5.　挤　拉

挤拉成型（亦称拉挤成型）是一种连续制造工艺，它是将连续纤维或无捻粗纱织物、针织物、短切毡、连续纤维毡等浸渍树脂后，用拉力使其通过一个预成型模，以除去多余树脂和气泡，并使其形状逐渐地接近于成型模进口形状，然后通过具有一定截面形状的成型模（钢模或聚四氟乙烯模），并同时加热固化或使其凝胶，出模后继续加热至固化完全，最后将固好的型材按要求长度切断（见

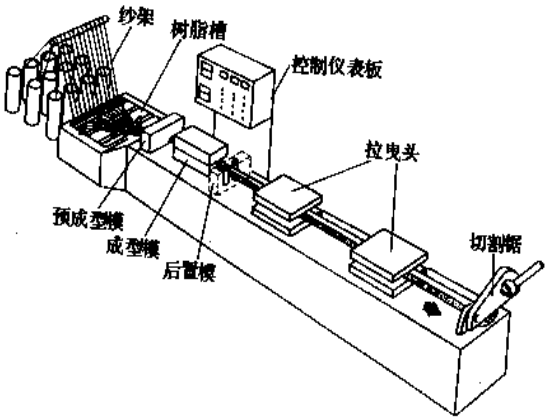


图5　挤拉成型工艺

图5）。挤拉成型适合于大批量生产各种规格的型材，如管、棒、工字型或槽型型材等。制件表面平滑、尺寸精度高、在拉挤方向上可以得到很高的拉伸和弯曲强度。主要用于制作工程结构材料，如航空航天、船舶、矿井等构件

和高压电缆槽、线路保护管、电线杆、工字梁等产品。挤拉成型过程是连续进行的、生产效率高、易实现自动控制、操作方便、劳动条件好、原材料利用率高、产品质量稳定。

挤拉成形制品的纤维含量一般为40～80%，适用的树脂体系有不饱和聚酯树脂、环氧树脂、乙烯基树脂、改性酚醛树脂和聚砜等热塑性塑料。现在发展的趋势是快速拉挤和提高横向强度，如用织物、三向织物、连续纤维毡增强等[98]。挤拉成型的模具设计制造较困难、费用高。

5.6. 真空袋和热压罐

真空袋压成型工艺是在模具上先手工糊制好制件或铺制好预浸料叠层，然后用真空袋密封并抽真空以施加压力和抽除挥发分和气泡，若需加温固化则放烘箱中固化成型。真空袋材料多用尼龙薄膜、气球布、橡胶膜等。该工艺操作简便、成本低、且制件的质量与力学性能优于手糊成型。但由于真空压力较低，适用的树脂有限，制件的强度不理想。

热压罐法是采用一个可同时加气压和加热的热压罐来代替真空袋压法的烘箱，对复杂形状的制件可以在各方向上均匀受压力，适用的树脂较多。典型的热压罐成型如图6所示。热压罐法适于制造尺寸大、形状复杂的零部件，制件的纤维含量较高、孔隙率低、力学性能好，是目前航空航天工业中制造高性能复合材料零部件的主要工艺方法。但该工艺的制件是在罐内固化、与外界隔绝、无法直接看到，主要靠严格控制固化程序（升、降温速度、温度误差、加压点、真空度、压力大小等）来保证质量，也可辅以介电性能监测等方法来监控固化程序。另外热压罐的投资很大也限制了应用范围。

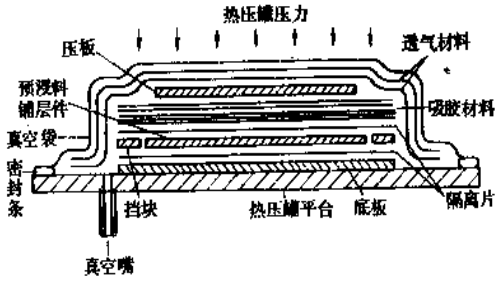


图6 热压罐成型工艺

5.7. 其 它

层压板压制成型，成型不用模具，将预浸布或纸的叠层夹在不锈钢模板中，放置压机上（如图1，将模具改为多层叠层和模板），经加温、加压（多用高压压制）制得。常用的基体材料有酚醛树脂，其它还有不饱和聚酯、环氧树脂、三聚氰胺甲醛树脂等。在一面或两面贴一层铜箔板的称敷铜板，是制印刷线路的主要材料。在表面贴浸三聚氰胺甲醛树脂的装饰纸称塑料贴面板，用作家具、壁板等。

夹层结构成型，夹层结构的两面是增强塑料蒙皮，中间为轻质芯材，也可为多层蒙皮与芯材的组合结构。蒙皮材料多用低压成型的不饱和聚酯、环氧树脂、改性酚醛树脂等；芯材有泡沫塑料；玻璃布、芳纶纸（即Nomex纸）、牛皮纸蜂窝芯（预先浸树脂并固化）和铝箔蜂窝芯、空心微球灌注料、波纹板、异形管材等。蒙皮和芯材间采用胶粘剂胶接。夹层结构件可用手糊、真空袋压、热压罐等工艺方法成型。

连续板成型，在连续制板机上，将树脂和玻璃纤维增强材料均匀地铺在两层薄膜中间，形成一种夹层材料，经过挤压辊挤压，达到密实、除泡和规定厚度，然后经凝胶固化炉加热固化，成型为各种规格，不同断面形式的连续板，去除薄膜和切断板即得要求产品。该工艺特点是连续生产、效率高、质量好，适于生产板材、波形瓦等。适用的基体有聚酯、环氧等树脂；适用的增强材料有短切纤维毡、无捻粗纱布、短切纤维等。

卷管和搓管，也叫层压管。卷管是将预浸布缠卷在有一定温度的三辊筒卷管机中的芯模上，靠辊的重量或压缩泵加压，适于卷制大口径管、操作简便，但管长受辊长所限。基体主要用酚醛树脂或酚醛环氧树脂。搓管是在搓管机上将预浸布斜绕（与轴形成某一角度连续包绕），在芯轴转动同时，也在轴线方向上移动，卷好的制品不断被脱下而实现连续卷绕。

反应注射模塑（reaction injection molding，简称RIM）是70年代发展起来的一种新工艺，它是使树脂、单体等混合物在模具内浸透增强体，然后聚合反应，进而固化成制品。它具有耗能低、模塑周期短、易实现自动化等优点。

几十年来，增强塑料在世界范围内一直是快速发展的一种工业。目前，仍有很大的发展潜力。发展增强塑料面临的课题是：

(1) 新型树脂体系和纤维　受力结构件需要耐温、耐湿热、高强度、高刚度、高韧性同时又具良好的成型工艺性能的树脂；还需高强度、高模量、高断裂延伸率的增强纤维。象目前已研究成功超高强定向合成纤维[99,100]，它的强度和刚性能接近理论极限，可与最强的金属相比，如果用于增强 同类或类似的材料，有可能会得到更理想的复合材料。

(2) 界面状态的改进　目前，对树脂与纤维结合的界面，无论在理论上或实用上都未完善，高效的表面处理方法极少，层压增强塑料的层间剪切强度低，采用多维织物虽可改善，但却削弱它向性能。如纤维与树脂的界面能达到更理想状态，增强塑料的性能会有很大提高。

(3) 新的成型工艺　现虽有一些机械化、连续化的

成型方法，如缠绕、挤拉等工艺，其应用范围均有较大的局限性。与金属零部件生产相比，增强塑料生产的质量控制方法尚不尽人意，还需操作简便、机械化、自动化、质量易控制的新工艺。

参考文献

[1] Kelly, A., "Strong Solids", p. 121, Clarendon Press, Oxford, London, 1973.

[2] 宋焕成、张佐光编著，《混杂纤维复合材料》，92页，北京航空航天大学出版社，1989年。

[3] 同[1]，p. 285.

[4] 同[2]，95页。

[5] 宋焕成、赵时熙编，《聚合物基复合材料》，8页，国防工业出版社，北京，1986年。

[6] Learmonth, G. S., "Laminated Plastics", p. 1, 万国书局，上海，1951.

[7] Richardson, M. O. W., "Polymer Engineering Composites", p. 1, Applied Science Publisher Ltd., London, 1977.

[8] Carswell, T. S., "Phenoplasts", p. 1, Interscience Publishers Inc., New York, 1947.

[9] Parkyn, B., "Glass Reinforced Plastics", p. 2, Butter Worth & Co Ltd., London, 1970.

[10] Dani, A. de., "Glass Reinforced Plastics", p. 1, George Newnes Limited, London, 1960.

[11] 同[9]，pp. 2～4.

[12] Walton, J. D., "Radome Engineering Handbook", p. 2, Marcel Dekker Inc., New York, 1970.

[13] Potter, W. G., "Uses of Epoxy Resins", p. 1, Newnes-ButterWorths, London, 1975.

[14] 陈声锐，《环氧树脂》，1页，上海科学技术出版社，上海，1961年。

[15] Lee, H., and Neville, K., "Epoxy Resins", p. 3, McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 1957.

[16] 大石直四郎，館川裕，"エポキシ樹脂"，p. 1，日刊工業新聞社，1956。

[17] 同[5]，12页。

[18] Weatherhead, R. G., "FRP Technology Fibre Reinforced Resin Systems", p. 2, Applied Science Publishers Ltd., London, 1980.

[19] 王禹阶、张长发、陈博，《玻璃钢技术问答》（内部资料），14页，中国玻璃钢工业协会，北京，1989年。

[20] 张锡昌等，"国际科技合作课题论文集"，220～225页，中国航空航天研究院，北京，1990年。

[21] TSAI, S. W., "Composites Design", pp. 1-1～1-6, Journal of Composite Materials and Journal of Reinforced Plastics and Composites, Think Composites Co., USA, 1988.

[22] Jones, R. M., "Mechanics of Composite Materials", p. 1, Scripta Book Co., Washington D. C., 1975.

[23] Hashin, Z., Herakovich, C. T., "Mechanics of Composite Materials", p. 307, Recent Advances, New York, 1982.

[24] Petiau, C., "ICCM Proceeding of the Seventh International Conference on Composite Materials", p. 33～54, International Academic Publisher, Guangzhou, 1989.

[25] 陈启南等译，《复合材料设计手册》，14页，航空工业部科学技术情报所，北京，1984年。

[26] 于英来等译，《先进复合材料设计手册》，11页，航空工业部科学技术情报所，北京，1984年。

[27] 上田市二，プラスチックス，**39**(8)，54～57 (1988).

[28] 李国荣等，《合成树脂及玻璃钢》，11页，化学工业出版社，北京，1989年。

[29] McLellan, G. W., Shand, E. B., "Glass Engineering Handbook", pp. 20～27, McGraw-Hill Book Co., U. S. A., 1984.

[30] *Reinforced Plastics*, **34** (7/8), 30 (1990).

[31] Katz, H. S., and Milewski, J. V., "Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics", p. 467, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1978.

[32] Зах, А. Ф., "Физико-химические свойства стеклянного волокна", стр. 17, Гостехиздат, Москва, 1962.

[33] 牧広等，"非金属材料データブック"，pp. 135～173，日本規格協会，1984.

[34] 同[18]，pp. 312～329.

[35] 罗益锋，《增强纤维及复合材料的新发展》，2～14页，化工部特种合成纤维情报中心站，北京，1990年。

[36] 同[5]，62页。

[37] 赵渠森，《高强度、高模量碳纤维》，4页，燃料化学工业出版社，北京，1973年。

[38] 张佐光译，新型碳材料，(1)，29～55 (1990)。

[39] 熊大爻，新型碳材料，(2)，15～21 (1988)。

[40] 王睦镛译，化工新材料，**17** (9)，35～36 (1989)。

[41] 戚文定，化工新材料，**17** (2)，5～9 (1989)。

[42] 山下明，プラスチックス，**39** (8)，59～61 (1988).

[43] 酒井紘，プラスチックス，**39** (8)，68～72 (1988).

[44] 南京玻璃纤维研究设计院情报室译，玻璃纤维，(5)，38 (1974)。

[45] 崔玉桐，玻璃钢/复合材料，(6)，49～52 (1988)。

[46] 谭国华，玻璃钢/复合材料，(4)，46～49 (1988)。

[47] 曾汉民，材料工程，(6)，9 (1989)。

[48] 曾汉民，材料工程，(5)，9～10 (1989)。

[49] 同[19]，32～35页。

[50] 同[38]，54页。

[51] 同[2]，97页。

[52] 张志谦等，《第五届全国复合材料学术会议论文集》，25～29页，西北工业大学出版社，西安，1988年。

[53] 张凤英等，《第五届全国复合材料学术会议论文集》，210～215页，西北工业大学出版社，西安，1988年。

[54] 张国臣译，新型碳材料，(3)，20～33 (1990)。

[55] 李兵、沈嗣唐、张凤翻，航空材料，**5** (1)，30～35 (1985)。

[56] 同[48]，10～11页。

[57] 同 [38]，29 页。
[58] 同 [40]，36 页。
[59] 同 [2]，136 页。
[60] 同 [45]，49 页。
[61] 同 [46]，47 页。
[62] 左逢兴等，《航空材料学》，680 页，上海科学技术出版社，1985 年。
[63] 同 [38]，36 页。
[64] 沈开猷，《不饱和聚酯树脂及其应用》，化学工业出版社，北京，1988 年。
[65] Bruins, P. F., "Unsaturated Polyester Technology", pp. 1～27, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1976.
[67] 山岡一三等，"材料"，29 (323)，85 (1980)。
[68] 杨玉崑等，《合成胶粘剂》，234 页，科学出版社，北京，1980 年。
[69] 同 [15]，p. 27。
[70] 殷荣忠等，《酚醛树脂及其应用》，130～131 页，化学工业出版社，北京，1990 年。
[71] 編集部，プラスチックス，24 (9)，19～24 (1973)。
[72] 及川都郎，プラスチックス，24 (9)，35 (1973)。
[73] T. D. 威廉姆斯著，山东省化工研究所译，《聚合物工程复合材料》，225 页，国防工业出版社，北京，1989 年。
[74] 同 [19]，51 页。
[75] 同 [71]，p. 19.
[76] 西沢人，"ポリマーの難燃化"，p. 106，大成社，1979.
[77] 同 [70]，4 页。
[78] 刘锡礼等，《玻璃产品设计》，中国玻璃钢工业协会，1985 年。
[79] 塑料工业，(5)，43 (1970)。
[80] 王汝敏等，《第六届全国复合材料会议论文集》，70～72 页，航空航天部《宇航材料工艺编辑部》，北京，1990 年。
[81] 蓝立文等，《第六届全国复合材料会议论文集》，70～72 页，航空航天部《宇航材料工艺编辑部》，北京，1990 年。
[82] 赵渠森等，《第五届全国复合材料会议论文集》，429～434 页，西北工业大学出版社，西安，1988 年。
[83] 李彦春，建材情报，(14) 1～4，(1989)。
[84] 大洞正樹，"強化プラスチックス"，22 (1)，21，(1976).
[85] Chang, I. Y., et. al., "ICCM Proceeding of the Seventh International Conference on Composite Materials", pp. 367～372, International Academic Publisher, Guangzhou, 1989.
[86] 王世政，玻璃钢/复合材料，(3)，51～52 (1989).
[87] Chen-chi, M. Ma and Shih-Wengur, "ICCM Proceeding of the Seventh International Conference on Composite Materials", pp. 177～183, International Academic Publisher Guangzhou, 1989.
[88] 同 [2]，77 页。
[89] 格奥，中国玻璃钢工业协会通讯，(27)，29～32 (1988)
[90] 李彦春，玻璃钢/复合材料参考（内部资料），(1) 5 (1988)。
[91] 郭遇吕，纤维复合材料，(4)，5～11 (1988)。
[92] Tetsuya Takamatsu, "Proceedings of International Symposium on FRP/CM", P1-D, The FRP/CM Committee of Chinese Silicate Society, Nanjing, 1988.
[93] 唐容德，玻璃钢/复合材料，(3)，20 (1990)。
[94] 同 [64]，409～450 页。
[95] 李国伟，玻璃钢/复合材料，(3)，49 (1988)。
[96] 石定杜等，《中国航空科技文献 HJL840014》，航空工业部科学技术情报所，北京，1984 年。
[97] Golding, J. H., *Reinforced Plastics*, 34 (15)，18～23，(1990).
[98] 钱世准，玻璃钢/复合材料，(3)，43～45 (1988)。
[99] Ciferri, A., *Polym. Eng. Sci.*, 15 (3)，7 (1975).
[100] Ciferri, A. and Wards, I. M., "Ultra-High Modulus Polymers", p. 155, Applied Science Pub., London, 1979.

cha

茶 Tea

王泽农　安徽农学院茶业系

1. **茶叶嫩梢芽叶的化学成分** …… 226
1.1. 酚性物 …… 226
1.2. 嘌呤碱类 …… 227
1.3. 氨基酸类和蛋白质 …… 227
1.4. 脂溶色素 …… 227
1.5. 挥发性物质 …… 228
1.6. 类脂化合物 …… 228
1.7. 酶类 …… 228
1.8. 维生素类 …… 228
1.9. 矿物质元素 …… 228
2. **茶的原料和制造** …… 229
2.1. 茶树的品种 …… 229
2.2. 茶树的栽培与管理 …… 229
2.3. 制茶与茶类 …… 230
2.4. 茶叶发酵的生化机制 …… 230
2.5. 红茶制造 …… 232
2.6. 绿茶制造 …… 234
2.6.1. 绿茶制造步骤 …… 234
2.6.2. 绿茶制造的化学变化 …… 234
2.7. 其它茶类制造 …… 235
2.7.1. 黄茶制造 …… 235
2.7.2. 乌龙茶制造 …… 236
2.7.3. 白茶制造 …… 236
2.7.4. 黑茶制造 …… 236
3. **茶的精制和增值再制品** …… 236
3.1. 红绿茶精制 …… 237
3.2. 黑茶制成砖茶 …… 237
3.3. 花茶的窨制 …… 238
3.4. 袋泡茶的制作 …… 238
3.5. 固形茶的制作 …… 238
3.6. 调制茶类的制作 …… 238
3.7. 增值再制茶类 …… 239
3.7.1. 速溶茶的制作 …… 239
3.7.2. 罐装茶水的制作 …… 240
3.7.3. 茶的冷饮品 …… 241
3.7.4. 茶酒类饮料 …… 241
3.7.5. 清凉茶及保健茶类 …… 242
3.7.6. 茶叶食品 …… 243
4. **茶业现状和前景** …… 243
4.1. 当前茶业经济现状 …… 243
4.2. 今后茶业经济展望 …… 243
参考文献 …… 245

茶是利用茶树〔*Camellia sinesis* (L.) *kuntze*〕的嫩梢芽叶经过加工制作，产生系列生物物理化学变化而形成具有多方面保健功能非酒精饮料。

茶、咖啡、可可是当前的三大非酒精饮料，其中茶的保健功能、历史悠久、应用普遍都居首位。

茶的保健功能主要为止渴、消食、除痰、利尿、明目、提神、除烦、去腻、去热，现代医学还证实茶有强心、提升白细胞、降血压、防治心血管病、抗辐射损伤、消毒解毒、防治肝炎和糖尿病、防治维生素缺乏症、防癌等[2,8]。

茶的制作成品和半成品，经过进一步深加工还可制成软饮料、保健饮料和食品。茶除了优美的色香味吸引了人们的喜爱外，同时，由于茶中含有极为丰富的化学成分及其在加工过程中的复杂变化，引起了食品工业专家和生物化学、有机化学、分析化学等学科学者高度的研究兴趣。

中国是茶树的原产地，也是茶业的发源地。自远古农耕萌芽时代（约公元前3000年），这里的土著对茶就有采集和利用的传说，周武王时（公元前约1100年），巴蜀等南方部落以茶作贡品，早有文字记述。战国和西汉前期(公元前约200年)，中国茶业的发展已达相当规模。长沙西汉马王堆1号墓（公元前160年）和3号墓（公

元前168年）随葬清册中都有稿笥（即今贮茶用器）。两汉、三国以至南北朝、隋、唐是中国茶业昌盛时期。世界上第一部茶的系统名著《茶经》是唐陆羽（公元753年左右）总结唐代前中国茶业科学技术成就的专著。唐代中国种茶已发展到山南、淮南、浙西、剑南、浙东、黔中、江西、岭南等八大茶区，包括今陕西、河南、安徽、四川、湖北、湖南、贵州、广西、广东、江西、福建、江苏、浙江等省。

中国茶向世界传播是有着悠久的历史的。西汉时（公元前205～230年），日本通过朝鲜已学得中国饮茶知识。其后，中国茶通过使节和商业交往，逐步传到今之伊朗、印度、朝鲜等国。明嘉靖（公元1559年）年间，欧洲威尼斯人拉马锡（G. Ramasi）写的《中国茶》和《航海旅行记》都大量记述了中国茶叶。17世纪初叶，荷兰东印度公司，17世纪中叶英国东印度公司都是中国茶传入西欧和北美大西洋沿岸的媒介。16世纪中叶，中国茶已传入俄国。17世纪中叶以后中国茶已逐渐向世界各地传播。目前各国所用的“茶”字，都是由中国厦门读音“tay”或广州读音“chah”转译而成。

茶的生产，已遍及五十余个国家和地区，分布在南北半球中纬度间，北至北纬49～50°的苏联乌克兰的喀尔巴阡州，南至南纬33°的南非地区纳达尔茶区。全世界种茶面积约23.4Gm²（234万公顷），中国面积最大，约10.6Gm²（106万公顷）。全世界每年约产茶2200 kt，印度最多，约650 kt，中国第二，约500 kt。茶叶国际贸易量每年约930 kt，其余约1270 kt，都属产茶国家和地区的内销和生产者自销。印度是茶的最大出口国，其次是中国和斯里兰卡。英国是茶的最大进口国，约占全世界进口总量的22%，美国为次，占总量的10.4%。

2. 茶叶嫩梢芽叶的化学成分

茶的化学成分是复杂的，经过分离鉴定的已知化合物约为500多种。构成这些化学物质的基本元素约为30种以上[4]。茶的化学成分，随原料鲜叶来自的茶树品种和变种、栽培环境自然条件、栽培过程技术管理措施的不同而有所变异。兹将茶原料嫩梢芽叶化学成分列于表1[5]。

表1　茶的原料嫩梢化学成分

成　　分	干量,%	成　　分	干量,%
黄烷醇类	25.0	多糖类	13.0
黄酮醇及其苷类	3.0	蛋白质	15.0
多酚性酸及缩酚类	5.0	纤维素	7.0
其它多酚类	3.0	木质素	6.0
咖啡碱	3.0	脂　类	3.0
可可碱和茶叶碱	0.2	叶绿素及其它色素	0.5
氨基酸类	4.0	灰　分	5.0
其它有机酸类	0.5	挥发性物质	0.1
单糖类	4.0		

2.1. 酚性物

茶中最突出的成分是酚性物，也称多酚类衍生物、茶多酚、茶单宁。属缩合鞣质，与水解鞣质的中国单宁在结构上和特性上都绝然不同。茶中的酚性物，最重要的是黄烷醇类的多种儿茶素(catechins)，其主要化合物的结构式如图1所示[6]，(1)(－)-表儿茶素〔(－)-epicatechin，EC〕，X＝H，R＝H，1～3%（干量）；(2)(－)-表儿茶素没食子酸酯〔(－)-epicatechin gallate，ECG〕，X＝没食子酰基，R＝H，3～6%（干量）；(3)(－)-表没食子儿茶素没食子酸酯〔(－)-epigallocatechin gallate，EGCG〕，X＝没食子酰基，R＝OH，9～13%（干量）；(4)(－)-表没食子儿茶素〔(－)-epigallocatechin，EGC〕，X＝H，R＝OH，3～6%（干量）；(5)(＋)-儿茶素〔(＋)-catechin，C〕，R＝H，1～2%（干量）；(6)(＋)-没食子儿茶素〔(＋)-gallocatechin，GC〕，R＝OH，3～4%（干量）。

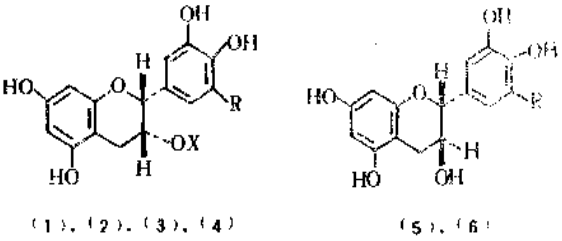
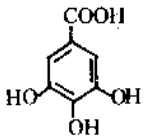


图1　儿茶素的异构化合物

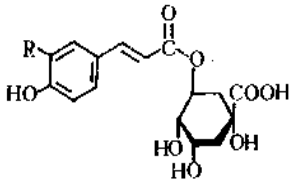
儿茶素为水溶性、无色、带有涩味的物质，容易氧化，特别是在碱性溶液中，氧化物聚合成有色物质，或和其它物质构成络合物。新鲜茶叶中含有大量（－）-表没食子儿茶素没食子酸酯〔(－)-EGCG〕，是最高含量的儿茶素组分。红茶品质与原料中儿茶素的含量成正相关。制茶过程中儿茶素的变化程度，是区分成品茶种类和鉴定茶叶品质的显著标志。

其它酚性物，主要有没食子酸，黄酮醇类，如槲皮素、山柰素、杨梅素和它们的苷类；还有缩酚酸，如绿原酸和对-香豆鸡纳酸。茶没食子素是唯一只有在茶中才能检出的缩酚酸，含量较高，约为1%（干量），与茶的品质密切相关。这些酚性物在茶叶制造过程中起重要反应。这些化合物的结构式示于图2，(7)没食子酸（gallic acid）；(8)绿原酸（chlorogenic acid），R＝OH；(9)对香豆鸡纳酸（p-coumarylquinic acid），R＝H；(10)茶没食子素（theogallin，TG）；(11)山柰素（kaempferol），R＝R′＝H；(12)槲皮素（quercitin），R＝OH，R′＝H；(13)杨

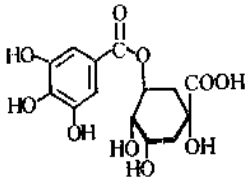
梅素（myricetin），R=R′=OH。



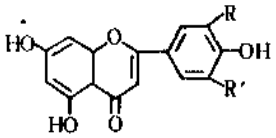
（7）



（8）、（9）



（10）

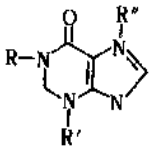


（11）、（12）、（13）

图2　茶中的酸性物质

1.2.　嘌呤碱类

茶中的生物碱，主要是嘌呤碱，其中含量最多的是咖啡碱。其它嘌呤碱类，如可可碱、茶叶碱的含量就少得多。咖啡碱能兴奋神经中枢，可以消除疲倦，对保健有多种作用[2]。咖啡碱能和酚性物形成络合物，是鉴定红茶优良品质的标志。茶中嘌呤碱的结构如图3所示，（14）咖啡碱（caffein），R=R′=R″=CH_3（15）可可碱（theobromin），R=H　R′=R″=CH_3；（16）茶叶碱（theophyllin），R=R′=CH_3　R″=H。



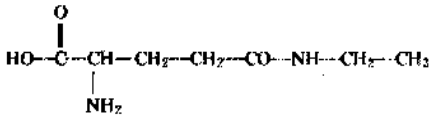
（14）、（15）、（16）

图3　茶中主要嘌呤碱

1.3.　氨基酸类和蛋白质

茶中发现的蛋白质，有谷蛋白、白蛋白、球蛋白、精蛋白。蛋白质在茶中的总含量较高。蛋白质的含量是茶的持嫩度的标志，也是茶叶品质的标志。

茶中发现的氨基酸，一般也都在其它植物中经常发现。茶中特有而且含量较高的游离氨基酸是茶氨酸，是*N*-乙基-γ-L-谷氨酰胺。其含量约为1～2%（干量），占茶中氨基酸的40%以上。茶氨酸的含量与茶的品质呈正相关，是茶叶品质的标志。茶氨酸的结构式如（17）所示。

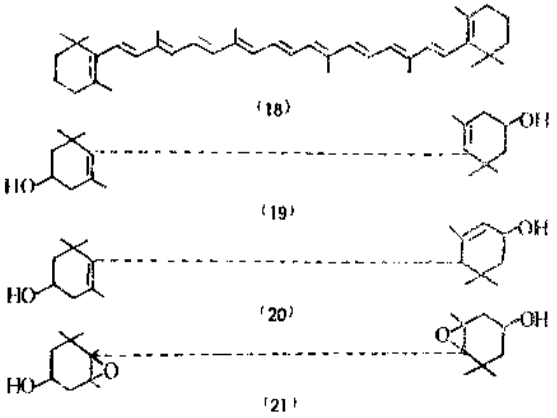


（17）

茶氨酸（theanine）

1.4.　脂溶色素

茶中的脂溶色素，最重要的有类胡萝卜素和叶绿素。类胡萝卜素在茶叶嫩梢中的含量只有0.03～0.06%（干量），它是某些香气成分，如芳樟醇、紫萝酮、二氢海葵内酯、茶螺烯酮等形成的先质。它和成品茶的色泽、香气关系密切，是决定茶叶品质重要成分之一。存于茶中的类胡萝卜素，主要有β-胡萝卜素、黄体素、玉米黄素、堇黄素等。其结构式如图4所示，（18）β-胡萝卜素（β-arotene）；（19）玉米黄素（zeaxanthine）；（20）黄体素（lutein）；（21）堇黄素（violaxanthine）。



（18）

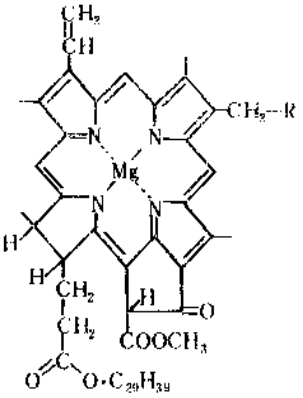
（19）

（20）

（21）

图4　茶中主要类胡萝卜素化合物

叶绿素是植物叶片中普遍存在的成分，叶绿素a和叶绿素b在茶中都有存在。a与b之比为1∶2.5左右。叶绿素对绿茶色泽有重要影响。其结构式如图5所示，（22）叶绿素a（chlorophyll a），R=CH_3；（23）叶绿素b



（22），（23）

图5　叶绿素a和b

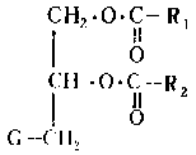
(chlorophyll b)，R=CHO。

1.5. 挥发性物质

茶中的挥发性物质含量虽少，但种类繁多，曾经在制成的茶中检出约300余种，是茶的香气成分。鲜叶中以醇、醛、酸等化合物为主，不过60余种。绿茶中约计100种以上。红茶中约有200多种。对茶的品质有重大影响[4]。

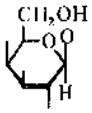
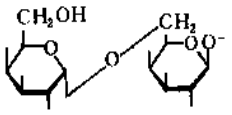
1.6. 类脂化合物

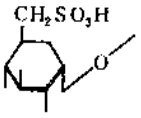
茶中的类脂化合物，主要有三酰基甘油、糖基酰基甘油、磷脂类。构成类脂的脂肪酸以16碳、18碳脂肪酸为主，不饱和脂肪酸占优势。18碳不饱和脂肪酸是形成茶中6碳醛芳香物质的先质。糖基酰基甘油类中，已经发现的有半乳糖基二酰基甘油、二半乳糖基二酰基甘油、磺酸鸡纳糖基二酰基甘油，它们的结构式如图6所示。



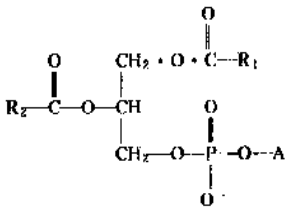
(24)，(25)，(26)

图6 糖基酰基甘油结构式

(24) 半乳糖基二酰基甘油 (galactolipid)，R_1、R_2 为酰基，G =  ；(25) 二半乳糖基二酰基甘油 (digalactolipid)，R_1、R_2 为酰基，G =  ；

(26) 磺酸鸡纳糖二酰基甘油 (6-sulpho-6-deoxy-α-glucolipid)，R_1、R_2 为酰基，G =  。

这些类脂化合物集中在茶的叶绿体中，随着叶子老化含量有所增长。茶中的磷脂类主要有脑磷脂和卵磷脂，茶树新梢中的脑磷脂含量为2.16μmol/g (鲜量)，卵磷脂为4.68μmol/g (鲜量)。其结构式如图7所示，(27) 脑磷脂 (cephaline)，R_1、R_2 为酰基 $A=CH_2—CH_2—N^+H_2$；(28) 卵磷脂 (lecithine)，R_1、R_2 为酰基 $A=CH_2—CH_2—\overset{+}{N}(CH_3)_3$ (OH)。



(27)，(28)

图7 茶中磷脂的结构式

1.7. 酶 类

所有涉及植物生长代谢叶片中存在的酶，一般都存在茶树叶片中。制茶中特别受人注意的酶是多酚氧化酶 (儿茶素：O_2 氧化还原酶 E.C.1.10.3.1)，它是儿茶素在氧化过程中起催化作用的酶。醇脱氢酶 (醇：NAD^+ 氧化还原酶，$NADH+H^+$，E.C.1.1.1.1) 和亮氨酸氨基移换酶 (亮氨酸：α-酮戊二酸氨基移换酶，E.C.2.6.1.2)，在茶的香气形成方面起重要作用。

1.8. 维生素类

茶中有多种维生素，这些维生素在茶中的含量，与一般蔬、果、食品相比，大体都属前列。不同茶类中维生素含量也有差异，通常绿茶中维生素C含量高于红茶。

1.9. 矿物质元素

茶中矿物质元素种类繁多，其中不少元素对人体有特殊的保健效能。维持体液的生理平衡，维持正常的渗透压，建立溶解所需的条件，建立缓冲系统，使机体具有刺激性和反应性，都有赖于矿物质元素所形成的无机盐的作用。矿物质元素对酶的强化和抑制、有调控机体的代谢作用。同时，这些元素还参与机体“硬组织”的建造。茶中含氟较多，1000g茶中含氟约10～15mg，对牙齿的保健是有显著特效的。茶中主要矿物质元素的含量如表2所示[4]。

表2 茶中矿物质元素的含量，% (干量)

成分	含量	成分	含量	成分	含量
N	3.5～5.3	MnO	0.05～0.3	Mo	0.0004～0.0007
P_2O_5	0.4～0.9	Fe_2O_3	0.01～0.03	B	0.0008～0.0010
K_2O	1.5～2.5	SO_4^{2-}	0.06～1.2	Ni	0.00003～0.0003
CaO	0.2～0.8	Al	0.02～0.15	Cr	0.0002～0.0003
MgO	0.2～0.5	F	0.002～0.025	Pb	0.0006～0.0007
Na	0.05～0.2	Zn	0.002～0.0065	Cd	0.00015～0.0002
Cl	0.2～0.6	Cu	0.0015～0.0030		

矿物质成分含量，绝大部分在检验分析过程中构成灰分。灰分是商品检验的重要项目，水不溶灰分多，是茶叶老化的标志，也是级别低的标志。灰分总量过多，说明茶有掺杂、粉饰、着色、污染，应予禁止出售，属不合格商品。

2. 茶的原料和制造

茶的原料是茶树的嫩梢芽叶。茶树生长良好的地区为热带及亚热带。要求年降水量在1500mm以上，排灌良好，土壤带酸性，pH在6.5以下。现在所种的茶树分属三个变种。即中国变种(*c. Sinensis* var. *sinensis*)、阿萨姆变种(*c. Sinensis* var. *assamica*)、柬埔寨变种(*c. Sinensis* var. *cambodiensis*)。中国变种具有较强的抗逆性。制出的茶品质优良，特具芳香，能适应较高海拔和纬度地区中栽培。

2.1. 茶树的品种

中国茶树的品种，是世界上最丰富的，它为中国茶业发展提供了重要的物质条件。兹将中国茶的主要品种列于表3[5]。

表3 中国茶树主要品种及其特性

品种名称	树型	叶型	芽期	抗逆性	适制性
1. 云南勐库大叶茶	乔木	大叶	早	弱	红茶
2. 云南凤庆大叶茶	乔木	大叶	迟	较强	红茶
3. 云南勐海大叶茶	乔木	大叶	早	弱	红茶
4. 崇庆枇杷茶	乔木	大叶	早	弱	红茶
5. 湄潭苦茶	灌木	中叶	中	强	红茶
6. 凤凰水仙	乔木	大叶	早	较强	乌龙
7. 乐昌白毛茶	乔木	大叶	中	较强	红、白茶
8. 凌乐白毛茶	乔木	大叶		弱	红、白茶
9. 鸠坑大叶种	灌木	大叶	中	强	绿茶
10. 祁门群体	灌木	中叶	中	强	红、绿茶
11. 江华苦茶	半乔木	大叶	中	略强	红茶
12. 陕西紫阳种	灌木	中叶	早	强	绿茶
13. 福鼎大白茶	半乔木	中叶	早	弱	红、绿、白茶
14. 政和大白茶	半乔木	大叶	迟	强	红、白茶
15. 武夷水仙	半乔木	大叶	迟	较强	乌龙、红茶
16. 铁观音	灌木	中叶	中	弱	乌龙茶
17. 毛蟹	灌木	中叶	中	较强	乌龙茶
18. 梅占	半乔木	大叶	中	较弱	乌龙、红、绿
19. 黄棪	灌木	中叶	早	较强	乌龙、红、绿茶
20. 佛手	灌木	大叶	中	较强	乌龙、红、绿
21. 上梅州种	灌木	大叶	早	弱	绿茶
22. 水古茶	灌木	中叶	中	特强	绿茶
23. 香菇寨白毫	半乔木	大叶	早	强	绿茶
24. 青心大有	灌木	中叶	中	较弱	乌龙、绿茶
25. 福鼎大毫茶	半乔木	大叶	早	较弱	红、绿、白茶
26. 龙井48号	灌木	中叶	早	强	龙井、绿茶
27. 碧云	半乔木	中叶	早	强	绿茶
28. 迎霜	乔木	中叶	早	弱	红、绿茶
29. 劲峰	半乔木	中叶	早	较强	红、绿茶
30. 翠峰	半乔木	中叶	中	强	绿茶
31. 浙农12号	半乔木	中叶	中	较强	红、绿茶
32. 浙农21号	半乔木	中叶	中	较强	红、绿茶
33. 浙农25号	半乔木	大叶	中	较强	红茶
34. 福云6号	半乔木	大叶	中	强	红、绿茶
35. 福云7号	半乔木	大叶	早	尚强	红、绿茶
36. 福云8号	半乔木	大叶	早	较弱	红、绿茶
37. 福云10号	半乔木	大叶	早	较强	红、绿茶
38. 福云23号	半乔木	大叶	早	尚强	红、绿茶
39. 湘波绿	灌木	大叶	中	较弱	红茶
40. 槠叶齐	灌木	中叶	中	强	红茶
41. 东湖早	灌木	中叶	早	强	绿茶
42. 安徽1号	灌木	大叶	中	强	红、绿茶
43. 安徽3号	灌木	中叶	早	强	红、绿茶
44. 安徽7号	灌木	中叶	中	强	绿茶
45. 黔湄419	半乔木	大叶	迟	强	红茶
46. 黔湄502	小乔木	大叶	中	强	红茶
47. 黔湄601	半乔木	大叶	中	尚强	红、绿茶
48. 英红1号	乔木	大叶	早	弱	红茶
49. 宁州2号	灌木	中叶	中	较弱	红、绿茶
50. 蜀永1号	半乔木	中叶	中	强	红茶
51. 云抗14	乔木	大叶	中	强	红茶
52. 大叶乌龙	灌木	中叶	中	强	绿茶

2.2. 茶树的栽培与管理

茶树的栽培与管理，首先考虑的是繁殖方法，过去主要用有性繁殖和无性繁殖。50年代以后，中国大力推广短穗扦插，对近年来中国茶业的发展，起到重要作用。80年代后茶树的组织培养在中国取得进展。成功地从子叶或花药的愈伤组织培养成茶的植株。这对优良品种的大量迅速繁殖、新品种的选育有着非常重要的意义。

实行精耕细作综合农业技术措施是获得优质茶原料的先决条件。选用良种，合理密植，精心培育管理，是茶树提早投产的关键。目前中国茶园密度，南方每公顷可达15万株，长江流域可达10万株，贵州、浙江、四川等地采取苗圃式的宽畦多行条列式布置，把密度提高到20～45万株，取得成园快、投产早、产量高的效益。

茶园管理措施，首先是土壤深耕，改善土壤生物物理化学性，增厚熟土层，提高土壤肥力。进行土壤铺草覆盖，防止土壤冲刷，抑制杂草生长，保持土壤水分，稳定土壤温度，增加土壤腐殖质。

其次是针对茶树发育周期，因时制宜施用肥料，满足生长季节茶芽生育的需要，特别是采摘嫩梢芽叶的需

要。要求三大肥料要素，氮、磷、钾，配比适当，大量和微量营养元素供应不缺，有机和无机肥配合合理。

进行合理灌溉，弥补旱季缺水，达到茶树水分生理指标，满足茶树对土壤和空气湿度的要求。中国目前除采用传统的自流灌溉外，还因地制宜地进行喷灌、滴灌、雾灌。

修剪刺激调控茶树分枝，促进枝壮叶茂，延长经济年龄，创造理想采摘树型。修剪在协调顶端和侧枝的生长、地上部和地下部的发育平衡；在调节发枝部位，促进营养生长并抑制生殖生长，提高茶树的经济产量上起重要作用。幼年茶树的定型，衰老茶树的更新复壮，修剪台刈更是重要工作。

茶树病虫害防治，除用无毒低残留农药消灭病源生物和害虫，并选用抗逆性强的茶树品种外，还须注意茶园生物优化群落的培育和形成，改善有益生物种群的营养、发育、繁殖条件，抑制有害生物种群的增长。

芽叶的采摘要因地、因时、因树制宜。栽培措施必须与采摘相适应；采摘要符合制品要求。高级茶细嫩采（芽、1芽1叶、1芽2叶初展新梢），大宗茶适中采（1芽2叶为主，兼采1芽3叶和幼嫩对夹1、2叶），紧压茶成熟采（1芽4、5叶，对夹3、4叶），乌龙茶类“开面采”（新梢长至3～5叶，顶叶60%开面时2～4叶梢）。还要根据树龄、长势灵活掌握。幼树以养为主，少采；壮树按标准采；衰老树实行轻采。

2.3. 制茶与茶类

中国茶的种类，在世界上是最丰富多采的。大体可分为红茶、绿茶、黄茶、乌龙茶、白茶、黑茶。红茶、绿茶主要以散茶出售，黄茶、白茶、乌龙茶以散茶出售，黑茶以紧压茶出售。这些茶类的制造工序不同，见表4。

表4　不同茶类制造工序简表

鲜叶→萎凋→揉捻（切）→发酵→干燥→红茶
鲜叶→杀青→揉捻→干燥→绿茶
鲜叶→杀青→揉捻→初烘→闷黄→干燥→黄茶
鲜叶→晒青→晾青→做青→炒青→揉捻→干燥→乌龙茶
鲜叶→萎凋→干燥→白茶
鲜叶→杀青→初揉→渥堆→复揉→干燥→黑茶

从表4可以看出各种茶类不同特质的形成，除原料的因素外，主要是由制茶方式方法决定的。红茶、白茶都以萎凋失水过程开始，乌龙茶则以晒青、晾青开始，启动茶叶内源酶的发酵进程。

红茶萎凋后进行揉捻，以促进红茶要求限度内的高度发酵，并通过发酵工序，完成红茶发酵生化转化反应，最后进行干燥抑制酶的活性并塑造红茶特有的色香味品质风格。

白茶通过萎凋浅度发酵后，不揉捻，就在干燥中抑制内源酶的发酵作用，保持芽叶不红变，并形成白茶的品质特性。

乌龙茶晒青晾青之后，继以做青，以叶片碰撞取代揉捻，促进适度发酵，以后经过炒青杀抑内源酶活性制止继续发酵，最后干燥以完成乌龙茶特有品格风味的形成。

绿茶、黄茶、黑茶都以杀青开始，抑制茶中内源酶的活性以制止其发酵作用。绿茶在杀青之后，立即进行揉捻造型，继以干燥保证微生物外源酶不起作用，自始至终都以抑制发酵作用为目的，形成绿茶的色香味特色。

黄茶杀青之后，继以揉捻、烘焙、闷黄，是发挥微生物外源酶的轻度发酵，最后干燥以抑制发酵的继续进行，并形成黄茶的品质特性。

黑茶杀青之后，继以初揉沤堆，发挥微生物外源酶的深度发酵，复揉、干燥是塑造黑茶品质特性和抑制发酵的继续进行。

2.4. 茶叶发酵的生化机制[6]

茶的发酵生化机制，是由鲜叶生物氧化正常平衡的失控开始的。鲜叶活体生物氧化的正常进行，可概括为两个生化反应的周而复始，如式（Ⅰ）和式（Ⅱ）所示。

$$C_6H_{12}O_6+6H_2O+12R \xrightarrow{酶} 6CO_2+12RH_2 \qquad (Ⅰ)$$

$$12RH_2+6O_2 \xrightarrow{酶} 12R+12H_2O \qquad (Ⅱ)$$

当氧化基质（如$C_6H_{12}O_6$）在水分缺乏或氧化型中间递氢体R生成过多时，R就不能形成还原型递氢体RH_2，R就会沿式（Ⅱ）聚合成有色物质R_n，或与其它物质合成RX，以降低其氧化电位。

$$nR \longrightarrow R_n \quad 或 \quad R+X=RX \qquad (Ⅲ)$$

同时，还会促进一系列其它物质的氧化分解，如式（Ⅳ）所示。

$$R+HAA'H \longrightarrow RH_2+A+A' \qquad (Ⅳ)$$

在这样正常生物氧化平衡失控的情况下，氧化基质也会产生酵解反应，形成一系列的挥发性物质，如式（Ⅴ）所示。

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{酵解} 挥发性物质 \qquad (Ⅴ)$$

这就是茶发酵生化机制的概括说明，反应（Ⅲ）、（Ⅳ）、（Ⅴ）是发酵过程中经常遇到的变化。茶叶中酚性物，主要的是儿茶素，也就是上述的还原性递氢体RH_2，而儿茶素所氧化形成的邻醌，也就是上述的氧化型递氢体R，由还原型递氢体儿茶素氧化而成氧化型邻醌的反应式

（Ⅱ）。儿茶素在发酵过程的氧化聚合沿反应式（Ⅲ）进行，形成各种茶黄素，见图8。(29) 茶黄素 (theaflavin)，其中 X=X′=H，(30) 茶黄素没食子酸酯 A (theaflavin gallate A)，其中 X=没食子酰基，X′=H，(31) 茶黄素没食子酸酯 B (theaflavin gallate B)，其中 X=H，X′=没食子酰基，(32) 茶黄素二没食子酸酯 (theaflavin digallate)，其中 X=X′=没食子酰基，(33) 双黄烷醇 A (bisflavanol A)，其中 X=X′=没食子酰基，(34) 双黄烷醇 B (bisflavanol B)，其中 X=没食子酰基 X′=H，(35) 双黄烷醇 C (bisflavanol C)，其中 X=X′=H，(36) 表茶黄素酸 (epitheaflavic acid)，其中 X=H，(37) 表茶黄素酸-3′-没食子酸酯 (epitheaflavic acid-3′-gallate)，其中 X=没食子酰基。

儿茶素的高聚化合物，是茶红素类物质 (thearubigins)，它是一类差异极大的异源性高聚物。其中除儿茶素氧化物是聚合的基础物质外，还含有糖类、氨基酸类、蛋白质类。还发现花青素和没食子酸参加茶红素分子的构成。部分的茶红素得到分离，其分子量在700～40，000之间。目前这些高聚化合物，只能用适当溶剂和透析进行分离研究。

茶中氧化型酚性物（如邻醌等）不能及时还原后，按式（Ⅳ）进行氧化分解生成一系列发酵产物。例如茶中

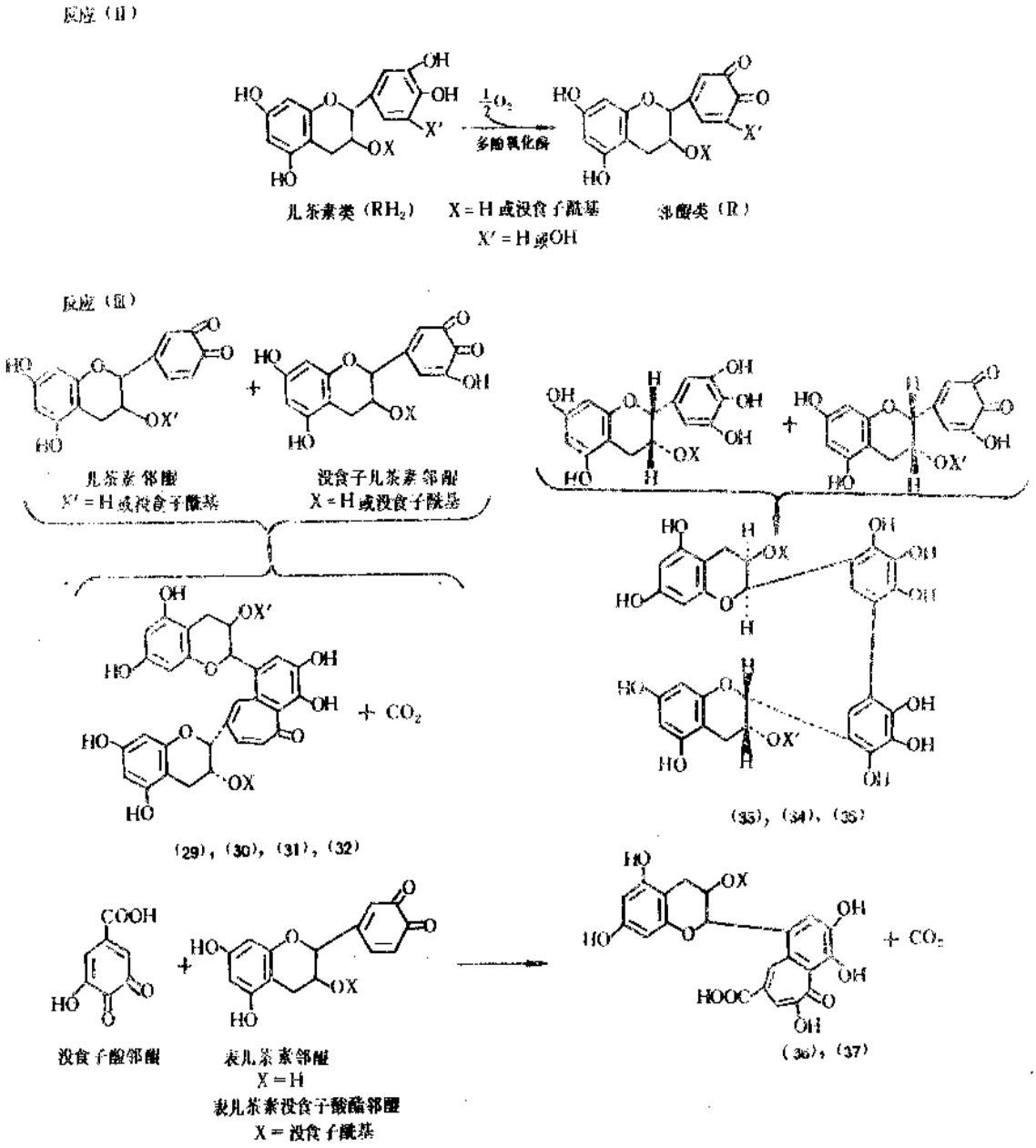


图8　酚性物质在发酵过程中的氧化聚合

的类脂物质水解后生成高级脂肪酸，经β-氧化形成低级脂肪酸；氨基酸脱氨形成醛类；胡萝卜素分解生成多种较小分子物质，都是按式（Ⅳ）进行。这些物质绝大部分是挥发性物质，是茶叶的香气成分。其具体过程如图9。(38) β-紫罗酮（β-Ionone），(39)3-甲基己二烯〔2,4〕醇〔3-methylhexadien (2,4)-ol〕，(40) 3-甲基己二烯〔2,4〕醛〔3-methylhexadien (2,4)-al〕(41) 二氢海菱内酯（dihydroactinidiolide），(42) 顺茶螺烯酮（cis-theaspirone），其中 X=CH_3，X′=H，(43) 反茶螺烯酮（trans-theaspirone），其中 X=H，X′=CH_3。

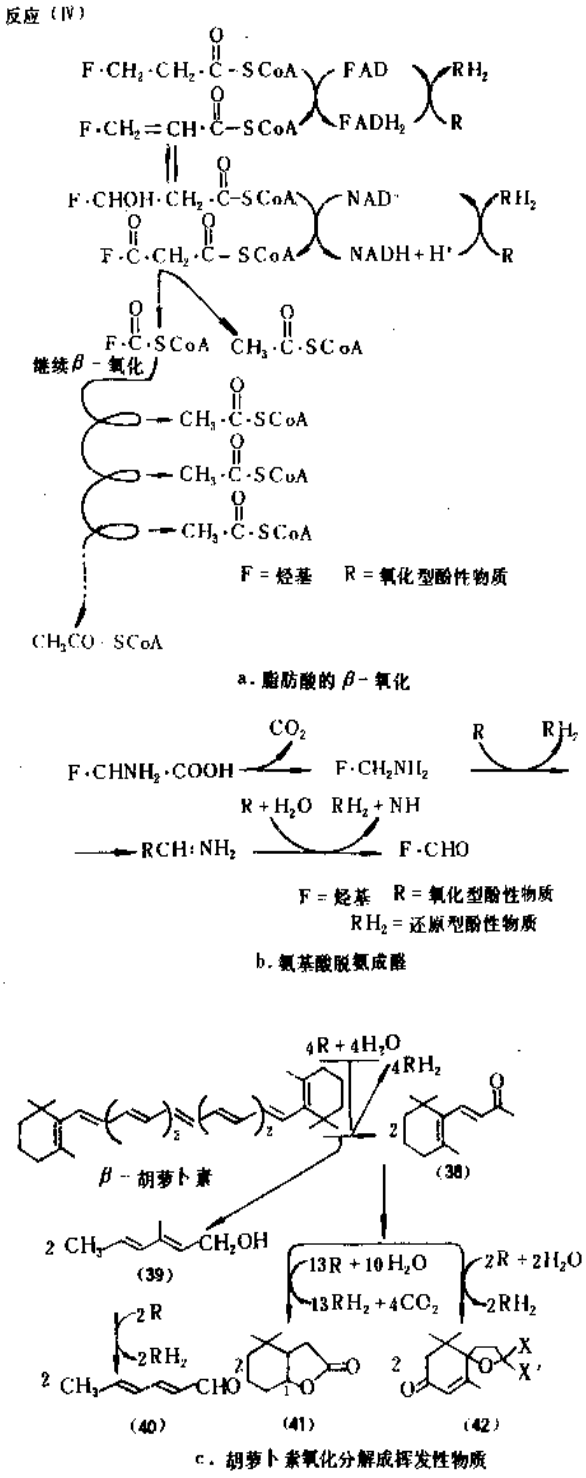


图9　茶发酵过程氧化、分解所形成的挥发性物质（香气成分）

此外，鲜叶由活体正常生物氧化转入发酵后，在酚性物氧化聚合的同时，由于式（Ⅰ）的平衡失控，氧化基质就会沿式（Ⅴ）的途径，通过糖酵解酶系统的作用，生成系列挥发性物质，是构成茶的香气成分。见图10。

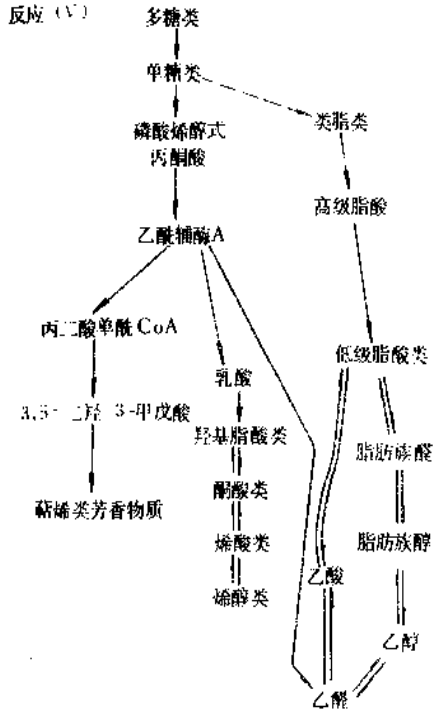


图10　茶发酵过程中挥发性物质（香气成分）的形成

2.5. 红茶制造

红茶主要有工夫红茶和红碎茶两种。工夫红茶一般采用1芽2～3叶为原料。首先进行萎凋。萎凋过程是发酵的启动阶段，糖酵解酶系统活性逐步加强，酵解生成多系列的挥发性香气成分见式（Ⅴ）。R 开始聚合成 R_n 按图8形成茶黄素类物质见式（Ⅱ），类脂物质、氨基酸类和胡萝卜素类沿式（Ⅳ）途径形成初步氧化分解产物如图9。

萎凋有室内自然萎凋、日光萎凋和加温萎凋等方法。近年来多用萎凋槽或萎凋机加温萎凋。温度控制在35℃左右。萎凋全程一般约5～10 h。每隔20～30 min 翻拌一次。

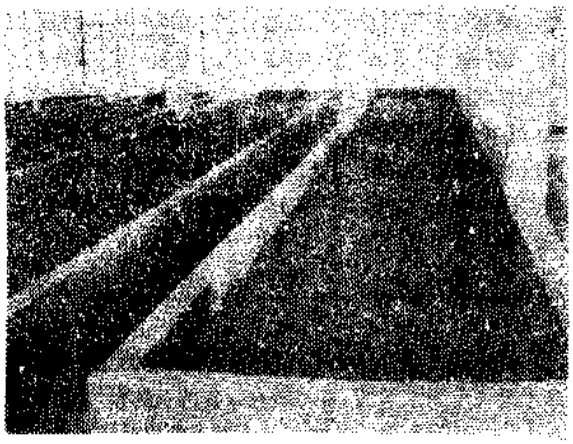
萎凋以后，继以揉捻将叶搓卷成条，揉出液汁，儿茶素等酚性物与外界空气接触频率加大，促进了生物氧化，加速了氧化型递氢体按式（Ⅱ）途径大量形成，促进儿茶素等的氧化产物按式（Ⅲ）、（Ⅳ）、（Ⅴ）途径聚合形成茶黄素和茶红素类有色物质，并塑造特有的香气

和滋味。细嫩叶揉捻一次，较粗老叶须增为数次。

揉捻后进行解块筛分，送入发酵室进行发酵。按老嫩粗细分别装入盒内，上架。发酵叶温常保持在30℃，要求气温控制在24～26℃。要求嫩叶变成桔黄色，老叶变成紫铜色，叶脉、梗都泛红；鲜叶的青草气味消失，呈熟苹果香。

烘干是最后工序。其目的是排除制品内含水分，便于贮藏运输；利用高温制止酶促反应，稳定生化反应所形成的红茶风格。同时，在干燥过程中，水分的蒸发和热的影响，还有改善茶叶香气组分的作用。烘干，过去使用烘笼，今则改用机器，常用的有自动烘干机和手拉百页式烘干机。先进行毛火操作，温度控制在100～110℃，烘15～16 min，经过1～2 h的摊放，再行足火操作，温度为80～90℃，约15～20 min，烘至足干。

红碎茶制造，其设备见图11（CTC红茶加工工艺）。萎凋都在萎凋槽进行，温度一般控制在32～39℃，萎凋结束，掌握水分在58～62%之间。萎凋以后，继以揉切，既要使叶成条，又要把叶切细，细胞破损率达99%以上，达到细碎茶颗粒紧结，汁液充分榨出，促进生物氧化，强化发酵作用。



a

b

c

d

图11　红碎茶制造机械

a—萎凋槽；b—揉切；c—发酵；d—烘干

揉切传统用盘式揉切机，目前已为切丝机、CTC机、绞碎机三种揉切机所代替，此外还有其它机种。切丝机现在采用的是Legg cutter，主要切成条状；CTC机具有碾碎、撕裂和转紧三种功能；绞碎机现在采用的是McTear Rotorvane。各种机型组合使用，现有O/R、O/CTC、O/L、R/CTC、R/L、CTC/CRT各种组合❶。

揉切完毕，进行发酵，发酵室温控制在20～24℃，相对湿度95%以上。发酵时间春茶为150～180 min，夏茶40～50 min，秋茶70～90 min。

烘干使用烘干机，第一次为毛火，温度为105～110℃，烘至八成干；第二次为足火，温度为80～90℃，足干红茶残留水分量为4～6%。

❶ O—传统揉机；R＝Rotorvane；L＝Legg-cutter；CTC＝CTC机；CRT＝茶叶连续揉捻机。

2.6. 绿茶制造

2.6.1. 绿茶制造步骤

中国名茶绝大多数都是绿茶。在国内外负有盛名的，不下30余种。它们的制造工艺和过程也因种类不同而有差异。但归纳起来，各种有名绿茶和一般绿茶都有杀青、揉捻和干燥过程。

杀青的目的是抑制酚性物质的酶促氧化，生成有色物质，使芽叶变红。其加热方法，可用沸水（泡青）、蒸汽（蒸青）、干炒（炒青）。泡青只用于粗老叶，目前用的很少。蒸青是中国古代的传统方法，现在国内用的不多，日本的煎茶、玉露、玉丝、碾茶都用蒸青方法。中国绿茶普遍用炒青方法。

揉捻的目的是卷紧条索，同时使条索软化，便于炒干造型。绿茶形状丰富多采，针形的如雨花茶、松针；条形的如长炒青、毛峰、条茶；片形的如瓜片；尖形的如猴魁；圆形的有圆炒青、熚白、火青；扁形的有龙井、旗枪、大方；螺形的如碧螺春。

杀青之后，继以揉捻，揉捻是适度破损细胞，既便于茶汁泡出，又要耐泡。干燥的目的，是继续蒸发水分，以利保藏运输，并使香气有所发展。一般与揉捻结合进行，进一步卷紧条索，塑造绿茶形色和风格。干燥的方法，有阳光干燥（晒青）、烘干（烘青）、炒干（炒青）。晒青方法较为原始，现已少见。烘青如烘青条茶、猴魁、毛峰等。炒青如釜炒青、长炒青、圆炒青、熚白、火青、龙井、旗枪、大方、碧螺春、雨花茶、松针等。

绿茶制造的具体工序，因绿茶种类的不同而有差异。例如屯绿是出口炒青绿茶、杀青用炒的办法。所用机器有锅式杀青机、滚筒杀青机或槽式杀青机。中国普遍采用的是锅式杀青机，锅温控制在280～320℃，整个杀青时间为8～10 min。揉捻一般用中、小型揉捻机。细嫩叶用冷揉，时间20～30 min，粗老叶用热揉，时间为40～45 min。干燥一般分2～3次进行。即炒二青、炒三青和熚锅。机具有锅式炒干机和滚筒式炒干机。炒二青温度控制在150～180℃左右，滚炒时间10～12 min。炒三青一般都用锅炒，开始为110～120℃，逐渐降温，约炒40 min左右，炒至八成干。熚锅，用锅炒或用滚炒。温度为90～100℃，约炒30～40 min。达到足干为止。

又如龙井、鲜叶为1芽1～2叶，在平锅中炒制而成。其工序为青锅、簸拣、回潮、分筛、熚锅等。青锅起杀青作用，为做型打基础。锅温80～100℃，逐渐降到50～60℃，炒时手法有抖、抹、搭三种。抖是散发水分，抹是理条，搭是塑造龙井扁形的动作。青锅出叶后，经过簸拣，除去杂质，摊凉回潮，经40～60 min，分筛三档，分别熚锅。低级龙井一般用杀青机进行熚锅，以后再进行揉捻，经20 min，再进行炒二青，最后进行熚锅。

2.6.2. 绿茶制造的化学变化

绿茶制造的特点，抑制氧化不经过发酵，绿茶制造过程中的物质变化，与发酵茶迥然不同，其主要变化，首先是酶的杀灭，如过氧化氢酶、过氧化物酶、抗坏血酸氧化酶、多酚氧化酶等，在65℃时活性已明显下降。因此，高温杀青，就可以抑制儿茶素等酚性物的氧化聚合保持绿茶的清汤绿叶。通过杀青，水分丧失，多糖降解加剧，蛋白质水解加强，可溶性糖（特别是单糖）、杂脂、氨基酸的含量都会增加。绿茶制造过程中成分的增减见表5[7]。

表5 茶鲜叶制成绿茶化学组成差异，%（干量）

化学成分＼样品	鲜叶	绿毛茶	差距 以绿茶干量为100	差距 以鲜叶干量为100
水浸出物	46.20	45.11	−1.09	−2.26
酚性物质	19.63	18.76	−0.87	−4.44
蛋白质	20.85	20.75	−0.07	−0.40
咖啡碱	2.87	2.81	−0.06	−2.01
粗纤维	8.59	3.51	−0.08	−0.83
总灰分	5.48	5.98	+0.50	+0.98
水溶性灰分	3.23	2.92	−0.31	−10.2
叶绿素	1.09	0.66	−0.33	−34.5
挥发性物质	0.03～0.05	0.02	−0.02	−50.0
可溶性糖	2.228	3.360	+1.132	+34.5
可溶性果胶	1.764	2.29	+0.53	+30.2
氨基酸	0.151	0.162	+0.011	+7.2
茶氨酸	0.673	1.250	+0.517	+85.7
儿茶素	13.51	10.87	−2.64	−19.55

绿茶制造成分变化中，特别值得注意的是叶绿素由水不溶性变为水溶性，从而增进绿茶特有的碧绿汤色。叶绿素的变化，主要为叶绿素的水解，其反应如式（Ⅵ）。

$$\text{叶绿素} \xrightarrow[\triangle]{} \text{叶绿酸} + \underset{\text{植醇 (phytol)}}{C_{20}H_{39}OH} + CH_3OH \qquad (Ⅵ)$$

在pH降低的情况下，或在叶绿素酶的作用下，可发生一系列复杂变化，其生成物见图12。（43）脱镁叶绿素-a（pheophytin-a），（44）脱镁叶绿酸甲酯-a（pheophorbide-a），（45）叶绿酸甲酯乙酯（ethylchlorophyllide），（46）叶绿酸（chloropyllin）。

叶绿素，从结构来看，含有两个部分，即卟啉基和植基。植基部分是亲脂性基团、叶绿酸等化合物，都是脱植基的化合物，都可溶于水。

挥发性物质的变化，更值得注意。鲜茶叶中挥发性物质，仅有60余种，但制成绿茶后，就增长到100多种，其变化情况见表6。

表 6　绿茶制造过程中挥发性物质的增长情况

挥发性物质种类	碳氢化合物	醇类	醛类	内酯	酯类	酮类	酚类衍生物	酸类	杂氧化合物	硫化物	含氮化合物	吡嗪	总计
鲜叶挥发性物质种类数	0	18	8	0	3	2	4	10	0	0	1	0	46
绿茶挥发性物质种类数	11	29	6	2	5	10	7	9	2	2	6	17	106
绿茶对鲜叶的增长率，%	+∞	+61.1	−25.0	+66.6	+400	+∞	+75.0	−10.0	+∞	+∞	+500	+∞	130.4

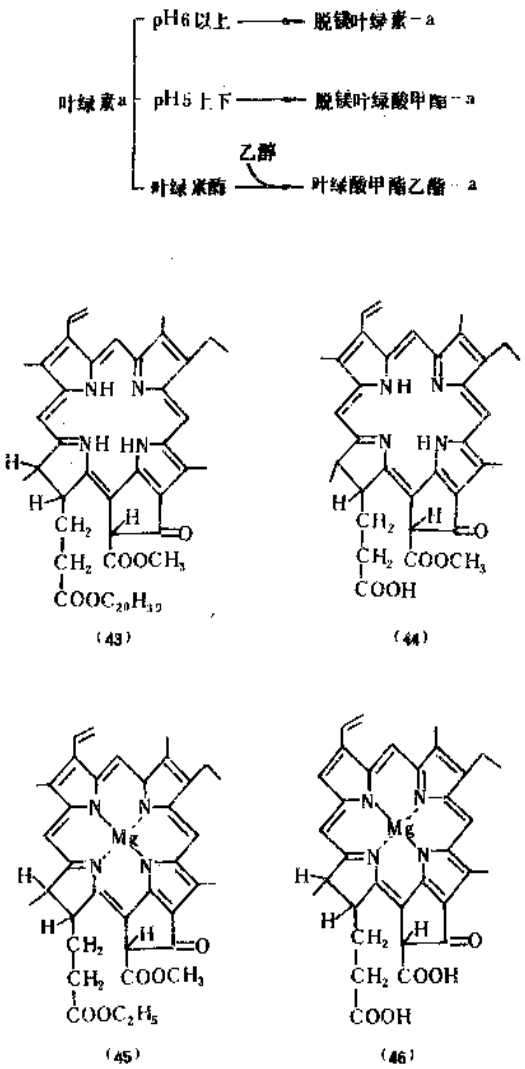


图 12　叶绿素的分解产物

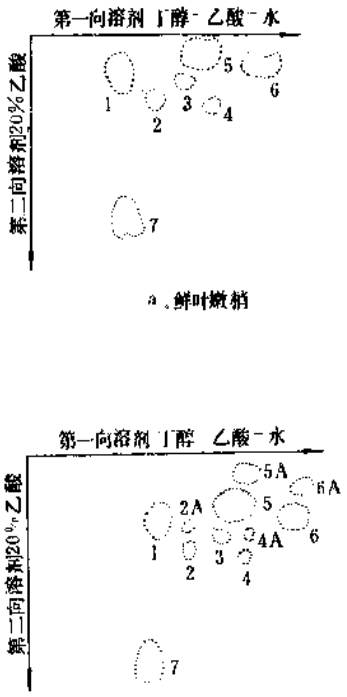


图 13　绿茶制造中鲜叶与绿茶酚性物质纸上层析谱斑点的变异

1—(−)-EGC；2—(+)-GC；2A—(−)-GC；3—(−)-EC；4—(+)-C；4A—(−)-C；5—(−)-EGCG；5A—(−)-GCG；6—(−)-ECG；6A—(−)-CG

绿茶制造过程中，儿茶素等酚性物也有变化。从总量减少来看，虽不如红茶那样大，但从儿茶素的种类看，变化是不能忽视的。绿茶制造中儿茶素的异构化作用是重要的，图 13 中鲜叶嫩梢只有 7 种化合物，而绿茶中就猛增到 11 种，所增加的 (−)-GC、(−)-C、(−)-GCG、(−)-CG 都是由嫩梢中固有的儿茶素经过分子的异构化而形成。

2.7.　其它茶类制造

2.7.1.　黄茶制造

黄茶中产量最多的是皖西黄大茶，著名黄茶有蒙顶黄芽、君山银针等。黄茶的制造，先进行杀青，其作用与绿茶类似。继以初烘、堆积、闷黄，是黄茶特有的关键工序。此时叶绿素有所减少，儿茶素氧化聚合增强，蛋白质、多聚糖水解加剧，氨基酸、单糖、双糖含量增加，pH 值有所降低，发酵和生物氧化轻度进行。其后，用锅炒，分为“生锅”、“二青锅”、“熟锅”并用。“生锅”在 180～200℃高温炒 5 min，达到杀青目的。“二青锅”温

度为150℃，继续杀青并起揉茶作用。炒到茶叶皱缩成条，有粘手感。"熟锅"起紧条作用，锅温120℃，约0.5 h，其间2～3 min翻烘一次。堆积闷黄，一般为5～7d，塑造黄茶色香味。最后复烘，先是拉小火，温度为100℃左右，约0.5 h，烘至九成干，第二次拉老火，发展黄大茶特有焦香。温度提高到130～150℃，烘至足干。

2.7.2. 乌龙茶制造

乌龙茶是半发酵茶，有福建乌龙、广东乌龙和台湾乌龙之分，以武彝岩茶、安溪铁观音、凤凰单枞和台湾冻顶乌龙为最负盛名。岩茶传统制法，有13道工序，即晒青、晾青、做青、炒青、初揉、复炒、复揉、毛火、扇簸、摊晾、拣剔、足火、炖火。

乌龙茶首须萎凋，晒青是日光萎凋，结合晾青进行，采用"两晒两晾"。继以做青，包括摇青和做手，是乌龙茶品质形成的关键工序。做青室须稳定在22～27℃，相对湿度要求80～85%。摇青时，破损叶缘细胞，使芽叶局部发酵，儿茶素氧化聚合，并形成乌龙茶特有的香气和风味。摇青和晾青交替进行，每晾青1 h，进行摇青一次，反复进行7～9次。每次摇转最少10转。最多60转左右，其进行方式为"少一多一少"。从第三次摇青开始，用双手收拢叶子，轻轻拍打，称为做手。做青要求叶面青绿，叶缘及茎、梗碎红，俗称"绿叶红镶边"，青气消失，有悦鼻清香。摇青后进行炒青和揉捻。通常两炒两揉。

炒青是杀灭内源酶的活性，制止发酵继续进行。初炒要求温度达到180～220℃，炒约5～7 min，然后进行热揉，初揉为2～3 min。叶子成条，即可解块复炒。复炒锅温为150～180℃，以闷炒为主，炒至烫手，起锅复揉。

烘焙分毛火和足火，毛火温度为100～120℃，筛去碎末，簸去黄片和轻飘杂质，摊晾（称晾索）过夜。足火要求80～90℃，约1～1.5 h，开始炖火（又称"吃火"），温度降到60℃左右，始烘1 h后，烘笼加盖，炖火时间约为2～4 h。

乌龙茶传统制作的特点，可以看出是分为三个阶段，从晒青到做青是萎凋碰撞，促进茶中内源酶促进适度发酵的阶段；从炒青到复揉是杀青制止发酵，是乌龙茶造形和塑造香型和风味的阶段；最后从毛火、足火到炖火，主要是排除水分，稳定乌龙茶风格，以利保藏、运输和供应市场。

根据这一原理，目前大规模生产，使用的是萎凋槽、摇青机、杀青机、揉捻机、烘干机等，同时，简化了工序。以萎凋代替晒青和晾青，两炒两揉减为一炒一揉，缩短了时间，优化了反应条件，从而更有利于保证产品质量。

2.7.3. 白茶制造

白茶也是半发酵茶，极品有闽东的白毫银针，为了启动内源酶的发酵作用，制作也从萎凋开始。为了控制发酵只局限在轻微程度以内，避免叶片变红；同时形成良好滋味，要求儿茶素浅度氧化聚合，香气成分充分形成，萎凋以后，不进行揉捻、萎凋是塑造白茶品质的关键。晴天将鲜芽薄摊在萎凋帘上，避免重叠，进行晒青，不得翻动，避免芽叶撞碰。一般摊晒一天，可达8～9成干。然后用烘笼在40～45℃以下烘39 min，达到足干。低温高湿天气，一般摊晒只能达6～7成干，须于当天晚上或第二天清晨，在45～50℃下烘至足干。烘焙时，为了防止芽叶灼伤变黄，烘顶上须垫一层白纸。

2.7.4. 黑茶制造

黑茶是压制砖茶的原料茶，色泽明亮忌暗褐，叶底忌红叶。黑茶是后发酵茶，依靠外源酶的作用。为了制止内源酶的作用，黑茶也从杀青开始。继以初揉，破损芽叶细胞，挤出液汁，以便沤堆时微生物的滋生引起发酵。塑造黑茶的特有品质。最后复揉、烘焙，是卷紧条索整形和干燥过程。

杀青用锅炒，锅温需要240～300℃，需时3～7 min，视叶子的老嫩灵活掌握。采取"闷一透一闷"炒法（即加盖一去盖一加盖）。

杀青叶出锅后，即趁热进行初揉。初揉先轻后重，最后松压。轻揉为5 min，重揉为10 min，松压揉为3～5 min。

对一、二级茶初揉后不须解块，平列在清洁的水泥地上或篾垫上，筑堆高26 cm左右，这时叶温为34℃左右，注意保持茶堆温度和湿度，当堆温急激上升时，可适当翻堆调节温度。三四级茶筑堆高约67 cm，沤堆过程一般不需要翻堆。

经过沤堆的茶坯，进行复揉，其目的在于由沤堆而松开的叶子需要再次紧条，并进一步增加茶坯细胞的破损率。先将沤堆茶解块，然后轻揉8～12 min。

沤堆以后，进行烘焙，采用分层逐次上叶一次烘干法。先上一层复揉叶于焙帘上，厚约3～5 cm，经20～30 min，烘至6～7成干，再上第二层，这样连续5～6层。当最后一层达到7～8成干时，降温，再行翻焙，使整批茶叶干燥均匀。烘焙全程时间为3～4 h。

3. 茶的精制和增值再制品

茶的进一步精制，是中国制茶的传统工艺。包括红、绿茶及其它茶的精制，紧压茶的压制，花茶的窨制。袋泡茶、固形茶，则属于现代新兴的茶叶增值再制品。

除此，茶的调制，如腌茶、竹筒茶、擂茶、打油茶、酥油茶、奶茶、甜奶茶等，是中国少数民族家庭饮用的调制茶，绝大部分也属于茶叶的再制品，其中如腌茶是茶的新梢直接腌制，不属于再制品。

近年以来，国际和中国市场上，出现了速溶茶、罐装茶水、茶酒、保健茶以及各色茶制饮料、食品等茶的

增值再制品。

3.1. 红绿茶精制

茶的精制，目的是整饰外形，将参差不齐的毛茶，整饰成形质匀齐的精制茶；划分品级，统一规格标准，拼配成等级茶；淘汰劣异，通过加工，特别是拣剔，清除夹杂物，使制品纯净；提高香气，通过复火再干，既降低茶中水分，又使香气充分发挥；调整品级质量，充分发挥原料的经济价值。茶的精制可分为复火、筛分、轧切、风选、拣剔等作业。

红茶精制后，分成叶茶、碎茶、片茶和末茶等花色。绿茶中眉茶分“珍眉”（条形）和“贡熙”（圆形），前者分六个或七个级，后者分三个或四个级；副产品（下身茶）分“针眉”、“秀眉”、“碎茶”和“内销片、末”等，各分为二个或三个级。在贸易上各花色中品质特优者，分别称为“特珍”、“特贡”、“特针”、“特秀”。品质低于最低级的称为“不列级”或“最低级之二”。绿茶中珠茶分为五个级，条形茶叫雨茶（或“平绿珍眉”）分二个级，下身茶与眉茶同。

红绿茶精制的工艺流程是非常细致的，以中国大宗出口的绿茶（眉茶）工艺为例。

绿茶精制可分为三个工段，毛茶直接加工称为本身茶工段；由加工排出的毛茶头和抖头重复加工，称为圆身茶工段；其后工段排出的筋梗及机电拣头反复加工，称筋梗茶工段。

绿茶精制，一般都有做坯、复火、定级、拣剔、补火、成品等工序，按分路取料，反复进行。做坯主要为切料、毛分、毛剖，复火作用为滚条，定级分为紧门、筛分、风选，拣剔具体用机拣、手拣，以后进行补火车色，成品茶最后都须经过筛分割脚并进行风选，称为清风。

绿茶精制分路取料多级回收，如图14。

3.2. 黑茶制成砖茶

黑茶制成砖茶和其它茶制成砖茶或其它形式的紧压

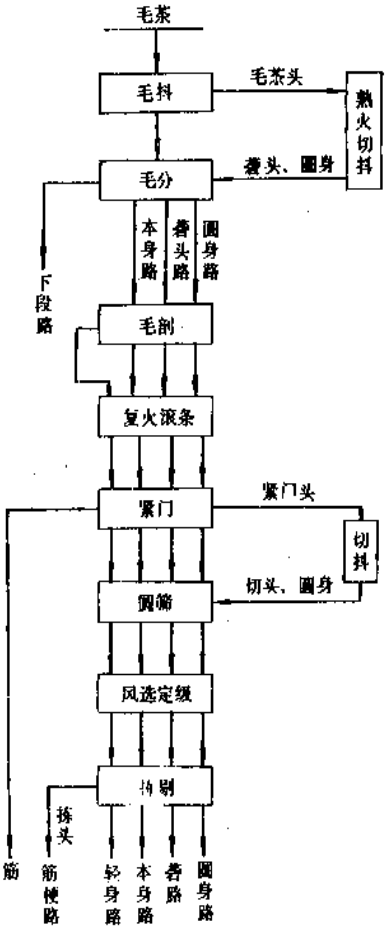


图14　眉茶精制分路取料示意

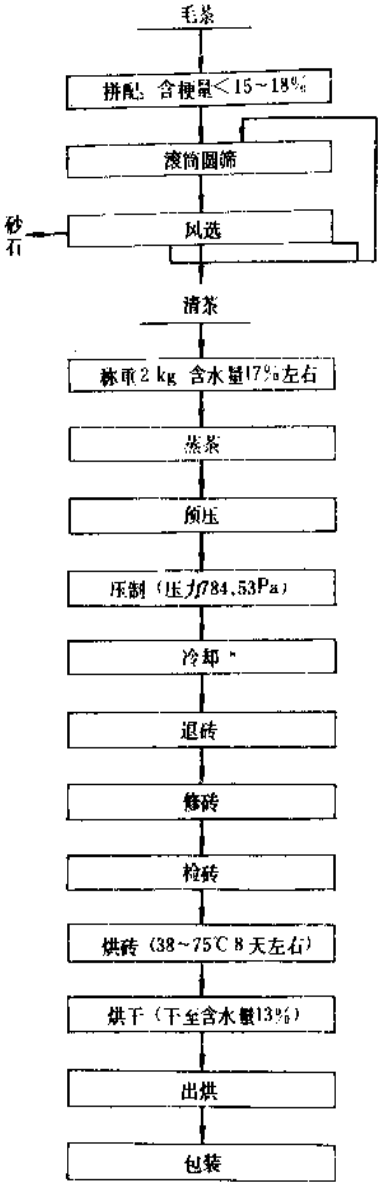


图15　黑砖茶压制流程简图

茶一样，目的是缩小体积，便于运输、贮藏。其基本作业分蒸压和烘焙两个过程。蒸压用蒸汽机装入机中无底蒸模内，蒸汽压为590 kPa(6kgf/cm²)，温度为120℃，经过3～4 s汽蒸后，茶坯变软有粘性。由输送带移动，使茶坯适当散失水分和热量，这时坯温在78℃上下。继即装模压制成砖。冷却定型，一般需要2～2.5 h。定型后，将砖从模中退出，称为退砖。再进行修饰，最后干燥。干燥注意及时，加温先低后高，开始1～3 d，温度为30～40℃，以后逐日上升，但不得过高，以利于微生物滋生为限，最后达到75℃左右。烘干时间，按各种不同砖茶而有差异，一般湖南黑砖为20～22 d。黑砖茶压制的工艺流程见图15。

3.3. 花茶的窨制

通常以烘青毛茶为"茶坯"，窨制用鲜花，以茉莉为最多，其次为白兰、珠兰、柚花和玳玳。窨制方法，首先将茶坯复火，提高茶坯吸收能力。窨制时部分用压花方法。即用花渣进压窨。比例有三七开压窨，有半压半窨。窨花时，先将留萼去梗当天能开的花蕾，及时摊凉，适当保持一定温度，促进花蕾开放；但注意防止温度过高，鲜花"熟死"，以期充分产生香气。待花温接近室温，便可收堆，堆积后温度回升至40℃，再次摊凉，反复进行2～4次，直至80%的鲜花开放为度。鲜花大小不一，须在60%开放时，进行一次筛选，除去花蒂、青蕾和杂质，把大小花分开，分别用于高档茶和低档茶。再摊凉，待花温与坯温近似时，进行拼和。高档茶用箱窨，低档茶用囤窨。如是茉莉花茶，须用白兰打底，茶坯盖顶，使花不露面，减少香气散失。一般经过4 h，窨花堆温逐渐回升至45～50℃左右，须通花散热，把茶坯摊凉，温度下降至35～36℃时，再收堆再窨，如此反复进行，逐次收堆，两次以上，坯温下降，每次降温1～2℃。最后一次通花后5～6 h，坯温又升至40℃左右，即可起花。起花用抖筛机把湿坯和花渣分开。湿坯及时摊凉，花渣用于低级茶的压花。然后湿坯复火、摊凉，2～3 d后，反复二窨、二窨（高级茶）或提花。提花是窨花茶最后工序，其目的是在花香浓度的基础上提高香气鲜灵度，选择较佳的鲜花，进行拼和，操作与窨花拼和基本相同，中途不再通花散热，即行起花。成品花茶含水量最后须控制在9%以下，最后进行匀堆。茉莉花茶窨制见图16。

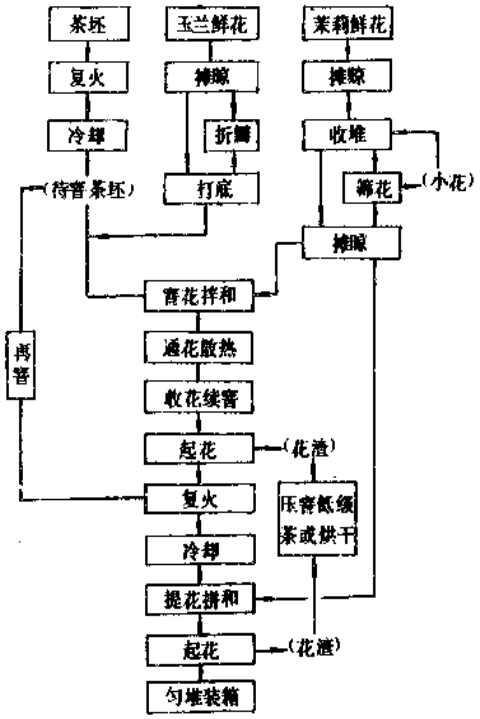


图16 茉莉花茶窨制流程简图

3.4. 袋泡茶的制作

袋泡茶是现代兴起的茶制品。1970年以后，国际市场袋泡茶的发展势头强大。加拿大、荷兰、芬兰、美国、联邦德国等国的销售量都已超过散装茶。法国、捷克斯洛伐克、瑞士也逐步接近散装茶的销售量。袋泡茶取代散装茶的趋势，值得注意。目前中国出口的袋泡茶有红茶、绿茶、茉莉花茶和多种保健茶，在国际市场上颇受欢迎。袋泡茶是直接冲泡饮用的，包装袋材料及用线，要特别保证清洁卫生、防污染、变质。坚韧性和渗透性是选择制袋材料的重要条件。包装机器目前有很大发展，已出现大型、自动、高效的袋泡茶包装机，每分钟能生产热封无线无标签袋泡茶8000袋，现在全世界袋泡茶包装机约2000台，生产规模已到相当高度。袋泡茶每包茶叶净重为1.75g、2g、2.25g或4g，以2g为最普遍。袋泡茶内袋用滤纸，袋内装茶为16～18目碎茶，在自动包装机上进行包装。中国专业化生产袋泡茶的基地有上海、广东、福建、广西等地。

3.5. 固形茶的制作

固形茶是茶粉再加工成细条形制品。原料是初、精制中产生的细末茶，研成茶粉，加入符合食品要求的粘合剂，调匀压制成细条的固形茶。断面有圆形和三角形两种。一般长度为1～2 cm。用沸水冲泡茶条不散，但其中水可溶物能迅速泡出。制作工序是将原料茶磨成直径为150～200 μm的微粒，加入植物性淀粉和蛋白质，再加35～40%的水调成糊状，在多孔的钢板的挤压机中，用4900 kPa (50kgf/cm²) 的压力，挤出固形茶，薄摊板上，直接用热风吹干，到含水量为40%左右时铲下，用低温烘至足干。筛分整理成统一规格，包装、贮运、销售。

3.6. 调制茶类的制作

调制茶是中国高原、山区少数民族用茶与各种佐料调配制成的饮料或菜肴。大致可分为烧烤茶类、打油茶

类、腌茶类、奶茶类四种。其中除少数是直接由鲜叶作原料外，其它都是茶的再制品。

烧烤茶类是经过烘烤具有焦香的茶叶饮料。烧茶是以1芽5、6叶的新梢，直接放在火上烘至焦黄后，再放入茶壶煮饮。

烤茶也称爆冲茶，是将晒青茶放入预先烤烫的瓦罐内，烤成黄色后，冲水煎熬饮用。

打油茶类是用多种佐料调制的茶叶饮料。打油茶是先将花生、黄豆、芝麻、玉米花、糯粑、蕨粑、干笋等，放入油锅中用猛火炒黄炒熟，作为佐料备用。另将茶叶同样用油略炒一遍。注入清水，烧沸，去茶渣，把汤注入佐料碗中，即可饮用。

擂茶，也是一种打油茶，调制时，用茶叶和炒熟的花生、芝麻、大米、加上生姜、胡椒、食盐，放入陶质擂罐中，用硬木擂棍在罐内旋转，擂磨成细末，然后取出用沸水冲泡，即可饮用。

腌茶类是茶的嫩梢经过腌制的菜肴。腌茶腌制，首先在红壤、红黄壤地段，挖圆形土窖。割取当年生肥嫩春茶或夏茶新梢，入沸水烫煮(或笼蒸)，降减其苦涩味。晾干，入土窖，有时撒上少量食盐，腌三个月左右，即可开窖食用。目前许多地方，用陶缸代替土窖，改善了制作卫生条件，提高了腌茶品质。腌茶色黄绿匀润，略有清香，微酸。无苦涩味和其它异味。食用时切碎，加辣椒油、生姜、盐、醋等。味鲜可口。

竹筒茶也是一种腌茶。制作时先将茶嫩梢用锅蒸煮(或日晒)，搓揉后装入竹筒，压紧。封住筒口，让其缓慢发酵。经过二、三个月后，筒内茶叶发黄，晾干，改装瓦罐中，加香油浸腌，取出茶叶作蔬菜用。

奶茶类调制品是以牛羊奶或其制品与茶叶或茶汁共煮调制而成的饮料。最主要的有奶茶、酥油茶。奶茶原料主要是黑砖茶或青砖茶和牛奶或羊奶调制，先将砖茶打碎，碾细入锅，用水熬煎。沸后半小时，放入牛奶或羊奶共煮，即成奶茶。

酥油茶是以四川生产的紧压茶为原料。由于销区不产茶。南路边茶包括金尖、康砖、黑砖茶。西路边茶包括方包茶和茯砖茶。调制酥油茶时，先将上述块状紧压茶分成小块，渗水熬煮，去渣将酥油放入，再次熬煮，加入炒好冲碎的核桃仁、花生米、盐、糖、鸡蛋，抽打，使酥油成雾状，均匀分散于茶汁中，冷后食用。

3.7. 增值再制茶类

增值再制茶主要为速溶茶和罐装茶水。尚有茶叶冷饮品类、茶酒类、清凉茶类、保健茶类制品及茶叶糕点、茶叶糖果、茶叶焙烧食品等。

3.7.1. 速溶茶的制作[9~13]

速溶茶是茶叶深加工当前最重要和最广泛销售的茶叶软饮料。速溶茶的原料可以是各类成品茶，也可以是未经干燥的半成品茶，在产茶国家和地区也还可以利用鲜叶加以处理，直接制成速溶茶。20世纪40年代随着速溶咖啡的兴起，美国首先进行了速溶茶的研制，50年代美、英等国已正式批量生产速溶茶，50年代末至60年代初，美、英等国形成了一整套的速溶茶加工技术，并设计了整套的加工设备，并在印度、斯里兰卡、东非等国建厂大规模生产，60年代末到70年代初，中国、日本、苏联等国也相继研制生产速溶茶。70年代世界速溶茶年产量约为1万多吨。

速溶茶产品，最基本的，可分为热溶型和冷溶型两种。速溶茶制品应为颗粒状，最佳颗粒直径应为200～500 μm，容重为10～12 g/ml。理想制品应有原料茶特具美丽可口的色香味，能迅速溶解于热水或冷水。速溶茶颗粒呈珍珠状空心颗粒，呈疏松多孔不定型结构；或呈卷片颗粒结构，片薄卷曲成颗，不得平展重叠。色泽晶亮，速溶红茶呈红黄、红棕或红褐色，速溶绿茶呈黄绿或黄色。各种包装（瓶装或盒装）要求真空、密闭，贮藏期间颗粒保持匀整，无吸潮粘结现象。冷溶型制品，在15℃的冷水中迅速溶解，无浮悬或沉底生渣，汤色洁净；热溶型制品，用60℃以上的热水冲泡，立即全部溶解，不留残渣。汤色要求明亮。速溶茶不允许呈馊、酸、焦、陈及其它杂异气味。速溶茶制作工艺（见图17），分为原料处理、加水抽提、蒸发浓缩、干燥造粒四个工序。

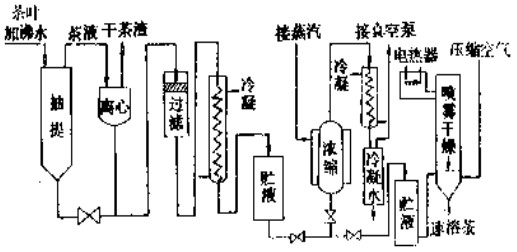


图17　速溶茶工艺流程简图

原料处理　用于制造速溶茶的成品茶或其副产品、茶鲜叶或茶叶加工半成品等，使用前必须轧碎，并根据速溶茶制品品质要求，进行拼配。用水抽提前须先用液态二氧化碳进行气提，所得芳香物质浓缩液，将加回到速溶茶成品中，以便保存原料茶固有的香型和浓烈度。如果以鲜叶制造速溶红茶时，要在加水抽提前进行鲜叶内含物的酶法转化和化学转化，以达到形成红茶的特有色、香、味。

加水抽提　经上述处理的茶叶，加水抽提，主要方法有单罐抽提和多罐连续循环抽提两种。每吨原料茶的用水量为8～12 t。原料茶在沸水中滞留时间为10～15 min。干制品的抽提率控制在20～25%。抽提液中含有碎末茶和悬浮杂质，要经过净化处理。作为配制冷饮料的

速溶茶，要进行消除“冷后浑”的处理，以提高冷溶型速溶茶的汤色和澄清度。主要方法有酶促降解、碱法转溶、冷冻离心沉淀。

蒸发浓缩　经过净化处理的低浓度抽提液(可溶物含量为2～4%)经过加热浓缩，将浓度提高到30%左右。速溶茶制品对热敏感，受热过度，品质降低。浓缩温度对高档原料茶控制在45℃，低档原料茶控制在55℃左右，茶叶副产品可达60℃。浓缩罐的真空度为93～96 kPa(700～720mmHg)，主要方法有减压蒸发、薄膜蒸发、冷冻浓缩等。前二者效率高成本低，对制品品质有一定的不良影响；后者成本高效率低，但有利于保持原料茶品质。

干燥造粒　原料茶的浓缩抽提液，经蒸发水分使溶质干燥，造成速溶茶颗粒。通常采用的方法有喷雾干燥和真空冷冻干燥。近20年来，喷雾干燥已成为竞争能力较强的干燥方法。喷雾干燥室的温度视室大小而异，一般为150～350℃，排湿温度为85～95℃，干物的含水量最终为3～5%。真空冷冻干燥是使浓缩液冻结，在高真空度[余压80～13Pa(0.6～0.1mmHg)]下，物料中的冰升华汽化，温度很快回升至0℃，并逐步上升至室温。干物残余水分继续汽化，最终含水量为3～5%。这两种方法的制成品，在内在质量和外形上各有特色。

速溶茶是一种亲水性物质，极易吸湿结块。为了避免这种现象发生，可采取真空包装、充氮包装，除氧剂、干燥剂等一些被动式措施。也可直接用工艺技术措施解决。主要原理是浓缩液喷雾成50 μm直径的微粒，同时掺入较多的某些水溶性树脂胶料添加剂，让其包裹细颗粒外表，形成一个“微胶囊”。它可以阻止空气中的水分掺入多孔性的速溶茶颗粒内部；同时，微胶囊还会使颗粒牢固，并能保护成品茶的风味。

速溶茶制作工艺上当前的问题，就是保持原料茶的固有色、香、味。因此，人工加入一些赋香或调味的食品添加剂，也可加入改进的营养价的食品添加剂。目前市上有多种速溶茶出售。其中有果味速溶茶，是用茶叶和柠檬、桔子、山渣或香蕉等果汁搀和制成的速溶茶。此外，尚有加入蜂蜜、牛奶或奶制品制成的多种速溶茶。

3.7.2.　罐装茶水的制作[1]

罐装茶水是近年来发展起来的茶叶深加工饮料。由于饮用方便，与现代社会生活节奏加速及人们对饮食要求方便的愿望相适应，罐装茶水以极其迅猛的势头，在市场上获得重要地位。罐装乌龙茶水是经销中国福建乌龙茶的日本伊藤园公司于1980年开始研制并投入批量生产的。投放市场后，得到飞跃发展。罐装乌龙茶水的加工工艺，概括为抽提、过滤、调制、加热、装罐和密封、灭菌、冷却等工序。

抽提用水的处理是制作茶水、保证品质的关键性措施。用水应除去重金属离子与杂质，以防止茶水变色、生成沉淀和对茶水品质有害的其它反应。茶与水的用量比，一般是1∶30，抽提时水温应加热至80～90℃。冲泡时间为3～5 min。

抽提液过滤分两步进行，先用不锈钢滤器过滤，然后用工业滤纸或200孔(目)的尼龙布过滤。冷却后，即为茶水原液。原液稀释，调制饮用浓度，应高于传统冲泡茶汤浓度，其中茶与水的前后总用量为1∶100。调整浓度后的茶水加入极微量的碳酸氢钠和抗坏血酸。抗坏血酸是抗氧剂，阻止茶水氧化变质。碳酸氢钠是缓冲剂，将茶水酸碱度调至pH值为6～6.5。

调制后的茶水，加热至90～95℃，趁热装罐。从罐与盖的间隙，以每秒40 ml的速度向罐内充氮20 s，使氮

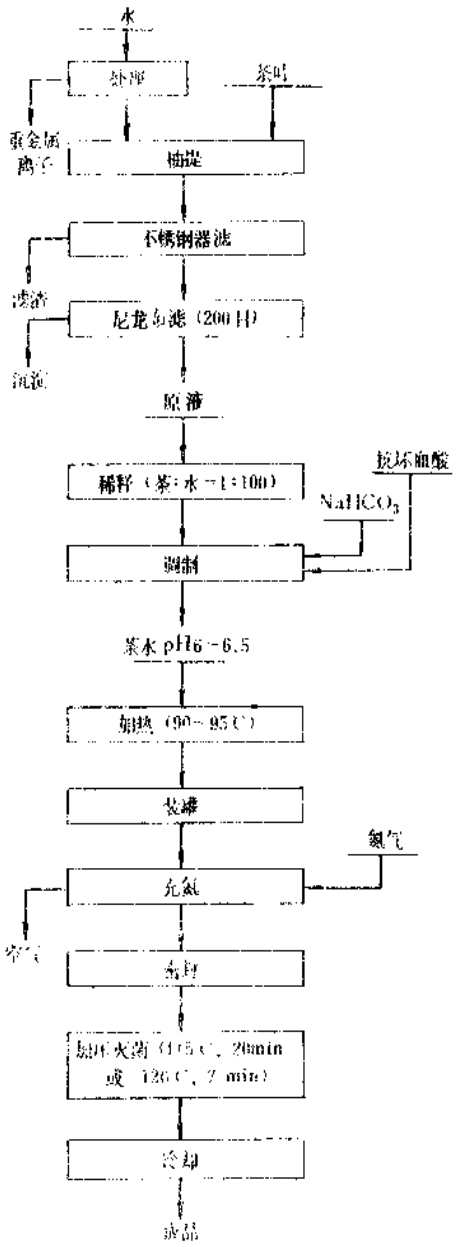


图18　罐装茶水加工工艺流程简图

气排挤取代罐内空气，并占据茶水液面的空间。然后迅速密封，最后将密封罐置高压灭菌器中，用 115℃的蒸汽灭菌 20 min，或用 120℃的蒸汽灭菌 7min。茶罐冷却，罐装茶水即可投入市场，供顾客冷饮或热饮。

生产罐装乌龙茶水之后，日本已陆续制作罐装绿茶水、罐装红茶水、罐装普洱茶水，也深受消费者的欢迎。

罐装茶水加工工艺流程，见图 18。

3.7.3. 茶的冷饮品[19]

茶叶冷饮制品，主要有茶叶冰淇淋、茶叶雪糕、茶叶冰棒、茶叶汽水、茶叶可乐、百利宝茶叶系列饮料等。

茶叶可乐是以优质茶叶为原料辅以肉桂、当归、茯苓、甘草等植物性原料，吸取各类可乐饮料制作特点，配制而成的碳酸型饮料。茶叶汽水，是一种不使用香精、色素，保持茶叶原有色、香、味的碳酸型饮料。百利宝茶叶系列饮料，有西湖果茶、鲜桔露、杭菊露三种，是杭州茶厂按世界饮料口味趋势，从单纯的甜味向甜味、苦味、涩味、爽口味等多味型饮料方向转变、以茶叶为原料制成的饮料。具有茶汤的固有颜色。采用法国百利宝公司的 IS-3M 型液体自动充灌包装线包装。百利宝茶叶系列饮料工艺流程见图 19。

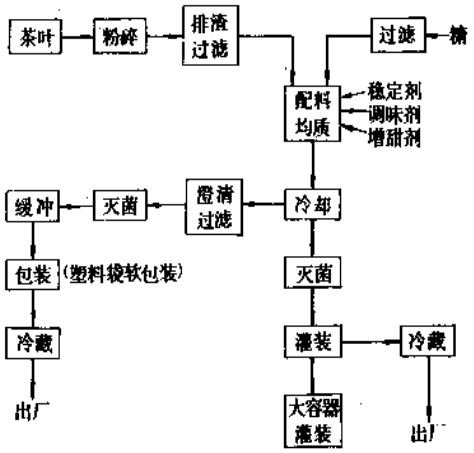


图 19　百利宝茶叶系列饮料工艺流程

3.7.4. 茶酒类饮料

茶酒的生产也是现代茶叶深加工产品的一个重要方面，当前在中国研制并投入市场，受消费者欢迎的，有茶叶啤酒、茶叶汽酒、茶叶配制酒和茶叶发酵酒等。茶叶的固有成分中的糖类含量较低，不足以形成酒类中乙醇的最低含量，因此在制作茶酒时，必须在茶汁中添加作为发酵基质的糖类物质，如茶叶啤酒、发酵酒的酿造，或直接添加食用酒精或酒类，如茶叶汽酒、配制酒的制作。

茶叶啤酒的酿造和茶叶汽酒的制作工艺，与一般啤酒、汽酒相类似（见图 20、21）。

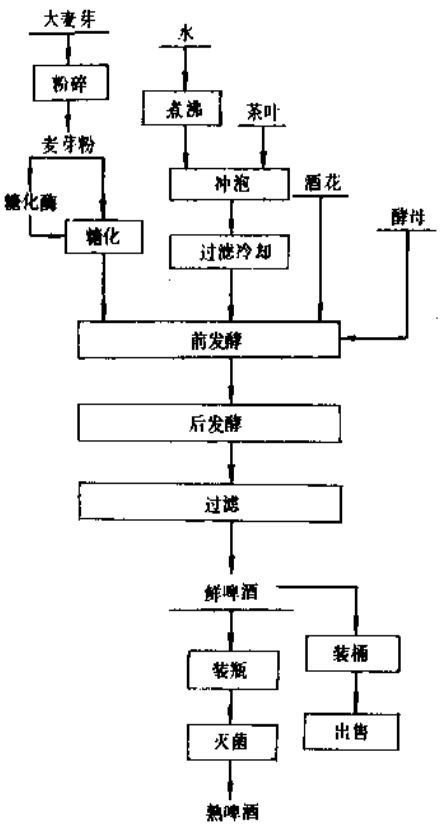


图 20　茶叶啤酒酿制流程简图

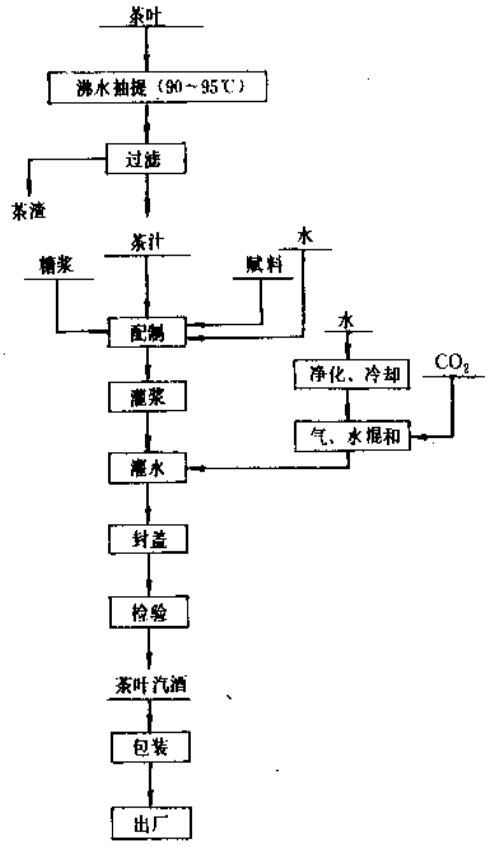


图 21　茶叶汽酒制作工艺流程简图

茶叶配制酒是一种模拟果酒配制而成的低度酒精饮料。四川茶酒、安徽茶酒、云雾茶酒、信阳毛尖茶酒都是茶叶配制酒，配制原料为各种茶叶、糖、有机酸、食用酒精、香料、水、色素、防腐剂、抗氧剂、澄清剂。有机酸一般用柠檬酸。香料常用陈皮、鲜桔皮、玫瑰、茉莉、丁香、豆蔻、甘草等的浸出液，也可使用国家定点厂生产的食用香精。茶叶配制酒一般不另加色素。有时可用明胶、蛋清、硅藻土、高岭土作澄清剂，通过活性炭的吸附作用及滤布的过滤以除去混浊物。茶叶配制酒的配方随产地和酒的种类而有差别。其工艺流程见图22。

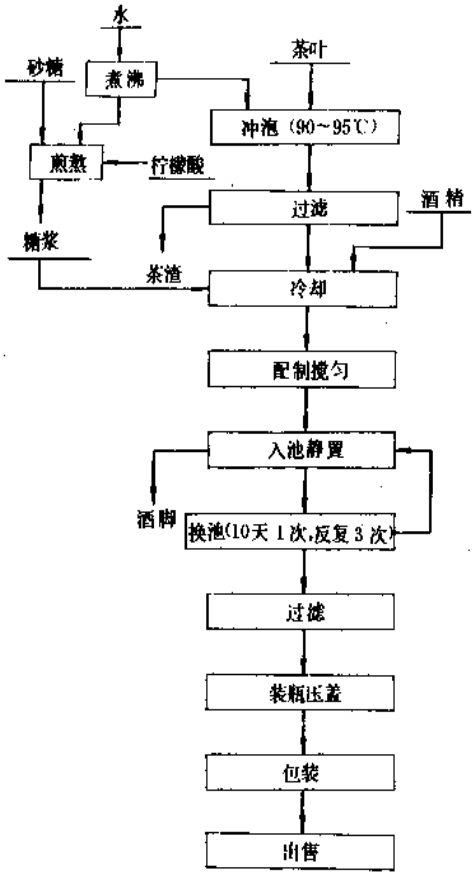


图22 茶叶配制酒制作工艺流程简图

茶叶发酵酒，是用类酵母菌 *Saccharomycodes ludwigii* 或葡萄酒酵母 *Saccharomyces ellipsoideus* 并加入醋酸杆菌 *Bacterium xylinurum* 酿造而成的茶酒。醋酸杆菌的加入，为的是增进茶酒的风味，使茶酒带有一定的酸度。酿造茶酒的工艺与一般发酵酒的酿造相类似。这种发酵茶酒，酒精含量不及1%，具有苹果酒的醇和甜酸风味。开瓶冒泡。其酿制工艺流程见图23。

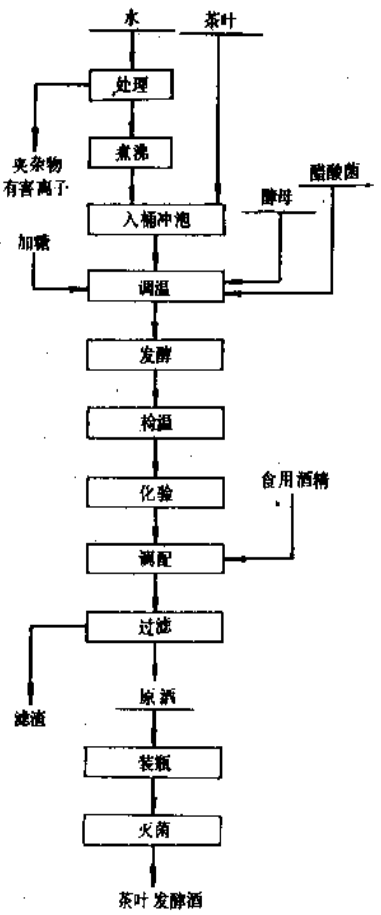


图23 茶叶发酵酒酿造流程简图

3.7.5. 清凉茶及保健茶类

清凉茶及保健茶都是以茶鲜叶、成品茶或速溶茶为主要原料，添加中草药、清凉赋香植物的新鲜或有效部分或其抽提液，配制而成。清凉茶主要有下列几种。

薄荷茶 将绿茶500 g，鲜薄荷叶5 g，剪碎，同放入一个容器内，加25～40 kg开水，煮沸2～3 min，经过滤除去残渣后，加入预先准备好的冷开水500 kg，加入白糖10～20 kg即成。如不用鲜薄荷，亦可用薄荷油25～50 ml最后加入冷开水中。

菊花茶 将绿茶与杭菊（杭州产菊花）或滁菊（滁县产菊花），同时放入容器内，菊花用量约为茶的1/4，加开水冲泡，开水约为茶叶的50倍，加入白糖，约为茶叶的5倍，冷却即成。

柠檬茶 红茶500 g，柠檬切片250 g，加食盐少许，开水7 kg，先将茶叶置容器中，用沸水冲泡，水量约为茶量的30～40倍，加热4～5 min，改用微火煮1 h。滤去茶叶，在茶叶中加入少许食盐，即成。饮用时取出50 ml，加入冰块，再加入柠檬2片，并加白糖。

保健茶的种类也很繁多，市售的主要为去脂减肥茶，

如保健美减肥茶、春风减肥茶、降脂益寿茶、猴王牌速溶减肥茶等。这些茶都是以茶叶为主要原料，其中茶叶根据配方的不同所占比例各有不同，例如保健美减肥茶中茶叶约占原料的50%，其余为中草药，有北山楂、麦芽、陈皮、茯苓、泽泻、神曲、炒二丑、赤小豆、莱菔子、夏枯草、草决明、藿香等。又如春风减肥茶中，中草药尚有杜仲、三七等。降脂益寿茶中还有甜叶菊、滁菊等。

这些保健减肥茶，都按各自配方将原料混和加工，制成汤剂、浓缩汁或干制成片状或颗粒状。减肥茶对调整脂肪代谢，对减肥有良好效果，还有治疗高血压、高血脂、活血、降低胆固醇、醒脑提神、清心明目、预防脑血栓、治疗冠心病等，依配方不同而功效不同。上述减肥茶，除中国国内销售外，还出口美国、加拿大、巴拿马、日本、新西兰、新加坡、比利时、法国、意大利、马来西亚、泰国、香港、澳门等地。保健茶的制造开发，是一个颇有前途的茶叶深加工的领域。

3.7.6. 茶叶食品

由于茶具有多方面的保健功效，针对儿童及老、弱、病者营养保健康复的需要，茶叶食品的研制和开发，也是一个重要领域。茶叶食品，是在食品原料中引进一定比例的茶抽提液。茶叶食品可分为茶叶焙烤食品（面包、饼干等）、茶糖果、茶糕点等。

茶糖果是以茶叶制备液或茶叶粉末添加到糖料中，形成独特风味和鲜明色泽，具有保健功效的糖果。

茶糕点有茶羊羹、茶云片、茶糖圆串等。羊羹制品，特别在日本市场流行，有炼羊羹、蒸羊羹、水羊羹、特种羊羹等。其中以炼羊羹和蒸羊羹最为流行。由于配料不同，国际市场品类繁多，约在1000种以上，仅日本市场，就有900余种。茶羊羹的主要原料为茶叶、赤小豆、绿豆。茶叶预先处理的方法有两种：一种是制备茶叶可溶性成分；另一种是制茶粉直接添加。茶羊羹制作的工艺流程与其它羊羹类似。

茶云片是在我国传统糕点云片的基础上发展起来的茶叶糕点。云南产品选用云南大叶种红碎茶及优质糯米、绵白糖，作为制品主原料。其配方为：茶叶0.1 kg，炒糯米粉25 kg，绵白糖21.25 kg，香油1 kg，冷开水3 kg。配料制作前，茶叶需预先处理，制成茶粉，按比例掺入主要原料中。也有先用开水冲泡，制成茶汤掺入。其工艺流程与普通云片类似。

茶糖圆串是日本茶叶糕点中最具特色，颇受欢迎，销售量大的一种食品。这种食品具有色绿、味甜、茶香、质地滋润柔软、外形美观、富有营养、保健功效等特点。主要原料为糯米粉、茶粉、砂糖。其配料比例为55∶1∶55。糯米温水淘洗清净、浸泡、磨粉、蒸发干燥，粉碎备用。茶叶除去梗、茎、片及杂质，磨成细粉，通过200目筛孔后备用。加糖、加水混合揉和均匀，做成小团。把小团用竹签串起来，每五个一串，放入蒸笼，在沸水上蒸熟，冷却，包装，即可出售。

4. 茶业现状和前景[15]

4.1. 当前茶业经济现状

全世界种茶面积约为23.4 Gm^2（234万公顷）。种茶面积较大，在100 km^2（1万公顷）以上的国家有17个，中国种茶面积最大，为10.6 Gm^2（106万公顷），占全世界种茶面积的45.4%；印度为3.82 Gm^2（38.2万公顷），占总面积的16.4%，斯里兰卡2.45 Gm^2（24.5万公顷），占总面积的10.5%。肯尼亚是茶叶生产新兴国家，为813 Mm^2（8.13公顷），占总面积的3.5%，苏联800 Mm^2（8万公顷），占总面积的3.4%，茶园面积500～600 Mm^2（5～6万公顷）左右的国家，有印度尼西亚、日本、土耳其、越南等。

当前世界茶叶年产量已超过2300 kt，印度居首，约为650 kt；中国第二，约为470 kt；斯里兰卡第三，约为210 kt。

国际市场，进口销售量，本世纪中叶以后，逐年有显著增长，1950年进口国销售量为343.3 kt，50年代增长率为5.50%，60年代为2.09%，70年代为2.29%，80年代约为3%，目前进口国销售总量约为940 kt。

国际市场，进口量，以西欧、北美为最大。除少数国家，如美国比较稳定外，其余国家和地区，都有不同程度的增长。西亚80年代，由进口总量的10%，上升为15%；中东海湾国家，年增长率为15%；苏联、波兰等东欧九国，进口量占全世界总进口量的12%，仅次于西欧，与北美大致相等，尤以苏联与波兰增长幅度较大。

产茶国的内销量，最多为印度，年销量约为420 kt，斯里兰卡约为25 kt，日本约为120 kt，中国约为290 kt。

中国茶叶生产的发展是很迅速的，从新中国建国初期的65 kt，到80年代中期已达到465 kt，是50年代初的7倍。

中国茶叶外销量，增长也迅速。从历史考查，出口量最高是1886年，是134 kt。以后由于晚清和民国期间政治腐败以及日本侵略战争等原因，至新中国成立前，逐步下降到只有19 kt。建国后，外贸发展，至1983年接近历史最高水平，为133 kt。1984年首次突破历史最高水平，为139.5 kt。1986年则已远远超出历史最高水平，为172 kt，是建国前的8倍多。

中国茶叶内销量，1950年是46 kt，1980年是192 kt，1981年是250 kt，1982年是294 kt，1983年是270 kt，1986年是314 kt，也早已超过建国初期的8倍。

4.2. 今后茶业经济展望

1. 茶叶生产是稳步前进的。近40年以来，中国茶

叶生产的发展是迅速的。但从世界情况来看，是比较缓慢和稳定的，年增产率为5%左右。与其它软饮料相比，是相形见绌的。如美国软饮料从1972～1977年间，年增长率为19.13%，日本从1975～1979年为18.3%。茶叶年增长率缓慢的原因是：(1) 自然条件的限制。宜茶地区，茶园面积几乎达到饱和。开辟茶园，潜力有限；(2) 资金周转缓慢。茶是多年生作物，建园投入，要数年后才能收回；劳力密集，资金投入大；(3) 容易受到国际经济和政治影响。世界经济疲软，政治动乱，天灾人祸等问题，都会影响人民生活，茶的销售量较敏感地产生连环反映。

2. 提高单位面积产量，发展茶叶生产，满足生活需要。茶的产量增长一直赶不上人民的需要，多年来是供不应求的局面。由于 (1) 生产的发展，一直赶不上人口的增长。1940年全世界人口23亿，当时茶叶总产量为450kt，人均年销费量达0.185 kg；1983年人口为46.5亿，总产量为1900 kt，人均年销费量仍不过0.43 kg，这个数字不仅少于当前英国人均年销费量3.19 kg，也还低于伊拉克2.52 kg，埃及的1.16 kg，日本的0.85 kg，摩洛哥的0.82 kg。到2000年，世界人口将超过61亿，如以年人均销费量0.5 kg计，就需要3050 kt。中国情况，更加严峻，当前内销为270 kt，以11亿人口计，人均年销量，仅为0.245 kg，远低于世界人均年销费量0.45 kg。如2000年人口控制到12亿，每年人均销费量提高到0.5 kg，就需要600 kt，外加外销200kt，就需要800kt，如外销增加至300 kt，就需要900 kt，这样的销费量都远远超过当前的生产水平。(2) 世界各国人民生活水平的提高，增加了人民对茶叶的需求。世界各国除原来消费基数较大的国家，如英国等外，其它国家，如法国、波兰、比利时、匈牙利、苏联，80年代都比70年代增长1～2倍。马来西亚、科威特、索马里也增长1～2倍。伊朗、叙利亚、沙特阿拉伯增加2～3倍。卡塔尔、迪拜增加3倍以上。其它经济发达国家，也有不同程度的增长。为了要做到保障供给，满足人民的需要，提高茶叶产量的途径，在开辟茶园潜力不大的情况下，提高单位面积是重要的出路。

3. 普通红茶增长迅速，绿茶市场竞争激烈，特种茶将要继续发展。(1) 从近年来茶叶进口国销费结构来看，红茶销费量占茶叶总销费量的88%，绿茶和其它茶类约占12%；红茶中又以红碎茶占绝对优势，占红茶销售总量的98%，中国工夫红茶和小种红茶只占2%。根据当前贸易趋势预测，红茶今后仍有一定的发展。南亚和东欧销费量增长较快。但红茶市场上的售价，一直不稳定，一般年景较为疲软。印度、斯里兰卡、肯尼亚、印度尼西亚所产红茶属中高级红碎茶，约占世界红茶总出口量的70%左右，其它国家所产属普通级，约占出口总量的30%。从红碎茶销售结构来看，当前中高级茶仍占优势，但普通级茶发展迅速，30年来，中高级茶共增长45%，普通级茶却增长285%，普通级茶仍有不断增长的趋势，是有发展前途的。中国红碎茶，多属普通级，是有可能迎头赶上的。(2) 中国高档绿茶，在国际市场上是拳头商品，夺到了同类茶销售的皇冠。但中低档茶，逐步兴起了新的竞争对手。中国绿茶外销量占绿茶外销总量的75%左右。全世界绿茶进口国和地区约有40多个，主要市场在西北非。北非摩洛哥、阿尔及利亚、突尼斯是绿茶消费集中地区，三国进口量约为世界各国进口总和的75%，摩洛哥又占三国总和的80%。近年来销量增长颇为乐观，中国绿茶，有供不应求之势。当前，印度、斯里兰卡在茶叶产品结构上有增绿减红的尝试，对中国绿茶的销售是一种挑战，竞争潜力不可低估。印度、斯里兰卡绿茶中低档茶品质可与中国同档次茶相匹敌，售价却比中国绿茶低10%或更低。摩洛哥引进中国茶树品种、技术和设备，在中国技术人员的指导下，1982年开始投产，品质很好。因此，高档绿茶应保住传统风格，努力卫冕。中低档绿茶要提高品质，降低售价，才能使中国绿茶继续保住绝对优势，立于不败之地。(3) 中国出口的特种茶已由港澳、东南亚扩展推销至欧美几十个国家和地区，销售量已达10kt以上，发展势头，颇为迅速。中国特种出口茶，主要有花茶、乌龙茶、白茶、普洱茶及六堡茶和中国名茶。中国花茶当前年出口2000t以上，是建国初期的20倍。乌龙茶10000 t以上，约为建国初期的21倍。白茶约450 t，约为建国初期的6倍。普洱茶约4000t，约为建国初期的7倍，六堡茶近1000 t，约为建国初期的2倍。名茶中，龙井茶近70 t，约为建国初期的3倍。三十多年来，花茶发展迅速，现在销区有港澳、日本冲绳、新加坡、马来西亚、英、法、美、加拿大等国。乌龙茶的发展，特别是80年代中期以后，增长极快。1983年出口3000t，1985年日本进口就已达到8000 t。西欧、美、加拿大等国也有相当发展。六堡茶适应香港茶楼需要，广西自营出口散庄六堡茶，现发展为广西出口茶的首位。普洱茶在香港极受欢迎，认为消食暖胃饮料，占香港茶叶销售量的60%以上，是港销第一大茶类。中国名茶，如龙井，国外市场也有很好声誉，但由于售价高，不能面向大众，其发展前景有一定局限性，值得注意。特种茶市场基本由中国独占，但也有新兴竞争对手，如普洱茶就遇到了越南、印度尼西亚、泰国、缅甸的挑战。

4. 茶叶包装要适应市场要求，包装科学、装潢美观。外包装（也称大包装）、小包装、袋泡茶都有一定的要求。过去所用木箱，不适于机械装卸，搬运费大，还有破损和漏茶、变质等问题。(1) 目前要求运输包装标准化、系列化，采用60×40×50 cm^3 和60×40×40 cm^3 标准箱。此外采用托盘和集装箱，更受欢迎。托盘为100×120 cm^2，四面插口式。每10托装一集装箱，集装箱为240×

240×610 cm³。这样的外包装不仅减少了装运费，消除了许多不便和损失，而且可提高售价。例如，集合组装出口的红茶，每吨还可提高售价22.5～30美元。(2) 目前大包装还有以纸代木的趋势，上海试用的12层牛皮纸板箱和斯里兰卡用的8层牛皮纸（内层纸与铝箔复合）包装袋都受欢迎，特别是后者便于组装托盘和集装箱，更为便利。(3) 茶叶小包装要求实惠和美观。实惠首要问题是保证茶叶质量不劣变和防止污染，保证卫生。铁皮包装逐渐淘汰，塑包材料逐步兴起，特别是复合多层塑包发展较快。中国目前多采用复合喷铝塑料抽氧冲氮包装。(4) 袋泡茶有着很好前景。根据当前发展情况，袋泡茶有取代散装茶之势。1970年以来，在英国市场的销售从原来只占茶叶总销量的9.5%，上升到1980年的53.8%，在澳大利亚，其销量已占总量的25%，在丹麦占38%，在法国占42%，捷克斯洛伐克占42%，瑞士占42%，西德占60%，美国占60%，芬兰占70%，荷兰占80%，加拿大占96%。其受大众及各行业和家庭主妇的欢迎。

5. 适应现代化社会生活节奏，发展茶叶深加工。传统饮茶缓斟慢饮、从容品尝的闲情逸致，已与现代化社会生活节奏，趋向迅捷、紧张、讲求实效不相适应。当前饮料的发展趋向于方便、速溶和保健。(1) 软饮料在国际市场的兴起，势不可当。茶的软饮料化、保健化也是必然的趋势。例如，印度速溶茶出口量，1984年就已达到1966年的34倍，美国市场销售量为茶饮料总销量的1/3。肯尼亚的出口量，1983年是1975年的2.1倍。又如，罐装乌龙茶水，在日本的销售量，80年代初研制，投入市场，飞跃发展，1984年已达到1.8亿罐，1985年为3亿罐，1986年为6亿罐，几乎逐年成倍增长。软饮料中在市场增长速度较快的，是碳酸型饮料和多味型饮料。例如，日本市场碳酸型饮料占饮料总量的81.9%，果汁饮料占49.3%。巴西柑桔汁年出口量约值6亿美元，约为我国茶叶出口总值的1.5倍。(2) 茶叶保健功效是多方面的，而且也是显著的。茶叶经人类发现和利用，至今延续未衰，这是茶叶显著的保健功效受到人民的崇尚。中国近年来关于茶叶保健功能的研究，有了较为迅速的进展，保健饮料的制作和推销也有所开发。这也是今后茶叶深加工的一个重要方向。

参考文献

[1] 王泽农主编，《茶叶生物化学》，第二版，268页，农业出版社，北京，1988年。

[2] 王泽农，广东茶叶，(3)，1(1987)。

[3] Sanderson, G. W., "Structural and Founcional Aspects of Phytochemistry", p. 251, Academic Press, New York, 1972.

[4] 程启坤编著，《茶化浅析》，254页，中国农业科学院茶叶研究所，杭州，1982年。

[5] 福建省农业科学院茶叶研究所编著，《茶树品种志》，11～153页，福建人民出版社，福州，1979年。

[6] 王泽农编著，《茶叶生化原理》，216～288页，农业出版社，北京，1981年。

[7] 王泽农主编，《茶叶生物化学》，第二版，171～178，267，281页，农业出版社，北京，1988年。

[8] 林乾良，《茶叶与健康文化学术研究会论文集》，28页，浙江省茶叶学会等，1983年。

[9] 阎守和编著，《速溶茶生物化学》，1～47页，北京大学出版社，1990年。

[10] 特許公報 昭64—47979(1989)，赤堀政吉、高辻徹夫、柴明等(豊年株式会社)。

[11] 特許公報 昭64—47980(1989)，赤堀政吉、向笠芳郎、后藤正等(豊年株式会社)。

[12] Прудзе, Г. Н., Прудзе, В. Н., Харебова, Л. М., Чай, реферативный сборник, (4), 13～16, (1989).

[13] 陈朝银，食品工业科技，(6)，8～10(1989)。

[14] JP 63 254949(1988, 11, 21), Kawanmoto, H., Yoshida, E., Uchiumi, K.; CA, 1989, 111(6)382685.

[15] 王泽农，云南茶叶，(2)，1～5(1989)；(3)，1～7(1989)；(1)，1～7(1990)。

chajiantei yao

茶碱类药 Xanthine Derivatives 见平喘药。

chaiyou

柴　油　Diesel Fuel

王锡础　中国石油化工总公司石油化工科学研究院
卢其平　中国石油化工总公司石油化工科学研究院

1.　**柴油机中燃料的燃烧** …… 247
2.　**对柴油的质量要求** …… 248
2.1.　着火性（十六烷值） …… 248
2.2.　蒸发性 …… 249
2.3.　低温流动性 …… 249
2.4.　粘度 …… 249
2.5.　残炭 …… 250
2.6.　硫含量 …… 250
2.7.　灰分 …… 250
2.8.　密度 …… 250
2.9.　闪点 …… 250
3.　**柴油的生产方法** …… 250
3.1.　常压蒸馏 …… 251
3.2.　催化裂化 …… 251
3.3.　加氢裂化 …… 251
3.4.　中压加氢裂化 …… 251
3.5.　缓和加氢裂化 …… 251
3.6.　UOP 的 Dieselmax 工艺 …… 251
3.7.　延迟焦化 …… 251
3.8.　临氢降凝 …… 251
3.9.　非临氢降凝 …… 251
3.10.　伴气降凝 …… 252
3.11.　过热蒸汽裂化 …… 252
3.12.　烯烃叠合 …… 252
3.13.　Diesel B 工艺 …… 252
3.14.　精制 …… 252
3.14.1.　电化学精制 …… 252
3.14.2.　加氢精制 …… 252
4.　**添加剂** …… 252
5.　**规格品种** …… 252
6.　**分析测试方法** …… 252
6.1.　十六烷值（CN）测定方法 …… 252
6.2.　冷滤点测定法 …… 253
7.　**毒性** …… 254
8.　**贮存运输和安全** …… 254
9.　**产量和用途** …… 255
参考文献 …… 255
基本参考文献 …… 255

柴油是一种轻质石油产品，复杂的烃类（碳原子数约10～22）混合物，为压燃式发动机（柴油机）燃料。主要由原油蒸馏、催化裂化、热裂化、加氢裂化、延迟焦化等加工过程生产的柴油馏分调配而成，必要时经精制和加入添加剂，分为轻柴油（沸点范围约180～370℃）和重柴油（沸点范围约350～430℃）两大类。由于柴油机较汽油机热效率高，油耗低，使用柴油机的运载工具日益增多。轻柴油广泛用于汽车、拖拉机、内燃机车、中小型机动船舶和工程机械等高速柴油机。中国轻柴油按凝点分为10号、0号、－10号、－20号、－35号等6个牌号，以满足不同地区和季节的使用需要。重柴油则适用于船舶上的中低速柴油机，分为10号、20号、30号3个牌号。由于重柴油的倾点高，粘度大，使用时需进行预热。全世界柴油耗量的增长速度大于汽油。1989年中国柴油产量与汽油之比约为1.2。对柴油的使用性能要求中最重要的是着火性和流动性，通常着火性以十六烷值表示，流动性则以凝点或冷滤点表示。随着环境保护法规对汽车排放物的限制日益严格，对影响汽车排放的柴油质量指标提出了更高的要求，例如柴油中硫含量的限值将由目前的0.2～0.5%降低到0.05%以下。还将增加芳烃含量的控制指标，以减少颗粒物的排放量。

1.　柴油机中燃料的燃烧

柴油机中燃料的燃烧过程不同于火花点燃式发动

机，柴油机中的燃料是直接喷射在被压缩的高温空气中而自行发火燃烧的，而以汽油为燃料的火花点燃式发动机则需要外界能源进行点火燃烧。柴油是在接近压缩冲程末端时喷入发动机气缸的，压缩产生的热将燃油点燃。要使柴油完全燃烧必须使油雾在短时间内完全蒸发，并和压缩空气形成良好的混合气。从喷油开始到全部燃烧完为止，大体可分4个阶段，即着火延迟期（滞燃期）、速燃期、缓燃期和后燃期[1]。图1为柴油机燃烧过程的展开示功图[2]。

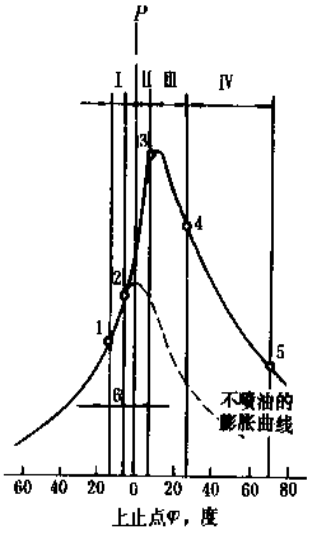


图1 柴油机燃烧过程的展开示功图

滞燃期(着火延迟期)(I) 燃油喷入气缸后经加热、蒸发、扩散，与空气混合等物理准备及焰前化学准备阶段，形成最初的发火原点。由于柴油的着火温度远低于气缸内压缩后空气的温度，混合气便开始着火燃烧。着火后喷入的全部燃料迅速燃烧，气缸中的压力急剧上升。滞燃期愈长，积累的燃料越多，压力上升愈剧，结果使发动机工作粗暴，甚至出现敲缸现象。

速燃期(Ⅱ) 从燃料着火开始迅速燃烧到出现最高压力时为止。这段时期的燃烧特征是，预混好的可燃混合气全部急剧地烧完，单位时间内放出的热量很多，气缸内温度和压力上升很快。为了保证发动机工作稳定可靠，压力升高速度不能太大，一般不超过0.39～0.59MPa/°CA (4～6kgf/cm²·°CA)(crank angle degrees)。但也不能太小，否则发动机的功率和经济性都要降低。速燃期内压力升高速度的大小，取决于滞燃期的持续时间，即滞燃期愈短，发动机工作愈柔和。

缓燃期（Ⅲ） 柴油机中燃烧过程的主要阶段，是指从气缸压力不再急剧升高时起，到压力开始迅速下降时为止的一段时间。这个时期的特点是气缸内压力变化不大，在后期还稍有下降，而温度则继续上升，最高可达1700～2000℃。缓燃末期，放热量一般达到喷入气缸内燃料理论总热量的70～80%。

后燃期（Ⅳ） 这是燃烧的最后阶段，从压力迅速下降开始到燃烧结束为止。由于燃烧是在膨胀行程中进行，活塞继续向下运动，气缸压力迅速降低，温度也逐渐下降。显然，后燃期应尽量缩短，因为这段时期放热速度低，放出的热量不能有效利用，而使排气温度升高、经济性下降。后燃期中释出的热量不宜超过20%，即80%以上的燃料总热量应在速燃期和缓燃期中释出。

影响柴油机燃烧过程最重要的因素之一是燃料的理化性质，其中主要是柴油的着火性和蒸发性。柴油的着火性能用十六烷值或十六烷指数表示。十六烷值或十六烷指数愈高，则柴油的自燃点愈低，着火延迟期愈短，发动机工作愈平稳。但十六烷值也不能过高，当十六烷值超过65时，由于烃类混合物在高温下分解产生大量游离炭，这些炭粒来不及燃烧就被排出气缸，使发动机冒黑烟，并导致油耗增大。柴油的蒸发性对于柴油机的启动和完全燃烧至关重要。柴油中必须含有足够的轻馏分，以保证燃料在喷入气缸后能迅速蒸发，并与空气均匀地混合形成可燃混合气。但是馏分过轻，往往十六烷值就低，体积发热值也低，燃料经济性差；馏分过重，则易产生积炭和启动困难，同时对发动机排放也有影响。因此，通常控制初馏点在160℃左右，90%馏出点在290～360℃之间。

2. 对柴油的质量要求

柴油发动机的类型、构造和转速不同，对燃料的要求也不同。直接喷射燃料的发动机对燃料的要求严格，要求使用燃烧性能好的燃料。分隔式柴油机则可以使用着火延迟期长一些，馏分较重的燃料。发动机的转速愈高，要求燃料的蒸发性和粘度愈严，通常使用轻柴油。低速柴油机可以使用重柴油和残渣燃料油。

决定燃料在柴油发动机中燃烧性质的，主要是燃料的着火性（十六烷值）。馏分组成和粘度也与燃烧性能有关。柴油的其它质量指标（硫含量、灰分、残炭和凝点等）也是为了保证燃料在使用、运输和储存过程中正常运行的重要参数。

2.1. 着火性（十六烷值）

十六烷值是控制柴油着火性和发动机运转平稳的重要指标。十六烷值愈低，柴油的滞燃期就愈长，在低温或海拔高的地区就不容易启动，由于燃烧不平稳而使发动机的震动也愈严重。

十六烷值是人为的一个约定数值。正十六烷是着火性非常好的碳氢化合物，把它的着火性标度定为100，即十六烷值为100。最初还用一种叫α-甲基萘的碳氢化合物作为着火性差的基准物质，把它的着火性标度定为0，

即α-甲基萘的十六烷值为0。用这两种基准物质以不同比例混合，就可以表示十六烷值从0到100之间的着火性。它们的十六烷值就是混合物中正十六烷所占的体积百分数。柴油的十六烷值是用标准单缸试验机测定的。测定时把不同比例基准物质组成的参比燃料与待测柴油作对比。某种柴油的十六烷值为43，表示这种柴油与含有43%（体积）正十六烷、57%（体积）α-甲基萘的参比燃料具有相同的着火性。考虑到α-甲基萘的毒性，美国在1962年改用七甲基壬烷（2,2,4,4,6,8,8-七甲基壬烷）作为低着火性的基准物质[3]。经测定七甲基壬烷的十六烷值是15。改用七甲基壬烷和正十六烷配制的参比燃料，其十六烷值用下式计算，修约成最近的整数，作为该参比燃料的十六烷值：

十六烷值＝正十六烷%（体积）＋0.15七甲基壬烷%（体积）。

例如，一种柴油的着火性经测定与含有35%（体积）正十六烷，65%（体积）七甲基壬烷组成的参比燃料相同，则该柴油的十六烷值按上式计算，修约的结果是45。

柴油的十六烷值由其烃类组成决定。正构烷烃的十六烷值最高，芳烃的十六烷值最低，烯烃和环烷烃的十六烷值介于两者之间。异构烷烃的侧链愈多，其十六烷值愈低。直馏柴油的十六烷值较高。而催化裂化柴油中芳烃和烯烃较直馏柴油多，十六烷值就较低。催化裂化柴油和焦化柴油经加氢后，可使芳烃和烯烃转变为环烷烃和烷烃，十六烷值就有所提高。

柴油十六烷值直接影响柴油机的工作状况，特别是直接喷射式高速柴油机对柴油十六烷值很敏感。十六烷值高的柴油燃烧均匀，热能利用率高，发动机工作平稳；而十六烷值低的柴油燃烧不均匀，热能利用率低，发动机工作粗暴。柴油机需要的柴油十六烷值，是根据柴油机在轻负荷及低温操作条件下应具有良好的着火性确定的。高速柴油机使用的柴油十六烷值应在40～55之间，最高不应超过65。中速柴油机应不低于35。低速柴油机的工作循环期长，有足够的滞燃期（Ⅰ），要求柴油的十六烷值不高，最好不低于15[4]。

十六烷值对柴油机的启动，特别是低温冷启动关系很大。这时气缸是冷的，空气压缩后的温度比正常运转时低得多，低十六烷值柴油的自燃点较高，不容易启动。乙醚的十六烷值在85～96左右，挥发性又好。有的柴油机在低温启动时，把乙醚喷入进气系统，随空气进入气缸，帮助启动。

2.2. 蒸发性

喷入燃烧室的柴油在压缩空气的高温下，先进行蒸发，形成可燃混合气后才着火燃烧。混合气形成的速度与燃料的蒸发性有关。通常用馏程表示柴油的蒸发性。馏分组成轻的燃料蒸发速度快，有利于混合气的形成。馏分组成重的燃料蒸发慢，不易形成均匀混合气，蒸发过程可一直延长到后燃期（Ⅳ）。未蒸发的油滴会热分解而生成炭粒，使积炭和排烟增加。所以从形成混合气的速度来看，馏分组成轻的燃料较好。但是馏分组成也不能过轻，这时燃烧室内的燃料会同时瞬间着火，使速燃期（Ⅱ）的压力增长率过快，发动机工作粗暴，甚至发生爆震。

轻柴油的90%馏出温度表示其在燃烧室可完全蒸发的程度。90%馏出温度高，表示可完全蒸发的能力差；90%馏出温度低，蒸发性好，形成混合气的速度快。轻柴油的90%馏出温度通常在290～360℃之间。

2.3. 低温流动性

柴油的低温流动性是保证柴油机在低温下正常工作的必要条件。凝点或倾点❶都是衡量低温流动性和泵送性的指标之一。习惯上有用凝点的，也有用倾点的，但大多用倾点作为指标。凝点（或倾点）并不代表柴油的最低使用温度。燃料在凝点（或倾点）前3～7℃，就开始有少量石蜡晶体析出，这时的温度称为浊点。虽然柴油在浊点时还能流动，但是析出的石蜡晶体容易堵塞滤清器，会使供油减少，甚至中断供油。所以要保证柴油机在低温下正常运转，应选用柴油的凝点（或倾点）低于环境温度5～7℃。在有燃油预热设备时，可不受凝点（或倾点）的限制。

20世纪60年代埃克森化学公司（Exxon Chemical Co.）对柴油机滤清器的低温工作进行了研究，提出了模拟滤清器低温工作状况的冷滤点(CFPP冷过滤堵塞点的简称）试验方法。冷滤点比浊点和凝点（或倾点）更真实反映柴油在低温下的使用情况，所以已被许多国家采用，作为柴油低温流动性的指标。

2.4. 粘度

粘度是柴油的主要指标之一。它对燃油的输送，高压油泵的操作及喷雾质量都有影响。虽然柴油机的喷雾质量还与柴油的流动速度、表面张力、密度和喷油方法有关，但受粘度的影响最大。粘度大，柴油分子间内摩擦力大，喷出的油滴平均直径大，喷射的距离远，圆锥角小；反之，粘度小，油滴平均直径小，射程近，圆锥角大。粘度过大的柴油，喷出的油滴远达温度较低的燃烧室壁和活塞顶部，易形成漆膜和积炭。粘度过小的柴油会使喷射距离太近，全部燃油集中在喷油嘴附近燃烧，不能充分利用燃烧室的全部空气，以致与空气混合不匀，局部空气不足，燃烧不完全，造成发动机功率下降。理想的情况是喷雾的油滴能分布到整个燃烧室，使柴油燃

❶ 测定凝点和倾点的方法及所用的仪器尺寸有差异，它们之间一般相差3℃，倾点比凝点高约3℃。

烧完全。所以对直接喷射式柴油机燃料的粘度最好控制在一定范围之内。至于分隔式柴油机容易形成均匀的混合气，燃料粘度对喷雾质量的影响比较小，可以采用粘度较大的燃料。

柴油在柴油发动机中除了用作燃料外，同时又是高压油泵和喷油嘴柱塞副的润滑剂，粘度过小，会影响机件的可靠润滑，增加磨损，使燃料泄漏量增加，喷射系统的效率下降。

高速柴油机用的柴油40℃粘度要求在1.8～5.8mm²/s之间[5]，粘度低于下限，会使泄漏和磨损增加。有时在寒冷地区使用，为了适当提高柴油的挥发性和低温流动性，可把40℃粘度降低1.4mm²/s。40℃粘度大于5.8mm²/s的柴油一般不适用于高速柴油，而可用于低速柴油机。粘度较大的重柴油一般适用于船用柴油机和大型固定式柴油发动机，需要预热使粘度降到适合泵送、喷射和雾化的要求。

2.5. 残 炭

残炭是间接反映柴油在发动机内燃烧时生成积炭的倾向。一般说来，残炭愈高，形成积炭的倾向愈大。但积炭的多少并不能完全说明气缸和活塞的磨损情况。因为柴油的烃类组成和元素组成不同，生成的积炭性质也不同。由环烷基原油生产的柴油其积炭质地软滑，像石墨似的，对机件的磨损作用小。由石蜡基原油生产的柴油，其积炭较硬，对机件的磨损大。特别是含硫高的柴油，其积炭坚而硬，对机件的磨损更大。高速柴油机必须使用残炭低的轻柴油。由于轻柴油的残炭很低，不容易直接测定，通常用蒸馏试验的10%蒸余物作为测定残炭的试样，所得的结果称为10%蒸余物残炭。

高速柴油机要求轻柴油的10%蒸余物残炭不超过0.3%，而低速柴油机要求重柴油的残炭不超过3%。随着原油质量变差，柴油机制造业为了适应燃料质量下降的发展趋势，已研制出可使用残炭高达12%的低速柴油机[5]。

有些添加剂，像十六烷值增进剂会干扰残炭的测定，使结果偏高。所以加有十六烷值增进剂的柴油，一般在加剂之前测定残炭。

2.6. 硫含量

通常以硫含量表示柴油中所含硫化物的量。柴油中的硫化物对发动机的腐蚀和磨损影响很大。但硫化物含量的影响在很大程度上还取决于使用时的操作条件。柴油中的硫化物燃烧后生成二氧化硫和三氧化硫，在气缸温度低于露点时，与水形成亚硫酸和硫酸，对发动机产生腐蚀作用。通常发生在冷启动、冷却水温过低或停车的情况下。因为发动机正常运转过程中气缸温度总是在露点以上，这时不会发生腐蚀。

燃烧生成的二氧化硫和三氧化硫随废气排出，还污染大气。也有部分随废气通过气缸壁窜入曲轴箱，与润滑油接触，促进气缸中漆膜和积炭的生成，加速润滑油老化，增加润滑油滤清器上的沉积物。

柴油的硫含量取决于原油产地和精炼方法，一般馏分愈重，硫含量愈高。柴油标准允许的硫含量一般在0.2～0.5%（重量）。近年来保护环境防止大气污染问题日益受到人们的关注，要求降低燃料中硫含量的呼声在增长。1985年1月美国加利福尼亚州部分地区规定柴油硫含量不得超过0.05%（重量），美国环境保护局提出在1991年到1994年将推行到全美国[6]。欧洲共同体也打算把柴油的硫含量限制在0.05%（重量）以下，以减少对大气的污染。

2.7. 灰 分

灰分是燃料完全燃烧后所剩的残留物，由金属氧化物和无机尘粒等组成。它是造成发动机磨损的因素之一。灰分多的燃料会使积炭变得更坚硬，使积炭更具有磨损性。灰分中含有钒时，会使含硫柴油燃烧时生成的二氧化硫在钒的催化作用下形成三氧化硫，遇水生成硫酸，对发动机产生腐蚀。所以柴油中灰分含量应愈少愈好。一般轻柴油的灰分，都应控制在0.01%（重量）以下，最高不得超过0.025%（重量）。

2.8. 密 度

密度主要用于柴油体积和重量之间的换算。因为加油站是按体积销售的，密度愈大，同体积柴油的发热量就愈高，柴油的经济性愈好。密度与柴油的其它参数联系起来，可提供非常有用的信息。例如，用柴油的密度和中沸点可以估算柴油的十六烷指数。

2.9. 闪 点

闪点是确保液体燃料贮运安全和防火的重要指标，对发动机的操作性能没有直接影响。在特定的使用条件下，考虑到防火安全，对柴油的闪点有严格的要求，像船舶和内燃机车上使用的柴油规定闪点不得低于60℃。

3. 柴油的生产方法

柴油早期的生产方法与汽油一样，主要是直接从原油中蒸馏取得。随着炼油工艺技术不断发展和柴油需求量迅速增加，柴油馏分的组成也发生了很大变化。目前中国成品柴油中已有相当数量为二次加工馏分油。在成品柴油中的比例约为1/3。

就生产工艺来说，多数生产柴油的工艺技术是与生产汽油馏分并存的，即生产柴油的同时，也得到一定数量的汽油（见石油炼制）。目前作为生产柴油的主要方法有以下几种。

3.1. 常压蒸馏

长期来这是生产柴油最主要的一种方法。原油经过加热、蒸发在蒸馏塔中按沸点高低分割成不同馏分，其中包括符合柴油规格要求的柴油馏分，这部分柴油馏分通常称为直馏柴油。目前仍是中国成品柴油中的主要组分。

3.2. 催化裂化

这是中国目前生产柴油最主要的二次加工方法之一。通常这种工艺用于生产高辛烷值汽油，但同时能得到相当数量的柴油组分，其产率占进料量的20～30%。由于中国催化裂化装置的能力较大，催化裂化柴油的产量十分可观，因此在中国生产柴油中催化裂化所占的地位日益重要。催化裂化柴油的主要缺点是十六烷值偏低(26～38)，安定性也比较差，因而必须与质量较好的直馏柴油调合后才能成为合格产品，有的还需要精制后才能使用。

3.3. 加氢裂化

是诸多生产柴油方法中最有效的一种。其优点是产品质量好，基本上不含不饱和烃及非烃杂质，芳烃少，安定性好，十六烷值高，倾点低；缺点是需要高压设备和耗氢量大，投资和操作费用高，因此目前还不能大量采用。中国加氢裂化柴油的产量很少，目前仅占柴油总量的2.5%左右。

3.4. 中压加氢裂化

降低加氢裂化操作压力是许多国家致力开发的项目，目前已有一些工业装置投产。中国荆门炼油厂和盘锦沥青厂用减压轻馏分油为原料，在中压下(6～8MPa)加氢裂化，生产出品质高的柴油。由于中压加氢裂化大大降低了操作压力，节省钢材与投资，还减少氢耗，是发展柴油生产的理想生产工艺。

3.5. 缓和加氢裂化

实际是一种为进一步深度加工提供原料的生产工艺，可同时生产少量汽油和柴油。该工艺要求转化率低，20～30%左右。生产的柴油量少，质好。

3.6. UOP的Dieselmax工艺

UOP开发了一种Dieselmax工艺来增产柴油，这是一种缓和加氢裂化与热裂化的组合工艺。可生产较多的柴油，产率约49%，仅次于高压加氢裂化，其投资比高压加氢裂化省。与其它方法的比较如表1所示。

3.7. 延迟焦化

这也是获得大量柴油组分的主要方法之一。延迟焦化是中国热加工装置的重要组成部分，在生产石油焦的同时，可以得到大量的柴油。其优点是投资少，操作费用低，工艺简单；主要缺点是产品安定性很差，必须经过精制（加氢）后才能使用。

3.8. 临氢降凝

是含蜡馏分油在氢气存在下通过催化剂的作用，使正构烷烃进行选择性裂化，从而降低柴油的凝点。该方法以生产柴油为主，同时可生产少量高辛烷值汽油。柴油产率约75%，产品质量好，十六烷值在52左右，凝点低。由于需要氢气循环，此类装置投资较高。

3.9. 非临氢降凝

不需要氢气，工艺简单，在常压下可使含蜡馏分油的凝点降低20～60℃，柴油产率在70～85%，是一项很有推广前途的技术。

表1 几种生产工艺柴油产率比较

工　　艺	缓和加氢裂化	加氢裂化	催化裂化+轻循环油加氢	热裂化+加氢	Dieselmax
氢耗（对新鲜原料，标准状态下）m^3/m^3	76.2	288.4	11.9	21.9	86.9
产品分布					
C_4,%（重量）	0.6	5.1	2.5	1.25	3.8
汽油,%（体积）	2.1	15.6	56.9	6.9	10.1
柴油,%（体积）	23.4	95.7	18.5	36.5	49.1
重油,%（体积）	76.8	0	8.5	53.6	43.8
焦炭,%（重量）			5.6		
柴油十六烷值	42	59	26	50	47

3.10. 伴气降凝

是中国在80年代开发的生产工艺。用液化石油气做伴气，在含蜡馏分油进行选择性裂化的同时，使伴气中的烯烃进行叠合。该方法的柴油产率比非临氢降凝要高4.3%。具有工艺简单、投资省、能耗低的特点，是生产柴油较经济的方法。

3.11. 过热蒸汽裂化

这是日本吴羽化学工业公司(Kureha Chemical Industry Co.,Ltd.)代田化工建设公司(Chiyoda Chemical Engineering & Construction Co.,Ltd.)在70年代联合开发的渣油加工工艺，称尤里卡(Eureka)工艺。它能把劣质渣油转化成高产率的馏分油和沥青，轻质馏分油(200～350℃)经过加氢精制，可作为柴油作用。

3.12. 烯烃叠合

莫比尔(Mobil)研究开发公司用炼厂气中的丙烯和丁烯作原料，经催化叠合，生成的中间馏分油经过加氢，可制得十六烷值高(52)，倾点低(－50℃)及芳烃低(4%)的优质柴油。

3.13. Diesel B 工艺

是一种提高柴油十六烷值的新工艺。用约3%的柴油与硝酸直接硝化，然后用碱和水洗涤，除去游离的无机酸碱，加入适量的安定性添加剂，最后与柴油调合。这种工艺比较简单，成本低，据称比添加十六烷值改进剂(烷基硝酸酯)便宜一半。

3.14. 精 制

经蒸馏、裂化或焦化等二次加工制得的柴油组分中常含有少量杂质，例如硫、氧、氮等非烃化合物，还有不饱和烃。特别是加工含硫原油时尤为突出。这些杂质对柴油的使用性能有很大影响，为了保证柴油质量，需要将这些杂质除掉。这就是通常所谓的精制。精制方法其多，其中包括加氢精制和非加氢精制(酸、碱、溶剂、氧化剂、吸附剂等)。选择何种精制方法主要取决于原料性质，对产品质量的要求，可取得的精制手段和经济因素等。

3.14.1. 电化学精制

精制柴油的最初方法是用酸碱洗涤，用硫酸和烧碱先后分别加入油品中，经过充分混合，使其与柴油中的不饱和烃和非烃类杂质发生反应，生成能与油品分离的酸渣和碱渣，经沉降分离而得到精制的柴油，使柴油质量显著提高。但这方法有许多缺点：悬浮在柴油中的酸渣和碱渣很难沉降。柴油遇水时，不容易分离的碱渣会引起乳化，反而使柴油质量变坏。另外要消耗大量酸碱，柴油在洗涤过程中损耗也多。为了改进这些缺点，出现了电化学精制。在电场的作用下，可以强化反应产物与柴油的分离强化破乳。电化学精制优于酸碱洗涤，柴油收率高，质量稳定。但还存在酸渣和碱渣的处理问题，目前这种工艺正在被加氢精制取代。

3.14.2. 加氢精制

加氢精制是在高温(约300～425℃)、高压(1.5～14.7MPa)和催化剂的作用下，使氢与柴油中的非烃类杂质发生反应，将杂质除掉，不饱和烃变成饱和烃，以达到精制柴油的目的。柴油加氢精制能适应多种原料，产品质量好，收率高，可达98%(体积)以上，没有废渣处理问题，是目前广为采用的精制方法之一。缺点是投资大，设备要求高，耗氢量大，精制成本比非加氢精制方法高。

4. 添加剂

柴油是各种液态烃类的复杂混合物，为了增加或赋予某些所期望的柴油性能，有时需要添加多种添加剂[7]。在当今柴油中常用的添加剂有：十六烷值改进剂、抗氧剂、抗微生物剂、防锈剂、金属钝化剂、降凝剂、破乳剂、消烟剂、清净分散剂、电导改进剂、染料和防冰剂等。

柴油添加剂的类别及作用列于表2。就象每一个使用多种添加剂的系统那样，应该小心避免添加剂间的不相容性和不希望的相互作用，产生非期望的负效果。

5. 规格品种

柴油品种一般按用途和气候来划分。按用途划分品种的典型规格是美国ANSI/ASTM D975柴油规格(见表3)。按气候划分品种的典型规格是英国BS 2869车用柴油(A1)规格(见表4)。中国按用途分轻柴油GB 252(见表5)和重柴油GB 445(见表6)两个规格，轻柴油又根据低温性能分若干品种。

6. 分析测试方法

6.1. 十六烷值(CN)测定方法

根据柴油在试验机中的着火方式分为临界压缩法、同期闪火法和延滞点火法三种。这三种方法都是在专用的标准单缸发动机上进行的中国现行的标准试验方法是GB386柴油十六烷值测定法(同期闪火法)。由于使用的标准单缸发动机很贵，测定又比较复杂、费时。所以在实际生产中常用柴油的物理参数来估算柴油的燃烧特性，有柴油指数(DI)和十六烷指数(CI)目前广泛采用的是十六烷指数，计算的标准方法是GB 11139馏分燃料十

表2　商品柴油添加剂——作用和类型

类别或作用		常用的添加剂类型
1.	十六烷值改进剂——增进十六烷值，促使更快启动，减少冒白烟	硝酸烷基酯
2.	抗氧剂——防止氧化，减少胶质和沉淀物的生成，延长贮存期限	烷基胺和含胺的复杂物质
3.	抗微生物剂——抑制以烃类为食的微生物和真菌的生长，防止这些生物体引起的滤清器堵塞	硼化物，乙二醇酯，季铵化合物
4.	防锈剂——减轻燃油系统和贮油设备的锈蚀	有机酸和胺盐，最为广泛使用的是二聚亚油酸
5.	金属钝化剂——钝化铜、铁的强氧化催化作用	*N*,*N'* 二亚水杨基-1,2-丙二胺
6.	降凝剂——改变蜡晶体的增长、结构或凝聚，降低倾点，改善低温流动性	通常是由聚合物组成，如聚烯烃类、聚丙烯酸酯类、聚甲基丙烯酸酯类、改性聚苯乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物和乙烯-氯乙烯共聚物
7.	破乳剂——增进油品的分水性，防止浑浊	增进油、水分离速率的表面活性剂，通常是相当复杂的混合物
8.	消烟剂——催化作用使含碳物充分燃烧，或者有助于保持燃料的喷雾形态	催化剂型通常是含钡化合物，清净分散剂有助于保持燃料的喷雾形态
9.	清净分散剂——促进发动机燃油系统的清洁，防止喷嘴生成沉积物和注塞副粘结，干扰沉淀物凝聚，保持最佳过滤性能	通常是表面活性剂，具有胺和其它官能团的聚合物
10.	电导改进剂——增进静电荷的消散	胺盐，金属盐和聚合物
11.	染料——各种区分目的，包括税收情况	油溶性固体和液体染料
12.	防冰剂——降低微量水的冰点，避免燃油管路堵塞	低分子醇类(乙醇、异丙醇和甲醇)、乙二醇单甲酯或二乙二醇单甲酯

表3　ANSI/ASTM D975 柴油规格[*]

	闪点 ℃	浊点 ℃	水和沉淀 %(体积)	灰分 %(重量)	10%蒸余物残炭 %(重量)	90%馏出温度 ℃		运动粘度(40℃) mm^2/s		硫含量 %(重量)	十六烷值
	最低	最高	最大	最大	最大	最低	最高	最小	最大	最大	最低
1-D，挥发性燃料，用于速度和负荷频繁变化的发动机	38	①	0.05	0.01	0.15		288	1.3	2.4	0.5	40
2-D，低挥发性馏分燃料，用于工业及重型车辆的发动机	52	①	0.05	0.01	0.35	282②	338	1.9	4.1	0.5	40
4-D，低速和中速柴油机燃料	55	①	0.05	0.1				5.5	24.1	2.0	30

① 规定低温性能是不实际的。若规定浊点在燃料使用地区风险率为10%最低气温6℃以下，在大多数情况下能满足使用要求。

② 当浊点低于−12℃时，粘度最小可降到1.7mm^2/s，90%馏出温度可不控制下限。

六烷指数计算法。计算的十六烷指数的准确性取决于密度和中沸点测定结果的准确性。当十六烷值在30～55范围内的计算十六烷指数有75%的差值在±2个单位以内。由于计算的十六烷指数(CI)与十六烷值(CN)之间有时有较大的差值，在有异议时，一般以测定的十六烷值为准。在GB 11139标准中，根据计算公式绘制成十六烷指数诺谟图，可以由柴油的密度和中沸点更方便地求得十六烷指数。

6.2.　冷滤点测定法

装有20ml柴油试样的冷滤点测定器在规定的冷却速度下冷却。当试样冷却到比预期的冷滤点高5～6℃

表 4 BS 2869/1 车用柴油(A1)规格[9]

性质	范围	质量指标
运动粘度(40℃),mm²/s	最小	1.50
	最大	5.00
十六烷值	最低	48
10%蒸余物残炭,%(重量)	最大	0.20
馏程		
310℃馏出量,%(体积)	最小	50
350℃馏出量,%(体积)	最小	85
闪点,℃	最低	56
水分,%(体积)	最大	0.05
沉淀,%(重量)	最大	0.01
灰分,%(重量)	最大	0.01
硫含量,%(重量)	最大	0.30
铜片腐蚀(3h,100℃),级	最大	1
冷滤点,℃		
3月16日至9月30日	最高	−4
10月1日至3月15日	最高	−15
密度(15℃),kg/m³	最小	835
	最大	865
氧化安定性,总不溶物,mg/100mL	最大	2.5

表 5 GB 252 轻柴油规格主要指标[10]

指标		一级品					
		10号	0号	−10号	−20号	−35号	−50号
颜色,色号	≤	3.5					
安定性,mg/100mL	≤	2.0					
硫含量,%	≤	0.5					
硫醇性硫含量,%	≤	0.01					
水分,%	≤	痕迹					
10%蒸余物残炭,%	≤	0.3					
灰分,%,	≤	0.01					
铜片腐蚀(50℃,3h),级	≤	1					
机械杂质		无					
运动粘度(20℃),mm²/s		3.0~8.0	3.0~8.0	3.0~8.0	2.5~8.0	1.8~7.0	1.8~7.0
凝点,℃	≤	10	0	−10	−20	−35	−50
冷滤点,℃	≥	12	1	−5	−14	−29	−44
闪点,℃	≤	65	65	65	65	45	45
十六烷值	≤	45					
馏程							
50%馏出温度,℃	≥	300					
90%馏出温度,℃	≥	355					
95%馏出温度,℃	≥	365					

表 6 GB 445 重柴油规格[10]

项目		质量指标		
		10号	20号	30号
运动粘度(50℃),mm²/s	≤	13.5	20.5	36.2
残炭,%(重量)	≤	0.5	0.5	1.5
灰分,%(重量)	≤	0.04	0.06	0.08
硫含量,%(重量)	≤	0.5	0.5	1.5
机械杂质,%(重量)	≤	0.1	0.1	0.5
水分,%(体积)	≤	0.5	1.0	1.5
闪点,℃	≥	65	65	65
倾点,℃	≤	13	23	33
水溶性酸或碱		无	无	无

时，开始用 1.96kPa (200mmH_2O) 的负压抽吸，使试样在 1min 内流过一个 363 目的过滤器。温度每下降 1℃，抽吸一次，直到 1min 通过过滤器的试样不足 20ml 为止。此时试样的温度就是被测柴油的冷滤点标准试验方法是 SY 2413 柴油冷滤点测定法。

7. 毒性[11]

由于接触柴油而产生健康损害是罕见的。柴油对皮肤有脱脂作用，反复接触会使皮肤干燥、脱皮和皲裂。偶尔也有泡疹，引起接触性皮炎。

在低浓度的柴油蒸气环境下，有不愉快的臭味、眩晕、头痛和眼睛刺痛感。吸入高浓度的柴油蒸气时，会有麻醉、昏迷和失去知觉的症状。如果长时间吸入浓度足够高的柴油蒸气，会窒息致死。柴油蒸气的允许浓度 (TLV) 是 500ppm，紧急暴露极限 (EEL) 在 30min 内是 5g/m³，在 60min 内是 2.5g/m³[12]。

主要危险是偶然吞入柴油，但是这种途径的中毒是很少发生的。由于吞入柴油的同时，引起的气喘或呕吐，有可能不慎使柴油进入肺部，而引起化学肺炎。

8. 贮存运输和安全

柴油的蒸气压较低，在正常贮存条件下不容易蒸发，即使有少量蒸发，也不会对柴油的性质有任何影响。在贮存和运输过程中应防止混入机械杂质和水分，以免腐蚀和磨损机件，招致昂贵的修理工作。冬季水分会结成冰粒，堵塞滤清器，影响正常供油。

水与柴油的密度差别较小，柴油中的水分沉降较慢。要防止向车辆油箱加注柴油时混入机械杂质和水分。万一柴油混入了水分和机械杂质，就应采取措施，让柴油在贮罐中经过充分静置，使水分和机械杂质沉降到油罐底部。贮罐中的水分和机械杂质应定期清除，以免随柴油一起加入油箱。

桶装柴油应尽可能存放在库房或货棚内。若露天存放，一定要拧紧桶盖。竖放时，应使桶身适当倾斜，桶口朝上，防止雨水淹没桶口柴油不能装得太满，桶内应

留有5%（体积）以上的膨胀空间。

各牌号柴油应分别贮存，虽然它们的质量指标基本相同，但低温性能不一样，混贮会造成浪费。

柴油闪点一般都在45℃以上，属于可燃液体。在贮存和运输时应严格遵守有关防火安全规定。在装卸柴油时，流体流动时的摩擦会产生静电。应注意设备接地，防止静电放电，引起火灾。贮罐区和装卸区都应严禁明火，电气设备都必需用防爆型，并应有相应的消防设施。

应该防止柴油污染人身、工作场所和环境。洒在地面的柴油应及时清除。人体应尽量避免过多地接触柴油。被柴油污染的工作服，尤其是内衣，应及时更换。

9. 产量和用途

由于柴油机的迅速发展，柴油的需求量增长很快。1989年几个主要国家的柴油产量见表7，各国柴油的使用消费情况见表8。

柴油除了主要用作发动机燃料外，也可直接用于取暖、炊事和热水炉及小型工业炉作燃料，还可以间接用作增烃水煤气（carburetted water gas）和其它煤气的制造（见煤气制造）。

表7 1989年几个主要国家的柴油(馏分燃料油)产量

国家	美国	日本	联邦德国	法国	中国	苏联
产量 kt	146000	24162	12235	12886	24126	121000①

① 1982年数据。

注：在国外统计数据中，馏分燃料油包括柴油(diesel fuel)和民用取暖用油(domestic heating oil)两种产品，一般不分开统计。这两种产品属于同一馏分范围，但用途各异，质量要求不同。中国无民用取暖用油品种。

表8 1980年几个主要国家的柴油(馏分燃料油)消费结构，%

国家	总消费量 kt	公路	船舶	铁路	工业用	民用	公用事业	农业及其它
美国	164723	31.5	2.7	10.1	9.2	36.1	3.1	3.7
联邦德国	61343	18.0	1.5	1.2	9.4	42.3	24.2	3.4
日本	34967	21.1	17.4	3.0	26.9	25.0	1.8	4.8
法国	44013	20.0	1.3	1.4	18.3	53.4	0.1	5.5
中国①	21758	17.1		9.4	14.1			59.4

① 1988年数据。

表8中数据说明，各国柴油的消费结构差别很大。美国等发达国家柴油多数用于公路交通，民用部分占的比例也很大，而中国的柴油则大部分用于农业。此外，日本船舶用柴油的比例远高于其它国家，而美国铁路用柴油的比例与其它国家相比是最高的。

参考文献

[1] 黄乙武编，《液体燃料的性质和应用》，147～158页，烃加工出版社，北京，1985年。

[2] 中国石油公司编，《石油商品学》，169页，石油工业出版社，北京，1984年。

[3] Kite, W. H., Pegg, R. E., "Diesel Fuels", in Allison, J. P. (ed.), "Criteria for Quality of Petroleum Products", p. 131, Applied Science Publishers, Ltd. Norfolk, England, 1973.

[4] Francis, W., "Fuels and Fuel Technology", 2nd ed., p. 231, Pergamon Press, Oxford, England, 1980.

[5] Dyroff, G. V. (ed.), "Manual on Significance of Test for Petroleum Products", 5th ed., p. 86, ASTM Manual Series: MNL1, Baltimore, MD, 1989.

[6] Nash, R. N., "Meeting the Challenge of Low Aromatics Diesel", 1989 NPRA Annual Meeting, AM-89-29, San Francisco, March, 19-21, 1989.

[7] "1985 SAE Handbook", vol. 3, "Diesel Fuels-SAE J313 Jun 84", pp. 23～43, 44, SAE Inc., Warrendale, Pa, USA, 1985.

[8] "Annual Book of ASTM Standards, Petroleum Products, Lubricants, and Fossil Fuels", vol. 05.01, ASTM Committee D 2, Philadelphia, Pa, USA, 1989.

[9] "British Standard BS 2869, Part 1: 1988, Fuel Oil for Non-marine Use", Part 1, Specification for Automotive Diesel Fuel (Class A 1), British Standards Institution, London, 1988.

[10] 石油化工科学研究院标准化管理室编，《石油及石油化工产品标准汇编》，3～5页，11页，中国标准出版社，北京，1988年。

[11] 杨荫森、冯克玉、郭香兰编著，《石油工业劳动卫生与职业性危害》，122页，人民卫生出版社，北京，1989年。

[12] 杨宝贵译，《液体推进剂处理、贮存和运输》，147页，国防工业出版社，北京，1976年。

基本参考文献

1. 欧凤编著，《石油产品应用技术》，石油工业出版社，北京，1983年。
2. 何学良等，《内燃机燃烧学》，机械工业出版社，北京，1990年。
3. Pinkerton, R. D., "Diesel Fuel Oils Production, Characteristics, and Combustion", ASME, 1948.
4. Boddy, J. H., in Hobson, G. D. (ed.), "Modern Petroleum Technology", John Wiley & Sons, New York, 1984.

chanhum feiliao

掺混肥料 Blended Fertilizers

见复合肥料。

chanpin biaozhunhua

产品标准化　Standardization of Products

张俊臣　化学工业部标准化研究所

1.　**概述**…… 257
2.　**定义**…… 258
3.　**原理**…… 258
3.1.　简化…… 258
3.2.　统一…… 258
3.3.　系列化…… 259
3.4.　协调…… 259
3.5.　最优化…… 259
4.　**标准化过程**…… 260
4.1.　原则…… 260
4.2.　标准构成…… 260
4.3.　国际标准的制定程序…… 262
4.4.　中国标准的制定程序…… 262
4.5.　标准的实施与监督…… 262
5.　**标准的分级和分类**…… 263
5.1.　分级…… 263
5.1.1.　国际标准…… 263
5.1.2.　区域标准…… 263
5.1.3.　国家标准…… 263
5.1.4.　专业标准…… 264
5.1.5.　企业标准…… 264
5.2.　分类…… 264
6.　**标准体系**…… 265
6.1.　特征…… 265
6.2.　体系表…… 265
7.　**化工常用的主要计量单位**…… 266
8.　**标准物质**…… 268
9.　**合格认证**…… 268
10.　**标准化组织及其标准**…… 269
10.1.　国际标准化组织及其标准…… 269
10.2.　中国国家标准化组织及其标准…… 270
10.3.　美国国家标准化组织及其标准…… 271
10.4.　英国国家标准化组织及其标准…… 271
10.5.　法国国家标准化组织及其标准…… 272
10.6.　日本国家标准化组织及其标准…… 273
10.7.　苏联国家标准化组织及其标准…… 273
10.8.　联邦德国国家标准化组织及其标准…… 274
参考文献…… 275

1.　概　述

标准化是人类社会发展过程中从事社会实践的产物，是一种必然出现的客观规律。这些规律可能不会为当时的人们所理解，但一旦为人们所认识，便会把虽然表面看来是杂乱无章的但却是合乎逻辑的，自然界用来支配自己活动的款式揭示出来。现在，对于人类文明和标准化之间的关系的研究还做得不多，但从实际出发所作的各项标准化工作，已经给人类带来巨大的利益，标准化本身也逐渐形成一门独立的学科。

自从用蒸汽机作原动力的产业革命代替了以人为原动力的手工作坊之后，现代化生产规模日趋扩大，生产技术日趋复杂，分工越来越精细，协作也越来越广泛。这样，为保持生产活动的高度统一和协调一致，必须执行共同遵守的技术法规——标准，使科学研究、生产、使用和流通相互补充又相互制约。

专业化生产是提高劳动生产率的重要手段，实现标准化可使产品得以简化、统一、形成系列、具有互换性，从而获得更广泛的用途。同时，通过最优化原理的应用，可使产品质量和寿命周期以及生产成本达到最佳选择而获得良好的社会综合效益。可见，标准化是现代化大生产的必要条件，也是组织专业化生产的前提和实现科学管理的重要组成部分。

世界各国大都已建立了自己的标准化机构并制定出国家标准（见10.）。国际标准化组织（见10.1.）所制定的标准，已经为绝大多数国家和地区所接受。

按执行方式，标准可分为强制性标准和非强制性（推荐性、指导性）标准。前者被认为是技术法规，产品生产、流通、使用以及科学研究等部门，都必须严格执行。如环境保护、安全卫生标准等，这类标准约占10%。作为产品可接受性判断依据的技术标准，在苏联等国家仍属强制性标准；在美、英、联邦德国等国家，则属非强制性标准，即自愿编制、自愿采用；日本的国家标准虽然是政府制定的，但除被法律引用者外，其它标准都是非强制性的；法国的国家标准对政府机关、国营企业是强制性的，而对民间商业、私人企业则是非强制性的。

按照1989年4月1日起执行的《中华人民共和国标准化法》的规定，中国国家标准及行业标准分为强制性标准和推荐性标准。保障人体健康，人身、财产安全的标准和按法律及行政法规规定须强制执行的标准是强制性标准，其它标准是推荐性标准。

2. 定 义[1]

（1）标准化（standardization） 标准化是指以制定标准、实施标准和对标准的实施进行监督为主要内容的全部活动过程。也就是在经济、技术、科学及管理等社会实践中，对重复性事物和概念通过制定、发布和实施标准达到统一，以获得最佳秩序和社会效益的全部活动过程。只有当标准在社会实践中得以实施时，才显现出标准化的效果。

标准化是个相对的概念。对一件事物的标准化过程，在不同时期和不同要求时，可能达到的深度也不同。例如，可以对某种产品规定几项基本参数或更多参数。而且参数的大小以及应达到的精密度要求等都是不断变化、完善和提高的。此外，标准化概念的相对性还包含标准和非标准的互相转化，即由于系统的运动和变化，某些环节的标准会失去意义而被废止，或被新的标准所取代。

（2）标准（standard） 标准是对重复性事物和概念所做的统一规定。它以科学、技术和实践经验的综合成果为基础，经有关方面协商一致，由主管机关批准，以特定形式发布，作为共同遵守的准则和依据。

在经济技术活动范围中所谓的“重复事物”，是指成批生产中的投入、加工、检验和产出的反复出现，同一技术活动（如某零件设计）在不同时间、地点和对象上同时或相继发生，以及某种概念、方法、符号被许多人反复应用等等。

事物的重复性是产生标准的必要条件。只对具有重复特征的事物，才能总结其规律性并进行简化、统一和系列化。标准就是这种积累的一种方式。标准的产生是在一定时期和一定条件下积累的总结，标准的废止、确认、修订或重新制定是积累的深化。积累和深化的源泉，来自经济技术活动中不断的创新和再认识。

（3）规格（specification） 规格是指同一品种或同一型式的产品按尺寸、重量、功率或其它有关参数划分的类别。

（4）品种（variety） 品种是按产品的性能、成分等方面的特征进行区分的类别。

（5）型式（type） 型式是指同一种产品按其形状、结构、特征的不同所划分的类别。

3. 原 理[2]

3.1. 简 化

简化的实质，是对标准化对象存在价值的各种参数进行提炼，以便限定该物体的种类数。因使用目的不同，种类各异，故选取的参数及其限定值也就不同。简化就是对重复出现的事物和概念所应保留的种类进行优选的过程。在对重复事物和概念做统一规定之前，应消除其中多余的、可替换的和低功能的环节，保持其结构的合理、精炼，使总体功能最佳。

技术经济活动在其发展过程中，一般都是从初级向高级，从简单到复杂而不断深化。同时，呈现出多种表现形态。当多样性的发展规模超出了必要的范围时，才允许简化。例如，当材料的品种和规格过多时，就会造成原材料贮备总量增加，给供应、运输、贮存和管理带来困难。这种多样性泛滥，甚至会使下一步生产受到严重影响；在工艺装备方面，由于分散编制工艺和随意选择加工工具，将使供应困难并增大成本和延长工期；在零部件和结构要素方面的任意选择，同样造成上述弊端。所有这些，都会使自动化过程无法实现并增大差错率。此时即须进行简化。判定简化成功的依据是简化后总体功能可达到最佳。

3.2. 统 一

统一是使标准化对象的特性具有一致性。只是在对标准化对象进行了合理的简化之后，才有可能进行统一。

统一的概念并非将同类标准化对象统到一个尺度上去，而是按客观的要求和它本身的内涵出发的。统一和事物的丰富多彩并不矛盾，前者主要从被统一对象的参数、尺寸和结构形式出发，而后者主要着眼于外观。

在对某一标准化对象做出统一规定时，就事物本身而言，其一致性的基础是被统一对象本身的共性。这种共性越突出，统一后的特征性能就越一致；从需要的角度来看，由于一致性的基础是众多要求的共同点，因此这种共同点越集中，统一后的覆盖面就越大。从这种意义上讲，统一是对重复事物所具有的多种表现形式——多样性、内涵和外延、相关性——进行一致性约束的结果。

由于标准化对象不同，统一的深度和广度就不同。这

种深度和广度的界限，是按照最优化的原理、或往往是根据实际的需要而确定的。在这个界限内，量表现出一定的质，并保证质的稳定性。此外还应使被统一的标准化对象具有合适的覆盖面，并使其特征性能既无不足又无过剩。这些都是衡量统一是否适度的判据。

3.3. 系列化

系列化是将已经统一的标准化对象按照一定的顺序组合，从而使标准化对象形成某种规则的或适用的排列。

系列化中的标准化对象是同一大类产品，因此系列化比简化和统一具有更广的覆盖面，是标准化过程中一种较高级的形式。

工业产品的系列化，一般包括：制订基本参数系列、编制系列型谱和提出系列设计。

参数系列中基本参数是产品基本技术特征的标志，也是使用价值的表征。这类参数包括性能参数和结构参数，它们在产品中稳定可测，或是直接测量，或是以代用技术指标间接测量。对一类产品而言，一般只选用一个（最多两个）主参数，而基本参数则按不同产品类型而确定。然后根据确定的参数的上下限和公比，排出参数系列，这个系列就是产品分型分级的依据。

由于社会要求同一规格的产品有不同的型式，以满足不同用途的需要，因此应编制产品的系列型谱。它实质上是对基本参数系列限定的产品进行型式规划，把基本产品与变形产品的关系以及品种发展的总趋势用简明的图表反映出来，形成一个品种系列表，以使适用产品相对稳定，过时产品尽早淘汰。同时还可指导新产品的开发计划。

系列设计是以基型为基础，对整个产品系列进行技术设计和施工设计。选择的基型应是系列内最具有代表性、规格适中、用量较大、生产较普遍、结构较先进的产品型号。应在充分考虑系列内产品之间和变形产品之间通用化的基础上对基型产品进行系列设计。在横的方向上，设计全系列的各种规格，扩大其通用化程度，在纵的方向上，设计变形系列或变型产品。基型与变型应最大限度地通用化。尽量做到只增加少量参数或专用件，即可发展一个变型产品或一个变型系列。

3.4. 协调

在一个标准系统中，建立标准单元、子系统和系统的内部或它们之间相关因素的一致性，即谓之协调，这种一致性是指为使内部因素和外部的约束条件相适应而建立的合理秩序或相对平衡的关系。该关系应为各有关方面普遍接受。

可以把一个具体的标准看作一个标准单元；同一大类密切相关的标准单元构成一个子系统；相关的子系统构成一个待协调的系统。

协调可分为相关协调和目标协调。

在相关协调的系统中，每一个标准单元（或子系统），一方面显示自己的标准功能，一方面受到系统的约束在相关因素上建立一致性，从而使整个标准系统相对稳定。

目标协调是对系统中的标准单元（或子系统）进行的约束，使之在总体目标上建立一致性。总体目标是各标准单元（或子系统）的主要参数确立标准功能的依据。为使总体目标易于实现，应将其进行分解，而后与系统中各单元进行协调。

对标准单元（或子系统）的约束可以是单因素的，更多的是多因素的。一般而论，对标准单元（或子系统）的特征因素要求越多，需要协调的内容也随之增多。单因素的协调往往是用来处理一个标准单元与子系统的一致性，而子系统之间的协调则往往是多因素的。由于系统内的因素较多，外部约束条件也较复杂，因此，在多因素的协调中，常常形成交错的联系和相互矛盾的环节而相互制约。在这种情况下，应将因素进行分解，并根据协调的总目标从诸因素中选择最主要因素，依其在系统中的重要程度依次协调而后获得一致性。

在协调中对标准功能的要求应以一致性为最佳假设和归宿点，而不是越高越好，以确保系统的合理性和经济效益。

协调后的稳定性只是相对的。

3.5. 最优化

标准化过程中的最优化原理是指按照特定目标，在一定条件下，对标准系统的构成因素进行选择、设计或调整，使之达到最理想效果。

对标准系统进行最优化处理时，首先应从整体出发提出最优化目标及效能准则，据此整理提供必要的数据，给定约束条件，建立数学模型、找出某些变量与其他参数之间的关系，提出逻辑框图。然后编制程序，通过计算机求解，并提出若干可行方案加以比较，选择出最优方案。最后对方案进行评价、鉴定和决策。

当评价目标只有一个定量指标而且备选的方案不多时，可用一般效果分析法求解。

多目标问题的求解比较复杂，因各因素间往往存在互相影响和矛盾的方面。这时通常采用的方法是将多目标的问题化成一个统一、综合、可比较和衡量的单一目标而后求解。这类方法中比较常用的有加权系数法、费用效果分析法和成本价值分析法。

加权系数法用下式求解：

$$\sum_{i=1}^{n} W_i \frac{X_i}{U_i}$$

式中 W_i 表示各项指标的加权系数（总和为1），其大小依

该项指标重要性而定。X_i 和 U_i 分别表示各项指标的实际值和期望值。上式所得结果越大，综合效果越好。

费用效果法是运用经济效果分析的方法对不同的标准系统进行评价，主要内容为在规定费用限额内，选效果最大的方案。或规定效果最低限，而选费用最省的方案。也可选效果和费用比最大的方案。

成本价值法是以技术指标为横坐标，以价值和成本为纵坐标分别绘出价值曲线和成本曲线。两曲线间距离最大的点，即为技术指标的最佳值。

4. 标准化过程[3,4]

标准化过程是指通过制定、发布和实施标准，以及对标准实施的监督，使产品制造、使用和流通各方达到统一，以获得最佳秩序和社会效益的全部活动过程。其中制定和修订标准是首要和关键的环节。

4.1. 原 则

(1) 目的性 确定产品标准中的技术内容时，应根据产品的功能和制定产品标准的目的。后者概括为：保证产品的适用性，促进相互了解，保证安全、卫生和环境保护，保证接口和互换性，实现品种简化等。

对产品适用性的要求，可在一个或几个标准中规定。在分几个标准时，每个标准可包括一个或几个方面的内容，并列举所有其它要求，引出适用的相关标准。

与产品有关的安全、卫生和环境保护、节约使用资源等方面的要求亦应列入标准，这些要求通常是强制性的。

(2) 最大自由度 确定产品标准的技术内容时，一般只应规定分类原则和使用性能要求，使实现这些原则和要求的手段能有最大的自由度。例如，在规定轮胎用内胎的技术要求时，只应提出适合于该使用条件内胎所能承受的压强和气密性等指标，而不须规定应使用何种橡胶。这样在保证达到技术要求的前提下，制造者在选择原材料上可有最大的自由度。

仅在不能确定必要的性能，以及在特殊环境中（如高压或强腐蚀的情况下）使用的产品，为避免复杂、费时和昂贵的试验费用，才可以指定用已被验证过的材料或其代用指标来代替技术要求。

(3) 可证实性 在产品标准中，原则上只能选用能以试验方法验证的技术内容，这些内容应用准确的数值定量，而不是制造者的“保证”。除特殊要求如剧毒化学品、食品添加剂等外，对制造过程一般不应提出限制。

(4) 协商性 制定标准时的协商性是指标准所涉及的各方对标准中规定的实质性问题能普遍接受，而没有强烈的反对意见。使用部门对产品的要求主要表现在：品种规格符合要求、产品性能良好、可靠性好、维修配套方便、价格合理和服务良好。产品制造部门则受到现有设备条件、技术水平、原材料差异和管理水平等多方面限制。这是制造和使用两方必然存在的矛盾。只有先进水平的标准才能起到指导和促进生产，满足并指导使用的作用。迁就落后的生产现状或过分地要求产品质量，都只能起到阻碍生产发展和排斥使用的结果。为此，从现有技术水平和生产可能性出发，充分考虑使用者的合理要求，把标准水平定在可以达到的先进水平上，既使多数企业经过努力能达到标准，又能很好地满足用户的要求，这样的协调一致才是积极的。

(5) 综合效益 一项合理的标准，还表现在从全局出发可获得最好的综合效益。单从生产和使用方面取得一致性来考虑也许合理，但从全局考虑不一定能达到最佳效果的标准（或单项指标）是不可取的。例如环境保护及充分利用资源和节约能源等标准，与全社会利益密切相关，只有充分考虑有关各方并平衡协调，才可能促使经济走上健康发展的轨道，获得最好的综合效益。

(6) 合理利用资源 合理利用资源的主要途径之一是产品的分型和分级。型号是指用字母、数字表示产品型式和规格的一种符号；等级是指同一种产品或其它标准化对象按其质量水平的不同所划分的级别。分型主要是从使用方面的不同要求出发，以不同型号的产品满足不同使用的特征要求。分级是对同一产品的质量高低进行划分，以满足不同质量的要求，达到物尽其用的目的。

世界上大多数国家的产品标准都不同程度地分型分级。一般而言，越是工业发达的国家其产品的分型分级越细；反之则通用型产品较多。

分型和分级不一定在产品标准中同时实现，应根据实际情况而定。中国某些产品标准定为三个级别：优级品、一级品和合格品。

(7) 价格原则 充分利用价格杠杆，实行优质优价，促使企业生产具有良好综合效益的高质量产品，在标准化过程中与生产部门最直接有关。它也是实现标准化过程中一致性原则的基础。在计划经济体制中，是行之有效的方法；在市场经济中，亦是合理和易于接受的措施。

很多国家对优质产品的奖励和对劣质产品的惩处办法，以及对认证产品的某些规定，都体现出价格原则。

除上述原则外，由于标准是一种专用的文件，因此标准的制定过程（见4.3.，4.4.）、标准文本的内容（见4.2.）和书写格式等，均应符合有关规定。

4.2. 标准构成

按照《国际标准编写与起草规则》(ISO/IEC HWG 60) 的规定，国际标准（ISO）一般构成如下：

概述部分
- 封面
- 目次
- 前言
- 引言

- 正文部分
  - 一般介绍
    - 标准名称
    - 范围
    - 正式引用文件
  - 技术内容
    - 定义
    - 符号与缩略语
    - 技术要求
    - 采样规则
    - 试验方法
    - 分类与标记
    - 标志、标签、包装
    - 正式附录
- 补充部分
  - 参考附录
  - 脚注

其中正文部分规定了标准的实质性内容，它是整个标准的主体部分。

世界大多数国家和行业标准化组织，大致参照上述格式并结合本国和本行业实际编写标准。

中国标准除参照上述格式外，正文部分的技术内容，根据不同类型的标准，作了更为详细的规定，使之更规范化和实用化。中国化工产品标准的正文部分包括如下内容：

主题内容与适用范围
引用标准
术语、符号、代号
产品分类
技术要求
试验方法
检验规则
标志、包装、运输、贮存
其它

此外，对于化学分析方法标准、职业安全卫生标准以及术语、符号、代号等类标准的正文部分，均有特定要求。

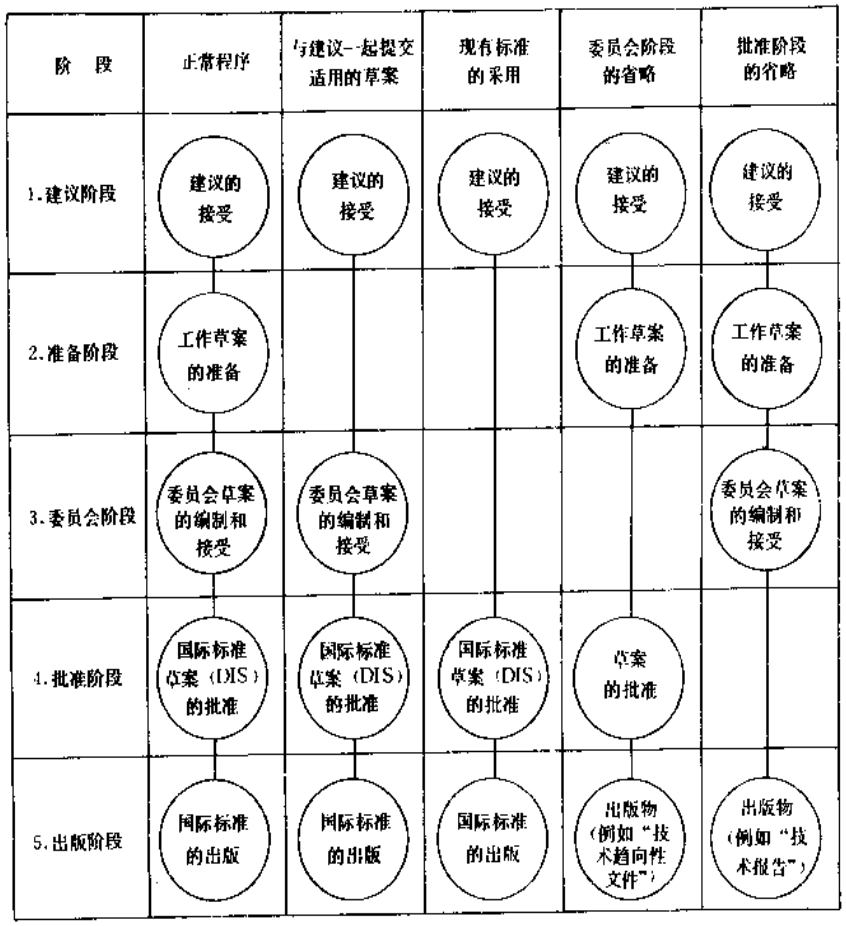


图1　国际标准制定程序示意图

4.3. 国际标准的制定程序

制定标准是一项涉及面很广，技术性和政策性很强的工作。世界各国技术标准的起草、审批和发布的程序不尽相同。

在国际标准化组织（ISO）中，制定和系统研究国际标准的机构是技术委员会（TC）和分技术委员会（SC）。

制定标准时首先在技术委员会或分技术委员会的工作范围内由国家团体、本部或外部的技术委员会或分技术委员会秘书处、合作组织、技术管理局或所属咨询委员会、秘书长提出新项目建议。然后用通讯或会议形式在技术委员会或分技术委员会上对之作出决定。在获得技术委员会或分技术委员会正式成员简单多数或至少有5个国家团体承诺该项目工作时，即可立项。

国际标准应在项目评估的基础上按图1程序制定。其中，可省略的阶段是：

准备阶段，如有合适的草案，可作为委员会草案分发；

准备阶段和委员会阶段，如有其它来源的标准，可作为国际标准草案送各国家团体批准；

委员会阶段，如有合适的工作草案，可直接送各国家团体批准；

批准阶段，如果一项国际标准迟迟不能取得协议，委员会可做出决定出版一份临时使用的文件（如技术报告）。

4.4. 中国标准的制定程序

一项新标准的产生，首先应由有关部门提出标准化项目建议计划。批准后的国家标准项目，由国家技术监督局下达，行业标准化计划由国务院主管部门下达。

已列入计划的标准化项目，按规定程序进行标准的制定工作。图2为简化程序示意图。

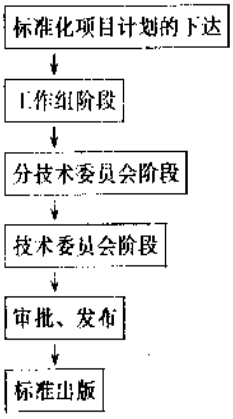


图2 中国标准制定程序示意图

工作组阶段 根据项目计划，由标准起草单位和参加单位共同组成工作组，在调查研究的基础上提出工作方案。然后在不断对生产实际进行分析研究、对国内外样品和资料进行分析对比、试验验证并反复协商之后，先提出标准草案讨论稿。经讨论修改后提出标准草案征求意见稿，送分技术委员会。

分技术委员会阶段 对标准草案征求意见稿的内容，充分论证，反复听取意见。如确认其技术合理，符合国家有关标准化法的规定，并且有关各方的认识已基本上趋于一致时，分技术委员会即协助标准起草工作组按《标准化工作导则 标准编写的基本规定》(GB 1.1)的要求，提出标准草案送审稿和有关材料。

技术委员会阶段 由技术委员会审查标准草案送审稿及有关材料，如确认其内容符合或达到了预定的目的和要求，技术内容符合我国实际和科技发展方向并与我国法令、法规及有关标准已协调一致，贯彻标准的要求、措施建议和过渡办法也适当时，即由技术委员会向主管部门提出标准报批材料，包括：标准草案（报批稿）；编制说明；国际或国外相应标准文本及其分析；生产（样品）实测数据和试验验证数据分析；本标准水平分析；有关意见汇总；实施本标准的建议；实施本标准后经济效果预测。

审批和发布阶段 由项目计划下达部门批准并发布正式标准。

出版阶段 中国国家标准和行业标准由中国标准出版社出版。标准一经批准并发布后，即以单行本出版。此外还出版国家标准、行业标准汇编及总目录。

4.5. 标准的实施与监督

标准的实施是标准化过程中最重要和最困难的环节。标准只是在得以实施的过程中才发挥作用，制定标准才有意义。原则上，所有标准都希望得以实施，虽然程度和范围有所不同。

无论市场型经济或计划型经济，对实施强制性和推荐性标准的要求并无原则差异，一般而言，区别仅在于市场型经济体制中实施强制性标准的范围较窄，只限于涉及人身和财产安全、环境保护以及政府法令规定必须强制执行者；计划型经济体制则把众多属于政府计划的产品列入实施强制性标准的范畴。

对于强制性标准，所有生产、经销和进出口产品，凡涉及到该项标准时，都必须严格执行，违反者，要追究其法律责任。

对于推荐性标准，鼓励涉及该标准者自愿采用，但亦可按市场需要自行制定标准。当有关各方共同决定采用某项推荐标准或自行制定的标准作为交货条件或合同指标时，该标准就具有了强制性。

严格地执行标准与制造厂家和消费者的利益是一致

的。因为符合标准要求的优质产品，是消费者对制造者产生信誉的基础，也是制造者赖以生存和发展的前提。但是，由于种种原因，劣质产品流入市场已是司空见惯之事。为公正地判定因产品质量而产生的纠纷，一般国家大都设有质量管理部门和仲裁机构。

仲裁机构应是不属于制造厂家或消费者的第三方，并具有完善的科学试验条件和技术能力。仲裁结果是法律责任的依据。仲裁机构的法人代表对仲裁结果的可靠性负有法律责任。

仲裁直至追究法律责任，虽然必要，但同时又具有被动性，因为由劣质产品所造成的生命、财产、原材料及能源等各种损失，是不能挽回的。为此，世界各国更多地致力于标准实施过程中的质量监督。诸如开展产品合格认证（见9.）、实行商标法、评定优质产品、发放生产许可证等，都是对产品质量监督和质量保证的具体措施。

5.　标准的分级和分类[6]

5.1.　分　级

标准分级的依据是它本身的覆盖面或有效范围，由该标准化组织的代表性或权威性而定。众多存在的标准，只有当该标准对生产、使用和流通环节有约束力时，才具有实际价值，各种标准之间才具有级别关系。在大多数市场经济型工业国家，除有关安全、卫生、环境保护等标准属强制型标准外，多为推荐型标准，其间并无制约关系。而计划经济型工业国家大多采用强制性标准体制，这时，标准的分级十分明确，下一级的标准不得与上一级的标准相抵触。

5.1.1.　国际标准（international standard）

国际标准是由国际标准化团体通过的标准。目前世界上公认的国际标准是由国际标准化组织、国际电工委员会(IEC)，以及由ISO推荐的27个国际组织制定的，经ISO认可并收入其出版的国际标准题目关键词索引(KWIC Index）的标准。

ISO推荐的27个国际组织及其代号如表1。

5.1.2.　区域标准（regional standard）

区域标准是世界上某一区域标准化团体通过的标准。“区域”系指按地理、经济或政治划分的区域。

较有影响的区域性标准化组织及其代号见表2。

5.1.3.　国家标准（national standard）

国家标准是国家标准化主管机构批准发布的在全国范围内统一的标准。

部分国家标准化组织，标准及其代号见表3[2]。

表1　ISO推荐的国际组织

国际组织名称	代号
国际计量局	BIPM
国际人造纤维标准化局	BISFA
食品法典委员会	CAC
关税合作理事会	CCC
国际电气设备合格认证委员会	CEE
国际照明委员会	CIE
国际无线电咨询委员会	CCIR
国际无线电干扰特别委员会	CISPR
国际电报电话咨询委员会	CCITT
国际原子能机构	IAEA/AIEA
国际空运联合会	IATA
国际民航组织	ICAO
国际辐射单位与测量委员会	ICRU
国际乳制品业联合会	IDF
国际图书馆协会联合会	IFLA
国际制冷学会	IIR
国际劳工组织	ILO
国际海事组织	IMO
国际橄榄油委员会	IOOC
国际辐射防护委员会	ICRP
国际兽疫防治局	OIE
国际法制计量组织	OIML
国际葡萄与葡萄酒局	IWO
国际铁路联盟	UIC
联合国教科文组织	UNESCO
世界卫生组织	WHO
世界知识产权组织	WIPO

表2　较有影响的区域性标准化组织

区域组织名称	代号
欧洲标准化委员会	CEN
欧洲电工标准化委员会	CENELEC
太平洋地区标准会议	PASC
亚洲标准咨询委员会	ASAC
泛美技术标准委员会	COPANT
阿拉伯标准与计量组织	ASMO
亚洲标准化组织	ARSO

表3 部分国家标准化组织、标准及代号

标准化机构名称	标准名称	标准代号
阿根廷材料合理化学会	IRAM 标准	IRAM
澳大利亚标准协会	澳大利亚标准	AS
奥地利标准化学会	奥地利标准	ÖNORM
比利时标准化学会	比利时标准	NBN
巴西技术标准协会	巴西标准	NB
加拿大标准委员会	加拿大国家标准	CAN
智利全国标准化学会	智利标准	NCH
中国国家技术监督局	中国国家标准	GB
古巴国家标准化委员会	古巴标准	NC
捷克斯洛伐克标准化与计量局	捷克斯洛伐克国家标准	CSN
芬兰标准协会	芬兰标准协会标准	SFS
法国标准化协会	法国标准	NF
联邦德国标准化学会	联邦德国标准	DIN
意大利全国标准化学会	意大利标准	UNI
日本工业标准调查会	日本工业标准	JIS
朝鲜民主主义人民共和国标准化委员会	朝鲜国家标准	CSK
墨西哥标准总局	墨西哥官方标准	NOM
英国标准学会	英国标准	BS
美国全国标准学会	美国国家标准	ANSI
苏联国家标准委员会	苏联国家标准	ГОСТ

上述国家均为国际标准化组织成员。

5.1.4. 专业标准 (specialized standard)

专业标准是专业标准化主管机构或专业标准化组织批准发布的，在某一专业范围内统一的标准。其主要内容包括专业性较强的通用术语、试验方法、原材料、零部件和产品标准，以及为适应某些覆盖面较宽的（如国际、区域、国家）标准对本专业所提限制条件而建立的标准。

世界各国已建立了很多专业化标准机构，并在本专业范围内制定出标准。由于这些标准的专业性强技术水平较高，往往被采用作为国家标准或国际标准。例如，美国国家标准中，采用美国材料与试验协会的标准（ASTM）约占其标准总数的一半。重要的专业标准化组织见表4。

在中国，常将同类的几个专业合称作行业，因而有行业标准的提法。

表4 重要的专业标准化组织

名　　称	代　　号
美国材料与试验协会	ASTM
美国石油学会	API
美国保险商实验室	UL
英国劳氏船级社	LR
英国农业化学品协会	BAA
英国塑料联合会	BPF
日本涂料工业会	JPIA
日本化学品检查协会	CITI
日本粘合剂工业会	JAI
联邦德国塑料加工工业总联合会	GKV
联邦德国化学设备制造协会	DECHEMA
法国粮食与饲料技术学会	ITCF

5.1.5. 企业标准 (company standard 或 enterprise standard)

企业标准是由企业或其上级有关机关批准发布的标准。在没有上一级标准约束的情况下，或对上一级标准提出限制性使用范围时，企业可建立自己的标准。企业标准往往是针对本企业的某一产品而建立的。为了获得更好的竞争效果，企业标准一般都具有较高的水平，使用户乐于接受。

5.2. 分　类

技术标准一般按标准化对象的特征，归纳为下述四类。

(1) 基础标准 (basic standard)　基础标准是在一定范围内作为其它标准的基础被普遍使用并具有广泛指导意义的标准。这类标准具有最一般的共性，主要包括术语、分类命名、计量、制图、分类法、优先数系等方面的标准以及各种通则、导则等。由于它们横跨多种专业范围，因此只有协调一致，才可能进行产品互换配套，并科学地组织社会化大生产。也因此，基础标准在整个标准系统中显得十分重要。

(2) 产品标准 (product standard)　产品标准是为保证产品的适用性，对产品必须达到的某些或全部要求所制定的标准。其内容包括：品种、规格、试验方法、检验规则、包装、贮存、运输等。产品标准是提高和保证产品质量，实现产品标准化、系列化和通用化，使生产和使用达到协调以及提高产品的经济效果的重要手段。对同一类产品提出的通用技术条件亦属于产品标准范畴。

(3) 方法标准 (method standard)　方法标准是以试验、检查、分析、采样、统计、计算、测定、作业等各种方法为对象制定的标准。在一项具体产品标准中，如某些指标所采用的检验方法专用性较强时则列入产品标准之中。

(4) 安全、卫生和环境保护标准　安全标准 (safety standard) 是以保护人和物的安全为目的制定的标准。卫生标准 (hygienic standard) 是为保护人的健康，对食品、医药及其它方面的卫生要求制定的标准。环境保护标准 (environment protection standard) 是为保护环境和有利于生态平衡，对大气、水、土壤、噪音、振动等环境质量、污染源、及有关检测方法和其它事项制定的标准。为适应不同产品本身的特征，上述内容经常包含在产品标准之中。

6. 标准体系[6,7]

每项独立的标准都覆盖着一定的范围，而且各独立标准之间还存在着一定的联系，这就在某种范围内形成体系。目前，世界上对标准体系的研究尚不多。在中国，从管理和规划出发对标准体系进行了某些探索，并提出了一些指导性文件。

6.1. 特　征

一定范围内的标准，按其内在联系形成的科学的有机整体，称为标准体系。一定范围标准体系内的标准按一定形式排列起来的图表，称为标准体系表。这里所指的“一定范围”可以是一个企业、一个行业以及各行业的综合。

标准体系最常见的有企业标准体系、行业标准体系和综合标准体系。

标准体系的基本特征表现为配套性和比例性。

配套性是指标准体系内各个标准单元互相依存、互相补充、共同构成一个完整的整体。一个独立的标准单元由于技术上的原因和实际上的要求，只约束标准对象的某一环节或同类过程中某一方面，因此仅在相关标准共存时，才能形成一个实用的整体。例如，就某一产品而言，只有当其分类命名标准、质量标准、配套的零部件和原材料标准、工艺标准、试验方法标准、工装和检测仪器标准、验收标准以及包装、标志和贮存运输等标准配套时，方形成该产品标准化的实用整体。

在多数情况下，相关公用标准的独立存在，减轻了在完成配套时的复杂性。例如《化学试剂的采样及验收规则》这一标准的存在，使绝大部分的化学试剂产品无需再制定自己的采样和验收标准。

比例性是指标准单元在标准体系中的量的关系。企业标准体系中的产品标准、行业标准体系中各专业的产品标准和通用标准，以及综合标准体系中各行业通用的基础标准等，都应和公用标准如能源、环境保护、安全、运输等标准取得量的平衡和统一，并在广度和深度上协调一致，构成完整的体系。

6.2. 体 系 表

体系表显示各种标准单元之间的相互关系。一般将标准按其覆盖面大小及顺序自最高层向下排列，构成标准体系表的层次结构。图3为其层次示意图。

图3　标准体系表层次示意图

体系表不仅包括了现有的全部标准，也给待制定的标准留有位置。组成体系表的最基本的单元是标准而不是产品。

第1层通用综合性标准，包括在各行业都能适用的标准，如环境条件与试验方法、术语和图形符号、量和单位、安全卫生和环境保护、包装和贮运、价值工程和系统工程、能源等各种标准。

第2层为行业综合性标准，由于各行业之间的差异，这一层标准仅在行业范围内的各专业内通用。如化工基础标准、化工试验方法标准、化工安全卫生和环境保护标准、化工节能标准等。

第3层专业综合标准和第4层门类标准的覆盖面局限于某一专业和专业范围内的不同方面，通常按照特性或性状来区分，如热固性树脂和热塑性树脂，农药的粉剂、原油或乳油等。

体系表最底层即第5层为个性标准。这些标准仅约束着事物或概念的某一个方面，如某产品的质量规格、尺寸和公差、专用采样方法、试验方法及该产品的包装、运输和贮存等。

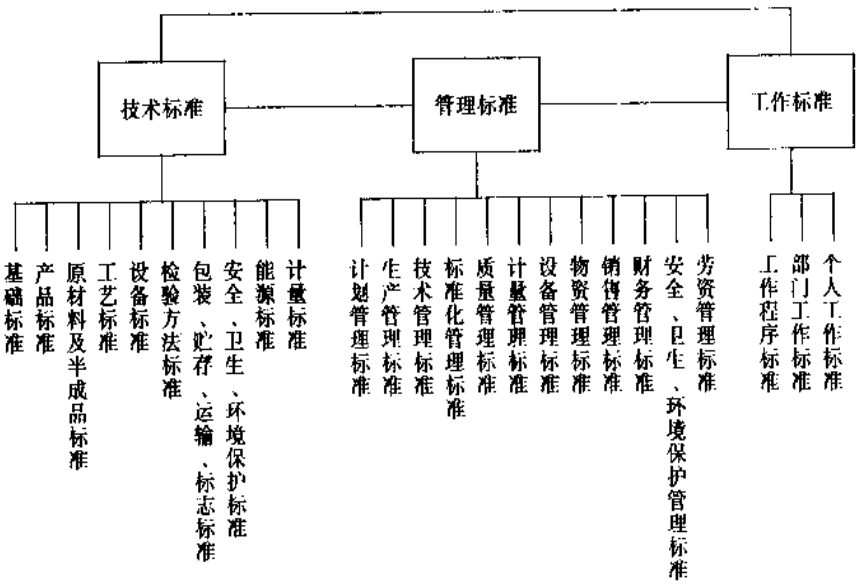


图4 中国化工企业标准体系表

企业在完成标准化体系时，有别于综合标准化体系和行业标准化体系。它们往往以技术标准为主体，把管理标准和工作标准有机地结合起来，形成一个整体。在企业总目标的指导下，推动生产和经营两个重要环节，使企业不断发展和提高。

中国化工企业标准体系如图4所示。

7. 化工常用的主要计量单位[8~10]

在表达化工标准时，有多种物理量及参数被选用为基础。其单位均应采用国际单位制（SI）。下述几种为最常用的基础量及其SI单位制和常用单位制之间的换算关系。

（1）原子量 现行原子量定义的基础是^{12}C，其原子量被准确地定为12。其它原子量是以^{12}C原子量的1/12为基准的各种元素的相对平均质量。

（2）温度[11] 温度是热力学中最重要的物理量之一，它表述物质分子热激发后平均动能的量度，用以确定冷热程度。

建立热力学温标时选择了卡诺循环中的热量来确定温度，热量与测温物质性质无关。因此，用任何测温物质按照热力学温标定出的温度数值都是相同的。

SI单位制中热力学温度单位为开尔文（K），它是利用专门容器三相点瓶复现的。根据1967年第13届国际计量大会通过的决议规定，热力学温度单位开尔文是水三相点热力学温度的$\frac{1}{273.15}$。

摄氏度（℃）是表示摄氏温度时所用单位。表示温度差或温度间隔时，1K=1℃。

常用温度值的换算如下：

设 $\{T\}$ 表示温度的数值，单位为K

$\{\theta\}$ 表示温度的数值，单位为℃

$\{t\}$ 表示温度的数值，单位为℉

$\{r\}$ 表示温度的数值，单位为°R

以上四种表示温度的单位间，其数值的关系如下：

$$\{T\}=\{\theta\}+273.15=\frac{5}{9}(\{t\}+459.67)=\frac{5}{9}\{r\}$$

$$\{\theta\}=\{T\}-273.15=\frac{5}{9}(\{t\}-32)=\frac{5}{9}(\{r\}-491.67)$$

$$\{t\}=\frac{9}{5}\{T\}-459.67=\frac{9}{5}\{\theta\}+32=\{r\}-459.67$$

$$\{r\}=\frac{9}{5}\{T\}=\frac{9}{5}\{\theta\}+491.67=\{t\}+459.67$$

（3）压力（压强）[12,13] 单位面积上所承受的力，称为压力。压力的SI单位为帕斯卡(Pa)。

帕斯卡(Pa)是1N的力均匀而垂直地作用在$1m^2$的面上所产生的压力。

$$1Pa=1N/m^2$$

帕斯卡在力学领域中是压力（压强）、应力、弹性模量、切变模量、体积模量的单位名称；在物理化学中是物质的分压力、逸度和渗透压的单位名称；在声学中，是静压力、声压的单位名称。

常用压力单位的换算如下：

1巴（bar）$=10^5$Pa

1千克力每平方米（kgf/m^2）=9.80665Pa

1托（torr）=133.322Pa

1标准大气压（atm）=101325Pa

1工程大气压（at）=98066.5Pa

1毫米水柱（mmH_2O）=9.80665Pa

1毫米汞柱（mmHg）＝133.322Pa

(4)长度　长度的SI单位为米(m)。米(m)是光在真空中于1/299792458秒时间间隔内所经路程的长度。

上述定义的基础及复现方法均以真空中光速为给定的常数值。没有要求必须规定某个具体辐射作为基础，复现方法也不会受到米定义的局限。随着科学技术的不断发展，复现长度单位米的方法也逐渐完善，精度大大提高。对基于光速值的米定义，可用平面电磁波在真空中t时间间隙所经过的路程长度l复现，即：

$$l=c\,t$$

式中c为光速值，c=299792458m/s。

常用长度单位的换算如下：

1埃（Å）＝10^{-10}m

1码（yd）＝0.9144m

1英寸（in）＝0.0254m

1英里（mile）＝1609.344m

(5)质量　质量的SI单位为千克（kg）。千克（公斤）（kg）等于国际千克原器的质量。

质量单位的定义和比对不是象其它基本单位(如米、秒）那样借助于一个自然常数，而是采用某一特定物体（千克原器）的质量。因采用实物基准，因此一般来说，不存在复现问题。但质量单位传递的精度决不会高于与国际千克原器比对的精度。

人民生活和贸易中，习惯将质量称为重量。

常用质量单位换算如下：

1原子质量单位（u）＝1.6605655×10^{-27}kg

1吨（t）＝1000kg

1磅（lb）＝0.45359237kg

(6)时间[14]　时间的SI单位为秒（s）。秒（s）是与铯133原子基态的两个超精细能级间跃迁相对应的辐射的9192631770个周期的持续时间。

铯133（^{133}Cs）是铯的一种稳定的同位素。其原子基态的两个超精细能级之间跃迁时，产生一种微波辐射，这种辐射的频率可在很长时间内保持高度的稳定性。其频率为9192631770Hz。利用铯原子钟装置就能够精确地定出相应的时间。

用原子钟来复现时间单位秒，其复现精度达1×10^{-13}，是SI基本单位中复现精度最高的。

时间的计量除采用秒作基本单位外，大多数国家（包括中国）还选用分（min）、小时（h）、天（日）(d)三个单位作为与国际单位并用的非十进时间单位。

(7)物质的量[16]　物质的量的SI单位为摩尔(mol)。

摩尔（mol）是一个系统的物质的量，该系统中所包含的基本单元数与0.012kg碳12的原子数目相等。

使用摩尔时，基本单元应予指明，可以是原子、分子、离子、电子及其它粒子，或这些粒子的特定组合。

实验测定，0.012kg碳12的原子数目为6.022045×10^{23}。这就是阿伏伽德罗常数以mol^{-1}为单位的数值。换言之，1mol含有6.022045×10^{23}个基本单元数。例如1mol的分子、原子或离子分别含有6.022045×10^{23}个分子、原子或离子。

分析化学的全部定量结果，都可以用摩尔来表示。其根据即为摩尔之定义。例如，设某原子化学符号为X，因1mol X原子的数目与0.012kg(12g)碳12的原子数目相等，虽然一个碳12原子的质量m（^{12}C）和一个X原子的质量m（X）不易测得很精确，但两个质量之比可以准确地测量出来。因此，X的摩尔质量M（X）为：

$$M(\mathrm{X})=[m(\mathrm{X})/m(^{12}\mathrm{C})]\times0.012(\mathrm{kg/mol})$$

更为普遍的情况，如果纯物质X由分子组成，这些分子又由原子N、P……按化学式$\mathrm{X=N_aP_b\cdots}$构成，则一个X分子的质量m（X）为

$$m(\mathrm{X})=a\,m(\mathrm{N})+b\,m(\mathrm{P})+\cdots$$

则X分子物质的摩尔质量为：

$$M(\mathrm{X})=\left(a\frac{m(\mathrm{N})}{m(^{12}\mathrm{C})}+b\frac{m(\mathrm{P})}{m(^{12}\mathrm{C})}+\cdots\right)\times0.012(\mathrm{kg/mol})$$

由上述可以看出：

$$\text{物质的量(mol)}=\frac{\text{质量(kg)}}{\text{摩尔质量(kg/mol)}}$$

(8)浓度[16]　浓度是指一定量的溶液或溶剂中所含溶质的量。由于溶质的物理性质和使用上的不同要求，通常，浓度可用物质的量浓度、百分浓度、滴定度、体积比、质量体积浓度以及百万分浓度（ppm）表示。

物质的量浓度是指单位体积的溶液中所含物质的量。

物质的量浓度的SI单位为摩尔每立方米（mol/m^3）或者摩尔每升(mol/L)。物质A的物质的量浓度记为c(A)。

同一种物质当其基本单元确定为A或kA时，该物质的量浓度之间有如下关系式：

$$c(k\mathrm{A})=\frac{1}{k}c(\mathrm{A})$$

这样，在标明物质的量浓度时，可以简单地选取k=1的该物质的“最基本单元”，其物质的量浓度的表示式为c(A)。在具体计算中如需要c(kA)，可用上式换算。

百分浓度通常在辅助试剂的浓度表示中使用。包括质量-质量百分浓度和质量-体积百分浓度，前者是指100g溶液中所含溶质的克数，后者是指100ml溶液中所含溶质的克数。

滴定度即容量分析中每毫升标准溶液相当于被测物质的克数，在进行大量试样分析时，计算比较方便。常用于工业分析。

液体试剂用水稀释或液体试剂相互混合时，以其体积比例表示的稀释液或混合液的浓度即为其体积比。这种浓度的表示法简单而使用上十分方便，例如用于清洁剂、杀虫剂等的配制等。

一百万份（10^6）溶液中所含溶质的量即为百万分浓度（ppm）。溶液或溶质的量可用质量或体积表示，后者常用于表示气体之浓度。

浓度之间的换算，应先求取相同量溶液或溶剂中所含溶质的量，而后再表示为某种浓度。

(9) 能、功和热　能、功和热的SI单位为焦耳（J）。通常，还可以表示为牛顿米（N·m）、瓦特秒（W·s）、帕斯卡立方米（$Pa \cdot m^3$）。

焦耳（J）是1N的力使其作用点在力的方向上位移1m所作的功。

$$1J=1N \cdot m$$

尽管能、功、热量的概念不同，但其本质是一样的，可以互相转换。所以，在国际单位制中，它们具有相同的单位。

常用能、功、热单位的换算如下：

1尔格（erg）$=10^{-7}J$

1千瓦小时（kW·h）$=3.6MJ$

1千克力米（kgf·m）$=9.80665J$

1英马力小时（hp·h）$=2.68452\times10^6J$

1热化学卡（cal_{th}）$=4.184J$

1千卡（kcal）$=4186.8J$

8. 标准物质[17]

工业生产中原材料质量规格的检验、产品质量的控制及产品规格的确定等，都需要准确的测试方法。测试技术的发展及其在生产中所发挥的越来越大的作用是标准物质发展的动力。自1906年美国标准局制备并颁发了世界上第一批标准物质以来，现今在工业发达国家一般都已具有1000～2000种标准物质，并成立了相应的研制和管理标准物质的国家级机构。在国际标准化组织中也设有标准物质委员会（REMCO）。

按照国际标准化组织给出的定义，标准物质是已经很好地确定了其一种或几种特性，用来校准测量装置、评价测量方法或确定材料量值的物质或材料。认证标准物质是用技术上正确的方法，确定其一种或多种特性值，并附有或者可溯源到由鉴定团体发布的证书或其它文件的标准物质。

化工标准物质一般是指由化工类物质制备的，用准确可靠的方法测定了一个或几个特性量值的，具有证书和被法定机关确认的物质。它们在规定的使用期内，应是均质和稳定的物质，即其特性量值在规定的有效期内不发生变化或其变化不超过量值的置信界限。此外，标准物质应取得同级管理机构的确认，并附有明确的量值特性的说明书。

在化工生产和科研中用作化学计量的标准物质是多种多样的，常有下列几种分类法：按物质的属性分为有机、无机、气体、高分子类标准物质；按技术特性分为化学、物理和工程类标准物质。其特性量值分别为纯度、物理性质及工程技术特性（如颜色、硬度等）。化工标准物质按特性值定值的准确度水平分为一级化工标准物质及二级化工标准物质。一级化工标准物质由国家计量部门颁发证书并统一管理。它们包括容量分析用标准物质、有机标准物质、无机标准物质、气体标准物质及一些单量值标准物质如pH标准物质、粘度标准物质等。二级标准物质包括各种工作标样如矿石、颜料的标样等。人们往往用其某项量值作为参比标准，如白色颜料的白度标样。二级化工标准物质的定值准确度比一级标准物质可低二倍至三倍。该标准物质由部门主管，是日常检测工作中的工作标准。它是按实际需要由科研单位研制或由生产产品中选出的标准物质。

按照国际标准化组织的有关规定，在标准中陈述某种标准物质之前，应尽可能肯定以下条件得以满足，即：标准物质应能无区别地提供给各有关用户；供应者应保证在标准实施期内可连续供应此种标准物质；供应者应随标准物质提供有关资料，特别是检定值或其它影响标准物质应用的重要技术情报。

9. 合格认证[18,19]

合格认证是经权威机构确认，并通过合格证书或合格标志证明某一产品或服务符合相应标准或规范的活动。合格证书即证明某一产品或某一服务符合相应标准或规范的文件；合格标志即证明某一产品或某一服务符合相应标准或规范的标志。

认证制度是当代国际上公认的一种先进的科学管理制度，它可有效地推动企业建立健全的质量保证体系，努力提高产品质量，减少生产者和消费者的重复试验，保障生产者和消费者各自的利益。尤其在国际贸易中，具有国际权威认证标志的产品，能获得更好的信誉和经济效益。

合格认证的基础是认证用标准或规范。认证采用的标准有两种，一种是用一个能代表产品综合质量性能的标准来进行认证；另一种是当缺乏如上的标准时，也可用多个标准来对某一产品进行认证。例如，可同时采用尺寸标准、质量特性标准、测试方法标准、包装标准等进行对某一产品的认证。

并非所有标准都可用于认证，认证用标准应符合特

定要求。国际标准化组织曾为之发布专门的技术文件[20]，中国原国家标准局于1984年曾颁发《关于国家认证用标准的暂行规定》。

国际标准化组织推荐的，也是世界各国最常用的一种认证制度是由第三方对产品进行典型试验和对工厂的质量保证体系进行评定，并通过对工厂质量保证体系的持续检查，以及对从工厂和市场所采样品的核查试验进行监督的一种认证制度。它是一种能保证生产过程持续合格的可靠而彻底的制度。主要内容包括：

(1) 准备认证用标准或技术条件，以及一份适用的"监督和控制方案"。方案中规定认证机构和制造厂的责任。如方案系首次制订，认证机构应与制造厂和买方共同商定，以确保在技术上和商业上的可行性。

(2) 填写规定格式的申请表及调查表。

(3) 初始检查 目的是鉴定工厂是否具有持续不断地生产符合技术条件的产品的能力，鉴定重点是工厂的质量保证体系。初检用调查表应包括：工厂组织，材料、零部件和服务，生产，质量控制和试验，记录和文献，合格证明的方法等六个部分。

初检人员应向认证机构提出初检报告，说明工厂质量保证体系的情况以及对该体系的评价。初检报告是这种认证制度的基础。

(4) 典型试验 按照标准的全部要求对产品的样品进行试验。样品可在初检时由检验人员随机采取，亦可由工厂送样。典型试验可在初检前或与初检同时进行。试验室应经认可。认证机构根据初检结果和典型试验报告对工厂进行评定，如合格，则授予许可证。对不合格者如有条件时，指导其进行改进，再次进行检查。

(5) 对产品和质量保证体系认可。

(6) 颁发证书。

(7) 认证后对质量保证体系的例行检查。检查生产厂所执行的（经认证机构检查并同意的）质量保证体系是否能一直保持下去。这是对认证产品和工厂所进行的日常监督。其主要内容为检查工厂的各种有关记录以了解厂方是否以适当频数进行了认证所要求的试验，以及在发生不合格事件时，厂方是否采取了适当的措施。此外，还应检查试验设备的校准和维修方面的记录。一般来说，这种检查无需事先通知，其频数视产品重要性而定。检查结果按规定格式向认证机构报告。

(8) 对样品进行核查试验 按照认证机构的规定，由检验人员定期或不定期地从工厂已经验收的产品中采样，送交经认可的试验室进行检验，以了解工厂产品是否能持续不变地符合认证时的技术条件。检查项目可以是所要求的全部项目，也可是其中某几个关键项目。在评定核查试验结果时，要与生产同类型产品的其它工厂进行比较，以了解发展趋势，必要时可修改认证计划。

10. 标准化组织及其标准[21,22]

10.1. 国际标准化组织及其标准

该组织成立于1947年，其常设机构设在瑞士日内瓦，现有成员87个，中国于1978年参加为正式成员国。它的工作范围包括除电子及电器工程之外的其它工业和技术领域的标准化工作。它是联合国经济和社会理事会(ECOSOC)的甲级咨询机构，对联合国其它组织和专门机构也享有与此相当的咨询地位。

ISO的工作是制定世界范围内的标准，以利于国际间的商品交换和公共事业，以及在知识、科学技术和经济活动中发展国际合作。它的技术工作的成果就是国际标准。在制定过程中，大量工作以通讯方式完成。

ISO的工作语言为英语、法语和俄语。

至1990年，ISO共设有技术委员会196个，分技术委员会645个。化工类的国际标准由其中的13个专业技术委员会制定。这些技术委员会是：

ISO/TC31 轮胎、轮辋和气门嘴
ISO/TC35 色漆和清漆
ISO/TC41 带轮和带（包括V型带）
ISO/TC42 摄影术
ISO/TC45 橡胶和橡胶制品
ISO/TC47 化学
ISO/TC61 塑料
ISO/TC81 农药和其它农用化学药品的通用名称
ISO/TC91 表面活性剂
ISO/TC134 肥料和土壤调节剂
ISO/TC147 水质
ISO/TC157 机械避孕用具
ISO/TC158 气体分析

国际标准的代号为ISO，属推荐性（自愿）标准。ISO标准常在国际交往中采用。近年来，为便于商品出口贸易，很多国家不同程度地直接采用国际标准作为本国的国家标准。

至1990年，ISO共有标准7438个。其中化工类标准约1600个。

ISO标准中各专业标准以发布日期为序统一进行编号。全部标准按下述39个方面分为大类，并以三位阿拉伯数字表示。各大类中按专业范围分为若干专业组，以四位阿拉伯数字表示。ISO标准大类类别见表5。

ISO标准的表示法为：

代号 标准号：发布年代 标准名称

例：ISO 8975：1989 塑料-酚醛树脂-pH值测定

国际标准的检索工具为ISO标准目录。每年二月出版，报道至上一年底的全部ISO标准目录。

表5 国际标准分类表

类别	名称
005	基础标准
010	文体和情报
015	金融和财务
020	计量和测量
025	医学科学
030	环境和安全工程
035	试验和分析（通用）
040	传热工程
045	流体工程
050	制造工艺
055	机械系统和零件
060	物料装卸
065	包装和货物分配
070	矿物精选
075	道路交通工具
080	船舶
085	铁路
090	航空和航天器
095	农业
100	食品加工
105	无机化学
110	有机化学
115	煤
120	非食用农产品
125	石油
130	玻璃和瓷器
135	涂料和色料工业
140	金属
145	木材
150	皮革
155	纸张
160	纺织
165	橡胶和橡胶制品
170	塑料
175	信息处理系统
180	消费品
185	服装
190	建筑和结构材料
195	影像

10.2. 中国国家标准化组织及其标准[23]

中国国家技术监督局是主管全国标准化、计量、质量监督检验和质量管理的国务院职能部门。负责提出标准化工作的方针、政策，组织制定和执行全国标准化工作规划、计划，管理全国的标准化工作。

国务院有关部门和省、自治区，都设有标准化管理机构，负责管理本部门、本地区标准化工作。

为加强各行业标准化研究和标准的制定和修订，各工业部门均有自己的研究所。化工系统为化学工业部标准化研究所。

自1979年以来，全国已成立了136个专业标准化技术委员会和4个工作组。此外，还有一些标准化技术归口单位。它们在一定专业领域内从事全国性标准化工作，提出标准化计划和标准草案，并对口管理与国际标准化组织有关的技术联络工作。

中国标准包括国家标准（代号GB）、行（专）业标准（代号ZB）、地方标准（代号DB）和企业标准。中国国家标准由中国国家技术监督局批准发布。

1988年，共有国家标准13892个，各部门发布的行（专）业标准3039个、各省、自治区和省辖市发布的地方标准13万多个。

至1989年6月止，化工行业共有国家标准1773个、行业（专业、部）标准1063个，初步形成了与化工生产相适应的标准体系。化工标准中，产品标准占标准总数的53.7%，方法标准和基础标准占46.3%，包含在产品标准内的安全卫生等标准约占2.2%。

根据中国《标准文献分类法》，中国标准文献共分24大类，一级主类设置以专业划分为主，用一个拉丁字母表示大类；二级类目设置采取非严格等级制的列类方法。中国标准一级主类类目见表6。

表6 中国标准一级主类类目表

类别	名称
A	综合
B	农业、林业
C	医药、卫生、劳动保护
D	矿业
E	石油
F	能源、核技术
G	化工
H	冶金
J	机械
K	电工
L	电子技术、计算机
M	通讯、广播
N	仪器、仪表
P	土木、建筑
Q	建材
R	公路、水陆运输
S	铁路
T	车辆
U	船舶
V	航空、航天
W	纺织
X	食品
Y	轻工、文化与生活用品
Z	环境保护

其中，G大类（化工）的二级类目如下：

G00/09　化工综合
G10/14　无机化工原料
G15/19　有机化工原料
G20/29　化肥、农药
G30/39　合成材料
G40/49　橡胶制品
G50/59　涂料、颜料、染料
G60/69　化学试剂
G70/79　化学助剂、表面活性剂、催化剂、分子筛、水质和水处理剂
G80/85　信息用化学品
G86/89　其它化工产品
G90/99　化工机械与设备

此外，有关饲料与添加剂，合成食品添加剂等分别列入B类（农业）和X类（食品）中。

GB的标准号不分行业，由该标准批准日期先后为序统一编号。复审后重新发布的标准，原标准号不变。

中国国家标准的表示法为：

代号　标准号—发布年代　标准名称

例：GB 7818—87　异丙醇

同类标准共用一个标准号时，用小数点后的顺序号编排。例如：

GB 7745.1—87　工业氢氟酸　总酸度和六氟硅酸含量的测定　滴定法
GB 7745.2—87　工业氢氟酸　非挥发性酸含量的测定　滴定法

如为推荐性标准，则代号为GB/T，例如：

GB/T 10300.1—88 质量管理和质量保证

GB由中国标准出版社出版，分单行本、合订本和汇编本。GB通过中国国家标准目录或年鉴进行检索。

10.3.　美国国家标准化组织及其标准[24]

美国全国标准学会（ANSI）是美国全国性的标准化组织，是具有代表政府职能的标准化机构。其主要任务是组织协调全国的标准化活动，交流标准化情报，审批和发布美国国家标准，并代表美国参加国际标准化活动。

美国国家标准仅有少数由美国国家标准学会制定，绝大多数是从各专业团体制定的标准中选取对全国具有重要意义者，通过委员会审查法及团体协商法等审核后，定为国家标准，并给以美国国家标准代号。

除ANSI制定的标准外，联邦规格和标准（FS）、军用规格（MIL）和军用标准（MIL—STD）以及政府各部门制定的标准，均用于政府部门订货以及保障个人生命财产安全和消费者利益等方面。

美国国家标准的代号为ANSI。除政府规定必须强制执行者外，其它均为推荐性标准。

1987年，ANSI共有约1951个标准。其中化工类标准约260个，占标准总数的13.3%。标准中，产品标准约占总数的59.6%，方法标准占17.5%，基础标准占14.3%。其它安全、卫生和环保标准约占标准总数的8.6%，比重较大。安全标准涉及到各个方面，如对制造的安全要求，对使用的安全和防护要求，对各种有害射线的计量限制等等。属80年代的标准，占78.1%，标准更新较快。

根据ANSI目录，其专业类别如表7。

表7　ANSI专业类别表

类　别	名　称
A	建筑
B	机械
C	电子、电工
D	公路交通安全
H	有色金属材料与冶金学
K	化工
L	纺织
M	矿业
N	核能
O	木材
PH	摄影与电影
S	声学、振动、机械冲击与录音
V	录相
X	信息系统
Y	制图、符号与缩写
Z	其它

美国国家标准的表示法为：

代号 类别和分类号、序号—发布年代　标准名称

例：ANSI K62.1—85　防止农作物病虫害化学药品通用名称的认可程序

当直接引用其它标准为美国国家标准时，仅加代号ANSI，被引用标准的原代号、分类号等均不变，如：

ANSI/AWWA B301—87　水处理-液氯

其中AWWA为美国自来水厂协会标准代号。

美国国家标准目录每年出版一次用主题词或分类序号进行检索。

10.4.　英国国家标准化组织及其标准[25]

1929年，根据英国皇家宪章确定了英国标准学会（BSI）的法律地位、宗旨、权限和任务。在全英标准化工作中，英国标准学会实际上发挥着国家机构的职能。它负责协调标准化和系列化工作，以促进生产与需求的平衡；建立质量标准和尺寸规格；组织制修订标准和各种

规范，并促进其贯彻实施；此外还负责注册、登记和发放认证证书和标志，在全国进行认证工作。政府授权时，负责外贸服务并参加国际标准化活动。

英国标准学会通过约4000个技术委员会和分技术委员会进行标准的制修订工作。它有自己的试验中心、检定机构和认证系统。

根据英国公司法规定，标准一经政府法令所引用即具有强制性，具有法律约束力。

英国国家标准的代号为BS，它是世界上最早开始制定的国家级标准之一。英国标准学会根据制造商、专业团体、国营工业、政府部门、大专院校和有关人员提出的建议，按照产生经济效益、满足普遍要求以及考虑生产者和用户的利益为原则来制定标准。它所涉及的范围包括：术语、符号、质量、技术图纸、文件、试验方法、产品质量等级、安全技术、优先尺寸和型号、设备实用规程、一般操作条件和保养等。

1987年，英国标准总数约9320个，其中化工类标准近1230个，约占标准总数的13.2%。BS的产品标准约占标准总数的65%，基础标准和方法标准约占32.8%，安全、卫生和环境保护标准约占2.2%。

BS除采用ISO、IEC外，还直接采用EN（欧洲标准）作为自己的标准，总采用率达34%。其中化工类采用率达48%。

最近几年，标准总数略有增加，但大多数行业保持基本稳定。新制定的标准数和废止的标准数大致相等。属于80年代的BS占总数的50.9%。

英国国家标准的表示方法为：

代号 标准号：发布年代 标准名称

例：BS 507：85 工业用乙醇

BS目录每年出版一次，报道上年9月底止的全部英国国家标准。BS用主题字母顺序检索，不设分类号。目录中每个标准均有内容简介。

10.5. 法国国家标准化组织及其标准[26]

法国标准化协会（AFNOR）是在政府和工业科研部监督下的非官方组织，但在政府授权下享有官方地位。根据1941年通过的标准化法，法国标准化协会的任务是在政府标准化专员的指导下，集中并协调标准化研究和标准的制修订工作。法国标准化协会所属各专业标准局或专业标准化技术委员会，按规定程序提出标准草案，经协会审查，上报政府批准，即成为国家标准。同时，协会还代表法国参加国际和地区性标准化组织的活动，并负责与国外的技术交流，出版发行标准，管理标准的标志，提供标准情报以及进行标准化宣传、教育和培训工作。

1984年法国进行标准化体制改革后，法国标准化协会的权限和作用扩大，由单纯从事标准化技术工作进而统筹标准化全局，即从事法国标准化方针政策和计划的指导和管理工作。

法国国家标准的代号为NF。NF标准经官方审批发布，绝大多数是自愿采用的。有关安全、健康等方面的标准，经法律规定后，才要求强制执行。正式标准在国营企业和国家市场也是强制性的。

1987年，法国国家标准总数约14300多个，其中化学工业标准近1900多个，约占总数13.3%。标准中，产品标准约占总数61%；安全、卫生和环保标准约占4.1%，其它为基础标准和方法标准。约有2%直接采用ISO等标准。

根据NF的标准目录，其分类如表8。

表8 NF分类表

类别	名称
A	冶金
B	采石、陶瓷、玻璃、耐火材料、木材、软木
C	电器
D	旅馆业、室内家具、室内布置、家政学
E	机械
F	铁路
G	纺织与皮革
H	产品的包装、装卸和运输
J	造船工业
K	银行、有价证卷、保险
L	航空和宇宙航行
M	燃料、核能
P	建筑和土木工程
Q	纸张和纸板、印刷工艺
R	汽车、摩托车、自行车
S	其它（光学、摄影、电影、声学、照明、娱乐与体育、防火与救生器材、防护、保护与安全、钟表、外科医学等）
T	化学工业
U	农用物资
V	农产品、鱼制品和食品工业产品
X	基础标准、一般标准
Z	行政、商业、文献、信息处理

T类中包括了绝大部分化学品，但也有某些专用化学品列至其它大类中，例如农药、土壤调节剂、化学肥料列至U类农用物资中，船舶漆列入J类造船工业中。

NF标准在上述大类之下还设二级类目，以两位阿拉伯数字表示。在标准编号中，既包括一级类目的拉丁字母代号，也包括二级类目的两位阿拉伯数字。这样，从

标准号即可知标准涉及的范畴。例如标准：NF T 12—004—87　纸浆. 铜指数的测定，NF为标准代号，编号中T12表示为化学工业大类下的植物原料，004为序号，87为标准发布年代，后面为标准名称。

在采用国外先进标准时，在原标准号前加NF，如：

NF ISO 1628/5：86　塑料。粘度指数和特性粘度指数的测定

NF目录每年出版一次，NF按标准分类或主题索引检索。

10.6.　日本国家标准化组织及其标准[27]

日本工业标准调查会（JISC）是日本全国标准化组织，它是一个官方机构，属于通商产业省。其主要任务是对工业产品的质量、试验和检验进行标准化，对象涉及到各主要的工业部门。但药品、化学肥料、农药、蚕丝、畜产品、水产品、纺织品及农林产品，另有专门的技术标准和规范（代号JAS）。

1949年，日本制定了工业标准化法，把标准化与质量管理密切结合起来，并实行了以JIS为标志的认证制度，大大促进了产品质量的提高和生产的发展。

日本工业标准由日本工业调查会审批和发布。

日本工业标准的代号为JIS。除出口产品及安全、卫生、环境保护等方面的标准具有强制性外，JIS标准绝大部分是自愿采用的。

1988年，日本工业标准约有8223个，其中化工类标准约1640个，约占总数的19.9%。JIS标准的更新很快，5年内的标准约占标准总数的97%，平均标龄仅3.3年。JIS标准的另一特点是产品标准比重大，约占标准总数的67%，方法标准占23.5%，基础标准占8.1%，卫生和环保标准占1.4%。在采用国际先进标准方面，不同行业的JIS标准差别较大，信息和电器采用率超过50%，而铁道和航空等只占4%。化工行业采用率为14%，平均采用率为23.9%。

根据JIS总目录，其标准类别见表9。

化学属于K类，其二级类目有：

化学分析，单质、工业药品，石油、焦炭、焦油制品，脂肪酸、油脂制品，染料原料、中间体、染料、炸药，颜料、涂料、油墨，橡胶，皮革及其它，塑料，照相感光材料、药品及测定方法，试剂。

其它专用的化学品，均列入该专用行业分类之中。如作为绝缘材料用的漆类、合成材料薄膜类等化工产品，均列入C类电气行业标准中。

日本工业标准的标准号中，包含一级类目的拉丁字母代号，及各类目自列的顺序号，此外再加标准发布年代及标准名称。

例：JIS K 0101—86　工业用水试验方法

JIS M 0101—78（84）　采矿符号（ISO 710/1～3）

JIS总目录每年出版一次，报道当年1月底止的全部日本工业标准目录。

JIS标准按分类代号和主题词索引检索。

表9　JIS分类表

类　别	名　　称
A	土木、建筑
B	机械
C	电器
D	汽车
E	铁道
F	船舶
G	钢铁
H	有色金属
K	化学
L	纤维
M	矿业
P	纸浆及纸
R	窑业
S	生活及文化用品
T	医疗器械与安全用具
W	航空
X	信息
Z	一般与基础

10.7.　苏联国家标准化组织及其标准[28]

苏联部长会议国家标准委员会负责全国标准化和计量工作。其工作范围包括主持标准的制修订和监督标准的贯彻执行，开展标准化活动，进行计量和质量的管理、参加国际标准化活动等。

由苏联国家标准委员会审批和发布的苏联国家标准，是国民经济各个领域必须执行的文件。苏联标准属于强制性标准范畴。每项标准文本首页右上角都用黑体字注明“违反标准，依法追究责任”。并对产品质量实行强制认证制度。产品按质量分为高级、一级和二级。高级产品授与国家质量标志并给以奖励。二级品给以惩罚性价格并没收不合格品收入，以鼓励企业生产优质产品。

苏联国家标准的代号为ГОСТ。除国家标准外，还有专业标准（ОСТ）、加盟共和国标准（РСТ）和企业标准（СТП）。

从1976年起，按照苏联国家标准委员会《关于现行标准复审程序》的规定，现行标准5年期满都要进行系统复审，使标准得以更新。1987年，苏联标准共约有19100多个。其中，80年代标准约占总数35.1%。标准中，产品标准约占总数55%，基础标准约占15.3%，方法标准约占26.7%，安全环保标准约占3.0%。

在按行业分类的ГОСТ标准中，化学工业类标准约1740个，约占标准总数的9.1%。

近年来，为便于国际交往和提高产品质量，苏联大量采用国际先进标准。按标准种类计，产品标准采用率达47%、试验方法标准为26.2%，基础标准为21.4%。

根据ГОСТ总目录，其标准分类见表10。

表10 ГОСТ分类表

类别	名称
А	矿业、矿物
Б	石油产品
В	金属及金属制品
Г	机器设备及工具
Д	运输工具及容器
Е	动力及电工设备
Ж	建筑工业及建筑材料
И	硅酸盐、陶瓷及碳素材料和制品
К	木材、木制品、纤维素、纸张、纸板
Л	化工产品及橡胶石棉制品
М	纺织、皮革材料及制品
Н	食品及调味品
П	计量仪器、自动化工具及计算技术
Р	保健及卫生用品
С	农业及林业
Т	一般技术性、组织性及方法标准
У	文化及生活用品
Ф	原子技术
Э	电子技术、无线电电子学及通讯

在一级类目的字母后面，用一位阿拉伯数字表示二级类目，主要用于划分专业范围。Л类化工产品及橡胶石棉制品的二级类目如下：

Л0 化学工业一般规则及标准
Л1 无机化学品
Л2 有机化学品
Л3 炼焦化学产品
Л4 林业化学产品
Л5 试剂和超纯物质
Л6 橡胶及石棉制品
Л7 爆炸物及制烟火技术
Л9 其它化学产品

此外，化学工业用机械及设备列入Г47；照相化学材料列入У8。

苏联标准有三种编号法：

一般标准：

标准代号 标准序号－发布年代 标准名称

例：ГОСТ 13077－1977 ABS树脂

用同类产品或材料制定一组标准时，给以统一序号，再在小数点后加分号：

标准代号 标准序号．分号—发布年代 标准名称

例：ГОСТ 16698.1—1971 金属锰。含碳量测定

对许多专业间通用的综合性标准，编号方法是：

标准代号 类号．顺序号－发布年代 标准名称

例：ГОСТ 10.8—1969 罐头。番茄酱。出口要求

ГОСТ的检索工具为苏联国家标准目录，每年出版一次。ГОСТ标准按主题词、分类索引和标准号检索。

10.8. 联邦德国国家标准化组织及其标准[29]

联邦德国标准化学会(DIN)是联邦德国标准化主管机构，代表国家参与非政府性的国际标准化活动和对外合作，其宗旨是谋求公众利益。通过有关方面的协作，编制出版标准及其它工作成果，并促进其应用。

联邦德国标准化学会的标准，代号为DIN。除被政府法规引用者外，DIN的标准是推荐性的。

1988年，DIN有标准约26610个。其中，产品标准占标准总数的62%，基础标准约占23%，方法标准约占13.5%，安全、卫生和环境保护标准约占1.5%。DIN的标准一般约5年进行复审。属于80年代的标准占标准总数的57.8%，更新较快。

DIN采用ISO、IEC和EN标准约占其标准总数的6.2%。采用以上标准时用双重编号。

根据DIN总目录，DIN共分76大类，其中属于化工范畴者有50余个，见表11。

表11 属于化工范畴的DIN大类类目表

类别号	类别名称	国际十进分类号 UDC
0410	化学	54
0420	化学实验室	542
0425	实验室装置	542.1/.2
0431	实验室阀门	542.2：621.646
0432	实验室器具	542.23
0433	实验室玻璃器皿	542.23-033.5
0434	实验室金属器皿	542.23-034
0490	实验室计量仪器	542.3
0500	蒸馏仪器、浴	542.4
0520	分析化学、分析方法	543
5550	化学工艺、加工技术、化学工程	66.0
5560	化学反应容器和器具	66.023/.025
5580	混合容器和设备	66.023/.025：60.063

续表

类别号	类别名称	国际十进分类号 UDC
5590	化学品	661
5600	表面活性剂、皂	661.18
5603	无机产品	661.2/.6
5605	有机产品	661.7
5608	工业气体	661.9
5615	炸药、烟火、引燃器	662.1/.4
5630	燃烧、燃烧物	662.61
5640	固体燃料	662.71/.73
5645	无烟煤工艺	662.74
5650	液体燃料	662.75
5660	气体燃料	662.76
5680	加热炉和燃烧工程、热量回收、绝热	662.9
5683	液体燃料炉	662.94
5685	气体燃料炉	662.95
5895	油墨、印刷油墨	667.2/.5
5900	涂层材料(色漆、清漆、喷漆)	667.61
5902	涂层材料试验方法	667.612：620.1
5905	涂层试验方法	667.613：620.1
5940	涂层用成膜物质	667.621
5950	着色剂、染料、颜料	667.622
5960	溶剂、助剂、活化剂	667.629
6760	塑料	678
6770	塑料试验方法	678：620.1
6780	塑料机械性能试验方法	678：620.17/.18
6790	塑料材料缺陷、物理和化学性能试验方法	678：620.19
6800	塑料制品、半成品	678.4
6810	塑料产品试验方法	678.4：620.1
6820	塑料助剂和添加剂	678.04
6830	塑料工业机械和设备	678.05
6832	泡沫材料	678.07-405.8
6833	泡沫材料试验方法	678.07-405.8：621.1
6834	热塑性塑料	678.073
6835	弹性体	678.074
6836	弹性体试验方法	678.074：620.1
6837	弹性体化学分析	678.074：620.1：453
6838	橡胶制品	678.4
6839	橡胶制品试验方法	678.4：620.1
6840	缩聚产品	678.6
6850	缩聚产品试验方法	678.6：620.1
6860	聚合产品	678.7
6870	聚合产品试验方法	678.7：620.1
7740	摄影化学药品	771.7

DIN的表示方法为：

代号　标准顺序号　发布年代　标准名称

例：DIN　5381　76　颜色的测定

DIN的检索工具是DIN目录，每年出版一次。可按标准号，德文主题词，英文主题词，专业分类号或国际十进分类号检索。

参考文献

[1] GB 3935.1～83.

[2] 李春田主编,《标准化概论》(修订本),53～80页,中国人民大学出版社,北京,1987年。

[3] International Electrotechnical Commission/International Organization for Standardization,"Directives Part 1：Procedures for the technical Work",1st ed.,Switzerland,1989.

[4] GB 1.1～1.7　87.

[5] 张国华主编,《国外标准资料概况》,第2版,6～39页,中国科学技术文献出版社,北京,1986年。

[6] ZB/T G 01004～01006－90。

[7] 鲍仲平,中国标准化,(11),21～23(1984)。

[8] GB 3100～3101　82.

[9] GB 3102.1～3102.13－82.

[10] 杜荷聪等编,《计量单位及其换算》,50～168页,中国计量出版社,北京,1982年。

[11] *Metrologia*,**12**,7(1976).

[12] Bundy,F. P.,et al.,in Timmerhaus B. D.,Barber,M. S.(eds),"High Pressure Science and Technology",vol. 1,p. 773,805,Plenum Press,New York,1979.

[13] Mao,H. K.,Bell,P. M.,Shaver,J. W.,Steinberg,*J. Appl. Phys.* **49**,3276(1978).

[14] "Proceedings 1967 General Conference of Weights and Measures",International Bureau of Weights and Measures,BIPM,Parac de Saint-Cloud,France.

[15] 杜荷聪等编,《法定计量单位定义解说》,32～36页,中国科学技术文献出版社,北京,1989年。

[16] Hunsburger,J. F.,"Electrochemical Series",in Weast,R. C.(ed.),"Handbook of Chemistry and Physics",CRC Press,Boca Raton,Fla.,1980－1981.

[17] International Organization for Standardization,"Guide 35",1st ed.,Switzerland,1982.

[18] International Organization for Standardization/International Electrotechnical Commission,"Guide 28",1st ed.,Switzerland,1985.

[19] GB/T 10300.1～10300.5　88.

[20] International Organization for Standardization/International Electrotechnical Commission,"Guide 7",Switzerland,1982.

[21] Central Secretariat of International Organization for Standardization,"ISO Catalogue",pp. 47～765,Switzerland,1990.

[22] 张学义,中国标准化,(4),11－26(1990)。

[23] 中国国家技术监督局编,《中国标准化年鉴》,中国标准

出版社，1～18页，1989年。

[24] American National Standards Institute, "Catalog of American National Standards", pp. 57～189, New York, 1989.

[25] British Standards Institution, "BSI Standards Catalogue", pp. 1～434, London, 1990.

[26] Association Française de Normalisation, "AFNOR NF Catalogue", pp. 1～494, Paris, 1989.

[27] 日本規格協会，"JIS 総目録"，1～557页，東京，1990.

[28] Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам, "Государственные стандарты СССР", Том 1, Издательство стандартов, Москва, 1989.

[29] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., "DIN Katalog für technische Regeln", Bd. 1, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1988.

chanpin zeren

产品责任　Product Liability

史际春　中国人民大学法律系
余正富　中国人民大学法律系

1.　**产品责任的概念**…… 277
1.1.　契约担保责任…… 277
1.2.　社会主义国家经济法上的产品责任…… 277
1.3.　民事侵权责任…… 278
2.　**主要发达国家的产品责任制度**…… 278
2.1.　美国的产品责任制度…… 278
2.2.　主要西欧国家和日本的产品责任制度…… 279
2.2.1.　英国的产品责任制度…… 279
2.2.2.　法国的产品责任制度…… 279
2.2.3.　联邦德国的产品责任制度…… 280
2.2.4.　日本的产品责任制度…… 280
2.3.　苏联和东欧的产品责任制度…… 280
3.　**中国的产品责任制度**…… 280
3.1.　概况…… 280
3.2.　主要内容…… 280
3.2.1.　民法通则关于产品侵权责任的一般规定…… 280
3.2.2.　其它法规关于产品责任的规定…… 281
3.3.　产品责任与标准化…… 281
3.3.1.　产品责任与标准化工作的关系…… 281
3.3.2.　产品的技术监督…… 281
4.　**关于国际产品责任的统一实体法规范**…… 281
4.1.　《Strasbourg 公约》和《产品责任指令》…… 281
4.1.1.　《Strasbourg 公约》…… 281
4.1.2.　《产品责任指令》…… 281
4.2.　联合国统一国际产品责任法的工作…… 282
5.　**产品责任制度的适用**…… 282
5.1.　产品责任纠纷…… 282
5.2.　产品责任案件的管辖权和法律冲突…… 282
5.2.1.　国内管辖…… 282
5.2.2.　涉外管辖…… 282
5.2.3.　法律冲突…… 282
5.3.　诉讼时效…… 283
5.4.　产品侵权责任的承担…… 283
5.4.1.　民事责任的确定和分担…… 283
5.4.2.　承担产品侵权责任的形式…… 283
参考文献…… 284
基本参考文献…… 284

1.　产品责任的概念

产品责任是起源于20世纪初，并在60年代以后得到确立和广泛发展的一项法律制度。

广义的产品责任，是指产品的生产经营者因产品缺陷及其造成的损害，或者因违反法律上的义务而应承担的各种法律责任。它包括契约担保责任、社会主义国家经济法上的责任和民事侵权责任三种。

1.1.　契约担保责任

指的是买卖、承揽等契约中的标的物瑕疵担保责任。根据契约，卖方或承揽制作方应保证其交付的产品符合约定或法定的质量、规格、外观和安全等标准，否则就应承担消除瑕疵、更换产品、降低价格、退货、赔偿损失等契约法律责任。这是一种古老的法律责任形式，在古罗马私法中就已很完备，在现代仍是保障商品经济正常运行的不可缺的法律手段，是各国民商法和合同法中的一项重要制度。其特点是以存在有效的契约关系为前提条件。例如，对于买方或定作方以外的第三人，或者契约担保期限届满以后，卖方或制作方即不负任何担保义务。《中华人民共和国民法通则》和《中华人民共和国经济合同法》等法律、法规中对此有明确规定[1]。

1.2.　社会主义国家经济法上的产品责任

在社会主义国家，全民所有制和集体所有制在经济方面占主导地位。国家颁布法规，制定规章，利用经济

杠杆和经济组织措施的作用，引导生产经营者按照社会的需要从事活动。在产品责任方面，国家制定产品质量标准，规定公有制企业组织管理和开展活动的基本制度，对其提出质量要求，并以考核、监督、检验、奖惩等制度保证实现。有关生产经营者违反义务，就应承担法律责任。由于社会主义国家的这种管理具有直接的经济性质，不单纯是行政活动，所以相应的产品责任是一种社会主义经济法上的责任。其特点是，违反义务的生产经营者不仅对产品的用户或消费者承担责任，而且也直接向国家承担责任。例如，苏联1981年颁布的《日用消费商品供应条例》规定，如果购方不依法追究供方的质量责任，国家仲裁机关有权主动追究，并将追索的金额上交联盟预算收入。中华人民共和国国务院1986年发布的《工业产品质量责任条例》中规定的责任，主要就是生产、储运和经销企业在经济法上的产品责任[2]。

1.3. 民事侵权责任

狭义的产品责任，仅指产品侵权的民事责任。它是指生产经营者制造、销售有缺陷的产品或违反法定义务，致使消费者或其他人的人身或财产受到损害时，依法所应承担的赔偿责任。最初的产品责任只有契约责任，有关的诉讼必须以契约关系的存在为前提。1916年，美国纽约最高法院在Macpherson对Buick汽车公司诉讼案中，确立了产品制造人应负侵权责任的原则。虽然该案的原被告之间并无契约关系，但法官认为，任何产品，依其本质如足以危害人的生命健康，制造人就应对该产品负"注意"义务，要求原被告之间存在直接的契约关系是不公平的[3]。判决结果是被告应负过失的侵权责任，给予原告赔偿。由此，产品责任从传统的契约担保责任发展成为一种独立的民事侵权责任。这种责任适用于契约担保之外或受害者同生产经营者无契约关系的场合所发生的损害。例如，化学农药在正常的保管、使用条件下造成爆炸，损毁农作物等事故，引起人身和财产损害，就属于产品侵权责任。《中华人民共和国民法通则》第122条，对这种责任作了规定。

承担产品侵权民事责任必须符合一定的条件。首先是生产经营者违反法律上的义务，包括生产经营者违反法定的或合同规定的标准，以及生产经营者未适当履行有关产品的用途、性能、使用方法和注意事项等的说明义务。如果违反说明义务，即使产品没有瑕疵，生产经营者也可能构成违法。因为现代高技术的应用，使各种产品的性能和结构越来越复杂，其工作原理和使用方法难以为一般消费者所了解，在产品使用中容易发生意外事故。为此，各国都规定了生产经营者对某些产品的说明义务。例如，英国的《商品说明条例》和美国的《正确包装和标志法》规定，对消费品必须正确说明性能、品质，标出注意及禁止的事项；《中华人民共和国药品管理法》第37条也作了类似的规定。不遵守这些规定，就是违反法律上的义务。

其次是存在着用户、消费者或其他人在产品以外遭受人身或财产损害的客观事实。至于产品本身损坏，则生产经营者只在一定期限内承担契约担保责任，而不负民事侵权责任。有权取得赔偿的受害者，不仅包括用户或消费者，而且也包括因产品而遭受损害的其他人，如消费者的亲属朋友和邻居、产品的借用者、事故现场的旁观者和偶然经过者等。

再次是生产经营者违反义务与损害事实之间有因果关系。在实际生活中，造成损害事实的情况很复杂，产品的瑕疵往往是隐蔽的，解释产品的性能及其潜在作用，需要较高的专业知识，因此，应该由生产经营者来说明损害事实与生产经营者的行为之间是否有因果关系。

最后，在当事人的主观心理状态方面，民法中一般采用过错责任原则，即当事人对自己的行为及其后果有故意或过失的主观心理状态才承担法律责任。60年代，美国率先确立了产品责任的无过错归责原则，即只要产品有缺陷（包括未适当履行说明义务），该缺陷对用户或消费者具有不合理的危险性，并因此造成了人身或财产的损害，该产品的生产经营者就应承担法律责任，而不问其是否有过错。此后其他一些发达资本主义国家也逐步在不同程度上实行无过错责任原则，形成了产品责任制度中两种归责方法并存的情况。

《中华人民共和国民法通则》规定，产品制造者、销售者应当"依法"承担民事责任。即因产品造成他人财产、人身损害时，法律规定产品制造者、销售者应承担无过错责任的，就应承担无过错责任；法律未特别规定或规定应承担过错责任的，则依一般归责原则，承担过错责任。因此，只要产品符合标准，或者产品不合格但出售时作了声明[4]，产品制造者、销售者即不承担产品损害的责任。但是，如果产品的运输者、仓储者对产品损害有过错的，产品制造者、销售者应承担连带责任，必须由他们先对受害者进行赔偿，然后再由其向运输者、仓储者追偿。

2. 主要发达国家的产品责任制度

2.1. 美国的产品责任制度

在世界上，美国的产品侵权责任制度发展得最快。从历史和逻辑两方面看，这种责任在美国经历了典型的发展过程。

自Macpherson案以后，侵权责任在产品责任诉讼中取代了契约责任。按照最初实行的过错归责原则，原告要承担举证责任，证明被告在生产经营中有过错，并因此使原告遭受损害，原告才能胜诉。然而，在工业化生产条件下，产品从设计、生产、装配到包装和标签出售，

始终在制造者和销售者控制之中，产品缺陷则经常是隐蔽性的，要一般受害人承担这种举证责任非常困难，甚至可以说是不可能的。同时，缺陷产品通常具有一定的危险性，尤其是一些本身具有危险性的产品，如易燃、易爆、剧毒的化工产品，更是包含着危及他人财产和生命健康的可能性。因此，自1916年以后的40多年中，美国法学界和司法界出现了一种修正以过错原则为诉讼基础的趋势。如允许原告以"违反担保"提起诉讼，他只需证明产品有缺陷，并因此受到损害，而毋需证明被告有过错，从而减轻了原告的举证责任，对被告实行过错推定。在1963年Greenman对Yuba动力制品公司的诉讼案中，美国进一步确立了产品侵权责任的无过错责任原则。此案的案情是，原告从零售商处购得一种被告制造的兼有锯、钻等多种功能的工具，在用来锯木时造成严重伤害。加利福尼亚州上诉法院判决被告负无过错责任，即制造者一旦将产品投入市场，只要该产品的瑕疵已被证明对人造成伤害，他就对损害负有严格责任。根据无过错责任原则，原告的举证责任与采取过错推定方法时相同，但被告不能证明自己无过错而免责，只有在证明原告的损害是由不可抗力或原告自己的过错造成时，他才能免责。无过错责任原则弥补了过错责任原则的某些局限性，遂成为美国产品侵权责任制度中的主要归责原则。

此后，美国的产品责任制度又有了一些新的发展。70年代末以后，法院对有设计缺陷或潜在危险的产品，提高了对制造商说明义务的要求。在这类诉讼中，有关是否作了充分的警告性说明和设计缺陷问题，其举证责任均从原告方转到被告方。原告毋需证明产品有瑕疵，他只要以因使用某产品而遭受损害为由，即可提起诉讼。这样，避免了由于原告对生产过程不了解而造成的举证困难，法院也不必处理复杂的专业问题，因而诉讼程序得以缩短，并可使原告节省聘请专家的高额费用。1982年的Sindell对Abbott制药厂的诉讼案，则进一步加强了严格责任，确立了所谓市场份额责任原则。在该案中，原告无法具体指出其药物可能使之患癌的制造商❶，也不必证明该种药物与其患癌之间存在必然因果关系，法院便按各被告的有关产品所占的市场份额，判决其对被告应负的赔偿责任[5]。由于这些新发展和司法实践中的问题，美国产品责任制度出现了明显的弊端。弊端是由无节制的产品责任诉讼引起的。这样，原告不必证明产品的瑕疵及其与损害之间的因果关系即可起诉，如使用割草机时心脏病发作的人可以向割草机制造商起诉；驾车人撞着路灯柱受伤，可以灯柱过于坚实未被撞断为由起诉，并获赔偿，等等。法院判处产品责任的损害赔偿金，从1975年到1985年，平均每案金额增长3倍，达到180万美元。高额的赔偿，鼓励了随意的产品责任诉讼。产品责任制度的滥用，使保险费和产品责任保险费越来越高，生产经营者将责任风险计入产品价格，转嫁给消费者。负担不起保险费的小企业难以维持，外科手术、游乐等有一定危险性的活动的开展也受到影响。消费者动辄诉诸法院，要求更高的产品责任赔偿，从而形成一种恶性循环，成为一个社会问题，因而美国总统里根在1986年对美国民事侵权法改革协会发表讲话，要求国会对产品责任赔偿法作重大修改，以制止"法律被歪曲和滥用"的现象[6]。相比之下，其他发达资本主义国家中产品责任制度的发展，则显得较为和缓和健康。

2.2. 主要西欧国家和日本的产品责任制度

2.2.1. 英国的产品责任制度

英国的产品侵权责任，主要是以制造者一方有疏忽或虚伪陈述为基础，采取过错责任原则。此原则由1932年的Donoghue对Stevenson诉讼案❷创立。由于过错责任原则在保护消费者方面的局限性，加之受国际上产品责任发展的影响，英国法律委员会于1977年正式提出报告，建议对产品侵权责任原则上实行无过错责任原则。但迄今为止，英国实际上还未实行严格的产品责任，而只是在个别法案中规定了产品的安全标准，制造者如有违反，须承担严格责任。在举证方面，英国的法院有时适用"事实本身说明问题"的原则，以减轻原告的举证责任负担。按照该原则，原告不必证明导致其损害的被告方面的具体过错，而只要指出产品存在缺陷的各种事实，被告如提不出充分的反证，即可由法官推断被告存在过错。这种做法，是一种过错推定，它是英国的产品责任向无过错原则过渡过程中的一项中间性原则。

2.2.2. 法国的产品责任制度

在法国，产品的最终买主与制造商之间即使没有契约关系，也可以依契约担保原则向制造商起诉。所以，瑕疵产品的受害者既可以提起契约担保之诉，也可以提起产品侵权之诉，二者可任选其一。同时，在司法实践中，法院对产品责任采取了过错推定的原则，即只要交付的是瑕疵产品，就可推定生产经营者有过失，从而使被告可以方便地提起产品侵权之诉。法国最高法院则在1914

❶ 该案的原告患有腺癌。原因是其母怀孕时服用乙烯雌酚（DES），于是以其母怀孕时的11家生产DES的制药厂为被告，要求损害赔偿。由于原告不能确定是哪一家制药厂的产品致其患癌，初审法院拒绝受理其起诉，但加利福尼亚上诉法院撤消了初审法院的裁定，受理了此案。

❷ 该案的案情是：原告的朋友为原告买了一瓶姜汁啤酒，瓶底有腐烂的蜗牛躯体。原告饮酒时突然发现蜗牛，感到惊恐，后来还患了肠胃炎。于是他向啤酒生产商起诉，请求赔偿，结果胜诉。

年就将该国民法典第1384条关于人们应对"在其管理之下的物件所致损害"负赔偿责任的规定[7]解释成了无过错责任，即如果不是由于不可抗力、被害人或第三人的过失而造成损害，管理人即使没有过失也应承担赔偿责任。现在，对这一规定的解释开始适用于产品的生产经营者，从而将无过错责任原则引入法国的产品侵权责任制度。

2.2.3. 联邦德国的产品责任制度

产品侵权责任的案例虽在本世纪初就在德国出现，但在很长时期内，德国和联邦德国主要是依契约担保责任来解决产品损害问题。1968年11月，联邦德国最高法院在"家禽瘟疫案"❶中正式确认产品损害属侵权损害；同时它认定，对瑕疵产品的制造商实行过错推定，原告的举证责任仅限于证明产品有瑕疵[8]。制造商若不能证明自己的产品无设计或制造缺陷，不能证明自己曾就产品作过适当的说明或警告，并在产品脱离自己的控制之前曾采取过适当的管理及防止缺陷的措施，他就应承担产品责任。原告对产品的批发商起诉，则不适用过错推定原则，他必须承担证明批发商有过错的举证责任。

2.2.4. 日本的产品责任制度

本世纪60年代，日本才开始建立以过错责任为基础的产品侵权责任制度。由于产品的受害者难以证明制造商的过错，使后者往往可以逃避产品责任，因而引起了日本法学界和消费者的不满。但该国的立法和司法机构一直没有采纳民间要求实行严格产品责任的呼吁。只是由于考虑到减轻同美国和欧洲经济共同体的贸易摩擦，日本通产省才在1989年1月作出行政决定，拟采取对企业实行严格产品责任的方针[9]。

2.3. 苏联和东欧的产品责任制度

在这些国家，产品的生产经营者多为全民或集体所有制企业，因而所实行的产品责任主要是经济法上的责任。在民事责任方面，对于契约关系或契约担保责任之外的产品损害责任，这些国家的民法多未作特别规定，受害者可以根据侵权行为的一般规定，按过错责任原则，向生产经营者提起诉讼，举证责任由原告承担。

苏联、东欧国家的经济法关于产品责任的规定，首先是国家对产品质量的管理监督制度。例如，从1987年起，苏联改进产品验收制度，由国家标准委员会取代企业的质量检验部门，对企业产品进行验收，不合格的不准进入流通领域。其次是企业管理方面的质量责任。捷克和斯洛伐克将生产企业主要负责人的报酬和奖金同企业产品质量状况挂钩，企业生产劣质产品要按所造成损失的数额，从企业纯利润中扣除相应的数额上缴国库；对于不遵守工艺规程和劳动纪律而生产劣质产品的职工，则要求其赔偿一定的金额，并可给予行政处分。以上两种责任，甚至包括刑罚制裁的形式。苏联最高法院建议各法院广泛地运用《苏俄刑法典》第152条，按照该条的规定，对生产经营劣质产品的企业的经理、厂长、总工程师等，可以判处从罚款300卢布到剥夺3年自由不等的多种刑罚。还有经济合同法方面的产品责任。苏联和东欧国家，经济合同是公有制组织之间为实现一定经济目的而订立的合同，国家经济管理机关和仲裁机关依法可以影响和干预当事人之间的权利义务关系。最后，这些国家还重视吸引人民群众参与产品的质量管理和监督，如通过法律的规定，允许消费者代表直接参与制订经济政策和产品质量标准，由群众团体评选优质产品和对产品实行社会监督[10]等等。

3. 中国的产品责任制度

3.1. 概 况

作为法律制度的组成部分，中国产品责任制度的发展和现状，是与中华人民共和国成立以后中国法制发展的状况密切相关的。1954年前后，中央政府制定了许多经济管理和工商行政管理方面的法规，新的民法典也在1954～1957年间开始起草。这些，对于建立社会主义的经济和法律制度，逐步恢复和发展契约的、侵权的以及经济法上的产品责任，具有重要意义。80年代以后，中国先后制定了《中华人民共和国食品卫生法（试行）》、《工业企业全面质量管理暂行办法》、《工业产品质量责任条例》、《中华人民共和国药品管理法》、《中华人民共和国民法通则》、《中华人民共和国标准化法》等法律法规，各级经济管理部门和司法部门也开始依法进行产品质量管理和产品责任案件的审理工作，初步建立起了产品责任制度。然而，中国的产品责任制度还存在法规体系尚不健全，民法通则中有关民事产品侵权责任的一般规定没有其他法规配套，难以执行。在经济法责任方面还缺少一部权威的综合性的基本法规等缺陷。

3.2. 主要内容

3.2.1. 民法通则关于产品侵权责任的一般规定

民法通则第122条对产品侵权责任作了原则性规定。由于中国目前尚无对产品责任实行无过错责任原则的具体规定，所以，中国的产品侵权责任同苏联东欧国家一样，仍然适用一般的过错归责方法。民法通则第8章"涉外民事关系的法律适用"中关于涉外侵权行为法律冲

---

❶ 在此案中，某养鸡商为预防鸡瘟，委托兽医给鸡注射疫苗，但注射后有4000多只鸡死亡，原因是疫苗注射液不洁，含有病毒。疫苗制造商因而被判承担损害赔偿责任。

突的规定，也适用于涉外的产品侵权责任关系[4]。

3.2.2. 其它法规关于产品责任的规定

(1) 有关产品侵权责任的具体规定。如食品卫生法和药品管理法规定，生产经营者因违法造成消费者食物、药物中毒事故或其他伤疾的，应当负侵权损害赔偿责任。食品卫生法并规定，损害赔偿费的构成包括医药费、误工工资、生活补助费、丧葬费和遗属抚恤费等。

(2) 有关经济法责任的规定。《工业产品质量责任条例》对产品的生产、储运、经销企业在产品质量管理监督方面的责任作了一般规定[2]。食品卫生法、药品管理法、农药质量管理条例等，则对相关行业企业的具体责任作了规定[11]。责任形式包括警告、限期整顿、撤消生产许可证、吊销营业执照、扣发奖金工资、罚款乃至刑事处罚等等。《工业产品质量责任条例》并规定，承担经济法上的责任，并不免除产品的生产经营者应承担的包修、包换、包退、赔偿损失等契约担保责任和民事侵权的产品责任。

3.3. 产品责任与标准化

3.3.1. 产品责任与标准化工作的关系

标准和标准化与产品责任的关系表现在三个方面：第一，标准和标准化有利于提高产品质量，减少产品责任损害事件和纠纷的发生。第二，产品是否符合标准，是判断生产经营者是否违反法律上的义务，应否承担产品侵权责任的依据之一。第三，标准和标准化是国家对产品实行技术监督检验的手段和依据。

至1988年底中国在工农业生产、工程建设、环境保护、安全卫生以及科学管理等方面有国家标准13892个各部门发布的专业标准3039个，各省、自治区和直辖市制订发布的地方标准13万多个。1988年颁布了《中华人民共和国标准化法》[12]，这些都为产品责任的实现创造必要条件。

3.3.2. 产品的技术监督

国家对产品的标准化、计量、质量等进行监督。其中，产品质量的监督检验是产品技术监督的一项重要内容。它对加强产品的质量检验工作，促进企业提高管理水平和产品质量，维护人民的健康安全和经济利益，都具有积极意义。这种监督检验是标准化工作的重要组成部分，主要包括4个方面：第一，对产品进行定期或不定期的质量抽查检验，这是一种公正、科学、独立的第三方检验。第二，实行产品质量认证制度，对质量达到标准，且生产企业具备稳定生产合格品条件的产品赋予认证标志。第三，实行优质产品标志制度和奖励制度。第四，产品质量争议的仲裁。中国按行业和地方规划组建产品质量监督检验机构，开展质量监督检验工作。至1987年6月，共规划组建了113个国家质量监督检测中心，其中有69个承担了国家监督抽查任务，各地则组建了2660多个质量监督检验所站[13]。化工部根据国务院发布的《工业产品质量责任条例》和国家标准局发布的《产品质量监督试行办法》等规范性文件，于1986年修订印发了《化学工业产品质量监督检验管理条例》等4个文件。并按专业组建了化工部的产品质量监督检验测试中心。对于不执行产品技术标准、以次充好、弄虚作假、粗制滥造、严重违反技术标准以及不具备基本生产条件，产品质量低劣的企业，技术监督部门和机构可以决定给予批评、警告、通报、取消优质产品荣誉称号、限期改进、罚款、责令停产整顿、吊销产品生产许可证或营业执照、制止销售和追回不合格产品等处分或制裁。

4. 关于国际产品责任的统一实体法规范

法分为实体法和程序法两类，实体法是指规定和调整当事人的具体权利义务的法律规范。由于国际经济联系的发展，产品的生产和流通日趋国际化，世界上已陆续出现了一些区域性的产品责任实体法公约，有关产品责任法的国际协调也引起了联合国的注意。

4.1. 《Strasbourg 公约》和《产品责任指令》

4.1.1. 《Strasbourg 公约》

该公约全称《关于人身伤亡产品责任的欧洲公约》(European Convention on Products Liability in Regard to Personal Injury and Death)。它由欧洲理事会拟定，1976年由理事会全体委员会通过，1977年缔结于法国的Strasbourg。公约的主要特点是采取无过错责任原则，但范围仅限于人身伤亡责任，而不包括财产损害责任。此外，它规定了较小的“产品”及责任主体的范围，允许缔约国对农产品提供者的准生产者责任(Quasi-Producer's Liability)提出保留，即农产品的生产供应商可不负产品责任，从而把农产品排除在“产品”之外[14]。

4.1.2. 《产品责任指令》

该公约全称《使成员国产品责任法互相接近的指令》(Directive on the Approximation of the Laws of Member States Relating to Product Liability)。欧洲共同体理事会于1976年通过这项指令的草案，后经修改，于1985年由共同体各国批准，并经理事会全体通过，目的旨在统一欧洲共同体各成员国的产品责任法。它的特点是责任范围既包括人身伤亡，也包括财产损害；但仅对生产者（包括原材料和零部件的供应者、在产品上标有其名称或商

标的厂商，以及把产品入口到欧洲经济共同体的人）实行无过错责任；除制造商兼作卖方外，批发商、经销商和零售商等都只承担过错责任[16]。公约还规定了生产者赔偿责任的最高限额。

4.2. 联合国统一国际产品责任法的工作

为了促进贸易，联合国在进行统一各国的货物买卖合同法的工作时，也做了一些统一产品责任法的工作。1973年，联合国大会第28届会议通过了第3108号决议，提请联合国国际贸易法委员会考虑拟定统一的产品责任法规则。1975年，该委员会请联合国秘书长编写了《关于国际贸易涉及的产品造成损害的问题》的报告，评价了关于产品责任的不同观念，以寻求统一产品责任法的适当基础；说明了与责任范围有关的一些条件和因素；审查了统一产品责任法对保险事业的影响，并提出了关于未来可能采取的行动的建议[16]。1977年，秘书长又对国际贸易法委员会所征集的35国政府对产品责任法的态度和有关的法规、判例资料作了分析，分为归责原则、举证责任、责任主体、责任范围等9个问题，并形成了报告[15]。

5. 产品责任制度的适用

产品责任纠纷一旦发生，就会产生应当由何种何地的国家机关以及如何运用和运用何种法律来加以处理的问题，即属于产品责任程序法中的问题。

5.1. 产品责任纠纷

产品的生产经营者与因产品而遭受人身伤害或财产损失的受害者之间的侵权损害、赔偿纠纷，属于民事纠纷范畴。社会主义经济法上的产品责任纠纷，既可以是用户和产品的生产、储运、经销者之间的质量争议；也可以是因生产经营者违反产品质量管理监督法规，不服有权机关的处罚决定，而在生产经营者和有关国家机关之间发生的属于行政纠纷范畴的争议。

产品责任纠纷发生后，一般先由受害者向生产经营者交涉，通过双方协商解决问题。经过交涉协商，弄清确切的生产经营者，明确争议的焦点和有关事实，乃至使纠纷得到解决。如果协商不成，或者受害者能够指出明确的责任者，提出具体的争议请求和事实根据，则也可以不经过协商，而将纠纷提交仲裁或司法审判解决。

在中国，法定的仲裁只有三种，即国内经济合同仲裁、对外经济贸易仲裁和海事仲裁，所以，对于国内当事人之间的侵权损害赔偿纠纷，受害者和生产经营者无法选择法定的仲裁程序来解决，而只能由受害人向人民法院起诉。但是，单个消费者可以就纠纷向消费者协会投诉，通过消费者协会的调解，多数纠纷能够得到解决；调解不成的，有些地方的消费者协会或工商行政管理部门可对纠纷进行仲裁。对于经济法上的产品责任纠纷，还可向合同管理机关申请调解或仲裁。

行政处理也是解决产品责任纠纷的一种基本方法。它是社会主义国家处理生产流通管理方面的产品责任纠纷的主要方式，一是在没有合同关系的场合，纠纷当事人可以提请有关的产品质量监督机构调解处理纠纷；二是经济业务主管机关和工商行政管理机关等可以对生产经营劣质产品者作出禁止流通、销毁产品、限期整顿、停产、转产、撤消生产许可证、吊销营业执照等行政处分；三是生产经营者对有权机关的处理决定不服的，可以依法向该机关或其上级机关申请复议。

5.2. 产品责任案件的管辖权和法律冲突

5.2.1. 国内管辖

《中华人民共和国民事诉讼法（试行）》、《中华人民共和国经济合同仲裁条例》和《中华人民共和国行政诉讼法》等，对国内产品责任诉讼和仲裁的管辖作了规定[17]。在管辖的级别上，一般的产品责任案件由基层人民法院或基层合同仲裁机关管辖；影响较大、争议金额较大或复杂的案件，由中高级人民法院或地、市级和省级以上的合同仲裁机关管辖。在管辖的地域上，产品侵权责任纠纷案件由侵权行为地的人民法院管辖，侵权行为地包括产品损害事件发生地和损害结果发生地，经济合同纠纷案件由合同履行地或合同签订地的人民法院或仲裁机关管辖；航空运输中的产品责任纠纷，由合同签订地、运输始发地或目的地的人民法院或仲裁机关管辖；建筑物缺陷及其损害的纠纷，由建筑物所在地的人民法院或仲裁机关管辖；行政诉讼案件，由最初作出具体行政行为的管理机关所在地的人民法院管辖；经过了复议的行政案件，复议机关改变了原具体行政行为的，也可以由复议机关所在地的人民法院管辖。两个以上的人民法院或仲裁机关都有管辖权的纠纷，原告可以选择其一起诉；原告向两个以上有管辖权的人民法院或仲裁机关提起诉讼或申请仲裁的，由最先收到诉状或申请书的人民法院或仲裁机关管辖。

5.2.2. 涉外管辖

涉外产品责任案件，是指纠纷涉及外国人，或者产品及其损害事件或损害结果位于国外的产品责任纠纷案件。根据中国法律规定，凡是按照国内地域管辖的规定，中国法院可以管辖的涉外民事纠纷，由有管辖权的中国法院管辖，在级别上由中级人民法院作第一审管辖。外国法院的裁判，在中国领域内不发生效力，只有经人民法院按照中国民事诉讼法规定的原则进行审查，裁定其效力并具有执行内容的，才能依照法定程序在中国境内

执行。

5.2.3. 法律冲突

在国际产品责任诉讼的实践中，对于应适用何国法律，各国形成了一些不同的原则：a. 适用侵权行为地的含义，各国的解释不同。b. 侵权行为地法和法院地法并用。其中有两种情况。一种是以法院地法为主，行为地法为辅，如英国。另一种是以行为地法为主，法院地法为辅，如苏联。c. 适用对原告最为有利的法律。这是新近在美国的一些州发展起来的原则，即从保护美国原告的利益出发，按所谓与当事人有“最重要联系”、“利益分析”等理论，从损害发生地法，产品制造地法、产品最后销售地法和当事人住所地法等中间择一适用。

中国民法通则第8章“涉外民事关系的法律适用”[4]，首先按照国际条约优先适用的原则，中华人民共和国缔结或参加的国际条约同国内的民事法律有不同规定的，适用国际条约的规定，但中华人民共和国声明保留的条款除外。国内法律和中国缔结或参加的国际条约没有规定的，可以适用国际惯例。其次，涉外产品责任案件原则上适用侵权行为地法。侵权行为地既包括损害行为发生地，也包括损害结果发生地，可以按对受害人最有利的原则选择一地的法律适用。中国法律不认为在中国域外发生的行为是产品侵权行为的，不作为产品侵权责任处理。再次，当事人双方的国籍相同或在同一国家有住所的，也可以适用当事人本国的法律或其住所地的法律。最后，依照中国法律规定，对于涉外产品责任案件适用外国法律或者国际惯例的，不得违背中国的社会公共利益。

1972年由第12届海牙国际私法会议制定，1977年生效的《产品责任法律适用公约》(Convention on the Law Applicable to Products Liability)是迄今关于产品责任法律适用的唯一的国际公约，简称《海牙公约》(Hague Convention)。参加国有奥地利、法国、瑞士、捷克斯洛伐克、南斯拉夫等。公约规定了4条规则：a. 如果适用损害事实发生地国家的法律，则该地必须同时是直接受害人的惯常居所地，或者是被请求承担责任者的主要营业地，或者是直接受害人取得产品的地方。b. 如果适用直接受害人的惯常居所地国家的法律，则该地必须同时是被请求承担责任者的主要营业地，或者是直接受害人取得产品的地方。c. 根据上述两条规则无法确定应适用的法律时，如果提出请求的人不是基于受损害地国家的法律提出的，则适用被请求承担责任者的主要营业地所在国的法律。d. 如果被请求承担责任者能够证明，他无法合理地预见，造成损害的产品及其同类产品会经由商业渠道在损害事实发生地或直接受害人的惯常居所地销售，则这两地的法律也不能适用，而应适用被请求承担责任者的主要营业地所在国的法律[18]。

5.3. 诉讼时效

关于产品责任的诉讼时效期间，各国的规定不尽相同。例如：美国1982年公布的统一产品责任法范本规定，一般产品责任纠纷的诉讼时效是2年；《Strasbourg公约》和《产品责任指令》规定的诉讼时效为3年，期间自受害人知道或应当知道损害、产品缺陷或生产者的身份时起计算，但最长不超过产品进入流通时起的10年；中国法律规定的一般诉讼时效是2年，从权利人知道或应当知道权利被侵害时算起。产品侵权责任纠纷的诉讼时效，以及经济合同申请调解和仲裁的时效是1年；行政诉讼的时效是3个月；不服仲裁决定、行政处罚或行政复议决定而起诉的时效则为15日。

5.4. 产品侵权责任的承担

5.4.1. 民事责任的确定和分担

处理产品侵权责任纠纷，首先要根据产品侵权责任的具体情况，确定这种责任是否成立。如果责任方是单个的生产经营者，该生产经营者应承担全部应承担的责任。在几个生产经营者共同致人损害或受害者对损害也具有一定过错的场合，则存在着产品责任分担的问题。这种分担有两种情况：一是几个生产经营者各按一定的比例承担责任。按过错归责方法确定责任的，应按几个生产经营者各自对损害的主观过错程度，来确定其应分担的责任。例如，原料供应商、制造商和销售商对某一产品造成损害具有同等的过错，因而各承担1/3的责任。如果按无过错原则确定责任，则需要按照几个生产经营者在某一损害中实际上或可能所起的作用来确定其责任分担。美国判例确立的所谓市场份额责任原则，就是确定无过错责任分担的一种方法。另一种情况是受害者对于产品造成损害也具有一定的过错，因而应分担一部分责任。分担的方法是按其过错程度，相应地减轻生产经营者的责任。

5.4.2. 承担产品侵权责任的形式

(1) 民事损害赔偿　这是承担产品侵权责任的普遍、主要形式。赔偿包括对财产和人身损害的物质赔偿以及精神损害赔偿。物质赔偿的范围包括直接损失和可得利益的损失(间接损失)。前者如产品爆炸事故引起的周围财产的损害，因人身伤亡而支付的医疗费、营养费、丧葬费等；后者如由于产品造成的财产或人身损害而引起的利润、工资等的损失。对人身伤亡的物质赔偿，各国都包括直接损失和可得利益损失两部分，但对财产损害的赔偿是否包括可得利益损失，各国的做法不尽相同。在美国，依过失和担保提起的产品责任诉讼，可以判处赔偿可得利益损失；在依严格责任原则进行的诉讼中，则

许多州不允许赔偿这种损失。欧洲经济共同体《产品责任指令》和中国的司法实践，都只允许赔偿直接损失。所谓精神损害赔偿，是指对受害人因产品损害而造成的精神上的痛苦、烦恼和忧郁等进行金钱赔偿。直接继承了罗马法的法、德、日等国的侵权行为法，传统上即允许精神损害赔偿[19]。按英美法系传统，则不允许精神损害赔偿，对不表现为实际财产损失的精神损害只能给予象征性赔偿，美国则在采取严格责任的产品诉讼中突破了传统的法律原则，使精神损害赔偿在产品责任赔偿中占了很大的比重。苏联的立法和司法实践不允许精神损害赔偿。但匈牙利、南斯拉夫、民主德国等东欧国家的法律较早时就已允许对受害人的痛苦、恐惧和幸福遭受损害等给予金钱赔偿[20]。按照民法通则第120条的规定，中国在司法实践中对姓名、肖像、名誉等人格权的损害给予金钱赔偿。民法通则第119条规定的人身伤亡损害赔偿虽然不包括精神损害赔偿，但司法实践中对人的死亡的赔偿通常包括抚慰金的成分。为了防止赔偿数额过分地不合理，适当平衡消费者和生产经营者的不同利益，一些国家规定了产品责任赔偿的最高限额。如《产品责任指令》规定，对具有同一种缺陷的同一种产品所引起的一切人身伤害，其生产者的赔偿责任限于2500万欧洲货币单位；对财产损失的赔偿，则每一动产诉讼限于1.5万欧洲货币单位，每一不动产诉讼限于5万欧洲货币单位。美国没有限额规定，但鉴于其产品责任制度的弊端，现在也准备作赔偿限额的规定。中国目前尚无产品责任赔偿限额的规定。

(2) 刑事制裁　产品侵权责任法虽然属于民事法的范畴，但它早已突破了传统私法上的不干预原则，而愈益具有社会经济法的性质。资本主义国家的许多产品责任法规如食品药品管理、商品说明、消费品安全等法规，都规定了违法的刑事责任。如美国的《消费者产品安全法》第21条规定，对故意违法者可处以50万美元以下罚金或1年以下有期徒刑或者两者并罚。中国的食品卫生法也对产品侵权行为既规定了民事赔偿责任，又规定了刑事责任[21]。在社会主义国家经济法上的产品责任方面，规定刑事责任的情况也很普遍。如中国的药品管理法规定，对生产销售假药、劣药的，除追究经济法上的责任外，还应对有关个人或单位直接责任人员按刑法第164条追究制造、贩卖假药罪[21]。

参 考 文 献

[1] 中华人民共和国国务院公报，(12)，387，388，390 (1986)；《中华人民共和国法规汇编（1981年1～12月）》，11～15页，法律出版社，北京，1986年。

[2] 中华人民共和国国务院公报，(12)，418～423 (1986)。

[3] 周汉民、林毅，法学研究，6，78 (1984)。

[4] 同[2]，391～392页。

[5] 同[3]，80～81页。

[6] 国世平、史际春著，《消费者权益及其保护》，177页，广西人民出版社，南宁，1989年。

[7] 李浩培等译，《拿破仑法典》，189页，商务印书馆，北京，1979年。

[8] 曹建明著，《国际产品责任法概说》，64～65页，上海社会科学出版社，上海，1987年。

[9] 每日新闻，(1989. 1. 16).

[10] 法制日报，(北京) (1989. 2. 13)；同[6]，113～124页。

[11] 《中华人民共和国经济法规选编（1982）》(下)，493～502页，中国财政经济出版社，北京，1984年；《中华人民共和国法规汇编（1984年1～12月）》，569～582页，法律出版社，1986年。

[12] 中华人民共和国国家技术监督局编，《中国标准化年鉴1989》，2页，中国标准出版社，北京，1990年。

[13] 中国法制报，(北京) (1987. 10. 27)；经济日报，(北京) (1986. 12. 5)。

[14] 陈安主编，《国际贸易法》，381页，鹭江出版社，厦门，1987年。

[15] 《中国大百科全书·法学》，187页，中国大百科全书出版社，北京，1984年。

[16] 同[8]，112～116页。

[17] 《中华人民共和国民事诉讼法（试行）》，7～10页，法律出版社，北京，1982年；《中华人民共和国法规汇编（1983年1～12月）》，528～530页，法律出版社，北京，1986年；人民日报，(1989. 4. 10)。

[18] 同[14]，41～42页。

[19] 上海社会科学院法学研究所译，《德意志联邦共和国民法典》，225页，法律出版社，北京，1984年；曹为、王书江译，《日本民法》，138页，法律出版社，北京，1986年。

[20] 法学教材编辑部《民法原理》资料组，《外国民法资料选编》，128，336页，法律出版社，北京，1983年；费宗祎译，《德意志民主共和国民法典》，117页，法律出版社，北京，1982年。

基本参考文献

1. 佟柔主编，《民法原理》，第2版，法律出版社，北京，1987年。
2. 史尚宽著，《债法总论》，第5版，史吴仲芳、史光华发行，台北，1978年。
3. [苏] B.П. 格里巴诺夫，C. M. 科尔涅耶夫主编，中国社会科学院法学研究所民法经济法研究室译，《苏联民法》上、下册，法律出版社，北京，1984、1986年。
4. 中国人民大学法律系经济法教研室编著，《中国经济法教程》，中国人民大学出版社，北京，1985年。
5. 中国政法大学本科生院汇编，《经济法讲义与经济法专题

讲座》(第2分册)，1983年，(内部资料)。
6. Curzon, L. B., "A Dictionary of Law", Macdonald & Evans, London, 1979.
7. Gifis, S. H., "Law Dictionary", Barron's Educational Series, Inc., New York, 1975.
8. 《牛津法律大辞典》，光明日报出版社，北京，1988年。
9. 《中国大百科全书·法学》，中国大百科全书出版社，北京，1984年。
10. 《法学词典》编辑委员会，《法学词典》，第2版，上海辞书出版社，上海，1984年。
11. 沈达明、冯大同、赵宏勋编，《国际商法》(上册)，对外贸易出版社，北京，1982年。

changzhi xuanze

厂址选择　Plant Location

胡兆玲　寰球化学工程公司

1.　厂址选择的基本特性……288
1.1.　政策性强……288
1.2.　要求良好的经济效益……288
1.3.　与城市总体规划协调……288
2.　厂址选择应考虑的因素……288
2.1.　接近原(燃)料产地及产品市场……288
2.2.　因地制宜地利用自然条件……289
2.2.1.　场地与地形……289
2.2.2.　工程地质、水文地质及地震……289
2.2.3.　气象……289
2.2.4.　水文……290
2.3.　公用工程或基础设施……290
2.3.1.　给水与排水……290
2.3.2.　供电……290
2.3.3.　供热……290
2.4.　环境保护……290
2.5.　交通运输……290
2.6.　特种设施……290
2.7.　其它……291
3.　厂址选择的工作程序……291
3.1.　准备阶段……291
3.1.1.　人员组织……291
3.1.2.　资料准备……291
3.2.　现场勘察调查……292
3.3.　编写厂址选择报告……292
4.　厂址方案比较……292
4.1.　厂址方案比较内容……292
4.1.1.　技术条件……292
4.1.2.　经济条件……293
4.2.　选厂方案比较方法……293
4.2.1.　列表比较法……293
4.2.2.　加权分数法……293
参考文献……294
基本参考文献……294

厂址选择是建设新厂时，基本建设程序中不可缺少的重要环节，属基本建设前期工作的范畴，应在该工作阶段完成。它既可与工程项目的可行性研究报告编制工作同时进行，也可与工程项目的项目建议书同时进行。厂址选择报告书可作为工程可行性研究报告书的组成部分，亦可单独编制作为附件上报。在取得相应政府部门批准后，作为工程项目建设的一个依据。

厂址选择是一项政策性强，涉及学科广、需要多专业知识的经济-社会-技术综合性工作。它要对建厂条件进行调查研究、分析，根据厂址选择的要求对建厂的条件进行经济与技术评价，并研究这些建厂条件的变化，力求近期、远期都合理。厂址选择工作具有整体性、关联性和动态性的特征，它的合理与否不仅与该工程项目的建设进度、投资额、产品成本、企业发展、经营条件等工厂本身的经济效益及发展有直接关系，还影响厂址所在地的工业经济、社会人文、环境保护及基础设施等[1]。工厂的规模越大，影响的范围越广，对国民经济效益的影响也越大。

厂址选择又分为地区范围或指定地段范围的厂址选择[2]。地区范围的厂址选择是依据国家的生产布局、在较大的范围内（省、自治区等）选择。对指定地段范围内的厂址选择既可以是在工业区规划的基础上确定工厂的具体位置，也可以是在指定的地段内选择一个工厂的厂址和其相应的辅助设施的地址。指定地段选址还有两种情况，一是在城市布局规划或工业区规划的基础上进行，可使工厂成为该城市或工业区的一个有机组成部分，从而达到与该厂关联的辅助生产设施、公用工程设施和民用福利等等之间的协调与合理，使厂址选择的各项特征得以实现。另一种情况是拟选厂址地段不在城市总体规划的范围内，或属尚未进行城市或工业区规划的地方，则应在选厂的同时，对工厂、辅助生产设施、公用工程、交通运输、生活福利设施进行统一规划。如中国50年代进

行的吉林江北化工区、太原河西化工区、兰州西固化工区和以后的株洲工业区、北京房山石油化工区等，均属于地区范围的厂址选择，既选择了这些工业区的一些工厂的具体地址，又同时进行了工业区的规划和论证了这一工业区选定地点的技术经济合理性。而70至80年代对扬子乙烯联合企业的选厂，则是在南京江北大厂镇区的马夹河下游或入长江口的指定地段内进行选择，这则是属于在指定地段选厂的情况。

由于选择厂址的范围不同，选厂工作的要求和特点亦不相同。地区范围选厂不仅要依据国家的经济建设方针政策、生产布局，而且要从地区的资源条件、工业经济发展规划和地区的经济政策等宏观角度，运用动态观点，从高层次着眼。同时要符合地区的有关规划，如工农业发展规划、能源规划、水资源利用规划、环境保护规划、城市总体规划等[3]，再结合场地自然条件及其它具体条件进行。指定地段范围选厂一般是在城市总体规划及经济发展规划的基础上，根据当地地形、工程地质、建设场地地震和气象等自然条件，交通运输、给排水、供电、供热的现状及规划和生活福利设施及厂际间协作条件等建厂条件来选择具体的厂址。

1. 厂址选择的基本特性

1.1. 政策性强

厂址选择不仅是技术经济工作，且有较强的政策性。比如，中国的国情之一是人口众多而可耕地少，因此节约用地是选厂工作中必须贯彻的原则[4~6]。

保护环境是对子孙后代造福的重要政策，化学工业是制造污染源的大户，除选择有利于环境保护的工艺流程，并对排出物进行有效的处理措施外，在选择厂址时，必须从环境保护的角度考虑各方面因素，以满足工厂所在地的环境容量及环境规划要求。尤其对生产过程中污染源数量较多，排放形式多样，而拟选厂址的地形、气象又不利于净化的地区更应切实注意。

水是国民经济的命脉，又是发展农业的关键因素，选厂时要处理好工农业争水这一矛盾。

选厂时要遵守国家和当地的有关法规，如中华人民共和国环境保护法、中华人民共和国水资源保护法、中华人民共和国城市规划法等和建筑设计防火规范、炼油化工企业设计防火规定、大气环境质量标准、工业企业总平面设计规范、化工企业总图运输设计规范、工业企业标准轨距铁路设计规范、厂矿道路设计规范等等[4,5,7~11]。

此外，如遵守少数民族政策等，也都应予以注意。

1.2. 要求良好的经济效益

良好的经济效益是建厂的主要目标之一。影响工厂经济效益的因素很多，但厂址位置是关键的，且是无法改变的因素。厂址对工厂本身经济效益有直接影响，如厂址应靠近主要原材料、燃料产地，以减少运输费和仓储容量；此外，一个工厂厂址的确定还可能对该地区甚至该省（自治区）的国民经济效益产生重大影响。

选厂时有时会发生工厂企业与国家其它方面的矛盾，这时必须从大局着眼，首先保护国家整体利益。如当拟选厂址范围内有国家重点保护文物或可供开采的矿产资源，此厂址只能放弃。

1.3. 与城市总体规划协调

厂址不仅应遵守国家生产布局、国土规划等等，并应符合所在城市的城市总体规划和城市建设用地布局的规划，这是厂址选择工作的整体性、关联性与层次结构特征所要求的。

城市布局规划是城市总体规划的核心[3]。位于城市布局规划范围内的厂址，应符合该规划的要求，使拟建工厂成为城市总体规划中的有机组成部分。在城市布局规划以外的土地上选厂时，应对拟选地段进行总体规划。规划的内容和范围视具体条件确定，可以是一个工厂的总体布局，可以是工业区总体布局，也可以是工业城市总体布局的雏形。通过总体布局避免由于时、空改变而影响城市的发展或造成以后在土地利用、环境保护、安全工程和总体布局等等方面的不合理。总体布局的内容有生产工厂用地、厂外辅助生产设施用地、厂外公用工程设施用地、厂外交通运输设施用地、厂外环保工程、绿化、居住区和生活福利设施用地等[5]。

2. 厂址选择应考虑的因素

在厂址选择过程中应全面调查、研究与厂址有关的社会、经济、技术及自然条件等各方面的因素。一般选厂所考虑的因素大体相同，但化工行业门类很多，不同门类的工厂在选址时应考虑的因素不尽相同。即使是同一门类的工厂，由于规模、产品、原料、工艺技术、市场及拟选地区的情况不同，所研究、分析的重点亦不相同。对化工行业来说，一般在选厂过程中应根据具体情况，将各因素综合在一起，进行研究分析，并有所侧重，才能选出较合适的厂址[1]。考虑的因素主要如下。

2.1. 接近原(燃)料产地及产品市场

厂址靠近主要原材料、燃料产地[12]，有利于减少运输费和厂内贮存量。尤其是原料价格低而用量大的工厂。运输距离短对有易燃、易爆和有毒物料输送量的工厂更为有利，这样可以减少在运输途中的潜在危险、有利于安全生产。选厂时对物料的可供数量、可供期限、供应的稳定性、物料质量和运输条件等均应深入调查研究。对数量大、运输条件苛刻、市场变化大的产品，尚须对市

场因素进行详细、深入的研究。为便于经营管理，降低销售价格，适应市场变化，厂址靠近市场也有可能成为主要选厂因素之一。

2.2. 因地制宜地利用自然条件

自然条件是客观实体，更是一种资源。建厂时不仅要适应自然条件，局部改善自然条件（如填、挖土石方，人工地基等），更应正确、充分和有效地利用自然条件。自然条件中应考虑的主要项目如下[13,14]。

2.2.1. 场地与地形

选厂时工厂厂区外形及面积最初要按照工艺流程路径短捷、人流货流组织合理的理想厂区总平面图及建厂指标来要求。随着选厂工作的深入、逐步结合具体条件确定。例如，初拟的理想厂区外形一般为长方形，结合地形、工程地质及拟选场地已有的和规划了的铁路、公路、高压输电线路及较大的自然村落条件后，可能有变化，并不强求为矩形。考虑厂区面积因素时，尚应考虑一种产品可能有两种或两种以上工艺技术路线给厂区面积带来的变化。

场地地形坡度一般以3～5‰为佳。场地大时以多面坡为宜。坡度较大的场地并非不宜建厂，只是在竖向布置中应多加考虑。地形因素不可孤立考虑，应结合工程地质、水文地质、地震、土地使用现状及拟布置的建、构筑物的情况综合考虑。

在沿海地段选厂时，尚应根据具体条件对围海造地的可能性及经济性加以研究。

2.2.2. 工程地质、水文地质及地震

这一因素不仅对基建投资大小、建设进度长短有极大的影响，资料掌握不当时，甚致会在投产后造成灾害，选厂时务必认真对待。

在选厂初级阶段，对拟选场地的工程地质、水文地质和地震等情况，仅能根据工程地质普查资料及地震烈度区划图作一概略的了解。在现场可参考附近已建工程的工程地质、水文地质勘察报告书。在建有大型工程的地段还应参考该工程的场地工程地震工作大纲、并参阅当地的地方志（如县志），并进行现场踏勘。必要时可进行槽探或掘井探。调查研究的范围要广一些，主要分析是否具备建厂条件及可能采取的措施。

场地的地貌、地质构造、土壤类别、地耐力大小、矿藏状况均需根据已掌握的资料进行分析。地耐力以不小于15 t/m² 为佳，一般不应小于8～10 t/m²。但尚需综合考虑采取措施后增加承载力的可能性与经济性。

水文地质方面以地下水水位深、水质无侵蚀性为好。同时应考虑到是否会受到地下水上游方面污染源的影响。地下水丰富地段尚应对蓄水层性质、深度与厚度作进一步调查。

在地震基本烈度等于或小于5度的地区建厂可不设防，10度以上的地震区不宜建设化工厂，6～9度地区按抗震规范设防[15]。化工厂厂址一般在小于8度的地区选址，尤其是大中型化工厂。选址时应根据工程要求掌握地震活动情况和工程地质有关资料，进行综合评价，选择有利地段，避开不利地段。

厂址应避开地下矿藏地段。在其附近选厂时，既要避开因开采矿藏对工厂造成的危害，又要考虑不得因建厂而影响矿藏的开挖与发展。因此，对矿藏的分布、埋深、地质贮量和开采规划等均应调查研究，掌握必要的资料。

除上所述，尚应在厂址四周比较大的范围内调查研究不利于工程建设的不良地质现象。有些不良地质现象在选厂阶段甚至建厂初期不易发现，随着时间和空间的变化，建设、生产、生活等活动的不断进行，诱发了不良地质现象的出现，诸如滑坡，崩塌等。不仅会给企业造成经济损失，甚至危及工人和居民的生命安全。下述三个主要不良地质现象，在选厂时务必注意，要取得第一手资料，有的尚应取得有关部门的鉴定意见。

(1) 断层　厂址应避开地区性主要构造线的大断层和大的新生断层。断层年代早，且初步鉴定没有复活迹象的断层地带，并非不能建厂，但主要建、构筑物及可能产生二次灾害的设备不应布置在断层的破碎带上[13]。

(2) 滑坡　是山区建厂常遇到的一种危害较大的不良地质现象，应特别注意。厂址应尽量避开可能产生该现象的地段。滑坡多发生在坡度较缓的粘土质岩石斜坡上。尤其是坡积、残积发育的山区以及有深切河谷的第四纪沉积层分布区，如经综合考虑无法避开时，应根据自然条件和工厂在建设期、生产期间活动可能产生的影响，采取可靠的预防措施[13]。

(3) 崩塌　厂址应离开可能受到崩塌危害的范围。山区陡坡地段尤应注意。在岩层裂隙、节理发育的陡坡，尤其是岩层的倾向与山坡坡向一致的陡坡以及硬、软岩层相间的陡坡更应予以足够的重视。在可能产出崩塌的范围不大和后果不严重的地带，亦可采取工程处理来防止崩塌的发生。

其它如可能产生溶岩、泥石流的地区以及分布有湿陷性黄土或膨胀土的地区，选厂时均应根据具体情况避开或采取措施进行处理。

2.2.3. 气　象

气象条件是确定厂址相对位置或工业区布局规划中需要运用的重要因素[16]。在运用该因素时应注意以下几点。

(1) 了解气象资料的准确性和代表性，气象资料的年限越长越好，最少不应少于连续五年。另外，气象资

料能否代表拟选厂所在地点的气象情况，与气象测定站和厂址之间的距离、地形甚至地物有关，选厂时要分析研究。当厂区与气象站之间的距离太远，或地形变化很大，或受地物影响较大时，测定的数据与实际有一定的差异，则应考虑在厂址附近进行气象数据测定修正，力求收集的数据能代表厂址附近的气象情况。

(2) 当风象（风向与风速）中静风频率较大，或各方位的风向频率相差不大时，在该地建设经常排放有害气体的化工厂时，应慎重研究。

(3) 在山区、海边、大湖泊旁建设化工厂时，要研究所在场地是否有小区气象。尤其应注意逆温现象对有害气体扩散造成的不良环境。在海边选厂时，尚应根据具体情况对台风、海啸等进行研究。

2.2.4. 水 文

在水边（江、河、湖、海）和山区选择厂址，应注意洪水、潮水对厂区的影响。尽量避开可能受洪水、潮汐、内涝等淹没的地段。有洪水威胁的场地应按洪水重现期的要求，在现场收集水文资料，以便采取必要的措施。洪水重现期的确定与工厂规模有关。大中型化工厂的生产装置区场地与辅助装置区场地常按其受淹后的影响大小分开要求。一般大型化工厂生产区场地为100年，辅助设施为100～50年。中型化工厂前者为100～50年，后者为100～25年。小型化工厂均为50～25年。视工厂的重要性、性质及淹没后造成的影响采用上限或下限[4,5]。

2.3. 公用工程或基础设施

有较好的基础设施或设置公用工程的条件是减少基建投资、降低成本的重要因素。选厂时切不可忽视。主要有以下几方面。

2.3.1. 给水与排水

包括水源地、取水与输水设施和管线以及水资源状况对化工厂厂址关系重大，化工企业尤其是新鲜水用量大的化工企业（诸如石油化工厂、氮肥厂等），要求靠近水量丰富的水源[13]。循环水用量大的还对水质有一定的要求（见水处理）。选厂时还要选择水源及其附属设施位置、防护地带、取水和引水设施，并应满足地区或者以上有关单位的水资源利用规划，以及航运、渔业、水利和水电等方面的要求。要初步提出取水、净水和输水方案。除极少数地区外，工业用水应尽量利用地表水，不宜大量开采地下水，地下水仅作为生活水水源比较合适。

选厂阶段亦应对排水条件进行考察，排入江河或海域时，应同时对排水口的位置进行选择，避免对水源地、天然渔场、鱼群回游水流场及民间生活用水地段造成有害的影响。并应调查洪水水位对厂区内场地雨水顺利排除的影响，提出排水方案。

2.3.2. 供 电

调查了解当地供电规划，厂址应尽量靠近电源并利用地区电网的电力和变电设施方便的地点。如地区供电不能满足而需自备电站时，应考虑热电结合。自备电站（包括按以汽定电原则设置的自备电站）的站址及燃料的运、贮和卸料方式应有初步设想，并要按拟建工厂的生产用电负荷等级对输电线路的走向和路径提出设想，尤其是对35kV以上的架空高压输电线在选厂中必须考虑。

2.3.3. 供 热

调查了解当地供热规划及能源发展规划，结合当地供热规划与已有设施以及拟建工厂的供电方案综合考虑供热方案。

2.4. 环境保护

对进行过环境质量现状评价或环境监测的地区，应收集有关评价报告或环境质量报告书。一般还应收集对大气扩散、水体净化、土体内污物积累和扩散等有直接影响的自然条件。调查拟建厂址周围的各类型污染源及扩散途径，以便从保护环境的角度，避免与新污染物产生协同作用，及过分扩大污染范围，力求减少相互干扰[17～20]（见环境系统工程和区域污染治理）。

选厂时应结合当地条件考虑排出物的去向，尽量进行综合利用，同时要选择综合利用场地及三废处理和废渣堆存场地。

2.5. 交通运输

厂址必须具备便利的交通运输条件。根据拟建化工厂的货运要求（货物种类、性质、数量、包装方式和可能流向等），调查了解已有的及规划的水路、铁路和公路运输以及管道运输情况[2,14]，管道运输方式对石油化工企业尤应研究。其运输成本往往比公路、铁路低得多[13]。因此，应调查、分析、研究可利用的各种运输方式的设施能力、技术要求及建设条件。一般应经过运输方式的技术经济比较，提出、推荐厂外运输方案。工厂铁路运输年运输量大于60kt的工厂一般可考虑铁路运输的可能。当地形、地质条件好，铁路线工程量不大时，大于40kt的工厂亦可考虑。着重对可利用的铁路线和接轨条件进行初步踏勘。

靠近江河海边的厂址要首先考虑水运方案同时初选码头位置，考虑码头与工厂的联运方案。当吞吐量小于40kt时，应着重研究公路运输条件。

2.6. 特种设施

飞机场、气象台站和地震台站等特种设施对周围环

境有具体的技术要求，当选厂厂址附近有或拟建这类特种设施时，必须满足其当时和以后发展对净空等方面的技术要求[21]。

拟选厂址附近有大型桥梁与军工设施时，应根据需要考虑安全间距及特殊要求。

2.7. 其 它

选厂时尚应考虑其它社会、经济因素，如妥善处理工农关系，考虑厂址附近的厂际协作和共建条件等。

当地社会人文，技术文化水平，经济发展，劳动力状况，当地建筑材料供应和价格等也是选厂时需要考虑的因素。还有当地的税收政策、优惠政策以及价格和费用的状况等也要考虑。

由于各国的国情及经济、政治体制不同，考虑的因素及侧重点亦不尽相同。如欧、美等国更多注意社会化因素及市场经济的因素，对劳动力，尤其是对可能获得的熟练技术工人与半熟练技术工人的数量，以及可能促使技术工人流动的条件，劳动工资等等往往是重点调查研究的重要因素[22]。还有当地的法律、税收政策、维修及机加工条件、公路货运公司条件等等[3]。可用的飞机场条件及距离、可利用的消防设施和力量、居住区的医疗、教育条件等等，往往也有较多的考虑。

3. 厂址选择的工作程序

3.1. 准备阶段

选厂准备阶段工作的好坏直接影响着以后几个阶段的工作质量。一般包括人员组织、资料准备、有关文件和指令的取得。

3.1.1. 人员组织

根据选择厂址工作的特性，除了要求参加选厂的人员应有一定的政策水平和较丰富的专业技术知识外，还应具备整体观点、经济观点、动态观点、环保观点和安全观点。选厂组的负责人尚需有较广的知识面。选厂组一般由设计或咨询单位根据企业的特点，组织工艺、总图运输、给排水、电气、供热、技术经济等有经验的专业技术骨干（必要时建筑结构及机修专业也参加）组成选厂组。一般由设计单位的项目总负责人带队，厂方或当地有关部门亦配备相应专业人员共同开展工作。上级单位主管此项工作的人员有时也参加工作。

中国化工厂厂址选择工作的组织方式及要求，系按50年代初苏联的模式，结合中国国情，不断改变、发展而来。80年代以来，又吸收了西方适合中国国情的部分，逐步形成上述做法。苏联化工行业80年代的选厂工作，常由化工部组织一个领导小组，其成员有工厂筹建单位、设计单位、施工单位、当地行政机关代表以及卫生、防火、铁路、邮电、电力能源等有关单位代表。由这个小组进行调查、技术研究、经济测算、方案比较后，编写厂址选择报告书[13]。日本的厂址选择组织亦有其基本特点。日本通产省有厂址选择课，厂址选择指导室。民间有财团法人日本厂址选择中心，选厂时，为了吸引工厂去建厂，地方行政机关积极配合，常准备各都道县府的规划资料和工商部门的有关资料，供选厂用。选厂组织的成员除有经济技术各专业人员外，还有政治、环境保护等方面的学者，组成委员会进行工作。

3.1.2. 资料准备

要准备好为现场踏勘调查和进行方案比较所需的资料。凡在赴现场以前可以从中央有关部门及技术情报部门搜集到的应尽量予以收集，并进行初步了解，做到下现场前心中有数。这些资料主要包括两部分：一是需从有关部门收集的，另一部分则是自行准备的。

（1）从中央有关部门了解及取得的有关资料和文件。在赴现场踏勘调查前应尽量取得上级单位和有关协作单位的指令和意见，主要内容大致如下。

a. 全国或地区范围内主要原料、燃料的生产、发展和分配、供应情况或意向性意见。

b. 全国或地区范围对产品市场的需求情况及预测，或后加工能力规划。

c. 国家级有关单位对大小水系资源的分配计划及利用规划。

d. 电力部对建厂地区的电力发展规划。

e. 铁道、交通部对该地区的铁路、公路和水路的远、近期发展规划。

f. 选厂地区的地质普查资料、地震烈度区划、5万分之一航测图，以及气象、水文等资料。

（2）自行准备的资料主要是建厂主要技术经济指标。选厂组人员在准备该资料的同时，应对拟建工厂情况有一定的了解。这些资料主要如下。

a. 工厂的产品方案、规模，方块工艺流程图（可能采用的工艺路线）。

b. 厂区占地面积及理想的厂区总平面图（两个以上）。

c. 主要原料、燃料和材料种类、数量及包装方式，副产品品种、数量，固体废弃物数量及性质；货物吞吐量、运输和贮存的特殊要求。

d. 每小时新鲜水用水量（循环水量大时要注明循环水量）和对水质的要求；污水量及其主要成分。

e. 用电量及电压要求、负荷等级。

f. 蒸汽量及规格要求。

g. 设备总吨位概数及特大件设备的高、宽、重情况。

h. 全厂定员与生活区占地面积。

（3）在当地收集与了解的资料主要是与建厂有关的

各方面现状、规划资料及自然条件。

3.2. 现场勘察调查

现场踏勘调查是选厂的重要阶段，凡厂址选择应考虑的各项因素所涉及的内容均要在当地了解（包括该地区经济建设的领导机关和有关协作单位），去现场踏勘和调查，取得第一手资料。并对已有的资料进行验证、补充，以提高选厂报告中资料的正确性和可靠性。

现场踏勘调查必需取得当地有关部门的领导和支持。同时应注意建厂条件的真实情况与可靠性，避免由于某方面对厂址的倾向性而削弱了资料的真实性。

现场踏勘调查有时受到当地具体条件的限制，因此召开座谈会及个别访问也是选厂组在现场常采用的方式。尤其对一些当地尚未进行专题调查研究、无书面资料的事项，采取这种方式是较好的调查了解方法。如社会人文、水文及地方病等。对未进行过工程地质普察的场地，可通过附近已建工程的工程地质勘察资料及实践过程中出现的问题取得初步了解，并可伴之以槽探及掘井等方法，作出初步判断。

总之，对每一个可能被选的厂址都要进行踏勘调查，以便能在现场踏勘后进行初步筛选，淘汰有重大和明显缺点的厂址。同时，所收集的资料和数据应满足进一步研究、分析及厂址方案比较的需要。

3.3. 编写厂址选择报告

完成上述工作后，即着手编写厂址选择报告。编写的过程也是研究、分析、讨论过程。一般选择数个方案，进行方案比较，推荐。主要内容如下。

(1) 选厂依据——引用国家长期计划和主管部门的有关文件。

(2) 项目提出的背景及产品方案与规模。

(3) 综述建厂地区概况，包括地理位置、矿产资源、工业、农业、交通运输、市政基础设施等现状及发展；贸易、市场、社会人文、环境等状况。

(4) 概述厂址建设条件，包括原料、燃料来源，给排水条件，供电供热条件，交通运输条件，地区协作及拟选场地的特定自然条件与环境质量等。

(5) 论述比较方案的提出或筛选过程，并提出方案比较（技术经济比较）。

(6) 总述各厂址方案的综合分析论证，推荐方案并列出推荐理由。

(7) 提出所选厂址存在问题和建议。

图纸一般包括1/50万～1/25万地理位置图，1/5万～1/万区域规划厂址位置示意图或1/万～1/500厂址规划图，以及厂区总平面示意图。

提出厂址选择报告时，尚应附有选厂依据、上级指令性文件和各种意向书等有关文件。

4. 厂址方案比较

厂址选择方案比较为厂址选择报告书的重要组成部分。参与比较的厂址方案以不少于三个为宜。

4.1. 厂址方案比较内容

参与方案比较的内容是对在工厂建设期与生产经营期有影响的因素，对之需详尽地研究、分析、比较。厂址方案比较的内容包括技术与经济两方面，一般采取列表方式。

4.1.1. 技术条件

(1) 原材料与燃料资源情况

a. 原材料来源，可靠性，可供期限与数量，质量、组分或品位。

b. 燃料来源，可靠性，可供期限与数量，热值与有害物含量（如硫）。

(2) 产品市场需求和后加工能力

a. 届时及近期当地、省内及全国范围内市场需求情况；现有后加工能力。

b. 今后当地、省内及全国市场需求预测，后加工能力发展情况。

c. 届时当地市场价格及价格预测。

d. 如拟建厂的产品有外销可能时，应对国外市场情况进行论述。

(3) 土地利用

a. 拟选厂区土地利用现状与年产值，占农田数量，作物名称及其产量。

b. 需拆迁房屋面积，材料结构，原值与净值。

c. 需搬迁户数，总人数，小于16岁与大于50岁的人数。

d. 当地的购地政策及价格。

e. 可用场地大小、形状，是否有利于厂区总平面合理布置及满足总体布置要求。

(4) 自然条件

a. 地形、土石方工程量，取土地点与距离或弃土地点与距离。

b. 地耐力，地基稳定性和受不良地质影响的程度与措施，土壤性质，地下水位及其侵蚀性，地震基本烈度。

c. 风象是否有利于总体规划与环境保护（如有害气体扩散条件），是否有对生产与运输不良影响的气象条件（诸如风砂对露天设备、雾对水运、冰雪对铁路公路等的影响）。

d. 受洪水威胁情况，满足防洪标准所需采取的及可利用的防洪、排涝措施。

(5) 交通运输

a. 运输方式（包括水运、铁路、公路、管输等方

式)、可利用的运输设施及当地运输经营管理水平，引进设备的大件运输条件，公共交通条件。

b. 需修建的铁路专用线长度，大型桥、隧道工程及需要增设的车站设施及其共建条件。

c. 需修建的道路专用线长度，大桥、隧道工程，及其共建条件。

d. 水运通航及港口条件，码头的水域，陆域条件及贮存、转运条件，共建或租赁条件。

e. 其它运输条件，诸如索道、管道的敷设条件，机场等级与距离等。

(6) 给排水

a. 水资源情况，可供水量、水质。

b. 取水、输水设施，厂外干管敷设条件及长度。

c. 排水口位置与管线长度。

d. 可利用的给排水设施。

e. 多水源且水费差异较大时，水费列入比较项目。

(7) 供电与供热

a. 地区电网现状及发展状况，向拟建厂供电的可能性、相应条件与参数，可利用的已有输电、变电设施。

b. 厂区以外辅助设施的供电条件（如水源地、水加压站、码头等）。

c. 可利用的已有供热设施，相应条件和参数。

d. 对能源缺乏的地区，应将电价与蒸汽价列入比较项目。

(8) 环保工程

a. 自建、共建或可利用的污水处理场与厂区距离，污水排出口对下游的影响，接受排出污水的江河或当地排污渠的自净能力。

b. 固体废弃物堆放场的容积，可堆存年限，对土体、水体与环境的影响(如通过地下水对下游农作物的影响)。

c. 气体污染源（如火炬、排气筒、烟囱）对环境的影响，污染物在大气中的扩散与净化能力。

(9) 其它

a. 优惠税收政策，集资条件，市场对价格的承受能力。

b. 生活福利设施（如文化、医疗、商业等）对市政的依托条件，厂际间协作条件。

c. 施工用的临时性工程，施工基地和运输条件，当地的施工技术力量与化工设备制造力量。

d. 技术劳动力情况，人力情况等。

4.1.2. 经济条件[23]

包括投资与经营两方面。由于选厂阶段基础资料尚不准确与充分，技术方案仅在初级阶段，故概略地按综合指标估算投资是合适的。实际上往往比按细目估算更接近实际。如选厂工作在可行性研究报告阶段进行，估算及经济分析均按可行性研究报告规定的内容；如在总体规划或项目建议书阶段进行，则视掌握的基础资料深浅与多寡进行三至五项估算。

三项系装置内、装置外和其它。

五项系生产装置、辅助生产装置、公用工程、服务工程与生活福利工程及厂外工程。

经济比较用经济指标表示。一般应包括：总投资，其中包括基建投资（如有外汇应注明其数量）、建设期利息和流动资金；投资回收期；贷款清偿期，如有外汇，分别列出，且须分别列出何种贷款，如软贷、出口信贷、商业贷款；投资利润率；投资利税率；内部收益率；净现值等七项。亦可将销售收入；销售税金；销售成本；销售利润列出，则共11项。

4.2. 选厂方案比较方法

国内外至今尚无公认的比较方法。由于影响厂址选择的因素众多，有若干不确定因素，且涉及政策与国情，要获得一个全面准确，切合实情的定量方法(如线性规划法、重心法等)有一定的难度，目前在实际工作中常用列表比较法和加权分数法(属模糊法的一种)，这两种方法在相当大的程度上受主观因素制约，尚不是上乘的方法。

4.2.1. 列表比较法

本法是厂址选择比较中通常采用的方法。比较项目根据具体条件确定，可多可少、可粗可细，凡对投资、生产成本、安全生产、环境保护、职工健康及有关政策有影响的项目，原则上均要列入。用表格形式将项目逐项列出并加以说明，凡可列出项目的投资金额和经营费用的定量数据应列出具体金额数，各项投资之和（即总投资额）与经营费用之和（总经营费用）即可表示各方案在经济上的优劣。对不可用金额相比的项目，则列出优缺点并在最后的综合评价中予以比较、说明。厂址方案比较表通常比较三个方案，在选厂中有明显缺点或已被否定的厂址不列入比较表内。

比较结果有两种情况：一是其中某一方案优点明显，综合经济效益也显著，则推荐此方案；另一情况是各方案或其中有两个方案优缺点及经济效益相差不明显，而在某些比较的主要单项（如工程地质、运输条件、供水条件等）情况较为复杂，优缺点不突出因而难于推荐出一个方案的，则需进一步对这些单项（一项或数项）进行单项比较。单项比较时其技术内容要更详尽，经济比较需列出单项投资、成本及单项投资的回收期等等。经过单项比较后，视其对总方案的影响情况，再对总方案进行修改，或仅对关键单项作分析后，再行推荐。

4.2.2. 加权分数法

这是一种将主观因素化为易判断的分数进行比较的

方法。可以列表表示，亦可用公式表示。列表的方法是将影响厂址的主要因素列出，不同的工厂选址时列出的主要因素不尽相同，根据工程项目的特点及具体条件确定。将各因素的理想评价值定为“100”，评出各方案每项的得分（见表1分子数值）。再按各因素的重要性给出各因素的加权值。将加权值与各方案相应项目的得分相乘，得出各项的加权评价值（见表1分母数值）。最后按各方案的总加权评价值的大小来推荐厂址。

如按公式计算，其公式如下：

$$E=\sum_{i=1}^{n} q_i s_i$$

式中 q_i——第 i 个因素所占的权重；

s_i——对第 i 个因素的单项评判；

E——加权平均分数，即综合评判结果。

表1 加权评价比较表

序号	因素名称	理想评价值	加权值	评价值/加权评价值		
				方案Ⅰ	方案Ⅱ	方案Ⅲ
1	主要原料	100	60	70/4200	80/4800	60/3600
2	运输条件	100	40	80/3200	85/3400	90/3600
3	水源条件	100	50	60/3000	80/4000	70/3500
4	工程地质	100	20	80/1600	70/1400	85/1700
5	地　形	100	10	70/700	80/800	90/900
6	能源条件	100	40	60/2400	80/3200	70/2800
	加权平均总值			15100	17600	16100

由表中可看出宜推荐方案Ⅱ。

参考文献

[1] 陈振汉，厉以宁，《工业区位理论》，70页，人民出版社，北京，1982年。

[2] Moore, J. M., "Plant Layout and Design", pp. 33～65, the Macmillan Company, New York, 1962.

[3] 张仲敏，《城市建筑经济学》，33～37，79～84页，中国财政经济出版社，北京，1990年。

[4] 《工业企业总平面设计规范》（国标，即将出版）。

[5] 《化工企业总图运输设计规范》HGJ 1—85。

[6] 《国家建设征用土地条例》（1982）80号。

[7] 《建筑设计防火规范》GBJ 16—87。

[8] 《炼油化工企业设计防火规定》YHS 01—78。

[9] 《大气环境质量标准》GB 3095—82。

[10] 《工业企业标准轨距铁路设计规范》TJ-12-74，GBJ 12—87。

[11] 《厂矿道路设计规范》GBJ 22—87。

[12] 《工业与民用建筑抗震设计规范》GBJ 11—89。

[13] B. 几. 雅各布逊著，刘大光等译，《化学工业经济》，133～141、236～237页，化学工业出版社，北京，1984年。

[14] 化工总图运输设计技术中心站编，《石油化工总图运输设计参考资料》，1976年版，1～15页，北京，1976年。

[15] 化工部化工总图运输设计资料汇编组，《化工企业总图运输设计资料汇编》，1967年版，3～68页，北京，1967年。

[16] 《地面气象观测规范》，1981年。

[17] 《化学工业基本建设环境保护管理暂行规定》，化基字第619号，化学工业部，北京，1979年。

[18] 《制定地方大气污染物排放标准的技术原则和方法》GB 3840—83。

[19] 《工业企业设计卫生标准》TJ 36—79。

[20] 《工业区域环境噪声标准》GB 3096—82。

[21] 《关于保护机场净空的规定》，国务院中央军委文件（1982）38。

[22] Maclean, W. D., Herzet, G. L., *Hydrocarbon Processing*, 56 (6), 111～120 (1977).

[23] 华东纺织学院管理工程教研室译，《工程经济》，51～53页，上海市纺织工业企业管理协会，上海，1981年。

基本参考文献

1. 张照旺编著，《工厂布置与物料运输》，新兴图书公司，香港九龙，1979年。

2. 刘再兴，《生产布局原理》，中国人民大学出版社，北京，1984年。

3. Apple, J. M., "Plant Layout and Materials Handling", Atlanta, Georgia, 1963.

4. Salvendy, G., (ed.), "Industrial Engineering Handbook", A Wiley-Interscience Publication, John wiley & Sons, Inc., New York, 1982.

5. 玉置明善编，“化学プラント建設便覧”，第1，4章，丸善株式会社，東京，1972.

chaochun wuzhi

超纯物质 Ultrapure Materials 见高纯物质。

chaodao cailiao

超导材料　Superconducting Materials

俞定安　北京有色金属研究总院
盛芳谷　北京有色金属研究总院

1. **概述** …… 296
2. **理论** …… 297
2.1. 基本性质 …… 297
2.1.1. 零电阻和临界温度 …… 297
2.1.2. 临界磁场 …… 297
2.1.3. 临界电流 …… 297
2.1.4. Meissner 效应 …… 297
2.2. 宏观理论 …… 297
2.2.1. 二流体模型 …… 297
2.2.2. London 理论 …… 298
2.2.3. Pippard 理论 …… 298
2.2.4. Matthias 定则 …… 298
2.3. GLAG 理论 …… 298
2.4. 微观理论 …… 299
2.5. Josephson 效应 …… 299
2.5.1. 隧道效应 …… 299
2.5.2. 直流 Josephson 效应 …… 299
2.5.3. 交流 Josephson 效应 …… 299
3. **材料** …… 300
3.1. 综述 …… 300
3.2. 铌钛合金 …… 301
3.2.1. 合金的成分 …… 301
3.2.2. 三元和四元合金 …… 302
3.2.3. 结构与 J_c …… 302
3.2.4. 对材料的新要求和进一步提高 J_c 的方法 …… 302
3.2.5. 多芯复合线的制造工艺 …… 303
3.2.6. 三组元多芯复合线 …… 303
3.3. A-15 超导体 …… 304
3.3.1. 结构 …… 304
3.3.2. 热处理、辐射、热收缩对性能影响 …… 305
3.3.3. 制备方法 …… 305
3.4. B-1 超导体 …… 308
3.4.1. 结构 …… 308
3.4.2. 制造 …… 308
3.5. Chevrel 相超导体 …… 308
3.5.1. 概述及其结构 …… 308
3.5.2. 特性 …… 309
3.5.3. 制造和性能 …… 309
3.6. 非晶超导体 …… 309
3.6.1. 特征及结构 …… 309
3.6.2. 制造和性能 …… 310
3.7. C-15 超导体 …… 311
3.7.1. 以钒铝为基的导体特性 …… 311
3.7.2. 材料的临界特性与冶金因素关系 …… 311
3.7.3. 几种实用 C-15 材料的临界特性 …… 311
3.8. 有机超导体 …… 312
3.9. 氧化物超导体 …… 312
3.9.1. La-Ba-Cu-O …… 312
3.9.2. Y-Ba-Cu-O …… 313
3.9.3. Bi-Sr-Ca-Cu-O 与 Tl-Ba-Ca-Cu-O …… 315
3.9.4. Pb_2Sr_2（Ca・RE）Cu_3O_{8+y} 新超导系列 …… 317
3.10. 其它类型的超导体 …… 317
3.10.1. 无能隙超导体 …… 317
3.10.2. 重返正常超导性 …… 317
3.10.3. 重电子超导体 …… 317
4. **应用** …… 318
4.1. 超导磁体 …… 318
4.1.1. 实验室用小型磁体 …… 318
4.1.2. 高能物理 …… 318
4.1.3. 受控热核反应 …… 318
4.1.4. 核磁共振成像 …… 318
4.1.5. 核磁共振谱仪 …… 319
4.1.6. 磁流体发电 …… 319
4.1.7. 磁力选矿 …… 319
4.1.8. 储能 …… 319
4.2. 超导电机 …… 320

4.2.1. 同步电机…… 320
4.2.2. 单极直流电机…… 320
4.3. 超导输电…… 320
4.4. 超导磁悬浮高速列车…… 320
4.5. 超导电子学…… 321
4.5.1. 磁测量…… 321
4.5.2. 热测量和频率测量…… 321
4.5.3. 高效数字电路和计算机…… 321
4.5.4. 高 T_c 超导体和电子学 …… 321
参考文献…… 321
基本参考文献…… 324

1. 概 述

超导现象是1911年由荷兰科学家H. K. Onnes发现的。他在测量水银的低温电阻时，发现电阻随温度下降而下降，然后突然降为零[1]，并将这种转变温度称为临界温度，用 T_c 表示。后来，把这种电阻为零的现象命名为超导。

呈现这种现象的超导材料，不具有任何电阻，Onnes当时就已认识到了他的发现可能具有技术上的重大意义。后来人们在研究超导现象中逐渐认识到除了超导临界温度 T_c 以外，还有临界磁场强度 H_c，临界电流密度 J_c 三个临界参数并相互制约。从此，寻找新的超导材料及其制备工艺，提高这些超导临界参数就成了从事发展超导材料及其应用的科学家和工程师们的重要任务。

为了能获得稳定的强磁场，在超导现象发现了40多年以后，用铌线在铁芯上绕制成了一个能产生0.71T的线圈[2]。1960年建成了一个不用铁芯就可产生0.4T中心磁场的螺管线圈[3]。不久超导线圈就发展成了一种在实验室研究中产生强磁场的常用工具。起初使用Nb-Zr合金，随后发展了Nb-Ti合金。现在后者已成为一种实用的工程材料。在1969～1970年间发展起来的青铜法工艺，被用来制造 Nb_3Sn 和 V_3Ga 多芯超导线材。超导材料在强电方面的大规模应用已经成为现实。

1962年Josephson从理论上预言了Josephson隧道效应的存在[4]。1963年这个现象得到了实验证实，1964年在具有两个Josephson结的超导环上首次观察到了量子干涉效应[5]。超导应用由强电开始向弱电领域发展，已制成了被称为超导量子干涉器件(SQUID)的非常灵敏的磁强计。Josephson结也被用于混频器、探测器和电子计算机等方面。不论是强电或弱电方面的应用都要求发现具有更高超导临界温度的新材料。Nb_3Ge 在相当长的时间内保持了超导临界温度的最高纪录（$T_c=23.2K$）。

1986年瑞士的Bednorz和Müller发现了 $T_c>30K$ 的La-Ba-Cu-O系氧化物超导体[6,7]。从而开创了超导材料研究的崭新局面。1987年美国宣布发现了98K的超导材料，紧接着中国科学院物理研究所发现了Y-Ba-Cu-O系超导体，转变温度在100K以上，78.5K出现零电阻[8]，超导临界温度第一次突破了液氮温度77K[9,10]，在世界范围内形成了一个空前的超导研究热潮。1988年初美国[11]和日本[12]相继报道了不含稀土元素的Bi-Sr-Ca-Cu-O系新型超导氧化物，其 T_c 已达到110K，而Tl-Ba-Ca-Cu-O系超导体的发现，更使临界温度的纪录提高到125K[13]。还有一些发现了更高 T_c 材料的报道，但这些实验结果都是不能重复或者是很不稳定的。总的说来，新的高温超导材料的出现为超导技术的广泛应用提供了一个十分诱人的前景。

近年来，这种高 T_c 超导体研究的热潮逐步降温，研究工作的重点不仅限于提高 T_c，而是扩展到高温超导机制，物质结构，物理性能与制备方法等各个方面，特别受到重视的是围绕高温超导材料工业实用化相关的基础研究及其应用研究已全面展开。

到目前为止，T_c 研究虽有达到240K和360K的报道，但公认的钇系 T_c 为90K左右，铋系超导体的 T_c 为110K，铊系的 T_c 最高，稳定在125K以上。1990年日本制作所宣布使用V而不使用铜制备的Tl-Sr-V-O超导体 T_c 为130K[14]。

J_c 的研究是近两年人们十分关注的问题。除薄膜外，所有体系的高温超导材料在磁场下的电流都很低，特别是线材远没有达到在磁场下所要求的实用化水平。薄膜的 J_c，1990年中国达到 5×10^6～$6\times10^6A/cm^2$，目前国际上报道最高达到 $8\times10^6A/cm^2$。

在实用化研究方面，用连续法制备出截面3×5mm，长144mm超导棒[15]，在2T下，J_c 为 $6\times10^4A/cm^2$（在77K）与此同时，用熔融法制备出的钇系材 J_c 达到 2×10^4～$5\times10^4A/cm^2$（在2T下）。日本几家公司研制出5～20m的铊系包银超导带，在77K下，J_c 为 $2000A/cm^2$。日立电线公司采用轧制和压力加工结合的方法生产铊系包银线材，制得10m长线，77K时，J_c 为 $10^4A/cm^2$。日本金属材料技术研究所研制成的铋系高温超导材料，在25T磁场中，电流密度分别达到 $1.4\times10^5A/cm^2$ 和 $2.1\times10^6A/cm^2$ 成为氧化物线材实用化的头一个目标[16]。

总之，由于氧化物高 T_c 超导材料，质很脆，难于加工成线，热稳定及机械稳定性差，J_c 在磁场下退降严重，因此，离实用化的要求还有相当离距，基础理论研究虽提出了许多理论和假说，但还未能很好解释高温超导现象及原理[17]。

2. 理　论

2.1. 基本性质

2.1.1. 零电阻和临界温度

超导现象是以零电阻为特征的，图 1 表示了 Onnes 测量水银电阻率的原始数据，可以看到在温度约 4.25K 以下电阻率从 0.125 突然下降为零，后来人们把这种电阻降为零的转变温度称为超导体的临界温度，以 T_c 表示。实际上，后来精确的实验证明了超导态的电阻率可以小于 $10^{-25}\Omega\cdot cm$，以致一个超导环中的感应电流至少需要十万年的时间才会有明显地衰减。

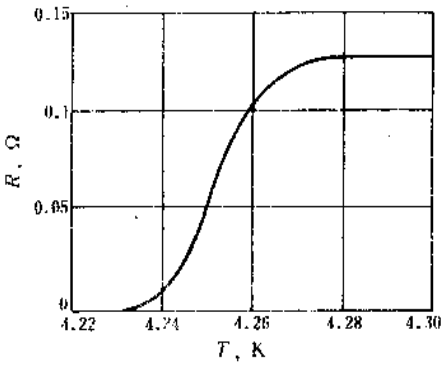


图 1　水银电阻随温度变化的曲线

2.1.2. 临界磁场

置于外磁场中的超导体，随着磁场增加到 $H=H_c$ 时，超导体很快回复到正常态，这种使超导体回复到正常态的转变磁场，称为临界磁场 H_c。

当外磁场达到临界磁场 $H=H_c$ 时，外部磁力线很快穿入超导体内部，使超导体内的磁化强度变为零，进入了正常态，这样的超导体即为第一类超导体，只有一个临界磁场 H_c。

另一方面，对大量的合金和化合物超导体，它们的磁化行为与上述情况不同，具有两个临界磁场即下临界磁场 H_{c1}和上临界磁场 H_{c2}，称为第二类超导体。当外场小于 H_{c1}时，磁力线不能进入超导体内部，磁感应强度为零。而当外场超过 H_{c1}时，磁通线（又称磁通涡旋线）以具有磁通量子 $\phi_0=hc/2e=2.07\times10^{-11}T\cdot cm^2$ 的涡旋线的形式进入超导体的内部、直到外磁场达到 H_{c2}以后，超导体才完全转变为正常态。当 $H_{c1}<H<H_{c2}$时，第二类超导体处于所谓的混合态，这时，超导体内部磁通虽然不完全为零，但仍具有零电阻特性。大部分实用超导体都是第二类超导体。

2.1.3. 临界电流

除了磁场能破坏超导性外，在超导体中通过大电流也会使超导态向正常态转变，这个电流就叫临界电流 I_c。单位面积上的临界电流称临界电流密度 J_c。处于混合态的超导体通过一输运电流时，有 Lorentz 力作用在超导体内的磁通涡旋线上。只要晶体缺陷或者杂质等磁通钉扎中心对磁通涡旋线的钉扎力能保持后者不运动，则材料中就没有能量省耗，所以，J_c 也定义为使磁通涡旋线开始运动的电流密度称临界电流密度。J_c 是一个对结构敏感的参量，一般可以用增加晶体缺陷和添加有效杂质等加强磁通钉扎的方法来提高超导体的 J_c。图 2 表示了一些具有实用价值的第二类超导体的电流密度(J)-磁场(H)-温度（T）相图，在临界曲面内部是超导态区域，外部则是正常态区域[18~21]。

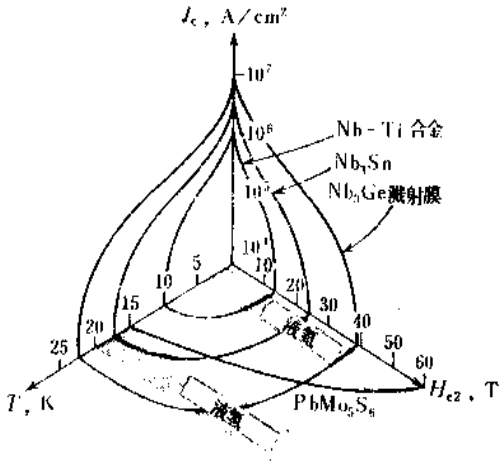


图 2　三种常见超导体的临界电流密度 J_c、上临界磁场 H_{c2}和温度 T 的关系

高场化合物 $PbMo_5S_6$[15~18]的 H_{c2}-T 图也表示于图中

2.1.4. Meissner 效应

超导体不是一种经典意义上的理想导电体，在很小的外磁场中，将超导体冷却到 T_c 以下的温度时，外磁场的磁力线会被从超导体内排斥出来，使体内的磁通为零，这种完全抗磁性的效应称为 Meissner 效应[22]，它是超导体的另一个基本性质。处于超导态的物质，外加磁场之所以无法穿透到它的内部，是因为在样品的表面上感生一个分布和大小刚好使其内部磁通为零的抗磁超导电流，这个电流所产生的磁场，正好和外磁场相抵消，所以超导体内部磁通为零，呈现出完全抗磁性的性质。

2.2. 宏观理论

2.2.1. 二流体模型

在超导微观理论建立以前，Gorter 和 Casimir 提出了

描写超导体热力学性质的二流体模型。这种模型将超导态看成类似气体凝聚成液体似的凝聚态，其中假定公有化电子中一部分是超流电子，它们不受晶格散射，而另一部分是具有电阻效应的正常电子。从总的自由能关系式推导出了正确的超导相电子比热容及临界磁场作为温度函数的公式：

$$H_c(T)=H_c(0)\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]$$

二流体模型对热导、超导吸收、两相熵差比热差等均能给予定性解释。

2.2.2. London 理论

1935 年 London 提出了描写超导体电磁性质的方程[23]，它概括了零电阻现象和 Meissner 效应。London 理论是一种唯象理论，其中假设超导体中的电流由超导电流 J_s 和正常电流 J_n 组成。正常电流服从欧姆定律，超导电流与电磁场的关系则遵从下列的 London 方程：

$$\begin{cases}\dfrac{\partial}{\partial t}(\Lambda\vec{J}_s)=\vec{E}\\ \nabla\times(\Lambda\vec{J}_s)=-\dfrac{\vec{B}}{C}\end{cases}$$

式中 $\Lambda=\frac{m}{n_s e^2}$，是常数；$m$ 为电子有效质量；n_s 为超流电子密度。根据 London 方程可以证明，磁场在超导体表面有厚度为 λ_L 的穿透，λ_L 被称为 London 穿透深度。J_s 也只存在于穿透层中，它在超导体内产生的磁场屏蔽了外磁场，使超导体内部的磁感应强度为零，从而产生了 Meisser 效应。London 方程能很好解释零电阻现象和 Meisser 效应。

2.2.3. Pippard 理论

实验证明了穿透深度明显地依赖电子平均自由程，London 理论不能解释这个现象。Pippard 提出超导体中某点的电流密度不是只由该点的电磁场决定的，而是取决于围绕该点一定范围内的电磁场的数值。这个范围的大小是相干长度 ξ[24]。相干长度与电子平均自由程 l 之间具有如下的关系式。

$$\frac{1}{\xi}=\frac{1}{\xi_0}+\frac{1}{\alpha l}$$

式中 α 是接近于 1 的常数，ξ_0 是纯样品的 ξ 值。Pippard 理论是一种非定域理论，它说明了超导电子之间并不是各不相关，而是存在一定的相干距离的，用相干长度的概念可以说明正常区域和超导区域之间的界面上表面能产生的原因。

2.2.4. Matthias 定则

超导微观理论发展至今还不能给出预言某种材料超导性的普遍法则，然而已经根据实验得出了一些经验规律，其中 Matthias 定则[25]是最有用的经验规律之一，如图 3 所示，当把 4d 过渡金属及其合金的临界温度 T_c 表示成单位原子的平均价电子数 e/a 的函数时，可以看到 e/a 为 4.8 和 6.4 处出现了 T_c 的最大值，而 T_c 的最小值则位于 $e/a=5.7$ 处，这个规律被用来预言具有较高 T_c 值的新合金。

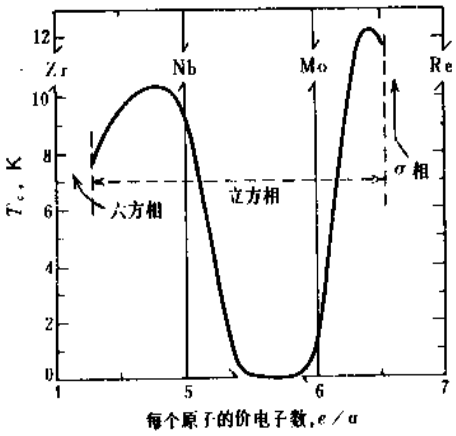


图 3 过渡金属及其合金的 T_c 随每个原子价电子数 e/a 的变化[26]

2.3. GLAG 理论

1950 年 Ginzburg 和 Landau 将 Landau 的第二类相变理论应用于超导体，认为超导电子具有某种有序化，并可用有序化参量 ψ 来表示，ψ 是一个复数函数，类似超导电子的波函数。ψ 的模的平方 $|\psi|^2$ 被解释为超导电子密度。所以在正常态或超导体的正常区域中 ψ 等于零，在完全的超导的区域中 ψ 等于 1。Ginzburg 和 Landau 把超导体的自由能在 T_c 附近按有序化参量 ψ 的幂展开，并用变分原理推出了 GL 方程[27]，也就是根据在 ψ 的平衡值自由能取极小的原理导出的一个 ψ 的非线性方程。在某些简单的场合下，这个方程可以被容易地解出，而且一些诸如 ξ 和 λ 这样一些特征长度在这个理论中出现得也很自然，GL 方程对于处理存在的空间不均匀性的问题，例如第一类超导体的中间态和第二类超导体的混合态等，是十分有效的。事实上，1957 年 Abrikosov 应用 GL 方程研究磁场下第二类超导体的性质，建立了第二类超导体的理论[28]。他关于混合态中存在磁通涡旋线的六方点阵的预言也随后被实验证实了。

虽然 GL 理论是一种唯象的超导理论，但 1959 年 Gorkov 证明了可以用格林函数的方法从微观理论推导出 GL 理论[29]。他指出了 GL 理论的有效条件是温度接近 T_c，此外有序化参量 $\psi(\vec{r})$ 与微观理论中的能隙参量 $\Delta(\vec{r})$ 成正比，从此，GL 理论有了一个坚实的微观理论

基础，并被称为 GLAG 理论。从这个理论导出了许多有用的结果，例如，当一个超导薄膜的厚度接近于穿透深度时，在磁场中从超导态到正常态的转变是一个二级相变，而不是大块材料情况下的一级相变，这预言已被实验证实了。此外，从 GLAG 理论得出了一个对 GL 参量 K（其定义为 $K=\lambda/\xi$）较大的超导材料适用的公式：

$$H_{c2}^{*}(0)=3.1\times10^{4}\rho_{n}\gamma T_{c}$$

式中 $H_{c2}^{*}(0)$ 是不计正常态时电子的 Pauli 顺磁性的绝对零度下的上临界磁场（以高斯为单位）；正常态电阻率 ρ_n 的单位是 Ω·cm；电子比热参数 γ 的单位是 $\times10^{7}$J/(cm^3·℃^{2})。尽管这个公式不能用来定量地预言许多超导材料的上临界场，但可以定性地说明一些影响最大上临界场的因素。

2.4. 微观理论

早在 1950 年人们就已认识到了电子—声子互作用对超导性可能是很重要的[30]。然而，早期的一些用对正常态的微扰来描写超导态的尝试都没有成功。这方面的一大进展是证明了在具有相反的自旋和动量的两个电子之间可以通过交换声子建立电子之间的相互吸引力，并且不管这个吸引力多么弱都会导致束缚电子对的形成[31]。1957 年 Bardeen，Cooper 和 Schrieffer（BCS）应用这个束缚电子对（即 Cooper 对）的概念写出了一个超导体中所有电子都配对的基态波函数[32]。在调整了电子对的波函数使自由能取极小值后，这个电子对的基态被用作一个完整的超导微观理论的基础。BCS 理论在许多方面都取得了成功，例如它引入一个与温度有关的能隙的概念，当 $T<T_c$ 时这个能隙位于电子能谱的 Fermi 能级处。另一个重要结果是导出了一个含有系统基本参数的 T_c 表示式：

$$T_c\approx\theta_D\exp[-1/NV]$$

式中 θ_D 是 Debye 温度；N 是 Fermi 能级处一个自旋方向的态密度；V 表示由交换声子形成的电子之间相互吸引力的有效强度。由此可见，对一个给定的 V 来说，Fermi 能级处的态密度越大，T_c 就越高。BCS 理论是一个基本的微观理论，早期所有的唯象处理都可由此导出。一些唯象处理中引入的特征长度也被 BCS 理论进一步阐明了其意义，例如引入了相干长度 ξ 来说明超导体电磁性质的非局域行为。在唯象理论中它基本上代表了超导波函数可以变化的最短距离。在 BCS 理论中相干长度则被看作一个束缚的 Cooper 对中两个电子的相关长度。

超导电理论也在不断地发展中，特别是高 T_c 氧化物超导材料的发现和研究进展、BCS 理论已不能完全很好地解释这类材料的某些行为，为了弄清引起电子间引力的原因，正在研究声子、激发子、等离子体振子、双极子机理、共价键模型等[33]。

2.5. Josephson 效应

2.5.1. 隧道效应

当两块金属片之间有一薄层（1～10nm）氧化物等阻挡层时，电子仍有一定的几率从一块金属片穿过阻挡层进入另一片，这种现象称为隧道效应。隧道现象是物质波动性的结果，这在量子力学发展的初期就被发现了。在超导体中既有正常电子也有超流电子对，在两个超导体之间可以发生隧道效应，出现如图 4 所示的非线性的电流—电压曲线[34]。当两边的超导体相同时，隧道电流在两倍能隙处急剧上升。这种由单个正常电子穿过阻挡层而产生的隧道效应被称为准粒子（正常电子）隧道效应。除了可以得到能隙参数 Δ 外，在准粒子隧道电流—电压特性的高电压部分还有一个精细结构，由此可以得到与超导体中电子—声子互作用有关的信息。

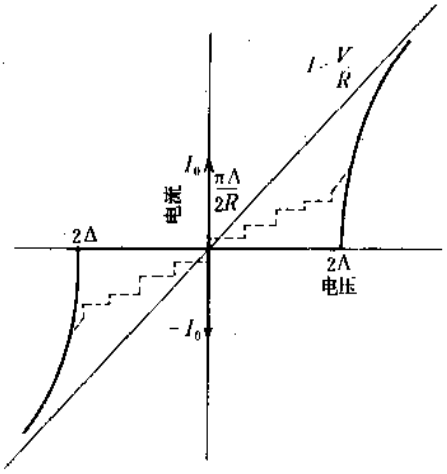


图 4　电子对的 Josephson 隧道电流，准粒子隧道电流和两边超导体都正常时的隧道电流
虚线表示微波场存在感应出的 Shapiro 阶梯

2.5.2. 直流 Josephson 效应

Josephson 在 1962 年预言，超导体中的超流电子对也能和正常电子一样，穿过氧化物阻挡层[4]，产生隧道效应。当两块超导体之间没有电位差时，允许通过一个零电压直流电流。这个奇特的物理现象称之为直流的 Josephson 效应。阻挡层两边的超导体相互耦合称隧道结，如图 4 所示，在没有外加电压的情况下出现超流，它的大小取决于两边超导体中波函数的相位差。超流的相位受到磁场明显的调制作用，因而最大超流和磁场之间的关系表现出类似 Fraunhofer 衍射的性状，目前已经利用这种直流 Josephson 效应制成了非常灵敏的磁强计。

2.5.3. 交流 Josephson 效应

Josephson 隧道结能够吸收和发射电磁波的现象称

为交流 Josephson 效应。当 Josephson 隧道结受微波照射时，图4的 $I-V$ 曲线上会出现一些等电压间隔的电流阶梯。这些阶梯被称为微波感应阶梯或 Shapiro 阶梯。设第 n 个电流阶梯出现在电压 V 处，则由电子对能量 $2eV$ 应等于 n 个光子能量 $nh\gamma$，可以得到：$V=nh\gamma/2e$，其中 n 代表阶梯的编号，h 是 planck 常数，γ 表示微波频率，e 是电子电荷的绝对值。这一关系式已得到了实验的证实。交流 Josephson 效应被用来精确地测定基本物理常数之比 h/e，并用于灵敏的红外探测器。除了 Josephson 隧道外，把两块超导体微弱地连接起来形成的弱连结，也有类似的直流和交流 Josephson 效应。

3. 材 料

3.1. 综 述

H. K. Onnes 发现水银的超导现象以后的20年间，人们纷纷地去寻找各种超导材料，发现周期表上的许多金属元素和一些低熔点合金，被证明具有超导性，然而，它们大都只具有一个临界磁场，故称为第一类超导体，又叫软超导体。除了铌和铅的临界温度分别为9.3K和7.2K以外，这些元素超导临界参数（T_c 特别是 J_c 和 H_c）都比较低。合金化对提高超导性能是有利的，例如，铅的 H_c（4.2K）为0.055T（550G），而铅铋共晶合金在4.2K时的上临界磁场 H_{c2} 约是1.7T[35]；$T_c=8.8$K，但是总的说来，这些超导体的性能距离实用要求还比较远。

1961年后，Nb—Zr，Nb—Ti，$La_{76}Au_{24}$ 和 Nb_3Sn 等超导材料相继发现，它们具有两个临界磁场，即 H_{c1} 和 H_{c2}，称它们为第二类超导体，又叫硬超导体。实用超导材料都属于第二类超导体。这些材料在高场下具有高的临界电流密度，例如，在铌管内装入铌粉和锡粉加工成线，绕制成磁体后热处理，在8.8T的磁场中，产生 1.5×10^5A/cm² 的电流密度，成为第一个强磁场超导磁体。这就大大地促进了对强磁超导材料的研究。随着制备工艺技术的发展和改进，使超导技术的大规模工程技术应用成为可能。要求实用超导材料具有良好的超导性能、机械性能和稳定性。目前实用的超导材料基本上可分为以Nb—Ti合金为代表的延性固溶合金和以 Nb_3Sn、V_3Ga 为代表的较脆的金属间化合物两类。其中含Ti45～50%（重量）的Nb-Ti合金是应用最广的超导材料。

随着超导研究的进展，相继发现许多不同晶体结构的材料具有超导性。例如：具有 β-W 型晶体结构的A-15超导体，如 Nb_3Sn，V_3Ga；具有NaCl型晶体结构的B-1超导体，如NbN；具有 $PbMo_6S_8$ 型的 Chevrel 相超导体；具有 Laves 相结构的C-15超导体，另有不具晶体结构的非晶超导体和不属于无机物质的有机超导体。1986年后，发现某些金属氧化物具有超导性又名氧化物高温超导体，T_c 达到液氮温度以上。另外还发现具有某些特点的超导体。如无能隙超导性，重返正常超导性和重电子超导体。

中国1964年开展Nb—Zr合金超导材料的研究，随即开展Nb—Ti及 Nb_3Sn 超导材料制备工艺研究，制出了Nb—Zr及Nb—Ti合金超导线，发展了复铜工艺技术。

实用超导材料几乎都是第二类超导体，下临界磁场较低，在实用中介于上下临界磁场之间。因此磁通涡旋线进入超导体中，当超导体流经电流时，有 Lorentz 力作用在磁通涡旋线上。当 Lorentz 力达到或超过某个临界值 f_p 时，磁通涡旋线就会产生运动，这时在超导体中就出现了电阻、产生了热，使导体失超，这是超导性不稳定的原因。f_p 是材料中的位错、晶界、第二相弥散粒子等微观结构、缺陷固定磁通涡旋线的能力，人们将 f_p 称之为钉扎力。f_p 越大，超导体承载电流的能力就越强。所以人们常常用冷加工和热处理来制造材料结构的微细化和不均匀性，以此来提高对磁通涡旋线的钉扎能力，即提高材料的承载能力 J_c。尽管有了钉扎但有时有干扰，例如摩擦引起小的热脉冲或者是磁场的突然变化，都会造成磁通线急剧地集体运动，这就是所谓的磁通跳跃。磁通跳跃不仅在超导体中产生电阻，而且，常常可使超导磁体完全失去超导性。为了防止磁通跳跃对超导性的破坏，一般超导体都要用铜或铝这样的高导热率的基体金属来稳定[36]。稳定化的方法一般有以下几种。

（1）低温冷却稳定　将超导体与具有高热导率的基体金属相结合，当磁体转变到正常电阻态时，电流从基体金属中流过，由于这时电流在基体金属中产生的焦尔热小于经过导体表面传到冷却介质中去的热量，因而超导体可回复到超导态。

（2）绝热稳定　将超导细丝分布在具有高导热率的金属基体中，在这样的多芯线中，局部磁通跳跃所产生的热量，能被芯丝周围的基体金属很快导走，而不致使不稳定性发展。

（3）动态稳定　依靠基体金属的高导热率，防止局部热扰动扩展传播，这是一种稳定方式。

目前，在实用超导材料的制造中，大多采用了上述的一种或多种稳定化的技术，特别是以绝热稳定方法发展起来的多股细芯复合超导线，成为实用化的主要材料。根据绝热稳定的理论分析，导出其稳定性的判据公式[37]。

$$d<(\pi/2j_{ch})[\gamma C(T_{ch}-T_b)/\mu_0]^{1/2}$$

式中　μ_0——磁导率，$\mu_0=4\pi\times10^{-7}$，H/m；

γ——超导体的密度，kg/m³；

C——超导体比热容，J/（kg·K）；

T_{ch}——在磁场中零电流时的临界温度，K；

T_b——液浴温，K。

根据上述判据，知超导体的直径要尽可能小，对铌钛超导线 d 可小到40μm。这样细的线，只有用高热导率

的基体金属多根复合起来，才能在实际中应用，所以发展起来了多股细芯复合超导线，目前实用的有多芯铌钛，多芯铌三锡和多芯钒三镓超导线。

还要提到，不是所有Nb-Ti合金的应用都要求高磁场性能。核磁共振成像是当前主要的超导应用项目之一，它使用的磁场只有2～4T，另一很有应用前途的超导储能中的超导磁体可能工作在He Ⅱ（1.8K）和中低场的范围（3～5T）。所以，现在又出现了对高钛〔大于50%（重量）Ti〕Nb-Ti合金研究的新兴趣，主要目的在于发展细小弥散的脱溶相提高低磁场区的J_c[38,39]。

当前，迅速发展起来了在液氮温度下使用的高T_c超导材料。但主要限于实验室用烧结法或熔融法制成的块材。用刷涂法和溅射法或蒸镀法制成的薄膜，但都还未达到大规模实际应用的阶段。

3.2.　铌钛合金

3.2.1.　合金的成分

铌钛合金具有优良的塑性，它能加工成很细的丝和各种不同的实用材料，因此成为在液氦温度下使用的主要材料。图5所示的是Nb-Ti合金的超导临界温度T_c（定义为电阻或磁性转变中点处的温度）的测量结果[40～44]，约为10.1K的T_c峰值出现在含钛量为17～30%（重量）的合金范围内。实用铌钛合金的含钛量为45～50%（重量），其T_c值略低一些，约为9.0～9.3K。富铌合金是单相的，其T_c值比较确定，随着钛含量的增加，T_c变得与α-Ti析出后体心立方基体的成分以及马氏体相变有关（参见图6中的相图）。

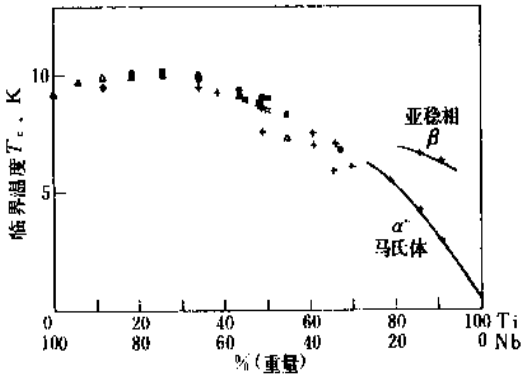


图5　Nb-Ti合金的超导临界温度

图7所示为Nb-Ti合金的上临界场H_{c2}与成分之间的关系[41～44]。在确定H_{c2}时，可能存在一些不定因素，例如，根据电阻转变决定H_{c2}时，必须采用很低的电流密度（0.05～5A/mm²），由此来排除测量值与测量电流有关可能引起的差别。此外，位错密度较高的表面可能具有比内部材料更高的临界场，因此在给出H_{c2}值时，应当说明对材料所给出的冷加工量。一般认为4.2K时的H_{c2}的最高值约为11T，并出现在含钛量为45～50%（重量）Ti的合金中。由于这个原因，以及因为这个成分范围最适宜于获得高J_c值，所以实用材料都是采用这个成分范围的。美国所使用的标准Nb-Ti合金，含钛量为46.5%（重量），这个成分也被英国和日本的一些制造厂商采用。中国、德国的真空冶金公司和日本的Furukawa等公司把含50%（重量）Ti的合金作为标准。

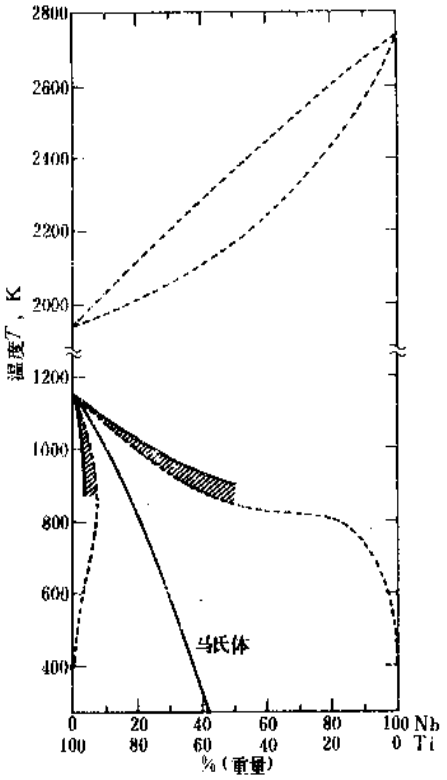


图6　目前估计的Nb-Ti相界[45]

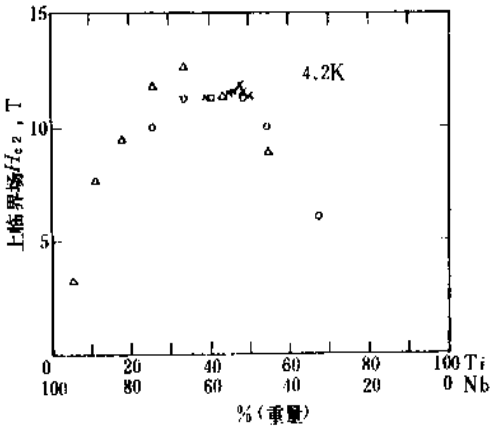


图7　Nb-Ti合金在4.2K的上临界场

3.2.2. 三元和四元合金

人们为了获得更高性能的超导材料，在铌钛系的基础上，添加第三元素或第四元素，发展了三元合金或四元合金，例如，Nb-Ti-Zr、Nb-Ti-Ta、Nb-Ti-Ta-Zr 和 Nb-Ti-Ta-Hf 等。这些合金都有工业生产。据报道除了 Nb-Ti-Zr 合金外，这些合金的 H_{c2}值都比最佳的 Nb-Ti 二元合金高。然而，在 4.2K 这种 H_{c2}的增加还是很有限的（约 0.3T），在更低的温度下，这二者之间的差别才变得较为显著。Nb-43%（重量）Ti-25%（重量）Ta 合金在 2K 的上临界场达到了 15.5T，这比最佳铌钛二元合金的 H_{c2}值高出了 1.3T，这种合金已有工业生产，并将用于制造一个 12T 的实验性的聚变实验线圈[46]。添加 Ta 或者其它原子系数高的元素有利于增加自旋轨道散射，从而减小对上临界场的 Pauli 顺磁限制。

对于三元的 Nb-42%（重量）Zr-6%（重量）Ti 合金，用很少冷加工量，就可得到高 J_c[47]，并达到了 2800A/mm²（在 5T、4.2K），T_c=10.3K，H_{c2}=10.5T。然而，这种合金延性不好、难以制成实用的多股细芯线。上面提到的 Nb-43%（重量）Ti-25%（重量）Ta 合金已被成多芯超导线，其 J_c 值约为 1800A/mm²。

3.2.3. 结构与 J_c

合金中的位错和脱溶第二相微粒是影响 J_c 的主要因素。为了获得高 J_c 值，在 Nb-Ti 合金中必须发展高密度的位错和高度弥散分布的第二相微粒，为此发展了冷加工和热处理相交替的多次加工工艺。图 6 表示铌钛合金相图[45]，在 885℃以下，铌使钛从体心立方 β 相转变为密积六方的 α 相的相界下移。要确定 $\beta\rightarrow\alpha+\beta$ 相界的确切位置是有困难的，因为在这样的温度下［对 Nb-50%（重量）Ti 合金来说 T/T_M 约为 0.4］扩散非常缓慢，也可能产生 α'、α''和 ω 这样一些亚稳定相。

β 基体中脱溶的第二相的存在导致了高 J_c 值。在文献［48］中讨论了许多高 J_c 值 Nb-Ti 合金微细结构细节。

在含铌量超过 60%（重量）的合金中，见不到 α-Ti 的脱溶，所以把实用合金限制在 45～50%（重量）Ti 的范围内。在低钛含量的合金中，为了获得高 J_c 值必须使用大的冷加工率，以产生高密度的位错胞结构。研究表明 J_c 正比于晶胞尺寸的倒数。为了获得最佳 J_c 值，一般需要面积减缩为 10^4～10^5：1 之间，因此，一般需要把铌钛芯丝减小到 10～25μm，发展实用的多股细芯复合超导线也是其原因之一。

在实用的超导合金中，采取脱溶处理和冷拔加工循环多次的工艺，来获得高 T_c。这是因为在微细的晶胞壁结构上，沉积高密度的 α 微粒，两者都对磁通涡旋线起钉扎作用，因而获得了高 J_c，见图 8[49]。由图可以看到，在所有磁场下最佳化的 Nb-50%（重量）Ti 合金的 J_c 值，比其它成分的合金［46.5 和 53%（重量）Ti］的值都高，而且主要优点是在较低和中间场范围，趋向 H_{c2}时差距就越来越近了。高 Ti 含量的合金，α-Ti 脱溶物变得较大，同时合金冷拉变得困难，主要以脱溶物作为对磁通涡旋线的钉扎决定 J_c。但它能用小冷加工量产生高 J_c，有着低场下的 J_c 比高场下好的趋势（见图 8）。

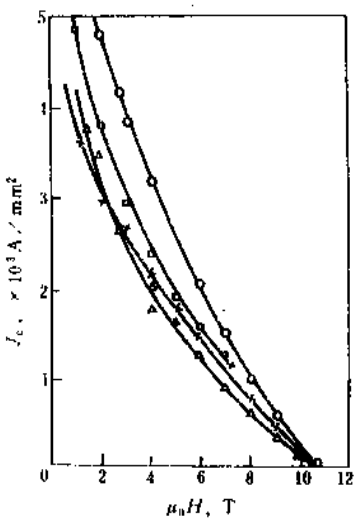


图 8 四种 NbTi 合金在 4.2K 下的 J_c-H 曲线
□—Nb 46.5%（重量）Ti；×—Nb 49.7%（重量）Ti；
○—Nb 50.4%（重量）Ti；△—Nb 52.7%（重量）Ti

将线材经很大的面积减缩加工到最终尺寸或在这之前某个阶段，进行最终热处理，这样产生的 α-Ti 脱溶粒子其性质和密度对 J_c 的提高是十分重要的。一般最终热处理在最终线径的 2～6 倍处和 350～400℃的温度下进行，热处理时间可以长达 100h 左右。图 8 中列举了一些实用复合超导体的临界电流密度，在 4.2K 和 5T 的磁场中，J_c 值在 1500～2500A/mm² 之间。典型的 Brookhaven 和 Fermi 实验室的超导体 J_c 值为 2000A/mm² 左右。1978 年，中国采用冷加工和热处理多次循环的工艺，使 J_c 值在 6T 时达到 1600A/mm²。1980 年，采用掺杂和强烈冷变形方法研制的样品在 5T 时，J_c 达到 3400A/mm²，为进一步提高铌钛合金的 J_c 值，指出了潜在的希望。

3.2.4. 对材料的新要求和进一步提高 J_c 的方法

1984 年美国超级超导对撞机（SSC）计划中，对偶极和四级磁体使用的超导材料，要求芯径为 6μm，4.2K 和 5T、7T 磁场中，J_c 值分别为 2750A/mm² 和 1600A/mm²。这些要求促使 Nb-Ti 复合超导线向进一步提高载流能力和减小芯径的方向发展[50,51]。近年来，研究发现，J_c 低的原因，是因为 Nb-Ti 多股复合线在加工中，Nb-Ti 芯丝容易形成不均匀的香肠状，从而影响 J_c 的进一步提高。为了克服和减轻香肠状的存在，已发展了成分高均匀的

Nb-Ti 合金材料。为了防止 Nb-Ti 芯丝表面 Cu-Ti 脆性化合物的形成，发展了在 Nb-Ti 芯丝外包覆薄的铌阻挡层，特别是减小超导芯丝的间距，是减小香肠状提高 J_c 的重要因素。人们导出了如下公式来检验线材的芯丝香肠状生成情况[50,51]。

$$\rho=\frac{VA}{I}=K\times I^n$$

式中　ρ——电阻；

V——单位长度上的电压；

A——线材的横断面；

I——试样的测试电流。

n 值表示与 V—I 转变宽度的变化相反，即转变宽度大，n 值小。转变宽度小，则 n 值大。人们现用 n 值来检查香肠状生成情况。产生明显香肠状的线材，n 值约 20 多点，比较优质的材料 n 值在 40 以上。随着芯丝和芯丝之间的间距 S 的减小，虽然对减小香肠状和提高 J_c 有利，然而，当芯丝直径和间距 S 减小到一定尺寸时，芯丝间易产生邻近效应而造成耦合。为了去耦，除了可用 Cu-Ni 合金的电阻散射效应以外，更有效的方法是用 Cu-0.5%（重量）Mn 合金代替芯丝间的铜[53]，锰的自旋倒向散射效应可使芯丝间距减小到 200nm 也不出现芯间的邻近耦合。已经研制成了长度超过 3×10^4m 并且满足超级超导对撞机计划要求的 Nb-Ti 线材，但还需要在芯径更细的长线上重复达到上述的性能要求。1983～1985 年，J_c 达到了 2600A/mm² (在 5T 时) 并能重复生产。具有电阻隔层最优质的 SSC 型的材料，在 5T 时 J_c 达到了 2900A/mm² 经特殊加工处理的短样品，J_c 可以达到 3800A/mm²[52]。

3.2.5.　多芯复合线的制造工艺

铌钛合金超导材料制备工艺，一般采用如下的工艺：

原料——电子束轰击熔炼——电弧炉熔炼铸锭——热加工开坯——冷加工制合金棒——复铜——拉丝——时效处理

根据各制造厂家的设备条件和应用及具体条件不同，工艺流程有很多差别。例如，制锭后进行均匀化处理，制棒时进行固溶化处理。复铜时，将铌钛棒装入铜管中拉伸复铜，也有将铌钛锭装入铜套中挤压复铜。为了获得高均匀的 Nb-Ti 合金材料，将经二次电子轰击提纯的铌锭，经氢化制成细粉，再和符合要求的微细钛粉混合搅拌均匀，压电极烧结除气，再经二次电弧炉熔炼铸锭。这种合金因成分均匀适宜制造高 J_c 的材料[54]。

对于单芯超导材料，只需将 Nb-Ti 棒套入铜管中进行复合拉丝便可制得单芯超导线。由于稳定化的需要，铌钛单芯直径都很小，因此，实用的材料都作成多芯线。多芯复合方法，通常采用挤压工艺复合。图 9 表示一次挤压复合 423 芯 Nb-Ti 多芯超导复合超导线。图 10 表示扭绞并去掉铜基体后的外观照片。挤压一般都是在普通工业设备上进行的。

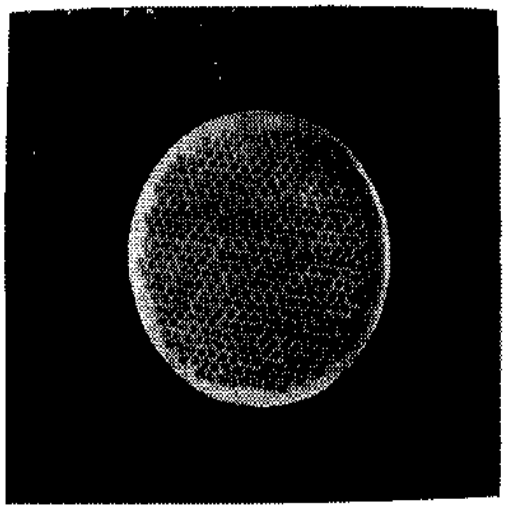


图 9　一次挤压复合 423 芯多芯复合线

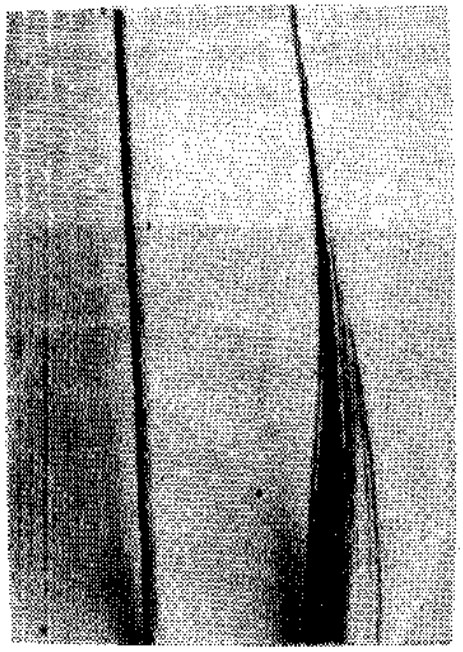


图 10　φ0.4mm423 芯多芯扭绞线去掉铜基体后的外观照片

3.2.6.　三组元多芯复合线

超导材料使用在交变磁场中，例如，磁体的升场和降场，低频和中频下使用及工频应用。为了稳定，超导芯丝必须作得细，大约几个微米，同时为了减小因涡而生的耦合和引起的损耗，超导芯丝之间间以 Cu-Ni 之类的高电阻阻挡层，这样就形成了三层复合的又称为三组元多芯复合线。图 11 表示二次挤压的 6655 芯三组元多芯复合线横断面照片。

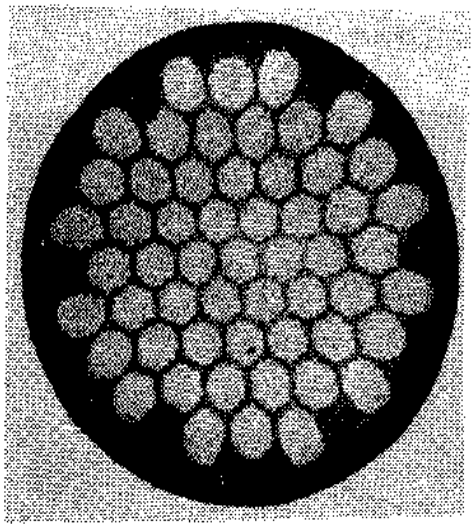


图 11 二次挤压 6655 芯二组元多芯复合线横断面放大 6 倍的照片

为了使多股线排列均匀整齐，减小 Nb-Ti 芯丝的香肠状，从而提高 J_c，在多股线组装时，要尽量装填紧密，减小装填后的孔隙度，采用外六方内圆的铜管、形成紧密六方六角群。图 12 表示六方管插入 Nb-Ti 棒组装图示。

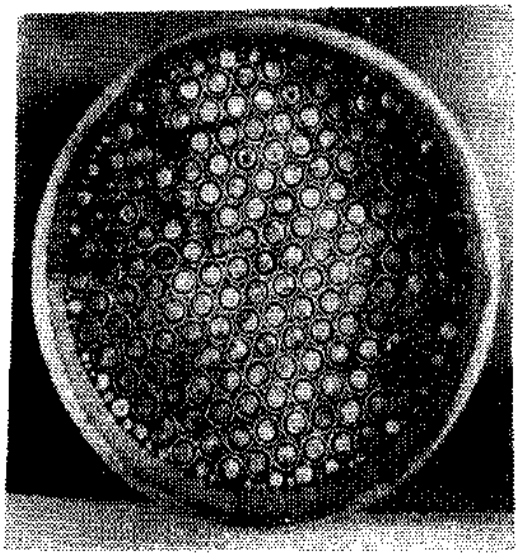


图 12 六方管一次组装多股线外观图

3.3. A-15 超导体

3.3.1. 结 构

1954 年在具有 A-15 结构的金属间化合 V_3Si 中发现了超导性（T_c=17K）[55]，此后不久就研制出 Nb_3Sn[56]。V_3Si 材料当时被分类为立方晶系的 β W 结构，现在已通常称这种结构为 A-15 结构。具有这种结构的化合物的分子式是 A_3B，其中 B 原子占据了立方晶胞角上的位置，而立方体的三个面上各有二个 A 原子，其排列方式使得相邻晶胞中的 A 原子形成了三组相互垂直的线性原子链，简称线性链。如图 13 所示。许多早期的模型都企图根据这些线性原子链来解释 A-15 材料的性质，尤其是认为这些材料较高的 T_c 值与态密度的奇点（起源于线性链的[57]）有关。事实上，在 1986 年以前所有 T_c>18K 的超导材料都具有 A-15 结构。表 1 中列出了一些 A-15 化合物的 T_c 值。A-15 化合物中 T_c 值最高的材料是Nb_3Ge，大约 1973 年后在加热的基底上用溅射法制成的[58]，这种亚稳定的 Nb_3Ge 材料还未能制成体材料。

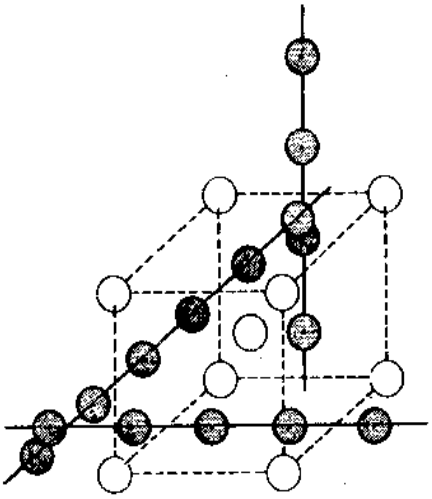


图 13 A-15 晶体结构
图中表示出了过渡金属原子链[26]

表 1 某些 A-15 材料的超导性质[59]

材 料	CAS 登录号	T_c,K	H_{c2}(4.2K),T
Nb_3Sn	[12035-04-0]	18.3	22.5
Nb_3Al	[12003-75-7]	18.9	29.5
Nb_3Ga	[12024-05-4]	20.3	33.5
Nb_3Ge	[12025-22-8]	23.0	37.0
V_3Ga	[12024-15-6]	15.4	22.0
V_3Si	[12039-76-8]	17.1	22.5
Ti_3Ir	[12056-24-5]	4.3	
Ti_3Pt	[12038-32-3]	0.49	
Ti_3Au	[12006-62-1]	<0.015	

续表

材　料	CAS 登录号	T_c,K	H_{c2}(4.2K),T
V_3Pd	[12504-34-6]	0.08	
V_3Pt	[12166-02-8]	3.2	
V_3Au	[12256 58 5]	2.87	
V_3Al	[12004 01-2]	16.5	
Cr_3Rh	[12190-94-2]	0.07	
Cr_3Ir	[12410-56 9]	0.2	
Nb_3Rh	[12034 99 0]	2.6	
Nb_3Os	[12034 90 1]	1.0	
Nb_3Ir	[12030 47 6]	1.6	
Nb_3Pt	[12034 97 8]	10.6	
Nb_3Au	[12006-56-3]	10.6	
Mo_3Os	[12163-84-7]	12.7	
Mo_3Ir	[12030 45 4]	8.5	

3.3.2.　热处理、辐照、热收缩对性能影响

表 1 中所列的数值是对具有化学计量成分配比的有序材料而言的。对 T_c 值较高的 A-15 材料来说，无序和成分波动都会使 T_c 以及态密度下降。开展了热处理对长程序参量 S 的影响以及由此引起的 T_c 变化的研究[60]。S 对 T_c 值具有最大的影响，当 S 从 0.8 提高到 0.99 时，其 T_c 从 0.7K 增加到 3.2K。另一方面，辐照损伤引起的无序对 A-15 材料的 T_c 和其它超导性质都有严重的影响，A-15 材料的这种对辐照损伤的敏感性比体心立方的固溶合金 Nb-Ti 大得多。最后，在线材上测量的 T_c 值也对由 A-15 芯和铜基体之间热收缩不同而产生的压缩应变十分敏感。因为 A-15 化合物是由 700℃附近的固态扩散反应形成的，而它使用在 4.2K，所以热收缩应变是由大约 723℃的温差引起的，受应变的 V_3Si 的 T_c 大约减小 2K，而 Nb_3Sn 则为 1K 左右。

表 1 中还列出了一些 T_c 较高的 A-15 化合物在 4.2K 的上临界场 H_{c2}的数值。上临界场 H_{c2}和临界电流密度 J_c 也都显示出对无序和由热收缩不同引起的压缩应变有显著的敏感性。由图 14 可以看到热收缩对 J_c 的影响。该图表示为基体与超导芯几种不同比例的情况下，J_c 值与磁场的函数关系，在高磁场下，热收缩的影响变得更大。

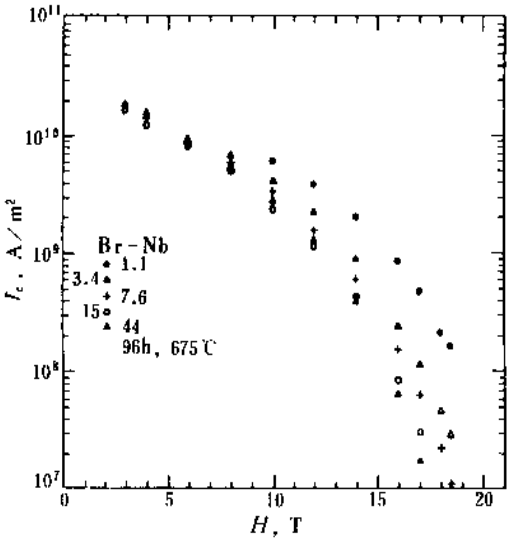


图 14　基体与芯不同体积比的 Nb_3Sn 线的 J_c 与外加磁场 H 的关系[61]

Br—Brass，指青铜

3.3.3.　制备方法

(1) Kunzler 法　1961 年 J. E Kunzler 将铌粉和锡粉按比例混合均匀，然后将其装入铌管中并拉成丝材，绕成螺旋管磁体后加热处理使粉末反应生成 Nb_3Sn。这是用 A-15 材料建造的第一个高场超导磁体[62]（在 Bell 实验室）。用这种方法生产的 A-15 超导线材，由于临界电流低和稳定性差，同时还必须把材料绕成磁体后再加热反应扩散，因此不适应于大规模的实际应用。

(2) 青铜法　将铌芯插入到锡青铜基体中，经组装后的复合体拉成丝材并在最终线材尺寸下退火，热处理使铌芯和青铜基体的界面上生长出 Nb_3Sn，这种方法称为青铜法[61]。这种方法是工业规模生产 Nb_3Sn 和 V_3Ga 线材的最早工艺。1970 年报道用这种工艺生产了 V_3Ga 线材[63,64]。青铜法 Nb_3Sn 的生成，用有关的相图会有助于理解这个过程。由 Nb-Sn 二元相图可以看出温度在 930℃以上时形成唯一的稳定化合物 Nb_3Sn。在有铜存在的情况下，这个过程要稍复杂一些，三元相图表明在 700℃时，从 Cu-Sn 固溶体到 Nb-Sn 固溶体的扩散路径上要经过 A-15 相区，因此只有 A-15 相形成。此外，所形成的 Nb_3Sn 的 T_c 都在 18K 左右，这意味着所生成的材料具有 Nb_3Sn 的化学计量成分。然而，青铜法在实际上还存在问题，因为青铜法要求青铜中的锡含量必须尽可能高，可是作为商品生产含锡量最多为 10%(重量)Sn 的青铜是不适用的，通常使用含锡量为 13～14%(重量)的饱和的 α 固溶合金，这种合金应由生产超导线的同一厂商来制造。此外，磷对锡在锡-青铜系统中的扩散是有害的，而氧的存在则减小了材料的延展性，所以原材料必须是高锡

含量的无磷青铜。

(3) 外扩散法 外扩散法是青铜法的改进，其工艺过程是将铌插入铜管或铜套中，这样形成的 Cu-Nb 复合体或复合锭，直接拉拔或经挤压后拉拔至最终尺寸的线材，在导线外表面镀上一层锡，然后加热形成 Cu-Sn 合金基体，再加热就形成了 Nb_3Sn 芯丝，例图 15 所示。这种方法开始是用来制造 V_3Ga 材料的，其目的是想用导线上镀镓的方法增加 V_3Ga 中金属间化合物层的厚度[65]。这种方法的优点在于 Nb-Cu 复合材料可以不经过中间退火被拉丝加工到很小尺寸，而 Nb-(Cu-Sn)或 V-(Cu-Ga)复合材料则必须经常退火来消除加工硬化效应。此外，锡的含量也不必限制在原青铜法工艺中的 13%(重量)了，基体中锡含量高得到的 J_c 也高的事实说明了新工艺的一个重要特点。

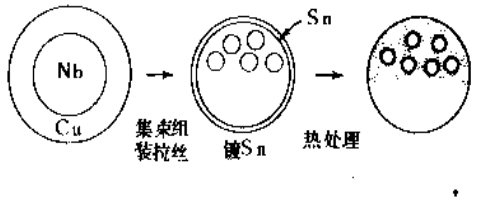


图 15 外扩散法工艺示意图

用外扩散法可制造带材。此方法是将铌基带浸入熔化锡池中，在基带上涂了一层锡，经适当热处理，在铌的表面上生成一薄层 Nb_3Sn。有的产品再在 Nb_3Sn 表面镀铜以克服低场的不稳定性。宁夏有色金属研究所对这种生产 Nb_3Sn 带材的研究，从 1971 年开始，在工艺上创造了较低温成盘扩散法制备铌三锡带材新工艺，临界温度、机械性能、电流密度，尤其是全电流密度达到了满意结果[66]。

外扩散法还可在基体中添加另一种元素来提高超导性能。如添加 0.35%Ti，可增加 Sn 的浓度，并减小其浓度梯度，从而提高了临界电流和上临界磁场[67]。外扩散法的缺点是当镀 Sn 层超过 5μm 厚时导线外层要起鳞皮。这就把线材的直径限制在 0.25mm 左右，其原因是在更粗的线上必须要有更厚的锡层来形成 Nb_3Sn。用这种工艺生产的线材的 J_c 值比用青铜法的高，由于不能使用钽阻挡层和铜稳定材料，所以这种材料只限于用在某些类型的编织带中。

(4) 内扩散法 内扩散法如图 16 所示，图中 a[68]、b 和 c 为其内扩散法的几种类型。此工艺是将 Sn-Cu 合金棒套入铌管中，铌管外再套入铜管或者将包铜的铌棒和包铜的 Sn-20%(重量)Cu 合金被组装在铜套管中，其中 Sn-Cu 合金位于套管的中心部位，将其复合体被拉拔到线材最终尺寸后经热处理形成 Nb_3Sn。与外扩散法一样，省去了青铜法中的中间退火工序。此外，仍然可以采用铜稳定材料和扩散阻挡层，因锡是在导体的中心。然而，基体中的锡含量是有限的，而且在大规模应用中会遇到困难，因为复合锭挤压时必然会把 Sn-Cu 芯熔化，所以线材的长度是有限的。

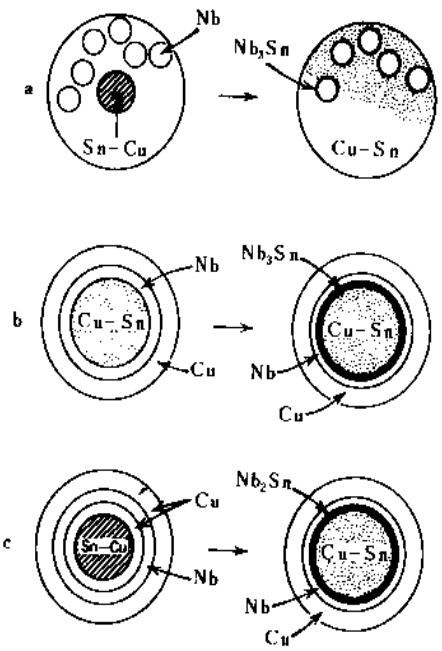


图 16 改进青铜法的示意图

a—内锡扩散法；b—内青铜法；c—内锡-铌管法；打点和阴影区分别表示青铜和 Sn-Cu 共晶合金[68]

用以上这些工艺制造的 Nb_3Sn 多芯超导线的芯丝可以细到 1～3μm，而其芯数则可大于五十万。单根超导线可以组合成电缆、编织带或者更复杂的几何形状。已经用这些工艺以工业规模生产了 V_3Ga 多芯线。这些工艺也适用于 V_3Si，是生产化合物线较常见的方法。

(5) 原位法 为了制造芯线更密集和更能防止应力引起退化的多芯复合线，发展了原位法。此方法是以含微量铌的铜有超导性为依据的[69]。原位法的工艺是用感应法熔炼铜铌粉末混合体，然后急速冷却铸锭使铌粉在铜基体内分布均匀并将铸锭加工成线。图 17 的 Cu-Nb 相图中 1973K 附近很宽的平台表明了有发生很强的相偏析的倾向。

Cu-30%(重量)Nb 合金在冷凝过程中通过液相线时，有块状 β-Nb 析出，视冷却速度而定可以形成一种枝晶结构。在温度达到 1363K 时，富铜的基体开始凝固，为了制成多芯超导体，这个含有铌析出物的铜锭经冷旋锻后被拉拔到最终线材尺寸(约 0.25mm)。图 18 表示用原位法生产的复合导体铜被酸洗去除后的外貌，锡用内扩散或外扩散的方法加入。在后一种情况下，锡是在最终线材尺寸用电镀或者浸锡的方法加上的。这种工艺避免了

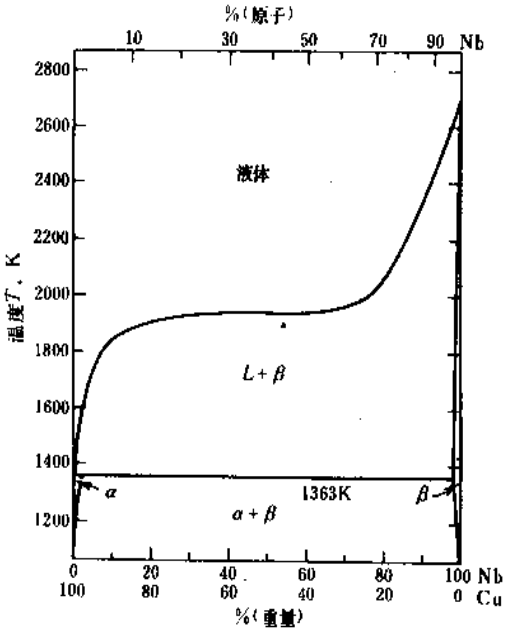
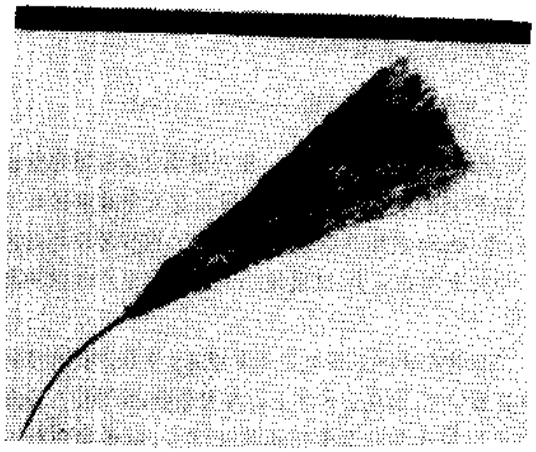


图 17　Cu-Nb 平衡相图[70]

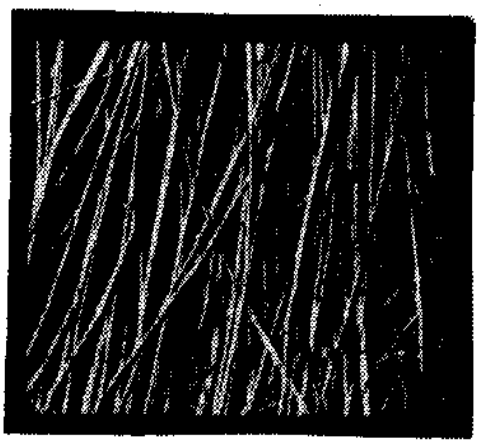
中间退火热处理并可增加含锡量。然而，一些外扩散法的问题也是存在的，特别是 Cu-Sn 界面上形成空洞。在内原位法中锡是在浇铸前加入到熔融液中的，然后 Cu-Nb-Sn 合金经旋锻和许多次退火热处理拉丝到最终线材尺寸。正如青铜法一样，这个工艺受到含锡量的上限[500℃时约 13%(重量)Sn]及退火费用昂贵的限制。不过，原位法的主要优点是容易形成多芯结构，而不必把许多芯棒组装起来变成多芯丝。当考虑导体要有很大数量的芯丝时，这种工艺就简单多了。最后，这些材料的 J_c 值与常规方法制造的 Nb_3Sn 导体的 J_c 值相近。但原位法材料耐应变的能力比它大约 3～4 倍。

(6) 粉末冶金法　此法通常用来制备高熔点复合材料，用非平衡结构的粉末冶金方法也能制造多芯导体。用粉末冶金方法制造多芯导体约有三种工艺：混合粉的热加工、冷加工以及用液体浸入多孔棒材。在选择原料粉末以及粒度及其分布和进行混粉时必须十分小心。

用冷加工工艺时首先要选择粉末的粒度，用不同粒度的粉末混粉，虽可获得最大的密度，然而为了使芯丝尺寸均匀，最好对粉末粒度范围有所限制。选用 40μm 的粉末可获得亚微米的芯丝。铌粉用氢化——脱氢——球磨方法制备的。由于粉末要经受很大变形，所以原料中的氧含量一定要尽可能小，锡可以作为原料粉末加入或者象在青铜法中那样扩散到复合体中去。最近有把锡粉制成的芯棒放在中心来添加锡的。粉末冶金导体的 J_c 值在大多数的场合下与原位法材料是可相比拟的。对一种 Cu-35%(重量)Nb-7%(重量)Sn 材料在 12T 的磁场中取得了大于 $10^4 A/cm^2$ 的临界电流密度[71]。



a



b

图 18　用原位法生产的复合导体铜被酸洗去除后的外观形貌
a—φ0.1mmCu-30%(重量)Nb 线的 Nb 纤维；
b—Nb 纤维 SEM 二次电子像×600

由于铌中溶入氧引起的硬化，早期在高温下挤压材料的尝试是不成功的。然而，最近借助于添加 Al、Mg、Ca、Zr 或 Hf 这样的第三种元素作为吸气剂，已在接近于铜的熔点温度下进行挤压。约加入 1%(重量)Al 足以使氧含量下降到 0.1%(重量)以下，这种方法已成功地用到 Nb-Sn 和 V-Ga 系统中了。

在浸入工艺中，用氢化-脱氢法制成的、粒度约 40～60μm 的铌粉被压成棒材，在真空中经部分高温烧结后，浸入到 350～400℃的液态锡中。在棒材被减径成线材后，再在 930℃反应生成 Nb_3Sn，这些复合材料的高场临界电流特别令人注目。据报道，一种 Nb_3Sn-Nb 复合导体在 20T 磁场中的 J_c 值约为 $10^4 A/cm^2$。

(7) 气相沉积法　制备 Nb_3Sn 带的气相沉积法(CVD)，其工艺流程是将 $NbCl_4$ 和 $SnCl_2$ 气体通过加热到

1000～1200℃的镍基合金基带上，用氢气还原，在基带上进行下面的反应生成 Nb_3Sn。

$$3NbCl_4+SnCl_2+7H_2 \longrightarrow Nb_3Sn+14HCl$$

Nb_3Sn 层的厚度大约 7～8μm。采用镍基合金做基带是由于它比 Nb_3Sn 的膨胀系数稍大，所以在反应温度冷却下来时，在 Nb_3Sn 表面造成很大的压应力，这样带子可以承受一个较大的拉应力，这就减小了应力应变对性能的影响[72]。

CVD 法由美国无线电公司发展的。中国对此方法的研究开展较早，而且在方法上有很大创新，发展出反复多道气相沉积和多向多带快速气相沉积，制备高质量的 Nb_3Sn 带的新工艺，生产速度由原来的 10m/h 提高到 80～100m/h，质量也有明显提高，可达到小批量生产规模，历年来已提供了几百公斤产品，用它已绕制成许多个中、高场磁体，性能达到国际商用水平[73]。

3.4. B-1 超导体

3.4.1. 结 构

1941 年发现在 16K 左右 NbN 变为超导体[60]，此超导体为 B-1(NaCl)型晶体结构。伪二元化合物 $NbN_{0.7}C_{0.3}$ 具有更高的超导临界温度(T_c=18K)。Meissner 及其同事对这些化合物的超导性作了最早的研究。体心立方金属很容易形成 NaCl(B-1)型化合物，因为很小的碳或氮离子可以进入体心立方晶格的间隙位置将其变成NaCl型晶格。图 19 表示 NbN 和其它具有 B-1 结构的过渡金属氮化物进行的比较，显然 NbN 对化学计量配比最不敏感，对制备来说是非常合适的。

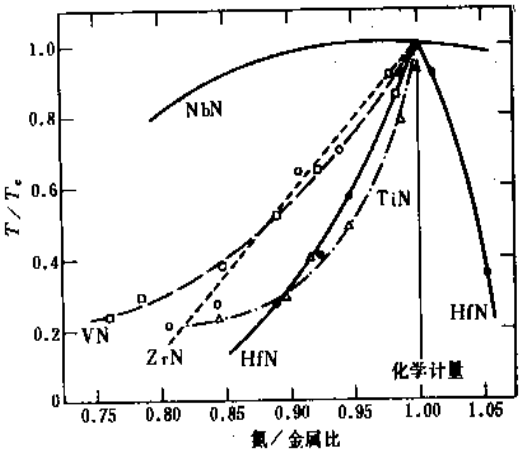


图 19 各种 B 1 结构的过渡金属氮化物的超导临界温度与氮/金属比值的关系

3.4.2. 制 造

NbN 是用反应溅射法制备的。将铌在氮气气氛中作溅射反应，在高温基底上沉积形成 NbN。这种材料的 T_c 对氮含量不敏感有利于材料的制备。

NbN 一般是以薄膜形式应用在 Josephson 器件上。在 NbN 的隧道结中有用非晶硅(a-Si)作阻挡层，铌作另一极的，这时整个 NbN/a-Si/Nb 层状结构是在器件布线制作前形成的[74]。最近有报道用交叉线布线法成功地制造了亚微米的 NbN/MgO/NbN Josephson 隧道结，用于数字逻辑电路中，NbN 的 J_c 要求达到 $10^4A/cm^2$ 左右[75]。

3.5. Chevrel 相超导体

3.5.1. 概述及其结构

1971 年发现了一系列新的三元钼硫化合物 $M_XMo_6X_8$(X=S,Se,Te)[18]。不久实验表明这些化合物中有一些有超导性，并且 T_c 值还比较高[76]。对 $PbMo_6S_8$ 在 4.2K 的上临界场的测量结果($H_{c2}\approx53T$)[10]，激起了人们很大的兴趣。事实上这些材料的 4.2K 的临界场是当时发现的所有的超导体中最高的。表 2 中列出了 Chevrel 相超导体及其临界温度。

表 2 一些 Chevrel 相超导体[77]

材 料	CAS 登 录 号	T_c,K
$Na_2Mo_6S_8$	[60581-71 7]	8.6
$LaMo_6S_8$	[57485-79-7]	7.1
$Yb_{12}Mo_6S_8$		9.1
$Cu_{18}Mo_6S_8$		10.8
$Cu_{18}Mo_6S_8$		6.4
$Ag_{16}Mo_{6.4}S_8$		9.1
$Sn_{12}Mo_{5.4}S_8$		14.2
$PbMo_{5.4}S_8$		15.2
$Y_{12}Mo_6Se_8$		6.2
$LaMo_6Se_8$	[59249-33-1]	11.4
$PrMo_6Se_8$	[59249-36-4]	9.2
$NdMo_6Se_8$	[57485-82-2]	8.2
$Sm_{12}Mo_6Se_8$		6.8
$Gd_{12}Mo_6Se_8$		5.6
$Cu_2Mo_6Se_8$	[64975-25 3]	5.9
$Sn_{1.2}Mo_6Se_8$		6.8
Mo_6Se_8	[57620-26-5]	6.3
$Mo_6S_4Br_2$	[64417-64-7]	13.8
$Mo_6S_6I_2$	[64417-82-9]	14.0

Chevrel 相基本结构是 Mo_6X_8 单元，它的形状是一个有些畸变的立方体。硫族原子 X 位于立方体的角上，而 Mo 原子在 X 立方体的面心靠外一点的地方。这些位置形成了一个具有菱面角 α_{rh} 接近 90°的六方菱形单位晶胞。当 M 是一个大阳离子，也就是铅、锡或者稀土金属时，X 接近于 1 并且 α_{rh}=89～90°。当 M 是一个象铜、镍、

铁等那样的小阳离子时，则 X 可以在很大范围内变化，并且 $\alpha_{rh}=94\sim95°$。相邻单元中两个钼原子的间距大于同一单元中两个钼原子的间距，这造成了一系列沿三个三度轴通过结构的通道。阳离子 M 就沿着这些通道分布。在铅、锡等大阳离子情况下，原子 M 就位于一种准立方对称的位置上，如图 20 上所示的那样。当阳离子尺寸减小的时候，原子 M 就越来越偏离准立方对称中心的位置。当阳离子是铜时，在硫族通道中可以进入四个铜原子，这使得原子团之间的 Mo-Mo 间距变小和物理性质发生重要变化[78]。

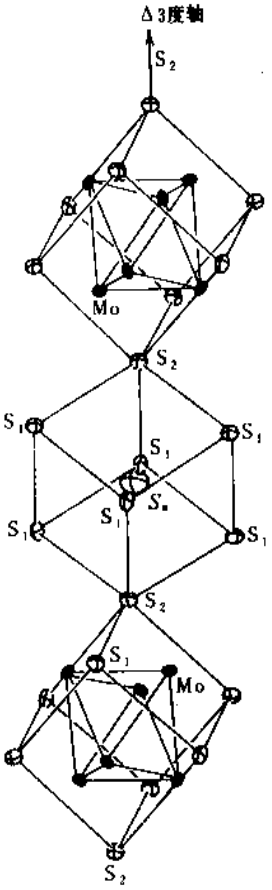


图 20　Chevrel 相的准立方位置上两个基本结构单元 Mo_6S_8 沿三度轴的配置[78]

3.5.2.　特　性

Chevrel 相材料的高正常态电阻率是值得令人注意的，对 $Cu_xMo_6S_8$ 和 Mo_6Se_8 单晶的测量给出了 300K 的电阻率的数值为 1～2mΩ·cm。这表明电子平均自由程极小，只有 4.0nm 左右[79]。高电阻材料预期有很高的上临界磁场 H_{c2}。在这些材料中元素 M 对超导性起的作用是有限的。事实上几乎所有含磁性稀土元素的化合物都被发现是超导的。然而，超导性一般认为应与电子的态密度关系密切。对 $PbMo_6S_8$ 和其它硫族元素化合物进行的能带结构计算表明，Fermi 面附近的带结构是由与 Mo_6S_8 单元的分子能级相应的很窄的 d 带组成的[80~82]。Fermi 面处 d 带的宽度主要是由两个单元的 Mo-Mo 间距决定的。从阳离子 M 到 Mo_6 原子团的电荷转移部分地决定了 Fermi 能级与这些窄的 d 能带之间的相对位置，从而决定了材料的 T_c。在图 21 中几种 Chevrel 相化合物的上临界场被表示为温度的函数，这些很高的临界磁场数值表明这些材料是很适宜于作超导应用的。

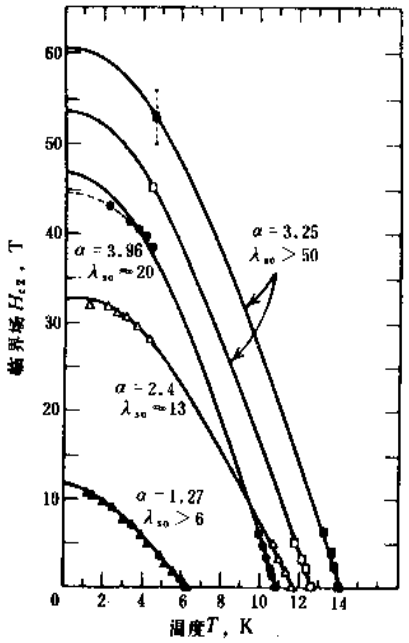


图 21　化合物 $M_xMo_6X_8$ 的临界场[78]

■—$Gd_{0.2}PbMo_6S_8$；□—$PbMo_6S_8$；△—$SnMo_6S_8$；●—$LaMo_6Se_8$；▲—Mo_6Se_8

3.5.3.　制造和性能

Chevrel 相 $PbMo_6S_8$ 的制造首先是用钼线或钼带与硫和铅的蒸气反应来生成的，但 J_c 不高，后来在钽管中充填粉末拉拔成线制得的材料 J_c 较高，在 4.2K 时 4T 下的 J_c 大约是 $10^4A/cm^2$，在 10T 时则是 $4\times10^3A/cm^2$。薄膜材料是用溅射和蒸发的方法制得的，J_c 值可以和块材相比[83]。利用磁通钉扎的比例律可估计 $PbMo_6S_8$ 在 26T 磁场中的 J_c 值可能是 $10^4A/cm^2$ 左右。用这些材料来制造极高场磁体的前景取决于能否制成一种线材或带材并能经受住这样高场中的极大的电磁力。

3.6.　非晶超导体

3.6.1.　特征及结构

从 1954 年起就用气相急冷沉积在低温基底上的方法研究简单金属的非晶薄膜[84]。第一次制成过渡金属的块状玻璃金属样品是在 1975 年。这些材料有许多不平常性质，把这些材料与其相应的晶体材料区分开来的最明显的特征是如图 22 所示的 T_c 随不同元素的系统变化方

式[85]非晶材料的平淡的单峰曲线在一个比钼的电子/原子比稍高一些的比值处达到极大值。事实上许多高 T_c 的非晶超导体都含有大量的钼。表3中给出了一些有代表性的材料的 T_c 值。目前获得最高 T_c 值是 $Mo_{0.8}B_{0.1}P_{0.1}$ 的9.05K。原来认为这个曲线的形状是由于逐步填充非晶

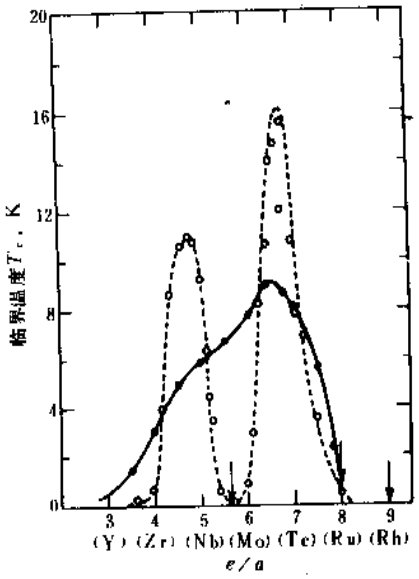


图22 4d系列过渡金属在非晶态和晶态的临界温度的变化[85]
○ 晶态的金属和合金；• —非晶膜

表3 一些非晶超导体的 T_c 值[85,86]

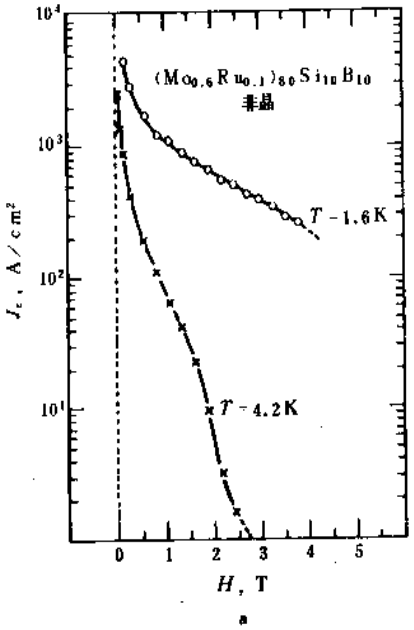
材料	CAS登录号	T_c,K
$(Mo_{0.8}Ru_{0.2})_{80}P_{20}$		7.31
$(Mo_{0.4}Ru_{0.6})_{80}P_{20}$		4.68
$Mo_{80}P_{10}B_{10}$	[83847-04-5]	9.00
$(Mo_{0.8}Re_{0.2})_{80}P_{10}B_{10}$		8.71
$La_{80}Au_{20}$	[83847 03-4]	3.5
$La_{80}Ga_{20}$	[37239-26-2]	3.84
$Zr_{75}Rh_{25}$		4.3
$Zr_{70}Pd_{30}$	[57656 11-8]	2.4
$Zr_{70}Be_{30}$	[83847-02-3]	2.80
Nb_3Ge	[12025-22-8]	3.6
Nb_3Si	[12035-03-9]	3.9
$Mo_{68}Si_{32}$	[83847-01 2]	7.4
$Mo_{0.8}N_{0.2}$		8.3
$(W_{0.5}Ru_{0.5})_{80}P_{20}$		4.57
$Zr_{70}Ru_{30}$	[83847-00-1]	3.7
$(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{90}B_{10}$		7.16
$(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{82}B_{18}$		6.05
$(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{76}B_{24}$		5.05
$(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{82}Si_{18}$		5.40
$(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{68}Si_{32}$		2.80
$(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{76}As_{24}$		4.60

d 带造成的。然而，最近的计算表明非晶合金的 d 带可能具有比原来设想的要复杂得多的结构，所以一定还有其它的机制起作用。

这些材料另一个共有性质是低温下的高电阻率。实际上与通常在金属中观察到的特性不同，当温度下降时非晶材料的电阻率常常是不变或者是略有增加的。因此，经常遇到的低温电阻率的范围是100～300μΩ·cm，表明电子平均自由程是很短的，正常态高电阻率是与很高的上临界场联系在一起的。对过渡金属的合金来说，其 T_c 处的场梯度 $-\left(\frac{dH_{c2}}{dT}\right)_{T_c}$ 是在2.0～4.5T/K的范围内变化的，后面一个数值是非晶钼的。H_{c2} 与温度的关系曲线常常是线性的，甚至在低温下也是这样[87]。这个特性与材料中由急冷引起的应变或者不均性有关[88]。高电阻率也和材料在形成非晶态过程中造成的原子无序有联系。为了获得非晶相 10^6K/s 的冷却速率常常是必要的。

3.6.2. 制造和性能

能否在大规模装置上使用非晶超导体，主要取决于它们的临界电流，由于非晶材料往往比较均匀并且没有晶界，它们的 J_c 值也就常常是比较低的。尝试了用制造结构不均匀性的办法来增加 J_c。图23中比较了两个 $(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{80}B_{10}Si_{10}$ 样品的 J_c 值，在第二个情况中样品被加热足够长的时间来造成部分再结晶(约占样品体积的5%)[89]。细小的晶体是磁通钉扎中心，2T磁场中的 J_c 增加了一千多倍。图24所示的是另一个有发展前途的材料 $(Zr_{0.7}Hf_{0.3})_{60}V_{40}$ 的 J_c 与磁场的关系曲线。在非晶态时这种材料有极好的延展性，但无超导性，经过适当热处理形成脆性的C-15超导相后，15T的临界电流 J_c 大于 10^5A/m^2[90]。这种材料可以采用先绕后退火的工艺。



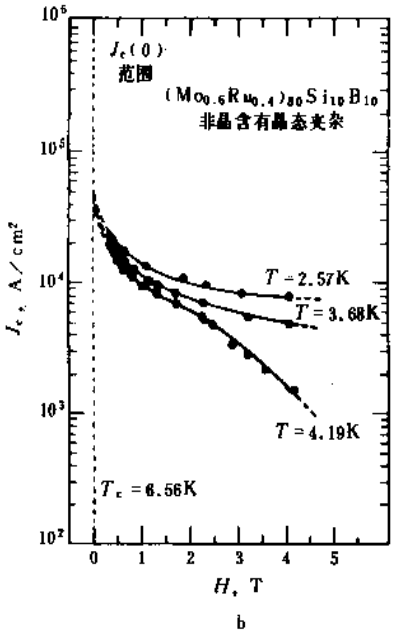


图 23　临界电流与磁场的关系

a—非晶$(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{80}Si_{10}B_{10}$；

b—非晶$(Mo_{0.6}Ru_{0.4})_{80}Si_{10}B_{10}$，含有晶态夹杂[89]

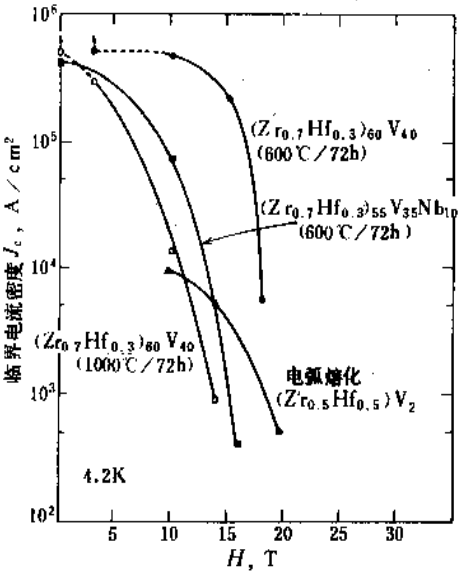


图 24　一些 Zr-Hf-V 合金的临界电流密度与磁场的关系

3.7.　C-15 超导体

3.7.1.　以钒铪为基的导体特性

以钒铪为基的 C-15 型超导体(三元 laves 相化合物)是由日本国立金属材料研究所的研究人员发现的。虽然 V_2Hf 的 T_c 只有 9.2K，但它在 4.2K 的 H_{c2}值大约是 20T。由重原子铪引起很大的电子比热系数和很强的有旋轨道散射可能是这种材料 H_{c2}较高的原因[91]。在 V_2Hf 中添加锆、铌钽或铬，可以较大地增加 T_c 和 H_{c2}[92,93]。以 V_2Hf 为基的 laves 相化合物，不象 A-15 或 B-1 化合物那样脆，此外，据报道 V_2Hf 有很强的抗中子辐照能力[94]。由于这些优点，以 V_2Hf 为基的 laves 相化合物已经成为在核聚变反应装置的应用中令人感兴趣的材料。$V_2(Hf\cdot Zr)$和 $V_2(Hf\cdot Nb)$因能用复合加工或者直接塑性变形的方法制成线材或带材，所以是最有实用前景的。

3.7.2.　材料的临界特性与冶金因素关系

在复合加工工艺中先将由钒包套和 Hf-Zr 合金芯棒组成的复合体加工成需要的形状，然后在 900～1050℃热处理[95]，$V/(Hf_{0.4}Zr_{0.6})$复合材料表现出了最高的 T_c 和 H_{c2}(4.2K)值，它们分别为 10.2K 和 20.8T。在 10T 以上的磁场中，$V/(Hf_{0.4}Zr_{0.6})$复合体中 laves 相层的 J_c(4.2K)与用扩散法制造的 Nb_3Sn 的 J_c 一样高[96]。图 25 所示的是在不同温度下测量的 $V/(Hf_{0.4}Zr_{0.6})$复合带材的 J_c-H 曲线及其与 Nb_3Sn 和 Nb-Ti 线的比较。随着温度的下降，$V/(Hf_{0.4}Zr_{0.6})$带的 H_{c2}和 J_c 都急剧增加。在 1.7K 温度时，$V/(Hf_{0.4}Zr_{0.6})$带的 H_{c2}和 J_c(14T)分别为 25.4T 和 $2\times10^5A/cm^2$[97]。用 $V/(Hf_{0.4}Zr_{0.6})$带绕成的超导磁体可以在 1.7K 产生 20T 的磁场。已用复合加工的方法制成了实验性的 49 芯 $V/(Hf_{0.4}Zr_{0.6})$线材。

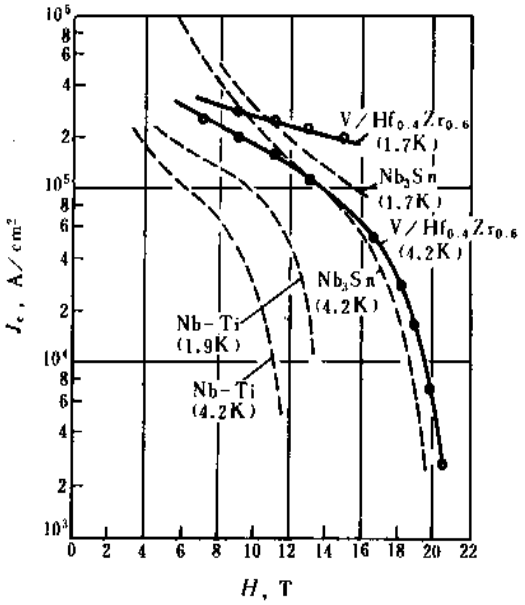


图 25　在不同温度下 $V/(Hf_{0.4}Zr_{0.6})$复合导体，Nb_3Sn 复合导体和 Nb-Ti 线的 T_c-H 关系

3.7.3.　几种实用 C-15 材料的临界特性

$V_2(Hf,Nb)$的 T_c 和 H_{c2}随着铪含量的增加而增加，如图 26 所示[98]，在 27%(原子)Hf 处达到极大值：$T_c=10.4K$ 和 $H_{c2}(4.2K)=24.5T$。然而只有含铪少于 17%(原子)的 $V_2(Hf,Nb)$可以在室温下经受变形。在变形工

艺中，电弧炉熔炼的 V_2(Hf,Nb)在室温轧制成带，在1450℃进行中间退火，最后在1000～1300℃热处理。

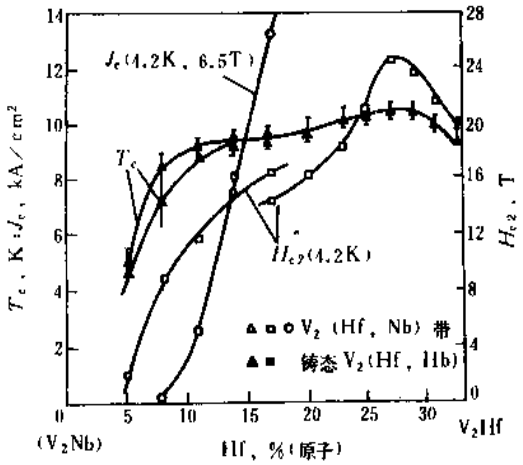


图26 铸态和冷轧的 V_2(Hf,Nb)的 T_c、H_{c2}(4.2K)和全电流密度 J_c 与 Hf 成分的关系

V_2(Hf,Nb)几乎都不是用复合加工法制备的，V-17%(原子)Hf-16.3%(原子)Nb 带的性能为 T_c=9.5K，H_{c2}(4.2K)=16.2T 和全电流密度 J_c(4.2K、9T)=1×10⁴A/cm²[99]。在 V_2(Hf,Nb)中加入4～8%(原子)Ti 可以改善加工性和超导性能。在 V-19%(原子)Hf-8.3%(原子)Nb-6%(原子)Ti 带材中获得了 T_c=9.8K，H_{c2}(4.2K)≥22T 和全电流密度 J_c(4.2K,13T)=1×10⁴A/cm² 的性能[98]添加钛也可以有助于降低中间退火和最终热处理温度。

3.8. 有机超导体

1964年 Little 提出，有机聚合物可以由于一种与电子-声子互作用不同的机制而成为超导体[100]。也就是说聚合物链上的电子能够通过聚合物侧支上分子的极化的媒介而相互吸引，这种互作用与 BCS 理论中的有些相似，但这是一种分子极化的激子机制而不是离子晶格的畸变，其凝聚能应当比 BCS 的大得多，也许有10～100meV，因此 T_c 可以是100K或更高。

在很长时间内没有实验证明这种超导机制的具体存在。有报道说可以看成是聚合物的(SN)$_x$化合物在0.3K的温度下变为超导[101]。因而有人把它称为 Little 超导体。要证明这种观点还是很困难的，而且也不能排斥 BCS 机制。

后来发现了在1.2GPa 的压力下一种有机化合物 $(TMTSF)_2PF_6$，在1K左右成为超导体[102](TMTSF 表示的是四甲基四硒代富瓦烯)。这种材料又一次使人想起了 Little 的机制。但这些化合物既很复杂，其 T_c 值又低，以致肯定这种机制还为时太早。

近来由于使用了核磁共振等测量手段，对有机超导体的超导机制有了新的理解，现在有些科学家认为在准一维有机导体中，由链间交换反铁磁涨落造成的成对吸引机制必须要加以考虑。已在有二维特征的以 BEDT TTF 为阳离子基的盐类中把正常大气压下的 T_c 值稳定在8K以上[103]。日本东京大学的研究人员在一种氘代有机盐 $(BEDT\text{-}TTF)_2Cu(SCN)_2$ 中获得了创纪录的10.4K的 T_c 值[104]。

3.9. 氧化物超导体

早在1964年就发现了金属氧化物 NbO 和 TiO 在大约1K的温度下成为超导体[105]。这些氧化物具有 B-1(NaCl)型结构，可以看成是金属中溶入了一些氧，因而有较强的金属性。以后发现了不少不具有金属传导性的氧化物也是超导的，其中导带是由一种金属和氧化物之间的共价键合形成的。最初，这些超导氧化物中都有过渡金属阳离子，每个阳离子具有平均不到一个的 d 电子。例如 $Na_{0.2}WO_3$(T_c=6K)中有0.2个 $5d$ 电子处在由 W 的 $5d$ 和 O 的 2P 态组成的导带中[106]。1973年发现在13.7K的温度下 $LiTi_2O_4$ 具有超导性[107]。1975年 Sleight 发现了 $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ 有超导性[108]。在 $BaPb_{0.7}Bi_{0.3}O_3$(T_c=13K)中每个 Pb 或 Bi 阳离子平均有0.3个 $6s$ 电子。这种材料的特点是载流子密度比普通金属低一个以上的数量级，并且超导性发生在这种系统的金属一半导体交界区域处。由于这些氧化物的 T_c 值还不够高，虽然有人考虑过可能存在新的超导机制，但总的说来这些氧化物的发现远不如以后高 T_c 氧化物出现那样受人重视。

到目前为止，已经发现的液氮温区以上的高 T_c 氧化物有：La-Ba-Cu-O，Y-Ba-Cu-O 系及 Bi 系和 Tl 系高温超导体。然而，所有这些新发现的氧化物高 T_c 超导体至今都有一些重要的材料科学问题没有完全解决，因而尚不能获得大规模实际应用。除了质脆和各种因素造成的弱连接使体材料的 J_c 值比较低以后，近来又发现了这些材料在磁场中具有很强的磁通蠕动或者说磁通线格子的解体[109]。总之在磁场中或者在某一温度以上，超导体中的磁通涡旋线变得可以自由运动，因而即便在超导态下也会由磁通运动出现电阻，这时导体就不完全是超导的了。有人估计 Y 系材的磁通线格子在75K左右解体，而 Bi 系和 Tl 系材则在30K时磁通线格子就解体了。

3.9.1. La-Ba-Cu-O

1986年 IBM 瑞士苏黎世实验室的 Bednorz 和 Müller 在他们用固态反应合成的 $La_{5-x}Ba_xCu_5O_{5(3-y)}$ (x=7 和0.75)氧化物样品中发现了 T_c 约30K的超导性[6]。这终于打破了长期保持的23.2K的最高 T_c 值。不久，$La_{5-x}Ba_xCu_5O_{5(3-y)}$ 材料的零电阻和抗磁性两个超导主要特征被世界上不少实验室所证实。该氧化物是一种多相材

料。进一步的研究表明其超导相的成分是 $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-y}$，具有 K_2NiF_4 型结构。如图 27 所示。这种超导相被称为 214 相，其中的 Ba 可被 Sr 和 Ca 替换，例如 $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ 的 T_c 为 40K 左右[10]。美国休斯顿大学朱经武教授报道了在 1.2GPa 的压力下 La-Ba-Cu-O 系材料的超导起始转变温度可以被提高到 52K。

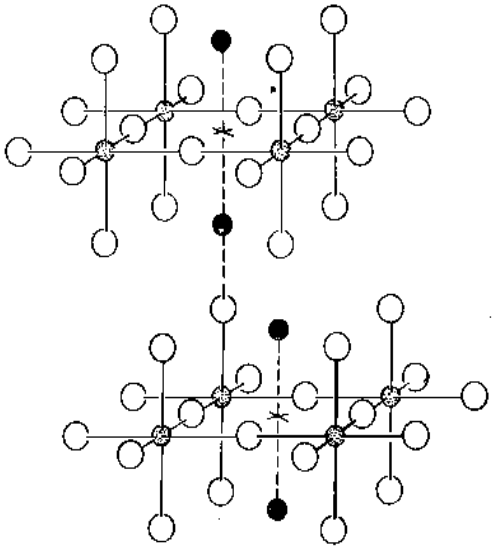


图 27　$(Ba,Sr)_xLa_{2-x}CuO_{4-y}$室温下的四方 K_2NiF_4 型结构

沿 C 轴有交替的钙钛矿(CuO_3)层和岩盐结构(La-O)层，Ba 和 Sr 在 La 的位置上取代(黑圈)，一层上的 Cu(点圈)和相邻层上的氧(白圈)相对

3.9.2.　Y-Ba-Cu-O

3.9.2.1.　结构、性能　1987 年 2 月 16 日，美国亚拉巴马大学和休斯顿大学联合研究小组宣布在一种新材料中发现了 T_c 约 93K 的超导性，从而，使超导临界温度第一次突破了液氮沸点温度(77K)。该小组没有说明材料的化学成分，中国科学院物理研究所的科学工作者独立地研制出了这种高温超导材料，并且于 2 月 25 日公布了这种超导体是一种 Y-Ba-Cu-O 系氧化物[11]。此后在世界范围展开广泛超导研究，并取得了迅速的发展。现有的研究结果表明，Y-Ba-Cu-O 系中超导相的成分是 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$($0\leqslant x\leqslant 1$)，因而，该超导相被称为是 123 相[12]，为缺氧的 ABO_3 型钙钛矿结构，如图 28 所示，其中氧的有序排列构成了二维的 $Cu\text{-}O_2$ 面和一维的 Cu-O 链。所有已知的铜氧化合物超导体中都有这种 $Cu\text{-}O_2$ 层，但只有 123 相有这样的 $Cu\text{-}O_2$ 链。由于这些层和链的存在，123 相的结构是高度各向异性的。这各向异性表现在正常态电阻率以及超导态的 H_{c2}和 J_c 等方面。在单晶上测量到的在稍高于 T_c 的温度下的电阻率的各向异性约为 100。在 $Cu\text{-}O_2$ 面上的电阻率最高。在 77K 下平行和垂

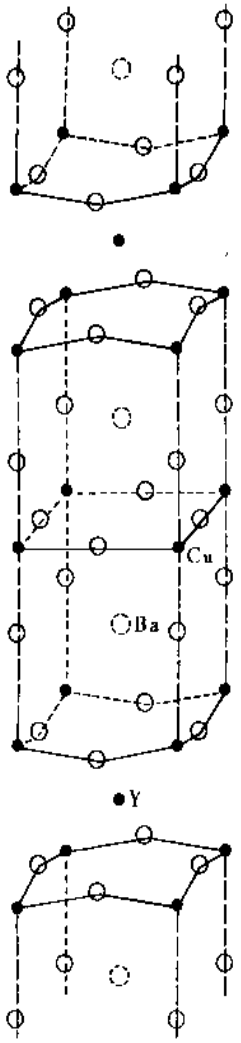


图 28　$YBa_2Cu_3O_{7-x}$的晶体结构

它是一种具有正交畸变的钙钛矿结构，其中 Cu(黑圈)和氧(白圈)的平面垂直于 C 轴

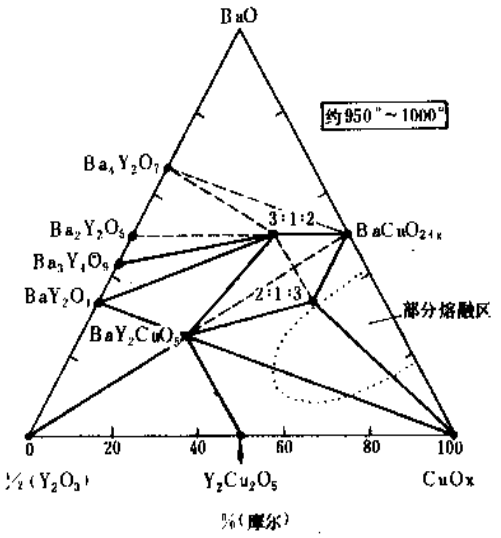


图 29　在 950～1000℃之间空气中的 Y-Ba-Cu-O 相图

直于 $Cu\text{-}O_2$ 面方向上的 H_{c2} 值分别为 60T 和 6T，在这两个方向上的相干长度则分别为 15Å 和 2Å[113]。即便在 123 相的单晶内也发现了许多沿[110]方向的孪晶。由于这些孪晶的尺寸与相干长度相近，所以这种结构缺陷可能对材料的超导性，特别是 J_c，是很重要的。

图 29 表示了 Y-Ba-Cu-O 系在空气中 950～1000℃温度之间相图的等温截面[114]。这个相图有一个显著特点：超导相区对 Y、Ba 和 Cu 的成分来说是很狭窄的，此外有一个部分熔融区。在这个部分熔融区内已经生长出了尺寸大到 1cm×1cm×200μm 的 123 单晶，许多材料的物理性质都是在单晶上测量到的。

3.9.2.2. 123 相系列化合物 发现 $YBa_2Cu_3O_7$ 后不久，又发展了一系列用稀土元素和过渡金属取代 Y 的超导体。实际上 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 只是一系列 123 相化合物的典型代表，除四价的 Ce、Tb、Pr 以外，其它稀土元素和一些过渡金属，如 La、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc，都可形成 123 相化合物并获得 T_c 约 90K 的超导性[115]。然而取代 Cu 的尝试则不很成功，用 Al、Ni、F_2、Co、Zn 及其它金属取代 Cu 时，T_c 都有明显下降[116～119]。

3.9.2.3. 化学活性 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 有较强的化学活性，与氧的化学配比可在 $6\leqslant(7-x)\leqslant7$ 的范围内变化。图 30 表示了在不同氧气氛下得到的氧含量随温度的变化[120]。

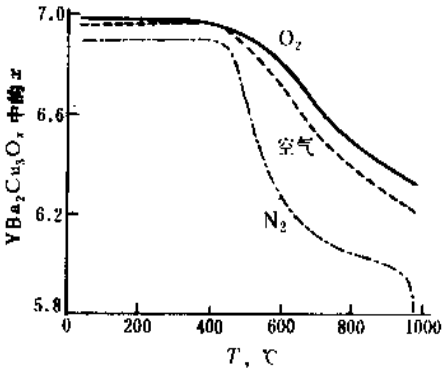


图 30 在 O_2，N_2 和空气中用热重法得到的 Y-Ba-Cu-O 123 相中氧的化学配比与温度的关系
（在氧气和空气中重量变化是可逆的）

这种材料的超导性质以及结构都与氧含量密切相关，当 x 约为 0 时，T_c 值取极大，材料属于 $b\gtrsim a$，c 约 11.7Å 的正交结构。在减少晶格中的氧含量时，首先失去的是一维 Cu-O 链中的氧，当 $x\geqslant0.5$ 时，氧沿 a 和 b 轴的分布几率几乎相同，材料成为四方结构，超导性消失而成为半导体。氧扩散的激活能估算是 1.1eV。在室温下这种扩散是很慢的，因而具有不同氧含量的样品在室温下可以是相对稳定的。用 900℃以上的温度烧结和淬火方法制备的材料中氧含量 $(7-x)<6.6$，在 400～500℃的温度范围内氧气气氛中退火可以提高氧含量和 T_c 值。

除了与氧的可逆反应以外，在空气中，材料会与大气内的水和 CO_2 反应而使性能退化。与水的反应会释放出氧气并生成 $Ba(OH)_2$，Y_2BaCuO_5（211 相）和 CuO[121～123]，反应速度与温度有关。另一方面，$BaCO_3$ 的化学稳定性是促使 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 与 CO_2 发生反应的极强的驱动力，为了使材料在空气中具有长期的稳定性，需要对材料进行必要的防护。高温热处理也可以逆转 H_2O 和 CO_2 的影响。在 800～950℃的合成温度下，$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 与大多数用作坩埚的陶瓷和金属材料以及薄膜的基底材料都会发生反应。银是最不受影响的材料，其次是金。这种化学活性是在制备材料过程中必须考虑的。

3.9.2.4. 材料中的 124 相和 123 相关系 在 Y-Ba-Cu-O 系中，除了 123 相外，还有一些其它的超导相。最初电镜观察发现，与 123 相共生在一起的一种 $YBa_2Cu_4O_8$（124 相）[124]，后来在 $SrTiO_3$ 基底上制成了单相的 $YBa_2Cu_4O_8$ 薄膜[125]。分析表明 124 相的结构与 123 相很相似，只是在 124 相中 Cu—O 链内的氧形成了二重链。最近制备成了 $(RE)Ba_2Cu_4O_8$ 相的体材料，其中 RE 可以是多种稀土元素，这些 124 相材料的 T_c 在 57～81K 之间[126]。高压研究还发现有一种 T_c 约 40K 的 $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ 相[127]，其结构可以看成是 123 相和 124 相的 1∶1 的有序共生。在将一种 Yb-Ba-Cu 合金氧化制成的 $Yb_2Ba_4Cu_7O_{15}$（T_c 约 86K）材料中也发现了同样结构[128]。

3.9.2.5. 制备工艺 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 块材一般是采用制造陶瓷的粉末冶金工艺来制备的，这包括制粉、成形和烧结等工序，典型的原材料是 $BaCO_3$、Y_2O_3 和 CuO 粉末。粉末少时用杆和臼进行混粉，粉末多时可用搅拌机或球磨机，粉末混合后，先经 875～925℃的预烧，目的是使碳化钡分解，并使不同成分的粉末互相扩散形成 123 相，为使成分均匀，有时需要反复多次进行破碎、混粉和预烧。也有用 $Ba(OH)_2$、$Ba(NO_3)_2$、BaO_2、BaF_2、$Y_2(CO_3)_2$、$CuCO_3$ 和 $Cu(NO_3)_2$ 等作原材料的。$BaCO_3$ 是一种稳定的材料，但在预烧温度下较难分解，因而在批量大时要注意用流动的空气或氧气把二氧化碳不断排走。其它的制粉方法有溶胶凝胶法[129]，共沉淀法[131]和冷冻干燥法[130]等。这些方法的共同目的在于获得化学成分高度均匀的超细粉末，从而有利于在低温下进行成相和烧结。在烧结前要将粉末压制成型，这可以用在 50～50TPa 压力下模压或等静液压成形的方法，常加入 1～3%（重量）的聚乙烯醇等有机粘合剂来提高压制件的机械强度。丝网印刷法被用来制造厚膜，这时将 123 相粉末、粘合剂、溶剂混合成浆料，通过不锈钢丝网把浆料压印在基底上。此外，加入了 10～20%（重量）有机粘合剂的浆料也可通过压机和模具挤压成有一定柔性的线材形状[132]。由于 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 在大约 980℃的温度下非同成分熔化，因而

烧结温度一般被限制在900～975℃之间。烧结时常通入流动的氧气来排除有机粘合剂，残余碳化物分解出来的CO_2和提高烧结体的氧含量。烧结时间一般为几小时，烧结后常在400～600℃和氧气中进行热处理以便进一步提高氧含量。

线材、带材除了上述的块材制造工艺以外，还可以将123相粉末装入银管后，用拉丝的方法加工成线[133]。或者用轧制的方法制成带材。这些线材和带材要在绕成线圈后再热处理。大部分块材和线材在零磁场及77K下的J_c值都小于1000A/cm²，用轧制法得到的带材的J_c要高一些。一般说来，在磁场下的J_c值要比零场下的有很大的衰减。这些现象的原因是由晶粒间界上的杂质、成分不均匀，各向异性的晶粒的杂乱排列等引起的弱连接[134]。Bell实验室的Jin等发展了一种熔融织构生长法在一定程度上克服了弱连接的一种问题[135,136]。在这种材料制备工艺中，$YBa_2Cu_3O_{7-x}$被加热到高温。使其部分或全部熔化，然后再在控制的冷却速率和温度梯度下凝固结晶，这样制成的材料十分致密，具有长条针状结晶，并且高J_c晶面和沿着晶粒长轴方向排列。因而，这种材料的J_c比过去有很大提高。据报道，1989年在77K温度下，零磁场的J_c达到了1.7×10^4A/cm²，而在1T的磁场下J_c还保持有4×10^3A/cm²。1990年4月21日北京有色金属研究总院宣布在2T时J_c达到2.3×10^4A/cm²，紧接着不久，上海冶金研究所宣布在2T时J_c达到了4.5×10^4A/cm²。

薄膜由于高T_c超导氧化物的体材料中还存有一些重大问题未解决，预计高T_c超导薄膜将先于体材料在电子学方面取得实际应用。要制备高质量的$YBa_2Cu_3O_{7-x}$超导薄膜应当注意正确的化学配比，择优的结晶取向和减小薄膜与基底之间的互作用。成膜的方法有多种，其中常用的有真空蒸镀和溅射等。在蒸镀工艺中可以将几种金属元素在很小的氧分压(通常是用在基底上方吹氧的方法)下共蒸发[137]。金属钡也有BaF_2来替代的[138]。如果在沉积时将基底加热，那么可以一步形成超导相[139]。然而也可以成膜后进行氧气中的退火来获得超导相。有一种工艺是将金属或其氧化物分层蒸镀在基底上，然后在退火过程中各层互扩散形成化合物[140,141]。$SrTi\text{-}O_3$是最常用的基底材料，由于它与$YBa_2Cu_3O_{7-x}$的晶格参数比较匹配，这样可以产生外延或有很强织构的薄膜[136]。另一优点是它与$YBa_2Cu_3O_{7-x}$之间的互扩散很小，然而$SrTiO_3$单晶的直流以及射频的介电性质对于实际应用来说很不理想，所以，现在也在试验ZrO_2、MgO和其它一些材料作为基底。用蒸镀工艺和$SrTiO_3$基底，已获得了J_c(77K)约4×10^6A/cm²的高电流密度[142]，用多晶材料作基底时，薄膜的T_c和J_c都要小得多[113]。在溅射法中，也可以用多靶共溅射，分层溅射，然而最有吸引力的工艺是用单个复合靶溅射，这种工艺能较好地控制薄膜成分，大面积范围内的均匀性也比较好[143]。由于靶中各种元素的溅射速率各不相同，所以常常要用与薄膜成分不同的靶。现在已用溅射法在MgO单晶基底上制成了$J_c(77K)>4\times10^6$A/cm²的$YBa_2Cu_3O_{7-x}$薄膜[144]。其它成膜工艺有高速高能激光脉冲蒸发法[145]和有机金属化合物气相沉积等方法。

3.9.3. Bi-Sr-Ca-Cu-O与Tl-Ba-Ca-Cu-O

在$YBa_2Cu_3O_{7-x}$超导体发现差不多一年以后又出现了两种T_c更高、而且不含稀土元素的新型超导体。1988年1月22日日本国立金属材料研究所的研究人员宣布发现了Bi-Sr-Ca-Cu-O系材料，其T_c在110K左右[12]。同一天美国Arkansas大学的A·Hermann和盛正直也宣布发现了一种Tl-Ba-Cu-O系材料，其零电阻温度为81K。接着他们又在这种材料中加入了钙，使零电阻温度提高到了106K[146]。3月3日IBM公司Almaden研究中心的研究人员在Tl-Ba-Ca-Cu-O系中改进了工艺和成分，使零电阻温度达到了125K。

这些新发现的超导体系中，常常含有多种超导相；它们的成分可以用公式$(AO)_mM_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$来表示[147]。其中M可以是Ba或Sr，(A)阳离子可以是Bi和Tl或Tl和Pb的混合物[148～150]。这些化合物的性质已列入表4中。在这些化合物结构中都有$Cu\text{-}O_2$面，连续堆叠的$Cu\text{-}O_2$面层数是n，AO面层数是m。当A为Tl时，m可以是1或2。当A为Bi时，只有$m=2$，A离子与其近邻形成了一个高度畸变的八面体。Ca可以被Sr或Y部分取代。当n

表4　$(AO)_mM_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$相的性质一览[147]

化合物	a，Å③	c，Å③	T_c，K①
$TlBa_2CuO_5$	3.83	9.55	
$TlBa_2CaCu_2O_7$	3.833	12.68	90
$TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$	3.853	15.91	110
$TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$	3.850	19.01	122
$(Tl,Bi)Sr_2CuO_5$	3.745	9.00	50
$(Tl,Bi)Sr_2CaCu_2O_7$	3.800	12.07	90
$(Tl,Pb)Sr_2CaCu_2O_7$	3.800	12.15	90
$(Tl,Pb)Sr_2Ca_2Cu_3O_9$	3.808	15.23	122
$Tl_2Ba_2CuO_6$	3.866	23.24	90
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$	3.855	29.42	110
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	3.849	35.66	122
$Bi_2Sr_2CuO_6$	3.796	24.62	12
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$②	3.823	30.90	90
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$②	3.818	37.88	110

① 非超导。

② 理想的亚胞尺寸。

③ 1Å＝0.1nm。

$=1$ 时，没有 Ca 离子，结构是单层 $Cu\text{-}O_2$ 层的 La_2CuO_4 型的结构，没有 $n=0$ 的相，$(Ca,Sr)CuO_2$ 是 $n=\infty$ 的相，这个相不是超导的[151]。

3.9.3.1. $(TlO)_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$ 系 如图 31 所示，已被单晶的 x 射线衍射和中子粉末衍射很好地确定的 $(TlO)_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$ 系的结构[152,153]。当 $n=1$ 时，在室温下观察到了四方和正交两种对称性[154]，这表明这个相的化学成分有个范围，当正交畸变增加时，T_c 变小，最后成为不超导的绝缘体[155]。随着 $Cu\text{-}O_2$ 层数的增加，C 轴变长，T_c 也增加，见表 4。当 $n=2$ 和 3 时，结构具有四方对称性，$a=3.85$ Å。电镜研究表明存在 $n=5$ 的区域，这可能与超导起始转变温度（约 140K）有关，在 $(TlO)_1Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$ 系列中，电镜观察表明有 $n=1$，2 和 3 的三种相存在[156]。$n=2$ 的相已被合成为几乎是单晶[157]。有报道说 $m=1$ 和 $n=4$ 的相的 T_c 为 122K[149]。

3.9.3.2. $(BiO)_2SrCa_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$ 系 $(BiO)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$ 系列中，只有 $n=1$ 和 2 的相被制成了单晶[153,158]，然而，用一周左右时间长期退火可以制备出 $n=3$ 的近似单相，其 T_c 值约为 110K。$(BiO)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$ 相的结构比相应的 Tl-Ba 相要复杂得多，对称性已下降到正交甚至更低级一些。存在着与基始亚晶胞无公度的复杂的超结构。这些超结构是与 Bi-O 层沿 a 和 c 轴方向的位移有关的[159,160]。这样的位移使二价 Bi 离子与三个近邻氧的距离成为 2.2 Å 左右。对 $n=2$ 的相来说，可以由 Sr 替代一部分 Ca 而形成 $(BiO)_2Sr_{3-x}Ca_xCu_2O_6$[158,161]。虽然 Bi 系材料的结构与 Tl 系材料十分类似，但一个重要差别是 Bi 系材料具有更明显的层状结构和性质，这显然与三价 Bi 离子中的 $6s^2$ 电子对有关，这个电子对与 $6p$ 能级杂化后移向 Bi 离子一边，造成了这个方向上与氧的键合很弱，而 Tl 系材料中没有这个 $6s^2$ 电子对，Bi 系材料中两个相邻 Bi-O 层的间距是 0.32nm（3.2 Å），远比 Tl 系材料中相邻 Tl-O 层间距 0.206nm（2.06 Å）大。

3.9.3.3. Bi 系材料的制备 Bi 系材料的体材料也可以用固相反应烧结的方法制备，由于 Bi 系材料的熔点比 Y 系材料低，因而其烧结温度一般也小于 885℃。有报道，Bi 系材料烧结时，气氛中的氧分压取 10132.5Pa 时对形成高 T_c 相有利[162]。在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 系中添加 Pb 部分取代 Bi，例如取 $Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr_2Ca_2Cu_3O_8$，这样的成分，对 110K 高 T_c 相的形成及其在高温的稳定性都有很大的促进作用[162,163]。美国斯坦福大学的研究人员发展了一种无坩埚的激光微区熔融生长 Bi-Sr-Ca-Cu-O 纤维的方法[164]，纤维轴平行于 a-b 面，其 $J_c(68K, H=0)$ 达到了 $5\times10^4 A/cm^2$ 的较高数值。日本京都大学材料科学系采用银管填粉拉丝和压制的方法制成了 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 的带材样品，其 $J_c(77K, H=0)$ 已达到 $2.36\times10^4 A/cm^2$，尤其在高磁场下，它的 $J_c(4.2K, 23T)$ 还保持有 $5\times10^4 A/cm^2$[165]。这个性能已经超过了实用超导体在高磁场下的最好水平。由于 Tl 有毒并且比较短缺，因而将 Tl 系材料制成线材或带材的尝试比较少见。但将 Tl 系材料制成薄膜的实验取得了很好的结果。例如美国 Sandia 国立实验室制成的 Tl 系多晶薄膜的 $J_c(77K)$ 达到了 $1.1\times10^6 A/cm^2$。而 IBM Almaden 研究中心制出的 Tl 系薄膜的零电阻温度则高达 120K[166]。

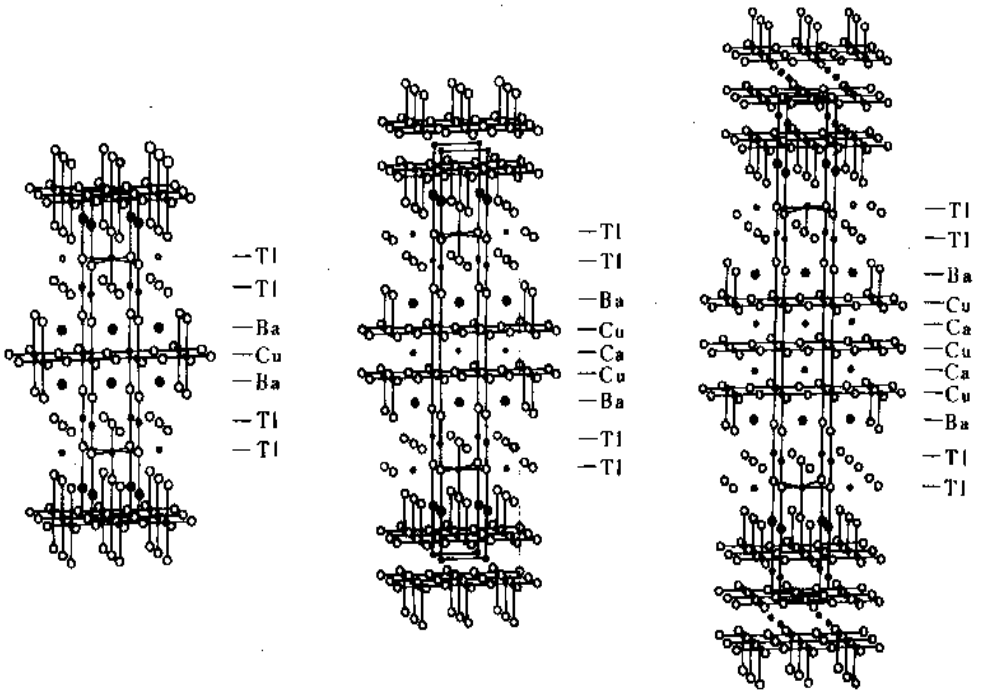


图 31 n 分别为 1.2 和 3 的 $(TlO)_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$ 的结构[147]

3.9.4. Pb_2Sr_2（Ca・RE）Cu_3O_{8+y}新超导系列

另一系列的新超导体可以用化学式Pb_2Sr_2(Ca・RE)Cu_3O_{8+y}来表示，其中RE是代表一些稀土元素[167]虽然这类超导体的起始转变温度达到了77K，但它们的零电阻温度还没有超过55K的[168]。已了解到这类超导体中有Cu-O_2面，并且两个这样的Cu-O_2层相邻地堆叠在一起，图32表示了Pb_2Sr_2（Ca・Y）Cu_3O_8的结构[147]。1988年4月Bell实验室宣布制成了不含铜的高温超导体，其成分是$Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$，与过去发现的$BaPb_{1-x}Bi_xO_3$有些近似，其起始转变温度为30K。后来发现这个材料中不但没有铜，也没有层状结构。新材料中Ba和K的比例可以改变，在适当的合成条件下，获得了T_c=29K的新超导体，最近这个纪录已被推进到34K[169]。

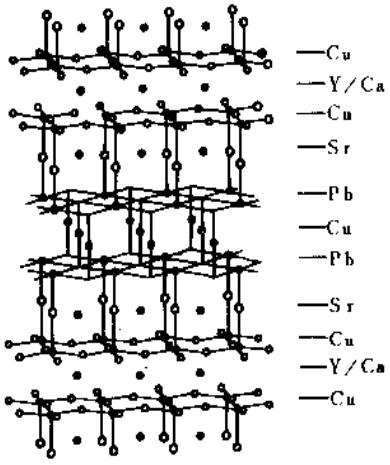


图32　Pb_2Sr_2（Ca，Y）Cu_3O_8的结构
图中金属原子都是黑圈，画出了Cu—O和Pb—O键，PbO层上的氧原子用虚点的圆表示，因为它们不是局域在理想位置上的

3.10.　其它类型的超导体[170]

3.10.1.　无能隙超导性

少量顺磁杂质离子可以显著地改变金属的超导性，这些改变包括临界温度T_c的急剧下降，出现无能隙超导性和重返正常超导性等。这些超导现象的原因是在传导电子的自旋和杂质离子的自旋存在着交换作用。1958年实验表明在超导体铟中溶入的稀土杂质使其T_c很快下降，T_c的减少数值几乎和稀土杂质的浓度成线性关系。这T_c下降的多少与稀土离子的自旋有关，而不是与它的有效磁矩有关。1960年苏联科学家Abrikosov和Gorkov理论上证明了T_c和能隙都按顺磁杂质的相对浓度x的普适函数的方式下降。在$x=x_c$处超导体的T_c下降为零时，超导体的能隙在$x=0.91x_c$处就已消失，在$0.91x_c\leqslant x<x_c$的范围内，超导体没有能隙，但仍处于超导态，这就是所谓“无能隙超导性”。

3.10.2.　重返正常超导性

70年代初期发现，在超导化合物$LaAl_2$中以顺磁的Ce杂质取代一部分La，形成$La_{1-x}Ce_xAl_2$系统时，系统的T_c随杂质Ce的浓度x的变化如图33中的凹状曲线所示。当Ce的浓度在0.6～0.7%（原子）的范围内，该系统有两个转变温度T_{c1}和T_{c2}，在将合金冷却时，材料在T_{c1}处变成超导而在T_{c2}处又回复到正常态。这是Kondo效应在超导体中的表现。这种重返正常超导性只出现在Kondo温度T_k远小于超导合金基体的T_c时，例如$LaAl_2$的T_c是3.3K，而T_k只有0.1K，当$T_k\gg T_c$时，就没有这个现象。此外，在几种三元稀土化合物中发现了由长程铁磁序引起的重返正常超导性。例如，在$HoMo_6S_8$和$ErRh_4B_4$中，材料在T_{c1}处有一个二级超导相变，而在T_{c2}处经过一个一级相变返回到正常态。材料在低温正常态下是铁磁性的，$ErRh_4B_4$的T_{c1}为8.6K，T_{c2}约为0.9K。

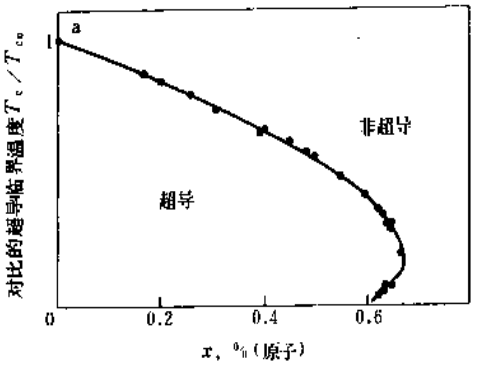


图33　$La_{1-x}Ce_xAl_2$系统中磁性杂质Ce对超导临界温度的影响
纯基体$LaAl_2$的临界温度是3.30K，Kondo温度是0.1K左右[170]

3.10.3.　重电子超导体

近来又发现了一种重电子超导体（又称为重费米子超导体），这些稀土和锕族元素化合物中电子的有效质量是自由电子的几百倍。作为这类超导体的例子有$CeCu_2Si_2$，UBe_{13}，$UPt_3U_2PtC_2$，URu_2Si_2和U_6F_2。这些材料中电子的有效质量是根据电子比热系数γ推出的。这些材料的电子比热系数不但比典型的大近千倍，而且当温度从接近于0K升到大约10K时，其大小会降低大约一个数量级。这些化合物不平常的超导性质使许多学者认为存在一种新的超导机制在起作用。

4. 应 用[171]

4.1. 超导磁体

4.1.1. 实验室用小型磁体

超导材料的大部分应用都与超导磁体有关，最早是实验室用的小型超导磁体。在实验用的小型高场超导磁体中，以美国IGC公司制造的V_3Ga和Nb_3Sn混合型磁体产生的磁场最高，达到18.2T，其工作磁场为17.5T。

4.1.2. 高能物理

大型超导磁体系统多为高能物理实验所用，这方面最早的是用于探测基本粒子的氢泡室磁体。该磁体系统为Nb-Ti材料所制，磁体口径4.62m，磁场强度为3.5T。目前，许多大型粒子加速器上都采用超导磁体来取代常规铜铁磁体以减少电能耗和运转费。美国Fermi实验室建造了使质子束流能量从40GeV提高到接近100GeV的能量倍增装置，其中加速环的周长为6.28km，使用了776个超导二极磁体（其磁体长6.4m，工作磁场强度为4T[172]）和216个超导四极磁体。德国汉堡同步加速器中心正在建造一个电子-质子对撞装置（HERA），这装置的质子加速器将有82GeV的能量，其中将装备640个场强为4.75T的超导二极磁体和164个超导四极磁体。目前美国政府已同意建造一个更大的质子—质子超级超导对撞机，其中质子在两个加速环中加速到20TeV的能量，加速环周长为831km，其中有7824个二极磁体和1572个四极磁体，每个二级磁体长17.34m，工作场强为6.6T，该计划需要费用53亿美元。

4.1.3. 受控热核反应

在受控热核聚变反应研究方面，最受重视的方案是用磁场约束炽热的等离子体，由于常规的磁体耗能太大，因而超导磁体是唯一可能的选择。现有两种主要的磁体装置形式，即环流器（Tokamak）和串联镜式装置，如图34所示。在环流器中，直流环形磁场线圈包围了等离子环和脉冲交流变压器线圈，后者以感应出等离子电流的方法来加热等离子体。还需要另一些交流线圈来稳定和纯化等离子体。美国麻省理工学院磁体实验室的高场环流器的实验结果表明，约束用的磁场越高，则一个聚变的重要参数，即密度n和约束时间τ的乘积$n\tau$越大。在串联镜式装置中，中间的螺管线圈和两端的镜式线圈提供了纵向约束等离子体的磁场，图34中的镜式线圈是垒球形的，现已被阴阳性的线圈取代了。苏联莫斯科Kurchatov研究所的T-7环流器中的超导环形线圈已运转成功。该磁体是用强迫冷却的中空的NbTi-Cu复合导体绕制的，在通6kA时，在环轴上产生2.5T的磁场。苏联下一步将作T-15环流器实验，目的是产生$5\times10^7\sim7\times10^7$K的等离子体的温度。美国能源部在橡树岭国立实验室开展了一个环流器实验的大线圈计划。环形直流磁体系统由六个D形线圈组成，每个线圈工作孔径为2.5×3.5m，设计的工作磁场强度为8T，这六个线圈分别由美国三个公司、日本、瑞士和德国各一家公司采用不同的材料和不同的冷却技术分别制造，最后都达到了设计的要求，进一步的研究表明聚变试验最终需要11～12T的高磁场。

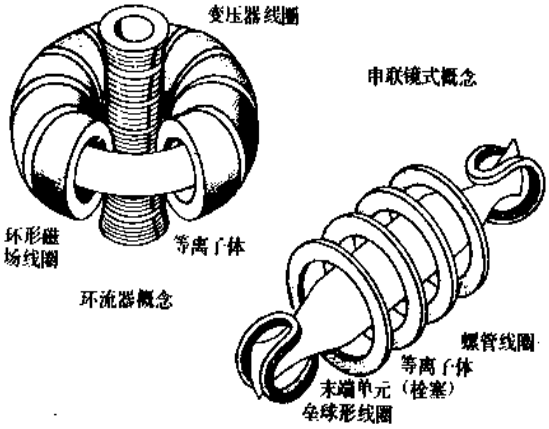


图34 受控核聚变中磁约束系统的基本概念[173]

4.1.4. 核磁共振成像

核磁共振成像是一项新兴的医学诊断技术，其原理是根据在外磁场中原子核共振吸收电磁辐射时，核自旋状态的变化可以借助电子和计算机技术记录成像和进行观察。核磁共振成像一般是从氢原子核的自旋变化信号中获得的。人体中75%是水，因而可以用这项技术作人体成像，氢原子核需要的磁场比较小，只要0.1～0.2T就可以。相应的电磁辐射是在兆赫的范围内，很容易进入人体，这样得到的像与质子的密度有关，但钠、磷、硫等原子核是参与人体新陈代谢的，因而取得它们的共振成像具有重要意义。不过由于这些原子核在自然界的丰度较少，而共振的旋磁比又极低，所以只有在高磁下才能获得其共振信号，建立图像。一般核磁共振成像磁体的磁场强度在1.5T以下，自从英国牛津公司推出6.4T的局部成像磁体（口径30cm）以后，美国GE公司又发展了一种4T的全身成像磁体，并获得了钠原子核共振成像的图像，这将推动核磁共振成像磁体向高场方向发展。尽管一般核磁共振成像的磁场强度不太高，但他们必须具有1m直径范围内10^{-6}的均匀度和达到$10^{-8}h^{-1}$左右长时间稳定性。在这方面超导磁体与常规磁体或者永磁磁体相比，具有重量轻，稳定性、均匀度好的明显

优点，因而目前核磁共振成像装置中有95%使用的是超导磁体。1986年中国科健公司与美国王氏公司合作完成了世界上第一台带闭式循环制冷的超导核磁共振成像装置，与x射线层析照相相比，核磁共振成像所用的电磁辐射和磁场对人体无害，而且对软组织灵敏度高，成像清晰，并且不需要活体切片就能确定组织的化学结构，从而了解病变和新陈代谢的情况。核磁共振成像是超导磁体应用中最有发展潜力的一个领域，它的发展前景是十分吸引人的。

4.1.5. 核磁共振谱仪

超导磁体在核磁共振谱仪方面的应用也是很成功的。采用常规磁体的核磁共振波谱仪的共振频率只能达到100MHz。目前美国利用高均匀度、高稳定性的高场超导磁体，已试制成功600MHz的核磁共振谱仪，并准备试制900MHz的波谱仪。这样利用核磁共振技术可以不破坏样品而获得物质的分子结构和有关分子运动及其系统动力学方面的大量信息。

4.1.6. 磁流体发电

磁流体发电是一种把燃料的化学能直接转换成电能的新型发电装置，它的能量转换效率是很高的。如果把磁流体发电装置和蒸汽发电组成联合循环发电系统，就可使现在常规火力发电系统的最高效率从大约40%提高到50%左右，大大改善了发电系统的经济性，而且对减少大气污染和热污染等很有好处。但是，实用磁流体发电装置的高效率只有在使用能产生约6T的强磁场并且损耗极低的超导磁体才可达到。现在磁流体发电装置中研究最多的是开循环燃煤系统，如图35所示。当炽热和电离的气流通过磁流体发电通道时，垂直磁场给气流一个垂直于气流和磁场的Lorentz力，从而在正负电极之间建立了一个电压，一个直流电流就能通过与磁流体发电装置相连的外负载。从磁流体发电通道中出来的气流还有不少余热，可以推动常规的汽轮发电装置。目前美国、苏联和日本等国已拥有超导磁体的磁流发电实验装置。苏联的U-25试验机组是把燃烧天然气的磁流体发电装置和常规蒸汽系统结合而成的，发电75MW，其中磁流体发电25MW，超导磁体是美国制造的鞍型磁体，这个NbTi磁体有效长度2.5m，重40t贮能20MJ。苏联正在研制一个发电5×10^5kW的实用磁流体发电装置U-500，美国已研制成U-25，UTSI等磁体发电系统上的超导磁体系统，现正进行燃煤系统的开发。日本于1984年成功地进行了一台1×10^3kW磁流体发电装置实验，其中的超导磁体是跑道形的，中心磁场4.5T，储能约60MJ。我国已建成较完整的小型磁流体发电-蒸汽联合循环试验装置。

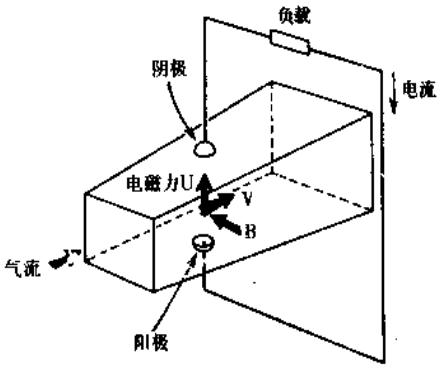


图35　磁流体发电机的形式和工作方式[173]

4.1.7. 磁力选矿

磁力选矿是根据各种矿物磁性的差异来进行分选的一种工艺。由于颗粒上所受的磁力与磁场强度和磁场梯度的乘积成正比，因此采用超导磁体的磁分离与常规磁分离相比，具有能耗低，可连续工作，应用范围广等优点，美国Erlez公司用超导磁体代替了一个标准磁分选装置中的常规磁体后，已制成超导磁选工业样机。用高梯度磁分离方法进行高岭土提纯和煤脱硫等。从1986年5月在矿山上正式运行至今，该装置中超导磁体的磁场强度为2T，分选罐直径为2.13m，磁体贮能3.53MJ。在超导开梯度磁分离方面，英国低温咨询公司研制的外场强3.4～3.6T，梯度0.8T/cm，具有一对反向超导螺管的开梯度装置，已在南非等地进行过中间工业试验。现在已试制成处理能力达60t/h，具有线性磁体的工业型的超导磁分离装置，准备对南非辉岩磷灰石矿作进一步选矿实验。德国研制的筒式超导磁选机已作为商品在市场推出。该机转筒直径1.2m，长1.5m，圆筒表面场强可达3.2T，可作干湿两种方式磁选，处理量达100t/h。

4.1.8. 储　能

超导储能是一种利用超导磁体的电感贮能技术。与常规贮能方法相比，由于它不需要能量形式的转换，因而具有贮能密度大和储能效率高于90%，以及只要几十毫秒就可以作出从充电向放电转变的反应等优点。美国Wisconsin大学应用超导中心从1971年开始就进行了超导储能的基础研究[174]。1977年美国Los Alamos国立实验室研制一个贮能容量为30MJ，最大功率为10MW的超导储能装置，该装置通过一个交-直流变流器与500kV交流输电线相联接，用以消除交流输电线的低频振荡问题，并于1982年研制成功。最近美国能源部和国防部联合资助设计和建造一个储能容量约为20MWh的超导储能装置，为以后建造容量为5000MWh，功率为1000MW的更大型的超导储能装置作技术准备，设计中的超导储能线圈的直径可以大至1km[175]。日本也有类似的超导储

能计划。

4.2. 超导电机

4.2.1. 同步电机

在常规的三相同步发电机中，转子和定子的直径受机械应力的限制不能太大，转速为3600r/min的机器的功率目前被限于1～1.5GW以内，常规发电机中由于铁芯磁饱和的原因，磁通密度只有2T左右。用NbTi超导线作电机绕组后磁通密度很容易达到5T，超导同步电机的效率可以增加0.5～0.8%[173]，重量和体积可以减小一半，单机极限功率可以达到1×10^7kW以上，第一台采用旋转超导磁场绕组的发电机是在麻省理工学院设计建造的，其功率为50kW转子产生约3.2T的偶极磁场。麻省理工学院已制成了第二台3MW的发电机，作为同步调相机运行于电力系统中。1972年美国Westing House公司研制了5MW的发电机，其中室温电磁屏蔽密封罩兼作真空外筒。美国Westing House公司和电力研究所还在发展一种300MW、3600r/min的发电机。欧洲正在研制1.2～3GW的二极超导发电机。

4.2.2. 单极直流电机

超导单极电机是一种没有换向器的超导直流电机，与常规直流电机相比其体积、重量大大减少，并具有效率高、噪声低，过载能力大等特点，例如，超导单极机的极限功率将提高10～20倍，大功率单极机的比功率可以达到75～300W/N（1～4马力/kg），效率可以高达98～99%超导单极电机用途十分广泛，其中最理想的是作为船舶超导电力推进用。1966年英国国际研究发展公司建造了世界上第一台2000r/min、37.5kW的超导单极机，现在世界上已建有各种型式的超导单极电机约20台，最大容量为1×10^3kW。单极机中的一个有待进一步解决的工程问题是在静止和转动部件之间的集电系统。

4.3. 超导输电

随着电力需用量的不断增长，发电站的容量逐渐增大，大功率、长距离、低损耗的输电技术显得十分迫切。由于零电阻特性，超导体可以输送极大的电流和功率而没有功率损耗，为此美国、苏联、日本和西欧各国对超导电力传输作了许多研究工作，超导输电的关键问题是超导电缆的研制。美国Brookhaven国立实验室主要从事交流超导电缆研究。该实验室由美国能源部支持从1971年开始用了约10年时间，研制了一套长约115m，单线容量为330MVA，线对中点电压为80kV的超导电缆试验模型。美国下一步目标是在实际输电系统中安装一条永久性的16～24km长的超导电缆。苏联研制了一条50m长的挠性超导电缆样品，其设计参数为110kV，12.5kA，德国的西门子公司和奥地利都进行过超导电缆实验。目前超导电缆中，交流超导电缆是研究得最多的一种。直流电缆虽然没有交流损耗，可以有较高的电流密度，但需要大型变流装置，系统总投资将大大增加。

4.4. 超导磁悬浮高速列车

随着科学和技术的不断进步和国民经济的飞速发展，货运、客运均大幅度增长，特别要求提高中短距离的运输能力。加强毗邻城市之间的交往与联系，显得格外重要。例如，日本东京到大阪之间，每天客运量高达40万人之多，列车运行极为拥挤，客观要求发展一种每小时数百公里的高速列车。因保护环境原因，飞机场远离市中心，因此，中短距离乘飞机并非十分方便。而传统的火车速度又太慢，一般为每小时几十到一百多公里，最高到二百多公里。速度再高、阻力越大，加上振动等其它原因，限制了时速的进一步提高。利用磁悬浮，可使列车的速度提高到500km/h，相当于地面上的飞机。因磁悬浮可使列车悬浮起来，脱离地面的接触支撑和机车不依靠摩擦非接触粘着的推进，因而，列车速度可大大提高。超导技术的发展，提供的超导线圈可产生强大的磁场，从而为发展高速磁悬浮列车准备了必要条件。

图36表示日本试验成功的磁悬浮列车装置的截面图。

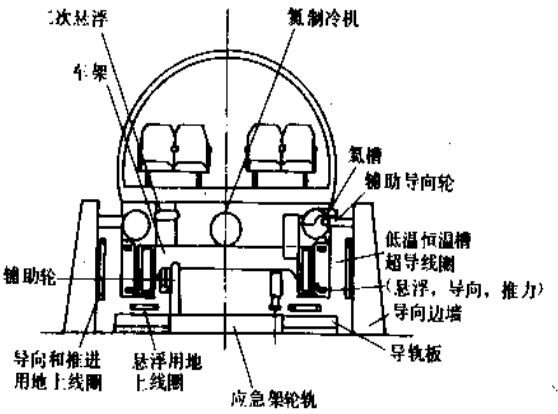


图36 日本实验成功的磁悬浮列车装置的截面图[8]

超导磁悬浮列车的基本原理是，在车辆底部安装超导磁体，在轨道上安装了一系列电机相绕组。这些相绕组从电力系统获得能量并与列车上的超导磁体相互作用，推动列车前进。如图37所示列车受力分析。一个已励磁的超导线圈在导体平板上以一定高度沿水平方向运动，有三个力作用在线圈上：z方向上的F_z力是使列车脱离地面的浮力；x方向上的F_x力为推动列车前进的推力；F_y是不稳定的切向力。列车的推进主要是利用F_x力的超导线性马达（又名超导直线电机）。

目前，在磁悬浮列车研制方面，日本明显处于领先地位。1970年开始研制，1977年研制的ML500型列车在实验中获得成功，1979年时速达到517km，1982年成功地进行了磁悬浮列车载人实验，时速均达到500km以上。1990年，日本着手建设山梨新实验干线，全长42.8km，定于1995年完成，工程耗资3040亿日元，定于1997年进行通车实验，最高速度550km/h。使用超导线圈为Cu-NbTi合金超导线，每个线圈重60kg，总共需超导线2t[14]。

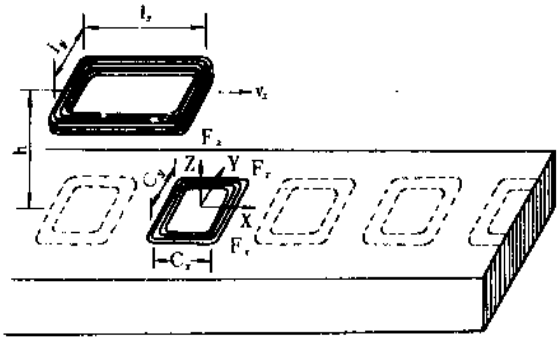


图37　表示磁悬浮列车中的受力分析

德国研制磁悬浮列车起步也很早，但早些时候就中止实验了。因超导磁悬浮列车是超导应用中的又一个庞大计划，虽然一系列优点已得到证实，但要能取得实际应用，仍然有许多工程技术问题需要解决。

4.5.　超导电子学

4.5.1.　磁测量

Josephson预言电子对隧道后只不过几年就观察到了一个超导环中两个Josephson隧道结之间的量子干涉效应[5]。人们很快就意识到可以把这个效应应用到测量中去，从而发展一些直流超导量子干涉器件[176]。早期的这种器件常常使用铌螺钉的点接触结。以后研制成了薄膜隧道结直流超导量子干涉器件，其灵敏度比过去提高了几个数量级。另一类工作时带有射频磁通偏置的叫做射频超导量子干涉器件[177]。这两类器件都可以被用来非常灵敏地测量磁感应强度和电压等。例如，超导量子干涉器磁强计被用来记录心脏中周期性电流产生的磁场的心磁图[178]。这种信号一般是5×10^{-11}T左右，因而需要用屏蔽室。后来发展了梯度磁强计，远处磁场源的影响可以被消去，所以可以不用屏蔽。超导量子干涉器件也被用来作磁脑摄象约10^{-12}T，其它低磁场应用也在研究和发展之中[179]。

4.5.2.　热测量和频率测量

Josephson结可用作辐射探测器，也可用作辐射热测量计，这时输出正比于因吸收辐射而引起的温升ΔT。另一方面，Josephson结对小的交流信号表现出平方率的响应，这种性质可以被用来作射频检波，在与本地振荡器连接时，Josephson结也可以用在许多种外差式的电路中。此外，Josephson效应利用微波辐照时结的电流-电压特性上感生的固定电压阶梯提供了一种电压标准，这些结也被用在噪声测温和频率测量方面[180]。

4.5.3.　高速数字电路和计算机

Josephson结的一个重要应用领域是高速数字电路和计算机[181]。美国IBM公司等在这方面做过多年研究，其目的在于研制与大规模集成电路技术相容的Josephson结元件，已用标准的光刻工艺制成了很大的逻辑和记忆电路阵列。逻辑双输入或电路链已短达每级13ps的平均逻辑延迟工作。最近美国Hypres公司已成功地推出了用Josephson结电子学的高速采样示波器，该示波器的带宽为70GHz比典型的非超导示波器的带宽大三倍以上。日本Fujitsu公司的研究人员也用Nb/AlO_x/Nb结构的Josephson结制成了许多稳定的高速数字电路，其中或门延迟只有2.5ps，功耗只有每门17μW。这类门电路已用来制造移位寄存器（八位），算术逻辑单元（十六位）和微处理器（四位）[182]。

4.5.4.　高T_c超导体和电子学

高T_c氧化物超导体在强电工业上的应用还不成熟，但在弱电电子学上的应用最接近现实，例如，已能制成液氮温区的超导量子干涉器件。由于工作在77K，其热噪声比工作在4.2K的常规超导器件要大得多，尤其是低频下的$\frac{1}{f}$噪声更是严重。因而高T_c的超导量子干涉器件将来有可能应用在一些灵敏度要求不很高，而液氦难以使用的场合，如地球物理测量等方面[183]。

参考文献

[1] Onnes, H. K., *Leiden Communication*, 124c(1911).
[2] Yntema, G. B., *Phys. Rev.*, **98**, 1197(1955).
[3] Autler, S. H., *Rev. Sci. Inst.*, **31**, 369(1960).
[4] Josephson, B. D., *Phys. Lett.*, **1**, 251(1962).
[5] Jaklevic, R. C., Lambe, J. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 159(1964).
[6] Bednorz, J. G., Mueller, K. A., *Z. Phys.*, **B64**, 189(1986).
[7] Bednorz, J. G., Takashige, M. et al., *Europhysics Lett.*, **3**, 379(1987).
[8] 舒泉声主编,《超导电工程学》,56页,机械工业出版社,北京,1989年。
[9] Ashburn, J. R. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908(1987).
[10] 赵忠贤、陈立泉等,"Ba-Y-Cu氧化物液氮温区的超导电性",科学通报,**32**(6),412~414(1987)。

[11] Bechtold, J. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 941(1988).
[12] Maeda, H., Tanaka, Y. et al., *J. Appl. Phys.*, **27**, L209 (1988).
[13] Sheng, Z. Z., Hermann, A. M., *Nature*, **332**, 138(1988).
[14] 吴荣华译,国外稀有金属动态,(9),13～15(1991)。
[15] 参考消息,1990年5月27日。
[16] 同[14],14页。
[17] 任铁梅编,《高温超导的现状及问题》,4～23页,北京有色金属研究总院,1990年。
[18] Chevrel, R., Sergent, M., Prigent, J., *J. Solid State Chem.*, **3**, 515(1971).
[19] Foner, S., Mcniff, E. J., Jr., Alexander, E. J., *Phys. Lett.*, **49A**, 269(1974).
[20] Schwartz, B. B., Foner, S., *Physics Today*, **30**, 34(1977).
[21] Gavler, J. R., *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 480(1973).
[22] Meissner, W., Ochsenfeld, R., *Naturwissenschaften*, **21**, 787(1933).
[23] London, F., London, H., *Proc. Roy. Soc.* (London), **A149**, 72(1935); *Physica*, **2**, 341(1935).
[24] Pippard, A. B., *Proc. Roy. Soc.* (London), **A216**, 547 (1953).
[25] Matthias, B. T., *Phys. Rev.*, **97**, 74(1955).
[26] Hulm, J. K., Matthias, B. T., in Foner, S., Schwartz, B. B. (eds), "Superconductor Materials Science, Metallurgy, Fabrication and Applications", p. 1, Plenum Publishing Corporation, New York, 1981.
[27] Ginzburg, V. L., Landau, L. D., *JETP*, **20**, 1064(1950).
[28] Abrikosov, A. A., *Soviet Phys. JETP*, **5**, 1174(1957).
[29] Gor'kov, L. P., *Soviet Phys. JETP*, **9**, 1364(1959).
[30] Frohlich, H., *Phys. Rev.*, **79**, 845(1950).
[31] Cooper, L. N., *Phys. Rev.*, **104**, 1189(1956).
[32] Bardeen, J., Cooper, L. N., Schrieffer, J. R., *Phys, Rev.*, **106**, 162(1957).
[33] 鹿儿岛诚,"高温超导材料——从发明走向物性研究",国外稀有金属,(9),(1988)。
[34] Giaever, I., *Phys. Rev. Lett.*, **5**, 147, 464(1960).
[35] deHaas, W. J., Voogd, J., *Leiden Communication*, 208b (1930).
[36] Wilson, M. N., 同[26], p. 63.
[37] 中国科学院物理研究所,《超导电材料》,215页,科学出版社,北京,1973年。
[38] Lee, P. J., Mckinnell, J. C., Larbalestier, D. C., *IEEE Trans. Mag.*, **25**, 1918(1989).
[39] Mckinnell. J. C., Lee, P. J. et al., *Adv. Cryogenic Eng. Mat.*, **34**, 1001(1988).
[40] Hulm, J. K., Blaugher, R. D., *Phys. Rev.*, **123**, 1569 (1961).
[41] Suenaga, M., Ralls, R. M., *J. Appl. Phys.*, **40**, 4457(1969).
[42] Hawksworth, D. G., Larbalestier, D. C., *Adv. Cryog. Eng.*, **26**, 479(1980).
[43] Hellin, P. H., Gatos, H. C., Sadogapan, V., *J. Appl. Phys.*, **40**, 3984(1969).
[44] Hillmann, H., Best, K. J., *IEEE Trans. Mag.*, **13**, 1568 (1977).
[45] Larbalestier, D. C., 同[26], p. 133.
[46] Segal, H. R., Dewinter, T. A., Stekly, Z. J. J., Hemachalam, K., *IEEE Trans. Mag.*, **17**, 53(1981).
[47] Doi, T., Ishida, F. et al., *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**, 1793 (1968).
[48] Pieiffer, I., Hillmann, H., *Acta Met.*, **16**, 1429(1968).
[49] 王金星编,《超导磁体》,253页,原子能出版社,北京,1985年。
[50] Gregory, E., "Paper PC 2 in the Proceedings of ICMC '88", pp. 7～10, Shengyang, China, June 1988.
[51] Gregory, E., *Cryogenics*, **27**, 290(1987).
[52] Hong, S., Geschwindner, D. et al., *IEEE Trans. Mag.*, **25**, 1934(1989).
[53] Collings, E. W., *Adv. Cryog. Eng*, **34**, 867(1988).
[54] 北京有色金属研究总院,"粉末冶金电极电弧炉熔炼法制取铌钛合金超导材料工艺",1984年10月(内部鉴定资料)。
[55] Hardy, G. F., Hulm, J. K., *Phys. Rev.*, **87**, 884(1953); *Phys. Rev.*, **93**, 1004(1954).
[56] Matthias, B. T., Geballe, T. H. et al., *Phys. Rev.*, **95**, 1435 (1954).
[57] Labbe, J., Friedel, J., *J. Physique*, **27**, 153, 303(1966).
[58] Gavaler, J. R., *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 480(1973).
[59] Staudenmann, J. L., DeFacio, B. et al., *Phys. Rev.*, **B24**, 6446(1981).
[60] Blaugher, R. D., Hein, R. E. et al., *J. Low Temp. Phys.*, **1**, 539(1969).
[61] Suenaga, M., 同[26], p. 201.
[62] Kunzler, J. E., Buehler, E. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **6**, 89 (1961).
[63] Tachikawa, K., "Int. Cryog. Eng. Conf.", p. 339, Iliffe Sci. Tech. Pub., 1971.
[64] Suenaga, M., Sampson, W. B., *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 584 (1971).
[65] Suenaga, M., Sampson, W. B., *Appl. Phys. Lett.*, **20**, 443 (1972).
[66] 宁夏有色金属研究所,"较低温成盘扩散法制备 Nb_3Sn 超导带新工艺",1979年11月(内部资料)。
[67] 张廷杰等,"添加0.35%Ti的 Nb_3Sn 带的显微组织特性与临界电流关系",稀有金属材料和工程,(2),1～4 (1987)。
[68] Aschermann, G., Friederich, E. et al., *Phys. Ieit.*, **42**, 349 (1941).
[69] Tsuei, C. C., *Science*, **180**, 57(1973).
[70] Allibert, C., Droile, J., Bonnier, E., *Compt. Rend.*, **c268**, 2277(1969).

[71] Fluekiger, R., Akihama, R. et al., "Advances in Cryogenic Engineering", vol. 26, p. 377, Plenum Publishing Corporation, New York, 1980.
[72] 焦正宽、朱震刚等编,《超导电技术及其应用》,67页,国防工业出版社,北京,1975年。
[73] 长沙矿冶所,"实用A-15型超导材料",1987年11月(内部资料)。
[74] Jillie, D. W., Kroger, H. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 747 (1982).
[75] Aoyagi, M., Shoji, A. et al., *IEEE Trans, Mag.*, **25**, 1223 (1989).
[76] Matthias, B. T., Marezio, M. et al., *Science*, **175**, 1465 (1972).
[77] Fischer, O., *Appl. Phys.*, 16. (1978).
[78] Chevrel, R., 同[26], p. 685.
[79] Fluekiger, R., Baillif, R., Walker, E., *Mat. Res. Bull.* **13**, 743(1978); Fluekiger, R., Devantay, H. et al., *IEEE Trans. Mag.*, **MAG-13**, 818(1977).
[80] Andersen, O. K., Klose, W., Nohl, H., *Phys. Rev.*, **B17**, 1209 (1978).
[81] Mattheiss, L. F., Fong, C. Y., *Phys. Rev.*, **B15**, 1760 (1977).
[82] Jarlborg, T., Freeman, A. J., *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 178 (1980).
[83] Alterovitz, S. A., Woolam, J. A. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 264(1978); *Appl. Phys. Lett*, **31**, 234(1977).
[84] Buckel, W., Hilsch, R., *Z. Phys.*, **138**, 109(1954).
[85] Johnson, W. L., *J. Appl. Phys.*, **50**, 1557(1979).
[86] Johnson, W. L., Williams, A. R., *Phys. Rev.*, **B20**, 1640 (1979).
[87] Tenhover, M., Johnson, W. L., Tsuei, C. C., *Solid State Commun.*, **38**, 53(1981).
[88] Carter, W. L., Poon, S. J. et al., *Solid State Commun.*, **39**, 41(1981).
[89] Clemens, B. M., Johnson, W. L., Bennett, J., *J. Appl. Phys.*, **51**, 1116(1980).
[90] Tenhover, M., *IEEE Trans. Mag.*, **17**, 1021(1981).
[91] Inoue, K., Tachikawa, K., *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 235(1971).
[92] Inoue, K., Tachikawa, K., *J. Japan Inst. Metals*, **39**, 1265 (1975).
[93] Inoue, K., Tachikawa, K., *IEEE Publ.*, No. 72CH0682-5-TABSC, p. 415(1972).
[94] Brown, B. S., Hafstron, J. W., Klippert, T. E., *J. Appl. Phys.*, **48**, 1759(1977).
[95] Inoue, K., Tachikawa, K., *Appl. Phys. Lett.*, **25**, 94(1974).
[96] Inoue, K., Tachikawa, K., *J. Japan Inst. Metals*, **39**, 1275 (1975).
[97] Inoue, K., Tachikawa, K., *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 386 (1976).
[98] Inoue, K., Kuroda, T., Tachikawa, T., *IEEE Trans. Mag.*, MAG-**15**, 635(1979).
[99] Inoue, K., Tachikawa, K., *IEEE. Trans. Mag.*, MAG-**13**, 840(1977).
[100] Little, W. A., *Phys. Rev.*, *A***134**, 1416(1964).
[101] Greene, R. L., Street, G. B., Suter, L. J., *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 577(1975).
[102] Jerome, D., Ribault, M., Bechgaard, K., *New Scientist*, (July, 10, 1980).
[103] Creuzet, F. et al., *J. Physique Lett.*, **46**, L-1079(1985).
[104] Urayama, H. et al., *Chem. Lett.*, **55**, 1988(1988).
[105] Hulm, J. K., Jones, C. K. et al., in Daunt, J. G., Edwards, D. O. et al. (eds), "Proceedings of the 9th International Conference on Low Temperature Physics", pp. 600~604, 1965.
[106] Sweedler, A. R., Raub, C., Matthias, B. T., *Phys. Lett.*, **15**, 108(1965).
[107] Johnston, D. C., Prakash, H. et al., *Mater. Res. Bull.*, **8**, 777(1973).
[108] Sleight, A. W., Gillson, J. L., Bierstedt, P. E., *Solid State Commun.*, **17**, 27(1975).
[109] Pool, R., *Science*, **244**, 914(1989).
[110] Uchida, S., Takagi, H. et al., *J. Appl. Phys.*, **26**, L1(1987).
[111] People's Daily (P. R. China), February 25, 1987.
[112] Cava, R. J. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908(1987).
[113] Murphy, D. W., Johnson, D. W., Jr. et al., *Science*, **241**, 922(1988).
[114] Roth, R. S., Dennis, J. R., Davis, K. L., in Roth, R. S. et al. (eds), "Phase Diagram for Ceramics", Vol. 6, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1987.
[115] Tarascon, J. M., Mckinnon, W. R. et al., *Phys. Rev.*, **B25**, 226(1987).
[116] Siegrist, T. et al., *Phys. Rev.*, **B26**, 8365(1987).
[117] Streitz, F. H. et al., *Phys. Rev.*, **B35**, 8782(1987).
[118] Tarascon, J. M. et al., *Phys. Rev.*, **B36**, 8393(1987).
[119] Tao, Y. K. et al., *J. Mater. Res.*, **3**, 248(1988).
[120] Gallagher, P. K. et al., *Mat. Res. Bull.*, **22**, 995(1987).
[121] Tanaka, M. et al., *J. Appl. Phys.*, **26**, L1237(1987).
[122] Yan, M. F. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 532(1987).
[123] Laudise, R. A., Barns, R. L., *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1373 (1987).
[124] Eaglesham, D. J. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 457(1987).
[125] Marshall, A. F. et al., *Phys. Rev.*, **B37**, 9353(1988).
[126] Morris, D. E. et al., *Science*, **242**, 1527(1988).
[127] Bordet, P. et al., *Nature*, **334**, 596(1988).
[128] Kogure, T. et al., *Physica*, **C156**, 45(1988).
[129] Barboux, P., Tarascon, J. M. et al., *J. Appl. Phys.*, **63**, 2725(1988).
[130] Johnson, S. M., Gusman, M. I. et al., *Adv. Ceram. Mat.*, **2**, 337(1987).
[131] Wang, X. Z., Henry, M., Livage, L., *Solid State Commun.*,

64,881(1987).

[132] Poeppel,R. D. ,Handermeyer,B. K. et al. ,in Nelson,D. L. et al. (eds),"Chemistry of High-Temperature Superconductors",pp. 261～265,American Chemistry Society,Washington D. C. ,1987.

[133] Jin,S. ,Sherwood,R. C. et al. ,*Appl. Phys. Lett.* ,**51**,203(1987).

[134] Ekin,J. W. ,*Adv. Ceram. Mat.* ,**2**,586(1987).

[135] Jin,S. et al. ,*Phys. Rev.* ,**B37**,7850(1988).

[136] Jin,S. et al. ,*Appl. Phys. Lett.* ,**52**,2074(1988).

[137] Chaudhari,P. ,Koch,R. H. et al. ,*Phys. Rev. Lett.* ,**58**,2684(1987).

[138] Mankienich,P. M. et al. ,*Appl. Phys. Lett.* ,**51**,1753(1987).

[139] Lathrop,D. K. ,Russek,S. E. ,Burhman,R. A. ,*Appl. Phys. Lett.* ,**51**,1554(1987).

[140] Tsaur,B. Y. ,Dilorio,M. S. ,Strauss,A. J. ,*Appl. Phys. Lett.* ,51,858(1987).

[141] Bao,Z. L. ,et al. ,*Appl. Phys. Lett.* ,**51**,946(1987).

[142] Bando,Y. et al. ,"in Extended Abstracts of the Topical Meeting on High-Temperature Superconduting Electronic Devices",pp. 11～16,Japan,1988.

[143] Enomoto,Y. ,Murakani,T. et al. ,*J. Appl. Phys.* ,**26**,L1248(1987).

[144] Itozaki,H. et al. ,*Nature*,**334**,149～156(1988).

[145] Dijkkamp,P. et al. ,*Appl. Phys. Lett.* ,**51**,619(1987).

[146] Waldrop,M. M. ,*Science*,**239**,1243(1988).

[147] Sleight,A. W. ,*Science*,**242**,1519(1988).

[148] Cava,R. J. et al. ,*Physica*,**C153-155**,560(1988).

[149] Haldar,P. et al. ,*Science*,**241**,1198(1988).

[150] Subramanian,M. A. et al. ,*Science*,**242**,249(1988).

[151] Siegrist,T. et al. ,*Nature*,**334**,231(1988).

[152] Cox,D. E. et al. ,*Phys. Rev.* ,**B 38**,6624(1988).

[153] Torardi,C. C. et al. ,*Phys. Rev.* ,**B 38**,225(1988).

[154] Parise,J. B. ,*J. Solid State Chem.* ,**76**,432(1988).

[155] Herron,N. et al. ,*Science*,**242**,1527(1988).

[156] Parkin,S. S. P. et al. ,*Phys. Rev. Lett.* ,**61**,2608(1988).

[157] Hervieu,M. et al. ,*Solid State Chem.* ,**75**,212(1988).

[158] Subramanian,M. A. et al. ,*Science*,**239**,1015(1988).

[159] Gao,Y,et al. ,*Science*,**241**,954(1988).

[160] Gai,P. ,Day,P. ,*Physica*,**C152**,335(1988).

[161] Grader,G. S. et al. ,*Phys. Rev.* ,**B38**,757(1988).

[162] Miyashita,S. ,Wakata,M. et al. ,*IEEE Trans. Mag.*,**25**,2188(1989).

[163] He,Q. ,Yu,D. et al. ,*Phys. Lett.* ,**A133**,441(1988).

[164] Feigelson,R. S. ,Gazit,D. et al. ,*Science*,**240**,1642(1988).

[165] Osamura,K. ,Materials Science Seminar at University of Wisconsin-Madison,Oct. 12,1988.

[166] Pool,R. ,*Science*,**240**,1613(1988).

[167] Cava,R. J. et al. ,*Nature*,**336**,211(1988).

[168] Subramanian,M. A. et al. ,*Science*,**242**,1527(1988).

[169] Jones,N. ,Flippen,R. ,Sleight,A. W. ,*Science*,**242**,1527(1988).

[170] Maple,M. B. ,*Phys. Today*,**39**,72(1986).

[171] 国家科委超导技术应用发展对策研究课题组,"超导技术应用发展对策报告",1989年1月。

[172] Peoples,J. ,*IEEE Trans. Mag.* ,**25**,1444(1989).

[173] Bogner,G. ,同[26],p. 757.

[174] Boom,R. W. ,Peterson,H. A. ,*IEEE Trans. Mag.* ,**MAG-8**,701(1972).

[175] Hassenzahl,W. ,*IEEE Trans. Mag.* ,**25**,750(1989).

[176] Zimmerman,J. E. ,Silver,A. H. ,*Phys. Rev.* ,**141**,367(1966).

[177] Zimmerman,J. E. ,Thiene,P. ,Harding,J. E. ,*J. Appl. Phys.* ,**41**,1572(1970).

[178] Cohen,D. ,Edelsack,E. A. ,Zimmerman,J. E. ,*Appl. Phys. Lett.* ,**19**,16(1971).

[179] Cohen,D. ,*Science*,**175**,664(1972).

[180] Kamper,R. A. ,in Schwatz,B. B. ,Foner,S. (eds),"Superconductor Applications:SQUIDS and Machines",p. 189,Plenum Publishing Corporation,New York,1977.

[181] Matisoo,J. ,*IBM J. Res. Dev.* ,**24**,113(1980).

[182] Hasuo,S. ,*IEEE Trans. Mag.* ,**25**,740(1989).

[183] Clarke,J. ,Koch,R. H. ,*Science*,**242**,217(1988).

基本参考文献

1. deGemes,P. G. ,"Superconductivity in Metals and Alloys",Benjamin,W. A. Inc. ,New York,1966.
2. Saint-James,D. ,Sarma,G. ,Thomas,E. J. ,"Type Ⅱ Superconductivity",Pergamon Press,New York,1969.
3. Tinkham,M. ,"Introduction to Superconductivity",McGraw-Hill,Inc. ,New York,1975.
4. Van Duzer,T. ,Twrner,C. W. ,"Principles of Superconducting Devices and Circuits",Elsevier North Holland,Inc. ,New York,1981.
5. Foner,S. ,Schwartz,B. B. (eds),"Superconducting Machines and Devices:Large Systems Applications",Plenum Press,New York,1981.
6. Park,R. D. (ed),"Superconductivity",vol. Ⅰ,**1**,Marcel Dekker,Inc. ,New York,1969.
7. Schwartz,B. B. ,Foner,S. (eds),"Superconductor Applications:SQOIDS and Machines",Plenum Press,New York,1977.

chaoji hejin

超级合金 Superalloys

见高温合金。

chaolinjie liuti

超临界流体　Supercritical Fluid

沈忠耀　清华大学化学工程系

1.　**概述** …… 325
2.　**超临界流体的相行为** …… 326
3.　**超临界流体的相行为理论** …… 329
4.　**超临界流体萃取** …… 330
4.1.　发展简况 …… 330
4.2.　特点 …… 331
4.3.　流程和设备 …… 331
4.3.1.　典型流程 …… 331
4.3.2.　设备 …… 332
4.4.　应用 …… 332
4.4.1.　食品工业 …… 332
4.4.2.　香料工业 …… 334
4.4.3.　医药工业 …… 334
4.4.4.　石油工业 …… 334
4.4.5.　煤炭工业及其它能源工业 …… 334
4.4.6.　环境工程 …… 335
4.4.7.　化学工业及其它 …… 335
5.　**超临界液相色谱** …… 335
5.1.　特点 …… 335
5.2.　关键技术 …… 335
5.2.1.　固定相 …… 336
5.2.2.　仪器 …… 336
5.2.3.　色谱柱 …… 336
5.2.4.　流动相 …… 336
5.3.　应用举例 …… 336
5.3.1.　热敏性物质的分析 …… 336
5.3.2.　农药分析 …… 336
5.3.3.　高分子量物质分析 …… 337
5.3.4.　药物分析 …… 337
5.4.　发展动向 …… 338
6.　**超临界流体中的化学反应** …… 338
6.1.　热裂解反应 …… 338
6.2.　高温氧化反应 …… 338
6.3.　加氢反应 …… 338
6.4.　反应与分离的结合 …… 338
6.5.　其它 …… 338
参考文献 …… 339
基本参考文献 …… 340

1.　概　述

超临界流体是指其热力学状态，即温度及压力处于临界点以上的流体。图 1 为 CO_2 的 P-T 相图，图中的阴影部分为超临界流体区。它乃是一种气态，但又不同于一般的气体，是一种高压稠密的气态，有其自身的特点，故称之为超临界流体。

图 2 为 CO_2 的密度及介电常数与压力的关系曲线。表 1 为超临界流体与气体及液体的某些传递性质的比较。由图及表可见，超临界流体的特点主要如下。

(1) 密度与液体相近，比一般气体大 2 个数量级。

(2) 粘度和扩散系数分别比液体小 1 和大 2 个数量级，有较好的流动和传递性能。

(3) 介电常数随压力急剧变化，介电常数增大，有利于溶解一些极性物质。

表 1　几种流体传递性质的比较

流　体	气　体	超临界流体	液　体
密度，kg/m³	1	200～700	1000
粘度，Pa·s	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
扩散系数，m²/s	10^{-5}	10^{-7}	5×10^{-10}

常用的超临界流体为临界温度和压力不太高的物质。表 2 列出了常用超临界流体的主要临界特性。

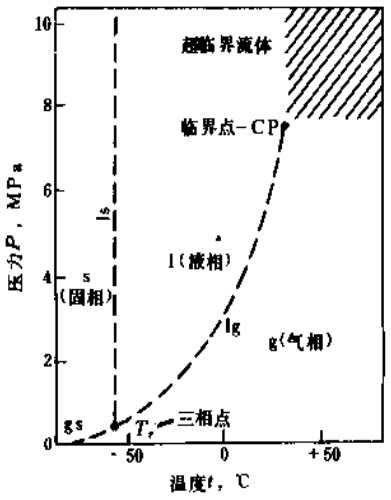


图1 二氧化碳的 P-T 相图

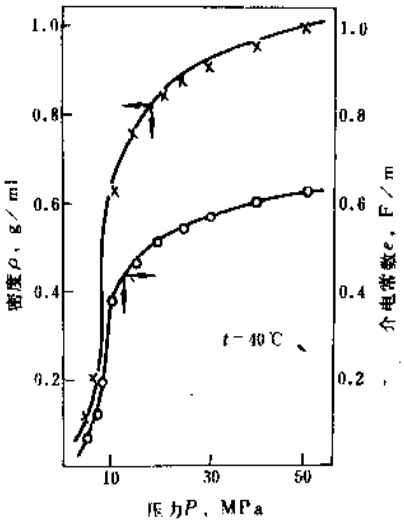


图2 二氧化碳的密度、介电常数与压力的关系

2. 超临界流体的相行为

(1) 二元体系 根据 P-T 图上混合物的临界曲线和三相平衡线，可将其分为六类[1~5]。

第一类 属于这类的有 CO_2-正己烷和 CO_2-苯等。这是最简单的情况，如图3a及b所示。其三维的压力-温度-组成（P-T-X）图在 P-T 图上的投影由每一纯组分的蒸气压曲线和一条临界曲线组成。

第二类 属于此类的如 CO_2-辛烷，CO_2-十二烷和 CO_2-2-己醇等，如图3c及d所示。随着组分互溶度的降低，在液液气 llg 三相线的端点，出现了一条上限临界会溶温度（UCST）对压力的曲线，它表征了液液的不溶性。从图中可注意到：在M点，通过很小的温度增加或较小的压力降低就可使重组分沉积出来，这正是超临界流体萃取所期望的。

表2 常用超临界流体的临界特性

流体名称	临界温度 K	临界压力 MPa	临界体积 cm^3/mol	临界密度 g/cm^3	压缩因子	偏心因子
CO_2	304.2	7.28	94.0	0.468	0.274	0.225
C_2H_4	282.4	4.97	129.0	0.217	0.276	0.085
C_2H_6	305.4	4.82	148.0	0.203	0.285	0.098
C_3H_6	365.0	4.56	226.0	0.186	0.210	0.240
C_3H_8	369.8	4.19	203.0	0.217	0.281	0.152
C_4H_8	419.6	3.97	240.0	0.234	0.277	0.187
n-C_4H_{10}	425.2	3.75	255.0	0.228	0.274	0.193
$CClF_3$	302.0	3.87	180.0	0.580	0.282	0.180
NH_3	405.6	11.13	92.5	0.184	0.242	0.250
NO	180	6.4	58	0.517	0.25	0.607
N_2O	309.6	7.15	97.4	0.452	0.274	0.160
H_2O	647.3	21.76	56	0.322	0.229	0.344

第三类 它包括如 CO_2-十六烷，CO_2-三十烷及 CO_2-水体系等。如图3e及f所示。随着组分间作用力和挥发性差别的增加，液液线移至更高的温区，并截断了临界曲线。另外还增加了一条临界曲线，它是由 C_1 点与临界端点，即 llg 线的终点K连接而成的。在互溶度更低的情况下，产生了两种气-气平衡[3]。

第四类 它包括如 CO_2-硝基苯和乙烷-三十烷等。如图3g及h所示。此类中有两条不同的 llg 线。一条与第二类相似，另一条与第三类的类同，只是它与临界曲线相汇合。沿线，两个液相与气相平衡。并在K点，气体中富集的液相与气相汇合。这一类中又可细分出另一类，没有 ll 线的情况（如乙烷-乙醇体系）。

第五类 它包括如乙烷-1,4-二氯苯等，如图3的i及j所示。这最后两类中，固体三相点的温度比 C_1 高。在这类中，S_2lg 线处于比临界曲线低的压力区。

第六类 属于此类的如 CO_2-萘和 CO_2-二苯胺等，如图3k和l所示。其 S_2lg 线延伸至较高的压力区，在U和L临界端点切断临界曲线，在 T_5 温度时，图3j是适用的，而在U和L端点之间的温度时，则得图3l的 P-X 相图，这时不包含 S_2lg 线。在U、L端点附近，组成对温度和压力极为敏感。被萃物的溶解和析出只需很小的能量。

在以上六类中，都存在如图中M点那样的区域，其相行为对温度和压力都极为敏感。因此通过控制压力或温度的变化都可以实现相的分离。以上举例中主要列举

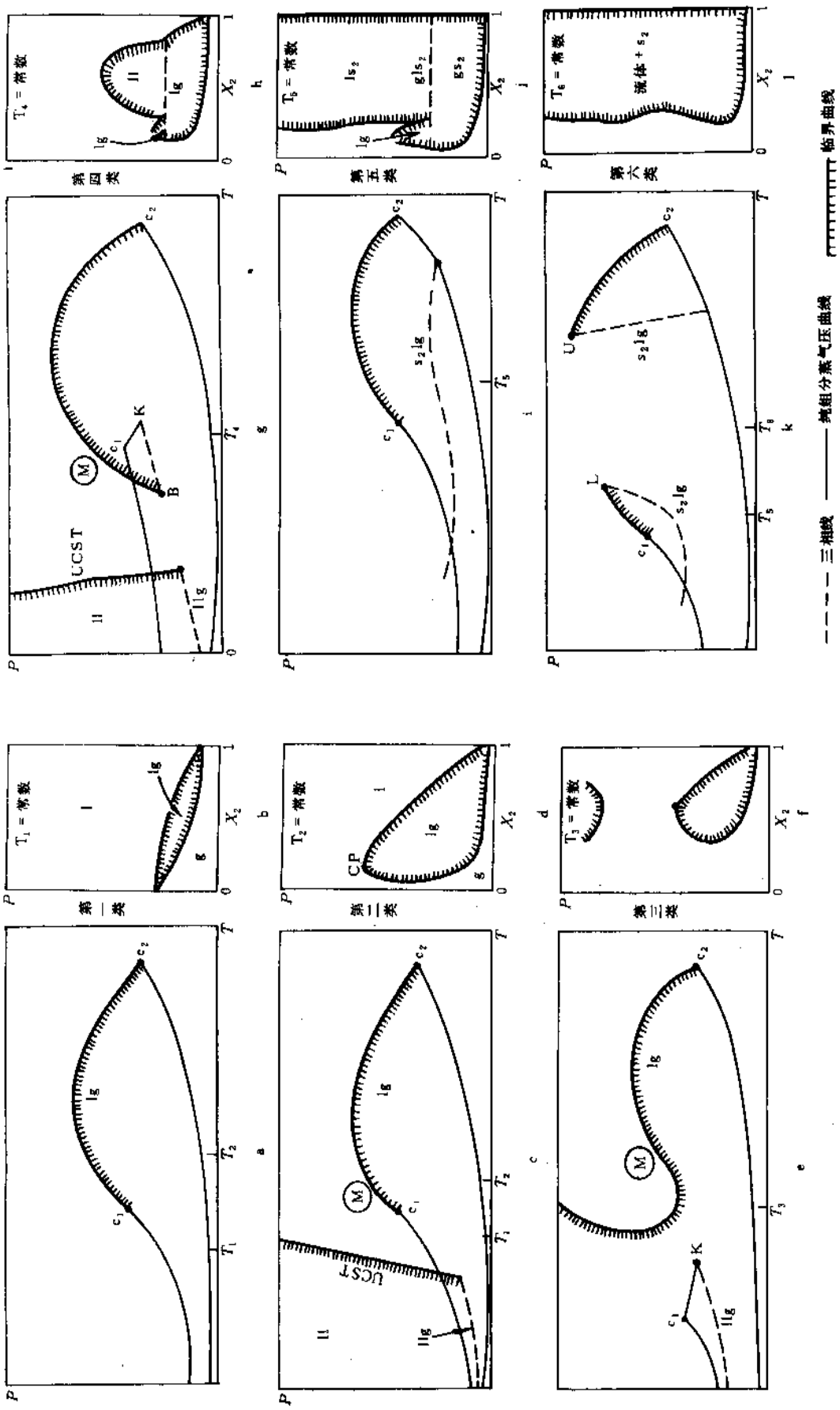


图 3　二元体系的描述临界曲线和相边界的 P-T 和 P-X 关系
UCST—上限临界会溶温度

了与CO_2有关的体系，对于烷烃则有以下的规律：甲烷与到戊烷为止的正烷烃形成第一类体系，而与正己烷形成第四类，与n-C_7～C_{10}直链烷烃形成第六类，与支链C_{30}烷烃形成第三类。乙烷与直到C_{19}为止的正烷烃都是互溶的，丙烷则与直至C_{38}的烷烃都是互溶的，当然都只形成第一类体系。虽然乙烯往往是碳氢化合物更好的溶剂，但其相行为却与乙烷类似。尽管CO_2和乙烯的化学结构差别较大，但其对碳氢固态化合物的溶解度却和乙烯相当。CO_2与C_2～C_4的醇类是互溶的，这一点与乙烷不同。关于二元体系相行为已作了大量研究，详细情况可参阅文献[6]。

互溶度的行为主要更受挥发性、分子大小及极性的影响，而不是受结构、芳香性或饱和度的影响，例如：四氢萘、十氢萘和C_{13}～C_{16}直链烷烃与CO_2都具有第三类的相行为；而环己烷、苯、正己烷和1-己烯都与CO_2表现出第一类的相图。临界曲线上的最大压力也与烷烃和CO_2之间挥发性的差别有关。极性溶剂如水和氨的特性则有其特殊性，可参见文献[3]。

利用动力学实验技术，测定固态碳氢化合物在乙烯、乙烷和CO_2等溶剂中的溶解度[7～12]，为超临界流体萃取的模拟提供压力-温度-组成（P-T-X）基础数据。表3列出了这些固液平衡体系，都是近临界条件下测定的固液平衡。表4中列出了液液平衡体系，也是在近临界条件下测定的液液平衡[13]。Randall还论述了专为实际应用开发而测量的体系[14,15]。

表3 在近临界条件下（$0.9<T_r<1.15$）已测定溶解度的超临界流体-固体平衡体系

体系	文献	体系	文献
H_2(T_c=32.2K)		六氯已烷	[15]
N_2	[15]	氯碘苯	[15]
O_2	[15]	苯甲酸	[15]
CO	[15]	六甲基苯	[9]
Ne(T_c=44.4K)		芴	[9]
CH_4	[15]	CHF_3(T_c=298K)	
N_2(T_c=126K)		蒽	[15]
CO_2	[15]	罂粟碱	[15]
CH_4(T_c=191K)		蒂巴因	[15]
季戊烷	[15]	诺斯卡品	[15]
C_2H_4(T_c=282K)		吗啡	[15]
萘	[8]	CO_2(T_c=304K)	
菲	[8]	萘	[15]
蒽	[8]	菲	[9]
芘	[9]	蒽	[9]
2,3-二甲基萘	[15]	芘	[9]
2,6-二甲基萘	[15]	2,3-二甲基萘	[15]

续表

体系	文献	体系	文献
2,6-二甲基萘	[15]	诺斯卡品(noscapine)	[15]
六氯已烷	[15]	罂粟碱	[15]
氯酚	[15]	吗啡	[15]
苯甲酸	[15]	C_2H_6(T_c=305K)	
六甲基苯	[9]	萘	[9]
芴	[9]	菲	[9]
三苯甲烷	[9]	蒽	[9]
1-十八烷醇	[15]	三苯甲烷	[9]
硬脂酸	[15]	n-C_3H_8(T_c=370K)	
二甲胺	[15]	蒽	[15]
苯酚	[15]	NH_3(T_c=406K)	
二氯酚	[15]	蒽	[15]
CO_2		H_2O(T_c=647K)	
联苯	[15]	石英	[15]
可待因	[15]	葡萄糖	[15]
蒂巴因	[15]	碳酸钠	[15]

注：T_r为实际工作温度与临界温度之比；T_r=1时为临界点。

表4 在近临界条件下（$0.9<T_r<1.15$）已测定溶解度的超临界流体-液体平衡体系[13]

体系	体系
C_2H_4(T_c=282K)	乙醇
1-甲基萘	1-丁醇
二十碳烷	水
三十碳六烯	C_2H_6(T_c=305K)
十六碳烯	正戊烷
联二(环已烷)	十六碳烯
乙醇	二十碳烷
甲醇	三十碳六烯
二苯胺	1-甲基萘
CO_2(T_c=304K)	联二(环已烷)
正戊烷	乙醚
正癸烷	甲醇
异辛烷	乙醇
甲苯	1-丁醇
四氯化碳	水
乙醚	二苯胺
甲醇	

(2) 三元体系　加入一种近超临界的溶剂可以改变二元混合物的互溶度，此时混合物温度和压力的变化都会使不互溶区产生显著的影响。图4为CO_2-乙醇-水体系的三元相图，由图可见压力变化的影响。

此外，向已经含有一超临界组分的混合物中加入另

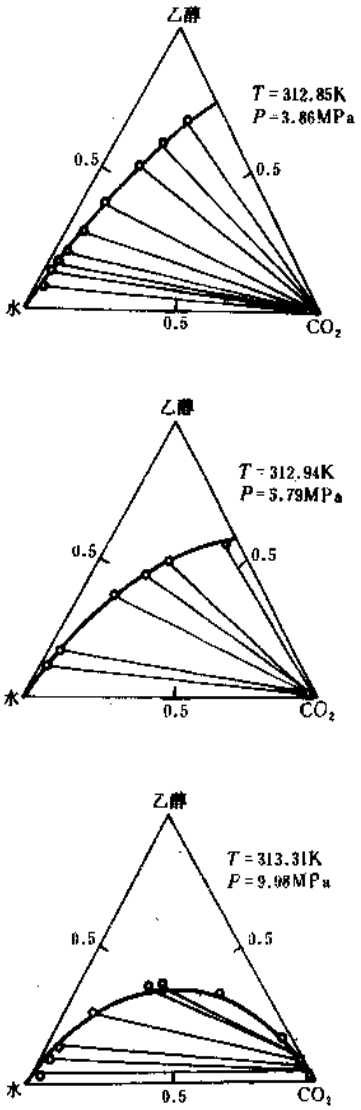


图 4　CO_2-乙醇-水体系三相相图

一组分或携带剂能明显地改变体系的选择性。携带剂加入后对体系的影响可能是增大了溶质的挥发度，或是增加溶剂或膨胀液态凝聚相的密度，从而增加其溶解度。它可以用来增加或减小互溶度。

近临界点的超临界流体三元体系的相图中往往出现 llg 三相区，这与二元体系有些类似。图 5 为乙烯-丙酮-水体系[16,17]，当在高压下将乙烯溶解于许多有机物-水混合物时，都会降低液体组分的互溶度，或是出现不互溶区，或是使已有的不互溶区的范围扩大。在图 5 中使丙酮在富乙烯相与在富水相中的溶解度之比，即选择性达 71。丙酮、乙醛、乙醇等 26 种有机化合物与乙烯-水体系的相图都已作过研究。如对乙烯-甲乙酮-水体系，加入少量低于临界压力的乙烯，就大大减小其互溶度，使选择性达 705。这种盐析效应可用于许多有机化合物的脱水。例如许多公司都对利用超临界流体进行乙醇-水的分离感兴趣[18,19]。

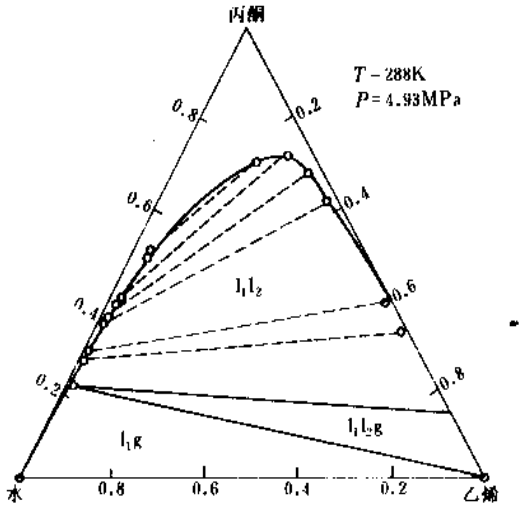


图 5　乙烯-丙酮-水体系三相相图

已经系统地研究过如 CO_2、甲烷和乙烯在近临界点条件下碳氢化合物沿 llg 三相线的互溶度[20]。如甲烷-癸烷-正三十二烷体系，溶解的气态甲烷，使液态溶剂癸烷溶胀，从而增加了对正三十二烷的溶解度，特别是在共熔点附近。这一现象在三次采油中使大分子组分的流动有重要作用。

把超临界流体和液态溶剂结合起来可以显示出这两类溶剂的优点。例如，原是第三类的超临界 CO_2-十氢化萘体系加入苯后可变为第一类互溶体系；向准二元超临界 CO_2-甘油脂体系加入携带剂丙酮，就使气相中甘油脂溶解度增加，但降低了各甘油脂之间的分离因数[21]。此外在两种固体与超临界流体平衡的体系中，一种固体的溶入，会使另一种固体的溶解度显著增加[22]。凡此种种，携带剂加入超临界流体后所带来的好处，引出了各种新的分离工艺。此外，携带剂的加入，往往允许较低的萃取压力而提高了过程的经济性。

3.　超临界流体的相行为理论

超临界流体萃取的热力学模型是基于等温等压时，组分 i 在所有平衡相中的逸度 f_i 相等。超临界流体相中的逸度可用膨胀液体（L）或稠密气体（V）的表达式来表示：

$$f_i^L = f_i^{0L}(P^0)\gamma_i(P^0, x_i)x_i\exp\int_{P^0}^{P}\frac{\bar{v}_i(x_i, P)\mathrm{d}P}{RT} \qquad (1)$$

$$f_i^V = \phi_i y_i P \qquad (2)$$

式中 x_i 是膨胀液体相的摩尔分数，γ_i 是偏离拉乌尔定律

的活度系数，角标代表基准，Poynting 修正项中的 $\bar{v}_i$ 是偏摩尔体积，y_i 是气相摩尔分数。逸度系数 ϕ_i 表示相对于理想气体的非理想性，它可由状态方程及相应的混合规则求出。

有人使用如下的膨胀液体模型：此时，在 Poynting 修正项中引入一依赖于压力的活度系数，它可由正规溶液理论（RST）求得[23~25]；并把活度系数作常量处理，而 $\bar{v}_i$ 由 R-K 状态方程求得[26]，在稠密气体的处理中，关键量 ϕ_i 是由第二维利系数[27]、立方型状态方程[7,11,28,29]及统计力学的微扰理论求得[8,29]。给定了 ϕ_i 后，对固-液平衡就可直接计算 y_i。由方程（2），固体（组分2）在液体中的溶解度为：

$$y_2 = \frac{P_2^s}{P}\left\{\frac{\phi_2^s \exp\left[\frac{U_2^s(P-P_2^s)}{RT}\right]}{\phi_2}\right\} \tag{3}$$

式中 P_2^s 为蒸气压，角标 s 代表饱和，方程（3）中的大括号内的项代表增强因子 E，它定义为实际溶解度除以理想溶解度，该方程假设固相为纯物质。超临界体系的增强因子通常为 10^4；对低凝固点的高级润滑油-CO_2 体系，增强因子可大于 10^{10}。以增强因子的对数值对密度作图可得一相当好的直线，从而简化了溶解度的计算。

现在大多数研究工作者都采用稠密气体的处理方法，选用适合可压缩混合物的两参数或三参数状态方程[7,11,28,29]。用这些模型计算溶质的逸度系数，其值约为 10^{-4} 数量级，它是增强因子的主要贡献者。ϕ_2 的对数和最重要的参数，非成对吸引参数，几乎成线性关系，因此该参数1%的误差将会造成 ϕ_2 和 y_2 30%的偏差。较低压力时，ϕ_2 接近于1，此时对 $\lg \phi_2$ 取指数所造成的误差就小得多。因此，建立模型时主要关心的不是采用哪个更好的三次型状态方程，而是体积参数，特别是吸引参数是怎样获得的。非成对吸引参数通常由实验的溶解度数据拟合得到，它对温度的依赖性较小。拟合的参数与从临界性质及偏差参数 K_{ij} 预测得到的值相差较大。这一点并不奇怪，因为几乎不可能选择一个与临界性质相适应的状态理论，以此来描述这些不对称混合物，其中各组成具有非常不同的临界性质。这个缺陷通过成功地关联吸引参数和纯溶质的气化热而得到了克服。这种方法的好处还在于气化热参数通常比固体的临界参数更易得到[7,8]。

在近临界区，即在对比压力小于1.3，对比温度小于1.2的区域，流体可高度压缩，三次型状态方程和常规的无序混合规则所预测的溶解度比实际值低，引力造成溶质的偏摩尔体积为极大负值，混合物变得高度有序。因此有些研究工作者用统计力学的微扰理论来处理该区[8,30]。

虽然固-液平衡模型目前已对超临界溶液在稀释状态下的性质给出了有价值的信息，但还有许多问题应引起注意：极性和氢键类物质；包含溶解了流体的液体稠密相的体系；溶质间相互作用极为重要的高浓超临界溶液及多组分体系。计算多组分混合物临界曲线的模型对超临界萃取同样是有用的。该计算采用了晶格-气体处理的方法，还有人采用了 P-R 方程和其它一些立方型状态方程[31]。最近十年来，对这些固-液体系的理论研究有了巨大的进展，这为解决进一步的问题奠定了基础，毫无疑问，这些问题的解决将有助于超临界流体萃取的发展。

计算机的应用使高压溶液热力学取得了新的进展，目前正在着手应用计算机对超临界流体相行为进行定量关联及较低水平的预测。在发展这些热力学模型上，主要存在两个问题：一是这些混合物通常具有高度的不对称性，组分之间大小和能量上的差异会在临界性质上反映出来，例如流体的等温可压缩系数是三相点液体的大约1000倍。二是固体物质在高压流体中溶解时产生了极强的引力，使混合物溶质的偏摩尔体积具有很大的负值。因此，问题的讨论大多集中于最简单的固-液平衡，此时流体在固相中的溶解可忽略不计。

4. 超临界流体萃取

超临界流体的实际应用主要有三个方面，即超临界流体萃取、超临界流体色谱和超临界流体中的化学反应。而其中应用最早最广，发展最迅速的是超临界流体萃取。

4.1. 发展简况

早在1879年 Hannay 和 Hogarth 首先用实验证明金属卤化物可以被超临界的乙醇和四氯化碳所溶解，而且当压力降低时，有盐析出。自从这难挥发物质在超临界流体中的溶解现象报道后，对这种现象有过不少讨论。例如甲烷在石油生成过程中的作用；水在岩石形成的地质变化中的影响等等。可是利用超临界流体的特殊性质，作为新的分离技术进行研究，则还是60年代的事。联邦德国 Max Planck 煤炭研究所做了大量的基础研究和在煤炭方面的应用研究。继而英、美等国也竞相开展这方面的研究工作。这可能与当时的石油危机及对新能源的寻求有关。1978年在联邦德国召开了首次世界性的专业会议，并在 *Angew. Chem.* 上发表了有关论文。1980年又将这些论文和增补的内容以“超临界气体萃取”的专著出版。此后几乎每年都举行有关的专题讨论会或出版专辑。研究论文的数目与日俱增[6,13,14,32~34]。1986年以后，研究论文的数量又有所下降，这可能与该技术的复杂性及在应用上的困难有关。尽管如此，人们在将超临界流体萃取作为一种新的分离技术进行工业应用的开发研究以后，认识到基础研究的重要性，因此近年来对超临界流体的热力学性质、基础数据的测定、萃取机理以及高压设备的结构和设计等的研究不断深入[35~39]。除德、英、美

等国外，法、日和其它欧洲各国也都加入了研究行列。从1981年起，中国也有了起步[40-48]。目前，超临界流体萃取技术所涉及的应用范围愈来愈广，预期在90年代，这技术将会得到长足的发展和工业应用。

4.2. 特　点

超临界流体萃取（又称超临界萃取）简称SFE(Supercritical Fluid Extraction)，是以高压的高密度的超临界态的流体为溶剂，萃取所需的组分，然后采用升温，降压或两者兼用和吸收（吸附）等手段将溶剂与所萃取的组分分离。它利用了蒸气压和溶解度的差异，兼有精馏和萃取两种分离作用，因此有的文献又称其为Distraction，也有称作超临界气体萃取（Extraction With Supercritical Gas）或稠密气体萃取（Dense Gas Extraction）的。

这种分离技术的特点可归纳如下。

(1) 具有高密度、低粘度、高介电常数及扩散系数大的特性，有良好的流动和传递性质，可萃取极性物质，有较大的萃取容量[50]。

(2) 其溶解度不仅受压力，而且受温度急剧变化，如图6、图7所示[51,52]。可利用温度，压力这两个参数，使萃取组分与溶剂易于分开，从而进行物质的分离。

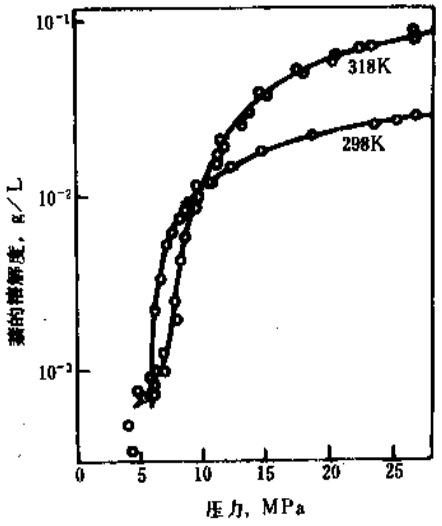


图6　萘在超临界二氧化碳中的溶解度

(3) 分离过程中无相变，故能耗较低。

(4) 可萃取高沸点，难挥发物质，常用的CO_2，其临界温度低、无毒、无臭、无公害，很适合于处理热敏性物质及食品和医药产品等。

(5) 超临界流体萃取涉及高压操作，工艺过程的技术要求高，设备投资费用大，使其工程规模及在工业上的应用受到一定的限制。

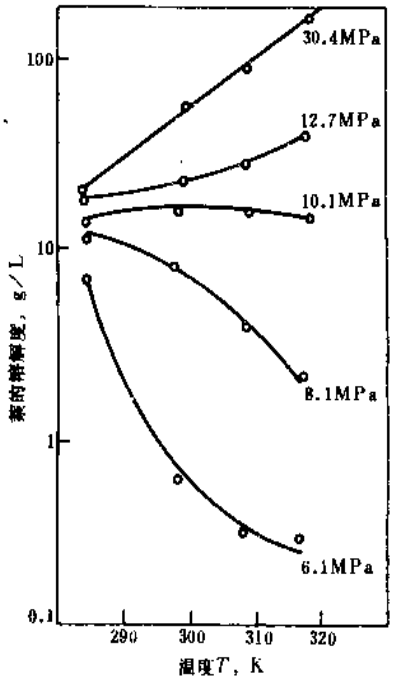


图7　萘在超临界苯乙烯中的溶解度

4.3. 流程和设备

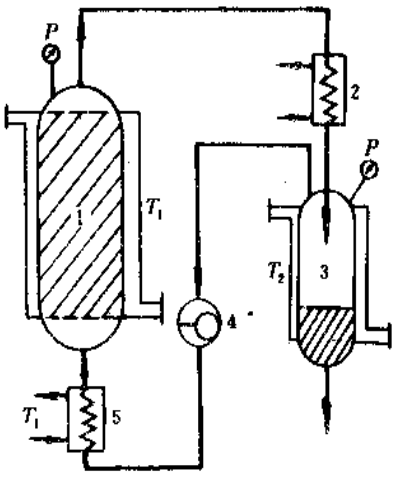
4.3.1. 典型流程

典型的SFE流程可以分为四类。

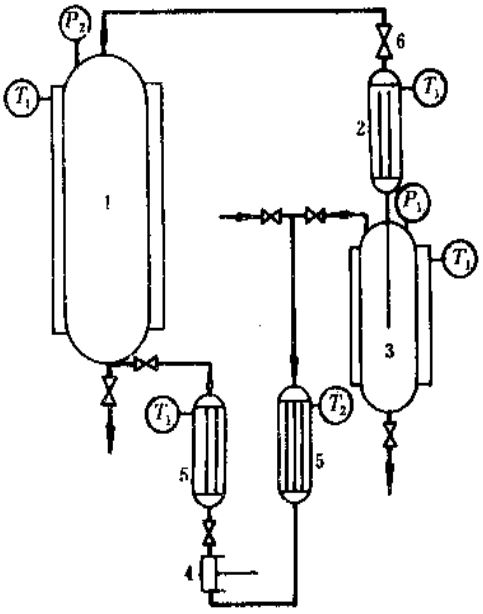
(1) 恒压升温流程　利用不同温度下物质溶解度的差别进行物质的萃取或反萃。所谓恒压是指在萃取器和分离器中流体的压力基本一致；如图8a所示，超临界流体在萃取柱中萃取了产物后，在加热器升温使流体密度减小，溶解度降低。析出的萃取产物从分离器底部排出，而超临界流体以压缩机加压，经换热器冷却至适宜的萃取温度，再去萃取柱循环使用。

(2) 恒温降压流程　利用不同压力下超临界流体萃取能力的不同进行物质的萃取或反萃的。所谓恒温是指在萃取器和分离器中流体的温度基本相同，如图8b所示。负载超临界流体从萃取柱顶部流出后，在节流阀处膨胀做功，压力和温度均降低，再在加热器中加热至萃取温度。压力降低，溶解度变小，析出的被萃物从分离器的底部排出，在换热器中超临界流体冷却并冷凝成液体，用高压泵升至所规定的萃取压力，在第二换热器中将流体再次加热至超临界状态及适宜的萃取温度，进入萃取器再次萃取。

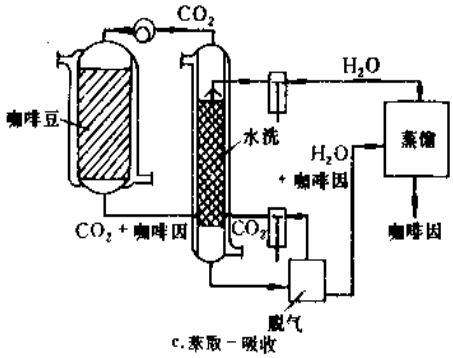
(3) 萃取-吸附（或吸收）流程　如图8c、8d所示，



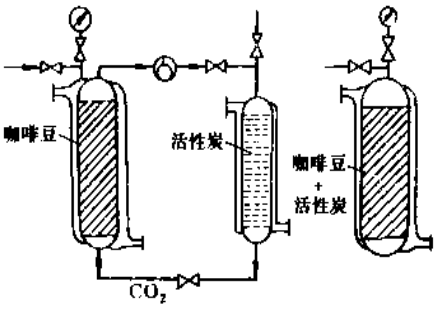
a. 恒压升温 $T_2>T_1$



b. 恒温降压 $P_2>P_1$



c. 萃取－吸收



d. 萃取－吸附一次完成

图 8 典型的 SFE 工艺流程示意

1—萃取塔；2—加热器；3—分离器；

4—压缩机（高压泵）；5—换热器；6—节流阀

在此流程中超临界流体的压力和温度基本不变，利用另一对被萃物有强吸附或吸收作用的介质，将负载有被萃物的超临界流体在吸附剂（如图 8d 的活性炭）或吸收剂（如图 8c 的水或其它溶剂）的作用下把被萃物转入吸附剂或吸收剂中，超临界流体压缩循环。当吸附剂（或吸收剂）饱和后，切换解吸。图 8d 将吸附剂直接置于萃取器中，此时超临界流体的萃取和吸附一次完成。流体仅起物质转移的媒介作用。当吸附剂饱和吸附后，将吸附剂和原料筛分分离，吸附剂再生。

（4）添加惰性气体流程　由图 9 可见，超临界流体中添加的惰性气体含量的不同将极大地影响流体的溶解度，因此利用添加和去除惰性气体的办法，可实现上述的萃取和反萃以及超临界流体的循环使用。

4.3.2. 设　备

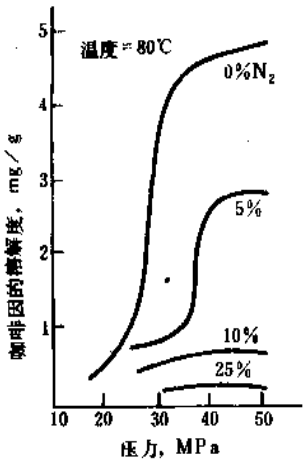
超临界流体萃取中的主要设备是高压容器和高压泵或压缩机。高压容器的设计及加工与通常的高压容器的设计与加工没有本质上的区别（见压力容器），所特殊的是在固体物料的萃取时，为了装卸固体物料的快速和安全，特设计了一种快启式的容器端盖[53]。关于高压泵有往复式和多级离心式两类[54]（见压缩机）。

4.4. 应　用[55]

表 5 列举了超临界萃取主要的应用领域，主要有以下七方面。

4.4.1. 食品工业

CO_2 具有无毒、廉价、不燃、无腐蚀性及可在接近室温的条件下萃取等特点，以它为萃取剂不存在残留溶剂有毒污染的问题，更适于萃取热敏性的物质，使它在食



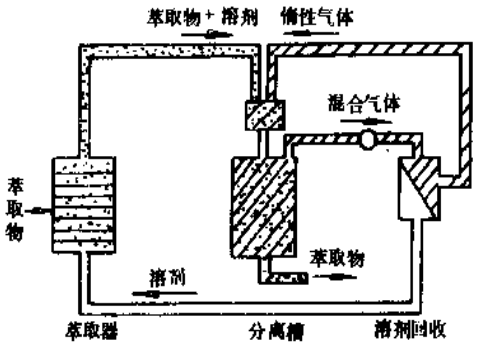


图 9　添加循环气体的流程和作用

a—不同惰性气体量下压力与溶解度关系；

b—添加惰性气体的分离法流程

表 5　超临界流体萃取技术的应用

食品工业	石油常、减压蒸馏渣油脱沥青及除重金属
咖啡和茶叶中脱除咖啡因	废润滑油的再生
烟叶中脱除尼古丁	油砂、沥青沙、油页岩中石油的提取
植物油籽中提取油脂及脱臭	原油的三次采出
啤酒花中提取有效成分	高沸点油品的分离
海草中提取脂类	原油的连续分馏及评价
鱼肝油的提取和精制	煤炭工业
可可豆中提取可可脂及去除花黄素	煤的液化
植物色素的提取	煤液化油的脱灰和净化
快餐食品及食品加工原料的脱脂	木材和矿物燃料的液化和气化
生物食品中毒性物质的去除	化学工业及其它
香料工业	含水有机溶剂的脱水
天然香料的提取	高分子聚合物的精制和除去不纯物
合成香料的分离精制	精细化工产品的粒度调节
医药工业	超临界水中人工水晶晶体的生长
中草药中有效成分的提取	精细陶瓷成形加工中的脱有机助剂
鸦片、吗啡、阿托品等的提取、浓缩	超临界流体加速酶反应
维生素类的提取	超临界流体中加速气固反应
氨基酸的提取和分离	超临界液相色谱用于分析及制备
抗生素类药物的脱溶剂	超临界流体用于固体浆化
环境工程	超临界流体的萃取吸附
废水处理废活性炭的再生	
废水的超临界氧化处理	
农药污水的脱毒	
废水中多氯联苯的去除	
石油工业	

品工业中得到广泛的应用。与液态 CO_2 萃取相比，超临界 CO_2 具有更优良的溶解性能和扩散性能，其萃取速率往往可增加 2.5 倍，而且可在更宽的温度范围内操作。1974 年美国取得了用超临界 CO_2 从咖啡豆中除去咖啡因的工艺专利，1978 年在联邦德国建成一个年处理 20kt 咖啡豆用超临界萃取方法脱咖啡因工厂。1981 年，除咖啡因的工作共获六项美国专利，在文献 [13] 中对这些专利进行了讨论，文献 [38] 中讨论了三种除咖啡因的流程。这些流程分别用不同的方法从含有咖啡因的萃出流体中回收溶剂 CO_2。一个流程用水洗脱，另一个用活性炭吸附，第三个流程最简单，将咖啡豆和活性炭放在同一容器中，并处于超临界条件下萃取，咖啡因首先萃入流体相，然后被活性炭吸附，最后用分级的方法分离咖啡豆和活性炭。

CO_2 的另一个应用实例是从烟草中脱除尼古丁，由于芳香性物质的溶解度高，使过程复杂化了，首先脱去烟草中的芳香物质，然后除掉尼古丁，最后再将芳香物质均匀地加回烟草中，尼古丁的去除量可达 94.7%，很易达到规定的标准。与使用有机液体溶剂不同，后者会使烟草具有橡胶似的变质。

美国农业部对用超临界 CO_2 萃取油脂进行了研究，特别从大豆粉和玉米胚芽中分离甘油脂。这种方法生产的油，其磷化物含量低，不必如已烷萃取时要用减压精馏除磷化物。Max Planck 研究院在这方面已获得多项专利：包括用 CO_2 对花生油、棕榈油、大豆油的脱臭，并同时除去游离的脂肪酸；用丙烷、乙烯、CO_2、N_2O 等从大豆粉、玉米和骨头中萃取油脂[56,57]；用 CO/H_2 对脂类进行部分氢化和脱臭。此外，超临界流体系统公司应用超临界流体生产低油脂的快餐食品，如脱脂土豆片，其

营养价值和货架寿命都有所提高。

4.4.2. 香料工业

CO_2 还用来从啤酒花、紫丁香、柠檬皮、黑胡椒、杏仁、肉豆蔻、地辣椒、黄蒿果、薄荷叶、春黄菊花、生咖啡、向日葵籽、芝麻等中提取调味剂或香料，脱去萜二烯、甘油脂等[58,59]。植物碱有较强极性基团如羟基，因此用 N_2O 可比用 CO_2 获得更好的萃取效果。

4.4.3. 医药工业[60]

超临界流体可以从药用植物中提取有效成分[61]，如从红花中提取红花甙及红花醌甙，它们是治疗高血压、肝病的有效成分；从长春花中提取长春碱和羟基长春碱，用于治疗急性淋巴细胞性白血病和绒毛膜淋巴上皮细胞癌等恶性肿瘤；从月见草籽中提取月见草油，对心血管病有良好的疗效，等等，是超临界流体萃取大有用武之地的待开垦领域。

4.4.4. 石油工业

早在50年代Kerr-McGee公司就推出了ROSE流程。(Residuum Oil Supercritical-Extraction，即渣油超临界萃取流程)，但直到70年代末才真正工业化，这是由于原油和精馏、液体萃取能耗费用在近十年中增加了近十倍，虽然高压设备的投资较大，但节能使超临界萃取更具有竞争力。好几种原料，如常压和减压精馏的残渣油都可通过超临界戊烷的萃取获得催化裂化的进料油和润滑油。含有有害重金属和残余碳的不溶解的沥青质被回收。萃出流体通过等压升温，降低流体密度的方式使树脂质和石油组分先后从流体中沉积出来，并得到分离。同消耗大量潜热的常规戊烷脱沥青流程相比，此控温萃取流程可降低投资和能耗，且流程较高的温度有利于粘性沥青的流动。这种萃取方法产量高，而且萃取油中对加氢催化剂有毒害作用的重金属和残碳的含量低。图10为ROSE流程，萃取是在亚临界状态($T_r<1$时)，而溶剂脱除在超临界状态。

已经对多种稠密气体注入油田的三次采油进行了研究，戊烷和压缩气体驱油工艺在中等压力下（7～25MPa）就能实现混溶现象，但由于使用的烃类价格昂贵，使大多数油田在经济上不可行。尽管 CO_2 要在更高的压力下（>28MPa）才能形成混溶，但由于价格便宜，目前正用于油田的开发研究。

超临界流体萃取还可用于分离蒸气压低，即沸点高的油料，由于这些油中杂质与主产物的挥发度相近，即使用高真空精馏和分子精馏都难以将它们分开。这些组分在液体溶剂中的溶解度都相当高，因此分离的选择性较差。相反，在超临界流体萃取中，可通过温度和压力精确的控制溶剂的溶解能力，实现各合成或天然油料的分离（如聚硅氧烷、氟乙烯、α-烯类等等[62]）。用超临界流体和分子筛可从烷烃馏分中分离出正构烷烃[63]。空气产品和化学品公司推出了一种用超临界流体再精制润滑油的工艺。在石油的分馏中，与一般方法相比，超临界流体萃取可获得很好的分离效果，因此可用作原油的评价测定。

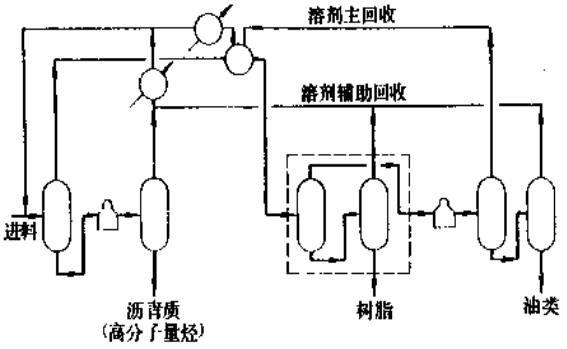


图10 ROSE流程示意

4.4.5. 煤炭工业及其它能源工业

英国国家煤炭管理局推出了一种煤的超临界流体萃取工艺。Kerr-McGee公司建立了一座日产6t的溶剂洗煤示范厂。建有超临界溶剂脱灰过程，其主要目的是除去萃取液体中的灰分和不溶性物质，为进一步的精制提供洁净原料。此过程中，亚临界的甲苯或类似的芳香族溶剂在560K和5.5MPa的条件下以2.5∶1的比例与被溶解的煤接触，虽然大多数有机物都顺利流过，仍有一小部分和灰分形成沉淀物存在于溶剂中。进行加热的第一级为溶解级，其溢流液进入第二级进行溶剂回收和循环使用，其下流液为熔融状态的洗后煤。可用一系列的分馏器对溶解液进行各组分的分离。该流程的优点为有高的沉降速率，洗后的煤灰分含量低到0.1%（重量）并能获得某些特定的化合物，有巨大的潜在效益。

在煤-超临界流体萃取流程中，双环芳香类/环烷烃类的混合物不仅可用于溶解煤[64]，而且对热分解的中间产物有稳定作用。该流程从煤中选择性地萃取富含轻烃的组分，最大产率可达50%，剩余的煤可用于制氢、发电、产生蒸汽，多孔的焦炭极适用于造气，高质量的产品可用作化工原料。已在5kg/h的规模进行过试验，1981年完成了1t/h的中间工厂的设计。对超临界萃取煤的溶剂已进行过系统的研究[65,66]，文献中还描述了超临界萃取液的化学性质[67]。

美国印地安那州美孚石油公司(Standard Oil Co.)用密度大于0.2g/cm³的超临界水从沥青沙中回收沥青类及烃类物质。Williams用超临界四氢呋喃（583K，

10MPa）或甲苯（668K，10MPa）从北美阿萨巴斯卡（Athabasca）沥青沙中回收了95%的有机物。870K时蒸馏油岩页只可回收岩油的71%，而713K和10MPa的超临界甲苯可回收88%，用氮气作类似的处理只得17%[68]。MODAR公司宣称最终将用超临界水完成木材和矿物燃料的液化和气化，因为水在此时对有机物有亲和性，并具有与有机物反应的能力[69]。葡萄糖-水模拟体系证实，由于超临水能阻止有机物分子聚集，并继而发生结块 聚合反应，所以它可抑制气化过程的结焦[70]。

4.4.6. 环境工程

MODAR公司建立了有害有毒有机物超临界废水处理系统，已放大到最大处理1900m³H_2O/d和95m³有机废物/d的各种规模。在超临界条件下水是复杂有机物氧化的很好的溶剂，这种工艺对许多有害废水，如有机氯、硫化物和磷酸盐的分解率可达99.99%且能量能自给，与高温焚化处理相比，显著地提高了能量利用率。

临界流体系统公司得出结论，用超临界CO_2再生在废水处理中吸附农药或其它污染物的活性炭在经济上是有好处的[71,72]。传统的热再生法利用燃烧气和水蒸汽在大约1200K下组成一个再生气氛，其既耗资又耗能，并放出腐蚀性气体。超临界流体再生法可在并行的多个容器中顺序完成，以避免固体装卸料的麻烦。当然有可能存在由于吸附的某些化合物不溶于CO_2而产生不可逆的沉积失活，但这种工艺不会受困于与加热有关的膨胀和收缩而导致的吸附剂的失活。

4.4.7. 化学工业及其它

超临界CO_2在浓缩发酵稀浓度产品方面有降低能耗的优点，有可能用于大规模生物技术的开发。许多研究者和公司都在开发乙醇-水的分离，确定最大可能达到的浓度、能量需要和过程经济学[18,19]。与蒸馏法相比，乙醇浓度从15%提高到85%（重量），应用超临界CO_2萃取可节能35MJ/kg。其过程是压力控制型，使具有最小的操作压力和压力降，以保持较低的投资和能量需求，并充分利用热能。

有机物在CO_2相和水相之间的分配系数是影响过程经济的关键因素。对CO_2-乙醇-水体系分配系数只有0.1，因此需要很大的溶剂/进料比。而对高级醇、醛和芳香化合物，其分配系数都达10或更大的数量级，因此是更有发展前途的。已经发表了一项专利，利用超临界流体从有机酸盐的稀溶液中除去有机酸[73]。

许多企业都在致力于发展高聚物超临界流体分馏和处理的方法[74~76]，参考文献[13]中给出了三个应用，一是高聚物中残余溶剂和挥发性物质的萃取，一是未反应单体和低分子量聚合物的萃取及高聚物的分馏。

另一个应用是利用超临界流体的核化作用来控制粒子的大小及分布，对反应染料、精细化工产品、药物及需要特定粒子大小的原料制备都是有吸引力的。

约670K和100~200MPa的超临界水曾建议用作人工水晶晶体热水生长的溶剂。

5. 超临界液相色谱

超临界液相色谱，简称SFC（Supercritical Fluid Chromatograph）的历史应追朔到1962年。当时E. Klesper等[77]提出使用超临界流体进行色谱的分离和分析。虽然这种思想和方法十分诱人，但限于当时的技术水平，难以实现。直至1980年，每年仅有五篇左右的研究性论文。1981年M. Novotny和Lee等人[78]将超临界流动相与开管式毛细管柱联用成功，使SFC技术得到长足的进步，研究论文呈指数上升，发展迅猛。1987年开始推出商品化的SFC仪，并逐年更新技术。随着SFC理论的不断完善，应用范围的逐步扩大以及商品化高技术仪器的问世，为SFC技术的发展和广泛应用奠定了基础，并使SFC从超临界流体萃取技术的应用中脱胎出来，成为一个相对独立的技术。

5.1. 特 点

气相色谱（GC）和液相色谱（LC）早为人知，技术已趋成熟，已获广泛应用（见分析方法）。但由于其自身的弱点，使应用受到限制。气相色谱中，气体分子扩散快，被分析物质在固定相及流动相之间的传质分配可快速地完成，因此谱带展宽小，分离效率高，且可线性流速大，分析时间短，但气体密度小，溶解性能差，只能分析那些在载气中挥发的物质。实际上80%以上的物质由于挥发度小或热稳定性差而不能分析。液相色谱的情况正相反，液体的密度大，溶解能力强，但在载液中分子扩散的速度要比气体中小几个数量级，传质分配的时间长，因此液体的流速低，分析时间长，分离效率和分辨率降低。虽然高效液相色谱（HPLC）对此作了改进，但液相色谱中尚无气相色谱中使用的那些简单、廉价、通用的检测器，使液相色谱的推广应用带来困难。

如前所述，超临界流体兼有气体和液体的优点，有良好的传递特性，其密度接近液体，有比气体大得多的溶解能力，而且其密度及相应的溶解性能随压力而变，易于控制，如可采用程序升压等措施分离和分析组成复杂的化合物。另一方面，其传递性能好，传质速度快，分析时间短，分离效率高，与气相色谱类似，而优于液相色谱。当使用二氧化碳为流动相时，由于其临界温度低，适宜于分析那些热敏感性的物质。

5.2. 关键技术

SFC的迅速发展有赖于一些关键技术的解决和发展。

5.2.1. 固定相

1976年C. Madani[79]第一次成功地用稳定的聚硅氧烷类固定相涂在毛细管柱上，承受住了超临界流体相的冲洗和抽提，使毛细管SFC开始得到较快的发展。由于超临界流体的粘度较小，流动的阻力小，压降小，可使用较长的毛细管色谱柱，大大提高了分离能力，使SFC分析分子量分布较宽及组成复杂的化合物成为可能。

5.2.2. 仪 器

SFC仪主要由三部分组成。

(1) 高压泵系统 其功能为在超临界压力下输送流动相，在毛细管SFC中，载流的流速很低，每分钟仅数μL，而且要求精密控制，以获得无脉动的流体流动，一般都选择注射泵，它可控制压力和流量并实现无脉动注入。

(2) 精密的恒温箱 它包括进样器，毛细管色谱柱和检测系统等。在SFC中，柱箱温度的变化会引起流动相热力学状态的巨大变化，因此所造成的影响要比GC和LC都大，对温度的要求更高，一般温度精度≤0.1℃。进样器有分流和不分流两种方式，大都使用气动驱动的旋阀，用内部定量管进样，以保证被分析样品以很窄的样品谱带段送入毛细管柱的柱头。

(3) 微处理机控制系统 可用单片机或微机来实现。主要用以控制泵压、恒定恒温箱的温度，实现超临界流体压力或密度的程序变化以及毛细管柱箱的温度调节。为此，要选择高精度的压力传感器。

5.2.3. 色谱柱

最常用的是毛细管色谱柱。目前已有各种系列的商品毛细管柱可供选用。它们将保证分离效率、化学惰性及固定相液膜的稳定性，溶质保留时间和极性的重复性。根据分离和分析对象极性的大小可选用非极性固定相、非极性但可极化固定相和极性固定相的色谱柱。一般柱子的固定相液膜厚度为0.25～1μm，柱长10～20m，内径为50～320μm。

5.2.4. 流动相

在很多场合都选用CO_2为流动相，首先是因其临界温度低，适用于分析热敏性组分，其次是CO_2无色、无臭、无毒，易得高纯度，是常用火焰离子化检测器(FID)的一种很好的载气。当分离要求使用极性较强的流动相时，可使用NO_2或氮。当分析高分子量烃类及芳烃类物质时常使用正戊烷，在SFC与傅利叶变换红外(FTIR)联用时则应使用Xe，因为它在UV至NMR区域都是透明的。也可以使用两种或两种以上的流体加以混合，以得到改性的效果，例如在CO_2中加入甲烷、异丙烷、二氯甲烷、四氢呋喃、二甲亚砜、乙腈等。总之，在流动相的选择时应考虑溶质的极性、在流体中的溶解度、分析的温度、压力的稳定性、溶质与固定相间的相互作用以及流体是否与SFC仪的各部件相适应等。

5.3. 应用举例

5.3.1. 热敏性物质的分析

SFC对热敏性物质的分析有独到之处。例如二异氰酸酯的分析，它在GC的高温下易聚合，在HPLC中会产生反应，而在SFC中使用60℃的CO_2为流动相，FID检测器可检出单体、二聚、三聚及四聚体（见图11）。

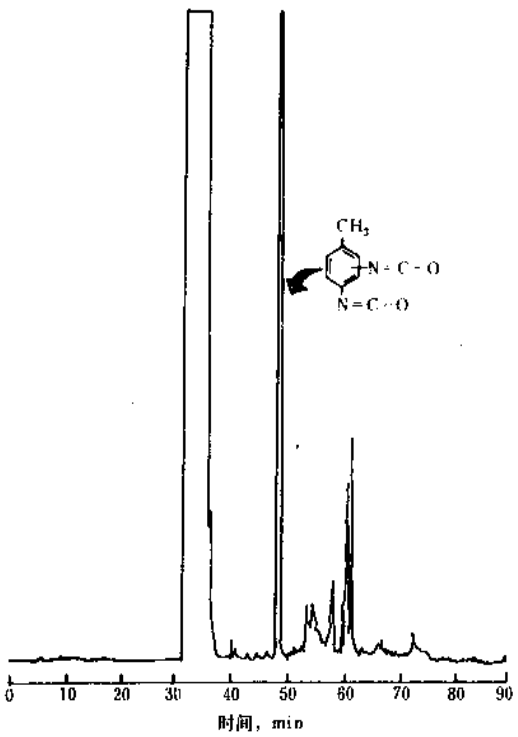


图11 毛细管SFC分析甲苯二异氰酸酯的谱图
条件：流动相CO_2，60℃；色谱柱15m×50μm内径，SB-METHYL-100柱；液膜厚0.25μm；程序流速按0.015g/(ml·min)速率由0.25g/ml升至0.85g/ml；检测器FID，300℃

5.3.2. 农药分析

农药分析与环境监测有关。这类物质一般对温度敏感，多数不含发色基团，GC和LC都难以分析，特别是测量动、植物中代谢物的含量时，属痕量分析，更加困难。SFC可在低温下分离，又可与高灵敏度和高选择性的检测器（火焰光度检测器-FPD，氮磷检测器-NPD，电导检测器-ECD等）相联，图12是这类物质及其代谢物的一

个典型例子。

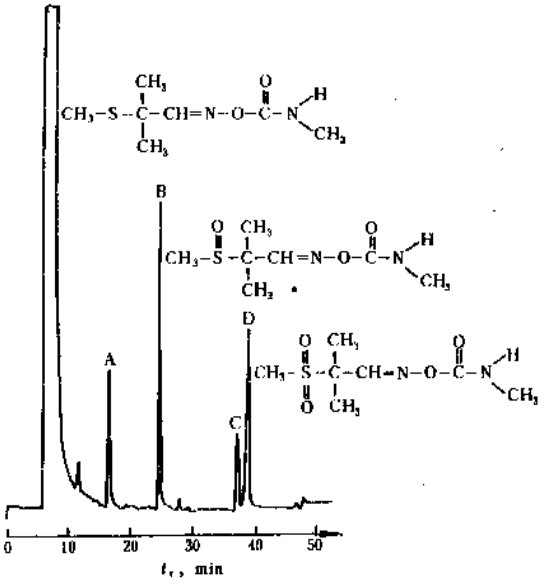


图 12　毛细管 SFC 分析涕灭威及其代谢物谱图
条件：色谱柱 10m×50μm，SB-CYANOPROPYL 50 柱；液膜 0.25μm；流动相 CO_2，60℃；程序流速 0.30g/ml 维持 12min，以 0.01g/(ml·min) 速率上升至 0.60g/ml，然后按渐近线方式用 10min 升至 0.70g/ml；检测器 FID，300℃

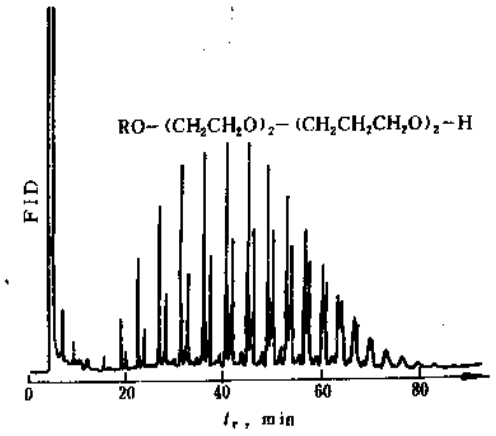


图 13　SFC 分析 $\overline{M}_w$=1800 的聚乙二醇谱图
条件：流动相 CO_2，160℃；色谱柱 25m×50μm 内径，SB METHYL-100 柱；液膜厚 0.25μm；程序压力保持 10min 后按 4MPa/min 速率从 10MPa 升至 16.5 MPa，然后按 0.2MPa/min 升至 26.7MPa，再按 0.1MPa/min 升至 32MPa；检测器为 FID，350℃；补充气 N_2，30ml/min

5.3.3.　高分子量物质分析

由于 SFC 的流动相有强的溶解能力，因此可以分析 GC 所不能分析的高分子量物质。图 13 为对高分子化合物聚乙二醇（重均分子量 $\overline{M}_w$=1800）的分析谱图。可见分离的柱效很好，检出的各峰的分子量在 1000～2500 之间。如果改用 HPLC 分析，由于无 UV 吸收峰，因此分析前尚需衍生化。

5.3.4.　药物分析

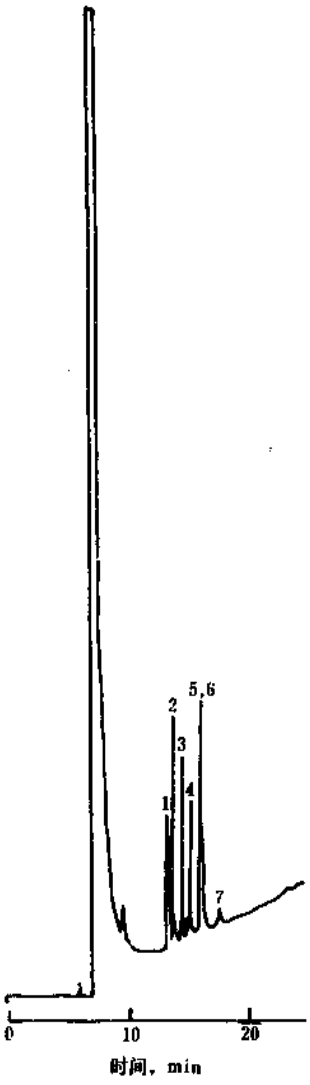


图 14　SFC 分析 THC 及其六种代谢物的谱图
条件：流动相 CO_2，120℃；色谱柱 15m×50μm 内径，SE 33 柱；程序流速在 0.4g/ml 下保持 7min，以 0.01g/(ml·min) 速率升至 0.56g/ml；检测器 FID，280℃
（可以用来分析人尿中 THC 的含量）

药物一般是极性物质，带有一个或几个极性功能团。如用 GC 分析，不仅需要衍生化处理，而且在 GC 的馏出

温度下往往会热分解。如用HPLC分析，在痕量及代谢物分析时分辨率达不到要求。据报道[80]，可用SFC分析类固醇、皮质类固醇、可的松和氢化可的松等。图14是以SFC分析四氢大麻醇（THC）及其六种代谢物的谱图。峰2是大麻毒质中主要的心理活性组分，可以与其它组分清晰地分离。

5.4. 发展动向

SFC与GC的检测器可以兼容，可以分析GC及LC不能分析的组分，发展前途光明，但要扩大其应用范围还有大量工作要做。

各种检测器如：UV，FL，FTIR等在SFC中的应用，将可检测极性，热不稳定和难挥发组成，扩大其应用的范围。

此外SFC与其它分析方法的联用，如SFC-MS[81]，SFC-FTIR的联用等将会进一步扩大SFC的应用领域。

6. 超临界流体中的化学反应

在以往的化学反应工程，有时也将反应物控制在超临界条件下进行反应，如合成氨，但一般是出于工艺的要求，很少意识到用超临界流体作为反应的中间媒介可能带来的好处。近年来人们发现以超临界流体作为反应介质，可以带来以下的好处。

(1) 在保持高转化率的条件下，提高反应的选择性。

(2) 将反应物与催化剂都溶解在超临界流体中，使非均相反应变成均相反应，大大加快了反应速率。

(3) 利用各物质在超临界流体中的溶解度不同，可以方便地将产物、反应物，副产物及催化剂分离。

(4) 由于反应速度常数是压力的敏感函数，当维持在超临界区时，有可能大大加快反应的速度。

目前对超临界流体中化学反应的研究还刚崭露头角，预计将会有更大的发展。现列举几个应用实例。

6.1. 热裂解反应

在纤维素的热裂解反应中，为了降低反应温度，增加产率，提高反应的选择性，使产物的分离得到改善。Köll和Metzgen以超临界丙酮为反应介质。通常在没有超临界介质的情况下，多糖的热裂解温度是很高的，以致必须立即移走一次裂解产物，否则它们又将进一步反应生成炭黑。为了解决此问题，以往使用真空裂解，但由于真空中传热性能差，虽然减少了炭黑的生成，但同时降低了反应速率。使用超临界丙酮作为这一反应的介质，克服了以上的缺点。Köll等采用的反应条件为：25MPa，温度从423K上升至563K。此时纤维素的提取率达98%，葡聚糖的产率为38.8%，比真空热裂解的产率28%约高10%，而且残余的纤维素即使降解50%后，仍保持初始的晶型，基本上无炭黑生成。这是因为在超临界介质中抑制了二次反应，在不损失反应速度的情况下，提高了反应的选择性。

6.2. 高温氧化反应

美国MODAR公司在80年代初开发了用超临界水氧化处理含有机物废水的技术，它可使废水中的尿素分解率达99.99%以上，水中的无机盐也可以完全分离，从而获得高纯度的可饮用水。在温度为773K以上时，水处于超临界状态，此时有机物与水及空气间的相界面消失，形成均一相，使水中有机物的氧化反应大大加快，反应时间大大缩短（仅1min左右），反应器的体积可大大缩小。而传统的湿式氧化技术，其分解率最高达95%，反应时间需20min～1h，反应设备庞大，投资昂贵。特别当废水中有机物含量达2%时，超临界水氧化过程即可不需外加能量，当有机物含量达5%时，反应温度可达773～873K，有机物几乎全部转化为CO_2、H_2O和其它简单物质，无机物在超临界水中的溶解度极低，可完全得到分离，此时还可富产高压蒸汽作动力或发电。据称此技术可用于航天飞机中的水循环系统，为宇航员提供可饮用水。

6.3. 加氢反应

在超临界流体中以镍-钼为催化剂对劣质油进行催化加氢明显地优于传统的加氢工艺[82]。在适宜的操作条件下，如压力为10MPa温度为454℃，时间大于等于30min，可获得低含氮的燃料油和明显减少气体产率，提高轻馏分产率，大大减少催化剂表面的结焦现象，防止了传统方法中反应器堵塞问题。研究还证明以非芳烃为溶剂将优于芳烃为溶剂，且氢的耗量更少。

6.4. 反应与分离的结合

E. J. Shimshick[83]提出用超临界CO_2既作反应剂又作萃取剂制乙酸的新工艺。这样反应和产物的分离可以一次完成，既简化了流程也节省了能量。

而V. S. Bnise的专利介绍了在超临界CO_2中生产乙二醇的工艺。环氧乙烷、水及CO_2在100℃，30MPa下进入提取塔，塔顶出来的CO_2和环氧乙烷进入碳化塔，在碳酸盐的催化作用下反应生成催化剂-乙烯碳酸盐-CO_2的物流，然后进入水解塔，进行水解生成CO_2和乙二醇，最后经两次分离得产品。CO_2经压缩后重新进入提取塔。催化剂则回碳化塔重复使用。在此工艺中CO_2开始作为溶剂使用，而在碳化及水解反应中又是反应物。与传统的环氧乙烷直接水解法生产乙二醇的工艺相比，本工艺可生产高级甘醇。

6.5. 其 它

1988年在法国尼斯举行的国际超临界流体会议

上[34]，还发表了关于超临界流体中异丙苯的氧化、光化学反应、酶的反应、加速气固反应及煤的催化萃取等论文，预示着超临界流体在化学反应中的广阔前景。

参考文献

[1] Schneider, G. M., *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 716 (1978).

[2] Schneider, G. M., in Vodar, B., Martcau, P. (eds), "High-Pressure Science and Technology, 7th AIRAPT Conference", vol. 2, p. 685, 1980.

[3] Franck, E. U., *Pure Appl. Chem.*, **53**, 1401(1981).

[4] Paulaits, M. E., Penninger, J. M. L., Davidson, P., Gray, R. D. (eds), "Chemical Engineering at Supercritical-Fluid Conditions", p. 3, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbon, Mich., 1983.

[5] Shimshick, E. J., *Chem Tech.*, 374(June, 1983).

[6] Williams, D. F., *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1769(1981).

[7] Johnston, K. P., Eckert, C. A., *AIChE J*, **27**, 773(1981).

[8] Johnston, K. P., Ziger, D. H., Eckert, C. A., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **21**, 191(1982).

[9] Van Leer, R. A., Paulaitis, M. E., *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 257 (1980).

[10] McHugh, M. E., Paulaitis. M. E., *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 326 (1980).

[11] Kurnik, R. T., Holla, S. J., Reid., R. C., *J. Chem. Eng. Data*, **26**, 47(1981).

[12] King, M. B., *Chem, Tech.*, 31(June, 1983).

[13] Paulaitis, M. E., Krukonis, V. J., Kurnik, R. T., Reid, R. C., *Rev. Chem. Eng.*, **1**, 179(Apr-Jan. 1983).

[14] Randall, L. G., *Sep. Sci. Technol.*, **17**, 1(1982).

[15] Randall, L. G., Bowman, L. M., Jr., *Fluid Phase Equil.*, **10** (1983).

[16] Todd, D., Elgin, J., *AIchE J.*, **1**, 20(1955).

[17] Elgin, J. C., Weinstock. J. J., *J. Chem. Eng. Data*, **4**, 3 (1959).

[18] McHugh, M. A., Mallett, M. W., Kohn, J. P., *Chem. Tech.*, 113(June, 1983).

[19] Kuk, M. S., Montagna, J. C., *Chem. Tech.*, 101(June, 1983).

[20] Huie, N. C., Luks, K. D., Kohn, J. P., *J. Chem. Eng. Data*, **18**, 311(1973).

[21] Peter, S., Brunner, G., *Angew, Chem.* Int. Ed. Engl., **17**, 746 (1978).

[22] Kurnik, R. T., Reid, R. C., *Fluid Phase Equil.*, **8**, 93(1982).

[23] Giddings, J. C., Meyers, M. N., McLaren, L., Keller, R. A., *Science*, **162**, 67(1968).

[24] Prausnitz, J. M., "ACS Symp Series 60, NBS Technical Note 316", p. 11, National Bureau of standards, Washington, D. C., 1965.

[25] Vetere, A., *Chem, Eng. Sci.*, **34**, 1393(1979).

[26] Mackay, M. E., Paulaitis. M. E., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**, 149(1979).

[27] Ewald, A. H., Jepson, W. B., Rowlinson, J. S., *Discuss. Faraday Soc.*, **15**, 238(1953).

[28] Brunner, G., Hederer, H., "High Pressure Science and Technology, 6th AIRAPT Conference", vol. I. p. 527. 1979.

[29] Peter, S., Wenzel, H., EFCE Publ, Ser., "Phase Equil Fluid", *Prop. Chem. Ind.*, **11**, 355(1980).

[30] Paulaitis, M. E., Johnston, K. P., Eckert, C. A., *J. Phys. Chem.*, **85**, 1770(1981).

[31] Deiters, U., Schneider, G. M., *Ber. Bunsenges. Phys Chem.*, **80**, 1316(1976).

[32] Gangoli, N., Thodos, G., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **16**, 208(1977).

[33] Irani, C. A., Funk, E. W., "Recent Developments in Separation Science", vol. Ⅱ, Part A. P. 171. CRC Press, West Palm Beach, Fla., 1977.

[34] Brunner, G., Peter, S., *Chem, Ing. Tech.*, **53**, 529(1981).

[35] Katz, D. L., Kurata, F., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 817(1940).

[36] Zhuze, T. P., *Petroleum (London)*, **23**, 298(1960).

[37] Gearhart. J. A., Garwin, L., *Oil Gas J.*, **74**(24), 63(1976).

[38] Zosel, K., *Angew, Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 702(1978).

[39] Hannay, J. B., Hogarth, J., *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 29, 324(1879).

[40] 谭飞、杨基础、沈忠耀、汪家鼎，化工学报，(4)，402～409 (1989)。

[41] 谭飞、杨基础、沈忠耀、汪家鼎，化工学报，(6)，688～696 (1988)。

[42] 童景山、刘裕品，工程热物理学报，(2)，5(1984)。

[43] 郭明学、童景山、严彤心，化学工程，(1)，28～31(1990)。

[44] 丁恩平、朱美文、方之蓉、李焕文，化学工程，(4)，21～24 (1989)。

[45] 路椿、韦一良、胡英，化工学报(4)，395～403(1990)。

[46] 沈华民，化工学报，(5)，575～583(1990)。

[47] 龙军、王仁安、范耀平，化工学报(2)，190～197(1988)。

[48] 朱美文、丁恩平、方之蓉，化工进展，(1)，27～31(1987)。

[49] 谭飞、沈忠耀、杨基础、汪家鼎，化学工程，(4)，8～13 (1988)。

[50] Brunner, G., Stuetzer, D., Peter, S., *Chem. Tech.*, 435 (June, 1983).

[51] Tsekhanskaya, Y. V., Iomtev, M. B., Mnshkina, E. V., *Russ J. Phys. Chem.*, **38**, 1173(1964).

[52] Diepen, G. A. M., Scheffer, F. E. C., *J. Phys. Chem.*, **57**, 575 (1953); *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 4081(1948).

[53] Korner, J. P., "Proceedings of International Symposium on Supercritical Fluids", pp. 633～641, France, 1988.

[54] Vertter, G., "Proceedings of International Symposium on Supercritical Fluids", pp. 587～594, France, 1988.

[55] Markides, K. E., Lee, M. L., "SFC Application", Provo, Utah, USA, 1988.

[56] Krukonis, V. J., "75th AOCS Mtg.", Dallas, May, 1984.
[57] Nilsson, W. B. et al., *J. Am. Oil Chem Soc.*, **55**, 109(1988).
[58] Stahl, E. et al., *Angew Chem.* Int. Ed. Engl., **17**, 731(1978).
[59] Stahl, E. et al., *J. Agric Food Chem.*, **28**, 1153(1980).
[60] Larsen, K. A., King, M. L., *Biotech. Prog.*, **2**, 73(1986).
[61] Kohn, P. M. et al., *Chem. Eng.* (N. Y.), **86**(6), 41(1979).
[62] Eisenbach, W., Bunsenges, B., *Phys. Chem.*, **88**, 882(1984).
[63] Barton, P., Hajnik, D. F., "ACS Symp Ser. **135**", p. 221, 1980.
[64] Maddocks, R. R., Gibson, J., Williams, D. F., *Chem. Eng. Prog.*, **75**, 49(1979).
[65] Vasilakos, N. P., "Fourth Quarterly Report on Solvent and Chemical Reaction Effects in Supercritical Extraction of Coal", DOE No. DE-FG 22-81PC 40801, U. S. Department of Energy, Washington. D. C., Sept. 1982.
[66] Blessing, J. E., Ross, D. S., "ACS Symp. Ser. 71", p. 171 (1978).
[67] Martin, T. G., Williams, D. F., *Philos. Trans. R. Soc.*, London Ser. A. **300**, 183(1981).
[68] *Chem. Eng. News.*, 46(Sept. 12. 1983).
[69] Worthy, W., *Chem. Eng. News.*, 16(Aug. 3, 1981).
[70] US 4308200(June 29, 1981), Fremont, H. A. (Champion Int. Corp.).
[71] De Filippi, R. P., Krukonis, V. J., Robey, R. J., Modell, M., "Supercritical Fluid Regeneration of Activated Carbon for Adsorption of Pesticides", EPA-600/2-80 054, National Technical Information Service, Washington, D. C., March 1980.
[72] Fetzer, J. C., Graham, J. A., Arrendale, R. F., Klee, M. S., Rogers, L. B., *Sep. Sci. Technol.*, **16**, 97(1981).
[73] US 4250331(Feb. 10. 1981), Shimshick, E. J., (Du Pont).
[74] Yilgor, I. et al., *Polym. Bull.*, **12**, 499(1984).
[75] Scholsky, K. M. et al., *J. Appl. Poly. Sci.*, **33**, 2925(1987).
[76] Krukonis, V. J., *Polym. News*, **11**, 7(1985).
[77] klesper, E. et al., *J Org. Chem.*, **27**, 700～701(1962).
[78] Novotny, M. et al., *Anal. Chem.*, **53**, 407A-414A(1981).
[79] Madani, C. et al., *J. Chromatogr.*, **120**, 161(1976).
[80] Later, W. et al., *J. Chromatogr. Science*, **24**, 249～254 (1986).
[81] Miller, D. J. et al., "Proceedings of ISSF", pp. 521～526, 1988.
[82] Low, J. Y., "Proceeding of the 190th Meeting of ACS", 1985.
[83] Shimishick, E. J., *Chem. Tech. J.*, 374(1983).
[84] "Proceeding of International Symposium on Supercritical Fluids", pp. 907～997, Franch, Nice, 1988.

基本参考文献

1. Rowlinson, J. S., "Liquids and Liquid Mixtures", 3rd ed., Butterworths, London, 1982.
2. Paulaitis, M. E., Penninger, J. M. L., Davidson. P., Gray, R. D. (eds), "Chemical Engineering at Supercritical-Fluid Conditions", Ann. Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich., 1983.
3. Prausnitz, J. M., "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1969.
4. Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Sherwood, T. K., "The Properties of Gases and Liquids", 3rd ed., McGraw Hill Book Co., New York, 1977.
5. Prausnitz, J. M., Chueh, P. L., "Computer Calculations for High Pressure Vapor-Liquid Equilibria", Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1968.
6. Paul, P. M. F., Wise, W. S., "The Principles of Gas Extraction", Mills and Boon, London, 1971.
7. Charpentier, B. A., Sevanants, M. R. (eds), "Supercritical Fluid Extraction and Chromatography: Techniques and Application", ACS Symp. Series 366, 1988.
8. Mark, A. et al., "Supercritical Fluid Extraction, Principles and Practice", New York, 1986.
9. Penninger, J. M. L. et al. (eds), "Supercritical Fluid Technology", Elsevier, Amsterdam, 1985.
10. Hirata. M., Ishikawa, T. (eds), "The Theory and Practice in Supercritical Fluid Technology", NTS Tokyo, 1987.
11. McHugh, M. A., Krukonis, V. J., "Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice", Butterworths Pub., Boston, 1986.
12. Squires, T. C., Paulaitis, M. E. (eds), "Supercritical Fluid: Chemical and Engineering Principles and Applications", ACS Symp. Series, 329, Washington, 1987.

chaolü

超 滤 Ultrafiltration

见 膜技术。

chaosheng

超 声 Ultrasonics

林仲茂 中国科学院声学研究所 (1, 2, 4)
李明轩 中国科学院声学研究所 (3)
刘献铎 中国科学院声学研究所 (3)

1. **概述** …… 342
2. **功率超声** …… 342
2.1. 原理 …… 342
2.1.1. 大功率超声的产生 …… 342
2.1.2. 超声效应 …… 343
2.2. 在液体中的应用 …… 343
2.2.1. 清洗 …… 344
2.2.2. 搪锡 …… 344
2.2.3. 细胞破碎、提取 …… 345
2.2.4. 去毛刺 …… 345
2.2.5. 乳化、混合 …… 345
2.2.6. 固体颗粒的粉碎和分散 …… 345
2.2.7. 矿浆处理 …… 345
2.2.8. 液体中消毒 …… 345
2.2.9. 增强流率和加速过滤 …… 346
2.2.10. 雾化 …… 346
2.2.11. 结晶和晶粒细化 …… 346
2.2.12. 加速化学反应、聚合和解聚 …… 346
2.2.13. 除气 …… 346
2.2.14. 淬火 …… 346
2.3. 在固体中的应用 …… 347
2.3.1. 塑料焊接、埋插 …… 347
2.3.2. 金属焊接 …… 347
2.3.3. 钻孔 …… 348
2.3.4. 振动切削、切割 …… 349
2.3.5. 研磨、抛光 …… 349
2.3.6. 金属成型 …… 349
2.3.7. 疲劳试验 …… 349
2.4. 在气体中的应用 …… 350
2.4.1. 消泡沫 …… 350
2.4.2. 干燥 …… 350
2.4.3. 凝聚沉降 …… 350
2.4.4. 声悬浮 …… 350
2.5. 其它应用 …… 350
2.5.1. 在医学中的应用 …… 350
2.5.2. 在农业中的应用 …… 350
2.5.3. 在食品工业中的应用 …… 350
2.5.4. 超声马达 …… 350
3. **检测超声** …… 351
3.1. 原理 …… 351
3.1.1. 超声波的发射与接收 …… 351
3.1.2. 超声波的反射、透射与折射 …… 351
3.1.3. 超声波的衰减与聚焦 …… 352
3.1.4. 介质中的声速 …… 352
3.2. 超声检测显示技术 …… 352
3.3. 超声工业无损检测技术 …… 353
3.3.1. 主动式传播检测法 …… 353
3.3.2. 被动式传播检测法——声发射技术 …… 354
3.3.3. 振动检测法 …… 355
3.3.4. 材料特性的检测 …… 355
3.4. 超声工业测量技术 …… 355
3.4.1. 厚度测量 …… 355
3.4.2. 液位测量 …… 356
3.4.3. 流速、流量测量 …… 356
3.4.4. 浓度和成分测量 …… 357
3.4.5. 粘度测量 …… 357
3.4.6. 温度测量 …… 357
3.5. 超声岩体检测 …… 357
3.6. 超声医学诊断 …… 358
4. **健康与安全** …… 358
参考文献 …… 358
基本参考文献 …… 360

1. 概 述

频率高于人类听觉上限的声波称为超声波，或称超声。超声学是声学的一个重要分支，它主要研究超声的产生、接收和在媒质中的传播规律，研究超声的各种效应和超声在工农业生产和国民经济各部门的应用。人类听觉上限频率约为20kHz，由于习惯和工作特点，少数频率略低于20kHz可听声波的应用，也包括在超声应用范围。高频率超声可达1GHz。

1830年，Savart发明的齿轮式发声装置，产生了高达24kHz的超声[1,2]，可以认为是世界上第一个超声发生器。之后，比较知名的是1883年Galton发明的气哨[3]，当时用它来研究人类及动物的听觉上限。

19世纪中到20世纪初发现的磁致伸缩和压电效应，以及电工程、无线电通讯的进步，推动了超声学的迅速发展，使得有可能利用电技术产生高频率和大功率的超声。第一次世界大战期间，Langevin利用超声来探测潜艇，标志着超声学的诞生和发展[1]。1915～1926年间，法国和英国都集中于研究水下探测和通讯，研究和改进超声源。Langevin研制出的一种以钢-石英-钢组成的夹心式压电换能器，降低了换能器的电阻抗和共振频率，这种基本结构一直沿用到现在。第一次世界大战后，超声技术已经作为一种手段用于科学研究，例如用超声干涉仪测量气体中声波波长和某些气体的频散和吸收，同时开始较深入地研究空化现象[4]。

1927年，Wood和Loomis进行了强超声的实验，发现一系列强超声效应[5]。这些效应包括：在液体中产生辐射力，使成雾和乳化；能使液体中的悬浮粒子凝聚；当握紧振动着的玻璃棒时会感到灼热，此时如用木片压紧玻璃棒，则会冒烟和燃烧；能破碎红血细胞，在声束区域会杀死小鱼等生物效应。也观察到一些由于强超声而产生的化学反应等。

1929年，Sokolov首先提出超声非破坏检测方法——阴影法，并于1935年发明了超声成像管[1]。1939年，Pohlman研究出一种成像盒，用来检测声波。这些发明为超声检测的发展奠定了基础。

1940～1955年间是超声学迅猛发展的时期。1945年研制出钛酸钡压电材料，以及随后发展的锆钛酸铅压电陶瓷，大大提高了超声换能器的电声效率和工作温度。在这期间，功率超声有两个重要的进展：一是1945年Mason提出的一种带有变幅杆的压电换能器[6]，用它可以产生高声强的超声，开辟了超声加工处理的工业应用。另一个重要进展是1954年Miller提出的用螺钉施加预压缩应力的夹心换能器[7]，克服了Langevin换能器机械强度差的缺点，因而促进了超声清洗机的商品化。在机械式超声发生器方面，1948年Janovsky和Pohlman发明了簧片哨，并用于液体处理。这些新的成就大大推动了功率超声的发展。

电子学的飞速发展以及脉冲回波雷达技术的出现，为超声检测技术提供了发展的条件，脉冲回波技术直接用于超声检测[8]，克服了早期用连续波探伤的困难，使超声检测技术向前跨进了一大步，同时由于雷达需要延迟电讯号，因而促进了超声延迟线的发展。在这段时间内，其它检测技术，如超声测量厚度，超声测量流量、液位及超声防盗警报系统都相继出现，形成了工业应用的一项重要技术。

60年代以来，超声学不但出现了许多新技术，而且大大扩充了应用领域。其应用技术主要有两个方面，即功率超声和检测超声。功率超声是用较大功率（几W到几十W）的超声能量对物质作用，以改变或加速改变物质的一些物理、化学和生物特性或状态的技术。功率超声的工作频率一般在几kHz到几十kHz，用适当的换能器产生这种大功率超声，有时也可通过聚焦、增幅等方法获得高声强的超声，并利用液体中的空化现象来进行超声清洗、焊接、切钻、乳化、粉碎、雾化、促进化学反应、进行医疗和处理植物种子等；检测超声是利用小功率（mW量级）超声在媒质中的传播特性，检测或控制各种非声学量及其变化。工作频率一般在0.5～20MHz，有时高达1GHz。其应用在工业上有超声无损检测，即在不损坏被检测对象的情况下，检测对象内部的缺陷或不均匀性；超声工业测量，例如测量温度、粘度、浓度、厚度和流量等和超声岩体检测；在医学上有超声诊断等。以上这两方面的应用技术已在工农业、环境保护和医疗卫生等方面得到了广泛应用。

目前功率超声处理技术新的应用仍在不断开发，例如声悬浮技术、超声马达等，但是很多应用机理至今尚未弄清楚，尚有待深入研究。超声检测技术同样也不断出现新的应用，例如声发射技术、超声全息等；用数字信号处理技术来解决一些尚未解决的问题，向检测定量化和自动化发展。

超声除了以上两大方面的应用外，频率在几十到上千MHz的声表面波和体波技术已成功地应用于雷达、电子通讯和成像技术等方面。更高频率的超声是研究物质微观结构和微观过程的重要手段之一，在基础研究方面不断得到应用。

2. 功率超声

2.1. 原 理

2.1.1. 大功率超声的产生

大功率超声发生器有两大类：一类是流体动力式超声发生器，或称机械式超声发生器；另一类是电声换能超声发生器。图1是Galton发明的气哨结构图，右图是

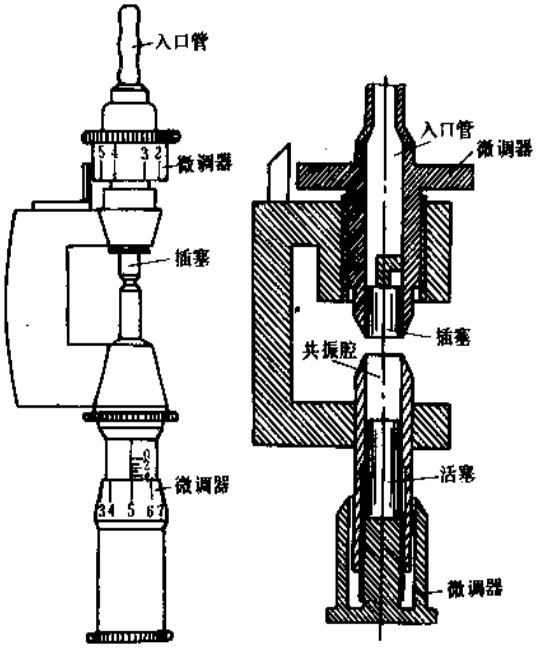


图1　气哨结构图

它的剖面图。高压气流由入口管经过管壁与插塞之间的狭缝喷入共振腔而激发声波。微调器用来调节活塞的位置以改变声波的频率。这种气哨可发出高达40kHz的超声；图2是另一种流体动力式超声发生器簧片哨的原理图。将簧片哨浸在液体中，高压液体由入口处经缝喷嘴喷出，激发边缘为劈状的簧片振动，当簧片发生共振时，在簧片周围的液体空间产生强超声。簧片被固定在节点处以减少阻尼[9]。

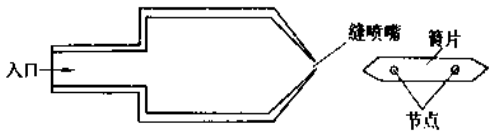


图2　簧片哨的原理图

上述是以流体（包括气体和液体）为动力的超声发生器。应用更广泛的另一类是电声换能超声发生器，即通过换能器将电振荡转换为超声。换能器的类型是以所用材料来划分，主要有两种：一种是磁致伸缩换能器，另一种是压电换能器。图3是电声换能大功率超声产生系统。超声频电功率源经过阻抗匹配网络激励换能器，产生同频率的超声振动，超声振动能量通过声能传输系统[10]送到负载，即送到被处理对象进行处理。负载可以是固体或流体，或者是它们的混合物。

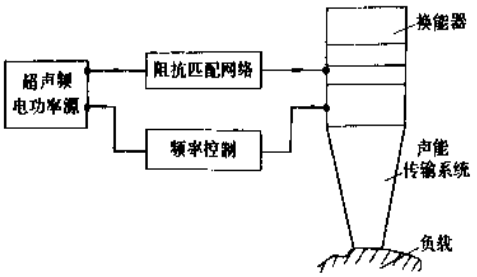


图3　电声换能大功率超声产生系统

2.1.2.　超声效应

当一定强度的超声在媒质中传播时，会产生力学、热学、光学、电学和化学等一系列效应。在力学效应中有搅拌、分散、除气、成雾、凝聚、冲击破碎和疲劳损坏等作用；在热学效应中有声能被吸收引起的整体加热，边界处的局部加热和空化形成激波时波前处的局部加热等；在化学效应中可以促进化学反应、氧化还原、高分子物质的聚合或解聚等。这些效应是超声的次级效应，其起因是由于下列的基本作用产生的：①线性交变的振动作用。超声在媒质中传播时，媒质亦随之振动。如质点的位移振幅为A，则振动速度是时间的周期函数，其最大值为ωA（ω为声波振动圆频率），而加速度也是时间的周期函数，其最大值为$\omega^2 A$，并引起媒质中的声压或应力作周期性变化，其间质点位移振幅虽然很小，但超声引起的质点加速度却非常大，从而引起一系列次级效应。②大振幅声波在媒质中传播时，会形成锯齿波面的周期性激波，而在波面处形成很大的压强梯度，因而能产生局部高温高压等一系列效应。③振动的非线性会引起各种直流定向力，如辐射压力、粒子间引起互相靠近的力、粘滞力等。④空化作用。声波在液体媒质中传播时，当声强达到一定强度时，液体中某些区域形成局部的暂时负压，使液体中的微气泡生长增大，随后又突然破裂，使气泡附近的液体产生强烈的激波，从而形成了局部的高温高压，产生一系列次级效应。在液体中进行的超声处理技术，几乎都与空化作用有关。

超声在理想流体中传播时，仅有纵波存在，但在固体中由于固体能传递剪切应力，所以可能产生其它波型，如剪切波、扭转波和弯曲波。

由于功率超声处理技术具有许多特点，与其它处理技术比较，能极大地提高处理速度和效率，提高处理质量和完成一般技术不能完成的处理工作。因此，它在国民经济各个部门都得到越来越广泛的应用。

2.2.　在液体中的应用

由于空化作用产生的大量微气泡，有些在声场的交

变压力作用下作稳定振动，有些则处于非稳定状态，在声场作用下不断生长增大，并随之突然崩溃，由此产生高达 10^8 Pa（上千 atm）的瞬时局部压力。在气泡瞬爆时所产生的冲击波能侵蚀硬金属、击穿生物细胞壁、使晶粒破裂、降解大分子和完成其它特殊的工艺过程。另外，稳定空化泡的振动可引起声微冲流或者微涡流，强化液体中质和热的传输。

空化所做的功与气泡瞬爆的能量大小以及单位体积中气泡的数量有关。增大超声激励功率能增加空化强度，但不是线性关系。增加液体的静压力虽然能抑制空化泡的产生数量，但是每个空化泡的冲击强度增加了。空化强度与频率有关，低频率超声产生的空化强度大，MHz级的高频率超声很难产生空化。空化强度还与液体的物理性质有关，不同的液体空化强度差别很大。影响空化强度的因素有蒸气压、表面张力、溶解气体的数量、粘度和温度等。而每一种液体，通常都有一个最佳温度。

2.2.1. 清 洗

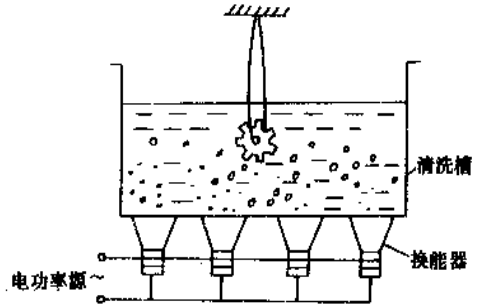


图4 超声清洗槽

图4是超声清洗槽。槽的底部装有超声换能器，换能器向槽中液体辐射声波。被清洗件可以直接浸入液体中，也可以放在有网孔的篮子中，再浸入液体中进行清洗。由于超声空化作用，零件表面及细缝中的污垢迅速被清洗掉。工业用的清洗槽容积一般为5～150L或更大，结构上有单槽及多槽联合清洗，功率由几十W到几十kW。我国发展的一种半穿孔结构宽频带换能器[11]已经用于超声清洗器，提高了设备的电声效率和工作的稳定。近年来，体积小而价廉的超声清洗器越来越受欢迎，电源和槽制成一体，在实验室中使用很方便。超声清洗器的工作频率一般选择在20～60kHz，主要是根据噪声和清洗效果来决定。频率低则空化强，但空化噪声大，适用于大部件的清洗。精细零件宜用频率高的设备清洗。液体中的空化强度在一定范围内随功率增加而增强，但功率不能过大，否则会得到相反的效果。一般来说，换能器辐射面上的强度小于 $5W/cm^2$ 的功率密度，声能可有效地辐射到大容积的液体中进行正常清洗；当功率密度超过 $5W/cm^2$ 时，由于换能器与液体的交界面产生剧烈空化而出现去耦作用，因而减少整个液体的清洗作用。

超声清洗机理大致为：瞬态空化所产生的巨大压力，能破坏不溶性污物，而使其分散在液体中。巨大的瞬时压力对污层的直接反复冲击，一方面能破坏污层与被清洗件表面的吸附，另一方面会引起污层的疲劳破裂而脱离。另外，稳定的气泡振动对器件表面进行擦洗，气泡钻入污层，使污层与器件表面剥离而脱落。空化所产生的微冲流及辐射力都增加了搅拌作用，将新鲜的溶剂补充到被清洗件的表面而加速溶解污物，强化化学清洗剂的清洗作用。空化的乳化作用能使油脂乳化而除去零件上的油污。所以应选择易于空化且有化学洗涤作用的溶液作为超声清洗剂。水及其碱和酸的溶液是最常用的清洗剂。氟利昂或其它有机溶剂常用来去除油污。如需高清洁度的清洗，则可采用超声清洗和蒸汽冲洗联合进行。

超声清洗是功率超声两大应用之一，其特点是速度快、质量高、易于实现自动化。用以清洗金属、玻璃等一类质硬的零件效果最好，因为硬质材料能反射声而不吸收声。特别适用于清洗表面形状复杂而不易刷洗的零件，某些场合可用水代替油或酸、碱溶液，或者降低酸、碱溶液的浓度。因此，广泛用于电子和仪表工业中清洗半导体元器件、印刷电路板、继电器及轴承等；机械工业中清洗各种零部件，小的如钟表零件、油泵针阀偶件，大的有柴油发动机、汽车部件、铸件；清洗各种玻璃器皿、过滤器、喷丝板和电镀件等。

2.2.2. 搪 锡

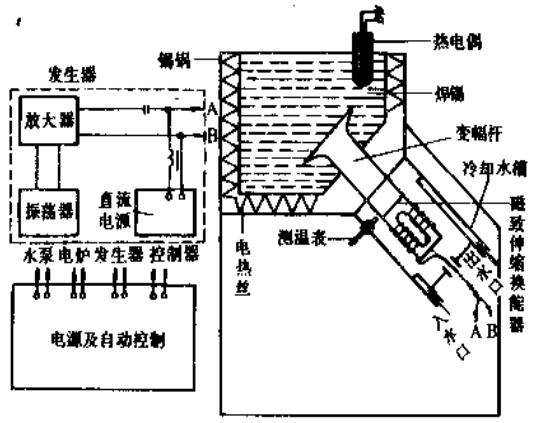


图5 超声铝母线搪锡设备

A，B—发生器和换能器的连接点

超声搪锡不用焊剂，因此特别适用于铝材的搪锡，因为金属铝的氧化物不能用酸性或碱性焊剂除去。而用于铝的专门焊剂通常与铝材反应强烈，钎焊后焊剂不容易洗掉。超声搪锡主要用于有色金属，经济而无腐蚀，能使锡和金属件表面更快更彻底地浸润。主要应用于电缆头的浸锡、导线端接头、电力开关板的铝母线、铝窗框、热交换器和电子元器件的搪锡等[12]。

图5是一种用于铝母线搪锡的高声强超声搪锡设备[13]。铝母线浸入熔化的锡液中，置于超声变幅杆辐射面上，由于熔化锡液中的超声空化作用，将铝母线表面上的氧化层剥掉，暴露出基金属而搪上锡（见锡焊和铜焊合金）。

2.2.3. 细胞破碎、提取

超声破碎生物细胞以提取内容物，在研究酶、类酯和病毒等方面已有20多年的历史[14]。超声换能器连接高放大倍数的超声变幅杆，在处理液中产生强烈空化，使细胞壁破裂而将细胞的内容物释放到周围的液体中。超声破碎对于要提取的物质比较安全，因为提取时间只有几秒到几十分钟。在实验室中应用时常将被处理的液体放在试管或烧杯中，然后用变幅杆伸进液体中进行处理。变幅杆末端的振动振幅大小可以调节，可以得到几百W/cm^2的功率密度。另有一种连续流动且带有冷却装置的设备可以用来进行大量的处理。

利用强超声进行提取，可以大大缩短提取时间，例如提取环境样品中的苯并芘时，与用一般方法比较，提取速度快30倍以上[15]。也用于从植物组织中提取碱、葡萄糖苷、香料和其它成分。其它还用于从酒花中提取精油，从水果中提取果汁等。用超声方法提取能够提高产量，减少处理时间及降低处理温度，减少损伤提取物和避免沸腾时的挥发损失。

2.2.4. 去毛刺

主要用于去除精细零件上的毛刺。某些零件用滚动抛光或其它抛光方法可能会受损伤，而用超声方法去毛刺效果好。用普通超声清洗机虽然可以去毛刺，但最好是在加压的液体中处理。为进一步提高处理效果，可以使用磨料悬浮液（等量的水、甘油和磨料的混合液），磨料的最佳尺寸与工作频率有关（见磨料）。

2.2.5. 乳化、混合

超声空化作用能使两种不相混合的液体互相分散成为乳浊液，它比机械搅拌效率高，速度快，不用或者少用表面活性剂也能生产乳化液。早在60年代，在纺织、软饮料、制药、化妆品和矿物油的乳化以及抗生素分散等就有许多应用报道[16,17]。图6是一种大功率、高效率的超声乳化、混合的连续处理设备，频率为20kHz[18]。被处理液，例如油和水的预混合液从入口处进入强空化区，经乳化后通过变幅杆的端面孔由出口处流出。处理含15%水的乳化油时，处理量为300L/h。另一方面，在低声强和一定频率下，能使乳化液破乳，例如用于原油脱水。

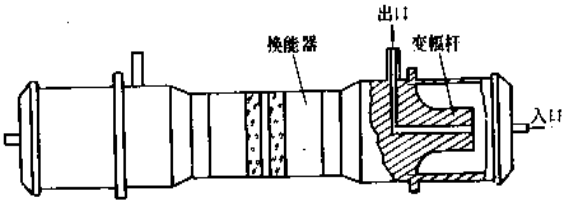


图6 高效率的超声连续处理器

超声技术还可以用来制备固-液混合液，例如煤-油混合燃料。过去曾用研磨方法制备超细煤粉或添加表面活性剂来制备煤-油混合燃料，但是这种方法成本高而且增加了污染。如果加少量水进行超声乳化混合，可以生产稳定的煤-油悬浮液，含煤达40%以上，便于贮存和运输。在这方面已经用液哨进行过大量处理（见乳状液）。

2.2.6. 固体颗粒的粉碎和分散

在液体中的固体粒子及粒子团，利用超声空化作用进行粉碎和分散，效果很好。例如，利用超声粉碎石墨、染料，颗粒可达到1μm以下，粉碎聚乙醛$(CH_3CHO)_{4\sim6}$催化剂晶粒，用于人工降雨，比一般方法（研磨，高速气流粉碎）效果好，降雨成冰核率可提高两个数量级[19]。超声粉碎分散也用来制备农药、抗生素悬浮液和软膏，还可用于瓷土、氧化物、云母和在橡胶以及造纸生产过程中的材料分散[16]。利用超声分散磁性氧化物可以提高声频、视频和计算机磁带和磁盘的质量。

2.2.7. 矿浆处理

超声处理矿物悬浮液可以缩短浸泡时间，提高悬浮和分离的速度。例如，用超声处理滑石、云母和石棉的分层，从悬浮液中分离不溶矿物，金属粉尘的沉降，从煤中分离灰和硫等，都得到较好的结果[20]。又如，用超声强化氰化浸金过程，比常规方法快几倍乃至几十倍，但目前尚处于实验阶段。一般来说，利用超声分开机械联结的颗粒，材料的脱层、劈开或脱纤维，效果都很好，被处理的颗粒越小，效果越明显。

2.2.8. 液体中消毒

在液体中，利用强超声的空化作用，能破坏细菌，如大肠杆菌很容易被超声空化所产生的机械力破坏。净化饮水时，如果单独用臭氧处理，则效率低、成本高，当用超声和臭氧联合净化水可以得到良好的效果，因为超

声空化作用能够使细菌团分散，使臭氧气泡保持较小的状态，从而提高较大的氧化面积，极大地提高杀菌能力[21,22]（见灭菌技术）。

2.2.9. 增强流率和加速过滤

研究过滤和渗透过程发现，超声能够强化液体通过多孔介质时的扩散作用。通常，过滤器在使用过程中，会逐渐被阻塞而降低过滤速度，实验表明，超声振动能够增加过滤速度，减少沉积物，从而减少过滤器的清洗次数。图7表示一种超声过滤装置。超声变幅杆靠近过滤

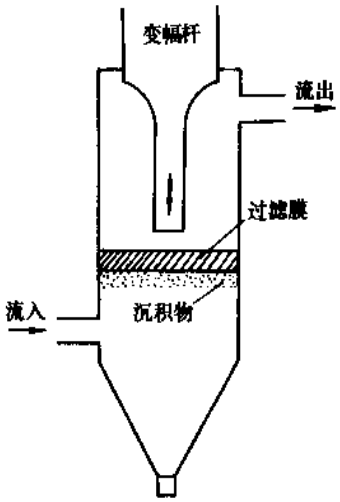


图7 超声过滤装置

膜，或者直接和过滤膜接触。曾研究过孔径由几μm到100μm的烧结铜、不锈钢、砂石等过滤器，如用超声过滤废机油和煤悬浮液，过滤速度可大为提高。虽然工业上还很少见到这种过滤装置，但是这种技术是有吸引力的，因为所需要的超声功率小而效果好[23]。

2.2.10. 雾 化

超声雾化液体，可以得到均匀且大小可以控制的微液滴。当对液体进行超声雾化时，其雾滴大小取决于超声频率，工作频率增加，则雾滴变小。超声雾化粘性液体比用喷嘴雾化优越，因为喷嘴很难控制粘性液体的雾化。超声技术最早用于制造医用雾化器，频率为1～3MHz，不需要用气体就能够产生微小（1～5μm）而均匀的雾滴。超声雾化在工厂中（如毛纺厂）还用来增湿。小型雾化器在家庭已作为增湿保健用具[24]。

对燃料油进行超声雾化，可增加油与空气的接触面积，使燃烧更充分。用压电换能器所产生的超声来雾化汽油，用于汽车汽化器，可减少汽油在管道中沉积而得到充分燃烧[25]。

超声雾化过饱和溶液并使液滴凝结，可以得到细而大小均匀的晶粒，而雾化熔融金属、玻璃和其它材料，则可以获得颗粒均匀的粉末[24]。

2.2.11. 结晶和晶粒细化

超声对结晶过程的影响有两方面：一方面是对过饱和溶液晶体生长的影响；另一方面是在金属凝固过程中对晶粒结构的影响。强超声的空化作用能加速有机和无机过饱和溶液晶核的形成过程，例如，在蔗糖溶液中引入强超声，能够加快结晶过程，尤其在成核过程中，容易实现连续成核，形成的晶核、晶粒形态整齐，表面光滑。若用于间歇结晶过程时，能节省时间和能量[26]。另外，由于空化作用使晶团、树枝状晶破碎和分散，使每一个晶体形成许多新的晶核，从而获得更均匀的晶粒，这在制药工业中已经得到应用。

熔融金属在固化期间进行超声处理，可使晶粒变细[24]，并且能改变某些物理性能，如延伸率、冲击强度和变形特性等，这已由实验得到证实，但由于高温环境和进行大容量的超声处理有困难，所以还没有得到实际应用。

2.2.12. 加速化学反应、聚合和解聚

超声空化作用不仅可以加速化学反应，还可以控制反应过程，提高产率，降低副反应。有些在一般情况下难以发生的反应，在超声辐照下也可以顺利进行。在强超声辐照下可以引发聚乙烯醇与丙烯腈共聚，制备嵌段共聚物[27]、聚醋酸乙烯与聚环氧乙烷形成接枝共聚物。

超声处理可以降解大分子，尤其是处理高分子量聚合物的降解效果更显著。纤维素、明胶、橡胶、蛋白质等经过超声处理都可得到降解的效果[28]。

2.2.13. 除 气

在超声交变压力的作用下，溶于液体中的气体形成空化泡，这些气泡不断生长并聚成大的气泡，上升到液体表面，这就是超声除气作用。超声除气需要的功率小，对粘度低的液体处理效果较好。感光材料的彩色乳剂及明胶容易产生气泡而影响质量，若用超声对流动的乳剂在生产过程中进行除气泡，效果很好，改变了传统的静置消气泡的工艺，从而提高了工效，节约了能源。如用于熔融金属、玻璃等的除气，则可减少在凝固过程中形成的孔隙[9]。

2.2.14. 淬 火

利用超声在淬火液中的空化效应，可以在极短时间内使淬火件表面初期形成的蒸气膜破坏，使淬火件冷却，完全处于激冷的气泡沸腾冷却状态，从而提高了淬火件的冷却速度和冷却过程的均匀性。在超声场中激冷淬火

低碳钢，不但提高了钢的淬硬性和淬透性，而且还富有良好的塑性和韧性，减少淬火裂纹，淬火后不必再进行回火[29]。

2.3. 在固体中的应用

2.3.1. 塑料焊接、埋插

超声焊接热塑性塑料是功率超声技术的又一大应用。它包括几乎所有塑料制品的焊接，人造纤维纺织品的缝焊、印花和剪裁等[30~32]。超声焊接速度快（时间一般在1s以内）、不需要胶粘剂、无污染、工件不易变形、不老化、焊接强度高、操作方便，易于实现自动化，目前已经得到广泛的应用。

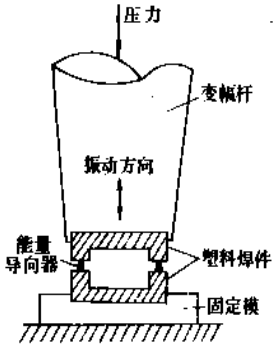


图8 超声塑料焊接原理图

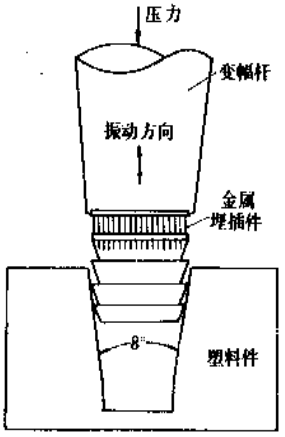


图9 超声埋插

图8是超声塑料焊接原理图。焊件置于超声变幅杆和固定模具之间，夹紧，变幅杆的振动通过与其接触的上部焊件到达接触面。为使接触面焊区快速发热，焊件的接触面积应尽量小，即设计成能量导向器，使在焊区产生大的超声应力而迅速发热熔化。熔化部分要设计得正好填满交界面。超声振动停止后，压力要保持一段时间（约1s），使其固化。

超声除用于塑料焊接外，还可以进行铆接和将金属件埋插到塑料制品中。图9表示金属件埋插到塑料件中的例子。超声振动使金属件与塑料件接触面产生高频摩擦发热而熔化，使金属件牢固地镶嵌在塑料件中。此外，还可以用来密封包装化妆品的塑料管。

表1列出一些热塑性塑料超声可焊性。塑料超声焊接要求功率密度高（500W/cm²），其中高振幅的变幅杆一般用铝或钛合金制成。焊接面积大时，为使变幅器端面振动均匀，横向尺寸大的变幅器常开一些窄槽[16]。超声焊接设备的功率一般为300～3000W，工作频率大多在20kHz，有时高达30～40kHz，这主要是考虑减少噪声和焊接较小零件时不至于损坏。

除硬热塑性塑料外，塑料薄膜和合成纤维织品也可以用超声进行连续缝焊。在纺织工业中已有将超声设备用于无线缝纫。

2.3.2. 金属焊接

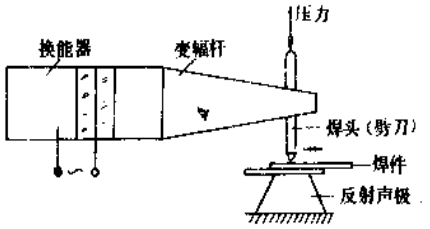


图10 超声金属焊接

图10是超声金属焊接的原理图。变幅杆的振动方向与固定反射声极的平面相平行，使焊件的上部与相对的下部可以滑动，在上部加压，使焊件的两部分压紧在一起。这时超声切向振动使焊件的交界面破坏，并分散氧化物和其它污物，于是在压力作用下塑性的基金属即焊接在一起。在整个焊接过程中温度并不高，经常在熔点温度以下完成焊接，这样能减少由于再结晶而产生的脆裂，同时由于焊件不加热，减少了残余应力。超声金属焊接适用于良导电体和异类金属的焊接，或者用于不同电阻率和热容量部件的焊接，如铝或铜导体以及小型电子元件如半导体、集成电路引线的焊接，这些材料如用电焊既不经济又很困难。焊区面积的功率密度有时高达5kW/cm²。设备的功率容量可由几W到几kW，工作频率大多在10～60kHz之间[34]。

表1 热塑性塑料超声可焊性[33]

材料	超声焊接					振动焊接
	焊接①		成形，铆接	埋插	点焊	
	近场②	远场③				
非晶态树脂						
ABS	超	优	超	超	超	超
ABS-聚碳酸酯合金	超～优	优	优	超～优	优	超
丙烯酸酯④	优	优～中	中	优	优	超
丙烯酸酯共聚物	优	中	优	优	优	超
纤维素：乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素，乙酸丙酸纤维素	中～差	差	优	超	中～差	超
改性聚苯醚	优	优	优～超	超	优	超
聚(酰胺-酰亚胺)	优	中				优
聚碳酸酯⑤	优	优	优～中	优	优	超
聚苯乙烯	超	超	中	优～中	中	超
橡胶改性聚苯乙烯	优	优～中	超	超	超	超
硬质聚氯乙烯	中～差	差	优	超	优～中	优
SAN-NAS-ASA⑥	超	超	中	优	优～中	超
晶状树脂⑦						
缩醛	优	中	优～中	优	中	超
含氟聚合物	差					优～中
尼龙	优	中	优～中	优	中	超
热塑性聚酯	优	中	中	优	中	超
聚乙烯	中～差	差	优～中	优	优	优～中
甲基戊烯聚合物	中	中～差	优～中	超	优	超
聚苯硫醚	优	中	差	优	中	优
聚丙烯	中	差	中	优	超	超

① 焊接与设计、功率、振幅和结构有关。

② 近场指焊接面距变幅杆（焊头）在6.35mm以内。

③ 远场指焊接面距变幅杆（焊头）大于6.35mm。

④ 高分子量浇注品较难焊。

⑤ 防潮湿焊接。

⑥ SAN＝苯乙烯-丙烯腈共聚物；NAS＝苯乙烯-甲基异丁烯酸共聚物；ASA＝丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸橡胶。

⑦ 晶状树脂一般需较高的振幅和能量才能焊接，因为其熔点温度较高。

2.3.3. 钻孔[35]

(1) 悬浮磨料液加工　超声加工不受材料是否导电的限制，特别适合用普通方法难以加工的硬脆性材料，如玻璃、陶瓷、铁氧体和宝石等。超声加工的原理如图11所示。在加工区，即工具端面与工件之间送入悬浮磨料液，加工工具以一定的静压力压在工件上，工具振动直接冲击磨料，磨料颗粒对工件产生微量击碎，使工件逐渐形成与工具几何形状相同的加工形状。此法特别适合对硬、脆性材料进行钻孔、套料、切割和雕刻等。钻孔时孔的形状不受限制，由于振动频率高，振幅小而磨料细，所以表面光洁度及加工精度较高。曾成功地在玻璃上加工出直径6mm、深达280mm的小孔[36]，也可用于加工微波集成电路的高铝陶瓷基片和玉石、珍珠的钻孔等。

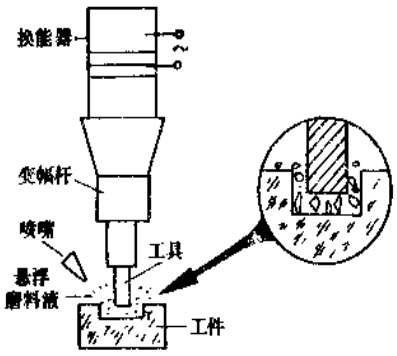


图11　超声钻孔

(2) 旋转加工　在普通旋转加工工具上叠加轴向的超声振动，即可构成超声旋转加工。在加工工具上烧结一层金刚砂，加工时可不需要磨料，而在工具中心通以冷却液以减少工具磨损。这种加工方法容易控制尺寸，提高加工速度。大多数是用来钻圆孔，如需加工其它形状的孔时，不必移动振动工具，只移动工件即可加工成其它形状的孔。超声旋转加工成功地用于钇铝石榴石(YAG)激光晶体棒的加工，可以节省原材料消耗，提高生产效率。

2.3.4. 振动切削、切割

超声振动切削是用超声振动激励刀具振动以改善切削性能的切削方法，其优点是能够提高切削速度，减小切削力和功耗，延长工具寿命，提高加工精度和表面光洁度，所以是一种精密加工方法，也是一种高效率的切削方法。特别适用于难加工的材料、某些难加工项目和高精度零件的加工。超声振动切削包括车削、镗削、麻花钻、铰孔和攻丝等[37]。

普通刀具加上超声振动构成的超声刀，能够快速切割石墨纤维、铝制蜂窝板、天然橡胶、地毯、皮革及纺织品等，不仅切割时省力，而且切口边缘由于摩擦发热而熔化，凝固后不会松散开线。

2.3.5. 研磨、抛光[35]

超声换能器的振动经过变幅杆放大来推动研磨或抛光工具，即可在工具端产生强烈的超声振动。工具表面烧结一层金刚砂或涂上研磨膏，对金属件进行研磨或抛光，速度快而省力。主要用于注塑模、压铸模、冲压模及拉丝模等的研磨和镜面抛光，对去除电火花加工所形成的硬化层特别有效。适用于狭缝、锥孔和手工难以达到的部位的研磨抛光。商品超声抛光机重量轻，便于手持，操作方便，即使长时间工作也不会感到疲劳。

2.3.6. 金属成型[31,38]

超声金属成型包括超声冷拔管、丝，超声挤压、铆镦和超声弯管、扩管等。超声冷拔金属管或丝是在冷拔过程中在芯棒或拉模上施加超声振动，其原理如图12所示。优点是能够降低拉拔力，减少拉断事故；可以得到大的面积减缩率，减少拉拔工序和次数，节约能源；减少润滑故障和抖动，延长模具寿命；提高表面光洁度。最大的优点是能够拔制一些难成型的材料，如钛、铌、钨和钼等塑性小的金属材料。

大功率超声对金属成型的影响一般认为主要有两种效应，即所谓“表面效应”和“体积效应”。表面效应指减少摩擦力，包括改变摩擦系数和摩擦矢量；体积效应包括叠加、锻击和冶金学效应。这些效应表现为金属塑性增加和减少模具与被加工工件表面之间的摩擦力。

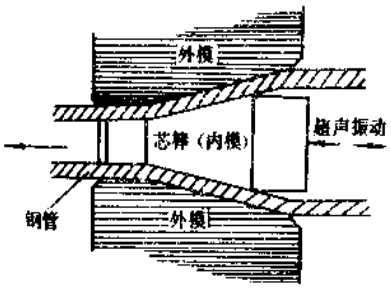


图12　超声冷拔管的工作原理

2.3.7. 疲劳试验

超声疲劳试验可以极大地缩短试验时间[39]。例如超声振动频率为20kHz时，试验速度比用50Hz工频试验快400倍。做1亿次循环疲劳试验只需要2h，而用普通的工频疲劳试验机则需要23d。但两者对某些金属试验结果表明，其疲劳强度差别较大，目前正在集中研究在工频和高频试验之间所得结果的差别。图13是超声疲劳试验的原理图。工件连接在超声变幅杆的末端。共振时，应力腹点在工件自末端算起的四分之一波长处，疲劳破裂在此处发生。利用超声焊接设备，只需作适当改变，并配备恒振幅控制电路，就可以作为超声疲劳试验设备。

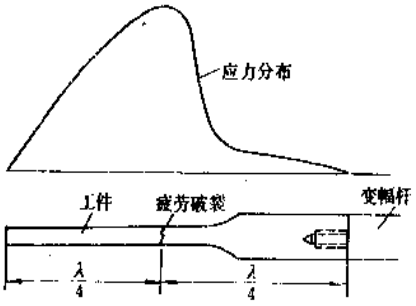


图13　超声疲劳试验原理图（λ表示波长）

图14是一种胶粘剂疲劳强度的超声试验装置。一小质量W的物体，用胶粘在变幅杆的末端。作用在胶上力的振幅可近似地用下式表示：

$$P=4\pi^2f^2dW$$

式中　P——力的振幅，N；

f——频率，Hz；

d——变幅杆末端的位移振幅，m；

W——物体的质量，kg。

调节输入设备的电功率，即调节变幅杆末端振幅d，即可

计算出胶粘剂被破坏时的强度。

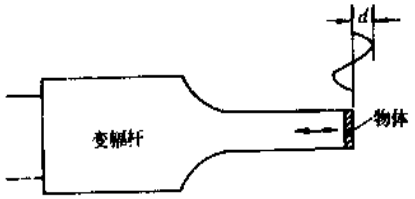


图14 胶粘剂疲劳强度的超声试验装置
d—位移振幅

2.4. 在气体中的应用

2.4.1. 消泡沫[28]

在许多工业生产过程中，由于泡沫的形成往往给生产带来不少困难。高声强超声能够使泡沫破灭而不用消泡剂，这样可以避免影响后工序的处理。目前发展一种压电换能器，效率高达70%，在空气中1m处声强达150dB以上。在饮料包装、医药工业中已经应用这种超声设备。超声消泡沫不需要和产品直接接触，有利于食品卫生。

2.4.2. 干燥

在有高声强超声存在的空间，即使温度较低，物体也容易干燥，这是由于声微冲流减少热边界层的原因。由于不需要加热，所以超声方法适合用于易受热损坏的粉状材料，如某些食品和药物的干燥。以前曾经用气哨作为超声干燥器，但是这种设备效率不高，并且气流会影响被干燥物质，因此应用不多。近年来发展一种带有变幅杆的压电换能器推动弯曲振动板振动，效率大大提高，可望取得实际应用[40]。

2.4.3. 凝聚沉降[28]

凝聚和沉降工业气悬体，可以从废气中回收化学产品，从污染大气中去除有害物质，所以对环境保护、提高产品生产率都有极大好处。用强超声进行辐照能使空气中粉尘聚团并沉降。超声振动、声辐射力、声湍流都会引起粒子在声场中的漂移及互相作用，增加粒子碰撞几率。粒子碰撞时粘在一起而成团沉降，为了有效地进行超声凝聚，要求空气中有较大的湿度(大于$1g/m^3$)。这种方法比较有应用前途的是沉降那些用静电方法不能有效沉降的导电粉尘。

2.4.4. 声悬浮

声悬浮是由声辐射压力来平衡物体的重力，而使物体悬浮在空中，没有明显的机械支撑和物理接触。用这种技术在重力场或微重力场中熔炼材料时可以得到高纯度而且均匀的材料。另外，还可在重力场中用来研究液滴的振动动力学；以不侵入方式测量液体表面张力和研究生物组织及细胞的力学性质等[44,45]。

2.5. 其它应用

2.5.1. 在医学中的应用

功率超声在医学上的应用有超声洁牙机[24]、冲击波碎石机、超声吸引器和超声理疗仪等。超声洁牙机的洁牙针尖以超声频作横向振动，同时在针尖中心孔喷出水雾。当针尖轻压在牙齿上时，由于针尖作高频率的横向振动而将牙垢除去，由喷出的水雾清洗。使用这种设备操作方便而且减少病人的不适感。超声体外碎石机可在体外将声能导向结石区进行破碎，不必进行外科手术。

利用超声加热生物组织，能够杀死皮肤表层的癌细胞。用聚焦方法在深部加热到42℃以上也能杀死癌细胞。通过其加热效应还可以提高化学和放射疗法的疗效[41,42]。在普通外科手术工具上加超声振动进行软组织切割时可以减少出血[43]。有一种超声吸引器用于脑外科去除肿瘤，能够减少血管及神经的损伤。超声理疗对脑血管疾病所致的偏瘫、坐骨神经痛、冠心病等都有一定疗效。此外，借助超声将药物通过粘膜或皮肤透入人体，具有超声和药物的双重治疗作用。

2.5.2. 在农业中的应用

超声处理植物种子能使种子提早发芽，有时会增加产量。超声处理中草药种子有显著的效果，如重楼经超声处理后发芽提早一年半，发芽率由30%提高到90%。桔梗经过超声处理后，根产量提高2.2～2.7倍[46]。用超声提取香料和生物碱，可以节省时间和提高提取率。

2.5.3. 在食品工业中的应用[47]

与面粉相比，麸皮中含有更高的蛋白质、脂肪、维生素和微量元素。但由于其密度和弹性结构特性，对其加工非常困难。如采用超声处理，其纤维素含量可提高到8%，掺在面粉中制作面包食用，有利于预防心血管疾病。用超声处理小球藻可做成再生食品，亦可制成混合饲料。

用频率为800～1000kHz、功率为250W的超声处理含有大肠杆菌的液体10min，能杀死100%的大肠杆菌。超声杀菌比蒸汽杀菌优越，温度可以保持很低，用来处理食品能保持原有的色、香、味。用超声处理苹果罐头时，还发现能大大降低对维生素C的破坏。

2.5.4. 超声马达

超声马达不需要磁场和绕组线圈。超声频电能经压

电体转换为机械振动能，然后再经过弹性体变换为旋转或直线运动。其特点是体积小、重量轻、转矩大和速度低。效率已经达到50%。已用于照相机调焦和光圈器件[48,49]。

3. 检测超声

3.1. 原 理

声波是机械弹性波，它在介质中传播时，由于介质固有的性质、组分、结构的不同，声波的传播速度、衰减、阻抗也不同。在声波传播途径中，若介质的均匀性遭到破坏，如组分、结构的变化，有异相介质存在等，则不仅声速、声衰减、声阻抗发生变化，而且声波将有反射、透射、折射、绕射、干涉、衍射等现象产生，也就是说，声在介质中传播时，它携带有介质自身固有的信息，根据不同的要求，检测出声波所携带的不同信息，以实现对介质某些参量的评价，这就是检测超声的物理基础。

3.1.1. 超声波的发射与接收

超声波的发射与接收，是通过超声换能器实现的。在发射时换能器将电能转换为声能，而在接收时则将声能转换为电能。这种换能器通常是由压电陶瓷元件，如锆钛酸铅制成的。图15说明了超声换能器的工作原理。当

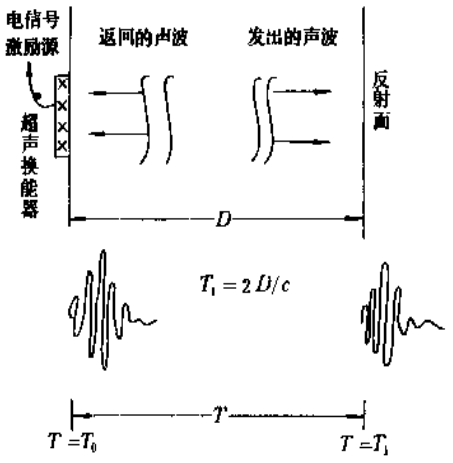


图15　声波的发射、接收及传播示意图
D—换能器至反射面距离；c—介质中的声速；
T—声波往返于换能器与反射面的传播时间

电信号激励源加到换能器上时，换能器将产生机械振动，并以声波的形式辐射到被检测介质中去。声波在传播途径中若遇到反射面（如固-气界面），便产生反射。反射声波到达换能器时，换能器又将作用其上的机械能转变为电能。此电信号就是超声检测中所要分析、处理并实现超声检测目的的信息。

超声换能器除用压电元件制作外，近十几年来还开发了用电磁和激光产生超声波的技术[50~53]，可用于非接触式超声检测。

3.1.2. 超声波的反射、透射与折射[54]

当一束平面声波垂直入射到两种介质的界面时，它将产生反射和透射现象，如图16所示。声压的反射和透

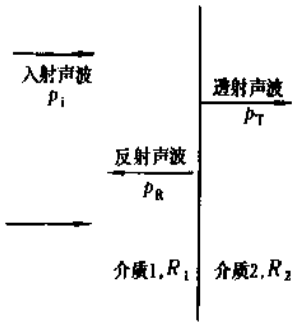


图16　声波垂直入射到两种介质介面时的反射与透射

射系数 R_{12} 和 T_{12} 定义为：

$$R_{12}=\frac{p_R}{p_i}=\frac{(R_2-R_1)}{(R_1+R_2)}$$

$$T_{12}=\frac{p_T}{p_i}=\frac{2R_2}{(R_1+R_2)}$$

式中　p_i——入射声波声压；
p_R——反射声波声压；
p_T——透射声波声压；
R——声阻抗率，$R=\rho c$
（ρ——介质的密度；c——介质中的声速；下标1、2代表相应的介质1和2）

声波的能量透射系数 τ 定义为：

$$\tau=\frac{4R_1R_2}{(R_1+R_2)^2}$$

从以上的关系式可以看出，若 $R_2>R_1$，则入射声压与反射声压是同相的，若 $R_2<R_1$，则入射声压与反射声压是反相的。R_{12} 和 T_{12} 的大小取决于两种介质声阻抗率 R 的大小。显然，如果介质1和2的声阻抗率相同，则声波在界面处将无反射而全部透过。反之，若两种介质的声阻抗率相差悬殊，如在固体与气体介质界面，则声波几乎无透射而全部反射（固体与气体介质的声阻抗率相差约5个数量级）。

当一束声波以一角度斜入射到两种介质的界面时，透射的声波将改变传播方向而发生折射。以小于一定角度斜入射到两固体界面上的纵波将产生四个波：两个透

射折射波——折射纵波和折射横波；两个反射波——反射纵波和反射横波。图17描述了上述情况的反射与折射

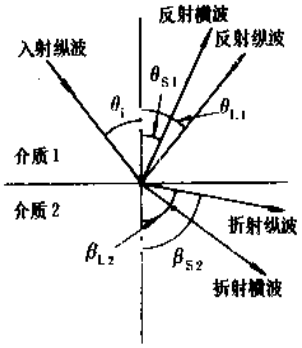


图17 声波斜入射到两固体界面时的反射与折射现象

现象。反射角和折射角与入射角的关系由Snell定律确定，即：

$$\frac{c_{L1}}{\sin\theta_i}=\frac{c_{L1}}{\sin\theta_{L1}}=\frac{c_{S1}}{\sin\theta_{S1}}=\frac{c_{L2}}{\sin\beta_{L2}}=\frac{c_{S2}}{\sin\beta_{S2}}$$

式中 θ_i——声波入射角；

θ——反射角；

β——折射角；

c——介质中的声速。

下标L和S分别表示纵波和横波；数字1和2表示上、下两介质。

由上式可见，$\sin\theta_i=\sin\theta_{L1}$，所以$\theta_i=\theta_{L1}$，这就是说，纵波的入射角与反射纵波的反射角相等。

3.1.3. 超声波的衰减与聚焦

声波在介质中传播时，由于衰减导致其强度逐渐减小。声波的衰减通常由两部分组成，一部分是由于声在传播过程的发散及介质宏观结构的不均匀性引起的反射和散射，使部分声波改变了传播途径，但不发生能量转换，这部分衰减称之为传播衰减；另一部分衰减是由于介质的张弛与粘滞吸收现象引起的，它使部分声能转变成了热能，这种衰减称之为吸收衰减。两种声波衰减现象都与声频率有关，但它们随频率而发生的变化规律则是各不相同的。

超声声束是发散的。对于圆形平面辐射超声换能器，它有一个自然焦点，或称近场点，这个焦点的位置由换能器的几何尺寸和工作频率来决定，它离换能器辐射面的距离l为：

$$l=\frac{D^2}{4\lambda}$$

式中 D——换能器直径；

λ——声在传播介质中的波长。

根据实际应用的需要，可对超声波波束进行聚焦。聚焦换能器可将声束聚焦到一个确定点或线的小区域内[56]。聚焦换能器有多种形式，如利用声的折射性质在声辐射压电元件前加一曲面透镜，或将压电元件本身制成曲面形状等。但这类聚焦换能器，其焦距和焦点位置都是由设计确定而不可变更的。如采用相控阵方法，可做成焦距和焦点位置均可变的聚焦换能器。其方法是用小换能器元组成换能器阵（线阵或方阵等），代替单一换能器，利用电子时延扫描电路，使激励每一换能器阵元的电信号相位可被调节，以便产生一连续可变的聚焦效果。

3.1.4. 介质中的声速

声速是介质的一个重要声学参量，用于工业中的超声测量与监控，也就是利用测量声速及声速的变化来实现的。

通常，固体中的声速大于液体中的声速，液体中的声速大于气体中的声速。如钢中的声速约为6000m/s，水中的声速约为1500m/s，空气中的声速约为340m/s。几种常用材料的声学参量列于表2。

表2. 几种常用材料的声学参量[56]

材料	纵波声速 c_L，m/s	横波声速 c_S，m/s	纵波声阻抗率 R_L，10^6rayl
铝	6420	3040	17.3
铜	5010	2270	44.6
铅	1960	690	22.4
锡	3320	1670	24.6
钛	6070	3125	27.3
钨	5410	2640	103
黄铜	4700	2110	40.6
硬铝	6320	3130	17.1
钢	5940	3251	46.5
不锈钢	5790	3100	45.7
有机玻璃	2680	1100	3.16
聚乙烯	1950	540	1.75
聚苯乙烯	2350	1120	2.49
熔融石英	5968	3764	13.1
铅玻璃	3980	2380	15.4
硬质玻璃	5640	3280	13.1

3.2. 超声检测显示技术

超声检测显示技术就是将超声波在介质中传播时所携带的时间、幅值、衰减、相位等信息以某种形式显示

出来。显示技术有以下几种。

A型显示　以横轴为声波传播的时间，纵轴为声信号强度，在示波器屏幕上显示出声信号的方法称为A型显示。A型显示示意图可参看图15。一般通用的反射式超声波探伤仪均采用A型显示技术。

B型显示　以超声换能器移动距离为横轴、声波在介质中传播距离（深度）为纵轴的显示方法称为B型显示，B型显示提供了与声波传播路程相一致的纵向截面图形。图18示出了换能器沿工件左右移动时，示波器上显示的工件纵向截面轮廓图。

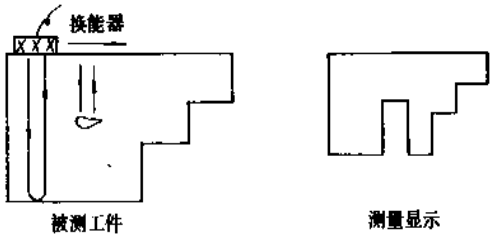


图18　B型显示示意图

C型显示　换能器在工件表面作二维扫描，将工件上换能器的位置显示在屏幕上，声的反射信号（如声在工件中传播时遇到异质界面时，声波将部分地被反射）作为辉度调制的显示方法称为C型显示。图19是C型显示的示意图。

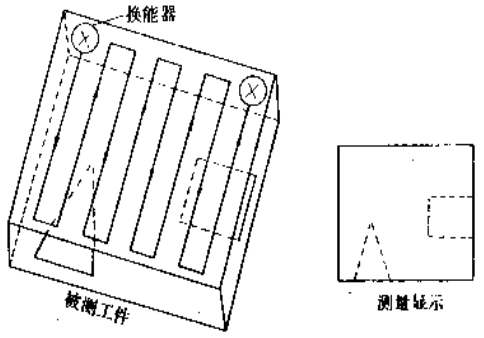


图19　C型显示示意图

除上述三种基本显示技术外，还有复二维显示方式和医学上常用的M型显示技术等。

有很多因素可以影响超声显示质量，如在换能器产生的声场中，在近场区，由于声波的干涉作用存在有许多极大和极小值，即声压分布极不均匀；在远场区，声束的指向性图除主瓣外，还有一个或几个副瓣存在，这些都影响被检物中缺陷的精确定位及其形状的定量显示。超声波脉冲的宽度、声束的大小，直接影响着超声显示中的纵向和横向分辨率。纵向分辨率系指沿声波传播方向上两个反射目标的最小距离的分辨能力。提高纵向分辨率的方法是设计窄脉冲换能器和提高工作频率。横向分辨率系指与声波传播方向垂直的平面上两个反射目标的最小距离的分辨能力。显然，声束越窄，横向分辨率越高。可采用聚焦换能器、提高工作频率或增大换能器直径等方法来改善横向分辨率。对一般超声换能器而言，最佳横向分辨率在其近场点附近；对聚焦换能器而言，最佳横向分辨率在其焦点或焦线上。

3.3.　超声工业无损检测技术

超声工业无损检测，是利用超声波无损伤地对工业产品或原材料内部和表面缺陷的探测，以及对它们的某些物理性质的评价。如定量测量缺陷形状大小、位置、取向、内含物等，从而对有缺陷的材料进行质量评估。另一方面，借助超声检测，可对材料组织结构进行分析，测量材质的性能和内部剩余应力等，从而对无缺陷材料进行质量评估。

超声检测可分为传播检测与振动检测两大类，传播检测又分为主动式和被动式两种检测方法。主动式检测法是人为地向被检测工件内发射超声波，而后，将在工件中传播的声波予以接收、处理、分析，以实现检测的要求。在被动式检测中，超声换能器并不向被检测工件内发射声波，它只是作为声波的接收器件，被固定在工件的适当部位，监测工件在负荷或运行状态下可能辐射出的声脉冲信号，通过对监测到的声脉冲能量、频谱及单位时间辐射的声脉冲次数的多少，来鉴别工件中缺陷的位置、大小及性质。这就是通常所说的声发射检测技术。

振动检测技术是利用机械的或电－声转换方法来激励被检测工件，使其产生振动，通过对振动特性或振动所发出声波的检测、监听与分析，来评价材料的性质和产品与工件的质量。

3.3.1.　主动式传播检测法

由于被检测材料的性质不同及对检测的要求不一，在检测的具体实施方案中，其方法也是多种多样的，仅就检测所使用的波型而言，就有纵波、横波、板波及表面波等。现以纵波为例，简单介绍主动式传播检测法的原理。

穿透法　将超声波发射换能器和接收换能器同轴地置于被检测工件的两侧，用测量超声波透过的强度来判别工件内有无缺陷，如图20所示。若工件内在声波传播的途径中无缺陷存在，则接收换能器接收到的声信号较强；当有缺陷存在时，由于声波部分地被反射、散射等，所以接收到的声信号会明显地减弱。于是，根据接收信号的强弱，便可判定工件内有无缺陷存在及工件材质的

均匀性等。这种检测方案，超声可以是连续的，也可以是脉冲的。

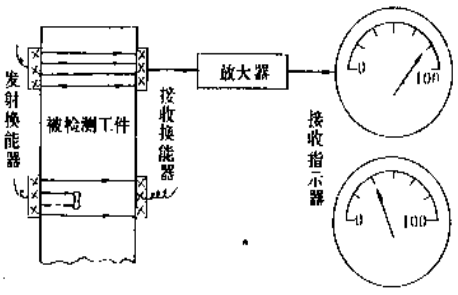


图 20 穿透法超声检测示意图

脉冲反射法 脉冲反射法检测中的换能器同时兼有对超声波的发射与接收功能，工作原理如图 21 所示。当电脉冲发生器激励换能器时，换能器便产生振动，并向被检测工件中辐射声脉冲，与此同时，脉冲发生器触发示波器，在示波屏幕上产生始脉冲信号，当声波传到工件底部时，经反射又回到换能器，经声一电转换，换能器便产生一电信号，以底脉冲回波信号形式显示在屏幕上。始脉冲与底脉冲信号之间的时差，就是声波往返于工件内部的传播时间。工件内若有缺陷存在，屏幕上的始脉冲与底脉冲信号之间会出现伤脉冲信号。根据伤脉冲信号出现的位置，可判定缺陷在工件内的位置。通过对伤信号的分析，即可判断缺陷的性质。

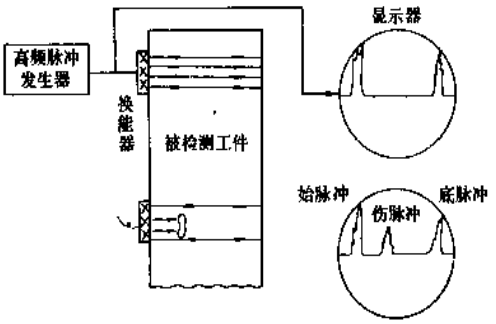


图 21 超声脉冲反射法检测及显示示意图

(1) 接触法检测 在超声无损检测中，为使声能有效地进入被检测工件，需在换能器与工件接触面之间加一薄层液体——耦合剂。检测人员用手移动换能器，逐点对工件进行扫描，并同时观察显示器上接收声信号的变化情况，以判断工件中有无缺陷存在。这种接触式扫描方法简单，不需要附加设备，但接触法检测速度慢，劳动强度高。有许多因素可影响换能器与工件之间的耦合状态，如被检测工件表面的形状与光洁度，耦合剂的种类，换能器对工件的压力（影响到耦合剂的厚度）等。耦合状态的不稳定，直接影响到检测的准确性，工件表面的形状和光洁度常是限制检测灵敏度及影响检测速度的重要因素，并影响到换能器的磨损度。

(2) 液浸法检测 在液浸法检测中，换能器与被检测工件不直接接触，它们之间通过液体实现声的耦合。与接触法检测比较，因不受耦合剂厚薄、接触压力大小及工件表面光洁度等因素的影响，所以入射到工件中的声波及接收到的声波都比较稳定，这就提高了检测的精确度。再者，使用液浸法易于实现检测的自动化。工业上通用的液浸法检测有以下几种。

一般液浸法 如图 22a 所示，被检测工件和换能器都浸没在液体中。

局部液浸法 如图 22b 所示，这种方法类似于接触法检测，不同的只是换能器通过液柱与被检测工件实现声的耦合，而不是将换能器直接压在工件表面上。

浸渍法 也称液流浸法或喷流浸法，如图 22c 所示。

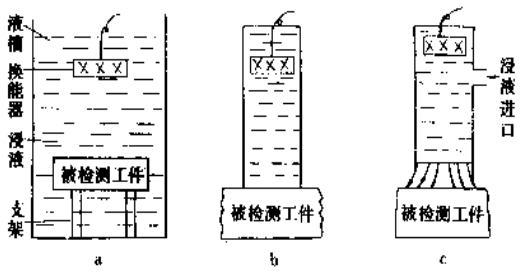


图 22 各种液浸法示意图

3.3.2. 被动式传播检测法——声发射技术[57]

材料或结构受外力或内力作用产生变形或断裂，并以弹性波形式释放出应变能的现象，称为声发射，也称为应力波发射。声发射的频率范围很宽，可以从次声频、声频到超声频。材料产生声发射时，如释放的应变能足够大，而频率较低时，则人耳便可听到，但大多数金属材料塑性变形和断裂时，声发射的信号强度很弱，且频率较高，人耳不能直接听到，需借助于灵敏的电声仪器才能检测出来。用电声仪器检测、分析声发射信号，利用声发射信号推断声发射源特性的技术，称为声发射技术。

声发射检测技术是声学无损检测的重要方法之一，因为声发射信号来自缺陷本身，因此，用声发射技术可判断缺陷的严重性。同样大小、性质的缺陷，当它所处的位置和所受的应力状态不同时，对结构的损坏程度也不同，它的声发射特性就有差异。因此，掌握了来自缺陷的声发射信号，就可以长期连续地监测缺陷的安全性，

这是其它检测方法难以实现的。声发射技术现场应用，大多着眼于各种类型的压力容器、航空航天工业中的某些重要构件、以及原子反应堆安全运行监测等。

3.3.3. 振动检测法

最简单、古老而习用的振动检测技术，就是敲击被检测对象，使之振动、发声，通过人耳对声音的鉴别来判断、评价被检测对象的质地好坏及其完整性。如人们在挑选陶瓷及玻璃器皿时用手敲击；铁路检巡人员用小锤敲击车轮、车轴等，都是凭声音来鉴别被检测对象。振动检测就是在这种简单敲击检测的基础上开发的技术。声阻法检测技术就是其中的一种，其工作原理如图23所示[58]。

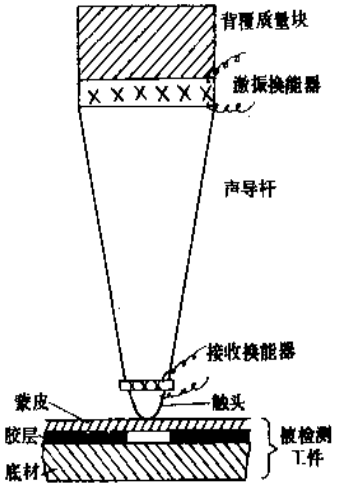


图23　声阻法检测装置及原理图

声阻法检测设备中的关键部件是信号检测器，它是由激振换能器、接收换能器、背覆质量块、声导杆、触头粘接成一整体。将信号检测器以适宜的静压力垂直置于被检测工件表面，由电信号源激励激振换能器使之振动，通过声导杆传到触头。触头便激发起工件的振动，而工件的振动又反作用于触头，影响到接收换能器振动特性的变化。对接收换能器输出的反映工件振动状态的信号进行分析（如幅值、频率、相位的变化），便可实现检测目的。这种方法一般用于胶接工件的胶接质量检测，如飞机制造业中蜂窝板胶接质量的检测等。

3.3.4. 材料特性的检测

用超声检测来评价材料特性，主要是通过测定材料中的声速、声衰减和声阻抗来实现的。在固体材料中，各种模式的声波传播速度与固体的弹性模量、密度和泊松比有关，因而测定固体材料中不同振动模式的共振频率或声速，便可求出材料的有关物理量。如细杆材料中纵波声速 c_L 与杨氏模量 E 和密度 ρ 之间的关系为：

$$c_L=\sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

横波声速 c_S 与剪切模量 G 和密度 ρ 之间的关系为：

$$c_S=\sqrt{\frac{G}{\rho}}$$

在板材中，对不同模式板波的激发及其速度的测量，可确定板材的厚度。

声波在介质传播中的衰减与介质的晶粒结构、杂质、气泡、粘性、悬浮粒子等有关。通过对声波在介质中传播时衰减量的测定，可实现对介质某些特性的评价。如评价混凝土的强度、鉴别球墨铸铁的球化质量、测量晶粒度的大小、矿浆浓度、毛纺织品的毛长及密度等。

用测量声阻抗来评价材料特性，通常是通过测量材料反映在换能器上的辐射阻抗来实现的。用这种方法可测量介质的密度、硬度、粘度、胶接强度等。工业上应用的仪表有超声浓度计、超声硬度计、超声粘度计、测量胶接质量的福克仪及声阻仪等。

3.4. 超声工业测量技术

因为表征介质的某些特性和状态的非声学量（如密度、浓度、厚度、弹性模量、液位、流速、流量、强度、硬度、粘度、温度等）与描述介质声学特性的声学参量（如声速、衰减、声阻抗等）之间存在着直接或间接的关系，所以，通过对声学量的测量，可测定或推算出介质的某些非声学的物理量，下面介绍几种超声工业测量的具体实施方案。

3.4.1. 厚度测量

超声波测量厚度分为共振式和脉冲反射式两大类。

(1) 共振式测量厚度　当一束连续声波垂直入射到被检测工件时，由于两界面的反射，声波在工件内便产生干涉。当工件的厚度等于声波半波长的整数倍时，声在工件内产生驻波，这时在工件的两界面处形成波腹——声在工件内产生了共振。用频率连续可调的声波垂直入射到工件中，使其在工件内产生共振，从而有下面的关系式：

$$d=\frac{\lambda}{2}=2\frac{\lambda_2}{2}=3\frac{\lambda_3}{2}=\cdots n\frac{\lambda_n}{2}$$

式中　d——工件的厚度；

λ——工件中声波波长；

下标 n——第 n 次共振。

由于声速 c 与频率 f 及波长 λ 三者的关系为：

$$c=f\lambda$$

所以，

$$d=\frac{c}{2(f_n-f_{n-1})}$$

当已知工件中的声速 c 时，即可由上式求出工件的

厚度 d。

(2) 脉冲反射式测量厚度[59] 从原理上讲，就是测量声波在工件内往返传播所需的时间。如工件的厚度为 d，声速为 c，声波在工件内往返传播所需的时间为 t，则

$$2d=ct \quad , \quad d=\frac{1}{2}ct$$

这与脉冲反射式探伤原理是一样的。测量厚度的精度取决于时间 t 的测量精度，如钢中的声速为 5900m/s，若以 0.1mm 的精度测量钢板厚度，则需正确地测定出一亿分之一秒左右的时间。

由 $$d=\frac{1}{2}ct \quad 或 \quad d=\frac{2}{2\ (f_n-f_{n+1})}$$

可知，若工件厚度为已知，用测厚度的方法同样可以测量材料中的声速 c。当前超声测厚仪多为智能化、数字化[60~61]。

3.4.2. 液位测量

超声测量液位分为定点式与连续式两种。定点式即选定一个或几个固定部位，监测液位是否达到这些固定部位的高度。较为通用的液位测量是连续式测量，即随时监测液位的涨落，其原理与脉冲反射式测量厚度是一样的，即通过测量声波在介质中的传播时间来计算出液位高度。具体方法有液介式、气介式和固介式三种。图 24 是三种方法的示意图。

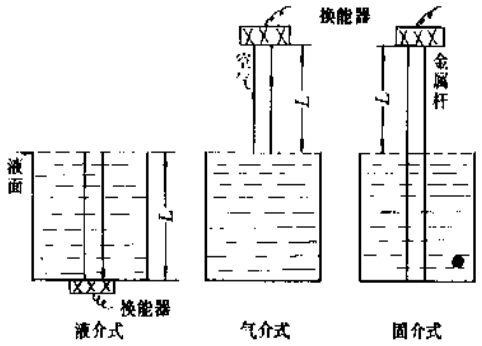


图 24 超声测量液位示意图

根据 $$L=\frac{1}{2}ct$$

便可直接或间接求得液位高度。式中 c 为液体或气体或固体介质中的声速，参照图示，选用相应介质的声速；t 为声波在相应介质中往返 L 传播所需的时间。

3.4.3. 流速、流量测量

在流体中，声波在流动介质中的传播速度与静止中的传播速度是不同的，其变化值与流体介质的流速有关，根据声波速度的变化即可求得流体介质的流速。流量测量也是基于这一原理发展起来的。测量流量的方法有①时差法。测量连续超声波在顺流和逆流中传播的时间差；②相差法。测量连续超声波在顺流与逆流中传播时接收信号之间的相位差；③频差法。测量顺流和逆流中脉冲超声波的重复频率差。除以上三种方法外，还有超声束位移法及超声多普勒法等。

现以频差法为例来说明超声如何用于流速与流量测量[62]。

发射换能器向待测流体中发射一声脉冲，经一段传播时间，声波到达接收换能器，接收换能器接收到声信号之后，再触发发射换能器，使其第二次发射声脉冲，如此往复进行。这时发射超声脉冲的重复频率是声波在两换能器之间传播时间的倒数，而这个传播时间在顺流与逆流中是不同的。如图 25 所示，令流体流速为 u，静态

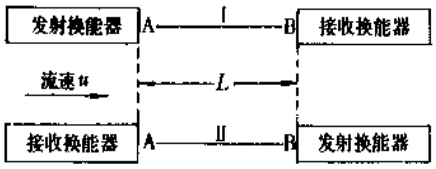


图 25 频差法测流量原理图

流体中的声速为 c，第Ⅰ通道中声波的传播方向与 u 同向，第Ⅱ通道中声波的传播方向与 u 反向。在第Ⅰ通道，声波从 A 传到 B 所需时间为 t_1

$$t_1=\frac{L}{(u+c)}$$

在第Ⅱ通道中，声波从 B 传到 A 所需时间为 t_2

$$t_2=\frac{L}{(c-u)}$$

以顺流和逆流中声波传播时间 t_1 和 t_2 为周期，在第Ⅰ和第Ⅱ通道中各自组成闭路循环系统，其循环频率为

$$f_1=\frac{1}{t_1}=\frac{(c+u)}{L}$$

$$f_2=\frac{1}{t_2}=\frac{(c-u)}{L}$$

f_1 和 f_2 分别为正、逆循环频率，其差称为频差 Δf，为

$$\Delta f=f_1-f_2=\frac{2u}{L}$$

即频差与流速成正比，亦即

$$u=\frac{L}{2}\Delta f$$

求出流体流速 u 后，根据流体力学理论求出管中流体的

平均流速 $\bar{u}$，因管道直径为已知，从而即可求得流量。

另外，从 u 的表达式中可看出，流体的流速 u 与静态中流体的声速 c 并无关系，这就是说，用此方法测流量，不必预先测出流体静态时的声速。

3.4.4. 浓度和成分测量[63]

超声测量液体、气体的成分及浓度，主要是通过测量声速来实现的。此测量技术可用于控制混合气体的浓度；测量工业用气体的含氧量和含氮量；分析惰性气体的含量；试验不同流速下各种气体的吸收效能；测量气体试样的均匀性及气体中同位素浓度的相对变化等。

近20年来，开发了两种形式的超声气体分析仪。一种是利用氢气的弛豫频率来探测气体中含氢量的超声氢气检测器；另一种是用于新型气体色谱仪中的超声波高灵敏度气体检测仪，这种仪器可用于多组分分析。

在测定液体成分和溶液浓度方面，超声的用途也很广，如测定硫酸浓度，当温度固定时，在85～100%的浓度范围内，如浓度变化1%，则将引起19m/s的声速变化，可见其分析精度是很高的。超声波声速仪广泛应用于二元混合液的浓度分析，在食品工业中它可迅速地测量汤汁浓度、牛奶中的含糖量和奶油量。

3.4.5. 粘度测量

声或超声振子在粘性液体中振动时，粘性液体对振子产生切变阻抗，该切变阻抗的大小与液体的粘度有关，因而测量切变阻抗即可实现粘度的测量，而且可进行连续快速地测量。用声学方法测量粘度虽有多种方法，但从实际应用看，能作快速连续测量并有一定精确度的是扭转石英晶体法和磁致伸缩法。

下面简单介绍在纯粘性牛顿液体介质中，用超声进行粘度测量。当切变行波在液体中传播时，液体对声源（固体振子）的切变声阻抗率为：

$$R_0=r_0+jx_0=\sqrt{j\omega\eta\rho}=\sqrt{\frac{\eta\rho\omega}{2}}+j\sqrt{\frac{\eta\rho\omega}{2}}$$

式中 R_0——液体对振子产生的切变声阻抗率；

r_0 和 x_0——R_0 的实部与虚部；

ω——圆频率；

ρ——液体的密度；

η——液体粘度；

$j=\sqrt{-1}$。

从上式可见，如 ω 为定值时，R_0、r_0、x_0 都与 $\sqrt{\eta\rho}$ 成正比。因此，将一固定频率的振子浸入液体中，让振子的振动方向平行于固-液界面，如能测出 R_0、r_0 或 x_0，便能计算出液体的粘度和密度的乘积。

r_0 使振子的振动受到与 r_0 成正比的阻尼。振子作有阻尼的自由振动时，阻尼越大，减幅越快；振子在受迫振动状态下作等幅振动时，在同样大小策动力作用下，阻尼越大，振幅越小。通过这些现象就能设法测出 r_0，从而求得 $\eta\rho$。x_0 是影响振子共振频率的因素，x_0 越大，振子共振时的频移也越大。这样，可通过测量频移来测定 x_0，并求得 $\eta\rho$ 值。r_0 和 x_0 都反映于振子的等效电路中，所以，测出振子在空载（空气中）时及在液体中的等效阻抗，并进行比较，就能求出 r_0 和 x_0 值。使用叉指换能器，只需少许液体便可测量液体粘度[64]。

3.4.6. 温度测量

超声测量温度的方法可分为两类，一类是使声波直接通过被检测介质，即以被检测介质本身作为敏感元件；另一类是使声波通过一种与被检测介质互相热平衡的敏感元件，如石英敏感元件等。

声学测温技术是建立在介质中的声速随温度而变化的基础上的。理想气体的声速与绝对温度的平方根成正比，大多数液体和固体的声速随温度的升高而降低。声学测温，实际上就是测量介质中不同温度下的声速。在第一类测温方法中，必须预先知道介质中声速随温度的变化规律；在第二种测温方法中，石英敏感元件中的声速随温度的变化规律是已知的。

声学测温是一种新的测温技术，在一些特殊情况下比其它测温方法更为优越。如在超低温测温技术中，声学温度计已作为2～20K温度范围内的基准计温方法。在高温、高压气体的测温方面，声学测温计具有反应快的特点，它已被用于测量汽轮机进气、火箭排气和汽缸中燃烧气体等高达2000℃左右的温度测量。高达1700℃的等离子区的温度，亦可用声学温度计进行测量。在高空中，声学测温有便于遥测和不受辐射热影响的优点。由于声学测温有诸多优点，所以它的应用范围很广。

3.5. 超声岩体检测

超声岩体检测是超声无损检测的一个应用领域。适用于一般固体介质的超声检测技术，原则上也可用于岩体的检测中。如通过不同模式的超声波传播速度的测量，来测定岩体的杨氏模量、剪切模量、泊松比等物理参量；用超声传播检测法探测岩体内的缺陷等。由于岩体质地粗糙，对声波的衰减较大，所以，用于岩体检测的超声仪器，一般是低频（几kHz到几百kHz）大功率的设备。

超声在岩体检测中尚有其独特的用途，如通过对声速的测量，可对岩体裂隙进行分析。实验表明，随岩体内裂隙的发育，声速降低。岩体裂隙的发育情况，直接影响岩体的完整性。岩体的孔隙率也是声速的函数，通过声速的测量，可对岩体孔隙率进行分析、评估，这是对油井预测石油贮量的重要方法之一。岩体中的声速与岩体受力状态有关，在岩体受力作用时，沿压力方向声

速增大，根据这一原理研制的超声波速地震仪，已用于研究和监测地震的发生。用测量声速和声衰减的方法，可检测矿井、隧道内岩体的松动圈，评估应力状态，以防事故发生。

3.6. 超声医学诊断

超声医学诊断是一种无损伤、无痛、非侵入性的对多种疾病进行诊断的技术，它已成为常规临床诊断的重要手段。超声医学诊断中所用的声波只是作为信息载体，通过声波与人体组织的相互作用，取得有关生理或病理的信息，经对这些信息的处理、分析、判断，以给出诊断结果。

早期应用于超声医学诊断的仪器是脉冲回波A型显示仪，其原理与超声脉冲反射式探伤仪相同，它是根据健康人体的组织与有病变的人体组织在声反射信号上有差异而进行诊断的，如探查结石、腹腔积液等。

B型扫描二维成像技术，在超声诊断中获得了广泛应用，特别是对腹腔，如肝、胰、肾脏的诊断。二维成像在观察心脏瓣膜和心房运动方面是一项很有成效的技术。由于电子技术的发展，改进了B型扫描成像的灰阶度质量，使其能更好地辨别组织的差异，提高诊断的准确性与可靠性。超声诊断在产科、妇科及妊娠期监测胎儿的生长和健康状况方面正在日益发挥其重要作用。采用具有适当穿透力的高频超声，可对眼球、甲状腺、颈动脉等浅表器官进行高分辨率的成像。

M型超声扫描仪已成为心血管研究中的常用设备。M型超声显示技术，为心血管疾病专家诊断与治疗心脏瓣膜缺陷的患者提供了一种重要依据。

多普勒超声仪可用来获得血流及血管是否狭窄或阻塞的信息[65~71]。多普勒技术的原理是，运动中的反射体使回波信号产生与运动速度成正比的频移，超声多普勒仪的工作频率一般在2～10MHz，多普勒信号频移为2kHz量级。在胎儿的监护中也广泛地应用了多普勒超声仪。

现代超声医学诊断主要利用了超声波的振幅信息，至于声波中的其它信息，如频率、相位、频谱等尚未得到应有的利用。超声医学诊断正在迅速发展，利用上述信息的新的诊断方法，包括一些成像技术和组织鉴别技术，正在研究、探索和开发中。

4. 健康与安全

因为超声可以在空气中传播，所以必须注意超声对人体的影响，一般在工业环境中，应考虑对人听觉的影响，根据研究结果，超声辐射声级低于110dB时，对人的听觉没有明显的损害；高于此值，在大多数的工业应用中是不允许的。然而，某些大功率超声设备，都可产生足以引起听觉不适感的噪声强度，甚至造成听觉的损害。中国已经制订了标准，规定了噪声级的限制。在噪声大的地方需要使用隔声罩或佩戴防护耳罩[72]。

超声在医学诊断中的安全问题[73~79]，就是所使用的超声剂量是否会引起某些生物效应的问题，为确保安全，必须寻求可能引起生物效应的最小超声辐照剂量，这个剂量指的是超声强度与辐照时间的乘积。图26给出了基于实验室对小哺乳动物超声生物效应的研究，总结出FL和AIUM两条曲线。FL表示1～10MHz聚焦超声在动物脑、肝、肾、睾丸等组织上引起组织形态不可逆损伤的超声剂量值；AIUM曲线是美国医用超声学会有关超声生物效应的声明图示：在低MHz超声频段，至今尚未证实哺乳动物组织在强度低于100mW/cm² 的超声辐照会引起明显的生物效应，当辐照时间大于1s而小于500s时，即使声强更高，但与辐照时间的乘积小于50J/cm² 时，也无明显的生物效应发生。图26中的 I_{SPTA}（W/cm²）为空间峰值点上脉冲平均声强乘以脉冲辐照时间除以脉冲重复频率。

目前超声医学诊断中使用的剂量范围很宽，如就 I_{SPTA} 而言，为0.1～1000mW/cm²，但这一剂量范围明显小于FL曲线表示的剂量。

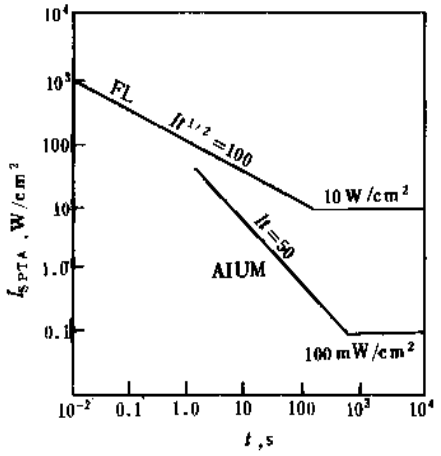


图26 聚焦超声引起动物组织损伤的阈值剂量曲线（FL）及引起生物效应的超声阈值剂量曲线（AIUM）

参考文献

[1] Graff, K. F., "1977 Ultrasonics Symposium Proceedings", pp. 1～10, Sponsored by the IEEE Group on Sonics & Ultrasonics, 1977.

[2] Miller, D. C., "Anecdotal History of the Science of Sound", MacMillan Co., New York, 1935.

[3] Galton, Francis, "Inquiries into Human Faculty and Its Development", Richard Clay and Sons, Ltd., 1907.

[4] Boyle, R. W., *Science Progress*, **23**, 75(1928).
[5] Wood, R. W., Loomis, A. L., "The Physical and Biological Effects of High-Frequency Sound Waves of Great Intensity", *Phil. Mag.*, 417(1927).
[6] Mason, W. P., "Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics", p. 163, D. Van Nostrand, 1950.
[7] Albers, V. M. (ed.), "Underwater Sound", Dowden, Hutchinson & Ross, Inc. 1972.
[8] "Symposium on Ultrasonic Testing, Presented at the 52th Annual Meeting of ASTM, 1949", ASTM Special Technical Publication No. 101, 1949.
[9] 克洛福德著，杜连耀等译，《超声工程》，109，208 页，科学出版社，北京，1959 年。
[10] 林仲茂，《超声变幅杆的原理和设计》，53 页，科学出版社，北京，1987 年。
[11] 侯立琪、林仲茂、应崇福，声学学报，**271**(4)，1979。
[12] Graff, K. F., *Ultrasonics*, **15**(2), 75(1977).
[13] 北京开关厂等，《母线的选择与使用》，13，29 页，科学出版社，北京，1971 年。
[14] McIntosh, A. F., Munro, R. F., *Process Biochem.*, **8**(3), 22(1972).
[15] 姚渭溪等，环境科学，(1)18～21(1982)。
[16] Nosov, V. A., "Ultrasonics in the Chemical Industry", vol. 2, pp. 40～43, Consultants Bureau, New York, 1965.
[17] Higgins, D. M., Skauen, D. M., *J. Pharm. Sci.*, **61**(10), 1567(1972).
[18] Lin Zhongmao, "Second Western/Pacific Regional Acoustics Conference, (WESTPACII85)", pp. 235～236, Hong Kong, 1985.
[19] 李全禄，应用声学，7(3)，21(1988).
[20] Kowalski, W., Kowalska, E., *Ultrasonics*, **16**(2), 84(1978).
[21] Thompson, S., *Popular Science*, **206**(2), 64(1975).
[22] 高达治，声学进展，(2)，13～14(1982).
[23] Semmelink, A., "Ultrasonics International 1973 Conference Proceedings", p. 7, IPC Business Press Ltd., 1979.
[24] Shoh, A., *IEEE Trans.* SU, **22**(2), 60(1975).
[25] Herbertz, J., "Ultrasonics International 79 Conference Proceedings", pp. 239～246, IPC Business Press Ltd., 1979.
[26] 丘泰球等，应用声学，8(3)，33～37(1989).
[27] 刘启溶等，《1988 年全国声学学术会议论文摘要集》，61 页，中国声学学会，1988 年。
[28] Chendke, P. K., Fogler, H. S., *Ultrasonics*, **13**(1), 31～37(1975).
[29] 姚德生，应用声学，6(1)，13～18(1987)。
[30] Shoh, A., *Ultrasonics*, **14**(5), 209(1976).
[31] Shoh, A., *IEEE Trans.* SU, **22**, (2)60(1975).
[32] Neppiras, E. A., *Ultrasonics*, **10**(1), 9～13(1972).
[33] "Kirk-Othmer", 3rd ed. vol. 23, p. 471, 1980.
[34] Hulst, A. P., *Ultrasonics*, **10**(6), 252(1972).
[35] Graff, K. F., *Ultrasonics*, **13**(3), 103～109(1975).
[36] 范国良、应崇福、林仲茂等，应用声学，1(1)，2～7(1982)。
[37] 隈部淳一郎，韩一昆等译，《精密加工振动切削(基础与应用)》，125～147 页，机械工业出版社，北京，1985。
[38] 林仲茂，声学进展，(4)，3～5(1984).
[39] Kuzmenko, V. A., *Ultrasonics*, **13**(1), 21(1975).
[40] Gallego-Juarez, J. A. et al., *Ultrasonics*, **16**(6), 267～271(1978).
[41] 同[1]，p. 142.
[42] Corry, P. M., *IEEE Trans.* SU, **31**(5), 444(1984).
[43] Yoneo Tsuda et al., *Jap. J. Appl. Phys.* 22 Suppl., 22～23, 105(1983).
[44] Whymark, R. R., *Ultrasonics*, **13**(6), 251～261(1975).
[45] Apfel, R. E., *J. Acoust. Soc. Am.*, **49**, 145(1971).
[46] 袁豳兰，《声学进展》第一集，115 页，海洋出版社，北京，1984 年。
[47] Chendke, P. K., Fogler, H. S., *Ultrasonics*, **13**(1), 31～37(1975).
[48] Akiyama Yuji, *JEK*, **24**, 76～80(1987).
[49] Minoru Kuribayashi, et al., *J. Acoust. Soc. Am.* **77**(4), 1431(1985).
[50] Буденсив, Г. А., Рутевич, С. Ю. *Дефектоскопия*, (2), 5～35(1981).
[51] Ермолов, И. Н., Басацкая, Л. В. *Дефектоскопия*, (4)24～30(1989).
[52] Aindow, A. M. et al, *J. Acoust. Soc. Am.*, **69**(2), 449～455(1981).
[53] Ledbetter, H. M., Moulder, J. C., *J. Acoust. Soc. Am.*, **65**, 840(1979).
[54] Rschevkin, Translated from the Russian by Blunn, O. M., "A Course of Lectures on the Theory of Sound", chapter III, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1963.
[55] Ермолов, И. Н., Зенкова, Л. С., Нисневич, М. М., *Дефектоскопия*, (2), 60～70(1979).
[56] 马大猷、沈壆，《声学手册》，160 页，科学出版社，北京，1983 年。
[57] 袁振明、马羽宽、何泽云，《声发射技术及其应用》，第一章，机械工业出版社，北京，1985 年。
[58] 李明轩，《声阻法检测原理》，61 页，科学出版社，北京，1976 年。
[59] Tam, A. C., *Applied Physics Letters*, **45**(5), 510～512(1984).
[60] Cygnus Instrument Ltd., UK, *Ultrasonics*, **22**(4), 150(1984).
[61] Cyugus Instrument Ltd., UK, *NDT International*, **17**(3), 170(1984).
[62] 姜天仕、吴淑珍，应用声学，1(1)，27～32(1982).
[63] Tinge, J. T. et al., *J. Phys.*, E19(11), 953～956(1986).
[64] Ricco, A. J., Martin, S. J., *Applied Phys. Lett.*, **50**(21),

1474～1476(1987).

[65] 王威琪,应用声学,5(1),36～43(1986)。

[66] 王威琪,应用声学,5(2),33～39(1986)。

[67] 陶仲裔、林继耕,应用声学,5(4),31～39(1986)。

[68] Lin,J. C. et al. ,*IEEE Trans. on Biomedical Eng.* ,25(3),243 (1978).

[69] Arts,M. G. J. ,Rocvros,J. M. J. ,*Med. and Biol. Eng.* ,10 (1),23(1972).

[70] Kassam,M. S. et al. ,*Ultrasound in Med. and Biol.* ,8(5),537 (1982).

[71] Eyer M. K. et al. ,*Ultrasound in Med. and Biol.* ,7,21(1981).

[72] 中华人民共和国国家标准,《工业企业噪声控制设计规范》,GBJ 85～87 页,1988 年。

[73] 冯若,应用声学,6(1),1～6(1987)。

[74] Maeda Kazuo,Ide M. ,*IEEE Trans. UFFC*,33(2),241～244 (1986).

[75] Ide M. ,*Ultrasound in Med. and Biol.* ,10(4),556～571 (1984).

[76] Mayev, R. G. ,*Ultrasound in Med. and Biol.* ,11(1),1～11 (1985).

[77] Nyborg,W. L. ,*Ultrasound in Med. and Biol.* ,11(2),245～260(1985).

[78] 冯若,自然杂志,7(10),773～776(1984).

[79] Miller D. L. et al. ,*Science*,205,505～507(1979).

基本参考文献

1. 应崇福等,《超声学》,科学出版社,北京,1991 年。
2. 同济大学声学研究室,《超声工业测量技术》,上海人民出版社,1977 年。
3. 超声波探伤技术及探伤仪编写组编,《超声波探伤技术及探伤仪》,国防工业出版社,北京,1977 年。
4. 日本非破坏检测学会编,马羽宽等译,《超声探伤 B》,吉林科技出版社,长春,1985 年。
5. Krautkrämer,J. ,Krautkrämer,H. ,"Ultrasonic Testing of Materials",Translation of the Third Revised German Edition, Springer-Verlag,Berlin,Heideiberg,New York,1969.
6. Szilard,J. (ed.),"Ultrasonic Testing",Vail-Ballou Press, Inc. ,Binghanton,New York,1982.
7. Rosenberg,L. D. (ed.),"High-Intensity Ultrasonic Fields", Plenum Press,New York,1971.
8. Mason,W. P. (ed.),"Physical Acoustics"vol. 2,Pt. B, Academic Press,Inc. ,New York,1965.
9. Rosenberg,L. D. (ed.),"Physical Principles of Ultrasonic Technology"vol. 1 and 2,Plenum Press,New York,1973.
10. Brown,B. ,Goodman,J. E. ,"High-Intensity Ultrasonics", Ilife Books Ltd. ,London,1965.

chaoxi fenmo

超细粉末　Ultrafine Powders

胡荣泽　冶金工业部钢铁研究总院
滕荣厚　冶金工业部钢铁研究总院

1.　**概述**…… 361
2.　**制造方法**…… 362
2.1.　物理法…… 362
2.2.　化学法…… 363
2.3.　物理化学法…… 364
2.4.　无能源法…… 364
3.　**特性**…… 364
3.1.　幻数和量子尺寸效应…… 364
3.2.　团聚性和热稳定性…… 365
3.3.　异常的物理性能…… 366
4.　**性能测量**…… 367
4.1.　几何性能测量…… 367
4.2.　显微结构分析…… 368
5.　**应用**…… 369
5.1.　电子材料…… 369
5.2.　磁性材料…… 369
5.3.　烧结材料…… 370
5.4.　光学材料…… 370
5.5.　吸波材料…… 371
5.6.　催化材料…… 371
5.7.　敏感元件…… 371
5.8.　在医学、生物工程方面的应用…… 371
参考文献…… 371
基本参考文献…… 371

1.　概　述

通常所说的粉末或细颗粒，是指大小为1mm以下的固态物质。其中，100nm（0.1μm）到1×10^4nm（10μm）的细颗粒称作亚超细颗粒，空气中漂浮的尘埃，多数属于这个范围，它已对人体有实际作用；而100nm（0.1μm）以下的，则叫作超细颗粒，它在电子显微镜下才能看见。超细颗粒又可分成三档：通常应用的超细颗粒，其大小在10nm到100nm间，称大超细颗粒；2nm到10nm称中超细颗粒；2nm以下的原子团称小超细颗粒。中、小超细颗粒的制取极为困难。

超细粉末的研制，最早始于第二次大战期间，日本陆军为研制一发即中的炸弹，即从飞机上扔下时，能够向着红外线光源（如军舰的烟筒）飞行的炸弹，制出了探测红外线用的锌烟灰，采用减压下蒸发锌的方法制备。

但对单个颗粒的特性研究始于60年代。如60年代初，日本上田良二和他的合作者，曾对惰性气体下的蒸发-冷凝，即气体中蒸发法，制造的金属和金属化合物超细颗粒，使用电镜和电子衍射方法测量这些单个颗粒的形态和晶体结构；同时，日本物理学家久保提出超细颗粒的量子尺寸效应问题。60年代末，西欧和美国学者发现了原子团质谱强度曲线的奇偶现象。

到了80年代初，西欧和美国学者开始研究原子团的幻数结构。日本学者则发现原子团为准固态，即原子团没有固定形状、颗粒内部的原子排列处于不断的变化过程中。

由于超细颗粒的异常物理性能，作为一种新材料，已日益为人们广泛重视。如银超细颗粒制作超低温稀释致冷机的热交换壁，和Fe-Ni超细颗粒制作金属磁带，目前都已进入实用阶段，年需量可达吨级规模。

再如目前正在开发的精细陶瓷超细粉末和各种功能的敏感件上用的超细粉末。据美国市场调查公司的报告宣称，1987年国际市场精细陶瓷销售额已达54亿美元。若以70年代后，每年的增长速度为22%进行预测，1995年销售额可望达到245亿美元。这里所说的功能敏感件是指红外敏感件、太阳能吸收膜、微电子器件如存储器、气体敏感膜、超导薄膜等。至于超细粉末在生物、化学上应用的潜力更大。

超细颗粒是介于大块物质和原子间的中间物质态，对它的开发、研究，是了解微观世界如何过渡到宏观世界的关键。如宇宙的起始态就可看成是大量超细颗粒的浑沌态；反过来，从准固体的原子团能否一个一个地分离出分子和原子，也是自原子论确立以来许多人所追求的。因此，对超细颗粒的研究，不仅有极大的实用意义，在科学上也有极大的理论意义。

2. 制造方法

超细粉末的制造方法很多。根据其形成原理及工艺大致可归纳为四大类。即物理法、化学法、物理化学法和无能源法。

2.1. 物理法

(1) 气体中蒸发法　气体中蒸发法就是将原料放在蒸发器中，充入0.013～400kPa (0.1～3000mmHg) 的惰性气体 (N_2、He、Ar、Ne 等)。采用电弧、等离子体、电子束、激光、高频感应等加热源，把原料加热到沸点以上温度进行蒸发，后经冷凝，收集等工序获得超细粉末。

利用气体中蒸发可以获得超细金属及合金粉末。例如：铁粉、镍粉、铁-镍合金粉末、铁-钴-镍合金粉末。还可以制造氧化物、碳化物、氮化物等。例如：Al_2O_3、SiO_2、SiC、TiN 等。气体中蒸发法所获得的超细粉末粒度一般为5～100nm之间。一些具体方法见表1[1]。

表1　气体中蒸发法制取超细粉末

名　称	加　热　方　式	气氛
电阻加热法	以电阻元件为发热体、把原料放在加热器上进行蒸发	惰性气体或还原性气体
高频感应法	把金属或合金放入坩埚中（氧化镁、氧化锆）在高频感应中加热蒸发	惰性气体
等离子体法	用等离子火焰加热原料使原料蒸发	惰性气体
电子束法	用电子束加热原料、使原料蒸发	惰性气体，反应性气体
激光法	用激光照射原料、使原料蒸发	惰性气体
离子溅射法	加直流电压，两极间产生等离子弧	15%H_2+He 混合气体

目前气体中蒸发法发展很快。以高频感应法为例，从实验室每小时只能生产几克发展到每月吨级的工业规模[2]（见表2）。

表2　高频感应法制取超细粉末[2]

规　模	级　别	功率，kW	效　率
实验炉	1级	8	2g/炉
	2级	50	50kg/月
生产炉		200	1t/月

气体中蒸发法的加热方式正在不断革新之中。新的热源技术也不断被采用。实验室规模的装置中、一次蒸发只能获得几百毫克的超细粉末。而采用高温连续加热法，就能够连续地制取超细粉末。例如：等离子体加热法可以以0.8g/min的速度制取平均粒径为20nm的超细镍粉。等离子体加热法不但可以制取难熔金属（W、Mo、Ta、Nb、Ti、Zr、Hf 等），也可以制取金属间化合物及复合的超细粉末。所得到的粉末粒度一般为20～1000nm之间，但此法要求原料为粉末状，所得粉末粒度难以控制。等离子体加热法制取超细粉末装置见图1。激光法[3](CO_2 激光)可以使 BN、SiO_2、MgO、Fe_3O_4、$MgSiO_4$、$CaTiO_3$ 等低蒸气压物质稳定蒸发；电子束法[2]能制取难熔金属及化合物，例如W、Mo、Ta、Nb、TiN、AlN 等超细粉末；金属与碳棒接触，通过100A以上的电流使金属蒸发，并使蒸气在Ar、CH_4、C_6H_6 等气体中冷凝制取超细粉末；高频感应法由于蒸发原料面积大，热效率高，所以工业上是一个很好的方法；还有电器分散法[1]，蒸发油面收集法[2]也可以获得超细粉末。但效率低，粉末收集，洗涤都很困难。

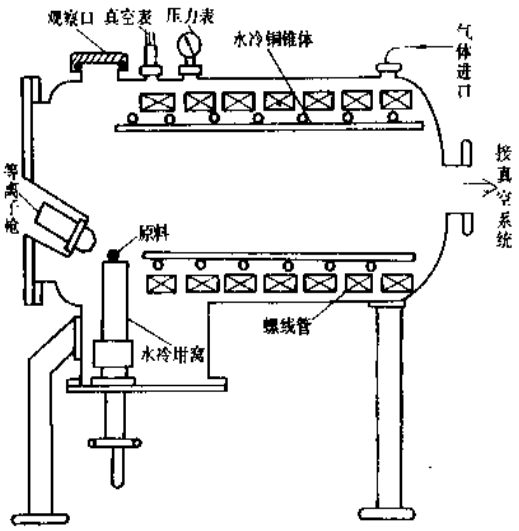


图1　等离子体加热法制取超细粉末装置

目前正开发一种新的方法，让蒸发原料在活化的等离子气氛中边反应边冷凝，使氧气与金属蒸气进行反应，

制取氧化物超细粉末[1]。

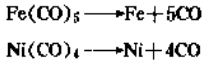
(2) 超声波粉碎法[1]　超声波粉碎法就是把粒度为 4×10^4nm (40μm) 以下的脆性粉料，装入盛有乙醇的不锈钢容器中，容器内保持 4 个大气压，然后在 19.4～20kHz 频率下进行粉碎，可以制取 60～4.7×10^3nm (0.06～4.7μm) 的超细粉末。此方法适合金属间化合物，碳化物，硼化物等脆性材料 (TiC、ZrC、SiC、TiB_2、ZrB_2、$MoSi_2$、W 等)。超声波粉碎法的缺点是产量低，粉末中容易混入杂质，不容易制取更细的粉末。

(3) 爆炸法[4]　爆炸法是把金属粉末或其它化合物粉末与火药混合在一起，利用火药爆炸的瞬间产生的高温及冲击作用形成超细粉末。此法特别适合脆性物质。但粉末难以收集、杂质多是该法的主要缺点。

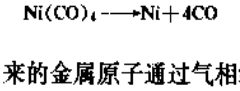
(4) 放电爆炸法　放电爆炸法通常是把直径为 1mm，长度为 90mm 的金属丝或合金丝装在圆桶内。圆桶直径为 100mm、长度为 200mm。圆桶内充满惰性气体后，瞬间通过大电流，使金属在高温下爆炸获得超细粉末。利用放电爆炸法可以制取 W、Mo、Cu、Fe、Fe-Ni、Fe-Co 等球状金属粉末。粉末粒度一般为 25～350nm。此法的特点是产量低，粒度分布范围宽，粒径难以控制。

2.2. 化学法[1,5]

(1) 羰基法　羰基法是 C. Langer 和 L. Mond 在 1890 年发现羰基镍化合物后所建立的一种方法。羰基金属化合物具有在低温下易挥发、易分解的特点。当羰基金属化合物的蒸气进入热分解器时，羰基金属化合物受热分解为金属和一氧化碳气体。例如：



$$Fe(CO)_5 \longrightarrow Fe + 5CO$$

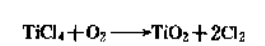


$$Ni(CO)_4 \longrightarrow Ni + 4CO$$

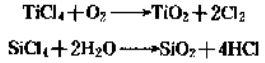
刚刚分解出来的金属原子通过气相结晶形成金属或合金粉末。通过控制热分解温度、稀释比、炉膛压力等，可以获得不同粒度的羰基金属粉末。国际上已把羰基金属粉末系列化、标准化。中国研究超细羰基金属粉末的制取及其应用已有 30 多年的历史。已制定出超细羰基铁粉末、羰基镍粉末的国家标准。其中，采用氮气预热法能够制取平均粒度为 25～100nm 的超细羰基铁粉，羰基镍粉；利用激光分解羰基铁、羰基镍可以获得平均粒度为 3～10nm 的超细羰基铁、羰基镍粉末；利用油热解法可以获得平均粒度为 7nm 的超细羰基铁粉末。羰基法可以获得很多种类的金属或合金粉末，其特点是纯度高、合金成份准确、粒度大小容易控制。像英国、加拿大、联邦德国、苏联、美国等都具有工业规模现代化的羰基法精炼工厂。常用的超细羰基镍粉末的物理、化学性质列在表 3 中。

(2) 气相反应法[1]　气相反应法是利用可挥发金属化合物的蒸气进行热分解或与其他气体之间的化学反应生成超细粉末。

例如，挥发性金属化合物的氧化及加水反应：

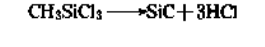


$$TiCl_4 + O_2 \longrightarrow TiO_2 + 2Cl_2$$



$$SiCl_4 + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4HCl$$

金属化合物的蒸气热分解：



$$CH_3SiCl_3 \longrightarrow SiC + 3HCl$$

两种化合物蒸气之间的化学反应，如金属氯化物、碘化物与 NH_3、CH_4 在一定温度下进行的化学反应可以获得超细氮化物或碳化物粉末 (SiN_xH_y，TiN、ZrN)。

气相反应法的特点是化合物通过挥发，容易精制。生成的超细粉末凝聚少、通过控制反应条件可以获得粒度分布很窄的超细粉末。气氛容易控制。当用其它方法难以直接合成金属氮化物、碳化物、硼化物时，采用此方法可以容易获得。通过气相反应法所制取的超细粉末粒度一般为 10～1000nm。

(3) 气体还原法[1]　气体还原法是利用金属氧化物、金属氯化物以及金属的氢氧化物，在熔点以下和 H_2、CO、天然气等进行还原反应来制取超细粉末。

利用气体还原法可以制取各种金属及合金粉末。例如：Fe 粉、Ni 粉、Fe-Ni 合金粉末等。此法所获得的粉末粒度一般为 30～150nm。日本已用钢铁厂的废酸洗液回收金属、并制成超细金属磁性粉末。产品成本低，生产能力大、容易实现工业化等是本法的主要特点。

表 3　超细羰基镍粉末的物理及化学性质（中国国标）

牌　号	平均粒度 nm	比表面积 m^2/g	表观密度 g/cm^3	化学成分，%						
				C	O_2	Fe	S	P	Ni	其它
FNHT-I	100±5	6.5～8.5	0.2～0.4	≤0.2	≤2.5	≤0.01	≤0.003	≤0.005	余量	≤0.005
FNHT-II	63±4	16.0～20.0	0.15～0.2	≤0.2	≤4.0	≤0.3	≤0.003	≤0.005	余量	≤0.005
FNHT-III	47±8	27.0～35.0	0.16～0.26	≤0.2	≤6.0	≤0.3	≤0.003	≤0.005	余量	≤0.005

(4) 水溶液还原法[6] 水溶液还原法是利用金属盐的水溶液（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$、$NiSO_4 \cdot 6H_2O$）在强还原剂（$NaBH_4$、NaH_2PO_3）的作用下还原金属来获得超细的金属或合金粉末。例如：Fe粉、Ni粉，Fe-Co-Ni合金磁性粉末。水溶液还原法制取的粉末，粒度一般为10～80nm。此法的特点是纯度高、粒度小，但成本高。

(5) 沉淀法[6] 沉淀法是把金属化合物加水分解或者加沉淀剂使金属变成氧化物或氢氧化物沉淀。然后再经过氧化还原处理获得超细粉末。

沉淀法又可分为直接沉淀法、均一沉淀法及共沉淀法。利用沉淀法制取的氧化物超细粉末有$BaTiO_3$、γ-Fe_2O_3、Y_2O_3、ZrO_2等。粒度一般为20～150nm。此法的缺点是对沉淀胶状物的水洗及过滤较困难。

(6) 溶剂蒸发法[6] 溶剂蒸发法是把金属盐的水溶液雾化成无数的小雾滴，然后把小雾滴迅速蒸发，使金属盐分解来获得超细粉末。根据雾化的气氛和温度，溶剂蒸发法又可分为冷冻干燥法和喷雾干燥法。

冷冻干燥法是把金属盐的水溶液喷雾到低温液体中去，使液滴瞬间冻结。然后在低温、低压下脱水、再进行热分解获得超细粉末。利用冷冻干燥法可以制取纯金属及合金超细粉末。例如：Cu-Ni，Co-Ni，W-Re等。也可以制取氧化物的复合粉末。像Mg-Al_2O_3，NiZn-Fe_2O_3、Co-MgO、Ni-Al_2O_3等。粒度一般为10～50nm。该法的特点是可以制取成份复杂的氧化物粉末、产量较大，但粒度难以控制。

喷雾干燥法是把金属盐的水溶液雾化到热风中去、瞬间干燥后使溶液中溶媒的蒸发和金属盐的分解同时进行。粒度一般为10～50nm。此法适合制造氧化物粉末、产量较大。

除此之外，利用化学法制造超细粉末的方法还有电解法，汞齐法。由于这些方法所存在的质量及产量问题，因此至今没有被广泛采用。

2.3. 物理化学法[1]

物理化学法中，目前较常采用的是活化氢-熔融金属反应法，该法是利用等离子体活化氢与熔融金属的反应。由于双原子气体在弧区形成原子状态，这种原子态的气体在熔融金属表面层的溶解与放出进行得非常激烈，使得熔融金属表面强烈蒸发获得超细粉末。

本方法制得的粉末粒度一般在20～100nm。它的主要特点是蒸发速度快、粉末纯度高。但粒度难以控制。

2.4. 无能源法

无能源法实际上是利用生物过程，特别是微生物制造超细粉末。物理学者开始对发酵工程或细胞工程感兴趣是因为生物体内含有超微磁性粉末。目前美国已建立了实验性细菌冶金工厂。

3. 特 性

3.1. 幻数和量子尺寸效应

尺寸小于2nm（20Å）的小超细颗粒，或叫原子簇（有时是离子簇），或叫小原子团，乃是一种准固体，可由离子溅射或气体中蒸发超声膨胀方法生成。质谱技术是研究原子簇生成情况的一种基本探测方法。

60年代末发现，某些原子簇的质谱强度曲线随所含的原子数目的奇偶性出现锯齿形振荡。原子数目越少，这种奇偶性现象越显著，并且随原子数目的增大而迅速减弱。研究表明，对门捷列夫周期表中1价和3价元素，这种奇偶性现象很突出；而共价键元素如碳，奇偶性相反；2价和大多数过渡族元素，则不显示奇偶性。

80年代初发现，原子簇具有幻数结构，即原子簇在含某些原子数目时特别稳定，这个特别数目称为幻数。我们知道，原子中电子的状态、原子核中核子的状态都具有幻数特征（即壳层结构），它和对应粒子的对称性、相互作用势有关。

表4给出实验测定的一些惰性元素幻数序列的部分结果。

表4 一些惰性元素的部分幻数序列实验测定结果

惰性元素	幻数
He	7,10,14,23,30,…
Ar	3,14,16,19,21,23,27,…,145,303,550,912,…
Kr	14,16,19,22,25,27,29,39,75,87,…
Xe	13,16,19,23,25,29,55,71,81,87,101,135,…

对惰性元素，范德华（Van der Waals）键的相互作用势，有人用Lennard-Jones势描述，得到原子簇系统的哈密顿（W. R. Hamilton）量（H）是：

$$H=\sum_i \frac{P_i^2}{2m}+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j} V\left(|\vec{r}_i-\vec{r}_j|\right) \tag{1}$$

式中 $V(|r_i-r_j|)$——原子簇中任二原子间Lennard-Jones势；

P——动量；

m——质量；

r——原子间距。

如果忽略温度及振动的影响，则系统的能量（E）为：

$$E=\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N} V\left(|\vec{r}_i-\vec{r}_j|\right) \tag{2}$$

式中 N——原子簇中的原子数目。

原子簇的稳定结构所对应的原子排列位形应使能量E取极小$E_{min}(N)$，$E_{min}(N)$就是结合能。应用数值方法，从随机位形出发来寻求最佳位形。求出相邻两原子簇结合

能之差 $\Delta(N)=E(N)-E(N-1)$，得到 $\Delta(N)$ 随 N 的变化曲线，计算结果给出幻数是7，10和13。

$N=7$ 可构成五角锥体，$N=13$ 则是正二十面体。考虑到范德华系统在构成二十面体的情况下，具有紧束缚结构，原子簇最稳定。所以，原子簇中原子数凡能组成二十面体芯结构的，均可构成幻数结构，如 $N=19$，34，55，145，147，303，505和912等。这就部分地解释了表4上出现的幻数序列。

对其它元素的原子簇，除了二十面体结构，也有用其它比较稳定的结构状态，如用四面体构成的束缚结构单元来解释锑原子簇的幻数结构，其幻数是 Sb_4 单元的倍数，即 $N=8$，16，20，24，36，52和84等。

当然，对不同元素的原子簇，作用势也有所变化。例如，离子键结合的原子簇，应计入离子间库仑(Coulomb)作用和Born-Mager排斥作用，其作用势(F)最简单形式为：

$$V_{ij}=\frac{Z_iZ_j}{r_{ij}}+A\exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) \tag{3}$$

式中　A——常数；

Z——电荷量；

ρ——电荷密度；

r——原子间距。

结果表明，这个势形式对碱金属卤化物的幻数结构计算效果相当好。

由于原子簇中的一些对称性比较复杂，又具有不同类型的相互作用势。因此，现在初步研究认为，不可能有统一的幻数结构。这就是说，很难用一个统一模式进行描述，现有所发表的各种理论，其适用范围都比较窄，并且大多停留于唯象描述。

超细颗粒的电子结构也与大块物质不同，呈现出量子尺寸效应。如对于大块金属，传导电子的能级接近连续的能带，但在超细颗粒，由于尺寸微小，电子数有限，能级间距 δ 不再趋于零，而是一个有限值：

$$\delta=(E_f-E_0)/N \tag{4}$$

式中　E_f——费米能，eV；

E_0——能带底部的能量，eV；

N——原子簇中的原子数目。

若设 N 的数量级为 $10^4\sim10^5$，则 δ 的数量级为 10^{-4} eV，这接近1k时kT的数量级。因而，在低温下，对半径小于10nm(100Å)的超细颗粒，应能观察到离散能级的效应。这就是说，对于金属超细颗粒，此时已经不是金属了。

超细颗粒的量子尺寸效应还表现于：超细颗粒的电子数是不容轻易改变的。道理很简单，要增加或减少一个电子所需的功约为 e^2/r（r——颗粒半径；e——原电荷），当 $r\approx10$nm（100Å）时这就相当于0.1eV，它比室温时kT要大。这一点可解释超细颗粒的某些物性明显地与其电子数是奇数还是偶数有关。例如，电子数若为偶数，将具有抗磁性；若为奇数，则具有遵循居里定律的顺磁性。至于铁磁性，对于超细颗粒，由于磁化能小于kT，铁磁性将消失，代之以超顺磁性。又如，超细颗粒的电离能也呈现奇偶效应。

3.2.　团聚性和热稳定性

超细颗粒的尺寸微小，因此其比表面积巨大，也即在整个颗粒中表面原子所占的百分数极大，如表5所示。

表5　超细颗粒的表面原子比例和比表面积的计算值

粒径，nm	原子数	表面原子比例，%	比表面积，m^2/g
10	30000	20	90
5	4000	40	180
2	250	80	450
1	30	99	

正因为比表面积巨大，超细颗粒有其突出的表面效应，即颗粒易团聚和热稳定性差。

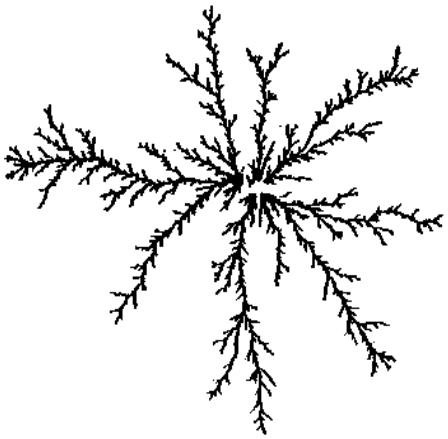


图2　电解锌粉的树枝状团聚

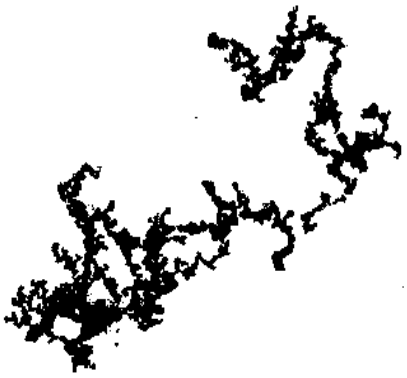


图3　羰基镍粉的链球状团聚

超细颗粒的团聚性和热稳定性也与颗粒本性、制造方法有关。图2是由电解析出的锌颗粒的树枝状团聚，图3是羰基法生产的铁磁性镍颗粒的链球状团聚。

超细颗粒的易团聚性，使其分散极为困难。

粉末氧化速率是和其比表面积成比例的。就10nm（100Å）大小颗粒和1×10^4nm大小颗粒相比，其比表面积几乎增加1000倍。此外，10nm（100Å）大小颗粒只要表面氧化一层，则就占整个颗粒中原子数的20%。超细颗粒的这种不良的热稳定性，即易氧化、着火，给储存和使用带来极大的困难。

3.3. 异常的物理性能

和一般粉末相比，超细粉末具有异常的物理性能，这是由超细颗粒的表面效应和体积效应所决定的。

表面效应有两点，一点如前面说过的比表面积巨大，另一点就是随着整个颗粒中表面原子所占的份额增大，就越接近二维物质。而链球状的团聚颗粒，则可看成一维物质。小超细颗粒有人称之为零维物质。这样，低维材料的维度效应，在超细颗粒也显现出来。

体积效应目前有两种看法：一种认为物质本来的性质不变，只是其颗粒体积变小；另一种则认为由于线度变化，物质本来的性质也发生变化。

持第一种看法的，体积效应是当颗粒变得小于通常物性中与大小有关的临界值时发生，如颗粒变得小于磁性物质的磁畴尺寸，或小于导电体中电子的平均自由程，或小于超导体电子对的平均寿命距离等等。

持第二种看法的，体积效应用前述的量子尺寸效应进行解释。

超细颗粒的异常物理性能可例举如下：

（1）晶格常数随粒度减小而变小，表-体比增加，发生显著的晶格收缩效应。图4是实验测定的超细铝粉的晶格常数和其粒度间的关系[7]。

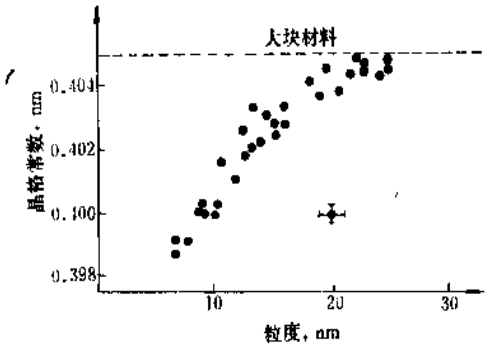


图4 实验测定的超细铝粉的晶格常数和其粒度间的关系

（2）熔点比大块金属低的多。图5表示了超细金粉的熔点和其粒度间关系，实验值与理论值（图上实线）很

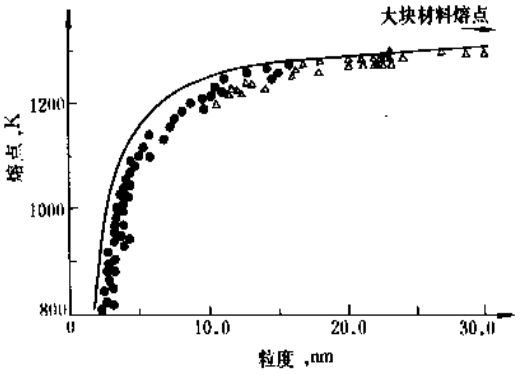


图5 超细金粉的熔点和其粒度间关系

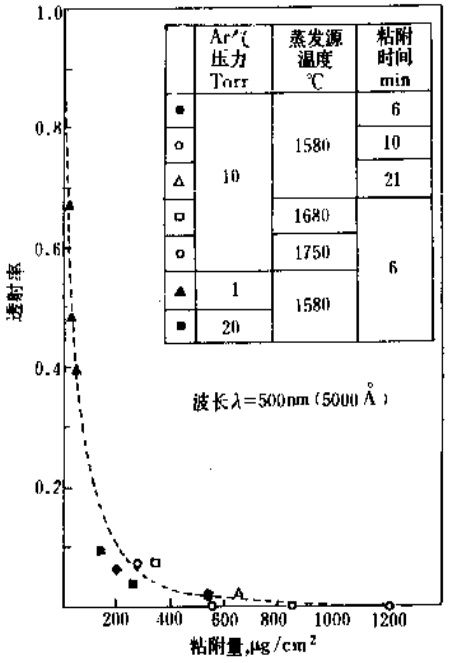


图6 金超细粉末膜的光透射率与粘附量的关系

1 Torr=133.322 Pa

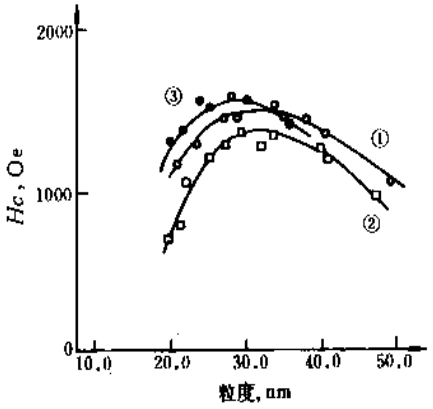


图7 磁带用超细磁粉的矫顽力（H_c）与平均粒度间的关系

Oe=79.5775A/m

一致[8]。

(3) 对电磁波（如光波、微波、红外线）有异常吸收。图 6 表示了在玻璃基板上生成的金超细粉末膜的透射率特性[9]。由图可见，粘附量在 500mg/cm² 以上时，红外吸收率可高达 95%以上。

(4) 磁性能也与粒度有关。图 7 表示了金属磁带用超细磁粉的矫顽力（H_c）与其平均粒度间的关系[10]。图上标记了三种磁粉：①Fe_{95}-Ni_5，由氢还原 α-FeO (OH) 制得。② Fe_{70}-Co_{30}，由磁场中用 $NaBH_4$ 还原 Fe^{2+} 制得。③ Fe_{90}-Ni_{10}，由磁场中使 Fe 蒸发、冷凝制得。

(5) 键合能、功函数也与粒度有关。图 8 表示了钠超细颗粒的钠原子键合能（脱附能）与其粒度间的关系，脱附原子用质谱仪检测[11]。图 9 表示了钠原子的功函数（ϕ）与镜象力（W_{min}）之差和粒度倒数间的关系[12]。

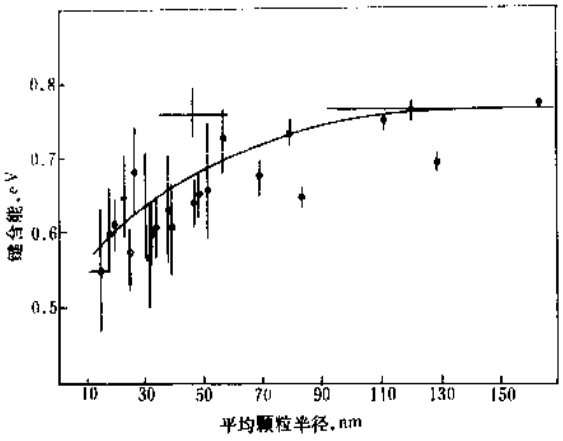


图 8　钠原子键合能与其粒度间的关系

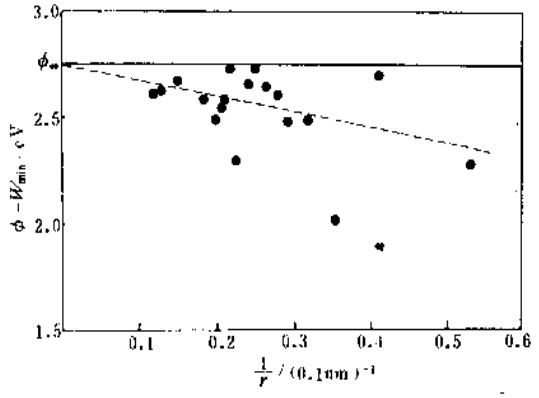


图 9　钠原子的功函数（ϕ）与镜象力（W_{min}）之差和粒度倒数间的关系

(6) 催化活性高。随着粒度减小，低配位数目增加，大量原子暴露于表面，并且局域态密度和电荷密度也发生变化，自然都将影响到催化效应。而超细颗粒的几何形状和电子结构，也与大块物质不同，如表面呈三角状突出，这将对碳氢异构化反应的选择性起重要影响。

4. 性能测量

4.1. 几何性能测量

(1) 粒度测量　测量超细颗粒的粒度分布，目前有表 6 所示的几种方法。

表 6　超细颗粒的粒度测量方法

方　法	可测粒度范围 μm	注
圆盘离心粒度仪	0.01～100	液体中测量
电子显微镜	0.001～5	可同时观察形貌和成分分析
喷射撞击器	0.02～50	
X 光小角散射法	0.002～0.5	
扩散法	0.005～1	测量气溶胶
静电分级器	0.003～1	测量气溶胶
颗粒色谱法	0.002～1	液体中测量
光相关谱法	0.003～3	液体中测量
穆斯堡尔谱法	0.002～0.05	仅适于铁磁性颗粒

表上所列方法，基本上是按应用先后次序排列的，目前用得比较多的是圆盘离心粒度仪、电子显微镜和 X 光小角散射法。表上后面几种方法是晚近才发展起来的，特别是颗粒色谱法和光相关谱法发展得很快。

颗粒色谱法有两种形式：大小不相容色谱和液相流动色谱。后者又分两种：沉降场流动分级和流动场流动分级。

光相关谱法测量的是自相关函数，对多分散系统，该函数的形式为：

$$C(\tau)=A\left[\sum_{i=1}^{N} f_i \exp(-D_i K^2 \tau)\right]^2 \tag{5}$$

式中　τ——扩散时间；

N——不同粒度 r_i 的颗粒数；

D——颗粒的扩散系数；

A，K——系数；

f_i——每次测定的自相关函数中各个粒度颗粒的加和权重。

因此，要解析式(5)，必须设定粒度分布的数学模型。

(2) 比表面积测量　气体吸附法，特别是低温氮吸附法，是目前测量表面积的标准方法。测量仪器的种类很多，现在常用的是自动吸附仪和热解吸色谱仪。

测量原理基于二参数的 BET 方程：

$$\frac{P}{V\ (P_0-P)}=\frac{1}{V_m C}+\frac{C-1}{V_m C}\frac{P}{P_0} \tag{6}$$

式中，P 是吸附时气体压强（mmHg）；P_0 是气体吸附质

的饱和蒸气压（mmHg）；V 是一定相对压强 $\frac{P}{P_0}$ 下吸附的气体体积(ml)；V_m 是整个吸附剂表面由吸附质单层覆盖时的吸附量（ml/m²），又称单层容量；C 是 BET 常数。

由 $\frac{P}{V(P_0-P)}$ 对 $\frac{P}{P_0}$（0.05～0.35 间）作图应得一直线，直线的斜率和截距之和的倒数等于 V_m，从而求得比表面积 $S_v=4.36V_m$，这里 S_v 单位是 m²/g。

在测量原理的基础上又发展出 Карапер 法和标准等温线法。

(3) 形貌的定量描述　有两种方法：Fourier 分析法和分数维描述。

Fourier 分析法乃是把颗粒外形轮廓的各点坐标，按一定方式进行 Fourier 级数展开。以极坐标为例，函数 $R(\theta)$ 的展开式为：

$$R(\theta)=A_0+\sum_{n=1}^{\infty}A_n\cos(n\theta-\alpha_n) \tag{7}$$

式中　θ ----角度；

α_n ——相位角。

各阶 Fourier 系数 A_0，A_n 有一定的几何意义。特别是低阶系数，表示出外形轮廓的主要图象特征，如零阶（即 A_0）表示的是圆，加上一阶系数 A_1 表示出重心位置（或叫偏心度），A_0+A_2 表示出规圆性（或叫椭圆度），A_0+A_3 表示出三角性，A_0+A_4 表示出正方性等等。高阶系数虽对外形轮廓贡献不大，但却反映出更精细的图象特征，即轮廓线的粗糙程度。

外形轮廓的粗糙程度也可用分数维描述。所谓分数维，它反映了维数的分数性质。研究指出，不同形状的颗粒，其分数维是不同的。分数维由豪斯道夫（F. Hausdorff）空间维数（D）定义：

$$D=\frac{\ln K}{\ln L} \tag{8}$$

式中，L 是每一维尺寸的缩小或放大倍数，K 是由于每维缩小或放大 L 倍引起的空间的缩小或放大倍数。

具体有三种求法：

① 严格变步长法，此法特点是给定起点、步长与计算方向，缺点是确定顶点位置比较困难。

② 变点数法，此法特点是步长变化借改变每步中所跨过的数据点数来确定。如此，计算上比严格变步长法简单，也容易上计算机，但误差要大些。

③ 混杂算法，即从起点算起，下一个多边形顶点为最接近步长的那个数据点。

求出的边界长度经归一化后，对步长作双对数图，这个图通常叫 Richardson 图，图上各数据点应在一直线上，由其斜率 δ 可得分数维（D）：

$$D=1-\delta \tag{9}$$

可以证明，式（8）和（9）是一致的。

(4) 团聚态表征　这是件困难的工作。以往对细颗粒和粗颗粒的一些表征方法，对超细颗粒都是不适用的。目前可考虑两种方法：

其一，选用两种粒度测量方法，一种可测出一次粒度，另一种则测出的是二次粒度，即受团聚影响。由该两种方法得到的平均粒度值之比值，可以定性地判别该超细粉末的团聚特性。

其二，用分数维描述。颗粒团聚态（如图 2，图 3）乃是一种无规分形，分形即是具有分数维的形态。通常，分形具备两个特征：① 某一形态反复出现，说明这种形态具有自相似性或说尺度不变性；② 随图形大小增加，其密度减小。

具体做法是，在分形图上首先作不同回旋半径 R_i 的各个圆，然后计算各个圆中含有的颗粒数 N_i，其间应满足分形的标度关系：

$$N_i(R_i)=R_i^D \tag{10}$$

各种团聚颗粒的不同分形结构，应有不同的分数维值（D）。

4.2. 显微结构分析

超细颗粒的显微结构分析内容应包括：粒度分析、形貌观察、内部结构和成分分析。这里，关键问题有两个：① 提高空间分辨率，从尽量小的区域获得信息；② 信息的综合性，能从同一试样、同一地区，同时获得粒度、形貌、结构和成分等信息。各种显微分析技术的分辨水平如图 10 所示。

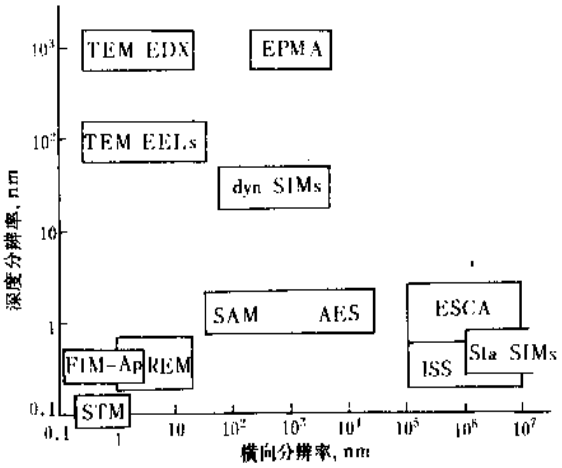


图 10　各种显微分析技术在横向和纵向方面的分辨水平

AES—俄歇电子能谱；EDX—X 射线能谱分析；EELS—电子能量损失谱；EPMA—电子探针微分析；ESCA—化学分析的电子谱；ISS—离子散射谱；FIM-AP—场离子显微镜-原子探针；REM—反射电子显微术；SAM—扫描俄歇显微术；dyn SIMs—动态测量二次离子质谱；sta SIMs—静态测量二次离子质谱；STM—扫描隧道显微术；TEM—透射电子显微术

由图 10 可见，传统的表面分析手段，如离子散射谱、X 光电子谱、二次离子质谱、电子探针、俄歇能谱等，都不合要求。这是由于超细颗粒本身具有纳米尺度，有高度的局域要求之故。比较适用的是位于图上左边部分的分析技术，不过应该指出，在这部分分析技术中，反射电子显微术虽有极强的立体感，但是分辨率不够高；扫描隧道显微术虽有无可伦比的分辨率，也具有分析成分的能力，但是这个潜力有待开发，又由于要求样品具有原子级光滑的平面，因此目前仅限于最基础的研究。目前看起来，唯有透射电镜，特别是具有高空间分辨的分析电子显微镜，在超细颗粒的研究中，可以发挥较大的作用。

用透射电镜对超细颗粒进行粒度分析，需要将分散好的超细颗粒置于支持膜上，并加以喷碳补强。道理很简单：支持膜通常是火棉胶膜，膜不能太厚，太厚了（如 100～200nm 即 1000～2000Å）电子束容易被吸收，变成不透明的了。这样，支持膜的机械强度、对电子束的耐受能力和化学稳定性都比较低。又加上颗粒与支持膜间结合不牢，必然使观察时膜面产生跳动、漂移甚至破裂，这不仅影响到观察和拍照，也容易污染电子显微镜。为此，需要将带有颗粒的支持膜置于真空室，在大于 0.0133Pa（1×10^{-4}mmHg）的真空度下进行喷碳补强，盖上一层 50 到 10nm（100Å）的碳膜。

观察形貌是件细致的工作。首先是制样，然后制作复型。具体操作宜采用以下两种方式：① 在玻璃片上，滴上一层薄于 10nm（100Å）的火棉胶膜，其上铺放待观察的颗粒，并将其轻轻压入到膜内。然后放入真空室进行投影和喷碳，而后于水中分离玻璃片和膜，并选用适当腐蚀剂，将膜中颗粒物质溶掉。洗净、捞出、烘干，即可进行观察。② 玻璃片上分散颗粒，不用火棉胶，而是滴上几滴乙醇等分散介质，揉研分散后直接于真空室投影和喷碳，以后操作同第一种方式。

制样过程中，如何将超细粉末分散开，这在技术上是一大难点。目前，有以下几种办法：① 借超声或磁场处理进行预分散。② "L-N" 共晶分散。"L-N" 共晶系指 60%樟脑和 40%萘在 200℃下加热混溶所形成的低熔点（32℃）的共晶产物。③ 稀释悬浮液的喷雾。

对于单一成分的超细颗粒，会遇到晶体学上非对称的构形，如五面体、二十面体等。同时，由于超细颗粒多系在急冷或非平衡态下生成，内部的缺陷也是难免的。因此，为观察颗粒内部的精细结构和进行组分分析，需要开展 EDS、EELS、微衍射、会聚束等分析技术。

5. 应　用

由于超细粉末具有异常的物理特性，所以它在电子、石油、化工、冶金等方面的应用越来越广。现将超细粉末的主要应用介绍如下。

5.1. 电子材料[13]

（1）电子电路材料　电子电路材料是利用超细金属粉末与玻璃粉末共同分散在有机溶剂中，制成导电胶。把这种导电胶作为电子电路元件之间的导体，通过印刷电路板，印在陶瓷的基片上。通常使用的导电超细粉末有：Au、Pt、PdAg、Cu、Ni 等。作为电阻体粉末有 RuO_2、MoO_3、$BaRu_2O_7$、$LaBr_3$、C 等。作为电介质的超细粉末有 BaTi、TiO_2 等。目前正在研究开发廉价的超细金属粉末作为导电胶的材料。例如便宜的超细 Ni、Cu 粉末，在惰性气体中烧结而成。导电胶中使用的超细粉末粒度一般在几十 nm 到几千 nm 之间。

（2）集成电路材料　集成电路材料（见集成电路）中使用超细粉末是由于半导体集成电路线密度逐渐提高，以便适应大规模集成电路向超大规模集成电路的发展。因密度提高后，各半导体集成电路与外部电路的衔接平面配线涂料不能适应。因而，为了提高密度采用立体三元配线代替平面配线是必要的，所以采用多层印刷法。目前正在研究把 PbO 和 SiO_2 添加到 Al_2O_3 的超细粉末中、在 960～1100℃进行烧结。为了使印刷在高温陶瓷板上的导体耐高温烧结，采用 Mo、W、Mn 等高熔点超细粉末作为导电成分。现在已经获得具有较小电阻率的导体。

（3）电容器材料　电容器材料中所使用的超细粉末，是用粉末冶金工艺烧结成轻型海绵体。海绵体的内部颗粒表面被一层绝缘的氧化物所覆盖。海绵体作为一个电极，在海绵体的空隙里渗入其它导电金属作为另一电极。从而制成体积小、容量大的电容器。

（4）电子管材料　电子管材料中已使用超细的钨粉、钼粉涂到大功率电子管的阴极表面。它不但可提高电子管发射功率，也能起到保护电子管阴极的作用。以提高电子管使用寿命。

5.2. 磁性材料[2,3,6,14]（见磁性材料）

（1）磁记录材料　磁记录材料中应用最多的是铁氧体粉末（γ-Fe_2O_3）或包钴、铬的磁性粉末。自近年来超细金属磁性粉末出现后，用超细金属磁性粉末制成的金属磁带（见磁带），其磁性能几乎是 γ-Fe_2O_3 磁带性能的二倍。据日本报道，金属磁带已达到如下指标：矫顽力 $H_c=164$kA/m（2060 Oe），剩磁 $B_r=325$mT（3250 G），矩形比 $B_r/B_M\simeq0.86$。在日本和美国金属录音带和录像带已商品化。但由于价格高销售量不大。

（2）磁性液体　磁性液体是将亚畴尺寸的铁磁性或亚铁磁性的超细粉末悬浮在母液中，形成一种新的磁性材料，它的应用非常广。

① 磁性液体在扬声器中的应用：由于磁性液体在缝隙中受磁场的作用仍然保持液体状态，并且具有一定的粘度。所以磁性液体既不流动又不冻结。尤其是提供的

机械阻尼，使线圈在缝隙中保持固定的位置。在低频谐振时，有阻尼和抑制振动的作用。与一般扬声器相比，用磁性液体制成的扬声器功率高、体积小。

② 磁性液体在密封中的应用：磁性密封就是把磁性液体填充在轴与静止元件之间。在磁场作用下，把间隙完全堵住以达到密封作用。这种密封结构即具有机械密封与动压密封的特性，又具有结构简单、功耗小、磨损小、表面精度要求低的特点。多级磁性液体密封压力可达 2.03×10^6Pa (20atm)。在真空系统中的磁性液体允许真空度达 1.33×10^{-7}Pa (10^{-9}mmHg)。

③ 磁性液体在磁性墨水中的应用：在射流印刷中，磁性墨水多数是以水为母液的磁性液体。它可以涂在磁泡中取代坡莫合金，还可用于计算机的快速打字。现已研究成功可以反复使用的磁性定向纸。

④ 磁性液体在显示方面的应用：磁性液体可以制成"磁性流体泡"。在两片透明的玻璃之间封入磁性流体和透明基体，两者互不溶解。用特殊工艺在玻璃板上刻成图案，在玻璃板垂直方向加上磁场后，图案就显示出来。

另外，磁性液体作为润滑剂和使能量转变、消除水面污油等方面也获得广泛应用。

5.3. 烧结材料[2,4,13,15]

(1) 活化烧结　活化烧结是利用超细粉末具有很高的表面能。高的表面能产生的表面张力，使得每个粉末颗粒内部压力加大。从而使得超细粉末的熔点下降。例如：粒度为20nm的超细银粉，铜粉、镍粉。在温度为200～400℃就可烧结。当少量的超细金属粉末加入到烧结体中，不但能降低烧结温度、又可增加烧结速度。像钨粉在3000℃烧结时，热锻材料利用率低。当在钨粉中加入0.2%的超细镍粉后，在1200～1300℃下进行活化烧结，就能获得令人满意的效果。

(2) 微孔过滤器材料　微孔过滤器材料是利用超细粉末粒度小的特点，制成孔隙度高、孔径小的超精细微孔过滤膜。如用粒度为20～50nm的超细镍粉或铝粉可以制成孔径为10nm左右的微孔过滤膜。它已被用在同位素气体、混合气体、高分子有机物分离和浓缩。所以说微孔过滤膜是核工业、电子工业、发酵及医疗中不可缺少的器件（见气固分离；液固分离）。

(3) 高熔点材料　高熔点材料一般是用WC、SiC、BN为原料，在高温条件下烧结而成。如果上述原料采用超细粉末，在不包含粘结剂的情况下，于低温烧结就能获得高密度的烧结体。

(4) 弥散强化材料　弥散强化材料是应用在航空、宇航、原子能工程中所必不可少的金属材料。这些材料的使用中特别强调的是材料的高温强度。将在高温下稳定的 Y_2O_3、TiO_2、Al_2O_3 等超微细颗粒，均匀地分布在合金的基体中，形成超细微粒强化合金。这种超耐热合金已经引起人们的注意。作为弥散强化的超细颗粒的直径通常在10nm左右。

(5) 复合材料　复合材料在这里是指超细粉末混在纤维中，所制成的各种纤维复合材料。如把超细铁、镍粉末涂在纤维上，织成的布可以制成屏蔽材料。把100nm以下的超细镍粉、铜粉混入到纤维原液中去，喷出0.1mm的细丝，织成的织物可以做保温服，防带电作用的电器布。

(6) 硬质合金　硬质合金中由于使用超细颗粒WC，可以提高WC与Co的结合强度。研究表明：硬质合金的硬度和强度随WC的粒度及Co的含量而改变，即WC的粒度越细则硬度越高。在同一硬度下，超细颗粒硬质合金具有较高的抗弯强度。即使在高温条件下其硬度和抗弯强度也明显地高于普通硬质合金。如超细颗粒硬质合金（WC-2%TaC-10%Co）经冲击机械磨损试验后表现出良好的耐磨损性。在切削速度为10～50m/min时，切削寿命明显提高。

(7) 超低温热交换器壁材料　超低温热交换器壁材料是获得超低温不可缺少的材料。对液体He冷冻机来说，热交换器的效率是非常重要的。用蒸发冷凝法制得的超细Al、Ag粉末，涂在热交换器壁上。这种热交换器用在 $He^3\rightarrow He^4$ 混合液的冷冻机上，可使温度降到 3×10^{-4}K的低温。

(8) 电极材料　电极材料中使用超细粉末是为了提高电解效率。降低电极的超电压，提高电压-电流特性。在多孔金属电极的基体中涂上超细镍粉，经烧结后得到的多孔电极，大大地增加了电极的表面积，从而可降低电极的超电压。

在电池电极中，超细粉末也获得广泛的应用。如燃料电池、光电池以及蓄电池的电极，应用超细粉末后不仅大大地提高效率，而且也使得电池的体积小、重量轻、便于携带。

5.4. 光学材料[4,14,15]

(1) 太阳能利用材料　太阳能利用材料（见太阳能）中之所以要用超细粉末是由于它具有强烈的吸光作用。当超细粉末粒度小于某一数量级时，吸收光线能力极强，类似物理学中定义的黑体。研究表明：粒度为10～30nm的超细铬粉，吸收太阳光能力最强，它已被用在太阳能热水器上。

(2) 光导纤维材料　光导纤维材料（见光导纤维）是利用超细的 SiO_2 粉末烧结而成的。然后经过纺织、被复、集合和包套等工艺制成的玻璃纤维光导电缆。

(3) 电致发光材料　电致发光材料（见生色物质）是利用某些超细粉末的氧化物在外加电压的作用下，产生的着色和退色现象。如粒度为10nm的 WO_3 粒子着色要比液晶、电放光等着色优越得多。超细 WO_3 粉末在着色

时电能消耗虽然大，但切断电源后能够长时间保持所显示的内容。具有无源元件的特征。不受外界光线的影响，并且非常容易看到所显示的内容。

5.5. 吸波材料[14,15]

(1) 红外吸收材料　红外吸收材料是利用某些超细粉末能够吸收红外线的特点而制成的。特别是粒度为5～15nm的超细金粉吸收红外能力最强，而且吸收率与热容的比值大。这一特性已被用在红外线检测器上。

(2) 微波吸收材料　微波吸收材料是利用超细粉末具有吸收电磁波的特性而制成的。由于超细粉末的种类和粒度不同其对电磁波的吸收也各不相同。研究表明：超细羰基铁粉末所制成的微波吸收材料具有吸收频带宽和重量轻的特点，所以在微波吸收材料中获得广泛的应用。微波吸收材料中所用的超细颗粒可以是氧化物，纯金属或合金粉末。美国F-19"隐形"喷气战斗机采用新型塑料和能吸收雷达波的新型复合材料制成，能够躲避雷达和红外线系统的探测。

5.6. 催化材料[2,6,13,15]

(1) 化工催化材料　化工催化剂中的超细粉末催化剂具有较高的催化效应。这种高效催化效应是利用物质表面晶格的杂散部分作为活化中心进行催化反应。由于超细粉末具有大的比表面、颗粒表面上的原子处于亚稳定状态，所以超细粉末作为高效催化剂是非常理想的。例如：用超细镍粉与超细铜粉混合制成的超细颗粒催化剂，在各种条件下反复进行试验，结果表明：超细颗粒催化剂的选择性和反应速率要比以前用在氢化反应中的雷尼镍催化剂都高。再如，利用超细镍粉与1，3-环辛二烯中的环辛烯优先反应时，它的选择性为现在使用的雷尼镍催化剂的5～10倍。催化剂的研究专家们认为：超细颗粒催化剂中每单位重量的活性要比目前所使用的雷尼镍催化剂的活性提高100倍。超细颗粒催化剂除了金、铂系列之外，还有铁、镍、银、钴等。它们不但用于有机合成和医药上，还用于废水处理和汽车废气的处理上。

(2) 燃烧催化材料　燃烧催化材料是在火箭发射时，需要短时间内助燃固体燃料推进剂。当在固体燃料中加入超细镍粉或铝粉时，不但可以提高燃料的燃烧值，也可减轻重量。作为燃烧催化剂的镍粉和铝粉的粒度一般在50～100nm之间。

5.7. 敏感元件[5]

应用超细粉末的薄膜技术，可以制成对压力和环境气氛敏感的各种敏感元件（见敏感材料）。例如：用超细的$Y_3Fe_5O_{12}$、NiZn、$BaTiO_3$、$Ba_2Ru_2O_7$粉末以及铁氧体粉作为导电成分，并向其中再加入5%的超细SiO_2粉末即可制成固化薄膜。当在压力作用下，薄膜的电阻值发生变化，它是对压力变化具有高灵敏度的敏感元件。

同样，对气体、温度敏感的敏感元件也在开发之中。例如：用SnO_2、ZnO_2、γ-Fe_2O_3等超细粉末制成了对气体（乙醇气，CO）的敏感元件。

5.8. 在医学[2]、生物工程方面的应用

由于10nm以下的超细粉末，要比血液中的红血球小得多，可以在血液中自由流动。所以把超细颗粒注射到血管中，可以随着血管中的血液流到人体的各个部分中去。通过某些具有磁性的超细颗粒可以探测疾病，也可以定向供药医治某些疾病。例如：把药物复合到无毒的超细颗粒上（铁粉，γ-Fe_2O_3粉等），利用磁场的作用，使药物固定在病处，就可以获得良好的医疗效果。

另外，同细胞一样大小的超细颗粒，用到控制分裂、发酵、分离等工程技术也正在开发之中。

参考文献

[1] 宇田雅广，"新しい金属超微粒子の製造方法"，日本金属学会会報，22 (5)，(1983).

[2] 小田正明，"超微粒子特集"，pp. 117～122，日本東京都，アゲ技術センター，1985.

[3] 张名大等编著，《功能金属材料》，pp. 236～247 页，辽宁科技出版社，1988。

[4] 周序科，"超细金属粉末"，粉末冶金技术，1 (5)，40～42 (1983)。

[5] Сиркий В. Г. "Карбонильные металлы"，Металлургия，Москва，1978.

[6] 加藤照夫，"超微粒子の作り方と使い方"，工業材料，31 (7)，18～23，30～35 (1983).

[7] Woltersdore，J.，Nepijko A. S.，Pippel，E.，*Surface Science*，**106**，64 (1981).

[8] Borel，J. P.，*Surface Science*，**106**，1 (1981).

[9] 阿部惇，*National Tech. Rept.*，**22**，853 (1976).

[10] 林主税，应用物理，**50**，178 (1981).

[11] Vollmer，M.，Träger，F.，*Surface Science*，**156**，499 (1985).

[12] Pleieth，W. J.，*Surface Science*，**150**，530 (1985).

[13] 和田伸彦，"超微粒子の特性と応用"，工業材料，31 (6)，1～6 (1983).

[14] 日本 VMC 金属超微粉末の実用例"，pp. 1～5，Vacuum Metallurgical Co. Ltd.，1978. 5.

[15] 和田伸彦，"超微粒子の特性と応用"，工業材料，31 (3)，3～6，(1983).

基本参考文献

1. 固体物理金属物理セミナー，别册特集号，"超微粒子"，(1)，(1975)；(2)，(1984).
2. 化学评論，别册特集号，"超微粒子——科学と応用"，48，(1985).

3. "International Meeting on Small Particles and Inorganic Clusters, Paris. Proceeding" in *J. Phys.*, **38**, Colloq. C-2 (1977).
4. "Second International Meeting on Small Particles and Inorganic Clusters", Lussane. Proceeding in *Surf. Sci.*, **106**, 1~608 (1981).
5. "Discussion Meeting of the Deutsche Bunsen-Gesellschaft fur physikalische Chemie", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, (1984).
6. "International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters", Berlin. Proceeding in *Surf. Sci.*, **156**, (1985).
7. "International Symposium on the Physics and Chemistry of Clusters", U.S.A., Proceeding in "Physics and Chemistry of Small Clusters", Plenum, New York, 1987.

chenjiang

沉 降 Sedimentation

见液固分离。

chengzhong he peiliao

称重和配料　Weighing and Proportioning

罗会介　化学工业部北京橡胶工业研究设计院
吴向文　化学工业部北京橡胶工业研究设计院

1.　**质量**……373
1.1.　质量、重量和重力……373
1.2.　质量计量基准……373
1.3.　质量的量值传递……374
1.4.　砝码……375
2.　**称重**……375
2.1.　杠杆原理……375
2.2.　形变原理……375
2.3.　传感原理……375
2.4.　液压原理……375
3.　**称重设备**……375
3.1.　天平……375
3.1.1.　天平的种类……375
3.1.2.　天平的定级……375
3.1.3.　天平的计量性能……375
3.2.　秤……376
3.2.1.　机械秤……376
3.2.2.　机械自动秤……379
3.3.　电子秤……380
3.3.1.　称重传感器……380
3.3.2.　电子秤仪表和其它电路……380
3.3.3.　几种典型电子秤……383
4.　**非重力原理的质量计量装置**……387
4.1.　核子秤……387
4.2.　固体物料流量计……387
5.　**秤的选择**……387
5.1.　种类选择……387
5.2.　计量特性的选择……387
5.3.　秤的使用条件……387
5.4.　经济性……388
6.　**影响称重的因素**……388
6.1.　重力……388
6.2.　空气浮力……388
7.　**配料**……389
7.1.　配料方式……389
7.1.1.　间歇配料……389
7.1.2.　连续配料……389
7.2.　配料装置……389
7.2.1.　配料设备……389
7.2.2.　控制系统……390
参考文献……391
基本参考文献……391

1.　质　量

1.1.　质量、重量和重力

质量 m 是国际单位制的七个基本量之一。它正比于引力场中所受的力，也正比于惯性力。物体的质量与温度、压力、引力场无关，因而不随物体所处空间位置而变化。国际单位制中，其主单位为千克（公斤）(kg)。

重量的概念与质量同。但有时不恰当地把它作为重力的同义语。

重力 G，(W，P) 指物体的质量与所在空间的自由落体加速度 g 之积：$G=mg$。由于自由落体加速度随空间、时间而异，一般采用国际上所通过的标准自由落体加速度 g_n，为 9.806 65m/s²，重力的单位同力的单位，过去习惯用千克力 (kgf)、吨力 (tf)。国际单位制力的主单位为牛顿 (N)。

1.2.　质量计量基准

质量的单位千克最早定义为 1dm³ 最大密度下的水的质量，1889 年第一届国际计量大会通过千克定义为保

存在国际计量局的千克原器的质量。它是一个用90%铂和10%铱的合金制成的圆柱体，其直径和高均约等于39mm。称为国际千克原器。

中国的国家千克基准器是由国际计量局提供的编号为60的铂（90%）铱（10%）合金千克基准器，其测量不确定度（均方差）为8×10^{-9}kg。

1.3. 质量的量值传递

通过计量检定，将国家千克基准所复现的计量单位量值，通过标准，逐步传递到工作用的计量器具，以保证对被测对象所测得的量值准确和可靠，这一过程称为质量量值传递。

为了保证量值传递的准确和可靠，常用法律的形式制定出质量量值的传递系统。质量量值传递系统是用以表明质量单位从最高准确度的国家千克基准开始逐渐逐级将量值传递给工作计量器具的传递路线和传递过程所需计量器具的准确度等级及工作范围。中国质量传递系统如图1所示，图中实线方框表示各级所使用的计量量器，虚线方框表示规定采用的测量方法。线条表示传递路线。

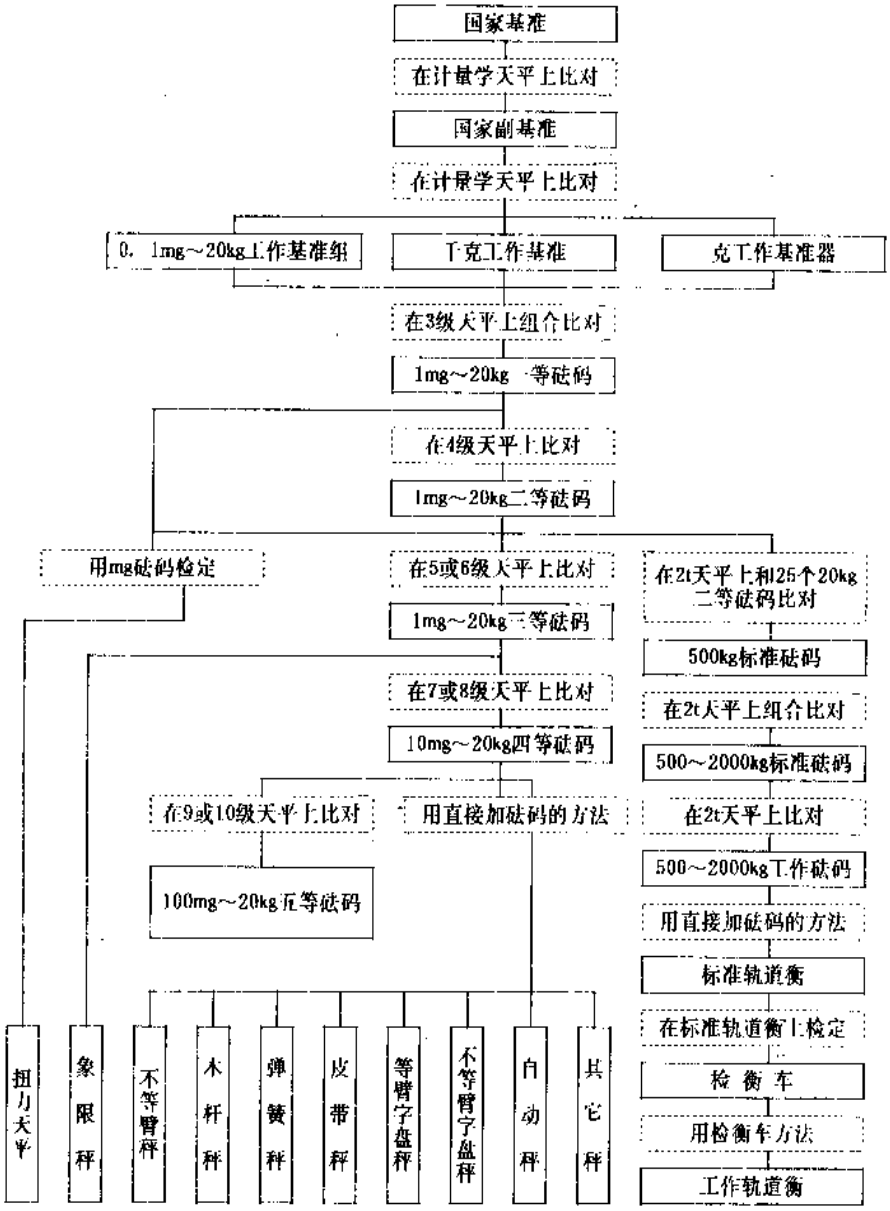


图1 中国质量传递系统

1.4. 砝　码

砝码是复现质量量值的实物量具，它具有一定的质量和一定的形状。

为了衡量不同质量的物体，需配备一套质量从大到小，能组成任何量值的一组砝码，这就是砝码组。砝码组通常以十进位为一个单元组，按5、3、2、1；5、2、2、1或5、2、1、1等系列组合。在同一砝码组内，对标称质量相同的砝码，在其质量数字上方标以圆点（·）或（··），以示区别。中国一般采用5、2、2、1系列。根据质量的大小，砝码组分为千克组（1～20kg），克组（1～500g）和毫克组（1～500mg）以及20kg以上到数吨的大砝码。目前中国制造的砝码，其材质一般选用没有磁性的不锈钢和铜合金等，大砝码也有选用铸铁或铸钢制造的。

砝码按其精度分为五等。一等砝码采用真空质量值，二至五等砝码一律采用折算质量值。各等砝码的允差见参考文献［1］。

2. 称　重

将被称物体与标准砝码的质量在衡器上进行比较的过程称为称重或衡量。

可以利用多种原理实现称重的目的。常用的称重原理如下。

2.1. 杠杆原理

杠杆原理是利用两力对杠杆支点所产生的力矩之和为零的平衡条件来实现称重。杠杆天平、台秤等都是利用这一原理进行称重以求得质量的量值。

2.2. 形变原理

这一原理是利用弹性元件在弹性变形范围之内，在重力作用下，其形变与重力的关系服从虎克定律而实现称重的。弹簧秤就是按重力与形变关系取得的质量量值。

2.3. 传感原理

传感原理是利用与力成正比的各种物理效应，如应变、压磁、压电、振频、陀螺、电磁等效应来进行称重。各种传感器式电子秤就是基于这一原理。

2.4. 液压原理

根据帕斯卡（Pascal）原理，加在密闭液体上的压强，能够按照原来的大小由液体向各个方向传递。液压秤就是基于这一原理制成的。

3. 称重设备

凡是用来测量物体的质量以及利用质量计量原理来控制和检查生产过程、确定物体密度等的测量器具，统称为衡器，又称称重设备。

称重设备包括天平和各种秤[2]。通常习惯于把相对精度在万分之一或万分之一以上的单杠杆秤称为天平，而将低于这一精度的其它各种秤简称为秤。

3.1. 天　平

天平是一种利用万有引力定律和通过力矩比较的方式来测定物体质量的仪器。

3.1.1. 天平的种类

天平按结构特点可分为单盘天平和双盘天平；按作用原理不同，则可分为单杠杆天平、扭力天平、电子天平和其它特殊用途天平。

扭力天平是根据形变原理制造的。当天平内的弹性元件所产生的力矩与被称物在杠杆上所产生的力矩平衡时，由刻度盘上指针给出称重结果。扭力天平一般不使用砝码，有结构简单、灵敏度高、称重迅速等优点。但由于弹性元件易受外界因素影响，易产生较大的示值变动性误差。

电子天平分机电结合式和纯电子天平两种。机电结合式天平是在杠杆原理基础上加上电磁、电子、光电等技术而制成，它的准确度较高。纯电子天平是采用传感原理制成，一般准确度较差。

电子天平除机械部分外，一般由位移传感器、放大器、速度检出器、力矩器和二次（测量）仪表等组成。在电子天平中，位移传感器是关键元件。它的种类较多，有电容式、电感式、差动变压器式、光电式等。电子天平可实现自动平衡，具有称重速度快，能以数字显示等优点。

3.1.2. 天平的定级

天平精度级别是以相对精度划分的，天平的相对精度等于其名义分度值与最大载荷比值。按照“天平的示值变动性不得大于其标牌的一个分度”的规定[3]，一般把天平分为10个级。

3.1.3. 天平的计量性能

天平有灵敏度、稳定度、正确性和重复性四个主要计量性能。

灵敏度 E_a 是指天平指针线位移或角位移与引起此位移的质量之比，其表示方式为[2]：

$$E_a=\frac{\theta}{p}$$

或

$$E_a=\frac{n\lambda}{p}$$

式中　θ——天平指针的角位移；

$n\lambda$——天平指针的线位移；

n——天平指针沿标尺移动的分度数；

λ——标尺间距；

p——产生位移的质量。

天平的灵敏度除用上式表示外，还可用分度灵敏度 E_n 和分度值 S 表示：

$$E_n=\frac{n}{p}$$

$$S=\frac{1}{E_n}=\frac{p}{n}$$

稳定度系指天平受干扰后，能自动恢复到平衡位置的能力。

重复性系指天平在相同条件下，多次测定同一物体，所测结果一致性程度。

正确性指天平横梁两臂应具有正确的固定比例关系。对等臂天平而言，正确性通常叫天平的不等臂性。

3.2. 秤

为了称量不同条件、不同物质的质量，需要各种类型和结构的秤。根据秤的发展历史，可将秤分为机械秤、机电结合秤，以称重传感器为基础的电子秤等。根据秤的结构原理又可分为案秤、台秤、地秤、象限字盘秤等。

秤的主要计量特性与前述天平的相同。灵敏度的倒数叫感量，即 p/n。感量小的秤，灵敏度高。

3.2.1. 机械秤

机械秤大都是利用杠杆原理或形变原理制成。机械秤的主要部件有承重装置（包括秤盘、秤钩、台板、斗槽等）、杠杆系统（又分为承重杠杆、主杠杆、传力杠杆或辅助杠杆以及带有平衡指示器的计量杠杆）、读数装置和秤座等。

杠杆是秤的重要部件，根据支点、重点（承受被称物体重力的点）和力点（承受与被称物体重力相平衡的力的作用点）在杠杆上的相对位置不同，可将杠杆分为一、二、三类杠杆。

支点在力点和重点之间的杠杆叫双臂杠杆或第一类杠杆；

重点在支点和力点之间的杠杆叫第二类杠杆；

力点在支点和重点之间的杠杆叫第三类杠杆。三种杠杆的示意见图2。第二类和第三类杠杆又统称为单臂杠杆。

第一类杠杆可以用来制作秤，如天平或木杆秤等，因而又称为主杠杆。后两类杠杆不能单独制作成秤，它必须与第一类杠杆联合使用，故又称它们为辅助杠杆。

由两个或两个以上单体杠杆按一定要求组合的杠杆，叫合体杠杆。合体杠杆可分为寓合合体杠杆，合力合体杠杆和复合合体杠杆三种。

寓合合体杠杆由两个或两个以上单体杠杆组合成一体后，仍起两个或两个以上单体杠杆的作用，并需用两个或两个以上的力来分别加以平衡，如木杆秤。

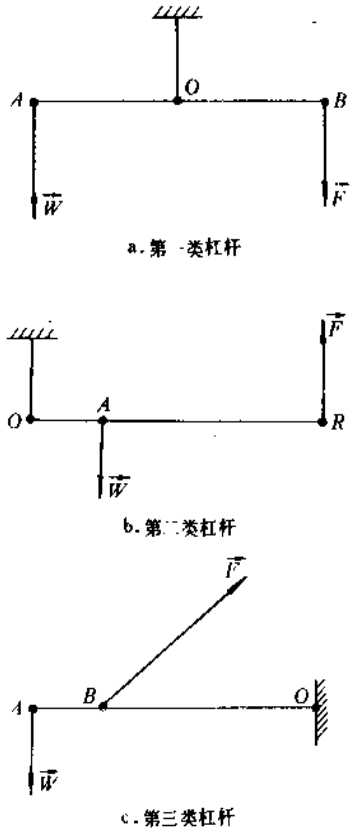


图2 三类杠杆示意

O 为支点，A 为重点；B 为力点；$\vec{F}$ 为作用力；$\vec{W}$ 为重力

合力合体杠杆由两个或两个单体杠杆合成一体后起一个杠杆的作用，可用一个力或两个互相配合的力予以平衡。例如台秤的短承重杠杆就是具有两个重点和两个支点的合力合体杠杆（见图3）。

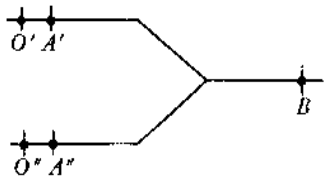


图3 台秤中的合力合体杠杆

O'，O''均为支点；A'，A''均为重点；B 为力点

复合式合体杠杆如图4所示。

为称量较重物体，常使用由两个、三个或更多的杠杆组合的秤。在这些杠杆中，有一个是作计量用的主杠

杆（即横梁），其作用是确定秤的平衡，其余的杠杆为辅助杠杆，它们的作用是承受被称物体的重力，并依次把经过缩小的力传递到主杠杆中去。

杠杆的组合有三种方式，即并联联结，串联联结和混合联结。

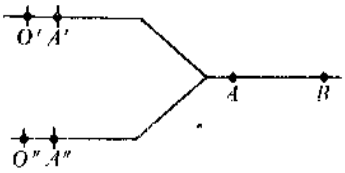


图4　台秤中的复合式合体杠杆
O′、O″均为支点；A，A′，A″为重点；B为力点

将两个或两个以上杠杆的同名的点联结在一起，叫杠杆的并联。按并联方式组成的杠杆，称为并联杠杆（系）。将两个或两个以上的杠杆的不同名称的点联结在一起，叫杠杆的串联，这种组合的杠杆，称为串联杠杆（系）。若在组合杠杆中，既有串联，又有并联，则称为混联杠杆（系）。

（1）案秤　案秤多因放置在案板上使用而得名，是一种广泛使用的秤。按结构和原理不同，又分以下几种：

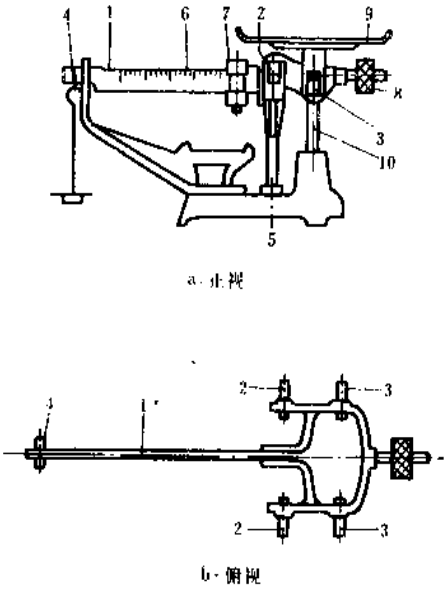


图5　单标尺游铊增铊并用式案秤
1—合体杠杆；2—支点刀子；3—重点刀子；
4—力点刀子；5—秤座叉形支点；6—刻度标尺；
7—游铊；8—调整铊；9　秤盘；10—连杆

a. 单标尺游铊增铊并用式案秤　是由一根第一类杠杆构成的秤，结构原理如图5所示。精度可达1/1000～1/20000甚至更高。最大称量有5、10、20kg三种。称量时，被称物放于秤盘上，选用增铊放在增铊盘上，移动游铊在计量杠杆上的位置，使其与被称物平衡。从增铊重量及游铊位置读数之和即为被称物的重量。

b. 双标尺游铊式案秤　也是由第一类杠杆构成，它的结构与单标尺游铊式案秤基本相同，只是在案秤上多装一个标尺和一个游铊而不使用增铊（见图6）。此秤的精度约为1/1000左右。图中大刻度标尺1和大游铊2相当于单标尺案秤的增铊并起着它的作用。

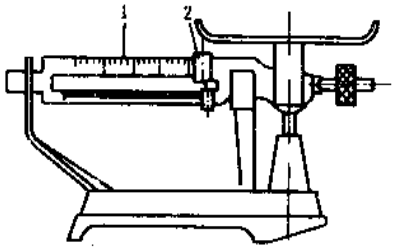


图6　双标尺游铊式案秤
1—大刻度标尺；2—大游铊

c. 指针度盘与砝码并用式案秤　这种秤不使用砝码时，由指针度盘给出称量结果，当被称物重量超过度盘示值时，可采用砝码扩大称量范围。其结构如图7所示，是带有指针和不均匀分度的刻度标尺组成的读数装置和放置砝码装置的案秤。通常其最大称量不超过10kg。不使用砝码时不超过1kg，精度约为1/1000左右。

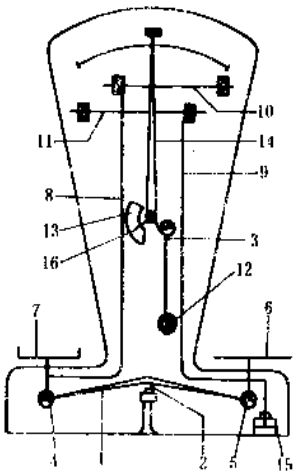


图7　指针度盘与砝码并用式案秤
1—等臂承重杠杆；2，16—支点刀子；3—连杆；
4，5—重点刀子；6—秤盘；7　砝码盘；
8，9—辅助秤；10，11—水平拉杆；12—锥形刀；
13—象限杆；14—指针；15—液体阻尼器

d. 弹簧式案秤　是依形变原理制作的指针度盘式案

秤，具有结构简单、体积小和价格低等优点，其结构如图8所示。此秤的精度较低，约在1/300左右。

由于环境温度对螺旋弹簧的弹力有影响，在秤上装有双金属片的温度补偿装置，温度升高时金属片弯曲，温度下降时，金属片伸直，这就抵消了由于温度变化引起弹簧弹力改变所带来的误差。

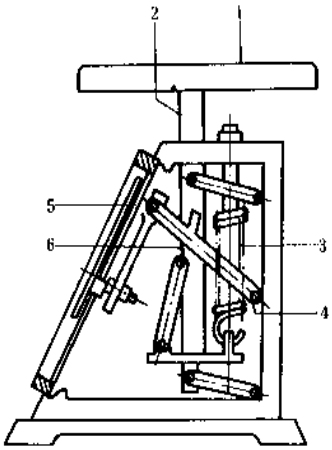


图8 弹簧式案秤

1—称盘；2—称盘杆；3—螺旋弹簧；4—杠杆；5—指针；6—温度补偿装置

(2) 台秤 台秤是不等臂杆秤，用来衡量较重的物体，最大称量为100～500kg，精度为1/300～1/3000。台秤分为增铊游铊式台秤和字盘式台秤两类，均由三根杠杆组成，前者精度约在1/1000～1/2000之间，最大称量有100、500和1000kg三种。后者采用指针度式装置，其精度约为1/500，最大称量小于1000kg。

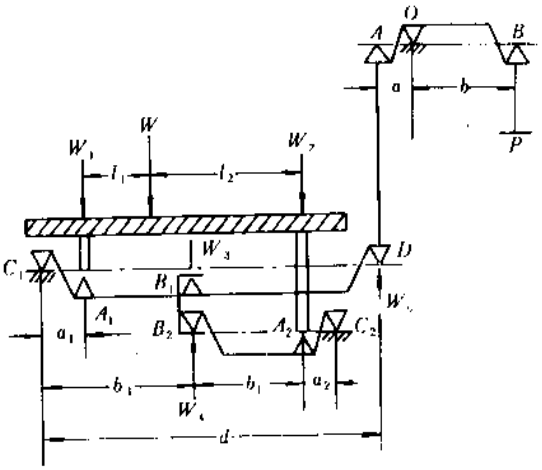


图9 台秤构造原理

a、a_1、a_2—支重距；b、b_2—支力距；

b_1—支点和合成重点的距离；d—支点和合成力点的距离；

l_1—长杠杆重点至负荷点的距离；l_2—短杠杆重点至负荷点的距离；W、W_1、W_2、W_3、W_4、W_6—重力和分解重力；

P—秤铊重力

台秤由第一类杠杆和第二类的长、短杠杆组成。短杠杆通过联结环与长杠杆联结，长杠杆又通过连杆与计量杠杆联接而形成一个杠杆系统。

如图9所示，AOB为计量杠杆，其中A为重点，O为支点，B为力点。$C_1A_1B_1D$为长杠杆，其中C_1为支点，A_1为重点，B_1为合成重点，D为合成力点。$C_2A_2B_2$为短杠杆，其中C_2为支点，A_2为重点，B_2为力点。

根据杠杆平衡原理，得出：

$$W_1(l_1+l_2)=Wl_2 \tag{1a}$$

即

$$W_1=\frac{l_2}{l_1+l_2}W \tag{1b}$$

同理

$$W_2=\frac{l_1}{l_1+l_2}W \tag{2}$$

作用在短杠杆力点B_2的重力为W_4，同样：

$$W_4b_2=W_2a_2 \tag{3a}$$

即

$$W_4=\frac{a_2}{b_2}W_2 \tag{3b}$$

作用在长杠杆力点B_1的重力为W_3，其值为：

$$W_3=\frac{a_1}{b_1}W_1 \tag{4}$$

W_3、W_4传递到长杠杆合力点D时，对应重力为W_6。

$$W_6=\frac{b_1}{d}(W_3+W_4) \tag{5}$$

W_6通过连杆传递到计量杠杆的重点A上，在OAB杠杆系统中，两个力矩相平衡。如式：

$$Pb=W_6a \tag{6}$$

以上各式中 W、W_1、W_2、W_3、W_4、W_6为被称物体的重力或分解重力；

l_1、l_2、a、a_1、a_2、b、b_1、b_2为距离（见图9说明）；

P为秤铊重力。

(3) 地秤 地秤是安装在固定坑基里的一种较大型的台秤，常因用来检测汽车及其载货值，又称为汽车衡。这种秤的杠杆系由多组杠杆联接组成，它的计量杠杆属于第一类杠杆，而代替计量杠杆的字盘，是利用象限杆与机械结合而构成。地秤的承重部分，一般是由多组杠杆联接的合成体系，承重装置通常由木材或钢材制成的台板、承重钢架和支脚等组成。台板铺设在承重钢梁上，支脚铆接或焊接在承重钢梁下部，支脚下部装设刀垫以便将其支承在承重杠杆的重点刀子上。承重装置上可安装轻便钢轨、栅栏、斗槽等，以称量各种专项物品。

地秤的读数装置可按需要采用双标尺游铊式或指针度盘式。

(4) 象限字盘秤 象限字盘秤使用了第一类杠杆原理的象限杆而得名。在象限杆的一端装有对称锤，另一端悬挂荷重，两者之间装有固定的支点。当象限杆不承受荷重时，指针处于垂直位置，若加上荷重时，杠杆即

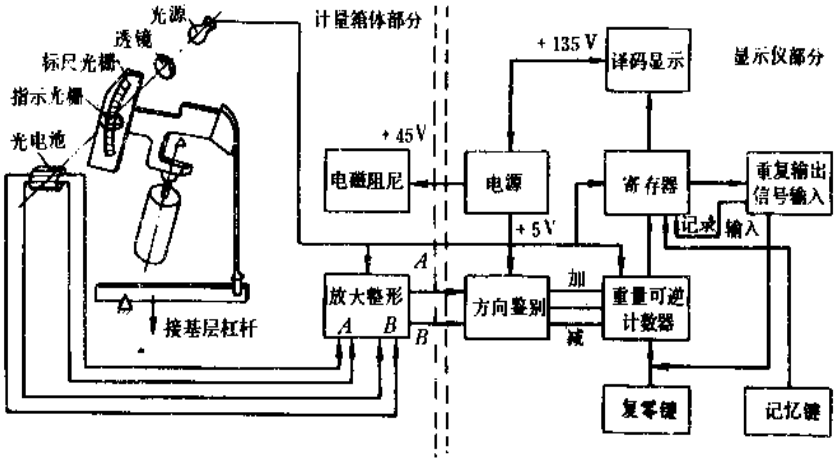


图10　光栅电子秤系统原理

倾斜一角度。

象限字盘秤也称为象限秤或字盘秤。根据秤的结构和形式的不同，又可分为正切象限秤和正弦象限秤。

其他还有木杆秤、移动式杠杆秤、轨道衡等，都是利用杠杆原理制成的。

3.2.2.　机械自动秤

机械自动秤是在杠杆的基础上，增加一套位移-数字转换和电子测量装置，以使被称物的质量直接以数字标出。常用的转换装置有光栅、码盘等，所以这种秤又相应地称为光栅电子秤，码盘电子秤。

(1) 光栅电子秤　是在机械秤杠杆系统的基础上，增加了偏心轮摆锤机构，光电转换系统和电路等部分。

如图10所示，被称物的重力通过杠杆经拉带使偏心轮摆锤机构发生偏转，固定在摆锤机构上的标尺光栅随之移动。指示光栅和标尺光栅因相对运动产生明暗条纹投射到光敏元件上，光敏元件有信号输出，此信号大小与被称物的质量有一定的对应关系，利用这种关系即可获得物体的质量。

光栅是在一块光学玻璃上，均匀地刻上许多线条。在光栅秤中有两块刻线密度相同的光栅，较长的一块为标尺光栅，短的为指示光栅。安装时使其刻线倾斜一个很小的角度，当有光照时，在指示光栅上出现较粗且与刻线几乎垂直的明暗条纹（Moire fringe，莫尔条纹）。指示光栅固定不动，标尺光栅随摆锤移动，莫尔条纹跟着移动，在光栅另一侧安装光敏元件，接收莫尔条纹并转换成电信号，经放大和整形处理，使其变成 A、B 两路方波。由于光栅在正向移动和反向移动时的两路方波的上升边不同，可采用逻辑电路予以判别，并用可逆计数器进行加或减，然后通过译码显示电路，变成被称物体质量的数字信息，由显示器件显示。

(2) 码盘电子秤　采用码盘式模数转换器将秤的机械位移转换成电信号，其工作原理如图11所示。

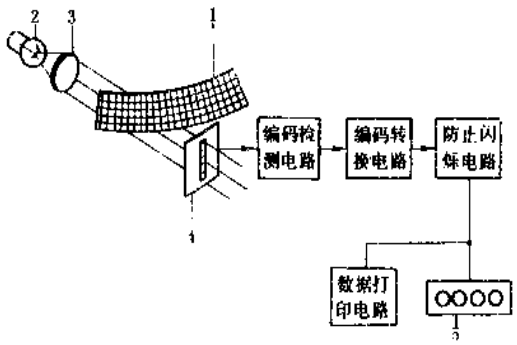


图11　码盘式模数转换器的工作原理和电路框图

1—码盘；2—光源灯泡；3—聚光透镜；

4—光隙板；5—数字显示器

码盘又叫符号板，常用双层光学玻璃制成。在靠近码盘外圆周部分，划分成为一个个小方格。其中平行于圆周方向的每一行小格称为码道或码位，一般为每四个码道组成一位数字，每一项特殊功用占用一个码道。与码道方向相垂直的每一行小格称为码序，也叫程序，它是用来组成一个数字或一组数字或一种符号的。码盘的精度决定于这些码序的宽度。为了造成不同的信息，这些小格子制成透明与不透明的两种，并组合成一定的图形。圆形码盘安装在机械读数装置作旋转运动的零件（如指针轴）上，扇形码盘装在象限杆、扇形齿轮等作角位移的零件上。

在码盘的一侧设置光源，光通过聚光镜照射在码盘表面上。当码盘转动时，不透明的格子将光线遮断，透明的格子则使光线通过，通过码盘的光照射到相对应的光电池上，使光电池产生一个微小的电量，并由其输出端输出一个电信号。光线的“通”、“断”两状态和相对

应的光电池有输出与无输出两种状态，相当于逻辑1与逻辑0。因此采用二进制编码方式，即可将机械模拟量转换成为数字信号。然后通过编码转换电路，将二进制编码转换成为十进制数字，由数字显示器显示。

3.3. 电子秤

电子秤1965年问世[4,5]，它是利用称重传感器作为变换元件，把被称物体的重量按一定的比例关系转换成与其相应的电信号，用电子仪表进行测量和显示的秤。它包括承重和传力机构、称重传感器、二次仪表等部分。

电子秤的种类和形式很多，主要有：容器秤、吊秤、皮带秤、平台秤、电子轨道衡等。它们都是基于称重传感器的称重原理。有的完全由传感器承受全部重量；有的通过杠杆使传感器按比例承受一部分力的作用进行称量。

3.3.1. 称重传感器

(1) 种类及工作原理　称重传感器按变换原理不同，主要有：电阻应变式、差动变压器式、电容式、压磁式、压电式和振频式等。

电阻应变式称重传感器是将电阻应变片粘贴在金属弹性元件上，当弹性元件受力变形时，电阻应变片将该变形转换为电阻值的变化，从而测得被称物的质量。

差动变压器式和电容式传感器，是通过弹性元件将物体的重力转换成位移，从而引起电感量或电容量的改变，用电测仪表测其变化，从而获得被称物体的质量。

压磁式传感器，是利用铁磁物质在外力作用下，铁磁材料的磁导系数和磁阻的变化，从而使绕在铁芯上的线圈阻抗变化，利用它与外加重力的函数关系，从而获得被测物体的质量。

压电式传感器，是以某些晶体介质在受一定方向外力作用时，引起内部正、负电荷的相对位移，从而使晶体两端的表面出现符号相反的束缚电荷，利用其电荷密度与外力成正比的关系测知物体的质量。

振频式传感器，是利用金属丝或金属薄片的固有频率与张力之间的函数关系来进行称重的。当它们受到重物作用而致使频率改变时，用频率测试仪测出频率的变化，即能获得重物的质量。

陀螺式传感器，是利用陀螺进动定理将被计量的量的变化变换为电量变化的传感器。

在上述传感器中，电阻应变式称重传感器有许多优点，应用最广，除特殊用途外，几乎90%以上的电子秤都使用电阻应变式传感器。

电阻应变式传感器主要由三部分组成，即弹性元件、电阻应变片和桥式测量电路。用粘贴技术并通过连接线将这三者联结成一体，即可实现重量-电信号之间的线性变换。

(2) 特性参数　称重传感器的特性参数有：额定载荷、灵敏度、非线性误差、滞后、不重复度、蠕变、零点输出、额定输出温度影响、零点时间漂移、零点输出温度影响、安全过载率、传感器系数允差、激励电压、输入电阻、输出电阻、绝缘电阻、不稳定度和温度补偿范围等[6,7]，使用时必须充分注意。

3.3.2. 电子秤仪表和其它电路

电子称重系统中的指示仪表一般分为模拟式和数字式两种，它们将称重传感器在外加重物作用下输出的电信号以重量为单位给出重量示值。由于电阻应变式称重传感器输出的电信号幅度较小，除极个别直接使用微安表进行测量外，一般要把传感器输出的电信号放大和处理后进行指示或显示。

(1) 模拟式仪表　这类仪表是用仪表指针的行程大小来显示被称物的质量值。常用的有磁电式仪表（微安表），附有放大电路的毫伏变送器以及自动平衡式指示仪（指示式或记录式）等。它们的线路简单、价格低，但测量精度及分辨率都低，一般用于对称重精度要求不高的场合，如工业生产中的中间产品计量、配料、过载报警和料重指示等，其主要部件是毫伏变送器和自动平衡式质量读出装置，其结构示意分别见图12和图13。

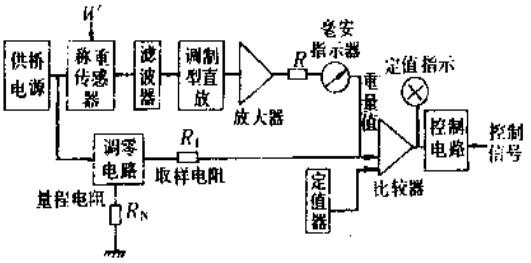


图12　毫伏变送器电路示意

W—重力；R—可变电阻；R_N—量程电阻；R_1—取样电阻

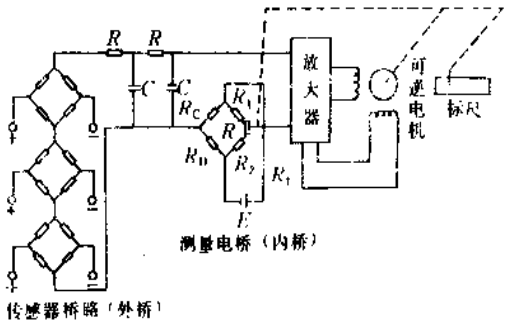


图13　指针型自动平衡式读出装置简示

R—可变电阻；R_1、R_2、R_C、R_D—桥臂电阻；R_t—回路电流电阻；E—内桥电势；C—电容

(2) 数字式仪表　电子称重系统的数字式读出装置一般常用直流或交流数字电压表。数字式仪表测量精度高，读数直观，配以数字记录装置后能自动记录测量值，还可进行自动测量、远距离测量，实现自动控制。因此，这种仪表已获得广泛应用。

根据模-数转换过程的工作原理不同，数字电压表可分为比较式、斜波式、积分式和复合式四种，其中比较式和积分式用得较多。

a. 比较式数字电压表　将输入的被测电压与仪器内部由数字编码控制的可变基准电压不断进行比较，直至两者相等。为了电路功能易于实现，电压砝码一般采用二-十进制。图14为比较式中最典型的逐次逼近(反馈编码)型原理示意。

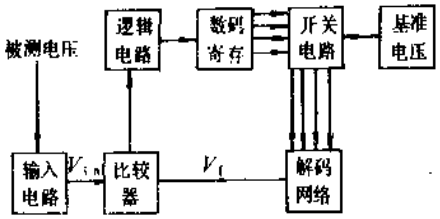


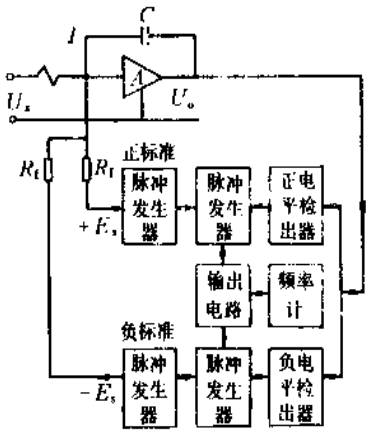
图14　逐次逼近（反馈编码）型原理示意
V_{in}—被测电压；V_f—解码网络给出的反馈电压

b. 积分式数字电压表　通过被测信号电压V_{in}和内部基准电压的积分，进行模-数变换。其主要目的，是为了消除串模干扰的交流成分叠加在直流被测信号电压上的影响。这种串模干扰最常见的是工频50Hz的干扰，有时这种干扰可能会大于被测直流电压的10～20%。

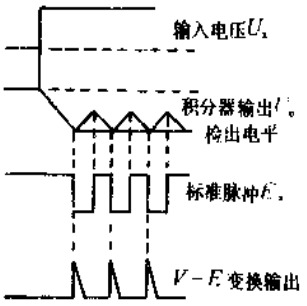
电压-频率(V-F)变换型积分式数字电压表产生频率与被测信号积分值成正比的脉冲，在一定的采样时间间隔内，测量其脉冲频率，从而得到被测电压值，图15是V-F变换器的方框图。电流I通过积分电容C，在积分器输出电压U_0至某阈值时，被电平检出器检出，控制脉冲发生器产生具有一定宽度和幅度的标准脉冲因而使积分电容放电，这时积分器输出电压U_0变为向上的正向积分波形。在标准脉冲结束后，积分器在输入电压U_x继续作用下，U_0又变为负向积分波形，在U_0达到阈值时电平检出器再控制脉冲发生器将标准脉冲送至积分器输入端。如此重复动作，便产生连续的脉冲列。

V-F变换型积分式数字电压表可任意选择积分时间，动态范围广。但由于内部量化脉冲的精度和稳定性不易做得很高和积分器的漂移，如需长期保持精度在0.01%，就须有稳定的外附标准电压源不断对仪表进行零度和满度调整。

电压-时间(V-T)变换型中，双斜率式积分型是数字电压表中采用最多的一种。它是将被测电压用模拟积分器变换成时间宽度的信号，由计数器测量这段时间内时钟脉冲的数目，以此测得输入电压值。图16是这种电压表的工作原理示意。



a. V—F变换框图



b. V-F变换波形

图15　积分式电压-频率变换型电原理示意
U_x—输入电压；U_0—输出电压；R_f—取样电阻；
E_s—标准脉冲；I—电流；C—积分电容

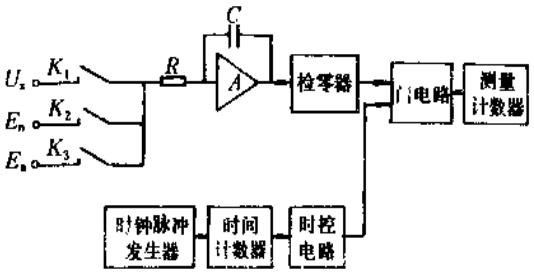


图16　积分式电压-时间变换型工作原理示意
U_x—被测电压；E_n—基准电压；
K_1、K_2、K_3—电路控制开关；R—电阻；
C—电容；A—直流放大器

(3) 电子秤专用仪表　电子秤的读出装置最好配专用仪表。这种专用仪表除有足够的精度、灵敏度、采样速率和适当量程外，还应具有诸如能自动调节称重装置

零位、自动补偿长线影响、自动补偿传感器非线性误差以及为提高非满量程测量的分辨率增加数字倍增器等。图17是一种电子秤专用仪表示意。图中三个传感器桥路输出信号经并联相加（14）后，接到零点自动调节器（1），再经前置放大器（2）、输出放大器（3），通过低通滤波（4）送至模-数变换器（8）进行模-数转换，得到与重量成比例的一系列脉冲，再通过倍增器（9），脉冲存储器（10），最后以数字形式显示被称物的质量值。

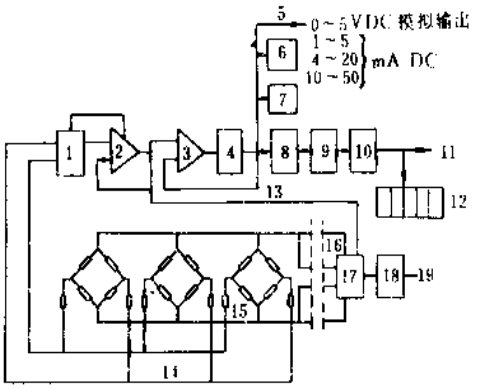


图17 电子秤专用仪表示意

1—零点自动调节器；2—前置放大器；3—输出放大器；4—低频滤波器；5—模拟输出；6—电流放大器；7—给定值控制器；8—模-数转换器；9—数字倍增器；10—脉冲存储器；11—BCD码输出；12—数字显示器；13—传感器非线性补偿；14—传感器桥路；15—隔离电阻；16—远距离传输补偿；17—电压调节器；18—电源；19—交流电网

（4）配备微处理机的电子秤用仪表 美国70年代已将微处理机应用于电子秤[8]，它可使电子秤智能化，不仅使电子秤的功能得以充分发挥，而且可以改善秤的使用性能和计量特性。它可以根据预先编制的程序对测量进行控制，完成自校准、自动调零、自选量程、自动逻辑判断、自动存取并更改调节值、自动完成质量的测试以及收集和处理测得的数据，可以根据误差理论进行误差计算、可对非线性误差进行补偿；还可按各种参数之间的关系式求出一系列其它有关的未知数，如总重、皮重、净重、单价、总价、累计价等。在动态计量中，利用快速采样和统计运算处理，可减小称重的随机误差，还能对秤的异常现象自诊断和报警等。

图18是配有微处理机的电子称重装置原理示意。一般把微处理器与电子秤的模-数转换读出装置组合在一起，如图19所示。

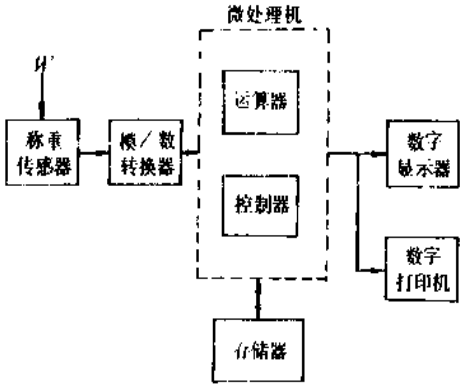


图18 配有微处理机的电子称重装置原理示意

W—重力

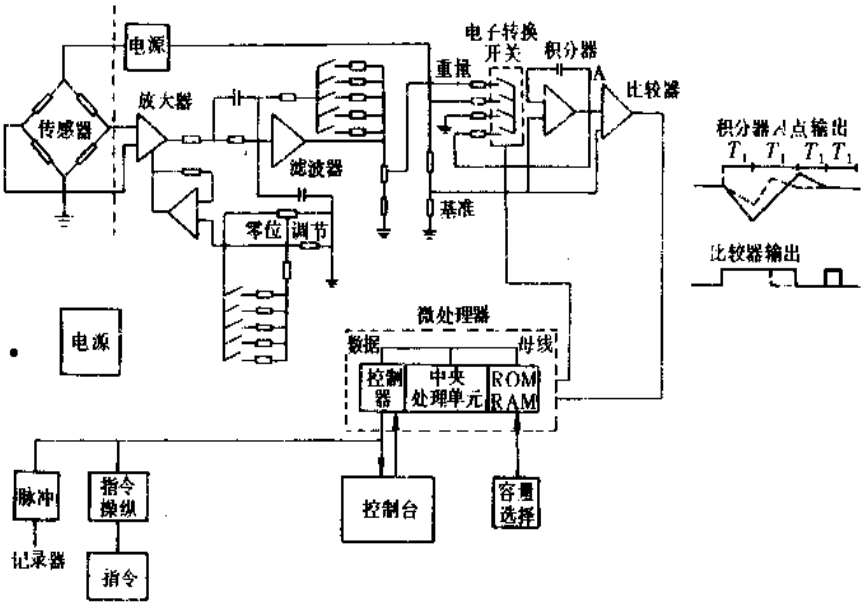


图19 配有微处理器的模-数转换装置电子秤原理示意

T_1—采样积分时间；ROM—只读存储器；RAM—随机存取存储器；A—放大器

3.3.3. 几种典型电子秤

(1) 容器电子秤　可称气体、液体和粉粒状物料的质量，称量范围从几公斤到上千吨，精度一般在0.5～0.1%范围。按其用途可做成散装定量秤、自动装袋秤、电子配料秤、减量秤等。

a. 散装定量秤　用以称量各种颗粒散装物品，其结构原理如图20所示。它具有自动加料、定值控制、超载报警、数字显示、打印输出等多种功能，它是由杠杆-力传感器组成的电子秤。贮料斗和秤斗下部装有料门，承重杠杆，吊挂秤斗。传感器输出信号接至数字式显示仪表与控制系统，通过定值控制电路控制料门的开和关，从而达到定量控制的目的。

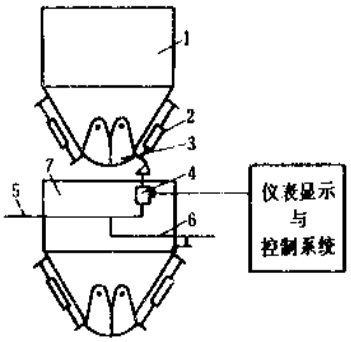


图20　散装定量秤

1—贮斗；2—气缸；3—料门；4—称重传感器；5，6—承重杠杆；7—秤斗

b. 自动装袋秤　它是在散装定量秤的基础上，配上其它相应设备，从而对物料自动称量装袋，可完成自动取袋、自动称量、自动送袋、自动封口等整套生产工艺过程。

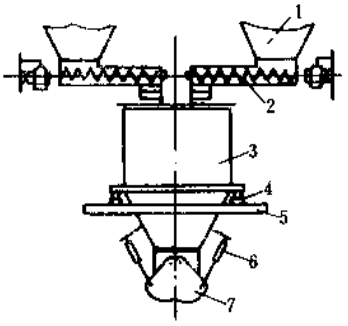


图21　电子配料秤

1—贮斗；2—螺旋给料器；3—秤斗；4—传感器；5—框架；6—气缸；7—料门

c. 电子配料秤　广泛用于化工、冶金、食品等工业的生产流程中，作为计量配料的主要设备，有的能配20多种物料，其原理如图21所示。加料机构有螺旋给料机、振动给料机、气力溜槽等几种类型，可根据物料的性质进行选择。加料机构出口处和秤斗下部装有气动阀门(闸板)，各种物料加多少是由称重传感器输出的信号大小分别控制各加料机构及阀门来实现。

用于液体物料的电子配料秤，其加料机构及秤筒下部的阀门均为电磁(电动)或气动阀门，其它基本相同。

为了不影响自动生产线连续作业，加快称量速度，又使容器秤基本处于静态下进行称量，以获得较高的称量精度，可采用降速法或双速加料方法。高速给料的速率根据配料要求来确定，投放料量为总量的90～95%；慢速给料则保证预定的精度要求。图22所示是降速法给料速率曲线，它由高速及降速给料段和作为余值的慢速给料段三部分组成。加料机构的提前关闭是由于有些物料正处在下落中，提前关闭点可按下落中物料平均重量值来预定。双速电机、直流电流或由变频装置来控制电机等能使颗粒状散装物品给料速率逐级或无级变化。

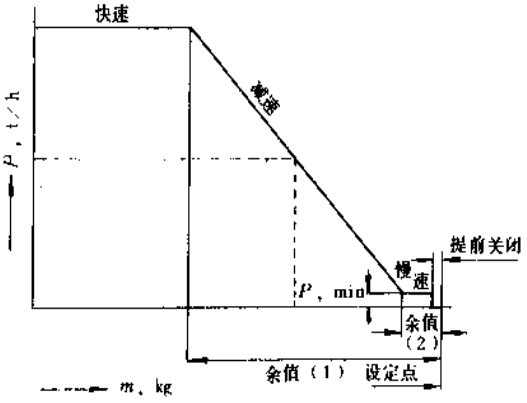


图22　给料速率曲线

m—总给料量；P—给料速率

为了实现自动配料和定值包装等，容器电子秤应能在容器内物料达到所需质量时，给出定值信号，以控制送入别的物料或放出物料，实现这个功能的系统称为定值控制。

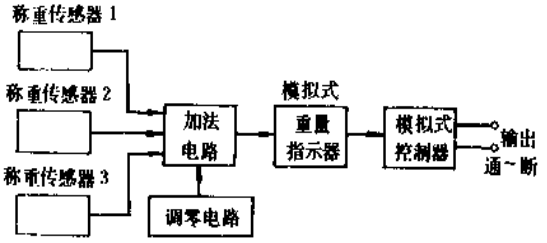


图23　定值控制的示意流程

图23为容器电子秤用模拟仪表进行溶液质量控制的示意流程，其质量值为模拟式质量指示器显示，并在对信号放大后送至模拟式控制器，根据输出信号控制进、出料。

(2) 吊车电子秤 是在吊运过程中对被吊运物体进行称重的装置。由于它是在吊运过程中完成称重作业的，因此节省了称重所需的时间、空间和人力。特别是在必须称重又不能采用机械秤的连续生产流程中，吊车电子秤对提高生产率、保证产品质量和安全生产有重要作用。

a. 吊车电子秤传感器的安装 吊车电子秤传感器的安装部位，与吊车结构、钢丝绳根数，所要求的精度及使用方法有关。为了提高称重精度，应使传感器实际承受的力与被称物质量尽量接近，将称重传感器安装在动滑轮轴的下部与吊钩之间，可以承担被称物的全部载荷。此外，传感器的传力连接结构应保证传感器有较大的冲击力，吊装炽热物品的吊车秤应使传感器远离热源，或采取隔热措施。吊车秤的传感器安装位置如图24所示。

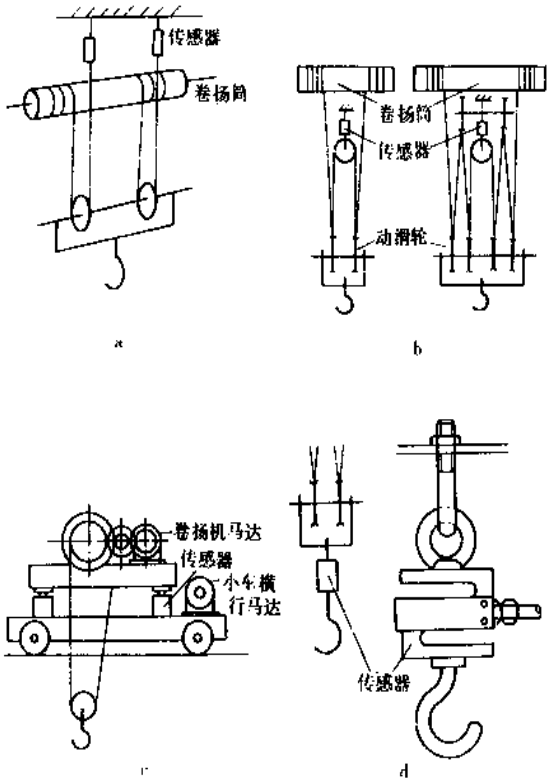


图24 吊车电子秤传感器安装位置

a—安装在卷扬系统固定端；

b—安装在卷扬系统定滑轮轴上；

c—安装在上部走行小车附近；d—安装在动滑轮下

b. 正、负秤电路 吊车电子秤应具有正秤和负秤两种性能。正秤就是一般习惯的称量方法，即随着被称物的增加，秤的读数增加。负秤则是随着被称物的减小，秤的读数增加，它用于排料时指示排料量，又称为卸料秤或减量秤。

正秤和负秤主要有两点区别。前者的仪表是在空载时调零，后者是在满载时调零或在某一定载重时调零；另一点是传感器桥路供桥电源或测量电路输入极性相反。正负秤输出电压与重力的关系见图25。

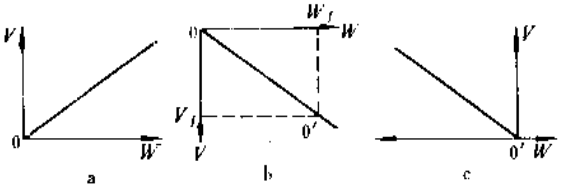


图25 正负秤输出电压（V）与重力（W）的关系

a—正秤的输出电压与重力关系；

b—载荷为 W_f 时将仪表调零，电压与重力的关系；

c—负秤的输出电压与重力的关系；

W_f—载荷；V_f—载荷为 W_f 时的输出电压

具有正秤和负秤功能的电路是在原有电路中加入一个自动调零系统以及调零、称重转换开关 K_A 和极性转换开关 K_n。

对于数字仪表，可以先把零位的重量值存储起来，然后用测得值和零位值相减，在正秤时计算结果为正，在负秤时结果为负，绝对值都随加装或卸下物品而增加。

c. 重量信号的传输 吊车电子秤处于空间运动状态，为了向称重传感器供电并将输出信号送至二次仪表，必须设置专门收放电缆装置（图26）。

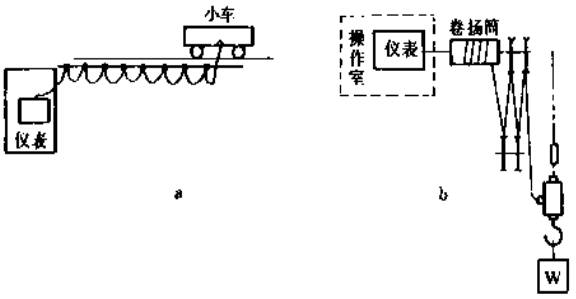


图26 收放电缆示意

a—传感器装在小车上的电缆线；

b—传感器装在吊钩上的电缆线；W—重物

操作室内二次仪表测得的重量信号送至地面控制室，可采用有线或无线数据传送装置。

无线数码传输装置是利用无线电波将称得的重量信息传送到地面控制室。它包括一个发射机和一个接收机，发射机可采用各种不同的调制方式对二次仪表输出的二-十进制各位数码进行调制，根据频分多路原则将各位信号选用不同的副载频波被各自的信号调制后，调制主

载波，最后通过功率放大器放大发射出去。地面接收机接收后，进行放大、混频解调，经低通滤波还原为本来的二-十进制数码，并译码显示。这种无线传输是一种遥测技术，使用方便，但设备较复杂。

(3) 皮带电子秤　是一种连续称重的衡器。与机械式皮带秤比较，具有体积小、结构简单、惯性小、反应速度快、精度高等优点，并可远距离传输重量信息，实现遥控和自动控制等。

皮带电子秤由称量框架、称重传感器和测速传感器、信号处理和测量仪表三部分组成(见图 27)。目前皮带电子秤的称量精度一般为 1%左右，较高的可达 0.5～0.2%。

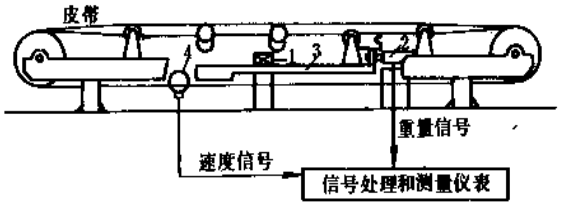


图 27　皮带电子秤示意

1—框轴；2—称重传感器；3—称重杠杆；
4—速度传感器；5—托辊

a. 工作原理　皮带上的物料一般是不均匀的，皮带机的运转速度也是波动的，在 T 时间内皮带的总输送量为瞬间输送量对时间的积分值：

$$m=\int_0^T m(t)\mathrm{d}t=\int_0^T q(t)\cdot V(t)\cdot \mathrm{d}t$$
$$=\int_0^T \frac{P(t)}{L}\cdot V(t)\mathrm{d}t \qquad (7)$$

式中　$m(t)$——瞬间输送量；

$q(t)$——瞬间单位长度上物料质量；

$V(t)$——瞬间皮带传送速度；

$P(t)$——作用在称重框架上的瞬间载荷量；

L——称重框架上的皮带长度。

设作用于称重传感器的瞬时载荷量和皮带传送瞬时速度分别为 $P(t)$ 和 $V(t)$，那么：

称重传感器瞬时输出电压 $U_p(t)=CP(t)u$

速度传感器输出的瞬时电压 $U_v(t)=KV(t)$

式中　C、K——常数；

U——称重传感器供桥电压值，V。

将 $U_p(t)$ 与 $U_v(t)$ 相乘，取其对时间 T 的积分，可得：

$$A=\int_0^T U_p(t)U_v(t)\mathrm{d}t=\int_0^T CUP(t)KV(t)\mathrm{d}t$$
$$=CKU\int_0^T P(t)V(t)\mathrm{d}t=CKUm \qquad (8)$$

由上式知，积分后可得到一个正比于总输送量 m 的值 A，因此 A 的大小就可以表示总输送量 m。因 $U_p(t)$ 与 $U_v(t)$ 的乘积与 $m(t)$ 成正比，所以该乘积可表示瞬时输送量。

实现上述计算方法的皮带电子秤如图 28 所示[9]。

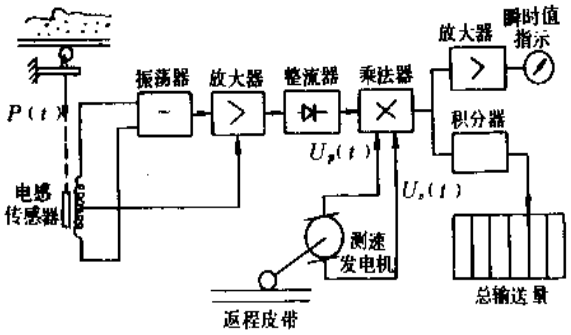


图 28　皮带电子秤框图

$P(t)$—作用于称重框架上的瞬时载荷量；

$U_P(t)$—称重传感器瞬时输出电压；

$U_v(t)$—测速传感器瞬时输出电压

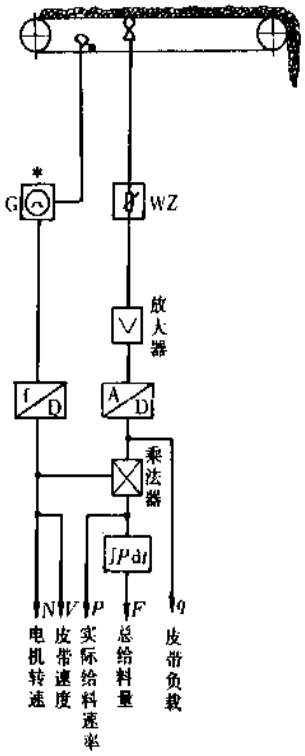


图 29　带微机的皮带电子秤框图

G—频率发生器；WZ—称重传感器；

f/D—频率-数字转换；A/D—模-数转换；

P—输送物料流率；∫Pdt—P 对时间的积分

图29是一种带微机的皮带电子秤，频率发生器给出同皮带速度成正比的脉冲数，称重传感器给出与皮带载荷成正比的电压值，微机将电压值和皮带速度以数字形式相乘，其输出即为皮带输送物料流率 P，输送物料总量为 P 对时间的积分。

b. 称重框架　为称量皮带上的物料质量，需用称重框架把物料质量传递给称重传感器。并要求它仅传递物料对皮带的垂直力，而不使任何水平力传给传感器。称重框架可分为单组托辊式（图30）和多组托辊式（图31）。前者结构简单、安装尺寸小，但由于物料输送量的波动大，因而称量精度较低。多托辊式可以在较长的皮带称量段上测量物料质量，因而可得到较高的精度。

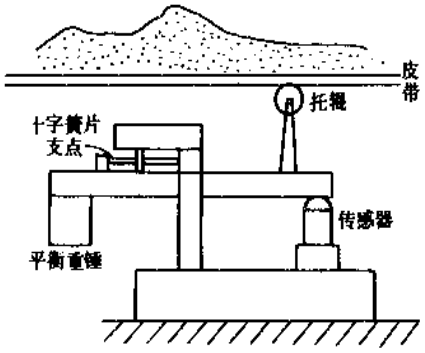


图30　单托辊称重框架

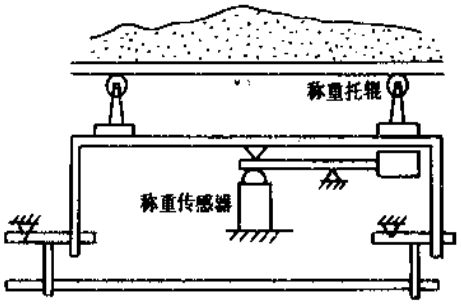


图31　多组托辊称重框架

图32所示是悬臂式称重方法。当皮带机送料时，承重传感器受力并输出信号。这种方法不受皮带张力和偏载影响，但落料的冲击、落料点的变化以及传动系统的振动对称量精度有一定的影响。

c. 称重传感器和速度传感器　皮带电子秤的称重传感器可选用电阻应变式、差动变压器式以及压磁式，目前以电阻应变式传感器使用较多。皮带电子秤使用环境比较恶劣，因此称重传感器应为能抗振动和冲击的全封闭型传感器。

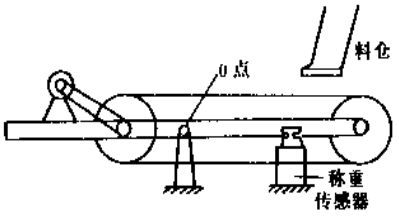


图32　悬臂式称重框架

皮带电子秤的速度传感器应具有测量重量的一般精度，而且要求反应速度快，以便跟随皮带速度的变化。速度传感器可采用测速发电机，它输出的电压正比于滚轮转速。目前使用较广的速度传感器是光电式和磁电式脉冲发生器，它们均可输出一个其频率和皮带速度成正比的脉冲信号。为了能进行模拟量乘法运算，可设置频率/电压（f/V）变换器，对频率脉冲信号积分，得到与脉冲频率成正比的输出电压或电流。

（4）减量秤　减量秤又称负秤或减重式给料器。其工作原理是基于受控的重量损失。单位时间内秤内物料重量的减少等于减量秤的实际给料速率。将实际给料速率与设定的给料速率进行比较得出差值，作为给料器控制回路的输出控制信号。向秤内短时间加料时，给料器切换到容积式给料状态。这时控制器输出信号是减重式给料状态时所贮存的信号（见图33）。这种秤可实现连续计量，给料精度为设定给料速率的0.5～1%。

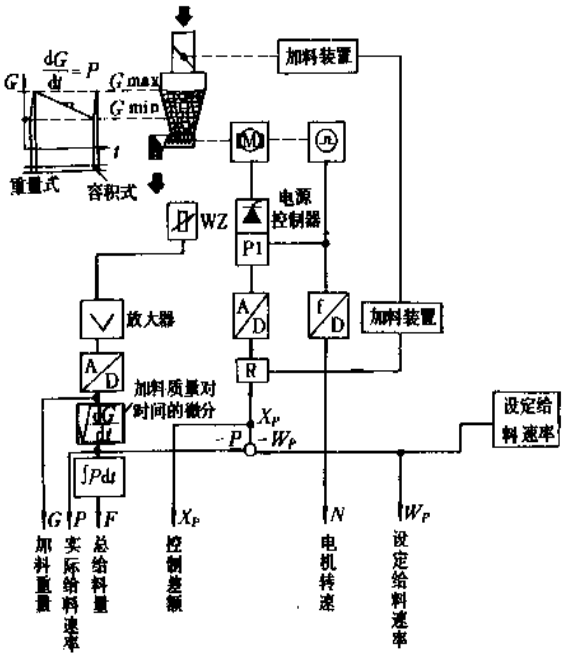


图33　减量秤原理框图

$\int Pdt$ — P 对时间的积分；A/D—模-数转换；

f/D—频率-数字转换；R—双稳态电路；

P_1—功率控制装置

4. 非重力原理的质量计量装置

4.1. 核子秤

核子秤是一种连续计量的秤。它的工作原理是利用放射管发射γ和β射线，由辐射感应装置来检测被计量的物体对射线的吸收量，从而确定被计量物体的质量[10]。核子秤由一台给料机如螺旋运输机安装在放射管和辐射感应器之间，并配以带微处理机的仪表组成。

由于核子秤是利用非接触形式来完成计量的，因而不受给料机的振动、物料的冲击以及环境温度变化等影响。

核子秤的主要缺点是被称物体在装填和输送时的几何形状和密度的改变会影响计量精度；在使用时需采取适当的措施保护工作人员免受辐射并需经常校验以补偿随时间而损失的辐射源。

4.2. 固体物料流量计

如图34所示，称重传感器能感受物料流过测量曲面（或斜面）时所产生的水平力，传感器给出与瞬时流量成正比的电压值。通过放大及微处理器处理后即可输出实际的给料流率，每一瞬时流量对时间的积分即为总给料量。

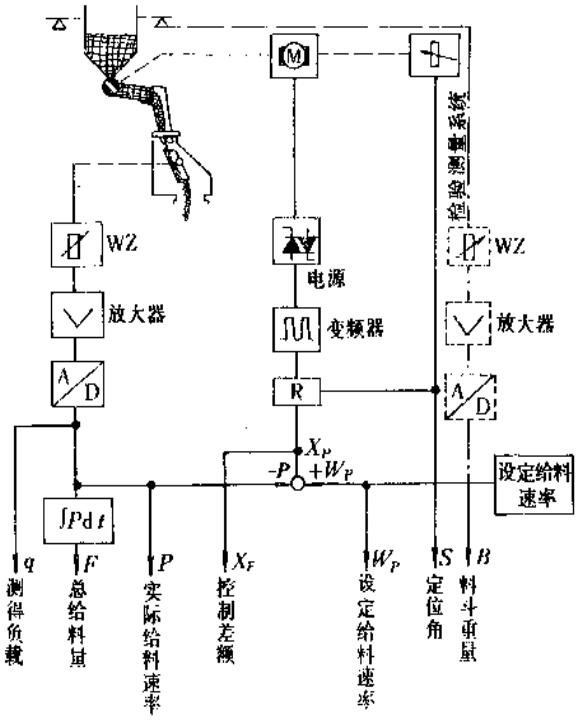


图34　固体物料流量计框图

WZ—称重传感器；A/D—模-数转换；

f/D—频率-数字转换；R—双稳态电路

5. 秤的选择

5.1. 种类选择

秤有机械秤、机械电子秤和电子秤以及非称重质量装置之分。机械秤具有精度高的优点，但也有称量速度慢、效率低等缺点。机械自动秤具有称量精度高、使用方便、量值可由数字显示和远传等优点，其缺点是不能进行动态称量。电子秤具有称重速度快，结构简单、体积小、重量轻，称重信号可远传，并可用计算机进行数据处理、自动显示、记录称重结果，还可给出各种控制信号，实现生产过程自动化。传感器可做成密封型的、防爆型的，具有优良的防潮、防尘、防腐蚀及防爆性能，能在恶劣的环境下工作；没有作为支点的刀口和刀垫，稳定性好，维修保养工作量少，使用方便，寿命长；有足够的精度。由于电子秤具有上述优点。目前已成为衡器发展的主流，并正在取代机械秤。非重力原理的质量计量装置的应用面比电子秤窄。因此，在选择秤时应首先考虑电子秤，尤其是在自动化生产过程的连续称重、自动配料、定值控制等工业生产中，选用电子秤对保证产品质量、提高劳动生产率、减轻劳动强度、降低成本有重要意义。

其次应根据秤的用途来选择秤，例如对各种液体、粉状或颗粒状物料的称重和配料，应考虑选用容器秤；在吊装运输过程中称重应选用吊秤；在需要保持物料流率恒定连续称重时应考虑选用皮带秤、减量秤、核子秤等；在称量汽车、火车车箱等方面应考虑汽车衡、轨道衡等。

5.2. 计量特性的选择

在考虑选择秤的静态和动态特性指标时应适当，即既要够用，又不过高。例如在考虑秤的误差时，通常应为计量对象所要求误差的1/3～1/5，若条件许可，也可为1/2，当然此时计量的结果的误差就相应增加了。在选择秤的计量范围时，应使其上限与被计量的量值相差不大而又能覆盖全部量值。在选择动态响应时间时，应使秤的示值能正确反映被计量的瞬时值，使跟踪误差满足要求。

在正常使用条件下，秤的稳定度很重要，它表征秤的计量特性在长时间内不变的能力。一般都要求秤具有高的可靠性。

此外，也应考虑选用标准化、系列化、通用化的秤，以便于安装、使用、维修和更换。

5.3. 秤的使用条件

在选择秤时，应考虑该秤的额定使用条件或额定操作条件。这些条件给出了被计量值的范围、影响量的范围以及其它重要要求，以使秤的计量特性处于规定的极

限之内。一般规定被计量值和影响量的额定值。影响量不属于计量对象，但却影响被计量值或称量示值的量，如环境温度。

秤的极限条件，是秤在额定操作条件下工作时，其计量特性没有损失和降低所能承受的极端条件。一般规定被计量值的极限值和影响量的极限值。

秤的标准条件，是为了对秤作性能试验或保证计量结果能有效互比而规定的使用条件，一般规定影响量的标准值或标准范围。

在选择秤时，应根据需要分别对上述三种使用要求进行考虑。

5.4. 经济性

秤的经济性指标是成本，它包括基本成本、安装成本及维护成本。基本成本一般是指设计制造成本和运行成本。对于连续生产过程中使用的秤，安装成本中还应包括安装时生产过程的停顿损失费。选择时应考虑和选择易于安装、容易维修、互换性好、校准简单的秤。

秤的准确度的提高，通常伴随着成本的上升。如果提出过高的要求，采用超越计量目的的高性能秤，而又不能充分利用所得的数据，那将是很不经济，也是毫无必要的。

6. 影响称重的因素

6.1. 重力

物体的重力是地心引力作用于物体的结果[11]，在地球的不同点，重力加速度不相同。地球围绕地轴旋转，位于赤道上的物体受到离心力的作用，而位于南、北极的物体不受此力的作用。同样，地球不是正圆形的，在赤道附近向外鼓起。因此，位于南、北两极的物体实际上离地轴较近。由于上述原因，重力加速度和物体的重力随纬度的增加而增大。另外，重力加速度还随海拔高度的上升而减小。赫尔莫（Helmert）的 g 方程表示了这些因素对重力的影响：

$$g=980.616-2.5928\cos 2\phi+0.0069\cos^2 2\phi-3.086\times 10^{-6}H$$

式中 g——重力加速度，cm/s^2；

ϕ——纬线的度数；

H——海拔高度，cm。

g 方程所得出的值可用于比较一个已知物位于不同地点时的质量。

当秤的定度（或校准）地点和安装使用地点不同时，同一物体的称量值是不一样的。在秤的使用地点，秤的示值是：

$$M=\frac{mg}{g_c} \tag{9}$$

式中 M——秤的示值（称量值）；

m——被称物体的质量；

g——秤的安装使用地点的重力加速度；

g_c——秤的定度或校准地点的重力加速度。

因此，测量重力的称重设备，例如弹簧秤、应变式传感器作转换元件的电子秤等，必须在秤的使用地点重新校准，才能消除重力加速度差异的影响。

普通的天平、杠杆秤、度盘秤是通过与已知质量的物体进行比较来确定被称物体的质量。因而，随地点不同而产生的重力加速度的变化同样作用于已知和未知质量的物体上，重力加速度的差异对这类秤不会产生影响。中国主要城市重力加速度值见表1。

表1 中国主要城市重力加速度值一览表

主要城市	重力加速度值 m/s^2	主要城市	重力加速度值 m/s^2
北京	9.80151	西安	9.79140
天津	9.80106	重庆	9.79136
唐山	9.80164	成都	9.79134
石家庄	9.79973	哈尔滨	9.80555
昆明	9.78363	开封	9.79660
南宁	9.78769	南昌	9.79196
柳州	9.78860	广州	9.78833
乌鲁木齐	9.80146	青岛	9.79849
武汉	9.79361	南京	9.79494
呼和浩特	9.79864	上海	9.79460
吉林	9.80480	福州	9.78910
长春	9.80476	杭州	9.79362

6.2. 空气浮力

因为大多数称重是在空气中进行，秤的定度（或校准）地点与使用地点的空气密度的不同会影响称重的准确性。但这种影响大小，除非常精密的计量外，一般忽略不计。当称量体大质轻的物体时，由于发货和收货地点的空气密度不同，会存在称量示值的差异。称量如果是通过与已知质量的物体进行比较来进行的，可采用下式进行浮力修正。

$$m_1=m_2\frac{1-\frac{\rho_0}{\rho_2}}{1-\frac{\rho_0}{\rho_1}} \tag{10}$$

式中 m_2——已知物体的质量；

m_1——被称物体的质量；

ρ_0 ——空气的密度；

ρ_1 ——质量为 m_1 的物体密度；

ρ_2 ——质量为 m_2 的物体密度。

7. 配　料

配料就是通过称重将两种或两种以上的物料按照生产要求配成混合物料供给反应设备或混合机械（如搅拌机、密炼机）进行化学或物理变化。配料方式一般有间歇配料和连续配料两种，配料装置除一般的加料和称重设备外，还有比例调节和其它的控制设施。

7.1. 配料方式

7.1.1. 间歇配料

间歇配料方式是间断配料和加料，配料系统一般由贮斗、给料机、秤、输送装置和控制装置等组成，其总体性能取决于：配料速率；配方和成分的种类；配料比例的精度要求；各种成分的物理性能和贮存量大小。根据上述条件来确定配料系统的规模，配料周期，所需称重设备的种类、结构和数量，称量方法，给料装置及其控制手段，输送方式等等。

常用的称量方法有二类，一种是称份量法，另一种是减量法，采用哪种称量方法取决于物料的特性和对称量的精度要求。

称份量法是把物料装入秤斗进行精确称量，可以是单一物料，也可以是多种物料，对多种物料可以一样接一样地放入、连续累计计量。采用单一成分称量还是多种成分连续累计称量，要看称量精度的要求。

系统的工作速率、批量大小以及相应的配料周期等影响到一台秤在配料时称量成分种类的数量。对于每一种成分，它的慢速给料、开关动作等所给定的时间应与精度要求相一致，快速给料的速度也应与配料周期相一致。

连续累计多成分计量，有多个给料器安装在秤罩上，因而秤罩的直径大小要根据给料器尺寸和台数来确定。秤罩的尺寸和秤斗壁所需的倾角确定了秤斗的尺寸。秤斗结构设计的基本原则是秤斗壁应有一定的斜度、内壁光滑、阀门开启后物料流动通畅，使用橡胶等柔性材料制成秤斗壁衬能获得理想的排料效果。在加料和卸料时，秤内通气不良会对称量精度产生严重影响，应在秤罩上开一个口并装上滤袋或使秤罩与收集粉尘的袋滤器通风管道开式连接，保持秤内能自由通气。

在多成分配比及配方多变的情况下，常遇到微量物料称重的情况，此时微量成分不应首先给料称量，因为称斗可能会粘住一些物料，此外，为保证微量成分的称量精度，可将秤的量程分割为几个小量程，并使量程细化，将期望点的皮重调整到零，使高精度的细化量程移到这一点上，然后进行称量，因而可获得较高的称量精度。

减量法基本上限于单一成分称量，其优点是只有被排卸的量才过秤，因此秤斗内不存在残余物料问题，其缺点是每一种成分都必须有专门的秤。

7.1.2. 连续配料

若生产过程是连续不断的，可考虑选用能在连续输送物料过程中称量配料成分的计量设备组成配料系统。能进行连续称重的设备有皮带电子秤、核子秤、减量秤，固体物料流量计等。这些称重设备可根据实际称量值来控制物料的流量。预先对秤设定单位时间的物料重量，当物料的流率同设定值有偏差时，会自动调整送料速度，直到与设定值相同为止。图35是纤维增强热塑性塑料连续配料系统流程图。

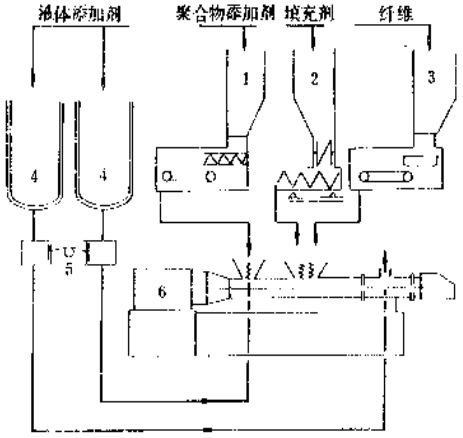


图35　纤维增强塑料连续配料流程图

1—皮带电子秤；2—减量秤；3—皮带电子秤；4—贮液罐；5—泵；6—挤出机

7.2. 配料装置

7.2.1. 配料设备

常用的配料设备有电子配料秤、减量秤、皮带电子秤、固体物料给料斗及比例泵、齿轮泵、柱塞泵等（见泵）。各种秤和给料斗适用于固体物料，泵则适用于液体物料。

在某些行业（如电焊条涂层、漆料等的生产），每批混合的物料种数非常多，用料仓存放很不经济，当某一配方涉及20～30种以上的物料时，就要采用特殊的方法和设备。

申克公司（Carl Schenck AG）推荐采用移动式贮料器将物料送到作为多种成分配料秤的称重皮带上的方法[12]。移动式贮料器配备有由摩擦轮驱动的变速取料器，由起重机一个接一个地安放到称量皮带周围的支架

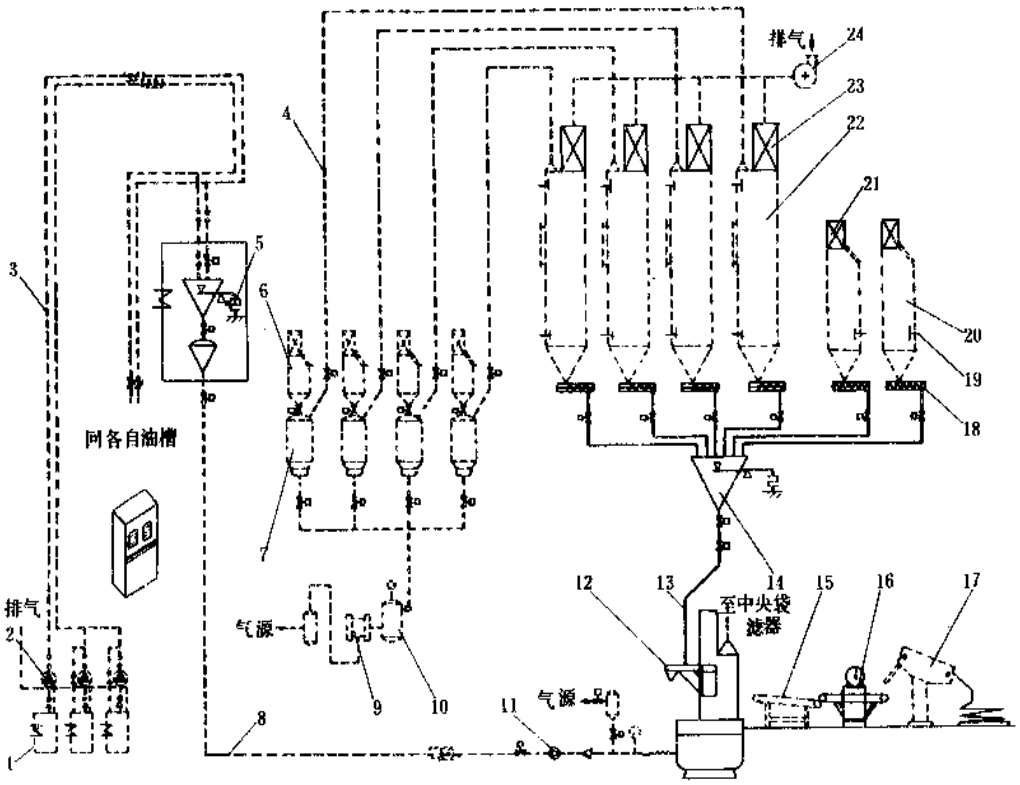


图 36 称量配料系统流程图

1—油料贮槽；2—输油泵；3—油管；4—气力输送管路；5—油料电子秤；6—解包斗；7—压送罐；8—注油管路；9—气源处理装置；10—贮气罐；11—注射泵；12—后装料斗；13—顺料管；14—粉料电子秤；15—运输带；16—胶料电子秤；17—供胶机；18—螺旋给料机；19—料位计；20—粉料贮斗；21—粉料袋滤器；22—炭黑贮斗；23—炭黑袋滤器；24—抽风机

上。

对于每个给料器，支架上都有变速驱动装置，利用秤的设定值与实际值之间的差值，可以连续控制给料器(配量螺杆)，也可以通过全速及滴流的方式控制给料器。与多成分料斗配料秤一样，各种物料被卸到槽形皮带上，当最后一种物料卸完时，皮带驱动装置就开启。这种方法比较利落，皮带上不残留任何物料。

7.2.2. 控制系统

配料的控制系统是多种多样的，从简单的带程序控制器的继电控制装置到过程计算机系统加低压开关设备，以及各种比例调节装置。

常用的带微机的控制系统有二类，一类是使用一台计算机对配料系统中的各台配料电子秤进行巡回采样，检测各秤加料重量。加料的重量由传感器转换成相应的电信号，并送到输入/输出口控制柜，通过模-数转换，将连续变化的电压信号转换成数字量，并送到计算机中。计算机将测到的重量与给定重量进行比较后，发出信号来控制加料机构。计算机并根据工艺要求对主机加工过程进行控制。图 36 是由一台计算机控制三台电子秤的橡胶加工配料系统流程图。另一类是配料系统每一台秤都装有带微处理器的控制装置，它们的模数转换、去皮重、定量程、定分度等均可独立完成，并由一台计算机与它们相连。这类控制系统可提高设备的利用率，加快反应速度。

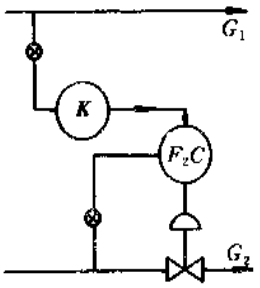


图 37 单闭环比值调节系统

F_2C—流量定值调节回路；G_1—主变量；G_2—从变量

图37和38为单闭环比值调节系统和双闭环比值调节系统的示意图。其中的G_1是主动的，称为主变量，另一种物料量G_2是随动的，称为从变量。单闭环比值调节系统是通过随动调节回路来稳定从动流量G_2，并且与主动流量G_1保持一定的比值K。而双闭环比值调节系统则采用两个单独的流量定值调节回路保证G_1、G_2两个流量均为定值，并对其给定值保持一定的比值K。

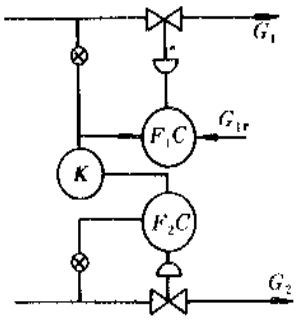


图38　双闭环比例调节系统

F_1C、F_2C—流量定值调节回路；G_1—主变量；G_2—从变量；G_{1r}—调节主变量

参 考 文 献

[1] 黄福芸等编著，《计量知识手册》，231页，中国林业出版社，北京，1986年。

[2] Kendall, D, B, in Considine, D. M. (ed.), "Handbook of Applied Instrumentation", pp. 5-41～5-54, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1964.

[3] 黄锦材编，《质量计量》，82页，中国计量出版社，北京，1990年。

[4] Wilson, G., *Weigh. Meas.* 61 (10), 9 (1977).

[5] *Mod. Mater. Handl.*, 66 (Feb. 5. 1982).

[6] 顾理敏、宋玮编著，《电子秤》，16页，中国计量出版社，北京，1982年。

[7] 同[3]，247页。

[8] Dale-Smith, G., Whiting, P., *Electron Eng.*, 67 (July 1977).

[9] 同[6]，103～106页。

[10] Rowe, S., *Instrum. Control Syst.*, 40, 85 (1967).

[11] Anderson, G. B., Raybold, R. C., "Natl. Bur. Stand. U. S. Tech Note", P436 1969.

[12] 申克公司专题资料，《定量混合配料》，11～15页，Schenck, 1989.

基本参考文献

1. 鲁绍曾主编，《现代计量学概论》，中国计量出版社，北京，1987年。
2. 天津市计量管理局编，《力学计量》，中国计量出版社，北京，1985年。
3. B.Г. 法奥克基斯托夫著，傅烈棠译，《实验室精密天平》，计量出版社，北京，1986年。
4. JJG10G1—82，常用计量名词术语及定义，
5. 于渤等译，《国际通用计量学基本名词》，中国计量出版社，北京，1985年。
6. 国家计量局法规处译，《国际法制计量组织OIML国际建议译文集》，第二册，中国计量出版社，北京，1987年。
7. 石沉平编著，《衡器的检定与调修》，轻工业出版社，北京，1988年。

chitong kuang

赤 铜 矿　Cuprite

见铜。

chongjiao

虫　胶　Shellac

见紫胶片。

chongdan huahewu

重氮化合物　Diazo Compounds

程侣柏　大连理工大学化工学院
胡家振　大连理工大学化工学院

1. 概述 …… 393
2. 脂肪族重氮化合物 …… 393
3. 芳香族重氮化合物 …… 394
3.1. 重氮盐 …… 394
3.1.1. 结构 …… 394
3.1.2. 性质 …… 395
3.1.3. 制法 …… 395
3.1.4. 用途 …… 397
3.2. 重氮酸盐 …… 397
3.3. 重氮磺酸盐 …… 398
3.4. 重氮氨基化合物 …… 398
4. 重氮反应 …… 399
4.1. 保留重氮基的反应 …… 399
4.2. 重氮基的反应 …… 399
4.3. 重氮基被置换反应 …… 400
4.3.1. 重氮基被氢置换 …… 400
4.3.2. 重氮基被羟基置换 …… 400
4.3.3. 重氮基被卤素置换 …… 400
4.3.4. 重氮基被氰基置换 …… 401
4.3.5. 重氮基被含硫基置换 …… 401
4.3.6. 重氮基被砷等无机元素置换 …… 401
4.3.7. 重氮基被叠氮基置换反应 …… 401
4.3.8. 重氮基被其它有机基团置换 …… 402
5. 安全、环境保护及毒性 …… 402
参考文献 …… 402

1. 概　述

重氮化合物是指在有机化合物的碳原子上连接有重氮基（$-N_2$）的化合物。重氮基可以带一个正电荷，如重氮盐；也可以通过β-氮原子与另一个原子或基团相连。重氮化合物可分为脂肪族、芳香族及杂环重氮化合物。

重氮化合物有较强的反应能力，其中最重要的是芳香族重氮盐与芳香族酚类或胺类发生偶合反应生成偶氮染料。在合成染料中，偶氮染料约占50%，由此可见重氮化合物的重要性。此外，重氮化合物也可通过各种化学反应转化为羟基、卤基、氰基等化合物。它在化学工业中可作为中间体或最终产品出现。

1858年P. Griess首先分离出了4,6-二硝基-2-重氮基苯酚，它是第一个被发现的重氮化合物。此后，很快就发现了偶氮染料，并在上世纪末实现了偶氮染料的工业生产。在本世纪20～30年代，又研制成功了稳定的反式重氮酸盐及重氮磺酸盐，并在印染工业中得到了应用。目前重氮化合物在染料、制药、感光材料、农药以及其它有机化学工业部门中均有广泛的用途。有关重氮化合物的一般叙述可参阅文献[1～5]。

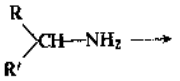
中国在染料工业上大量使用重氮化合物合成活性、分散、酸性等偶氮染料。重氮化合物一般均由相应的芳胺重氮化后不经分离直接用于合成染料。作为产品出售的重氮化合物，有稳定重氮盐共9种。它们是：红色盐B（CI色基5）、大红色盐R（CI色基13）、蓝色盐VRT（CI色基22）、蓝色盐VB（CI色基35）、蓝色基B（CI色基48）、黑色盐G（CI色基45）、黑色盐ANS、棕色盐V（CI色基21）以及晒图盐BG。前8种均与色酚类显色剂配合用于纺织印染工业的染色或印花工艺。而晒图盐BG则主要用于生产晒图纸。

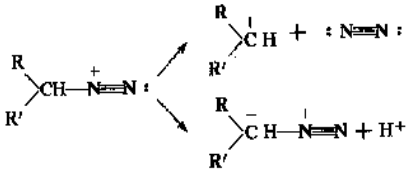
2. 脂肪族重氮化合物

脂肪族重氮化合物与芳香族重氮化合物的最大不同点是不能发生偶合反应，因此，不能用脂肪族重氮化合物来制取偶氮染料。它也不能用类似芳胺在强酸介质中用亚硝酸钠重氮化的方法来制备，而必须采取一些特殊

的制备方法。它在工业上的重要性则远较芳香族重氮化合物低。

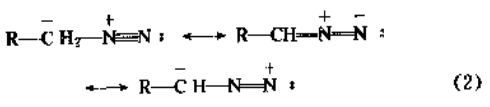
脂肪族胺类直接进行重氮化，得不到重氮化合物。这是因为一开始生成的重氮正离子不稳定，很快就放出氮气而形成碳正离子，它会进一步生成不含重氮基的化合物。只有当与氮基相联的碳原子上有强吸电子取代基（R′为三氟甲基、羰基、砜基或氰基）存在时，碳上的氢原子才可以解离成质子，形成碳负离子。这时氮原子上的正电荷才能得到稳定，生成脂肪族重氮化合物。





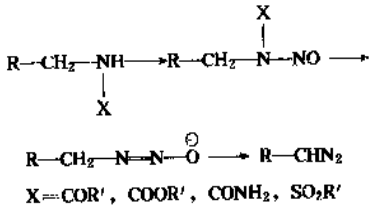
(1)

脂肪族重氮化合物的重氮基具有直链结构[6]，分子中的正负电荷通过下式的不同结构进行分布使之稳定。



(2)

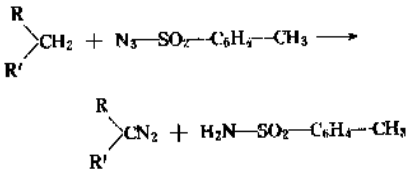
将脂肪酰胺进行亚硝化的同时，会发生脱酰基反应而生成烷基重氮酸负离子，在脱去羟基负离子后就得到脂肪族重氮化合物。



(3)

用上述方法，可由 *N*-亚硝基-*N*-甲基脲制得重氮甲烷（CH_2N_2）[334-88-3]。

对甲苯磺酰叠氮化合物可用作脂肪族化合物的直接重氮化剂。



(4)

该方法也可用于将芳环侧链或脂肪环的羰基取代成重氮基[7]。

许多脂肪族重氮化合物都是易挥发的液体。重氮甲烷，沸点－23℃，熔点－145℃，在常温下是气体。重氮甲烷具有强毒性及易爆性。它可被有机溶剂吸收溶解，其浓溶液可爆炸，在低温下长时间存放会发生缓慢的分解。它可与许多具有活泼氢的化合物发生反应而放出氮气，在实验室中常用它作为羟基的甲基化剂。

与芳香族重氮化合物相比，脂肪族重氮化合物在工业上的用途要少得多，只有个别的实例，如从盘尼西林用重氮甲烷制备它的衍生物。

3. 芳香族重氮化合物

芳香族重氮化合物中最重要的是重氮盐，其它重氮化合物有下列八类：

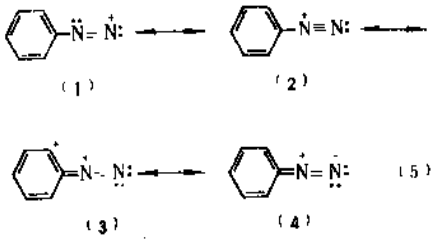
芳重氮酸盐	Ar—N=N—O⁻ Me⁺
芳重氮醚	Ar—N=N—O—R
芳重氮酯	Ar—N=N—CO—R
芳重氮硫醚	Ar—N=N—S—R
芳重氮砜	Ar—N=N—SO_2—R
芳重氮磺酸盐	Ar—N=N—SO_3^-—Me^+
芳重氮膦酸酯	Ar—N=N—PO(OR)(OR)
芳重氮氨基化合物	Ar—N=N—N(R)(R)

除重氮盐外的芳香族重氮化合物都是在芳重氮基 Ar—N_2 中的 *β*-氮原子上联有其它基团，而与氮原子相联基团上主要是非碳原子。它们可看作是一种隐式重氮化合物。因为只有在特殊的条件下，这些重氮化合物才能转化成活泼的重氮盐，发生偶合反应。

3.1. 重氮盐

3.1.1. 结构

在晶态时重氮盐是以离子化的结构出现的[8]。重氮盐中氮原子上的正电荷可通过下列四种状态进行分布。



(5)

由式(5)可见，由于苯环的 π 电子体系参予了正电荷分配，才能使重氮盐正离子稳定。而脂肪族重氮正离子不能存在，正是由于它缺乏芳基对正电荷的分布作用

不能使之稳定。

3.1.2. 性　质

重氮正离子与强酸负离子生成的盐在水溶液中呈中性反应，并全部电离成离子，并不溶于有机溶剂。由此可以认为，重氮正离子与铵正离子不同，按路易士酸碱理论，它应该属于强酸正离子。

同一种重氮正离子可以与不同的负离子成盐，如硝酸盐、盐酸盐、硫酸氢钠、氟硼酸盐、氯化锌复盐、萘-1，5-二磺酸盐等。它们在水中的溶解度也不一样。如重氮氟硼酸盐的溶解度就很低，而重氮盐酸盐或硫酸盐则完全溶解于水。

不同重氮正离子盐的溶解度也不一样。如苯胺重氮盐酸盐在水中全溶。而对氨基苯磺酸重氮盐由于能形成内盐，在水中溶解度极小，几乎不溶，呈悬浮状。

重氮盐具有高反应性，可发生放出氮气的反应，或利用重氮基进行反应。

重氮盐受热易分解，发生C—N键的断裂，放出氮气。在酸性水溶液中易发生异裂，生成芳烃正离子，而在碱性水溶液中，易发生均裂生成自由基，重氮盐在酸性水溶液及低温下一般都较稳定。干燥的重氮盐则不稳定，受热或摩擦撞击时，易发生爆炸。重氮盐对热的稳定性与芳烃的结构有关，一般来说，芳烃环上带吸电子基时稳定性较好，带供电子基时稳定性较差。

重氮盐对光不稳定，在光照下易分解。它的这种特性，是将重氮盐用作感光材料的重要基础。

某些金属或金属盐，如铜、铁等能加快重氮盐的分解，因此在制备重氮盐时必须避免接触金属。

3.1.3. 制　法

(1) 在无机酸水溶液中用亚硝酸盐重氮化　在芳胺重氮化操作中，最重要的方法是用亚硝酸钠在芳胺的强无机酸水溶液中温度接近0℃下进行重氮化。反应式如下：

$$Ar—NH_2+2HX+NaNO_2 \longrightarrow ArN_2^+X^-+NaX+H_2O \qquad (6)$$

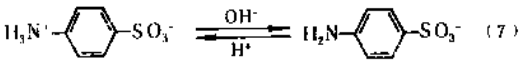
$$X=Cl、Br、NO_3、HSO_4 等$$

常用的无机酸有盐酸或硫酸。在酸性水溶液中芳胺呈离子态 $Ar—NH_3^+$ 溶于水，但这种离子化是一种平衡，而参与重氮化的活性质点则是游离的芳胺。芳胺的碱性对能否成盐有明显影响，只有碱性较强的芳胺才有较大的溶解度。带强吸电子基的芳胺碱性较低，如对硝基苯胺，则必须用较浓的盐酸在加温下溶解，然后很快冷却，才能顺利地重氮化。也有专利建议在较高的温度下，用快速法进行重氮化[9]。

按(6)式无机酸与芳胺的摩尔比为2∶1。在实际操作中，酸必须始终保持过量，维持pH<2，呈强酸性（刚果红试纸变蓝），否则会引起芳胺溶解度降低，生成重氮氨基化合物、重氮化速度下降以及其它副反应，造成重氮化不能顺利进行。

与无机酸用量必须过量相反，亚硝酸钠用量必须严格控制稍微过量。在整个重氮化过程中，应该用碘—淀粉试纸随时检测，以稍变蓝为准。此时反应体系中仅有微过量的亚硝酸存在。过量太多会引起副反应。为此，原料芳胺及亚硝酸钠溶液必须事先分析，以便严格按配料比进行计算。若重氮盐用于与芳胺在酸性介质中进行偶合，则过量的亚硝酸在重氮化结束后必须用尿素或氨基磺酸分解，以免在下一步反应中对芳胺产生副反应。除亚硝酸钠外，可用亚硝酸锂（$LiNO_2$）[10]。

氨基芳磺酸在酸性介质中呈内盐析出，影响重氮化的进行。只有在碱性介质中才能以磺酸盐的形态溶解。



(7)

为此，可将氨基芳磺酸用碱溶解，与等摩尔的亚硝酸钠混合后，加入到含冰的盐酸或硫酸水溶液中，在良好的搅拌下进行重氮化。此法又称反法重氮化。

对氨基芳磺酸，也可在用碱溶解后加入阴离子扩散剂，加酸析出呈悬浮体进行重氮化[11,12]或加阳离子表面活性剂[13]。

80年代以来，出现了浆状冰染色基，它们以粒度很小的悬浮体参与重氮化[14]。

重氮化反应是强放热反应，以对氯苯胺的重氮化为例，热效应为117.2kJ/mol。因此，在重氮化时必须加入大量冰，或用冷冻盐水冷却来保持低温。

除用亚硝酸外，也可用氧化氮气体在无机酸水溶液中进行重氮化[15,16]。

(2) 在浓酸中重氮化[17]　芳胺的碱性与芳环上带吸电子基的性质及个数有关，带多个强吸电子基或杂环芳胺属弱碱性芳胺。它们不能用3.1.3.(1)中提出的方法重氮化，其原因在于弱碱性芳胺在无机酸水溶液中用常法不能溶解也就不能建立游离芳胺与芳胺盐离子间的平衡。若提高无机酸浓度虽然有利于芳胺的溶解，但亚硝酸负离子会发生分解。如当盐酸浓度超过20%时，亚硝酸就有显著的氧化作用。

$$2NO_2^-+2Cl^-+4H^+ \longrightarrow 2NO+Cl_2+H_2O \qquad (8)$$

在硫酸或硝酸中，当浓度超过25%时，氧化氮气体的放出速度就会超过重氮化速度。

但若改用90～96%的硫酸，弱碱性芳胺就可顺利地进行重氮化。此时必须事先将干燥的亚硝酸钠细粉加入到0～10℃的浓硫酸中，首先生成亚硝酰硫酸（HSO_4NO），过量的硫酸可作为弱碱性芳胺的溶剂。亚硝

酰硫酸在室温下稳定，可作为重氮化剂。此法又称亚硝酰硫酸法，常用于弱碱性芳胺及杂环芳胺的重氮化。

随着分散染料的大量生产，由于用弱碱性芳胺及杂环芳胺为重氮组分可制得色光鲜艳、强度高的深色偶氮型分散染料，亚硝酰硫酸重氮化法在工业上已大量用于制造分散染料。作为重氮组分的芳胺或杂环芳胺主要有2,6-二氯-4-硝基苯胺［99-30-9］、2,4-二硝基-6-溴苯胺［1817-73-8］、邻氰基对硝基苯胺［1720-30-3］等。杂环芳胺有氨基噻吩、氨基噻唑、氨基异噻唑、氨基噻唑唑等的衍生物。

某些弱碱性芳胺在浓硫酸中的溶解度也不高。此外，由于硫酸的浓度过高，生成的芳胺硫酸盐也不易解离出游离的芳胺，使重氮化不能顺利进行。在这种情况下可用硫酸加冰醋酸的混合酸来进行重氮化。此时醋酸起溶剂和稀释剂的作用。某些杂环芳胺需要在低于0℃的条件下重氮化，可采用硫酸-醋酸-丙酸的混合酸[18~27]。丙酸可起降低亚硝酰硫酸凝固点的作用。

也可用硫酸-磷酸的混合酸进行重氮化[28]。

除硫酸外，还提出过在浓硝酸中用氧化氮气体，亚硝酸钾或亚硝酸钠重氮化[29]。

用亚硝酰硫酸或混合酸重氮化后的反应物可直接放入冰水中，保持低温下稀释，过量的酸不经分离，但在加尿素或氨基磺酸分解残余的亚硝酸后，可直接进行酸性偶合。

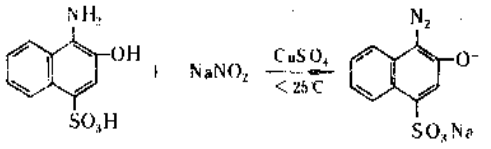
（3）在有机溶剂中重氮化　相比前两种方法，在有机溶剂中重氮化的应用要少得多。亚硝酸盐在有机溶剂中不溶解，因此需用亚硝酸酯作重氮化剂。常用的亚硝酸酯有亚硝酸乙酯、丁酯[30]或戊酯[31]。有机溶剂则有乙醇、冰醋酸、二氧六环等。

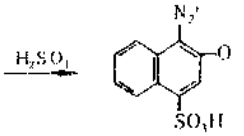
在有机溶剂中重氮化最重要的特点是可分离出较纯的重氮盐。例如，在乙醇中进行重氮化后加入乙醚可使重氮盐呈沉淀析出，得到纯净的重氮盐。

在专利中也提到在有机溶剂中用亚硝酰硫酸重氮化。例如，6-溴-2,4-二硝基苯胺可用环丁砜为溶剂在少量甲酸存在下用亚硝酰硫酸重氮化[32]。

与芳胺的重氮化不同，脂肪族重氮化合物都在有机溶剂中制备。

（4）重氮盐的其它制备方法　邻氨基苯酚由于易发生氧化，必须在硫酸铜存在下用亚硝酸钠进行重氮化。得到的重氮化合物是分子内离子化体与醌构体的杂化结构[33,34]。例如：





1-氨基-2-萘酚-4-磺酸［116-63-2］还可在醋酸钠存在下用$FeSO_4$催化重氮化[35]。

酚类可用两当量的亚硝酸通过亚硝基化合物中间过程生成重氮化合物[36,37]。

$$ArH+2HNO_2+HX \longrightarrow ArN_2^+X^- +2H_2O+2O \qquad (10)$$

不带羟基的芳香化合物（如苯磺酸）在汞盐的催化下，也可用类似的方法制得重氮盐。

$$ArH \xrightarrow{Hg^{2+}} ArHg^+ \xrightarrow{HNO_2} ArNO \xrightarrow{HNO_2} ArN_2^+ \qquad (11)$$

（5）重氮化工艺过程　工业上实现的重氮化工艺分间歇法及连续法两种。

常规间歇法重氮化的流程比较简单。重氮化合物不稳定，金属可加速重氮盐的分解，因此重氮化锅必须采用非金属容器，如木桶、塑料桶，或是采用衬玻璃钢或聚丙烯塑料的钢制锅。用加入碎冰来保持低温。反应锅最大容积可达20 m^3。在某些情况下也可采用搪瓷锅，但由于重氮化反应热大，必须用冷冻盐水夹套移除热量。芳胺、亚硝酸钠、无机酸应严格按配料比加料。并经常检测酸性及亚硝酸是否过量。对溶于水的重氮盐，反应液应为澄清，可经过滤去掉不溶性杂质后用于下一步反应。

对重氮化自动控制作过不少研究。其中关键是如何检测微过量亚硝酸的存在。曾建议采用铂电极等电极[38,39]通过氧化还原电位的变化来控制HNO_2的浓度[40~42]，或用极谱法[43]。也有专利提出用测定反应液表面气体中氧化氮的浓度[44]或用测定放出氮的量来控制重氮化过程[45]。

在苏联及捷克斯洛伐克的专利中提到了重氮化过程的自动控制。其关键是控制进料量，并用测定的亚硝酸含量值反馈信息来调节亚硝酸钠溶液的加入速度[46~49]。

目前在偶氮染料或偶氮颜料的生产中95%以上的品种仍采用间歇重氮化工艺，但对一些大吨位品种，在瑞士、英国及苏联已实现了连续化生产[50]。

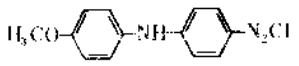
联邦德国的赫斯特公司于1955年首先建立了第一套连续重氮化装置，采用低温下等温直接重氮化[51]。反应装置为外循环式，由混合器、热交换器及反应器组成，但重氮化合物在反应器中停留时间过长，易发生分解，可采用串联反应器组来克服上述缺点[52]。连续重氮化法的优点是反应物在反应器中停留时间很短，因此可在较高的温度（如10～30℃）下进行。也适用于悬浮体重氮化[53]。联邦德国的BASF公司曾提出过在接近绝热的条

件下（50～100℃）进行连续重氮化，转化时间可缩短到0.1～0.3s[54]。对难溶于水的芳胺，可采用在砂磨机中进行连续重氮化[55]。

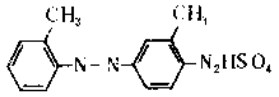
（6）稳定重氮盐的制备　芳胺的重氮盐一般都不稳定，它们必须在重氮化后不经分离直接保持在强酸性介质中进行下一步操作。偶氮染料生产中都采用这种工艺方案。

但某些结构的重氮盐，有的本身就很稳定，有的通过改变负离子的种类可使之稳定，这种稳定重氮盐可以经过干燥后作为商品出售。在工业上，稳定重氮盐又名色盐，它可用于印染工业中与色酚配合进行冰染染色，也可在复印行业中作晒图纸或在照相行业中作感光材料。稳定重氮盐必须在50～60℃下不分解，没有爆炸危险，在使用的条件下可转化成活泼重氮盐而发生偶合。尽管如此，它的稳定性也只是相对的。因此在生产稳定重氮盐时必须严格控制条件，注意防火、防爆措施。

某些芳基为二苯氨基或偶氮苯基的重氮盐酸盐或硫酸盐本身就很稳定。这种稳定作用是由于（5）式中芳基的π体系较大，对正电荷的分布作用较强，使之有利于保持稳定态。例如下列两种色盐：



凡拉明VB色盐



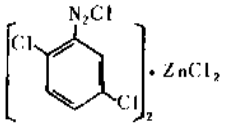
奥红GBC色盐

它们由相应的芳胺（色基）在与负离子相应的酸中用亚硝酸钠重氮化后析出，再与无水硫酸钠（元明粉）混合干燥制得。

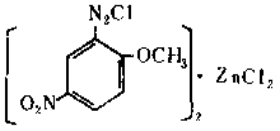
重氮氯化锌复盐是在重氮液中加入氯化锌生成的复盐较重氮盐酸盐的溶解度小而析出制得的。

$$2ArN_2Cl+ZnCl_2 \longrightarrow (ArN_2)_2^{2+}\cdot ZnCl_4^{2-} \qquad (12)$$

例如：

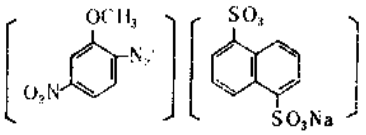


大红GG色盐



大红RC色盐

也可用芳磺酸化合物与重氮盐生成溶解度较小的稳定重氮盐。芳磺酸的结构对生成物的性能有直接影响，其中最常用的是1,5-二萘磺酸。例如：



红B色盐

氟硼酸钠（$NaBF_4$）与一般重氮盐都能生成重氮氟硼酸盐。它的稳定性很高，不易分解也不爆炸，可长期保存。但在水中的溶解度很小，作为色盐并不理想。而在实验室中常用重氮氟硼酸盐作重氮基转化反应的原料。

3.1.4. 用　途

重氮化合物最重要的用途是制造偶氮染料。除此之外，重氮化合物在感光材料工业中也有广泛的用途。其中，最大的用途是制造重氮复印纸。

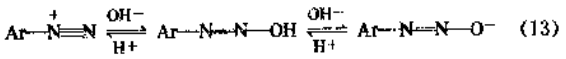
重氮复印技术的原理是将稳定重氮盐和偶合组分在酸性介质中涂在纸上，以光照破坏不需要部位的重氮盐，然后在碱性中显色。最常用的是用氨气处理，即可得复制的图案。采用不同的重氮盐和偶合组分可以得到不同的色彩。重氮盐和偶合组分也可以不事先混合，而将涂有重氮盐的纸经光照破坏图案部分的重氮盐后，再在含有偶合组分的碱性溶液中显色。重氮复印技术发明于1920年，但近年来却仍有很多研究以改进此种技术[56,57]。例如，用微胶囊法制取双组分感光纸以避免双组分的过早接触[58]。加入某些有机化合物以提高复印品的耐光牢度[59,60]。可以得到黑色图案的重氮感光纸[61]。重氮感光纸高灵敏度和所得图像高贮藏稳定性的技术[62]。彩色复印技术[63]。电子照相和激光敏化的重氮感光技术[64,65]。制造光敏纸的技术[66]。改进艳度和牢度也有不少研究工作[67]。利用重氮盐还可以制备热敏记录纸[68～70]，制备多层光敏树脂的感光纸[72]。重氮盐可敏化含磷的高分子水溶液，用于制造彩色电视显像管，可以提高灵敏度和加强附着力[73,74]。

重氮盐的光敏技术也已直接应用于印染工业[75]。织物的防皱处理和在织物上重氮盐与偶合组分生成染料的方法也有人作过试探[76]。重氮盐光敏技术用于半导体印刷电路的制作[77]。用于二甲基乙酰胺（DMA）的固定化[78]。用于可褪色墨水的制造[79]。用于光敏聚合[80]。也用于彩色电视摄影中滤色片的制造[81]。

重氮偶合法也可用于苯胺的分光测定，精确度很高[82]。

3.2. 重氮酸盐

重氮正离子是路易斯酸，它可与羟基负离子相结合，生成的重氮羟基物可在水溶液中解离成重氮酸负离子。



(13)

重氮羟基物　　重氮酸负离子

上式的平衡与重氮盐中芳烃的结构有关，若芳烃上带有亲电子基，平衡pH值较低，若带有亲电子基，平衡pH值较高。下列数据是指在25℃，50%重氮盐转化成重氮酸负离子时的平衡pH值[83]。

重氮盐	平衡pH值
p-$NO_2C_6H_4$—	9.44
p-NCC_6H_4—	9.77
m-$F_3CC_6H_4$—	10.34
p-$^-O_3SC_6H_4$—	10.48
m-ClC_6H_4—	10.70
p-ClC_6H_4—	11.21
C_6H_5—	11.90
m-$H_3CC_6H_4$—	12.22
p-$H_3CC_6H_4$—	12.59

重氮酸盐有顺-反异构现象，在pH很高时，有利于反式重氮酸盐的生成。

顺式　　反式

反式重氮酸盐稳定性高，没有偶合能力，可直接与色酚加吸湿剂如无水醋酸钠混合成商品出售，商品名为快色素。快色素主要用于印花，印花后的织物经酸性气蒸后，反式重氮酸盐转化为顺式，恢复偶合能力而显色。

在生产反式重氮盐时，可将重氮盐溶液过滤去杂质后，加入苛性钠或苛性钾的溶液，即可析出反式重氮酸盐沉淀；过滤后可在60～70℃干燥，再与色酚拼混，即得成品快色素。

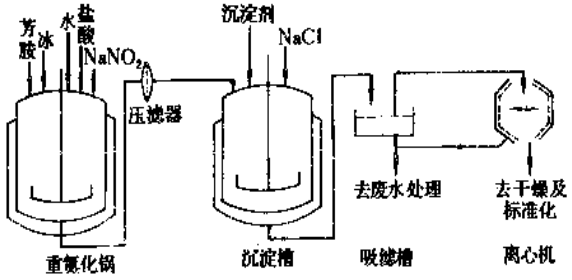
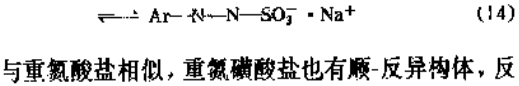


图1　间歇法生产稳定重氮盐流程图

图1为间歇生产稳定重氮盐的通用流程。若不制成稳定重氮盐，则第一步重氮化即适用于常规重氮化工艺。对不同的稳定重氮盐，可采用在沉淀锅中加入不同沉淀剂达到变更产品的目的。

3.3. 重氮磺酸盐

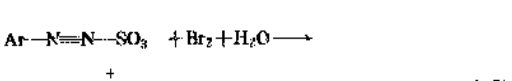
将芳香族重氮盐在中性或微酸性介质中用亚硫酸钠处理，首先生成仍具有偶合能力的重氮亚硫酸钠，然后再转化成无偶合能力的重氮磺酸钠



(14)

与重氮酸盐相似，重氮磺酸盐也有顺-反异构体，反式异构体稳定，重氮磺酸盐是黄色到橙色结晶，顺式较反式的颜色深。在室温下放置后，顺式可定量的转化成反式异构体。

反式重氮磺酸盐在氧化剂如氯、溴等作用下，可转化成具有偶合能力的重氮硫酸盐。

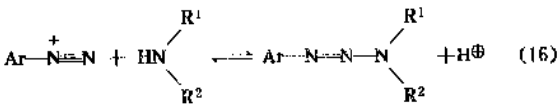


(15)

利用上述特性，可将稳定的反式重氮磺酸盐与色酚相混，制成在纤维上能生成的冰染染料，商品名快磺素。在应用时印花织物经汽蒸，或加入中性重铬酸盐作为氧化剂，即可显色。

3.4. 重氮氨基化合物

芳香族重氮盐可与脂肪胺或芳胺在氮原子上发生偶合，胺类可以是伯胺或仲胺，生成相应的重氮氨基化合物。

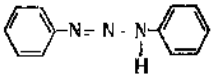


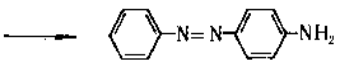
(16)

上式的平衡与介质的pH值有关，pH值高时，有利于生成重氮氨基化合物，pH值低时，则有利于重氮盐的存在。

重氮氨基化合物为无色至深黄色化合物。它们在常温下稳定，无偶合能力，它们在水中的溶解度与分子中的水溶性基团有关，若不带水溶性基团，则生成的重氮氨基化合物基本不溶于水，而溶于有机溶剂。若带有羧酸基或磺酸基，重氮氨基化合物就有一定的水溶性。

某些重氮氨基化合物，可在弱酸或中等浓度的强酸溶液中加热（40～100℃）下重排成氨基偶氮化合物。例如：





(17)

工业上，可用上述方法生产对氨基偶氮苯。

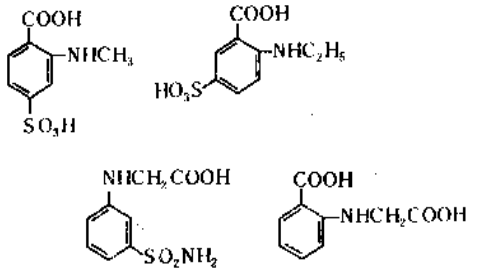
重氮氨基化合物在弱酸的作用下发生重氮基与氨基间键的断裂，得到重氮盐及胺，这就是（16）式的逆反应。因此也可把重氮氨基化合物看作是一种隐式重氮化合物。

重氮氨基化合物在工业上的重要用途之一是制备“快胺素”或“中性素”。将经过选择的脂肪胺或芳胺作为稳定剂与重氮盐反应就可制得相应的重氮氨基化合物，然后再与色酚混合成供印花用的“快胺素”或“中性素”。“快胺素”及“中性素”的区别在于稳定剂不同，因此应用性能也就不同。“快胺素”要求酸性气蒸显色，而“中性素”则可用中性气蒸显色。

用于“快胺素”的稳定剂是脂肪仲胺，例如 *N*-甲基氨基乙酸、二乙醇胺等。

$H_3C—NHCH_2COOH$	$HN(CH_2CH_2OH)_2$
甲基氨基乙酸	二乙醇胺
[13115-24-7]	[929-06-6]

“中性素”采用带可溶性基团的芳仲胺，主要有：



4. 重氮反应

4.1. 保留重氮基的反应

(1) 引进取代基　重氮基是强吸电子基团。因此，作为芳核上的定位基属间位定位基。它使亲电取代基很难进入重氮基的同一芳环上。但若在重氮基的邻、对位有羟基存在，则卤素原子、硝基、磺酸基可进入重氮基同一苯核的间位。

对于萘系重氮化合物例如 2-重氮基-1-萘酚，亲电取代基可进入 4-位。1-重氮基-2-萘酚，亲电取代基则进入 6-位。若 6-位已被占据则进入 8-位。

在含金属染料中间体 6-硝基-1-重氮基-2-萘酚-4-磺酸[6259-63-8]的制备中，就是用 20%发烟硫酸作溶剂，在 10℃下，用等摩尔的硝酸硝化 1-重氮基-2-萘酚-4-磺酸而得到的[84]。6-氯-1-重氮基-2-萘酚-4-磺酸的制备方法则是以氯磺酸作为溶剂，在加压下通入氯气。若反应温度较高反应可在数小时内完成。反应物倾入冰水中，氯化产物呈结晶状析出[85]。

(2) 原有取代基被置换　由于重氮基是强吸电子基团，所以在它的邻、对位很易发生亲核取代。2,4-二硝基苯胺的重氮盐，在弱酸中邻位的硝基很易被羟基所取代。

(3) 取代基的反应　由于重氮基的影响，同一芳核上的某些取代基也容易发生化学反应。例如，4-羟基重氮苯和乙酐反应时就得到 4-乙酰氧基重氮苯。

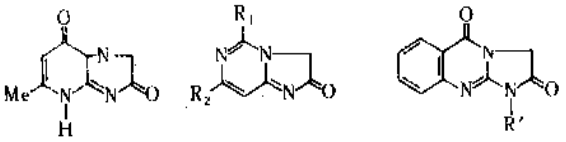
4.2. 重氮基的反应

(1) 偶合反应　重氮盐可以和各种芳香酚类和芳香胺类反应生成偶氮化合物。这是最重要的重氮基反应。除偶氮染料外，偶合反应也可用于制备非染料化合物。例如，咪唑衍生物（5）（R，R′=Me，Et，Pr；NRR′=四氢化吡咯或吡啶环）可以由 3-重氮咪唑-4-羧酰胺（6）和仲胺 RR′NH 在水或水-醇溶液中反应而得。（5）是一种抗癌药[86]。

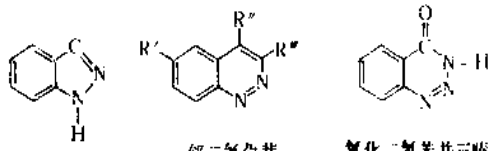
（5）　　（6）

重氮盐 $ArN_2^+Cl^-$ 可和硫醇钠 Ar′SNa 偶合，生成 Ar′SN=NAr（Ar 为 P-$O_2NC_6H_4$，P-ClC_6H_4，Ar′为 Ph）[87]，产率 82～84%。

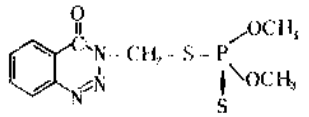
下列化合物可以在 3-位上和重氮盐偶合，这种偶氮化合物具有杀菌性能[88]。



(2) 环构化反应　重氮基和邻位的取代基反应可以得到杂环产物。邻甲苯胺重氮盐在一定的条件下可以转化为吲唑。含有硝基的邻甲苯胺重氮盐也可转为相应的吲唑，而且产率更高。在重氮基的邻位若有不饱和的侧链则可转化为邻二氮杂萘。例如，邻氨基苯甲酰胺重氮化后可转化为苯并三嗪衍生物，由这个化合物可以合成杀虫剂。



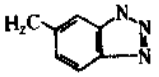
吲唑　　邻二氮杂萘　　氧化 二氢苯并三嗪



杀虫剂

苯并噻唑、苯并三唑等也可用重氮盐环构化的方法制备。

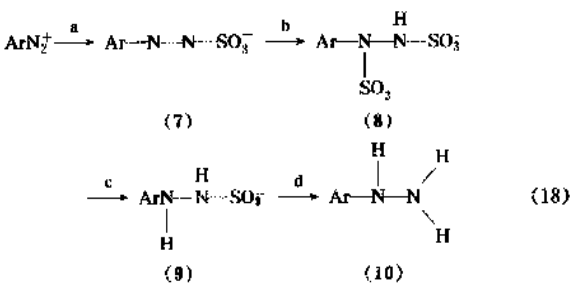
3,4-或2,3-二氨基甲苯(由二硝基甲苯还原得到)在酸性溶液中加等摩尔的乙酐使一个氨基乙酰化，然后在酸过量情况下重氮化，然后水解脱去酰基，可以得到甲基苯并三氮茂。它是铜的防腐蚀剂[89]。



(3) 氧化反应　重氮化合物的碱性水溶液在氧化剂的作用下可生成 *N*-硝基芳胺　Ar-NH-NO_2。它是无色，易分解，易爆炸的化合物。

(4) 还原反应　重氮盐以及重氮化合物如重氮磺酸盐、重氮酸盐、重氮砜、三氮烯等都可以在还原剂作用下转化为芳肼。最常用的还原剂是亚硫酸钠和亚硫酸氢钠。加入锌粉则可加快还原反应。

芳香重氮盐的亚硫酸盐还原首先得到芳香重氮磺酸盐 (7)，再经过芳肼-α, β-二磺酸，(8)，然后得到芳肼-β-磺酸 (9)，最后得到芳肼 (10)。反应a，b在弱酸或弱碱中进行，反应c在弱酸或中强酸中进行，反应d



(18)

则需在强无机酸中进行。吸电子取代基使a，b反应容易进行，而使c，d反应困难。重氮盐和亚硫酸盐的理论摩尔比为1∶2，但实际上亚硫酸盐需过量10～20%。用此法制备苯肼可达理论产率。已有连续生产方法的报道[90]。

4.3. 重氮基被置换反应

4.3.1. 重氮基被氢置换

重氮基被氢置换通常应用于其它方法无法奏效的场合来制备芳烃，也可用于分析。

通常的制备方法是：

$$ArN_2^+ + C_2H_5OH \longrightarrow ArH + N_2\uparrow + CH_3CHO + H^+ \quad (19)$$

和它相竞争的有下列反应：

$$ArN_2^+ + C_2H_5OH \longrightarrow Ar{-}O{-}C_2H_5 + N_2\uparrow + H^+ \quad (20)$$

特别是有铜、锌等还原剂存在时，醚的生成很明显。

弱碱性胺类(如2,4-二硝基甲苯胺，2-硝基-5-叔丁基苯胺)的重氮盐都可在乙醇中加热得到相应的芳烃。有时也用氧化铜作催化剂。*o*-，*m*-，*p*-硝基苯胺，2,4-二硝基萘胺，2,5-二氯苯胺，2,6-二溴-4-羧基苯胺则用硫酸铜。2,4,6-三硝基苯胺则用磷酸。

4.3.2. 重氮基被羟基置换

在酸性水介质中可发生重氮基被羟基取代的反应。首先重氮盐分解，生成芳基正离子，它和水反应即生成酚类。此法又称重氮盐水解法。

$$Ar{-}N^+{\equiv}N \longrightarrow Ar^+ + N_2\uparrow \quad (21)$$

$$Ar^+ + HOH \longrightarrow ArOH + H^+ \quad (22)$$

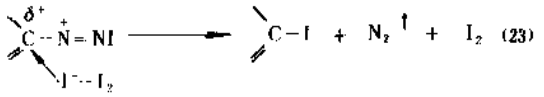
水解的操作很简单，可将重氮盐水溶液直接加热到80～100℃。若是加入硫酸使沸点达118～142℃则产率和质量都会有所改善。

用水解法由重氮盐制得酚类时会产生很多副产物，它们都是深色不溶性焦油状物。可用水蒸气蒸馏法蒸出酚类。此法适用于制备一些用常规碱熔或氧化法无法制得的酚类，如间氯苯酚。

4.3.3. 重氮基被卤素置换

(1) 非催化置换　卤素负离子 F^-，Cl^-，Br^-在酸性水溶液中作为亲核试剂和重氮盐正离子反应生成卤代芳烃，副反应则是生成酚类。浓氯化钙或氯化锌溶液可抑制副反应的发生。

与其它卤素负离子相比，I^-有一定的特殊性。I^-和I_2先生成$I^-{-}I_2$，然后按下式进行反应。置换速度较其它卤素负离子快。



(23)

产品可用水蒸气蒸馏分离或用甲苯萃取。用此法可制得2-碘-3-硝基苯甲酸 [5398-69-6]，它是植物生长调节剂。

重氮氟盐和无水氢氟酸共热可以很顺利地得到芳基

氟。氟苯即可用此法制得。

(2) 热分解　用经过干燥的四氟化硼重氮盐热分解以制备芳氟化合物是一个已广泛应用的方法。

$$[Ar—N\equiv N]^+BF_4^- \longrightarrow Ar—F+N_2\uparrow+BF_3 \quad (24)$$

(3) 催化置换　卤化亚铜易和重氮盐正离子形成络合物，此络合物可经过两个步骤生成卤代芳烃，氮和亚铜离子：

$$[Ar—N\equiv N \longrightarrow CuX]^+ \longrightarrow [Ar\cdot+CuX^+]+N_2\uparrow \quad (25)$$

$$[Ar\cdot+CuX^+] \longrightarrow Ar—X+Cu^+ \quad (26)$$

作为上述反应的副反应，同时生成偶氮化合物和联苯化合物：

$$2Ar—N_2^+ + 2CuCl \longrightarrow Ar—N=N—Ar + 2CuCl^+ + N_2\uparrow \quad (27)$$

$$2Ar—N_2^+ + 2CuCl \longrightarrow Ar—Ar + 2N_2\uparrow + 2CuCl^+ \quad (28)$$

反应温度一般为室温，即10～30℃。个别品种如4-氯甲苯-6-磺酸的合成，反应温度则可达70℃。

一般说来，带吸电子取代基的重氮盐，其生成卤代芳烃的产率和产品质量都优于带供电子取代基的重氮盐。反应产品可用水蒸气蒸馏或过滤得到。母液需加碱使铜沉淀析出。回收铜可用于制备催化剂，循环使用。

也曾提出过用相转移催化法来进行重氮基被卤基置换的反应，例如 p-O_2N-C_6H_4-$N_2^+BF_4$ 在聚乙烯醇1000和氯仿存在下与碘烷和醋酸钾反应，可得 p-O_2N-C_6H_4-I [636-98-6]，产率为74%[91]。如将带取代基的苯胺重氮氟硼酸盐和溶于氯仿中的溴三氯甲烷，碘甲烷或碘在黑暗中，氮气保护下，以18-冠醚-6作相转移催化剂，进行反应，可以得到相应的溴苯或碘苯的衍生物，产率很高[92]。

近年来文献中曾提到过一种特殊的碘化反应。据称1-氨基-2-碘-，1-氨基-2,4-二碘-，1-氨基-2-氯-4-碘-，以及2-氨基-3-氯-1-碘蒽醌，在稀硫酸中重氮化以后再碘代，可以得到19～23%的1,2-二碘-，1,2,4-三碘-，2-氯-1,4-二碘，和3-氯-1,2-二碘-蒽醌，反应中不需补加碘[93]。

4.3.4.　重氮基被氰基置换

铜催化反应也可以用于重氮基置换成氰基：

$$Ar—N_2^+ + CN^- \xrightarrow{Cu^{2+}} Ar—CN+N_2 \quad (29)$$

但此反应比氯取代重氮基为困难。反应需在弱碱性，温度低于室温或室温的条件下进行。因为在酸性条件下副反应很多，而在碱性条件下则重氮盐主要转化为重氮酸盐，副反应就少。所以常在碳酸氢钠或碳酸钙介质中进行。

例如 o-，m-，p-硝基苯胺重氮盐可转化为相应的硝基苯腈。3-氨基及2-甲基-5-氨基吡啶的重氮盐也可转化为相应的氰基衍生物。

芳重氮硫醚，如 $RC_6H_5N=NSPh$ 可在二甲基亚砜中，用酸作用与四丁基铵的氰盐反应生成苯腈衍生物[94]。

4.3.5.　重氮基被含硫基置换

在重氮盐溶液中加入二硫化碱溶液首先生成不稳定的重氮硫化物，它放出氮气后生成芳二硫化物。初产物的快速分解会引起爆炸，所以反应必须在缓慢升温下进行。

重氮盐硫酸溶液在铜存在下通入二氧化硫会生成芳香亚磺酸：

$$Ar—N_2^+SO_4H^- + SO_2 + Cu \longrightarrow Ar—SO_2H + N_2\uparrow + CuSO_4 \quad (30)$$

芳环上若带有吸电子取代基会使产率下降，而使磺酸副产增加。

重氮盐在 Cu^{2+} 催化下通入二氧化硫可以转化为芳磺酰氯：

$$Ar—N_2^+Cl^- + SO_2 \longrightarrow Ar—SO_2Cl + N_2\uparrow \quad (31)$$

芳环上的吸电子取代基能使产率提高。

4.3.6.　重氮基被砷等无机元素置换

重氮盐在中性或弱碱性介质中和亚砷酸盐反应可以得到芳砷酸：

$$Ar—\overset{+}{N}\equiv N + HAsO_2^{2-} \longrightarrow Ar—As(=O)(O^-)—OH + N_2\uparrow \quad (32)$$

在强碱性介质中亚砷酸盐的还原性增强，在酸性介质中只能得到重氮盐的分解产物。但在重氮盐的芳环上有很强的吸电子基团，如1,3-二硝基-苯-4-重氮盐酸盐，则在酸性条件下也可得到芳砷酸。反应一般不需用催化剂。但在某些情况下亚铜盐和铜粉可加速反应，提高产率，改善质量。

重氮基还可被Sb、Se、Te、P、Zn、Hg等元素取代，用以合成叠氮（$Ar—N_3$）、异氰酸酯（$Ar—N=C=O$）等化合物。

4.3.7.　重氮基被叠氮基置换反应

生成叠氮化合物有很多方法，有些必须在弱酸或中性介质中进行，其中之一是采用重氮化合物来制备。例如，可用下法制备叠氮苯，产率可接近理论值。

$$ArN^+{}_2X^- \xrightarrow[H_2O]{NaN_3} ArN_3 + N_2\uparrow \quad (33)$$

用此法可制备2-硝基-4-氯叠氮苯，2-硝基-4,6-二溴-1-叠氮苯。对于2,2-二氨基偶氮苯则可引入两个叠氮

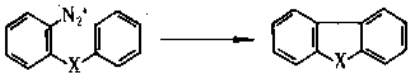
基。1-氨基-苯并咪唑在盐酸中反应可以得到芳叠氮衍生物，产率80～95%。

4.3.8. 重氮基被其它有机基团置换

重氮盐可和芳烃反应，放出氮气而形成联芳环衍生物：

$$Ar—N^{+}\equiv N + HAr' \longrightarrow Ar—Ar' + N_2\uparrow + H^{+} \quad (34)$$

上述反应属于自由基反应，例如：下述邻位带有芳环取代基的重氮盐，在硫酸介质中加热，在X基两侧的芳环可联接成环构体。



(35)

X－CH_2，NH，C－O，CH－CH，SO_2NCH_3等

若是以硫酸铜或铜粉作催化剂可提高产率。而且可在室温下进行反应。

$RC_6H_4N_2^{+}BF_4$和苯在18-冠醚-6和醋酸钾存在下，在氮气保护下，20℃反应1.5 h可以得到RC_6H_4Ph，产率58～85%。这是一个相转移催化反应[95]。

5. 安全、环境保护及毒性

重氮化合物除了加工成稳定重氮盐之外，都是易爆炸物质。干燥的重氮盐极不稳定，稍加摩擦、冲击、加热都会引起剧烈爆炸；在水溶液中或低温比较稳定。所以应用时必须十分小心。重氮化合物的稳定性决定于它本身的结构。重氮苯硝酸盐加热至90℃就会迅速分解引起爆炸。苯环上的给电子取代基使稳定性更为下降，吸电子取代基则使稳定性增加[96]。

文献中曾提出用芳胺重氮盐制备二芳基硫化物时会发生剧烈爆炸，所以要避免加热并使用防爆性设备[97]。重氮二硝基苯酚是由苦味酸重氮化而得，爆炸性很强，可作炸药和引爆剂。

重氮盐废水可用亚硫酸钠处理使重氮盐分解，然后加双氧水使亚硫酸盐氧化为硫酸盐，最后加钙盐使硫酸根沉淀除去[98,99]。

重氮盐的毒性比其原料胺类为小，其生理作用还不十分清楚，近似于其分解产物酚类化合物。但已有实验证明长期接触重氮盐粉尘可引起气喘病[101]。

重氮甲烷是极危险的黄色气体。在100℃下爆炸，和碱金属接触也会爆炸。它具有强刺激性，可刺激皮肤、粘膜、眼睛，引起痉挛，衰弱，胸痛，呼吸困难，支气管炎，严重时，可引起肺出血、肺水肿、肺气肿。以致昏迷不醒，虚脱，进而变为神经过敏症，肝脏肿大。

参考文献

[1] Zollinger, H., "Chemie der Azofarbstoff", S. 21～110, Birkhäuser Verlag, Basel, 1958.

[2] Venkataramm, K., et al, "The Chemistry of Synthetic Dyes", vol. 3, pp. 223～301, Academic Press, New York, London, 1970.

[3] Gordon P. F., Gregory, P., "Organic Chemistry in Colour", pp. 57～60, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1983.

[4] 陈荣圻，《染料化学》，39～55页，纺织工业出版社，北京，1989年。

[5] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", Band 10, s. 109～132, Verlag Chime, Weinheim, 1975.

[6] Clusius, K., Lüthi, U., *Chimia*, **8**, 96(1954).

[7] Lombrdo, L., Mander, L. N., *Synthesis*, (5), 368～369 (1980).

[8] Порай-Коницц, Б. А., Успехи хим., **39**(4), 608～621 (1970).

[9] CS 192735(1982).

[10] DE-OS 3623154(1988).

[11] RO 76638(1981).

[12] RO 77261(1981).

[13] US 4265810(1981).

[14] Frey, P., *TPI Text Prax. Int.*, **36**(10), 1119～1123 (1981).

[15] 公開特許公報 昭57-04958(1982).

[16] PL132042(1985).

[17] Гобовикова, Т. И., Ракитин, О. А., Хмельницкий, Л. И., Успехи хим., **52**(5), 777～786(1983).

[18] US 3770370(1973).

[19] US 3829411(1974).

[20] US 3878190(1975).

[21] US 4301069(1981).

[22] EP 20161(1980).

[23] 公開特許公報 昭60-124656(1985).

[24] 公開特許公報 昭60-137966(1985).

[25] 公開特許公報 昭60-156758(1985).

[26] 公開特許公報 昭61-12392(1986).

[27] EP 23386(1980).

[28] Schoutissen, H. A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4531 (1933).

[29] Kalb, L., et al., *Chem. Ber.*, **59**, 1867(1926).

[30] CS 238792(1987).

[31] DE-OS 140833(1980).

[32] DE-OS 2516032(1976).

[33] Le Fivre, R. J. W., et al., *J. Chem. Soc.*, 4686(1954).

[34] Whetset, K. B., et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3360 (1956).

[35] EP 198800(1986).

[36] Tedder, J. M., *J. Chem. Soc.*, 4003(1957).
[37] Tedder, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6090(1957).
[38] Krishnamurthy, et al., *Bull. Electrochem.*, **2**(5), 519～520 (1986).
[39] CH 636447(1983).
[40] GB 812368(1959).
[41] DE-OS 2708585(1977).
[42] Заславский, И. И., и др., Хим. пром. (9), 694～697 (1971).
[43] DE-OS 2635778(1977).
[44] DE-OS 3104375(1982).
[45] Trofimov, A. V., Deposited Doc., SPSTL 768 Khp-D82 (1982); CA: **100** 176449a(1984).
[46] US 1255628(1986).
[47] US 1318602(1987).
[48] CS 192737(1982).
[49] CS 198793(1982).
[50] 张澍声，染料工业，(6)，19(1986)。
[51] DE-OS 2741925(1979).
[52] DE-OS 2224643(1972).
[53] DE-OS 2825655(1979).
[54] FR 1419092(1965).
[55] DE-OS 2533603(1977).
[56] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 20, pp. 128～179, 1982.
[57] Boettcher, H., Jackson, W. M., *Mitteilungsbl. Chem. Ges. D. D. R.*, **30**(2), 25～32(1983).
[58] 公開特許公報　昭 62-25749(1987).
[59] DE-OS 151366(1981).
[60] 公開特許公報　昭 59-157634(1984).
[61] 公開特許公報　昭 61-233735(1986).
[62] DE-OS 206436(1984).
[63] 公開特許公報　昭 56-85745(1981).
[64] 公開特許公報　昭 59—200232(1984)。
[65] 公開特許公報　昭 52-151024(1977).
[66] *Chem. Abstr.*, **102**, 47345f(1985).
[67] CS 164202(1976).
[68] 公開特許公報　昭 57-199684(1982).
[69] 公開特許公報　昭 58-211754(1983).
[70] 公開特許公報　昭 59-03428(1984).
[71] 公開特許公報　昭 59-162541(1984).
[72] 公開特許公報　昭 58-108538(1983).
[73] 公開特許公報　昭 57-133179(1982).
[74] DE-OS 2655553(1976).
[75] *Chem. Abstr.*, **98**, 44251K(1983).
[76] Van der walt, G., *Sautri Bull*, 11(4), 13～18(1977).
[77] 公開特許公報　昭 60-226193(1985)。
[78] Nagasawa, J., et al., *J. Appl. Biochem.*, **7**(4/5), 296～302(1985).
[79] 公開特許公報　昭 58-180567(1983).
[80] DE-OS 3228429(1983).
[81] 公開特許公報　昭 57-62009(1982).
[82] Norwitz, G., Keliher, P. N., *Anal. Chem.*, **53**(1), 56～60(1981).
[83] Lewis, E. S., Suhr, H., *Chem. Ber.*, **91**, 2350～2538 (1958).
[84] "BIOS Final Rep.", 1152, p. 91, British Intelligence Objectives.
[85] "BIOS Final Rep.", 986, p. 146, British Intelligence Objectives.
[86] 公開特許公報　昭 51-110564(1976).
[87] Болобиров, В. Г., Гривнак, Л. Н., Жур. орг. хим., **20** (2), 362～369(1984).
[88] *Chem. Abstr.*, **87**, 53205y(1977).
[89] 公開特許公報　昭 51-65760(1976).
[90] Kinglen, H., Schulu, D., *Chem. Ing. Tech.*, **37**, 402～405(1965).
[91] Barisch, R. A., Yahg, I. W., *Tetrahedron Lett.*, (27), 2503～2504(1979).
[92] Korzeniowski, S. H., Gokel, G. W., *Tetrahedron Lett.*, (40), 3519～3522(1977).
[93] Бузинская, И. А., Мороз, А. А., Жур. орг. хим., 1331～1332(1982).
[94] Petrillo, G., et al., *Tetrahedron*, **43**, 4625～4634 (1987).
[95] Korzeniowski, S. H., Blum, L., Gokel, G. W., *Tetrahedron Lett.*, (22), 1871～1874(1977).
[96] Browing, C. H., et al., *Pharm. Exper. Therapeut.*, **54**, 353(1935).
[97] Spencer, H., *Chem. Ber.*, **13**(6), 240～241(1977).
[98] FR 2489807(1982).
[99] US 4391715(1983).
[100] Graham, V. A. L., et al., *Thorax*, **36**(12), 950～951 (1981).

chouhuan fangting

稠环芳烃 Fused Polycyclic Aromatics; Condensed Aromatics

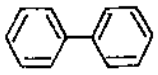
李家骅 上海焦化总厂

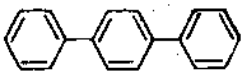
1. **综述** …… 406
1.1. 物理性质 …… 406
1.2. 化学性质 …… 406
1.3. 制法 …… 407
1.4. 健康与安全 …… 408
2. **萘** …… 408
3. **芴** …… 409
3.1. 物理性质 …… 409
3.2. 化学性质 …… 409
3.2.1. 氧化 …… 409
3.2.2. 氢化 …… 409
3.2.3. 卤化 …… 409
3.2.4. 硝化 …… 409
3.2.5. 磺化 …… 409
3.2.6. 烷基化及其它反应性 …… 409
3.3. 制法 …… 409
3.3.1. 精馏结晶法 …… 409
3.3.2. 裂解法 …… 409
3.3.3. 合成法 …… 409
3.4. 产品标准 …… 409
3.5. 分析与测试方法 …… 410
3.6. 健康与安全 …… 410
3.7. 用途 …… 410
4. **蒽** …… 410
4.1. 物理性质 …… 410
4.2. 化学性质 …… 410
4.3. 制法 …… 411
4.3.1. 精馏结晶法 …… 411
4.3.2. 催化裂解法 …… 411
4.3.3. 合成法 …… 411
4.4. 产品标准 …… 411
4.5. 分析与测试方法 …… 411
4.6. 健康与安全 …… 411
4.7. 用途 …… 411
4.8. 衍生物 …… 411
4.8.1. 1,8-萘二甲酸酐 …… 411
4.8.2. 3,4,9,10-苝四甲酸酐 …… 411
4.8.3. 2,6-萘二甲酸 …… 412
4.8.4. 1,4,5,8-萘四甲酸 …… 412
4.8.5. 苊醌 …… 412
4.8.6. 苊烯 …… 412
5. **菲** …… 412
5.1. 物理性质 …… 412
5.2. 化学性质 …… 412
5.2.1. 氧化 …… 412
5.2.2. 氢化 …… 412
5.2.3. 卤化 …… 412
5.2.4. 硝化 …… 412
5.2.5. 磺化 …… 413
5.2.6. 其它反应 …… 413
5.3. 制法 …… 413
5.3.1. 溶剂结晶法 …… 413
5.3.2. 精馏洗涤法 …… 413
5.3.3. 化学法 …… 413
5.3.4. 共沸精馏法 …… 413
5.4. 产品标准 …… 413
5.5. 分析与测试方法 …… 413
5.5.1. 络合法 …… 413
5.5.2. 氧化法 …… 414
5.6. 健康与安全 …… 414
5.7. 用途 …… 414
6. **菲** …… 414
6.1. 物理性质 …… 414
6.2. 化学性质 …… 414
6.2.1. 氧化 …… 414
6.2.2. 氢化 …… 414
6.2.3. 卤化 …… 415
6.2.4. 硝化 …… 415
6.2.5. 磺化 …… 415
6.2.6. 烷基化及其它反应性 …… 415
6.3. 制法 …… 415
6.4. 产品标准 …… 415

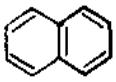
6.5. 分析与测试方法…… 415
6.6. 健康与安全…… 415
6.7. 用途…… 416
7. 芘…… 416
7.1. 物理性质…… 416
7.2. 化学性质…… 416
7.2.1. 氧化…… 416
7.2.2. 氢化…… 416
7.2.3. 氯化…… 416
7.2.4. 溴化…… 416
7.2.5. 磺化…… 416
7.2.6. 硝化…… 417
7.3. 制法…… 417
7.3.1. 从煤焦油中提取…… 417
7.3.2. 其它方法…… 417
7.4. 产品标准…… 417
7.5. 分析与测试方法…… 417
7.6. 健康与安全…… 417
7.7. 用途…… 417
8. 荧蒽…… 417
8.1. 物理性质…… 417
8.2. 化学性质…… 417
8.2.1. 氧化…… 417
8.2.2. 氢化…… 418
8.2.3. 卤化…… 418
8.2.4. 硝化与磺化…… 418
8.2.5. 其它反应…… 418
8.3. 制法…… 418
8.3.1. 合成法…… 418
8.3.2. 蒸馏结晶法…… 418
8.4. 健康与安全…… 419
8.5. 用途…… 419
参考文献…… 419

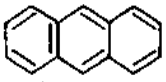
1. 综 述

多环芳烃是指两个以上苯环连在一起的芳烃化合物。两个以上的苯环连在一起可以有两种方式：一种是非稠环型的，即苯环与苯环之间各由一个碳原子相连。如联苯(1)、联三苯(2)等；另一种是稠环型的，是苯环与苯环之间共有两个或两个以上公共碳原子的芳烃化合物。如萘(3)、蒽(4)等，称为稠环芳烃。


(1)


(2)

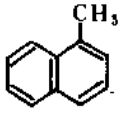

(3)


(4)

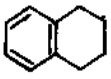
稠环芳烃的生成与有机质在高温、乏氧条件下的不完全燃烧有极密切关系。不完全燃烧的结果产生很多烃的自由基，它们在高温条件下经过一系列复杂的聚合过程，形成多种稠环芳烃。因此，不仅在煤的焦化及半焦化和石油的热裂解过程中有大量稠环芳烃生成；而且汽油或柴油在内燃机中燃烧、煤和木柴在炉膛中燃烧，甚至在吸烟过程中烟草的燃烧以及一般的烟薰火燎都会生成一定量的稠环芳烃。

1.1. 物理性质[1]

稠环芳烃中除部分两环芳烃如1-甲基萘(5)、四氢萘(6)等在常温下为液体外，大部分两环芳烃及三环以上的稠环芳烃都是无色或淡黄色结晶，个别是深色结晶，熔点和沸点都较高，蒸气压很小，溶液具有一定荧光。



(5)


(6)

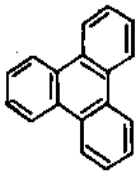
1.2. 化学性质[1]

稠环芳烃的基本单位虽然是苯环，但化学性质并不完全和苯相同，按其结构排列，其化学性质可分为以下四种类型。

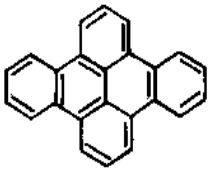
(1) 稠合多苯结构　如三亚苯(7)、二苯并[e,l]芘(8)，四苯并[a,c,h,j]蒽(9)等，具有与苯相似的化学稳定性。这说明π电子在这些稠环芳烃中的分布是与苯类似的。

(2) 直线排列结构　如蒽、丁省(10)、戊省(11)等，在化学性质上要活泼得多。它们的反应活性随着环的加多而增强，到环数达7个的庚省(12)，化学性质非常活泼，几乎无法制得纯品。这一类稠环芳烃进行化学反应的特点是反应常常在相当于蒽的中间苯环的相对的碳位即中蒽位上发生，这表明这类芳烃分子中的π电子对较易在中蒽位上定位。

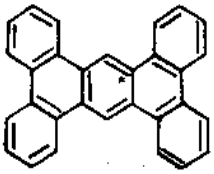
(3) 角状排列结构　如菲(13)、苯并蒽(14)、萘并蒽(15)等，它们的反应活性要比相应的直线排列的同分异



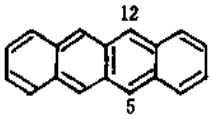
(7)



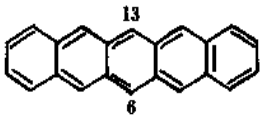
(8)



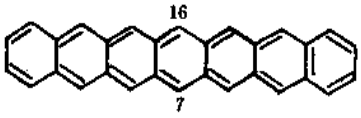
(9)



(10)



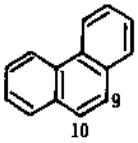
(11)



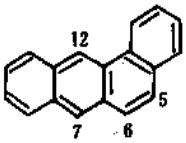
(12)

注有数字者为中蒽位

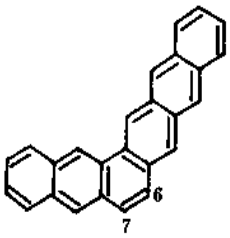
构体小，在发生加成反应时，往往在相当于菲的中间苯环的双键部位，即菲的9、10键(称为中菲键)上进行。



(13)



(14)



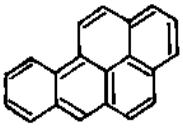
(15)

注有数字者为中菲位及中蒽位

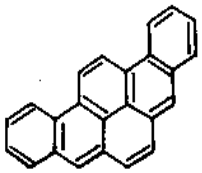
这说明π电子对在很大程度上被限定在中菲键上，因而使中菲键的化学性质非常接近烯键。

角状稠环芳烃的环数在四个以上的，除有较活泼的中菲键外，还往往存在有与直线多环芳烃类似的活泼对位——中蒽位，如苯并蒽的7,12位，只是活泼程度比相应的直线状异构体要低，但基本上也是随着环数的增加而增强。

(4) 结构更复杂的稠环烃　如苯并[a]芘(16)、二苯并[a,i]芘(17)等，也具有活泼的中菲键，但没有活泼的对位。



(16)



(17)

1.3. 制　法[1~2]

目前主要以煤焦油或石油化工产品为原料来分离提纯稠环芳烃。

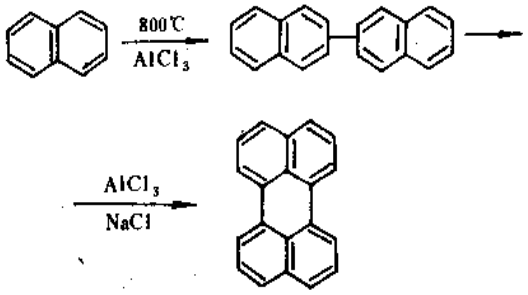
煤炼焦副产品煤焦油中含有大量的稠环芳烃，煤焦油经过分级蒸馏，二环的萘及其衍生物甲基萘主要集中于210～230℃的萘油馏分中，230～300℃的洗油馏分中含有苊、芴等稠环芳烃，三环的稠环芳烃如蒽、菲等则集中在300～360℃的蒽油馏分内，蒸馏塔底残渣煤沥青中为四环以上的稠环芳烃。通过对煤焦油各馏分的进一步加工，经过精馏、萃取、结晶等方法，可分离提纯得到萘、苊、芴、蒽、菲、芘、䓛、荧蒽及各种衍生物的多种稠环芳烃。

制取稠环芳烃的另一途径是通过石油芳构化，通常是在650～700℃下在脱氢催化剂的作用下进行干馏来完成。目前从石油化工的干馏产品中分离制备出的稠环芳烃有：萘、蒽、菲、䓛、芘、苊及荧蒽等。

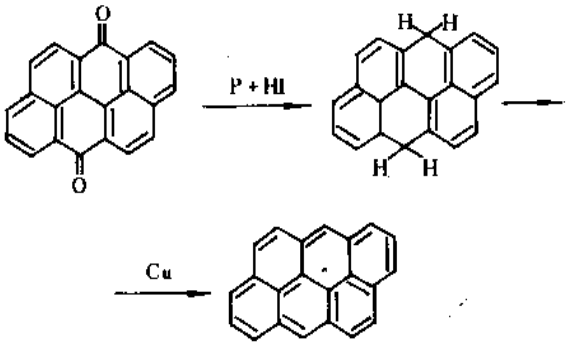
此外通过对烟煤及煤焦油的加氢处理也能制取一部分稠环芳烃，如芘、苯并芘及晕苯等。

除了用煤焦油及石油化工产品为原料来分离提纯和制取稠环芳烃外，尚可用合成方法来制取稠环芳烃，主要的合成方法有下列四种。

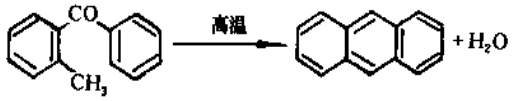
(1) 热缩合反应　将低分子的芳烃通过加热至高温进行热缩合反应来制取，例如：萘热缩合成芘。



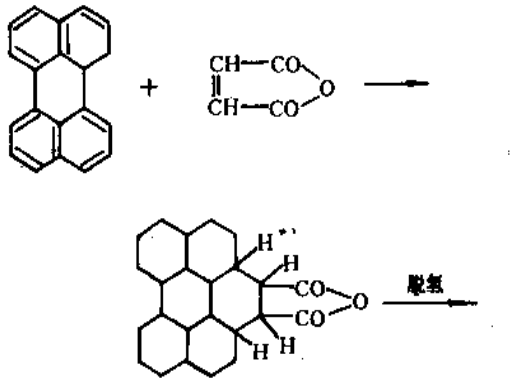
(2) 醌的还原



(3) Elbs 反应　是制备稠环芳烃的重要合成方法。例如将邻位有甲基的二苯酮在高温下脱水环化生成蒽。



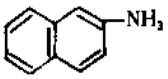
(4) Diels-Alder 反应



1.4. 健康与安全[1]

稠环芳烃中的致癌化合物是发现最早的致癌物，早在50年代以前就被认为是最主要的致癌因素。随着科学技术的不断发展，发现了各种不同类型的致癌物，使人们认识到稠环芳烃只是致癌物中的一类，但它至今仍然是数量上最多的一类致癌物，约占1000多种致癌物的三分之一，而且是分布最广的环境致癌物，空气、土壤、水体、植物等都受到稠环芳烃的污染，现代工业的兴起增加了稠环芳烃对人类环境的污染，现代交通工具汽车、飞机及各种机动车辆所排出的废气中也含有相当量的稠环芳烃，其它如吸烟、油脂食物的煎、烤、熏等烹调过程中也有致癌性稠环芳烃产生。因此对稠环芳烃致癌性的研究，已成为当前研究致癌物的重点。但是并不是所有稠环芳烃都有致癌性，稠环芳烃的致癌性按其结构分类叙述如下。

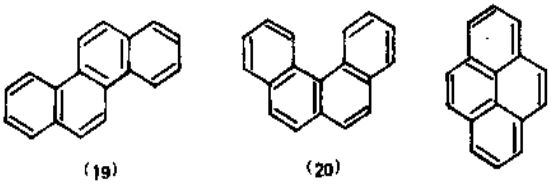
(1) 双环芳烃　萘已可肯定无致癌活性，但它的氨基衍生物已证实对膀胱有致癌性，其代表性化合物是2-萘胺(18)。



(18)

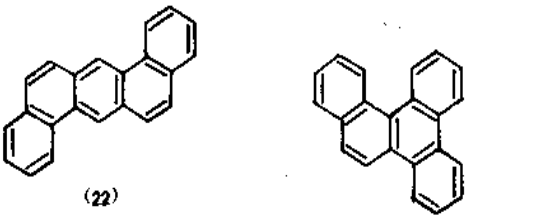
(2) 三环芳烃　两个同分异构体蒽及菲都没有致癌性，但菲的一些烷基衍生物有轻微的致癌性，特别是菲的环戊基衍生物，具有较强的致癌性。

(3) 四环芳烃　共有六个异构体，即丁省、苯并[a]蒽、䓛(19)、苯并[c]菲(20)、三亚苯及芘(21)。其中只有苯并[c]菲具有明确的致癌性，其余的化合物致癌性都不太明确。



(19)　(20)　(21)

(4) 五环芳烃　苯并[a]芘(即3,4-苯并芘)为特强致癌物，二苯并[a,h]蒽(22)为强致癌物，二苯并[d,c]菲(23)为中强致癌物，二苯并[a,g]菲(24)及二苯并[a,j]蒽(25)为弱致癌物，其余化合物目前尚不能证实有致癌性。



(22)　(23)

(24)　(25)

2. 萘

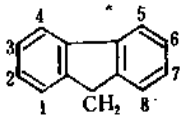
萘是最简的稠环芳烃，详见萘条目。

3. 芴

芴[86-73-7],fluorene,存在于煤焦油的洗油馏分中(230～300℃),在煤焦油中含量约为1.2%,洗油馏分中含量为6%左右[3]。

3.1. 物理性质

芴分子式$C_{13}H_{10}$,结构式为



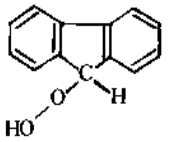
沸点为297.9℃,熔点115℃。从醇中结晶出的芴晶体是无色叶片状,易升华。相对密度d_4^0为1.203,不溶于水,溶于乙醚、乙醇。

3.2. 化学性质[4]

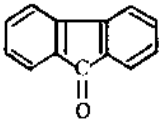
芴是联苯的同系物,其反应性与联苯相似。

3.2.1. 氧化

芴与氧能形成过氧化物(26),在醋酸中与重铬酸钠反应,易氧化成芴酮(27)。



(26)



(27)

3.2.2. 氢化

芴可用氢碘酸、红磷或加压催化加氢进行氢化,生成十氢芴和全氢芴。

3.2.3. 卤化

芴在氯磺酸或冷的氯仿中与氯进行反应,得到2-氯芴,进一步氯化,生成2,7-二氯芴和2,4,7-三氯芴。用四溴苯酚可使芴溴化生成9-溴芴,芴直接溴化则得2-溴芴,2,7-二溴芴和三溴芴。

3.2.4. 硝化

芴在醋酸中硝化得到2-硝基芴、2,7-二硝基芴和2,5-二硝基芴。

3.2.5. 磺化

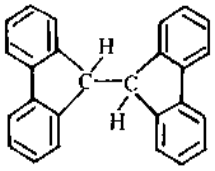
在氯仿溶液中,芴能被氯磺酸磺化,在醋酸中用硫酸也能使芴磺化。在100℃下用硫酸磺化可得到芴-2,7-二磺酸及其异构体。

3.2.6. 烷基化及其它反应性

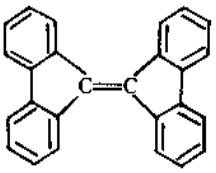
通过Friedel-Crafts反应,芴和苯甲酰氯能形成2-苯甲酰芴,芴和苯酐反应能形成邻芴基苯甲酸,芴和顺丁烯二酸酐、三氯化铝反应能生成2-芴基丙烯酸。

芴能与二硝基苯、二硝基甲苯、三硝基二甲苯、三硝基甲酚、苦味酸、2,4,6-三硝基氯苯及四硝基萘形成分子化合物。

芴的亚甲基类似环戊二烯中的亚甲基团,其氢原子具有相当高的活性,脱氢首先生成无色化合物(28),然后生成橙红色的双联苯基乙烯(29)。亚甲基中的一个氢被钾取代后,就会在乙醇中与醛类或酯类缩合。



(28)



(29)

3.3. 制法

芴可从煤焦油中提取和精制,也可以用裂解法或合成法来制取。在工业上一般都采用从煤焦油中洗油馏分提取粗芴后加以精制的方法。

3.3.1. 精馏结晶法[5]

以煤焦油的230～300℃洗油馏分为原料,先蒸馏除去288℃前的馏分得到含芴量约58%的残渣,继续进行真空蒸馏,真空度为93.3kPa(700mm Hg)切取198～205℃的馏分,可得含芴量为75%的粗芴。然后用二甲苯进行重结晶,一次重结晶可得90%纯度的芴,二次重结晶后得95%以上纯度的精芴,熔点为110～115℃。

3.3.2. 裂解法

在630～680℃时,用紫铜或紫铜-铁催化剂,对石油馏分进行催化裂解可获得芴,用二苯甲烷、二环已基甲烷及二环已基丙酮,以铂-碳为催化剂,在300℃下催化脱氢也能制得芴。

3.3.3. 合成法

用2,2′-二溴联苯及二溴甲烷在醚中与钠反应可合成芴。以联苯与二氯甲烷反应也能生成芴。

3.4. 产品标准

中国上海焦化厂暂行质量指标[5]

外观	白色或微灰色粉末
熔点，℃	110～115
色谱分析含量，% ≥	95

3.5. 分析与测试方法[6]

采用一般的有机分析法来分析芴的组分相当困难，现用气相色谱法来分析芴的含量。

色层柱：5%PEG-20M 涂于 60～80 目的 101 白色硅烷化担体

检测器：氢火焰离子化检测器

检测室温度：160℃

柱　长：ϕ2mm×1m

柱　温：160℃

载　气：氢气

柱前流量：25ml/min

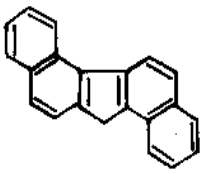
空气流量：400ml/min

汽化温度：350℃

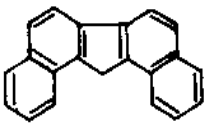
定量方法：面积归一化法

3.6. 健康与安全[1]

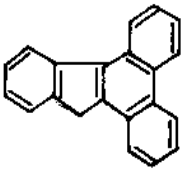
芴本身无致癌性，芴的单苯衍生物至今也未见有致癌的报道；但芴的双苯衍生物中有些已被证实具有一定的致癌性，如二苯并 [*a*, *g*] 芴 (**30**)、二苯并 [*a*, *i*] 芴 (**31**)、及二苯并 [*a*, *c*] 芴 (**32**) 等，但其致癌活性要比二苯并 [*a*, *h*] 蒽 (**33**) 轻微得多。



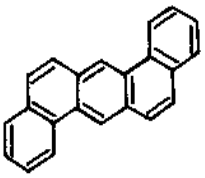
(30)



(31)



(32)



(33)

3.7. 用　途[5]

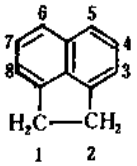
芴是制备染料、医药和工程塑料的原料。芴醌和芴都是有潜在价值的染料中间体；氯芴可作杀虫剂；2,7-二氨基芴是分析试剂；芴与苯对二酰氯反应可作为合成耐热聚合物单体；丙腈芴是透明尼龙的原料；三硝基芴酮可合成有机光导新型增感剂。芴还可用来合成一种氨基保护基，是用于多肽合成的生化试剂。

4. 苊

苊 [83-32-9]，acenaphthene，存在于煤焦油中，其含量随炼焦配煤质量及炼焦条件而变化，一般约为 1.2～1.5%[7]。苊在煤焦油中的含量仅次于萘、菲、芴等，是煤焦油中含量较多的稠环芳烃。煤焦油中苊的资源，80%在 230～300℃的洗 油馏分中，20%在 300～360℃的蒽油馏分中[8]。

4.1. 物理性质[7]

苊分子式为 $C_{12}H_{10}$，结构式为



从乙醇中结晶时，呈无色针状晶体，不溶于水，易溶于苯、乙醇等溶剂，其物理性质可见表 1。

表 1　苊的物理性质

性　　质	数　　据
沸点，℃	277.5
熔点，℃	95
凝固点，℃	93.33
密度，g/cm³	
25℃	1.2195
99℃	1.024
折射率 n_D^{95}	1.0687
熔融热，kJ/kg	134.3
气化热 (240℃)，kJ/kg	347.7
燃烧热 (25℃)，kJ/kg	402.9
乙醇中溶解度，%	
20℃	4
70℃	40
甲苯中溶解度，%	
20℃	24
60℃	74
氯仿中溶解度 (20℃)，%	27

4.2. 化学性质

苊的化学性质与萘相似，但其反应性比萘强。苊易被氧化、溴化、磺化和硝化，与卤素反应时先进入 5-位上，光照射下进入 1-位，磺化和硝化时进入 3-及 5-位上。

苊氧化时先生成苊醌，然后生成 1,8-萘二甲酸酐。

苊在催化加氢时生成四氢苊及十氢苊，路易斯酸存在下可异构成1,3-二甲基金刚烷。苊能催化脱氢生成苊烯，苊在常温下能与甲醛缩合，生成熔点为126～128℃的树脂，该树脂能进一步氧化得到分子式为$C_{10}H_5(COOH)_3$的三元羧酸。

苊的以上这些特性使苊具有许多衍生物，据文献记载，苊的衍生物已达726种[7]，而且近年来又在不断发现。

4.3. 制　法

4.3.1. 精馏结晶法

苊目前主要来源于煤焦油，将煤焦油蒸馏切取的230～300℃洗油馏分作为原料，进行精馏切取270～282℃苊馏分，然后采用结晶的方法能得到纯度为98～99%的苊，收率为40%。重结晶的合适溶剂是乙醇。1990年中国上海焦化总厂采用定向结晶法提纯苊获得成功，定向结晶法的基本原理和区域熔融相同，都是基于混合物中各组分在相变化时有重分布现象。系统的液固平衡如果是简单的共晶体系，则当温度降低时，主要组分会以纯晶体结出，而杂质则聚集在剩余液体中。用90%的粗苊为原料，投入结晶箱内经过三段冷却结晶后，可得纯度为99%的精苊，该定向结晶工艺制取精苊已能工业化生产。

4.3.2. 催化裂解法

用石油馏分在630～680℃时进行催化裂解可得苊。

4.3.3. 合成法

把1-乙基萘或萘和乙烯的混合物通入赤热铁管可合成苊。此外尚可用溴乙基萘、苊烯、氢茚等为原料来合成苊，但这些合成法目前均无实用意义。

4.4. 产品标准[2,9]

(1) 苏联工业苊标准（ИМТУ　4854—54）

凝固点，℃≥	91
灰　分，%≤	0.2
水　分，%≤	3.0

(2) 苏联试剂苊标准（纯 ВТУ　196—60）

外　观	无色结晶
含　量，%	98
结晶点，℃≥	92.3
不挥发物，%≤	0.1
沸点，℃	276～277.5

(3) 联邦德国苊标准

工业纯级，%	97～98
纯级　，%	98～100

(4) 中国上海焦化总厂产品暂行标准

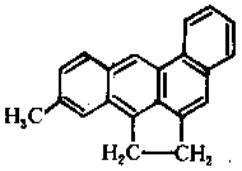
外　观	白色至浅黄色结晶或块状物
熔　点，℃	93～95
灰　分，%≤	0.5

4.5. 分析与测试方法[2]

苊可用紫外光谱吸收法和气相色谱法测定，也可用苦味酸盐法测定含量，但此法不适宜用于测定非晶形苊和微量苊。

4.6. 健康与安全[1]

苊对于植物能引起染色体损坏，产生二倍体及多倍体。苊对鼠类进行涂敷试验，认为并无致癌作用，至今尚未发现苊危害人类健康，但含有苊环的苊衍生物3-甲基胆蒽（34），却具有极强的致癌活性，3-甲基胆蒽的甲基、二甲基及烷基衍生物也都具有较强的致癌性，据研究是与这些稠环芳烃具有角状结构有关。



(34)

4.7. 用　途

苊的主要用途是合成各种染料，如士林猩红2G、西巴橙黄G、西巴红C、还原大红R等，苊也可用于制备颜料、荧光增白剂、农药、防老剂及植物生长激素等。

4.8. 衍生物

4.8.1. 1,8-萘二甲酸酐

苊在醋酸内经加压空气液相催化氧化可得1,8-萘二甲酸酐，熔点为272～274℃，产率为72～74%，是合成染料和颜料的重要中间体，如可作为生产还原BG灰染料的原料，它与邻苯二胺能合成黄色荧光颜料和荧光分散染料，也可作为原料生产荧光增白剂。1,8-萘二甲酸酐的4,5-二卤化物能合成海军蓝和橄榄色还原染料。

4.8.2. 3,4,9,10-苝四甲酸酐

以1,8-萘二甲酸酐为原料，通过氨化反应生成1,8-萘二甲酰胺，用KOH在230～235℃下进行碱熔得苝四甲酰二亚胺，再经硫酸水解、脱水可制得3,4,9,10-苝四甲酸酐。它是还原大红R的原料，也可加工为有机颜料，

用于涂料行业[10]。

4.8.3. 2,6-萘二甲酸

1,8-萘二甲酸在催化剂存在下，与碳酸钾混合，加热至425～430℃，能转位生成2,6-萘二甲酸，是工程塑料聚酯树脂及改性涤纶的原料。

4.8.4. 1,4,5,8-萘四甲酸

苊经酰化、氧化可制得1,4,5,8-萘四甲酸，是制备还原艳橙GR、枣红2R、分散艳黄HRL、橙HF FG、颜料橙和颜料红的中间体，也是聚酰亚胺的重要原料。

4.8.5. 苊 醌

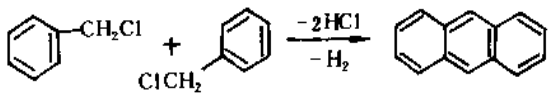
苊醌是合成靛类染料-荧光硫靛猩红的原料[11]，苊醌的卤素、硝基和烷基衍生物及各种间羟基硫茚的衍生物可合成许多染料。苊醌还可用来制取杀菌剂和杀虫剂。

4.8.6. 苊 烯

苊烯、聚苊烯与其它烯烃的共聚物具有良好的热稳定性、机械稳定性和电绝缘性。以苊烯为原料可制取苊树脂、塑料防老剂、碳素纤维和耐热离子交换树脂等产品[12～13]。

5. 蒽

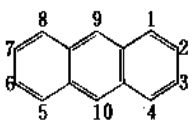
蒽[120-12-7]，anthracene，是在1832年由J. Dumas和H. A. Laurent在煤焦油的高沸点馏分中发现的，蒽在煤焦油中的含量在1.0～1.4%左右[14]。1866年Limpricht通过加热氯苄和水的混合物最先用合成的方法制得了蒽。



1868年Grabe和Liebermann用锌粉还原天然茜素也得到了蒽。

5.1. 物理性质

蒽的分子式为$C_{14}H_{10}$，结构式为



分子量为178.24，无色无味，呈针状或片状的单斜晶体，纯净时带蓝紫色荧光，不纯时呈黄绿色。蒽在水中几乎不溶，略溶于苯、氯仿和二硫化碳，微溶于醚及醇，在真空中易升华。蒽的其它物理性质见表2。

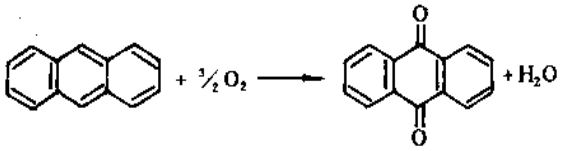
表2 蒽的物理性质

项 目	数 据
沸点，℃	339.9
熔点，℃	218
相对密度 d_4^{25}	1.252
固体比热，J/kg	116
熔融热，kJ/kg	162
蒸发热，kJ/kg	294
折射率（90℃）	1.5948

5.2. 化学性质[4]

5.2.1. 氧 化

将蒽暴露在空气中，其表面会氧化形成一层薄薄的蒽醌。在气相或液相的状态下，用多种氧化剂都可以使蒽氧化成蒽醌。



如在水悬浮液中用铬酸氧化、电解氧化或用钒、铜为催化剂进行催化氧化等都可使蒽氧化成蒽醌。

5.2.2. 氢 化

在一定压力下用氢碘酸和红磷，在沸腾的乙醇或氨基醇中用钠可使蒽还原为9,10-二氢蒽。用镍和氢进一步氢化，可得1,2,3,4-四氢蒽。用催化加氢的方法也可制得四氢蒽及八氢蒽，八氢蒽是生产1,2,4,5-均苯四甲酸的原料。催化加氢的最终产品是全氢蒽。

5.2.3. 卤 化

氯或溴在二硫化碳溶液中与蒽反应可得9,10-二氯蒽或9,10-二溴蒽，在100℃的硝基苯溶液中，9,10-二氯蒽可进一步与硫酰氯反应生成2,9,10-三氯蒽，用五氯化锑及氯气去氯化蒽可制得六氯蒽、七氯蒽及八氯蒽。

5.2.4. 硝 化

在冰醋酸中蒽与硝酸反应先生成不稳定的硝基二氢蒽醇，很易失去一个分子水转化为9-硝基蒽，以NO_2进一步硝化可得9,10-二硝基蒽。

5.2.5. 磺 化

蒽很易被磺化，在冰醋酸溶液中用9-硝基蒽和亚硫酸钠反应可生成蒽-9-磺酸；在一定压力下用9,10-二氯蒽和亚硫酸钠共热可制得蒽-9,10-二磺酸。

5.2.6. 其它反应

蒽易发生Friedel-Crafts反应，蒽和乙酰氯在三氯化铝存在下可生成9-乙酰蒽；用丙酰氯代替乙酰氯与蒽反应可得丙酰蒽；蒽和苯乙酰氯反应可生成2-苯乙酰蒽；用铜粉为催化剂，蒽与环已基氯在230℃下进行反应可得2-环已基蒽。

5.3. 制 法[2,14]

以乙烯、乙烯和苯、苯酚、甲苯、异戊二烯、松节油、木焦油等为原料进行高温热解都可制得蒽。以联苯甲烷为原料用三氯化铝处理，以蒽醌用锌粉进行蒸馏，或用苯与四氯乙烯催化反应，都可以合成蒽。但这些合成方法在工业上都无实用价值。

工业上获得蒽的来源主要是煤焦油，煤焦油的300～360℃馏分称为I蒽油，含蒽量为4～7%，是提取蒽的原料。将I蒽油在机械化结晶槽内冷却至30～40℃进行结晶，然后用离心机进行离心分离，可得到黄绿色的固体结晶粗蒽，含蒽量为25～36%，其它成分主要是菲(28～30%)和咔唑(20～25%)。对粗蒽进一步精制处理，可分别获得这三种产品，主要的精制法有如下几种。

5.3.1. 溶剂结晶法

用不同的溶剂(苯、吡啶、溶剂油等)，分段处理原料，以清除菲和其它易溶组分，制取蒽-咔唑二元混合物，然后用选择性溶剂(丙酮、轻吡啶或重吡啶等)，萃取各组分。工业上常用的溶剂结晶法有吡啶法和丙酮法两种。

(1) 吡啶法　具有选择性高、收率高等优点，技术上很成熟，但吡啶气味难闻，毒性高，使此法逐步淘汰。

(2) 丙酮法　此法毒性低，生产成本也低，但丙酮易燃，因此在生产过程中对设备密闭性及安全措施要求较高，一般都用氮气保护，该法以粗蒽为原料，经过三次溶解结晶富集，可得纯度为93%的精蒽，收率为粗蒽的53～54%。

5.3.2. 精馏洗涤法

将粗蒽加热到250℃进行减压精馏，可得含蒽为55～60%的半精蒽，然后送入洗涤槽，以120℃的苯乙酮进行洗涤，洗涤后在结晶机中结晶，最后用离心机分离，干燥后可得纯度为96%的精蒽。

5.3.3. 化学法

粗蒽中的咔唑，在室温下能与浓酸或浓碱形成盐，生成的盐在有机溶剂中不溶解，可将咔唑与蒽分开，然后将该盐进行水解，同时可得精蒽和咔唑产品，精蒽纯度约95%，咔唑纯度为97%。

5.3.4. 共沸精馏法

用双甘醇或乙二醇与粗蒽进行共沸精馏，经过精制，精蒽纯度为93～96%。

5.4. 产品标准

粗蒽的标准见表3。

表3　粗蒽及精蒽的标准

中国国家标准(GB　3998—87粗蒽)

项　　目	指　　标		
	一　级	二　级	三　级
蒽含量,% ≥	36	32	25
油含量,% ≤	8	15	
水　分,% ≤	3	5	5

中国化学工业部标准(HG　1400—80精蒽)

项　　目	指　　标
蒽含量,% ≥	90
初熔点,℃ ≥	210
挥发物,% ≤	1.5

5.5. 分析与测试方法

蒽的分析常用的方法有络合法、氧化法、气相色谱法、荧光光谱法或紫外光谱法来测定。

5.5.1. 络 合 法[3]

精确称取精蒽样品和顺丁烯二酸酐各0.5g，置于干燥的锥形瓶中，加氯苯8ml。然后将锥形瓶与干燥的冷凝器严密连接，加热回流20min。稍冷后用80ml不含CO_2的水分数次冲洗冷凝管内壁和瓶颈接口处，充分振荡，稍静置后，加酚酞指示剂3滴，用0.25mol/L NaOH标准液滴至溶液呈微红色，保持30s不褪色即为终点。

在同样条件下作一空白试验，蒽含量x%按下式计算：

$$x=\frac{N\left(\frac{V_1}{G_1}\times G_2-V_2\right)\times 0.08912}{G}\times 100$$

式中 N——NaOH 标准液的浓度，mol/L；

V_1——空白试验时所消耗 NaOH 标准液体积，ml；

G_1——空白试验时称取顺丁烯二酸酐重量，g；

G_2——测定时称取顺丁烯二酸酐的重量，g；

V_2——测定时所消耗 NaOH 标准液的体积，ml；

G——测定时所称取精蒽的重量，g；

0.08912——蒽的毫克当量数。

5.5.2. 氧化法

在其它煤焦油组分存在时，蒽可用铬酸在冰醋酸中氧化生成蒽醌来测定其含量。

5.6. 健康与安全[1]

蒽无毒也无致癌性，但接触粉状蒽或气态蒽，暴露于日光或紫外光照射下对皮肤有刺激作用，能引起严重灼伤。蒽的大部分烷基和苯基衍生物也没有致癌性，对22种蒽的甲基、羟基、苯基衍生物进行了试验，发现只有9,10-二甲基蒽及1,8,9-三羟基蒽对小鼠会产生轻度皮肤癌。

5.7. 用 途

蒽主要用于蒽醌生产，蒽醌是染料工业的重要原料（见蒽醌及其衍生物）。

蒽也能作为热固性树脂的增塑剂、聚合物的光稳定剂、杀虫剂、杀菌剂及汽油阻凝剂等。

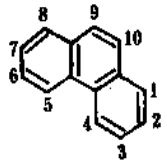
高纯蒽可用来制取单晶蒽，作为闪烁剂来测定核物理中的高能辐射及用于电子照相术等。

6. 菲

1872年 Ostermayer、Fittig 和 Glaser 几乎同时在煤焦油中发现菲 [85-01-8][4]，由于与联苯的外观相似，且是蒽的异构体，因此 Fittig 命名为菲。菲的结构由 Graebe 在1873年确定，并通过合成证实。菲在自然界主要存在于煤焦油的蒽油馏分（300～360℃）中，菲在煤焦油中的含量约为4.0～5.0%，在蒽油中的含量为10～15%。菲环存在于许多化合物的复合体中，如甾醇、胆汁酸、罂粟碱和性激素中。

6.1. 物理性质[2,16]

菲 [85-01-8] (phenanthrene) 的分子式为 $C_{14}H_{10}$，分子量178.22，结构式为



菲是无色片状结晶，不溶于水，溶于乙醚、苯、氯仿、丙酮、二硫化碳与四氯化碳。纯净的菲略呈荧光，易升华为小叶状晶体，菲和蒽、咔唑能生成混合结晶，其物理性质见表4。

表4 菲的物理性质

项 目	数 据
沸 点，℃	340
熔点，℃	99.2
相对密度	
d_4^0	1.213
d_4^{25}	1.179
$d_4^{100.5}$	1.063
d_4^{131}	1.041
折射率 n_D	1.59427
比热容 C_p，J/kg	1360.71
熔化热，J/mol	18.63
汽化热，J/mol	53
燃烧热，kJ/kg	
250℃恒容	39312
恒压	39321
升华热，kJ/mol	84.15
表面张力，mN/m	37.24

6.2. 化学性质[4]

菲的置换能力与萘相似，其定向位置也和萘相同进入到α-、β-位上，但对于4-位上的置换是例外，它虽然是在α-位上，但由于受到5-位上氢的空间位阻，致使4-位置换生成物极少。

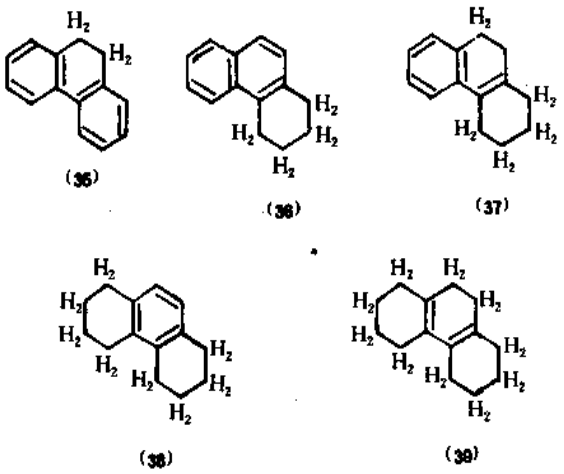
6.2.1. 氧 化

用重铬酸盐、过氧化物或其它氧化剂均能使菲氧化，生成菲醌（熔点205℃）。菲醌在醋酸溶液里可进一步氧化，如用过氧化氢能生成2,2′-联苯二羧酸。菲的氧化反应比蒽困难，菲的最活跃的位置在连接碳原子9,10-位的烯键上，醌即接在此处。通过控制催化氧化，菲的苯基团也可起化学反应，形成邻苯二甲酸酐。

6.2.2. 氢 化

对菲用各种方法进行加氢或还原可展示烯键的活泼性，先生成9,10-二氢菲（35），进一步还原则可生成四

氢菲（36）、六氢菲（37）和八氢菲（38）。



如用铜、氧化铬或氧化钡来还原菲可得9,10-二氢菲，菲在戊醇中与钠作用也能生成9,10-二氢菲及1,2,3,4-四氢菲，用氢碘酸和红磷还原则可制得1,2,3,4,5,6,7,8-八氢菲和过氢菲(39)。

6.2.3. 卤 化

菲环上9,10-位置的氢如被氯或溴取代则生成二卤代化合物，如菲溶解于二硫化碳或四氯化碳中和氯或溴反应，能生成9,10-二氯菲或9,10-二溴菲（熔点98℃）；加热后两者都能失去卤化氢而形成9-氯菲或9-溴菲（熔点63℃），9-溴菲是最易得到的菲衍生物之一。以2～3倍的溴克分子比与菲反应，在变化的温度下都能制备出二溴菲。

6.2.4. 硝 化

菲与硝酸反应能生成硝基衍生物，如菲在醋酐和冰醋酸混合溶液中用硝酸硝化可生成9-硝基菲以及部分1-硝基菲、3-硝基菲等其它异构体。

6.2.5. 磺 化

菲用浓硫酸在60℃加热3h得1-菲磺酸、2-菲磺酸、3-菲磺酸和9-菲磺酸。从2-和3-菲磺酸进一步磺化可得菲二磺酸，第二个磺酸基团是在6-、7-或8-的位置上。从菲磺酸可制得相应的羟基菲；9-羟基菲则是从溴和菲的甲醇溶液中反应而得到的。

6.2.6. 烷基化及其它反应性

菲和苯甲酰氯、三氯化铝在二硫化碳溶液中反应得到1-苯甲酰基菲，在硝基苯溶液中反应则得1-，2-和3-苯甲酰基菲。菲和顺丁烯二酸酐、三氯化铝在硝基苯溶液中反应可生成2,3-二氢-1-茚满酮的衍生物。

菲和环已醇、三氯化铝反应生成2-，3-和9-环已基菲；菲进行热解可生成联菲，2,3,8,9-二苯并芘和2,3,9,10-二苯并芘。菲和乙酰氯反应则生成2-和3-乙酰基菲。

6.3. 制 法

菲的来源主要是煤焦油，煤焦油的蒽油馏分（300～360℃）含有菲、蒽和咔唑等化合物，经过提取蒽后的残渣，含有较高浓度的菲，可作为提取菲的原料。

将蒽残渣进行精馏，切取330～350℃馏分，可得熔点为86～88℃的半粗菲，将半粗菲用甲苯溶解，冷却、过滤去除蒽，然后进行磺化、蒸馏及重结晶可得精菲，其熔点为98.5～99℃。

也可将菲的富集馏分用合适的溶剂进行共沸蒸馏来制得菲，但收率不高，或用氧化法先将菲中的蒽氧化成蒽醌后再分离的方法来得到菲，但也有一部分菲参加反应而损耗掉。

用合成的方法来制备菲有以下4种。

(a) 邻硝基苯甲醛与苯乙酸反应；

(b) 1,2-二苯乙烯脱氢；

(c) 氧茚和苯进行热解；

(d) 用顺丁烯二酸酐与1-二烯基萘来合成。

这些方法目前均没有工业化。

6.4. 产品标准[2]

1. 苏联标准（ГОСТ 2935—51）纯菲

熔点，℃	98～101
灼烧残渣，%≤	0.1

2. 德国标准

工业菲含量，%≥	65
工业纯菲含量，%≥	90
纯菲含量，%	96～98

6.5. 分析与测试方法

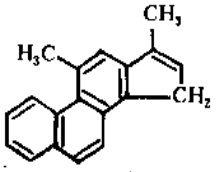
可用显色试验来鉴定菲。如用升华的氯化铝能显示绿色和蓝色，用铀或铁醋酸盐、硝酸和微量甲醛则显示深蓝色。使菲醌氧化后再与五氯化磷反应能生成紫红色沉淀。

煤焦油中菲的定量测试可用纸上色层分离法或荧光毛细管分析法。菲、蒽、咔唑三者共存下可通过紫外光谱吸收法分析测定。菲亦可用气相色谱法和冰点下降法来测定。

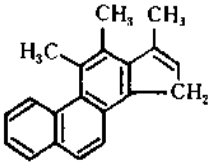
6.6. 健康与安全[1]

菲本身无致癌性，但菲的一些烷基衍生物却表现出

轻微的致癌性；而菲的环戊基衍生物有不少具有较强的致癌活性，特别是15*H*-环戊并[a]菲的二甲基及三甲基衍生物（39及40），具有强烈的致癌性。



(40)



(41)

6.7. 用 途

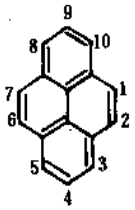
菲用于制造染料、药物及涂料等。如菲可制麻醉剂，菲的衍生物菲醌可制农药，菲还可制抗光的纤维素涂料、纸张胶料及聚苯乙烯绝缘材料的增塑剂，菲也可用作炸药的稳定剂及化学试剂、有机中间体。

7. 芘

早在一百多年前就在煤焦油的高沸点馏分中发现了芘[129-00-0][4]，煤焦油中含芘约1.2～2.0%[14]，在加工焦油时，芘集中在蒽油馏分（300～360℃）和沥青（360℃以上）中。

7.1. 物理性质[4,15]

芘（pyrene）的分子式$C_{16}H_{10}$，结构式为



分子量202，呈单斜棱晶片状或苍黄色片状体。沸点399℃，熔点149～150℃，溶液呈蓝色荧光，在乙醇溶液中能与苦味酸形成暗红色的苦味酸盐（熔点222℃），与四硝基甲烷反应生成暗紫色的络合物，与三硝基苯反应生成一种黄色分子化合物（熔点245℃）。

7.2. 化学性质[4]

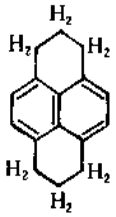
7.2.1. 氧 化

用铬酸氧化芘可得芘醌，进一步氧化可得到1,8-周萘酮-4,5-二羧酸，脱羧后可得周萘酮及1,4,5,8-萘四甲酸。

7.2.2. 氢 化

芘在醚的溶液中加锂，得到不稳定的二氢芘，与CO_2反应得芘二羧酸。在醚的溶液或液氨中，芘加上一个钠原子，得到游离的一氢化合物，歧化后生成1,2-二氢芘，芘的一钠化合物与CO_2反应生成芘-1-羧酸。

芘在氨液、醚或醇溶液中还能被钠还原生成二氢芘，二氢芘非常活泼，能与苦味酸生成苦味酸盐（熔点233℃）。用硫化钼或硫化镍进行加氢，芘氢化生成3,4,5,8,9,10-六氢芘，在戊醇中用钠氢化芘可得到两种结构的六氢芘，其中一个



能被氧化生成1,4,5,8-萘四甲酸。同样的方法也可得到1,2-二氢芘，1,2,6,7-四氢芘和两种异构体的十氢芘。加氢的产物可用各自不同的稳定的苦味酸盐来分离，用镍催化加氢最后可得全氢化芘。

7.2.3. 氯 化

芘是非常活泼的化合物，氯化时能很快生成从一元到四元的取代物，取代位置为3-,3,8-,3,10-和3,5,8,10-位。如在氯仿溶液中氯化，分别可得到3-氯芘，3,8-二氯芘，3,10-二氯芘，三氯芘和四氯芘，这些混合产物很难进行分离。在四氯化碳溶液中用硫酰氯与芘反应很易得到3-氯芘；在四氯甲烷溶液中于60℃下芘进行氯化能得较高产率的四氯芘，四氯芘在110℃下与三氯苯进一步反应可生成有四个氯原子的加成产物，能脱去氯化氢形成两种异构体的六氯芘，六氯芘在碘的催化作用下能进一步氯化生成八氯芘。芘在氯磺酸和碘的存在下还能氯化成十氯芘，进一步氯化能生成过氯化芘。

7.2.4. 溴 化

芘溴化过程和氯化一样，先得到3-溴芘，然后是3,8-二溴芘和3,10-二溴芘，在苯溶液中加成两个二溴芘可得3,5,8-三溴芘。在硝基苯或三氯苯溶液中，在100～150℃下溴化，可得到一定数量的3,5,8,10-四溴芘，进一步的溴化尚未实现。

芘的锂化合物与碘反应可得3-碘芘。

7.2.5. 磺 化

芘在硫酸氢钠或四氯化碳溶液中与氯磺酸反应可得

芘-3-磺酸，在室温下浓硫酸与芘反应可得到芘二磺酸的混合物，强化反应条件能生成芘-3,5,8,10-四磺酸。

7.2.6. 硝　化

芘与稀硝酸或硝酸钾溶液加稀硫酸反应能生成3-硝基芘，同样方法还能制得二硝基芘的混合物，可分离得到纯3,8-二硝基芘，进一步硝化能生成3,5,8,10-四硝基芘。

7.3. 制　法

7.3.1. 从煤焦油中提取

目前工业上常用的方法是从煤焦油中提取芘[14]，可采用煤焦油300～360℃的蒽油馏分或沥青为原料，因精馏方法切取380～396℃的馏分，其含芘量约为40～54%，产率为原料的5.8～7.2%。然后使该馏分进行结晶分离出粗芘，再用有机溶剂重结晶，即可制得纯度在90～92%的工业芘。

7.3.2. 其它方法

(a) 在630～680℃时用紫铜或紫铜-铁对石油馏分进行催化裂解可获得芘。

(b) 用氯化铝使联苯基-2,2'-双乙酸进行闭环，再加锌粉蒸馏可得芘。

(c) 联苯四醛与肼在乙酸溶液中反应可环合成芘。

以上方法均为实验室制法，不能工业化。

7.4. 产品标准

苏联工业芘产品标准[14]

指　　标	数　　据	
	一级	二级
芘含量,% ≥	80	60
450℃前馏出量,% ≥	90	90

中国上海焦化总厂工业芘产品暂行质量指标[17]

指　　标	数　　据
芘含量,% ≥	90

7.5. 分析与测试方法

主要方法为溴化法，将1g样品溶于70毫升硝基苯内，加1.28ml溴（过量），生成不溶的四溴化芘，在15～20min内缓慢加热到150℃，保持温度15min后，冷却过滤，用3～5ml苯洗涤，120℃下干燥称重，加0.83%的校正。

也可用气相色谱法进行分析。

7.6. 健康与安全[1]

芘无致癌性，其甲基衍生物如2-甲基芘经试验也无致癌性；但苯并[a]芘具有极强的致癌性，用以涂抹小鼠皮肤，使半数动物致癌的有效量为8×10^{-7}g。苯并[a]芘的甲基和二甲基衍生物也都有中等或强致癌性。

7.7. 用　途

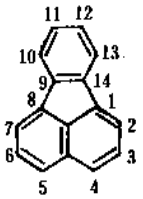
芘是合成染料的中间体，用芘生产的染料具有色泽鲜艳、耐洗、耐火和耐寒的优点。使用芘生产多环瓮染料可大大简化生产工艺过程，据苏联有机半成品和染料科学研究所资料，以芘代替萘生产染料，可每年节约操作费用200万卢布，节约投资约250万卢布[14]，芘的氧化产物芘醌及1,4,5,8-萘四甲酸都具有潜在的工业价值，1,4,5,8-萘四甲酸可生产一种黄色染料，芘还可以合成一种带荧光的记号笔的颜料油。

8. 荧　蒽

在很久以前就发现了煤焦油中存在着较丰富的荧蒽[206-44-0]，几乎同时发现它能从生产汞时的副产物汞华中分离出来[4]。煤焦油沥青馏出物（385～396℃）馏分中含荧蒽约6.0～6.6%[14]。

8.1. 物理性质[4,14]

荧蒽（fluoranthene）的分子式为$C_{16}H_{10}$，结构式为



分子量为202.258，相对密度1.252，沸点383.5℃，熔点109℃。

能溶于醇、醚及苯等，从醇溶液中结晶出来是无色针状晶体或平板状晶体，在浓硫酸中慢慢溶解呈几乎无色的溶液，荧蒽能形成黄色的苦味酸盐（熔点184～185℃）。

8.2. 化学性质[4]

8.2.1. 氧　化

荧蒽悬浮于稀硫酸中，能够被重铬酸钾氧化并生成

荧蒽-3,4-醌，是红色针状结晶，熔点188℃，进一步氧化可得荧蒽-1-羟酸。

在乙酸溶液中荧蒽和臭氧反应可得臭氧化合物，分解后得荧蒽-1-羟酸和荧蒽-1-甲醛的混合物，用二硫化钠溶液可将其分离。

8.2.2. 氢 化

荧蒽在醇溶液中用钠氢化可生成四氢荧蒽，能被氧化成荧蒽酮丙酸。在氨和甲醇中用钠还原荧蒽，可得二氢荧蒽，进一步用镍和氢进行氢化可生成十氢荧蒽，它能被氧化成苯-1,2,3-三羧酸。荧蒽继续氢化最后得全氢化荧蒽。

8.2.3. 卤 化

荧蒽在氯仿溶液中与氯反应生成三氯荧蒽，在二硫化碳溶液中溴化的主要产物是4-溴荧蒽和11-溴荧蒽，在乙酸溶液中溴化可生成4,11,12-三溴荧蒽，在硝基苯溶液中荧蒽也能溴化成三溴荧蒽及四溴荧蒽。采用$Ca(CN)_2$和4-溴荧蒽及4,11-二溴荧蒽反应可得到相应的腈。

8.2.4. 硝化与磺化

在乙醇溶液中用硝酸硝化荧蒽，可生成4-硝基荧蒽及11-硝基荧蒽，用发烟硝酸硝化可生成三硝基荧蒽。4-硝基荧蒽还原可得4-氨基荧蒽。

荧蒽与浓硫酸反应可生成荧蒽-磺酸和荧蒽-4,12-二磺酸，后者能用氢氧化钾共熔后生成4,12-二羟基荧蒽。在氯仿溶液中荧蒽与氯磺酸反应能生成荧蒽-磺酸的混合物，由此可提纯得荧蒽-4-磺酸。

8.2.5. 其它反应

荧蒽能发生Friedel-Crafts反应，它与乙酰氯加三氯化铝反应生成4-乙酰基荧蒽，11-乙酰基荧蒽及4,12-二乙酰基荧蒽。在二硫化碳溶液中荧蒽与乙二酰氯反应生成荧蒽-11-羧酸，荧蒽-4-羧酸及荧蒽-4,12-二羧酸，该混合物可通过酯化或水解来分离。荧蒽与苯甲酰氯反应，主要得到11-苯甲酰荧蒽及少量的4-苯甲酰荧蒽，这两种化合物可用肟来分离。

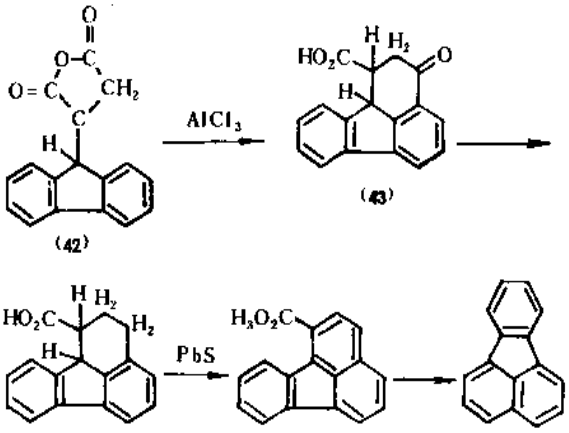
用苯酐加三氯化铝与荧蒽在二硫化碳中反应生成4-荧蒽苯甲酸和11-荧蒽苯甲酸的混合物，可用氯仿溶解后再结晶的方法来分离。

8.3. 制 法[4,14]

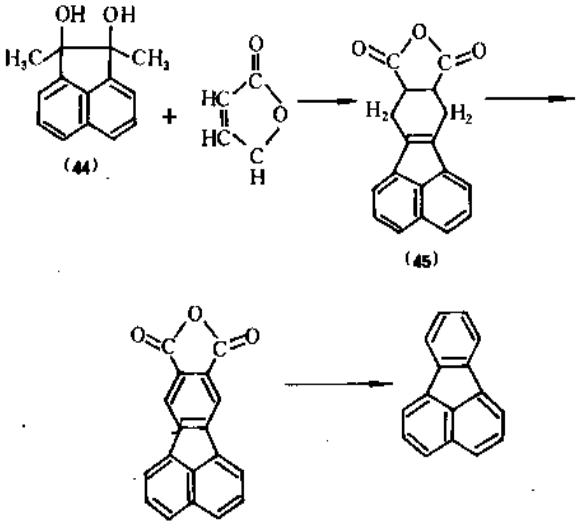
8.3.1. 合成法

1-苯基萘或它的四氢衍生物，用钯-木炭在450℃下进行催化环化脱氢，或用氧化铬、氧化铝在500℃下催化环化脱氢都能生成荧蒽。

苏与顺丁烯二酸酐能形成加成物(42)，在硝基苯溶液中用三氯化铝环合成酸(43)，经Clemmensen还原后，用硫化铅脱氢，最后脱羧基成荧蒽。



苊醌和甲基碘化镁反应生成二醇(44)与顺丁烯二酸酐加成生成酸酐(45)，经脱氢和脱羧基生成荧蒽。



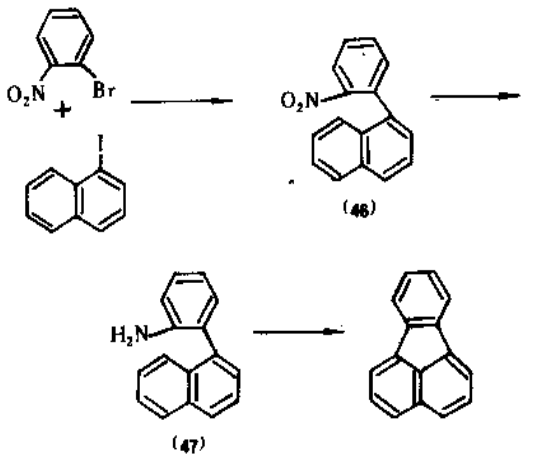
1-碘萘与邻溴硝基萘于240～250℃时，在铜粉作用下发生缩合反应，生成硝基苯萘(46)，用氯化锡还原硝基，可得相应的胺(47)，再重氮化环合可生成荧蒽，收率为48%。

荧蒽还可以由苊和丁二烯反应制得，反应先得到四氢化合物，用Pd脱氢生成荧蒽。

8.3.2. 蒸馏结晶法

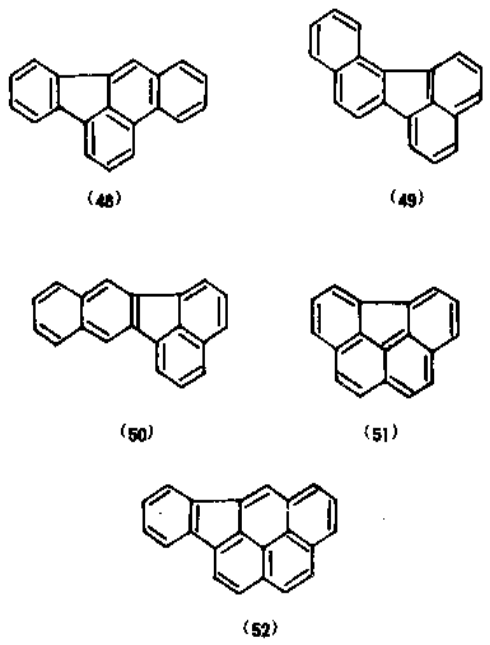
煤焦油中的蒽油(300～360℃馏分)和沥青中含有荧蒽，蒽油中含6.5%，沥青中含6.8%左右。先将此两种原

料进行真空蒸馏，可获得75%左右的荧蒽，再用甲苯、二甲苯或乙醇进行三次重结晶，可获得纯度>90%的荧蒽，用该法从煤焦油中提炼荧蒽已形成半工业化规模。



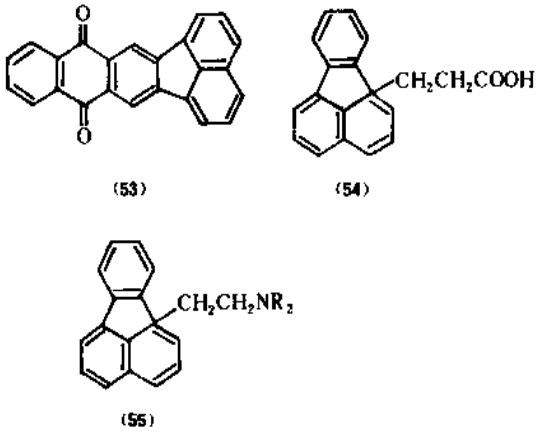
8.4. 健康与安全[1]

荧蒽无致癌性，但其衍生物苯并[*b*]荧蒽(48)及苯并[*j*]荧蒽(49)却具有较明显的致癌性，此外，苯并[*k*]荧蒽(50)有微弱的致癌性，而苯并[*g*,*h*,*i*]荧蒽(51)却不能证实有致癌性。近年来在烟草焦油中发现的一种荧蒽的六环衍生物茚并[1,2,3-*cd*]芘(52)，也具有一定的致癌性。



8.5. 用　途

荧蒽可与苯酐进行缩合生成酞酰荧蒽(53)，是制黄色还原染料的中间体。荧蒽经加氢成四氢荧蒽后，能进一步加工成β-四氢荧蒽基丙酸(54)，可生产镇静剂，或进一步加工成氨基-烷基-四氢荧蒽(55)，能制成抗痉挛药物。此外荧蒽尚可作探伤剂。



参考文献

[1] 程元恺编，《致癌性多环芳烃》，33～64页，人民卫生出版社，北京，1980年。

[2] 魏文德主编，《有机化工原料大全》，第三卷，489～518页，化学工业出版社，1990年。

[3] Литниненко, М. С., Носалевич, П. М., "Химические продукты коксования для произвоства полимерных материалов", стр. 337, Государственное Научно-техническое издательство литературы по чёрной и цветной металлургии, Харьков, 1962.

[4] Clar, E., "Polycyclic Hydrocarbons", vol. 2, pp. 6～10, 110～124, 223～234, 288～303, Academic Press, London, New York, 1964.

[5] 上海焦化总厂煤炭化学研究所，《从洗油中分离与提取芴试验总结》，1～19页，1988年(内部资料)。

[6] 上海焦化总厂煤炭化学研究所，《精芴的气相色谱分析》，1～3页，1988年(内部资料)。

[7] Дашевский, М. М., "Аценафтен", стр. 5, Издательство химии, Москва, 1966.

[8] Пистрова, П. Д. и др., Кокс и химия, (7), 43～46(1973).

[9] 上海焦化总厂煤炭化学研究所，《工业萘试制报告》，1965年(内部资料)。

[10] 洪典荣，染料工业，(3)，34～35(1983)。

[11] Соколов, В. З., "Производство и использование ароматических углеводородов", 1980.

[12] Callin, G., Eander, M., *Erdöl u. Kohle*, (33), 557～562 (1980).

[13] Callin G., *Erdöl u. Kohle*, (32)512～519(1979).

[14] А. М. 别洛诺什柯，曲法泉、王海成译，《炼焦化学新产品及工艺》，4～101页，冶金工业出版社，北京，1982年。

[15] 《汉译海氏有机化合物辞典》，第四册，123页，412页，科学出版社，1966年。

chouyang

臭 氧 Ozone

朱庆奭 清华大学环境工程系

1. **结构**…… 421
2. **物理性质**…… 422
3. **化学性质**…… 422
3.1. 与无机物反应…… 423
3.2. 与有机物反应…… 423
4. **大气臭氧**…… 424
4.1. 臭氧层…… 424
4.2. 臭氧层的破坏和影响…… 424
5. **发生方法**…… 425
5.1. 电解法…… 425
5.2. 放射化学法…… 425
5.3. 紫外辐射法…… 426
5.4. 电晕放电法…… 426
5.4.1. 原理…… 426
5.4.2. 发生器…… 427
5.4.3. 对原料气的要求…… 430
5.4.4. 供电及控制…… 431
5.4.5. 经济概况…… 431
5.4.6. 新技术开发…… 431
6. **分析方法**…… 431
7. **毒性与安全**…… 431
8. **用途**…… 434
8.1. 水处理…… 434
8.2. 工业生产…… 435
8.3. 医疗卫生…… 435
8.4. 其它…… 435
参考文献…… 435
基本参考文献…… 437

臭氧 [10028-15-6]，O_3，是氧的同素异构体。每个分子中含有三个氧原子，分子量48，在常温下可自行分解为氧。臭氧具有特殊的与磷或二氧化硫相似的气味。气态一般无色，层厚时呈淡蓝色，液态呈不透明的蓝黑色，而结晶为蓝紫色[1]。

臭氧是地球上早已存在的天然物质。远古时代人们已发现在雷电、暴雨时的空气中所产生的特定气味。1785年德国物理学家 Van Marum 进行电机试验，发现当空气通过电火花时产生刺鼻臭味。1801年 Cruikshank 观察到水电解时在阳极生成相同臭味的气体。1840年 Schönbein 首次提出在水电解及火花放电中产生的臭味，同在自然界闪电后产生的气味相同。他认为这是一种新物质，并把它命名为 Ozone（来自希腊文 *ozein* 一词，意为"难闻"）。1866年 Soret 通过试验得出臭氧的密度为氧密度的1.5倍，才确认臭氧形成同氧有关，并说明1848年 Hunt 提出的"臭氧是三原子氧"的假设是正确的。

1857年 Von Siemens 制成了第一台试验室用放电管式臭氧发生装置。这一原理一直沿用至今，是当前大型发生器的雏型。此后，相继制成了 Bertholet 式和 Bradie 式等工业规模发生器。

臭氧最先用于蔗糖精制和亚麻制品漂白。19世纪下半叶始用于淀粉、油脂、染料、涂料、制皂的生产，并在酿酒及食品的陈化、硬化、贮存保鲜和污水场除臭等方面获得应用。1890年 Ohlmüller 等发现了臭氧的强杀菌消毒作用后，在水和污水消毒方面的应用成为主要用途之一。

由于空气中各种污染物对大气臭氧层的破坏，将可能严重地影响全球气候和地球上生物的存在乃至人类的未来，从而日益引起人们的关注，已召开了几次国际性的研讨会，大气臭氧研究已成为重要的课题。

1. 结 构

电子衍射测定证实，气态臭氧中的三个氧原子形成夹角为127±3°的等腰三角形，其斜边长等于0.126±0.002nm，底边长约0.224nm[2]。

用X射线衍射法对溶于液氧中的臭氧进行的测定表明，臭氧分子中各氧原子间的距离为0.13，0.13和0.22nm。但微波光谱分析结果得出夹角为116°49′±30′，

边长为0.1278±0.0003nm，比用电子衍射法测定的夹角小10°。

在大量研究的基础上，Bailey绘出了臭氧分子的构造图。图1表示共振杂化分子的四种典型形式，图2为简化了的分子轨道图形[3,4]。

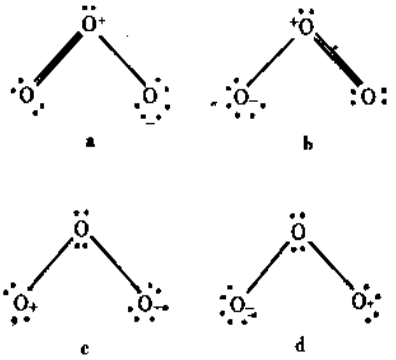


图1 臭氧的共振杂化分子图

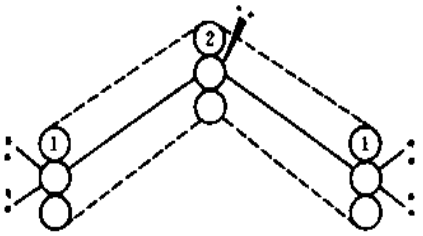


图2 臭氧的分子轨道图

2. 物理性质

臭氧的主要物理性质列于表1。

表1 臭氧的物理性质[5]

项目	数值
分子量	47.99828
熔点，℃	−192.7±0.2
沸点，℃	−111.9±0.3
临界状态	
温度，℃	−12.1±0.1
压力，MPa	5.46
体积，cm^3/mol	147.1
密度，g/cm^3	0.437
密度	
气态(0℃，0.1MPa)，g/L	2.144
液态(90K)，g/cm^3	1.571
固态(77.4K)，g/cm^3	1.728
粘度(液态)，mPa·s	
在77.6K时	4.17
在90.2K时	1.56
表面张力，mN/m	
在77.2K时	43.8
在90.2K时	38.4
等张比容(90.2K)	75.7
介电常数(液态，90.2K)，F/m	4.79
偶极矩，C·m(D)	1.84×10^{-30}(0.55)
热容(液体，90～150K)，J/K	1.778+0.0059(T−90)
摩尔气化热，kJ/mol	
在161.1K时	14277
在90K时	15282
摩尔生成热，kJ/mol	−144

臭氧可溶于水，其溶解度列于表2[6]。在常温常压下臭氧在水中的溶解度比氧高约13倍，比空气高25倍[1]。但臭氧水溶液的稳定性受水中所含杂质的影响较大，特别是有金属离子存在时，臭氧可迅速分解为氧。在纯水中分解较慢。

表2 臭氧在水中的溶解度

温度，℃	溶解度，g/L
0	1.13
10	0.78
20	0.57
30	0.41
40	0.28
50	0.19
60	0.16

气态臭氧吸收红外光、可见光及紫外辐射光。吸收带约从14.2μm开始，延续到220nm[7]。

臭氧可见光谱显示在600nm吸收带，它是造成臭氧在三种状态上呈现蓝色的原因，也是日落及黄昏时天顶呈现蓝紫色的原因。在紫外区的三个最大吸收峰分别位于波长255.3、313.5和343.9nm处。

3. 化学性质

臭氧很不稳定，在常温下即可分解为氧气。

臭氧的还原电位 $E^0=+2.07V$，为强氧化剂，其氧化性仅次于氟。

3.1. 与无机物反应

除铂、金、铱、氟外，臭氧几乎可与周期表中所有的元素反应。臭氧可与 K、Na 反应生成氧化物或臭氧化物，在臭氧化物中的阴离子 O_3^- 实质上是游离基。臭氧可将过渡金属元素氧化到较高或最高氧化态，形成更难溶的氧化物，如：

$$3Mn^{2+}+O_3+3H_2O=3MnO_2\downarrow+6H^+$$

常利用此性质自污水中除去 Fe^{2+}、Mn^{2+} 及 Pb、Ag、Cd、Hg、Ni 等重金属离子[8]。

对于氟以外的非金属元素，臭氧也可将其从各种低氧化态氧化，直至出现最高氧化态。如对 S，在气相的反应为：

$$H_2S+O_3=H_2O+SO_2$$

在水中的反应为：

$$H_2S+O_3=H_2O+S+O_2$$
$$3H_2S+4O_3=3H_2SO_4$$

臭氧虽能氧化氯离子，但即使在酸性介质中反应速度也极慢。

在水溶液中，各种催化剂（如 WO_3、Pt、Pd、Ir、Rh 等）可促进臭氧与氨的反应。在 25℃时，臭氧中的两个氧原子参加反应，而 75℃时三个氧原子都参加反应，反应的最终产物为硝酸铵：

$$2NH_3+4O_3=NH_4NO_3+4O_2+H_2O$$

由于废水中的有机物同臭氧的反应速度较臭氧与氨的反应更快，因此，当水中含有有机物时，氨不能被氧化。

臭氧与一氧化氮的反应极快，第一步先生成二氧化氮：

$$NO+O_3=NO_2+O_2$$

此反应伴有可见区化学发光现象，可用于臭氧分析，反应的第二步生成 N_2O_5，它是一种臭氧分解的催化剂。

亚硝酸盐、氰化物、氰酸盐、硫代氰酸盐都可被臭氧氧化：

$$NO_2^-+O_3=NO_3^-+O_2$$
$$CN^-+O_3=CNO^-+O_2$$
$$CNO^-+2O_3=CO_2+NO_3^-+O_2$$
$$CNS^-+2O_3+2OH^-=CN^-+SO_3^{2-}+2O_2+H_2O$$
$$SO_3^{2-}+CN^-+2O_3=CNO^-+SO_4^{2-}+2O_2$$

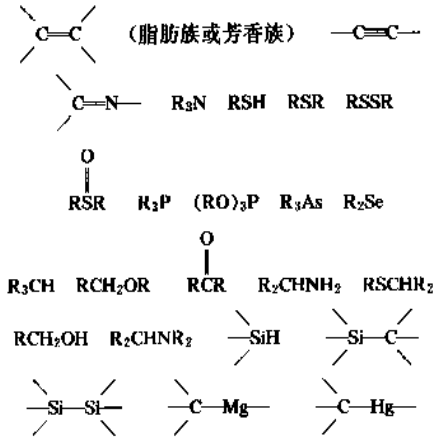
可燃气体在臭氧中燃烧比在氧中燃烧能产生更高的温度。如亚氮化碳在 0.1MPa 下与臭氧燃烧时的反应为：

$$3C_4N_2+4O_3=12CO+3N_2$$

所得火焰温度达 5516K；在 4MPa 下燃烧时所得火焰温度为 6100K。而在相同条件下与氧燃烧时所得火焰温度分别为 5261K 和 5748K。

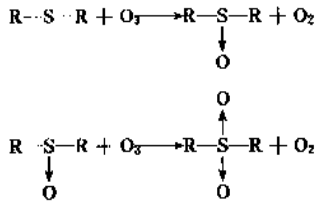
3.2. 与有机物反应

臭氧能与下述有机或有机金属官能团反应：



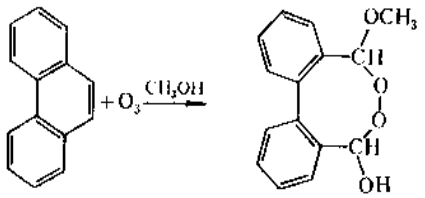
臭氧同有机化合物以三种不同方式反应：(1) 发生普通氧化反应；(2) 生成过氧化物；(3) 生成臭氧化物，或者发生臭氧分解[9,10]。

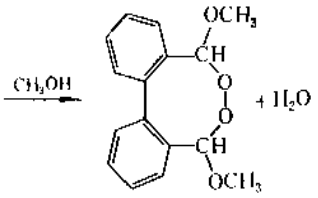
(1) 氧化作用　特别高浓下能氧化生成 CO_2 和 H_2O，在通常浓度下只能形成含有比原来分子的氧多或氢少的物质。如硫醚，是通过中间产物亚砜被氧化成砜的。



饱和烃在室温下同臭氧反应很慢，提高温度后反应加快，生成过氧化物、醛、酮、醇和酸等。

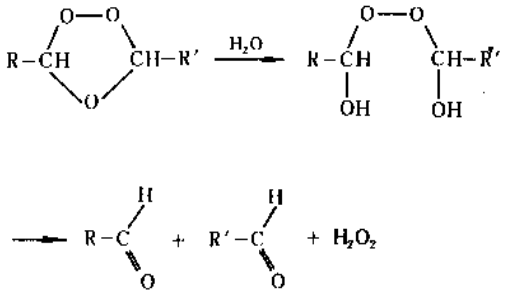
(2) 生成过氧化物　由臭氧同某些稠环化合物作用生成，如菲在甲醇中同臭氧按下式反应。





(3) 生成臭氧化物或发生臭氧分解　在过氧化物生成之前加入臭氧产生中间臭氧化物。为阐述发生在中性溶液内的反应，提出了 Criegee 机理[11]。之后，Razymovskii 等又提出有关臭氧化物生成的完整机理[10]。

一般，臭氧化物仅在低温下及中性介质中稳定；反之，它们很容易同水、酸或碱反应，也易于同极性有机化合物反应，在有机化合物原来双键的位置上分子分裂为二，这种分裂称为臭氧分解（ozonolysis）。如：



在适当条件下，如在高温及氧化性介质内，还可形成羰酸。臭氧分解在化学工业中有十分重要的应用。

4. 大气臭氧

4.1. 臭氧层

大气中的氧在距离地面约 12～50km 的平流层内，受到日光辐射，发生光化学反应而生成臭氧，并在 20～25km 处形成一浓度较高的臭氧层。太阳常量辐射中的紫外部分（280～320nm），几乎全被它所吸收，从而构成一个屏障，保护地球上的生物，特别是人类的生存。同时，臭氧在红外区 9.7nm 左右也有一强吸收带。因此，大气臭氧层又起着保存一部分热以使地球表面不致过冷的“温室效应”。臭氧层厚度在低纬度地区较薄，最大浓度据测定约 6ppm；在靠近极地的高纬度地区，由于温度关系臭氧层较厚，最大浓度约在 22km 高度。臭氧层受气流影响与空气混合向下进入紧贴地面约 11km 高度的对流层内，这里的浓度约 50～70ppb，一般不会达到有害程度。大气臭氧分布如图 3 所示。

从图 3 可见，在 60km 以下臭氧浓度有明显变化，这

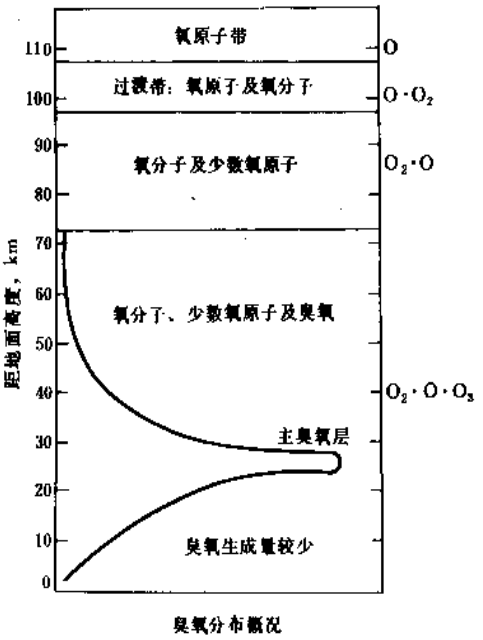
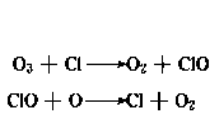


图 3　大气臭氧分布

主要同自然条件（如氧浓度）有关。在一定地理位置，臭氧浓度除依纬度变化，也依季节而变。在热带地区由于那里辐射强度随季节变化不明显，浓度变化可以忽略；但在较高纬度地区，一般在 10 月最低，11 月后开始回升，在夏季日中最高。冷锋通过时常常大量增加，短时间可达 200ppb。自然发生的臭氧，在地球表面的浓度很低，但也可由于能生成臭氧的污染物的扩散即光化学烟雾的生成而升高。此外，喷气运输机的飞行、核爆炸等也可改变大气臭氧的浓度，使之达到有害程度。

4.2. 臭氧层的破坏和影响

1974 年美国加利福尼亚大学的 Rowland 和 Molina 提出一项假说（Rowland-Molina theory）[12]。他们认为：由氯氟烃等造成的平流层污染可引起地球臭氧保护层内臭氧浓度下降，甚至使臭氧层破坏。因为这些广泛用作致冷剂、喷雾剂、发泡剂、洗净剂的氯氟烃极其稳定，其寿命长达几十年甚至百年以上。当它们向上扩散进入平流层后，受到只有在那里才存在的 190～220nm 紫外辐射，发生光分解并释放出氯原子。氯原子又是臭氧分解的催化剂。



$$O_3 + Cl \longrightarrow O_2 + ClO$$
$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$$

通过上式 Cl 和 ClO 的相互转换，使臭氧大量分解损耗。按一个氯原子在平流层内平均存留两年计，到其生成 HCl 去除以前大约可分解 10 万个臭氧分子。上述反应的

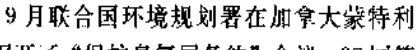
直接结果是臭氧层浓度不断下降和地面紫外辐射急剧增强，其后果是严重的。

自 1974 年 Rowland 等提出上述警告后并未引起足够重视，以致氯氟烃产量仍在大幅度增长，1983 年世界产量已达 1Mt。据测定，每年排放的氟利昂气以 5%的速率递增。1985 年，英国赴南极考察的学者意外地发现，Hafley 湾大气中春季臭氧浓度同 1977 年相比下降了 40%以上[13]。不久这一现象为其它研究小组所证实，臭氧消耗已扩展到平流层下部 12～24km，事实上在极地上空已形成了“臭氧空洞”[14]。据 1988 年报道，对南极大气测量结果基本证实形成空洞的原因主要是氯氟烃引起的[15,16]。又由于臭氧层浓度降低 10%，将使紫外辐射（190～310nm）强度增加 20%，会对人体组织细胞内的 DNA（脱氧核糖核酸）分子造成积累性损伤，据此推算可导致皮癌病例增长 30～50%。紫外辐射增强也会造成视力减退，增加白内障，以及破坏免疫系统，增加感染机会[17]。此外，还会使农作物减产；使海洋浮游生物繁殖减缓，破坏海洋生态环境，进而可能造成鱼类的大量损失（另见大气污染与防治）。

1987 年 9 月联合国环境规划署在加拿大蒙特利尔（Montreal）召开了“保护臭氧层条约”会议，37 国签署了限制氯氟烃生产排放和使用的议定书，规定在 1993 年 7 月 1 日将其用量和产量分别削减到 1986 年的 80%和 90%以下；1998 年 7 月 1 日进一步降到 50%和 65%以下。但是一氟二氯甲烷（CFC-11）和二氟二氯甲烷（CFC-12）在大气中平均寿命长达 70～120a[17]，即使上述“议定”完全实现，甚至完全停止生产应用氯氟烃，大气臭氧层的消耗也会持续多年。

5. 发生方法

生成臭氧的反应是吸热反应：



$$3O_2 \rightleftharpoons 2O_3 \qquad \Delta H = +144.8\text{kJ/mol}$$

要生成一定数量和浓度的臭氧，首先要设法生成原子氧、含氧游离基、或可能受激的氧分子，再通过碰撞聚合成臭氧。

生成臭氧的主要方法之一是“热分解”法，即在高温下使氧分子热离解成氧原子而形成臭氧。此法的缺点是在高温下生成的臭氧易分解。近年已研究出用液氧向 270℃以上高温的等离子体喷射，再用过量液氧将反应气骤冷的方法制取臭氧，但未见实用。

于室温或低温下生成臭氧的方法有化学法、电解法、放射化学（核化学）法、紫外辐射法、电晕放电法等。在化学法中，由于仅有氟才能作为氧化剂，故无法实用。放射化学法与电晕放电法是已工业化的方法。几种不同发生方法的比较列于表 3。

表 3　几种发生臭氧的方法比较

方　　法	能　耗 $gO_3/(kW \cdot h)$	臭氧浓度 %(摩尔)
电晕放电法		
室温	150	6～8
低温		22（最大）
紫外辐射法		
185.0～253.7nm	25	0.25
140～170nm		3.5
电解法	12	20
放射化学（核化学）法	330	
热分解法	56	0.33

5.1. 电解法

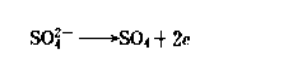
早在 1840 年就发现电解硫酸可生成臭氧。其反应机理是：

$$SO_4^{2-} \longrightarrow SO_4 + 2e$$

形成的 SO_4 再与水反应生成臭氧：

$$SO_4 + 3H_2O = H_2SO_4 + O_3$$

用碱性电解液也可发生臭氧：



$$2OH^- \longrightarrow H_2O + O + 2e$$
$$4OH^- \longrightarrow 2H_2 + O_2 + 4e$$
$$O + O_2 \longrightarrow O_3$$

硫酸是较适用的电解质，电解 68%（重量）的硫酸可生成 18～25%（重量）的臭氧。但电解需在－20～－60℃下进行，难以实用。有人研究在某些含水化荧光阴离子电解质（HBF_4，HPF_6）的溶液中，可在接近室温下，以 50%的电流效率将水氧化，生成 10%（重量）的臭氧[18～20]。

电解法的特点是能获得所需任何浓度（在 10%的安全极限内）的臭氧。而且由于设备费及运行费较低而节省投资[21]。

5.2. 放射化学法

即核化学法，是利用各种放射源核辐射冲击离解氧分子而生成臭氧。

当前已开发的放射化学臭氧发生工艺基本有两种。一种是氧同裂变产物接触；另一种是氧不同放射源直接接触。在前一种情况下，除辐射外氧同裂变产物及二次辐射的热碰撞对臭氧发生也起作用；在后一种情况下，臭氧仅在辐射作用下生成[22]。表 4 给出六种发生臭氧的情况。

表4 放射化学法发生臭氧的各种方法

放射源	能效,%	总能耗 (kW·h)/kg	放射源功率或活度
O_3产量为400t/d时	35	10.5	560MW
裂变产物	10	36.7	
O_3产量为1t/d时	35	10.5	0.4MW
裂变产物	10	36.7	1.4MW
反应堆(n,γ)	3	123.0	4.7MW
	0.5	742.0	28.2MW
^{60}Co, γ	50	7.4	19.3MCi
^{137}Cs, γ	50	7.4	86.0MCi
^{90}Sr, β	50	7.4	42.5MCi

1Ci=3.7×10¹⁰Bq。

用放射化学法每日发生上百吨的臭氧，其所需能量只有放电法比能耗的1/3。这是由于在高能辐射情况下，核材料本身产生的辐射可直接被氧吸收转变为化学能。

建设一座400t/d的放射化学法臭氧厂，总投资约3200万美元，相当于每kg臭氧的总成本仅约0.6美分。

5.3. 紫外辐射法

该法是用紫外线照射干燥氧气，使氧分子受激离解为氧原子，进而生成臭氧。

用紫外线照射氧气时，既有使氧发生臭氧的光波，也有使臭氧光解的光波。臭氧的产量将由产生臭氧波长与光解臭氧波长的量的比值而定。据试验表明，用低压汞灯照射时，低压汞灯在与臭氧生成有关的区域内有两道光谱线：一束在187nm，它为氧吸收并产生臭氧；另一束在254nm，它为臭氧吸收并使之分解。通过选择灯的壁面材料和惰性气体，可改善两束光的比值。但即使选用低耗或高反射反应器壁面材料（如抛光铝），发生1kg臭氧也要耗能44kW·h，且产气浓度只约3mg/L。

此法虽不适于大量发生臭氧，但由于其重现性好，对温度不敏感，以及便于通过灯功率的线性控制来调节臭氧产量，用它发生小量低浓度臭氧供实验室、少量样品杀菌、空气净化除臭等用还是合适的。表5给出低压汞灯的臭氧发生性能。

表5 低压汞灯(450W)的臭氧发生性能

辐射距离,mm	臭氧产量,mg/h	能耗,mg/(kW·h)
20	63.5	1820
180	9.25	1230
240	3.26	926
480	0.284	522
820	0.043	50

5.4. 电晕放电法

5.4.1. 原 理

这是一种用无声放电发生臭氧的方法。如图4所示，在一对电极间隔以介电体（常用玻璃），当加入高压电流后，随着电流密度的提高，通过电极间隙的含氧气体离子化浓度也急剧增加，以致不仅同氧分子反应，互相之间也反应而生成臭氧。由于在臭氧生成过程中，伴有弥散蓝紫色辉光的电晕现象，故名电晕放电法。该法可发生大量含一定浓度[1～6%（重量）]臭氧的空气或氧气供实际应用。自1857年Seimens制成第一台管式发生器以来，其原理一直沿用至今。

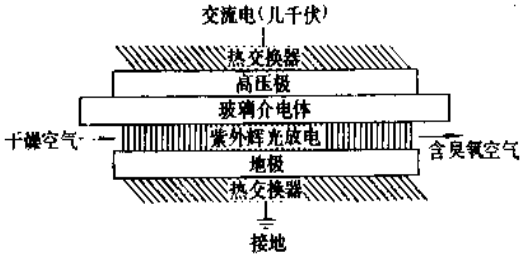


图4 电晕放电臭氧发生器基本原理

电晕内是几千伏电压和毫安或安培级电流，由无数熄灭时间为10ns的脉冲组成。它加速电子使其具有足够的能量（6～7eV）去冲击氧分子。离解后的氧原子与氧分子或氧原子本身碰撞合成臭氧，其反应过程如下：

$$O_2+\text{高能量电子}\longrightarrow 2O+\text{低能量电子}$$

$$2O+2O_2\longrightarrow 2O_3+\text{热}$$

即

$$3O_2+\text{电能}\longrightarrow 2O_3+\text{热}$$

同时，氧原子也同臭氧分子反应复原为氧：

$$O+O_3\longrightarrow 2O_2$$

因此，臭氧浓度越高，臭氧被发生器内新形成的氧原子破坏分解的速率也越高。但臭氧分解的速度比较慢，所以当生成与分解速率相等时，电晕内的臭氧浓度不能越过某一限值，一般用空气时为1～4%（重量）；用氧气时为4～8%（重量），达到自爆浓度（>20%）是不可能的。

当用空气发生臭氧时，前式可写成：

$$3O_2+M\longrightarrow 2O_3+M$$

式中M为原料气中任何其它气体分子，如氮。它们也可受高能电子冲击离解为氮原子：

$$N_2+\text{高能量电子}\longrightarrow 2N+\text{低能量电子}$$

氮原子同氧分子反应可使电晕内生成更多的氧原子：

$$N+O_2 \longrightarrow NO+O$$

因而有利于臭氧生成。但是，氮原子也同已生成的臭氧反应生成一氧化氮：

$$N+O_3 \longrightarrow NO+O_2$$

由于电晕内臭氧浓度比氧低得多，而且反应速率也低，此反应对臭氧净产量的影响可以忽略。不过，一氧化氮经臭氧氧化可生成 NO_2、NO_3 和 N_2O_5 等，它们也可破坏臭氧及氧原子：

$$NO+O_3 \longrightarrow NO_2+O_2$$
$$NO_2+O_3 \longrightarrow NO_3+O_2$$
$$N_2O_5+O \longrightarrow 2NO_2+O_2$$

为消除上述不利影响，提高臭氧产率，可以采取：①减少气体在电晕内的停留时间，即提高供气流量；②提高放电间隙内气体的工作压力；③降低并保持原料气低露点等措施。如果将工作压力从 19.6～54.9kPa（0.2～0.56kgf/cm²）提高到 103kPa（1.05kgf/cm²），可将停留时间缩短一个数量级以上。露点则一般保持在－50～－60℃。

臭氧合成反应的热力学式为

$$3O_2 \longrightarrow 2O_3,\ \Delta H^\circ_f = 144.8\text{kJ/mol}\ (34.61\text{kcal/mol})$$

所以，理论上生成 1kg 臭氧只需 3.02MJ，或耗电 1kW·h 可生成 1220g 臭氧。但当前典型的电晕臭氧发生器，用空气发生 1kg 臭氧（浓度 1%）需 16.5kW·h。可见电能利用率仅 5%，其余 90%以上以热、声、光等形式消散，其中主要是热。所以，发生器必须有效冷却，防止散热不充分，使已生成的臭氧又受热分解为氧。图 5 为冷却水进水温度与臭氧相对产率间的关系。

除散热是否充分外，气源本身温度对臭氧发生也有一定影响，温度高则放电效率及生成浓度均下降。生产中一般进气最高温度为 35℃，夏季应不超过冷却水温，

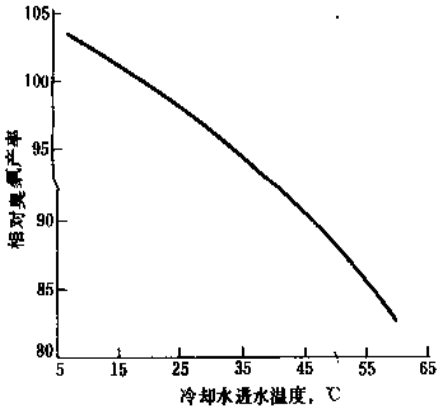


图 5　冷却水温对臭氧产率的影响

以免恶化冷却效果，必要时可在空气除湿干燥处理过程中附加冷却处理。

电晕放电元件的构造也影响臭氧的产率。经 Reynolds 试验验证，电晕放电元件的功率方程式为[23]：

$$P = 4C_dV_sf\left[Vo - \left(\frac{C_d+C_g}{C_d}\right)V_s\right]$$

式中　P ——电晕元件放电功率，W；

C_d——介电体电容，F；

C_g——放电间隙电容，F；

Vo——驱动电压（峰值），V；

V_s——间隙发火电压（峰值），V；

f ——驱动电压频率，Hz。

从上式可看出，对一定几何形状和气体压力来说，电晕所诱发的放电功率可以通过以下方法予以提高：①在较高频率下运行；②采用较薄且介电常数高的介电材料；③在较高峰值驱动电压下运行；④采用较窄的放电间隙。

电晕中电子同氧分子碰撞时并非总是生成氧原子，也可能加上或失去一个电子生成负氧分子 O_2^- 或正氧分子 O_2^+，它们会促进电子的传导而造成电子损耗。据估计通过这种荷电离子电场迁移损失的电子约占一半。高频转换器可用来中和这些荷电离子（图 6）。虽然不可能完全防止其生成，但能使它们的影响减到最小。

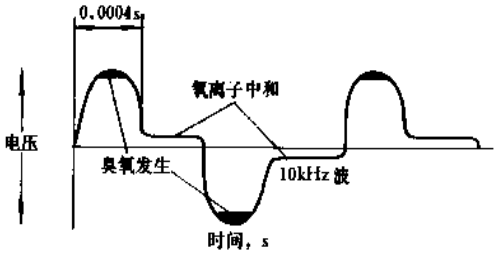


图 6　高频转换器氧离子中和原理示意图

5.4.2.　发生器

自 1857 年第一台管式发生器问世以来，已开发研制了几种类型的无声放电臭氧发生器，供工业生产用。它们的基本差异在电晕元件几何形状、电源、散热方式和运行条件有所不同。从电晕元件的几何形状说可分板式和管式两大类；从电源说可分固定低频（50 或 60Hz）可变电压、固定中频（400～1000Hz）可变电压、固定电压变频（>1000Hz）；从冷却方式上可分水冷、油冷、油水双冷、风冷等。

当前用得较多的主要有 Otto 板式水冷发生器、Lowther 板式风冷发生器、Welsbach 卧管式水冷发生器、Kerag 立管式水冷发生器、Bollyky 立管式油水双冷发生

表6 各种臭氧发生器的性能及运行参数

参数	Otto板式	管式(水冷)	管式(双液冷)	Lowther板式
原料气	空气	空气,氧气	空气,氧气	空气,氧气
原料气露点,℃	−60	−60	−40～−51	−60
冷却剂	水	水	水和油	空气
工作压力 kPa(绝对)	100	100～200	170～200	170～240
标准放电间隙,mm	约3	2～3.5	1.3	1.0
标准驱动电压 kV(峰值)	7.5～20	14～32	10	7～9
标准频率,Hz	60/600	60/600	2500	2500
介电体厚度,mm	3～4.8	1～3	2.4	0.5
电晕功率密度 kW/m²	0.15～0.75	0.3～1.5	7.6	15.8
电源类型				
频率	固定60/600	固定60/600	可变	可变
电压	可变	可变	固定	固定
典型冷却水用量 L/kgO₃	2500～4150	2500～4150	1200～2500	不可用
冷却气体用量 L/kgO₃	不可用	不可用	不可用	2.6×10⁵
臭氧产量,kgO₃/d	0.2～27	0.2～680	0.1～163	0.1～1500
冷却水温度,℃	7～65	7～65	1～32	不可用
冷却气体温度,℃	不可用	不可用	不可用	<45

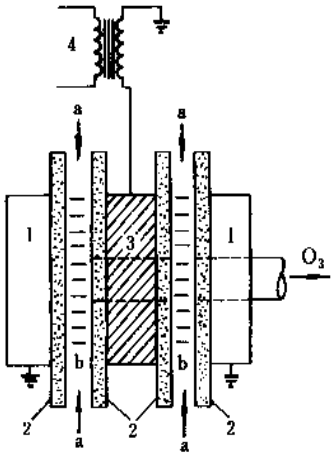


图7 Otto板式水冷发生器组件构造示意图
1—水冷却地极；2—玻璃介电板；
3—水冷却高压极；4—变压器
a 空气进口；b—放电空间

器、Capenhurst立管式高频双水冷发生器。它们的性能及运行参数列于表6[24]。

(1) 板式发生器 图7为Otto板式水冷发生器放电单元[25]，它由一对外表面平滑的中空箱体及两块玻璃介电板组成。玻璃介电板紧挨箱体的一面贴有金属箔或涂以导电涂料。相邻两玻璃隔板之间距离约3～5mm，构成放电空间。空气从四周进入放电区，为电晕放电离解并合成臭氧后，从中心孔道引至使用地点。由于电极板垂直平行组装，属立板式。一台大型发生器可装有24组单元，共96块玻璃板，48个放电空间。一只标准放电单元，在60Hz、450W供电下可产臭氧20g/h，即电耗约22.5(kW·h)/kgO₃。

此型发生器在负压或常压下运行，常与负压接触装置如真空喷射器或吸引蜗轮配套使用。自1906年制成至60年代前使用较多，约600台。后由于维护运行不便及管式发生器的进展，应用减少。不过由于板式发生器具有露点要求不高(−30℃)、介电材料选择余地大、运行电压低、尤其是抗震性能好、可用风冷等特点，特别适合车载、船载等移动式臭氧处理系统应用。在中国远洋科学考察船上装备了自行研制的板式水冷发生器[26]。

Lowther板式风冷发生器是70年代开发投产的新型专利产品。基本元件如图8所示[27]，由以下各部组成：两只密封的铝制散热器；两片带陶瓷涂层的钢板电极，其中一片带气体进出口，作地极，另一片作高压电极；一只硅橡胶垫圈，用以间隔出放电间隙。陶瓷介电层厚约0.5mm，放电间隙1.25mm。由30～40只基本元件叠加起来，构成一组独立供电和控制的组件，一台发生器可装有1～32个组件。组装时既可以立式也可以卧式。图9为三组组件装成的一台立板式发生器[27]。该装置采用环境空气强制对流，从元件两侧进行冷却，电耗约13.8～19.4(kW·h)/kgO₃。

(2) 管式发生器 管式发生器从30年代开始流

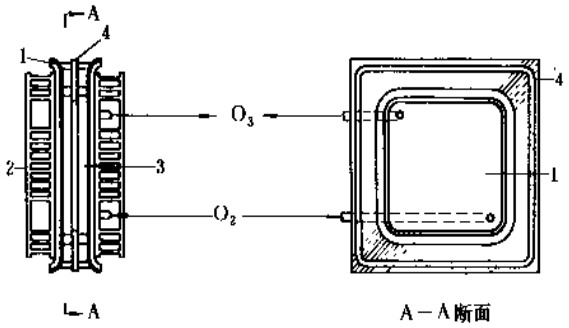


图8 Lowther板式风冷发生器元件
1—钢板电极；2—铝制散热器；
3 放电间隙；4—硅橡胶垫圈

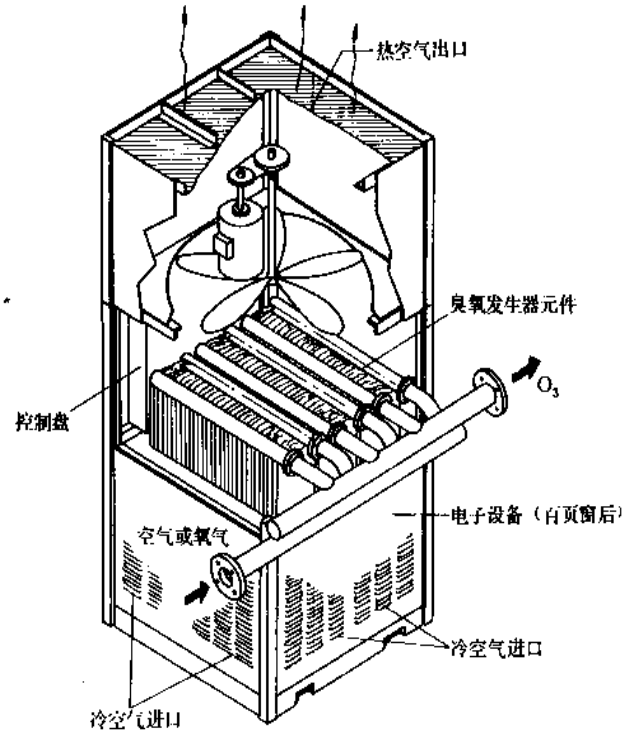


图 9　Lowther 板式风冷臭氧发生器

行。其中 1950 年由 Welsbach 公司设计制造的卧管式水冷发生器（见图 10）[28]，是应用最普遍的一种。其电晕元件由不锈钢外管（地极）和同心安装在钢管内的带内表面金属涂层的玻璃介电管（高压极）组成。两管间有 2～3mm 间隙作为放电空间。高压电通过一根轴向插入玻璃管内的导线上的电极刷，与玻璃管内表面的金属涂层相导通，且每根导线装有保险管，以便在发生故障时，损坏的放电管可以自行断开，不致影响整个发生器的运行。不锈钢管电极外通以自来水冷却。干燥空气或氧气从一端进入环状放电空间，经电晕离解并合成臭氧后，由另一端引出送至使用地点。

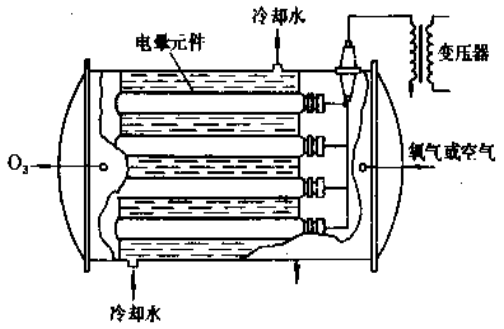


图 10　Welsbach 卧管式水冷臭氧发生器

卧管式发生器工作压力约 0.098MPa（1kg/cm²）。每根玻璃管臭氧产量，60 年代前长期为 5g/h 左右，经改进，60 年代后提高到 15～20g/h。70 年代以来改用中频（600～1000Hz），电压控制在 20kV 以下，电极损坏大大减少，每管产量可达 30～50g/h，单台产量由原 15kg/h 提高到 38kg/h（浓度 12～18mg/L）。改用中频后电耗略有增加，从原 18.5(kW・h)/kgO_3 增加到 19.5(kW・h)/kgO_3。由于产热多，冷却水用量也从原 4m³/(kg・h)增加到 5.8m³/(kg・h)。

卧管式发生器有另一种构造形式[29]。主要区别在于将金属管与玻璃管相互交换位置，即玻璃管在外，金属管在内，同心安装。其特点是作为低压极的玻璃管的外表面直接与冷却水接触，既免受高电压冲击又可改善冷却效果，从而可适当降低材质要求，省去表面金属涂层，延长使用寿命，降低成本，也提高了运行可靠性。同时，装在玻璃管内改作高压极用的金属管，耐高压，无击穿危险，且导电联接好。这样互换位置以后对臭氧性能及浓度无影响；而电耗却有所降低，从 18.5(kW・h)/kgO_3 降到 15(kW・h)/kgO_3 左右，节能 20%，运行费和成本也相应下降，是中国研制生产的主要形式之一。不过；由于尚未改用中频运行，单管产量仍停留在 5g/h 水平。

立管式臭氧发生器构造形式如图 11 所示[30]。它与卧管式的区别主要在于：所用玻璃放电管直径较小；玻

璃管（低压极）在外；金属管（高压极）在内，垂直同心安装；下口封闭的玻璃管浸没于冷却水中并省去金属导电涂层，运行时空气由金属管上端进入，下端排出，然后折返向上沿两管间环状空隙流动，在电晕作用下生成臭氧，最后由玻璃管上口排至另室引出发生器。此型发生器运行电压较低（6～8kV），浓度及产量也较卧管式发生器低些。中国也研制生产了这种 Kerag 式臭氧发生器。

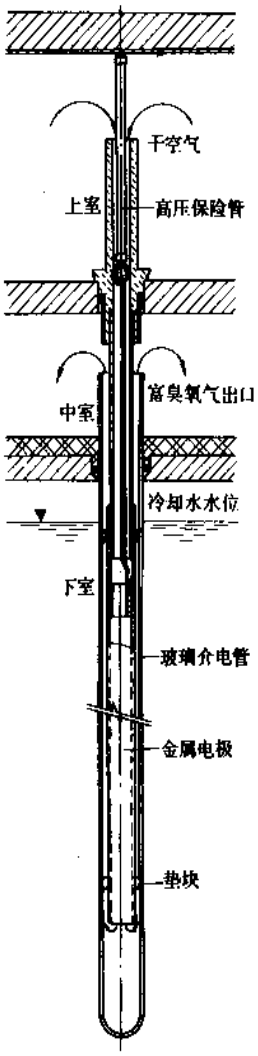


图 11 Kerag 立管式水冷臭氧发生器放电管

60 年代末研制成的高频（1～3kHz，20kV）Bollyky 立管式油水双冷臭氧发生器（如图 12）[31]。它具有两电极可同时冷却的优点。高压极先用不导电油冷却，然后再经热交换器用水将油冷却，低压极直接用水冷却。电晕放电元件由三根不同直径同心套管组成，最里边的是金属管低压极，中间是外表面有金属涂层的玻璃管高压极，最外边是金属套管。冷却水在低压极内流动进行冷却，而高压极导电涂层外表面靠在套管内流动的不导电油冷却。

同期研制生产的另一种 Capenhurst 立管式高频双水

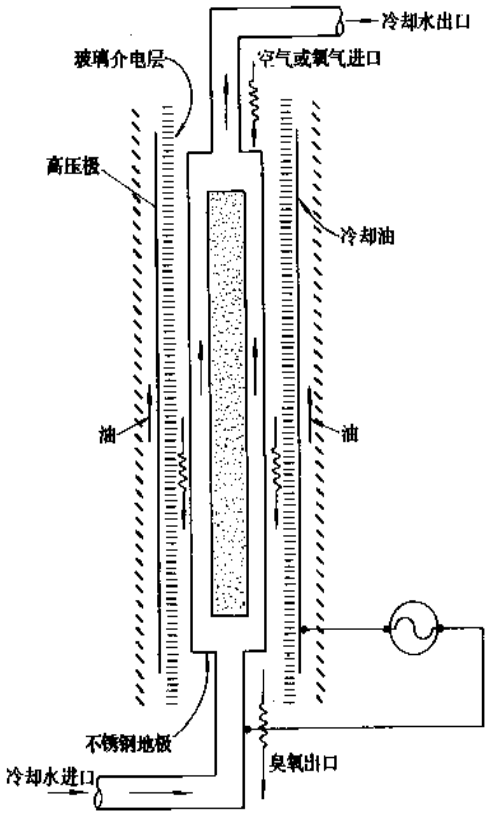


图 12 Bollyky 立管式油水双冷臭氧发生器放电管

冷发生器[32]，其特点是高低压电极全用去离子水直接冷却。此型发生器的单位设备容积臭氧产量，可比低频运行的传统管式发生器高 50～100 倍，电极体积减少 85%，单管产量提高约 6 倍。因而结构尺寸大大降低，占地面积小，相应投资也大为节省。该型装置的这些优点，使它在世界上得到迅速发展[32]。

中国研制生产的臭氧发生器主要有：卧管式水冷发生器（QHW 型系列，XY 型系列）；立管式水冷发生器（LCF 型系列）；以及 XB 型板式（水冷）和 XFG 型板式高频风冷发生器等。中国产管式臭氧发生器，大多使用普通硬质玻璃管，且用工频运行，因此单管产量均在5g/h 左右［空气源，浓度 1～2%（重量）］。某些产品的冷却水用量［3～4m³/（kg·h）］，单位电极面积功率密度（约 0.5kW/m²），电耗［约 15（kW·h）/kgO_3］等性能均可与国际同型产品的先进水平相比。

5.4.3. 对原料气的要求

电晕放电法所用气源为空气或氧气。用空气为原料时，如含有水汽将明显降低单位电能臭氧产量，并可能损坏介电体。因此，送入发生器的原料气必须经过除尘和干燥。一般要求至少干燥到露点－50℃（即所含水分 <0.07g/m³），有时要求干燥到－60℃。经干燥后的原料

气还须经过滤器，将>5μm 的干燥器粉末或其它颗粒物除去，以防在介电体表面形成黄褐色锈斑[33]。此外，为保护干燥剂除湿性能和防止原料气进入发生器时引起爆炸，原料气在干燥前还应除油。

5.4.4. 供电及控制

电晕臭氧发生所需电源可取自输电干线（50 或 60HZ），通过变压器、变频器获得所需电压和频率。由于在发生器正常运行期间，放电间隙内气体压力及间隙尺寸均保持不变，功率消耗将与峰值电压或频率成正比，因而可通过改变电压或频率输入来控制臭氧产量[34]。

5.4.5. 经济概况

当前世界上制造大型臭氧发生器的著名厂家有美国的克兰（Crane）公司、威尔士巴哈（Welsbach）公司，埃默里（Emery）公司等，主要生产水冷或双液冷发生器。联合碳化物（Union Carbide）公司，主要生产 Lowther 板式发生器。欧洲最著名的厂家如法国的特雷利伽斯（Trailigaz）公司、德格雷蒙（Degrémont）公司，瑞士的 BBC 公司等，它们生产的水冷管式发生器，装备了世界最大的几座臭氧处理厂（莫斯科水厂：200kgO_3/h；蒙特利尔水厂：300kgO_3/h）。其中超大型（CHOISY-7500 型）发生器，用中频 600Hz 运行单台产量达 38kgO_3/h[35]，是目前产量最大的发生器。此外，日本的三菱、富士等公司也制造类似产品，最大单台产量为 20kgO_3/h。住友公司生产 Lowther 板式风冷发生器，最大单台产量 3kg/h。

按 1980 年价格，小型空气源发生器（1kg/d）投资费为 7700 美元，大型氧气源的为 187 美元[36]。运行费主要是电费，新型发生器电耗约为 13～20（kW・h）/kgO_3，加上气体干燥设备的用电量 4.4～7.7（kW・h）/kgO_3，总运行电耗约为 17.4～27.7（kW・h）/kgO_3。用氧气作气源时，其产量可比用空气高 1.8～2.6 倍，相当于电耗 5.1～13（kW・h）/kgO_3，再加上氧气循环装置用电 2～7（kW・h）/kgO_3，总电耗为 7.1～20（kW・h）/kgO_3。一般发生器设备费偿还年限按 13 年计，再加上建筑费、人工管理费、动力费等，即可估算出臭氧生产成本。

中国制造的发生器由于除关键部件用不锈钢外，其它大多以普通钢材代替，从而成本大为下降。

5.4.6. 新技术开发

60 年代以来，由于臭氧在给水和污水处理方面应用的需要，大大促进了臭氧发生技术的研究开发，并取得突破性进展。10 年间将管式发生器单管产量，从长期停留在 5g/h 提高到目前的 50g/h，单台产量也从 7.5kg/h 跃增到 38kg/h。这主要是由于功率密度、发生效率和浓度等方面都有较大提高的结果。例如，采用中频后将功率密度从过去的 0.2～0.5kW/m² 提高到 2～5kW/m²，提高了 10 倍。单位电能臭氧产量，从 1（kW・h）电发生 40g（空气）～100g（氧气），分别提高到 100g 和 250g，提高约 2.5 倍。产气浓度也由 1～2%（空气）和 2～4%（氧气），分别提高到 3%和 6%[38]。

当前除对现有各型发生器继续进行构造及电性能方面的研究开发外，还研究开发出一些新的臭氧发生原理方法和设备。1984 年日本增田闵一等人研究利用表面放电原理（surface discharge）制成了电极类似印刷电路的 ELS 型板式和管式发生器。图 13 给出表面放电原理臭氧发生器的构造示意图[37]。此型发生器用精铝和陶瓷材料制成，具有机械的、热的、化学的稳定性好，耐用，体积小等优点，并可按需要用多只元件串联或并联，以获得所需产量或浓度。目前有小型产品出售，单台产量约 40～200g/h（管式 50～60Hz）。这种陶瓷管式表面放电发生器，在液氮温度下用氧气于辉光放电中，臭氧产率可达 600g/(kW・h)[38]。生成的臭氧以液态形式附着于放电管表面。在日本正在试验研究中的还有线电极、网电极、极窄间隙放电等新型发生器[39～42]。对于历来认为臭氧的主要缺点是它极不稳定、只能就地发生应用，不能中间贮存运输等问题，也在 60 年代初开始试验研究，并已取得一定进展[43,44]。

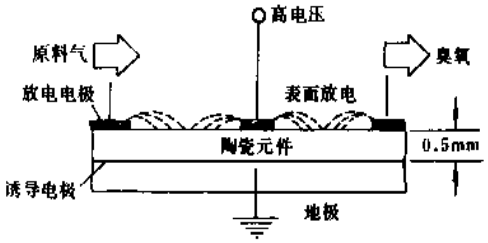


图 13　表面放电臭氧发生原理

6. 分析方法

气相臭氧的分析测定可在排除各种干扰下比较精确地完成。但测定水中臭氧的含量的精确度较差。主要原因是臭氧在水中更不稳定，而且受原来存在于水中的、或在臭氧化过程中形成的氧化物的干扰。目前已开发的方法都难以作为测定水中臭氧含量的特效方法。表 7 列出的测定方法[45]适于测定从微量（ppb 级）直到 1～6%（重量）的臭氧。其中最常用的是碘量法和紫外法[46,47]。

为适应不同测定用途，已制成多种原理和型号的臭氧分析仪，并已应用于实际[48]。

7. 毒性与安全

人吸入臭氧后可从仅仅感觉难闻，到眼、鼻、喉、呼吸器官粘膜受到刺激，引起咳嗽、头痛、喉痛，直至肺

表7 常用臭氧分析化验方法[45]

方法	原理	优点与缺点
碘量氧化法	I^-氧化生成I_2;用电量法滴定法或光度法检测I_3^-	检测灵敏度高达2μg/L;大多数氧化剂干扰;反应化学剂量有争议;由于样品采集和处理,臭氧可能损失
紫外分光光度测定法	臭氧分子吸收254nm的紫外线,摩尔消光系数近2900L/(mol·cm)	检测灵敏度高达20μg/L(用50cm光程吸收池);可做连续分析仪用;可能干扰物包括吸收240~300nm范围的无机物,有机物,悬浮颗粒及颜色
无色结晶紫(LCV)法	无色结晶紫氧化成结晶紫,量测592nm处的结晶紫吸收率,摩尔吸收率近10^6L/(mol·cm)	检测灵敏度近1μg/L;某些氧化剂干扰(特别是MnO_2);主要问题是由于使用染料使实验器皿染色
二乙基对苯二胺(DPD)法	DPD的氧化作用;用滴定法或光度测定法检测	检测灵敏度在低于mg/L级;可供检测箱用;受某些氧化剂干扰(特别是卤代物和锰);主要问题是反应剂和产物的稳定性
丁香醛连氮游离有效氯检验(FACTS)法	碘化物氧化成碘;碘氧化丁香醛连氮,在530nm处光测检测	中等灵敏度;需投加两种反应剂;受其它可氧化剂干扰
丁香醛连氮甘氨酸法	加入甘氨酸消除臭氧,根据碘化物和丁香醛连氮的氧化还原作用测定氧化剂,用滴定法检测	灵敏度在低于mg/L级;需要分别测定总氧化剂和臭氧氧化剂
靛蓝法	加入臭氧后分光光度测定600nm处靛蓝染料的褪色	良好灵敏度,在低于mg/L级;过氧化物无干扰,锰和氯有干扰但可改正
酸性铬紫K(ACVK)法	分光光度量测550nm处ACVK染料的褪色	中等检测灵敏度
裸电极法	溶液中臭氧直接还原为氧;旋转溶液或旋转电极建立扩散层;电流与浓度成正比	良好灵敏度;可用作连续监测;受电极结垢物质和其它强氧化剂干扰
稳态膜电极法	臭氧通过薄膜扩散,在电极与膜之间的薄电解质层内还原成氧	对存在其它氧化剂下的分子臭氧选择性极强;膜控制了结垢物的影响,但膜本身也能弄脏;灵敏度好;可用于连续监测,温度依赖性强
脉冲膜电极法	通过膜扩散作用限制干扰物,但不限制电流;臭氧在电介质层内还原为氧;电流与浓度成正比	优点与稳态膜电极法相同;膜结垢和温度依赖性不像用稳态电极时那么明显

水肿,发生"臭氧中毒",可能死亡。

臭氧的毒性主要受浓度(c)和暴露时间(t)的影响。按一般毒理学原则:

$$c \cdot t = k$$

即时间与浓度乘积为一常数。人们发现臭氧在1~55ppm浓度范围内是遵循这一原则的。不同浓度与暴露时间下臭氧对人体的生理影响如图14所示[49]。当暴露于0.1~1ppm时,出现头痛、咽干、呼吸道刺激和眼灼痛;1~100ppm时,可造成气喘、疲乏和食欲不振;短期暴露于更高浓度时,可造成喉刺激、出血和肺气肿。由于人体有恢复上述损伤的能力,一般造成的症状是急性的,至于长期暴露是否可能造成较持久性的症状,还有待继续研究证实。但在长达80多年的大规模臭氧应用史上,从

未有死于臭氧中毒的报道。

美国、日本、联邦德国等国家规定工作环境臭氧最大允许浓度(MAC)，在连续暴露 8 小时情况下为 0.1ppm 或 0.2mg/m³；苏联、匈牙利等国家规定为 0.1mg/m³，每周暴露不超过 40h[50]。同时规定臭氧的嗅味阈限值(TLV)为 MAC 值的 1/10～1/5 (0.01～0.02ppm)。即当一个人暴露于臭氧时，远在其浓度达到规定最大允许浓度之前，人们早已感知到臭氧的特殊臭味而引起警觉。从而有充分时间采取对策来防止造成实际损伤。

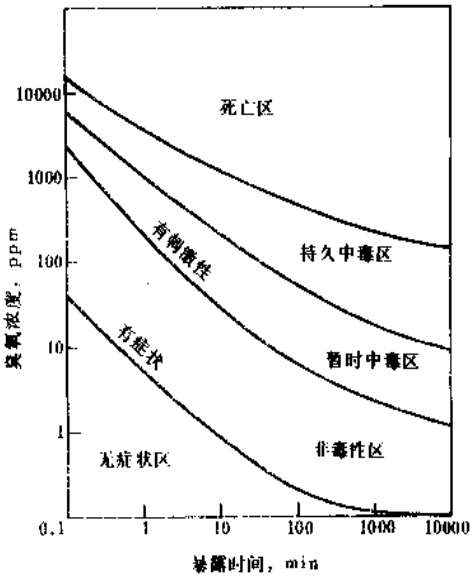


图 14　臭氧对人体的生理影响

环境臭氧达到有害浓度的来源如下。

(1) 大气中各种有机、无机污染物。如汽车尾气中的 NO_2，在太阳辐射的光化学作用下生成 NO 和原子氧，进而生成臭氧，使接近地面的大气臭氧浓度，从正常的 0～0.015ppm 增加到 1ppm 的有害浓度。如 1952 年洛杉矶地区的烟雾污染事件就曾达到过 1ppm。但一般烟雾期间典型浓度约在 0.2～0.65ppm。

(2) 高空飞行的喷气客机，飞越北半球时，由于那里的大气臭氧浓度最高，使机舱内浓度高达 1～2ppm[51]。机上服务员由于工作，他们的呼吸率比休息中的旅客高 3 倍，更易受臭氧损伤而发生严重胸痛等症状。一般乘客也会有温和的臭氧中毒症状，如感觉不适，偶尔伴有咳嗽，着陆后可能出现头痛和鼻出血。研究表明，构成乘务员的可逆不利影响的阈限值是 0.3ppm 暴露 3h[52]。尤其是机务人员，有可能产生困倦，失去协调能力和注意力降低，必须注意加以防止。控制和防止臭氧损伤的有效方法是在机身安装活性炭装置，将空气进口中的稀薄臭氧吸收分解；也可采用臭氧催化分解装置，但都需定期更换。此外，在机舱内安装稳定的臭氧浓度监测装置也是必要的。在一些能将空气中的氧分子变成受激的、离解的或原子氧的工业生产过程或活动中，也能造成局部环境臭氧浓度变化。如在大型发电站附近臭氧浓度可达 3～4ppm；等离子焊或电弧焊接工地，石英灯，紫外光源，γ射线源，复印机附近都可产生少量臭氧；某些化工过程也能产生臭氧。它们虽很快被该处存在的还原剂所分解，但对于可能暴露于这些人为臭氧源之下的人或动植物还是要注意防护，免遭危害。

在臭氧人工发生和应用的局部环境内，空气中的臭氧浓度也可由于意外泄漏，尾气排放等原因而达到有害浓度。对于意外事故泄漏，可通过切断发生器电源，立即得到控制。水处理应用中，一般臭氧化气浓度为 12～20mg/L，如通过接触装置达到 90%的吸收率，从接触池排出的尾气中(按标准状况计)将含有 1.2～2g 臭氧/m³。经过重复投加利用后尾气中（按标准状况计）也仍会有 0.2～0.5g 臭氧/m³ 的臭氧。这一浓度将比臭氧的最高允许浓度标准（0.2mg/m³）高 1000 至 2500 倍，因此，必须经过适当处置才可排放到大气中去。常用尾气处置的方法见表 8[53]。

表 8　常用臭氧尾气处置方法

装　置	电耗 (W·h)/m³ (标准状况)	主要优点	主要缺点
预臭氧化	80～150	臭氧得到利用	仅部分破坏
循环	80～100	无排放	腐蚀
稀释	8～10	易操作	噪音大
洗涤	25～60	设备安全	仅部分破坏
加热　单通道	130～170	易监测	尾气温度高
热交换	85	高产量	难以自动化
燃烧	≈150	全部分解	设备大
活性炭吸附	10～15	运行稳定	有爆炸危险
催化	5	设备小	催化剂中毒
硅胶吸附	2	部分有效	不可再生
分子筛吸附	1～2	循环周期长	仍需试验

可以服用某些药物来预防臭氧对人体的侵害。如维生素 C 与某些添加剂合用，经小鼠试验，证实可以防止臭氧毒性。常用添加剂有泛酸、半胱胺酸和葡萄糖醛酸脂等。此外，阿托品、亚硝酸钠和硫代硫酸钠也有部分保护作用。

关于臭氧化物中间产物，怀疑是否对人有致突变或致癌毒性的问题，至今尚不能确定。

大气中臭氧也会对植物产生损害，其受损程度同样与浓度及暴露时间有关。植物对臭氧的抵御能力和敏感程度不尽相同。有些植物如烟草、蕃茄、大豆、菠菜、马铃薯、燕麦、白松、紫丁香和秋海棠等都是对臭氧敏感

的植物。薄荷、天竺葵、唐菖蒲、胡椒及枫树等则是耐臭氧的植物。

由于臭氧可分解叶绿素特别是叶绿素b，故臭氧对植物的侵害主要发生在叶上。落叶树树叶表面上如形成斑点，表明损害已达到可能导致大面积组织枯萎死亡的阶段。

臭氧在工程应用中除防毒问题外，还有防爆，防腐等问题需要注意，虽然有些目前还只是一种可能性。如臭氧的浓度超过25%(体积)时，可能发生爆炸，而超过40～60%(体积)时可能发生强烈爆炸[54,55]。但这种浓度尚无实际应用可能。另一可能爆炸的是活性炭臭氧分解装置，这是因为某些不稳定臭氧氧化反应产物，如过氧化氢等可引起炭氧化物的高能释放转换而发生燃烧或爆炸。这可用向炭层适当淋水方法来防止。

臭氧是强氧化剂，具有很强的腐蚀性，其中又以潮湿的臭氧化气最强，干燥臭氧化气和水中溶解的臭氧稍弱。因此，在工程应用中对那些可能同气相或液相臭氧接触的装置或构筑物、管道及其配件、计量仪表等，都要考虑防腐问题。常用适用材料有不锈钢、铝合金、硬聚氯乙烯塑料、合成橡胶、钢筋混凝土等。

8. 用 途

由于臭氧有强氧化性，具有消毒、灭菌、除臭、脱色等作用，广泛用于以下诸方面。

8.1. 水处理

与常用消毒剂氯气比较，臭氧用于处理水有以下优点。

(1) 杀菌速度快、效果好。臭氧消毒是将细菌的细胞壁裂解，而氯则需要扩散穿过细胞壁破坏酶团杀灭细菌。试验结果表明，在同一条件下，臭氧的杀菌速度比氯快600～3000倍[56]。而且氯的用量受溶液pH值的影响较大，臭氧在pH值6～8.5的范围内无显著影响。臭氧对全部病原菌、荧光菌、变形菌、灵菌等微生物均可快速杀死，而对某些对普通消毒剂呈抗药性的微生物也有十分显著的杀灭效果。消毒剂的相对杀菌能力可用致死率系数表示，表9列出了几种消毒剂的致死率系数。

表9 几种消毒剂的致死率系数(5℃)[57]

消毒剂	肠细菌	病 毒	孢 子	阿米巴囊
O_3	500	5	2	0.5
$Cl_2(HOCl)$	20	1.0	0.05	0.05
$Cl_2(OCl^-)$	0.2	<0.02	<0.0005	0.0005
$Cl_2(HN_2Cl)$	0.1	0.005	0.001	0.02

用氯消灭肠病毒及传染性肝炎病毒时，不能将它们彻底杀灭，而采用臭氧时在低剂量下就能完全控制病毒。实际生产中用于给水消毒时，水中臭氧剩余量在0.1～0.2mg/L时即可满足杀菌要求；而在0.4mg/L时可满足灭活病毒要求[49]。

(2) 可除有机物。用氯作消毒剂时，水中微量有机物与氯反应生成三氯甲烷，这种化合物是致癌的。而用臭氧可除去水中多种有机或无机污染物，特别是微量有毒有害污染物，且无不良后果。如酚、洗涤剂、腐殖酸、芳香化合物、蛋白、氨基酸等都易于臭氧化。对29种存在于饮用水中的有机化合物的臭氧化产物做了"Ames试验"，没有致突变活性[58]。

(3) 可除臭、脱色。经臭氧消毒的水不但没有任何后味，且可有效地消除水中原有的臭味，特别是消除由酚、藻类或腐殖质污染所产生的臭味。臭氧还可通过氧化及电荷中和的综合作用，有效地去除造成浊度的胶态物质，从而得到脱色的效果。图15是臭氧用于湖水的脱色效果。

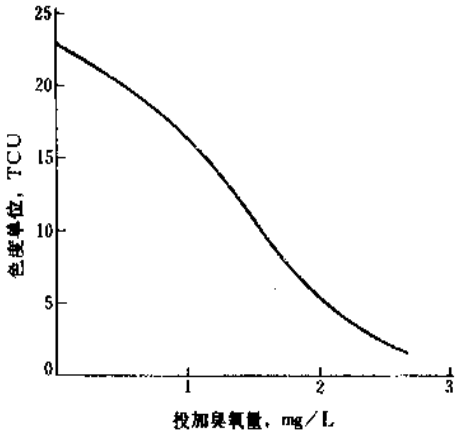


图15 臭氧脱色效果（湖水）
TCU=true color units

(4) 残留物较少。臭氧可使水中的污染物形成挥发物或沉淀而除去；它本身则被还原为氧离子而结合于挥发物或沉淀中，或与溶液中的H^+、H_2O结合，因而使水中残留物较少。

(5) 可使非生物可降解物改变为生物可降解物。对某些非生物可降解物通过臭氧预处理，在其分子上引进一个充氧有机团，从而成为生物可降解物，再用生物处理。

由于用臭氧处理水有以上特点，故广泛用于给水处理、游泳池水处理、生活污水处理、工业用水及废水处理中（见水处理）。

目前已开发了一些用臭氧处理水的新工艺，如：

(1) 生物活性炭法（biological activated carbon，简称BAC） 是一种把化学物理和生物降解过程结合起来的

综合方法，是去除水中低浓度有机物或三氯甲烷前体的一种有效方法。首先用于联邦德国，80年代初中国开始试验研究，并已在生产中应用。

(2) 多级臭氧法 (multiple-stage ozonation) 这是一项用于饮水处理的新工艺，它改变了臭氧只作为单一处理阶段或作为终端消毒的传统用法，已在法国应用[59]。

(3) 臭氧-紫外法 (ozone-ultraviolet) 适用于能形成游离基的难降解化合物（如氰化物、酒精、氯化有机物）[60]。

(4) 超声-臭氧 (sonozone) 法 已用于细菌稳态灭活试验中[61]。

(5) 光臭氧 (photozone) 法 可用于游泳池水、生活和工业用水及污水、水产养殖用水、园艺用水的处理，近年已有工业用产品[62]。

8.2. 工业生产

臭氧在无机化工、有机化工、食品加工、轻工、纺织、冶金、制药、造纸、陶瓷等工业生产中用作氧化剂、漂白剂、脱臭剂等。

(1) 氧化剂 臭氧与碱金属作用生成臭氧化物 MO_3 (M=Na, K, Rb)，这些臭氧化物是极好的氧化剂、漂白剂，也可用于小型隔绝场所（如宇宙飞船舱室，自控潜水服等）用氧的氧源。臭氧可使烯烃氧化制醛、酮、羧酸等有机产品。用臭氧氧化可代替催化氧化和高温氧化，简化工艺过程，提高产品的产率。工业废气中的一氧化氮也可用臭氧将其氧化成二氧化氮而制成亚硝酸铵等副产品。在石油化工中用臭氧脱硫以精炼高含硫原油。在铁和稀有金属的湿法冶炼中，用臭氧除去砷、锑、锰等杂质，也可用臭氧精炼、提纯稀土金属。

(2) 漂白剂 用于造纸、纺织、陶瓷等工业。

(3) 除臭、消毒、保鲜、防腐 多用于食品工业。如肉类、鱼类加工的消毒除臭，制糖中甜菜汁的脱色纯化，酿酒中所用酵母的防腐，食油的精制与除味，以及食品和饮料包装容器的消毒，对一些不能采用加热消毒的容器尤为适用。

8.3. 医疗卫生

臭氧与空调系统联合可用于医院手术室、病房、烧伤病房等室内空气消毒净化，以及医疗器械、餐具衣物的消毒。

60年代制成了臭氧治疗仪，用于外科手术，可消毒灭菌、增强循环机动。在联邦德国、奥地利、瑞士、罗马尼亚、法国、意大利、巴西、美国已将这种治疗仪用于口腔手术和镶牙[63]，治疗龋齿齿槽脓漏，与放射配合治疗癌症[64]、循环障碍[65]、慢性肝炎和肝硬化[66]、风湿病[67]、大脑硬化、结肠炎[68]，治疗子宫及乳腺恶性肿瘤[69]，治疗小儿脑膜炎、急性肺炎、支气管炎[70]，治疗肛裂、湿疹、脓肿、膀胱瘘、褥疮、溃疡等[71]。

由于臭氧对种种脂包袋病毒有良好的杀灭作用，而艾滋病病毒正是其中的一种。近几年有人在研究用臭氧治疗和预防艾滋病[72]。

8.4. 其 它

应用臭氧可实现某些特殊工艺（如不饱和脂肪酸的臭氧分解）。臭氧分解也是研究某些有机化合物构造的重要工具（如烯烃衍生物双键轨迹的确定）。此外，臭氧同C-C键的特定反应在化学分析中也很有用，如用臭氧作为碱性蕊香红、藏红染料及类似化合物化学发光检测的反应剂。

臭氧在溶液中进行的反应一般分为传质控制与动力学控制两类。因此，在臭氧应用中要注意选择适宜的接触方法与设备，以与臭氧的反应机理相适应，充分发挥和利用臭氧的强氧化能力，获得技术效果与经济效益的最佳统一[73]。

参考文献

[1] Gmelin, "Handbuch der Anorganischen Chemie", 8., Aulf., Lieferung 4, System-Number 3, S. 984～1184, Verlag Chemie, Weinheim, 1960.

[2] Durrant, P. J., Durrant, B., "Introduction to Advanced Inorganic Chemistry", 2nd ed., p. 800, 806, 954, Longman, Harlow, Essex, 1970.

[3] Baily, P. S., "Ozonation in Organic Chemistry", vol. 1, p. 8, Academic Press, Inc., New York, 1978.

[4] Zeif, J. et al., "Paper Presented at the 4th Ozone World Conference", Nov., 26～29, 1979.

[5] Weast, R. C. et al. (eds), "Handbook of Chemistry and Physics", 68th ed., p. F-58, CRC Press, Inc., 1987.

[6] Evans Ⅲ, F. L. (ed.), "Ozone in Water and Wastewater Treatment", p. 125, Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan, 1972.

[7] Inn, E. C. Y., Tanaka, Y., in Leedy, H. A. (ed.), "Ozone Chemistry and Technology", Advances in Chemistry Series No. 21, p. 263, ACS, Washington, D. C., 1959.

[8] Kreingang, B. et al., *Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Tekh. Nauk*, 4, 141(1955).

[9] Rice, R. G., Cotruvo, J. A. (eds), "Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials", Cincinnati, Ohio, 1976.

[10] Razymovskii, S. D., Zaikov, G. E., "Ozone and It's Reactions with Organic Compounds", p. 135, Elsevier Science Publishing Co. Inc., New york, 1984.

[11] Criegee, R., in Leedy, H. A. (ed.), "Ozone Chemistry and Technology", p. 133, ACS, Washington, D. C., 1959.

[12] Molina, M. J., Rowland, F. S., *Nature*, **249**(5460), 810～812(1974).

[13] Farman, J. C. et al., *Nature*, **315**(6016), 207(1985).

[14] Stolarski, R. S., *Scientific American*, **258**(1), 30(1988).

[15] Kerr, R. A., *Science*, **239**(4847), 1489～1491(1988).

[16] Block, P., *Chem. Eng. News*, **57**(29), 34(1979).

[17] 泉邦彦,公害研究, **18**(2), 7～12(1988).

[18] Foller, P. C., Tobias, C. W., *J. Electrochem. Soc.*, **129**(3), 506(1982).

[19] US 4316782(1982), Foller, P. C., Tobias, C. W. (Dept. of Chemical Engineering, University of California, Berkeley).

[20] US 4375395(1983), Foller, P. C., Goodwin, M. L., Tobias, C. W. (Dept. of Chemical Engineering, University of California, Berkeley).

[21] Gumerman, R. C., Culp, R. L., Hansen, S. P., "EPA Report No EPA-600/2-79-162b", 1979.

[22] Steinberg, M., Beller, M., *Isotopes and Radiation Technology*, **8**(4), 420(1971).

[23] Reynolds, S. I., "Symposium on Corona, Special Technical Publication No. 198", ASTM, Philadelphia, Nov. 1955.

[24] Rice, R. C., Netzer, A. (eds), "Handbook of Ozone Technology and Applications", vol. 1, p. 63, Ann Arbor Publishers Inc., Michigan, 1982.

[25] Miller, G. W. et al., "EPA Report, no. EPA-600/2-78-147, p. 100", Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio 1978.

[26] 清华大学,海军医学科学院,上海导航仪器厂,"XB-1型水冷板式臭氧发生器研制报告",1980年(内部资料)。

[27] 同[25], pp. 102～103.

[28] Guillerd, J., Valin, C., *L'Eau*, **48**(5), 138(1961).

[29] 中国市政工程华北设计院主编,《给水排水设计手册》,第10册,777页,中国建筑工业出版社,北京,1986年。

[30] 同[25], p. 99.

[31] Johansen, R. P., Terry, D. W., "Paper Presented at Symposium on Advanced Ozone Technology, IOI", Cleveland, Ohio, Nov. 17, 1977.

[32] Palmer, R. K. W., in Masschelein, W. J. (ed.), "Ozonization Manual for Water and Wastewater Treatment", p. 40, John Wiley & Sons, Ltd., 1982.

[33] Bean, E. L., in Leedy, H. A. (ed.), "Ozone Chemistry and Technology, Advances in Chemistry Series No. 21", p. 430, ACS, Washington, D. C., 1959.

[34] 同[25], p. 85.

[35] "オゾン発生装置", p. 4, コミニューターサービス株式会社, 1985。

[36] Kagelschatz, U. et al., in "Proc. of 8th Ozone World Congress", vol. 1, p. A1, IOA, 1987.

[37] KOYO, "Ceramic Ozonizer", KOYOTEX Co., Ltd., 1985.

[38] Masuda, S. et al., "The Research Report of Kajima Foundation of Japan", p. 7, 1987.

[39] 公開特許公報 昭56-215105(1981),岡崎幸子等(上智大学).

[40] Kubo, S. et al., *J. Chem. Phys.*, **84**, 87(1987).

[41] Bes, R. S. et al., "Ozone Ultra-Violet Water Treatment, C. 2. 1.", IOA Aquatech Amsterdam, 1986.

[42] Tanaka, M., Tabata, N., "Proc. of 7th Ozone World Congress", p. 86, Tokyo, Sept. 1985, IOA, 1985.

[43] Stokes, C. S. et al., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Development*, **4**, 176(1965).

[44] US 3671417(1970/1972), Louboutin, R. (Degremont).

[45] Stanly, J., Jonnson, J. D., in Rice, R. C., Netzer, A. (eds), "Handbook of Ozone Technology and Applications", vol. 1, pp. 260～261, Ann Arbor Publishers Inc., Michigan, 1982.

[46] Rehme, K. A. et al., "US EPA Report No. EPA-600/S4-80-050"; "NTIS Report No. PB81-118911", 1981.

[47] Greenberg, A. E. et al. (eds), "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 13th ed., pp. 107～143, 271～275, Am. Public Health Association, Washington, D. C., 1971.

[48] 同[24], p. 302.

[49] Diaper, E. W. J., in Evans Ⅱ, F. L. (ed.), "Ozone in Water and Wastewater Treatment", p. 176, Ann Arbor Science Publishers Inc., Michigan, 1972.

[50] Horvath, M., Bilitzky, L., Huttner, J., "Ozone", p. 78, Elsevier Science Publishing Co., Inc., New York, 1985.

[51] Letagola, M., Melton, C., Higgins, E., *Aviat. Space Environ. Med.*, **51**, 237(1980).

[52] Broad, W., *Science*, 205, 767(1979).

[53] Masschelein, W. J., in Rice, R. C., Netzer, A. (eds), "Handbook of Ozone Technology and Applications" vol. 1, p. 222, Ann Arbor Publishers Inc., Michigan, 1982.

[54] Grosse, A. V., Streng, A. G., "AD 136497", p. 40, Aug., 1957.

[55] Platz, G. M., Hersh, C. K., *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 742(1956).

[56] Bringman, G., *Z. Hyg. Infektionskrankh.*, **139**, 130, 333 (1954).

[57] Morris, J. C., in Johnson, J. D. (ed.), "Disinfection of Water and Wastewater", chapt. 1, Ann Arbor Science Publishers Inc., Michigan, 1975.

[58] Rice, R. G., Cotruvo, J. A. (eds), "Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials" Cincinnati, Ohio, 1976.

[59] Schulhof, P., *J. Am. Water Works Assoc.*, **72**(8), 428 (1980).

[60] Leitis, E., Zeff, J. D., Smith, M. M., "Chemistry and Application of Ozone and Ozone/UV Light for Water Reuse", Report No. OWRT/RU-80/14 U. S. Department of the Interior, Office of Water Research and Technology, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1981.

[61] Dahl, E., in Masschelein, W. J. (ed.), "Ozonation Manual for Water and Wastewater Treatment", p. 98, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 1982.

[62] "Photozone Activited Oxygen for Water Treatment", *Europea Water & Sewage*, **91**(1), 14(1987).

[63] Kramer, F., "Paper presented at the 5th Ozone World Congress", March 31~April 3, 1981, Berlin, Federal Republic of Germany, IOA.

[64] Werkmeister, H., "Paper presented at the 3rd International Congress on Ozone Technology", May 1977, Paris, France, IOA.

[65] Rokitansky, O. et al., *Erfahrungsheilkunde*, **28**(10), 804 (1979).

[66] Dorstewitz, H., "Proc. of 6th Ozone World Congress", p. 182, May 23~26, 1983, Washington, D. C., 1983.

[67] Fahmy, Z., "Proc. of 6th Ozone World Congress", p. 190, May 23~26, 1983, IOA, Washington, D. C., 1983.

[68] Rilling, S., "Proc. of 6th Ozone World Congress", p. 180, May 23~26, 1983, IOA, Washington, D. C., 1983.

[69] Salzer, H. et al., *Erfahrungsheilkunde*, **28**(10), 770~775, 811~814(1979).

[70] Mayer, R. A., "Proc. of 6th Ozone World Congress", p. 184, May 23~26, 1983, IOA, Washington, D. C., 1983.

[71] Rilling, S., "Proc. of 7th Ozone World Congress", pp. 1~7, Sept. 1985, Tokyo, Japan, IOA.

[72] Konard, H., "Proc. of 7th Ozone World Congress", pp. 14~23, Sept. 1985, Tokyo, Japan, IOA.

[73] Zhu Qing-Shi, Liu Cun-Li, Xu Zhong-yu, *Ozone Science and Engineering*, **11**(2), 169~188(1989).

基本参考文献

1. 朱庆奭编,《国外臭氧生产及其在水处理等方面的研究和应用概况》,国家建委建筑科学研究院建筑情报研究所,北京,1974年。
2. Bailey, P. S. (ed.), "Ozonation in Organic Chemistry", Academic Press, New York, 1978.
3. Rice, R. G., Netzer, A. (eds), "Handbook of Ozone Technology and Applications", vol. 1, Ann Arbor Science Publishers Inc., Michigan, 1982.
4. Masschelein, W. J. (ed.), "Ozonization Manual for Water and Wastewater Treatment", John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 1982.
5. 鈴木桃太郎編,"オゾナイザハンドブック",コロナ社,1959.
6. E. G. 福奇曼等著,朱庆奭等译,《臭氧消毒》,中国建筑工业出版社,北京,1983年。
7. Rice, R. G., Robson, C. M., "Biological Activated Carbon", Ann Arbor Science Publishers Ltd., Michigan, 1982.
8. Horvath, M., Bilitzky, L., Huttner, J., "OZONE", Elsevier Science Publishing Co., Inc., New York, 1985.
9. 王贵勤等编译,《大气臭氧研究》,科学出版社,北京,1985年。

chucaoji

除草剂　Herbicides

陈茹玉　南开大学元素有机化学研究所
杨华铮　南开大学元素有机化学研究所
王惠林　南开大学元素有机化学研究所
陈　彬　南开大学元素有机化学研究所

1. **综述** …… 440
1.1. 经济效益 …… 441
1.2. 作用方式及代谢 …… 442
1.3. 选择性机理 …… 443
1.4. 抗性 …… 444
1.5. 生物技术在除草剂方面的应用 …… 444
1.5.1. 培养抗性作物品种 …… 444
1.5.2. 利用微生物合成除草剂 …… 444
1.6. 解毒剂 …… 445
1.7. 剂型及使用方法 …… 446
1.8. 安全性、法规及后处理 …… 446
1.9. 分析方法 …… 446
2. **芳氧烷基羧酸类除草剂** …… 447
2.1. 发展与特点 …… 447
2.2. 合成方法及其化学性质 …… 447
2.3. 作用方式及代谢 …… 448
2.4. 分析方法 …… 448
3. **苯甲酸类除草剂** …… 448
3.1. 发展与特点 …… 448
3.2. 合成方法及其化学性质 …… 448
3.3. 作用方式及代谢 …… 449
3.4. 分析方法 …… 450
4. **酰胺类除草剂** …… 450
4.1. 发展与特点 …… 450
4.2. 合成方法及其化学性质 …… 450
4.3. 作用方式及代谢 …… 450
4.4. 分析方法 …… 451
5. **均三嗪类除草剂** …… 451
5.1. 发展与特点 …… 451
5.2. 合成方法及其化学性质 …… 452
5.3. 作用方式及代谢 …… 452
5.4. 分析方法 …… 453
6. **脲类除草剂** …… 453
6.1. 发展与特点 …… 453
6.2. 合成方法及其化学性质 …… 454
6.3. 作用方式及代谢 …… 455
6.4. 分析方法 …… 455
7. **二硝基苯胺类除草剂** …… 455
7.1. 发展与特点 …… 455
7.2. 合成方法及其化学性质 …… 455
7.3. 作用方式及代谢 …… 456
7.4. 分析方法 …… 456
8. **氨基甲酸酯类及硫代氨基甲酸酯类除草剂** …… 457
8.1. 发展与特点 …… 457
8.2. 合成方法及其化学性质 …… 457
8.3. 作用方式及代谢 …… 458
8.4. 分析方法 …… 458
9. **磺酰脲类除草剂** …… 458
9.1. 发展与特点 …… 458
9.2. 合成方法及其化学性质 …… 459
9.3. 作用方式及代谢 …… 459
9.4. 分析方法 …… 460
10. **二苯醚类除草剂** …… 460
10.1. 发展与特点 …… 460
10.2. 合成方法及其化学性质 …… 460
10.3. 作用方式及代谢 …… 460
10.4. 分析方法 …… 461
11. **酚类除草剂** …… 461
11.1. 发展与特点 …… 461
11.2. 合成方法及其化学性质 …… 461
11.3. 作用方式及代谢 …… 461
11.4. 分析方法 …… 462
12. **卤代脂肪酸类除草剂** …… 462

12.1. 发展与特点 …… 462
12.2. 合成方法及其物化性质 …… 463
12.3. 作用方式及代谢 …… 463
12.4. 分析方法 …… 463
13. 杂环类除草剂 …… 463
13.1. 发展与特点 …… 463
13.2. 合成方法及其化学性质 …… 464
13.3. 作用方式及代谢 …… 465
13.4. 分析方法 …… 466
14. 有机磷除草剂 …… 466
14.1. 发展与特点 …… 466
14.2. 合成方法及其化学性质 …… 466
14.3. 作用方式及代谢 …… 467
14.4. 分析方法 …… 468
15. 其它有机除草剂 …… 468
16. 无机除草剂 …… 468
附表 1～15 …… 469
参考文献 …… 516

1. 综 述

杂草同农作物争夺阳光、水分及土壤中的养分，严重地影响了作物的生长和发育，降低了作物的产量和质量。许多杂草还是农作物病菌、病毒和害虫的宿主或巢穴，易引起病虫害在作物中发生和蔓延。因此，杂草的防除在农作物生产中起着极为重要的作用，随着社会生产力的发展，迫切需要消除杂草的范围还不只局限于在农田、果、桑、茶等种植园中，例如排灌系统、航道、机场、油田、露天仓库、工业区、道路旁、森林甚至公园等地杂草均会妨碍安全和生产，影响环境的整洁。因此，杂草的为害不仅涉及农业生产，也影响到国民经济的许多部门。

人工除草，在农业生产中是一项高强度的体力劳动，每年要耗用大量劳动力，而且在农忙季节，一旦除草不及时，很易造成草荒而招致巨大损失，用化学药剂代替人工除草，是我国农业机械化、现代化的迫切需要。化学除草是一项重要的技术革新措施，它可杀死杂草而不伤害作物，能把杂草连根彻底消灭，并能在较长的时间内保持在土壤中，继续发挥药效不让杂草滋生。化学除草不但可节省大量劳动力，增产增收，而且有利于农业机械化的发展和耕作栽培技术的革新。例如，免耕或少耕法及薄膜栽培技术的迅速推广应用，不使用除草剂就无法实现。

本世纪初，人们开始用硫酸、氯酸钠、砷化合物、硫酸铜及其它无机化合物作除草剂，但是它们用量大、成本高，常带来副作用。后来发现，最早作为杀虫剂使用的4,6-二硝基邻甲酚及其某些衍生物具有选择性除草的性质[1]。

40年代初，发现生长素类药剂，苯氧羧酸类化合物可用作除草剂。这一发现，促进了多种新型除草剂的合成及筛选，特别是70年代中期以来，有多种超低用量、新作用点、高选择性的除草剂相继出现。目前，国际市场上销售的除草剂有100种以上。除草剂在农药中比起杀虫剂及杀菌剂来说，它是个后起者，但由于农业机械化程度日益提高，世界上许多国家除草剂的产量和产值已接近或超过杀虫剂及杀菌剂。

中国地域纵跨热带、亚热带、温带、寒温带，杂草种类繁多，危害十分严重。化学除草剂的生产开始于50年代中期，1978年以来，由于农业政策的调整，农村商品经济有了很大的发展，乡镇企业的兴起和多种经营的开展，农村劳力有了更多的出路。近年来，东北、西北及南方各省许多地方使用除草剂都有了较快的发展，防治面积不断增长（见表1[2]）。

与此同时，化学除草剂的生产也有了较快的增长，1986年除草剂产量达15.4kt（有效成分计）约占当年农药总产量的8%，生产品种约30个，但是，我国农田化学除草尚处在初级阶段，1987年农田化学除草面积为1.334×10^8ha（2亿亩），仅占播种面积的4.7%（农田化学除草率）。在英、美、日等发达国家，除草剂生产约占农药市场的50%左右，农田化学除草率一般在80%左右，日本水田化学除草率达100%，苏联的农田化学除草率也超过50%。由此可见，中国化学除草剂还有待于大力发展。

开发一种除草剂像其它农药一样需要花费很长的时间和相当大量的资金（见农药）。

表1 中国化学除草面积增长情况

年 份	1983	1984	1985	1986	1987	1988
面积，ha	4.569×10^6	6.67×10^6	8.671×10^6	10.672×10^6	1.334×10^8	16.675×10^6
（亿亩）	(0.7)	(1.0)	(1.3)	(1.6)	(2.0)	(2.5)

表2　日本应用除草剂在水稻田中的经济效益

年代	每0.1公顷除草所需时间	每小时的劳动价值	每0.1公顷所用除草剂的费用	每0.1公顷所节省的劳力（与1949年比）		每0.1公顷所节省的除草经费（与1949年比）		日本全部水稻田经济效益	
								劳力节省	经费节省
	A	B	C	D		E			
	小时	日元	日元	人	%	日元	%	百万人	亿日元
1949	50.56	26.5	0	(6.32)					
1960	26.8	51.3	62	2.95	47	1159	45	95	362
1970	13.0	194.2	335	4.69	74	6959	71	133	1974
1980	6.0	829.3	2719	5.57	88	34235	82	131	8045
1984	4.7	959.7	3083	5.73	91	40929	84	132	9414
1985	4.3	982.1	3216	5.73	91	42216	85	133	9785

注：D=6.3—A/8　E=BX（50.56—A）—C（A.B.C选自日本1988年水稻生产费调查报告）。

除草剂的分类体系很多，按其作用方式可分为选择性及灭生性，按药剂在植物体内的移动情况可分为内吸型与触杀型，根据使用方法可分为叶面处理型与土壤处理型，这些区别往往是相对的，很难严格区分。对于化学工作者则主要以结构分类较为方便，本条目所列各类除草剂就是以它们结构的不同来分类的，文中所列通用名称，主要是根据美国杂草科学协会的术语会议所提供的通用名称及中国农药界常用的名称[3]。

1.1.　经济效益

目前，世界各地区由于杂草为害造成农作物的损失率，北美为11～15%，亚洲、欧洲、南美洲为10～20%，苏联为15～20%，对于农业落后的国家这个数值还要大[4]。使用除草剂能大大减少防除杂草的时间、劳力和成本。例如，在日本，由于除草剂的发展，用于水稻这一最有代表性作物田中的除草工时正在逐年下降（见表2）。由于除草剂对农业的增产增收具有重大的意义，世界上除草剂的销售额在农药中所占比例日益增大，1986年世界除草剂市场占农药总市场的44%[4]，1985年世界各种作物除草剂销售额见表3。

中国杂草的为害十分严重，据近年估算，杂草造成的作物损失约为17500kt/a，损失率平均为13.4%，全国稻田主要杂草为害面积为1.334×10^8ha（2亿亩），占水稻播种面积的48%；严重为害面积38.02×10^6ha（5700万亩），占水稻播种面积的11.1%，年损失稻谷达10000kt以上。小麦每年受杂草为害面积约为10^{11}ha（1.5万亿亩），占小麦播种面积的30%，其中严重为害面积26.68×10^6ha（0.4亿亩），占麦类播种面积的8%，年损失产量约4000kt，损失率达15%。杂粮作物草害面积近

表3　1985年世界各种作物除草剂销售额、百万美元

作物	美国	西欧	日本及远东	其它地区	总计
玉米	1034	118	18	225	1395
棉花	125	7	13	143	288
小麦	148	429	28	176	791
高粱	79	8	3	12	102
水稻	60	23	334	90	507
其它谷物	40	245	17	115	417
大豆	1095	13	21	219	1348
烟草	17	3	3	7	30
花生	33		5	8	46
甜菜	24	204	5	54	287
甘蔗	15		14	119	148
咖啡			6	23	29
可可			1	11	12
茶			9	13	22
天然橡胶			55	10	65
其它大田作物	25	61	50	53	189
肯稍	18	12	1	3	34
其它饲料作物	8	8	1	1	18
草地	51	12	9	44	116
果树、蔬菜及园艺作物	142	193	71	81	487
总计	2914	1336	664	1407	6331

按1984年美元的最终用户价格估算。

0.0667×10^8ha（1亿亩），其中严重为害面积1.334×10^7ha（2000万亩），年损失产量约2500kt，损失率10.4%。棉花草害面积约20.011×10^5ha（3300万亩），严

重为害面积 1.334×10^6ha (200万亩)，年损失皮棉25万担，损失率达14.8%。大豆草害面积约 2.001×10^7ha (3000万亩)，严重为害面积约 0.0667×10^7ha (1000万亩)，年损失产量约50kt，损失率为19.4%。水果、蔬菜等因杂草为害，年折合人民币80亿元；其它经济作物如油菜、花生、甘蔗、甜菜、桑、茶等也有不同程度的草害。仅以野燕麦的为害为例，它对小麦产量的影响如表4所示[7]。近年来，除草剂的使用，对中国农业也带来了巨大的经济效益，例如，据广东省丛化县城郊镇东风乡1987年调查533.6ha以上，水稻直播田使用30%sofit (扫弗特)进行化学除草，亩用药量125g，用药费6.0元，加上施药人工费，每亩共花费用6.99元，而用人工除草，每亩需25个工；每个工每天费用为4.5元，每亩共需112.5元，而且人工除草效果差，化学除草比人工除草每亩节约费用105元，533.6ha (800亩) 共节省8.4万元。又如，据广州市白云区图岗镇调查，1987年在200.1ha (300亩) 移栽水稻田中使用50%丁草胺进行化学除草，每亩用药100g，用药费2.5元，加上人工施药费，共2.58元，而人工除草每亩需2个工，按每个工每天费用3.3元计，共需费用6.6元，化学除草比人工除草每亩节省4.02元，200.1ha (300亩) 共节省1206元。

表4 中国野燕麦对小麦产量的影响

每平方米野燕麦株数	17	23	74	84	210	288
小麦相应的减产率 %	10.7	24.9	37.5	48.2	52.6	81.2

过去，由于中国农村主要靠人力和畜力除草。化学除草只在一些水稻田和国营农场中应用。1974年，化学除草面积仅为 167×10^4ha，1980年以来，农村的工业，副业和商业有了很大的发展，迫切要求用化学除草来代替人工除草以提高经济效益。1983年化学除草面积迅速增加到 460×10^4ha，近两年平均每年递增 260×10^4ha，1987年全国农田化学除草面积达 1300×10^4ha，预计1990年可超过 20×10^6ha。尽管如此，化学除草仍然处于起步阶段，除草剂的生产和供应都跟不上农业的需要，1985年，单位耕地面积除草剂用量为120g/ha，然而美国1983年单位耕地面积除草剂用量却为1153g/ha，为中国的9.6倍。因此，在2000年以前，除草剂将作为中国农药工业发展的重点之一。

1.2. 作用方式及代谢[6~8]

除草剂要杀死植物，首先必须进入植物体内。除草剂进入植物体内的途径一般是通过叶面或根部，作为叶面处理的除草剂，主要是通过叶片表皮上的角质层，作为土壤处理的除草剂，则是通过植物根部进入体内。由于植物的幼根没有特殊的保护层。因此，除草剂进入根内比进入叶片容易。除草剂进入植物体内的速度除与其本身的特性有关外，还与植物各生育期的特点以及温度、水分、阳光、土壤的类型等有关。

除草剂进入植物体内后，触杀性的除草剂作叶面喷洒时，只能引起接触到药剂的细胞的死亡，使用这类除草剂时要求喷施均匀周到，才能收到良好的药效；传导性的除草剂被植物吸收后，在体内通过维管束的输导系统，由吸收了药剂的组织传导到分生组织，才能起到触杀作用。

无论是触杀性或传导性的除草剂，被植物吸收后必须对植物的正常生理生化过程起某种干扰作用，才能把植物杀死。植物的生长发育是植物体内许多生理生化过程协调统一的表现，当除草剂干扰其中某一环节时，就会使生理生化过程失去平衡，导致植物的生长发育受到抑制或死亡。目前对除草剂的杀草机制尚未完全了解，已了解的主要有：抑制光合作用、干扰呼吸作用、影响细胞分裂伸长和分化，影响氨基酸或蛋白质的合成及核酸代谢等等。

光合作用抑制剂　光合作用在温血动物体内并不发生，因此抑制光合作用的除草剂对温血动物的毒性很低，光合作用是绿色植物利用光能将所吸收的二氧化碳同化为有机物并放出氧的过程。植物在进行光合作用时，可将光能转变为化学能。实验证明，光合作用过程中，包括两个需光的光化学反应和另一些不需光的酶促反应。这两个光化学反应通过两个不同的色素系统进行，两个系统中都含有叶绿素a，但所含各种色素及其比例却不相同，反应中心的色素也不同。其中，一个反应与具有高还原能力的物质，还原辅酶II NADPH的形成有关，称为光系统I (PSI)，另一个与光合放氧有关，称为光系统II (PSII)，在这一反应里，水失去电子生成氧，同时电子的转移与光合磷酸化相偶联。一般认为，光系统I及光系统II在电子传递过程中是互相串联的，光系统II反应中心色素分子 (cytf) 被光量子激发后，其电子通过一系列的传递，最终在光系统I中发生了还原NADP的反应。因此，在叶绿素吸收光后的一系列能量变化过程中，最终使ADP转变成ATP，NADP还原成NADPH，光能转变成了ATP及NADPH中的化学能，它们驱动了将二氧化碳转变成碳水化合物的酶促反应过程，光合作用中两个光化学反应和电子传递的可能途径见图1。

在有电子接受体如铁氰酸盐存在时，离体叶绿体中的激发态色素分子，可以使水光解而放出氧：

$$4Fe^{3+}+2H_2O\xrightarrow[\text{叶绿体}]{\text{光}}4Fe^{2+}+2H^{+}+O_2$$

这种反应称为Hill反应，它在研究除草剂对光合作用中

电子传递的影响时是极为有用的，因为这种离体叶绿体所释放的氧可以用仪器测定，而且电子接受体也可以用分光光度法测定。

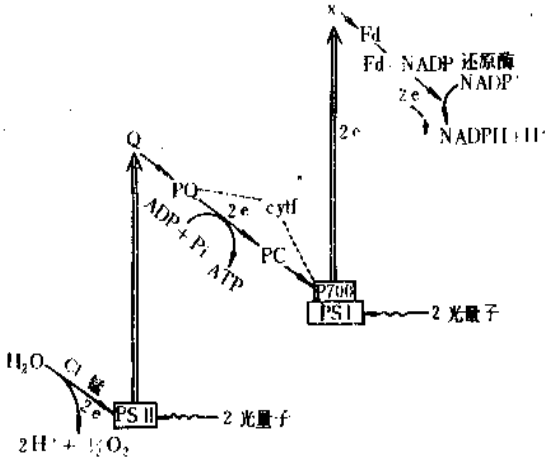


图1　光合作用中两个光化学反应和电子传递的可能途径

抑制光合作用的除草剂可能会阻滞光系统Ⅱ中的电子传递，敌草隆在铁氰酸盐作为受体存在时，可抑制光合作用中的电子传递，它并没有明显地影响光系统Ⅰ，似乎只在光系统Ⅱ中起作用。由于敌草隆只在有光线时才能干扰光合作用使植物受害，因此，它对进行光合作用的植物组织的伤害较之不进行光合作用的组织来得严重。脲类除草剂及三氮嗪类除草剂均可抑制希尔反应(Hill反应)。酰胺的结构与脲相似，它们也具有同样的性质。另外，如羟基苯腈、脲嘧啶、二苯醚、二硝基苯酚及*N*-苯基氨基甲酸酯等。虽也可抑制光合作用，但都不是唯一的作用方式。

联吡啶盐类除草剂也干扰光合作用，因为它们的正离子很容易接受电子形成相对稳定的游离基，然后，与氧反应再生成原来的正离子，该反应中生成的另一种产物是过氧化氢，它能迅速地破坏植物的组织。

呼吸作用抑制剂　植物的呼吸作用包括一系列的代谢反应，通过呼吸代谢途径，把葡萄糖（或其它用作呼吸底物的化合物）氧化成二氧化碳和水。在氧化过程中，释放的能量经氧化磷酸化作用形成ATP，植物的呼吸可以包括几个阶段，首先是由葡萄糖降解为丙酮酸的糖酵解作用。此时，碳水化合物，脂肪或蛋白质在氧气存在下，受乙酰基辅酶A催化降解形成丙酮酸，若没有氧气存在时，碳水化合物断裂生成ATP。第二阶段是在三羧酸循环中糖酵解形成丙酮酸后，再由线粒体中的酶催化，继续氧化为二氧化碳和水，其中包括形成许多中间产物及反应步骤，并与电子传递-氧化磷酸化作用相结合。当在循环中进行一系列反应时，产生了四个氢原子，其中一个用来还原NAD成$NADH_2$，另一个氢用来还原黄素腺嘌呤二核苷酸(FAD)成FADH。同时，氧化了的底物以二氧化碳的形式释放出来。呼吸作用的最后阶段是在电子传递及氧化磷酸化的偶联过程中，通过将电子传递给氧生成水而释放出能量使ADP转变成ATP。

已知很多除草剂在植物体内对呼吸作用的各个阶段均可有干扰作用。例如，含砷化合物可以亚砷酸离子的形式与酶体系中的巯基发生反应，在那里它们进行解偶联氧化磷酸化或起到模拟磷酸负离子的作用，从而干扰了ATP的正常功能。二硝基酚影响电子传递的偶联作用及氧化磷酸化，它的解偶联作用导致快速地吸收氧，而没有相应地增加ATP的生成。当这样的除草剂与植物接触后，即能迅速地将植物杀死。溴苯腈及其它羟基苯腈也可能具有同样的作用方式。呼吸作用抑制剂如苯甲酸衍生物，吡啶甲酸衍生物及α-卤代乙酰胺类均可降低线粒体中氧的吸收及氧化磷酸化。

氨基酸生物合成抑制剂　除草剂作用方式的研究近年来取得了很大的进展，不仅出现了很多新型的除草剂，而且找到了新的靶标，氨基酸生物合成抑制剂就有了很大的进展，70年代初开发的草甘膦主要是抑制莽草酸途径中5-烯醇式丙酮酸莽草酸-3-磷酸酯(EPSP)合成酶的作用，导致了抑制生物体内芳香氨基酸的合成，超低量的磺酰脲类除草剂主要是抑制乙酰乳酸合成酶（ALS），从而阻碍了带侧链氨基酸（缬氨酸、亮氨酸、异亮酸）的合成。两年后，又开发了具有同样作用的咪唑啉酮类除草剂。再如从微生物代谢物中分离出的双丙氨磷的作用机制是抑制谷氨酸合成酶(GS)，药剂处理后，植物体内的游离氨的含量显著增加，导致植物因氨中毒而死亡。现在这些酶已成为除草剂分子设计的重要靶标之一。

1.3.　选择性机理

除草剂可以杀死农田杂草，但却不可伤害作物，这种选择性的产生可以有多种方法：(1) 位差选择，利用作物与杂草根系分布的深浅不同，造成作物根系与药剂接触不同而产生选择性；(2) 时差选择，利用某些除草剂分解快的特点，在作物播种前施药把杂草杀死，药剂很快分解后，再进行播种或移栽，使作物免受药害；(3) 生理的选择，由于植物结构形态上的差异，造成杂草和作物对茎叶处理除草剂吸收程度的不同。禾本科植物叶表面角质和蜡质较厚，叶子狭窄而直立，因此喷到叶面上的药液不易沾附，吸收到的药剂较少，抗药性强，相反，双子叶植物叶表面角质和蜡质层较厚，叶片宽大，叶子着生角度大，药剂被吸附的机会较多，易于渗透入植物体内，抗药性弱；(4) 生化选择，因除草剂在杂草与作物体内的解毒作用不同而造成选择性。例如，敌稗可在水稻体内被芳基酰胺水解酶分解成无毒物质，而稗草叶中这种酶的含量则很少，从而产生水稻与稗草的属

间选择性。还有些除草剂本身对植物并无毒害作用，但被植物吸收后，会发生某些活化反应，转化成有毒物质而使植物受害，但在另一些植物体内，这种活化反应不发生，新燕灵在小麦田中防除野燕麦就是利用这一原理。

1.4. 抗 性

同一种生物对毒性物质的作用可显示出相当大的差异。如果反复地使用一种农药，只有那些最有抗性的个体生存下来。由于昆虫繁殖比植物快，同时土壤中存有大量休眠的种子，因此杀虫剂比除草剂易产生抗性。植物繁殖所需的时间较长，种子又可以在土壤中休眠许多代，但是敏感的品种从统计学的观点看总是在不断减少。杂草的抗性最终还是可能会发展起来的。

另外，连续不断地使用一种除草剂会出现的另一问题是某些杂草虽被成功地防除了，但另一些杂草却不受影响，过去认为不是主要为害的杂草将会乘虚而滋生起来，造成了新的为害。

1.5. 生物技术在除草剂方面的应用

人们已经注意到化学合成除草剂对环境造成的危害日趋严重，因此，在化学除草中应用生物技术引起了人们的极大关注，目前这方面研究已取得了一定的进展。

1.5.1. 培养抗性作物品种

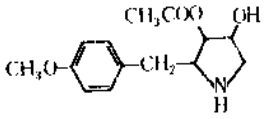
培养抗性作物的目的是为了使一些除草剂扩大应用范围，并解决某些敏感作物的除草问题。现在可通过人工杂交细胞培养的方法，选育抗除草剂的品种，加拿大已成功的选育出抗三嗪除草剂的油菜品种。利用遗传工程选育抗性品种，近年来也有很大发展，Monsanto 公司从牵牛花中获得对草甘膦有解毒作用的酶的基因，利用下质粒表达法导入到牵牛花和烟草体内，寻求抗性遗传质体，美国农业部已批准田间试验，估计不久将会出现抗草甘磷的作物品种，并实现商品化。

1.5.2. 利用微生物合成除草剂

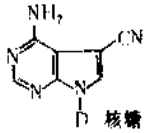
在确保粮食丰产的同时，为了防止环境污染和药害问题，开发安全性高的除草剂正在受到人们的重视。出于上述的目的，人们正在探索以微生物代谢产物作为除草剂。这种天然物质容易被酶分解，因此，不易引起环境污染的问题。

1970 年日本人 Takematsu 等人比较早发现的放线菌酮是具有除草活性的微生物的代谢产物。它无论以叶面处理还是经土壤处理均有明显的效果。当施用于水田水面时，每 100m² (公亩) 用药 5～20g，就可防治稗草、阔叶草、牛毛草等农田杂草，而对移植后的水稻无害。1972 年日本人 Munalcata 等人发现某种放线菌的培养液能够抑制植物幼苗根系的生长。已知的如：

(1) 茴香霉素、丰加霉素和 NK-049 山田等发现链霉菌产生的植物生长抑制因子，在稻苗、紫苜蓿、番茄和芜菁等作物使用时，能显著地抑制根系的生长，而很少抑制顶部的生长。活性物质经鉴定与已知抗生素茴香霉素 (1) 和丰加霉素 (2) 相同。

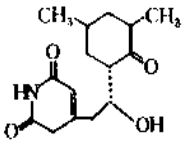


(1)



(2)

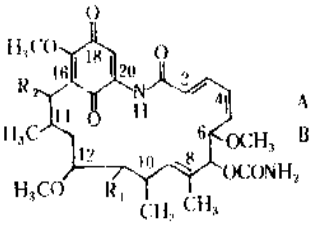
(2) 环己亚胺类 环己亚胺 (3) 作为除草剂实际应用首先是由日本人 Yamada and Tamura 发现的，药剂作土壤处理能防治旱田和水田的多年生灌木和一年生的杂草。在水稻秧苗移栽前施用，能控制杂草的发芽及根系的发育，在水下也能完全杀死杂草。在水田中，50～200 g/10 a 能完全杀死稗草、阔叶草、针状直立棒草和眼子菜等，而对秧苗无药害。



(3)

(3) 除草素 A 和 B M. Arai 等报道了 Streptomyces saganoenis 产生两种新的抗生素——除草素 A 和 B，具有选择性的接触除草活性。它们的显著特点是既能选择性地杀死许多双子叶植物，也能抑制种子的萌芽。尽管这两个抗生素的实用化至今尚未得出最后结论，但可以肯定除草素 A 和 B 是两个在化学结构上相似的新的嘧啶核苷类抗生素。

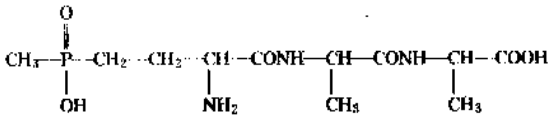
(4) 除草霉素 S. Omura 等发现了新的除草抗生素，称为除草霉素。它对单子叶、双子叶植物都具有强的杀草活性，特别对莎草有效，而对水稻无药害。对大多数杂草来说，芽前使用比芽后使用更有效。对除草霉素的化学性质进行了仔细研究，表明它有两个活性组分除草霉素 A 和 B 是安莎族抗生素中的新成员 (4)。



	R_1	R_2
A:	OCH_3	OCH_3
B:	OH	H

(4)

(5) 双丙氨膦　双丙氨膦(5)是由日本和德国的微生物学家从链霉菌的培养液中分离到的抗微生物代谢物，以后发现了它有强烈的广谱性的杀草活性。它对单子叶和双子叶植物均有效，可用于防除多种农业杂草。只有日本莎草对它有抗性。双丙氨膦的用量和杂草的生长期以及是多年生还是一年生有关。一般用量在10～30g/a，双丙氨膦的作用比百草枯慢，但比草甘膦快。抑制多年生杂草的再生长期比百草枯长，持效和草甘膦相似。最近，发现利用遗传工程——细胞融合法，在融合变异株中，选出高产的双丙氨磷菌株，可使生产效率提高20～30倍。

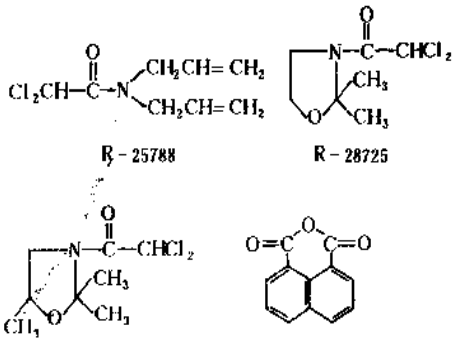


(5)

因此，微生物代谢产物杀草作用的发现，将为除草剂开辟了一个新的领域。

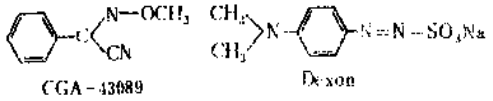
1.6. 解毒剂

这是一种为了减轻或消除除草剂对作物药害为目的的药剂。从1969年由Hoffman发表了NA的作用开始[9]已逐渐商品化，用0.5%重量的NA处理玉米种子时，可以避免茵达灭（EPTC）的药害。1973年美国Stauffer公司又开发了R-25788[10]，可在玉米田中用EPTC防除禾本科多年生杂草时使用，该解毒剂减轻药害的特异性极高，除玉米外，对其它作物几乎无效。70年代后其发现具有与R-25788相同结构的二氯乙酰胺一系列化合物，均可在玉米田中抵制硫代氨基甲酸酯类及氯代乙酰胺类除草剂的药害[10]。关于它们的抗性机制的研究正在发展中。目前，主要解毒剂有以下几种。



R-25788　　R-28725

R-29148　　NA



CGA-43089　　Dexon

$NH_2-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$
OM

不同的除草剂可使用的解毒剂如表5。

表5　各类除草剂的解毒剂

除草剂	解毒剂
苯氧羧酸类	
2,4-滴	2,4,6-三氯苯氧乙酸
氨基甲酸酯类	2,4,6-三氯苯氧乙酸
燕麦灵	N-149(4-氯-2-羟亚胺乙酰苯胺)
	2,4-二氯-9-咕吨酮
	N-甲基-3,4-二氯苯磺酰胺
	NA(1,8-萘二甲酸酐)
	R-25788(N,N-二丙烯基-2,2-二氯乙酰胺)
	R-28725(2,2-二甲基-3-二氯乙酰基噁唑)
扑草灭，苏达灭	NA,R-25788,R-28725
燕麦敌，草达灭	1,2-二溴乙烷，麦锈灵
野麦畏	CDAA(N,N-二丙烯基-2-氯乙酰胺)
杀草丹	α-萘氧乙酸，2,6-二氯苯氧乙酸，2,4,6-三氯苯氧乙酸，4-甲基-3-氯苯胺
酰胺类	
草不绿，乙草胺	CDAA,R-25788,R-28725,CGA-43089
去草胺，乐草完，异丙甲草胺	R-29148(2,2-二甲基-5-甲基-3-二氯乙酰噁唑)
均三氮苯类	
西玛津	2,4-二羟基-7-甲氧基-1,4-苯并噁嗪-3-酮，多硫化钙，羟胺，吡啶，R-25788

续表

除草剂	解毒剂
莠去津	Dexon[对(二甲氨基)苯基偶氮磺酸钠]
	MBDS(对甲基 苯基偶氮磺酸钠)
	CBDS(对氯苯基偶氮磺酸钠)
	BDS(苯基偶氮磺酸钠),R-25788
去草净	Chlormequat(氯化2-氯乙基三甲基铵)
脲类	
CD①、MCMD②	OM(1,8 辛二胺)
丁硫咪唑酮	NA,CDAA
其它	
敌稗	苯多生酸
杀草强	核黄素
百草枯	硫酸亚铁
黄草伏	NA,R-25788

① N-(3,4-二氯苯基氨基甲酰)-N-甲基甘氨酸·H_2O。

② N-(3,4-二氯苯基氨基甲酰)-N-甲基-β-氨基丙酸甲酯。

有关解毒剂的研究工作还是初始阶段,从实质上讲,它不过是除草的一种辅助手段,但考虑到扩大现有除草剂的应用以及非选择性除草剂在耕地上利用的可能性,它将可能成为除草剂领域中的一个重要的课题。

1.7. 剂型及使用方法

施用除草剂时,为了使少量的药剂能均匀地散布在作物田中,通常都要用载体进行稀释,液体制剂一般是用水或某种有机溶剂进行稀释,固体制剂则大都用天然资源丰富的物质如滑石粉或粘土作惰性载体加工成粉剂或颗粒剂。为了改善药剂的附着性质,以便充分发挥药效还必须在制剂中加入种种助剂。除草剂常用的剂型有乳油、可湿性粉剂、颗粒剂、胶悬剂等。

制剂中所含的乳化剂及表面活性剂,虽然没有生物活性,但它们在除草剂药效的发挥上起着重大的作用,它们对药剂的渗透性、保持性、表面张力及液滴的大小等有重要影响,在药剂贮藏及应用时,它们具有稳定药剂分散性能的作用。制剂中有时还加入一定量的螯合剂以防止药剂在硬水质地区使用时发生沉淀。

将除草剂在适当的时间喷施到适当的部位和正确的范围内,以利于杂草的吸收,却不伤及禾苗,达到选择性地杀死杂草的效果是除草剂使用技术的重要环节。

茎叶处理法是把除草剂稀释在一定量的水中,对杂草幼苗进行喷洒处理,利用杂草茎叶对药剂易于吸收和传导等与作物具有不同的生理、生化因素来消灭杂草,土壤处理法则是将除草剂喷洒于土壤表层或将除草剂拌入土壤中至一定深度,建立起一个除草剂的封闭层。在土壤中的药剂通过根茎进入植物体内,土壤处理法除了利用药剂对杂草与作物的生理生化选择性外,在很多情况下是利用时差或位差的方法来产生选择性的。为了提高除草剂的选择性,还可以控制施药的范围,如在保护罩内进行喷洒,在作物的行间或叶下作定向喷洒或在限制地点进行药剂处理等,例如在灌木或树林中用定向喷洒法可以很好地防除矮生的杂草[10]。

1.8. 安全性、法规及后处理

一般除草剂对温血动物的毒性低于其它农药,但是一些除草剂如含砷化合物、百草枯及硝基酚衍生物等仍具有很高的毒性。因此,在使用除草剂时与其它农药一样,应当具有适当的防范措施,其中包括穿防护衣服,带防毒面具等。掌握药剂使用后药械及剩余药液安全的后处理方法是每个使用者的职责。除草剂生产使用与销售法规(见农药)。

一般除草剂在土壤中能很快地降解或失去活性,主要的残留物并不积累,也不会变成广泛破坏环境的物质(个别的如砷酸等除外)。一些高毒性的除草剂如二硝基苯酚,在它们与土壤或植物接触后能很快地降解成无毒的残留物。长期反复使用苯氧羧酸类,脲类或三嗪类除草剂还没有证明会导致残留物在土壤中的积累。

除草剂的去向及其在环境中消除的研究为药剂在土壤、植物及温血动物体内的代谢研究提供了详细的资料。但某些方面还有待完善,例如,有些除草剂在土壤或植株内的某些残留物尚不能用常规的技术提取出来,我们称其为钝合残留物。虽然这些物质很少有生物意义,然而在完全阐明它们的化学性质前,它们的存在至今仍是一个值得注意的问题。

使用除草剂后,剩余药液及器械的后处理方法也是值得引起注意的问题,有些国家推荐了一系列的步骤[12]去进行后处理。用剩下的除草剂应在一专门设计的燃烧炉中焚化或掩埋掉。容器也必须用同样的方法处置,在处置前先用化学方法处理可以减少毒性及对微生物分解的抗性[13]。对于处置及清除污物的方法也有人进行过研究[14]。

1.9. 分析方法

美国分析化学家协会(AOAC,The Association of Official Analytical Chemists)及国际农药分析合作委员会(CIPAC,The Collaborative International Pesticide Analytical Council)曾汇编了各种除草剂及其制剂的分析方法。有几

种手册可以参考利用[15~17]。

残留物(其中包括未变化的原有除草剂、代谢物及其它产物等)通常均以低浓度存在[18~19],可用气相色谱,液相色谱等仪器来进行分析。各类除草剂的分析方法,分别列于下述各类除草剂中。

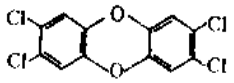
2. 芳氧烷基羧酸类除草剂

2.1. 发展与特点

2,4-滴是苯氧烷基羧酸类除草剂中最先开发的品种,也是第二次世界大战后最早使用的有机除草剂。这类除草剂具有植物生长调节性能及除草性能。至今在除草剂市场上,仍占有重要的地位。它们在结构上的变化大致包括:1.苯环上取代基的变化;氯原子取代的数目及位置以及甲基的引入对活性有重要影响。也有用其它杂环或稠环代替苯环的;2.侧链脂肪酸的变化,脂肪酸链中碳的数目对活性影响,发现偶数碳才具有活性,而α-丙酸衍生物可看作是α-甲基取代的乙酸也具有活性;3.羧酸基团上结构的变化如羧酸盐、酯、酰胺等衍生物均可显示活性,并借此来调节这类除草剂的选择性,其主要品种见附表1。

这类除草剂对许多阔叶杂草具有高度的活性,但对禾本科杂草却无活性,因此一般用来防除谷类作物、牧场、草地中的双子叶杂草。α-苯氧丙酸类除草剂主要用来防除某些难以用苯氧乙酸防除的杂草。对于某些易被低浓度苯氧乙酸所伤害的作物,则以4-苯氧丁酸衍生物较为安全,它甚至可用于多种豆科作物田中除草。2,4,5-涕则主要用于防除许多木本植物。

苯氧乙酸类除草剂在环境中易降解,使用多年,均未发现它对环境及公共卫生有何危害。然而,2,4,5-涕因1969年发现它有致畸作用后,目前已禁止使用[20]。致畸



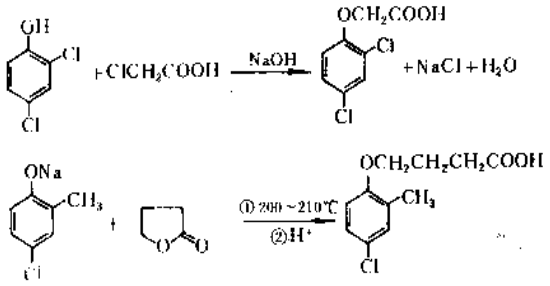
(6)

物质实际上并不是2,4,5-涕本身,而是在制备中间体氯代苯酚时生成的副产物氯代二噁英。2,4,5-涕所需中间体,2,4,5-三氯苯酚系由四氯苯在激烈条件下水解制得,此时极易生成二噁英及其它不纯物,其中2,3,7,8-四氯二苯并对二噁英(6)即2,3,7,8-tetra-chlorodibenzo-*p*-dioxin是氯代二苯并二噁英中毒性最高的,它对豚鼠及白兔的LD_{50}分别为0.6μg/kg及115μg/kg[21]。

1974年以后,联邦德国和日本结合2,4-滴及除草醚两类除草剂的结构特点,开发了一系列芳氧苯氧烷基羧酸类衍生物作为除草剂,这类新型的除草剂为选择性传导型除草剂,但它却对阔叶植物无害,专杀死禾本科杂草,显示了与原来芳氧烷基羧酸类相反的选择性。

2.2. 合成方法及其化学性质

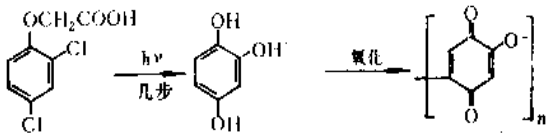
这类除草剂工业上大都由相应的酚与氯代脂肪酸在碱性介质中反应而得,如2,4-滴就是将2,4-二氯苯甲酸钠与氯乙酸在50%氢氧化钠作用下,于100℃在不锈钢反应釜中进行,反应毕,用稀硫酸中和分出产品[21,22]。而对于丁酸衍生物则采用γ-丁内酯与相应酚钠作用,如2-甲基-4-氯苯氧丁酸,是将2-甲基-4-氯苯酚与50%NaOH水溶液反应,加入氯苯在130~140℃蒸馏去水,然后加入过量的γ-丁内酯,再蒸去过量的氯苯,于200~205℃回流4 h,蒸去γ-丁内酯,釜底剩余物经酸化,水蒸气蒸馏除去多余的2-甲基-4-氯苯甲酸则得产品[23,24]。



芳氧羧酸类除草剂,由于在分子内具有相当大的亲脂性成分,故在水中的溶解度极低,酸性较母酸为强,形成盐后溶解度大大增加,因此一般水溶性制剂均采用盐的形式。2,4-滴及2甲4氯(MCPA)的镁盐及钙盐在水中的溶解度极小故在配制水溶液使用时不能使用硬水。

芳氧羧酸与醇作用形成酯,酯在制剂生产中也是一类重要的形式,酯通常显示出较母核酸有较大的除草活性,这是由于形成酯后,增加了药剂的脂溶性,便于植物吸收的缘故,低分子量的酯往往具有挥发性,使用时常因随风漂移而对邻近的敏感作物产生药害,但用较大分子的醇合成的酯如异辛酯,则可克服此一缺点。

苯氧羧酸类除草剂在水溶液中可因光照而分解[25],在有阳光或紫外光存在时,2,4-滴的光解包括:醚链断

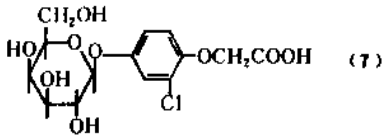


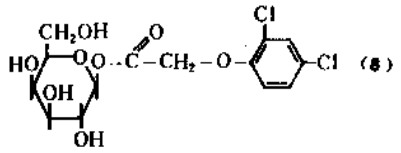
裂,环上的氯原子被取代形成1,2,4-苯三酚然后很快被继续氧化成类腐植酸[26]。

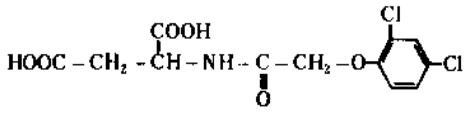
2.3. 作用方式及代谢

这类除草剂有合成生长素的作用，在一定用量下它们破坏了植物的正常生长，从而导致死亡[27]。芳氧烷基羧酸类除草剂可以盐、酯或酰胺以及其它衍生物的形式出现，不同植物对某一种衍生物可能有不同的吸收，这可能是产生选择性的一个重要因素。但在植物体内它们均转变成游离酸才显示出除草活性，这种游离酸可进一步在植物体内与细胞的组分产生物理或化学的作用，如侧链断裂，降解成相应的酚，苯环上的羟基化等。苯氧烷基羧酸的高级脂肪酸衍生物还可进行侧链的 β-氧化降解。不同植物降解这类除草剂的相对能力，显然与它们对这类除草剂的敏感性直接相关。

这类除草剂在芳环上被羟基化后，可与葡萄糖轭合，生成相应酚的葡萄糖苷。如2,4-滴在蚕豆体内被羟基化生成2,5-二氯及2,3-二氯-4-羟基苯氧乙酸，它们可以相应的葡萄糖苷的形式分离出来[28]，在燕麦体内，2-氯苯氧乙酸可转变成2-氯-4-羟基苯氧乙酸，该羟基衍生物可以4-O-β-D-葡萄糖苷的形式得到[29](7)，2,4-滴则生成D-葡萄糖酯(8)，*N*-(2,4-二氯苯氧)乙酰基天门冬氨酸(9)是2,4-滴在小麦、豌豆等植物体内形式的轭合物，2,4-滴与蛋白质生成的轭合物虽已有人研究过，但对它们的性质仍不清楚。


(7)


(8)


(9)

实验证明，在植物对2,4-滴高级脂肪酸衍生物的代谢过程中，一条重要的途径是酶促 β-氧化作用[30]，我们已知在动物体内羧酸的降解可通过在羧基 β 位置的氧化来进行，这一过程在植物体内也得到证实。在对 C_2～C_8的2,4-二氯苯氧脂肪羧酸同系物生长调节活性的研究中发现，2,4-二氯苯氧乙酸是活性单元，丁酸、己酸及辛酸衍生物之所以具有活性是由于植物体内的 β-氧化作用使它们降解成相应的乙酸同系物的结果，而侧链上有奇数碳原子的羧酸，则生成2,4-二氯苯酚的碳酸单酯，并最终代谢成没有生物活性的二氧化碳及2,4-二氯苯酚。只有那些具有 β-氧化酶的植物才能对苯氧脂肪酸类除草剂有敏感的作用，β-氧化酶在不同植物中具有不同的特性，其作用还受到苯氧羧酸芳环上取代基类型及取代基位置的影响[31]这些区别是产生除草活性选择性的基础，如许多植物由于可使苯氧丁酸的 β 作用受阻碍而对它具有抗性，因此苯氧丁酸类除草剂比相应的苯氧乙酸更具有选择性。另外，还发现4-(2,4-二氯苯氧)丁酸在叶片的表面可使脂肪酸链的碳链加长[32]，致使其失去活性。

这类除草剂还可被土壤中的微生物降解。温暖、潮湿的条件以及有机质丰富的土壤更有利于除草剂的消散。

芳氧苯氧烷基羧酸类除草剂亦极易在植物体内水解成相应的酸，它们与苯氧烷基羧酸类除草剂之所以具有不同的选择性，是由于它们在不同植物体内发生芳基羟基化以及在与葡萄糖轭合等代谢速度上的差异而造成的。

2.4. 分析方法

氯代苯氧烷基羧酸制成的制剂可以通过分析全氯量或总酸值来测定其含量。这类化合物的残留分析困难较大，一般用生物方法来测定[33]。2,4-滴可用比色法来测定[34]，先将苯氧乙酸与(4,5-二羟基2,7-萘二磺酸)在浓硫酸中加热，可能是反应中释放出的甲醛与该酸生成一种带颜色的物质[35]。另一较好的方法是将苯氧羧酸与吡啶盐酸盐共热，苯氧羧酸发生断裂生成相应的酚，再与4-氨基安替比林在碱性溶液中反应，并用比色法测定含量[36]，这类化合物也可用红外光谱进行定量分析[37]。

3. 苯甲酸类除草剂

3.1. 发展与特点

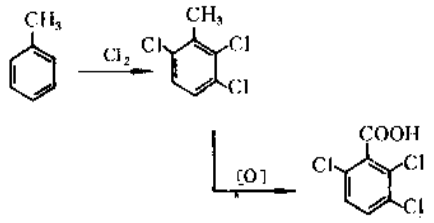
苯甲酸类除草剂包括卤代苯甲酸、苯甲酰胺、苯腈及对苯二甲酸等，它们在化学除草中起着重要的作用。

早在20世纪50年代草芽平(2,3,6-TBA)就被用作非选择性除草剂来防除深根性有害的阔叶植物包括木本、藤本植物及灌木，后又用在谷物地里防除一些阔叶杂草。草芽平分子中2位上的氯原子被甲基置换后即为除草剂克草威，它比草芽平具有较高的选择性，可用于谷物及苜蓿中防除阔叶杂草。美国使用最普遍的苯甲酸类除草剂是草灭平、麦草畏、草芽平及氯酞酸。这类除草剂主要品种见附表2。

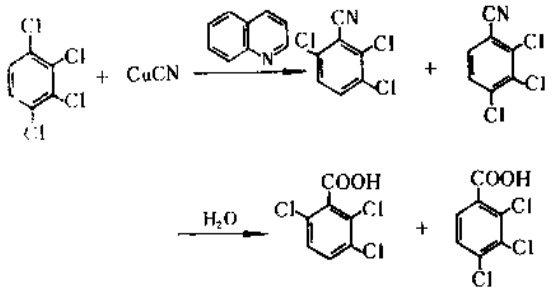
3.2. 合成方法及其化学性质

草芽平在工业上主要由甲苯氯化成三氯甲苯后，通过高温氯化、氧化，形成三氯苯甲酰氯，然后水解而得，这一方法虽然工艺简单，但是在氯化过程中，除得约60%的2,3,6-三氯苯甲酸外，会产生一系列位置不同，如2,3,4-

2,3,5-2,4,6-以及3,4,5-苯甲酸等异构体，它们的除草活性均不高，这往往给工业上为得到高纯度的理想产物造成困难[38]。



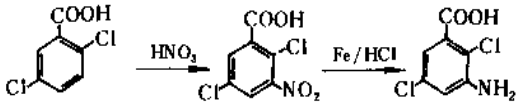
用1,2,3,4-四氯苯作原料与氰化铜在有机碱催化下于180℃反应，可制得2,3,6-三氯苯腈及2,3,4-三氯苯腈的混合物，水解后，生成相应的酸，采用乙酸丁酯或乙酸戊酯作溶剂，可因草芽平在溶剂中溶解度较大，而分离出高含量的草芽平[39]。



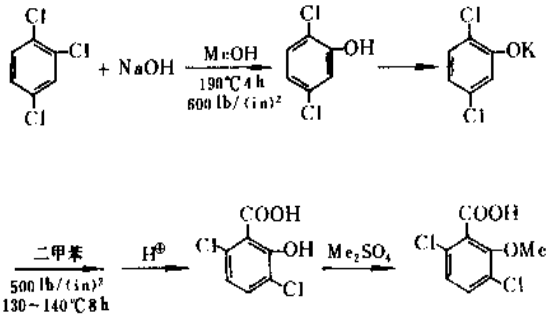
2,6-二氯苯腈则是以2-氯-6-硝基苯腈为原料合成[40]，即在反应器中加入2-氯-6-硝基苯腈，以邻二氯苯为溶剂，加热至160℃，搅拌下，通入90%(体积)氯化氢及10%(体积)氯气的混合气体(亦可用其它氯化剂)，通氯速度为9.1L/h，保持温度在160～180℃，冷却后，用60～90℃石油醚处理，即可得收率80%的产品。

亦可由2-氯-6-硝基甲苯在叔胺(如吡啶)存在下于170～190℃通入氯气直接合成[41]。

草灭平工业上可由2,5-二氯苯甲酸为起始原料，经硝酸硝化，用铁粉及少量盐酸作用下回流数小时而得[42]。



麦草畏系用1,2,4-三氯苯为原料，首先在压力釜内190℃下用烧碱水解生成2,5-二氯苯酚，再制成钾盐。该钾盐以二甲苯为溶剂，在压力釜内与二氧化碳作用，生成3,6-二氯水杨酸，最后用硫酸二甲酯为甲基化试剂，在烧碱作用下，生成麦草畏[43]。



草芽平及麦草畏对氧化及水解稳定，后者不发生光分解，但是前者的甲醇溶液，用紫外光照时可生成二氯代产物，而它的水溶液在环境中却不发生光解作用[44]。

草灭平的水溶液在黑暗处是稳定的，但暴露在阳光下的光分解是典型的芳香胺的光氧化过程，即通过光解所产生的NH游离基的聚合，在还原条件下，水中光解主要生成3-氨基-5-氯苯甲酸及痕量的3-氨基苯甲酸[45]。

2,6-二氯苯腈是一个具有挥发性并可部分溶于水的化合物，它在日光下稳定，在甲醇溶液中，紫外光照射下缓慢分解，使苯环上的一个氯原子被氢置换，但第二个氯原子的置换速度则大大降低。

3.3.　作用方式及代谢

草芽平易被植物吸收，并在体内上行及下行传导，也可引起强烈的形态效应，其功能与植物体内的类生长素化合物类似[46]，它强烈地抑制植物尖端的生长和叶片的形成，并引起细胞显著地伸长。草灭平是有效的植物生长调节剂，可抑制植物根及茎叶的伸长和生长，它易被植物的根系吸收，用^{14}C同位素研究证明，抗性植物如大豆，虽可吸收大量的豆科威，但传导至地上部分很少，而敏感作物如大麦、黄瓜则大部分都传导到叶组织中，大豆对草灭平的吸收是可逆的[47]。

麦草畏容易被植物的根和叶的组织吸收，并可传导到植物各部分，它也是有效的植物生长调节剂，能改变植物根、茎及叶的发育，引起叶片的畸型，增加分枝，使叶柄和基部弯曲，以及异常开花等许多形态反应。麦草畏的选择性主要来源于植物体内除草剂分布的差异以及吸收、传导和代谢速率的差异。

用草灭平处理大豆、番茄等植物时，在它们根中主要代谢物为*N*-(3-羰基-2,5-二氯苯基)葡萄糖胺[48]，其主要作用机制是形成轭合物，影响该药剂药效的主要因素是光化学降解和微生物降解，因而土壤中的有机质和淋

洗对它的降解起着决定性作用。

3.4. 分析方法

苯甲酸类除草剂可以用测定卤素及酸量的方法来定量，也可用气相色谱、紫外光光度计等进行分析，残留分析则多用气相色谱法[49]。

4. 酰胺类除草剂

4.1. 发展与特点

酰胺类除草剂是除草剂中较为重要的一类。该类除草剂是自1956年发现具有属间选择性除草剂敌稗以后逐渐发展起来的。从生理活性上又可将它们进一步分成酰胺类及氯乙酰胺类。酰胺类除草剂多是由敌稗为基础发展起来的，大都具有接触选择性的特点，对光合成系统Ⅱ有阻碍作用。住友公司开发的S-47是α,α-二甲基苄基酰胺，可选择性地防除稻田莎草科杂草，新燕灵为麦田防除野燕麦的属间选择性除草剂。氯乙酰胺类除草剂是自1959年Cauvin发现草毒死阻碍细胞分裂以来开发的品种，在今日除草剂市场上占有重要的地位。例如，美国Monsanto公司先后在1966年、1969年及1971年开发了著名的除草剂甲草胺、丁草胺及乙草胺等，它们都是优良的除草剂。丁草胺主要用于水稻田防除一年生杂草及牛毛毡，由于它选择性好，药效高，价格较低，为全世界广泛应用，值得注意的是，目前世界上许多国家的科学工作者仍然企图在氯乙酰胺类化合物中开发新品种[50,51]。例如，70年代中期BASF研究的吡草胺(metazalachlor)及Lab114253，80年代中期日本三菱三化株式会社研究的2-氯-N-(4,6-二甲氧基-5-嘧啶)-N-[1-(1-吡唑)乙基]乙酰胺，都属杂环，是引进的高活性旱田除草剂。

该类除草剂主要是阻碍蛋白质的合成，对禾本科杂草有选择性的防除效果。该类除草剂的常用品种见附表3。

4.2. 合成方法及其化学性质

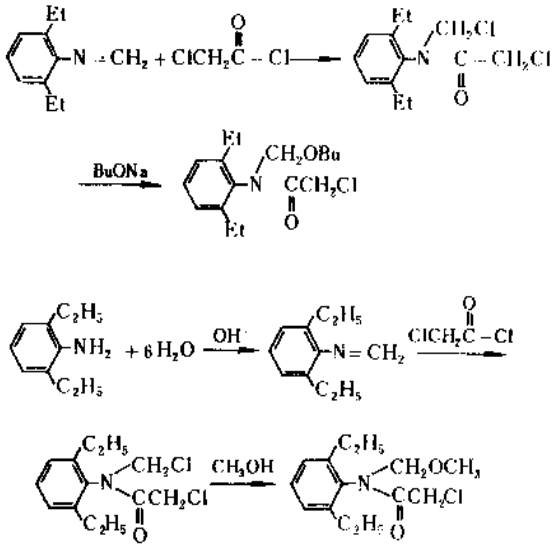
酰胺类除草剂中的敌稗，工业上多用丙酸与3,4-二氯苯胺直接合成，反应时以氯苯或苯为溶剂，加入三氯化磷或氯化亚硫酰，在90℃左右反应3～4h，蒸去溶剂后即得产品[52,53]。

也可用丙酸与3,4-二氯苯胺混合后，或直接加热或在锌粉存在下加热，去水而生成敌稗，产率及纯度均很好[54,55]。

丁草胺类除草剂，以丁草胺为例，它是通过2,6-二乙基苯胺首先与甲醛作用生成亚胺，然后用氯代乙酰氯加成到碳氮双键上，所得产物再与丁醇缩合而得[56]，若用甲醇则得甲草胺[57]。

毒草胺可由苯胺与氯代异丙烷在压力下加热，生成N-异丙基苯胺的盐酸盐。再用它与氯乙酰氯在100℃反应[58]，或者由N-异丙基苯胺与氯乙酸在三氯氧磷或光气作用下直接加热均可得到高收率的产品[59]。

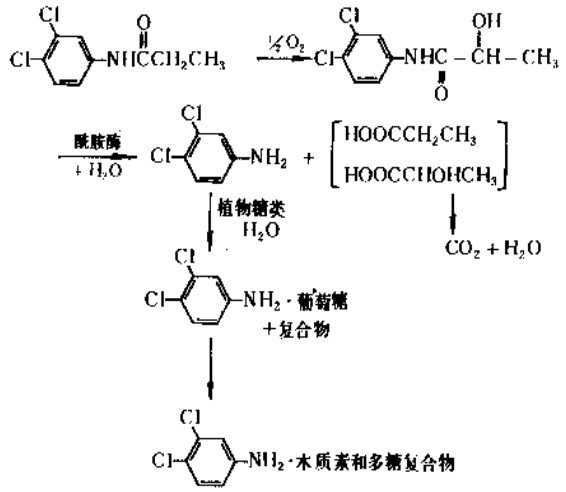
该类化合物一般是稳定的结晶状固体，抑草生在碱性溶液中不稳定，而其它酰胺需在强烈的条件下才能被



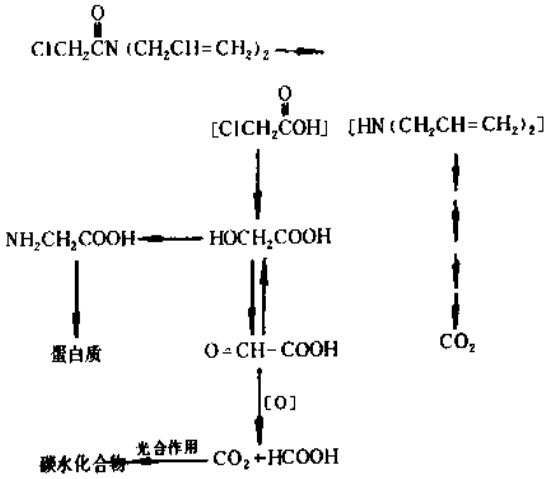
水解。草乃敌在水溶液里受紫外线照射，通常被光解为N-甲基-2,2-二苯基乙酰胺，而二苯酮、二苯基甲醇及苯甲酸也曾被发现过。敌稗在水溶液中被光解时，连接在苯环上的氯原子逐步被氢和羟基置换，水解时生成3-氯苯胺和3,4-二氯苯胺接着被氧化偶合为3,3′,4,4′-四氯偶氮苯，也曾得到过腐植酸聚合物。

4.3. 作用方式及代谢

酰胺类化合物从结构上看与脲及氨基甲酸酯类化合物具有相似性，它们具有除草活性主要是由于干扰了植物的光合作用。而另外一些酰胺化合物如草毒死却具有完全不同的代谢机制，它们可能与各种不同的巯基的酯发生反应，氯代乙酰胺类的作用方式目前尚不完全清楚[60]。它们可能与各种生物底物发生反应，如氯原子可反应生成酸，或伴随着卤原子的水解，酰胺键发生断裂。敌稗在水稻田能选择性地杀死稗草，可能是因为水稻中含有大量的能水解敌稗的芳酰胺水解酶，它水解敌稗，生成的3,4-二氯苯胺可进一步与葡萄糖轭合，并与细胞的聚合成分生成复合物，后者不能溶解，从而不能发挥毒性[61]。但这种酶在稗草中的含量仅为水稻的3%，所以稗草能被杀死，下面是敌稗在水稻植株体内代谢的可能过程：



草毒死和毒草胺能很快被玉米及大豆的根吸收，传导到植物的上部，能迅速地代谢。草毒死在植物体的代谢途径为：

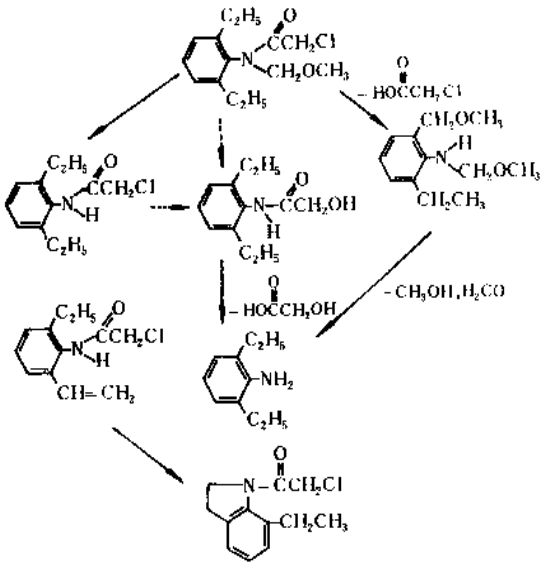


草毒死分子中的丙烯胺部分可被植物最终代谢为CO_2，但其机制尚不明确。

毒草胺可被降解为水溶性的酸性代谢产物，但其确切结构尚未弄清。现已知道，代谢产物基本上含有原来除草剂的整个结构，只是其中氯原子可能被植物体内的某种亲核性基质所替代。

微生物降解酰胺可生成各种产物，敌稗在土壤中代谢，经3,4-二氯苯胺而生成3,3′,4,4′-四氯偶氮苯[62,63]。实验证明，所生成的这类偶氮化合物没有致癌作用，这方面还有许多产物有待鉴定。

甲草胺在土壤中能被微生物迅速降解，下面是它在土壤中可能的降解途径[64]：



4.4. 分析方法

酰胺类除草剂的产品和残留，可以采用化学分析和仪器分析[65,66]，含氯的酰胺除草剂可以测定氯的含量。酰基苯胺类除草剂可首先将其水解为相应的苯胺，再测定苯胺的含量。例如，将敌稗先水解为3,4-二氯苯胺，再与亚硝酸钠反应生成重氮化合物，由消耗的亚硝酸钠即可知敌稗的含量。有的方法是先水解为苯胺后再生成重氮盐，然后用分光光度计测定。例如，抑草生先用30% NaOH 水解为萘胺，萘胺与磺胺酸进行重氮盐反应，其产物在534nm 有最大吸收。

目前，普遍采用仪器分析方法，几乎所有的乙酰替苯胺类除草剂都可以采用具有氢火焰检测器的气相色谱(GLC/FID)仪进行准确快速的测定。

5. 均三嗪类除草剂

5.1. 发展与特点

均三嗪类除草剂是一类植物光合作用的强烈抑制剂。这类化合物是在1952年由瑞士 Basel 公司首先发现它们有除草活性的[67,68]，1956年 Ciba-Geigy 公司开发了西玛津，从而以三嗪为骨架的化合物逐步引起了人们的关注。这类化合物至今仍为有价值的旱田除草剂，在全世界广泛应用，其中尤以用于玉米田的莠去津(阿特拉津)最为突出。这类除草剂中较重要的品种列于附表4中。

均三嗪类除草剂可在玉米、棉花、高粱、甘蔗及其它作物地中选择性除草，在非农用地中除草也有很高的价值，此类除草剂很多品种是由 Ciba-Geigy 公司开发的，中国东北、云南等省也有一定量的西玛津、莠去津、扑草净

的生产，其中尤以莠去津的产量最大，主要用于玉米地除草。

不少人研究了这类化合物的结构与活性关系后指出：用其它取代基如卤原子或卤代烷基替换C-2上的氯原子、甲氧基或甲硫基，均得到没有实用价值的化合物，但是叠氮化合物却是例外，其中尤其是Ciba公司合成的叠氮净具有较高的除草活性。*N*烷氨基的变化可以增大此类化合物生物活性及降解作用方面变化的幅度，如：2-氯-4,6-双(烷氨基)均三嗪的除草活性随氨基上碳原子数目的增加而降低，当烷基上含2～3个碳原子时活性最高，同时不对称烷氨基衍生物的活性比对称的强。在烷氨基上引入烷氧基、烷基、环丙基、以及氰基等，亦具有较高的活性。

目前三嗪类除草剂的结构与脲类除草剂相结合，开发出一系列新型超高效的磺酰脲类除草剂，但它们的作用方式并不同于均三嗪及脲类。

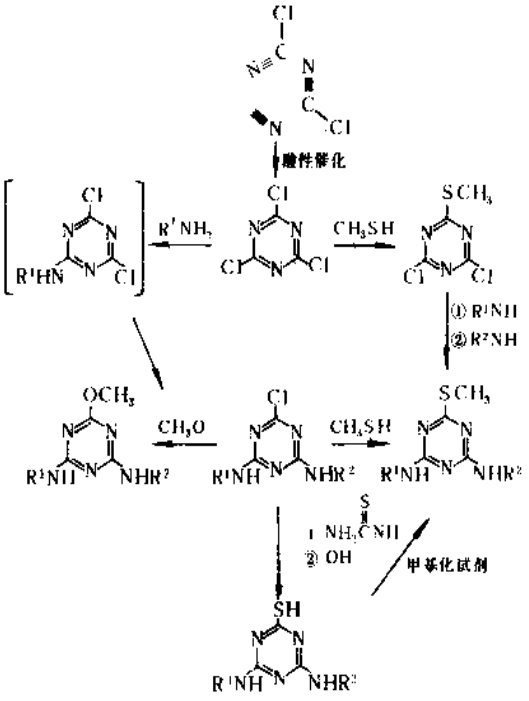
5.2. 合成方法及其化学性质

三嗪是以三聚氯氰为原料合成的[69]。三个氯原子可以被胺、酚、醇、硫醇等取代，其中两个氯原子较活泼，若仅需取代其中一个氯原子时需控制反应条件，将温度控制在－15～0℃，在等当量缚酸剂存在下进行反应，取代第二、三个氯原子时，要将温度提高到20～60℃，并在缚酸剂存在下进行反应。即使用两种不同的胺取代三聚氯氰中的两个氯原子亦可得到纯度好、收率高的非对称胺基取代物。一般说来，不同取代胺使用的顺序对反应的影响不大，但一些碱性较低、空间障碍较大的胺，只能与三聚氯氰的一个氯原子进行反应。2-氯-4,6-双烷氨基均三嗪中剩余的氯原子在有缚酸剂存在下与甲醇或硫醇共热可被甲氧基或甲硫基所取代。

三嗪类化合物的合成方法可以概括如下。

例如阿特拉津在工业上的制法是首先将三聚氯氰溶在溶剂中，0～5℃下，与等摩尔乙胺在碳酸氢钠存在下作用，然后，提高温度至40℃左右，在碳酸氢钠存在下与异丙胺作用即可得产品[68]。

此类化合物的化学性质极为稳定，这是由于π电子象苯环一样分布在整个环上，但是它与苯环也存在着不同，因为氮原子电负性远远大于碳原子，π电子实际上局限在氮原子附近而不是分布在整个环上，从而均三嗪的芳香性显然要低于苯环，另外还受到环上C_2、C_4、C_6上取代基的诱导、共轭效应的影响。综合以上诸因素，决定了这类化合物的物理化学性质。环上的碳原子相对地缺乏电子，使它们易受到亲核试剂的进攻，而当碳上连接有吸电子取代基如氯原子时，这种进攻更易进行。当碳上有推电子取代基如胺时，则使环上电子云密度增加，亲核试剂的进攻受到阻碍。这一点可由三聚氯氰具有高度反应性能，它的三个氯原子可被逐步取代，但条件要逐渐激烈来说明。



2,4-双(异丙氨基)-6-甲氧基均三嗪加热到260℃产生异构化得到一混合物[70]。

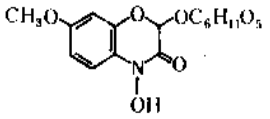
三嗪类除草剂易被紫外光照射而分解。西玛津在光照射下(甲醇溶液中)，生成2,2-双(乙胺基)-6-甲氧基均三嗪。在醇或水溶液中卤素取代的三嗪经光解可生成相应的烷氧基或羟基化合物[70]。在结晶状态或在溶液中经照射，2-甲硫基-4,6-双(烷氨基)-均三嗪，则生成相应的2*H*-4,6-双(烷氨基)-均三嗪[71]。当丙酮作为光敏剂加入体系之后，阿特拉津、莠去通和莠灭净在水中的光解速度增加了3～11倍[72]，其反应产物是单和双-*N*-脱烷基产物及相应的羟基-均三嗪。除了这些产物外，照射莠灭净的水溶液还可以生成2*H*-1,3,5-均三嗪[71]。

5.3. 作用方式及代谢

均三嗪类除草剂可干扰植物的光合作用，抑制作用是通过阻塞受光驱的由水到辅酶Ⅱ(ADP)的电子流来实现的，西玛津可抑制醣的生成[73]。目前已明确的代谢反应有：2-碳原子上取代基的水解，4,6位碳原子上胺基的*N*-脱烷基化和三嗪环的裂解。

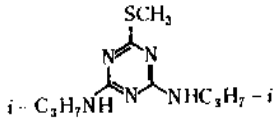
同位素标记实验证明，不论是敏感的还是抗性植物均能从根部迅速吸收药剂，并分布到植物各个部分，由此表明均三嗪类除草剂的选择性与吸收无关。溶解性能较好的和带有碱性的三嗪类衍生物更易被土壤吸收，它们植物毒性的安全限度小，带有甲氧基的三嗪衍生物选择

性最小，因此只能用于非耕地防除杂草。抗性植物的解毒作用是通过化学及酶的反应进行的，如玉米体内存在有DIMBOA活化因子，其结构为2,4-二羟基-7-甲氧基-1,4-苯并噁嗪-3-酮[74,75]。

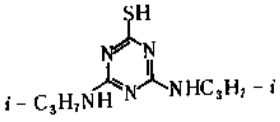


(DIMBOA)

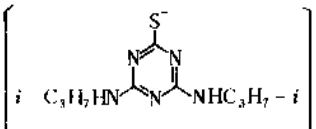
由于它的存在，催化了非酶促三嗪的水解，但是在敏感植物体内也找到了DIMBOA，所以目前大家的看法是DIMBOA催化均三嗪类除草剂水解虽是一个重要代谢机制，但并不是唯一的机制。由于酶体系的存在，可以对三嗪产生抗性，催化2-氯代三嗪与谷胱甘肽的轭合，如谷子和高粱等一些抗性植物体内由于含有谷胱甘肽转移酶，从而催化了这一重要的解毒反应[76]。*N*-脱烷基化也是一解毒过程[77]，在豌豆植株里，阿特拉津分子中烷氨基支链脱烷基生成4-氨基-2-氯-6-异丙胺基-均三嗪，它具有中等的植物毒性[78]，所以豌豆对阿特拉津敏感，而在其它一些植物体内，西玛津分子中发生了*N*-脱烷基化反应后转变成2-羟基衍生物，从而失去了活性。



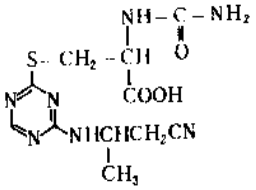
(10)



(11)



(12)



(13)

微生物可以氧化三嗪支链的烷基生成二氧化碳，在有些情况下还伴随着脱烷基和水解，如西玛津可被代谢成2,4-二羟基-6-氨基-均三嗪[79]。

三嗪类除草剂可在动物体内轭合或代谢生成很多产物，如在烷氨基和甲硫基上发生脱烷基和支链被氧化等重要的代谢反应。扑草净（10）在大鼠和家兔体内被代谢为（11）和（12）及其它一些脲的代谢物[80]，草净津的代谢物主要是巯基脲酸和*N*-脱烷基化产物（13）[81]。

5.4. 分析方法

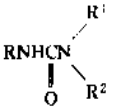
氯代三嗪类化合物可与吗啉反应，使其氯转变成氯离子，再用电位滴定法测定氯离子浓度。取代氨基三嗪类化合物可用2-苯并萘酚作指示剂，用高氯酸滴定氨基。甲硫基取代三嗪类化合物则可用酸水解，碘滴定水解放出的甲硫醇。亦可采用气相色谱法，用邻苯二甲酸二辛酯为内标，氢火焰离子检测器，进行测定。

残留量分析是用氯仿或其它有机溶剂从土壤或植物中萃取，然后酸性水解，在240nm光照射下用紫外分光光度计测定吸收度，亦可用氯仿等有机溶剂萃取后，采用氢火焰离子检测器或电子捕获检测器等进行气相色谱测定[82,83]，也可用薄层色谱，高压液相色谱及红外光谱等方法。

6. 脲类除草剂

6.1. 发展与特点

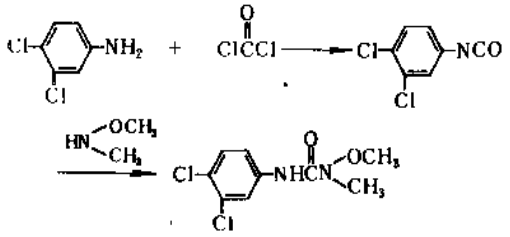
取代脲类除草剂是第二次大战后发现和发展起来的。1946～1949年间，自从发现了苯基取代脲的除草活性后合成了数以千计的取代脲类化合物并进行了生物测定[84]。1951年杜邦公司开发灭草隆以后，约有20～25个品种在市场上出售，这类除草剂都是光合作用抑制剂，其中的重要品种见附表5。

该类除草剂一般都具有  的结构，其中R为芳基、酯基、脂环、苄基及杂环基等，R^1、R^2可分别为低级烷基或烷氧基，多用于旱田防除单双子叶杂草及某些多年生杂草。这类除草剂中常用的品种有用于小麦生长期的绿麦隆、甲氧隆、异丙隆，还有可从根部和茎叶两方面吸收对大豆安全的利谷隆。昭和电工公司和宇都宫大学合作开发了苄基脲类除草剂杀草隆，它适用于水田防除牛毛毡藨草属杂草，对莎草科杂草有特效，在旱田可防除香附子、水蜈蚣等。

近年来又开发了许多杂环的脲类除草剂，例如噻氟隆、特丁噻草隆等，它们都是非选择性光合作用抑制剂，在土壤中残效长，适于非农耕地除草。

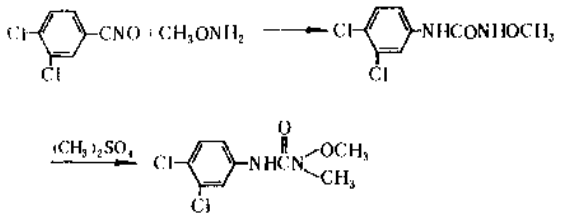
6.2. 合成方法及其化学性质

脲类化合物的合成，工业生产一般采用光气先合成芳基异氰酸酯，然后再与胺反应的方法。例如利谷隆（Linuron）的合成[85,86,87]反应是在一惰性溶剂（如

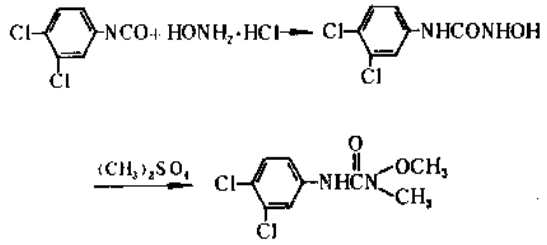


二甲苯、氯苯等）中进行的，即将光气在10℃左右均匀地通入3,4-二氯苯胺中，反应毕，多余的光气在回流温度用氮气赶走，3,4-二氯苯基异氰酸酯收率大于90%。将该异氰酸酯溶解在苯里，搅拌冷却下加入 *O*,*N*-二甲基羟胺，室温反应24h，再以冰盐水冷却结晶过滤，得产品。

芳基异氰酸酯也可在室温与甲氧基胺(CH_3ONH_2)反应，然后在甲醇及氢氧化钠水溶液中于30～40℃用硫酸二甲酯甲基化[87]：

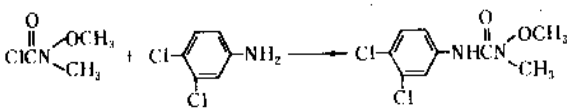


芳基异氰酸酯还可与羟胺盐酸盐反应，再甲基化[88]：



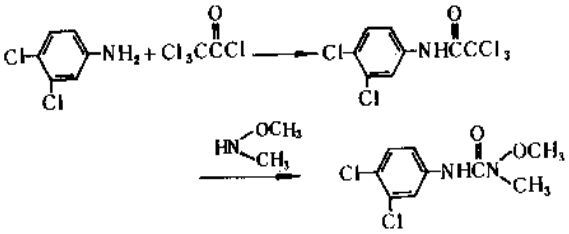
即先用氢氧化钠水溶液于25℃以下中和羟胺盐酸盐，然后在0～5℃加入芳基异氰酸酯，得90%的 *N*-芳基-*N'*-羟基脲，后者在甲醇及氢氧化钠水溶液中于45℃加入硫酸二甲酯，收率84%。

也可以先用光气和脂肪胺反应，再与芳基胺缩合[89]：



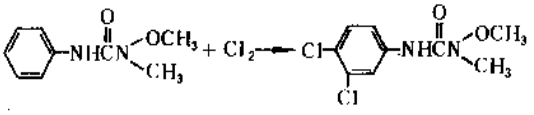
反应在甲苯溶剂中，以 $AlCl_3$ 催化下进行，收率92%。

近来报道了一种非光气的生产方法[90]：

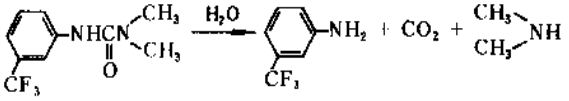


该法将2,4-二氯苯胺与三氯乙酰氯溶解于苯中，在冰冷下加入三乙胺，室温搅拌5 h，生成的酰胺与 *N*,*O*-二甲基羟胺在压热锅内反应，收率大于90%。

还有一种后氯化的生产方法是[91]：

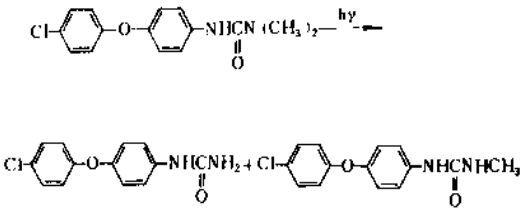


该法以二氯甲烷作溶剂，在－20℃通氯气。脲类化合物是稳定的，但在酸性或碱性条件下回流可发生水解，最终形成 CO_2 及相应的胺，这一反应是化学分析法的基



础。脲与强酸作用可形成盐，非草隆及灭草隆与三氯乙酸作用生成的盐，可用作非选择性除草剂。脲类衍生物的氮原子上还可发生亚硝化及酰化反应。灭草隆、敌草隆、草不隆、非草隆等脲类除草剂均可被光分解[92]。利谷隆在紫外光下照射13 h，可分解90%以上。当利谷隆和灭草隆的水溶液暴露于阳光下，它们芳环上4位卤素均可被羟基

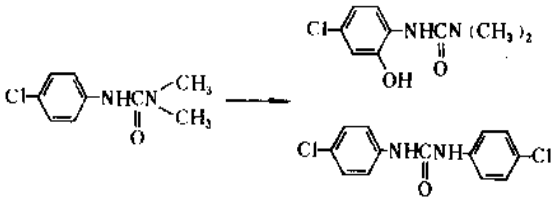
取代同时还发生脱甲基化反应[93]。



在"需氧"条件下照射灭草隆的水溶液可生成3-(4-氯-2-羟基苯基)-1,1-二甲基脲、1,3-双(对氯苯基)脲和一些氧化物及聚合物。

6.3.　作用方式及代谢

一系列取代脲类衍生物均为光合作用抑制剂，从结构与活性关系研究表明，灭草隆是最强的抑制剂之一。脲类除草剂干扰释放氧的机制，目前尚不知道，它是否是酶促反应，但是当用灭草隆处理小球藻时，若加入核黄



聚合及氧化的物质

素(ribofkovin)或黄素单核苷酸(foavine-mononucleotide，简写为FMN)可逆转灭草隆的作用。在这一反应中FMN与灭草隆间可能形成了一复合物[94]，某种含有黄素(flavin)的酶，可能包括在产生氧的光合反应中，用脲类化合物来阻断酶的作用，而导致植物因饥饿或毒性物质的积累而死亡。

曾用放射性示踪技术对脲类除草剂的代谢机制进行过研究，发现保留在植物体内的脲是以复合物的形式存在的，它们需要有一种能分解蛋白的酶起作用才能被释放出来。这样一些复合物及轭合物可能是由脲类衍生物的代谢产物生成的，而不是由原来的除草剂生成的。

脱烷基化是脲类除草剂代谢机制中的一条重要途径。利谷隆在种有数种作物及杂草并带有细菌的土壤中，主要是生成单或双*N*-脱甲基化产物[95]。敌草隆在同样的土壤中也发生脱烷基化反应。用敌草隆或灭草隆喂养的大白鼠的尿中可检测出它们脱甲基的衍生物。烷氧基烷基苯基脲在土壤、植物及动物体内同样可以脱去烷基，敏感植物与抗性植物对脲类除草剂降解的速度可能不同[96]，并没有发现游离的苯胺在植物体内积累，但是3,4-二氯硝基苯在玉米体内作为敌草隆的变态产物则曾被检出过，然而至今还不能明确地说，这一化合物是真正的代谢产物。

6.4.　分析方法

产品分析一般采用酸性水解法测定释放出的脂肪胺和芳香胺(或杂环胺)，也可采用气相色谱、液相色谱等方法。如灭草隆的分析方法即采用酸性水解，然后滴定蒸馏出来的二甲胺，或用高氯酸滴定对氯苯胺。

残留物分析测定是从土壤或植物中用有机溶剂萃取，柱层析纯化，碱性水解，蒸出取代芳胺、重氮化，用*N*-(1-萘基)乙二胺偶合，再用紫外分光光度计于560nm下测其吸收度。也可用气相色谱法进行测定。

7.　二硝基苯胺类除草剂

7.1.　发展与特点

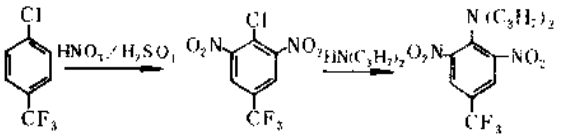
本系列除草剂大都是由Eli-Lilly公司开发的，自1960年发现氟乐灵具有优异的除草活性之后，快速发展引起人们对这类除草剂的关注。

该类除草剂作为苗前土壤处理剂使用，处理时杂草种子已萌发，主要用于棉花、大豆等旱田作物，亦可用于蔬菜及果树等作物田中，这类除草剂的结构都是在苯环3或4位上含有不同取代基的2,6-二硝基苯胺类衍生物，取代基的不同造成了除草活性及选择性的差异，属于这类除草剂的主要品种见附表6。

此类除草剂中，氟乐灵是最成功的一个[97]。1974年美国公布氟乐灵的年产量为9.5 kt。氟乐灵在中国浙江等地投产，地乐胺也有小量生产。

7.2.　合成方法及其化学性质

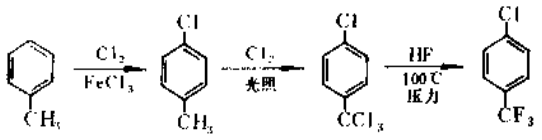
这类化合物的合成方法以氟乐灵为例，硝化时对三氟甲基氯苯与硝酸的摩尔比为1:4.5，将对三氟甲基氯苯加到1:5至1:6的90%HNO_3+H_2SO_4+20%SO_3的混酸中，在100℃搅拌，得到2,6-二硝基-4-三氟甲基氯苯，后者在100℃与二正丙胺反应2 h得到氟乐灵[98,99]。



这类化合物生产中，关键问题是对三氟甲基氯苯的合成及控制产品中亚硝胺衍生物的含量问题。对三氟甲基氯苯一般采用下法生产[100,101]：

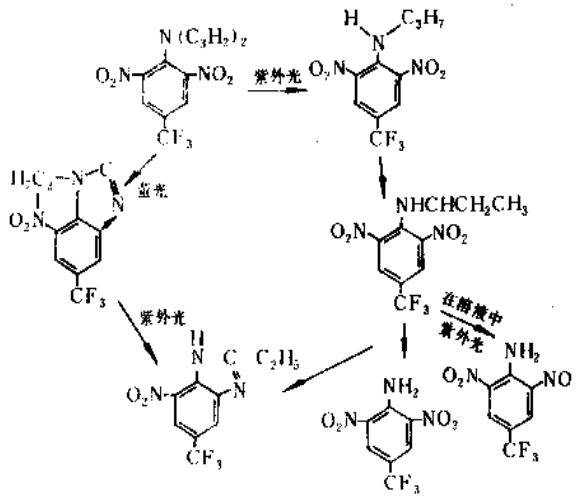
甲苯在$FeCl_3$催化下通氯得到对甲基氯苯，接着在光照下通氯得到对三氯甲基氯苯，后者在100℃压力下与

HF反应即得到对三氟甲基氯苯。



二硝基苯胺类除草剂多为橙红色固体，水溶性极低，易溶于有机溶剂中，挥发性极小。由于此类化合物蒸气压高，见光易分解，因此需将药剂混入土壤中使之减少挥发和光分解以保证得到较高的药效，苯环上1,4位取代基的种类及分子量的大小决定了化合物蒸气压的高低。在土壤湿度较高的情况下以蒸氯压低的品种比较合适。值得特别指出的是，这类除草剂对光解非常敏感，当氟乐灵在有机溶剂中或硅胶板上受到照射后，即发生脱烷基化，形成苯并咪唑的衍生物即2-乙基-7-硝基-1-丙基-5-三氟甲基苯并咪唑[102]，氟乐灵在甲醇中光解可生成10种化合物的混合物，并伴随硝基的被还原，环化及脱烷基化等反应。在蒸气状态下光解生成单脱烷基产物和相应的苯并咪唑，在被氟乐灵处理过的土地上方空气试样中，也找到了氟乐灵和痕量的脱烷基产物及苯并咪唑[103]。

其氟乐灵的光解路线可用下式表示：



其它二硝基苯胺类除草剂亦有相似的性质，光化学反应路线依赖于介质和光的波长，氟硝草光解产生环化反应得到一苯并咪唑衍生物[104,105]，地乐胺(dibutralin)在饱和水溶液中或在甲醇中光解，主要是还原和脱烷基反应，产物是4-叔丁基-2,6-二硝基苯胺，无苯并咪唑形成[106]。

7.3. 作用方式及代谢

氟乐灵及有关化合物是通过抑制根和芽的生长发育而发挥其除草作用的。在用氟乐灵处理过的土壤中，棉花根尖会变得肿大，并抑制次生根的形成[107,108]，其主要作用是通过干扰纺锤体的机能而抑制细胞分裂中期的有丝分裂[107]，用氟乐灵处理过的玉米根尖中蛋白质，DNA及RNA的总含量降低，至今对这类化合物的作用方式尚未完全了解。

二硝基苯胺类除草剂不能由植物的根部运转到其它部分，各种植物含有的不同的类酯成分可能会影响它们对氟乐灵的敏感性[110]。

2,6-二硝基苯胺分子上，取代基的变化将影响除草剂的选择性，另外，选择性也可由除草剂混入土壤的深度来实现，即控制药层的深度不使植物的根部与药剂接触。

二硝基苯胺类除草剂在土壤中降解根据“需氧”和“厌氧”条件，形成不同的产物，降解过程包括脱烷基化、还原、氧化、水解和这些反应的联合。“需氧”条件下氟乐灵、安磺灵、异乐灵的降解包括*N*-脱烷基化、支链的氧化、硝基还原成氨基，环化生成苯并咪唑或*N*-氧苯并咪唑等。氟乐灵和安磺灵的二丙氨基还可被羟基取代生成相应的2,6-二硝基苯酚衍生物[111]。厌氧条件下主要是还原反应，硝基被还原成氨基，氟乐灵在水田里可生成相应的二氨基和三氨基衍生物和少量的脱烷基产物，随着土壤中微生物的作用，降解加速。

氟乐灵在动物体中代谢途径与在其它生物中代谢途径相似，在大鼠体内得到了还原与脱烷基产物，反雏类动物体内主要是被还原代谢，氟乐灵中一个或二个硝基可被还原成氨基。一些研究报告指出，动物代谢还可能包括生成一些未被鉴定的极性产物。

7.4. 分析方法

目前一般多采用紫外分光光度法或气相色谱法来进行产品的分析。紫外分光光度法是将样品溶解在正己烷中，经Florisil柱层析纯化，在376nm处测定其吸收度；气相色谱法是用邻苯二甲酸二异丁酯为内标，氢火焰离子检测器进行测定[112]。

残留物的分析是将植物或土壤用甲醇萃取，在Flerisil柱层析上纯化，用电子捕获检测器进行气相色谱测定[113]。

在此类化合物的分析中，同时应当注意关于亚硝胺的分析，因为亚硝胺是致癌物，氟乐灵生产过程中尤其在硝化、胺解时，产品中产生微量的亚硝胺已被检测确认[114]，分析亚硝胺时[115]，气相色谱法大都采用高灵敏度的热能分析器检测；或将亚硝胺转化、浓集，再用电子捕获检测器测定。

8. 氨基甲酸酯类及硫代氨基甲酸酯类除草剂

8.1. 发展与特点

1929年 Frisen 观察到苯基氨基甲酸乙酯能抑制某些禾本科杂草根的生长，从而发现了它的植物生长调节作用。1945年 PPG 公司开发了苯胺灵，苯氨基甲酸酯类化合物才被大量用作除草剂，这一成功的发现，导致发展了其它苯氨基甲酸酯类除草剂如氯苯胺灵、燕麦灵等。氨基甲酸酯类化合物除作为除草剂外，常有多种生物活性，在杀虫、杀菌、医药等方面亦很重要。此类化合物对哺乳动物毒性低，在土壤中残效期短并能很快地被非防除对象的生物所降解，因此，氨基甲酸酯类也是除草剂中较为重要的一类。如氯苯胺灵、燕麦灵等，其作用点是阻碍细胞核的有丝分裂和抑制蛋白质的合成。结构中含有两个氨基甲酰基的甜菜宁是 Shering 公司开发的可防除藜科杂草而对同科的甜菜无害的除草剂。苯磺酰胺类的黄草灵可阻碍蛋白质合成，它可防除多年生杂草如蕨和羊蹄草等，其结构被认为是 DPX 4189（氯磺隆）的先导结构。

硫代氨基甲酸酯是1954年发展起来的一类新型除草剂。其中第一个品种是茵达灭(EPTC)，它是由 Stauffer 公司开发，用来防除一年生禾本科杂草及许多阔叶杂草，低剂量的茵达灭对香附子有明显的抑制作用，但对蚕豆、马铃薯却没有伤害。此后又发展了数种此类除草剂如燕麦敌一号（diltate），燕麦畏（Triallate），以及1967年中国试制的燕麦敌二号，它们均是用于麦田防除野燕麦较好的药剂，1965年禾草丹和草达灭研制成功是这类除草剂在应用价值上的一个新的突破，它们是用于水田的优良选择性除草剂，在除草剂市场上占有重要的地位。

中国青海有一定量燕麦敌燕麦畏的生产，湖南株州有较大吨位的禾草丹生产，浙江生产少量的黄草灵。这类除草剂中重要的品种见附表7。

8.2. 合成方法及其化学性质

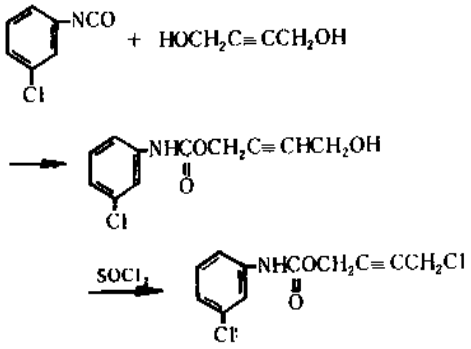
氨基甲酸酯可由异氰酸酯或氯甲酸酯来合成

$$ArNH_2 + COCl_2 \longrightarrow ArNCO$$

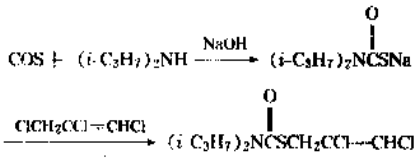
$$ArNCO + ROH \longrightarrow ArNHC(=O)OR$$

燕麦灵的合成方法是将间氯苯基异氰酸酯与1,4-丁炔二醇反应，然后再将游离的羟基与氯化亚硫酰反应而制得。

将异氰酸酯在室温搅拌下滴加到丁炔二醇的有机溶剂中，回流3 h后冷却，用水稀释；蒸去溶剂，过滤，得到65%的 $3\text{-}ClC_6H_4NHCO_2CH_2C{\equiv}CCH_2OH$ 后者溶解在 $CHCl_3$ 及吡啶中，室温滴加 SO_2Cl，给出83.6%的燕麦灵[116]。

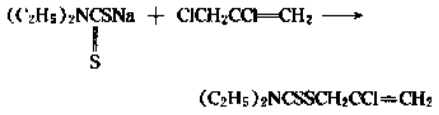


工业生产大多采用氧硫化碳法来合成硫代氨基甲酸酯类化合物，例如燕麦敌的合成[117]：



在0～5℃将 COS 通入二异丙胺的 NaOH 水溶液中，在0～10℃搅拌0.5 h，加入 $ClCH{=}CClCH_2Cl$，于25～30℃搅拌24 h，50～60℃加热3 h给出65%的产品。

二硫代氨基甲酸酯如草克死则可由二硫代氨基甲酸盐与2,3-二氯-1-丙烯反应而得。



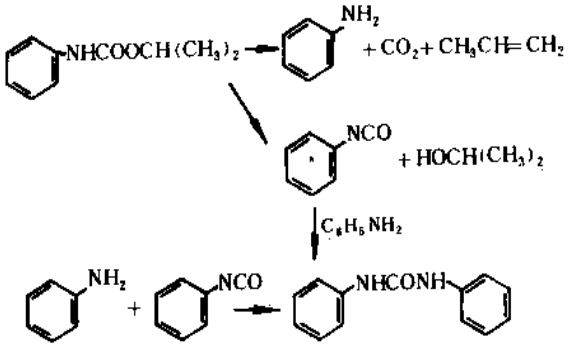
该反应是将三氯丙烯于30℃搅拌下加入到二硫代氨基甲酸盐的溶液中，在50～60℃搅拌4h分出有机层，除去多余的三氯丙烯即得产品[118]。

氨基甲酸酯类除草剂大都为低熔点固体在水中溶解度一般也较低，其母酸氨基甲酸是一种不稳定的化合物，能自发地分解为二氧化碳和氨。

$$[NH_2C(=O)OH] \longrightarrow CO_2 + NH_3$$

氨基甲酸酯一般可被酸碱很快水解。燕麦灵在25℃

氢氧化钠水溶液中很快水解，失去末端的氯原子而转变成羟基，但它对酸稳定。苯胺灵具有相当的挥发性，在室温下缓慢升华。氨基甲酸酯加热分解变成异氰酸酯和醇，苯胺灵光分解至少有两条路线[119]：



硫代氨基甲酸酯类除草剂大都是具有芳香气味的清亮液体或低熔点固体，可与绝大多数有机溶剂混溶，水中溶解度极低，一般比较稳定，无腐蚀性，具有一定的挥发性。茵达灭在弱酸弱碱介质中不易水解，草克死在紫外光照射下不分解。

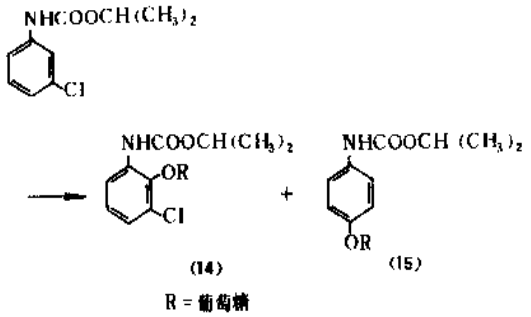
8.3. 作用方式及代谢

氨基甲酸酯类除草剂虽然影响植物一系列生理和生化过程，但它们的致毒机理仍不清楚[120]，氨基甲酸酯类化合物从结构上看与脲类及酰胺类相似，它们也可影响植物的光合作用，其中酰胺键被认为是发挥活性最需要的结构单元。

氨基甲酸酯类在生物体内降解可有多种途径，其中包括酯及酰胺键的水解；苯环上羟基化，*N*-或*O*-上的烷基等，也可经过中间羟基化后再发生脱烷基化反应。这样一些降解反应也发生在温血动物及昆虫体内，虽然许多这样的转化是受温血动物体内微粒体的作用，但在植物中亦可发生相似的降解。

许多氨基甲酸甲酯或苄酯类化合物能很快地被谷物代谢，苯胺灵和氯苯胺灵的主要代谢途径是通过芳基羟基化及轭合作用。灭草灵（3，4-二氯苯氨基甲酸甲酯）在水稻中不易水解而是直接进入木质素形成一种稳定的木质素复合物。至于燕麦灵，由于4-氯2-丁炔醇是活性的重要部分，这就意味着是在这部分形成植物的代谢物，并不是以芳基的羟基化为主要代谢途径。这类化合物在植物中并不能断裂氨基甲酸酯键，这与在土壤和动物体中的代谢情况全然不同，灭草灵在水稻组织内仅检出很少量游离的3.4-二氯苯胺、氯苯胺灵在大豆体内芳基部分被水解生成相应的*O*-葡萄糖苷，（14）（15）是具有极性的代谢物2-羟基氯苯胺灵的*O*-葡萄糖苷（14），是根部的主要极性代谢物，茎内两者含有相同的比例[121]，苯胺灵的极性代谢物是2-羟基苯基氨基甲酸异丙酯的轭合物。

氨基甲酸酯类除草剂在土壤中降解主要是由于微生物的作用，有利于微生物生长和活动的环境也有利于降解。对于燕麦灵、苯胺灵来说，在贫瘠土壤中残效期较长，水解是药剂在土壤中降解的主要途径，所形成的芳香胺



再发生各种变化。氯苯胺灵的降解是通过氨基甲酸键的断裂，羰基和*N*-甲基上的碳被氧化成二氧化碳[121]芳基部分生成4-氯苯酚，4-氯邻苯二酚，氢醌和二氧化碳。氨基甲酸酯类除草剂在土壤中断裂后形成的苯胺主要留在土壤里。

硫代氨基甲酸酯类除草剂一般用于土壤表面，其作用方式可能是干扰了酶与金属如铜、铁的螯合，这类除草剂很快被植物所吸收，分子内的硫原子显然是代谢库的一部分。同位素的实验表明，硫代氨基甲酸酯在植物中代谢后有CO_2放出，^{35}S则可掺入到数种氨基酸中。因此，一般认为硫代氨基甲酸酯在植物体内被水解，生成硫醇、二氧化碳和二烷基胺。硫代氨基甲酸酯在土壤中的消失，主要是由于它的挥发性，而土壤微生物也起着重要的作用，但微生物的降解机制尚未确定，不过烷基、酰胺键或酯键部分都可能发生降解反应。

8.4. 分析方法

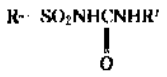
氨基甲酸酯和硫代氨基甲酸酯的分析，主要利用它水解的性质，然后用比色或色谱等方法进行测定。亦可直接用气相色谱或液相色谱法进行定量测定。例如氯苯胺灵产品分析可用（1）FAO法：用磷酸和对甲苯磺酸混合酸水解，硝酸钠溶液滴定水解产物对氯苯胺[122]。（2）气相色谱法[123]（3）IR比色测定（在1736cm^{-1}处）[124]。

氯苯胺灵残留物的分析，用石油醚萃取后，在强碱介质中水解，蒸馏出3-氯苯胺，再经重氮化及偶合反应，分光光度法测定[125]，亦可用气相色谱法及高压液相色谱法测定[126]。

9. 磺酰脲类除草剂

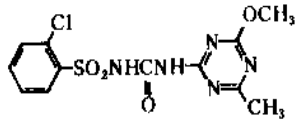
9.1. 发展与特点

磺酰脲类除草剂是具有如下基本结构的化合物：

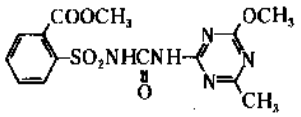


R′为带取代基的三嗪或嘧啶环，R为带卤素、酯基等取代基的苯环、杂环。此类化合物具有前所未有的除草活性，每公顷用药以g计算，从此打破了传统品种的用药量界限，使除草剂的发展步入了超高效的时代。另外从环境保护的观点看，磺酰脲类新除草剂不仅剂量极低，而且对哺乳动物的毒性也极低，因此令人注目。

1982年杜邦公司首先开发了氯黄隆（chlorsulfuron）代号DPX－W4189，它可用于小麦和大麦等小粒禾谷作物田中，防除大多数阔叶杂草和某些禾本科杂草，其使用剂量根据杂草、土壤类型和下茬轮作的情况可在5～35g（有效成分）/ha之间。接着杜邦公司又开发了第二个品种甲黄隆（sulfoneturon-methyl）代号DPX-T6376，它对大多数农作物没有选择性，特别适用于草坪中防除石茅（阿拉伯高粱），但对狗牙根无效。



氯黄隆

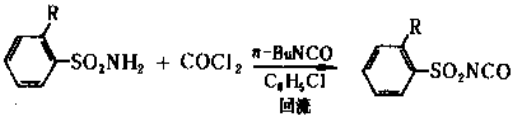


甲黄隆

近10余年来磺酰脲类除草剂发展很快，又涌现出不少新品种，它们都具有各自的特点，这类除草剂主要品种见附表8。

9.2.　合成方法及其化学性质

采用相应的芳基磺酰异氰酸酯和取代三嗪或嘧啶环胺反应，可用来制备各种磺酰脲类除草剂，该反应可在各种质子溶剂中平稳地进行，伴有轻度放热，通常收率



很高。磺酰异氰酸酯可从取代的苯磺酰胺在一种烷基异氰酸酯（如异氰酸丁酯）存在下同光气反应制得[127]。

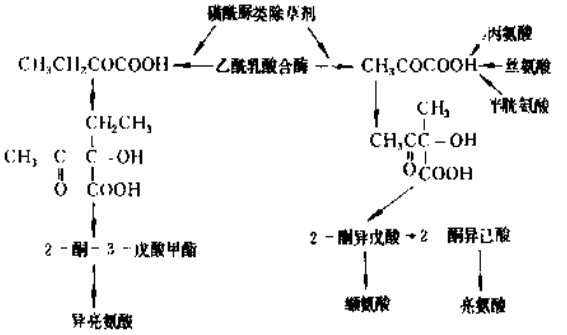
反应在有机溶剂如乙腈、二氯甲烷等中进行，一般在0～5℃将三嗪的有机溶剂加到芳基异氰酸有机溶剂中，然后在室温搅拌18 h，收率约90%[128～130]。

此类化合物大多为白色固体，熔点偏高，水中溶解度随pH而异，pH愈大溶解度越高。它们不易被光分解，如氯磺隆一个月内在干燥植物表面仅分解30%，于土壤表面仅分解15%，但其在水溶液中则可被光解90%。

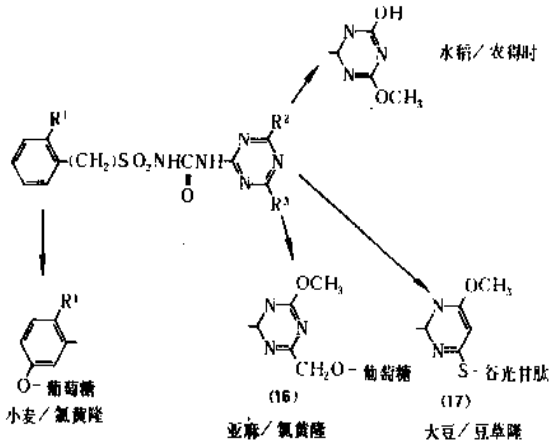
9.3.　作用方式及代谢

此类除草剂是通过叶面或根部吸收进入植物体内，并迅速转移到全株的。它可抑制植物细胞的分裂，使生长停止，甚至以极低的浓度（10^{-9} mol/L）在6 h内即可抑制细胞分裂。它对种子萌发和幼苗生长均有抑制作用。对植物的其它生命过程如光合作用、呼吸作用、细胞伸长、蛋白质及核酸的合成均不表现原初的影响作用，如氯磺隆在高浓度使用时，所表现出的对光合作用的抑制只是它的次生效应[131]。敏感植物缓缓致死，表现为失绿，叶脉退色，顶芽枯萎直到坏死。

从生理生化角度来讲，磺酰脲类是一种抑制细胞周期生长的特殊除草剂，主要抑制乙酰乳酸合酶（ALS）的活性，从而抑制支链氨基酸（缬氨酸、亮氨酸与异亮氨酸）的生物合成，使植物生长受到了抑制。下式表示了支链氨基酸的生物合成与磺酰脲类作用点的情况。



用^{14}C-氯黄隆处理叶片后24 h，在敏感植物甜菜的叶片中收集到90%原药，而在抗性植物如小麦叶片内仅收集到约5%的药剂。而后在小麦及其它抗性体内分离出5-OH代谢物。氯黄隆在小麦叶片的半衰期只有2～3 h，这种高速度的代谢是小麦具有很强的抗性的原因所在。



不同的植物对于磺酰脲类除草剂的吸收，运转以及

乙酰乳酸合酶所受的阻碍均差别很小，其选择性亦主要来自于不同植物的代谢能力。下式表示了抗性植物对各种磺酰脲除草剂的代谢情况[132]。

氯黄隆在土壤中的消失速度可因其用量、地区、使用时期及土壤pH的不同而异，光解挥发则是田间消失的原因所在。水解是氯黄隆在土壤中的主要反应。水解后转变成无活性的化合物，再经正常的土壤微生物的作用完全降解成低分子量的化合物[133]。

9.4. 分析方法

因此类化合物大多熔点偏高，不易挥发，所以分析上大部分采用高压液相色谱，比较简便迅速。

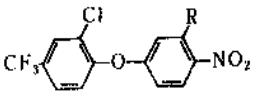
10. 二苯醚类除草剂

10.1. 发展与特点

1960年 Rohm 和 Haas 公司首先发现了除草醚的除草活性。这是从酚类除草剂的基础上发展起来的，用它作为旱田选择性除草剂。后来日本成功地用于稻田除草，并在60年代中期又开发了对水稻安全的草枯醚。在此同时瑞士和美国也开发了其它类型的二苯醚类除草剂，到70年代又出现了生物活性比除草醚高十几倍的若干新品种，形成了除草剂中重要的一类。当前，世界许多国家仍在研究开发该类型中的新品种。

这类除草剂的主要品种见附表9。

结构与活性关系的研究表明，苯环上邻对位具有取代基的化合物如除草醚、草枯醚等是需光型的，其毒性的发挥需在光的作用下；而苯环间位上具有取代基的化合物如间草醚等则即使在黑暗中也能具有活性。70年代后期发现，具有通式为：

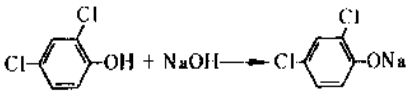


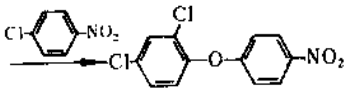
(R=不同取代基) 的二苯醚类化合物，不仅除草活性可大大提高，而且很多品种可作苗后选择性除草剂使用，如氟锁草醚(acifluorfen)可在大豆田中苗后防除阔叶杂草。中国水稻田中常用的除草醚作土壤处理剂，主要是触杀作用，虽然它能为植物所吸收，但在植物体内的传导有限。由于它在水中的溶解度小，故不易在土壤中移动，另一特点是对哺乳动物及鱼、贝类低毒。

10.2. 合成方法及其化学性质

这类化合物以除草醚的合成方法为例[134,135]：

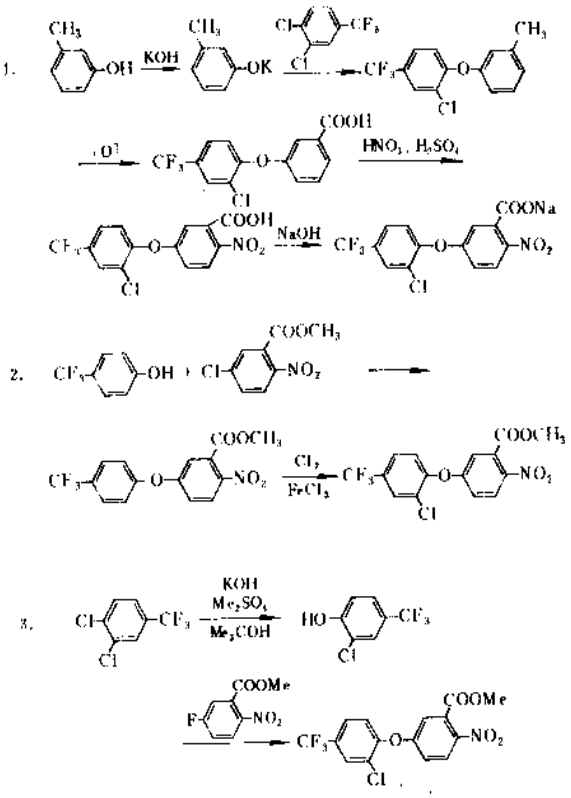
首先将2,4-二氯苯酚和氢氧化钠在110～120℃加热1h生成钠盐，然后在200℃和对氯硝基苯共热8h，冷却至80～100℃加入5%NaOH水溶液；再冷至室温加入二





氯乙烷萃取，萃取液用水洗、浓缩即得产品。

氟锁草醚 (acifluorfen) 为[136～139]：



该反应在65℃进行成盐，在室温氮气保护下缩合，收率84%。

二苯醚类化合物大都为固体，在水中的溶解度极低，但在有机溶剂如乙醇、丙酮、苯中均有一定的溶解度。

10.3. 作用方式及代谢

除草醚处理植物后，在光照下才能很好地发挥作用，其特点是光照数小时后，黄化而枯死，因而称为需光型的除草剂，关于二苯醚类除草剂的作用机制近年来从生物化学角度研究它的结果表明，在$10^{-6\sim-4}$ mol/L 浓度下可阻碍呼吸系统的电子传递，促使生物体成分的过氧化及阻碍 ATP 合成等，也就是说在光照下，植物体内活化了的类胡萝卜素可激发二苯醚类除草剂的活化，使构成生物体膜的不饱和脂肪酸通过游离基而发生过氧化反应，最终发生分解，破坏了膜的机能引起叶绿素的分解及细胞的坏死[132]。

二苯醚类化合物从化学结构看是稳定的，它们通过动、植物、微生物和日光等作用，可发生硝基的还原，醚键的断裂及苯环脱氯等等降解反应，而醚键断裂后与植物组分形成轭合物是它们在植物体中的主要降解途径[140]。它们在土壤中的降解极为有限，在水田降解速度较旱田快，最终也是发生醚键的断裂，降解产物被土壤吸附或进一步降解为CO_2[141]。

二苯醚类化合物在动物体内的代谢研究得很少，在白兔体内主要是以4-羟基二苯醚的葡萄糖甙的形式排出体外，其中还有少量的4,4′-二羟基二苯醚。

10.4.　分析方法

二苯醚化合物一般较稳定，可用气相色谱法。也可用化学分析方法分析产品，例如，除草醚分子中的硝基先被还原为氨基，再用标准的亚硝酸钠溶液滴定。残留物分析也可采用气相色谱法，其降解产物为酚，可按酚的分析方法进行。

11.　酚类除草剂

11.1.　发展与特点

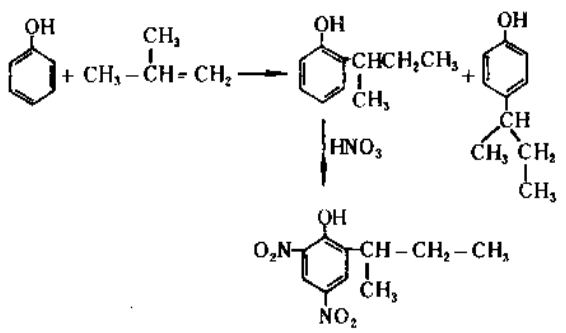
酚类是最古老的有机农药，1930年硝基酚在欧洲就作为选择性除草剂应用，二硝甲酚（DNOC）是出现的第一个有机除草剂，直到今天，仍然有许多公司在出售该产品。接着出现了地乐酚（dinoseb）[142]。酚类除草剂都是触杀型除草剂，虽然能迅速进入植物体，但不能运转，它们的铵盐要比游离酚的活性高。酚类除草剂只能防除阔叶杂草，而不能防除深根杂草和禾本科杂草。

酚类除草剂相对其它除草剂来看，对温血动物显示出较高的毒性。二硝甲酚由于它易使皮肤变黄，对人和动物特别是蜜蜂的毒性大，近来只作为补充性除草剂，以防除生长型除草剂难以防除的杂草。

在中国该类除草剂被作为大吨位应用的主要品种是五氯酚（钠）（PCP），其生产工艺简单，原料易得，成本低，既用于稻田除草，又用来防治血吸虫的寄生钉螺。

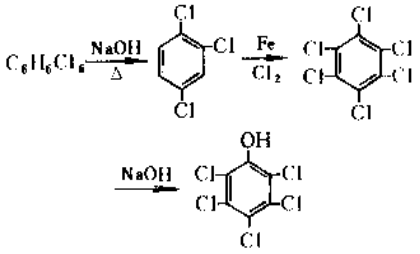
11.2.　合成方法及其化学性质

地乐酚的合成方法为：



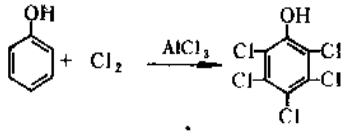
反应在压热釜中进行，温度在150～220℃，催化剂为铝粉和$HgCl_2$，或者是$(PhO)_3Al$，硝化是在硫酸存在下于0～10℃，或于40～50℃进行[143,144]。

五氯酚钠有两种合成方法。工业生产主要是六六六无效体水解得到：



将六六六无效体先在碱溶液中水解为三氯苯，再在铁粉存在下氯化为六氯苯，六氯苯与氢氧化钠以2.25：2.75的摩尔比在5～15%甲醇溶液中于130～140℃进行水解。反应在压热釜内进行，也可以以二噁烷作溶剂，在200℃加热1.5 h进行水解[145,146]。

另一种方法是由苯酚氯化[147,148]：



反应是在三氯化铝或醋酸酐及二氯化碘催化下进行，反应温度约70℃，收率85%。

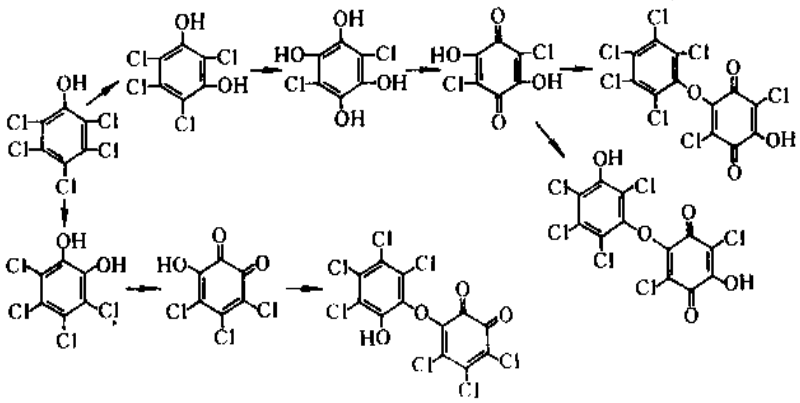
硝基酚在完全干燥的条件下易发生爆炸，它们很容易被还原为一个氨基的硝基衍生物，易形成碱金属的水溶液。在碱溶液中受紫外线辐射易分解，它们的物理化学性质及应用见附表10。

11.3.　作用方式及代谢

几乎所有的酚类化合物都能使植物细胞中毒，阻碍呼吸作用。它们进入植物体后几乎不能运转。二硝甲酚通过使植物根系受害而起作用[149]。

二硝基酚类对生物系统有多种类型的毒杀作用。它们的作用方式可能是几种不同的作用机制同时起作用，尽管确切机制还未完全认识。例如二硝基酚不仅是动植物组织氧化磷酸化系统的解偶联剂，而且对光合磷酸化、糖酵解磷酸化有影响。由于呼吸作用受氧化磷酸化的速率和过程的控制，二硝基苯酚通过干扰氧化磷酸化而使植物呼吸作用不受磷酸受体的影响，当二硝基酚的浓度适当高时，可抑制许多生物的呼吸[150～152]。

酚类除草剂在动物体内的代谢机制往往不同于其它除草剂，酚能很快被动物吸收并分布于全身。但消除却很慢，一般需数星期以上，只有少量未变化的酚能从排

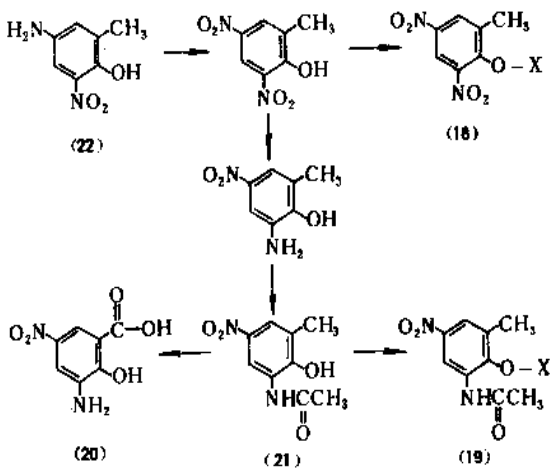


泄系统排出。

在动物体内酚主要进行两种轭合反应，其一是羟基与葡萄糖酸轭合形成葡萄糖酸甙；二是与硫酸轭合形成相应的硫酸酯。反应如何进行取决于动物吸入的剂量、饮食情况、温度及疲劳程度。

五氯酚钠在动物体内则不能形成轭合物。几乎是没有变化地被排出体外。这可能是由于它所具有的强酸性使轭合物不能形成之故。

二硝基苯酚在动物体内代谢的主要机制是硝基还原成氨基。一般邻位硝基比对位硝基还原得快，并有轭合物形成，下面是二硝甲酚在动物体内的代谢途径[153]。

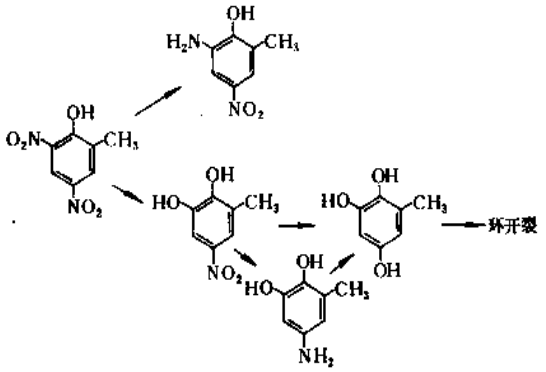


(18)～(22)是在家兔尿中找到的二硝甲酚的转化产物。X=葡萄糖酸。

二硝基苯酚及五氯酚在植物体内很少有运转发生。酚类农药在植物体内很快地轭合成水溶性的代谢物，而这些水溶性代谢物输导到植物其它部分的能力还不清楚。

酚类化合物极易被光分解，光分解是土壤中降解的一个重要因素。二硝基酚类在酸性条件下是稳定的，但在碱性条件下即可为紫外线所分解。五氯酚钠可在阳光下迅速分解，其在水中的光解情况见本页上方[154]。

挥发性、淋洗作用以及吸附作用都是酚类除草剂失去活性的因素。此外，尽管酚类化合物都有杀菌作用，但亦能很快地为土壤微生物所降解。



11.4. 分析方法

产品分析可以用标准碱溶液滴定。残留物分析可以用比色法测定游离酚的吸收值，也可以采用气相色谱和液相色谱分析。对于硝基酚衍生物的分析，可以先将其还原为苯二胺，再用重铬酸钾氧化后比色测定。

12. 卤代脂肪酸类除草剂

12.1. 发展与特点

1944年发现了三氯乙酸的除草作用[155]，1951年又发现了茅草枯[156]。此类化合物中具有活性的还包括2,2,3-三氯丙酸，2,3-二氯异丁酸，α,α-二氯丁酸等。从结构上分析，2-位氯原子的取代是除草活性的重要和必需条件，未取代的脂肪酸是根本没有除草活性的，其中以α,α二取代脂肪酸活性最高，但随脂肪酸碳链的增长

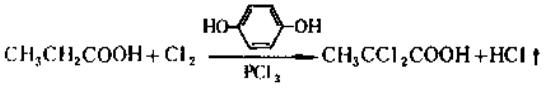
而活性逐渐降低。例如α,α-二氯戊酸的活性较弱，α,α-二氯己酸根本无活性。由于这类除草剂具有可以被植物的根及幼枝吸收而传导至全身的特点，故可作为防除多年生杂草的除草剂。使用时一般制成钠盐的形式，加入适量表面活性剂，以提高药剂对植株的粘着能力而更好地发挥药效。

茅草枯、三氯乙酸等在世界各国都有不同规模的生产，中国也曾研制生产过。用于果、桑、茶园除草，但每年用量不大。

12.2.　合成方法及其物化性质

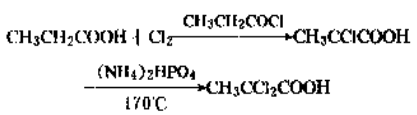
氯代脂肪酸类化合物（下以茅草枯为例）是由脂肪酸在催化剂存在下通入氯气一步或分步合成的。

1. 一步合成[157]：



将993g丙酸，9.9g对苯二酚，及49.7g三氯化磷在90℃通入氯气，当吸收14.8mol氯气时，温度可升到170℃，用气相色谱跟踪反应，当产物达到94%时停止反应，放出的盐酸气用水吸收，收率83.1%，纯度达96.5%。

2. 分步合成[157]：



第一步反应是在乙酰氯存在下通氯先制成一氯丙酸，第二步是在磷酸氢铵存在下通氯，都用气相色谱跟踪反应，当一氯丙酸得到1%时停止反应。

卤代脂肪酸呈强酸性，其酸性要比母酸还强，这是由于氯原子取代的结果。在水溶液中这些酸于室温下分解，三氯乙酸在溶液中断链形成氯仿和二氧化碳，干燥的茅草枯是稳定的，但在水溶液中分解。

此反应在酸性条件下不发生，在20℃以下进行得很缓慢，茅草枯钠盐吸湿性极强。其主要品种见附表11。

12.3.　作用方式及代谢

卤代脂肪酸在高等植物细胞水平的确切作用机理还不清楚，但是这类除草剂的植物毒性效应，在某些方面是非常相似的，它们均引起植物缺绿和典型的生长调节剂的异常生长反应[158]。茅草枯可经由植物的质体及非质体系统而输导至植物全身，然而三氯乙酸则只经非质体系统输导，因此前者可用于叶面处理，后者一般用于土壤处理，除了内吸的效应之外，它们还会引起明显的触杀毒性。使用浓度过高，易造成植物急性中毒，药剂随营养物质的输导组织被破坏，而不能进入植物体内，反而影响药效的发挥，这类除草剂的作用是抑制植物的生长，由叶片退绿，发生枯斑而最终死亡。

高等植物不容易代谢茅草枯或三氯乙酸。茅草枯在植物中大部分是以原状进行吸收、运转和积累的。若用茅草枯饲养动物，几乎不经代谢而迅速地从尿中排出，仅有少量剩留在动物组织内，也可能转变成丙酮酸。茅草枯在土壤中极易受到微生物的分解，三氯乙酸的降解比茅草枯慢，温暖与潮湿的条件有利于三氯乙酸及茅草枯在土壤中的消失。经同位素试验表明，在土壤中茅草枯完全分解为二氧化碳。α,α二氯丁酸在土壤中的降解与茅草枯相似，但进行的速度比茅草枯慢。

12.4.　分析方法

这类除草剂的分析方法，可以测定氯和酸值来定量，也可用红外、紫外分光光度法测定；残留物分析多用气相色谱法[159]。

残留分析是用酸介质萃取分离，柱层析纯化后水解成丙酮酸，用电子捕获检测器气相色谱法测定[159]。

13.　杂环类除草剂

13.1.　发展与特点

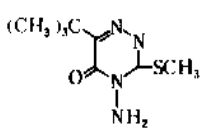
许多杂环类化合物均具有生物活性，但是由于它们所包含的结构种类繁多，品种各异，因此很难概括综合，除均三嗪、磺酰脲等品种较多并已自成体系外，其它都被列为杂环类除草剂（见附表12），其中以含氮杂环化合物较为重要。

五元含氮杂环除草剂中，杀草强（amitrol）为最早使用的品种，它还可作棉花脱叶剂使用，杀草强能够阻止植物叶绿素的合成及休眠的蓓蕾发芽。吡唑特（pyrazolate）是日本三共公司1973年发现并于1980年登记的水田除草剂，对水稻非常安全，是直播水稻田优良的除草剂，可与许多除草剂混配，具有增效作用。其活性物质为4-（2,4-二氯苯甲酰）-1,3-二甲基-5-羟基吡唑，分子中的羟基与对甲基苯磺酸形成酯后可具有缓释作用，以便以适当的速度释放其活性物质。吡唑特遇水分解后，生成的活性物质被杂草幼芽及根部吸收，抑制杂草叶绿素的生物合成[160]。咪唑啉酮类是继磺酰脲类除草剂之后，于80年代出现的另一类高效、广谱、低毒的除草剂，能够被杂草的根和叶吸收传导，它同磺酰脲类的作用方式一样，主要是抑制带支链氨基酸的生物合成，用该类除草剂处理玉米后，玉米体内三种带支链的氨基酸（缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸）的含量减少，生长受到阻碍；当加入这三种氨基酸后，则阻碍消除。

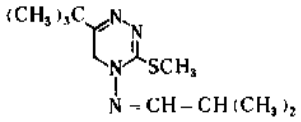
六元含氮杂环中，百草枯及杀草快的除草活性是50年代后期发现的。这类化合物对粘土具有极强的吸附作

用，因此使用时必须喷洒在作物的行间，若喷洒在土壤中则很快被吸附而失去活性。60年代末 BASF 开发的灭草松（又称苯达松）是一选择性水旱田除草剂，通过叶面渗透及根部吸收阻碍光合作用，对作物较安全。

非对称的嗪类也是新开发的一类除草剂。这些化合物和其它许多能阻碍光合成的重要除草剂一样，也具有 $-N=C-N<$ 或 $N-\underset{\underset{O(S)}{\|}}{C}-N<$ 的基团，如：



metribuzin

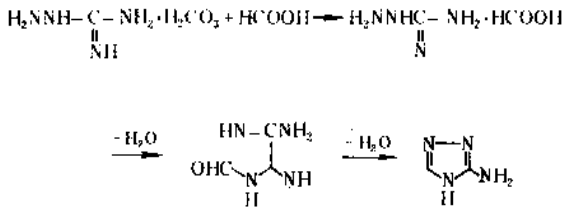


isomethiozin

它们是具有部分选择性的灭生性除草剂。它们在土壤中移动性大，适于在含水量低的土壤中使用。其作用是抑制光合作用及蛋白质合成，该药因为在土壤中能很快分解，因此残效期较短。

13.2. 合成方法及其化学性质

杀草强可由甲酸与氨基胍碳酸盐共热，然后环化中间形成的甲酰基衍生物[161]来合成：



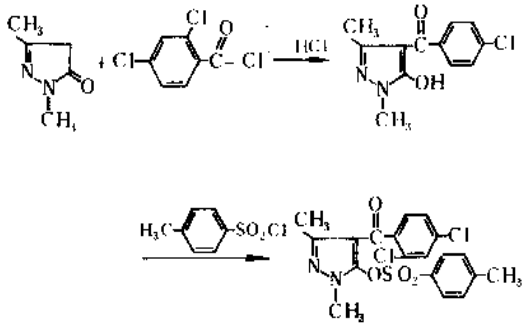
将1840 g 氨基胍碳酸氢盐在40℃下，3 h 内加到728 g85%甲酸及848 ml 水的溶液中，加毕加入600 ml 水，并加热回流2 h，用28 g 活性炭脱色，过滤浓缩后得1120 g 3-氨基-1,2,4-三氮唑[162]。

杀草强是一水溶性结晶固体[163]，在水溶液中呈中性，但可与酸形成盐，其氨基可与醛及酮生成亚胺并能像典型芳香胺一样被重氮化，它们与多种金属如铁、铜等可生成螯合化合物。

虽然三唑环对各种试剂稳定，但可被游离基引发剂开环，而生成 CO_2、脲及氰氨。

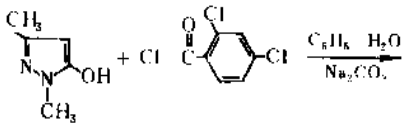
吡唑特类化合物的合成方法[160]如下：

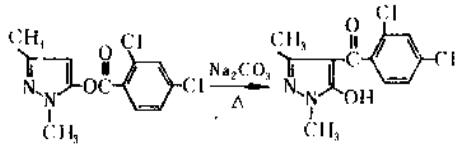
11.2 g 1,3-二甲基-1-吡唑及20.9 g 2,4-二氯苯甲酰氯在二氯甲烷中回流1 h，加入20.1 g 三氯化铝回流



1 h，再加入盐酸水溶液加热2 h，给出75%的1,3-二甲基-4-（2,4-二氯代苯甲酰基）-5-羟基吡唑，后者和对甲基苯磺酰氯加热1.5 h，即得吡唑特[164,165]。

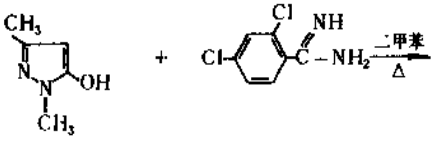
中间体1,3-二甲基-4-（2,4-二氯代苯甲酰基）-5-羟基吡唑还可以通过下面的方法制备[166]：

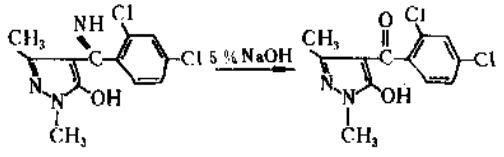




反应是有碳酸钠存在下于苯一水溶剂中进行，然后再加入碳酸钠在120～150℃加热0.5～1h，再加异丙醇加热1h后，用盐酸酸化，收率为80%。

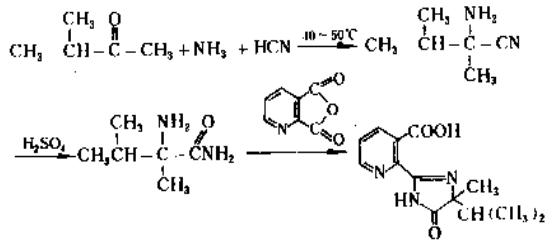
另一方法是[167]：



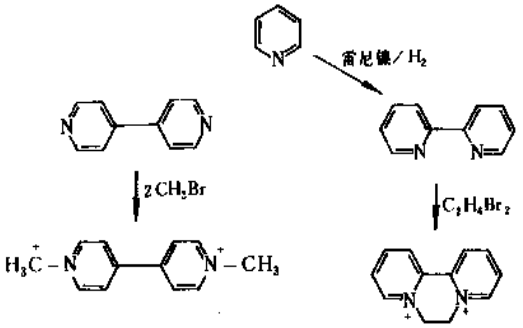


将11.2 g 1,3-二甲基-5-羟基吡唑和24.7 g 2,4-二氯苯甲脒在二甲苯中回流4 h 形成77%的4-亚氨苄基吡唑，后者在5%氢氧化钠溶液中水解3 h 得到4.2 g 产品。

咪唑啉酮类化合物的合成方法以 AC252925 为例[168]：



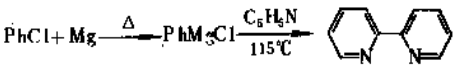
将甲基异丙基酮，氨及氢化氰在40～50℃加热2～3 h，再用硫酸处理后，和2,3-吡啶二酸酐在乙腈中反应，生成 AC252925。



4,4′-联吡啶的生产方法很多，通常在镁，铝，或二氯化汞存在下，将33%金属钠在三甲苯中的分散体加到90℃的吡啶中，反应在氮气保护下进行，然后用硝酸，次氯酸钠，或空气氧化[169]。或将金属钠在低温（−45℃）液氨中与吡啶反应，用二甲基甲酰胺稀释反应液，再通入空气，蒸馏回收吡啶，用该法4,4′-联吡啶总收率可达84%[170]。所得4,4′-联吡啶的及溴甲烷在丙酮等溶剂中回流8 h得到1,1′-二甲基-4,4′-联吡啶二溴化物[171,175]。

2,2′-联吡啶的合成是将吡啶在雷尼镍存在下于100～120℃反应，然后与溴乙烷回流20 h，或在硝基苯中在170～180℃加热8 h得敌草快（diquat）[172～174]。

2,2′-联吡啶也可通过格氏试剂生产[176]。



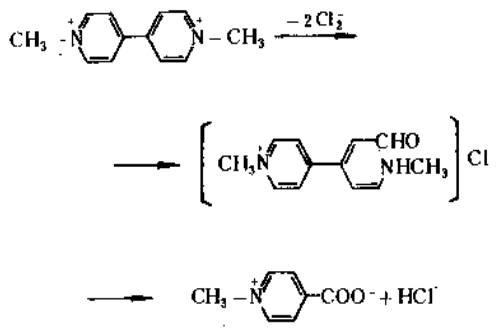
将氯苯和金属镁回流3.5 h生成格氏试剂，然后和吡啶在115℃加热3.5 h。

百草枯氧化生成双吡啶酮及吡啶酮，在碱性过氧化氢作用下主要氧化成草酸。

4,4′-联吡啶双季铵盐，在还原反应中形成一深颜色的溶液，该颜色来自可溶于水的单电子游离基，该反应是可逆的。这种游离基通过奇数电子在共轭体系中的离域化是相当稳定的，ESR 测定表明，在氮原子上具有较高的电子密度，而在邻位及间位碳原子上则具有较低的而且几乎相等的电荷密度。百草枯可进一步还原首先形成二氢衍生物，最后形成一完全饱和的化合物。

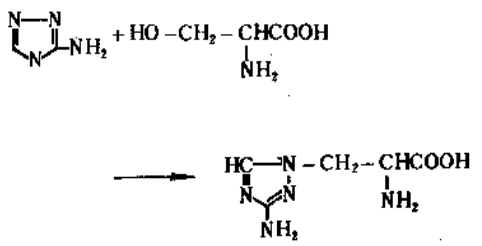
百草枯及杀草快的浓溶液腐蚀铜、锡、马口铁、铝等金属器皿，因此在制剂中常加入缓蚀剂。

百草枯及杀草快均可被紫外光所降解。当将百草枯吸附于表面时，可被日光照射时所降解。百草枯的水溶液在氧气存在下，经紫外光照射时可形成甜菜碱，这与百草枯喷洒在植物上经光解所形成的产物一致[177]。甲胺可以盐的形式分离出来，用汞灯发生的紫外光照射，杀草快形成的主要产物是四氢吡啶酮并吡啶等，仔细控制光照条件其分解过程为：



13.3. 作用方式及代谢

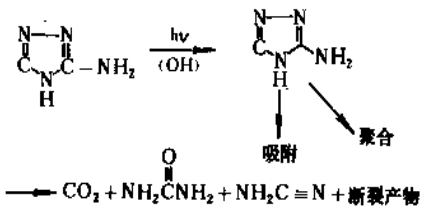
杀草强干扰植物体内叶绿素的合成，并能在植物体内快速传导，在叶绿素受到严重破坏的植物组织内可以探测到相当量的代谢物3-(3-氨基-1,2,4-三唑基)-2-氨基丙酸，后者可能是植物体内的丝氨酸与杀草强缩合的产物。



但是这一化合物可能并无毒性。杀草强可干扰类胡萝卜素的积累，从而在光照植物时破坏叶绿素的生成。

杀草强可通过破坏氨基酸或核酸的代谢来降低。被处理菜豆植株中蛋白质的含量。其作用机制可能是通过抑制组氨酸的生物合成，间接地干扰了嘌呤的代谢，杀草强还能抑制其它一些酶的活性，如过氧化氢酶及脂肪酸过氧化酶等。

杀草强在土壤中分解很快，产物也可被土壤中微生



物进一步代谢[178]。

联吡啶类除草剂都具有还原能力，其除草活性的发挥与还原反应中形成自由基的能力有关。药剂形成自由基的能力是发挥除草活性所必需的。植物被联吡啶类除草剂处理后在光照下迅速死亡，但在黑暗处却不然。因此光对药效的发挥是必需的。药剂使植物的绿色组织受到影响，其中也可能包括干扰光合作用。但在光合作用中，双吡啶盐的作用会逐渐减弱，光谱分析已证明百草枯可被光照下的新鲜的叶绿体还原，因此，若只是干扰光合作用，它对植物的破坏应该是缓慢的，但其作用却很快，这说明可能还有其它的机制。还原后的除草剂可被分子氧化再生成除草剂，而氧气同时被还原成过氧化氢。如果氧化时，游离基是中间产物，那么过氧化氢或游离基则可能是急性毒剂。

百草枯及杀草快均可在高等植物体内运转，但它们在植物体内的代谢机制尚无证明，细菌可能会降解百草枯为甜菜碱[179~180]。

13.4. 分析方法

百草枯和杀草快的产品分析，可以将它们用连二硫酸钠还原为蓝色游离基，分别在600 nm 和430 nm 进行比色测定。该颜色在空气中消失，但在过量还原剂存在下稳定。残留物微量分析较困难，因为联吡啶盐吸附性较强，故必须用稀酸长时间煮沸才行，溶液可用离子交换树脂萃取后，再用比色法测定。在作物中的残留和代谢物及光解产物也可用极谱法测定。近来也有用气液色谱仪(GLC/NP) 对百草枯进行分析[179]。

杀草强工业品的分析可用电位滴定法，残留物则用比色法 (538nm)[181]测定。如将1,2,4-三唑制成重氮盐后与 *N*-(1-萘基)乙二胺[182]发生偶合反应。

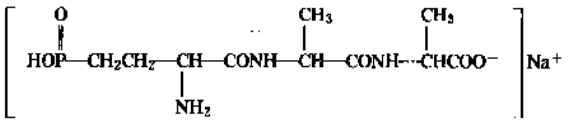
其它杂环类除草剂大部分采用气相色谱或气液色谱，高压液相色谱分析。

14. 有机磷除草剂

14.1. 发展与特点

有机磷化合物具有多种生物活性，由于它们易于被生物体吸收，在作用部位具有较好的化学反应亲和性以及易于代谢等特点，因此在农药中的重要性不断增加。目前除用作杀虫剂外，在除草剂、杀菌剂及植物生长调节剂上都有许多新的品种出现。由于四配位磷原子可以与四个不同的基团组成无数个不同的化合物，今后在此领域内高活性物质的发现，仍然是大有希望的。其主要品种见附表13。

草甘膦是70年代初 Monsanto 公司开发的非选择性内吸传导型茎叶处理剂，通常使用时均将其制成异丙胺盐。草甘膦极易被植物叶片吸收并传导至植物全身，它对一年生及多年生杂草具有很高的活性。鉴于它的优异除草性能，致使其近15年来始终在国际市场上占有极重要的地位。实验表明，草甘膦的作用点主要是抑制芳香氨基酸的生物合成。80年代初，日本明治制果公司，由放线菌中分离出一种自然界稀有的含有 C—P—C 键结合的化合物。它是一个含有两分子丙氨酸的膦肽化合物，称之为双丙氨磷(Bialaphos)。该化合物具有显著的除草活性，



双丙氨磷

作用比草甘膦快，具有内吸性，其杀草机制主要是抑制植物体内谷酰胺酸合成酶的作用，故又称之为遗传工程除草剂 (genetically engineered herbicide)[183]。

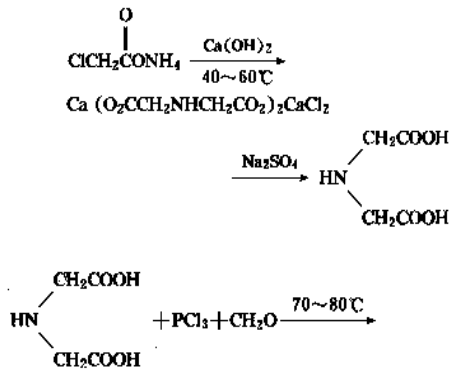
70年代，日本发现硫代磷酰胺酯类化合物具有很高的除草活性，开发了胺草磷、抑草磷等品种[184,185]，这类化合物可以防除一年生禾本科及阔叶杂草，水旱田均可使用。结构与活性关系的研究表明，分子中芳基邻位的硝基是显示除草活性的必要基团。由于分子中具有一手性磷原子，可形成一对光学异构体，但它们的除草活性是不相同的，一般（－）体活性较（＋）高3～4倍[186]。

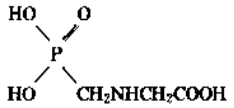
哌草磷和莎稗磷属于二硫代磷酸酯类衍生物，这两种除草剂可用在水田除草，它们均有很好的效果，目前广泛应用的阿威罗生 (avirosan) 是四份哌草磷与一份戊草净[4-(1,2-二甲基)丙氨基2-乙氨基-6-甲硫基均三嗪]的混合制剂。

14.2. 合成方法及其化学性质

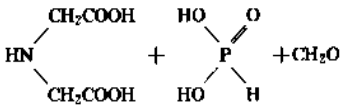
草甘膦的合成方法，主要有以下三种：

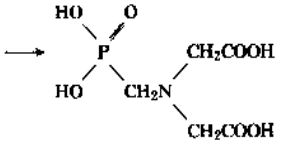
(1)

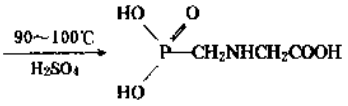




或者

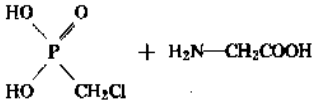


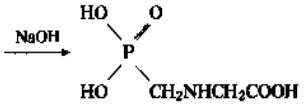




氢氧化钙法的收率约60%[188,189]。

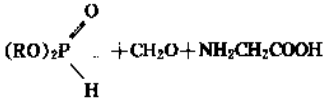
(2)

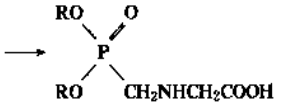


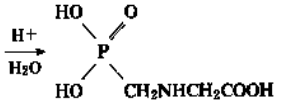


反应是在氢氧化钠水溶液中回流完成的[190]。

(3)



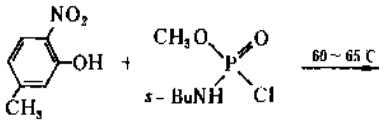


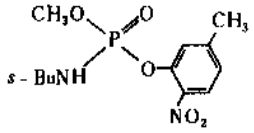


该法具有收率高、纯度好的优点[191]：例如，在三乙胺存在下，甘氨酸首先和聚甲醛形成 *N*,*N*-二羟甲基甘氨酸，然后加入亚磷酸加热至115℃1.5 h而得到收率大于80%，纯度大于95%的产品[192]。

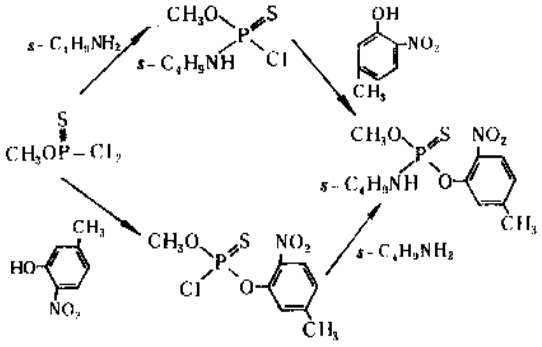
反应以甲基异丁基酮作溶剂，在叔胺或碳酸钠存在下于60～65℃进行，然后再回流。

双丙氨磷为一微生物代谢物质，可用发酵法生产。





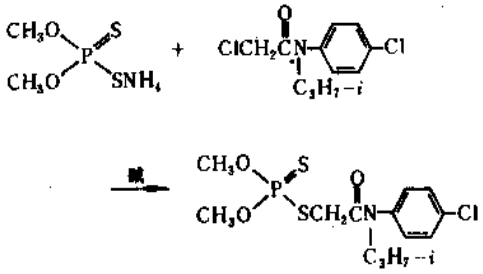
抑草磷等硫代磷酰胺酯类的合成方法为：



反应以甲基异丁基酮作溶剂，在叔胺或碳酸钠存在下于60～65℃进行，然后再回流。

硫代磷酰胺酯类除草剂热稳定性良好，但对光的稳定性较差。它们在酸性水溶液中稳定但在碱性水溶液中易分解。在40℃，pH为10.3时抑草磷在水溶液中的半衰期为4 d。

莎稗磷等 *O*,*O*-二烷基二硫代磷酰基乙酰胺类除草剂的合成方法为：



反应在丙酮等溶剂中回流数小时，加水后再用有机溶剂提取[193]。

14.3. 作用方式及代谢

草甘膦主要是阻碍芳香氨基酸的合成，但其作用机制复杂，目前对它作用机制，例如从培养作物抗性品种进一步研究。草甘膦在高等植物中降解十分缓慢，曾测出其代谢物为氨基甲基膦酸及甲氨基乙酸。正由于草甘膦在植物体内具有高度的运转性能，缓慢的降解性能及高

度的植物毒性，决定了它是一个理想的防除多年生杂草的除草剂[187,194]。

双丙氨磷及草丁磷均是抑制谷酰氨合成酶的除草剂，植物体内的谷酰氨合成酶受到抑制后，导致植物体内氨的积累造成中毒而死亡，它还可抑制光合作用中的光磷酰化反应。由于双丙氨磷是天然产物，因此易于代谢及降解，使用十分安全。

硫代磷酰胺酯类除草剂主要作用于敏感植物的生长点，引起受影响组织的严重肿胀。这类除草剂在植物、哺乳动物及土壤中均首先发生 P=S 键的氧化生成相应的磷酰胺酯，随后可发生苯环上甲基的羟基化反应以及磷酰胺的水解反应，水解后形成酚的衍生物，在植物及哺乳动物体内它们可与葡萄糖或葡萄糖醛酸生成轭合物。土壤中形成的代谢物可进一步分解成 CO_2，这样就不会长期残留在土壤中。抑草磷在作物中的残留量低，最高也仅有0.03ppm（马铃薯），其它作物均在检出界限以下。在动物体内易排出，投药24 h 后排出87%，6～7d 后排出95%以上[138]。

莎稗磷首先是通过植物根部吸收，进一步传导至新长的幼芽及叶片，可抑制细胞分裂与伸长，目前对杂草死亡的生理作用尚不清楚。

14.4. 分析方法

草甘膦等氨基膦酸类除草剂最好的分析方法是用液相色谱法，也可将草甘膦转化为 *N*-亚硝基衍生物后，再用紫外分光光度计测定其含量。

硫代磷酰胺酯类及二硫代磷酰基乙酰胺类除草剂则主要用气相色谱法来进行产品以及残留物的分析。

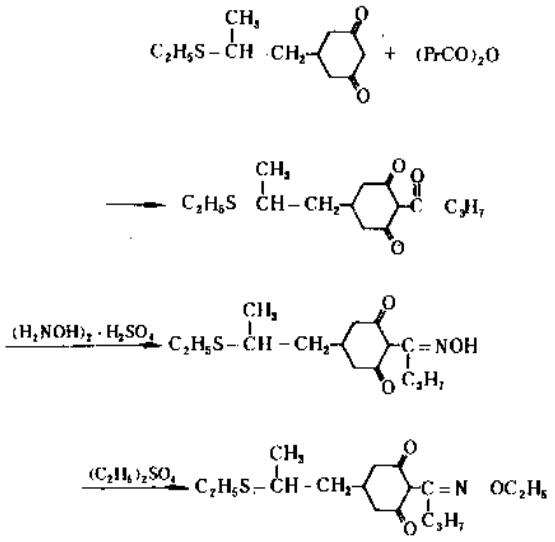
15. 其它有机除草剂

除上述各类型除草剂外，还有一些具有一定重要性的品种在此讨论（见附表14）其余可参考文献[196]。

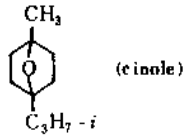
环己烯酮是一类选择性内吸传导型茎叶处理剂，禾草灭是日本曹达公司在这类除草剂中首先开发的品种，1979年该公司又开发了稀禾定（拿捕净），它除像禾草灭一样对阔叶作物十分安全外，还具有用量低，可防除多年生杂草的特点，研究这类化合物的结构与活性关系时发现，环己烯酮5位上的取代基对活性有重要影响，1985年 BASF 公司开发的 Cycloxydim 在西欧及美洲使用，除可防除大部分一年生禾本科杂草外，对多年生杂草也有很高的活性。这类药剂能迅速地被禾本科杂草所吸收，并移动至顶端和分生组织破坏分生组织的细胞分裂。

稀禾定（拿捕净）的合成方法如下[197,198]：

第一步环己二酮与丁酸酐的反应是在25℃以下进行，第二步在氢氧化钠溶液中与硫酸羟胺的反应是在50℃下搅拌9 h，给出91%的肟，在相转移催化剂例如 $Bu_3N^+EtBr^-$ 存在下，肟与硫酸二乙酯反应给出76.3%的稀禾定。



1982年 Shell 公司开发的仙治（cinmethlin）具有与植物性抑制剂 cinole 相同的基本结构，它是一种选择性芽前除草剂，用于防除禾本科杂草，这种药剂在土壤中的



(cinole)

吸附能力很强，主要存留在土表，在土中的移动性极小。仙治被杂草幼根幼芽吸收后，抑制根芽生长点的细胞分裂而使杂草死亡[186]。

16. 无机除草剂

很多无机化合物均可作除草剂。10%硫酸水溶液是最早使用的除草剂之一（约在1909年）。近年来，无机除草剂中应用较多的是氨基磺酸及氨基磺酸铵。这两种化合物在密闭的容器中均较稳定，但它们可吸潮并被水解，氨基磺酸在水溶液中可缓慢水解成硫酸氢铵。

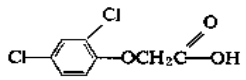
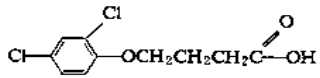
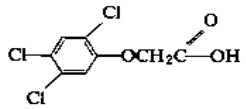
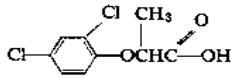
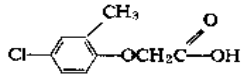
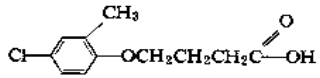
各种硼化合物亦可作为除草剂。带有10个结晶水的四硼酸钠（borax，$NaB_4O_7 \cdot 10H_2O$）为非选择性除草剂，不仅对多种野生动物及鱼类的毒性很低，还可与另一无机除草剂氯酸钠混配，以减少后者易燃的危害。偏硼酸钠（$NaBO_2$）也具有相似的除草活性。

氯酸钠是一最普遍使用的脱叶剂，也曾用于防除铁道路基的杂草。

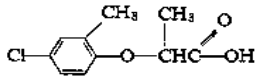
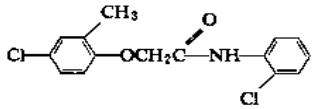
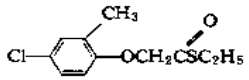
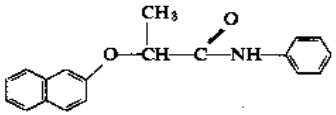
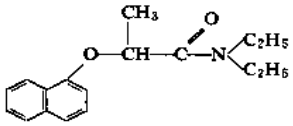
砷化合物亦曾作为除草剂使用过，但由于其毒性及在环境中不易消除的性质，无论是无机砷化合物或有机砷化合物现在均很少作为除草剂使用。

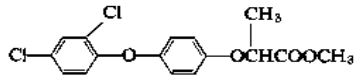
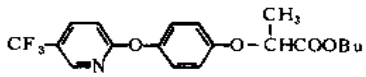
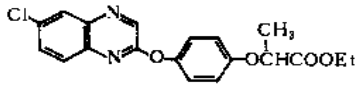
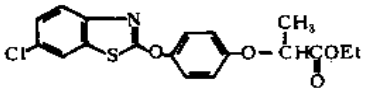
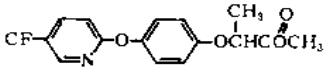
主要的无机除草剂见附表15。

附表1 芳氧烷基羧酸类除草剂

通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
2,4-滴 2,4-D	[94-75-7]		mp 140.5℃ S 540ppm(H_2O,20℃)	370(酸) 666~805 (钠盐)(大鼠)	选择性内吸、传导激素型除草剂主要用于小麦、大麦、水稻、玉米、高粱地中防除一年生及多年生阔叶杂草	苗后 0.3~1.2 kg/ha	80%钠盐水溶液,72%丁酯乳油
2,4-滴丁酸 2,4-DB	[94-82-6]		mp 120~121℃ S 46ppm(H_2O)	1960(大鼠)	可用于苜蓿、大豆、亚麻、豌豆、蚕豆、花生、胡萝卜田中防除一年生杂草	苗后茎叶喷雾 0.37~2.25 kg/ha	40%乳油(铵盐)
2,4,5-涕 2,4,5-T	[93-76-5]		mp 154~155℃ S 238ppm(H_2O,25℃)	300~500 (大鼠)	用于交通线,建筑物附近防除禾本植物,森林伐根的再萌发,以及禾本科作物田中的阔叶杂草	禾本植物:100 ppm,喷于旺盛生长的枝叶上 森林伐根:20%浓溶液涂抹 非耕地:4~10 kg/ha	40%乳油、铵盐水剂、颗粒剂
2,4-滴丙酸 2,4-DP	[120-36-5]		mp 117~118℃ S 825ppm(H_2O,25℃)	800(大鼠)	防除禾本科作物田、运动场、草坪中抗2,4-滴的阔叶杂草及灌木	茎叶喷雾 0.8~2.5 kg/ha	盐的水溶液,酸的乳油
2甲4氯 MCPA	[94-74-6]		mp 118~119℃ S 640ppm(H_2O,20℃)	1160(大鼠)	同2,4-滴,但低温下使用较2,4-滴好,对作物较安全	苗后使用 0.23~1.5 kg/ha	20%钠盐原粉,20%水剂
2甲4氯丁酸 MCPB	[94-81-5]		mp 99~100℃ S 40ppm(H_2O,20℃)	680~700 (大鼠)	同2,4-滴丁酸,水稻中使用较2,4-滴及2甲4氯安全	水稻:0.3~0.5 kg/ha 其它:0.56~1.8 kg/ha	9%乙酯,可湿性粉剂,乳油,粉剂,水剂等

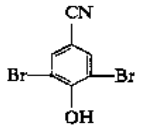
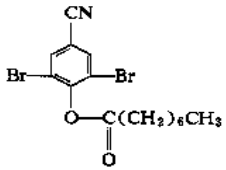
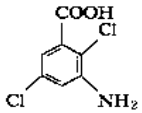
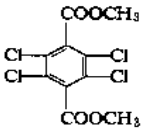
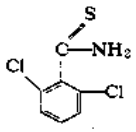
续表

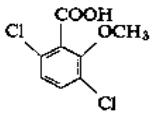
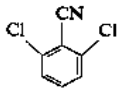
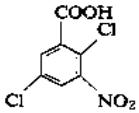
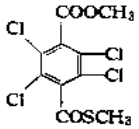
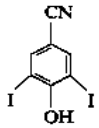
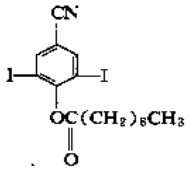
通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
2甲4氯丙酸 MCPP	[7085-19-0]		mp 94～95℃ S 620ppm(H_2O, 20℃)	930(小鼠)	同2,4-滴	茎叶喷雾处理 0.8～2.5 kg/ha	盐的水溶液,酯的乳油
除草佳 MCPCA	[2453-96-5]		mp 111～113℃ S 3ppm (H_2O, 20℃)	260(大鼠)	稻田防除一年生禾本科杂草及阔叶杂草	苗前及苗后应用 0.5～0.8 kg/ha	25%颗粒剂
酚硫杀 phenothiol			mp 41～42℃ bp 165℃ (160mmHg) S 2～3ppm (H_2O,25℃)	811 (雄小鼠) 709 (雌小鼠)			1.4%颗粒剂
萘丙胺 naproanilide	[52570-16-8]		mp 127～128℃ 微溶于水	>15000	水田选择性除阔叶杂草,对多年生及一年生杂草有触杀作用	3 kg/ha	10%颗粒剂
敌草胺 naproamide	[15299-99-7]		mp 69.5℃ S 70ppm (H_2O, 20℃)	7500 (雄小鼠)	果园及葡萄园防除禾本科及阔叶杂草,亦可用于直播番茄、草莓、烟草、辣椒、观赏植物等	土壤处理 2～4 kg/ha 施药后两天内拌入土中 苗前 土表处理 3～6 kg/ha	浓乳剂,50%可湿性粉剂,10%颗粒剂

禾草灵 dichlofopmethyl	[51338-27-3]		mp 39～41℃ bp 175～176℃ (0.1mmHg) S 3ppm (H_2O, 22℃)	563（雄大鼠）	选择性叶面处理除草剂，用于小麦、大麦、大豆、花生田中防除一年生禾本科杂草，双子叶植物除棉花外一般安全	麦田：0.56～1.1 kg/ha 双子叶作物田：1～1.5 kg/ha	36%或28%乳油
吡氟禾草灵 （稳杀得） fluazifopbutyl	[69806-50-4]		bp 170℃ (0.5mmHg) S 2ppm (H_2O, 20℃)	3328(大鼠) 1479～1770 (小鼠)	苗后防除多种多年生及一年生禾本科杂草、阔叶植物的耐药量为禾本科杂草的两倍	一年生杂草：0.12～0.35 kg/ha 多年生杂草：0.25～0.67 kg/ha	15%或35%乳油
喹禾灵 （禾草克） quizalofopethyl	[76578-14-8]		mp 91.7～92.1℃ bp 220℃ (0.2mmHg)不易溶于水及常用的溶剂	1480～1670 (大鼠) 2350～2360 (小鼠)	高活性苗后除草剂，用于阔叶作物田中防除一年生及多年生禾本科杂草	杂草3～6叶期 一年生杂草 45～150 g/ha 多年生杂草 240～375 g/ha	10%乳油，20%、30%胶悬剂
噻唑禾草灵 fenthiapropethyl	[66441-11-0]			919～977 (大鼠) 1030～1170 (小鼠)	用于阔叶作物田中防除一年生及多年生禾本科杂草	杂草2叶期 0.18～0.24 kg/ha	20%乳油
氯氟乙禾灵 haloxyzope-thoxyethyl	[69806-40-2]		mp 55～57℃ S 9.3ppm(H_2O, 25℃)	393（雄大鼠） 599（雌大鼠）	用于阔叶作物田中防除禾本科杂草	一年生杂草：4～5叶期 65～130 g/ha 多年生杂草：130～270 g/ha	24%乳油

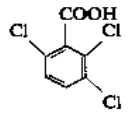
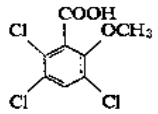
注：S 溶解度，mp 熔点，bp 沸点，vp 蒸气压，$1lb/us_{gal}=119.83kg/m^3$，1ha=1公顷=$10^4m^2$(下同)。

附表 2　苯甲酸类除草剂

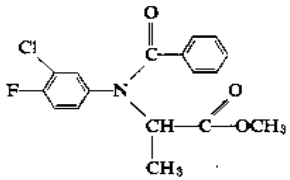
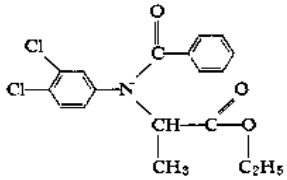
通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
溴苯腈 bromoxynil	[1689-84-5]		mp 194～195℃ S 130ppm(H_2O,<5℃)	250(大鼠) 245(小鼠)	用在麦类亚麻和非耕地防除一年生阔叶杂草又可作灭生性除草	作物2叶期至孕穗期,杂草苗后茎叶处理:0.5～1.5 kg/ha	碱金属盐浓水剂,辛酸酯乳油
溴苯腈辛酸酯 bromoxynil octanoate	[1689-99-2]		mp 45～46℃ 不溶于水	250(大鼠) 325(家兔)	谷物田防除一年生阔叶杂草	苗后用量:0.25～0.5 kg/ha	乳油
草灭平(豆科威) chloramben	[133-90-4]		mp 200～201℃ S 300ppm(H_2O,25℃)	3500(大鼠) 经皮 3160(大鼠)	大豆、菜豆、棉花、洋葱、辣椒、草莓、甜薯地等防除一年生禾本科和许多阔叶杂草	杂草萌发出土前土壤处理:2～4.5 kg/ha	20%钠盐水剂、10%颗粒剂、乳剂
敌草索 chlorthaldimethyl	[1861-32-1]		mp 156℃ S <0.5ppm(H_2O,25℃)	3000(大鼠) 经皮 LD_{50} >10000(兔)	玉米、棉花、大豆、蔬菜地防除一年生禾本科和阔叶杂草	苗前使用:6～14 kg/ha	75%可湿性粉剂,5%、25%颗粒剂
草克乐 chlorthiamid	[1918-13-4]		mp 151～152℃ S 950ppm(H_2O,21℃)	757(大鼠) 500(小鼠) 经皮 LD_{50}:>1000(大鼠)	果园、观赏植物和非耕区使用	在营养生长发生之前早春施药非耕区:17～34 kg/ha,果园:6～12 kg/ha,观赏植物:6 kg/ha	5%可湿性粉剂,75%、15%颗粒剂

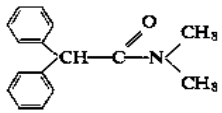
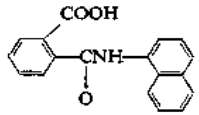
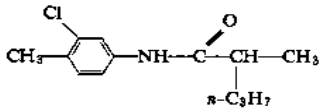
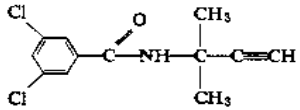
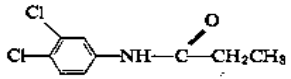
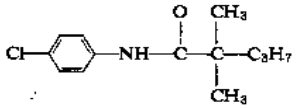
麦草畏 dicamba	[1918-00-9]		mp 114～116℃ S 0.45g/100ml (H_2O,25℃)	2900±800 (大鼠)	麦类玉米、高粱地、非耕区及灌丛、防除多年生阔叶杂草、木本灌丛和一年生阔叶杂草	麦类抽穗前，玉米苗高60cm左右，禾本科生育期用药， 茎叶处理：0.5～10 kg/ha 土壤处理：0.5～3 kg/ha	48.2%二甲胺盐，40%二甲胺盐水剂，40%乳油，5%、10%颗粒剂
敌草腈 dichlobenil	[1194-65-6]		mp 145～146℃ S 18ppm (H_2O, 20℃)微溶于有机溶剂	3160(大鼠) 3056(小鼠) 经皮 LD_{50} 1350(兔)	稻田、果树防除一年生和多年生杂草	稻田芽后用药：1 kg/ha 果树和其它作物：2.5～10 kg/ha	45%可湿性粉剂，6.75%颗粒剂
地草平 dinoben	[88-86-8]		mp 220～221℃ 易溶于水	3500(大鼠)	大豆、花生、向日葵、胡萝卜地等防除一年生杂草	播后苗前土壤处理：1.5～2.0 kg/ha	水溶剂，颗粒剂
敌草死 glenbar	[3765-57-9]		mp 161～162℃ S 5ppm (H_2O, 22℃)	3300(大鼠)	水稻、花生、棉花、大豆、洋葱、油菜地等防除一年生禾本科和一些阔叶杂草	苗前 2～8 kg/ha	
碘苯腈 ioxynil	[1689-83-4]		mp 212～213℃ S 50ppm (H_2O, 25℃)	110(大鼠) 112(大鼠，钠盐)	谷物田，防除阔叶杂草	作物2叶期至孕穗期，杂草苗后茎叶喷雾	碱金属盐水剂辛酯乳剂
碘苯腈辛酸酯 ioxynil-octanoate	[3861-47-0]		mp 58～60℃ 几乎不溶于水	390(大鼠) 2300(小鼠)	谷物、甜菜、洋葱地防除一年生阔叶杂草	作物和杂草苗后茎叶处理：0.3～0.75 kg/ha	乳油

续表

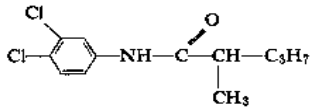
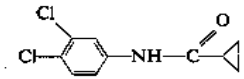
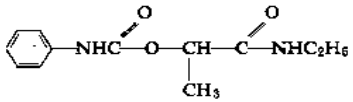
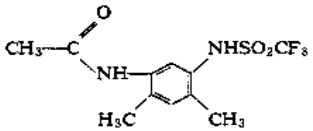
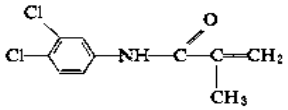
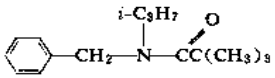
通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
草芽平 2,3,6-TBA	[50-31-7]		mp 125～126℃ 不溶于水，易溶于大多数有机溶剂	750 ～ 1000 (大鼠)	主要用于非农耕地防除一年生阔叶杂草，特别是多年生杂草	苗前土壤处理，苗后茎叶处理，非耕地 2～4 kg/ha	24%二甲胺盐水剂
杀草畏 tricamba	[2037-49-5]		mp 137～139℃ 微溶于水，可溶于甲醇	970(大鼠)	麦类及草坪防除一年生阔叶杂草，也可防灌木	苗前或苗后：0.5～3 kg/ha	乳油

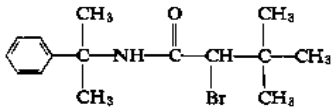
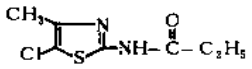
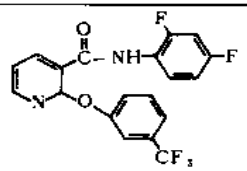
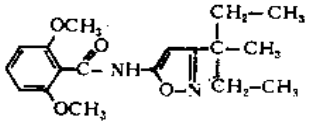
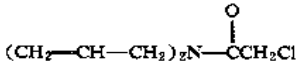
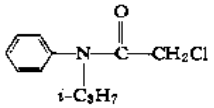
附表 3 酰胺类除草剂

通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
麦草伏甲酯 flamprop-methyl	[52756-25-9]		mp 81～82℃ S 35ppm (H_2O, 20℃)	>50000 (大鼠)	小麦、大麦谷物地防除野燕麦	苗后应用：0.45～0.6 kg/ha	105g/L 乳油
新燕灵 benzoylpro-pethyl	[33878-50-1(L)] [22212-55-1(DL)]		mp 70～71℃ S 10ppm (H_2O, 20℃)	1555(大鼠)	麦田、菜豆、甜菜、油菜等地防除野燕麦	苗后应用：0.9～4.9 kg/ha	20%乳油

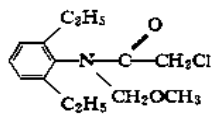
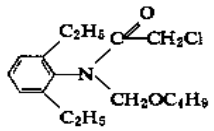
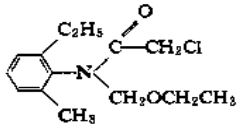
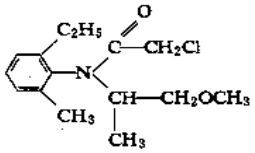
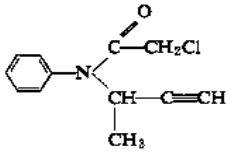
双苯酰草胺 diphenamid	[957-51-7]		mp 124.5～135.5℃ S 260ppm(H_2O, 27℃)	1250～3000（大鼠）	马铃薯、花生及蕃茄、草莓、蔬菜地防除一年生阔叶杂草及莎草科单子叶杂草	土壤处理剂，苗前应用：4.48～8.96 kg/ha	80%可湿性粉剂，5%颗粒剂
萘草胺 naptalam	[132-66-1]		mp 185℃（工业品） 203℃（纯品） S < 0.02%（H_2O）	> 8200（酸型、大鼠） 1770（钠盐、大鼠）	南瓜、黄瓜、苗圃、棉花及豆类作物地除草，水果园芽后疏果	苗前除草剂：2～10 kg/ha	90%可湿性粉剂，23%钠盐溶液，10%颗粒剂
戊酰苯草胺 pentanochlor	[2307-68-8]		mp 82～86℃（工业品） 85～86℃（纯品） S 8～9ppm（H_2O, 20℃）	> 10000（大鼠）	接触性除草剂，萝卜、欧芹、草莓、蕃茄等蔬菜地防除阔叶杂草	苗后应用：3.3～4.4 kg/ha.	4lb/us_{gal} 乳油，可湿性粉剂
戊炔草胺 propyzamide (propamide)	[23950-58-5]		mp 155～156℃ S 15ppm(H_2O, 25℃) vp 8.5×10^{-5} mmHg(25℃)	8350(大鼠)	苜蓿、豆科植物地等防除一年生杂草及某些多年生杂草	苗后及苗前应用：0.56～2.3 kg/ha	50%可湿性粉剂
敌稗 propanil	[709-98-8]		mp 92～93℃ S 225ppm(H_2O, 25℃) vp 1.2×10^{-4} mmHg(60℃)	1384(大鼠) LC_{50}: 0.42 ppm 鲤鱼，48h	水稻、马铃薯田防除稗草等杂草	苗后应用，稗草一叶一心期施药：2.1～4.5 kg/ha	20%乳油
庚草利 monalide	[7287-36-7]		mp 87～88℃ S 22.8ppm（H_2O, 20℃）	4000(大鼠)	触杀型叶面处理和土壤处理除草剂。豆类、马铃薯、洋葱地除草	芽前芽后应用：4 kg/ha	20%乳油，50%可湿性粉剂

续表

通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
草克尔 karsil	[2533-89-3]		mp 108～109℃ 不溶于水，易溶于某些有机溶剂	>10000 (雄大鼠)	芹菜、胡萝卜、欧芹、草莓地防除阔叶杂草	苗后应用	乳油(2lb/US_{gal})
环丙草胺 cypromid	[2759-71-9]		mp 131℃ S<100 ppm (H_2O,20℃)	218 ～ 900 (大鼠)	接触型叶面处理除草剂。玉米棉花等地防除阔叶杂草及莎草科杂草	苗后应用	50%可湿性粉剂，乳油(2lb/US_{gal})
长杀草 carbetamid	[16118-49-3(R)] [16118-45-9(RS)]		mp 119℃ S 350ppm (H_2O,20℃)	11000 (大鼠)	苜蓿、油菜地等防除禾本科杂草及某些阔叶杂草	1～2 kg/ha	30%乳剂，70%可湿性粉剂
伏草胺 mefluidid	[53780-34-0]		mp 183～184℃ S 130ppm (H_2O,22℃)	633(大鼠)	大豆用防除禾本科杂草及阔叶杂草，抑制草皮生长，甘蔗催熟剂	苗后应用	二乙醇胺盐：0.48 kg/L
地快尔 dicryl	[2164-09-2]		mp 121～126℃ (工业品) 127 ～ 128℃(纯品) 不溶于水	1800～3100 (大鼠)	阻碍光合成、茎叶处理接触型除草剂，棉花、胡萝卜、玉米地等除草	苗后应用：4～5 kg/ha	乳油(1.6 lb/US_{gal})
敌草胺 butam	[35256-85-0]		不溶于水，溶于醇、苯有机溶剂	2025(豚鼠)	大豆、棉花、马铃薯、油菜、花生和白菜地防除禾本科杂草	苗前应用	

溴丁酰草胺 bromobutide	[74712-19-9]		mp 180.1℃ S 354ppm(H_2O, 25℃) vp 5.57×10^{-4} mmHg(25℃)	50000 (大鼠)	水稻田防除一年生杂草和多年生杂草	苗前苗后应用：0.1～0.2 kg/ha	和其它除草剂制成颗粒剂
噻草胺 cmpt	[13915-79-2]		mp 158～160℃ S 18 ppm(H_2O, 21℃)	2080 (雄小鼠)	接触选择性除草剂。麦田防除一年生禾本科杂草及一些阔叶杂草	苗后应用：2～4 kg/ha	50%可湿性粉剂
吡氟草胺 diflufenican	[83164-33-4]		mp 161～162℃ S 0.05ppm (H_2O)	>2000 (大鼠)	谷类作物广谱性防除多种难除杂草如猪殃殃，婆婆纳、三色紫罗兰	苗前或苗后应用：62～250 g/ha	和取代脲除草剂混用
isoxaben	[82558-50-7]		mp 176～179℃ S 1.0～2.0ppm (H_2O) 微溶于有机溶剂	>10000 (大鼠)	小麦、大麦等作物防除一年生阔叶杂草	苗前应用	50%悬浮液
二丙烯草胺 allidochlor CDAA	[93-71-0]		bp 92℃ (2mmHg) S 1.97%(H_2O, 25℃) 溶于醇、二甲苯，遇碱分解	750(大鼠)	玉米、甘蔗、甜菜地防除禾本科一年生杂草	苗前或苗后应用：3.36～6.74 kg/ha	50%乳油，20%颗粒剂
毒草胺 propachlor	[1918-16-7]		mp 77℃(纯品) 63～67℃(工业品) vp 4×10^{-2} mmHg(110℃) S 700 ppm(H_2O, 20℃)	710(大鼠)	土壤处理触杀型除草剂。玉米、大豆、棉花及某些蔬菜地防除一年生窄叶杂草及某些阔叶杂草	苗前应用：3.5～5 kg/ha	65%可湿性粉剂；20%颗粒剂

续表

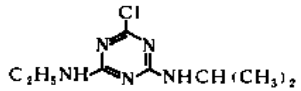
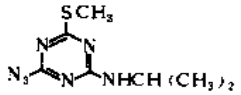
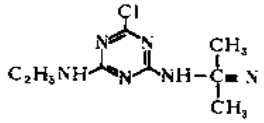
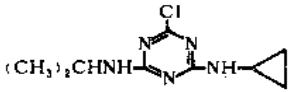
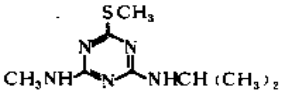
通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
甲草胺 alachlor	[15972-60-8]		mp 39.5～41.5℃ S 240ppm(H_2O,20℃) vp 2.2×10^{-6} mmHg(25℃)	1800(大鼠) TLm_1 3.72 ppm 鲤鱼 96 h	土壤处理除草剂。棉花、玉米、大豆、番茄、花生及甘蔗地防除单子叶和双子叶杂草	苗前应用:1～2 kg/ha	48%乳油,10%颗粒剂
丁草胺 butachlor	[23184-66-9]		bp 156℃(0.6mmHg) mp <−5℃ S 20ppm(H_2O,20℃) vp 4.5×10^{-5} mmHg(25℃)	3300(大鼠) TLm_1 0.81 ppm 鲤鱼 48 h	防除稻田大部分一年生禾本科杂草和莎草科杂草及某些阔叶杂草,比甲草胺选择性好,在小麦、甜菜、棉花地也有选择性	苗前应用:1～3 kg/ha	60%乳油,5%颗粒剂
乙草胺 acetochlor	[34256-82-1]		mp >0℃ bp >200℃ S 398ppm(H_2O,20℃)	2953(大鼠) LC_{50} 0.45 (虹鳟鱼)	大豆、花生、玉米及甘蔗地防除一年生禾本科杂草及阔叶杂草	苗前应用:1.6～2.1 kg/ha	86.4%乳油
异丙甲草胺 metolachlor	[51218-45-2]		bp 100℃(0.001mmHg) S 530ppm(H_2O,20℃) vp 3×10^{-5}mmHg(20℃)	2780(大鼠) LC_{50} 2 ppm 虹鳟鱼 96 h	常与防除阔叶杂草除草剂混用,用于玉米、大豆、花生、向日葵、棉花等地防除一年生禾本科杂草	播种时或播后三天施药:1～2 kg/ha	50%,72%及96%乳油
丙炔草胺 prynachlor chloretin	[21267-72-1]		mp 40～47℃ S 500ppm(H_2O,20℃)	1117(大鼠)	油菜、白菜、洋葱地防除一年生杂草	苗前使用	4lb/US_{gal}乳油,20%颗粒剂

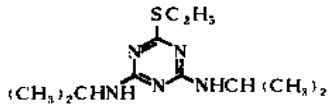
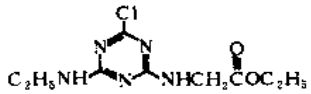
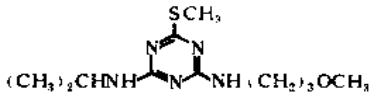
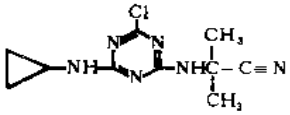
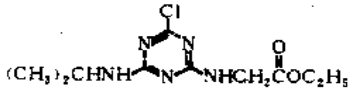
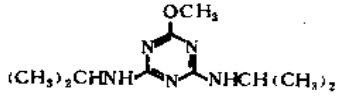
异丁草胺 metachlor	[24353-58-0]		bp 135～140℃	1775(大鼠)	甜菜、大豆、花生、玉米等地防除一年生禾本科杂草及阔叶杂草	苗前使用:1～2 kg/ha	
吡草胺 metazalachlor	[67129-08-2]		mp ～85℃ S 0.2%(H_2O)	2150(大鼠,工业品)	冬、夏季油菜、大豆、甜菜地防除野燕麦等禾本科杂草及某些其它杂草	苗前或播前应用	
lab114257	[67129-31-1]			10100 (大鼠)	棉花、油菜、马铃薯、大豆及草莓地防除禾本科杂草及其它杂草	芽前应用	

附表 4 均三嗪类除草剂

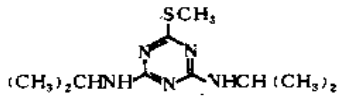
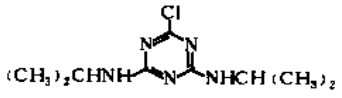
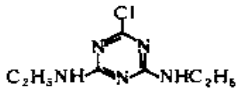
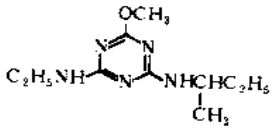
通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
莠灭净 ametryne	[834-12-8]		mp 84～86℃ S 185ppm(H_2O,20℃)	1110(大鼠) 965(小鼠) 经皮 LD_{50} 8160(兔)	玉米、大豆、甘蔗、香蕉、柑桔等防除一年生杂草,高剂量可防除多年生杂草,还可防除水生杂草	播后苗前或苗后施药:2～4 kg/ha	可湿性粉剂
莠去通 atratone	[1610-17-9]		mp 94～96℃ S 1800ppm(H_2O,20℃)易溶丙酮、酯醚醇等有机溶剂中	1465～2400(大鼠) 905(小鼠)	玉米、甘蔗、菠萝、棉花等以及非耕地用来防除一年生和多年生杂草	杂草芽前或苗后,作物苗后施药:1～2 kg/ha 非耕地灭生性除草用量:5～10kg/ha	50%可湿性粉剂,25%乳油

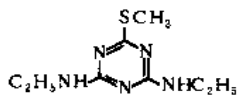
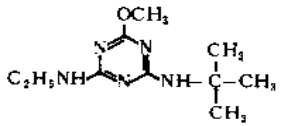
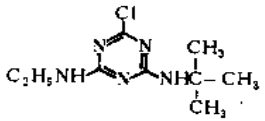
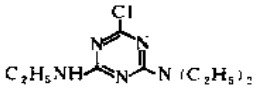
续表

通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
莠去津 阿特拉津 atrazine	[1912-24-9]		mp 173～175℃ S 700ppm(H_2O, 27℃)	3080(大鼠)	玉米、高粱、棉花、甘蔗、果园、橡胶园、林地苗圃防除一年生禾本科和阔叶杂草,非耕地灭生性除草	杂草出土前和苗后早期 作物田:1～1.5 kg/ha 非耕地:5～10 kg/ha	50%、80%可湿性粉剂,40%胶悬剂,4%、8%、20%颗粒剂
叠氮津 aziprotryne	[4658-28-0]		mp 95℃ S 75 ppm(H_2O, 25℃)	3600～5833 (大鼠) 经皮 LD_{50} >3000 (大鼠) 对鱼微毒	大豆、棉花等地防除以种子繁殖的一年生杂草	作物播后,苗后或苗前:0.25～2 kg/ha	50%可湿性粉剂
氰草津 cyanazine	[21725-46-2]		mp 166.5～166.7℃ S 171ppm(H_2O, 23℃)	182(大鼠) 380(小鼠) TLm:10 ppm 河鲈,96 h	玉米田防除一年生禾本科杂草和某些阔叶杂草	播后苗前用药:0.5～3 kg/ha	50%胶悬剂,80%可湿性粉剂,90%颗粒剂
环丙津 cyprazine	[22936-86-3]		mp 167～169℃ S 195ppm(H_2O) 易溶于乙酸、丙酮、二甲基甲酰胺	1200 ± 200 (大鼠)	玉米、高粱、甘蔗田防除多种一年生禾本科和阔叶杂草	杂草苗高 5～10 cm,玉米高 25 cm 茎叶喷雾:0.75～2 kg/ha	乳油
敌草净 desmetryne	[1014-69-3]		mp 84～86℃ S 580ppm(H_2O, 20℃)	1390(大鼠) 经皮 LD_{50} >1000 (大鼠)	玉米、大豆、水稻、油菜等十字花科作物防除一年生杂草,对阔叶草防效更优	作物播后苗前及苗后用药,水稻育秧田在 2～3 叶期移植田在定植后 10d 用药:0.5～1.5 kg/ha	25%可湿性粉剂

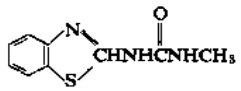
杀草净 dipropetryn	[4147-51-7]		mp 104～106℃ S 16ppm（H_2O，20℃） 溶于大多数有机溶剂	4050(大鼠) 经皮 LD_{50} >10000 (家兔) 对鱼有毒	棉花、西瓜、大豆田防除一年生杂草	作物播后苗前，杂草出土前，苗后施药：0.5～1.5 kg/ha	80%可湿性粉剂，50%胶悬剂
甘草津 eglinazine-ethyl	[6616-80-4]		mp 228～230℃ S 300mg/L （H_2O，25℃） 溶于一般有机溶剂	>10000 (大鼠) 3000(兔)	禾谷类作物田中杂草	苗前用药：3 kg/ha	
盖草津 methoprotryne	[841-06-5]		mp 68～70℃ S 320ppm（H_2O，20℃） 易溶于有机溶剂	> 5000（大鼠） 2400(小鼠) 大鼠经皮用150mg 5d 后观察无中毒反应	大豆、玉米、棉花、花生田防除一年生禾本科及阔叶杂草	土壤和叶面处理，苗后施药：1～3 kg/ha	可湿性粉剂
环丙青津 procyazine	[32889-48-8]		mp 168℃ S 300ppm（H_2O，20℃）	290(大鼠)			
甘扑津 proglinazine	[68228-18-2]		mp 110～112℃ S 750mg/L （H_2O，25℃） 易溶有机溶剂	>8000 (大小鼠) >3000(兔) 经皮 >1500 (大鼠)	玉米田防除双子叶杂草	苗前施药：4 kg/ha	50%可湿性粉剂
扑灭通 prometon	[1610-18-0]		mp 91～92℃ S 750ppm（H_2O，25℃） 易溶于一般有机溶剂	2980(大鼠) 2160(小鼠) 兔经皮 2200 (25%剂型)	非耕地灭生性除草	杂草苗前或苗后：5～10 kg/ha	50%可湿性粉剂，25%乳油

续表

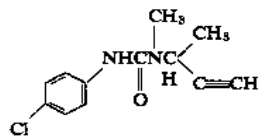
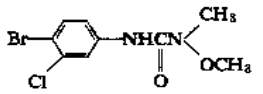
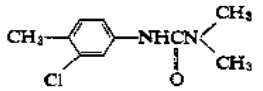
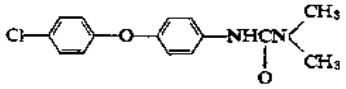
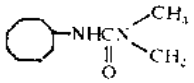
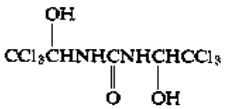
通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
扑草净 prometryne	[7287-19-6]		mp 118～120℃ S 48ppm(H_2O,20℃) 易溶于有机溶剂	3750(大鼠) 2500(小鼠) 兔经皮 10200(80%可湿性粉剂)	蚕豆、胡萝卜、玉米、马铃薯、芹菜、向日葵、观赏植物等	0.37～0.9 kg/ha	5%、10%、50%、80%的可湿性粉剂,25%乳油,1.5%颗粒剂
扑灭津 propazine	[139-40-2]		mp 212～214℃ S 8.6ppm(H_2O,20℃) 难溶有机溶剂,溶在温热的二甲基甲酰胺、正丙醇中	5000(大鼠) 兔经皮 >10200 (80%可湿性粉剂)	玉米、高粱、谷子、胡萝卜、芹菜、苗圃等田防除一年生禾本科和阔叶杂草	作物播种后苗前或播前3周杂草出土前用药:0.5～3 kg/ha	50%、80%可湿性粉剂水分散颗粒剂
西玛津 simazine	[122-34-9]		mp 225～227℃ S 5ppm(H_2O,20℃) 易溶极性有机溶剂	>5000(大小鼠、兔) 兔经皮 >10200 (80%可湿性粉剂)	果园、甘蔗园、橡胶园、茶园、玉米、高粱地防除一年生和种子繁殖多年生杂草,也可灭生性除草及防除水生植物	作物播后苗前用药:0.5～3 kg/ha,灭生性除草:5～10 kg/ha	50%、80%可湿性粉剂,4%、8%、10%颗粒剂,悬浮剂
仲丁通 secbumeton	[26259-45-0]		mp 86～88℃ S 620ppm(H_2O,20℃) 易溶于醇、酮、氯仿等极性有机溶剂	2680(大鼠) 有轻微鱼毒	非耕地防除一年生禾本科和阔叶杂草	苜蓿地第1、2次收割后用药:1.5～2.7 kg/ha,甘蔗种植后用药:4～8 kg/ha	50%可湿性粉剂

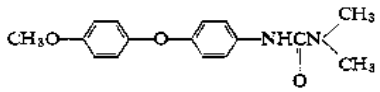
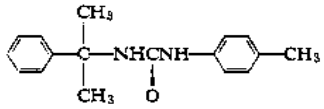
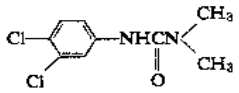
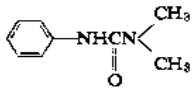
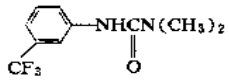
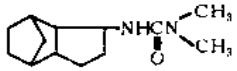
西草净 simetryne	[1014-70-6]		mp 82～82.5℃ S 450 ppm（H_2O，22℃） 溶于甲醇、乙醇、氯仿等	750(大鼠)	水稻、玉米、麦类、大豆、花生、蔬菜田及草坪等防除一年生禾本科杂草和阔叶杂草	稻秧田水稻3叶期稗草1.5～2.0叶期用药：0.6～0.75 kg/ha，旱田播后苗前用药：0.75～2.25 kg/ha	25%、50%可湿性粉剂
特丁通 terbumeton	[33693-04-8]		mp 123～124℃ S 130 ppm（H_2O，20℃）	48.3(大鼠) 经皮 >3170 (大鼠)	果树、森林、非耕地等防除一年生和多年生杂草	杂草出苗后用药：3～10 kg/ha	可湿性粉剂
特丁津 terbuthylazine	[5915-41-3]		mp 177～179℃ S 8.5 ppm（H_2O，20℃）	1845～2160 (大鼠)	防除葡萄、蚕豆、谷类、麻等地广谱杂草及森林、非耕地的一年生阔叶和禾本科杂草	作物播后苗前或苗后杂草萌发盛期用药：0.5～2 kg/ha	50%，80%可湿性粉剂
草达津 trietazine	[1912-26-1]		mp 100～101℃ S 20 ppm（H_2O，20℃） 易溶于有机溶剂	2880～4000 (大鼠)	防除花生、大豆、马铃薯、烟草、豌豆、胡萝卜、向日葵等地一年生禾本科和阔叶杂草	杂草出土前，作物播后苗前用药：1.5～4.5 kg/ha	50%可湿性粉剂

附表5 脲类除草剂

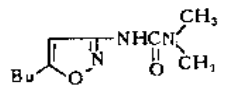
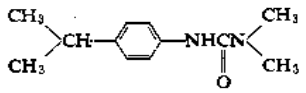
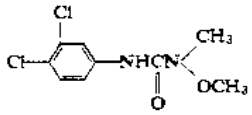
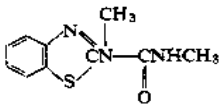
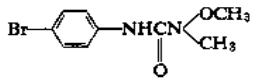
通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50}，mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
噻草隆 benzthiazuron	[1929-88-0]		mp 287℃ S 12 ppm（H_2O，20℃）	1280(大鼠)	甜菜地防除一年生阔叶和禾本科杂草	播后苗前施药：4～8 kg/ha	80%可湿性粉剂

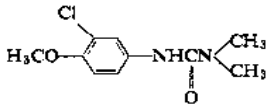
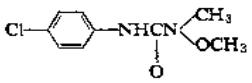
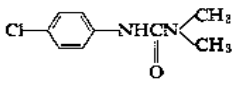
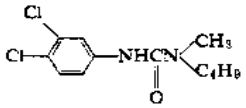
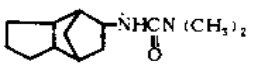
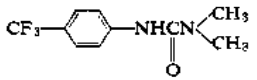
续表

通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
播土隆 buturon	[3766-60-7]		mp 145～146℃ S 20 ppm (H_2O, 20℃)	3000(大鼠)	谷类、果园防除一年生禾本科和阔叶杂草	作物播后苗前施药：1～3 kg/ha	50%可湿性粉剂
氯秀隆 chlorbromuron	[13360-45-7]		mp 94～96℃ S 50 ppm(H_2O) 溶于丙酮、氯仿等	>5000 (大鼠) 经皮 >10000 (大鼠) 对鸟、鱼低毒	玉米、大豆、棉花、番茄地等防除一年生禾本科和阔叶杂草	作物播后苗前或苗后施药：0.4～1.8 kg/ha	50%可湿性粉剂
绿麦隆 chlortoluron	[15545-48-9]		mp 147～148℃ S 70ppm (H_2O, 20℃)	>10000 (大鼠) 经皮 >2000 (大鼠) 对鸟有低毒	主要用于麦地防除一年生禾本科及阔叶杂草	杂草苗前和萌发出土前用药：0.75～1.2 kg/ha	25%、50%可湿性粉剂
利谷隆 chloroxuron	[1982-47-4]		mp 151～152℃ S 3.7ppm(H_2O, 20℃)	>3000 (大鼠) 对鱼低毒、对蜂无毒	草莓、大豆、胡萝卜、洋葱、豌豆地等防除一年生禾本科和阔叶杂草	杂草芽前或芽后早期土壤处理：2～9 kg/ha	50%可湿性粉剂
环莠隆 cycluron	[2163-69-1]		mp 138℃ S 0.11%(H_2O, 20℃)	2600(大鼠) 无蜂毒	甜菜、多种蔬菜、大豆、棉花苗圃防除一年生杂草	苗前施药	乳油，可湿性粉剂
氯全隆 dichloralurea	[116-52-9]		mp 194～196℃ S 47.5mg/100g (H_2O,20℃)	6800(大鼠) 经皮 >5000 (大鼠)	甜菜、棉花、马铃薯、烟草、番茄防除一年生杂草	苗前应用	可湿性粉剂

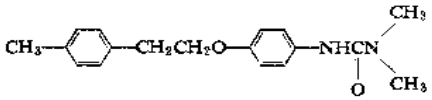
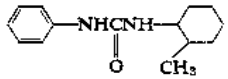
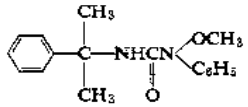
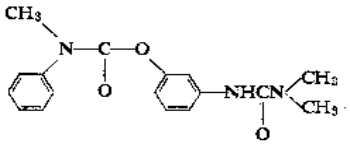
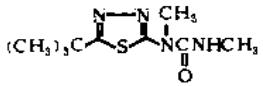
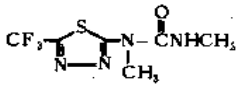
枯莠隆 difenoxuron	[14214-32-5]		mp 138～139℃ S 20 ppm（H_2O，20℃）	＞1000（大鼠）	洋葱、谷物、大豆、苜蓿地等防除野燕麦及一年生杂草	作物苗后、杂草芽前或芽后早期用药	可湿性粉剂
杀草隆 dimuron	[42609-52-9]		mp 203℃ S 1.3 ppm（H_2O，20℃）	4000(大鼠) 6500(小鼠)	水稻、小麦、玉米、大豆、棉花田等防除牛毛毡、异型莎草等	杂草出土前，作物播前翻耕土地后施药：水田 2.25～3 kg/ha 旱田 4～7 kg/ha	50%、70%可湿性粉剂
敌草隆 diuron	[330-54-1]		mp 158～159℃ S 42 ppm（H_2O，25℃）	3400(大鼠)	棉花、玉米、高粱、小麦、大麦、水稻、茶、果园及非耕地防除一年生禾本科及阔叶杂草	旱田：杂草萌发出土前，作物播后苗前用药：0.6～4.8 kg/ha 水田：插秧后 20～35 d 用药：0.15～0.45 kg/ha	25%、80%可湿性粉剂
非草隆 fenuron	[101-42-8]		mp 134～136℃ S 3800 ppm(H_2O，25℃) 易溶于醇、卤代烃中	6400(大鼠) 无鱼毒	非耕地灭生性除草	杂草苗前或苗后用药：1.5～30 kg/ha	25%、85%可湿性粉剂，25%颗粒剂
伏草隆 fluometuron	[2164-17-2]		mp 163～164.5℃ S 80 ppm（H_2O，20℃） 溶于乙醇、丙酮等有机溶剂	＞8000（大鼠）	棉花、甘蔗、玉米、果园、林木及非耕地防除一年生阔叶和禾本科杂草	作物播后苗前或苗后中耕后，杂草出苗前至1.5叶期用药：0.75～2.5 kg/ha	50%、80%可湿性粉剂
异草完隆 isonoruron	[28346-65-8]		mp 150～180℃ S 220 ppm（H_2O，20℃）	500(大鼠)	甘蔗、麦类、棉花防除一年生阔叶和禾本科杂草	杂草苗前和苗后施药：1～3 kg/ha	混剂

续表

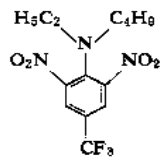
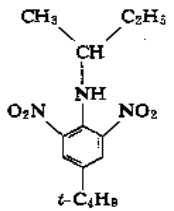
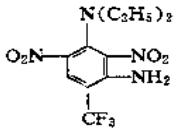
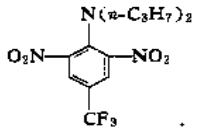
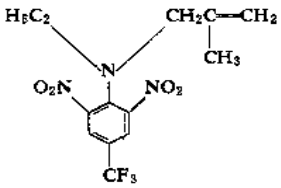
通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
异恶隆 isouron	[55861-78-4]		mp 119～120℃ S 708 ppm (H_2O, 20℃) 易溶丙酮、乙醇	630(大鼠) 520(小鼠)	旱田、非耕地、草坪、林地防除一年生杂草	玉米、甘蔗、非耕地：4～6 kg/ha 草坪：5～10 kg/ha	50%可湿性粉剂，1.4%粉剂
异丙隆 isoproturon	[34123-59-6]		mp 151～153℃ S 70 ppm (H_2O, 20℃) 易溶于普通有机溶剂	2417（雌大鼠） 12826（雄大鼠） 经皮 > 2000mg/kg（大鼠）	麦类、蔬菜、大豆、棉花、花生等防除一年生禾本科和阔叶杂草	杂草芽前至2～2.5叶期、作物播后苗前及苗后均可施药：1.5～2.25 kg/ha	50%、75%可湿性粉剂
利谷隆 linuron	[330-55-2]		mp 93～94℃ S 75 ppm (H_2O, 25℃) 易溶于丙酮、氯仿、乙醚	4000(大鼠) 对鱼安全	玉米、大豆、棉花、小麦、花生、果园及非耕地防除一年生杂草及水田防除眼子菜	播后苗前、杂草出土前至3、4叶期用药：0.5～3 kg/ha 水稻插秧后20～25 d用药：0.38～0.55 kg/ha	25%、50%可湿性粉剂
甲基苯噻隆 methabenz-thiazuron	[18691-97-9]		mp 119～120℃ S 59 ppm (H_2O, 20℃)	>2500 （雄大鼠） >1000 （雌大鼠）	麦类、蚕豆、豌豆、防除一年生禾本科和阔叶杂草	杂草苗前或苗后早期用药：1～3 kg/ha	70%可湿性粉剂
莠谷隆 metobromuron	[3060-89-7]		mp 95～96℃ S 88 ppm (H_2O, 20℃) 易溶于一般有机溶剂	2500(大鼠) 经皮 >3000 (大鼠)	菜豆、马铃薯、烟草、向日葵地等防除一年生禾本科和阔叶杂草	杂草出苗前 1.5～2 kg/ha	50%可湿性粉剂

甲氧隆 metoxuron	[19937-59-8]		mp 126～127℃ S 678g/L（H_2O，20℃） 溶于丙酮、环己烷、乙腈中	3200(大鼠) 经皮＞1000 (大鼠)	麦田防除一年生杂草	杂草出苗前至苗后麦田从3叶期至分蘖期施药：2.5～4 kg/ha	80%可湿性粉剂
绿谷隆 monolinuron	[1746-81-2]		mp 79～80℃ S 580mg/L（H_2O，20℃） 易溶在普通有机溶剂中	2250(大鼠)	大豆、亚麻、玉米、马铃薯、芦笋等防除一年生禾本科和阔叶杂草	作物播后苗前或苗后，杂草出苗前施药：0.5～2 kg/ha	50%可湿性粉剂
灭草隆 monuron	[150-68-5]		mp 174～175℃ S 230ppm（H_2O，25℃） 易溶卤代烃	3700 (雄大鼠) 2300 (雌大鼠)	棉花、花生、果园、橡胶园及非耕地防除一年生杂草及某些深根多年生杂草及灌木	作物出苗前，杂草出苗前及苗后土壤处理： 作物田：0.75～5 kg/ha 非耕地：9～30 kg/ha	25%、80%可湿性粉剂
草不隆 neburon	[555-37-3]		mp 101～103℃ S 4.8ppm（H_2O，24℃）	＞11000 (大鼠)	林木、苗圃、果园、花生、小麦地等防除一年生禾本科和阔叶杂草	作物播后苗前杂草出芽前土壤处理：2～3 kg/ha	60%可湿性粉剂，颗粒剂
草完隆 noruron	[18530-56-8]		mp 171～172℃ S 150 ppm（H_2O） 易溶于丙酮、乙醇、环己烷	1476～2000 (大鼠)	棉花、高粱、大豆蔬菜地防除一年生杂草	杂草芽前，作物播后苗前用药：0.75～4 kg/ha	80%可湿性粉剂，颗粒剂
对氟隆 parafluron	[7159-99-1]		mp 183～185℃ S 22ppm（H_2O，25℃）		甜菜地防除一年生禾本科和阔叶杂草。果园和种植园防除多年生和一年生杂草，也可灭生性除草	甜菜播后苗前用药：0.5～1 kg/ha 果园、植物园杂草芽前和生长初期用药：2～4 kg/ha 灭生性除草：5～10 kg/ha	可湿性粉剂

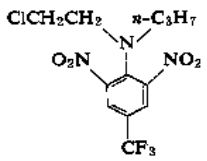
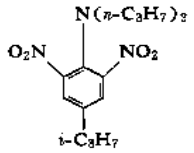
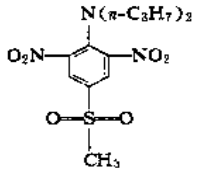
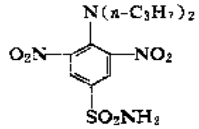
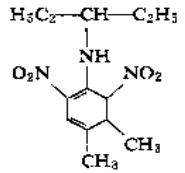
续表

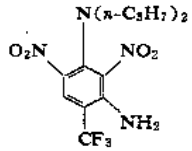
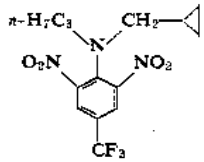
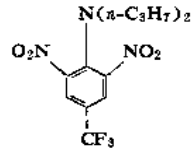
通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
苯谷隆 S-3552	[68358-79-2]		mp 82～83℃ S 2～3ppm (H_2O,20℃) 易溶丙酮、甲醇		大豆防除阔叶杂草	芽后叶面喷洒:0.75 kg/ha	50%可湿性粉剂
环草隆 siduron	[1982-49-6]		mp 133～138℃ S 18 ppm (H_2O,25℃)	>7500(大鼠)	谷物、甜菜、棉花、花生、草坪地等防除一年生禾本科杂草,对马唐、金色狗尾草和稗草有特效	杂草发芽前土壤处理:2～7 kg/ha	50%可湿性粉剂
甲氧杀草隆 SK-85	[70191-39-8]		mp 75.2℃ S 79 ppm (H_2O,20℃) 易溶一般有机溶剂	1070(小鼠) TLm > 7 ppm,鲤鱼	旱田、草坪防治莎草、水蜈蚣	与表土混合处理,2.5～3 kg/ha 表面处理,芽后3～4叶期施药:5～7.5 kg/ha	80%可湿性粉剂
苯胺酰草隆 SN-40624	[21540-86-3]		mp 138～139℃ S 90ppm(H_2O) 溶于极性有机溶剂中	2400～3300 (大鼠)	旱田、园林除草	土壤处理、大豆菜豆播种后用药:0.1～0.2 kg/ha	
特丁赛黄隆 tebuthiuron	[34014-18-1]		mp 161～164℃ S 2.5 ppm(H_2O,25℃)	500～600 (大小鼠) 286(兔)	甘蔗地、非耕地防除一年生和多年生杂草及灌木	杂草苗前和苗后均可施药:2～6 kg/ha	80%可湿性粉剂
噻氟隆 thiazfluron	[25366-23-8]		mp 132～134℃ S 2500±760 ppm (H_2O,25℃)	278(大鼠) 630(小鼠)	用于非耕地、工业区防除大多数一年生和多年生杂草	土壤处理:2～12 kg/ha	80%可湿性粉剂,5%颗粒剂

附表 6　二硝基苯胺类除草剂

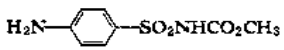
通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
乙丁氟灵 benfluralin	[1861-40-1]		mp 65～66.5℃ S 70 ppm(H_2O, 25℃) 易溶于大多有机溶剂	>10000 (大鼠) >5000 (小鼠)	花生、烟草、莴苣、苜蓿、草坪地等防除一年生禾本科和阔叶杂草	作物播前或移栽前施药:0.75～1.35 kg/ha	15%乳油,2.5%颗粒剂
双丁乐灵(地乐胺) dibutralin	[33629-47-9]		mp 59～61℃ S 188 ppm(H_2O, 25℃)	2500(大鼠) 经皮 4600(大鼠)	棉花、花生、大豆、烟草地等防除一年生禾本科和阔叶杂草,对棉花大豆尤为安全	作物种植前,播种前土壤处理:0.5～2.25 kg/ha	40%乳油
敌乐胺 dinitramine	[29091-05-2]		mp 98～99℃ S 1 ppm(H_2O, 26℃) 易溶乙醇、丙酮	3000(大鼠) 经皮 >6800 (大鼠)	棉花、大豆、菜豆、花生、胡萝卜、蔬菜地防除一年生禾本科和阔叶杂草	杂草出土前,作物播前、播后苗前及移栽前后土壤处理:0.4～0.7 kg/ha	25%乳油
胺乐灵 dipropalin	[1918-08-7]		mp 42℃ bp 118℃ (0.1mmHg) S 304 ppm(H_2O, 27℃)	3600(小鼠)	玉米、棉花、大豆、甘蔗、甜菜、花生、甘蓝、草坪防除一年生禾本科和阔叶杂草	苗前或播前土壤处理:1 kg/ha	乳油
乙丁烯氟灵 ethalfluralin	[55283-68-6]		mp 55～56℃ S 0.2 ppm(H_2O, 25℃) 易溶于有机溶剂	10000 (大小鼠) >200(狗)	棉花、大豆、花生、向日葵、豌豆、菜豆地等,防除一年生禾本科和阔叶杂草	苗前或播前土壤处理:1 kg/ha	乳油(333g/L有效成分)

续表

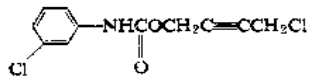
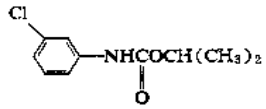
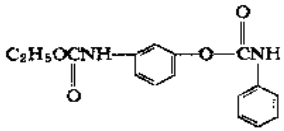
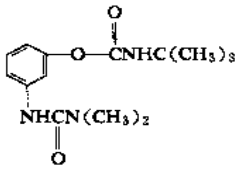
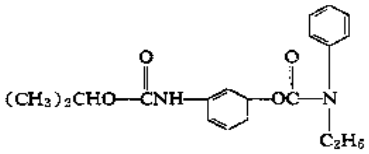
通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
氟乙氟灵 fluchloralin	[33245-39-5]		mp 42—43℃ vp 4×10^{-5}mmHg (20℃)	1550(大鼠) 750(小鼠)	棉花、大豆、花生、蚕豆、豌豆、胡萝卜、马铃薯、黄瓜、向日葵地等防除禾本科和阔叶杂草	作物种植前或播后苗前杂草出土前施药	40%乳油
异丙乐灵 isopropalin	[33820-53-0]		S 0.1 ppm (H_2O,25℃) 易溶有机溶剂	>5000 (大小鼠)	移栽烟草、番茄、辣椒等茄科作物地防除一年生禾本科和某些阔叶杂草	作物移栽前后，杂草芽前土壤处理：1.2～2.25 kg/ha	60%、72%乳油
磺乐灵 nitralin	[4726-14-1]		mp 151～152℃ S 0.6ppm(H_2O, 25℃)	>2000 (大小鼠) 经皮 >2000 (兔)	棉花、大豆、花生、豌豆、苜蓿、烟草、向日葵、油菜、小麦地等防除一年生禾本科和阔叶杂草	作物苗后，杂草发芽至芽后土壤处理：0.6～2 kg/ha	75%可湿性粉剂，42.5%液剂
黄草消 oryzalin	[19044-88-3]		mp 141～142℃ S 25ppm (H_2O, 25℃) 易溶在极性有机溶剂中	>10000 (大鼠) >1000 (猫、鸡、狗)	大豆、棉花、油菜、向日葵、马铃薯、未座果果树、观赏植物地等防除一年生禾本科和部分阔叶杂草	作物播前、播后苗前、杂草苗前土壤处理：1～2 kg/ha	75%可湿性粉剂
二甲戊乐灵 pendimethalin	[40487-42-1]		mp 56～57℃ S 3ppm (H_2O, 20℃) 易溶氯代烃和芳烃	1250(大鼠) 经皮 5000 (大鼠)	棉花、大豆、花生、豌豆、向日葵、马铃薯、水稻本田、玉米地等防除一年生禾本科和某些阔叶杂草	作物播后苗前用药：0.6～2 kg/ha	33%、50%乳油，3%、5%、10%颗粒剂

氨基丙氟灵 prodiamine	[29091-21-2]		mp 124℃ S 0.013ppm (H_2O,25℃)	>5000 (大鼠) 经皮 >2000 (大鼠)	主要用于棉花、大豆及果园防除一年生禾本科及阔叶杂草	苗前或播前用药：0.3～1.2 kg/ha（作物田） 1.2～4.8 kg/ha(果园)	50%可湿性粉剂，2%颗粒剂
环丙氟灵 profluralin	[26399-36-0]		mp 32.1～32.5℃ S 0.1ppm(H_2O,20℃) 溶于有机溶剂丙酮、二甲苯	10000 (大鼠) 经皮 >3170 (大鼠)	棉花、豆类、向日葵、苜蓿、十字花科植物、果树和木本观赏植物防除一年生和多年生禾本科和阔叶杂草	杂草苗前、作物播前、播后苗前移栽前后土表喷雾：0.75～1.5 kg/ha	50%乳油
氟乐灵 trifluralin	[1582-09-8]		mp 48.5～49℃ bp 96 ～ 97℃ (2.4mmHg) S 0.1～0.3ppm (H_2O,27℃)	>10000 (大鼠) 5000(小鼠) 对鱼有毒、人畜低毒	优良旱田除草剂。大豆、花生、棉花、麦类、果园等防除一年生禾本科和种子繁殖的多年生杂草和阔叶杂草	杂草出土前土壤处理：0.5～1 kg/ha	48%乳油，25%、50%颗粒剂

附表 7　氨基甲酸酯类及硫代氨基甲酸酯类除草剂

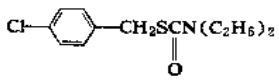
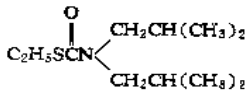
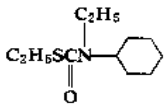
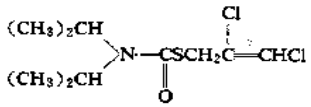
通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
黄草灵 asulam	[3337-71-1]		mp 143～144℃ S 0.5%(H_2O,25℃) 溶于丙酮、甲醇	5000(大鼠)	甘蔗、果、桑、橡胶、茶园、亚麻、棉花及非耕地防除一年生禾本科和阔叶杂草对多年生蕨类有效	作物苗前、苗后早期、杂草在幼苗2～4叶期用药：2～5 kg/ha	80%可湿性粉剂，40%钠盐溶液

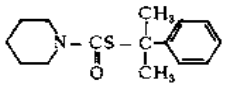
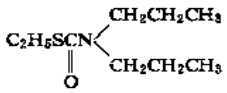
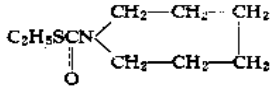
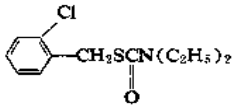
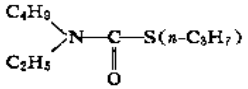
续表

通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
燕麦灵 barban	[101-27-9]		mp 75~76℃ S 11ppm (H_2O, 25℃)	1350(大鼠) 经皮 3000 (兔)	麦类、青稞、油菜、甜菜、亚麻、豌豆地等防除野燕麦	野燕麦1.5~2.5叶期或3叶期用药;0.24~0.6 kg/ha	10%、12.5%、15%、25%乳油
氯苯胺灵 chlorpropham	[101-21-3]		mp 41.4℃ bp 247℃分解 S 88 ppm (H_2O, 25℃)	5000~7500 (大鼠)	苜蓿、小麦、玉米、大豆、向日葵、甜菜、蔬菜地等防除一年生禾本科和阔叶杂草	杂草萌发或芽后早期用药,晚秋或冬季施药可防多年生杂草,2~4 kg/ha	40%乳油,2%、4%、5%、8%、10%、20%颗粒剂
甜菜安 desmedipham	[13684-56-5]		mp 120℃ S 7ppm (H_2O, 25℃) 易溶丙酮、甲醇、氯仿	>9600 (大鼠) 经皮>2000 (家兔)	甜菜地中防除荞麦属、藜属、芥属、苋属、豚草属等杂草	杂草2~4片真叶期施药;1~1.5 kg/ha	乳油
长草灵 karbutilate	[4849-32-5]		mp 176~176.5℃ S 325ppm (H_2O, 25℃)	3000(大鼠)	主要用在非耕地、防除一年生和多年生阔叶杂草和禾本科杂草	2~10 kg/ha	80%可湿性粉剂,4%、10%颗粒剂
棉胺宁 phenisopham	[57375-63-0]		mp 109~110℃ 不溶于水,易溶于丙酮及其它极性有机溶剂	>4000 (大鼠) >5000 (小鼠) 经皮 1000 (兔)	棉田防除阔叶草	苗后立即施药	15%乳油

苯敌草 phenmedipham	[13684-63-4]	CH_3OCNH— O —OCNH— O CH_3	mp 143～144℃ S <10 ppm(H_2O, 25℃)	>8000 (大小鼠)	甜菜地防除一年生杂草	甜菜苗后施药：0.5～1.5 kg/ha	13%乳油
苯胺灵 propham	[122-42-9]	—NHCOCH$(CH_3)_2$ O	mp 87～88℃ S 250ppm(H_2O, 20℃) 易溶一般有机溶剂	5000(大鼠) 5 ppm 对鱼无毒	豌豆、甜菜、大豆、棉花、烟草及菜地防除一年生禾本科杂草及某些阔叶杂草	作物播前或播后苗前杂草萌发盛期用药：2～5 kg/ha	20%乳油，10%、15%颗粒剂，50%、75%可湿性粉剂
异丙酚叶宁 R-11913		O $(CH_3)_2CHNH$—CO —$NHCC_2H_5$ O	mp 168℃ S 15ppm(H_2O)	4640(大鼠)	旱田、甜菜防除一年生禾本科和阔叶杂草	播前混土处理播后苗前土壤处理，苗后茎叶处理：1～2 kg/ha	可湿性粉剂
酚叶宁 SN-40454	[21166-62-1]	CH_3 N—C—O— O —$NHCOCH_3$ O	mp 124℃ 溶于水及极性有机溶剂	> 4000（大鼠）	花生、大豆、棉花地防除阔叶杂草	芽前土壤处理用药：2～4 kg/ha 苗后茎叶处理：1.5 kg/ha	乳油，可湿性粉剂
灭草灵 swep	[1918-18-9]	Cl —$NHCOCH_3$ Cl O	mp 112～124℃ 难溶于水，室温下溶于丙酮、二甲基甲酰胺	550(大鼠) 经皮 >2480 (兔)	主要用于稻田防除稗草	杂草芽前或芽后早期(1～3)叶用药：2.7～6 kg/ha 水稻播后苗前：4.5～5.6 kg/ha 水稻苗后1～2叶茎叶处理：2.7～3.57 kg/ha	25%、50%可湿性粉剂；20%乳油，10%粉剂
特草克 terbucarb	[1918-11-2]	$C(CH_3)_3$ CH_3 —OCNHCH_3 O $C(CH_3)_3$	mp 200～201℃ S 6～7ppm (H_2O, 25℃) 溶于丙酮、乙醇	>34600 (大鼠)	用于定植草坪防除一年生禾本科杂草(特别是马唐)	苗前用药：5～10 kg/ha	80%可湿性粉剂，5%颗粒剂

续表

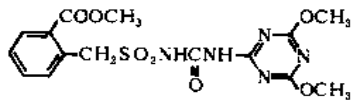
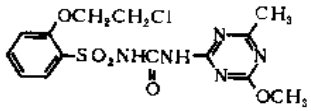
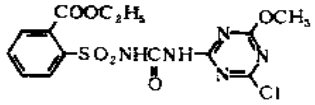
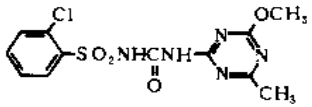
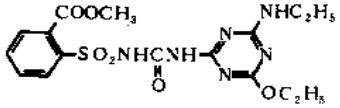
通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
禾草丹 benthiocarb	[28249-77-6]		mp 3.3℃ bp 120～129℃ (0.08mmHg) S 27.5 ppm(H_2O, 20℃) 易溶乙醇、丙酮等有机溶剂	1300(大鼠)	用于水稻、棉花、大豆、花生、马铃薯、甜菜地等	杂草萌芽至1叶1心前用药，旱田在作物播后苗前施药，水田在播前插后，1.5～4 kg/ha	7%粉剂，10%颗粒剂，5%乳油
丁草特 butylate	[2008-41-5]		bp 137.5 ～ 138℃ (28mmHg) S 45 ppm (H_2O, 25℃)	4000～4600 (大鼠)	玉米、菠菜、莴苣地防除一年生禾本科及某些阔叶杂草，莎草及种子繁殖的多年生杂草	杂草出苗前，作物移栽前，播前或播后苗前用药，2～4.5 kg/ha	67%乳油，10%颗粒剂
环草特 cycloate	[1134-23-2]		bp 145～146℃ (13mmHg) S 100 ppm(H_2O, 20℃) 溶于大多数有机溶剂中	2000～3100 (大鼠) 经皮 >4640 (兔)	甜菜、菠菜地防除一年生禾本科杂草、莎草及某些阔叶杂草	杂草出土前，作物种植前施药，2～4 kg/ha	10%颗粒剂，74%乳油
燕麦敌 diallate	[2303-16-4]		mp 25～30℃ bp 150℃(11mmHg)	395(大鼠)	与燕麦畏相同	与燕麦畏相同	40%、60%乳油，10%颗粒剂，10%可湿性粉剂

哌草丹 dimepiperate			mp 38.8～39.3℃ bp 160～165℃(1mmHg) S 32ppm(H_2O) 易溶有机溶剂中	4680(雄小鼠) 4519(雌小鼠) 946(雄大鼠) 959(雌大鼠)	用于水稻，旱稻稗草间高选择性除草剂	稗草1.5～2叶期用药：0.05～0.075 kg/ha	7%颗粒剂，50%乳油
茵达灭 EPTC	[759-94-4]		bp 127℃(27mmHg) S 370ppm(H_2O，20℃) 溶于普通有机溶剂	1630(雄大鼠)	苜蓿、菜豆、棉花、玉米、亚麻、马铃薯、甜菜、柑桔地等防除一年生禾本科杂草的幼芽及某些阔叶杂草	杂草出土前，作物种植前、播后苗前或苗后用药：1～3 kg/ha	70%乳油，5%、10%、20%、25%颗粒剂
草达灭 molinate	[2212-67-1]		bp 202℃(13mmHg) S 900ppm(H_2O，21℃) 溶于有机溶剂	501～720(大鼠) TLm：30 ppm 金鱼 96h	主要用在水稻田，防除稗草有特效	稗草萌芽至2～4叶期施药：1.5～3.75 kg/ha	10%颗粒剂，74%乳剂
坪草丹 orthobencarb	[34622-58-7]		bp 130～140℃(0.04～0.05mmHg) 难溶于水，溶于有机溶剂	1000(大小鼠) TLm：2.8 ppm 鲤鱼	草坪、大豆、棉花、麦类、玉米地防除一年生禾本科及阔叶杂草	作物播后苗前或播前土壤处理：3～4 kg/ha 草坪在杂草发芽前：6～7 kg/ha	50%乳油
克草猛 pebulate	[1114-71-2]		bp 142℃(26.6mmHg) S 60ppm(H_2O，20℃) 易溶有机溶剂	1120(大鼠) 经皮 >2936(兔)	甜菜、烟草、番茄、辣椒、大豆、玉米、花生地等防除莎草属，一年生禾本科杂草和某些阔叶杂草	杂草出土前，作物播前或栽植前用药：2～6 kg/ha	7%乳油，10%颗粒剂

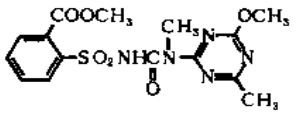
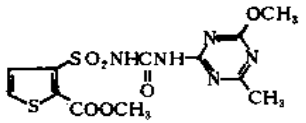
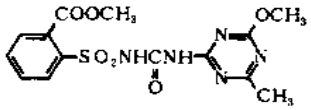
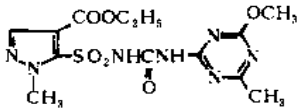
续表

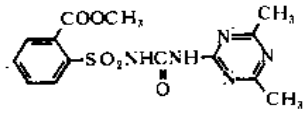
通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
草克死 sulfallate	[95-06-7]	$(C_2H_5)_2NC(=S)SCH_2C(Cl)=CH_2$	bp 128℃ (1.3mmHg) S 100 ppm (H_2O, 25℃) 可溶于大多数有机溶剂	850(大鼠)	蔬菜地及玉米大豆田防除一年生禾本科杂草和大多数阔叶杂草	杂草萌发盛期出土前,作物播前或栽植前用药:3～6 kg/ha	40%、50%乳剂,20%颗粒剂
仲草丹 tiocarbazil	[36756-93-3]	$(C_2H_5-CH(CH_3))_2NC(=O)SCH_2-C_6H_5$	液体,S 2.5ppm (H_2O,30℃)可溶于大多数有机溶剂	>10000(大鼠、豚鼠、兔、鸡) 8000(小鼠)	水稻田防除稗草、芒稷、千金子属、黑麦草、种子繁殖的莎草等	稗草萌芽至1～2叶期、株高3～5 cm时用药,4 kg/ha	50%、70%乳油,5%颗粒剂
野麦畏 triallate	[2303-17-5]	$(CH_3)_2CH)_2NC(=O)SCH_2C(Cl)=CCl_2$	mp 29～30℃ bp 117℃ (0.4mmHg) S 4ppm (H_2O, 20℃) 可溶于大多数有机溶剂	1675～2165 (大鼠)	主要用在麦田防除野燕麦、鼠尾、看麦娘等杂草	野燕麦从芽前到3叶期、小麦从播前到苗前均可施药:0.75～1.5 kg/ha	40%乳油,10%颗粒剂
灭草猛 vernolate	[1929-77-7]	$(C_3H_7)_2NC(=O)SC_3H_7$	bp 140℃ (26.6mmHg) S 90ppm (H_2O, 20℃)	1780(雄大鼠) 经皮 >1955 (家兔)	大豆、花生、马铃薯、烟草地等防治一年生禾本科杂草和某些阔叶杂草	杂草出苗前,作物播前或播后苗前:2～2.5 kg/ha	70%、88.5%乳油,5%、10%颗粒剂

附表8 磺酰脲类除草剂

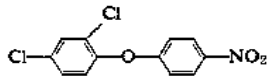
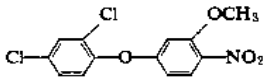
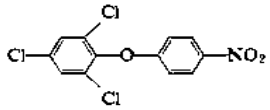
通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50}, mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
苄嘧黄隆 bensulfuron	[83056-18-2]		mp 185～188℃	>10985 (小白鼠)	水稻田防治一年生与多年生阔叶和莎草科杂草	芽后早期防治一年生阔叶和莎草用药：0.02～0.05 kg/ha，防多年生阔叶和莎草用药：0.04～1 kg/ha	2.5%颗粒剂，10%可湿性粉剂
醚苯黄隆 triasulfuron	[82097-50-5]		mp 186℃ S 40mg/L (H_2O, pH=5) 1500mg/L (H_2O, pH=7)		麦类防阔叶杂草	0.01～0.02 kg/ha	
氯嘧黄隆 chlorimuron-ethyl	[90982-32-4]		mp 186℃ S 11mg/L (H_2O, pH=5) 1200mg/L (H_2O, pH=7)	4102(大鼠) 2000(家兔)	应用在大豆田防除苍耳等阔叶及一年生禾本科杂草	0.002～0.004 kg/ha	乳油
氯黄隆 chlorsulfuron	[64902-72-3]		mp 174～178℃ S 0.03g/100mL (H_2O, pH = 5, 25℃) 2.79g/100mL (H_2O, pH = 7, 25℃)	5545 (雄大鼠) 6293 (雌大鼠)	麦类、亚麻地防除一年生、多年生禾本科与阔叶杂草	作物播前、播后苗前土壤处理和苗后茎叶处理：0.008～0.030 kg/ha	80%可湿性粉剂，20%，75%干式胶悬剂，乳油
胺苯黄隆 DPXA-7881	[97780-06-8]		mp 194～196℃ S 50ppm (H_2O, pH=6)	11000 (雄大鼠)	油菜地防除阔叶及禾本科杂草	0.01～0.04 kg/ha	颗粒剂，可湿性粉剂

续表

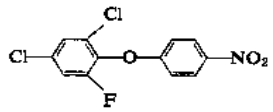
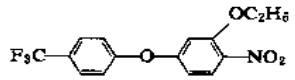
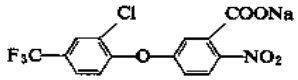
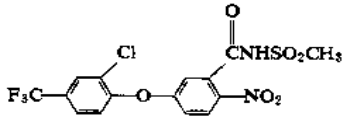
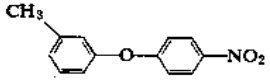
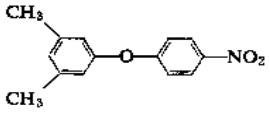
通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
苯黄隆 DPX-L5300	[101200-48-0]		mp 141℃ S 28mg/kg(H_2O, pH=4,20℃) 50mg/kg(H_2O,pH=6,20℃) 280mg/kg (H_2O, pH=6,20℃)	>5000 (大鼠) 经皮 >2000 (家兔)	麦类、防除包括田蓟在内的阔叶与禾本科杂草	谷类作物2叶期孕穗期,杂草苗后至开花期:0.02 kg/ha,防多年生阔叶杂草用药:0.001～0.035 kg/ha	75%干悬浮剂
噻黄隆 thiameturon-methyl	[79277-27-3]		mp 186℃ S 24mg/kg (H_2O, pH = 4, 25℃) 260mg/kg (H_2O, pH=5,25℃) 2400mg/kg(H_2O, pH=6,25℃)	>5000 (大鼠) 经皮 >2000 (家兔)	麦类、大豆地防除阔叶与禾本科杂草	杂草苗后至开花前,禾谷类作物2叶期到孕穗期施药:0.018～0.035 kg/ha	75%干胶悬剂
甲黄隆 methsulfu-ron-methyl	[74223-64-6]		mp 163～166℃ S 270ppm (H_2O, pH=4.59) 9500ppm(H_2O, pH=6.11)	>10985 (雄大鼠) 经皮 >2000 (家兔)	小麦、大麦地防一年生阔叶杂草和禾本科杂草及野燕麦	作物和杂草苗前苗后均可 0.004～0.008 kg/ha	颗粒剂,可湿性粉剂
吡嘧黄隆 pyrazosulfuron-ethyl	[98529-64-5]		白色固体 mp 180～181℃,水中溶解度与pH有关	LD_{50} > 5000 (大鼠) TLm > 10 ppm,鲤鱼,48h	水稻田防除阔叶莎草科及禾本科杂草	杂草苗后早期、杂草芽前和苗后也可:0.02～0.03 kg/ha	0.07%颗粒剂,10%可湿性粉剂

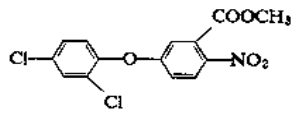
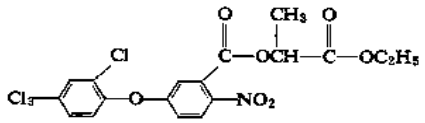
嘧黄隆 fulfometuron-methyl	[83812-42-4]		无色固体 mp 203～205℃ S 10 ppm（H_2O，pH=5，25℃） 300 ppm（H_2O，pH=10，25℃）	5000（大鼠）	果园、草场、森林非耕地防除一年生与多年生禾本科与阔叶杂草	树苗种植前或后杂草芽前和苗后：0.07～0.84 kg/ha	75%水分散剂

附表 9 二苯醚类除草剂

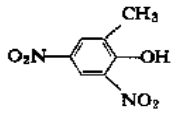
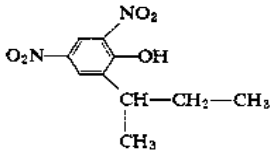
通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50}，mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
除草醚 nitrofen	[1836-75-5]		mp 70～71℃ vp 8 × 10^{-6} mmHg/40℃ S 0.7～1.2ppm（H_2O，22℃）	2630 ± 134（大鼠） TLm：25 ppm，鲤鱼，48h	水稻、蔬菜田防除多种一年生阔叶及窄叶杂草，芽前也可用于花生、大豆、谷类、棉花等地	苗前或苗后早期应用：2.24～6.72 kg/ha	25%乳油，25、50%可湿性粉剂，5%、10%颗粒剂，40%乳粉
甲氧除草醚 chloromethoxynil	[32861-85-1]		mp 113～114℃ S 0.3～0.4ppm（H_2O，15℃）	33000（小鼠） TLm：237 ppm，鲤鱼，48h	稻田及小麦、花生、蔬菜地防除一年生杂草	播秧前后或插前播后早期使用 2.1～3 kg/ha	7%颗粒剂，40%可湿性粉剂
草枯醚 chlornitrofen CNP	[1836-77-7]		mp 107℃ S 0.3ppm（H_2O，30℃）	11800（大鼠）	稻田、蔬菜地防除稗草等一年生禾本科和阔叶杂草	苗前苗后使用于土表层：1.5～3.4 kg/ha	20%乳油，20%粉剂，27%颗粒剂

续表

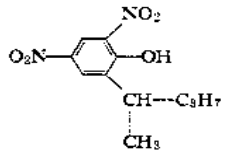
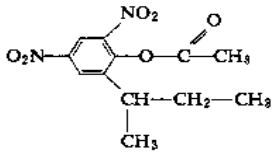
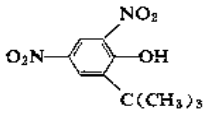
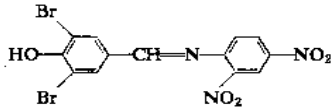
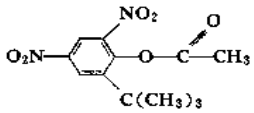
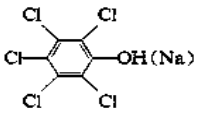
通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
氟化除草醚 fluoronitrofen	[13738-63-1]		mp 67～67.9℃ S 0.66ppm (H_2O,23℃)	2890(大鼠)	旱田防除窄叶和阔叶杂草,向日葵防除大种子兔丝子特效	0.5 kg/ha	25%乳油
乙氧氟草醚 oxyfluorfen	[42874-03-3]		mp 84～85℃ vp 2×10^{-6}mmHg (25℃) S 0.1 ppm(H_2O)	>5000(大鼠)	大豆、棉花、玉米地防除一年生单子叶和双子叶杂草、水稻田也可用	播后苗前土壤处理:0.24～0.36 kg/ha 水稻插秧后3～6天施药:0.045～0.09 kg/ha	23.5%乳油,0.5%颗粒剂
氟锁草醚 acifluorfen	[62476-59-9]		mp −10℃ vp 24mmHg (25℃)	1540(大鼠)	大豆、花生、水稻地和果园等除一年生阔叶杂草及禾本科杂草	苗前土壤处理:0.24～0.48 kg/ha	24%水剂
氟黄胺草醚 fomesafen	[72178-02-0]		mp 220～221℃ vp $<10^{-5}$mmHg S >10mg/L (H_2O)	600 (雌大鼠) 2000 (雄大鼠) LC_{50}: 680 ppm 鲤鱼 96 h	大豆田防除阔叶杂草特效	苗后,杂草2～4叶期应用:0.23～0.46 kg/ha	25%水溶液
甲草醚 tope	[2303-25-5]		mp 63℃ S 5ppm (H_2O, 25℃)	1700(小鼠)	水稻防除阔叶和窄叶杂草	芽后应用:0.3～0.6 kg/ha	25%乳油,15%颗粒剂
二甲草醚 DMNP	[1630-17-7]		mp 80～81℃ S 1ppm (H_2O, 20℃)	3450(大鼠)	防除麦田一年生杂草、砂壤地不能用	土壤处理:18～24L (25%乳油)/ha	25%乳油

甲羧除草醚 bifenox	[42576-02-3]		黄色结晶 mp 84～86℃ S 0.35 ppm (H_2O)	>6400 (大鼠)	用于水稻、大豆、玉米地等防除阔叶和禾本科杂草	芽前用量： 1.0～2.0 kg/ha	80%可湿性粉剂，10%颗粒剂，21%乳油
lactofen			mp 44～46℃ S <1 ppm(H_2O)	> 5000（大鼠）	适用于大豆、花生、马铃薯、水稻、观赏植物防除阔叶草卓效兼治一年生禾本科草	苗前用量 0.2～0.4 kg/ha 苗后用量 0.1～0.2 kg/ha	乳油

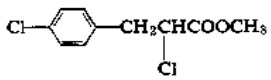
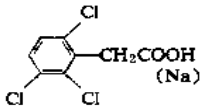
附表 10 酚类除草剂

通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
二硝甲酚 DNOC	[534-52-1]		mp 86℃ vp 1.4×10^{-4} mmHg(20℃) S 130 ppm (H_2O,15℃)	47(大鼠)	亚麻、谷物地防除阔叶杂草，是亚麻专用除草剂	亚麻 5～10 厘米时施药，<10 kg/ha	铵盐或硫酸铵合剂，钠盐，乳油，40%可湿性粉剂
地乐酚 dinoseb	[88-85-7]		mp 38～42℃ S 100ppm (H_2O,20℃)	58(大鼠)	马铃薯、豆类、棉花、花生、玉米地及葡萄园防除禾本科和阔叶一年生杂草	苗后应用：<2 kg/ha	36%三乙醇铵盐，22.5%乳油、水剂

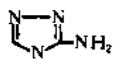
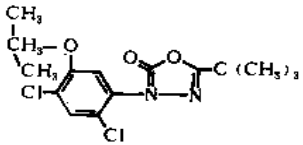
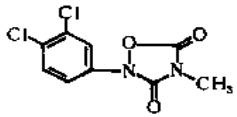
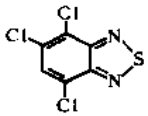
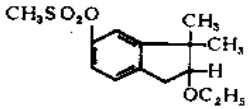
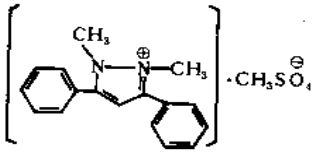
续表

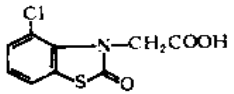
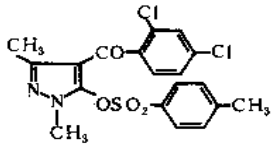
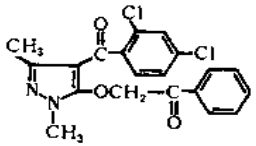
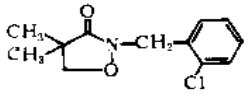
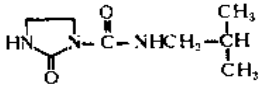
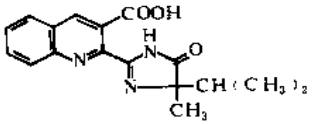
通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
戊硝酚 dinosam	[4097-36-3]				同地乐酚,有杀螨活性	同地乐酚	铵盐水剂
地乐酯 dinoseb-acetate	[2813-95-8]		mp 26～27℃ S 2200ppm (H_2O,20℃) vp 8×10^{-4}mmHg (20℃)	62(大鼠)	棉花、玉米、谷子及豆类防除禾本科和阔叶杂草	苗前或苗后应用:1.5～2.5 kg/ha	40%可湿性粉剂
特乐酚 dinoterb	[1420-07-1]		mp 125.5～126.5℃ S 52ppm (H_2O,20℃)	25(大鼠)	谷物、菜豆田中防除一年生禾本科杂草和阔叶杂草	苗后应用	40%可湿性粉剂
杀草全 bromofenoxim	[13181-17-4]		mp 196～197℃ S 3ppm (H_2O,20℃) vp $<10^{-8}$mmHg (20℃)	1217(大鼠)	谷物地防除阔叶杂草	苗后应用:1～2 kg/ha	50%可湿性粉剂
地乐消 dinoterb-acetate	[3204-27-1]		mp 134～135℃	62(大鼠)	棉花、甜菜、谷子、豆科作物田除草	苗前应用:0.5～1 kg/ha	5%颗粒剂,25～50%可湿性粉剂
五氯酚钠 PCP(Na)	[608-93-5]		mp 191℃ S 20～25ppm (H_2O,20℃) vp 0.12mmHg (100℃)	50～140 (大鼠) 210(钠盐、大鼠)	水稻田防除稗草等单子叶和双子叶杂草	苗前及苗后应用:2.24～27.8 kg/ha	钠盐水溶液,颗粒剂,乳油

附表 11　卤代脂肪酸类除草剂

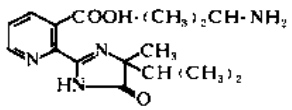
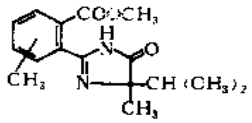
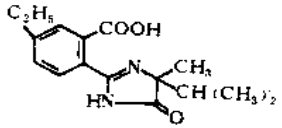
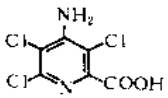
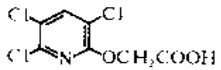
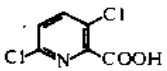
通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50} mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
茅草枯 basfapon	[127-20-8]	CH_3CCl_2COONa	mp 166.5℃ S 50g/100g (H_2O,25℃)	9330 (雄大鼠) 7570 (雌大鼠)	橡胶园、果、茶、桑园、林地及非耕地、防除多年生和一年生禾本科杂草	杂草出苗后用药：1～15 kg/ha	80%可湿性粉剂，40%水溶液
燕麦酯 bidisin	[14437-17-3]		bp 110～113℃ S 40ppm (H_2O, 20℃) 溶于丙酮、芳烃、乙醚等	1190～1390 (大鼠)	用于麦田、防除野燕麦	野燕麦2～4叶期茎叶喷雾：4 kg/ha	50%、80%乳油
伐草克 fenac	[86-34-7] [2439-00-1] (钠盐)		mp 156℃ S 200ppm (H_2O, 28℃) 溶于大多数有机溶剂	1780(大鼠)	常用钠盐用于玉米、甘蔗地防除一年生和多年生杂草	播后苗前用药，苗前或苗后用药，玉米甘蔗田：2.25～4.5 kg/ha 用于非耕地：3.9～19.5 kg/ha	水剂；钠盐水剂
一氯乙酸 (钠盐) monoxone	[79-11-8] [3926-62-3] (钠盐)	$ClCH_2COOH(Na)$	S 850g/L (H_2O, 20℃，钠盐)	650(大鼠) 对蜂有毒	主要用在蔬菜地防除一年生杂草	种子芽后	可湿性粉剂
三氯乙酸 (钠盐) TCA	[76-03-9] [650-51-1] (钠盐)	$CCl_3COOH(Na)$	mp 56～58℃ S 1000g/100mL (H_2O,25℃)	钠盐：3200～5000 (大鼠) 5640(小鼠)	马铃薯、甘蔗、甜菜、棉花、亚麻、果树及非耕地防除一年生多年生杂草	播前、播后、苗前喷雾处理防一年生杂草：5～7 kg/ha 翻耕收割后施药防多年生杂草：30～50 kg/ha	94%、75%颗粒剂，65%水溶液，90%可湿性粉剂
四氟丙酸钠 tetrapion	[22898-01-7]	CHF_2CF_2COONa	bp 133～135℃ 溶于水和醇	11900 (大鼠) 9236(小鼠)	甘蔗田及非耕作区防除一年生和多年生禾本科杂草	苗前施药：3～6 kg/ha	

附表 12　杂环类除草剂

通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
杀草强 amitrole	[61-82-5]		mp 159℃ S 28%(H_2O, 25℃)	25000（大鼠）	灭生性除草剂，果园等地除深根非禾本科阔叶杂草及白茅等	苗后应用	90%、50%水溶性粉剂
恶草灵 oxadiazon	[19666-30-9]		mp 90℃ S 0.7ppm(H_2O, 20℃) vp $<10^{-6}$mmHg (20℃)	8000(大鼠) LC_{50}:>9mg/L, 各种鱼:96 h	水稻、花生、棉花、马铃薯、果园、蔬菜地等防除禾本科及双子叶杂草，用量大为灭生性除草剂	苗前苗后应用：棉田等 0.6～1.2 kg/ha 果园 2 kg/ha	25%、12%乳油，2%颗粒剂
灭杀唑 methazole	[20354-26-1]		mp 123～124℃ S 1.5ppm(H_2O, 25℃)	1350(大鼠)	大豆、棉花、马铃薯、花生及果园防除窄叶及阔叶杂草	苗前或苗后应用：1.5～10 kg/ha	可湿性粉剂，颗粒剂
灭草荒 TCBT	[1982-55-4]		mp 131～132℃ S 2ppm（H_2O, 20℃）	1620(大鼠)	玉米、棉花、大豆、花生、水稻田防除一年生杂草	苗前应用	50%可湿性粉剂，10%颗粒剂
呋草黄 ethofumesate	[26225-79-6]		mp 70～72℃ S 110ppm(H_2O, 25℃) vp 5.6 × 10^{-7} mmHg(25℃)	>2000 (大鼠)	水稻、甜菜、蔬菜及烟草地防除单子叶和某些双子叶杂草	苗前应用：1～4 kg/ha	20%乳油
燕麦枯 difenzoquat	[43222-48-6]		mp 155～157℃ S 76%（H_2O, 25℃）	580(大鼠) LC_{50}:694mg/L 虹鳟鱼:96h	小麦、大麦、黑麦等作物防除野燕麦	苗后应用：1～1.5 kg/ha	65%可湿性粉剂，96%结晶品

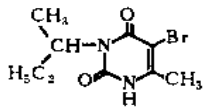
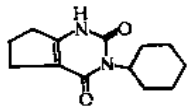
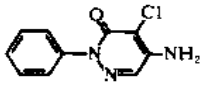
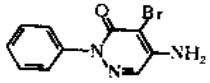
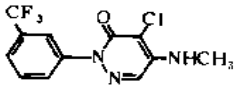
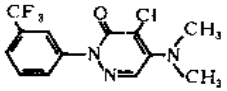
草除灵 benazolin	[3813-05-6]		mp 193℃ S 0.06%(H_2O, 20℃)	>3000 (大鼠)	大豆、棉花、花生地等防除蓼缕猪秧秧等禾本科杂草	苗后应用:4～6 kg/ha	30%钾盐水剂
吡唑特 pyrazolate	[58011-68-0]		mp 117.5 ～ 118.5℃ S 0.056 ppm (H_2O,25℃) vp $<10^{-7}$mmHg (20℃)	10233(雌大鼠)	水稻除稗草、莎草等是唯一用于直播水稻的除草剂,并能和所有除草剂混用	播前或插秧前后使用:0.3～0.4 kg/ha	10%颗粒剂
异恶草酮 dimethazon	[81777-89-1]		D_{20} 1.192 vp 1.92×10^{-2} mmHg(25℃) S 1100 ppm (H_2O)	1369(大鼠)	大豆、花生、马铃薯地选择性除草剂	0.6～1.5 kg/ha	6 lb/US_{gal}乳油含63.3%有效成分
苄草唑 pyrazoxyfen	[71561-11-0]		mp 111～112℃ vp 3.6×10^{-7} mmHg(25℃) S 0.9mg/L (H_2O,20℃)	1590(雄大鼠) 1644(雌大鼠) TLm2.5ppm 鲤鱼,48h	稻田除一年生和多年生杂草	苗后土壤处理:3 kg/ha	混剂
丁脒胺 isocarbamide	[30979-48-7]		mp 95～96℃ S 113g/L (H_2O, 20℃)	>2500 (雄大鼠)	甜菜地除草	苗前应用:3.4 kg/ha	混剂
灭草喹 scepter	[81335-37-7(—)] [94795-76-3(+)] [89084-70-8]		mp 219～222℃ S 60ppm (H_2O, 25℃)	5000(大鼠)	大豆地广谱性防除阔叶杂草,也应用于烟草、苜蓿地	苗后应用:140～280 g/ha	1.5lb/US_{gal}乳油

续表

通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
灭草菸 arsenal	[81334-34-1]		mp 128～130℃ 易溶于水	>5000 (大鼠)	灭生性除草剂。防除大多数一年生和多年生禾本科和阔叶杂草	0.5～2 kg/ha	水剂
咪草酯 assert	[81405-85-8]		mp 113～122℃ S 1370 ppm(H_2O, 100℃)	> 5000 (大鼠)	向日葵、大麦、小麦地防除野燕麦、芥及荞麦等杂草	苗后应用,野燕麦 1～4 叶施药:0.75 kg/ha	2.5lb/US_{gal} 乳油
imazethapyr	[81335-77-5]		mp 169～173℃ S 1415 ppm(H_2O, 25℃)	>50000 (大鼠)	大豆、豆科作物、花生、苜蓿地等防除一年生和多年生禾本科及阔叶杂草	苗前、播前或苗后应用:0.3～0.75 kg/ha	水剂
毒莠定 picloram	[1918-02-1]		mp 215℃(d) S 4300 ppm(H_2O, 25℃) vp 6.16×10^{-7} mmHg(35℃)	8200(大鼠)	对深根杂草及禾本植物高效,稻田除阔叶杂草,残效长(应注意)	叶面处理和土壤处理:2.24～8.96 kg/ha	22.5%乳油,10%颗粒剂,钾盐水溶液
绿草完 trichlopyr	[55335-06-3]		mp 148～150℃ S 430～440ppm (H_2O,25℃)	715(大鼠)	非耕地防除禾本植物	苗前或苗后应用:1～3 kg/ha	
二氯吡啶酸 Dowco 290	[1702-17-6]		mp 151～152℃ S 1000ppm (H_2O,25℃) vp 2×10^{-5} mmHg(25℃)	4300～5000 (大鼠)	蔬菜、洋葱、甜菜地防除菊科及许多豆科和蓼科杂草	0.1～0.2 kg/ha	3lb/US_{gal} 乳油,与 2,4-滴混剂

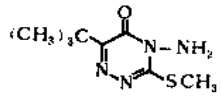
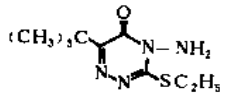
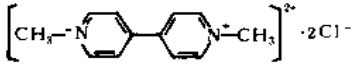
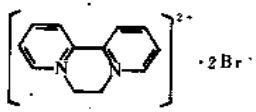
草唑嗪 bentranil	[1022-46-4]		mp 123～124℃ S 6 ppm（H_2O，20℃）	1600(大鼠)	用于玉米、谷子、马铃薯地稻田除草	苗后应用：1～2 kg/ha	
氟啶酮 fluridone	[59756-60-4]		mp 154～155℃	>10000 (大鼠)	棉花选择性防除禾本科及其它杂草		4lb/US_{gal} 水悬浮剂，5%颗粒剂
哒草醚 credazine	[14491-59-9]		mp 78℃ S 2000 ppm (H_2O,20℃) 对光热稳定	3090(大鼠)	水稻、番茄地防除一年生窄叶杂草和某些阔叶杂草	土壤处理苗前应用：2～3 kg/ha	50%可湿性粉剂
灭草松 苯达松 bentazon	[25057-89-0]		mp 137～139℃ S 500ppm(H_2O，20℃) vp 1.33×10^{-7} mmHg(20℃)	1100(大鼠) LC_{50}:635mg/L 虹鳟鱼,96 h	水稻、玉米、麦类、花生、甘蔗、大豆田防除阔叶杂草莎草等，对禾本科杂草无效	苗期茎叶处理：1.2～1.5 kg/ha	50%可湿性粉剂，50%乳油，25%、48%水剂
特草定 terbacil	[5902-51-2]		mp 175～177℃ S 710ppm(H_2O，25℃)	5000～7500 (大鼠)	灭生性除草剂。甘蔗、果园防除一年生和多年生杂草	苗前应用，土壤处理：1～4 kg/ha	80%可湿性粉剂
异草啶 isocil	[314-42-1]		mp 158～159℃ S 815ppm(H_2O，25℃) vp 10.6×10^{-4} mmHg(106℃)	3400（雄大鼠）	灭生性除草剂。果园、花生地等除阔叶及多年生杂草	苗前苗后应用：2.8～11.2 kg/ha	80%可湿性粉剂，50%可湿性粉剂

续表

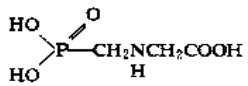
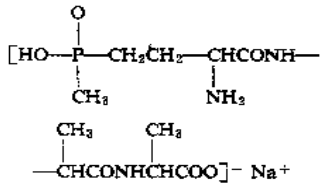
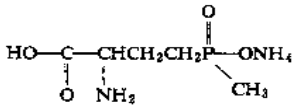
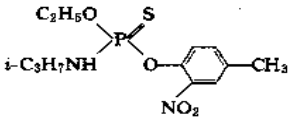
通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
除草啶 bromacil	[314-40-9]		mp 158～159℃ S 815ppm(H_2O, 20℃) vp 8×10^{-4}mmHg (100℃)	5200(大鼠)	灭生性除草剂	土壤处理或叶面处理,苗前或苗后应用: 果园 1～8 kg/ha 非耕地 0.5～15.kg/ha	80%可湿性粉剂
环草定 lenacil	[2164-08-1]		mp 315～317℃ S 6 ppm (H_2O, 25℃)	>11000 (大鼠)	甜菜、菠菜、柑桔地等防除单子叶和双子叶杂草,也可作灭生性除草剂	土壤处理,苗前应用: 甜菜地 0.6～1.2 kg/ha 菠菜地 1.0～2.0 kg/ha	80%可湿性粉剂
杀草敏 pyrazon	[1698-60-8]		mp 207℃ S 400ppm(H_2O, 20℃) vp 1×10^{-1}mmHg (40℃)	3300(大鼠) LC_{50} < 10 ppm,鲤鱼	甜菜萝卜、蔬菜地防除双子叶杂草	苗前或苗后应用: 3.75～4.5 kg/ha	50%、65%、80%可湿性粉剂
溴杀草敏 brompyrazone	[3042-84-0]		mp 223～224℃ S 0.02%(H_2O, 20℃)	>60000 (大鼠,与 isohorunon 混剂)	甜菜、玉米、水稻、谷物地防除一年生杂草,特别是阔叶杂草	苗前应用: 0.8～1.5 kg/ha	混合可湿性粉剂
哒草伏 norflurazon	[27314-13-2]		mp 177℃ S 40 ppm (H_2O, 25℃) 易溶于醇、酮	9300(大鼠)	棉田防除禾本科及许多阔叶杂草	苗前应用: 0.6～2 kg/ha	80%可湿性粉剂
二甲哒草伏 metflurazone	[23576-23-0]		mp 153℃	9100(大鼠)	棉花、大豆、高粱地等防除一年生阔叶杂草和禾本科杂草	苗前应用: 1～4 kg/ha	

抑芽丹 MH	[123-33-1]		mp 296～298℃ S 6000ppm (H_2O,25℃)	6900(大鼠)	路旁、机场等防除多年生杂草，有效期大于4个月，还可抑制马铃薯、洋葱发芽	苗后应用：5～7 kg/ha	盐的水溶液、二乙醇胺水溶液
哒草特 pyridate	[55512-33-9]		mp 20～25℃	2000(大鼠)	谷、稻、小麦、花生地防除一年生阔叶杂草	苗后应用	可湿性粉剂
棉隆 dazomet	[533-74-4]		mp 99.5℃ S 0.15%(H_2O,30℃)	500(大鼠)	防除单子叶和双子叶杂草，用量大也是土壤杀菌剂，防治土壤真菌	土壤处理，苗前应用	85%可湿性粉剂
环嗪酮 hexazinone	[51235-04-2]		mp 115～117℃ S 3.3%(H_2O,25℃)	1690(大鼠)	森林除草剂(包括小灌木)	芽后2～10 kg/ha	90%可溶性粉剂、10%颗粒剂，水剂，混剂
异麦赛津 isomethiozin	[57052-04-7]		mp 154～156℃ S 0.1%(H_2O,20℃) vp 3.5×10^{-4} mmHg(20℃)	>10000(大鼠)	谷物地防除禾本科杂草	苗后应用：3～4 kg/ha	70%可湿性粉剂、及颗粒剂
metamitron	[41394-05-2]		mp 167～169℃ S 1860ppm (H_2O,20℃)	1447(大鼠) LC_{50} 130～160mg/L 虹鳟鱼，96 h	甜菜地防除非禾本科杂草	播前，苗前或苗后应用	

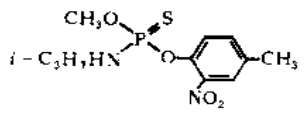
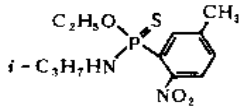
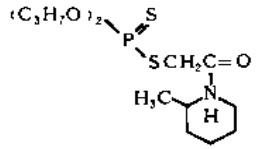
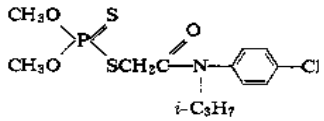
续表

通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
乙嗪草酮 ethiozin(BAY SMY 1500)	[64529-56-2]		mp 93.7℃ S 350ppm(H_2O,20℃)	1280～2470(大鼠)	谷物地防除禾本科杂草及阔叶杂草	苗前或苗后应用	50%可湿性粉剂
赛克津 metribuzin	[21087-64-9]		mp 125～126℃ S 1200 ppm(H_2O,20℃) vp 2.7×10^{-4} mmHg/60℃	2200(雄大鼠) LC_{50}:76mg/L 虹鳟鱼,96 h	大豆、马铃薯、番茄、甜菜地防除单子叶和双子叶杂草	苗前或苗后应用:0.35～0.5 kg/ha	35%、70%可湿性粉剂
百草枯 paraquat	[4685-14-7]		mp 300℃(d) vp $<10^{-7}$mmHg 易溶于水	150(大鼠)	果园、茶、橡胶园防除单子叶和双子叶杂草,也用于水稻、玉米、棉花、大豆,少耕和免耕地除草	苗后应用: 果园 0.6～0.9 kg/ha 玉米 0.75 kg/ha 水稻 1.125～2.25 kg/ha	20%水剂
敌草快 diquat	[231-36-7(阳离子)] [85-00-7(二溴盐)] [6385-62-2(二溴盐水合物)]		mp 300℃(d) S 70%(H_2O,20℃)	400～440(大鼠)	果园除草,种子植物干燥剂,马铃薯、棉花收获前催干剂	成熟或收获前应用: 0.45～0.6 kg/ha 果园 0.9 kg/ha	20%水剂

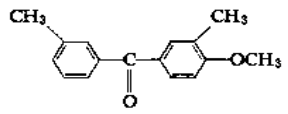
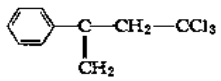
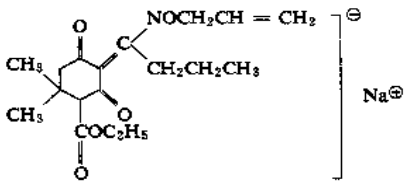
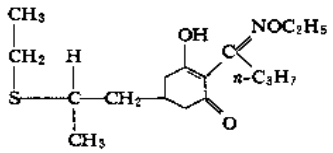
附表 13 有机磷类除草剂

通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
草甘膦 glyphosate	[1071-83-6]		mp ~230℃(d) S 1.2%(H_2O, 25℃)	4320(大鼠)	非选择性叶面处理剂。防除一年生及多年生杂草,用于玉米、棉花、大豆及非耕地、果园、免耕地	作物播前或播后苗前使用:0.75~5.6 kg/ha	10%钠盐水剂,40%异丙胺盐水剂
双丙氨酰膦 bialaphos	[35597-43-4]		mp 160℃(d) $[\alpha]_D^{26}=-34$℃ 极易溶于水,可溶于甲醇,但不溶于乙醇	268 (雄大鼠) 404 (雌大鼠)	非选择性内吸传导型茎叶处理剂。可用于果园、免耕地非耕地除草	1~1.5 kg/ha	32%水剂
草丁膦 glufosinate	[77182-82-2]		水溶性极强	431 (雄小鼠) 416 (雌小鼠)	内吸性非选择性除草剂。主要作触杀剂,可用于果园、森林、牧场及免耕地灭生性除草	植物生长旺盛期施药效果最好,0.9~1.2 kg/ha	20%水剂
胺草磷 amiprophos	[33857-23-7]		mp 51~53℃ S 20 ppm (H_2O, 20℃)	720(大鼠) 530(小鼠)	防除一年生禾本科及某些阔叶杂草,可用于水旱田及北方间作套种地中	1.5~2.0 kg/ha	颗粒剂,乳油

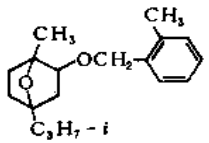
续表

通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
甲基胺草磷 amiprophos-methyl	[36001-88-4]		mp 64～65℃ S 10 ppm(H_2O)	1200(大鼠) 570(小鼠)	土壤处理剂。用于水旱田作物及蔬菜地中	播后苗前土壤处理剂:0.75～1.5 kg/ha	60%可湿性粉剂,乳油
抑草磷 cremart	[36835-67-8]		棕色液体 S 5.1ppm(H_2O,20℃) 溶于甲苯、甲醇等有机溶剂	630～790(大鼠) 400～430(小鼠)	水旱田防除一年生禾本科及多种一年生阔叶杂草	1～2.5 kg/ha	50%乳油
哌草磷 piperophos	[24151-93-7]		室温下为油状液体 S 25ppm(H_2O,20℃) 可溶于大多数有机溶剂	324(大鼠)	防除水稻一年生禾本科杂草及莎草,在热带地区最好与激素型除草剂混用	适用期为水稻5叶以上,稗草2～3叶期 1～1.65 kg/ha	50%乳油
莎稗磷 anilofos	[64249-01-0]		mp 50～51℃ S 13.6ppm(H_2O,22℃) 可溶于苯、丙酮等有机溶剂	427(雄大鼠)	水稻移栽田优良除草剂,也可用于旱田,主治一年生禾本科杂草,对阔叶杂草防效差	水田插秧后4～8d用药,旱田播后苗前或苗后中耕时施药:0.3～0.6 kg/ha	1.5%颗粒剂,30%乳油

附表 14 其它有机除草剂

通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50} mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
去草酮 methoxypheone	[41295-28-7]		mp 62℃ S 1.8ppm(H_2O) 易被阳光及微生物分解成 CO_2 及 H_2O	>4000 (大鼠)	水稻田、大豆地等防除一年生阔叶杂草及禾本科杂草	水稻插秧前 3d，插秧后 5d：2～3 kg/ha 大豆、播后苗前：3.5～5 kg/ha	颗粒剂
稗草烯 TCE-styrene	[20057-31-2]		粘稠液体； bp 83℃ (11mmHg) S 12ppm(H_2O) 易溶于丙酮、氯仿等有机溶剂	8530 (雌大鼠)	主要用于水田除草，也可用于阔叶作物地中防除一年生禾本科杂草，对莎草无效	水田：0.19～0.75kg/ha 旱田：3.75～7.5 kg/ha	乳剂，颗粒剂
禾草灭 alloxydim-sodium	[555635-13-7]		mp >185.5℃ 可溶于水、甲醇、在酸碱溶液中不稳定	>2200 (大鼠)	苗后茎叶喷雾主要用于阔叶作物田中防除大部分禾本科杂草	一年生禾本科杂草：1.5～3.75 kg/ha 多年生杂草效果差	75%水溶性粉剂
稀禾定 sethoxydim	[74051-80-2]		无色油状液体 bp >90℃(4×10^{-5}mmHg) S 25ppm(H_2O, pH=4) 4700ppm(H_2O, pH=7)	5600 (雄小鼠) 6300 (雌小鼠)	用于阔叶植物田中防除一年生及多年生杂草，茎叶处理剂，施于土壤则失效	一年生杂草：0.2～0.5 kg/ha 多年生杂草：0.5～1 kg/ha	20%乳油，50%可湿性粉剂

续表

通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50},mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
环庚草醚 cinmethlin	[87818-31-3]		bp 313℃(1013Pa) S 63ppm(25℃)	1600(大鼠)	苗前土壤处理剂。用于水稻、甘蔗、棉花、花生、大豆等作物田中防除一年生禾本科及阔叶杂草	施于土表：0.75～1.25 kg/ha 水田插秧后 4～5d 保持水层 3～4 cm，施药后 5d 不排水，用量：12.5～25 g/ha	84%乳剂

附表 15 无机除草剂

通用名称	CAS登录号	结构式	物理性质	口服急性毒性 LD_{50} mg/kg	应用范围	剂量与时间	剂型
氰酸钠 sodium cyanate	[917-61-3]	NaOCN	S 10.68g/100g (H_2O,16℃) 微溶于多数有机溶剂，几乎不溶于无水乙醇		对杂草作茎叶喷雾	15～50 kg/ha	80%水溶性粉剂
氯酸钠 sodium chlorate	[7775-09-9]	$NaClO_3$	mp 248℃(d) S 79g/100mL (H_2O,0℃) 接触有机物易燃烧、爆炸	1200(大鼠)	作为非耕作区及开垦荒地灭生性除草，对深根禾本科杂草也很有效	49.5～99 kg/ha $NaClO_3$+9～19.5 kg/ha NaF，可以提高药效并减少火灾发生	98%原粉，70%粉剂，25%颗粒剂

硫氰酸铵 anithio	[1762-95-4]	NH_4SCN	溶于水、醇及丙酮，对铁、铜等金属有较高的腐蚀性	800 处理后的叶子应避免家畜食用	灭生性触杀型土壤处理剂	150 kg/ha	
多硼酸钠 sodium polyborate	[12008-41-2]	$Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$	S 10.5g/100mL (H_2O,20℃) 该药稳定，不燃，无腐蚀性	5300(豚鼠)	灭生性除草剂。一般与$NaClO_3$混用	4.8~25 kg/ha	
硼 砂 borax	[303-94-4]	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	mp 75℃(快加热) S 5.14g/100mL (H_2O,20℃) 水溶液呈碱性，干燥空气中可以风化	2660～5140 (大鼠)	非耕地及工业区灭生性除草	持效期为两年： 200 kg/ha	原药
氨基磺酸铵 AMS	[7773-06-0]	$H_2N-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}ONH_4$	mp 125℃ 160℃(d) 易溶于水，遇热分解出不可燃气体，具有阻燃性	3900(大鼠)	非耕作区防除一年生杂草、大多数灌木和木本植物均有效，多年生杂草稍有抗性	一年生植物： 25.5～50 kg/ha 多年生植物： 50～125 kg/ha	原药

参考文献

[1] GB 425295 (1935), Truffaut, G., Pastac, I.

[2] 农牧渔业部农垦局农业处编,《中国农垦农田杂草及防除》,农业出版社,北京,1987年。

[3] "Herbicide Handbook", 4th ed., Weed Science Society of America, Champaign, Ill. 1979; 农业部农药检定所主编,《新编农药手册》,农业出版社,北京,1989年;石得中等编,《英汉农药辞典》,石油化学工业出版社,北京,1978年。

[4] 近内滋登,植物の化学調節,17(1),1(1982).

[5] 荻本宏,化学経济,20(1988).

[6] Ashton, F. M., Crafts, A., S., "Mode of Action of Herbicides", Wiley-Interscience, New York, 1973; Audus, L. J. (ed.), "Herbicides: Physiology, Biochemistry, Ecology", 2nd ed., vol. 1~2, Academic Press, Inc., New York, 1976; Kearney, P. C., et al. (ed), "Herbicides: Chemistry, Degradation and Mode of Action", vol. 1~2, Marce Dekker, Inc., New York, Basel, 1975.

[7] Corbett, J. R., "The Biochemical Mode of Action of Pesticides", Academic Press, Inc., New York, 1974.

[8] 北京农业大学主编,《植物生理学》,农业出版社,北京,1980年。

[9] Gray, R. A., Green, L. L., Hoch, P. E., Pallos, F. M., "Pros. BCPC-Weeds", pp. 431~438, 1982.

[10] 吉岡俊人, in シ-エムシ-編集,"新農薬の開発と市場展望", p. 158, 1987.

[11] 江来昌,姚秉琦编著,《化学除草技术手册》,上海科学技术出版社,上海,1988年。

[12] *Fed Reg*, **39**, 15326 (May 1, 1974).

[13] Kennedy, M. V. et al., *J. Environ. Qual.*, (1), 63(1972).

[14] Kennedy, M. V. (ed.), "Disposal and Decontamination of Pesticides", ACS Symposidum Series No. 73, American Chemical Society, Washington, D. C., 1978.

[15] Association of Official Analytical Chemists, "Official Methods of Analysis", 12th ed., Washington, D. C., 1975.

[16] Ashworth, R. Deb. et al., "CIPAC Handbook", vol. 1, CIPAC Ltd., Bedgord, Eng., 1970.

[17] Zweig, G., Sherma, H. (eds), "Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators", vol. 10, Academic Press, Inc., 1979.

[18] Hance, R. J., Mckone, C. E., in Audvs, L. J. (ed.), "Herbicides: Physiology, Biochemistry, Ecology", 2nd ed., vol. 2, pp. 393~445, Academic Press, Inc., New York, 1976.

[19] Gruchow, N., *Science*, **168**, 453(1970); Steinfeld, J., in "Effects of 2,4,5 T on Man and the Environment, Hearings before the Subcommittee on Energy, Natural Resources, and the Environment of the Committee on Commerce, United States Senate, April 7 and 15, 1970, Serial 91—60", p. 168, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1970.

[20] Schwetz, B. A. et al., in Blair, E. H. (ed.), *Adv. Chem. Ser.*, **120**, 55(1973).

[21] Pokorniy, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1768(1941).

[22] US 3257453 (1966), Steinkoenog, R. P., Eutemann, C. E. (Diamond Alkali Co.).

[23] GB 793513 (1958), Heywood, B. J. (May & Baker Ltd.).

[24] GB 793514 (1958), Heywood, B. J. (May & Baker Ltd.).

[25] Crosby, D. G., Tutass, H. O., *J. Agric. Food Chem.*, **14**, 596 (1966).

[26] Crosby, D. G., 同[6], vol. 2, pp. 835~890; Crosby, D. G., Wong, A. S., *J. Agric. Food Chem.*, **21**, 1052(1973).

[27] Hanson, J. B., Slife, F. W., *Residue Rev.*, **25**, 59(1969).

[28] Thomas, E. W., Loughman, B. C., Powell, R. G., *Nature* (London), **204**, 884(1964).

[29] 同[28], p. 286.

[30] Wain, R. L., Wightman, F., *Proc. R. Soc.* (*London*) *Ser. B*, **142**, 525 (1955); Wsin, R. L., *Ann. Appl. Biol.*, **42**, 151 (1955); Wain, R. L., *J. Agric. Food Chem.*, **3**, 128(1955).

[31] Fawcett, C. H., Pascal, R. M., Pybus, M. B., Taylor, H. F., Wain, R. L., Wightman, F., *Proc. R. Soc.* (*London*) *Ser. B*, **150**, 95(1959).

[32] Linscott, D. L., Hagin, R. D., Dawson, J. E., *J. Agric. Food Chem.*, **14**, 844(1968).

[33] Swason, C. P., *Bot. Gaz.* (Chicago), 107, 507(1946).

[34] Marquardt, R. P., Luce, E. N., *J. Agric. Food Chem.*, **3**, 51 (1955).

[35] Freed, V. H., *Science*, **107**, 98(1948).

[36] Marquardt, R. P., Luce, E. N., *J. Agric. Food Chem.* **9**, 266 (1961).

[37] Glastonbury, H. A., Stevenson, M. D., *J. Sci. Food Agric.*, 7, 379(1959).

[38] US 2848470 (1958), Girard T. A., Klein D. X. (Heyden Newport Chemical Corp.).

[39] US 3009942 (1958), Klein, D. X., Girard. T. D. (Heyden Newport Chemical Corp.).

[40] NL-A 283614 (1965), Maalschappij, N. V. (Shell Inter-nationale Research).

[41] NL-A 288047 (1965), Maalschappij, N. V. (Shell Inter-national Research).

[42] US 3391185 (1968), Goebel, M. T. (E. I. Du Pont de Nemours & Co.).

[43] US 3013054 (1961), Sidney, B. R. (Velsicol Chemical Corp.); GB901553 (1963), Sidney, B. R. (Velsicol Chemical Corp.).

[44] Leitis, E., Crosby, D. G., *J. Agric. Food Chem.*, **17**, 1033 (1969).

[45] Plimmer, J. R., Hummer, B. E., *J. Agric. Food Chem.*, **17**, 83 (1969).

[46] Knake, E. L., Appleby, A. P., Furtick, W. R., *Weeds*, **15**,

228(1967).

[47] Rider, G., Buchholtz, K. P., Kust, C. A., *Weed Sci.*, **18**, 101 (1970).

[48] Colby, S. R., *Science*, **150**, 619 (1965); Swanson, C. R., Kadunec, R. E., Hodgson, R. H., Frear, D. S., *Weeds*, **14**, 319(1966).

[49] Kirkland, J. J., et al., *J. Agric. Food Chem.*, **12**, 468～472 (1964).

[50] Hamm, P. C., Speziale, A. J., *J. Agric. Food Chem.*, **4**, 518 (1956).

[51] Hoffmann, O. L., Smith, A. E., *Science*, **109**, 588(1949).

[52] JP 6421239 (1964), (Hodogaya Chemical Co. Ltd.).

[53] FR 1339155 (1963), (Farben Fabriken Bayer, AG).

[54] BE 619660 (1963), (Rohm & Hass. Co.).

[55] JP 666173 (1966), (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.).

[56] GB 1252719 (1971); GB 1149483 (1971), (Monsanto Co.).

[57] DE OS 1044097(1958), (Farbenfabriken Bayer AG); DE-OS 2433943 (1975), Gash, V. W., Bissing, D. E. (Monsanto Co.).

[58] HU 69811 (1973), Matolcsy, G., et al. (Eazakmagyarorszagi Veggyimuvek and Noveuyvedelmi Kutato Intezet).

[59] NL-A 7307489 (1973), (Eszakmagyarorszagi Vegyimuvek and Noveuyvedelmi Kutato Intezet).

[60] Jaworski, E. J. in Keanney, P. C. et al. (ed.), "Herbicides: Chemistry, Degradation and Mode of Action", vol. 1, pp. 349～376, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 1975.

[61] Ashton, F. M., Crafts, A. S., "Mode of Action of Herbicides", pp. 126～136, Wiley-Interscience, New York, 1973.

[62] Brodeleau, L. M., Bartha, R., *Soil Biol. Biochem.*, **3**, 218 (1971).

[63] Bartha, R., Pramer, D., *Science*, **156**, 1617(1967).

[64] Tiedge, J. M., Hagedorn, M. L., *J. Agr. Food Chem.*, **23**, 77 (1975).

[65] Ammann, B. D. et al., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **59**, 859 (1976).

[66] Zweig, G. (ed.), "Analytical Methods for Pesticides, Growth Regulators and Food Additives", VI, 692～696, 1972.

[67] Gast, A., Knuali, E., Gyzin, H., *Experientia*, **11**, 107 (1955); **12**, 146 (1956).

[68] CH 329277 (1954); CH 342784 (1954); CH 342785 (1954), US 2891855 (1955), Gyáin, H., Knusli, E. (J. R. Geigy S. A.).

[69] Thdurston, J. T., Dudley, J. R., Kaiser, D. W., Hechenbleikner, I., Schaefer, F. C., Hansen, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2981(1951).

[70] 同[60], Esser, H. O., Dupuis, G., Ebert, E., Marco, G., Vogel C., pp. 129～208.

[71] Pape, B. E., Zabik, M. J., *J. Agric. Food Chem.*, **18**, 202 (1970); Plimmer, J. R., Kearney, P. C., Klingebiel, U. I., *Tetrahedron Lett.*, 3891(1969).

[72] Burkhard, N., Guth, J. A., *Pestic. Sci.*, **7**, 65(1976).

[73] Hilton, J. L., Jansen, L. L., Hull, N., *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **14**, 353(1963).

[74] Montgomery, M., Freed, V. H., *J. Agr. Food Chem.*, **12**, 11 (1964).

[75] Tipton, C. L., Husted, R. R., Tsao, F. H. C., *J. Agr. Food Chem.*, **19**, 484(1971).

[76] Frear, D. S., Swanson, H. R., *Phytochemistry*, **9**, 2123 (1970); Thompson, L., Jr., *Weed Sci.*, **20**, 153(1972).

[77] Shimabukuro, R. H., *Plant Physiol.*, **43**, 1925(1968).

[78] Shimabukuro, R. H., *J. Agric. Food Chem.*, **15**, 557(1967).

[79] Kearney, P. C., Kaufman, D. D., Sheets, T. J., *J. Agric. Food Chem.*, **13**, 369(1965).

[80] Bohme, C., Baer, F., *Food Cosmet. Toxicol.*, **5**, 23(1967).

[81] Hutson, D. H., Hoadley, E. C., Griffiths, N. H., Donninger, C., *J. Agric. Food Chem.*, **18**, 507(1970).

[82] Murphy, R. T. et al., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **54**, 697～699(1971).

[83] 同[82], **54**, 703～705(1971).

[84] Thompson, H. E., Swanson, C. P., Norman, A. G., *Bot. Gaz.* (Chicago), **107**, 476 (1946); US 2655444～2655447 (1953), Todd, C. W. (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.).

[85] DE 1028986 (1958), Sherer, O., Heller, P. (Farbwerk Hoechst AG).

[86] US 2795597 (1957), Smutz, W. D. (E. I. Du Pont de Nemours & Co.).

[87] DE 1189980 (1965), Sherer, O., Hoerlein, G., Huebrer, R. (Farbwek Hoechst AG).

[88] FR 1320068 (1963), Gilbert, E. E., et al. (Allied Chemical Corp.).

[89] JP-Kokai 7903039 (1979), Makisumi, N., Sasatani, R., Murabayashi, A. (Shionogi and Co. Ltd.).

[90] JP-Kokai 7773801 (1977), Yamamoto, M., Koshiha, M., Yamamoto, H. (Sumitomo Chemical Co. Ltd.).

[91] CH 467248 (1969), Stalder, A., Duerr, D. (CIBA. Ltd.).

[92] Jordan, L. S., Coggins, C. W., Day, B. E., Clerx, W. A., *Weeds*, **12**, 1(1964).

[93] Rosen, J. D., Strusz, R. F., Still, C. C., *J. Agric. Food Chem.*, **17**, 206(1969).

[94] Sweetser, P. B., *Biochem. Biophys. Acta.*, **66**, 78(1963).

[95] Geissbuhler, H., Haselbach, C., Aebi, A., Ebner, L., *Weed Res.*, **3**, 277(1963).

[96] Smith, J. W., Sheets, T. J., *J. Agric. Food Chem.*, **15**, 577 (1967).

[97] Moreland, D. E., Hill, K. L., *J. Agric. Food Chem.*, **7**, 832 (1959).

[98] DE OS 2746787 (1978), Bornengo, M. (Montedison, S. P. A.).

[99] US 3257190 (1960), Quentin F. S. (Eli Lilly & Co.).
[100] US 2654789 (1953), Waldo B. L. (Ethyl Corp.).
[101] NL-A 6509522 (1966), (Hooker Chemical Corp.).
[102] Probst, G. W., Golab, T., Wright, W. L., in Kearney, P. C. et al. (eds), "Herbicides: Chemistry, Degradation, and Mode of Action", vol. 1, pp. 453～499, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 1975.
[103] Soderquist, C. J., Crosby, D. G., Mollamen, K. W., Seiber, J. M., Woodrow, J. W., *J. Agric. Food Chem.*, **23**, 304 (1975).
[104] Newsom, H. C., Woods, W. G., *J. Agric. Food Chem.*, **21**, 598(1973).
[105] Nilles, G. P., Zabik, M. J., *J. Agric. Food Chem.*, **22**, 684 (1974).
[106] Plimmer, J. R., Klingebiel, U. I., *J. Agric. Food Chem.*, **22**, 689(1974).
[107] Standifer, L. C., Jr., Sliane, L. W., Wright, M. E., *Proc. South Weed Conf.*, **18**, 92(1965).
[108] Fisoher, J. R., *Aust. J. Exp. Agr. Anim. Husb.*, **6**, 214 (1966).
[109] Brian, R. C., *Rep. Symp. Physicochem. Biophys. Panel. Soc. Chem. Ind.*, **42**, 1502(1969).
[110] Hilton, J. L., Chriktiansen, M. N., *Weed Sci.*, **20**, 290 (1972).
[111] Golab, T., Bishop, C. E., Donoho, A. L., Manthey, J. A., Zornes, L. L., *Pestic. Biochem. Physiol.*, **5**, 196(1975); Golab, T., Althaus, W. A., *Weed Sci.*, **23**, 165(1975).
[112] Holzer, F. L. et al., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **46**, 659 (1963).
[113] Fuzesi, M., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **54**, 711～712 (1971).
[114] Ross, R. D. et al., *J. Agric. Food Chem.*, **25**(6), 1416～1418(1977).
[115] Day, E. W., Jr. et al., 同[114], **27**(5), 1081～1085 (1979).
[116] US 3155713 (1964), Hopkins, T. R., Strickler, R. D. (Gulf oil Corp.).
[117] US 3330643(1967); US 3330821 (1967), Harwan, M. W. et al. (Monsanto Co.).
[118] US 2644898(1958), Harman M. W. et al. (Monsanto Co.).
[119] 同[60], vol. 2, pp. 835～890.
[120] Moreland, D. E., Hill, K. L., *J. Agric. Food Chem.*, **7**, 832 (1959).
[121] Kaufman, D. D., *Weed Sci. Soc. Am. Abstr.*, 188 (1972).
[122] "FAO Plant Prot. Bull.", vol. 13, pp. 65～66, 1965.
[123] 同[66], VI 612～615, 1972.
[124] 同[66], XI 280～282, 1980.
[125] 同[66], IV 56, 1970.
[126] 同[66], X 282～289, 1980.
[127] Magee, P. S. et al. (ed.), "Pesticide Synthesis Through Rational Approaches", ACS Symposium Series No. 255, pp. 21～28, 1984.
[128] DE-OS 2715786(1977), Leritt, G. (E. I. Du Pont de Nemours & Co.).
[129] EP 98569 (1984), Humburg, G. et al. (Hoechst AG).
[130] DE-OS 3324800 (1985), Willms, L. et al. (Hoechst AG).
[131] Ray, T. B., *Pesticide Biochem. Physiol.*, **17**, 10～17 (1982).
[132] 同[10], pp. 122～165, 1987.
[133] Du Pont, "Glean Technical Bulletin", E 43612.
[134] US 3080225 (1963), Wilson, H. F. et al. (Rohm & Hass Co.).
[135] JP 6512890 (1963), Shindo, M., Nakajima, N., Mitsrnabe, T. (Nissan Chemical end., Ltd.).
[136] EP 19388 (1980); US 4031131 (1977), Johnson, W. O. (Rohm & Haas Co.).
[137] EP 22610 (1981), Etherington, R. W., Theissen, R. J. (Mobil oil Corp.).
[138] DE OS 3227846 (1983), Giacobbe, T. J., Tsien, G. (Rhône-Poulenc Agrochimie).
[139] BR 8207541(1984), Swithenbank, C. (Rohm & Hass Co.).
[140] Kuwatsuka, S., 日本農薬学会誌, **2**, 201～203(1977).
[141] Ohyama, H., Kuwatsuka, S., 日本農薬学会誌, **3**, 401～410(1978).
[142] Crafts, A. S., *Plant Physiol.*, **21**, 348(1946).
[143] GB 776264, (1957) (Farbenfarbriken Bayer AG).
[144] CS 114594 (1965), Splhacek, R., Vrzgula, D., Smrz, R..
[145] US 2107650 (1938), Smith, F. B. et al. (Dow Chemical Co.).
[146] JP 6321721 (1963), Matsuman, H., Tsurumaru, T., Gai, K. (Takeda Chemical Industries Ltd.).
[147] US 2131259(1938), Stoesser, W. C. (Dow Chemical Co.).
[148] PL 57677(1969), Blauth, T., Nawrot, W., Wasilewski, S..
[149] Lyndsay, R. V., Hartley, G. S., *Weed Res.*, **3**, 195(1962).
[150] Loomis, W. F., Lipman, F., *J. Biol. Chem.*, **173**, 807 (1948).
[151] Wessels, J. S. C., *Biochim. Biophys. Acta.*, **36**, 264(1959).
[152] Simon, E. W., *Biol. Rev.*, **28**, 453(1953).
[153] Smith, J. N., et al., *Biochem. J.*, **54**, 225(1953).
[154] Kuwahara, M., Kato, N., Manakata, K., *Agr. Biol. Chem.* (Tokyo), **30**, , 232～239(1966).
[155] US 2393086 (1946), Bousquet, E. W. (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.).
[156] US 2642354 (1953); 2807530 (1957), Barrons, K. C. (Dow Chemical Co.).
[157] JP 6817164(1968); JP 6817164(1968), Murayawa, H. et al. (Tekkosha Co. Ltd.).
[158] Overbeek, J. V., in Audus, L. J. (ed.), "The Physiology

and Biochemistry of Herbicides", p. 392, Academic Press, New York, 1964.

[159] Getzendaner, M. E., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **52**, 824~831(1969).

[160] Kawakubo, K., et al., *Plant physiol*, **64**, 774~776(1979).

[161] Ainsworth, C., *Org. Synth.*, **40**, 99(1960).

[162] DD 38111(1965), Niess, R., Laqua, H..

[163] Behrens, R., *Proc. North Central Weed Control Conf.*, **10**, 61(1953).

[164] JP-Kokai 76138672(1976), Matsui, T., Tobizuka, J., Konotsune, T. (Sankyo Co. Ltd.).

[165] JP Kokai 79151969(1979), Nagai, S., et al. (Ube Industries Ltd.).

[166] DE-OS 2627223(1976), Konotsune, T., Matsui, T., Tobizuka, J. (Saukyo, Co. Ltd.).

[167] JP Kokai 76146464(1976), Jojima, T., Takeshiba, H., Tomita, K., Konotsune, T. (Sankyo Co. Ltd.).

[168] ZA 8402266 (1985), Stepek., W. J., Nigro, M. M. (Amrica Cyanamid Co.).

[169] FR 1341585(1963); BE 622407(1963), (Imperial Chemical Industries Ltd.).

[170] NL 6603415 (1966), (Imperial Chemical Industries Ltd.).

[171] FR 1356547 (1964); 1357238(1964), (Imperial Chemical Industries Ltd.).

[172] GB 1202711(1970), Mashall, D., (Imperial Chemical Industries Ltd.).

[173] GB 785732 (1957), Fielden, R. J. et al. (Imperial Chemical Industries Ltd.).

[174] GB 857501 (1960), Homer, R. F. (Imperial Chemical Industries Ltd.).

[175] RO 57258 (1974), Viloeanu, R. D. et al. (Combinatul Chimic.).

[176] GB 1060661(1967), Osborn, A. J. (Imperial Chemical Industries Ltd.).

[177] Slade, P., *Natrue* (London), **207**, 515(1965).

[178] Ashton, F. M., *Weeds*, 11, 167(1963).

[179] Calderbank, A., in Metcalf, R. L. (ed.), "Advances in Pest Control Research", vol. VIII, pp. 127~235, Wiley-Interscience, New York, 1968.

[180] Calderbank, A., Slade, P., in Kearney, P. C. et al. (eds), "Herbicides; Chemistry, Degradation and Mode of Action", vol. 2, pp. 501~540, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 1975.

[181] Sund, K. A., Putala, E. C., Little, H. M., *J. Agric. Food Chem.*, **8**, 210(1960).

[182] Burke, J., Storherr, R. W., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **44**, 196(1961).

[183] Kondo, Y., Shomura, T. et al., *Report of Meiji Seika Kaisha.*, **13**, 34(1973).

[184] 綾正弘等, 雑草研究, **15**, 20~27(1973).

[185] Ueda, M., *Japan Pestic. Inform.*, **23**, 23(1975).

[186] 大川秀郎, 農薬誌, **1**, 325(1976).

[187] Crafts, A. S., "Mode of Action of Herbicides", 2nd ed., p. 248, John Wiley and Sons, Inc., 1981.

[188] HU 19480 (1981), Elek, S., Foder, I. et al. (Alkaloida Vegyeszeti Gyar).

[189] DE OS 2314134 (1973), Smith, L. R. (Monsanto. Co.).

[190] DE OS 2152826 (1972), Edward, J. (Monsanto Co.).

[191] DE-OS 2042898(1980), Ehrat, R. (Biologicol Chemical Activities Potents. S. A.).

[192] DE-OS 2147873 (1972), Satomi, T. et al. (Sumitomo Chemical Co. Ltd.).

[193] DE OS 1122935 (1962), Schuler, M. (Sandoz Ltd.).

[194] 若林攻, 日本農薬学会誌, **12**(1), 153(1987).

[195] 大塩裕隆等, 住友化学, 1, 1~19(1984).

[196] 同[10], p. 122, 1987.

[197] BE 897413(1983), Luo, T. (Chevron Research Co.).

[198] JP Kokai 8168660(1981), (Nippon Soda Co. Ltd.).

chuqiji

除漆剂 Paint Removers

见涂料。

chuandi guocheng

传递过程　Transport Processes

谢舜韶　南京化工学院化学工程系
肖人卓　南京化工学院化学工程系

1.　传递过程基本概念 …… 522
1.1.　传递现象 …… 522
1.2.　传递量 …… 522
1.3.　传递方式 …… 522
1.3.1.　扩散传递方式 …… 522
1.3.2.　对流传递方式 …… 523
1.4.　传递问题 …… 523
1.4.1.　强度量分布 …… 523
1.4.2.　传递通量 …… 524
2.　扩散传递 …… 524
2.1.　动量扩散 …… 524
2.1.1.　动量扩散通量和应力 …… 524
2.1.2.　牛顿型流体的动量扩散通量 …… 524
2.1.3.　非牛顿型流体的动量扩散通量 …… 525
2.2.　组元扩散 …… 525
2.2.1.　组元扩散通量和计算基准 …… 525
2.2.2.　组元扩散通量 …… 525
2.3.　能量扩散 …… 526
2.4.　扩散传递过程的不可逆性 …… 526
3.　传递量衡算 …… 526
3.1.　衡算对象——控制体 …… 526
3.2.　通用微分衡算方程 …… 526
3.3.　质量、动量和能量微分衡算方程 …… 527
3.4.　积分形式的衡算方程 …… 527
4.　传递方程组 …… 527
4.1.　层流传递 …… 527
4.1.1.　重力场内二元系恒定物性无化变情况 …… 527
4.1.2.　其它复杂情况 …… 528
4.2.　湍流传递 …… 528
4.2.1.　时均传递方程组 …… 528
4.2.2.　涡流扩散通量和涡流扩散系数 …… 528
5.　界面传递工况 …… 529
5.1.　相界面 …… 529
5.2.　界面两侧强度量关系 …… 529
5.3.　界面两侧通量关系 …… 529
5.4.　传递系数 …… 530
6.　传递问题解法 …… 530
6.1.　分析解法 …… 530
6.2.　数值解法 …… 531
6.3.　模型解法 …… 531
6.3.1.　边界层模型 …… 531
6.3.2.　涡流扩散传递模型 …… 531
6.3.3.　自由界面侧的传递模型 …… 532
6.4.　实验解法 …… 532
7.　传递过程类比 …… 532
7.1.　类比的基础 …… 532
7.2.　类比关系 …… 532
参考文献 …… 533
基本参考文献 …… 533

传递过程是指动量、热量（能量）和质量的传递，俗称三传。它是化学工程的基础之一，在单元操作、分离工程和反应工程的深入研究，以及新型化工设备和工艺的开发等方面，都有广泛的应用。

在学科的发展史上，动量传递是流体力学的组成部分，热量传递属于传热学，而质量传递则主要是化学工程的传统研究内容。由于动量、热量和质量的传递机理彼此类似，传递的速率方程形式也类似，而且在实际应用中，三种传递常常同时存在，所以从本世纪50年代开始，逐渐将动量、热量和质量三种传递组合在一起，形成了一个新的学科分支——传递过程。在此发展过程中，比较有影响的代表作是R. B. Bird，W. E. Steward，E. N.

Lightfoot 合著的《传递现象》(Transport Phenomena)。

这里主要介绍传递过程的基本知识。更详细具体的内容，可分别参见流体力学、热交换技术和质量传递三个条目。

1. 传递过程基本概念

1.1. 传递现象

传递过程是自然界和工农业生产中普遍存在的现象。例如锅炉烟气的二氧化硫在大气中的扩散，工厂排出的污水中有害物质在水体内的传播。在日常生活中，从煮饭洗衣到冬季取暖御寒、夏日防暑降温等等，都包含着传递过程。在化工厂中，流体的输送、非均相混合物的分离、换热、蒸发、冷凝、蒸馏、吸收、干燥、调湿等过程，都分别或同时存在着动量、热量和质量传递。如在精馏过程中，蒸气沿塔上升，回流液沿塔下降。在每块塔板上都有温度不同、组成各异的汽液两相相互接触。由于两相偏离相平衡状态，汽相内的重组分向液相传递，液相中的轻组分向汽相转移。与此同时，汽液相间也有热交换。两相在塔板上流动和混合接触，都须克服流动阻力，这表现为汽相通过塔板的压降和液体在塔板进口和出口处的液面差。在精馏塔的每一块塔板上，都反复进行着上述的动量、热量和质量传递过程，最终使得混合物分离为组成不同的轻重两个产品。对于一些比较复杂的过程，如化学吸收、反应蒸馏、反应萃取等等，则是兼有化学变化的传递过程，或兼有传递的化学变化过程。

传递过程可以只在一个物相以内进行，也可以在两个物相之间进行。前者称为相内传递，后者称为相际传递，它是由通过相界面的两个相内传递过程串联组合而成。化工过程中存在的多数传递是相际传递。如气体吸收时，被吸收组分须先从气相主体传递至气液界面，再由界面传递至液相主体。这就是溶质气体从气相到液相内的相际传质过程。相际传递过程往往比单相内的传递复杂，所以对相际传递过程的分析研究，常常要由相内传递着手进行。

1.2. 传递量

化工过程中传递的物理量，主要是动量、能量和质量。它们都属于广度量，其数值和物相的质量或体积有关。与此对应的是强度量，其数值和物相的质量或体积无关。例如比传递量和传递量密度，它们分别是单位质量和单位体积内的传递量。各种传递量的定义和相互关系见表1。

表中 dG 是溶液体元 dV 或质元 dW 中的传递量，f 是比传递量，ρf 则是传递量密度，它们都是体元中分子群特性的统计平均值。只要分子数密度足够大，就与分子数无关。此条件在一般情况下均可满足。因为标准状况下，$1\mu m^3$ 或者 $1\times10^{-18}m^3$ 的气体内，就有 2.7×10^7 个分子。故可以认为，物相内一点的强度量只和该点的状态有关，是宏观性质。只要物相中状态连续变化，其强度量也将连续改变，这就是物相的连续介质模型。对此就可以采用微积分作为分析传递过程的工具。

表1 传递量示例

广度量	强度量	
传递量 G	比传递量 $f=\frac{dG}{dW}$	传递量密度 $\rho f=\frac{dG}{dV}$
溶液质量，kg	溶液比质量，kg/kg	溶液质量密度 ρ，kg/m^3
溶液（x 向）动量，$kg\cdot\frac{m}{s}$	溶液比动量 u_x①，$\left(kg\cdot\frac{m}{s}\right)/kg$	溶液动量密度 ρu_x，$\left(kg\cdot\frac{m}{s}\right)/m^3$
溶液内能，J	溶液比内能 e，J/kg	溶液内能密度 ρe，J/m^3
溶液焓，J	溶液比焓 h，J	溶液焓密度 ρh，J/m^3
γ 组元质量，kg	γ 组元比质量（质量分数）ω_γ，kg/kg	γ 组元质量密度 $\rho\omega_\gamma$，kg/m^3

① 速度为矢量，u_x 是速度矢量 $\vec{u}$ 在直角坐标系 x 轴向的分量，或 x 向分速度。

1.3. 传递方式

传递过程是传递量在静止坐标系（如设备）中的移动过程。传递的方式有扩散、对流和辐射三种。就辐射传递方式而言，在化工过程中重要的只是能量的辐射传递，例如在管式裂解炉中的辐射传热（见热交换技术）。仅以流体为主要对象，讨论其中的动量、热量及质量传递问题（当流速为零时，即相当于固体情况）。

1.3.1. 扩散传递方式

物相是由分子、原子等微观粒子所组成的，只要热力学温度不是0K，它们就不断地运动着。这些微观粒子通过位移和碰撞，能够交换其自身携带的质量、能量和动量。如果物相内某种强度量的分布是不均匀的，则交换的净结果，将是该强度量从高密度区向低密度区的传递。所以扩散传递方式起源于微观粒子的热运动，以强度量分布的不均匀性为前提，而与物相的宏观运动无关。扩散传递过程的终点就是传递强度量的拉平。例如向一

杯水中投入少许糖粒，溶解后的糖分子将逐渐向四周扩散。这种扩散传递一直进行到杯内糖浓度分布均匀为止。

扩散传递通量是指单位时间内在单位面积上的扩散传递量。实验表明，它和强度量的梯度成正比，方向则与其相反。这就是唯象定律。唯象定律一般写成矢量形式，如简写成分量式（例如 y 方向的分量式），则各种扩散传递的速率方程如下：

Fick 扩散定律——二元系中 1 组元的分子扩散通量为：

$$j_{1y} = -\mathscr{D}_{12}\rho\frac{\partial\omega_1}{\partial y} \quad \mathrm{kg/(s\cdot m^2)}$$

当溶液的密度 ρ 是常数时，上式可简化成：

$$j_{1y} = -\mathscr{D}_{12}\frac{\partial\rho_1}{\partial y}$$

Fourier 导热定律——均匀介质内的热量扩散通量为：

$$q_y = -\lambda\frac{\partial T}{\partial y} \quad \mathrm{J/(s\cdot m^2)}$$

如果介质的密度 ρ 和比热容 C_p 是常数，也可写成：

$$q_y = -\alpha\frac{\partial(\rho C_pT)}{\partial y}$$

牛顿粘性定律——在沿 x 方向的平行流动中动量扩散通量为：

$$\tau_{yx} = -\mu\frac{\partial u_x}{\partial y} \quad (\mathrm{kg\cdot\frac{m}{s}})/(\mathrm{s\cdot m^2})$$

此处动量扩散通量 τ 的两个下标中，x 是指流体的宏观运动方向，y 指动量的扩散传递方向。当流体的密度 ρ 是常数时，上式也可写成：

$$\tau_{yx} = -\nu\frac{\partial(\rho u_x)}{\partial y}$$

在以上各式中：

等式右方的负号表示扩散通量和强度量梯度方向相反，即由传递量密度高处扩散至低处；

$\frac{\partial\omega_1}{\partial y}$、$\frac{\partial T}{\partial y}$、$\frac{\partial u_x}{\partial y}$分别是各强度量梯度（1 组元质量分数梯度、温度梯度、x 向速度梯度）的 y 向分量；

$\frac{\partial\rho_1}{\partial y}$、$\frac{\partial(\rho C_pT)}{\partial y}$、$\frac{\partial(\rho u_x)}{\partial y}$分别是各强度量密度梯度（1 组元密度梯度、焓密度梯度、x 向动量密度梯度）的 y 向分量；

λ、μ 分别是导热系数和（动力）粘度，单位为 J/(s·m·K) 及 kg/(s·m)；

$\mathscr{D}_{12}$、$\alpha\equiv\frac{\lambda}{\rho C_p}$、$\nu\equiv\frac{\mu}{\rho}$分别是二元分子扩散系数、导温系数和运动粘度，三者因次相同，单位都是 $\mathrm{m^2/s}$。

上述各种系数，均为扩散传递通量和强度量梯度间的比例系数，统称唯象系数，其数值可自《化学工程手册》（基本参考文献 3.）查到。

1.3.2. 对流传递方式

按连续介质模型的观点，物相是由无数连续分布的质点所组成的。质点的体积虽很小，但其中却含有足够多的微观粒子，因此具有一定的宏观性质。当流体在静止坐标系内作宏观运动时，流体质点在运动中将其拥有的质量、能量和动量，从空间（设备）某一位置携带至另一位置。这就是对流传递方式。对流传递速率常较扩散传递快许多倍。前例中的杯内糖水单凭分子扩散，需要很长时间才能均匀，但如在杯内稍加搅拌，即产生对流传递后，糖水很快便可达到均匀。

对流传递通量是单位时间内在单位面积上的对流传递量。它等于质点的运动速度和传递量密度的乘积，方向和速度相同。对流传递通量的示例见表 2。

表 2　对流传递通量示例（y 向分量）

传递量 G	传递量密度 ρf	对流传递通量 $\rho f u_y$
y 组元质量	$\rho\omega_y$, kg/m³	$\rho\omega_y u_y$, kg/(s·m²)
内能+动能	$\rho(\varepsilon+\frac{u^2}{2})$, J/m³	$\rho(\varepsilon+\frac{u^2}{2})u_y$, J/(s·m²)
x 向动量	ρu_x, $\mathrm{kg\cdot\frac{m}{s}/m^3}$	$\rho u_x u_y$, $(\mathrm{kg\cdot\frac{m}{s}})/(\mathrm{s\cdot m^2})$

和扩散传递相比，对流传递方式只存在于流体之中。它以宏观速度的存在为前提，而与流体内强度量分布是否均匀无直接关系。

传递过程既有扩散和对流两种方式，则传递的总通量应是相应的扩散传递通量和对流传递通量之和。不过传递通量是矢量，这种通量和应该是矢量和，即相同方向的分量才可相加。例如溶液中沿 y 方向 y 组元的质量传递通量，是该组元在 y 方向的分子扩散通量 j_{1y}和对流通量 $\rho\omega_y u_y$ 之和。根据传递过程的具体情况，扩散和对流两种通量的大小可能是不同的。当两者的数量级相差悬殊时，为了简化计算常将量级小的一项忽略不计。

1.4. 传递问题

化工传递过程中，有两类问题需要研究，即强度量分布和传递通量。

1.4.1. 强度量分布

在一般情况下，强度量是时间和空间位置的函数。例

如一个换热器在投入使用的初期，各处的温度互不相同，且都随时间而变化。这时换热器内的温度可表示为 $T=T(x, y, z, t)$，如果温度分布与时间无关，则称为稳态（或定常）的温度分布为 $T=T(x, y, z)$。

根据前述的扩散传递唯象律，若已知相内的强度量分布，可以求出对应的扩散传递通量。除此而外，一种强度量的分布还可能对别的强度量分布或传递通量产生影响。例如密度分布影响自然对流；速度分布影响阻力和压降，也影响停留时间分布和传热及传质速率；温度分布和（组元）浓度分布，不仅影响物相性质，常常对化学反应的速度和选择性等还产生重要影响。

1.4.2. 传递通量

传递过程是速率过程，传递通量即代表传递过程的速率。一般认为，它和推动力成正比，和阻力成反比。进一步分析可知它和强度量分布有密切关系。传递通量对于设备尺寸的计算及其操作性能的分析都有重要意义。例如壁面的动量通量（或2.1.1.中所述的切应力）和流体的动量变化速率或压降有关；壁面的传热通量和流体的内能（或温度）变化速率有关，传热设备中常要求具有高的传热通量，以减少所需的传热面积；壁面的组元传质通量和物系的组成变化有关。在化工分离设备中，相际传质通量的大小，会直接影响设备分离效率的高低。

确定传递通量的途径，常是从寻找强度量分布入手。为此可根据动量、能量、质量衡算原理和相应的扩散传递通量关系，建立描述传递过程的微分方程组。然后结合界面上的传递工况，即界面两侧的强度量关系和传递通量关系，作为定解传递方程组的边值条件，得出强度量分布和传递通量。以下各节内容，将围绕解决强度量分布和传递通量这两个核心问题，展开讨论。

2. 扩散传递

在1.3.1.所给出的唯象定律，只能表示特定条件下的扩散传递通量。对于一般情况，需对其补充引伸才可适用。

各种扩散传递通量的表达式，也称作该扩散传递的本构方程，它反映扩散传递的基本特性。有时它也被称为传递方程、通量方程或速率方程。

2.1. 动量扩散

动量扩散通量常和应力相联系，其本构方程因流体的类型不同而有不同形式。

2.1.1. 动量扩散通量和应力

应力是单位面积上作用的力，单位和动量通量相同，都是 $(\mathrm{kg}\cdot\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}})/(\mathrm{s}\cdot\mathrm{m}^2)$ 或 $\mathrm{N/m^2}$。

流体静止时，分子群的宏观速度为零。但分子热运动对表面碰撞而产生的动量变化，表现为流体的压（应）力。压力的方向和表面垂直，大小由该处的热力学状态确定，而与粘性无关。当流体运动时，流体内部除压应力外，还存在和粘性有关的应力。这种粘性应力又可分为法向应力和切向应力两种。前述的牛顿粘性定律，也可以写成如下形式：

$$\tau'_{yx}=\mu\frac{\partial u_x}{\partial y}$$

它表示简单流动条件下的粘性切应力关系，其含义可解释如下。

设流体沿 x 方向作平行流动（图1），u_x 只沿 y 方向变化。今在流体内部 $y=y_0$ 处作一和 y 轴垂直的平面 AB。这时，平面 AB 上方的流体速度 u_x 较大，动量密度 ρu_x 也较大，故将有一动量扩散通量自平面上方朝下方流体传递，使其增速。此作用相当于在平面 AB 上侧面有一粘性切应力 τ'_{yx} 拉下侧流体前进。切应力的第一下标 y 表示平面的外法线方向，第二下标表示应力的方向。

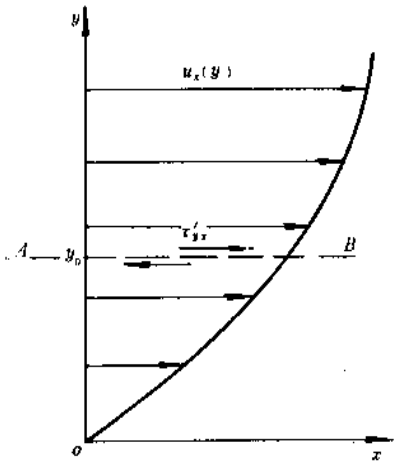


图1 速度分布和粘性切应力

对比前后两种形式的牛顿粘性定律可知，动量通量和粘性切应力是等值的，区别只是两者相差一个“负号”。

2.1.2. 牛顿型流体的动量扩散通量

遵守牛顿粘性定律的流体称为牛顿型流体。各种气体和水，以及小分子构成的液体，如油类、醇、酮、醚等，都是牛顿流体。对于普遍的三维流动，在各个方向上都可能存在速度梯度。此时除了平行于平面的粘性切应力外，还有垂直于平面的粘性法应力。三维流动时牛顿流体的动量扩散通量服从所谓的广义牛顿粘性定律。对于流体密度恒定的情况，其关系式如下：

法向动量扩散通量

$$\pi_{xx} = p - 2\mu\frac{\partial u_x}{\partial x}$$

$$\pi_{yy} = p - 2\mu\frac{\partial u_y}{\partial y}$$

$$\pi_{zz} = p - 2\mu\frac{\partial u_z}{\partial z}$$

以上各式中，右方第一项为分子动量的扩散通量或压应力，第二项为粘性流体宏观动量的扩散通量或粘性法应力。

切向动量扩散通量

$$\pi_{xy} = \tau_{xy} = -\mu\left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x}\right) = \tau_{yx}$$

$$\pi_{yz} = \tau_{yz} = -\mu\left(\frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y}\right) = \tau_{zy}$$

$$\pi_{zx} = \tau_{zx} = -\mu\left(\frac{\partial u_z}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z}\right) = \tau_{xz}$$

显然对于简单的沿 x 向的平行流动，u_x 只是 y 的函数，切向动量扩散通量（或切应力）即化简成牛顿粘性定律。

2.1.3. 非牛顿型流体的动量扩散通量

除牛顿流体外，还有一大类流体，它们的动量扩散不服从牛顿粘性定律。这一类流体统称为非牛顿流体，例如聚合物溶液、胶体溶液、悬浮液等等。它们的应用范围很广，非牛顿流体的本构方程比较复杂（见流变现象；流体力学）。

2.2. 组元扩散

前面虽已介绍了组元扩散方式，但对于组元扩散通量的含义、扩散的推动力和多组元混合物扩散的特点等，还有必要进行补充。

2.2.1. 组元扩散通量和计算基准

在运动的混合物中，组元的扩散通量总是相对某种平均速度而言的。混合物的平均速度有质量平均、摩尔平均和体积平均等几种。与此相对应，计算组元的扩散通量，也有质量基准、摩尔基准和体积基准。

例如混合物质量平均速度的 y 向分量定义为：

$$u_y \equiv \frac{1}{\rho}\sum_{\gamma=1}^{m}\rho_\gamma u_{\gamma y} \equiv \sum_{\gamma=1}^{m}\omega_\gamma u_{\gamma y}$$

式中 m 是混合物所含组元总数；$u_{\gamma y}$是其中 γ 组元的速度分量；ρ_γ 及 ρ 为组元及混合物的密度；ω_γ 是组元的质量分数。

质量基准的组元扩散通量的 y 向分量定义为：

$$j_{\gamma y} \equiv \rho_\gamma(u_{\gamma y} - u_y)$$

式中的 $(u_{\gamma y} - u_y)$ 是组元速度和混合物质量平均速度的 y 向分量之差，即组元的 y 向相对速度。

自以上两式可以得出，混合物中各组元扩散通量之间有以下关系：

$$\sum_{\gamma=1}^{m} j_{\gamma y} = 0$$

对于二元系统，有 $j_{1y} = -j_{2y}$。

2.2.2. 组元扩散通量

根据分子动力学和不可逆过程热力学，混合物中某组元的扩散，可由多种推动力产生，故组元扩散通量也应是多种扩散通量之和。常见的因浓度梯度引起的普通扩散只是其中最重要的一种，此外还有热扩散、压力扩散和外力扩散。

当混合物中存在温度差时，则在产生传热的同时，还会产生组元的扩散。这便是热扩散，又称（Soret 效应），曾被同于同位素的分离。当混合物内存在很大的压力梯度时，将产生组元的压力扩散，例如气体混合物在高速离心机中的分离。如将混合物置于重力以外的其它外力场内，当组元和混合物所受的比外力不同时，将产生外力扩散。例如把电解质溶液放在一恒定的直流电场内，各种离子会因其电荷不同而朝不同方向移动。在普通条件下，热扩散和压力扩散通量都极小，常可以忽略。外力扩散只对离子系统才显得重要。所以在化工过程中，只有因浓度差引起的扩散才具有普遍意义。

多组元混合物中的扩散现象比二元系统复杂得多。对理想气体混合物，理论上可以导出如下的 γ 组元普通扩散通量式：

$$j_{\gamma y} \equiv \frac{C^2}{\rho}\sum_{\beta=1}^{m} M_\gamma M_\beta D_{\gamma\beta}\left(\frac{\partial x_\beta}{\partial y}\right)$$

式中 β 代表 m 元混合物中的任一组元；M_γ、M_β 各为 γ 及 β 组元的分子量；$D_{\gamma\beta}$是多元混合物中 γ-β 二元对的扩散系数；C、ρ 为混合物的摩尔浓度和密度；$j_{\gamma y}$是 γ 组元扩散通量的 y 向分量。

上式右方共有 m 项，每一项代表一个组元的浓度梯度$\left(\frac{\partial x_\beta}{\partial y}\right)$对 $j_{\gamma y}$的影响。所以在多元系中，任一组元的扩散不仅与其本身的浓度梯度有关，还和所有其余组元的浓度梯度有关。因此对某一组元而言，当其浓度沿 y 方向降低时，不仅可能出现通常的正扩散（$j_{\gamma y}>0$），还可能会出现逆扩散（$j_{\gamma y}<0$）或扩散阻挡（$j_{\gamma y}=0$）；而当其浓度沿 y 方向不变时，也可能出现 $j_{\gamma y}$不为零的情况（渗透扩散）。这种一个组元的扩散同时受其余各组元浓度梯度影响的现象，是多元系扩散和二元系扩散的显著区别之一。对于二元系统，上式可简化成 Fick 扩散定律。

2.3. 能量扩散

对于多组元混合物，除遵循Fourier定律的因温度梯度产生的导热通量外，能量扩散还可能因其它原因产生。当各组元本身的比焓不同时，会因组元扩散载焓的区别，而产生互扩散能量通量，其数值等于各组元的扩散通量及其比焓的乘积之和。当组元间的比焓差别甚小时，互扩散能量通量也很小。对纯物质互扩散能量通量为零。此外，和前述的Soret效应相反，组元的浓度梯度也会产生温度差，引起能量扩散。此现象称为扩散——热效应或Dufour效应，其数值一般也很小，可以忽略。Soret效应和Dufour效应是传热和传质之间内在联系的反映。

2.4. 扩散传递过程的不可逆性

前述的动量、质量和能量扩散，都属不可逆过程。按照不可逆过程热力学的观点，这些过程都伴有熵产生（熵增长），而且总的熵产生率密度，是各种不可逆过程的共同贡献，它应该大于零。但是其中某一过程的熵产生率密度也可以是负值。例如在导热和热扩散并存时，因温度差产生的组元扩散，可以由低浓区向高浓区进行。

3. 传递量衡算

利用三种守恒定律：质量守恒、动量守恒（牛顿第二定律）、能量守恒，可以建立各种传递量的传入、传出、产生和积存之间的定量关系。它是分析设备性能和求解强度量分布的基础。

3.1. 衡算对象——控制体

控制体是在空间任意划定的相对于静止坐标（设备）固定不变的体积。控制体的边界面称控制面，它总是封闭表面。对控制体进行传递量衡算时，除了考虑传递量在体内的产生和积存外，还要考虑传递量以对流和扩散两种方式经过控制面的传入和传出。

3.2. 通用微分衡算方程

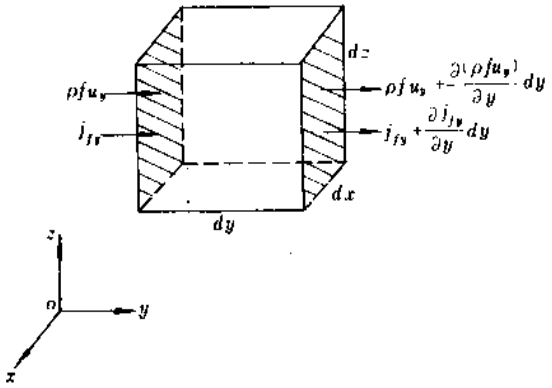


图2 微元控制体衡算示意

对于控制体，传递广度量的守恒定律可表示为：

（广度量传入的速率）－（广度量传出的速率）

＋（广度量产生的速率）＝（广度量积存的速率）

现选择微元六面体 $dV=dxdydz$ 为控制体（图2）。设 u_x、u_y、u_z 为流体速度的分量；j_{fx}、j_{fy}、j_{fz}是扩散通量的分量。

a. 对流传递——单位时间内对流方式净传入（即传入减去传出）dV 的广度量为：

$$-\left[\frac{\partial(\rho f u_x)}{\partial x}+\frac{\partial(\rho f u_y)}{\partial y}+\frac{\partial(\rho f u_z)}{\partial z}\right]dxdydz$$

b. 扩散传递——单位时间内扩散方式净传入 dV 的广度量为：

$$-\left[\frac{\partial j_{fx}}{\partial x}+\frac{\partial j_{fy}}{\partial y}+\frac{\partial j_{fz}}{\partial z}\right]dxdydz$$

c. 控制体内广度量的产生速率为 $\dot{f}_v dV$，其中 $\dot{f}_v$ 是单位体积内的产生速率，又称体源。

d. 控制体内广度量的积存速率为$\frac{\partial(\rho f)}{\partial t}dV$。

将以上各项代入守恒关系式，消去 dV 后可得：

$$\frac{\partial(\rho f)}{\partial t}=-\left[\frac{\partial(\rho f u_x)}{\partial x}+\frac{\partial(\rho f u_y)}{\partial y}+\frac{\partial(\rho f u_z)}{\partial z}\right]-\left[\frac{\partial j_{fx}}{\partial x}+\frac{\partial j_{fy}}{\partial y}+\frac{\partial j_{fz}}{\partial z}\right]+\dot{f}_v$$

上式是各种传递量通用的衡算方程。为了得到质量、动量和能量的衡算式，只需将表3所列的对应项代入方程即可。

表3 传递量衡算通式中的对应项示例[1]

传递量 G	传递量密度 ρf	y 向对流通量 $\rho f u_y$	y 向扩散通量 j_{fy}	体源（重力场内）$\dot{f}_v$
总质量	ρ	ρu_y	0	0
y 组元质量	$\rho\omega_y$	$\rho\omega_y u_y$	j_{yy}	r_y①
x 向动量	ρu_x	$\rho u_x u_y$	Π_{yx}	ρg_x
总能量	$\rho\left(\varepsilon+\frac{u^2}{2}\right)$	$\rho\left(\varepsilon+\frac{u^2}{2}\right)u_y$	$q_y+(\Pi_{yx}u_x+\Pi_{yy}u_y+\Pi_{yz}u_z)$②	$\rho(g_x u_x+g_y u_y+g_z u_z)$

① 体源项中，r_y 是 y 组元的反应生成率密度，kg/(s·m³)；g_x、g_y、g_z 为比重力矢量的三个分量。

② 扩散通量项中，$\Pi_{yx}u_x$ 等三项均为应力和相应速度的乘积，它表示应力的流动功率，亦可理解为流动功的 y 向扩散通量。

3.3. 质量、动量和能量微分衡算方程

a. 总质量微分衡算方程

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\frac{\partial(\rho u_x)}{\partial x}+\frac{\partial(\rho u_y)}{\partial y}+\frac{\partial(\rho u_z)}{\partial z}=0$$

b. γ 组元质量微分衡算方程

$$\frac{\partial(\rho\omega_\gamma)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho\omega_\gamma u_x)}{\partial x}+\frac{\partial(\rho\omega_\gamma u_y)}{\partial y}+\frac{\partial(\rho\omega_\gamma u_z)}{\partial z}$$
$$=-\left(\frac{\partial j_{\gamma x}}{\partial x}+\frac{\partial j_{\gamma y}}{\partial y}+\frac{\partial j_{\gamma z}}{\partial z}\right)+r_\gamma$$

c. 动量微分衡算方程是矢量式，它的三个分量式是互相独立的，其中 x 向分量式，即 x 向动量衡算方程是：

$$\frac{\partial(\rho u_x)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho u_x u_x)}{\partial x}+\frac{\partial(\rho u_x u_y)}{\partial y}+\frac{\partial(\rho u_x u_z)}{\partial z}$$
$$=-\left(\frac{\partial \Pi_{xx}}{\partial x}+\frac{\partial \Pi_{yx}}{\partial y}+\frac{\partial \Pi_{zx}}{\partial z}\right)+\rho g_x$$

d. 能量微分衡算方程

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\rho\left(\varepsilon+\frac{u^2}{2}\right)\right]=$$
$$-\frac{\partial}{\partial x}\left[\rho\left(\varepsilon+\frac{u^2}{2}\right)u_x+q_x+\Pi_{xx}u_x+\Pi_{xy}u_y+\Pi_{xz}u_z\right]$$
$$-\frac{\partial}{\partial y}\left[\rho\left(\varepsilon+\frac{u^2}{2}\right)u_y+q_y+\Pi_{yx}u_x+\Pi_{yy}u_y+\Pi_{yz}u_z\right]$$
$$-\frac{\partial}{\partial z}\left[\rho\left(\varepsilon+\frac{u^2}{2}\right)u_z+q_z+\Pi_{zx}u_x+\Pi_{zy}u_y+\Pi_{zz}u_z\right]$$
$$+\rho(g_x u_x+g_y u_y+g_z u_z)$$

以上的衡算方程都是偏微分方程，其中保留了扩散通量项未消去。当流体的密度 ρ 恒定不变时，a 式可化简成

$$\frac{\partial u_x}{\partial x}+\frac{\partial u_y}{\partial y}+\frac{\partial u_z}{\partial z}=0$$

其它各式中，ρ 均可移出微分号外，并可进一步化简。

3.4. 积分形式的衡算方程

根据守恒定律，可直接对有限体积的控制体（如设备）建立积分衡算方程。后者也可从微分衡算方程导出。积分衡算方程是分析设备性能和确定设备尺寸的基础。积分衡算方程的形式可参见基本参考文献 6。

4. 传递方程组

为了确定强度量（压强、速度、温度、组成）和传递通量（动量、能量、质量），需要进一步建立传递方程组。它主要由传递量衡算方程和扩散通量（本构）方程两类组成，需要联立求解。在一些较简单的情况下，可以消去相应的扩散传递通量，得到只含未知强度量的传递方程组。

传递方程组能够求解的条件之一，是传递方程组中独立的方程数应和未知量数相等，即传递方程组是完备的。

粘性流体的运动有两种型态——层流和湍流。层流运动是分层的、平稳的，外加的小扰动能因粘性阻尼而衰减。层流只在低雷诺数时出现。湍流运动是杂乱的、不平稳的，在主体流动中伴有涡体的活动和强度量的脉动，在发达的湍流中它们带有随机性质。湍流在高雷诺数时出现。流体的运动状况对传递过程有很大影响，这一点也在湍流情况下传递方程组的变化及其完备性方面表现出来。

4.1. 层流传递

4.1.1. 重力场内二元系恒定物性无化变情况

此时，ρ、γ、λ、C_p、$\mathscr{D}_{12}$均为常数，各传递量衡算方程可以消去相应的扩散通量，得到下列传递方程组：

a. 总质量衡算方程（连续性方程）

$$\frac{\partial u_x}{\partial x}+\frac{\partial u_y}{\partial y}+\frac{\partial u_z}{\partial z}=0$$

b. γ 组元质量传递方程（$m=2$，$\gamma=1$）

$$\frac{\partial\omega_1}{\partial t}+u_x\frac{\partial\omega_1}{\partial x}+u_y\frac{\partial\omega_1}{\partial y}+u_z\frac{\partial\omega_1}{\partial z}$$
$$=\mathscr{D}_{12}\left(\frac{\partial^2\omega_1}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\omega_1}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\omega_1}{\partial z^2}\right)$$

它在速度为零时，变为质量扩散方程或称 Fick 第二定律。

c. 动量传递方程（运动方程）为矢量式，其 x 向分量式为

$$\frac{\partial u_x}{\partial t}+u_x\frac{\partial u_x}{\partial x}+u_y\frac{\partial u_x}{\partial y}+u_z\frac{\partial u_x}{\partial z}$$
$$=\gamma\left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}\right)+g_x-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x}$$

此形式的动量传递方程亦称 Navier-Stokes 方程。当粘度为零时称为 Euler 方程，速度为零时变成流体静力学方程。

d. 热量传递方程

$$\frac{\partial T}{\partial t}+u_x\frac{\partial T}{\partial x}+u_y\frac{\partial T}{\partial y}+u_z\frac{\partial T}{\partial z}=\alpha\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right)$$

它在速度为零时变为热传导方程或称 Fourier 第二定律。

上述传递方程组是完备的，因为其中有6个未知量，即 ρ、u_x、u_y、u_z、ω_1、T，方程数也恰有6个，其中包括3个运动方程。此外，此传递方程组可以分批求解，即由a、c的4个方程求出 p、u_x、u_y、u_z，再将所得的速度代入b、d，即可分别解出 ω_1 和 T。

4.1.2. 其它复杂情况

当物性不能保持恒定时，ρ、ν、λ、C_p、$\mathscr{D}_{12}$等都将随流体的温度、压强及组成而改变。这时在传递方程组中，它们都不能从微分号内移出化简，致使传递方程组的形式比较复杂。其次，在求解时新增加了以上5个未知量，但只要能够补充相应的物性计算式 $\rho(T, p, \omega_1)$、$\nu(T, p, \omega_1)$…等5个，方程组仍旧是完备的，可以联立求解。

对于多元体系，组成未知量 ω_i 由1个增加到 $(m-1)$ 个，组元衡算方程数亦同样增多。此时如果组元的扩散通量 j_i 难以从衡算方程中消去，则成为未知量，由0变为 $3(m-1)$ 个。但组元的扩散通量式也同样增多。传递方程组仍旧是完备的，只是求解更繁。

对于有化学变化的情况，组元生成率密度 r_i 是未知量，由0增至 $(m-1)$ 个。所以需要补充 $(m-1)$ 个有关 r_i 的动力学方程。此外，在热量传递方程中，由于已经消去了内能，故还需计入反应热生成率一项在内。

4.2. 湍流传递

一般认为，4.1.1. 节建立的传递方程组，对于解决湍流传递中瞬时强度量的分布，原则上也是适用的。为此将湍流中强度量的瞬时值 f 分解为时间平均值 $\bar{f}$ 和脉动值 f' 之和：

$$f=\bar{f}+f'$$

例如速度 $u_x=\bar{u}_x+u_x'$

4.2.1. 时均传递方程组

将瞬时值 $f=\bar{f}+f'$ 代入4.1.1. 节传递方程组，并将方程中各项取时间平均值（时间平均化），利用脉动值 f' 的某些统计性质，即可得时均传递方程组。

例如，对于重力场内二元恒物性无化变物系的湍流情况有：

$$\frac{\partial \bar{u}_x}{\partial x}+\frac{\partial \bar{u}_y}{\partial y}+\frac{\partial \bar{u}_z}{\partial z}=0$$

$$\rho\left(\frac{\partial \bar{u}_x}{\partial t}+\bar{u}_x\frac{\partial \bar{u}_x}{\partial x}+\bar{u}_y\frac{\partial \bar{u}_x}{\partial y}+\bar{u}_z\frac{\partial \bar{u}_x}{\partial z}\right)=-\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(-\mu\frac{\partial \bar{u}_x}{\partial x}+\rho\overline{u_x'u_x'}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(-\mu\frac{\partial \bar{u}_x}{\partial y}+\rho\overline{u_x'u_y'}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(-\mu\frac{\partial \bar{u}_x}{\partial z}+\rho\overline{u_x'u_z'}\right)\right]+\rho g_x-\frac{\partial \bar{p}}{\partial x}$$

$$\rho C_p\left(\frac{\partial \bar{T}}{\partial t}+\bar{u}_x\frac{\partial \bar{T}}{\partial x}+\bar{u}_y\frac{\partial \bar{T}}{\partial y}+\bar{u}_z\frac{\partial \bar{T}}{\partial z}\right)=-\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(-\lambda\frac{\partial \bar{T}}{\partial x}+\rho C_p\overline{T'u_x'}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(-\lambda\frac{\partial \bar{T}}{\partial y}+\rho C_p\overline{T'u_y'}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(-\lambda\frac{\partial \bar{T}}{\partial z}+\rho C_p\overline{T'u_z'}\right)\right]$$

$$\rho\left(\frac{\partial \bar{\omega}_1}{\partial t}+\bar{u}_x\frac{\partial \bar{\omega}_1}{\partial x}+\bar{u}_y\frac{\partial \bar{\omega}_1}{\partial y}+\bar{u}_z\frac{\partial \bar{\omega}_1}{\partial z}\right)=-\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(-\rho\mathscr{D}_{12}\frac{\partial \bar{\omega}_1}{\partial x}+\rho\overline{\omega_1'u_x'}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(-\rho\mathscr{D}_{12}\frac{\partial \bar{\omega}_1}{\partial y}+\rho\overline{\omega_1'u_y'}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(-\rho\mathscr{D}_{12}\frac{\partial \bar{\omega}_1}{\partial z}+\rho\overline{\omega_1'u_z'}\right)\right]$$

其中运动方程共有3个，此处只列出了 x 向分量式。和原传递方程组进行比较，可以看出时均方程组内用 $\bar{f}$ 代替了 f，且除第一式外，后三式的右方均出现了脉动量组成的时均附加项（$\rho\overline{f'u_x'}$、$\rho\overline{f'u_y'}$、$\rho\overline{f'u_z'}$）。它们来源于原传递方程组的对流项。因为这些附加项是未知的，所以上述所得的湍流时均传递方程组是不完备的。

4.2.2. 涡流扩散通量和涡流扩散系数

上述后三式中的脉动附加项，代表涡团脉动产生的传递通量，它和微观粒子扩散传递通量具有相同的因次，故可称为涡流扩散通量，两者合称为湍流扩散通量。Boussinesq 将附加项写成唯象律的形式，并引出了相应的涡流扩散系数。例如 y 向涡流扩散通量为：

$$\tau_{yx}^{(e)}\equiv\rho\overline{u_x'u_y'}\equiv-\nu^{(e)}\frac{\partial(\rho\bar{u}_x)}{\partial y}$$

$$q_y^{(e)}\equiv\rho C_p\overline{T'u_y'}\equiv-\alpha^{(e)}\frac{\partial(\rho C_p\bar{T})}{\partial y}$$

$$j_{1y}^{(e)}\equiv\rho\overline{\omega_1'u_y'}\equiv-\mathscr{D}_{12}^{(e)}\frac{\partial(\rho\bar{\omega}_1)}{\partial y}$$

式中的上标（e）指涡流；$\tau_{yx}^{(e)}$、$q_y^{(e)}$、$j_{1y}^{(e)}$分别是动量涡流扩散通量、热量涡流扩散通量和1组元涡流扩散通量；$\nu^{(e)}$、$\alpha^{(e)}$、$\mathscr{D}_{12}^{(e)}$是对应的涡流扩散系数。

须要指出，这里只是名称和形式的转换，因为 $\gamma^{(e)}$、$\alpha^{(e)}$、$\mathscr{D}_{12}^{(e)}$ 仍是未知量。为了解决方程组的完备性问题，仍在不断地进行着研究工作。目前常用的解决方法，是引入涡流扩散传递模型。

5. 界面传递工况

界面传递工况是指相界面两侧物相的强度量关系和传递通量关系。它们可以作为求解传递方程组的边值条件，使一般解变成具体解，从而得到强度量分布和传递通量。

5.1. 相界面[1]

相界面的类型，可分为壁面和自由界面两类。前者一相为固体，另一相是流体；后者两相为不相混的流体。自由界面实际上是一过渡薄层，其厚度约相当于几个分子直径或稍多一些。层内物性急剧变化，与两相主体不同，可以是各向异性的和非牛顿型的。化工中常采用"奇面"模型，将界面视为一几何面，但可以有面源，产生某些传递量。例如组元可因界面上的化学反应而产生或消失。

相界面的性质很多。重要的有界面张力（气液系常称表面张力），它和界面温度、浓度、特别是和表面活性剂的浓度有关。界面张力能造成分散相内外的压差，界面张力梯度能引起界面运动。界面还有吸附能力，对传质产生阻挡效应。

化工中常见的分散体系，具有较大的比相界面积。除固定床层外，流化床、滴流床、泡沫床中的分散相及其界面，可在连续相中运动，而且自由界面还能变形、波动、分裂和凝并。在有相态变化时，相界面还有一种位移运动，叠加在颗粒运动之上。例如喷淋液滴在汽化过程中会缩小，即相界面将内移。这时界面速度 u_s 将和界面两侧 Ⅰ、Ⅱ 两相流体速度 u_{I} 及 u_{II} 不同。

5.2. 界面两侧强度量关系

根据相界面处 Ⅰ、Ⅱ 两相处于局部平衡的假设，常取界面两侧的温度、压强和逸度相等，即：

温度　$T_{\mathrm{I}s}=T_{\mathrm{II}s}=T_s$

压强　$p_{\mathrm{I}s}=p_{\mathrm{II}s}=p_s$

γ 组元逸度　$f_{\gamma\mathrm{I}s}=f_{\gamma\mathrm{II}s}$

后一式意味着界面两侧的组成之间，存在着相平衡关系。

此外，对于粘性流体，界面处两相的速度之间有以下关系：

切向速度　$u_{\mathrm{I}t}=u_{\mathrm{II}t}$

法向速度　$\rho_{\mathrm{I}}(u_{\mathrm{I}n}-u_{sn})=\rho_{\mathrm{II}}(u_{\mathrm{II}n}-u_{sn})$

第一式表示两相在界面处无滑动。若一相为静止的固体，则另一相在界面处的切向速度亦为零。第二式表示界面上无质量积存，此时在 n 方向（Ⅰ相的外法线，它垂直于界面，并指向Ⅱ相）上进入界面的Ⅰ相质量通量，应该等于离开界面的Ⅱ相质量通量。两相相对于运动界面的质量通量，通称为相变质量通量。若无相变，此质量通量为零，则 $u_{\mathrm{I}n}=u_{\mathrm{II}n}=u_s$，即在垂直于界面方向上，界面两侧两相的速度均和界面速度相等。这时若其中有一相是静止的固体，则三个法向速度均为零。

5.3. 界面两侧通量关系[1]

对含有相界面的两相物系进行传递量衡算，可以导出以下通式：

$$\rho_{\mathrm{I}}f_{\mathrm{I}}(u_{\mathrm{I}n}-u_{sn})+j_{f\mathrm{I}n}+f_s=\rho_{\mathrm{II}}f_{\mathrm{II}}(u_{\mathrm{II}n}-u_{sn})+j_{f\mathrm{II}n}$$

式中 $j_{f\mathrm{I}n}$、$j_{f\mathrm{II}n}$ 为界面处 n 方向上两相的扩散传递通量；$\rho_{\mathrm{I}}f_{\mathrm{I}}$、$\rho_{\mathrm{II}}f_{\mathrm{II}}$ 为两相的传递量密度；f_s 为面源，即传递量的单位界面积产生率，$G/(\mathrm{s}\cdot\mathrm{m}^2)$，其余符号的含意同前。

上式表明，在 n 方向上，Ⅰ相对于界面的对流传递通量 $\rho_{\mathrm{I}}f_{\mathrm{I}}(u_{\mathrm{I}n}-u_{sn})$ 与扩散传递通量 $j_{f\mathrm{I}n}$ 之和，即总传递通量，在加上面源 f_s 后，等于Ⅱ相对于界面的总传递通量。如将表 3 中的传递量密度 ρf 代入上式，再考虑不同传递量的面源 f_s，即可得出界面两侧两相传递通量间的具体关系式。

(1) 溶液质量通量关系（相变质量通量关系）

$$\rho_{\mathrm{I}}(u_{\mathrm{I}n}-u_{sn})=\rho_{\mathrm{II}}(u_{\mathrm{II}n}-u_{\mathrm{II}s})$$

(2) γ 组元质量通量关系（$\gamma=1,2,\cdots\cdots,m-1$）

$$\rho_{\mathrm{I}}\omega_{\gamma\mathrm{I}}(u_{\mathrm{I}n}-u_{sn})+j_{\gamma\mathrm{I}n}+r_{\gamma s}=\rho_{\mathrm{II}}\omega_{\gamma\mathrm{II}}(u_{\mathrm{II}n}-u_{\mathrm{II}s})+j_{\gamma\mathrm{II}n}$$

式中 $r_{\gamma s}$ 为 γ 组元单位界面积的反应生成率。若界面上不发生化学反应，$r_{\gamma s}=0$，上式则变成化工过程中常见的相际传质通量关系，即 n 方向上界面两侧两相的 γ 组元质量通量相等。其中界面静止（$u_{sn}=0$）是一特例。

(3) 能量通量关系　忽略掉次要项后，界面两侧两相的能量关系为：

$$\sum_{\gamma=1}^{m}\left[\rho_{\mathrm{I}}\omega_{\gamma\mathrm{I}}(u_{\mathrm{I}n}-u_{sn})+j_{\gamma\mathrm{I}n}\right](h_{\gamma\mathrm{II}}-h_{\gamma\mathrm{I}})=q_{\mathrm{II}sn}-q_{\mathrm{I}sn}$$

式中 h_γ 是 γ 组元的偏比焓，$(h_{\gamma\mathrm{II}}-h_{\gamma\mathrm{I}})$ 为 γ 组元的比相变热；q_{sn} 为界面一侧 n 方向的导热通量。

上式适用于相际热质同时传递的情况。例如含有空气的水蒸气在壁面上冷凝时，上式左方代表蒸汽凝结释放的潜热通量，右方为两相在界面处的导热通量差。自上式可见，若所有组元的质量通量都为零，则界面两侧

n 方向导热通量相等，这是常见的相际传热情况。

(4) 动量通量关系[2] 略去界面两侧对流传递通量差和粘性应力差，可得界面处两相动量通量间的简化关

$$\text{法向}(n)\quad p_{1s}-p_{\Pi s}\doteq\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)\sigma$$

$$\text{切向}(t)\quad \tau_{\Pi nt}-\tau_{1nt}\doteq\frac{\partial\sigma}{\partial x_t}$$

第一式中 R_1、R_2 是界面的两个主曲率半径。该式是求分散相内外压差的基础，称为 Laplace 公式。它可以说明毛细吸力、汽化过热度等等现象。当 R_1、R_2 较大时，近似有 $p_{1s}=p_{\Pi s}$（见 5.2.）。

第二式中，界面张力梯度 $\frac{\partial\sigma}{\partial x_t}$ 来源于界面上的浓度梯度和温度梯度（如界面不均匀吸收、萃取等等）。$\frac{\partial\sigma}{\partial x_t}$ 能引起界面切应力差，产生界面运动，这就是 Marangoni 效应。它将导致分散相的变形、断裂和凝并，还将影响界面两侧的传质和传热。若界面张力梯度可以忽略不计，则界面两侧的切应力相等，或 n 方向上界面两侧的切向动量通量相等。

以上两式是常见的界面力学平衡情况。

上述运动界面两侧的各种通量关系，不仅可从一相求另一相的通量，还可作为传递方程组求解的一种边值条件。

5.4. 传递系数

界面两侧传递通量的求取，从根本上说，应先解出相内、特别是界面两旁的强度量分布。然后利用扩散通量（本构）方程求出扩散传递通量，再加上对流传递通量，便得到总传递通量。但在工程上常引入传递系数来计算扩散传递通量。例如在相变质量通量较小时，可令

$$\tau_s\equiv(\tau_n)_{nt}\xlongequal{(u_n=0)}-\mu\left(\frac{\partial u_t}{\partial x_n}\right)_s\equiv C_d\left(\frac{\rho u_b^2}{2}-0\right)$$

$$q_s\equiv q_{sn}\xlongequal{(\text{导热})}-\lambda\left(\frac{\partial T}{\partial x_n}\right)_s\equiv h(T_b-T_s)$$

$$j_{1s}\equiv j_{1sn}\xlongequal{(\text{二元系})}-\mathscr{D}_{12}\rho\left(\frac{\partial\omega_1}{\partial x_n}\right)_s\equiv k_\rho'(\rho_{1b}-\rho_{1s})$$

式中 $(\tau_n)_{nt}$、q_{sn}、j_{1sn} 分别是界面处 n 方向 I 相的切向动量扩散通量、热量扩散通量和 1 组元质量扩散通量；

C_d、h、k_ρ' 分别是以扩散通量为基准的 I 相阻力系数、传热系数和传质系数，统称为传递系数，它们和相变质量通量的关系均另有阐叙（见质量传递）；

$\left(\frac{\rho u_b^2}{2}-0\right)$、$(T_b-T_s)$、$(\rho_{1b}-\rho_{1s})$ 分别是 I 相的切向动量、热量和 1 组元质量的传递推动力，括号内的前项为 I 相主体（b）强度量，后项为界面（s）强度量。

I 相主体强度量的定义式如下：

主体速度指截面的平均流速

$$u_b\equiv\int_A u\,dA/A$$

主体温度指截面混合温度

$$T_b\equiv\int_A\rho C_pTu\,dA\Big/\int_A\rho C_pu\,dA\doteq\int_A Tu\,dA/u_bA$$

主体浓度指截面混合浓度

$$\rho_{1b}\equiv\int_A\rho_1u\,dA\Big/\int_A u\,dA=\int_A\rho_1u\,dA/u_bA$$

采用以上定义的原因，在于 u_bA、$\rho C_pT_bu_bA$、$\rho_{1b}u_bA$ 分别代表流过设备某一截面 A 上的体积流量、焓流量和 1 组元的质量流量，由此便于进行设备的传递量衡算。

由此可见，如果能够确定 I 相的传递系数及其对应的推动力，也可以求出其扩散通量。

除以上定义的传递系数外，工程上还常常使用另外两种传递系数。一种是以界面一侧总传递通量为基准的相传递系数。例如对于传质：

$$\rho\omega_1(u_{1n}-u_{sn})+j_{1sn}\equiv k_\rho(\rho_{1b}-\rho_{1s})$$

式中的传质系数 k_ρ 中已包含了对流传递通量，在简化时常取 $k_\rho=k_\rho'$。

另一种是以相际总推动力为基准的总传递系数，如相际传热中的总传热系数，相际传质中的总传质系数（见热交换技术；质量传递）。

6. 传递问题解法

化工传递问题中，重要的是确定相内强度量分布和界面两侧传递通量或传递系数。但因传递方程组原为偏微分方程组，结合定解条件求解往往困难很多。因此，首先要选择合适的坐标系，作出近似假设，或建立合理的传递模型，化简传递问题和方程组。然后根据可能性，设法求分析解或数值解。若求解难以进行，则可以不求强度量分布，而采用实验法确定传递系数（见流体力学；热交换技术；质量传递）。

6.1. 分析解法

此法只适于求解比较简单的传递问题。

若传递方程可化简成常微分方程，则有些类型方程有分析解[3]。例如稳态下的一维热传导和质量扩散，管内层流充分发展的速度分布等等。

对于偏微分方程，简单情况下可直接用组合变量法、

拉氏变换法、分离变量法等，将原方程化简成常微分方程，然后求解[3]。例如：非稳态一维扩散传递（大平板、长圆柱、圆球等体内的热传导和质量扩散），利用 Newman 方法，还可以推广到长方体和短圆柱体。较复杂的分析解是稳态二维层流传递和非稳态一维层流传递问题。前者如管内和沿壁下降液层内的层流传热和传质，后者如管内的 Taylor 扩散[4]，等等。

例如有某种气体被沿竖平壁稳态向下流的层流液膜吸收（见图 3），在假设流体的物性恒定，气液为短时间

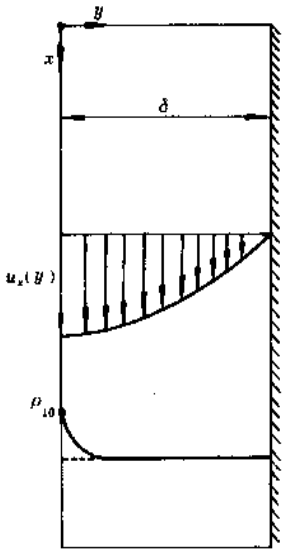


图 3　分析解法例

接触的条件下，如要求界面处溶质的扩散通量，就可用分析解法，将偏微分方程化简为常微分方程来得到分析解。求解后可得到液膜内溶质的浓度分布：

$$\rho_1 = \rho_{10}\mathrm{erfc}\left(\frac{y}{\sqrt{4\mathscr{D}_{12}x/u_{max}}}\right)$$

界面某一 x 处组元的扩散通量为：

$$j_{1x}(x) = -\mathscr{D}_{12}\left(\frac{\partial\rho_1}{\partial y}\right)_{y=0} = \rho_{10}\sqrt{\frac{\mathscr{D}_{12}u_{max}}{\pi x}}$$

6.2.　数值解法

当分析解遇到困难或过于繁琐时，常用数值解。

对于常微分方程，可用 Runge-Kutta 法[3]。初值问题可直接求解，边值问题则需试解。

对于偏微分方程或常微分方程，可用有限差分法[3]和有限单元法[5]。两者均是把方程组连同定解条件，设法转化为线性代数方程组，然后上机求解强度量的分布值。有限差分法的要点是以差商代替微商，它对稳态和非稳态过程均适用，计算比较方便。有限单元法的基础是变分法和权余法，特别是后者中的 Галёркин 法，可以适应复杂的边值条件，但计算量较大。

6.3.　模型解法

当传递方程组复杂难解或者不完备时，常采用某些模型使问题简化，以便求分析解或数值解。

6.3.1.　边界层模型[6]

本模型大意是粘性流体沿壁面流动时，若主流和壁面的强度量不等，则动量、能量、质量必从强度量密度高处向低处扩散。例如从主流向壁面扩散。与此对应，在壁面附近将形成速度边界层、温度边界层和浓度边界层。

以速度边界层为例，因壁面速度为零，故从壁面前沿开始，沿壁流动即受到阻滞，壁面附近速度从主流值迅速下降为零，形成一速度梯度很大的滞流薄层，称为层流边界层。由于层外流体的动量继续向壁面扩散而自身减速，故层流边界层沿流向逐渐发展增厚，并经过一过渡区变为较厚的湍流边界层。后者由壁面向外，又可粗分为粘性底层、缓冲层和湍流核心等三个区域。速度边界层的这一流型转变，反映层内传递方式的转变。

温度（浓度）边界层和速度边界层类似，其厚度也很小，也是沿程发展逐渐增厚的。层内的温度（浓度）梯度也很大。它们都深受速度边界层及其流型转变的影响。

本模型主要用以简化沿壁面的对流传递问题。根据边界层的上述性质，通过量级分析，可将稳态下的二维传递方程组化简。对于层流边界层还可以化为常微分方程求解。对于湍流边界层，由此也易于作进一步分析。

6.3.2.　涡流扩散传递模型[6]

前已提到，湍流时传递方程组是不完备的，需要为涡流扩散通量或涡流扩散系数补充新的关系。

对于沿壁湍流，Prandtl、Taylor、Karman 等人先后提出各自的模型，其中以 Prandtl 的混合长模型最为流行。它认为涡体运动和分子运动类似，是随机的，有一平均混合长 l，涡体经过该长度后，即丧失其特性而和该处流体相混合。因此，沿壁湍流若存在时均速度梯度、温度梯度和浓度梯度，则涡体的往返脉动将产生动量、能量和质量的净交换。由此可导出涡流扩散系数为：

$$\nu^{(e)} = \alpha^{(e)} = \mathscr{D}_{12}^{(e)} = l^2\left|\frac{d\bar{u}_x}{dy}\right|$$

其中 $\left|\frac{d\bar{u}_x}{dy}\right|$ 为沿壁面法向（y）时均速度（$\bar{u}_x$）梯度的绝对值。

Prandtl 由此还得出了沿壁湍流的对数速度分布关系。

6.3.3. 自由界面侧的传递模型

这些模型包括有膜模型、渗透模型和界面更新模型，主要用来描述自由界面侧的传递，属于流体力学模型。这是因为自由界面侧运动方程难解，采用此类模型可以避开难点，使传热和传质问题简化。在传质兼有传热或化学反应时，此类模型亦广泛使用（见质量传递）。

6.4. 实验解法

传递问题采用分析解或数值解有困难时，可用实验方法直接求出传递系数（见因次分析）。

实验解的基础是方程分析和因次分析。前者实际上是传递方程组的因次分析。由此可得出无因次传递系数的一般关系。例如：

阻力系数 $C_d = C_d(Re, Eu, Fr\cdots)$

努塞尔数 $Nu \equiv \frac{hL_0}{\lambda} = Nu(Re, Pr, Fr\cdots)$

舍伍德数 $Sh \equiv \frac{k^*_p L_0}{\mathscr{D}_{12}} = Sh(Re, Sc, Fr\cdots)$

其中 $Re \equiv L_0 u_0/\nu$、$Eu \equiv p_0/\rho u_0^2$、$Fr \equiv u_0^2/L_0 g$、$Pr \equiv \nu/a$、$Sc \equiv \nu/\mathscr{D}_{12}$ 分别称为雷诺数、欧拉数、弗劳德数、普朗特数、施密特数；L_0、u_0、p_0 分别是过程的特征长度、特征速度和特征压强。

实验的结果常用经验公式或各种线图表示。例如，对光滑圆管内的湍流：

$$C_d = 0.0791 Re^{-0.25} \text{(Blasius 式)}$$

$$Nu = 0.023 Re^{0.8} Pr_f^{1/3} \text{(Colburn 式)}$$

其中，$L_0 = d$，$u_0 = u_b$，下标 f 指膜平均值。

7. 传递过程类比

动量、能量、质量三类传递过程有类似性，简称三传类比。它常用来从一类过程估计另一类过程的传递工况，特别是传递系数。

7.1. 类比的基础

三类传递过程的类似性，首先在于它们的传递方式相同，而且扩散传递和对流传递通量的计算式类似，特别在传热和二元系扩散之间是如此。其次，当运动方程中的比重力 g_z 和压强梯度项 $\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x}$ 可以忽略时，则动量、热量和组元质量传递方程三者亦类似。这是三传类比的基础。最后，定解条件类似，则是类比的一个必要条件。

7.2. 类比关系

(1) 扩散传递情况　这时热传导和质量扩散方程是类似的。如果定解条件也类似，则方程的解，即相内的强度量分布也是类似的。例如已知平板内的温度分布，将对应量 a 和 $\mathscr{D}_{12}$、$\rho C_p T$ 和 $\rho\omega_1$ 作调换后，可直接得到平板内组元的浓度分布。

(2) 沿平壁层流传递情况　这时速度、温度和浓度边界层方程三者类似。若保持边界条件也类似，则将有类似的准数扩散通量和传递系数。管内层流传热和传质的解也有类似性。

(3) 沿壁湍流情况　此时湍流边界层可分为一区域、二区域或三区域进行分析。相应地出现了雷诺类比、普朗特类比或卡门类比。

例如卡门类比考虑了粘性底层、缓冲层和湍流核心三个区域，其关系式为：

$$\text{传热}\quad \frac{h_x}{\rho C_p u_0} = \frac{C_{dx}}{2}\Big/\left\{5\sqrt{\frac{C_{dx}}{2}}\left[Pr - 1 + \ln\left(\frac{5Pr+1}{6}\right)\right] + 1\right\}$$

$$\text{传质}\quad \frac{k^*_p x}{u_0} = \frac{C_{dx}}{2}\Big/\left\{5\sqrt{\frac{C_{dx}}{2}}\left[Sc - 1 + \ln\left(\frac{5Sc+1}{6}\right)\right] + 1\right\}$$

式中下标 x 指该处局部值，u_0 指来流速度即壁外远处速度。当 Pr 或 Sc 为 1 时，两项均可简化成雷诺类比，这时右方项都是 $C_{dx}/2$。

上两式也可以近似地用于管内湍流，但此时除应以 u_b 代替 u_0 外，还需进行校正。

(4) 奇尔顿-柯尔本 (Chilton-Colburn) 类比　此为一实验类比关系，是对雷诺类比的修正式：

$$j_h = j_m \approx \frac{C_{dx}}{2}$$

其中 j_h 和 j_m 分别称为传热 j 因子和传质 j 因子，其定义式为：

$$j_h \equiv \frac{h_x}{\rho C_p u_0} Pr_f^{2/3}$$

$$j_m \equiv \frac{k^*_p x}{u_0} Sc_f^{2/3}$$

上式对沿平壁流动是准确的，对于其它以表面摩擦阻力为主的流动情况也可适用。

自以上 (3)、(4) 类比式，均可以从容易得到的阻力系数 C_d 来估计传热系数 h 和传质系数 k^*_p。其中 (4) 式更简便实用，且传热和传质关系简单，故在工程估算中应用较多。

例　10℃的水以平均流速 3m/s 在直径 3cm 的圆管内流过。管壁温度保持为 44℃。此时 $Re = \frac{u_b d}{\nu} \doteq 1\times10^5$，

$C_d=0.0791Re^{-0.25}=0.0044$。利用奇尔顿-柯尔本类比式，$h=\rho C_p u_b\left(\frac{C_d}{2}\right)Pr_f^{2/3}$，将平均膜温27℃时水的物性值代入后，可得$h=8.44kW/(m^2\cdot℃)$。若按6.4.中所列传热公式计算，$h=0.023\frac{\lambda}{d}Re^{0.8}Pr_f^{1/3}=8.68kW/(m^2\cdot℃)$。两者基本相同。

参考文献

[1] Cheremisinoff, N. P. (ed.), "Handbook of Heat and Mass Transfer", vol. 2, p. 266, Gulf Publishing Company, 1986.

[2] 朗道、E. M. 栗弗席兹著，彭旭麟译，《连续介质力学》，第一册，高等教育出版社，北京，1960年。

[3] V. G. 詹森、G. V. 杰弗里斯著，邹德荣等译，《化工数学方法》，化学工业出版社，北京，1982年。

[4] T. K. 修伍德、R. L. 皮克福特、C. R. 威尔基著，时钧、李盘生等译，《传质学》，137页，化学工业出版社，北京，1988年。

[5] Chung, T. J. 著，张二骏等译，《流体动力学的有限元分析》，电力工业出版社，北京，1980年。

[6] Schlichting, N., "Boundary Layer Theory", 7th ed., McGraw-Hill Book Company, 1979.

基本参考文献

1. Bird, R. B., Stewart, W. N., Lightfood, E. N., "Transport Phenomena", John Wiley & Sons, Inc., 1960.
2. Gad Hetsroni (ed), "Handbook of Multiphase Systems", McGraw-Hill Book Company, 1982.
3. 《化学工程手册》编写委员会，《化学工程手册·第一篇·化工基础数据》，化学工业出版社，北京，1989年。
4. S. R. de 格鲁特著，詹勋宾译，《不可逆过程热力学》，科学出版社，北京，1960年。
5. 天津大学等合编，《化工传递过程》，化学工业出版社，北京，1980年。
6. J. R. 威尔特等著，李为正等译，《动量、热量、质量传递原理》，国防工业出版社，1984年。

chuanre jiezhi

传热介质 Heat Transfer Media

见热交换技术。

chuiti jisu

垂体激素 Pituitary Hormones

见激素。

chunjian

纯 碱 Soda

见碳酸钠。

chun
醇　Alcohols

黄凤兴　化学工业部北京化工研究院
刘秀霞　化学工业部北京化工研究院

1.　**概述**…… 535
2.　**物理性质**…… 537
3.　**化学性质**…… 542
4.　**生产方法**…… 544
4.1.　天然来源…… 545
4.2.　发酵法…… 545
4.3.　以烯烃为原料生产醇…… 545
4.3.1.　烯烃水合法…… 545
4.3.2.　羰基合成法…… 545
4.3.3.　齐格勒法…… 546
4.3.4.　烯烃氧化法…… 546
4.4.　一氧化碳加氢生产醇…… 546
4.5.　醛、酮、羧酸及其酯加氢还原生产醇…… 546
4.6.　醇醛缩合法…… 547
4.7.　醛酮炔化法…… 548
4.8.　格利雅法…… 548
4.9.　水解法…… 548
4.10.　烷烃氧化法…… 548
4.11.　其它方法…… 549
5.　**重要的醇**…… 549
5.1.　饱和醇…… 549
5.1.1.　饱和一元醇…… 549
5.1.2.　饱和多元醇…… 549
5.2.　不饱和醇…… 553
5.2.1.　烯醇…… 553
5.2.2.　炔醇…… 554
5.3.　其它醇…… 556
5.3.1.　芳醇…… 556
5.3.2.　脂环醇…… 556
5.3.3.　杂环醇…… 556
参考文献…… 557

1. 概　述

烃分子中的氢原子（与芳环碳原子直接相连的氢除外）被羟基（—OH）取代后的化合物称为醇。所以醇是烃的羟基衍生物。醇类产品品种多、产量大、用途广，在化学工业中占有重要地位。甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、丁二醇、丙三醇、苯甲醇、高级脂肪醇等广泛用于国民经济各方面。在某些特殊产品的生产或某些特定的用途中，也经常用到一些特殊的醇，如月桂醇、山梨醇、甘露糖醇等。

醇可以按不同的方法进行分类。按与羟基相连的烃基可分为脂肪醇、脂环醇、芳醇和杂环醇。脂肪醇中的烃基是饱和的称为饱和醇、是含双键或叁键的基分别称为烯醇或炔醇。烯醇和炔醇统称为不饱和醇。

醇分子中至少含有一个羟基。含有一个羟基的醇称为一元醇，含有两个羟基的称为二元醇，含有三个羟基的称为三元醇，含有两个以上羟基的又称为多元醇。在一般情况下，同一个碳原子不能连接两个以上的羟基，因为这种结构的化合物不稳定，容易脱水生成羰基化合物。如 $CH_3CH(OH)_2$，1,1-二羟基乙烷，当生成时立即脱水转化成乙醛。但也有少数例外的化合物，如三氯乙醛的水溶液是以 $CCl_3CH(OH)_2$ 形式存在的。

根据醇中羟基连接的碳原子不同，饱和一元醇又分为伯醇、仲醇、叔醇。羟基连在伯碳原子上的醇称伯醇，连在仲碳原子上的称仲醇，连在叔碳原子上的称叔醇。

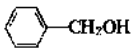
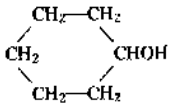
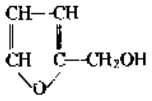
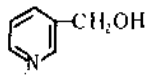
含有三个或三个以上碳原子的醇都存在同分异构体。一是由于烃基碳链结构不同，二是由于羟基位置不同。随着碳原子数目增加，异构体数目也增加。同分异构体的醇在物理性质和化学性质上有差别。

醇的命名采用IUPAC命名法。原则是以含有与羟基相连的碳原子在内的最长碳链作为母体，把实际化合物作为母体化合物的衍生物来命名。根据母体化合物的碳原子数命名为“某醇”，分子中含有的支链作为取代基，以靠近羟基的一端开始对碳原子编号。把取代基的位次、名称、羟基的位次写在“某醇”的前面。不饱和一元醇的命名可以选择含有不饱和键及连接羟基碳原子在内的最长碳链作为母体化合物。当醇的分子中含有羟基以外的其它官能团时，选择的母体应尽可能包含所有基团，且必须包含主要官能团（有最大优先权的官能团）。此时体系的编号由主要官能团决定，“－OH”基团用“羟基”表示。如$HOCH_2CH_2COOH$命名为3-羟基丙酸，而不是羧基丙醇。在英文名称中，一般以词尾“ol”表示醇（羟基数目不同，可以分别是“diol”、“triol”等）。

在推广使用IUPAC命名法之前，醇类命名较多采用习惯命名法，这些习惯名称一种是起源于自然资源，另一种是以连接到羟基上的基团的烃作为衍生物。在习惯命名法中，常用“异”字来说明具有$(CH_3)_2CH$—碳链终端基团的脂肪族伯醇，但此类醇的分子中一般不能再存在其它支链。如异丙醇、异丁醇、异戊醇。但“异辛醇”是强调表示带有支链的C_8醇的混合物。因此，习惯命名法只适于结构简单的醇。

甲醇命名法是将醇看成是甲醇分子中甲基上的氢原子被其它基团取代而生成的甲醇衍生物。对于某些芳醇或杂环醇，也认为是甲醇的衍生物。表1给出了部分醇的分类、同分异构体和命名。

表1　醇的命名和分类

结构式	IUPAC命名法	习惯命名法	甲醇命名法	分类
CH_3CH_2OH	乙醇	乙醇		脂肪醇、饱和醇、伯醇、一元醇
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	1-丁醇	正丁醇	正丙基甲醇	脂肪醇、饱和醇、伯醇、一元醇
$(CH_3)_2CHCH_2OH$	2-甲基-1-丙醇	异丁醇	异丙基甲醇	脂肪醇、饱和醇、伯醇、一元醇
$CH_3CH_2CHOHCH_3$	2-丁醇	仲丁醇	甲基乙基甲醇	脂肪醇、饱和醇、仲醇、一元醇
$(CH_3)_3COH$	2-甲基-2-丙醇	叔丁醇	三甲基甲醇	脂肪醇、饱和醇、叔醇、一元醇
$CH_3(CH_2)_8CH_2OH$	1-癸醇	正癸醇	正壬基甲醇	脂肪醇、饱和醇、伯醇、一元醇
$CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH$	1-十二烷醇	十二烷醇（月桂醇）		脂肪醇、饱和醇、伯醇、一元醇
$CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$	1-十六烷醇	十六烷醇		脂肪醇、饱和醇、伯醇、一元醇
$CH_2=CHCH_2OH$	烯丙醇	丙烯醇		脂肪醇、不饱和醇、伯醇、一元醇
$CH_3CH=CHCH_2OH$	2-丁烯-1-醇	巴豆醇		脂肪醇、不饱和醇、伯醇、一元醇
CH_2OHCH_2OH	1,2-乙二醇	乙二醇		脂肪醇、饱和醇、伯醇、二元醇
$HOCH_2C\equiv CCH_2OH$	2-丁炔-1,4-二醇	丁炔二醇		脂肪醇、不饱和醇、伯醇、二元醇
			苯甲醇	芳醇、伯醇、一元醇
$(C_6H_5)_3COH$			三苯基甲醇	芳醇、叔醇、一元醇
		环己醇		脂环醇、伯醇、一元醇
		糠醇		杂环醇、伯醇、一元醇
		3-吡啶甲醇	3-吡啶甲醇	杂环醇、伯醇、一元醇

2. 物理性质

一些重要醇的物理性质列于表2～6[1,2]。

表2　一些一元饱和脂肪醇的物理性质

化学名称	CAS登录号	结构式	分子量	沸点 ℃	熔点 ℃	折射率 n_D^{20}	相对密度 d_4^{20}
甲醇	[67-56-1]	CH_3OH	32.04	64.7	−97.8	1.3285	0.7910
乙醇	[64-17-5]	CH_3CH_2OH	46.07	78.32	−114.5	1.3614	0.7893
1-丙醇	[71-23-8]	$CH_3CH_2CH_2OH$	60.1	97.2	−126.2	1.3859	0.8035
2-丙醇	[67-63-0]	$CH_3CH(OH)CH_3$	60.1	82.4	−87.8	1.3771	0.7850
1-丁醇	[71-36-3]	$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$	74.12	117.7	−89.3	1.3991	0.8098
2-甲基-1-丙醇	[78-83-1]	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	74.12	107.9	−107.9	1.3959	0.8027
2-丁醇	[78-92-2]	$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$	74.12	99.5	−114.7	1.3972	0.8065
2-甲基-2-丙醇	[75-65-0]	$(CH_3)_3COH$	74.12	82.55	25.6	1.3841	0.7867
1-戊醇	[71-41-0]	$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	88.15	137.8	−78.5	1.4100	0.8150
2-戊醇	[6032-29-7]	$CH_3(CH_2)_2CH(OH)CH_3$	88.15	119.3		1.4053	0.8090
3-戊醇	[584-02-1]	$CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$	88.15	115.6	−75	1.4098	0.8218
2-甲基-1-丁醇	[137-32-6]	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH$	88.15	128	<−70	1.4098	0.816
3-甲基-1-丁醇	[123-51-3]	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2OH$	88.15	131.4	−117.2	1.4078	0.812
2-甲基-2-丁醇	[75-85-4]	$CH_3CH_2C(OH)(CH_3)CH_3$	88.15	101.8	−11.9	1.4052	0.809
3-甲基-2-丁醇	[598-75-4]	$CH_3CH(CH_3)CH(OH)CH_3$	88.15	112.5		1.4095	0.819
2,2-二甲基-1-丙醇	[75-84-3]	$CH_3C(CH_3)_2CH_2OH$	88.15	113.4	53.0		0.812
1-己醇	[111-27-3]	$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$	102.18	157.1	−44.6	1.4178	0.8136
2-甲基-1-戊醇	[105-30-6]	$CH_3(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2OH$	102.18	148		1.4190	0.8254
4-甲基-1-戊醇	[626-89-1]	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH_2OH$	102.18	152.3		1.4134 (25℃)	0.8110 (25℃)
4-甲基-2-戊醇	[108-11-2]	$(CH_3)_2CHCH_2CH(OH)CH_3$	102.18	131.8	−90	1.4113	0.866
2-乙基-1-丁醇	[97-95-0]	$CH_3CH_2CH(C_2H_5)CH_2OH$	102.18	146.5	−114	1.4224	0.8348
1-庚醇	[111-70-6]	$CH_3(CH_2)_5CH_2OH$	116.20	176	−35	1.4233	0.8221
2-庚醇	[543-49-7]	$CH_3(CH_2)_4CH(OH)CH_3$	116.20	158～160		1.4213	0.8173
3-庚醇	[589-82-2]	$CH_3(CH_2)_3CH(OH)CH_2CH_3$	116.20	156.2	−70	1.4222	0.8210
4-庚醇	[589-55-9]	$CH_3(CH_2)_2CH(OH)(CH_2)_2CH_3$	116.20	156	−41.5	1.4199	0.8183
2,4-二甲基-3-戊醇	[600-36-2]	$CH_3CH(CH_3)CH(OH)CH(CH_3)_2$	116.20	140		1.4246	0.8294
1-辛醇	[111-87-5]	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	130.23	195.15	−16.3	1.4300	0.827
2-辛醇	[123-96-6]	$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_3$	130.23	179	−38.6	1.4260	0.8205
2-乙基-1-己醇	[104-76-7]	$CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2OH$	130.23	184.7	−75	1.4315	0.8329
3,5-二甲基-1-己醇	[13501-73-0]	$(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)CH_2CH_2OH$	130.23	182.5		1.4250	0.8297
2,2,4-三甲基-1-戊醇	[123-44-4]	$(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)_2CH_2OH$	130.23	168	−70	1.4300	0.839
1-壬醇	[143-08-8]	$CH_3(CH_2)_7CH_2OH$	144.26	213.5	−5	1.4323	0.8271
5-壬醇	[623-93-8]	$CH_3(CH_2)_3CH(OH)(CH_2)_3CH_3$	144.26	193～194	−36	1.4299	0.8356
3,5-二甲基-4-庚醇	[19549-79-2]	$C_2H_5CH(CH_3)CH(OH)CH(CH_3)C_2H_5$	144.26	171		1.4330 (18℃)	0.836 (18℃)
2,6-二甲基-4-庚醇	[108-82-7]	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH(OH)CH_2CH(CH_3)CH_3$	144.26	178	−65	1.4231	0.8121
3,5,5-三甲基-1-己醇	[3452-97-9]	$CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2OH$	144.26	194	−70	1.4300 (25℃)	0.8236 (25℃)
1-癸醇	[112-30-1]	$CH_3(CH_2)_8CH_2OH$	158.29	232.9	6.4	1.4359	0.8320
1-十一烷醇	[112-42-5]	$CH_3(CH_2)_9CH_2OH$	172.31	245	14.3	1.4392	0.8298

续表

化学名称	CAS登录号	结构式	分子量	沸点 ℃	熔点 ℃	折射率 n_D^{20}	相对密度 d_4^{20}
1-十二烷醇(月桂醇)	[112-53-8]	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH$	186.34	259	23.8	1.4428	0.8306 (25℃)
2,6,8-三甲基-4-壬醇	[123-17-1]	$(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)CH_2CH(OH)-CH_2CH(CH_3)_2$	186.34	225	-60	1.4345	0.8193
1-十三烷醇	[112-70-9]	$CH_3(CH_2)_{11}CH_2OH$	200.33	276	30.6	1.4475	0.8454
1-十四烷醇	[112-72-1]	$CH_3(CH_2)_{12}CH_2OH$	214.39	170～173 (2.67 kPa)	38	1.4358 (50℃)	0.8165
1-十五烷醇	[629-76-5]	$CH_3(CH_2)_{13}CH_2OH$	228.42	170 (1.33 kPa)	44	1.4408 (50℃)	0.8215 (50℃)
1-十六烷醇	[124-29-8]	$CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$	242.45	177 (1.33 kPa)	49	1.4392 (60℃)	0.8157 (60℃)
1-十七烷醇	[1454-85-9]	$CH_3(CH_2)_{15}CH_2OH$	256.48	191 (1.33 kPa)	54	1.4392 (60℃)	0.8167 (60℃)
1-十八烷醇	[112-92-5]	$CH_3(CH_2)_{16}CH_2OH$	270.50	210 (2.0 kPa)	57.6～58.0	1.4388 (60℃)	0.8124
1-十九烷醇	[1454-84-8]	$CH_3(CH_2)_{17}CH_2OH$	284.53		62		
1-二十烷醇	[629-96-9]	$CH_3(CH_2)_{18}CH_2OH$	298.56	251 (1.33 kPa)	66		
1-二十六烷醇	[506-52-5]	$CH_3(CH_2)_{24}CH_2OH$	382.72	305	79.5		

表3 一些不饱和一元脂肪醇的物理性质

化学名称	CAS登录号	结构式	分子量	沸点 ℃	熔点 ℃	折射率 n_D^{20}	相对密度 d_4^{20}
烯丙醇	[107-18-6]	$CH_2=CH-CH_2OH$	58.08	96.95	-129	1.4134	0.8520
顺巴豆醇	[4088-60-2]	$CH_3-CH=CHCH_2OH$	72.11	123.6	-90.15	1.4342	0.8662
反巴豆醇	[504-61-0]	$CH_3-CH=CHCH_2OH$	72.11	121.2		1.4288	0.8521
丙炔醇	[107-19-7]	$CH\equiv C-CH_2OH$	56.06	114～115	-51～-48	1.4306	0.9478
3-丁烯-2-醇	[598-32-3]	$CH_2=CH-CH(OH)-CH_3$	72.11	97.4	<-100	1.4127	0.8413
2-丁炔-1-醇	[764-01-2]	$CH_3-C\equiv C-CH_2OH$	70.09	142.7～142.9	-2.2	1.4550	0.9373
3-丁炔-2-醇	[2028-63-9]	$CH\equiv C-CH(OH)-CH_3$	70.09	107		1.4265	0.8858
10-十一碳烯-1-醇	[112-43-6]	$CH_2=CH-(CH_2)_8CH_2OH$	170.30	205	-2	1.4506	0.8495
9-十八碳烯-1-醇	[593-47-5]	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_2OH$	268.49				
顺式(油醇)	[143-28-2]			333～335	5.5～5.7	1.4607	0.8491
反式(反油醇)	[506-42-3]			330	35	1.4522	0.8338
1-己炔-3-醇	[105-31-7]	$CH\equiv C-CH(OH)(CH_2)_2CH_3$	98.08	142	-80	1.4350	0.882
4-乙基-1-辛炔-3-醇	[5877-42-9]	$CH\equiv C-CH(OH)-CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3$	154.14	197.2	-45	1.4502	0.873
3-甲基-1-丁炔-3-醇	[115-19-5]	$CH\equiv CC(OH)(CH_3)CH_3$	84.06	103.6	2.6	1.4211	0.8672
3-甲基-1-戊炔-3-醇	[77-75-8]	$CH\equiv C-C(CH_3)(OH)-CH_2CH_3$	98.08	121.4	-30.6	1.4318	0.8721
3,5-二甲基-1-己炔-3-醇	[107-54-0]	$(CH_3)_2CH-CH_2-C(CH_3)(OH)C\equiv CH$	126.2	150～151	-68		0.8545

表4　一些芳醇的物理性质

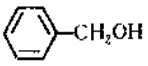
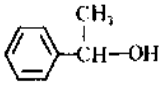
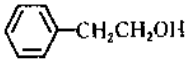
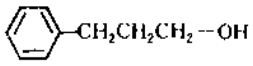
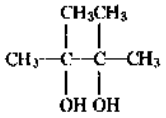
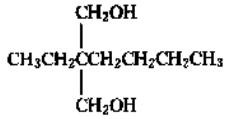
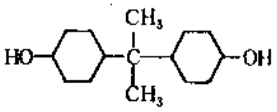
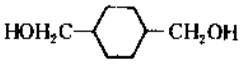
化学名称	CAS登录号	结构式	沸点 ℃	熔点 ℃	折射率 n_D^{20}	相对密度 d_4^{20}
苯甲醇	[100-51-6]		205	−15.3	1.5385~1.5406	1.046
α-苯基乙醇	[98-85-1]		204	−20		1.013
β-苯基乙醇	[60-12-8]		211	−27		1.025~1.027
3-苯基-1-丙醇	[122-97-4]		236~237		1.5278	1.008
二苯基甲醇	[91-01-0]	$(C_6H_5)_2CHOH$	298	69		
三苯基甲醇	[76-84-6]	$(C_6H_5)_3COH$		162.5		
肉桂醇	[104-54-1]	$C_6H_5CH{=}CHCH_2OH$	257.5	33		
对苯二甲醇	[589-29-7]		263	110	1.5217	1.1847

表5　一些饱和多元醇的物理性质

化学名称	CAS登录号	结构式	分子量	沸点 ℃	熔点 ℃	动力粘度 mPa·s	折射率 n_D^{20}	相对密度 d_4^{20}
乙二醇	[107-21-1]	$HOCH_2CH_2OH$	62.07	197.5		20.93 (20℃)	1.4316	1.1134
1,2-丙二醇	[57-55-6]	$CH_3CH(OH)CH_2OH$	78.1	187.3	−60	60.5 (20℃)	1.4326	1.0362
1,3-丙二醇	[504-63-2]	$HOCH_2CH_2CH_2OH$	78.1	214			1.4389	1.0554
1,2-丁二醇	[584-03-2]	$CH_3CH_2CH(OH)CH_2OH$	90.12	195~196.9	−50	73 (20℃)	1.4382	1.0023
1,3-丁二醇	[107-88-0]	$CH_3CH(OH)CH_2CH_2OH$	90.12	207.5	−77	103.9 (25℃)	1.4410	1.0043
2,3-丁二醇	[513-85-9]	$CH_3CH(OH)CH(OH)CH_3$	90.12	176.7	7.6		1.4311	
1,4-丁二醇	[110-63-4]	$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$	90.12	228	20.2	91.56 (20℃)	1.4460	1.017
1,2-戊二醇	[5343-92-0]	$HOCH_2CH(OH)CH_2CH_2CH_3$	104.15	210				0.980
1,5-戊二醇	[111-29-5]	$HOCH_2(CH_2)_3CH_2OH$	104.15	242.5	−15.6	128 (20℃)	1.4489	0.992
2,4-戊二醇	[625-69-4]	$CH_3CH(OH)CH_2CH(OH)CH_3$	104.15	199	45			0.964
2,2-二甲基-1,3-丙二醇（新戊二醇）	[126-30-7]	$HOCH_2C(CH_3)_2CH_2OH$	104.15	209~210	130			1.060

续表

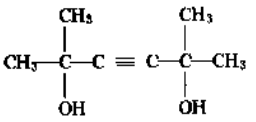
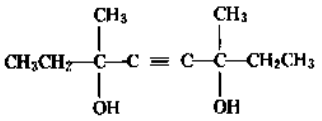
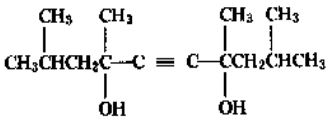
化学名称	CAS登录号	结构式	分子量	沸点℃	熔点℃	动力粘度mPa·s	折射率n_D^{20}	相对密度d_4^{20}
1,6 己二醇	[629-11-8]	$HOCH_2(CH_2)_4CH_2OH$	118.18	252	42	46.86		0.965 (50℃)
2,3 二甲基-2,3-丁二醇(频哪醇)	[76-09-5]		118.18	174	42			
2 甲基-2,4 戊二醇	[107-41-5]	$CH_3C(OH)(CH_3)CH_2CH(OH)CH_3$	118.18	198.27	−50 (玻璃化)	34.4 (20℃)	1.4276	
2,5 己二醇	[2935-44-6]	$CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH(OH)CH_3$	118.18	220.8	−50 (玻璃化)	37 (20℃)	1.4474	0.9617
2-甲基 2 丙基 1,3 丙二醇	[78-26-2]	$CH_3C(CH_2OH)_2CH_2CH_2CH_3$	132.20	230	56～58			0.913 (60℃)
2,2-二乙基-1,3-丙二醇	[115-76-4]	$HOCH_2C(C_2H_5)_2CH_2OH$	132.20	125 (1.3 kPa)	61.3			1.052
2 乙基-1,3-己二醇	[94-96-2]	$HOCH_2CH(C_2H_5)CH(OH)CH_2CH_2CH_3$	146.22	243.1	−40 (玻璃化)	323 (60℃)	1.4511	0.9422
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇	[144-19-4]	$(CH_3)_2CHCH(OH)C(CH_3)_2CHOH$	146.22	215～235	46～55	27 (50℃)		0.897
2 乙基-2-丁基-1,3-丙二醇	[115-84-4]		160.25	132～133 (0.7 kPa)	41.4			0.9266 (50℃)
1,10-癸二醇	[112-47-0]	$HOCH_2(CH_2)_8CH_2OH$	174.29	160 (0.65 kPa)	71～73	15.8 (80℃)		0.89 (80℃)
2,2-二(4-羟基环己基)丙烷	[80-04-6]		240.37	235～245 (2.7 kPa)	125～163	114 (152℃)		0.958 (155℃)
1,4-环己烷二甲醇	[105-08-8]		144.21	286	顺式:43 反式:70	218 (70℃)		1.041
1,2,3-丙三醇	[56-81-5]	$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$	92.09	290	18.17	1499 (20℃)	1.474	1.261
1,2,4-丁三醇	[3068-00-6]	$HOCH_2CH(OH)CH_2CH_2OH$	106.12	312		1227 (25℃)	1.4688	1.184
三羟甲基乙烷	[77-85-0]	$H_3CC(CH_2OH)_2CH_2OH$	120.15	283	202			1.210
三羟甲基丙烷	[77-99-6]	$CH_3CH_2C(CH_2OH)_2CH_2OH$	134.18	295	58.8			1.084
1,2,6 己三醇	[106-69-4]	$HOCH_2CH(OH)(CH_2)_3CH_2OH$	134.18	178 (0.66 kPa)	−32.8	2584 (20℃)	1.58	1.1063

续表

化学名称	CAS登录号	结构式	分子量	沸点 ℃	熔点 ℃	动力粘度 mPa·s	折射率 n_D^{20}	相对密度 d_4^{20}
季戊四醇	[115-77-5]	$C_5H_{12}O_4$	136.15	276 (4kPa)	261～262		1.548	1.396
二季戊四醇	[126-58-9]	$C_{10}H_{22}O_7$	254.28		222			1.365
三季戊四醇	[78-24-0]	$C_{15}H_{32}O_{10}$	372.42		248			1.300

注：有关糖醇的物理性质在后面单独介绍。

表6　一些不饱和多元醇的物理性质

化学名称	CAS登录号	结构式	分子量	沸点 ℃	熔点 ℃	折射率 n_D^{20}	相对密度 d_4^{20}
2-丁烯-1,4-二醇	[110-64-5]	$HOCH_2CH{=}CHCH_2OH$	88.06	234	11.8	1.4770(25℃)	1.070 (25℃)
丁炔二醇	[110-65-6]	$HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH$	86.09	248	58	α=1.450±0.002 β=1.528±0.002	1.114 (60℃)
3-己炔-2,5-二醇	[3031-66-1]	$CH_3CH(OH)C{\equiv}CCH(OH)CH_3$	114.14	100 (0.1 kPa)	40～70		
2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇	[142-30-3]		142.192	206	96～97		0.8721
3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇	[78-66-0]		170.24	222	49～51		0.933
2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇	[126-86-3]		226.348	260	37～38		0.888

从 C_1 到 C_{10} 的饱和一元脂肪醇，在室温下都是无色的液体，具有各自特有的气味。其粘度随分子量增加而增加。含碳原子数高的醇是固体或蜡状物，如正十二烷醇在室温下是固体。大多数一元醇比水轻，都能溶于有机溶剂。由于羟基上氢键的作用，醇的沸点明显高于相应的烃类。尤其是低分子的醇，氢键对沸点的影响更大。从乙醇到高级直链伯醇，其沸点明显升高，每增加一个 $—CH_2—$，沸点大约升高20℃。对于同一分子量的同分异构体，随着支链数目的增加，沸点降低。含同样碳原子数的醇，从伯醇→仲醇→叔醇，沸点降低。醇分子中的氢键作用使其熔点高于相应的烃类。随着分子量的增加，氢键作用变弱，羟基的影响变小。如在室温下，甲醇的缔合度是3.17，而癸醇只有1.12。

醇在水中的溶解度随着分子量的增加而降低。甲醇、乙醇和丙醇与水完全互溶。正丁醇、仲丁醇和戊醇仅部分溶于水，从己醇到更高碳数醇的溶解度迅速降低，高级脂肪醇基本不溶于水。相同分子量的醇，支链多的在水中的溶解度大，即含相同碳原子数的醇，从伯醇→仲醇→叔醇的溶解度依次增加。如正丁醇仅部分溶于水，而叔丁醇与水完全互溶。

环己醇在室温下是固体的。芳醇中单苯基醇一般是液体，其相对密度大于水。多苯基醇一般是固体。

多元醇由于具有多个羟基。氢键的影响更为显著。沸点、粘度及在水中的溶解度明显高于相同碳数的一元醇，也高于分子量相近的一元醇和烃类。含有两个或三个羟基的低碳数的多元醇是无色、粘稠、带有甜味的液体。高

碳数多元醇大多是结晶固体。

3. 化学性质

醇分子中的氧原子具有较大的电负性，通过诱导效应使与氧相连的氢、α-碳和β-氢都呈一定的正电性。同时，羟基中氧原子的未共用电子对也具有供电子的条件。这些作用使醇表现出弱碱性或弱酸性，可以发生亲核取代反应和脱除反应等。

(1) 取代反应　醇的羟基被卤原子取代生成烷基卤化物。可以用氢卤酸、三氯化磷、五氯化磷、亚硫酰氯作为卤代试剂。

$$ROH + HX \rightleftharpoons RX + H_2O \quad (1)$$

$$3ROH + PCl_3 \longrightarrow 3RCl + P(OH)_3 \quad (2)$$

$$ROH + SOCl_2 \longrightarrow RCl + HCl + SO_2 \quad (3)$$

醇与氢卤酸的反应是可逆的，为了促进卤代烷的生成，通常使一种反应物过量或从反应体系中移去一种产物。在一般情况下，溴比氯容易进行取代，而碘比溴更容易进行。羟基的位置对取代反应进行的难易程度有明显影响，从伯醇→仲醇→叔醇的反应活性依次增加。虽然在当今合成化学中，低分子量的卤化物是直接从母体烃来制备，但是由卤原子对醇进行取代制取高分子量的卤化物仍具有一定的意义。

在适当的条件下，卤化磷和亚硫酰氯与醇反应分别生成磷酸烷基酯和亚硫酸烷基酯。而不生成卤代烃。在

$$3ROH + PCl_3 \longrightarrow 3HCl + P(OR)_3 \quad (4)$$

$$2ROH + SOCl_2 \longrightarrow 2HCl + SO(OR)_2 \quad (5)$$

一般情况下，伯醇与三氯化磷反应生成磷酸酯。而与三溴化磷则发生羟基取代反应，生成烷基溴化物。仲醇则生成磷酸酯和烷基溴化物的混合物。叔醇只生成烷基卤化物。

用氨取代醇羟基对制备某些芳胺具有一定意义，但在脂肪胺合成中意义不大。

(2) 脱水反应　醇在强酸存在下或在氧化铝、硅胶、合成沸石上加热处理，可以发生脱水反应。醇经分子内脱水生成烯烃，分子间脱水生成醚。在一般情况下可同时生成烯烃和醚两种化合物，通过控制反应条件可以

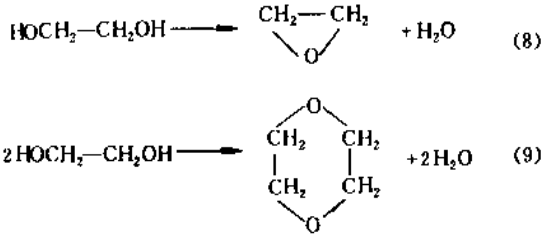
$$RCH_2CH_2OH \longrightarrow RCH{=}CH_2 + H_2O \quad (6)$$

$$2ROH \longrightarrow ROR + H_2O \quad (7)$$

使反应主要生成一种产物。最主要的影响因素是温度，高温有利于生成烯烃。在氧化铝或氧化硅上把醇加热到350～450℃，脱水生成烯烃。醇的分子内脱水反应历程是正碳离子机理，醇生成的正碳离子的稳定性决定了反应速度。仲醇的反应性能高于伯醇。叔醇高于仲醇。在实际操作中，叔醇脱水的反应条件可以缓和一些。醇分子内脱水遵循查依采夫规则，脱水主要生成双键碳原子上连接烷基较多的烯烃，但也会得到双键异构体的化合物。加入胺类可以抑制异构反应。仲醇脱水在化学工业中具有一定意义，可用于实验室或工业生产中合成烯烃。此脱水反应也用于由二元醇制二烯烃，如在本世纪40年代曾用1,4-丁二醇脱水生产1,3-丁二烯，这也是1,4-丁二醇早期在工业上最大的用途之一。实验室中常用的脱水催化剂是氢溴酸。

反应温度较低时，醇分子间脱水生成醚。在一些特定的情况下，可以得到对称醚。

二元醇或多元醇中的两个羟基脱掉一个分子的水生成环氧化合物或环醚。两分子乙二醇脱掉两个分子水生成1,4-二氧六环。



(8)

(9)

(3) 酯化反应　在酸性催化剂作用下，醇与有机酸、酰卤或酸酐反应生成酯。

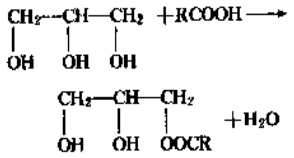
$$ROH + R'COOH \rightleftharpoons R'COOR + H_2O \quad (10)$$

$$ROH + R'COCl \longrightarrow R'COOR + HCl \quad (11)$$

$$ROH + (R'CO)_2O \longrightarrow R'COOR + R'COOH \quad (12)$$

醇与有机酸的酯化反应是可逆的，达到平衡的反应速度很慢。常用的催化剂有硫酸、磷酸、强酸性阳离子交换树脂、沸石、硅酸铝、改性氧化铝、杂多酸、超强酸等。为了使这一可逆反应进行完全，生产中常采用的方法有：用共沸蒸馏法除去反应生成的水；使用过量的醇或过量的酸等。醇分子中羟基的位置也影响酯化反应速度，伯醇、仲醇用酸性催化剂可以加快酯化反应速度，而在同样条件下，叔醇不能进行酯化反应。醇与酰卤或酸酐反应是不可逆的。

多元醇与有机酸反应生成单酯或多酯。



(13)

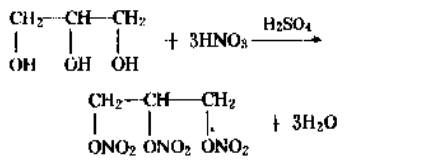
$$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH + RCOOH \longrightarrow RCOOCH_2CH_2CH_2CH_2OOCR + H_2O \quad (14)$$

多元醇与异氰酸酯反应生成聚氨酯。

醇与无机酸反应也生成酯，例如与硫酸或硝酸反应生成硫酸酯或硝酸酯。

$$ROH + HOSO_3H \longrightarrow ROSO_3H + H_2O \quad (15)$$

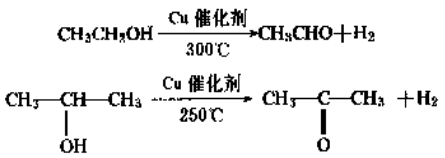
$$ROH + HONO_2 \longrightarrow RONO_2 + H_2O \quad (16)$$



(17)

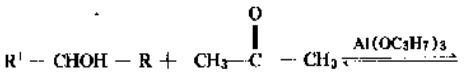
(4) 脱氢和氧化反应　使用脱氢催化剂，如银、还原铜、镍等，在高温下使伯醇或仲醇发生脱氢反应生成醛或酮。叔醇不能发生脱氢反应。

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[300℃]{Cu\ 催化剂} CH_3CHO + H_2 \quad (18)$$



(19)

在异丙醇铝存在下，用过量酮可以使仲醇脱氢。



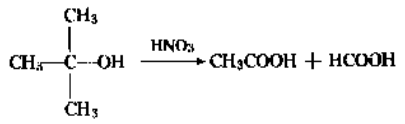
$$R' - CO - R + CH_3 - CHOH - CH_3 \quad (20)$$

在常压，600～650℃下，甲醇在银催化剂上同时发生氧化和脱氢反应生成甲醛。

$$CH_3OH + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow HCHO + H_2O \quad (21)$$

$$CH_3OH \longrightarrow HCHO + H_2 \quad (22)$$

使用氧化剂或氧化催化剂使醇发生氧化反应，伯醇首先生成醛，进一步氧化生成羧酸；仲醇氧化一般得到酮。常用的氧化剂有高锰酸钾、重铬酸钾、硫酸等。氧化催化剂有 Cu、Ag、Fe、Mo 等。叔醇较难被氧化，在中性或碱性溶液中是稳定的，不能被氧化剂氧化。在更强烈的条件下，发生碳－碳键断裂。



(23)

根据伯、仲、叔三种醇的氧化特性可用于鉴别它们。

乙醇用次氯酸钠氧化处理可以生成氯仿。

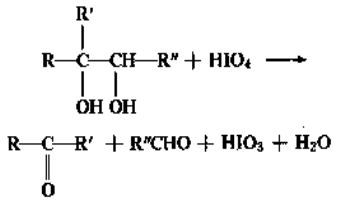
$$CH_3CH_2OH + NaOCl \longrightarrow CH_3CHO + NaCl + H_2O$$

$$CH_3CHO + 3NaOCl \longrightarrow CCl_3CHO + 3NaOH$$

$$CCl_3CHO + NaOH \longrightarrow CHCl_3 + HCOONa \quad (24)$$

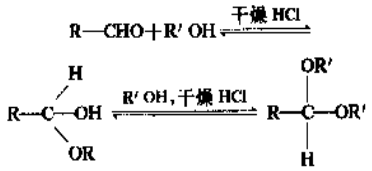
同样，用次溴酸钠或次碘酸钠可以分别得到溴仿和碘仿。乙醇是唯一可以发生卤仿反应的伯醇。可是含有 $CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}H}-$ 末端碳链的仲醇也可以被氧化成含有甲基的酮，而这些含甲基的酮（如丙酮）可以发生卤仿反应。

多元醇氧化主要生成醛、酮、多元酸或带有部分羟基的羟基醛、羟基酮或羟基酸。具有1，2-二醇结构的多元醇可以被高碘酸氧化，连有羟基的两个相邻碳原子之间发生碳－碳键断裂。

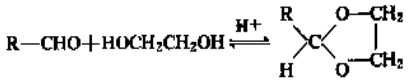


(25)

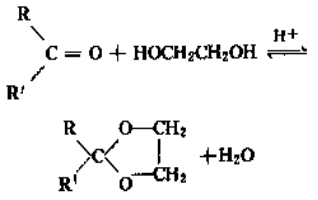
(5) 加成反应　在浓硫酸或干燥氯化氢存在下，醇与醛发生加成反应生成半缩醛或缩醛。多元醇与醛或酮加成生成环状缩醛或缩酮。



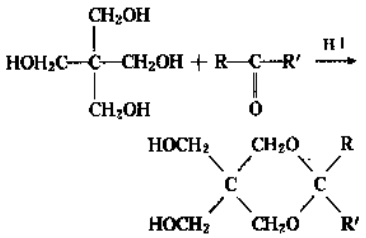
(26)



(27)



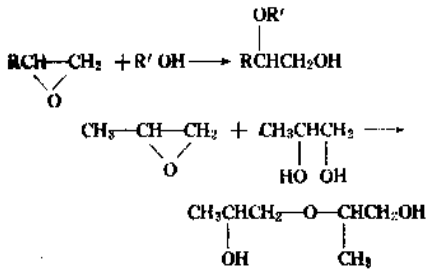
(28)



(29)

缩醛和缩酮在碱性条件下较稳定，遇酸则分解成醇和醛或酮。这一特性在有机合成中常用来保护醛基和酮基。

醇与环氧化合物发生加成反应，开环生成羟基醚，可以用酸或碱进行催化。



(30)

(31)

醇与烯烃加成生成醚，如甲醇与异丁烯在一定温度和压力下生成甲基叔丁基醚，甲基叔丁基醚是一种增加汽油辛烷值的添加剂。

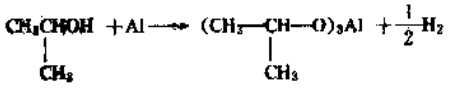
$$CH_3OH + CH_2{=}C(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3OC(CH_3)_3 \quad (32)$$

在碱催化剂存在下，醇与乙炔加成生成乙烯基醚。

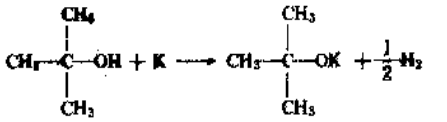
$$ROH + HC{\equiv}CH \xrightarrow{NaOC_2H_5} ROCH{=}CH_2 \quad (33)$$

(6) 与活泼金属反应生成醇盐　醇分子中羟基上的氢原子可以被活泼金属取代，如钠、钾、钙，生成醇盐并放出氢气。镁和铝在加热并使用催化剂的条件下，与无水醇作用生成醇镁和醇铝。从伯醇→仲醇→叔醇的羟基氢的反应活性依次降低。叔醇必须提高反应温度和延长反应时间才可以进行反应。

$$CH_3CH_2OH + Na \longrightarrow CH_3CH_2ONa + \frac{1}{2}H_2 \quad (34)$$



(35)

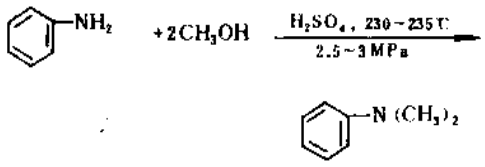


(36)

醇钠极易分解，使用时必须隔绝水蒸气。此反应是可逆的。在由氢氧化钠溶解醇制备的醇碱中含有一些醇盐。甲醇钠和乙醇钠的碱性强于氢氧化钠，在有机合成中作为碱性催化剂使用，也作为引入甲氧基及乙氧基的试剂。醇钠和异丙醇铝、叔丁醇铝在有机合成中用作缩合剂和还原剂。

$$RONa + H_2O \rightleftharpoons ROH + NaOH \quad (37)$$

(7) 烷基化反应　醇与氨或胺反应生成 *N*-烷基胺或 *N*, *N*-二烷基胺。在 Friedel-Crafts 催化剂存在下，芳烃可以用醇进行芳基化。



(38)

(39)

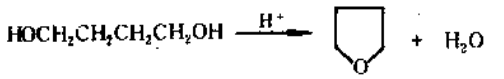
(8) 还原和加氢　用碘化氢、锌和盐酸，可以把醇还原成烃。已成功地对苯甲醇进行了催化氢解。

使用加氢催化剂可以把不饱和醇加氢生成饱和醇，如丁炔二醇加氢生产 1,4-丁二醇是工业生产中制造 1,4-丁二醇的主要方法。

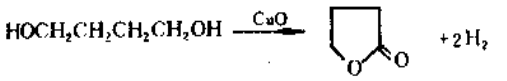
$$HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH \xrightarrow[Ni]{H_2} HOCH_2CH{=}CHCH_2OH$$

$$\xrightarrow[Ni]{H_2} HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH \quad (40)$$

(9) 多元醇的环化反应　在一定的反应温度和催化剂存在下，多元醇可以进行环化反应生成环醚或内酯。



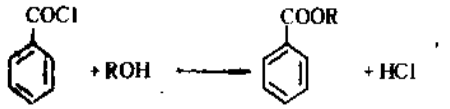
(41)



(42)

多元醇与醛或酮生成环状缩醛和缩酮的加成反应前面已介绍。

(10) 特有反应　生成固体酯是醇的特有反应，可以用来确定醇化合物。例如，生成的对硝基苯甲酸酯、3,5-二硝基苯甲酸酯都是固体的。可以用苯甲酰氯与醇在吡啶中反应来制造。此法可用于伯、仲、叔三种醇。



(43)

通过醇与适当的异氰酸芳酯反应生成氨基甲酸酯或尿烷，可以用来鉴别伯醇和仲醇。一般使用的异氰酸酯是异氰酸的 *α*-萘酯、邻或对硝基苯酯、3,5-二硝基苯酯。用异氰酸酯处理叔醇一般脱水生成烯烃，不发生此类特有反应。

4. 生产方法[1~3]

醇的来源很广，生产方法较多，其中较重要的有发酵法、烯烃水合法及氢甲酰化法、齐格勒法、Reppe 法、

醇醛缩合法等。另外实验室中也使用一些特殊的方法制备一些特殊的醇。

4.1. 天然来源

在天然的挥发性油类中广泛存在有醇类化合物，有时也以酯的形式存在于挥发性油、脂肪、油脂和蜡中。由天然原料得到的醇一般是由酯转化的，其中最重要的是甘油。在动植物体中也发现了环状醇。人们最熟悉的天然醇是糖类，主要结构是含有醛基或酮基的多羟基取代醇。

4.2. 发酵法

发酵法是最经典的生产醇的方法，是我国生产乙醇的主要方法之一，至今仍大规模进行工业生产[4~5]。由于石油价格上涨，发酵法制醇在世界上的一些地区又重新受到重视。除乙醇外，正丁醇、戊醇也可以用发酵法生产。早在1933年，E. I. Fulmer 等人就利用发酵法生产丁二醇[6]。由糖类发酵制造2，3-丁二醇已成功进行了较大规模的工业化生产[7]。

4.3. 以烯烃为原料生产醇

4.3.1. 烯烃水合法

烯烃水合是生产低碳醇常用的方法，具有十分重要的工业意义。由石油裂解得到的大量的乙烯、丙烯、丁烯是合成乙醇、丙醇、丁醇的重要原料。

$$R{-}CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} RCHOH{-}CH_3 \qquad (44)$$

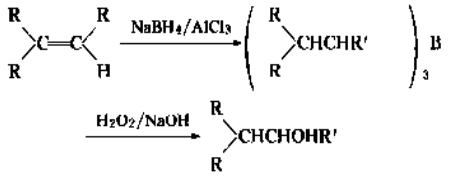
不对称烯烃与水的加成是按照马尔柯夫尼柯夫不对称加成规则进行的，即反应产物中的羟基总是连在烯烃双键中带氢少的碳原子上。除乙烯可以制得伯醇（乙醇）外，其它烯烃只能得到仲醇或叔醇。

烯烃水合的反应速度取决于反应中间物的正碳离子稳定性。异丁烯反应中间物是叔正碳离子，是相对稳定的，所以异丁烯的水合可以在室温及低氢离子浓度下进行，而乙烯水合则需高温高压。

工业生产上采用直接水合和间接水合两种工艺路线。在直接水合法中，烯烃与水经催化水合直接生产醇，水合过程一般在气相进行。因为水合反应是放热的体积缩小反应，需要在高压和低温条件下进行。在一般情况下烯烃一次转化不完全，需对气体进行循环。常用的催化剂有负载在载体上的磷酸、三氧化钨、离子交换树脂等。最早使用直接水合法是由乙烯生产乙醇及由丙烯生产异丙醇。目前，从1-丁烯和2-丁烯制2-丁醇和从异丁烯制叔丁醇也已经在工业上投入生产。

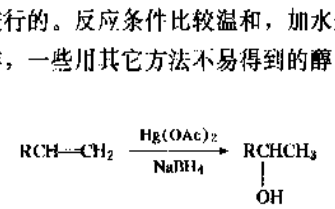
另一种水合法为间接水合法，也称为硫酸水合法。间接水合一般在液相中进行。整个反应分为两步。第一步，烯烃与硫酸反应生成硫酸单烷基酯和硫酸二烷基酯；第二步对酯进行水解生成醇。此工艺的难点在于为了循环使用硫酸，需要对稀硫酸进行提浓，而且大部分设备都存在防止硫酸腐蚀问题，这需要大量的设备投资和昂贵的操作费用。

烯烃经硼氢化、氧化和水解后生成醇，是间接水合法的另一种方式，是较有价值的反马尔柯夫尼柯夫规则的烯烃加水方法，其主要意义在于用α-烯烃可以得到伯醇，而且在反应中不发生碳链重排。在实验室中用于制备一些特定的伯醇。



(45)

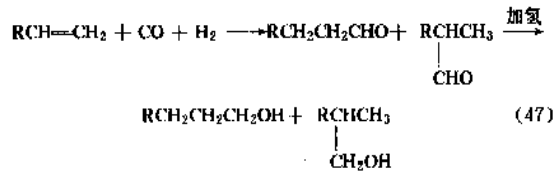
用乙酸汞处理烯烃发生氧汞化反应，再经硼氢化钠还原脱汞得到醇。生成的醇是由烯烃按马尔柯夫尼柯夫规则加水进行的。反应条件比较温和，加水过程中不发生碳链重排，一些用其它方法不易得到的醇可以用这种方法制得。



(46)

4.3.2. 羰基合成法

烯烃与一氧化碳、氢气在羰基钴催化作用下，发生氢甲酰化反应，生成比原来烯烃多一个碳原子的醇，此工艺又称为OXO法。



(47)

一氧化碳可以加到双键的任一碳原子上，得到两种异构产物。如丙烯得到正丁醛和异丁醛，将生成的醛进一步还原或加氢得到正丁醇和异丁醇。

Shell 法进一步发展了OXO法，在OXO反应器中同时使用高活性加氢催化剂 $HCo(CO)_3PR_3$，直接对生成的醛加氢制得醇[8]。Shell 法的优点在于具有碳链内部双键（不是在碳链终端）的烯烃也可以被氢甲酰化，因为在 Shell 法的工艺条件下，双键可以发生异构化反应生成α-烯烃。在工业上首次使用此工艺的是1963年用丙烯生产1-丁醇和2-乙基己醇[9]。1965年开始生产合成洗涤剂、增塑剂用的高级脂肪醇。此工艺在美国应用较广，其他一些国家主要用于生产高碳数醇。

在80年代末，全世界用 Shell 法生产醇的能力约为400kt/a。

烯烃与一氧化碳和水进行羰基化反应生成醇的工艺

称为Reppe法。与OXO合成类似也生成带有支链的产物(直链醇与带支链醇的摩尔比约为9∶1)。

$$C_3H_6+3CO+2H_2O \xrightarrow{催化剂} C_4H_9OH+2CO_2 \quad (48)$$

丙烯在90～110℃、0.5～2MPa下与一氧化碳和水反应生成丁醇，大约有4%丙烯被加氢生成丙烷。高级烯烃反应需要更苛刻的条件。此工艺的催化剂生产能力较低、单耗较高，无法与氢甲酰化法竞争，世界上唯一采用此法生产醇的日本丁醇公司也在几年前停止生产。

烯烃的烷氧羰基化法可以看作是Reppe法的一个分支，此法用高级烯烃与一氧化碳及甲醇在钴一吡啶的催化作用下发生反应，生成比原料烯烃多一个碳原子的羧酸的酯，对该酯进行加氢生成醇[10~11]。在目前，此法生产的醇可以由更廉价的天然原料生产，从经济上看，此工艺的实际意义不大。

用金属的氢羰基化合物与乙烯和水反应直接合成醇，反应在二甲基甘氨酸钠叔胺存在下进行。

$$2CH_2{=}CH_2 + Fe(CO)_4H_2 + 4H_2O \longrightarrow 2CH_3CH_2CH_2OH + Fe(HCO_3)_2 \quad (49)$$

4.3.3. 齐格勒法

应用齐格勒-纳塔聚合工艺，可以从低级烯烃制造许多直链的高碳数伯醇[12]。1953年齐格勒发明了此工艺，1962年美国即投入工业生产。

使用最多的烯烃是乙烯。乙烯首先与铝和氢反应生成三乙基铝，乙烯又与三乙基铝反应使烷基碳链增长，生成较高分子量的三烷基铝化合物，再用空气氧化，氧插入在碳原子和铝原子之间，生成相应的烷氧基铝，再经水解生成直链伯醇。

$$2Al + 3H_2 + 6C_2H_4 \longrightarrow 2Al(C_2H_5)_3 \quad (50)$$

$$nC_2H_4 + \text{—}\overset{|}{Al}\text{—}C_2H_5 \longrightarrow \text{—}\overset{|}{Al}\text{—}(C_2H_4)_n\text{—}C_2H_5 \xrightarrow{O_2} \text{—}\overset{|}{Al}\text{—}O\text{—}(C_2H_4)_n\text{—}C_2H_5 \xrightarrow{H_2O} HO\text{—}(CH_2\text{—}CH_2)_n\text{—}C_2H_5 + \text{—}\overset{|}{Al}\text{—}OH \quad (51)$$

异丁烯与铝粉和氢在150℃，约20MPa下反应生成三异丁基铝，用三异丁基铝作为催化剂，与其它α-烯烃反应，生成新的三烷基铝化合物。对其氧化及水解生成伯醇。

$$2Al+3H_2+6(CH_3)_2C{=}CH_2 \longrightarrow 2Al[CH_2CH(CH_3)_2]_3 \quad (52)$$

$$Al[CH_2CH(CH_3)_2]_3+3RCH{=}CH_2 \longrightarrow Al(CH_2CH_2R)_3+3(CH_3)_2C{=}CH_2 \quad (53)$$

$$Al(CH_2CH_2R)_3 \xrightarrow{O_2} Al(OCH_2CH_2R)_3 \xrightarrow{H_2O} Al(OH)_3+3RCH_2CH_2OH \quad (54)$$

联合使用齐格勒法和羰基合成法可以由廉价的石油气为原料合成高级脂肪醇。首先由烯烃齐聚（一般为二聚、三聚或四聚）或共聚得到碳数较高的烯烃，再进行氢甲酰化反应制得高级醛，加氢得到高级醇。其产物一般为异构体的混合物。常用的烯烃为乙烯、丙烯、1-丁烯和2-丁烯。目前，工业上许多高级脂肪醇都采用这种工艺路线生产。如丙烯二聚制庚醇；丙烯和丁烯共聚制辛醇；1-丁烯、2-丁烯二聚或异丁烯二聚制壬醇；丙烯三聚制癸醇；丙烯四聚制异十三烷醇等。

4.3.4. 烯烃氧化法

在比较温和的条件下，烯烃经氧化、水解可以制得二元醇。用过酸将烯烃氧化为环氧化物，然后用酸性催化剂进行水解开环生成1,2-二醇。常用的过酸有过甲酸、过乙酸、过三氟乙酸、过苯甲酸等，这是工业上生产1,2-二醇的主要方法。

$$R^1CH{=}CHR^2 \xrightarrow{RCO_3H} R^1CH\text{—}CHR^2 \ (\text{环氧化物}) \longrightarrow R^1CH(OH)\text{—}CHR^2(OH)$$

R, R^1, R^2=H,烷基 (55)

烯烃催化氧化制其它饱和醇的生产路线在经济上意义不大。

烯烃在乙酸或乙酸酐溶剂中用二氧化硒氧化生成α,β-不饱和醇，一般使用具有α-氢的五个碳数以上的脂肪族烯烃或含有脂环的烯烃。

$$RCH{=}CHCH_2CH_3 \xrightarrow{[O]} RCH{=}CH\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_3 \quad (56)$$

4.4. 一氧化碳加氢生产醇[13~15]

一氧化碳加氢生产甲醇是一个非常重要的工业过程(见甲醇)。采用不同的工艺条件也可以从一氧化碳和氢得到几种低碳醇混合物。在低压条件下，使用高活性催化剂也可以生成高级醇。催化剂一般含有氧化铜、氧化钴和其它一些金属氧化物，但除合成甲醇外，其它方法还未能在工业生产中得到应用。

4.5. 醛、酮、羧酸及其酯加氢还原生产醇[16~17]

醛、酮经催化加氢反应可生成醇。可采用均相或多相催化剂。含硫的原料一般不能用于多相加氢，因为硫

会使固体催化剂中毒，氢中含有一氧化碳时也多采用均相加氢。

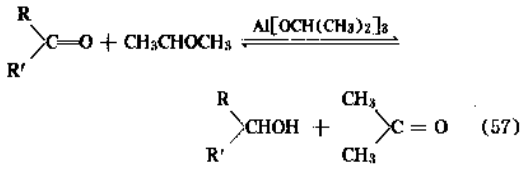
工业生产大多采用多相加氢工艺，具有操作简单、收率高、产品纯度好等优点。多相加氢可按两条路线操作。一条路线为在2.5MPa (25bar)、90～180℃条件下，原料及产物均为气体的气相加氢；另一条路线为在30MPa (300bar)、80～220℃进行气-液-固三相加氢。生产中选择加氢温度要考虑到充分利用热源和保证催化剂寿命。多相加氢大部分为连续操作，以固定床反应器为主。反应中反应物醛、酮如果是气相，可以用过量的氢稀释，以排除加氢反应放出的反应热。如果醛、酮呈液相，则使用循环氢气带走反应热，对于2-乙基己醛这类在镍催化剂上能进一步加氢反应过程，有效地排除反应热更为重要[18~19]。因此加氢过程也采用两段法，第一段加氢以气相在固定床中进行（如在铜催化剂上），第二段以液相在滴流床中进行。常用的加氢催化剂有负载在氧化铝或硅胶上的镍、钯、铂、铜等，也加入锌、铬等作为助催化剂。

使用类似的催化剂可以对羧酸加氢。如戊二酸、己二酸、癸二酸加氢是工业生产中制造戊二醇、己二醇、癸二醇的主要方法。

天然脂肪和油脂的主要组成是高级脂肪酸酯，工业上常用加氢法生产高级脂肪醇。脂肪酸酯加氢需要比醛加氢更强烈的条件，一般都在较高的温度和压力下进行。可以用氧化铜-氧化铬催化剂进行连续或间歇操作，在240～300℃、20～30MPa条件下，在固定床或悬浮床反应器中加氢得到饱和醇；使用氧化铝-氧化镉-氧化铬催化剂及适宜的反应条件可以得到不饱和醇。

用还原剂也能把醛、酮、羧酸及其酯还原成醇。用金属钠和乙醇、钠汞齐、锌-氢氧化钠、锌-乙酸、铁-乙酸、铝汞齐和乙醇等都能将醛、酮还原成醇。自从$LiAlH_4$、$NaBH_4$的出现，使醛、酮、羧酸的还原更容易进行。$LiAlH_4$是实验室中常用的非常有价值的还原剂，一般用无水醚作溶剂。$NaBH_4$的优点在于可以在水溶液中使用。用这些还原剂也能把羧酸酯、酰氯、酸酐还原成醇。

异丙醇铝对醛酮也是一有效的还原剂。



(57)

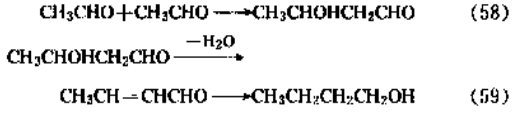
不含α-氢原子的醛在浓碱作用下，发生Cannizzaro（坎尼扎罗）反应，两分子醛生成一分子羧酸和一分子醇。在工业生产中，Cannizzaro反应常与醇醛缩合反应一起作用，生产多元醇。

醛、酮类化合物与镁汞齐或铝汞齐一起在苯中回流发生双分子还原偶联，是合成α-二醇及α-羟基酮的一种方法。

直链α-烯烃经环氧化得到的环氧化合物，加氢开环可以生产增塑剂用醇（C_6～C_{10}醇）和表面活性剂用醇（C_{10}～C_{16}醇）。

4.6. 醇醛缩合法

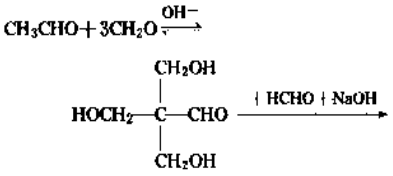
在工业生产中，由OXO合成得到的低级醛经分离除去异构醛和杂质后，用酸或碱作为催化剂进行缩合，一个醛分子上的α-氢原子加成到另一醛分子的氧原子上，其余部分加成到羰基的碳原子上，生成比原料醛的碳数增多一倍的β-羟基醛。如乙醛缩合成3-羟基丁醛，再经脱水生成2-丁烯醛，其加氢得到1-丁醇。

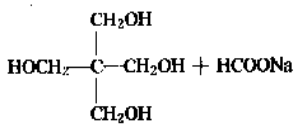


由于醛的碳链长度和支链状况不同，进行缩合反应条件也不同。在多相加氢过程中一般使用与OXO法醛加氢类似的催化剂。丙醛的醇醛缩合制造2-甲基-1-戊醇、异辛醛制造异十六烷醇、异壬醛制造异十八烷醇都已进行了工业化生产。

具有α-氢原子的不同的醛在稀碱作用下也可以进行交叉醇醛缩合，但得到的一般是复杂的混合产品，如1-丁醛和乙醛交叉缩合后加氢，用以制造2-乙基-1-丁醇。

醇醛缩合得到的β-羟基醛用适当的还原条件可以生成二元醇。早期工业中曾采用Cannizzaro反应还原，如2,2-二甲基-1,3-丙二醇（新戊二醇）是由异丁醛和甲醛的醇醛缩合再经Cannizzaro反应得到的。这两个反应可以同时进行，也可以分步进行。但此还原方法成本较高，目前已基本上被催化加氢法取代。异丁醛和甲醛缩合得到的羟基叔戊醛在110～150℃用钴、铜或镍催化剂进行气相加氢，或在80℃以上液相加氢，再经精馏后可以得到很高收率的醇。采用类似工艺的还有，由甲醛和2-甲基戊醛生产2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇；由甲醛和2-乙基己醛生产2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇；工业生产季戊四醇是用乙醛和甲醛在碱性介质存在下进行醇醛缩合，使得三个α-氢原子被取代，生成三羟甲基乙醛，再用过量的甲醛在碱作用下还原而得到的，收率约为90%。

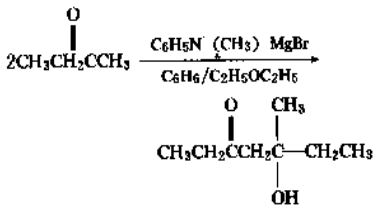




(60)

碱性离子交换树脂是较好的醇醛缩合催化剂。

N-甲基苯胺基溴化镁可以使酮缩合，如在苯-乙醚中，丁酮发生缩合反应：

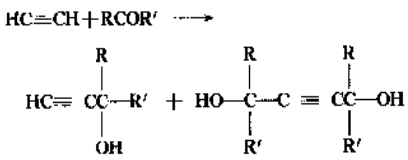


(61)

工业上由丙酮缩合后经加氢制造2,6-二甲基-4-庚醇。

4.7. 醛酮炔化法

在铜类催化剂存在下，醛或酮与乙炔加成用于合成一些一元或二元炔醇。



(62)

甲醛乙炔化制造丙炔醇和2-丁炔-1,4-二醇、丙酮乙炔化制造甲基丁炔醇都在工业上得到应用。炔醇可以催化加氢生成相应的烯醇或饱和醇。

4.8. 格利雅法

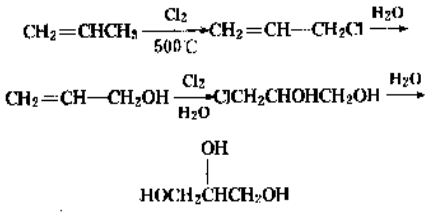
烷基卤化镁（格利雅试剂）与醛、酮、酯或环氧烷烃化合物加成后水解得到醇。与甲醛或环氧乙烷加成得到伯醇；与其它醛（除甲醛）得到仲醇；与酮、酯及二烷基碳酸酯得到叔醇。尽管这个合成方法在工业上没有得到应用，但是可以由此法在试验室中合成一些通过其它方法得不到的醇。

4.9. 水解法

在酸或碱催化剂作用下，羧酸酯水解成醇，酸催化水解是可逆的。碱水解通常称为皂化反应。工业上用天然油脂水解生产高级醇。

$$R'COOR + H_2O \longrightarrow R'COOH + ROH \qquad (63)$$

有机卤化物和硫化物水解用于制造伯醇。如制造丁醇和戊醇。以丙烯为原料，采用氯化水解工艺是生产丙三醇的一种重要方法。



(64)

环氧化合物水解是合成α-二醇的重要方法，工业上用环氧乙烷、环氧丙烷生产乙二醇、1,2-丙二醇。在一般情况下，水解速度较慢，常采用硫酸、过氯酸等酸性催化剂或在较高温度和压力下加速水解反应。

(65)

4.10. 烷烃氧化法[20]

通过氧化反应，使烷烃转化成醇的工艺路线在工业上具有一定的实际意义。但无论采用任何一种氧化方法，一般都得到复杂的混合产物。

在硼酸存在下，用空气氧化脂肪烃，得到较高产率的硼酸酯，进一步水解得到仲醇。一般使用10～16个碳原子的正构烃混合物为原料，在150～170℃下，以4～5%的偏硼酸为催化剂进行液相氧化。在一些新的工艺中，也加入胺作为助催化剂。对于烷烃氧化，只有选择性达到80～85%以上时，才具有经济意义，为此转化率不能太高，一般控制在20%以下，反应生成的偏硼酸酯可以抑制氧化反应的深度进行。

氧化产物中含有的未反应原料和副产物通过闪蒸除去。未反应的烷烃经碱洗、水洗精制后循环使用。留在釜底的偏硼酸酯，加入少量水使其水解，用碱洗、水洗除去羰基化合物等杂质后，经精馏得到纯度大于98%的醇。也可以再经过加氢精制除去有颜色和有气味的杂质。

水溶液中正硼酸通过脱水或结晶转化成偏硼酸。用这种方法生产的仲醇通常被转化成烷基苯酚基乙醇盐，它用于生产表面活性剂。

用烷基过氧化物对烷烃氧化也可以制造醇。

在工业生产中，理想地控制氧化深度是困难的。可以采用将烷烃氧化成脂肪酸，经分馏排除一些杂质，与乙醇或丁醇酯化后加氢得到醇。用直链烃为原料，可以得到直链醇，但由于催化剂、原料及反应条件的不同，醇混合物中也含有5～10%的带有支链的醇。由于在氧化生成脂肪酸过程中生成一些不易除去的杂质，得到的醇常带有异味，因此限制了它们的应用范围。据估计，用这种方法制得的脂肪酸大约有10%用来生产醇。

从环己烷和环十二烷用硼酸催化氧化分别制造环己醇（及环己酮）和环十二烷醇（及环十二酮）在工业上

可作为生产尼龙的原料。目前，在苏联、美国、日本等国都已有由烷烃氧化制醇的工业生产装置。

4.11. 其它方法

饱和伯醇二聚生成带有α-支链的伯醇。使用碱性缩

$$2\ n\text{-}C_6H_{13}OH \xrightarrow[\text{雷尼 Ni}]{NaOH} C_6H_{13}\underset{\underset{C_4H_9}{|}}{C}HCH_2OH + H_2O \qquad (66)$$

合试剂和加氢-脱氢催化剂，在醇回流下进行反应，生成的水和少量的氢要连续除去。如果长时间加热，也可以生成三聚体的带有α-支链的伯醇。在一般情况下，二聚体的收率大约为80%。如果循环使用未反应原料和分批加入新鲜催化剂，收率可以进一步提高。在工业上可以用碱金属氧化物作为缩合剂。碳数低于十六碳的醇在高压条件下容易二聚，使用此工艺，可以把短链醇转化成C_{10}～C_{20}醇，如制造2-己基癸醇和2-辛基十二烷醇等。但大多数具有α-支链的醇更容易由其它方法制造，所以此方法未能进行大规模工业化生产。

醇与合成气（CO，H_2）在催化剂作用下发生同系化反应，在不同反应条件下可以生成醛或比原料多一个亚甲基的醇[21~22]。

$$RCH_2OH + CO + H_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} RCH_2CHO + H_2O \qquad (67)$$

$$RCH_2OH + CO + H_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} RCH_2CH_2OH + H_2O \qquad (68)$$

这个方法最早是用甲醇合成乙醇，现在已经扩展到生产同系的醛、羧酸、羧酸酯以及合成苯乙烯等。但是由于转化率和选择性较低，而且催化剂循环使用存在问题，到目前为止，在工业上仍未能得到应用。

5. 重要的醇

许多醇在工业生产中都具有重要意义，下面把一些重要的醇按分类分别加以介绍。

5.1. 饱和醇[23]

5.1.1. 饱和一元醇

甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇及六个碳以上的高级脂肪醇都在有关条目中详细介绍。

5.1.1.1. 月桂醇 也称十二烷醇；十二碳醇，lauryl alcohol；n-dodecanol，分子式：$CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH$，是无色固体，有刺激性气味，不溶于水，可溶于乙醇、乙醚、氯仿、苯和石脑油。工业上由椰子油高压催化加氢或酯化加氢生产。高压加氢过程为，在铜-铬催化剂上，椰子油连续加氢得到C_8～C_{18}混合醇。油脂中的甘油经氢解生成异丙醇和水，对得到的混合醇常压蒸馏除去异丙醇和水，再减压蒸馏切割C_8～C_{10}醇（15%）、C_{12}～C_{14}醇（70%）和C_{16}～C_{18}醇（12%）。酯化加氢工艺为椰子油与甲醇首先进行醇解发生酯交换反应，生成椰子油甲酯和甘油，经加氢脱醇、蒸馏，同时得到月桂醇和硬脂醇。月桂醇用于制取高效洗涤剂、表面活性剂、增塑剂、发泡剂、乳化剂、浮选剂、植物生长调节剂、油品助剂等。中国大连油脂化学厂、上海牙膏厂等均有生产。

5.1.1.2. 硬脂醇 也称十八烷醇，stearyl alcohol。常温下为蜡状白色晶体，有香味，不溶于水，可溶于乙醇和乙醚等有机溶剂。过去由天然脂肪酸加氢制备。最近已开始用乙烯齐格勒法生产。硬脂醇主要用来生产平平加、树脂，化妆品、消泡剂、浮选剂、软化剂等。

5.1.1.3. 异硬脂醇 也称异十八烷醇。由异丁烯二聚体羰基合成制得的壬醛再经醇醛缩合加氢得到。主要用作表面活性剂、高级化妆品、金属加工油、树脂软化剂等产品的原料。

5.1.2. 饱和多元醇

5.1.2.1. 饱和二元醇、三元醇、四元醇 二元醇详见二元醇。乙二醇、丁二醇、甘油分别见乙二醇及缩乙二醇；丁二醇；甘油。三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇见多元醇。

(1) 丙二醇由环氧丙烷水解生产。丙二醇在食品、医药、化妆品工业中用作为溶剂、吸湿剂、抗冻剂、润滑剂，也用于生产聚酯树脂、环氧树脂、增塑剂等。

(2) 2,2-二甲基-1,3-丙二醇，也称新戊二醇。是白色结晶性固体，无臭，容易升华，具有吸湿性。易溶于水、低碳醇、低碳数酮、醚和芳烃。工业上由异丁醛和甲醛的醇醛缩合法生产。新戊二醇用于制造无油醇酸树脂，也用作聚酯树脂热稳定剂等。

(3) 1,2-戊二醇是无色无臭的液体，溶于水和极性有机溶剂，由1-戊烯与甲酸和过氧化氢反应制造，用于生产杀菌剂等。

(4) 1,5-戊二醇主要由戊二酸或相应的酯加氢制得。是生产多种杂环化合物的原料，也用于制药、香料和生产聚酯、聚氨酯等。

(5) 2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇和2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇分别由2-甲基戊醛、2-乙基己醛与甲醛进行醇醛缩合，然后加氢得到。它们是生产聚酯的原料，也用于生产镇静剂或肌肉松弛剂等。

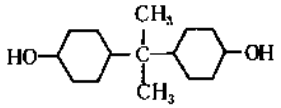
(6) 2,3-二甲基-2,3-丁二醇，别名：频哪醇，是无色晶体，溶于热水、醇和醚，微溶于冷水和二硫化碳。由2,3-二甲基-2-丁烯用过甲酸羟基化得到。频哪醇用于生产频哪酮、防疫药品、医药和香料等。

(7) 1,6-己二醇是无色晶体，溶于水和其它极性溶

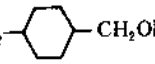
剂。工业上由己二酸或己二酸酯催化加氢生产。可以在滴流床或鼓泡床中，用合适的催化剂，在170～240℃、15～30MPa下连续加氢得到。对己二酸加氢使用的催化剂组成为钴、铜或镍。对己二酸酯加氢使用铜-铬或铜-锌-钡体系的催化剂。也可以用悬浮床对酸或酯加氢生产1,6-己二醇。1,6-己二醇的主要用途是合成聚酯和聚氨酯，也用于生产清漆、粘合剂、医药和纺织品用助剂。

(8) 1,10-癸二醇由癸二酸用生产1,6-己二醇相类似的方法制造。它是生产聚酯和聚氨酯的原料。

(9) 2,2-二(4-羟基环己基)丙烷，是无色、无溴的



晶体，有顺-顺、顺-反和反-反构象异构体。工业产品是这些异构体的混合物。它由双酚A在镍、钴或钌催化剂上，在200℃、25.0MPa条件下加氢得到。主要用于生产聚酯树脂及作为醇酸树脂的调节剂。

(10) 1,4-环己烷二甲醇，$HOCH_2$—  —CH_2OH，是无色、有轻微气味的固体，溶于水和低级醇，微溶于烃和醚类。工业上由对苯二甲酸二甲酯加氢生产。它用于生产聚酯纤维、热塑性聚酯等。

(11) 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇是一种白色固体，具有吸水性，由异丁醛醇醛缩合然后加氢得到。用于生产聚酯和具有耐水、耐腐蚀等优良性能的树脂。

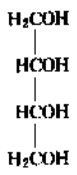
(12) 1,2,4-丁三醇是无色、无臭的粘性液体。工业上由2-丁烯-1,4-二醇环氧化再加氢制得。目前也由2-丁炔-1,4-二醇生产。它可以用作溶剂、润湿剂和生产医药的中间体等。1,2,4-丁三醇三硝酸酯可以用作炸药的成分（另见多元醇）。

(13) 1,2,6-己三醇为性能稳定的高沸点液体，溶于水，部分溶于丙酮、丁醇和无水乙醇，不溶于苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等。1,2,6-己三醇由丙烯醛二聚物水解后加氢制得，主要用作增塑剂、润湿剂及生产醇酸树脂、赛璐珞、聚氨酯等（另见多元醇）。

5.1.2.2. 糖醇[24]　糖醇一般由相应的糖还原得到，通常作为糖的衍生物来命名。在此讨论的为直链碳骨架且每一个碳原子都连有一个羟基的多元醇。大多数糖醇的分子式为：$HOCH_2(CHOH)_nCH_2OH$，$n=2\sim5$。按照羟基的数目被分为丁糖醇、戊糖醇、己糖醇等。每一种糖醇都存在立体异构体和旋光异构体。在直链糖醇中，木糖醇、山梨醇、甘露糖醇和蒜糖醇具有较大的工业意义。

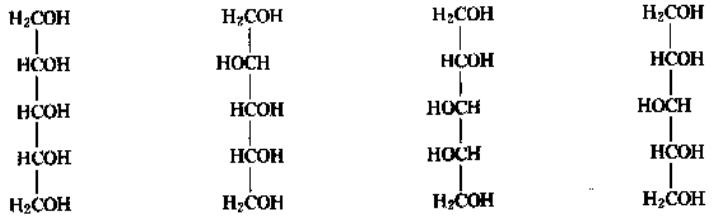
几种常见的糖醇的结构式为：

丁糖醇



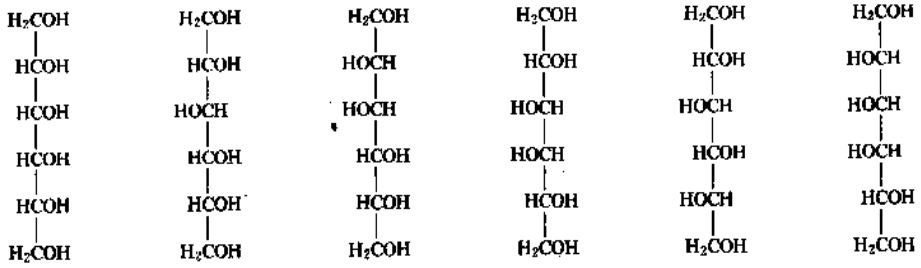
赤藓醇

戊糖醇



核糖醇　D-阿糖醇　L-阿糖醇　木糖醇

己糖醇



蒜糖醇　山梨醇（D-葡萄糖醇）　D-甘露糖醇　卫矛醇　L-艾杜糖醇　D-阿单糖醇

表7　一些糖醇的物理性质

糖　醇	CAS 登录号	英文名称	熔点，℃	在水中的旋光度 $[\alpha]_D^{20\sim25}$	溶解度 (25℃) g/100g 水	在水中溶解热 kJ/mol	恒容燃烧热 kJ/mol
丁糖醇		tetritols					
赤藓醇	[149-32-6]	erythritol	120	内消旋	61.5	23.3	−2091.6
戊糖醇		pentitols					
核糖醇	[488-81-3]	ribitol	102	内消旋	易溶		
阿糖醇	[2152-56-9]	arabinitol					
D-阿糖醇	[488-82-4]	D-arabinitol	103	+131	易溶		
L-阿糖醇	[7643-75-6]	L-arabinitol	102～103	−130			−2559.4
D，L-阿糖醇	[6018-27-5]	D,L-arabinitol	105				
木糖醇	[87-99-0]	xylitol	61～61.5 (亚稳态)	内消旋	179		−2584.5
			93～94.5 (稳定态)				
己糖醇		hexitols					
蒜糖醇	[488-44-8]	allitol	155	内消旋	易溶		
卫矛醇	[608-66-2]	dulcitol	189	内消旋	3.2 (15℃)	29.7	−3013.7
葡萄糖醇	[26566-34-7]	glucitol					
山梨醇（D-葡萄糖醇）	[50-70-4]	sorbitol（D-glucitol）	93 (亚稳态)	−1.985	235	20.2	−3025.5
			97.7 (稳定态)				
L-葡萄糖醇	[6706-59-8]	L-glucitol	89～91	+1.7			
D，L-葡萄糖醇	[60660-56-2]	D,L-glucitol	135～137				
甘露糖醇	[87-78-5]	mannitol					
D-甘露糖醇	[69-65-8]	D-mannitol	166	−0.4	22	22.0	−3017.1
L-甘露糖醇	[643-01-6]	L-mannitol	162～163				
D，L-甘露糖醇	[133-43-7]	D,L-mannitol	168				
阿单糖醇	[5552-13-6]	altritol					
D-阿单糖醇	[17308-29-1]	D-altritol	88～89	+3.2	易溶		
L-阿单糖醇	[60660-58-4]	L-altritol	87～88	−2.9			
D，L-阿单糖醇	[60660-57-3]	D,L-altritol	95～96				
艾杜糖醇	[24557-79-7]	iditol					
D-艾杜糖醇	[23878-23-3]	D-iditol	73.5～75.0	+3.5			
L-艾杜糖醇	[488-45-9]	L-iditol	75.7～76.7	−3.5	449		

(1) 物理性质　糖醇一般都是晶体。溶于水。在水中具有旋光性。具有一定的甜味。一些糖醇的物理性质列于表7。

糖醇具有弱酸性，随着羟基数目的增加酸性增强。在水中，由于糖醇中氢键的作用，对水的一些液体性质，如压缩性、蒸气压、焓、介电常数、Ag-AgCl 电极电位等都会产生影响。

木糖醇为白色结晶粉末，有甜味，吸湿性小，易溶于水、乙醇及吡啶类溶剂。

山梨醇为白色粉末或结晶性粉末。无臭、有清凉的甜味。有稳态和亚稳态两种结晶形态，这取决于结晶过程中所采用的方法。具有吸湿性。极易溶于水、热甲醇、甘油、丙三醇及热吡啶中，微溶于乙醇、乙酸等。几乎不溶于大多数普通溶剂。

甘露糖醇为白色透明针状或粉末状结晶，无臭、味甜，没有吸湿性。易溶于热水、热乙醇；稀酸及稀碱溶液，难溶于冷乙醇、不溶于乙醚。

(2) 化学性质 糖醇在酸作用下，分子内脱水生成环醚，其命名为糖醇的酐。如己糖醇失去一分子水的环醚称为己糖醇酐，失去两分子水称为己糖醇二酐。

糖醇可以发生部分酯化和完全酯化反应。在180～250℃时，糖醇与脂肪酸反应得到部分脂肪酸酯。糖醇直接酯化时，同时发生脱水反应。如山梨醇与硬脂酸酯化时，同时生成山梨醇的硬脂酸酯和山梨醇酐等。与酸酐、酰氯或通过酯交换反应可以得到不脱水的酯。在一般情况下，使用过量的酸等其它酯化试剂，可以得到完全酯化产物。

糖醇与卤代烷在碱性水溶液中发生部分醚化反应。D-甘露糖醇与烯丙基溴在20%氢氧化钠存在下，在75℃反应生成四烯丙基醚。这种部分醚化产物用金属钠处理后，与另加的烯丙基溴反应生成甘露糖醇的六烯丙基醚。D-甘露糖醇在25.31MPa (250atm) 和160℃下与乙炔作用得到六乙烯基甘露糖醇醚。糖醇与环氧化合物反应生成多（氧代亚烷基）醚衍生物的反应在工业上具有一定意义。工业中使用的环氧化合物包括环氧乙烷、环氧丙烷和3-氯-1，2-环氧丙烷。如在碱性催化剂存在下，山梨醇与环氧丙烷反应生成山梨醇的多（氧代丙基）醚。甘露糖醇与丙烯腈作用得到甘露糖醇的氰基乙基醚，对其水解得到甘露糖醇的羧乙基醚。

与其它多元醇一样，糖醇与醛或酮反应生成环状缩醛或缩酮。由相邻的两个羟基与醛或酮作用生成五员环，由1位和3位的两个羟基则生成六员环。己糖醇可以得到单、二或三缩醛或缩酮。多元醇生成和重新消除环状缩醛的条件是温和的。而且手性中心构象不改变，所以可以通过这种方法保护羟基。

山梨醇用弱氧化醋菌发酵氧化生成L-山梨糖，是合成山梨酸的中间物。通过发酵氧化，D-甘露糖醇转化成D-果糖，蒜糖醇转化成L-核糖己酮糖。用溴水控制氧化生成醛式糖或酮式糖。例如山梨醇可以被控制氧化转化成D-葡萄糖、L-葡萄糖、D-果糖和L-山梨糖的混合物。

山梨醇和甘露糖醇用浓氢碘酸还原生成仲位的碘代烷（2-碘己烷和3-碘己烷）。催化加氢会导致碳-碳键和碳-氧键的断裂。例如，山梨醇氢解生成乙二醇、丙二醇、丙三醇、赤藓醇和木糖醇。

山梨醇、D-甘露糖醇、L-艾杜糖醇和卫矛醇在水溶液中使用镍-硅藻土催化剂，在130～190℃，在氢存在下加压可以发生异构化反应。不论什么组成的山梨醇、D-甘露糖醇和L-艾杜糖醇混合物，都可以达到一个拟平衡组成，其组成为：41.4%山梨醇、31.5%D-甘露糖醇、26.5%L-艾杜糖醇和0.6%卫矛醇。

在溶液中，糖醇可以与许多金属离子生成络合物。在水溶液中，与钙、锶、钡的络合能力比与钠、钾、镁强。山梨醇或其它多元醇与乙氧基镁生成固体的镁络合物。山梨醇与钠、锂在无水乙醇中生成沉淀的络合物。糖醇的金属络合物的稳定性是不同的，有些可以溶解在溶液中，此性质可以用来防止在溶液中生成某些金属氢氧化物沉淀。例如：在酒石酸钠铁盐水溶液中加入山梨醇或D-甘露糖醇防止生成氢氧化铁沉淀。D-甘露糖醇可以防止生成氢氧化钛沉淀。在pH值大于12时，山梨醇可以部分禁止生成钙、锶、钡氢氧化物沉淀。

(3) 在自然界中的分布及生产方法 糖醇广泛存在于自然界中，D-阿糖醇存在于地衣及各种真菌中。在樱草和蘑菇中含有木糖醇。山梨醇最早在1872年在山槐浆果的鲜汁中被首次发现。在成熟的花楸属植物的浆果，如苹果、李子、梨、樱桃、桃子、杏等水果和苹果花、梨花、樱桃花等花汁中都含有一定量的山梨醇。D-甘露糖醇在自然界中分布很广，主要存在于树木和灌木的渗出液中，如法国梧桐、甘露密树、橄榄树等。在多种植物的果实和叶子以及南瓜、洋葱、洋芹菜、草莓、椰子豆、紫丁香、紫花毛地黄、地衣等中也含有甘露糖醇。甘露糖醇也存在于海藻、尤其是褐海藻中。在葡萄酒中也含有少量的甘露糖醇。卫矛醇发现存在于褐海藻和一些植物中。

在工业生产中，D-阿糖醇由D-阿戊糖在雷尼镍存在下催化加氢制得或由D-阿戊糖酸和来苏糖酸的γ-内酯用硼氢化钠还原得到。L-阿糖醇由L-阿戊糖还原制得。D，L-阿糖醇由二乙烯基甲醇在甲酸中与过氧化氢作用来制造。

多聚木糖或其它半纤维素物质，如木材、玉米芯、甘蔗渣、棉子壳等水解得到的D-木糖经催化加氢或电解还原，钠汞齐还原后经浓缩、结晶，分离得到木糖醇。木糖加氢使用雷尼镍催化剂，在125℃、3.5MPa下在碱性水溶液中进行。日本以生产纸浆的副产物木糖为原料生产木糖醇。

工业中采用间歇或连续加氢工艺对由谷物、甜菜和蔗糖得到的葡萄糖催化加氢生产山梨醇。玉米葡萄糖是最重要的原料[25～26]。也可以使用水解淀粉。加氢工艺早在20世纪30年代已实现工业化，1937年开始较大规模生产。生产中一般采用高压加氢工艺。使用负载型镍或雷尼镍催化剂，加入镁、铁等助催化剂。也可以使用钴、铂、钯、钌、铜-铬等多相催化剂和二氯三苯基铑鏻均相催化剂。一般加入强酸，如盐酸，使加氢反应在酸性条件下进行。因为在碱性条件时，葡萄糖发生异构化反应生成果糖和甘露糖，同时也发生Cannizzaro反应生成山梨醇和葡萄糖酸，使产率降低。在连续生产中，把配好的50%葡萄糖水溶液输送到混合罐中，加入镍-硅藻土催化剂，把得到的淤浆加热到140℃左右，用泵打入反应器，在12.7MPa的氢气压力下加氢，液体带走的催化剂

通过过滤回收并经再生后重复使用。加氢后的水溶液首先通过离子交换树脂以除去葡萄糖酸盐、重金属离子等，然后用活性炭除去有机杂质。提纯后的山梨醇溶液在连续蒸发器中浓缩到溶液中含有70%固体，作为商品出售。也可以进一步浓缩和结晶得到固体山梨醇产品。

从海藻（主要是海带）中提取甘露糖醇是工业生产方法之一。较早的处理方法是，在水中用硫酸酸化处理海藻，其pH为2，经过滤，用石灰中和后，使硫酸钙和硫酸镁与胶质一起沉淀下来，把再次过滤的滤液渗析处理，甘露糖醇和无机盐通过半渗透膜，对渗析液浓缩后冷却，得到结晶的甘露糖醇。有些工厂使用海带提碘时的副产品“废碘水”，加氢氧化钠调整至中性，经蒸发、浓缩、冷却、沉降、过滤，对滤液再经真空浓缩、脱色、结晶后析出固体，对分离出的结晶用热水溶解再经脱色、脱氯、蒸发、浓缩、冷却、结晶、分离、干燥得到产品。

用硼氢化钠或电解还原D-甘露糖能以较好的收率得到D甘露糖醇。果糖还原以相等比例生成山梨醇和D-甘露糖醇。蔗糖在水解时还原也生成山梨醇和甘露糖醇。在碱性介质中，葡萄糖、果糖、甘露糖相互转化，生成的所有甘露糖都可以被还原成甘露糖醇。工业生产中用50%的蔗糖水溶液，加酸水解成葡萄糖和果糖，然后中和并加入雷尼镍催化剂，在氢气压力为5.0～18MPa、50～150℃下反应，则得到山梨醇和甘露糖醇。将反应液过滤、脱色、离子交换处理，冷却后得到甘露糖醇结晶[27]。

L-甘露糖醇可以通过还原L-甘露糖或L-甘露酸内酯得到。D，L-甘露糖醇通过用钠汞齐还原D，L-甘露糖得到。

对半乳糖进行催化还原、电解还原或化学还原得到卫矛醇。乳糖水解经还原生成卫矛醇和山梨醇。卫矛醇在溶液中的溶解度小，可以通过结晶从混合物中分离出来。含有大量半乳糖、葡萄糖、阿戊糖、木糖的落叶松木的一次水解产物，再经水解和加氢生成含有80%卫矛醇的产品，如果进一步结晶分离可以得到较纯的产品。在碱和雷尼镍存在下处理D-半乳糖得到卫矛醇和半乳糖酸。用硼氢化钠还原D-半乳糖酸γ-内酯生成卫矛醇。

(4) 分析方法、贮存及运输　糖醇一般采用色层分离和气相色谱分析。用高碘酸盐氧化糖醇，测定游离出的甲醛或甲酸，也可以滴定过量的高碘酸来分析糖醇。山梨醇和甘露糖醇也可以采用极谱分析测定。用质谱分析糖醇的三甲基硅醚提供了鉴定丁糖醇、戊糖醇和己糖醇的方法，同时可以测定分子量。

山梨醇一般用铝桶包装，存放在阴凉通风处，防止潮湿和暴晒，冬季防冻。此品不宜久贮，以防变质。

甘露糖醇用聚乙烯塑料袋、外用纸箱包装，存放时要保持通风、干燥。搬运时要防止包装破碎，以免感染菌体使其变质。

(5) 用途　糖醇及其衍生物在食品、制药、化妆品；纺织和聚合物等方面有着许多应用。

木糖醇是有机合成的原料，用于制取表面活性剂、乳化剂、破乳剂、增塑剂、各种醇酸树脂及涂料清漆等，也用作医药工业的代用糖。

山梨醇在食品工业中用作甜味品，有着广泛的应用，也用作表面活性剂、维生素C、胶粘剂、合成树脂的原料。用作牙膏、烟草、制革、墨水和食物等的湿润调节剂和水分控制剂。也用作保香剂、抗氧剂、乳化剂、柔软剂、保鲜剂、艳色剂、粘稠剂、α-淀粉稳定剂等。山梨醇经常被用作为糖浆中的液料和制药中，它是一种降糖的代用品。山梨醇的脂肪酸酯被用作降乳化剂，用于饼干类食品生产中以降低乳化程度，使之有较好的体积、纹理和口感。山梨醇酐被用作为乙烯基树脂和其它聚合物的增塑剂、润滑剂和除雾剂。

甘露糖醇在医药工业中用作利尿剂、脱水剂、双糖代用剂等。医学上用在眼压、脑压的降压剂以及肾功能检查等方面。由于甘露糖醇无吸湿性、干燥快、化学稳定性好、容易造粒，所以被用作药品赋型剂，用于抗癌药、抗菌药、抗组胺药以及维生素等片剂药品中。在塑料工业中用作聚氯乙烯的增塑剂、人造甘油树脂等。在生物检验上用作细菌培养剂，在分析化学中用作化学分析试剂等。

(6) 毒性　木糖醇、山梨醇和甘露糖醇均无毒，对人体无害，允许用于食品中。表8给出了山梨醇和甘露糖醇对小鼠经口的LD_{50}数据。

木糖醇对小鼠的口服LD_{50}是25.7g/kg，腹腔注射LD_{50}为20.1～24.3g/kg，无急性毒性，关于慢性毒性和代谢试验也没发现问题。

表8　山梨醇和甘露糖醇对小鼠经口的LD_{50}数值，g/kg

小　鼠	山　梨　醇	甘露糖醇
雄　性	23.2	22.2
雌　性	25.7	22.0

人体每天摄取10g山梨醇或甘露糖醇没有引起不良的影响。木糖醇、山梨醇、甘露糖醇在肠道系统中吸收比葡萄糖慢。山梨醇口服35g后，1.5～2.7%从尿中排出，80～87%氧化成二氧化碳。甘露糖醇在体内不蓄积，一部分在体内被代谢，另一部分从尿中排出。

5.2.　不饱和醇

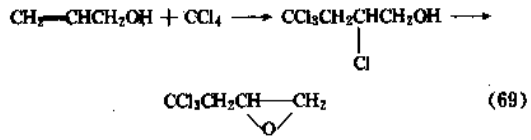
5.2.1.　烯　醇

5.2.1.1.　烯丙醇

(1) 性质　烯丙醇又称丙烯醇，allyl alcohol。为无色

液体，具有强烈的刺激性气味。溶于水、乙醇、乙醚、氯仿和石油醚等。主要物理性质在表3中已列出。

烯丙醇在室温下比较稳定。在一定的条件下可以发生氧化反应，生成丙烯醛或缩水甘油等。在酸催化剂存在下，可与酸或酸酐发生酯化反应，在碱催化剂存在下，与低碳数烷基酯发生酯交换反应生成具有工业应用价值的烯丙酯。烯丙醇可与卤化物发生加成反应，如用四氯化碳在过氧化物或γ-射线作用下，与烯丙醇反应生成氯醇，进一步脱除氯化氢得到用于阻燃剂的含氯环氧化合物。



(69)

(2) 生产方法　烯丙醇的生产方法主要有三种。

a. 环氧丙烷异构化法　此法工艺简单、无腐蚀性、收率高，是目前工业生产烯丙醇的重要方法。此法分为气相法和液相法。气相法采用含有碱金属氢氧化物的固体磷酸锂为催化剂，在275～280℃条件下，环氧丙烷气体通过固定床反应器生成烯丙醇。液相法使用悬浮于高沸点溶剂中的细颗粒的磷酸锂催化剂，环氧丙烷在280℃通过悬浮床反应器，转化率约60%，烯丙醇选择性约92%。

b. 丙烯氯化法　由丙烯氯化得到的氯丙烯在碱性条件下水解生成烯丙醇，水解收率为85～95%。

c. 丙烯醛还原法　由丙烯出发得到的丙烯醛与异丙醇反应生成烯丙醇和丙酮。

烯丙醇是生产缩水甘油烯丙基醚、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂的原料，也是生产甘油、医药、农药、香料等的中间体。在已酸烯丙酯、阻燃剂三(2,3-二溴丙基)磷酸酯等方面也有一定的应用。

烯丙醇具有较强的毒性，是毒性最强的醇之一。狗口服 LD_{50} 为40mg/kg。对眼、皮肤、咽喉产生强烈刺激作用。若附着在皮肤上时，能引起红肿和烫伤。易为皮肤吸收而引起肝脏障碍、肾炎、血尿和内脏出血。在体内能长期积累。生产中应采用密闭设备，严防泄漏。操作人员应尽量防止与液体直接接触。

5.2.1.2.　2-丁烯-1,4-二醇　2-丁烯-1,4-二醇是浅黄色液体，易溶于水，丙酮和低级醇，不溶于脂肪烃和芳香烃。工业上主要是由2-丁炔-1,4-二醇加氢生产。是生产杀虫剂、杀菌剂、医药等产品的原料和中间体(见丁二醇)。

5.2.2.　炔　醇

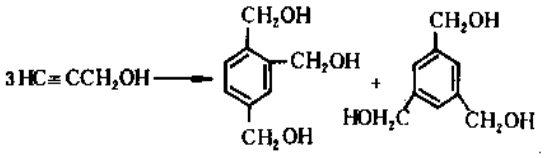
炔醇有一元醇和二元醇，其中炔丙醇和2-丁炔-1,4-二醇在工业中具有较重要的意义。

(1) 物理性质　炔丙醇是无色、具有刺激性气味的挥发性液体，闪点(开杯)为36℃。2-甲基-3-丁炔-2-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇都是无色透明液体，1-己炔-3-醇为淡黄色液体，都能溶于水及大多数有机溶剂。炔醇的其它主要物理性质见表3。

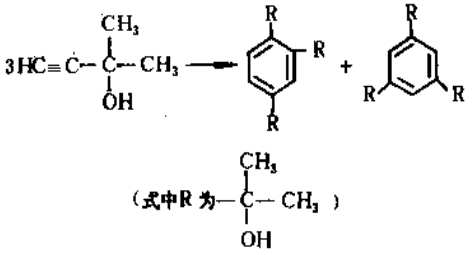
炔属二醇一般为结晶固体，可溶于普通有机溶剂，但只微溶于脂肪烃。

(2) 化学性质　炔醇的化学性质主要在于羟基、叁键和叁键氢原子三种活性位置。与普通的醇一样，炔醇可以发生酯化、卤素取代、氧化、分子内脱水等反应。此外，叁键的存在又使其具有一些普通醇所没有的特性。

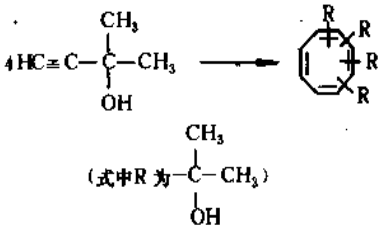
炔醇加氢生成烯醇或饱和醇，烯醇可以进一步异构化为醛。水、卤化物或其它醇也可以与叁键发生加成反应。在镍或络合物催化剂存在下，炔醇聚合生成环状化合物或线性聚合物。



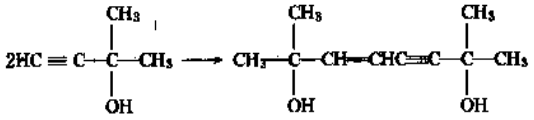
(70)



(71)

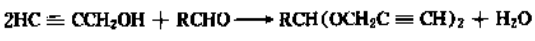


(72)



(73)

炔丙醇在酸性催化剂存在下与醛或乙烯基醚反应生成缩醛。



(74)

$$HC{\equiv}CCH_2OH + CH_2{=}CHOR \longrightarrow CH_3CH(OR)(OCH_2C{\equiv}CH) \quad (75)$$

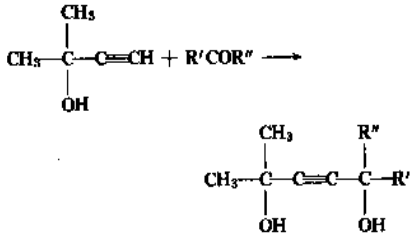
在羰基镍存在下，炔丙醇与一氧化碳和其它醇反应生成4-羟基-2-丁烯酸及其酯。

$$HC{\equiv}CCH_2OH + CO + ROH \longrightarrow HOCH_2CH{=}CHCOOR \quad (76)$$

在乙炔铜存在下，炔丙醇与醛反应得到炔属二醇。

$$HC{\equiv}CCH_2OH + RCHO \longrightarrow RCH(OH)C{\equiv}CCH_2OH \quad (77)$$

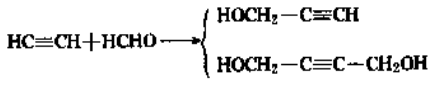
在氢氧化钾作用下，炔属仲醇与酮可以发生炔化反应，但乙炔铜对酮的炔化没有催化作用。如在碱存在下，2-甲基-3-丁炔-2-醇与酮反应生成二元醇。而与醛反应可以用碱或乙炔铜作为催化剂。



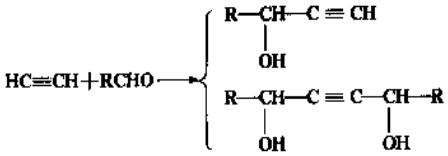
(78)

炔属二醇的化学性质类似于炔醇，也可以发生酯化、卤素取代、氧化、叁键加成、与醛缩合等反应。

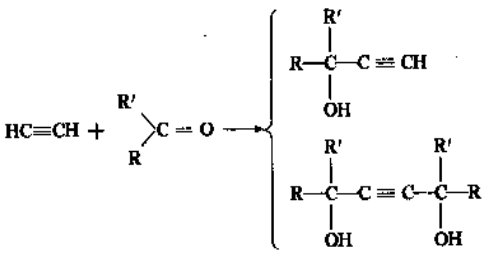
(3) 生产方法　炔醇基本上都是采用乙炔与醛或酮的炔化反应工艺路线生产。其合成反应方程式为：



(79)



(80)



(81)

表9　生产一些炔醇所用的原料（醛或酮类原料）

炔　　醇	原　　料
1-己炔-3-醇	丁醛
4-乙基-1-辛炔-3-醇	2-乙基己醛
2-甲基-3-丁炔-2-醇	丙酮
3-甲基-1-戊炔-3-醇	甲乙酮
2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇	丙酮
3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇	甲乙酮
2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇	甲基异丁基酮

乙炔与甲醛反应可以得到伯醇，与其它醛反应只能得到仲醇，与酮得到叔醇。采用不同的工艺条件，可以得到不同比例的一元醇和二元醇。表9列出了生产不同炔醇所用的原料。

乙炔铜是乙炔与醛加成反应中使用最多的催化剂。许多醛都可以进行炔化反应，但只有甲醛等少数醛的炔化在工业中得到应用。在乙炔铜作用下，乙炔与甲醛的乙炔化反应是生产2-丁炔-1,4-二醇的主要方法，如果在生产中采用较高的乙炔压力，可以得到大约5%的炔丙醇。若降低反应液中的甲醛浓度，可以进一步提高炔丙醇的收率。

炔属仲醇由高级醛的炔化反应来制造。可以使用乙炔铜催化剂，但在工业生产中使用较多的是强碱体系催化剂，如氢氧化钾等。乙炔铜对酮的炔化反应基本上没有催化作用，而许多碱催化剂是有效的。如使用氢氧化钾，在低温条件下，酮进行炔化得到以一元醇为主的产物，而在高温时则得到以二元醇为主的产物。

炔属仲醇或叔醇的生产可以在间歇反应器中进行，采用常压操作，细颗粒的氢氧化钾催化剂悬浮在1,2-二甲氧基乙烷溶液中，加入羰基化合物（醛或酮），然后通入乙炔进行反应。此类反应是快速的放热反应。在低于5℃时，产物主要是一元醇，在25～30℃时，产物以二元醇为主。

2-甲基-3-丁炔-2-醇也可以采用连续工艺生产，在均相的氢氧化钾水溶液-液氨系统中进行炔化反应。

(4) 产品质量标准、贮存和运输　炔丙醇工业产品要求纯度为97%以上，水分低于0.05%。其它的炔醇产品一般要求纯度至少为96%以上，水分不大于0.5%。纯度分析可以采用气相色谱法或乙酰化法测定。

炔丙醇可以在洁净无锈的普通钢制容器中短时间贮存、若长期贮存应选用不锈钢、玻璃、酚醛树脂衬里的容器，但不能用铝、环氧树脂和环氧-酚醛树脂的容器。炔

丙醇可以用无衬的钢制槽车、槽拖车或罐车运输。可以用钢管输送，但不能用橡胶制品输送。

(5)用途　炔丙醇在石油钻井中用作酸化抑制剂。也用于抑制软钢在无机酸中的腐蚀和氢脆。是有机合成的中间体，也用作溶剂、氯代烃的稳定剂等。在医药工业中，用于合成2-氨基嘧啶、γ-皮考啉、维生素A等。

1-己炔-3-醇用作无机酸缓蚀剂，高温油井酸化抑制剂、油井化学品和表面活性剂。

2-甲基-3-丁炔-2-醇和3-甲基-1-戊炔-3-醇用作医药中间体，如维生素A等。也用作特种溶剂、酸蚀抑制剂、粘度稳定剂、电镀上光剂及氯代烃稳定剂等。2-甲基-3-丁炔-2-醇也大量用于生产异戊二烯。

3,5-二甲基-1-己炔-3-醇用作易挥发性表面活性剂、减粘剂、阻凝剂、除草剂、破乳剂、玻璃清洁剂添加剂、石蜡添加剂、消泡剂、湿润剂。

2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇用作生产聚氨酯和聚酯的原料，也用于生产除草剂，用作纤维、纸张和涂料的粘合剂、金属的磷酸处理剂，也用于生产香料、有机过氧化物等产品。

3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇用作生产聚氨酯和聚酯的原料，用作塑料溶胶的减粘剂、苯胺油墨的防胶凝剂、散热器的除垢剂和洗净剂、聚氯乙烯的热稳定剂、电镀液和涂料的消泡剂、化妆品的湿润剂。

2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇可以作为湿润剂、消泡剂、分散剂、低发泡性洗涤助剂、塑料溶胶的粘度稳定剂等。

(6) 安全与保健　在一般情况下，炔丙醇较稳定，但当有杂质存在时可以发生剧烈反应，尤其是在高温时，反应更加猛烈。应避免与碱或强酸一起加热。可以用弱酸，如羧酸作为稳定剂。因为炔丙醇闪点较低，必须注意防火。其它炔醇和炔属二醇是稳定的，在一般条件下不易分解。

炔丙醇对皮肤和眼睛有刺激性，为有毒物质，白鼠和豚鼠的LD_{50}分别为0.07ml/kg和0.06ml/kg。其它炔醇的毒性见表10。

表10　部分炔醇的毒性

炔　　醇	LD_{50} ml/kg(小鼠)
1-己炔-3-醇	0.115
4-乙基-1-辛炔-3-醇	2.1
2-甲基-3-丁炔-2-醇	2.2
3-甲基-1-戊炔-3-醇	0.7
2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇	4.6

5.3. 其它醇

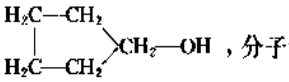
5.3.1. 芳醇

苯甲醇和β-苯乙醇见苯甲醇和β-苯乙醇。

α-苯乙醇，也称：1-苯基乙醇、甲基苯基甲醇。α-phenylethyl alcohol、1-phenylethyl alcohol、methyl phenyl carbinol。为无色液体，有花香气味。一般采用苯乙酮还原方法制得。用于素馨、紫丁香、栀子、铃兰系的调合香料。

5.3.2. 脂环醇

(1) 环戊醇　环戊醇[96-41-3]，也称：羟基环戊烷，cyclopentanol、hydroxycyclopentane。结构式为

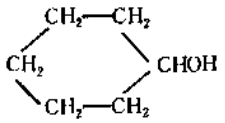


，分子量为86.13。是无色粘稠的液体，具有令人愉快的气味。熔点－19℃，沸点140.85℃，闪点51.11℃。密度0.9488g/cm³，折射率1.4510。溶于乙醇，微溶于水。易燃。在高浓度时对人体有麻醉作用。

工业生产环戊醇采用己二酸干馏法。己二酸在氢氧化钡作用下，经干馏得到环戊酮，再经加氢、精馏得到产品。在试验室中也可以采用环戊酮与氢化铝锂在乙醚中还原来制取少量的环戊醇。

环戊醇用作有机合成的中间体。也用于医药、染料和香料工业中，用作药品和香料的溶剂以及医药、染料、香料的中间体。

(2) 环己醇　环己醇[108-93-0](见环己醇及环己酮)，cyclohexanol，结构式为：

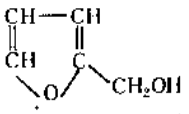


分子量为100.16。为无色针状结晶体，具有樟脑及戊醇气味。熔点23.9℃，沸点161.5℃，闪点67.78℃。溶于水、乙醇、乙醚和丙酮。易潮解，易燃。

工业生产环己醇主要采用苯酚法和环己烷氧化法。环己醇主要用作有机化工原料，制造己二酸、己二胺、环己酮、己内酰胺等。也用于生产不饱和聚酯树脂、增塑剂、油漆等。用作织物整理剂、溶剂等。

5.3.3. 杂环醇

(1) 糠醇　糠醇[98-00-0]，也称：呋喃甲醇、氧茂甲醇、furfuryl alcohol。结构式为：

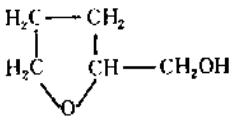


分子量98.10。为无色至淡黄色液体，流动性好，暴露于日光下和空气中会变成棕色或深红色。有特殊的气味和苦辣的滋味。熔点-31℃，沸点171℃，闪点75℃。密度1.129g/cm³。溶于水、乙醇、乙醚、氯仿、苯。在水中不稳定。不溶于烃类。易燃。有毒，由呼吸道吸入或经皮肤吸收都会引起中毒。

工业生产糠醇主要采用糠醛加氢法，在催化剂存在下，对糠醛加氢、分离、压滤、减压蒸馏得到产品。

糠醇是有机化工原料，用于生产糠醇树脂、呋喃树脂等产品，也用于制造增塑剂、溶剂等。

(2) 四氢糠醇　四氢糠醇[97-99-4]，也称：四氢化呋喃-2-甲醇，tetrahydrofurfuryl alcohol。结构式为：



分子量102.13。为无色透明液体，有轻微气味。熔点-80℃，沸点178℃，闪点75℃。密度1.0485g/cm³，折射率 n_D^{20} 为1.4520。有吸湿性。溶于水、乙醇、乙醚、丙酮、氯仿、苯。不溶于石蜡烃。爆炸极限为1.5～9.7%（20～50℃）。遇明火、高热或与氧化剂接触能引起燃烧。

工业生产四氢糠醇以糠醛为原料，在镍催化剂作用下连续加氢，再经真空蒸馏得到。

四氢糠醇用于制备油酸酯等酯类产品。是生产二氢呋喃、赖氨酸、维生素 B_1、聚酰胺类塑料的原料。其酯类用作塑料的增塑剂。也用作纤维和树脂的溶剂、脂肪酸的脱色剂和脱臭剂、印染润滑剂和分散剂等。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 1, pp. 531～541, 716～755, 1979.

[2] "Ullmann", vol. A4, pp. 279～320, 1985.

[3] Wickson, E. J., "Monohydric Alcohols Manufacture, Applications, and Chemistry", pp. 1～18, Washington, D. C. 1981.

[4] Esser, K., Schmidt, U., *Process Biochem.*, 17, 46 (1982).

[5] Hastings, J. J. H., *Rev. Microbiol.*, 2, 31 (1978).

[6] Fulmer, E. I., Christensen, L. M., Kendall, A. R., *Ind. and Eng. Chem.*, 25, 798 (1933).

[7] Ibert, M., "Polyhydric Alcohols", pp. 76～119, McGregor & Werner, Inc., Washington, D. C., 1962.

[8] Lundeen, A., Poe, R., *Encycl. Chem. Process. Des.*, 1977 (2), 465 (1977).

[9] Vincent, R. E., "Higher Linear Oxo Alcohols Manufacture", paper presented at ACS Ind. and Eng. Chem. Div. Symposium, Houston, Texas, March 25, 1980.

[10] Hofmann, P., Müller, W. H. E., *Hydrocarbon Process.*, 60 (10), 151 (1981).

[11] Knifton, J. F., *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 55, 496 (1978).

[12] Ziegler, K. et al., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 629 (1), 1 (1960).

[13] US 4162262 (1979), Ellgen, P. C., Bhasin, M. (Union Carbide).

[14] DE 2925571 (1979).

[15] US 4122110 (1978), Sugier, A., Freund, E. (Institut Francais du Pétrole).

[16] US 3239569 (1969), Slaugh, L. H., Hill, P., Mullineaux, R. D. (Shell).

[17] DE 1643856 (1968), Reich, M. (Chem. Werke Hüls).

[18] DE 1269605 (1966), Adam, K., Haarer, E. (BASF).

[19] US 3278612 (1966), Greene, C. R. (Shell).

[20] Stevens, N. J., Livingston, J. R., *Chem. Eng. Prog.*, 64 (7), 61 (1968).

[21] Fakey, M. E., Head, R. A., *Appl. Catal.*, 5 (1), 3 (1983).

[22] Röper, M., Loevenich, H., Korff, J., *J. Mol. Catal.*, 8 (17), 315 (1982)

[23] 魏文德主编，《有机化工原料大全》，第二卷，23～162页，化学工业出版社，1989年。

[24] "Kirk Othmer", 3rd ed., vol. 1, pp. 755～789, 1979.

[25] DE 892590 (1953).

[26] Phillips, M. A., *Br. Chem. Eng.*, 8, 767 (1963).

[27] GB 757463 (1956).

chunquan suohe

醇醛缩合　Aldol Condensation

见醛；酮。

chun ranliao

醇燃料 Alcohol Fuels

柴国墉 化学工业部科学技术研究总院(1,2)
潘奎润 中国科学院工程热物理研究所(3,4,5,6,7)

1. **性质** …… 561
1.1. 物理化学性质 …… 561
1.2. 与汽油比较 …… 561
1.2.1. 热值 …… 561
1.2.2. 沸点与蒸发潜热 …… 561
1.2.3. 蒸气压 …… 561
1.2.4. 空燃比与进出气比 …… 563
1.2.5. 辛烷值与调和辛烷值 …… 563
1.3. 与柴油比较 …… 563
1.4. 与甲基叔丁基醚比较 …… 563
2. **生产** …… 564
2.1. 甲醇 …… 564
2.1.1. 原料与生产方法 …… 564
2.1.2. 装置规模与能耗 …… 564
2.1.3. 生产能力与供求 …… 565
2.1.4. 燃料型甲醇 …… 565
2.1.5. 甲烷直接氧化制甲醇 …… 565
2.2. 乙醇 …… 566
2.2.1. 节能技术 …… 566
2.2.2. 纤维素发酵 …… 566
2.2.3. 合成气转化 …… 566
2.3. 低碳混合醇 …… 566
2.4. 醇类转化为其它燃料 …… 568
2.4.1. 甲醇制汽油 …… 568
2.4.2. 甲醇制甲基叔丁基醚 …… 568
2.4.3. 甲醇制合成天然气 …… 570
2.4.4. 乙醇制乙基叔丁基醚 …… 570
3. **在车辆上的应用** …… 570
3.1. 醇燃料的消费量 …… 570
3.2. 在奥托循环发动机上的应用 …… 570
3.2.1. 中、低浓度醇混合燃料 …… 570
3.2.2. 高浓度醇燃料 …… 573
3.2.3. 甲醇蒸气和甲醇分解气作燃料 …… 575
3.2.4. 油、醇燃料通用的灵活燃料型汽车 …… 576
3.3. 在狄塞尔循环发动机上的应用 …… 576
3.3.1. 改造燃料 …… 576
3.3.2. 改造汽车发动机 …… 576
3.4. 在燃气轮机和锅炉上的应用 …… 577
4. **贮运和调配系统** …… 577
4.1. 醇燃料运输 …… 577
4.2. 醇燃料调配 …… 577
5. **毒性与对环境影响** …… 578
5.1. 醇的毒性及其对人体影响 …… 578
5.1.1. 甲醇的毒性及其对人体影响 …… 578
5.1.2. 乙醇的毒性及其对人体影响 …… 578
5.1.3. 汽油-醇混合物的毒性 …… 579
5.1.4. 对生态影响 …… 579
5.2. 在醇燃料应用过程中的影响 …… 579
5.2.1. 中、低浓度甲醇-汽油混合燃料的影响 …… 579
5.2.2. 高浓度醇-汽油混合燃料的影响 …… 580
5.2.3. 狄塞尔循环醇发动机的影响 …… 580
5.2.4. 对光化学反应和臭氧形成的影响 …… 580
6. **经济情况** …… 580
6.1. 使用费用 …… 580
6.1.1. 燃料使用费用 …… 580
6.1.2. 车辆改造费用 …… 581
6.2. 调配费用 …… 581
7. **展望** …… 581
参考文献 …… 582

第一次世界大战期间，受汽油短缺的影响，欧洲军队就已经用乙醇掺合汽油作燃料。战后，仍然有许多国家继续使用，但到30年代后期，由于乙醇来源不稳定和颁布法规暂停执行。这时，合成甲醇工业已得到发展，由煤来源的合成气制取甲醇的成本只有木材干馏法的一半，故甲醇被认为有可能替代汽油，当时甲醇首先用作飞机燃料的防冻添加剂和赛车的燃料，第二次世界大战以后的赛车几乎全都用纯甲醇[1]。

中国在30~40年代，也曾使用乙醇作汽车燃料，到了50年代由于汽油供应不足，又有新的发展。四川省交通运输部门自1950～1957年间曾使用了23750t 95%以上乙醇作为汽车燃料，1955年商业部中国石油公司曾经供应乙醇汽油商品。1958年11～12月，由于乡、社酿酒工业的发展，商业部石油局又在四川、上海、常州等地分别以85%、90%和95%乙醇作为汽车燃料进行过运行试验[2]；后来，由于乙醇来源的限制和石油工业的兴起而中止。

从世界范围来看，到了60年代末期，为保护环境各国政府严格控制汽油中铅含量，又引起了人们对醇类作发动机燃料的关注。发展到进一步对醇燃料的高度重视，则还是近十几年的事情，主要原因是70年代的两次石油危机；世界甲醇生产能力的过剩；人们对环境大气的质量要求愈来愈高等。后者尤其成为当前发展醇燃料的主要动力[3]。因此，80年代以来，尽管国际石油价格下降，后又趋于相对稳定，而醇燃料的应用还是得到了广泛的支持。许多国家已立法限制四乙基铅在汽油中的使用。例如，美国政府决定从1986年开始将汽油中允许的四乙基铅用量从原来的1.1g/gal（1gal=3.7854dm³）降到0.1g/gal，并最终于1995年降为零[4,5]。欧洲共同体也决定从1989年起所有在欧洲驾驶的新车必须使用无铅汽油[6]。在这样形势下，除了炼厂调整汽油产品组成外，发展醇燃料和在汽油中掺以含氧化物（醇或醚）已成为改善汽车燃料的主要出路。

1984年，全世界使用了大约10Mt含氧化合物作为发动机燃料。1986年大约有5千万辆机动车程度不同地使用了醇类和醚类燃料[3]。

从长远观点来看，受世界石油资源的制约，发展非石油来源的燃料已成为必然趋势。表1数字表明石油可开采年限十分有限，而煤资源的潜在能力则要大得多，中国的资源状况更显示出石油与天然气的不足。表中所列的世界已探明储量中，中国的石油仅占2.7%，天然气仅占0.9%，而煤炭却占15%左右。另有资料表明，中国的煤炭在1500m深度内的预测储量达4×10^6Mt，而经勘探证实的煤炭保有储量为8459×10^2Mt[7]。目前，中国的煤炭年产量已居世界之首，是世界上少数几个能源结构以煤为主的国家，近年来煤在消费结构中的比重一直维持在75%左右。中国的一次能源产量与汽车产量见表2和表3[8]。比较中国的石油与汽车的预测增长速度，可以看出石油来源的燃料将远远不能满足汽车发展的需要，故发展代用燃料就有着重大的现实与战略意义。代用燃料主要包括烃类与含氧化物两类。前者如压缩天然气和合成油，后者如合成醇类与醚类等。综合考虑原料资源、燃料性能、使用条件、加工技术与经济合理性以及环保要求等因素，醇燃料（尤其是甲醇和乙醇）被公认为比较理想的代用燃料，也是未来的汽车燃料。在美国，以布什（当时任副总统）为首的白宫醇燃料工作小组在1987年7月的报告中，推荐以代用燃料作为减少空气污染的手段[9,10]。美国参众两院也分别通过了扩大应用甲醇等代用燃料的议案[11]。

表1 世界石油、天然气、油页岩和煤的储量[3]

	石油		天然气		油页岩		煤	
	世界	中国	世界	中国	世界	中国	世界	中国
探明储量 100Mt	954.7	26	912×10^5Mm³	83×10^4Mm³	335	40	6 370	990
储采比	35	23	57	74			220①	110①
潜在资源 100Mt	2600		266×10^6Mm³		49 00	100	101 200	14 380

① 世界与中国的煤年产量，分别按2900Mt与900Mt估算。

表2 中国的一次能源产量

年份	煤 Mt	石油 Mt	天然气 Gm³	水能 TW·h	核能 TW·h
1970	354	30.65	2.87	20.5	
1975	482	77.06	8.85	47.6	
1980	620	105.95	14.79	58.2	
1985	872	124.90	12.93	92.4	
1986	894	130.69	13.76	93.2	
1990（预测）	1000	150.00	15.00	115.0	
2000（预测）	1400	200.00	60.00	280.0	50.0

表3 中国的汽车年产量

年份	1970	1975	1980	1985	1986	1987	1900	1995（预测）	2000（预测）
10^3辆	87	139.8	222.3	437.2	369	472	509.1	1100	1700

目前，在市场上作为燃料的醇类主要是乙醇和甲醇。一些添加醇类提高辛烷值的新牌号汽油已经商品

化[12,13]，例如Gasohol〔90%（体积）无铅汽油与10%（体积）乙醇〕，含5%（体积）OXINOL（50%甲醇+50%叔丁醇）的汽油，含4.25%MAS混合醇❶（70%甲醇，10～15%异丁醇）的汽油等。后者已在意大利市场用超E汽油牌号出售。处于开发阶段的产品还有联邦德国鲁奇公司（Lurgi AG）的OCTAMIX（58%甲醇+C_2以上含氧化合物），美国道化学公司（Dow Chemical Co.）的SYGMAL（30～70%甲醇+C_2～C_5醇）和法国与日本合作开发的SUBSTIFUEL（约58%甲醇+27%C_2以上醇）[14]。目前在中国，只有个别地区使用乙醇燃料，而较多地区则使用不同比例的甲醇汽油。例如，低浓度的M3、M5燃料（指含3%或5%甲醇的燃料）在试用或示范中已使用了10kt以上的甲醇，M15应用试验则是国家科委组织的"六五"国家科技攻关项目，业已通过技术鉴定；"M100"甲醇汽车正在进行发动机性能与行车试验[8]。

综观中外发展情况，可以说近十几年来还没有任何替代能源会像醇燃料那样引起全世界的关注。当然，它的发展过程伴有许多争论和制约因素，譬如醇燃料的性能、加工技术、经济性、使用性、安全性、环境影响以及适用车辆的生产等。不过，这些问题已得到了人们广泛的重视。为了促进醇燃料的发展，自1976～1988年已召开了八次国际性醇燃料技术会议，研讨和交流醇燃料的技术进展、存在的问题、经验和建议[15]。

1. 性　质

1.1. 物理化学性质

目前可用作燃料或添加剂的醇类、醚类的若干关键物化常数与性质见表4。为便于比较，表中还列有汽油、柴油和异辛烷的有关数据。

1.2. 与汽油比较

1.2.1. 热　值

醇类的热值随碳数的增加而增大。由于它的化学结构中含氧，目前可作为燃料的醇类热值都低于汽油。表4数据表明，甲醇和乙醇的低热值只相当于汽油的50%和66%左右。这就意味着，在相同的条件下，醇燃料的消耗要多于汽油，但其消耗比率并不等于热值比率，因为燃料消耗还与能量效率有关。

1.2.2. 沸点与蒸发潜热

醇类是纯化合物，有其特定沸点，而汽油是由脂肪烃、芳烃与环烷烃构成的混合物，因而呈现出沸程范围。醇类另一特点是蒸发潜热远较汽油为高。这两方面性质上的差异，就使醇类发动机的汽化器设计明显不同于汽油汽化器。此外，醇类的高蒸发潜热，使汽缸操作温度下降，有利于提高醇发动机的效率。醇类与汽油的沸点不同，挥发性也不同，两者掺合时还有缔合效应，图1反映了甲醇、乙醇与汽油掺合时，分馏曲线的变化[16]。

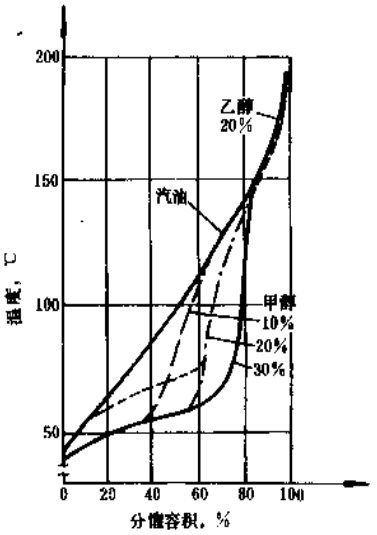


图1　甲醇和乙醇的掺合剂对分馏曲线引起的变化

1.2.3. 蒸 气 压

醇类燃料的蒸气压比汽油低，故影响汽车的冷启动性能和驱动性能。甲醇、乙醇与汽油的蒸气压示于图2[16]。由图可见，通常使用的冬季汽油，其冷启动极限温度约为－20～－25℃，相应的蒸气压约为6kPa（0.06bar）。按该蒸气压计，则甲醇的实际冷启动极限温度为+5～+10℃，乙醇约为+15～+20℃。

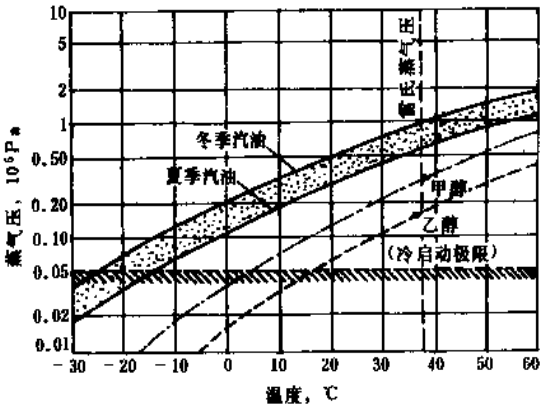


图2　不同燃料的蒸气压

❶ 混合醇一般指C_1～C_6醇类混合物，中国习称为低碳混合醇，而国外习称为higher alcohols。

表 6 醇、醚与烃类燃料的物理化学性质[1,16,17]

项目	甲醇	乙醇	异丙醇	叔丁醇	仲丁醇	甲基叔丁基醚(MTBE)	甲基叔戊基醚(TAME)	无铅汽油	柴油	异辛烷
化学式	CH_3OH	CH_3CH_2OH	$(CH_3)_2CHOH$	$(CH_3)_3COH$	$(CH_3)_2CH_2CHOH$	$(CH_3)_3COCH_3$	$C_2C_5(CH_3)_2COCH_3$	C_4～C_{12}	C_{14}～C_{19}	i-C_8H_{18}
分子量	32.04	46.08	60.09	74.12	74.12	88.15	102.18	100～115	233(平均)	114.23
元素组成,%(重量)										
C	37.48	52.13	59.94	64.81	64.81	68.13	70.52	85～88	85～88	84.12
H	12.58	13.15	13.44	13.60	13.60	13.72	13.83	12～15	12～15	15.88
O	49.94	34.72	26.62	21.59	21.59	18.15	15.65	0	0	
密度(20℃),g/cm³	0.7914	0.7893	0.78^{25}	0.7887	0.80^{25}	0.7405	0.77^{25}	0.69～0.80	0.82～0.86	0.6919
沸点,℃	65.0	78.5	82.4	82.6	99.5	55.2	86.3	27～225	240～360	99.2
蒸发潜热(20℃),kJ/kg	1101	913	666	536	562	321	326	349	256	314
闪点,℃	11.1	12.8	13	11.1	24	−28		−43	38	
自燃点,℃	464	423	456(400)	478	380	460		495	260	447
空气中可燃浓度,%(体积)	6.7～36.0	4.3～19.0	2～12	2.4～8.0				1.4～7.6		
高热值(20℃),MJ/kg	22.3	29.8	33.08	35.5	35.7	38.1	39.4	47.2		47.8
低热值(20℃),MJ/L	15.76	21.09		25.92		26.02		32.16	35.4	33.07
按反应计算的理论空燃比(重量)	6.45	8.97	10.31	11.15	11.15	11.72	12.13	14.73	15.0	15.07
按反应计算的理论空燃比(体积)	7.16	14.32	21.48	28.65	28.65	35.81	42.97	57.28		59.68
水溶解度(20℃),%(重量)	无限	无限	无限	无限	36.9	1.4	0.6	0.009	0	0
恒沸物水含量,%(重量)	无	4.4	12.3	11.8	27.3	3.2	9.0	无	无	无
研究法辛烷值(RON)	122	121	117	106	108	115	108	91～93		100
马达法辛烷值(MON)	93	97	95	94	91	97	96	82～84		100
十六烷值	3	8						8～14	40～60	10
雷氏蒸气压(RVP),kPa	32	17				54		48～103	0	70

表5　若干燃料化学当量燃烧的特性数据[1]

燃　料	CAS登录号	分子量	进出气比(产物/进料)	空燃比①		进气中燃料浓度		燃料的高热值②		空气-燃料混合气热值④
			摩尔比	重量比	摩尔比	%(重量)	%(摩尔)	MJ/kg	MJ/L	MJ/m³
甲　醇	[67-56-1]	32.04	1.061	6.45	7.16	13.43	12.25	22.33	17.70	3.643
乙　醇	[64-17-5]	46.07	1.065	8.97	14.32	10.03	6.53	29.77	23.50	3.724
丙　醇	[71-23-8]	60.10	1.067	10.31	21.48	8.84	4.45	33.48	26.93	3.722
丁　醇	[71-36-3]	74.12	1.067	11.15	28.65	8.23	3.37	36.07	29.21	3.746
戊　醇	[71-41-0]	88.15	1.068	11.72	35.81	7.86	2.72	37.70	30.70	3.758
环己醇	[108-93-0]	100.16	1.060	11.69	40.58	7.88	2.41	37.23	35.83	3.736
庚　醇	[111-70-6]	116.20	1.068	12.45	50.13	7.44	1.96	39.81	32.72	3.769
辛　醇		130.22	1.069	12.69	57.29	7.30	1.72			
甲基叔丁基醚		88.15	1.068	11.72	35.81	7.86	2.72	38.12	28.23	3.800
异辛烷	[540-84-1]	114.23	1.058	15.07	59.68	7.96	1.65	47.79	33.07	3.745
汽油③		112.21	1.051	14.73	57.28	8.13	1.72	47.20	34.0～36.8	3.787

① 空气中氧分子浓度假定为20.946%。

② 燃烧条件为常压、20℃，产物水为液态。

③ 汽油的平均分子式假定为C_8H_{16}。

④ 以燃料高热值计。

1.2.4.　空燃比与进出气比

表5列出了若干醇类与汽油在完全燃烧时进出物料的当量数。醇类与烃类相仿，随着分子量的增大，按反应计算的理论空燃比都会增大。但由于两者的碳、氢、氧元素构成不同，C_1～C_7醇的空燃比均小于汽油，而且碳原子数越小，空燃比也越小，因此，醇类燃料的汽化器系统应当明显不同于汽油汽化器。换言之，如将汽油发动机的汽化器用于醇类，则所产生的可燃性混合物中醇浓度就会过低，甚至低于醇类的可燃浓度而不能燃烧，这就是所谓"稀薄效应"。但汽油车的汽化器也有一定的适应能力，如汽油中掺20%(体积)的醇类，尚可正常操作。当然，对于由微机控制的新型车来说，如进料空燃比可按尾气含氧量自动调节，则"稀薄效应"也就不会产生。

表5数据还表明，醇类完全燃烧时，其产物与进料的摩尔比高于汽油，故燃烧室能产生较高压力。这也是低碳醇类作为燃料热效率较高的原因之一。

低碳醇类的热值大大低于汽油，但进料浓度(在空气-燃料混合物中的浓度)又明显大于汽油，导致表5所列的醇类与烃类按反应计算的理论量完全燃烧时，单位容积进料气的热值非常相近，即20℃时变化在3.727±0.07MJ/m³范围内。

1.2.5.　辛烷值与调和辛烷值

表4数据表明，低碳醇类的辛烷值都比较高。合理设计发动机系统，采用高压缩比就可获得较高的容积效应和热效率。因而，同一能量的醇燃料行驶里程将大于烃燃料。换言之，单位里程耗醇量与耗汽油量的比将小于汽油与醇燃料热值的比。

表6列出了8种醇类掺合于无铅汽油时辛烷值的增值数，以及由此算出醇类在该试验条件下的调和辛烷值[19]。由表可见，8种醇类中，甲醇、乙醇、丙醇及叔丁醇与无铅汽油调和时，研究法调和辛烷值(BRON)在100以上，马达法调和辛烷值(BMON)在90以上，呈正调和效应。正构的C_4醇、C_6醇和C_8醇则出现负调和效应。因此，从提高调和汽油辛烷值的观点出发，掺合汽油的混合醇以C_4以下醇类为宜。

1.3.　与柴油比较

从表4数据可以看出，甲醇和乙醇等低碳醇类要作为柴油代用品或掺合剂还有许多问题，例如其十六烷值、水溶性、空燃比、热值、点火温度、沸点和气化特性等，都与柴油有很大不同，而含水醇类与柴油的互溶性比汽油还差，故醇类掺合柴油很容易分层，必须加有相当数量的助溶剂，或采用双燃料系统或乳化剂等技术予以解决。但是，由于十六烷值低、点火温度高等原因，使甲醇和乙醇还不能完全替代柴油单独应用。

1.4.　与甲基叔丁基醚比较

表4与表5数据表明，甲基叔丁基醚(MTBE)在物

表6 醇的辛烷值调和性能

醇 类	醇调入量,%(体积)							
	5				10			
	辛烷值增值		调和辛烷值		辛烷值增值		调和辛烷值	
	ΔRON	ΔMON	BRON	BMON	ΔRON	ΔMON	BRON	BMON
甲 醇	2.1	0.7	134	98	4.1	1.7	132	100
乙 醇	2.2	0.8	135	100	4.0	2.1	132	104
异丙醇	1.5	0.7	122	96	2.8	1.3	120	96
正丙醇	1.3	0.5	117	92	2.7	0.7	118	90
叔丁醇	0.8	0.6	108	94	1.8	1.0	110	93
正丁醇	0.1	−0.2	94	80	0.4	0.5	96	78
正己醇	−1.8	−2.1	56	41	−3.6	−3.7	56	46
正辛醇	−3.7	−3.1	18	21	−6.4	−5.6	28	27

化性质上比甲醇或乙醇都更接近于汽油，故能更好地掺合于汽油中使用。

2. 生 产

2.1. 甲 醇

2.1.1. 原料与生产方法

最初甲醇是由木材干馏法制得。后来也有用甲酸盐热分解法或氯甲烷水解法。这些方法目前已无实际意义。现在的甲醇几乎全部用合成气生产（另见甲醇）。

天然气、石油、煤、焦炭，含 H_2—CO－CO_2 的工业废气以及木材、树叶等生物质[3,20]，都可用来制取或配制成合成气以生产甲醇。但目前从世界范围来看，主要原料是天然气，约占总生产能力的80%；其次是渣油；煤为原料仅占百分之几，而近年来在新建装置中却有所增大。中国的情况不同，以天然气为原料的比例很小，仅占全国甲醇生产能力的3%左右，而渣油、煤和焦炭则分别占总生产能力的35%左右。不同原料生产甲醇的经济指标见表7。由表可见，乙炔尾气制甲醇最经济，但其来源有限；对于有天然气资源的地区，使用天然气生产甲醇比较适宜。中国有丰富的煤炭资源，从长远观点和替代石油的角度来看，都应当重点研究与发展煤基的甲醇生产。

自从1923年德国BASF公司首先实现甲醇化学合成法的工业生产以来，直到1966年，全世界合成甲醇装置全部采用高压法，操作压力为25～35MPa，反应温度300～400℃，单系列生产能力为225～450t/d[22]，高压法采用锌-铬催化剂[23]。1966年英国ICI公司首次采用低压法合成技术，建成了一座300t/d生产装置，合成压力为5MPa，打破了高压法合成甲醇的垄断地位。低压法的技术关键是采用高活性的铜基催化剂。ICI公司推荐铜锌-铝催化剂[23]。1971年联邦德国鲁奇公司又开发了适用于天然气-渣油为原料的低压（5～8MPa）合成甲醇技术，操作温度一般为240～270℃，使用铜-锌-铝-钒体系催化剂。由于低压法比传统的高压法具有明显的能耗低、投资少、成本低、单系列生产能力大以及产品质量好等优点，70年代中期以后，不但新建厂全部采用低压法，老厂扩建或改建也纷纷采用低压法。目前全世界的合成甲醇生产，主要属于ICI与鲁奇两种技术类型。进入70年代后期，由于生产装置大型化的需要，又出现了中压法（10～15MPa）。大型化装置的处理气量大，给设备设计、加工制造与生产建设带来一系列新问题，低压法的设备庞大、运输不便、基建投资与占地面积均比中压法多。

表7 不同原料生产甲醇的经济指标[21]

	褐 煤	焦炉气	天然气	乙炔尾气
投资,%	100	70～85	65	35
成本,%	100	80	50～55	40

中国在50年代才开始发展甲醇工业。1957年吉林化学工业公司建立了第一套30 kt/a高压法甲醇装置。此后，还相继建立了50套左右单产甲醇或联产甲醇（与合成氨联产）的装置，其中只有3套采用低压法，其余都是中、高压法。自60、70年代以来，经过南京化学工业公司研究院和化工部西南化工研究院等单位的十多年研究，中国自己的铜基催化剂已研制成功并投入商品化生产。中国原有使用锌铬催化剂的高压法甲醇生产，现已全部改为使用铜基催化剂。

2.1.2. 装置规模与能耗

1960年以前，世界合成甲醇装置的平均生产规模为

80kt/a，最大规模为270kt/a。自从低压法获得成功，装置规模迅速向大型化发展。1968年，平均生产规模上升到140kt/a，最大生产能力达480kt/a。1971年，美国又在得克萨斯州建设了两个600kt/a规模的大型装置。目前世界上运行的最大单系列生产能力为2000～2500t/d。据悉ICI公司已可提供生产能力为3500t/d的激冷型反应器[3]。甲醇生产装置向大型化和超大型化发展的主要目的是为了降低能耗与生产成本。70年代以前，以天然气为原料的合成甲醇能耗为37.7～39.8×10⁶kJ/t甲醇(9～9.5×10⁶kcal/t甲醇)，现在大型装置采用高效节能工艺，其能耗降为29.3～30.1×10⁶kJ/t甲醇(7.0～7.2×10⁶kcal/t甲醇)。

目前，中国合成甲醇的装置规模最大为100kt/a，45个工厂的平均生产能力为17kt/a，低于60年代的世界水平。根据1981年对10套中型厂甲醇装置的统计，平均能耗较高，为75.4×10⁶kJ/t甲醇(18.0×10⁶kcal/t甲醇)[24]。后来建设的低压装置，能耗明显降低。如四川维尼龙厂引进ICI技术，以乙炔尾气为原料，能耗为48.1×10⁶kJ/t甲醇(11.5×10⁶kcal/t甲醇)；山东齐鲁公司引进鲁奇技术，以渣油为原料，能耗为38.1×10⁶kJ/t甲醇(9.1×10⁶kcal/t甲醇)；泸州天然气化工厂采用国内低压法技术，能耗为38.5×10⁶kJ/t甲醇(9.2×10⁶kcal/t甲醇)[21]。从全国范围来说，能耗还普遍偏高，影响成本。

2.1.3. 生产能力与供求

世界甲醇生产能力，在1984年底统计为16Mt/a，而需求量为12.5Mt/a，即富余能力3.5Mt/a[3]。另有资料统计，1985年9月世界甲醇生产能力为20.75Mt/a，但开工率仅为73%，并预测直到1995年，甲醇装置开工率都不足80%[25]。这种甲醇生产供过于求的情况，为扩大甲醇在燃料方面的应用创造了条件。

1981年至1988年中国的甲醇产量为[26]：

年份	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
10kt	33.44	37.58	42.2	46.49	43.69	44.95	50.2	57

中国甲醇生产发展缓慢，1985年、1986年生产下降。甲醇滞销，一些工厂被迫减产或停产，在这种形势下，却促进了中国的醇燃料应用与研究工作。1987年以后，国内农药市场的扩大，推动了甲醇生产的发展。1989年初，中国甲醇生产能力到了730kt/a，但增产幅度仍然有限。1987年后出现了甲醇供不应求的局面，导致价格高涨，在一定程度上影响了发展甲醇燃料的工作。

2.1.4. 燃料型甲醇

燃料甲醇的规格要求不如化工甲醇严格，国内外都开展了直接生产燃料型甲醇的研究，T. O. Wentworth和D. F. Othmer研究了节能的燃料甲醇制备技术[27]。这一技术采用内冷式反应器，在串联的反应床内使用了三种不同的催化剂，目的是为了达到最佳效率。催化剂床层逐个提高温度以加速反应。据介绍，获得甲醇最大产率的技术关键是催化剂性能、反应器设计、气体流动方式、空速和反应温度的激冷控制。反应后气体的冷凝液组成为：97%甲醇，≯1%H_2O和+2%C_2以上醇。这样的产物具有较高热值并可不必经过精制而直接用作燃料。由系统移出的反应热，用废热锅炉回收转化为高压蒸汽，连同造气部分的余热一起，可以满足全厂操作需要。据称从煤基合成气出发，整个过程的热效率是58%[1]。

中国也在研究直接生产燃料型甲醇。化学工业部西南化工研究院采用改进的甲醇催化剂并适当改变工艺条件，在室内试验中，燃料甲醇的时空产率可达2g/(g催化剂·h)，合成醇的水含量可低于0.3%[28]。但是合成过程中，有少量高碳醇类生成而增加了合成气的消耗；此外，还伴有CO_2的生成，需加以处理，故对生产的经济性有所影响，需通过放大试验和技术经济评价作出进一步的分析研究。

另外，还有一种新工艺制备燃料型甲醇。例如美国化学系统公司(Chem. System, Inc.)研究了液相催化过程[1]。液相中能更有效地控制反应温度，可得到较高的合成气转化率并能更好地回收反应热。反应产物的冷凝液可以直接用作燃料而不必经过蒸馏。该技术用C_{14}～C_{21}矿物油作为惰性液相介质，其组成为72%(重量)直链烃和28%(重量)环烷烃，沸程范围为270～349℃。合成产物组成与不同炉型产出的合成气有关，表8为鲁奇炉合成气原料和柯柏斯-托赞克(Koppers-Totzek)炉合成气原料得到的典型粗醇组成。

表8　液相合成甲醇的典型产物组成，%(重量)[1]

组　分	鲁奇炉合成气原料	柯柏斯-托赞克炉合成气原料
甲　醇	96.16	91.44
甲酸甲酯	0.17	0.24
乙　醇	0.32	2.55
异丙醇	痕量	痕量
乙酸甲酯	0.07	0.78
正丙醇	0.14	1.23
C_4醇	0.23	1.43
C_5醇	0.33	1.40
C_6及其以上的醇	0.06	0.56
水	2.71	0.51

2.1.5. 甲烷直接氧化制甲醇

从理论上说，由甲烷直接合成甲醇最理想，因为它

能避免甲烷制取合成气过程中的能量消耗。

$$CH_4+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3OH$$

但是，长期以来，因为生成了许多不希望的副产物，如甲醛、甲酸和 CO_2 等，这种努力都没有获得成功。最近，据 Wain Wright 介绍，用氧化钼催化剂，以氮氧化物为氧化剂的研制工作取得了进展，并正在试验更便宜的氧化剂，如空气或氧等[29]。加拿大和挪威已经开发了使用新催化剂提高甲醇选择性的专利[3]。Manitoba 大学的专利介绍了氧化过程的控制条件，反应温度 300～500℃，压力 1～10MPa，氧浓度 2～10%，但甲烷转化率还比较低，仅约 4%左右[30]。另有资料介绍，采用酸性硫酸铁溶液作为氧载体，在温度 20～30℃，反应压力 3～6MPa 条件下，通过铂/石墨催化剂，生成甲醇选择性为 92%[31]。

2.2. 乙 醇

乙醇俗称酒精，其工业生产方法有发酵法和乙烯水合法两大类（见乙醇）。在石油化工大发展时期，乙烯水合法的产量曾在有些工业发达国家占很大比重。例如 1958 年和 1977 年的美国乙醇产量中，乙烯水合法分别占 85%和 93.3%[1,32]。但在 70 年代石油危机后，发酵法得到了很大发展。到了 1983 年，长期以合成法为主的美国，其发酵法乙醇产量已占乙醇总产量的 3/4，早在 1981 年，欧洲共同体的发酵法乙醇产量，就已是水合法的两倍[33]。当然，从代用燃料角度来看，也应当发展以再生性资源为原料的发酵法乙醇生产。巴西是目前世界上发展乙醇燃料最成功的国家，1985 年的产量约 8.0Mt，近一半用作汽车燃料。美国是世界第二个燃料乙醇生产大国，1985 年乙醇燃料用量已占乙醇总产量的 70.8%[34]。预计 1990 年将有 2.8Mt 乙醇作为燃料[35]。中国的乙醇生产，一直以发酵法为主，1985 年的发酵法产量为 833kt，而合成乙醇的年产量仅 70kt 左右。由于乙醇产量低、价格高，目前在中国还难于推广应用乙醇燃料，现仅从代用燃料角度对发酵法节能技术与原料路线的远期研究作简要介绍。

2.2.1. 节能技术

目前发酵法生产乙醇的能耗很大，中国以薯干为原料生产 1t 乙醇约消耗蒸汽 5t，煤 960kg，电 210kW·h，水 200m³ 左右。发酵法生产中的能耗主要集中在蒸煮和蒸馏两工序，而后者占整个能耗的 60%左右。因此，节能技术重点应针对醇-水分离过程。国内外在这方面开发的新技术很多，例如，带热泵蒸馏、萃取或共沸蒸馏、加盐蒸馏、超临界萃取（以 CO_2 为萃取剂时，压力 7.3MPa，温度 31℃）、吸附脱水（包括气相法和液相法都已工业化，而且吸附剂可以从分子筛扩大至有机物，甚至是制醇原料的自身，例如玉米）以及膜分离技术（渗透蒸发）[3,33,36～38]。

2.2.2. 纤维素发酵

发酵法乙醇生产的原料有三类，第一类是含糖作物与副产，例如甘蔗、甜菜、甜高粱和糖蜜等。第二类是淀粉质作物，例如玉米、高粱、小麦、红薯和马铃薯等。第三类是纤维素原料，例如木材、木屑和谷物秸杆等。目前，发酵法乙醇生产所用的原料，基本上都属于第一、二类。巴西是世界上最大的发酵法乙醇生产国，主要原料为甘蔗；美国发酵法乙醇所用原料的 95%为玉米；中国发酵法乙醇的主要原料为薯干，约占总原料量的 80%，其次为玉米，糖蜜则仅占 4%左右[33]。显然，从发展燃料来看，第一、二类原料都受到耕地与成本限制，因此，发展前景是利用纤维素原料。中国有较为丰富的纤维素资源，据统计全国每年秸杆产量约 330～380Mt，林业采伐剩余物 720Mm³[38]。只要利用其中 100Mt 作为原料，就可以年产乙醇 20Mt 左右，可见其资源潜力之大。但是，现有纤维素原料制造乙醇的技术，在经济上还不过关，因此，许多国家都正在研究新的纤维素发酵技术。例如，日本从 1983 年开始执行从生物质纤维素制取燃料乙醇的五年研究计划，现在对于以稻秆和甘蔗渣为原料的模型试验，已取得较好试验结果[39]。

2.2.3. 合成气转化

除了发酵法和乙烯水合法已经工业化外，还有其它制取乙醇的方法。例如乙烷氧化、乙醛加氢、二乙醚加氢、甲醇同系化和合成气转化，其中合成气转化较有实际意义，受到日本和中国等许多国家的重视。日本工业技术院从 1980 年开始执行的 C_1 化学八年计划中，就把合成气直接合成乙醇作为开发基础化学品的新技术之一。他们对气相法和液相法都进行了研究，气相法采用铑系催化剂，液相法采用钌系催化剂。气相法已完成乙醇产量 2.2kg/d 规模小试，采用“复合式催化剂”，乙醇选择性达 70%，乙醇时空收率达 250g/（L 催化剂·h），预计催化剂寿命可达一年[40]。

2.3. 低碳混合醇

混合醇是指 C_1～C_6 的醇类混合物，目前中国习称为低碳混合醇。C_2 以上醇类对甲醇掺合汽油有助溶作用，在国外已被广泛应用于低比例的甲醇-汽油中。但是，在国际燃料市场上能够较大量提供的 C_2 以上醇类仅叔丁醇一种。这是由于叔丁醇系异丁烷过氧化物法制取环氧丙烷的副产物，其价格在有的国家仅比高级汽油高出 10%左右，故被掺于汽油中制成产品 OXINOL 出售[3]。据悉 80 年代末，美国与西欧的叔丁醇年生产能力可达

2000km³ 左右。中国尚无异丁烷过氧化物法的环氧丙烷生产，因而缺乏廉价的叔丁醇资源，中国的丙醇与丁醇价格都高于汽油的二三倍以上，不能用于掺合汽油，而国外发展叔丁醇也受到环氧丙烷的需求和 C_4 资源的限制。因此，研究与开发从合成气制取低碳醇的技术是近十年来国内外 C_1 化学领域中最活跃的课题之一，许多国家竞相开发自己的技术。现分别简要介绍几种有代表性的工艺，其反应原理如下：

$$nCO+2nH_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH+(n-1)H_2O\cdots \quad (1)$$

$$(2n-1)CO+(n+1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH+(n-1)CO_2\cdots \quad (2)$$

凡是沿反应式（2）进行的过程，系统中必须脱除 CO_2。

(1) Vulcan-Cincinnati 工艺[3]　采用改良性的合成甲醇催化剂和高温高压条件，可以从 CO_2 含量很低的合成气制取以甲醇为主的低碳混合醇，其中 C_2 以上醇的含量为 10～30%，后者的典型分布为：乙醇 15%，正丙醇 25%，异丁醇 60%。按 4500t/d 生产规模估算，含 C_2 以上醇为 30% 的低碳混合醇的生产费用，比单产甲醇要高 25%。目前尚未见该工艺应用于生产的报道。

(2) SNAM Progetti 工艺[3,13,41]　又称 MAS（Mista Alcoholi Superiori）工艺，也是采用加有促进剂的改性高压合成甲醇催化剂。典型的工艺条件与产物组成见表 9 和表 10。该技术由意大利 SNAM 公司和丹麦 Topsφe 公司联合开发。据称 CO 生成醇类的选择性可高达 97% 以上。已建立以天然气为原料规模为 12kt/a 的半工业性生产。有人估算，当生产规模为 660kt/a，混合醇中甲醇与 C_2 以上醇的比为 7∶3 时，其生产费用比同规模单纯生产甲醇高 30%。

(3) IFP 工艺[3,13,14,42]　法国石油研究院研究开发的 IFP 工艺，采用 Cu-Co 系催化剂，典型的操作条件与产物组成见表 9 和表 10。该工艺的反应气在循环使用前必须脱除 CO_2。根据生产规模为 600kt/a 进行的估算，当低碳醇中甲醇与 C_2 以上醇的比为 7∶3 时，其生产费用比单产甲醇高 69%，其热效率（以高热值表示）为 49.3%，远低于单产甲醇时的 69.4%[42]。1984 年法国与日本合作，在日本千叶进行放大试验，规模为 3.18m³/d（20 bbl/d），产品称为 Substifuel。所用第一代催化剂仍是 Cu-Co体系。1987 年以后开始试用 Cu-Ni 基催化剂。

(4) Dow 工艺[5,13,43]　该工艺由美国道化学公司和联合碳化物公司合作开发，产品称为 SYGMAL COSOLVENT。其特点是采用耐硫的硫化钼体系催化剂；反应后气体必须除去 CO_2 再循环使用；反应气采用低 H_2/CO 比，故合成产物的水含量很低，进一步脱水采用节能的分子筛吸附分离技术；典型的工艺条件与产物组成见表 9 和表 10。所用催化剂已在固定床和流化床两种型式的反应器上进行过考察。反应器能力为处理合成气 1t/d。

表 9　工艺特性

	SNAM	IFP	Dow	Lurgi
反应压力，MPa	12～16	6～10	10	7
反应温度，℃	350～420	260～320	<300	270
H_2/CO（摩尔比）	约 2	2～2.5	1～2	1
空速，h^{-1}	8,000①	3,000～6,000		
CO 转化率，%		12～18	可达 50	
时空产率，ml/(ml 催化剂·h)	0.25～0.3①	0.12		
CO 生成醇选择性（不计 CO_2 生成）%	90～97	70～75	85	
C_2～C_5 醇占总醇选择性，%	22～30	30～50	30～70	约 23
催化剂考察时间	6000h		270d	
规模	12000t/a	小试②	中试约 10t/d②	单管
允许原料气含硫，ppm			10～20	<0.1

① 小试数据。

② 现与日本合作进行中试，规模 3.18m³/d(20bbl/d)，H_2/CO(摩尔比)1～2。

③ 按合成气计算。

(5) Lurgi 工艺[3,13,44]　联邦德国鲁奇公司采用改良的低压合成甲醇催化剂和管式反应器来制取低碳醇，反应后气体也必须除去 CO_2，典型的操作条件与产物组成见表 9 和表 10。由于该工艺与现有甲醇生产很接近，据称现有甲醇厂转变为这样的燃料甲醇厂是可行的，虽然目前还只进行过小规模试验，但可以不经过大的中间试验而转入工业规模生产，但尚未获得有关工程与生产费用资料[3]。合成气也采用低 H_2/CO 比，由于合成反应伴随有 CO 变换反应，使产物含水低至 0.3%。因移出的反应热回收为高压蒸汽，该工艺的能量利用比较好。表 11 表明，该工艺在使用碳含量高的重油或煤作造气原料时，热效率甚至高于纯甲醇生产[3]。

中国也正在研究开发低碳混合醇技术，类似于上述几种工艺都已进行了研究。实验室试验结果与国外 SNAM 工艺、IFP 工艺相近。对铜系合成甲醇催化剂的改性方面也做了许多研制工作，选出的催化剂的一般性组成可用 $Cu_aM_bK_c$ 表达，比文献[45]所介绍的试验范围更为广泛，其中 M 至少包括以下一种金属氧化物：Zn、Al、

Cr、Co、Fe、Mn、V、Ti、Ni、Y、La、Ce、Zr、Mg、Mo、W、Th 等。选取适当配方与制备工艺，在反应压力 5～13MPa、反应温度 290～350℃、H_2/CO 的摩尔比为 1～2、空速 4000～8000h^{-1}条件下，室内小试中合成低碳醇的时空产率可达 0.4～0.6ml/(ml 催化剂·h)，低碳混合醇中 C_2 以上醇含量为 15～25%。

表 10 混合醇产物组成分布，%(重量)

	SNAM	IFP	Dow			Lurgi
C_1 醇	68～72	50～70	70	50	30	58.5
C_2 醇	2～3	16～23	25～30	25～30	30～45	6.7
C_3 醇	3～5	8～14	2～5	10～15	15～30	3.8
C_4 醇	10～15	4～7	0～3	2～6	5～10	8.6
C_5 醇	7～12	2～3	C_5^+ 0～1	0～2	0～3	3.8
C_6 醇		C_6^+ 1.5～3				3.5
C_7 醇						3.8
C_2～C_5 醇	22～30	30～50	30	50	70	约 23
烃(C_{5+10})						0.1
其它含氧化物(酮、醛、酯、醚)	2.1		约 0.25			10.9
酸度(以乙酸计)	0.007					
含水量(产品)	0.1	0.1	0.2			0.1～0.3
(粗醇)	20	5～35	约 0.4			约 0.3

表 11 燃料甲醇和甲醇生产的热效率(按低热值计)，%

进　料	燃料甲醇	纯 甲 醇
天然气	60	68
重　油	56	54
煤	56	49

2.4. 醇类转化为其它燃料

2.4.1. 甲醇制汽油[3,31,46,47]

1985 年在新西兰建成了由甲醇生产汽油的工厂，设计能力约为 570kt/a 汽油，采用美国 Mobil 公司技术，也称 MTG (Methanol-to-Gasoline) 工艺。该厂每小时处理 155km^3 天然气，制取约 5400t 粗甲醇/d，进而加工成汽油 1654t/d。甲醇生产有两套相同规模的装置，粗甲醇的甲醇含量约 83%。甲醇制汽油的消耗定额约为 2.5t 甲醇/t 油。产品汽油的辛烷值(RON)为 92，雷氏蒸气压为 82.7kPa(12psi)。

MTG 过程的反应分两步进行。第一步在装载氧化铝的反应器内，使汽化的粗甲醇部分脱水形成二甲醚和甲醇与水的平衡混合物，这个过程的反应热占总放热的 15～20%。二甲醚反应器的操作条件：温度 310～320℃，压力约 2.6MPa。出口气体与循环气混合后分四股分别进入 4 台装有 ZSM-5 沸石的固定床反应器内(另有一台反应器处于再生或备用状态)，进一步脱水并转化为汽油。液相产物脱去轻组分并除去超量的均四甲苯后成为产品。从天然气开始，整个过程热效率为 53%。

MTG 技术的关键是 ZSM-5 沸石催化剂，其孔结构是由孔径约 60nm(6Å)的许多交叉孔道所组成，这样大小的孔径正好适合汽油沸程的烃组分。合适的沸石催化剂还应当能减少合成产物中的均四甲苯含量。因其熔点高达 79℃，含量过高时会引起汽车汽化器结疤。当然，还要求在操作过程中沸石催化剂结构比较稳定，并且不易为结炭所堵塞。在反应过程中，每转化 1kg 甲醇，约产生 1740kJ 的巨额热量，因此，要妥善解决好反应热的移出，以保护催化剂。

第二代的 MTG 技术是采用沸腾床反应器，由美国和联邦德国联合开发的中试装置建设在联邦德国，规模为 15.9m^3/d(100bbl 汽油/d)。据悉，中试已获得成功，甲醇转化率可大于 99.9%，汽油产率大于 92%，但尚无放大生产的报道。

MTG 工艺在新西兰合成汽油厂已运行约 4 年，技术上可行，但经济上亏本。看来，在目前油价情况下，MTG 技术还缺乏竞争力。而且，它还面临费-托合成以及丹麦 TIGAS 与日本 AMSTG 合成油技术的挑战，它自身也正被考虑改为生产其它产物。

2.4.2. 甲醇制甲基叔丁基醚[48～56]

由甲醇制 MTBE 早已在西欧、美国和中国等国家建立了生产装置。它主要用作汽油辛烷值的增值剂。甲醇和异丁烯的醚化反应极易进行。只要维持较高的甲醇/异丁烯摩尔比，反应的选择性几乎接近 100%，而其它 C_4 组分呈惰性，故制取 MTBE 过程也可作为分离 C_4 组分

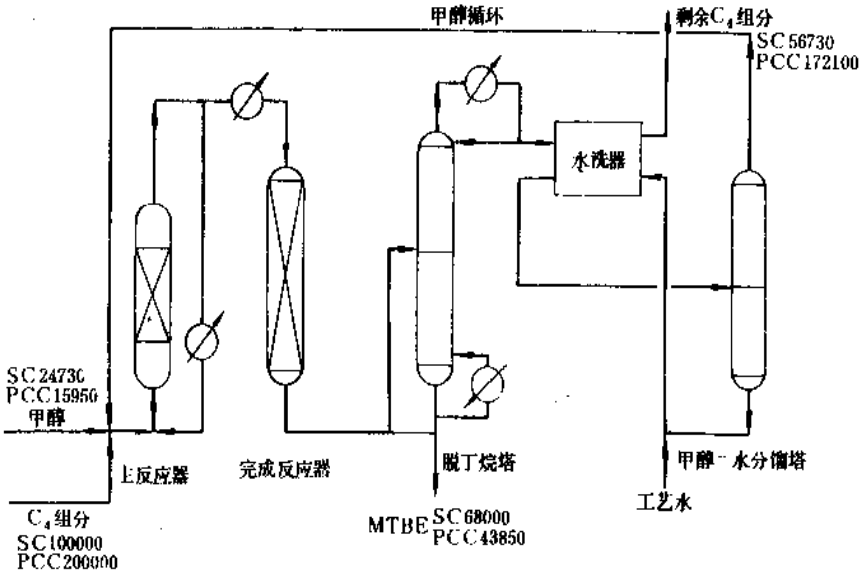


图3　MTBE生产流程

SC—蒸汽裂解，t/a；PCC—流态化催化裂化，t/a

的一种手段。

$$(CH_3)_2C{=}CH_2+CH_3OH \longrightarrow (CH_3)_3COCH_3$$

生产工艺流程示意图见图3。来自丁二烯抽提的蒸汽裂解C_4含异丁烯为45%，来自催化裂化的C_4含异丁烯14～15%。该工艺由三部分组成。第一部分为反应部分，有两组反应器，内装离子交换树脂型催化剂，反应在低于100℃的液相内进行，大部分异丁烯在主反应器内反应；完成反应器在较低温度进行，以提高最终转化水平。第二部分进行MTBE分离，控制操作条件使未反应的甲醇与C_4组分自塔顶馏出，而MTBE则从蒸馏塔底部流出。第三部分进行洗涤与甲醇分离，然后甲醇返回反应部分。过程的经济指标见表12。

典型的MTBE产品组成，%

MTBE≥98.5

C_4≤0.4

甲醇≤0.5

叔丁醇≤0.3

二聚物≤0.3

一种称为催化蒸馏的新技术，1981年在60kt/a MTBE装置上实现了工业化。1988年，世界上已有8套催化蒸馏装置投产，总能力为600kt/a。催化蒸馏塔设于反应器之后，其特点是在分离产物MTBE的同时，使未反应的异丁烯与甲醇进一步反应。催化蒸馏塔的中段设有呈卷筒结构状的催化剂构件；塔上、下部则设有蒸馏用塔板。通过催化蒸馏，异丁烯转化率可达98%，最高可达99.8%。这过程是高效的和节能的[52]。

表12　合成MTBE的经济指标[50]

	C_4原料来自蒸汽裂解	C_4原料来自催化裂化
MTBE产量，kt/a	68	43.85
C_4进料，kt/a	100	200
C_4中异丁烯含量，%(重量)	45	15
甲醇用量，kt/a	24.7	15.95
投资(1981年价格)，万美元	170	250
电耗，kW·h/h	60	77
冷却水，m^3/h	180(温升10℃)	480
低压蒸汽，t/h	1.0	2.7
中压蒸汽，t/h	3.4	6.1

MTBE与汽油的性质比较相近，有较好的掺合性能。对同样的燃料含氧量，它的掺合量也大于甲醇。因此，MTBE与叔戊基甲基醚(TAME)已被列为醚类掺合汽油的代表。近年来，世界的MTBE生产能力增长很快，从80年代初的年产约1Mt，上升到1988年的5.5Mt左右，并有在欧洲与美国的部分市场取代甲醇掺合汽油的趋势[53～56]。从世界范围来看，C_4资源是制约MTBE生产发展的主要因素。目前，中国的MTBE年生产能力不到100kt。

2.4.3. 甲醇制合成天然气

作为基本燃料代用品的甲醇，除了替代汽油、柴油直接使用或掺用外，还可以利用其运输方式的长处，用作代用天然气的原料，日本在这方面做了比较多的研究[57a,b]。这个过程的总反应式为：

$$CH_3OH \rightleftharpoons \frac{3}{4}CH_4+\frac{1}{4}CO_2+\frac{1}{2}H_2O-74.5kJ/mol$$

反应产物经脱水与脱CO_2，可作为城市煤气使用。日本的西部瓦斯公司（Saibu Gas Co.）在1985年建成生产10km³/d标准状况下的煤气中间试验厂，催化剂采用镍-氧化铝体系，操作压力0.9MPa，反应温度280～400℃，H_2O/CH_3OH进料摩尔比0.5～1.0，产品气热值（折成标准状态）为46000kJ/m³（11000kcal/m³）。

2.4.4. 乙醇制乙基叔丁基醚

正如由甲醇可制取MTBE一样，由乙醇也可制取乙基叔丁基醚（ETBE）[58]。后者同样适合于掺合汽油，其性能甚至优于MTBE。例如，掺汽油的辛烷值要高一二个百分点，蒸气压则低于MTBE掺合油。近来国际甲醇价格上涨，如乙醇制取ETBE能获得免税方面的优惠，就有可能在近期实现工业生产。据称制取ETBE可以使用生产MTBE的装置，仅只用乙醇替换甲醇原料即可，但具体操作条件尚未见报道。

3. 在车辆上的应用

3.1. 醇燃料的消费量

世界醇燃料主要消费国的情况如下。

（1）美国　1979年开始出售乙醇-汽油混合燃料Gasohol（无铅汽油中含10%乙醇），这年约有82.3kt发酵乙醇被用作燃料，在2000个加油站上出售。自1979年后，乙醇-汽油混合燃料销售量增加很快，1985年已占美国汽油市场的5%[3]。1987年乙醇燃料消耗约为3Mt[59]。

甲醇在美国也以低浓度掺入汽油出售，以增加汽油辛烷值。1984年甲醇燃料消耗量为700kt[3]。

（2）巴西　是世界上唯一由政府支持、使用乙醇燃料规模最大的国家。1973年石油危机发生后，于1975年开始执行乙醇计划"Proalcohol"，以减少对进口石油的依赖。初期是将乙醇以25%（体积）以下比例掺入汽油中；随后，将乙醇掺合量统一定为20%（体积）。1979年又开始执行另一纯乙醇燃料计划[60]。巴西全国只有两种奥托发动机汽车用燃料，一是含20%无水乙醇的汽油混合燃料（E20）；二是含有4%水分的乙醇（E96）燃料，用于专门设计的乙醇汽车上。1980年巴西生产2.69Mt乙醇，作为燃料用的就有2.11Mt。1987年乙醇燃料消耗约9.60Mt[59]，3/4为含水乙醇，用在全国300万辆E96乙醇燃料汽车上[60]。

据报道，世界上已经有总数约5000万辆汽车使用醇类和醚类含量不等的燃料[3]。其主要国家如下。

巴西：1100万辆。1985年起，全国210万辆以上是E96汽车，其余汽车用的是含20%乙醇的汽油（E20）；全国新造汽车的60%以上都是E96汽车。美国：1500万辆。西欧：2500万辆。

3.2. 在奥托循环发动机上的应用

醇按其性质更适合以奥托循环工作的发动机。在汽油机基础上应用醇燃料，有下列几种方案。

3.2.1. 中、低浓度醇混合燃料

（1）燃料规格　以低浓度醇掺入汽油中的混合燃料，目前已在联邦德国、奥地利和美国等商业化，分别占各自汽油市场的85%、50%和10%[3]。用这种燃料的发动机不需作任何调整。但当用甲醇掺合时，需加入适量的高碳醇（如叔丁醇）作为助溶剂。醇掺入汽油后，可提高汽油辛烷值，但由于燃料本身含氧，在一般的汽油发动机中，燃烧时会发生混合气过稀现象。此外，甲醇对燃油系统某些材料有不相容问题。故对燃料中的含氧量要有一定的限制，使发动机的性能和排放不致恶化。各国对含氧量标准，不完全相同，一般规定甲醇浓度3～5%（体积）。联邦德国于1968年开始使用低浓度甲醇混合燃料，将甲醇限制在2%以内（最多不超过3%），另有1～2%助溶剂为叔丁醇（TBA）。欧洲经济共同体规定，出售上述含氧量范围内的混合燃料都是合法的，可视同汽油，在加油站出售，不需另加标志。美国环保局和欧洲经济共同体批准的无铅汽油混合燃料的含氧量见表13和表14[3]。

表13　欧洲经济共同体批准的醇-汽油混合物规格

名　　称	法定下限%（体积）	不需标明的上限%（体积）
甲醇（必须加适当稳定剂）	3	3
乙醇（可能须加适当稳定剂）	5	5
异丙醇（IPA）	5	10
叔丁醇（TBA）	7	7
异丁醇（IBA）	7	10
任何有机含氧物的含氧量	2.5%（重量）	3.7%（重量）

注：超过上述标准，则需在出售时标明。

表 14　美国环保局批准的低浓度醇-汽油混合物(无铅级)

含氧物	说　明	批准含量
乙醇		10%(体积)
Arconol(GTBA)	汽油级 TBA(含少量丙酮、丁烷、水等)	3.5%(重量)氧[约 16%(体积)]
Quinol	按 1∶1 最大体积比的甲醇和 GTBA 混合物	35%(重量)氧[约 9.5%(体积)]
MTBE		11%(体积)[2%(重量)氧]
Petrocoal	按 6.5∶1 体积比例的甲醇-丁醇混合物	12%(体积)甲醇和 6%(体积)丁醇

表 15　M15 试验燃料规格

项　目	联邦德国	瑞　典	新西兰
甲醇,%(体积)	最小,15	14～16	12～16
异丁醇,%(体积)	1(TBA)①	2	0～3
密度(15℃),g/ml	0.73～0.78	0.75～0.78	0.744
铅,g/L	最大,0.15	最大,0.01	0.2
苯,%(体积)		最大,5	
RON	最小,98	最小,99	98
MON	最小,88	最小,86	89
水容许含量,%(重量)			
夏	0.15 (0℃)	0.3 (0℃)	
冬	−0.10 (−15℃)	0.2 (−25℃)	0.10 (−12℃)
雷氏蒸气压 RVP kPa(mbar)			
夏	80±4 (800±40)	60～100 (600～1000)	约 70 (700)
冬	100±4 (1000±40)	60～100 (600～1000)	
蒸馏特性			
E70℃			
夏,%(体积)	50～55		47～55
冬,%(体积)	55～60		
E100℃			
夏,%(体积)	50～70		
冬,%(体积)	55～75		

① 当需要时。

当醇在汽油中的浓度增加到中浓度(15%以上)时，原来按汽油调整的发动机性能就会下降，主要原因是混合气过稀。因此中浓度醇燃料必须规定其热值或按反应计算的理论燃烧时所需空气量，或燃料中的醇成分、含氧量等。为了适应这一新品种燃料，原来已按汽油调整好的发动机，须重加调整或改装。中浓度甲醇 M15 在联邦德国、瑞典、新西兰和中国都已做过较大规模的车队试验。M30～M60 在一些国家(包括中国)也在小范围内试验过。中浓度的醇燃料，除了加乙醇的 E10 在美国和 E20 在巴西已商业化并使用多年外，各国均未商业化。M15 试验燃料用的工业规格，见表 15[3]。

(2) 耐水性、相分离与助溶剂　由于醇(特别是甲醇)的极性高，和汽油混合后，如有水分存在，容易分层，上部为富烃层，下部为富醇和水层。因此必须使用含水量很低(<0.15%)的甲醇，并要防止水分进入。

燃料配方必须保证醇和汽油有很好的互溶性，并且有一定的耐水性。甲醇-汽油混合燃料的稳定性与基础汽油成分(例如芳烃愈多愈好)、外界温度(愈暖愈好)和甲醇浓度有关。乙醇的互溶性、耐水性都比甲醇好，不易分层。用高碳醇，能促进甲醇与汽油的溶解性。互溶效果最好的是丁醇。国外 M15 试验燃料是加入 1～4%的丁醇(TBA 或 IBA)。中国丁醇来源很少，可用 MTBE 或杂醇作为助溶剂。

(3) 辛烷值　低碳醇具有比高碳醇更高的辛烷值。至于测量汽油辛烷值的标准方法，对测量甲醇并不完全适合。因为甲醇潜热是汽油的 3～4 倍，在发动机进气管的甲醇混合气的温度要比汽油的温度降低较多，故测出的辛烷值偏大，数据重复性也不好，但对低浓度醇混合燃料的影响较小。

较高浓度甲醇-汽油混合燃料的辛烷值必须在经过改装的辛烷值机上，才能获得较有重复性的测量结果。17 家实验室在经改装的 CFR (CO-Operative Fuel Research) 发动机(即爆震测定机)上测量辛烷值的平均结果，示于表 16[3]。由表 16 可见，测量“纯”醇和醇混合燃料辛烷值的偏差，都比测量汽油时大。

表 16　在改装过的 CFR 发动机上测量的辛烷值

燃　料	MON (平均)	标准偏差	RON (平均)	标准偏差
汽油	88.64	0.28	99.98	0.27
M15	89.28	0.49	102.96	0.41
M50	88.99	0.67	107.51	0.52
M100	88.61	0.36	108.70	0.77
E50	87.66	0.66	104.33	0.60
E100	89.66	0.67	108.60	0.94

醇含量对混合燃料辛烷值的影响示于图4[61]。可以看出，辛烷值的提高和基础汽油的辛烷值有关，基础汽油辛烷值愈高，则混合燃料的辛烷值增长愈小。

(4)挥发性与气阻　甲醇、乙醇的挥发性较汽油低。但当它们和烃混合后，形成低沸点的共沸物，挥发性便强烈增加。这种现象甲醇尤其明显。甲醇-汽油混合燃料的雷氏蒸气压(RVP)随甲醇含量的变化示于图5[61]。由于蒸气压高，当环境温度提高时，在发动机的燃油系统中便易出现气阻，使发动机工作不正常或停止工作。为此，必须降低燃油系统周围温度(尤其在低压输油泵进口处)，增加燃油管道压力，或在炼厂预先调低基础汽油的饱和蒸气压。

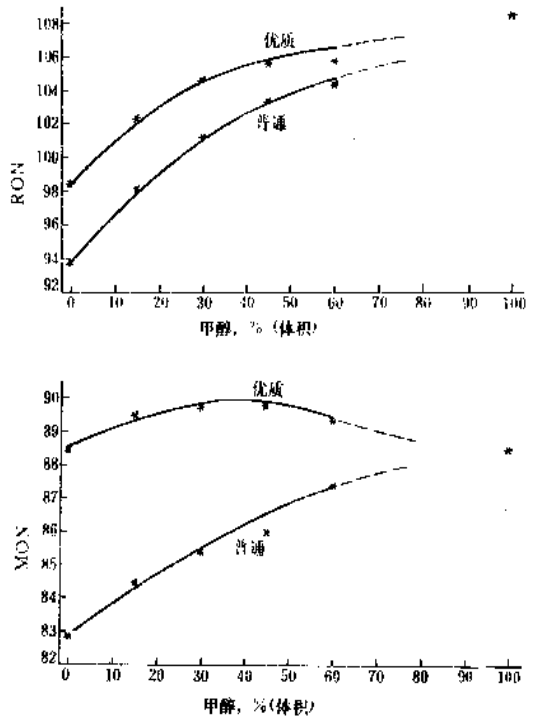


图4　含醇量对辛烷值的影响

(5)材料相容性、腐蚀与磨损　醇混合燃料和燃料分配系统、车辆燃油系统等的材料必须相容。与烃相比，醇对有些金属有较大的化学氧化作用和较高的电导，加剧了不同金属之间的电化学腐蚀作用；对某些有机物(塑料、合成橡胶等)具有溶胀、硬化等作用。为此，在现有车辆上应用，需限制醇(特别是甲醇)的掺入量。欧洲限制含甲醇量3%(体积)，美国限制3～5%(体积)。

防止腐蚀问题，可和通常汽油一样，用加入缓蚀剂的办法。通常，低浓度醇不致造成材料相容性问题。但在中浓度(特别是已分层的混合燃料)和高浓度甲醇中，由于醇的极性和较高的电导，会出现材料相容性问题。

一般来说，已分层的混合燃料，对许多金属有腐蚀作用，而不分层的醇混合燃料，则腐蚀作用较小。醇对镁、铝、铅(包括镀铅铁板油箱)等有腐蚀作用；软木垫会收缩；橡胶、塑料制品易溶胀，须更换耐醇材料。但有些塑料(如Nylon 11，Delrin，Telflon，HDPE)和有些合成橡胶则可与醇相容。镍对醇具有最大抗蚀性，可用作为化油器内部用的保护镀层。

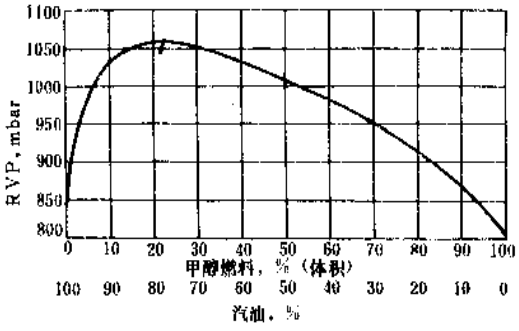


图5　甲醇-汽油混合燃料的雷氏蒸气压(RVP)

1mbar＝10^2Pa

对中、低浓度甲醇混合燃料，未发现有明显的发动机磨损问题。可使用普通汽油机用的机油。

(6)汽车动力性　汽车的性能和所采用的醇混合燃料特性有密切关系。与汽油相比，醇燃料热值虽低，但它具有蒸发潜热较大、燃烧速度较快、稀燃能力较佳、自燃温度较高、抗爆性较好等特点，有利于它在奥托循环中工作。

使用低浓度醇-汽油混合燃料[M3～M5或含氧量2～3.7%(重量)]，对汽油汽车动力性和材料相容性的影响很小。

在现有汽车上使用中浓度醇混合燃料，由于混合气稀释作用，汽车动力性将下降。但化油器经过调整后，可补偿混合燃料的热值差，维持原有车辆的动力性。在一般气温下，冷启动和热启动性都和汽油车相近。在较高温度环境下，热机时容易在燃料系统产生气组。若串联电动输油泵，增大燃油系统压力，也可克服这一缺点。

总之，对混合燃料(例如M15)的燃油系统和发动机加以调整或优化后，可获得比使用同一辛烷值的汽油更高的容积效率、功率和热效率[3,62]。

(7)燃料经济性　对低浓度醇(含氧量<2%)混合燃料来说，因醇的添加量很小，其燃料容积消耗率与汽油机汽油差别很小，故可认为其燃料能量经济性略有提高。但当混合燃料中的含氧量增加时，燃料容积消耗率逐渐明显增大。对乙醇-汽油混合燃料E10的CRC(Coordinating Research Council)试验表明，能量经济性可提高2.1%，但仍然不足以弥补混合燃料热值比汽油热值低3.4%的差值[3]。

根据联邦德国联邦研技部M15计划，对15种不同的改装车试验结果，M15汽车比汽油汽车可节约2.6～3%能量[3]。从1000辆M15汽车三年试验统计数据分析，其燃料容积消耗率比汽油车多5.6%[62]。根据联邦德国奔驰公司优化M15汽车试验，比汽油车可节约5～8%能量[3]。中国在第六个五年计划期间，曾组织过473辆M15汽车和五个加油站历时三年的示范试验，其平均燃料容积消耗率增长为5～8%[63]。

(8) 发动机排放　联邦德国对低浓度醇混合燃料试验结果，在现有车上使用M3/TBA2后，排放情况比汽油机稍有改进，CO下降较明显[3]。

在联邦德国M15计划中，按ECE (Economic Commission for Europe) 试验程序的试验结果表明[3]，M15汽车排放平均下降幅度如下：CO，35%；HC，12%；NO_x，5%。但如发动机调整不好，NO_x有可能稍增。如果已为M15燃料调整好的汽车，重新以汽油运转时，CO含量则会超过允许值。

中国M15汽车示范中，亦获类似结果[64]。与汽油相比，排放下降率：CO，30～33%；HC，25～30%；NO_x，4～10%，甲醛含量（目前尚无国际或国家标准）则稍有增加。

在M15驾驶室以及油库周围的甲醇、甲醛含量，经测试，均低于居民区允许的最大浓度[65]。与此同时，对M15甲醇-汽油混合燃料的联合毒性研究表明，M15中的甲醇与汽油之间也无增毒作用[66]。

(9) 双燃料系统　M15在中国，除甲醇价格问题外，还受到了助溶剂（异丁醇、MTBE、杂醇等）的生产、供应和分配等问题的限制[67]。为解决此问题，除了发展低碳混合醇生产外，还可采用甲醇和汽油分别输送到发动机化油器中的双燃料系统。这种方式不但可避免使用助溶剂，还适用于低温、潮湿地区，并可使用含水甲醇等。虽然结构上的复杂性稍有增加，但仍不失为较实用的方法。

3.2.2. 高浓度醇燃料

高浓度醇或称燃料醇，是指含醇85%以上的混合燃料。目前，国际上燃料醇的应用真正已商业化的，还只有巴西的E96（含乙醇96%）。其余都在不同规模上示范或继续开发。

在奥托循环发动机中使用高浓度醇燃料，需对发动机进行较大的改装或重新设计，以尽可能发挥醇的长处。在现有汽车上改装的例子，如美国的美洲银行甲醇计划、美国能源部的联邦甲醇车队试验等，都是靠改装现有车辆来适应醇燃料的要求。

由于醇燃料的特性，其车辆有如下特点：

a. 因燃料抗爆性高，发动机可用高压缩比，以提高热效率和动力性；

b. 燃料-空气混合气的稀燃能力好，故可改进发动机的热效率和排放；

c. 燃料蒸发潜热大，发动机容积效率得以提高、功率增大、压缩过程耗能降低；

d. 火焰传布速度高，可改进循环效率；

e. 火焰温度低，辐射小，可降低热损失；

f. 需特殊防止炽热点早燃；

g. 需用特殊措施解决低温冷起动和冷温驱动性问题；

h. 需较大油箱以保证足够的行驶里程；

i. 需用特殊措施防止醇的腐蚀。

目前在世界主要国家中，都在进行燃料醇发动机汽车的研究。

(1) 冷启动性　低温冷启动性是燃料醇汽车改装或设计中需注意解决的主要问题之一。对纯甲醇、纯乙醇，需分别达到+6℃和+12℃的环境温度，才能于阻风门正常关闭时，在进气管真空度下，使燃料实际蒸发量达到可燃低限。阻风门关闭得极小时，还可将这些温度降低几度。

低温冷启动可采用电加热［例如PTC (Positive Temperature Coefficient；正温度系数）加热器］或在醇燃料中添加挥发性添加物（如醚、轻烃、异戊烷、汽油等）以提高其饱和蒸气压，来达到在-15～-20℃以下启动的要求。也可用单独的启动燃料（如汽油、丙烷、醚等）辅助系统来解决，瑞典、巴西的醇汽车即是用后一方法解决低温冷启动问题的。还有一种办法，是采用甲醇分解气（H_2+CO）来启动，其缺点是结构复杂，需时间长（1～2min）。

启动后，醇混合燃料在进气管中温降大，蒸发不够，会使汽车加速性恶化，各缸混合气分配不均匀等，需采取预热措施（利用排气热交换、电加热、发动机冷却水加热、废气循环等）来缩短暖机时间。但应控制预热强度，不宜过分加热，以免功率下降。

(2) 燃料甲醇汽车性能　根据甲醇的特性，可设计出比汽油汽车性能更好的奥托循环发动机，采用高压缩比、稀薄燃烧、点火最佳化，以获得比汽油汽车更高的比功率和热效率。早燃主要来自火花塞，需用较冷的火花塞来解决。

联邦德国奔驰公司对燃料甲醇汽车优化后的性能和优质汽油汽车的比较如表17[3]所示。

(3) 燃料规格　燃料醇汽车的发展是燃料醇配方、特殊润滑油和发动机优化等各领域技术进步的共同结果。为了提高汽车低温冷启动性能和低温冷驱动性能，各国都在开展燃料醇的试验，但尚无统一的燃料配方或启动系统。除巴西的E20和E96已商业化外，其它都尚处于发展和试验阶段，对配方要求，和一般汽油、柴油一样，需能满足适用于不同气候、车辆的冷启动、火焰可

见性、贮存时不爆炸、防腐蚀、清洁、性质稳定和对环保要求能相适应等要求。特别是为了解决低温冷启动和火焰可见性，需添加一些组分。表18为巴西已商业化的燃料乙醇规格[68]。

表17 燃料醇汽车和优质汽油汽车的性能及排放的比较

项目	M100（优化）	乙醇（优化）	优质汽油
性能			
1～100(km/h),s	9.0	10.1	10.0
V_{max},km/h	214	207	210
燃料消耗,L/100km			
城市循环	27.0	22.8	17.3
90km/h	15.8	13.9	9.1
120km/h	18.9	17.0	11.3
排放(ECE标准),g/试验			
HC	5.3	8.1	8.6
CO	47	82	86.5
NO_x	5.5	8.1	12.5

表18 巴西商业燃料乙醇的规格

特性	无水	含水
密度(20℃),kg/m³	790.9±0.6	809.4±1.1
酒精含量(20℃),%	99.5±0.2	93.2±0.4
固定的残余物(最大),mg/L	50.0	50.0
总酸度(最大),mg/L	20.0	20.0
醛(最大),mg/L		60.0
酯(最大),mg/L		80.0
高碳醇(最大),mg/L		60.0
碱性	阴性	阴性
电导率(最大),μS/m	600.0	600.0
铜(最大),mg/kg	0.03	
钠(最大),mg/kg	2.0	2.0
硫(最大),mg/kg	2.0	2.0
外观	清澈,无悬浮物	

表19 各国使用的燃料甲醇试验配方

国别	符号	其它成分	应用机型 狄塞尔	应用机型 奥托
加拿大	M85	汽油、丁烷、二甲醚		✓
		(最终燃料RVP85～114kPa)		✓
	M90	汽油		✓
	M100		✓	✓
	M100		✓	
联邦德国	M91—M94	异丁烷/丙烷		✓
	M89—M86	汽油或轻馏分和丙烷		✓
	M89	直馏汽油、丙烷		✓
	M100	用着火促进剂	✓	
日本	M95—M90	异丁烷、二甲醚		✓
	M90	无铅普通汽油		
		(最终燃料RVP40～80kPa)		✓
	M85	无铅普通汽油(最终燃料RVP40～80kPa)	✓	✓
	M100		✓	✓
瑞典	M100		✓	✓
	M85	无铅汽油		✓
	M91	异丁烷		✓
	M89	直馏汽油(来自联邦德国)		✓
	E95	水、变性剂	✓	✓
	E95	水、变性剂	✓	
		用着火促进剂		
美国	M92	异丁烷		
	M85—M90	无铅优质汽油		✓
	M100			✓
	M92	异丁烷	✓	✓

其它各国试验用的燃料醇配方（包括奥托和狄塞尔循环发动机燃料）如表19所示[68]。联邦德国采用的燃料甲醇配方见表20[68]。中国现采用的燃料甲醇试验配方，和联邦德国以及美国的类似，组成为90%甲醇+10%轻汽油（凝析油）或85%甲醇+15%普通汽油。不少国家认为将来国际上需要制订统一的燃料标准，但目前甲醇燃料尚属发展阶段，还未得到共同结论，暂不宜硬性规定。

表20　联邦德国"甲醇燃料引导"计划中的配方

	夏　季	冬　季
甲醇，%(重量)	90(85)	
高级醇(最大)%(重量)	5	
总烃，%(重量)	10	
直馏汽油，%(重量)	约9.3	约8.5
E70>50%(体积)		
E100>90%(体积)		
干点<120℃		
丁烷，%(重量)	约0.7	约1.5
水，ppm	3000～5000	
密度，kg/m³	778～785	
雷氏蒸气压(RVP) kPa(mbar)	64～70 (640～700)	84～90 (840～900)
甲酸(最大)，ppm	5	
总酸(乙酸)(最大) ppm	20	
甲醇蒸发残余(最大) mg/100ml	5	
氯(最大)，ppm	5	
铅(最大)，ppm	30	
磷(最大)，ppm	10	
硫(最大)，ppm	100	
添加剂，%(重量)	1	
上限爆炸点，℃	<−20	

(4) 润滑与磨损　使用低浓度醇混合燃料，一般可用普通汽油机机油。对中浓度醇混合燃料，使用普通汽油机机油，也未发现有明显的发动机磨损。

对使用高浓度燃料醇，在发展初期，曾发现气缸、活塞、活塞环、轴承等磨损较快。而机油温度对磨损影响很大，温度愈低，磨损愈厉害。因此，发动机启动后，暖机快可减少磨损。甲醇燃料的磨损，比乙醇大；但燃料中有水分出现后，两者磨损都会增大。至于磨损机理还未完全了解清楚。除温度因素外，液滴状态甲醇进入气缸以及燃烧产物的酸性物（pH值只有1.8）沉淀也是重要因素。燃烧的中间产物甲酸会促进腐蚀。模型试验结果还表明，甲酸和燃烧中间产物过氧化合物同时存在，会加大铸铁的磨损。铅、锡合金轴承易被腐蚀，可更换合金材料来解决。

欧美现已发展了特殊的、为燃料醇使用的润滑油添加剂，在商业乙醇汽车（巴西）和甲醇示范汽车（联邦德国、美国加州）上使用，获得了良好结果。燃料中的缓蚀剂亦有助于减少发动机腐蚀。中国现也正在开发甲醇汽车专用润滑油和燃料甲醇添加剂——缓蚀剂、清洁剂等。

目前，使用正确配方的燃料和润滑油，在正常情况下，已可满意行驶10～42×10⁴km[61]。至于最终解决发动机磨损，则与醇发动机的真正优化设计密切相关。

3.2.3.　甲醇蒸气和甲醇分解气作燃料

为降低甲醇燃料消耗和进一步改善排放，联邦德国、美、日、加等国研究利用发动机冷却水和排气热量，将甲醇蒸发成蒸气，或在催化剂作用下，将甲醇分解成氢气和一氧化碳，再通入发动机气缸中燃烧，这种甲醇分解气由于利用了发动机的余热，其低热值比液体燃料甲醇提高了19.9%，比甲醇蒸气的热值也提高了13.7%[69]。

联邦德国奔驰汽车公司开发了一种甲醇蒸气发动机[70]。液体甲醇先由发动机冷却水热量加热成蒸气，再通入气缸中燃烧。这种发动机已装在公共汽车上，在几个城市中行驶示范。

甲醇分解气具有更好的抗爆性和比液态甲醇更稀的燃烧极限。奥托循环中，甲醇分解气稀燃时($\phi=0.3$)的热效率比甲醇在化学当量比下燃烧要高21%，排放中的NO_x也将大大下降，但发动机功率因容积效率下降而下降，而且当发动机的分解装置温度低至不足于分解甲醇时，或者发动机需发出高功率时，需另由甲醇喷射系统喷入液体甲醇。因此，这种发动机的热效率虽高，但其分解装置系统及其调节、控制都比较复杂。虽有一些车辆在进行试验，但还待进一步研究，使之实用化。

3.2.4. 油、醇燃料通用的灵活燃料型汽车

甲醇汽车和甲醇燃料两者谁来推动另一方的发展，一直是汽车工业和化学工业争论不休的问题。近年，有很多人（尤以美国为代表）主张以灵活燃料型汽车(FFV)来解决这一问题[7]。这种灵活燃料型汽车利用光学传感器，根据混合燃料不同掺合比的物理特性，通过微机自动调节燃烧所需的燃料与空气的比例。它可燃烧由M0（纯汽油）到M100（纯甲醇）之间任何掺合比的甲醇-汽油混合燃料，故能解决购置了甲醇车后，可能加不到燃料的困难。这种车在燃料甲醇开始投入市场的过渡阶段使用，十分方便。美国、联邦德国等国现正在开发这种汽车，美国政府准备购置数千辆使用。这种汽车的缺点是价格较高，而且不能最充分地发挥甲醇或汽油的优势，达不到最佳性能。这种办法作为一种过渡性办法有其好处，但最终还是要使用专门生产的优化了的甲醇汽车。

3.3. 在狄塞尔循环发动机上的应用

狄塞尔机具有高的热效率，是当前比油耗最低的热机。它是靠空气被压缩到高温，喷入燃料后，自动着火燃烧。但柴油的烃分子量大，燃烧难以完全，易在排放中产生黑烟，在启动和加速时尤为明显。醇燃料自燃特性差，十六烷值极低（<3）。虽然分子量比柴油小，燃烧完全，但直接在柴油机上使用，困难较多。为了克服醇燃料不易自动着火的缺点，各国开发了不同的燃烧方案，这些方案可归结为两类：改造燃料和改造发动机[3]。有些方案已在巴西接近商业化应用，并在一些国家和地区（美国、联邦德国、瑞典、新西兰、南非、日本、加拿大等）进行小规模车队示范。

3.3.1. 改造燃料

(1) 着火促进剂　正如往普通低质柴油加入有机硝酸酯能提高其十六烷值相仿，在醇中加入容易着火的化合物能帮助其压燃，如硝酸环己酯(cyclohexyl nitrate)，硝酸正己酯（n-hexyl nitrate），一缩二乙二醇二硝酸酯（diethyleneglycol dinitrate）和二缩三乙二醇硝酸酯（triethyleneglycol dinitrate）等等。

着火促进剂的加入量须高达5～10%，以保证发动机的启动。低温情况下，尤需多加。

醇发动机的性能不亚于柴油机。由于不受柴油机碳烟极限的限制，其排放烟度和碳微粒都很少。

着火促进剂的主要缺点是价昂、用量多。甲醇的需用量比乙醇更多。

(2) 醇-柴油互溶　甲醇几乎不溶于柴油。无水乙醇于低温时，在柴油中只能溶解百分之几。丁醇和柴油则具有较好的互溶性。为了促进甲醇、乙醇的互溶性和稳定性，需加入助溶剂。最好的助溶剂是高级醇（C_9～C_{11}），但用量较多。其混合燃料可在−20℃下保持稳定。除助溶剂外，还须加入着火促进剂，以提高其十六烷值。联邦德国已用30辆车队进行M15甲醇-柴油混合燃料和E20—E25乙醇-柴油混合燃料试验，其燃料组成见表21[3]。它不能和柴油通用，发动机燃料系统需进行相应改装，才能维持原发动机性能。

(3) 醇-柴油乳化　醇很难溶于柴油。采用乳化法可使醇的微液滴分散在油中，但乳化剂用量较大时，才能保持乳化油稳定。对含水的醇，可使用离子型乳化剂。乳化剂也可和助溶剂一起使用。已试验过高达30%（体积）浓度的醇-柴油乳化油。浓度再高，发动机便不易压燃。用乳化法时，发动机性能和用互溶法时相近。

表21　醇-柴油混合燃料组成

醇 %(体积)	助溶剂 %(体积)	着火促进剂 %(体积)	柴油 %(体积)	低热值 MJ/kg	十六烷值
甲醇15	15	1	69	39.1	45
乙醇(无水)15	5	1	69	39.0	45
乙醇(含4%水)20	10	1.5	68.5	39.6	44
基础柴油				43.5	52

用机械方法在车上制得非稳定性醇-柴油乳化液，就能不用昂贵的乳化剂。乳化方法可采用超声法或液力剪切法[3]。

采用乳化法时，发动机需附加乳化设施或使用乳化剂，故费用增加，而所取代的柴油有限。这是本方案的缺点。

3.3.2. 改造汽车发动机

改装柴油机以燃烧醇有下列几种方法。

(1) 重蒸法　醇经化油器进入进气管或用喷嘴将醇喷到进气管中气化，再进入气缸；柴油则直接喷入气缸中压燃着火。甲醇加入量一般在20～30%以内。这种重蒸法，最早是用来以简单方法增大柴油机输出功率，而不致产生过多的微粒排放的。用于醇燃料时，由于醇蒸发潜热大，能起冷却作用，而使气缸容积效率增加；加上进入的燃料总热量增加，使输出功率增大，但当压缩时，特别在高负荷下，在热表面或积炭上易产生早燃。重蒸冷却过度，也会对着火落后期产生不良影响，使热效率降低，甚至失火。一般来说，热效率在高负荷时可提

高，低负荷时降低，中负荷时不变。据报道，活塞、活塞环的磨损会增加。总之，此项工作尚待继续研究。

(2) 双燃料喷射系统 双燃料喷射系统原来目的是为解决燃用低质柴油及由此产生的排放问题，后来发现，对在狄塞尔机上使用醇燃料也很合适。采用主燃料系统喷甲醇、副燃料系统喷少量引燃用柴油的方案，可替代75～95%的柴油。如果用含有着火促进剂的甲醇代替柴油引燃，则可能燃烧100%的甲醇。这种发动机可采用柴油启动和暖机。由于无碳烟极限限制，最大输出功率可比柴油机增大，热效率则相同或略有提高；排放中的NO_x和微粒明显减少。联邦德国KHD公司、MWM公司和瑞典Volvo公司已生产这种发动机[3]。

(3) 火花辅助点燃 这种发动机是将甲醇由喷嘴喷到燃烧室的空气中，使在特殊电火花塞附近产生可燃的燃料蒸气和空气混合物；点燃着火后，这部分热量便被用来加热蒸发随后喷入气缸的燃料。由于无碳烟极限，使发动机的低速扭矩得以提高。其热效率和柴油机相同或略好[3]。

德、美、日等国正在发展这种发动机。其中，联邦德国MAN公司正在该国、新西兰、美国等地的城市公共汽车上示范。

(4) 炽热塞辅助点燃 醇具有在热表面易于点燃的特性，故在奥托循环中，容易发生早燃。但对按狄塞尔循环工作的发动机，装上炽热塞后，便给醇燃料造成在炽热塞表面易点火的条件。美国、巴西、联邦德国、印度和南非等都在研究、发展这种发动机。其中，美国GM公司的二冲程发动机燃烧甲醇，是靠提高发动机压缩比，利用热的扫气空气，造成在压缩终了自燃条件[3]。电炽热塞只用于冷启动和低速/低负荷工况。这种发动机已装在大型公共汽车上进行示范。据报道，燃料的能耗还略高于柴油机，排放物则很低。

炽热塞和电火花辅助点火一样，由于增设了点火系统，增加了结构复杂性和维修工作量。但由于它能在柴油机高效率基础上大量取代柴油，降低柴油机运行中不可避免的NO_x和微粒排放，对降低城市大气污染很有利。因此，虽有缺点，仍受到发达国家极大重视。

3.4. 在燃气轮机和锅炉上的应用

甲醇在往复式内燃机上的研究应用较多，投放到市场的可能性很大，而在其它方面，也具有应用的可能性。

醇作为燃气轮机和锅炉燃料，应用技术比较容易，装置需要改动量较少，只需增大燃油系统（油泵、油嘴等）的燃料流量，以补偿醇与油的热值差。使用醇燃料后的动力装置寿命会延长，维修简单。但从燃料经济观点看，用热值只有一半的醇替代重油，在工业固定装置上应用，价格昂贵。在锅炉上应用，竞争性尤差，故实际上难获商业应用。只有个别燃气轮机发电站在示范运转（例如在美国加州大学），其目的也是着眼于改善因烧油造成的大气污染、或作为应急电站用。

为了提高装置热效率，有许多国家正在研究以甲醇分解气为燃料的燃气轮机联合循环发电装置[72,73]。据可行性分析，装置热效率可达40%以上。在煤气、热电、甲醇三位一体的联合企业中，利用负荷处于低谷时的煤气和电力生产甲醇，而在热电负荷高峰时，用甲醇燃气轮机提供热电，能提高系统的热效率，降低生产成本，这种方案也在研究之中。

此外，甲醇亦可用于燃料电池[74]。醇比烃类燃料能在较低温度下转化成氢气和二氧化碳。在燃料电池中，甲醇的氢和氧结合成水，这一反应便产生电流，只要定期更换燃料就可。

4. 贮运和调配系统

4.1. 醇燃料运输

现代液体燃料运输方法有管道、油轮、驳船、汽车油槽车、铁道油槽车等。在燃料运输量很大时，采用管道输送较经济。在美国，有72%原油和37%成品油采用管道输送。1981年美国Oklahoma开始用200mm (8in) 管道将795m³/d (5000bbl/d) 乙醇运送到320km (200mi) 外的用户[3]。含有甲醇和助溶剂叔丁醇的汽油Oxinol在美国也已用管道输送。当陆上运输量不是很大时，则可采用铁道油槽车或汽车油槽车等。

在运输或贮存醇的过程中，都必须防止水分混入，以防发生相分离，最好采用具有浮动顶盖的贮罐。

现各国都用轮船、火车油槽车、汽车油槽车等运输化工用甲醇，为燃料甲醇的贮运提供了经验。

4.2. 醇燃料调配

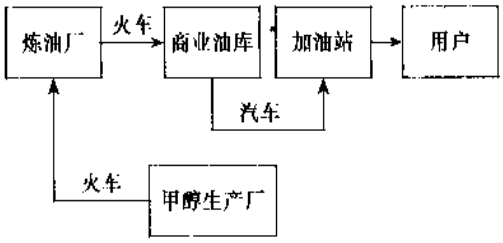
醇燃料的分醇系统与汽油相仿（低浓度醇燃料尤为相似），但须注意更换与甲醇不相容的材料，防止水分侵入，并缩短加油时间。甲醇热值较汽油低，提供相同热量所需体积大，但因其导电性较汽油好、静电少，故可用较大速度泵送燃料。

巴西、欧洲、美国和新西兰等已有调配中、高浓度乙醇和甲醇燃料的实际经验。除巴西（E96，E20）、美国（E10）已有分配网外，在1980～1982期间，欧洲建立了连接丹麦（2个）、挪威（4个）、瑞典（19个）、联邦德国（30个）的M15加油站网。在低浓度甲醇-汽油方面，除欧洲外，美国对Oxinol混合燃料的销售，自1979年已作了试验和推广，分别以1～4%，5%或9～9.5%（1981年获美国环保局批准）掺入汽油中，并于1983年开始大规模商业化，在2000个加油站出售[3]。总之，对中、低浓度醇燃料，使用现有类型的分配系统，并无技术上的困难。

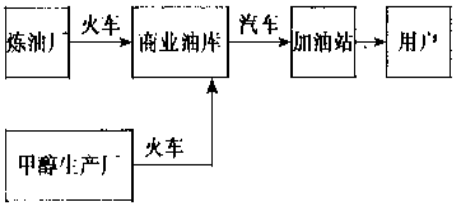
中国自1983年开始，配合甲醇燃料汽车的试验，相继在山西省、南京、北京等地，建立了八个专门的M15，M25和M100的加油站[63,75]。对中、高浓度醇燃料，需注意更换个别与醇燃料不相容的材料。

醇燃料调配方式与燃料使用规格、应用面积有关。使用中、高浓度甲醇混合燃料时，醇混合燃料从生产、调配到加油站发给用户，一般有三种方案可供选择[76]。

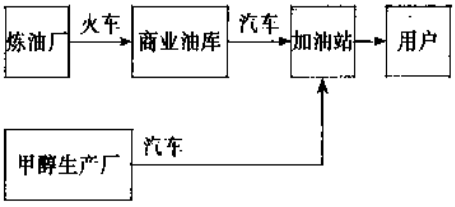
(1) 炼油厂调配　适于大面积、大批量使用醇燃料。



(2) 商业油库调配　适于中等面积、中等批量使用醇燃料。



(3) 加油站调配　适于小面积、小批量使用醇燃料。



在调配、贮运、分配过程中，需注意：添加合适的助溶剂和燃料添加剂；控制水分；更换与甲醇不相容的材料；保持系统清洁等。

5. 毒性与对环境影响

发动机的传统燃料——汽油，是由几百种不同的烃所组成。其中有一些烃（如苯）是业经查明的致癌物，故引起了人们的关注。

5.1. 醇的毒性及其对人体影响

醇广泛应用于化工、医药等行业已有多年。无论生产、贮存、运输等都有成熟的技术和经验，而作为燃料使用时，扩大了应用范围。对环境和健康的影响如何，在美国、日本、瑞典和联邦德国等都已进行了研究。中国在80年代已开展了这一工作。

5.1.1. 甲醇的毒性及其对人体影响[3]

人类甲醇中毒的症状和摄入的途径关系不大。在开始时，症状表现中枢神经压抑。接着是8～40h的无症状时期，然后出现头晕、头疼、恶心、视力障碍和代谢酸中毒等。在后阶段则发生严重腹部疼痛，最后导致失明，甚至死亡[3]（另见甲醇）。

甲醇在人体中，主要集中在肌肉、血液、尿和胃肠道中，甲醇也能通过肺部呼气排出。留存体内的甲醇被氧化成甲醛和甲酸。乙醇与甲醇同时服用，则可使甲醇的毒性延缓发作。

人吸入300ppm甲醇，便会影响中枢神经系统。每周五天每天工作八小时工作场所的极限值，国外一般规定为200ppm，中国标准则较严格，定为50ppm。各国对甲醇等的极限允许浓度（TLV）都有规定，见参考文献[64]。

表22为各种醇和烃燃料及燃料组分的TLV和人类能嗅到的下限浓度[3]。

表22　各种燃料及燃料组分允许极限值（TLV）以及人能嗅到的下限浓度

燃　　料	允许极限值，ppm	嗅觉下限浓度，ppm
苯	5①	1～5
柴油（油雾）	3mg/m³	低
乙醇	1000	10～350
汽油	约200②	低
异丁醇	50	0.7～2
异丙醇	200	3
甲醇	200	50～2000
甲苯	80	0.25～2
二甲苯	80	0.1～2

① 致癌物。

② 取决于烃的组成（表中数据不含苯）。

5.1.2. 乙醇的毒性及其对人体影响

乙醇对中枢神经系统有抑制作用，可通过吸入、口服和皮肤吸收进入人体。大部分国家规定在工作场所的极限允许浓度为1000ppm[3]（另见乙醇）。乙醇作为燃料使用，对健康的影响比汽油轻。

5.1.3. 汽油-醇混合物的毒性

汽油-醇混合燃料的蒸气压增大，因而挥发损失比纯汽油大。如果不通过燃料配方调节其蒸气压，则蒸发出来的苯和其它烃以及醇都会增加。

表23　几种燃料的危害性评分

	柴油	汽油	M100	M85
可燃性				
易出现性				
开阔和有限面积	2①	9	4	7
封闭空间	5	2	8 (2～4)③	3(2)②
火灾时的相对危害性				
火灾严重性	8	10	3	4
易灭火	9	10	7	8
火焰可视性	1	1	8	3
毒性				
吸入				
低浓度				
毒性	3	10	3	7
易出现	3	10	10	10
高浓度				
毒性	5	10	10	10
易出现	2	4	3	4
皮肤接触				
毒性	5	8	9	10
易出现	3	3	3	3
食入				
毒性	10	10	10	10
易出现	3	3	8(2)③	3

① 关注的程度：2～3—低水平关注，4～6—中水平关注，7～8—高水平关注，9～10—最危害。

② 括号内的数字是改进设计后的评分。

③ 括号内的数字是加有燃料添加剂后的评分。

注：本表不能用来权衡不同种类燃料危害的程度，故每行数字简单相加并不能作为燃料总安全性的尺度。

醇对人体的毒性已较清楚，而汽油-醇混合燃料的联合毒性问题，许多国家正在研究。中国对甲醇-汽油M15混合燃料对动物的联合毒性研究表明，M15混合燃料除对动物皮肤原发性刺激的作用比单独使用甲醇或汽油时更明显外，其余毒性指标（如对呼吸系统、消化系统的影响等）均不高于单独的甲醇或汽油的毒性[56]。根据美国能源部Argonne国家实验室报告，M15和皮肤接触时，皮肤所吸收的甲醇比接触纯甲醇时吸收的多，其原因可能是因有烃同时存在而造成的[3]。但同时也发现，当甲醇渗透皮肤前，皮肤会有灼烧感，可起到预警作用。

美国环保局曾对柴油、汽油、M100（纯甲醇）和M85的危害性进行评分，见表23[77]。评分愈高，表示危害愈大。由表可见，柴油危害性最小。在可燃性方面，甲醇蒸气压比汽油低、蒸气相对密度小、扩散系数大、在开阔有通风空间的蒸发蒸气集中程度较汽油小，故甲醇着火可能性较少。但在封闭空间中，甲醇易形成可燃混合气（可采取措施预防），而汽油在封闭空间中则形成不可燃的过浓混合气。在火灾严重性方面，甲醇热值低、潜热大，严重性较低；纯醇和水能互溶，有利于用水灭火。故除甲醇的火焰可视性差（可加添加剂改善）之外，在可燃性方面甲醇比汽油的危害性小。在毒性方面，除甲醇会被当酒误饮外（可加添加剂识别），和汽油毒性相近。

迄今还未发现醇会致癌，而汽油中的苯却是致癌物质。大部分国家都限制汽油中的苯含量在5%以下。

5.1.4. 对生态影响

醇燃料大量使用时，难免由于泄漏、散逸、排放等，污染局部地区的空气、水和土壤，影响水域和陆地的生态。但是，无论海洋还是陆地，均栖有多种需氧生物，它们很容易分解含氧的醇，故醇在环境中的滞留时间并不长。这样，醇比相同水平的汽油、柴油、原油对生态的影响要小[64]。对水栖生物的LD_{50}，按0～100评分，100代表最高毒性，则汽油为100，乙醇为50，甲醇为30[13]。

土壤中的真菌和细菌对甲醇的泄漏有很强的忍受能力，恢复得也快。甲醇、乙醇泄漏对植被的影响比汽油小。因此，醇在陆地泄漏时，对环境造成的影响要比汽油或原油泄漏影响更小[13]。

5.2. 在醇燃料应用过程中的影响

在醇燃料应用过程中，主要是气态排放物（醇蒸气和醇燃烧后的排放物）对环境产生影响。

5.2.1. 中、低浓度甲醇-汽油混合燃料的影响

低浓度甲醇-汽油混合燃料在使用上可和汽油互换，两者排放情况差异亦不大。按燃料配方要求所制配的混合燃料，其蒸汽压比汽油增加也不多，故不会对环境增加不良影响。

燃料灌入汽车油箱之前，在分配过程中，都会产生蒸发损失。据估计，汽油在蒸发过程中的蒸发损失量约

为总容积的0.62%；纯甲醇因蒸气压低，蒸发损失约为总容积的0.2%[3]。中浓度的甲醇-汽油混合燃料在分配过程中的蒸发损失则将增加，其增加量还取决于调配地点到加油站距离，距离愈短，损失愈小。根据在中国山西M15示范点加油站测量结果，甲醇蒸气含量在0.04～18.2ppm之间，远低于工作环境标准值（50～200ppm）[65]。

5.2.2. 高浓度醇-汽油混合燃料的影响

高浓度甲醇-汽油混合燃料燃烧后，产生CO、NO_x和未燃燃料。后者主要包括未燃甲醇、甲烷、甲醛、乙醛和亚硝酸甲酯等，苯、多环芳烃（PAH）也极少。因不含铅，排气中未燃甲醇和甲醛都很容易用催化剂氧化。

按美国联邦试验程序（FTP），在汽油机和以它为基础改装的甲醇机（未优化）上所测出的非常规排放物见表24。燃料甲醇发动机的排放可满足最严格的汽车排放标准。从表24可见，甲醇机的甲醛排放量比汽油机大3～6倍，但其绝对量较低，且经过排气催化处理后，便可降到汽油机的水平。亚硝酸酯是醇和NO_2所形成，在紫外线照射下，会转变为硝酸酯——光化学的氧化剂。但亚硝酸酯排放的绝对量很小，经过催化反应，还可降低一个数量级。

表24 燃料甲醇与汽油汽车的非常规排放物

排放物	M85 不催化	M95 催化	M90 催化	汽油 不催化	汽油 催化
HC（FID法），g/km				1.5	0.5～0.4
甲醇，g/km	3.4	1.3	约0.25		
甲烷，g/km			烃的95%		
苯，mg/km			0.06	约100	10
甲醛，mg/km	110	20	6～30	20～40	2
乙烯，mg/km	13	2	0.1～0.2	70～90	8
亚硝酸甲酯，mg/km	5.7	0.6	0～0.11 ppm	0.1～0.2	0.03
PAH，μg/km	6	3		30～170	3

乙醇发动机排放出甲醛和乙醛。乙醛的毒性较甲醛小，其TLV值也比甲醛大一个数量级。此外，还排放出亚硝酸乙酯，它有可能参与复杂的大气中的光化学反应。

5.2.3. 狄塞尔循环醇发动机的影响

碳微粒和氮氧化合物是现代柴油机最难解决的排放问题。大部分国家目前还只有排放烟度标准正在考虑建立碳微粒和NO_x控制标准，其控制方法（如氧化捕捉器控制微粒等）目前都还不很成熟。使用醇-柴油双燃料或纯醇，能大大降低NO_x[2.2g/(HP·h)]，烃[1.28g/(HP·h)]和微粒[0.17g/(HP·h)]等排放，而且在汽车启动、加速时，排气不冒黑烟[3]。这样，就不需用氧化捕捉器或其它新技术来满足未来的排放标准。这特别适用城市公共汽车和重型车，可改善城市大气污染并减少酸雨的产生。

5.2.4. 对光化学反应和臭氧形成的影响

大城市中汽车排气过多，在一定的气候条件下，排出的烃和NO_x在有太阳紫外线照射下，会形成对人体有害的光化学烟雾。甲醇发动机排放的光化学反应性低于汽油机和柴油机。大气中未燃甲醇的光化学反应活性也比烃类要低[3]。美国对大气质量进行了计算机模拟计算，假设把城市车辆的汽油和柴油都用甲醇代替，在洛杉矶的大气臭氧浓度将减少10～15%；其它20个城市将减少4～14%。减少值的大小取决于大气中烃/NO_x比例。美国政府鉴于城市为汽车排放物严重污染，正在考虑发展甲醇汽车来改善大气状况。

6. 经济情况

对燃料/车辆全系统的经济评价，应包括生产，分配和使用费用，以及对炼厂生产的影响等。按理还应把国家能源供应的保证性和对环境的影响也考虑在内，但这种社会因素，较难定性表达。

醇燃料的生产、调配、使用等系统费用和醇燃料使用方法有关。

6.1. 使用费用

影响使用费用的两个要素是：车辆的燃料消耗率及车辆的改造费用。

6.1.1. 燃料使用费用

低浓度醇-汽油混合燃料[2%(重量)以下含氧量]可在现有车辆上直接使用。因浓度很低，其燃料容积消耗率增大不明显。但含氧量达到3.5%(重量)以上时，容积消耗率就会明显地增大。

当使用低、中浓度醇-汽油混合燃料时，需使用助溶剂以防止燃料分层，该助溶剂费用对使用费亦有影响。

中浓度醇-汽油混合燃料适用于经过调整或改造的车辆。M15车队试验表明，可节能2.5～3%；在优化了的汽车上使用，甚至可节能约5%[3]。汽油掺甲醇后可节能的事实，对醇燃料的经济评价很重要。联邦德国M15车队试验表明，M15燃料容积消耗率平均比汽油仅多5.6%[62]。中国车队试验亦表明燃料多消耗5%（体积[65]。

高浓度甲醇燃料的汽车，由于采取提高压缩比等优化措施，可节能20～25%，仅比汽油多消耗60～70%（体积）燃料[62]。

在狄塞尔机上使用甲醇燃料的经济效果不及在奥托机上使用的好，原因是不易做到比柴油机更节能，以及柴油价格低于汽油等。

6.1.2. 车辆改造费用

使用低浓度醇混合燃料，车辆不需改造；中浓度混合燃料的车辆改造费用不大；高浓度醇燃料的车辆改造工作量较多，费用较大。联邦德国曾作过估算，改造一辆价值2万马克的车辆的费用见表25[62]。表中并附有中国改造车辆（3万元/辆）的估算费用[78]。

表25　车辆改造费的估算

燃　料	联邦德国		中　国	
	占车辆价	马克	占车辆价	人民币,元
M2/M3	0	0	0	0
M15（互溶法）	1.5%	300	0.4%	120
M15（双燃料法）			0.93%	280
M100	3.5%	700	3.3%	1000

6.2. 调配费用

汽油掺入少量甲醇后，蒸气压提高，辛烷值增加。在大规模使用时，可将基础汽油的成分在炼厂加以调整，而将甲醇作为抗爆剂加入，使炼厂生产成本有所降低。

甲醇-汽油混合燃料遇水易分层，且蒸气压高，需注意监测和防止水分进入，并需增加混合燃料的贮存及调配的罐和泵等，使分配系统的费用有所增加。

据联邦德国估计，将2000kt/a甲醇作为燃料投放市场所需的投资如图6所示[3]。由图可见，使用M15的投资最高。其原因是使用同一甲醇量，制配M15时所得混合燃料最多，需建立更多数量的燃料分配系统和改造更多数量的车辆。

据估算，中国建立300kt/a甲醇燃料的油库、调配罐、加油站和改装相应的车辆，所需投资按10年偿还，折合到每吨甲醇需增加22元(M100燃料)和43元(M15燃料)，与甲醇售价相比，这仅占很小的比例[78]。

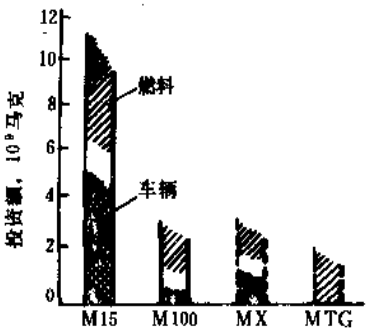


图6　联邦德国投放不同型式的甲醇燃料所需的投资

X表示其它甲醇含量的汽油，例如50%普通汽油；MTG为由甲醇合成的汽油

7. 展　望

醇，特别是甲醇，既是重要的化工原料，也是汽油车和柴油车的优质燃料。它既可作为抗爆剂加入汽油中，提高汽油辛烷值，又可替代汽油和柴油，扩大车用燃料来源；同时又能减少大气污染。由于这些特点，虽然国际石油价格疲软，醇燃料仍一直吸引着众多国家的注意。而且由于其来源丰富，被公认为是最有希望的车用代用燃料。

中国石油产量有很大增长。但自1978年达到100Mt产量后，年增长速度趋缓，近年的增长率甚至下降，1988年仅比上年增长2.1%（3Mt），中国汽油、柴油的供需已出现缺口，将影响交通运输和国民经济的发展。近年虽有新的油藏发现，但可采储量还不丰富。估计到本世纪末，缺油情况将更为严重。而另一方面，中国煤藏丰富，居世界第三，原煤产量已连续数年居世界首位，以煤为主的能源结构格局将长期持续。因此，充分利用煤炭资源，合成甲醇燃料替代汽油、柴油，对补充中国油品供应不足，发展这些地区的交通事业、促进经济发展，具有很大意义。

当前，中国甲醇年产量尚只有50多万吨。作为燃料使用，远远不足。乙醇由甘蔗、甜菜、甘薯等农作物发酵制取，产量亦不多。发展醇燃料生产，需组织甲醇的大型化生产，虽建厂投资较大，但产量大，生产成本低，是发展方向。另一扩大甲醇产量的途径，是在全国众多的中、小化肥厂中联产甲醇，花钱不多，见效快。

醇作为燃料投放市场最简单办法，是以低浓度掺入汽油中，和汽油同样出售。汽车和加油系统都不必改造，

可在较大面积上推广。欧美、巴西在应用醇燃料的初始阶段，也都使用这种方式燃料。中国助溶剂来源少，但在气温高地区，短期使用亦可不加助溶剂。

在中国发展兼有助溶作用的低碳混合醇是一重要方面。它可以各种浓度掺入汽油而不发生燃料分层现象。另一办法是采用双燃料系统以避免分层问题。

当甲醇燃料数量较多时，可在煤多油少地区发展M100，以便更大量地替代汽油，并获得更高的发动机热效率。

为了进一步降低醇燃料的使用费用以利推广，需研究进一步降低甲醇汽车的燃料消耗率和开展对灵活燃料型汽车的研究。

为了降低甲醇价格，需要进一步研究燃料甲醇生产的新工艺。

醇燃料从生产、分配到应用是一个多层次的完整的系统。需有生产、销售、交通、炼油等各部门参加，在国家政策支持和协调组织下，通力协作，密切配合，把中国醇燃料事业推进到一个新的水平。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer",3rd ed.,Suppl. vol., p.2,3,6,7,21,22, 1984.

[2] 商业部石油局编,《酒精代汽车燃料》,轻工业出版社,北京,1959年。

[3] Swedish Motor Fuel Technology Co., "Alcohols and Alcohol Blends as Motor Fuels", vol. Ⅱ A&B Prepared for International Energy Agency(IEA),Stockholm,1986.

[4] *Chem. Eng. News*,**63**(10),8(1985).

[5] *Chem. Eng. News*,**62**(46),29～30(1984).

[6] *Eur. Chem. News*,**43**(1145),22(1984).

[7] 王庆一,科技导报,(1),26～29(1988)。

[8] Sun,Z.,Pan,K.(孙宗海,潘奎润),"Present and Future of Alcohol Fuels in China",in New Energy and Industrial Technology Development(ed.),"Ⅶ International Symposium on Alcohol Fuels,Nov. 13～16,1988,Tokyo", pp. 1249～1255,Sanbi Insatsu Co., Ltd, Japan,1988.

[9] *Chem. Eng. News*,**65**(32),19～20(1987).

[10] *Alcohol Week*,9～11(July 20,1987).

[11] 煤化工与合成燃料信息,(3),83～84(1988)。

[12] 中国石化总公司销售公司,"赴法参加第七届国际醇燃料会议技术报告",1986年。

[13] 柴国墉,天然气化工,(4),35～40(1988)。

[14] Kawata,N. et al., "The Syngas Route for Alcohol Production,"in New Energy and Industrial Technology Development (ed.), "Ⅶ International Symposium on Alcohol Fuels, Nov. 13～16,1988,Tokyo"pp. 207～212, Sanbi Insatsu Co., Ltd,Japan,1988.

[15] 潘奎润,代用燃料通讯,(1),1～8(1989)。

[16] 燃料化学工业部石油化工设计院,《石油化工设计参考资料(二)工艺计算图表》,1971年。

[17] Prezelj,M.,*Hydrocarbon Process.*,**66**(9),68～70(1987).

[18] 乌尔里希·赛费特等著,严机等译,《汽车技术的未来展望》,142～147页,人民交通出版社,北京,1987年。

[19] Hinkamp,J. B.,*Oil & Gas J.*,**81**(37),172(1983).

[20] Phillips, V. D. et al., "Methanol Plantations in Hawaii",in New Energy and Industrial Technology Development(ed.), "Ⅶ International Symposium on Alcohol Fuels,Nov. 13～16,1988,Tokyo,"pp. 83～86,Sanbi Insatsu Co.,Ltd, Japan,1988.

[21] 贾炳禄,"小氮肥多种经营会议文集",14～48页,湖南,1988年。

[22] 化学工业部北京化工研究院有机部,"甲醇调查资料",1987年。

[23] M.M. 卡拉华耶夫,A.H. 马斯捷洛夫著,孟广铨、黄裕培译,《甲醇的生产》,化学工业出版社,北京,1980年。

[24] 汪代宝,天然气化,(2),31(1984)。

[25] 李世芳,甲醛与甲醇,(2),16～33(1986)。

[26] 李荣恭,甲醛与甲醇,(1),7～8(1988)。

[27] Wenworth,T. O., Othmer,D. F.,*Chem. Eng. Prog.*,**78**(8), 29～35(1982).

[28] 朱起明、汤洪良、孟宪申等,"中国发展醇类代用燃料的现状和前景",载于王淑清主编,《国际煤炭利用会议文集》,159～164页,机械电子工业部中国通用机械工程公司,北京,1989年。

[29] *Chem. Eng. News*,**65**(22),22～28(1987).

[30] *Chem. Eng. News*,**65**(37),19～21(1987).

[31] 化学工业部天然气化工科技情报中心站,天然气化工,(3),1～11(1987)。

[32] 李鹤廷、南方等,《合成乙醇》,12～23页,化学工业出版社,北京,1985年。

[33] 申长江,"发酵法酒精——现状和前景",国家科委中国科技促进发展研究中心,1986年。

[34] *Alcohol Week*,9(Nov. 9,1987).

[35] *Chem. Eng. News*,**64**(15),18～19(1986).

[36] *Chem. Eng.*,**87**(25),103(1980).

[37] Takegami,S., Tsujii,S., "Dehydration of Water-Alcohol Mixtures by Pervaporation through Modified PVA Membranes",in New Energy and Industrial Technology Development(ed.),"Ⅶ International Symposium on Alcohol Fuels, Nov. 13～16,1988,Tokyo",pp. 125～130,Sanbi Insatsu Co., Ltd, Japan,1988.

[38] Uragami,T. et al., "Separation of Alcohol-Water Mixtures by Chitosan Derivative Membranes",in New Energy and Industrial Technology Development(ed.),"Ⅶ International Symposium on Alcohol Fuels,Nov. 13～16,1988,Tokyo", pp. 179～184,Sanbi Insatsu Co., Ltd, Japan,1988.

[39] Michiki,H. et al., "Integrated Bench-Scale Plant for Ethanol Production from Cellulosic Biomass",in New Energy and Industrial Technology Development(ed.),"Ⅶ International

Symposium on Alcohol Fuels, Nov. 13～16, 1988, Tokyo", pp. 61～64, Sanbi Insatsu Co., Ltd, Japan, 1988.

[40] 谢金光，天然气化工，(6)，40～44(1988)。

[41] Alberto Paggini, Domenico Sanfilippo, "MAS Process: From Research to Commercialization", in "Spring National Meeting American Institute of Chemical Engineers", Louisiana, April 6～10, 1986.

[42] Courty, Ph., Arlic, J. P. et al., *Hydrocarbon Process.*, **63**(11), 105～108(1984).

[43] Adel Hakki, "the Co-Production of Cosolvents and Methanol for Gasoline Blending", in "Alcohol Week's London Conference on the European Fuel Oxygenates Market", July 1～2, 1986.

[44] Hilsebein, W., "Lurgi's Octamix and Its Use as An Alternative Fuel", in "1986 World Methanol Conference", Frankfurt, West Germany, Dec. 8～10, 1986.

[45] Greene, Marrin I., *Chem. Eng. Prog.*, **78**(8), 46～51(1982).

[46] *Chem. Eng. News*, **63**(12), 39～42(1985).

[47] *Chem. Eng. News*, **65**(25), 22～25(1987).

[48] Fritz Obenaus, Wilhelm Droste, *Oil & Gas J.*, **77**(1), 76～77(1979).

[49] *Chem. Eng.*, **85**(14), 59～60(1978).

[50] Torck, B. et al., *Chem. Eng. Prog.*, **78**(8), 36～45(1982).

[51] Heck, R. M., *Hydrocarbon Process.*, **59**(4), 185～191(1980).

[52] *Chem. Week*, 32～33(Sept. 11, 1985).

[53] Torck, B., "Mathanol for Motor Fuel Via the MTBE and TAME Routes", in New Energy and Industrial Technology Development(ed.), "Ⅷ International Symposium on Alcohol Fuels, Nov. 13～16, 1988, Tokyo", pp. 237～242, Sanbi Insatsu Co., Ltd, Japan, 1988.

[54] *Alcohol Week*, 1～5(Jan. 11, 1988).

[55] *Alcohol Week*, 1～5(Jan. 18, 1988).

[56] *Chem. Eng. News*, **65**(31), 14～15(1987).

[57a] Katoh, S. et al., "Development of Methanol SNG Process (MTMP)", in New Energy and Industrial Technology Development (ed.), "Ⅷ International Symposium on Alcohol Fuels, Nov. 13～16, 1988, Tokyo", pp. 247～258, Sanbi Insatsu Co., Ltd, Japan, 1988.

[57b] Kanamaru, T. et al., "SNG Process Using Methanol and Its Commercialization", in New Energy and Industrial Technology Development(ed.), "Ⅷ International Symposium on Alcohol Fuels, Nov. 13～16, 1988, Tokyo", pp. 295～300, Sanbi Insatsu Co., Ltd, Japan, 1988.

[58] *Chem. Eng. News*, **66**(43), 11～12(1988).

[59] "World Situation of Alcohol Fuels", Report of International Organizing Committee for International Symposium on Alcohol Fuels, April, 1989, Paris.

[60] Trindade, S. C. et al., "Transportation Fuels Policy Issues and Options: The Case of Ethanol Fuels in Brazil", in New Energy and Industrial Technology Development(ed.), "Ⅷ International Symposium on Alcohol Fuels, Nov. 13～16, 1988, Tokyo", pp. 1237～1242, Sanbi Insatsu Co., Ltd, Japan, 1988.

[61] Menral, H. et al., "Development of Methanol Fuel Technology at Volkswagen", in New Energy and Industrial Technology Development(ed.), "Ⅷ International Symposium on Alcohol Fuels, Nov. 13～16, 1988, Tokyo", pp. 779～783, Sanbi Insatsu Co., Ltd, Japan, 1988.

[62] The German Federal Minister fot Research and Technology, "Alternative Energy Sources for Road Transport-Methanol, Preconditions for the Introduction of Alcohol Fuels", Verlag TÜV Rheinland, Köln, 1984.

[63] 山西省交通科学研究所，"甲醇-汽油掺合物作汽油机燃料M15商品化的技术研究总报告"，山西省"六五"国家攻关项目鉴定材料，1985年12月，山西太原。

[64] 中科院生态环境中心赵瑞兰，"我国发展甲醇代用燃料的可行性研究，附件13：甲醇燃料的环境影响"，国家科委重点软课题研究项目，1989年6月，北京。

[65] 中科院环境化学研究所，"甲醇-汽油(M15)在山西省商品化试验对环境的影响"，"六五"国家攻关项目鉴定材料，1985年12月，山西太原。

[66] 北京医科大学，"甲醇-汽油联合毒性研究"，"六五"国家攻关项目M15鉴定材料，1985年11月，北京。

[67] 潘奎润，石定寰，韩上英，"我国甲醇燃料技术的开发"，煤化工与合成燃料信息，山西太原，第4期，(1987).

[68] Swedish Motor Fuel Technology Company, "Fuel Alcohol Formulation", Prepered for U. S. Department of Energy Stockholm, Sep. 1988.

[69] Karpuk, M. E. et al., "Design and Testing of a Dissociated Methanol Vehicle", in New Energy and Industrial Technology Development(ed.), "Ⅷ International Symposium on Alcohol Fuels, Nov. 13～16, 1988, Tokyo", pp. 655～661, Sanbi Insatsu Co., Ltd, Japan, 1988.

[70] Mischke, A. et al., "The Mercedes-Benz Alcohol-Gas-Engine M407hGo", in "Proceedings of Fifth International Alcohol Fuel Technology Symposium, vol. 2 C2-17, May 13～18, 1982, Auckland", pp. 2-309～316, John McIndoe Ltd. Dunedin, New Zealand, 1982.

[71] van der Weide, J. et al., "Flexible Fuel Vehicles Optimized on Methanol", in New Energy and Industrial Technology Development(ed.), "Ⅷ International Symposium on Alcohol Fuels, Nov. 13～16, 1988, Tokyo", pp. 765～771, Sanbi Insatsu Co., Ltd, Japan, 1988.

[72] Baba, S., "Research and Development of Reformed Methanol Gas Type Power Generation System", in New Energy and Industrial Technology Development (ed.), "Ⅷ International Symposium on Alcohol Fuels, Nov. 13～16, 1988, Tokyo", pp. 945～950, Sanbi Insatsu Co., Ltd, Japan, 1988.

[73] Cai, R., "Alcohol Fuel Gas Turbine and Its Efficiency", in New Energy and Industrial Technology Development (ed.), "Ⅶ International Symposium on Alcohol Fuels, Nov. 13~16, 1988, Tokyo", pp. 939~944, Sanbi Insatsu Co., Ltd, Japan, 1988.

[74] Shiroma, N., "The Introduction of Fuel Cell Power Plant as Power Source for off-Islands of Okinaw and Its Generation Cost", in New Energy and Industrial Technology Development (ed.), "Ⅶ International Symposium on Alcohol Fuels, Nov. 13~16, 1988, Tokyo", pp. 909~914, Sanbi Insatsu Co., Ltd, Japan, 1988.

chunsuan shuzhi

醇酸树脂　Alkyd Resins

许声机　上海新华树脂厂

1. **概述**…… 585
2. **分类**…… 586
2.1. 按性能分类…… 586
2.2. 按脂肪酸或邻苯二甲酸酐分类…… 586
3. **制造**…… 586
3.1. 原料…… 586
3.1.1. 脂肪酸和油脂…… 586
3.1.2. 多元醇…… 587
3.1.3. 多元酸…… 587
3.2. 聚合机理…… 587
3.3. 合成方法…… 588
3.3.1. 脂肪酸法…… 588
3.3.2. 醇解法…… 589
3.3.3. 酸解法…… 589
3.3.4. 脂肪酸-油脂法…… 590
3.4. 生产过程…… 590
3.4.1. 生产工艺…… 590
3.4.2. 生产设备…… 591
3.4.3. 工艺控制…… 591
4. **性能**…… 591
4.1. 油的种类的影响…… 591
4.2. 脂肪酸含量的影响…… 592
4.3. 分子结构的影响…… 592
4.4. 制造方法的影响…… 593
5. **用途**…… 593
6. **改性品种**…… 594
6.1. 酚醛树脂改性醇酸树脂…… 594
6.2. 聚酰胺树脂改性醇酸树脂…… 594
6.3. 有机硅改性醇酸树脂…… 594
6.4. 乙烯和丙烯酸系改性醇酸树脂…… 594
6.5. 无油醇酸树脂…… 595
6.6. 水性涂料用树脂…… 595
6.7. 高固体分涂料用树脂…… 596
7. **经济概况**…… 596
8. **安全与环保**…… 597
参考文献…… 597

1. 概　述

醇酸树脂是指由多元醇、多元酸与油或其脂肪酸反应而生成的产物，它不同于单纯由多元醇、多元酸制成的聚酯树脂。其中油或脂肪酸如全部被其它成分取代，则称之为无油醇酸树脂。

很早以前人们就知道，由多元醇与多元酸通过缩聚反应可获得一种树脂状的聚合物。1847年Berzelius[1]报道了酒石酸和甘油反应生成树脂状的产品。1853年Berthelott[2]制取了樟脑酸甘油酯；1856年Van Bemmelen[3]又制得了丁二酸甘油酯和柠檬酸甘油酯。1901年Smith[4]在英国通过邻苯二甲酸酐和甘油反应，获得一种硬而脆的树脂产品。1910年General Electrie公司开展了大量工作，Callahan[5]、Friedburg[6]、Arsem[7]、Dawson[8]和Howell[9]进一步研究邻苯二甲酸酐与甘油的反应，并采用单元酸，如丁酸或油酸代替部分邻苯二甲酸酐进行试验，制得一种柔韧性和溶解性更好的树脂产物。1927年Kienle[10]利用干性油脂肪酸对邻苯二甲酸甘油酯进行改性取得成功。随后又研究并解决了将油醇解成为单甘油酯制造醇酸树脂的新技术。从而，终于实现了以工业方法制造醇酸树脂。

醇酸树脂具有原料容易获得，生产工艺简易，性能优良，施工方便的特点。同时，它不但本身就是一种漆料，能制成清漆、磁漆、底漆、腻子等等，而且还可以与硝化棉、过氯乙烯树脂、氨基树脂、氯化橡胶、环氧树脂等合用，以提高和改进其它各类涂料产品的性能。

因此，自1927年醇酸树脂出现以来，发展极快。在涂料工业中起着举足轻重的作用，目前在国内外醇酸树脂的产量仍占全部涂料用合成树脂的首位。

2. 分 类

2.1. 按性能分类

(1) 干性醇酸树脂 用干性油、半干性油或其脂肪酸改性制成的醇酸树脂，涂成薄膜后能直接在室温与氧存在之下转化成连续的固体薄膜。

(2) 不干性醇酸树脂 干性醇酸树脂能直接用作漆料，而饱和脂肪酸或不干性油改性制成的不干性醇酸树脂主要是与其它材料混合使用的。

2.2. 按脂肪酸或邻苯二甲酸酐分类

按脂肪酸或邻苯二甲酸酐含量可分为短油度、中油度、长油度、超长油度四类。如表1所示。我们在习惯上常以油度来进行分类，但这种分类仅适用于甘油作多元醇的醇酸树脂，而对其它多元醇如季戊四醇醇酸树脂就不那么确切。因此，以脂肪酸含量和邻苯二甲酸酐含量进行分类则显得更通用更科学。

表1 醇酸树脂的分类

分 类	脂肪酸，%	邻苯二甲酸酐，%
短	30～42	38～46
中	43～54	30～37
长	55～68	20～30
超 长	>68	<20

3. 制 造

3.1. 原 料

醇酸树脂常用的原料有油类或其脂肪酸、多元醇和多元酸。但是，不同的原料对树脂的最后性能有很大影响。为此，下面将作一些简要的讨论。

3.1.1. 脂肪酸和油脂

油脂及其脂肪酸可在以下两个方面改进树脂的性能。第一，可以控制体系的官能度，这样能控制聚合物的链增长；第二，能够显示出它们固有的物化特性和其它性能。用于制造醇酸树脂的单元酸大多数都是来自植物油脂，它们具有不同的不饱和度和链长。例如：

月桂酸 $CH_3(CH_2)_{10}COOH$

软脂酸 $CH_3(CH_2)_{14}COOH$

硬脂酸 $CH_3(CH_2)_{16}COOH$

油 酸 $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$

亚油酸

$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$

亚麻油酸

$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$

桐油酸

$CH_3(CH_2)_3CH{=}CHCH{=}CHCH{=}CH(CH_2)_7COOH$

蓖麻油酸

$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$

亚油酸（共轭）

$CH_3(CH_2)_5CH{=}CHCH{=}CH(CH_2)_7COOH$ 等。

常用油脂的脂肪酸组成如表2所示。

表2 常用油脂的脂肪酸组成，%

脂肪酸	桐油	梓油	亚麻仁油	豆油	松浆油	脱水蓖麻油	蓖麻油	椰子油
己 酸								痕量
辛 酸								6
癸 酸								6
月桂酸								44
豆蔻酸								18
软脂酸	4	9	6	11	7	20	2	11
硬脂酸	1		4	4		1	1	6
2,4癸二烯酸		3～6						
十六碳烯酸					1			
油 酸	8	20	22	25	46	7	7	8
蓖麻油酸						6	87	
亚油酸	4	25～30	16	51	46	84	3	2
亚麻油酸	3	40	52	9				痕量
桐油酸	80							

制造醇酸树脂时，对油或其脂肪酸的选用则取决于树脂的最后用途。如作为增塑剂用树脂，通常使用饱和脂肪酸或不干性油；而作为自干型成膜材料用树脂，一般使用半干性油或干性油以及它们的脂肪酸。因为这种树脂能在室温下通过氧进攻脂肪酸分子中的不饱和双键，使之产生自动氧化而交联成膜[11]，其机理与干性油的成膜机理相似。然而，由于醇酸树脂的分子量比油脂的分子量大得多，干燥成膜所需的氧化交联值相当低。基于这个缘故，即使采用不饱和双键较少的半干性油制得的醇酸树脂，其干燥速度也是令人满意的。因此，豆油改性醇酸

树脂和亚麻油改性醇酸树脂的干燥速度无很大差异。

近年来，由于化学工业的迅速发展和分离技术的不断提高，出现了各种各样的短链饱和酸，如壬酸、2-乙基己酸、2-甲基辛酸、2-甲基壬酸、月桂酸等。它们都可用来制备优质的增塑用醇酸树脂，其保光保色性均优于椰子油和蓖麻油醇酸树脂。

除了上述的脂肪酸之外，尚有许多单元酸也可用于制造醇酸树脂。其中松香[12]是用得最多的一种。它通常与其它油酸并用，以改进硬度和干性，也可提高醇酸树脂的光泽和抗水性。但是，若松香用量超过醇酸树脂总量的5～6%时，将会影响醇酸树脂的户外耐久性或耐候性。

近年来常采用苯甲酸或对叔丁基苯甲酸这类芳族单元酸，代替部分脂肪酸或油来制造醇酸树脂。苯甲酸或对叔丁基苯甲酸引入醇酸树脂后，可使涂膜快干，而且比未改性的醇酸树脂的光泽、硬度、保光性、耐水性、耐盐雾性和耐候性均为优良，但涂膜较脆，耐冲击性和弯曲性比未改性者差。

3.1.2. 多元醇

甘油和季戊四醇是目前制造醇酸树脂最常用的两种多元醇。季戊四醇由于具有四个伯羟基，反应性比甘油强，形成的树脂较甘油复杂。采用多种方法可降低季戊四醇的反应性，例如增加油度，或者采用二元醇代替部分季戊四醇。季戊四醇的反应性特别适用于制造长油度醇酸树脂，60%油度的季戊四醇醇酸树脂与相同油度的甘油醇酸树脂相比，具有粘度大、干性快、硬度高以及优良的保光保色性、抗水性。如季戊四醇与乙二醇合用，并使实际官能度等于2时，可代替甘油制造短油度和中油度醇酸树脂。这样制得的醇酸树脂，不仅粘度比相同油度的甘油醇酸树脂大，而且在干性、光泽、硬度、保光性、耐碱性上都颇为良好。

制造醇酸树脂还可用其它的多元醇，但用量不如甘油和季戊四醇那么多。例如山梨醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、乙二醇、新戊二醇、一缩二乙二醇、双季戊四醇等。

一般地讲，多元醇的羟基之间的距离越大，生成的树脂越柔韧。这主要是由于分子内旋转比较容易所造成的。因此，一缩二乙二醇所生成的树脂柔韧性比乙二醇好，但多元醇的非羟基部分也会影响树脂的性能，三羟甲基丙烷有一个烃基支链，新戊二醇有二个甲基，由它们制成的醇酸树脂，在烃类溶剂中的溶解度要比甘油醇酸树脂好。

3.1.3. 多元酸

与多元醇一样，也有各种多元酸可用来合成醇酸树脂。邻苯二甲酸酐是目前制造醇酸树脂最常用的一种。但是，由于石油化学工业的迅速发展，二甲苯的产量日益增多，在二甲苯中，以间二甲苯的含量最高（40%以上）。随着二甲苯分离技术的不断进步，将分离的间二甲苯氧化制成间苯二甲酸，用来代替邻苯二甲酸酐制造醇酸树脂也日益增多。间苯二甲酸不同于邻苯二甲酸酐，由于间苯二甲酸不能生成分子内的环状结构[13]，表现出的实际官能度大于邻苯二甲酸酐。因而，间苯二甲酸醇酸树脂具有较大的分子量和较高的粘度。64%油度的间苯二甲酸甘油醇酸树脂的粘度与57%油度邻苯二甲酸酐甘油醇酸树脂相同，假如采用过大的醇超量或者采用较小官能度的单体，如乙二醇、苯甲酸或取代苯甲酸来调整间苯二甲酸的官能度，也可制造中油度或短油度的间苯二甲酸醇酸树脂。与邻苯二甲酸酐相比，间苯二甲酸合成的醇酸树脂在干性上和柔韧性上都有明显提高，耐热性特别优异。间苯二甲酸与邻苯二甲酸酐在反应特性上表现也有差别。间苯二甲酸熔点高，在脂肪酸和甘油中不易溶解，初始酯化反应速度缓慢，且酯化时需要高温，甚至有的非用酸解法制造不可。

在制造醇酸树脂时，如果采用顺丁烯二酸酐或反丁烯二酸取代部分邻苯二甲酸酐，可改进醇酸树脂的特性。在正常的配方中，邻苯二甲酸酐以1～10%的量被顺丁烯二酸酐取代，可缩短醇酸树脂的反应时间，提高其干性和抗水性。其它的多元酸，如己二酸、壬二酸、癸二酸、四氯苯二甲酸酐、六氯内亚甲基四氢苯二甲酸酐和偏苯三甲酸酐也可用于制造不同特性的醇酸树脂。

若采用己二酸和壬二酸可给醇酸树脂以柔韧性，能作为耐深冲涂料用。采用四氯苯二甲酸酐和六氯内亚甲基四氢苯二甲酸酐使树脂具有自熄性以及在硬度、光泽、抗水性、抗碱性等性能方面都有显著提高，它们是制造自熄性醇酸树脂的原料。偏苯三甲酸酐具有三个官能团，不仅活性高，而且其酸酐部分参与反应，促使树脂分子量增长，且形成支链结构，其羧基却不参与反应而被引入树脂的分子结构中。因此，近年来它大量用于制造水溶性醇酸树脂。

3.2. 聚合机理

如前所述，醇酸树脂是由多元醇、多元酸和脂肪酸等组分制备的，它们的官能度与醇酸树脂的形成有着密切的关系[14]。

当参加反应的单体都含两个官能团时，反应中形成的大分子向两个方向增长，得到线型分子的聚合物，如丁二酸与乙二醇生成聚酯的反应。在该反应中，体系的粘度逐渐变稠，产物具有可溶和可熔性。而参加反应的单体至少有一种含两个以上的官能团时，反应中形成的大分子向三个方向增长，得到体型结构的聚合物，如甘油与邻苯二甲酸酐的反应。在此反应中，体系的粘度达到一定反应程度之后迅速增加，产生凝胶，产物失去可溶和可

熔的性能。假如甘油与邻苯二甲酸酐以等当量比参与反应，酸值下降非常迅速。这主要是邻苯二甲酸酐与甘油的伯羟基先起反应，生成分子量较小的线型聚酯。但继续反应可得到中等分子量的产物，冷却后，呈透明的树脂状物质。随着反应的进一步进行，甘油的仲羟基也与邻苯二甲酸酐反应，并把短链的线型分子交联起来，形成一个复杂的支链型或网状型结构的产物。

当反应将出现凝胶现象前瞬间，聚合物的分子量迅速增大，此时的反应程度即为凝胶点，可用 $P=\frac{2}{f}$ 表示。式中，P 为胶化时的反应程度；f 为单体总平均官能度。

这就是通常所称的卡氏（Carothers）公式，按上式计算，在双官能团反应体系中，因 $f=2$，则 $P=1$，即全部官能团均参加反应。若无副反应，不会产生凝胶，在多官能团体系中，即 $f>2$ 时，$P<1$，就有可能凝胶化。例如反应物邻苯二甲酸酐的官能度为2，反应物甘油的官能度为3，以等当量比参与反应时，其凝胶点等于0.8，就是说，当80%的官能团发生反应时就形成凝胶。但实际的凝胶值往往低于理论值。这可能是由于以下几种原因造成的：

①由于发生分子内酯化形成内酯而导致链终止[12]。

②在反应过程中，因副反应的产生使官能度有所增加而羧基保持无损。这些副反应的产生将取决于多元醇的结构，反应条件和催化剂的用量[15]。

③不饱和脂肪酸受热发生聚合作用而使官能度增加[16]。

④理论上考虑到所有反应基团的反应性是相同的，但实际上并非如此，所以使官能度的计算变得不够确切[17]。

⑤计算的凝胶点仅相当于开始形成支链、交联阶段，而实验的凝胶点却代表了已形成相当数量的体型结构的聚合物[18]。

邻苯二甲酸酐与甘油反应程度达到80%左右时发生了凝胶，而乙二醇和邻苯二甲酸酐以等当量比参与反应，可得到一个线型的可溶可熔的聚合物。由此可见，要使反应不产生凝胶，反应物的平均官能度应为2左右，当甘油与邻苯二甲酸酐以等摩尔比参与反应，甘油的实际官能度变为2。假设甘油的伯羟基先与仲羟基反应时，可获得一个线型分子的聚合物。

因此，采用甘油过量是降低官能度的一种重要方法。在绝大多数的醇酸树脂配方中，甘油的实际官能度不是3，而是稍大于2。多元醇的实际官能度可用下式计算[19]：

$$F_{OH}=\frac{F}{1+n}$$

式中 n——多元醇的羟基对羧基过量比值（以小数表示）；

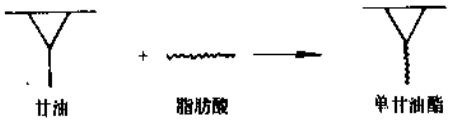
F_{OH}——实际官能度；

F——原有官能度。

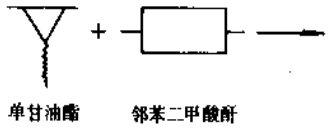
如甘油与邻苯二甲酸酐以等当量比参与反应，甘油过量50%时，甘油的实际官能度为 $F_{OH}=\frac{3}{1+0.5}=2$。多元醇的过量多少不同，可使多元醇的实际官能度有不同程度的降低。

另一种控制官能度的有效方法是利用单元酸来改性聚酯树脂。其改性过程可示意如下：

第一步是将三元醇转化为二元醇即单甘油酯。



第二步是由单甘油酯与二元酸反应成为脂肪酸改性的线型聚酯树脂即醇酸树脂。



当甘油、邻苯二甲酸酐和脂肪酸以等克分子进行酯化时，由于引入官能度为1的脂肪酸，使酸的官能度发生了变化，酸的总官能度由邻苯二甲酸酐为2，经过加入等克分子的脂肪酸之后却变为1.5，从而使整个体系的平均官能度变为2。根据官能度理论，则生成一个线型聚合物。

3.3. 合成方法

醇酸树脂的制造是以脂肪酸、多元醇和多元酸进行酯化为重要反应的。在合成方法上，由于使用的原料不同，所以可分为脂肪酸法、醇解法或单甘油酯法、酸解法和脂肪酸-油脂法四种。

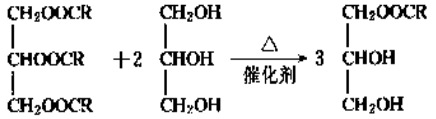
3.3.1. 脂肪酸法

脂肪酸法是直接将全部反应物进行酯化的一种方法，该法之所以能够应用于醇酸树脂的制造，是因为脂

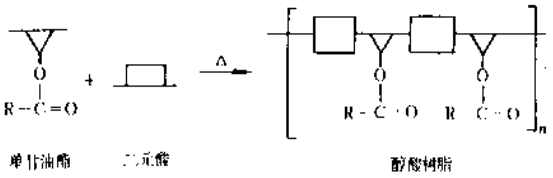
肪酸、多元醇（甘油）、多元酸（邻苯二甲酸酐）在一起反应时，能够互相溶合形成均相系统。脂肪酸法也有常规法和高聚物法之分。常规法是将脂肪酸、多元醇、多元酸在220～260℃下反应，一直保持到达规定的指标即可。高聚物法则采用先加一部分脂肪酸与多元醇、多元酸进行反应到较低的酸值，然后再补加余下的脂肪酸，使酯化反应到终点。高聚物法[20]所制成的树脂分子量较大，改善了物理性能。比常规法制得的醇酸树脂涂膜干性快，附着力、柔韧性、耐碱性都有明显提高。

3.3.2. 醇解法

醇解法是将油、多元醇和多元酸直接混合在一起，加热酯化，但其中只是多元醇与多元酸参与反应，形成一种非均相的混合物，即生成一种未改性的聚酯树脂。它在油相中不溶解，并在较低的反应程度下发生凝胶。为了改变这种状态，即采取了如下有效步骤：将油和甘油或其它多元醇先在225～250℃及催化剂存在下进行反应，使之发生羧基的重新分配，生成甘油或其它多元醇的不完全脂肪酸酯。如果采用甘油为多元醇，则醇解反应将按下面反应式进行：



醇解终点到达后，稍微降温，加入多元酸再升温到所规定的温度进行酯化。在酯化过程中，定期取样，测定酸值与粘度。当酸值与粘度达到规定要求时，停止反应。将树脂溶解成溶液，即制成醇酸树脂。



因此，人们把这种方法称为醇解法或单甘油酯法。它是目前应用得最普遍的一种方法。

醇解反应是制造醇酸树脂过程中的一个极端重要的步骤。它是影响醇酸树脂的分子量分布和结构的关键[21]。醇解作用的目的是制成甘油的不完全脂肪酸酯，特别重要的是单甘油酯。

因此，了解影响醇解的因素及如何控制醇解反应至关重要。影响醇解的因素有：

（1）催化剂的影响[22,23]　在无催化剂时，醇解反应必须在280℃或更高温度下才能进行。加入催化剂后，醇解反应温度可以降低。采用酸性催化剂时醇解效果差，常用碱性催化剂（NaOH、Na_2CO_3、LiOH、CaO、PbO），用量为油重的0.02～0.06%，效果很好。若用量过大，不但不能使反应有明显加速，反而造成树脂的色泽加深、外观发浑、过滤困难，甚至还会降低涂膜的抗水性和耐久性等。

（2）温度的影响　在醇解过程中，如果反应温度太低，就会影响醇解速度而延长反应时间，而温度太高，虽然能缩短醇解时间，但会造成色泽加深，同时还会产生聚合和多元醇醚化等副反应。所以醇解反应一般控制温度在225～250℃之间。

（3）植物油的质量和碘值对醇解的影响　用于制造醇酸树脂的植物油，一般都要经过精制，以除去油中的游离脂肪酸、蛋白质、磷脂等杂质。否则，就会使醇解速度受到影响，色泽加深，透明度变差等。

植物油的碘值越大，醇解速度就越快，这是由于多元醇（甘油）在碘值大的油内溶解度较大的缘故。一般说来，醇解速度的顺序为亚麻油＞豆油＞玉米油＞棉籽油。

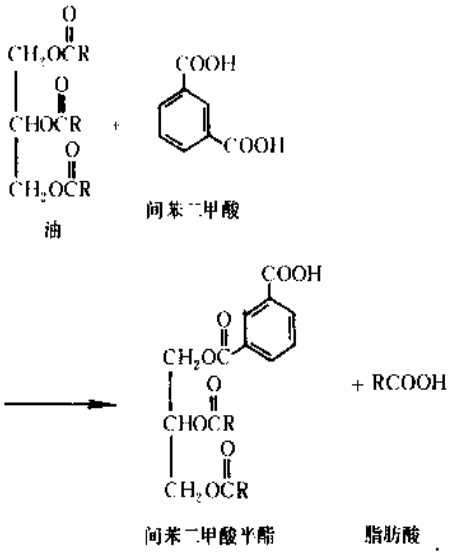
（4）多元醇用量及种类对醇解的影响　如果多元醇用量低于醇解反应最低需要量时，醇解反应将不完全。而多元醇用量增加，其醇解速度则相应加速，可增加单甘油酯含量。若用甘油进行醇解反应，当甘油：油＝4：1（摩尔比）时，单甘油酯含量可达54～55%。此后再继续增加甘油用量，非但不能提高单甘油酯含量，相反，在反应物中会残留较多的游离状甘油。结果会降低醇酸树脂的耐水性能及耐候性能。但是，在实际生产时甘油量的多少，不是可随意增加的，它取决于所要生产的醇酸树脂的油度。在相同条件下，多元醇的醇解速度一般是三羟甲基丙烷＞甘油＞季戊四醇。

（5）惰性气体的影响　制造醇酸树脂时，通常是在惰性气体（二氧化碳或氮气）保护下进行的。其目的就是要达到避免氧化，使色泽加深和防止氧化聚合等副反应的产生。

醇解终点的测定可采用高碘酸氧化法进行化学分析以求得。但该法操作繁琐，只能限于作试验研究使用，而在实际生产中，一般采用乙醇（或甲醇）容忍度法及电导测定法（醇解仪法）来断定醇解的程度。

3.3.3. 酸解法

酸解法[24]是用来制造醇酸树脂的另一种方法，但目前较少使用。酸解反应是指一个酯的酸部分被另一个酸所置换。如油（甘油三脂肪酸酯）与间苯二甲酸在高温作用下将发生如下反应：



该反应只需高温而不用催化剂即可发生，它仅适用于象间苯二甲酸或对苯二甲酸这类的多元酸。间苯二甲酸与邻苯二甲酸酐在酯化反应上表现不同。间苯二甲酸因熔点高（347℃），在脂肪酸和甘油中不易溶解，开始时酯化速度缓慢，必须要采用高温反应。因此，如采用醇解法制造间苯二甲酸醇酸树脂就产生了困难，但采用酸解法，可以从根本上消除这种弊病。因为酸解反应特别适用于向反应混合物迅速引入可溶性较低的酸。酸解后，由间苯二甲酸置换了一个三甘油酯中的一个脂肪酸酯，所得的间苯二甲酸半酯在另一反应物中的溶解度更高于单独的间苯二甲酸。由于溶解度较高和存在酸解反应生成的脂肪酸，使得反应速度明显加快，所以它是制造间苯二甲酸醇酸树脂的一种较为理想的方法。

3.3.4. 脂肪酸-油脂法

脂肪酸-油脂法是指将脂肪酸、油、多元醇和多元酸混合物在常用的反应温度下直接反应而制得醇酸树脂的一种方法。但在该法中，脂肪酸与油脂的比例应以能够形成一个均相的反应物为准则。当脂肪酸含量为脂肪酸和油脂混合物含量的60～65%时，可获得较高粘度的醇酸树脂，脂肪酸-油脂法具有成本低的优点。

3.4. 生产过程

3.4.1. 生产工艺

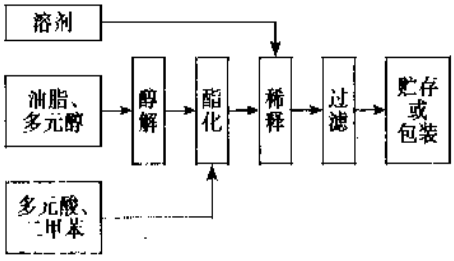
(1) 熔融法　熔融法是一种比较老的方法。用熔融法生产时，系将反应物在惰性气体的保护下，加热到所规定的反应温度。由于惰性气体的通入，在较高温度的情况下，将造成一些多元醇和邻苯二甲酸酐的损耗。该法酯化水的除掉是利用机械抽风的方式来达到的。

生产时如用脂肪酸法（或蓖麻油醇酸树脂），可将全部多元醇、多元酸和脂肪酸一次加入反应釜内，在搅拌及通入惰性气体下升温酯化。如用醇解法，则将多元醇（甘油）与油先加入反应釜内升温，通入惰性气体，温度达到120℃后，加入催化剂，继续升温到220～245℃进行反应。醇解30分钟后，取第一次样，以后每隔30分钟测定醇容忍度一次，直到醇解结束。稍稍降温到180～200℃时，加入多元酸（邻苯二甲酸酐），然后逐步升温到规定温度（200～250℃）酯化。酯化时惰性气体通入量可比醇解时稍大，气体经反应釜出口，通过邻苯二甲酸酐捕集器及抽风机，使釜内稍有负压，以利水汽排出。

(2) 溶剂法　在熔融法的基础上发展了一种溶剂法，也称共沸法。该法是在酯化的起始阶段通入微量的惰性气体，并采用一定量的与水不相容的溶剂（二甲苯）作为共沸液体。溶剂在醇酸树脂的酯化反应全过程中起了重要作用，它能帮助酯化脱水、调节酯化温度、加速酯化速度。二甲苯用量可视最后的反应温度而定，一般为总投料量的2～6%为好。溶剂法必须使反应釜水气的出口与冷凝器（或通过分馏柱更好）连接，经分水器使冷凝下来的液体达到分层的目的。上层为有机溶剂（二甲苯）由溢流管流回反应釜循环使用，下层为酯化水可以放掉。由于溶剂法具有容易控制反应温度、降低反应物粘度、杜绝与空气接触、减少邻苯二甲酸酐升华的作用。因此，它的优点是制得的醇酸树脂颜色较浅，而且分子结构比较均匀；因邻苯二甲酸酐损失少，产量较高，酯化温度低，反应速度快；反应釜易于清洗，不象熔融法每次都要用碱洗。

熔融法虽然是个老方法，但与溶剂法相比较，设备简单、投资费用少、防火要求不高。熔融法的特点是适用于生产长油度醇酸树脂，大多数的间苯二甲酸醇酸树脂的制造也采用熔融法。也可先用熔融法反应到树脂呈透明后，再改用溶剂法反应到终点。

溶剂法的醇解阶段与熔融法相同，都是加入多元醇、油、催化剂后，在惰性气体保护下反应到醇解终点。溶剂法的酯化阶段则是加入多元酸（邻苯二甲酸酐）之后，再加有机溶剂二甲苯共沸脱水。脂肪酸法则在各反应物加入之后，加入有机溶剂（二甲苯）进行酯化。例如：



3.4.2. 生产设备

图1列示了溶剂法生产醇酸树脂的设备，在这个生产设备中，反应釜上装有分馏柱，反应蒸气经过分馏柱再进入冷凝器。这适用于含有低沸点成分的配方，如低沸点的乙二醇（沸点198℃），没有分馏柱将使之损失过大。

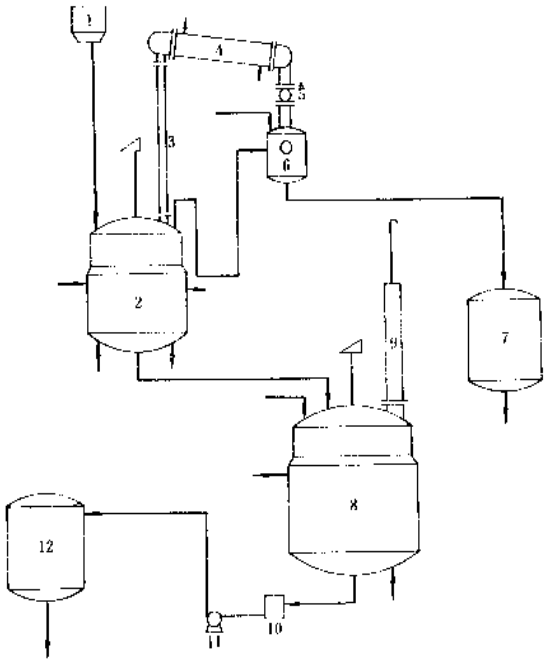


图1　溶剂法生产醇酸树脂的设备

1—加料斗；2—夹套反应釜；3　分馏柱；4—冷凝器；5—视镜；6　分水器；7—回收甲苯贮槽；8—兑稀釜；9—冷凝器；10—粗过滤器；11　泵；12—密闭过滤器

近年来，在苏联、日本、保加利亚等国家相继建立了全自动化生产醇酸树脂装置[25]，其特点是生产安全，产品质量优和生产能力大等，因而具有广大的发展前途。

3.4.3. 工艺控制

在制造醇酸树脂时，反应的程度通常是采用定期取样，测定反应物的粘度、凝胶点和酸值来控制的。当反应达到规定要求时即为反应终点。工艺控制方法一般有酸值-粘度法和固化时间法两种。

（1）酸值-粘度法　酸值说明醇酸树脂酯化反应的程度，而粘度则是衡量聚合度和分子量增长的尺度。随着反应的不断进行，在正常的情况下，酸值逐渐下降，粘度逐渐增大。酸值、粘度与反应时间的关系如图2所示。

酸值是指中和1g固体试样所需的氢氧化钾的毫克数。粘度系将固体树脂溶于规定数量的特定溶剂中，在规定的温度下，以加氏管测定。标准的加氏管测得的数值，可与绝对粘度相对照。

（2）固化时间法　固化时间（凝胶点）法也是测量聚合度和分子量的一种方法。有些醇酸树脂反应很快，以酸值-粘度法来不及控制，可采用固化时间法。该法是将一块特制铁板加热到200℃，滴一滴醇酸树脂于板上，记录树脂凝胶时间。固化时间在10 s左右的树脂已接近不稳定点。反应终点控制一般不要小于10 s。

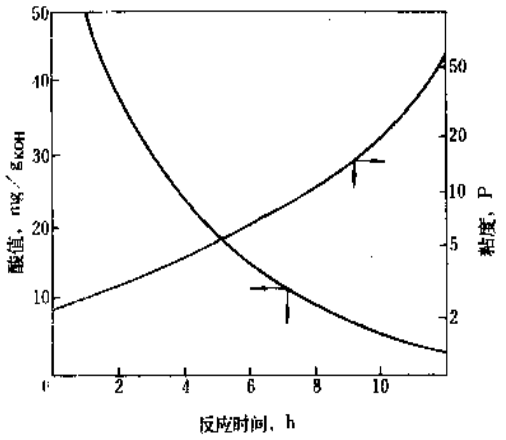


图2　酸值、粘度与反应时间的关系

1P=10⁻¹Pa·s

4. 性　能

醇酸树脂的性能不仅取决于所用的油类和油度，而且也与分子结构和制造方法有关[26]。

4.1. 油的种类的影响

醇酸树脂涂膜的干性，与油的不饱和度的高低有很大关系。一般而言，不饱和度越高，干性和硬度越好，但泛黄性越大，各种油类或脂肪酸对醇酸树脂性能的影响如表3所示。豆油醇酸树脂具有良好的干性和保色性。因

表3　各种油类或脂肪酸对醇酸树脂性能的影响

油类	碘值	色泽	干性	保色性	保光性
桐油	160～173	↓	↑	↓	↑
亚麻油	175～195	↓	↑	↓	↑
梓油	165～187	↓	↑	↓	↑
脱水蓖麻油	125～140	↓	↑	↓	↑
豆油	125～140	↓	↑	↓	↑
松浆油	125～130	↓	↑	↓	↑
花生油	80～110	↓	↑	↓	↑
蓖麻油	80～95	↓	↑	↓	↑
椰子油	<10	↓	↑	↓	↑
合成脂肪酸		↓	↑	↓	↑

注：箭头所指为性能趋向良好。

此，它是标准型醇酸树脂。对于要求干性快，而泛黄性要求不严格来说，使用亚麻油醇酸树脂较为理想。脱水蓖麻油可用于制备对保色性要求高的烘烤型醇酸树脂。桐油由于分子结构上具有共轭双键的原因，反应太快，不能单独使用，可与其它油拼用，以提高干性和硬度。为了综合利用并节约食用油，也可用松浆油来制造醇酸树脂。它具有良好的保色性及满意的干性，可制成烘漆和自干漆。

蓖麻油、椰子油及合成脂肪酸通常都是用来制造增塑用醇酸树脂，由于它们是非氧化型油类，饱和度高、保色性好。这些醇酸树脂自己不能制成涂膜，需与其他涂料成分合用。如与硝化棉、氯化橡胶等合用，以增加光泽和附着力，并起着增塑与提高耐候性的作用；与氨基树脂合用，在烘烤时，氨基树脂与醇酸树脂产生共缩聚而固化，同时醇酸树脂还起增塑与增加附着力的作用。

4.2. 脂肪酸含量的影响

长油度醇酸树脂含有大量的脂肪酸残基，给分子以非极性，而短油度醇酸树脂却含有较多的羟基，使分子的极性增强，同时也提供了与其他树脂的反应点。

由此可见，脂肪酸在醇酸树脂中的含量，决定醇酸树脂的性能。如油度为40%的短油度醇酸树脂，为硬的粘稠树脂状物，溶于二甲苯、甲苯等芳烃强溶剂。油度为65%的长油度醇酸树脂，则是软的树脂状物，可溶于200号油漆溶剂油。即是说，醇酸树脂在溶剂中的溶解度，随油度的增加而增加，粘度随油度的增加而减低。

醇酸树脂涂膜的泛黄性来源于不饱和脂肪酸部分，所以脂肪酸含量（油度）减少，泛黄性可得到改善。

表4 不同脂肪酸含量对醇酸树脂性能的影响

性能	脂肪酸含量，%				
	30	40	50	60	70
溶剂	芳烃溶剂			脂肪烃溶剂	
汽油容忍度					
溶解性					
醇容忍度					
粘度					
凝固时间					
自干时间					
烘干时间					
硬度（烘）					
刷涂性					
流平性					
原始光泽					
保光保色性					
户外耐久性					
耐水性					
贮藏稳定性					

醇酸树脂涂膜的触指干及其硬度与油度也有关。油度短者触指干快、硬度也较大（在一定范围之内）。

干性醇酸树脂常温触指干很快，但完全干透则需一定的时间。涂膜的硬度及耐久性与干燥方式有关，常温干燥完全是氧化作用，没有进一步反应。所以在一定的限度内，含油较多者干燥速度与耐久性较好。烘干涂膜除氧化作用之外，还有进一步缩合作用，所以硬度与耐久性以短油者较好。

总之，醇酸树脂的不饱和度越高，干性越快，聚酯含量越多，保色保光性越好。为了兼顾这两种性能，自干型醇酸树脂的油度在50%左右为最理想，烘烤型醇酸树脂的油度在40～50%为最适中。

不同脂肪酸含量（油度）对醇酸树脂性能的影响如表4所示。

4.3. 分子结构的影响

醇酸树脂分子上有残留的羟基与羧基，这些极性基团使醇酸树脂制成的涂膜有良好的附着力，使醇酸树脂涂料的附着力比油性涂料好得多。羧基还提供了醇酸树脂对颜料的湿润能力，羟基与羧基同时和钙催化剂形成一个配位化合物，而能促进涂膜初干及实干。但是，醇酸树脂分子上的游离羟基对涂膜性能也有不良影响。通过曝晒结果说明，在天然曝晒中保光与抗开裂方面，羟基值低比羟基值高者为好。

在涂膜硬度与拉伸强度方面，羟基值也表现与曝晒相同的规律。其结果如图3及图4所示。

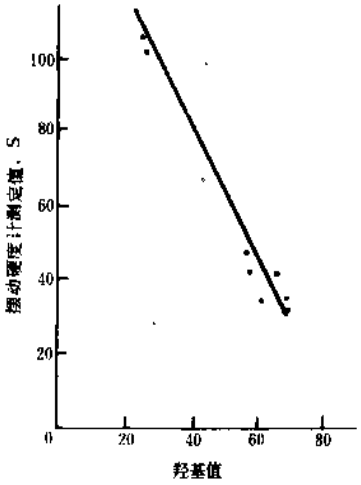


图3 硬度与醇酸树脂羟基值的关系

所以，同一油度的醇酸树脂不论其制造方法与粘度如何，其涂膜干后的硬度、拉伸强度和耐候性等，仅与羟基含量有关。因此，在制造醇酸树脂时，其游离羟基量的控制极为重要。在生产工艺可能和树脂贮存性良好的

条件下，多元醇不应过量太多。制自干型涂料用的醇酸树脂，应控制羟基与羧基的量，不能使之过多。因为它们将影响涂膜的性能。但这些基团（主要是羟基）是与其它树脂，如氨基树脂可进行缩合的反应基团，在醇酸树脂上应有适当的含量，并与所用的氨基树脂的种类、用量相适应，以保证良好的烘漆性能，酸值过大将使氨基树脂涂料涂膜色暗，外观不够鲜艳。

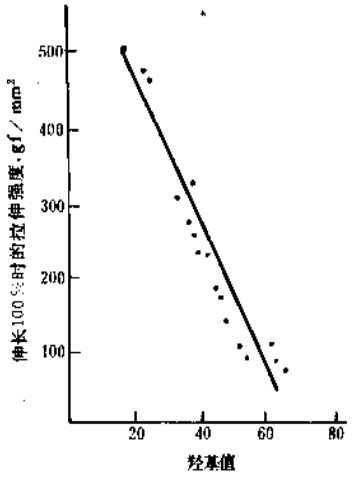


图4　拉伸强度与醇酸树脂羟基值的关系

$1gf/mm^2=9.80665kPa$

4.4.　制造方法的影响

醇酸树脂的制造方法也会影响树脂的性能，就脂肪酸法与醇解法而言，它们所生产的醇酸树脂在性能上有所不同。在配方相同的情况下，采用脂肪酸法和醇解法所得的醇酸树脂，在性能上都有较大的区别：脂肪酸法制造的醇酸树脂，涂膜坚硬且不易发粘；醇解法制造的醇酸树脂，涂膜较软，且易发粘。

即使同一种方法而采用不同工艺，对醇酸树脂的性能也有影响。例如，脂肪酸方法的所谓高聚物工艺就是如此。这种方法比一次加入全部脂肪酸制得的醇酸树脂粘度大，干性快，硬度高。

5.　用　途

醇酸树脂在涂料中是用途最广的一种，它常以快干和优良的附着力、柔韧性、耐磨性、耐水性而著称。但它最大的弱点是在碱性介质下容易水解。这主要归咎于醇酸树脂分子结构中含有大量的酯基。然而，通过使用特殊的多元醇或具有位阻的羧基的酸类，能够明显地改进这个弱点。

醇酸树脂的许多性能还可以通过各种有机单体或其它高分子材料的改性来提高。例如，硝基纤维素、氨基树脂、环氧树脂、过氯乙烯树脂、氯化橡胶、聚氨酯树脂，用适当的醇酸树脂进行改性，可改善它们的成膜性能和其它性能。有时为了满足特殊性能上的要求和提高它的使用价值，还可以用某些有机单体或树脂（如苯乙烯、有机硅、丙烯酸酯、苯甲酸、对叔丁基苯甲酸、酚醛树脂、聚酰胺树脂等）通过化学反应进行改性，以达到某种特殊性能的要求。由于醇酸树脂具有这种多用性和适应性，因此用“裁剪树脂”一词赞誉醇酸树脂却毫不为过。

（1）自干型醇酸树脂　自干型醇酸树脂主要用于制造各种自干型和低温烘烤的一系列醇酸树脂涂料。自干型醇酸树脂主要是由亚麻油、豆油和脱水蓖麻油制得。这种涂料具有良好的干性、光泽、硬度、柔韧性、附着力和耐候性。如果在低温烘烤的话，还可以进一步提高耐磨性、抗水性和硬度等性能。自干型醇酸树脂主要用来制造汽车、玩具、机械部件、钢铁结构和建筑用涂料。

（2）烘烤型用醇酸树脂　烘烤型醇酸树脂常使用短油度醇酸树脂，它含有较多的羟基，能与氨基树脂混溶并反应。这类醇酸树脂主要用豆油来制造。如果用椰子油或合成脂肪酸制得的醇酸树脂，可赋予良好的保光保色性。但是，要求附着力和耐冲击性特别高的话，应使用脱水蓖麻油制得的醇酸树脂。这类醇酸树脂与氨基树脂配制的各种氨基树脂涂料，具有良好的干性、保光保色性、耐酸、耐碱性和耐油性，而且光泽、硬度也令人满意。这类涂料广泛用于家用电器，如缝纫机、电扇、电冰箱、洗衣机、轿车、自行车、玩具等金属表面的保护和装饰。

（3）挥发型漆用醇酸树脂　用于硝基纤维素涂料的醇酸树脂主要是由椰子油、蓖麻油和合成脂肪酸制成的醇酸树脂。由于它们的极性较高，使醇酸树脂与硝基纤维素具有较好的混溶性，从而提高硝基漆的光泽、附着力和丰满度。这种涂料主要用作汽车漆、木器漆、玩具漆和铅笔漆等。

过氯乙烯树脂经过醇酸树脂改性制成的过氯乙烯树脂涂料，可增加其涂膜的丰满度，提高了光泽、附着力、耐候性和保光保色性。这种醇酸树脂主要是松香改性蓖麻油醇酸树脂和亚麻油醇酸树脂。过氯乙烯树脂涂料具有干性较快、平整光亮、并可打磨抛光的特点，所以已广泛用于各种车辆、机床、电工器材、医疗器械、化工机械、管道设备、建筑物的装饰和防腐性涂装。

氯化橡胶与低极性的醇酸树脂具有较好的混溶性。通常，采用长油度的豆油醇酸树脂改性氯化橡胶制得的氯化橡胶涂料，其涂膜坚韧、耐化学腐蚀、耐磨性、耐水性、耐潮湿性、耐久性好。它广泛应用于船舶、化工设备、交通标志、水泥路面、游泳池、电镀槽以及其它要求耐碱器材的防腐蚀涂装。

（4）其它用途　除了上述的主要用途外，还有其它方面的应用。例如具有游离羟基的醇酸树脂与芳香族和

脂肪族多异氰酸酯反应物配合，可制成性能优异的聚氨酯涂料。该涂料的涂膜鲜艳光亮、耐磨损性好、耐化学性强，可供作木制家具、塑料、皮革等涂层。以短油度醇酸树脂配制的环氧醇酸烘烤型涂料，其涂膜坚硬耐磨，机械强度好，耐潮性较优。适用于湿热带气候条件下使用的电机、电器仪表及五金制品的表面涂装。无油醇酸树脂与环氧树脂（环氧当量为2200～5000）及氨基树脂配合，具有硬度高、耐深冲、附着力好、耐水性强、柔韧性佳等特点，可作为食品罐头印铁、卷尺、玩具印刷用涂料。

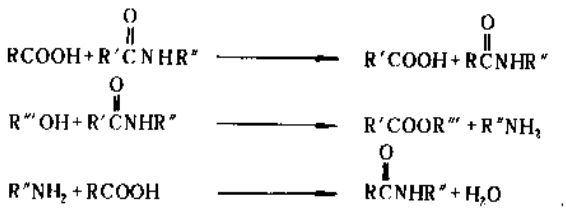
6. 改性品种

6.1. 酚醛树脂改性醇酸树脂

酚醛树脂与干性醇酸树脂反应，生成氧杂四氢化萘型结构，从而使酚醛树脂改性的醇酸树脂，兼有醇酸树脂优良的保光性和耐久性及酚醛树脂突出的耐水性和耐碱性。一般的改性方法是在醇酸树脂酯化完毕后，降温到220℃左右，加入酚醛树脂。加完后重新升温到220～240℃，维持到粘度符合要求停止反应。

6.2. 聚酰胺树脂改性醇酸树脂

在醇酸树脂中加入5%左右的聚酰胺树脂，在200～250℃反应，可制成聚酰胺树脂改性醇酸树脂，常称为触变型醇酸树脂。当醇酸树脂与聚酰胺树脂反应时，由于聚酰胺树脂分子裂解成较大链段而连结在醇酸树脂的分子上，使之具有较高的凝胶性。再继续反应，聚酰胺树脂分子链段进一步裂解而均匀分散于醇酸树脂分子之中，凝胶性下降以至消失。这些反应是在醇酸树脂与聚酰胺树脂的游离基团之间进行[27]。



R、R′、R″、R‴为醇酸树脂或聚酰胺树脂分子残基。

形成触变性的原因是醇酸树脂-聚酰胺树脂络合物的羰基和酰胺基之间的氢键关系，由于氢键缔合作用而产生体型结构，它在静止时呈胶冻状即凝胶。但由于这种氢键键力较弱，一旦受到剪切力（如搅拌，涂刷）时就变成容易流动的溶胶，当剪切力停止时，又逐渐复原成凝胶。这种行为，我们称之谓触变性。

用触变性醇酸树脂制成的涂料，可以防止沉底，涂刷轻松，比普通涂料厚一倍时也不致产生流挂，涂刷顶部平面时不会滴漆，其涂膜性能与普通醇酸漆基本相仿。因此，作为建筑用涂料和维修用涂料特别理想。

6.3. 有机硅改性醇酸树脂

有机硅改性醇酸树脂是指用少量有机硅树脂与醇酸树脂共缩聚而得的改性醇酸树脂。因为有机硅树脂具有耐紫外线及强憎水性，将有机硅树脂引入醇酸树脂的结构中可使醇酸树脂涂膜的保光性、耐候性、抗粉化性和耐热性均有很大提高，增加了醇酸树脂涂料的户外使用价值[28～30]。所以，有机硅改性醇酸树脂是近年来醇酸树脂的发展方向之一。

一般地说，用来改性醇酸树脂的有机硅树脂都是分子量较低的树脂，它与醇酸树脂共缩聚有两种方法：一种是有机硅单体制成硅醇，再与醇酸树脂上的羟基共缩聚，另一种是含有甲氧基或乙氧基的聚硅氧烷与醇酸树脂的羟基缩合。

这种改性醇酸树脂适合用于户外防潮性和耐候性要求较高的醇酸树脂涂料，如作船舶漆和桥梁漆等。

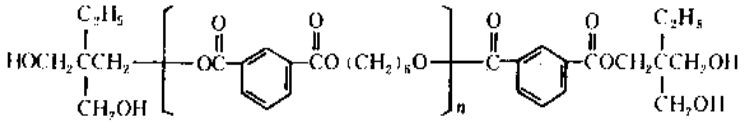
6.4. 乙烯和丙烯酸系改性醇酸树脂

以乙烯或丙烯酸系单体改性的醇酸树脂，就使得醇酸树脂在成膜性和应用方面兼有乙烯或丙烯酸体系的耐候性和耐腐蚀性。其改性方法有共聚法和酯化法两种。

（1）共聚法[31～33] 是由乙烯或丙烯酸系单体和醇酸树脂在溶剂和引发剂的存在下，使烯键和脂肪酸的双键发生共聚反应。但是，这种方法因乙烯或丙烯酸类单体在改性醇酸树脂中，本身也能发生均聚作用。因此，最后产品将是一种含有乙烯或丙烯酸类聚合物、醇酸树脂及其共聚物的混合物。特别有不希望的乙烯系均聚物，它导致混溶性不良，并使最后涂膜耐久性欠佳。这是由于乙烯系均聚物不含有官能基，因而在最后形成涂膜时，它也不会成为网状涂膜结构的组成部分。该方法的另一个缺点是当涂膜过度烘烤后，常常达不到耐久性最好、泛黄性最少的要求。共聚法目前采用比较少。

（2）酯化法[34,35] 共聚法改性醇酸树脂有其局限性，即醇酸树脂必须用干性醇酸树脂，而不干性醇酸树脂则不能采用，因此发展了这种酯化法。这种方法包括如下步骤：先预制含羧基或羟基的乙烯或丙烯酸系单体的加成聚合物，然后再与醇酸树脂中的羟基或羧基进行酯化而达到改性的目的。

苯乙烯改性的醇酸树脂具有快干、硬度高和耐化学品好等优点，但耐溶剂差，耐候性下降，适用于作快干的机械用漆和修补漆。用甲基苯乙烯改性的醇酸树脂，可溶解于脂肪烃的溶剂中，并能保持良好的干性。丙烯酸类单体或其加成聚合物改性的醇酸树脂，保光保色性、耐候性和干燥速度都有明显改进。它主要用作轿车、自行车、电冰箱、仪器仪表等的装饰涂料。



(1)

6.5. 无油醇酸树脂

无油醇酸树脂是以不用油或脂肪酸为特征的一种树脂。该树脂系通用烘干型醇酸树脂的另一个重要品种。无油醇酸树脂一般由多元醇与多元酸反应而制得，但有时为了降低体系的官能度和调节聚酯的反应性，也可采用部分单元酸或一元醇。由三羟甲基丙烷、己二醇和间苯二甲酸制得的无油醇酸树脂的结构如式（1）所示[36]。

在设计这类树脂时，有必要使无油醇酸树脂剩留一定数量的羟基，以保证它与氨基树脂或其它反应性树脂的进一步反应。在无油醇酸树脂的组成中，二元醇对树脂性能的影响起着关键性作用，它不仅能够调整官能度，防止树脂过早凝胶，而且可以增加树脂的线型结构，提高耐洗涤剂性、耐沾污性和耐热性。除此之外，无油醇酸树脂性能的优劣，在很大程度上还受到二元醇分子结构的左右。不同结构的二元醇将会影响磁漆的涂膜性能。采用乙二醇、丙二醇制得的无油醇酸树脂，其溶解性和混溶性非常差。但是，采用具有新戊基结构和较高支链的新戊二醇、三甲基戊二醇制得的无油醇酸树脂，不仅具有良好的溶解性和混溶性，而且耐洗涤剂性、耐沾污性和耐热性也特别优异。

对于多元醇来说，常用三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷和季戊四醇来合成无油醇酸树脂，而不大采用甘油。因为甘油中存在仲羟基的缘故，所以由甘油制得的无油醇酸树脂，其涂膜性能较之以三羟甲基丙烷制得的为差。在多元酸中，邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸和己二酸较为常用。如以间苯二甲酸和己二酸合用，制得的无油醇酸树脂可配制成高质量的氨基树脂涂料，供轿车、家用电器和轻工仪表的涂装用。卷材涂料用无油醇酸树脂的柔韧性要求较高，可使用其它的二元酸，如壬二酸来改进。此外，无油醇酸树脂的柔韧性也可采用长链的二元醇，如己二醇加以改善。

在合成无油醇酸树脂时，也可采用单元酸，这不仅可以调整体系的官能度，而且也能改善某些方面的性能。如采用苯甲酸或对叔丁基苯甲酸可改善树脂混溶性；采用壬酸，可提高树脂的柔韧性等等。但一般应该尽量避免使用单元酸，因为它将降低树脂的反应性，不利于与氨基树脂或其它反应性树脂的进一步反应，有损于涂膜的性能。无油醇酸树脂与六甲氧基甲基三聚氰胺树脂配制的烘漆[37]，由于具有光泽好、硬度高和柔韧性、附着力良好，以及优异的耐沾污性和耐洗涤性等性能，故它在卷材涂料和家用电器装饰的使用上正在日益增加。

有机硅改性的无油醇酸树脂具有杰出的耐热性和户外耐久性。目前它在卷材涂料中也获得广泛的使用。

无油醇酸树脂与芳香族和脂肪族多异氰酸酯反应物配合，可制成性能优异的聚氨酯涂料。它们能在室温下固化成膜，而且涂膜丰满、光亮平滑，既有优美的装饰性，又有良好的保护性，特别适用于高级木器、钢琴、大型客机等的表面装饰[38]。

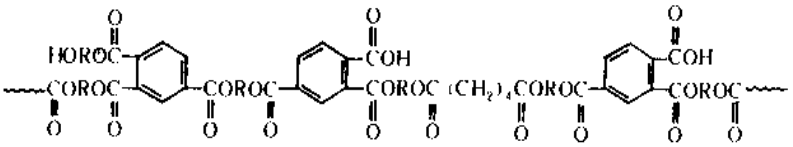
6.6. 水性涂料用树脂

在树脂中引入亲水基团后，以中和剂中和成盐，使树脂可溶解于水。水性涂料用醇酸树脂就是根据这个原理来制备的。先将多元醇、多元酸和脂肪酸反应到酸值达10左右，生成一个含有羟基的预聚体。然后加入三元酸，如偏苯三甲酸酐，它的酸酐部分与预聚体的羟基反应，提高分子量并残留一个羧基。当用中和剂（胺或氨）中和树脂中残留的羧基时，便生成“水溶性盐”，即称为水溶性醇酸树脂。水溶性醇酸树脂的酸值通常控制在50～60之间，以获得良好的水溶性而又不需加入过多的有机助溶剂。加入一定量有机助溶剂的主要作用，是使之形成稳定的溶液，并提高涂料的流平性、原始光泽和对底材的润湿性。

在制造水溶性醇酸树脂时，使用的原料和形成树脂的分子结构，基本上与溶剂型醇酸树脂相似。但是，为了保证树脂在碱性介质中的稳定性、水溶性以及成膜后的性能，注意原料的选择尤其重要。

采用间苯二甲酸代替邻苯二甲酸酐能提高树脂的水溶性和耐水解性，因为间苯二甲酸所形成的酯键，比邻苯二甲酸酐的酯键较为稳定。在多元醇方面，可用三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷代替甘油。由于甘油的酯化由伯羟基开始，而且有过量的羟基存在时没有很多仲羟基起反应，所以形成支链很少，其树脂基本上是线型分子。三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷则不同，它们的三个羟基全是伯羟基，反应能力均等，形成的分子比较对称，能够生成具有支链的结构紧密的树脂。

由于多种多样的二元醇、三元醇、脂肪酸和多元酸的商业化，为涂料工作者开发具有不同性能的水溶性醇酸树脂提供了良好的条件。因此，可以制造出各种油度的自干型和烘烤型水溶性醇酸树脂[39～41]。偏苯三甲酸酐、新戊二醇、己二酸和松浆油脂肪酸的水溶性醇酸树脂的结构如式（2）所示。



(2)

式中 R=新戊二醇残基；～～ =脂肪酸残基

这种水溶性醇酸树脂特别适合于作工业烘干型底漆。由于它可用电泳施工法，所以也可用作汽车、仪表、船舶的金属部件的底面合一漆。

自干型水溶性醇酸树脂的干燥性能与助溶剂和中和剂的挥发速度直接有关。一般来说，助溶剂以丙二醇甲醚最好；中和剂以氢氧化铵最好，三乙胺次之。如使用有机钛酸酯交联剂代替金属干燥剂，可改善涂料的泛黄性，提高干性和耐水性。

水溶性无油醇酸树脂是由二元醇、三元醇和多元酸反应而成的[42]。其水溶性的获得与水溶性醇酸树脂相同。它与六甲氧基甲基三聚氰胺树脂可配制出具有各种性能的磁漆，且施工性能良好，可以在传统设备上进行施工。施工方法可用喷涂、辊涂等。如将该磁漆喷涂在冷轧钢板上，在177℃烘30min，涂膜具有优异的附着力、耐沾污性、耐热性、耐洗涤剂性，而且硬度和柔韧性也很突出。

6.7. 高固体分涂料用树脂

高固体分涂料是节省能源和减少公害的一种有效手段。它与通用溶剂型涂料相比，可以节省40～80%的有机溶剂。因此，人们大力开发高固体分涂料用的醇酸树脂。为了使高固体分涂料的涂膜性能和施工性能不致于下降，用于高固体分涂料的树脂一般应具有三个基本条件，即有较高的反应性、低粘度和低挥发性。

获得低粘度高固体分聚酯的一种有效办法是制备低分子量的齐聚物[43～45]。而制备这种齐聚物是用单元酸来降低多元醇的官能度或采用二元醇来调节反应体系的总官能度的方法加以实现。通过改变各种反应物的配比，可制得较低分子量的醇酸树脂。同时，适当选择反应物的组成，也可获得较低分子量的树脂。例如，以六氢邻苯二甲酸酐代替邻苯二甲酸酐和使用新戊二醇或三甲基戊二醇作为多元醇，可使树脂的粘度有较大幅度的降低。总之，用于高固体分的醇酸树脂，应具有狭窄的分子量分布。分子量须保持在1000～1300的范围内，分子量小于1000，涂膜性能差；大于1300，高固体分则难以实现。

三羟甲基丙烷、壬酸和间苯二甲酸制得的树脂结构如式（3）所示。

它的固体分可达75～80%，与三聚氰胺树脂配备的磁漆，由于涂膜的丰满度好、装饰性强，并且涂膜的硬度高、柔韧性附着力好，耐溶剂、耐沾污性、耐久性和耐洗涤性都极为优异。故适用于作卷材涂料、罐头涂料和家用电器的装饰涂料。高固体分涂料可不用更新传统的生产和施工设备，投资少；可作厚涂层，可减少涂料的道数和用量，节省施工时间；也可减少运输费用等。

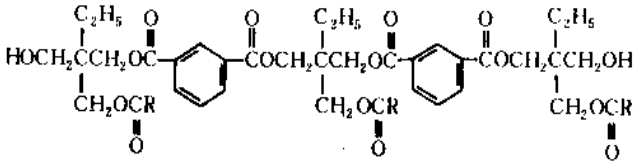
7. 经济概况

联合国1983～1984年统计年报报道了美国、日本、联邦德国的醇酸树脂产量如表5所示[46]。

表5 醇酸树脂产量，kt

年 份	美 国	日 本	联邦德国
1975	305.7	217.3	88.7
1976	319.6	265.2	101.6
1977	341.7	275.1	99.0
1978	341.9	310.2	113.5
1979	342.4	345.2	115.4
1980	318.8	316.5	121.4
1981	—	312.7	127.2
1982	237.2	326.8	126.2
1983	326.2	326.4	125.0

根据西欧化工新闻杂志介绍了西欧各国1988年的醇酸树脂产量为500kt，并且预计1993年醇酸树脂的需要量为475kt，1995年为443kt[47]。



(3)

式中：R=壬酸残基

自从醇酸树脂问世以来，尽管国外涂料用合成树脂相继发展，但醇酸树脂产量仍居合成树脂的首位。

中国的醇酸树脂在中华人民共和国成立前夕虽已研制成功，但产量和品种还很少。直至50年代末，发展才逐渐加快。到目前为止，醇酸树脂产量已达20余万吨，约占全部涂料用合成树脂的55～60%，品种也不断发展。用干性油亚麻油、梓油、桐油、脱水蓖麻油、半干性油豆油制备中、长油醇酸树脂，制成自干型醇酸涂料；用蓖麻油、椰子油、花生油、茶籽油等改性短、中、长油醇酸树脂，用于氨基、硝基和过氯乙烯涂料。近年来，陆续开发了用橡胶籽油、棉籽油、玉米油制备自干型醇酸树脂，用菜籽油、猪油改性醇酸树脂，分别用于氨基涂料和硝基涂料。

在醇酸树脂合成中普遍采用甘油、季戊四醇。三羟甲基丙烷主要用于短油醇酸树脂和无油醇酸树脂，提高耐候性。由于价格偏高、来源少，所以使用量不大。新戊二醇无油醇酸树脂也初具规模，制成氨基聚酯烘漆色泽浅、耐候性好，用于自行车等轻工产品涂装。2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇是中国80年代合成的新型支链二元醇，制备醇酸树脂用于氨基涂料，可提高固体分。三羟甲基丙烷、新戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇的合成及在醇酸树脂中应用，标志多元醇品种的进步和醇酸树脂品种的新发展。

醇酸树脂所采用的多元酸至今仍以邻苯二甲酸酐为主，间苯二甲酸合成醇酸树脂可提高耐热性，有少批量生产。顺丁烯二酸酐在某些醇酸品种中也有少量使用。

8. 安全与环保

制造醇酸树脂所用的原料种类繁多。虽然大多数的原料毒性不高，但是有些有机溶剂，如邻苯二甲酸酐、顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸和乙烯系单体会导致人们的过敏反应。因此，在生产醇酸树脂过程中，操作人员必须穿戴好工作服、涂塑手套、防化学品护目眼镜和防毒面具等劳动保护用品。同时，由于在操作过程中，经常使用某些易挥发、易燃烧、易爆炸的低闪点溶剂和乙烯系单体，所以反应釜与仓库必须用防火墙和自动灭火门加以隔开的严格安全措施[48]。在生产醇酸树脂的过程中和盛有易燃溶剂的贮罐里须通入惰性气体，这也是一种极其重要的安全良策。除此之外，还有其它的安全措施，例如使用防爆马达、开关和电器线路，防止地面设备产生静电，装置通风设备，以防止真空泵房、稀释和过滤工段的爆炸或有毒溶剂气体浓度的增加，反应釜须装安全阀，以防止超压的产生，放料后接着又重新投料时，应通入惰性气体，以防止空气从冷凝器放空管进入而产生爆鸣现象。

近年来，由于中国的环保法不断强化，这对工业部门，特别是化工部门提出了一个严肃问题是三废必须认真进行治理。在制造醇酸树脂时所产生的废溶剂应收集起来，并经过处理后再用。酯化时产生的含酸酯化水或用碱水清洗反应釜时所产生的废水，必须分别用碱或酸进行中和，再经过生化处理或其它方法处理，达到符合国家规定的排放标准后方可排放。

参考文献

[1] Berzelius, J. *Rappt.*, *Ann. Inst. Geol. Hungrie*, **26**, (1847).

[2] Berthelott, M. M., *Compt. Rend. H.*, **37**, 398 (1853).

[3] Van Bemmelen, J., *J. Prakt. Chem.*, **69**, 84, 93 (1856).

[4] Smith, W., *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, **20**, 1073(1901).

[5] US 1091627; 1091628; 1091732; 1108329; 1108330; 1108332(1914), Callahan, M. J. (General Electric Co.).

[6] US 1119592(1914), Friedberg, L. H. (General Electric Co.).

[7] US 1098776; 1098777(1914), Arsem, W. C. (General Electric Co.).

[8] US 1141944(1915), Dawson, E. S(General Electric Co.).

[9] US 1098728(1914), Howell, K. B. (General Electric Co.).

[10] US 1893873(1933), Kienle, R. H. (General Eleatric Co.).

[11] Cowan, J. C. in Craver, J. K., Tess, R. W. (eds), "Applied Polymer Science", Chap. 36, American Chemical Society, Washington. D. C., 1975.

[12] US 1772566(1929)Ellis, C.

[13] Kienle R. H., Petke, F. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2268 (1939); **62**, 1053(1940); **63**, 491(1941).

[14] Carothers, W. H., *Trans. Faraday Soc*, **32**, 43(1936).

[15] Tremain, A., *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **40**, 737(1957).

[16] Brett R. A., *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **41**, 428(1958).

[17] Solomon D. H., Hokwood, J. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 981(1966).

[18] Bobalak, E. G. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 625(1964).

[19] Spitzer, W. C., *Off. Dig. Fed. Soc. Paint Technol.*, **36**, 16 (1964).

[20] Kraft, W. M. et al., *Am. Paint J.*, **41**, 96(1957).

[21] Solomon, D. H., Hopwood, J. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 993(1966).

[22] Mraz, R. G., Silvar, R. P., Coder, W. D., *Off. Dig. Fed. Soc. Paint Technol.*, **29**, 256(1957).

[23] Alkyd Report Number 14. Hercules Inc., Wilmington, Del.

[24] Carlston, E. F. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 253(1974).

[25] Armstrong, W. S., Coe, B. F., *Chem. Eng. Prog.*, **79**, 56～61(1983).

[26] 原燃料化学工业部涂料技术训练班，《涂料工艺》第一分册，68～87页，化学工业出版社，1985年。

[27] US 2633649(1952).

[28] Bulletin No. 03-003, Dow Corning Corp., Midland, Mich.

[29] Thomans, R. N., *Public Works Magazine*, (May1964).

[30] Bulletin 23-015, Dow Corning Corp., Midland, Mich.

[31] Hempel, A. R., *Am. Paint J.*, **38**, 72(Apr. 26, 1954).

[32] Petrokoulos, J. C. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 379(1957).
[33] *Vinyl Toluene in Paints and Varnishes*, Technical Bulletin, The Dow Chemical Co., Midland, Mich.
[34] 许声机、王四川,涂料工业,**3**,18(1989)。
[35] Gunning, R., Solomon, D. H., *J. Oil Chem. Assoc.*, **47**, 319 (1964).
[36] *Polyester Resins for Coatings*, Technical Bulletin, Celanese Chemical Co., New York.
[37] Finney, D. C., *Paint Varn. Prod.*, **59**, 27(Sept. 1969).
[38] Rybuy, C. B. et al., *Paint Varn. Prod.*, **63**, 23(Apr. 1973).
[39] Bulletin TMA-120, Amoco Chemicals Corp., Chicags, Ⅱ.
[40] Sheme, F. et al., *Mod. Paint Coatings*, **65**, 31(Apr. 1975).
[41] Amoco Chemicals Corp., Technical bulletin, TMA-1086 (1981).
[42] Publication No. N-160A, Eastman Chemical Products Inc., Kingsport Tenn.
[43] Gott, *L.*, *J. Coatings Tech.*, **48**, 52(July 1976).
[44] Hood, J. D., Blount, W. W., Sade, W. T., *J. Coatings Tech.*, **58**, 739(Aug. 1986).
[45] Hill, L. W., Wicks, Z. W., *Jr. Prog. Org. Coat.*, **10**(1), 55~89(1982).
[46] "Statistical Yearbook", United Nations Publication(1983/1984).
[47] *European Chemical News*, 16(Aug. 5, 1989).
[48] Jones, C. L., *Off. Dig. Fed. Soc. Paint Technol.*, **25**, 414 (1953).

ci
瓷 Porcelain

见陶瓷。

cidai

磁　带　Magnetic Tape

陈必源　化学工业部第一胶片厂
王雪虎　化学工业部第一胶片厂

1.　概述……599
2.　基本原理……600
3.　品种及用途……601
3.1.　音频磁带……601
3.2.　视频磁带……601
3.3.　仪器及计算机磁带……601
3.4.　其它……601
4.　制造及加工……602
4.1.　带基……602
4.2.　磁粉……602
4.3.　粘合剂……604
4.4.　溶剂……604
4.5.　添加剂……604
4.5.1.　分散剂……604
4.5.2.　润滑剂……604
4.5.3.　防静电剂……605
4.5.4.　抗磨剂……605
4.6.　涂布型磁带的制造……605
4.6.1.　磁层配方……605
4.6.2.　磁浆制备……605
4.6.3.　涂布……606
4.6.4.　压光和表面处理……607
4.6.5.　分切整理……607
4.7.　其它制造方法……608
5.　测试……608
6.　贮存与运输……608
7.　经济概况……609
8.　毒性与安全……609
参考文献……610
基本参考文献……610

1.　概　述

磁带一般为在带基薄膜上涂敷一层分散于粘合剂体系中的粉状硬磁性材料所形成的柔性磁记录介质。由于它具有记录容量大、易消磁重复使用、可卷绕存放以及永久保存记录信息等特点，已发展成为信息存储的主要工具，广泛应用于音频、视频信号记录及计算机外存储器等领域。

磁记录技术的发展经历了将近一个世纪，第一台磁性录音机是由丹麦 V. Poulson 于 1898 年发明的，并先后取得丹麦、美国等国专利。所用记录介质为绕于一静态黄铜圆鼓上的钢丝，磁头沿钢丝围绕黄铜圆鼓旋转，以实现信号录放[1]。由于钢丝的磁性能很低，又没有合适的信号放大系统，录音机的输出电平很低，失真较大。1907 年，V. Poulsen 发明直流偏磁技术[2]，改善了钢丝录音机的重放效果。1927 年，美国 G. W. Carpenter 和 W. L. Carlson 等发明交流偏磁法[3]，使用于钢丝录音机。1940 年，德国 H. J. Von Braunmuhl 及 W. Weber 等[4]，日本永井健三及五十岚悌二等[5]相继发明了迄今仍广泛使用的超音频偏磁法，较好地解决了磁性录音系统的失真和噪声问题。高频偏磁法和电子放大器的出现极大地推动了磁性录音机和磁带的商业化进程。

1928 年，德国 F. Pfleumer 发明涂布（即涂敷）磁带[6]，其后又与德国 I. G. Farben 公司合作，先后用牛皮纸和醋酯纤维素薄膜为带基制造涂布磁带，克服了钢丝或钢带记录介质所具有的成本高、操作不便等缺点，进一步推动了磁记录技术的发展。第二次世界大战期间，德国已将磁记录技术应用于军事、情报及广播等领域。

磁记录技术于 50 年代后期得到了迅速发展，仪器磁带和计算机磁带相继问世，卡盘式、盘式录音磁带投放市场。1956 年美国 Ampex 公司研制出磁带录像机，用于电视广播系统。1963 年荷兰 Philips 公司开发 3.81mm 盒

式录音机和录音磁带，逐步取代了盘式录音系统，应用十分广泛。日本 Sony 公司和 JVC 公司分别于 1975 年和 1976 年发明 Beta max 和 VHS 12.65mm（0.5in）家用录像机，家用录像机的普及促进了磁带消费的急速增长。至 80 年代，磁记录技术的应用范围更加广泛，产品品种、规格更加齐全。磁记录技术已发展成为一门涉及多学科、综合性的应用技术。

2. 基本原理

磁记录技术是以磁滞现象、电磁感应现象为基础逐步发展起来的。

磁记录的物理过程是：首先把需要记录的各种信息，例如声音信号、光信号以及其它任何信号（只要这种信号可以变换为电信号）通过变换器变换为电信号，进而利用电磁转换原理通过电磁能量转换器，把电信号转换成为磁信号并记录和存储在磁性介质上。记录信号重放时，又通过电磁能量转换器把磁性介质上存储的磁信号变为电信号，电信号通过变换器被还原再现为原来的信息形式，如声音信号、光信号或其它信号。

通常的磁带记录系统主要由记录磁头、重放磁头、消磁磁头、记录及重放放大器、磁带及其驱动机构组成。磁记录介质——磁带为记录信号的载体，驱动机构使磁带与磁头之间产生相对运动。记录磁头和重放磁头都是依据电磁学原理设计的电磁能量转换器。消磁磁头用于为记录介质消磁、抹去磁带上记录的信号，以便重新使用。

磁滞现象是磁记录的基础，磁带就是利用磁滞特性，记录和存储磁性信号的带状磁记录介质。磁带磁性涂层中的磁粉粒子为铁或亚铁磁性硬磁材料，具有如图 1 所示的磁滞特性。在外加磁场中，处于退磁状态的磁性材料的磁感应强度，将随外加磁场强度沿曲线 OP 变化，直到达到饱和状态。如将这时的外加磁场减小为 0，磁感应强度将沿曲线 PQ 到达 Q 点，在 Q 点，材料仍将保留一部分磁感应强度，称为剩余磁感应强度或剩磁。这时如施加反向磁化场，磁感应强度将沿曲线 QRS 变化，S 为反向饱和状态。在 R 点，材料的磁感应强度为零，所对应的外加磁化场强度称为材料的矫顽力。减小反向磁化场并进一步施加正向磁化场，磁感应强度将沿曲线 STP 变化，形成闭合的磁滞回线 PQRSTUP。

当外加磁化场小于饱和磁化场（如图 1 所示的 H'）时，根据外加磁化场的大小和方向的不同，材料的磁感应强度将沿曲线 OV 或 OX 变化，外加磁化场减小为零时得到的剩磁将分别为 OW 或 OY。描述剩磁随外加磁化场之间关系的曲线称为剩磁曲线。

在信号的记录过程中，待记录电流信号通过记录磁头线圈在记录磁头缝隙处产生一大小和方向随记录电流信号变化而变化的磁化场信号，将匀速通过记录磁头缝隙处的介质磁化，介质离开磁头缝隙后，该磁化场减小为零。这样，随时间变化的电流信号被转换为磁带上的随磁带长度而变化的剩磁信号记录下来。如上所述，所得剩磁的大小和方向将随记录磁头缝隙处的磁化场亦即记录电流的大小和方向而变化。磁化区（即记录区）的宽度与磁带速度成正比，与记录信号频率成反比。记录区越小，越有利于提高介质的记录密度。

由于磁带的剩磁和外加磁化场之间为非线性关系，在模拟记录中，为保持重放信号和记录信号之间的线性关系，常在记录信号上叠加一高频偏磁信号，以使记录发生在剩磁曲线的线性部分。采用适当的偏磁信号的幅度和频率可极大地减小重放畸变，提高重放信噪比。数字记录中，磁带的磁化状态或为零或为饱和（两个方向），不要求重放信号与记录信号之间呈线性关系，因而数字记录常采用无偏磁记录方式。

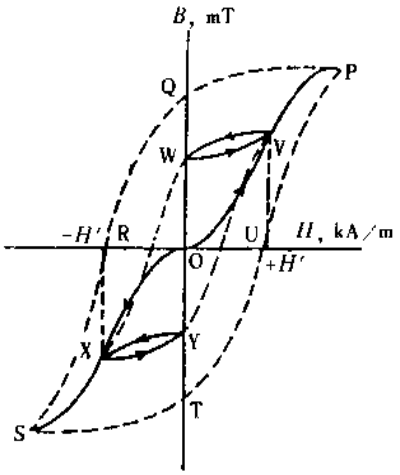


图 1 磁性材料磁滞回线

H—外加磁化场；B—磁感应强度；OVP—起始磁化曲线；PQRSTUP—磁滞回线；VWXYV—未饱和磁滞回线

磁带记录磁化后，在记录区内会产生一与记录磁化方向相反的退磁场，造成自退磁损失。磁记录中，自退磁损失是提高记录密度的主要障碍。

在重放过程中，已记录磁带以与记录过程相同的速度通过重放磁头，由于磁带和磁头之间的相对运动，磁带磁化区产生的磁场通过重放磁头铁芯穿过磁头线圈，在重放磁头线圈内产生一与磁带剩磁的变化相对应的感生电压。这样，随磁带长度变化的剩磁信号被转换为随时间变化的电信号。该信号经放大后输出能量转换系统（如扬声器等）或解码器系统以得到所需要的信号（如声音等）或信息。

重放输出信号的幅度与介质的剩磁、介质磁性涂层的厚度、记录磁道的宽度以及介质与重放磁头之间的间

隔有关。介质表面光洁，粗糙度低，可使介质与磁头密切接触，有利于提高重放信号的幅度。

磁带的设计制造应根据其使用场合的不同而不同。一般而言，磁带应选择剩磁高、矫顽力适当的磁粉材料。矫顽力高、磁层薄有利于提高介质分辨率，适宜于高密度记录，但矫顽力过高易引起记录磁化困难。涂布介质应选择微粒化、分散性能好的磁粉。要求介质表面光洁、涂层均匀。同时，磁带还应具有较长的使用寿命、较好的机械特性和一定的耐候性。

3. 品种及用途

磁带结构如图2所示。

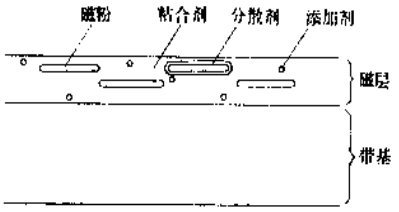


图2 磁带结构示意图

磁层由磁粉、粘合剂及各种添加剂组成。磁层一般为单层，多磁层磁带具有更好的频响特性。背层主要由粘合剂、炭黑等组成，主要用于高精密专业磁及高级录像磁带等，起改善磁带运行特性，防止静电累积等作用。

根据使用领域的不同，磁带可分为音频、视频、计算机及仪器磁带等。根据被记录信号的性质，磁带则可分为数字磁带和模拟磁带。

3.1. 音频磁带

音频磁带有盒式、开盘式及卡盘式等多种结构。

盒式录音磁带的带基厚6～12μm，磁层厚4～6μm，磁带宽3.81mm，录放时间为45～180min，磁带运行速度4.8cm/s。普通氧化铁磁带中有适合语言录音用低噪声磁带，所用磁粉的矫顽力为28～30kA/m（350～380Oe）以及音乐录音用低噪声、高输出磁带，矫顽力32～34kA/m（400～420Oe）。高能磁带用磁粉的矫顽力一般在36kA/m（450Oe）以上，可采用钴处理γ-三氧化二铁、二氧化铬或金属磁粉制造。高能磁带的频响特性较好，尤其适用于各种音乐录音。

8轨卡盘带和开盘带主要用作音乐主磁带和演播室主磁带。其带基厚25～38μm，磁层厚12～16μm，背层厚1～6μm。卡盘式磁带带速为9.5cm/s，开盘式带速有9.5、19及38cm/s三档。近几年，8轨卡盘式磁带的使用量呈下降趋势。

数字录音磁带有用于固定磁头系统（S-DAT）和旋转磁头系统（R-DAT）磁带两种，磁带宽3.81mm，都使用金属磁粉制造。有记录密度高「分别为64和61Mbit/in（mega bit per inch，兆位/in，兆比特/in）」，动态范围宽及可靠性高等特点。

3.2. 视频磁带

视频磁带有广播用、业务用及家用磁带等多种。

广播专业用四磁头录像机（QUADUPLEX）使用50mm宽磁带，带速381mm/s，所用磁粉为γ-三氧化二铁。目前，广播用单磁头螺旋扫描录像机使用较为广泛，磁带宽25.4mm，带速244mm/s，使用二氧化铬或钴处理γ-三氧化二铁磁粉制造。

U-matic录像机用于教育、闭路电视等领域，录像带宽19mm，使用二氧化铬或钴处理γ-三氧化二铁磁粉制造。随着性能的不断改进，U-matic录像机系统在广播专业领域的应用正不断扩大。

家用录像机主要有Beta max和VHS两种制式，以VHS系统应用较广。所用磁带宽均为12.65mm. Beta max录像带用磁粉为二氧化铬，VHS用磁粉为钴处理γ-三氧化二铁。两种磁带的外盒尺寸不同，不能互换使用。

为适应磁记录系统向微型化、数字化方向发展的需要，近几年还相继开发了8mm录像带、VHS-C录像带及DVT（数字录像带）等产品。

3.3. 仪器及计算机磁带

仪器磁带主要用于科学试验、航海航空记录及空间技术等领域。有模拟和数字（PCM-pulse code modulation）两种仪器磁带。仪器磁带多为25.4mm和12.65mm宽，使用γ-三氧化二铁磁粉制造。一般对仪器磁带的可靠性、耐久性及耐候性要求较高。

计算机磁带的容量较高，用于大中型计算机外存储器。计算机磁带主要有12.65mm、3.81mm及6.35mm等规格，一般使用γ-三氧化二铁磁粉制造，记录密度不等。9磁迹12.65mm计算机磁带的最高线记录密度可达246bit/mm（bit per millimeter，位/mm，比特/mm）（6250bit/in）。近几年，9磁迹计算机磁带的用量呈下降趋势，而使用二氧化铬磁粉制造的IBM3480计算机磁带增长较快。磁带宽12.65mm，磁迹数18，线记录密度1491bit/mm（37871bit/in），数据传输率3.8MB/s（mega byte per second，兆字节/s）。由于它具有容量高、可靠性高及成本低等特点，已成为计算机磁带的主要产品之一。

3.4. 其 它

磁带除上述品种外，还有电影胶片同步录音用电影磁带，各种磁卡片（如信用卡、电话卡、交通卡等）。部分生产厂家还可提供磁带宽片或分切饼带（pan cake）等半成品。

4. 制造及加工

4.1. 带 基

带基是磁层的支持体。多种薄膜材料，如：纸、铜及其它薄金属带、玻璃纸、醋酯纤维、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚酰亚胺等都曾用作磁带带基材料。

聚对苯二甲酸乙二醇酯（即PET，通称聚酯）薄膜是最常用的磁带带基，它几乎具有各项理想的特性，包括力学性能，如拉伸强度、模量和撕裂强度等，抗湿、热稳定性，化学稳定性，表面平滑性以及材料易得和价格低廉等。

在聚酯薄膜制造过程中，挤出宽片沿纵向和横向拉伸，可实现双轴定向，制得平衡膜。沿纵向进一步拉伸平衡膜，或采用先横向拉伸，然后再纵向拉伸更高倍率的方法，制得强化膜。强化膜具有更强的纵向定向，因而具有更高的拉伸强度和模量。拉伸强度介于平衡膜和强化膜之间的薄膜称为半强化膜。聚酯带基的部分典型特性列于表1。

表1 聚酯带基典型特性

纵向特性	平衡膜	强化膜
拉伸强度，MPa	165	325
拉伸模量，MPa	4220	5840
5%拉伸张力，MPa	106	148
极限伸长率，%	120	35
热收缩率，%		
105℃，30min	0.5	2.0
150℃，30min	2.0	11.5
静摩擦系数	0.33	0.45

带基制造厂家可根据用户需要，提供宽至1220mm，长达数千米的各种厚度的大轴带基。带基厚度范围6～75μm。最厚的带基用于软磁盘、电影录音磁带等，最薄的带基使用于C-180盒式录音磁带。强化膜和半强化膜的厚度在12μm以下，一般使用于对带基强度要求较高的薄型磁带，如各种盒式录音磁带等。录像磁带、仪器磁带和计算机磁带等通常使用平衡膜。

对于高容量、高密度、短波长记录，要求带基薄型化，具有表面平滑无缺陷、高模量、高断裂强度、尺寸稳定性好等特性。在某些应用方面，可以采用涂布或其它方法对带基进行预处理，以提高其对磁层或背层的粘着力，并减小带基表面的不平整度。

在磁带带基发展中，聚酰亚胺薄膜适用于新一代金属薄膜型高密度磁记录介质。该带基表面极为平滑，尺寸稳定性好。

聚酯带基主要生产厂家主要有：美国Du Pont、英国ICI、联邦德国Hoechst-Kalle，法国Rhône-Poulenc，日本Toray，Teijin，Diafoil，Nippon Magphone，南朝鲜Chiel和Sonkyong公司等。1989年世界聚酯带需要量已超过169kt。

4.2. 磁 粉

磁粉是决定磁带记录特性的主要因素，高密度记录要求磁粉具有较高的矫顽力、高剩磁、低开关场分布、高定向度、高比表面积、微细化和易分散等特性。30多年来，磁粉品种由早期的四氧化三铁、γ-三氧化二铁发展到二氧化铬、钴改性γ-三氧化二铁、金属磁粉及垂直磁记录用钡铁氧体磁粉等。磁粉经历了颗粒不断减小、磁性能不断提高的发展过程。

评价磁粉质量水平的主要指标有：磁粉粒子尺寸、轴比、比表面积、矫顽力、比饱和磁化强度、开关场分布及轻敲密度等。磁粉粒子一般为针型，近似椭圆球体。磁粉尺寸一般指粒子的长轴尺寸，轴比指粒子长轴与短轴长度之比。比表面积也是衡量粒子大小的一个重要指标，指单位重量的磁粉粒子具有的表面积，比表面积一般采用BET（Brunauer-Emmett-Teller）法测定，单位为m^2/g。比饱和磁化强度是指单位重量磁粉的饱和磁化强度，单位为μWb·m/kg。开关场分布定义为微分磁滞回线半峰宽与磁粉矫顽力的比值，是影响记录特性的一个重要因素。

制成磁带后的磁特性，如饱和磁感应强度，剩余磁感应强度、矩形比（剩余磁感应强度与饱和磁感应强度之比）、定向度（沿磁带运行方向的剩磁与磁带平面内垂直于磁带运动方向的剩磁之比）以及磁带的记录特性等也是间接评价磁粉质量水平的一个重要方法。

适用于磁带和磁盘制造的磁粉有：γ-三氧化二铁、二氧化铬、钴改性γ-三氧化二铁、金属及钡铁氧体磁粉等。

(1) γ-三氧化二铁 γ-三氧化二铁是最常用磁粉。早期磁带使用粒状四氧化二铁和γ-三氧化二铁，矫顽力低。1954年，M. Camras发明针状γ-三氧化二铁，具有矫顽力适当、剩磁高、化学稳定性好及价格低廉等特点，得到了广泛应用。30年来，其磁特性、形状、尺寸等均得到了较大改善，矫顽力由16～20kA/m（200～250Oe）提高到28～36kA/m（350～450Oe），比饱和磁化强度已达93μWb·m/kg（74emu/g），粒子尺寸由0.5～1.0μm降到0.15～0.35μm，轴比由5∶1提高到16∶1，比表面积由10～19m^2/g提高到30～55m^2/g。制成磁带后的矩形比已达0.92，定向度高达3.5，开关场分布低至0.16。

γ-三氧化二铁的制法包括：a. α或γ-铁黄（α-或γ-

FeOOH）针状晶核的制备，b. 晶核生长，c. 铁黄脱水，d. 铁黄还原为四氧化三铁及e. 四氧化三铁氧化为γ-三氧化二铁等5个步骤。以前α-铁黄的制法以Penniman-Zoph-Camera法为主，该法工艺简单、成本低、反应条件容易控制，但铁黄粒子不均匀，枝叉多。因此目前多采用滴加法或碱法制备α-铁黄。

滴加法是在铁黄晶核生成期间滴加碱溶液以中和反应过程中生成的硫酸，控制反应体系的pH值，或同时滴加碱和硫酸亚铁溶液，使晶核生长到所需要的尺寸。碱法是在氮气保护下，将硫酸亚铁溶液同碱溶液混和，使反应体系的pH值大于13，再通入空气并搅拌，使氧化生成α-铁黄。使用γ-铁黄制备γ-三氧化二铁磁粉的方法也已逐渐受到重视。

采用新工艺直接合成α-铁黄，或采用γ-铁黄制备γ-三氧化二铁磁粉的方法是提高磁粉性能的新途径。在α-铁黄形成过程中掺入Ni、Cr、Zn、P及Si等微量元素，对铁黄进行化学的表面处理可减少单晶缺陷，提高磁粉的分散性等性能[7~10]。

（2）钴处理γ-三氧化二铁　钴处理氧化铁磁粉一般包括掺钴和表面包钴γ-三氧化二铁磁粉。由于掺钴γ-三氧化二铁磁粉的磁晶各向异性较大，因而温度稳定性较差，时效变化大，容易造成复印效应和重放过程中的信号漏失，故使用较少。在γ-三氧化二铁磁粉粒子表面吸附钴化合物或外延铁氧体形成包钴磁粉。包钴γ-三氧化二铁磁粉矫顽力的提高，是由于在γ-三氧化二铁粒子表面吸附了一层厚度为几个纳米的钴化合物层，增加了粒子的表面单轴各向异性。由于磁晶各向异性减弱，使磁粉的温度稳定性得到提高[11~13]。

包钴γ-三氧化二铁的制法一般是将γ-三氧化二铁磁粉与水混合，经高速分散，加入硫酸钴溶液，在充分搅拌下升温（100℃以下）并加入碱溶液。反应一定时间后再加入硫酸亚铁溶液，高温搅拌数小时，最后经过滤、水洗、低温烘干而制得。反应温度、包附溶液的化学成分、包附量以及原始γ-三氧化二铁磁粉的性能等对包钴磁粉的性能有较大影响[14]。如何使Co^{2+}和Fe^{2+}在磁粉粒子表面固定，不向内部扩散是提高包钴磁粉性能的有效途径。目前包钴γ-三氧化二铁磁粉的矫顽力为40～95.5kA/m（500～1200Oe），比饱和磁化强度为92～107μWb·m/kg（73～85emu/g），磁粉尺寸小至0.16μm，比表面积高达55m²/g。制成磁带的矩形比达0.92，定向度达3.79。

（3）二氧化铬磁粉　二氧化铬磁粉由美国Du Pont公司于1967年研制成功。二氧化铬磁粉具有较好的针形、轴比大、表面无枝叉和空洞、粒子均匀及填充率高等特点，制成磁浆的流变性和分散性优良、磁带的定向度高、开关场分布窄。但一般认为，二氧化铬磁带对磁头磨损较大，成本较高。美国和欧洲有一些磁带制造厂将二氧化铬磁粉应用于录音、录像、计算机磁带及热磁复制带等领域。

二氧化铬磁粉的常用制法是将三氧化铬和适量的水放于压力容器中，在温度400～500℃，压力50～300MPa的条件下，热分解生成针状黑色二氧化铬。在热分解过程中，掺入部分微量元素可改善磁性能和物理性能[15,16]。二氧化铬磁粉的矫顽力一般为40～60kA/m（500～700Oe），比饱和磁化强度为100～107μWb·m/kg（80～85emu/g），颗粒尺寸可小至0.08μm，比表面积达37m²/g。

（4）金属磁粉　金属磁粉具有更高的矫顽力［80～120kA/m（1000～1500Oe）］和更高的比饱和磁化强度［189～251μWb·m/kg（150～200emu/g）］。金属磁粉具有较好的抗退磁性能，制成磁带的信噪比较普通γ-三氧化二铁磁带高10～12dB。但由于金属磁粉的尺寸较小、剩磁高，因而难以分散。金属磁粉的反应活性高，易自燃，需要进行表面钝化处理，成本高。目前金属磁粉主要用于制造8mm录像磁带、数字录像磁带及数字录音带等。

金属磁粉的制法主要有还原法[17]和蒸发法[18]两种。还原法是将金属的盐类或氧化物用适当的还原剂还原成金属粉末；蒸发法是将块状金属蒸发为蒸气，再以适当的速度冷凝为金属微粒。针状金属磁粉通常以α-铁黄或含有氢氧化钴、氢氧化镍的α-铁黄为原料，在300～400℃的条件下，用氢气还原成铁粉或铁钴、铁镍合金磁粉。如何防止金属磁粉氧化是制备金属磁粉的关键之一。目前常采用a. 精心控制粒子表面的氧化；b. 用铬的化合物或有机物包附粒子及c. 用聚合物包附粒子等方法。

用气体氮化法将α-铁黄或铁粉氮化制成氮化铁（Fe_4N）磁粉，可以克服金属磁粉不易分散、不易保存等缺点[19]。氮化铁磁粉的矫顽力可达47.8kA/m（600Oe），比饱和磁化强度约为铁粉的85%，有一定优点。其它磁粉，如碳化铁（Fe_5C_2）等，是有可能用于磁记录介质制造的新材料。

（5）钡铁氧体磁粉　钡铁氧体为六方片状结晶结构，易磁化轴垂直于颗粒平面，具有化学稳定性好、粒子形状和尺寸容易控制、粒度分布窄、矫顽力可在较大范围内调节，以及分散性、定向性能优良、填充率高等特点，适用于制造垂直磁记录介质。日本Toshiba公司生产的钡铁氧体90mm（3.5in）4.0MB（mega byte，兆字节）软磁盘已经商品化。钡铁氧体磁粉用于50mm录像磁带、8mm录像磁带及数字磁带的可行性试验研究也取得了较大进展。

钡铁氧体有多种结构，其中以M型-$BaFe_{12}O_{19}$和W型-$BaMe_2Fe_{16}O_{27}$（Me可为任何二价金属，如Fe、Zn、Mn、Ni等）应用最为普遍。W型钡铁氧体磁粉的比饱和磁化强度较高，多用于音频和视频记录，M型钡铁氧体磁粉

用于数字记录介质[20,21]。

钡铁氧体磁粉的制法以水热合成法和玻璃晶化法为主。玻璃晶化法是将原料及少量掺杂物混和融化，急速冷却并辗成非晶薄片，然后在90℃左右晶化，以弱酸清洗、结晶精制。制得磁粉的矫顽力为31.8～119.4kA/m（400～1500Oe），比饱和磁化强度大于69μWb·m/kg（55emu/g）。比表面积约$30m^2/g$[22,23]。

4.3. 粘合剂

磁带粘合剂为有机聚合物，它起形成磁层、固定磁粉等作用。粘合剂应能容纳尽可能多的磁粉、有高的韧性、硬度、抗磨性和化学稳定性。粘合剂还应能溶解于适当的溶剂中，以便形成磁性分散体，适应于涂布制造工艺。粘合剂对磁粉的分散性、填充性、定向性以及磁带的电磁转换性能、物理机械性能等都有较大影响。

磁带用粘合剂分热塑性粘合剂和热固性粘合剂两大类。热塑性粘合剂主要有：纤维素衍生物、乙烯基树脂和丙烯酸酯类树脂等，如硝酸纤维素、氯乙烯-醋酸乙烯共聚物、氯乙烯-醋酸乙烯-乙烯醇三元共聚物、氯乙烯-醋酸乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物、偏二氯乙烯-丙烯腈共聚物、丁二烯-苯乙烯共聚物、聚乙烯吡啶、聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇缩丁醛、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯等聚合物以及饱和聚酯、聚酰胺等缩聚物。其中氯乙烯-醋酸乙烯-乙烯醇三元共聚物应用最为广泛。这是因为该三元共聚物成膜性好，有一定的柔韧性和粘附力，与其它多种粘合剂相溶性优良，其分子链上带有羟基，可与固化剂交联固化。聚乙烯-醋酸乙烯-乙烯醇三元共聚物是由氯乙烯-醋酸乙烯共聚物部分水解，将其分子链上的乙酰基转化为羟基而制得的。其共聚比一般控制在91∶3∶6。

在大多数现代磁带中，广泛使用了热固性粘合剂。热固性粘合剂固化交联后，一般具有耐热性、耐水性、耐化学品性以及抗磨性好、蠕变小等特点。热固性粘合剂主要有：聚氨酯、环氧树脂、酚氧树脂、酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺树脂、不饱和聚酯、醇酸树脂、聚丙烯酸酯等。这些粘合剂的分子链中大都含有活性基团或不饱和双键。

聚氨酯是最重要的磁带粘合剂。它具有很好的弹性、韧性和抗磨性，可通过与多官能团的异氰酸酯反应而实现固化交联，提高其抗磨性、耐溶剂性、耐热性、化学稳定性和抗老化性。一般邵氏（A）硬度为60～90，拉伸强度为31～45MPa（4500～6500psi）的聚氨酯弹性体都可以用于磁带制造。

聚酯型聚氨酯和聚醚型聚氨酯是两种广泛使用的聚氨酯。聚醚型聚氨酯粘合剂的稳定性好、抗水解性能优良、分子链较柔软、耐低温性能好。聚酯型聚氨酯的耐水解能力较差，但具有较好的力学性能和其它特性，应用更为广泛。聚氨酯的合成方法一般是由聚酯多醇或聚醚多醇与多异氰酸酯加工形成预聚物，然后将预聚物与二元醇或二元胺反应而制得。

目前磁带粘合剂正在向高分散性方向发展。在聚氨酯分子链中引入－OH，－COOH或$-SO_3H$等极性基团，可使聚氨酯的分散性及磁层的粘牢度、表面光泽度等得到不同程度的提高[24]。

随着合成高聚物生产的发展，磁带粘合剂的种类越来越多。但是，迄今还没有一种粘合剂在单独使用情况下能完全满足磁记录介质的需要。磁带多使用数种粘合剂的混合体系。粘合剂混合体系的选择，要特别注意体系的分散性和制品的力学性能，以保证制成的磁带具有优良的电磁转换特性和耐久性。

目前涂布磁带用粘合剂都是油溶性粘合剂，为减少污染、节约能源和原材料而设计的水溶性粘合剂已达到一定的水平，但尚未实现商品化。辐射固化粘合剂的研究开发也较为迅速，许多单体、聚合物等已具有一定的实用价值。用电子束固化粘合剂制造的磁带溶剂耗量少，磁带表面光泽度高。电子束固化技术已应用于数字录音、录像磁带、微型软磁盘等介质的制造。

4.4. 溶 剂

在磁带制造过程中，溶剂是用来溶解粘合剂并为磁粉的分散提供流体介质。选择溶剂应综合考虑以下各项要求：a. 树脂在溶剂中的溶解度越高越好；b. 在确保最佳涂布粘度的前提下，溶剂用量应尽可能的少；c. 溶剂的挥发速度适当；d. 溶剂的化学稳定性、可燃性、毒性、来源及成本等问题。磁带制造中常用的溶剂有：丁酮、环己酮、甲基异丁基酮、丙酮、四氢呋喃、乙酸乙酯、乙酸丁酯、二氯乙烷及甲苯等。

4.5. 添加剂

磁带添加剂包括分散剂、润滑剂、抗磨剂、防静电剂等。

4.5.1. 分散剂

分散剂即表面活性剂，用于促进磁粉粒子的分散过程。磁带性能优劣的关键取决于磁粉的分散程度，分散程度越高越好。分散剂不仅能促进磁粉在粘合剂中的分散，而且还可以降低粘合剂溶液的表面张力，提高其对带基表面的润湿能力，提高磁浆的流平性和稳定性，减少磁浆的沉降。卵磷脂是常用分散剂之一，分散效果较好。其它分散剂有：有机磷酸酯、季铵盐化合物及其它各种表面活性剂，如磺化琥珀酸盐、磺酸木质素、高级脂肪酸、高级脂肪酸酯及其碱金属或碱土金属的盐类等。

4.5.2. 润滑剂

磁带中加入润滑剂可以降低磁带的摩擦系数，减小

磁带与磁头间的摩擦，提高磁带的使用寿命。润滑剂可以加入磁层或涂敷于磁层表面。磁层中润滑剂的含量必须精确控制，润滑剂过多会大量溢出磁层表面污染磁头，影响磁带的录放效果。磁带用润滑剂有很多种，常用的有：脂肪酸及脂肪酸酯（如硬脂酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸及其酯类等）、有机硅化合物、脂肪酸胺、氟化烃等。

4.5.3. 防静电剂

聚酯薄膜、磁粉和固化后的聚合物粘合剂都是导电率极低的材料，其电阻率可高达 $10^{10}\sim10^{14}\Omega/cm^2$。高电阻率会因磁带的运动摩擦导致静电积累。大量电荷的瞬间释放会造成信号漏失和电性能降低。静电也可能吸引灰尘而造成信号漏失。在磁带与磁头间相对速度较高的录像磁带和仪器磁带系统，其影响尤为显著。因此常在磁层中加入某些导电率较高的材料——防静电剂，使磁层的电阻率降至 $10^6\sim10^9\Omega/cm^2$。通常使用导电炭黑作防静电剂，也可使用石墨等其它材料。

4.5.4. 抗磨剂

在多数情况下，磁层中需要加入中性研磨材料，使磁层具有清洁磁头，防止因磁头上积累其它污物而造成输出损失等功能。研磨材料以质点形式分布于磁层表面，可以降低磁带的摩擦系数、减小磁头对磁带的磨损。常用抗磨剂有 α-三氧化二铝、α-三氧化二铁、氧化铬及二氧化硅等[25,26]。

4.6. 涂布型磁带的制造

涂布型磁带是将磁粉分散于粘合剂中，涂布于带基

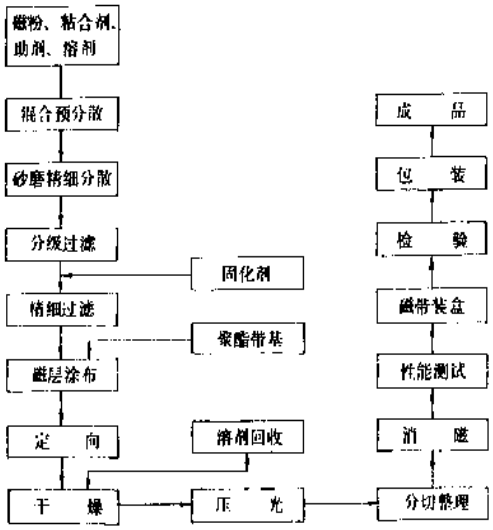


图3　涂布型磁带制造流程示意图

上制成的磁带。涂布型磁带的制造过程如图3所示。主要工序有磁浆配制、磁浆分散、涂布干燥、压光、分切整理和测试检验等。

磁带的性能取决于其配方和工艺条件，不同类型的磁带和不同品级的磁带，配方不同，工艺过程也不尽相同。其制造流程示意图见图3。

4.6.1. 磁层配方

磁带涂层的涂料，通常称为磁浆，由磁粉、高分子粘合剂、分散剂、抗磨剂、润滑剂、防静电剂以及溶剂等材料组成，其配比如下：

材料	%（重量）
磁粉	55～85
粘合剂	25～15
分散剂	4～2
其它	16～2

此外，还应加入相当于物料重量1～3倍的溶剂，制成适合于涂布的磁浆。

磁层配方的最基本参数是磁粉对粘合剂的重量比，以P/B表示。录音带的P/B比为4.0～5.0，录像带为3.5～4.0，数字记录介质，计算机磁带和软磁盘为2.5～3.5。

配方是制造优质磁带的关键。一个好配方的基本标志是：具有较高的磁粉填充度、良好的分散性和稳定性、磁浆流变特性好、涂成磁带的电磁性能好、表面平滑、耐磨不掉粉。

4.6.2. 磁浆制备

磁带用磁粉通常为针状晶体，其长轴约为0.2～0.8μm。磁粉在制造过程中形成了许多聚集体粉粒。在磁浆制备时，必须将磁粉聚集体尽可能地完全分离，并均匀地分散于以粘合剂溶液为主的分散介质中。如在分散过程中针状粒子被粉碎，则将引起磁性能降低，甚至磁浆的凝集。因此要求准确控制磁粉的分散。磁粉粒子间有较强的相互吸引趋势，也是磁浆分散困难之所在[27,28]。

磁浆的分散性主要与磁浆配方、分散设备、分散工艺和操作程序有关。

制造磁浆的设备，用于混合预分散的有高速搅拌机、行星搅拌器、捏合机等；用于分散的有球磨机和砂磨机。现代大生产大都采用若干台砂磨机串联机组。高粘度物料在高剪切力设备中进行混合预分散，往往可以获得有较高磁粉体积填充密度的磁层[29]。

砂磨机是由电动机带动伸入砂磨筒体内的一个旋转轴，轴上装有数个分散盘，分散盘的边缘与筒体间有一定的间隙。分散盘旋转时，带动分散介质，使磁浆在剪切力作用下分散。常用分散介质是直径为0.5～1.5mm

的玻璃珠。砂磨机有立式和卧式两种。

砂磨机的分散效率与砂磨机的型式、分散盘结构、旋转速度、分散介质粒度、材质、数量以及磁浆的流动循环方式有关。图4为几种分散盘的结构示意图。

磁浆制备步骤如下。

(1) 混合预分散　按配方将全部磁粉以及分散剂、助剂、溶剂和部分粘合剂（通常为全部粘合剂的1/5～1/2)在预混合设备中预分散，制成适当粘度的浆液。

(2) 砂磨分散　将物料以适当速度送入砂磨机进行分散。当检查物料达到完全分散后，再补加其余粘合剂、物料及适当溶剂，调整磁浆粘度，使之符合涂布要求之后，物料须经再次砂磨分散。

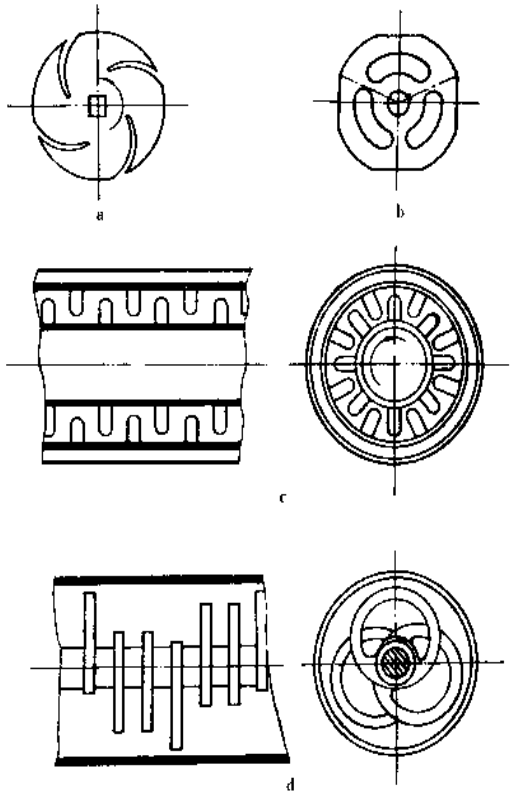


图4　分散盘结构示意图

不同配方的磁浆其砂磨工艺参数不尽相同，但所有分散过程都必须控制以下参数，即磁浆粘度、固含量、研磨介质数量、温度、时间及稀释比等。

分散程度可由涂膜光泽度检查、显微检查、磁测量等方法来确定[30,31]。

磁浆在用于涂布之前须经多级精细过滤。录音磁带通常使用标称过滤精度为3～10μm的过滤器，录像磁带和数字记录介质要求使用标称过滤精度为0.5～3μm的精密过滤器。

4.6.3. 涂　布

涂布是磁带制造的中心环节，通过这一工序，磁浆被均匀地涂布于带基上，制成磁带宽片。

磁带涂布机是完成涂布过程的精密机械，是磁带制造的关键设备。它由供片、带基清洁、涂布机头、定向磁铁、干燥风道和收卷等基本单元组成。有的涂布线上包括线内压光机。图5为涂布机结构示意图。

通常生产用涂布机的涂布宽度在33～120cm之间，涂布速度为30～300m/ min。

涂布机应在清洁环境中工作，尤其是制造数字记录带和录像带时，要求更高。涂布机头罩内洁净度要求达到100级。带基在涂布前经干法或湿法清洁，并经烫平轴和冷却辊，使带基达到平整和清洁的要求。

涂布方式有刮刀、反转辊、挤压和凹板涂布4种，如图6所示。反转辊和凹板涂布是常用涂布方式。

磁层在未干燥之前需要通过磁场定向，使磁层中的磁粉粒子尽可能沿记录方向排列，以提高磁带记录方向的电磁性能。定向装置如图7所示[32]。定向磁铁可以用永久磁铁或电磁铁。定向场强一般为39.8～238.7kA/m

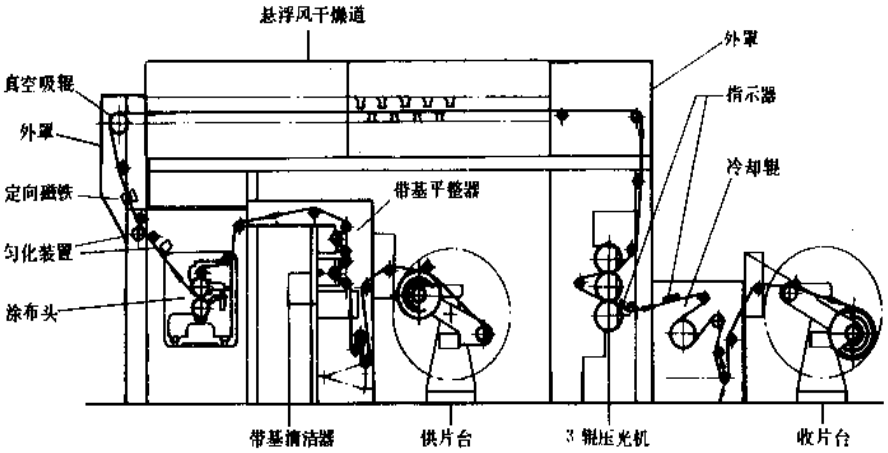


图5　涂布机结构示意图

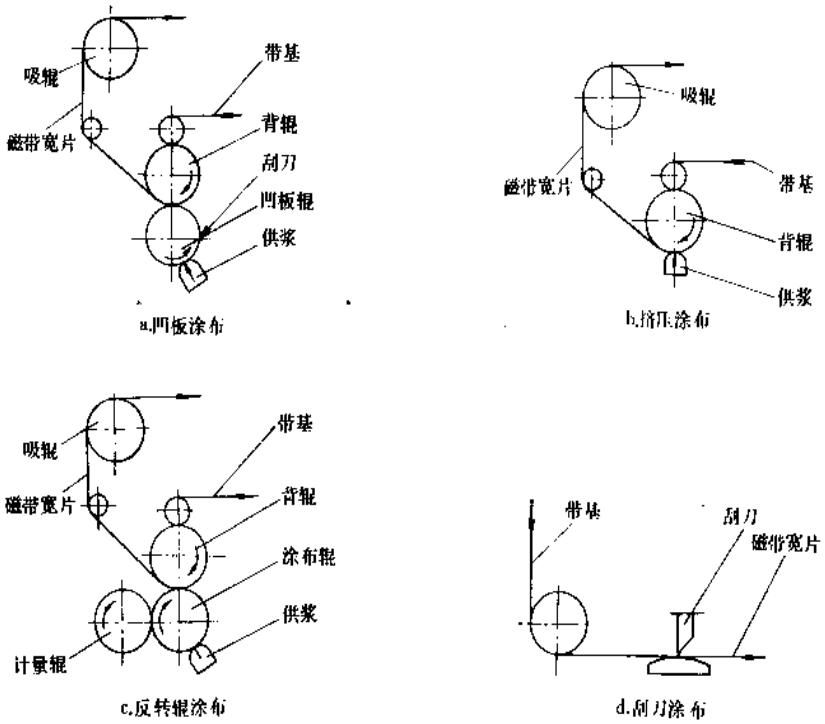


图6　涂布方式示意图

(500～3000Oe)。定向场强大小取决于磁粉的矫顽力和磁浆粘度，需要仔细选择和调节，以获得最佳定向效果和良好的表面。定向场强过大容易造成磁层表面的破坏[33,34]。

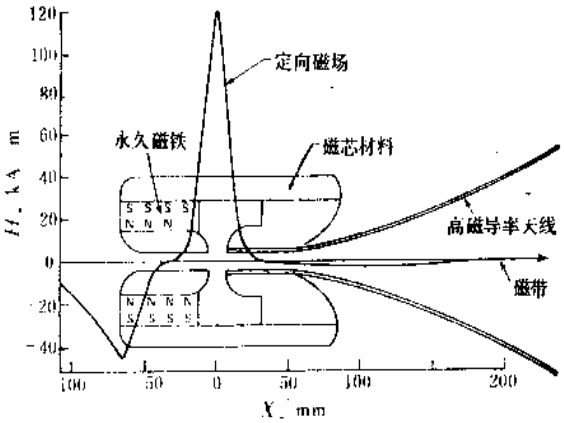


图7　定向磁铁示意图

环形记录介质（如软磁盘）中的磁粉粒子应随机排列，但在涂布过程中磁粉粒子会发生一定程度的有序排列，因而一般需要采取矫正措施，例如使用反定向装置等[35]。

干燥一般采用热风，也有采用红外线照射的方法。比较好的方法是采用悬浮风干燥。在涂布后的磁带宽片上、下方，各有若干风嘴，吹出具有适当速度的热空气流，使磁带悬浮起来。磁带在运行过程中，与空气接触，而不是与金属辊接触。这种干燥方式大大减小涂布过程中磁层面和背面的损伤，提高磁层的质量。对于双面磁记录介质，如软磁盘宽片的涂布，这种干燥方式的优点就更加明显。

4.6.4.　压光和表面处理

现代磁带都要求光洁的表面[36,37]，所以磁带必须经过表面压光处理。磁带经干燥后，可在涂布线内的压光机上进行压光；也可以先收卷，之后在线外压光机上进行压光。压光机通常有3辊、5辊、7辊和9辊几种。压光辊的材质有钢材、纸材、聚氨酯和尼龙等[38,39]。

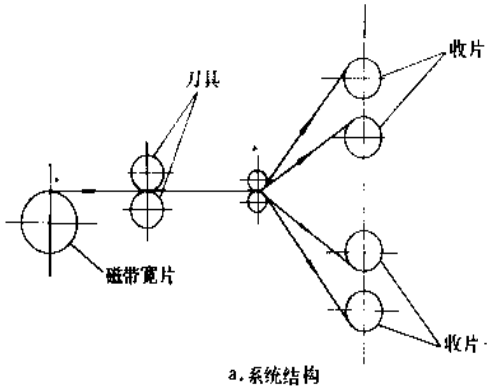
现代压光机可使磁带的表面粗糙度 R_a 达到0.02μm。通过压光，磁层中的磁粉体积填充密度可提高5～20%。因此，压光处理显著改善了磁带的记录特性，降低了噪声。

压光温度、压力对压光效果有较大影响。压光温度通常在60～100℃之间，压力在4.0～4.5MPa之间。

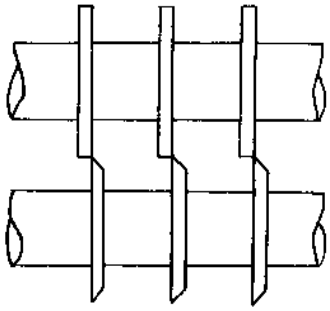
4.6.5.　分切整理

磁带宽片可按所需要的规格分切。通常磁带宽度的规格有：3.81、6.35、12.65、19.00、25.40、50.8mm几种。分切机由供片、收卷装置和精密圆型刀具组成，如图8所示，利用上、下刀具的旋转剪切磁带。

分切是磁带加工的重要环节。分切缺陷，如纵向弯曲、切口撕裂或锯齿、夹带碎屑等都将影响磁带的记录特性。一般磁带分切误差应小于±0.025mm，VHS录像带的分切误差应在±0.01mm以内。



a.系统结构



b.切带刀具

图8 磁带分切机示意图

磁带分切后，根据不同品种的要求，分别装盒或装盘包装。现代工业生产都有专用机械。磁带盒或磁带盘的质量是磁带使用特性的重要组成部分，不可忽视。磁带制造厂家在不断改进磁带质量的同时也在努力改进包装质量。

4.7. 其它制造方法

为提高记录密度，要求磁记录介质具有较高的矫顽力和剩磁，介质的磁性涂层应尽可能薄。由于涂布型介质中的磁粉粒子尺寸在0.5μm左右，加上涂布技术的限制，使磁层厚度小于1.0μm较为困难。同时，涂布型介质磁层中含有大量粘合剂等非磁性材料，使磁性能的提高受到一定限制。

薄膜介质磁层内不含有粘合剂等非磁性物质，介质的磁性能高。同时，薄膜介质的磁层可以很薄，介质抗退磁性能好。因此，薄膜介质在高密度记录方面有其独特的优点。目前，薄膜介质尚存在耐磨性、耐腐蚀性差等缺点。

薄膜介质的制造方法有电镀法、溅射法、真空蒸发法等。其中因真空蒸发法具有可连续批量生产等特点，尤其适用于制造音频、视频磁带等柔性介质。一般真空蒸发系统的真空度为1.3×10^{-7}～10^{-6}Pa（10^{-4}～10^{-8}Torr），蒸发速度为0.1～0.2μm/s，带基速度为50～100m/min。图9为典型真空蒸发系统示意图[40]。

利用真空蒸发法制造磁带的矫顽力为39.8～159.2kA/m（500～2000Oe），剩磁为0.5～1.2T（5000～12000G），矩形比为0.75～0.95。

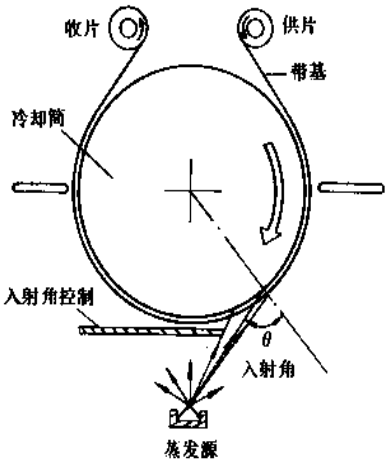


图9 真空蒸发系统示意图

5. 测 试

磁带制造过程的测试，包括原材料的质量控制和半成品检查，主要是以化学、物理和磁测量为主。

成品磁带的测试是专业测试，需要在磁带机上使用专门的音频、视频和数字记录设备进行。

每条生产线和每种产品都有一系列的测试项目。

音频磁带常规测试项目包括：最大输出、相对灵敏度、失真、信噪比、复印效应、饱和输出等，具体测试项目和测试方法可参考国际电工技术委员会标准IEC Publication 94-4及IEC Publication 94-5。

视频磁带常规测试项目包括：音频灵敏度、视频灵敏度、亮度信噪比、色度信噪比以及失落（dropout）等。其测试项目和方法在IEC Publication 73-5中有详细规定。

数字记录介质（如计算机磁带、软磁盘等）的最重要特性是其记录可靠性。因此必须严格检查记录错误（漏码或多码）和电性能。这类磁记录介质通常需要进行100%的测试检查，以保证其可靠性。

6. 贮存与运输

根据不同的使用范围，对磁带的耐候性要求也不尽相同。一般情况下，磁带的使用温度范围为5～35℃，某

表2 1986～1989年世界磁带工业生产情况

产品类别		产量，10^6盒				备注
		1986	1987	1988	1989	
音频磁带	盒式带	3,300.0	3,788.00	4,177.00	4,470.00	C-60,3.81mm×87m
	开盘带	80.00	96.70	107.00	120.00	6.35mm×366m
	8T卡式带	24.00	7.23	4.80	3.60	6.35mm×61m
	DAT盒式带		0.24	0.44	0.70	DT-120,3.81mm×60m
	微型盒式带		4.85	5.15	5.30	MC-60,3.81mm×44m
	数字带		4.00	5.00	7.60	6.35mm×366m
视频磁带	12.65mm盒式带	950.40	1194.10	1,295.00	1,450.00	含VHS(T-120,12.65mm×248m)及Beta max(L-500,12.65mm×152m)，这里以T-120计
	8mm盒式带	11.5	24.80	46.10	68.00	PT-120,8mm×103m
	U-matic	20.50	18.87	14.80	13.50	KC 60,19.05mm×357m
	25.4mm	2.20	1.88	2.05	1.950	25.4mm×945m
计算机及仪器磁带	9T计算机磁带	30.50	28.66	28.90	26.50	12.65mm×732m
	3480计算机磁带	18.10	23.91	32.10	36.00	12.65mm×166m
	仪器磁带①	0.20	0.21	8.00	9.30	
	QIC卡式带	12.90	20.35	25.70	30.00	含大QIC(6.35mm×183m)、QIC1000(3.81mm×56m)及QIC2000(6.35mm×63m)

① 多数产品为50.8mm×2,926m，此处以6.35×366m计。

些特殊磁带可在−40～50℃，0～95%相对湿度的环境下使用。

只要不因过分使用而造成机械磨损，且存放环境适当，磁带可以认为是一种永久存储介质。磁带中的粘合剂受环境影响较大，因此磁带的存放条件主要由粘合剂的稳定性所决定。长期存放环境以15～25℃，相对湿度小于50%比较适宜，并应避免较大的温度变化。

7. 经济概况

1986～1989年世界磁带工业生产情况示于表2[41～43]。1989年世界磁带工业产值超过90亿美元，分别较1986年和1988年增长23.5%和5.4%。其中，音频磁带、视频磁带以及计算机和仪器磁带分别占35.1%、52.2%和12.7%。

磁带用原材料生产工业也已发展成为一个十分重要的产业部门。据统计，聚酯薄膜用于磁带生产的消费量占其总产量的25～30%，达169kt，磁粉用量超过66kt。工业产值超过20亿美元。1989年磁带主要原材料消费情况示于表3[44]（表内数据含各类磁盘用量）。

表3 磁带主要原材料消费情况

原材料	用量，t
聚酯薄膜	169 376
磁粉	66 471
粘合剂	21 847
添加剂	3 900
溶剂	115 500
外壳材料	412 450

世界磁带生产厂家很多，中国较著名的有化学工业部第一胶片厂、上海磁带厂、武汉824厂、大连磁带厂、西安磁带厂、郑州磁带厂、杭州磁带厂等；美国有Ampex、Du Pont、IBM、Memorex、3M等；日本有Fuji、Hitachi-Maxell、Sony、TDK等；欧洲有Agfa、BASF、Philips、Pyral等。

8. 毒性与安全

与其它化工材料相比，磁带组分中各种材料的毒性

相对较小。磁带在正常使用情况下不会对使用者造成任何危害。

在磁带的制造过程中，长期接触磁粉会造成呼吸系统的疾病——铁硅肺。磁性氧化铁粉尘含量的容限值为5mg/m³，二氧化铬为0.05mg/m³。在磁带制造过程中各种溶剂挥发量较大，对人体均有一定的危害，在制浆和涂布过程中要加强对作业人员的劳动保护。四氢呋喃毒性较强，其容限值为200mg/m³，其它溶剂的容限值稍高。

在磁浆配制过程中要使用大量溶剂，而在涂布干燥过程中又大量蒸发排放，造成浪费和环境污染，因此需要对蒸发的溶剂加以回收利用。主要方法有吸附法、燃烧法等。吸附法是用活性炭、碳纤维等对排放的溶剂蒸气进行吸附并回收溶剂；燃烧法是将排放的溶剂蒸气加以燃烧，消除其对环境的污染，也可以对燃烧时产生的热量加以利用。

参考文献

[1] US 661619(1900),Poulsen,V.

[2] US 873083(1907),Poulsen,V.

[3] US 1640881(1927),Carpenter,G. W.,Carlson,W. L.

[4] DE 743411(1940),Von Braunmuhl,H. J.,Weber,W.

[5] 特許公報 昭15 136997(1940),永井健三,五十嵐悌二.

[6] DE 500900(1928),Pfleumer,F.

[7] US 4202871(1980),Matsumoto,S. et al. (Sakai Chemical Industries Co. Ltd.).

[8] Corradi,A. R. et al.,*IEEE Trans. Magn.*,MAG-20(1),33~38(1984).

[9] Bottoni,G. et al.,*IEEE Trans. Magn.*, MAG-16(1),68(1980).

[10] JP 79 143894(1979),Hosoo,N. (Hitachi-Maxell Ltd.).

[11] Imaoka,Y. et al., *IEEE Trans. Magn.*, MAG-14(5),649(1978).

[12] US 4226909(1980),Kanten,T. M. (3M Co.).

[13] Kishimoto,M.,*IEEE Trans. Magn.*,MAG-17(16),3029(1981).

[14] Kubota,Y.,*IEEE Trans. Magn.*, MAG-15(4),1558(1979).

[15] Amemiya,M. et al.,*J. Canad. Cer. Soc.*, 42(1),45(1975).

[16] Kullman,V. et al.,*IEEE Trans. Magn.*, MAG-20(5),724(1984).

[17] US 3865627(1975),Roden,J. S. (3M Co.).

[18] Tasaki,A. et al., *IEEE Trans. Magn.*, MAG-19(5),1731(1983).

[19] Tasaki,A. et al., *IEEE Trans. Magn.*, MAG-17(6),3022(1981).

[20] Kubo,O. et al., *IEEE Trans. Magn.*, MAG-18(6),1121(1982).

[21] 久保修等,東芝レビュー,4(12),980(1986).

[22] 三洋蒲等,電子通信学会技術研究報告,85(201),29(1985).

[23] 鈴木俊行,井戸忠,電子通信学会技術研究報告,86(294),21(1986).

[24] Sumiya,K. et al.,*IEEE Trans. Magn.*, MAG-20(5),745(1984).

[25] DE 3026672(1981),Nakashima,Y. et al. (TDK Electronics Co. Ltd.).

[26] US 4275115(1981),Naruse,T. (Victor Co. of Japan Ltd.).

[27] Huisman,H. F.,*J. Coat. Technol.*,57(727),49(1985).

[28] 角谷賢二,松本恒隆,色材,58(4),211(1985).

[29] 寺下敬次郎等,粉体工学会誌,25(6),344(1988).

[30] EP 204860(1986),Brunsch,A. et al. (IBM Deutschland GMBH).

[31] Somiya,K. et al.,*IEEE Trans. Magn.*, MAG-20(5),745(1985).

[32] US 4177442(1979),Bate,G. (IBM Corp.).

[33] Lissberger,P. H.,*IEEE Trans. Magn.*, MAG-7(2),(1971).

[34] Newman,J. J.,*IEEE Trans. Magn.*,MAG-14(5),866(1978).

[35] Ongawa,S. et al.,*Nat. Tech. Rep.*, 28(3),517(1982).

[36] Weirengna,P. E. et al.,*IEEE Trans. Magn.*, MAG-21(5),1383(1985).

[37] US 4100326(1978),Somezawa,M. (Sony Corp.).

[38] US 4128673(1978),Watanabe,K.(Fuji photo Film Co. Ltd.).

[39] 德岡保導,川上義雄,工業材料,34(4),135(1986).

[40] 公開特許公報 昭54-159204(1979),Bate,G. (IBM Corp.).

[41] *Magnetic Media International Newsletter*,9(3),42(1987).

[42] *Magnetic Media International Newsletter*,10(2),58,68,77.(1988).

[43] *Magnetic Media International Newsletter*,11(3),92,101(1989).

[44] *Magnetic Media International Newsletter*,11(3),57(1989).

基本参考文献

1. Chikazumi,S.,"Physics of Magnetism",John Willey & Sons, Inc.,New York,1964.
2. Begun,S. J.,"Magnetic Recording",Murray Hill Books,Inc.,London,1949.
3. Mee,C. D.,"The Physics of Magnetic Recording",North-Holland Publishing Co.,Amsterdam,1958.
4. Mee,C. D.,Daniel,C. D.,"Magnetic Recording",vol. 1,2,Mc Graw-Hill Book Company,New York 1987,1988.
5. Hoagland,A. S.,"Digital Magnetic Recording",John Willey & Sons,Inc.,New York,1963.

cipan

磁 盘 Magnetic Disks

张 强 化学工业部科技司

1. **概述**…… 611
2. **品种**…… 612
2.1. 硬磁盘…… 612
2.2. 软磁盘…… 612
2.3. 磁光盘…… 614
3. **制造**…… 614
3.1. 硬磁盘…… 614
3.1.1. 盘基加工…… 614
3.1.2. 磁层成型…… 615
3.1.3. 盘片组装…… 617
3.2. 软磁盘…… 617
3.2.1. 涂布型颗粒介质软磁盘…… 617
3.2.2. 连续型薄膜介质软磁盘…… 621
3.3. 磁光盘…… 621
3.3.1. 溅射法…… 621
3.3.2. 蒸镀法…… 621
4. **性能**…… 621
4.1. 物理性能…… 622
4.2. 磁性能…… 622
4.3. 电磁转换性能…… 622
4.4. 磁光转换性能…… 623
4.5. 各种磁盘的特性…… 623
5. **分析测试**…… 623
6. **保管及贮存**…… 623
7. **经济概况及发展趋势**…… 624
7.1. 经济概况…… 624
7.2. 发展趋势…… 624
参考文献…… 626

1. 概 述

具有磁表面或磁光表面的圆盘形磁记录或磁光记录媒体叫作磁盘。它是由磁性材料或磁光材料及其支持体——盘基材料所构成。磁盘与其驱动器配套以水平方向旋转，磁头沿磁盘径向运动而使所记录的信息以同心圆形式的磁迹被保存下来。目前磁盘已被广泛用于各种类型的电子计算机、可编程序计数器、数据通讯终端、自动控制和测试系统、科学仪器及电子游戏机等，作为记录和存储声音、图像、文字、数据等各种信息的记录载体。

磁盘包括硬磁盘、软磁盘和磁光盘三大类。其外形与普通的唱片多有相似之处，均为呈碟形的圆盘，所以又俗称"磁碟"。软磁盘和硬磁盘都是在运动状态下进行工作的，利用电磁转换器件——磁头，对磁介质表面的电磁感应原理[1,7]。记录讯号时，是电-磁转换过程；还原时，是磁-电转换过程。而磁光盘则是根据磁光介质的热磁效应来记录讯号，借助于磁光介质的磁光效应——法拉第(Faraday)效应或克尔(Kerr)效应来还原讯号[8]。从这些意义上说，凡是能转换成磁、电、光的任何信息源，诸如各种声音、图像、数据等讯号，均可记录在磁盘上，并且能够逆转。其特点是介质转速快、记录密度高、存取速度快、数据传输率高。磁盘的典型用途是作为信息存储的载体而广泛地应用于各种类型的电子计算机和微型计算机的外存储器上[4]，以及用作激光唱片和激光视盘来记录声音和图像[5]。虽说磁带也能存储大量数据，但因数据是串行存取，等待时间长，效率低；而磁鼓，虽能直接存取，又因体积庞大，记录密度低，存储容量小[6]；而新型存储介质——磁泡，虽说可靠性很高，但其存储成本很可观[7]。因此，1956年美国IBM公司首先开发成功了RAMAC-350型硬磁盘及其盘组，容量为50兆字节(MB)。它是以厚而坚硬，表面平滑光洁的铝合金为其支持体——盘基，表面敷以磁性材料而构成。软磁盘的盘基材料，则采用比较柔软的聚酯薄膜[8]。美国IBM公司于1972年研制成功的33FD型8in(200或210mm)单面单密度软磁盘，用于IBM3740数据站上。磁光盘是在光盘的基础上，为改进光盘只能一次性记录、不能抹除反复记录的不足而开发的。最早的磁光盘是于1982年，由日

本广播公司研制成功[6]。

2. 品 种

磁盘包括硬磁盘、软磁盘和磁光盘三大类。

2.1. 硬 磁 盘

(1) 按尺寸分类　根据国际现有标准，目前常用的硬磁盘主要有 14in (356.4mm)、8in (200 或 210mm)、5.25in (130mm) 和 3.5in (90mm)❶ 四种。14in 是最大盘径的硬磁盘，又称大型盘，应用于大型计算机上。常用于主系统存储和快速联机的海量存储。美国 IBM1311 到 3380 以及其它公司制造的与其兼容的磁盘都是这种尺寸。近期开发并发展很快的 8in、5.25in 和 3.5in 等小尺寸的硬磁盘通称作小型硬磁盘，主要用在微型机系统并可以做到互相兼容。

这四种硬磁盘的国际标准如表 1 所示。

表 1　硬磁盘的标准尺寸

磁盘直径 mm	盘基厚度 mm	中心孔直径 mm	备　注
356.4	1.91 或 1.27	168.3	通称 14in 硬磁盘
210	1.91	100	通称 8in 硬磁盘
200	1.91	63.5	通称 8in 硬磁盘
130	1.91	40	通称 5.25in 硬磁盘
90	1.27	25	通称 3.5in 硬磁盘

除上述四种标准型硬磁盘外，还有尚未列入国际标准，但也有相当应用广度的硬磁盘，其中主要有 10.5in (267mm) 和 4in (102mm) 以及尺寸更小的微型硬磁盘。

(2) 按介质层分类　根据磁层成型及其结构类型来分，主要有两种：

a. 非连续薄膜硬磁盘　是指通过平面甩涂或垂直甩涂，将含有大量有机溶剂的 γ-Fe_2O_3 和高分子粘合剂以及其它助剂的磁性悬浮液——磁浆，平铺于盘基表面上而形成的磁表面介质层，因为这些磁性粒子，在磁介质中呈不连续状态而独立存在，γ-Fe_2O_3 磁粉粒子之间被非磁性物质的粘合剂所分隔，所以又把这种涂布型介质称作颗粒型涂布硬磁盘。这种硬磁盘应用面最广，数量最大。诸如 IBM3350 型至 3380 型所有系列硬磁盘均属此种类型。

b. 连续薄膜硬磁盘　是用电镀、化学镀和溅射方法，在盘基表面上形成一层薄而平滑的氧化膜或金属膜磁记录介质层。因其中不含任何其它非磁性物质，磁性颗粒相互紧密连在一起，构成一个均匀而致密的薄膜层。这种硬磁盘是近几年来发展很快，日趋成熟的新品种。

(3) 按工作方式分类　普通型硬磁盘是以移动式或固定式磁头，用浮动扫描磁面的方式进行记录，磁头和磁盘不接触。磁盘 (组) 不用时，能从驱动器上取下，装在外罩内脱机保存，并能在兼容的磁盘存储器上进行数据交换，以扩大存储容量。

8in、5.25in 和 3.5in 硬磁盘均为温切斯特型硬磁盘 (Winchester disk)，简称温盘。其盘片或盘组是固定的，不能随意更换或单独取下。必须把整个盘头组一起取下或更换才行。

温盘在技术上有如下特点：

a. 读-写磁头和驱动器共同密封在一个容器中，形成一个完整的磁盘组件。内充连续循环的净化空气，以避免被环境污染。

b. 读-写磁头的浮动高度，一般在 0.5μm 以下。这要比普通型硬磁盘驱动器的磁头浮动高度低得多。

c. 磁头的加载压力，比传统的 350g 低得多，仅为 10g。

d. 磁盘工作时，磁头启停要与磁盘表面相接触，从而对盘片质量提出了与众不同的特殊要求。为防止划伤盘面，不仅要求盘面非常光滑平整，而且通常要在很薄的连续金属薄膜介质表面上溅射一层石墨作为保护层。

e. 绝大多数温盘为固定型磁盘，但也有少数是可换式的。

(4) 按盘片的数量分类　有单片式和盘组式之分。一般为 1～4 片磁盘组装在一起，称硬磁盘盒或盒式硬磁盘。其中只有部分磁盘是可换的，如 4 片盒式磁盘，其中 3 片磁盘是固定的，1 片是可换的。6 片以上磁盘组装在一起的称磁盘组。目前常用的有 6 片、11 片和 12 片可换式磁盘组。

2.2. 软 磁 盘[9,10]

自 1972 年美国 IBM 公司开发成功 33FD 型 8in 单面单密度软磁盘，并用于 3740 数据站以来，有了很大发展，品种越来越多，用途也多种多样。目前比较科学的统一分类方法如下。

(1) 按盘径分类　主要分为标准型、小型和微型三种。

a. 标准型软磁盘　是发明最早并曾长期大量使用的软磁盘，盘径为 8in。目前已呈下降和减少的趋势。

b. 小型软磁盘　是 1972 年由美国 Shugart 公司为改

❶ 鉴于习惯用法，仍以 in 表示。

进8in软磁盘的性能而开发成功的一种小尺寸软磁盘。盘径为5.25in，简称5in软磁盘。它是目前用量最大，用途最广的品种，占据着软磁盘的主要市场，成为信息存储介质的主导产品。

c. 微型软磁盘 是盘径仅为3.5in的软磁盘，简称3in软磁盘。它是自1981年由日本Sony公司开发以来，技术逐渐成熟和完备，发展很快的新品种，代表着软磁盘的主要发展方向和用途，大有后来居上，超过5.25in软磁盘的趋势。

此外，还有4in、3.8in、3.25in、3in甚至盘径更小的软磁盘。在这些软磁盘中，有的已不复存在，有的经过改进，在激烈的竞争中，占有一席之地，但用量不大，用途也不广。

(2) 按扇段（或区段）分类 分为硬扇段（hard sector）和软扇段（soft sector）两种软磁盘。

在数字磁记录技术中，每张软磁盘面都被分割成用来存储信息的各个段落，就像一张圆饼被分切成若干个三角小饼或如同张开的小扇子一样而形象地称其为扇区，它就是用来存储信息的区段。

a. 硬区段软磁盘 是在软盘片上，除索引孔以外，还要打上若干个小圆孔，叫作扇段孔。它是识别硬区段软磁盘的最明显的标志。两个小孔之间便是一个扇段区。这种硬区段软磁盘的特点是扇区长度和区段数是固定的，不能随意改变。8in硬区段软磁盘，有32个扇段孔；5.25in有16和10个扇段孔。采用硬扇段分区的方法是由美国Shugart公司提出的。

b. 软区段软磁盘 是在磁盘片面上打上一个索引孔，作为磁道的起点。扇段是靠一种专用程序的软件来划分，又称格式化。将扇区地址写在磁盘上，通过读出这些地址，便可识别出这些区段。8in软扇段软磁盘有26、15和8三种扇段之分，因此，每个磁道与扇段相交的数目，也完全相同。

(3) 按记录面分类 有单面（single side——SS）和双面（double side——DS）两种。

a. 单面软磁盘 是最初的软磁盘，在聚酯薄膜的盘基上，一面涂有用来记录和存储信息的磁性层，另一面则没有任何涂层的称作标准型单面软磁盘。其缺陷是容易出现变形。后来经过改进，出现了第二种单面软磁盘，就是除了一面涂有磁性层以外，另一面也涂上一层与磁层的厚度、质量大致相同而混有润滑剂、抗磨剂等非磁性物质层。其目的是用来平衡和消除只涂一面磁层所引起的应力失调以及卷曲变形、磁层容易脱落等弊病。还有一种两面都涂有相同磁性层的单面软磁盘，但因某些物理缺陷或电磁转换性能不符合要求，只能在一个磁面上进行记录，而另一个磁面只起一种平衡重量和应力的作用。实际上，这就是双面软磁盘改作为单面软磁盘用。

b. 双面软磁盘 是在聚酯薄膜盘基的两个面上，都涂上成分相同、物化和电磁转化性能一致的磁性层，并在相同条件下，按照共同要求进行读-写的软磁盘。目前使用的大都是这种双面软磁盘，而单面软磁盘则很少用。

(4) 按位密度分类 位密度是指单位长度或单位面积内所存储的二进制数位的数量，用bit/in（bit per inch）或bit/mm（bit per mm）表示。最初分有单面单密度（SSSD——single side-single density）和单面双密度（SSDD——single side-double density），而现在只有双面单密度（DSSD——double side-single density）和双面双密度（DSDD——double side-double density）之分了。

所谓双面单密度软磁盘，指的是涂有双面磁层，其密度相当于最初的33FD型软磁盘的位密度而言。并以它为基准，两倍于此的便称作为双密度或倍密度软磁盘。现在所使用的均属于双面倍密度软磁盘。

(5) 按道密度分类 磁道简称道，是指磁头的记录磁场，在磁记录介质表面上作用所形成的一条磁化轨迹。而道密度则是指在垂直于磁道方向上，单位长度内所容纳的磁道数量，也是磁道间距的倒数。以道/in（track per inch）或道/mm（track per millimeter）表示。目前把1.89道/mm（48道/in）的8in或5.25in的软磁盘称作普通道密度软磁盘；把两倍于1.89道/mm（48道/in）的3.78道/mm（96道/in）软磁盘称作倍道密度软磁盘；大于5.31道/mm（135道/in）的软磁盘称为多倍道密度软磁盘。

(6) 按用途分类 软磁盘最根本的用途是记录存储各种信息。然而，依据其所记录的信息种类不同，又可具体分为下列几种软磁盘。

a. 工作软磁盘 是上机运行承担信息处理、数据交换用量最多的一种软磁盘，通称为空白软磁盘。

b. 标准软磁盘 是专供软磁盘驱动器制造厂用来校准驱动器磁头定位精度和方位角的软磁盘，又称驱动器校准盘。其中，有一种是模拟校正盘，简称AAD（analog alignment diskette），在这种软磁盘的特定磁道上，预先录入用于校准的各种信息，显示在示波器上，呈显为猫眼形状信号。当磁头偏离磁道时，两个猫眼便不对称，这时便要调整磁头的位置，直到使两个猫眼对称为止。另一种叫作数字诊断软磁盘，简称DDD（digstal diagnostic diskette），它是将测试数据以径向偏离方式记录在指令的磁道和扇区内，根据驱动器能否正确读出指令扇区的信息，来定量地判定驱动器定位精度的高低以及磁头的方位角是否合适。

c. 基准软磁盘（refrence disk） 是一种性能稳定可靠、质量优良的标准型软磁盘。专门用于软磁盘厂，以此为基准来检验、测试其产品质量。凡是达到基准盘水平的即视为合格产品。基准软磁盘的各项指标是已知的。它是预先把各个功能测试讯号记录在软磁盘上制成各种不同的专门基准盘，如讯号基准幅度软磁盘等。

2.3. 磁光盘[3,9]

磁光盘的品种分类，与硬磁盘和软磁盘有很多相似之处。

(1) 按盘径大小分类　目前几个主要的磁光盘生产厂所制造的磁光盘有如下几种尺寸：KDD 公司有 120 和 200mm 两种；Sharp 公司的是 140mm；National 电气公司的是 120mm；Philips 公司的最小为 50mm。

(2) 按磁层成型工艺分类　磁光盘磁光介质层大多采用蒸发、溅射、液相外延和熔盐法制成的连续磁光介质层，根据其工艺方法不同，性能也略有差异。也有用涂布法制成颗粒型介质层，它同样能按照磁光记录原理进行信息记录和还原。

(3) 按磁光介质的材料分类　作为磁光介质的材料，可分为两大类：一类是连续薄膜磁光介质，另一类是颗粒型磁光介质。前者所用材料如下。

a. 多晶材料　其中研究得最早的是低温相和高温相的锰铋（MnBi）薄膜和后来的锰铜铋（MnCuBi）以及铂钴(PtCo)薄膜等。它们的不足之处是薄膜制备比较困难，噪声大，所需要的记录磁场大。

b. 单晶材料　属于这种材料的有多系铁氧体类。其中已采用的有 $Y_3Gd_{0.1}Fe_{3.9}O_{12}$、$TbFeO_3$ 和 GdIG 等。通过液相外延和溅射法所制得的磁光介质薄膜，需要比 MnBi 薄膜更大的写入功率，并且不易制成大面积介质薄膜。

c. 非晶态材料　最早采用的是 GdCo，后来又曾研究了 TbFe、DyFe 等稀土元素和 Fe 或 Co 的合金非晶态的二元系薄膜。由于这些薄膜的补偿温度或居里温度低，故所需记录的激光功率低，并可以采用真空蒸发或溅射方法制成大面积介质层，且颗粒直径很小，其噪声也很小。目前 GdTbFe 三元系的介质薄膜，也已逐渐成熟，开始成为磁光记录介质的主导方向而用于微型计算机或办公设备上。

另一类是颗粒型磁光介质用材料，其典型材料为 CrO_2 磁粉。它本属多晶材料，但因其采用常规涂布方法可以制成磁光介质，且居里温度低，因此，使它成为优于其它材料和工艺制成的磁光介质。

(4) 按盘基材料分类　磁光盘用的盘基材料有聚酯、玻璃、环氧树脂、聚甲基丙烯酸甲酯和聚碳酸酯等。这些材料的纯度、透光率、热变形温度、吸水率等性能，对所制成的磁光盘的质量，有着直接的影响。目前采用的以聚甲基丙烯酸甲酯居多，其次是聚酯等。

3. 制造

3.1. 硬磁盘[9]

制造硬磁盘由盘基加工、磁层成型和加工装配三个主要部分所组成。图 1 是硬磁盘制造和加工的全部过程图。

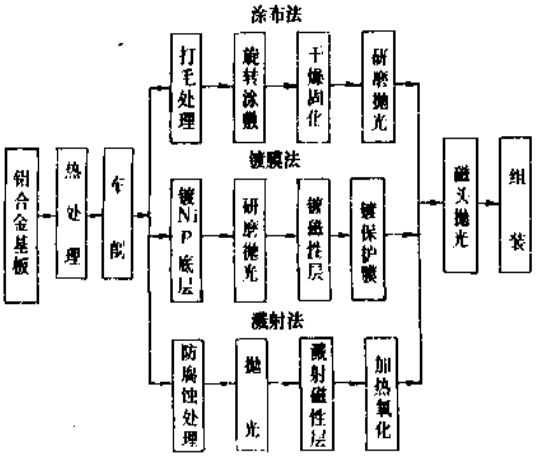


图 1　硬磁盘的制造和加工过程

3.1.1. 盘基加工

硬磁盘的质量，在很大的程度上要取决于盘基的品质。因此，对盘基的材质和性能，有很严格的要求，纯度要高、无孔隙、表面平整度要求达到 0.25μm/25mm、光洁度为 0.02μm，对偏摆量、同心度也有很高的要求，密度不能过大，否则将会增加盘片重量和加大运动惯量，使主轴电机的启动力矩和输出功率明显增加。钛合金虽轻，但加工困难，成本昂贵，带有磁性的铁、镍也不合用。经过长期实践和选择，目前广泛使用的盘基材料为铝-镁合金。中国 188 号铝合金已列为硬磁盘盘基专用材料，美国则为 5086 和 5586 等计算机级铝合金。

硬磁盘盘基有两种厚度。14in盘用1.91或1.27mm。前者用于 3600r/min 的盘速；后者用于 2400r/min 的盘速。之所以在高速下使用较厚的盘基，是因为这样可以提高盘片的固有频率，避免共振的现象产生。

盘基是制造硬磁盘的基础，所以从材料配方、熔炼、铸造、锯断、热处理、后压延和钝化处理直到成型加工，都是在严格的工艺条件下进行的。从图 2 可以清楚地看出铝合金熔炼和加工成铝合金板材的全过程。

盘基的加工过程，首先是对铝-镁合金板冲出盘体毛胚后，便进行内外圆车削，去掉毛刺，采用人工时效的方法，以释放固有的应力，维持和提高盘基机械尺寸的稳定性。为了提高盘基表面的光洁度，还要进一步进行半精密车削和精密车削，以使其达到 12.7nm (0.5μin) 以上的表面光洁度。如果达不到这个要求，还要进行抛光后再清洗，最后采用阳极氧化或浓硝酸加热浸渍的方法，使盘基表面形成一个很薄的氧化铝层，以提高磁层与盘基结合的牢度。

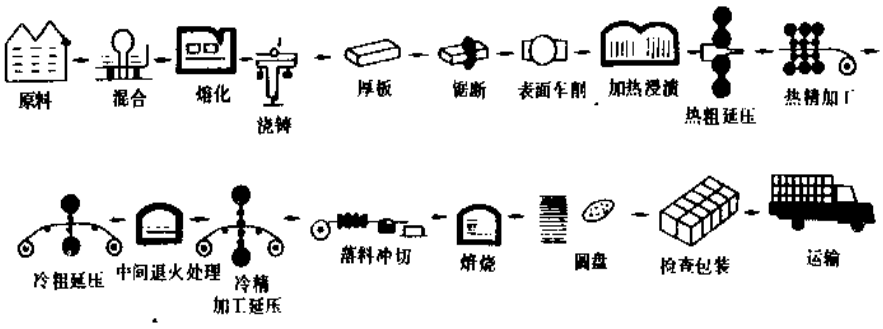


图2　铝合金盘基的加工过程

3.1.2.　磁层成型

硬磁盘磁层的成型，有涂布、溅射和镀膜三种方法。

(1) 涂布法　将磁粉[8~12]、粘合剂[10]、助剂等组分，放在有机溶剂内进行混合后，在砂磨机内进行分散，制成磁性悬浮液——磁浆[10,11]，也叫磁性涂料，然后送到涂布机上进行涂布。

一般采用水平甩涂法或水平旋转涂磁法如图3和4所示。首先，将盘基水平地加固到旋转轴上，然后将磁浆倒入盘基的内圆周上。先让盘基以200～500r/min的慢速下旋转，再把转速提高到1500～3000r/min。由于离心的作用，磁浆便沿着径向方向迅速而均匀地甩向盘基表面，经定向、干燥、固化和研磨、抛光，最后制成光亮如镜的磁层。

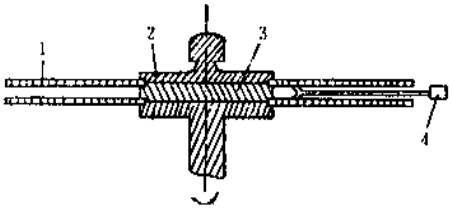


图3　水平旋转涂磁法

1—盘基；2—夹具；3—垫片；4—喷浆嘴

垂直甩涂法，也称垂直旋转离心甩涂法。是将盘基装于与转动轴相垂直的位置上，盘基的两个面都暴露在大气之中，磁浆同时加入两个盘面的内圆上。盘基高速旋转时，磁浆随离心力的加大，逐渐同时铺满盘的两面，而一次制成双面磁层的硬磁盘。垂直甩涂法，不仅消除了水平甩涂法的漂移现象，而且容易控制，能制成更为均匀的磁层。

涂胶磁盘磁层的交联固化和研磨抛光，也是甩胶磁盘制造的重要工序。其目的就是为了增加磁层的内聚强度和盘基-磁层间的粘牢度，提高磁层表面的光洁度，降低头-盘间的摩擦系数。在采用接触式启停磁头结构的温盘系统中尤为重要。可以减少对磁层的磨损，避免划伤盘面，延长使用寿命。最后是涂润滑剂，常用的润滑剂为氟碳化合物。采用旋转涂布法或浸渍法，形成0.1μm的润滑层。

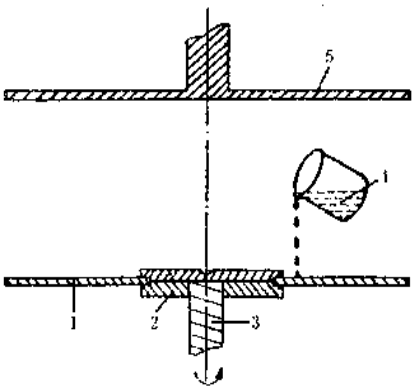


图4　水平甩涂法

1—盘基；2—夹具；3—驱动轴；4—磁浆；5—盖子

(2) 溅射法[9,11]　硬磁盘一般是利用反应溅射法制造的。用经过阳极氧化成膜的厚度为3μm的铝合金为盘基，其粗糙度为0.03～0.04μm。被溅射的金属为Fe，作为靶源，也称阴极。放电的阳离子受负电位的加速，向靶源运动轰击阴极，使阴极释放的原子被溅射到铝合金盘基上形成一层很薄的薄膜磁层。为了提高记录介质的矫顽力，往往在靶源中加入适量的金属Co，Fe靶在溅射反应中，即可生成α-Fe_2O_3也可生成Fe_3O_4薄膜，这完全取决于反应气氛中氧分压的高低。

溅射法分直接氧化法和间接氧化法。由于直接氧化法所生成的Fe_3O_4膜不够稳定，故一般常用间接氧化法。先制成α-Fe_2O_3或Fe_3O_4薄膜后，再设法转化成γ-Fe_2O_3连续薄膜。其主要反应过程如下：

$$2Fe+1\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3$$

$$3\alpha\text{-}Fe_2O_3+H_2 \longrightarrow 2Fe_3O_4+H_2O$$

$$2Fe_3O_4+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 3\gamma\text{-}Fe_2O_3$$

溅射装置为能连续放电，并能进行双面溅射的装置。靶的组成以 Fe 为主，添加 Co、Ti 和 Cu 等元素。溅射过程是在 Ar 存在下，总压力为 2Pa (1.5×10^{-2}Torr)、氧分压为 0.27Pa (2×10^{-3}Torr) 的气氛中进行的。基板的温度为 150℃，射频功率为 2.0～3.4kW，盘基转速为 2～8r/min。

用反应溅射法制成的 γ-Fe_2O_3 薄膜硬磁盘，其磁层与盘基间的粘牢度高，薄膜厚度和颗粒均匀性好，表面光洁度高。一个显著的特点是磁膜的矩形比可高达 0.8，记录密度可达 2600bit/mm。

图 5 是用溅射法制造硬磁盘的示意图。

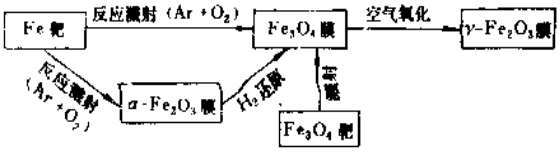


图 5　溅射法制备氧化物连续薄膜硬磁盘的示意图

(3) 镀膜法[9,11]　镀膜法包括化学镀、电镀和真空镀膜等三种方法。

化学镀也称非电解镀法[9,11]。它是利用强还原剂，将有关的金属磁性离子 Co^{2+}、Ni^{2+} 等还原而沉积在盘基上。化学镀液中的还原剂给金属离子沉积所需要的势能，而新沉积的金属则又起催化作用，使沉积得以持续进行，直到最后完成。所以，这种方法又称为自催化沉积法。

所用还原剂根据溶液性质而定。在酸性溶液中，较强的还原剂是次磷酸盐（如 NaH_2PO_2）、亚磷酸盐（如 NaH_2PO_3）、硫氢化物、亚硫酸盐等；在碱性溶液中，较强的还原剂有甲醛、肼和它的诱导体、甲酸盐、酒石酸钾钠、糖等。次磷酸钠最适宜作 Co-P 化学镀工艺的还原剂。

化学镀分四个阶段进行：盘基加工、镀磁层、涂保护层和涂润滑层。在盘基用金刚石刀车削成光洁度小于 0.01μm 的表面上，先用化学法沉积成厚度为 50μm 的 Ni-P 膜，经研磨抛光后，以化学镀内衬厚度为 0.03μm 的 Ni-P 膜，再连续化学镀 Co-Ni-P 膜，厚度为 0.08μm 的介质层。然后用旋转涂布法，再涂 SiO_2 的保护层和润滑层等。

化学镀可以使介质层做得很薄，达到 0.025μm 以下。矫顽力 H_c 为 71.6k A/m (900Oe)，剩磁可达 1T (10^4G)。世界上把这种磁性层称之为 ALAR 磁性层，可以承受 10 万次以上启停动作的冲击。表 2 是化学镀的工艺条件。图 6 是化学镀制造硬磁盘的工艺流程图。

表 2　化学镀的工艺条件

镀液的组成	使用范围 mol/L	最佳组成 mol/L	制备条件
硫酸钴	0.045～0.08	0.06	温度：80±2℃ pH：9.1±0.2 沉积速度：0.16μm/min 膜厚：0.08μm
硫酸镍	0.020～0.055	0.04	
次磷酸钠	0.1～0.3	0.2	
丙二酸钠	0.2～0.6	0.3	
苹果酸钠	0.2～0.6	0.4	
琥珀酸钠	0.3～0.7	0.5	
硫酸铵	0.05～0.6	0.1	

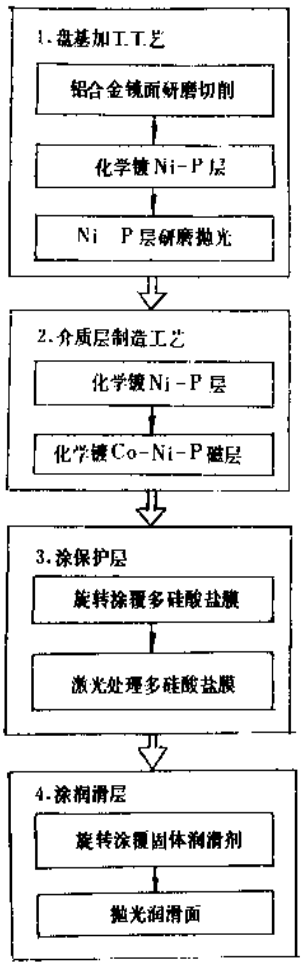


图 6　化学镀制造硬磁盘的流程图

电镀[9,11]是以盘基为阴极，浸在含有强磁性离子

Ni^{++}、Co^{++}的电解质溶液中，通过电解而形成薄膜的方法。其制造过程首先是对盘基表面进行精密机加工，使其能达到导体化的要求。然后，除净盘基表面的油污、氧化物等各种杂质，使其表面光滑、清洁，以保证镀膜与盘基的均匀而良好的结合，不出现磁膜脱落的现象。为此在正式进行磁性膜电镀以前，先在盘基表面上镀一层Cu作为衬底。所制备成的磁性薄膜的成分，取决于电解液的组成。由$CoCl_2 \cdot 6H_2O$或$CoSO_4$、$NiCl_2 \cdot 6H_2O$、H_3PO_4所组成的电解液，可用来制备Co-Ni-P连续磁性薄膜。用$CoSO_4 \cdot 7H_2O$、$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$、$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$电解液可制成Co-P磁性薄膜。制造电镀膜的关键是要严格控制电流密度，它将影响电镀磁性薄膜层的晶粒尺寸及其取向，并将最终决定其磁性能和记录特性。用电镀法制得的连续磁性薄膜其矫顽力H_c为31.8～79.6kA/m（400～1000Oe）。

真空镀膜法又称真空蒸发法或沉积法[9,11]。其中又分有双层蒸发沉积法、反应蒸发沉淀法和蒸发沉积碱化生成法。真空镀膜法都是在高真空条件下进行的。对盘基和被蒸发物进行高温加热，使之蒸发沉积到盘基上而制成相应成分的薄膜介质。目前多采用反应蒸发法，它是首先把蒸发室抽真空到1.33×10^{-4}～10^{-5}Pa（10^{-6}～10^{-7}Torr），将经过净化和表面处理的盘基进行预热到所要求的温度，再通入纯净的氧气，并保持一定的氧气分压压力，同时利用蒸发舟、蒸发篮等器皿，对Fe进行加热，使之蒸发并与氧反应而制成铁氧化物薄膜。其磁性能取决于蒸镀层的成分、盘基的温度、蒸镀时氧分压的高低、盘基的处理方法及洁净程度、蒸气束的入射角等。

3.1.3. 盘片组装[9]

为了提高磁盘的存储容量，一般很少使用单片而是将数片组装在一起装配成磁盘组的形式。可由1～4片组装成1个盘组，其中只有少数盘片是可换的，也有6片以上组装在一起的。现在有6片、11片和12片的三种盘组。其中以12片盘组为多，存储容量最大，装配也较复杂。它们是把12片14in硬磁盘相互重叠成筒形，并固定在一根轴上，装成可换式硬磁盘组。整个装配是在洁净环境和专门的夹具上进行的。装配前首先对每个单片磁盘进行性能检验并确认合格后，即可进行下一步的盘组装配。先把定位环、保护盘片、磁盘、垫片、螺栓等各个部件放好，用市六根螺栓固定的夹环将其构成一个整体，以确保磁盘、衬垫、夹环、心轴同步机构和空气过滤器等的定位精度不超过0.001mm。组装好的磁盘组要进行高度公差、轴向偏转和垂直度等机械特性的检查并最后进行动、静平衡试验以及电磁性能、记录性能的检验，全部合格后才能视为成品。

3.2. 软磁盘[9,10]

根据软磁盘介质层的成分及其成型方式，也和硬磁盘一样，分成涂布型颗粒介质软磁盘和连续型薄膜介质软磁盘两大类。

3.2.1. 涂布型颗粒介质软磁盘

目前大量使用的就是这种类型的软磁盘。它的制造包括盘片成型、封罩加工和盘片装配三大部分。图7是软磁盘制造，图8是封罩加工和盘片装配流程图。

（1）盘片制造　它是采用与磁带生产大致相同的涂布成型工艺，其具体工艺过程包括磁浆制备、涂布成型和后加工装配三大部分。

磁浆制备过程如图9所示。先将磁粉与有机溶剂混合，进行粉浆研磨、高粘度预分散后，加入高分子粘合剂、分散剂和防静电剂等助剂进行高速搅拌，最后送入高速旋转的砂磨机进行长时间的高度分散，便制成流平性能好、不沉淀、不分解的磁浆，经多级过滤后，即可送去涂布。

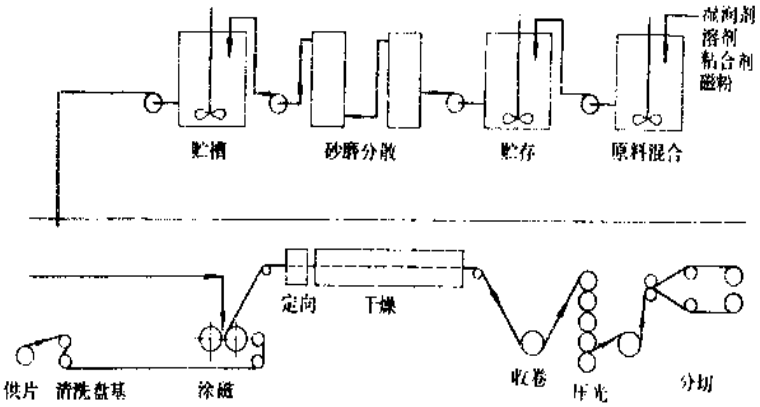


图7　软磁盘制造流程

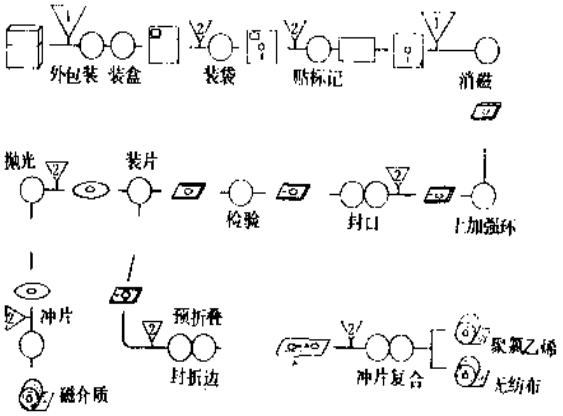


图 8　封罩加工和盘片组装流程

1—全线质量控制；2—质量控制

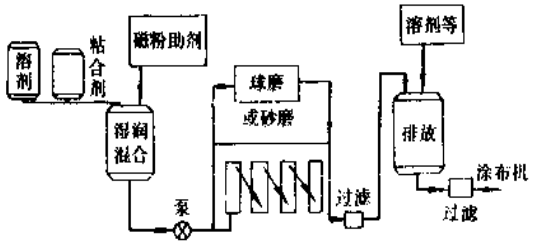


图 9　磁浆制备流程图

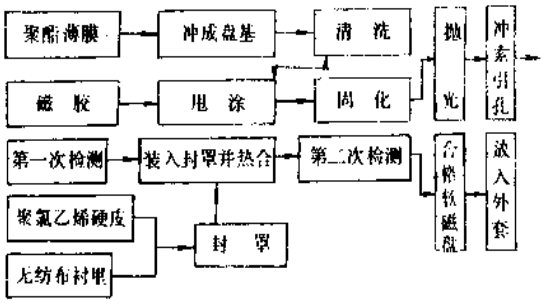


图 10　甩涂法工艺流程图

涂布成型过程　早期采用的是如图 10 所示的甩涂法工艺[9,10]。因为是单片间歇操作，生产效率低、污染大，且质量又不易保证，所以很快便被图 11 所示的平涂法[9,10]所取代了。它是由涂布头将磁浆均匀而流畅地平涂到运动着的宽而平坦的聚酯薄膜盘基上，这种薄膜的宽度，视涂布机型而定。其厚度为 75μm。因为软磁盘本身是在类似唱片的旋转状态下工作，而不像磁带那样要具有很高的拉伸、伸长率等机械强度。最重要的是稳定性要好，耐热、抗湿，不因环境的温、湿度变化而有明显的各向异性变化。不然，将使磁盘所记录的同心圆磁道变成椭圆形，而造成磁头定位困难，甚至不能进行记录。因此，对软磁盘所用聚酯薄膜盘基的工艺和性能有着特殊要求。

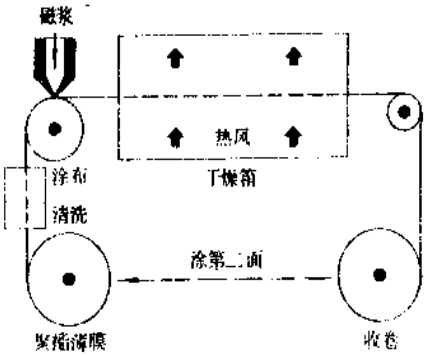


图 11　平涂法示意图

涂布装置有图 12 所示的刮刀涂布法[10]、图 13 所示的反转辊涂布法[10]、图 14 所示的凹板涂布法[10]和图 15 所示的挤压涂布法[10]以及喷雾涂布法等。而凹板涂布法最适宜软磁盘的高温、快速、薄层、双面一次涂成的要求。涂层经定向和干燥后，便收卷成一定宽度的大卷片，经检验合格后，便可进入表面处理、宽片分切、冲片成形、盘片加工等工序。

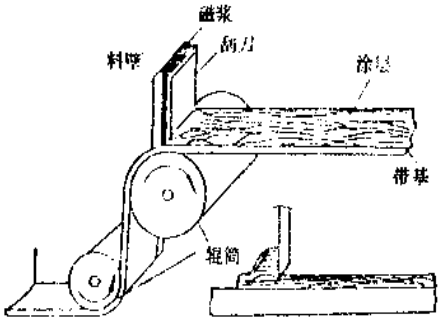


图 12　刮刀涂布法

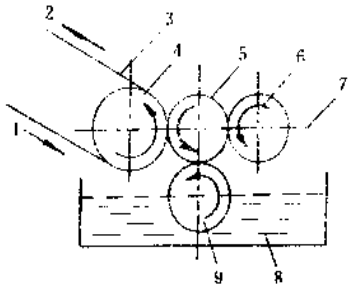


图 13　反转辊涂布法

1—带基；2—磁带；3—润滑板；4—橡胶背辊；5—涂布辊；6—计量辊；7—刮刀；8—磁浆料槽；9—带料辊

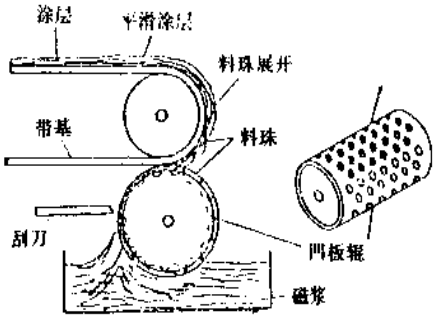


图 14　凹板涂布法

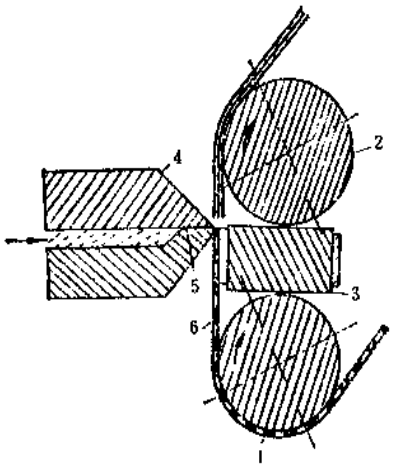


图 15　挤压涂布法

1，2—辊筒；3　磁铁；4—挤压嘴；5—挤压嘴缝隙；6—盘基

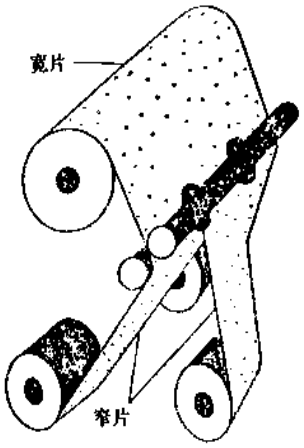


图 16　宽片分切示意图

表面处理是将宽片经过3辊、5辊、7辊或9辊压光机碾压之后，由于加压和加热的作用，使磁层内部微小空隙减小，密实性提高，厚度减薄，磁粉填充度提高，显微硬度和内聚强度及表面光洁度随之明显提高，达到0.05μm或更高的镜面光洁度。

经过压光的宽片便可进行分切，如图16所示。

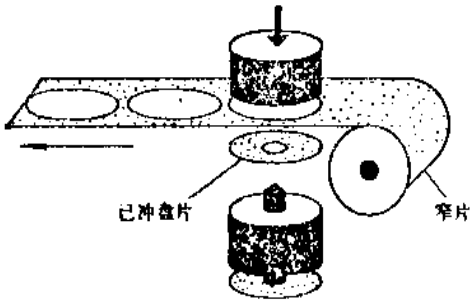


图 17　冲片示意图

将宽片按照大于盘径约10%的尺寸切成窄条，即可在冲压机上进行相应尺寸盘片的冲压成型，如图17所示。冲片是在冲压机上进行的。在高压冲力的作用下，按照模具大小、形状，冲出边缘光滑、无毛刺、无撕裂和其它弊病的“毛片”来。

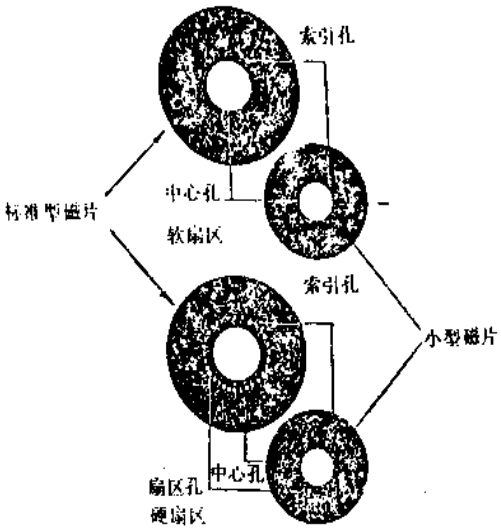


图 18　冲好孔的盘片

经过如图18所示冲好孔的盘片，即可进行盘片加工的最后一道抛光工序，见图19。经过抛光消除了可能残留于盘面上的任何灰尘、油污、碎屑等影响磁头与磁盘接触的各种异物，更加改善了盘面的光洁度，使输出幅度明显提高。

(2)封罩制造[10]　封罩是用来封装盘片的方形保护套。内衬柔软而具有一定导电性能的衬里，当软盘片在其内部接触旋转时，可保护盘片防止意外的擦、碰、撞、折等伤害。

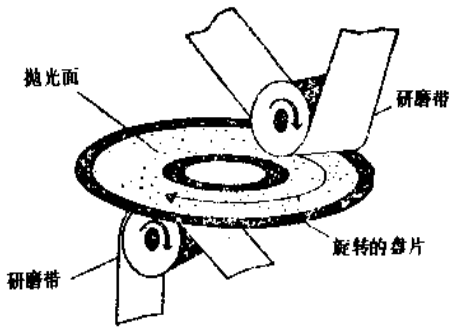


图 19　抛光示意图

8in 和 5.25in 软磁盘用的封罩，是用聚氯乙烯半硬片和无纺布加工制成，具有一定挺度的软封罩，其加工制造流程如图 20 所示。3.5in 软磁盘用封罩，是用 ABS 树脂经熔融注塑成型制造的，其外型和尺寸与普通盒式录音带盒相类似的一种硬封罩。它是先分别注塑成上、下两个半壳后，装上金属盖板、防写块、弹簧等零部件，最后用超声波焊接机将两个半壳焊在一起而成。

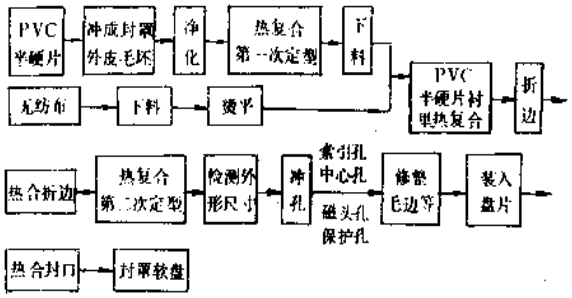


图 20　封罩加工制造流程图

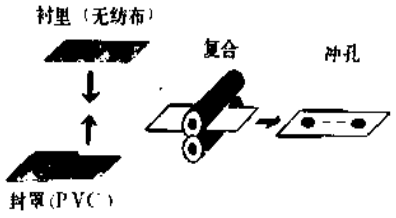


图 21　手工热复合示意图

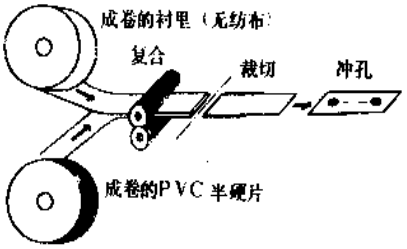


图 22　自动热复合示意图

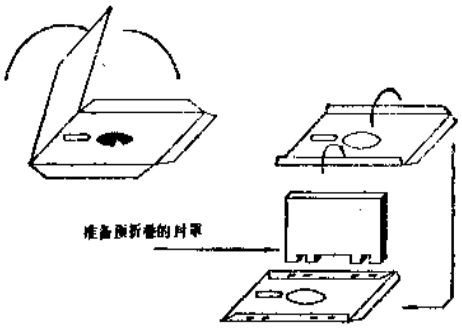


图 23　预折叠示意图

软封罩的制造[19]，是先将半硬片和无纺布热复合在一起。图 21 是手工热复合示意图。这种方式属于间断性生产，产率低，适合于生产规模不大的场合。

图 22 是自动热复合示意图，这种热复合系全部自动化机械操作，产量大、生产周期短、精度高而有保证，复合、冲片、打孔三道工序一次完成。封罩的打孔，包括索引孔、中心孔、磁头窗口和记录保护孔等。有的是在图 23 所示的预折叠装置上，先将三个边分别折叠热合在一起，制成像空白信封那样再打孔；有的则是在复合冲压之后就打孔，然后再预折叠复合成型。

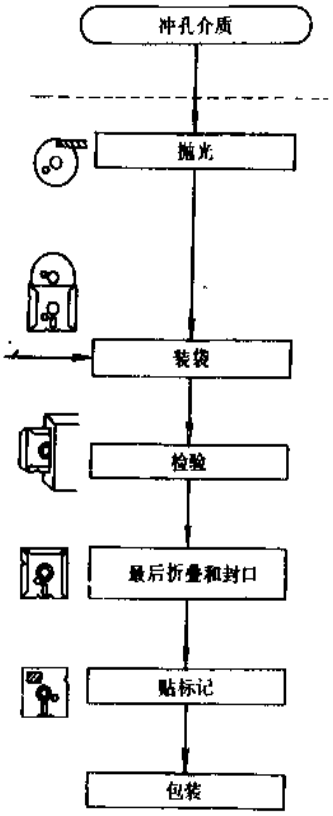


图 24　软磁盘装配流程示意图

(3)软盘片装配[8,10]　图24是8in和5.25in软磁盘的装配流程示意图。经打好索引孔、扇区孔和研磨、抛光的盘片，便可装入三个边已折叠封合好的封罩内，最后把封罩剩下的一个边热合封好，上好加强环、贴好标签，制成软磁盘。逐片经质量检验、性能测试和分级分类，以及软磁盘初始化（预置化处理）和格式化处理后，装入防潮纸袋内，再进行其它形式的外包装后待用。

3.5in软磁盘的装配与8in和5.25in的基本相同，如图25所示。所不同的是硬封罩的结构和制造过程比较复杂，比软封罩难度大，要求也较高。

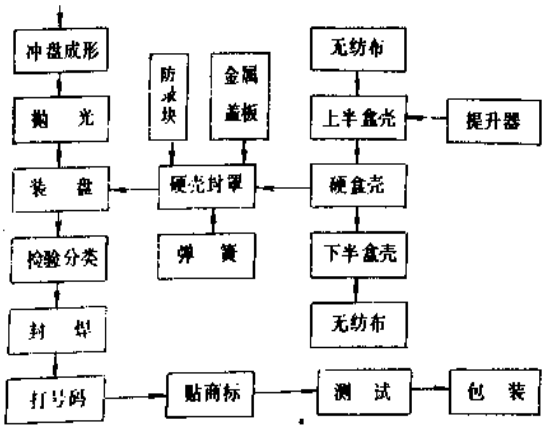


图25　3.5in软磁盘装配流程图

3.2.2.　连续型薄膜介质软磁盘[9]

这种软磁盘的材质和工艺，除了盘基以外，其它均与硬磁盘大致相同。主要是采用溅射法、电化学沉积法、化学沉积法和真空蒸发法等工艺制成的金属或合金薄膜介质；或是采用真空沉积铁膜，同时或随后进行氧化；铁化合物的化学沉积，然后氧化；氧化物的化学蒸气沉积以及活性溅射等工艺制成的氧化物薄膜介质。

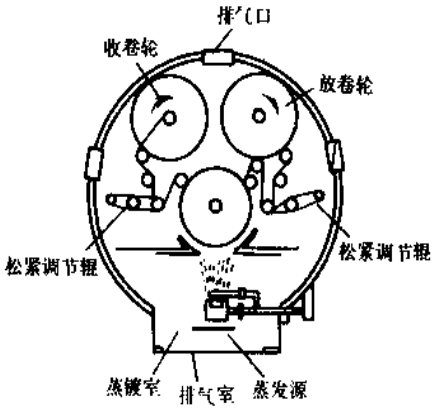


图26　真空蒸发沉积示意图

目前主要是在冲成单片的聚酯盘基上进行成膜，也有像生产薄膜磁带一样，在密封于真空室的传动装置上，制成一定宽度和长度的宽片，然后再按照涂布型介质那样，进行盘片加工和利用软封罩组装成薄膜介质软磁盘，见图26。因为软磁盘是用聚酯或ABS、聚碳酸酯等类型的塑料作盘基，为了解决盘基和磁层间的粘牢度，必须首先进行脱脂预处理，使其具有亲水性，形成粗糙的表面，其次是进行敏化和活化处理后，再制备一层底层，以确保盘基和磁层间的牢度。图27是这种工艺的流程示意图。

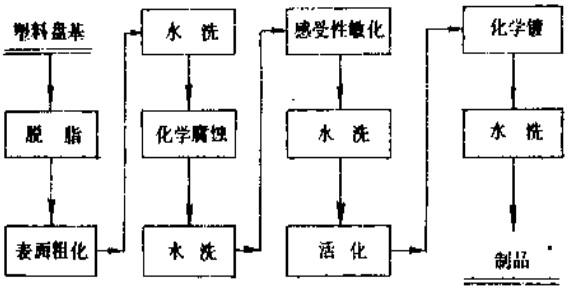


图27　塑料盘基化学镀流程图

3.3.　磁光盘[3,5]

经过实践证明，以Gd、Tb、Dy等稀土类金属和Fe、Co等过渡金属合金和以塑料或玻璃为盘基，采用溅射法和蒸镀法所制成的合金非晶态磁光介质，具有优异的特性。

3.3.1.　溅射法

以高纯度的氩作为溅射气体。溅射靶可以采用在Fe或Co板上有稀土类金属的所谓复合靶、热压靶和合金靶。通过改变复合靶的金属片数量、溅射温度和溅射速率，可以很方便地控制其成分和成膜厚度，并能较易地制成大面积的薄膜。

3.3.2.　蒸镀法

采用稀土金属和过渡金属为蒸发源，在高温下，使其蒸发气化而沉积到盘基上。蒸镀薄膜的厚度，取决于蒸镀的温度和速率。为保证获得均匀而密实的薄膜，宜采用蒸发速度相近的合金和多极蒸发源的方法。

除了上述主要的磁光盘制造方法外，还有液相外延法和熔盐法所制成的单晶态磁光盘。

4.　性　能

就各种磁盘的性能而言，主要是根据物理性能、磁性能、电磁转换性能和磁光转换性能等四大方面来表征

其质量的高低和评价其性能的优劣。

4.1. 物理性能[9,10]

硬磁盘的外观尺寸、磁层厚度、上罩、轮壳、主轴销、记录托盘和保护盘片的位置与定位精度等，都要符合规定的标准值。磁盘转动惯量的大小直接影响盘组的启停时间和启动力矩，必须严加限制。对动态平衡也有严格要求，在额定转速下，盘面的任何直径处，沿轴向的端面跳动量，即轴向偏摆度要小。磁层的耐久性或粘牢度以及表面光洁度，都在不同程度上决定磁盘的使用寿命。要求磁层具有高度的耐化学腐蚀性和抗磁头起落的冲击力和耐磨性，同时，对转速，销紧力、热稳定性等也有明确规定。

软磁盘的盘径及外形尺寸、中心孔、索引孔的孔径和封罩的几何尺寸，包括厚度、矩形度、平整度、折叠厚度等应符合规定。软磁盘要有一定的拉伸强度和较高的撕裂强度；透光率要小，表面电阻要低，以避免静电过高，易吸附灰尘等异物伤害盘面；转矩要小，以保证运行精度；热膨胀系数和湿膨胀系数要小，热膨胀系数不能超过 $0.0025K^{-1}$（25μm/cm·℃），而湿膨胀则每变化 1%相对湿度不能超过 1.47×10^{-5}（0.375μm/25.4mm）。封罩要有一定的柔软性和弯曲度以及要求在一般情况下不易燃等。

4.2. 磁性能[10]

磁盘的磁性能是指它应具有的矫顽力 H_c，剩磁 B_r、矩形比 B_r/B_m 等项主要磁性参数。它们的高低直接影响磁盘的记录特性，即功能指标的高低。而磁性参数则又由所采用的磁性材料——磁粉的固有性能所决定，并且受磁浆配方、工艺条件等因素的影响，而制约它的性能发挥程度。

4.3. 电磁转换性能[9,10]

硬磁盘和软磁盘在电磁转换性能上，有不少相同之处。最突出的共同点则是数据存储容量和数据读-写速度[13]。但是，由于两者的使用条件和工作方式不同，在这方面又有不同的地方。

软磁盘和硬磁盘都要检验输出幅度、重写特性或重写噪声、分辨率、调制特性或调制噪声等主要功能特性以及评价磁道质量的误码率（即漏脉冲）、冒码或多码率（即冒脉冲）及弱码率（即弱脉冲）等性能。其概念和含义都是相同的，只不过是在具体参数上各有侧重，高低不同。

(1)输出幅度[9,10] 是指磁盘在记录讯号以后，所能读出讯号的大小。用电压的绝对值 V 或 mV 来表示。总的要求是所需记录讯号要小，输出幅度要大为佳。

硬磁盘用幅度测试磁头，在 1F 频率下进行测试。外磁道要高出内磁道 58～62%，分别为 6.3～9.3mV 和 10.0～15.1mV。软磁盘则取其平均讯号输出幅度。

(2)重写特性[9,10] 也称重写噪声，指的是新写入的讯号幅度与原记录讯号残留幅度的比值，用百分数表示。

由于硬磁盘和软磁盘具体测试条件和测试方法不同，其表示法也有所不同。硬磁盘是在 000 磁道上先写入一个 2F 频率并测出其读出幅度，然后再写入一个 4F 频率并测其读出幅度，其表示式为：

$$\frac{\text{4F 重写后 2F 的剩余平均幅度}}{\text{4F 重写前 2F 讯号的原来幅度}}\times100\%$$

软磁盘是先在最外磁道（00 道）上，写入一个 1F 频率，然后再在该磁道上写入一个 2F 频率，最后测该两平均讯号幅度的比值，用百分数表示：

$$\frac{\text{2F 重写后残余的 1F 的平均讯号幅度}}{\text{原 1F 记录后的平均讯号幅度}}\times100\%$$

重写噪声电平，则用下式表示：

$$20\lg\frac{e_r}{e_o}$$

式中 e_r——原讯号被新写入讯号覆盖后的残留值，mV；

e_o——首次写入的原讯号平均值，mV。

磁盘在工作时没有专门的消磁装置——消磁头，它的反复重写是靠新写入讯号的磁场，消掉原讯号后进行的。因此，消除原讯号的程度越高，残留的原讯号幅度便越小，其重写效果则越好。

(3)分辨率[9,10] 是指磁盘对讯号的分辨能力，用百分数表示。

硬磁盘是以 50μs 扇段内的分辨率来表示。它是先在任一磁道上写入一个 2F 频率并读出幅度，然后，以直流电抹除，再写入一个 4F 频率并读出幅度，根据下式求出两者的百分比：

$$\frac{\text{4F 的读出电压平均值}}{\text{2F 的读出电压平均值}}\times100\%$$

软磁盘常以内磁道的分辨率来表征。它是先在内磁道上写入一个 1F 频率并读出幅度，然后以直流电抹除，再写入一个 2F 频率并读出幅度。根据下式求出两者的百分比：

$$\frac{\text{2F 的读出电压平均值}}{\text{1F 的读出电压平均值}}\times100\%$$

(4) 调制特性[9,10] 也称调制噪声，它是指由于受到某些因素的影响，使输出讯号波形变形的程度。硬磁盘和软磁盘的调制概念是一致的，但硬磁盘分正负调制两个指标进行测试。调制特性标志着同一磁道各点输出讯号幅度的均匀程度。常以下式表示：

$$\frac{\text{最大平均值}-\text{最小平均值}}{\text{最大平均值}+\text{最小平均值}}\times 100\%$$

最大平均值，是指在具有最大输出幅度的磁道上，其调幅输出电压的幅度平均值。而最小平均值，则与此相反。

(5) 冒脉冲[9,10] 又称冒码或多码，它通常可理解为本来没有记录脉冲讯号的地方，却出现了脉冲，而实际记录时则规定为超过本磁道平均讯号幅度一半的30%的电平，叫作冒脉冲。这个百分数越低，则说明磁道质量越高。

(6) 漏脉冲[9,10] 又叫丢码或漏码，它是指已记录讯号中丢掉的数量，并用两者比值的百分数来表示。一般可以理解为应该有脉冲讯号的地方，却丢掉了讯号。其情况正好与冒脉冲相反。

还有一个考核磁道质量的指标，叫作“弱脉冲”。它的定义是把低于磁道输出电压平均幅度一半的45%的值称作弱脉冲。假如出现这种情况，同样视为不合格磁道。

4.4. 磁光转换性能

表征和评价5in、8in和12in等不同盘径磁光盘的记录特性[4,9]，有磁道数、位节距、记录容量、数据传输率、存取速度、重放功率（即输出幅度）等。但更为直观和比较重要的是它的误码率、讯号噪音比（S/N）和载波噪音比（C/N）。对这些参数，根据磁光盘作为数据存储、文件存储、数字录音和图像存储的不同用途，有着不同的规定和要求。

4.5. 各种磁盘的特性

硬磁盘的存储容量大，可从几MB到上千MB，可以随机存取方式工作，存取时间短，效率高、数据传输率高，可达每秒3MB，可靠性高，温式硬磁盘的无故障时间达8000～12000h，且误码率均低于磁带和软磁盘。硬磁盘的不足之处是制造复杂、周期长、成本高、价格贵。

软磁盘虽容量不及硬磁盘，但由于软磁盘采用的是柔软的聚酯盘基，易于连续大量生产，成本低，价格便宜。软磁盘虽采取与磁头相接触的工作方式，但不像磁带那样作拉伸运动，所以使用寿命长，每个磁道可以使用100万次以上。软磁盘的驱动器结构简单，价格低，一般只相当硬磁盘的十分之一或更低。软磁盘也是随机直接存取并能兼容，进行互换，应用广泛，它体积小、重量轻，使用、携带和运输均很方便。

鉴于磁光盘是在第一代光盘的基础上发展起来的，它保持了光盘的特点，如记录密度高，相当于录像带的55倍、磁盘的25倍、计算机磁带的400倍。一些12in的磁光盘，可以存储10GB的图像和声音信息，且存储寿命长。因为是采用激光以非接触式进行信息记录和还原，同时又改进了光盘自身只能读出信息而不能反复抹录的缺陷。能像磁带、磁盘等磁记录介质一样，变成可逆的存储介质，反复使用，多次记录和还原。同时，具备其它磁盘所有的一系列优点，如数据传输率高，每秒可达5～24MB，能随机存取数据，存储费用非常低等。

5. 分析测试

为了保证磁盘的质量，要以科学的测试方法，在标准测试条件下，对各项参数进行极为严格的检验测试。根据生产过程和工艺条件的稳定性以及测试效率等实际情况，一般是按照产品的一定比例对磁盘的物理性能进行抽检。诸如表面光洁度、转矩、耐久性、磁道寿命、耐温、湿度的稳定性等性能，都是在专用仪器上经过长时间考核和测试的。这主要是考虑到磁盘的介质面是与高速旋转的磁头相互接触而进行工作的。为能承受高的冲击力和摩擦力，磁介质表面必须具有很高的粘牢度和耐磨强度，以确保其耐久性，延长使用寿命。不仅要对整个磁面进行寿命测试，而且还要在接近实用条件下对每条磁道进行检验。为了通过可靠性检查，往往要进行几百万次，甚至上千万次的连续接触式和加载冲击式耐磨性试验[4]。

测试耐温、湿度的稳定性，对软磁盘有着特殊意义。根据软磁盘的结构和所用材质，要保证在使用条件下和在较宽的温、湿度变化范围内，保证其径向的膨胀和收缩，即各向异性变化要小而均匀，否则将会破坏磁头的定位精度，造成寻道困难和读-写误差，这些试验往往是周期长、条件苛刻。对磁盘的分辨率、重写特性、输出幅度、调制特性、信噪比和载频信噪比等功能特性及冒码率和漏码率等磁道质量参数，都是逐片单独进行全面测试检验的。磁道质量参数与所用磁性材料的质量、磁浆制备的分散程度、涂层均匀性、表面粗糙度以及后加工的水准等因素有密切关系。经过测试的软磁盘，最后经磁盘鉴定仪进行等级分类。对于装配好的硬磁盘组，还要全面进行机械参数的测试。如在规定转速下的线速度、加速度、位移和数据定位等。以确保盘组的机械稳定性和兼容性。

6. 保管及贮存

最重要的是要保持盘面的清洁，在任何情况下，不可触摸盘面。不然，便会擦伤盘面或因接触留下指纹或

其它痕迹，粘上灰尘、油渍，轻者会影响头-盘之间的良好接触，重者会毁掉盘面，使磁盘报废。为此，不允许随意在磁盘上书写标记。如有必要时，只可用细而柔软的书写工具轻轻书写。清除时，也不能用橡皮擦除。因为这样擦下的碎屑，很有可能进入磁盘内，造成磁盘和驱动器的工作不正常。贴标签时，要先把内容写在标签上，然后再贴上去，特别是软磁盘，注意不要重贴，使磁盘加厚，造成操作困难。

软磁盘要防止折痕，不可用曲别针或铁夹子等夹捆。更不允许在磁盘上堆放重物，以避免翘曲变形，产生操作故障。

要远离有机溶剂，特别是软磁盘，切勿靠近，更不能接触乙醇等类有机溶剂，避免磁盘被溶解或溶胀变形。

磁盘的工作环境要严格控制和管理。根据磁盘的物理性能和电子计算机要求，规定工作间的温度范围为 10～24℃±1～2℃，其温度变化梯度不大于 11℃/h。工作间的相对湿度，主要根据软磁盘不同道密度，分别规定为 8～80%和 20～80%，道密度越高，相对湿度变化应越小。为避免对工作环境的污染，工作间应净化达到洁净度要求。机房的尘埃下降量不得超过5mg/m²。空气中 0.5μm 的灰尘含量，应控制在 3～30 万个之间。其洁净度一般为建筑标准 30000 级，较高的可采用 3000 级或更高些。

磁盘的保管和存放的环境条件及要求。大致与其工作条件和环境相同。软磁盘应以几片或 10 片放在一起、垂直放在纸质盘盒内或盘架上，不能水平和倾斜放置。可拆卸硬磁盘用毕或更换下来后，要放在密闭罩或密封盒等容器内。磁盘不可靠近磁铁、收音机、电视机、电动机、变压器等有磁性的设备和器件，因为当泄漏磁场大于 4kA/m 时，就要对磁盘产生明显影响。

磁盘在运输时要作到洁净，装在密封的容器内，防止震动、摩擦。在－40～52℃和 8～60%的温、湿度条件下运输是安全的。经过运输后的磁盘，一定要在正常的使用或贮存条件下静置一段时间，使之恢复常态，适应新的环境条件才能使用，以防止事故的发生。

7. 经济概况及发展趋势

7.1. 经济概况

磁盘与磁带、磁鼓、磁卡片相比，有其不可比拟的特点。因此，在数据、图像和声音等应用领域中，占有非常重要的地位，其产量和销售额增长很快[15]。目前世界上软磁盘的产量达 24 亿片，年增长率在 30%以上，产值为 18 亿美元；硬磁盘的产量为 5400 万片，年增长率为 39.6%，产值近 10 亿美元；磁光盘发展也很快，大有后来者居上之势[15]。

7.2. 发展趋势[8～10,17～19]

整个数字磁记录介质总的发展趋势是不断提高记录密度、存储容量和数据传输率、缩小体积、减轻重量、日趋微型化。磁盘也不例外，可以归结为高密度化和微型化两个方面。其主要途径是向薄膜型介质发展[16]。

(1) 提高记录密度，扩大存储容量　在所有的磁记录介质中，要算硬磁盘发展最快。通过各种途径，诸如改进磁头和介质材料及其制造工艺、改进编码方式、提高磁头定位精度、采用垂直记录方式等，已使目前硬磁盘的记录性能和各项参数达到了很高水平，并继续向前发展。硬磁盘的位密度，已由最初的 4bit/mm (100bit/in) 提高到 2470bit/mm (62700bit/in)，提高了 600 多倍；道密度由 1956 年的 0.8 道/mm (20 道/in) 提高到 98.4 道/mm (2500 道/in)，提高了 100 多倍；面密度由开始时的 3.1bit/mm² (2000bit/in²) 提高到 2.43×10^5bit/mm² (1.57×10^8bit/in²)。每台磁盘组的容量，已由 1956 年 IBM3350 型的 5MB 发展到 IBM3380 型的 2520MB，近几年发展的 IBIS500 型的存储容量，更高达 5000MB。

软磁盘和硬磁盘是同类型的旋转型磁表面记录介质。但是，它要比硬磁盘起步晚 15 年。因此，软磁盘的发展，除了直接借鉴硬磁盘的成功经验和成熟技术以外，主要是根据自身特点，着重通过改进编码方式和驱动器结构，以及圆周电磁定向等途径，来提高记录密度和盘面容量，并达到了很高水平。位密度已提高到 95bit/mm (2400bit/in)，相当于 1970 年开始起用时的 22 倍，道密度已由最初的 1.9 道/mm (48 道/in) 提高到 12 道/mm (300 道/in)。改变传统的纵向记录方式为垂直记录方法而制成的软磁盘，其容量已达到 12MB。预计 90 年代以后，这些数字还会以惊人的速度提高。

(2) 向微型化发展　随着电子计算机的微型化，外存设备及其外存介质，在记录密度和存储容量急剧提高的同时，也在不断地缩小其体积和重量，向着微型化方向发展，并取得了很大进展。起初硬磁盘的盘径为 24in，1962 年降为 14in，后来伴随着软磁盘的出现，又发展了与软磁盘相同尺寸的 8in、5.25in、3.5in 以及最近出现的 2.5in温式硬磁盘。无疑，在继续提高记录密度和存储容量的同时，进一步实现微型化，便成了硬磁盘今后面临的中心课题。

软磁盘的盘径，已由 1970 年最初应用的 8in，减小到目前的 3.5in，甚至更小。但是记录密度和存储容量，却超过了普通双面倍密度的 5.25in 软磁盘，这在相当的程度上适应了微处理机向微型化方向发展的需要，出现了产量和销售量迅速上升的势头。然而，要从经济和技术上全面满足便携式微型机的需要，改变当前仍以 5.25in 为主导的情况，仍需经历较长的时间。

磁光盘虽说也同样面临硬磁盘和软磁盘的技术课

题，但首当其冲的仍是在现有基础上进一步提高，向实用化方向发展。垂直磁记录技术，自1976年发明以来，开展了许多工作，取得了很大进展，并且已研制出了颗粒型和薄膜型的垂直记录硬磁盘和软磁盘，展示了良好的发展前景。目前仍在围绕实用化解决一系列经济和技术难题。

参考文献

[1] 杨正编著，《磁记录物理》，1页，239页，兰州大学出版社，兰州，1986年。

[2] 刘克哲编著，《磁记录物理》，13页，94页，山东科学技术出版社，济南，1970年。

[3] 户上雄司著，孙俭译，磁记录材料，(4)，49 (1987)。

[4] 陈俊良编著，《电子计算机》，外部设备分册，122页，江苏科学技术出版社，南京，1985年。

[5] 何则景等著，《录像机与电视唱片》，334页，科学技术文献出版社，北京，1987年。

[6] G. 魏勒著，田彤等译，《磁存储器及其数据载体》，71页，128页，科学出版社，北京，1983年。

[7] 张宝善编著，《磁论技术》，12页，31页，126页，科学出版社，北京，1985年。

[8] 朱光伟、张强编著，《感光材料与磁记录材料》，49页，化学工业出版社，北京，1990年。

[9] 刘文伯、董承举编著，《数字磁记录介质》，94页，138页，科学出版社，北京，1987年。

[10] 张强、徐楠编著，《软磁盘》，43页，66页，118页，159页，化学工业出版社，北京，1988年。

[11] 鲍元恺、金秀中编，《磁记录技术》，304页，中国铁道出版社，北京，1988年。

[12] E.P. 沃尔法斯著，张强等译，《磁性材料》，381页，《磁记录材料》编辑部，1984年。

[13] Mee, C. D., Daniel, E. D., "Magnetic Recoding", vol. Ⅱ, pp. 19~170, McGraw-Hill Book Company, New York, 1988.

[14] 刘红霞，磁记录材料，(1)，21 (1990)。

[15] 郭保忠，《世界化学工业年鉴》，403页，化学工业部科学技术情报研究所，北京，1989年。

[16] 日本磁気ソティア工業会，磁気ソティアニュス，(1)，3 (1991)。

[17] 屠友姐编译，磁记录材料，(1)，53 (1991)。

[18] 田宗汤等，电子材料，(1~2)，17 (1989)。

[19] 陈其旭、张海棠，电子材料与电子技术，(3)，12，31 (1989)。

cipao cunchuqi

磁泡存储器 Bubble Memory

见外部存储器。

cixing cailiao　1. zonglun

磁性材料　1. 综论　Magnetic Materials　1. Survey

罗　阳　中国科学院三环新材料研究开发公司

1.　**概述**……627
2.　**基本概念**……628
2.1.　磁性的类型……628
2.2.　磁畴……629
2.3.　磁各向异性……630
3.　**技术磁化过程**……630
4.　**材料的磁特性**……631
4.1.　饱和磁化强度……631
4.2.　矫顽力……631
4.3.　磁导率……632
4.4.　磁化率……632
4.5.　磁致伸缩……632
4.6.　损耗……632
5.　**磁性材料的分类**……632
6.　**磁测量方法**……634
6.1.　磁场的产生……634
6.2.　场强测量……635
6.3.　磁化强度测量……635
6.4.　磁畴观察技术……635
6.4.1.　粉纹技术……635
6.4.2.　Kerr 效应观测技术……635
参考文献……636

1.　概　述

利用磁场可以使之磁化的所有材料统称为磁性材料。磁性材料和半导体材料是当今“信息社会”的两大物质支柱。当代社会大量的信息处理总离不开信息记录、存储、调用、复制、传输……，上述两类材料正是这一切功能赖以实现的物质基础。

美国硅谷（Silicon Valley）高技术产品所使用的材料统计表明，从1982年起，在金额上磁性材料已超过半导体材料，并有持续增长的趋势。这是一个重要的信号，它雄辩地说明磁性材料在当今社会，特别是在高技术领域中的重要地位。总之，和“信息社会”息息相关的磁性材料，自50年代以来，其产量和产值持续地大幅度增长绝非偶然，此趋势必将保持到下个世纪。

如果说工业社会每个国家的工业发展水平可以用钢铁产量来衡量，它的钢铁用量能反映其经济状况和生活水平的话，那么进入信息社会和高技术时代的今天，一个国家的磁性材料产量则代表其技术发展的水平，磁性材料的需求量则是其经济状况和平均生活水平的反映。

1967～1968年西方世界磁性材料的总产值约为14亿美元，1976～1977年度则增至25亿美元，1982年已达30亿美元。若将记录磁带、磁盘、磁鼓等器件计算在内，则上述年度的总产值分别为22亿、68亿和90亿美元。80年代各类磁性材料的发展尤为迅速，难于收集到较完整的数据。现将1982年西方世界各类磁性材料和器件的产值列于表1[1]，以便概略了解当今各类主要磁性材料的用途及其用量。世界市场磁性材料总产值的平均年增长率约6%，但某些门类，特别是新开发的高性能材料，其产值的增长率要高得多。就以永磁材料为例，自50年代以来，其产值的平均年增长率为10%，而70年代中期才商品化的稀土永磁，其产值的平均年增长率高达20%以上。稀土永磁和永磁材料1990年的产值分别为6.5和21亿美元，磁性材料发展之迅猛，其市场增长之迅速，由此可见一斑。

表1　磁性材料和器件1982年世界市场估算，亿美元

类　别	材　料	用　途	产　值
永磁体	Alnico		2.5
	永磁铁氧体		3.5
	稀土永磁		0.8

续表

类别	材料	用途	产值
低频软磁材料	无取向硅钢		1.88
	晶粒取向硅钢		3.4
	Ni-Fe 合金		0.5
	非晶合金		1.0①
软磁铁氧体	Mn Zn	电讯	1.25
	Ni Zn	电力	1.25
		消费品	2.5
		磁头	0.5
磁泡材料	陶瓷 石榴石	环形器/隔离器	(器件) 1.2
	陶瓷 尖晶石	相移器/开关	(器件) 0.5
	单晶 YIG	调频器件	(器件) 0.6
磁粉	γ-Fe_2O_3	磁带	(磁粉) 0.31
	针状 γ Fe_2O_3	录音	(磁粉) 0.53
	Co-γ-Fe_2O_3	录像	(磁粉) 1.08
	CrO_2	1/2 in 录像	(磁粉) 0.43
铁氧体磁心			1.3
磁泡存储器			1.0①, 5.0②
磁光介质			4.0③
磁粉			0.34

① 1984年的市场估算。

② 1987年的市场估算。

③ 1990年的市场估算。

根据材料保持磁化强度的能力——矫顽力的强弱，磁性材料可粗略分为软磁和永（硬）磁两大类。众所熟知的硅钢即是典型的软磁材料，它广泛用作电机与变压器铁芯。软磁材料的特点在于具有极高的磁导率，即在较低的场强下即达到高的饱和磁化强度。用作铁芯的软磁材料，主要的技术指标是损耗值。70年代商品化了的非晶态软磁合金，最主要的优点就在于其损耗值远比晶态材料的为低。非晶态软磁现已成功地用作各类小功率器件的铁芯。或工作于较高频率下的铁芯，它已取代了坡莫合金的多数用途。甚至在功率变压器领域，它将与硅钢竞争，并可能部分取代之。仪器、仪表是永磁材料的传统应用领域，此类材料的特点在于高的矫顽力和高的剩磁强度，即一旦磁化，就能“永久”保持磁化能。随着高性能稀土永磁，特别是稀土-铁磁体 (Nd-Fe-B) 的出现，使得磁体器件的设计者必须同磁能积比传统的铝镍钴 (Alnico) 和铁氧体高8～10倍的磁体打交道。总之，新材料的出现引发了应用设计的革命，过去认为不可能的设计或用途，今天已成为现实，永磁材料的应用领域因之大为扩展。现在，各种高效永磁无刷电机、伺服电机已大量用于自动机床、工业机器人和工业自动化方面；平板电机与直线电机则普遍用于各类绘迹仪、记录仪上；高性能磁体制作的各种微型电机和致动器更广泛用于计算机外围设备、办公自动化仪表、驱动器和打印器中。业已进入千家万户的各类声、像设备，家用电器的微型化与普及化更直接依赖于各类新型磁性材料的开发与应用。此外，磁性材料还广泛用作各类传感器，它们是过程自动化和实时控制与监测的关键元件。超强磁体的出现，使磁悬浮输送、磁共振成像的普及成为可能，它革新了粒子加速器的设计等等，除传统的块材外，还开发了微粉与薄膜材料。前者作为磁介质涂敷于塑料带基上制作录音、录像带和各种票证、磁卡。所开发的磁性薄膜、磁光薄膜或多层膜主要用作记录材料，实现了高密度、高保真度的信号记录和存储，促进了电子计算机的更新换代。

总之，当今社会各行各业，从机电、冶金、化工、电力等传统工业部门到电子、通讯、计算机、航天等高技术产业，无不与磁性材料的开发密切相关。

2. 基本概念

2.1. 磁性的类型

电子的自旋和轨道运动是原子磁性的两个根源。在外场的作用下，电子的轨道运动由于电磁感应会产生抗磁性。这种弱磁性的特点是其磁化矢量与所施外场的方向相反。其磁化率 $X=M/H$（M 是磁化强度，H 是磁场强度）约为 -10^{-5}，除少数例外，均与温度无关。许多金属和绝大部分的非金属均为抗磁性的。这类物质含有构成封闭壳层的电子，原子作为整体而言没有固有的磁矩。

若原子内部，不同电子产生的磁矩叠加起来不等于零，则该原子便具有磁矩。但各原子磁矩的方向是紊乱的话，这种物质的任一小区域内的净磁矩仍为零，此即顺磁性，其图象示意地绘于图 1a。原子磁矩只是在外场作用下才沿磁场方向彼此平行排列。顺磁磁化率为 10^{-3}～10^{-5}。其磁化率与外场强度无关并与温度成反比。许多铁的盐类和稀土族、铂、钯金属，以及高于居里点的铁磁性材料均为顺磁性材料。

相邻的原子或离子由于强的正交换作用造成固有磁矩的有序排列，使金属显示自发磁化并出现铁磁性，见图 1b。诸如铁、镍、钴，以及它们的合金和许多稀土元素都属铁磁性材料。铁、镍、钴中磁性的主要根源是电子的自旋运动，而稀土元素的电子自旋和轨道运动则同是磁性的根源。

由于强的负交换相互作用，使固有磁矩反平行排列时，相邻的原子磁矩完全抵消造成净磁矩为零，遂出现反铁磁性，见图 1c。如 Cr、Mn、MnO、NiO。

在化合物中若含两种以上磁矩值不同的原子或离子时，则磁矩的反平行排列并不能彼此完全抵消。其结果正如铁磁性的情况那样，有净磁化强度值。此种不完全抵消的反铁磁性称为亚铁磁性，见图1d，具有尖晶石结构的铁氧体就是一个例子。

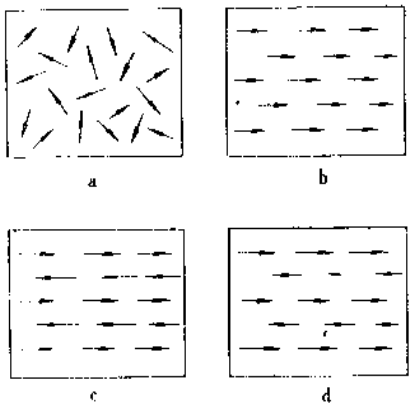


图1　微区内原子磁矩的自发排列型式

a—顺磁性；b—铁磁性；c—反铁磁性；d—亚铁磁性

采用强磁场或靠温度变化使反铁磁性出现净磁化强度，并转变为铁磁性的情况，则称为变磁性。例如$MnAu_2$、$FeCl_2$在强磁场作用下产生转变，而铽（Tb）、镝（Dy）、钬（Ho）等重稀土金属因温度变化而磁性发生相应转变。

寄生铁磁性是伴随反铁磁性的微弱铁磁性，例如α-Fe_2O_3。寄生铁磁性的可能情况包括微量铁磁性杂质的存在，晶体中的缺陷，正自旋或负自旋略微偏离原来的公共轴等。

混磁性或自旋玻璃，则指合金中存在短程磁有序。在某临界低温下冻结的，不同于铁磁性或反铁磁性的自旋取向并不具有长程磁有序。自旋玻璃与在某临界温度下磁化率的尖拐形峰有关，通常发生在含稀释磁性原子的非磁性基体中，例如CuMn或AuFe。然而混磁性还包括其它性质，例如零场下磁化曲线的位移，磁场冷却效应等，并且通常指更浓的合金，这类合金的中心原子的次近邻磁性原子的影响是强的。

2.2.　磁　畴

磁畴与铁磁性、反铁磁性或亚铁磁性固体有关。在退磁状态这些材料就整体而言，不具有净磁化强度。但在局部区域内所有的原子磁矩是规则排列的，每个磁矩规则排列的区域即称磁畴。但这些磁矩的方向从一个畴到另一个畴不断变化，因此固体整体的净磁矩为零。畴与畴之间的过渡区域即为畴壁或畴界。畴壁内，原子磁矩循一定规律不断变化。畴壁类型因原子磁矩方向变化的规律不同而各异。若畴壁内部原子磁矩的方向改变，都保证在畴壁的内部和壁面上不出现磁荷，例如畴壁内原子磁矩始终在平行畴壁的原子面内按螺旋方式从一个畴的方向转到邻畴的方向。此种畴壁称为布洛赫（Bloch）壁。块状磁性材料的畴壁多属布洛赫壁。

磁性材料的厚度减薄到某临界尺寸，如薄膜的情况，此时布洛赫壁在膜面上的静磁能贡献显著增大，这类畴壁不能稳定存在。在这种情况下畴壁内原子磁矩的转动将始终处于膜平面内，畴壁在膜面上将不出现磁荷，系统的能量最低。这类畴壁称为奈耳（Neel）壁。

典型的磁畴尺寸是10^{-2}～10^{-3}cm，而畴壁厚度对铁而言约100nm。产生奈耳壁的临界厚度在20nm（200Å）以下。布洛赫壁稳定存在的厚度在100nm（1000Å）以上。当厚度介于20～100nm（200～1000Å）之间时，奈耳壁内的体积磁荷显著，其散磁场影响周围原子磁矩的取向。为减小奈耳壁上的磁荷，奈耳壁分成磁荷正负相间的小段，薄膜内因之出现形如交叉的刺的特殊畴壁——交叉畴壁。

在每个畴内，畴矩的排列方向不是任意的，而是沿某个特定的晶体学方向，即各向异性能最低的方向，此即所谓的“易磁化轴”，或简称“易轴”。体心立方晶系的铁，其易轴沿<100>方向；面心立方晶系的镍，其易轴沿<111>方向，六方晶系的钴，其C轴（0001）是唯一的易轴。

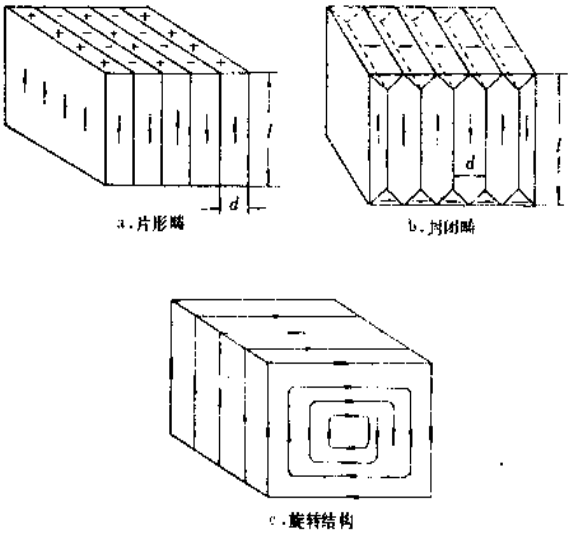


图2　几种可能的磁畴结构

d—畴宽；l—畴高

大块磁性材料中磁畴的形成取决于几类主要能量的竞争，最终使系统的总自由能达到最低值，几类主要能量是：静磁能（外磁场能和退磁能）、磁晶各向异性能、磁弹性能和交换能。交换能趋向于使所有的磁矩按一个方向排列，整块材料若不分成许多畴，则其端面上将出

现磁荷，静磁能显著。为降低静磁能，磁性材料内必须分成磁畴。分畴的基本类型如图2所示：a. 片形畴（磁通开放式）；b. 封闭畴（磁通封闭式）；c. 旋转结构（封闭式）。在片形结构中仍然存在退磁能，因为端面仍有磁荷。片畴分割越薄，则静磁能越低，但不可能无限分割，因为随畴的细化，畴壁能增加。此处因磁矩在易磁化方向，故磁晶各向异性能为零，由于没有应力，则磁弹性能亦为零。畴内相邻原子磁矩平行排列，交换能因之可以不考虑。此时畴的平衡尺寸取决于静磁能和畴壁能两者的竞争[2]。

封闭畴结构的磁通量在样品内是闭合的，端面上无磁荷，即没有静磁能。若样品是立方晶体，则封闭畴的磁矩和主畴的磁矩都是沿易轴，故不出现磁晶各向异性能。此时仅考虑畴壁能和磁弹性能。后者的出现是由于封闭畴在磁致伸缩时（自发形变）受到主畴的挤压，相当于某种内应力作用在封闭畴上。若样品是单轴晶体，则封闭畴的磁矩必然离开易轴，因而应考虑磁晶各向异性能。

至于旋转结构（图2c），只是在磁晶各向异性常数 $K_{1,2}\approx0$，应力 $\sigma\approx0$ 的材料中才有可能出现，此种结构内的原子磁矩逐渐旋转，磁力线不露到端面，即端面无磁荷，无静磁能。样品内部无畴壁，因而无畴壁能，此时仅考虑交换能。总之，大块样品中无论出现哪种型式的磁畴结构，在能量上均比单畴有利。各类畴能量的详细计算见参考文献［3］。

2.3. 磁各向异性

磁晶各向异性　是晶态固体所特有的性质，因为能量由晶格对称性所决定。这从Fe、Ni、Co单晶体在不同晶轴上磁化曲线的显著差别（图3）即可看出。此现象普遍存在于任何铁磁晶体中，故称为磁晶各向异性或天然各向异性。

应力各向异性　是磁各向异性的另一类型，即磁矩的取向随所施应力而变化。若磁矩取向平行于张应力轴，则材料具有正的磁致伸缩，若取向垂直于张应力轴，则材料具有负的磁致伸缩，镍即是负磁致伸缩的例子。

形状各向异性　与磁体的静磁能相关。针形样品趋向于将原子磁矩沿针轴排列，而盘形样品则倾向于将原子磁矩平行于盘面排列。

热磁各向异性　是单轴各向异性，某些合金通过低于居里点的磁场热处理可发展单轴各向异性。其根源被认为是最近邻原子对的短程方向性有序所致[4]。

滑移感生各向异性　是塑性形变的结果。其根源与热磁各向异性相同，即短程方向有序的起因是形变而不是磁场热处理。

应力、形状、热磁各向异性不是晶体独有的性质，故在非晶态材料中也能获得。滑移感生各向异性则要求原子有序的存在，故只出现于晶体结构中。

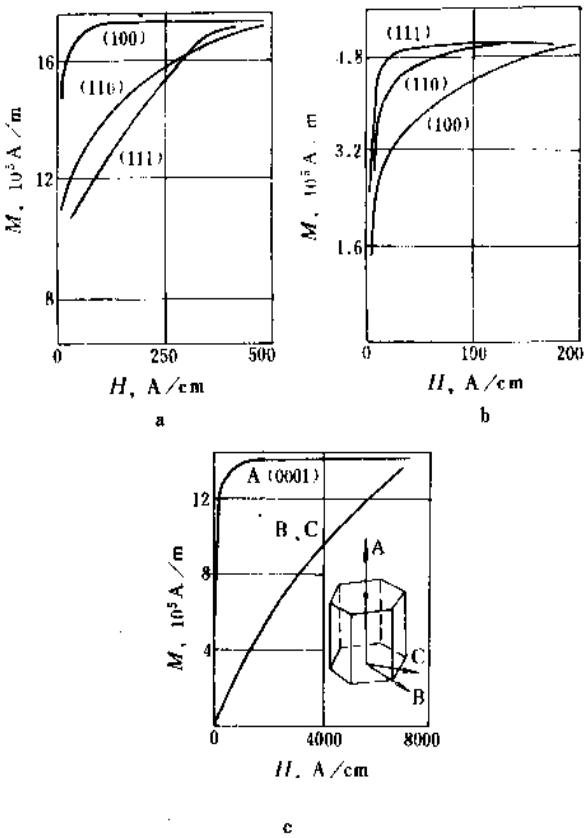


图3　沿单晶体不同晶轴的磁化曲线

a—铁单晶；b—镍单晶；c—钴单晶

3. 技术磁化过程

当施强度为 H 的外场于铁磁或亚铁磁材料时，则由于磁畴的体积或取向变化，在这类材料中感生磁通密度（磁感）B。B 与 H 可如下式表示：

$$B=\mu_0(H+M)=\mu_0H+J$$

式中　B——单位横截面上磁通密度，Wb/m^2 或 T（1.0×10^4G）；

H——磁场强度，A/m（$4\pi\times10^{-3}Oe$）；

M——磁化强度，A/m（$10^{-3}G$）；

μ_0——真空磁导率，等于 $4\pi\times10^{-7}T\cdot m/A$（1.0G/Oe）；

J——磁极化强度，$J=\mu_0M$，（Wb/m^2）或T。

原已退磁的材料，其磁感与磁场强度的相关曲线示于图4。初始磁化曲线1可用磁畴结构的重新排列予以解释：在退磁状态，不同磁畴的磁化矢量对整个样品而言，是使其不存在净磁化强度。当施微小的磁场时，磁化方向顺着或靠近磁场方向的那些畴将靠牺牲那些磁化

方向逆着或背着磁场方向的畴而长大。具体过程是借畴壁离开诸如夹杂和晶界等钉扎点的移动来完成。壁移的结果导致磁感略有升高。此种畴壁的移动幅度有限，而且是可逆的。在较高磁场下，畴壁完全摆脱钉扎点而作不可逆的运动，磁感随之迅速升高。结果每颗晶粒成为一个单畴，畴的磁化均沿晶粒的易轴，并接近平行于外场 H。而易轴本身是由各向异性能决定的。在更高磁场下，各晶粒的磁化矢量由各自的易轴转向外场 H 的方向。当极化强度接近饱和值 J_s 时，磁感随场强增大而上升的趋势变得非常缓慢。J_s 是材料的内禀特性，对软磁材料而言，在较低磁场 H 下即可达到饱和极化强度 J_s，在此情况下，饱和磁感值 B_s 实际上等于饱和极化强度值 J_s。B_s 对应的 H_s 即将材料磁化到饱和所需的最小场强。

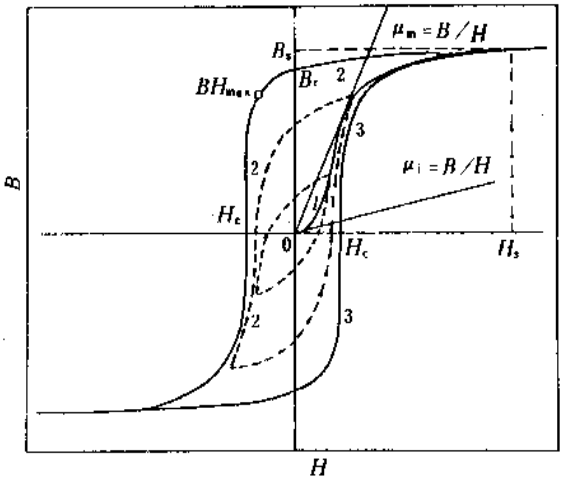


图 4　磁滞回线

降低外场时，磁感的下降并不沿初始磁化曲线 1，而是沿曲线 2，即最初磁畴只转回其最近的易轴方向。在 $H=0$ 时的磁感值称为剩余磁化强度 B_r，或简称剩磁，为使磁感完全退尽，需要施与原磁化方向相反的磁场，对应于 $B=0$ 的反向磁场 $-H_c$ 称为矫顽场或矫顽力，它也是材料的内禀特性之一，反映物质保持磁化，即抗退磁的能力。继续增加反向场，磁感沿曲线 2 变化并达到反向饱和。随后降低外场强度，磁感的变化则沿曲线 3 进行。当反向场降为零时对应的磁感值为反向剩磁 $-B_r$。继之增加正向外场强度，首先使反向磁感为零，此时对应的场强 $H=H_c$，继续增加正向外场强度，直到饱和为止，从而完成一个磁滞回线。后者是磁场循环变化（$H \rightleftarrows 0 \rightleftarrows -H$）一周时，磁感 B 的相应变化轨迹。一般而言，它是与原点对称的闭合曲线。视反复磁化场强度的不同，磁滞回线也将不同：场强 $|H|<|H_s|$ 时，得到的回线如图 4 中的虚线所示，是材料未磁化到饱和的情况，俗称小回线；场强 $|H|\geqslant|H_s|$ 时，得到的回线即图 4 中所示的正常回线。磁滞回线所包围的面积代表材料反复磁化一个循环所消耗的能量，即磁滞损耗。对软磁材料而言，此损耗值越小越好，因此其磁滞回线是狭长形的。磁滞回线的面积也反映材料蕴含的磁化能，对永磁材料而言，其磁滞回线则是“肥胖”的。

4.　材料的磁特性

凡显示宏观磁性的物质统称磁性材料，即泛指铁磁性和亚铁磁性材料，但俗称的磁性材料则是指狭义的磁性材料，即主要因其磁特性而专门生产和使用的材料。至于普通钢材等，虽然也是铁磁性的，但主要用作结构或强度材料，故不归入磁性材料。在此特介绍表征材料磁特性的主要参量。

4.1.　饱和磁化强度

饱和磁化强度主要取决于晶体点阵结构。工业磁性材料的饱和值高低相差几十倍。已知合金中，35%（重量）Co-Fe 合金具有最高的室温饱和值（约 2.43T）。最近已确认成分为 $Fe_{16}N_2$ 的快淬薄带或溅射薄膜，其饱和磁化强度接近 3T，这是迄今饱和磁化强度值的最高记录。纯铁的饱和磁化强度为 2.15T，硅-铁合金比纯铁低约 10%（2.0T），纯钴的饱和值约为纯铁的 80%（1.8T），而纯镍的仅为纯铁的 30%（约 0.6T），镍-铁合金的饱和值介于 0.75T 到 1.0T 之间，永磁合金的饱和值介于 0.7T 到 1.7T 之间，铁氧体的饱和值介于 0.2T 到 0.5T 之间。

4.2.　矫 顽 力

矫顽力不依赖于成分、晶体点阵和取向。它主要取决于点阵缺陷，即偏离理想晶体结构的程度，是矫顽力的决定性因素，就此而论，它是极为结构敏感的参数。各类材料矫顽力的差别极大，可达 10^6～10^7 倍。具有重要工业应用价值的软磁、半硬磁和永磁材料正是根据矫顽力的高低来划分。

高镍含量（72～83%Ni-Fe）的合金具有最低的矫顽力［$H_c \leqslant 0.01$A/cm（0.0126Oe）］，中镍含量（30～65% Ni-Fe）的合金次之［$H_c=0.05$～0.3A/cm（0.063～0.38Oe）］；硅-铁、纯铁和“磁性软铁”的 $H_c=0.1$～2A/cm（0.126～2.5Oe）；软磁铁氧体的矫顽力介于 0.05～10A/cm（0.063～12.6Oe）之间。Fe 和 Ni-Fe 磁粉心具有 3～15A/cm（3.8～19Oe）的矫顽力。非晶态软磁材料的矫顽力很低，Co 基、Fe-Ni 基和 Fe 基非晶态软磁材料的矫顽力分别为 0.0015～0.01A/cm，0.01～0.05A/cm 和 0.02～0.1A/cm。

材料的矫顽力高于 100A/cm（126Oe）时，即被视为永磁体。以 Fe-Co-V-Cr 为基的延性合金，其 $H_c=100$～300A/cm（126～380Oe），延性 Fe-Cr-Co 合金的 $H_c=250$～500A/cm（315～630Oe）。Pt-Co 合金的矫顽力远高于

Alnico的，其内禀矫顽力$_JH_c$=4kA/cm（5.4KOe）。目前矫顽力的最高值得自钐-钴基永磁体，其$_JH_c$=27kA/cm（34kOe），远优于MnBi合金的内禀矫顽力。硬磁铁氧体的矫顽力介于1～2.5kA/cm（1.26～3.15kOe）之间。

在软磁和硬磁材料之间出现了一类新的以Fe-Co-Ni为基的半硬磁合金，其矫顽力介于10～100A/cm（12.6～126Oe）之间。

为表征永磁材料的特性，对应于磁滞回线第二象限的退磁曲线有时绘成$J-H$或$(B-H)-H$曲线，以显示材料的内禀特性。对应于极化强度$J=B-\mu_0H$为零的外场强度即为内禀矫顽力$_JH_c$或标为$_iH_c$、$_MH_c$。通常的矫顽力，即对应于磁感$B=0$的外场强度标为$_bH_c$或H_c。对永磁体而言，除H_c外，应提供最大磁能积的数值$(BH)_{max}$。在图4第二象限中标出的$(BH)_{max}$值代表能提供给定磁通量的最少量材料的最大效益点。

4.3. 磁导率

磁导率$\mu=B/H$代表B-H曲线的斜率。对于软磁材料而言，最常引用的值是初始磁导率μ_i和最大磁导率μ_m。两者分别对应于初始磁化曲线上的初始和最大斜率（见图4）。μ_i定义为磁场强度趋于无限小时磁导率的极限值。实际上，磁场强度趋于零时，磁导率无法精确测量，故商品说明书上所引用的μ_i值是在特定的B与H下确定的。

4.4. 磁化率

磁化率$X=M/H$，即材料的磁化强度M与外加场强H之比，它是材料在给定外磁场下的可能磁化程度的定量度量。磁性材料按其磁化率的符号可分为抗磁材料或顺磁材料，前者的磁化率为恒定的微小负值，后者为恒定的微小正值。铁磁材料无恒定的磁化率，一般为相当大的正值。在参考文献［5］中给出不同材料的磁化率。

4.5. 磁致伸缩

铁磁和亚铁磁材料由于磁化状态的改变（包括磁化方向或量值的变化），其长度和体积均发生微小的变化，此现象称为磁致伸缩。长度的变化称线性磁致伸缩，以区别于体积磁致伸缩。体积磁致伸缩比线性磁致伸缩微弱得多，一般讨论的都是线性磁致伸缩，简称磁致伸缩，用希腊字母λ表示。磁致伸缩的长度相对变化的量级为百万分之几（10^{-6}），其数值随磁场的增加而增加，最后达到饱和，记为λ_s。晶体的磁致伸缩是各向异性的，沿<hkl>晶向的磁致伸缩记为λ_{hkl}。材料的磁致伸缩可为正或负，如纯镍的λ是负的，而45%Ni-Fe合金的λ则是正的。

4.6. 损耗

正比于磁滞回线面积的损耗主要由磁滞损耗和涡流损耗构成。磁滞损耗主要取决于矫顽场强度（回线宽度）和激磁（回线高度）。涡流损耗则主要取决于使用的频率、电阻率和材料厚度。同一材料在极低激磁下的损耗（如工作于高频下的通讯用滤波线圈）和高激磁下的损耗（如工作于工业用电频率下的电源变压器铁芯）之间有相当的差异。因此损耗值P应注明是在何激磁条件［0.1T（kG）］和频率（Hz）下测量的，例如$P_{10/50}$、$P_{15/50}$表示用50Hz反复磁化和按正弦变化的磁感最大值为T（10kG）和1.5T（15kG）时单位重量的损耗值（W/kg）。

5. 磁性材料的分类

磁性材料门类繁多，牌号纷杂，同一材料名称各异。

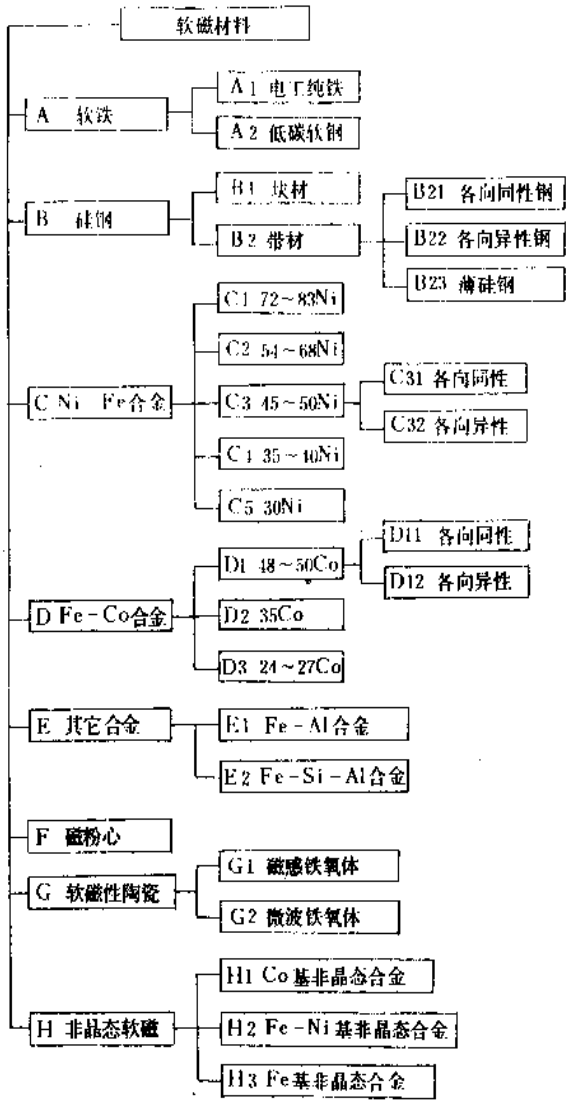


图5 软磁材料的分类

为使迄今所用的不同分组和分类合理化，并使术语统一，国际电工委员会（IEC）多年来一直致力于磁性材料分类方案的制定工作[6]，并提出了磁性材料的分类方案。该方案将磁性材料按其保持磁化强度的能力——矫顽力的强弱和用途分成“软磁”与“永磁”两大类。在每一大类中则按金属、非金属或合金的基本组分再进行分类，并辅以其它参量，如成分、材形和用途等。根据附加的参量可以扩展和进一步细分。现以已在全世界推荐的这种分类方案为基础，对磁性材料的分类作概括的介绍，这些磁性材料均属块状（见磁性材料　4. 块状磁性材料）。

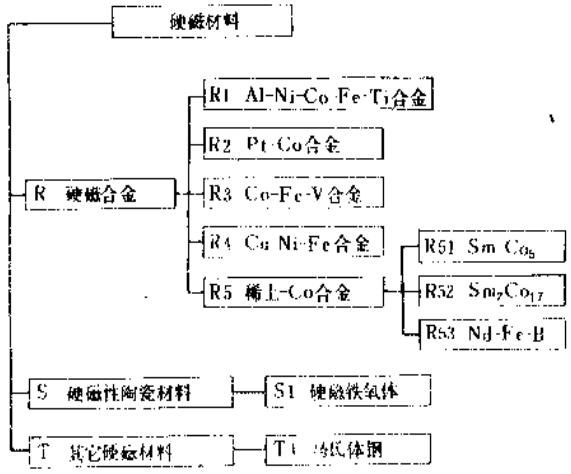


图6　永磁材料的分类

软磁材料共有8大类，包括传统的5种典型晶态金属软磁：纯铁和低碳钢、硅钢、铁-镍合金（坡莫合金）、铁-钴合金、铁-铝及铁-硅-铝合金。非金属的软磁材料，又称软磁性陶瓷。特别宜于作高频磁芯或微波通讯用的铁氧体（见铁氧体）磁粉芯则是性能介于金属软磁与软磁性陶瓷之间的一类软磁材料。以上7类软磁材料都是晶态材料，第8类软磁材料是非晶态材料。自60年代开发了熔体施淬技术[7]以来，非晶态磁性材料随之问世，它既可成为性能优良的软磁，若借专门的热处理，也可成为性能极佳的永磁[8]。当然，后者严格地说已不是非晶，而是平均粒度为几十纳米的微晶材料，或称纳米晶体。所以非晶态磁性材料实际上是软磁材料，它在结构上与晶态材料完全不同，因而出现一系列优于后者的性能。非晶态软磁作为独特的一类软磁材料，业已商品化并广为应用（见磁性材料　3. 非晶态磁性材料；玻璃态金属）。所述8类软磁材料的分类情况如图5所示。

永磁材料共分三大类：最早开发的是碳钢（马氏体钢），随后开发了铝-镍-钴等金属永磁，60年代开发的稀土永磁，代表金属永磁发展的最新阶段。此外，还有目前用量和产值均占永磁市场之首的非金属永磁——永磁铁氧体。各类永磁材料的分类示于图6。

按磁性材料的尺寸和形状分类，除上述传统的块材外，尚有薄膜或微粉。磁性薄膜或近几年迅速发展的磁光薄膜则主要用于磁记录与磁存储（见磁性材料　2. 薄膜磁性材料）。至于粉末冶金工艺制作的磁体、磁介质、粘结磁体、涂敷磁带、甚至磁性胶液、微波吸收材料等均与磁性微粉有关。

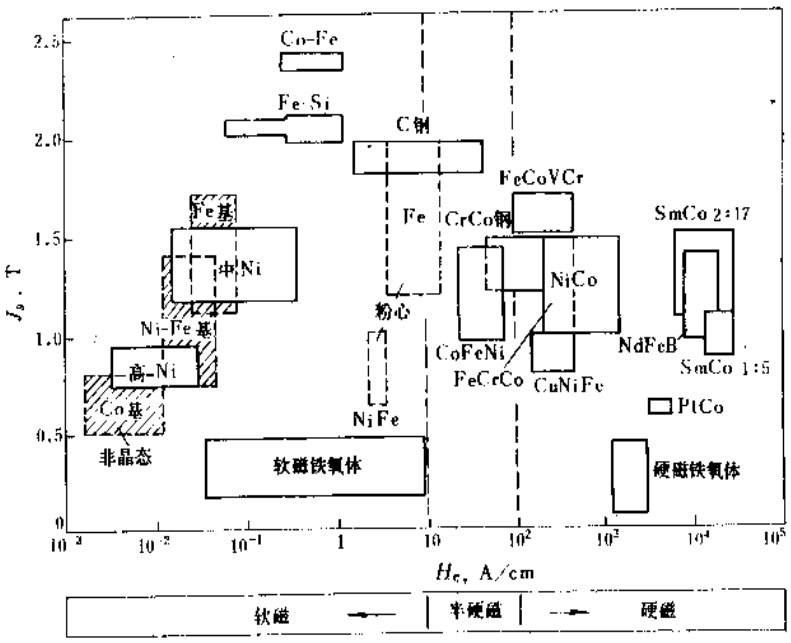


图7　各类磁性材料的性能分布

表2 软磁材料磁特性的极值（室温）

金属与合金	J_s, T	H_c, A/cm	$P_{10/60}$, W/kg	μ_i	μ_m	T_c, ℃	$\lambda_s\times10^{-6}$
35%Co-Fe	2.43						
$Fe_{16}N_2$①	~2.9						
3%Si-Fe（单晶）					3.8×10^6		
$Fe_{79}B_{15.5}Si_{3.5}C_2$（非晶）			0.075				
79Ni, 4Mo, Fe		0.0015		150, 000			
50%Co-Ni							+100
Dy②	3.75						
Fe	2.16	≈1③		300	6000	770	−9
Co	1.8	10		70	250	1120	−50
Ni	0.61	1.5		250	2500	360	−34

① 快淬薄带或溅射薄膜。

② 在4K时。

③ 区域熔炼的高纯铁，其 H_c=0.013A/cm。

表3 永磁材料磁特性的最高值

合金化合物	B_r, T	jH_c, kA/m	$(BH)_{max}$, kJ/m³	T_c, ℃	$\lambda_s\times10^6$
$SmCo_5$		4000			
Sm_2 (Co, Fe, Tm)$_{17}$①			240		
Nd-Fe-B			400		
$TbFe_2$					+1720
Alnico	1.3				
Co-Fe-Ni（半硬磁）	1.45			1000	

① Tm 为过渡金属 Zr, V, Ti 等。

磁性材料虽然门类复杂，品种繁多，但表征其主要磁性的参数却都是共同的。差别仅在于不同的材料所强调的磁性参数有所不同。各类商品磁性材料在饱和极化强度 J_s-矫顽力 $_jH_c$ 平面上的位置分布示于图7[9]，此图较直观地展示各类磁性材料的性能范围及彼此间性能的差异。不难看出，就饱和磁化强度而论，所有金属磁性材料，不论晶态的或非晶态的，都远比磁性陶瓷为高。磁粉芯则居于两者之间。就矫顽力而论，最“软”的软磁是Co基非晶态材料，而最“硬”的永磁则是稀土永磁。居于软磁与永磁之间有一类半硬磁材料，如碳钢、Cr-Co钢，最典型的是CoFeNi，此类材料具有延性可加工，故又称“可加工永磁”。

现有各类磁性材料已经达到的磁特性的最高和最低值分别列于表2与表3中[9]，它们展示磁性材料进一步发展的内在潜力。表中也列出3种工业品位的铁磁性金属（Fe、Ni、Co）的相应数值，以供比较。

6. 磁测量方法

6.1. 磁场的产生

软磁材料优异的磁特性只有在给定的磁场下才能显示，永磁体更必须借助外磁场磁化（充磁）后才能使用。总之，所有磁性材料的使用，其磁特性的测定都离不开磁场，可见提供给定磁场的重要意义。下面就简要介绍磁场产生的种种途径。

永磁体端面或气隙间的磁场是最简便的磁场，可供磁效应的快速定性鉴别。但作为磁场强度可调的实验装置，则通常用螺线管线圈或电磁铁。螺线管多数用绝缘铜线绕在管子上，通电流时即产生轴向磁场。由于电阻加热，故实用的螺线管场强多限制在80kA/m（1kOe）左右。电磁铁由一对圆柱铁芯构成，并作为极头。每个铁芯上环绕一个线圈，通电流使铁芯磁化到饱和，在极头

气隙间达到最大场强，铁芯极头的磁极强度达1.7MA/m(21kOe)。采用圆锥形极头可聚焦磁通，若极头采用Co-Fe合金，则极头的磁极强度可达2MA/m（25kOe）。

产生8MA/m（100kOe）以上稳态强磁场通常有两种方法[10]：一种是高功率水冷电阻式磁体，又称Bitter磁体，以纪念发明者Framis Bitter。磁体的绕组由多孔的薄铜盘组成，高压水强行通过孔洞以便冷却。可产生10MA/m（126kOe）的磁场。这类水冷电阻式磁体的最高纪录是法国Grenoble的场强达18.6MA/m(234kOe)的磁体。此种装置要求巨大的电力和冷却水量，耗资也大。另一种是Nb_3Sn超导体磁场，即用超导螺旋管获得10MA/m（126kOe）的场强。此种磁体较前者体积紧凑而且不太昂贵，但需工作于液氦温度（4.2K）下。超导磁体的最高纪录是日本国立金属研究所于1977年建立的14MA/m(175kOe)超导磁体。

产生20MA/m(250kOe)以上磁场的方法是用混合磁体系统，即磁体由内层高功率水冷磁体和外层超导磁体联合构成。此类磁体之最是日本东北大学1986年建成的24.7MA/m（311kOe）混合式磁体。此类装置都是耗能耗资的。别所一夫教授利用在磁场中高速运动的导体内产生的涡流效应，使磁力线在空隙处聚焦，得到了16MA/m(200kOe)的场强[11]。此种装置的造价和能耗均低得多，是一种很有前途的强磁场发生器。

利用大电容器充电，瞬时释放的强脉冲电流通过螺旋线圈，在线圈内产生脉冲强磁场。此种脉冲强场发生器是一种实用而相对廉价的强磁场装置，它普遍用于永磁的研制、生产和使用等方面。

6.2. 场强测量

测量场强最常用的两个方法是冲击法和霍尔（Hall）效应法。在冲击法中，与电流计或磁通计相联的检测线圈从磁场区域移动到磁场外面，线圈所感生的电动势产生电流，电流通过电流计并引起指针偏转，后者与场强成正比。只要确定比例常数，即可根据偏转测出场强。在霍尔法中，微小的霍尔片作为半导体传感元件与电源联接，将霍尔片垂直于磁场H时，则在与电流垂直方向上产生电动势，即霍尔电动势E_H，根据E_H可测定场强H。

$$E_H = R_H iH/t$$

式中　R_H——霍尔常数；

i——电流；

H——场强；

t——霍尔片厚度。

6.3. 磁化强度测量

弱磁样品的磁化率通常用磁天秤测量。现代测量系统多采用自动分析天平，它的一个臂将样品悬在磁场内。加热或冷却试样，则可测量很宽温区内的磁化率。测量弱磁或强磁范围样品的磁化强度，常采用的方法有二：一是垂摆磁测仪，一是振动样品磁强计。在前一种方法中，垂摆用金属弹簧片悬吊，被测试样与摆的底部搭接，试样在磁场内的偏移通过附在簧片上的一对应变片检测，通过线圈的电流产生的磁矩正好抵消样品的磁矩。在后一种方法中，电流通过扬声器型的器件强迫试样作垂直振动。样品在一对检测线圈中感生的交流信号放大后与已知磁体所感生的信号进行对比，输出信号与试样的磁矩成正比。

磁滞回线的测量实际上是场强与磁化强度两者的同步测量，探测线圈由在样品上绕几匝的线圈构成，并与磁通计联接。输出与X-Y绘迹仪连接，X轴记录绕在试样上的初级线圈的磁场强度，Y轴则记录磁感的相应变化，随磁场的循环变化一周，即完成磁滞回线的自动记录。

6.4. 磁畴观察技术

自30年代初利用粉纹技术[12]显示磁畴以来，磁畴观察技术不论在种类和质量方面都取得了很大的进展。目前常用的磁畴显示方法列于表4，现着重介绍常用的粉纹技术和Kerr效应技术，其它观察技术的介绍见参考文献［13］。

6.4.1. 粉纹技术

铁磁性物质自发磁化区——磁畴的边界层内，磁化矢量（I_s）将从一个畴逐渐转到另一个畴。旋转时，I_s总平行于畴壁平面。若畴壁垂直于试样表面，或与之成一定角度，则在两者相交处必然出现散磁场。将磁性胶液涂敷于晶体表面，胶液中的磁性悬浮微粒在畴壁处漏散磁场的吸引下，将聚集在磁畴分界线上，其原理如图8所示。胶液中磁性微粒的聚集就再现了试样表面的畴纹。此法只适用于静态磁畴观察。

6.4.2. Kerr效应观测技术

偏振光穿过透明的铁磁性材料时，材料的内场将引起偏振面的转动，此即法拉第效应。同样，被不透明的

表4　磁畴的显示方法

显示方法	分辨率	观察的状态		注
		动态	静态	
Hall探头	2mm	✓		测散磁场
干粉技术	0.5mm		✓	
粉纹技术	1μm		✓	复型技术
Kerr效应	>1μm	✓	✓	反射技术
法拉第效应	>1μm	✓	✓	透射薄晶样品

续表

显示方法	分辨率	观察的状态		注
		动态	静态	
X射线衍射	>20μm		✓	完整晶体
反射电镜	10nm		✓	图象难于解释
透射电镜	5nm		✓	薄晶样品
扫描电镜				
电子探针			✓	定量测定
二次电子	5μm		✓	专门的电子几何
背散射电子	0.5μm	✓	✓	

铁磁性材料所反射的偏振光，其偏振面也发生转动，此即Kerr效应。偏振面转动的方向和量值取决于材料的磁化强度及磁化方向，故在不同方向磁化的畴将使反射光或透射光作不同的偏转，此即磁光效应。法拉第效应仅适用于对可见光是透明的材料，如柘榴石或正铁氧体等。不透明的金属磁性材料则只能利用Kerr效应，其原理如下：当一束平面偏振光从抛光的金属表面反射时，试样内部的磁场使反射波产生一个垂直于入射波（滞后90°）的振动分量（即Kerr分量），它破坏了对称性，使反射时偏振面发生转动。由于磁化矢量与入射面、反射面的不同相对位置，Kerr效应可以有三种不同情况，如图9所示：a. 极效应——磁化矢量垂直于反射面（图9a），此时产生最大的偏振面旋转（旋转角约为20′）。当垂直入射时，此效应仍不为零；b. 纵效应——磁化矢量同时平行于入射面和反射面（图9b），此效应产生的旋转角比极效应的旋转角约小5倍，且随入射角的不同而变化，当垂直入射时旋转为零，入射角在45°～60°之间时达最大转值；c. 横效应——磁化矢量平行于反射面而与入射面垂直（图9c），此时在入射面内偏振的光，其表面反射系数发生变化，而在垂直于入射面内偏振的光，其反射系数则不变。

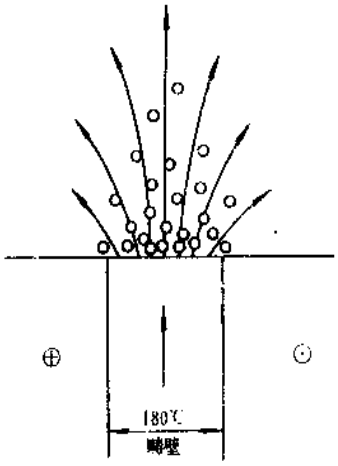


图8 磁性悬浮微粒在布洛赫壁处散磁场吸引下的富集

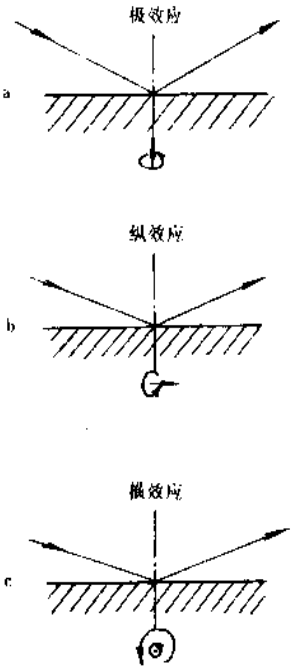


图9 不同类别的Kerr效应中，磁化矢量和入射面及反射面间的相对位置

参考文献

[1] White, R. M., *J. Appl. Phys.*, **57**(8), 2996(1985).

[2] 罗阳、陈易之，新金属材料，(1)，50(1976)。

[3] 钟文定，《铁磁学》，中册，116～133页，科学出版社，北京，1987年。

[4] Chikazumi, S., Graham, C. D., Jr., in Berkowitz, A., Kneller, E. (eds), "Magnetism and Metallurgy", vol. 2., chapt. 12, Academic Press Inc., New York, 1969.

[5] Bennett, L. H., Page, C. H., Swartzendruber, L. J., *AIP Conf. Proc.*, (29), XIX(1976).

[6] *IEC Publ.*, **50**, 901(1973).

[7] Duwez, P., Willens, R. H., Klement, W., *J. Appl. Phys.*, **31**, 1136(1960).

[8] Clark, A. E., *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 642(1973).

[9] R. 波尔，《软磁材料》，47～51页，冶金工业出版社，北京，1985年。

[10] 罗阳，物理，**17**(3)，161(1988)；**19**(1)，39(1990)。

[11] Bessho, K. et al., *IEEE Trans. Magnetics*, MAG **19**(5) 2067 (1983).

[12] Bitter, F., *Phys. Rev.*, **38**, 1903(1931).

[13] 罗阳、陈易之，新金属材料，(5)，88(1976)。

cixing cailiao　2.　bomo cixing cailiao

磁性材料　2. 薄膜磁性材料　Magnetic Materials　2. Thin Film

戴道生　北京大学物理系

1.　**结构和内禀磁性**…… 637
1.1.　畴结构…… 637
1.2.　非晶态合金薄膜的磁结构…… 638
1.3.　自发磁化与居里温度…… 638
1.4.　薄膜的磁各向异性…… 638
1.4.1.　晶态合金薄膜的磁各向异性…… 639
1.4.2.　非晶态稀土合金薄膜的磁各向异性…… 639
2.　**制备方法**…… 639
2.1.　真空蒸镀法…… 639
2.1.1.　制备 Fe-Ni 合金薄膜…… 640
2.1.2.　制备非晶态稀土-过渡金属薄膜…… 640
2.2.　溅射法…… 641
2.3.　分子束外延法…… 642
2.4.　液相外延法…… 642
3.　**用途**…… 642
3.1.　磁泡材料…… 642
3.2.　磁记录材料…… 644
3.2.1.　磁记录介质…… 644
3.2.2.　磁头…… 644
3.3.　磁光材料…… 644
3.3.1.　稀土-过渡金属非晶态合金薄膜…… 645
3.3.2.　铁氧体磁光材料…… 645
3.3.3.　CeTe 和 CeSb 磁光材料…… 646
3.3.4.　掺杂 MnBi 磁光材料…… 646
3.3.5.　铜系磁光材料…… 646
4.　**超薄膜和多层调制膜**…… 647
4.1.　超薄膜…… 647
4.1.1.　磁性…… 647
4.1.2.　表面磁各向异性…… 647
4.2.　多层调制膜…… 648
4.2.1.　界面各向异性…… 648
4.2.2.　层间耦合…… 649
4.3.　磁性测量方法…… 649
参考文献…… 649

磁性薄膜的研究和发展与其在计算机技术中的应用密切相关。50年代，人们研究了 Fe-Ni 合金薄膜的制备和磁性，并成功地用做计算机的内存储器；60年代，制备成功铁氧体外延薄膜，并开发了磁泡存储器；70年代，钇铁石榴石 $Y_3Fe_5O_{12}$（简称 YIG）渗杂外延膜技术进一步完善，还研制出非晶态合金薄膜，并广泛应用于磁记录和磁光存储技术和器件中，薄膜的磁性的研究也得到很大的发展。

分子束外延制膜技术的发展，使有可能制备出单晶超薄膜、超晶格材料和成分调制膜。同时在表面磁性、磁性起源和界面对磁性的影响等方面发现了一些有意义的现象。成分调制膜 A/B（A 为磁性原子，B 为非磁性或磁性原子）的磁性研究，超薄（几到几十个原子层厚）膜的制备和表面磁性、各向异性及其与厚度关系的研究等，在理论与应用上都具有重要意义。

薄膜磁性材料的系列较多，目前已取得较大实际应用和研究得较深入的有：各种稀土氧化物薄膜、稀土-过渡金属薄膜（以非晶态合金为主）、Fe-Ni 合金薄膜、Fe 基和 Co 基非晶态薄膜、Co-Cr 合金薄膜。

1.　结构和内禀磁性

1.1.　畴 结 构

薄膜磁性材料的畴结构与大块磁性材料不同。在大块磁性材料中的畴结构为布洛赫壁（Bloch wall），即在畴壁中原子磁矩取向除与壁面保持平行外，同时还不断变化取向，使自旋在过渡区内完成 180°或 90°的方向变化，见图 1a。在薄膜磁性材料中的畴结构为奈耳壁（Neel wall），即在畴壁中原子磁矩取向在与膜面保持平行的同时不断改变方向，完成 180°的转向，见图 1b。这是由于材料变薄时畴壁内磁矩引起的表面静磁能增大，为降低表面静磁能而使磁矩的取向变成在膜面内转向。在能量

降低的过程中存在一个过渡区间，从而在一定的厚度范围内出现十字壁或交叉畴壁。图2是奈耳壁能量 γ_N、布洛赫壁能量 γ_B 和十字壁能量 $\gamma_{c,t}$ 与薄膜厚度 D 的关系。可以看出，在膜厚80～20nm（800～200Å）时，布洛赫壁向奈耳壁过渡，只有在膜厚<20nm（200Å）时，奈耳壁才稳定。

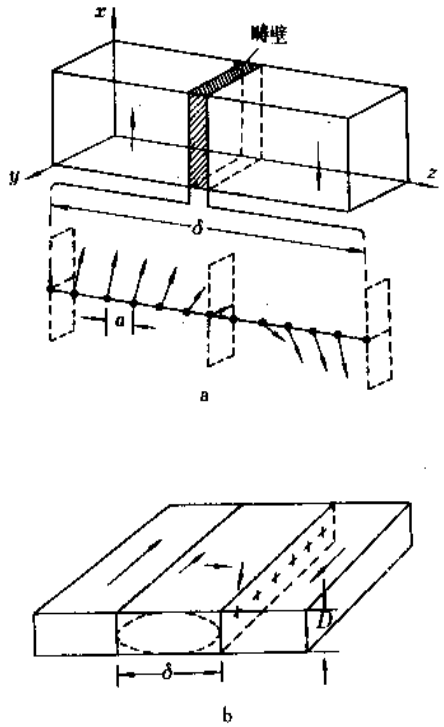


图1 布洛赫壁与奈耳壁示意图
a—布洛赫壁；b—奈耳壁；
a—原子间距离；δ—畴壁厚度；D—膜厚

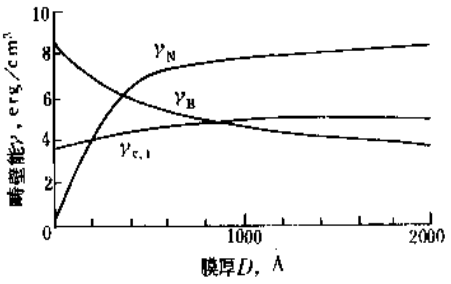


图2 三种畴壁能与膜厚的关系
$1erg/cm^3=10^{-1}J/m^3$，1Å＝0.1nm

1.2. 非晶态合金薄膜的磁结构

磁性晶体和非晶体中原子磁矩(或电子自旋密度)的大小及方向在空间有规律的排列变化叫磁结构。例如，晶体磁性材料中有铁磁性、反铁磁性、亚铁磁性和螺旋磁性结构；非晶磁性材料中有铁磁性和亚铁磁性（Gd-Co）磁结构，还有比较复杂的非共线磁结构。

非共线磁结构在稀土-过渡金属（R-T）非晶态合金中表现有三类：R-Au，Ag，Cu等非晶态合金具有散反铁磁性结构；重稀土-Fe，Co金属薄膜具有散亚铁磁性结构；轻稀土-Fe，Co，Ni金属薄膜及少量R-Ni薄膜具有散铁磁性结构[1]。

1.3. 自发磁化与居里温度

早先布洛赫自旋波理论认为，二维晶体中自发磁化强度 $M_s=0$[2]。由此推测，从三维变到二维的过程中，M_s 和居里温度 T_c 都有可能变化。理论计算还发现，只有膜很薄时，M_s 和 T_c 才明显降低[3,4]。由于当时的制膜技术只能做成较厚的膜，理论预言无法证实。

近几年人们对制备超薄层膜有很多研究，测量技术也比较先进，可从实验测出 M_s 和 T_c 与膜厚的关系。对外延在 Cu_3Au（001）面上的单晶Fe膜的实测表明：当膜厚>0.7nm（7Å）时，自旋极化率由零很快上升，即存在自发磁化[5]。自发磁化强度随膜厚的增大而增大，此与理论预言基本一致。但在膜厚≤4个原子层时，自发磁化为零，此结论与理论计算不同。

薄膜材料的居里温度通常也随厚度减小而降低。$Pd_{1-x}Ni_x$ 膜的居里温度与膜厚的关系已有实验结果[6]。非晶态稀土-过渡金属（R-T）合金薄膜的居里温度与晶体的情况有很大差别，见表1。可以看出，非晶态R-Fe合金的 T_c 较晶态低，而非晶态R-Co合金的 T_c 较晶态高，其原因可用交换作用涨落来说明[7]。

表1 R-T合金居里点的比较

合金	居里温度，K			
	R-Fe		R-Co	
	非晶体	晶体	非晶体	晶体
GdT_2	500	785	550	409
GdT_3	460	728	750	612
TbT_2	383	711	>600	256
TbT_3	393	648	>600	506
DyT_2	315	638		
DyT_3	330	600	>900	456
HoT_2	195	612	>600	85
HoT_3	290	567	>600	418

注：因样品晶化，对 TbT_2、TbT_3、DyT_3、HoT_2、HoT_3 只能测出最低的 T_c 值。

1.4. 薄膜的磁各向异性

薄膜磁性材料具有一定的磁各向异性，有的是本征

的，有的和制备过程有关。磁各向异性的起因比较复杂，其微观机制尚未完全了解。

1.4.1.　晶态合金薄膜的磁各向异性

晶态多晶 $Fe_{80}Ni_{20}$ 合金薄膜基本上不具有磁各向异性，但在蒸镀过程中，沿基片平面加上恒磁场（约 2400 A/m，即 30Oe），可在膜面上感生出单轴磁各向异性，其大小用各向异性常数 K_u 表示，为 10^2～10^3J/m³（10^5～10^6erg/cm³）[7]。采用回火时加磁场或应力均可感生出磁各向异性。

基于奈耳原子对方向序理论，T. Mizoguchi 等指出[8]：在磁场作用下，磁性原子在点阵中优先沿一定方向排列，在 Fe-Ni 合金中是 Fe-Fe 原子对有序以及磁致伸缩和应力的耦合形成磁各向异性。

Mn-Bi 合金薄膜具有微晶结构时，有较大的垂直膜面各向异性。一般认为这主要是和六角晶体结构有关的磁晶各向异性，它在制膜过程中沿 c 轴生长而形成的[9]。

1.4.2.　非晶态稀土合金薄膜的磁各向异性

非晶态合金及其薄膜都不具有磁晶各向异性，但都可能具有相当大的磁各向异性。例如 Gd-Co 膜的 K_u 值可达 5×10^4J/m³[10]。非晶态 Tb_xFe_{1-x} 薄膜的 K_u 值与成分有关，图 3 给出了它的 K_u 值随 Tb 含量变化的关系[11]。对其它稀土合金薄膜，如 Sm-Co 等都可形成垂直膜面各向异性[12]。

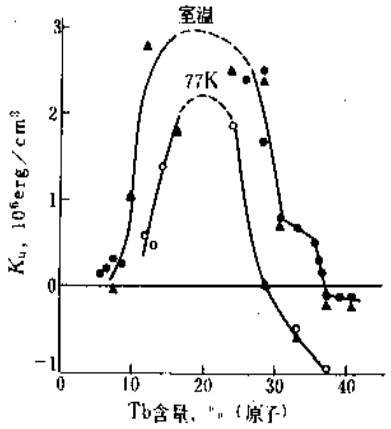


图 3　非晶态 Tb_xFe_{1-x} 薄膜的单轴各向异性 K_u 值与 Tb 含量的关系

▲—转矩法所测；●—振动样品磁强计所测

1 erg/cm³ = 10^{-1}J/m³

2.　制备方法[13,14]

制备薄膜的方法主要有真空蒸镀、溅射、气相外延、液相外延、电镀和化学沉积等。后两种方法与化学配方有关，受到一定局限，多用于制备厚膜。前四种方法用于制备薄膜。

前三种制备薄膜方法的共同点是产生高真空，使被镀材料的原子变成孤立原子或原子团，并且有控制地使这些孤立原子或原子团沉积到基片（衬底）上，以生成微米量级或更薄的薄膜。

2.1.　真空蒸镀法

真空蒸镀法多用于制备金属、合金及其氧化物薄膜。此法是把被沉积的原材料加热到高温，使气化成孤立原子或原子团，并且以很高的动能直接飞向基片，牢固地沉积在上面。与此同时，尽可能减少空气分子的沉积和碰撞。因此，要求镀膜过程在高真空中完成，使沉积原子有较大的自由程，不致被氧化（氧化物膜除外）和污染。一般真空在 0.133mPa（10^{-6}Torr），对工业生产和常规研究工作而言，此真空度较合适。此类设备已有商品生产。超高真空［>0.133μPa（10^{-9}Torr）］设备要求很高，也十分昂贵，目前多为生产特殊要求的薄膜和研究用的专门装置。

加热金属或氧化物的方法有电阻和电子束两种方式。电阻加热简便实用，是把丝状或片状的高熔点金属（如钨、钽、钼等）做成所需形状的蒸发源（即坩埚），在其中装入要蒸镀的薄膜材料。电流通过蒸发源产生大量热，从而加热薄膜材料并使之蒸发。一般是用低电压（0～20V）和大电流（0～200A）的电源。用此法蒸镀薄膜时，要注意以下几个问题：(1) 蒸发源金属的熔点要高，平衡蒸气压在 1.33μPa（10^{-8}Torr）以上；(2) 被蒸镀的材料熔点相对要低，在同一温度下的平衡蒸气压高于蒸发源金属的平衡蒸气压；(3) 两者不能形成合金，但要具有良好的浸润性；(4) 蒸发源的形状要有利于充分使材料蒸发。表 2 列出了某些材料的熔点及其在不同平衡蒸气压下对应的温度。

表 2　某些材料的熔点及其在不同平衡蒸气压下对应的温度

材　料	熔点 ℃	平衡温度，℃					
		10^{-10} Torr	10^{-8} Torr	10^{-6} Torr	10^{-4} Torr	10^{-2} Torr	1 Torr
铝 (Al)	660		690	820	990	1220	1570
砷 (As)	815	95	135	180	235	310	405
硼 (B)	2100	1170	1330	1520	1770	2100	
铬 (Cr)	1860	735	845	980	1155	1395	1735
镝 (Dy)	1412	525	620	740	895	1120	1455
铁 (Fe)	1535	770	885	1030	1210	1470	1845
铒 (Er)	1529	605	705	835	1005	1255	1645
铕 (Eu)	822	220	285	360	465	615	835
钆 (Gd)	1313	795	920	1075	1290	1585	

续表

材料	熔点 ℃	平衡温度,℃					
		10^{-10} Torr	10^{-8} Torr	10^{-6} Torr	10^{-4} Torr	10^{-2} Torr	1 Torr
镓 (Ga)	29.8	475	568	680	830	1045	
锗 (Ge)	937	695	795	940	1125	1390	
金 (Au)	1064	700	810	960	1150	1410	
铟 (In)	156.6	410	495	595	740	940	
钴 (Co)	1495	810	930	1080	1280	1540	1930
碳 (C)	>3550	1500	1470	1880	2130	2470	
铜 (Cu)	1083	625	725	850	1020	1260	
镁 (Mg)	649		180	240	320	430	595
锰 (Mn)	1245	470	550	650	780	970	1250
钼 (Mo)	2617	1400	1570	1800	2100	2510	
钠 (Na)	97.8	38	76	124	194	289	
磷 (P)	597	24	54	88	129	185	
钐 (Sm)	1077		370	460	580	740	990
硅 (Si)	1410	870	990	1140	1350	1630	
钽 (Ta)	2996	1740	1960	2240	2606	3060	
铽 (Tb)	1360	770	890	1040	1240	1530	
钛 (Ti)	1668	920	1050	1220	1440	1730	
钒 (V)	1890	1020	1160	1330	1550	1850	
钨 (W)	3410	1890	2120	2410	2750	3230	
钇 (Y)	1522	850	970	1130	1350	1630	
锌 (Zn)	420	80	120	180	245	345	487
锆 (Zr)	1850	1330	1510	1740	2030	2440	
锡 (Sn)	231.9	570	680	820	1000	1240	
镍 (Ni)	1453		927	1107 (10^{-5}Torr)		1527	
铌 (Nb)	2468		1762	2127 (10^{-5}Torr)		2657	
铂 (Pt)	1772		1292	1612 (10^{-5}Torr)		1907	

1Torr=1.33×10^2Pa。

电子束加热法是将高能电子束轰击在薄膜材料上而发生能量转换，使材料升温和气化。一般被镀材料都放在导电的金属坩埚中。为了避免蒸发源金属的原子气化和沉积在薄膜上，坩埚要通水冷却。此法对制备高熔点合金膜更为合适。通常电子束的加速电压不超过10kV，束流不大于50mA（相当几百瓦功率），比电阻加热耗能要小，从而降低了真空室内大量的热辐射。

实际的蒸发镀膜装置中可以具有两个或更多的蒸发源，以利制备多元合金膜。

2.1.1. 制备Fe-Ni合金薄膜

Fe-Ni合金薄膜一般为多晶体，可以具有各种成分。由于每种金属的平衡蒸气压不同，原则上不能用合金来作为被镀薄膜材料。在同一蒸发源加热时，Fe与Ni的平衡蒸气压分别为p_{Fe}和p_{Ni}；在基片上沉积的金属质量分别为M_{Fe}和M_{Ni}，其间的关系为：

$$\frac{p_{Fe}}{M_{Fe}}=\frac{p_{Ni}}{M_{Ni}}$$

由于Fe和Ni在同一温度的平衡蒸气压差别不大，在基片上的薄膜的成分差别也较小。例如$Fe_{20}Ni_{80}$的合金蒸镀成薄膜后可能形成$Fe_{17}Ni_{83}$的成分。因此只需作适当修正（即在蒸发时加少量Fe）。

当合金材料加热到赤热状态后，熔化成球状颗粒，再升高温度时，在合金的球状颗粒上就出现旋转的“渣斑”，这时蒸发比较显著，同时被吸附的气体分子大量逸出，真空度下降。这是蒸镀的预热过程，此时要使蒸发源和金属熔液降温，使蒸发速率为零，等真空恢复到原来状态后，再次升温和加大蒸发量，同时打开挡板，使合金的原子直接沉积到基片上。达到预期厚度时（由测厚仪得知）立即停止加热，从而完成真空镀膜过程。Fe-Ni合金膜不易氧化，如镀易受氧化的金属膜，还需在膜面上镀一层抗氧化膜（如Si、Al及其氧化物或氮化物），这种抗氧化层不影响材料的磁性。

基片的温度高低对生成膜的性质及附着的情况有很大影响。为要使薄膜在基片上附着牢固，必须对基片作清洁处理。基片温度高（对Fe-Ni合金膜约为200～300℃），生成的膜的成分比较均匀，内应力小，并具有多晶形态。温度低，附着牢度要下降，但只要基片清洁处理得好，在基片冷到−196℃时仍有较好的附着，这时镀成的膜多为非晶态。

2.1.2. 制备非晶态稀土-过渡金属薄膜

制备非晶态稀土-过渡金属(R_xT_{1-x}合金)薄膜时，总是使用双源共蒸方法。这样可以较好地控制所要制备的薄膜的成分。图4为双源蒸发坩埚和两个膜厚计的真空室装置示意图。为了使蒸镀过程中沉积在基片上的合金成分均匀，基片需转动。由于源和基片相距较大（一般在20cm），基片尺寸较小（直径为5～10cm），成分的不均匀可限制在5%以下。

由于R元素之间以及它与T金属间的平衡蒸气压差别很大，加在两个蒸发源的功率要分别独立控制，蒸发速率要尽可能均匀，否则不同厚度上合金成分差别较大。采用快速蒸镀（约10^2nm/min，即约10^3Å/min）可降低这种成分不均匀性。制备非晶态薄膜时，要求基片温度要低，使沉积在基片上的被镀金属原子立即被冻结在该处，不致发生扩散和移动。因而会产生区域性的成分涨落，以及密度上的不均匀。这种淬态薄膜内部应力很大。一般经过适当回火，可消除大部分内应力，并能改善其磁性能。

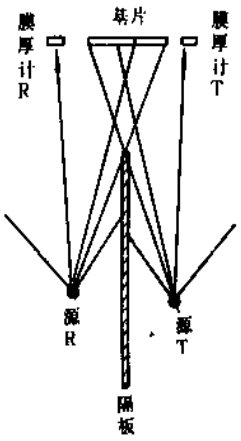


图4　双源共蒸镀膜装置示意图

有时为了控制蒸发材料成分和被镀薄膜成分的一致性，可采用闪蒸蒸镀法。这时必须把合金材料碾成很细的颗粒，然后一颗一颗地投放到高温蒸发源中，使材料在瞬间完全气化，并沉积在基片上，这种方法的蒸发速率很慢（≤0.1nm/s，即≤1Å/s），还要熔炼合金，不如多源共蒸方法简便。

2.2. 溅射法

溅射法镀膜是基于辉光放电原理，在真空室内有一对或多对电极，将空气排除后（压力<0.133mPa，即10^{-6} Torr）再充以惰性气体（常用Ar），使其压力约1.33Pa（10^{-2}Torr）。被镀材料要做成一定形状的靶作为阴极，基片放在阳极处。图5为两极直流溅射装置的示意结构，阴极负高压一般在10kV左右，使气体分子电离。正离子飞向阴极，撞击在靶材上，将靶材的原子撞出，该原子具有几电子伏的动能（比加热蒸发时原子的动能大10倍或更多），从而直飞基片（阳极）并沉积成薄膜。由于撞击靶材使阴极发热，要用水冷却以降低其温度。基片的温度视需要而控制。

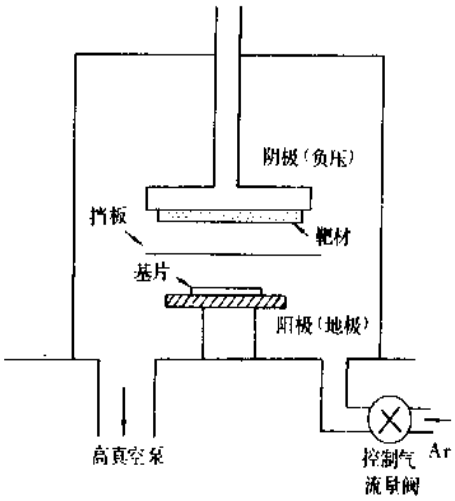


图5　两极直流溅射装置示意图

溅射率S是溅射制膜法中最重要的参数，它表示正离子撞击阴极靶材时，每个正离子能从靶材上打出几个原子或分子的平均数。气体离子、靶材和加速电压等都对溅射率有影响。一般说，放电电流是否稳定对溅射率和沉积速率有很大影响，这可以通过稳定气体的流量来控制。溅射离子现在多选用Ar和Kr，它们能提供较高的溅射率，还不与薄膜材料起反应，因Kr较贵，一般用Ar。表3给出了电压为500V时具有500eV能量的离子的溅射率。

表3　具有500eV能量的离子的溅射率S

靶材	原子量	溅射离子					
		He	Ne	Ar	Kr	Xe	Hg
C	12.00	0.07		0.12	0.13	0.17	0.18
Si	28.06	0.13	0.48	0.50	0.50	0.42	0.18
Ti	47.9	0.07	0.43	0.51	0.48	0.43	0.38
Cr	52.01	0.17	0.99	1.18	1.39	1.55	
Mn	54.93				1.39	1.43	
Fe	55.84	0.15	0.88	0.84	1.07	1.0	0.06
Co	58.93	0.13	0.90	1.22	1.08	1.08	0.78
Ni	58.69	0.16	1.10	1.45	1.30	1.22	0.89
Cu	63.57	0.24	2.10	2.35	2.35	2.05	0.70
Y	88.9	0.05	0.46	0.68	0.66	0.48	
Zr	91.22	0.02	0.38	0.65	0.51	0.58	0.48
Mo	95.95	0.03	0.48	0.80	0.87	0.87	0.63
Rb	85.48		0.57	1.15	1.27	1.20	0.83
Pb	106.7	0.13	1.15	2.08	2.22	2.23	1.53
Ag	107.88	1.0	1.80	3.12	3.27	3.32	2.54
Sm	150.43	0.05	0.69	8.80	1.09	1.28	
Gd	156.9	0.03	0.48	0.83	1.12	1.20	
Er	167.2	0.03	0.52	0.77	0.07	0.07	
Hf	178.6	0.01	0.32	0.70	0.80		0.68
Ta	180.88	0.01	0.28	0.57	0.87	0.88	0.58
W	183.92	0.01	0.28	0.57	0.91	1.01	0.80

两极直流溅射方法简便，但放电时气压较高（133～1.33Pa，即1～10^{-2}Torr），对薄膜污染较大，也容易引起放电电流不稳定。为使绝缘体也能产生溅射，人们采用了高频溅射方法（1.33～0.133Pa，即10^{-2}～10^{-3}Torr），即用高频电源，在两极间产生高频振荡。为使振荡产生的放电区局域在两个电极的空间，在垂直于靶的方向加一个直流磁场（约8kA/m，即100Oe）。

在高频溅射时，阳极和阴极没有区别。如果靶和基片放置得完全对称，由于正离子均等地打在两者之上，使

在某时刻溅射出的原子附着在基片上，另一时刻的逆溅射又会把它们打出来。用高频溅射法在基片上形成薄膜的原因在于：放电过程中电子移动很快，即能快速到达靶面，也能到达基片和其它接地部分。正离子质量较电子大1万倍，相对移动慢得多。如果靶材是绝缘体，当高频电压在某半周时使靶为正极，这时电子飞向其表面，并积存在靶上自然形成负偏压；而在另一半周时，基片和其它部分是正极，电子飞向这些部分，因它们是导体，电子不能积存在上面，而仍然为正极。这样，一方面有一些正离子受高频电压的作用飞向靶材和基片，产生溅射和逆溅射，另一方面正离子还受到靶上负偏压的作用，使正离子只产生溅射，不产生逆溅射，使得基片上沉积越来越多的靶材原子，从而制成所要的薄膜。如果靶材是导体，可在靶的接线端串联上100～300pF电容，相当于在靶极上加一个负偏压，实现高频溅射制膜。

用溅射法制备合金薄膜，因靶材原子的溅射率有差别，在制膜过程中会发生薄膜成分与原来合金成分偏离的问题。但如能保持靶材处在低温，则内部原子扩散进行得很慢，使容易被溅射出的原子得不到补充，其被溅射量降低，这种动态成分变化的总结果使薄膜成分与靶材成分比较接近。为了要使靶材处在低温，就必须采用高速低温溅射，即磁控溅射。

用射频溅射法可制得质地均匀、致密的薄膜，适宜批量生产。

2.3. 分子束外延法

分子束外延属气相法。用分子束外延技术制膜都是在超高真空条件下进行的。真空度在0.133nPa（10^{-10} Torr）或更高，为的是保证所制成薄膜的纯度及表面的清洁度，并为精确控制膜的生长过程提供必要条件。

外延时喷出的分子束中单分子（或原子）的空间分布与真空度有关，真空度越高，单位时间落在基片上的分子数越少，不但有害气体原子或分子少，而且也容易控制膜的生长。

一般在真空下膜的生长速率比较高，也容易成膜。膜的生长方式与成膜原子间的内聚力及成膜原子与基片原子之间的内聚力强弱有关。如成膜原子间的内聚力较强，则出现形核生长；如成膜原子与基片原子之间的内聚力较强，则出现单层生长；也有时生成单层膜后转为形核生长[15]。一般以一层一层成膜比较理想，因而要求成膜原子之间的内聚力较基片原子与成膜原子之间的内聚力小或相差不多。膜的生长方式还与基片温度有密切关系。

为了避免膜表面吸附气体原子和杂质的污染，以及由此而引起薄膜性能变化，对薄膜性能检查都在原位进行。用扫描电镜、低能和高能电子衍射、X射线分析可检查膜的结构和表面的平整度；用俄歇能谱（Auger spectroscopy）、电子能谱、电子探针和X射线可检测膜面和内层的成分和元素分布的均匀性；用光电子能谱（XPS，UPS）、光吸收或发射方法可检测原子间耦合和电子结构等特性。原位检查要求在真空室内附加测量装置，使设备复杂。对膜的检验合格后，如要用它制作器件，还得再运用分子束外延技术进行掺杂、制作各种所需的结构，完成后再经更为严格的检验才能封装。目前分子束外延技术在半导体材料和器件的制备上已取得较好的成效。图6为分子束外延镀膜和原位检验装置示意图。

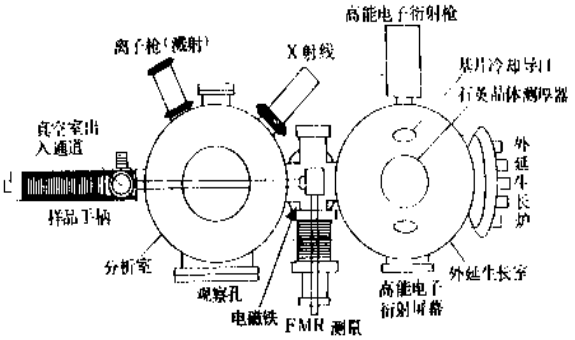


图6 分子束外延镀膜和原位检验、分析装置示意图
（FMR测量即铁磁共振测量）

2.4. 液相外延法

此法是将准备外延在基片上的材料置于助熔剂中，加高温熔化，然后降低温度使熔液呈过饱和状态。此时将基片浸入，再迅速降低温度，使薄膜在基片上外延生长[16]。由于浸入方式不同，又可分倾注法与浸渍法，目前多用浸渍法。液相法是制备铁氧体薄膜使用较多、质量较佳、设备较简单的方法。

用此法制备的为单晶薄膜。对基片有较严格的要求：(1)基片的晶格常数尽可能与外延膜的晶格常数相同，以使外延膜在基片上生长时晶格不畸变；(2) 基片是非磁性的，对外延膜的磁性无影响；(3)基片要容易制备，并且晶格完整、均匀、无缺陷。

3. 用 途

磁性薄膜在记忆和记录技术中应用非常广泛。在磁记录技术中所用的永磁和软磁薄膜材料的品种较多，有金属和氧化物等许多系列。一般说，软磁薄膜材料多用做磁头，永磁薄膜材料用做记录介质。用于记忆器件的有磁泡材料。磁光存储和磁光调制技术的发展和实用化，使磁性薄膜品种大为增加。通常有好几种薄膜都可用于同一种记录技术上。

3.1. 磁泡材料[17]

在具有垂直各向异性的薄膜或薄片的磁性材料中，

在一定外加磁场作用下，其反磁化畴（磁矩取向与外磁场方向相反的畴）变为圆柱形磁畴。从膜面上看，这些柱形畴好像浮着的一群圆泡，故称磁泡或叫泡畴（另见磁性材料　2. 非晶态磁性材料）。在特定的电路图形、电流方向和一定磁场情况下，可做到控制材料中磁泡的产生、传输和消失，实现信息的储存和逻辑运算的功能。磁泡的直径在微米量级（0.5～5μm），每个磁泡的迁移率在 1.26～12.6cm/(s·A/m)［10^2～10^3cm/(s·Oe)］，因而可制成存储密度为兆位/cm²（Mbit/cm²）和数据处理速率为兆位/s（Mbit/s）的运算器件。磁泡器件经过近 20 年研究和开发，已取得广泛的实际应用。

对磁泡材料的主要要求是：(1) 各向异性常数 $K_u > \frac{\mu_0}{2}M_s^2$，磁化强度 M_s>外磁场强度 H；(2) 杂质缺陷小，均匀性好。目前研究得比较清楚的有铁氧体单晶薄膜和稀土-过渡金属薄膜。从制备工艺和性能稳定、器件开发等情况看，以铁氧体磁泡材料比较成熟，早期是用钙钛石型铁氧体单晶片来作磁泡材料，后为 YIG 单晶薄膜所取代。它是用液相外延法在 $Gd_3Ga_5O_{12}$（简称 GGO）基片上生成的单晶薄膜，其厚为微米量级。表 4 为稀土石榴石 $R_3Fe_5O_{12}$的磁性；表 5 为一些磁泡材料的基本特性数值。

表 4　稀土石榴石 $R_3Fe_5O_{12}$的磁性

R	Y	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
补偿温度 T_{comp}，K				290	246	220	136	84	$4<T_{comp}<20$		
奈耳温度 T_N，K	560	560	570	564	568	563	567	556	549	548	539
磁矩，μ_B	9.44	9.3	5.0	30.3	31.4	32.5	27.5	23.1	2.0	0	8.30
饱和磁化强度（室温），Gs	1767	1675	1172	56	198	376	882	1241	1397	1555	1815
密度，g/cm³	5.169	6.235	6.276	6.436	6.533	6.653	6.760	6.859	6.946	7.082	7.128
磁致伸缩 $\lambda_{111}\times10^{-6}$	−2.4	−8.5	1.8	−3.1	12.0	−5.9	−4.0	−4.9	−5.2	−4.5	−2.4
磁致伸缩 $\lambda_{100}\times10^{-6}$	−1.4	21	21	0	−3.3	−12.5	−3.4	2.0	1.4	1.4	−1.4
晶格常数，Å	12.376	12.530	12.498	12.479	12.477	12.408	12.380	12.349	12.325	12.291	12.277

注：$1\mu_B=9.27\times10^{-24}A\cdot m^2$；$1Gs=10^3A/m$；1 Å＝0.1nm。

表 5　一些磁泡材料的基本特性

材　料	厚度 μm	泡径 μm	H_b A/m (Oe)	M_s A/m (Gs)	K J/m³ (erg/cm³)	μ_m m/(s·A/m) [m/(s·Oe)]	H_c A/m (Oe)	σ_w J/m²	泡径温度系数 %/℃	V 平均速度 m/s(位)
$Y_{2.4}Gd_{0.6}Ga_{1.0}Fe_{4.0}O_{12}$ (GGG 基层上外延薄膜)	3.4	4.9	2.94×10^3 (37)	1.27×10^4 (160)	1.07×10^3 (1.07×10^4)	0.16 (13.0)	15.9 (0.20)		+1.6	
$Y_3Ga_{1.2}Fe_{3.8}O_{12}$ (DGGG 基层上外延薄膜)	6.8	3.4	3.9×10^3 (49)	7.16×10^3 (90)	8.6×10^2 (8.6×10^3)		5.9～7.95 (0.074～0.1)		−0.074	
$YFeO_3$(切片)	60			8.35×10^3 (105)				0.18		
$Sm_{0.55}Tb_{0.45}FeO_3$	50	32.5	5.0×10^3 (63)	1.0×10^4 (126)		0.11 (9.0)		0.076		
$Gd_{2.34}Tb_{0.45}Fe_5O_{12}$	15	5	8.97×10^3 (113)	1.33×10^4 (168)		0.63×10^{-2} (0.50)		0.017		5.0 (125000)
$Eu_1Er_2Ga_{0.7}Fe_{4.3}O_{12}$	4	3	5.96×10^3 (75)	1.45×10^4 (182)	7.28×10^4 (7.28×10^5)	2.26×10^{-2} (1.80)	40～79.5 (0.5～1.0)	0.014		8.0 (4×10^5)
$Gd_1Y_1Tm_1Ga_{0.8}Fe_{4.2}O_{12}$ (外延薄膜)						0.126 (10.0)	≤7.95 (≤0.1)			
$Gd_{1.29}Y_{1.03}Yb_{0.68}Al_{0.7}Fe_{4.3}O_{12}$	2.1		(70)	(175)		0.25 (20.0)		0.0125		

自70年代中期以来，对非晶合金薄膜磁泡材料作了大量研究[18]。在非晶稀土-过渡金属薄膜中，Gd-Co合金薄膜具有垂直膜面磁各向异性，膜厚在微米量级。在外加偏置磁场时磁畴宽度仅约1μm，因而可获得尺寸较小的磁泡。表6为几种非晶稀土-过渡金属薄膜的一些特性。

表6 几种非晶态稀土-过渡金属薄膜的一些特性

材料成分	膜厚 μm	畴宽 μm	M_s T	H_k Oe	H_c Oe	μ
Gd-Co-Cu	2.29	1.5	0.146		5.0	2
Gd-Co-Mo	2.04	2.2	0.050	1750		2.5
Gd-Co-Mo	1.38	2.0	0.045	1200	1.7	2.0
Gd-Co-Mo	1.21	1.05	0.055	1975	4.7	0.88

注：1Oe=79.5775A/m.

目前非晶态稀土-过渡金属薄膜磁泡材料尚未实用，主要原因可能是由于其稳定性较铁氧体单晶薄膜差。

3.2. 磁记录材料

磁记录薄膜是适应高记录密度和快速存取信息的需要而发展起来的新材料。按照信息记录方式，磁记录可分为连续和分立两类。连续磁记录是用连续模拟方式来记录和处理信息的，要求线性响应好，一般采用正弦波方式对信息进行分析，录音和录像属这类。分立磁记录是以分立脉冲方式记录和处理信息，要求双态响应，一般采用极限饱和近似方法进行分析，数字（计算机）记录属这一类。任何一台磁记录设备总由两个最主要的部分组成：一是将信息输入或输出用的磁头，一是将信息存储起来的磁记录介质。

熟知的磁记录方式有两种：平行（纵向）模式和垂直（横向）模式。还有一种讨论得很少的环行模式。表7为前两种记录方式对材料性能的要求。

表7 两种记录模式对介质磁性的要求[19]

记录模式	M_s	H_c	介质厚度	两磁区间作用	与磁头耦合
平行（纵向）	低	高	小	排斥性	很弱
垂直（横向）	高	中等	中等	吸引性	很强

3.2.1. 磁记录介质

目前所用磁记录介质以铁氧体（γ-Fe_2O_3、Fe_3O_4、Ba铁氧体等）粉末制成的带和盘为主，以Co-Cr和γ-Fe_2O_3薄膜介质做成的带和盘也已商品化（见磁带）。Co-Cr薄膜材料是用溅射法制成，用Ti或Ge做一层衬底，以有利于形成垂直膜面各向异性[20]。

3.2.2. 磁 头

随着记录密度的提高，记录波长越来越短，要求磁头缝隙越来越窄，体积也要很小。采用薄膜材料，经光刻成形并叠片为磁头磁心，可以做成体积小、性能高的记录磁头。80年代开始采用非晶态Co基合金薄膜做成高档磁头。表8列出了薄膜磁头和一般磁头的特性比较。

使用薄膜磁头和记录介质后，记录密度大为提高，一个单面的203mm(8in)盘的记录密度可超过10^7位/cm^2。

表8 一般磁头和薄膜磁头的特性比较

参 数	一般磁头	薄膜磁头
线圈匝数	10～1000	10～30
隙宽，μm	0.5～6.4	0.5～2.5
磁感，mH	0.01～100	0.001～100
共振频率，MHz	0.1～10	50～200
写入电流上升时间	由磁头所限定（慢）	由电路和接线限制（快）
写入电流（峰-峰）mA	10～200	100～400
输出，mV	0.1～100	0.1～10
磁导率	<1000 (2MHz)	>1000 (20MHz)

3.3. 磁光材料[22]

当前所用的磁光材料是利用磁光效应制作的磁性材料。由于光盘存储技术可获得非常高的记录密度，经过十

表9 磁光盘和一般磁盘的一些参数

特性参数	磁光盘	磁 盘
记录密度，兆位/cm^2	40	16
道密度，μm	1.4～2.5	约10
位长，μm	<0.5	<1.0
传输速率 兆位/s	1.1	3
记录频率 MHz	0.5～9	
飞行高度	约1mm	0.3μm
材料（薄膜介质）	TbGd-FeCo(非晶)	Co-Cr

表10　几种稀土非晶态合金薄膜的磁性和磁光特性

薄膜成分	M_s A/m(Gs)	K_u, 10^4J/m^3	T_{comp}, K	T_c, K	θ_F, 10^5 度/cm	θ_K, 度
$Gd_{24}Fe_{76}$	6×10^4(60)	2.5	200	480	1.8	0.38
$Tb_{18}Co_{82}$	5×10^4(50)	1.6		>600	2.9	0.45
$(Gd_{95}Tb_5)_{24}(Fe_{95}Co_5)_{76}$	3×10^4(30)	1.2	230	580	1.9	0.36
$(Gd_{95}Tb_5)_{24}Fe_{76}$	8×10^4(80)	3.5	180	460	1.0	0.30

多年的研究开发，已能实际应用。80年代初，作为外存设备的磁光盘已经做成样机，表9列出了磁光盘和一般磁盘的一些参数。

对磁光材料的基本要求是有较佳的透光性、一定的磁化强度和矫顽力、合适的转变温度等。目前用得较多的光盘磁性材料大多是稀土-过渡金属的非晶态薄膜，也有非晶态半导体硒合金薄膜、铁氧体单晶薄膜。

3.3.1.　稀土-过渡金属非晶态合金薄膜

早在70年代人们就注意到Gd-Co非晶薄膜具有较大的磁光效应，同时有利于采用居里点 T_c 或抵消点 T_{comp} 写入的记录方式。以后又研究了(GdTb)-(FeCo)非晶态薄膜的磁性。表10列出了几种稀土非晶态合金薄膜的磁性和磁光特性。

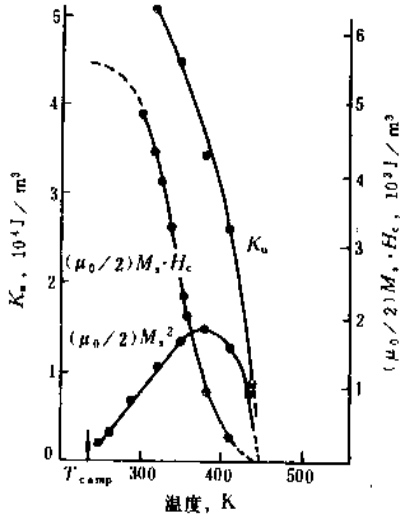


图7　$(Gd_{95}Tb_5)_{24}Fe_{76}$的磁各向异性常数 K_u、矫顽力 H_c 与温度的关系

稀土-过渡金属非晶态合金薄膜的矫顽力 H_c，一般在 T_{comp} 附近都很大，并且随温度升高而很快下降，这有利于降低写入功率(约8～10mW)。图7和图8分别示出 $(Gd_{95}Tb_5)_{24}Fe_{76}$ 和TbFeCo两组非晶态薄膜的 K_u、H_c 随温度变化的情况[28]。

由于稀土-FeCo非晶态合金薄膜的Kerr转角 θ_K 较小，约0.5°，信噪比较低(≤60dB)，稳定性也尚未完全令人满意，人们正在努力寻找高信噪比、大 θ_K 的磁光材料。

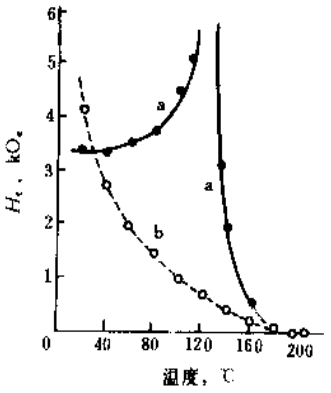


图8　$Tb_{68}Fe_{60}Co_{12}$和 $Tb_{22}Fe_{68}Co_{10}$非晶态薄膜的矫顽力 H_c 与温度的关系
a—$Tb_{28}Fe_{60}Co_{12}$；b—$Tb_{22}Fe_{68}Co_{10}$

3.3.2.　铁氧体磁光材料

早先人们利用YIG(钇铁石榴石 $Y_3Fe_5O_{12}$)单晶薄膜来做光传输用的非互易器件，在红外波段具有大的Faraday转角 θ_F。利用YIG类单晶薄膜的透光性好、θ_F 较大，可做成磁光盘，即光束入射到介质内，经底部反射而有较大的偏振面转角，用以实现光信息存储。但要做成直径10cm以上的均匀单晶薄膜比较困难，成本也较高；其矫顽力 H_c 也较低。因此用Sm或Gd替代部分Y。表11列

出了一些铁氧体薄膜的 θ_F 值。可以看出掺入 Nd、Pr、Bi 等元素后可以提高 θ_F 值。

表 11 一些铁氧体 θ_F 值

铁氧体	光波长，Å			
	6328	11500	5200	6000
$YFeO_3$	4×10^3			
$LaFeO_3$	6×10^3			
$PrFeO_3$	4×10^3	9.5×10^4		
$NdFeO_3$	4.7×10^3	6.7×10^4		
$(Pr_{50}Nd_{50})FeO_3$	4.3×10^3	1.1×10^4		
$(Mg_{75}Mn_{25})Fe_2O_4$	$7\sim8\times10^3$			
Fe_3O_4	39×10^3			
$CoFe_2O_4$	6×10^3			
$NiFe_2O_4$	3×10^3			
$Y_3Fe_5O_{12}$		250		
$Y_{2.5}Bi_{0.15}Fe_5O_{12}$			约 3.8×10^4	
$Y_2BiFe_5O_{12}$			约 5.6×10^4	
$Y_2PbIFe_4Ge_1O_{12}$				约 6×10^4

注：1Å＝0.1nm。

3.3.3. CeTe 和 CeSb 磁光材料[24]

在极低温度下，CeTe 和 CeSb 有很大的磁光效应，不过只有在很窄的波长范围内 θ_K 的值较大。

3.3.4. 掺杂 MnBi 磁光材料

MnBi 是金属间化合物，具有六方 NiAs 型结构，其 T_c 为 633K，并具有较强的磁性和磁光效应。其 θ_F 为 5×10^5/cm[25]；当波长为 632.8nm(6328Å)、20℃时 θ_K 为 1°。因在 T_c 附近快速冷却会发生无序转变，使磁性变坏，不能用居里点写入法进行记录。

当在 MnBi 中加入适量 Al 和 Si 后，可获得晶粒很小的 MnBiAlSi 薄膜，膜的 $\theta_K\approx2°$，反射系数 $R\approx0.4$[26]。当加入稀土元素 Ce 或 Nd 后，可制成 MnBiCe、MnBiNd 薄膜，晶粒尺寸在 20～40nm(200～400Å)，$\theta_K\approx2°$，$R\approx0.3\sim0.4$[27]。但 T_c 仍未明显降低。如能使 T_c 降低，并能制成大面积均匀的膜，则它将是很好的磁光盘介质(H_c 可达 400kA/m，即 5kOe 以上)。

3.3.5. 铜系磁光材料

这种磁光材料尚处在研究试验阶段。在 UTe 单晶(100)面上的 θ_K 值较高，可达 8°(可见光波段)，但只在低温下才具有磁光效应。近几年人们研究了 USb_xTe_{1-x}(100)面上的 θ_K 与波长的关系[28]。

在磁光材料中 θ_K 是一个很关键的参数。至今在 1～5eV 光子能量区间(约为 300～1500nm)内各种已研究过的材料的 θ_K 值都很小，约有 90%以上不超过 0.5°。对产生 Kerr 转角的微观原因人们虽做了不少探索，但因材料类型较多，机制复杂，故只能就具体材料进行分析。表 12 列出了各类材料的 θ_K 值和可能的微观机制。

表 12 各类磁光材料的主要性能及可能的机制

类型	材料	主要性质	可能的机制
稀土化合物	GdTbFeCo	$\theta_K=0.4\sim0.5°$，633～830μm，RT 剩磁	带间跃迁，p～d 为主
	NdFeCo	$\theta_K\lesssim0.6°$，633～830μm，RT 剩磁	
	CeSb	$\theta_K=14°$，2.8μm，2K，外磁场 5T	在 0.4 和 0.9eV，$\varepsilon_{xx}\varepsilon_{xy}$ 共用作用
	CeTe	$\theta_K=3.2°$，620nm，2K，外磁场 5T	在 0.4 和 0.9eV，$\varepsilon_{xx}\varepsilon_{xy}$ 共用作用
	EuSe	$\theta_K=10°$，7°，650，520nm，2K	有 Plasma 共振
氧化物	YIG	$\theta_F\approx0.024°/\mu m$，$\alpha=0.069$/cm，1200nm，RT 磁化饱和	
	Bi YIG		
	R-YIG	$\theta_F\approx0.5\sim1°/\mu m$，633～830nm，RT 磁化饱和	
	Co-BaM	$\theta_F\approx0.8°/\mu m$，800nm，RT 磁化饱和	跃迁机率大
	$CoFe_2O_4$	$\theta_F=3.3°/\mu m$，780nm，RT 磁化饱和	
	CrO_2	$\theta_F=13.5°/\mu m$，$\theta_F=1.3°$，900nm，RT 磁化饱和	极化率大

续表

类　型	材　料	主要性质	可能的机制
过渡金属合金	Ni及其合金	磁光效应都很小，$\theta_K \leqslant 0.2°$	带间跃迁
	Co	$\theta_K=0.35, 0.38°$，633，830nm，RT磁化饱和	
	$Co_{70}Pt_{30}$	$\theta_K=0.4, 0.44°$，633，830nm，RT磁化饱和	
	Fe	$\theta_K=0.41, 0.54°$，633，830nm，RT磁化饱和	
	$Fe_{90}Al_{10}$	$\theta_K=0.42, 0.54°$，633，830nm，RT磁化饱和	
	$Fe_{70}Ge_{30}$	$\theta_K=0.46, 0.57°$，633，830nm，RT磁化饱和	
	Fe_2B	$\theta_K=0.45, 0.47°$，633，830nm，RT磁化饱和	
	$Fe_{85}Ga_{15}$	$\theta_K=0.44, 0.56°$，633，830nm，RT磁化饱和	
	FeCo	$\theta_K=0.54, 0.61°$，633，830nm，RT磁化饱和	
金属间化合物	MnBi	$\theta_K=8°$（饱和，80K），2°，RT剩磁，630nm	主要是带间跃迁
	MnBiAlSi	$\theta_K=2.04°$，RT剩磁，633nm	
	PtMnSb	$\theta_K=1.20°$，RT饱和，750nm	
多层膜	磁层/反射层	增强效应，$\theta_K=1\sim3°$	
	磁层/SiO_2	干涉增强，θ_K任意，R很低，波段很窄	

4. 超薄膜和多层调制膜

4.1. 超薄膜

当薄膜的厚度减小到几十个原子层以下时称为超薄膜。这时表面原子的平移对称性和膜中原子的点对称性都基本消失，因而导致一些磁性的特殊现象，如表面原子磁性增强等[29]。

目前用分子束外延方法可制备出单晶超薄膜[30]，且匹配较好。例如Cr(001)/Au(001)膜，指的是在Au单晶基片的(001)面上生长的单晶Cr膜，膜面为(001)。因为Au的点阵为0.408nm(4.08Å)，Cr的点阵为0.288nm(2.88Å)，只要Cr(001)面的对角线落在Au(001)的棱边上，正好匹配而形成*bcc*结构。

由于原子在基片上堆积的过程中可能下陷，使层间厚度和大块材料的原子结构的层厚D有所不同。超薄膜的第一原子层厚$\approx 0.82D$。其后各层的厚度由点阵结构决定。因而在讨论超薄膜的厚度时常用若干个原子层来表示。

4.1.1. 磁　性

早在70年代初，L. N. Liebermann等人研究了Ni膜表面原子磁矩，得出其值为零[31]。而A. J. Freeman及M. Krakauer等人的理论计算表明：自由表面上Ni原子的磁矩达$5.8\times10^{-24}A\cdot m^2(0.63\mu_B)$[29,32]，比大块材料的原子磁矩增大10%，称之为表面磁性增强。理论工作者经过更加严格和合理的计算后指出：这种矛盾并非理论计算的错误，而是由于实验中因表面不洁导致磁矩消失，即出现了磁死层。后来，U. Gradmann等人采用转矩振动磁强计测量了一些超薄膜的磁化强度和磁各向异性，对自由表面和覆盖后的膜的结果进行了比较，发现自由表面态Ni原子磁矩较高[33]。

表13给出了7层Ni膜和Fe膜中不同层次的原子磁矩和超精细场H_{hf}的计算值。

表13　未作覆盖的七原子层Ni和Fe膜的原子磁矩和超精细场计算值

	磁矩，μ_B		原子实 H_{hf}，kGs		导电电子 H_{hf}，kGs		总 H_{hf}，kGs	
	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe
表面层	0.63	2.98	−99	−398	−26	+143	−125	−252
第二层	0.64	2.35	−101	−306	−37	−89	−138	−395
第三层	0.58	2.39	−92	−311	−34	−16	−126	−320
中间层	0.58	2.25	−92	−291	−34	−75	−126	−366

$1\mu_B=9.27\times10^{-24}A\cdot m^2$，$1Gs=10^{-4}T$。

Cr膜表面上的原子磁矩很大，如是单层原子，可具有$37.1\times10^{-24}A\cdot m^2(4\mu_B)$，对于7层原子厚的Cr膜，其各层的原子磁矩，由表层向下分别为23×10^{-24}，11.8×10^{-24}，8.3×10^{-24}，$-8.3\times10^{-24}A\cdot m^2$（2.49，1.29，0.89，$-0.89\mu_B$）。这与大块材料的情况差别很大。

4.1.2. 表面磁各向异性

当薄膜的厚度逐渐减薄时，平面各向异性会转变成垂直膜面各向异性。各向异性可表示为：

$$K_u = K_f + K_v + \frac{1}{D}(K_s' + K_s'')$$

式中 K_u —— 各向异性常数；
K_v —— 体各向异性常数；
K_f —— 退磁各向异性常数；
D —— 膜厚；
K_s' —— 表面各向异性常数；
K_s'' —— 基片接触面各向异性常数。

设 $\Delta K_s'$ 为自由表面和覆盖后各向异性之差，可得：

$$\Delta K'_s = D\Delta(K_u - K_f - K_v)$$

如 $\Delta K_s' > 0$，则自由表面的 K_s' 大于覆盖后的 K_s'，表明薄膜具有垂直膜面各向异性；反之表明薄膜具有平面各向异性。

由于制膜过程中的工艺条件不完全相近，以及各种元素的特点，大部分超薄膜具有垂直膜面各向异性，少数为平面各向异性。还有一些作者发现，在膜厚为5个原子层时，存在磁各向异性死层(即 K_u、$K_s \approx 0$)。但由于测量条件和技术上的问题，这个看法尚未成定论。表14列出了一些作者得到的超薄膜的磁各向异性特点。

表14 一些超薄膜的磁各向异性特点

样 品	晶体结构	表面各向异性取向	文 献
Fe(100)/Ag(100)	bcc	垂直膜面	[1,2]
	bcc	垂直膜面	[3]
	bcc	垂直膜面(<6ML)	[3]
	bcc	平行膜面(>6ML)	[3]
	bcc	平行膜面	[4]
Fe(110)/W(110)	fcc	垂直膜面	[5]
Fe(100)/Cu(100)	fcc	垂直膜面	
Fe(100)/Au(100)	fcc	垂直膜面	
Co(100)/Cu(001)	fcc	垂直膜面	[1]
Ni(111)/Re(0001)	fcc	垂直膜面	[5]
Ni Fe/Re(0001)	fcc	垂直膜面	[5]
Ni-Fe/Ag(100)	fcc	平行膜面	[2]
Ni(001)/Ag(100)	fcc	平行膜面	[2]
Gd(0001)/W(110)	hcp	平行膜面	[6]
Tb(0001)/W(100)	hcp	垂直膜面	[4]
Co(100)/Cu(100)	fcc	平行膜面	[7]

居里温度 T_c 是很重要的参数，也是很敏感的量，与膜厚和工艺有关，表面覆盖前后对 T_c 也有很大影响。对于 Fe(110)/W(110)膜，在覆盖 Ag 前后测得 T_c 分别为(210±10)和(290±10)K[30]。

4.2. 多层调制膜

如果用A，B两种元素或合金材料分别依次沉积在基片上，每层有一定的厚度(几到几十个原子层)，交替形成ABAB…周期结构的多层膜，称之为人工超晶格，或叫成分调制膜。这种多层膜可以是单晶、多晶或非晶态，其周期变化可以通过计算、X光小角衍射测定或用扫描电镜观测得出。

A、B两种材料可以都是磁性的，或者其中之一是磁性的。磁层材料多用3d和4f区元素，非磁性层以贵金属和钨为主。制备多层膜可用溅射、外延、真空蒸镀等方法，比制备单晶超薄膜要容易些。

近年来大多在集中研究薄膜原子层间耦合(层与层交换作用)、界面上磁各向异性以及各层内原子磁矩大小和取向等问题。

4.2.1. 界面各向异性

主要研究了A/B调制膜的界面各向异性。膜的磁各向异性常数 K_u 可表示为：

$$K_u = (K_f t + K_v t + 2K_s)/\tau$$

式中 K_f —— 退磁各向异性常数；
K_v —— 体各向异性常数；
K_s —— 界面各向异性常数；
t —— 磁层厚度；
τ —— 调制周期。

改变磁层厚度，可由实验测出 $K_u\tau$ 与 t 的关系，外推到 $t=0$，可求出界面各向异性常数 K_s。

图9给出了Co/Cu调制膜的实验结果[34]，给出 $K_s = 4\times10^{-9} \pm 1.3\times10^{-8}$ J/cm²(0.04±0.13erg/cm²)，方

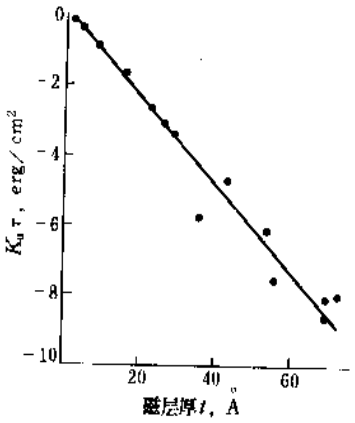


图9 Co/Cu调制膜的 $K_u\tau$ 与 t 的关系
1erg/cm² = 10^{-7}J/cm²，1Å = 0.1nm

向为平行膜面，并外推认为单层 Co/Cu 膜不存在各向异性死层。还有人测出 Dy/Fe 和 Tb/Fe 调制膜的 K_s 分别为 1.2×10^{-7} J/cm²（1.2erg/cm²）和 1.4×10^{-7} J/cm²（1.4erg/cm²），认为在 $\tau/2\leqslant1.0$nm（10Å）时可能存在各向异性死层。

4.2.2. 层间耦合

A-B、A-A 层间的相互作用与 A、B 原子的特性有很大关系，同时也与各层的厚度有关。有人研究了 Gd-Y、Dy-Y、Gd-Dy 3 种调制膜的各层原子磁矩的取向[35]，发现它们的层间和层内交换作用的特点，与原来的大块材料 Dy 和 Gd 中磁结构相似。

对不同 A/B 调制膜（B 原子多为无磁性，但也有用 V、Cr、Mn 的）中 A-A 和 A-B 层之间原子交换作用的结果可参见表 15。

表 15　一些调制膜的层间耦合特性

样　品	耦合特征	备　注
Fe/Cu	Fe-Fe 较弱	Cu 层厚较大
Fe/Nd	铁磁性	Fe 原子磁矩随厚度而增加，Nd 原子磁矩不变
Co/Cu	铁磁性	
Ni/Cu	(1)铁磁性 (2)耦合弱，存在死层	
Co/W	无强耦合，存在死层	
Fe/Cr	(1)Cr 层＞30Å，无耦合 (2)Cr 层＜30Å，反铁磁性	指 Fe-Fe
Mn/Sb	铁磁性	
Cr/Sb	铁磁性	层内 Cr 原子层数为奇数

B 层的厚度对 A-A 层间耦合有较大影响[36]。图 10 为 Fe/Cr 膜的交换耦合与 Cr 层厚度的关系。可以看出，当 Cr 层厚≥3nm（30Å）后耦合很弱。目前对层间耦合机理还不十分清楚，看法也不同。对 Dy/Y 调制膜，认为是 RKKY 耦合；对 Mn/Sb 和 Cr/Sb 膜由于 Mn、Cr 膜很薄时都是铁磁性的，故认为是局域交换耦合起主要作用。层间耦合是复杂的，与具体原子的电子结构及 A-B 成膜后的电子结构变化有密切关系。

4.3. 磁性测量方法

利用转矩振动磁强计可以测出单层 Ni 膜的磁化强度和磁各向异性，其灵敏度可达 10^{-18}Wb·m[37]。一些研究工作者用铁磁共振方法来测量超薄膜的各向异性和磁化强度值[38]，另外用极化的电子衍射技术来测量薄膜表面的自发磁化等。

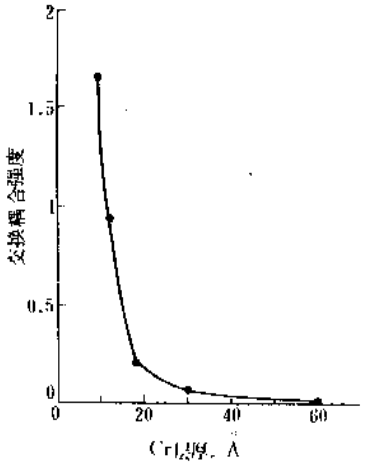


图 10　Fe/Cr 调制膜的交换耦合强度与 Cr 层厚度的关系（Fe 层厚为 30Å）（1Å＝0.1nm）

参考文献

[1] 戴道生，钱昆明编，《铁磁学》，上册，187 页，科学出版社，北京，1987 年。

[2] Вонобский, В. С. 著，廖莹译，《铁磁学》，上册，114 页，科学出版社，北京，1965 年。

[3] Corciovei, A., *Czech. J. Phys.*, *B*10, 568(1960).

[4] Valenta, I., Изв. АНСССР физ. 21, 879(1957).

[5] Dodt, Th., "ICMFS 12(12th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces", p. 266, Le Creusot, France, Aug. 1-5, 1988.

[6] Raffy, H., 同[5], p. 302.

[7] Uchiyama, S. et al., *J. Appl. Phys.*, (Japan) **6**, 512(1967)。

[8] Cargill, G. S., Mizoguchi, T. *J.*, *Appl. Phys.*, **50**, 3570 (1979)。

[9] Chen, D., *J. Appl. Phys.*, **42**, 3625(1971)。

[10] 潘孝硕、郭贻诚编，《非晶态物理》，425 页，科学出版社，北京，1984 年。

[11] Van Dover, R. B., *J. Appl. Phys.*, **57**, 3897 (1985).

[12] Lee, Z. Y. et al., *IEEE Trans. Magnetics*, MAG-**20**, 1335 (1984).

[13] 金原粲著，杨希光译，《薄膜的基本技术》，20～30 页，科学出版社，北京，1984 年。

[14] 权田俊一著，方永勋译，《分子束外延入门》，国防工业出版社，北京，1981 年。

[15] Hoffmann, C., Francombe, M. (eds), "Physics of Thin Films", vol. 11, Academic Press, London, New York,

1980.

[16] Blank, S. L., *J. Cryst. Growth*, **17**, 302(1972).

[17] 《磁泡》编写组编,《磁泡》,科学出版社,北京,1986年。

[18] Eschenfelder, A. H., "Amorphous Films for Bubbles", in Wohlfarth, E. P. (ed.), "Ferromagnetic Materials", North Holland Publishing Comp., Amsterdam, 1980.

[19] Speliotis, D. E., *IEEE Trans. Magnetics*, MAG-**20**, 669 (1984).

[20] Wood, R., *IEEE Trans. Magnetics*, MAG **20**, 698(1984).

[21] Bate, G., "Recording Materials", in Wohlfarth E. P. "Ferromagnetic Materials", vol. 2, North-Holland Publishing Comp., Amsterdam, 1980.

[22] Buschow, K. H. J., "Magneto-Optical Properties of Alloys and Intermetallic Compounds", in Wohlfarth E. P. (ed.), "Ferromagnetic Materials", vol. 4, North-Holland Publishing Comp., Amsterdam, 1988.

[23] Takahashi, M., *IEEE Trans. Magnetics*, MAG-**22**, 931 (1986).

[24] Reim, W. et al., *J. Magn. and Magn. Mat.*, **54**, 1401 (1986).

[25] Chen, D. et al., *J. Appl Phys.*, **39**, 3916(1968).

[26] Wang, Y. J. et al., *J. de Physique*, *C*-8, 1725(1988).

[27] 方瑞宜等,物理学报,**40**, 833(1991)。

[28] Reim, W. et al., *J. Magn. and Magn. Mat.*, **54**, 1371 (1986); *J. Appl, Phys.*, **55**, 1853(1984).

[29] Freeman, A. J. et al., in Feder, R. (Ed.), "Polarized Electrons in Surface Physics", pp. 3~54, World Scientific, Singapore, 1985.

[30] Cradmann, U. et al., *J. de Physique*, C-**8**, 1665(1988).

[31] Liebermann, L. N. et al, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 232(1970).

[32] Krakauer, M. et al., *Phys. Rev.*, *B*19, 1706(1979); Weinert, M., *J. Math. Phys.*, **22**, 2433(1981); Wang, D. S. et al., *Phys. Rev.*, B26 1340(1982); Fu C. L. et al, *Phys. Rev. Lett.*, **54** 2700(1985).

[33] Cradmenn, U. et al., in Farrow, R. F. C. ed., "Thin Films Growth Technique for Low-Dimensional Structures", pp. 261 ~286, Plenum Press, New York, 1987.

[34] 同[5], Falco, C. M. et al., p. 226.

[35] Kwo, J. et al. *J. de Physique*, C-8, 1651(1988).

[36] 同[5], Slonczewski, J. C., p. 262.

[37] Gradmann, U. et al., *Appl. Phys.*, **10**, 219(1976).

[38] Cochran, J. F. et al., *J. de Physique*, C-**8**, 1671(1988).

cixing cailiao　3. fei jingtai cixing cailiao

磁性材料　3. 非晶态磁性材料　Magnetic Materials　3. Amorphous

戴道生　北京大学物理系

1.　**结构**…… 652
2.　**内禀磁性和技术磁性**…… 652
2.1.　自发磁化…… 652
2.1.1.　磁矩…… 652
2.1.2.　自发磁化强度与温度的关系…… 652
2.1.3.　自发磁化的起因…… 653
2.2.　居里温度…… 653
2.3.　磁各向异性…… 653
2.3.1.　结构和成分不均匀引起的磁各向异性…… 653
2.3.2.　应力引起的磁各向异性…… 653
2.3.3.　感生各向异性…… 653
2.4.　磁致伸缩…… 654
2.5.　技术磁性…… 654
2.5.1.　磁畴结构的特点…… 654
2.5.2.　最大磁导率和矫顽力…… 655
2.5.3.　复数磁导率及其与频率的关系…… 655
2.5.4.　损耗…… 655
2.5.5.　时效…… 656
3.　**制备方法**…… 656
3.1.　薄带…… 656
3.1.1.　冷底板淬火法…… 657
3.1.2.　其它液相快淬法…… 657
3.2.　制备块状非晶态合金的可能方法…… 657
4.　**用途**…… 657
4.1.　各类变压器电源铁芯…… 657
4.1.1.　功率变压器…… 657
4.1.2.　开关电源变压器…… 659
4.1.3.　脉冲变压器…… 659
4.2.　磁记录用磁头…… 659
4.3.　磁屏蔽外壳…… 659
4.4.　传感器铁芯…… 659
4.5.　其它…… 660
参考文献…… 660
基本参考文献…… 660

非晶态材料和晶态的本质区别在于原子排列没有平移对称性，即无长程序。目前非晶态材料有传统的玻璃、高分子聚合物、非晶态半导体和非晶态金属（包括合金，又称玻璃态金属）四大类。就非晶态合金来说，重点是以非晶态磁性材料为研究对象，它有两大系列：TM-GM和RE-TM（TM表示过渡金属，GM表示类金属，RE表示稀土元素），还有少量用贵金属制备的非晶态合金。

在TM-GM系列非晶态合金中GM是B、C、P、Si等元素，在合金中约占20%（原子）。最早A. Brenner用化学电镀方法制备了$Ni_{80}P_{20}$非晶态薄膜，1960年P. Duwez等人用快淬方法制出了$Au_{70}Si_{30}$非晶态箔，1967年他们用旋转冷底板快淬方法制出了$Fe_{75}P_{20}C_5$软磁非晶态材料，经过陈鹤寿等人[1]改进后，可制成长几十米、厚30～5μm的非晶态薄带，从而开创了大量生产非晶态合金薄带的途径。这就使非晶态金属材料的研究、生产和应用得到巨大发展，并形成了一门新的学科。到目前为止，对TM-GM系列的物理特性已初步清楚，在应用上也得到了很大的发展，各种器件（如各种变压器，高性能磁头，敏感元件）、磁屏蔽等都已成为商品，材料的生产能力以美国Allied Signal公司最高，已能连续生产出成吨的非晶态合金薄带，其次是日本、中国等都已形成生产力。

RE-TM系列非晶态合金目前多制成薄膜，其厚度为0.1～1μm，成分变化范围很大，磁性能比较复杂（见磁性材料　2. 薄膜磁性材料）。

由于非晶态金属中原子排列只具有拓朴和化学短程序，故它的许多物理性能与晶体有相似之处。特别是由于材料的磁性由近程相互作用决定，使非晶态合金的磁性与晶态没有质的差别。所以在实验技术、方法、理论分析和处理上都有许多共同之处。当然非晶态磁性合金也有它的特点。

1. 结 构

非晶态磁性合金中原子排列（结构）与一般玻璃态金属的结构无原则区别（见玻璃态金属）。但具体的结构模型有些不同。由于径向分布函数是一种统计平均近似，实验结果存在很大的局限性，故常用结构模型方法给出非晶态合金中原子在空间的三维图象。

Gaskell 对过渡金属-类金属非晶态合金提出了三棱柱多面体结构模型[1]，主要是描述磁性非晶合金中原子空间分布的。图1示出了过渡金属三棱柱密堆积模型，柱的顶点Ⅰ为金属原子占据，中心为类金属原子占据。在柱外位置Ⅱ相当一个半八面体的顶点，同时图上还给出

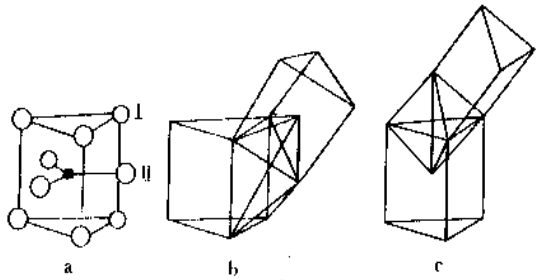


图1 过渡金属-类金属三棱柱密堆积模型

a—基本结构；b—Fe_3C型共棱边结构；c—Fe_3P型共棱边结构

○表示过渡金属；●表示类金属

了棱柱向四面延伸的方式：一种是Fe_3C型，另一种是Fe_3P型。用这种模型计算出的约化的径向分布函数$G(r)$与实验结果基本一致[2]。模型不足之处在于：三棱柱体心的空位比类金属的原子体积要小得多，这将引起结构畸变，另外还存在不少空位，使表观密度降低。修正后的模型使矛盾有一定缓和。总的说，由于具体考虑了化学短程序的因素来建造模型是很不容易的，所以还是有很大意义。

2. 内禀磁性和技术磁性

内禀磁性是指合金中自发磁化的大小、原因、及其随温度变化的特点，居里温度，磁各向异性和磁致伸缩等问题。而磁性物质在磁场作用下，其磁性经历的各种表现称为技术磁性。

2.1. 自发磁化

在一定温度和外场为零时，磁性晶体中原子磁矩在一个小区域（通称磁畴）中取向相同，或按一定的规律排列，从而显示出“自发地”被磁化。因而各原子磁矩的排列具有长程序。对于非晶态合金，由于原子空间分布无长程序，因而在非晶态合金刚出现时人们对能否出现自发磁化的问题多持否定态度。1960年Г.И.Губанов首先利用准化学理论预言非晶态金属中可能出现自发磁化[3]。只要各原子间距离能使原子间的电子交换作用较强，并具有相同的符号（铁磁的或反铁磁的），便可在一定的区域（磁畴）内使自旋取向一致或有规律，即出现自发磁化。

2.1.1. 磁 矩

通过对材料的饱和磁化强度M_s的测量，可以获得材料中每个磁性原子的磁矩大小。一般情况下，在非晶态材料中，Fe、Co和Ni的原子磁矩都比它处在晶体中的情况要低。表1给出了一些非晶态金属中磁性原子的磁矩[4]。可以看出，不同材料中Fe的磁矩虽有一定差别，但都比纯晶态金属的值小，特别是Ni原子的磁矩变化最显著，几乎为零。在晶体中，Fe、Co、Ni的原子磁矩分别为2.1×10^{-23}，1.6×10^{-23}，$5.5\times10^{-24}A\cdot m^2$（2.2，1.7，0.6 μ_B）。虽有许多学者对磁矩降低的原因作了理论分析[5~7]，但都有一定局限。

表1 TM-GM合金中Fe、Co、Ni原子的磁矩

非晶合金	磁矩，μ_B
$Fe_{80}P_{20}$	2.1
$Fe_{80}B_{20}$	1.99±0.05
$Fe_{80}P_{14}B_6$	1.85
$Fe_{70}Ni_{10}B_{20}$	1.86～1.90
$Fe_{70}Ni_{10}P_{14}B_6$	1.64
$Fe_{60}Ni_{20}B_{20}$	1.69～1.75
$Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$	1.30
$Co_{80}B_{20}$	1.28
$Co_{78}P_{22}$	1.18
$Ni_{80}P_{20}$	0.05

注：$1\mu_B=9.27\times10^{-24}A\cdot m^2$。

2.1.2. 自发磁化强度与温度的关系

材料磁性的强弱用单位体积（或质量）的磁矩（磁化强度）M_s来表示。M_s与温度有关，$M_s(0)$表示0 K的饱和磁化强度。M_s随材料所处温度的升高而降低，直到居里温度T_C时消失，这表示在T_C时自发磁化（即磁有序）消失。图2为一些非晶态合金的磁化强度与温度的关系，它与晶态的情况很相似。如用约化的磁化强度作

曲线，可以看到非晶态合金的磁性与晶态的磁性有一些差别，一般的规律是非晶态合金的磁化强度随温度的上升而下降较快[8]。

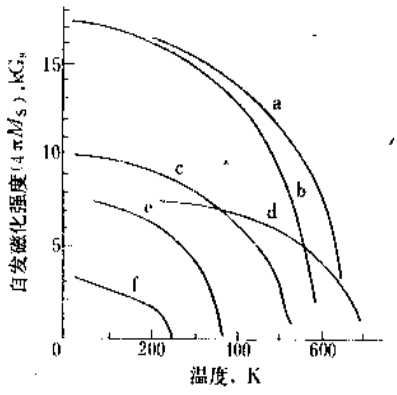


图2　一些非晶态合金的自发磁化强度与温度的关系

$1Gs=10^{-4}T$

a—$Fe_{80}B_{20}$的曲线；b—$Fe_{80}P_{16}C_3B_1$ 的曲线；

c—$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ 的曲线；d—$[Fe_7Co_{93}]_{75}Si_{15}B_{10}$的曲线；

e—$Fe_{39}Ni_{49}P_{14}B_6Si_2$ 的曲线；f　$Fe_{32}Ni_{32}Cr_{14}P_{12}B_6$ 的曲线

2.1.3.　自发磁化的起因

对自发磁化的起因有不同的解释。1907年P. Weiss提出了分子场的假说来说明铁磁物质的磁性，虽得到了较好的结果，但无法说明分子场的本质。1928年W. Heisenberg提出原子中3*d*电子之间的交换作用是产生自发磁化的原因，并说明了分子场的本质。由于他把*d*电子看成是局域在原子核附近，故称之为局域电子模型[9]。30年代，J. C. Slater和E. C. Stoner等人又提出金属中的*d*电子和*s*电子一样是准自由电子，因而*d*电子的能级扩展成能带[10]。这一理论称为游动电子模型。两种理论都能说明磁性的许多实验结果。一般认为局域电子模型对非导电磁性材料更为适用。

根据上述理论虽可以导出磁化强度随温度变化的关系式，但至今从理论上得出的解析式只在低温区与实验结果相符较好，对中温和高温区的理论结果相对要差一些。

2.2.　居里温度

一般说来，非晶态合金的居里温度T_c比相应的晶体的T_c要低一些，但从应用的角度看，Fe基和Co基非晶态合金的T_c都在300℃以上，这对软磁材料来说是足够高了。表2列出了一些非晶合金的$4\pi M_s$和T_c值[11]，同时列出了Fe、Co、Ni晶体的相应值，以供比较。

表2　一些磁性金属的$4\pi M_s$和T_c值

合金成分	$4\pi M_s$ (20℃)，T	T_c，℃
$Fe_{80}B_{20}$	1.61	374
$Fe_{80}P_{16}C_3B$	1.49	292
$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$	0.82	347
$Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$	0.67	430
$Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$	1.03	396
$Fe_6Co_{74}B_{20}$	1.18	427
Fe	2.14	770
Co	1.76	1100
Ni	0.61	358

注：$1T=10^7A/m$。

2.3.　磁各向异性

磁各向异性是指磁矩在空间的取向有一定的择优性，以使体系的磁能极小。由于非晶态金属中不存在长程序，在宏观上应不存在磁晶各向异性。而实际上非晶态金属仍具有一定的磁各向异性，其根源至今尚未完全弄清楚。

2.3.1.　结构和成分不均匀引起的磁各向异性

由于材料本身的化学成分不均匀或是原子分布（密度）不均匀，也可能在材料内产生磁各向异性，最大的各向异性能不超过$\frac{\mu_0}{2}M_s^2$。这种情况在Co-P非晶合金中被观测到[12]，通过X光小角衍射发现Co成分聚集，产生成分不均匀。如果对Co-P回火，使材料成分均匀，可以降低材料的磁各向异性。如回火温度过高或时间过长而使材料晶化，则会形成磁晶各向异性。

2.3.2.　应力引起的磁各向异性

大多数非晶态磁性合金都具有明显的磁致伸缩现象，即材料在磁化时，沿磁化方向发生伸长或缩短。用材料的饱和磁致伸缩系数λ_s来表征此效应的大小。一般λ_s在$10^{-7}\sim10^{-5}$量级，少数稀土合金达10^{-3}。当材料由高温快速淬火到常温时，其内部形成相当大的内应力，用σ表示，一般在$10^4\sim10^5N/m^2$ ($10^9\sim10^{10}dyn/cm^2$)。根据磁弹耦合效应，形成的应力能$\sim\lambda_s\sigma$，它可正可负，视λ_s值的正负和σ的方向而定。如$\lambda_s\sigma>0$，则磁矩的自发取向沿此应力的方向，反之与应力方向垂直。所以，材料中具有应力引起的磁各向异性。这种各向异性的数量级为$10\sim10^3J/m^3$ ($10^2\sim10^4erg/cm^3$)[13]。如磁性合金经过适当热处理，使σ基本消失（约可降低两个量级），这时磁各向异性基本消失。

2.3.3.　感生各向异性

一些晶态或是非晶态磁性材料，在磁场中经适当热处理后可生成相当大的磁各向异性，能量在$10\sim10^3J/m^3$

($10^2 \sim 10^4 erg/cm^3$)。通常称为磁场感生各向异性。在应力作用下，经适当热处理也会感生磁各向异性。不过目前研究和利用得较多的是磁场感生各向异性，人们也提出了一些模型理论来说明它产生的原因，但都不能完全令人信服。目前研究得较多的是原子对方向有序理论[14]。

2.4. 磁致伸缩

任何磁性材料在磁化过程中都会发生长度的变化，这种因磁化而改变长度的现象称为线磁致伸缩，简称磁致伸缩。通常定义磁致伸缩系数 λ 为：

$$\lambda = \frac{l - l_0}{l_0} \tag{4.17}$$

其中 l_0 和 l 分别为磁化前后沿磁场方向测量的磁体长度，当磁化到饱和时，$\lambda=\lambda_s$，λ_s 称为饱和磁致伸缩。一般 λ_s 在 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ 之间，对于 $TbFe_2$ 晶态合金 $\lambda_s \sim 2\times10^{-3}$，是目前已知最大的值[15]。$\lambda_s$ 与温度的关系很像 M_s 与温度的情况，对于单晶体 λ 是各向异性的；对于多晶体和非晶体来说，当沿磁化方向测出 $\lambda_{\parallel}>0$ 时，则在垂直磁化方向的 $\lambda_{\perp}<0$，并且 $|\lambda_{\perp}|=\frac{1}{2}|\lambda_{\parallel}|$，因此，在一级近似条件下，磁致伸缩并不引起磁体体积的改变。利用磁性材料的磁致伸缩效应可以制成磁声换能器（水声器件等）。表3给出了一些非晶态合金的饱和磁致伸缩系数值，并列出了若干晶体的情况以作比较[16]。

表3 一些非晶态合金的 λ_s 值（室温）

合 金	$\lambda_s \times 10^6$
$Fe_{80}B_{20}$	31
$Fe_{80}P_{16}B_1C_3$	29
$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$	11
$Co_{74}Fe_6B_{20}$	<0.4
$Co_{72}Fe_3P_{16}B_6Al_3$	~0
$Co_{80}B_{20}$	−4
$Co_{46.9}Ni_{35}Fe_{0.7}P_{17.4}$	−12.0
$Co_{70}Fe_5Si_{15}B_{10}$	−0.1
Ni（晶体）	−33
Co（晶体）	−62
Fe（晶体）	−9
$TbFe_2$（晶体）	1753
$TbCo_{0.4}Fe_{1.6}$（晶体）	1483
$TbFe_2$（非晶体）	308

2.5. 技术磁性

技术磁性（磁化）主要讨论物质在无外磁场作用时的磁畴结构及在不同外磁场中磁畴结构的变化和畴内磁矩朝磁场方向转动的问题。

2.5.1. 磁畴结构的特点

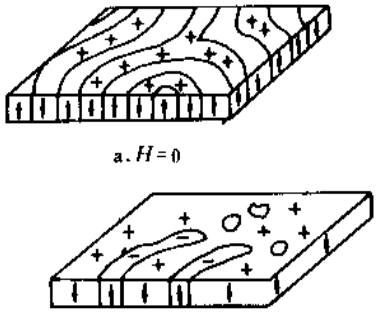
磁畴结构与材料的形状、内部的缺陷、表面情况和内部应力等具体因素密切相关，因而是多种多样的。各种非晶态合金磁畴的共同特征如下[13]。

(1) 畴结构 与晶体相同的有180°和90°畴结构。

(2) 环状畴 如图3所示。这是磁体中磁各向异性能很小、或等于零的结果。在晶体中不多见，在非晶体中常在迷宫畴区外出现。

图3 环形畴

(3) 蛇形畴和泡畴 在具有垂直各向异性的薄膜或薄片中，可能形成条状、即蛇形畴，如图4a所示。如在垂直薄膜面方向加上磁场 H，则大部分蛇形畴消失，而使材料近饱和，这时还剩下少量的小环形状的畴和条状畴，磁矩方向与磁场相反。环形畴称为磁泡或泡畴，如图4b所示。



a. $H=0$

b. $H\neq0$

图4 蛇形畴

a—蛇形畴；b—泡畴

(4) 迷宫畴 在淬火态的非晶态薄带中，常观察到如图5所示的畴结构，走向如迷宫图案，故称为迷宫畴。退火后这种迷宫畴所占的比例大为减少。在Ba铁氧体永磁体中也可以看到这类畴结构。

(5) 星状畴　在一些非晶态薄带中，常在几个迷宫畴所在的中间地方出现向外辐射状的畴结构，称为星状畴[17]，如图6所示。同时还可以在迷宫畴的外围观察到环形畴，可以认为在几个环形畴之间存在过渡区，其中的畴形状呈辐射状，即星状畴。

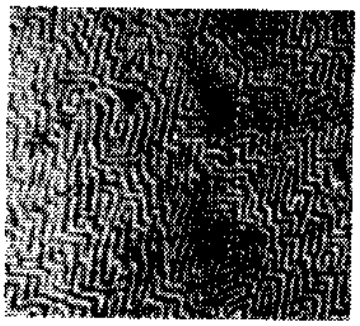


图5　迷宫畴

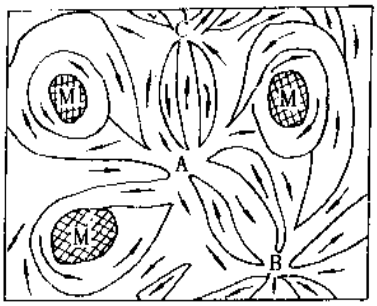


图6　星状畴

A、B、C处都是星状畴的辐射中心；M是迷宫畴；箭头是畴内磁矩取向

2.5.2.　最大磁导率和矫顽力

非晶态材料内各向异性较小，内应力σ和磁致伸缩λ_s的大小对最大磁导率μ_m和矫顽力H_c的影响变得起主要作用。Co基非晶态合金λ_s很小，所以H_c小，μ_m大。退火后的合金的H_c进一步下降。μ_m上升。表4给出了一些非晶态合金在淬火态和热处理后H_c和μ_m的数值[18]。可以看到，回火的效果比较显著，可与Fe-Ni合金相比拟。由于相对成本比晶态材料低，因而很有可能代替Fe-Ni合金。但非晶态合金在回火后脆性很大，在使用上很不方便，往往先做成器件后再回火，这就限制了非晶态合金的广泛使用。

表4　一些非晶态合金热处理前后的H_c和μ_m值

合金成分	H_c，Oe		$\mu_m\times10^3$	
	淬　火	回　火	淬　火	回　火
$Fe_{80}B_{20}$	0.08	0.04	100	300
$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$	0.06	0.02	52	275
$Fe_3Co_{72}P_{16}B_6Al_3$	0.023	0.013	120	340
$Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$	0.013	0.006	190	700
$Fe_5Co_{58}Ni_{10}$ (B, Si)$_{27}$	0.02	0.003		600
$Fe_{80}P_{13}C_7$	0.08	0.018	74	280
$(Ni_{70}Fe_{80})_{78}Si_{10}B_{12}$	0.04	0.015	145	800

注：1Oe—79.5775A/m。

2.5.3.　复数磁导率及其与频率的关系

直流磁场磁化时，材料的磁导率是实数，在交流磁场作用下，磁导率（$\mu=\mu'-i\mu''$）变成了复数：μ'是μ的实部，μ''是μ的虚部，μ''与材料的交流损耗有密切关系。图7给出了一些材料的μ'与磁化场频率f的关系。可以看到，晶体的μ'较大，但在较低的频率处就开始下降；非晶态合金的μ'值小一些，但在较高频率才下降。

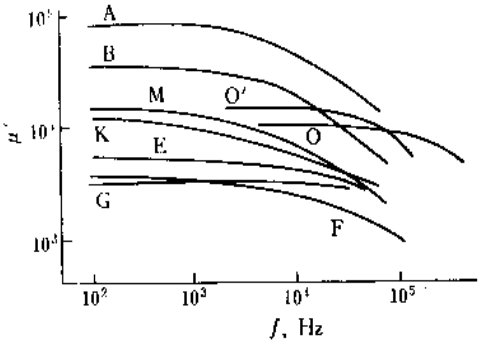


图7　一些材料的μ'与f的关系

A　超坡莫合金25μm；B—4-79坡莫合金；E—$Fe_{80}B_{20}$；F—$Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$；G—$Fe_{80}P_{14}B_6$；K—$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$；M—$Fe_3Co_{72}P_{16}B_6Al_3$；O—$Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$，21μm；O'—$Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$，35μm

定义一个临界频率f_c，它相当μ'下降到$\frac{1}{\sqrt{2}}\mu_i$值时的频率（μ_i相当于起始磁导率）。μ''在图7中未给出，其量级约为μ'的10^{-3}或更低，这时认为材料的损耗较小，可正常使用。

2.5.4.　损　耗

磁性材料在磁化一周时的损耗来自三个方面：磁滞、涡流和后效。一般金属材料在强磁场中使用时，第三项可略去，而且主要是涡流损耗。由于非晶态合金的电阻较大，H_c很小，使损耗相对要小得多。表5给出了硅钢片和Fe基非晶态合金在$f=60$Hz、$B_m=1$T的磁损耗大小[19]。可以看到，非晶态合金的涡流损耗只占总损耗的1/8，而硅钢片的情况却相反，要占3/4。

回火可以进一步使非晶态合金的磁损耗降低，表6给出了一些非晶态合金在淬火态和回火后的磁损耗

值[20]。一般回火温度 T_a 与非晶态合金的晶化温度 T_{cr} 和玻璃化温度 T_g 有密切关系。一般说，各类非晶态合金的 T_g 和 T_{cr} 之间的差别不大，而热处理温度多在 T_g 或 T_{cr} 下50～100℃处，时间在30～120min之间。

表5 硅钢片和非晶态合金的磁损耗

参 数	取向硅钢	$Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$
片厚，mm	0.28	0.025
电阻率，μΩ·cm	47	125
总损 P_t，mW/kg	500	98
磁滞损耗 P_h，mW/kg	105	73
涡流损耗 P_e，mW/kg	375	12
$(P_e+P_h)/P_t$	0.96	0.87

2.5.5. 时 效

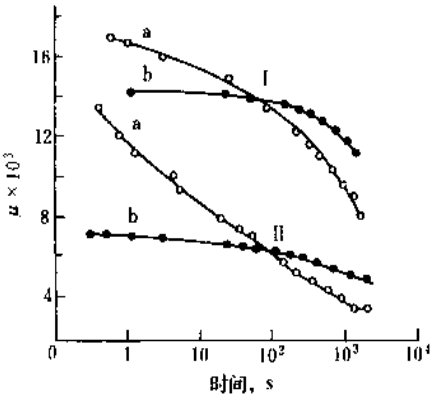


图8 两种非晶态合金的 μ 值与时间的关系
I —$Fe_{74}Ni_4Mo_3B_{17}Si_2$；Ⅱ —$Co_{67.5}Fe_{4.5}Ni_3Mo_2B_{15}Si_{12}$
a—200℃时；b—150℃时

非晶态合金在使用时，由于环境温度、时间的延续等，使其性能有不同程度的变化，称之为时效。以磁导率为例，在 $B_m=0.1T$（1·kGs）和 $f=50kHz$ 时磁化的非晶态合金的 μ 值的时效如图8所示。可以看到，温度高，μ 下降快，一般是不可逆的。使用温度不太高（例如100℃）时，材料的性能不易变坏，图9给出了两种Co基非晶态合金的 $\Delta\mu/\mu$ 与使用时间的关系。当 $T_a=80℃$ 时，经历1a的 $\Delta\mu/\mu$ 约20%。总的说来，不少非晶态合金在100℃使用温度下可用5～10a。

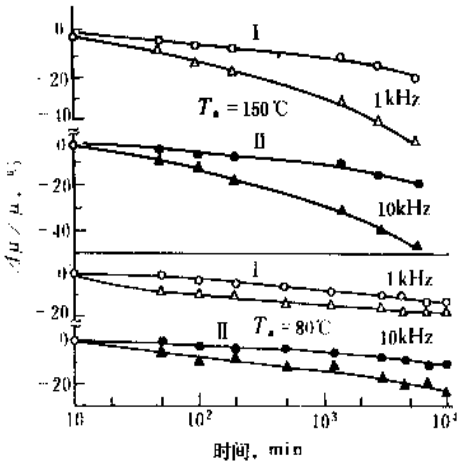


图9 两种Co基非晶态合金在不同频率下的时效
I —Co-Mo-B-Zr 合金；Ⅱ —Co-Fe-Si-B 合金

3. 制备方法

3.1. 薄 带

任何金属及其合金在液态时，其原子配位是拓扑无序或短程序的。在冷却过程中，如能维持其高温时的原子分布状态，并使之固化，就得到非晶态固体。要做到这一点，只有在极快的冷却速率下，使熔质由熔点 T_f 以上冷却到玻璃化温度 T_g 以下。这个速率不是固定的，它和生成的非晶态固体的性质、成分和尺寸有很大关系。对于非晶态合金薄带，冷速要在 10^5～10^7K/s 范围，对于纯金属要高达 10^{10}K/s 以上，并在远低于室温下才能保存。

表6 淬火态和经回火处理后非晶态合金的磁损耗，mW/cm³

合金成分	淬火				回火			
	60Hz	1kHz	10kHz	50kHz	60Hz	1kHz	10kHz	50kHz
$Fe_{80}B_{20}$	0.10	5	350	1000	0.025	1.2	35	200
$Fe_{80}P_{16}C_3B$ (2615)		8.5	310			6.3	160	
$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$(50μm)	0.07	4	400	3000	0.010	0.60	18	180
$Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$	0.07	4	450	2300	0.016	1.2	45	600
$Fe_{80}P_{14}B_6$	0.04	2.5	80	950	0.014	1.1	28	200
$Fe_{50}Ni_{30}P_{14}B_6$	0.09	5	380	1700	0.022	1.2	50	1000
$Fe_3Co_{72}P_{16}B_6Al_3$	0.025	1	28	190	0.006	0.35	16	230

注：合金的 $B_m=0.1T$（1kGs），厚度30～35μm。

目前广泛用"冷底板淬火"法来获得这种冷速（10^5K/s以上），虽然冷速不算很快，但可以有效地生产各种非晶态合金薄带，且质量较好，重量不受限制。

3.1.1. 冷底板淬火法

早在60年代初期，人们就将少量合金（100mg左右）放在底部开有小孔的坩埚中，由于熔化了的合金有表面张力，不会漏出。在坩埚的下面放一导热良好的金属板，坩埚的上口和一个管子相接。当合金熔化后，通过管子吹入高压气体，使合金液滴由底部的小孔高速喷出，撞击在下面的冷金属板上，达到高速淬火的效果，形成一很薄的合金箔，直径为cm量级，厚达几十μm。

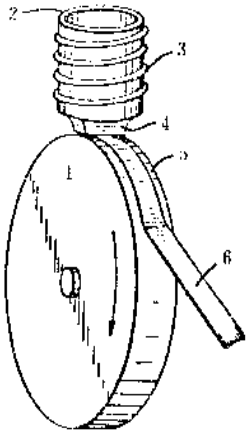


图10　单辊旋淬示意图
1—金属辊；2—坩埚；3—感应线圈；
4—喷口；5—辊面；6—薄带

60年代末，采用旋转金属飞轮代替冷金属板，坩埚内可以放较多的合金熔液，并用不同宽度的喷口，当液态合金喷到辊面上即迅速冷却，继而被甩出去，从而提高了制备非晶态合金的效率，这种方法叫单辊旋淬。经过大量实验和不断改进，目前可以大量生产出厚30～50μm、宽20cm的非晶态合金薄带。图10是单辊旋淬示意图[21]，调节喷出熔液的速率、辊子转动的速率以及喷口大小，可控制所生产的非晶态薄带的厚度和宽度。

用单辊旋淬方法生产出的薄带，两个表面的光洁度和平整度都有些区别。靠辊子一面的平整度和辊面的平整度有很大关系，靠空气的一面比较光亮，但不平整。有人设计了双辊旋淬装置，同样制出了许多非晶态合金。由于在淬火时高温金属和辊面接触的时间相对单辊的情况要短，冷却效果不如单辊淬火。所以现在单辊旋淬仍为制备非晶态薄带的主要方法。

3.1.2. 其它液相快淬法

为了使大块钢板等金属材料的表面具有很高的耐腐蚀性，可以用高温喷镀方法，将熔融的合金喷镀在合金板的表面上，由于镀层很薄，被镀合金板就是淬火的冷底板，故可使喷镀层非晶化。

另外是用大功率激光束加热金属板表面[22]，当激光束迅速扫描过去，表面层迅速加热和迅速冷却而形成一层很薄的非晶态表面。还可以用离子注入[23]、化学和电镀方法[24]使金属表面非晶化。不过这些方法制备的非晶态表面成本很高，目前还未能广泛使用。

目前已能获得很微细的非晶态粉末，其方法是将熔融的金属快速喷入冷却液体中，使形成一定直径的微细颗粒。后再用粉末冶金方法或加粘合剂制成所需形状的非晶态材料。但因性能不佳尚未能得到发展。

3.2. 制备块状非晶态合金的可能方法

在液态金属冷却的过程中容易发生晶化，主要有两个过程：(1) 形成晶核；(2) 晶核长大。形核有均匀形核和非均匀形核方式。均匀形核只依赖于金属和合金本身的特性，而非均匀形核与液态金属所处的条件（如坩埚，杂质，表面氧化等）有关，并且起主要作用。因此，近年来用限制非均匀形核方法来制备块状非晶态金属的工作有很大进展。目前已发展出五种方法：分散技术法[25]、衬底热处理法[26]、助熔剂法[27]、无容器凝固法[28]、高压淬火法[29]。用这些方法可以获得直径为几mm的球状玻璃态金属。不过使用的技术较冷底板淬火复杂，而且产量很少，尚需进一步完善。

4. 用　途

由于非晶态磁性合金具有很低的磁损耗、零磁致伸缩效应和高耐化学腐蚀的特性，应用比较广泛。目前用非晶态合金制成的磁性器件已形成商业产品的有：功率变压器、高频变压器，磁记录头、敏感元件、磁分离和磁屏蔽等。这些产品已取得较好的效果，扩大生产中的工艺问题多已解决。但是要想真正取代传统的晶态材料（如硅钢，铁镍合金等）仍十分困难，主要是非晶态合金的原材料价格较高，热处理后合金脆性太大，难于加工。

目前已广泛实际应用的稀土-类金属非晶态合金有三类：(1) 铁基高饱和磁感的合金；(2) 铁-镍基中等饱和磁感的合金；(3) 钴基高磁导率、低矫顽力（即零磁致伸缩）的合金。表7为根据产品目录、研究报告等综合的美国Allied Signal公司所生产的几种非晶态合金的基本技术特性。

这些非晶态合金主要用作各类变压器电源铁芯，磁记录用的磁头、磁屏蔽外壳、传感器磁芯等。

4.1. 各类变压器电源铁芯

4.1.1. 功率变压器

作为功率变压器铁芯的总的要求是：磁感应要高，功

表7 几种非晶态合金的基本技术特性

成分和牌号 / 技术特性	2605SC 81Fe,13.5B,3.5Si,2C	2605CO 67Fe,18Co,14B,1Si	2605S-2 78Fe,13B,9Si	2605S-3 79Fe,16B,5Si	2826MB 40Fe,38Ni 4Mo,18B	2705M 69Co,4Fe,1Ni 2Mo,12B,12Si	2714A 62Co,4Fe,4Ni 20B,10Si
饱和磁感 B_s，T	1.61	1.80	1.56	1.58	0.88	0.70	0.55
矫顽力 H_c，A/m	6.4，3.0①	3.98	4.0，1.6①	7.96	0.4①	0.80	
居里温度 T_c，℃	370	415	420	405	353	365	205
饱和磁致伸缩 λ_s	30×10^{-6}	35×10^{-6}	27×10^{-6}	27×10^{-6}	12×10^{-6}	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$
最大磁导率 μ_m	$3.0\times10^5$①	$4.0\times10^5$①	$6.0\times10^5$①		$8.0\times10^5$①	6×10^5	$10^5$①
磁场处理条件	365℃/2h 796A/m	325℃/2h 1592A/m	380℃/2h 796A/m		355℃/2h 796A/m	380℃/0.5h 796A/m	
铁损，W/kg	$0.20\left(\begin{matrix}60Hz\\1.30T\end{matrix}\right)$	$7.0\left(\begin{matrix}400Hz\\1.6T\end{matrix}\right)$	$0.2\left(\begin{matrix}60Hz\\1.3T\end{matrix}\right)$		$200\left(\begin{matrix}5\times10^4Hz\\0.2T\end{matrix}\right)$		$45\left(\begin{matrix}5\times10^4Hz\\0.2T\end{matrix}\right)$
密度，g/cm³	7.32	7.56	7.18	7.28	8.02	7.80	7.59
晶化温度 T_x，℃	480	430	550	515	410	520	550
电阻率，μΩ·cm	125	130	130	125	138	136	142
连续工作温度，℃	125	125	150	125	125	80	80

注：① 为热处理后的结果。

表8 25和50kV·A非晶态合金和硅钢变压器性能比较

参数	25kV·A		50kV·A	
	2605S-2	M4硅钢	2605S-2	M4硅钢
铁芯损耗，W/kg	18（空载）	58（空载）	30	100
满载磁损，W/kg	约200	约200	460	450
铜线损耗，W/kg	330	330	455	455
励磁电流，%	0.15	0.36	0.13	0.23
噪声，dB	33	40	41	42
铁芯重量，kg	88	90		

率损耗要小，励磁功率要低，空载时能耗要低。现在功率变压器铁芯一般用硅钢片制成，磁损耗较大，约占变压器额定功率的1～1.5%。在整个电力供应过程中，要经过多次升压和降压，因而使电力消耗很大。非晶态合金的励磁功率低，磁损耗比硅钢片低3～5倍，如使用它作功率变压器的铁芯，可减少损耗一半左右。非晶态合金变压器的空载损耗比硅钢片变压器低4倍，满负荷运行时的磁损耗和铜损耗相近，一台几十千瓦的非晶态合金变压器的平均总损耗较硅钢片变压器低5～10%。非晶态合金作变压器的缺点是：磁感应较硅钢片低；用它作的变压器的成本较硅 钢片变压器高50～100%。不过，由于非晶态合金变压器的平均总损耗较低，其总运行费用还是低于硅钢片变压器。

表9 非晶态合金和硅钢片制成的航空变压器特性比较

参数	2605CO	硅钢片
饱和磁感 B_s，T	1.8	1.97
励磁电流(1.5T)，W/kg	6.6	29
磁损耗(1.5T)，W/kg	5.6	22
铁芯尺寸(片)，mm	25/40×0.05	10×32×0.05
铁芯重量，g	75	98
变压器重量，g	230	260
变压器尺寸，mm	38.7×48×54	42.5×45×65

80年代以来，人们对非晶态合金变压器进行了试验。美国通用电气公司（General electric company）生产的1000台25kV·A单相非晶态合金变压器，经试验比较满意。至今，美国和日本已生产了几千台不同功率的非晶态合金变压器，最大的达1000kW。中国对30kV·A功率变压器作了运行试验。表8列出了用非晶态2605S-2制造的25kV·A和50kV·A变压器和用硅钢片制成的变压器的特性比较。

航空用功率变压器的工作频率较高，一般为400～

800Hz，用非晶态2605Co合金来做变压器的铁芯，可使损耗降低3倍以上。表9列出了这种变压器和取向硅钢片制成的400Hz的变压器的特性比较。

4.1.2　开关电源变压器

开关电源是一种新型直流稳压电源。在许多电子器件中常需要较高的直流高压电源，电压有几千伏。如采用高频（10～5000kHz）变压器升压后再整流，可使电源体积和损耗大幅度降低。例如，1kV·A电源变压器，如用铁氧体做铁芯，其总重量为2.3kg；如用Fe-B非晶态合金做铁芯，其总重量为1kg。目前已用Fe-B非晶态合金制成5kW级开关电源。

4.1.3.　脉冲变压器

高功率脉冲电源是加速器和大功率激光器不可缺少的[30]。目前所需的脉冲电压在10MV，脉冲电流在1MA量级，脉冲半高度的时间宽度约100ns。所以脉冲的峰值功率非常高，达10^{10}～10^{12}W。这种变压器对材料的要求是：饱和磁通大，饱和磁导率低，非饱和磁导率高，损耗小。通常用铁氧体做铁芯，其饱和磁感应强度B_s比非晶态Co基材料低3倍以上，且矫顽力H_c高，不能承受大功率。由于脉冲电流很大，磁损耗也较大，且铁芯的电阻率愈低、片愈厚、矫顽力H_c愈大时，磁损耗愈大。而非晶态合金的电阻率较高、片较薄、矫顽力H_c较低，因而有可能用于制作大功率脉冲变压器。目前在研究的有FeBSiC、FeCoBSi、FeBSiC等非晶态合金。

4.2.　磁记录用磁头

磁记录用的磁头要具有写入、读出、消磁（即录、放、擦除）的功能。要求磁头材料的磁感应强度高、频率响应好、损耗小、耐高温时效。常用作录音、录像磁头的材料有Fe-Si-Al合金和Mn-Zn铁氧体。近年来采用Co基非晶态合金来作高档音响磁头，因为它具有高灵敏度、频率响应好、耐磨性能高等特性。表10为几种磁头材料的性质。

表10　几种磁头材料的性质

性质	$Fe_4Co_{66}V_2Si_8B_{20}$	Fe-Ni合金	铁氧体	Fe-Si-Al合金
B_s，T	0.7	0.78	0.40	1.10
H_c，mOe	4	7	100	300
μ_i（H=1mOe）	12×10^4	5×10^4	4×10^3	3×10^4
μ_m	55×10^4	25×10^4		10×10^4
韦氏硬度 H_V	965	120	650	480
T_c，℃	315	460	130	500
电阻率 ρ，μΩ·cm	126	55	5×10^3	85

1Oe=79.5775A/m。

4.3.　磁屏蔽外壳

非晶态合金的实际应用首先是在磁屏蔽上实现的[30]，一般选用2826合金材料。屏蔽电场和高频电磁场时，用铜网、金属壳等即能取得很好的效果。但在屏蔽低频和直流磁场时，必须采用高导磁非晶态合金薄带做成封闭式外壳。用屏蔽罩外部和内部磁场的强弱的比值R来表示其效果，图11示出了$Fe_{80}Ni_{20}$晶态合金和2826非晶态合金的R值与外界磁场强度的关系。可以看到，在一定磁场范围内非晶态合金的效果较好，但在高频电磁场时不如$Fe_{80}Ni_{20}$。如用Co基高导磁非晶态合金，既

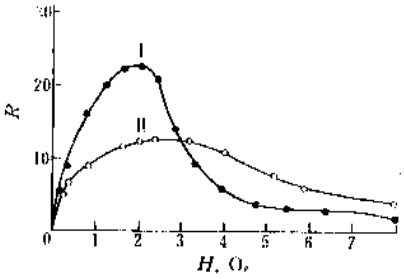


图11　晶态和非晶态合金的R值与外磁场H的关系

I－$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$非晶态合金；II－$Fe_{20}Ni_{80}$晶态合金

1Oe=79.5775A/m

不怕应力和振动（因$\lambda_s\approx0$），外场在1600A/m（20Oe）以下时，R值也可达100，比所有材料的效果都高。

4.4.　传感器铁芯

非晶态软磁合金的导磁率很高，利用它对外力、位移等条件的微小变化，可以做成磁-力敏感器件[31]，例如磁声转换器件。一般磁性材料或是压电晶体的磁或电-力耦合系数k示于表11。可以看到，非晶态铁磁薄带的k和k^2值最大[32]，做成器件后，其灵敏度和效率都比较高。

表11　不同应力敏感材料的k值

磁-力转换材料	k	k^2
回火FeBSiC非晶态薄带	0.95	0.90
稀土-铁合金	0.60	0.36
Ni Co合金	0.51	0.26
Fe Ni合金	0.40	0.16
Ni	0.31	0.10
淬火$Fe_{66}Co_{18}B_{15}Si_7$压电晶体	0.40	0.16
PZT-4（陶瓷）	0.70	0.49
PVF_2（高分子膜）	0.19	0.04

其它还有非接触速度-磁转换器[33]、温度-磁传感器[34]等都已采用非晶态材料做铁芯，并具有较好的性能。

4.5. 其 它

磁性非晶态合金还可用于各种电感元件、漏电保护装置、磁-弹力和位移传感器、身分识别和防盗装置、双稳脉冲发生器、高梯度磁分离器中[35]。

参考文献

[1] Gaskell, P. H., *J. Non-Cryst. Solids*, **32** 207(1979).

[2] Gaskell, P. H., *Nature(London)*, (289), 474(1981).

[3] Губанов, Г. И., ФИЭ. Твер. Тел., **2** 502(1960).

[4] Moorjani, K., et al., "Magnetic Glasses", p. 92, Elsevier, Amsterdam, 1984.

[5] Yamauchi, K. et al., *J. Phys. Soc., Jap.*, **38**, 541(1975).

[6] O'Handley, R. C. et al., *J. APPL. Phys.*, **52**, 1841(1981); Mizoguchi, T., *AIP Conf. Proc.*, **34**, 286(1976).

[7] Messmer, R. P., *Phys. Rev.*, **B23**, 1616(1981).

[8] Luborsky, F. E., in Wohlfarth, E. P. (ed.), "Ferromagnetic Materials", vol. 1, p. 498, North-Holland Publishing Comp., Amsterdam, 1980.

[9] 戴道生、钱昆明编，《铁磁学》，上册，第二章，科学出版社，北京，1987年。

[10] 同[9]，第五章。

[11] 同[8]，p. 490。

[12] Chi, M. C. et al., *Mater. Sci. Eng.*, **23**, 155(1976).

[13] Lin, Z. H, Dai, D. S., *J. Appl. Phys.*, **52**, 1923(1981).

[14] Slonczewski, J. C., In Rado, G., Suhe, H. (eds), "Magnetism", vol. 1, ch. 5, Academic Press, New York, 1963.

[15] Clark, A. E., *AIP Conf. Proc.*, **18**, 1015(1974).

[16] 同[8]，p. 503.

[17] Kronmuller, H., *J. Magn. and Magn. Mat.* **13**, 53(1979); Livingston, J. D. *Phys. Stat. Sol.*, **58**(a), 637(1979).

[18] 同[8]，p. 508.

[19] Washko, S. D. et al., *J. Appl. Phys.*, **52**, 1891(1981).

[20] 同[8]，p. 519.

[21] US 4588015(1986), Liebermann, H. H. (General Electric Company).

[22] Lin, C. J. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 721(1982).

[23] Zhang, Y. L. et al., *J. de Phys.*, **C8**, 1749(1988).

[24] Brenner, A. et al., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **44**, 109(1953).

[25] Perepegko, J. H., *Mater. Sci. Eng.*, **65**, 125(1984).

[26] Drehman, A. J. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 716(1982).

[27] Lux, B. et al., *Metall.*, **35**, 1235(1981).

[28] Drehman, A. J., Greer, A. L., *Acta Metall.*, **32**, 323(1984). Kiminami, C. S., Sahm, P. R., *Acta Metall.*, **34**, 2129 (1986).

[29] XU, Y. F. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1990(1957).

[30] Smith, C. H., *IEEE Trans. Magnetics*, Mag-**18**, 1376(1982).

[31] Mohri, K., Sudoh, E., *IEEE Trans. Magnetics*, Mag-**17**, 1317 (1981).

[32] Modzelewski, C., *IEEE Trans. Magnetics*, Mag-**17**, 2837 (1981).

[33] Bushofa, B. M. F., Meydam, T., *IEEE Trans. Magnetics*, Mag-**23**, 2197(1987).

[34] Yamasawa, K. et al., *IEEE Trans. Magnetics*, Mag-**23**, 2209 (1987).

[35] 张世远等编，《磁性材料基础》，299页，科学出版社，北京，1988年。

基本参考文献

1. Luborsky, F. E., "Amorphous Metallic Alloys", Butterworth, London, 1983.
2. Beck, H., Guntherodt, H. J., "Glassy Metals", I, II, Springer Verlag, Berlin, New York, 1983.
3. Moorjani, K., et al., "Magnetic Glasses", Elsevier, Amsterdam, 1984.
4. 郭贻诚、王震西主编，《非晶态物理》，科学出版社，北京，1984年。
5. 戴道生、韩汝琦主编，《非晶态物理学》，电子工业出版社，北京，1989年。

cixing cailiao　4. kuaizhang cixing cailiao

磁性材料　4. 块状磁性材料　Magnetic Materials　4. Bulk

罗　阳　中国科学院三环新材料研究开发公司

1.　**软磁材料**…… 661
1.1.　纯铁和低碳钢…… 661
1.2.　硅-铁合金 …… 663
1.3.　铁-铝及铁-硅-铝合金 …… 664
1.4.　铁-镍合金 …… 667
1.4.1.　高导磁合金…… 668
1.4.2.　矩形回线合金…… 669
1.4.3.　斜（扁平）回线合金…… 669
1.4.4.　其它…… 669
1.5.　铁-钴合金 …… 670
1.6.　软磁铁氧体…… 671
1.6.1.　电感器和变压器用铁氧体…… 671
1.6.2.　微波铁氧体…… 671
1.7.　非晶态软磁合金…… 671
1.8.　各类软磁的用途…… 672
2.　**永磁材料**…… 672
2.1.　铝-镍-钴合金 …… 678
2.1.1.　各向同性的铝-镍-钴合金 …… 678
2.1.2.　各向异性的铝-镍-钴合金 …… 678
2.1.3.　高矫顽力的铝-镍-钴合金 …… 678
2.1.4.　柱状晶的铝-镍-钴合金 …… 678
2.2.　永磁铁氧体…… 679
2.3.　铁-铬-钴合金 …… 680
2.4.　铜-镍-铁和铜-镍-钴合金 …… 680
2.5.　铁-钴-钒合金 …… 681
2.6.　铂-钴合金 …… 681
2.7.　长粒单畴磁体…… 681
2.8.　铁-钼-钴合金 …… 681
2.9.　磁钢…… 681
2.10　锰-铝-碳合金 …… 681
2.11.　半硬磁合金…… 681
2.12.　稀土永磁…… 682
2.12.1.　$SmCo_5$ 单相磁体 …… 683
2.12.2.　$Sm(Co,Cu)_{7.5}$析出硬化合金…… 683
2.12.3.　粘结磁体 …… 685
2.12.4.　铁-稀土永磁 …… 686
参考文献…… 691

物质的磁性源于电子的自旋和轨道运动，严格地说，绝大多数的物质均与磁性相关，问题在于所显示磁性的强与弱。俗称的磁性材料是指在磁场内能显示足够强的磁化，因而具有实用价值的材料。这类材料属于铁磁性或亚铁磁性材料。

人们习惯地按材料的尺寸、形状将其分为块材（三维）、薄膜（二维）或微粉，磁性材料也是这样。所有传统的磁性材料，不论是板材、棒材、带材或丝材，均属块材的范畴。根据其保持磁化强度的能力——矫顽力的强弱和用途分为软磁和永（硬）磁两大类。每一类中则按其主要成分归类为不同的合金组，并辅以其它参量，作为进一步细分的依据。

1.　软磁材料

软磁的性能特点在于高的磁导率（μ）和低的矫顽力（H_c）。具有商业重要性的软磁材料有八大类。其中，晶态金属软磁有六大类，它们是：纯铁和低碳钢、铁-硅合金、铁-铝和铁-硅-铝合金、铁-镍合金、铁-钴合金以及磁粉芯。此外，尚有软磁铁氧体和70年代新开发的某些非晶态软磁材料。工业用软磁材料的主要考核指标是损耗值。近一个世纪以来，变压器铁芯材料损耗值的降低示于图1，它反映了软磁材料的发展历程[1]。

1.1.　纯铁和低碳钢

这是最早的实用软磁材料，其特点是高磁导率和低

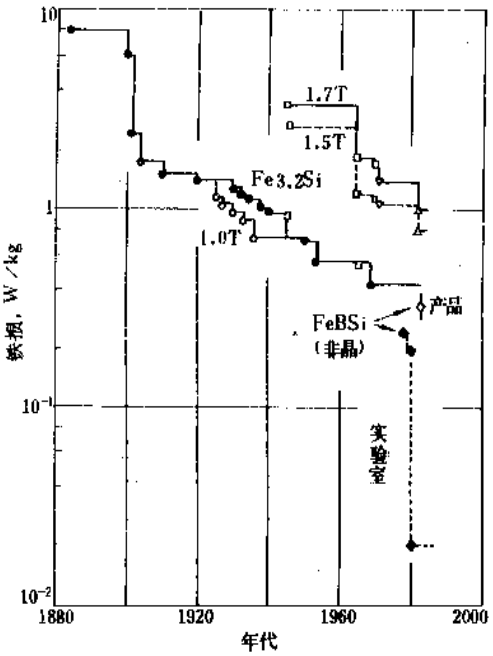


图 1 变压器铁芯材料损耗(60Hz)的逐年降低

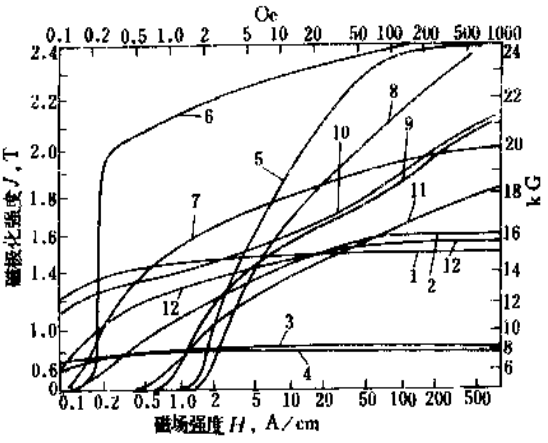


图 2 一些国外高品软磁材料的磁化曲线

1—Deltamax 50%Ni-Fe; 2—45Permalloy 45%Ni Fe;
3—4-79Mo Permalloy 4%Mo-79%Ni-Fe;
4—Supermalloy 超坡莫合金;
5—2V Permendur 2%V-50%Co Fe;
6—Supermendur 超铁钴钒;
7 Grain oriented Si-Fe 晶粒取向硅钢;
8—Hyperco 27 海波可 (27%Co-Fe);
9—Magnetic Fe 磁铁; 10—H_2-Fe;
11—4%Si Fe; 12—4750

矫顽力。纯度>99.99%的铁通常用区域提纯或由高纯盐通过电沉积制取，非金属与金属杂质的总量低于10～20ppm。工业纯铁一般指纯度为99.9%的阿姆可(Armco)铁或磁性铸铁，其主要杂质为氧[0.15%(重量)]，由于是以氧化物夹杂的形式而存在，所以对磁性的影响不大。由磁性铸铁制备并退过火的纯铁板的典型磁性列于表1，并示于图2。在约800℃下退火，则碳和氮溶于铁晶格内，在较低温度下可析出，从而引起磁性时效，它表现为矫顽力的提高。尤其是氮，在室温下缓慢析出，可加热到100℃以加速时效，从而使材料稳定化。联邦德国真空熔炼公司(Vacuumschmelze GmbH)用烧结法生产牌号为Vacofer，纯度>99.95%的高纯磁性铁，其性能亦列于表1中。

使纯铁稳定化的另一种途径是添加诸如Ti、Al等元素，将碳和氮束缚于稳定的化合物中。这种类型的纯铁即熟知的电磁纯铁，其磁性亦列于表1中。商品纯铁的磁性与电磁纯铁的磁性相近，后者的电阻略大而矫顽力较小。纯铁在高于1300℃的温度下，在纯氢气中仔细退火，可得到非常低的矫顽力和极高的磁导率。

表 1 充分退火软铁的典型磁性

	B_s① T	密度 g/cm³	电阻率 μΩ·cm	H_c (B_m②=1T) A/cm	$\mu_{0.8}$ (H③=0.8A/cm)	μ_8 (H=8A/cm)	P_{15}④, W/kg(1.5T,60Hz)		
							0.35mm	0.46mm	0.64mm
纯铁铸铁	2.15	7.85	10.7	0.68	3500	1500			13.20
磁性铸铁,0.2cm板	2.15	7.85	10.7	0.88	1800				
电磁纯铁,0.2cm板	2.15	7.85	12.0	0.81	2750				
纯氢退火的纯铁	2.15	7.85	10.1	0.04	14000				
Vacofer	2.15	7.77～7.85		0.06～0.12	1500～2000(H=4mA/cm)				
脱过碳的低碳钢	2.14	7.85	12.5	0.70	2000	1530	8.10	9.20	11.44

① B_s 为饱和磁感值。

② B_m 为最大磁感值。

③ H 为磁场强度。

④ P_{15}为磁感应最大值为15kG的总单位铁损值。

用作软磁的低碳钢含碳<0.10%(重量)，远比Si-Fe合金便宜，脱碳后具有相当好的磁性，它广泛用于间歇工作的电机，成本对这类电机而言是首要的，损耗值则是次要的。脱过碳的低碳钢的典型磁性也列于表1中。脱碳通常在湿氢一类合适的气氛中进行，脱碳温度约800℃。碳含量可降低到0.002~0.005%以降低矫顽力。钢中未固溶的碳的存在和分布将影响矫顽力。例如带有细碎渗碳体(Fe_3C)的SAE1010钢，其矫顽力经680℃的球化处理后可降低一半[2]。

机电方面应用的商品低碳钢根据美国钢铁学会(AISI)标准可分为4类[3]：Ⅰ型冷轧带钢——控制化学成分(C、Mn、P)的低牌号材料，可完全硬化或退火；Ⅱ型冷轧带钢——采用专门轧制工艺以改善其磁性的中等牌号材料；2S型冷轧带钢——材料经788℃脱碳1h，使含碳≤0.005%，铁损值极低；热轧带钢——主要用于制造直流电机，是电工纯铁的廉价代用品。

1.2. 硅-铁合金

硅-铁合金即工业上熟知的硅钢或矽钢，含硅量可达6%(重量)。它与电工纯铁及低碳钢一样，主要用作变压器、发电机、电机的铁芯，因此统称为电工钢。其产量按重量计，占磁性材料总产量的90~95%，居各类磁性材料之首。

硅-铁合金的研究可追溯到上世纪末(1889年Hodfield)。1903年美、法开始工业生产热轧硅钢，是为硅钢生产的第一阶段。热轧硅钢有低硅(<2%)和高硅(3.5~4.5%)之别。1934年开始生产冷轧硅钢，1937年美国生产晶粒取向硅钢[4]，又称单取向硅钢。钢带的每个晶粒的易磁化轴〈100〉均沿轧向排列，而(110)面则平行于轧面，即形成强烈的〈001〉(110)织构，俗称高斯(Goss)织构，这是硅钢生产的第二阶段。1968年日本生产HI-B高磁感取向硅钢[5]，是为硅钢生产的第三阶段。

硅对于铁性能的影响示于图3[6]。硅的主要作用在于增加电阻率，因之能降低涡流损耗，改善合金的交流特性。硅-铁合金中硅含量与电阻率(ρ)的相关性可表示如下式[7]：

$$Si\% = [\rho - 13.25]/11.3$$

硅还能缩小γ面心立方相区[8]。这对于热轧与高温热处理的选择至关重要。此外，硅降低磁晶各向异性常数K_1，从而改善磁导率并降低铁损。含硅6%(重量)的合金，其磁致伸缩λ趋近于零，铁损和噪声都极低。但硅的添加提高铁的屈服强度并降低韧性。当Si>4%时，合金的脆性显著增高，故商品牌号的材料，其硅含量限制在4%以下。应强调指出，饱和磁化强度和居里温度都随硅含量的增加而降低。

硅钢的用量与发电量密切相关，一般而言，每增加100kW发电能力需要增加1kg硅钢。世界各国硅钢的产量与钢的总产量有一定的比例关系：美国为0.7~0.8%，英国为1.0~1.2%，联邦德国约为0.9~1.1%，法国和意大利为0.8~1.1%，中国为1.0%。自70年代至80年代末，世界硅钢年产量保持在5Mt左右，其中美国、日本、苏联各占1~1.2Mt，联邦德国0.3~0.4Mt，英国和法国各占0.17~0.23Mt。中国80年代硅钢年产量近0.6Mt，仍以热轧硅钢为主。

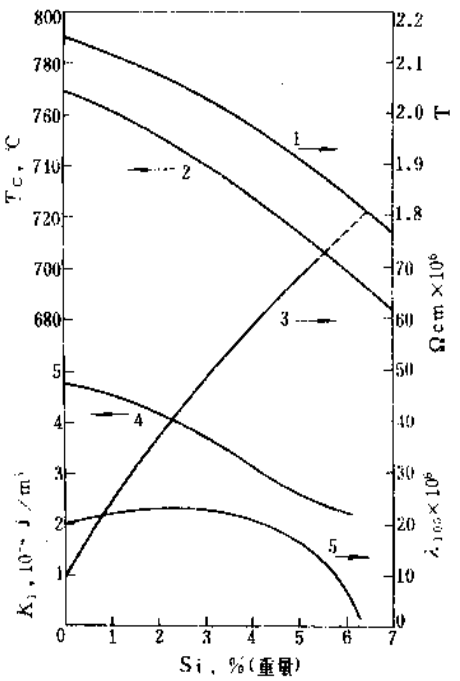


图3　硅对于铁性能的影响[4]

1—饱和磁感；2—居里温度T_C；3—电阻率；4—磁晶各向异性常数K_1；5—饱和磁致伸缩

冷轧硅钢分无取向与取向两大类，前者主要用作旋转电机，后者主要用作电力变压器铁芯和大型发电机。两者的产量比约为4∶1。1985年全世界取向硅钢带的总产量约1.2Mt，日本的年产量0.3Mt。中国冷轧硅钢的产量约70kt，近年有大幅度增长。

硅钢主要用于各种机电设备，故最重要的质量参数是给定磁感值下的铁芯损耗。统计表明，因硅钢铁损而耗失的电能占各先进工业国总发电量的4~5%。损耗值既然是硅钢性能的主要考核参数，则各类牌号的标定也以损耗值为依据。自本世纪初以来，硅钢总损耗的改进历程和今后发展的趋势示于图4。30年代末期以前的改进主要是热轧工艺，自40年代以来，则主要是冷轧工艺的改进。目前，晶粒取向硅钢的工艺除采用高温度梯度退火，进一步提高再结晶晶粒取向度，并采用表面化学抛光、应力涂层和激光刻痕等特殊工艺处理外，适当提高硅含量[3.5~4.0%(重量)]，减薄带厚(<0.28mm)将是进一步降低铁损值的重要途径[9]。

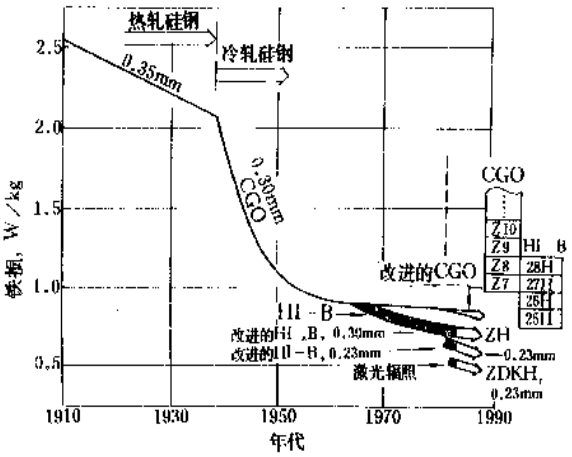


图 4 硅钢总损耗的改进

冷轧无取向硅钢和取向硅钢的铁损保证值分别为在磁感应强度 $B=1.5T$ 和 1.7 T 下的实测值。中国和各主要工业国无取向和取向电工钢带的牌号和标准分别对比列于表 2 和表 3 中。

晶粒取向硅钢的典型生产工艺流程如图 5 所示。在二次再结晶过程中能发展完善的高斯织构（110）（001）的关键，是有效地抑制初次再结晶晶粒的长大。为此而采用了不同的抑制剂。在生产晶粒取向硅钢的常规工艺中，采用 MnS 夹杂为抑制剂。初次再结晶时 MnS 夹杂能有效阻碍晶界的运动，使初次再结晶晶粒细小。在二次再结晶阶段，由于温度较高，夹杂物分解，从而使具有高斯位向的晶粒择优长大[10]。

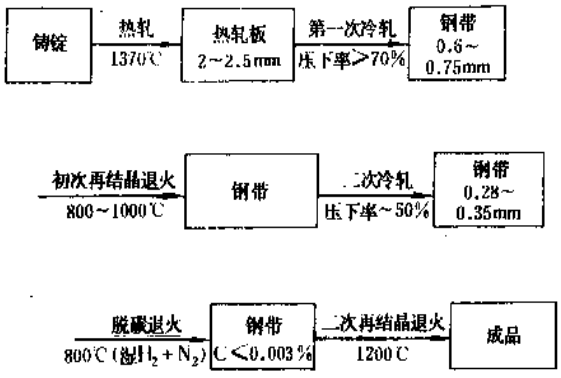


图 5 晶粒取向硅的典型生产工艺流程

新日铁（Nippon Steel）公司的 HI-B 工艺[5]不同于常规工艺之处在于除 MnS 外还采用 AlN 作为晶粒长大的抑制剂，并采用大形变量的一次冷轧。AlN 与 MnS 相比是更佳的晶粒长大的抑制剂，它允许采用更大的冷轧压下率，而不引起所不希望的初次再结晶晶粒的长大。在常规的工艺中若采用 AlN 作晶粒长大的抑制剂，则可显著降低热轧温度，从而简化工艺[11]。

川崎制铁（Kawasaki Steel）公司的 RG-II 工艺则加入 Sb 和 MnSe 或 MnS 一起作晶粒长大的抑制剂。Sb 通过在晶界的偏析和 MnSe 或 MnS 共同抑制初次再结晶晶粒的长大。

通用电气（General Electric）公司 Allegheny Ludlum（GE-AL）工艺则采用硼、氮与硫、硒作晶粒长大的抑制剂。因为一定数量的固溶硼、氮和硫或硒造成晶界偏析，所以并不需要其它夹杂物。

热轧硅钢虽然价廉，但其性能、尺寸公差、表面质量均远逊于冷轧硅钢。故自 60 年代末，各主要工业国陆续停止热轧硅钢的生产。特别是用作变压器铁芯的高硅（Si>3.5%）热轧硅钢已全部为冷轧取向硅钢所取代。至于用作电机转子和定子的低硅（Si<2.5%）热轧硅钢带至今仍有生产。目前中国热轧硅钢的年产量约 400kt。所使用的工艺已不是严格意义上的热轧工艺，较之传统工艺已有了很大改进，特别是采用轧后急冷新工艺[12]后，铁损值大幅度降低（$P_{10/50}$和 $P_{15/50}$分别平均降低 0.2W/kg 和 0.4W/kg 以上），从而生产出高牌号热轧硅钢。就铁损值而论，可与最高牌号的冷轧无取向硅钢 W09 与 W08 相比。中国生产的热轧硅钢与冷轧无取向电工钢带磁性，分别见 GB 5212－85 及 GB 2521－81。

1.3. 铁-铝及铁-硅-铝合金

Fe-Al 合金系的研究始于 1900 年（Berrtt 与 Hodfield），1917 年（Yensen）开始真空冶炼 Fe-Al 合金。铝对铁的磁性的影响与硅类似，即能使体心立方相稳定，提高电阻率，增加韧性，降低饱和磁化强度、磁晶各向异性和磁致伸缩。由于硅-铁合金在电工方面的应用已确立，相比之下，对 Fe-Al 合金作为商品材料的研究，远不如对硅-铁合金的全面而深入。Al 比 Si 降低韧性较少，却能有效地降低铁损值。故在含 Si 低的无取向牌号的硅钢中加入 Al<0.3%（重量）。

实用的 Fe-Al 合金中，Al 含量≤20%（重量），含 Al 一般为 14%（重量）。含 Al<6%（重量）的铁铝合金可冷轧为带材，含 Al 为 12~16%（重量）的合金只能进行温轧。中国生产的铁-铝软磁合金系列已纳入国家标准，见 GBn 203－83。

三元铁-硅-铝合金［9.6%（重量）Si，5.5%（重量）Al，其余为 Fe］首先由增本量和山本德七于 1937 年所开发[13]。为纪念开发所在地仙台而取名 Sendust。其磁致伸缩和各向异性都很低，从而有很高的初始和最高磁导率。然而三元合金非常脆，这是限制其应用的主要原因。添加适量 Ni（6%Si，4%Al，3.2%Ni，其余为 Fe），则合金可进行冷加工。添加少量 Nb（5%Si，7%Al，0.25%Nb，其余为 Fe），合金可进行热轧。此外，采用制造非晶态合金的熔体旋淬技术，可直接获得 Fe-Si-Al 合

表 2 无取向电工钢带(片)各国标准对照表

厚度 mm	中国			美国 AISI 1975		英国 BS 601—73		联邦德国 DIN 46400—73		意大利 UNI 3794		法国 NF C 28—900—71		日本		
	GB 2521—81	武钢	$P_{15/50}$① W/kg	牌号	$P_{15/50}$ W/kg	牌号	$P_{15/50}$ W/kg	牌号	$P_{15/50}$ W/kg	牌号	$P_{15/50}$ W/kg	牌号	$P_{15/50}$ W/kg	JIS C 2552 JIS C 2554	NSC	$P_{15/50}$ W/kg
	牌号	牌号												牌号	牌号	
0.35		W08	2.20												H8	2.20
		W09	2.40											S09	H9	2.40
	DW270-35	W10	2.70	M-19	2.75	G265	2.65	V110-35A	2.70	T11035	2.65	FeV110-35HA	2.70	S10	H10	2.65
	DW310-35	W12	3.10	M-27	3.13	G315	3.15	V130-35A	3.30	A13035	3.10	FeV130-35HA	3.30	S12	H12	3.10
	DW360-35	W14	3.60	M-36	3.31	G335	3.35							S14	H14	3.60
	DW435-35	W18	4.35											S18	H18	4.40
	DW500-35	W20	5.00											S20	H20	5.00
	DW550-35	W23	5.50											S23	H23	5.50
0.50		W08	2.70												H8	2.70
		W09	2.90											S09	H9	2.90
	DW315-50	W10	3.15	M-19	3.03			V135-50A	3.30	T13050	3.00	FeV135-50HA	3.30	S10	H10	3.10
	DW360-50	W12	3.60	M-36	3.57	G335	3.55	V150-50A	3.50	T15050	3.60	FeV150-50HA	3.50	S12	H12	3.60
	DW400-50	W14	4.00	M-43	4.01	G400	4.00	V170-50A	4.00	A17050	4.00	FeV170-50HA	4.00	S14	H14	4.00
	DW465-50	W18	4.65			G450	4.50	V200-50A	4.75	D20050	4.60	FeV200-50HA	4.70	S18	H18	4.70
	DW540-50	W20	5.40	M-45	5.31	G500	5.00	V230-50A	5.30	D23050	5.60	FeV230-50HA	5.30	S20	H20	5.40
	DW620-50	W23	6.20			G630	6.30	V260-50A	6.00	D26050	6.50	FeV260-50HA	6.00	S23	H23	6.20
	DW800-50	W30	8.00	M-47	8.01	G800	8.10	V360-50A	8.00	D30050	7.40	FeV360-50HA	8.10	S30	H30	8.00
	DW1050-50	W40	10.50											S40	H40	10.50
	DW1300-50	W50	13.00											S50	H50	13.00
	DW1550-50	W60	15.50											S60	H60	15.50

① $P_{15/50}$表示用 50Hz 反复磁化和按正弦形变化的磁感应最大值为 1.5T(15kG)的总单位铁损值。

表 3 取向电工钢带(片)各国标准对照表

厚度 mm	中国 GB 2521—81 牌号	中国 武钢 牌号	中国 $P_{17/50}$① W/kg	美国 AISI 1978 牌号	美国 $P_{17/50}$ W/kg	英国 BS 601—73 牌号	英国 $P_{17/50}$ W/kg	联邦德国 DIN 46400—75 牌号	联邦德国 $P_{17/50}$ W/kg	意大利 TERNI 牌号	意大利 $P_{17/50}$ W/kg	法国 NF C 28—920—75 牌号	法国 $P_{17/50}$ W/kg	日本 JISC2553 1975 牌号	日本 $P_{17/50}$ W/kg	日本 NSC 牌号	日本 $P_{17/50}$ W/kg
0.27		Q07G	1.11	M2H	1.11											Z7H	1.11
		Q08G	1.20	M3H	1.17			VM89-27	1.40			FeM89-27	1.40			Z8H	1.20
0.28		Q08		M4	1.27	28M4	1.34			M4T28	1.32						
		Q09															
0.30		Q07G	1.13													Z7H	1.13
	DQ122G-30	Q08G	1.22													Z8H	1.22
	DQ133G-30	Q09G	1.33														
		Q08	1.22													Z8	1.22
	DQ133-30	Q09	1.33											G09	1.38	Z9	1.33
	DQ147-30	Q10	1.47	M5	1.39	30M5	1.46	VM97-30	1.50	M5T30	1.43	FeM97-30	1.50	G10	1.47	Z10	1.47
	DQ162-30	Q11	1.62			30M6	1.61							G11	1.62	Z11	1.62
	DQ179-30	Q12	1.79											G12	1.79	Z12	1.79
	DQ196-30	Q13	1.96											G13	1.96	Z13	1.96
0.35		Q07G	1.17													Z7H	1.17
	DQ126G-35	Q08G	1.26													Z8H	1.26
	DQ137G-35	Q09G	1.37													Z9H	1.37
		Q09	1.37														
	DQ151-35	Q10	1.51											G10	1.51	Z10	1.51
	DQ166-35	Q11	1.66	M6	1.57	35M6	1.65	VM111-35	1.65	M6T35	1.65	FeM111-35	1.65	G11	1.66	Z11	1.66
	DQ183-35	Q12	1.83			35M7	1.85							G12	1.82	Z12	1.83
	DQ200-35	Q13	2.00											G13	2.00	Z13	2.00
	DQ230-35	Q15	2.30														

① $P_{17/50}$表示用 50Hz 反复磁化和按正弦形变化的磁感应最大值为 1.7T(17kG)的总单位铁损值。

表4　磁头用材料的性能[14]

	4-79坡莫合金 [39323 53 0]	Tufperm①		16%Al-Fe	铁硅-铝 [12606-95-0]	铁氧体
		YEP-H	YEP-S			
硬度 HV	120	230	290	290	480	580
μ(1kHz),0.2mm	11000	11000	7000	4000	8000	4500
电阻率,μΩ·cm	100	60	100	150	85	10^6～10^7
B_s,T	0.8	0.5	0.5	0.8	1.0	0.4
H_c,A/cm	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.06
T_c,℃	460	280	280	350	500	150

① Ti-Nb-Mo 坡莫合金,日立(Hitachi)磁性金属公司牌号。

金薄带,带厚40μm,且具有相当的挠性[14]。用溅射法制备的合金薄膜也引人注目。

9.5%Si-5～6%Al-Fe 合金已作为商品生产,它们主要用作磁头材料。因为具有高硬度,高电阻率和相当好的磁导率。虽然铁-硅-铝的精密铸造和单晶都有商品生产,但通常用粉末冶金工艺制备。铁-铝、铁-硅-铝与其它磁头材料的典型性质列于表4。

1.4.　铁-镍合金

铁-镍合金(Permalloy)通称坡莫合金。其研究可追溯到1889年(Hopkinson),1910年已用作软磁合金(Burgess),1920年开始用真空冶炼此种合金,1921年进行工业生产,并添加第三元素(Elmen 创始)。业已开发了镍含量从30～90%(重量)的多种坡莫型合金,这是用途最广的软磁合金。改变成分和工艺,可使磁性在很大的范围内变化。某些合金的真空磁导率 μ_0 高达 1×10^5,宜作电子变压器和磁屏蔽。另一些合金具有矩形回线,可作逆变器、换能器和其它可饱和电抗器。还有的合金具有低剩磁并兼有恒磁导率,可作不加偏压的单极脉冲变压器。

含 Ni30～100%(重量)的合金由高温冷却到室温时,均存在面心立方 γ 相。在低 Ni 范围,γ 相经受马氏体相变而成为具有相当磁滞性的体心立方 α 相。最为重要的磁性出现于 Ni_3Fe 成分附近,于500℃以下出现长程有序的 Cu_3Au 型 $L1_2$ 结构。Ni-Fe 系的主要磁性参数:饱和磁感 B_s,居里温度 T_c,磁晶各向异性常数 K_1 和饱和磁致伸缩 λ_s,随 Ni 含量的变化示于图6。$L1_2$ 有序的最突出影响是 K_1 值的大变化,如图6中慢冷的虚线所示:整条曲线下移,在 Ni_3Fe 处 K_1 出现最大的负值。78.5%Ni-Fe 若在600℃以下急冷,则 K_1 与 λ_s 均趋近于零,由此可知应能得到高的磁导率。反之,合金若慢冷,产生磁有序,K_1 变为大的负值,则磁导率严重降低。添加铜可抑制有序的发生,此时若中速冷却,则可同时使 K_1 与 λ_s 近于零。含4%Mo 和79%Ni 的合金具有极高的磁导率。加铜将使 B_s 与 T_c 略降,但提高电阻率。

除磁晶各向异性和磁致伸缩外,对 Ni-Fe 合金而言,磁各向异性的其它两个来源极为重要。一个是低于居里点退火所产生的热磁各向异性,例如高居里温度的80% Ni-Fe 在磁场下退火,沿磁场方向的回线变为矩形。反之,在垂直于磁场方向产生剩磁低和恒磁导率的倾斜或扁平回线。另一个来源是滑移感生各向异性,它得自诸如轧制或拉丝等塑性形变。当材料在形变前为原子有序,则形变后有显著的滑移感生各向异性,并在磁滞回线的形状变化上显露出来,虽然其行为比磁场退火更为复杂。

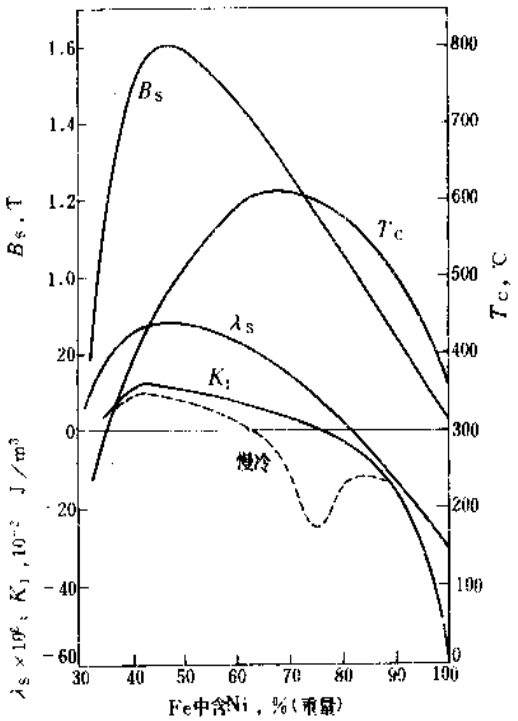


图6　Ni-Fe 合金的磁性参数

Ni-Fe 合金的热磁各向异性能是0.1kJ/m³(10^3erg/cm³),而滑移感生各向异性能是10kJ/m³(10^6erg/cm³),两者均超过 K_1 与 λ_s 的数值。Ni-Fe 合金高的各向异性能

使用户可通过控制化学成分和工艺来调整工程磁性。各类商品坡莫合金的磁性和物理性质列于表5。Ni-Fe合金主要有3种类型：高初始磁导率合金、矩形回线合金、扁平回线(恒磁导率)合金。合金既可热轧(锻)为扁材或棒材，也可冷轧为带材，冷拉为丝材或冷拔成管材。坡莫合金多以带、片形式用作叠层、卷环和开口的铁芯。叠层通常用厚0.35～0.15mm的带材，工作频率40～60Hz。开口铁芯一般用0.025～0.10mm厚的薄带卷环。厚为0.025mm的4Mo79Ni-Fe坡莫合金薄带可工作于25kHz。卷环铁芯通常用厚0.025、0.050和0.10mm的薄带。厚0.003～0.025mm的超薄带作的微型铁芯。可工作于500kHz。

1.4.1. 高导磁合金

初始磁导率的数值因定义不同而不同，美国取$B=4mT(40G)$和60Hz下对厚0.35mm带材的测量值μ_{40}为初始磁导率；欧洲则取$H=4mA/cm(5mOe)$和50Hz下对0.1mm厚带材的测量值μ_4。中国国家标准[15]则取$\mu_{0.08}$为初始磁导率，即在$H=0.08A/m(1mOe)$磁场强度下的实测值。

开发了两类用途广泛的合金。一类含Ni约50%(重量)，其特征是中等磁导率($\mu_{0.08}=4000$)和高磁饱和值($B_s=1.5T$)，此类合金归入中国国家标准GBn 199－83，共有3个牌号：1J46、1J50、和1J54。另一类含Ni 79%(重量)，其特征是高的初始磁导率($\mu_{0.08}=50000$)，但磁饱和值较低($B_s=0.75T$)，此类合金归入中国国家标准GBn 198－83，共有6个牌号：1J76、1J77、1J79、1J80、1J85、1J86。这些材料通常用作音响或工具中的变压器、工具继电器、叠片的定子或转子、磁屏蔽等。1J50与1J79合金的铁损与频率的典型曲线示于图7，合金的峰值磁导率与频率的关系曲线则示于图8。

在79Ni-Fe合金基础上，添加适量的Nb、Mo、Ti、Al，从而开发了高硬度、高电阻的高磁导率合金系列，用于制作录音机和磁带机磁头芯片及微电机、变压器、传感器、磁放大器等各种高频电感元件铁芯。纳入中国国家标准GBn 161－82的共5个牌号[15]：1J87、1J88、1J89、1J90和1J91软磁合金冷轧带。其厚度范围从0.02mm到1mm。相应的技术条件见GBn 161－82。

表5 叠片、开口和卷环铁芯的材料[16]

合金类型	μ① $\mu_0\times10^{-3}$	μ_m② $\mu_0\times10^{-3}$	H_c A/cm	B_m T	B_r③ T	B_r/B_m	T_c ℃	ρ μΩ·cm	密度 g/cm³
高初始磁导率									
36Ni	3	20	0.16	1.3			250	75	8.15
48Ni	11	80	0.024	1.55			480	48	8.25
56Ni	30	125	0.016	1.5			500	45	8.25
4Mo-80Ni	40	200	0.012	0.8			460	58	8.74
4Mo-5Cu-77Ni	40	200	0.012	0.8			400	58	8.74
5Mo-80Ni	70	300	0.004	0.78			400	65	8.77
4Mo-5Cu-77Ni	70	300	0.004	0.8			400	60	8.74
矩形回线									
4Mo-80Ni			0.024	0.8	0.66	0.80	460	58	8.74
4Mo-5Cu-77Ni			0.024	0.8	0.66	0.80	400	58	8.74
3Mo-65Ni			0.02	1.25	1.05	0.94	520	60	8.50
50Ni			0.08	1.60	1.50	0.95	500	45	8.25
3Si			0.32	2.03	1.63	0.85	730	50	7.65
2V-49Co			0.16	2.30	2.00	0.90	940	26	8.15
斜(扁平)回线									
4Mo-5Cu-77Ni			0.012	0.8	0.12		400	58	8.74
3Mo-65Ni									

① μ_i为起始磁导率。② μ_m为最大磁导率。③ B_r为饱和磁感值。

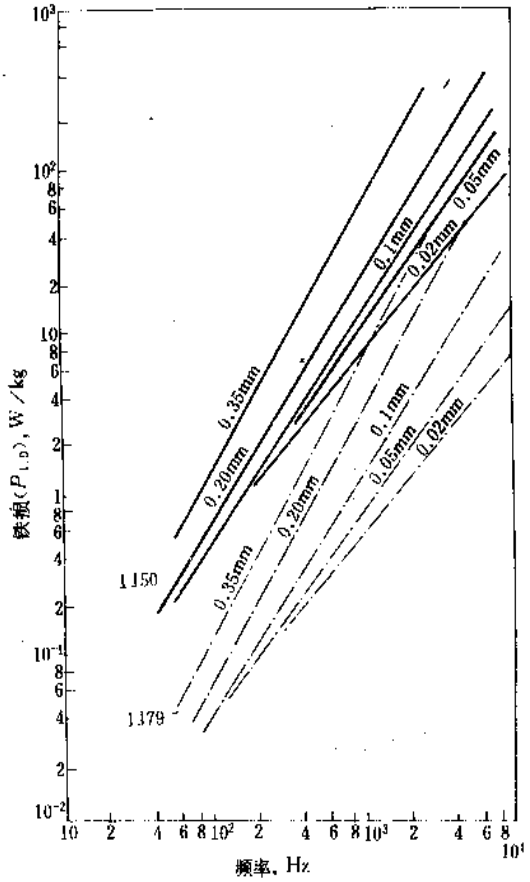


图 7　1J50 与 1J79 合金的铁损与频率的典型曲线

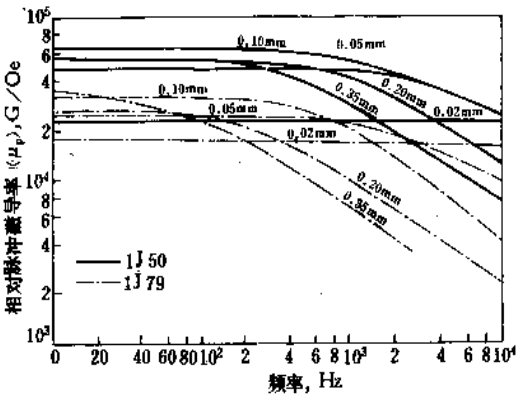


图 8　1J50 与 1J79 合金的峰值磁导率与频率的关系曲线
1Gs=10^{-4}T, 1Oe=79.5775A/m

1.4.2.　矩形回线合金

有低、中、高镍几种矩形回线合金。1J50 合金的矩形度是通过在带材上发展(100)(001)立方织构而获得。织构是靠大压下率轧制（>95%）和随后在 1100～1200℃的初次再结晶而获得。79Ni-Fe 合金，如 1J83，也可借立方织构使磁滞回线矩形化，但必须选择成分和热处理，使 $K_1>0$，即〈001〉是一个易轴。1J65 合金的矩形度类似于 50%（重量）Ni 合金，而优于 79%（重量）Ni 合金，其饱和磁感则居于两者之间。2Mo 65Ni-Fe（加 Mo 是为了提高电阻率）合金是无取向的，其矩形度是靠磁场退火获得。也可借塑性形变产生滑移感生各向异性而发展矩形磁滞回线。此技术已用于磁扭线存储器的商品生产工艺中[16]，此类器件用于电话电子系统。此外，还有低 Ni 的矩磁合金 1J34。纳入中国国家标准的矩形回线合金共 6 个牌号：1J34、1J51、1J52、1J65、1J67、和 1J83，相应的技术条件见 GBn 202—83。

1.4.3.　斜(扁平)回线合金

斜回线显示恒导磁特性，即低的剩磁和在一定宽度的磁场、温度和频率范围内，磁导率基本不变。此种合金是借发展磁各向异性而获得，其易轴垂直于所施外场方向。50Ni-Fe 合金的恒导磁是借轧制立方织构材料而获得，此处各向异性的根源是滑移感生的。联邦德国的 Ultraperm F（72～83Ni-Fe）和 Permax F（54～68 Ni-Fe）的恒导磁性则借横向磁场退火而获得。磁退火与轧制相比，突出的优点是较低的矫顽力和较高的磁导率。纳入中国国家标准 GBn 201—83 的恒磁导合金为 1J66。

1.4.4.　其　它

(1) 耐蚀软磁合金　开发了供氧化性介质和卤类介质中工作的电磁器件用的耐蚀软磁合金。纳入中国国家标准 GBn 160—82 的共 3 个牌号[15]：1J36、1J116 和 1J117 的热轧（锻）棒材及 1J116 的冷轧带材。1J36 是 36Ni-Fe 合金，而 1J116 和 1J117 则是含 Cr16～18%（重量）的 Cr-Fe 合金。

(2) 磁温度补偿合金　含 30～38%（重量）Ni 的 Ni-Fe 合金，若成分稍微改变，则居里点可变化于 30～120℃之间。此类合金的磁导率随温度陡然下降，且磁感值随温度升高而线性降低，因而最适用于电路的分流和磁分路补偿。它保持恒定磁场强度，也适用于电表、电压调节器和测速表等器件。纳入中国国家标准 GBn 204—83 的磁温度补偿合金共 5 个牌号：1J30、1J31、1J32、1J33 和 1J38 冷轧带材。

此外，开发了在低温下具有高磁导率的合金[17]，如联邦德国生产的 Cryoperm 合金，也分最大初始磁导率、扁平回线、矩形回线 3 种牌号[18]，专供液氮或液氦罐内磁屏蔽之用，或作带线铁芯。

Ni-Fe 合金的热膨胀率在很大的范围内变化：36%（重量）Ni-Fe（因瓦合金）合金的膨胀率为零，而纯 Ni 的热膨胀率为 1.3×10^{-6}/℃。因此一些坡莫合金的热膨胀率分别与玻璃和陶瓷的热膨胀率相匹配，可用作电子管、灯泡、衬套等的封接。此外，热膨胀特性可用作温度控制、恒温器、测量工具和致冷的温度控制。纯 Ni-Fe 合金

用作定膨胀合金的如4J58（GBn 107-81），用作低膨胀合金的如4J38（GBn 111—81）。

1.5. 铁-钴合金

铁-钴合金的研究始于1912年（Preuss）。铁-钴合金具有目前已知材料中最高的室温饱和磁感值：2.43T［35%（重量）Co］。根据成分和制造工艺的不同，可以得到具有不同磁特性和磁化曲线的材料。低钴的铁-钴合金含钴23～27%（重量），其主要优点是加工性较好，宜于做高级磁轭材料。含0.5%Cr的35Co-Fe合金具有最高饱和磁感值。在等原子成分的合金中，由于低的磁晶各向异性，其磁导率显著提高，饱和磁感值则略低。不同的商品Co-Fe合金的性能列于表6。此类合金从所需原料成本和加工工艺看是昂贵的。它们主要用于军工或航天、航空方面，以节省空间和重量。50Co-Fe合金具有大的磁致伸缩，在某些场合用作磁致伸缩传感器。

中国生产的等原子合金的牌号是1J22（1.3V 50Co，其余为Fe），其技术条件见GBn 200—83。为制作调宽波脉冲变压器、方波变压器、直流变换器及磁放大器的铁芯，专门开发了1J403铁-镍-钴软磁合金，其成分为：39～41%（重量）Ni，24.5～25.5%Co（重量），3.8～4.2%（重量）Mo，0.2～0.5%（重量）Mn，其余为Fe。按磁特性分为两类，高矩形度的合金为A型，用作调宽变压器、磁调制器铁芯；B型为低损耗合金，作方波变压器、直流变换器等。1J403合金的磁性见GBn 159—82。

表6 Co-Fe合金的性能

	27Co-0.5Cr-Fe (Hiperco 27)	35Co-0.5Cr-Fe (Hiperco 35)	2V-50Co-48Fe (2V Permendur)	2V-49Co-49Fe (Supermendur)
电阻率，μΩ·cm	19	40	25	25
饱和磁感，T	2.36	2.4	2.4	2.4
剩磁，T	1.0		1.5	2.2
μ_m	2800		8000	92500
H_c，A/m	2.0	2.0	4	0.16

表7 软磁铁氧体的特性[10]

牌号	Mn Zn 铁氧体									Ni Zn 铁氧体		
	H5A	H5B	H5C2	H5E	H6F	H6H3	H6K	H7C1	H7C2	K5	K6A	K8
适用频率，MHz	<0.2	<0.1	<0.1	<0.01	0.2～2.0	0.01～0.8	0.01～0.3	<0.3	<0.2	<8	1～50	<200
初始磁导率	3300	5000	10000	18000	800	1300	2200	2500	3900	290	25	16
相对损耗因子	<2.5	<6.5	<7.0		<17	<1.2	<3.5			<28	<150	<250
$tg\delta/\mu_i\times10^6$（在kHz时）	(10)	(10)	(10)		(1000)	(100)	(100)			(1000)	(10000)	(100000)
温度系数												
$\mu_i\times10^6$（−30～20℃）	−0.5	−0.5	−0.5	−0.5		0.3	0.4			−4.0		
$(\mu_2-\mu_1)/\mu_1^2(T_2-T_1)$	～2.0	～2.0	～1.5	～2.0		～2.0	～1.2			～2.0		
居里温度，℃	>130	>130	>120	>115	>200	>200	>130	>230	>200	>280	>450	>500
饱和磁通密度，T	0.41	0.42	0.40	0.44	0.40	0.47	0.39	0.51	0.48	0.33	0.30	0.27
磁导率衰减因子												
$(D)\times10^6$（1～10min）	<3	<3	<1	<1	<12	<5	<2			<30	<20	
$(\mu_1-\mu_2)/\mu_1^2\lg(t_2/t_1)$												
电阻率，Ω·m	1	1	0.15	0.05	4	25	8	10	2	20×10^5	2.5×10^5	1.0×10^5
用途	变压器				感应器			电源		感应器		

1.6. 软磁铁氧体

软磁铁氧体的研究始于1935年，实现商品生产是1946年。(Snock对)尖晶石型铁氧体(spinel oxide)的研究始于1947年。若不加专门的说明，铁氧体一词一般指化学式为 $MO \cdot Fe_2O_3$ 的尖晶石氧化物，其电阻系数为金属的 10^6 倍，且具有高磁导率、低损耗等特点，故适用于高频领域。又因具有陶瓷性，故耐磨性良好。广泛用于各种电子设备中的变压器与记录磁头材料。

重要的商品铁氧体含两种或多种金属元素，铁的含量往往偏离化学计量(正分)成分，为的是改进其磁性。软磁铁氧体可分为锰锌系 $(Mn,Zn)Fe_3O_4$、镍锌系 $(Ni,Zn)Fe_2O_4$、铜锌系 $(Cu,Zn)Fe_3O_4$ 和镁锌系 $(Mg,Zn)Fe_3O_4$，也包括化学式为 $R_3Fe_5O_{12}$(R是钇或稀土元素)的柘榴石。使用最广的是前两种。锰锌铁氧体的电阻率较低($10^2\Omega \cdot cm$)，不能用于高频领域，但它具有高导磁率与高饱和磁通密度，故广泛用作几百kHz以下的电感器。镍锌铁氧体的磁导率虽然比锰锌系低，但其电阻率高($10^4 \sim 10^6\Omega \cdot cm$)，故可用于几百kHz到几百MHz频段。

一些主要的商品锰锌和镍锌铁氧体的特性列于表7。

1.6.1. 电感器和变压器用铁氧体

低磁通密度的通讯变压器对磁性的主要要求是高的初始磁导率。工作于 B-H 曲线线性区的铁氧体即称线性铁氧体。锰锌铁氧体是使用最广的线性铁氧体，商品材料的 μ_i 为18 000[在10kHz和 H 为0.4A/m(5mOe)下的测量值]，实验室的 μ_i 值为40 000[20]。一般而言，磁导率越高，则磁导率显著降低以前的可用频段越低。

电子计算机用的开关电源以及其它电子产品用的变压器要求兼有高饱和磁感值、高磁导率和低损耗。电视机用的偏转线圈、回扫变压器、聚焦线圈等元件是铁氧体的最大宗用途。

电感器要求中等磁导率、低的磁导率温度系数、低的磁导率减落和低的损耗。锰锌铁氧体使用的频段<1MHz，更高频段则用电阻率比锰锌铁氧体高 $10^4 \sim 10^5$ 倍的镍锌铁氧体。锰锌铁氧体中添加钙和硅等在晶界偏析的元素可增加电阻率。仔细控制添加量，并用化学沉淀技术制备的均匀高纯粉末，在100kHz下的铁损低达 0.8×10^{-6}[21]。

1.6.2. 微波铁氧体

含铁氧体的微波器件使用的单向传播特性接近旋磁共振频率1～100GHz。最重要的器件是隔离器和环形器。

微波器件的重要性能参数是：饱和磁极化强度(J_s)与 T_c 的温度相关性、共振线宽 ΔH、介电常数。材料所需的 J_s 视器件的工作频率 ω 而定，因为对于共振而言，$J_s < \omega/\gamma$，式中 γ 是旋磁比。在1～5GHz的低频段，采用具有不同衬底的钇柘榴石(YIG)，其 $J_s=0.02 \sim 0.18T$。在2～30GHz的中频段，除柘榴石外，也采用镁锰、镁锰锌和镁锰铝铁氧体，其 $J_s=0.06 \sim 0.25T$。毫米波的高频段(30～100GHz)则采用镍锌铁氧体，其 $J_s=0.5T$。微波铁氧体的一些商品牌号列于表8。

表8　选择的微波铁氧体材料[22]

材　料	J_s,T	ΔH A/cm	ϵ	损耗 tgδ ×10⁻⁴	T_c ℃	注
柘榴石						
Y	0.180	36	15.0	2	280	
YAl	0.018	36	13.8	2	105	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	降低Al含量
YAl	0.120	36	14.8	2	220	
YGd	0.073	160	15.4	2	280	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	降低Gd含量，T_c 不变，降低 $\Delta M_s/\Delta T$
YGd	0.160	40	15.1	2	280	
YGdAl	0.040	52	14.2	2	150	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	与YAl类似，但 $\Delta M_s/\Delta T$ 较低
YGdAl	0.140	40	15.1	2	265	
尖晶石						
MgMnAl	0.075	96	11.3	2.5	90	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	降低Al含量
MgMnAl	0.175	180	12.2	2.5	225	
MgMn	0.210	432	12.7	2.5	320	
MgMnZn	0.250	416	12.9	2.5	275	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	增加Zn含量
MgMnZn	0.280	432	13.1	2.5	225	
NiZn	0.400	272	12.3	25	470	高 J_s
NiZn	0.500	128	12.5	10	375	高 J_s
Li	0.375	520	15.0	25	640	高 J_s
LiZn	0.480	192	14.5	25	400	高 J_s
LiTi	0.100	240	18.0	25	300	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	降低Ti含量
LiTi	0.290	440	15.2	25	600	

1.7. 非晶态软磁合金

人们早就发现某些成分的合金在电镀或真空镀膜时呈非晶态[23]。50年代用锤击法从合金液滴制取非晶态合金。直到1960年Duwez等[24]奠定了使液态金属急冷的"喷淬"技术后，当代非晶态金属的研制才走上正轨。当前非晶薄带的制备多采用单辊旋淬技术，冷速可达

10^6℃/s。1973年美国Allied公司首先使非晶软磁薄带商品化，并开发了Co基、Fe-Ni基及Fe基非晶软磁材料，其牌号为Metglas。1975年日本也生产Amomet系列非晶软磁产品。中国非晶材料的研制始于1976年，商品生产始于1983年。目前已开发出品种齐全的Co基、Fe-Ni基和Fe基非晶软磁材料。可提供宽50～100mm、厚30～50μm、重50kg的薄带卷[25]。

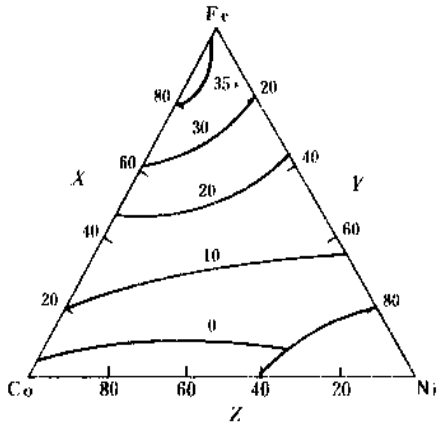


图9 $(Fe_xNi_yCo_z)_{78}Si_8B_{14}$膜三元非晶合金系的成分对饱和磁致伸缩的影响（$\lambda_s\times10^6$）

非晶合金本质上没有磁晶各向异性，其磁导率由磁致伸缩所支配。膜三元系$(Fe_xNi_yCo_z)_{78}Si_8B_4$非晶合金的饱和磁致伸缩$\lambda_s$与成分的相关性示于图9，Co基非晶合金的$\lambda_s$最小，Ni基的次之，Fe基的最大。Co基或Ni基合金均可得$\lambda_s=0$。非晶合金的电阻率高，因而涡流损耗极低。非晶材料具有优异的软磁特性，而其制备工艺与相应晶态材料的相比更简单而价廉，因而备受重视。

中国开发的Co基、Fe-Ni基和Fe基非晶合金的性能分别列于表9、10、11和12。非晶合金的饱和磁化强度$B_s=0.6\sim1.6T$，$T_c=250\sim430$℃，即相当于晶态的Ni-Fe合金，但低于晶态的Co-Fe和Si-Fe合金。密度比相应的晶态合金低20%，而电阻率则比之高3倍。在小功率的电子器件应用中，非晶态合金与坡莫合金相当。非晶合金早期的使用包括用非晶薄带编织的柔软磁屏蔽材料，作应力传感器用的多谐振荡器和基于非晶合金优良磁机械特性的延迟线、滤波器、变压器等。

人们关注的焦点在于用非晶薄带取代硅钢功率变压器的可能性，因为这是一个极为广阔的市场。非晶合金的损耗很低，采用它将导致每年节能几亿美元。$Fe_{82}B_{10}Si_8$非晶合金60Hz和1.6T下的铁芯损耗为0.24W/kg[26]，最高牌号M_4的晶粒取向硅钢的损耗值为1.3W/kg。非晶带材厚30～50μm，不宜于用传统工艺制作铁芯，为此专门开发了剪切，叠层或卷成大变压器铁芯的经济工艺。由于非晶材料冷却速率固有的限制，不可能做成厚带。宽度已达到100mm或更宽。非晶合金带的表面粗糙度也降低装配密度。$Fe_{36}B_7C_7$铁基非晶合金带的最高饱和磁化强度值为1.78T，低于3.2%Si-Fe的磁化强度值(2.03T)。

1.8. 各类软磁的用途

纯铁和低碳钢由于电阻率低，多供静态的用途，如电磁铁的极头，直流磁体或继电器的铁芯。低碳钢和无取向硅钢多用于小型电机和发电机，而取向硅钢则用于功率变压器和配电变压器以及大的转动电机。按吨位而论，硅钢居所有磁性材料之首。80年代，全世界硅钢的产量达5Mt。Fe-Al与Fe-Si-Al合金的用量极少，由于它们的硬度和电阻率均高，主要用作磁头材料。Ni-Fe合金广泛用于电子工业高质量的继电器、变压器、转换器和逆变器中，其磁导率比硅钢高，而损耗则较低。在用途上和Ni-Fe合金竞争的Co-Fe合金，其优点在于更高的饱和极化强度和居里温度，缺点是难于加工和昂贵。铁氧体的磁感值远低于金属材料，但其电阻率极高，故宜用于高频和特高频段。

由微细粉末(Fe或Ni-Fe)经绝缘后与粘结剂一起压制而成的铁芯，即所谓的磁粉芯（磁介质）。它实质上是将材料三维地细分，不像钢片或钢带，只是一维地减薄带厚。粉芯的涡流损耗因之显著降低，其有效的使用频率远比金属材料的高，而饱和磁通密度又远高于铁氧体。两种磁粉芯的特性参数列于表13。不难看出，磁粉芯的性能正好介于金属软磁与铁氧体软磁之间。其用途也是上述两种材料间的补充，多用作加感线圈，除用于无线电和电视装置外，也广泛用于低频或高频扼流圈中。

2. 永磁材料

人类对磁性材料的认识始于天然磁石——Fe_3O_4矿石。中国古代四大发明之一的指南针，直接与永磁材料有关，这也是永磁材料最早的应用。

衡量永磁材料特性的主要参数是剩磁、矫顽力和最大磁能积。特别是磁能积和矫顽力，其数值的改进可作为划分近代永磁材料发展阶段的依据。以19世纪末的碳钢为起点，到第三代稀土永磁Nd-Fe-B，100年内磁能积从2kJ/m³（0.25POe）提高到400kJ/m³（50POe），增长达200倍，而$SmCo_5$的最高矫顽力（4MA/m）比碳钢的(4kA/m)高约1000倍。各类永磁材料磁能积的提高示于图10。从图中可看出近一个世纪以来，永磁材料发展的三个里程碑：从上世纪末的碳钢[2kJ/m³(0.25POe)]到本世纪初的钨钢、铬钢与钼钢[5kJ/m³(0.6POe)]。1920年本田与佐藤开发了Fe-Cr-Co[8kJ/m³(1POe)]，1932年三岛开发了25Ni10Al-Fe[10kJ/m³(1.3POe)]。在Fe-Ni-Al的基础上最终开发出Alnico，使金属永磁的性能提高到前所未有的水平[$H_c=160$kA/m，$(BH)_m=100$kJ/m³]，这是永磁发展的第一个里程碑。

表 9 快淬软磁铁基合金

牌号	化学成分 %(原子)	饱和磁感应强度 B_s,T ≥	磁感应强度 B_{80},T ≥	剩磁比 R' (80A/m)	矫顽力 H_c A/m ≤	相对最大磁导率 μ_m ≥	相对脉冲磁导率 ($\tau=3\mu s$, $f=300Hz$) μ_p ≥		铁损,W/kg ≤			居里温度 T_c ℃ ≥	晶化温度 T_x ℃ ≥	密度(近似) g/cm³	主要用途
							$\Delta B=0.6T$	$\Delta B=1.5T$	$P_{1/80}$	$P_{1/400}$	$P_{0.4/10000}$				
1K101	Fe76～81(Si、B) 19～24	1.55	1.0		6.4	120000		10000	0.2	1.7	30	390	485	7.3	大功率开关电源,双极性脉冲变压器,电磁传感器,配电变压器,电源变压器铁芯
1K102	Fe75～81Si3～5B13～19Cl～2.6	1.6	1.1		8.0	120000				3.5	35	420	490	7.3	中频变压器,大功率开关电源铁芯
1K102J	Fe75～81Si3～5B13～19Cl～2.6	1.6	1.3	≥0.80	6.4	150000		4700	0.16	2.0	30	420	490	7.3	双极性脉冲变压器
1K102H	Fe75～81Si3～5B13～19Cl～2.6	1.6		≤0.20	8.0		4000		0.30	2.0	25	420	490	7.3	单极性脉冲变压器
1K103	Fe71～74Ni6～10 B10～15 (Si、P、C)8～12	1.4	1.2		4.0	250000				1.5	35	435	450	7.4	400Hz 电源变压器,双极性脉冲变压器,磁放大器铁芯
1K104	Fe73～77Si1～3.3 B14～17.5Ni4.5～5.0Mo2.5～5.5	1.3	1.1		5.0	100000					25	318	528	7.5	高频大功率各类输出变压器铁芯
1K105	Fe75～76Si8～11 B10～24 (Cr、Nb、Mo)3	1.32			6.4			5000		1.8		312	550	7.3	脉冲变压器,400Hz 大功率电源变压器铁芯
K105J	Fe75～76Si8～11 B10～14 (Cr、Nb、Mo)3	1.32	1.0	≥0.87	3.2					1.4		310	550	7.3	0.4～10kHz 中频变压器铁芯
1K106	Fe77～82Si4～6 B15～17.5	1.58	1.0		8.0	200000				1.5	20	405	515	7.3	高频变压器,中频变压器铁芯

表 10 快淬软磁钴基合金

牌号	化学成分 %(原子)	饱和磁感应强度 B_s,T ≥	磁感应强度 B_{80},T ≥	剩磁比 R'_r (80A/m)	矫顽力 H_c A/m ≤	相对起始磁导率 μ_0 (0.08A/m) ≥	相对最大磁导率 μ_m ≥	相对脉冲磁导率 μ_0 (τ=1μs, f=300Hz, ΔB=0.4T) ≥	铁损,W/kg ≤		居里温度 T_C ℃ ≥	晶化温度 T_x ℃ ≥	密度(近似) g/cm³	主要用途
									$P_{0.5/20000}$	$P_{0.3/100000}$				
1K201H	Co67～69Fe3.5～5 Si7～10B16～19 M1.2～2.2	0.70	0.50	≤0.10	1.2			4000	25		340	530	7.8	小功率脉冲变压器,高频变换器铁芯
1K202J	Co61～65Fe4～4.5 Si9～14B12～18 M2～7	0.68	0.50	≥0.85	1.2		400 000		35		320	510	7.8	磁放大器,互感器,漏电保护开关铁芯
1K203	Co66～72Fe1.5～4 Si5～13B10～20 M3～7	0.80	0.60		1.2				20		320	530	7.9	20kHz 开关电源铁芯
1K204	Co67～70 Fe2.5～3.5 Si10～12B12～19 M2～5	0.60	0.50		1.6		200 000			110	300	540	8.0	100～200kHz 开关电源铁芯
1K205	Co65～86Fe1～7 B3～20Si0～14 M2～15	0.60			1.2	20 000			20		260	480	7.9	高频高耐磨磁头铁芯,漏电保护开关,高频变压器传感器铁芯
1K206	Co66～68Fe4～5 Si6～10B15～20 M2～7	0.53			1.6		150 000				320	520	7.9	磁屏蔽材料(淬态使用)

注:化学成分中的 M 为其他一种或几种金属元素。

表 11 快淬软磁铁镍基合金

牌号	化学成分 %(原子)	饱和磁感应强度 B_s,T ≥	磁感应强度 B_{80},T ≥	剩磁比 R'_r (80A/m) ≤	矫顽力 H_c A/m ≤	相对最大磁导率 μ_m ≥	铁损,W/kg ≤			居里温度 T_C ℃ ≥	晶化温度 T_x ℃ ≥	密度(近似) g/cm³	主要用途
							$P_{1/400}$	$P_{1/5000}$	$P_{3.2/20000}$				
1K501	Fe29～50Ni30～44 (P,B,C)15～24	0.75	0.60		1.2	400 000	1.5	65	15	243	410	7.5	漏电保护开关,开关电源,传感器铁芯
1K501H	Fe29～50Ni30～44 (P,B,C)15～24	0.75		0.1	1.6	3 000			15	258	421	7.5	单端反激开关电源,高频扼流圈铁芯
1K502	Fe45～50Ni28～30 V1～2Si7～8B14～15	0.90	0.80		1.2	400 000				300	500	7.4	磁放大器,互感器铁芯

表 12 快淬软磁钴镍基合金

牌号	化学成分 %(原子)	饱和磁感应强度 B_s,T ≥	磁感应强度 B_{80},T ≥	剩磁比 R'_r ≥	矫顽力 H_c A/m	相对最大磁导率 μ_m	铁损,W/kg ≤		居里温度 T_C ℃ ≥	晶化温度 T_x ℃ ≥	密度 g/cm³	主要用途
							$P_{0.1/20000}$	$P_{0.3/100000}$				
1K601	Co24～40Ni28～39 Fe6～14Si5～9B7～16	0.55			1.3	100 000	40		220	460	7.9	大功率开关电源铁芯
1K601J	Co24～40Ni28～29 Fe6～14Si5～9B7～16	0.60	0.55	0.90	1.2	400 000	50		319	443	7.9	磁放大器,传感器铁芯

表 13 磁粉芯的特征参量

粉末类别	平均粒度 μm	实际电阻率 μΩ·cm	理论电阻率 μΩ·cm	μ_a (环形铁芯)	H_c A/cm	B_s T
羰基铁	1～8	0.1	(1～10)×10⁵	3～20	4～6	1.2～1.9
	4～10		(0.5～5)×10⁴	25～75	10～15	
镍铁 78～80%Ni，0～4%Mo	20～100	0.5	(0.5～5)×10⁴	20～300	≈3	0.7～1.0

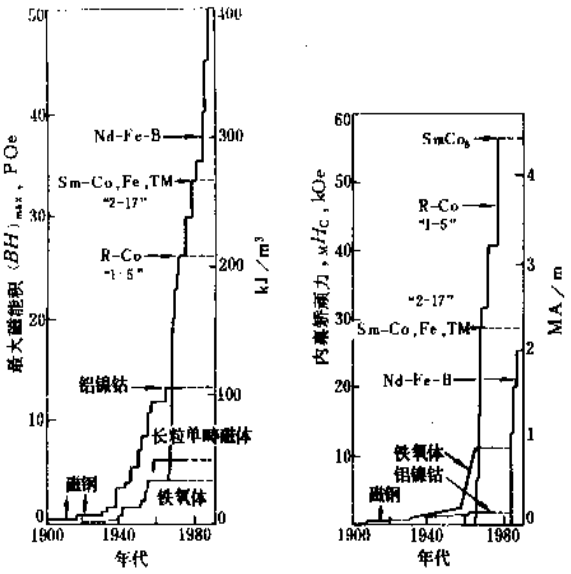


图 10 自 1900 年以来永磁体发展的历程
(取所报道的最佳实验室水平)[27]

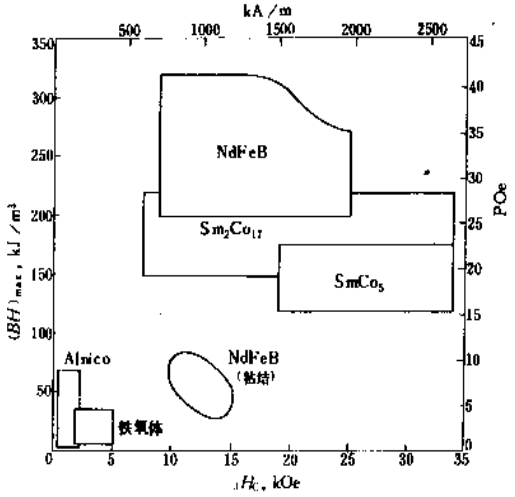


图 11 各类永磁材料的性能分布

50 年代出现的铁氧体，标志永磁发展的第二个里程碑，此系列发展的历程如图中虚线所示。与金属永磁相比，铁氧体的主要优点在于高的矫顽力（160～400kA/m），虽然剩磁较低，但已具有足够的磁能积（36kJ/m³）。更由于其价廉，因此自 60 年代以来，已成为永磁家族中最主要的成员。其产量占全部永磁的 90%，产值则占一半以上。

1967 年 Strnat[28]开发的 RCo_5 化合物，揭开了稀土永磁发展的序幕。1970 年问世的 $SmCo_5$ 永磁算是稀土永磁的第一代，其矫顽力高达 4MA/m，磁能积 200kJ/m³，均远高于当时所有的永磁材料。70 年代末问世的 Sm_2Co_{17} 磁体是为稀土永磁的第二代，其磁感值高于 $SmCo_5$，矫顽力稍低，磁能积达 260kJ/m³，1983 年问世的 Nd-Fe-B 磁体是稀土永磁的第三代，其磁能积达到了前所未有的记录——400kJ/m³。

Alnico、铁氧体和稀土永磁是永磁材料的三大主要类别。图 11 给出各类永磁材料性能范围的分布。

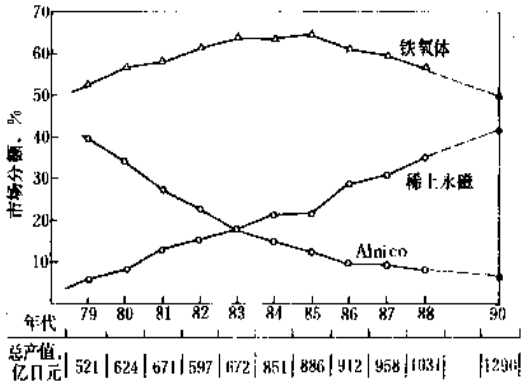


图 12 80 年代日本永磁产值和各类磁体产值比例的变化

日本永磁产值约占西方世界总产值的一半。近十年日本永磁产值及各类磁体所占比例的变化示于图 12。总的趋势是 Alnico 持续下降，稀土永磁持续上升，铁氧体稳中略降。西方世界各类磁体产值消长的趋势与此类似。唯 Alnico 下降和稀土永磁上升的速率均比日本为缓。1985 年西方世界永磁材料的总产值为 10.6 亿美元，铁氧体占 63%，Alnico 占 20%，稀土永磁占 16%，其它永磁占 1%。1988 年西方世界永磁材料的总产值为 16 亿美元，铁氧体占 60%，Alnico 占 12%，稀土永磁上升到 28%[29]。

Fe-Cr-Co 合金的磁性与 Alnico 类似，其优点是可以冷加工，因此这类合金与 Cu-Ni-Fe（Cunife）、Fe-Co-V（Vicalloy）等都归入韧性永磁合金。除稀土永磁以外的一

些典型永磁材料的物理和磁学性质均列于表14。

表14　永磁材料的性质

磁体材料	化学成分	B_r, T	H_c, kA/m	$(BH)_{max}$ kJ/m³ (POe)
3½%Cr钢	3.5Cr, 1C, 余Fe	1.03	5	2.4 (0.3)
3% Co钢	3.25Co, 4Cr, 1C, 余Fe	0.97	6	3.0 (0.38)
17% Co钢	1.85Co, 3.75Cr, 5W, 0.75C, 余Fe	1.07	13	5.5 (0.7)
36% Co钢	38Co, 3.8Cr, 5W, 0.75C, 余Fe	1.04	18	7.8 (0.98)
Alnico1	12Al, 21Ni, 5Co, 3Cu, 余Fe	0.72	37	11.0 (1.4)
Alnico2	10Al, 19Ni, 13Co, 3Cu, 余Fe	0.75	45	13.5 (1.7)
Alnico3	12Al, 25Ni, 3Cu, 余Fe	0.70	38	10.7 (1.35)
Alnico4	12Al, 27Ni, 5Co, 余Fe	0.56	57	10.7 (1.35)
Alnico5①	8Al, 14Ni, 24Co, 3Cu, 余Fe	1.28	51	44.0 (5.5)
Alnico DG	8Al, 14Ni, 24Co, 3Cu, 余Fe	1.33	53	52.0 (6.6)
Alnico Col①.	8Al, 14Ni, 24Co, 3Cu, 余Fe	1.35	59	60.0 (7.6)
Alnico6①	8Al, 16Ni, 24Co, 3Cu, 1Ti, 余Fe	1.05	62	31.0 (3.9)
Alnico8①	7Al, 15Ni, 35Co, 4Cu, 5Ti, 余Fe	0.82	130	42.0 (5.3)
Alnico 8HC①	8Al, 14Ni, 38Co, 3Cu, 8Ti, 余Fe	0.72	150	40.0 (5.0)
Alnico9①	7Al, 15Ni, 35Co, 4Cu, 5Ti, 余Fe	1.05	120	72.0 (9.1)
Col. Alnico HC①	7Al, 14Ni, 40Co, 3Cu, 7.5Ti, 余Fe	0.95	150/155	91.5 (11.5)
Col. Alnico HC①	7Al, 14Ni, 39Co, 3Cu, 8Ti, 余Fe	0.88	170/180	77.0 (9.7)
烧结 Alnico2	10Al, 19Ni, 13Co, 3Cu, 余Fe	0.71	44	12.0 (1.5)
烧结 Alnico5①	8Al, 14Ni, 24Co, 3Cu, 余Fe	1.09	49	31.0 (3.9)
烧结 Alnico6①	8Al, 16Ni, 24Co, 3Cu,, 1Ti, 余Fe	0.94	63	23.0 (2.9)
烧结 Alnico8①	7Al, 15Ni, 35Co, 4Cu, 5Ti, 余Fe	0.74	120	32.0 (4.0)
烧结 Alnico8HC①	7Al, 14Ni, 38Co, 3Cu, 8Ti, 余Fe	0.67	140	36.0 (4.5)
Ceramic 1	M0.6Fe_2O_3	0.23	150/260	8.4 (1.1)
Ceramic 2①	M0.6Fe_2O_3	0.29	190/240	14.0 (1.8)
Ceramic 3①	M0.6Fe_2O_3	0.33	180/190	21.0 (2.6)
Ceramic 4①	M0.6Fe_2O_3	0.25	180/300	12.0 (1.5)
Ceramic 5①	M0.6Fe_2O_3 M代表钡、锶、铅一类金属中的一种或多种	0.38	190	27.0 (3.4)
Ceramic 6①	M0.6Fe_2O_3	0.32	220/260	20.0 (2.5)
Ceramic 7①	M0.6Fe_2O_3	0.34	260/320	22.0 (2.8)
Ceramic 8①	M0.6Fe_2O_3	0.38	235/240	28.0 (3.5)
粘结铁氧体	塑料成形铁氧体	0.16	110/240	4.4 (0.55)
粘结铁氧体①	弹性各向异性铁氧体	0.24	170/215	11.0 (1.4)
ESD31①	20.7Fe, 11.6Co, 67.7Pb	0.50	80	18.0 (2.3)
ESD32①	18.3Fe, 10.3Co, 72.4Pb	0.68	76	24.0 (3.0)
ESD41	20.7Fe, 11.6Co, 67.7Pb	0.36	77	8.8 (1.1)
ESD42	18.3Fe, 10.3Co, 72.4Pb	0.48	66	10.0 (1.3)
Cunife 1①	60Cu, 20Ni, 20Fe	0.55	42	11.0 (1.4)
Vicalloy I	10V 52Co, 余Fe	0.75	20	6.4 (0.8)
Remalloy	12Co, 15Mo, 余Fe	0.97	20	8.0 (1.0)
Cr-Co-Fe①	10Co, 30Cr, 1Si, 余Fe	1.17	46	34.0 (4.3)
Cr-Co-Fe①	23Co, 31Cr, 1Si, 余Fe	1.25	52	40.0 (5.0)
Cr-Co-Fe	15Co, 28Cr, 1/4Zr, 1Al, 余Fe	0.95	37	15.0 (1.9)
Cr-Co, Fe①	11.5Co, 33Cr, 余Fe	1.20	60	42.0 (5.3)
Cr-Co, Fe①	5Co, 30Cr, 余Fe	1.34	42	42.0 (5.3)
Mn-Al-C①	70Mn, 29.5Al, 0.5C	0.56	180	44.0 (5.5)

① 为各向异性。

2.1. 铝-镍-钴合金

1932年出现的析出硬化型"Alni"合金[25%（原子）Ni，10%（原子）Al；其余为Fe]，其矫顽力9倍于钨钢，比当时最佳永磁体——钴钢的矫顽力高2.5倍。它的出现促发了对添加合金元素及不同热处理工艺持续而广泛的研究。在众多的添加元素中，钴的效果最好。最终开发出Alnico永磁体，它是含铝、镍和钴的铁基合金，并添加约3%铜。其研究始于30年代末期。1939年Betterige开发了各向同性的Alnico 1～4。随后往合金中添加百分之几的钛、铌以提高矫顽力。1947年奈耳（Néel）等奠定了Alnico磁退火理论，因此开发了各向异性的Alnico 5以上的高牌号合金。1957年Koch开发了Alnico 8，但应用最广的是Alnico 5。由于合金性脆，多用铸造或粉末冶金工艺制造。总的来说烧结磁体的机械强度稍高，但磁性较弱，原因是密度较低。

在固溶处理温度（约125℃）以上，合金是具有体心立方结构的单相。当冷却到750～850℃时，固溶体亚稳分解为另外两种体心立方相α与α'，两者晶格常数略有差别，基相α富镍与铝，和富铁与钴的α'相比较，其磁性较弱。α'相呈棒状，轴向沿〈100〉晶向，直径约10nm，长100nm。

Alnico的矫顽力机制一般认为是α'相基于形状各向异性的单畴颗粒的非一致转动。棒形颗粒的长径比愈大，其表面愈光滑，则矫顽力越高，两相饱和磁化强度之差也增大。加钛的作用即在于提高棒粒的长径比和表面光滑度。

在低于居里点的温度区进行热处理时，发生分解反应，此时施加外磁场，则α'相的棒粒倾向于沿最接近磁场方向的〈100〉晶向排列，使静磁能最低。此效应在对Alnico 5单晶的电镜观察中得到证实[30]。结果沿磁场方向的H_c、B_r和$(BH)_{max}$提高，而牺牲垂直于磁场方向的性能，各向异性因之增强。

调整成分可使Alnico的居里点提高，分解反应因而可在居里点以下较快进行。对含24%（重量）Co的各向异性磁体尤其是这样。其它的重要考虑是抑制可能在1000～1100℃出现的γ面心立方非磁性相，就此而论，抑制γ相的铝含量是很敏感的。若铝含量远低于7～8%（重量），则γ相的形成极为显著。

2.1.1. 各向同性的铝-镍-钴合金

表14中所列的Alnico1～4是各向同性的，原因是钴含量低，不足以进行有效的磁场热处理。固溶处理的典型温度是1250℃，控制冷却到室温，再于600℃回火，进行时效处理，随之缓冷。最大磁能积约12kJ/m³（1.5MGOe）。

2.1.2. 各向异性的铝-镍-钴合金

Alnico 5和6，含钴约24%（重量），经磁场热处理以发展各向异性，磁场强度约80kA/m（1.0kOe）。将磁体从固溶处理炉内取出，置于电磁铁或螺线管的磁场内冷却。冷却的平均速率约1℃/s，仅在750～850℃亚稳分解发生时需要磁场。Alnico 6与5的主要区别在于Alnico 6中含钛1%（重量），以提高H_c，但B_r和$(BH)_{max}$则较低。

2.1.3. 高矫顽力的铝-镍-钴合金

Alnico 8和8HC的矫顽力达120～160kA/m（1.5～2.0kOe），主要靠提高钴含量到≥35%（重量），钛含量达到5～8%（重量）。Alnico8HC的矫顽力高于Alnico 8的是由于钛含量较高。Alnico 8和8HC的磁场热处理和Alnico5与6的不同，它是在800℃进行等温磁场处理，而不是连续冷却。

2.1.4. 柱状晶的铝-镍-钴合金

既然棒粒状的α'相沿〈100〉晶轴析出，若铸态结构的晶粒具有〈100〉的择优取向，则磁性可大为改善。Alnico正如大多数立方晶体结构那样，在凝固过程的热流中，〈100〉是择优的生长方向。因此控制热流方向，即可获得具有〈100〉织构的柱状晶结构，其结果增强了磁滞回线的矩形度，B_r、H_c和$(BH)_{max}$均有所改进。柱状晶的Alnico 5 Col牌号，其$(BH)_{max}$为64kJ/m³（8MGOe）。

高矫顽力的含钛合金很难生成柱状晶结构。原料必须高纯度[31]，并加入0.2%（重量）硫助长柱状晶生长。Alnico 9就是采用此技术使含5%(重量)钛的Alnico 8生长成柱状晶。含8%（重量）钛的合金生长柱状晶更为困难。

用快淬技术制备了Alnico 5合金的薄片[32]，并在875℃进行磁场退火，所得微晶Alnico 5合金的性能为：B_r=1.1T，H_c=53MA/m（0.66MOe），$(BH)_{max}$=43kJ/m³（5.4MGOe）。若快淬时沿带厚方向加80kA/m（1kOe）的磁场，则B_r=1.3T，H_c=80kA/m（1kOe），$(BH)_{max}$=84kJ/m³(10.5MGOe)。

20世纪30年代到50年代是Alnico作为商品永磁的全盛时期，其性能、产值、产量均居永磁材料的首位。Alnico多晶的$(BH)_{max}$最高达100kJ/m³（12.6MGOe），单晶的$(BH)_{max}$高达120kJ/m³（15MGOe）。但长期来性能未见有所突破，而它的主要原料镍与钴都是战略物资。资源短缺决定了Alnico发展的限度；特别是1968年以后稀土永磁的兴起，取代了Alnico在高性能领域中的应用。与此同时，永磁铁氧体性能的改进和价格的优势，更使Alnico的产值和产量锐减，此趋势仍将继续（见图12）。

2.2. 永磁铁氧体

永磁铁氧体的化学式为 $MO \cdot 6Fe_2O_3$，式中M为金属元素，它具有六方晶体结构。商品永磁铁氧体多为钡铁氧体，于1952年问世。性能优于钡铁氧体的锶铁氧体则于1963年问世。因为铁氧体采用陶瓷工艺生产，故此种磁体常称"陶瓷磁体"，或"磁性陶瓷"。此类磁体的原材料来源丰富，价格低廉。因此永磁铁氧体的价格远低于各类金属永磁的价格。它的矫顽力和电阻率均较高，故可制备扁平元件，而且它的交流损耗小。自60年代初以来，永磁铁氧体的产量迅速增长，到1970年它的世界年产量已超过了金属永磁。目前其产量约占永磁材料总产量的90%以上，其产值则占总产值的60%。

永磁铁氧体矫顽力高的根源在于大的磁晶各向异性 [$K_1=0.3MJ/m^3$ ($3\times10^6 erg/cm^3$)] 和低的饱和极化强度 ($J_s=0.47T$)。锶铁氧体的 K_1 更高，J_s 更低。由于居里点相当低（约450℃），铁氧体磁性对于温度的敏感性远高于Alnico的。剩磁随温升的降低速率为0.19%/℃，而矫顽力的降低速率约为0.2～0.5%/℃。若暴露在较高温度下，则因矫顽力降低而发生严重的退磁。为此开发了一些高 H_c 的牌号，例如表14中的Ceramic 4与7。

永磁铁氧体的典型制备工艺如下：将碳酸钡或碳酸锶与氧化铁混合，混合粉末在1100～1200℃焙烧以形成铁氧体。焙烧料球磨到1μm的粒度，将细粉模压并于1200℃下烧结成致密体。粒度越细，烧结温度越低，则矫顽力越高，但剩磁则越低。成形时加磁场使粉末取向排列，可制备各向异性磁体。典型的商品铁氧体永磁如表14所示（Ceramic 1～8）。

近年来，永磁铁氧体的制造工艺有了很大的改进：用高效砂磨机取代球磨机，改进钢球的形状比例，采用回转窑预烧，混料时加入分散剂，成形时加润滑剂提高取向度并改进模具等，从而提高了效率和产品质量。此外，用铁鳞或天然的赤铁矿代替氧化铁，用天青石代替昂贵的碳酸锶[33]。天青石主要含 $SrSO_4$，并有少量的 $CaSO_4$、

表15　永磁铁氧体性能比较

国别(公司)	材料牌号	B_r,T(kG)	$_bH_c$,kA/m(kOe)	$_iH_c$,kA/m(kOe)	$(BH)_{max}$ kJ/m³(POe)
日本 (TDK公司) 1980	FB₄A(Ba系)	0.41(4.10)	176(2.20)	177.6(2.22)	31.8(4.0)
	FB₄B(Sr系)	0.4(4.0)	256(3.20)	264(3.30)	30.2(3.8)
	FB₄H(Sr系)	0.37(3.7)	283.2(3.45)	336(4.2)	25.9(3.25)
	FB₄N(Sr系)	0.43(4.3)	184(2.3)	185.6(2.32)	35.0(4.4)
荷兰 (Philips公司) MBLE1981/82	FXD100(同性)	0.22(2.2)	136(1.7)		8.8(1.0)
	FXD425(Sr异性)	0.42(4.2)	228(2.85)		33.4(4.2)
	FXD400(Sr异性)	0.41(4.1)	268(3.35)		31.8(4.0)
	FXD410(Sr异性)	0.38(3.8)	284(3.55)		27.1(3.4)
中国 (上海磁钢厂) 1982	Y10(同性)	≥0.2(≥2.0)	128～160 (1.6～2.0)		6.4～9.6 (0.8～1.2)
	Y25(异性)	0.32～0.38 (3.2～3.8)	128～192 (1.6～2.4)		18.3～21.5 (2.3～2.7)
	Y35H(异性)	0.38～0.42 (3.8～4.2)	160～216 (2.0～2.7)		26.3～29.5 (3.3～3.7)
	Y22H(异性)	≥0.31(≥3.1)	232～248 (2.9～3.1)		≥17.5(≥2.2)
中国 (宜宾899厂) 1988	Y10(同性)	≥0.2(≥2.0)	128～160 (1.6～2.0)		6.4～9.6 (0.8～1.2)
	Y25(异性)	0.35～0.39 (3.5～3.9)	152～208 (1.9～2.6)		22.3～25.5 (2.8～3.2)
	Y30BH(异性)	0.38～0.4 (3.8～4.0)	224～240 (2.8～3.0)		27.1～30.2 (3.4～3.8)
	Y35(异性)	0.4～0.44 (4.0～4.4)	176～224 (2.2～2.8)		30.2～33.4 (3.8～4.2)

$BaSO_4$、SiO_2 和 Al_2O_3。因为原料占总成本的三分之一，所以更多地注意用廉价原料取代高纯而昂贵的原料。当然，原料纯度不仅对铁氧体的熔烧和烧结行为有影响，更对颗粒尺寸、形状、粒度分布以及原料的化学成分都有明显而复杂的影响。

为降低永磁铁氧体的温度系数，加适量的铜、铌于锶铁氧体中，其磁感温度系数 $\alpha_{B_r}=-0.09\%/℃$，只有普通铁氧体的一半左右。此外，开发了含 La_2O_3 的钙系铁氧体，其 $(BH)_{max}$ 可达 31kJ/m³（3.9POe）。目前生产的永磁铁氧体在晶体结构上属六角晶系中的 M 型（M＝$BaFe_{12}^{+3}O_{19}$，现已开发了六角晶系的另一类型，即 W 型（W＝$BaFe_2^{+2}Fe_{16}^{+3}O_{27}$）铁氧体，其 $B_r=0.44\sim0.47T$（4.4～4.7kG），$H_c=120\sim167kA/m$（1.5～2.1kOe），$(BH)_{max}=30\sim34.2kJ/m^3$（3.7～4.3POe）。

永磁铁氧体广泛用于机电器件，如发电机、继电器、电机等；电子方面的应用如扬声器、行波管、电话的受话器等；握持器件如门锁、封条、压条等；也广泛用于多种多样的玩具设计中。

发展最快的领域要算塑料粘结铁氧体，即将熔烧铁氧体粉料与塑料、树脂或低融点金属混合而使之压制粘结成形。制备了各向同性与各向异性的粘结磁体，虽然其磁性较低。但塑料磁体价廉，柔软有弹性，可切割打孔。大量用作门窗扣、墙扣、冷库和冰箱的门密封垫压条、玩具电机、微型电机等。

日本、荷兰和中国铁氧体永磁典型产品的性能列于表 15 中。

2.3. 铁-铬-钴合金

1971 年开发了具有韧性的 Fe-Cr-Co 永磁合金系[34]。其冶金学结构和永磁性能与 Alnico 类似，但它可以在室温下冷加工。在含钴显著低的合金中仍具有同等的磁性，成本因而显著低。

Fe-Cr-Co 的典型性能是 $B_r=1.0\sim1.3T$，$H_c=150\sim600A/cm$（190～753Oe），$(BH)_{max}=10\sim45kJ/m^3$（1.3～5.7POe）。一些有代表性的商品牌号的性能列于表 14。低钴［10%（重量）］的三元合金具有相当于 Alnico 5 的磁性能。和 Alnico 一样，Fe-Cr-Co 分各向同性和各向异性两类。借磁场退火或退火与时效之间的单轴形变均可感生各向异性，而得到优异的性能，Alnico 是不可能进行单轴形变的。

文献［35～37］中综述了直到 1978 年 Fe-Cr-Co 的发展。Fe-Cr-Co 在高温下（>1200℃）具有体心立方结构。在 700～1200℃温区内 α 相与面心立方 γ 非磁性相共存。铬含量较高时，在此温区出现 σ 脆性相。淬火可保持高温 α 相，这种情况下将亚稳分解为富铁的 α_1 相和富铬的 α_2 相，粒度约 30nm。分解发生于 650℃，随钴含量降低，分解温度下降，对于 Fe-Cr 二元合金，分解温度为 550℃。添加诸如锆、铌、铝、钒和钛则扩大 α 相区而缩小 γ 相区。

Fe-Cr-Co 合金的矫顽力机制显然是畴壁的钉扎。磁畴跨越两相的粒子。通过透射电镜的研究和 J_s，H_c 的测量以及各向异性随温度的变化表明，畴壁被饱和磁化强度的波动局部“钉扎”。

颗粒形状极为重要，磁场退火或单轴形变使颗粒拉长并取向排列从而使磁性改变，主要是提高 Br 和矩形度。含 12%（重量）Co，33%（重量）Cr 的三元合金先时效处理后，再单轴向形变（拉伸），再随之终时效处理[38]，其 $B_r=1.2T$，$H_c=60kA/m$（750Oe），$(BH)_{max}=42kJ/m^3$（5.3POe）。23Co-2Cu-33Cr-余 Fe 合金经此种处理可得到最佳的磁能积：78kJ/m³（9.8POe）[39]。15Co-3Mo-24Cr-余 Fe 合金经磁场热处理后具有〈100〉柱状晶结构，其磁能极的最佳纪录是 76kJ/m³（9.5POe）[40]。甚至含钴仅 2～5%（重量）的 5Co-30Cr-余 Fe 合金也可得到优良的磁性 $(BH)_{max}=42kJ/m^3$（5.3POe）[41]。这种低钴合金所显示的 $(BH)_{max}$ 与钴含量之比率是所有钴基合金系中最高的。因此，含钴量仅为 Alnico 一半的 Fe-Cr-Co 合金达到了前者的磁性能并具有韧性。钴含量很低的合金要求很长时间的热处理，因为亚稳分解的动力学减弱。

看来，Fe-Cr-Co 合金可以取代 Cunife（Cu-Ni-Fe）和 Vicalloy（Fe-Co-V）以及某些 Alnico。已开发了牌号为 Chromindur 的许多 Fe-Cr-Co 合金以代替 Remalloy（12Co-20Mo-68Fe），用作电话受话器的附加励磁材料，其钴含量从 15%（重量）降到 10.5%（重量）[42]。磁体必须做成杯状。Fe-Cr-Co 合金的韧性使之可以作室温高速形变，而 Remalloy 只能作高温（1250℃）热形变。

Fe-Cr-Co 刚问世时，发展较快，有人预言，认为它将全面取代 Alnico，而成为除 Alnico 和铁氧体之外的第三大磁体。但此预言未能兑现，主要原因在于 Fe-Cr-Co 的矫顽力最高只有 88kA/m（1100Oe），无法取代 Alnico 8 与 9［其 $H_c\approx160kA/m$（2kOe）］。性能与 Alnico 5 相当的 FeCrCo 含钴 12～15%，原料成本比 Alnico 低 20～30%，但其工艺成本比 Alnico 高（要求真空冶炼，冰水淬冷，等温范围很窄……）。这些缺点限制了 FeCrCo 的推广应用。

2.4. 铜-镍-铁和铜-镍-钴合金

铜-镍-铁永磁合金有韧性，甚至在时效后的永磁状态下也可冲压。商品牌号的 Cunife 合金，其公称成分为 60%（重量）铜，20%（重量）镍，20%（重量）铁。从 1040℃淬火，在 650℃回火，冷拉或冷轧，并于 650℃时效即可发展成硬磁态，其 $(BH)_{max}=12kJ/m^3$（1.5POe）。典型的商品牌号亦列于表 13。由于良好的韧性，Cunife 磁体用作测速表和定时电机，所用磁体用高速精密冲压制备。但铸锭不能热加工，锭子尺寸因偏析而限制在直径 3cm 以内。Cunico 与 Cunife 类似，其成分为 29%（重量）钴，21%（重量）镍，50%（重量）铜。

2.5. 铁-钴-钒合金

铁-钴-钒永磁合金也是韧性的。通常的商品牌号是Vicalloy，其公称成分为：10%（重量）钒，52%（重量）钴，38%（重量）铁（表14）。从1200℃淬火使体心立方α相转变，接着在600℃时效（面心立方γ相析出）。从而发展硬磁性，是各向同性的。$(BH)_{max}=6kJ/m^3$（0.75POe）。因为此合金能轧成薄带，Vicalloy广泛用作百货公司货物以及图书馆书籍的防盗卡。

含50%（重量）钴的Fe-Co-V系有多种用途：含2%（重量）钒的合金（2V-Permendur和Supermendur）是软磁，含3～5%（重量）钒则发展成半硬磁（Remendur），其$H_c=14\sim50A/cm$（18～63Oe）。用铬可取代部分钒。

2.6. 铂-钴合金

在稀土永磁出现以前，铂-钴磁体是性能最佳的永磁材料，兼有当时最高的矫顽力和磁能积［$H_c=400kA/m$（5kOe），$(BH)_{max}=72kJ/m^3$（9POe）］。最佳性能出现在等原子成分处，即77%（重量）铂。合金具有韧性，从1000℃控制降温，并在600℃时效处理而获得硬磁性。主要的用途是助听器、手表和行波管。现在Pt-Co已全部被稀土永磁取代，主要原因是铂太昂贵。

2.7. 长粒单畴磁体

长粒单畴磁体（elongated single domain，简称ESD）是基于永磁理论——长粒单畴特性制造的一类永磁材料。理论指出，磁性粒子小到一定程度时，颗粒内部不再含有畴壁，即成为单畴颗粒。此时颗粒的反磁化只能靠转动产生。这样，矫顽力等于内禀矫顽力$H_c=2K/J_s$，式中K是单轴各向异性常数。对于拉长的颗粒而言，$K=J_s^2(N_t-N_0)/2\mu_0$。N_t和N_0分别表示沿短轴和长轴的退磁因子。通用电气公司（General Electric Co.）开发了制备长形颗粒的特殊电沉积工艺[35]，成功地制出拉长的Fe-Co颗粒。某些商品的性能列于表14。最佳性能为$H_c=80kA/m$（1kOe），$(BH)_{max}=24kJ/m^3$（3POe）。这些值远低于理论的预期值。后来的理论研究表明，通过涡旋（curling）与曲折（bucking）等模式，在较小的场强下磁矩即可转动，而勿需一致转动。

ESD磁体的牌号如Lodex（通用电气公司和日立公司的商标）。Lodex的尺寸精确，而且其磁性均匀，故常用于定时电机、量具、恒温器和继电器中，但ESD磁体所要求的特殊制作工艺则限制了它的推广生产与使用。

2.8. 铁-钼-钴合金

Fe-Mo-Co系合金通常称Remallog，或Comol，或Comallog。有两种重要的成分：71Fe-17Mo-12Co和68Fe-20Mo-12Co。从1250°油淬，随后在675℃时效，$(BH)_{max}=10kJ/m^3$（1.3POe）（表13）。含20%（重量）钼的Remalloy主要用作磁舌型电话受话器的偏场磁体，其产量每年超过10兆套。因为Remalloy必须热形变，因此它已被可冷形变的Fe-Cr-Co磁体取代。

2.9. 磁　钢

含1%（重量）碳和百分之几的钴、钨、铬的碳钢统称为磁钢。这是最先作为永磁用的钢种。其硬磁性源于从1000℃淬火而发展的马氏体结构，所以又称马氏体钢。一些有代表性的磁钢也列于表14。此类磁钢在磁滞电机中仍有相当数量的应用。

2.10. 锰-铝-碳合金

Mn-Bi、Mn-Al合金性能虽然较高，但稳定性差，一直未能实用化。60年代日本松下公司首先开发了Mn-Al-C合金，其性能较低，只能取代一部分Al-Ni合金。70年代中采用热挤压制备了各向异性的MnAlC合金[36]，性能上有新的突破：$B_r=0.61T$，$_bH_c=220kA/m$（2.8kOe），$(BH)_{max}=56kJ/m^3$（7POe）。实验室水平达到64.8kJ/m³（8.1POe），单晶的$(BH)_{max}=73.2kJ/m^3$（9.2POe）[37]。典型的合金成分为70%（重量）锰、29.5%（重量）铝、0.5%（重量）碳。有益的添加元素有铜、钛、镍等。其主要工艺流程为：组分元素在大气中感应熔炼（约1400℃）、浇铸成柱状锭子，于1000～1100℃固溶处理约1小时，随之淬火到500℃，在600℃回火并在700℃下挤压或锻轧。热加工后再在700℃下时效处理，可改进其性能。磁体的典型磁性也列于表14中。Mn-Al-C磁体具有良好的机械性能，可以进行机械加工。此类磁体的最大优点仍在于它勿需钴和稀土等昂贵的原料。从原料的角度看，应能推广应用，但较昂贵的热挤压工艺限制了它的生产。

Mn-Al-C是1983年前唯一不含钴而$(BH)_{max}$达到40kJ/m³（5POe）以上的永磁材料，日本是唯一生产Mn-Al-C的国家。若能改进或简化工艺，Mn-Al-C不失为一种良好的廉价永磁材料。

2.11. 半硬磁合金

顾名思义，此类合金的性能介于软磁与永磁之间，其矫顽力范围是10～100A/cm（12～125Oe）。半硬磁合金多用作磁滞电机。此外还用于电讯工业中的自锁簧片电接触器，后者由封接于玻璃中的一对半硬磁簧片构成。这一对半硬磁簧片的接触可开可闭，用绕在簧片周围的线圈中电流的通断即可控制簧片的开闭。舌簧材料应有足够的韧性，以便拉成直径为0.5mm的丝材，然后压延为厚0.2mm的簧片。磁性的要求是高剩磁（$B_r>1.2T$）和适中的矫顽力$H_c=25A/cm$（31Oe）。物理性能则要求良好的钎焊性和与贵金属接点材料的可镀性，与玻璃的封接性和低的磁致伸缩。此类合金的成分范围很广，既包

表 16 作簧片接触器用的半硬磁合金

合 金	H_c,A/cm	B_r,T	矩形比	$\lambda\times10^6$	热膨胀 $\times10^6$(20～400℃)	成形性	可镀性	焊接性	封接性
49Co-48Fe-3V (Remendur)	24	1.8	0.90	50	10.2	良	良	良	良
38Co-39Fe-20Ni-3Nb	24	1.6	0.95	～45	9.8	良			
Co-Fe-Ni Al-Ti (Vacozet 655)	32	1.4	0.90	48	11	良	良	差	良
85Co-12Fe-3Nb (Nibcolloy)	16	1.5	0.95	2	12.1	良	良	良	良
82Co-13Fe-5Mo	24	1.3	0.92	≳0	12	良			
84Co-12Fe-4Ti	18	1.4	>0.90	≳0	12	良			
82Co-12Fe-6Au	11	1.6	0.85	小	12.5	良			
89Co-10Fe-1Be	24		0.90	小	12	良			
54Fe-28Ni-18Co (Kovar)	<8	1.8	<0.70		5	良	良	良	良
80Fe-16Ni-3Al-1Ti	24	1.3	0.90	0.4	12.5	良	良	差	
76Fe-16Ni-5Cu-1W	28	1.4	0.95		13	良	良	良	
80Fe-18Cu-2Mn	24	1.5	0.90		11.5	良	良	良	

括等原子比的 Co-Fe 合金，也包括钴基合金与铁基合金。一些典型的半硬磁合金的性能列于表 16。其中应用最广的是铁-钴-钒 (Remendur) 以及含铌的钴-铁合金 (Nibcolloy)。

2.12. 稀土永磁

60 年代中期，新的一代永磁材料问世，其性能远优于以往所有类型的磁体。这就是众所熟知的“稀土永磁”，它以稀土 (RE)-过渡金属 (TM) 化合物为基。从本世纪初到 50 年代末，对 RE—TM 合金系的研究屈指可数，值得一提的有 1935 年 Drozzina 等[43]报道的 Nd-Fe 合金，其矫顽力为 340kA/m；1947 年 Vogel 与 Fülling 发现的 $CeCo_5$ 相[44]和 1962 年 Zarechnyuk 与 Kripyakevich 发现的 Ce_2Co_{17}相[45]。这些工作被认为是稀土永磁的先声。由于稀土元素在核裂变反应中的重要性促进了稀土元素分离与还原技术的开发。50 年代末稀土元素已成为可得到的商品，遂使对 RE-TM 化合物的系统研究得以进行。

考虑到某些六方 RCo_5 相兼有高的居里温度和饱和磁化强度，以及特别高的单轴晶体各向异性，Strnat 指出了它们有可能成为新的永磁材料[46]。根据微粒理论，此类合金的微粉应具有很高的矫顽力，这种粉末取向排列的致密体就应该是良好的磁体。但实验表明，合金破碎成微粉时，矫顽力仅为各向异性场的 5～10%。只有 $SmCo_5$ 的矫顽力足够高，因此初期的磁体开发多集中于此化合物。1966 年 Strnat 用环氧树脂作粘结剂制成 $SmCo_5$ 粘结磁体[46]。1967 年 Buschow 制成了不用粘结剂的 $SmCo_5$ 致密体[47]，但两者的磁性在空气中逐渐退化。只是在 1969 年 Das[48]，1970 年 Benz 与 Martin[49]开发了液相烧结工艺后，第一代稀土永磁——$SmCo_5$ 才正式问世。

Sm_2Co_{17}化合物的饱和磁化强度高于 $SmCo_5$，若用铁部分置换钴，则磁化强度可进一步提高，可惜其晶体各向异性所产生的矫顽力远低于 $SmCo_5$，因此未能得到 $Sm_2(Co、Fe)_{17}$单相磁体。实用的 2-17 型磁体的问世，经历了更多的磨难，经长期持续的研究，终于探索出成分为 $Sm(Co,Cu)_{7.5}$析出硬化型的两相烧结磁体[50]，主相是 2-17 相，次要相是 1-5 相。第二代稀土永磁由之问世。

正当稀土-钴磁体的发展方兴未艾时，却爆发了钴的供应危机，迫使人们探索无钴的稀土永磁。于是人们的注意力又转回到稀土-铁化合物。同时，得益于非晶材料的研制，发现非晶材料的微晶化是极为有效的磁硬化手段。于是硼作为非晶化元素被引入稀土-铁合金中，最后导致以 $Nd_2Fe_{14}B$ 三元化合物为基的磁体问世。这是继 1-5 型和 2-17 型稀土永磁之后的第三代稀土永磁。它的出现不仅使永磁的磁能积跃升到一个新的高度，更重要的是它实现了人们长期梦寐以求的愿望——以铁取代钴，以储量比铅还丰富的钕取代资源远为稀少的钐。所以它的出现迅速改变了永磁研究、生产和应用各个领域的格局。

RCo_5 与 R_2Co_{17}化合物的磁性列于表 17。许多化合物表现出中等的饱和极化强度和极高的磁晶各向异性值 [K_1>1MJ/m³ (10^7erg/cm³)]。此类磁体的矫顽力远高于其它类型磁体，主要就归因于非常高的 K 值。R_2Co_{17}化合物也具有六方晶体结构，并分 Th_2Ni_{17} (六方) 和 Th_2Zn_{17} (菱形) 两个亚种。此两种结构均具有 RCo_5 的亚晶胞，差

别就在于堆叠顺序。2-17型化合物的饱和极化强度J_s往往比1-5型的为高，它具有更高的磁能积。但除钐、铒、铥外，所有其它2-17二元化合物的$K_1<0$，即是易(0001)晶面。因此这类化合物的矫顽力必然很低。用诸如铁、铬、锰等其它过渡金属部分置换钴有可能改变K_1的符号和量值。

稀土-过渡金属化合物磁性的根源在于两种亚晶格的自旋间的交换作用，并附加稀土原子本身的自旋矩和轨道矩的耦合。磁晶各向异性也有两个来源，一个是钴亚点阵的巡游电子所产生的，一个是稀土晶体电场所引起的。

表17　RCo_5与R_2Co_{17}化合物的磁性

化合物	R	J_s, T	T_c, ℃[53]	K_1, MJ/m³[54]
RCo_5[51]	La	0.91	567	5.9
	Ce	0.85	374	5.3
	Pr	1.12	612	8.1
	Nd	1.20	630	0.7
	Sm	0.97	724	17.2
	Gd	0.19	735	4.6
	Tb	0.24	707	磁结构是亚铁磁的
	Dy	0.30	693	
	Ho	0.53	727	3.6
	Er	0.63	713	3.8
	Tm	0.67	747	
	Y	1.06	648	5.2
R_2Co_{17}[52]	Ce	1.15	800	−0.6
	Pr	1.38	890	−0.6
	Nd	1.39	900	−1.1
	Sm	1.20	920	3.3
	Gd	0.73	930	−0.5
	Tb	0.68	920	−3.3
	Dy	0.70	910	−2.6
	Ho	0.83	920	−1.0
	Er	0.90	930	0.41
	Tm	1.13	920	0.50
	Yb			−0.58
	Lu	1.27	940	−0.20
	Y	1.25	940	−0.34
	Th			−0.53

2.12.1. $SmCo_5$单相磁体

虽然实验室研制出了$B_r=1T$，$H_c=3200kA/m$ (40kOe)，$(BH)_{max}=200kJ/m^3$ (25POe)的磁体，但典型商品磁体的磁能积较低，通常为$(BH)_{max}=130\sim160kJ/m^3$ (16～20POe)。有代表性的磁性和典型的退磁曲线分别列于表18和示于图13。单相$SmCo_5$磁体的矫顽力机制是基于反向畴的成核以及畴壁在表面或晶界的钉扎。仅在微粉(1～10μm)状态或由此种粉末制备的微晶烧结磁体才能达到大的矫顽力。因此生产工艺是基于粉末冶金工艺并包括压制成形时的磁场取向。

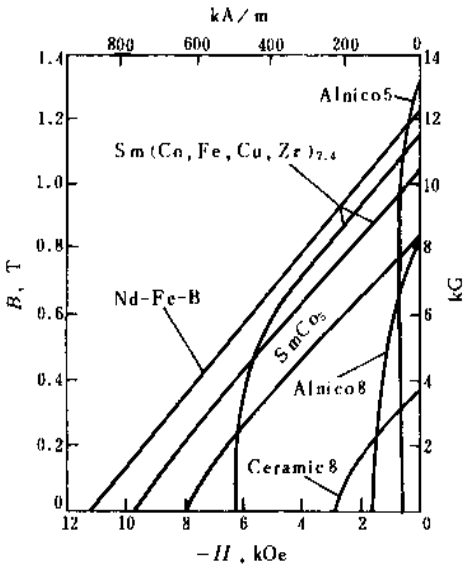


图13　稀土永磁与早先各类高牌号磁体的退磁曲线的比较

除$SmCo_5$以外，在实验室或工厂均制备了其它稀土元素RCo_5的单相磁体，也包括钐与镨，铈或混合稀土(CeMM)的复合，混合稀土约含55%铈，25%镧，13%钕，5%镨，其价格低廉。(Pr，Sm)Co_5磁体的饱和磁感值比$SmCo_5$高，但产量有限。Sm-Ce与Sm-CeMM的磁性较低，原料价格也低。中国产1-5型磁体各商品牌号的性能参数列于表19。

2.12.2. $Sm(Co,Cu)_{7.5}$析出硬化合金

在$SmCo_5$与$CeCo_5$中用铜置换一部分钴，则在低温处理(400～500℃)时基相的晶粒内产生弥散析出质点。在$SmCo_{3.5}Cu_{1.0}Fe_{0.5}$的合金经550℃的时效处理后，基体晶粒中则出现大量微细的片状析出物，它是富Cu的$SmCu_5(Co,Fe)$相。和单相磁体的情况不同，这类磁体的矫顽力主要归因于析出的分散质点。这些质点的磁性与基体不同，他们能有效地钉扎畴壁。因此大块的材料也可能磁硬化，类似于定向铸造Alnico。直接凝固的此类

表 18 对 RE-Co 磁体有意义的化合物的基本磁性（室温）

化合物	B_s		T_C		K_1	H_A		$(BH)_{max}$ 理论值$(\frac{1}{2}B_s)^2$	
	kG	T	K	℃	MJ/m³ (10^7erg/cm³)	kOe	MA/m	MOe	kJ/m³
YCo_5	10.6	1.06	903	630	5.5	130	10.3	28.1	223
$LaCo_5$	9.1	0.91	840	567	6.3	175	13.9	20.7	164
$CeCo_5$	7.7	0.77	653	380	6.4	210	16.7	14.8	117
$PrCo_5$	12.0	1.20	893	620	8.1	170	13.5	36.0	286
$NdCo_5$	12.2	1.22	910	637	0.24	5	0.4	37.2	295
$SmCo_5$	11.4	1.14	1000	727	11～20	250～440	20～35	32.5	259
$MMCo_5$	约 9.0	约 0.9	约 768	约 495	约 6.4	约 180	约 14.3	约 20.2	约 160
$MM_{0.8}Sm_{0.2}Co_5$	约 9.8	约 0.98	约 773	约 500	约 7.8	约 200	约 16	约 24.0	约 190
$Sm_{0.6}Gd_{0.4}Co_5$	7.3	0.73	1000	727	7.7	264	21.0	13.3	106
Sm_2Co_{17}	12.5	1.25	1193	920	3.2	65	5.2	39.0	310
$Sm_2(Co_{0.7}Fe_{0.3})_{17}$	14.5	1.45	1113	840	3.0	52	4.1	52.6	417
$Sm_2(Co_{0.8}Fe_{0.1}Mn_{0.1})_{17}$	13.1	1.31			4.3	81	6.5	42.9	340
$Sm(Co_{0.87}Cu_{0.13})_{7.8}$	10.9	1.09	1120	840	3.3	77	6.1	29.7	236

表 19 1-5 型稀土钴永磁系列的磁性及物理参数

参数	牌号					
	20A ($SmCo_5$ 或 $SmPrCo_5$)	18A (Sm MMCo_5)	16A ($SmCo_5$)	14A (Sm MMCo_5)	12A (SmHRECo_5)	10A [Ce(Co,Cu,Fe)$_5$]
剩余磁感 B_r,T	0.85～0.95	0.8～0.9	0.75～0.85	0.7～0.75	0.65～0.7	0.6～0.73
磁感矫顽力 $_bH_c$,kA/m	640～680	480～600	560～640	400～440	480～520	320～400
内禀矫顽力 $_jH_c$,kA/m	1200	560～720	1200	400	1200	360～440
最大磁能积 $(BH)_{max}$, kJ/m³(MGOe)	152～166 (19～21)	128～152 (16～19)	120～144 (15～18)	96～120 (12～15)	96～112 (12～14)	64～96 (8～12)
磁感温度系数 α_{B_r} (20～100℃),%/℃	−0.045	−0.06	−0.045	−0.06	−0.005	−0.09
可逆磁导率 μ_r	1.05	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2
密度,g/cm³	8.2～8.4	8.1～8.3	8.1～8.3	8.1～8.3	8.2～8.4	8.1～8.2
硬度 H_V	450～500	450～560	450～500	450～500	450～500	
抗压强度,kg/mm²	～100	～100	～100	～100	～100	
抗弯强度,kg/mm²	～18	～18	～18	～18	～18	
居里温度 T_C,℃	720～750	～500	～720	～480	～730	480～500

注：表中数据参照中国钢铁研究总院产品说明书(1986)。

合金样品可能作出高磁能积。但工业生产仍用粉末冶金工艺，因为用此种工艺制备的磁体有较好的机械性能和较高的磁性取向。

析出硬化磁体倾向于更高的（Co，Cu）：Sm 比率，从而达到更大的饱和磁感值。最佳磁性对应于成分 Sm（Co，Cu，Fe)$_z$的 $z=7.5$，此时晶胞网络的微结构是 RCo_5 与 R_2Co_{17}相的混合。$z<7$ 的合金结构是 R_2Co_{17}析出相分离地镶嵌在 RCo_5 基体中，$z>7.8$ 的合金，基体为 2-17 相，它实际上是粒度约 100～200nm 的晶胞，厚约 5～20nm 的 1-5 薄层相包覆于 2-17 的晶胞间，其高分辨率

表 20　2-17 型稀土钴永磁系列的磁性及物理参数

参　　数	牌　　号					
	$28B_1$	$28B_2$	24B	20B $Sm(Co,Cu,Fe)_7$	16B (Sm,HRE) $(Co,Cu,Fe,Zr)_{7\sim8}$	15B (Sm,Ce) $(Co,Cu,Fe,Zr)_{1\sim6}$
剩余磁感 B_r,T	1.06～1.10	1.10～1.15	1.02～1.05	0.9～0.93	0.8～0.9	0.77～0.85
磁感矫顽力 $_bH_c$,kA/m	720～800	440～520	800～840	400～440	560～600	400～584
内禀矫顽力 $_iH_c$,kA/m	1600～2400	480～560	2000～2400	440～520	>1200	520～770
最大磁能积 $(BH)_{max}$, kJ/m³(POe)	208～240 (26～30)	208～240 (26～30)	184～200 (23～25)	160～192 (18～22)	120～136 (15～17)	112～132 (14～16.5)
磁感温度系数 α_{B_r} (20～100℃),%/℃	−0.03	−0.03	−0.03	−0.034	−0.005	−0.07
可逆磁导率 μ_r	1.05	1.1	1.05	1.1	1.05	1.1
密度,g/cm³	8.3～8.5	8.3～8.5	8.3～8.5	8.3～8.5	8.3～8.5	8.2～8.4
硬度 H_V	约 550	约 550	约 550	约 550	约 550	约 550
抗压强度,kg/mm²	约 80	约 80	约 80	约 80	约 80	约 80
抗弯强度,kg/mm²	约 15	约 15	约 15	约 15	约 15	约 15
居里温度 T_c,℃	800～850	800～850	800～850	800～850	800～850	610～650

注：表中数据参照中国钢铁研究总院产品说明书(1986)。

图 14　成分为 Sm $(Co_{0.67}Fe_{0.23}Cu_{0.08}Zr_{0.02})_{8.35}$的磁体于 1170℃烧结 24h，然后淬火到室温，随后于 800℃退火 24h，其充分发展的胞状结构的高分辨率电镜照片[55]
图面平行于 C 轴，基相为 2-17 相，晶界相为 1-5 相

透射电镜照片如图 14 所示[55]。所有的 2-17 型磁体均含一定量的铁以提高 B_s，添加铜以实现析出硬化。此外，还添加少量的锆、铪、钛等以获得上述的超结构，使磁体性能大为改善[56]。Sm $(Co_{0.68}Cu_{0.1}Fe_{0.21})Zr_{0.01})_{7.4}$商品磁体的典型磁性是：$B_r=1.1T$，$_iH_c=530kA/m$ (6.6kOe)，$(BH)_{max}=240kJ/m^3$ (30.2POe)。中国产 2-17 型磁体各商品牌号的性能参数列于表 20。

2.12.3.　粘结磁体

供粘结磁体用的稀土-钴合金粉末与制备烧结磁体用的磁粉完全相同。采用的粘结剂既可以是热塑性粘结剂，如尼龙树脂、聚丙烯、聚乙烯等，也可以是热固性粘结材料，如环氧树脂、不饱和聚酯等。总之，选用加热时流动性、热稳定性以及机械性能均良好的粘结剂。为增强磁粉与树脂的亲和性，可加入作为表面处理剂的硅系或钛系偶联剂。成形工艺则因所用的粘结剂而异[57]：采用热固性粘结剂的，在混料后经压制成形（可采用磁场取向），也可将粉末与润滑剂混合，预压制成形，再用液体有机粘结剂对磁体进行真空浸渍，再加热固化；采用热塑性粘结剂的，混料后，在磁场下注射成形。粘结稀土磁体的主要优点如下。

(1) 易于制作复杂形状的元件，加工费用低，可采用模压、浸渍、挤压、压延等多种工艺，也可在磁场下或无磁场下注射成形（辐射取向和多极取向）；

(2) 可制成薄片与大块，元件尺寸的上、下限极宽；

(3) 易于加工，无脆裂问题；

(4) 精确的成形尺寸，勿需最终机械加工，从而节

省材料；

(5) 必要时可进行机械加工；

(6) 性能远高于原有的各类粘结磁体。

由于磁粉被粘结剂所稀释，故粘结磁体的磁性远逊于烧结磁体，但其性能显著高于铁氧体的。现已有多种牌号的粘结稀土永磁，其性能的范围很宽。各类粘结磁体的退磁曲线范围对比展示于图15。除稀土磁体外，图中也给出铁氧体和Alnico的粘结磁体以供对比。中国产粘结稀土磁体的典型性能和物理参数列于表21。

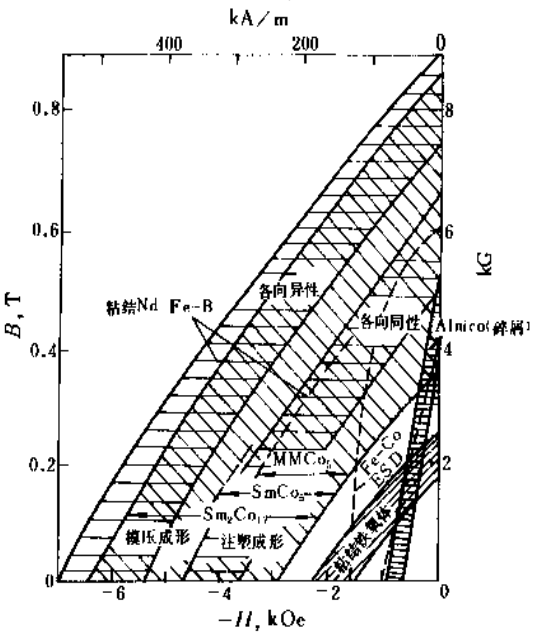


图15 商品稀土粘结磁体与早先各型粘结磁体退磁曲线的对比

表21 粘结稀土-钴永磁系列的磁性与物理参数

参数	牌号		
	8A (Sm Co5)	4A [Ce(Co,Cu,Fe)5]	12B (Sm2Co17)
剩磁 B_r,T	0.55~0.6	0.3~0.35	0.65~0.75
磁感矫顽力 $_bH_c$,kA/m	360~400	160~200	400~520
内禀矫顽力 $_iH_c$,kA/m	约640	约240	>560
最大磁能积 $(BH)_{max}$,kJ/m³(POe)	48~80 (6~10)	16~32 (2~4)	80~112 (10~14)
磁感温度系数 α_{B_r} (20~100℃),%/℃	−0.058		−0.03
可逆磁导率 μ_r	1.2		1.1
密度,g/cm³	5.5~6.5	5.5~6.0	6.5~7.0

注：表中数据参照中国钢铁研究总院产品说明书(1986)。

此类磁体的磁感温度系数 $\alpha_B=-0.04\%/℃$，对陀螺仪和加速度计等精密的用途而言，此温度系数太高了。考虑到 $DyCo_5$ 等重稀土化合物的磁化强度随温升而增加，若将重稀土与钐混合，则可将温度系数调到零，尽管要牺牲一些永磁性能[51]。

为降低稀土永磁的脆性并增进其机械韧性，曾对成分作了调整，并改变烧结制度，使烧结体的晶粒保持微细，而且出现韧性的含钴相。

最近成功地开发了制备可加工Sm-Co永磁的定向凝固铸造工艺[58]。用此工艺制备的铸造磁体可以车削、钻孔，亦可用内圆切割机切成0.2mm厚的薄片。此种可加工铸造稀土-钴永磁的最佳磁性能为：$B_r=0.955T$，$_iH_c=400kA/m$ (5kOe)，$(BH)_{max}=143kJ/m^3$ (18POe)。

2.12.4. 铁-稀土永磁

1983年问世的 $Nd_2Fe_{14}B$ 基磁体是现今可得到的最强磁体[59,60]。它是20世纪永磁体显著进步的最新阶段。Fe-Nd-B磁体的磁能积比Alnico高4倍，比碳钢高50倍，而后者已存在了一个世纪以上。

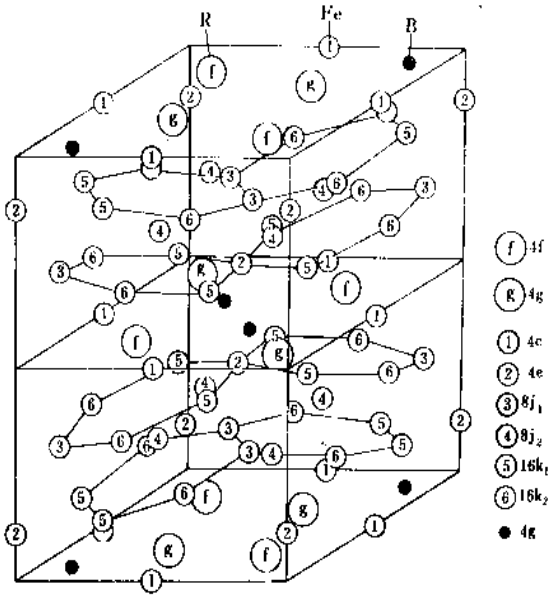


图16 $R_2Fe_{14}B$ 晶体结构示意图[61]

(1) $Nd_2Fe_{14}B$ 的基本特性 $Nd_2Fe_{14}B$ 的晶体结构是复杂的，见图16[61]，四方系单胞含4个化学式单元(68个原子)，六种不等价的铁晶位和两种不等价的R晶位。沿C-轴相继有六层堆叠。第一和第四层是含铁、钕和硼的镜面对称原子面，其余的层为略有皱折只含铁原子的网络。每个硼原子处于由六个铁原子构成的三角柱体的中心，三个铁原子在Fe-Nd-B晶面上，另外三个则在此晶面下(在诸如FeB和 Fe_3C 等许多过渡金属类金属化合物

中，这类三角柱体是常见的)。对 $Nd_2Fe_{14}B$ 而言，c=1.22nm，a=0.88nm。随稀土元素原子序数的增加，晶格常数 c 与 a 都减小，即通常所谓的“镧系收缩”。

不同的 $R_2Fe_{14}B$ 相与 RCo_5、R_2Co_{17}和 R_2Fe_{17}相的饱和磁化强度均对比于图 17 中。从钆到镥的重稀土形 成的化合物，其净磁化强度低于诸 如钇等非磁性稀土元素化合物，因为稀土原子的磁矩与铁或钴的原子磁矩反平行偶合。在 $Nd_2Fe_{14}B$ 中，钕和铁原子磁矩是平行偶合，遂产生约 1.6T 的净磁矩，比任何一种 $Co_{17}R_2$ 或 Co_5R 相的都高。因为磁能积的上限正比于 M_s^2，则 $Nd_2Fe_{14}B$ 的较高磁化强度导致了图 10 所展示的进展。

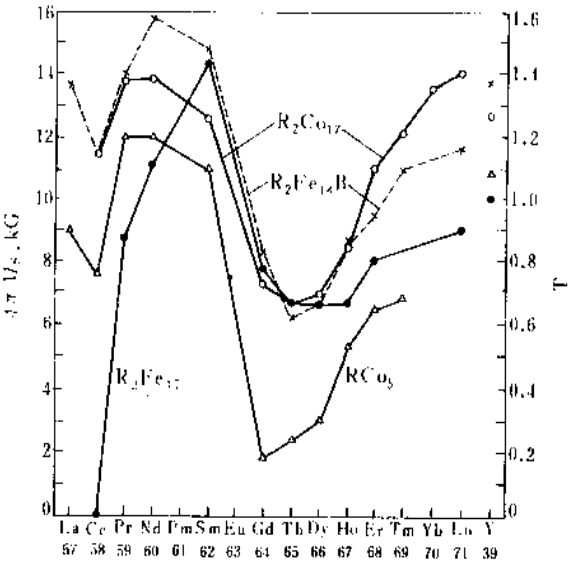


图 17　对永磁体有意义的 RE-TM(-B) 化合物的室温自发磁化强度

为达到高的磁能积，磁体必须兼有高的 M_s 与 H_c，即在反向磁场中具有高的抗退磁能力。稀土永磁的矫顽力源于高的单轴磁晶各向异性，它制止磁化矢量转离能量最低的易磁化轴。在绝大多数 $R_2Fe_{14}B$ 化合物中，四方晶系的 c 轴即易轴。为使化合物的磁化矢量从易轴转到难轴所需的横向场强即各向异性场 H_a，不同 $R_2Fe_{14}B$ 化合物的 H_a 随温度的变化示于图 18。尽管内禀矫顽力是高度结构敏感的性质，但矫顽力很少超过各向异性场 10～20%，所以各向异性场可作为材料潜在矫顽力的良好度量。非磁性稀土离子，如 Y^{3+}、La^{3+}、Ce^{4+}和 Lu^{3+}，及球形离子 Gd^{3+}等，其 $R_2Fe_{14}B$ 的室温各向异性场约 2MA/m，它反映了铁亚点阵对于各向异性的贡献。$R_2Fe_{14}B$ 的 Nd^{3+}离子有显著的附加贡献，使产生总值约 6MA/m 的各向异性场。虽然此值远低于 $SmCo_5$ 的各向异性场强值 25MA/m，但 $Nd_2Fe_{14}B$ 的各向异性场足以发展高的矫顽力。在其它的 $R_2Fe_{14}B$ 化合物中，只有 $Pr_2Fe_{14}B$ 兼有高磁化强度和高各向异性场，使可能成为实用的永磁体。

永磁体的第三个重要的参数是居里温度。如图 19 所示，$R_2Fe_{14}B$ 相的居里温度远高于 R_2Fe_{17}相的，后者是唯一具有高磁化强度的二元 R-Fe 相。$R_2Fe_{14}B$ 的居里温度仍远低于 RCo_5 和 R_2Co_{17}的，这是 Nd-Fe-B 磁体的主要弱点。它限制了磁体的使用范围。

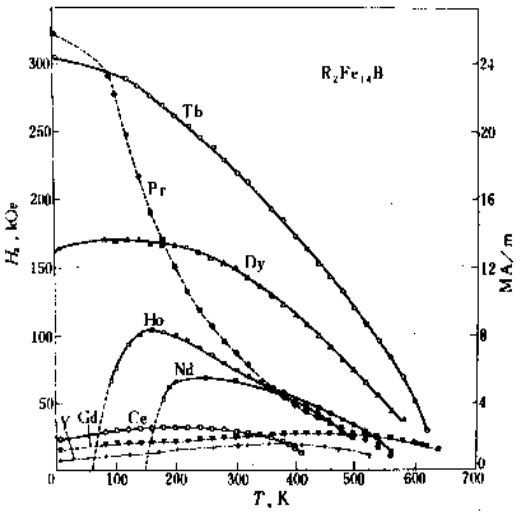


图 18　各种 $R_2Fe_{14}B$ 化合物的各向异性场 H_a 随温度的变化

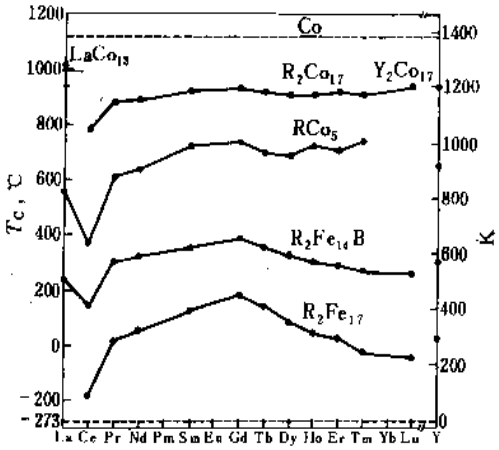


图 19　不同 RE-TM(-B)化合物的居里温度

(2) 烧结磁体　绝大多数 Nd-Fe-B 磁体是用与 $SmCo_5$类似的工艺制备的。铸锭破碎并磨成直径小于 10μm 的粉末，尺寸足以小到大多数颗粒是单晶。粉末在磁场中取向，压制，在约 1100℃下烧结并急冷。一般采用后烧热处理以增进矫顽力。通过液相烧结以提高密度，磁体成分应比正分成分更富钕和硼，最终的微观结构为多相：基体 $Nd_2Fe_{14}B$ 晶粒被富钕晶界相所分隔，并有 $Nd_{1.1}Fe_4B_4$ 相的夹杂。次要相在室温下均为非磁性相。认

为富硼相对磁性没有好的影响，但作为晶界薄层相的富钕相，则能有效钉扎跨越晶界的畴壁，从而提高矫顽力[62]。这是因为磁晶各向异性低的区域其畴壁能也低，所以这类区域吸引畴壁，从而阻碍畴壁运动。畴壁被这类低各向异性区域钉扎的典型例子示于图20。该图是NdFeB磁体薄晶的透射电镜照片。畴壁被晶界和孤立的析出质点所钉扎，从而提高反向畴的扩张场，遂使局部的矫顽力增高。总之，NdFeB烧结磁体的矫顽力和软磁性或非磁性次要相及析出物的形态和数量密切相关。

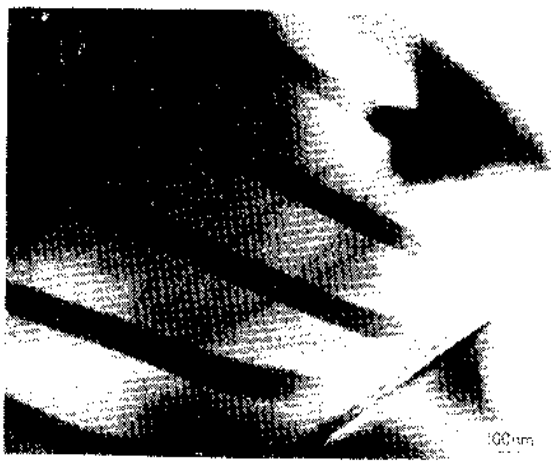


图20 NdFeB薄晶Foucault透射电镜显微照片[62]

在保证必需矫顽力的前提下，使次要相的数量降到最低限，则取向烧结磁体的最大磁能积可达400kJ/m³(50.4MOe)，但NdFeB磁体的商业产品，其磁能积一般为200～320kJ/m³(25～40MOe)。内禀矫顽力达1MA/m，剩磁约为1.2T。

随温度升高，NdFeB烧结磁体的剩磁和矫顽力的降低速率分别为0.12%/℃和0.6%/℃，降低速率远大于RCo_5和$R_2(Co,Fe)_{17}$磁体的，主要是因为居里点较低。对许多用途而言，矫顽力随温升的降低是个问题，因为退磁场将引起磁化强度的不可逆损失。已研究了添加多种合金元素，作为改善NdFeB磁体热稳定性的手段。用钴取代一部分铁使居里点升高，但同时降低矫顽力。单独添加钴使热稳定性略有改善。用镝置换钕则提高各向异性场，从而提高矫顽力。这样改善了热稳定性，但牺牲了剩磁和磁能积。报道了添加包括铝、镓和铌等为数众多的其它元素，它们或提高各向异性或对微观结构产生影响，最终改进矫顽力。添加合金元素使微观结构发生微妙变化，或导致弥散析出，或减少反向磁化核。与各向异性场相比，矫顽力可达到较高的比值。

住友特殊金属公司生产的商品NdFeB烧结磁体，其牌号为NEOMAX，12种NEOMAX的性能分布示于图21。中国产各种牌号的NdFeB烧结磁体的磁性和物理参数列于表22。

(3) 快淬磁体 除粉末冶金工艺外，NdFeB商品磁体也用熔体施淬工艺制备，即将熔融的金属液流直接喷射到高速旋转的冷衬底上，使熔体急速凝固，并用惰性气体保护，防止氧化。制备的薄带厚15～30μm。视衬底

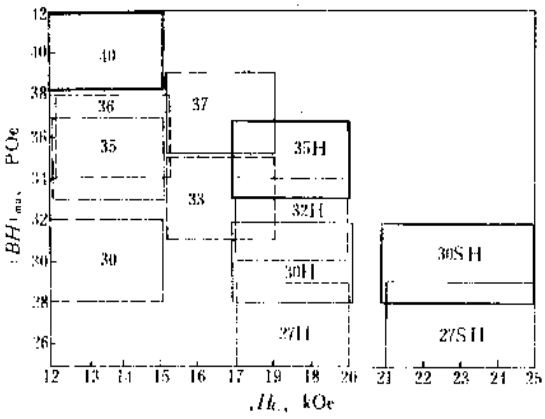


图21 各种牌号NEOMAX的性能分布
(1kOe=79.5775kA/m)

表面的线速度，即冷却速度，薄带既可是非晶态，也可是微晶态。NdFeB的最佳矫顽力出现在中等淬速下，即产生直径小于100nm的晶粒（比烧结磁体的晶粒小约100倍）。就成分而言，快淬薄带比烧结磁体更接近$Nd_2Fe_{14}B$单相，但沿晶界可能含有富钕薄层相。此薄层相往往处于非晶状态，因为其熔点远比基相的为低。最佳淬态的薄带破碎成粗粉，与高分子掺合，用与粘结稀土永磁相同的制备工艺，做成粘结磁体。成品磁体的密度约为铸态磁体的80%。磁体是各向同性的。美国通用汽车公司生产的各种快淬NdFeB粉末的性能列于表23。主要的牌号有二：MQP-A与MQP-B。A型的$_iH_c \geqslant 1.2$MA/m (15kOe)，而B_r较低；B型的B_r较高，$_iH_c \geqslant 0.72$MA/m (9kOe)。为适应较高温度下的使用，加入适量钴以降低磁感温度系数，遂得MQP-C与MQP-D。表中也列出美国Ovonics公司生产的快淬NdFeB磁粉HIREM，其特点是剩磁更高。

用快淬磁粉压制的粘结NdFeB磁体（各向同性）、$B_r=0.65$T，$_iH_c=1.1$MA/m (14kOe)，$(BH)_{max}=64$kJ/m³ (8MOe)[63]。

General Motors公司开发的各向异性磁粉MQA的几种牌号也列于表23中。不难看出，它与各向同性磁粉的差别就在于高的B_r值，但它的温度系数比各向同性粉末高，这是其主要缺点。原因在于其粒度远高于MQP的。

(4) 热加工磁体 密度达100%的NdFeB磁体可由快淬粉末经热压制备。在热压过程中某些晶粒将长大。为此，采用过淬的非晶薄带碎屑作原料，使热压后的晶粒

表 22　NdFeB 永磁的磁性及物理参数

参　　数	牌　　号								
	N 27	N 30	N-33	N-36	27-H	30-H	33 H	27SH	30SH
剩余磁感 B_r,T	1.02～1.10	1.08～1.12	1.13～1.17	1.18～1.22	1.02～1.06	1.08～1.12	1.13～1.17	1.02～1.06	1.08～1.12
磁感矫顽力 $_bH_c$,T	0.9～1.05	0.95～1.05	1.0～1.11	1.10～1.17	0.96～1.00	1.10～1.17	1.00～1.11	0.98～1.02	1.00～1.05
内禀矫顽力 $_iH_c$,kA/m≥	960	960	960	960	1360	1360	1360	1600	1600
kOe≥	12	12	12	12	17	17	17	20	20
最大磁能积									
$(BH)_{max}$,kJ/m³	200～216	224～240	248～264	272～280	200～216	224～240	240～264	200～216	224～240
POe	25～27	28～30	31～33	34～36	25～27	28～30	31～33	25～27	28～30
温度系数(20～100℃)									
α_{B_r},%/℃	0.12	0.12	0.12	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
α_{H_c},%/℃	0.6	0.6	0.6	0.6	0.58	0.58	0.58	0.55	0.55
密度,g/cm³	7.3～7.4	7.3～7.5	7.4～7.5	7.4～7.6	7.4～7.5	7.4～7.5	7.4～7.6	7.4～7.5	7.4～7.5
硬度 H_V	500～600	500～600	500～600	500～600	500～600	500～600	500～600	500～600	500～600
抗压强度,MPa	785	785	785	785	785	785	785	785	785
kgf/mm²	80	80	80	80	80	80	80	80	80
抗弯强度,MPa	235	235	235	235	235	235	235	235	235
kgf/mm²	24	24	24	24	24	24	24	24	24
居里温度 T_c,℃	310	310	310	310	320～340	320～360	320～360	340～360	340～360
电阻率 ρ,μΩ·cm	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
工作温度,℃	≤80	≤80	≤80	≤80	120	120	120	150	150

注：表中数据参照中国科学院三环新材料公司产品样本。

表 23　不同牌号 MAGNEQUENCH 磁粉的性能

牌　　号	B_r,T(kG)	$_iH_c$,kA/m(kOe)	25～100℃		磁粉类型
			α_{B_r},%/℃	α_{H_c},%/℃	
MQP A	0.75(7.5)	1200(15)	-0.13	-0.4	各向同性
MQP-B	0.80(8.0)	720(9)	-0.13	-0.4	
MQP-C①	0.75(7.5)	1200(15)	-0.07	-0.4	
MQP-D①	0.80(8.0)	720(9)	-0.07	-0.4	
HIREM	0.912(9.12)	812.8(10.16)	-0.116	-0.375	
MQA-C	0.95(9.5)	920(11.5)	-0.12	-0.62	各向异性
MQA-E	0.86(8.6)	1040(13)	-0.17	-0.64	
MQA-F	0.90(9.0)	1360(17)	-0.12	-0.62	

① 加添适量 Co。

表 24 各类热加工磁体的特性参数

工艺类型	合金成分	密度 g/cm³	T_c ℃	B_r T(kG)	$_iH_c$ kAm(kOe)	$(BH)_{max}$ kJ/m³ (POe)	α_{B_r} (20~100℃) %/℃	$\alpha_{_iH_c}$ (20~100℃) %/℃	最高使用温度,℃	最低充磁场强 MA/m (kOe)
快淬-热压	Nd(Dy)FeB MQ-Ⅱ	~7.4	~310	0.8~0.9 (8~9)	1200~1360 (15~17)	95.5~119.4 (12~15)	−0.13	−0.5	150	~3.6 (~45)
快淬-热形变	MQ Ⅲ	~7.4	~310	1~1.2 (10~12)	960~1120 (12~14)	175.1~254.7 (22~32)	−0.13	−0.63	100	~2 (~25)
	Nd-Fe(Co)-B-Ga		300~500	1.1~1.22 (11~12.2)	1440~1600 (18~20)	222.8~278.5 (28~35)	−0.09	−0.53	140~160	1.6~2 (20~25)
铸造-热形变	$Pr_{17}Fe_{76.5}B_5Cu_{1.5}$	~7.4	~300	1.08~1.26 (10.8~12.6)	800~896 (10~11.2)	214.9~238.7 (27~30)	−0.11	−0.60	~90	~1.6 (~20)
铸造-热轧	$Pr_{17}Fe_{76.5}B_5Cu_{1.5}$	~7.4	~300	1.18 (11.8)	1408 (17.6)	267.4 (33.6)	−0.11	−0.60	150	~3.6 (~45)
	$Nd_{17}Fe_{76.5}B_5Cu_{1.5}$			1.15 (11.5)	920 (11.5)	246.7 (31)	−0.13	−0.63	~100	~2 (~25)
快淬-热轧	$Nd_{14}Fe_{80}B_6$	~7.4	~300	1.23 (12.3)	984 (12.3)	292.9 (36.8)	−0.13	−0.63	~100	~2 (~25)
	$Nd_{14}Fe_{79.8}B_{5.2}Cu_1$			1.21 (12.1)	1296 (16.2)	276.9 (34.8)			~150	~3.6 (~45)

尺寸仍足够小，以获得必要的矫顽力，这种热压各向同性磁体的典型剩磁值 $B_r = 0.8T$，$_iH_c \geqslant 0.8MA/m$ (10kOe)，$(BH)_{max} \geqslant 100kJ/m^3$ (12.6POe)。热压磁体矫顽力的温度系数略低于烧结磁体的。

热压 NdFeB 磁体在高于 900℃时的单轴向压制形变称作镦锻，它导致晶粒 c 轴沿压力方向的明显排列[64]。镦锻后的磁体由垂直于压制方向的片状晶粒构成，其厚度约 60nm，长约 300nm。镦锻造成的晶粒取向可使剩磁由 0.8T 增至 1.2T，最大磁能积增至 250kJ/m³ (32POe) 以上，但内禀矫顽力降低，并变得更依赖于温度。和烧结磁体的情况一样，也研究了添加合金元素作为改进温度稳定性的手段，如添加微量钛或铪以形成弥散的硼化物 (TiB_2 与 HfB_2)[65]，或加锆等。

在某些用途中，更希望磁体的易轴随机地分布在一平面内，而不是完全各向同性或单轴取向。将 $Nd_2Fe_{14}B$ 的粉末致密体通过筒形模子热挤压即可得这种织构[66]。此工艺产生辐向压力，和镦锻的情况一样，c 轴择优地沿压力方向排列。

最近开发的热轧工艺值得注意，其要点是将 $R_2Fe_{14}B$ 合金的铸锭[67]或快淬磁粉[68]密封于钢套内，然后用常规工艺进行多道次热轧。每道次的压下率约 30%，总压下率为 75~85%。此热轧坯有很强的织构度，晶粒的 c 轴多垂直于轧面。热轧坯料脱去钢皮并进行相应退火处理，即成为性能良好的各向异性磁体。热轧工艺制备的各向异性磁体的特性参数列于表 24。热轧工艺的主要优点是：a. 采用钢套密封保护，可在大气条件下热轧；b. 比热压工艺简便、快速；c. 宜于工业化大批量生产。

热加工（包括镦锻和热轧）制备的各向异性磁体的另一主要用途是作为各向异性粘结磁体的原料：热加工后，具有明显织构度的坯料再破碎为直径约 100μm 的粗粉，与高分子粘结粉料掺合后，磁场取向，然后成形为粘结磁体。

上述粗粉也可不用粘结剂，而将粗粉直接放入陶瓷模具内，先用磁场取向，后通电流，使粉料在模具内瞬时加热并压制成形[69]。该工艺尤适于制辐向取向磁环。

(5) 铸造磁体　对 R-Fe-B 铸造合金的物性进行了广泛的研究，发现 Pr-Fe-B 铸造合金经过适当的退火能获得有实用意义的磁硬化[69]。磁硬化对合金成分极为敏感，最佳的铸造合金成分为 $Pr_{17}Fe_{79}B_4$，其硼含量远低于烧结磁体，因为随硼含量增加，晶粒尺寸逐渐增大，当

硼≥6%（原子）时，晶粒显著变粗。

往 Pr-Fe-B 系添加众多的第四元素，发现铜是最可取的。最佳成分为 $P_{17}Fe_{76.5}B_5Cu_{1.5}$。此四元合金退火温度可以从三元合金所必需的 1000℃降到 700℃×20h。四元合金退火后的最佳磁性为：$B_r=0.68T$（6.8kG），$_iH_c=0.58MA/m$（7.3kOe），$(BH)_{max}=73.2kJ/m^3$（9.2POe）。

(6) 当前稀土永磁的概况　尽管稀土永磁较昂贵，但它们已取得了广泛的应用。由于它们极高的矫顽力和磁能积，在诸如电机、磁轴承、耳机和微波功率器件的设计上有众多的优点。NdFeB 磁体的磁能积远比 Sm-Co 磁体的高，而钕和铁又比钐和钴更为丰富和价廉，所以 NdFeB 必将取代 Sm-Co 磁体的多数用途，只要这些用途不要求特别高的热稳定性和高的矫顽力。当然，NdFeB 磁体的推广应用，将要求改进其稳定性、矫顽力和抗蚀性。

统计表明，80 年代永磁材料总产值的年平均增长率为 10%，此趋势仍将持续下去。稀土永磁的产值目前占永磁材料总产值的三分之一，其中 NdFeB 磁体的产值在 1990 年时已超过 Sm-Co 磁体的产值。NdFeB 磁体的年平均增长率约为 20%，其增长的势头仍将持续下去。

为 $Nd_2Fe_{14}B$ 的意外发现所鼓舞，人们对其它三元或多元化合物进行广泛的探索，期望得到具有足够高的磁化强度、各向异性和居里点的新合金，足以做成有实用价值的新型永磁体。主要的注意力集中在含铁或钴的稀土合金系，并添加其它类金属元素，探索的范围也扩展到亚稳系，也尝试了渗氢、渗氮的效果。最近，通过渗氮，改变了某些稀土-铁金属间化合物的各向异性，使原来的平面各向异性变为单轴各向异性。最成功的例子是 $Sm_2Fe_{17}N_{3-\delta}$[70]，此外，$Nd_2Fe_{14}BN_x$ 和 $YTiFe_{11}N_x$[71]也有类似的结果，即都获得了良好的内禀磁性，虽然用这类材料制备有实用价值的磁体尚需时日，但不失为新一代磁体的先声。

参考文献

[1] Luborsky, F. E., "General Electric Report", No. 84CRDO81.

[2] Swisher, J. W., English, A. T., Stoffers, R. C., *Trans. ASM*, **62**, 257(1969); Swisher, J. H. Fuchs, E. O., "*J. Iron Steel Ind.*", 777(Aug. 1970).

[3] Steel Products Manual-Flat Rolled Electrical Steel, AISI, 1978.

[4] US 1965559(1934), Goss, N. P. (Cold Metal Process Co.).

[5] US 3287183(1966), Taguchi, S. et al. (Nippon Steel Corporation).

[6] Littmann, M. F., *IEEE Trans. Magnetics*, **MAG-7**, 48 (1971).

[7] Heck, C., "Magnetic Materials and Their Applications", p. 317, Crane Russack and Co., New York, 1974.

[8] Luo Yang, *Acta Metallurgica Sinica*(English Edition), Ser. B, **1**(3), 210(1988).

[9] 罗阳，钢铁，**21**(2)，61(1986)。

[10] Chin, G. Y., Wernick, J. H., in Wohlfarth, E. P. (ed.), "Ferromagnetic Materials", Vol. 2, chap. 2, North-Holland Publishing Co., New York, 1980.

[11] Luo Yang et al., *J. Appl. Phys.*, **52**(2), 2416(1981); Luo Yang et al., *IEEE Trans. Magnetics*, MAG-**18**(6), 1493(1982).

[12] CN 86103669B(1986)，罗阳，刘起等。

[13] 增本量，山本德七，日本金属学会誌，**1**，127(1937).

[14] Tsuya, N. et al., *IEEE Trans. Magnetics*, MAG-**5**, 365 (1969).

[15] 陕西钢铁研究所，《产品标准汇编》上册，1986 年。

[16] Chin, G. Y., Tisone, T. C., Grupen, W. B., *J. Appl. Phys.*, **42**, 1502(1971).

[17] Pfeifer, F., *Z. Angew. Phys.*, **28**, 20(1969).

[18] 波尔，R.，《软磁材料》，47～51 页，冶金工业出版社，北京，1985。

[19] "Ferrite Cores-z, TDK Data Book", Aug. 1978.

[20] Beer, A., Schwartz, T., *IEEE Trans. Magnetics*, MAG-**2**, 470(1966).

[21] Akashi, T. et al., "Ferrites-Proceedings. 1970. Conference", p. 183, Univ. Tokyo Press, Tokyo, Japan, 1971.

[22] "Microwave Ferrite Specification Bulletin 1972～1979", Trans-Tech. Inc., Gaithersberg, Md,.

[23] Вейнбский, С. А., "Новый метод металлографического исследования сплавов", Гостехиздат, 1944.

[24] Duwez, P., Willens, R. H., Klement, W., *J. Appl. Phys.*, **31**, 1136(1960).

[25] 罗阳、张传勋、马鸿良，钢铁，**24**(9)，60(1989)。

[26] Hasegawa, R., O'Handley, R. C., *J. Appl. Phys.*, **50**, 1551 (1979).

[27] Strnat, K. J., et al., in Salsgiver, J. A. et al. (eds), "Soft and Hard Magnetic Materials with Applications", p. 63, ASM, 1986.

[28] Strnat, K. J. et al., *J. Appl. Phys.*, **38**, 1001(1967).

[29] Yokokura, M., "Report in 4th Int. Gorham Conf.", Monterel, California, February, 26～28, 1989.

[30] Heidenreich, R. D., Nesbitt, E. A., *J. Appl. Phys.*, **23**, 352(1952).

[31] Luteijn, A. J., de Vos, K. J., *Philips Res. Rep.*, **11**, 489 (1956).

[32] 高橋实，日本応用磁学会誌，**15**(2)，1981；**16**(1)，1982.

[33] Cochardt, A., *J. Appl. Phys.*, **37**, 1112(1966).

[34] Kaneko, H., Homma, M., Nakamura, K., *AIP Conf. Proc.*, (5), 1088(1971).

[35] Falk, R. B., *J. Appl. Phys.*, 37, 1108(1966).

[36] Ohtani, T., Kato, N., Kojima, S., Sakamoto, Y., Konno, I., Tsukahara, M., kubo, T., *IEEE Trans. Magnetics*, MAG **13**, 1328(1977).

[37] US 3976519(1976), Takao Kubo et al. (Matsushita Electric

Industrial Co. ,Ltd.).
[38] Jin,S. ,*IEEE Trans. Magnetics*,MAG-**15**,1748(1979).
[39] Jin,S. ,Gayle,N. V. ,Bernardini,J. E. ,*IEEE Trans. Magnetics*,MAG-**16**,1050(1980).
[40] Homma,M. ,Horikoshi,E. ,Minowa,T. ,Okada,M. ,*Appl. Phys. Lett.* ,**37**,92(1980).
[41] Green,M. L. ,Sherwood,R. C. ,Chin,G. Y. ,Wernick,J. H. ,Bernardini,J. ,*IEEE Trans. Magnetics*,MAG-**13**,1328(1977).
[42] Jin,S. ,Chin,G. Y. ,Wonsiewicz,B. C. ,*IEEE Trans. Magnetics*,MAG **16**,139(1980).
[43] Drozzina,V. ,Janus,R. ,*Nature*,**135**,36(1935).
[44] Vogel,R. ,Fulling,W. ,*Metallforschung*,**2**,97(1947).
[45] Zarechnyuk,O. S. ,Kripyakevich,P. I. ,*Kristallografiya*,**7**,543(1962).
[46] Strnat,K. J. ,*Cobalt*,**36**,133(1967).
[47] Buschow,K. H. J. et al. ,*Philips Tech. Rev.* ,**29**,336(1968).
[48] Das,D. K. ,*IEEE Trans. Magnetics*,MAG-**5**,214(1969).
[49] Benz,M. G. ,Martin,D. L. ,*Appl. Phys. Lett.* ,**17**,176(1970).
[50] Senno,H. ,Tawara,Y. ,*IEEE Trans. Magnetics*,MAG-**10**,313(1974).
[51] Nesbitt,E. A. et al. ,*J. Appl. Phys.* ,**30**,365(1959);**32**,342(1961).
[52] Strnat,K. J. et al. ,*J. Appl. Phys.* ,**37**,1252(1966).
[53] Taylor,K. N. R. ,*Adv. Phys.* ,**20**,551(1971).
[54] Menth,A. ,Nagel,H. ,Perkins,R. S. ,*Ann. Rev. Mater. Sci.* ,**8**,21(1978).
[55] Ray,A. E. ,Soffa,W. A. ,Blachere,J. R. ,Zhang,B. ,*IEEE Trans. Magnetics*,MAG-**23**,2711(1987).
[56] Ojima,T. ,Tomizawa,S. ,Yoneyama,T. ,Hori,T. ,*IEEE Trans. Magnetics*,MAG-**13**,1317(1977).
[57] Suzuki,S. ,Okonogi,I. ,Kasai,K. ,in Strnat,K. J. (ed). ,"Proc. 3rd Int. Workshop on Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets"p. 438,1978.
[58] 刘新才、史正兴、傅恒志,磁性材料及器件,(2),4(1988)。
[59] Sagawa,M. ,Fujimura,S. ,Togawa,M. ,Yamamoto,H. ,Matsuura,Y. ,*J. Appl. Phys.* ,**55**,(6),2083(1984).
[60] Croat,J. J. et al. ,*J. Appl Phys.* ,**55**(6),2078(1984).
[61] Herbst,J. F. et al. ,*Phys. Rev.* ,**B29**,4176(1984).
[62] Fidler,J. ,Luo Yang,in Strnat,K. J. (ed.),"Proc. 8th Int. Workshop on Rare Earth Magnets",p. 647,Univ. of Dayton,USA,1985.
[63] Luo Yang,Sun,L. ,Li,X. M. ,"Proc. 10th Int. Workshop on REPM",Part Ⅱ,p. 275,Kyoto,Japan,May 16~19,1989.
[64] Lee,R. W. ,*Appl. Phys. Lett.* ,**46**,790(1985).
[65] Yang,C. J. ,Ray,R. ,*J. Appl. Phys.* ,**63**(8),3525(1988).
[66] Yang,C. J. ,Ray,R. ,*J. Appl. Phys.* ,**64**(10),5296(1988).
[67] Shimoda,T. ,Akioka,K. ,Kobayashi,O. ,Yamagami,T. ,Arai,A. ,"Proc. llth. Int. Workshop on REPM",vol. 1. p. 17,Pittsburgh,(1990).
[68] Mukai,T. ,Okazaki,Y. ,Sakamoto,H. ,Fujikura,M. ,Inaguma,T. ,"Proc. llth Int. Workshop on REPM",vol. 1,p. 72,Pittsburgh,(1990).
[69] Shimoda,T. ,Akioka,K. ,Kobayashi,O. ,Yamagami,T. ,*Journal de Physique*,C8,Supplement au no 12,**49**,631(1988).
[70] Coey,J. M. D. ,Sun,H. ,Otani,Y. ,in Sankar,S. G. (ed.),"Proc. llth Int. Workshop on REPM",vol. Ⅱ,p. 36,Pittsburgh,(1990).
[71] Yang Ying-chang et al. ,in Sankar,S. G. (ed.),"Proc. llth Inf. Workshop on REPM",vol. Ⅱ,p. 190,Pittsburgh,1990.

cixuan

磁 选 Magnetic Separation

见颗粒物分选。

cutao

粗 陶 Stoneware

见陶瓷。

cupailuan yaowu

促排卵药物 Ovulation Stimulant

见计划生育药物。

cu
醋 Vinegar

冯兰庄 上海市酿造科学研究所

1. 概述…… 693
2. 制醋原理…… 693
2.1. 淀粉水解和乙醇发酵…… 693
2.2. 醋酸发酵…… 694
3. 制醋工艺…… 695
3.1. 固态工艺…… 695
3.2. 液态工艺…… 696
3.2.1. 奥尔良(Orléans)制醋法…… 696
3.2.2. 中国液态制醋法…… 696
3.2.3. 日本表面发酵法…… 696
3.2.4. 连续制醋法…… 697
3.2.5. 深层培养制醋法…… 697
3.3. 高酸度醋…… 698
4. 澄清和过滤…… 698
4.1. 澄清…… 698
4.2. 过滤…… 698
5. 陈酿和配制…… 699
6. 灭菌和包装…… 699
7. 醋的虫害…… 699
8. 规格和分析检验…… 699
参考文献…… 699

1. 概 述

醋是一种含有醋酸并显酸味的食品调味料，添加在食品中有增进食欲的功效。它也可作为防腐剂，在腌渍液中使用；能改善和调节人体的新陈代谢，可起到消除疲劳、防止动脉硬化、预防高血压、冠心病和感冒的作用。Vinegar 这个词出于拉丁语，在古代的法国，醋的意思是辛辣的酒或酸味酒。早在公元前2～3千年，巴比伦国人就能制醋，并把它当作香味增强剂、腌渍剂和防腐剂，古希腊人和古罗马人对醋的生产写下了许多著作，但直到14世纪，法国和意大利等国才进一步发展了醋的加工方法。中国自周朝已开始酿醋，古代醋的名称有酢、醯和苦酒，记载于《说文解字注》、《礼记·内则》、《论语·公冶长》、《释名》、《隋书·酰史传》[1]。《齐民要术》详载作酢法，内述作大酢法、秫米神酢法、粟米曲作酢法、大麦醋法、酒糟酢法等20种[2]。日本在平安朝（749～1192年）的古籍中有苦酒的记载。日本酿醋技术始于应神天皇，从中国传到日本南九州和泉之国，故称为和泉酿醋法[3]。醋的品种甚多，中国主要有米醋、陈醋、香醋、麸醋，尚有白醋、蒜醋、姜醋、糖醋、果醋及风味醋等等。日本有米醋、糟醋、麦芽醋、果实醋，其它酿造醋及合成醋五大类，视为珍品的是米醋中的黑醋，新品种开发的尚有薏苡醋、纯糖米醋、纯小麦胚芽醋、纯柿醋、紫桑醋、叶绿素醋、梅醋等等。欧美醋大多是用葡萄酒、啤酒或稀释的蒸馏乙醇[4]，通过醋酸菌的酶的作用而制成。也经常使用大麦芽。天然水果和蜂蜜是最常用的生产醋的发酵糖源。中国和日本多用粳米为制醋原料。中国名牌及优质醋选用高粱及糯米为原料。此外，淀粉质含量较高的谷类和薯类也常作为制醋的原料，其成分列于表1[5]。

2. 制醋原理

食醋是由原料中的碳、水化合物、蛋白质、脂肪等由于微生物的作用经过一系列生化过程而转变为醋酸及其它有机物。醋不仅味酸，而且有一定鲜味、甜味和香气，还具有其独特风味与色泽。以淀粉质原料酿醋，需经淀粉糖化、酒精发酵和醋酸发酵三个生化阶段；以糖类原料酿醋，只需经酒精发酵和醋酸发酵两个生化阶段；若以乙醇为原料，则只经醋酸发酵一个生化阶段即可。

2.1. 淀粉水解和乙醇发酵

以谷类和薯类等淀粉质原料制醋，需先经淀粉水解和乙醇发酵。由于酵母不能利用淀粉作为生长的碳源，所以淀粉在使用前必须水解成糖。中国的陈醋、米醋、香

表1　淀粉含量高的制醋原料

种　类	水分 %	碳水化合物 %	蛋白质 %	脂肪 %	粗纤维 %	灰分 %
糯米	14.30	72.10	8.50	3.20	1.00	0.90
高粱	13.00	58.11	8.28	5.02	8.56	3.00
粳米	13.30	73.40	8.80	2.20	1.00	1.30
籼米	10.93	74.50	8.20	2.31	1.08	1.33
粟(小米)	12.20	64.90	11.40	4.82	—	1.88
甘薯干	14.00	68.00	2.29	0.63	6.70	2.15
马铃薯干	12.86	63.48	3.78	—	2.33	2.96
玉米	14.30	66.50	9.50	5.00	1.30	1.30
大麦①	14.30	63.90	10.00	2.50	7.10	2.20
小麦①	14.40	66.40	13.00	1.50	3.00	1.70
燕麦①	9.70	66.70	15.60	3.20	—	1.70
黑麦①	13.60	77.50	6.40	1.20		0.90
豌豆①	10.00	57.00	24.60	1.00	4.50	2.90
青稞①	12.60	70.30	10.10	1.80	1.80	3.40

① 制大曲及小曲用。

醋以高粱、糯米或粳米为主要原料，用大曲或小曲中的曲霉和根霉菌淀粉酶把淀粉水解成糖。在日本，当以米制醋时，是用米曲霉产生的水解酶混合物把米淀粉转化成糖。麦芽醋在英国通常作餐桌醋用，它是以大麦芽和其它淀粉类谷物制成，即用大麦芽的酶把淀粉水解成麦芽糖。糖溶液在大多数情况下使用酿酒酵母（*Saccharomyces cerevisiae*）进行乙醇发酵。高粱和粳米等谷物生成的乙醇溶液约含15%（重量/体积）乙醇，麦芽乙醇溶液一般含5～10%（重量/体积）乙醇。这些乙醇溶液会进一步被醋酸菌转化成醋。

用葡萄汁、苹果汁、蜂蜜等含糖原料制醋。葡萄汁和苹果汁含有多种痕量营养素，有助于酵母菌在发酵中把糖转化成乙醇，其它果汁和稀释的蜂蜜，往往需要添加氮、磷酸盐和钾混合物，再加上一些酵母膏，以利于酵母生长后发酵。为了促进醋酸菌生长，往往需要添加酵母膏、复合维生素B和磷酸盐。

在乙醇发酵过程中，淀粉水解生成的葡萄糖，或水果、蜂蜜中的果糖、葡萄糖，由酵母酶将其转化成乙醇和二氧化碳。理论上1g葡萄糖和果糖可产生0.5111g乙醇，但由于受到温度、空气、搅拌和酵母种类等因素的影响，达到理论值的88～94%被视为最佳范围值。

乙醇发酵过程从外观现象可分三个阶段[6]：(1)前发酵期：在接入纯培养生长旺盛的酵母后，醪液中的酵母细胞数还不多，由于醪液中含有少量的溶解氧和适量的营养物，在25～30℃最适温度下，酵母菌迅速生长繁殖，但发酵作用不强，生成的乙醇和二氧化碳很少，发酵醪表面显得较为平静，糖分消耗亦较缓慢。含糖量的减少用比重计测量，一般用白利糖度(Brix度)表示。白利糖度指的是蔗糖在蔗糖水溶液中的重量百分比，非糖固体的存在会引起一些误差。前期发酵阶段时间的长短，与酵母菌的接种量有关。发酵醪温度不宜超过30℃，如果温度过高，会造成酵母菌早期衰老，但温度亦不宜太低，以免酵母生长缓慢。前发酵期因酵母菌量少，产生的乙醇也少，极易被杂菌污染，故应加强防止污染措施；(2)主发酵期：此阶段酵母菌已大量繁殖，细胞数可达1亿个/ml以上。由于发酵醪中氧气也已接近消耗殆尽，酵母菌基本上停止繁殖，主要进行乙醇发酵作用，醪液中糖分迅速下降，乙醇迅速增加，并产生大量的二氧化碳，醪液温度上升较快。发酵过程中的醪液温度要经常测定，必要时，发酵罐应进行冷却以控制温度。根据酵母菌的性能，主发酵期温度宜控制在30～34℃，如果温度太高，易使酵母衰老，同时会破坏酶系，降低酵母活力，还易造成细菌污染；(3)后发酵期：随着乙醇的蓄积和糖分的减少，酵母的生命活动和发酵作用变弱。此阶段糖分基本上被酵母消耗，仅残存部分糊精继续被分解生成葡萄糖。由于这一糖化作用进行得极其缓慢，生成糖分也很少，故发酵作用亦十分缓慢。此时温度已逐渐下降，但尚应控制在30～32℃左右。如果温度过低，将使糖化酶作用减弱。淀粉质原料的乙醇后发酵阶段一般需40h左右。

由已糖发酵产生乙醇和二氧化碳为放热反应，用下列反应式表示：

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_2H_5OH + CO_2 + 232.8\ kJ(55.6kcal)$$

能量中约92 kJ(22kcal)为酵母酶所吸收以形成三磷酸腺苷（ATP）。每克分子重量的发酵糖的实际废热约为140.58 kJ(33.6kcal)，废热通过辐射、传导、水蒸发以及乙醇和二氧化碳等从发酵罐中散失，主要取决于发酵罐的大小和发酵通气的速率。一般小尺寸发酵罐可不要求冷却，但大的发酵罐要求接外部冷却装置或内装式冷却管来进行冷却。

乙醇发酵中也伴随着产生几十种发酵副产物，主要有杂醇油、甘油、琥珀酸、乳酸及丁酸等，有些对醋的风味形成有益。

2.2.　醋酸发酵

乙醇通过空气氧化在醋酸菌酶的作用下转化成醋酸，反应式如下：

$$C_2H_5OH + O_2 \longrightarrow CH_3COOH + H_2O + 487.1\ kJ(116.4kcal)$$

1g乙醇可生成1.304g醋酸。实际产量为77～85%。在氧化过程中1m³（264gal）的乙醇溶液（10%体积）能产生836.7MJ（约2×10^5kcal）热量。醋酸发酵中必须移去余热。

与已知的 Embden-Meyerhof-Parnass 的己糖转化成乙醇的糖酵解方法相比较，乙醇转化成醋酸尚未确定。乙醇先转化成乙醛和水[6]，在进一步氧化中，推荐两种萃取法可能是交替进行：一种是乙醛的水合作用先生成水化乙醛〔$CH_3CH(OH)_2$〕，而后氧化成醋酸；另一种是 Cannizzaro 式的把两个乙醛分子歧化成一个乙醇分子和另一个醋酸分子。也许醋酸菌促进了两种反应[7]。由于歧化反应最适 pH 为 8，而前者脱氢则在酸性条件下进行，发酵容器内酶的表面的 pH 值比较低，所以脱氢反应胜于歧化反应。

3. 制醋工艺

3.1. 固态工艺[8]

固态发酵法制醋为中国独有。传统的固态法酿醋主要有三种类型：(1) 用大曲制醋：以高粱为主要原料，加入以大麦 70%和豌豆 30%为原料制成的大曲，比例为高粱 100：大曲 62.5，利用大曲中分泌的酶，进行低温糖化与乙醇发酵。酒醪再拌入多量谷糠及麸皮，进行固态醋酸发酵后，将成熟醋醅的一半置于熏醋缸内，用文火加热，温度为 70～80℃，缸口盖上瓦盆，每天翻拌一次，经 4d 完成熏醋后，再加入另一半成熟醋醅淋出的醋液浸泡，然后淋出新醋。最后，将新醋经三伏一冬日晒夜露与捞冰的陈酿过程，制成色泽黑褐、质地浓稠、酸味醇厚，具有特殊芳香的食醋，久贮无沉淀，也不变质。著名的有山西老陈醋，工艺流程见图 1。(2) 用小曲制醋：以糯米或粳米为原料，先利用小曲（又称酒药）中的根霉和酵母等微生物，在米饭粒上进行固态培菌，温度维持 31～32℃，3～4d，边糖化边发酵。再加水及麦曲，温度维持 26～28℃，继续糖化和乙醇发酵。然后酒醪中拌入麸皮成固态入缸，添加优质醋醅作种子，采用固态分层发酵，逐步扩大醋酸菌繁殖。经陈酿后，采用套淋法淋出醋汁，加入炒米色及白砂糖配制，澄清后，加热煮沸而得香醋。著名的有镇江香醋，工艺流程见图 2。(3) 以麸皮为主料，用糯米加酒药或蓼汁制成醋母进行醋酸发酵，醋醅陈酿一年，淋出醋汁配制而得风味独特的麸醋。著名的有四川保宁（今阆中县）麸醋及四川渠县三汇特醋。工艺流程见图 3。

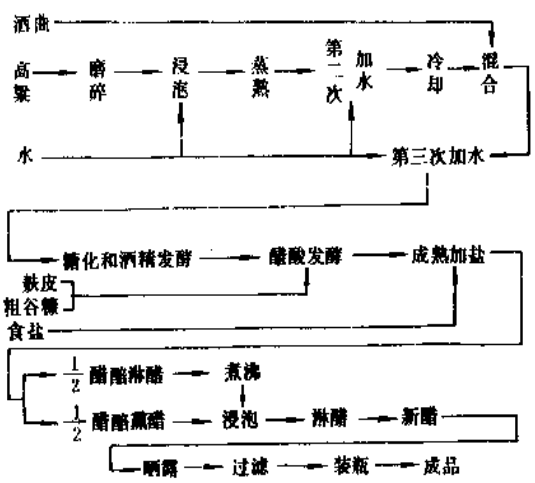


图 1　山西老陈醋制作工艺流程

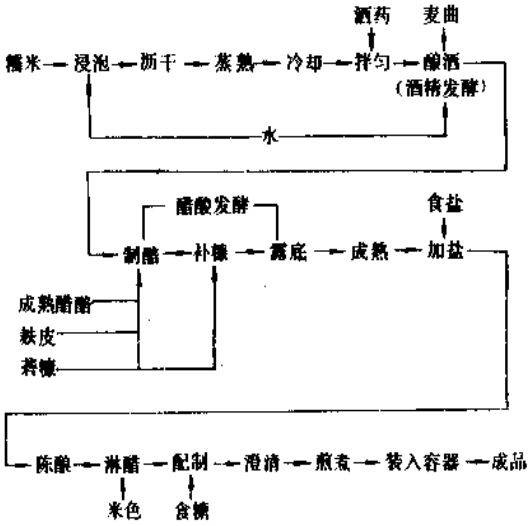


图 2　镇江香醋制作工艺流程

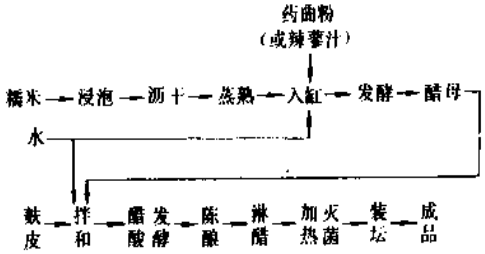


图 3　四川保宁麸醋制作工艺流程

固态发酵法酿醋，由于是利用自然界野生的微生物，所以发酵周期甚长，醋酸发酵中又需要翻醅，劳动强度极大，现已有两种改良的方法：(1) 采用纯种培养麸曲作糖化剂，添加纯种培养酵母菌制成的酒母进行乙醇发酵，再用纯种培养醋酸菌制成的醋母进行醋酸发酵而制醋。(2) 采用酶法液化通风回流法，将原料加水浸泡磨浆后，先添加细菌 α-淀粉酶加热液化，再加麸曲糖化，糖化醪冷却到 27℃，加入酒母进行乙醇发酵，维持 33℃左右约 64h 乙醇发酵结束后，将酒醪、麸皮、砻糠与醋母充分混和后，送入设有假底的醋酸发酵池中，假底下有通

风洞，利用自然通风及醋汁回流代替翻醅，并使醋醅发酵温度均匀，直至成熟。酶法液化通风回流法制醋的产量、出醋率和劳动生产率均较传统法有显著的提高。

3.2. 液态工艺

3.2.1. 奥尔良(Orléans)制醋法

西欧古老的一种传统制醋法。法国西北部奥尔良以酿制葡萄酒醋驰名于世。在奥尔良法中，葡萄酒放置在覆盖醋酸菌的薄膜发酵桶内慢慢地氧化。桶用橡木制成，横排起来，二端钻上孔，并用筛网覆盖以防昆虫进入，同时能接触空气。用一长柄漏斗，通过桶孔将葡萄酒倒入醋酸菌薄膜层下面，注意不要弄碎薄膜层。在靠近底部安装出口阀。操作中成熟醋可以通过出口阀取出一部分，再通过漏斗加入等量的葡萄酒进行醋酸发酵。10～12%乙醇的葡萄酒能生产出8～10%的醋酸浓度的醋。奥尔良法醋的特点为含有相当高的醋酸乙酯，这可以由其强烈的味道来检验。目前采用奥尔良法制醋已不多，因为它的产品虽很理想，但生产速度甚慢。此外，由于醋酸菌产生出胞外纤维素会导致桶内的醋发粘。这种发粘纤维素能包封住醋酸菌细胞，并明显地减慢生产速度。在欧洲，用改进奥尔良制醋法的巴斯德法(Pasteur process)生产大量的红葡萄酒原料做的醋。巴氏法主要是设法将液面扩大，以利于乙醇易于氧化，并应用纯粹培养的优良醋酸菌，在低而浅的发酵容器的顶部开有多数空气流通的小孔，并用木制的轻格子浮置于液面，以撑住醋酸菌的薄膜。俟醋酸发酵完成，每日取出一定量的醋，同时添补同量的葡萄酒。取出的醋经过滤、加热消毒灭菌而得成品。

3.2.2. 中国液态制醋法[8]

传统的液态制醋有二：(1) 以粳米为原料，洗净蒸熟后，米饭先在酒坛或大缸中自然发霉，然后加水成液态，常温发酵3～4月。醋醪成熟后，经榨汁、澄清、加热消毒灭菌，即得色泽鲜艳、气味清香、酸味不刺鼻、口味醇厚的成品。著名的有江浙玫瑰米醋，生产流程见图4。(2) 以糯米、红曲、芝麻为原料，糯米洗净蒸熟成糯米饭后，冷却拌入米量的25%红曲入缸，同时100kg糯米饭先加入120kg冷开水，饭、曲、水充分混和均匀进行糖化，温度为38℃，隔24h饭粒糊化，醪液清甜，再加入冷开水80kg，温度维持30～35℃进行乙醇发酵，每天搅拌一次，第5d加入以晚米炒糊加水而成的米香液调色，再隔天搅拌一次，约70d红酒糟沉淀，插入竹箩，抽取出澄清的红酒液，乙醇含量10%。然后采用分次添加法进行液态醋酸发酵，即将第一年醋液抽取50%于第二年的醋缸中，补加入红酒液50%及炒熟芝麻4%；将第三年已成熟的老醋抽取50%于成品缸中，最后加白砂糖配制而得色泽棕黑，酸而不涩，香中带甜，风味独特的醋。著名的有福建红曲老醋，生产流程见图5。

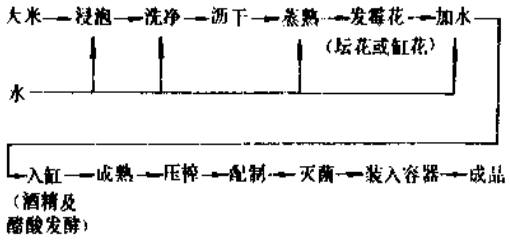


图4　江浙玫瑰米醋制作工艺流程

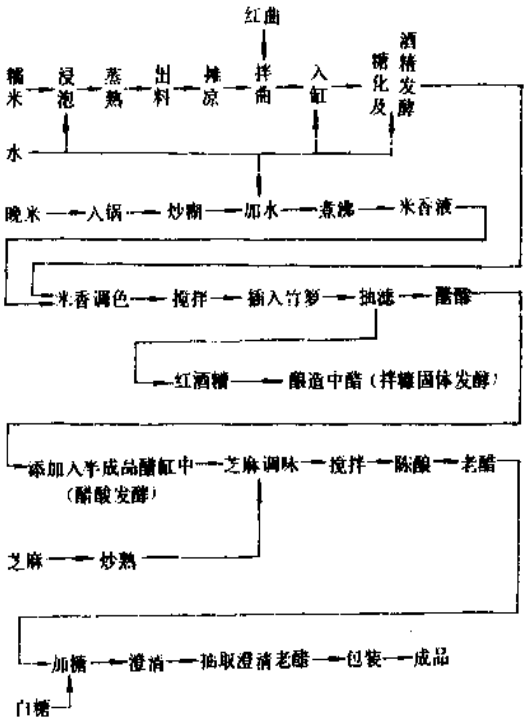


图5　福建红曲老醋制作工艺流程

3.2.3. 日本表面发酵法

日本表面发酵法有传统的复式发酵法和酒液表面发酵法两种。前者的米曲糖化、乙醇发酵及醋酸发酵在稀醪状态下同时进行，日晒法需半年，温室速酿法3个月成熟。后者先用粳米制曲，再用米曲、米饭与水混和置于发酵罐内进行糖化及乙醇发酵，成熟酒醪经压榨得到澄清的酒液，然后置于方形木发酵槽或耐酸金属槽或涂合成树脂层的非金属槽内，保持30～40℃，使醋酸菌在醋液表面形成菌膜进行醋酸发酵，依靠液面与空气接触供氧[3]。1973年日本发明了生产醋的多级表面发酵法的

专利[9]，它采用8个发酵槽上下排列，用管道串联，从1号槽上部徐徐地投入酒液，保持表面醋酸菌膜不被破坏，流至最后一个槽即完成醋酸发酵的连续表面发酵法。该设备能生产5%酸度、0.22%乙醇，在槽内平均滞留22h的醋。也有采用静止循环式表面发酵法，在发酵槽底部装一个泵，将槽内发酵液引出，并在泵内与空气混合，经过调温装置，将发酵液送回发酵槽，并调节泵的流量，使回流发酵液不会破坏醋酸菌菌膜，本法可缩短发酵周期。

3.2.4. 连续制醋法

关于快速连续制醋的方法可追溯到17世纪[9]。通常使用制醋塔，塔内设假底，假底下能贮放相当数量的醋，假底上放置由毛榉木薄片（亦称刨花）作为载体。刨花成卷形，活醋酸菌体能固定其上，空间供液体和空气自由流通。在现代的连续制醋塔中，配有回复式泵及自动回转的喷淋管，能从制醋塔的底部把部分醋化的乙醇混合液泵送入贮罐，利用喷淋管自制醋塔的顶部向下喷洒。一般每天喷淋16次，如此循环间歇进行醋化。制醋塔顶部加盖，并将其四周全部封闭，盖上开排气孔，装上排气管，包扎好纱布，可以调节空气。塔的上、中、下各部位插入温度计，以检查塔内醋酸发酵温度。冷却管可安装在载体之间，但一般更多的是安装在接收部分的底部或排列在料液循环的系统上。载体也可以是焦炭、藤条束、玉米棒子或米上釉的陶瓷料。载体可长期使用。Frings实验工厂的制醋塔每秒钟可生产20.4μg/L[11]的醋。中国辽宁省丹东光华白醋即以稀释的白酒为原料，经制醋塔连续醋酸发酵而制成。

醋的生产中可应用各种醋酸菌种及相应的充气设备[7,12]。总之，苹果汁或葡萄酒制的醋都不要求加其它营养物质。如果用稀释的蒸馏乙醇制醋，则必须加营养物质。

3.2.5. 深层培养制醋法

早在1940年时，采用充气式深层培养法来生产抗生素的成功，促使制醋科技工作者尝试用同样的技术来制醋[13]。将酒液和醋酸菌的混合物用一机械系统，借强大的气流进行充分搅拌，使醋酸菌悬浮在发酵罐内的液体上，与空气密切接触，让气液面积尽量加大，进行全面的乙醇氧化以生成醋酸。由于反应迅速，醋酸发酵时间短，会产生大量热能，必须及时冷却，借以保持醋酸发酵最适温度。同时要消除所产生的大量泡沫。现广泛采用的深层培养发酵罐，实际上是德国Frings工厂的自吸式充气发酵罐[14]，见图6。50年代首先使用，并取得了专利[15,16]。该充气装置由一空心壳涡轮及其四周的定向器组成，采用自吸式。转子装在发酵罐底部电动机传动轴上，其转速为每分钟1450转或1750转。定向器的空心壳与一空气吸气管连接在一起，适当直径的转子，定

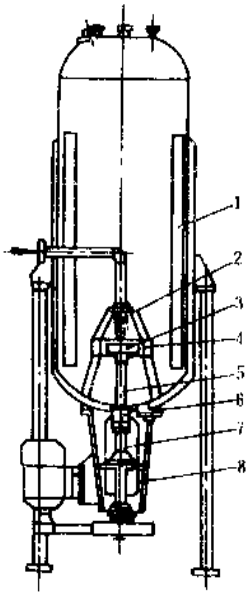


图6　自吸式发酵罐示意图

1—冷却列管；2—端面轴封；3—自吸搅拌器；4—导轮；5—轴；6—双端面轴封；7—联轴节；8—传动装置

向器能使足够量的空气吸入罐内，并使液体充气，向四周喷射，使整个发酵罐内容物得到均匀分布。在发酵罐内还设有挡板，以免发酵液在发酵罐内引起旋转。为了防止泡沫从发酵罐内溢出，还配备机械消泡器，根据不同消泡要求作自动调节。日本和欧美诸国相继采用自吸式充气发酵罐。中国自1973年开始也有采用自吸式充气发酵罐深层培养制醋的工厂。至1981年底，全世界已有440台自吸式充气发酵罐在运转，每年总生产能力为7.67×10^8L醋（含醋酸10%），其中美国生产1.52×10^8L醋，法国生产9.0×10^7L醋，日本生产4.6×10^7L醋，其余分布在其它50余个国家中生产。每升乙醇发酵液转化为醋能源消耗为400W，醋酸转化率达到98%以上[17]。

在日本，发明了一种醋酸菌适温装置，用它来进行乙醇的氧化。即把酒液放在深层培养发酵罐内，于37℃条件下进行氧化，对节约冷却用水相当有效。另一种适温装置在35℃能保持充分的活性，其最大活性在38℃下能保持45%。

Frings工厂的自吸式充气发酵罐由大小为48m³（12700gal）的罐组成。每天每罐能生产12m³（3200gal）含10%醋酸的醋。在15℃下每秒钟需2.2L冷却水。自吸式充气发酵罐能以比一般发酵罐快2倍的速度来生产醋。此外亦使用较小型的发酵罐，操作较灵活，只要加入不同原料所产生不同浓度的乙醇和满足醋酸菌的营养要求，就可生产各类品种的醋。

深层培养发酵罐通常是在半连续状态下操作的，也可称为分割法。大多数情况下，每1～2d，当乙醇含量低至0.1～0.2%时，发酵罐内约一半醋液就应在1h内取出作为醋，留下的一半作为下次培养的种子。然后加入含乙醇的酒液补足，继续进行醋酸发酵，pH应在3.9～5之间，理想的温度为28～31℃之间，如温度有超过的趋势，即用冷却水进行降温。通气的速率取决于空气和液体之间的接触表面，对气泡大小具有一个反作用。最佳的通气速率为：每升发酵液中每小时给予60mmol O_2，即每m^3发酵液中每秒通入1870cm^3空气。中国制醋工厂20000L自吸式充气发酵罐采用的通风量最高为1∶0.6（发酵液∶空气），最低仅1∶0.1[5]。醋酸发酵过程中空气的中断，对醋酸菌的伤害很大，酸度为10%以上，空气中断30～60s即可造成影响。如果停电，通气停止就会导致醋酸菌的死亡。停电事故受害菌的恢复，需添加酒精，降低酸度至7.5%以下，调节通气量可能得到恢复[3]。

泡沫的产生是不利于细菌生长的最大难题，它可以通过保持营养素、乙醇和醋酸浓度在最佳范围加以最大限度的克服。温度和通气率也是关键。死细胞和染色细胞似乎会促进泡沫形成。即使在最佳条件下，在发酵罐的顶部安装某种型号的消泡装置也是必要的。泡沫一般可用离心力来加以排除，在某些情况下亦可使用食品级消泡剂。

深层培养发酵罐也可在连续状态下操作。操作中进行乙醇和醋酸浓度的连续分析，并控制进料和排气。但是最佳的生产还是通过半连续操作实现的，因为排气时醋中的乙醇成分极低，它极大地阻止了醋酸菌的生长。据报道，醋酸含量高的情况下，醋酸菌数为10^8个/m^3。

3.3. 高酸度醋

采用半连续发酵法，可生产含醋酸15%的醋。每次循环的初始醋酸为7～7.5%和约5%的乙醇。当发酵液中乙醇下降至0.05～0.3%时，一部分醋可从发酵罐中放出，同时再加入2%醋酸和12～15%乙醇含量的酒液使发酵液的初始值达到新循环所需的浓度要求。放罐操作要抓紧时间，以免乙醇过度氧化；加入的酒液必须使其达到发酵所需的温度，方可缓慢地流入发酵罐迅速混和，以免温度的变化影响菌种繁殖而导致生酸迟缓。连续通气和仔细地逐渐添加乙醇似乎是操作成功的关键。尚有采用二级发酵生产含醋酸18～20%的醋。在一级发酵中包括醋酸菌增殖和醋酸发酵，使发酵液在一级发酵罐中达到含醋酸12%时，约30%的发酵液被送入二级发酵罐内继续发酵，至乙醇含量降至0.2%时，二级醋酸发酵结束[17]。深层培养发酵罐生产醋酸浓度为15～20%的发酵法已有专利[18～22]。此外，为了获得相对高酸度醋，可以采用蒸馏法或冷冻法，当醋经过冷冻结冰后，冰晶体则迅速通过过滤或离心加以清除[23～25]。通过制冰和离心冰，可从稀薄的醋中获得醋酸含量12%的高酸度醋，中国山西老陈醋酸制中就要经过夏日晒及冬捞冰的陈酿过程。浓缩的高酸度醋在腌渍加工中具有特殊的价值，如在腌渍中避免因黄瓜的水分而使醋稀释等影响质量和提高成本。浓缩的葡萄酒醋在皂土、硅胶或$K_4Fe(CN)_6$中呈稳定性。也有通过三氯氟甲烷水合物的形成来脱水进行浓缩，固体水合物从浓缩醋中分离出来，碳氟化合物可回收再循环使用。

4. 澄清和过滤

4.1. 澄　清

醋在过滤之前先经过澄清，目的是有利于过滤操作的进行。由于原料、工艺和使用发酵设备的不同，生产出来的醋在稳定性方面很不一致。如用葡萄酒、苹果汁、麦芽或其它天然原料制的餐桌醋，通常含有非稳定性的酚醛物质、果胶和痕量的蛋白质，它们会形成混浊物和沉淀。用蒸馏乙醇制的醋稳定性好一些，但仍含有痕量的非稳定物质。与含有高含量醋酸和混浊悬浮醋酸菌细胞的充气深层培养醋相比较，用制醋塔连续制醋法制的醋相对来说无醋酸菌细胞。醋的澄清和稳定性一般按制酒工业实施的标准要求。皂土一般作澄清剂来使用，方法是将皂土悬浮在少量冷水中，然后迅速将其与醋混合。由于皂土胶质所释放的阴离子与醋酸菌、蛋白质、金属阳离子相凝结，会迅速沉淀下来。皂土用量根据混浊度而定，一般每吨醋放皂土500～3000g[26]。有时也可使用一氧亚铁钾盐的专利配方来去除痕量的重金属。深层培养的醋也有用皂土和藻朊酸的混合悬浮液来澄清[27]；用$NaHCO_3$制备的皂土处理也已有了专利[28]。日本的专利介绍[29]：醋的稳定性可通过矾土或硅胶或聚吡咯烷乙烯、纤维素和Dowex A-1（强碱性阴离子交换树脂）来进行。

4.2. 过　滤

分滤饼过滤和澄清过滤两种。凡采用带糟发酵制醋的，如液体深层发酵的醋醪先进行滤饼过滤，再进行澄清过滤。不带糟发酵的醋只需澄清过滤。将加过皂土的醋沉淀后，再使用硅藻土作为助滤剂，在不锈钢、木质或食用级塑料材料过滤器内，用大约1mm厚的硅藻土层作为过滤层，使醋通过滤饼层流出。在装瓶前，也可用孔径极微能除去所有酵母和细菌细胞的膜片过滤器进行过滤。膜片过滤和消毒装瓶结合起来，能保证醋中不含任何微生物。薄膜过滤技术的发展简化了过滤操作过程，促进了实现自动化连续过滤和自动化连续超过滤。醋的过滤已有采用双过滤组件循环Frings流动式过滤器，循环罐容积为8000L，总过滤表面积为18m^2，过滤能力每

天为15000L左右。

5. 陈酿和配制

具有独特风味的醋的色、香、味的形成是十分复杂的，除发酵过程中形成一部分外，大部分还要靠陈酿才能得到。中国醋陈酿的方法有三种：(1) 醋醅陈酿，将加盐后的醋醅置于缸内压实，上盖食盐一层，再用泥封顶，放置1个月，中间翻醅1～2次；(2) 生醋晒露，将生醋置于缸内经日晒夜露，浓缩陈酿数月；(3) 成品陈酿，将成品醋灌装封坛后，陈酿一段时间。欧美除了用奥尔良法酿制的醋外，一般葡萄酒、苹果汁和麦芽制的醋，都须经过某种陈酿过程。在这期间新醋内的各种物质还继续发生一系列的化学变化。尤其是果汁醋含有某些剩余乙醇时，合成醋酸乙酯的醋酸的反应就增加了青果味香。用制醋塔连续制醋法和深层培养制的醋主要用于腌渍，一般不经陈酿。

各种醋均需按质量标准进行配制，其感官指标、理化指标及卫生指标符合要求后，方可销售。

6. 灭菌和包装

无论是用于餐桌和腌渍的醋，都要进行巴氏灭菌。在较低酸度的醋中，易产生生成纤维状物质的醋酸菌和某些乳酸菌，它会引起混浊，而乳酸菌还会使味道变化。加热灭菌可使用片式换热器或列管式换热器。在进行巴氏灭菌时，加热到65～70℃，再热灌装入瓶或其它容器内，然后封口并慢慢地冷却，也有将装好瓶和封好口后的瓶再加热到60～70℃进行巴氏灭菌的。对细菌数高的醋，巴氏灭菌温度要求达到77～78℃。醋还应避免暴露在易受细菌和酵母菌污染的环境中。灌装设备和容器必须用不锈钢、塑料、陶质或玻璃制造，醋切忌与铁或铜接触。

7. 醋的虫害[30,31]

(1) 醋鳗 (vinegar eel)　灰白色线状，雌雄异体，成虫雌的长1.5～2mm，雄的1mm。在醋中其为活跃，先成S形，再伸直而移动，可前进，亦可后退。需呼吸空气，故多集积于醋液面上或发酵容器器壁，在强光下肉眼也容易辨认出来。生长最适温度为27～29℃，最高为34℃，一般37～40℃、5min生长就受到影响，44℃、1min即死亡。主要来源于果皮、昆虫、水和陈旧的木材。在使用制醋塔连续制醋中，醋鳗易在载体上繁殖，并与醋酸菌争夺空气，使醋酸生成速度和醋的产量均受影响。液态表面制醋中，由于醋酸菌生成菌膜，浮于液面，醋鳗不得呼吸，发酵温度也较高，醋鳗就难以生长。

成品醋中如遗有醋鳗幼虫，至相当时日，即变成成虫，繁殖甚速，使醋浑浊，甚至发臭变质。防止的方法是加热至70℃杀灭。

(2) 醋虱 (vinegar mite)　褐色或红褐色，雌雄异体，大小雌者0.64×0.32mm，雄者0.51×0.26mm。常见于酿制葡萄酒醋的木桶中，在制醋塔湿润的外壁上也时有发现。醋虱繁殖甚速，发酵易受阻碍，使醋酸含量低及醋味变劣。醋虱自空气孔进入，故可用细丝网拦阻。杀灭方法是用热水冲洗，再以硫黄熏蒸。

(3) 醋蝇 (vinegar fly)　热天常见，比家蝇小，约为家蝇的1/2～1/3，体长2.5～3mm，雄的比雌的稍大些。眼红色且大，胸部及肢部也为红色，腹部黑色有黄纹，翅较身体长。醋蝇并无大碍，如操作注意清洁，保持工具、用具及容器清洁，场地上不溅醋液，醋蝇不致生长。室内也可安装纱窗和纱门，以防醋蝇飞入。

8. 规格和分析检验

早在1906年，美国"联邦食品和药物法规"中规定醋的标准，每100ml醋中，含有不少于4g的醋酸。日本农林规格 (JAS) 规定日本醋的酸度：谷物醋 (米醋、糟醋、麦芽醋) 为4.2%以上，果醋为4.5%以上，其它酿造醋及合成醋为4%以上。中国以粮食及其副产品为原料，经固态发酵方法生产的酿造食醋，曾制订国家专业标准及检验方法[32]，其中总酸含量 (以醋酸计) 规定每100ml一级醋不小于5g，二级醋不小于3.5g。

参考文献

[1] 陈鸿声著，《中国微生物工业发展史》，81页，轻工业出版社，北京，1979年。

[2] 贾思勰著，《齐民要术》，第八卷，2～25页，商务印书馆，上海。

[3] 包启安，中国调味品，1988 (10)，9。

[4] Pandl, F. *Szeszipar*, 26 (1), 3 (1978).

[5] 上海市粮食局职工大学，上海市酿造科学研究所合编，《酿造工艺学》，141、163、187页，《调味副食品科技》编辑部，哈尔滨，1983年。

[6] Keszthelyi, G., Mitt. Hocheren Bundeslehr Versuchsant, *Weia Obstbau Klosterneuburg*, vol 24, p. 445 (1974).

[7] Connor, H. A., Allgeier, R. J., *Adv. Appl. Microbiol*, 20, 81 (1976).

[8] 上海市粮油工业公司技校、上海市酿造科学研究所合编，《发酵调味品生产技术》，中册，271～301页、304～309页，轻工业出版社，北京，1979年。

[9] GB 1305868 (Feb. 7. 1973), (Kewpie Jozo Kabushiki Kaisha).

[10] Mitchell, C. A., "Vinegar: Its Manufacture and Examination", 2nd ed., pp. 2～4, Griffin, London, 1926.

[11] Allgeier, R. J., Wickhoff, R. T., Hildebrandt, F. M., *Ind. Eng. Chem.*, 44, 669 (1952); 45, 489 (1953); 46, 2023 (1954).

[12] Nickol, G. B., in Peppler, H. J., Perlman, D. (eds), "Microbiol. Technology", 2nd ed., pp. 5～72, vol. 2, Academic Press, New York, 1979.

[13] Fowler, G. J., Subramanian, V., *J. Indian Inst. Sci.*, 6, 147 (1923).

[14] Hromatka, O., Ebnet, H., *Enzymologia*, 13, 369 (1949).

[15] US 2997421 (Aug. 22, 1961), Mayer, E. (Hunt Foods and Industries); Mayer, E., *Food Technol.*, 17, 582 (1963).

[16] US 2913343 (Nov. 17, 1959), A. C. Richardson (California Packing Corp.).

[17] 朱森，上海调味品，(4)，4～7 (1988)。

[18] JP-Kokai 81-18190 (April 27, 1981), Nakano Vinegar Co., Ltd.).

[19] DE OS 2657330 (June 30, 1977), Ebnet, H., Enenkel, A. (Frings GmbH und Co. KG).

[20] JP-Kokai 80-09706 (Jpn. 23, 1980), Mori, A. Suzue, H., Kowatani, Y. (Kyu-Pi Co., Ltd., Kyu-pi Jozo K. K., Toshoku K. K., Frings GmbH und Co. KG).

[21] Fr. Demande 2 374 416 (July 13, 1978) (Frings GmbH und Co. KG).

[22] DE OS 3005099 (Aug. 21, 1980), Kunimatsu, Okumura, Y. Masai, H. Yamada, H. K., Yamada, M. (Nakano Vinegar Co., Ltd.).

[23] Lawler, F. K., *Food Eng.* 23, 68, 82 (1961).

[24] US 2800001 (July 23, 1957), Wenzelberger, E. P. (Commonwealth Engineering Co. of Ohio).

[25] Dooley, J. R., Lineberry, D. D., in "Symposium on New Developments in Bioengineering Minneapolis", preprint, p. 12, American Institute of Chemical Engineering, New York, 1965.

[26] 朱森，上海调味品，(2)，4～6 (1987)。

[27] JP-Kokai 74-108295 (Oct. 15, 1974), Masai, H., Yamada, K. (Nakano Vinegar Co., Ltd.).

[28] CS 151118 (Nov. 15, 1973), Vyslouzil, J.

[29] JP Kokai 81-11430; 81-11431 (March 14, 1981), (Nisshin Flour Milling Co., Ltd.).

[30] 陈驹声著，《酿造学分论》，下册，621页，商务印书馆，上海，1949年。

[31] 友田宜孝等，《発酵食品》，微生物工学講座 8，300～302页，共立出版株式会社，東京，1958年。

[32] ZBX 66015-87，ZBX66016-87。

cugan

醋　酐　Acetic Anhydride

夏求真　化学工业部化学肥料工业技术开发中心
叶达恩　南通长江化学有限公司

1.　概述……701
2.　物理性质……701
3.　化学性质……702
3.1.　乙酰化反应……702
3.2.　其它反应……703
4.　生产方法……704
4.1.　烯酮法……704
4.2.　乙醛氧化法……705
4.3.　醋酸甲酯羰基化法……706
5.　产品规格……707
6.　分析测试方法……708
7.　毒性、安全与环境保护……708
8.　贮存运输……708
9.　经济概况……709
10.　用　途……709
参考文献……709

1.　概　述

醋酐[108-24-7]为醋酸酐的简称与商品名，学名乙酸酐，常简写为 Ac_2O。结构式 $(CH_3CO)_2O$，分子式 $C_4H_6O_3$，分子量102.09。它是无色透明液体，具有刺激性类似醋酸的气味，有强催泪性。是实验室与有机合成工业中广泛使用的中间体，大量使用于生产醋酯纤维，阿司匹林等医药品。

1852年Gerhardt首先用苯甲酰氯与醋酸钾反应得到醋酐，其后他又开发了用磷酰氯与醋酸钾合成的较简便方法，开始了工业生产。30年代Dow化学公司和Eastman化学产品公司采用乙酰氯和醋酸钠反应制造醋酐。杜邦公司采用过乙叉双醋酸酯（由乙炔和醋酸合成）热分解法，产物为醋酐和乙醛。1931年Shawinigan化学公司开始研究乙醛氧化法，并建厂生产；后又在加拿大、墨西哥、挪威、法、苏、美等国推广建厂。同期，以德国Wacker化学公司为代表进行的乙烯酮（来自醋酸或丙酮热分解）与醋酸合成的研究，由于其工艺较简单，经济效益较高，很快发展为主要的生产方法，被广泛采用。1980年Eastman化学产品公司和Halcon科研开发公司共同开发了醋酸甲酯羰基化的新方法，1983年世界上第一套从煤直接出发，通过甲醇、醋酸甲酯生产醋酐的生产装置投产，位于美国Kingsport（Tenesse），年产量为225kt，这是醋酐生产技术的重大突破。但由于所用铑催化剂价格昂贵、矿藏稀缺，许多公司正致力于研究非铑催化的羰基化过程。英国的British Petroleum公司近年又开发了甲醇、醋酸甲酯同时羰基化，联产醋酸、醋酐的新工艺，生产效率更高，大型生产装置已投入试运转。

2.　物理性质

纯醋酐的基本物理性质见表1[1]。

表1　醋酐物理性质

项　　目	数　　值	参考文献
熔点，℃	−73.1	
沸点（101.3kPa），℃	139.5	
相对密度		
d_{20}^{20}	1.0838	[2]
$d_4^{15\sim59}$	1.0870～1.0443	
折射率		
n_D^{20}	1.3904	[3]
n_{522nm}^{16}	1.4174	
$n_{667.8nm}^{16}$	1.3897	
临界压力，kPa	4680	
临界温度，℃	296	
蒸气压，kPa		
20℃	0.4	
40℃	1.7	

续表

项　　目	数　值	参考文献
60℃	5.2	
80℃	13.3	
100℃	28.7	
120℃	53.3	
H核磁共振吸收谱		[4]
紫外光谱吸收峰，nm	217	
比热容（23～122℃），J/(g·K)	1.817	
蒸发热，J/g		
18.5℃	496.5	
137℃	276.7	
热导率（25℃），mJ/(cm·s·K)	2.215	[5]
电导率（20℃），S/m	2.3×10^{-8}	[6]
介电常数（20℃）	20.5	
粘度，Pa·s		
15℃	0.971	
30℃	0.783	
粘度、温度关系		[3，7]
绝热压缩常数，cm^2/N	4.86×10^{8}	
表面张力，mN/m		
20℃	32.7	
40℃	30.0	
60℃	28.1	
100℃	23.3	
139.5℃	18.6	
闪点（闭杯），℃	52.5～53	ASTM 56-70 DIN 51755
燃点，℃	315	
爆炸极限（空气中，常压，20℃），%（体积）	2～10.2	

醋酐20℃时在水中溶解度为2.6%（缓慢分解）；15℃时水在醋酐中的溶解度为10.7%（逐渐分解）；与苯、丙酮、醋酸乙酯、乙醇、乙醚、氯仿能互溶，在冷乙醇中溶解时发生缓慢分解[8]。醋酐中混有醋酸时的冰点变化如表2[1]所示。

表2　醋酸-醋酐混合液[%(摩尔)]的冰点

醋　酐	醋　酸	冰点，℃	醋　酐	醋酸	冰点，℃
100	0	−73.1	40	60	−5.8
90	10	−68.1	30	70	0.2
80	20	−44.8	20	80	5.4
70	30	−30.0	10	90	11.0
60	40	−19.8	0	100	16.7
50	50	−12.4			

醋酸-醋酐混合液汽液平衡关系如图1，醋酐与其它溶剂的汽液平衡数据见文献[9]。

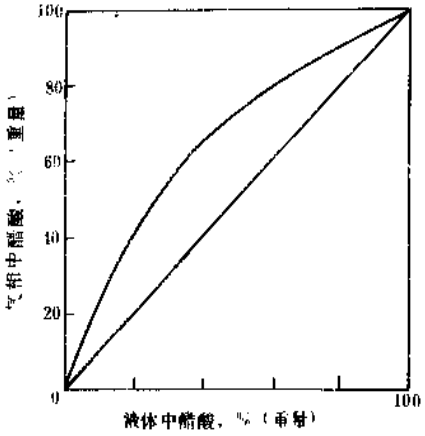


图1　醋酸-醋酐汽液平衡

3.　化学性质

醋酐的化学性质非常活泼，能进行很多化学反应，特别是具有强的乙酰化能力，使其成为优良的乙酰化剂；还能进行不少特殊的反应[10]。反应中常释出等分子的醋酸，需要回收利用。

3.1.　乙酰化反应[1,11]

醋酐能对羟基、氨基、醛基、酮基、羧基、烯基等官能团直接进行乙酰化反应。在酸性催化条件下，醋酐形成醋酸-醋酐混合物，酸度增加，反应加快且进行得平稳完全。醋酸盐能促进醋酐离子化，也有类似催化剂的作用。

（1）羟基中氧原子的乙酰化　工业上有重要意义的有纤维素 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 与水杨酸乙酰化为纤维素醋酸酯、阿司匹林。醇、酚的乙酰化生成酯。

$$C_6H_{10}O_5+3\ (CH_3CO)_2O\xrightarrow{H_2SO_4}C_6H_7O_5\ (CH_3CO)_3+3CH_3COOH$$

纤维素三醋酸酯

$$\underset{\text{水杨酸}}{HOC_6H_4COOH}+\ (CH_3CO)_2O\xrightarrow{H^+}CH_3CO_2C_6H_4COOH+CH_3COOH$$

乙酰水杨酸（阿司匹林）

$$ROH+\ (CH_3CO)_2O\longrightarrow CH_3COOR+CH_3COOH$$

$$C_3H_5(OH)_3+3(CH_3CO)_2O\longrightarrow C_3H_5(OCH_3CO)_3+3CH_3COOH$$

甘油三醋酸酯

（2）氨、氨基中氮原子的乙酰化　此反应的产物为酰胺。胺的碱性越强，反应越容易。

$$NH_3 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{CH_3COONa} CH_3CONH_2 + CH_3COOH$$

乙酰胺

$$C_6H_5NH_2 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{CH_3COONa} CH_3CONHC_6H_5 + CH_3COOH$$

N 乙酰苯胺

(3) 醛基的乙酰化　这种反应的产物为酰化醛(acylals)，即醋酸酯，或含烯基的不饱和酸[12]：

$$RCHO + (CH_3CO)_2O \longrightarrow RCH(OCOCH_3)_2$$

$$CH_3CHO + (CH_3CO)_2O \longrightarrow CH_3CH(OCOCH_3)_2$$

双醋酸(1,1-亚乙)酯

(双醋酸乙叉酯)

$$C_6H_5CHO + (CH_3CO)_2O \xrightarrow[175\sim180℃]{CH_3COOK} C_6H_5CH{=}CHCOOH + CH_3COOH$$

苯甲醛

β-芳基丙烯酸

(肉桂酸)

(4) 酮的乙酰化　丙酮在氯化硼催化下与醋酐缩合为 *β*-二元酮(乙酰基丙酮，acetylacetone)；环己酮则乙酰化为相应的烯醇的醋酸酯[13~15]。

$$(CH_3)_2CO + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{BF_3} CH_3COCH_2COCH_3 + CH_3COOH$$

乙酰基丙酮

$$CH_2(CH_2)_4CO + (CH_3CO)_2O \longrightarrow CH_2(CH_2)_3CH{=}CO\cdot OCCH_3 + CH_3COOH$$

醋酸环己烯酯

(5) 羧酸的乙酰化　高级脂肪酸与醋酐反应得到高级脂肪酸酐、混合酸酐，沸点较低的醋酸很易蒸馏分离[16,17]。

$$2RCOOH + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{H^+} (RCO)_2O + CH_3COOH$$

$$RCOOH + (CH_3CO)_2O \longrightarrow RCO\cdot O\cdot OCCH_3 + CH_3COOH$$

混合酸酐

(6) CH 基的乙酰化　不饱和链烃、苯等具有反应活性的 CH 基可以催化乙酰化为酮[18~20]，如：

$$C_2H_4 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{ZnCl_2} CH_2{=}CHCOCH_3 + CH_3COOH$$

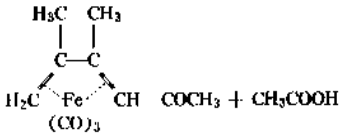
甲基乙烯基酮

$$C_6H_6 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{BF_3} C_6H_5COCH_3 + CH_3COOH$$

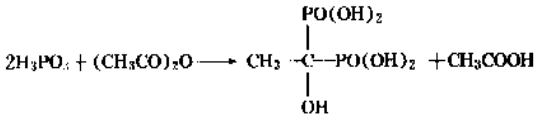
甲基苯基酮(乙酰苯)

$$(CH_3)_2C_4H_4\cdot Fe(CO)_3 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{AlCl_3}$$

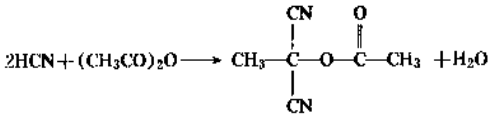
二甲基丁二烯的羰基铁络合物



(7) 无机酸的乙酰化　硝酸与醋酐生成硝酸乙酰酯($CH_3CO\cdot ONO_2$，或称硝酸乙酸酐)[591-09-3]，是有机化学中常用的硝化剂；也可从 N_2O_5 与醋酐制得。硫酸、盐酸也与醋酐生成混合酸酐；亚磷酸与醋酐生成二膦酸；氢氰酸则与醋酐缩合脱水生成氰基烷，催化剂为季铵[21~24]。



1-羟基乙基-1,1-二膦酸



1-醋酸基-1,1-二氰基乙烷

硼酸加入醋酐并加热时，发生一系列反应。首先生成三乙酰硼，然后重排为多种产品，释出大量热能，最终导致爆炸。在氯化锌催化下，硼酸缓慢地加入，温度不超过 60℃，可得到高收率的三乙酰硼[25]。

$$H_3BO_3 + 3(CH_3CO)_2O \longrightarrow (CH_3CO)_3B + 3CH_3COOH$$

(8) 金属有机化合物的乙酰化　很多金属有机化合物与醋酐反应，生成酮类化合物，这是烯酮的常用制法之一[23,26]。

$$Li{-}C{\equiv}CR + (CH_3CO)_2O \longrightarrow CH_3{-}CO{-}C{\equiv}CR + CH_3COOLi$$

$$2CHR{=}CHMgBr + 2(CH_3CO)_2O \xrightarrow{THF} 2CHR{=}CHCOCH_3 + MgBr_2 + (CH_3COO)_2Mg$$

烯酮

3.2. 其它反应

(1) 水解　醋酐在水中的水解反应随温度上升而加速，20℃及 40℃时的水解速度常数分别为 0.107min^{-1}及 0.248min^{-1}；活化能为 31.8kJ/mol (7.6kcal/mol)。醋酸离子加速反应。

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH$$

(2) 氧化　醋酐与双氧水发生类似水解的反应，但同时被氧化为过(氧)醋酸[24,28]。

$$(CH_3CO)_2O + H_2O_2 \longrightarrow CH_3COOOH + CH_3COOH$$

$$(CH_3CO)_2O + 2H_2O_2 \longrightarrow 2CH_3COOOH + H_2O$$

过醋酸

过醋酸与醋酐进一步反应会生成有爆炸性的过氧化二乙酰，故应避免醋酐过量。

过氧化钡与醋酐反应生成过氧化二乙酰（diacetyl peroxide）[110-22-5]。

$$(CH_3CO)_2O + BaO_2 \longrightarrow (CH_3CO)_2O_2 + BaO$$

过氧化二乙酰

(3) 热分解　醋酐在280～650℃分解，生成乙烯酮，实验室制备乙烯酮常用此方法。温度过高则分解为乙烷、二氧化碳等[29-31]。

$$(CH_3CO)_2O \xrightarrow{热分解} CH_2{=}C{=}O + CH_3COOH$$

$$(CH_3CO)_2O \xrightarrow{热分解} CH_3{-}CH_3 + CO + CO_2$$

(4) 硅烷及其衍生物与醋酐的反应　硅烷及其衍生物与醋酐发生下列反应：

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}{-}X + (CH_3CO)_2O \longrightarrow -\overset{|}{Si}OCOCH_3 + CH_3\overset{O}{C}X$$

$X = H, Cl, OR, NR_2$

4. 生产方法

近代工业生产方法有烯酮法、乙醛氧化法及醋酸甲酯羰基化法。烯酮法采用最多，羰基化法是新开发的工艺。

4.1. 烯酮法

德国Wacker化学公司开发的醋酸-烯酮法反应速率高、收率好，最显著的优越性是可以利用以醋酐为原料生产醋酸纤维或其它产品时回收的醋酸为原料，因此常与醋纤维或其它醋酐衍生物厂联合生产，经济上十分有利。现在西欧的醋酐77%来自烯酮法，美国亦有75%[1]。

生产过程包括醋酸热裂解，烯酮与醋酸合成两个步骤。醋酸热裂解是可逆的吸热反应

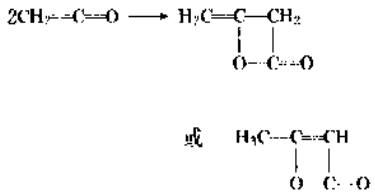
$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_2{=}C{=}O + H_2O \quad -147kJ/mol$$

本反应常用磷酸三乙酯为脱水催化剂，用量0.2～0.5%。副反应有醋酸分解生成$CH_4 + CO_2$，或$CO + H_2$；烯酮分解生成CH_4、CO、C，或C_2H_4、CO_2。反应温度、压力与停留时间对烯酮收率很敏感。适宜的反应条件为700～720℃，负压（10～20kPa），停留时间0.3～3.0s[30,31]。醋酸转化率85～95%，选择性90～95%（摩尔）[35]。裂解在合金盘管内进行，材质为耐腐蚀的Sicromal[1]。为了抑制乙烯酮在冷却过程中水合逆反应，常通入氨以增强其稳定性。

第二步为液相合成醋酐，反应式如下：

$$CH_3COOH + CH_2{=}C{=}O \longrightarrow (CH_3CO)_2O + 62.8kJ/mol$$

副产物为双烯酮：



或

有两种生产流程。塔式流程用四个填料塔促进合成与分离醋酐产品（见图2）；Wacker公司的液环泵（liquid ring pump）流程则采用液环泵为反应及吸收设备，十分简单，正取代洗涤塔流程（见图3）。原料醋酸经蒸发气化，与少量磷酸酯催化剂混合，通过预热裂解炉，预热到600℃，进入裂解管在700～720℃、10～20kPa下进行热解，裂解气含乙烯酮、水、醋酸及副反应产生的气体。在醋酸的转化率为87%时，醋酸对烯酮的选择性为94%。通入氨是为了保护烯酮，急冷，凝析分离稀醋酸后送合成系统。在塔式法流程中，气体在吸收塔内与醋酸反应生成醋酐。第一塔循环温度为30～40℃，生成醋酐浓度85%，第二塔循环温度20℃，醋酐浓度10～20%。向第二塔定时加入冰醋酸，循环液送至第一塔。第二塔排出的尾气含少量醋酐，在二个洗净塔内回收。粗产品经精馏得到合格产品醋酐。新型的节能精馏系统只用一个塔，二个蒸发器，取代了传统的二塔或三塔系统。工业产品醋酐常含微量醋酸，用金属钠浸渍数天后进行蒸馏可得到纯醋酐。如用镁、铝薄片浸渍处理、负压蒸馏则更为安全。蒸馏残渣为醋酸盐。

每吨醋酐消耗定额为醋酸1.35t、催化剂1.5～2kg，氨0.7～1.0kg，回收醋酸100～160kg。

Wacker公司的液环泵流程是将含乙烯酮裂解气冷凝分离高沸点物质（醋酸、水）后送入纳氏（Nash Hytor）液环泵内。此液环泵使裂解系统保持所需要的负压状态（13～20kPa），同时在泵内进行醋酸与乙烯酮反应，生成醋酐，温度保持45～55℃，生成的粗醋酐在冷却器内除去由压缩及反应产生的热量。同时裂解尾气也在此得到洗净，其中含可燃气体80%左右，可作裂解燃料（或焚烧放空）。部分粗醋酐循环返回液环泵作为反应介质。本流程的主要优点是非常简单，十分可靠，乙烯酮转化率100%，对醋酐的选择性为99%，产品收率与纯度较高，已有数个工厂使用。每吨产品消耗醋酸1.22t，裂解率75%，合成收率96%。

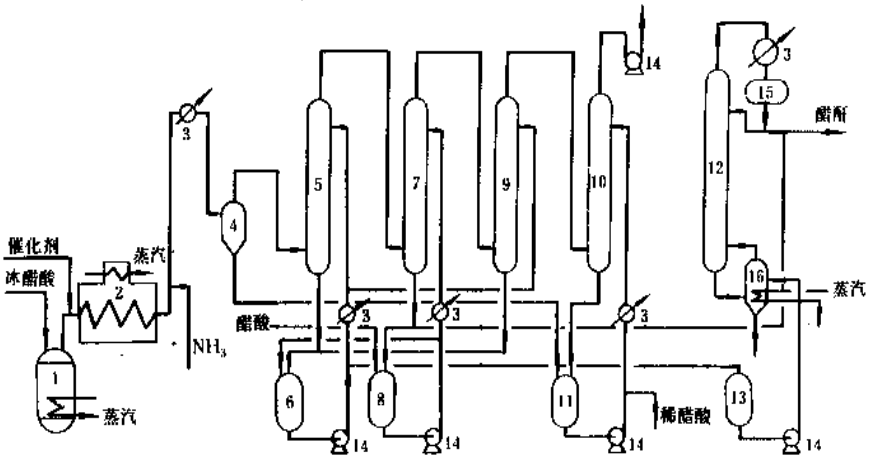


图2　醋酸-烯酮法生产醋酐流程（塔式流程）
1—蒸发器；2—预热分解炉；3—冷却器；4—分离器；5—第一吸收塔；6—第一吸收液槽；
7—第二吸收塔；8—第二吸收液槽；9—第一洗净塔；10—第二洗净塔；11—洗净液槽；
12—精馏塔；13—粗醋酐槽；14—真空泵；15—分离器；16—汽化器

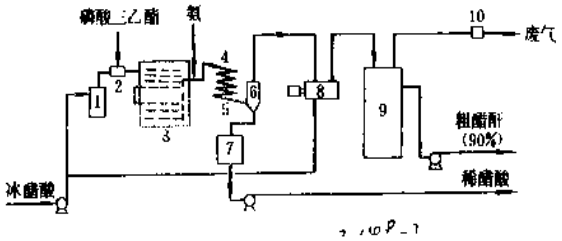


图3　烯酮法制醋酐示意图（液环泵流程）
1—醋酸蒸发器；2—催化剂蒸发器；
3—烯酮预热裂解炉（上部为对流预热段）；4—水冷器；
5—低温盐水冷却器；6—气液分离器；
7—稀醋酸受槽；8—纳氏液环泵；
9—冷却器；10—计量仪表

作为本法的一个分支，裂解丙酮制取乙烯酮、然后与醋酸合成醋酐，曾经为日本、美国、德国的某些公司采用。主要反应为：

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{热裂解} CH_2{=}C{=}O + CH_4$$

$$CH_2{=}C{=}O + CH_3COOH \longrightarrow 2(CH_3CO)_2O$$

丙酮热解温度760℃，停留时间0.01～0.1s，转化率24%，选择性72%。热解气速冷到150℃，与醋酸缩合生成醋酐[37,11]。

4.2.　乙醛氧化法

本法的应用始于30年代，加拿大、美国、德国都有工厂，现西欧生产的醋酐有23%来自本法。反应式如下：

$$CH_3CHO + O_2 \longrightarrow CH_3COOOH$$

$$CH_3COOOH + CH_3CHO \longrightarrow (CH_3CO)_2O + H_2O$$

副反应：$(CH_3CO)_2O + H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH$

乙醛液相氧化为过氧乙酸（过醋酸），后者立即与另一个乙醛分子生成醋酐与水。一般认为中间产物是乙醛单过醋酸酯（acetaldehyde monoperacetate，AMP），副反应醋酐与水反应生成醋酸是不可避免的，因此得到的是醋酸、醋酐混合液。醋酐的收率根据反应条件而波动，反应如控制在40～60℃可减低醋酐的水解速度，反应压力宜在100～300kPa。催化剂常用混合醋酸盐如醋酸锰-铜，醋酸钴-镍，或醋酸铜-钴。氧化剂可用空气或纯氧（纯氧可加速反应，但工业上常用空气）。循环气中保持氧含量在7～9%。需要加入沸点较低的溶剂以吸收反应热，保持要求的低温，常用的溶剂为醋酸甲酯或醋酸乙酯，因为它们能与水形成共沸溶液，所以可从系统中快速连续地移出水分以抑制醋酐的水解。例如以乙醛：醋酸乙酯为1：2的混合液，加入0.05%醋酸钴、0.1%醋酸铜于40℃下进行氧化，反应产物中醋酐：醋酸为56：44；如不加入醋酸乙酯，则酐：酸仅为20：80[38]；如提高温度到55℃，常压，酐：酸可达到80：20[39]。62～90℃、200～300kPa，乙醛：乙酯为40：60时，得到的酐：酸为75：25。乙醛转化率甚高[40]。生产流程如图4，5。图4为乙醛氧化及醋酐产品提纯示意流程[41]，原料与乙醛的循环混合气送入液相反应器，在催化剂作用下进行反应，反应液在冷却器中降温、冷凝，不凝气一部分返回反应系统，并补充空气，另一部分送去回收乙醛后放空。冷凝液送蒸馏系统加工，得到产品醋酐及副产品醋

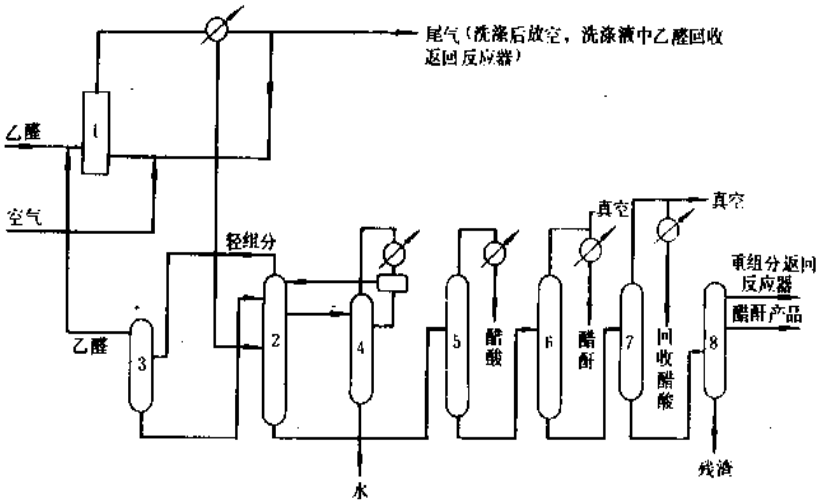


图4 乙醛直接氧化法生产醋酐示意流程

1—反应器；2—脱水塔；

3—乙醛精馏塔；4—脱水剂蒸出塔；

5—酸酐分离塔；6—醋酐精馏塔；7，8—重组分回收塔

酸。图5为Distiller公司的反应系统[42]，反应在浸于冷却槽内的盘管内进行，反应产物进行气液分离，气体放空焚烧（含有乙醛、醋酸酯等低沸点有机物）。液体送分离系统加工。

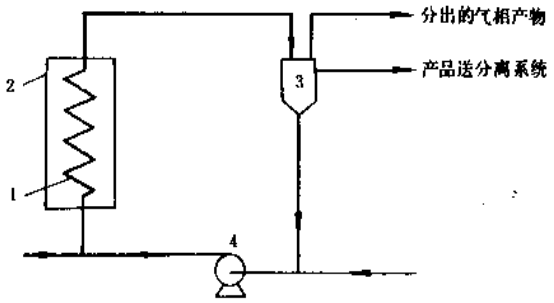


图5 乙醛氧化反应器

1—反应管；2—冷却槽；3—分离器；4—循环泵

液体产物一般含醋酐18～20%，醋酸19%，乙醛4～6%，余为醋酸乙酯、丙酮、双醋酸乙叉酯等。精制分三步：先蒸出低沸物如乙醛、水、丙酮、醋酸、醋酸乙酯；第二步蒸出成品醋酐；第三步是从重组分中回收醋酸、少量醋酐，尚有双醋酸乙叉酯及缩合产物，循环返回氧化反应器以提高收率，整个生产过程如图4所示。

每吨醋酐消耗乙醛1165kg、空气2300m³。

4.3. 醋酸甲酯羰基化法

1973年Halcon科学开发集团公司取得了醋酸甲酯制醋酐的专利，1983年它与Eastman-Kodak公司的Tennesse分公司合作建成世界最大的醋酐生产装置，生产能力227kt/a，并投产成功。原料煤用德士古气化炉制成合成气，用低温甲醇净化。合成甲醇时采用鲁奇公司工艺，并用低温装置从合成气分离出纯CO。甲醇转化为醋酸甲酯后与CO反应生成醋酐，醋酸来自醋酸纤维厂的回收醋酸装置，故经济效益很好。醋酐年产量占美国总产量的25%。现该公司正着手建设第二套年产醋酐270kt/a、醋酸80kt/a的装置，预计1991年建成[43]。

醋酐合成过程可分下列三种情况。

a. 醋酸纤维厂回收的醋酸可用时，先用甲醇将其酯化为醋酸甲酯，然后羰基化为醋酐。如有甲醇羰基化制醋酸厂副产的甲酯可利用时，更为方便。反应式如下：

$$CH_3COOCH_3+CO \longrightarrow (CH_3CO)_2O-94.8kJ/mol$$

b. 没有外供醋酸或醋酸甲酯时，则将合成的醋酐中的一半返回酯化：

$$2CH_3COOCH_3+2CO \longrightarrow 2\ (CH_3CO)_2O$$

$$(CH_3CO)_2O+2CH_3OH \longrightarrow 2CH_3COOCH_3+H_2O$$

总反应 $2CH_3OH+2CO \longrightarrow (CH_3CO)_2O+H_2O$

c. 需要醋酸作为产品时，设醋酸：醋酐之比为1：0.5：

$$2CH_3COOCH_3+2CO \longrightarrow 2\ (CH_3CO)_2O\ (\text{返回}\ 75\%)$$

$$1.5\ (CH_3CO)_2O+2CH_3OH \longrightarrow 2CH_3COOCH_3+CH_3COOH+0.5H_2O$$

总反应 $2CH_3OH+2CO \longrightarrow 0.5\ (CH_3CO)_2O+CH_3COOH+0.5H_2O$

调节返回酯化的醋酐量，可以得到任何比例的酸与酐。

铑与镍化合物都可作催化剂[45,44]，两者的选择性均高于95%，但铑的活性是镍的十倍，故工业生产采用铑。助催化剂为 CH_3I、HI、LiI、I_2 等。H_2 能使 $[Rh(CO)_2I_4]^-$ 还原为具有活性的 $[Rh(CO)_2I_2]$（但过高的氢浓度会增加副产物醋酸乙烯），故原料CO中含有 H_2 2～7%，可增加催化剂的活性与寿命。如以甲醇脱水产物二甲醚为原料，在铑催化下通入较多CO时有以下反应，亦可得到醋酐：

$$CH_3OCH_3 \xrightleftharpoons{CO} CH_3COOCH_3 \xrightleftharpoons{CO} (CH_3CO)_2O$$

生产流程如图6[46～48]。甲醇先与醋酸纤维厂回收的醋酸或循环返回的产品醋酐在硫酸催化下生成醋酸甲

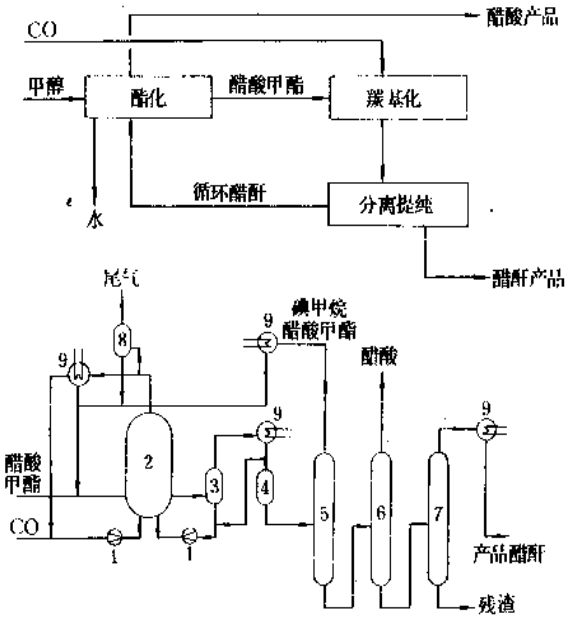


图6　Halcon法制醋酐示意流程图

1—压缩机；2—羰基化反应器；3—闪蒸器；4—吸附器；5—碘甲烷、酯回收塔；6—酸酐分馏塔；7—脱重组分塔；8—尾气洗涤塔；9—冷凝器

酯，反应温度160℃，压力550kPa，过量醋酸可提高收率。反应器为绝热、全返混型搅拌釜，多个釜串联。醋酸甲酯用循环醋酐脱去微量水分后，与干燥的CO在3.6MPa、175℃反应，反应釜为钛材、喷射鼓泡型，催化剂为 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 及 $CH_3I \cdot LiI$。未反应CO带出的酸、酐、酯与碘甲烷经冷凝回收，一部分CO经循环醋酐洗涤后排出系统，洗涤液送反应器，损失的碘甲烷可保持低于0.1%。反应液闪蒸到500kPa，顶部释出的有机物蒸气冷凝为液体产物；由于闪蒸器内有足够的CO，防止了催化剂的沉淀，随底部液体返回反应釜。冷凝液经过吸附脱除铑-碘化合物后送三塔精制系统：在第一塔回收的醋酸甲酯、碘甲烷返回反应釜；在第二塔得副产物醋酸、第三塔底排出含双醋酸乙叉酯及其它高沸点物的残渣，塔顶得到产品醋酐。为了脱除微量的残余碘甲烷，用高锰酸钾作最后精制。

酯化反应近似定量反应，收率在99.9%；羰基化反应中一氧化碳与醋酸甲酯的转化率均为50%左右，醋酐选择性高达95%。自甲醇制醋酐的全过程收率95%，对CO为85～90%。原料CO不需要纯度很高，可用较廉价的含氢或含其它惰性气体的原料气，纯度较低的原料CO收率略低。

每吨醋酐消耗98%以上甲醇353kg，98%以上醋酸604kg，94%以上CO340kg，催化剂0.44g，电167kWh，蒸汽4.2t，冷却水147m³。

英国British Petroleum公司在Halcon法制醋酐与Monsanto法制醋酸的基础上开发了甲醇羰基化联产醋酸、醋酐的新流程[49]。以CO对含有甲醇、醋酸甲酯及水的甲醇酯化所得混合液进行羰基化反应，同时生成醋酸与醋酐。通过精馏得到两种产品。调节循环酸量及水量可调节酸酐比例。BP公司在英国Hull建设的185kt/a装置于1989年投入运转，设计能力可联产醋酐65～105kt/a，醋酸75～120kt/a。

进行醋酸酯羰基化制醋酐工艺研究的化学公司有：Hoechst、Air Product（Rh催化剂）[50,51]，三菱瓦斯、Rhône-Poulenc（Ni催化剂）[52,53]。进行较高级脂肪酸及其酯的羰基化反应以制备相应的混合酸酐的化学公司有Halcon International及三菱瓦斯[44,52]。

工业上曾有从乙炔出发制造醋酐的成功经验。乙炔与醋酸在硫酸汞催化下于常压、60～90℃生成双醋酸1,1-亚乙酯（ethylidene diacetate）；后者用硫酸或氯化锌催化裂解，生成醋酐与乙醛。裂解转化率75%、醋酐收率97%。由于硫酸汞催化剂的剧毒性，工业上已停止使用。主要反应为：

$$CH{\equiv}CH+CH_3COOH \longrightarrow CH_2{=}CHOOCCH_3$$

$$CH_3COOH+CH_2{=}CHOOCH_3 \longrightarrow CH_3CH(OOCCH_3)_2 \longrightarrow (CH_3CO)_2O+CH_3CHO$$

双醋酸(1,1-亚乙)酯

醋酐工厂常用的耐腐蚀材料有铝，18-8不锈钢、硅铁。绝氧条件下也可使用铜和铝合金。

5. 产品规格

工业品醋酐含量都在95%以上，为略带浅黄色的透

明液，含有痕量重金属及硫酸、磷酸、盐酸根。中国标准规格及国外市场通用的产品规格见表3。

表3 醋酐产品规格

指标	中国标准 GB 10668—89			国际市场规格
	优等品	一等品	合格品	
外观	透明液体	透明液体	透明液体	透明液体
色度（铂-钴），号≤	10	15	25	10
醋酐含量，%（重量）≥	98.5	98.0	96.0	99.0
沸程（101.3kPa），℃	138.0～141.0	137.5～141.0	136.5～141.5	
蒸发残渣，%≤	0.005	0.01	0.01	0.003
相对密度 d_{20}^{20}				1.080～1.085
铁含量，%≤	0.0001	0.0002	0.0005	0.0001
重金属（以Pb计），%≤	0.0001	0.0002	0.0005	检验不出
氯化物（以Cl^-计），%≤	0.0002	0.0005	0.001	0.0001
Al，PO_4^{3-}，SO_4^{2-}每样，ppm≤				1
高锰酸钾指数 mg/100ml①≤	60	80	—	5②

① GB 10668—89 规定：100ml 试样还原高锰酸钾的质量（mg），规定的操作条件见该标准。

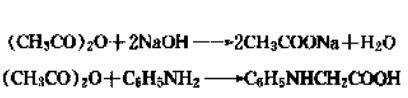
② 美国化学学会（ACS）标准：2g 样品中加入 0.4ml 的 0.1N $KMnO_4$ 溶液，5min 内不褪色为合格。

6. 分析测试方法[54]

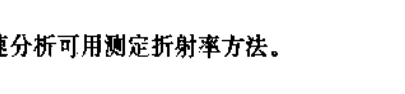
醋酐常与醋酸共存，可用下列方法测定两者含量。

水解法　混合液中加入化学当量的水，小心地加热到沸点，使醋酐充分水解（为保证反应完全，可加二滴浓硫酸，煮沸 20min）。用卡尔费歇尔法测定未反应水量，可以算出醋酐含量。

苯胺法　先用过量氢氧化钠标准溶液水解，用盐酸标准溶液返滴定，测定氢氧化钠消耗量，在另一试样中加入苯胺，与醋酐反应生成醋酸。加同样过量的氢氧化钠标准溶液，用盐酸标准溶液返滴定，测得氢氧化钠消耗量。从以上水解及胺解反应生成的醋酸分别消耗氢氧化钠量之差计算得醋酐含量。



$$(CH_3CO)_2O+2NaOH \longrightarrow 2CH_3COONa+H_2O$$



$$(CH_3CO)_2O+C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5NHCH_2COOH$$

快速分析可用测定折射率方法。

工业生产中常用气相色谱法测定混合液中醋酸，从差额算出醋酐含量。

其它尚有乙醇钠法等，可参见部颁标准。

7. 毒性、安全与环境保护

醋酐对人的嗅觉极限（odor threshold）为 0.49mg/m³；空气中含量达 0.36mg/m³ 时就能刺伤眼睛。含 0.18mg/m³ 醋酐的环境中人的脑电图形会发生改变。在含 800ppm 醋酐蒸气环境中人不能忍受 3min 以上。醋酐对口、眼、鼻粘膜有很强的损伤；对皮肤有强的糜烂作用，且渗透很快，伤处不易愈合。因此使用时需用防护用具，工作场所醋酐的允许浓度不超过 0.03mg/m³[57]。

暴露在 2000ppm 醋酐蒸气中的老鼠 4h 即死亡[55]，鼠的 LD_{50} 为 1780mg/kg，兔为 4000mg/kg[56]。

醋酐与氧化剂共存时非常危险。如三氧化铬与醋酐相遇会快速反应而导致爆炸[58,59]；与硝酸混合形成的高爆炸性混合物其敏感度比硝酸甘油还高[60]，尤以硝酸：醋酐之比为 3：2 时为甚。硝酸乙酰是强烈爆炸物，应避免其生成[61]。曾报道在配制 568L 过氯酸与 227L 醋酐混合液时可能有过氯酸乙酰生成，发生重大爆炸，死 17 人，伤数百人，116 个建筑物被损坏[62]。

前述生产醋酐的三种主要生产方法都不存在严重的三废问题。反应尾气可作燃料利用或放空焚烧，对环境不产生毒害。废水中不含特别有害或难以处理的组分，经生化处理或稀释处理后可达到环保部门的要求。反应与蒸馏系统生成的残渣不含特殊的有毒成分，且数量很少，可以焚烧或作其它处理。

8. 贮存运输

醋酐属二级有机腐蚀性物质，且易燃，遇明火、高温和氧化剂有燃烧的危险，其蒸气浓度达到爆炸极限时遇火星会爆炸，因此应存放于通风的仓库或货棚内，与氧化剂、碱、强酸等隔离堆放。

中国标准 GB 10668—89 规定：工业醋酐装于铝质槽车或铝桶，每桶装 100kg 或 200kg。桶应清洗、干燥，经密闭气压试验不漏，检验合格后才能盛装，并按 GB190 规定注上"腐蚀性物品"专用标志。在保证质量和安全贮存情况下，允许采用其它材质包装。

其它贮存与包装容器材料有不锈钢（18%Cr、8%Ni、2%Mo）、聚乙烯、玻璃、搪瓷。在无水干燥条件下铁也能抗醋酐侵蚀，故生产中可用作泵、槽的材质。装醋酐的容器应严格密封，不能有水漏入。

各国对醋酐的运输都按腐蚀性物质订有相应的规定。GB 10668—89 规定：醋酐以铝制槽车、专装运危险品的货车、货船、汽车或其它车辆运输。运输及装卸时，防止激烈震动。运输工具应有遮盖物。贮存场所应阴凉、通风、干燥，避免日晒、远离火源和热源。

表4　世界主要醋酐工厂

国　别	工　　厂	装置能力,kt/a	生产方法	备　　注
美　国	Celanese Chem. Co. ,Pampa,Tex.	135	醋酸-烯酮法	
	Eastman Chem. Co. ,Kingsport,Tenn.	272	醋酸-烯酮法	有报道 454kt/a
		227	羰基合成法	
	Food Machine Co. ,Meadeville,Pa.	27	醋酸-烯酮法	
	Union Carbide Corp. ,Brownsville,Tex.	91	(不详)	共有二个丙酮法,一个乙醛法和一个醋酸法
		120	醋酸-烯酮法	
日　本	Diacel Ltd. ,Arai Chisso Corp. ,Goi,Chiba Prefecture	145	丙酮-烯酮法	
西　德	Hoechst A. G. , Knapsack	53	丙酮-烯酮法	
	Wacker-Chemie GmbH Burghausen	(不详)	乙醛氧化法	
英　国	British Celanese Ltd.	25	(不详)	
	British Petroleum Co. ,Ltd.	65～105	羰基化法	联产醋酸 75～120kt/a
意大利	Montedison, Villadossola	55	(不详)	
加拿大	Celanese Canada Ltd. ,Edmonton,Alberta	(不详)	(不详)	
巴　西	Rodia Industries Quimicase Texteis, S. A. Paulinia,Sao Paulo	25	(不详)	
墨西哥	Celanese Mexicans S. A. ,Celaye	23	(不详)	

9.　经济概况

世界主要国家及中国的醋酐工厂有关统计资料见表4、表5。

表5　中国醋酐工厂

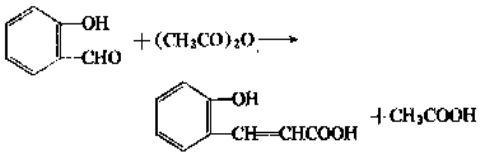
工　厂	装置能力,kt/a	生产方法
上海试剂厂	4.5	乙醛氧化法
吉林化学公司	14	醋酸-烯酮法
南通醋酸化工厂	2.0	醋酸-烯酮法
山东新华制药厂	2.0	醋酸-烯酮法
上海纤维素厂	3.0	醋酸-烯酮法
无锡电影胶片厂	2.0	醋酸-烯酮法
陕西惠安化工厂	3.0	醋酸-烯酮法

10.　用　途

醋酐主要用作乙酰化剂,也作脱水剂、溶剂。美国、日本95%的醋酐产量用于生产醋酯纤维,含乙酰基

$$C_6H_7O_2(OH)_3+3(CH_3CO)_2O \longrightarrow C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3+3CH_3COOH$$

61.5～62%的三醋酯纤维用于制造高强度、不燃性感光胶片,含乙酰基50～57%的二醋酯纤维用于制造香烟滤嘴和塑料。醋酐还广泛用于医药、染料、农药与香料工业。它是生产阿司匹林、维生素B_1、醋酸可的松、合霉素、氯霉素、痢特灵、咖啡因、菲那西丁、氨茶碱、茶碱、黄体酮、呋喃唑酮、甲基睾丸素、樟脑磺酸钠和某些安眠药等常用药品的原料;也是合成许多染料,如分散深蓝HGL、分散大红S-BWFL,黄棕S-ZHFL等中间体以及某些农药中间体必需的乙酰化剂。香豆素、醋酸芳樟酯、醋酸龙脑酯、醋酸柏木酯等香料的合成(见香豆素;香精和香料)也要使用醋酐。香豆素的合成利用了潘金反应:



此外醋酐还用于生产织物上胶用的乙酰化淀粉等。

醋酐有时还用作溶剂、金属(如铝)的电解抛光,还用于制造炸药"六素精"(Hexogen,三亚甲基三硝基胺 trimethylene trinitramine),以及氯乙酸、氯乙酰和高级酸酐等醋酸衍生物的制造(见醋酸及其衍生物)。

参考文献

[1]　"Ullmann",5th ed. ,vol. A1,pp. 65～78,1985.
[2]　Lewis,D. T. ,*J. Chem. Soc.* ,**1940**,33.
[3]　Lewis, W. J. , Evans, E. J. , *Phil. Mag.* , **13**, 268 (1932).
[4]　Meyer, L. H. , et al. , *J. Am. Chem. Soc.* , **75**, 4569

(1953); Aired, L. H., Rochou, E. G., **79**, 5361 (1957).

[5] Filippov, L. P., *Vestnik Moskov. Univ.*, **9**, 45(1954); *CA*, 15430(1955).

[6] Jander, G., Surawski, H., *Z. Elektrochem.*, **65**, 469 (1961).

[7] Malkova, T. V., *Zh. Obshch. Khim.*, **24**, 115(1954); **24**, 1151(1954)(Engl. Ed.); Kovalenko, K. N. et al., **26**, 403(1956); **26**, 427(1959)(Engl. Ed.).

[8] Jaudes, G. et al., *Z. Anorg. Chem.*, **255**, 238(1948).

[9] Beistein, F. K., "Handbuch der organischen Chemie", 4., Aufl., E Ⅱ, S. 387.

[10] Kim, D. H., *J. Heterocycl. Chem.*, **13**, 1787(1976).

[11] 魏文德主编,《有机化工原料大全》,第二卷,659页,化学工业出版社,北京,1989年。

[12] Masada, Y., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **74**, 1149(1971).

[13] US 2659749(Nov. 17, 1953), Ardd, L. E.

[14] US 2596804(May 13, 1952), Ardis, A. E.

[15] DE 1904141(Sept. 11, 1969), Gay, W. et al.

[16] Lewis, D. T., *J. Chem. Soc.*, **1940**, 32.

[17] Autenried, W., Thomae, G., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **34**, 168(1901); **57**, 423(1924).

[18] Hori, J., Midorikaw, H., *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, **56**, 216(1962).

[19] Nesmejanov, A. N. et al., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **4**, 959(1970).

[20] Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", 4., Aufl., Bd. VII/2a, S. 457, Thieme Verlag, Stuttgart, 1983.

[21] Cassadvall, A., Comoneyras, A., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **5**, 1850, 1856(1970).

[22] Blaser, B., et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **381**, 482 (1971).

[23] Finding, R., Schmidt, U., *Angrew. Chem.*, **82**, 482 (1970); **9**, 456(1970)(Int. Ed. Engl.).

[24] D'Ans, J., Mattner, J., *Chem. Ztg*, **74**, 435(1950).

[25] Strelets, I. P., Kamennov, N. A., Starkov, A. V., *Tr. Tsentr. Nauchno Issled. Dezinfekts. Inst.*, **19**, 167 (1970).

[26] Newman, M. S., Smith, A. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 154(1945); *J. Org. Chem.*, **13**, 592(1949).

[27] Sytilin, M. S., Morozov, A. I., Makolkin, I. A., *Zh. Fiz. Khim.*, **46**, 2266(1972).

[28] Swern, D. (ed.), "Organic Peroxides", vol. 1, 2, chapt. 6, 8, Interscience Publishers, New York, 1970.

[29] Fisher, G. J., Maclean, A. F., Schnizer, A. W., *J. Org. Chem.*, **18**, 1055(1953).

[30] Jzware, M., Murawski, J., *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 269 (1951).

[31] Blake, P. G. et al., *J. Chem. Soc.*, **1971**, 2050.

[32] Hunter, W., "BIOS Field Report 1050", item 22, Feb. 2, 1947; "PB 69123".

[33] Loveless, L. W., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **27**, 47(1949).

[34] Padmanabhan, N., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **7**, 511(1968).

[35] Spes, H., *Chem. Ing. Tech.*, **38**, 963(1966).

[36] "化学プロセス集成", 1970.

[37] Jeffreys, G. H., "The Manufacture of Acetic Anhydride", 2nd ed., The Institution of Chemical Engineers, London, 1964.

[38] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 3, Aful., Bd. 6, S. 804, Verlag Chemie, Weinheim, 1956.

[39] Musenko, D. V., Gvozdovski, G. N., *Zh. Vses. Khim. Ova.*, **14**, 263(1969).

[40] DE OS 2757222(1977), (Hoechst); EP 0002696 (1978); US 4252983(1981), Erpenbach, H., Gehrmann, K., Hauser, A., Lork, W.

[41] US 2658914(1950), Rigon, L. (Hoechst); DE 2757173 (1977), Erpenbach, H., Gehrmann, K., Hauser, A.

[42] US 2514041(1946), Elec, A., Stanley, H. M., Tuerck, K. H. W. (Distillers Co.).

[43] *Chem. Market Report*, **17**, 3(Feb. 6, 1989).

[44] DE-OS 2441502(1974), Hewleft, C. (Halcon International).

[45] US 4002678(1975), Naglieri, A. N., Rizkalla, N. (Halcon International).

[46] GB 2033385A(1980), Wan, C. G. (Halcon Research and Development Corp.).

[47] US 4241219(1979), Wan, C. G. (Halcon Research and Development Corp.).

[48] DE OS 2940752(1979), Procelli, R. V., Bhise, V. S., Shapiro, A. J., (Halcon Research and Development Corp.).

[49] EP A 87870, (British Petroleum).

[50] DE-OS 2836084(1978), Erpenbach, H., Gehrmann, K., Kubheler, H. K. (Hoechst).

[51] US 4333855(1981), Feitler, D. (Air Products and Chemicals).

[52] DE-OS 2844371(1978), Isshiki, T., Kijima, Y., Miyauchi, Y. (Mitsubishi Gas Chemicals Co.).

[53] EP 0050084(1980), Gauthier-Lafaye, J., Perron, R., (Rhone-Poulenc Industries).

[54] Joy, E. F., Barnard, A. J., Jr., in Snell, F. D., Hilton, C. L. (ed.), "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", vol. 4, pp. 102~107, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc., New York.

[55] Smyth, H. F. et al., *A. M. A. Arch. Ind. Hyg. Occup. Med.*, **10**, 61(1954).

[56] "Registry of Toxic Effects of Chemical Substances", US Department of Health, Education and Welfare, Public Health Service, Center for Disease Control, NIOSH, Cincinati, Ohio, 1980.

[57] Takhirov, M. T., *Gig. Sanit*, **34**, 103(1969).
[58] Peak, D. A., *Chem. Ind.*, **1949**, 14(London).
[59] Tuey, G. A. P., *Chem. Ind.*, **1948**, 766(London).
[60] Dubar, J., Calzia, J., *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, **266**, 1114(1968).
[61] Kunney, J. H., *Chem. Eng. News*, **25**, 1658(1947).

cusuan jiqi yanshengwu

醋酸及其衍生物　Acetic Acid and Its Derivatives

夏求真　化学工业部化学肥料工业技术开发中心

1. 概述……714
2. 物理性质……714
3. 化学性质……716
4. 生产方法……717
4.1. 甲醇羰基化……717
4.1.1. 概况……717
4.1.2. 基本原理……718
4.1.3. BASF法生产流程……719
4.1.4. Monsanto法生产流程……719
4.1.5. BP法生产流程……720
4.2. 乙醛氧化法……721
4.2.1. 概况……721
4.2.2. 基本原理……721
4.2.3. 生产流程……722
4.3. 丁烷和石脑油液相氧化法……723
4.3.1. 概况……723
4.3.2. 基本原理……723
4.3.3. 生产流程……724
4.4. 其它方法……725
4.4.1. 乙醇直接氧化法……725
4.4.2. 发酵法……725
4.4.3. 木材干馏法……725
4.4.4. 稀醋酸溶液的浓缩回收……725
4.5. 研究开发中的新合成技术……726
4.5.1. 烃直接氧化的新原料……726
4.5.2. 已工业化路线的改进……726
4.5.3. 新的合成路线……726
4.6. 醋酸工厂的耐腐蚀材料……727
5. 经济概况……727
6. 产品规格与分析测试方法……727
7. 安全与贮运……729
8. 用　途……729
9. 醋酸衍生物……729
9.1. 醋酸酐……729
9.2. 氯代醋酸……730
9.2.1. 氯乙酸……730
9.2.2. 二氯乙酸……732
9.2.3. 三氯乙酸……733
9.2.4. 分析测试方法……734
9.2.5. 安全卫生……734
9.2.6. 贮存运输……734
9.2.7. 用途与产量……734
9.3. 氯乙酰……735
9.3.1. 物理性质……735
9.3.2. 化学性质……735
9.3.3. 生产方法……736
9.3.4. 安全与贮运……736
9.3.5. 用途……736
9.4. 乙酰胺、二甲基乙酰胺……737
9.4.1. 乙酰胺……737
9.4.2. 二甲基乙酰胺……738
9.5. 醋酸酯……738
9.6. 其它衍生物……739
9.6.1. 醋酸盐……739
9.6.2. 苯乙酸……740
9.6.3. 卤代乙酸……741
9.6.4. 卤代乙酰……741
参考文献……741
基本参考文献……745

1. 概 述

醋酸[64-19-7],即乙酸(ethanoic acid)。结构式 CH_3COOH,分子式 $C_2H_4O_2$,分子量 60.05。为无色水状液体,有刺激性气味与酸味,并有强腐蚀性。为食用醋主要成分,故名。高纯度(99%以上)的醋酸于16℃左右即凝结成似冰片状结晶,故常称冰醋酸。其蒸汽易着火,能和空气形成爆炸性混合物。它是制取醋酸纤维及多种合成塑料、合成纤维、酯类溶剂及许多有机化工产品的重要有机化工原料,并广泛应用于食品工业、印染工业、制药工业等,是工业产量最大的有机酸,在有机化学工业中的地位类似硫酸在无机化学工业中的地位。

公元前3000年人们已知酒类发酵能自动酸化成酸醋,Theophrastos(公元前372~287年)等曾对用醋制造铅白与孔雀石(碱式碳酸铅与碱式碳酸铜)作过认真的研究。Libavius(公元1540年~1600年)可能最初使用"醋酸"一词,他对冰醋酸与普通醋的性质已经有所认识。当时冰醋酸一般是由醋酸铜等重金属醋酸盐进行干馏制得。在早期的研究工作中,有不少人对反复蒸馏食用醋制取冰醋酸作过不少努力。Kolbe于1847年第一次从元素人工合成出醋酸,最终确证了醋酸的组成。

醋酸及其衍生物广泛存在于自然界的动植物机体。古代开发的发酵技术现今仍应用于制造食用醋(含醋酸约3~8%),当然具体工艺有很大改进。由于工业对醋酸的需要,1915年建立起大规模的发酵法生产醋酸工厂,以糖蜜、粮食及稀乙醇为原料,也是最早的工业发酵过程(见发酵)。19世纪后期,人们发现从木材干馏制木炭的副产馏出液中可以回收醋酸,成为醋酸的另一重要来源。但这两种方法原料来源有限,都需要脱除大量水分和许多杂质,浓缩提纯费用甚高,因此,随着20世纪有机化学工业的发展,诞生了化学合成醋酸的工业。乙醛易氧化生成醋酸,收率甚高,成为最早的合成醋酸的有效方法。1911年,德国建成了第一套乙醛氧化合成醋酸的工业装置,并迅速推广到其它国家。早期的乙醛来自粮食、糖蜜发酵生成的乙醇的氧化,1928年德国以电石乙炔进行水合反应生产乙醛,是改用矿物原料生产醋酸的开始。二次大战后石油化工兴起发展了烃直接氧化生产醋酸的新路线,但氧化产物组成复杂,分离费用昂贵。因此1957~1959年德国Wacker-Chemie和Hoechst两公司联合开发了乙烯直接氧化(制乙醛)法后,乙烯-乙醛-醋酸路线迅速发展为主要的醋酸生产方法。70年代石油价格上升,以价廉易得、原料资源不受限制的甲醇为原料的羰基化路线开始与乙烯路线竞争。甲醇羰基化制醋酸虽开始研究于20年代,60年代已有BASF公司的高压法工业装置,但直到1971年美国Monsanto公司的甲醇低压羰基化制醋酸工厂投产成功,证明经济上有压倒优势,现已取代乙烯路线而占领先地位。1989年世界醋酸总生产能力为4807kt,1套甲醇低压羰基化装置的生产能力总计2000kt/a以上,除个别厂外,都已建成投产。

中国工业生产合成醋酸同样从发酵法,乙醇-乙醛氧化法及电石乙炔-乙醛氧化路线开始,60年代末全国已形成60kt/a的生产能力。70年代开始发展乙烯路线,引进了每套年产约7万吨大型装置。电石法因催化剂汞的流失造成环境污染而正被取代,如吉林化学工业公司25kt/a装置已停产。发酵法乙醇-乙醛路线的小装置仍保留一部分,继续为医药及食品工业提供原料。1987年全国醋酸年产量为234.4kt。

2. 物理性质

醋酸的一般物性数据列于表1。

表1 纯醋酸的物理性质

名 称	数 值	参考文献
熔点,℃	16.66	[4]
沸点,℃	117.9(101.3kPa)	[5]
比热容 C_p,J/(g·K)		
蒸气	1.110(25℃)	[6]
液体	2.043(19.4℃)	[6]
晶体	1.470(1.5℃)	[6]
	0.783(−175.8℃)	
熔解热,J/g	195.5	[3]
汽化热,J/g	394.5(沸点时)	[3]
粘度,mPa·s		
20℃	11.83	[7]
25℃	10.97	[8]
40℃	8.18	[7]
介电常数		
液体	6.170(20℃)	[9]
固体	2.665(−10℃)	[10]
折射率 n_D^{20}	1.3719	[11]
生成热 ΔH°,kJ/mol		
液体(25℃)	−484.50	[12]
气体(25℃)	−432.25	[12]
燃烧热 ΔH_c,kJ/mol		
液体	−874.8	[13]
标准熵 S°,J/(mol·K)		
液体(25℃)	159.8	[12]
气体(25℃)	282.5	[12]
闪点(闭杯),℃	43	[14]
自燃点,℃	465	[14]
可燃性,%(体积)	空气中4.0~16.0	[14]
离解常数		
0℃	4.78	[11]
25℃	4.76	[11]
50℃	4.79	[11]
临界压力 p_c,MPa	5.786	[15]
临界温度 T_c,K	592.71	[3]

冰醋酸(水分含量<1%)有强的吸湿性。水含量每增加0.1%,其凝固点降低0.15~0.2%左右,故可利用此特性方便地测定冰醋酸的纯度。表2列出了醋酸-水混合物的凝固点。

醋酸水溶液的密度在70~80%间出现极大值,如表3所示,被认为是由于醋酸一水化合物(monohydrate 含醋酸77%)的存在。此一水化合物系醋酸通过其极性较强的羰基吸引水分子而生成,如下式。

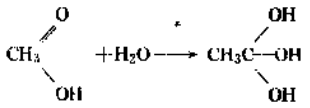


表2　醋酸-水混合物的凝固点[3]

醋酸含量%(重量)	凝固点℃	醋酸含量%(重量)	凝固点℃
100	16.75	96.8	11.48
99.6	15.84	96.4	10.83
99.2	15.12	96.0	10.17
98.8	14.49	93.46	7.1
98.4	13.86	80.6	-7.4
98.0	13.25	50.6	-19.8
97.6	12.66	18.11	-6.3
97.2	12.09		

表3　醋酸水溶液的密度(15℃)[3]

醋酸含量%(重量)	密度 g/cm³	醋酸含量%(重量)	密度 g/cm³
1	1.007	60	1.0685
5	1.0067	70	1.0733
10	1.0142	80	1.0748
15	1.0214	90	1.0713
20	1.0284	95	1.0660
30	1.0412	97	1.0625
40	1.0523	99	1.0580
50	1.0615	100	1.0550

醋酸密度与温度的关系见表4。

表4　纯醋酸密度与温度的关系[3]

温度,℃	密度,g/cm³	温度,℃	密度,g/cm³
26.21	1.0420	97.42	0.9611
34.10	1.0324	106.70	0.9506
42.46	1.0246	117.52	0.9391
51.68	1.0134	129.86	0.9235
63.56	1.0007	139.52	0.9119
74.92	0.9875	145.60	0.9030
85.09	0.9761	156.40	0.8889

醋酸的表面张力见表5。

表5　醋酸的表面张力[3]

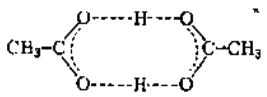
温度,℃	20.1	23.1	26.9	42.3	61.8	87.5
表面张力,mN/m	27.57	27.25	26.96	25.36	23.46	20.86

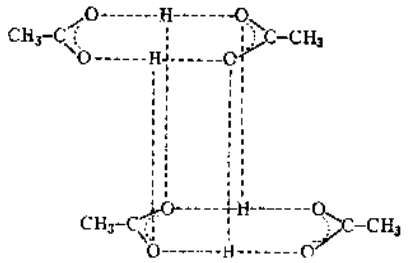
一般情况下纯醋酸的比电导率(specific conducrance)极低,但含少量水时,由于氢离子存在而比电导率大幅度增长,此特性可用来连续测定醋酸中的微量水含量,见表6[17]。

表6　醋酸比电导率(25℃)

酸浓度,%(重量)	比电导率 $\kappa\times10^7$,cm²/Ω
100.00	0.060
99.95	0.065
99.75	0.103
99.32	0.261
98.84	0.531
97.66	2.19
96.68	5.45
94.82	20.1
92.50	59.9
90.75	111
82.30	688

醋酸分子具有脂肪族羧酸的典型特性,其羰基常与另一醋酸分子的羟基间有形成氢键的强烈倾向,这样就致使分子间趋向高度缔合。二个醋酸分子通过氢键构成八环式结构的二聚体,即使在气态时也保持此状态,在高温与低压下开始离解为单体。也可由氢键组成四聚体,如下式。





醋酸蒸气中存在着的单体与二聚体的平衡使醋酸表观分子量受温度、压力的影响,见图1。

此平衡可用下式表示(25~100℃)[17]。

$$\lg K_{\text{单体}}=\frac{3166}{T}-10.4205$$

醋酸分子通过强氢键而缔合的特性也是醋酸其它物理性质如状态方程、热力学函数、传导性质等方面出现不规则现象的原因。例如醋酸沸点为118.1℃，相应的只含一个羟基的乙醇沸点只有78.3℃，相差很大；醋酸的氢键能为7.1～7.5kcal/mol，而乙醇只有4～5kcal/mol。

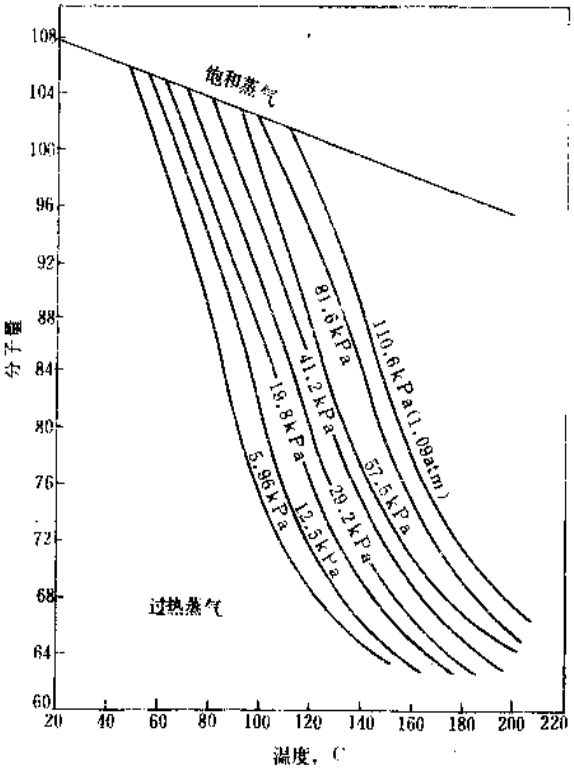


图1 醋酸分子量与温度、压力关系

醋酸的优良溶解特性，也与其强氢键有关。醋酸依靠氢键与强缔合的水分子相互作用而任意互溶；对极化率较大的非极性溶剂如苯、四氯化碳、二硫化碳，则能通过极化作用形成分子间作用力而任意互混。但对石油醚、戊烷、环己烷等非极性溶剂，缔合的醋酸分子对其分子作用力极弱，因此不能互溶，但却是许多树脂、油类的良好溶剂。故广泛用作有机合成过程的优良溶剂。在水和非水溶性的酯和醚的混合物中，常倾向于非水相，根据此分配特性，可从醋酸水溶液中用酯或醚类萃取回收醋酸。Gmelin 对醋酸的溶剂特性作过专门讨论[18]。

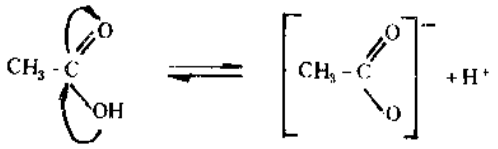
当水与醋酸相混合时(15～18℃)，会放出热量，但当醋酸浓度超过32%后，会吸收热量[19]，所测定的溶解热正与按上述二聚体、四聚体所计算的数值相一致[20]。

3. 化学性质

醋酸属脂肪族羧酸的重要成员，具有弱酸性。能进行一系列脂族羧酸的典型反应如酯化反应，形成金属盐反应、α-氢原子卤代反应、胺化反应、腈化反应、酰化反应、还原反应、醛缩合反应以及氧化酯化反应等。

醋酸在水溶液中能电离产生氢离子，其酸性比碳酸略强。很多金属的氧化物、碳酸盐溶解于醋酸而生成简单的醋酸盐而非醇盐。碱金属的氢氧化物或碳酸盐与醋酸直接作用可制备其醋酸盐，反应速度虽不及硫酸或盐酸，但较其它有机酸快得多。过渡金属(如钴)与醋酸直接反应时如加入少量氧化剂如硝酸钴、过氧化氢可加速反应。醋酸中通入电流能加速铅电极的溶解，甚至可以溶解贵金属。

醋酸在水中的离解反应被认为是由于羰基的π电子云和羟基中氧原子的p电子云共轭，使羟基中电子云更靠近氧原子，从而氢原子离子化；同时由于共轭效应、键平均化而形成较稳定的 $\left[CH_3-C(=O)-O\right]^-$，如下式：



酸根(CH_3COO) 简写作 Ac，NaAc 就是指为醋酸钠。(但在有机化学中，醋酸应简写作 HOAc，见后文。)

酯化是醋酸的重要反应，生成的多种酯在工业上有广泛用途(见有机酯)。醇与醋酸可以直接生成酯，但由于反应生成的水能抑制反应速度，在醋酸过量几倍情况下才能进行反应。无机酸如高氯酸、磷酸、硫酸或苯磺酸、甲烷基磺酸、三氟代醋酸都有催化作用。一定条件下加入非酸性的盐、氧化物、金属也能催化此反应(见酯化反应)。

$$CH_3COOH+ROH \xrightleftharpoons{H^+} CH_3COOR+H_2O$$

氢离子和反应物组成过渡化合物 $\left[CH_3-C(OH)_2-O-R'H\right]^+$，酯化反应的速度为 $V=k[CH_3COOH][R'OH][H^+]$。通过^{18}O标记的醇与羧酸反应证明，酯化反应中羧酸的羟基被脱除而并非羟基中的氢原子脱离：

$$CH_3C(=O)-OH+H^{18}OR' \xrightleftharpoons{H^+} CH_3C(=O)-^{18}OR'+H_2O$$

因此，与醇组成酯的醋酸基团是CH_3CO，不同于醋酸盐中

的基团为 CH_3COO。故有机化学中简写符号 Ac 指 CH_3CO，醋酸简写分子式是 AcOH。

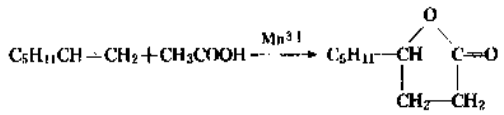
酯化反应过程中生成的水工业上一般通过共沸蒸馏除去。不同的酯可选用脂肪烃、苯、甲苯或环己烷加入共沸蒸馏系统。

不饱和烃与醋酸反应也能生成多种重要的有机酯。例如乙炔与醋酸在载醋酸锌活性炭催化下的酯化反应，曾是生产醋酸乙烯酯的主要工业生产方法；丙烯、异丁烯与醋酸反应生成醋酸异丙酯与特丁酯。水同样抑制此酯化反应。乙烯在氧存在下与醋酸进行氧化酯化反应而生成醋酸乙烯，已成为取代乙炔制取醋酸乙烯单体的重要生产方法；催化剂常为贵金属。其它烯烃也有类似反应。（见醋酸乙烯）。

$$HC{\equiv}CH + CH_3COOH \xrightarrow{\text{醋酸锌}} CH_2{=}CHOCOCH_3$$

$$CH_2{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 + CH_3COOH \xrightarrow{\text{醋酸钯锂}} CH_2{=}CHOCOCH_3 + H_2O$$

高级烯烃与醋酸在三价锰（或适当的锰盐加氧化剂）存在下相偶合而生成烷基丁内酯[21]，如 1-庚烯生成戊基丁内酯的反应：



乙炔与醋酸在叔丁基过氧化物存在下却以不同的机理而生成己二酸[22]。

醋酸通过卤化反应而生成氯乙酸等；通过酰卤化而生成乙酰氯等；通过胺化而生成乙酰胺；脱水转化为醋酐（见醋酐）；腈化生成乙腈（见腈）；与甲醛缩合为丙烯酸（见丙烯酸及其衍生物）；热分解为乙烯酮。因此，醋酸成为非常重要的有机化工原料。

$$CH_3COOH + Cl_2 \longrightarrow CH_2ClCOOH\text{（氯乙酸）} + HCl$$

$$CH_3COOH + 2Cl_2 \longrightarrow CHCl_2COOH\text{（二氯乙酸）} + 2HCl$$

$$CH_3COOH + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_3COOH\text{（三氯乙酸）} + 3HCl$$

$$3CH_3COOH + PCl_3 \longrightarrow 3CH_3COCl\text{（乙酰氯）} + P(OH)_3$$

$$CH_3COOH + NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2\text{（乙酰胺）} + H_2O$$

$$2CH_3COOH \longrightarrow (CH_3CO)_2O\text{（醋酐）} + H_2O$$

$$CH_3COOH + NH_3 \longrightarrow CH_3CN\text{（乙腈）} + 2H_2O$$

$$CH_3COOH \longrightarrow CH_2{=}CO\text{（乙烯酮）} + H_2O$$

$$CH_3COOH + HCHO \longrightarrow CH_2{=}CH{-}COOH\text{（丙烯酸）} + H_2O$$

4. 生产方法

近代制取合成醋酸的工业生产方法主要是甲醇[6756-1]羰基化法、丁烷、轻油液相氧化法以及乙醛液相氧化法。其中甲醇低压羰基化法由于原料易得（合成甲醇的原料可以是天然气、石油、煤及工业副产气），消耗能量少，近年来广泛采用。正在开发而尚未工业化的新路线有正丁烯、乙烯、饱和烃的气相氧化，醋酸仲丁酯（来自正丁烯）的液相氧化等，新的方法将改善技术经济指标或可以利用更低廉易得的工业原料。

4.1. 甲醇羰基化

4.1.1. 概　况

1880 年德国 A. Geuther，O. Froelich 等在研究甲醇钠与一氧化碳[630-08-0]反应时发现有微量醋酸生成[23]。英国 British Celanese 公司的 Henry Dreyfus 发现甲醇、一氧化碳在高压、加热条件下直接合成醋酸的适用催化剂，1925～1928 年进行了 100kg/d 的中间试验，以磷酸为催化剂，铜、银为助催化剂，于 310℃，200MPa 反应。由于腐蚀性极强，反应釜需用黄金衬里，得到甲醇转化率 40%、选择性 70%。由于世界经济的原因，试验未继续进行。法、美、德各国也分别进行了类似的研究[25,26]。德国 BASF 公司早就对高压合成醋酸进行研究并于 1913 年提出反应式[24]：

$$CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3COOH \quad \Delta H = -138.6kJ$$

德国 I. G. Farben-Industrie 公司采用碘化镍催化剂，1942 年建成 10t/d 试验厂，温度、压力降到 215℃、14MPa，气相反应，停留时间仅几分钟，因此腐蚀性锐减[27]。1941 年在 BASF 工作的 W. Reppe 发表他的第Ⅷ族金属元素对羰基化与氢甲酰化反应的有效催化作用后，成功地开发了羰基钴[10210-68-1]-碘催化剂的甲醇高压羰基化制醋酸工艺，反应条件为 250℃、70MPa，以甲醇计的收率为 90%，一氧化碳计为 70%。BASF 公司于 1960 年在该国的 Ludwigshafen 建成 3600t/a 的生产装置，采用新型高镍合金钢，解决了腐蚀问题，后陆续扩大生产能力，至 1981 年为 45kt/a。Borden Chemical 公司 1966 年采用此工艺在美国路易斯安娜州的 Geismar，建设一套年产 45kt 的装置，1981 年达到生产能力 64kt/a。

1968 年美国 Monsanto 公司的 F. E. Paurik 和 J. F. Roth 报道新的催化体系羰基铑-碘具有高催化活性与高选择性，且反应条件十分温和，在 180℃，3MPa 时，甲醇计收率可达 99%，一氧化碳计为 90%。1970 年由该公司在 Texas 市建成 135kt/a 生产装置。1975 年生产能力提高到 180kt/a，其后又提高到 272kt/a。低压羰基化法具有显著的经济优势[28]，据 Monsanto 公司称其投资为乙烯乙醛氧化法的 3/4，高压羰基化法的 2/3，生产成本也可降低不少[44]。故采用此法的醋酸占 1973 年以来新增生产能力的 90%。采用此法的醋酸厂见表 7。

1982 年英国 British Petroleum(BP)公司采用 Monsan-

to 技术建设了一套 170kt/a 装置后一方面致力于提高装置生产能力到 235kt/a，另一方面对工艺进行革新改进，使甲醇与醋酸甲酯一起进行羰基化反应，同时得到醋酸、醋酐两种产品。1987 年在其 Hull 厂建成了一套总生产能力为 185kt/a 醋酸/醋酐装置(相当于醋酸 200kt/a)，1989 年投产。1986 年 Monsanto 公司将其专利权转让与 BP 公司，使 BP 公司成为不仅是世界最大的醋酸销售商，而且是低压羰基化生产醋酸技术的控制者。

表 7 采用 Monsanto 法醋酸厂[29~30]

公 司	国 家	生产能力，10kt/a
Sterling Chemicals(前属 Monsanto Co.)	美国	18.8
Celanese Corp.	美国	27.2
U S I	美国	27.2
Dainihon	日本	20.0
British Petroleum Chem. Ltd.	英国	17.0
Technashimport	苏联	15.0
Technashimport	苏联	15.0(建设中)
Rhône-Poulenc S. A.	法国	22.5
M S K	南斯拉夫	10.0
China Petroleum Development Corp.	中国台湾	8.0
生产能力总计		200.7

4.1.2. 基本原理

BASF 法与 Monsanto 法化学原理基本相同，反应过程大同小异，也都有一个催化剂循环和一个助催化剂循环。并且都采用第Ⅷ族元素为催化剂，碘为助催化剂，但因具体金属元素不同，活性、中间体组成相异，催化效果有差别，反应动力学、反应速度控制步骤也不同[31,32,39]。

BASF 公司采用钴碘催化循环，过程如图 2 所示，其反应动力学特征见表 8。

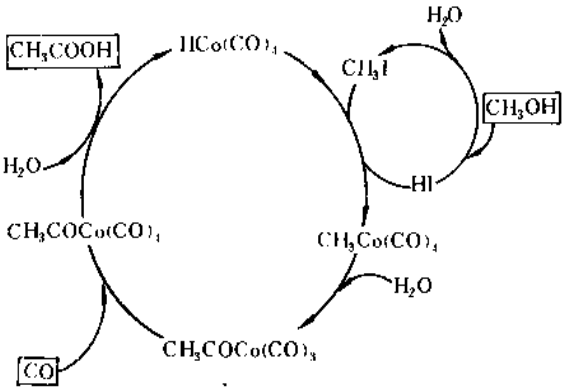


图 2 钴碘催化的甲醇高压羰基化反应过程示意图

表 8 反应动力学特征比较表[39]

反应物		反应级数	
BASF 高压法	Monsanto 低压法	BASF 高压法	Monsanto 低压法
CH_3OH	CH_3OH	1	0
CO	CO	2	0
I	I	1	1
Co	Rh	(变态)	1

整个催化反应循环的反应方程式如下[33]：

$$CO_2(CO)_8 + H_2O + CO \longrightarrow 2HCo(CO)_4 + CO_2 \quad (1)$$

$$CH_3OH + HI \rightleftharpoons CH_3I + H_2O \quad (2)$$

$$HCo(CO)_4 \rightleftharpoons H^+ + [Co(CO)_4] \quad (3)$$

$$[Co(CO)_4] + CH_3I \longrightarrow CH_3Co(CO)_4 + I^- \quad (4)$$

$$CH_3Co(CO)_4 \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Co(CO)_3 \quad (5)$$

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Co(CO)_3 + CO \rightleftharpoons CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Co(CO)_4 \quad (6)$$

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Co(CO)_4 + HI \cdots\rightarrow CH_3COI + H^+ + [Co(CO)_4]^- \quad (7)$$

$$CH_3COI + H_2O \cdots\rightarrow CH_3COOH + HI \quad (8)$$

上列一系列复杂的反应过程要求在较高的温度下才能保持合理的反应速度，而为了在较高温度下稳定 $[Co(CO)_4]$ 络合物，必须提高一氧化碳分压，从而决定了高压法生产工艺的苛刻反应条件。反应副产物有甲烷，二氧化碳，乙醇，乙醛，丙酸，醋酸酯，α-乙基丁醇等。甲醇转化物中甲烷约占 3.5%，液体副产品物约 4.5%，废气约 2.0%。一氧化碳约有 10%通过水蒸气变换反应转化为 CO_2。

为了提高高压羰基化的经济竞争力，BASF 公司及 Shell 公司试在钴、碘催化系统中加入 Pd，Pt，Ir，Ru 以及 Cu 的盐类或络合物，可以在较低温度(80～200℃)，较低的压力 7.1MPa～30.4MPa(70～300atm)下进行[40]。

Monsanto 法采用铑碘催化剂体系，主要化学反应如下：

主反应 $CO + CH_3OH \longrightarrow CH_3COOH$

副反应 $CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$

$CH_3COOH + 2H_2 + CO \cdots\rightarrow CH_3CH_2COOH$

主体催化剂是三碘化铑，助催化剂为碘甲烷[74-88-4]，由铑、一氧化碳、碘共同构成催化活性中间体二碘二羰基铑。

由于铑基催化剂比钴基催化剂更易与 CH_3I 反应，且由此生成的 $[CH_3-Rh(CO)_2I_3]^-$ 比 $CH_3Co(CO_4)$ 更不稳定，即 CO 顺式插入 CH_3-Rh 键更加容易，最后由于乙酰

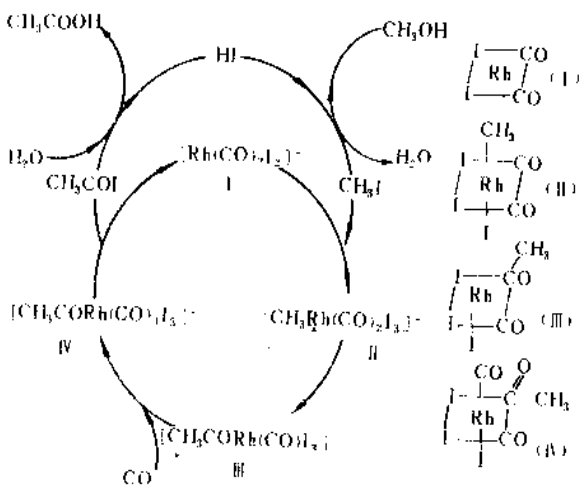


图3　铑碘催化的甲醇低压羰基化反应过程

碘可直接从[$CH_3CO-Rh(CO)I_3$]$^-$中消去而使铑基催化剂比钴基更加有利。催化反应循环见图3[31,34]。

Monsanto法在以上重要反应步骤中的有利条件，决定了其工艺生产条件要温和得多，反应效率也好得多。反应过程虽然也有副反应，生成较多的氢、二氧化碳，但其它副产品极少，生产过程的得率极高，产品也较纯。

动力学研究表明反应对甲醇与一氧化碳为零级，对铑及碘为一级，反应速率的控制步骤为碘甲烷的氧化加成[28,31]。在150～200℃反应条件下，各种铑化合物都有良好的催化作用，各种碘化物都有满意的反应速度。

Monsanto法的不利条件是铑的资源稀缺，价格极昂贵。因此以其它过渡金属取代铑或改变反应方式的研究工作受到重视，但迄今无工业报道。Monsanto公司研究了铱络合物如$Ir_4(CO)_2$、$IrCl(CO)(PPh_3)_2$，低压下与碘同用时有好的反应速率；Halcon公司以四水合双醋酸镍、碘甲烷并加入四苯基锡或有机磷，有机胺等作第二助催化剂；Rhône-Poulenc公司则用KI或Li、Na、Cr、V等化合物作第二助催化剂都取得了较好效果。此外，固定床铑催化剂工艺亦在研究中，可以减轻对设备的腐蚀，免去催化剂的分离循环操作，也有希望减少铑的损耗[35～38]。

BP工艺在Monsanto法基础上作了大胆的改革，采用铑碘催化体系，使醋酸甲酯与甲醇同时进行羰基化反应而在生成醋酸的同时联产醋酐，如下式：

$$CH_3COOCH_3+CO \longrightarrow (CH_3Co)_2CO$$

4.1.3.　BASF法生产流程

BASF法生产流程见图4。生产用原料为纯一氧化碳、工业甲醇（其中60%以下为甲醇脱水物二甲醚），与新鲜补充催化剂及循环返回的钴催化剂、碘甲烷一起加入高压反应器(b)，保持反应温度250℃、压力70MPa(693atm)。反应器为不锈钢，内衬Hastelloy B及C型镍钼合金。反应释放出的热量不多，部分用以预热原料，部分随排放气带出系统。反应物经冷却后进入高压分离器(d)。分出的气体经洗涤塔(o)而减压排放，液体则在中压分离器(e)减压到0.5～1.0MPa(约5～10atm)。闪蒸出的气体亦进入洗涤塔(o)而后排出，液体则在膨胀器(f)中进一步释出其中气体，气体进入涤气塔(p)而排放。对上述三种排放气都用原料甲醇进行洗涤以回收碘甲烷及其含碘挥发物，洗涤液返回反应器。上述三种排放气及精制系统来的气体汇总后的组成为：CO 65～75%，CO_2 15～20%，CH_4 3～5%，余为甲醇蒸气。

出膨胀器(f)的粗酸含醋酸45%(重量)，水约35%(重量)，酯(主要是醋酸甲酯)20%(重量)，进一步通过五个塔精制处理。第一塔(h)为脱气塔，释出的气体经过涤气塔(p)而排出。液体在催化剂分离塔(i)内进行汽提，液相为催化剂的浓醋酸溶液，返回反应器，气相进入干燥塔(k)，通过共沸蒸馏脱去水分。塔顶为与水的共沸混合

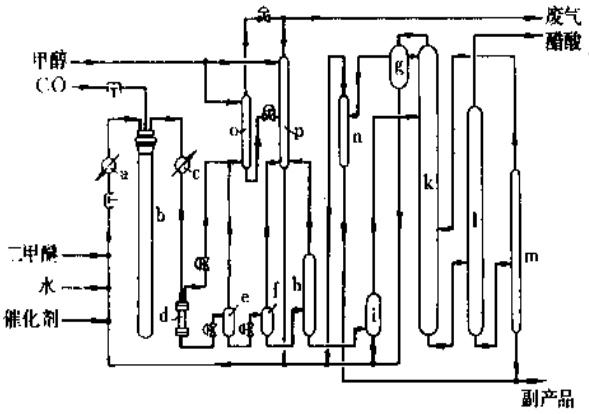


图4　高压羰基化制醋酸流程图(BASF法)

a—预热器；b—反应器；c—冷却器；d—高压分离器；e—中压分离器；f—缓冲贮罐；g—分离器；h—闪蒸塔；i—脱盐器；k—脱水塔；l—精馏塔；m—废液回收塔；n—辅助塔；o、p—洗涤塔

物，含醋酸、甲酸、水与其它杂质，冷凝为水、有机物两相，在分相器(g)中分层。有机相主要是酯，部分作为共沸剂返入塔(k)，余下部分在辅助塔(n)中进行分离。塔顶为低沸点酯，返回反应器，塔底作为本系统副产物而排出。水相与催化剂溶液一起返回反应器。脱水干燥塔(k)底部液体在塔(l)内进行精制，得到成品醋酸，塔底残液在废液塔(m)中处理。塔顶馏分返回干燥塔，塔底重质残液中含丙酸约50%，可以回收利用。

4.1.4.　Monsanto法生产流程[24]

Monsanto法生产流程见图5。甲醇预热后与一氧化

碳、返回的含催化剂母液、精制系统返回的轻馏分及含水醋酸一起加入反应器底部，在温度175～200℃，总压3MPa(28.5atm)、一氧化碳分压1～1.5MPa下，反应后于上部侧线引出反应液，闪蒸减压至200kPa左右，使反应产物与含催化剂的母液分离，后者返回反应器，反应器排出的气体含有一氧化碳、碘甲烷、氢、甲烷送入涤气塔。精制系统共有四个塔，含粗醋酸、轻馏分的反应混合液以气相送入第一个塔脱轻塔，在80℃左右脱出轻馏分，塔顶气含碘甲烷、醋酸甲酯、少量甲醇，进入涤气塔。脱轻塔釜液为含水粗醋酸，送第二个塔脱水塔。塔底为无水粗醋酸送入第三个塔，脱重馏分塔，于塔上部侧线引出成品酸，塔釜液含丙酸40%及其它高级羧酸。第四个塔是废酸蒸馏塔，较小，回收脱重塔底部馏分中的醋酸。塔底排出重质废酸为产量0.2%，可焚烧或回收。四个塔与反应器排出的气体汇总后的组成为CO40～80%，其余20～60%为H_2、CO_2、N_2、O_2以及微量的醋酸、碘甲烷，一起在涤气塔用冷甲醇洗涤回收碘后焚烧放空。

为了保证成品中碘含量合格，在脱水塔中要加少量甲醇使HI转化为CH_3I；在脱重塔进口添加少量KOH使碘离子以KI形式从釜底移出，可得到含碘5～40ppb的纯醋酸。

由于铑的昂贵与稀缺以及其络合物在溶液中的不稳定性，铑催化剂的配制、合理使用与再生回收是生产过程的重要部分。

三碘化铑在含碘甲烷的醋酸水溶液中与一氧化碳在80～150℃、0.2～1MPa(约2～10atm)反应，逐步转化而溶解，生成二碘二羰基铑络合物，以$[Rh(CO)_2I_2]^-$阴离子形式存在于此溶液中。氧、光照或过热都能促使其分解为碘化铑而沉淀析出，造成生产系统中铑的严重流失。故催化剂循环系统内必须经常保持足够的CO分压与适宜的温度，反应液中的铑浓度在10^{-4}～10^{-2}mol/L。正确的操作下，每吨产品醋酸的铑消耗量在170mg以下。循环使用中，会有来自设备管线或原材料的其它金属离子或副反应生成的高聚物积累，使催化剂活性降低。为此使用一年后须进行再生处理，可用离子交换树脂脱除其它金属离子或使铑络合物受热分解沉淀而回收铑，铑的回收率极高，保证了本工艺的经济性。助催化剂碘甲烷可从碘与甲醇制备。先将碘溶入HI水溶液，通入CO作还原剂，于一定压力、温度下使碘还原为HI，然后在常压常温下与甲醇反应而得到碘甲烷。

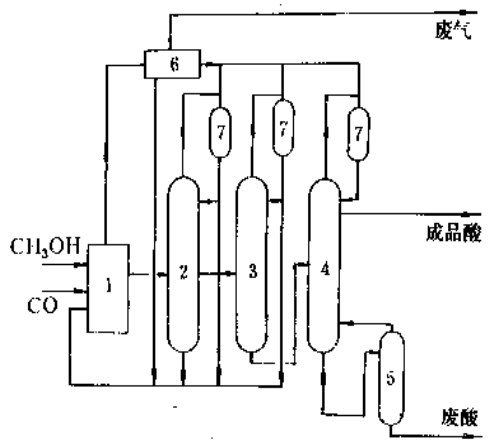


图5 Monsanto法低压羰基化制醋酸流程示意图
1—反应系统；2—脱轻塔；3 脱水塔；4—脱重塔；5—废酸塔；6—涤气系统；7—蒸馏冷凝液槽

提高反应温度对增加反应器生产能力有利，但限于反应介质的强腐蚀性，反应温度不超过190℃。反应液中配入大量醋酸作反应介质，可以调整低极性溶液的极性，也可以抑制对反应速度有影响的甲醇脱水物二甲醚的生成。还需加入适量的水以抑制醋酸甲酯生成，但过多的水能导致一氧化碳变换反应。原料液起始组成为：甲醇8～20%(重量)，水10～13%(重量)，碘甲烷10～13%(重量)，醋酸60～75%(重量)。由于水在副反应中的消耗，应适当予以补充。

低压羰基化的反应副产物中有少量氢，能对设备材料侵蚀而降低其机械强度，因此Monsanto工艺不但要处理具有强烈腐蚀性的含碘醋酸溶液而且要考虑氢脆问题。反应器采用Hastelloy系列镍基合金钢材料，抗腐蚀性能优良，年腐蚀率在0.1mm以下。生产流程见图5。

生产每吨成品醋酸的消耗定额见表9。

表9 每吨醋酸消耗定额比较表[40]

项　目	BASF法	Monsanto法	BP法(折合为醋酸)
原料			
甲醇，kg	610	560	550
一氧化碳，kg	780	544	556
能耗			
电，kW·h	350	29	60
冷却水，kg	1850	1560	100
蒸汽，kg	2750	2200	2000

4.1.5. BP法生产流程[38,40]

一部分原料甲醇先与循环醋酸在酯化反应塔中进行反应，得到醋酸甲酯、水、未反应甲醇的混合物，脱去部分水，送入羰基化反应器。

在反应系统内，醋酸甲酯及甲醇被CO羰基化，生成醋酸及醋酐混合物，少量副产物有双醋酸乙叉酯(EDA)，CO_2与甲烷，还有聚合物。

反应物送入脱轻塔，轻组分(主要是CO)通过弛放气

洗涤系统后移出，或返回CO车间，或在火炬中烧去。

脱轻塔底液送入酸/酐分离塔，醋酸在塔顶流出，醋酐从塔底排出。

粗酐液送入醋酐加工塔。在塔底排出EDA，塔侧线引出酐，导入醋酐精制系统精制后送入贮槽。精制塔塔顶馏分返入脱轻塔，作为进料。

酸/酐塔塔顶馏分分作二路，一路导入酸精馏塔，脱除少量重组分(塔底排出装桶)。侧线引出的酸送到酸精制加工系统，送入贮槽。

另一路塔顶馏分被导入酯化塔，与酸/酐分离塔顶馏分残除部分一起，在酯化塔中，甲醇与醋酸反应生成醋酸甲酯与水。塔侧引出的水，在沉析槽中水相与有机相分离，后者返入酯化塔，水相送入解吸塔，有机物在塔顶移出，返入酯化塔。

废水排入工厂污水系统。

酯化塔塔顶含有的醋酸甲酯返入反应系统，以进行羰基化。

少量聚合物在反应系统生成后，进行除催化剂及促进剂处理后装桶，催化剂促进剂返回反应系统。

各塔排出气进行洗涤处理后放入大气。

4.2. 乙醛氧化法

4.2.1. 概　况

乙醛氧化为醋酸的技术开发最早，至60年代Hoechst-Wacker法直接氧化乙烯制乙醛技术开发成功而有飞速发展。当时，乙烯路线以其生产规模大，成本低的优势而与其它路线竞争，1960年乙烯直接氧化法制乙醛的年产量仅42kt，1968年已达1100kt吨生产能力，不久又提高到1610kt/a，所生产的乙醛大部分用于制造醋酸。如日本1971年产的乙醛有57%用作醋酸原料，美国1966年为43%，1971年也有37%。

因此乙烯－乙醛－醋酸路线在60～70年代的飞跃发展主要依靠乙烯－乙醛生产工艺当时在技术与经济上的优势，其后石油与乙烯价格的大幅度上升导致新的方法取代。

4.2.2. 基本原理

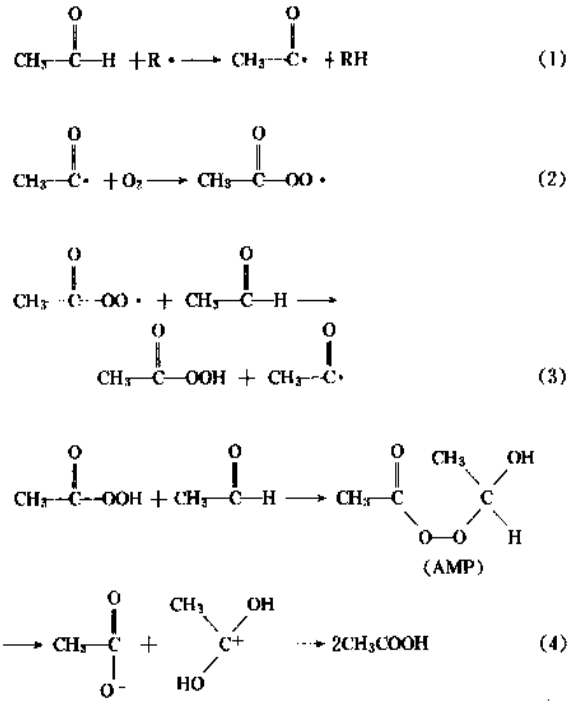
乙醛[75-07-0]氧化时先生成过醋酸[79-21-0]，再与乙醛合成为乙醛单过醋酸，简称AMP[7416-48-0]，分解即为醋酸：

$$CH_3CHO + O_2 \longrightarrow CH_3COOOH$$

$$CH_3COOOH + CH_3CHO \longrightarrow AMP \longrightarrow 2CH_3COOH$$

$$2CH_3CHO + O_2 \longrightarrow 2CH_3COOH + 585.76kJ$$

实际过程是一连串的自由基连锁反应，如下列各式：



(1)

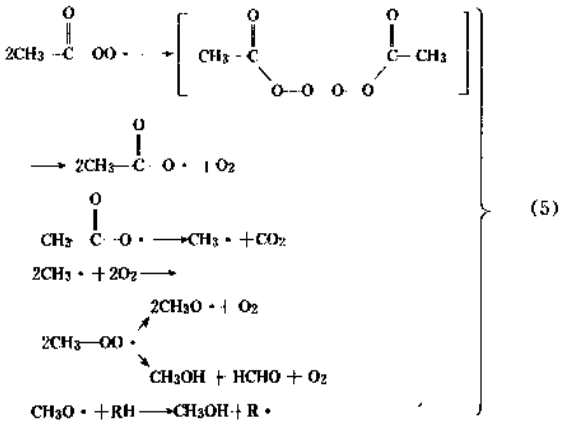
(2)

(3)

(4)

AMP生成后，由于Baeyer-Villiger反应，发生氢原子转移，与氧结合为羟基，最终转化为醋酸。如果甲基转移到氧原子上，则生成等分子的甲酸甲酯与醋酸。

链的终止主要通过"过氧化乙酰基"(acetylperoxy radicals)的双分子反应，生成四氧化物中间体：



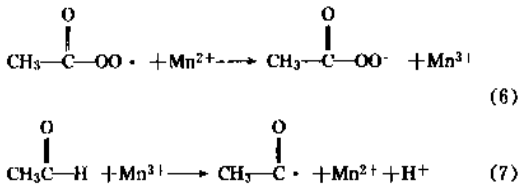
(5)

由于反应(5)，此过程有二氧化碳、甲醇、甲醛及甲酸等副产物生成[41～42]。

乙醛氧化反应速度很快，反应过程已能用力学模型完满地描述和解释[43～44]。

多种金属(如锰、锌、钴、铜、铅)能诱发氧化连锁反应，对反应过程有促进作用。常用醋酸锰或Mn-Ni，Mn-Co，Mn-Cu，Co-Cu等混合醋酸盐为催化剂。没有催化剂时，存在AMP积累达到爆炸浓度的危险。金属催化剂能促进AMP的分解而能安全生产[45]。但催化剂对反

应尚有其它的影响。如锰能还原过氧化乙酰基[46]，如式(6)：

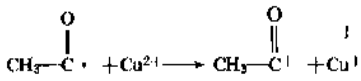


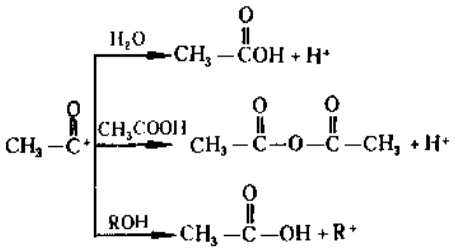
(6)

(7)

反应(6)可以协助反应(3)减低 $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OO\cdot$ 的浓度转化为过醋酸；而反应(7)中生成的 Mn^{3+} 可以起到反应(3)中的过氧化乙酰基的作用（使乙醛转化为 $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdot$）而不象过氧化乙酰基易发生(5)式中一系列降低效率的副反应。锰还能促进(4)式中过醋酸和乙醛生成醋酸的反应速度。锰存在下的氧化反应，对过醋酸、乙醛、锰均为一级。AMP 生成速度高于未催化时，故锰可能有增加 AMP 生成的催化作用，也可能同样催化 AMP 的分解。但也可能锰的催化作用是针对不经过 AMP 的另一种机理（在锰催化的氧化过程中未检测到 AMP）[47]。

铜对锰催化剂有协同作用。二价铜离子能高速氧化乙酰基，乙酰基正离子进行三种反应[48]：





Cu^{+} 能被过氧化物或被三价锰离子氧化。在上述反应中，Cu^{2+} 使一部分反应按非自由基方式进行，而为自由基的终止提供了无副产物的方式，产品为醋酸，或可转化为醋酸。

钴也有催化作用，但不如锰。钴铜混合物对生成醋酐反应有利，如要多得醋酐产品，可以采用[49]。但此时反应液对设备装置的腐蚀性增加，在老式的间歇操作系统中常加入醋酸铅促使过醋酸分解。

氧化剂可用氧或空气，氧量应稍过剩以保证氧化完全。如用空气，带入氮量过多，反应系统有较多乙醛被氮带出；用氧则需在氧化塔顶加氮以免形成爆炸性气体，也有用富氧空气。

其它副产物尚有双醋酸乙叉酯 EDA（由乙醛与醋酸合成），丁烯酸（巴豆酸），丁二酸（琥珀酸）等少量副产物。

4.2.3. 生产流程

乙醛氧化法制醋酸一般生产流程见图6。原料为含乙醛5～10%的醋酸，加入醋酸锰催化剂0.1%左右(或

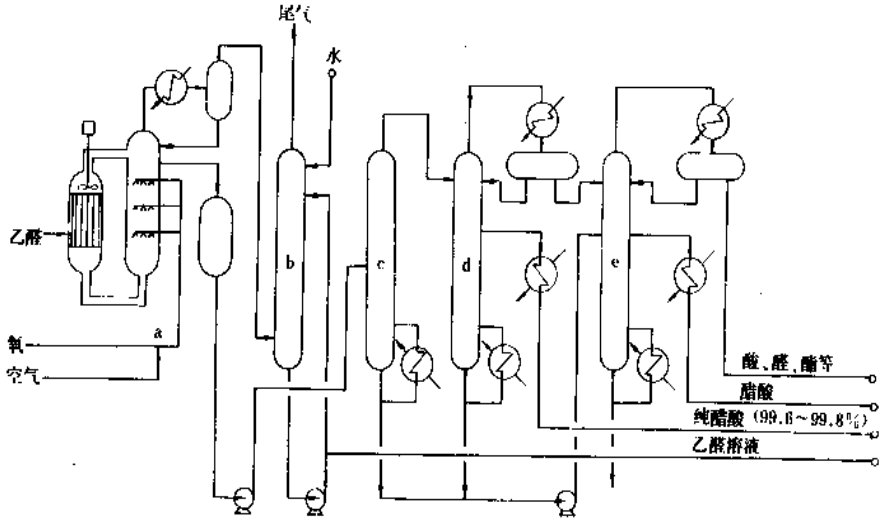


图6 乙醛氧化制醋酸

a—反应系统；b—乙醛塔；

c—第一蒸馏塔；d—第二蒸馏塔；e—醋酸回收塔

表10　饱和烃液相氧化制醋酸生产厂家

公　司	地　点	生产能力，kt/a	原　料	投产时间
Celanese	Pampa，Texas	263	丁烷	1952年
Celanese	Edmonton，Alberta.，Canada	64	丁烷	1966年
Union Carbide	Browsville，Texas	295	丁烷	1961年
AKZO Zout Chemie	Europoort，The Netherlands	110	丁烷	1965年
Chemie Werke Hills	Marl，F.R.，Germany	24	丁烷	1961年
Russan Refinery	Moscow，USSR		丁烷	1962年
British Petroleum			石脑油	1962年
大日本化学公司		1.5	石脑油	

醋酸钴、固体磷钼酸等其它金属催化剂)。空气或氧或富氧空气压缩后送入氧化反应器(a)，鼓泡上升，与乙醛进行液相氧化反应。反应条件为50～80℃，0.3～1.0MPa。氧化过程释出的大量反应热通过冷却夹套，内部冷却管或外循环冷却而移出。应控制过醋酸的浓度以确保安全操作。出反应器的反应尾气经冷凝回收乙醛后又经循环粗醋酸及水洗涤进一步回收乙醛后放空。反应液含99%左右醋酸，乙醛以及醋酸甲酯，丙酮等杂质，在第一蒸馏塔c，第二蒸馏塔d精馏提纯，顶部移出水相在回收塔(e)内回收醋酸，侧线导出纯度99%以上的成品醋酸。

精馏得到的纯醋酸尚需作最后的精制加工，即加入少量高锰酸钾、重铬酸钠或类似的氧化剂进行蒸馏，工业生产常用高锰酸钾，因其能氧化的杂质范围广，效果好。

控制加入的高锰酸钾水溶液量，使蒸出的成品醋酸浓度从100%降到99.75%，既除去了微量杂质，又能使处理后成品醋酸对材质的腐蚀率降低。蒸馏残液可返回氧化系统，用水及水溶性有机溶剂(如甲苯，醋酸丁酯)的混合物处理，有机溶剂提出醋酸、乙二醇二醋酸酯、焦油等，水相含回收的醋酸锰。大规模装置可考虑醋酸甲酯的回收。消耗定额如下：

乙醛	770kg
氧	260m³
冷却水	250m³
电	18kW·h
蒸汽	3.6t(1.5～2.0 atm)

注：如从乙烯出发计则为乙烯520kg，电力735kW·h，蒸汽3.8t

乙醛的单程转化率约为90%。收率以乙醛计为94～95%，对氧为75～85%[50]。

过程所用设备，容器大多数用钛、不锈钢、铝等材质。

4.3.　丁烷和石脑油液相氧化法

4.3.1.　概　况

从饱和烃通过氧化制取醋酸是50～60年代主要的醋酸生产路线，而正丁烷[106-97-8]是最好的原料。1970年美国的醋酸工业中，丁烷液相氧化法生产能力占46%，为第一位；其主要的醋酸工厂如Celanese，Union Carbide公司所属厂都以来自湿性天然气的廉价丁烷为原料。但至1979年已降到占全国产量的30%。西欧则有英国、西德、苏联、荷兰等国的烃氧化制醋酸厂。日本也有类似工厂(见表10)[3,56]。

丙烷、丁烷、原油常压拔顶气、石脑油等都可作液相氧化原料，但正丁烷的醋酸得率最高。石脑油由于含有支链烃，芳烃，环烷烃，副产物较复杂，醋酸产率相应较低。两者生产过程大同小异，有的石脑油氧化装置也可用作于烷氧化之用。

氧化剂可用纯氧，富氧空气或空气。多种金属离子如Mn、Co、Ni、Cr、V等都可作催化剂，以醋酸盐或环烷酸盐形态加入，用量为反应液的0.2～2%。不用催化剂也能进行氧化反应，可能不锈钢的腐蚀产物起着催化作用。反应液加入少量醋酸钠作抑制剂，使单程转化率控制在30%以下，可减少过度氧化，提高醋酸得率。反应产物组成随反应温度、压力、所用催化剂而变化。表11为以醋酸锰，醋酸钴作催化剂，温度171～178℃、压力5.5MPa时的丁烷氧化产物组成：

表11　丁烷氧化产物组成，%(重量)

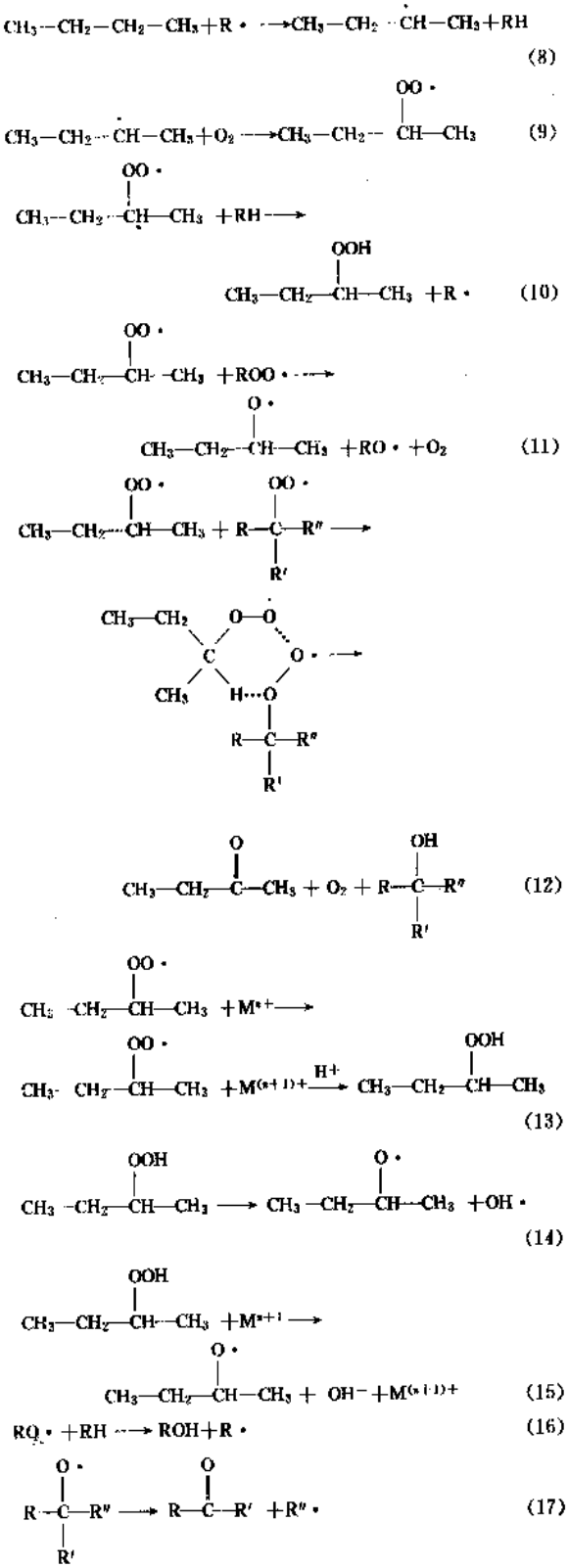
催化剂	液相产物									气相产物			
	醋酸	甲酸	甲醛	丙酮	醋酸乙酯	甲醇	乙醇	丙醇	其它	CO_2	CO	CH_4	C_2H_6
Co^{3+}	76	6	1	1	1	4	6	2	3	70	21	4	5
Mn^{3+}	61	27	1	2	2	3	7	1	微量	66	25	3	6

4.3.2.　基本原理

丁烷与石脑油的液相氧化主反应为 $C_4H_{10}+\frac{5}{2}O_2 \longrightarrow 2CH_3COOH+H_2O$，过程相当复杂，有多种有关的阐述[51～54]。

烃的氧化属强放热反应，为自由基链锁反应机理。首先要获得初始态的游离基以引发反应，进而形成过氧化物的游离基，与烷烃发生氧化而得羧酸。

连锁反应的第一步可能是从丁烷的仲碳位抽出一个氢原子(式8)，然后很快被溶液中的氧转化为仲丁基过氧化物自由基(式9)。因为此自由基不很活泼，式10反应缓慢，而发生式11,12的双分子反应。在催化剂变价金属离子存在下，此过氧化物自由基进行式13,14,15的反应，产生新的自由基使反应继续进行。式11产生的烷氧基RO·很活泼，能直接从烷脱氢，发生式16反应。上述诸反应生成的较大烷氧基团可发生β位断裂而生成一个羰化物及一个烷基(式17)；含叔碳的烷氧基生成的羰化物是酮，仲碳则生成醛，伯碳是生成甲醛。在丁烷液相氧化中，从异丁烷形成的仲碳、叔碳的烷氧基大部分发生断裂，而伯碳烷氧基则绝大多数获取氢原子而转化为醇。式(12)的双分子反应则是链的中止反应。但工业生产中醋酸的主要来源实际上并不是2-丁酮。丁烷氧化中第一个可分离出来的非氧化物中间体是乙醇，约占丁烷中碳的25%，可能来自仲丁烷氧基的断裂反应(式17)，生成乙基与乙醛，乙基在此条件下立即氧化为乙醇。丁烷中的碳约有50%通过此类反应，而丁酮氧化不可能生成乙醇。乙醇又氧化为乙醛；乙醛另一来源是上述仲丁烷氧基的β位断裂，因此乙醛是丁烷液相氧化的主要中间体。乙醛很快氧化为最终产物醋酸。



主要的副产物是生成速度比乙醛慢的2-丁酮，有一部分氧化为醋酸，此外尚有少量丙酸(仲丁烷氧基β位断裂产物丙醛氧化生成)及丁酸(从正丁基转化来)。

丁烷原料一般含有1～5%异丁烷，液相氧化过程中进行与正丁烷类似的反应，生成甲基与丙酮。

较高级的烃进行与丁烷类似的反应，只是更为复杂，并有二元中间体生成。但在石脑油较廉地区，如欧洲、日本等仍有此类方法生产醋酸的装置运行，使用 British Petroleum 开发的技术。

4.3.3. 生产流程

Chemie Werke Hüls 公司的丁烷液相氧化生产流程见图7。空气或富氧空气从喷射式连续反应塔a底部喷入丁烷进行液相反应。反应温度150～200℃，压力4～8MPa。出塔气在冷却器b冷却，部分未反应烃及反应产物经水冷凝后在气液分离器c与气相分离。气体在透平机中减压降温后进一步回收烃的蒸气，然后放空。液相含有醋酸，多种中间产物，水以及溶解的烃。在分离器d分层。上层油相主要为烃，返回反应塔，下层水相中的残余烃进一步在分离系统e、f中回收，返回循环。脱烃后的产物中含有低沸点中性氧化物(主要是醛、酮、酯、醇)、水、低沸点单元酸(甲酸、醋酸、丙酸、丁酸)以及高沸点物质(二元酸、γ-丁内酯、缩合产物、催化剂残渣)。

低沸点产物(如乙醛、丙酮、甲醇)等可以单独分离或作为混合物分离，可供出售、加工为衍生物或返回氧化反应塔，大多数成分可氧化为醋酸。2-丁酮一般分出作产品出售，为了增加其产量比例，常采用多级反应器。

在分离精制系统中水的分离最困难，费用也最多。一

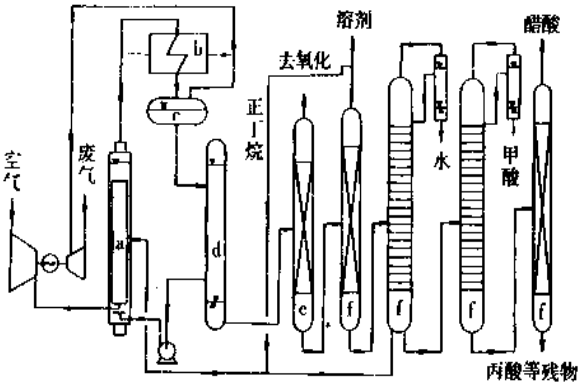


图7　丁烷氧化制醋酸流程图(赫斯法)
a—反应器;b—空气冷却器;c—收集贮槽;
d—缓冲容器;e—加压塔;f—蒸馏塔

般加入醚作共沸蒸馏,也可进行萃取蒸馏脱水。脱水后的馏分通过精馏,或加入氯代烃(或芳烃)共沸蒸馏,进行甲酸分离。然后精馏脱去其它杂质而得到浓醋酸。最后经化学处理脱去残余微量杂质而得到醋酸(99%以上),得率在60%以上。精馏塔底残渣送焚烧回收能量。

石脑油液相氧化生产过程大同小异,所用压力略低;反应器为管式;反应热可转化为低压蒸气而回收利用。产品分离精制较复杂,副产品中有二元酸,如琥珀酸(丁二酸)[1596-84-5]。反应液甲酸含量较高,腐蚀较强。

生产1t醋酸需要丁烷1.08t或石脑油1.22t,电1200～1500kW·h,蒸汽5.5～10t[50]。

4.4.　其它方法

4.4.1.　乙醇直接氧化法[55]

实际上是乙醇与乙醛二个氧化过程的组合流程,纯乙醇蒸气与空气在第一反应器于540～550℃,170～220kPa(约1.7～2.2atm)在银网催化下进行快速反应,单程转化率50～55%,产率85～95%。反应产物经冷凝,洗涤得水-乙醛-乙醇混合物,闪蒸出醇、醛蒸气,在二个蒸馏塔内先后得到乙醛、乙醇,后者返回反应器第一段,乙醛在反应器第二段进一步氧化生成醋酸。

4.4.2.　发酵法

发酵法生产稀醋酸是在发酵法生产食用醋基础上发展起来的,并一直有经济价值。近代开发了连续发酵的Orlean氏快速制醋工艺[55]。该工艺用原料为含10%乙醇及1%醋酸的水溶液,加有适量的磷、氮营养成分,在30～35℃连续通入空气,在醋酸菌的氧化下乙醇先转化为乙醛中间体,进一步氧化为醋酸。

$$C_2H_5OH+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow CH_3CHO+H_2O$$

$$CH_3CHO+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow CH_3COOH$$

醋酸菌有很多种,均含能催化乙醇氧化的特殊酶。转化率75～90%。反应液中醋酸含量8～10%,最高12～14%,如浓度过高,醋酸菌被杀死而反应不能继续进行。装置最大能力每天10t。稀醋酸液通过蒸馏浓缩可得浓醋酸。

4.4.3.　木材干馏法[56]

本法适用于林场及木材加工厂边角废料的综合利用。木材于密闭甑内于绝氧条件下进行干馏时,纤维质热解为碳、多种有机物及水,冷凝为焦木酸,其中含醋酸5～6%、甲醇2.8%、焦油2%、木醇油等2%。可以将醋酸转化为金属盐而沉淀分离,也可直接蒸馏处理。金属盐沉淀法是先澄清,简单蒸馏除去焦油,再用石灰、纯碱中和,使醋酸转化为盐,然后蒸馏分出液中甲醇,残液用98%浓硫酸处理,醋酸盐回复为醋酸,蒸馏精制得冰醋酸。直接蒸馏回收有多种工艺过程。加入醋酸丁酯形成共沸物的萃取蒸馏过程所用设备少、费用低,是较好的方法。澄清的焦木酸在过热下入脱醇塔,塔顶为低沸组分,中部排出木醇油的大部分,底部为含醋酸7～8%的溶液,气化入恒沸塔,塔顶用醋酸丁酯回收吸收醋酸,再经脱水与精馏得到成品醋酸。改进的萃取工艺以乙醚和异丙醚(或醋酸乙酯)为萃取剂对除去轻组分后的焦木酸溶液进行冷的液液萃取,醋酸回收率98%。萃取液在醚回收塔分离,醚循环使用。含70%的粗醋酸用重铬酸盐氧化以破坏焦油、木醇油,再蒸馏精制而得成品醋酸。尚有木醇油回流法,从脱除可溶性焦油的初馏塔顶排出的蒸气中含醋酸7～8%,入洗涤塔用木醇油回流吸收醋酸,然后蒸馏分离木醇油,得浓度90～95%的微黄色醋酸。

4.4.4.　稀醋酸溶液的浓缩回收[55,57]。

从稀溶液中回收醋酸亦是醋酸来源之一,工业上开发了小项生产工艺。因为除上述二法需要浓缩蒸馏稀醋酸溶液外,尚有不少生产过程如醋酸纤维、医药品(如阿斯匹林、乌洛托品)、化学法纸浆等的生产都有大量含醋酸溶液需要浓缩回收,还有不少有机合成过程用醋酸作溶剂,也可回收醋酸。简单蒸馏需要高回流比,设备与热耗均大,故广泛使用共沸蒸馏、液液萃取、萃取蒸馏工艺。常有的恒沸剂有酯、醚、苯、氯代烃。共沸蒸出的冷凝液分层为水相与有机相,从而使水分离。有机相经蒸馏分出醋酸液后返回循环使用。液液萃取所用有机溶剂同共沸剂。因为醋酸在水中易溶,有机溶液与水量之比很高(2～5)。Dow Chemical开发了优良的萃取剂三正辛基膦氧化物[78-50-2](TOPO,tri-n-octylphosphine oxide),溶于高沸点烃[58]。Badger发现萃取蒸馏中使用甲基吡咯烷酮[872-50-4]效果很好[59]。Othmer流程是组合使用一个萃取塔、三个共沸蒸馏塔,经济效果很好。先用选择性溶液萃取醋

酸，再在第一共沸塔以低回流比脱水，然后在第二共沸塔脱去高沸点组分，加入第二共沸剂在第三共沸塔使第二共沸剂与酸分离而溶入水，得产品浓醋酸。在最后一个蒸馏塔使溶剂与水分离。

4.5. 研究开发中的新合成技术

报道的研究开发工作主要有三个方面：(1)采用较廉价而尚未充分利用的原料；(2)已工业化路线的改进；(3)开辟新的合成路线。

4.5.1. 烃直接氧化的新原料[60~62]

石脑油水蒸气裂解制乙烯过程有较多的丙烯与C_4馏分生成，后者经分离提取丁二烯、异丁烯作有机合成原料后，残余馏分中约含正丁烯80%、正丁烷20%。随着乙烯需求量与产量的飞速上升，副产的丙烯与残余C_4馏分量亦越来越多，而且价格低廉有可能成为烃氧化制醋酸的新原料。

4.5.1.1. 丙烯催化氧化 丙烯以V_2O_5、WO_3-SnO_2(或-MoO_3)等作催化剂，在高温下催化氧化可得醋酸，效果较好。副产物有丙烯酸等[61,62]。用MoO_3-SnO_2-Fe系催化剂，丙烯在200～275℃直接氧化得丙酮与醋酸[60,63]。

4.5.1.2. 丁烯催化氧化 丁烯在反应条件下，1-丁烯与2-丁烯保持动态平衡，故可用两者的混合物为原料[60,61,64]氧化反应式如下：

$$\begin{matrix} CH_2=CH-CH_2-CH_3 \\ CH_3-CH=CH-CH_3 \end{matrix} + 2O_2 \longrightarrow 2CH_3COOH + 983.2kJ$$

1-丁烯反应速度较快。已有Chemische Werke Hüls的气相反应及Bayer的液相反应[62]两种工艺完成了中试。Hüls的正丁烯[25167-67-3]气相氧化工艺以氧化钛-氧化钒为催化剂，180～245℃，0.2～3MPa下进行反应。反应器为管式固定床(或流化床)，通入过量空气(与丁烯的分子比为3～6)使烯烃充分氧化，同时加入较多水蒸气(体积比30%)以提高选择性，反应热通过发生蒸气移出。用四个塔进行分离精制：脱氢塔、脱水塔、甲酸分离塔、精馏塔。醋酸得率为46%。也可以用异丁烯、异丁醛、甲乙酮、丙酮为氧化原料，但带支链的收率不高。Bayer液相氧化法又称酯化氧化法，共三步：正丁烯与醋酸酯化为醋酸仲丁酯，仲丁酯液相氧化裂解为醋酸，产物蒸馏提纯。酯化条件为100～120℃、1.9MPa以酸性离子交换树脂粉悬浮于反应液，量为20%(重量)，转化率50～80%，1-丁烯反应较快，故未反应的基本上为2-丁烯。液相氧化裂解条件为200℃、6.3MPa，大量的反应热通过反应器上部废热锅炉移出。空气从下部吹入，使反应液剧烈循环，亦有利于移出反应热，通过四个塔分离提纯，得到纯醋酸。醋酸得率为58%[58,65]。氧化裂解阶段的强腐蚀性是一个严重的问题。

4.5.2. 已工业化路线的改进

4.5.2.1. 乙烯直接氧化[66~71] 乙烯氧化为乙醛时采用钯催化剂，已发现乙醛在水蒸气稀释下以钯为催化剂于250℃有46%氧化、对醋酸的选择性为92%。设想将此二步反应合并以取代原有生产方法，即先以$PdCl_2$溶液催化氧化乙烯为乙醛，然后再以醋酸锰溶液催化氧化乙醛为醋酸的方法，可显著提高经济效益。钯与五氧化钒共同组成催化剂时，乙烯气相直接氧化为醋酸的选择性为50%；以三氧化钯与钒化合物组成的液相氧化催化剂，在硫酸盐存在下能提高效率；钯-金合金催化剂在硫酸盐存在下进行气相氧化时，醋酸的选择性可以达到85%。

4.5.2.2. 丁烷气相氧化[64,72] 饱和烃于气相进行氧化是传统的液相氧化过程的改进。开发中的正丁烷气相氧化工艺用V_2O_5为催化剂主体，以磷、钼氧化物作改性剂，丁烷-空气-蒸汽混合物于常压、269～274℃反应可得到醋酸收率43%，顺丁烯二酸10%。反应气用冷醋酸洗涤吸收，吸收液中的顺丁烯二酸通过结晶而分离，以常规的浓缩提纯方法得到产品纯醋酸。

4.5.2.3. 甲醇气相羰基化与非铑催化剂[73~75] 羰基化反应在气相进行可以避免液相反应中铑的沉淀损失问题和减轻对材料的腐蚀强度，并有以其它金属代替昂贵的铑的可能。研究工作包括含铑的多金属复合催化剂；催化剂新载体；非铑催化剂等。美国、日本、中国都曾进行研究。日本东京大学所研究的载于活性炭的镍催化剂在250℃、1MPa(约10atm)时，甲醇转化率达98%、选择性约99%、生产能力达5g/(g催化剂·h)，反应器可以用不锈钢材料。但镍在一氧化碳气氛中有生成剧毒的羰基镍的可能。

4.5.3. 新的合成路线

80年代以合成气为起始原料的C_1化学的发展促进了醋酸合成新路线的探索。从合成气CO、H_2直接合成醋酸而不经过中间产品甲醇的生产方法引起了人们的很大兴趣。在工业上实现了从含CO的工业气体通过羰基化技术在温和条件下制得廉价甲酸、甲酸甲酯后，以后者为原料制取醋酸也引起了注意。

4.5.3.1. 合成气直接合成[76,77] 美国UCC公司曾用Rh-Mg-Cl-SiO_2为催化剂，生产能力为60g/L(催化剂)·h。其后日本Diacel公司的Rh-K-SiO_2催化剂羰基化能力超过了上述水平，选择性达到46%。

4.5.3.2. 甲酸甲酯异构化[78,79] 以Rh-CH_3I-C为催化剂，于200℃、5MPa(约50atm)使甲酸甲酯异构化可获得醋酸。生产条件温和、收率高，而且对材质腐蚀轻，经济上十分有利。正由美国Halcon公司与日本昧精公司共

同开发中。

4.6. 醋酸工厂的耐腐蚀材料[80]

早期的醋酸工厂采用硅铁、铜合金、铅、银、石墨等作耐腐蚀材料。纯质高硅铁(Si14.5%、Mn0.75%、C0.9%)在沸腾条件下，各种气氛中，对任何浓度的醋酸都能抗腐蚀。但加工性能太差，且很脆，使用不便。铜在绝氧条件下能耐沸腾醋酸的腐蚀，也易加工。银更能抗醋酸腐蚀，但价昂贵。故现代工厂都用不锈钢材料。在羰基化法工艺中除要承受醋酸的腐蚀外，还要承受卤化物、甲酸的腐蚀，其腐蚀强度随液体浓度及温度的增长而增加。因此要适当地选用材料。

AISI 316 不锈钢[12597-68-1]广泛使用于没有卤化物和还原性物质情况下，其成分为 Cr16～18%，Ni 10～14%，Mo 2～3%。如有还原性物质时，需用 AISI 321 不锈钢，成分为 Cr 17～19%，Ni 9～12%，Ti>0.4%。在有卤素存在时，需用 Hastelloy B[12605-84-4]或 C[12605-85-5]或其它抗腐蚀更好的材料。常温下，对高浓度的醋酸泵、管线及贮槽可以采用铝[7429-90-5]及 AISI 304 不锈钢(Cr 18～20%，Ni 8～10.5%)等材料，因为铝材料对<1%稀醋酸及>95%的浓醋酸抗蚀性良好。

5. 经济概况

世界醋酸工业在50年代至70年代增长很快，如日本1965～1970年增长3.28倍；美国1960～1970年平均年增长11%，其后增长滞缓。1983年及1989年世界醋酸供需情况见表12；1978～1987年世界主要生产国产量变化见表13。中国冰醋酸历年产量见表14，主要醋酸工厂1987年生产能力与年产量见表15。

表12　1983及1989年世界醋酸供需情况，kt/a

年　份	世界生产能力	产　量	进　口	出　口	消费量
1983年	4302	2929	292	239	3023
1989年	4807	3543	217	138	3622

表13　1978～1987年世界醋酸产量，kt/a

年　份	世界总计	美　国	日　本	联邦德国	意大利
1978年	2637	1261	578	266	192
1979年	2955	1513	503	344	181
1980年	2679	1352	417	287	196
1981年	2678	1228	365	294	182
1982年	2783	1248	353	255	158
1983年	2800	1135	328	268	109
1984年	2727	1198	350	303	64
1985年		1294	344	297	59
1986年		1331	300	297	53
1987年		1465	367	319	64

表14　中国冰醋酸历年产量统计表，kt/a

时　间	产　量	时　间	产　量
1978年	104.6	1983年	189.4
1979年	115.1	1984年	177.9
1980年	124.6	1985年	186.8
1981年	138.5	1986年	208.2
1982年	155.4	1987年	234.4

表15　中国主要醋酸工厂1987年统计表，kt/a

工　厂	设计能力	产量	工　厂	设计能力	产量
贵州有机化工厂	18	15.3	蚌埠东风化工厂	8	5.1
吉林化学工业公司	65	65.4	徐州溶剂厂	8	8.0
上海石油化工总厂	30	34.9	广州溶剂厂	2.1	2.0
上海试剂一厂	23	29.9	江门溶剂厂	7	4.8
新华制药厂	10	10.1	开封化学试剂厂	5	3.7
南通醋酸化工厂	16	14.0	重庆化学试剂厂	3	1.6
苏州溶剂厂	6	5.0	新乡有机化工厂	2	2.1
北京有机化工厂	8	6.3	南宁第二化工厂	3	2.7

6. 产品规格与分析测试方法

不同制造工艺生产的醋酸含有的杂质也不同。对于不同的用途亦有不同的质量规格标准。中国的国家标准为GB 676—78见表16；国际标准为ISO-R753。美国国家标准协会制订的ANSI/ASTM-D标准、美国陆海军联合制订的JAN标准以及日本工业标准JIS的质量规格见表17。

表16　中国冰醋酸的质量标准GB 676—78

等　级	优级纯	分析纯	化学纯
相对密度 d_4^{20}	1.05	1.05	1.05
冰点，℃≥	16.2	14.8	14.8
醋酸含量，%(重量)≥	99.8	99.0	99.0
混浊试验	合格	合格	合格
醋酸酐，%(重量)≤	0.01	0.02	0.02
铬酸试验，ml	0.20	0.20	0.40
不挥发物，%≤	0.001	0.002	0.005
氯化物[Cl^-]，%≤	0.0001	0.0002	0.0005
硫酸盐[SO_4^{2-}]，%≤	0.0001	0.0002	0.0005
铁盐[Fe^{3+}]，%≤	0.00005	0.0001	0.0001
重金属(Pb计)，%	0.00005	0.0001	0.0001
高锰酸钾试验，h	0.5	0.5	0.5

表17 美国、日本的几种醋酸质量规格标准[82~84]

国别	美国				日本
标准代号	ANSI/ASTM D 3620-77	JAN-A-465	Celanese 企业标准	Monsanto 企业标准	JIS K 1351-1966
发表(或确认)时间		1947年4月	1983年7月	1981年10月	1972年
产品用途	油漆、有机化工原料	军用炸药原料	有机化工原料	有机化工原料	工业原料
醋酸含量,%(重量)≥	99.8	99.9	99.85	99.85	99.0
外观		没有悬浮物	透明、无悬浮物		无色透明液体 无悬浮物
色泽(Pt-Co)≤	10	不比含Pt10ppm标准样深	10	10(1)	30
相对密度			d_{20}^{20} 1.0505~1.0520	1.051	1.049~1.056
馏程,℃			117.3~118.3 (初馏到干点≤1)	(0.4)	
凝固点,℃≥	16.2	16.4	16.35	16.6	14.5(14.0)
水分,%(重量)≤	0.2		0.15	0.15(0.05)	
蒸发残渣,%(重量)≤				(0.001)	0.01
氯化物[Cl^-],ppm≤		无	1	(<1)	不白浊
硫酸盐[SO_4^{2-}],ppm≤		无	1		不白浊
亚硫酸,%(重量)≤		无	1		
甲酸,%(重量)≤	0.1	无	0.15	0.05(0.03)	0.15
甲醛,%(重量)≤			0.05	0.05(0.004)	比标准样液稀薄
乙醛,%(重量)≤	0.1		0.05		
铁,ppm≤	1.0		1.0	1(<1)	
碘,ppb≤				40(10)	
重金属,ppm≤		无	(以Pb计)0.05		不变色
高锰酸钾试验,h≥			2	2(>2)	保持标准样的色
丙酸,ppm≤				150(120)	

注：1. 美国ANTI/ASTM D产品标准的质量测定采用ASTM标准的分析方法。
2. 美国JAN产品标准采用JAN标准分析方法。
3. 日本JIS产品标准采用JIS标准分析方法。
4. Monsanto公司实样抽验结果见该栏括号内。

产品分析方法可参阅文后参考文献[81]。冰醋酸中杂质可能有硫酸盐、亚硫酸盐、氯化物、醋酸盐、木焦油、甲酸、丙酸、酯类、乙醇、乙醛、丙酮、甲乙酮和碘化物等。杂质的化学分析检测法如下：

(a) 氯化钡沉淀法检测硫酸盐；

(b) 碘淀粉脱色法检测亚硫酸盐；

(c) 硝酸银沉淀法检测氯化物；

(d) 苛性钠滴入法检测甲酸；

(e) 羟胺、氢氧化钠的酒精溶液共热法检测酯类；

(f) 2,4-二硝基显色法检测醛类；

(g) 冰点法检测水；

(h) 标准碱滴定法检测低浓度醋酸。

高锰酸钾试验作法：取5ml产品、10ml水、与0.25ml的0.1N$KMnO_4$溶液相混合，高锰酸钾的颜色应保持2h

不褪去为合格。

表18　醋酸主要衍生物用途表

衍生物名称	主要用途	备注
醋酸乙烯	大多用于制造醋酸乙烯乳胶、聚乙烯醇，聚乙烯醇乙酰化衍生物，聚乙烯基乙缩醛及聚乙烯基丁缩醛等，用于表面涂料、粘合剂与合成树脂、合成纤维 少量用于与氯乙烯或乙烯共聚，用于热熔性粘结剂和口香糖胶体等	(见醋酸乙烯)
醋酸纤维素	热塑性塑料用于制造塑料板、薄膜、油漆掺和剂。是强度较高而很轻的纤维，制造军用品如降落伞、雷达、天线罩和气球等	
醋酸酯	醋酸甲酯为油漆脱膜剂、油漆溶剂化工原料；醋酸乙酯为涂料溶剂，有机合成原料、食用香精；醋酸异丙酯为涂料及油墨溶剂化工原料；醋酸丁酯、异丁酯、仲丁酯为油漆、香料等溶剂；醋酸叔丁酯为溶剂及汽油抗震剂；醋酸苄酯为青霉素萃取溶剂，及用于皮革修饰；甘油醋酸酯，为增塑剂、香料定香剂	(见有机酯)
乙酰胺	优良溶剂，用于有机及无机化合物；纺织和染料工业的助剂，油漆、炸药和化妆品中的抗酸剂；皮革、布和薄膜的增塑剂	
二甲基甲酰胺	优良的聚合物溶剂，涂料的脱膜剂	
乙酰苯胺	为退热剂和止痛剂(antifebrin)；用作合成常用退热药 phenacetin(乙酰替乙氧苯胺)的中间体	
乙酰氯	用于有机合成及染料工业	(见736页)
醋酸酐	常用的乙酰化剂；大量用于生产醋酸纤维及合成染料、药物、香精等	(见醋酐)
氯乙酸	用于合成香豆素、吡啶素、茶叶碱，甘氨酸、羧甲基纤维素，巯基醋酸和农用除草剂，及其它卤代醋酸等	(见734页)

仪器分析如气相色谱、质谱等对微量杂质测定有很高灵敏度，可达到ppm、ppb级，故常使用于生产中的质量控制。气相色谱可用填充柱(毛细管柱效率更高)，以Carbowax ZOM填充，对苯二甲酸(41479-14-5)封闭，对产品中各种挥发物分析的效果很好。

7. 安全与贮运

醋酸的水或有机溶液对皮肤有强烈腐蚀性。冰醋酸对眼、鼻、嘴等组织造成的创伤不易医治。正常皮肤初接触时并不立即有灼痛，在40min～4h内皮肤出现水疱，到神经受损，剧疼会持续很久。

生产现场要避免跑、冒、滴、漏。当不慎接触醋酸时应立即用水或碳酸氢钠溶液洗涤，出现水疱尽快就医。尽量避免吸入醋酸蒸气。当有浓醋酸蒸气污染时应立即离开。工作场所允许的醋酸浓度为10ppm。

大量吞入冰醋酸会严重损伤胃。小白鼠和家兔的服用试验测出致死量分别为3310mg/kg和1200mg/kg。

国家规定醋酸的包装须符合HG_3119　6标准，并按此标准设置标记。

醋酸属腐蚀性毒害品。量在1kg以下可用塑料或玻璃并加封保存与运输。较大量时，一般装盛在内衬聚乙烯、不锈钢或铝的金属桶内，也可装入玻璃罐、陶罐、塑料桶、特殊胶合板桶、内涂沥青或石蜡的木桶等。桶容量不宜超过200kg，可存放半年。

$1m^3$以上的运输使用装有铝制容器的卡车或以38～$76m^3$大型铝贮槽经铁路运或水运。对>99.7%浓度的醋酸，铝可耐蚀，但其表面形成一层氧化物，一部分会脱落而悬浮于酸中而呈混浊。

装卸可用泵入氮气或虹吸。远洋运输用驳船，容积可达1500～$1750m^3$，驳船运输应特别注意防潮避雨。高浓度醋酸在16℃左右即凝固结晶，贮运容器及管线应配置蒸汽管线，排气管同样也配有蒸汽管。

8. 用　途

醋酸用途广泛，绝大部分转化为衍生物而被使用。主要衍生物及其主要用途如表18。

在以上各种衍生物中，用于生产醋酸乙烯的醋酸量最大，约占醋酸总消费量的一半，其次为醋酸纤维素，约占15%，醋酸酯约为10%，其余约占10%。

醋酸直接用作其它有机合成过程的溶剂量甚大，甲苯氢甲酰化剂制甲苯醛也用醋酸为溶剂，是醋酸未来的较大量用途之一。醋酸作杀虫剂已经证实，醋酸-丙酸混合物对玉米保存有良好效果。纺织品处理用量也不少。醋酸的无机盐也有很多工业上的用途。

9. 醋酸衍生物

9.1. 醋酸酐(见醋酐)。

9.2. 氯代醋酸

9.2.1. 氯乙酸

氯乙酸[79-11-8]即一氯乙酸(chloroacetic acid; monochloroacetic acid; monochloroethanoic acid)，其结构式为$ClCH_2COOH$，分子量94.50。最早由N. Leblanc于1841年在氯化醋酸时发现。1857年R. Hoffmann用光化氯化醋酸的方法合成了氯乙酸。其后工业上多用氯化法进行生产。是使用广泛的有机合成中间体，在三种氯代醋酸中氯乙酸在工业上最为重要。

表19 氯乙酸物理性质[87]

项目	数值			
	α体	β-体	γ-体	δ-体
冰点，℃	62～63	55～56	50～51	43.8
熔融潜热（ΔH_f），kJ/mol	19.38	18.63	15.87	--
沸点（101.3kPa），℃	189			
相对密度				
液体 d_4^{85}	1.3703			
固体 d_{20}^{20}	1.58			
折射率 n_D^{65}	1.4297			
表面张力（100℃）σ，mN/m	35.17			
粘度η，mPa·s				
70℃	2.16			
100℃	1.32			
130℃	1.30			
介电常数（100℃）	16.8			
电导率最低值（70℃），μS/cm	3.1（微量水即升高很多）			
比热容 C_p，J/（mol·K）				
固体（4.5～15℃）	144.01			
液体（70℃）	180.45			
液体（130℃）	187.11			
燃烧热 ΔH_c，kJ/mol	715.9			
蒸发热 ΔH_v，kJ/mol	50.09			
生成热（100℃）ΔH_f，kJ/mol	-490.1			
升华热（25℃）$\Delta H_{subl.}$，kJ/mol	88.1			
水中溶解热 $\Delta H_{solv.}$，kJ/mol				
固体	-14.0			
液体	1.12			
闪点（DIN 51758），℃	126			
着火点（DIN 51794），℃	470			
空气中爆炸极限（101.3kPa），下限，%（体积）	8			

9.2.1.1. 物理性质 纯氯乙酸为无色、吸潮的单斜棱晶体，有四种形态，熔点差别很大。α-体最稳定，工业产品为α-体。纯氯乙酸的主要物理性质数据见表19所示。

蒸气压随温度变化的情况如下：

蒸气压	t，℃	189	160	150	140	130	100	90	80
	p，kPa	101.3	40.4	28.0	19.0	13.0	4.3	2.6	1.1

氯乙酸易溶于水，也易溶于许多有机溶剂，并与多种有机物形成共沸物，见表20[2]、21[81]。

表20 氯乙酸（α-体）在水中溶解度

t，℃	0	10	20	30	40	50	60
g/100g溶液	71.0	76.0	80.8	85.8	90.8	95.0	99
g/100g水	245	317	421	604	987	1900	

表21 氯乙酸在有机溶剂中溶解度

溶剂	氯乙酸溶解量，g/100g溶剂
丙酮	257
四氯化碳	275
氯甲烷	51
苯	26

9.2.1.2. 化学性质 氯乙酸具有二个活泼的官能团，羧基与α-氯原子，故能进行许多化学反应，生成各种有用的有机化工产品。

(1) 生成金属盐与生成有机酯的反应 氯乙酸的羧酸官能团比较活泼，与无机的碱、金属氧化物、碳酸盐反应生成盐。例如与氢氧化钠溶液反应生成的氯乙酸钠[3926-62-3]是一有用的化工产品。

氯乙酸与醇或烯烃反应生成酯，例如氯乙酸甲酯[96-34-4]、氯乙酸乙酯[105-39-5]都是重要的化工产品。

(2) 亲核取代反应 氯乙酸很易进行亲核取代反应，因此成为重要的有机合成中间体。例如：

a. 羟基取代 在中性溶液中加热或与碱反应，氯原子即行水解而转化为羟基醋酸，即乙醇酸(hydroxyl acetic acid, glycollic acid)，$HOCH_2CO_2H$[79-14-1]是印染、皮革整理的助剂，洗涤剂、增塑剂的原料。进一步脱水缩合即生成二甘醇酸(diglycollic acid)，$(CH_2CO_2H)_2O$[110-99-6]是工业上常用的生产此两种产品的方法。

b. 氨基取代 氯乙酸与氨、甲胺、二甲胺、苯胺很易反应，是工业上制造氨基醋酸，即甘氨酸[56-40-6](aminoacetic acid, glycine) NH_2CH_2COOH[56-40-6]；N-

甲基甲氨酸，即肌氨酸（sarcosine）CH_3NHCH_2COOH；苯基甘氨酸（phenyglycine）（合成靛蓝（indigo）的起始原料）的通用方法[89]。

c. 氰基取代　氯乙酸与氰化钾在中性溶液反应生成氰基醋酸（cyanoacetic acid）$CNCH_2COOH$ [372-09-8][90]，是制备香豆素（coumarin 氧杂萘邻酮）$C_9H_6O \cdot CO$，丙二酸（malonic acid）$CH_2(COOH)_2$ 及其酯[91]，丙二酰脲（malonylurea）（即巴比妥酸 barbiturid acid）$CH_2CONHCONHCO$ [92]及咖啡因的中间体。

d. 醚化反应　氯乙酸与具有羟基的酚（ArOH）在碱性溶液中进行氯原子取代，实际上是一种醚化反应，生成工业上有用的芳氧基醋酸类（也即羧甲基化合物）。例如苯酚与氯乙酸生成苯氧基醋酸（phenoxy acetic acid）$C_6H_5OCH_2COOH$，也即羧甲基苯基醚。苯酚的氯化物2,4-二氯苯酚、2,4,5-三氯苯酚与氯乙酸生成的二种氯代苯氧基醋酸是广泛使用的除草剂 $Cl_2C_6H_3OCH_2COOH$（2,4-dichlorophenoxy acetic acid，即2,4-D），$Cl_3C_6H_2OCH_2COOH$（2,4,5-trichloro phenoxy acetic acid）。萘酚与氯乙酸生成 β-萘氧基醋酸，其甲酯（methyl β-naphthyloxyacetate，$C_{10}H_7OCH_2COOCH_3$）。也是一种除草剂[93]。

最重要的醚化反应是与有多个羟基的多糖类化合物在强碱性的氢氧化钠溶液中的反应，工业上有重要用途的羧甲基衍生物。例如羧甲基淀粉（carboxymethyl starch），有广泛的工业用途；羧甲基纤维素［9004-32-4］（carboxymethyl cellulose，CMC）世界年消费量100kt，在石油钻进与采矿操作中用作泥浆的稳定剂，在造纸工业用以增强纸浆强度，亦用于纺织工业处理纺织品，以及其它方面作为粘结剂使用等[94]。

e. 巯基取代　工业上以硫氢化钠（钾）与氯乙酸反应制得巯基乙酸［68-11-1］（hydrosulfoacetic acid），又名硫代乙醇酸（thioglycolic acid）$HSCH_2COOH$ 和硫代二甘醇酸［123-93-3］、或名亚硫基二乙酸（thiodiglycolic acid）$S(CH_2COOH)_2$ 一直用于头发冷烫，其钙盐为脱毛剂。

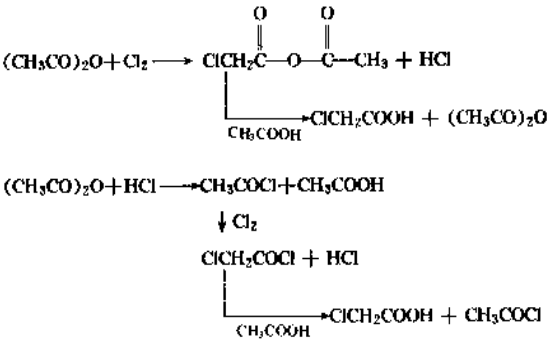
f. 芳基取代　氯乙酸与芳烃反应能生成芳基醋酸；例如与萘反应生成 α-萘乙酸（naphthalene acetic acid）$C_{10}H_7CH_2COOH$，是重要的植物生长促进剂。

g. 卤基取代　碘化钾与氯乙酸反应生成碘醋酸［64-69-7］（iodo acetic acid）ICH_2CO_2H。

（3）其它反应　有工业意义的反应尚有：用氯化剂 PCl_3、PCl_5、$POCl_3$（磷酰氯）、$SOCl_2$（亚硫酰氯）、$COCl_2$（光气）直接氯乙酰化，生成的氯化氯乙酰［79-04-9］（chloroacetyl chloride）$ClCH_2COCl$ 是一种有机合成中间体，再进一步与氯乙酸反应则生成双氯醋酐（dichloroacetic acid）$(ClCH_2CO)_2O$ [4015-58-1]；氯乙酸与醋酐或 P_2O_5 反应亦可制得双氯醋酐。氨与氯乙酸甲酯反应则生成氯化乙酰胺（chloroacetamide）$ClCH_2CONH_2$ [79-07-2]。

9.2.1.3.　生产方法　工业上有两种生产方法制造氯乙酸。传统的醋酸氯化由于不断改进，目前仍为主要的方法。后来开发的三氯乙烯水解法工艺过程较简单、产品纯度较高而得到发展，但由于原料昂贵，近年来趋于淘汰。现苏联、罗马尼亚、南斯拉夫、德国、日本仍有采用此工艺的工厂。

（1）醋酸氯化法　醋酸氯化过程较难控制其氯化深度，用醋酸作催化剂时氯乙酸的选择性可以提高。反应如下[95]：



氯乙酸在反应后生成的混合液中有部分进一步氯化为二氯、三氯乙酸，需在提纯精制中脱除。由于三种氯代醋酸沸点很接近，而 α-体的氯乙酸冰点较高，故多用结晶法分离提纯[96]。一般用水溶液，也有用有机溶剂如四氯化碳、二氯甲烷、三氯乙烯，得到的结晶易于过滤[97~99]。母液中的氯代醋酸与醋酸可进一步氯化为三氯乙酸出售；也有采用钯催化剂加氢处理将高氯化物脱氯，转化为一氯化物[100]。生产过程如图8。

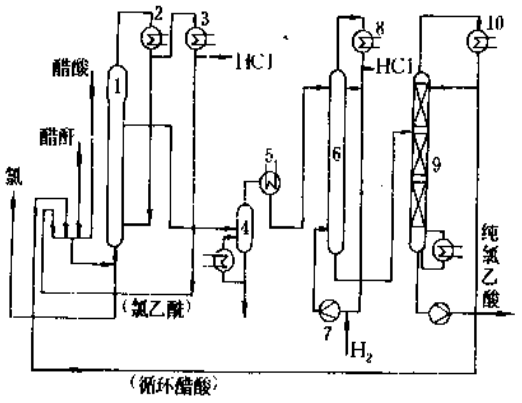


图8　醋酸氯化-加氢脱氯法制氯乙酸生产流程示意图

1—氯化反应器；2—冷凝器；3—低温冷凝器；4—蒸发器；5—氯乙酸冷凝器；6—加氢脱氯反应器；7　氢压缩机；8—冷凝器；9—真空蒸馏塔；10—冷凝器

醋酸、醋酐及循环返回的氯乙酰在氯化反应器（1）内于90～140℃与氯反应，反应很完全，残氯为痕量。反应产物在冷凝器（2）内水冷，三种氯代醋酸、醋酸、醋酐凝出，不凝物进一步在冷凝器（3）内低温冷凝，液相内主要是氯乙酰，返回反应器；气相主要是HCl，进一步净化后加工为浓盐酸。

粗产品在真空蒸发器（4）内加工后，蒸出的粗馏液在脱氯器（6）内将其中二氯、三氯化物转化为氯乙酸，使用过量氯，用载有钯的硅胶细粉为催化剂，120～150℃。在真空蒸馏塔（9）底部得到纯氯乙酸，塔顶蒸出醋酸，回收利用。

生产每吨氯乙酸产品的消耗定额：醋酸660～780kg，氯780～1070kg，副产浓盐酸400～420kg[101]。

（2）三氯乙烯水解法[102～104] 三氯乙烯与等量硫酸（75%）在130～150℃反应，反应完全后，反应产物中约含50%氯乙酸、1～2%水、余为硫酸，反应同时有大量氯化氢生成，可作副产品回收。反应如下：

$$ClCH{=}CCl_2 + 2H_2O \xrightarrow{H^+} ClCH_2COOH + 2HCl$$

真空蒸馏得到纯氯乙酸，气相中的硫酸用水洗回收，返入反应器稀释硫酸至75%浓度。

生产每吨氯乙酸消耗三氯乙烯1500～1850kg，硫酸（95%）600kg，副产HCl700～750kg（气体）。

9.2.1.4. 产品规格 日本Diacel公司供农药、农化药品、增塑剂、表面活性剂等生产用的氯乙酸规格，及联邦德国AKZO公司供农业除草剂、羧甲基纤维、巯基乙酸、氰基乙酸及其酯、靛蓝、氨基醋酸、肾上腺素、多价螯合剂等生产用的氯乙酸规格如下：

日本Diacel公司

外观 细白结晶；熔点≥61.0℃；

沸点（101.3kPa）189℃；氯乙酸含量≥99.0%；

重金属含量 ≤20ppm；相对密度（固体）1.58，

（液体）（65/65）1.398；水中能溶解。

联邦德国AKZO公司

氯乙酸含量≥99.0%；二氯乙酸含量≤0.5%；

醋酸含量≤0.1%；硫酸含量≤0.1%；

铁（Fe）含量≤0.001%；铅（Pb）含量≤0.003%；

水分含量≤0.3%。

氯乙酸的商品规格如下[101]：

氯乙酸，≥99.0%（重量）；

二氯乙酸，≤0.5%（重量）；

醋酸，≤0.2%（重量）；

硫酸根，≤0.5%（重量）；

水分，≤0.2%（重量）；

铁，≤5mg/kg；

铅，≤1mg/kg。

9.2.1.5. 氯乙酸衍生物

（1）氯乙酸钠 氯乙酸钠[3926-62-3]由氯乙酸与碳酸钠或氢氧化钠溶液反应而制得，要注意避免局部过热，因为150℃以上时氯乙酸中的氯离子会被氢氧化钠脱去，生成氯化钠及乙醇酸，最终生成聚乙醇酸交酯（polyglycolide）。也可用熔融的氯乙酸与苛性钠溶液共喷入喷雾干燥器制得[104]。干燥状态的氯乙酸钠是稳定的，室温下的水溶液相当不稳定，提高温度即快速分解。因此常就地制备、直接使用。用途与氯乙酸相似，常用作有机合成中间体，亦常与N-月桂酰-N′-羟乙基-乙二胺等脂肪胺反应制备用作合成洗发剂的两性溶剂[82]。

（2）氯乙酸酯 氯乙酸甲酯[96-34-4]为无色液体，具甜辣刺激性气味，沸点（常压下）130～131℃，冰点−32.7℃，相对密度d_4^{20}1.236，溶于乙醇、乙醚，微溶于水。

氯乙酸乙酯[105-39-5]为无色液体，有果香味，沸点（常压下）144.2℃，冰点−26.0℃，相对密度d_4^{20}1.159，易溶于醇及醚，不溶于水。

两种酯都可以从氯乙酸与相应的醇直接酯化制备。也有从三氯乙烯转化为1,2-二氯乙烯醚，水解得到乙酯。两种酯都用作有机合成中间体。

（3）氯化氯乙酰 氯化氯乙酰[79-04-9]结构式$ClCH_2COCl$，分子量112.95，无色强腐蚀性液体，在潮湿空气中产生烟雾，有刺激性气体。沸点105℃（常压下），相对密度d_4^{20}1.42，折射率n_D^{20}1.454。用氯化剂与氯乙酸或其钠盐反应制取（见9.2.1.2.）。光气与氯乙酸在氯化钯催化下于110℃反应制备，产率97.1%，纯度99.8%[106]。乙烯酮（过量50%）于100～200℃氯化也能有好的收率，二氯化氯乙酰含量仅7%[107]，反应式如下：$CH_2{=}C{=}O + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2COCl$。1,2-二氯乙烯在溴催化下与氧反应也能生成氯化氯乙酰。氯化氯乙酰也是常用的有机合成中间体，如用于合成肾上腺素（adrenaline）$C_6H_3(OH)_2(CHOH)_2CH_2NHCH_3$，氯乙酸酐$(ClCH_2CO)_2O$及氯化氯乙酸酯等。

（4）氯化乙酰胺 氯化乙酰胺[79-07-2]，结构式$ClCH_2CONH_2$，分子量93.52，无色针状晶体，沸点224℃（大气压），冰点121℃。溶于水、醇，微溶于非极性溶剂。工业上以氯乙酸甲酯与氨在低温下反应制造[108]。氯化乙酰胺是多用途的有机合成中间体，并有杀菌、杀虫能力。因易溶于水，常用作钻孔液、含水涂料、木材等的抗细菌保护剂[109～111]，也是聚氨酯树脂、密胺树脂的硬化剂[112]。其衍生物同样有抗生物（biocidal）性能，如N-十八烷基氯乙酰胺（$ClCH_2CONHC_{18}H_{37}$）是一种防细菌增塑剂[113]。

9.2.2. 二氯乙酸

二氯乙酸[79-43-6]即2，2-二氯乙酸，结构式$Cl_2CHCOOH$，分子量128.95。

9.2.2.1.　物理化学性质　为无色、强腐蚀性液体，其酸性蒸气对粘膜有刺激性。沸点192℃（101.3kPa），102℃（2.7kPa）；冰点13.5℃，相对密度d_4^{20}1.564，折射率n_D^{20}1.466，蒸气压0.19kPa（20℃），电离常数5×10^{-2} mol/L（18℃）。易溶于水，亦易溶于有机溶剂醇、酮、烃、氯代烃类。

二氯乙酸是较一氯乙酸为强的酸$K_a=5.14\times10^{-2}$，二个氯原子都能被替代。大多数化学反应与氯乙酸相似，但水解脱去氯原子比较不容易。与芳烃反应生成二芳基醋酸，与苯酚反应生成二苯氧基醋酸，与纤维素反应时能产生交联。

9.2.2.2.　制法　工业上用二氯化氯乙酰水解制取，实验室用三氯乙醛水合物与氰化钠（或钾）反应而制得[114]：

$$Cl_2CHCOCl+H_2O\longrightarrow Cl_2CHCOOH+HCl$$

$$Cl_3CCHO+H_2O+KCN\longrightarrow Cl_2CHCOOH+KCl+HCN$$

也可以用五氯乙烷水解制取，使五氯乙烷与硫酸（浓度88～99%）反应时制得浓度为98%的二氯乙酸，产率90%[115～116]。醋酸、氯乙酸的氯化，或三氯乙酸的催化脱氯（钯催化剂存在下加氢），亦生成二氯乙酸[117]。

二氯乙酸与氯乙酸的分离采用加入溴化苯恒沸蒸馏法[118]。先将二氯乙酸转化为酯再进行分馏可以有效地将三种沸点相近的氯代醋酸有效地分离。也可以先转化为盐类，因二氯乙酸盐首先溶解于水或醇水混合液从而与其它二种氯乙酸盐分开，酸化后得到纯二氯乙酸。

9.2.2.3.　产品规格[101]　Hoechst公司的产品规格：

二氯乙酸含量约99%，沸点（101.3kPa）192℃，水分不超过0.3%。冰点在12℃以上。

9.2.2.4.　用途　二氯乙酸具有杀菌、消毒的活性，在医药上用作消毒剂，是福木林液的替代品。它还具有抑制多种葡萄球菌的能力[119]。二氯乙酸及其酯类是有机合成的重要中间体。其主要的衍生物有二羟醋酸（$(OH)_2CHCOOH$）、二烷氧基醋酸、二芳基醋酸以及磺胺类化合物等，有的衍生物是重要的药物中间体。

二氯乙酸对皮肤、眼睛，其蒸汽对呼吸道，能形成烧碱似的灼伤，对鼠类的口服毒性为LD_{50}4.48g/kg[120]。

9.2.2.5.　主要衍生物

（1）二氯化氯乙酰　二氯化氯乙酰[79-36-7]，结构式$Cl_2CHCOCl$，分子量147.40。无色液体，沸点107℃（101.3kPa），d_4^{16}1.5315，n_D^{16}1.4638，蒸气压（20℃时）3.06kPa。除具有乙酸氯化物的典型化学特性外还能在2位进行氯的取代反应。它与氨或胺生成氨基酸，与醇生成酯、醛缩醇（$RCH(OR)_2$），与苯生成二芳基醋酸，与苯酚生成二苯氧基醋酸。常用三氯乙醛的氧来氧化而制得二氯化氯乙酰，用偶氮化合物、胺为催化剂或用自由基引发反应，在65～200℃、0.2～2MPa下可制得纯度98%以上的产品[121～122]。也可以五氯乙烷与发烟硫酸反应工艺制造；三氯甲烷与二氧化碳在高压、氯化铝存在下制得；或烯酮与氯在SO_2存在下制得[123～124]。

二氯化氯乙酰水解可制得二氯乙酸外尚有很多其它用途，例如制造磺胺药品、氯霉素药品，农作物保护剂，以及用于相应的酯、醛的生产等。

（2）二氯乙酸酯　二氯乙酸甲酯[116-54-1]结构式$Cl_2CHCOOCH_3$，分子量142.98，沸点143.3℃（101.3kPa），d_4^{20}1.3808，n_D^{20}1.4428。为无色液体，有醚样气味、微溶于水，能溶于醇、乙醚。对皮肤、眼有刺激性，遇火能燃烧，高温下分解产生光气。

二氯乙酸乙酯[535-15-9]，结构式$Cl_2CHCOOC_2H_5$，分子量157.0，沸点158.5℃（101.3kPa），d_4^{20}1.2821，n_D^{20}1.4386。为无色液体、微溶于水，能溶于丙酮，有刺激性和腐蚀性，遇火能燃烧，高温下能分解。

常用二氯化氯化酰在甲醇或乙醇中进行醇解制得上述甲酯与乙酯；也可以从二氯乙酸酯化得到。此类酯其化学性质非常活泼，是有用的有机合成中间体，直接用于制取氯霉素、二氯乙酰胺、农药，并作涂料溶剂等。

丙三醇与乙二醇的二氯乙酸酯是纤维素衍生物的增塑剂。

二氯乙酸酯蒸气较空气为重，与空气能组成爆炸混合物，使用中必须注意安全。

9.2.3.　三氯乙酸

9.2.3.1.　物理、化学性质　纯三氯乙酸为菱形六面体结晶，易吸潮，有特殊气味。分子量163.40，熔点59.2℃、沸点197.6℃（101.3kPa），107℃（2.8kPa），d_4^{61}1.6298，n_D^{65}1.459。易溶于水及有机溶剂如甲醇、乙醚、苯、丙酮等。

由于甲基上有三个氯原子，故显示较强的酸性，氯离子较难被取代。加热三氯乙酸水溶液达到沸点后即脱羧分解为氯仿与二氧化碳；有强的碱性物质（烧碱、胺）存在时，脱羧分解反应加快。在钯催化剂上进行加氢反应则生成氯乙酸。与多种无机、有机碱生成盐，三氯乙酸钠是优良的除莠草剂与助染剂，也用于乙烯的聚合。与SO_2Cl、PCl_3反应生成三氯化氯乙酰，常用以制取三氯乙酸的酐与酯。

9.2.3.2.　生产方法　工业上通过醋酸的完全氯化来制取，一般利用氯乙酸生产中结晶分离氯乙酸后的母液为原料进一步氯化，粗产品中含95%三氯乙酸[125]，熔融后再结晶可得到纯品。也可以加入催化剂诸如铜、铁化合物、磷酸，或再加上紫外线，以便促进反应的进行。

9.2.3.3.　产品规格　一般市售商品的质量规格如表22所示。

表22 三氯乙酸的质量规格

项目	等级			
	粗产品	工业级	欧洲药典级	美国化学学会级
冰点，℃≥	55	56		
三氯乙酸含量，%≥	96.5	98	98	99
二氯乙酸含量，%≤	2.5	1.2		
硫酸含量，%≤	0.5	0.3		0.02
硫酸处理后灰分，%≤			0.1	0.03
重金属，ppm				
铅≤	10	5		20
铁≤	20	10		10
磷酸盐，ppm≤				5
氯化物，ppm≤			100	10
硝酸盐，ppm≤				20

9.2.4. 分析测试方法

三种氯乙醋酸都可用测定熔点（冰点）的方法快速测出其纯度（已知其所含能变更其熔点的杂质组分）。

气、液相色谱分析可迅速简便地分析氯代醋酸。二氯乙酸、醋酸可直接在气相色谱上分离与测定；三氯乙酸需先转化为甲酯而在气相色谱上测出。二氯乙酸、醋酸在氯乙酸存在下也可用高压液相色谱法测定。在氯乙酸量不多时，二氯乙酸在三氯乙酸存在下可用极谱法测定。三氯乙酸可先在酸性溶液中分解为氯仿，再以吡啶作比色测定（组成深红色络合物）。对氯乙酸的化学分析方法是进行总酸测定、总氯含量滴定，另外分别测出所含的酸性杂质盐酸、硫酸、二氯乙酸以及水份、重金属的含量；最后计算出醋酸、氯乙酸的含量。

9.2.5. 安全卫生

氯乙酸的毒性较强，鼠的口服 LD_{50} 为 76mg/kg。腐蚀性也很强，鼠类吸入蒸气后眼睛、肺部灼伤发炎。刺激损伤的最低值为 23.7mg/m³，试验动物半致死浓度为 LC_{50}180mg/m³[126~127]。长期吸入会导致体重减轻、氧消耗量降低，血红素减少，以及呼吸道发炎，对皮肤的渗透性也很强，因此直接接触时易中毒，特别对兔，其皮肤面积有5%暴露于氯乙酸浓溶液中即可致命。因此，操作人员必须使用防护服、橡胶手套、橡胶靴。有报道发现氯乙酸提高了鼠类淋巴变异的比例[128]。

二氯乙酸同样对皮肤粘膜有腐蚀作用，但毒性较氯乙酸低，对鼠的 LD_{50} 为 2.82g/kg；易渗透入兔类皮肤，其 LD_{50} 为 797mg/kg；二氯乙酸盐及酯对鼠的 LD_{50} 为 4.48g/kg[126]。长期少量服用的动物试验显示服用量为每日 50mg/kg 时出现食欲下降、肌肉瘫痪并有脑部损害的中毒症状，停服后脑部损害不能复原。二氯乙酸酯在变异试验中显示的变异能力并不大。

三氯乙酸是强的蛋白质沉淀剂，对皮肤粘膜有强腐蚀作用，但吸收毒性较氯乙酸为低。对鼠类 LD_{50} 为 3.3g/kg，其酯与盐为 5g/kg；对狗为 1.6g/kg。气体灼伤主要在呼吸道粘膜，允许极限浓度 1ppm（7mg/m³）。根据实验室试验，三氯乙酸及其酯与盐不产生变异效应[105]。

9.2.6. 贮存运输

氯代醋酸都有强腐蚀性，氯乙酸并有剧毒，应按危险品规定贮存运输。

氯乙酸 80%水溶液用不锈钢或橡胶衬里的容器，或槽车进行贮运。国外氯乙酸以熔融体为主要运输方式，在衬玻璃或钛的槽车内运输。

二氯乙酸及其液体衍生物用聚乙烯容器盛装，再装入铁桶内运输。

片状的氯乙酸、二氯乙酸结晶用多层纸袋或聚乙烯袋盛装，再装入铁桶或纤维板桶内运输。

存放在阴凉干燥处的三种氯乙酸基本上是稳定的，但晶体容易吸潮结块。

9.2.7. 用途与产量

氯代醋酸及其衍生物是用途非常广泛的化工原料与有机合成中间体，为工农业生产与人民生活提供许多有用的产品。

通过氯乙酸与多糖类反应制造羧甲基纤维、羧甲基淀粉；通过氯乙酸与酚类反应生成苯氧基醋酸类化合物以制造多种重要的除莠草剂如 2,4-D、2,4,5-T、MCPA；氯乙酸的氢硫基取代物巯基醋酸其盐是美容化妆品的重要原料。

在农业上，除苯氧基醋酸是除草剂原料外，二氯乙酸的钠盐，β-苯氧基醋酸甲酯也都是优良的除莠草剂；α-萘乙酸是重要的植物生长调节剂；二氯乙酸的衍生物二氯化氯乙酰则是合成农药的中间体。

在医药工业中，氯代醋酸的衍生物用于合成磺胺药、氯霉素（二氯乙酸酯、二氯化氯乙酰）；咖啡因及巴比妥酸（氰基醋酸、丙二酰脲）；肾上腺素（氯化氯乙酰）等重要药物。

在塑料工业中，不少衍生物是塑料生产中使用的助剂，如巯基醋酸在聚氯乙烯生产中是稳定剂的原料；二氯乙酸酯是纤维素树脂的增塑剂；氯乙酸衍生物氯化乙酰胺是密胺树脂的硬化剂；其衍生物十八烷基氯乙酰胺是抗细菌增塑剂等。

在印染工业中，氨基醋酸衍生物苯基甘氨酸是靛蓝的起始原料；乙醇酸（羟基醋酸）是助染剂。

此外，氯化乙酰胺可作防腐剂、杀虫剂，二氯乙酸酯是涂料溶剂。尚有其它众多的氯代醋酸衍生物常用作有机化工产品制备中有效的合成中间体。

有报道 1983 年世界氯代醋酸消费量约为 290kt，其

中西欧占43%。用于生产农业化学品（除草剂、植物生长调节剂、农药）及羧甲基纤维、羧甲基淀粉的用量占绝大部分。据称用作选择性除草剂的三氯乙酸钠的世界消费量超过20kt/a。其余精细化工产品合成及衍生物制造的用量不超过10%。

9.3. 氯乙酰

氯乙酰［75-36-5］（acetyl chloride，ethanoyl chloride），即乙酰氯 CH_3COCl，分子量78.50。为无色液体，有强刺激性臭味，在潮湿空气中发烟，具有催泪作用，空气中含量1ppm即能感觉到。

9.3.1. 物理性质

氯乙酰的基本物性数据见表23。蒸气压、粘度、质谱分别见文献［129～131］。电子衍射测定氯乙酰蒸气状态的分子结构表明其键长分别为：C—O键（1187±3）×10^{-4}nm，C—C键（1508±5）×10^{-4}nm，C—Cl键（1778±3）×10^{-4}nm[132]。

表23　氯乙酰的基本物性数据

项　目	数　值
沸点，℃	51.8
熔点，℃	−112.86
相对密度	
液体 d_4^{20}	1.1051
蒸气（对空气）	2.70
折射率 n_D^{20}	1.38708
闪点（闭杯），℃	4.44
自燃点，℃	390
表面张力，mN/m	
14.8℃	26.7±1.0
46.2℃	21.9
汽化热（50.4℃），J/g	364.59
熔融潜热 ΔH_f（液体），kJ/mol	275.3
蒸气燃烧热（定容积），kJ/mol	1012.5
氯—碳键的键离解热，kJ	320.9

氯乙酰能溶于丙酮、冰醋酸、乙醚、苯、甲苯、氯仿及二硫化碳。

9.3.2. 化学性质

氯乙酰的化学性质非常活泼，能进行很多化学反应，生成乙酰化物与氯化物，是有效的乙酰化剂。

（1）水解作用　在水中剧烈分解、在潮湿空气中吸潮而生成醋酸与盐酸：

$$CH_3COCl+H_2O \longrightarrow CH_3COOH+HCl$$

（2）酯化作用　与醇生成相应的酯与氯化氢：

$$CH_3COCl+RCH_2OH \longrightarrow CH_3CO\cdot OCH_2R+HCl$$

（3）酰胺化反应　与胺、液氨或浓氨水反应生成酰胺与氯化氢：

$$CH_3COCl+NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2+HCl$$
$$CH_3COCl+R_2NH \longrightarrow CH_3CONR_2+HCl$$

（4）氰化反应　与氢氰酸反应生成氰乙酰（丙酮腈）。氰乙酰在浓盐酸存在下水解则生成丙酮酰胺（pyruvic acid amide）

$$CH_3COCl+HCN \longrightarrow CH_3COCN+HCl$$
$$CH_3COCN+H_2O \longrightarrow CH_3COCONH_2$$

（5）生成酸酐反应　与醋酸盐生成醋酐，与其它羧酸或其盐反应生成混合酸酐：

$$CH_3COCl+CH_3COONa \longrightarrow (CH_3CO)_2O+NaCl$$

$$CH_3COCl+C_2H_5COONa \longrightarrow \begin{matrix} CH_3CO \\ \diagdown \\ O \\ \diagdown \\ C_2H_5CO \end{matrix} +NaCl$$

乙丙酸酐

（6）生成硫化物反应　与硫化物反应生成乙酰硫、硫代醋酸：

$$2CH_3COCl+K_2S \longrightarrow (CH_3CO)_2S+2KCl$$

乙酰硫

$$CH_3COCl+KHS \longrightarrow CH_3COSH+KCl$$

硫代醋酸

（7）与卤素、卤化物的反应　生成卤代氯乙酰或其它卤乙酰：

$$2CH_3COCl+Cl_2 \xrightarrow[\text{(或日光)}]{\text{微量碘}} 2ClCH_2COCl+2HCl$$[133]

氯化氯乙酰

$$2CH_3COCl+Br_2 \longrightarrow 2BrCH_2COCl+2HBr$$❶

溴化氯乙酰

$$CH_3COCl+HBr \longrightarrow CH_3COBr+HCl$$

(KBr)　溴乙酰　(KCl)

❶ 由于溴素与氯乙酰反应时有HBr生成，而后者又继续与氯乙酰进行下列反应，故尚有溴化溴乙酰与溴化氯乙酰同时生成：

$$CH_3COCl+HBr \longrightarrow CH_3COBr \xrightarrow[Br_2]{} BrCH_2COBr$$ 溴化溴乙酰

$$CH_3COCl + HI \longrightarrow CH_3COI + HCl$$
$$(CaI_2) \quad \text{碘乙酰} \quad (CaCl_2)$$
$$CH_3COCl + KF \xrightarrow{\text{醋酸溶液}} CH_3COF + KCl$$
$$(ZnF_2) \quad \text{氟乙酰} \quad (ZnCl_2)$$

(8) 对芳烃的乙酰化反应　在 Friedal-Crafts 催化剂（如 $AlCl_3$）存在下，苯与氯乙酰反应生成乙酰苯（即苯乙酮，或称甲基苯基甲酮，acetophenone），萘则转化为1-及2-乙酰萘（即萘乙酮，或称甲基萘基甲酮，acetonaphthanone）[134]：

$$CH_3COCl + C_6H_6 \longrightarrow CH_3COC_6H_5 + HCl$$
$$CH_3COCl + C_{10}H_8 \longrightarrow CH_3COC_{10}H_7 + HCl$$

(9) 对炔烃的反应　在 $AlCl_3$ 存在下，乙炔与氯乙酰于15℃相加合产生 β-氯乙烯基甲基甲酮（氯丁烯酮，$CH_3COCH{=}CHCl$）、对氯乙酰产率为70%。同样条件下，也生成甲基乙烯基甲酮（丁烯酮 $CH_3COCH{=}CH_2$）与氯化氢。乙烯基乙炔与氯乙酰在 Cu_2Cl_2 与水存在下可生成氯丁二烯（即2-氯代丁间二烯 $CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2$），产率75～80%[135]。

(10) 与金属有机化合物的反应　氯乙酰与许多金属卤化物、金属有机化合物反应，如与丁基氯化镁反应生成2-己酮，产率75%[136]。

$$C_4H_9MgCl + CH_3COCl \longrightarrow C_4H_9COCH_3 + MgCl_2$$

此外，氯乙酰对许多金属具有腐蚀性，特别当有水存在时腐蚀性更强。铅、镍、铜镍合金（Monel）能抗氯乙酰的腐蚀[137]。

9.3.3. 生产方法

工业上一般以醋酐与氯化氢于85～90℃下反应而进行制造，产率接近于理论值[138]。

$$(CH_3CO)_2O + HCl \longrightarrow CH_3COCl + CH_3COOH$$

在醋酸氯化生产氯代醋酸的过程中，运用这个反应方便地制得作为氯化反应催化剂的氯乙酰。将上述醋酐氯化反应液进行分馏，可以得到高纯度的氯乙酰[139]。

也可以用醋酸钠与氯、二氧化硫共同反应而进行生产，反应时需进行冷却。蒸馏反应液，得到氯乙酰。反应器材质可用玻璃、衬玻璃的钢材，聚四氟乙烯，或衬聚四氟乙烯的钢材，厚壁的聚乙烯等。

小规模制备可以采用多种氯化剂如三氯化磷[140]、一氯化硫（S_2Cl_2）[141]、亚硫酰氯（$SOCl_2$）[142]等作用于醋酸或醋酸的酯、盐、酐而制得。例如以三氯化磷缓慢地加入冷醋酸，然后将混合液加热到40～50℃以排去氯化氢，蒸馏反应液即得到氯乙酰，残液为亚磷酸。醋酸酯酐与光气亦生成氯乙酰[143]。

用三氯乙烯（$Cl_2C{=}CHCl$）或1,1,1-三氯乙烷（CH_3CCl_3）和醋酸在加压下，并有 $FeCl_3$、HCl 存在时，可以得到产率为90～95%的氯乙酰[144～145]。

在具有光滑、耐热的非金属内壁的反应器内，一氯甲烷与一氧化碳于600℃下能直接合成氯乙酰，产率>90%[146]。

烯酮与HCl于232～340℃下反应可以连续地以100%的产率生成氯乙酰。

除上述氯化剂外，氯、氯磺酸、四氯化碳、甚至氯化钙（有催化剂时）都可以使醋酐氯化而以不同的产率生成氯乙酰。

9.3.4. 安全与贮运

氯乙酰能与蛋白质分子的SH基团反应，故有剧毒[149]，且易吸潮水解为氯化氢与醋酸，有强腐蚀性与刺激性，故使用时要极为小心，需有良好的通风与适当的防护服与用具。

氯乙酰的强腐蚀、强刺激性使贮存运输都比较困难，故大量使用的用户常自行制备，随制随用。能耐蚀的容器材料除玻璃、搪瓷、陶瓷、聚四氟乙烯、聚乙烯外，在一定条件下尚可用聚丙烯、氯化聚醚塑料（Peaton，聚3,3-二（氯甲基）环氧丙烷）、填充炭黑的氯丁橡胶等。盛入容器的氯乙酰应置放干燥阴凉处。因氯乙烯蒸气与空气能组成爆炸性气体，故应放入易燃品仓库，但应与其它易燃品隔离。氯乙酰遇水反应激烈，有溅洒、漏泄时应立即用小苏打中和处理。

9.3.5. 用　途

(1) 用作多种反应过程的催化剂　在醋酸氯化制氯乙酸过程中，提高了氯乙酸的选择性；在醋酐与纤维素的酯化过程中，不但加速了反应，还改进了醋酸纤维所纺丝的耐湿性；也常用作脂肪酸的酯化、卤化过程及噻吩等化合物硝化过程的催化剂。

(2) 用作强乙酰化剂　对于难以用醋酸、醋酐进行乙酰化的许多有机物，氯乙酰（特别是有路易斯酸存在时）具有乙酰化的能力。因此在医药、染料等工业常有在复杂的有机合成过程中采用氯乙酰以引入乙酰基，也用于制造氯乙酰苯（氯化苯乙酮）、乙酰苯胺、羧酸酐、酯、酰胺、乙酰丙酮（$CH_3COCH_2COCH_3$）、乙酰苯等乙酰衍生物的工业产品等[147～148]。

(3) 其它用途　实验室的主要用途是用于测定羟基（hydroxyl groups），以及从伯胺、仲胺中检测季铵。

此外，还用作异氰酸酯、二异氰酸酯聚合时的稳定剂；用于制造能降低润滑油脂倾点的助剂、某些聚合反应的催化剂，并用作合成橡胶的防焦化剂等。有时也用

作溶剂[150~151]。

9.4. 乙酰胺、二甲基乙酰胺

9.4.1. 乙酰胺

乙酰胺［60-35-5］，结构式 CH_3CONH_2。分子量59.07，为无色、易潮解的菱形六面体结晶。纯物质无臭味、有杂质时带有霉臭味。是无机物和有机物的优良溶剂，工业上应用甚广泛（见脂肪族酰胺）。

9.4.1.1. 物理性质　乙酰胺熔点81.0℃，沸点221.2℃，相对密度 d_{20}^{20}1.159，蒸气压105℃时为1.33kPa（10mmHg），折射率 $n_D^{78.3}$1.4274[152]，或 n_D^{110}1.4158[163]。关于红外光谱、电子自旋共振及核磁共振谱的情况见文献[153]。

乙酰胺在结晶时能生成一种熔点较低（69℃）的亚稳态斜方晶体，放置中逐渐转变为稳定态（熔点81.0℃）。在熔融的亚稳态乙酰胺中加入高熔点的晶种，立即生成稳定态的结晶，同时释出热量。

1905年首次发现乙酰胺具有特殊的溶解性能与电离能力[154]，不久即被用作无机物的溶剂。它被认为是适用范围最广的溶剂，现约400种有机物质、200种无机物质的溶解度数据[155]。

乙酰胺能溶于水，且与水一样能够电离，并且介电常数高达69，因此是无机物的适宜溶剂。对于在水中溶解不多的物质，具有增溶剂的作用。对于有机溶剂如烃、醇、酯、酮、有机酸都能互溶。因此称为对有机与无机物的优良双极性溶剂。

9.4.1.2. 化学性质　乙酰胺化学性质很活泼，能进行很多反应。

（1）与无机酸、碱的反应　能为热碱所皂化，后者为热酸所水解；与无机酸共热时，转化为醋酸。

$$\text{a. } CH_3CONH_2+NaOH \longrightarrow CH_3COONa+NH_3$$
$$CH_3COONa+H_2SO_4+H_2O \longrightarrow CH_3COOH+NaHSO_4$$
$$\text{b. } CH_3CONH_2+H_2SO_4+H_2O \longrightarrow CH_3COOH+NH_4HSO_4$$

（2）脱水反应　与脱水剂如 P_2O_5、醋酐共热，即脱水生成乙腈：

$$3CH_3CONH_2+P_2O_5 \longrightarrow 3CH_3CN+2H_3PO_4$$

（3）与碱金属反应　产物为金属衍生物，如 $CH_3CONHNa$。

（4）与卤化物的反应　氯、溴、或亚氯酸、次亚氯酸能与乙酰胺生成 *N*-卤化的酰胺，此类卤化物性质非常活泼，常作为卤化剂用于有机合成之中，例如 $CH_3CONHCl$、$CH_3CONHBr$ 等。乙酰胺与溴化氢生成稳定的络合物（CH_3CONH_2）·HBr，不溶于通常的溴化反应溶剂中。因此，可以将乙酰胺用于对酸敏感物质的溴化反应中。

（5）与甲醇的反应　生成醋酸甲酯，同时也生成氨或有机胺：

$$CH_3CONH_2+CH_3OH \longrightarrow CH_3COOCH_3+NH_3$$
$$CH_3CONH_2+CH_3OH \longrightarrow CH_3COOH+CH_3NH_2$$

（6）与烯酮或溴乙酰的反应　生成 *N*-乙酰基乙酰胺：

$$CH_3CONH_2+CH_2{=}C{=}O \longrightarrow CH_3CONHCOCH_3$$
$$CH_3CONH_2+CH_3COBr \longrightarrow CH_3CONHCOCH_3+HBr$$

（7）脱去羰基的 Hofmann 反应　生成甲胺：

$$CH_3CONH_2+NaOCl \longrightarrow CH_3CONHCl+NaOH$$
$$CH_3CONHCl+3NaOH \longrightarrow CH_3NH_2+NaCl+Na_2CO_3+H_2O$$

9.4.1.3. 制法　以醋酸铵加热蒸馏脱水是经典的有机合成方法；以氯乙酰或醋酐、醋酸烷基酯等乙酰化剂对氨进行乙酰化即生成乙酰胺，是实验室常用的方法。醋酸酯的反应较易控制，使用较多。

$$CH_3COOH \xrightarrow{(NH_4)_2CO_3\text{ 或 }NH_3} CH_3COONH_4 \xrightarrow{100\sim200℃} CH_3CONH_2+H_2O$$
$$CH_3COCl+2NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2+NH_4Cl$$
$$(CH_3CO)_2O+2NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2+CH_3COONH_4$$
$$CH_3COOR+NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2+ROH$$

工业上常用的方法是醋酸铵蒸馏法。在内衬玻璃的2m³反应器内同时加入氨与醋酸、加热、生成醋酸铵，然后蒸馏、脱水，制得乙酰胺。在减压下蒸出乙酰胺，纯度约95%。

其它制备方法尚有乙腈水解法（见腈）；乙烯酮与氨反应及其它合成反应等[156~157]。

9.4.1.4. 产品规格及分析测试方法　工业级及试剂级产品规格见表24。工业产品通过再结晶而制得试剂级[158]。

分析乙酰胺时，先将其水解为醋酸，或酯化为醋酸酯后进行测定。

酞酰氯（phthaloyl chloride，即邻苯二甲酰氯）与乙酰胺生成很易检验的衍生物乙酰替酞酰亚胺（*N*-acetyl phthalimide），故常用于乙酰胺的检测。

9.4.1.5. 安全与贮运　乙酰胺具有中度刺激性并稍有毒性，操作使用中予以注意不会有大的危害。对鼠连续一年喂以2.5%乙酰胺后形成恶性肝肿瘤，被认为是乙酰胺在细胞内连续缓慢地释出氨而对肝造成致癌作用。乙酰胺对蛋白质大分子也有影响，使之变质。对大

豆、番茄的植株、黄瓜的幼苗都显示阻碍发育的作用[160~162]。

表24 乙酰胺产品规格（美国 Allied Chemical Corp.）

项 目	工业级	试剂级
乙酰胺含量，%≥	99.0	99.0
颜色	白色至浅黄	半透明至白色
熔点，℃	78～82	79～81
醋酸铵，%≤	0.03	0.03
氯根，%≤	0.01	0.002
硫酸根，%≤	0.01	0.002
铁（Fe），%≤	0.002	0.001
水，%≤	0.75	0.25

一般以500g小袋包装；盛入纸板箱装运。需存放于干燥低温处。

9.4.1.6. 用途 乙酰胺是工业上广泛使用的通用溶剂。也用于制造甲胺及用作增塑剂；并且是焊接助熔剂配料组成之一。近些年来在医药方面用作胆红素（$C_{16}H_{18}O_3N_2)_2$（Bilirubin）测定的促进剂以及对单氟基乙酰胺中毒的解毒剂[159]。

9.4.2. 二甲基乙酰胺

二甲基乙酰胺[127-19-5]，结构式 $CH_3CON(CH_3)_2$，分子量－20℃，沸点165.5℃，相对密度 d_4^{20}0.943，为无色的高沸点有机溶剂，与许多溶剂能互溶，并且吸水性很强。是强有力的溶剂，也能用作催化剂（见脂肪族酰胺）。

9.4.2.1. 制法 与制乙酰胺方法相似，以二甲胺与醋酸、醋酐、醋酸酯反应均可制得二甲基乙酰胺，其反应式为：

$$CH_3COOH+NH(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3CON(CH_3)_2+H_2O \quad (18)$$

$$(CH_3CO)_2O+NH(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3CON(CH_3)_2+CH_3COOH \quad (19)$$

$$CH_3COOCH_3+NH(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3CON(CH_3)_2+CH_3COOH \quad (20)$$

反应（18）在高温高压下进行，共沸蒸馏分离得二甲基乙酰胺与含醋酸的混合物[164]。反应（19）能制得产品与副产品醋酸[165]。反应（20）使用甲醇钠为催化剂而制得产品[166]。

9.4.2.2. 用途

（1）是很有效的反应系统溶剂 在卤化、环化、烷基化等反应中并且显示对反应有催化作用。

（2）是很好的聚合物溶剂 能溶解各种丙烯酸酯与聚酯，也用作聚亚胺类化合物的纺丝溶剂。对苯二甲酸（聚酯的原料）常用二甲基乙酰胺溶解后重结晶而提纯。

9.5. 醋酸酯

工业上最重要、产量最大的醋酸酯是醋酸乙烯酯（见醋酸乙烯），以及醋酸纤维素酯。

醋酸与低分子醇酯化生成的多种酯在工业上是用途广泛的重要溶剂，大量用作塑料、油漆、橡胶的溶剂（见有机酯）。

主要的醋酸酯的基本性质、制法与用途见表25；几种常用作溶剂的酯的共沸物组成与沸点见表26。

表25 几种醋酸酯的性质①、制法与用途

名称［CAS登录号］	基本物理性质					制备方法	用途
	分子量 M_r	n_D^{20}	d_{20}^{20}	冰点，℃	沸点，℃		
醋酸甲酯［79-20-9］	74.08	1.3594	0.9330	－98.1	57	以甲醇与醋酸在硫酸催化下酯化后，以甲醇-醋酸甲酯恒沸蒸馏而移出 工业上常为醋酸生产过程的副产品 在甲醇羰基化法制醋酸过程中，本产品为中间体而存在	用作硝酸纤维、某些酯、醚的溶剂；市场销售量不大
醋酸乙酯［141-78-6］	88.1	1.3723	0.9003	－83.6	77.1	以乙醇与醋酸酯化而得。必须将乙醇-酯-水共沸物连续蒸出，有机相与水相分层后，得到含酯93%的有机相，再次蒸馏可得到纯乙酯、对醋酸的总收率95%	大量用作硝酸纤维溶剂；也用作萃取溶剂；是涂料、油墨、某些聚合物的溶剂
醋酸丙酯							
正丙酯［09-60-4］	102.13	1.3844	0.887	－92.5	101.6		用作油墨溶剂
异丙酯［108-21-4］	102.13	1.3773	0.8718	－73.4	90		

续表

名　称 [CAS登录号]	基本物理性质					制　备　方　法	用　途
	分子量 M_r	n_D^{20}	d_{20}^{20}	冰点，℃	沸点，℃		
醋酸丁酯② 正丁酯[123 86-4]	116.16	1.3951	0.882	−73.5	126	以丁醇与醋酸在硫酸催化下酯化，制得相应的丁酯，共沸蒸馏蒸出水分，使反应可进行完全、粗产品经中和其中酸后再蒸馏，可得到纯产品	主要用作溶剂，使用于真漆、瓷漆工业，粘结剂生产，感光材料工业；并用作萃取溶剂
醋酸正戊酯 [628-63 7]	130.18	1.4023	0.8756	−70.8	149.2		
醋酸-2-乙基己酯 [103-09-3]	172.26	1.4204	0.8734	−93	199.3	醋酸与2乙基己醇-1在酸催化下反应制得	使用于真漆、油墨（丝滤布式印刷机用）及某些涂料、油漆的聚结剂

注：① 醋酸酯为无色有芳香气味的液体。

② 醋酸丁酯有四种异构体：正丁酯 $CH_3COOC_4H_7$；仲丁酯[105-46-4]$CH_3COOCH(CH_3)CH_2CH_3$；异丁酯[110-19-0]$CH_3COOCH_2CH(CH_3)CH_3$；叔丁酯[540 88-5]$CH_3COOC(CH_3)_2CH_3$。

表26　几种醋酸酯共沸液的组成与沸点

名　称	共沸物	组成，%（重量）	沸点 ℃
醋酸甲酯	甲酯-水	水3.5	36.5
	甲酯-甲醇	甲醇19.0	54.0
醋酸乙酯	乙酯-水	水8.2	70.4
	乙酯-乙醇	乙醇30.8	71.8
	乙酯-甲醇	甲醇44.0	60.25
	乙酯-乙醇-水	水7.8，乙醇9.0	70.3
醋酸丁酯	正丁酯-水	水26.7	90.2
	仲丁酯-水	水19.4	86.6
	异丁酯-水	水	87.4
	正丁酯-正丁醇	正丁醇47	117.2
	仲丁酯-仲丁醇	仲丁醇86.3	99.6
	正丁酯-正丁醇-水	水37.3，正丁醇37.3	89.4
	仲丁酯-仲丁醇-水	水23.0，仲丁醇45.0	86.0
	异丁酯-异丁醇-水	水30.4，异丁醇23.1	86.8

9.6.　其它衍生物

在工业上有用的其它醋酸衍生物尚有很多，例如醋酸的金属盐、苯基取代物等等，简单介绍如下。

9.6.1.　醋酸盐

9.6.1.1.　醋酸钾、醋酸钠　醋酸钾[127-08-2]，结构式 CH_3COOK，分子量98.14，熔点292℃，相对密度1.8。白色粉末，易溶于水。

醋酸钠[127-09-3]，结构式 CH_3COONa，分子量82.04，熔点324℃，相对密度1.528。白色粉末，易溶于水。

通常以醋酸与金属钾、钠或其氢氧化物、碳酸盐反应而制备。

醋酸钾在医药工业上有多种用途，例如用于青霉素提纯，也可用作利尿剂。另外，在聚氨酯的生产中可用作催化剂。醋酸钠则在化工生产及化学实验中常作为弱碱用于水溶液中。

9.6.1.2.　醋酸铵　醋酸铵[631-61-8]，结构式 CH_3COONH_4。分子量77.08，熔点114℃，相对密度1.073。无色针状晶体，易溶于水，故有吸潮性。以氨或碳酸铵与醋酸反应而制得。加热时分解。

主要用途是制优良溶剂乙酰胺（见9.4.1.3.）；医药上用于制取有关利尿和发汗类药物。毛纺工业用作媒染剂。溶入醋酸后可以制得酸性醋酸铵[25007-86-7]（$CH_3COONH_4 \cdot CH_3COOH$）。

9.6.1.3.　醋酸铝　醋酸铝中性盐[139-12-8]，结构式 $Al(OOCCH_3)_3$，分子量204.10，白色，溶于冷水，在热水中分解。

醋酸铝碱式盐（单氢氧基）[142-03-0]结构式为 $Al(OH)(OOCCH_3)_2$，分子量162.07，白色粉末，不溶于冷水，溶于乙醇，加热即分解。

醋酸铝碱式盐（双氢氧基）[24261-30-1]，结构式为 $Al(OH)_2OOCCH_3$。

以 $Al(OH)_3$ 与醋酸水溶液反应可制得碱式盐，但从水溶液中不能制得无水三醋酸铝中性盐；用金属铝与冰醋酸（含醋酐0.5～1%）可制得中性盐，但三醋酸铝性

质不稳定，加热到130℃左右即分解为醋酐与碱式醋酸铝。

醋酸铝在纺织工业中是常用的染色用媒染剂。

9.6.1.4. 其它金属盐 工业上有用途的其它金属盐见表27。

9.6.2. 苯乙酸

苯乙酸[103-82-2]，即苯基醋酸$C_6H_5CH_2CO_2H$，分子量136.14，熔点78℃，沸点265.5℃，相对密度$d_4^{79.8}$1.0849。真空蒸馏制得的固体产品为片状。易溶于热水，略溶于冷水；在氯仿中的溶解度甚高，25℃时为4.4mol/L。

苯乙酸大都由苯基乙腈水解，酸化制得。苯乙腈则来自苄基氯（氯苄$C_6H_5CH_2Cl$）和氰化盐的合成。

苯乙酸用于医药品如青霉素G的合成（见抗生素），也是合成香料的起如原料之一。

表27 醋酸的其它金属盐

产品名称	分子式	分子量	性 状	制备方法	用 途
醋酸钡 barium acetate	$(CH_3COO)_2Ba \cdot H_2O$	273.46	白色晶体，相对密度2.19（无水物2.468），溶于水，不溶于乙醇，有毒，150℃失去结晶水	用硫化钡或氢氧化钡与醋酸反应制得	试剂；印染工业的媒染剂
醋酸镉 cadmium acetate	$(CH_3COO)_2Cd \cdot 2H_2O$	266.53，230.50（无水物）	无水物为白色，相对密度2.341；熔点256℃，高温下分解，极易溶于水。含水物无色晶体，相对密度2.01，极易溶于水和乙醇，不溶于乙醚，130℃下失水	由金属镉、氧化镉或碳酸镉与醋酸反应制得	在陶瓷器皿制作中使用，发出珍珠光泽
醋酸钙（醋石） calcium acetate	$(CH_3COO)_2Ca \cdot H_2O$	176.18	灰色或白色针状晶体，溶于水、乙醇，遇热分解	由木材干馏液与石灰反应，取其液蒸干，重结晶而得	制造丙酮，醋酸，及在印染中用
醋酸铜 cupric acetate	$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$	199.67	深绿色单斜晶体，熔点115℃，沸点240℃，溶于水、乙醇和乙醚，相对密度1.882	由铜、氧化铜或碳酸铜与醋酸反应制得	用于医药，并为杀虫、杀菌药
醋酸镁 magnesium acetate	$(CH_3COO)_2Mg \cdot 4H_2O$	214.47，142.41（无水物）	无水物为白色，相对密度1.42，极易溶于水，含水物相对密度1.454，熔点80℃，易溶于水，故易潮解	由碳酸镁和醋酸反应制得	化学试剂
醋酸汞 mercuric acetate	$(CH_3COO)_2Hg$		白色晶体，有毒，相对密度3.27	由氧化汞与略少于当量的醋酸反应	用于医药和有机合成的催化剂
醋酸镍 nickel acetate	$(CH_3COO)_2Ni \cdot 4H_2O$ $(CH_3COO)_2Ni$	248.86 176.78	绿色单斜晶体，相对密度1.744；无水物，相对密度1.798。受热分解，易溶于水、乙醇和氨水	由碳酸镍或氢氧化镍与醋酸反应	用于镀镍，金属着色和制造镍系催化剂
醋酸银 silver acetate	CH_3COOAg		白色或灰白色针状晶体，相对密度3.259，溶于水稀硝酸	由氧化银和醋酸反应	医药用
醋酸锶 strontium acetate	$(CH_3COO)_2Sr \cdot \frac{1}{2}H_2O$	205.72	白色晶体，于150℃失水，无水物白色，相对密度2.099易溶于水，高温不易分解	由碳酸锶和醋酸反应	化学试剂、驱虫药
醋酸铊 thallium acetate	CH_3COOTl	263.43	白色易潮解，针形晶体，易溶于水及乙醇。剧毒，易经皮肤渗透吸收，空气中允许浓度0.1mg/m³，相对密度3.68，熔点131℃		医药用（治盗汗药）

续表

产品名称	分子式	分子量	性　状	制备方法	用　途
醋酸锌 zinc acetate	$(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ $(CH_3COO)_2Zn$	219.50 183.47	含水物为微细的六面体鳞片状晶体，相对密度1.735，100℃下失水，能溶于水和乙醇，熔点237℃；无水物为白色单斜晶体，相对密度1.840，熔点242℃，高温下转化生成丙酮	由氧化锌和醋酸反应	制造其他锌盐；用作媒染剂，木材防腐剂

注：表中相对密度均为d_4^{15}。醋酸铊熔点亦有文献报道为110℃。

9.6.3. 卤代乙酸

除前述三种氯代乙酸外，尚有多种其它卤代乙酸，简介如下。

(1) 氟乙酸　氟乙酸 [144-49-01]，分子量78.04，结构式FCH_2COOH，熔点33℃，沸点165℃。无色或白色晶体，能溶于水和乙醇，有腐蚀性。醋酸经氟化反应而制得。为农药及杀鼠药。

(2) 三氟乙酸　三氟乙酸 [76-05-1]，结构式F_3CCOOH，分子量114.03，熔点−15.25℃，沸点71.1℃(978.3kPa)。无色发烟液体，有强刺激性气性，有吸湿性，极易溶于水。具有强腐蚀性。用作化学试剂，溶剂和催化剂。

(3) 溴乙酸　溴乙酸 [79-08-3]，结构式$BrCH_2COOH$，分子量138.96，熔点50℃，沸点208℃。系无色斜方六面晶体。易溶于水及有机溶剂如乙醇，乙醚，易潮解。能进行许多与氯乙酸相类似的化学反应，反应条件都较为温和。接触水或潮湿空气时很易水解生成乙醇酸。由于价格较氯乙酸为昂贵，故工业上应用不广。

在醋酐及（微量）吡啶存在下，以醋酸与溴反应而制取。以干燥HCl为催化剂时亦能使醋酸溴化为溴乙酸。对皮肤有腐蚀性。

(4) 二溴乙酸　二溴乙酸，[631-64-1]，结构式为$Br_2CHCOOH$，分子量218.9。白色易潮解晶体，熔点48℃，沸点232～234℃（分解）。易溶于水及乙醇。

于沸腾状态下溴化醋酸（滴加溴），醋酸中含有5%硫，温度升高到150℃；或用过醋酸氧化三溴甲烷制取。使用时应注意事项同二氯乙酸。

(5) 三溴乙酸　三溴乙酸 [75-96-1]，其结构式为Br_3CCOOH，分子量298.9，无色晶体，熔点135℃，沸点245℃（分解）。能溶于水、乙醇、乙醚。在水解条件下十分不稳定，在沸水中分解为溴仿。由硝酸氧化三溴乙醛或溴仿氧化制得。

(6) 碘乙酸　碘乙酸 [64-69-7]，结构式ICH_2COOH，分子量185.96，熔点82℃。无色或白色晶体，能溶于热水、乙醇，难溶于乙醚。有强腐蚀性，有毒性，口服毒性LD_{50}（对鼠）为60mg/kg。受热时不稳定，易分解。85℃时即被HI还原为碘及醋酸。由氯乙酸（或溴乙酸）与碘化钠（钾）反应而制取。

(7) 二碘乙酸　二碘乙酸，[598-89-0]，结构式为$I_2CHCOOH$，分子量311.87，熔点110℃（或96℃）。白色针状晶体，溶于水、乙醇、苯。以二碘化马来酸（顺丁烯二酸）$(ClCO_2H)_2$在水中加热到100℃，可以生成二碘乙酸。被认为是危险品。

(8) 三碘乙酸　三碘乙酸 [594-68-3]，又名全碘化乙酸。结构式I_3CCOOH，分子量437.74，熔点150℃（分解）。溶于水、乙醇、乙醚的黄色晶体。不稳定，加热到室温以上即分解为碘、碘仿、二氧化碳。水溶液亦不稳定，有碘生成。以碘与丙二酸在沸点温度下在水中反应，有三碘乙酸生成。被认为是危险品。

此外，尚有醋酸的各种混合卤化物，实用意义不大。

9.6.4. 卤代乙酰

除前述氯乙酰外，尚有溴乙酰、碘乙酰等。

(1) 溴乙酰　溴乙酰 [506-96-7]，结构式CH_3COBr，分子量122.96，熔点−96.5℃，沸点76.7℃。相对密度$d_4^{9.5}$1.52，闪点1℃。无色发烟液体，与水、乙醇发生水解和醇解，能溶于乙醚、氯仿和苯。

(2) 碘乙酰　碘乙酰 [507-02-8]，结构式CH_3COI，分子量169.96，沸点108℃，相对密度d_4^{20}2.067。无色无烟液体。遇水、乙醇发生水解和醇解。

(3) 2-氯乙酰胺　2-氯乙酰胺 [640-19-7]，结构式FCH_2CONH_2，分子量77.06，熔点105～108℃，白色粉状或针状晶体，无臭无味。易溶于水。有剧毒，大鼠LD_{50} 4～5.8mg/kg。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 1, p. 124, 1980.

[2] 葛旭丹，"醋酸"，载于《中国大百科全书·化工卷》，64页，中国大百科全书出版社，1980年。

[3] "Ullmann", 5th ed., vol. A1, pp. 45～62, 1985.

[4] Kudchadker, A. P. et al., *Chem. Rev.*, 68(6), 696(1968).

[5] Riddick, J. A., Bunger, W. B., "Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification", 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, 1970.

[6] Dean, J. A., "Lange's Handbook of Chemistry", 12th ed., p. 65, McGraw Hill, New York, 1978.

[7] Miskidzh'gan, S. P., Trifono, H. A., *Zh. obshch. Khim.*, **17**, 1033(1947); *CA*, **41**, 2976c(1947).

[8] Usanovich, M., Vasil'eva, L. N., *Zh. Obshch. Khim.*, **16**, 1202 (1946); *CA*, **41**, 2976c(1947).

[9] LeF'evre, R. J. W, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1127(1938).

[10] Philippe. R., Piette. A. M., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **64**, 600 (1955).

[11] Dean, J. A., "Lange's Handbook of Chemistry", 12th ed., Sect. 10, p. 103, McGraw-Hill, New York, 1978; Sect. 5, p. 42.

[12] Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., et al., *J. Phy. Chem. Ref. Data*, **11**, Suppl. 2(1982).

[13] Lebedeva, N. D., *Russ. J. Phys. Chem.* (*Engl. Transl.*), **38**, 1435~1437(1964).

[14] Sax, N. I., "Dangerous Properties of Industrial Materials", 5th ed., p. 333, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1979.

[15] Ambrose, D., Ellender, J. H., Sprake, C. H. S., Townsend R., *J. Chem. Thermodyn.*, **9**, 735~741(1977).

[16] Perrin, D. D. et al., "Purification of Laboratory Chemicals", p. 56, Pergamon Press., New York, 1966.

[17] Ritter, H. L., Simons, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 757 (1945).

[18] Von Baczko, K. (ed.,) "Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie", "Kohlenstoff", 8., Aufl., Teil C_4, pp. 141~197, 1975.

[19] Sandonnini, C., *Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.*, **4**, 63~68(1926).

[20] Sebastianc, E., Lacquaniti, L., *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 1155~1162(1967).

[21] DE 1914058(Oct. 2, 1969), (Mobil Oil Corp.); DE 1955261 (May 27, 1970); DE 1933683 (May 27, 1970), (General Electric Co.).

[22] Pietro, D. J., Roberts, W. J., *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.*, **5**, 415(1966); BG 659023(Jaly 25, 1965).

[23] Geuther, A., Frolich, O., Looss, A., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **202**, 288(1880).

[24] Lowry, R. P., Aguilo', A., *Hydrocarbon Process.*, **53**(11)103~113(1974).

[25] Weymouth, F. J., Millidge, A. F., "Chemical Industry," pp. 887~893, London, 1966.

[26] US 1979449(1935); 1979518(1935), (E. I. du Pont de Nemours Co.).

[27] FR 36719(Jan. 26, 1929); 681958(Jan. 11, 1929); 700774 (Oct. 29, 1929), (Societe Francaisde Catatyse Généralisee).

[28] Forster, D., in Stone, F. C. A., West, R. (eds), "Advances in Organometallic Chemistry", vol. 17, pp. 255~267, Academic press, New York, 1979.

[29] 吴文晶,《吴泾科技》,第4期,2(1989)(内部刊物)。

[30] 醋酸考察团,《吴泾科技》,第3期,1(1989)(内部刊物)。

[31] Forster, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**(3), 846~848(1976).

[32] Parshal, G. W., "Homogeneous Catalysis", chap. 5. p. 80~81, Wileys & Sons, Inc., New York, 1980.

[33] Hohenschutz, H. et al., *Hydrocarbon Process.*, **45**(11), 141~143(1966).

[34] Paulik, F. E., Roth, J. F., *Chem. Commun.*, 1578, (1968).

[35] Gauthier-Lafaye, J., Perron, R., "Methanol et Carbonylation", Rhône-Poulenc R., 1986.

[36] DE OS 2749954(Aug. 11, 1976), Haglieri, A. N., Rizkalla, N. (Halcon Int.); 2749955(Aug. 11, 1976).

[37] DE-OS 2303271(1973), (BASF); DE-OS 2400534(1974), (shell).

[38] EP-A 87870, (BPCL).

[39] *Chem. Tech.*, **10**. 600(1971); 日本石油工業会誌, **20**(5), 388.

[40] 同[38]。

[41] Royer, J., Beugelmans-Verrier, M. Hebd, C. R., *S'eances Acad.*, *Sci. Ser. C*, **272**, 1818(1971).

[42] Clinton, N. A., Kenley, R. A., Traylor, T. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3746, 3752, 3757(1975).

[43] Venugopal, B., Kuman, R., Kuloor, N. R., *Ind. Eng. Chem. PRD*, **6**, 139(1967).

[44] Hartig, H., *Chem. Ind. Tech.*, **45**, 467(1973).

[45] "Acetic Acid Report 37A, SRI International Process Economics Program", Private report, Feb. 1968; March 1973.

[46] Klein, W. J., Kooyman, E. C., *J. Catal.*, **4**, 626(1965).

[47] Allen, G. C., Aguil'o, A., *Adv. Chem. Sec.*, **76**, 363(1968).

[48] Sheldon, R. A., Kochi, J. K., "Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds", p. 361; Academie Press, New York, 1981.

[49] EP 2696(1981), (Hoechst).

[50] 《国外石油化工概况》,178页,石油化工出版社,1978年(内部刊物)。

[51] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 1, p. 826.

[52] Mayo, F. R., *Am. Chem. Soc.*, **19**, 627(1974).

[53] Saunby, J. B., Kiff, B. W., *Hydrocarbon Process.*, **55**, (11), 247(1976).

[54] Hobbs, C. C., Horlenko, T., Gerberich, H. R., Mesich, F. G., et al., *Ing. Eng. Chem. Process Des. Der.*, **11**, 59 (1972).

[55] "Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology", 1st ed., vol. 1, pp. 56~59, 1955.

[56] Othmer, D. F., *Ind. Eng. Chem. Ed.*, (1932).

[57] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 2., Aulf., Bd. 4, S. 690, Verlag Chemie GmbH, Weinheim,

1933.
[58] US 3980701(1975),Ginstead,R. R. (Dow Chemical Co.).
[59] EP 71298(1983),Badger,B. V.
[60] Morrison,J. ,*Oil Gas Int.* ,11,26～29(1971).
[61] Writers,S. ,*Chem. Econ. Eng. Rev.* ,**18**,22～26(1972).
[62] Bayer,E. G. ,*Hydrocarbon Process.* ,**52**(11),93(1973).
[63] EP 2696(1981),(Hoechst).
[64] Raudsepp,H. T. ,Mikkal,M. D. ,*Tr. Tallin. Politekh. Inst.* ,ser. A 228,61～70(1965).
[65] 同[50]。
[66] US 3240805(1966),Nagliery,A. N. (Halcon International Inc.).
[67] Gerberich,H. R. ,*J. Catal.* ,**16**(2),2041(1976).
[68] JP 73-78116(1973),Fukui,M. et al.
[69] FR 2073229(1971),Boutry,P. ,Montarnal,R. ,Seoane,C. C.
[70] BG 830828(1975),(National Distillers Co).
[71] 特許公報 昭 45-21490-91(1975),(电气化学公司)。
[72] Mikkal. M. D. ,*Tr. Tallin. Politekh. Inst.* ,*Ser. A*,**228**,49～60(1965).
[73] 东京大学化学系,*J. Chem. Soc. Chem. Communs*,(17),906(1981).
[74] 张善言、李贤均,天然气化工,(3),32(1982)。
[75] 梁文勋,石油化工,**9**(10),573(1980)。
[76] FR 2259077(1975),Bhasin,M. M. ,Connor,G. L. ,(UCC).
[77] Tarrell,M. S. *J. Catal.* ,**40**,255(1975).
[78] Christensen,B. ,*J. Chem. Soc. Faraday Trans.* ,**74**(9),2313(1978).
[79] JP 81-83439(1981),(Mitsubish Gas Chem. Co.).
[80] US 2141477(1937),Losch,J. (Stickstoffdünger A. G.).
[81] Joy,E. F. ,Barnard,A. J. Jr,"Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis",vol. 4,p. 93～101,Interscience Publisher,1967.
[82] 化工部标准化工研究所编译,《化工产品质量标准汇编》,454页,1985年(内部资料)。
[83] Sadler,J. L. ,Private Communication,Celanese Chemical Co. ,Inc. ,Dallas,Tex. ,1983.
[84] 叶达恩,"乙酸",载于《有机化工原料大全》魏文德主编,第二卷,439页,化学工业出版社,北京,1989年。
[85] 化工部科技情报研究所,《世界化学工业年鉴(1989年)》,659页。
[86] 化工部科技情报研究所,《世界化学工业年鉴(1989年)》,587页。
[87] Kudchadker,A. P. ,Alani,G. H. ,Zwolinski,B. J. ,*Chem. Rev.* ,**68**(6),696(1968).
[88] Riddick,J. A. Bunger,W. B. ,"Organic Solvents:Physical Properties and Methods of Purification",3rd ed. ,Wiley Interscience,New York,1970.
[89] "The Chemistry of Dyes",vol. **I** ,p. 1013,Academic Press,Inc. ,New York,1952.
[90] Baker,L. ,"Organic Synthesis,Collective",vol,1,p. 181,John Wiley & Sons,Inc. ,New York,1941.
[91] DE 189252(1905),Krauth,W. (Hearmann & Reimer).
[92] Weiner,N. ,*Org. Synth.* ,**18**,50(1938).
[93] "Herbicide Handbook of the Weed Science Society of America",3rd ed. ,pp. 116～122,375～378,1974.
[94] Ott,E. ,"Cellulose and Cellulose Derivatives",2nd ed. ,Interscience Publishers,New York,1955.
[95] Richarz,W. ,Mathéy. A. ,*Chimia*,**21**,388～395(1967).
[96] FR 1448506(1966),DeLine,D. D. ,Wortwan,F. B. ,Holzschuh,A. A. (the Dow Chemical Co);GB 949393(1960),Uddeholms,A.
[97] US 2809214(1957),Haimsohn,I. N. ,(New York-Ohio Chemical).
[98] ES 468685(1978),Huertas C. R. ,(Comp. Espanola de Petroleos).
[99] DE 1268130(1960),Pertson ,S. H. ,Akerström,P. T. ,Larberg,P. E. (Uddenolms).
[100] US 2863917(1954),Rucker,J. T. ,Scone,J. S. ,(Hooker Chemical Co).
[101] "Ullmann",5th ed. vol. A6,pp. 537～552.
[102] "BIOS Final Report no. 1154",Item no. 22,pp. 37～38,London,1947.
[103] "BIOS Final Report no. 929",Item no,22,pp. 1～4,7～9,London,1947.
[104] "FIAT Report no. 1051",London,1947.
[105] DFG Pflanzenschutzkommission,"*Toxikologie der Herbizide*",part 4,Verlag Chemie,Weinheim,1982.
[106] DE 1804436(1968),Opitz,W. (Knapsack).
[107] US 2843633(1954),Natta,G. ,Beati,E. (Montecatini).
[108] US 2321278(1941),Britton,E. C. ,Shawver,W. R. (Dow Chemical).
[109] US 2815323(1956),Schneider,(Phillips Petroleum Co.).
[110] US 2758103(1952),Henson,W. A. ,Westveer,W. M. (Dow Chemical).
[111] DE 1492569(1964),Schlecker,M.
[112] US 2328424(1940),D'Alelio,G. F. (General Electric Co).
[113] CH 496843(1967),Hiestand,A. ,Therwil,A. ,(Ciba).
[114] Cope,A. C. ,Clark,J. R. ,Connor,R. ,"Organic Synthesis,Collective",vol. 2,pp. 181～183,John Wiley & Sons,Inc. ,New York,1950.
[115] FR 773623(1934),Alias,Froges,Camargue(Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques);*CA*,**29**,1437(1935).
[116] DE 610317(1933),(Comp. des Pro. Chim. et Electrometallurgiques Alais).
[117] DE 1085518(1957),Protzer,W. (Hoechst).
[118] US 3772157(1973),Horsley,L. H. (the Dow Chemical Co.).

[119] JP Kokai 74-109525 (1974), Momotari, Y. (Hardness Chemical Industries, Ltd.); *CA*, **82**, 165885Y(1986).

[120] 同[108], p. 349.

[121] NL 6606933(1965), Gaertner, G. W., Ramey, D. E. (Shell Int. Research).

[122] DE 1793446(1968), June, R. K. (Shell Int. Reserch).

[123] Frank, C. A., Hallowell, A. T., Theobald, C. W., *Ind. Eng. chem.*, **41**, 2061～2062(1949).

[124] Erickson, F. B., Prill, E. J., *J. Org. Chem.*, **23**, 141～143 (1958), US 2889365(1957), Prill, E. J. (Monsanto), US 2862964(1956), Lacey, R. M. (Distillers Co.).

[125] US 1757100(1924), Strosacker, C. J. (Dow Chemical).

[126] Wood ward, G. et al., *J. Ind. Hyg. Toxicol.* **23**, 78～81 (1941).

[127] Maksimov, G. G., Dubinina, O. N., *Gig. Tr. Prof. Zabol.*, (9), 32～35(1974).

[128] Amacher, D. E., Turner, G. N., *Mutat. Res.*, **97**, 49～65 (1982).

[129] Mc Donald, R. A, Shrader, S. A., Stull, D. R., *J. Chem, Eng, Data*, **4**, 311(1959).

[130] Friend, J. N., Hargreaves, W. D., *Philos. Mag.*, **37**, 201 (1946).

[131] Gutbier, H., Plust, H. G., *Chem. Ber.*, **88**, 1777(1955).

[132] Shuzo, T., Kimura, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 736 (1972).

[133] US 2503334(1950), Hammond, A. R., John, J. A., Page, R. (Celanese Corp. of America).

[134] Olah, G. A. "Friedel-Clafts and Related Reactions", Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc, New York. 1963.

[135] Komada, T., *Nippon Kagaku Zasshi*, **63**, 1194(1942); *CA*, **41**, 3743e(1947).

[136] Percival, W. C., Wagner, R. B., Cook, N. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3731(1953).

[137] Nelson, G. A., "Corrosion Data Survey", p. A-2, Shell Development Co., Emeryville, Calif., 1960.

[138] Nametkin, S. S., Bryusova, L. V., Fedoseeva, A. I., *J. Appl. Chem.*, **12**, 1698(USSR)(1939).

[139] JP 4567(1952), Inoue. S., Hayashi, K, (Imperial Rayon Co.).

[140] Vogel, A. I., "Practical Organic Chemistry", 3rd ed., Longmans, Green & Co., London, 1957.

[141] JP 68-12123(1968), Takada, Y., Matsuda, T., Inoue, G. (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.).

[142] Makitra, R. G., Nikipanchuk, M. V., Didych, M. M., *Dopov, Akad. Nauk Ukr. RSR. Ser. B*, **35**, 639(1973); *CA*, **79**, 145588p(1973).

[143] DE-OS 2141750(1973), Hornhardt, H. (Merck Patent GmbH).

[144] DE-OS 2059597(1971), Strini, J. C. (Produits Chimiques Pechiney-Saint-Gobain).

[145] FR 2070427(1971), Strini, J. C. (Produits Chimiques Pechiney Saint-Gobin).

[146] GB 773775(1957), (Wacker Chemie GmbH).

[147] US 2737528(1956), Hunt, C. F. (Shawinigan Chemicals Ltd.).

[148] Ansell, M. F., Gigg, R. H., in S. Coffey (ed.), "Rodd's Chemistry of Carbon Compounds", vol. 1C, p. 92～249, Elsevier, Amsterdam, 1965.

[149] Hirade, J., Ninomiya, *J. Biochem. Tokyo*, **37**, 19(1950).

[150] Paul, R. C., *Proc. Annu. Sess. Ceylon Assoc. Adv. Sci.*, **28**, (2), 209(1972); *CA*, **81**, 37169k(1974).

[151] Paul, R. C., *Rev. Univ. Ind. Santander*, **4**, 215(1962); *CA*, **58**, 9668(1963).

[152] Riddick, J. A., Bunder, W. B., "Organic Solvents", vol. 2, 3rd ed., pp. 447～448, 840～842, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1970.

[153] Zabicky, J., "The Chemistry of Amides", Interscience Publishers, New York, 1970.

[154] Walkev, J. W., Johnson, F. M. G., *J. Chem. Soc.*, 1597 (1905).

[155] Stafford, O. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3987(1933).

[156] Jander, G., Winkler, G., *J. Inorg, Nucl. Chem.*, **9**(24), 32, 39(1959).

[157] Zabicky, J., "The Chemistry of Amides", p. 188, Interscience Publishers, New York, 1970.

[158] Migridichian, V., "Organic Synthesis", vol. 1, 1st ed., p. 379 Reinhold Publishing Corp., New York, 1960.

[159] Dunbar, R. E., White, G. C, *J. Org. Chem.*, **23**, 915 (1958).

[160] Shishido, K., Mozaki, H., Mato, M., *Rep. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **19**, 98(1949); *CA*, **45**, 8975g(1951).

[161] US 3040095(1962), Gilbert, E. E., Rumanowski, E. J., (Allied Chemical Corp.).

[162] Migridichian, V., "Organic Synthesis", vol. 1, 1st ed., pp. 367～384, Reinfold Publishing Corp., New York, 1960.

[163] "Lange's Handbook of Chemstry", 13th ed., p. 7-82, McGraw-Hill Book Corp., New York, 1985.

[164] Dickson, S. F., Bakker, J., Kitai, A., "Acetic acid", in "Chemical Economic Handbook", 602. 5020, 602. 5021, SRI International, Menlo Park, Calif., 1982.

[165] Lowry, R. P., Aguiio', A., *Hydrocarbon Process.*, **53**, (11), 103～113(1974).

[166] Hohenschutz, H. et al., *Hydrocarbon Process.*, **45**, (11), 141～143(1966).

[167] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 1, p. 172, 1978.

[168] JP 23925(1970), Hideo, M., Minora, S. (Lion Fat and Oil Co.); *CA*, **74**, 12622V.

基本参考文献

1. Dickson, S. F., Bakker, J., Kitai, A., "Acetic Acid", in "Chemical Economic Handbook", 602.5020, 602.5021, SRI International, 1982.

2. Kuranto, E, K., in Patai, S. (ed.), "The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters", pp. 505～588, London, 1969.

3. 叶达恩,"乙酸",载于《有机化工原料大全》(魏文德主编),第二卷,424～447页,化学工业出版社,1989年。

cusuanyixi

醋酸乙烯　Vinyl Acetate

姚逸民　上海石油化工研究所

1. **概述** …… 747
2. **物理性质** …… 748
3. **化学性质** …… 748
3.1. 聚合反应 …… 748
3.2. 加成反应 …… 749
3.3. 氧化反应 …… 750
3.4. 乙烯基转移反应 …… 750
3.5. 水解反应 …… 750
4. **生产方法** …… 751
4.1. 乙烯气相法 …… 751
4.1.1. 乙烯气相 Bayer 法工艺 …… 751
4.1.2. 乙烯气相 USI 法工艺 …… 752
4.2. 乙炔气相法 …… 753
4.2.1. 乙炔气相 Wacker 法工艺 …… 753
4.2.2. 乙炔气相 Borden 法工艺 …… 754
4.3. 其它生产方法 …… 755
4.3.1. 乙炔液相法 …… 755
4.3.2. 乙醛醋酐加成法（Celanese 法） …… 755
4.3.3. 乙烯液相法 …… 755
4.3.4. 发展中的一氧化碳法 …… 755
4.4. 技术发展趋势 …… 755
5. **经济概况** …… 756
6. **包装、贮存和运输** …… 757
7. **产品规格** …… 757
8. **分析和测试方法** …… 758
9. **毒性和保健** …… 758
10. **用途** …… 758
参考文献 …… 758

1. 概　述

醋酸乙烯［108-05-4］是无色透明易燃液体，有酯类香味，多闻则刺鼻。结构式 $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH=CH_2$，分子式 $C_4H_6O_2$，分子量 86.09。

1912 年 F. Klatte 在一篇德国专利中第一次提到醋酸乙烯的存在[1]，用汞盐为催化剂，乙炔和醋酸液相合成二醋酸乙叉酯，副产物中醋酸乙烯含量 5%。改变反应条件可使醋酸乙烯成为主产物，这个反应发展为醋酸乙烯最早的生产方法——液相法，曾建年产 600t 的生产装置。1921 年德国 Consortium für Electrochemische Industrie 公司发展乙炔、醋酸气相合成醋酸乙烯的方法[2]，1928 年 Hoechst 公司用此法建成 1.2×10^4t/a 生产装置[3]。气相法技术比液相法先进，一直到 1965 年几乎全部醋酸乙烯都是用乙炔气相法生产的[4]。此法一般称为 Wacker 气相法。

1960 年苏联 Moscow 等发表研究报告，用氯化钯和醋酸钠在冰醋酸溶液中，通入乙烯后加压密封静置过夜可制得醋酸乙烯[5]。这个反应与工业上成熟的乙烯氧化制乙醛的 Wacker 法相似，所以很快就发展成为工业生产方法。英国 ICI 公司、美国 Celanese 公司、日本合成化学公司和联邦德国 Hoechst 公司都在 60 年代中期建设 3×10^4t/a 左右的生产装置[6]。但开车不久即发现设备腐蚀严重，达不到预期的技术经济指标，1969 年 ICI 公司关闭了乙烯液相法醋酸乙烯装置，其它公司也相继停产或停建。几乎同时美国 National Distillers 公司及其子公司 USI 公司，联邦德国 Bayer，Knapsack 和 Hoechst 三家公司合作，分别独自开发乙烯气相合成醋酸乙烯工艺[7~12]。1968 年规模为 6×10^4t/a 乙烯气相 Bayer 法醋酸乙烯生产装置投产成功。1972 年规模为 1.36×10^5t/a 乙烯气相 USI 法醋酸乙烯大装置也顺利开车[12~15]。乙烯气相法工艺先进，经济性好，此后新建醋酸乙烯装置几乎都采用这种新工艺，目前在世界上醋酸乙烯总生产能力中，乙烯气相法约占 75%。

美国 Celanese 公司 50 年代曾开发乙醛和醋酐加成制二醋酸乙叉酯再裂解制醋酸乙烯的工艺，建成年产

2.27×10^4t 生产装置，自1953年运转至1970年才因缺乏竞争力而关闭[16]。此法现在却成为以一氧化碳为起始原料合成醋酸乙烯新工艺的工业基础。

经过七八十年长期发展，醋酸乙烯已成为重要有机化工原料，1989年世界生产能力达3.65×10^6t/a，1987年实际产量约3.07×10^6t[17]。中国1989年生产能力约4.8×10^5t/a（其中台湾省8.5×10^4t/a）。

醋酸乙烯的巨大需求量和它在工业上的广泛应用有密切关系，美国和西欧等国醋酸乙烯70%以上用于制造聚醋酸乙烯胶乳和醋酸乙烯共聚物胶乳，用作水基漆，纸张涂层、粘合剂等。中国、朝鲜、日本等亚洲国家的醋酸乙烯主要用于制造聚乙烯醇，并进一步制成维尼纶纤维。

目前工业发达国家醋酸乙烯的供需基本平衡，估计未来几年内需求量年增长率只有1.0～1.5%，现有装置提高开工率即可满足要求。发展中国家如中国、朝鲜则有新建装置的计划。

2. 物理性质

醋酸乙烯主要物理性质列于表1、表2。

表1 醋酸乙烯物理性质[4,18]

性质	数据	
	Ⅰ[4]	Ⅱ[18]
沸点（101.3kPa），℃	72.8	72.7
熔点，℃	−93.2	−100，−93
相对密度		
d_4^{20}	0.932	
d_{20}^{20}	0.9338	
折射率 n_D^{20}	1.3956	1.3952
粘度（20℃），mPa·s（=Cp）	0.43	0.42
闪点（开口杯），℃	−8	0.5～0.9
气化热，J/g		
72℃		379.1
72.7℃	379.3	
燃烧热，kJ/g	24.184	24.06
聚合热，kJ/mol	89.17	89.12
比热容，J/（kg·K）	1.926	
爆炸极限（空气中），%（体积）	2.3/13.4	

文献［20］有图表说明醋酸乙烯与某些有机化合物的混合热，醋酸乙烯与水的相互溶解度关系，醋酸乙烯-水-甲醇和醋酸乙烯-水-丙酮在20℃时的溶解度图，醋酸乙烯-甲醇的气液平衡相图等。文献［19］有醋酸乙烯-水和醋酸乙烯-醋酸二元系统，醋酸乙烯-水-醋酸三元系统气液平衡及液相互溶区相图。

表2 醋酸乙烯共沸物[18,20]

第二组分	共沸点，℃	醋酸乙烯含量，%
水	66	92.7
甲醇	58.9	63.4
乙醇	67.3	74
2-丙醇	70.8	77.6
环己烷	67.4	61.3
庚烷	72.0	83.5
苯	72.4	96.1
甲苯	72.6	96

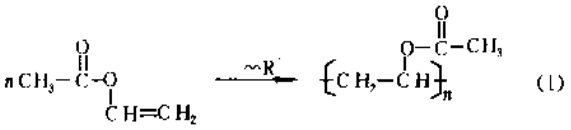
文献［20］还有一些醋酸乙烯物质结构方面的物理化学参数。

3. 化学性质[4,18,20]

醋酸乙烯分子结构式上有C=C双键和羧酸酯功能团，都比较活泼，其化学性质由此决定，主要化学反应如下。

3.1. 聚合反应

醋酸乙烯最重要的化学反应是在C=C双键上发生聚合反应：



(1)

反应属自由基型，光、高能辐射、过氧化物、偶氮化合物、氧化还原体系和有机金属化合物等均可诱发自由基而使醋酸乙烯起聚合反应。但此反应可被芳族羟基、硝基或氨基化合物，氧气，苯醌，丁烯醛（即巴豆醛），铜盐，硫黄以及共轭双烯化合物等所抑制。

工业上常用的聚合方法有本体、悬浮、溶液和乳液等四种，但本体法现在极少使用。常用的引发剂为过氧化苯甲酰（BPO），过氧化叔丁基和偶氮二异丁腈（AZBN）等。常用的阻聚剂为氢醌（即对苯二酚）等。

醋酸乙烯与多种单体共聚可制备许多有工业价值的共聚物，其中最主要的是与乙烯以各种比例共聚生成一系列EVA产品，包括改性聚乙烯，EVA热熔胶和白乳胶等，醋酸乙烯和氯乙烯、丙烯酸及其酯类的共聚也有重要工业意义。表3列出醋酸乙烯和主要第2单体的共聚参数。

表3　醋酸乙烯（M_1）与第2单体（M_2）共聚反应竞聚率

共聚单体	r_{M1}	r_{M2}	反应温度 ℃
丙烯酸	0.1	2.0	70
丙烯腈	0.07	6	70
	0.061±0.013	4.05±0.3	60
丙烯酰胺	0.07	7.5	50
丙烯酸甲酯	0.029±0.011	6.7±2.2	60
丙烯酸正丁酯	0.0388	5.529	50
甲基丙烯酸甲酯	0.015±0.015	20±3	60
甲基丙烯酸丁酯	0.127±0.015	62.1±3.8	60
甲基丙烯酸异丁酯	0.025	30	60
氯丁二烯	0.01	50	65
邻苯二甲酸二烯丙酯	0.72	2.0	
富马酸二乙酯	0.01	0.44	60
乙烯	1	1	90～150
醋酸烯丙酯	1.0	0.7	60
醋酸异丙酯	1.0	1.0	75
马来酸酐	0.072	0.010	
甲酸乙烯酯	1.41	0.58	50
氯乙烯	0.6±0.2	1.8±0.6	40
苯乙烯	0.01±0.01	55±10	60
二氯乙烯	0.66±0.04	0.01±0.01	60
N-乙烯基吡咯烷酮	0.2	3.3	50

3.2.　加成反应

醋酸乙烯分子中不饱和键可与许多化合物发生加成反应，利用这个反应可制取一系列有用的醋酸乙烯衍生物。

（1）与卤素的加成　卤素与醋酸乙烯加成反应生成醋酸-1,2-二卤代乙酯，此种化合物很稳定，真空蒸馏时不会分解。这个反应是醋酸乙烯化学分析溴量法的基础，反应式为：

$$CH_3COOCH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3COOCHBr{-}CH_2Br \quad (2)$$

这个化合物在醋酸钠存在下与醋酐反应，生成1,1,2-三乙酰氧基乙烷，这是乙醇醛的一种稳定衍生物，可代替乙醇醛用于合成反应制备中间体[21]。反应式如下：

$$CH_3COOCHBrCH_2Br \xrightarrow[(CH_3CO)_2O]{NaOOCCH_3} CH_3COO{-}CH_2{-}CH\begin{cases}OOCH_3\\OOCH_3\end{cases} \quad (3)$$

醋酸乙烯和氯气的加成产物1,2-二氯乙基醋酸酯是制备2-氨基噻唑的中间体。

（2）与卤化氢加成　醋酸乙烯在较低温度下很容易与卤化氢发生定量加成反应。反应式如下：

$$CH_3COOCH{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3COOCHCl{-}CH_3 \quad (4)$$

生成1-卤代乙基醋酸酯，但温度较高时也有少量2-卤代乙基醋酸酯生成。

（3）与氰化氢加成[22]　醋酸乙烯和氰化氢加成反应生成2-乙酰氧基丙腈，将其加热，即转化为丙烯腈和醋酸。反应式如下：

$$CH_3COOCH{=}CH_2 + HCN \longrightarrow CH_3COOCH(CN){-}CH_3$$

$$\xrightarrow{\Delta} CH_2{=}CHCN + CH_3COOH \quad (5)$$

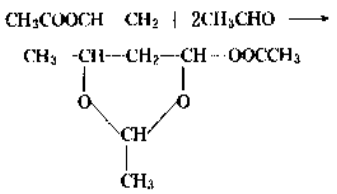
这个反应近几年来被建议用于丙烯腈生产中副产物氢氰酸的利用途径之一，以增产丙烯腈。

（4）与醋酸的加成　醋酸乙烯与醋酸的加成产物是高沸点的二醋酸-1,1-亚乙酯。反应式如下：

$$CH_3COOCH{=}CH_2 + CH_3COOH \longrightarrow CH_3CH(OOCCH_3)_2 \quad (6)$$

这是醋酸乙烯生产中高沸点副产物的来源之一。如前所述，二醋酸-1,1-亚乙酯裂解又可制备醋酸乙烯。

（5）与乙醛的加成[23]　醋酸乙烯与乙醛加成反应的产物是它和两分子乙醛缩合物，而不是一般意义上的一分子加成产物。反应式如下：



$$CH_3COOCH{=}CH_2 + 2CH_3CHO \longrightarrow \quad (7)$$

（6）与卤甲烷的加成　醋酸乙烯与多卤甲烷如CCl_4或CCl_3Br等进行加成反应，生成端基为多卤甲基的加成物。反应式如下：

$$CH_3COOCH{=}CH_2 + CCl_4 \longrightarrow CH_3COOCHCl{-}CH_2CCl_3 \quad (8)$$

这个加成反应是以自由基机理进行的，利用此性质，许多具有参预自由基链能力的分子都可加成到醋酸乙烯双键中而制备调节剂，用于调节聚合反应以控制分子量。

（7）与硫醇或胺类的加成　硫醇或胺类在Lewis酸催化作用下与醋酸乙烯的加成反应生成硫代或氨基醋酸酯。反应式如下：

$$CH_3COOCH{=}CH_2 + C_4H_9SH \longrightarrow CH_3COOCH_2{-}CH_2SC_4H_9 \quad (9)$$

$$CH_3COOCH{=}CH_2 + (C_4H_9)_2NH \longrightarrow$$

$$CH_3COOCH_2{-}CH_2N(C_4H_9)_2 \quad (10)$$

氨和醋酸乙烯的加成反应结果产物立即分解而得乙

醇胺和乙酰胺。

$$CH_3COOCH{=}CH_2 + 2NH_3 \longrightarrow CH_3CH(OH)NH_2 + CH_3CONH_2 \quad (11)$$

(8)与过氧化氢的加成[24] 醋酸乙烯与过氧化氢在OsO_4存在的条件下发生加成反应，产物在数天内自行分解为乙醇醛和醋酸。反应式如下：

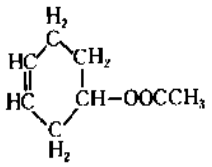
$$CH_3COOCH{=}CH_2 + HOOH \xrightarrow{OsO_4} CH_3COOCH(OH){-}CH_2OH$$
$$\hookrightarrow HOCH_2CHO + CH_3COOH \quad (12)$$

(9)与α-卤代醚的加成[25] 通过醋酸乙烯与α-卤代醚的加成可制取β-乙酰氧基丙醛的衍生物，作为药物中间体。反应式如下：

$$CH_3COOCH{=}CH_2 + ROCH_2Cl \longrightarrow$$
$$CH_3COOCHCl{-}CH_2CH_2{-}O{-}R \quad (13)$$

(10)与丁二烯等的加成[26] 醋酸乙烯可与丁二烯等共轭双烯烃进行Diels-Alder合成反应，生成环已烯-3-醇-1-醋酸酯。反应式如下：

$$CH_2{=}CHOOCCH_3 + CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \longrightarrow$$



(14)

3.3. 氧化反应

醋酸可用O_2，O_3或过氧化物加以氧化。在醋酸钯催化剂存在下，于60℃，醋酸乙烯氧化生成1,4-二乙酰氧基-1,3-丁二烯，以及相当数量的1,1,4-三乙酰氧基-2-丁烯等产物。主反应式如下：

$$4CH_3COOCH{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow[60℃]{Pd(OAc)_2}$$
$$2CH_3COOCH{=}CH{-}CH{=}CHOOCCH_3 + 2H_2O \quad (15)$$

上述产物均为醋酸乙烯生产中高沸点副产物。

臭氧和醋酸乙烯氧化反应生成的臭氧化物在干燥时是爆炸性的，并且不能由此制成环氧化物[27,28]。

醋酸乙烯和过醋酸反应可制得醋酸乙烯的环氧化物，产率84%。反应式如下：

$$CH_3COOCH{=}CH_2 + CH_3COOOH \longrightarrow$$
$$CH_3COOCH{-}CH_2 + CH_3COOH \quad (16)$$
$$\diagdown O \diagup$$

3.4. 乙烯基转移反应[29,30]

醋酸乙烯用汞盐为催化剂在强酸介质中与有机酸，醇类和多种芳族化合物发生乙烯基转移反应，生成相应的乙烯基酯类、醚类和芳族乙烯基化合物，反应式如下(以酸类为例)：

$$CH_2{=}CHOOCCH_3 + RCOOH \xrightarrow[H^+]{Hg^{2+}}$$
$$RCOOCH{=}CH_2 + CH_3COOH \quad (17)$$

工业上常利用这个反应制取一系列有机酸乙烯酯或醚类以及芳族乙烯基化合物，用于制备某些特定聚合物等。

3.5. 水解反应[20,31,32]

醋酸乙烯与一般羧酸酯一样在酸或碱催化作用下，或者加热之，都容易发生水解反应，生成醋酸和“乙烯醇”，后者极不稳定，瞬即转化为稳定的乙醛，反应式如下：

$$CH_2{=}CHOOCCH_3 \xrightarrow[H^+,OH^-]{H_2O} [CH_2{=}CHOH] + CH_3COOH$$
$$\downarrow$$
$$CH_3CHO \quad (18)$$

由于反应几乎是不可逆的，极有利于向右进行。所以，在碱性介质中，醋酸乙烯的水解速率比其它羧酸酯类快得多。表4列出几种常见不饱和酯类的水解反应速率常数。

表4 常见不饱和酯类用碱水解的速率常数(30℃)

酯 类	水解速率常数,l/(mol·s)
醋酸乙烯(酯)	2.6
(醋酸乙酯)	(0.145)
醋酸烯丙酯	0.23
(醋酸异丙酯)	(0.512)
丙烯酸甲酯	0.198
丙烯酸丁酯	0.074
甲基丙烯酸甲酯	0.083

从上表可以看出，醋酸乙烯的水解速率比一般酯类高出一个数量级以上。工业上具有重要意义的是醋酸乙烯的聚合物也能进行水解，结果生成聚乙烯醇(PVA)。由于“乙烯醇”单体实际上并不存在，所以这是制备聚乙烯醇的唯一方法，在这个反应的基础上，现在已形成相当规模的生产能力。其反应式如下：

$$[CH_2-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{CH}]_n + H_2O \xrightarrow{OH^- \text{或} H^+} [CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}]_n + nCH_3COOH \quad (19)$$

4. 生产方法[4,18,20,44,45]

醋酸乙烯的工业生产方法历史上有过乙炔液相法，乙醛醋酐合成法，乙烯液相法等，但现在常用的只有乙烯气相法和乙炔气相法两种。

4.1. 乙烯气相法

乙烯、氧气和醋酸蒸气用 Pd. Au（或 Pt）/SiO_2（或 Al_2O_3）贵金属负载型催化剂，于 100～200℃，0.6～1.1MPa（5～11kgf/cm²）条件下气相氧化而生成醋酸乙烯。反应式如下：

主反应

$$CH_2{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COOCH{=}CH_2 + H_2O \quad (20)$$

$$\Delta H = -178\text{kJ/mol}$$

副反应

$$CH_2{=}CH_2 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O \quad (21)$$

$$CH_3COOH + 2O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O \quad (22)$$

$$CH_2{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3CHO \quad (23)$$

$$CH_3COOCH{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + CH_3CHO \quad (24)$$

$$2C_2H_4 + 2CH_3COOH + 3O_2 \longrightarrow 2CH_3COOCH_3 + 2H_2O + 2CO_2 \quad (25)$$

$$2C_2H_4 + 4CH_3COOH + O_2 \longrightarrow 2(CH_3COO)_2C_2H_4 + 2H_2O \quad (26)$$

$$2C_2H_4 + 2CH_3COOH + 3O_2 \longrightarrow 2CH_2{=}CHCHO + 4H_2O + 2CO_2 \quad (27)$$

$$C_2H_4 + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 \quad (28)$$

上述副反应中，乙烯和氧深度氧化生成 CO_2 同时放出的反应热很大，约为主反应的 9～10 倍，对催化剂的性能影响较大。尽量抑制副反应 CO_2 的生成并及时散去反应热是乙烯气相法重要技术课题之一。

乙烯、O_2 和醋酸在钯系催化剂上合成醋酸乙烯的机理[33]据认为是，在反应条件下，催化剂上高度分散的金属钯形成醋酸钯，乙烯与醋酸钯经一定的络合转换而生成醋酸乙烯，还原出来的金属钯与 O_2 反应又变成醋酸钯，反复循环。反应式如下：

$$Pd^0 + \frac{1}{2}O_2 + 2AcOH \rightleftharpoons Pd(OAc)_2 + H_2O \quad (29)$$

$$Pd(OAc)_2 + (AcO)^- \rightleftharpoons Pd(OAc)_3^- \quad (30)$$

$$Pd(OAc)_3^- + C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_4Pd(OAc)_3^- \quad (31)$$

$$C_2H_4Pd(OAc)_3^- \longrightarrow CH_2{=}CHOAc + Pd^0 + (AcO)^- + AcOH \quad (32)$$

也有人提出解离吸附机理来解释[34]。

乙烯，氧和醋酸分别解离地吸附在钯上，互相作用的结果，解离吸附的乙烯和醋酸合成了醋酸乙烯，而乙烯和醋酸上被钯解离地吸取的氢则与解离吸附的氧反应生成水分子。少量解离吸附的乙烯和醋酸则同时与解离吸附氧反应而生成 CO_2 等副产物。

有人通过实验建立了乙烯气相合成醋酸乙烯的动力学模型[35]，用数学方程式表示醋酸乙烯和二氧化碳的生成速率。

$$r_{molVAc} = \frac{K_0\exp(-E_a/RT)(K_{C_2H_4}X_{C_2H_4}P)(K_{O_2}X_{O_2}P)(K_{HOAc}X_{HOAc}P)^{0.5}}{1 + (K_{C_2H_4}X_{C_2H_4}P)^{0.5} + (K_{O_2}X_{O_2}P) + (K_{HOAc}X_{HOAc}P)^{0.5} + (K_{VAc}X_{VAc}P)^3} \quad (33)$$

$$r_{molCO_2} = \frac{K_0\exp(-E_a/RT)(K_{O_2}X_{O_2}P)}{[1 + (K_{O_2}X_{O_2}P)(1/q_{O_2})]q_{O_2}} \quad (34)$$

式中　K——吸附常数；

P——总压力。

上述模型可用于实际反应速率的计算，估计催化剂利用率，并考虑工业上使用催化剂颗粒大小。

值得注意的是这种乙酰氧基化反应正在发展成为同系化新工艺，比如用丙烯或丁二烯代替乙烯，在类似的催化剂上，都可与 O_2 和醋酸发生乙酰氧基化反应，生成醋酸烯丙酯[36]或 1，4-二乙酰氧基 2-丁烯[37]。前者水解制得烯丙醇，后者经加氢水解可制成 1，4-丁二醇[38]，两者都是重要有机化工原料。

乙烯气相法工业上有两种十分相似但各有拥有专利权的工艺，Bayer 法和 USI 法，分述如下。

4.1.1. 乙烯气相 Bayer 法工艺

当今工业上广泛采用乙烯气相 Bayer 法生产醋酸乙烯，其工艺流程示意图如图 1 所示[39]。

（1）主要工艺操作条件和技术指标如下：

a. 催化剂[39～43]　Bayer 气相法使用 Bayer 型催化剂，包括三种组分。贵金属（钯和金），助催化剂和惰性载体。钯的含量约 3g/（L・催化剂），金含量约 1.5g/（L・催化剂），金可能与钯形成某种形式的合金，对提高催化剂的

活性和稳定性起相当重要的作用。助催化剂用碱金属醋酸盐，常用钾盐，含量约30g/（L·催化剂）。载体是二氧化硅为主要组成的球状物，BET法比表面积50～200m²/g，平均孔径10～50μm，填充密度0.4～0.6g/mL，颗粒直径4～5mm。

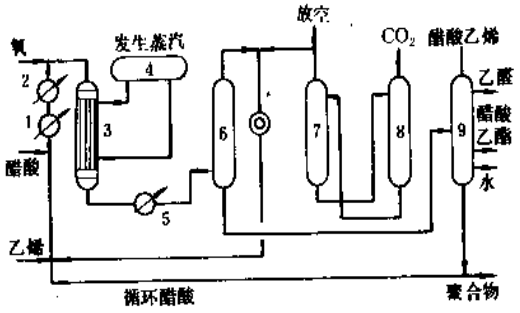


图1 乙烯气相法（Bayer法）生产醋酸乙烯工艺流程

1—蒸发器；2—预热器；3—反应器；4—蒸汽发生器；5—冷凝器；6—吸收塔；7—洗涤塔；8—解吸塔；9—精馏塔

b. 反应温度 140～180℃，起始反应温度低些，140℃左右，随着反应时间推延，催化剂活性逐渐下降，须不断提高反应温度以维持活性。一般催化剂使用1年左右，最后温度约提高到180℃。

反应热由反应器管间热水气化成蒸汽带走，蒸汽可用作本系统的热源。调节沸水压力可严格控制反应温度。

反应系统要特别注意C_2H_4/O_2混合气体的爆炸性，以不含醋酸的混合气计，O_2含量不得超过75%。

c. 反应压力 0.6～1.1MPa（5～10kgf/cm²）。提高压力可以增加反应气体浓度，对反应有利。但同时又受到乙烯/氧气爆炸极限的限制，压力越高，允许的氧含量越低，对醋酸乙烯的生成不利。同时还须考虑压力增加对设备成本的影响，所以反应压力有一个适当的限度。

d. 空速 2000±100m³/(h·m³ 催化剂)，反应气流通过催化剂床层的流速对反应也有较大的影响，主要表现为接触时间和带走反应热，既要充分发挥催化剂活性，又要防止反应热积聚引起局部过热而影响催化剂性能。

e. 单程转化率 乙烯8～9%，O_2 55～63%，醋酸16～18%。

f. 空时产率 6.72t醋酸乙烯/（m³ 催化剂·d）。

g. 选择性 89～94%（以转化为醋酸乙烯的C_2H_4计）。

（2）主要设备和材质 乙烯气相Bayer法醋酸乙烯合成反应器为列管式反应器。由于强放热反应，管子直径不宜过大，一般为$\phi_{内}$=25～40mm，长度为6～8m，以便提高气流线速，有利于反应热的传导。在温度、压力下，醋酸对设备有较强的腐蚀性，材质要选用不锈钢。在发生相变的部位腐蚀更为严重，须用含钼的不锈钢，如联邦德国牌号V_4AE，美国牌号316LL和日本牌号SUS33等制造。常温部位可用一般不锈钢1Cr18Ni9Ti（通称18-8不锈钢）制造，个别蒸馏设备、洗涤塔和贮槽可用铝材或塑料衬里碳钢设备。CO_2吸收-解吸系统用一般碳钢设备。

4.1.2. 乙烯气相USI法工艺[14,44]

乙烯气相USI法各个工艺流程与Bayer法十分相似，曾有过专利争执，后经国际专利法庭裁决，各自拥有专利权。USI法工艺流程如图2所示。

从图2可以看出，各个流程也是分为合成和精制两个工序，物料流向和后处理方法与Bayer法差不多。

USI法的特点有以下几点。

① 催化剂的化学组成和制备方法与Bayer法有些差别。USI催化剂[46,47]以钯、铂为主，钯含量0.5～5%，铂含量0.1～1.5%。铂的加入可延长催化剂使用寿命，但

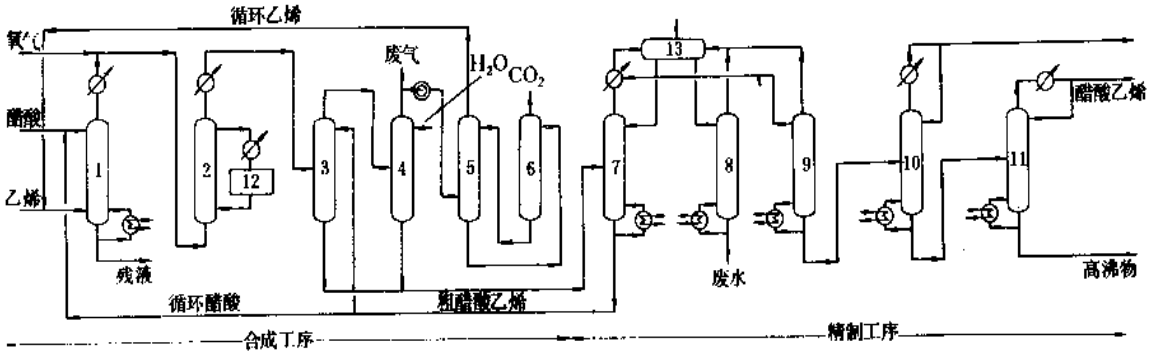


图2 乙烯气相法（USI法）生产醋酸乙烯工艺流程示意图

1—醋酸蒸发器；2—反应器；3—醋酸吸收塔；4—水洗塔；5—CO_2吸收塔；6—再生塔；7—初馏塔；8—水解吸塔；9—脱水塔；10—脱低沸物塔；11—脱高沸物塔；12—冷却系统；13—循环气放空

含量不宜太高，超过2.5%时将增加乙烯的燃烧反应，使选择性下降。催化剂对载体有特殊的要求，α-Al_2O_3在反应条件下须耐醋酸，以免改变其物理化学参数。

② 反应工艺条件较缓和。温度<170℃，压力0.1～0.8MPa（1.05～7kgf/cm²），空速200～300Nm³/（m³催化剂·h）。

③ 技术经济指标较低。空时产率为3.6～4.8t醋酸乙烯/（m³催化剂·d）。选择率为91%（$CO_2$8%，其它副产物1%）。

④ 反应热的回收利用率低。因为反应温度低，反应热难以使水变成蒸汽，只能以热水的形式回收，用来预热进料。

由于USI法技术比Bayer法差，所以除USI公司外，世界上应用USI工艺的装置不多。

4.2. 乙炔气相法[4,18,20,49,50]

乙炔和醋酸蒸气在以醋酸锌为活性组分，活性炭为载体的催化剂上气相反应合成醋酸乙烯，反应式如下：

主反应

$$CH{\equiv}CH + CH_3COOH \xrightarrow[180℃]{Zn(OAc)_2/活性炭} CH_3COOCH{=}CH_2$$

$$\Delta H = -117kJ/mol \tag{35}$$

副反应

$$2CH_3COOH \longrightarrow (CH_3)_2CO + H_2O + CO_2 \tag{36}$$

$$CH{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow CH_3CHO \tag{37}$$

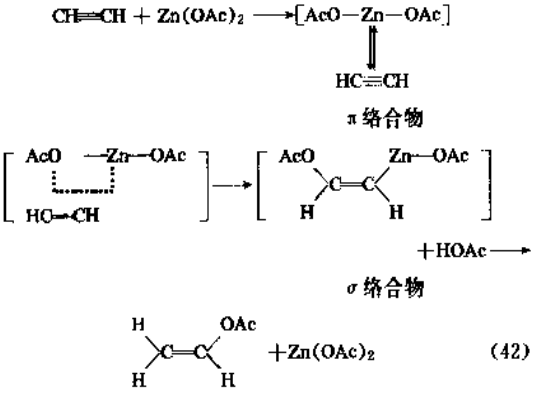
$$2CH{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow CH_3CH{=}CHCHO \tag{38}$$

$$CH_3COOH + CH_2{=}CHOOCCH_3 \longrightarrow CH_3CH(OOCCH_3)_2 \tag{39}$$

$$xC_2H_2 \longrightarrow (C_2H_2)_x（包括乙烯乙炔等） \tag{40}$$

$$C_2H_2 \longrightarrow 2C + H_2 \tag{41}$$

该反应的机理据认为是乙炔在锌离子上以π络合物的形式进行配位结合，接着转化为σ络合物，然后分解生成醋酸乙烯[45]：



(42)

目前工业上乙炔来自两方面：一是电石水解，乙炔浓度高，但杂质多，须净化；二是天然气部分氧化，乙炔浓度低，须提浓。醋酸来源较多，有乙醛氧化、丁烷或轻油氧化或甲醇羰化法（Monsanto法）。醋酸在醋酸乙烯成本中约占70%，其生产成本对醋酸乙烯的成本有较大的影响。由于甲醇羰化法生产成本最低，多数生产者逐渐转向用甲醇羰化法醋酸为原料[48]来生产醋酸乙烯。

4.2.1. 乙炔气相Wacker法工艺

乙炔气相Wacker法是电石乙炔的典型工艺，早在20，30年代就实现工业化，经过多年的改进发展，技术十分成熟，至今仍有竞争力，并有相当规模的生产装置，工艺流程如图3所示。

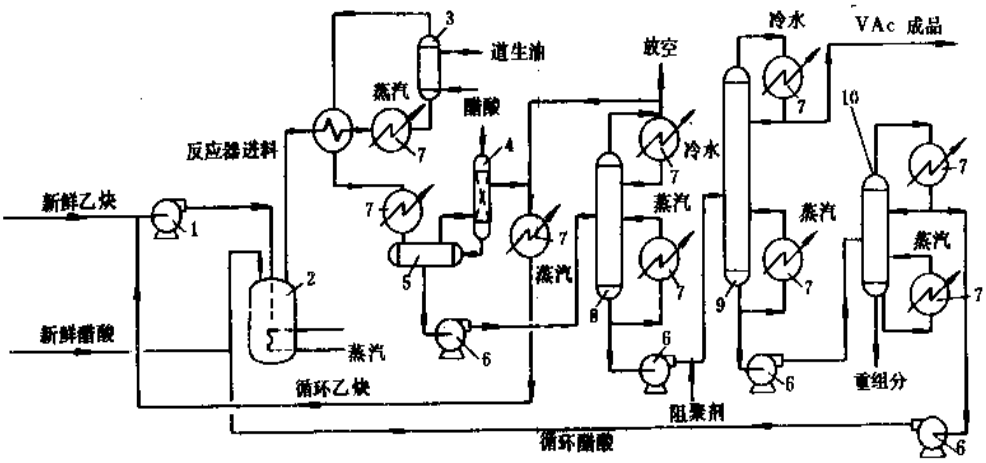


图3　乙炔气相法（Wacker法）生产醋酸乙烯工艺流程示意图

1—鼓风机；2—醋酸蒸发器；3—反应器；4—醋酸吸收塔；5—粗醋酸乙烯贮槽；6—输送泵；7—热交换器；8—轻组分塔；9—醋酸乙烯塔；10—重组分塔

(1) 工艺条件和技术效果如下。

a. 乙炔净化 电石乙炔中含有对催化剂活性和选择性有害的硫和磷等杂质，必须除去。一般用80%的硫酸洗涤，然后再通过重铬酸钾和硅藻土的混合物进一步净化。

b. 催化剂制备 乙炔法催化剂可由醋酸锌溶液浸渍到粒径为3～5mm的活性炭颗粒上而制得，催化剂上醋酸锌含量约20～30%(重量)。其活性与载体的比表面和醋酸锌的含量有关。

c. 工艺条件 温度为180～220℃。新催化剂180℃开始反应三四个月后升温至220℃，再高则副反应多，选择性差，此时就要更换催化剂。压力略高于常压，0.0294～0.0392MPa (0.3～0.4kgf/cm²)。空速为300～400m³/(m³ 催化剂·h)。线速为0.6m/s。

d. 技术效果 以乙炔计醋酸乙烯的产率92～95%，以醋酸计为97～99%。乙炔转化率不宜太高，15%就可以，醋酸转化率55%左右。

(2) 主要设备和材质 乙炔气相法的反应器有固定床和流化床两种，各有优缺点。列管式固定床反应器管子直径一般为50cm，长度3～4m，可用普通碳钢管制造。中国乙炔气相法多数采用流化床，传质传热效果较好，但对活性炭载体的耐磨性要求较高，否则催化剂的流失较大。

醋酸蒸发器是所有生产设备中腐蚀最严重的设备，要用含钼不锈钢制造。其它设备都要考虑液态醋酸的腐蚀性问题，根据不同的使用温度，分别选用合适的材质。

4.2.2. 乙炔气相 Borden 法工艺[20]

以天然气乙炔为原料的 Borden 法醋酸乙烯工艺比较先进，在现今乙炔气相法中占较大的比例，其工艺流程见图4。

Borden 法是60年代初美国 Borden 公司和 Blaw-Knox 公司合作开发成功的。他们建造了第一座以天然气部分氧化制取乙炔，并用副产的合成气制成醋酸，然后两者合成醋酸乙烯的工业装置。当时这种新的生产方法在天然气资源丰富的国家和地区得到广泛的应用。Borden 法使用改进了的流程，以醋酸为吸收剂回收反应产物，代替 Wacker 法低温冷却分离产物的老方法，并且提高乙炔净化和回收效率，从而使工厂的操作费用比当时一般的乙炔法低30%左右。

Borden 法工艺流程可分为合成、吸收、脱气和蒸馏四部分。

(1) 合成 与 Wacker 法相似。

(2) 吸收 从反应器出来的气流通入填料吸收塔底部，与吸收剂醋酸逆流接触。吸收塔分四段，分别配有热交换器以保持吸收温度在27℃以下。未被吸收的乙炔和不凝气体除少量经醋酸洗涤脱除乙炔后放空外，大部分返回反应器循环使用，而吸收后的液体由塔底送至脱气部分。

(3) 脱气 溶解在吸收剂中的乙炔和其它轻组分在脱气塔顶部解吸，经冷凝分离乙醛等轻组分后回到合成工序循环用。

(4) 蒸馏 醋酸乙烯成品在醋酸乙烯蒸馏塔顶部蒸出。釜液分两部分，一部分返回吸收塔直接使用，另一部分送醋酸蒸馏塔脱除高沸物后回到合成部分循环用。蒸馏部分还包括脱丁烯醛塔和脱二乙烯基乙炔塔等。

Borden 法的主要设备反应器、醋酸蒸发器和蒸馏塔等与 Wacker 法相似。

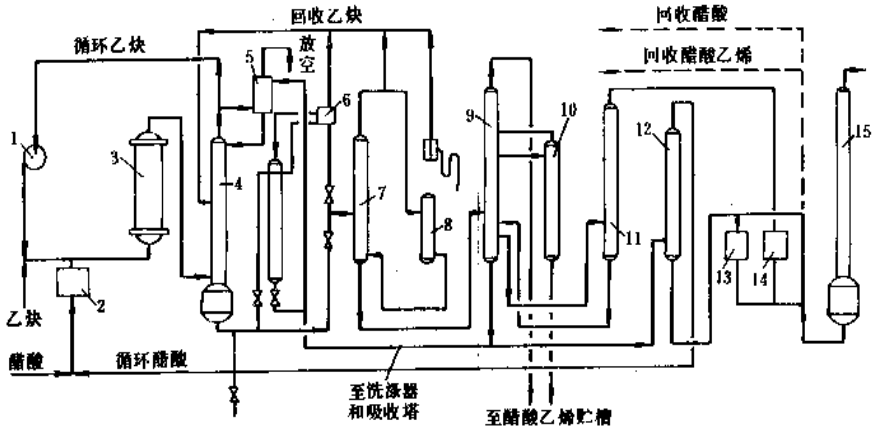


图4 乙炔气相法(Borden 法)生产醋酸乙烯工艺流程示意图

1—鼓风机；2—醋酸蒸发器；3—反应器；4—吸收塔；5—放空气体洗涤塔；6—冷凝器；7—脱气塔；8—乙醛塔；9—醋酸乙烯塔；10—二乙烯基乙炔塔；11—丁烯醛塔；12—醋酸塔；13—釜液贮罐；14—丁烯醛贮罐；15—回收蒸馏塔

4.3. 其它生产方法

本节简述一些历史上曾经应用过，但因工艺落后而先后被淘汰的醋酸乙烯工业生产方法。

4.3.1. 乙炔液相法

这是醋酸乙烯最早的生产方法，在硫酸汞为催化剂的醋酸溶液中通入过量乙炔，温度30～75℃，生成的醋酸乙烯由未反应的乙炔带出，冷凝后得到的粗产物用蒸馏法分离得到精醋酸乙烯。反应后催化剂沉淀下来，呈淤浆状从釜底引出，煅烧后以氧化亚汞的形式回收。此法1kgHgO可生成110kg醋酸乙烯，同时约生成10～30kg二醋酸乙叉酯，可进一步裂解制醋酸乙烯。

4.3.2. 乙醛醋酐加成法（Celanese法）[51,52]

美国Celanese公司50年代利用本公司生产的乙醛和醋酐为原料，$FeCl_3$为催化剂，液相合成二醋酸-1，1-亚乙酯，然后用甲基苯磺酸为催化剂将二醋酸-1，1-亚乙酯热裂解为醋酸乙烯和醋酸。同时有小部分二醋酸-1，1-亚乙酯热裂解为乙醛和醋酐。反应式如下：

$$CH_3CHO + (CH_3CO)_2 \xrightarrow{FeCl_3} CH_3CH(OOCCH_3)_2 \quad (43)$$

$$CH_3CH(OOCCH_3)_2 \xrightarrow{\text{甲苯磺酸},\triangle} CH_3COOCH{=}CH_2 + HOAc \quad (44)$$

$$\xrightarrow{\text{小部分}} CH_3CHO + (CH_3CO)_2O \quad (45)$$

此法流程较长，副产物较多，分离提纯需较多的蒸馏塔。

4.3.3. 乙烯液相法[53～55]

60年代初当醋酸乙烯原料路线从乙炔转向乙烯的时候，液相法首先实现工业化。英国ICI公司，联邦德国Hoechst公司和日本合成化学公司都宣称拥有自己的专利。但过程基本上相似，一般以ICI法为代表。

乙烯液相法醋酸乙烯以$PdCl_2$—$CuCl_2$氧化还原系统为催化剂，在100～130℃，15～30MPa（约30kgf/cm²）条件下，乙烯和O_2混合气体通入溶有上述络合催化剂的醋酸溶液，生成的醋酸乙烯随反应气流带出。反应产物、副产物和未反应的醋酸经冷凝、吸收后收集于贮槽。不凝气主要为乙烯返回反应系统循环使用。醋酸乙烯的分离精制与乙烯气相法相似。

过程的反应式如下：

$$CH_2{=}CH_2 + CH_3COOH + PdCl_2 \longrightarrow CH_3COOCH{=}CH_2 + 2HCl + Pd \quad (46)$$

$$Pd + 2CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2CuCl \quad (47)$$

$$2CuCl + 2HCl + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O \quad (48)$$

反应溶液中催化剂Pd^{2+}的浓度为30～50mg/l反应溶液，Cu^{2+} 3～6g/l反应溶液。

对于钯的氧化还原反应，要求Pd^{2+}与Cu^{2+}有一定的比例，还进一步要求Cu^{2+}与Cl^-有一定的比例。过程中有少量草酸钯、草酸铜和氧化钯、氧化铜沉淀生成，使溶液中Pd^{2+}和Cu^{2+}浓度下降，需定期取出沉淀物再生后变成Pd^{2+}、Cu^{2+}的醋酸溶液不断补充到反应溶液中。反应中有机氯化物副产的生成消耗掉Cl^-，也需连续补充。反应溶液水含量应严格控制，以便调节乙醛的生成量。

乙醛作为副产物可能有两个来源，反应式表示如下：

$$CH_2{=}CH_2 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl \quad (49)$$

$$CH_3COOCH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3CHO + HOOCCH_3 \quad (50)$$

乙醛氧化制成醋酸可为本工艺提供原料，这是液相法的特点之一。

已经建立生产装置的乙烯液相法醋酸乙烯都采用一段法工艺，主要设备反应器、冷凝器、吸收塔及其连接管道都存在Cl^-的腐蚀问题。设备材质用不锈钢都不耐腐蚀，须用纯钛或钛合金制造，价格较高。

4.3.4. 发展中的一氧化碳法[56～59]

70年代发生两次世界性石油大涨价促使人们重新评价煤化学，80年代初以一氧化碳为起始原料合成有机化工产品的研究开发有较大的进展。美国Halcon公司和Air Products公司合作进行用CO为原料合成醋酐和醋酸乙烯的研究，并完成了中间试验。过程的第一步醋酸甲酯和CO反应生成醋酐已建有生产装置。第二步醋酐加氢生成二醋酸-1，1-亚乙酯和1，2-二醋酸乙二醇酯。第三步将第二步的两种生成物热裂解成醋酸乙烯和醋酸（可循环使用）历史上曾是成熟的工艺（Celanese法），只要经济上合理，即可实现工业化。

日本三菱瓦斯公司改进Halcon法，以甲醇和CO合成乙醛，以醋酸甲酯和CO合成醋酐（这一步同Halcon法），乙醛和醋酐以Celanese工艺制成醋酸乙烯。

上述两法在技术上虽可行，但目前经济上尚缺乏竞争力。

4.4. 技术发展趋势[39,60,61]

醋酸乙烯的生产方法，无论是乙烯法还是乙炔法，技术上已渐趋成熟，所以有关技术进展方面的文献报道甚少。在乙炔法中，日本曾研究用氧化锌代替醋酸锌，并用新的高强度活性炭载体来制备催化剂，提高其活性、选

择性和耐磨性，减少流化床反应器中催化剂的流失，此法已在生产上应用。中国这方面也有不少研究成果。吉林化纤研究所和福建维尼纶厂合作，研制成煤质炭代替椰子壳炭为载体的新型醋酸锌催化剂，2×10^3t/a的中试结果表明，催化剂活性可提高10%。另一种新的催化剂用氧化锌，氯化锌/活性炭制成，中试验证，活性可比醋酸锌催化剂提高30%，在解决氯离子流失新产生的腐蚀问题后，便可用于现有生产装置。

乙烯气相法催化剂也有改进，Hoechst公司和Bayer公司继续合作开发Bayer Ⅱ型催化剂，在维持高选择性(90%以上)不变的条件下活性提高1倍，已在生产上应用。称为改良Bayer法。中国石油化工总公司上海石油化工研究所研制成功CT-2型催化剂代替进口的Bayer Ⅰ型催化剂，生产装置使用结果证明各项性能优于进口催化剂，使用二年半后，选择性仍然高达92%，对比之下，Bayer Ⅰ型催化剂只用一年，选择性已降至90%以下。

5. 经济概况

醋酸乙烯是有机化工重要原料之一，世界上工业较发达的国家都有生产装置，1989年总生产能力约3.65×10^6t/a，详见表5[17]。

表5 世界醋酸乙烯生产装置①

国家	公司	规模 10^4t/a	工艺
美国	Hoechst Celanese	50.0(两套)	改良Bayer法
	Du Pont	24.0	改良Bayer法
	UCC	25.0	改良Bayer法
	Quantum	27.0	USI法
加拿大	Celanese Canada	5.0	改良Bayer法
墨西哥	Celanese Mexico	5.7(两套)	USI法
联邦德国	Hoechst	15.0	改良Bayer法
	Wacker Chemie	8.0	改良Bayer法
法国	Rhône Poulenc	15.5	乙炔法
英国	BP	9.0	改良Bayer法
意大利	Montedipe	5.8	乙炔法
西班牙	Monmeros Espandes	2.8	乙炔法
	Taragon' Quimica	7.5	乙炔法
日本	电气化学	6	Bayer法
		6	乙炔法
	可乐丽	23.6(两套)	Bayer法
	日本合成	13.2	Bayer法
	信越	8.0	Bayer法
	昭和乙酰	8.0	Bayer法
朝鲜	三八维尼纶厂	10.0	乙炔法
中国②		48.4	(乙烯法、乙炔法都有)

① 苏联及东欧各国未见统计数据。

② 包括台湾省，详见表6。

表6 中国醋酸乙烯生产装置[17]

生产厂	规模，10^4t/a	工艺
上海石油化工总厂化工一厂	6.6	乙烯Bayer法
四川维尼纶厂	9.0	天然气乙炔法
北京有机化工厂	3.8	电石乙炔法
福建维尼纶厂	2.3	电石乙炔法
广西维尼纶厂	2.0	电石乙炔法
湖南维尼纶厂	2.2	电石乙炔法
兰州维尼纶厂	2.0	电石乙炔法
安徽维尼纶厂	2.0	电石乙炔法
贵州有机合成厂	2.0	电石乙炔法
石家庄维尼纶厂	2.0	电石乙炔法
山西维尼纶厂	2.0	电石乙炔法
江西维尼纶厂	2.0	电石乙炔法
云南维尼纶厂	2.0	电石乙炔法
中国台湾塑料公司	8.5	Bayer法
	小计48.4	

生产装置的经济规模随不同工艺而异，就目前占主导地位的乙烯气相Bayer法来说，Bayer公司认为合适的规模为5×10^4～7.5×10^4t/a。这样只需一台反应器（反应管约5000根）和一台循环气体压缩机。按1972年1月联邦德国的市场价格，界区内投资为2500万马克，生产成本分析如表7所示。

表7 乙烯气相Bayer法生产成本分析[62]

项目		成本，英镑/t
原料费	乙烯	10.10
	醋酸	47.50
	氧气	2.27
		小计59.87
公用工程费	电	1.2
	冷却水	2.43
	锅炉用水	2.0
	燃料	0.85
	催化剂及药品	2.0
		小计8.48
直接费用	人工与管理费	0.09
	维修保养费	2.23
	日常费用	2.37
折旧费和利息		8.37
		小计13.06
总生产		81.41

注：规模为6×10^4～7×10^4t/a。1968年数据。

从表7可以得知，醋酸乙烯生产成本中，原料费占73%，在石油价格比60年代高得多的今天，降低原料单耗显得更为重要。

乙烯法问世后，当时因其生产成本比乙炔法低而获得快速发展。表8列出两种原料路线生产成本对比数据[44]。

表8　乙炔法和乙烯法醋酸乙烯生产成本对比

项　目	单价① 美分/磅	乙炔气相法 美分/磅	乙烯气相法 美分/磅
乙炔	10	3.1	
乙烯	3		1.2
醋酸	6	4.3	4.5
氧气	0.5		0.1
其它可变成本		0.6	0.4
总可变成本		8.0	6.2
经常费用		0.4	0.5
折旧费②		1.1	1.5
总计		9.5	8.2

① 1972年数据。

② 按投资回收率8%计。

近几年来石油的不断涨价使得乙炔与乙烯的价差有所缩小，有利于乙炔法醋酸乙烯的发展。

各种方法生产醋酸乙烯的原料单耗和能耗数据如表9所示。

表9　醋酸乙烯工业装置单耗和能耗

项　目	乙烯气相法 (Bayer法)	电石乙炔法	天然气乙炔法
乙烯，kg/t	383		
乙炔，kg/t		340	335
醋酸，kg/t	738	745	723
O_2，m^3/t	220		
水，t/t	360	174	239
电，度/t	201	175	119
汽，t/t	3.4	4.7	2.6

6.　包装、贮存和运输

醋酸乙烯是易燃物，贮存、运输时都应注意安全措施。

醋酸乙烯通常贮存在桶、槽或罐中，结构材料为普通碳钢(酚醛树脂衬里或玻璃搪瓷衬里)、铝和不锈钢。铜及其合金会造成脱色并抑制聚合，单体须经蒸馏后使用。

醋酸乙烯装在贮槽时，要特别注意安全。因为醋酸乙烯蒸气在空气中的爆炸极限为2.6～13.4%（体积），常温下贮槽上方的空间会形成爆炸性混合气体。此外，空气中的O_2可与醋酸乙烯反应，生成微量过氧化物而引起暴聚，大量反应热难以排出，造成过热而导致贮槽爆炸。一般都在贮槽上方充以工业N_2，并略为超过常压。

光线照射和日晒受热都可诱发自由基使醋酸乙烯自行聚合。雨水的漏入会使醋酸乙烯水解而降低产品质量，所以贮槽需严格密封。夏天时露天部分要加喷淋水冷却，使贮槽中醋酸乙烯的温度保持在30℃以下。或者贮槽外壳涂以白漆，使在夏季湿热气候条件下尽量降低贮存温度。

醋酸乙烯在贮存和运输过程中一般都加入阻聚剂以防聚合。对氢醌、对苯二酚、氢醌单甲醚或二苯胺等是常用的阻聚剂，加入量视新要求的贮存期而异。

醋酸乙烯的运输一般用桶装或槽车，公路或铁路输送，长距离则用船运。任何运输设备都要防静电和防爆。船运应有红色的警告标志。料液输送不许用空气压流的方法，以防自燃和爆炸。

7.　产品规格

国际上醋酸乙烯产品都是高纯度的，含量在99.8%以上，即聚合级的。市场上醋酸乙烯有三个等级，依其中阻聚剂含量而定。加入低氢醌级的醋酸乙烯以在运输期2个月内使用为限，其中对氢醌含量为3～7ppm。中氢醌级含对氢醌12～17ppm，聚合前可存放4个月。第3等级是长期贮存的，宜加阻聚能力更强的二苯胺为阻聚剂，加入量200～300ppm，聚合前须通过蒸馏预以除去。

醋酸乙烯产品质量标准各生产厂略有不同，有些微量杂质对质量影响不大，但乙炔法生产的醋酸乙烯中含微量丁烯醛以及多乙烯基乙炔等，对聚合有影响，使聚合物分子量难以控制。

表10列出不同工艺所生产的醋酸乙烯典型数据。

表10　醋酸乙烯产品质量规格

项　目	Bayer法	USI法	乙炔法
含量，%（重量）	≥99.9	99.9	>99.8
相对密度 d_4^{20}	0.9338	0.9338	0.9335～0.9340
沸程，℃	72～73	72.4～72.8	72.3～73
醋酸，ppm	≤50	25～50	<50
水分，ppm	≤400	50～300	<400
醋酸甲酯，ppm	<200	<10	
醋酸乙酯，ppm	<300	<25	
醛，ppm	≤200		<1000
非挥发物	<50	8	
色度 APHA	<5	<5	
活性度，min	11.5（偶氮二异丁腈作引发剂）	105（H级）	140（H级）

8. 分析和测试方法

醋酸乙烯及其所含杂质工业上一般用气相色谱法和普通化学分析法加以分析测试。最好使用同时带有氢焰离子检测器和热导池检测器的气相色谱仪，并附有改进的流量控制系统[63]。中国生产的各种气相色谱仪均能满足分析要求，担体、固定相以及色谱条件可根据不同组分要求而选定。

醋酸乙烯纯度分析，其绝对含量一般用化学分析法，即溴加成法。在试样中加入过量的溴，再加入过量的碘化钾溶液，然后用标准的硫代硫酸钠溶液滴定。酸值用标准苛性钠（或苛性钾）溶液滴定。醛含量用加入过量亚硫酸氢钠，再用标准碘溶液滴定。水分用 Karl Fischer 法测定。

一些生产厂还用经验方法测定醋酸乙烯单体的活性度作为单体质量的一个指标。其方法是测定一个给定量的试样在标准聚合条件下聚合时的升温速率或体积收缩率以及引发时间。

此外，美国材料和试验学会（ASTM）规定的一些标准方法也常被其它国家所采用。它们是：

ASTM D-2086 醋酸乙烯和乙醛中酸值的标准测试方法；

ASTM D-2190 醋酸乙烯的标准规格；

ASTM D-2191 醋酸乙烯中乙醛含量的标准测试方法；

ASTM D-2193 醋酸乙烯中氢醌的标准测试方法；

ASTM D-1363 易挥发性溶剂中水分含量的标准测试法（Fischer 试剂滴定法）；

ASTM E-203 用 Karl Fischer 试剂测定水分的标准方法。

9. 毒性和保健

醋酸乙烯对人体的毒性不大，经口腔服入或皮肤吸收都没有严重的危险，也没有长期的慢性效应。如果误服了醋酸乙烯，可饮服大量食盐水催吐予以排除。皮肤或眼睛长时间与醋酸乙烯接触会引起严重的刺激或起泡，应该避免。醋酸乙烯蒸气对人体鼻、喉没有特别的刺激性，但从保健和安全的观点考虑，生产现场应有良好的通风设备和工业卫生措施。在苏联曾规定空气中醋酸乙烯蒸气含量不得超过 0.2mg/m³，但大多数国家没明文规定，有的生产厂根据长期经验认为即使此含量高达 1～5ppm 对操作人员也没明显的影响。

用醋酸乙烯对动物进行毒性试验的结果如下：鼠类口服致死量 2.9g/kg，通过皮肤吸收的致死量为 24h 内 5ml/kg，试验动物暴露在含 1000ppm 醋酸乙烯蒸气的空气中，4h 内并不因呼吸困难而死亡。但醋酸乙烯蒸气浓度达到 4000ppm 时，则有一半试验动物在 2h 内死亡。

采用的急救措施是：误口服者——催吐；呼吸入肺者——供以新鲜空气，使患者保持温暖和安静，必要时施以人工呼吸；皮肤接触者——大量水冲洗；眼睛接触者——用蒸馏水（或清洁自来水）洗 15min。

10. 用 途

醋酸乙烯在工业上的应用常以聚合物的形式出现，（见聚醋酸乙烯；聚乙烯醇和聚乙烯醇缩醛），主要是均聚物，其次是共聚物。聚醋酸乙烯及其水解产物聚乙烯醇在轻工、纺织、造纸、建筑甚至食品工业上都有广泛的用途。

不同地区和国家醋酸乙烯的用途分配有较大的差别。美国和西欧各国醋酸乙烯 50%以上用于生产聚醋酸乙烯乳胶（PVAc），用作粘合剂和涂料。这些国家环境保护要求高，严格限制苯类溶剂油漆，聚醋酸乙烯作为水基漆用量很大。约 30%醋酸乙烯用于生产聚乙烯醇（PVA），其中相当数量作纺织浆料使用。另约 10%用于生产各种共聚物。这些国家的共同特点是几乎都不生产维尼纶。相反，亚洲国家的醋酸乙烯则主要用于生产维尼纶，中国、日本和朝鲜三国生产的维尼纶约占世界维尼纶总产量的 98%以上。但日本近年来醋酸乙烯的用途分配有较大的变化，维尼纶不再占绝对优势。虽然聚乙烯醇占醋酸乙烯用途的 76%，但大部分聚乙烯醇主要用于纺织助剂、纸张加工助剂和粘合剂，只有 21.6%用来制造维尼纶。而且用醋酸乙烯直接制造聚醋酸乙烯和聚醋酸乙烯-乙烯共聚物（EVA）的量明显增加。中国的情况也是如此，近年来醋酸乙烯非纤维方面的应用有较快增长。聚醋酸乙烯乳胶、聚乙烯醇以及 EVA 乳胶在粘合剂、纺织助剂和涂料方面的使用量日益增加，以致市场上经常出现供不应求的现象。

分子量在 3 千到 3 万左右的聚醋酸乙烯有一定的数量用于制造口香糖胶基。

醋酸乙烯用于与丙烯腈共聚，以改进丙烯腈纤维的着色性，其用量不大。

醋酸乙烯与氯乙烯的共聚物产量比较大。美国醋酸乙烯在这方面的用量约占总产量的 8%。这种共聚物主要用作地板弹性砖、唱片和液体涂料等。

醋酸乙烯与丙烯酸及其酯类的共聚物乳胶是一种性能良好的油漆，可用作外墙涂料，价格比丙烯酸类油漆便宜，发展很快。美国 1977 年醋酸乙烯-丙烯酸酯类油漆的消费量占油漆总消费量的 61%[64]。

有一定量的醋酸乙烯用于制造合成润滑油添加剂。

参考文献

[1] DT 271381(1912), Klatte, F. (Chemische Fabriken Griesheim-Electron).

[2] DT 403784(1921), (Consortium für Electrochemische

Industrie).
[3] Leonard, E. C., "Vinyl and Diene Monomers", Part 1, pp. 268～328, John Wiley & Sons, New York, 1970.
[4] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4 Aufl, Band 23, S 598～605, 1982; 3 Aufl. Band 18, S. 75～83, 1967, Verlag Chemie GmbH.
[5] Моисеев, И. И., и др., Докл Акад наук., (133), 377 (1960).
[6] *Chemical Age*, **99**(2619), 14(1969); *Eur. Chem. News*, (51), 22(1973).
[7] US 3190912(1962), (National Distillers).
[8] BE 627888(1963), (Bayer); US 3275680(1963), (Bayer-Hoechst).
[9] DAS 1244766(1965), (Knapsack).
[10] DAS 1296138(1967), (Hoechst).
[11] Schwerdtel, W., *Chem. Ing. Tech.*, **40**, 781～784(1968).
[12] Schwerdtel, W., *Hydrocarbon Processing*, **47**(11), 187 (1968).
[13] *Euro. Chem. News*, **22**(551), 36(1972).
[14] Bedell, K. B., *Hydrocarbon Processing*, **51**(11), 141(1972).
[15] *Hydrocarbon Processing*, **46**(4), 146(1967).
[16] US 2425389(1945); US 2859241(1956); *Pet. Refiner*, **40**(11), 308(1961).
[17] 中国石油化工总公司有机原料科技情报中心站数据库, (1990).
[18] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 21, pp. 770～801 1984.
[19] 上海化工学院, 上海石油化工研究所, 化学学报, **34**(2), 79(1976); **35**(1,2), 27(1977).
[20] "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 15, pp. 531～661, John Wiley & Sons, New York, 1971.
[21] *Chem. Ber.*, **98**, 1673(1965).
[22] US 2397341(1940), (Du Pont).
[23] Marvel, C. S., et al., *J. Org. Chemistry*, **4**, 252(1939).
[24] Milas, N. A., et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1844～1847 (1939).
[25] Rieche, A., et al., *J. Prakt.* Chem., (4), 28; 181(1965).
[26] DRP 709129(1937); Alder, K., et al., *Liebigs Ann. Chem.*, **543**, 8; 21(1940).
[27] Morrison, G. O. et. al., *Trans. Electrochem. Soc.*, **63**, 446(1933).
[28] DE-OS 2521470(1975), (Snamprogetti).
[29] Adelmann, R. L., *J. Org. Chem.*, **14**, 1057(1949).
[30] Swern, D. et al., "Organic Synthesis Collective", vol. 4, p. 977, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
[31] DT 555224, (1927), (Consortium Elektrochem. Ind.); DT 1618426(1967), (Hoechst).
[32] DE-AS 1283226(1967), (Bayer).
[33] Samanos et al., *J. of Catalysis*, (23), 19(1971).
[34] Seisiro, N. et al., *J. of Catalysis*, (17), 366(1970); (23), 315(1971).
[35] Wieland, J. H. et al., *Chem-Ing-Tech.*, **54**(6), 605(1982).
[36] FR 2054085(1971), (Bayer).
[37] DE-OS 2627001(1977), (Mitsubishi Kasei).
[38] Tamura, M. et al., *Chem. Economic & Engineering Review*, **12**(9), 32(1980).
[39] 孙培义, 合成纤维工业, (1), 31(1981)。
[40] BE 627888(1963), (Bayer).
[41] DE-AS 1244766(1965), (Knapsack).
[42] DE-AS 1296138(1967), (Hoechst).
[43] GB 1246015(1971), (Bayer).
[44] Stobaugh, R. B. et al., *Hydrocarbon Processing*, **51**(5), 153～161(1972).
[45] 大前劭, 日化協月報, **40**(5), 13～18(1987); 石油化工訳丛, (4), 1～17(1988).
[46] GB 1215210(1970), (National Distillers).
[47] Lock, J., *Processing Technology*, **18**(3), 119(1973).
[48] Brown, R. D., et al., *Chemical Engineering Progress*, **74**(11), 11(1978).
[49] Miller, S. A., "Ethylene and Its Industrial Derivatives", pp. 942～959, Ernest Benn Ltd., London, 1969.
[50] *Chemical Week*, **91**(24), 57(1962).
[51] US 2425389(1945); US 2859241(1956), (Celanese).
[52] *Hydrocarbon Processing*, **44**(11), 287(1965).
[53] GB 964001(1964), (ICI).
[54] DE-AS 1191366(1961), (Hoechst).
[55] *Hydrocarbon Processing*, **45**(11), 171～173(1966); **46**(4), 146～149(1967); **48**(11), 247(1968).
[56] DE-OS 2610035(1976); 2856791(1978), (Halcon).
[57] *Chemical Engineering*, **86**(3), 49(1979).
[58] EP 0025702(1980); 0034062(1981), (Mitsubishi Gas).
[59] 化学と工業, **34**(9), 719(1981).
[60] 宮沢三郎等, 工業化学雑誌, (68), 485(1965)。
[61] EP 12968(1980), (Hoechst).
[62] *Brit Chem. Eng.*, 15(5), 692(1970).
[63] Germaine, R. W. et al., *J. Chromatography*, (43), 33 (1969).
[64] *Modern Paint and Coatings*, **42**(12), 150(1979).

cuzhi xianwei he sancuzhi xianwei

醋酯纤维和三醋酯纤维 Acetate and Triacetate fibers

见纤维素醋酯纤维和三醋酯纤维。

cuiganji

催 干 剂 Driers

见金属皂。

cuihua he cuihuaji

催化和催化剂　Catalysis and Catalysts

李宣文　北京大学化学系

1.　概述 …… 762
1.1.　催化剂与催化作用 …… 762
1.2.　催化作用在国民经济中的地位 …… 762
1.3.　催化作用的历史回顾 …… 762
2.　工业催化剂的性能 …… 763
2.1.　催化活性 …… 763
2.2.　催化剂的选择性 …… 764
2.3.　催化剂的稳定性 …… 764
3.　催化作用原理 …… 765
3.1.　多相催化反应的多步骤性 …… 765
3.2.　动力学区与扩散区 …… 765
3.3.　催化剂表面的有效利用率 η …… 766
3.4.　催化剂的孔结构对选择性的影响 …… 767
3.5.　催化剂结构的几何因素与催化作用 …… 768
3.6.　催化作用的电子概念 …… 769
3.6.1.　金属催化剂的电子概念 …… 769
3.6.2.　半导体的催化作用 …… 769
3.7.　多相催化反应机理 …… 771
3.7.1.　以化学吸附为特征的反应机理 …… 771
3.7.2.　碳正离子为中间物的反应机理 …… 771
3.7.3.　双功能催化反应 …… 772
3.7.4.　氧化物催化剂表面以电子转移为特征的反应机理 …… 772
3.8.　均相催化反应 …… 773
3.8.1.　络合加氢 …… 773
3.8.2.　乙烯氧化为乙醛（Wacker Process） …… 773
3.8.3.　钴盐催化氧化反应 …… 773
3.8.4.　钴催化的氢甲酰化反应 …… 773
3.8.5.　羰基铑催化氢甲酰化 …… 773
3.8.6.　Monsanto 生产醋酸的工艺过程 …… 774
3.8.7.　Ziegler-Natta 聚合反应机理 …… 774
4.　催化作用在工业化学中的应用 …… 774
4.1.　无机化学品的生产 …… 774
4.2.　有机化学品的生产 …… 775
4.3.　石油炼制中的催化作用 …… 777
4.4.　合成燃料油的生产 …… 777
4.5.　环境污染控制中的催化作用 …… 777
4.6.　能源转化的催化作用 …… 777
5.　催化剂的类别 …… 778
5.1.　金属及合金催化剂 …… 778
5.2.　氧化物催化剂 …… 779
5.3.　盐类催化剂 …… 780
5.4.　硫化物催化剂 …… 780
5.5.　酸性催化剂 …… 780
5.6.　双功能催化剂 …… 781
5.7.　金属配位络合物催化剂 …… 781
5.8.　酶 …… 782
6.　催化剂的制备 …… 783
6.1.　沉淀 …… 783
6.2.　老化及水热处理 …… 784
6.3.　过滤与洗涤 …… 784
6.4.　干燥 …… 784
6.5.　焙烧 …… 784
6.6.　成形 …… 785
6.7.　浸渍 …… 785
6.8.　活化 …… 786
7.　催化剂表征 …… 786
7.1.　催化剂宏观物性的研究 …… 786
7.2.　催化剂的化学性质 …… 786
7.3.　机械性能 …… 786
7.4.　催化性能 …… 787
8.　催化工艺 …… 787
8.1.　催化工艺流程的选择 …… 787
8.1.1.　催化剂的性质对工艺流程的影响 …… 787
8.1.2.　催化反应的热力学性质对催化工艺的影响 …… 788
8.2.　催化反应器 …… 788
8.2.1.　气固两相反应器 …… 788
8.2.2.　气液固三相反应器 …… 789
参考文献 …… 790

1. 概 述

1.1. 催化剂与催化作用

少量物质就能加速化学反应，且在反应之后不会消耗，这种物质被称为催化剂。由催化剂加速化学反应的作用被称为催化作用。

催化剂通常只能加速热力学上可能的反应，而不能改变可逆反应中化学平衡的位置。这是因为催化剂以同样的程度加速正反应与逆反应。所以，在可逆反应的情况下，加速正反应的催化剂同样适用于逆反应。

一个化学反应体系可能向热力学上许可的若干方向转化。适当地选择催化剂，可使反应朝所需的方向进行，这就是催化剂作用的选择性。

催化剂能加速化学反应并使反应选择定向的性能、使其在化学工业与石油化学工业上得到广泛的应用。

当催化剂为固体，反应物为气体与/或液体时，反应是在不同相的界面上进行的，这属于多相催化作用。为强调反应物分子与催化剂表面接触才能进行催化作用，有时将多相催化称为接触催化。

如果催化剂被溶在反应物的介质或溶剂中，反应物与催化剂在同一相中进行催化作用，这就是均相催化。例如，它们都在液相或气相中。均相催化剂通常是一些组成大体上确定的化合物或配位络合物，它们以分子态分散在反应物的介质中，与反应物分子结合后将其活化。溶液中的酸碱催化，铑的络合物促使甲醇羰基化制醋酸，以及过氧化苯甲酰催化乙苯聚合，都是均相催化的例子。

不同相中反应物之间的反应被催化剂加速，称为相转移催化(见相转移催化)。例如一种反应物为有机液体，或者是溶解在有机溶剂中的固体物质，另一种反应物是在水溶液中的盐类或氢氧化物。当催化剂不存在时，反应进行得很慢或者根本不反应。而当使用季铵盐或鏻盐作催化剂时，促进了反应物在相之间转移，从而使它们之间的反应快速有效地进行。

另外有一类催化作用具有生物活性和高选择性，它是通过酶使反应加速与定向，这就是酶催化作用，或称为生物催化。这种催化作用在温和的反应条件下，例如在0～40℃之间的稀溶液中，就有高活性和特别高的选择性。这类催化作用有些是在生物体内进行的。发酵法制酒精，奶酪制造以及工业污水的生物净化是酶在工业中应用的例子。

1.2. 催化作用在国民经济中的地位

以多相催化和均相催化为基础的催化方法与工艺过程，是现代化学工业与石油化学工业的基础与核心[1]。国民经济与人民生活中必需的物质与材料的生产，如橡胶、合成纤维、合成树脂、医药、染料、颜料、农药、洗涤剂等的单体或中间体；保护人类健康防止汽车尾气和工业废气对环境的污染；石油工业与石油化学工业中的精制过程与转化反应，都需要催化剂的参与。1986年美国的国民生产总值中，20%的产品是通过催化剂制造出来的，相当于7500亿美元的产值[2]。由此可见催化剂与催化工艺在国民经济中的重要性。

催化剂与催化工艺的不断发展，为物质财富的创造、人类健康与周围环境的保护，开辟着新的、更加有效的途径。美国国家科学院和国家科学技术委员会，曾推荐化学催化为化学学科优先发展的三个领域之一。建议在多相催化、均相催化、光催化、电催化以及人工酶催化等方面加强基础研究，促进催化剂的制造由技艺向科学转化，并为新型催化剂的开发奠定科学的基础。

1.3. 催化作用的历史回顾

催化作用为最古老的应用科学之一。当人们用发酵酿酒和制造食品时就在应用酵母了。但催化作用作为科学名词是Berzelius在1836年提出来的。在此之前，H. Davy发现CO和乙烯可在铂丝上进行无焰燃烧（1817年），就在欧洲引起对催化研究的兴趣。1831年P. Philips应用铂催化剂获得了SO_2催化氧化的专利。1838年C. F. Kuhlman报道铂促进氨氧化制硝酸。1897年P. Sabatier和J. B. Senderens发现镍可催化乙烯加氢。

进入20世纪以后，催化剂与催化工艺的研究与开发，进入飞速发展的时期。每十年中都有新催化剂与催化工艺问世[2]，表1就是发展概况的记录。

表1 20世纪催化剂与催化工艺的进展

年 代	实现的催化工艺	催化剂
1900～1909	油脂加氢制人造黄油	Ni
	由CO与H_2反应制甲烷	Ni
1910～1919	乙炔水合制乙醛(库切洛夫反应)	Hg盐
	煤加氢制液体燃料	Fe
	合成氨(Haber-Bosch Process)	Fe
1920～1929	苯氧化为马来酸酐	V_2O_5
	萘氧化为邻苯二甲酸酐	V_2O_5
	CO与H_2合成甲醇	
	水煤气合成石油烃(Fischer-Tropsch Synthesis)	Co,Fe+助催化剂
	乙醇合成丁二烯(Лебедев反应)	Mg,Zn,Al,Si
1930～1939	固定床催化裂化(Houdry Process)	酸性白土
	乙烯氧化成环氧乙烷	Ag
	异丁烷与烯烃烷基化制高	

续表

年　代	实现的催化工艺	催化剂
	辛烷值汽油	$AlCl_3$,H_2SO_4
	聚氯乙烯	过氧化物
	高压聚乙烯	过氧化物
1940～1949	烯烃加氢甲酰化制醛酮	Co,均相
	铂重整生产汽油与芳烃	Pt/Al_2O_3
	环己烷氧化环己酮、环己醇及尼龙	Co,均相
	苯加氢制环己烷	Ni,Pt
	合成橡胶	
	丁苯橡胶	Li 或过氧化物
	丁腈橡胶	过氧化物
	异丁(烯)橡胶	Al
1950～1959	高密度聚乙烯	Ti 或 Cr
	聚丙烯	$TiCl_3$ 烷基铝
	聚丁二烯橡胶	Ti,Co,Ni
	加氢脱硫及精制	Co,Mo 硫化物
	乙烯制乙醛 (Wacker Process)	Pd/Co,均相
	对二甲苯氧化制对苯二甲酸	Co/Mn,均相
	乙烯低分子聚合制 α-烯烃	$AlEt_3$,均相
	加氢裂化	Pt/酸性氧化铝
1960～1969	丁烯氧化制马来酸酐	V,P 氧化物
	丙烯氨氧化制丙烯腈	Bi,Mo 氧化物
	丙烯氧化制丙烯醛、丙烯酸	Bi,Mo 氧化物
	二甲苯临氢异构化	Pt/Al_2O_3
	丙烯分解制乙烯与丁烯	W
	丁二烯腈化制己二腈	Ni,均相
	改进的双金属重整催化剂	Pt Re
	改进的裂化催化剂	沸石
	甲醇羰基化制醋酸	Co,均相
	乙烯氧氯化制氯乙烯	Cu
	乙烯氧化制醋酸乙烯	Pd/Cu
	邻二甲苯氧化制邻苯二甲酸酐	V,Ti 氧化物
	由过氧化氢氧化制环氧丙烷	Mo,均相
1970～1979	CO 与 H_2 低压合成甲醇	Cu,Zn,Al 氧化物
	甲醇加氢甲酰化制醋酸	Rh 络合物
	改进的邻二甲苯异构化催化剂	沸石
	乙烯与 α-烯烃共聚制低密度聚乙烯	Ti-Cr
	改进的聚丙烯催化剂	Ti
	乙烯低分子聚合与分解制 α-烯烃	Ni 和 Mo/W,均相
	改进的氢甲酰化催化剂 (Union Carbide)	Rh,均相
	由 α-氨基丙烯酸制手性氨基酸	Rh,均相

续表

年　代	实现的催化工艺	催化剂
1980～	由甲醇合成汽油	ZSM-5 沸石
	由水煤气使醋酸甲酯羰基化制醋酸酐	Rh,均相
	叔丁醇氧化制甲基丙烯酸甲酯	Mo 氧化物
	改进煤的液化工艺	Co,Mo 硫化物
	改进煤的气化工艺	主族金属盐类
	控制环境污染的催化剂	Rh
	丙烯定向聚合催化剂	Ti-Al
	丙烷丁烷制芳香烃	Ga-ZSM-5 沸石

由表 1 可以看出，催化剂与催化工艺的发展历史，是一个不断革新、不断创造的过程。20 世纪每前进 10 年，就有新催化剂出现并取代旧催化剂。总之，催化工艺的进展有三个主要特征，一是发展迅速，二是催化剂品种多，产量大，三是由于测试工具的发展，新催化剂的研制、开发，正逐渐由经验走向科学。

利用新催化剂合成出性能更加优良的物质材料，满足工业、农业、国防和人们日益增长的对物质、文化生活的需要；通过新催化剂，使生产过程更加合理、成本大大降低，从而创造更大的经济效益；利用催化剂，保护人类赖以生存的环境，提高人们的健康水平。正如 Houdry 所说："催化科学是为提高人们的生活水平、健康程度而创造丰富、优质的产品服务的。"

2.　工业催化剂的性能

催化剂能否在工业上应用，取决于它的催化活性、选择性与稳定性。

2.1.　催化活性

催化活性是指催化剂加速反应的程度。由于没有催化剂时，反应几乎是不进行的，因此，人们可以直接用反应速度表示催化剂的活性。在多相催化反应中，催化活性可以用单位质量（单位表面积或单位体积）催化剂所加速的反应的速度常数表示，常常称为比活性。在均相催化反应中，则用每摩尔催化剂所加速的反应的速度常数表示。

表示催化活性有时用周转数 (turnover number) 或周转频率(turnover frequency)，即在每秒内每个活性位上转化反应分子的数目。显然，这样表示催化活性不仅要测定固体催化剂表面上的反应速度，而且要测定表面上活性位的数目。这两个物理量的测定不是轻而易举的。

在实际应用中，催化活性常用反应物的转化率表示。在多相催化反应中，转化率除与温度、压力有关外，还与空间速度或接触时间有关。所谓空间速度，是指在一小时内通过催化剂床层的气体或液体，在标准状态下的体积与催化剂体积之比。一般说来，空间速度愈大转化率愈小。这样，在同样的温度、压力和空速下，用转化率的大小可以判断催化活性的高低。所谓接触时间，是指与催化剂同体积的反应物，通过催化剂床层的时间。如果接触时间以小时计，接触时间则为体积空速的倒数。如果接触时间以秒计，则应以体积空速除以 3600 s。当用同样反应条件下相同的转化率评价催化剂时，接触时间愈短者催化活性愈高。

在多相催化反应中，催化活性取决于催化剂的化学组成与结构，还取决于催化剂的宏观结构性质。多数固体催化剂为多孔性物质，其宏观结构（texture）性质是指比表面、孔体积和孔分布。比表面与孔体积分别表示每克催化剂的表面积和孔体积。

多相催化反应是在固体催化剂表面进行的，反应速度与催化剂的表面积成正比。因此，催化活性可用下式表示：

$$A = a \cdot s$$

式中 A 为催化活性，s 为催化剂的表面积。显然，a 的物理意义为单位催化剂表面上的催化活性，也就是比活性。比活性 a 只取决于催化剂的化学组成与结构，而与催化剂的宏观结构性质无关。因此，用比活性评价催化剂可以比较好的反映出催化剂固有的催化活性——本征活性。

对于不具有孔隙的颗粒催化剂，其整个表面都是有效的。由于多孔催化剂含有很多的孔内表面，反应物分子不容易达到，而外表面和孔口附近的表面，易被反应物分子接近。这时，不是所有催化剂的表面都能起催化作用，只有外表面、大孔的表面和小孔的孔口表面是有效的。催化活性与表面积的关系变为：

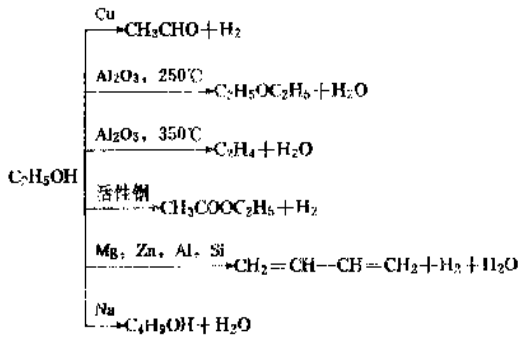
$$A = \eta \cdot a \cdot s$$

η 为表面有效系数，它与催化剂的孔大小、孔径分布及颗粒大小有关。

2.2. 催化剂的选择性

在一定的条件下，一个体系可以按热力学上可能的若干方向反应。当催化剂存在时，可使其中一个显著加速，这就是催化剂作用的选择性。适当地选择催化剂，可使化学反应朝我们所需要的方向进行，这是催化剂的选择定向作用。

乙醇在不同催化剂的作用下，可以实现热力学上可能的各种转化，例如：



催化剂的选择性可用数学表达式来表示。在同一催化剂表面上，可能进行平行反应，

其反应速度分别为 r_1 与 r_2，亦可进行连串反应，

$$A \xrightarrow{r_1} X \xrightarrow{r_2} Y$$

例如萘可以氧化成邻苯二甲酸酐，亦可氧化成顺丁烯二酸酐，还可能氧化成二氧化碳。鉴此相对选择性被定义为任何两个竞争反应速度之比，例如生成 X 的选择性为

$$S_1 = \frac{r_1}{r_2}$$

分数选择性的定义是，目的产物的生成速度与起始反应物转化速度之比。在平行反应中

$$S_1 = \frac{r_1}{r_1 + r_2}$$

在连串反应中则为

$$S_1 = \frac{r_1 - r_2}{r_1}$$

工业上常用目的产物生成的摩尔数与起始原料转化了的摩尔数之比表示选择性。这样，选择性与产率之间有下述关系：

产率＝选择性×转化率

转化率为起始反应物转化了的百分数。

欲改善催化剂的选择性，可用加速目的产物的生成速度，或者阻滞副产物的生成速度实现。例如在催化剂中加入助催化剂，或者加入选择性毒物。在乙炔和双烯的加氢中，Pd 催化剂用少量硫酸铅中毒，就能提高生成烯烃的选择性。

2.3. 催化剂的稳定性

催化剂的稳定性是指催化活性保持长久的程度。理

论上催化剂在反应后不会损耗，似乎可以无限制的使用下去。实际上，在反应过程中其活性和选择性都会下降，固体的形态也会遭受破坏，这是由各种原因造成的。如：

(a) 反应物、产物或溶剂对活性组分或载体的侵蚀。

(b) 可挥发性活性组分的流失，如重整催化剂中的F或Cl等。

(c) 金属晶粒的生长或聚集——熔结过程。

(d) 载体的晶体结构转化。

(e) 原料中毒物的作用使催化剂中毒。

(f) 烃分子在表面上的结焦与积炭，活性表面被屏蔽起来。

(g) 催化剂床层的重力负荷或压力的冲击，使催化剂磨损、粉化，甚至堵塞反应器。

因此，在催化剂制造中采取各种手段，在提高催化活性与选择性的同时，提高催化剂的化学稳定性、机械强度、良好的导热性能和热稳定性，这对于提高催化剂的寿命是十分重要的。

在烃类转化反应中，由于催化剂表面的积炭造成活性的下降，可用适当提高反应温度使活性恢复。当达到最高操作温度后，积炭后的催化剂可在控制反应温度，控制惰性气体与空气的比例等条件下，烧去表面上的积炭，使催化活性几乎完全恢复，这就是催化剂的再生过程。

催化剂的中毒，是在反应过程中，原料中含有的少量S、As、Se、Te、P或Sb的化合物，吸附在活性表面上，使其失去催化作用的能力。这类问题可用原料纯化或提高催化剂的抗毒性能来解决。

在催化反应器的高温下，或者在放热反应时造成的局部过热，会使催化剂中金属的晶粒长大，或者使活性组分熔结、挥发，也可能使催化剂的活性相转变为非活性相，从而降低催化剂的活性和使用寿命。这类问题可在催化剂中加入助催化剂，增加活性结构的稳定性解决，亦可用增强催化剂的热传导性能加以改善。

催化剂的寿命在很大的程度上取决于催化剂的机械强度。只有具有一定的强度，才能使催化剂承受住在装卸、运输、装填反应器以及操作过程中造成的压力或张力。催化剂在高大的固定床反应器床层中使用，或者在流化床中运转，还要承受高速气流的冲击。只有具有良好的机械强度，才能使催化剂经受住上述因素造成的挤压、摩擦和侵蚀作用，保证催化剂有足够长的寿命。

3. 催化作用原理

虽然催化剂在工业上的应用获得了巨大的成就，但在目前阶段，关于催化剂作用原理的知识还是有限的。催化剂作为化学反应计量方程式中的局外物质，如何活化反应物分子使反应加速，一直是催化基础研究的基本课题。

无论在均相催化还是在多相催化反应中，人们倾向于援引Sabatier[4]的中间化合物的概念，说明催化剂起作用的模式。

化学吸附、红外光谱、低能电子衍射（LEED）以及反应机理的研究表明，在绝大多数多相催化反应中、至少有一个反应物分子与催化剂表面作用[5]，生成介稳的中间化合物，从而实现对反应物分子的活化。这种中间化合物的生成，是通过离解式化学吸附，质子或电子的转移，或者通过化学键的重排。

由于多相催化作用发生在催化剂的外表面和内表面上，因此反应速度还取决于，受催化剂宏观结构性质制约的、向催化剂颗粒内外的传热和传质过程。

在均相催化反应中，催化作用的引发是由一个反应物与催化剂之间，形成反应性高的中间络合物或者中间化合物。这种中间络合物与另外的可能也处于配位状态的反应物进行反应，从而生成催化反应的最终产物。

3.1. 多相催化反应的多步骤性

多相催化反应是气体或液体反应物通过固体催化剂床层进行的反应。由于固体催化剂表面参与催化反应过程，多相催化反应应包括下述五个步骤：

(a) 反应物分子向催化剂表面扩散，

(b) 反应物分子在表面上吸附，

(c) 在吸附层上进行表面反应，

(d) 生成物分子由催化剂表面上脱附，

(e) 产物分子向空间扩散，离开表面区。

上述五个步骤不断循环，使反应物分子通过催化剂表面转化为催化反应的产物。这五个步骤连续而且畅通，催化反应就能顺利地实现。如果其中的一步，由于某种原因变得非常缓慢时，就会限制着整个催化反应的进程，成为催化反应的控制步骤。确定这个控制步骤，研究这一步骤进行缓慢的原因并加以克服，就会加速多相催化反应过程，提高催化作用的效率。

3.2. 动力学区与扩散区[6]

在多孔催化剂的情况下，催化反应发生在颗粒催化剂的外表面及其孔的内表面上。反应物分子和反应所需的热量必须传递到催化剂的表面上，才能促进反应的完成。

当气体（或液体）反应物通过催化剂颗粒时，在颗粒的周围形成一个或薄或厚的滞流层，阻滞反应物分子和热量向催化剂的表面扩散，从而在滞流层内和催化剂的孔内，形成外部的和内部的浓度梯度和温度梯度。这种梯度具有减小催化活性与选择性的倾向。这种情况发生在：

(a) 大颗粒多孔催化剂的固定床反应器，

(b) 低流速下操作，

(c) 剧烈的放热反应中。

在装有非孔催化剂的流化床反应器中，或者在固定床反应器高流速下操作，梯度效应可以减低到很小的程度，甚至能完全消除。

多相催化反应的传质与传热过程，常常以两种方式进行。第一种方式是反应物分子和热量，经过扩散穿过滞流层，到达催化剂的外表面，这就是外扩散过程。滞流层的厚度取决于流体的特性，以及流体通过催化剂床层的线速度，它决定着传质和传热的速度。第二种传质和传热过程是反应物分子和热量由催化剂的外表面向孔内表面扩散，这就是内扩散过程。

显然，无论在任何情况下，反应物分子向外表面的扩散速度，以及向内表面的扩散速度，都不能大于反应物分子穿过滞流层扩散流的速度。

由反应物分子的扩散速度与反应速度之比，可以区分多相催化反应进行的三个区域。

当反应物分子的外扩散速度远远大于催化剂表面上的反应速度时，即

$$k_d \gg k_i \cdot s$$

式中 k_d——扩散速度；

k_i——表面上的反应速度；

s——催化剂表面积。

反应是在动力学区进行（如图1a）。实验测定的反应速度等于催化剂表面上真实的反应速度。实验测定的活化能与反应级数，也与真实的活化能及反应级数一致。

在动力学区进行反应时，催化剂的外表面与内表面都起催化作用，催化剂的表面有效利用率 η 等于1。这时要进一步提高催化活性，就应设法增加催化剂比表面。

当反应物分子在催化剂孔内的扩散速度，小于表面反应速度时，在催化剂的孔内就会有反应物的浓度梯度和温度梯度产生，整个催化反应过程就会被内扩散所控制。图1b。这时催化剂的表面有效利用率 η 小于1。

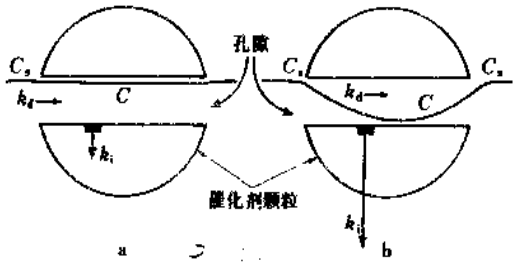


图1 反应物在催化剂颗粒内浓度的变化

在内扩散区进行的反应，实验测定的反应速度不是表面上真实的反应速度，它包含了扩散影响的因素。实验测定的活化能只是表面真实反应活化能的一半。而反应级数只是表面真实反应级数 n 值的 $\frac{n+1}{2}$。只有在一级反应时，内扩散区的反应级数才与真实反应的级数一致。

在内扩散区进行的反应，要提高催化效率，应设法增大催化剂的孔径，或者减小催化剂的颗粒，以便加快扩散过程的速度。

最后，当扩散速度与表面反应速度之比进一步减小，例如提高反应温度时，会达到外部传质控制整个催化反应的速度，即外扩散速度小于催化剂表面上的反应速度。这时反应在外扩散区进行。表面有效利用率 η 就更小了。

在外扩散区进行反应的速度，是反应物分子向外表面扩散的速度。活化能也是扩散的活化能，它的数值很小，只有20～25kJ/mol。反应级数为一级。

要提高外扩散区反应的催化效率，应提高反应物通过催化剂床层的线速度，减小颗粒周围滞流层的厚度，使扩散速度加快。

反应在外扩散区、内扩散区或动力学区进行，可由实验方法判断。例如当接触时间一定时，改变反应物通过催化剂床层的线速度。如果反应在外扩散区进行，反应速度就会随着线速度的增加而增大。而在内扩散区和动力学区进行的反应，不受线速度的影响。

改变催化剂的粒度可以判断反应是否在内扩散区进行。在内扩散区的反应速度与催化剂的粒度成反比，而在动力学区进行的反应与催化剂的粒度无关。

3.3. 催化剂表面的有效利用率 η [7,8]

将通常测定的反应速度与消除内扩散后所测定的速度之比，定义为催化剂表面的有效利用率，用以表征催化反应受颗粒内扩散控制的程度。

在球形颗粒催化剂上进行的气相反应，在不可逆、等温而且是一级反应的条件下，由Thiele-Wheeler理论可以推导出：

$$\eta_1 = \frac{3}{\varphi_1}\left[\frac{1}{\tanh\varphi_1} - \frac{1}{\varphi_1}\right]$$

φ_1 为无量纲量，称为Thiele模数[8]，它是反应速度与扩散速度相对大小的测定尺度，可用下式表示：

$$\varphi_1 = \frac{d_p}{2}\sqrt{\frac{k_i \cdot \rho_s \cdot S}{D}}$$

式中 d_p 为球形颗粒的直径，k_i 为表面反应速度常数，ρ_s 为催化剂颗粒直径，S 为催化剂的比表面，D 为反应物在孔内的有效扩散系数。

工业上的许多反应是在内扩散区进行的，其催化剂的表面利用率差别很大。萘在 V_2O_5 催化剂上氧化或邻苯二甲酸酐时，工业条件下的表面利用率达86%。苯酚在Ni催化剂上加氢时的表面利用率为72%。Cu-Co-Al催化剂合成甲醇时的表面利用率为45%。在高压下合成氨，使用5mm颗粒催化剂时的表面利用率为72%，而当使

用 2mm 的颗粒进行反应，由于在动力学区，催化剂表面利用率接近 100%。另外象乙醇在非孔性 Al_2O_3 上进行脱水反应，其活化能为 120kJ/mol，而在多孔 Al_2O_3 上反应时的活化能为 60kJ/mol，表面利用率仅为 20%。

3.4. 催化剂的孔结构对选择性的影响

多孔催化剂上催化反应的选择性取决于反应的类型、反应的本征特性以及反应受扩散控制的程度。

对于 A→B→C 的串行反应，孔结构对反应选择性的影响是由于原料分子 A 和中间产物 B 在催化剂孔内分布的不同。图 2 是在串行一级反应中 A 和 B 沿孔长度方向浓度变化的规律。中间产物 B 的浓度沿孔长的分布有一个最大值。如果向孔口移动，部分 B 跑到气流中去，向孔内移动则 B 进一步变为 C。如果发生扩散限制，中间产物 B 的产率降低。接触时间加大，中间产物 B 的产率亦下降。

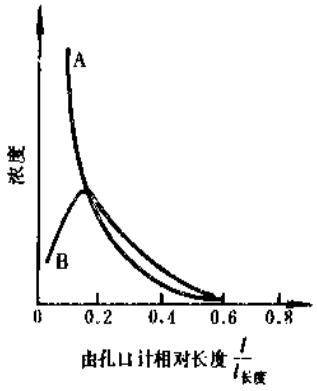


图 2　串行反应中 A 与 B 在孔内的分布

对于平行反应，各种可能方向上进行的速度，在一般情况下，同样取决于反应物在催化剂孔内的浓度分布。

在沸石、分子筛类催化剂上，由于催化剂本身具有和反应物以及产物分子尺寸不相上下的孔道和笼形结构，活性部位分布在孔内和笼子中间。当反应物、中间络合物或产物的构型或大小不同时，可以实现不同类型的择形催化[9]。

直链烷烃和异构烷烃的动力直径分别为 4.3Å 和 5.3Å，在孔径为 4～5Å 的 A 型分子筛和毛沸石 (Erionite) 上，直链烃可以在孔内吸附或反应，而异构烃不能进入孔道。这样就可以通过选择性吸附将直链烃与异构烃分离，或者通过择形催化，在 ZSM-5 沸石或 β-沸石上实现柴油脱蜡，以及润滑油馏分的加氢降凝[10]。

当产物与反应物分子的构型不同，例如邻、间、对二甲苯的大小有所差别（图 3），它们由沸石笼中扩散出来的能力不同，会导致催化反应倾向生成某一构型的产物，这就导致产物择形催化。例如在二甲苯异构化反应中，采用硅酸铝催化剂时，反应产物中对二甲苯的平衡产率仅有 24%，间二甲苯为 55%，邻二甲苯为 21%（图 4 中括号内的数字）。当在丝光沸石或 ZSM-5 沸石催化剂上反应时，异构化产物中对二甲苯的构型更有利于向笼外扩散（图 5），从而使对二甲苯的产率高达 90%。

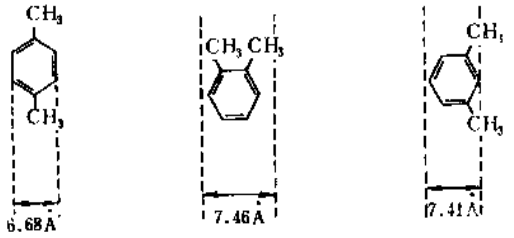


图 3　对、邻、间二甲苯分子平面取向的最小直径

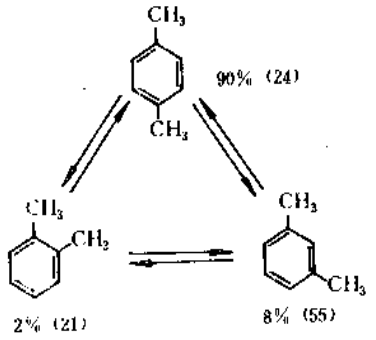


图 4　二甲苯异构化在硅酸铝和 ZSM-5 沸石上的平衡转化率

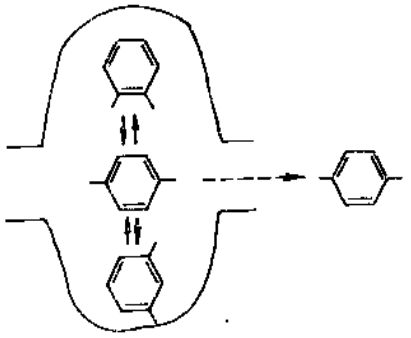


图 5　产物择形催化示意图

在沸石催化剂上由于孔或笼的大小有限，使得某些反应必须通过的中间过滤状态不能形成，而使该反应不能实现，这属于限制过渡状态的选择性。在 ZSM-5 沸石催化剂上的积炭反应受到阻滞（图 6），可能是由于双分子态的中间络合物的生成受到了孔结构的限制。

不仅传质过程对选择性有影响，孔内温度梯度的热效应也是应当考虑的。放热反应在催化剂孔内造成的温度梯度，有利于高活化能的反应。分解反应和氧化降解

等副反应一般具有高的活化能，因此催化剂的颗粒大且具有细孔时对产物的选择性有不利的影响。

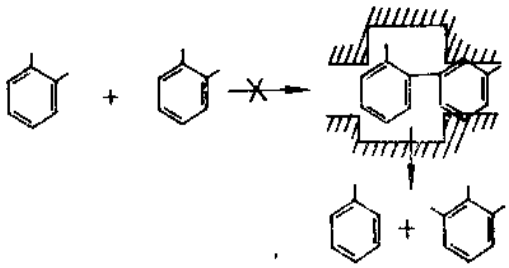


图6 限制过渡状态的选择性的示意图

3.5. 催化剂结构的几何因素与催化作用

固体催化剂的表面结构与性质对于催化活性与选择性起决定性的作用。这是由于反应物分子通过与催化剂表面的作用，形成过渡态的表面化合物，然后进一步反应变为产物分子。这种表面化合物的形成及活化程度，取决于催化剂表面的几何因素和能量因素。

固体表面上的原子与体相中的不同，处于配位不饱和状态，具有或多或少的剩余自由价。这是由于表面原子中的电子处于指向表面外的轨道上，不能与邻近的轨道重迭，成为表面悬空轨道。表面悬空轨道具有高度的电子亲合力，可以捕获一个分子中的定域电子形成表面共价键。显然，表面的微观拓朴结构的差异，使表面原子呈现能量不同的表面态，从而具有不同的活化反应物分子的能力。

单晶表面上的不同晶面具有不同的化学吸附能力与催化活性[11,12]。乙烯在镍的不同晶面上加氢时，催化活性的顺序为[13]：

$$Ni(321) > Ni(111) > Ni(110) > Ni(100)$$

在体心立方Fe的不同晶面上，合成氨的反应速度，Fe(100)晶面是Fe(110)的32倍，Fe(111)晶面为Fe(110)的430倍[14]。对于乙烷的氢解反应，Ni(100)晶面比Ni(111)晶面活泼得多[15]。不同晶面具有不同的催化活性可以归结为，不同晶面具有不同的原子间距、原子密度以及原子排布的对称性等所造成的不同表面态。

单晶的表面也是不均匀的，可能出现平台(terraces)、台阶(steps)、扭折(kinkes)、以及各种缺陷(defects)，如图7所示。这些部位上的原子，处于不同程度的配位不饱和状态，具有很强的电子亲合力。在切断键能比较高的H—H、C—H和C—C键方面起非常重要的作用。

具有台阶和扭折的单晶表面，具有特殊的吸附性能与催化活性[16]。例如对正己烷的脱氢芳构化反应，在Pt(111)晶面上比在Pt(100)晶面上生成更多的芳香烃。而具有Pt(111)晶面取向、平台宽度为5个原子的台阶表面，具有最好的脱氢芳构化性能。

在研究催化剂晶粒大小对催化活性与选择性影响时，所定义的易行反应(facile reactions)和求构反应(demanding reactions)亦属催化作用中的几何效应[17]。前一类反应亦称结构非敏感反应(structure-insensitive reactions)，它们与催化剂的分散状态与晶粒大小无关。后一类反应又称结构敏感反应(structure-sensitive reactions)，它们的催化活性与选择性取决于催化剂的晶粒大小与分散状态。如H_2 D_2交换反应，乙烯、环丙烷与苯在Pt催化剂上加氢，属于结构非敏感反应。乙烷的氢解以及氨分解反应属结构敏感反应。这种分类是建立在催化剂晶粒大于5nm(50Å)的催化研究中。当过渡到更小的晶粒时，情况就有所不同。例如乙烯在晶粒大于5nm(50Å)的Pt催化剂上加氢为结构非敏感反应，而在超微粒范围内变为结构敏感反应[18]。

两类反应的差别是由于结构敏感反应需要四个或四个以上高配位数的金属原子组成的活性集团。而结构非敏感反应只需要由单个原子或双金属原子组成的活性集团。当催化剂的晶粒小于4nm时，配位数低的棱或角上的原子大量增加，高配位数的原子减少，使结构敏感反

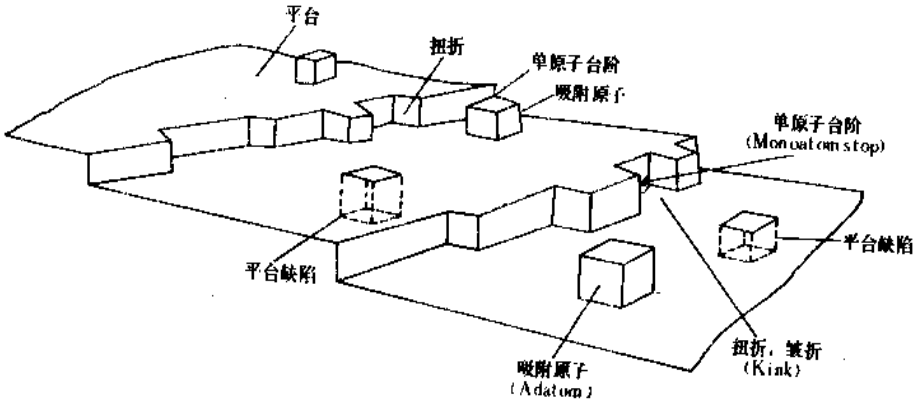


图7 晶体表面上的平台、台阶、棱、扭折、缺陷和吸附原子

应所需的活性集团大为减少。

催化剂的几何因素影响活性与选择性，可以归结为不同的反应要求不同数目的表面原子组成的活性集团[19]。例如乙烯在Ag催化剂上氧化为环氧乙烷，是通过乙烯与吸附在单个Ag原子上的O_2分子的作用。而乙烯氧化成CO_2是乙烯被原子吸附态的氧所氧化。生成原子吸附态的氧，需要四个相邻的Ag原子集团[20]。在Ag催化剂上吸附氯或者用Au与Ag形成合金，四原子集团数目大为减少，从而改善环氧乙烷的选择性。

3.6. 催化作用的电子概念

催化作用的电子概念是Dowden[21]、Hauffe[22]和Wolkenstein[23]等人首先倡导的。其基本观点是，金属、合金以及半导体的催化活性是与这些固体的电子性质密切相关的。被吸附分子与金属和半导体催化剂的电子相互作用，致使在吸附层中形成具有反应活性的自由基或离子。

3.6.1. 金属催化剂的电子概念

金属的结构与键合的性质常用两种观点来描述，即能带理论（band theory）和价键理论。

按照能带理论[24,25]，金属的键合被认为是由带正电荷的离子和价电子的静电作用所引起，这些价电子能够在离子的周期势场中移动而贯穿整个晶体，围绕着各个离子的最内层电子可以近似地看作是定域的。

由一个个原子组成金属晶体时，孤立的原子能级重叠组成能带，例如Ni原子的能级为$3d^84s^2$，当N个Ni原子组成晶体后，由能级的重叠而形成$3d4s$能带。重叠愈多、能带的宽度愈大。

由于各种能带的重叠，致使每个原子具有的电子数与孤立原子相应轨道中的数目不一致。在Ni晶体中的能带重迭，部分$4s$能带中的电子进入到$3d$能带中去。由磁化率测定可知，在Ni的金属晶体中，每个Ni原子平均有9.4个d带电子和0.6个s带电子。换句话说，在金属晶体中平均每个Ni原子有0.6个电子空穴，即在d带中尚有许多量子化的能级未被占据。实验结果表明，过渡金属的催化性质与d带中的空穴有关。

按照价键理论[24]，金属晶体是由相邻原子提供dsp杂化轨道形成的共价键结合在一起的。d轨道有两种类型，一种通过dsp杂化轨道参与成键，另一种仍为原子的d轨道。随着dsp键中d特征百分数的增加，金属-金属键的强度增大，在周期表一定周期中金属的有效半径随之减小。相应的电子性质是，d能级中的电子越多则空穴越少。

许多研究将金属的催化性质与其电子性质结合起来，如d特征百分数、功函数、费米能级处的能级密度梯度[26,27]。例如第Ⅷ族金属催化氢化活性的变化，被归结为d能级被吸附质中离域电子填充程度的大小有关。按照能带理论，d带空穴的特性会因合金化而改变，因而金属的催化性质也会改变。例如加入少量Mn后Ni、Pd、Pt合金的正氢-仲氢转化活性提高，这被解释为在两种金属的混熔区内形成了共同的d带。这种d带中具有比Ni、Pd、Pt等活性金属组分更易占据的量子能级。使IB金属（Cu、Ag、Au）与d金属合金化引起活性的变化，曾被归结为d带空穴被合金化组分的价电子填充的结果[28]。

后来的研究表明，严格的能带模型是很不精确的。在第Ⅷ族与IB族的合金中，目前已很清楚，完全没有共同的d能带[29]。

此外，大多数在合金催化剂上的关联基于体相的组成。而表面相的组成与体相的完全不同，因为具有低的升华能的组分倾向于聚集在表面上，富集的程度取决于温度。在500℃以下的Cu-Ni合金体系中，甚至当Ni含量达95%时，表面基本上是由Cu占据。这一事实解释了某些合金催化剂甚至在Cu含量很低时，具有类似于Cu的性质[30]。另外应该强调，即便纯金属的晶体，表面的电子性质与体相的也有很大的差别。固体表面上的原子与体相中的原子不同，处于配位的不饱和状态，具有或多或少的表面自由价。这是因为，表面原子的一些电子处于指向表面外的轨道上，不与邻近的轨道重叠，这就是悬空表面轨道。这些轨道具有高度的电子亲合力，可以捕获一个定域电子形成表面共价键。

在过渡金属表面上形成的吸附键，是吸附质分子与表面悬空轨道的结合[31]。要描述这类吸附键的性质，需要确定表面原子悬空轨道的方向和被占据的程度[32]。过渡金属的d电子轨道在方向性、占有率和能量上，都特别适合于接纳具有由$2p$电子构成π轨道的吸附质，从而具有活化具有π键化合物的能力。

固体表面上微观拓朴结构的差异，也会使表面原子呈现不同能量的表面态。单晶表面及原子簇的研究表明[33]，在棱边与角上存在一种在表面上不具有的成键轨道。台阶的存在导致成键轨道的不等同性，从而会造成具有特殊活性的表面位。

3.6.2. 半导体的催化作用

许多重要工业催化反应是以半导体催化剂为基础的。半导体化合物的电学性质通常是与晶格缺陷有关。缺陷的生成是由局外离子引入主体的晶格中，或者是由热力学涨落导致阴阳离子的非化学计量关系而引起的。例如P-型半导体的NiO，少数Ni的晶格位置未被占据。为了保持电中性，等当量的Ni^{2+}离子丢掉价电子（图8a），这样形成的正电空穴在相邻离子间移动起导电的作用。如果将单价离子引入晶格中，正电空穴的数目及电导都随之增加。而将三价离子引入晶格，就会起相反的作用，正电空穴的数目以及电导都会随之减小。

n-型半导体的氧化锌，在其晶格间隙中含有过量的Zn原子（图8b）。这些原子迅速电离，生成的电子在晶格中移动，造成电荷导电。掺加低价或高价的阳离子会分别降低或增加电导。阴离子缺陷的半导体也是存在的。

另一类半导体被称为双重价态本征半导体。这是符合化学计量的化合物，其电导是由于一种元素存在着两种价态。例如磁铁矿 Fe_3O_4 和四氧化三钴 Co_3O_4，其晶体为倒尖晶石结构，化学通式为M（Ⅲ）M（Ⅱ）M（Ⅲ）O_4。这些化合物的电导是由两价和三价离子间易于转移电子所致。

按照能带理论[34,35]，由分子聚集为晶体时，分子化合物的能级重迭为能带。在半导体的能带模型中，有两个能级密集的区域：较低的一个是价带（或满带）。较高的一个是导带。导带中具有可以自由移动的电子或正电空穴。如图9所示。这两个区域被禁带所隔开，电子的势能用Fermi能级 E_f 表示，它代表半导体中的平均势能，这一能级的占有率为50%。导带的上限和Fermi能级之间的距离相当于电子功函数 ϕ，或者叫电子脱出功。它表示把一个电子从半导体内部拉到外部变为自由电子所需的能量。

按照边界层理论[22,36]，自由电子和正电空穴与表面层中的吸附质成键，键的强度取决于Fermi能级的位置。电子转移的方向取决于进行的是施主反应或受主反应。在n-型半导体上进行的阴离子化学吸附的推动力，是吸附质的电子亲合势 α 和催化剂的电子功函数 ϕ 之差。在p-型半导体上进行阳离子型化学吸附的推动力是催化剂的电子功函数 ϕ 和吸附质的电离势 I 之差。有人认为Fermi能级的位置是一个调节系数[23]，在施主反应中，降低Fermi能级使反应加速。而提高Fermi能级使受主反应加速。Fermi能级的改变可用引入局外离子实现。这一理论的重要之点在于，化学吸附在自由电子或正电空穴上的分子具有自由价，因而可以像自由基那样进行反应。

通常，在p-型半导体上进行需从被吸附分子转移电子出去的催化过程（施主型），正电空穴可以调节电子的转移。N_2O 的分解属于这种例子。另一种需从催化剂转移电子到被吸附分子上的催化反应（受主型），要求具有自由电子的n-型半导体。H_2 在ZnO表面上的活化属于这类电子转移过程，这样导致在催化剂表面形成活泼的

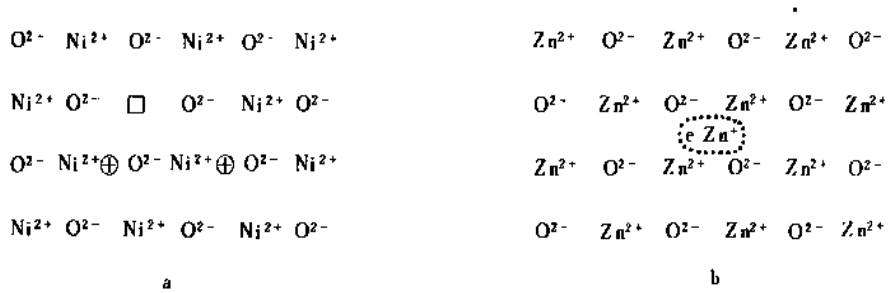


图8 半导体氧化物的结构缺陷

a—非化学计量NiO，P-型半导体；□：阳离子缺欠，⊕：自由正电荷空穴；

b—非化学计量ZnO，n-型半导体，e Zn^+：在晶格间隙中离解的Zn原子

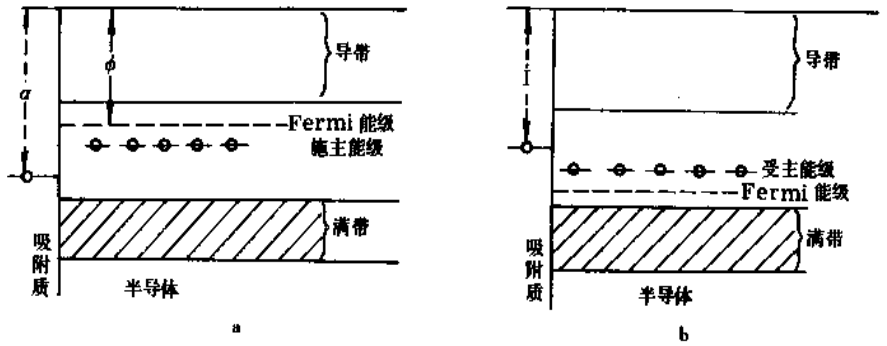


图9 半导体表面能级示意图

a—n-型半导体（吸附前），α-吸附质的电子亲合势；

b—p-型半导体（吸附前），I-吸附质的电离势

H^-离子。某些氧化物如氧化铬、氧化镍或氧化钒，既可起p-型又可起n-型半导体的作用，这取决于它们处于氧化态还是还原态。因此这些氧化物可同时吸附施主或受主在同一吸附位或相邻的吸附位上。H_2分子在Cr_2O_3上以异裂的方式进行离解吸附就属于这一类。在Cr_2O_3上氢负离子联结到Cr中心上，而质子联到氧离子上。在这一过程中，电子转移发生在Cr离子的价壳内。

某些可还原的半导体氧化物，可使氧离子通过晶格迅速扩散。这些氧化物可以在一个位上化学吸附并活化有机分子，通过晶格氧引发它们的选择氧化。分子氧则化学吸附到另一种吸附位上，通过半导体的电子转移转化为氧负离子。然后这些氧负离子通过在晶格中的扩散去替代那些消耗了的晶格氧。电子转移按相反的方向进行。

3.7. 多相催化反应机理

3.7.1. 以化学吸附为特征的反应机理

许多多相催化反应以化学吸附为决定性步骤。化学吸附取决于化学键力，它的基本特征为化学专一性以及被吸附分子与催化剂之间的电子转移。化学吸附使被吸附分子中原子之间的键削弱，从而提高了它的反应性。

化学吸附常常伴随着离解，在Pt和其它金属表面上进行H_2、O_2及N_2吸附时，曾经观察到这类离解式化学吸附。在Fe催化剂上的合成氨[37]，在Pt催化剂上H_2与O_2的化合及CO的氧化[38]属于这一范围。H_2与D_2交换生成HD以及饱和烃与氘交换的反应都属于离解式化学吸附反应机理[39]。

烯烃在金属催化剂上加氢时，烯与H_2都被化学吸附，但只有氢是离解吸附。加氢过程是通过依次加成两个氢原子到烯烃上。第一个氢原子加成生成的半氢化态中间物，可以通过丢失被加成的氢原子回到原来的烯烃，也可通过丢失另外的氢原子转化为它的异构体。因此，烯烃加氢可以伴有双键异构化或顺反异构化[39]。

芳烃加氢是通过依次加成六个化学吸附的氢原子到苯环的大π键上。加氢的主体化学性质取决于H原子加成的第二步到最后一步化学吸附态环己烷衍生物的构型[40,41]。

在金属上也曾观察到CO的离解化学吸附，并被假定为由H_2-CO混合物生成甲烷和高级烷烃反应机理中的第一步[42,43,44]。

在SO_2氧化为SO_3时，曾经设想中间过程包含有化学吸附氧。但在这种情况下O_2不是处于离解形式。同样乙烯在Ag上氧化为环氧乙烷时，活性氧的物种可能呈Ag　O　O状态[20]。其它的原子具有亲核自由基特征[45]，或者呈带负电的双原子氧化学吸附在Ag离子上[46]。

3.7.2. 碳正离子为中间物的反应机理

烯烃、烷烃与芳烃的反应被固体酸如Al_2O_3、SiO_2-Al_2O_3、沸石等所催化，中间经过质子转移或H^-离子转移生成碳正离子，这类反应被称为酸式催化反应。

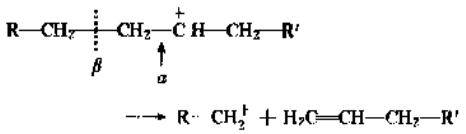
烯烃的双键位移和顺反异构化反应的第一步，是质子加成生成碳正离子，再通过除去质子，就可实现双键位移或顺反异构化。若要实现骨架异构化，中间的碳正离子发生甲基转移，这一过程中含有环丙烷中间化合物的生成。

烃类的异构化作用取决于少量烯烃的存在，从而易形成碳正离子中间化合物[46]。烷烃分子和环烷烃分子也可通过氢负离子转移(Hydride transfer)生成碳正离子，再按上述方式进行异构化，最后再经过氢负离子转移形成异构烃产物。

芳烃与烯烃在酸性催化剂上的烷基化，中间经过三个步骤：(1) 质子加成到烯烃上生成碳正离子，(2) 碳正离子与苯环加成，(3) 质子由中间化合物回到催化剂上完成烷基化过程。

异构烷烃与烯烃的烷基化，例如异丁烷与丁烯，其基本点为异丁烷生成碳正离子加成到烯烃上，形成新的碳正离子，再通过异构化（亦可不异构）后接受由另一个异丁烷分子转移来的氢负离子，使烷基化过程继续下去。

催化裂化是烷基化的逆过程，不过是发生在较高的温度[47]。反应的起始是碳正离子的生成，它可以通过氢负离子转移到Lewis酸上或转移到另外的碳正离子上生成，亦可通过质子加成到烯烃上生成。催化裂化的主要反应是β-断裂，即由第二碳正离子的β位置的C—C键上裂解，生成一个烯烃和一个比较小的第一碳正离子，



第一碳正离子是不稳定的，立刻转化为第二碳正离子，并进一步进行β-断裂，异构化或通过捕获氢负离子转化为烷烃。β-断裂后生成的烯烃，可以通过质子加成继续进行异构化或者裂解。

在催化裂化中除上述反应外，还可能发生氢转移、环化、芳构化以及芳烃烷基化。催化裂化的特征产物是环烷烃、异构烷烃和大量丙烯，乙烯和高级α-烯烃则很少生成。

在热裂化中，反应的第一步是C—C键裂解生成自由基。这些自由基亦可进行β-断裂，但裂解后生成的第一碳原子自由基不进行异构化和环化，因此，热裂化可以生成乙烯和高级α烯烃，只有少量异构化和环化产

物。

3.7.3. 双功能催化反应

在加氢异构、加氢裂解和催化重整等双功能催化反应中，催化剂具有酸性中心和金属的脱氢加氢中心，因而具有酸式催化和脱氢加氢的双功能，可使烷烃分子依次进行脱氢、异构或裂解以及加氢过程。如图10所示正构烷烃 n-R 可在金属中心上脱氢生成烯烃，由质子酸中心接受一个质子形成碳正离子，然后通过异构化生成异构的碳正离子，再通过退还质子以及加氢作用变为同样碳原子数的异构烷烃，完成异构化过程。如果生成的 $n\text{-}R^+$ 碳正离子，进行 β-断裂，再经给出质子与加氢过程生成小分子的异构烃和烯烃，完成加氢裂解过程。由上述图示机理可见，异构化过程可以不用局外 H_2 的参与而实现，为防止在酸中心进行的聚合及结焦过程，常使异构化过程在 H_2 存在下进行，因而称为临氢异构化。在加氢裂化反应中，H_2 是反应所必需的组分。

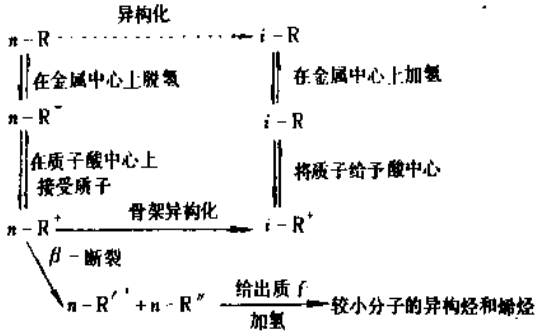


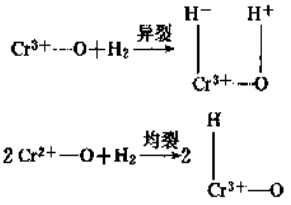
图10 双功能催化剂上的异构化与加氢裂化机理

催化重整是利用双功能催化作用提高汽油的辛烷值或增产芳香烃。在重整过程中发生烷烃与环烷烃的芳构化，异构化及烷基化。催化剂为以 Pt 为主的双金属组分 (Pt-Re, Pt-Ir, Pt-Ce) 分散在具有适当酸性的氧化铝上。

3.7.4. 氧化物催化剂表面以电子转移为特征的反应机理

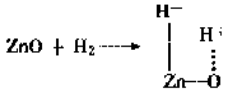
某些金属氧化物的催化活性取决于它们的化学吸附特征、半导体性能以及金属离子价态的可变性。例如 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、W、Bi 等氧化物具有氧化，加氢-脱氢活性，以及吸附 H_2、CO、O_2 和烃的能力。

Cr_2O_3 可将 H—H 键均裂或异裂，这取决于 Cr 离子的价态[40]：



Cr_2O_3 能化学吸附烃分子，在丁烷脱氢成丁烯和丁二烯反应中是有效的催化剂。

ZnO-CuO 是合成甲醇的催化剂，其组分中的 ZnO 既能吸附 CO 又能吸附 H_2。H_2 为异裂吸附，形成的质子联结到氧离子上，氢负离子联结在锌离子上。两种组分的相互作用致使两种气体同时吸附，使得 >CH(OH) 物种容易生成[48]。在甲醇合成催化剂中，Cu (I) 离子分散在 ZnO 的母体中，它能吸附 CO，而邻近的 ZnO 吸附 H_2。异裂生成的 H^+ 与 H^- 与吸附的 CO 反应生成 >CH(OH)，后者进一步加氢生成 CH_3OH[49]。



在氧化钼催化剂上丙烯氧化成丙烯醛的过程中，第一步是丙烯的化学吸附，再由活泼的甲基上脱去一个 H

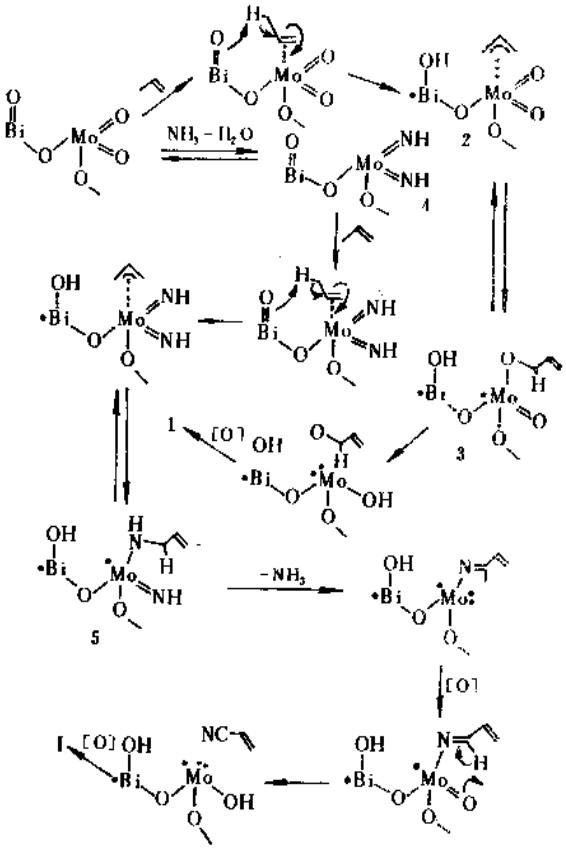


图11 丙烯选择氧化与氨氧化

原子，生成具有对称性 π 键的烯丙基自由基[50]，进一步失去一个氢原子并与化学吸附或晶格中的氧反应，使该自由基转化为丙烯醛。

Bi_2O_3-MoO_3 为丙烯氧化与丙烯氨氧化的催化剂，起始反应为丙烯化学吸附在 Mo 中心上，氢的摘除发生在 Bi 中心的氧离子上，形成的烯丙基自由基进一步与催化剂中的 Mo 生成中间物，脱去 H 后生成丙烯醛（图 11，1、2、3）。

在 NH_3 存在时，催化剂的 Mo 中心转化为二亚胺态，它与烯丙基自由基反应生成类似于酯的含氮中间化合物。在其后的氧化步骤中，氢的摘除、氧的引入是利用催化剂表面的晶格氧。这样失去的氧可以通过重新氧化，或由晶格中迅速迁移的氧来补充。

Phillips 乙烯聚合催化剂是含 Cr 为 1% 的 CrO_3 负载在无定形的 SiO_2 上。在未还原时，催化剂表面部分被铬酸和重铬酸硅烷覆盖。在活泼的催化剂中，由于在聚合条件下 CO 或乙烯的还原作用，铬处于 Cr(Ⅱ) 态。H_2 用作调节聚合链终止的稳态分子量。加入 H_2 增加 Cr(Ⅱ) 中心上氢负离子的浓度，由生成 —Cr—C_2H_5 络合物而开始聚合反应。聚合作用是由 Cr—C 键之间不断插入 C_2H_4 分子使链增长。最后通过链转移而中止增长[50]。

3.8. 均相催化反应

3.8.1. 络合加氢

H_2 分子通过可溶性配位络合催化剂的活化有三种不同的机理[51]：

异裂过程：

$$H_2 + [Ru^{II}Cl_6]^{3-} \rightleftharpoons [Ru^{II}HCl_5]^{3-} + H^+ + Cl^-$$

均裂过程：

$$H_2 + 2[Co^{II}(CN)_5]^{3-} \rightleftharpoons 2[Co^{III}H(CN)_5]^{3-}$$

插入过程：$Rh^{I}L_3Cl \rightleftharpoons Rh^{III}H_2L_3Cl$

在上述络合物中的氢皆处于 H^- 负离子的形态，便于加成至取代配位体 L 进入络合物的烯烃上。在 R 络合物的情况下，加氢的完成是通过加成一个质子到碳负离子上。其它两个络合物是通过加成第二个氢负离子完成加氢过程，同时将负电荷转移到中心金属离子上，使其转化为起始低价态。

3.8.2. 乙烯氧化为乙醛（Wacker Process）

反应的前两步为 C_2H_4 和 OH^- 基取代 $PdCl_4^-$ 络合物中的两个 Cl^- 离子[52,53]：

$$PdCl_4^{2-} + C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons [PdCl_2(OH)(C_2H_4)]^- + HCl + Cl^-$$

然后由乙烯的双键处插入 Pd 和 OH^- 形成

$$Cl_2(H_2O)Pd-C_2H_4OH$$

然后按下式分解为乙醛

$$Cl_2(H_2O)Pd-C_2H_4OH \longrightarrow Pd^0 + CH_3CHO + HCl + Cl^- + H_2O$$

为了使催化作用的单元过程完成，金属 Pd 在 $CuCl_2$ 存在下被 O_2 重新氧化为 $PdCl_2$：

$$Pd^0 + 2HCl + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow PdCl_2 + H_2O$$

3.8.3. 钴盐催化氧化反应

许多液相催化氧化反应用 Co 盐作催化剂，以便维持连锁反应的引发和增长所需的自由基的浓度[54]，烷烃氧化是通过连锁反应进行的。

引发：$2RH + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2R\cdot + H_2O$

增长：$R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot$

$ROO\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot$

终止：$2R\cdot \longrightarrow R_2$ 或

$R\cdot + ROO\cdot \longrightarrow ROOR$

Co 离子使氢过氧化物有控分解以取代丢失的游离基：

$$ROOH + Co^{2+} \longrightarrow RO\cdot + OH^- + Co^{3+}$$
$$ROOH + Co^{3+} \longrightarrow ROO\cdot + H^+ + Co^{2+}$$

钴盐催化应用于下述氧化过程中：丁烷氧化成醋酸以及转化成丁基过氧氢；环己烷氧化成环己基过氧氢；乙醛氧化为醋酸以及甲苯氧化为苯甲酸。Co^{3+} 离子亦能通过摘取一个电子活化甲苯和二甲苯上的甲基，生成的阳离子自由基丢掉一个质子后转化为苯甲基自由基，从而可以引发过氧化连锁反应。

3.8.4. 钴催化的氢甲酰化反应

CO 和 H_2 可以被加成到一个烯烃上，生成增加一个碳原子的醇和醛[55]。此反应的活泼催化剂是羰基钴氢化物 $HCo(CO)_4$，它是由 H_2 与 CO 还原钴盐得到的。

反应的第一步是烯烃加成到羰基钴上，形成烷基络合物 $RCo(CO)_4$[56]。

第二步是 CO 插入 R—Co 之间生成脂酰基络合物 $RCOCo(CO)_4$，然后被 $HCo(CO)_4$ 裂解

$$RCOCo(CO)_4 + HCo(CO)_4 \longrightarrow RCHO + Co_2(CO)_8$$

RCHO 被 $HCo(CO)_4$ 还原为醇，$Co_2(CO)_8$ 与 H_2 反应重新转化为 $HCo(CO)_4$。

3.8.5. 羰基铑催化氢甲酰化

与上述 Co 催化的反应相比，羰基铑催化氢甲酰化可

在比较温和的条件下进行[57,58]。反应机理是 tris 和 bis（三苯膦）氢化羰基铑作为活化物种[59]与烯反应，生成脂酰基化合物，其后的步骤与钴催化的氢甲酰化相同。

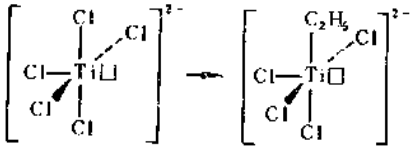
3.8.6. Monsanto 生产醋酸的工艺过程

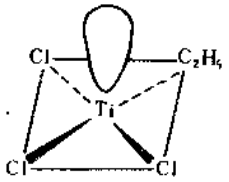
在 Rh 络合催化剂 $[Rh(CO)_2I_2]^-$ 作用下，甲醇与 CO 化合[60,61]。其反应机理中第一步是 CH_3I 氧化加成到上述络合物上，生成甲基-铑（Ⅲ）物种，进一步迅速重排为乙酰化铑络合物 $[CH_3—CORh(CO)I_3]^-$，这一络合物进一步加上另一个 CO 分子，形成新的物种后，裂下乙酰碘恢复到催化剂的起始态。CH_3COI 水解为醋酸和 HI，HI 将甲醇转化为碘甲烷，从而完成这一催化单元（见醋酸及其衍生物）。

3.8.7. Ziegler-Natta 聚合反应机理

这一反应是典型的配位络合催化反应。在催化剂中甚至含有固体。用于乙烯聚合反应的 Ziegler 催化剂[62,63]是由 $TiCl_4$ 与 $Al(C_2H_5)_3$ 反应生成的。而 Natta 催化剂[64]是由 α-$TiCl_3$ 晶体与 $Al(C_2H_5)_3$ 反应生成的，它能使丙烯和其它不对称的烯烃定向聚合。

Natta 催化剂的活性中心在某种程度上也是 Ziegler 催化剂的活性中心，是定位在 $TiCl_3$ 晶格棱边上以五配位态出现的 Ti^{3+} 离子，在与 $Al(C_2H_5)_3$ 反应时一个 Cl 被 C_2H_5 基取代而形成的[65]。在活性中心里空穴和乙基的位置是不等同的。两者中的一个是在晶面之外，另一个则不然：





在等规聚合中，配位在空穴位上的丙烯分子插入到 $Ti—C_2H_5$ 键之间（图 12），以便腾出的空位再与另外的丙烯分子配位，这些丙烯分子以同样的方式插入，生长着的聚合链保持在同一位置上。间规聚合中空穴和生成链在每一次插入之后有规则地交换位置。如果这些位置无规则地交换，导致生成无规的聚合物（见图 13）。

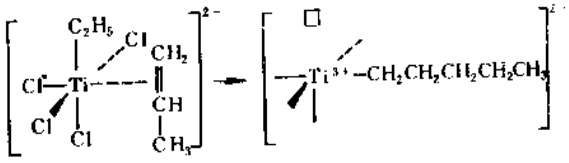


图 12 定向聚合原理示意图

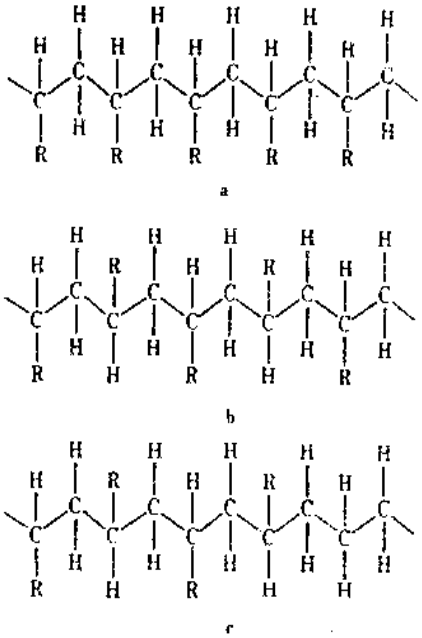


图 13 α-烯烃聚合的立体异构链平面示意图
a—等规聚合物；b—间规聚合物；c—无规聚合物

4. 催化作用在工业化学中的应用

现代化学工业建立在催化作用的基础之上。催化技术广泛应用于无机与有机化学品的生产，石油加工、气体与液体燃料的合成、污染的控制以及能源转化的工艺过程中。

4.1. 无机化学品的生产

表 2 汇集了催化作用在重要的无机化学品生产中的应用。由甲烷或其它烃类通过水汽重整制取法和 H_2+CO 混合气，需要经过几个催化步骤并使用若干催化剂。在 H_2 液化中，需要一个附加步骤将通常的 75%正-氢与 25%仲-氢混合物转化为 100%的仲-氢。水合的氧化铁催化剂用于在 −253℃除去正-氢分子剩余的转动能[66,67]，这一步对于避免会有正-氢变体液 H_2 的大量蒸发损失是完全必要的，因为正氢向仲氢的转化在保存过程中自发进行。

表2　无机化学品生产的催化过程

过　程	反　应	催化剂
甲烷水汽重整制 H_2+CO	$H_2O+CH_4 \rightleftharpoons 3H_2+CO$	Ni/Al_2O_3
水汽转化反应	$CO+H_2O \rightleftharpoons H_2+CO_2$	Fe-Cr 氧化物 Cu-Zn 氧化物
甲烷化反应	$CO+3H_2 \longrightarrow CH_4+H_2O$	Ni
仲氢转化反应	Ortho-$H_2 \longrightarrow$ Para-H_2	水合氧化铁
合成氨	$N_2+3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	Fe_3O_4 用 K,Ca,Mg,Al 助催化
制硫酸	$SO_2+\frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3$	V_2O_5
制硝酸	$NH_3+1.25O_2 \longrightarrow NO+1.5H_2O$	Pt-Rh 丝网
Claus 过程回收硫	$2H_2S+SO_2 \longrightarrow 3S+2H_2O$	Al_2O_3
氨分解	$2NH_3 \longrightarrow N_2+3H_2$	Ni/陶瓷

合成氨及 SO_2 氧化为 SO_3 是平衡反应，采取分出产品和循环未反应物料，以推动这类反应，使基本达到反应完全。显然这样需要较大的能耗。氨氧化为氧化亚氮用于硝酸的生产，产物急剧冷却有利于防止 NO 分解。

在石油炼制中用 Claus 过程回收加氢脱硫过程中生成的 H_2S，反应所需的 SO_2 是由燃烧 $\frac{1}{3}$ 的 H_2S 得来的[68]。

氨的催化分解是一个方便的生产混合还原气的方法。

4.2.　有机化学品的生产

催化作用在有机化学品生产中的广泛应用，在由苯开始一步步转化为尼龙 66 的组成物己二酸和己二胺中表现得非常明显：由苯→环己烷→环己醇＋环己酮→己二酸→己二腈→己二胺。其中每一步需要不同的催化剂。

催化作用在有机化学品生产中的应用主要为加氢、还原、脱氢、氧化、氨氧化、氧氯化、水合、脱水、烷基化、合成气的转化以及以烯烃和二烯为基础的合成。分别列入表 3 至表 8。

表3　有机化合物的加氢、还原与脱氢

反应过程	催化剂
食用油及非食用油的加氢	Raney-Ni,
乙炔加氢制乙烯	负载型的 Pd，加入 Pb，S 等助剂
二烯→单烯	Pd/Al_2O_3
不饱和醛→饱和醛	Pt/载体
不饱和醛→不饱和醇	Pt/Zn-Fe 氧化物
不饱和腈→饱和腈	Pd/C
不饱和酸酐→饱和酸酐	负载型 Pd
芳烃加氢	
苯→环己烷	负载型 Ni
酚→环己酮	负载型 Pt
酚→环己醇	Pd/载体或 Ni 催化剂
萘→四氢萘和十氢萘	Ni/载体
其它化合物加氢	
腈→胺	Raney Co
肟→羟胺	Pt 或 Pd
醛→醇	铬酸铜或负载镍
不对称加氢	铑的配位络合物
催化还原	
硝基化合物→胺	铬酸铜或 Pd/C
酸→醇	铬酸铜或 Raney-Co
丁二酸酐→丁内酯	Ni/SiO_2
酰氯→醛	$Pd/BaSO_4$
脱氢	
丁烯催化脱氢制丁二烯	磷酸钙镍-Cr_2O_3，1707
乙苯→苯乙烯	Fe_2O_3-Cr_2O_3-K_2CO_3
丁烷→丁二烯	Cr_2O_3-Al_2O_3
环己烷→苯	Pt/Al_2O_3
丁烯氧化脱氢制丁二烯	Bi-Mo，P-Sn
醇→醛、酮	铬酸铜，Raney-Ni，ZnO

表4　氧化反应制有机化学品

过程及反应	催化剂
气相氧化反应	
乙烯→环氧乙烷	Ag/Al_2O_3
醇→醛或酮	Ag，钼酸铁
丙烯→丙烯醛	钼酸铋，Cu_2O/SiC
异丁烯→甲基丙烯酸	Sb-Te-Mo，Fe-Mo-Te
萘→邻苯二甲酸酐	V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2
邻二甲苯→邻苯二甲酸酐	V_2O_5-TiO_2，V_2O_5-$K_2S_2O_7$-TiO_2
丁烷，丁烯→马来酸酐	V_2O_5-MoO_3，V_2O_5-P_2O_5
苯→马来酸酐	V_2O_5-MoO_3，V_2O_5-WO_3
液相氧化反应	
乙烯→乙醛	$PdCl_2-CuCl_2$
丙烯→丙酮	$PdCl_2-CuCl_2$

续表

过程及反应	催化剂
丁烯→2-丁酮	$PdCl_2-CuCl_2$
乙烯+醋酸→醋酸乙烯酯	$PdCl_2-CuCl_2$
丙烯+醋酸→醋酸丙烯酯	$PdCl_2-CuCl_2$
环己烷→环己醇+环己酮	醋酸钴
异丙苯,异丁烷→氢过氧化物	—
丁烷→醋酸	醋酸钴
丁醛→醋酸酐	醋酸钴
环己醇+环己酮→己二酸	钒盐+HNO_3
甲苯→苯甲酸	醋酸钴
苯甲酸→苯酚	Cu
邻,间二甲苯→邻,间苯二甲酸	醋酸钴

表5 氨氧化及氧氧化制有机化学品

过程及反应	催化剂
氨氧化	
丙烯→丙烯腈	P-Mo-Bi,U-Sb,Fe-Sb
异丁烷→异丁烯腈	$MoO_3-TeO_3-Fe_2O_3$
甲苯→苯腈	$V_2O_5-MoO_3-Al_2O_3$
间二甲苯→间苯二甲腈	$V_2O_5-Al_2O_3$,$V_2O_5-MoO_3-Al_2O_3$
对二甲苯→对苯二甲腈	
邻二甲苯→邻苯二甲腈	$V_2O_5-Sb_2O_5$
甲烷→氢氰酸	Pt-Rh 金属丝网
氧氯化	
乙烯→氯乙烯	$CuCl_2/Al_2O_3$

表6 以 $CO+H_2$ 为基础的有机合成[69,70]

过程及反应	催化剂
合成甲醇 $CO+2H_2 \longrightarrow CH_3OH$	$ZnO-Cr_2O_3$,$Cu-ZnO-Al_2O_3$,$Cu-ZnO-Cr_2O_3$
合成高级醇 $CO+H_2$→高级醇	$RhCl_3/SiO_2$,CuCoMK 氧化物,M 为 Cr,Mn,Fe 或 V
甲烷化 $CO+3H_2 \longrightarrow CH_4+H_2O$	Ni/Al_2O_3
费-托合成 $CO+H_2$→烷烃+H_2O	氮化熔铁催化剂
羰基合成烯+$CO+H_2$→醛	$HCo(CO)_4$,$HRhCO(PPh_3)_3$
Monsanto 工艺合成醋酸 $CH_3OH+CO \longrightarrow CH_3COOH$	$[Rh(CO)_2I_2]^-$

表7 酸催化的有机合成反应

反应过程	催化剂
水合反应	
乙烯→乙醇	H_3PO_4/硅藻土
丙烯→异丙醇	H_3PO_4/硅藻土
脱水反应	
α-苯乙醇→苯乙烯	Al_2O_3
高级醇→烯烃	沸石
有机酸+氨→腈	H_3PO_4/硅藻土
丁二醇→丁内酯	沸石
醇+氨→胺	Al_2O_3/SiO_2
烷基化反应	
苯+乙烯→乙苯	$AlCl_3$,BF_3/Al_2O_3
苯+丙烯→异丙苯	H_3PO_4/硅藻土
其它反应	
氢过氧化异丙苯→苯酚+丙酮	H_2SO_4
异腈尿酸→三聚氰胺	Al_2O_3

表8 以烯烃和二烯进行的有机合成反应

反应过程	催化剂
齐聚反应	
乙烯→丁烯	$Al(C_2H_5)_3$
乙烯→α-烯烃	$Al(C_2H_5)_3$
聚合反应	
乙烯→聚乙烯	CrO_3/SiO_2,MoO_3/Al_2O_3,$TiCl_4+Al(C_2H_5)_3$
丙烯→聚丙烯(定向聚合)	$\alpha-TiCl_3+Al(C_2H_5)_3$
丁二烯→聚丁二烯	
反式-1,4	$Al(i-C_4H_9)_3+VOCl$
顺式-1,4	$Al(i-C_4H_9)_2Cl+CoCl_2$
等规-1,2	$Al(i-C_4H_9)_3+Cr(PhCN)_6$
间规-1,2	$Al(i-C_4H_9)_3+MoO_2(O-i-C_4H_9)_2$
烯烃歧化反应	Mo/Al_2O_3,W/Al_2O_3,W/SiO_2
2丙烯⇌乙烯+丁烯	
环己烯+乙烯⇌1,7-辛二烯	
加成反应	$RhCl_3$
乙烯+丁二烯→1,4-己二烯+2,4-己二烯	
环化反应	
丁二烯→顺,顺-1,5-环辛二烯	$Ni(CH_2{=}CH-CN)_2+PPh_3$
丁二烯→2,5,9-环十二烯	$Ni(CH_2{=}CH-CN)_2$

4.3. 石油炼制中的催化作用

在炼油厂中80%以上的原油分子接触催化剂后变为高质量的汽油、柴油、喷气燃料、润滑油、燃料油、芳香烃和液化石油气等。使用的绝大多数催化剂为酸式催化剂和双功能催化剂。炼制过程的催化工艺与催化剂列入表9。

表9　石油炼制中的催化工艺与催化剂

催化工艺过程	催化剂
催化裂化——→汽油，柴油，芳烃，烯烃及液化石油气	沸石，SiO_2-Al_2O_3
催化重整——→高辛烷值汽油，芳烃，氢气	Pt/Al_2O_3，Pt-Re/Al_2O_3 Pt-Ir-Ce/Al_2O_3
烷基化——→异丙苯，乙苯，汽油	H_2SO_4，HF
异构化　n-C_4，C_5，C_6 ——→i-C_4，C_5，C_6	Pt/Al_2O_3
加氢裂化——→高辛烷值汽油，喷气燃料，柴油	Ni-Mo/SiO_2-Al_2O_3，Pd-沸石 Ni-W/SiO_2-Al_2O_3
加氢脱蜡——→柴油、轻润滑油	沸石
加氢精制与加氢处理含S，N，O的馏分油——→不含S，N，O或含量低的馏分油	Co-Mo/Al_2O_3 Ni-Mo/Al_2O_3 Ni-W/Al_2O_3 Ni-Mo/Al_2O_3-TiO_2

在石油炼制领域中，新催化剂以及与之适应的催化工艺不断创新与改进，从而创造巨大的经济效益。本世纪60年代，在催化裂化中沸石催化剂取代硅酸铝催化剂，双功能重整催化剂出现被誉为炼制工业的黄金时代[71]。

4.4. 合成燃料油的生产

合成燃料油在当前虽然在经济上不能与石油资源获得的进行竞争，但在特定条件下也会具有巨大的经济、技术价值。1938～1944年在德国建立了八个由Fischer-Tropsch法合成汽油和柴油的工厂，年产量达675kt[72]。一个年产200kt的工业装置在南非投入生产[73]。

由于石油危机，从1970年起在有关官方机构的支持与组织下，在寻找燃料油的另外途径，例如由煤、页岩油、焦油砂及木质原料制液体燃料及合成气方面投入了巨大的力量，在催化技术方面曾获得一定的进展。

煤的催化氢化液化法在催化剂方面除改进Fe、W系催化剂外，还开发了钼酸钴催化剂，并开发出了固定床[74,75]和沸腾床[76]等工艺过程。

Exxon公司开发了通过给氢溶剂氢转移法将煤液化[77]，去氢的溶剂在Ni-Mo氧化物催化剂上加氢后循环使用。

在碱金属的碳酸盐或氢氧化物作催化剂时，煤在水汽的作用下气化，除生成H_2+CO外还有大量的甲烷[78]，必须进行深冷分离。

由煤转化为液体燃料的间接途径，除上述Fischer-Tropsch法外，Mobil公司开发了MTG（methanol to gasoline）过程[79,80]，通过ZSM-5沸石催化剂将甲醇转化为含大量芳烃的汽油。

由焦油砂和页岩油加工制成的燃料油含有较多的S、N化合物，需要经过催化精制和改质之后才能使用。

由锯屑及其它木质原料在CaO，K_2CO_3，Na_2CO_3以及木炭的作用下，通过水热气化可以制得含大量甲烷少量CO的气体[81]。木屑制成的燃料油中含有较多的氧化物，会产生腐蚀和聚合作用，只有经过催化加工才适于作燃料油用[82]。

4.5. 环境污染控制中的催化作用

由工业废气及汽车尾气排放到大气中的CO，NO_x，SO_2以及未烧尽的烃对环境的污染，引起了人们极大的关注，采用Pt、Rh、Pd等贵金属负载在蜂窝状或列管式载体块上的催化净化技术，无论是应用于汽车尾气净化还是工业废气净化、脱臭，已成为定型技术与设备。汽车尾气净化催化剂已在国际催化剂市场上占最大的比重。铂族金属用于化学工业、炼油工业和汽车尾气净化的比例，由于汽车尾气净化催化剂市场的重要性而发生了显著的变化（表10）。

表10　铂族金属在工业催化剂应用的比例（美国）
（金衡制盎斯/年）

工业	1980	1984	1985
化学工业	283755	182215	173422
炼油工业	170758	120790	109742
汽车尾气净化	731200	1072252	1170321

用催化氧化法除去CO和未燃烧的烃类（UHC）是比较简单的，如果要除去NO_x则需要双反应器，即在CO和UHC燃烧之前，在贫氧的气氛中将NO_x还原为N_2。由于催化燃烧是在500～1000℃的高温及相当高的空速下（0～150000h^{-1}）操作，催化剂必需具有相当高的机械强度、抗热强度和气流通畅的性能，汽车尾气净化催化剂常常是将贵金属（Pt，Rh，Pd）负载在由莫莱石（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）或堇青石（$2MgO \cdot 5SiO_2 \cdot 2Al_2O_3$）制成的蜂窝状的块状载体上。近年来以钙钛矿结构为特征的非贵重金属催化剂正在开发应用中。

4.6. 能源转化的催化作用

化学能转化为电能或热能，催化剂也是有力的工具。

在燃料电池中催化剂用作阴极和阳极，氢是最常用的燃料[83]，它在阳极上被氧化：

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

O_2 在阴极上被还原：

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow H_2O$$

这种小型的燃料电池曾经用在 Apollo 和 Gemini 宇宙飞船上。

这种燃料电池的关键问题是减少电极上贵金属的含量和降低电池的超电压。在液相介质中，例如在 H_2 燃料电池中使用的磷酸电解质，高度分散的 Pt 甚至在低温就有熔结的倾向，从而降低燃料电池的性能。超电压主要来自氧电极。开发出的可逆氧电极便于直接传递四个电子到 O_2 上并且使 H_2O_2 形成所导致的两电子转移过程缩减到最小。H_2O_2 在非电解过程中迅速分解，从而减小了在给定的电池电压下的电流密度。目前的开发致力于减少贵金属的用量或者用非贵重金属取代贵金属。

催化燃烧器和汽车尾气的催化转化器一样，是将活泼的过渡金属氧化物分散在整块的蜂窝状载体上，它能将燃料的化学能直接转化为热能[84]。由于是无焰燃烧其操作温度低，通过 N_2 与 O_2 的热反应生成 NO_x 的过程被抑制。因此催化燃烧器比一般炉子产生少得多的 NO_x。这种催化燃烧器可用于锅炉、燃烧透平、飞机发动机的补燃器以及家用供热。

5. 催化剂的类别

具有重要工业意义的催化剂按照所催化反应，可以大体上分为氧化还原型催化剂和酸碱催化剂。按照催化剂的电学性能可以分为金属催化剂、半导体催化剂和绝缘体催化剂三类。如果从催化剂的化学组成出发，可以将催化剂分为金属与合金、氧化物、硫化物、盐类、酸、碱、双功能催化剂、离子交换剂、配位络合物、酶及其它化合物。

从元素周期系考察具有催化活性的元素可以发现，每一类催化剂的元素占据周期表中一定的位置。氧化还原型催化剂的活性元素位于周期表中间框出来的位置，如表 11 所示。这类催化剂应用于许多重要的工业催化过程，如芳烃、烯烃、炔烃及其它含有重键化合物的加氢，CO 甲烷化，合成氨，由 H_2 与 CO 合成甲醇、高级醇和汽油，羰基合成，甲烷与 CO 制 H_2，SO_2 氧化制硫酸，氨氧化制硝酸，醇及各种烃部分氧化制甲醛、环氧乙烷、苯酐、马来酸酐，丙烯腈、丙烯酸、乙醛、醋酸等等。

酸性催化剂大多出自表 11 暗色框中所标出的元素。这些元素的特点是具有形成酸性化合物的能力，正符合酸式催化的需要。

表 11 中间框内的元素具有一定的电子结构，即 *d*-层电子壳中具有未填满的 *d*-电子，Cu 与 Ag 虽已填满，但在激发态中亦可产生未成对电子。在周期表这一框内由左向右对不同的反应具有不同的活性，这是由于 *d*-带空穴被填充的程度不同。对于加氢-脱氢反应，在金属催化剂中其 *d*-带空穴几乎完全被填满而又未被填满的金属（Ni，Pd，Pt）具有最大的活性。这是因为，具有较多的空穴时，容易形成较强的化学吸附键，阻滞吸附物（反应物）的脱附。当 *d*-带完全被充满时，又完全没有吸附能力。H_2，O_2，CO，N_2 在第四、五、六周期金属上的吸附热，由左向右逐渐下降[85]，就是 *d*-带空穴被填充程度的反映。这种吸附能力的变化，对于不同的催化反应会有不同的影响。

5.1. 金属及合金催化剂

应用于氧化-还原型反应的金属催化剂，由于其电子结构的特征，无论在氧化条件下还是在还原的气氛中都能以金属的形态起作用。

表 11 催化剂活性元素在周期表中的位置

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

对于加氢反应，表11中中间框内第4～6周期的元素从左向右，催化活性逐渐增大，至VIIA族的Ni、Pd、Pt到达最大值，这是与其对反应物不强不弱的吸附有关。V，Ti，Cr，Mo，W等框框左边的IVB，VB和VIB族元素，由于形成的吸附键太强以致不能进行快反应。而IB族元素Cu，Ag，Au对氢只有很弱的吸附，不能活化氢与烯烃等分子。

对于合成氨反应，N_2的吸附热由VB族至第VIII族逐渐下降，而合成氨的速度在VIII族达到最大值，这是由于Fe族元素对N_2和H_2具有有利的化学吸附[86]。

Pd和Pt具有高的氧化活性，被广泛用于控制环境污染的催化剂中。Ag是唯一能将乙烯氧化为环氧乙烷的催化剂。Pt-Rh合金的丝网是氨氧化制硝酸的良好催化剂。

将具有催化活性的金属与另一类金属制成合金或双金属多金属催化剂，可以显著改善催化剂的活性、选择性和稳定性[87]。

在Pt催化剂中加入Sn和Re合金化后，可以提高烷烃脱氢环化和芳构化的活性和催化剂的稳定性。Pt催化剂中加入Ir的Pt-Ir催化剂使石脑油重整在较低的压力下进行，且使较重的馏分油的生成量增加。Cu加入Ni的合金化使环己烷的脱氢活性不变，但可显著降低乙烷的氢解活性[88]。

应用载体可使合金、双金属和多金属的利用率提高，即单位重量活性组分产生更高的活性，并有更好的抗熔结和抗毒化的能力。例如Pt-Sn/Al_2O_3催化剂不仅具有高的芳构化活性，而且具有高的抗积炭能力，从而使重整催化剂具有更长的寿命。这可能是由两种因素造成的。一是积炭反应至少在三个相邻的金属位上进行[89]，活性金属与惰性金属合金化后，由于稀释作用使相邻的活性位的数目减少，从而抑制了焦炭的形成。二是使加氢与氢解活性达到了最优的平衡。氢解使表面吸附物裂解，而加氢使裂解生成物氢化，这样就抑制了含炭物种的聚合。

负载型催化剂的性能取决于金属在载体表面的浓度和制备方法。负载金属量过大促进金属熔结，降低负载量使晶粒减小，晶粒间距增大，从而使金属的分散度增加。所谓分散度是指金属暴露在晶粒表面的原子数与总的金属原子数之比。通常，金属浓度在0.1～1%可以得到比较高的分散度。

不能形成体相合金的金属，当分散在载体表面上时，也会产生合金的催化效应。这可能是由于在高度分散状态时，金属间的强相互作用导致形成载体表面的双金属或多金属簇[90]。

除合金化和形成金属簇的方法可以提高金属催化剂的选择性外，还有加入抑制剂或催化毒物的方法。例如乙烯在Ag催化剂上氧化为环氧乙烷，加入二氯乙烷可以抑制完全氧化生成CO_2的反应[20]。少量二甲基硫能毒化Pd对烯烃的加氢、但仍能使炔键加氢，从而有利于除去烯烃中的少量炔[91]。

金属间相互作用可以生成化合物，如Fe-Ti，$LaNi_6$，$LaNi_4Mn$，$CeFe_2$，$CeCo_2$，$CeRu_2$等。稀土金属和锕系金属尤其具有生成金属间化合物的倾向。这种化合物具有优异的磁学性质和强烈地吸附氢的能力。因而除用作储氢材料、新型磁性材料外，还用于催化研究。这类化合物能使H_2发生离解化学吸附，因而广泛用于合成氨、烯烃加氢、甲烷化、脱烷基和烃类异构化等反应[92]。

5.2. 氧化物催化剂

氧化物，特别是具有半导体性能的氧化物，是氧化-还原型反应有效的催化剂。在单纯的氧化物上进行的研究表明，对于不同的反应有不同的选择性顺序。

对于丙烯氧化成丙烯醛[93]：

$$MoO_3>Sb_2O_4>V_2O_5>TiO_2-Fe_2O_3>SiO_2>WO_3$$

对于氧化脱氢芳构化和丙烯脱氢双聚反应：

$$ZnO>Bi_2O_3>In_2O_3>SnO_2>Ga_2O_3>CdO$$

对于烷烃的水汽裂解[94]：

$$UO_2>MoO_3>V_2O_5>Cr_2O_3>WO_3$$

烯烃的水合与裂解：

$$UO_2/U_3O_8>MoO_2/MoO_3>WO_2/WO_3>Cr_2O_3/CrO_3$$

苯氧化为马来酸酐：

$$V_2O_5>Cr_2O_3>MoO_3>Co_2O_3$$

对于烃类氧化反应，其反应机理是催化剂中的氧首先加到烃分子上，然后由气相的氧将催化剂重新氧化(REDOX机理)，故其催化活性与由氧化物表面移出氧的能量大小有关。氧-金属的键能弱，有利于完全氧化反应，而氧-金属的键能较强有利于选择性氧化反应[95]。至于部分氧化反应的选择性取决于晶格氧移出的难易。从同一个催化剂位上移出第一个氧后，移去第二和第三个氧所需的能量增加，中间化合物进一步氧化的可能性变小[94]。

工业氧化物催化剂通常含有一个以上的组分。丙烯氨氧化的催化剂为$Bi_2O_3+MoO_3$，$Fe_2O_3+Sb_2O_4$，$UO_3+Sb_2O_4$，$SnO_2+Sb_2O_3$，如果加入少量P，K，W，Te并将催化活性组分负载到SiO_2表面上，活性和选择性会进一步改善[96]。

萘在V_2O_5上氧化为邻苯二甲酸酐具有很高的收率，而对于邻二甲苯氧化成邻苯二甲酸酐，苯、丁烯、丁烷氧化成马来酸酐，在V_2O_5中加入K_2SO_4或Ti，Mo，P的氧化物会使催化性能显著改善。

在烯烃氧化脱氢和氨氧化中曾开发出七组分催化剂 $Ni_aCo_bFe_cBi_dP_eK_fMo_{12}O_x+SiO_2$，式中 $a=0\sim12$，$b=0\sim10$，$c=0.5\sim6$，$d=0.5\sim6$，$e=0\sim2$，$f=0.01\sim0.5$[97]。催化剂颗粒的中心是 β-$CoMoO_4$ 或 Co（Ni）MoO_4 混入 $Fe_2(MoO_4)_3$ 的混晶，表面相为 Bi_2MoO_6，钼酸铁是活性相的助催化剂，SiO_2 作为载体，可以改善催化剂的机械强度和热稳定性，P_2O_5 则起絮凝剂的作用。

ⅥA 族 Cr，Mo，W 的氧化物与 Al_2O_3 形成固体溶液是良好的加氢、脱氢和脱氢芳构化的催化剂。Cr_2O_3-Al_2O_3 用于丁烷脱氢成丁烯和丁二烯。加入碱金属氧化物有利于烷烃的芳构化。其活性中心为 Cr^{2+} 与 Cr^{3+}[91]。Cr 或 Mo 的氧化物负载到大表面的 SiO_2 或 Al_2O_3 上，用于乙烯低压聚合和烯烃歧化反应[98]。

二元金属氧化物还可以催化许多反应过程。ZnO-Cr_2O_3 用于甲醇合成，FeO-Cr_2O_3 用于水气转化，Fe_2O_3-MoO_3，Fe_2O_3-WO_3 用于甲醇氧化制甲醛，CuO-Cr_2O_3 用于选择加氢和脱氢反应，Co/Mo，Co/W，Ni/Mo，Ni/W 混合氧化物用于石油馏分的加氢精制。

5.3. 盐类催化剂

卤化物、硫酸盐和磷酸盐广泛用于催化过程，如何防止盐类的挥发和流失是开发研究的重大课题。

$CuCl_2$ 用于迪肯过程（Deacon process）以利用氯化过程的副产物（HCl）制造氯气：

$$4HCl+O_2\xrightarrow{CuCl_2}2Cl_2+2H_2O$$

$CuCl_2$ 还广泛应用于氧氯化过程，催化剂中加入碱土金属及稀土的氯化物，不仅可以降低 $CuCl_2$ 的挥发性，而且可以改善氧氯化过程的活性与选择性[99]。$CuCl_2$-$FeCl_3$ 促进苯与 HCl，O_2 反应生成氯苯的过程（Raschig process），进一步水解成苯酚。

$AlCl_3$ 是万能的催化剂，广泛应用于异构化，烷基化，重排和聚合反应中[39]。$TiCl_3$ 和 $TiCl_4$ 用于乙烯和丙烯聚合的 Ziegler-Natta 过程[62,63,64]。硫酸铝、硫酸铜作为非质子酸用于双键异构化。磷酸盐既可用于酸式催化反应，又可用于脱氢、氧化和芳构化过程[100]。例如 $Co_8Ni(PO_4)_6$ 用于丁烯脱氢反应。磷酸铝是酸性催化剂。在季铵盐作模板剂时，可以晶化为磷铝分子筛。它是由 PO_4^{3-} 和 AlO_4^- 等当量形成的磷铝中性骨架，通常称为 APO 分子筛。它具有微孔结构，但无离子交换性能[101]。

5.4. 硫化物催化剂

Ni，Co，Fe，Mo，W 的硫化物催化剂，可用于含 S，N 的石油馏分以及由煤和页岩油干馏而得到的液体的加氢精制和加氢处理。通常以 Ni-Mo，Co-Mo，Ni-W 和 Co-W 双组分金属硫化物负载在 Al_2O_3，SiO_2-Al_2O_3 或 SiO_2 的载体中。经适当调配ⅥA 族金属与过渡金属的比例以及载体的酸性，可使催化剂具有不同的脱硫及脱氮的能力。

硫化物催化剂的稳定性取决于反应体系中 H_2S 的浓度。这是因为金属、氧化物、硫化物在 H_2S 存在下建立起一定的化学平衡：

$$MS+H_2\longrightarrow M+H_2S$$
$$MS+H_2O\rightleftharpoons MO+H_2S$$

上式的 M 为 Ni，Co，Fe，Mo，W。由上述平衡态的相平衡可知[102]，在反应混合物中只要有少量 H_2S 存在，就足以使金属组分保持在硫化物状态。且 H_2S 与 H_2 分压的比例不同硫化物处于不同的形态，如硫化镍在 700K 下随着 H_2S 与 H_2 分压比值的增大，可以分别处于 Ni_3S_2，Ni_6S_5，NiS_{1+x} 和 NiS_2 的状态。x 为小于 1 的数值。

钼酸钴负载于氧化铝上，在硫化过程中活性达到最大值。催化剂中存在着若干相，其中以 Co-Mo-S 相为最活泼，它是由 MoS_2 的层状结构组成，Co 离子嵌在 MoS_2 的夹层中。这就是加氢脱硫的活性中心[103]。

硫化物催化剂的特点是较高的抗毒物和抗结焦性能以及能在高温高压下进行催化作用，因而适合于处理含 S，N 较多的原料[104]。

5.5. 酸性催化剂

周期表中第二、三周期元素具有形成酸的能力（如表 11 的暗框所示），被广泛用于酸式催化。例如硫酸、磷酸，氢氟酸等负载在硅胶或硅藻土上。$AlCl_3$，BF_3 及杂多酸等可以分别作为质子酸和 Lewis 酸，用于烷基化、异构化和聚合反应中。

对固体而言，酸性中心是对电子有较大亲合力的位置，或者是具有易反应的质子的位置，它能从烃分子中夺去 H^- 负离子或者向分子提供 H^+ 质子，使烃分子转化为活化形态的物种。在金属氧化物中，阳离子的空轨道起 Lewis 酸的作用。干燥的氧化物无质子酸，通过吸附水可以形成质子酸。金属氧化物的酸强度与阳离子的电负性有关[105]。氧化物的酸性有如下的顺序：

$$Al_2O_3>Ga_2O_3>TiO_2,$$
$$Cr_2O_3,\ ZnO>ZrO_2>MgO>NiO,\ CuO$$

氧化物的酸强度亦与阳离子缺欠有关。氟化或氯化的氧化铝，由于 Cl^- 或 F^- 取代 O^- 造成阳离子缺欠，变为强酸性的氧化铝。

二元金属氧化物，由于同晶取代时阳离子价态或配位数的不同，会形成比较强的酸性中心，如 Al_2O_3-SiO_2，ZrO_2-SiO_2，B_2O_3-SiO_2，MgO-SiO_2 等都可用于酸式催化反应。其中以 Al_2O_3-SiO_2 的应用最广，特别是在石油炼制中。

另一系列酸性催化剂是沸石类，它们是由结晶的硅

铝酸盐组成的、具有规则排列的和一定大小的空腔和孔道的空间"筛子"。其孔道大小为0.4～1nm，与分子大小同数量级，因而可以按分子的大小和构型的不同将分子进行分离或择形催化，所以这些物质属于分子筛类。

沸石的结构是由SiO_4和AlO_4形成的链、环及多面体等结构单元，进一步按一定的方式组成多孔的空间晶体结构[106]。例如由削角八面体（又称方钠石笼）的正方形面按NaCl的结构方式连接，可以形成A型分子筛，其孔直径为3～5Å。如果按金刚石型结构由方纳石笼的六角形面进行连接，可以形成八面沸石笼，其孔径为7.4Å（图14）。

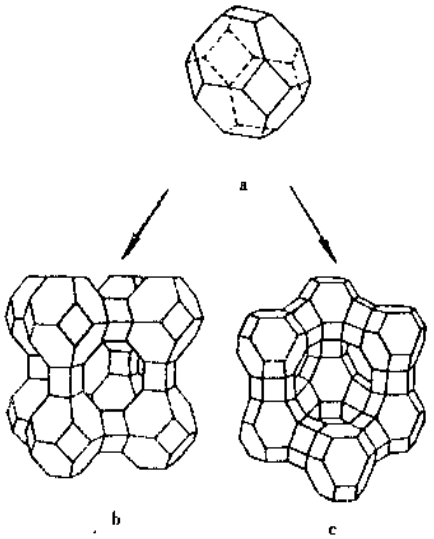


图14　由方钠石笼(a)构成A型(b)和八面沸石分子筛(c)

沸石是由碱金属氧化物（一般是Na_2O）、Al_2O_3、SiO_2和水组成。由于Si-O-Al骨架中SiO_2与Al_2O_3的摩尔比不同而有不同的沸石结构：

A型分子筛　$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O$
　$SiO_2/Al_2O_3=2$

X型分子筛　$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.5SiO_2 \cdot yH_2O$
　$SiO_2/Al_2O_3=2.5$

Y型分子筛　$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot zH_2O$
　$SiO_2/Al_2O_3=5$

丝光沸石　$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot nH_2O$
　$SiO_2/Al_2O_3=10$

沸石中的SiO_2/Al_2O_3比是一个特征的数值，通常在上述指示值左右变动。式中的Na_2O在硅氧铝的骨架之外，可以被多价阳离子交换。引入的多价阳离子可能形成酸性中心，有的阳离子如Pt，Pd，Ni可以被还原形成高度分散的金属中心。因而沸石可以制成酸性催化剂，亦可制造双功能催化剂，广泛用于催化裂化，异构化、烷基化、加氢裂化和催化重整等反应过程。另外由于其结构特征而具有择形催化的功能。例如在选择性加氢裂解中，可以将柴油中的直链烷烃裂解，保留较大的异构烃。在甲苯歧化为对二甲苯和二甲苯异构化为对二甲苯的反应中，丝光沸石与ZSM-5沸石的孔道结构特别有利于对二甲苯的生成，产率超过热力学的平衡值。另外ZSM-5沸石催化剂还能将甲醇转化为乙烯、丙烯。将甲醇转化为汽油。还可将C_3，C_4小分子烷烯烃和直链烷烯烃转化为芳香烃[107]。

5.6.　双功能催化剂

在催化重整、加氢裂化、催化异构化和芳构化等工业过程中，常常使用双功能催化剂，催化同一过程中的脱氢-加氢反应和酸式催化反应。双功能催化剂中加氢-脱氢功能一般由金属组分提供，异构化与裂化性能由酸性中心形成。反应机理见3.7.3.。

应用最广泛的是铂重整催化剂Pt/Al_2O_3，酸性中心由载体Al_2O_3提供，适当氯化或氟处理可提高氧化铝的酸强度。金属组分的性能可用加入第二、三种金属（Pt-Ir，Pt-Re，Pt-Sn，Pt-Ir-Ce）而构成双金属和多金属重整催化剂，从而显著改善催化剂生成芳烃的选择性和稳定性。这类双功能催化剂的活性位是在不同的活性相中，中间化合物通过表面扩散或气相扩散在两相中转移。

氧化物和混合氧化物有时也具有双功能性质，如TiO_2，Cr_2O_3，$Bi_2O_3 \cdot MoO_3$，$SnO_2 \cdot MoO_3$等。在TiO_2和Cr_2O_3的情况下，暴露在表面的金属离子起酸性中心的作用，由于其氧化态可变而可作为脱氢-加氢催化剂，这类双功能催化剂的两种中心是在同一相中。

$Bi_2O_3 \cdot MoO_3$是丙烯选择性氧化和氨氧化的双功能催化剂。如图11所示，反应的第一步是丙烯在Bi中心上摘除一个H原子形成烯丙基自由基，然后在MoO_3中心上生成酯型化合物。在氨氧化反应中，Mo中心呈二亚胺的形态，与在Bi中心上形成的烯丙基自由基结合，生成含氮的化合物。

5.7.　金属配位络合物催化剂

金属配位络合物，特别是过渡金属配位络合物催化剂，广泛应用于加氢、齐聚、聚合、氢甲酰化、氧化和加成反应。金属络合物溶解在反应物的介质或溶剂中进行均相催化反应，反应产物必须易于从反应体系中分离出来。不然，则需将络合物催化剂固载于无机载体或离子交换树脂上。

金属配位络合物是由中心的金属原子或离子与配位体组成，其配位形式取决于金属的配位数和电子性质以及配位体的大小与电荷。配位体可以是离子、游离基、反应物分子或溶剂。被络合物催化的反应特征是，在反应过程中配位体可以互相置换。反应完成时，产物配位体被反应物取代，以便进行新的反应单元。

有机胺、磷化氢以及三苯基膦因有未共用电子对，而对络合物中的金属具有很强的亲合力。这种配位体能改变配位络合物的结构以及其它配位体的键合状况。

金属离子的氧化态取决于配位体的性质。因此，可用配位体交换改变金属的氧化态，甚至可用适当的配位体稳定金属的非正常的氧化态，其中包括零价的状态。

一般说来，络合物中的配位空穴对引发催化反应是必要的。这种配位不饱和的络合物可以接纳反应物分子作为配位体。当然，配位饱和的络合物可以通过配位体交换或增加配位数接纳反应物而引发反应。

烯烃、双烯、炔、烃、芳香烃以及CO通过π键与过渡金属配位。这种配位体可以通过插入方式进行反应。例如乙烯通过插入到M—H键之间形成具有σ-键的C_2H_5-配位体（其中M为金属），CO插入到M-C_2H_5形成C_2H_5CO-配位体。

金属络合物催化剂应用于许多重要的化学过程[108]。八十年代已经工业化的以及具有工业开发潜力的重要化学过程和络合催化剂列入表12[109]。

表12 重要的化学过程中的络合催化剂

化学过程	催化剂
制醋酸 $CH_3OH+CO \longrightarrow CH_3COOH$	$[Rh(CO)_2I_2]^-$
己二腈 $CH_2{=}CH-CH{=}CH_2+2HCN \longrightarrow NC-(CH_2)_4-CN$	Ni络合物
正丁醛 $CH_3-CH{=}CH_2+CO+H_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CHO$	$HRh(CO)L_2$/TPPTS
醋酸酐 $CH_3COOCH_3+CO \longrightarrow (CH_3CO)_2O$	$[Rh(CO)_2I_2]^-$
己二酸二甲酯 $CH_2{=}CH-CH{=}CH_2+2CO+2CH_3OH \longrightarrow CH_3O_2C(CH_2)_4CO_2CH_3$	$HCo(CO)_4$
正丁醛 $CH_3CH{=}CH_2+CO+H_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CHO$	Rh·TPPTS
草酸二乙酯 $2EtONO+2CO \longrightarrow (CO_2Et)_2+2NO$	Pd/RONO
苯氨基甲酸乙酯 $C_6H_5NH_2+CO+EtOH+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow C_6H_5NHCOOEt+H_2O$	Pd黑+NaI
聚碳酸酯 $nCO+nHOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OH+\frac{n}{2}O_2 \longrightarrow [OC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OC(=O)]_n+nH_2O$	$PdBr_2$ Pd(CO)I
丙酸 $CH_3COOH+CO+H_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-COOH+H_2O$	$[Ru(CO)_3I_3]^-$
醋酸乙烯酯 $2CH_3COOCH_3+2CO+H_2 \longrightarrow CH_2{=}CHOOCCH_3+2CH_3COOH$	$[Rh(CO)_2I_2]^-$

由表12可以看出，这些具有重大工业价值的化学过程都与CO的反应有关。过渡金属络合物能活化CO分子使其进行各种类型的反应。配位体对络合物催化剂活性与选择性的影响可参阅文献[110]。

目前在金属络合物催化中，尚未实现CO的甲烷化，亦未实现合成气转化为两个C以上化合物的反应。这类反应需要两个以上的活性中心，这在单核络合物中是不存在的。为此，很多研究合成了双核及多核的金属簇络合物，并且考察了它们的催化性质[111~114]。

金属络合物的均相催化具有酶催化反应的特点，即在温和的反应条件下具有高的活性和特异的选择性，但也具有昂贵和产物分离困难的缺点。因而将金属络合物联结到有机树脂和无机载体上，用于加氢、氢甲酰化和聚合反应中[115~117]，使过程比较经济，催化剂易于回收已成为固载化研究的课题。

5.8. 酶[118]

酶是由生物体产生的具有催化功能的蛋白质，在生命活动过程中起着极为重要的作用。相对于现代化学工业通常使用的催化剂，酶的催化作用具有催化效率高、选择性强以及反应条件温和的特点，因而具有成为高效催化剂的潜在价值和工业应用的前景。

酶是由几百个以上的氨基酸按照特定的顺序连接起来的蛋白质。它的活性与选择性是由于酶分子中的肽链卷曲盘绕而成空间结构。不同部位的氨基酸基团之间互相靠近，构成一个氢键体系，组成酶的活性中心。例如胰凝乳蛋白酶的水解反应，活性中心是由丝氨酸$_{195}$ (Ser_{195})、组氨酸$_{57}$ (His_{57})和天门冬氨酸$_{102}$ (Asp_{102})构成的氢键体系(图15)。胰凝乳蛋白酶中有28个丝氨酸，只有处于195部位的Ser_{195}不仅处于活性中心之中，而且是底物与酶的活性中心的结合部位(图16)。His_{157}的咪唑基成为Asp_{102}的羧基及Ser_{195}的羟基间的桥梁。Ser_{195}侧链的羟基由于His_{57}和Asp_{102}的影响而成为很强的亲核基团，易于给出电子。在胰凝乳蛋白酶中，组氨酸His_{57}的咪唑

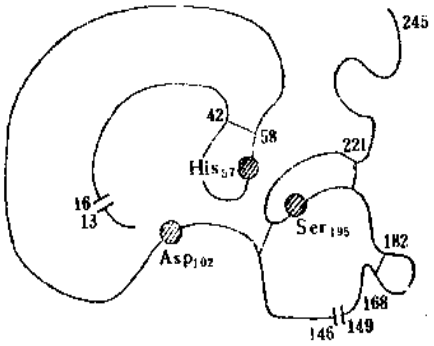


图15 胰凝乳蛋白酶的肽链的折叠

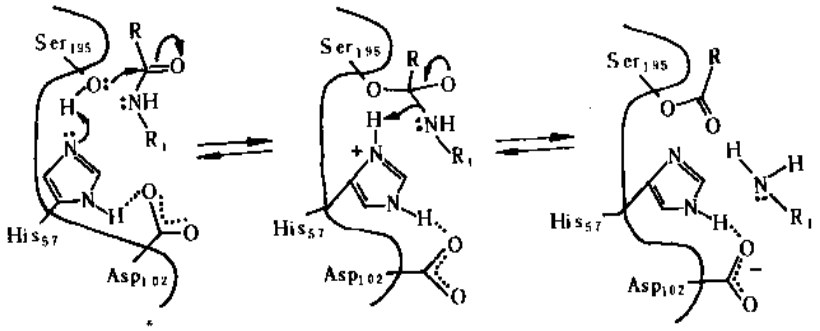


图 16　胰凝乳蛋白酶水解活性中心的催化作用示意图

基起着酸碱催化作用。它先促进Ser_{195}的羟基亲核进攻底物敏感肽键中的羰基炭原子，形成酰化酶中间物，然后再促进酰化酶中间体的酰基转移到水或其它酰基受体上。就这样通过这个电荷中继网，进行酸碱催化及形成共价中间产物，使催化速度为非催化水解反应的10^3倍。

酶对于许多复杂的有机反应是无与伦比的催化剂。酶催化的反应广泛应用于饮料和食品工业中。但作为大规模工业催化剂的应用还受到制造成本、热稳定性和化学安定性的限制。由生物体分离出来的酶的化学利用，只是在引入酶的固载化技术之后才被推广开来。这种技术是将酶连接到固体载体上，使酶易于与介质、反应物和产物分离开来，便于酶的反复使用。酶与载体的联结方式，可以是吸附法，亦可是共价键的联结，另外还可以将酶包埋在多孔的半透膜中。这种膜上的孔只允许底物分子出入，酶则被截留在其中。目前已开发固相酶一百余种，但多用于轻工业方面。例如应用淀粉酶、葡萄糖淀粉酶、葡萄糖异构酶，将淀粉通过糊精和葡萄糖转化为果糖。蛋白质或多肽通过各种蛋白酶的水解，生成各种氨基酸。另外还可用作洗涤剂的添加剂，肉类嫩化剂和消化剂。

近年来在遗传工程方面的进展，有可能造成酶的变异，从而导致改变底物的结构选择性，并增加其热稳定性和化学安定性，以及大幅度降低成本的可能性[119]。

6.　催化剂的制备[120]

均相催化剂的大多数是组成与结构确定的化合物或络合物，它们的催化性能通常与制备方法无关。而多相催化剂的性能，不仅取决于催化剂的化学组成，而且取决于催化剂的宏观结构、化学结构、相组成以及形貌。这些性质在很大程度上取决于制备过程中每一个步骤的操作条件。

催化剂的制备过程可以分为一些连续的基本阶段或单元操作，如表 13 所示。对于一种催化剂的制备，需将这些单元操作中的一部分，按照一定的方式组合起来。在工业生产阶段，就成为一条具体的生产线。各种单元操作在实际应用中的排列次序可能是多种多样的。按所得产品的性质，可将结合方式概括为三大类：

(a) 无载体催化剂和载体；

(b) 预成型载体浸渍的催化剂；

(c) 混捏型催化剂。

表 13　催化剂制备中的单元操作

1. 沉淀	5. 干燥	9. 焙烧
2. 水热处理（老化）	6. 研磨	10. 混合
3. 过滤	7. 成型	11. 活化
4. 洗涤	8. 浸渍	12. 特殊操作

无载体催化剂完全由活性物质组成，如催化裂化用的硅酸铝，植物油加氢用的铬酸铜，甲醇氧化为甲醛的钼酸铁以及金属铁添加氧化铝和氧化钾的合成氨催化剂。载体的制备如氧化铝、硅胶、硅酸铝、硅酸镁和分子筛等，都可采用无载体催化剂同样的生产线。

对于预成型载体浸渍的催化剂，载体为催化剂提供骨架结构，机械强度和外观形状。在双功能催化剂中的载体，有时也能提供一定的活性。活性组分是用浸渍法负载于载体上。重整催化剂，乙烯氧化成环氧乙烷的催化剂，二氧化硫催化氧化催化剂以及许多加氢催化剂属于这种类型。

混捏型催化剂是将活性物质与粉末状载体的原料混合后，经过成型后制成的。许多石油产品加氢处理催化剂，镍浸渍到硅藻土上的加氢催化剂属于这一类型。

6.1.　沉　淀

沉淀是催化剂制备中最基本的单元操作。沉淀作用可以生成晶态沉淀，无定形沉淀或凝胶。

由过饱和溶液得到晶态沉淀经过两个步骤即成核作用和晶粒生长。生成晶粒的大小取决于成核速度和晶粒生长速度的比例，比值愈大晶粒愈小。

在共沉淀的情况下，为了得到混合氧化物或者盐与

氧化物的混晶，只要超过溶度积，晶粒就会生成。

对于晶态沉淀，调节沉淀速度，增加溶度积，适当控制老化的温度和时间，可以增加沉淀粒子的大小，聚集状态和结晶度。

在共沉淀时，要使各组分同时沉淀，并使它们的组成比例稳定不变，溶液中的离子应满足一定的条件，例如离子的浓度，沉淀的pH以及形成沉淀的溶解度。

水凝胶和絮凝物是同一起始阶段（溶胶生成）的产物。溶胶是由胶粒形成的。胶粒在三维空间交联，形成包含着水分子的固体骨架。凝胶的密度取决于溶液中起始盐的浓度及凝胶化的速度。

絮凝物是溶胶通过减少或消除胶粒上的电荷，在范德华力的作用下胶粒聚集为凝聚态粒子而形成的。絮凝物的物理性能取决于原有胶粒的大小和絮凝化的速度。

6.2. 老化及水热处理

在凝胶与沉淀的情况下，沉淀之后让沉淀与母液接触一定的时间，被称为老化或熟化过程。在老化过程中体系向热力学稳定的状态发展：小的晶粒消失，大的晶粒长大，使晶格变得更加规则和完整。在凝胶与絮凝物沉淀的情况下，老化过程也会引起胶粒大小及胶粒之间聚集状态的变化，从而改善最终沉淀物质的比表面、孔结构及机械强度。

沉淀之后的水热转化是在100～300℃的温度下，于压热釜中进行处理，从而引起微观结构和宏观结构的变化。这些转化显然服从热力学规律，向着降低体系自由能的方向变化。对于纯宏观结构变化会观察到晶粒长大引起比表面的减小和孔的增大，这无疑会改善体系的有序状态，使$\Delta S \leqslant 0$。但需由表面张力作适当的功（$\Delta H < 0$）。综合的结果使自由能降低。

结构有序化在热力学上比较复杂。为使无定形状态向结晶状态转化的放热过程（$\Delta H < 0$）成为可能，必须是放热量足够大，足以抵销由于重新有序化造成的熵变化（$\Delta S < 0$）。例如在碱性介质中由无定形SiO_2-Al_2O_3凝胶合成晶态的沸石，尽管是转化为晶态，放热量大到足以使比表面由400m²/g增大到700m²/g的数量级。某些水热转化由于引起结构变化才有重要的意义。例如分子筛合成，拜铝石或三水铝石（$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$）通过压热作用转化为薄水铝石（$Al_2O_3 \cdot 1 \sim 1.2H_2O$）。

6.3. 过滤与洗涤

过滤在于把液相与固相分离，对于晶态沉淀是容易的，对于絮凝沉淀是困难的，对于水凝胶，由于水被封闭在骨架中，则几乎是不可能的。

洗涤的目的在于除去无用的或不应存在的离子或分子的溶解物。洗涤过程中发生溶解、交换、脱附和扩散等微观过程。因此，洗涤小表面的非孔沉淀是容易的，而对洗涤多孔大表面的凝胶，因为要通过孔隙进行溶解化合物的扩散，而且大表面易于吸附欲洗涤的化合物，相对来说，洗涤是比较困难的。

6.4. 干 燥

干燥是在100～200℃的干燥箱中进行的脱水过程。在凝胶的理想干燥情况下，即干燥时不发生水热转化也不发生胶粒大小和比表面的变化时，凝胶粒子受到非常大的毛细压力的作用，倾向于使粒子互相靠近，而粒子之间的化学键和胶粒上剩余电荷的排斥力，则倾向于保持凝胶骨架的原始状态。一般说来，毛细压力占优势，干燥时就伴随着凝胶骨架的收缩。孔的直径愈小，骨架收缩愈多。这样生成的干凝胶，表面积变化很小，孔体积则减少很多。

用老化过程使凝胶粒子长大，或者用表面张力较小的醇类置换凝胶中的水，就可以增加干凝胶的孔体积。

实际的干燥过程必须考虑到水热转化。水热转化过程倾向于增加粒子的大小，加以控制表面张力，就可适当调节干胶的比表面和孔体积。

6.5. 焙 烧

焙烧安排在成型操作的前后，是在空气中进行的，其温度高于催化反应的温度和再生温度。焙烧的目的在于使活性组分和载体得到十分确定的结构，同时调节其比表面和孔体积，并可获得良好的机械强度。

焙烧过程涉及的基本物理化学过程有：

成型时加入的造孔剂分解为挥发物，造成有大孔的骨架结构；

烧结过程使小晶体变成大晶体，小粒子变成大粒子；

焙烧过程使结构发生变化，例如晶型变化，

$$\text{立方晶系的 } \eta\text{-}Al_2O_3 \longrightarrow \text{单斜的 } \theta\text{-}Al_2O_3 \longrightarrow \text{六方的 } \alpha\text{-}Al_2O_3$$

热分解反应导致活性组分或活性组分前驱物的生成，例如：

$$Co(NO_3)_2 \longrightarrow CoO \text{ 和 } Co_3O_4 + \text{氧化氮}$$

$$(NH_4)_2MoO_4 \longrightarrow MoO_3 + 2NH_3 + H_2O$$

$$Al_2O_3 \cdot 3H_2O \longrightarrow \gamma\text{-}Al_2O_3 \longrightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

固相反应形成新的物相，如：

$$Al_2O_3 + CoO \longrightarrow CoO \cdot Al_2O_3 \text{（铝酸钴）}$$

$$MoO_3 + CoO \longrightarrow CoO \cdot MoO_3 \text{（钼酸钴）}$$

对于可分解结晶化合物的焙烧所引起的转化，是分两步进行的。首先是前驱物固体的分解，第二步是由分解作用得到多孔产物的烧结-晶化过程。第一步的分解引起结构的极大变动，有损于机械强度。这时最好将粉末状的前驱物在低温下分解，然后将制成的初步具有宏观结构

的粉末成型，最进行第二次焙烧造成必要的烧结，使催化剂具有良好的机械强度。

6.6. 成　形

这一操作赋于催化剂以外观形状。催化剂的形状和大小是非常重要的因素，它决定着反应器内的压降、传质、传热以及抗压和抗磨损强度。

催化剂可用多种方法成型，这取决于该物质的流变性。由沉淀法或复合配料制备催化剂，在水洗及干燥后，经粉碎、过筛后可得适当大小的颗粒催化剂。

在流化床中应用的微球催化剂，其直径为0.05～0.25mm，是由喷雾干燥法制备的。催化裂化中应用的微球催化剂，如硅酸铝或硅酸铝中含15～25%REY，REX分子筛就是用这种方法制备的。

球型凝胶催化剂可用油柱成型法，即将刚刚加入沉淀剂后形成的溶胶，滴入油柱成为小球，使胶凝、老化和成型同时完成。硅胶小球、氧化铝小球以及硅酸铝小球可用这种方法制备。如果由粉末状的催化剂物料制成球形颗粒，可以在转鼓中使粉末逐渐潮湿并滚动成球。这种操作比较经济，其缺点是产品粒度分布很广，需要进一过筛。这种小球的直径在1～20mm。

粉末催化剂物料可用若干方法制成粒状，如压片法、挤条法等。对于装入高大反应器中需要很大机械强度的催化剂，可在压片机内冲击压缩成为圆柱体。为使模具填充均匀，粉末应具有良好的流动性。如果要压片的粉末不具备这种性能，可以加入润滑剂使粉末易于滑动和定位。这些润滑剂可以是液体（水或矿物油）也可以是固体（滑石粉、石墨、硬脂酸或硬脂酸的盐）。有时为增加微粒之间的粘结力，可以加入粘性添加剂，如活性炭压片时加入淀粉，亦可使微粒表面预先胶溶，以便增大其表面化学反应能力。

挤条成型是以糊状物为原料，通过挤条切割制成圆柱形催化剂。

在环境保护的催化转化器和催化燃烧器中常使用整体块状载体，具有蜂窝状结构。每平方厘米上含有50条以上平行的孔道。这是由挤压法或者用堆积排列一层层的波纹片制成，其材料为堇青石（$2MgO \cdot 5SiO_2 \cdot 2Al_2O_3$）、莫莱石（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）、氧化铝或炭化硅。这种整体块状载体是高度耐火的，能承受突然的温度变化。但这些材质的孔隙度低、比表面小、要在它的表面上涂一层高表面积的氧化铝，才便于Pt、Pd等活性组分的负载。

6.7. 浸　渍

制备负载型催化剂常用的另一个方法是将一定形状或粒度的多孔性载体，浸渍在含活性组分的可溶性盐溶液中，接触一定的时间后，进行过滤、干燥和焙烧。有时采用定量溶液浸渍，将溶剂用加热蒸发法除去，使活性组分以离子或化合物的形态附着在载体上。这就是工业上常用的浸渍法。

浸渍法制备催化剂的优点在于，其形状、表面积、孔隙度和机械强度主要取决于载体，而载体的上述性能可以由工业品中按需要选择。另外，浸渍法制备催化剂比较经济，比沉淀法制备催化剂可以节约昂贵的贵金属组分。

浸渍技术本身大体上可以分为三类，即活性组分及其前驱物与载体表面无相互作用的浸渍技术，有相互作用的浸渍技术和加入竞争吸附剂的浸渍技术。

无相互作用的浸渍技术是借助于毛细作用使浸渍溶液进入催化剂的孔中。溶液的浓度以及蒸发干燥条件会影响活性组分的晶粒大小及其在孔中的分布。如果所有液体在瞬间实现蒸发，可以造成活性组分的均匀分布。蒸发速度较慢时，蒸发由表面开始，然后依次是大孔小孔。从小孔中蒸发的液体由于毛细引力可以从大孔中得到补充。在蒸发速度慢且活性组分溶解度大时，活性组分倾向于沉积在催化剂中心的小孔中。采用反复浸渍与焙烧比用一次浸渍可以获得更好的活性组分分布。为了使活性组分沉积在大孔中宜用稀溶液进行浸渍，必要时可用稀溶液进行反复的浸渍-焙烧。对于多组分催化剂，如果各组分的含量比例和溶解度差别较大时，要使活性组分按比例分布，则应将每个组分分别进行浸渍和焙烧。

对于溶质与表面具有相互作用的浸渍技术，由于溶质与载体表面之间化学作用力，浸渍技术对活性组分的分布有较大的影响。这种相互作用可能是离子交换、吸附或者是化学反应。例如把0.5%的Pt以氯铂酸的形式负载在大表面的η型氧化铝颗粒上，当所用溶液的孔体积（v）等于载体的孔体积（V_p），其中含有H_2PtCl_6形式的Pt含量为0.5%，这时溶质只负载在颗粒的外围，如图17(a)所示。如果将新的载体氧化铝浸入体积为孔体积三倍的上述溶液中，负载Pt的外围区变厚，负载Pt的量为1.5%（图17(b)）。继续增加与载体接触的溶液的体积，被浸渍的外围区进一步扩大，当浸渍液为氧化铝孔体积的4倍且溶液中$PtCl_6^{2-}$的量等于载体表面上全部阴离子交换位的数目时，才有溶质沿着颗粒直径的分布均匀化（图17(d)）。

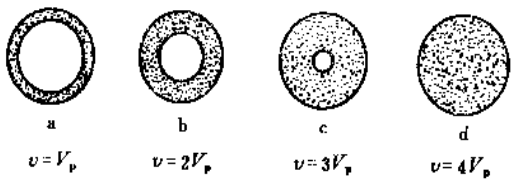


图17　用H_2PtCl_6溶液浸渍η Al_2O_3

这里观察到的氧化铝与H_2PtCl_6的相互作用，是$PtCl_6^{2-}$与氧化铝表面的两个OH^-阴离子的交换。

如果将氧化铝用比$PtCl_6^{2-}$吸附力强的HCl或其它有机酸预处理，可使Pt的组分在氧化铝颗粒中的分布呈蛋壳型、蛋白型或蛋黄型[121]。

对于扩散控制的反应，宜使活性组分呈蛋壳型分布。为防止贵金属活性组分的磨损丢失，使活性组分呈蛋白型分布是有利的。

6.8. 活 化

催化剂制备完成后，需经脱水、还原、氧化硫化等一步或几步处理，才会产生活性，这个处理过程称为活化。活化过程对活性相的生成、分散度及化学结构有很大的影响。

活化过程一方面要使活性组分转变为活性组分，另一方面要使活性状态稳定化，使催化剂与反应物和产物达到平衡状态。否则，催化活性就不会稳定，甚至会使活性完全丧失。

在石油馏分的加氢脱硫过程所使用的，以Co、Ni、Mo、W为活性组分的催化剂，需要经过特定的预硫化过程才能达到最优的催化性能。

当用H_2还原氧化物制备活性金属催化剂时，必须十分注意还原速度的控制，以免剧烈的放热反应造成金属的熔结，使催化剂具有最好的活性、选择性和稳定性。

对于许多催化剂，活化过程是在工业装置开工时的反应器中进行的。

7. 催化剂表征

在多相催化研究中使用许多物理和化学方法表征催化剂，并寻找催化性能与结构之间的关联。这些方法中既有经典的，也有现代的研究表面的化学与物理性质的方法[122]。

7.1. 催化剂宏观物性的研究

催化剂与载体的比表面采用BET法，测定N_2在每克物质表面形成单分子层时的体积而得出。分散在载体表面上的活性物质(金属)的表面积，则由化学吸附法，测定H_2，CO，NO，CO_2或N_2O的吸附量得到[123]。这个方法给出每克催化剂中暴露在外的金属原子数，从而可以求出金属在表面上的分散度。由此可以对比不同金属单位表面的催化活性。

多孔物质按其孔半径的大小可分为微孔的(micropore，$r<1$nm)，中孔的(mesopore，$r=1\sim25$nm)和大孔的(macropore，$r>25$nm)三类。其孔体积，孔大小及孔分布可用吸附法及压汞法测定[124]。由此可以得出催化剂的真密度、颗粒密度和堆积密度等表征催化剂宏观物性的数据。

7.2. 催化剂的化学性质

催化剂表征中最重要的化学性质为元素组成、相组成、表面化合物与表面络合物的分析。由于表面效应，固体催化剂表面相与体相在组成上存在差别。活性组分之间以及活性组分与载体表面之间可能发生相互作用。这些现象可用现代谱学的物理化学手段进行研究。

催化剂的组成可用元素分析法测定，进一步用X光衍射测定相组成[125]。

红外光谱(IR)可用于研究分子在催化剂表面的吸附态，通过探针分子(CO，NO，CO_2，NH_3，C_5H_5N)的红外光谱，可以提供催化剂表面活性部位的信息。

酸性催化剂的表面酸量，酸性类型(质子酸与路易斯酸)、酸强度及酸分布可用Hammett指示剂法滴定[126]，也可用化学吸附-红外光谱法研究。

电子显微镜及离子显微镜等现代谱学的方法可以鉴定表面化合物、吸附物种以及活性金属在表面上的分散状态。

X光光电子能谱(XPS)又称电子能谱在化学中的应用(ESCA)，是用单色X光将核电子激发出，根据电子的动能可以获得样品表面原子或分子的电子层结构的信息，从而可以分析表面的元素组成及其价态的变化。这些动能数据的化学位移，可以给出表面键合的信息[127]。紫外光光电子能谱(UPS)是通过真空下的紫外光辐射将价电子激发出来，由电子能量分析可以获得与XPS同样的信息，其分辨率要更高一些[127]。俄歇(Auger)电子能谱(AES)是通过X-光或电子辐射造成核中的电子空穴。核中空穴弛豫时放出二次电子(Auger)电子，分析二次电子的能量可以鉴定表面的原子组成。

由惰性气体离子轰击样品释出二次离子并进行质谱分析，称为二次离子质谱(SIMS)。离子扫描谱(ISS)是分析扫描轰击的离子，由扫描中的能量损失计算出离子的质量，从而测定表面原子的性质。

高分辨分析电子显微镜(AEM)可以同时提供试样的形态、形貌、微区元素组成以及晶体结构的信息[128]。

高能电子衍射可以测定晶体的结构，而低能电子衍射(LEED)可用于表征晶体表面的性质。

广延X光吸收精细结构(EXAFS)是通过高强度的X射线穿过物质时产生吸收，精密测定吸收边附近吸收系数的变化，可以提供晶体或无定形物质吸收原子周围的配位状况的信息[129]。

7.3. 机械性能[130]

催化剂的颗粒在运转、装反应器以及操作过程中要承受各种机械应变。固定床催化剂的粒子应能承受催化剂负荷的压力以及高速气流的冲蚀。在流化床与移动床反应器中的催化剂粒子，必须能够抵住粒子之间的磨损，以及与器壁撞击的磨损。因此，催化剂必须具有一定的机械强度，才会保证一定时间内具有适当的活性与选择性。

催化剂强度的测定有静态法与动态法。对于粒状、条

形与环状催化剂的机械强度，可用水压机挤压法，测定粒子承受的压力的极限。亦可用刀口强度试验法测定在1kg压力下，催化剂颗粒被切断的百分数。形状不规则的催化剂则可放入带压力活塞的圆筒中，测定在一定压力下被粉碎的百分数。

撞击强度与耐磨强度可在动态条件下测定。强度极高的催化剂的撞击强度，可用一定高度落下的重垂打击，分别记录完整粒子，破裂粒子以及被打碎的粒子的百分数。

流化催化剂的磨损系数是将催化剂放入高速气流通过的玻璃管中测定的。

7.4. 催化性能

催化性能主要是指催化活性、选择性与稳定性。要正确表征催化性能必须适当选择实验条件，使反应过程摆脱传质与传热过程的影响，测得本征的催化活性与选择性。

催化活性最好用单位表面上的反应速度即比活性表征，避免单纯用转化率表征带来的谬误。

实验室评定催化性能的反应装置有积分反应器、微分反应器、外循环反应器、内循环反应器及搅拌式反应器等[131]。如按操作分类，还可以分为间歇反应器与连续反应器。

间歇式的脉冲反应器装置简单操作容易，可以获得定性的结果，适用于催化剂的筛选。

积分反应器中反应物的浓度沿催化床层变化，可以选用适当的函数获得转化率对时空的积分数据。由于转化率高反应热大，要保持反应的恒温，需要增加附加装置并采取一定的措施。相对说来，这类反应器设备简单，易于分析，故大多数工业实验室反应器经常采用。

微分反应器中反应物通过催化床层的转化率很低，一般在5%以下。床层进口和出口的物料组成差别很小，以至可以用其平均值代表全床层的组成，单位时间内浓度的变化就等于反应速度。显然，这种反应器只能得到初速度，而且由于床层进出口的反应物浓度差别小，对分析方法的要求精度极高，这是使用此方法的困难所在。

外循环和内循环反应器可避免传质传热过程对反应的影响，常用于动力学研究。

外循环反应器是对管式微分反应器的改进。通过循环泵使绝大部分反应混合物在回路中循环的同时，连续引入一小股新鲜物料，并从反应器出口放出一股流出物，使系统保持恒压。由于通过床层的转化率低，床层温度变化很小。另外由于通过床层的流体量大，线速度大，可以消除外扩散的影响。

内循环反应器可以克服外循环反应器冷却和预热循环气的困难，将循环系统与反应系统结合在一起。反应装置上设催化床层和风道，下设涡轮叶片。涡轮叶片高速转动，强制气流通过催化剂床层，再从风道吸回。这样，气体混合非常均匀，更易达到浓度和温度的无梯度状态。

除上述一般性催化性能评定装置外，还有为专门反应或为测定专门性能设计的评定活性的装置。如催化裂化中α-指数的测定以及评定活性的微型反应器活性评定装置、固定流化床和提升管活性评定装置。

8. 催化工艺[132]

反应器中催化剂，只有在适当的操作条件以及若干附属设备的配合下，才能充分发挥其催化功能。对于每一个催化剂配方，需要一个相应的催化工艺设计。而且最终催化剂的定型，需要符合催化工艺的总体设计和经济最优化的考虑。因此，新型催化剂的开发常常是和催化工艺的设计联系在一起的。

对于理想的催化剂所催化的简单反应，例如不具有热效应而且热力学上完全的反应，催化工艺可以非常简单，简单到将颗粒催化剂装入一根反应管内，让反应物通过它，就可得到唯一所需的产物。

事实上，理想催化剂是罕见的，简单的热力学上完全的反应更是少有的。当催化剂不理想，它所催化的反应在热力学上不利时，必须在反应器的周围，安置净化、分离、压缩、循环、热交换以及再生等设备，以弥补催化剂的缺陷和热力学限制造成的困难，使催化过程在热力学和经济核算皆许可的条件下运转。因此，催化工艺的设计是建立在对催化反应过程的热力学和动力学研究和催化剂性能全面评价的基础上，通过对反应器的设计，辅助设备和工艺的配套，以及最优操作条件的选择实现的。

8.1. 催化工艺流程的选择

8.1.1. 催化剂的性质对工艺流程的影响

催化剂活性不高，不仅必须增加反应器的体积和催化剂的用量，而且导致必须将产物与未反应的原料分离，这样就要设计产物与原料的分离及原料的循环体系。

催化剂的选择性低，不仅会造成原料的无谓消耗，而且导致建立一些分离装置。副产物愈多，产物分离困难，分离的装置也愈加复杂。与积炭生成有关的选择性主要影响反应器的设计。焦炭生成量大，要求设计复杂而又昂贵的再生技术，有时还要设计利用燃烧积炭放出大量燃烧热的有效利用热能的技术。

对于催化剂的稳定性，例如抗毒性能差导致必须纯化反应物。催化重整的原料应进行加氢精制，以除去含S、N、O、As、P、Pb的化合物。催化剂抗水性能差，则需将循环气通过分子筛或氧化铝的干燥塔除去水分。

由此可见，催化剂的性能对催化工艺设计影响的严重性、多样性和特殊性。

8.1.2. 催化反应的热力学性质对催化工艺的影响

在放热反应的情况下，为避免不可控制的飞温，可用冷的反应物或者由分离器出来的气体或液体，将反应体系冷却，因而需要设计压缩机、调节泵及相应的流量控制设备。

如果反应是吸热的，必须给反应体系提供热量，这可通过具有载热流体的热交换器，或具有热交换的列管反应器实现。然而输入热量常常是通过催化床外的加热炉，或者在串联反应器中间的换热器中进行，催化重整的某些设计属于这一情况。

有时热量的输入还可通过循环的催化剂直接进行热交换。例如在催化裂化中，催化剂在再生过程中储藏一部分热量，以维持在反应器中强烈吸热的催化反应。这样就要求催化剂具有一定的热容量。

强烈的放热或吸热反应，导致一些十分难于解决的问题。然而几乎无热效应和无热力学限制的反应，催化剂一般是不活泼的，它不能使反应在常温常压下进行。例如合成氨与合成甲醇就属于这种情况。热力学的限制使得这些催化过程的工艺变得十分复杂。

8.2. 催化反应器

反应器的选择取决于所应用的化学反应过程、催化剂的性质、操作条件以及反应物与产物的性质。其设计和计算是通过反应器中流动类型的选择以及对反应的热学性质、传质传热、流体动力学性质，进行全面考察和分析后确定的。按照反应体系划分，经常使用的反应器有气固两相反应器和气液固三相反应器。

8.2.1. 气固两相反应器

(1) 固定床单管和多管反应器

在固体催化剂存在下的气相反应，无论是吸热还是放热，都可在单管或多管反应器中以绝热的方式进行，条件是反应不受反应温度变化的影响。

单管反应器在构造上比较简单。如果反应器内的气流为柱塞流型，外扩散的限制是罕见的，应首先考察内扩散的影响。如果粒内传质的问题确实存在，就必须对催化剂的颗粒大小找到折中的数值，即颗粒尽可能减小以便最大限度地减小内扩散，但又必须使催化剂颗粒足够大，以便不产生不符要求的压差。另外还必须保证传热问题的解决。如果上述问题不难处理，化学工程的知识足以进行反应器的计算。甚至可由实验室的数据，直接放大到工业反应器。其难易取决于热学问题干扰的程度。一般说来，单管反应器不适于强烈的吸热与放热反应。在这种情况下，应使用多管反应器。

多管反应器是将催化剂分装在平行的列管中，反应物的温度可通过列管之间的热交换技术调节。这类反应器既可用于放热反应，例如氧化和加氢，又可用于吸热反应，如烃或醇类的脱氢。在氧化的情况下，反应物的预热是在装填具有良好导热性的惰性物质的管子的上部进行（图18），在管子的下部也放置一定高度的惰性物质。通过换热器夹套内载热流体的循环，以保证热量的排出或输入。载热流体取决于应用的温度可以是联苯或联三苯等有机物，也可以是盐类或可熔金属。在放热反应的情况下，亦可用流体的部分蒸发热将热量排出。

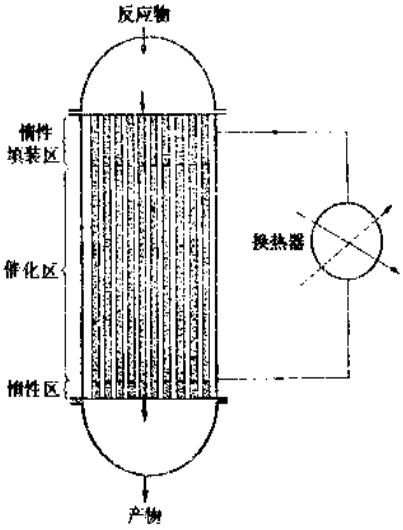


图18 多管反应器原理示意图

多管反应器的填装是比较复杂的。每个反应管的压降必须完全相同，才能保证气流均衡地流过所有的反应管。堆积密度稍有差别，就会在同一管内造成不均匀的传热，形成热点导致选择性的丧失。在不同的反应管之间，会造成气流通过的不均匀，使催化剂的功能不能等同发挥。

(2) 辐射型反应器及浅床层反应器

辐射型反应器是Tϕpse公司开发的一种反应器。催化剂放在围绕轴心管的环形空间，气体由轴心管进入，并通过径向分布的催化剂床层。由于压降比较小，这类反应器可以使用直径为1.5mm以下的颗粒催化剂。

还有一类浅床层的固定床反应器，催化剂的床层厚度不超过几个颗粒的直径。氨氧化时使用的Pt-Rh金属网催化反应器属这种类型。汽车尾气净化中使用的块状蜂窝载体上薄薄的催化剂涂层，也属于浅床层反应器。

(3) 流化床反应器

当流体动力学稳定性的有关问题解决之后，流化床就表现出具有良好的热学稳定性的长处。流化床反应器使用的催化剂粒子为0.1～1mm。气体通过床层达到一定的线速度时，催化剂就开始流化。线速度进一步增大，会造成床层的暴沸，小的催化剂粒子被气流带走。当气

流继续增大会造成气动传输，使大部分催化剂被带走。由于气体与固体混合，流化床反应器中几乎不存在浓度梯度与温度梯度。流化床中的传热系数为100～400kJ·m^{-2}·h^{-1}·K^{-1}，小颗粒时甚至达到800kJ·m^{-2}·h^{-1}·K^{-1}，因此流化床中的热传递比固定床要有利得多。而且不管吸热反应还是放热反应，在反应器中都能被精确地控制。催化剂负荷中的一部分，由反应器底部不断输送到再生器中，并由气动输送进行循环。流化床反应器的上述优点，使之适用于温度敏感的反应，以及适用于需要频繁再生的催化剂。

流化床反应器广泛应用于催化裂化，以及邻苯二甲酸酐、顺丁烯二酸酐、丙烯腈、邻苯二甲腈和异戊二烯的生产中。

流化床操作中遇到的问题是催化剂与反应器的磨损、旋风分离器中催化剂细粉的回收，以及气流量高时发生的暴沸和沟流现象。

(4) 移动床反应器

当催化剂由于积炭而迅速失活时，可以在移动床反应器中周期性地或连续地，使催化剂缓缓离开反应器去再生，然后通过机械传送或气动传输返回反应器。移动床中催化剂的磨损比流化床少。但由于混合不均匀以及传热性能差，不适于放热反应。

这类反应器应用于石油炼制中的催化裂化。后来又推广到连续再生的催化重整工艺中。在反应器外再生催化剂，避免了为再生使工业装置频繁停工，并可使催化剂在更为苛刻的条件下工作。

(5) 携带床或提升管反应器

这类反应器实际上是移动床反应器的改型，广泛应用于使用高活性的沸石催化剂的催化裂化过程中。反应器由一根或数根长管构成，催化剂粒子被反应流体带动。在图19所示的提升管反应器中，催化剂由提升管的底部，被反应物气流携带到垂直的管子中进行反应。反应器的功能只是作为催化剂的收集器-沉析器，使催化剂到再生器中再生。再生后的催化剂携带一部分热量维持在提升管内进行的强烈吸热的裂化反应。

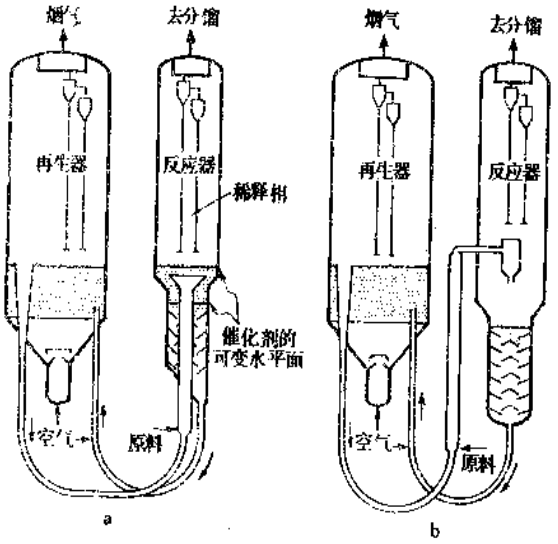


图19　提升管催化裂化装置图

8.2.2.　气液固三相反应器

气体、液体或溶于液体的反应物在固体催化剂上反应，需要充分地混合以保证从气相到液相以及从液相到固体催化剂的表面的迅速传质[133]。按照催化剂的分布，三相反应器可分为固定床反应器和悬浮床反应器。

(1) 固定床三相反应器

这类反应器又分为滴液床反应器（trickle-bed reactor）与鼓流反应器（babble flow reactor）。在滴液床中液体流为不连续相由上而下，气体以并流或逆流的方式通过催化剂床。在这种反应器中的催化剂一般为较大的颗粒。但颗粒太大使催化剂的部分内孔不能发挥作用，活性会受到损失。因此应适当减小催化剂的颗粒，一方面提高催化剂的效率，另一方面又不至造成过大的压差和溢流。

滴液床的优点是接触时间分布较窄，且可在进入反应区前选择性地脱除催化毒物。缺点是液体与催化剂的比例较低，可能形成局部的温度与浓度梯度。在不完全浸湿时，只有一部分催化剂起催化作用。

滴液床反应器用于加氢裂化，加氢处理，丙烯水合，和己二腈加氢等反应过程。

(2) 悬浮床反应器

这种反应器不至产生浓度和温度梯度，亦无最小颗粒的限制，热能利用比较经济，更换催化剂容易。这类反应器有三种：

a. 搅拌式反应器

催化剂悬浮在搅拌中的反应物液体或溶液中，气体则分散在溶液中，这类反应器多数为间歇操作。如果要连续操作，可将几个反应器串联在一起，使反应接近完全，在最后一个反应器中将催化剂回收。这种反应器多用于加氢反应中。

b. 沸腾床反应器

催化剂的颗粒被上升的气流或液流搅拌，使催化剂床扩展在反应器的部分容积中。这类反应器应用于加氢脱硫、加氢裂解以及煤的液化过程中。

c. 三相淤浆反应器

气体通过塔底的喷嘴或烧结的孔板，以气泡的形式通过悬浮着催化剂的液体。在连续操作时，液体与气体并流或逆流。这类反应器用于乙烯氧化制乙醛或醋酸乙烯，菜子油加氢，高压加氢，氧氯化，费-托合成以及煤的液化过程中。

参考文献

[1] [法]J. F. 勒巴日著,李宣文、黄志渊译,《接触催化》,石油工业出版社,1984年。

[2] Mills, G. A. in Ward, J. W. (ed.), "Catalysis 1987", p. 905, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1988.

[3] G. C. Pimentel 等著,曹家桢等译,《化学中的机会》,中国化学会出版,1986年。

[4] Sabatier, P., "La Catalyse en Chimie Organique", Librairie Polytechnique, Paris, 1913.

[5] Sachtler, W. M. H., De Boer, N. H., *J. Phys. Chem.*, 1579 (1960).

[6] 同[1], p. 37~54.

[7] Wheeler, A., *Adv. in Catal.*, 250(1951); Emmett, P. H. (ed.), "Catalysis", vol. 2, p. 105, Reinhold Publ. Co., New York, 1955.

[8] Thiele, E. W., *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 916(1939).

[9] Derouane, E. G., "Study in Surface Science and Catalysis", vol. 5, p. 5, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1980.

[10] 戴逸云,石油炼制(2),35(1979).

[11] May, J. W., *Adv. in Catal.*, **21**, 151(1970).

[12] Somorjai, G. A., *Catal. Rev.*, **7**, 87(1972).

[13] Cunningham, R. E., Gwathmey, A. T., *Adv. in Catal.*, **9**, 25(1957).

[14] Spencer, N. D., Schoonmaker, R. C., Somorjai, G. A., *J. Catal.*, **74**, 129(1982).

[15] Goodman, D. W., *Surf. Sci.*, **123**, 2679(1982).

[16] Somorjai, G. A., *Catal. Rev.*, **7**, 87(1972).

[17] Boudart, M., *Adv. in Catal.*, **20**, 153(1969).

[18] Masson, A., Bellamy, B. et al., "Proc. Int. Congr. Catal 8th", vol. 3, p. 333, 1984.

[19] Clarke, J. K. A., *Chem. Rev.*, **75**, 291(1975).

[20] Kilty, P. A., Rol, N. C., Sachtier, W. M. H., "Proc, Int. Congr, Catal. 5th", p. 929, North-Holland Publ. Co., American Elsevier Co., New York, 1973.

[21] Dowden, D. A., *J. Chem. Soc.*, 242(1950).

[22] Hauffe, K., Engell, H. J., *Z. Elektrochem.*, **56**, 366(1952).

[23] Wolkenstein, T., *Adv. in Catal.*, **12**, 189(1962).

[24] Pauling, L., "The Nature of the Chemical Bond", Cornell Univ. Press, Ithaca, 1960.

[25] Bond, G. C., "Catalysis by Metals", p. 68, 80, 470, Academic Press, London, New York, 1962.

[26] Butt, J. B., *J. Am. Chem. Eng.*, **22**, 1(1976).

[27] Eley, D. D., *Chem. Ind.* (London), 12(Jan. 3, 1976).

[28] Reinacker, G., Volter, J., Engels, S., *Z. Chem.*, **10**, 321 (1970).

[29] Hüfner, S., Wertheim, G. K., Wernick, J. H., *Phys. Rev.*, **B8**, 4511(1973).

[30] Burton, J. J., Hyman, E., Fedak, D. G., *J. Catal.*, **37**, 106, 114(1975).

[31] Bond, G. C., *Surf. Sci.*, **18**, 11(1969).

[32] Johson, D. J. *Catal.*, **28**, 503(1973).

[33] Jones, R. O., Jennings, P. J., Painter, G. S., *Surf. Sci.*, **53**, 409(1975).

[34] Thomas, J. M., Thomas, W. J., "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", p. 249, Academic Press, London, New York, 1967.

[35] Stone, F. S., in Garner, W. E. (ed.), "Chemistry of the Solid State", chapt. 15, Butterworths, London, 1955.

[36] Hauffe, K., Wolkenstein T. (eds), "Symposium on Electronic Phenomena in Chemisorption and Catalysis on Semiconductors", p. 1, De Gruyter, Berlin, 1969.

[37] Ertl, G., "Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res. 25 th", p. 179, 1983.

[38] Gland, J. L., "Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res. 25 th" p. 221, 1983.

[39] Taylor, T. I., in Emmett, P. H. (ed.), "Catalysis", vol. 5, p. 257, Reinhold Publ. Co., New York, 1957.

[40] Germain, J. E., "Catalytic Conversion of Hydrocarbons", p. 81, 187, 191, Academic Press, London, New York, 1969.

[41] Garnett, J. L., *Catal. Rev.*, **5**, 229(1971).

[42] Wentreck, P. R., Wood, B. J., Wise, H., *J. Catal.* **32**, 325(1974).

[43] Araki, M., Ponec, V., *J. Catal.*, **44**, 439(1976).

[44] Bonzel, H. P., Broden. G., *Prepr.*, *Pet. Chem. Am. Chem. Soc.*, **23**(4), 1260(1978).

[45] Sachtler, W. M. H., Bockx, C., Van Santen, R. A., *Catal. Rev.*, *Sci. Eng.* **23**, 127(1981).

[46] Temkin, M. I., *Adv. in Catal.*, **28**, 173(1979).

[47] Hansford, R. C., *Adv. in Catal.*, **4**, 1(1952).

[48] Nagarjunan, T. S., Sastri, M. V. C., Shiba, T., *J. Catal.*, **2**, 223(1963).

[49] Herman R. G. et al., *Prepr.*, *Div. Pet. Chem. Am. Chem. Soc.*, **23**(2), 595(1978).

[50] Hogen, J. P., Witt, D. R., *Prepr.*, *Div. Pet. Chem. Am. Chem, Soc.*, **24**(2), 377(1979).

[51] Haipern, J., *Chem. Eng. News*, 68(Oct. 31, 1966).

[52] Hafner, W. et al., *Angew. Chem.*, 71, 176(1959).

[53] Henry, P. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3246(1964); Henry, P. M., *Acc. Chem. Res.*, **6**, 16(1973).

[54] Parshall, G. W., *Catal. Rev.*, *Sci. Eng.*, **23**, 107(1981).

[55] DE 103362(1943), Roelen, O., (Alien Property Custodian); US 2327066(1943).

[56] Orchin, M., Rupilius, F., *Catal. Rev.*, **6**, 85(1972).

[57] US 4247486(1981), Brewester, E. A. V., Billig, E. (UCC); US 4277627(1981) Bryant, D. R., Billig E. (UCC).

[58] Osborn, J. A., Jardine, F. H., Young, J. F., Wilkinson,

G. J. *Chem. Soc.*, A, 171(1966).

[59] Oswald, A. A. et al., *Prepr.*, *Div. Pet. Chem.*, *Am. Chem. Soc.*, **27**(2), 292(1982).

[60] Haggin, J., *Chem. Eng. News*, 21(Feb. 27, 1984).

[61] Roth, J. F., Craddock, J. H., Hershman, A., Paulik, F. E., *Chem. Technol.*, 600(1971).

[62] DD 973626(1960), Ziegler, K., Breil, H., Martin, H. Holzkamp, E.

[63] Ziegler, K., Holzkamp, E., Breil, H., Martin, H., *Angew. Chem.*, **67**, 541(1955).

[64] Natta, G., *J. Polym. Sci.*, **16**, 143(1955); *Chem. Ind.*, (London) **47**, 1520(1957).

[65] Cossee, P., *J. Catal.*, **3**, 80(1964); Arlman, E. J., *J. Catal.*, **3**, 89(1964); Arlman, E. J., Cossee, P., *J. Catal.*, **3**, 93(1964).

[66] Schmauch, G. E., Singleton, A. H., *Ind. Eng. Chem.*, **56** (5), 21(1964).

[67] Newton, C. L., *Cryog. Eng. News*, 24(Sept., 1967).

[68] George, Z. M., in Pfeiffer J. B. (ed.), "Sulfur Removal and Recovery from Industrial Processes", Adv. Chem. Series, No. 139, p. 55, Am. Chem, Soc., Washington, D. C., 1975.

[69] Forster, D., Hershman, A., Morris, D. E., *Catal. Rev.*, *Eng. Sci.*, **23**, 89(1981).

[70] King, D. L., Cusumano, J. A., Garten, R. L., *Catal. Rev.*, *Eng. Sci.*, **23**, 223(1981).

[71] Mills, G. A., in Ward J. W. (ed.), "Catalysis 1987", p. 910, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1988.

[72] Frohning, C. D., Cornils, B., *Hydrocarbon Process.*, 143 (Nov., 1974).

[73] Dray, M. E., *Chem. Technol.*, 744(Dec., 1982).

[74] Bertolacini, R. J., Gutberlet, L. C., Kim, D. K., Robinson K. K., *Prepr.*, *Div. Fuel Chem.*, *Am. Chem. Soc.*, **23**(1), 1(1978).

[75] Yaworsky, P. M. et al., *Chem. Eng. Prog.*, **71**, 79(1975).

[76] Burke, D. P., *Chem. Week*, 83(Sept. 11, 1974).

[77] Exxon Research & Engeneering Corp., "EDS Coal Liquefaction Process Development, Phase Ⅲ A", vol. 2, Report No. FE-2353-20, Dept. of Energy Contact No. Eq(49 18 2353). Feb., 1978.

[78] Vadovic, C. J., Eakman, J. M., *Prepr.*, *Div. Fuel Chem.*, *Am. Chem. Soc.* **23**, 89(1978).

[79] US 3894107(1975), Kaeding, W. W. et al. (Mobil Chemical Co.).

[80] Chang, C. D., *Catal. Rev.*, **25**, 1(1983).

[81] Garten, R. L., Ushiba, K. K., Cooper, M., Mahavali, I., "Catalytic Conversion of Biomass to Fuels", Department of Energy Contract NO. DE-AC03-78ET11013, Catalica Assoc., Mountainview, Calif., 1981.

[82] Appell, H. R., in Anderson, L. L., Tillman, D. A. (eds), "Fuels from waste", p. 121, Academic Press, New York, 1977.

[83] Gould, R. F. (ed.), "Fuel Cell Systems-Ⅱ", Amer. Chem. Soc., Washington D. C., 1969.

[84] Prasad, R., Kennedy, L. A., Ruckenstein, E., *Catal. Rev.*, *Sci. Eng.*, **26**, 1(1984).

[85] Toyoshima, I., Somorjai, G. A., *Catal. Rev.*, *Sci. Eng.*, **19**, 105(1979).

[86] Bond, G. C., "Principles of Catalysis", Monographs for Teachers, No. 7, p. 17, The Chemical Society, 1972.

[87] Holzman, H., *Chem-Ing-Tech.*, **39**, 89(1967).

[88] Sinfelt, J. H., Carter, J. L., Yates, D. J. C., *J. Catal.*, **24**, 283(1972).

[89] Clarke, J. K. A., *Chem. Rev.*, **75**, 291(1975).

[90] Sinfelt, J. H., *J. Catal.*, **29**, 308(1973).

[91] Bruker, F. T., Kaempfer, K., *Chem-Ing-Tech.*, **47**, 513 (1975).

[92] Wallace, W. E., *Chem. Tech.*, 752(Dec., 1982); Walker, A. P., Rayment, T., Lambert, R. M., *J. Catal.*, **117**, 102(1989); Barranlt, J., Duprez, D., *J. Less-Commun Metals*, **89**, 539(1983).

[93] 同[10], p. 997.

[94] Sachtler, W. M. H. et al., in Hightower, J. W. (ed.), "Proc. Int. Congr. Catal. 4th", vol. 1, p. 604, 1968.

[95] Egghart, H. C., "AD Report 2105, Concepts in Heterogenous Catalysts", Fort Belvoir. Va., 1974.

[96] Burrington, J. D., Kartisek, C. T., Grasselli, R. K., *J. Catal.*, **63**, 235(1980).

[97] Krabetz, R., *Chem-Ing-Tech*, **46**, 1029(1974).

[98] US 2692257(1954), Ziety, A. (Soho); US 2825721 (1958), Hogan, J. P., Banks, R. L. (Phillips Petroleum Co.).

[99] 同[20], p. 905.

[100] Moffat, J. B., *Catal. Rev.*, *Sci. Eng.*, **18**, 199(1978).

[101] Bennett, J. M., Cohen, J. P., Flanigen, E. M., Pluth, I. J. et al., "Intrazeolite Chemistry", p. 109, Am. Chem. Soc., 1983.

[102] McKinley, J. B., in Emmett P. H. (ed.), "Catalysis", p. 451, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1957; Cusumano, J. A., Dalla Beta, R. A., Levy, R. B., "Catalysis in Coal Conversion", p. 209, Academic Press, New York, San Francisco, London, 1978.

[103] Topsoe, H., Bartholdy, J., Clausen, B. S., Candia, R., *Prepr.*, *Div. Pet. Chem.*, *Am. Chem. Soc.*, **27**(3), 721(1982).

[104] Weisser, O., Landa, S. "Sulfide Catalysts, Their Properties and Applications", Pergamon Press, Oxford, New York, Vieweg, Braunschweig, 1973.

[105] Filimov, Y. N., Lopatin, Yu. N., Sukhov, D. A., *Kinet.*

Katal., **10**, 458(1969); Wilmshurst, J. K., *Can. J. Chem.*, **38**, 467(1960).

[106] Turkevich, J., *Catal. Rev.*, *Sci. Eng.*, 1, 1(1967); Rabo, J. A., *Catal. Rev.*, *Sci, Eng.*, **23**, 293(1981).

[107] Derouane, E. G., in Imelik, B. et al. (eds), "Catalysis by Zeolites", p. 5, Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.

[108] Halpern, J., *Chem. Eng. News*, 68(Oct. 31, 1966).

[109] Waller, F. J., *J. of Molecular Catalyst*, **31**, 123(1985).

[110] Tolman, C. A., *Chem. Rev.*, **77**, 313(1977).

[111] Muetterties, E. L., *Catal. Rev.*, *Sci. Eng.*, **23**, 69 (1981); Muetterties, E. L., *Chem. Eng. News*, 28 (Aug. 30 1982).

[112] Cotton, F. A., Chisholm, M. H., *Chem. Eng. News*, 40 (Jun. 28, 1982).

[113] Haggin, J., *Chem. Eng. News*, 13(Feb. 8, 1982).

[114] Laine, R. M., *Prepr.*, *Div. Pet. Chem.*, *Am. Chem. Soc.*, **25**(4), 705(1980).

[115] Bailar, J. C., *Catal. Rev.*, *Sci. Eng.*, **10**, 17(1974).

[116] Michalska, Z. M., Webster, D. E., *Chem. Technol.*, 117 (Feb., 1975).

[117] Gates B. C., et al., *Chem. Technol.*, 46(1983).

[118] Skinner, K. J., *Chem. Eng. News*, 23(Aug. 18, 1975).

[119] Frey, P. A., Liao, H., in Ward J. W. (ed.), "Catalysis 1987", p. 935, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1988.

[120] 同[1], p. 85.

[121] 王建国、张嘉郁、庞礼，化工学报，**2**(2), 151(1982); Wang Jianguo, Zhang Jiayu, Pang Li, in Poncelet, G. Grange, P., Jacobs P. A. (eds), "Preparation of Calalysts Ⅲ", p. 57, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1983.

[122] 尹元根主编，《多相催化剂的研究方法》，化学工业出版社，1988年。

[123] 同122, p. 6～9, p. 55～58。

[124] 同122, p. 25～40, p. 259～268。

[125] 同122, p. 147～152。

[126] 同122, p. 56～60。

[127] 同122, p. 671。

[128] 同122, p. 171。

[129] 同122, p. 163。

[130] 同122, p. 272。

[131] 同122, p. 333。

[132] 同[1], p. 261～314。

[133] Hoffmann, H. P., *Catal. Rev.*, *Sci. Eng.*, **17**, 71(1978).

cuileiji

催泪剂 Lacrimators

见军用化学品。

cuiqu　1. gu-ye cuiqu

萃取　1. 固-液萃取　Extraction 1. Solid-Liquid

陆正亚　中国科学院化工冶金研究所
邓　彤　中国科学院化工冶金研究所
陈家镛　中国科学院化工冶金研究所

1.　分类……793
1.1.　按有无化学反应分类……793
1.1.1.　无化学反应的固-液萃取……794
1.1.2.　伴有化学反应的固-液萃取……794
1.2.　按固-液萃取时的状况分类……795
1.2.1.　常压浸取……795
1.2.2.　加压浸取……795
1.2.3.　超临界流体-固体萃取……795
2.　过程设计……795
2.1.　选择溶剂的重要因素……795
2.1.1.　选择性……795
2.1.2.　溶剂的物理性能……795
2.1.3.　热稳定性……795
2.1.4.　安全性……795
2.1.5.　价格……795
2.2.　过程温度、压力的确定……795
2.3.　过程分析……796
2.4.　过程计算……797
2.4.1.　体系平衡图……797
2.4.2.　级数计算……797
3.　设备……798
3.1.　渗滤浸取器……798
3.1.1.　间歇式……798
3.1.2.　连续式……799
3.2.　固相分散浸取设备……801
3.2.1.　间歇式……801
3.2.2.　连续式……802
4.　应用……803
5.　安全防护及环境保护……805
参考文献……805
基本参考文献……806

固-液萃取，又常称浸取（leaching），是用溶剂将固体物料中的溶质组分溶解，提取出来的操作。其原料为不溶固体与可溶物质的混合物。用于溶解及提取溶质的液相称为溶剂或浸取剂，经过固-液萃取后的富含溶质的溶液为浸出液，而在固-液萃取中不溶解的固相称为载体或惰性物质。经过萃取过程留下的固相称为浸取渣。

固-液萃取根据其应用场合的不同及固-液两相接触方式的差异也包括下列一些操作：

渗滤(percolation)，浸渍(infusion)，浸滤(lixivation)以及浸提(immersion)。

固-液萃取有着悠久的历史，现已广泛地应用于食品、医药、湿法冶金及化学工业中，用以提取固体物料中的有价组分或者从固体物料中洗去可溶性杂质。例如，在食品工业中，用热水从甜菜、甘蔗中提取食糖，用有机溶剂从大豆、花生、菜籽、米糠、玉米、棉籽及向日葵籽中提取植物油，从咖啡豆中提取速溶咖啡等。在湿法冶金工业中，用氨性碳酸铵溶液从氧化铜矿中浸取铜，用氰化钠溶液从金矿中提取黄金，用碱性或酸性溶液从铀矿中提取铀及其它金属。在化学工业方面，固-液萃取可用来从花卉中回收香精，从油页岩中提取液态烃等。

1.　分　类

1.1.　按有无化学反应分类

固-液萃取操作按照液体和固体两相间的相互作用分为两大类，一类是无化学反应的单纯溶解提取，或称物理浸取；另一类是伴随有液、固两相间化学反应的浸取，称为化学浸取。

1.1.1. 无化学反应的固-液萃取

在这一类萃取操作中，固体物料中的溶质组分直接溶入溶剂中，例如甜菜中的糖分溶入热水中的单一溶解反应。固相中的溶质也可与有机溶剂形成互溶体，而达到提取的目的。例如，从菜籽中提取植物油的操作，这类无化学反应的固-液萃取过程的速度通常是由扩散过程控制的，液相在固体颗粒内的扩散常常是整个过程的控制步骤。

为了解这类过程，必须研究具体过程的扩散机理，待处理的物料往往是性质各异，对扩散过程有不同的影响。例如，用于提取蔗糖的甘蔗是各向异性的物料，其轴向与径向的性质是不同的。另一些特别致密的固体颗粒具有非常大的内扩散阻力，而经过机械加工或热处理的物料又有其不同的扩散性质，可用同时快扩散或同时慢扩散的概念来划分[1,2]。为简化起见，通常用一个单一的扩散系数[3]或扩散函数[4]来表示过程进行的速度。

扩散过程的提取率 E，可以通过对菲克（Fick）第二扩散定律积分求得。对一维物料，扩散系数为常数时，菲克第二扩散定律为：

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1}$$

式中 C 为溶质在固体中的浓度，x 为扩散途径的长度，D 为扩散系数，t 为时间。对（1）式积分可以得到（2）式

$$E=\frac{C_t}{C_0}=\frac{8}{\pi^2}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{1}{(2m+1)^2}$$

$$\sum\left[\frac{-D\ (2m+1)^2\pi^2 t}{l^2}\right] \tag{2}$$

C_0 与 C_t 分别为时间 0 与 t 时浓度 C 的值。

当傅立叶数 Dt/l^2 大于 0.1 时，（2）式可简化为：

$$E=\frac{C_t}{C_0}=\frac{8}{\pi^2}\exp\left(\frac{-D\pi^2 t}{l^2}\right) \tag{3}$$

当扩散层厚度 l 恒定时，对于小于 0.7 的提取率可直接由 E 对傅立叶数的半对数图求得。虽然式（2）与式（3）是针对均匀的、各向同性的平板模型推导的，这些公式也曾被用来推导颗粒物料的扩散提取，并取得满意的结果[5]。在这种情况下，平板厚度由颗粒度所代替。

对于固-液萃取过程的扩散机理进行严格的分析是比较复杂的。首先要比较固体物料内部的传质系数与床层的传质系数，从而认定传质的阻力主要来自颗粒内部还是来自颗粒外部的边界液层。其次，由于（1）式的前提是假定溶剂量是无限的，而实际萃取过程中溶剂量是有限的，因此要对（1）式进行修正。同时还必须考虑渗滤速度及颗粒粒度分布的影响。具体的分析步骤可参阅有关文献［6］。

1.1.2. 伴有化学反应的固-液萃取

在伴有化学反应的固-液萃取（即化学浸取）过程中，固体物料中的某些组分首先与溶剂发生化学反应，生成可溶性产物，并由固体物料内部扩散到外部，进入浸出液主体，从而达到提取的目的。大多数湿法冶金浸取过程都是伴有化学反应的。例如，用氨性溶液从还原焙烧红土矿所得焙砂中提取镍时，矿石中的镍氧化物已还原为金属镍。浸取过程中镍与浸取液中的氨反应，生成在水溶液中具有较高溶解度的镍氨络离子，从而达到提取镍的目的。

对化学浸取过程进行分析，必须同时研究过程的热力学与动力学。通常浸取体系的氧化还原电位-pH 图，即 E_h-pH 图或称 Pourbaix 图，为浸取条件的选择提供了基本的热力学依据[7,8]。该图可以显示出有利于溶质（即希望浸出的有价组分）溶解而不利于杂质溶解的 pH 及 E_h 范围。然后可以通过调节浸取液的酸、碱性，并通过加入氧化剂或还原剂于溶液中以调节浸取液的氧化还原电位以满足浸取的最佳热力学条件。但是热力学只能提供平衡时的状况。为了得到液-固浸出过程的速度，还必须进行动力学测定，根据其结果可以得到影响过程速度的主要控制步骤，从而确定浸取过程的具体操作条件。化学浸取过程通常受下列因素的影响。

（1）温度　浸取速度一般随温度升高而增加，特别是当化学反应步骤控制过程速度时，温度的影响比扩散控制时的影响要大得多。通常可由浸取速度随温度的变化计算出反应的似活化能 E_a，并由 E_a 值的大小估计过程的速度控制步骤是扩散控制还是化学反应控制。化学反应步骤控制时，活化能 E_a 值一般在 50kJ/mol 以上，而扩散步骤控制时，其值多半在 20kJ/mol 以下。介于其间的常为混合控制。

（2）溶剂浓度　浸取速度常常随浸取剂浓度的增高而增加，但同时固体物料中杂质的溶解也往往随之而增加，因此，最佳浓度的选择应保证有价组分的顺利浸出，并限制杂质的溶解。

（3）搅拌速度　固-液萃取过程中，如果过程由扩散控制，搅拌速度对萃取速度有很大影响，提高搅拌速度可明显提高浸取速度。如果过程速度是由化学反应步骤控制或颗粒内部的扩散控制，则搅拌的影响相对较小，只要搅拌速度能保证固体颗粒在液相中的悬浮，再提高搅拌速度，影响很小。

（4）固体物料的粒度及颗粒结构　固体颗粒越小，固、液两相接触面积越大，同时还降低了颗粒内溶剂的扩散阻力，因而浸取速度随固体物料粒度的减小而增加。但是，细颗粒物料的制备往往会增加物料细磨的费用，同时，物料太细也会造成浸出后液-固分离的困难，因此必

须综合考虑后决定最佳浸取粒度。

1.2. 按固-液萃取时的状况分类

1.2.1. 常压浸取

常压浸取是最经常遇到的液-固提取过程。其优点是设备不需密闭，设备造价与加压浸取设备或超临界流体提取设备相比要便宜得多。大多数没有化学反应的物理萃取操作都是在常压下进行的，例如制糖及提取食用油的操作。

1.2.2. 加压浸取

加压浸取是在高于大气压的密闭反应器中进行的。对于一个伴有化学反应的固-液萃取过程，当反应速度太慢时，为了加快过程的进行，提高反应温度是个有效手段，但这受到浸取液沸点的限制，因而不得不在加压下使反应温度能提高到常压时浸取液的沸点之上。同时，对于某些有气相参加反应的固-液浸取，为了增加气相在液相中的溶解度，从而加快反应速度，有时也不得不采取加压浸取。在化工及冶金过程中，加压反应器又称为高压釜。例如，加拿大的 Sherritt Gordon 公司早从 50 年代起就把加压浸取过程用于湿法冶金，从矿石中提取铜、镍、钴等金属[9]。与常压浸取相比，加压浸取的设备造价较高，但是它加快了反应速度，使一些在常压下极为缓慢的反应过程得以在较高速度下进行，通常这方面的所得足以补偿设备造价高的缺点。

1.2.3. 超临界流体-固体萃取

与常压或加压下的固-液萃取不同，超临界萃取是将处于高压下的超临界流体作为溶剂，与固相（或液相）混合物接触，其中的溶质进入超临界状态的溶剂中，然后，通过改变操作条件（压力、温度），使溶解于超临界流体中的溶质析出（见超临界流体）。

与传统的固-液萃取操作相比，超临界固-液萃取具有一些独特的优点，例如，流体密度大、扩散系数大、对于高沸点难挥发物质具有异乎寻常的溶解能力。超临界萃取在食品、医药、香料等领域的一个杰出应用是它可以利用一些无毒、无腐蚀的物质，例如 CO_2 作为溶剂[10]，在接近常温的条件下（例如 CO_2 的超临界温度为 $t_c=31℃$）把一些通常用固-液萃取难于提取分离的物质提取出来。中国近年来在江苏泰兴县黄桥地区发现了极为丰富的 CO_2 资源[11]，为这方面的应用提供了十分有利的条件。超临界流体-固体萃取目前仍处于开发应用阶段，由于要在超临界状态下工作，设备需要耐高压，造价相对较高，但它独有的一些特性将为其在工业上的应用开创良好的前景。目前用常压或加压浸出尚无法从物料中提取分离出来的物质有希望用此法得以实现。

2. 过程设计

2.1. 选择溶剂的重要因素

2.1.1. 选 择 性

与液-液萃取过程的溶剂相似，固-液萃取的溶剂应能选择性地溶解固体物料中的溶质，并且有较大的饱和溶解度。这样可以提高浸取液的纯度及浓度，减少溶剂净化及回收的费用。

通常，溶剂的选择性与被萃取溶质的化学性质有关，溶剂与溶质在化学性质方面的相似性有助于其互溶性。例如，主要成分为甘油三酯的植物油的提取选用已烷作溶剂。而比甘油三酯极性大的游离脂肪酸用极性较大的醇类作溶剂。

在伴有化学反应的固-液萃取过程中，通常借助于调节水溶液的电位-pH 值来提高浸取液的选择性，也可以选用对溶质有着特殊溶解能力的有机溶剂或混合溶剂进行提取。

2.1.2. 溶剂的物理性能

低粘度有利于溶剂相的扩散并有利于液-固两相的混合及分离。通常低表面张力有利于液-固接触中固相表面的润湿，而低溶剂密度可减少搅拌的功率消耗。溶剂沸点的高低直接影响溶剂回收的能耗。低沸点不仅有利于节能，同时还有利于回收对热敏感的溶质，使其不致于在溶剂蒸馏回收时破坏分解。但是沸点也是浸取温度的上限。如果浸取反应必须在高温下进行，有时也不得不选择沸点较高的溶剂。

2.1.3. 热稳定性

在浸取及溶剂回收过程所选用的条件下，溶剂应具有热稳定性，否则溶剂的热分解会产生新的杂质，增加溶液净化的困难并增加溶剂的损失。特别是在食品、医药工业中，必须绝对避免溶剂的热分解。

2.1.4. 安 全 性

溶剂应是无毒，无爆炸危险，不易燃，以确保过程的安全。溶剂的腐蚀性应尽可能低，以延长设备寿命并有利于安全生产。

2.1.5. 价　格

在满足以上各项要求的前提下，选择便宜的溶剂以降低生产过程的成本。

2.2. 过程温度、压力的确定

浸取温度的确定取决于很多因素的综合权衡，因为

温度影响萃取的速度，并同时影响溶质的溶解度，溶剂对溶质的选择性，溶剂的蒸气压及扩散性等。在确定浸取温度时还必须考虑到产品对加热的灵敏性及对设备的腐蚀性等因素。

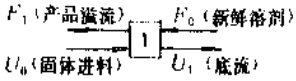
为操作方便及降低设备费用，应尽量采取常压操作。但是有时为了达到过程所要求的反应速度，高压操作在所难免，甚或成为最佳选择。

2.3. 过程分析

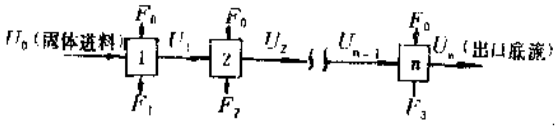
当浸取的体系（固体物料及溶剂）及条件（温度、压力）确定后，就可根据所要求的产量、最终产品溶液的浓度以及浸取回收率对过程进行具体分析。

浸取过程可以采用间歇或连续生产，取决于浸取过程的特性及规模。通常，大规模生产及级数很多的操作宜选用连续式。从浸取过程的发展趋势看，今后将会由间歇生产向连续生产发展。

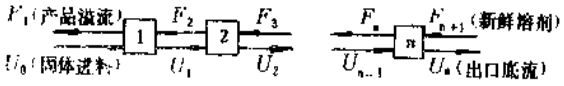
浸取过程的操作方式也是多样的，图1所示为四种典型的操作方式。a为单级浸取，固体进料与新鲜溶剂直接在反应器内接触，经过一定时间后进行液-固分离，得到含有溶质的溶液溢流及含有部分浸液但以固体物料为主的底流。这种操作在实际生产中很少应用，因为溶质的回收率低，浸取液的浓度也低。b为多级错流浸取，新鲜溶剂F_0与固体物料在各级直接接触，溢流（F_1，F_2……F_n）离开各级后就离开浸取体系，而进料固体在第一级与新鲜溶剂接触后，作为底流进入第二级再与新鲜溶剂接触，以此类推，直到最后一级。这类错流浸取往往用于洗除固体物料中的可溶性杂质。溶剂常是廉价的水，如果洗下的杂质不至于构成环境污染，则可直接排放。这种情况下的多级错流浸取可以提高洗涤效率。另外，当固体物料中含有大量溶质，需要大体积的溶剂来提取时，错流浸取也是理想的操作方式。c为多级逆流浸取，各级反应器间溢流与底流按相反方向流动。新鲜溶剂从最后一级反应器（n级）进入，经过萃取后进入n-1级，然后再往前流动，以此类推，直至进入第1级萃取器，使含有溶质的富液与新鲜固体进料接触，萃取结束后溢流（产品溶液）离开萃取体系。固体进料则从第1级萃取器，随着底流逐级流向第2级，第3级……，并在最后一级萃取器（第n级）与新鲜溶剂混合，随后排出体系。这种多级逆流浸取，使用的溶剂量少，浸出液中溶质浓度高，浸渣中残留溶质量少，产品回收率高，是工业上广为应用的一种操作方式。d为半间歇多级逆流浸取，是将一系列固-液萃取单元排成一个环形，每完成一步固-液萃取操作，底流随着萃取单元设备按逆时针方向移动一格位置。萃取单元的序号也随之增加，由萃取单元设备底部渗出的液相则按顺时针方向流向前面一个单元。这样，在最后一个萃取单元中新鲜溶剂进入萃取器与已经过5级萃取的固体底流接触，萃取后底流被排出体系作为浸取渣，然后最后一级萃取单元按逆时针方向转回到第1级的位置，成为1号萃取器，加入新鲜固体进料开始第二批物料的循环提取。溶剂流动的方向与萃取单元设备（连同底流）转动方向相反，它从最后一级逐级往前一级流动，直至第1级，在此已经过5级萃取的含溶质最富的溶液与新鲜固体进料接触。完成该级萃取后溶液离开萃取体系。其操作原理与连续多级逆流浸取（图1c）相似，主要差别是操作过程中底流随着反应器（萃取单元）一起逐级移动位置，而在多级逆流浸取中，各级萃取器位置固定，溢流与底流在级间反相流动。



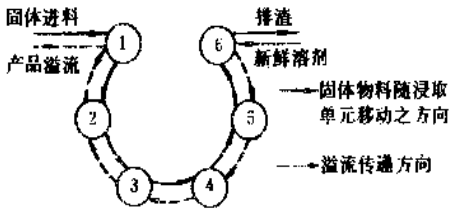
a. 单级浸取



b. 多级错流浸取



c. 多级逆流浸取



d. 半间歇多级逆流浸取

图1 固-液萃取操作方式示意

固-液萃取也可在无级微分萃取器中进行。由于存在返混现象，使得设备的放大变得困难，可用停留时间分布来评价过程的效率[12]，由停留时间分布可求得平均线性速度和分散（返混）系数。当平均线性速度比分散系数高得多时，可以认为过程是高度有效的。

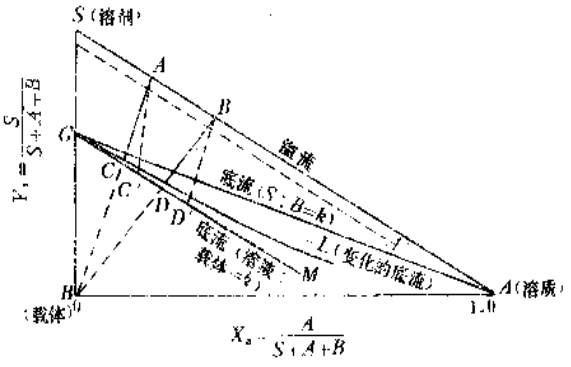
在对萃取过程进行分析时，除了考虑固-液萃取操作方式外，还应考虑如何从产品溶液中得到不含溶剂的产品。通常采用的溶液蒸馏方法消耗能量较多，在进行能量分析时要把这一步考虑进去。另外，浸取渣中的溶剂，

特别是有机溶剂应尽可能完全回收。这比液-液萃取的两相分离困难得多。为了节省能耗，可用热溶剂蒸气通过浸渣来回收溶剂，此技术已得到实际应用[13]。

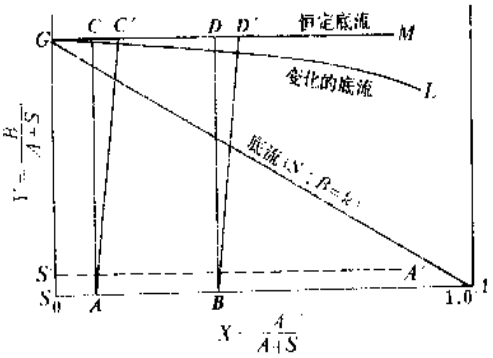
2.4. 过程计算

2.4.1. 体系平衡图

一个实际的固-液萃取体系往往比较复杂，溶质很少是单一组分的，常是多组分混合物，载体也常是混合物，甚至溶剂也可能是混合溶剂。为了简化起见，把整个体系简化为一个三元体系，由溶质、溶剂及载体组成。这样的三元体系的平衡可用三角坐标图或 Ponchon-Savarit 图表示（见图 2）[14]。



a. 三角坐标图



b. Ponchon－Savarit图

图 2　固-液萃取平衡图

图 2a 为用三角座标表示的液-固平衡图，图中的三个角分别代表溶质（A）、溶剂（S）及载体（B）。图中斜边 SA 代表含有溶质但不含载体的溢流，平行的虚线 $S'A'$ 代表含有一部分固体的溢流（固-液分离过程溢流"跑浑"时即属于这种情况）。GA、GL、GM 分别代表三种不同状况的底流组成。GM 线平行于斜边，在此直线上的各点 $(X_a+X_s)/X_b=K$，它代表了一种理想情况，即单位载体所含的溶液量恒定。GA 线上的各点的 $X_s/X_b=K'$，即单位载体的溶剂量恒定。在实际的固-液萃取条件下，单位载体所含的溶液量 K，与溶液的浓度、粘度、表面张力等多种因素有关，而萃取过程中这些因素常在变化，因此实际的底流组成也是变化的，在图中用 GL 线代表。

图中 V_2 点与 L_2 点以及 V_1 点和 L_1 点代表两组平衡条件下的溢流与底流组成。V_2L_2 和 V_1L_1 连结线称为平衡时的连结线。将此二线延长都各通过原点 B。因为所谓平衡是指溢流与底流中的溶质浓度相等，只有通过 B 点的直线才满足以上要求。在实际固-液萃取过程中，尤其是在多级浸取的情况下，浸取时间往往不可能长到使过程完全达到平衡，同时载体对有些溶质是有选择性吸附，在这两种情况下底流的溶质浓度将大于溢流的溶质浓度。这时的平衡状况称为实际平衡状况，即图 2a 中 L_2 及 L_1 点的实际平衡状况下的底流组成。$V_2L'_2$ 及 $V_1L'_1$ 为实际平衡状况下的平衡连结线。在设计工作中为了求得这种实际平衡连结线需在与实际浸取过程相似的条件下对各种浓度的矿浆进行固-液萃取，分析溢流与底流的组成。图 2b 为 Ponchon-Savarit 平衡图，图中横坐标代表以溶质与溶剂的总和为基准的底流与溢流的溶质浓度，纵坐标为单位重量溶液中的载体分率。与三角坐标图不一样，横坐标代表溢流线，当溢流中含有少量固体载体时用虚线 $S'A'$ 线表示。GA 线通过 A 点代表 S/B 恒定的底流，GM 线平行于横坐标，代表单位载体含有恒定溶液的底流，而 GL 线代表底流变化时的组成。平衡萃取时的溢流与底流的溶质浓度应相等，反映在图上应为垂直于横坐标的连结线，如 W_2W_2 及 W_1W_1，在实际过程中底流的溶质浓度高于溢流的溶质浓度，如图上 W'_2、W'_1、D' 点所示，W'_2W_2 及 W'_1W_1 为实际平衡状况下的平衡连结线。Ponchon-Savarit 平衡图的原理与三角坐标图的原理实质上是相同的，只是由于选择了不同的坐标体系，因此外观不一样。

2.4.2. 级数计算

（1）逐级计算法　逐级计算法的计算依据是平衡数据及过程进料与出料的量及组成。以多级逆流萃取为例，可以从萃取的任何一端开始，根据提供的实际平衡数据，进行物料分配及衡算。得到相邻级的溢流与底流组成，然后再对相邻的一级进行类似的计算。如此重复进行，直至溢流及底流的出口组成符合过程要求为止。如果计算依据的是平衡关系，即假定各级的出口溢流与底流的溶质浓度相等，这样得到的是理论级数。实际过程中不可能达到理想的平衡。可通过实验求得实际的级效率。理论级数除以级效率可得到实际需要的级数。如果计算依据的是实际平衡关系，得到的就是实际级数。这种逐级计算法可适用于各类固-液萃取，但计算过程比较繁琐，特别是当萃取级数很多时，计算量将相当大。

（2）图解法　用图解法求萃取级数需要应用体系的实际平衡图及根据物料平衡求得的过程操作线，在图上进行逐级平衡以求得实际的萃取级数。图 3 为多级逆流

浸出的 Ponchon-Savarit 图解法示意[15]。W_1W_n 线代表液-固比组成变化的底流，W_1W_{n+1} 代表溢流，X，Y 分别表示底流液与溢流液的溶质浓度，w_0 是固体进料，Δ 为操作点，虚线的数目表示为达到预定的溢流组成所需要的浸取段数。欲求出浸取级数，可从 w_0 开始，直线 $w_0\Delta$ 定出点 W_1，联结线 W_1w_1 定出 w_1，直线 $w_1\Delta$ 定出点 W_2，联结线再定出 w_2，由此类推，直至得到预定的 w_n。其它操作方式诸如单级浸取、错流浸取条件下的图解法可参照有关手册[16,17]。

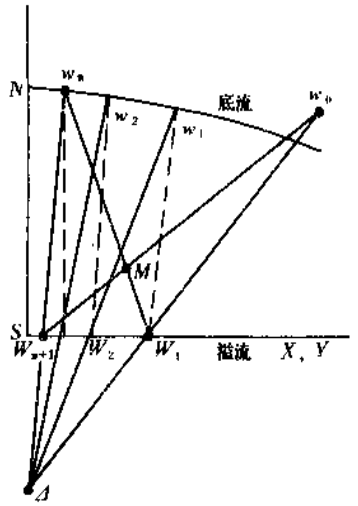


图 3 多级逆流浸取级数图解求法
(Ponchon-Savarit 法)

(3) 解析法 用解析法求萃取级数同样需要了解过程的平衡关系及物料衡算。在对过程进行一定简化及作出某些假定的基础上导出所需级数与浸取率关系。

在底流恒定以及各级溢流与底流的溶质浓度比恒定的情况下，通过计算可以得到下式：

$$N=\frac{\lg\dfrac{X_0-(Y_1/m)}{X_n-(Y_{n+1}/m)}}{\lg\dfrac{X_0-X_n}{(Y_1/m)-(Y_{n+1}/m)}} \tag{4}$$

式中 N ——萃取级数；

X_n ——离开 n 级的底流溶质浓度；

Y_n ——离开 n 级的溢流溶质浓度；

m ——各级分配系数。

$$Y_i=mx_i \qquad i=1,\ 2,\ \cdots\cdots n \tag{5}$$

通常，固-液萃取很难达到完全平衡，亦即 $m<1$。在体系达到平衡的情况下，$m=1$，此时式 (4) 可简化为。

$$N=\frac{\lg\dfrac{X_0-Y_1}{X_n-Y_{n+1}}}{\lg\dfrac{X_0-X_n}{Y_1-Y_{n+1}}} \tag{6}$$

式 (6) 为 McCabe-Smith 式[14]，除第一级外，从第二级开始各级均可适用。除 McCabe-Smith 式外还有 Chen 式[18]，Kremser 式等[19]。

3. 设 备

固-液萃取的目的是把固体物料中的溶质组分有效地提取到溶剂中，在选择过程的设备时应考虑下列因素。

(1) 固体物料的性质 包括颗粒的粒度及形状、密度、破碎的难易程度等。密度不太大的细粒物料一般可采用固体颗粒分散型浸取，而对粗重颗粒可选用渗滤或浸提型浸取。

(2) 溶剂量的大小 即浸取过程液-固比的选择，它取决于溶剂的价格及回收条件等。而液-固比的大小又会影响设备的选择。

(3) 浸取速度的快慢 浸取达到平衡的速度非常快时可采用微分接触型，而相对较慢的矿石浸取宜采用逐级浸取。

(4) 浸取规模的大小 通常小规模生产时可选用间歇式或半连续式，而大规模生产时宜用连续式生产设备。

固-液萃取设备可按操作方式分为间歇式、半连续式及连续式；按反应器装置的设置分为固定床及移动床；按液-固的接触分为微分接触和多级接触；按液-固两相的相对运动分为渗滤型及固相分散型。本文按渗滤及固相分散型两大类进行介绍。

3.1. 渗滤浸取器

3.1.1. 间 歇 式

(1) 就地浸取 就地浸取避免了矿石开采及输送等步骤，直接将浸取用溶剂从一个钻孔压入矿层中，与矿物进行反应而达到提取有价元素的目的，浸取后的溶液从其它的钻孔中提出。就地浸取主要用于从低品位矿石及残留矿井中回收金属。例如，由低品位含铜硫化铁矿中回收铜[20]。它也可用来回收可溶性矿物，如盐、碱、矾石及芒硝。中国已有专利报道，将矿井源设计成树枝状，采用单井开采，即具有同心结构的钻井管用于注入溶液及开采[21]。

(2) 堆浸 堆浸法是在非渗透性的床面上堆积矿石，通常倾角约为10°，高度为10m左右，成一长方坝形。浸取用溶液从坝顶向下间歇喷洒，在通过矿石间隙渗滤的过程中与矿物发生反应而达到提取金属的目的。浸取后的溶液可顺着浸堆底部的构槽集中起来，进入下一步净化及浓缩工艺。例如处理过去废弃的低品位金矿尾矿

时，首先将矿物原料制团，每吨矿中约加入 2.5～5.0kg 的水泥及 8～16%的水或 NaCN 溶液。然后将制团后的矿物堆成浸取坝。在整个坝顶表面向下均匀地喷洒 NaCN 溶液，此溶液在渗滤过程中与矿物中的金络合，达到回收金的目的。堆浸的优点是简化了液-固两相的混合反应器，并省去了液-固分离设备，适合于低品位矿石的处理[22]。图 4 为金（银）堆浸操作的一般布局。

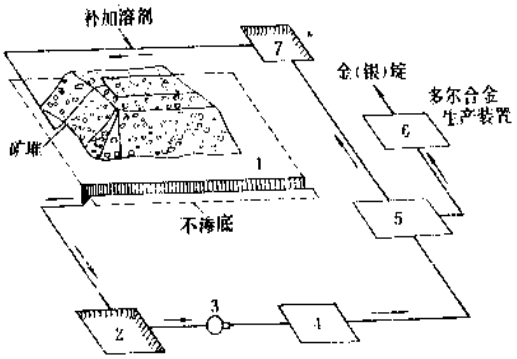


图 4　金（银）堆浸的一般布局

1—收集槽；2—浸出液贮槽；3—泵；4—澄清池；
5—贵金属回收装置；6—多尔合金生产装置；7—贫液池

(3) 渗滤器及浸提组　间歇操作的单个渗滤器为一反应槽或反应柱，在其底部装有多孔板或格子板假底。在假底上均匀地堆积待浸取的物料。溶剂靠重力向下喷洒并通过固体床层渗滤，直至固体中溶质含量达到接近平衡的低浓度，然后排出浸渣。这些单个渗滤器常可串联起来构成逆流操作方式。渗滤槽的尺寸可以是非常大的，例如，在一个选矿场操作中，一个大立方槽的尺寸为 53×20×5.5m³，一次处理量为 9000 t 矿，历时 13 天。为了避免溶剂挥发及加快浸取速度，渗滤过程也可在加压下进行。多级逆流的密闭加压渗滤器组也称浸提组。图 5 为六槽浸提组的示意图[23]。在每个浸提器中，固体物料不动而提取液自下而上连续流动。而在整个浸提组中，新鲜溶剂从浸提最久的浸提器加入，最浓的提取液从新加入固体料的浸提器排出。浸提渣定期脱线排空，再重新装料浸提。图 6 是一个六槽浸提组的操作示意图[24]。烘焙碾碎的咖啡豆按数字顺序装入床层，新鲜热水从浸提器 1 加入、依次流过各浸提器至浸提器 5 排出提取液。然后将浸提器 6 装满未浸提的咖啡豆，如图 6a。浸提器 1 脱线排空浸提渣，如图 6b。新鲜热水从浸提器 2 加入，依次流经各浸提器并从浸提器 6 排出，然后浸提器 1 重新装满咖啡豆并引入浸提器 6 的排出液浸提，浸提器 2 则脱线排渣。依此类推。一组浸提器的数目取决于浸提条件和平衡。一般超过 4 个浸提器时实际上可达到连续逆流流动。在许多情况下浸提组已为完全连续装置所取代，但在需要温度梯度或需要加压提取时，浸提组仍在使用。如提取咖啡、香料、从树皮鞣料提取单宁、从智利硝石中提取硝酸钠等。

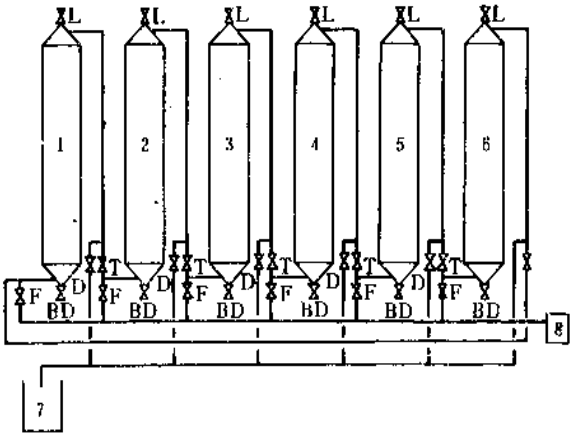


图 5　六槽浸提组示意图（Shanks 浸提组）

T—提取液输送阀；D—提取液排液阀；
BD—浸取渣排料阀；L—咖啡装料阀；
F—给水阀；1～6—浸提槽；7—放出液槽；8—进水泵

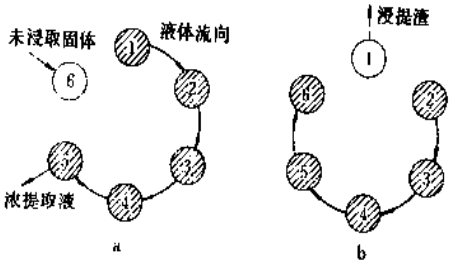


图 6　浸提组操作方式示意图

3.1.2. 连续式

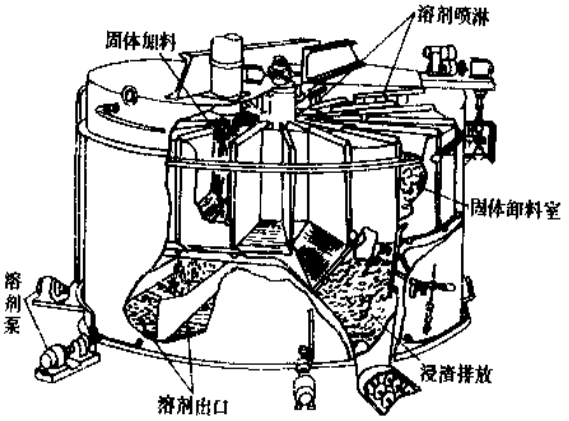
Rotocel 浸取器、De Smet 连续带式浸取器、Bollman 浸取器以及 Kennedy 浸取器等皆属于连续式移动床渗滤器，通常应用于从油菜籽、大豆等油料作物中提取植物油。为了加快溶解速度、通常将固体进料，例如大豆、棉籽等加工切成薄片状。浸出后的油和有机溶剂的混合溶剂中常含有少量固体混杂物，在进行最终溶剂回收前需进行过滤以除去固体杂质。

(1) Rotocel 浸取器[25]　Rotocel 浸取器基本上是 Shank 浸提组的改进，不过其浸提槽是连续移动的，使固体可连续引入和排出。该浸取器由美国 Kellogg 公司开发，于 40 年代已投入工业生产，主要用于从大豆、油菜籽中提油。中国在处理大豆、菊花晶等过程中也采用此类浸取器。图 7a 为 Rotocel 浸取器的外形结构。

Rotocel　浸取器由同心的上下两个槽组成。上面部

分隔成很多等面积的扇形小室，每个小室的底部为一活动翻板式假底，溶液可通过此假底流入下槽的受液器中。当槽子沿着圆形轨道绕轴缓慢旋转时，各个扇形小室顺序通过加料点、一系列溶剂喷淋点、倾析点及排料点。到达排料点时，扇形小室的底部翻板打开，浸取渣落入下部的排料斗中。溶剂的喷淋为逆流操作，即新鲜溶剂与排放前的含溶质极少的贫渣接触，依次泵入前一隔室上方喷淋，最后在新的固体加料层上喷淋，随后离开浸取器。

Rotocel 浸取器的优点是结构简单，造价较低，处理量大，且空间高度不大，图 7b 所示为浸取器底部溶液受器及残渣受器的分配及操作原理。



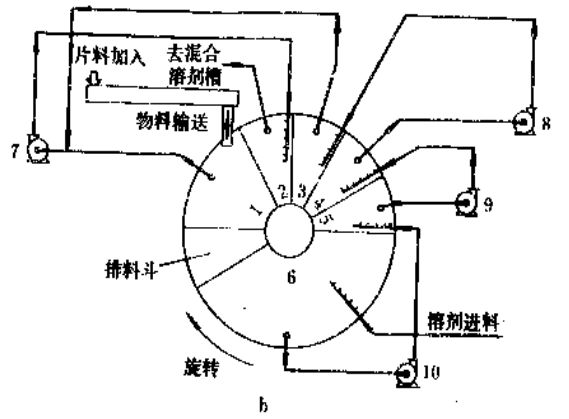


图 7 Rotocel 浸取器

a. 外观及剖视；b. 分配及操作原理

1～6—浸取器扇形小室；7～10—级间泵

(2) De Smet 连续带式浸取器 图 8 所示为 De Smet 连续带式浸取器的操作原理[26]。浸取器由环形皮带支承被浸取物料，床宽 1.3～1.5m，床高 1.3～1.8m，上有突起高度为 150mm 的耙形突起部分。这样，皮带上的物料形成有一定间隔的隆起部分，使物料层不致板结并维持稳定的渗滤条件。皮带的运行是断续的，这样可确保固定的浸取，倾析脱水及喷洒洗涤周期。

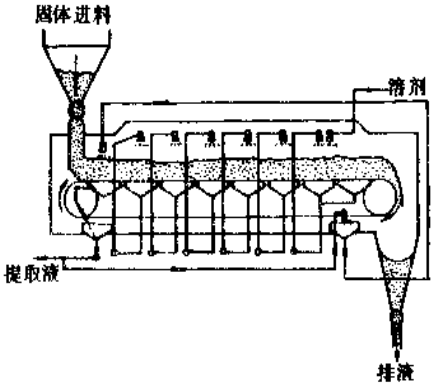


图 8 De Smet 连续带式浸取器的操作原理

(3) Bollman 浸取器 Bollman 浸取器是一种提升式浸取器[27]，如图 9 所示，一系列底部能渗液的小料斗依次安装在循环转动的皮带上。干物料由右上方加入，与已经过左侧半个周期（上升部分的料斗）浸取的溶剂混合液接触，料斗随着皮带逐级下降，到达底部后开始改为上升运动。新鲜溶剂由左上方加入，由上向下逐级渗滤，与上升的料斗成逆流渗滤式接触，浸渣由左上方经输送器排出体系。由于仅上升段的料斗进行逆流浸取

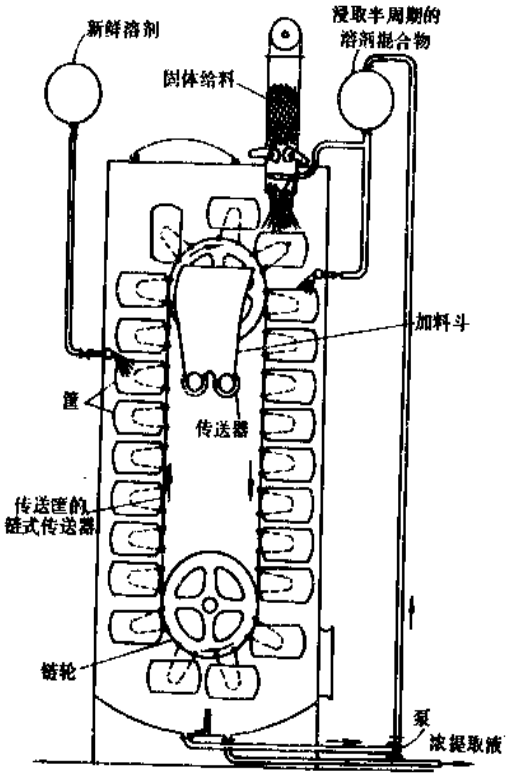


图 9 Bollman 浸取器

(下降部分的料斗进行的是并流浸取)，且时常有沟流现象发生，设备的效率较低。该浸取器有多种演变，其中一种卧式连续提取器如图10所示[27]。

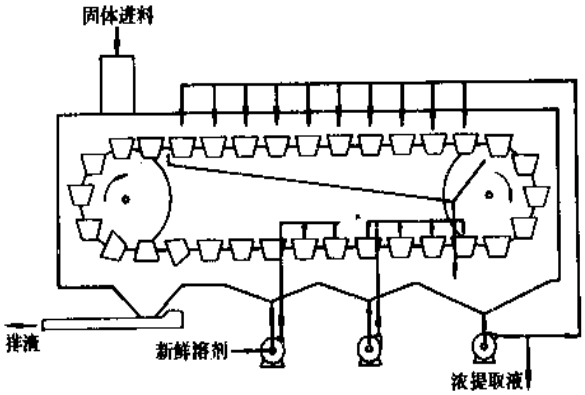


图 10　卧式连续提取器

(4) Kennedy　浸取器[28]　如图11所示，Kennedy浸取器也是一种分级浸取装置，由一系列槽子组成，这些槽子成一直线排列，略有坡度。固体物料由螺旋桨叶带动从一个槽子输送到另一个槽子。固体物料在槽内时起到浸泡作用，当螺旋桨叶带着浆料离开液面时，浆料中的液体被泄出返回槽内，而固体物料则被带入相邻的槽子内。溶剂则借助于位差连续地由高处向低处流经各槽。整个浸取器相当于一个多级逆流的浸取器。该设备自1927年以来一直用于固-液萃取，最初是用于从树皮糅料中提取单宁酸。该设备的特点是固体物料受到较强的机械搅拌作用。

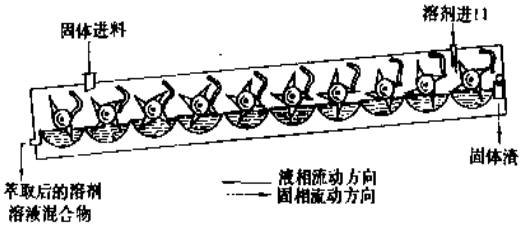


图 11　Kennedy 浸取器

3.2.　固相分散浸取设备

3.2.1.　间 歇 式

(1) 搅拌槽　搅拌槽常用于浸取颗粒状固体物料，槽子为圆柱形或方形，中心装有搅拌轴及桨叶。选择搅拌槽时必须确定槽的尺寸，搅拌桨的型式及功率大小。通常，对于非粘稠性溶剂，如果搅拌槽直径小于1.8m，搅拌桨可从液面上部插入。容量为4～200m³的搅拌槽多半用蜗轮搅拌并需在槽壁装4片挡板。或者将搅拌桨从槽壁侧部装入。

大多数浸出过程由颗粒内溶质向外扩散或溶剂向颗粒内部的扩散速率所控制。在这种情况下搅拌的作用只是更新颗粒表面的溶液，使固体颗粒处于悬浮状态，不在槽底沉降。对于一个直径小于1.8m的槽子，2.2kW的功率足以满足过程需要，转速在50～400r/min已可满足要求。搅拌槽可用蒸汽盘管、蒸汽夹套间接加热或者直接蒸汽加热。

图12所示为具有挡板的中心装螺旋桨或涡轮搅拌器的搅拌槽结构示意及槽内浆料流型分布。

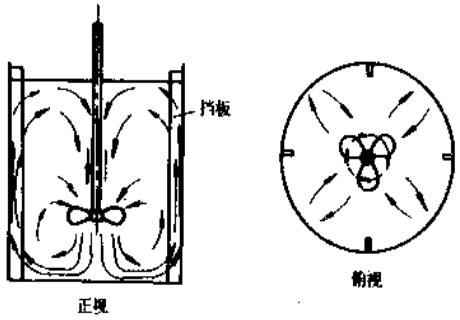


图 12　具有挡板的螺旋桨搅拌槽结构及浆料流型

(2) 高压釜[29]　在密闭、加压状态下操作的搅拌槽也称高压釜。由于搅拌轴在加压下密封的困难，高压釜也可采用电磁搅拌形式，即由釜外转动的磁铁带动安置在釜内搅拌轴上的磁铁而使搅拌轴转动搅拌。大型的高压釜搅拌轴则常采用机械密封。

湿法冶金工业用的高压釜有立式与卧式两种，主要取决于设计者的经验及个人的喜好。习惯上镍、钴、铜和锌的提取过程常用多室卧式釜(图13)[9]，而铀的提取多用立式釜(图14)[29]。

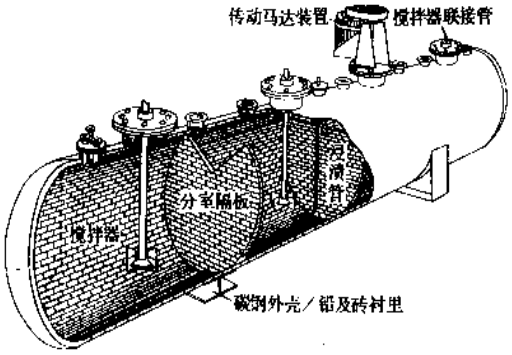


图 13　卧式高压釜

(3) 气体提升搅拌槽 气体提升搅拌槽在湿法冶金中常称为帕丘卡槽(Pachuca tank)，它是一种空气搅拌槽或气提式搅拌槽。冶金上使用这种类型反应器起源于墨西哥的帕丘卡(Pachuca)，以后在南非的金矿及其它地区的湿法冶金工厂中得到广泛应用。

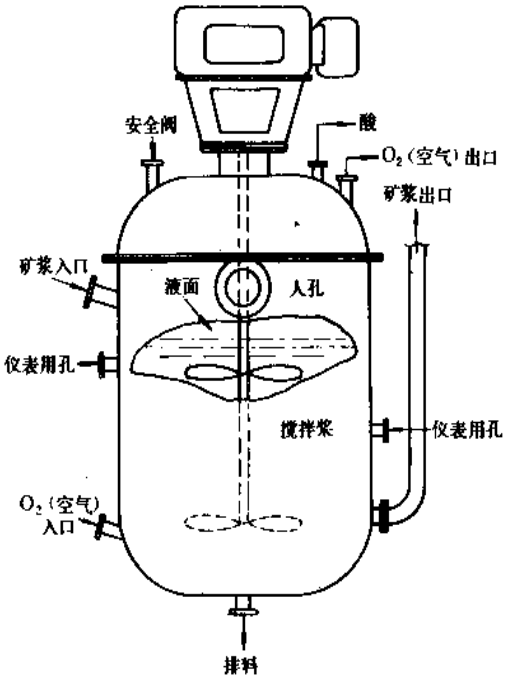


图 14 立式高压釜

图 15 帕丘卡槽

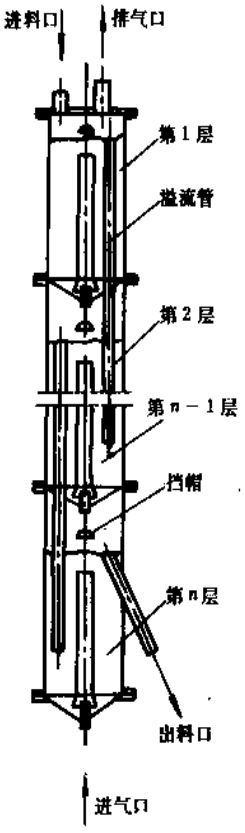


图 16 多层帕丘卡槽

图 15 为帕丘卡槽的结构示意。槽身为一圆柱，底部具有一个约60°的圆锥内角。由圆柱下部至液面高度有一中心管。空气由中心管底部鼓入。固体浆料被上升的空气带入中心管并随着急速上升。到达中心管顶端时，空气从液体表面溢出，而固体浆料沿中心管外侧向槽底流动。如此循环流动，达到搅拌混合的目的。帕丘卡槽的优点是设备简单无运动部件，操作费用低，故障少，适于长时间稳定操作，特别适宜于气、液、固三相反应体系。由多个单层帕丘卡槽重叠起来可构成多层帕丘卡槽。图 16 为多层帕丘卡槽的结构示意图。与其它槽式设备相比，多层帕丘卡槽占地面积显著减少，而与一般塔式设备相比其所需气量小，能耗低，并减少了易挥发组分的损失[30]。

3.2.2. 连续式

(1) Bonotto 浸取塔 Bonotto 浸取塔[23]是一种垂直的板式浸取设备(见图 17)。在圆柱型塔内等距离地安装水平圆板。每个板上有一径向开口，相邻两板的开口互相错开180°。在各层板上都设有刮刀，此刮刀以一定的速度旋转并刮动板上的物料，使其由板上开口处落到下一层圆板上。而溶剂则从下部向上流动，每一层塔板近似地相当于多级逆流浸取中的一级。需要注意的是，在溶液向上流动过程中浓度逐渐增加，密度也随之增加，从而易出现轴向返混。

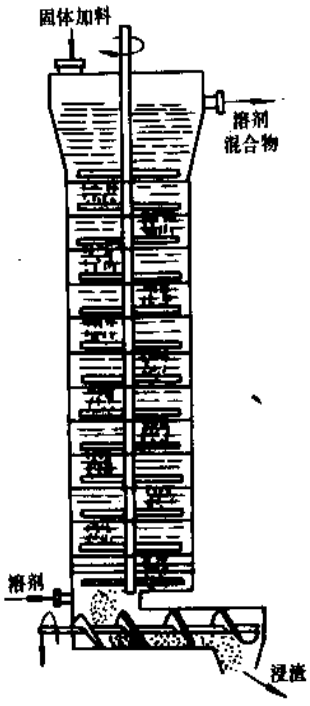


图 17 Bonotto 浸取塔

(2) DDS扩散浸取器　DDS扩散浸取器实质上可看作是卧式的Bonotto浸取塔（见图18）[31]。双螺旋推进器安装在一个管内，管外可安加热套。整个浸取器与地面保持1/10的坡度，反应器内的双螺旋推进器用于由下而上逐级传递固体物料，而溶剂则由顶端加入与固体物料成逆向流动。此类浸取器的大小、功率消耗与塔式浸取器相似。与渗滤器相比，体积较小；与带式或溶液循环式设备相比，则功率消耗较小。操作过程中的关键问题是减少固体物料输送过程中的液相返混。

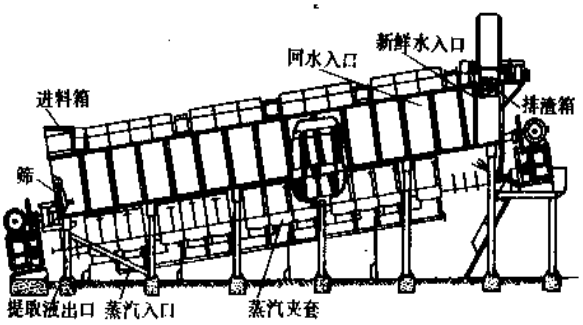


图18　DDS扩散浸取器

4. 应　用

以物理溶解为基础的固-液萃取过程常见于利用溶剂从植物中提取可溶组分，它广泛应用于食品、医药及其它化学工业。

咖啡生产是固-液萃取在食品工业中最大规模的应用。第二次世界大战后，咖啡豆的生产加工已逐步改用固-液萃取，以满足市场对速溶咖啡日益增长的需要，而制造方法的改进与产品质量的提高，以及饮用的方便，又使得速溶咖啡越来越流行。咖啡豆要先经烘焙磨碎后，再进渗滤塔用热水提取可溶物质。在多数情况下先用沸水在大气压下提取烘焙咖啡中的水溶性组分，然后在高温加压下再提取一些水溶成分，这时烘焙咖啡的半纤维物质及其它成分会水解成水溶物质。提取的水溶物喷雾干燥或冷冻干燥后，即成速溶咖啡粉。

规模仅次于咖啡生产的应用实例是从天然植物资源中提取调味品及香料。自从已烷用作植物油提取的溶剂后，固-液萃取工艺取代了传统的压榨工艺，在食用油生产中占主导地位。从大豆、花生、棉籽、米糠、亚麻子、蓖麻子及许多其它类似产品中用有机溶剂萃取其中的植物油前，通常须先经特殊处理，以利浸出。预处理作业包括脱壳、预炒、调湿及碾碎[14]。当然，使用固-液萃取时应确保有效、安全，而又经济地生产出食油及从固体渣中回收溶剂[32]。在食油提取方面的较新发展是用极性溶剂从提油后的黄豆粉中除去糖类以制备高蛋白。

在制糖工业中，自1860年浸提器组成功地投入工业生产后，用热水从甜菜中提糖就成为一项极其重要的工业化生产过程。甜菜的预处理也进行了改进，以提高糖的回收率并缩短物料在设备中的停留时间。制糖提取设备的改进产生了一系列新的连续式固-液萃取设备。得到的糖溶液浓度可高达12～15%[33]。实际上，由甜菜制糖的提取设备也完全适用于从水果中提取果汁的生产，但所用的水果原料需先切成片状[34]。甘蔗提糖过程的关键性一步是甘蔗的前处理，因为甘蔗原料的特点是各向异性。

固-液萃取在医药工业尤其是中药制取中的应用更为普遍。中药加工有炮制与制剂两种方法。炮制的中药服用时多用煎服，这是一个古老而典型的固-液提取过程。炮制也可作为制剂的前处理作业，如延胡索含生物碱，难溶于水，须经醋浸泡生成易溶于水的盐。制剂则是用水或植物油提取[35]。其中煎膏剂（膏滋）是将药材用水煎煮，去渣后浓缩加糖或蜂蜜制成粘稠半流体状的膏状物，如养阴清肺膏、二冬膏等；油膏是以植物油或其它适宜的基质加入药材提取成分，可供外用；膏药是用植物油提取药材成分后，加入铅丹使之化合而成黑色稠膏，涂在底材上供外敷用，如暖脐膏、追风虎骨膏等；酒剂是以白酒或黄酒为溶剂，浸出药材成分，如虎骨酒、茵陈酒等。应用固-液萃取法从药用植物制造化学药品的具体例子如从洋金花提取东莨菪碱[36]。取洋金花粗粉，以0.1%盐酸浸取，浸取液经离子交换树脂吸附，负载树脂以10%碳酸氢钠水溶液湿润，再加乙醚回流提取；乙醚溶液经脱水、回收，即得东莨菪碱油状物，再制成氢溴酸东莨菪碱结晶。还有从蛔蒿草提取α-山道年，即将蛔蒿草加水及石灰乳浸煮，浸煮液用盐酸中和至pH 7，然后蒸发浓缩约至原体积的1/15，再用硫酸酸化至pH 1，在70～75℃保温15 min，冷却放置24 h使沉淀析出。离心过滤的滤饼再用碱水中和、水洗、滤干，在90～95℃下用石灰水提取，并加活性炭脱色，用盐酸酸化至pH 1，在70～75℃保温10 min，再冷却放置24 h析出晶体，过滤得粗晶，再以乙醇重结晶，活性炭脱色，即制得α-山道年。特别值得提到的是麻黄碱的提取[37]。中国是生产天然麻黄碱的主要国家，采用固-液浸取生产麻黄碱。将麻黄草水煎，水煎液经碱化后以甲苯萃取，再用2%草酸溶液反萃，反萃液经减压浓缩、冷却，结晶析出草酸麻黄碱，以氯化钙转化成盐酸麻黄碱，学名α-（1-甲氨基乙基）苯甲醇盐酸盐。固-液萃取法从植物药材制化学药品的详细介绍可参见有关文献［38，39］。

其它许多产品的回收也都以固-液萃取为主要提取手段。例如：从五倍子提取单宁[40]。把五倍子破碎成小块，然后经过洗涤，加水煮沸至单宁完全提取，除去不溶物后，红棕色粘稠提取物经浓缩为粗单宁硬块，再用醇-醚混合液提取精制，蒸除溶剂即得无色无定形的单宁酸。此外，还有用醇类溶剂从鱼肉及鱼渣中除去残存的

油以制备鱼类高蛋白食品；用极性与醇类相似的溶剂从提油后油籽渣中除去糖类及有关化合物以制备高蛋白浓缩物；从漂白食油的漂白土中回收被吸附的植物油；用醇类溶剂从各种调味品香料原料中提取含油树脂；以及从木质物料中回收松节油及松香等。

溶剂提取用于处理植物原料时常常需要热处理，目的是破坏细胞壁从而提高浸取速度。如果温度控制不当，有时也会给产品质量带来不利影响。例如从咖啡豆提取速溶咖啡时，在高于100℃的条件下会发生水解反应，使其中半纤维物质和其它胶态物质溶解其中[41]。因此，反应器的温度分布及停留时间对产品的产量、质量都有影响。浸提器组是咖啡的理想提取设备，因为过程的温度、停留时间等可以得到较好的调节控制。

由植物叶片中提取可溶组分的操作也具有其特点。例如从茶叶中提取可溶性茶质的过程表面看来与从咖啡豆中提取咖啡相似，其实是不完全相同。因为茶叶的大部分可溶性组分存在于茶叶表面，萃取过程的关键是洗涤，而茶叶内部的溶质扩散不那么重要。啤酒花的提取通常用二氯甲烷、甲醇或已烷。但从发展趋势看，理想的溶剂应是液态或超临界二氧化碳[10,42]。

固-液萃取的另一个应用例子是从北美油砂中用溶剂提取沥青。原料油砂中含有块状的或浮在沥青中的砂子的聚合物，其中沥青的平均含量为12%。回收沥青的操作实质上是一个洗涤过程。在处理这类物料时必须注意的问题是高粘度溶液的搅拌，因为沥青的粘度很高。同时由于油砂中固体粒子的高含量及其性质，排放萃取后尾渣时必须满足生态和环境保护方面的要求[43]。

超临界流体-固体提取或许可以看作是固-液提取在某些领域的进一步发展。CO_2及其它一些常温常压下为气体的物质特别适合于植物中某些特殊组分的提取。例如啤酒花、咖啡因等的提取。中国在超临界提取方面也做了很多研究，例如菜籽油[44]的超临界提取及油页岩的超临界提取[45]。

借助化学反应进行的固-液萃取，或更常称为化学浸取，主要应用于湿法冶金工业[46,47]。以氧化物、硫化物或其它化合物存在的许多金属都可利用浸取法提取到溶液中。被处理的矿物原料可以是原矿，也可以是选矿富集的精矿。作为现代湿法冶金里程碑的氰化提金法[48]已发明了一百多年，并且至今仍然是从矿石或其它原料中溶解金的基本方法。它以氰化物的碱性稀溶液在室温下浸取金，同时有空气参与反应，涉及的基本化学反应为：

$$2Au+4NaCN+1/2O_2+2H_2O \longrightarrow 2Na[Au(CN)_2]+2NaOH+H_2O$$

近年来氰化法又有了新发展。在高氧压（5.07MPa，即50atm）下以较浓的氰化物水溶液（含0.2～0.5% NaOH）用管式反应器常温氰化[49]，氰化时间由常压氰化的几十小时缩短到十几分钟。

拜耳法[50]加压浸取铝土矿是一个成功利用加压技术实现化学浸取并早为人知的工业应用实例。它以苛性钠溶液在蒸汽加热的高压釜中浸取铝土矿。浸取温度视铝土矿的矿物结构而定。如三水软铝石矿可用130～200g/L NaOH在120～140℃下浸取。而一水软铝石矿却需要260～450g/L的NaOH浓度和180～250℃温度。一水硬铝石则需要250℃以上温度。其浸取反应方程为：

$$Al_2O_3 \cdot xH_2O+2NaOH \longrightarrow 2NaAlO_2+(x+1)H_2O$$

该反应并无气体参加，加压纯属提高温度所需。而Sherritt Gordon公司开发的多种加压浸取工艺则是借助加压技术提高参与反应气体的溶解度而加快浸取的成功例子[9]。如以空气作氧的来源，用浓氨溶液从镍黄铁矿精矿中加压浸取镍的氨浸过程[51]；从含锌黄铜矿精矿中加压浸取铜锌的氨浸过程[9]；在硫酸溶液中从高镍冰铜中浸取镍和铜的加压氧化浸取过程[51]；在硫酸溶液中用1.01MPa(10atm)的氧在150℃下从闪锌矿精矿中浸取锌的过程等[52]。近年来在含金黄铁矿与毒砂的预处理尤其获得广泛应用[53]。固-液萃取在湿法冶金中的应用还可参见有关文献［48，54］。

湿法冶金过程避免了焙烧矿物及高温冶炼造成的空气污染[55]，并适宜于处理某些复杂矿以及用选矿方法难以富集的低品位矿。中国发展了一个用氨水和碳酸铵溶液的高压浸取高钙镁复杂低品位氧化铜矿中浸取铜的过程[56]。铜的浸取率主要取决于浸取温度，与溶液浓度、浸取时间及空气压力等因素关系不大。浸出的铜氨络合物在浸取液加压蒸发时成为氧化铜粉产品，氨与二氧化碳也同时被回收供循环使用。

中国还发展了盐酸浸取钛铁矿制取优质人造金红石的新方法[57]。钛铁矿经预处理，在矿粒内形成铁金红石或金红石的微晶结构和易溶的铁化合物。经预处理的钛铁矿用盐酸分解，溶解的钛就地水解重新沉积在原矿粒上，经过滤、洗涤、烘干或煅烧成保持原矿粒度的金红石产品。铁、镁等杂质则进入酸液排出。浸出在专门设计的流态化浸出塔中逆流进行。通常用三种不同浓度的盐酸，从稀到浓分段次第浸出，每段浸出3～4 h。该法常压密闭浸出，酸气不外逸，设备内无运动部件，结构简单；多段逆流浸出，浸出效率高。人造金红石品位可达90～96%。

细菌浸取可看作化学浸取的一种特殊形式。细菌在浸取过程中对矿物进行氧化。研究最广的用以加快浸取的细菌为氧化铁硫杆菌和氧化硫杆菌，现已在工业规模上用于从低品位矿中回收铜和铀。细菌浸取、地下浸取或就地浸取过程有可能影响植物生长或造成水污染，因而特别需要加强环境保护。

5. 安全防护及环境保护

固-液萃取工厂的安全防护很重要。危害人体健康与安全及污染环境的因素包括：溶剂的可燃性可能导致火灾；溶剂与尘埃在工作环境中的含量不仅影响工人的健康，也会影响工厂的安全；溶剂残留在食品中也是十分值得重视的问题，例如食用油、高浓缩蛋白、调味品香料等食品中的残留溶剂有可能影响人体健康。美国每年由美国政府工业卫生学者会议(ACGIH)推荐颁布系列标准，其中包括溶剂及尘埃可允许的最高极限浓度，各国都有相应的标准[58]。

溶剂在排放渣及空气中的含量允许标准近年来已一再降低。过去广为应用的溶剂苯的危害性已受到人们的关切[59,60]，油籽工业中应用很普遍的溶剂已烷的浓度限制也已有了规定[61]，因为已发现已烷污染大气有可能引起多种神经病。由ACGIH制定的已烷排放的时间-重量平均值极限已由过去的500ppm提高到100ppm[62]。

卤化有机溶剂也在受到环保监测部门的限制。在美国，已严格禁止使用三氯乙烯于食品工业，因为怀疑其有致癌可能[63]。当然，在这个问题上也有不同看法[64]。对醇类溶剂的限制较宽[65]。

参考文献

[1] Karnofsky, G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **26**, 564～570 (1949).

[2] Rein, P. W., Woodburn, E. T., *Chem. Eng. J.*, **7**(1), 41 (1974).

[3] Plachco, F. P., Lago, M. E., *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 1085 (1976).

[4] Kzasuk, J. H., Lombardi, J. L., Ostrovsky, C. D., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **6**(2), 187(1967).

[5] Osburn, J. O., Katz, D. L., *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **40**, 511(1944).

[6] Plachco, F. P., Krasuk, J. H., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **9**, 419(1970).

[7] Burkin, A. R., "The Chemistry of Hydrometallurgical Processes", p. 45, E. & F. N. Spon, London, 1966.

[8] 傅崇说,《冶金溶液热力学原理与计算》,461页,冶金工业出版社,北京,1979年。

[9] Veltman, H., Weir, D. R., in "Hydrometallurgy'81", SCI, Manchester, 1981, Paper B1.

[10] Laws, D. R. et al., *J. Inst. Brew.*, London, **83**(1), 39 (1977).

[11] 人民日报,1985年8月27日。

[12] Schlephake, D., Mechias, B., Rheinefeld, E., *Zucker*, **29** (7), 378(1976).

[13] Weber, K., *Fette Seifen Anstrichmittel*, **76**, 495(1974).

[14] McCabe, W. L., Smith, J. C., "Unit Operations of Chemical Engineering", 3rd ed., p. 613, McGraw-Hill Book Co., New York, 1976.

[15] Geankoplis, C. J., "Transport Processes and Unit Operations", 2nd ed., p. 723, Allyn and Bacon Inc., Boston, 1983.

[16] Perry, J. H., Chilton, C. H., "Chemical Engineer's Handbook", 5th ed., pp. 19～41, 44, McGraw-Hill Book Co., New York, 1974.

[17] 《化学工程手册》编委会,《化学工程手册》,第14篇,298～335页,化学工业出版社,北京,1989年。

[18] Chen, N. H., *Chem. Eng.*, **71**(11), 125(1964).

[19] Kremser, A., *Natl. Petrol. News*, **22**(21), 42(1930).

[20] 平田光穗,城塚正,"抽出工学",p. 33,日刊工業新聞社,1964.

[21] CN-GK 85105970, 1986年12月24日,孔德认。

[22] Wadsworth, M. E., *Separation Science and Technology*, **22**(2-3), 711(1987).

[23] Schwartzberg, H. G., in Rousseau, R. W. (ed.), "Handbook of Separation Process Technology", p. 541, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1987.

[24] Treybal, R. E., "Mass Transfer Operations", 3rd ed., p. 724, McGraw-Hill Book Co., New York, 1980.

[25] Rickles, R. N., *Chem. Eng.*, **72**(6), 157(New York)(1965).

[26] 同[23], p. 543.

[27] 同[24], p. 742.

[28] Scofield, E. P., *Chem. Eng.*, **58**(1), 127(1951).

[29] Sarkar, K. M., *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, **94**, 184(1985).

[30] 毛卓雄、李佐虎、杨守志、陈家镛,化学工程,1,11 (1980)。

[31] Bruniche-Olsen, H., "Solid-Liquid Extraction", p. 423, NYT Nordisk Forlag, Arnold Busck, Copenhagen, 1962.

[32] Jongeneelen, H. P. J., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 291 (1976).

[33] Schneider, F. (ed.), "Technologie des Zuckers", 2nd ed., M & H Schaper, Hannover, FRG, 1968.

[34] Dousse, R., Ugstad, E., *Lebensm. Wiss. Technol.*, **8**(6), 255 (1975).

[35] 崔万钧、王铮,《中国大百科全书(化工卷)》,782页,中国大百科全书出版社,北京·上海,1987年。

[36] 董洁莹、胡润生,同[35],772页。

[37] 董洁莹、胡润生,同[35],444页。

[38] 中国科学院上海药物研究所编,《中草药有效成分提取与分离》,255页,上海科技出版社,上海,1983年。

[39] 曹春林编,《中草药制剂汇编》,51页,人民卫生出版社,北京,1983年。

[40] McGraw-Hill, "Encyclopedia of Science and Technology", vol. 13, p. 485, McGraw-Hill Co., New York, 1982.

[41] Sivetz, M., Foote, H. E., "Coffee Processing Technology", Vol. 1, p. 320, AVI Publishing Co., Westport, Conn., 1963.

[42] Zosel, K., *Angew. Chem.*, **90**, 748(1978).

[43] Cormack, D. E. et al., *Can. J. Chem. Eng.*, **55**(5), 572(1977).

[44] 朱美文、于恩平、方之蓉，化学工程，**5**，15(1986)。

[45] 郭树才、韩威、黄光伟、胡浩权，化工学报，**39**(2)，198(1988)。

[46] Bautista, R. G., in Drew, T. B. (ed.), "Advances in Chemical Engineering", vol. 9, p. 1, Academic Press, Inc., New York, 1974.

[47] Wadsworth, M. E., in Rousseau, R. W. (ed.), "Handbook of Separation Process Technology", p. 500, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1987.

[48] Habashi, Fathi, *CIM Bulletin*, **80**(905), 108(1987).

[49] Pietsch, H. B., Turke, W. M., Rathje, G. H., *Erzmetall*, **36**(6), 261(1983).

[50] Bielfeldt, K., Grjotheim. K. (ed.), "Bayer and Hall-Héroult Process", pp. 1~5, Aluminium-Verlag. Leoben. 1988.

[51] Burkin, A. R., "Extractive Metallurgy of Nickel", p. 98, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 1987.

[52] Weir, D. R., Masters, I. M., Paper Presented at the GDMB Plenary Meeting, Saarbrucken, West Germany, June'1988.

[53] Berezowsky, R. M. G. S., Weir, D. R., in Bhappu R. B., Harden, R. J. (ed.), "World Gold'89", p. 295, SME, Inc., Littleton Colorado, 1989.

[54] Jackson, E., "Hydrometallurgical Extraction and Reclamation", p. 29, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1986.

[55] Burkin, A. R., *Proc. Roy. Soc.*, London Ser. A, **338**, 419(1974).

[56] Chen, Chia-yung, in Osseo Asare, K., Miller, J. D. (eds), "Hydrometallurgy: Research, Development and Plant Practice", p. 65, TMS/AIME, New York, 1983.

[57] 王康洵、周忠华，私人通信。

[58] GBJ4-73, 1974.

[59] Snyder, R., Kocsis, J. J., *Crit Rev. Toxicol.*, **3**, 265(1975).

[60] Laskin, S., Goldstein, B. D. ed. "Journal of Toxicolog and Environment Health", Supplement 2, p. 1, Hemisphere Publishing Corp., Washington, D. C., 1977.

[61] "Specifications for the Identity and Purity of Some Extraction Solvent and Certain Othe Substances", FAO Nutr. Meet Rep. Series 48B. WHO/Food Add/70. 40, FAO, New York, 1971.

[62] "Thresold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents in the Working Environment with Intended Changes for 1978", American Conference of Governmetal Industrial Hygienists, Washington D. C., 1978.

[63] *Fed. Regist.* **42**, 49464(1977).

[64] U. S. Dept. of Health NIOSH, "Current Intelligence Bulletin 20", U. S. Government Printing Office, Washington D. C., 1978.

[65] "Evaluation of Food Additives", 14th Report of Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 462, WHO Tech. Rep. Ser., Geneva, Smitz., 1971.

基本参考文献

1. Pourbaix. M., "Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions", Pergamon Press, Oxford, 1966.
2. McCabe, W. L., Smith, J. C., "Unit Operation of Chemical Engineering", 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1976.
3. King, C. J., "Separation Processes", 2nd ed, McGraw-Hill, New York, 1980.
4. Schweitzer, P. A., "Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers", McGraw-Hill, New York, 1979.
5. Habashi, F., "Principles of Extractive Metallurgy", Vol. 2, "Hydrometallurgy", Gorden & Breach Science Publishers, New York, 1970.
6. Sohn, H. Y., Wad, worth, M. E. (eds), "Rate Processes of Extractive Metallurgy", Plenum Press, New York, 1979.

cuiqu　2.　ye-ye cuiqu

萃取　2. 液-液萃取　Extraction　2. Liquid-Liquid

马栩泉　清华大学核能技术设计研究院
李以圭　清华大学化学工程系

1.　基本原理和概念 …… 808
1.1.　萃取平衡 …… 808
1.2.　萃取过程的分类 …… 809
1.2.1.　简单分子萃取 …… 809
1.2.2.　中性溶剂络合萃取 …… 809
1.2.3.　酸性阳离子交换萃取 …… 810
1.2.4.　离子缔合萃取 …… 810
1.3.　萃取平衡数据的获得和处理 …… 810
1.4.　萃取速率 …… 810
1.5.　萃取率与分离系数 …… 812
1.6.　萃取过程的计算 …… 812
1.6.1.　逐级接触萃取 …… 812
1.6.2.　连续接触萃取 …… 814
2.　萃取设备 …… 817
2.1.　混合澄清槽 …… 817
2.2.　萃取柱 …… 819
2.2.1.　无动力输入萃取柱 …… 819
2.2.2.　机械搅拌萃取柱 …… 820
2.2.3.　振动筛板柱 …… 821
2.2.4.　脉冲萃取柱 …… 822
2.3.　离心萃取器 …… 824
2.3.1.　逐级接触式离心萃取器 …… 824
2.3.2.　连续接触式离心萃取器 …… 825
2.4.　萃取设备的选择 …… 825
2.5.　萃取设备的放大 …… 826
3.　工业应用 …… 827
3.1.　有机化工过程 …… 827
3.1.1.　石油和石油化工过程 …… 827
3.1.2.　制药过程 …… 828
3.1.3.　食品工业 …… 828
3.1.4.　其它有机过程 …… 829
3.1.5.　工业废水处理 …… 829
3.2.　无机化工过程 …… 829
3.2.1.　铀的萃取 …… 829
3.2.2.　铜的萃取 …… 829
3.2.3.　镍和钴的萃取 …… 829
3.2.4.　稀土元素分离 …… 830
3.2.5.　其它金属萃取 …… 830
3.2.6.　其它无机过程 …… 830
3.2.7.　从工业废水中回收金属 …… 830
参考文献 …… 830
基本参考文献 …… 832

液-液萃取又叫做溶剂萃取，一般情况下又简称萃取。在石油炼制工业中，液-液萃取亦称抽提。萃取是使不互溶或基本上不互溶的两个液相互相接触，利用各组分在两液相间不同的分配关系，通过相间传质使物质从一液相转入另一液相，以实现组分间的分离的过程。它是化工分离和提纯物质的重要单元操作之一。

1842年，E. M. Peligot用乙醚从硝酸溶液中萃取硝酸铀酰，这是液-液萃取研究的开端。1872年，Berthelot和Jungfleisch根据经验对液-液萃取平衡进行了定量推断。1891年，德国化学家能斯脱（Hermann Walther, Nernst）根据热力学关系，提出了能斯脱分配定律，为萃取化学和化工的发展奠定了理论基础。液-液萃取最早的实际应用是1883年Goering用醋酸乙酯从醋酸稀溶液中制取浓醋酸。1903年，L. Edeleanu首先将液-液萃取应用于石油工业，用液态二氧化硫从罗马尼亚煤油中萃取除去芳香烃。20世纪20年代和30年代，萃取过程作为石油化工的一个组成部分开始发展起来，40年代后期，生产核燃料的需要促进了萃取的研究开发。近40年来，在新型萃取剂的制备、萃取化学和萃取工艺的研究以及新型高效萃取设备的研制及应用等方面都得到了较大的发

展。据统计，迄今已经对周期表中的94种元素的萃取性能进行过研究。萃取过程已广泛应用于无机化学、有机化学、分析化学等各个领域。在化工分离领域的工业应用方面，萃取已用于石油馏分的分离和精制，铀、钍、钚核燃料的提取和纯化，有色金属、稀有金属、贵金属的提取和分离，抗菌素、有机酸、生物碱的提取，以及废水处理等。近年来，萃取设备的改进，回流萃取流程的推广以及电子计算机、系统工程学和技术经济分析在萃取过程中的应用，为液-液萃取的发展创造了更为有利的条件。

液-液萃取与其它分离过程相比，具有应用范围广，适应性强，分离效率高，回收率高，生产能力大，经济性较好，便于快速、连续和安全操作，易于实现自动控制等一系列优点。这些优点使之特别适用于高纯产品生产和精细分离等领域。在不易采用精馏、结晶等分离方法的场合，例如在下列一些场合，采用萃取过程是很合适的。

(1) 溶液中各组分的沸点非常接近，用精馏法很不经济。

(2) 溶液中含有大量低沸点组分，其气化潜热较大，用精馏法消耗热量太多。

(3) 溶液中某些组分形成恒沸物，用精馏法难以分离。

(4) 溶液中要回收的组分属热敏性物质，精馏时容易分解、聚合或发生其它化学变化。

(5) 提取很稀溶液中的有价值物质，如从铀精矿浸出液中提取铀，从浓度仅为2g/L左右的麻黄草浸出液中回收麻黄素。

(6) 分离极难分离的金属，如稀土元素，锆和铪，铌和钽等。

关于液-液萃取的细节，可参阅有关书籍、综述性文章[1~5]以及每3年举行一次的国际溶剂萃取会议（International Solvent Extraction Conference，ISEC）文集。

1. 基本原理和概念

1.1. 萃取平衡

液-液萃取的原理是向待分离的一个液相中加入与之不相互溶解或部分互溶的另一液相，形成共存的两个液相。前者称为原料液或料液，后者称为溶剂。原料液中含有溶质，通过两相接触，溶质分配在两相中。经两相充分接触，溶质在两相间的分配达到极限情况，这时两相达到平衡。而后使两相分离，料液成为萃余液，溶剂成为萃取液。这样的一次接触称为一个平衡级或理论级。

图1示出了萃取过程中的一次接触，料液相中含有溶剂A和溶质C，溶剂相由溶剂B组成。

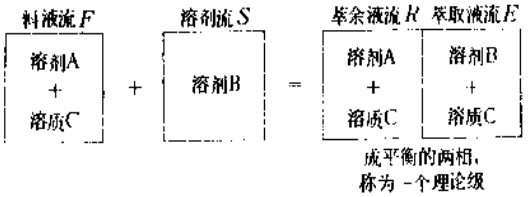


图1 萃取过程中的一次平衡

在一般情况下，料液是水溶液，称为水相，溶剂是有机物，称有机相。溶剂由萃取剂、稀释剂、调节剂（亦称改进剂）和协萃剂组成。萃取剂是实现萃取分离所用的溶剂；稀释剂用以降低萃取剂的密度和粘度；调节剂用以提高被萃取的溶质在稀释剂中的溶解度，或抑制第三相的形成，协萃剂是另一种萃取剂，可用它提高萃取的效能。常用的溶剂多由萃取剂和稀释剂两种成分组成，有的只是纯萃取剂。

对萃取剂的基本要求是：(1) 选择性好；(2) 对溶质的溶解度大（即萃取容量高）；(3) 不溶或极少溶解在水相中；(4) 化学稳定性和辐照稳定性好；(5) 闪点、燃点、沸点高，挥发性低，无毒或毒性很小，便于安全操作；(6) 粘度小，界面张力适度，与水相有较大的密度差，或在稀释剂中有足够的溶解度；(7) 传质速度快；(8)价廉易得，或容易回收。这些要求往往不能同时满足，对于具体情况要进行具体分析，在大规模的工业应用中，选择性好和价廉一般是选择萃取剂的两个最重要的条件。

萃取剂大致可分为以下4类：(1) 中性萃取剂，如醇、酮、醚、酯、醛及烃类；(2) 酸性萃取剂，如羧酸、酸性磷酸酯等；(3) 螯合萃取剂，如羟肟类化合物；(4) 胺类萃取剂，主要用叔胺和季铵盐。

如图1所示，经过两相充分接触和分离后，被萃取组分（即图中的溶质C）在平衡的两相之间的分配可用其分配系数和萃取因子表示。

被萃取组分在有机相中的平衡浓度 y 与其在水相中的平衡浓度 x 之比叫做分配系数 m：

$$m=\frac{y}{x} \qquad (1)$$

m 值越大，表示被萃取组分在有机相中的浓度越大，也就是其越容易被萃取。分配系数的大小既取决于被萃取组分与萃取剂相结合而进入有机相能力的强弱这一内因，同时又与建立分配平衡时的外界条件即外因有关。

萃取因子在萃取过程计算中起重要作用。被萃取组分C的萃取因子 ε 定义为：

$$\varepsilon=\frac{\text{有机相中C的量}}{\text{水相中C的量}}=m\frac{E}{R} \qquad (2)$$

式中 E 为平衡有机相的量，R 为平衡水相的量。

液-液萃取平衡受相律支配，即：

$$F = C - P + 2 \tag{3}$$

式中 C 为组分数，P 为相数（此处 $P=2$），F 为自由度，即体系允许的独立变数。

液-液萃取过程至少要涉及到 3 个组分，即溶质、料液中的原溶剂以及溶剂。其平衡关系通常可用三角形相图表示。三角形相图适用于 3 组分的液-液萃取体系，其组成可以用质量百分数、体积百分数或摩尔百分数表示。三角形相图一般采用等边三角形，有的地方也采用直角三角形。图 2 给出了由组分 A、B、C 构成的等边三角形相图。图中 A 表示原溶剂，B 表示溶剂，C 表示被萃取组分（即溶质）。

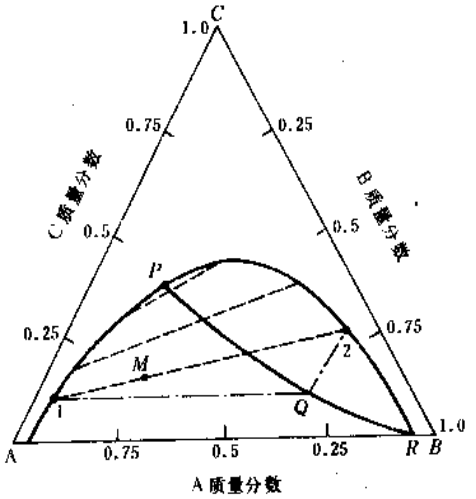


图 2　三元体系的三角形相图

在三角形相图上，3 个顶点各代表纯物质。每条边上的一点代表一个由该边的两个顶点所代表的纯物质组成的二元物系。三角形内的任一点代表一个三元混合物，该点所代表的 3 组分质量分数之和恒等于 1，即：

$$x_A + x_B + x_C = 1 \tag{4}$$

对于三元液-液体系，根据相律允许有 3 个自由度。在给定的温度和压力下，一相的组成决定了达到平衡的另一相组成。图 2 中点 1 和点 2 分别表示平衡两相组成，两点之间的连线称为连结线。各个平衡组成点构成的曲线称为溶解度曲线。在此曲线上方只存在一相，即为单相区，在此曲线下方存在两相，即为两相区。一给定组分的混合物在图中以 M 点表示，达到平衡时将出现两液相，其两相组成可从 M 点作连结线与溶解度曲线相交得出（即点 1 和点 2），两相的相对量可以从连结线被 M 点截为两段的长度得出：

$$\frac{1\text{ 相的质量}}{2\text{ 相的质量}} = \frac{M2}{M1} \tag{5}$$

这一关系称为杠杆定律或比例定律。

两相区的极限点称为褶点，又称临界混溶点（如图 2 中的 P 点），它的位置不一定在溶解度曲线的最高点。

为了避免在三角形相图上画出大量连结线，通常只需画一条共轭曲线作为辅助线，如图 2 中的 PQR，借此可求出任一连结线。在共轭曲线上任一点 Q 分别作三角形底边和另一边的平行线（两线成 120°角），这两条直线与溶解度曲线交点 1 和 2 的连线即为连结线。

当两种溶剂 A 和 B 不互溶或几乎不互溶时（此时一般 A 为有机相，B 为水相），三角形相图可用一简单的直角坐标来代替，直角坐标的横轴表示水相中溶质 C 的质量分数 x，纵轴表示有机相中溶质 C 的质量分数 y。溶解度曲线满足下列关系：

$$y = mx \tag{6}$$

此时溶解度曲线又称平衡线。m 为分配系数，在很稀的溶液，m 为常数，y 与 x 成线性关系，此时式（6）称为分配定律。y 和 x 除了用质量分数表示外，还可用摩尔分数或直接用 g/L 为单位的浓度表示，不同单位表示下的 m 值不同。

1.2.　萃取过程的分类

从萃取机理研究入手，可以把萃取过程大致分为 4 种类型[6,7]，即简单分子萃取，中性溶剂络合萃取，酸性阳离子交换萃取和离子缔合萃取。

1.2.1.　简单分子萃取

简单分子萃取是简单的物理分配过程，被萃取组分以一种简单分子的形式在两相间进行物理分配。它在两相中均以中性分子形式存在，溶剂与被萃取组分之间不发生化学反应。如碘单质在水和四氯化碳间的分配，中性分子氯化汞在水与氯仿间的分配都属于这种萃取类型。

1.2.2.　中性溶剂络合萃取

在这类萃取过程中，被萃物是中性分子，萃取剂也是中性分子，萃取剂与被萃物结合成为中性溶剂络合物而进入有机相。例如用磷酸三丁酯（TBP）的煤油溶液萃取硝酸铀酰即属于此类，其反应可用下式表示：

$$UO_2^{2+} + 2NO_3^- + 2\,\overline{TBP} \rightleftharpoons \overline{UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP} \tag{7}$$

其中分子式上方画有直线者表示该组分存在于有机相中。该萃取反应的热力学平衡常数 K_e 的表达式为：

$$K_a = \frac{C_{UO_2(NO_3)_2\cdot 2TBP}\gamma_{UO_2(NO_3)_2\cdot 2TBP}}{C_{UO_2^{2+}}C^2_{NO_3^-}\gamma^3_{\pm}C^2_{TBP}\gamma^2_{TBP}} \quad (8)$$

因此得到铀的分配系数 m_U 为：

$$m_U = \frac{C_{UO_2(NO_3)_2\cdot 2TBP}}{C_{UO_2^{2+}}} = K_a\frac{C^2_{NO_3^-}\gamma^3_{\pm}C^2_{TBP}\gamma^2_{TBP}}{\gamma_{UO_2(NO_3)_2\cdot 2TBP}} \quad (9)$$

式中 C 为浓度，γ 为活度系数，$\gamma_{\pm}$ 为水溶液中 UO_2^{2+} 和 NO_3^- 的离子平均活度系数。

这类萃取体系主要是采用中性磷化合物萃取剂和含氧有机萃取剂进行的萃取过程。中性磷化合物萃取剂按其结构可分为磷酸三烷酯、烃基膦酸二烷酯、二烃基膦酸烷基酯、三烷基氧膦和亚烷基双膦酰化物，在此类萃取剂中，应用最广泛的是磷酸三丁酯，其结构中的 P→O 键具有很强的给电子能力，可与许多金属元素生成络合物，因此，许多无机盐，特别是硝酸盐易被磷酸三丁酯萃取。

1.2.3. 酸性阳离子交换萃取

这类萃取体系的萃取剂为一弱酸性有机酸或酸性螯合剂。金属离子在水相中以阳离子或能离解为阳离子的络离子的形式存在，金属离子与萃取剂反应生成中性螯合物。其反应式如下：

$$n\overline{HA} + M^{n+} \rightleftharpoons \overline{MA_n} + nH^+ \quad (10)$$

式中 M^{n+} 为金属离子，HA 为萃取剂，MA_n 是溶于有机相的盐或金属螯合物。上述反应的平衡常数 K_a 及分配系数 m_M 如下：

$$K_a = \frac{C_{MA_n}\gamma_{MA_n}C^n_H+\gamma^n_H+}{C^n_{HA}\gamma^n_{HA}C_{M^{n+}}\gamma_{M^{n+}}} \quad (11)$$

$$m_M = \frac{C_{MA_n}}{C_{M^{n+}}} = K_a\frac{C^n_{HA}\gamma^n_{HA}\gamma_{M^{n+}}}{C^n_{H^+}\gamma^n_{H^+}\gamma_{MA_n}} \quad (12)$$

由式（12）可见，金属的分配系数随水相中氢离子浓度的增加而急剧下降，因此控制 pH 值非常关键。这类萃取平衡常用水相中被萃取金属的百分数（在相比和金属的起始浓度一定的条件下）与 pH 值作图来表示[8]。

为了克服氢离子浓度增加使金属分配系数减小的缺点，可用皂化的方法即采用萃取剂的钠盐或铵盐对水相进行适当的缓冲。这一处理方法已应用于镍、钴的萃取分离中[9]。

由于酸性阳离子交换萃取过程具有高度的选择性，所以在分离过程中应用极为广泛。这类萃取剂可分为3类，即酸性磷萃取剂，如磷酸双2-乙基己酯；螯合萃取剂，如羟肟类、8-羟基喹啉衍生物及 β-双酮类；羧酸类萃取剂。

1.2.4. 离子缔合萃取

这类萃取的特点是被萃取金属以络合阴离子形式进入有机相，即金属离子在水相中形成络合阴离子，萃取剂与氢离子结合成阳离子，然后两者构成离子缔合体系进入有机相；或金属阳离子与中性螯合剂结合成螯合阳离子，然后与水相中存在的阴离子构成离子缔合体系而进入有机相。前者主要为用胺类萃取剂的铵盐萃取，常用的胺类萃取剂是脂肪族胺类，后者主要为用含氧萃取剂（醚、酮、醇、醛、酯等）的铎盐萃取。例如，用叔胺从硫酸介质中萃取铀的反应即属铵盐萃取：

$$UO_2^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ + 2\overline{R_3N} \rightleftharpoons \overline{(R_3NH)_2UO_2(SO_4)_2} \quad (13)$$

用含氧萃取剂从盐酸介质中萃取铁即属铎盐萃取：

$$\overline{ROR} + H^+ + 4Cl^- + Fe^{3+} \rightleftharpoons \overline{(RORH)FeCl_4} \quad (14)$$

1.3. 萃取平衡数据的获得和处理

液-液萃取平衡数据是开发新的萃取工艺及进行工业萃取设备设计的基本依据。

获取萃取平衡数据最基本的方法是通过实验测定。目前广泛采用的实验测定方法仍是以分液漏斗或试管采用手工方式进行的。近年来瑞典的 Jan Rydberg 等人研制的一种连续测定液-液萃取分配系数的 AKUFVE 装置，可以快速、准确地测定萃取平衡数据[10]。

目前已经获得了大量的液-液平衡实验数据。各种体系的分配平衡数据已经系统地收集在 Розен 主编的《萃取手册》中。

近年来，各国学者将注意力集中在对萃取分配平衡关系的实验数据进行数学模型关联方面。目前已建立的分配模型可概括地分为3类：

（1）纯经验型　这类模型将分配系数纯经验地关联为水相组成的函数表达式[11,12]。

（2）化学平衡模型　从萃取反应方程式出发，根据质量作用定律，将萃取平衡常数或分配系数用浓度（水相有时用离子强度）表示而建立的模型[13~15]。

（3）热力学活度模型　这是从萃取反应热力学平衡常数出发，应用电解质溶液理论和非电解质溶液理论的新近成果，同时考虑体系两相各组分活度而建立的模型[16~18]。

1.4. 萃取速率

在液-液萃取中，不同体系达到平衡所需的时间往往差别很大，即使是同一体系，在不同条件下达到平衡所需的时间也不同。达到平衡的速率或传质速率在萃取过

程设计中很重要，它决定了萃取设备所需尺寸及两相在设备中的停留时间。

当混合物内存在着浓度梯度时，会引起某些组分通过该混合物的迁移运动，即发生传质。这种由于浓度梯度而引起的组分的迁移运动称为扩散。扩散使组分向着减小浓度梯度而使其浓度趋于均匀的方向进行。分子扩散是一个非常缓慢的过程，在实际的液-液萃取过程中，经常采用湍流、涡流、循环流等增进其扩散。

即使在湍流的情况下，在两液相界面附近仍有一定的停滞，有时可以不太严格地认为在界面两侧生成了膜，膜厚度一般为 10^{-3}cm。通常假定在萃余相R和萃取相E界面处溶质 C 的浓度 C_{RI} 和 C_{EI} 处于平衡状态，即

$$C_{EI} = mC_{RI} \tag{15}$$

式中 m 为分配系数，见图3。图中的 C_R 和 C_E 分别为萃余相和萃取相内溶质 C 的主体浓度。

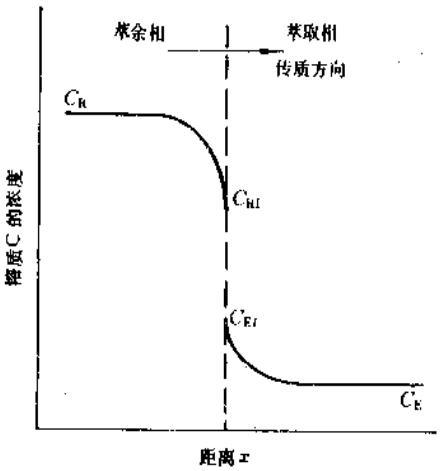


图3　接近界面处的浓度剖面

为处理方便起见，两相界面处溶质的通量或传质速率 n 用传质系数 k_R 或 k_E 表示，它综合了扩散和膜厚度两方面的效应：

$$n = k_R(C_R - C_{RI}) = k_E(C_{EI} - C_E) \tag{16}$$

这里 n 是单位界面的传质速率，在液-液萃取体系中，k_R 和 k_E 的大小通常在 $10^{-3}\sim10^{-2}$cm/s 范围内。

在一般情况下，通量可以用主体溶液浓度和总传质系数 K_R 或 K_E 表示：

$$n = K_R(C_R - C_R^*) \tag{17}$$

或

$$n = K_E(C_E^* - C_E) \tag{18}$$

式中 C_R，C_E 分别为萃余相和萃取相浓度，C_R^* 为与 C_E 平衡的 C_R，C_E^* 为与 C_R 平衡的 C_E。总传质系数与传质系数间的关系如下：

$$\frac{1}{K_R} = \frac{1}{k_R} + \frac{1}{mk_E} \tag{19}$$

$$\frac{1}{K_E} = \frac{m}{k_R} + \frac{1}{k_E} \tag{20}$$

在萃取设备的设计和选择中，通常以单位体积设备的传质速率为基础。单位体积设备的传质速率 N 为：

$$N = K_R a(C_R - C_R^*) \tag{21}$$

或

$$N = K_E a(C_E^* - C_E) \tag{22}$$

(21) 和 (22) 式叫做传质方程式。式中 a 为单位体积的有效界面积。若传质空间分散相所占体积分数（称存留分数）为 h，而分散相以直径为 d_m 的球状液滴存在，则

$$a = \frac{6h}{d_m} \tag{23}$$

由此可见，增大存留分数和减小液滴大小可以增加 a 值。

一般说来，分散相液滴大小是不均一的，对任何尺寸的分布，液滴的平均直径定义为：

$$d_m = \frac{\sum_{i=0}^{n} d_i^3}{\sum_{i=0}^{n} d_i^2} \tag{24}$$

在实际传质过程中，存在着界面扰动等界面现象，它能产生明显的不稳定界面，从而增加传质速率。有关界面现象的评论性文章见参考文献［19，20］。

在实际的液-液萃取过程中，往往伴随有化学反应，这种带有化学反应的传质过程是很复杂的。带有化学反应的萃取分为两类，一类是在萃取过程中伴随有均相化学反应，另一类则伴随有非均相化学反应。这进一步增加了萃取过程的复杂性。带有化学反应的传质可以区分为反应速度控制、扩散控制以及反应速度与扩散同时控制3种情况。一般说来，当反应很慢时，萃取过程受反应速度控制；当反应很快和发生瞬间反应时，萃取过程受扩散控制；在中间的情况下，萃取过程受反应速度与扩散同时控制。当萃取过程受反应速度控制时，确定控制的位置（是在主体相内，在界面处，还是在界面附近一个很薄的区域内）是很重要的。对于一个主体相反应速度控制的过程，主要影响因素是反应物浓度、分配系数和相体积。对于一个反应速度控制的界面化学反应，主要影响因素为界面面积、界面处反应物浓度以及分子的

几何因素。

(21) 式和 (22) 式可写成：

$$N=\frac{C_R-C_R^*}{1/K_Ra} \tag{25}$$

$$N=\frac{C_E^*-C_E}{1/K_Ea} \tag{26}$$

式中 $(C_R-C_R^*)$，$(C_E^*-C_E)$ 为传质推动力，$\frac{1}{K_Ra}$，$\frac{1}{K_Ea}$为传质阻力。这种关系的一般形式为：

$$N=\frac{\Delta C}{1/Ka}=\frac{\text{传质推动力}}{\text{传质阻力}} \tag{27}$$

由此可见，为提高传质速率，强化传质过程，必须提高传质推动力和减小传质阻力。这可从3个方面采取措施。

(1) 增强传质推动力 ΔC 可以采用后面介绍的多级逆流萃取或连续逆流萃取，使萃取过程中各级都有较大的推动力，以及采取措施减少纵向混合来实现。

(2) 提高总传质系数 K K 值与体系的物理化学性质、设备结构和操作条件等因素有关，影响因素比较复杂。对于给定的体系和设备，通常可以用适当增加流速或增加输入能量等办法来提高两相湍流程度，以提高两相的传质系数，特别是提高传质阻力大的那一相的传质系数，从而有效地提高总传质系数。

(3) 增加传质面积 a 可以采用搅拌、脉冲等外界输入能量，使一相在另一相中分散成微小液滴，以增加两相接触面积。采取促使界面更新的措施更有效。

1.5. 萃取率与分离系数

萃取率和分离系数是表征萃取效果的两个主要指标。前者是表征料液中的一种溶质被回收程度的参数，后者则是表征料液中的两种组分被分离程度的参数。

(1) 萃取率 萃取率表示在萃取过程中被萃取组分从料液（水相）转入溶剂（有机相）的相对数量，通常用 ρ 表示，并以百分数形式给出。

$$\rho=\frac{\text{被溶剂提取的被萃取组分的量}}{\text{原始料液中被萃取组分的量}}\times 100\% \tag{28}$$

在萃取过程中，若料液体积为 L，料液中被萃取组分浓度为 x_f，溶剂体积为 V，萃取后萃取液中被萃取组分浓度为 y_1，则萃取率为

$$\rho=\frac{Vy_1}{Lx_f}\times 100\% \tag{29}$$

分配系数越大，萃取率越高，溶剂用量越多，萃取率越高。

(2) 分离系数 萃取的目的是要将各种组分分离开来。分离系数就是表征两种组分彼此分离难易程度的参数，它是指在一定条件下进行萃取分离时，被分离的两组分的分配系数的比值，通常用 β 表示：

$$\beta=\frac{m_1}{m_2} \tag{30}$$

式中 m_1 和 m_2 分别表示组分1和组分2在相同的萃取条件下的分配系数。

习惯上，组分1及组分2的选择应总使 β 大于1。β 愈大，分离效果愈好。如果 $\beta=1$，则两种组分完全得不到分离。

1.6. 萃取过程的计算

仅达到一次萃取平衡的过程叫做单级萃取过程，这是最简单的情况。实际萃取过程往往需要经过多次萃取平衡才能实现。萃取过程根据两相接触方式的不同，一般分为逐级接触萃取和连续接触萃取（又叫做微分接触萃取）两类。

1.6.1. 逐级接触萃取

逐级接触萃取过程根据组合方式的不同，分为并流萃取、错流萃取和逆流萃取3种方式，见图4。多级并流操作只能增加接触时间，与一次接触相比，不能增加分离效果。多级错流操作每级均加入新鲜溶剂，其分离效果超过一次接触，但分离效果的增加不能达到逆流操作的程度。多级逆流操作的分离效果最好。

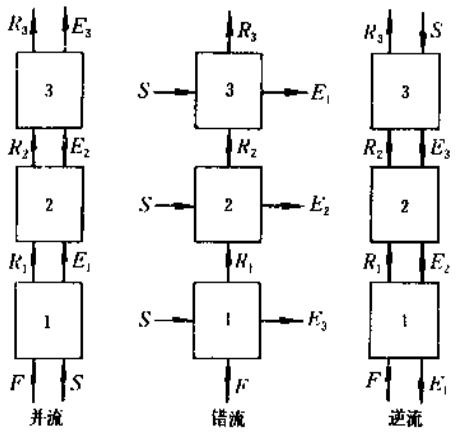


图4 逐级接触的排列方式

F 料液流；R—萃余液流；

S—溶剂流；E—萃取液流

逐级接触萃取过程的计算目的在于根据给定的液-液萃取体系的条件和要求，确定所需要的理论级数。计算的基础一是平衡关系，二是物料衡算关系。计算方法

可用图解法或代数法，代数法在复杂情况下是逐级计算法，在简单情况下可用公式法。图解法是在三角形相图或直角坐标图上根据溶解度曲线或平衡线（反映平衡关系）及操作线（反映物料衡算关系）确定理论级数。要区分两类体系，一类是两相完全不互溶或两相的相对互溶度为一常数而与溶质浓度无关；另一类是两相部分互溶，且其互溶度随溶质浓度而改变。后者的计算要复杂得多。

（1）错流萃取　部分互溶体系错流萃取平衡级的计算可以用三角形相图来进行。

对于完全不互溶体系，计算可用直角坐标图解法进行。若料液的流量为 R，每一级的溶剂的流量为 E，料液的初始浓度为 x_f，则在 y-x 图上，过 $(x_f, 0)$ 点作斜率为 $-R/E$ 的操作线交平衡线于 E_1，过 E_1 作 x 轴垂线交 x 轴于 $(x_1, 0)$ 点，过 $(x_1, 0)$ 点再作斜率为 $-R/E$ 的操作线交平衡线于 E_2，过 E_2 作 x 轴垂线交 x 轴于 $(x_2, 0)$ 点，依此类推，直到确定 $(x_N, 0)$ 点，使萃余液浓度 x_N 等于或低于要求值为止。所作操作线的数目 N 就是所求的理论级数。见图 5。

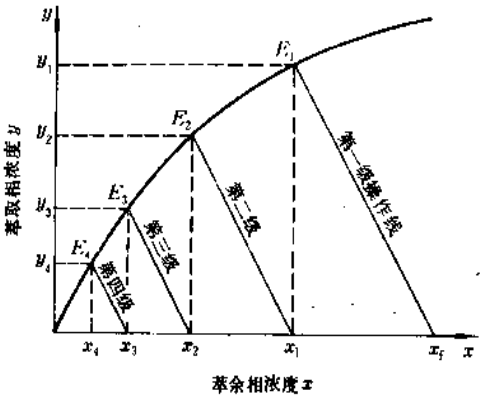


图 5　两相不互溶时多级错流萃取的图解法

对于溶剂完全不互溶且服从理想分配定律（$y=mx$，分配系数 m 为常数）的体系，错流萃取所需理论级数 N 可用下式进行计算[21]：

$$N=\frac{\lg(x_f/x_N)}{\lg(1+\varepsilon)} \tag{31}$$

式中　$\varepsilon=m\frac{E}{R}$，为萃取因子。

（2）逆流萃取　逆流萃取是最优越、最经济的操作型式。这种操作型式已普遍用于工业规模。

对于部分互溶体系，可用三角形相图图解法进行计算，见图 6a。流程示意图见图 6b，一个方块表示一个理论级。图 6a 中的 E_1F，E_2R_1，E_3R_2……SR_N 各连线叫做操作线，所有的操作线均交于 Δ 点，叫做操作点。E_1R_1，E_2R_2，……E_NR_N 各连线即为连结线。若料液和溶剂的流量，料液、萃取液、萃余液和溶剂的组成已知，则可确定图上的 F，E_1，R_N 和 S 四点，连 E_1F，SR_N 并延长可求得 Δ 点，再从 Δ 点和 E_1 点开始，依次作操作线和连结线，最后画出的连结线总数 N 即为所求的理论级数。

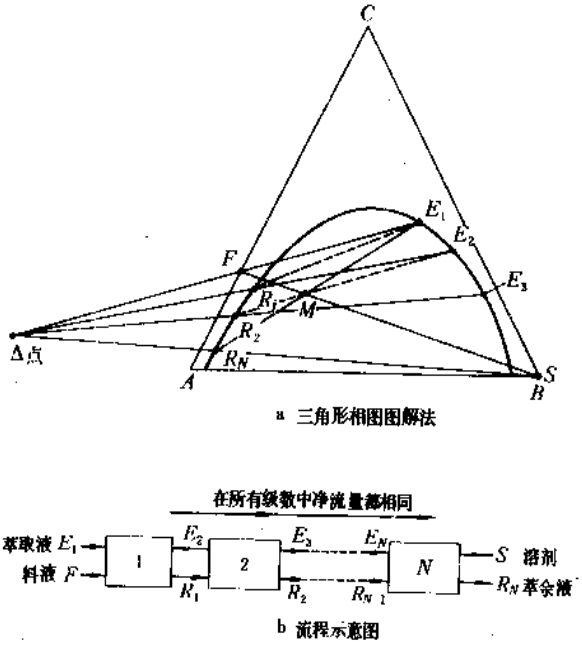


图 6　多级逆流萃取的图解法

当 Δ 点落在一条连结线的延长线上时，即达到萃取液组成的上限，这时所需级数为无限多。此极限值所对应的溶剂流量与料液流量之比为最小流比。经济上最优的流比一般为最小流比的 1.5～2 倍。

对于多组分体系，可采用矩阵法求解。若萃取级数用右下标 i 表示，组分用右下标 j 表示，料液和溶剂的流量分别用 F，S 表示，每种组分的两相流量分别用 l、v 表示，从 i 级出口的萃余液和萃取液的流量分别用 R_i，E_i 表示，则对任意一级，有下列关系：

$$\begin{cases} l_{ij}=R_ix_{ij}, R_i=\sum_j l_{ij}, \sum_j x_{ij}=1 \\ v_{ij}=E_iy_{ij}, E_i=\sum_j v_{ij}, \sum_j y_{ij}=1 \end{cases} \tag{32}$$

分配系数

$$m_{ij}=\frac{y_{ij}}{x_{ij}} \tag{33}$$

萃取因子

$$\varepsilon_{ij}=\frac{E_iy_{ij}}{R_ix_{ij}}=\frac{v_{ij}}{l_{ij}} \tag{34}$$

这里的 x_{ij} 为萃余相流出第 i 级时组分 j 的摩尔分数，y_{ij} 为萃取相流出第 i 级时组分 j 的摩尔分数。

对于一种组分，可以得到下列矩阵式：

$$\begin{bmatrix} -(1+\varepsilon_1) & \varepsilon_2 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & -(1+\varepsilon_2) & \varepsilon_3 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & -(1+\varepsilon_3) & \varepsilon_4 & \cdots & 0 \\ & & \cdots & & & \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 & -(1+\varepsilon_N) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_1 \\ l_2 \\ l_3 \\ \vdots \\ l_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -l_0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ -v_0 \end{bmatrix} \tag{35}$$

式中 $l_0=Fx_0$，$v_0=Sy_0$。式（35）为一三对角线矩阵，可用高斯消去法求解。体系中若有 j 种组分，即可列出 j 个矩阵式。在解矩阵之前，必须预先假定一系列 e_{ij}值，这样可以解出 N_j 个 l_{ij}值，再算出 v_{ij}值，从而得到各级的 x_{ij} 和 y_{ij}值。再根据算出的 x_{ij}，y_{ij}值，重新计算各级各组分的 m_{ij}及 e_{ij}值．经多次反复迭代，直到假定的 e_{ij}值与解出的 x_{ij}，y_{ij}相符为止。参考文献[22]详细介绍了各种加快迭代收敛的方法。

若两相不互溶或基本不互溶，计算可大大简化。此时理论级数的计算可用图解法，如图7所示，采用在操作线和平衡线之间画阶梯的方法，阶梯数即为理论级数（图中A，B，C分别表示原溶剂、溶剂和溶质的质量）。

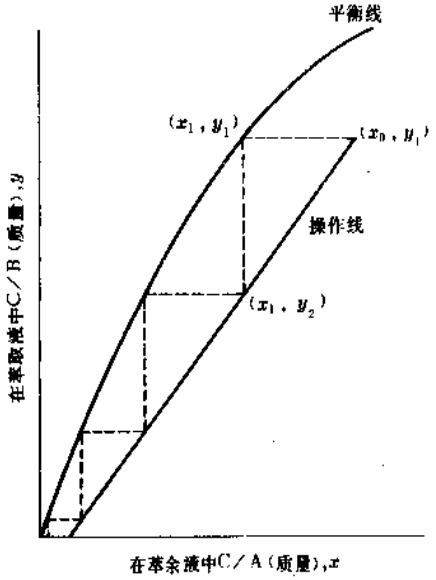


图7 两相不互溶时逆流萃取的图解计算

当两相不互溶，且分配系数 m 是常数时，平衡线为一直线，这时计算可进一步简化如下[23,24]：

当萃取因子 $e\neq1$ 时，理论级数 N 按下式计算：

$$N=\frac{\lg\left[\left(\dfrac{x_0-\dfrac{y_0}{m}}{x_N-\dfrac{y_0}{m}}\right)\left(1-\dfrac{1}{e}\right)+\dfrac{1}{e}\right]}{\lg e} \tag{36}$$

当 $e=1$ 时，理论级数 N 按下式计算：

$$N=\frac{x_0-x_N}{x_N-\dfrac{y_0}{m}} \tag{37}$$

式中 x_0 为料液中溶质与溶剂的质量比，x_N 为第 N 个平衡级出口萃余液中溶质与溶剂的质量比，y_0 为入口溶剂中溶质与溶剂的质量比。对稀溶液，上述各式中的质量比可以用浓度代替。

（3）分馏萃取 上述萃取过程是将单一的溶质组分C从一个二元原始料液转入另一液相，这是最简单的一种萃取方式。对于两种或两种以上溶质组分的体系，当其分配系数差别大或要求分离程度不高时，采用逆流萃取是可以达到要求的。但对于那些分配系数差别较小或要求高度分离的两组分或多组分体系，单纯采用多级逆流萃取往往不能满足要求，此时需在多级逆流萃取之后增加一个洗涤过程，用一定组成的洗涤液与从萃取段出来的萃取液进行多级逆流接触，将其中分配系数较小的组分反萃到洗涤液中，而分配系数较大的组分则基本上不被反萃取或被反萃取的量很小。经洗涤后的萃取液中分配系数较大的组分含量就有进一步的提高。洗涤液对萃取液进行洗涤后与原始料液合并在一起。这种过程称为分馏萃取。分馏萃取的流程如图8所示。这个流程分为萃取段和洗涤段两部分。

分馏萃取过程中的洗涤段和萃取段都属于多级逆流萃取过程。可以和多级逆流萃取过程一样，通过物料衡算推导出它们的操作线方程。分馏萃取有两段操作线，与图8相应的两段操作线如图9所示。

分馏萃取过程的计算与逆流萃取过程的计算原则上是相同的，即可用图解法或代数法，并可分为两相不互溶和两相部分互溶的两种情况，但由于涉及两个组分（有时是更多的组分）的分离，以及两个多级逆流段（即萃取段和洗涤段），所以情况要比单一的多级逆流萃取复杂的多，此时需对每个被萃取组分分别进行计算。例如，当两相不互溶时，可采用图解法求理论级数和逐级浓度分布，此时必须对每个被萃取组分分别作图，并在两个段的操作线及平衡线之间画阶梯。

1.6.2. 连续接触萃取

平衡级的概念以及逐级接触萃取计算用来描述具有

分立级的逐级接触式萃取设备是很有效的，但对于不具有分立级的连续接触萃取设备并不适用。连续接触萃取设备又叫微分接触萃取设备。在这类萃取设备中，不能达到两相间的平衡，需用萃取动力学的方法进行计算处理。

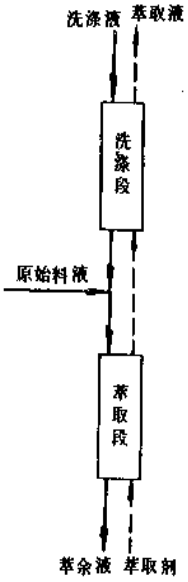


图 8　分馏萃取流程图

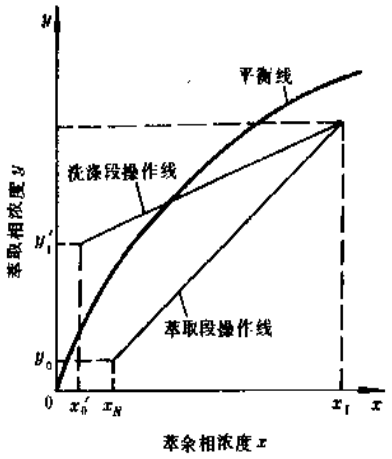


图 9　分馏萃取流程中两段的操作线

设有一柱式连续接触设备，两相是逆流接触，如图 10 所示。该图表示单位截面积的设备。其两相互不相溶，溶质组分 C 的浓度较稀。在此条件下，萃余相和萃取相的体积流量与接触设备的位置无关，分别为 R 和 E，用 C_R 和 C_E 分别表示萃余液和萃取液中溶质 C 的浓度。

假定两相在柱内的流动状况为柱塞流模型，即在柱内同一横截面上每一相的流速均相等，两相间的传质只在水平方向进行，在垂直方向，每一相都不发生传质。

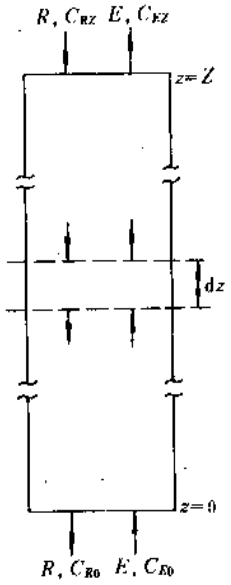


图 10　连续接触萃取设备中的传质

如图 10，取一段高度为 dz 的接触设备，根据物料衡算，被萃取组分在这一段中的传质速率 dN 为

$$\mathrm{d}N = E\mathrm{d}C_E = R\mathrm{d}C_R \tag{38}$$

根据传质方程式（21）和（22），又可得：

$$\mathrm{d}N = K_E a(C_E^* - C_E)\mathrm{d}z = K_R a(C_R - C_R^*)\mathrm{d}z \tag{39}$$

因此

$$E\mathrm{d}C_E = K_E a(C_E^* - C_E)\mathrm{d}z \tag{40}$$

$$R\mathrm{d}C_R = K_R a(C_R - C_R^*)\mathrm{d}z \tag{41}$$

$$\mathrm{d}z = \frac{E}{K_E a} \cdot \frac{\mathrm{d}C_E}{C_E^* - C_E} \tag{42}$$

$$\mathrm{d}z = \frac{R}{K_R a} \cdot \frac{\mathrm{d}C_R}{C_R - C_R^*} \tag{43}$$

对整个设备积分，得：

$$Z = \frac{E}{K_E a} \int_{C_{E0}}^{C_{EZ}} \frac{\mathrm{d}C_E}{C_E^* - C_E} \tag{44}$$

$$Z = \frac{R}{K_R a} \int_{C_{R0}}^{C_{RZ}} \frac{\mathrm{d}C_R}{C_R - C_R^*} \tag{45}$$

式中的积分部分称为传质单元数 NTU，积分号外边

的部分称为传质单元高度 HTU。必须注意，HTU 和 NTU 应以同一相（E 或 R）为基准。

$$HTU_E = \frac{E}{K_E a} \tag{46}$$

$$NTU_E = \int_{c_{E0}}^{c_{EZ}} \frac{dC_E}{C_E^* - C_E} \tag{47}$$

$$HTU_R = \frac{R}{K_R a} \tag{48}$$

$$NTU_R = \int_{c_{R0}}^{c_{RZ}} \frac{dC_R}{C_R - C_R^*} \tag{49}$$

只要求得传质单元数和传质单元高度，即可计算出柱高 Z：

$$Z = HTU_E \cdot NTU_E = HTU_R \cdot NTU_R \tag{50}$$

若平衡线为一曲线，可用图解积分法求解 NTU，若平衡线和操作线均为直线，则可得到积分的解析式：

$$NTU_R = \int_{c_{R0}}^{c_{RZ}} \frac{dC_R}{C_R^* - C_R}$$

$$= \frac{1}{1-\varepsilon} \ln\left[\left(\frac{C_{R0} - C_{RZ}^*}{C_{RZ} - C_{RZ}^*}\right)(1-\varepsilon) + \varepsilon\right] \tag{51}$$

式中 $\varepsilon = m\frac{E}{R}$，为萃取因子。

对于连续接触设备，为了使计算过程简化，有时也采用平衡级概念处理。这时用与逐级接触萃取采用的同样的办法，即在平衡线与操作线间画阶梯的图解法或用代数法求出理论级数 N，此时一个理论级的高度叫做理论级当量高度 $HETS$。设备总高 Z 为：

$$Z = HETS \cdot N \tag{52}$$

理论级数与传质单元数间有一定的关系，在平衡线和操作线都是直线的情况下，有如下关系：

$$\frac{N}{NTU} = \frac{\varepsilon - 1}{\ln \varepsilon} \tag{53}$$

$$当\ \varepsilon = 1\ 时，\quad N = NTU \tag{54}$$

柱塞流模型是一种理想状况，实际上，在逆流接触设备中由于存在着湍流、涡流或循环流，减少了轴向浓度梯度，这一效应称为纵向混合（亦称轴向混合或返混）。纵向混合减少了真正的传质推动力（$C_E^* - C_E$）或（$C_R - C_R^*$），因此也减少了一定高度的柱子所能获得的 NTU，并增加了 HTU。其影响如图 11 所示。

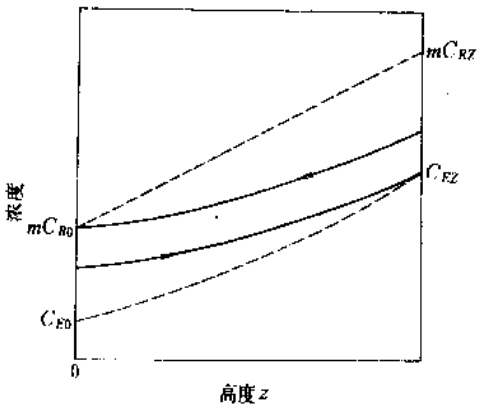


图 11 在连续接触设备中由于纵向混合引起的浓度剖面变化

……柱塞流时的剖面；

——有纵向混合时的剖面（箭头表示液流的方向）

对于带有纵向混合的实际情况，一般可以按下述方法处理：把按柱塞流模型计算得到的传质单元高度称为表观传质单元高度（HTU）$_{exp}$，把扣除纵向混合影响的传质单元高度称为真实传质单元高度（HTU）$_{ex}$，把由于纵向混合使传质单元增加的高度称为分散单元高度（HTU）$_{axd}$，三者关系如下：

$$(HTU)_{exp} = (HTU)_{ex} + (HTU)_{axd} \tag{55}$$

这样就可以把复杂的柱式萃取设备的传质分解成两方面的问题来处理：测定或计算扣除纵向混合影响的真实传质单元高度（HTU）$_{ex}$；估计由于纵向混合所增加的分散单元高度（HTU）$_{axd}$，将两者相加得到表观传质单元高度（HTU）$_{exp}$。

常用返混系数 E 表征纵向混合。E 的单位为 cm^2/s。溶质 C 由于纵向混合而引起的轴向浓度变化 N 可由下式给出：

$$N = -E\frac{\partial C}{\partial z} \tag{56}$$

纵向混合也可用贝克来（Péclet）数 Pe 来表征，其定义为：

$$Pe = \frac{UZ}{E} \tag{57}$$

式中 U 为液相表观速度，Z 为柱高，E 愈小，Pe 愈大，纵向混合愈小，流动状况愈接近柱塞流。当 Pe 超过 50 时，才可以假定为柱塞流条件。

对于大多数类型的萃取设备，已经获得了 E 的实验值。值得注意的是，E 值随着柱径增大而增大[25]，这就给萃取柱的放大带来很大困难。为了排除放大过程中的

不稳定性，参考文献［26］介绍了大型柱子的流体力学模型实验。

70年代以来相继发表了一批用最优化方法从稳态浓度剖面同时估算传质和返混系数的文章[27~31]。

近年来，人们对萃取柱的纵向混合进行了大量的研究工作，发展了多种数学模型，如级模型，扩散模型，返流模型等。每种模型都是对萃取柱中的传质过程作了一些假定，推导出一些考虑纵向混合的描述柱内传质过程的方程组，并用电子计算机解这些方程组，然后再通过实验来验证这些模型。理论值和实验结果越接近，这种模型就越接近实际情况。目前以扩散模型使用较为普遍，并已经发展了多种近似计算方法。

2. 萃取设备

萃取设备又叫做萃取器，其种类繁多，不同类型的萃取设备有不同的特点，可用于不同的场合。萃取设备可以按照不同的方法分类，如根据操作方式可分为逐级接触式和连续接触式两大类；根据使两相混合并产生逆流的方法可分为借助于重力和借助于离心力的两大类；也可以根据设备结构分为混合澄清槽（亦称混合澄清器或萃取箱）、萃取柱（亦称萃取塔）和离心萃取器（亦称离心萃取机）3类。表1总结了主要类型的工业用萃取设备。

表1　萃取设备的分类及其优缺点

设备分类	产生逆流的方式	设备名称	操作方式	优点	缺点
混合澄清槽	机械搅拌	机械搅拌混合澄清槽	逐级接触	两相接触好，级效率高；处理能力大，操作弹性好；在很宽的流比范围内均可稳定操作；放大设计方法比较可靠	物料滞留量大；需要的厂房面积大；投资较大；级间可能需要用泵输送流体
	脉冲	空气脉冲混合澄清槽			
萃取柱	无动力输入	喷淋柱	连续接触	结构最简单，设备费用低；操作和维修费用低；容易处理腐蚀性物料	传质效率低，需要高的厂房；对密度差小的体系处理能力低；不能处理流比很高的情况
		填料柱			
		筛板柱	逐级接触		
	机械搅拌	转盘柱（RDC）	连续接触	处理量较大；效率较高；结构较简单；操作和维修费用较低	对密度差小的体系处理能力较低；不能处理流比很高的情况；处理易乳化的体系有困难；放大设计方法比较复杂
		不对称转盘柱（ARD）			
		Scheibel柱			
		Oldshue-Rushton柱			
		Kühni柱			
		Graesser淋雨桶式萃取器			
	机械振动	振动筛板柱	连续接触	*HETS* 低；处理能力大；结构简单；操作弹性好	
	脉冲	脉冲填料柱		*HETS* 低；处理能力大；柱内无运动部件；工作可靠	
		脉冲筛板柱			
离心萃取器	离心力	圆筒式单级离心萃取器	逐级接触	能处理两相密度差小的体系，设备体积小，接触时间短，传质效率高；滞留量小，溶剂积压量小	设备费用高，操作费用高；不能处理带悬浮固体的物料；维修费用高
		多级离心萃取器			
		波式离心萃取器	连续接触		

2.1. 混合澄清槽

混合澄清槽是最早使用、目前仍广泛应用于工业生产的一种萃取设备。1929年，Holley和Mott研制了第一个混合澄清槽。

混合澄清槽由混合室和澄清室两部分组成。料液和溶剂在混合室中密切接触，进行传质，然后在澄清室进行分相。混合室中装有搅拌器，用以促进液滴破碎和均匀混合。澄清室是水平截面积较大的空室，有时装有导板或丝网，用以加速液滴的聚结和分相。一般是将多个混合澄清槽串联起来使用。

混合澄清槽的优点是：(1) 通量大，目前在湿法冶金及磷酸纯化中已有每分钟处理20m³料液的设备；(2)

级效率高，一般在80～90%；(3) 操作适应性强，可以适应很大的流比变化范围，当连续运行的设备暂时停车再启动时，不会改变设备内各级物料的平衡状态；(4) 易于放大；(5) 运转稳定可靠；(6) 需要厂房高度低；(7) 可以处理含悬浮固体的物料，如矿浆等。其缺点主要是：(1) 占地面积大；(2) 料液和溶剂的滞留量大；(3) 设备费和操作费高；(4) 难以自动排污，在处理强放射性物质时由于辐照降解作用会产生界面污物的积累，从而影响正常操作。

简单的箱式混合澄清槽[32]设计成分隔的箱式结构，见图12，它将混合室和澄清室连成一个整体，内部用隔板分隔开，流体的流动完全靠级间的密度差来推动，不必用泵来输送液体，并取消了级间管道。这种混合澄清槽首先在英国温茨凯尔(Windscale)核燃料后处理厂用于铀和钚的分离与净化[33]。

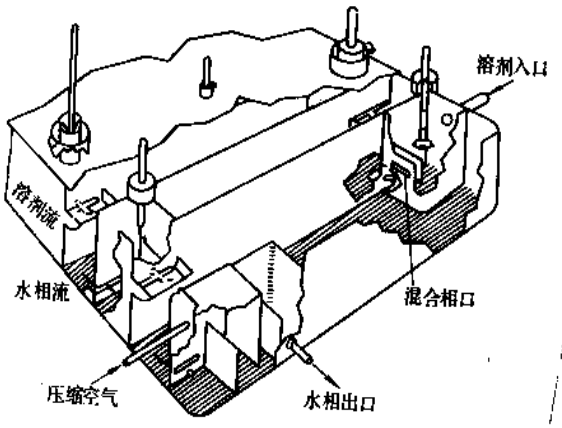


图 12 箱式混合澄清槽

带有级间泵的混合澄清槽[34]可以克服简单的水平式混合澄清槽对流量的限制。

近年来，不同的设计者对混合澄清槽进行了许多改进，出现了不同结构的泵-混合型式混合澄清槽。其中以色列矿业研究所 (IMI) 设计的新型带泵的混合澄清槽已经广泛用于许多工业过程[35]。图13为IMI混合澄清槽的结构示意图。这种设备的设计思想的新颖之处是，在

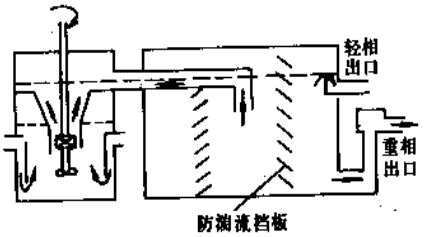


图 13 IMI 混合澄清槽

混合室内除用搅拌叶轮分散两相外，在同一根轴上还安装了一个轴流泵将混合液提升到能借助重力流入澄清室的一定高度。

另一种用于湿法冶金的泵-混合式设备是General Mills混合澄清槽[36]。混合室是一个带挡板的圆筒，其中安装有涡轮式搅拌器，可同时对流入的液体起混合与抽吸作用。分散的两相从混合室顶部流入澄清室。为减少液体滞留量，将澄清室设计成浅的矩形容器。

Davy Powergas混合澄清槽也属于泵-混合型式[37]。该设备采用封闭式叶轮泵抽吸搅拌两相。在混合室顶装设折流挡板，以消除混合室内的旋涡并促进循环。这种型式的大型设备已在赞比亚的萃铜工厂中应用。

此外，还有多种型式的泵-混合型式混合澄清槽，如Kemira混合澄清槽[38]，Denver混合澄清槽，Krebs型混合澄清槽[39]等。

苏联研制的“蜂窝”式脉冲混合澄清器以两相并流的脉冲柱段作为混合室，而澄清室则是随意排布的，可置于混合室之上、之下或其后，而且整个装置可以有不同的排列方式。这种设备的能耗低，同时澄清室的体积可减少至通常的混合澄清槽澄清室的1/4～1/5。

中国研制了双混合室型混合澄清槽，它具有返混小，级效率高，分相容易，结构简单等优点[40]。

为了克服占地面积大的缺点，人们设计了将多级混合澄清槽垂直放置的塔型结构。联邦德国开发的鲁奇(Lurgi) 萃取器[41]是已获得实际应用的一种塔型混合澄清设备。它由装配式的混合室和澄清室单元组成。它的澄清室垂直地叠成一个圆形塔，其混合与传质作用完全由装在塔外的泵来进行，两相的级间流动借澄清器内一系列很复杂的挡板来引导。由于在每一混合级中的接触时间很短，这种萃取设备对传质速率较快的体系更为合适。现用于芳香烃萃取的鲁奇萃取器其容量为1600t/h，塔径达3m。

如此多种多样的混合澄清槽的结构类型表明，这类萃取设备具有广泛的工业应用背景。

混合澄清槽混合室的工作容积可从料液和溶剂的总流量乘以萃取过程所需时间算出，澄清室的水平截面积可从分散相液体的流量除以液滴的聚结分层速度算出。混合澄清槽的放大设计相对来说是比较可靠的，因为它们实际上没有级间的返混，级效率高。各项研究[42~44]表明：(1) 萃取速率是输入功率的函数；(2) 在单位混合体积的输入功率为常数的条件下，混合室可以用几何相似的方法可靠地放大 (通量可放大至200倍)[45]；(3) 应用功率和雷诺数的关联式，可以计算混合室的功率[46]。

在澄清室中所发生的过程比较复杂。澄清室的流量受界面上分散带厚度的制约。工业用设备的澄清室一般占混合澄清槽总体积的75%，因此需要找到减少澄清室尺寸的行之有效的方法。一种办法是将整个分散带分成

许多极薄的带，以促进分散体的聚结。另一种办法是在澄清室放置能促使液滴聚结的物料，如玻璃丝、塑料丝网、陶瓷填料、网孔填料、多孔隔膜或者用静电场来消除细小的水滴，以提高其分相效果。

混合澄清槽已广泛应用于湿法冶金工业、原子能工业及石油化工等领域。特别是在级数较少而处理量大的场合，更能显示它的实用性和经济性。

2.2. 萃取柱

萃取柱是应用最广泛的一种萃取设备，它的种类很多，可分为靠简单的重力作用产生流动的、无动力输入的萃取柱、机械搅拌萃取柱、振动筛板萃取柱和脉冲萃取柱。萃取柱的柱体都是直立圆筒，轻相自柱底进入，由柱顶溢出，重相自柱顶加入，由柱底流出，两相在柱内逆流流动。柱的中部是工作段，实现两相混合接触和传质，两端是分相段，用于分散相液滴的聚结分层和连续相夹带液滴的分离。

2.2.1. 无动力输入萃取柱

这类萃取柱主要包括喷淋柱、填料柱和筛板柱，见图14。它们的结构简单，设备费用和操作费用低，但传质效率低。

(1) 喷淋柱　这是一种结构最简单的萃取柱，它由空的柱壳和两相的导入及排出装置构成。这种萃取柱处理能力较大，并随着两相密度差的增加而增大，随着连续相粘度的增加而减小。由于萃取柱内没有内部构件，两相接触不好而且连续相返混严重，因此效率很低，一个很高的喷淋柱的萃取效果只相当于1～2个理论级。喷淋柱可用于一些简单的洗涤和溶剂处理过程中，在料液中含有悬浮固体颗粒的情况下，也可使用喷淋柱。

(2) 填料柱　填料柱体内装填了适当的填料，因而改善了接触条件，减少了返混，提高了效率。填料有环形、鞍形与金属丝网等各种形式，可以用陶瓷、塑料或金属材料等制成。填料必须为连续相所浸润，以避免分散相聚结。为了减少沟流，较高的填料柱中在一定的间隔处需安置液体再分布器。填料柱适用于一些组分比较容易分离或分离要求不太高的情况。在用糠醛精制润滑油的工艺中，曾使用过柱径3.6m，柱高30m的填料柱，其萃取效果相当于6个理论级。

(3) 筛板柱　筛板柱体内安装有一系列的筛板，在每块筛板的一侧安装着一个弓形溢流管。筛孔直径一般为3～6mm，呈正三角形或正方形排列，孔间距约12～18mm，筛板间距一般为150～600mm。轻相通过筛板上的小孔分散成小液滴，重相从上一层筛板的溢流管中流下，沿着水平方向流过筛板上方，与轻相液滴接触并传质，然后又沿着溢流管流向下一层筛板。据报道，一个直径为2.13m，高24.38m的筛板柱用于萃取芳香烃，具

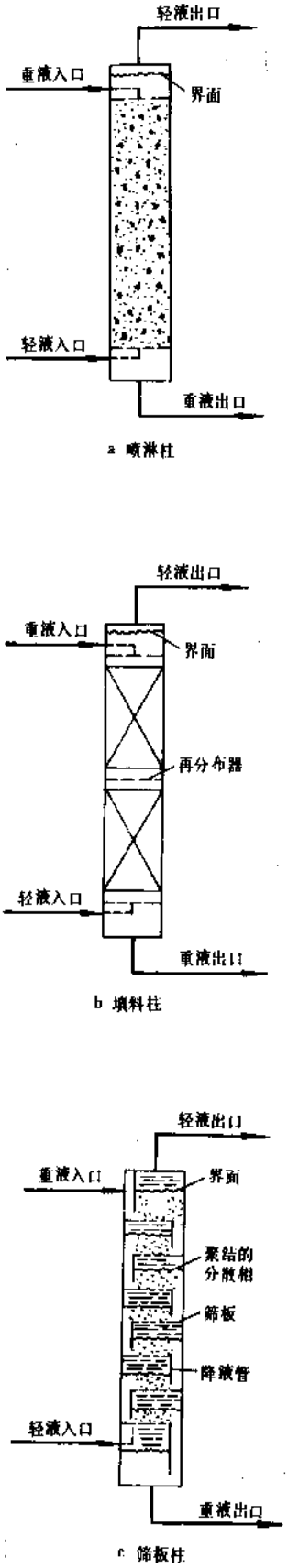


图14　无动力输入的萃取柱

有10个理论级[47]。在石油化工中已经采用了柱径为12.2m的筛板柱。

2.2.2. 机械搅拌萃取柱

利用各种形式的机械搅拌可以改善两相的接触，增加单位设备体积内的相界面面积。为了减小纵向混合的不利影响，通常在柱内安装某种形式的挡板。常用的机械搅拌萃取柱有：转盘萃取柱（RDC），不对称转盘萃取柱（ARD），Scheibel萃取柱，Oldshue-Rushton萃取柱，Kühni萃取柱和Graesser淋雨桶式萃取器。图15为3种典型的机械搅拌萃取柱。

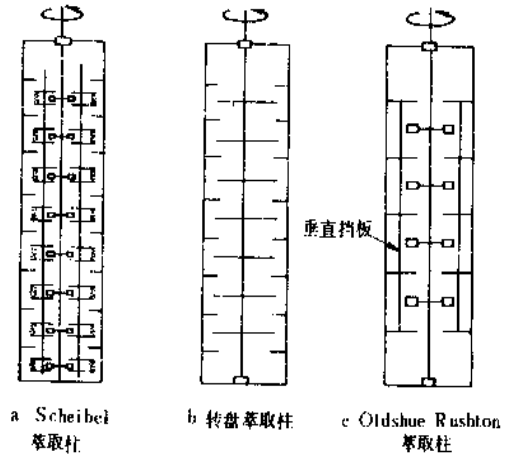


图15 典型的机械搅拌萃取柱

（1）转盘萃取柱 转盘柱是1951年在荷兰开发的[49]，它是一种装有旋转圆盘的萃取设备，两相借快速旋转的圆盘的剪切力作用而获得良好的分散，其结构如图16所示。在柱体内沿垂直方向等距离地安装了若干固定圆环，在柱中央的转轴上安装着旋转圆盘，其位置介于相邻的两个固定环之间。固定环的作用在于减小液体的纵向混合，并使从转盘上甩向柱壁的液体返回，在每个柱段内形成循环。转盘柱的结构对性能有很大影响。转盘直径与柱径之比为1∶1.5～3，固定环内径要大于转盘直径，以便于安装和检修，转盘间距与柱径之比约为1∶2～8。

对转盘柱的设计放大已进行了较广泛的理论研究[49]，研究表明，转盘柱的流体力学和传质性能与体系物性有很大关系。对工业上大直径转盘柱的设计，应通过中试研究萃取体系的行为，并测定其通量和效率。在实际条件下应用放大原理可直接设计出工业规模的转盘柱。这一方法业已成功地从64mm直径的中试设备放大到4～4.5m直径的工业设备。转盘柱的结构已趋定型，并已提出了一整套转盘柱的设计方法[47]。

转盘柱现已广泛应用于全世界，特别是在石油化工和化学工业中应用很多，如在用糠醛精制润滑油，二氧化硫萃取煤油，丙烷脱沥青，芳烃萃取，己内酰胺的提纯等工艺上已得到成功的应用。目前世界上已有700多个转盘柱在运行，最大的直径为6～8m，柱高10～12m。

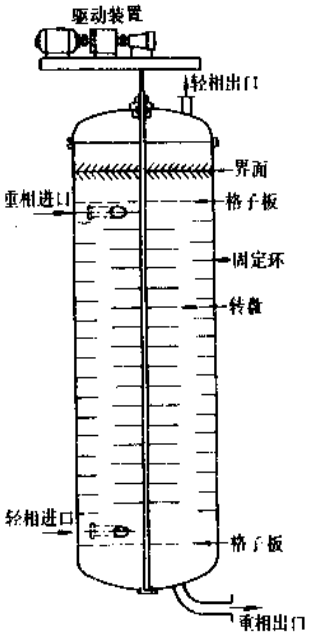


图16 转盘萃取柱结构示意图

（2）不对称转盘萃取柱 不对称转盘萃取柱是捷克斯洛伐克开发的[50]，其结构见图17。

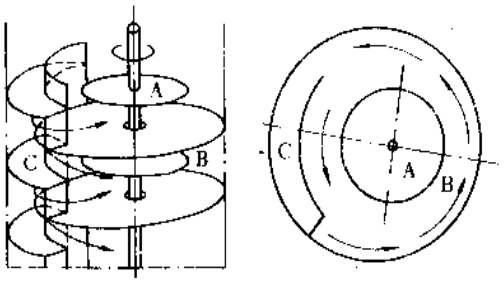


图17 不对称转盘萃取柱结构示意图
A—转盘；B—混合区；C—澄清区

这种萃取柱内不对称地设置了垂直挡板，将其分成混合区和澄清区。混合区由定子分隔成许多小室，每个小室装有在同一转轴上的转盘型混合搅拌器，转轴与柱体偏心。澄清区也由许多小室组成，用扇形水平挡板分开。该结构既保持转盘柱用转盘的剪切力产生分散作用的优点，同时又有分隔的澄清区，这样可以反复进行液滴的聚结-再分散，提高了传质效率，并减少了返混。从混合室流出的两相混合物在澄清区内得到分离，轻相和

重相分别进入上、下两混合室。两相液流方向如图17中箭头所示。

不对称转盘柱可用于石油化工、制药工业、含酚废水处理、润滑油精制等方面，近年来已在西欧获得广泛的应用。目前已有柱径2.4m的大型萃取柱投入运行。

(3) Scheibel萃取柱　这是一种最早得到工业应用的机械搅拌萃取柱，最早型式是1948年开发的[51]，柱内由混合区与分相区交替排列，混合区内有垂直安装的搅拌桨叶，分相区内装有网状金属丝填料。1956年提出的第二代Scheibel柱改用水平桨[52]；在桨的上、下方安装环形挡板，提高了传质效率，且有利于放大到大直径柱子。1968年又提出了第三代Scheibel柱，在混合区用泵代替了涡轮桨叶。

对Scheibel柱的放大方法已有报道[53]。目前在工业上已经有直径2.55m的Scheibel萃取柱在成功地运行。

(4) Oldshue-Rushton萃取柱　Oldshue-Rushton萃取柱又称Mixco萃取柱，是50年代开发的[54]。柱内有许多水平的固定圆环挡板将其分成若干混合室，在柱壁附近安装了竖直的折流挡板以提高混合效率，在中心轴上装有六叶桨式搅拌器。这种萃取柱的混合隔室高度约为柱径的1/2，搅拌器直径约为柱径的1/3。

Oldshue-Rushton柱在化学工业上被广泛应用，已有柱径2.7m的萃取柱用于生产的报道[55,56]。Oldshue等人提出了放大设计的一些原则[57]，但尚未见到有关详细设计方法的报道。

(5) Kühni萃取柱　Kühni萃取柱近年来在欧洲已获得工业应用，其柱内结构和流型见图18。这种萃取柱利用密封的透平叶轮改善了径向混合，使两相在混合室内得到充分的混合和良好的传质。混合室用固定的多孔圆形板分隔开，改变这种多孔板的结构，可以控制纵向混合，并适应各种不同的用途。当体系的物理性质随柱高发生变化时，可以使不同高度上的多孔板具有不同结构来保证各混合室有比较均匀的滞留量和液滴平均直径。

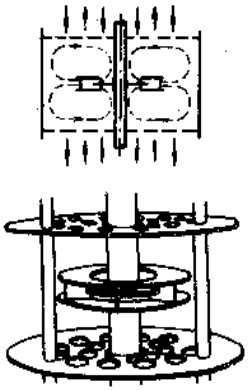
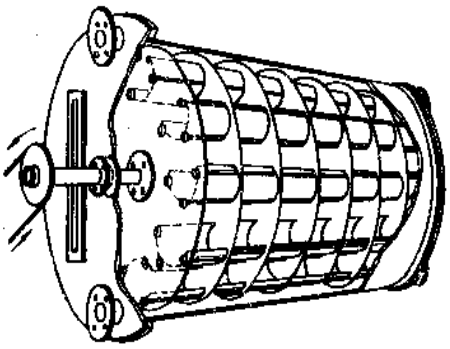


图18　Kühni萃取柱的内部结构和流型

这样就使这种萃取柱的设计具有很突出的特性。目前已经建立了直径达5.3m的柱子[58]。

(6) Graesser淋雨桶式萃取器　Coleby研制的Graesser淋雨桶式萃取器[59]是一种水平式连续萃取器，它在水平圆筒状壳体的中心安装有一根转轴，轴上等距离地安装着一系列垂直的圆型挡板，将设备分成若干室，挡板和筒壁之间保持一定的间隙。在每两块挡板之间，在接近周边处安装了许多翻斗，当水平横轴转动时，翻斗轮流把一相分散于另一相中。其结构见图19。这种设备的特点是转速慢，耗能少和动作平稳。由于分散方式比较温和，因此特别适用于易乳化的体系，也可用于矿浆萃取。常用的设备直径为1～1.8m。据报道，一个筒体直径为1.8m的设备，在转速1.5r/min的条件下，甲苯和水的总处理量为22.7m³/h。



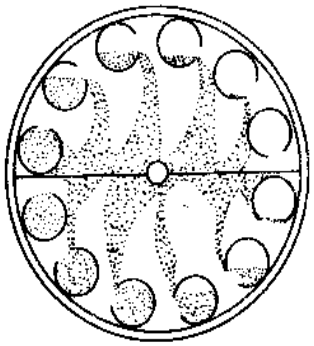


图19　Graesser萃取器

2.2.3.　振动筛板柱

振动筛板柱的设想是荷兰的Van Dijck于1935年提出来的[60]，但长期未用于实践。美国的A. E. Karr[61]于1959年首次报告了76mm(3in)直径振动筛板柱的实验数据。其后，Karr和T. C. Lo(罗德成)对这种设备进行了系统的研究与开发，它称为开式振动筛板柱。70年代初，Landau[62]开发了弓形溢流口式振动筛板柱。前者主要在北美应用，后者主要在东欧和苏联应用。

开式振动筛板柱的结构见图20。柱内装有由许多块筛板组成的板串，筛板固定在中心轴上。中心轴连在柱顶的驱动装置上，驱动装置由电机和偏心轮(或曲柄连杆)组成，它带动板串在柱中做垂直方向的上下往复振动，筛板上有一定孔径的筛孔，筛孔按正三角形排列。标准筛板结构为孔径15mm，孔间距17.5mm，自由截面58%，板间距50mm。直径大的振动筛板柱可每隔几块筛板安装一块导流板，导流板为环形挡板。振幅是可以调节的，通常为3～50mm，振动频率可从低频到每分钟1000次。

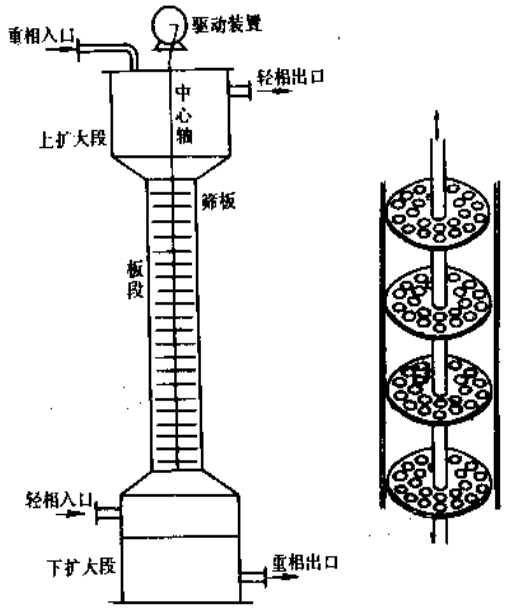


图20 振动筛板柱结构示意图

弓形溢流口式振动筛板柱的筛板孔径比较小，筛板上开有溢流口，以便于连续相流动，分散相通过筛板上的筛孔与连续相逆流流动，其结构见图21。

已经提出了柱子放大的经验式[63,64]，并对流体力学和纵向混合进行了研究[65,66]。振动筛板柱具有处理量大、传质速度高、操作弹性大和结构简单等优点。振动筛板柱在制药、化工、石油化工、湿法冶金和废水处理上已得到越来越多的应用[64,67]。国外已设计出约60个生产柱，并已全部成功地投入运行。使用的大柱子直径在1m以上。

2.2.4. 脉冲萃取柱

向填料柱和筛板柱内输入正弦波脉冲，使柱内液体作快速的往复脉动，可以同时增加湍流和界面面积，与不加脉冲的柱子相比，大大改进了传质效率。脉冲柱内的纵向混合也较机械搅拌萃取柱小，这就使理论级当量高度或传质单元高度大大降低。此外，采用脉冲搅拌，萃取柱内没有运动部件，因而对处理强腐蚀性和强放射性的物料特别有利。脉冲萃取柱已广泛用于核化工、湿法冶金和石油化工中。

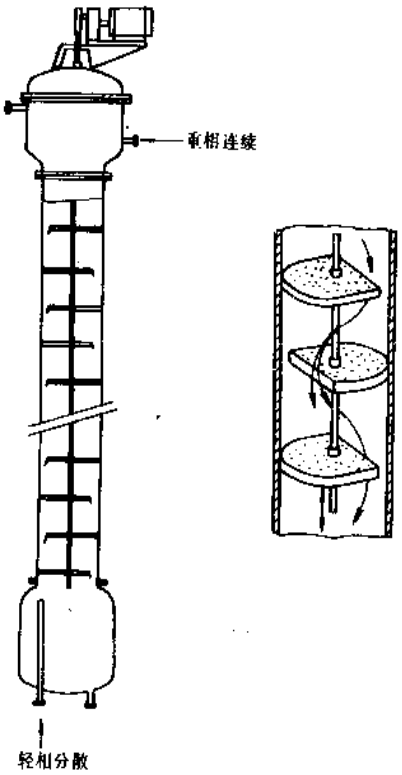
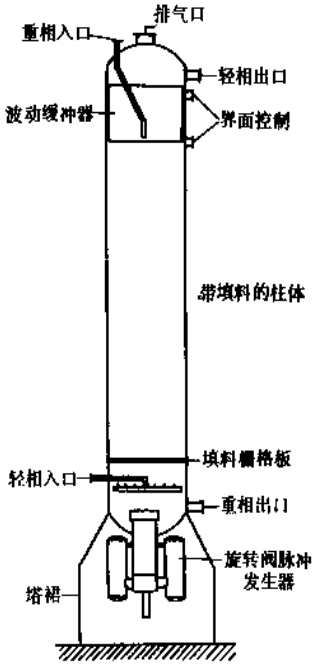


图21 弓形溢流口式振动筛板柱

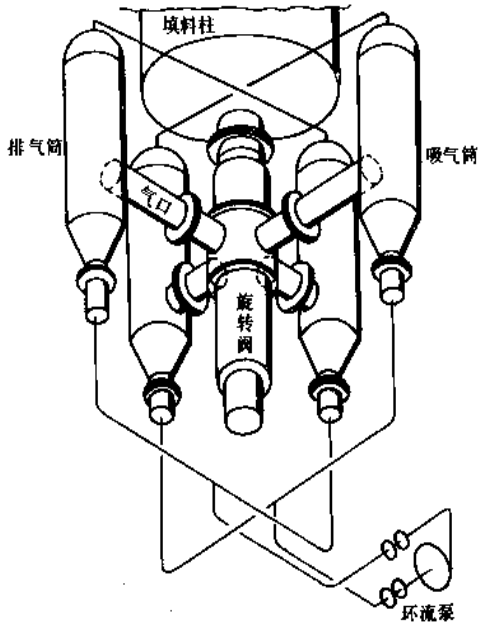
(1) 脉冲填料柱 脉冲填料柱的结构与一般填料柱相似，由充满填料的垂直圆柱容器构成，各种填料都可应用。以滴状分散的轻液相和重液相两者逆流通过柱子。脉冲发生器产生的脉冲通过脉冲管传入柱子，使两股液流同步地向上和向下交替运动。应使填料优先浸润连续相，也要防止乱堆的填料在脉冲作用下发生定向排列而导致沟流现象。

Bronswerk脉冲填料柱是一种大型空气脉冲填料柱，其结构如图22所示。这种柱子的脉冲发生器放在底部，它由旋转阀和一对吸气筒、一对排气筒组成。旋转阀有两个孔彼此相对，通过旋转交替地使放空管线和压空管线与吸气筒和排气筒相通。当阀上的孔和连接到吸气筒的孔道成一直线时，液体被从柱中抽出来，当阀上的孔和排气筒的孔道连通时，压缩空气就将液体压入萃取柱，从而使柱中产生脉冲。据报道，在石油化工中已经使用了柱径为2.7m的这种脉冲填料柱[68]。

(2) 脉冲筛板柱 脉冲筛板柱的概念设计是荷兰的Van Dijck[60]于1935年提出的。40年代末、50年代初，随着在溶剂萃取法核燃料后处理中的应用，对其研究日益深入，现在对这种萃取柱的研究已经达到相当的深度和广度。



a 结构



b 底部旋转阀部分

图 22　Bronswerk 脉冲填料柱

图23为脉冲筛板柱的结构示意图。柱体内安装着许多水平的筛板，这部分柱体称为板段。筛板孔径2～6mm，自由截面（亦称开孔率）20～25%。实验证明，孔径3.2mm，自由截面23%，板间距50mm的板段综合性能较好，在核化工中得到广泛的应用，称之为标准板段。为了改善两相流动状况，可采用喷嘴板，即将筛孔冲制成喷嘴状，喷嘴高度通常为1.0～1.5mm。脉冲柱的两端分别为上、下澄清段，称为上、下扩大段，逆流流动的两相在这里得到完善的澄清和分相。在柱体的相应部分装有各种液流的进、出口管，用于冲洗和放空的管线以及温度、界面等测量点。进口管上装有简单的液体分布器，下扩大段装有脉冲管。

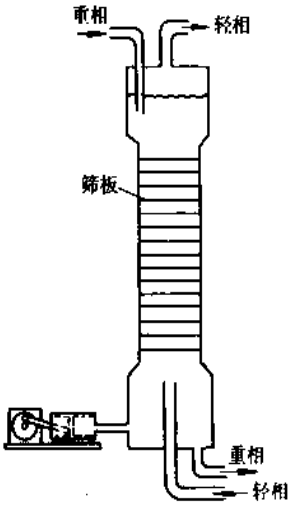


图 23　脉冲筛板柱结构示意图

脉冲发生器与脉冲管相连，通常分为机械脉冲发生器和空气脉冲发生器两类。机械脉冲发生器又分为活塞式、隔膜式和风箱式等数种。脉冲柱一般在0.6～2.5cm振幅，1～4Hz频率下操作。

由于能量在脉冲柱横截面上分布均匀，纵向混合小，所以萃取效率高。

脉冲柱两相总比流速（连续相流速 V_c 与分散相流速 V_d 之和）与脉冲强度（脉冲振幅 A 与频率 f 之积）的关系图称为操作特性图，它区分为脉冲不足液泛区、混合

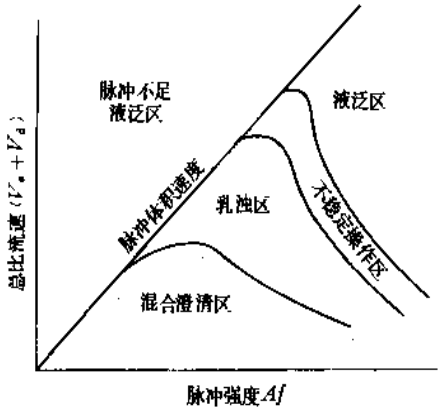


图 24　脉冲筛板柱的操作特性图

澄清区、乳化区、不稳定区和乳化液泛区等5个操作区[69]（见图24），乳化区为最佳操作区。

脉冲筛板柱板段内分散相体积与两相总体积的比值称为分散相存留分数。分散相存留分数是影响脉冲筛板柱生产能力和传质特性的重要参数。体系的物性、柱结构、脉冲强度和两相流速等都影响分散相存留分数。在大量实验的基础上，已经总结出一些计算分散相存留分数的半经验公式[70,71]。

为了掌握脉冲筛板柱液泛的规律性，开发可靠的放大设计方法，不同的研究者提出了不同的液泛流速的计算方法，它们大致分为3类：a. 直接计算两相液泛流速的经验公式[71,72]；b. 通过特性速度来关联液泛流速[73,74]；c. 考虑液滴聚结的液泛流速计算方法[75~77]。

分散相的液滴平均直径 d_m 对传质速率和纵向混合有重要的影响，已经总结出一些计算脉冲筛板柱液滴平均直径的半经验公式[76,78,79]和液滴分散聚结速率的公式。

许多研究者还总结了计算脉冲筛板柱传质特性的半经验公式。早期的工作是以柱塞流模型为基础得出的表观传质单元高度计算公式[71,74]，其后在开展脉冲筛板柱纵向混合研究的基础上，提出了一些基于扩散模型的真实传质单元高度的关联式[80]。

近年来，人们做了许多研究工作，以探索改进脉冲筛板柱性能的途径，例如采用梯形波脉冲代替正弦波脉冲，利用电磁阀周期性地开启和关闭两相进口阀以进行控制循环操作，利用部分聚结再分布板来改进脉冲筛板柱的性能等。

脉冲筛板柱由于具有结构简单，两相流动及传质性质良好，物料在柱中停留时间短，溶剂降解效应小，界面污物易于排除，对γ射线及气溶胶的防护屏蔽性能良好，没有转动部件，易于实现远距离控制以及保证临界安全等优点，因而在辐照核燃料后处理工业中获得广泛的应用。此外在石油化工及湿法冶金领域中也得到了应用。

2.3. 离心萃取器

离心萃取器是利用离心力代替重力进行相接触和相分离的萃取设备。它的相分离能力很强，流体停留时间短，特别适于处理两相密度差小、粘度大和易乳化的体系，可用于化学不稳定体系，并可利用待分离物质在化学动力学方面的差异进行分离。离心萃取器具有很高的传质效率，其设备紧凑，单位体积的生产能力高，此外，它开车、停车方便，易于达到稳定。这种萃取设备的缺点是结构复杂，加工要求高，因而设备费用高，维修麻烦，且不适于处理含固体颗粒的料液。

离心萃取器按接触类型可分为两类，一类为逐级接触式，一类为连续接触式，每种接触式又分为卧式和立式两种。

2.3.1. 逐级接触式离心萃取器

逐级接触式离心萃取器分为单台单级式和单台多级式两种。多为转筒型立式萃取器。

单台单级式离心萃取器种类很多，结构和原理大同小异，目前研究和应用较多的是美国萨凡那河实验室（Savannah River Laboratory）研制的SRL型[81~86]，它开发于60年代初，是为辐照核燃料后处理而研制的。

SRL型离心萃取器主要由混合室、转筒、轴和外壳组成。混合室内有搅拌桨和混合挡板等。转筒的上部为堰区，下部为澄清段，堰区上有控制两相溢流半径的圆形堰，澄清段内有一块折流挡板和数块径向叶板。搅拌桨和转筒都固定在轴上，由上部安装的电动机带动，外壳上有两相液体的进出口管和收集室。图25为其结构示意图。

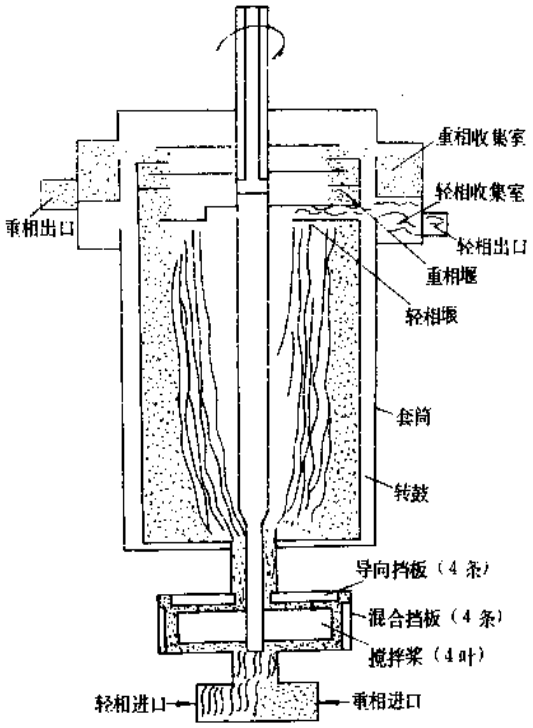


图25 SRL型离心萃取器

Westfalia离心萃取器[87]是垂直转动的立式萃取设备，可构成3个理论级。其优点是轻相不需加压引入。据报道，最大型号的这种离心萃取器生产能力在7.6m³/h（3级）到49m³/h（单级）范围内。

法国研制的SGN-Robatel型离心萃取器[88]是一种较新型的单台多级离心萃取器。它主要由一转筒组成，其中装有若干级。每一级由一个混合室和一个澄清室组成。混合室内有一装在中心轴上的固定的搅拌圆盘，由于转筒与搅拌圆盘之间有很高的相对速度，保证了两相在混合室中充分混合。澄清室由两个溢流斜槽组成。两相在

设备中逆流流动，每一设备单元一般提供3～8级，通量可达6m³/h。图26为其结构示意图。

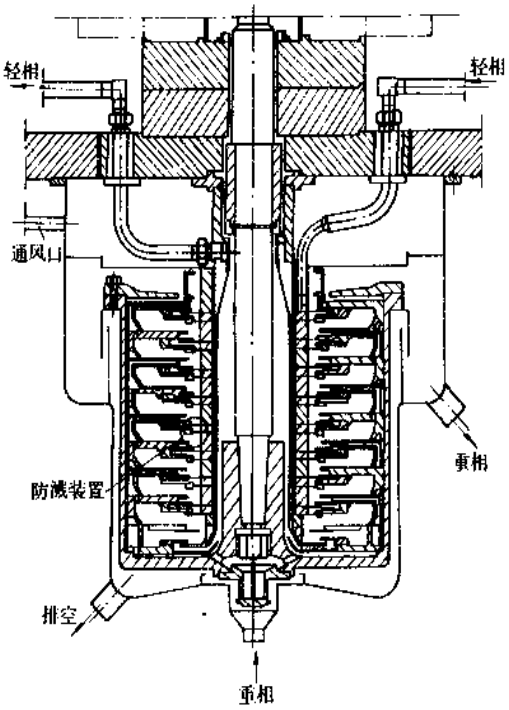


图26　8级SGN-Robatel核型离心萃取器

2.3.2.　连续接触式离心萃取器

波式离心萃取器是一种卧式逆流萃取设备，1934年由Podbielniak发明，早在本世纪50年代就已获得工业应用[89,90]。它的历史悠久，规格齐全，处理能力大，至今仍广为采用。波式离心萃取器主要由一个水平转轴和一个绕轴高速旋转的圆柱形转鼓以及固定外壳组成，见图27。转鼓内包含有多层带筛孔的同心圆筒，借助于转鼓

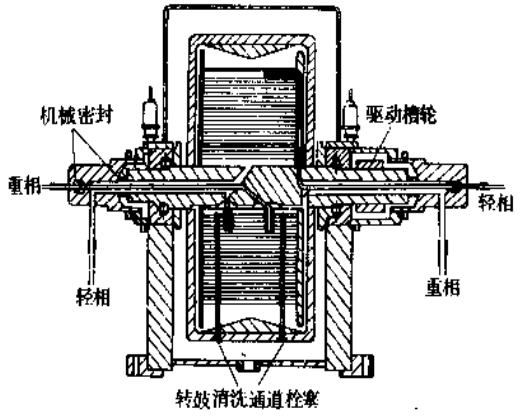


图27　波式离心萃取器

转动时产生的离心力，使两相沿径向逆流流动，并通过筛孔进行混合与传质。这种萃取器已广泛用于制药工业，在其它领域中的应用也在增加。已经报道有通量达98.4m³/h的工业单元。

1964年联邦德国研制的Quadronic萃取器[91]外形与波式离心萃取器类似，也是水平放置，但其内部结构有较多改进，用一系列嵌在圆筒之间的筛孔板柱代替波式离心萃取器同心圆筒上的筛孔作为两相逆流的通道。转子直径1.5m的萃取器可以获得10个理论级和83m³/h的通量。

Alfa-Laval萃取器[92]是一种立式多级离心萃取器，它的一个单元能给出20个理论级。标准单元的容量范围为5.7～21m³/h。其典型应用领域为抗菌素的萃取和石油化工过程。

2.4.　萃取设备的选择

萃取设备的选择可参考以下一些原则：(1) 稳定性和停留时间；(2) 溶剂体系的澄清特性；(3) 所需级数；(4) 设备投资费和维修费；(5) 设备所占场地面积和建筑高度；(6) 处理量或通量；(7) 各种萃取设备的特性；(8) 体系的物理性质。

在液-液萃取中，体系的物理性质对设备的选择比较重要。在无外界能量输入的萃取设备中，液滴大小及其运动状况和界面张力σ与两相密度差$\Delta\rho$的比值有关。若$\sigma/\Delta\rho$大，则液滴较大，两相接触面积小，传质系数低。因此，无外能输入的设备仅宜用$\sigma/\Delta\rho$较小的体系。$\sigma/\Delta\rho$较大时，应选用有外能输入的设备，以使液滴尺寸变小，提高传质系数。对密度差很小的体系，离心萃取器比较适用。

对于腐蚀性强的体系，宜选取结构简单的填料柱，或采用由耐腐蚀金属或非金属材料如塑料、玻璃钢内衬或内涂的萃取设备。对于放射性体系，应用较广的是脉冲柱。

若物料有固体悬浮物存在，为避免设备堵塞，一般选用转盘柱或混合澄清槽。

对某一液-液萃取过程，当所需的理论级数为2～3级时，各种萃取设备均可选用。当所需的理论级数为4～5级时，一般可选用转盘柱、振动筛板柱和脉冲柱。当需要的理论级数更多时，一般只能采用混合澄清槽。

根据生产能力的要求，若处理量较小，可用填料柱、脉冲柱；处理量较大时，可选用筛板柱、转盘柱以及混合澄清槽。

物系的稳定性与停留时间，在选择设备时也要考虑。例如在抗菌素生产中，由于稳定性的要求，物料在设备中的停留时间短，这时离心萃取器是合适的；但若萃取体系中伴随有慢的化学反应，因而要求在设备中有足够的停留时间时，则选用混合澄清槽较为有利。

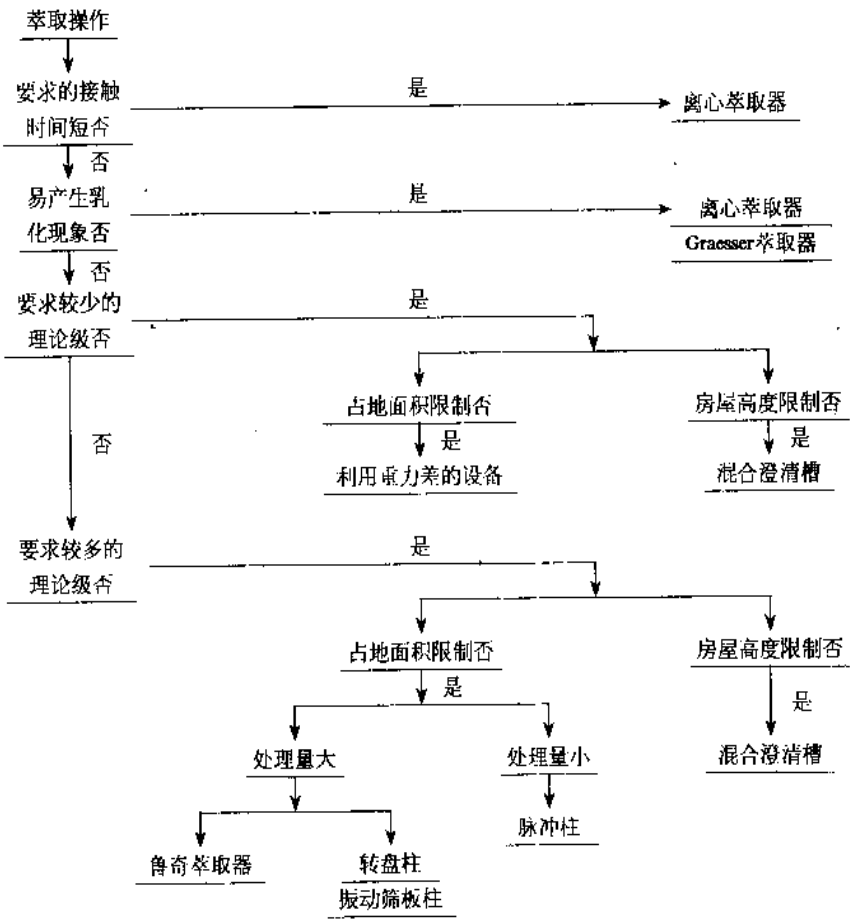


图 28 萃取设备的选择步骤

表 2 萃取设备选择表

参数	选用设备		
	低	中	高
传质速率（动力学）	机械搅拌萃取柱	混合澄清槽	离心萃取器 无动力输入的萃取柱
所需理论级数	混合澄清槽	Graesser 萃取器 离心萃取器	机械搅拌萃取柱
设备费和维修费	无动力输入的萃取柱	机械搅拌萃取柱 混合澄清槽 Graesser 萃取器	离心萃取器
溶剂滞留量	离心萃取器	萃取柱	混合澄清槽
通量	无动力输入的萃取柱 混合澄清槽	Graesser 萃取器 机械搅拌萃取柱 混合澄清槽	机械搅拌萃取柱 离心萃取器

根据以上一些选择原则，Hanson[93]提出了萃取设备的选择步骤，如图 28 所示。柴田節夫[94,95]提出了萃取设备的选择表，见表 2。Luwa[96]根据物性 $A\rho^a\sigma^b$（a，b 为指数）与所需理论级数之间的关系，给出了萃取设备的经济操作范围，见图 29。文献 [97] 也给出了 Pratt 提出的萃取设备选择表。

2.5. 萃取设备的放大

对于一定的液-液萃取体系，当选择好萃取设备的类型，并在实验室规模的萃取设备上进行实验确定最优结构参数和操作参数后，需根据生产的要求进行萃取设备的设计。这一过程必须进行萃取设备的放大。由于萃取过程和设备涉及的流体力学和传质因素特别复杂，因而给萃取设备的放大带来很大困难，迄今这方面尚处于初始发展阶段。

影响萃取设备放大的因素很多，主要有萃取体系的性质，总流量，流比，传质方向，分散相，结构材料及其浸

润性，机械搅拌形式和强度，液滴的大小及其分布，液滴聚结和再分散的速率，壁效应和端效应，纵向混合等。

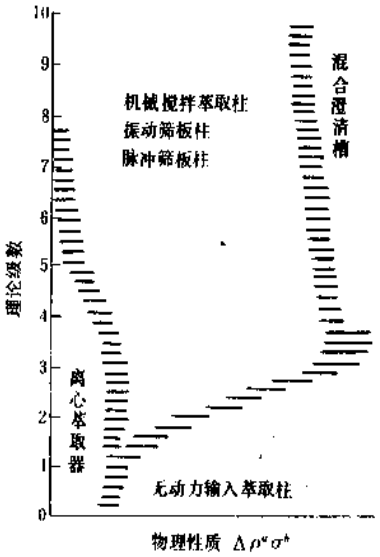


图 29　萃取设备的经济操作区域

对萃取设备进行工业规模的放大设计之前，必须经过中间规模（半工业规模）的试验，以取得下列资料：(1) 总通量和搅拌速度；(2) 理论级当量高度 *HETS* 或传质单元高度 *HTU*；(3) 级效率；(4) 流体力学条件（液滴分散度，相分离，液泛，存留分数，乳化层的生成等）；(5) 分散相的选择或传质的方向；(6) 流比；(7) 结构材料及其浸润特性。中间试验所采用的设备应与大规模生产拟采用的设备属同一类型，而且试验使用的料液性质、工艺条件、设备材料与结构、操作参数都应与生产实际相同。中间试验的通量最好不低于工业规模设备通量的 10%，对于萃取柱，柱径下限为 8cm，设备高度应不小于 4～5 个真实的传质单元高度。

萃取设备的放大主要是根据流体力学和传质性能研究，由实验室设备和中间规模设备的实验结果，通过经验关联式、半经验关联式以及经验规律，确定工业规模设备的尺寸和结构。对于萃取柱来说，主要是通过确定大柱子的理论级当量高度（或传质单元高度），并根据工艺条件确定的理论级数（或传质单元数）来确定柱高；通过确定大柱子的操作通量，并根据所要求的生产能力（物料处理量）来确定柱径。

萃取设备的放大主要有以下一些基本方法。

(1) 几何相似放大　即根据工业规模与半工业规模（中间试验）萃取设备的几何形状相似的规则进行放大。必须指出的是，几何相似放大并非设备几何尺寸简单的扩大，而应该选定能够表征萃取设备主要特征的参数，如混合澄清槽的澄清速率，萃取柱的理论级当量高度等。在混合澄清槽的设计中多采用这种方法。

(2) 按照液体在萃取柱内流动的雷诺数和 Peclet 数进行放大　水力学原理认为，表征流体性质的这些常数相同时，其流体有相同的运动规律，因此在萃取柱的设计中经常采用这种放大原则。

(3) 考虑液泛和纵向混合的修正　上述两种放大只考虑了理想状况。由于萃取设备内存在着纵向混合，放大后的设备效率往往会比预期的低。纵向混合的影响比较复杂，放大时往往要根据经验进行估算。设计萃取柱时，液泛修正也很重要。

对于一些具体的萃取设备，已经报道了一些放大的经验公式或经验方法，它们均有一定的适用范围，可参阅有关文献。

3.　工业应用

近30年来，液-液萃取的工业应用获得迅速发展，从核燃料后处理到化肥生产，从石油精制到食品加工，领域相当广泛，其主要方面如下。

3.1.　有机化工过程

3.1.1.　石油和石油化工过程

(1) 芳香烃与脂肪烃的分离　芳香烃和脂肪烃的分离是液-液萃取最大规模的工业应用之一。实现这种分离可以满足两方面的需要，一是从煤油和润滑油中除去芳香烃，以改善燃料的燃烧性能和润滑油的粘度-温度关系。由于当前对用作喷气发动机燃料的芳香烃含量低的煤油以及发动机润滑油的需要不断增长，因而促进了这一过程的发展；二是生产高纯度、高质量的芳香烃产品，特别是苯、甲苯和二甲苯（合称 BTX）（另见芳烃馏分加工）。

工业上有意义的用于进行芳香烃与脂肪烃分离的萃取剂列于表 3。

表 3　用于苯-甲苯-二甲苯芳香烃萃取的溶剂

溶　剂	沸　点 ℃	相对密度 (20℃)	比热容 (20～30℃) kcal/(kg·℃)①
聚乙二醇 水混合物	180～280	1.02～1.13	0.55
四氢噻吩砜	285	1.26	0.35
N-甲基吡咯烷酮 (NMP)	200	1.03	0.40
N-甲酰吗啉(NFM)	244	1.12	0.38
二甲基亚砜 (DMSO)	195	1.10	0.49
四甘醇	325	1.13	0.63(150℃)

① 1cal＝4.1868J。

当前最成功的工业过程主要有以下3个：

Udex过程：这是1952年开发的第一个从石油馏分中有效地回收芳香烃的工业过程。它在美国应用比较普遍。其原始过程是用二甘醇（DEG）水溶液或三甘醇（TEG）水溶液作溶剂除去芳香烃以制取高纯汽油。近年来也用此过程生产BTX。1968年前后，美国联合碳化物公司（Union Carbide Corporation）选用四甘醇（TETRA）水溶液作溶剂[98]，其性能比DEG和TEG更优越。Udex过程通常使用筛板柱作萃取设备。

NMP过程[99]：亦称Arosolvan过程，它是鲁奇公司开发的。该过程采用*N*-甲基吡咯烷酮（NMP）的水溶液或乙二醇溶液作溶剂，采用鲁奇萃取器作为萃取设备，其柱径达6m，高35m。目前已有十几个工业装置投入运行。

Sulfolane过程[100]：是1961年由Royal Dutch /Shell集团开发的，采用四氢噻吩砜（即环丁砜）作溶剂。这是一种强极性化合物，对芳香烃有高度选择性和较高的容量，并具有热容低、化学稳定性好等优点。为降低熔点，需加入百分之几的水或烃。该过程使用转盘柱或筛板柱作为萃取设备。全世界许多大的厂家都采用了这一过程。

此外，法国石油研究院开发的DMSO过程也有所应用。该过程的溶剂为含水百分之几的二甲基亚砜（DMSO），采用Kühni柱，柱径2.7m的DMSO过程已投入运行。

（2）润滑油的萃取　润滑油萃取的目的是去除润滑油中的芳香烃，以改善其粘度性能和化学稳定性。第一个处理润滑油的萃取工厂是1911年在法国建立的，它采用液态二氧化硫作溶剂。30年代，研究了许多用于润滑油萃取的溶剂，如酚、糠醛、硝基苯等。目前的润滑油萃取过程有二氧化硫萃取、二氧化硫-苯萃取、酚萃取、*N*-甲基吡咯烷酮萃取以及采用丙烷和甲酚与酚掺合物的双溶剂萃取等。考虑到环境要求，新建的工厂均采用糠醛萃取过程。

（3）己内酰胺萃取　己内酰胺是尼龙6的单体。由于纤维用己内酰胺需要特别高的纯度，其纯化显得非常重要。粗己内酰胺水溶液可用芳香烃（如甲苯）作溶剂进行萃取纯化，采用的设备为不对称转盘柱和Graesser萃取器。

（4）醋酸萃取　从水中回收醋酸是溶剂萃取法最古老的应用之一。目前在用石油原料直接氧化生产醋酸的过程中，或从含醋酸的废液或副产品中取得醋酸的过程中，均采用了溶剂萃取法。一般是采用液-液萃取与恒沸精馏或液-液萃取与萃取精馏的联合过程。采用的溶剂有醋酸乙酯，醋酸乙酯-苯混合溶剂，醋酸异丙酯或醋酸异戊酯等。用筛板柱、转盘柱或振动筛板柱作萃取设备。采用液-液萃取可以大大节省工厂的投资和操作费用。

（5）C_8芳香烃的萃取　日本三菱煤气化学工业公司（Mitsubishi Gas Chemical Co.）开发了从二甲苯的同分异构体中萃取间二甲苯，并将其异构化为对二甲苯和邻二甲苯的MGC二甲苯萃取过程。1961年开始研究该过程，第一个商业过程于1968年实现。它采用HF-BF_3作为萃取溶剂和异构化催化剂。目前在日本、意大利、美国各有一个工厂投入运行。

3.1.2. 制药过程

液-液萃取已经广泛用于制药工业，因为许多药物的中间产物和最终产物是热敏性物质，采用液-液萃取法比较合适。

（1）抗菌素生产　在许多种抗菌素如青霉素、链霉素、新生霉素、杆菌肽以及红霉素的生产过程中都采用了液-液萃取法。

用分批法发酵制造青霉素是一个很好的例子[101]。将发酵水溶液过滤除去菌丝体后，送入一组萃取设备进行浓缩和纯化。采用醋酸戊酯或醋酸正丁酯作萃取溶剂。在pH=2.0~2.5的水溶液中，青霉素首先被萃入溶剂；然后，用约pH=6的缓冲溶液处理萃取液，以得到浓缩的青霉素水溶液。最后再次降低pH值，青霉素重新被萃入溶剂以生成纯的浓溶液。由于pH降低时青霉素会迅速降解，因此需要迅速地完成此萃取过程，一般采用离心萃取器，以保证短的停留时间。

（2）维生素生产　在制备热敏性天然维生素和合成维生素中，广泛地采用了液-液萃取法，例如，从鱼肝油中萃取天然维生素A和D，从植物油中萃取天然维生素E。在合成维生素A、B、C和E的过程中，一般用液-液萃取进行中间产物的分离或最终的纯化，该过程以液态丙烷作溶剂。

（3）其它过程　许多其它制药过程也都采用了液-液萃取法，有的是从天然原料中分离药物，有的则是在合成过程中纯化。例如磺胺类药物、甲喹酮、苯巴比妥、抗组胺、可的松、雌激素、激素、利血平和生物碱的生产。常用的溶剂有氯仿、异戊醇、二乙醚和二氯甲烷。

3.1.3. 食品工业

尽管溶剂选择困难，但因液-液萃取能够处理热敏性物质，所以它在食品工业中仍可应用。用萃取法可以去掉原料中不希望要的成分，也可以提取有价值的成分。例如，类脂物的萃取、香料的萃取及从咖啡中去除咖啡因等。类脂物萃取可采用丙酮、短链醇、甘油三酸酯或糠醛作溶剂。从类脂物中萃取游离脂肪酸（FFA）的Solexol过程采用液态丙烷作溶剂[102]。柑橘油如柠檬油、橙油是食品工业中香料的主要来源，可以用醇、氯化乙烯进行萃取。用萃取法从咖啡中去除咖啡因优先采用三氯乙烯作溶剂，还可用甘油三酸酯或液态二氧化碳。食品工业中的萃取设备多采用转盘萃取柱等机械搅拌柱。还可用

液-液萃取法制取蛋白质，如用异丙醇对鱼类制品进行萃取以制造鱼蛋白。

3.1.4. 其它有机过程

液-液萃取在煤焦油工业中已得到应用，如从煤焦油馏出物中用苛性苏打水溶液萃取酚，用解离萃取分离煤焦油中的有机酸和有机碱，特别是间甲酚和对甲酚、2,4-二甲酚和2,5-二甲酚、2,6-二甲基吡啶、3-皮考啉和4-皮考啉。

3.1.5. 工业废水处理

用液-液萃取法处理含有机物的工业废水的优点是可以直接回收有机物而不是破坏它们，缺点是溶剂损耗高。这一过程只适用于回收高浓溶质，且溶质在两相中分配系数比较高的情况。作为工业应用的液-液萃取法处理废水，主要是从工业废水中回收酚。含酚废水主要来自石油炼制、炼焦过程、酚醛树脂制造以及其它化学加工和冶炼过程。只有当废水含酚超过0.1g/L，废水处理量高于0.2m³/min时，才可使用液-液萃取法处理。采用的溶剂有轻油、苯、甲苯、异丙醚、磷酸三甲苯酯、甲基异丁基酮、醋酸丁酯和二氯甲烷等。几个重要的过程有：苯-苛性苏打过程（用苯从废水中萃取酚，然后用苛性苏打溶液处理萃取液，萃取设备为填料柱、脉冲填料柱或波式离心萃取器），磷酸三甲苯酯过程，Phenosolvan过程（鲁奇公司开发，用醋酸丁酯或异丙醚作溶剂，萃取设备为混合澄清槽）、Phenex过程（用轻油作溶剂），Barret过程，Ifavol过程等。

此外，液-液萃取法在工业废水处理方面还有其它一些应用，如用甲基异丁基酮作溶剂从废水中萃取水杨酸，用苯从橡胶工业废水中萃取噻唑基化学药品，从石油和石油化工操作的含油废水中萃取回收油类，在羊毛加工业的废水中用液-液萃取法回收脂肪酸，从醋酸纤维素工厂的废水中通过液-液萃取法回收醋酸等。

3.2. 无机化工过程

第一个应用液-液萃取的无机化工过程是在40年代后期从辐照核燃料中分离铀和钚（见钚和钚化合物），几年以后，又成功地用液-液萃取法从铀矿石浸出液中提取铀。其后开发了用于许多湿法冶金以及一系列非金属无机物生产的液-液萃取过程。

3.2.1. 铀的萃取

用液-液萃取法处理铀矿石浸出液的目的在于纯化并浓缩铀。目前全世界的铀矿石浸出液绝大部分都是硫酸浸出液，例如在1978年，美国每天用液-液萃取法处理的铀矿石硫酸浸出液达34000t。这些浸出液的含铀浓度相当低（0.5～2g/L）。

目前从铀矿石的硫酸浸出液中萃取铀的流程主要有以下两类。

（1）AMEX过程　这是50年代在美国发展起来的，采用叔胺（如Alamine326）作萃取剂，用煤油作稀释剂，再加百分之几的高级醇（如壬醇或癸醇）作调节剂，萃取设备用混合澄清槽。

（2）DAPEX过程　用烷基磷酸例如二（2-乙基已基）磷酸（D2EHPA）作萃取剂，煤油作稀释剂，用磷酸三丁酯作调节剂。

世界上磷酸盐岩石中含铀量很少（50～200ppm），但由于磷酸盐在地壳上大量沉积，这种形式的铀仍然是值得重视的。对这种磷酸浸出液体系用液-液萃取法处理，采用的萃取剂为四辛基焦磷酸、辛基苯基正磷酸以及二（2-乙基已基）磷酸-三辛基氧膦（D2EHPA-TOPO）。已经建立了用液-液萃取法从由湿法获得的黑色酸（30% H_3PO_4）回收铀的流程，这里铀是作为化肥的副产品[103]。

3.2.2. 铜的萃取

液-液萃取铜的研究和开发始于60年代中期。美国兰彻斯公司的兰鸟工厂（Ranchers' Exploration Co.，Bluebird Mine）是世界上第一家铜萃取工厂。70年代以来，铜的萃取技术取得了长足的进步，建起了许多大型铜萃取工厂。目前全世界已有铜萃取工厂20多个，总生产能力为每年约300kt电解铜。赞比亚恩昌加铜业公司（Nchanga Consolidated Copper Mines）于1974年建成了世界上最大的溶剂萃取厂，年产电解铜约60kt。

液-液萃取法处理的铜矿石浸出液有硫酸介质浸出液、氨性介质浸出液和氯化物介质浸出液3种。

硫酸介质浸出液是目前铜萃取过程的主要料液，一般是由稀硫酸浸出的含铜1～5g/L的溶液，通过萃取可提高铜的浓度并将其纯化。用LIX64N（2-羟基-5-壬基-二苯甲酮肟）作萃取剂，煤油或其它脂肪烃作稀释剂。在pH=2～4的条件下进行萃取。

对于氨性介质浸出液和氯化物介质浸出液，一般也是采用LIX64N的煤油溶液萃取铜。

由于萃取铜只需几个理论级，所以萃取设备采用混合澄清槽。为了减少有机相的雾沫夹带损失，必须小心地控制混合室的搅拌程度。

3.2.3. 镍和钴的萃取

近年来，镍、钴的萃取分离技术发展很快，全世界已经建立了十几家分离镍钴的大型萃取工厂。

镍钴矿石的湿法处理可以采用氨浸，也可以采用酸浸（硫酸或盐酸），因此有硫酸盐、氯化物和氨性介质3种浸出液。

硫酸盐介质浸出液是在湿法冶金中经常遇到的。从硫酸盐浸出液萃取分离镍钴，50年代开始使用的萃取剂

有脂肪酸、环烷酸，60年代发展了叔碳羧酸，70年代以来，烷基磷酸（如D2EHPA）和烷基膦酸酯［如二（2-乙基己基）膦酸单（2-乙基己基）酯］等萃取剂受到国内外的极大重视。1978年日本开始开发的二（2-乙基己基）膦酸单（2-乙基己基）酯，是一种具有优良的萃取分离镍钴性能的新型萃取剂，中国于1980年开始对这种萃取剂进行研究与开发。中国于80年代中期合成的异烷基膦酸1-甲庚基酯，也被证实是一种具有较好性能的分离净化镍钴的萃取剂[104]。

对于氯化物介质，多用胺类萃取剂萃取分离镍钴。

萃取分离镍钴的设备多用混合澄清槽，此外，振动筛板柱、脉冲筛板柱、Mixco柱以及离心萃取器的应用也在研究中。

3.2.4. 稀土元素分离

早在50年代就已经开始用萃取法提取和分离稀土元素，60年代已趋于成熟。现在用液-液萃取法分离和纯化稀土元素已成为重要的工业方法。

用液-液萃取法分离净化稀土元素主要采用磷酸三丁酯、季铵化合物、叔羧酸（versatic acid）和D2EHPA 4种萃取剂。前两种萃取剂是从水溶液中萃取稀土元素硝酸盐。用溶于Shellsol A稀释剂的磷酸三丁酯（体积浓度50%）可以分离轻稀土元素（La至Sm）。采用带有9～11个碳原子的叔羧酸混合物的versatic acid 911的versatic acid过程对La-Ce，Ce-Pr可以获得高分离系数（分别为3和1.8），可进行La，Ce，Pr，Nd的分离。用季铵萃取剂或磷酸三丁酯可以进行钇的纯化。D2EHPA对Sm-Lu有较高的分离系数，可以用来制备铕的浓缩物。

因稀土元素化学性质相近，不易分离，所以用液-液萃取法需要几十个甚至上百个理论级，萃取设备多用混合澄清槽，目前正在研究将离心萃取器用于稀土元素的萃取分离。

3.2.5. 其它金属萃取

已经报道了液-液萃取法在为数众多的其它金属分离和纯化方面的应用。评论文章[105]表明，情况的发展非常之快。液-液萃取已用于钨和钼，铬和钒，镉和锌，锆和铪，铌和钽以及贵金属的分离和纯化方面。中国研究了用伯胺从水溶液中萃取分离钒和铬的方法[106]。

海洋床矿瘤的重要性日益增长，它含有锰、铜、镍和其它金属，已经研究了矿瘤的几种可能的湿法冶金过程[107]。不论最终将选用哪种流程，液-液萃取法可能将起重要作用。

3.2.6. 其它无机过程

由于液-液萃取过程基本上是一种分离方法，而在无机萃取过程中的一相总是水相，所以在此基础上可以进一步开发出一些其它的无机萃取过程，如：(1) 水与无机化合物的分离 例如，水的脱盐过程或水溶液的浓缩。这时选择的溶剂应该与水是相互混溶的；(2) 类似化合物的分离，例如，酸之间的分离，或盐之间的分离；(3) 不同化合物间的分离 例如废水的净化或从废水回收有价值的无机物。

湿流程所得磷酸含有一系列杂质，如氟、金属和有机物质等，这些杂质的存在影响了磷酸在许多领域的应用。以色列矿业研究所已经开发了纯化粗磷酸的液-液萃取过程，并已在墨西哥以及其它一些地方成功地用于工业过程[108]。该过程采用的溶剂是一种醇或醚，磷酸可中等程度地溶解在其中。用该法得到的磷酸水溶液可蒸发浓缩到95%浓度。

此外，以色列矿业研究所还开发了用液-液萃取法从盐水和二氧化碳制造碳酸氢钠和氯化氢的流程[109]，该流程采用一种叔胺萃取剂。

3.2.7. 从工业废水中回收金属

用液-液萃取法可以从工业废水中去除金属，使其达到环保要求。有两种基本情况。第一种情况是处理含有有害杂质的高浓废水。用溶剂萃取杂质的目的是净化溶液，并将萃余液作为一种有用的溶液返回到初始过程中去。注意，当将溶液再循环时必须完全除去杂质。第二种情况是将稀的或浓的废水经过萃取后进行排放，而在萃取液中得到金属（有价值的或有害的）。

已经开发了若干用液-液萃取法从工业废水中回收金属的过程，如从用过的盐酸酸洗液中回收锌，从人造纤维厂的废液中回收锌，从电镀锌的漂洗液中回收锌和氧化物，从银精炼电解液中回收铜，从氨性蚀刻溶液中回收铜，从电镀槽的漂洗废液中回收镍，从铬电镀槽废液中回收铬，从氯碱厂废水中回收汞，以及从工业废水中回收贵金属，从矿石焙烧炉洗涤液中回收钼和钌等。

参考文献

[1] Flett, D. S., Spink, D. R., *Hydrometallurgy*, 1, 207(1976).

[2] Bailes, P. J., Hanson, C., Hughes, M. A., *Chem. Eng.*, **83**(2), 86(1976).

[3] 同[2], **83**(10), 115(1976).

[4] 同[2] **83**(18), 86(1976).

[5] Godfrey, J. C., Hanson, C., Slater, M. J., *Chem. Ind.*, **17**, 713(1977).

[6] 徐光宪，原子能科学技术，(6)，412(1962)。

[7] 《稀土》编写组，《稀土》，上册，393页，冶金工业出版社，北京，1978年。

[8] Cook, L. F., Szmokaluk, W. W., in "Proc. of ISEC'71", vol. 1, p. 451, Society of Chemical Industry, London, 1975.

[9] Ritcey, G. M., Ashbrook, A. W., Lucas, B. H., *CIM Bulletin*, **68**(1), 111(1975).

[10] Rydberg, J. et al., *Acta Chem. Scandinavica*, **23**, 647(1969).
[11] Icannou, T. K., in "Proc. of ISEC'71" vol. 2, p. 957, Society of Chemical Industry, London, 1971.
[12] Forrest, C. et al., *Hydrometallurgy*, **3**, 327(1978).
[13] Rozen, A. M., *Atomic Energy Review*, **6**(2), 59(1968).
[14] Whewell, R. J., Hughes, M. A., *Hydrometallurgy*, **4**(2), 109 (1979).
[15] Brown, C. G. et al., in "Proc. of ISEC'77", vol. 1, p. 303, Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Montreal, 1979.
[16] Teng, Teng, Li, Yiguei, Zhang, Liangping, *Hydrometallurgy*, **8**, 216(1982).
[17] Li, Yiguei, Teng, Teng, Cheng, Zhenhua, Zhang, Liangping, *Hydrometallurgy*, **8**, 273(1982).
[18] 李以圭、李继定、陆九芳、包铁竹、滕藤，物理化学学报，1(1)，93(1985)。
[19] Sternling, C. V., Scriven, L. E., *AIChE J.* **5**, 514(1959).
[20] Sawistowski, H., in Hanson, C. (ed.), "Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction", p. 292, Pergamon Press, New York, 1971.
[21] Underwood, A. J. V., *Ind. Chemist*, **10**, 128(1934).
[22] Hutton, A. E., Holland, C. D., *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 919 (1972).
[23] Kremser, A., *Netl. Pet. News*, **22**(21), 42(1930).
[24] Souders, M., Brown, G. G., *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 519 (1932).
[25] Rozen, A. M., Krylov, V. S., *Chem. Eng. J.*, **7**, 85(1974).
[26] Rozen, A. M., Krylov, V. S., *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 407 (1967).
[27] Ziolkowski, Z., *Inz. Chem. (Poland)*, **4**(1), 163(1974).
[28] Slavickova, A. et al., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **43**, 2682(1978).
[29] Rod, V., Fei, W. Y., Hanson, C., *Chem. Eng. Res. Des.*, **61** (9), 290(1983).
[30] Ricker, N. L., King, C. J. et al., *AIChE J.*, **27**(2), 277 (1981).
[31] 雷夏、费维扬、沈忠耀、汪家鼎，化工学报，**4**，368(1982)。
[32] Lowes, L., Larkin, M. J., *ICE Symp. Ser.*, **26**, 111(1967).
[33] Warner, B. F., in "Proc. of 3rd Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy", vol. 10, p. 224, Geneva, 1964.
[34] Coplan, B. V., Davidson, J. K., Zebroski, E. L., *Chem. Eng. Prog.*, **50**(8), 403(1954).
[35] IMI staff, in "Proc. of ISEC'71", vol. 2, p. 1386, Society of Chemical Industry, London, 1971.
[36] Ager, D. W., Dement, E. R., in "Proceedings of the International Symposium on Solvent Extraction in Metallurgical Processes", p. 27, Antwerp, Belgium, 1972.
[37] Warwick, G. C. I., Scuffham, J. B., Lott, J. B., in "Proc. of ISEC'71", vol. 2, p. 1373, Society of Chemical Industry, London, 1971.
[38] Mattila, T. K., in "Proc. of ISEC'74", vol. 1, p. 169, Society of Chemical Industry, London, 1974.
[39] Meyer, M., 铀矿选冶，1，29(1980)。
[40] Li, Min Su, Guo, Peng Li, in "Proc. of ISEC'83", p. 132, Colorado, USA, 1983.
[41] Mehner, W., Hoehfeld, G., Hueller, E., in "Proc. of ISEC'71", vol. 2, p. 1265, Society of Chemical Industry, London, 1971.
[42] Miller, S. A., Mann, C. A., *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **40**, 709(1944).
[43] Flynn, A. W., Treybal, R. E., *AIChE J.*, **1**, 324(1955).
[44] Baird, M. H. I., Lane, S. J., *Chem. Eng. Sci.* **28**, 947(1973).
[45] Ryon, A. D., Daley, F. L., Lowry, R. S., *Chem. Eng. Prog.*, **55**(10), 71(1959).
[46] Rushton, J. H., Oldshue, J. Y., *Chem. Eng. Prog.*, **49**(4), 191 (1953).
[47] Reman, G. H., *Chem. Eng. Prog.*, **62**(9), 56(1966).
[48] Reman, G. H., in "Proceedings of the 3rd World Petroleum Congress", Sect. Ⅱ, p. 121, Hague, Netherlands, 1951.
[49] Strand, C. P., Olney, R., Ackerman, G. H., *AIChE J.* **8**, 252 (1962).
[50] Misek, T., Marek, J., *Br. Chem. Eng.*, **15**, 202(1970).
[51] Scheibel, E. G., *Chem. Eng. Prog.*, **44**(9), 681(1948).
[52] Scheibel, E. G., *AIChE J.*, **2**, 74(1956).
[53] Lo, T. C., in Schweitzer, P. (ed.), "Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers", pp. 1-307～1-310, Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1979.
[54] Oldshue, J. Y., Rushton, J. H., *Chem. Eng. Prog.*, **48**(6), 297 (1952).
[55] Haug, H. F., AIChE J., 17, 585(1971).
[56] Ingham, J., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **50**, 372(1972).
[57] Oldshue, J. Y. et al., in "Proc. of ISEC'74", vol. 2, p. 1651, Society of Chemical Industry, London, 1974.
[58] Bailes, P. J., Hanson, C., Hughes, M. A., *Chem. Eng.*, **83** (2), 86(1976).
[59] 李以圭等，《化学工程手册·第14篇·萃取及浸取》，14～223页，化学工业出版社，北京，1985年。
[60] US 2011186(1935), Van Dijck, W. J. D..
[61] Karr, A. E., *AIChE J.*, **5**, 446(1959).
[62] Landau, J., in "Proceedings of AIME International Symposium on Hydrometallurgy", p. 943, Chicago, 1973, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., 1973.
[63] Lo, T. C., Karr, A. E., *IEC Proc. Des. Dev.*, **11**(4), 495 (1972).
[64] Karr, A. E., Lo, T. C., in "Proc. of ISEC'71", vol. 1, p. 299, Society of Chemical Industry, London, 1971.
[65] Baird, M. H. I., Lane, S. G., *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 947 (1973).
[66] Kim, S. D., Baird, M. H. I., *Can. J. Chem. Eng.*, **54**, 81

(1976).

[67] Karr, A. E., Lo, T. C., *Chem. Eng. Prog.*, **72**(11), 68 (1976).

[68] Spaay, N. U. et al., in "Proc. of ISEC'71", vol. 1, p. 281, Society of Chemical Industry, London, 1971.

[69] Sege, G., Woodfield, F. W., *Chem. Eng. Prog.*, **50**(8), 396 (1954).

[70] Ziolkowski, Z. et al., *Inz. Chem.* (*Poland*), **8**(6), 1978.

[71] Smoot, L. D., Morr, B. W., Babb, A. L., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1005(1959).

[72] McAllisler, R. A. et al., *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 931(1967).

[73] Logsdail, D. H., Thornton, J. D., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **35**, 331(1957).

[74] Thornton, J. D., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **35**, 316(1957).

[75] 汪家鼎、沈忠耀、汪承藩、化工学报, **4**, 215(1965)。

[76] 朱慎林、张家清、沈忠耀、汪家鼎、化工学报, 1, 1(1982)。

[77] Rouyer, H. et al., in "Proc. of ISEC'74", vol. 3, p. 2339, Society of Chemical Industry, London, 1974.

[78] Khemangkorn, V., Muratet, G., Angelino, H., in "Proc. of ISEC'77", p. 429, Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Montreal, 1979.

[79] Kubica, J., Zdunkiewicz, K., *Inz. Chem.* (*Poland*), 7(4), 903 (1977).

[80] Smoot, L. D., Babb, A. L., *IEC Fundam.*, **1**, 93(1962).

[81] Williamson, C. L., Ward, J. F., Webster, D. S., in "USAEC Report DP-370", E. I. Du Pont De Nemours and Company, Aiken, South Carolina, 1962.

[82] Jennings, A. S. et al., in "USAEC Report DP-680", E. I. Du Pont De Nemours and Company, Aiken, South Carolina, 1962.

[83] Clark, A. T. et al., in "USAEC Report DP-752", E. I. Du Pont De Nemours and Company, Aiken, South Carolina, 1962.

[84] Schlea, C. S. et al., in "USAEC Report DP-809", E. I. Du Pont De Nemours and Company, Aiken, South Carolina, 1963.

[85] Kishbaugh, A. A., in "USAEC Report DP-841", E. I. Du Pont De Nemours and Company, Aiken, South Carolina, 1963.

[86] Webster, D. S., Jennings, A. S., Kishbaugh, A. S., Bethmann, H. K., in "USAEC Report DP-MS-67-71", E. I. Du Pont De Nemours and Company, Aiken, South Carolina, 1967.

[87] Eisenlohr, H., *Dechema Monogr.*, **19**, 222(1951).

[88] Bernard, C., Michel, P., Tarnero, M., in "Proc. of ISEC'71", vol. 2, p. 1282, Society of Chemical Industry, London, 1971.

[89] Podbielniak, W. J., *Chem. Eng. Prog.*, **49**(5), 252(1953).

[90] Todd, D. B., Davis, G. R., in "Proc. of ISEC'74", vol. 3, p. 2379, Society of Chemical Industry, London, 1974.

[91] Doyle, C. M. et al., *Chem. Eng. Prog.*, **64**(12), 68(1968).

[92] Zurcher, H. E., *Chem. Ind.* (*London*), **16**, 683(1976).

[93] Hanson, C., *Chem. Eng.*, **75**(18), 78(1968).

[94] 同[93], **75**(19), 135(1968)。

[95] 柴田節夫、中山喬、化学装置, **16**(10), 19(1974)。

[96] Brandt, H. W., Luwa, A. G., *Chem. Ing. Tech.*, **50**, 345 (1978).

[97] Pratt, H. R. C., Hanson, C., in Lo, T. C., Baird, M. H. I., Hanson, C. (eds), "Handbook of Solvent Extraction", p. 476, John Wiley & Sons, New York, 1983.

[98] Hoover, T. S., *Hydrocarbon Process.*, **12**, 69(1969).

[99] Muller, E., Hoehfeld, G., in "Proc. 7th World Pet. Conf.", IV., p. 13, Mexico. 1967.

[100] Beadmore, F. S., Kosters, W. C. G., *J. Inst. Pet.*, **49**, 469 (1963).

[101] Edler, A. L. (ed.), "Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.", p. 66, The Offical Publication of the American Institute of Chemical Engineers, 1970.

[102] Passino, H. J., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 280(1949).

[103] Ross, R. C., *Eng. Min. J.*, **176**(12), 80(1975).

[104] 杨佼庸、刘大星,《萃取》, 185～204 页, 冶金工业出版社, 北京, 1988 年。

[105] Fleit, D. S., *Chem. Ind.*, **17**, 706(1977).

[106] Shu, C. Y., Shiang, S. M., Chia, Y. C., in "Proc. of ISEC'80", vol. 3, pp. 80～132, Liege, Belgium, 1980.

[107] Agarwal, J. A. et al., *J. Metals*, **28**(4), 24(1976).

[108] Raz, I., *Chem. Eng.* (*N. Y.*), **81**(13), 52(1974).

[109] Blumberg, R., Gai, J. E., Hajdu, K., in "Proc. of ISEC'74", p. 2787, Society of Chemical Industry, London, 1974.

基本参考文献

1. Treybal, R. E., "Liquid Extraction", 2nd ed., McGraw Hill Book Co., New York, 1963.
2. Hanson, C., "Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction", Pergamon Press, New York, 1971.
3. 关根达也、长谷川祐子著, 滕藤等译,《溶剂萃取化学(原理和应用)》, 原子能出版社, 北京, 1981 年。
4. 李以圭、李洲、费维扬,《液-液萃取过程和设备》, 上册, 原子能出版社, 北京, 1981 年。
5. 李洲、费维扬、杨基础,《液-液萃取过程和设备》, 下册, 原子能出版社, 北京, 1985 年。
6. A. M. 罗津主编, 袁承业等译,《萃取手册》, 第一卷, 原子能出版社, 北京, 1981 年。
7. A. M. 罗津主编, 袁承业等译,《萃取手册》, 第二卷, 原子能出版社, 北京, 1982 年。
8. Lo, T. C., Baird, M. H. I., Hanson, C. (eds), "Handbook of Solvent Extraction", John Wiley & Sons, New York, 1983.

daqi wuran yu fangzhi

大气污染与防治　Air Pollution and Air Pollution Control

汪安璞　中国科学院生态环境研究中心
赵殿五　中国科学院生态环境研究中心

1.　大气污染 …… 833
1.1.　沿革 …… 834
1.2.　大气污染的来源 …… 834
1.2.1.　自然源 …… 834
1.2.2.　人为源 …… 834
1.3.　大气污染的类型 …… 834
1.4.　大气中的重要污染物 …… 836
2.　大气污染物的迁移、转化和消除 …… 841
2.1.　迁移 …… 842
2.1.1.　迁移的制约因素 …… 842
2.1.2.　研究方法 …… 842
2.2.　转化 …… 843
2.2.1.　转化的形式 …… 843
2.2.2.　研究方法 …… 843
2.3.　消除 …… 843
2.3.1.　类别 …… 843
2.3.2.　某些大气污染物的消除 …… 844
3.　大气污染的危害 …… 844
3.1.　对材料的损坏 …… 844
3.2.　对人体健康的危害 …… 845
3.3.　对动植物的危害 …… 848
3.3.1.　对动物的危害 …… 848
3.3.2.　对植物的危害 …… 848
3.4.　全球性和区域性污染的危害 …… 849
3.4.1.　全球性的酸雨危害 …… 849
3.4.2.　臭氧层破坏——对地球生命系统的影响 …… 849
3.4.3.　温室效应——对全球气候的影响 …… 850
4.　大气污染防治 …… 851
4.1.　大气环境质量控制 …… 851
4.2.　大气污染防治对策 …… 852
4.2.1.　综合防治措施 …… 852
4.2.2.　大气污染物的治理 …… 852
5.　主要污染物的治理技术 …… 852
5.1.　消烟除尘 …… 852
5.2.　常见污染气体的治理技术 …… 853
5.2.1.　二氧化硫 …… 853
5.2.2.　氮氧化物 …… 855
5.2.3.　有机污染物 …… 857
5.2.4.　酸雾和含氯废气 …… 859
5.2.5.　含氟烟气 …… 859
5.2.6.　硫化氢 …… 860
5.2.7.　含砷烟气 …… 860
5.2.8.　含氰烟气 …… 860
5.2.9.　汞蒸气 …… 860
5.2.10.　铅烟 …… 861
5.2.11.　汽车废气 …… 861
5.2.12.　恶臭物质 …… 862
参考文献 …… 863
基本参考文献 …… 866

1.　大气污染

由于人类活动或自然过程引起某种物质进入大气或由它转化成的二次污染物，达到一定的浓度和持续时间，足以使人体健康、动植物、材料设施或生态环境产生不利影响或效应时的现象，称为大气污染或空气污染。进入大气中的物质（包括人为来源和自然来源，污染物和非污染物）会发生物理的、化学的和生物的复杂变化，表现出各种各样的环境行为和效应；它们在大气中扩散、迁移、转化、积累、沉降而最终离开大气环境。研究大气中这些物质的性质、在大气中的分布、变化规律及其物理化学行为和生态效应，探究大气污染发生的原由、形

成的机制和控制的途径与技术，已成为当今大气化学和环境化学的重要内容。

1.1. 沿 革

自从人类用煤作燃料后，大气污染就已存在。产业革命促进了工业的迅速发展，煤的消耗量急剧增多，工业区和城市的大气严重地受烟尘和二氧化硫污染。第二次世界大战以后，工业国家燃料消耗量继续增长，石油代替煤成为主要燃料，烟尘污染有所减轻，但二氧化硫的污染仍继续发展。1930年12月比利时马斯(Meuse)河谷重工业区的烟雾事件，1948年10月美国多诺拉(Donora)镇烟雾事件，以及1952年12月伦敦烟雾事件的出现，城市中大量使用汽车，由于排出废气造成的洛杉矶光化学烟雾事件等，都是大气污染的典型事例。60年代后，酸雨在北美、北欧出现，中国西南和两广地区亦有存在，这亦是由化石燃料大量燃烧的排放物所引起的大气污染现象。随着工农业生产的发展，大量合成化学品的生产和使用，加上工业性事故的发生，如印度博帕尔(Bhopal)甲基异氰酸酯泄漏事件、苏联切尔诺贝利核电站泄漏事故等造成了区域性的大气污染。近年来发现燃料燃烧排放的二氧化碳、农业活动施肥等产生的氧化亚氮(N_2O)、大气中光化学反应生成的臭氧，以及合成化学品氟里昂的生产和使用，这些痕量气体进入大气后，有些能使大气引起温室效应，导致全球性气候变暖，有些会破坏平流层的臭氧层，影响地球生态系统，受到全世界人们的重视。1991年海湾战争，使科威特500余口油井被点燃，大量有害物质进入大气，污染了广大地区。由此可见，随着社会经济的不断发展和人们认识水平的不断提高，大气污染问题已公认为带有全球性的重大环境问题之一[1~4]。

1.2. 大气污染的来源

大气污染来源可分自然来源和人为来源两方面，亦称自然源和人为源。

1.2.1. 自 然 源

未受人为污染的空气中，由于自然过程产生的各种物质，经输送混合后其浓度成为空气自然背景值。这种因自然原因造成的来源称为自然源。自然源的种类及其产生的大气污染物如图1所示。

1.2.2. 人 为 源

由于人类活动产生的空气污染，即因人为原因造成的污染来源。各种人类活动几乎都能产生或多或少的空气污染物。主要人为源（人为污染源）的类别及其产生的主要大气污染物如图2所示[5~10]。

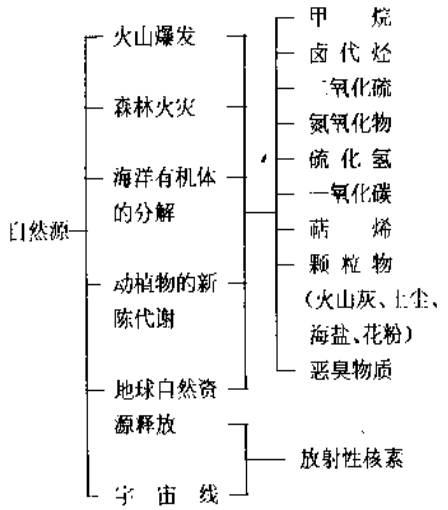


图1 自然源的种类及其产生的污染物

1.3. 大气污染的类型

大气污染的类型主要取决于采用能源的种类如煤、石油或其它燃料，气象条件如阳光辐射量、湿度、风向、风速、逆温层高度和强弱等，也有重要的作用。按大气中主要污染物的化学性质和来源，可分为三种类型。

(1) 煤炭型 又称还原型或伦敦烟雾型。主要由于煤炭燃烧排入大气中的烟气中含有较高浓度的二氧化硫、颗粒物和一氧化碳所形成的污染，具有还原性。如英国伦敦、曼彻斯特、谢菲尔德，美国匹兹堡、圣路易斯，日本札幌等城市都发生过这类空气污染。煤炭型大气污染大都发生在城市，且与工业企业有关。

(2) 石油型 又称氧化型或洛杉矶光化学烟雾型。分为排气型和联合企业型。排气型是由各种燃油机动车排入大气中的多种气体，主要是氮氧化物和碳氢化合物，如美国洛杉矶发生的光化学烟雾。联合企业型是指石油化工联合企业生产过程中所造成的大气污染。如日本四日市哮喘病和科威特发生的哮喘病都属此类型。中国兰州西固地区也出现过这种污染。由于生成的污染物如臭氧、过氧乙酰硝酸酯及一些过氧化合物均有较强的氧化性，故亦称氧化型大气污染。

(3) 混合型 由煤炭和石油在燃烧或加工过程中产生的混合污染物所造成的大气污染，或是由工业企业排放的各种化学物质，它们相互结合在一起所造成的大气污染。如日本东京、大阪、川崎、横滨和九州，比利时的马斯河谷，美国的多诺拉等大气污染事件都属此种类型。

除此之外，有些生产和使用过程中向大气排放有毒有害物质而造成的局地大气污染，因大都是由于特殊原因和特定的污染物所致，故称之为特殊型大气污染。如

- 人为污染源
  - 工业污染源
    - 能源工业
      - 火力发电厂——烟尘、二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、苯并芘
      - 煤　气　厂——一氧化碳、硫化氢、氢氰酸、二氧化碳
      - 核电站(核试验)——放射性尘埃
    - 冶金工业
      - 钢　铁　厂——烟尘、二氧化硫、一氧化碳、氢氰酸、氟化物
      - 有色冶炼厂——烟尘、二氧化硫、一氧化碳、金属粉尘
      - 炼　焦　厂——烟尘、二氧化硫、一氧化碳、硫化氢、酚、萘、苯并芘
      - 炼　铝　厂——氟化物、酸雾
    - 化学工业
      - 石　化　厂——二氧化碳、硫化氢、氰化物、氯化物、氮氧化物、苯、炔、萘、硫醇、镍、钒、恶臭
      - 化　纤　厂——烟尘、硫化氢、氯化氢、氨、二硫化碳、甲醇、丙酮、氯乙烯、丙烯腈、二甲苯、醛
      - 塑　料　厂——氯乙烯、苯乙烯、苯酚、丙烯、氯化物、丁二烯、丙烯腈、氟化物、氰化物
      - 合成橡胶厂——乙烯、丁二烯、异丁烯、异戊二烯、苯乙烯、丙烯腈、氯甲烷
      - 油漆涂料厂——苯、苯酚、甲醇、丙烯醛、铬、铅、砷、钡、镉、锌
      - 硫　酸　厂——二氧化硫、氮氧化物、酸雾、砷
      - 硝　酸　厂——氮氧化物、酸雾
      - 氯　碱　厂——氯、氯化氢、酸雾
      - 氮　肥　厂——烟尘、一氧化碳、氨、氮氧化物、酸雾
      - 磷　肥　厂——粉尘、氟化物、磷化氢、氨、酸雾
      - 农　药　厂——硫化氢、氯化氢、汞、砷、氯、溴、酚、恶臭、光气、甲基异氰酸酯
      - 制冷剂厂——氨、氯氟烃
    - 机械工业
      - 机械加工厂——烟尘、金属粉尘
      - 电　镀　厂——氨、氰、铜、钴、镍、镉、锌、铬雾
      - 仪　表　厂——汞、镍、铜、氰化物
    - 轻工业
      - 造　纸　厂——烟尘、二氧化硫、硫化氢、硫醇、恶臭
      - 制　革　厂——铬、砷、酚、甲醛、恶臭
      - 印　染　厂——光气、氯磺酸、镍、钒、溴、恶臭
      - 灯　泡　厂——烟尘、汞
    - 建材工业
      - 水　泥　厂——粉尘、烟尘、二氧化硫、氮氧化物
      - 砖　瓦　厂——烟尘、二氧化硫、氮氧化物、氟化物
      - 石　棉　厂——石棉尘
      - 玻璃、陶瓷厂——烟尘、粉尘、二氧化硫、氟化物、铅、锌、镍、钒
  - 生活污染源——二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、二氧化碳、废弃物、恶臭
  - 交通污染源
    - 汽车、火车、飞机、轮船
      - 烟尘、二氧化硫、氮氧化物、碳氢化物
        - 一次污染物
          - 臭氧、过氧乙酰硝酸酯(PAN)、醛、硫酸、硫酸盐气溶胶
  - 农业污染源
    - 农药——氯化物、砷化物、磷化物
    - 作物发霉——霉菌
    - 稻田、泥塘有机物发酵——甲烷
    - 氮肥——氨、氮氧化物
    - 农业废弃物、生物物质焚烧——二氧化碳、氮氧化物、苯并芘
    - 饲养牲畜、家禽——甲烷、氨、恶臭

图 2　人为污染源及其大气污染物

因事故性泄漏的氰化物、氯气、光气、酸雾、硫化氢、汞、金属蒸气、放射性核素及一些挥发性有机物等污染物造成的局地或区域性的突发性污染事件。例如墨西哥波查里加（Pazarica）一工厂泄漏硫化氢事件。日本富山化工厂泄漏氯气事件，印度博帕尔农药厂泄漏甲基异氰酸酯事件，苏联切尔诺贝利核电站泄漏事故等。

煤炭型、石油型和混合型大气污染主要是由于工业的集中和人口的城市化，使污染源密集在狭小的范围内，加之地形、地理位置和气象条件，造成局部地区污染物浓度过高，不易扩散稀释，而形成了大气污染。

亦可从大气污染的范围大小，分为局地污染、地区性污染、区域性污染和全球性污染等四类。

这种大气污染类型划分只是一般性的。在实际污染大气中，由于有多种污染物并存，且受气象因素的制约，发生着复杂的物理与化学的过程，不一定是单一的某一类型的污染。其次，某种污染物虽由局地发生，但它可能会影响区域，甚至全球。现已知道，自然和人为产生的温室气体（二氧化碳、甲烷、氧化亚氮、氯氟烃和臭氧）会广域扩散，影响全球气候和破坏臭氧层。又如局地产生的二氧化硫污染物经氧化转化为硫酸盐气溶胶，会长距离迁移，造成区域性的酸雨污染。因此，大气污染的类型也是相对而言的，随具体情况而定[11~13]。

1.4. 大气中的重要污染物

随着能源的大量使用、工农业的快速发展和人口密集的城市化趋势的增长，人为活动产生的污染物日益增多。近年来，由于高技术的发展和对环境保护的重视，发现了一些过去认为是无害的或自然界产生的物质，对环境或生态也有其重大的影响，如二氧化碳、甲烷、氧化亚氮和氯氟烃（氟利昂）等温室气体，会引起全球气候变化而导致地球生命系统的危害。现将大气中常见的主要污染物列于表1，并将其主要工业来源及其它人为来源（包括农业活动、交通运输及生活活动等）和在大气环境中的性状、物理化学行为等逐一进行简要说明。

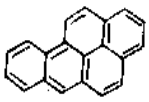
表1 大气中常见的主要污染物

名称	化学式	大气环境中的情况	工业及其它人为来源
一氧化碳[14]	CO	洁净对流层中浓度为0.12ppm，平流层中为0.05ppm，城市大气中浓度为1～10ppm，滞留时间5个月。能与对流层中氧化剂、温室气体及平流层O_3反应或与OH自由基作用氧化成CO_2，在环境中被土壤等吸收而消除于大气中	主要由含炭燃料不完全燃烧产生。有炼钢、焦炉、小高炉炼铁、铸造、锻造、煤气站、工业锅炉及民用炉灶化石燃料燃烧的排放物，汽车的排气等
二氧化碳[14~16]	CO_2	大气中浓度约为354ppm，每年平均上升约1.6ppm，年增长率为0.5%，重要的温室气体，能吸收长波辐射，使地表温度升高，气候变暖，进而影响全球生态系统（温室效应）。大气中CO_2主要通过植物的光合作用、海洋的吸收而消除于大气中。在100km高度内大气中较为稳定，滞留时间50～200年。是有机体与大气中碳循环的重要环节。大气中的CO_2完成一次碳循环约需20年	人为来源主要由化石燃料的燃烧。其排放量约占大气中CO_2总量的0.6%。工业生产和农业活动中矿物能源的使用，农业废弃物和生物物质的燃烧，饲养牲畜，交通运输中内燃机的排气等，都有大量CO_2排放
二氧化硫[17,18]	SO_2	大气中的本底浓度约为0.1ppb，城市平均浓度为0.1～0.15ppm，易氧化成SO_3。干燥空气中能滞留1～4天。经均相或非均相成核作用可生成硫酸雾或硫酸盐气溶胶，在大气中的滞留时间为7～23天，会远距离迁移，经降水清洗形成酸性降水，造成区域性危害	硫酸、染料制造，化工厂、石油化工、冶金工业等生产过程的外排物，火力发电厂、锅炉和工业窑炉等化石燃烧的排气等。全球人为来源中约有60%来自煤的燃烧，30%左右来自石油的燃烧和炼制

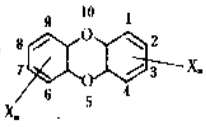
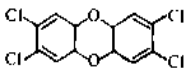
续表

名　称	化学式	大气环境中的情况	工业及其它人为来源
硫化氢[19,20]	H_2S	大气中的本底浓度为0.05～0.1ppb，滞留时间1～2天，进入大气环境后，易被OH、O、O_3氧化成SO_2，洁净大气中由COS或CS_2与OH反应可生成H_2S	炼油、化工脱硫、医药、制革、染料、二硫化碳生产、人造纤维、印染及橡胶工业的生产等。全世界工业排放量约为SO_2排放量的2%左右
氮氧化物[21]（一氧化氮，二氧化氮）	NO_x ($NO+NO_2$)	燃烧产生的NO_x主要是NO，在大气中与过氧自由基（RO_2，HO_2等）易氧化为NO_2。在对流层中有阳光照射和碳氢化合物存在时，会发生光化学反应，形成光化学烟雾，生成O_3、PAN等光化学氧化剂及醛类。在平流层中NO会与O_3反应，使臭氧层破坏。NO、NO_2与OH反应生成HNO_2、HNO_3，使云中酸化或进入对流层后被降雨洗刷而进入雨水中，使雨水酸化。污染大气中NO的浓度为50～70ppb，NO_2为50～250ppb，本底浓度分别为2ppb与4ppb，滞留时间均为2～5天	主要是燃料燃烧的排放物，其中大量是汽车、超音速飞机、宇宙飞船、火力发电厂的燃烧排气，其次是工业生产中硝酸、硫酸、氮肥、硝化纤维、合成纤维、赛璐珞、胶片制造和苯胺染料的重氮化过程以及硝酸洗涤金属和硝化有机物等。农业上施用氮肥和生物物质的焚烧等
氧化亚氮[22a]	N_2O	是低层大气中含量最高的含氮化合物。大气中浓度约为304ppb，年增长率为0.25%，滞留时间约150年。在对流层中呈惰性，不溶于水。扩散入平流层后约有90%光解，转变为N_2，约2%转变为NO。NO会耗损O_3，破坏臭氧层的作用。N_2O为温室气体，能使地表增温，引起全球气候变暖	主要人为来源为化石燃料和生物物质的燃烧和氮肥的生产与使用，超音速飞机、宇宙飞船的排放物等
氟化物（氟，氟化氢）[22b]	F_2，HF	进入大气中的氟，大多以HF的形式存在。城市大气中氟化物的浓度平均为0.001～0.02ppm，全球大气本底浓度<1ppb	使用萤石、冰晶石、磷矿石和氟化氢的企业：炼铝厂、玻璃厂、炼钢厂、冷冻剂和喷雾剂厂、火箭燃料厂、氟塑料厂、磷肥厂、陶瓷砖瓦厂及燃煤量大的工厂等
氯化物[23]（氯，氯化氢）	Cl_2，HCl	氯的密度大，进入大气后沿近地处流动扩散，在潮湿空气中会形成盐酸雾，是形成酸雨的致酸物质之一，在大气中的本底浓度约0.5ppb	食盐电解制碱、氯乙烯、氯化铁、光气、漂白粉、盐酸及液氯生产的化工厂、塑料厂、自来水净化厂等工业企业及废聚氯乙烯等塑料焚烧的排出物等
氨[24]	NH_3	在大气中对酸性物质起中和作用。在相对湿度较高的情况下（20℃，>62%），会形成铵盐，较多的有硫酸铵、硫酸氢铵或硝酸铵（二次颗粒物）。酸性降水吸收NH_3后，形成水溶性铵盐，减小其酸度，缓解环境酸化。NH_3与OH自由基反应，氧化为NO_x。在洁净大气中的浓度为1ppb，污染大气中的浓度为10～15ppb	合成氨、氨加工和硝酸工业，电镀工业，冷冻机，煤气和焦化厂等，氮肥的使用，工业燃煤的排放等

续表

名 称	化学式	大气环境中的情况	工业及其它人为来源
臭氧[25~29]	O_3	在对流层中，CO、CH_4、NO_x与OH自由基反应，或NO_x与碳氢化合物发生光化学反应，形成光化学烟雾中的产物之一。为光化学氧化剂的主要组分。对流层中的本底浓度为0.02~0.06ppm，平均为0.03ppm左右。平流层中浓度为0.1~10ppm，能阻挡高能紫外辐射到地面，从而保护了地球生态系统。氯氟烃、N_2O和甲烷能产生活性自由基，耗损平流层的O_3，制约了该层O_3的分布。对流层O_3增加，会加重光化学烟雾的污染。O_3为温室气体之一，会影响全球气候变化	汽车排气，石油化工综合企业及火力发电厂等的排放物在大气中阳光照射下进一步转化的二次污染物
甲烷[30]	CH_4	重要的温室气体，其温室效应比CO_2大20倍。CH_4与NO_x的光化学反应，可产生OH、OH_2自由基，与活性氯原子（由氯氟烃光解产生）反应生成HCl，都阻止了对O_3的耗损。故有保护45km高度以下大气中O_3的作用。大气中浓度为1.65ppm，寿命为5~10年	煤矿开采，天然气、煤气的生产，石油裂解及农业废弃物，生物物质和煤炭燃烧的排放物。更多的是牲畜反刍，湖沼、稻田、泥塘底部有机物的发酵而产生
非甲烷烃[31,32] NMHC		在大气中能与OH自由基、O_3、NO_x发生一系列反应，生成各种烷基、烯基和芳香基等活性自由基、含氧有机物或过氧酰基有机物造成二次污染。不饱和烃类在大气中活性强。受阳光作用易与NO_x发生光化学反应，形成光化学烟雾。非甲烷烃大多通过大气化学反应生成有机气溶胶在大气中转化消除。大气中浓度烷烃（主要是乙烷、丙烷、丁烷）为3ppb，烯烃（主要是乙烯、丙烯、丁烯）为1ppb。海洋上空为8μg/m³，陆地上空为50μg/m³，城市大气中非甲烷烃浓度一般为0.5~1.2ppm，最高达5ppm	汽油及焚烧炉燃烧、有机溶剂蒸发、石油蒸发和运输散逸、有机废物提炼等。这些人为活动排放的非甲烷烃占人为排放量的95.8%。聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、丙烯腈、丁烯单体及合成橡胶生产，石油裂解分离等工业产生的烷烃、烯烃、芳烃类有机物
苯并[a]芘[17,31,33] B[a]P		附着在煤烟、烟尘上进入大气。主要聚集在<3.8μm粒径的颗粒上（约占96%）。B(a)P占大气中致癌多环芳烃总量的1~20%，有强致癌性，能与O_3、OH、NO_2等发生化学反应和光化反应，而开环分解或生成强致癌的硝基化合物。城市大气中的浓度为0.6~200ng/m³	热电厂、煤气厂、炼油厂和以拔头油重整制苯、甲苯，焦化厂和以焦油热解制苯、甲苯及其它溶剂，石油化工中以天然气制乙炔，原油裂解气合成酒精、橡胶，油页岩加工，炭黑制备，石墨电极生产电解铝，木材干馏，沥青铺路，汽车排气，吸烟吐出的烟气，燃烧木材、树叶，以及油脂食物的熏烤等

续表

名　称	化学式	大气环境中的情况	工业及其它人为来源
氯氟烃[34,35] (F-11, F-12等)	CF_3Cl_3 (CFC-11) CF_2Cl_2 (CFC-12)	对平流层、臭氧层有破坏作用，对流层大气有温室效应。每1个氯氟烃分子光解释出1个氯原子，可破坏10^5O_3分子，氯氟烃吸收红外辐射的能力比CO_2强得多，1分子氯氟烃相当于10^4个CO_2分子所能起的温室效应。全球大气中CFC-11浓度为230ppt，寿命为47～58年。CFC-12为400ppt，寿命为95～100年，大气中的浓度每年以5～6ppt的速率增长	致冷剂、气溶胶喷雾剂、电子工业的溶剂、制造塑料的泡沫发生剂、消防灭火剂等的生产及使用
氯乙烯[36]	C_2H_3Cl	在大气中能参与光化学烟雾反应，其反应性属中等。经氧化反应生成甲醛、甲酸和氯化氢造成污染。有致癌、诱变作用。城市空气浓度小于5ppt，在排放源附近达1ppm	气溶胶喷雾剂、冷冻剂和聚氯乙烯生产及其制品工业、有机合成材料生产等
二噁英[37～42] (dioxin)	 X=Cl n=1～8 PCDD (polychlorinated dibenzo-p-dioxins) 多氯代二苯并二噁英  2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tetra-chlorinated-p-dioxin) 2,3,7,8- 四氯代二苯并二噁英	二噁英类中多氯代二苯并二噁英(PCDD)是污染环境的重要有机物。两个苯环上有8个位置可被1～8个氯原子按不同数目取代而形成75种异构体。其中2,3,7,8-TCDD(2,3,7,8-四氯代二苯并二噁英)是迄今已知毒性最强的化合物，常以化学品的杂质或副产物、废物和燃烧有机物的飞灰等进入环境中，PCDD广泛分布于大气、水体和土壤环境中，它难溶于水，强烈地被土壤和大气颗粒物吸附，经风吹或雨水冲洗，可在环境各介质中迁移，沉积在土壤、底泥中。它有高亲脂性，通过食物链累积于生物体内。在土壤中经微生物降解的半衰期为10年，动物体内为几星期，在大气中约为6天。1976年意大利Seveso生产2,4,5-T的化工厂发生爆炸事故，周围植被中2,3,7,8-TCDD含量达50μg/g，一年后水果果皮中有PCDD100pg/g，一般人体中有PCDD 1～600ppt，主要为2,3,7,8异构体。美国、日本提出2,3,7,8-TCDD的日容许摄入量为10^{-4}μg/(kg·d)。二噁英的毒性表现主要有皮肤痤疮，肝功能异常，肺、脾、肾内脏溃疡，神经系统损伤及致畸、致癌作用等	主要来源有：(1)工业生产及制造氯酚、氯苯、多氯联苯及苯氧酸除草剂以及以氯酚为原料的各种工业制造和产品使用中，PCDD常伴随产品以杂质或副产物存在。如广泛应用的杀虫剂、杀菌剂、木材防腐剂、灭钉螺剂(防治血吸虫病)、电介质、增塑剂、粘合剂、油漆添加剂、润滑剂等。因此，纸浆造纸工业、制革工业、纺织工业以及锯木工业，木材加工处理、麻布帆布和制绳工业，电话电线制造工业、乳胶橡胶工业，切削与液压工业等，都是其重要的污染源；(2)燃烧过程的产物，其中城市垃圾焚烧、化学工业废物、汽车燃油、家庭燃煤及香烟的燃烧等都是产生PCDD的来源。国外城市垃圾焚烧产生的PCDD不少。荷兰每年有144.9kg进入大气环境，美国约1000kg。中国生产五氯酚及其钠盐在10kt以上，估计由此所含的PCDD进入环境中约为10t/a

续表

名 称	化学式	大气环境中的情况	工业及其它人为来源
铅[43a]	Pb	主要以卤化铅或烷基铅的颗粒进入大气。在阳光作用下，卤化铅发生光解，释出卤素，大气本底浓度为0.001～0.03μg/m³，城市大气中为1～10μg/m³，农村<0.5μg/m³，交通频繁区14～40μg/m³	精炼铜、铅、锌的焙烧炉、熔解炉，铅加工，铅蓄电池的熔解炉，铅系颜料生产，以氧化铅为原料生产玻璃，四乙基铅，油漆及铅丹工业，含铅汽油，汽车排气等
镉[43b]	Cd	进入空气中的镉，可有金属镉、硫酸镉、硫化镉、氧化镉和氯化镉等，主要以固体颗粒物的形式存在于大气中，氯化镉常在细粒中长时间悬浮于大气中。城市大气中浓度为2～700ng/m³，农村为0.1～43ng/m³，其本底浓度为0.003～0.5ng/m³，工业区高达0.6μg/m³	煤和塑料制品的燃烧，精炼铜、铅、锌的焙烧炉，熔解炉，以碳酸镉生产镉颜料，电镀镉，以硫化镉或碳酸镉为原料生产玻璃的烧成炉等
铬[43c]	Cr	常以氧化物、铬酸盐或铬酸雾的形式进入大气，铬在大气中不会降解，可溶性的铬盐尘埃和铬酸雾易进入人体。大气本底浓度0.01～3ng/m³，一般浓度为15ng/m³	铬矿冶炼，不锈钢金属加工，电镀，制革，油漆，颜料，印染及照相制版等生产
镍[44]	Ni	常以氧化镍、硫化镍、金属镍的尘粒或羰基镍蒸气进入大气。大气中浓度为0.01～0.16μg/m³，大气本底浓度为0.13～3.2ng/m³	镍矿开采及冶炼、镍合金、含镍不锈钢、磁铁、电镀、炼油、染料及化工生产过程，煤、柴油等燃料的燃烧等
汞[45]	Hg	大气中可以金属汞蒸气或挥发性有机汞吸附在固体尘粒上。大气中汞的浓度随温度上升而增高，每增加10℃，汞浓度将增加1倍，有明显的季节性变化。颗粒物上汞含量约占大气中总汞量的5%，主要聚集在<0.4μm的颗粒中。大气中汞的本底浓度为0.1～1.0ppt（10^{-12}）。城市大气中浓度差别大，一般为0.5～50ng/m³（总汞），0.2～39ng/m³（颗粒态汞）	汞的开采与冶炼，电解制烧碱，氯乙烯和硫化汞生产，含汞农药，纸浆及造纸，杀菌剂，仪表，汞合金及医药生产等
砷[46a]	As	含砷的大气颗粒物中大多为无机3价砷化合物（As_2O_3，亚砷酸盐），只有少量的5价砷化合物（As_2O_5，砷酸盐）。有机砷常因施用含砷农药进入大气，未污染地区大气中本底浓度为0.005～2ng/m³（总As），一般大气中浓度为8～20μg/m³，冶炼工业区可达到20～90ng/m³	化石燃料燃烧，含砷矿开采和冶炼，铜、铅等金属冶炼，用砷或砷化物作原料的纸张、医药、玻璃、涂料、农药及化肥的生产和使用

续表

名　称	化学式	大气环境中的情况	工业及其它人为来源
石棉[46b]		由含钙、铁、钠、镁的硅酸盐纤维构成，在环境中稳定不会转化，微细纤维在大气中飘浮扩散达数周到数月。沉降地面后，又可随风扬起，造成广域污染。大城市空气已普遍受温石棉污染，其浓度约为0.1～100mg/m³（1ng石棉有100万根元纤维）	石棉矿开采、加工、运输和石棉制品的生产和使用，建筑物喷涂石棉材料，石棉隔音、隔热、绝缘材料，石棉板，水泥管，烟囱，锅炉填料，耐火材料，滤器，机动车制动器、离合器等
悬浮颗粒物[47,48]		人为悬浮颗粒物主要有煤尘和各种工业生产性粉尘。其粒径大小、化学组分及在环境中的行为各异，其主要特征是：人为产生的有毒有害物质大多富集在粒径小的颗粒中，会远距离迁移，在大气中滞留时间长，造成区域性污染，对生态环境影响大。粒径大的颗粒中，富集的大多是与地壳、土壤相同的成分元素或化合物，易近地沉降及被降水清洗消失于大气中。常造成局地污染。城市大气平均浓度60～500 μg/m³，其中无机物占一半以上。悬浮颗粒物中<1μm的细粒会降低大气能见度、吸收或反射日辐射，影响大气热平衡，使气候变化	矿石开采、破碎、加工，水泥生产，各种窑炉、熔炉煅烧和熔炼，粉状制品的运输与使用等产生的一次颗粒物。亦可由气体污染物转化而产生二次颗粒物。其中大量来源于燃烧化石燃料的烟尘
恶臭物质[49～52]		常见的有硫化物（硫化氢，硫化铵）、硫醇、硫醚、胺、醛、酯及脂肪酸等。恶臭从散发源可波及3～10km地区，影响生态环境，甚至造成中毒事故	石油化工、石油精炼、皮革、造纸、医药、农药、油漆、金属冶炼等生产。特别是加热焚烧、燃料燃烧、废物处理、动物产品加工等过程

大气污染物按其形成的过程可区分为一次污染物和二次污染物。一次污染物是由污染源直接排入大气中，其物理和化学性状未发生变化的污染物。又称原发性污染物；二次污染物是排入大气中的一次污染物在物理、化学因素的作用下发生变化，或与大气环境中其它物质发生化学反应而形成物理、化学性状与一次污染物完全不同的新污染物。又称继发性污染物。如一次污染物二氧化硫在环境中发生化学反应，氧化成硫酸盐气溶胶。汽车废气中的氮氧化物和碳氢化合物在阳光照射下发生光化学反应，生成的臭氧、过氧乙酰硝酸酯、醛类等反应生成物，均为二次污染物。有些污染物既是一次污染物，又可能是二次污染物，如大气中的三氧化硫，它可能由燃煤直接排放，也可能是由二氧化硫氧化生成的。还原型大气污染主要是一次污染物的污染，而氧化型大气污染则主要是由二次污染物引起的污染。

根据大气污染物发生源的不同，可分为各种不同性质的污染源。固定污染源主要指排放污染物的固定设施，如工矿企业的烟囱，生产场所以及居民用的炉灶等，各种工业污染源和生活污染源都属此类。移动污染源主要指排放污染物的交通运输工具，如汽车、飞机、火车、船舶等，又称交通污染源。点污染源是指由污染源排放的污染物只构成小范围的大气污染，如一个烟囱或多个相距很近的固定污染源。线污染源是指移动污染源在一定的路线（如街道、铁路、公路、航道等交通干线）上行驶时排放的废气使整个路线成为一污染源。面污染源是指污染源排出的污染物构成较大范围的大气污染，如大城市、大工业区，甚至一个较大的区域、地区，它是由许多点污染源集合而构成的。此外，还可分为一次污染源和二次污染源。一次污染源是指直接向大气排放一次污染物的设施。二次污染源则是产生二次污染物的发生源。

2.　大气污染物的迁移、转化和消除

自然界产生的或人为排放的污染物进入环境后，在

环境介质（大气圈，水圈，土圈和生物圈）中经历着迁移、转化、积累和消失等过程。各种污染物由于来源及其物理化学性质不同，它们在环境中迁移的途径、转化的机制和消除的方式亦各不相同。

2.1. 迁 移

污染物在大气环境中所发生的空间位置的移动及其所引起的分散、富集和消失的过程，即为污染物的迁移。它是由大气扩散所引起的大气输送过程来实现的，并受许多因素的制约。

2.1.1. 迁移的制约因素

制约大气污染物迁移的主要因素有二：一是污染物自身的物理化学性质；二是气象和地理条件，其中气象条件的影响尤为重要。由于污染物的存在状态（气态、液态和固态，后两者亦统称为气溶胶），其挥发性、稳定性和化学活性等物化性质有很大差异，使其在大气中迁移的距离、速率和滞留时间等大不相同。如化学稳定性较大的污染物能在对流层内均匀地混合。放射性氪（^{85}Kr，半衰期为10.7年）是惰性气体，很少溶入海水，在对流层中能滞留一个世纪，它在全球范围内的垂直和水平迁移扩散，需要几个月到几年。核弹试验的放射性沉降物，可在几天到几星期内就分布全球。某些微量气体如二氧化碳在大气中的滞留时间较长（2～4年），在对流层中混合分布，作全球性迁移。臭氧是光化学反应的产物，在对流层中的滞留时间为1～3个月，能长距离迁移到1km以外的地区。二氧化硫在大气中的滞留时间只有1～4天，转化为硫酸盐（SO_4^{2-}）后，其颗粒很小，滞留时间为7～23天，可迁移到几千公里以外地区，造成酸化影响。斯堪的纳维亚半岛各国的酸雨受外来影响，美国东北部与加拿大之间酸性气溶胶的相互输送，均属此例。已发现含氯农药、氯氟烃（氟利昂）等有机物，都是全球性迁移的污染物。多氯联苯（PCB）、DDT在南极和加拿大北极的冰雪和动物脂肪中都已检出。这些污染物均为北半球人为排放，通过大气运动、扩散输送而远程迁移的。

气象条件会直接影响污染物迁移的速率、途径及其在大气中浓度的分布状况。最主要的气象因素是风、湍流和大气稳定度。风和湍流对大气污染物的扩散、稀释、输送、迁移起着决定性的作用。

(1) 风　平均风向决定大气污染物输送的方向。平均风速决定大气污染物水平输送扩散的速度。通常在水平风的作用下，污染物不断向下风向输送。污染物的浓度与风速成反比。

(2) 湍流　污染物在大气中的输送，主要受近地面大气层中的湍流扩散所左右。湍流愈强，污染物的扩散愈易；反之，则污染物的扩散输送的能力愈小。大气湍流的强弱与大气温度的垂直分布有密切关系。后者是决定大气稳定度的重要因素。

(3) 大气稳定度　大气不稳定时，对流扩散强烈，有利于污染物的迁移扩散。大气稳定时，扩散稀释能力弱，不利于污染物的迁移，当出现逆温层时，污染物不易扩散，而停滞积累在近地面的空气层中，会加剧大气污染的程度，严重时会发生烟雾事件，如伦敦烟雾事件。

在低层大气里，风速随高度的变化与近地面层的粗糙度有关。因此，地理条件如地形和地物等会增加大气湍流运动的阻力。大气气流通过海洋、陆地（有平原，丘陵，山地）等不同地形，会形成地方性风，从而改变污染物的输送方向和扩散的能力。例如由于海洋和陆地增热不一致引起的季风、海陆风以及山区的山风和谷风等。岩石、森林、耕地、城市建筑物等使地面粗糙度增大，增强了湍流粘性的作用，妨碍气流的运行，降低风速，不利于污染物的扩散输送。

上述大气污染物的迁移，均属物理过程。此外还有污染物通过界面间的化学作用与生物作用而实现的迁移过程。如SO_2转化为SO_4^{2-}是一种物理、化学的迁移。这些气体污染物吸附在大气中的液滴或固体颗粒物的表面后，发生传质，经溶解、扩散或离解、水解、氧化、还原、光化学反应等物理的和化学的作用，而进入液滴或转化为固体颗粒的组分。生物迁移是通过生物或微生物的作用，使大气污染物迁移。化学迁移和生物迁移在大气中相对地不是最重要的过程[53~56]。

2.1.2. 研究方法

为了解污染物在大气中的迁移过程、扩散规律和浓度分布，通常采用现场观测、室内模拟试验和数学模式等方法。通过现场观测获得所需的气象和大气质量的数据和资料，用统计关系求得污染物的浓度分布。也可用示踪法，即在现场释放示踪剂来模拟某些污染物的排放，在下风向检测示踪物的时空浓度分布，从而建立排放量和浓度的定量关系；亦可获得扩散参数，为模式预测提供依据。通常用的示踪剂有萤光物质和六氟化硫，90年代开发了灵敏度更高的示踪剂，如全氟甲基环己烷(PMCH)、全氟二甲基环己烷（PDCH）和全氟二甲基环丁烷(PDCB）等。

数学模式是根据物理的原则，将污染物浓度随时间和空间的变化作为在一定的气象和地球物理条件下，污染源排放分布的函数来考虑，并用数学表达式来表示。不同尺度范围大气扩散过程的数学模式很多。计算城市范围（几十公里）的有箱模式、高斯模式（Gaussian model)、萨顿模式（Sutton model)、"K理论"模式及差分模式等[57]。长距离迁移的区域性模式（500km范围，时间尺度几天）包括污染物SO_2、NO_x及其转化产物(SO_4^{2-}，NO_3^-）等，已有人建立应用[58,59]。全球性分布和长距离

迁移模式亦在研究中[60]。

2.2. 转　化

污染物在大气环境中的转化主要是受气象条件或大气中其它物质的作用，而改变其原来形态或转变为另一种物质的过程。转化前与转化后的两种物质，它们的物理或化学性质是迥然不同的。污染物的迁移和转化往往是伴随进行的。各种污染物转化的过程取决于它们的物理、化学性质和所处的环境条件。

2.2.1. 转化的形式

污染物的转化可分为物理转化和化学转化（包括生化转化）。在大气中，气体污染物吸着在尘粒或建筑物表面，烟气中的蒸气冷凝成液滴或固体微粒，凝结核使水汽聚结、长大而成云滴或雨滴，气溶胶粒子碰并、聚结成大颗粒，液滴（如硝酸蒸气）的气化、蒸发，原子、分子的受激活化以及放射性元素的蜕变等过程，都属于物理转化过程。污染物在大气中的光解离、光氧化、催化氧化以及与自由基的反应等都是大气化学转化过程。

（1）氮氧化物的光化学循环——光化学烟雾形成中的化学转化过程　光化学烟雾的形成是在污染大气中NO和NO_2及碳氢化合物在太阳紫外线的照射下发生的一系列链反应的结果，其主要的化学转化过程如下：

a. 污染空气中NO_2受阳光紫外线照射而发生光解离反应，产生氧原子（自由基），为起始反应；进而被氧化成臭氧（O_3）。

b. 大气中的碳氢化合物被OH、O等自由基和O_3氧化，生成醛、酮、有机酸等（二次污染物）及中间产物过氧自由基（RO_2、HO_2等）。

c. 过氧自由基与NO反应使它转化为NO_2，并产生O_3和过氧乙酰硝酸酯（PAN）（二次污染物）。因此，一次污染物NO_2的光解离，转化为NO，引发了一系列的化学反应产生了O_3，再与自由基反应又转化为NO_2，形成了$NO_2 \rightarrow \underset{\longleftarrow}{NO\ NO}$相互转化的大气光化学循环，同时不断产生$O_3$。

（2）SO_2转化为SO_4^{2-}的过程——酸雨形成过程中的化学转化　经研究得知，造成降水酸化的关键过程是排放到大气中的酸性气态物质（如SO_2，NO_x）经均相（气体之间）或非均相（气液之间）的氧化反应转化成SO_3，再与水结合，生成硫酸，又经均相或非均相成核作用，形成硫酸气溶胶，或进一步与其它金属、碱性物质反应生成硫酸盐（SO_4^{2-}）。SO_2的这个化学转化，可有三种重要的途径[61~63]。

a. 气相均相氧化。SO_2与大气中的气相氧化剂，如O_3、自由基（HO，HO_2，RO，RO_2等）的氧化生成硫酸，然后进入雨水中，形成硫酸盐。

b. 气液相的非均相催化氧化。SO_2吸附在雨滴上，被雨水中的铁、锰等离子催化氧化，或被O_3、H_2O_2等氧化剂氧化成硫酸，再转化为硫酸盐。

c. SO_2吸附在大气气溶胶颗粒表面，发生气固相非均相的氧化反应，生成硫酸、硫酸盐。因颗粒表面存在金属氧化物（如Fe_2O_3，Al_2O_3，MnO_2等）或活性炭（烟炱），有催化氧化的作用。

生化转化是大气污染物通过生物的作用引起的化学转化。如绿色植物的光合作用，通过叶绿素将大气中二氧化碳转化为氧。

2.2.2. 研究方法

污染物在大气中的转化是在复杂体系中进行的。气象条件（大气稳定度，风向，风速，气温，湿度，阳光通量等）、污染物的性状（成分，浓度，排放量）和大气中其它物质的浓度分布等都会影响转化的过程。为了解化学转化的机制，避免现场实测受气象、地形和污染源条件的制约，发展了实验模拟、数值模拟和化学（反应）模式计算等研究方法。

实验室模拟常用的技术有烟雾箱或烟雾室。可控制在一定的气象条件下，用紫外光模拟阳光辐射，观察一次污染物和产物随时间的变化，由此获得在大气中化学转化的动态规律，为污染防治对策提供科学依据。烟雾箱的实验数据可用于化学（反应）模式，从而可阐明污染物化学转化的动力学过程。通常将现场实测、实验模拟和模式计算三者结合运用。在大量现场实测污染物的分布和变化的基础上，利用实验模拟的技术弄清其变化的机制，再采用数学模式计算来阐明或预测污染物在复杂大气环境中的时空变化情况。大气化学模式发展较快，先后建立了各种化学转化的模式，如光化学模式[64,65]、区域性迁移的酸沉降模式[66,67]，又可分为气相均相反应模式、气相与气溶胶的非均相反应模式以及云内清除和云下洗脱的物理、化学模式（把气体云内或云下洗脱与液相化学反应相结合的模式）[68,69]。

2.3. 消　除

污染物从发生源进入大气后，要经过一系列的迁移、稀释、分布等物理过程以及化学的转化过程，或其它各种方式，最后在大气环境中去除消失（最终归宿）。各种污染物消除的机制是很不同的。

2.3.1. 类　别

大气污染物的消除过程基本上有以下几种。

（1）干沉降（干消除）　污染物与植物、建筑物、地面（土壤）相碰撞而被表面吸附或吸收的过程，是一种重力沉降的消除途径。重力沉降对直径大于10 μm的颗粒物较为有效。细颗粒的沉降速度小，重力沉降不是它

主要的消除途径，而被植物碰撞去除则更为重要。对于气态污染物，干沉降是很重要的消除方式，它被地表吸收的机制与气象条件、地表的物理、化学性质以及气体本身的性质等因素有关，迄今尚不其清楚。

(2) 湿沉降（湿消除） 大气污染物通过降水降落到地面，而在大气中消失的归宿途径。湿沉降对气体和颗粒物都是最有效的大气净化作用。有两种情况：一是污染物参与了成云过程，即作为云滴的凝结核，使水蒸气凝结在上面的过程，称为雨除（rainout）；另一种情况是降雨过程中雨水将污染物冲洗，使它从大气中洗脱的过程，称为洗脱（washout）。酸雨就是由酸性污染物的湿沉降造成的。

(3) 化学消除 污染物在大气中通过化学反应生成另一种气体或颗粒物，而使原污染物消失在大气中的过程。对于某些气体污染物（如SO_2）这是一种重要的消除途径。通过化学去除，生成的新物质，可能是非污染物，亦可能是另一种新的污染物。后者则另有其消除途径。

(4) 向平流层迁移 某些稳定的气态污染物和颗粒物，可通过垂直向上扩散，进入平流层。如氯氟烃、N_2O、甲烷等痕量气体。

2.3.2. 某些大气污染物的消除

(1) 二氧化硫（SO_2） 大气中的SO_2主要来源于含硫燃料的燃烧。全球范围人为源排放的SO_2中约有66%来自煤的燃烧，30%左右来自石油的燃烧和炼制。SO_2的天然源主要是火山喷发、有机物的分解、陆地和海洋中微生物的厌氧活动，将硫酸盐还原生成H_2S进入大气。H_2S很快被氧化成SO_2。大气中SO_2的平均滞留时间为1～4天。它主要通过降水消除（雨除与洗脱），气相或液相氧化成硫酸盐颗粒物，土壤的吸附、吸收、微生物降解、化学反应，植被和水体的表面吸收等消除途径而在大气中消失。

(2) 氮氧化物（NO_x） 大气中以气态存在的氮氧化物有：N_2O，NO，NO_2，HNO_2，HNO_3和少量N_2O_3，N_2O_4，NO_3和N_2O_5等。还可以NO_3^-、NO_2^-的形式存在于气溶胶颗粒物和降水中。由于N_2O_3、N_2O_4、NO_3、N_2O_5、HNO_2在对流层大气中很不稳定，常温下极易转化为NO和NO_2，故通常氮氧化物主要指NO和NO_2（写作NO_x）。NO_x的人为源约为天然源的一半（以NO_2计）。人为源中主要是矿物燃料燃烧和汽车内燃机中高温燃烧的排放物。一般排放的NO_x中NO占99%，NO_2仅为1%左右。NO的产生主要是空气中氮和氧在高温条件下直接化合而成。少量NO进一步氧化成NO_2。天然源主要是土壤中生物的作用和闪电。在大气中的滞留时间为2～5天。NO_x的消除途径主要有土壤的吸收及化学转化，植被的吸收和消化摄取，还有在大气中经气相或液相的化学反应，最终转化成HNO_3和硝酸盐（NO_3^-）[70]。

(3) 碳氧化合物及其它 大气中的碳氧化合物主要有CO和CO_2。其它如甲烷、氯氟烃也是重要的温室气体。

a. CO 在人为源中由汽车排放的约占人为源总量的80%。天然源约占全球排放总量的2/3，主要来自甲烷的转化，海洋中生物的作用和CO的挥发，植物叶绿素的光解，森林放出萜烯的氧化产物，森林火灾和农业废物焚烧等。CO在大气中的滞留时间为0.4年（在热带0.1年），其消除途径有：土壤的吸收和微生物（真菌）的作用，使CO转化为CO_2。在大气中与OH自由基反应转化为CO_2，亦可扩散到平流层与OH自由基反应转化为CO_2而消除。

b. CO_2 自工业革命开始到1988年全球大气CO_2浓度增加近30%。天然源主要有海洋的脱气（一般海水中CO_2含量比大气圈中高60多倍）、甲烷的化学转化、动植物的呼吸和腐败以及农业废物的焚烧。在大气中的滞留时间为50～200年，是重要的温室气体。燃料燃烧释放的CO_2，约有一半存留在对流层，对气候影响较大。其去除途径：一是被海洋吸收；二是进入生物圈，被植物吸收及通过光合作用转化[71]。

c. 甲烷 是天然源碳氢化合物排放中比例最高的化合物，约占86%，人为源占5%以下。甲烷在对流层中很稳定，是重要的温室气体。其主要消除途径是通过OH自由基的反应，转化成CO而消失在大气中。另一途径是扩散到平流层与NO_x、氯原子反应而消除。甲烷在大气中的浓度逐年增加，每年留存在大气中约有50Mt，滞留时间约为10年[72]。

d. 氯氟烃 全部为人工合成的化学品。在对流层中十分稳定，故寿命很长，不易去除。唯一的消除途径是扩散到平流层，在强紫外线作用下光解产生氯原子。另一个消除途径是与$O(^1D)$（由O_3光解产生）作用释放出氯原子，继续作用可把其全部氯原子都释放出来，从而最终消除其本身。但由此释出的活性氯原子是破坏臭氧的源，故它是很强的温室气体[73~75]。

3. 大气污染的危害

大气污染会引起全球性的环境变化，影响生态平衡、危害人体健康并妨碍社会经济的发展；因此，它已成为当今世界众所瞩目的重大环境问题之一。

大气污染通过对自然环境的作用，影响大气、土壤、水体质量、气候变化和损坏各种材料；通过对生态环境的效应，造成动植物和人体健康的危害。

3.1. 对材料的损坏

大气污染对材料是一种重要的环境因素，它有各种形式，如腐蚀金属，侵蚀建筑材料和石雕，使橡胶、塑料制品老化脆裂，织物、纸张变色、褪色和强度降低，油

表2　大气污染对材料的损坏

材　料	损坏型式	主要污染物	其它影响因素
金　属	腐蚀，失去光泽	SO_x①，酸性气体	湿度，空气，盐类，颗粒物
建筑材料	表面侵蚀，沾污，形成覆盖层	SO_x，酸性气体	机械侵蚀，颗粒物，湿度，温度，盐类，CO_2、微生物，振动
陶瓷，玻璃	表面腐蚀，形成覆盖层	酸性气体，特别是含氟气体	湿度
油漆，有机涂料	表面腐蚀，变色，失去光泽	SO_x，H_2S，颗粒物	湿度，日光，机械腐蚀，微生物
磁性储存材料	失去信号，磁带失效	颗粒物	湿度，表面摩擦或磨损
纸　张	脆裂，变色	SO_x	湿度，微生物，制造过程中引入的酸性物
感光材料	微细污斑	SO_x	湿度，颗粒物
织　物	沾污，强度降低	SO_x，NO_x①	湿度，日光，颗粒物，冲洗
染　料	褪色，变色	NO_x，O_3	日光，温度
皮　革	强度降低，变脆	SO_x	制造过程中的残酸
橡胶	脆裂，弹性降低	O_3	日光

① SO_x，NO_x 分别表示硫氧化物和氮氧化物。

漆涂料的剥蚀、变色，电子器件接触器上产生绝缘膜层等。大气污染对材料损坏的机制有磨损、直接的化学作用（如酸雾）、间接的化学作用（如皮革吸收二氧化硫）和电化学腐蚀等。影响的因素有湿度、温度、阳光、风、微生物的作用和物体的方位等。表2中列举某些材料受损的形式、受影响的主要污染物及其它影响因素[76]。

3.2.　对人体健康的危害

当大气中的污染物超过大气的自净能力，其浓度超出大气卫生标准的要求时，就会对人体造成直接或间接的危害，或潜在的影响。

大气污染物侵入人体有三条主要途径：(1) 呼吸道吸入；(2) 消化道吞入（随水或食物）；(3) 皮肤和眼睛的接触。其中呼吸道最为重要。呼吸道粘膜对污染物有强烈的吸收能力，主要吸收部位是毛细支气管和肺泡。进入肺泡的污染物可迅速被吸收，不经肝脏的解毒作用，直接进入血循环，分布到全身，因而是最危险的途径。污染物对机体有局部作用、吸收作用和选择作用。在未吸收前，先在接触部位如眼结膜和上呼吸道粘膜接触，表现为局部的刺激作用。大气中的二氧化硫、氮氧化物、硫化氢、氯、氯化氢等均会刺激上呼吸道粘膜，引起炎症。烟尘会刺激眼睛，引起结膜炎、角膜外伤和角膜溃疡；刺激皮肤，堵塞皮脂腺或汗腺，引起皮炎。特别是一些含有刺激和腐蚀性强的烟灰，如铬、砷、石灰等能直接引起各种皮肤病。污染物的吸收作用是通过血液循环引起机体的中毒反应。局部作用的污染物也可通过神经反射或被吸收入血液而引起全身反应。污染物还能对某些器官或组织优先产生毒性作用（选择作用），如一氧化碳与血红蛋白结合成碳氧血红蛋白，造成低氧血症。

大气污染物对人体可引起急性中毒和慢性中毒。污染物吸入呼吸道后会刺激迷走神经末梢，引起支气管收缩，使呼吸道阻力增强，呼吸机能减弱。在长期慢性作用下，使呼吸道表面粘液分泌增加，粘液层变厚变稠，纤毛运动受阻，甚至使纤毛部分消失，上皮细胞扁平化，从而导致呼吸道抵抗力减弱，病原性微生物乘虚而入，诱发呼吸道的各种疾病。

大气污染物在短时间内急剧增高时，会造成居民急性中毒。自1873年以来，据不完全统计，世界上先后发生过19次因大气污染引起的急性中毒和死亡事件。其中最严重的是1952年的伦敦烟雾事件，造成4000人死亡。当时大气中有高浓度的二氧化硫和煤烟颗粒物，它们之间可能有协同作用，使支气管炎和心血管病患者增多，症状急剧恶化，死亡率上升很快[77,78]。

工业生产中发生泄漏事故也常会引起急性中毒。如1950年墨西哥波查里加一工厂发生硫化氢泄漏事故，周围居民320人受害，22人中毒死亡。1984年印度博帕尔市农药厂爆炸，释出剧毒的甲基异氰酸酯约450kt，毒气笼罩了约40km² 的地区，波及11个居民区，20万居民受害，2500人中毒死亡。1986年4月25日苏联切尔诺贝利核电站爆炸，大量放射性物质（^{131}I，^{137}Cs）进入大气，使周围环境的放射性照射量达0.0516C/(kg·h)(200R/h)，为人体允许剂量的20000倍。造成300人受放射性严重辐照，19人死亡。1991年中东海湾战争焚烧了大批油井，产生大量烟尘和有害气体，使该地区大气质量明显下降。参加日内瓦会议的50多名气象和石油专家预言会造成广泛的地区性洪灾，并将使科威特下风向地区（包

表3 一些常见大气污染物对人体的危害和症状

污染物	形态，色，嗅觉	进入人体方式	对人体的危害和症状
飘尘	固体粒子	吸入	刺激呼吸道，造成气管炎、支气管哮喘、肺气肿和肺癌等病症；降低空气可见度，减弱太阳紫外线辐射，引起儿童佝偻病；刺激眼睛，使结膜炎等眼病患病率增加；恶化生活卫生条件
二氧化硫	无色，刺激性气体	吸入	对眼、鼻、喉和肺有刺激作用。在低浓度下造成呼吸道管腔缩小，粘液量增加，使呼吸受阻。在较高浓度下，喉头感觉异常，出现咳嗽、喷嚏、声哑、胸痛、呼吸困难、呼吸道红肿等症状，造成支气管炎、哮喘病、肺气肿，甚至死亡。与雾、飘尘等发生化学反应，形成硫酸烟雾后，引起的生理反应比二氧化硫大4～20倍
硫化氢	无色，臭鸡蛋味气体	吸入	低浓度时，刺激眼结膜及上呼吸道粘膜。高浓度时，发生头晕、心悸不安、抽搐、昏迷，最后呼吸麻痹死亡。极高浓度时可发生“电击”式中毒死亡
硫酸	无色、无臭油状液体	吸入蒸气，皮肤接触	能刺激并腐蚀所有粘膜，引起上呼吸道灼伤及可能的肺部损害，侵蚀牙齿的珐琅质，对皮肤的腐蚀特别厉害。毒性类似二氧化硫
一氧化碳	无色、无臭气体	吸入	与血红蛋白的结合力约比氧大210倍，羰络血红蛋白一经形成，离解很慢，导致组织缺氧。轻度急性中毒有头痛、头晕、心跳、恶心、呕吐、腹痛、全身无力等症状。严重时，昏迷、呼吸麻痹而死亡。慢性影响有倦怠、头痛、头晕、记忆力减退、易怒、消化不良等
二氧化氮	棕色，有刺激臭气体，在低温下为黄色液体(N_2O_4)	吸入	低浓度时引起呼吸道粘膜刺激症状，如咳嗽等。高浓度时，引起头痛、强烈咳嗽、胸闷。严重者出现肺气肿等。氮氧化物与碳氢化合物等发生光化学反应，形成光化学烟雾，刺激眼睛，引起红眼病；使空气可见度降低
硝酸	无色，发烟，有刺激臭，腐蚀性液体	吸入蒸气，皮肤接触	放出棕色烟雾，严重腐蚀皮肤和粘膜。毒性类似二氧化氮
氨	无色，刺激臭气体	气体经呼吸道，液体刺激皮肤	低浓度有刺激作用，眼、鼻有辛辣感，流泪、流涕、咳嗽等。高浓度可引起肺充血、肺气肿。皮肤沾染时可引起化学烧伤
氯	黄绿色，刺激臭气体	吸入	低浓度对眼、鼻、呼吸道有刺激作用。高浓度可引起支气管炎、支气管肺炎，甚至肺气肿等。对皮肤灼伤成溃疡、痤疮等，对牙齿酸蚀
氯化氢	无色，有刺激臭气体，发烟	吸入	对皮肤、粘膜有刺激作用，可引起呼吸道炎症
氟化氢	无色，有刺激性气味，强腐蚀性气体，发烟	吸入，皮肤接触	直接接触时刺激、灼伤皮肤、粘膜。吸入时刺激鼻、喉，引起炎症，肺有增殖性病变，氟骨症。食入含氟的食品和水，引起斑牙病和氟骨症
二硫化碳	无色，有恶臭液体	吸入蒸气，皮肤接触	慢性中毒引起神经衰弱，末梢神经感觉障碍，对心血管系统也有一定影响，对皮肤粘膜有明显刺激作用。高浓度时引起急性中毒，头痛、头晕。重者出现昏迷、痉挛性震颤

续表

污染物	形态，色，嗅觉	进入人体方式	对人体的危害和症状
臭氧	无色或带蓝色，有特臭气体	吸入	刺激眼、鼻、肺，为所有粘膜的刺激剂。可能引起肺气肿，严重时死亡
砷化氢	无色，有蒜味气体	吸入	为溶血性毒物。中毒时表现为头痛、恶心、呕吐、颤抖、黄疸、尿血等
氰化氢	无色，有特殊臭味气体	吸入、皮肤接触	易挥发，极毒，吸入中毒表现为喉痒、头痛、头晕、恶心、呕吐。严重中毒时心神不安，呼吸困难，抽搐甚至停止呼吸
甲醛	无色，强刺激臭气体	吸入	刺激皮肤、粘膜，引起皮肤干燥、开裂、皮炎及过敏性湿疹，眼部灼热感、流泪、结膜炎，咽喉炎，支气管炎等
甲醇	无色，有刺激臭气体	吸入	轻度中毒时，头痛、头晕、无力、睡觉障碍等。短时吸入高浓度，出现昏迷、痉挛、瞳孔散大等。长期接触可引起视力减退，甚至失明
苯	无色，挥发性、有芳香味液体	吸入蒸气	高浓度时可引起急性中毒。轻度中毒有头痛、头昏、全身无力、恶心、呕吐等。严重时有昏迷以致失去知觉，停止呼吸。慢性中毒出现头痛、失眠、手指麻木，以及血液系统的一些病变
酚	白色，特臭固体	吸入蒸气，皮肤接触	有腐蚀性，皮肤接触可引起皮疹。吸入后引起头晕、头痛、失眠、恶心、呕吐、食欲不振等，严重者可合并肝肾损害
丙酮	无色、有臭味液体	吸入蒸气	易与水、醇混溶。对皮肤、眼和上呼吸道有刺激，吸入后可引起头痛、头晕等神经衰弱症状
硝基苯	液体	吸入蒸气、皮肤接触	毒性较大，能影响神经系统，引起疲乏、头晕、呕吐、呼吸和体温变化，还能影响到血液、肝和脾。如大面积接触液体，可立即致死
三氯乙烯	无色液体	吸入蒸气	中毒症状为头痛、头晕、嗜睡、疲倦、胃周围神经炎。高浓度时引起急性中毒，恶心、呕吐、心肌和肝损害
光气	气体	吸入	咽喉有干燥或灼烧感，麻木，胸部疼痛，呕吐，支气管炎和可能呼吸困难。能引起严重的或致死的肺部损害
苯并[a]芘	固体	吸入，皮肤接触	强致癌物质，可致皮肤癌、肺癌、胃癌等
铅	蓝白色金属	以烟或粉尘的形式经呼吸道和消化道	可引起头痛、头晕、无力、记忆力减退、睡眠障碍、食欲不振，腹胀、腹痛等。少数可有贫血、神经炎等。牙龈上显“铅线”，尿中有铅
汞	银白色液态金属	蒸气和粉尘经呼吸道，液态经皮肤	主要表现为皮炎、口腔炎、肾炎。慢性中毒表现为头痛、头晕、记忆力减退、失眠或嗜睡、多梦、恶梦、急燥易怒。手指、眼睑、舌震颤。部分有齿龈炎、口腔炎等

续表

污染物	形态，色，嗅觉	进入人体方式	对人体的危害和症状
锰	铜灰色金属	烟或粉尘经呼吸道	症状为头痛、头晕、衰弱无力、嗜睡，记忆力减退。严重时两腿发沉，易于跌倒，说话不利落等，神经系统损害
铍	灰黑色金属	烟或粉尘经呼吸道	表现为四肢无力、气短、咳嗽；长期接触可造成铍肺。后期表现为体重减轻，呼吸困难，伴有肺心病等。接触时还可引起皮疹、溃疡等
镉	白色带蓝金属	烟或粉尘经呼吸道	表现为咽喉发干、咳嗽、胸部发紧、头痛、呕吐。急性中毒引起肺损害。慢性中毒损害肾、肺及骨骼
铬	铜灰色金属	吸入铬酸雾或铬酸盐粉尘，通过皮肤进入	刺激鼻和皮肤，可引起皮炎、溃疡和癌症

括中国西部）气温升高2℃，对粮食作物将产生很大影响。

大气污染对人体潜在性危害最危险的是癌症。其中呼吸道癌症发病率增长较快。据调查，近50年来，全世界癌症发病率特别是肺癌发病率急剧上升。男性肺癌增加10～30倍，女性也增加3～8倍。癌症的多发，特别是城市肺癌的飞速增加，是与大气污染密切相关的。

大气中的致癌物很多[76]，较主要的有多环芳烃，如硝基多环芳烃、苯并[a]芘、苯并[a]蒽、苯并[b]萤蒽、苯并[j]萤蒽、二苯并[a, e]芘、二苯并[a, h]芘、二苯并[a, h]蒽、䓛等，有机杂环化合物如苯并[e]吖啶、二苯并[a, h]吖啶、二苯并[e, g]咔唑等，还有二噁英，砷、铍、镍、铬、石棉及放射性物质。它们大都存在于燃烧矿物燃料的排放物、垃圾和塑料制品的焚烧挥发物，汽车排气、烟卷的烟雾、沥青烟气、矿尘之中，随着在空气中的传播扩散，经呼吸道或皮肤进入人体，或长期吸入而造成潜在危害，最终导致癌病的多发。

一些常见的大气污染物对人体的危害和症状列于表3中。

3.3. 对动植物的危害

3.3.1. 对动物的危害

大气污染对动物有直接的和间接的二方面危害。在污染严重时，动物吸入污染物引起呼吸道感染，发生中毒或死亡。墨西哥波查里加事件中，该地区有一半的家畜因硫化氢中毒而死亡。英国伦敦烟雾事件，市内350多头牛中有66头中毒或死亡。

大气污染对动物最普遍而严重的影响是通过间接途径受害。大气污染物沉降到水体和土壤中，通过生物作用，毒物在牧草和水中积累，动物饮食后，会引起中毒。牛羊吃了氟污染的牧草后，会出现长牙病。含砷牧草会使牲畜砷中毒而脱毛和关节肿大畸形。含铅废气污染牧草，使牛马食用后四肢神经麻痹，造成跛足或瘫痪。烟尘进入动物体内，会累积在肺部和淋巴结。引起尘肺等疾病[79,80]。

3.3.2. 对植物的危害

大气污染物对植物的危害，大多是通过叶表面的气孔，进入植物体内而造成的。植物受大气污染的危害有急性、慢性和不可见之别。急性危害大都是高浓度的污染物短期内对叶片的作用，出现坏死斑。慢性危害是长期与低浓度污染物接触，使植物生长受阻，发育不良，出现失绿、早衰等现象。不可见危害只造成植物生理上的障碍，在某种程度上抑制植物的生长，但一般不显现症状。危害的机理是：污染物进入植物活体组织后，干扰了酶的作用，阻碍了各种代谢机能；同时，有毒物质在植物体内，还可以进一步分解或参与合成过程，产生新的有害物质，进一步侵害机体的细胞和组织，并使其坏死。

对植物危害较大的大气污染物有二氧化硫、氟化物、光化学氧化剂和乙烯等。氮氧化物也会伤害植物，但毒性较小。氯、氨和氯化氢等亦有毒，但一般都由于事故性泄漏引起，危害范围较小。二氧化硫对植物危害多发生在生理功能旺盛的“功能叶”片上。首先从气孔周围

的细胞开始，然后逐渐扩散到海绵组织细胞，再到栅栏组织细胞，表现为叶绿体的破坏，组织脱水并坏死，出现不规则状的点状、条状或块状的坏死区，颜色以灰白和黄褐色居多。组织坏死的原因有多种解释，近来研究表明，二氧化硫侵入叶组织后，溶于浸润细胞壁的水分中，产生SO_3^{2-}或HSO_3^-，然后被细胞氧化成SO_4^{2-}。在氧化过程中，可能产生自由基（特别是O_2^-），它会引起膜脂的过氧化，从而伤害膜系统。同时SO_3^{2-}有破坏蛋白质中双硫键的作用，这可能与二氧化硫的致毒作用有关。

氟化物（主要是HF）对植物的危害不发生在“功能叶”片上，而对幼芽、幼叶影响最大。典型症状是叶尖和叶缘坏死，伤区和非伤区之间常有一红色或深褐色界线。出现枝梢顶端枯死、失绿和过早落叶现象。危害的机理，一是由于氟化物与叶片中的钙发生反应，形成氟化钙，会干扰酶的作用，阻碍代谢机能，破坏叶绿体和原生质；从而失水变干，成为深褐或黄褐色。二是由于氟化物贴附在叶片上，影响光合作用和呼吸作用。氟化氢对不同种类植物的影响与二氧化硫不同，有时恰成相反。如唐菖蒲对二氧化硫抗性很强，而对氟化氢则很弱。茄子、番茄、紫花苜蓿则反之。

由光化学烟雾产生的光化学氧化剂，如臭氧、过氧乙酰硝酸酯（PAN）对植物的危害很大。臭氧危害的症状一般出现在叶面上，呈密集的细小斑点。主要危害栅栏组织，有些植物在上表皮呈现褐、黑、红或紫色，还可能发生失绿斑块和褪色。针叶树会出现顶部坏死现象。臭氧污染对中龄叶敏感，未伸展幼叶和老叶有抗性。PAN主要伤害幼叶，出现的症状比较特殊。受害初期，叶背面呈现银白色，进一步发展呈青铜色，严重时变成褐色。氧化剂伤害不出现可见症状时，也会破坏植物质体，使生长明显受阻。光化学烟雾严重地影响农林业的发展。美国光化学烟雾对农作物、树木的影响遍及27个州。1959年加利福尼亚州农业区谷物和蔬菜由于大气污染造成的损失达800多万美元。距洛杉矶以外2000m高山上100万株松树枯死，柑桔严重减产，葡萄质量降低，产量降低60%以上。

乙烯对植物的危害是发生落叶、落果和偏向生长及幼枝弯曲等现象。其原因是因干扰了植物生长发育中的正常调控机构，引起异常反应。

3.4.　全球性和区域性污染的危害

大气污染物一旦进入高层大气后，因水平广域扩散，而分布到洲际、甚至波及全球范围，引起全球性的污染。当今人类社会面临的三大全球环境问题：酸雨、臭氧层破坏和温室效应，都是大气环境遭受严重污染的后果。

3.4.1.　全球性的酸雨危害

历史资料表明，30年代的降水不呈酸性，但之后降水酸度与年俱增，到50年代，酸化的趋势十分明显，北美和西欧许多地区出现酸雨区，酸化中心出现在英格兰东南部、法国北部和波兰境内。70年代以来，欧洲降雨的酸度每年增加10%，pH值在4.5以下的地区在向外扩展，几乎遍及全欧，北欧最为严重。美国的酸雨已越过密西西比河，由东向西蔓延。苏联和东欧的酸化中心也在扩大，正向中欧酸度增加的地区相联接。日本东京、名古屋、横滨等地亦出现酸雨。中国长江以南正在形成大面积的酸雨区，最严重的是重庆、贵阳和柳州。因而，酸雨（更确切地称为酸性降水）已成为超越国界的全球性环境污染问题。

酸性降水的危害和潜在的影响是广泛的，也是深远的，它主要表现在对生态系统的影响[81~83]。

（1）对土壤生态系统的危害　酸雨引起土壤酸化、改变土壤的物理化学性质。受酸化的土壤又进一步影响土壤微生物的原有作用和植物的生长。在土壤盐基饱和度低的地区或土层薄的岩石地区，酸性降水降落地面后不能得到中和，可使土壤、水体酸化。酸雨进入土壤后，将土壤中的钙、钾、镁等营养元素溶出，随后流失，使微生物固氮和分解有机质的作用受到抑制，从而造成土壤的贫瘠化。土壤酸化还会使固定在土壤中的有毒金属如铝、铜、镉等溶解出来，随水分被植物吸收，影响植物的生长或造成死亡。

酸雨降落到植物的叶表面，由于酸性降水中的游离氢离子对叶片的直接作用，使其更易受损。高酸度的雨水使叶片的蒸腾作用增强，造成叶面营养物质的淋失，还会使光合作用效率降低，叶和其它器官早衰、脱落，花粉活力降低，受精过程受阻，种子发芽率降低等。杉、柏等针叶树对酸雨最为敏感，中欧和加拿大的针叶林大片受酸雨危害而死亡。

（2）对水生生态系统的危害　由于湖泊、河川及地表水被酸化，殃及水生生物，特别是对鱼类的伤害最为明显而突出。在酸性水体中，pH值降到5以下时，鱼卵不能孵化成长；流域土壤和水体底泥中的有毒金属铝被溶入水中，进入鱼鳃，阻碍呼吸，使其窒息死亡。酸化水体会导致水生生物的组成结构发生变化。瑞典和挪威南部及美国东北部许多湖泊中已无鱼类。瑞典18000个大中湖泊已被酸化，其中约4000个严重酸化，水生生物遭到很大伤害。

（3）其它危害　酸雨腐蚀金属结构和石质建筑设施，损坏各种人工制品、文物古迹，世界各国都遭受损失，其数额巨大可观。酸化湖泊和地下水源后，饮用水管道中的有害金属（如铜、铝）溶出量增大，影响饮用水质量，危害人体健康。

3.4.2.　臭氧层破坏——对地球生命系统的影响

离地面20～25km的平流层大气中，有一层含臭氧

浓度较高的臭氧层（其体积浓度约10ppm），能吸收太阳光中的紫外线（242～320nm），构成了防止太阳紫外辐射到达地面的保护层，从而保护了地球的生命系统。近20～30年来出现了臭氧的损耗现象，发现南北极有“臭氧洞”。自1969年以来，横跨美国、加拿大、日本、中国、苏联、西欧等国的广阔地带，臭氧层浓度下降了3%。

产生“臭氧洞”的原因，有多种解释，近年来较多的研究表明，这是由于对流层中一些化学惰性大、不溶于水、寿命较长的痕量气体，进入平流层后会光解产生活性很强的氯原子、HO自由基，进而与臭氧作用，转化为氧。最重要的痕量气体有氯氟烃、甲烷和一氧化二氮（N_2O）。经研究得知，1个氯原子能分解10万个臭氧分子，以致只要很少量的氯氟烃就对臭氧层的破坏作用很大。臭氧损耗使臭氧层变薄，射到地面的紫外线强度增大，导致了地球上生物和人类受其辐照的危害。

据研究表明，紫外辐射会破坏生物蛋白质、损伤脱氧核糖核酸（DNA），造成细胞死亡，改变生物遗传性质，使人类皮肤癌发病率增高。当臭氧减少1%时，抵达地面的紫外线强度将增加2%，人类皮肤癌患者将增加2～4%。紫外线辐射会损害人的免疫系统，降低人体对单纯性疱疹和热带寄生虫的抵抗力，伤害眼睛导致白内障，使呼吸道疾患者增多；减慢植物光合作用、发育延迟、抗病力减弱，导致农作物减产；并能穿透10m深的水层，杀死鱼类幼苗、浮游植物和微生物，从而中断海洋食物链和自由氧的来源，影响生态平衡和水体的自净能力，危及海洋生态系统和渔业的发展。

臭氧层的减薄还会促进地面光化学的反应，使对流层臭氧浓度增高，产生大量光化学烟雾，加剧大气污染和对植物的损害。紫外辐射促使液相光化学反应的发生，使雨水中生成更多的过氧化氢，导致酸雨大幅度的增加。臭氧和氯氟烃也是温室气体，它们能使大气层加热，影响地球热平衡和造成全球气候变化[22,84～86]。

臭氧层的损耗，引起了世界的关注，召开了一系列政府级的国际会议，提出了控制的建议，订出了一些国际协议。如1985年3月在维也纳签订的《保护臭氧层国际公约》、1987年9月在加拿大拟订了《蒙特利尔协定书》，为限制与削减氯氟烃的使用与生产等作出了规定。

3.4.3. 温室效应——对全球气候的影响

大气中的一些微量气体如二氧化碳、氯氟烃、甲烷、一氧化二氮和臭氧等能吸收来自地球的红外辐射（热能），而使近地面层的空气温度增高，改变地球辐射能量的收支平衡，导致全球气候的变暖。这种温室气体使地面大气层增温的热效应，称之为“温室效应”。

近100年来二氧化碳在大气中的浓度增长了近30%，地球增温0.3～0.7℃。1990年大气中二氧化碳的体积浓度约354ppm，并以0.5%年增长率在增长着。甲烷近百年来浓度上升了1倍多，1990年全球甲烷的平均体积浓度达1.72ppm，其温室效应比二氧化碳要强20倍。同时，一氧化二氮体积浓度已达310ppb，并以每年0.25%的速率增加。90年代初期全世界使用氯氟烃每年已超过1Mt，年增长率为4%。它的温室效应亦比二氧化碳强得多（1个氯氟烃分子的温室作用相当于1万个二氧化碳分子的作用）。据预测这些温室气体的体积浓度总量（均折算为二氧化碳浓度）到2030年将达到590ppm，为工业化前（1850年）浓度（约270ppm）的2.2倍。这将使中纬度地面平均温度升高2～3℃，两极地面升温6～10℃。由大气污染引起的温室效应而导致全球气候变暖，其后果是严重而广泛的[84,87～90]。据研究推测其主要的影响如下。

（1）海平面上升的影响　据估算当全球气温升高1.5～4.5℃时，由于南、北极冰盖融化、冰川消退，将使世界海平面上升0.2～1.65m。这会引起沿海海岛和城市大片淹没、港口毁坏、海滩侵蚀、海岸线大幅度更变、海水倒灌和洪水加剧、土壤盐渍化、沼泽地增大，物种繁殖、农业和渔业生产布局与产量，受到很大冲击[91～94]。

（2）天气变化的影响[85,95～97]

a. 海洋增温使更多的水分蒸发，气流速度加快，热带风暴能量将比现在大50%，时速超过350km的飓风和台风将频繁发生，港口、沿海城市设施受破坏，航运渔业受到严重影响。

b. 引起温度带向北移动，使高纬度地区冬季增温10℃以上（北移了10个纬度），冰岛气温将近于现在苏格兰的东北部，温度带南移了1000多公里（约10个纬度）。中国徐州、郑州一带的冬季温度将与现在杭州、武汉相近（北移34～35个纬度）。

c. 降水带发生变化。全球降水总量可能增加7～11%，但不同地区差异很大。这使北半球冬天变短、变湿，夏天变长，变干燥；亚热带地区变得更干旱，而热带地区则变得更多雨潮湿。

d. 农林生态系统的影响。对种植业、林业、牧业和渔业的影响有利亦有弊。从总体上看，大气中二氧化碳增多，对世界粮食生产和扩大作物种植区域是有利的。对北半球自然植被产量将会提高。从全球看，所有作物的种植区域都有向高纬度扩展的趋势。有人估计，对非洲、中东和中国的部分地区将变得更湿润而有利于农业生产，但对苏联、中国、加拿大和美国的一些重要产粮区是不利的。气候增暖将使森林面积和苔原面积减少，荒漠面积扩大；植被带北移，冷型温带森林和温带草原将代替目前的北方森林；而亚热带森林将变为热带森林，现今北极地区的苔原可能完全消失。由于气候转暖，某些动植物物种可能因不适应新的环境条件而减少甚至灭种，但害虫却会加速繁殖，使病虫害加剧[98～100]。

全球气候变暖，使大气运动（即全球风场）发生变

化，随之洋流亦发生变化，影响鱼群的回游，可能会导致世界渔场位置和范围发生巨大的变化。海洋水温升高，改变水生生物的生存条件，促使鱼类等水生生物的迁移，将改变生物种群的分布。

综上所述，温室效应导致的全球气候变暖，将给自然生态系统和人类社会系统以很大的冲击。应该指出，全球气候变化是个多因素、复杂系统综合作用的结果。现今的种种认识、推断或估计未免有某种程度上的不确定性或局限性。目前国际间正在进行密切合作，以获得更多的实际数据和资料，进一步进行综合的预测研究。

4. 大气污染防治

大气污染的起因总是由某种发生源（包括污染源与非污染源）造成的。常见的主要工业污染源有燃烧、物料加工和输送、工艺和贮存器的泄漏及蒸发、通风排气及颗粒物粉碎工艺过程等。

大气污染的防治一般采用控制工艺与控制排放的方法，以防止或减少污染物进入大气环境，控制工艺可采用某种装置回收、利用或使污染物分解，改变其物理性质或化学性质，使其无害化或减少其有害程度，再排入陆地或水体中等。控制排放主要是对污染物进行大气扩散的控制。采用高烟囱稀释污染物，可控制近距离的大气污染，但这只是权宜之计，可能会造成广域污染。调节温度和生产条件以达到控制污染物的排放，亦是防治污染的重要措施之一。

要进行大气污染的防治，必须了解下列问题：污染物的特性，排放速率，在原料、工艺循环、生产速率、运输、贮存过程中的变化状况以及污染物如何进入大气环境，其扩散、去向和浓度的时间空间变化规律等。

化学工业的多样性与复杂性，构成了化工污染物的种类多、数量大，所采用的污染控制技术也是最复杂的工业之一。当前许多大气污染的控制是与化工技术改造相结合的，通过设备的设计、化学分离或工艺改革等来实现对各种污染物的排放控制。

4.1. 大气环境质量控制

所谓大气环境质量一般指大气环境对人群的生存、活动和社会经济的发展所具的适宜程度。控制大气污染，改善大气环境质量，可达到人群生活舒适的要求和经济持续发展的要求；因此，环境质量控制又具有人类与环境相协调的含意。大气环境质量是环境要素中质量的重要组成部分。它包括物理的、化学的和生物的三部分。如噪声污染和温室效应都会引起物理环境质量的影响。人为排入大气各种有毒有害物质，会造成化学环境质量的恶化。大量病菌、微生物进入大气，会使生物环境质量下降。为了判别大气环境质量的好坏，就须根据大气环境质量标准进行大气质量评价，以便了解大气质量过去、现在和未来的发展趋势及其变化规律；掌握该地区主要的污染源和污染因子，从而有针对性地制定改善大气质量、控制污染方案与防治对策；并可为拟订国家或地方的大气环境标准、法规、条例提供科学依据，为新建、改建、扩建工程技术项目的实施、生产布局的方案提出决策性的意见。所以，大气环境质量评价是大气环境管理的重要手段之一。

中国大气环境质量标准（GB 3095－82）[101]是1982年由国务院原环境保护领导小组颁布的。规定了6种空气污染物的三级标准浓度限值，见表4。

表4　中国大气环境质量标准

污染物	浓度限值，mg/m³（以标准状态计）			
	取值时间	一级标准	二级标准	三级标准
总悬浮微粒	日平均①	0.15	0.30	0.50
	任何一次②	0.30	1.00	1.50
飘尘	日平均	0.05	0.15	0.25
	任何一次	0.15	0.50	0.70
二氧化硫	年日平均③	0.02	0.06	0.10
	日平均	0.05	0.15	0.25
	任何一次	0.15	0.50	0.70
氮氧化物	日平均	0.05	0.10	0.15
	任何一次	0.10	0.15	0.30
一氧化碳	日平均	4.00	4.00	6.00
	任何一次	10.00	10.00	20.00
光化学氧化剂(O_3)	一小时平均	0.12	0.16	0.20

①“日平均”为任何一日平均浓度不许超过限值。

②“任何一次”为任何一次采样测定不许超过的浓度限值。不同污染物，“任何一次”采样时间见有关规定。

③“年日平均”为任何一年的日平均浓度值不许超过的限值。

大气环境质量标准中将全国分为三类大气环境质量区。

一类区　为国家规定的自然保护区、风景游览区、名胜古迹和疗养地区。一般执行一级标准。

二类区　由当地人民政府划定。为城市规划中确定的居民区、商业交通居民混合区、文化区、名胜古迹和广大农村等。一般执行二级标准。

三类区　由当地人民政府划定。为大气污染比较重的城镇和工业区，以及城市交通枢纽、干线等。一般执行三级标准。

此外，1973年国家计委、国家建委和卫生部联合颁发了《工业“三废”排放试行标准》[102]（GBJ 4－73），其中废气排放标准对5种工业部门规定了13类有害物质

的容许浓度和排放量。这些有害物质有二氧化硫、二硫化碳、硫化氢、氟化物、氮氧化物、氯、氯化氢、一氧化碳、硫酸雾、铅、汞、铍化合物、烟尘和生产性粉尘等。1980年我国卫生部颁布的《工业企业设计卫生标准》(TJ 36—79)[103]中有《车间空气中有害物质的最高容许浓度》,规定了111种有害物质和9种生产性粉尘在工作地点空气中的最高容许浓度，以及《居住区大气中有害物质最高容许浓度》规定了34种有害物质在空气中的最高容许浓度。这些标准都是进行大气环境质量评价的重要依据。

4.2. 大气污染防治对策

为了有效地控制大气污染，必须采取综合防治与单项治理相结合的方式来进行，才能确保生产发展与环境保护的同步实现。

4.2.1. 综合防治措施

在污染综合防治中，广泛应用系统工程的原理和方法，发展管理工程（包括预测、评价、规划、信息反馈等），技术工程（包括区域和企业的综合防治技术）和生态工程（包括绿化、土地处理及其它人工生态系统等），从整体上对经济发展和环境保护进行规划、设计和协调，以寻求最优的防治污染的方案[104~106]。中国大气污染综合防治的措施主要有下列几个方面。

(1) 改变能源结构，采用低污染或无污染能源　煤烟型大气污染是中国城市大气污染的主要特征。改革中国能源结构，提高低污染能源（如天然气、沼气）和无污染能源（如太阳能、风力、水力等）在总能源消耗中所占比例，可大量地减少燃煤排放的大气污染物及其对环境的影响。

(2) 合理工业布局　工业布局合理，有利于充分利用大气的自净作用，从而可减轻大气污染，便于有效地控制和管理大气污染源，避免工业区与居民区之间影响，使不同企业生产与排放的“三废”能相互配合与利用，保证发展生产与保护环境的同步协调。

(3) 区域集中供暖供热　采取区域集中供暖与供热，以减少分散的热效率低的小炉灶、小锅炉，便于利用废热，使用高效率除尘器等，从而可有效控制烟尘排放，改善大气环境质量。

(4) 减少交通废气污染　内燃机排气是城市大气污染的重要来源之一。采用汽车尾气催化净化器，消除一氧化碳、氮氧化物的污染。改进内燃机结构、采用无铅汽油或甲醇等代用燃料。开发无污染能源，如氢燃料等用于汽车、飞机、轮船和火车等交通工具。

(5) 绿化造林、发展植物净化　利用植物调节气候，截留粉尘、吸收大气有害气体，可在大面积范围内，长时间地、连续地净化大气。在大气污染物影响范围广、浓度低的情况下，有选择地扩大绿地植被面积。是大气污染综合防治具有长效与多功能的措施。

(6) 加强大气污染物的治理　在采取上述综合防治的措施基础上，还应针对不同污染源，采用各种治理的技术，控制污染物的排放浓度或排放总量，使不超过该地区的环境容量。

4.2.2. 大气污染物的治理

大气污染物的治理是控制工业污染源的重要环节，其主要目的是要消除或减少污染物进入大气，其基本措施有三，即消除污染源，减少污染物的排放量和在工艺生产过程进行治理。

(1) 消除污染源　通过改变原材料、燃料，改变生产运行方式，改变生产步骤，循环利用废气或污染物等办法来减少、防止或消除污染物。此外，利用压力容器，将出料容器排放口与进料容器相连及对旋转轴、阀门等设备漏隙处进行密封处理也是减少污染物排放的措施。

(2) 减少污染物的排放量　包括减少大气污染物的作业点，减少气流中夹带污染物数量，循环部分废气和利用捕集罩捕集污染物并确保所需的最低空气量。

(3) 对生产工艺过程进行治理　化工生产中大气污染物的治理，绝大部分是与生产过程密切结合的，如利用生产设备处理大气污染物，在生产流程中回收、稀释、转化大气污染物等。也有一些污染物的处理是在生产流程末端予以安排的，也属于生产车间的一个部分。

5. 主要污染物的治理技术

5.1. 消烟除尘[107~114]

大气污染物相当大的数量为烟气与粉尘，消烟除尘包括消烟、除尘两方面。

消烟　主要是改进燃烧方式、控制燃烧条件，将黑烟消除在燃烧过程之中。常采用加入二次风等方法促使完全燃烧。

除尘　工业废气中的颗粒物，一是固体物质在机械加工过程中悬浮于气体中的粉尘，如采矿工业中凿岩、爆破，化学工业生产和贮运过程中的固体粉状原料、产品和中间产物，电力和冶金工业燃料燃烧过程中的排放物及金属粉尘，机械工业中翻砂和金属切削过程中产生的尘粒，建筑材料工业中原料的破碎、筛分、运输、包装时排放的颗粒物，纺织工业在清花、梳棉、纺织过程中的纤维絮状物等。另一类是在燃烧、高温熔融和化学反应等过程中产生的固体颗粒物悬浮中气体中排放的各种烟尘，如金属冶炼、铸造过程中产生的烟气，化工生产中各种化学反应排放的烟尘等。

采用除尘技术是控制尘粒污染的有效措施，常用的各种除尘设备，按其作用原理可分为四种类型。

(1) 机械除尘　利用机械设备将尘粒从气流中分离出来。按除尘机械力的不同，设计出重力除尘器、旋风除尘器等，适用于含尘浓度高和颗粒较大的气体。其特点是结构简单，基本建设投资和运转费用低，气流阻力小，压力损失一般为98～686Pa（10～70mmH_2O）；但除尘效率不高，一般只有40～70%。其中旋风除尘器的压力损失最大可达1470Pa（150mmH_2O），除尘效率可达90%。

(2) 洗涤除尘　利用水洗涤含尘气体，使尘粒与液滴或液膜碰撞而被俘获，并从气流中分离出来，随水排出。按除尘作用的过程不同，设计出旋风洗涤除尘器、喷射式除尘器、文丘里除尘器（亦称文丘里洗涤器）等。其优点是除尘效率比机械除尘要高，一般能达到80～95%，高效洗涤除尘器可达99%；缺点是除尘器的气流阻力和用水量大，运转费用高，洗涤水必须经处理后，才能重复使用或排放。

(3) 过滤除尘　常用的是袋式除尘器。滤袋材料采用天然纤维、合成纤维或玻璃纤维。要求过滤材料具有良好的机械强度和耐热性、耐腐蚀性、袋式除尘器的特点是除尘效率高，可达到99%，操作简便、但占地面积大，维修费用高，适用于处理含尘浓度较低的气体。可以除去粒径大于0.1μm的干尘粒。袋式除尘器有低速袋式除尘器、脉冲袋式除尘器和颗粒层除尘器等。此外，还有用微孔陶瓷作滤料的陶瓷过滤除尘器。

(4) 静电除尘　在集尘电极和放电电极之间通过30～60kV的高压直流电，在放电电极附近即产生电晕放电，使气流中的尘粒带有电荷，带电尘粒被吸引而聚集到集尘电极上，集尘电极上的尘粒用震荡装置消除。静电除尘器有板式和管式、水平流式和垂直流式、干式和湿式等。其特点是气流阻力小，能处理高温气体中的尘粒，除尘效率可达90～99.9%，不受尘粒所含水分的影响，适于处理含尘浓度低、尘粒粒径为0.05～50μm的气体。缺点是设备投资、维持和维修费用高，占地面积大。尘粒的电学性质对除尘效率有影响，特别是对<1μm的细粒其除尘效率会降低。

此外，还有利用声波和磁力作用的声波除尘器和高梯度磁力除尘器等，可除去粒径较小的尘粒。为提高除尘效率，可将不同特点的除尘器组合使用。如适于净化高浓度、大粒径含尘气体的除尘器可与适用于净化低浓度、小粒径含尘气体的除尘器联合使用。

5.2.　常见污染气体的治理技术

大气中的气体污染物种类繁多，现将常见的一些主要工业污染物治理的技术概要叙述。

5.2.1.　二氧化硫

工业排放二氧化硫的控制方法通常有高烟囱排放和烟气脱硫、燃料脱硫等[115～120]。

高烟囱排放是将二氧化硫在大气中稀释扩散，利用自然净化能力达到降低大气中浓度的方法。此法虽能减轻污染源地区大气中二氧化硫的浓度，但不能减少排出污染物的总量，会造成下风向邻近地区的污染，并使二氧化硫在大气中有足够的时间转化为硫酸盐气溶胶，而飘移到较远地区，造成酸沉降污染，故高烟囱排放只是权宜之计，而不是治本之法。通常都采用排烟脱硫或燃料脱硫。

(1) 排烟脱硫　又称烟气脱硫。是从燃料燃烧或工业生产的废气中去除二氧化硫的技术。排烟脱硫有80多种方法，按其所用的吸收剂或吸附剂的形态和处理的过程，可分为干法和湿法两大类（见表5）。

表5　排烟脱硫方法分类

类别	方法	反应方式	再生方法	回收物
干法	石灰粉吹入法	气流输送，气固反应，流化床		$CaSO_4$
	活性炭法	固定床，移动床，流化床，气固反应	水洗，加热，惰性气体或蒸汽脱吸	稀H_2SO_4，浓SO_2，S，$CaSO_4$等
	活性氧化锰法	气流输送，气固反应	NH_4OH，空气再生	$(NH_4)_2SO_4$
	氧化铜法	流化床吸收	移动床加热再生	SO_2
	催化氧化法	固定床催化反应		H_2SO_4，$(NH_4)_2SO_4$
	氨吸收法	吸收，气液反应		$(NH_4)_2SO_4$，$CaSO_4$，SO_2
湿法	石灰石或石灰乳吸收法	吸收，气液反应		$CaSO_4$、SO_2
	氧化镁吸收法	乳浊液	结晶分离加热再生	H_2SO_4，SO_2
	钠（钾）吸收法	溶液吸收	加热，中和复反应再生	Na_2SO_3，Na_2SO_4，$CaSO_4$，SO_2
	氧化吸收法	溶液吸收催化氧化	氧化再生	$CaSO_4$
	络盐生成吸收法			

a. 干法 用固态吸附剂或吸收剂去除烟气中二氧化硫的方法。此方法流程简单，处理后的烟气湿度低，不形成白烟。其缺点是脱硫效率低，固体吸收剂和副产物的再生和处理复杂，脱硫装置庞大，投资费用大。目前工业上应用的干法排烟脱硫主要有石灰粉吹入法、活性炭法和活性氧化锰法。

(a) 石灰粉吹入法。将石灰石（$CaCO_3$）粉末吹入燃烧室内。在1050℃高温下，$CaCO_3$分解成石灰（CaO），并和燃烧气体中的二氧化硫反应生成$CaSO_4$。$CaSO_4$和未反应的CaO等颗粒由集尘装置捕集。吹入的石灰石粉通常为化学计量的2倍。此法脱硫率约为40～60%。

(b) 活性炭法。用多孔粒状、比表面积大的活性炭吸附烟气中二氧化硫。把含有二氧化硫和氧的气体在约100℃时通过活性炭床层，吸附在活性炭上的二氧化硫和氧反应生成三氧化硫。当气体中有水蒸气存在时，三氧化硫变成硫酸而被活性炭吸附。从活性炭孔隙脱出吸附产物的过程称为脱吸或解吸。用水脱吸可回收浓度为10～20%的稀硫酸，用高温惰性气体脱吸可得浓度为10～40%的二氧化硫；用水蒸气脱吸可得浓度为70%的二氧化硫。

(c) 活性氧化锰法。用粉末状平均粒径约40μm的氧化锰（$MnO_2 \cdot nH_2O$）吸收剂加在吸收塔内吸收烟气中的二氧化硫。这个过程中，有部分MnO_2、nH_2O生成硫酸锰，硫酸锰同泵入氧化塔内的氨和空气中的臭氧作用，再生成氧化锰吸附剂和硫酸铵水溶液，后者即为此法的回收产物。

此外，还有氧化铜法、熔融盐法、催化氧化法和催化还原法等，但应用尚不多。

b. 湿法 用液态吸收剂吸收烟气中二氧化硫的方法。此法投资小，操作维护较易，反应速度快，脱硫效率高，故采用较多。根据使用的吸收剂种类或副产物的不同，可分为氨吸收法、石灰石或石灰乳吸收法、氧化镁吸收法、钠（钾）吸收法和氧化吸收法等。

(a) 氨吸收法。用氨水作吸收剂吸收烟气中的二氧化硫，生成亚硫酸铵和亚硫酸氢铵。吸收效率在90%以上。根据回收的副产物不同，氨吸收法可分为氨-硫酸铵法、氨-石膏法、蒸气解吸法和氨-硫磺回收法。氨-硫酸铵法是在吸收液中加入氨水，生成亚硫酸铵，在氧化塔中用空气加压氧化，可回收硫酸铵；在吸收液中加入硫酸，则得到硫酸铵并回收浓二氧化硫，氨-石膏法是用氨水调整吸收液的pH值，在氧化生成硫酸铵的溶液中加入氢氧化钙生成硫酸钙和氨水，氨水为吸收剂可循环使用。蒸气解吸法是将吸收液减压加热以分解亚硫酸氢铵，生成亚硫酸铵并回收浓二氧化硫。分离出亚硫酸铵结晶后的溶液返回作循环吸收液。氨-硫磺回收法则是使吸收的溶液加热浓缩，分解出二氧化硫、氨和水蒸气的混合气体，加入还原气体硫化氢，可回收单体硫。

(b) 石灰石或石灰乳吸收法。以碳酸钙粉末和氢氧化钙为吸收剂脱去烟气中的二氧化硫，副产物为$CaSO_4 \cdot 2H_2O$（石膏）。石灰乳吸收法对二氧化硫吸收的效率决定于吸收液的pH值和吸收时的液气比。如吸收液pH值近于6，液气比大于4，脱硫率达90%以上。石灰乳浓度通常为5～15%。石灰乳浓度增高，吸收速度就降低。图3为此法简要流程。

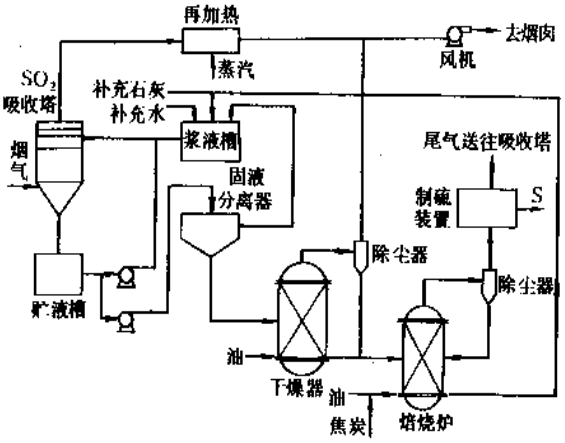


图3 石灰-石灰石湿式洗涤流程

(c) 氧化镁吸收法。用pH值8～8.5的5%MgO乳浊液为吸收剂，回收烟气中的SO_2。$Mg(OH)_2$吸收液与烟气中的SO_2反应生成物经脱水、干燥后，成为晶体状的亚硫酸镁和硫酸镁。可采用沥青焦煅烧，回收MgO和高浓度SO_2。MgO用水调制成乳浊液，可循环使用。高浓度SO_2可制硫酸和单体硫。

(d) 钠（钾）吸收法。用氢氧化钠、氢氧化钾或碳酸钠、碳酸钾等碱性溶液为吸收剂吸收烟气中的SO_2，生成亚硫酸钠和亚硫酸氢钠，或亚硫酸钾和亚硫酸氢钾。在工业装置上多用NaOH或Na_2CO_3作为吸收液。吸收液吸收SO_2后有多种处理方法。主要有抛弃法、直接利用法和回收法。抛弃法是将含亚硫酸盐的吸收液经氧化直接排入环境。直接利用法是将含Na_2SO_3的吸收液输送造纸厂蒸煮纸浆。回收Na_2SO_3和Na_2SO_4法是用NaOH调整吸收液的pH值，并浓缩吸收液，从中析出Na_2SO_3；也可用NaOH调整吸收液的pH值，经空气氧化，使Na_2SO_3氧化成Na_2SO_4，再浓缩析出Na_2SO_4。回收SO_2法是把含$NaHSO_4$的溶液的pH值控制在5.8～6之间，加热分解回收高浓度SO_2，生成的Na_2SO_3结晶加水再生，循环使用。图4为美国威尔曼-洛德公司（简称W-L法）开发的亚硫酸钠循环法流程。回收$CaSO_4$法是在吸收液中加入$CaCO_3$粉末或$Ca(OH)_2$搅拌，进行复分解反应，生成Na_2SO_3和$CaSO_3$，经空气氧化可回收$CaSO_4$。

氧化吸收法在液相中用氧化剂或以铁离子为催化剂，以空气为氧化剂，使SO_2氧化成SO_3，再用H_2SO_4吸

收 SO_3。如用次氯酸钠（NaClO）氧化剂吸收 SO_2，生成 H_2SO_4 和 NaCl，吸收液加入 $Ca(OH)_2$，可回收 $CaSO_4$。回收 $CaSO_4$ 后，吸收液电解，可再生 NaClO 循环使用。

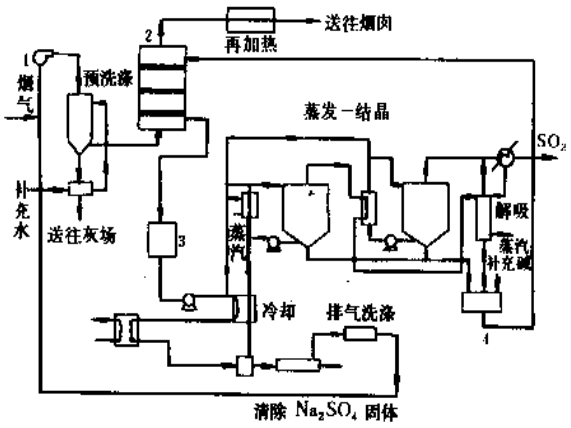


图4　W-L法流程

1—风机；2—吸收器；3—贮液槽；4—溶解槽

以上诸法在工业上均有采用。中国现用湿法较多。但总的趋势是向干法发展，其中尤以石灰粉吹入流化床法更引人注意，国外已有应用。

新的排烟脱硫技术，如冷冻脱硫、海水脱硫、电子射线脱硫和膜分离技术脱硫等尚在探索研究中。

(2) 燃料脱硫　大气 SO_2 的污染，主要是含硫燃料燃烧造成的。为防止污染，可选用低硫燃料。一般净化后的气体燃料（如低硫天然气、焦炉煤气、高炉煤气和发生炉煤气）都为低硫燃料，直接燃烧基本上不会造成 SO_2 污染。固体燃料和液体燃料的含硫量因产地而异。1t 煤约含 5～50kg 硫，1t 原油约含 5～30kg 硫，重油含硫量高于原油 1.5～2 倍。燃烧时形成的 SO_2 为可燃硫量的 2 倍。因此，预先对燃料脱硫，是防止 SO_2 污染的基本方法之一，它比排烟脱硫更具有普遍意义。

a. 重油脱硫　重油是原油经分馏提取汽油，轻油和煤油后剩下的残油，与一定比例轻油相配合而成的。原油中约有 80～90%的硫分留在残油中，当配成重油时，此硫分全部转入重油中。进入重油的硫主要是有机硫化物。为使重油硫分降低，必须切断硫化物中 C—S 键，使硫变成简单的固体或气体化合物从重油中分离出来。目前采用的方法是加氢脱硫法。此法是在催化剂的作用下，使高压 H_2 进行反应切断 C—S 键；并与碳发生置换反应，形成 H_2S，从油中逸出。根据工艺过程的不同，又可分为间接脱硫法和直接脱硫法。

(a) 间接脱硫法。通常用 γ-氧化铝作载体，以铁、钴、镍、铂、铬、钼、钨等金属为催化剂，把常压蒸馏残油进行减压蒸馏，分成馏出油与残油。单将馏出油加氢脱硫后，再与残油混合；或把上述的减压蒸馏残油以液化丙烷、丁烷作溶剂进行处理，使油分溶解而分解出沥青后，将这种油分与减压蒸馏的馏出油一起加氢脱硫，再与沥青混合，这两种方法都是为防止加氢脱硫过程中影响催化剂的活性，所作的改进后的间接脱硫法。此方法可将含 4%硫的残油降低到含 2.5%硫的脱硫油。其脱硫效率比直接脱硫法要差。

(b) 直接脱硫法。改进催化剂使能直接对残油进行加氢脱硫。与间接脱硫法不同之处乃是在反应生成物进行冷却前用高温高压分离器和高温冲洗进行气液分离，将沥青等高沸点部分送至直接蒸馏部分，这样可避免沥青粘附管壁，造成传热不良和防止洗涤水形成乳状液难于分离。直接脱硫法的催化剂使用寿命较长，脱硫效率较好，可使脱硫油中硫含量下降到 1.0%。

b. 燃料油气化脱硫　此法是在温度约 1000～1300℃，压力为 5～2MPa 的条件下，鼓入蒸气和氧气，使重油气化。产生的气体经水洗涤，除去炭黑后，可得到高热值的低硫燃料。

c. 煤气化脱硫　此方法原理与燃料油的气化脱硫大体相同。

5.2.2. 氮氧化物

氮氧化物的治理可分为两大类：燃烧过程氮氧化物的控制技术和排烟中氮氧化物的净化技术[121～123]。

(1) 氮氧化物的控制技术　氮氧化物主要来自燃烧过程产生的热 NO_x。NO_x 的生成量与燃烧温度、高温区氧气的浓度和燃烧气体在高温区停滞时间有关。燃烧温度越高，高温区氧气浓度越高，停滞时间越长，热 NO_x 的生成量就越多。因此，控制或减少热 NO_x 的产生，可改善燃烧方法和改进燃烧设备来实现。目前采用的有烟气循环法、二段燃烧法和低氧燃烧法等。

a. 烟气循环法　使一部分烟气返回燃烧区降低该区的温度，并减少氧的含量和减少 NO_x 的产生。烟气循环应以保证燃料充分燃烧为原则。烧重油时，利用循环烟气可使 NO_x 减少 35%，烧煤气时可减少 50%。

b. 二段燃烧法　改进燃烧方式是减少 NO_x 的有效途径。基本方法是在第一段燃烧中使空气量小于理论需要量，即过剩空气系数小于 1。然后附加二次空气，使过剩空气系数大于 1。随着二次空气的增加，排烟中 NO_x 含量显著减少。当第一、二层烧嘴的过剩空气系数小于 1 时，排烟中的 NO_x 可减少 25～50%。

c. 低氧燃烧法　设计一种低 NO_x 型燃烧器，使烟气能循环以改善燃烧状况，减少 NO_x 的产生量。燃烧器有自然循环和强制循环两种类型，前者是靠燃料-空气射流的引射作用使一部分烟气循环，而达到降低燃烧区的温度和氧的含量，从而减少 NO_x 的产生量。后者是用风机将烟气与空气一并送入，其作用与自然循环相同。

(2) 氮氧化物的净化技术 控制 NO_x 排放的主要措施是排烟脱氮，可分为干法和湿法两类。

a. 干法 有催化还原法和吸附法两种，前者采用较多。

(a) 催化还原法。适用于治理各种污染源排放的 NO_x。可分为非选择性还原法和选择性还原法。非选择性还原法是以一氧化碳、氢、甲烷等还原性气体作为还原剂，以元素铂、钯或钴、镍、铜、铬、锰等金属的氧化物为催化剂，在400～800℃的条件下，将 NO_x 还原成 N_2，同时有部分还原剂与烟气中过剩的氧发生燃烧反应形成水和 CO_2，并放出大量热。此法效率高，但耗费大量还原剂。选择性还原法是以元素铂或铜、铁、钴、钒等的氧化物为催化剂，以氨或硫化氢为还原剂，有选择性地同排放废气中的 NO_x 反应。以氨为还原剂时，反应温度为200～450℃（以 H_2S 为还原剂时反应温度为120～150℃），还原剂消耗仅为非选择性还原法的1/5至1/4。图5为综合法硝酸尾气治理工艺流程。中国采用铂、铜铬系和铁铬系作催化剂，选择温度的范围为100～120℃。

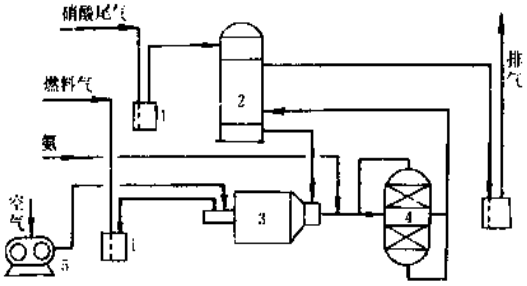


图5 综合法硝酸尾气治理工艺流程图

1—水封；2—热交换器；3—燃烧炉；4—反应器；5—罗茨鼓风机

(b) 吸附法。用分子筛等吸附剂，吸附硝酸尾气中的 NO_x。氢型丝光沸石、13X型等分子筛、硅胶、泥煤和活性炭等是良好的 NO_x 吸附剂。在有氧存在时，分子筛不仅能吸附 NO_x，还能将NO氧化成 NO_2。通入热空气（或空气与蒸汽的混合物）解吸，可回收 HNO_3 或 NO_2。硝酸尾气中的 NO_x 经过吸附处理可控制在50ppm以下。吸附法还可用于其它低浓度 NO_x 废气的治理。

b. 湿法 有直接吸收法、氧化吸收法、氧化还原吸收法、液相吸收还原法和络合吸收法等，实际应用较多的是氧化吸收法。

(a) 直接吸收法。有水吸收、硝酸吸收、碱性溶液（氢氧化钠、碳酸钠、氨水等）吸收，浓硫酸吸收等多种方法。中国应用"漂白"稀硝酸（15～30%）作吸收液，可使硝酸尾气中 NO_x 的含量降低到国家排放标准以下。用水吸收 NO_x，吸收效率低，仅可用于气量较小，净化要求不高的情况，不能净化含NO为主的 NO_x。碱吸收法技术成熟，吸收效率较高。缺点是耗碱量大，回收的产品用途有限。氨吸收法反应速度快，操作简便，产品可作化肥直接使用。缺点是氨挥发损失较大，吸收效率不高，仅50～70%。

(b) 氧化吸收法。在氧化剂和催化剂作用下，将NO氧化成溶解度高的 NO_2 和 N_2O_3，然后用水或碱液吸收脱氮的方法。在排烟脱氮工艺中应用较多。氧化剂可用臭氧、二氧化氯（ClO_2）、亚氯酸钠、次氯酸钠、高锰酸钾、过氧化氢、氯和硝酸等。按氧化方式的不同可分为催化氧化吸收法、气相氧化吸收法和液相氧化吸收法。催化氧化吸收法是在催化剂作用下将NO氧化成 NO_2，然后用碱液吸收。氧化剂是烟气中的过剩氧。催化剂是活性炭、氧化铝、二氧化硅为载体的钒、钨、钛和稀土金属氧化物等。此法脱氮率可达90%以上，其优点是可采用闭路循环，把 SO_2 和尘粒等同时除去，不需外加氧化剂，在烟气中喷入5%蒸汽可提高催化剂的效率和寿命。设备的投资和运转费低，故此法较多被采用。气相氧化吸收法是用臭氧和二氧化氯强氧化剂在气相中将NO氧化成容易被水、酸和碱液吸收的 NO_2 和 N_2O_3。用水吸收可回收稀硝酸。此法已用于液化天然气为燃料的锅炉烟气净化，脱氮率达90%以上。此法净化过程简单，运行可靠，对锅炉正常运转无影响，可回收高品位的硝酸。但臭氧用量较多，NO氧化成 N_2O_3 需要时间较长，氧化塔相应庞大。液相氧化吸收法是用液相氧化剂将NO氧化，然后用碱吸收法吸收。液相氧化剂用 $KMnO_4$、$NaClO_2$ 等，脱氮率可达90～95%。

(c) 氧化还原吸收法。用臭氧、二氧化氯等强氧化剂在气相中把NO氧化成易于吸收的 NO_2 和 N_2O_3，用稀硝酸或硝酸盐溶液吸收后，在液相中用亚硫酸钠、硫化钠、硫代硫酸钠和尿素等还原剂将 NO_2 和 N_2O_3 还原为 N_2。此法已用于加热炉排烟净化。在同一塔中可同时脱去烟气中的 SO_x 和 NO_x，脱硫率99%，脱氮率达90%以上。

液相吸收还原法和络合吸收还原法目前还处于实验室或中间试验阶段。

(3) 同时脱硫脱氮净化技术 在排烟中同时脱除 SO_x 和 NO_x 的技术目前虽尚处于中间试验和中间工厂阶段，但它是排烟净化的发展方向，在日本研究较多，可分为干法和湿法两类[124,125]。

a. 干法 用金属氧化物与硫氧化物（SO_x）反应生成硫酸盐，该硫酸盐又作为氨还原氮氧化物（NO_x）的催化剂，利用 CuO-TiO_2 体系进行同时脱硫脱氮。实验结果表明净化效果较好，但恢复 CuO-TiO_2 催化剂的活性问题，尚待解决。

b. 湿法 用 $MgSO_3$-$Mg(OH)$-$Fe(II)$EDTA 悬浮液体

系作吸收剂有很好的脱除效果。在液气比为30∶1时，NO_x的去除率达90%，SO_x的去除率达99%。采用筛板式吸收塔可完成同时脱硫脱氮。用氢氧化钠作吸收剂，吸收液溶解度大，处理容易，但费用高。用碳酸钙作吸收剂，费用低，但它与二氧化氮的反应速度慢。如果用硫脲和某些金属氧化物作催化剂，其脱氮效果会显著提高。此方法的脱硫率在98%以上，脱氮率在80～90%，不受排烟中氧、粉尘和水分等的影响。

5.2.3. 有机污染物[126,127]

(1) 有机废气的净化技术　工业生产过程中排出的有机废气是重要的空气污染物，其主要的有机化合物见表6。

有机污染物的净化方法主要有冷凝法、吸附法、吸收法和燃烧法等。各种废气中污染物的净化方法及要点见表7。

表6　污染空气的主要有机化合物

名称		通式	代表性物质	
脂肪族烃	链烷烃	C_nH_{2n+2}	甲烷，乙烷，丙烷，丁烷	汽油 松节油
	环烷烃	C_nH_{2n}	环己烷，甲基环己烷	
	烯烃	C_nH_{2n}	乙烯，丙烯，丁烯	
	双烯烃，炔烃	C_nH_{2n-2}	丁二烯，乙炔	
芳香族烃		C_nH_{2n-6}	苯，甲苯，二甲苯，苯乙烯，萘，联苯，萘烷，四氢化萘	
醇		R—OH	甲醇，乙醇，丙醇，丁醇，戊醇，烯丙醇，环己醇	
醚		R—O—R′	乙醚，环氧乙烷，联苯醚	
醛		RCHO	甲醛，乙醛，丙烯醛，丁醛，糠醛	
酯		R—COO—R′	醋酸甲酯，醋酸乙酯，醋酸丙酯，醋酸丁酯，醋酸戊酯，甲基丙烯酸甲酯	
酚		R—OH	酚(苯酚)	
硝基苯		$R—(NO_2)_x$	硝基苯，硝基甲苯，二硝基苯，一硝基甲苯	
胺		$R—NH_2$，$R_2=NH$ $R_3=N$	一甲胺，二甲胺，苯胺，甲苯胺，二甲苯胺，己内酰胺，二甲基甲酰胺	
腈		R—CN	乙腈，丙烯腈	
卤代烃		R—X	二氯乙烷，三氯乙烷，四氯化碳，氯乙烯，氯丁二烯，溴甲烷，碘甲烷，氯苯，环氧氯丙烷，氯萘，氯联苯	
有机氯农药			六六六，林丹，五氯酚，氯化苦，滴滴涕	
有机磷农药			甲基对硫磷，敌百虫，内吸磷，对硫磷，马拉硫磷，甲基内吸磷，乐果，敌敌畏，甲拌磷	
其它			四乙基铅，吡啶，光气，二氯丙醇，二甲基二氯硅烷，二异氰酸甲苯酯，氯化三乙基锡，一硝基氯苯，二硝基氯苯，羰基镍	

表7　有机污染物的净化方法

方法	废气来源与污染物	净化方法要点
冷凝法	喷涂胶液废气中的苯、二甲苯及醋酸乙酯	用直接冷凝法冷凝废气
冷凝吸收法	苯酐生产废气中萘二甲酸、萘醌、顺丁烯二酸	用湍球塔以水直接冷凝并进行吸收
	癸二腈生产中产生的高温含癸二腈蒸气	用引射式冷凝吸收器冷凝并吸收
吸收法	氯乙烯精馏塔尾气中的氯乙烯	用氯苯做吸收剂喷淋吸收
	汽油蒸气	低压压缩后以汽油、重油做吸收剂吸收
吸附法	凹板印刷废气中的苯、甲苯、二甲苯 氯乙烯精馏塔尾气中的氯乙烯 喷漆废气中的有机溶剂	用活性炭在固定床吸附器中吸附
吸附-冷凝法	粗乙烯精制时产生的含乙醚气体	用活性炭吸附乙醚，脱附后将浓集的乙醚冷凝为液体进行回收

续表

方法	废气来源与污染物	净化方法要点
直接燃烧法	石油裂解尾气中的低碳烃 烘箱废气中的有机溶剂 油贮槽排气中的低碳烃	用火炬燃烧 在锅炉或燃烧炉内燃烧 至加热炉作为辅助燃料燃烧
催化燃烧法	漆包线烘干时产生的有机溶剂废气 环氧乙烷生产尾气中的乙烯 有机溶剂及苯酚，甲醛蒸气	用催化燃烧热风循环烘漆机催化燃烧 用铂钯/镍铬带状催化剂进行催化燃烧 用铜催化剂载在Y型分子筛上催化燃烧

表8 沥青烟气中的主要有机物质

类别		碳环烃	环烃衍生物	杂环化合物
五节环类	单环	茂（环戊二烯）		呋喃，噻吩，吡咯，吡唑
	双环	茚		苯并呋喃，苯并噻吩，吲哚
	三环	芴，	芴酮	二苯并呋喃，二苯并噻吩，咔唑
	四环	蒽蒽		
六节环类	单环	苯，苫	苯酚，甲酚	吡啶，嘧啶
	双环	萘，联苯	萘酚，甲基萘	喹啉
	三环	蒽，菲	蒽醌，蒽酚，菲醌	吖啶①
	四环	芘①，苊丁省，三亚苯，苯并蒽①，苯并菲①		
	五环	苝、苯并［a］芘②，苯并［e］芘，二苯并蒽①，苯并芘①，戊省		
	六环	二苯并芘①，苯并苝①，萘并芘①，二苯并丁省①，苯并五苯①		
	七环以上	苯并萘并芘，二萘并芘，晕苯，二苯并五苯①		

① 致癌性物质。

② 强致癌性物质。

冷凝法的优点是设备结构简单，操作方便，净化效率高，如用此法可净化尼龙1010生产中的癸二腈蒸气。缺点是在净化较大气量时，耗水量太大。吸收法是用吸收液吸收高浓度有机废气的方法。吸收液可同时氧化、中和部分恶臭气体。通常用吸收法作为有机废气的预处理，如除尘、除油雾、除水溶性成分等，然后再用其它方法进一步净化。吸附法是利用吸附剂的表面张力，把有机废气吸附在吸附剂表面，以净化生产过程中排出的废气。此法适用于低浓度有机废气的净化，亦可用于高浓度有机废气的回收。常用的吸附剂有活性炭、硅胶、离子交换树脂等。吸附装置有固定床和流化床。固定床操作方便，成本较低，应用较多。流化床可连续操作，但成本较高，应用较少。直接燃烧法适用于高温、高浓度的有机废气净化，并可回收热量。有机废气一般是可燃气体，在温度为600～800℃和滞留时间为0.3～0.5s的条件下可以完全燃烧，生成二氧化碳和水。此法消耗能源较多，宜采用重油、天然气作预热能源。催化燃烧法主要用于高温、高浓度连续排放的有机废气净化。在催化剂作用下，使有机废气中的碳氢化合物在200～400℃温度下氧化成二氧化碳和水。催化剂用铂、钯等贵金属或氧化铜、氧化镍等。

（2）沥青烟气的净化技术　沥青烟气中既有沥青挥发组分凝结成的固体和液体微粒，又有蒸气状态的有机物。其主要的有机化合物列于表8中。

净化沥青烟气的主要方法有电除尘器法，吸附法和洗涤法等。

a. 电除尘器法　是传统的较有效的方法。烟气在进入电除尘器前先喷水雾，使烟气温度降至70～80℃，冷却沥青烟成很细的微粒，用电除尘器收集在极板上，汇集流入灰斗排出。需用两台电除尘器串联，第一级用干式电除尘器，第二级用湿式电除尘器，亦可两台都是干式的。用这两种方式均可使净化后烟气中粉尘和沥青烟气的浓度降到10～20mg/m³。

b. 吸附法　用焦炭、氧化铝或其它固体吸附剂吸附冷凝的焦油微粒而达到净化的目的。吸附沥青烟的焦炭仍可用于炭素材料的生产。吸附沥青烟饱和的氧化铝可通过流化床煅烧器煅烧再生，循环使用。

c. 水洗涤法　采用高效湿式除尘器或旋风喷雾洗涤

表9　酸雾和含氯废气的净化方法

净化方法	净化的气体	方法要点
水吸收法	酸洗槽与清洗槽所产生的含HCl废气	在填料塔内用水吸收，填料用PN型蜂窝状填料，吸收液循环使用，达到一定浓度后送酸洗槽配制酸洗液
	农药厂含HCl尾气	用降膜式吸收器吸收HCl，生成盐酸做为商品出售
	增塑剂生产含HCl尾气	用吸收罐和填料塔吸收，回收盐酸
	酸洗槽所产生的硫酸雾	用喷淋塔或填料塔进行吸收；吸收后的酸性吸收液需要处理
碱液吸收法	含HCN的焦炉煤气	用Na_2CO_3溶液或氨水吸收，用苦味酸做催化剂，生成稳定的硫氢化钠（同时吸收煤气中的硫化氢）
	含HCl的酸洗槽废气	用NaOH溶液在填料塔内循环吸收，达中性后排放
	氯碱厂含氯尾气	用NaOH溶液在填料塔内吸收，生成次氯酸钠
	湿法冶金厂的含氯废气	用NaOH或Na_2CO_3溶液做吸收剂，在波纹填料塔或鼓泡池内吸收废气中的氯，生产次氯酸钠
酸性溶液吸收法	氯化铝生产中的含氯废气	用氯化亚铁溶液做吸收剂吸收氯，生产三氯化铁

器均可对沥青烟净化。又可将烟气进入洗涤塔用水多次循环洗涤，定期将循环水排到废水处理池除油或进一步作深度处理。

5.2.4.　酸雾和含氯废气

酸雾系雾状的酸类物质。常见的有盐酸雾、硫酸雾、硝酸雾、氢氟酸雾。氯气可与空气中的水蒸气反应生成次氯酸和氯化氢，进而也可生成酸雾。净化酸雾的方法有水吸收法、碱液吸收法和酸性溶液吸收法等，其方法要点见表9[128]。图6为用铁屑两步法吸收废氯的酸性溶液吸收法流程。

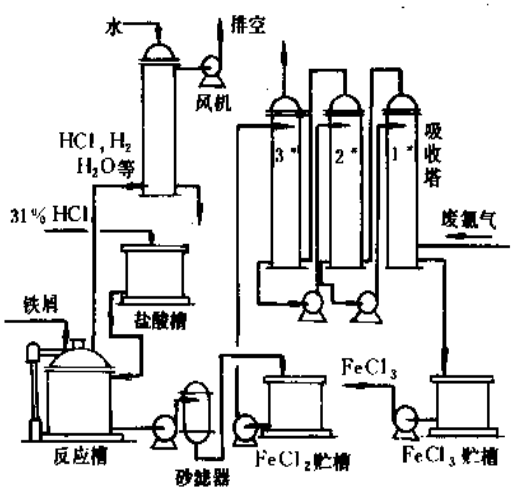


图6　铁屑两步法吸收废氯

5.2.5.　含氟烟气

磷肥厂和炼铝厂是大气氟污染的主要来源，钢铁工业、氟化学工业、玻璃陶瓷工业和核工业也有氟化物的污染。工业生产排放的氟化物以氟化氢（HF）和四氟化硅居多[129,130a]。含氟烟气的净化方法有湿法和干法两类，见表10。

表10　含氟烟气净化方法

工业类型	系统	吸收或吸附剂	回收方法	回收产品
磷肥工业		氨水吸收	氨碱法	冰晶石、硅胶
		水吸收	氟硅酸钠法	氟硅酸钠
			氟化钠法	氟化钠、水玻璃
			氟化铝法	氟化铝
			合成法	冰晶石
铝工业	一次烟气净化系统（地面烟气净化系统）	水吸收	氟铝酸法	冰晶石
			直接合成法	冰晶石
		碱溶液吸收	碳酸氢钠法	冰晶石
			塔内合成法	冰晶石
		氧化铝吸附	吸附法（干法）	氟化铝
	二次烟气净化系统（天窗烟气净化系统）	水吸收	石灰中和	废弃
		碳酸钠溶液吸收	送一次净化系统	冰晶石

磷肥的含氟烟气净化回收氟盐主要是氟硅酸钠，只回收少量的氟化钠和冰晶石。氟硅酸钠可用作杀虫剂及玻璃和陶瓷生产中，氟化钠可作杀虫剂、灭鼠剂、落叶

剂等。氨碱法和合成法所得的冰晶石可作铝电解生产之用。

铝电解生产中从电解槽散发出的阳极气体中有氟化氢。根据烟气控制要求，可分为地面烟气净化系统和天窗烟气净化系统。前者是净化由集气罩收集的高浓度氟化氢烟气，可用水或碱溶液吸收（湿法），亦可用固态氧化铝吸附（干法）。地面烟气净化系统的净化效率达90～95%。天窗烟气净化系统是净化因操作和集气罩不严逸入车间中的含氟烟气，其净化效率约为70～90%。干法净化除用于电解铝地面烟气净化外，亦可用于磷矿石生产磷、磷酸和磷肥过程中的含氟烟气的净化。干法净化效率可达98%以上。

5.2.6. 硫化氢

基本上分干法和湿法两类[130b]。

(1) 干法 包括氢氧化铁法、活性炭法、克劳斯法(Claus)和氧化锌法。

a. 氢氧化铁法 将铁屑和湿木屑充分混合加0.5%氧化钙，制成脱硫剂，湿度为30～40%。硫化氢与脱硫剂反应而分离出单体硫及氢氧化铁。此氢氧化铁可继续使用。此法脱硫效率高，适于净化硫化氢含量低的气体。但设备占地面积大，脱硫剂需常再生更换，操作条件差，现已逐渐被湿法替代，或与湿法联合用于深度脱硫。

b. 活性炭法 含硫化氢烟气通过活性炭，硫化氢在活性炭表面与O_2作用，生成纯度很高的硫。此法脱硫率可达99%，但不宜用于含焦油的气体。

c. 克劳斯法 先把1/3硫化氢氧化成二氧化硫，再使它在转化炉内与剩余的硫化氢反应，直接从气相制取高质量的熔融硫。图7为处理低浓度H_2S的克劳斯流程。

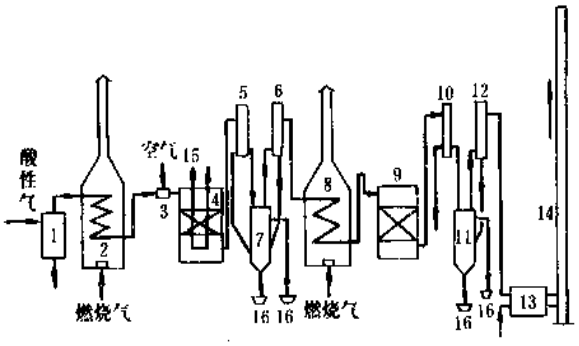


图7 低浓度H_2S直接催化氧化法克劳斯流程

1—气水分离器；2—一段预热炉；3—混合器；4—一段转化器；5—一级冷凝器；6—一级捕集器；7，11—贮槽；8—二段预热炉；9—二段转化器；10—二级冷凝器；12—二级捕集器；13—尾气燃烧炉；14—烟囱；15—冷却盘管；16—硫黄成型盒

d. 氧化锌法 粒状氧化锌与硫化氢反应生成硫酸锌和水。主要用于净化硫化氢含量低的废气。此法效率高，但不经济。

(2) 湿法 包括溶剂法、中和法和氧化法。

a. 溶剂法 常用15～20%二乙醇胺水溶液吸收硫化氢，把富液加热到100～130℃，硫化氢解析出来，冷凝可得高浓度硫化氢，再制成硫黄。此法溶剂易生产，价格低廉，工艺成熟，脱硫率高，降解和蒸发损失小。广泛用于石油炼制的脱硫。此法还可采用环丁砜、氨基异丙醇、聚乙醇醚、磷酸酯、碳酸丙烯酯、冷甲醇等作为溶剂。但有些溶剂不适于重烃、芳烃含量高的气体脱硫。

b. 中和法 用各种碱液吸收去除。如碳酸钠、磷酸钾、氢氧化钙的溶液和氨水等。其中氨水应用较广。此法操作简单，费用低，废液少，但耗碱量大，吸收液再生困难，脱硫效率一般较低。

c. 氧化法 硫化氢用碱性吸收液吸收后，在催化剂作用下氧化成硫黄。常用的催化剂有镍盐、铁氰化物、氧化铁、对苯二酚、氢氧化铁、硫代砷酸的碱金属盐类、蒽醌二磺酸盐、苦味酸、萘醌二磺酸盐等。常用吸收液有碳酸钠溶液、氨水等。此法脱硫效率高，但工艺流程复杂，催化剂要再生，碱液要回收，操作麻烦。

5.2.7. 含砷烟气

烟气中常含有砷、砷化氢和三氧化二砷等砷化物。可用氢氧化钠等碱液吸收，生成砷化钠或砷酸钠。并用氢氧化铁将其吸着沉淀，再加处理[131]。

5.2.8. 含氰烟气

炼焦工业等排出的废气中常含有氰化物。常用的净化方法有水洗法和燃烧法。

a. 水洗法 氰化氢在水中的溶解度较大，可将含氰化氢烟气通过水吸收而除去。

b. 燃烧法 将氰化氢烟气通过燃烧，使其分解为氮和二氧化碳。

5.2.9. 汞蒸气

含汞粉尘可用除尘方法除去，汞蒸气的净化方法列于表11[132]。

冷凝法适用于高温的高浓度含汞蒸气的净化，但汞蒸气经冷凝净化后，气体中汞含量仍较高，常需用吸收法或吸附法进行二级或三级净化处理。此法装置简单、操作容易，但净化效率不很高。吸收法的净化效率较高，装置简单、加工安装容易；但对含汞浓度高的废气净化时，吸收剂用量大，处理麻烦，操作复杂。图8为高锰酸钾吸收法除汞流程。吸附法能净化高浓度含汞废气，净化效率高，可回收汞，但操作复杂。

表11　汞蒸气的净化方法

净化方法		方法要点
冷凝法	常压冷凝法	常压下冷却降温，使高温高浓度汞蒸气降温冷凝成液体
	加压冷凝法	加压至200kg/cm²，两级冷却至4℃
吸附法	活性炭吸附法	以活性炭作吸附剂，或用充氯或充碘化钾后的活性炭作吸附剂；或将金、银、铝、铅、铜等载在活性炭上作吸附剂
	阿莱德(Allied)化学公司法	熔融氧化铝上载10%左右金属银作吸附剂
	科德罗(Cordero)矿业公司法	将金银载于玻璃丝、镍丝、粒状氧化铝或多孔陶瓷上作吸附剂
	分子筛吸附法	用分子筛作吸附剂吸附汞
吸收法	高锰酸钾吸收法	用高锰酸钾溶液作吸收剂，用斜孔板塔或填料塔或文氏管和填料塔两级吸收汞蒸气，吸收效率较高
	过硫酸铵—文氏管吸收法	用过硫酸铵溶液作吸收剂，用文氏管为吸收设备
	多硫化钠吸收法	用多硫化钠作吸收剂，在焦炭作填料的填料塔中进行吸收
	硫酸-软锰矿吸收法	用软锰矿与硫酸配成吸收液进行吸收
	次氯酸钠吸收法	次氯酸钠有效氯含量为0.02～25g/L pH＝9～10.5
气相反应法	碘升华法	利用结晶碘升华为碘蒸气，与汞蒸气发生气相反应生成碘化汞沉淀

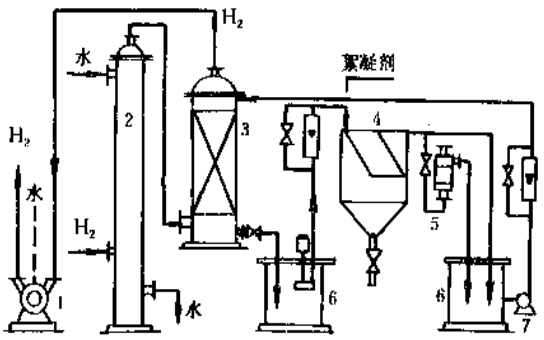


图8　高锰酸钾除汞流程

1—水环泵；2—冷凝塔；3—吸收塔；4—斜管沉降器；5—增浓器；6—贮液槽；7—离心式水泵

5.2.10.　铅　烟

可用高效除尘器，亦可用化学吸收法。化学吸收对铅烟中微细颗粒和铅蒸气，有较好的净化效果，其净化方法有稀醋酸吸收法和氢氧化钠溶液吸收法。

a. 稀醋酸吸收法　通常采用二级净化。第一级用袋滤器除去较大颗粒；第二级用化学吸收（斜孔板塔，兼有除尘和净化作用）。吸收剂为0.25～0.3%稀醋酸，吸收产物为醋酸铅。此法装置简单，操作方便，净化效率高。醋酸铅可用于生产颜料、催化剂和药剂等；但吸收剂（醋酸）对设备有腐蚀，需加防腐措施。

b. 氢氧化钠溶液吸收法　铅烟进入冲击式净化器进行除尘和化学吸收，吸收产物为亚铅酸钠，净化效率较高。此法设备简单，操作方便；但气相接触时间较短，当烟气中含铅量小于0.5mg/m³时，净化效率较低（<80%），吸收液未利用，有二次污染问题。

5.2.11.　汽车废气

汽车废气净化包括机内净化和机外净化两个方面。机内净化主要是使排出的部分废气再次燃烧，以减少废气中有害物质[133,134]。机外净化主要是采用催化净化器。其主要技术要点见表12。

催化净化器与内燃机的排气系统连接，将内燃机排出的一氧化碳、碳氢化合物和氮氧化物等废气转化为二氧化碳和水。催化净化的方法有催化氧化法（一段净化法）、催化氧化-还原法（二段净化法）和三元催化净化法。一段净化法只能把废气中的一氧化碳和碳氢化合物氧化成二氧化碳和水，不能除去氮氧化物；二段净化法将汽车废气通过第一段还原型催化剂床使氮氧化物还原成氮，然后通过第二段氧化型催化剂床使一氧化碳和碳氢化合物氧化成二氧化碳和水；但此法在氮氧化物经过第一段还原型催化剂床时被还原成氨，进入第二段氧化型催化剂床时，氨有一部分又被氧化成氮氧化物，降低了氮氧化物的净化效率。三元催化净化法是采用对废气中一氧化碳、碳氢化合物和氮氧化物都有催化作用的催化剂，在严格控制空气/燃料比的条件下运转时，这种方

表12 汽车废气的净化技术

类别		项目	技术要点
机内净化技术	汽油机	改进混合气的调制	1. 改进进气系统，使燃料雾化良好，各缸混合气分配均匀； 2. 改进化油器，使发动机在各种工况下混合气都不致过浓； 3. 控制进气温度和喷油量，使空燃比适当
		改进点火系统	提高点火可靠性，严格控制点火时刻，从而使烃类的排放量降低
		改进燃烧室	减小燃烧室的面容比，可降低烃类与恶臭物质的排放量。降低压缩比可降低 NO_x 的排放量
	柴油机	改进供油系统	减小喷油提前角可减少 NO_x 的产生量。减小喷油嘴压力室容积，提高喷雾质量均有利于降低烃类的排放
		改进燃烧室	采用分开式燃烧室可降低 NO_x 的排放
		改进进气系统	采用增压加中冷，可降低各类污染物的产生量
		选择工况	选产生污染物较少、功率损失也较少的工况为常用工况
机外净化技术		进气管喷水或燃油加水	水可降低燃烧温度，从而减少 NO_x 的生成。加水后应注意零件腐蚀问题
		废气再循环	将部分废气引入进气管与新鲜空气混合进入气缸，使进气中氧的浓度降低，使 NO_x 生成量减少。但此法使功率降低较大，且使 CO 含量上升，应控制废气循环量
		加装排气净化器	使排气进入再燃式净化器或催化反应器，进行氧化或还原反应，使 CO、烃类和 NO_x 净化后再排入空气
		加装排气洗涤器	使井巷作业的柴油机产生的废气先进入洗涤器洗去碳烟和部分恶臭物质，然后再排入空气

法可有较高的净化效率。图9为三元催化剂的转化特性，当汽车发动机的空气/燃料比严格调整到14.7±0.1条件下运转时，此法有较高的净化效率。图10为不同的空气/燃料比时汽车废气中HC、CO和 NO_x 的浓度。从图中可见，随着空气/燃料比的增加，CO的浓度迅速降低，而HC在一定条件下反有增加[135~137]。

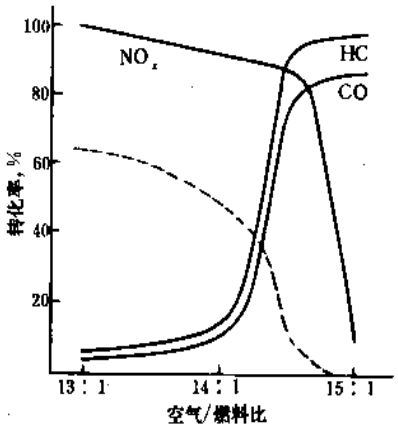


图9 三元催化剂的转化特性

常用的催化剂有贵金属铂、钯、铑、钌等，非贵金属铜、铬、镍、钴、锰、铁、钛、钒等及稀土和碱土类金属的氧化物。多元金属如Cu-Ni、Ni-Cr-Fe、Cu-Cr-Ni合金等。现正向微量贵金属多组分、稀土元素钙钛矿 ABO_3 型结构或尖晶石 A_2BO_4 型结构新型催化剂的方向发展。但由于催化剂的性能、寿命和价格较高以及安装催化净化器后会影响加速时间、降低发动机的功率和耗油量增大等问题。为此，解决汽车废气污染的根本办法，恐以改进发动机结构和采用无污染燃料更引人注目。

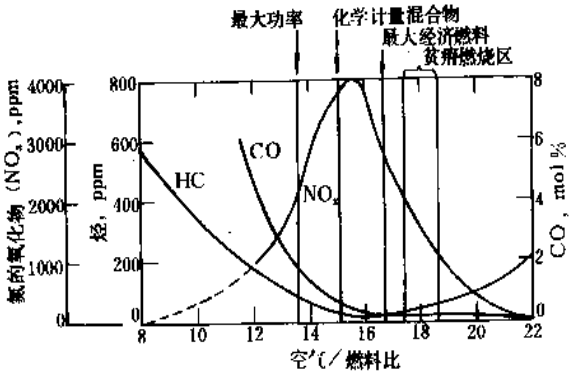


图10 不同的空气/燃料比产生的排出物

5.2.12. 恶臭物质

通常采用四种方法对恶臭进行防治[138~142]。

(1) 密封法 用固体、无臭气体或液体隔断恶臭物质的来源，使其不进入或少进入空气。

(2) 稀释法 用大量无臭气体将含恶臭物质的空气稀释，降低恶臭物质的浓度，从而降低臭味强度。

(3) 掩蔽法 在一定范围内施放其它芳香物质以遮盖恶臭物质的臭味。

表13　恶臭物质的净化方法

净化方法		方法要点
燃烧法	直接燃烧法	在600～1000℃温度下使恶臭物质直接燃烧，净化效果好，但往往需耗用燃料
	催化燃烧法	利用催化剂的作用，使恶臭物质在150～400℃下进行催化燃烧；燃料费低，但催化剂易中毒
	界面燃烧法	恶臭气体与加热的填料等的表面接触受热而分解，可加大恶臭气体的受热面积
常温氧化法	直接氧化法	常温下在恶臭气体中通入臭氧或氯气，可使恶臭物质氧化与分解；但往往还需处理未反应完全的臭氧或氯气
	催化氧化法	常温下加臭氧对恶臭气体进行催化氧化；净化效果好；存在催化剂中毒问题
吸收法	水吸收法	仅对水溶性恶臭物质有效，兼有冷凝恶臭物质的效果。多用作一级处理。存在废水二次污染问题
	酸吸收法	用于净化碱性恶臭物质；需处理吸收后产生的废液
	碱吸收法	用于净化酸性恶臭物质；需处理吸收后产生的废液
	氧化-吸收法	用高锰酸钾、氯、双氧水等氧化剂加入吸收液中，吸收恶臭物质，将恶臭物质氧化分解。亦可将活性炭及其它催化剂加入吸收液中，将恶臭物质催化氧化而去臭
	活性污泥吸收法	利用含有活性污泥的水吸收恶臭物质，水中的细菌和酶可分解恶臭物质而除臭
吸附法	物理吸附法	用活性炭或分子筛做吸附剂，在常温下吸附恶臭气体，将恶臭物质浓集后再脱附。适用于能利用回收恶臭物质的场合
	浸渍活性炭吸附法	将活性炭浸渍不同的物质后再用来吸附多组分恶臭物质，增强吸附效果
	吸附-微生物分解法	用含有微生物的土粒、干燥鸡粪、蚯蚓粪等多孔物做吸附剂吸附恶臭物质，其中的微生物可分解恶臭物质而脱臭；吸附剂吸附恶臭物质后可做肥料或土壤改良剂
冷凝法		将含恶臭物质的气体冷却或深冷，使其中恶臭物质冷凝成液体或固体而与气相主体分离。此法需要对冷凝物进行处理

(4) 净化法　利用物理的或化学的方法将恶臭物质从空气中捕集掉，或将其转变为无臭物质。一般多用吸收法、燃烧法和吸附法净化恶臭物质，常用的方法见表13。

通常在浓度高、气量小、废气温度高的情况，可采用直接燃烧法和催化燃烧法净化；中等浓度的恶臭物质可用吸收法净化；低浓度的恶臭物质可用吸附法净化。需要回收恶臭物质时，常使用吸附法或冷凝法从废气中收回有用的恶臭物质。多数情况下，采用两种以上的净化装置组成净化系统，对提高脱臭效率或消除多组分的恶臭物质更为有利。

参考文献

[1] 庄国泰等编著，《地球的呼唤》，6页，中国环境科学出版社，北京，1990年。

[2] J.M.莫兰等著，北京市环境保护局翻译组译，《环境科学导论》，186页，海洋出版社，北京，1990年。

[3] 《公害防止技术和法规》编委会编，陈振兴等译，《公害防止技术·大气篇》，32页，化学工业出版社，北京，1990年。

[4] Peavy, H. S. et al., "Environmental Engineering", p. 418, McGraw-Hill, Inc., New York, 1985.

[5] K.沃克，C.沃纳著，蔡亲颜等译，《空气污染、来源及控制》，2页，中国环境科学出版社，北京，1989年。

[6] 同[3]，15页。

[7] 同[4]，p. 186, 426。

[8] 同[5]，43页。

[9] 陈静生等编，《环境污染与保护简明原理》，28页，商务印书馆，北京，1981年。

[10] 同济大学等编，《城市环境保护》，51页，中国建筑工业出版社，北京，1982年。

[11] 同[9]，36页。

[12] 同[10]，53页。

[13] 吴鹏鸣等编，《环境空气监测质量保证手册》，7页，中国环境科学出版社，北京，1989年。

[14] Bolin, B. et al. (ed.), "The Greenhouse Effect Climatic Change and Ecosystems", p. 35, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1986.

[15] Clark, W. C. C., "Carbon Dioxide Review", pp. 3～385, Oxford University Press, New York, 1982.

[16] US National Research Council, "Carbon Dioxide and Climate: A Second Assessment", pp. 1～14, National Academy Press, Washington, D. C., 1982.

[17] 马倩如等著，《环境质量评价》，67页，中国环境科学出版社，北京，1990年。

[18] Nriagu, J. O., "Sulfur in the Environment", Part Ⅰ, pp. 1～297, Part Ⅱ, pp. 1～359, Wiley Interscience, New York, 1978.

[19] 联合国环境规划署、世界卫生组织合编，高昌烈译，《环

境卫生基准(9)硫化氢》,中国环境科学出版社,北京,1989年。

[20] US National Research Council,"Hydrogen Sulfide",pp. 1~170,University Park Press,Maryland,1979.

[21] Schneider,T.,Grant,L.,"Air Pollution by Nitrogen Oxides",p. 241,Elsevier Scientific Pub. Co.,Amsterdam,the Netherlands,1982.

[22a] 同[14],p. 170.

[22b] 蔡宏道主编,《环境污染与卫生监测》,85页,人民卫生出版社,北京,1981年。

[23] 联合国环境规划署、世界卫生组织合编,于淑清译,《环境卫生基准(21)氯及氯化物》,中国环境科学出版社,北京,1989年。

[24] US National Research Council,"Ammonia",pp. 5~310,University Park Press,Maryland,1979.

[25] 同[1],11页。

[26] 同[14],p. 176。

[27] Colbeck,I.,Harrison,R. M.,in Bown,H. J. M. et al. (eds),"Environmental Chemistry",vol. 3,pp. 1~33,Royel Society of Chemistry,London,1984.

[28] 曹凤中编著,《臭氧层空洞的报告》,37~103页,中国环境科学出版社,北京,1990年。

[29] Panofsky,H. A.,"A Progress Report on Stratospheric Ozone",p. 31,60~65,Weatherwise,1978.

[30] 同[14],p. 160,181.

[31] 程元恺等主编,《环境致癌物——多环芳烃研究》,135页,中国科学技术出版社,北京,1990年。

[32] 联合国环境规划署、世界卫生组织合编,秦钰慧译,《环境卫生基准(2)多氯联苯和多氯三联苯》,pp. 10~35,中国环境科学出版社,北京,1987年。

[33] H. Ф. 依兹麦罗夫主编,郑乃彤等译,《环境中常见污染物》,第二辑,214页,中国环境科学出版社,北京,1986年。

[34] 同[14],p. 174,182.

[35] Sudgen,T. M.,West,T. F. (eds),"Chlorofluorocarbons in the Environment",pp. 1~180,Harwood,Chichester,England,1980.

[36] 同[33],137页。

[37] Choudbry,G. et al. (ed.),"Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment",p. 212,355,Butterworth Pub. Ltd,Boston,1983.

[38] Crummett,W. B. et al. (eds),"Impact of Chlorinated Dioxins and Related Compounds in the Environment",p. 254,Pergamon Press. Ltd.,Oxford,1981.

[39] Hutzinger,O.,Blumich,M. I.,*Chemosphere*, **14**,581 (1985).

[40] Wong,A. S.,Crosby,C. C.,"Dioxin",p. 185,Halsted Press,New York,1976.

[41] 康君行、包志成,环境科学,9(6),59(1988)。

[42] 丁香兰、包志成,环境化学,9(6),20(1990)。

[43a] 联合国环境规划署、世界卫生组织合编,余淑懿等译,《环境卫生基准(3)铅》,23~85页,中国环境科学出版社,北京,1987年。

[43b] Nriagu,J. O.,Davidson,C. I. (eds),"Toxic Metals in the Atmosphere",pp. 33~50,John Wiley & Sons,Inc.,New York,1986.

[43c] 同[43b],p. 211。

[44] H. Ф. 依兹麦罗夫主编,郑乃彤等译,《环境中常见污染物》,第二辑,383页,中国环境科学出版社,北京,1989年。

[45] 联合国环境规划署、世界卫生组织合编,霍本兴译,《环境卫生基准(1)汞》,45~66页,中国环境科学出版社,北京,1990年。

[46a] 同[44],52页。

[46b] Manahan,H. E.,"Environmental Chemistry",4th ed.,p. 368,451,PWS Pub.,Boston,1984.

[47] 同[14],p. 189。

[48] 同[17],67页。

[49] 同[2],201页。

[50] 同[4],p. 430。

[51] 同[13],5页。

[52] Vesilind,P. A.,et al.,"Environmental Engineering",p. 404,Ann Arbor Science Pub.,Michigan,1982.

[53] 碳野谦治编,"大気汚染物質の動態",p. 144,東京大学出版会,1979。

[54] 同[9],43页。

[55] 唐永銮编著,《大气污染及其防治》,94页,科学出版社,北京,1980年。

[56] Dobbins,R. A.,"Atmospheric Motion and Air Pollution",pp. 293~302,John Wiley & Sons,Inc.,New York,1979.

[57] 李宗恺等编,《空气污染气象学原理及应用》,223页,气象出版社,北京,1985年。

[58] Johnson,J.,*Air Pollution Control Assoc.*,**33**,563(1983).

[59] Endlich,R. M. et al.,"The ENAMAP-2 Air Pollution Model for Long Range Transport of Sulfur and Nitrogen Compounds",EPA-600/7-83-059,U. S. Environmental Protection Agency,Research Triangle Park,North Carolina,1984.

[60] Dickinson,R.,Liu,S.,in National Research Council et al. (eds),"Global Tropospheric Chemistry",p. 99,National Academy Press,Washington,D. C.,1984.

[61] Galvert,J. G. et al.,in Galvert,J. G. (ed.),"SO_2,NO and NO_2 Oxidation Mechanisms:Atmospheric Considerations.",pp. 1~62,ButterWorth Publishers Ltd,Boston,1984.

[62] Gerter,A. W. et al.,in Duham,J. L. (ed.),"Chemistry of Particles Fogs,and Rain",pp. 131~160,Butterworth Publishers,Ltd,Boston,1984.

[63] Meszaros,E.,"Atmospheric Chemistry",p. 76,Elsevier Scientific Publishing Company,Amsterdam,1981.

[64] Schere,K. L.,Schreffler,J. H.,"Final Evaluation of Urban Scale Photochemical Air Quality Simulation Models",

EPA-600/3-82-094, US Environmental Agency, Research Triangle Park, North Carolina, 1982.

[65] Shreffler, J. H. et al., in Wispelaere, C. D. (ed.), "Air Pollution Modeling and Its Application", pp. 477～504, Plenum, New York, 1984.

[66] Stockwell, W. R. et al., *Atmos. Environ.*, **20**, 1615(1986).

[67] Leone, J. A., Seinfeld, J. H., *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 280(1984).

[68] Hill, F. B. et al., *Atmos. Environ.*, **11**, 917(1978).

[69] Adamowicz, R. F., *Atmos. Environ.*, **13**, 105(1977).

[70] 同[14], p. 170.

[71] 同[14], p. 37.

[72] United Nations Environment Programme, "The Greenhouse Gases", UNEP/GEMS Environment Library No. 1, p. 13, Nairobi, UNEP, 1987.

[73] 同[14], p. 159.

[74] 同[72], p. 17.

[75] 同[14], p. 174.

[76] Suess, M. J. et al., "Ambient Air Pollutants, from Industrial Sources", p. 160, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, 1985.

[77] 同[76], p. 25.

[78] G. L. 瓦尔德博特著，胡汉升等译，《环境污染物对人体健康的影响》，85～198 页，人民卫生出版社，北京，1984 年。

[79] 同[55], 43, 136 页.

[80] 同[76], p. 149.

[81] Dvitri, F. M. (ed.), "Acid Precipitation: Effects on Ecological Systems", p. 165, Ann Arbor Science Pub., Michigan, 1982.

[82] Linthurst, R. A. (ed.), "Direct and Indirect Effects of Acid Deposition on Vegetation", pp. 19～33, Butterworth Publishers, Ltd, Boston, 1984.

[83] Canter, L. W., "Acid Rain and Dry Deposition", pp. 86～110, Lewis Pub. Inc., Chelsea, Michigan, 1986.

[84] United Nations Environment Programme, "The Ozone Layer", UNEP/GEMS Environment Library No 2, p. 11～30, Nairobi, UNEP, 1987.

[85] Titus, J. G. (ed.), "Effects of Changes in Stratospheric Ozone and Global Climate, Stratospheric, Ozone", vol. 2, pp. 3～305, US Environmental Protection Agency, Washington, D. C., 1986.

[86] 汪晨熙等，环境科学，9(5)，84(1988)。

[87] 同[72], p. 21.

[88] 同[85], vol. 3, Climate Change, p. 3.

[89] 王世平等编著，《警惕全球变暖》，13 页，中国环境科学出版社，北京，1989 年。

[90] 同[14], p. 93～516.

[91] 同[72], p. 31.

[92] 同[85], vol. 4, Sea Level, p. 3.

[93] 同[89], 32 页。

[94] 同[14], p. 323.

[95] 同[72], p. 28.

[96] 同[89], 36 页。

[97] 同[14], pp. 260～311.

[98] 同[72], p. 26.

[99] 同[85], p. 255.

[100] 同[89], 49 页。

[101] GB 3095 82。

[102] GB J4--73。

[103] TJ 36 79。

[104] 王华东等，《环境污染综合防治》，133 页，山西人民出版社，太原，1987 年。

[105] 郭宝森等编，《工业污染防治途径》，155 页，化学工业出版社，北京，1987 年。

[106] 同[9], 98 页。

[107] 赵玉峰编著，《工厂与环境》，247 页，工人出版社，北京，1982 年。

[108] 马广大等编著，《大气污染控制工程》，162 页，中国环境科学出版社，北京，1985 年。

[109] P. N. 切雷米西诺夫等主编，胡文龙等译，《大气污染控制设计手册》，上册，236 页，化学工业出版社，北京，1984 年。

[110] 同[3], 285 页。

[111] 茹至刚编著，《环境保护与治理》，131 页，冶金工业出版社，北京，1980 年。

[112] 佐佐木忠義等著，吴锦等译，《环境工学》，72 页，河北人民出版社，石家庄，1980 年。

[113] Cavaseno, V. et al. (ed.), "Industrial Air Pollution Engineering", p. 991, McGraw-Hill Pub, Co., New York, 1980.

[114] Bethea, R. M., "Air Pollution Control Technology", p. 97, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1978.

[115] 同[9], 103 页。

[116] 同[111], 85 页。

[117] 同[112], 64 页。

[118] K. 沃克等著，蔡亲颜等译，《空气污染、来源及控制》，上册，232 页，中国环境科学出版社，北京，1989 年。

[119] R. 康克、R. 罗斯著，姜樾等译，《工业废物处理手册》，602 页，工人出版社，北京，1983 年。

[120] Walters, J. K., Wint, A., "Industrial Effluent Treatment", vol. 2, Air and Noise, p. 97, Applied Science Pub., Ltd., Barking, Essex, England, 1981.

[121] 同[9], 116 页。

[122] 同[3], 163 页。

[123] 同[120], p. 175.

[124] Liu, D. K. et al., *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 219(1988).

[125] Chang, S. G. et al., *Nature*, **343**, 151(1990).

[126] 同[107], 304 页。

[127] Powers, P. W., "How to Dispose of Toxic Substances and Industrial Waster", p. 316, Noyes Data Corp., Park Ridge, U. S. A., 1976.

[128] 同[3],265页。
[129] 同[3],257页。
[130a] H. H. 加尔金等著,王寿杉译,《含氟气体的回收和加工》,126～138页,化学工业出版社,北京,1980年。
[130b] Sitting,M.,"How to Remove Pollutants and Toxic Materials from Air and Water",p. 236,Noyes Data Corp.,Park Ridge,New Jersey,USA,1977.
[131] 同[127],p. 316.
[132] 陶镖编译,《化工生产中汞污染的防治》,38～73页,石油化学工业出版社,北京,1978年。
[133] Bangh,J. et al.,*Atmos. Environ.*,21(10),2077(1987).
[134] Engler,S. et al.,*Prax. Naturwiss,Chem.* (*Ger.*).,38(1),16(1989).
[135] Danial,W. A.,Wentworth,J. T.,"Exhaust Gas Hydrocarbons Genesis and Exodus",SAE Paper 468B,March,1962.
[136] Wentworth,J. T.,"Piston Ring Variables Affect Exhaust Hydrocarbon Emissions",SAE Paper 680109,Jan. 1968.
[137] Blizard,N. C.,Keck,J. C.,"Experimental and Theoretical Investigation of Turbulent Burning Model for Internal Combustion Engines",SAE Paper 740191,Feb.,1974.
[138] 同[120],p. 65.
[139] 大喜多敏一,"大気保全学",144页,産業図書,1982.
[140] Cain,W. S. (ed.),"Odors:Evaluation,Ultilization,and Control",pp. 1～420,New York Academy of Sciences,AS,New York,1974.
[141] Denise,A.,"Odor Nuisances and Their Control",pp. 1～120,Shaw and Sons Ltd.,London,1984.
[142] Cheremisinoff,D. E. et al. (ed.),"Industrial Odor Technology Assessment",pp. 1～490,Ann Arbor Science Pub.,Inc.,Michigan,1975.

基本参考文献

1. 中国大百科全书总编辑委员会《环境科学》编辑委员会编,《中国大百科全书·环境科学》,中国大百科全书出版社,北京,上海,1983年。
2. International Institute for Environment and Development in Colaboration with the UNEP,"World Resources",Basic Books,Inc.,New York,1988.
3. O. 赫茨英格主编,夏堃堡、唐静娟等译,《环境化学手册》,第一、二、三、五分册,中国环境科学出版社,北京,1987年。
4. Pfafflin,J. R.,Ziegler,E. N.,"Encyclopedia of Environmental Science and Engineering",2nd ed.,vol. 1,Gordon and Breach Science Pub.,New York,1983.
5. S. 卡尔弗特等主编,刘双进等译,《大气污染控制技术手册》,上、下册,海洋出版社,北京,1987～1989年。
6. 石油化学工业部化工设计院编,《污染环境的工业有害物》,石油化学工业出版社,北京,1976年。
7. Manahan,H. E.,"Environmental Chemistry",4th ed.,PWS Pub.,Boston,1984.
8. 联合国环境规划署编,刘重业等译,《世界环境手册》,中国环境科学出版社,北京,1990年。
9. 蔡宏道主编,《环境污染与卫生监测》,人民卫生出版社,北京,1981年。
10. O. 赫茨英格主编,丁国斌等译,《环境化学手册》,第六分册,中国环境科学出版社,北京,1988年。
11. Economic Commission for Europe,"Fine Particulate Pollution",Pergamon Press,Ltd.,England,1979.
12. Nriagu,J. O.,Davidson,C. I. (eds),"Toxic Metals in the Atmosphere",John Wiley & Sons,Inc.,New York,1986.
13. 北京市环境保护科学研究所编,《大气污染防治手册》,上海科学技术出版社,上海,1987年。
14. Stern,A. C. (ed.),"Air Pollution;Air Pollutants,Their Transformation and Transport",3rd ed.,vol. 1,Academic Press,Inc.,New York,1976.
15. Stern,A. C.,"Air Pollution;The Effects of Air Pollution",3rd ed.,vol. 2,Academic Press,Inc.,New York,1977.
16. Stern,A. C. (ed.),"Air Pollution;Supplement to Air Pollution,Their Transformation,Transport,and Effects",3rd ed.,vol. 6,Academic Press,Inc.,Orlando,Florida,1986.
17. Seinfeld,J. H.,"Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution",John Wiley & Sons,Inc.,New York,1986.
18. Dobbins,R. A.,"Atmospheric Motion and Air Pollution",John Wiley & Sons,Inc.,New York,1979.
19. F. A. 雷科德著,王绍基等译,《酸雨手册》,原子能出版社,北京,1986年。
20. B. J. 内贝尔著,范淑琴等译,《环境科学》,科学出版社,北京,1986年。
21. 唐孝炎主编,《大气环境化学》,高等教育出版社,北京,1990年。
22. Seinfeld,J. H.,"Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution",John Wiley & Sons,Inc.,New York,1986.
23. Finlayson-Pitts,B. J.,Pitts,J. N.,Jr.,"Atmospheric Chemistry:Fundamentals and Experimental Techniques",John Wiley & Sons,Inc.,New York,1986.
24. Pickett,E. E. (ed.),"Atmospheric Pollution",Hemisphere,Pub. Corp.,Washington,1987.
25. Sqillance,M.,"Air Pollution",Anderson Pub. Co.,Cincinati,Ohio,1988.
26. Dop,H. V.,"Air Pollution",Springer Verlag,Berlin,1989.
27. H. J. M. 鲍恩著,崔仙舟等译,《元素的环境化学》,科学出版社,北京,1986年。
28. 环境厅大气保全局大气规制课编,王德庆译,《环境有害无机物质手册》,辽宁大学出版社,沈阳,1986年。
29. 堀口博著,安家驹译,《公害与毒物、危险物·无机篇》,化学工业出版社,北京,1981年。
30. 堀口博著,刘文宗等译,《公害与毒物、危险物·有机篇》,化学工业出版社,北京,1980年。
31. Howard,P.,"Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals",Lew Pub.,Chelsea,Michigan,1989.

32. 北京市环境保护科学研究所编辑组主编,《国外城市公害及其防治》,石油化学工业出版社,北京,1977年。
33. 冶金部国外冶金工业污染资料编译组编,《冶金工业污染及其防治》,化学工业出版社,北京,1975年。
34. 轻工业部国外轻工业污染资料编译组编,《轻工业污染及其防治》,石油化学工业出版社,北京,1975年。
35. World Meteorological Organization, United Nations Environmental Programme, "Scientific Assessment of Climate Change", Cambridge University Press, 1990.
36. 国家科委社会发展司,《全球气候变化及对策——全球气候变化对策专家组研究报告》,1990年11月(内部资料)。
37. 中国科学技术协会编,《气候变化与环境问题全国学术讨论会论文汇编》,1991年1月(内部资料)。
38. 台炳华编著,《工业烟气净化》,8页,冶金工业出版社,1989年。
39. 宋文彪主编,《空气污染控制工程》,冶金工业出版社,1985年。
40. 北京环境科学学会编,《工业企业环境保护手册》,中国环境科学出版社,1990年。
41. 王兆熊等编著,《化工环境保护和三废治理技术》,化学工业出版社,1984年。
42. 环保工作者实用手册组编,《环保工作者实用手册》,冶金工业出版社,1984年。
43. Sitting, M., "How to Remove Pollutants and Toxic Materials from Air and Water", Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, U. S. A., 1977.
44. 钱易、郝吉明等,《工业环境污染的防治》,中国科学技术出版社,北京,1989年。
45. Chermisinoff, P. N. (ed.), "Encyclopedia of Environmental Control Technology. vol. 2, Air Pollution Control", Gulf Pub., Co., Houston, 1989.
46. Cooper, C. D., "Air Pollution Control", PWS Engineering, Boston, Mass., 1986.
47. Purcell, R. Y., "Handbook of Control Technologies for Hazardous Air Pollutions", Hemisphere Pub. Corp., Cambridge, 1988.
48. Памвунов, Н. П., Сумароков, М. В., "Утилизация Промышленных Отходов", Стройиздат, Москва, 1990.
49. Mahajan, S. P., "Pollution Control in Process Industries", McGraw-Hill Pub. Co., Ltd., New Delhi, Tata, 1985.
50. Lund, H. F. (ed.), "Industrial Pollution Control Handbook", McGraw Hill, Inc., New York, 1971.
51. Pacyna, T. M. (ed.), "Control and Fate of Atmospheric Trace Metals", Kluwer Academic Pub., 1989.
52. Mody, V., "Dust Control Handbook", Noyes Pub., Park Ridge, N. J., 1988.
53. Dudleg, J. B., Ravishankar, K., "Treatment of Hazardous Petrochemical and Petroleum Wastes", Noyes Pub., Park Ridge, N. J., 1989.
54. 上海科学技术情报研究所,石油化工部化工设计院编,《化工污染及其防治》,上海科学技术情报所,1974年。
55. 哈罗德R.琼斯著,抚顺石油研究所译,《石油工业中的污染控制》,石油工业出版社,1981年。
56. И. П. 纳尔克维奇等著,刘觉民等译,《无机化工三废综合治理》,化学工业出版社,1990年。

dantang

单 糖 Monosaccharides

见碳水化合物。

danyuan caozuo

单元操作 Unit Operations

时 钧 南京化工学院
蒋维钧 清华大学化学工程系

1. **沿革** …… 869
2. **单元操作的分类与内容** …… 870
3. **单元操作与单元过程** …… 871
3.1. 物理过程与化学过程 …… 872
3.2. 单元过程的涵义及其演变 …… 872
3.3. 单元过程名词的消失 …… 872
4. **学科内容与研究方法** …… 872
4.1. 单元操作的共同基础概念 …… 872
4.2. 单元操作的物理模型与设备型式 …… 873
4.3. 单元操作的操作方法 …… 874
4.4. 单元操作的应用与开发 …… 874
4.5. 单元操作的研究方法 …… 875
5. **展望** …… 875
参考文献 …… 875

单元操作是化学工业和其它过程工业生产过程中进行的物料输送、加热和冷却、混合和分离等使物料发生所要求的物理变化的基本操作的总称。单元操作是化学工程学科的一个重要分支。各种单元操作依据其共同的原理，采用相应的设备，实现各自的工艺目的。例如精馏操作，根据液体混合物中各组分挥发性的差异和汽液平衡原理，应用汽液传质设备，可以达到液体中各组分分离或某组分纯化的目的。单元操作主要以物理化学、化工热力学和传递过程原理为理论基础，着重讨论和研究各种操作的过程原理和实现过程的设备，故单元操作又可称为化工过程及设备。单元操作的应用遍及化工、冶金、能源、食品、轻工和生化工业以及环境保护等部门，对这些部门生产的大型化和过程的优化起着重要作用。

1. 沿 革

在化学工业的发展过程中，最初，人们以具体产品为对象，分别进行各种产品的生产过程和设备的研究。随着生产的发展，人们逐渐认识到，各种不同产品的生产过程是由为数不多的若干基本操作和特定的化学反应过程所组成。十九世纪末英国学者 G. E. Davis 首先提出这种观点，他指出各种化学生产工艺都是由为数不多的基本操作所组成。1893 年在芝加哥博览会的化学家代表会上，Georg Lunge 教授在题为“工业化学家的教育”的报告中提出基本操作的重要性，他指出在化工厂中经常应用的粉碎、蒸发、过滤、蒸馏以及其它的操作技术已得到很快的发展，几乎成了专门的科学。1901 年 Davis 著的《化学工程手册》出版，其中包括物料输送、吸收、加热与冷却、冷凝、蒸发和蒸馏、结晶、透析等共 16 章，对这些化工生产中的共同操作做了说明[1]。但当时并未引起各方面的注意。1915 年美国化学工程师 A. D. Little 首次提出单元操作的概念，他在给麻省理工学院校董会的报告中指出：“任何化工生产过程不论规模如何，都可分为一系列称为“单元作用”的过程，如粉碎、混合、加热、焙烧、吸收、冷凝、浸取、沉淀、结晶、过滤、溶解、电解等等。这些基本的单元操作的数目是不大的，而且在任何一个具体的生产过程中所包含的单元操作只是其中少数几个。只有将多种多样的化工生产过程分解为构成它们的单元操作来进行研究，才能使化学工程专业人员具有广泛的适应能力”[2]。需要指出的是在 Little 的报告中，把“单元作用”和“单元操作”作为同义词并列提出的，而且单元作用中也包括有化学变化的操作，例如焙烧、电解等。1920 年在麻省理工学院开始讲授以单元操作为主要内容的“化工原理”课程。1923 年由 W. H. Walker，W. K. Lewis 和 W. H. McAdams 三人合著的《化工原理》一书出版[3]，这是世界上第一本全面阐述各种单元操作的物理化学原理和计算方法的著作，使单元操作开始形成为一门独立的学科，并成为化学工程专业学生的一门必修课程。因此，可以认为，单元操作的概

念的建立是化学工程教育发展中的第一座里程碑[4]。

1930年W. L. Badger和W. L. McCabe合著的《化学工程概要》一书出版[5]，这是继化工原理之后第二本系统介绍单元操作的书籍。这两本书在中国解放前各大学化工系分别采用为单元操作课程（即化工原理）的教材。单元操作的概念也为中国所接受。

稍后，1936年苏联出版了卡萨特金编写的名为《化工过程及设备》的教科书[6]，这本书从1932年开始曾先后分章出版。1933年在德国，A. Eucken和M. Jakob主编出版了《化学工程师》三卷[7]，其中第一卷共四册，全部讨论"物理操作过程"，如流体力学过程、传热过程、分离过程、机械电磁过程等。上述两本著作实质上就是单元操作的内容。

1934年在美国出版了由J. H. Perry主编的《化学工程师手册》[8]，其中核心部分为各种单元操作，如流体流动、传热、蒸发、蒸馏、吸收、吸附等共13篇。也就是说，当时的化学工程师在实践中必须掌握的主要是有关单元操作的知识。事实上到1985年出版的《手册》第六版，虽然篇幅大量增加，内容更为充实，但核心部分仍侧重在单元操作方面。

50年代以后，单元操作理论与实践的发展，除了深入研究改善各种单元操作的实施，提高过程的效率和经济性外，注重对各种单元操作的共同规律进行分析，对它们进行合理分类，深化对它们本质认识。这是这一时期来出现的有关单元操作著作的一般趋势，其中有代表意义的著作有：G. G. Brown等的《单元操作》[9]；J. M. Coulson和J. F. Richardson的《化学工程》第一和第二卷[10]；W. L. McCabe和J. C. Smith的《化学工程单元操作》[11]和A. S. Foust等合著的《单元操作原理》[12]。

多年来中国学者编写了多种关于单元操作的书。1952年苏元复等编写出版了《化工原理》二卷[13]，是我国第一部体系完整的单元操作教科书。该书以Badger和McCabe之书为蓝本，补充了一批当时的最新内容；如流态化，离子交换、吸附、萃取等。1956年张洪沅、丁绪淮和顾毓珍编著了《化学工业过程及设备》[14]。这本书采用苏联卡萨特金编写的化工过程与设备一书的体系，但有自己的特点。除介绍单元操作的基本原理与典型设备外，还介绍本学科新的成就与进展。八十年代陆续出版了几本单元操作的教科书[15]，均以"化工原理"为名。这些教科书各有特点，但体系大同小异，都是按原理将单元操作分为流体力学，传热和传质等几部分。

因为单元操作不仅是化工生产过程的基本组成部分，也是其它一些工业生产过程，例如食品加工、矿产品加工、环境工程的基本组成部分，因此有不少有关这些工业生产部门的单元操作的著作，例如J. M. Curié等著的《矿物加工工业中的单元操作》(1978)，Vesiland等著的《资源回收工程中的单元操作》(1980)等。

2. 单元操作的分类与内容

随着化工生产的发展，单元操作的研究逐步深入，开发工作不断扩展，旧的单元操作技术上进一步成熟，使用领域逐渐扩大，新的单元操作不断形成。目前化工生产中常用的单元操作已达二十余种（见表1），按照它们所依据的基本原理可分为以下各类：

表1 常用的单元操作①

类别	名称
流体动力过程	流体输送；沉降；过滤；搅拌
传热过程	换热；蒸发
传质分离过程	蒸馏；吸收；萃取；浸取；吸附；离子交换；膜分离
热质传递过程	增湿与减湿；干燥；结晶
粉体工程	粉碎；颗粒分级；流态化

① 有些作者将热力过程的压缩、冷冻也作为单元操作过程（苏联）。

(1) 流体动力过程　这是一类以动量传递为主要理论基础的单元操作，包括流体输送、沉降、过滤、搅拌等。

流体输送是最常用的单元操作，它的重要性不仅是为了在各设备与车间间输送流体物料，还在于很多过程都是在流体流动的过程中进行的，良好的流动状态是有效实现处理流体的各种单元操作的基础（见流体力学）。

沉降是使悬浮在流体（气体或液体）中固体颗粒下沉而与流体分离的过程，有重力沉降、离心沉降和电沉降三种，它的基本依据是颗粒与流体间的相对运动，从而使颗粒沉降到器底或其它沉积表面而与液体分离（见液-固分离；气固分离）。

过滤也是分离悬浮在液体与气体中的固体颗粒的方法，它是利用过滤介质（如滤布，金属网，砂层等）的筛分作用使流体在压力（或离心力）的作用下穿过过滤介质而颗粒被截留的性质，使颗粒与流体分离的技术（见液-固分离；气固分离）。

搅拌过程是在机械搅拌器或气流的作用下使液体与其它物料混合的过程，其目的是为了促进物料间的反应或制成具有某些特殊性能的均匀混合物（见混合）。

(2) 传热过程　这类单元操作的基本理论是热量在温度差的作用下从高温传向低温，包括换热和蒸发。

换热过程是化工生产中普遍应用的过程。因为绝大部分的生产过程都需要在一定的温度下进行，所以被加工的物料或是需要加热，或是需要冷却。几乎没有一个化工厂中没有换热过程及设备（见热交换技术）。

蒸发是使非挥发性物质的溶液（主要是水溶液）中的溶剂（水）受热沸腾汽化从而使溶液得到浓缩的过程。

例如蔗糖液的蒸发，稀氢氧化钠溶液的浓缩（见蒸发）。

（3）传质分离过程　这类过程以物质传递为主要理论基础，用于各种均相混合物的分离，包括蒸馏、吸收、萃取、浸取、吸附、离子交换、膜分离等。

蒸馏是利用混合物在汽液两相平衡时各个组分挥发性的不同而使它们得到分离的方法。因为各种物质挥发性的差别是很普遍的现象。而且如果混合物各组分的挥发性相差不大，还可以加入其它试剂（恒沸剂、萃取剂）使其相对挥发度增大。同时蒸馏过程比较简单，所以蒸馏是分离液体混合物最常用的方法（见蒸馏）。

吸收是利用气体混合物中各组分在液体溶剂中溶解度的差别，使易溶组分溶于溶剂中从而达到分离的过程。它广泛用于工业气体中有害组分的清除或有用组分的提取（见吸收）。

萃取是利用不同物质在选定溶剂中溶解度的不同以分离混合物的组分的方法。用溶剂分离液体混合物中的组分的，称做液-液萃取，又称抽提或溶剂萃取，它适当选择萃取剂，特别是采用具有络合或螯合等反应性能的萃取剂可以使被分离组分间有很大的分离系数。液-液萃取过程的能耗较小，且可在常温下进行，因此广泛用于石油化工、生物化学和湿法冶金中（见萃取　2. 液-液萃取）。习惯上常把液-液萃取称做萃取。

用溶剂分离固体混合物中的组分的称做浸取，又称固-液萃取，它利用固体混合物中各组分在液体溶剂中溶解性能不同的性质，用液体溶剂从固体混合物中提取有用组分的方法（见萃取　1. 固-液萃取）。从矿石中提取有用组分或从植物种子中提取油脂、药物等是浸取应用的重要领域。

以高压的高密度的超临界态的流体为溶剂，萃取所需的组分，然后采用升温、降压或两者兼用等手段将溶剂与所萃取的组分分离的方法称做超临界流体萃取，它是近二、三十年来萃取过程的新方法（见超临界流体）。

吸附是利用气体或液体混合物中各组分在固体吸附剂上吸附性能的不同使它们分离的过程，它多用于气体或液体中少量杂质的除去，也可用于气体或液体混合物的分离（见吸附）。

离子交换是利用离子交换树脂对溶液中不同离子的交换性能不同的性质，选择性地吸附某些离子，从而使离子从溶液中分离出来的过程。离子交换的主要用途如水的处理，各种水溶液的脱盐精制以及从水溶液中提取和回收有用的金属或非金属离子（见离子交换和离子交换树脂）。

膜分离是利用具有各种特殊分离功能的薄膜，在一定的推动力的作用下使混合物分离的方法。根据所用膜的功能以及推动力和分离原理的不同，膜分离又分为反渗透、微滤、超滤、电渗析、渗透汽化、气体膜分离等多种。膜分离是近二、三十年来发展起来的新分离方法，其中少数尚处于研究阶段（见膜技术；电渗析）。

（4）热质传递过程　这类过程的特点是同时存在着热量与质量的传递，两者互相依赖，互为因果。属这类过程的有干燥、结晶、增湿与减湿等。

干燥过程是指湿物料用加热的方法使水分汽化而除去的过程，最常用的是热空气干燥。热空气将热量传给湿物料，使水汽化并扩散到热空气中。供热是水份汽化的必要条件（见干燥）。

结晶是从溶液中分离出溶解的组分的方法，它可以是溶液受热后蒸发浓缩到饱和后物质结晶而从溶液中分离的过程，也可以是利用溶解度随温度降低的性质，将溶液冷却使溶质结晶析出的过程（见结晶）。

增湿或减湿是使气体中湿度增加或降低的过程。当水与空气接触时，如空气中的水蒸汽分压小于水的饱和蒸汽压，则水将汽化而扩散到空气中使空气增湿。如空气中的水蒸汽分压大于水的饱和蒸汽压，则水汽将冷凝而传递到水中使空气减湿。这两个过程都同时伴随着热量的传递。它们用于空气调节和工业用循环水的冷却等（见增湿与减湿）。

（5）粉体工程　这是一类与固体颗粒加工或运动等有关的操作，有粉碎、颗粒分级、流态化等。

粉碎又分为破碎和磨碎，它是用机械方法使大块或小块固体物料变成粉末的操作，可以采用不同的机械将固体粉碎至不同的粒径，以满足进一步加工对物料粒度的要求。固体颗粒粒径的减小可增大相际接触表面，提高反应速率，在化工生产中有广泛的用途（见粉碎）。

颗粒分级是用筛分或水力（气力）沉降作用将不同大小的颗粒分离的过程，它常常是粉碎操作的准备工序或中间工序，以提高粉碎效果（见颗粒技术）。

流态化是利用流体流动的作用，使固体颗粒群分散而悬浮在流体中的过程。固体流态化可以改善固体颗粒与流体的接触情况，大大促进流体与固体间的传热与传质过程，因而在包含着流固两相的单元操作和反应过程中得到广泛的应用（见流态化）。

以上所介绍的是一般公认的一些单元操作，可归并为几类有关的过程。此外，在苏联文献中，将化工生产中以热力学为理论基础的一类操作也列为独立的过程，如气体的压缩和制冷。化工生产中很多过程需要在低于常温的条件下进行，有时甚至需要很低的温度。例如空气用精馏法分离为氮和氧的过程需要在−190℃左右进行，制冷虽然包括了热力学过程和流体动力过程，但也有人把它归为一种单元操作。

3.　单元操作与单元过程

单元操作这个概念提出以后，经过工业界、教育界和学术团体的共同努力，逐步地成为化学工程学科的基本内容，也使化学工程师在工作上有了独立的自成体系

的工程技术。如同认识单元操作一样，人们在分析众多化工生产过程中的化学转化过程，特别是有机反应过程时，也发现不少化学反应过程的反应性质与所用设备类同的现象，因而在20年代末期和30年代初期出现了“单元过程”(unit process)这个名词。

3.1. 物理过程与化学过程

单元过程的概念首先是由P. H. Groggins在1928年提出的[16]，他仿照单元操作，创设了单元过程这个名词。随后R. N. Shreve在他任教的普渡大学化工系根据单元过程的概念组织教学。1932～1939年期间，D. B. Keyes积极宣传单元过程，他在1932年组织了一个关于化学反应器的设计、制造和操作的讨论会，提出化学工程不仅包含着单元操作，还有在化学工业中居主要地位的单元过程。单元操作在本质上几乎都是物理过程，例如精馏、过滤、研磨、结晶等，而化学单元过程则是在化学工业中普遍存在的典型反应过程，例如氧化、还原、卤化、水化、硝化、酯化等等[17]。

1935年Groggins的专著《有机合成中的单元过程》出版，这本书到1958年共出版了五版[18]，书中指出单元过程主要涉及化学反应，而单元操作则大部分与物理现象有关。他在第一版的序言中指出，写这本书的目的是要“系统地说明在有机合成中一些比较重要的和明确的反应的原理与实践”。

Shreve在1940年对单元过程给出了明确的定义，“所谓单元过程就是指一个化学反应在经济上能够获利的条件下实现工业化的过程。这很自然要包含所需要的机器、经济因素以及物理的和化学的各个方面。不过我们特别要强调的是化学变化和经济地获得这个变化所需的设备和条件，它有别于只包含有物理变化的单元操作”[19]。从这个定义出发，Shreve在他所写的《工业化学》一书的序言中直截了当地提出了一个公式[20]：

化学工程＝单元操作＋单元过程
(物理变化)(化学变化)

3.2. 单元过程的涵义及其演变

单元过程的名词提出之后，引起了不少争论，有人认为单元过程的内容只是有机反应的分类表达，并没有像单元操作那样涉及到化学工程的基本原理。也有意见认为A. D. Little在1915年的报告中首先提出的是“单元作用”这一名词，其中包括了物理的和化学的两类过程[21]。事实上在Walker-Lewis-McAdams的化工原理一书中有一章是燃料及其燃烧，而燃烧这一过程正好是Shreve列出的27种单元过程中的第一个。

单元操作与单元过程两者之间有一个明显的差别，即单元过程讨论的是化学反应过程，工业生产中的化学反应涉及的影响因素很多、过程比较复杂，较难对其进行定量处理。相反，单元操作既能对其进行理论说明，又能起着设计作用。而单元过程很难获得进行各个单元过程设计的定量模型，实际上当时还没有应用到生产中的例子。

当时在不少大学的标准化课程表里，单元操作和单元过程往往是并列的，而且都有相应的教材，两者在教学上所发挥的作用使它们共同存在了二、三十年。这种情况之所以相对稳定则是由于化学工程的理论基础没有发生明显的进展。也就是说单元过程虽然在概念上不完善，但暂时还没有更好的概念可资替代，因之也就较久地被保留下来。

3.3. 单元过程名词的消失

在Kirk-Othmer化工百科全书第一版中有单元操作和单元过程的条目[22]，但在该书第二版中这个条目消失了，然而出现了一个新条目“传递过程”(见传递过程)。从工程的观点看，传递过程遍及所有发生物理变化和化学变化的体系，凡是有关发生动量、热量和质量传递现象的体系的分析和设计计算，不论是物理过程或是化学过程，都是传递过程处理的内容。换言之，传递现象所解决的问题就是要求于单元操作和单元过程的问题。从这个意义上讲，可以认为传递过程这概念是化学工程学科发展中第二座里程碑[4]。

在此之前，Shreve在1956年就放弃了他反复倡导的单元过程这个名词，而代之以“化学转化”(Chemical Conversion)一词[23]。因为单元过程的概念并未能深刻反映化学反应过程的共性规律。

在Perry的化学工程师手册中，历次版本均未出现单元过程这一名词，但从1963年的第4版开始列入了反应动力学、反应器设计和热力学一篇。实际上这就是60年代初开始建立，逐步充实，至今仍在蓬勃发展的“化学反应工程”的学科内容(见化学反应工程)。换言之，单元操作的内容仍在不断的发展和充实，而原来设想的单元过程学科内容已由化学反应工程所取代。因此在60年代以后的文献中，单元过程这个名词也就逐渐消失了。

4. 学科内容与研究方法

单元操作学科主要研究各单元操作的基础理论；各单元操作所用设备的合理结构、操作特性、设计计算方法及其强化；各单元操作的应用开发以及新单元操作的开发等。如前所述目前常用单元操作已有二十余种，它们各自都有理论上与设备上的特点，但是它们在基本理论、设备型式与计算、操作方法以及研究方法等方面有很多共同之处。

4.1. 单元操作的共同基础概念

物料衡算　物料衡算是质量守恒定律在化工过程计

算中的具体应用。因为所有单元操作的目的都是使物料由原来的状态(位置、粒度、组成、温度、压力等)转变成新的预先确定的状态，所以物料衡算是进行各种单元操作过程与设备计算的必需的最基本的关系。根据质量守恒定律，对于一个操作过程(或设备)而言，一定时间内进入系统的所有物料的质量等于系统中积累的物料质量和从系统中流出的所有物料的质量之和。对于稳态操作，系统中的物料量保持不变，则进入系统的物料总质量等于流出系统的物料总质量。对于没有化学反应发生的过程，还可以针对总物料中某一种物质进行物料衡算。

热量衡算　在很多单元操作中都要涉及过程的放热与吸热和物料温度的变化。对于这些过程的数学描述和过程及设备的计算都要用到热量衡算。热量衡算的依据是能量守恒定律，它的计算关系式与物料衡算类似。对于一个操作过程或设备，一定时间内进入系统的热量等于系统中积累的热量与从系统中流出的热量之和。对于稳态操作，系统中的热焓量保持不变，则进入系统的总热量等于流出系统的总热量。因为热量的进出通常都是由物料携带，所以物料衡算是热量衡算的基础。

平衡概念　过程的平衡问题说明过程进行的方向和所能达到的极限，它是分析各种单元操作首先必需考虑的问题。过程离开平衡状态的距离是过程进行的推动力。在流体流动过程中流体从压强高(或位置高)的地方流向压强低(或位置低)的地方，压差(或位差)是流动过程的推动力。对于传热过程，当两物体的温度不同时，热量就会从高温物体向低温物体传递，温差是此过程的推动力，过程进行到两物体的温度相等为止，此时两物体达到了温度的平衡。对于传质过程，例如含氨的空气与清水接触，氨在气液两相间不呈平衡，空气中的氨将溶解到水中，当水中氨含量增加到一定值氨在气液两相间达到平衡时，氨就不再溶入水中。氨在空气中的含量与两相平衡时氨在空气中的含量之差是此过程的推动力。由此可见过程平衡的概念在单元操作中的重要性。化工过程的平衡是化工热力学研究的问题，所以化工热力学是单元操作的一个重要基础。

过程的速率　过程的速率决定进行过程所需的时间和设备的大小，过程的速率快，完成一定操作要求所需的时间短，所需的设备小。所以过程速率对一种单元操作的实现有特殊重要的意义，是单元操作设备设计的基础。过程速率通常用下列关系式表示。

$$过程速率=\frac{推动力}{阻\quad 力}$$

它与推动力成正比，与阻力成反比。过程离平衡状态的距离大，推动力大，过程的速率快；过程离平衡状态的距离小，推动力小，过程的速率慢。当过程达到平衡时，推动力为零，过程的速率为零。过程的阻力是各种因素对过程速率影响的总的体现，分析过程进行的机理，可以得出决定阻力的各种因素。多数重要的单元操作过程的机理及速率与动量传递、热量传递或质量传递有关，所以这三种传递过程的原理是单元操作的另一个重要基础。

经济平衡　对于任何一个单元操作，都要求在最经济的条件下进行。通常单元操作的费用包括设备投资费用与操作费用两个方面，这两个方面往往互相矛盾，需要找出合理的最佳方案。例如输送流体的管道直径的确定，管径大，流速小、摩擦损失小，输送流体所需能量少，操作费用低。但管径大，建设管道的投资大。反之管径小，流速高，输送流体所需能量大，操作费用高，但建设管道的投资小，因此有一总费用为最低的最经济的管径。又如蒸馏，也存在类似的关系，在精馏过程的设计中选用较大的回流比，所需塔板数少，设备投资少，但回流液、加热蒸汽与冷却剂用量均较大，操作费用高，所以必需两方面综合考虑，进行经济核算，找出适宜的回流比。

4.2.　单元操作的物理模型与设备型式

单元操作的分析与设计计算中通常可采用两类物理模型，即平衡级模型与速率模型。

平衡级模型　不平衡的两股物流在设备中相互接触，就会发生物质或热量的传递，以至达到平衡，然后两物流分别去过程的下一段，这一个过程段称为一个理论级。例如含氨的空气与水接触(图1a)，氨从空气传递到

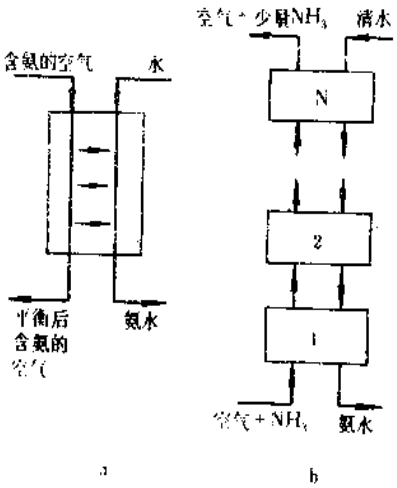


图1　平衡级模型

水中形成氨水，最后氨在气液两相间达到平衡而一起从设备段中流出。这一过程也可以在多级设备中进行(图1b)，原始的含氨空气与从上一级下来的含氨较少的氨水一起进入第一级，相互接触，氨从空气传递到水中，水中氨浓度提高，最后氨在两相中达到平衡，两个相分别离开第一级。含氨空气继续向上，每经一个理论级接触，传递达到平衡，空气中氨的含量减少一部分，到最上的第N

级与清水接触，氨向水中传递。当氨在两相间达平衡时，空气从N级流出。这种多级操作与单级操作比较，流出的空气中含氨量低，而流出的水中的含氨量高。

实际上在每一设备级中，两物流(或两相)间的传递过程不可能进行到互呈平衡，而是进行到离平衡尚有一定距离时就流出。实际传递过程进行的程度与一个理论级应该达到的程度之比称为级效率，这个级称为实际级。实际的一级设备就是一个实际级。

平衡级模型在各种传质分离的单元操作中应用比较普遍。

速率模型　在单元操作的分析中有时用速率模型更为直观。两股不呈平衡的物流接触时，两者之间发生热量或物质的传递。如图2所示的逆流流动的二股物流，它们之间发生如箭头所示的传递，这个过程可以用下列速率方程表示

$$\frac{dQ}{d\theta}=\frac{推动力}{阻力}$$

式中Q为传递的量，θ为时间。上述微分方程在一定的边界条件下进行积分，可以求出所需设备的大小。例如对于传热过程可以求出换热器的传热面积，对于吸收过程可以求出吸收塔的高度。

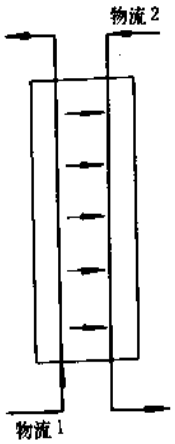


图2　速率模型

对于多数单元操作既可以用平衡级模型，也可以用速率模型。通常习惯平衡级模型与分级接触式设备对应，速率模型与连续接触式设备相对应。但平衡级模型也可以用于连续接触式设备的分析与计算。

4.3. 单元操作的操作方法

单元操作有连续操作与间歇操作两种操作方法。

连续操作　多数化工单元操作采用连续操作。连续操作的重要特点是设备处于稳态操作，物料连续地流入设备，连续地流出设备，从入口到出口的各个位置上物流的温度、压强、流速、密度等参数都保持一定，不随时间而变，但在设备的不同位置上物流的这些参数是不同的。一般说连续操作的优点是操作稳定，单位设备体积的生产能力大，投资小，能量与物料的消耗少，操作控制比较方便。

间歇操作　间歇操作也称分批操作，其特点是过程为非稳态。物料间歇地加入设备或间歇地流出设备，设备中各处物料的各种参数随时间而变。例如用间歇操作的蒸发器浓缩氢氧化钠溶液的过程，将冷的氢氧化钠溶液加入蒸发器、通蒸汽加热，溶液温度逐渐升高到沸点。水分蒸发，溶液中氢氧化钠的浓度升高，溶液的沸点也相应地升高，蒸发过程一直进行到氢氧化钠浓度达到要求为止。然后将成品放出，进行下一批操作。显然，在此过程中蒸发器中溶液的温度、浓度和密度等参数均随时间而变。当生产规模小，处理的物料量少但品种较多，或系统腐蚀性强，需要经常停工维修等场合，宜采用间歇操作。也有一些过程，就工艺特性而言采用间歇操作也是有利的。

间歇操作的非稳态特性，多了一个时间变量，使得过程的分析与数学描述和计算变得比较复杂。在连续操作的开工与停工阶段，操作也是非稳态的，但它们在整个操作时间中只占很短的一部分。

4.4. 单元操作的应用与开发

一个化工生产装置的建立，首先要设计生产工艺流程，其中各个单元操作的确定是重要的一环。正确地选用适宜的单元操作，需要对各种单元操作的原理、设备、操作特性以及设备与运行费用等有全面的了解。在决定采用某种单元操作后，还要选择适宜的设备型式和操作方法，进行设备的设计。任何一个环节的疏忽均会导致经济效果的降低，甚至整个生产装置不能正常运行。对于同一个加工目的，常常可以采用不同的单元操作来完成。例如空气中氧与氮的分离，可以用低温精馏、变压吸附或气体膜分离来完成，但究竟采用何者更为经济，需要根据处理量、分离要求(产品纯度要求)、以及具备的技术条件等多方面因素决定。有时为了更经济地完成一个加工目的，可以采用几种单元操作的联合应用，例如精馏与萃取的联合，精馏与膜分离的联合。

生产的发展对原料、产物的加工提出了更多更高的要求，已有的单元操作和设备已不能很好满足要求，需要开发新的方法。单元操作的开发与其它学科的发展密切相关。以前单元操作主要依靠物理作用。化学反应的引入，例如化学吸收，络合萃取等大大提高了过程的分离效果。对超临界流体特性的认识，又导致了超临界萃取的发展。界面特性的研究促进了泡沫分离技术发展。高分子膜材料的研究成果为膜分离技术的发展提供了有利的条件。

4.5. 单元操作的研究方法

在单元操作的发展过程中形成了两种基本研究方法，即实验研究方法和数学模型方法。

用实验研究方法对过程进行研究时，一般用因次分析或相似论为指导，运用物理化学，传递原理等基本知识，确定影响过程的有关因素，依靠实验得出各种因素之间的定量关系，通常用无因次数群构成的关系式表示。这种方法目前仍然是单元操作中经常采用的方法。

数学模型方法是在对实际问题的机理深入分析的基础上，抓住过程本质和主要影响因素，作某些合理的简化，建立物理模型，再用数学方法描述此模型，得出过程的数学描述，以数学方法求解后，由实验确定模型参数。这种方法既有理论分析，又依赖实验，所以是一种半理论、半经验的方法。由于传递过程和化工热力学研究的不断深入发展，特别是计算机计算技术的普及与发展，数学模型方法在单元操作研究中的应用日益广泛。

5. 展 望

化学工业和其它过程工业的发展对单元操作不断提出新的课题，促进了单元操作的研究与发展，而单元操作学科的发展反过来又推动了生产的发展。今天石油化工、煤化工等基础化学工业虽然仍在国民经济中占主要地位，但是生物化工、新材料、资源的综合利用、环境保护等的发展对单元操作提出了更多新的要求，也就构成了推动单元操作发展的强大动力。可以预期，分离工程的研究将是最活跃的领域：原有的分离技术将更加成熟，新的吸收剂、萃取剂、络合剂等的引入将使过程更加有效，设备结构将进一步改进，新型设备将不断出现；计算机模拟和辅助设计的普遍使用将使过程与设备的设计更加合理，放大技术改进使新过程的开发时间缩短；新的分离技术，特别是针对稀溶液中微量与难分离物质的分离，高纯物质的制备，生物活性物质的分离技术等将成为研究的主要领域。膜分离、区域熔炼、泡沫分离、超临界流体萃取、凝胶萃取、双水相萃取、电磁分离、超离心分离等新分离技术将不断开发与应用，并将出现一些新的高效分离方法[24]。

参考文献

[1] Davis, G. E., "Handbook of Chemical Engineering", Davis Brothers, Manchester, 1901.

[2] Little, A. D., *Silver Anniversary Volume*, A. I. Ch. E. (1933).

[3] Walker, W. H., Lewis, W. K. and McAdams, W. H., "Principles of Chemical Engineering", McGraw-Hill, N. Y, 1923, 1927, 1937 (3rd ed., with Gilliland).

[4] Wei, J., *Chemical Engineering Education*, **22**, 12 (1988).

[5] Badger, W. L. and McCabe, W. L., "Elements of Chemical Engineering", McGraw-Hill, N. Y., 1930.

[6] Касаткин А. Г., "Основные процессы и аппараты химической технологии", изд. седьмое, Госхимиздат, Москва, 1961.

[7] Eucken, A. and Jakob, M., "Der Chemie-Ingenieur", Band I, Akademische Verlagsgesellschaft M. B. H. Leipzig, 1933.

[8] Perry, J. H., "Chemical Engineers Handbook", McGraw-Hill, N. Y., 1st ed., 1934; 6th ed., 1985.

[9] Brown, G. G., et al., "Unit Operations", Wiley, N. Y., 1950.

[10] Coulson, J. M. and Richardson, J. F., "Chemical Engineering", vol. I, vol. II, Pergamon Press, 1955, 1968 1978.

[11] McCabe, W. L., Smith, J. C. and Harrioff, P., "Unit Operations of Chemical Engineering", 4th ed., McGraw-Hill, N. Y., 1985.

[12] Foust, A. S. et al., "Principles of Unit Operations", Wiley, N. Y., 1960, 1980.

[13] 苏元复，张震旦、王承明，《化工原理》，中国科学图书公司，上海，1952年。

[14] 张洪沅、丁绪淮，顾毓珍，《化学工业过程及设备》，高等教育出版社，北京，1956年。

[15] 谭天恩等编：《化工原理(上，下)》，化工出版社，北京，1984年。陈敏恒等编，《化工原理(上，下)》，化工出版社，北京，1985年。天津大学化工原理教研室编：《化工原理(上，下)》天津科技出版社，1985年，1987年。成都科技大学化工原理教研室编：《化工原理(上、下)》成都科技大学出版社，1987年。

[16] Groggins, P. H., *Chem & Met. Eng.* **35**, 466 (1928).

[17] Keyes, D. B., *Chem & Met. Eng*, **41**, 244 (1934).

[18] Groggins, P. H., "Unit Process in Organic Synthesis", McGraw-Hill, N. Y., 1935, 1938, 1947, 1952, 1958.

[19] Shreve, R. N., *Ing. Eng. Chem.* **32**, 145 (1940).

[20] Shreve, R. N., "Chemical Process Industries". 2nd ed., McGraw Hill, N. Y., 1955.

[21] Chilton, T. H., *Ind. Eng. Chem*, **43**, 295 (1951).

[22] Kirk, R. E. and Othmer, D. F., "Encyclopedia of Chemical Technology", p. 422. Interscience Wiley, Inc., N. Y. 1955.

[23] Shreve, R. N., "Chemical Process Industries", 3rd ed., pp1~21, McGraw-Hill, N. Y., 1956.

[24] Keller, G. E., "Separations: New Directions for an Old Field." AIChE Monograph Ser. No. 17, vol. 83, 1987.

danjian

胆　碱　Choline

李安良　北京医科大学药学院
杨士安　上海医药工业研究院

1.　概述……877
2.　性质……877
3.　生物化学及生理功能……878
4.　制法……879
5.　分析……879
6.　胆碱盐……879
6.1.　氯化胆碱……879
6.2.　柠檬酸氢胆碱……879
6.3.　柠檬酸二氢胆碱……879
6.4.　柠檬酸胆碱……879
6.5.　酒石酸氢胆碱……879
6.6.　葡糖酸胆碱……879
6.7.　胆茶碱……879
6.8.　水杨酸胆碱……879
7.　毒性……880
8.　用　途……880
9.　衍生物……880
9.1.　乙酰胆碱……880
9.2.　氯醋甲胆碱……880
9.3.　胞二磷胆碱……881
9.4.　氯化氯胆碱……881
9.5.　其它衍生物……881
参考文献……881

1.　概　述

胆碱［123-41-1］，化学名氢氧化（2-羟乙基）三甲铵，$[(CH_3)_3N^+CH_2CH_2OH]OH^-$，$C_5H_{15}NO_2$，分子量121.18，由 Strecker 于1849年首次从牛胆（希腊语 cholē）中分离得到，并由此得名（choline）。

胆碱广泛地存在于自然界。动物的某些脏器或组织（如胆、脑、肝和蛋黄）及植物的种子、叶和茎里都含有胆碱[1,2]。但是，组织中游离胆碱的量很小，绝大部分以乙酰胆碱、卵磷脂及其代谢物的形式存在。

胆碱象维生素，具有重要的营养价值[3,4]，但其日需要量为维生素的几百倍。缺乏胆碱会干扰正常的脂肪代谢，导致过量的脂肪在肝中积累。因条件不同，引起实验动物肝硬变[5]或肾出血[6]。几种胆碱盐（氯化物、柠檬酸盐和酒石酸盐）常作为食物添加剂[7]加入动物饲料。这些盐类也用于治疗疾病。

最重要的胆碱衍生物是乙酰胆碱［51-84-3］。当副交感神经受刺激时，它以很小的量在体内释放。乙酰胆碱是所有神经冲动传递中不可缺少的物质[8]。

其它衍生物是在乙酰胆碱的基础上发展而来的。由于它极易被胆碱酯酶水解，为了延长作用时间，设法通过结构变化来防止酯键的水解[9]。比较成功的是在2-位引入甲基，以及用氨甲酰基代替乙酰基。有相似活性的典型药物有氯醋甲胆碱、卡巴胆碱和氯贝胆碱。随着化学结构的变化，也出现了具有不同生理活性的衍生物，有的成为药物或其它试剂。

2.　性　质

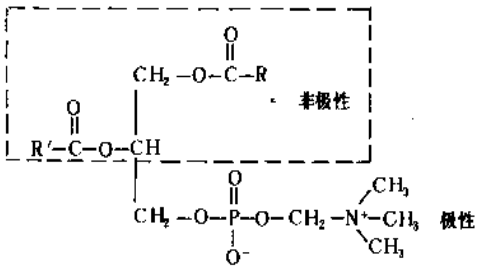
胆碱具强碱性（$pK_b = 5.06$，0.0065～0.0403mol）[10]。它易从空气中吸收二氧化碳和水，通常为无色糖浆状液体，有鱼嗅。胆碱的稀溶液稳定，但其浓溶液受热分解，生成三甲胺和乙二醇[11]。胆碱易溶于水、甲醇和乙醇，难溶于丙酮和氯仿，不溶于乙醚、苯、甲苯和四氯化碳。

为便于贮存和使用，通常将胆碱制成盐，最常见的是氯化胆碱［$(CH_3)_3N^+CH_2CH_2OH\,|Cl^-|$ 67-48-1］。胆碱是季（四级）铵的氢氧化物，与盐酸反应得氯化胆碱和水。因此，它与伯胺、仲胺及叔胺不同，这些胺类化合物与

盐酸化合生成盐酸盐，不消去水[12]。

3. 生物化学及生理功能

就营养而言，胆碱最重要的功能是生成卵磷脂和其它含胆碱的磷脂。卵磷脂的化学结构如下式[13]所示：



它可看作甘油二酯衍生物，而其中一个脂肪酸被磷酰胆碱取代。这个转化过程包括：胆碱在胆碱激酶催化下磷酰化得磷酰胆碱，后者与三磷酸胞苷（CTP）反应得胆碱二磷酸胞苷（CDP-胆碱），它再与1,2-二酰甘油反应生成卵磷脂[14]。虽然它的两个脂肪酰基是非极性的，但它的磷酸羟基和季铵离子是极性的，因而使整个分子容易分散于水中。它的这个性质对血中脂肪的转运是很重要的。在缺乏胆碱时，脂肪不能转化成卵磷脂，因而脂肪不能随血液循环离开肝脏，只能在肝脏中积聚。由于以上原因，胆碱具有抗脂肪肝的作用。

其它抗脂肪肝物质有蛋氨酸 $CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$ 和甜菜碱 $(CH_3)_3N^+CH_2COO^-$，在体内它们向2-氨基乙醇 $NH_2CH_2CH_2OH$ 提供生物活性甲基，使之成为胆碱。胆碱本身也能提供生物活性甲基，使其它有机化合物甲基化。这是胆碱的又一个生理功能[15,16]。

图1显示与生物活性甲基有关的一些生化反应。这

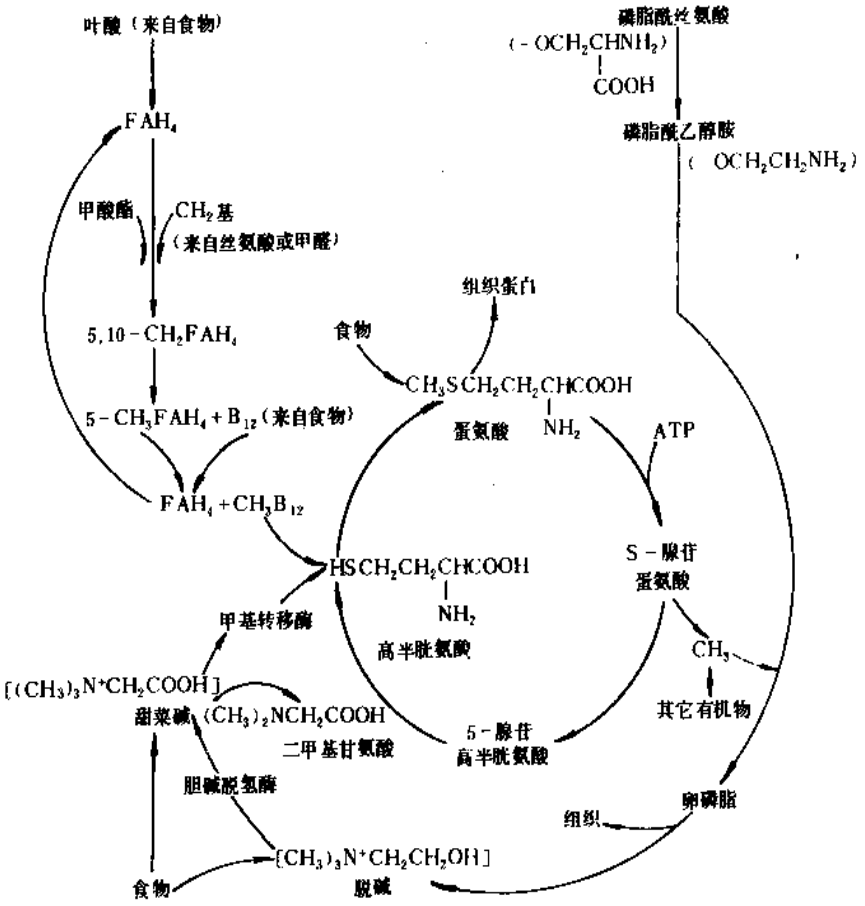


图1 胆碱和蛋氨酸循环显示不稳定甲基的起源和处置

FAH_4—四氢叶酸；CH_3B_{12}—甲基化维生素 B_{12}；ATP—三磷酸腺苷

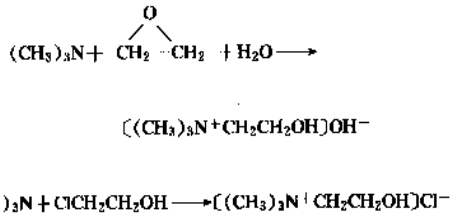
些甲基最初来自丝氨酸、甲醛或甲酸，它们在酶催化下与四氢叶酸（FAH_4）生成N^5，N^{10}-亚甲基四氢叶酸（5，10-CH_2FAH_4）。后者经氢化得 5-甲基四氢叶酸（5-CH_3FAH_4），它将甲基转给维生素 B_{12}，使之转化为甲基化维生素 B_{12}（CH_3—B_{12}）。后者接着将高半胱氨酸甲基化得蛋氨酸，它被三磷酸腺苷（ATP）活化生成（*S*）-腺苷蛋氨酸。该化合物中硫上的甲基可转移到各种受体分子上。这些分子也包括 2-氨基乙醇，它接受三个甲基成为胆碱。

生物合成胆碱的另一条途径是从磷酯酰丝氨酸出发，后者脱羧后得磷脂酰乙醇胺，经类似前述途径，它转化为卵磷脂，转而释出胆碱。胆碱脱氢得甜菜碱，后者在转甲基酶催化下将甲基转给半胱氨酸，使其亦成为蛋氨酸。后者同样可进入提供不稳定甲基的循环。

胆碱的生理功能还在于它是乙酰胆碱的前身。在体内，由于胆碱乙酰基转移酶的催化，胆碱经乙酰化得乙酰胆碱。它是胆碱能神经递质，能以不同构象分别作用于 M 胆碱受体和 N 胆碱受体，产生各种生理效应。

4. 制　法

以前曾经用卵磷脂水解生产胆碱及其盐[17]，目前采用三甲胺与环氧乙烷[18~21]或氯乙醇[22~25]（见氯代醇）为主要原料。



还可用 2-(乙氧甲氧基)乙基二甲胺与甲酸甲酯在 140～150℃加热生成 2-(乙氧甲氧基)乙基三甲铵甲酸盐，再加入盐酸和乙醇，制得氯化胆碱[26]。

有人提出一种用三甲胺、环氧乙烷和盐酸反应合成氯化胆碱[27]的连续生产工艺。

5. 分　析

许多通用沉淀试剂可用于胆碱的重量分析测定。如氯化铂、氯化金、三碘化钾[28]、磷钨酸和磷钼酸等。将赖纳克氏盐［13573-16-5］加入胆碱水溶液，也能产生沉淀。得到的赖纳克氏胆碱盐溶于丙酮，可在 526μm 处测定其吸收值，这是当今用得最广的测定胆碱的方法[3,29~31]。

胆碱对链孢霉菌的突变株 ATCC 34486 或 9277 的生长速度有影响，微生物分析法就是利用这种性质来测定胆碱的含量[3,32]。

生理学分析法则先将胆碱乙酰化，用记波器测定乙酰胆碱对离体兔肠片段的收缩作用[33]。

6. 胆 碱 盐

6.1. 氯化胆碱

$C_5H_{14}ClNO$，［67-48-1］，分子量 139.63，吸湿性白色结晶或结晶性粉末，微有胺臭[34a]，味极咸。极易溶于水，能以任何比例与乙醇混溶，微溶于丙酮和氯仿，几乎不溶于乙醚和苯。其水溶液使石蕊试纸呈中性显色。氯化胆碱约于 180℃分解成二甲胺基乙醇和氯甲烷。

6.2. 柠檬酸氢胆碱

$C_9H_{19}NO_7$，［87-62-2］，分子量 253.26，白色结晶性粉末，微有胺臭，味酸，熔点 149～153℃。极易溶于水，微溶于乙醇，几乎不溶于乙醚、苯和氯仿。25%水溶液的 pH 值约为 3.5。

6.3. 柠檬酸二氢胆碱

$C_{11}H_{21}NO_8$，［77-91-8］，分子量 295.30，白色结晶性粉末，味酸，比氯化胆碱口感好，熔点 105～107.5℃。极易溶于水，溶于乙醇，几乎不溶于乙醚、苯和氯仿[34b]。25%水溶液的 pH 值约为 4.3。

6.4. 柠檬酸胆碱

$C_{21}H_{47}N_3O_{10}$，［546-63-4］，分子量 501.63，为澄明的淡黄绿色糖浆状液体，含柠檬酸胆碱 65%，微有胺臭。商品为浓缩液，pH 值 9～10，相对密度（d_4^{20}）为 1.16～1.17[34c]。

6.5. 酒石酸氢胆碱

$C_9H_{19}NO_7$，［87-67-2］，分子量 253.26，白色结晶性物质，味酸，熔点 149～153℃。用氯化钴分析其含量应大于 99%。游离乙二醇低于 0.25%，游离碱约为 10ppm[34d]。

6.6. 葡糖酸胆碱

$C_{11}H_{25}NO_8$，［507-30-2］，分子量 299.33，吸湿性黄色固体，溶于水，微溶于乙醇。

6.7. 胆 茶 碱

$C_{21}H_{21}N_5O_3$，［4499-40-5］，分子量 283.33，白色结晶性粉末，微有胺臭，味咸苦，熔点 185～189℃。易溶于水，溶于乙醇，微溶于乙醚或氯仿[34e]。

6.8. 水杨酸胆碱

$C_{12}H_{19}NO_4$，［2016-36-6］，分子量 241.28，吸湿性固体，熔点 49.5～50.0℃。极易溶于水，溶于乙醇、丙酮

及其它亲水性溶剂，几乎不溶于乙醚、石油醚、苯及油类。水溶液稳定，1%水溶液的 pH 值为 6.5[34]。

7. 毒 性

胆碱的毒性低。大鼠口服氯化胆碱的急性毒性试验表明，其 LD_{50} 为 3～6g/kg[35]。

8. 用 途

氯化胆碱、酒石酸氢胆碱、柠檬酸二氢胆碱和葡糖酸胆碱等用于治疗肝硬变和其它肝疾患。有时将胆碱与胱氨酸及蛋氨酸合并使用[5,36～37]。胆碱与药物结合，可增加它们的稳定性及溶解度[38～39]，如平滑肌舒张药胆茶碱和解热镇痛药水杨酸胆碱。

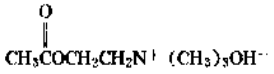
在动物饲养中，胆碱常作为鸡和火鸡的饲料添加剂。在谷物-大豆饲料中，加入胆碱能使蛋体增大和提高蛋的产量[40]。雏鸡和雏火鸡更需要富有胆碱的饲料，因为它们不能有效地利用胆碱的前体蛋氨酸。根据美国国家研究局动物营养委员会报告，雏鸡和雏火鸡所用饲料，其胆碱含量应分别为 0.15%和 0.2%。缺乏胆碱会导致骨骼畸形，称为骨短粗病。用胆碱增强猪的营养，应用还不普遍[41]，同时还报道了用于增加牛的体重[42]和乳脂产量[43]的研究工作情况。

目前，由于对无害表面活性剂的需求，食品和化妆品工业对胆碱的兴趣与日俱增。已建议用某些脂肪酸的胆碱盐（如肉豆蔻酸胆碱）作软性洗涤剂[44]，某些酰基胆碱化合物（如氯化硬脂酰胆碱）作为护发剂的成分[45]。

由于亚铁氰化物（Ⅱ）加入钴盐和氯化胆碱的混合物时，出现亮绿色，胆碱还用于钴和亚铁氰化物（Ⅱ）的比色测定，是它们的专用试剂。

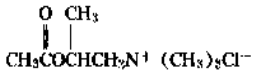
9. 衍 生 物

9.1. 乙酰胆碱（Ach）



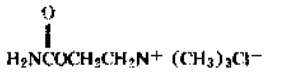
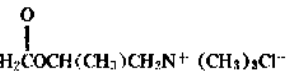
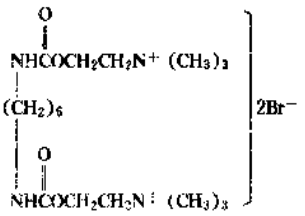
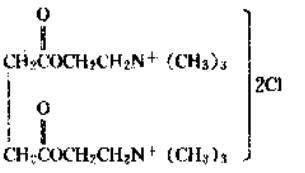
外源性乙酰胆碱[51-84-3]，具有与递质乙酰胆碱相似的生理活性和代谢过程。作为胆碱能神经递质，它的应用十分广泛，常作为药理学研究的工具药[46]。但是，由于它在体内可被胆碱酯酶迅速破坏，其化学性质也不稳定，遇水易分解，因而无临床实用价值。实际使用的乙酰胆碱常得自它的盐，如氯化乙酰胆碱 [60-31-1]。

9.2. 氯醋甲胆碱



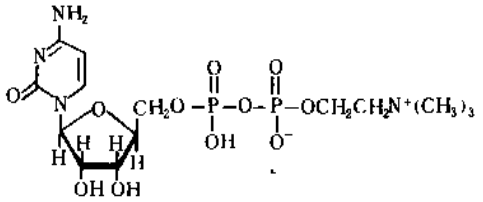
氯醋甲胆碱[62-51-1]，可作为副交感神经兴奋剂和抗肾上腺素药物。用于治疗阵发性心动过速。其治疗剂

表1 其它胆碱衍生物

衍 生 物	化学结构	用 途
卡巴胆碱[46] [51-83-2]		促进周围血管循环，治疗因周围血管疾患引起的血管痉挛。也用于腹气胀和尿潴留
氯贝胆碱[46] [590 63 6]		同卡巴胆碱
溴化己氮胆碱[52] [306 41 2]		对时相型肌松药，先发生短时间极化，继之为较长时间的类箭毒碱的麻痹作用。适于长时间外科手术用的肌肉松弛剂
氯化琥珀胆碱[53] [71-27-2]（无水物） [6101-15 1]（二水物）		去极化类肌松药，作为外科手术时的肌肉松弛剂

量可能引起恶心和呕吐，应备有硫酸阿托品作解毒剂。超过剂量时毒性颇大[46]。

9.3. 胞二磷胆碱



胞二磷胆碱[987-78-0]，是体内脂质生物合成过程的中间产物。在神经病学和神经外科中，胞二磷胆碱被广泛用于各种病理状况，如脑水肿、头颅损伤、脑出血以及急性或恢复期的脑局部缺血[47]。

9.4. 氯化氯胆碱（CCC）

$$[ClCH_2CH_2N^+(CH_3)_3]Cl^-$$

氯化氯胆碱[999-81-5]，是植物生长调节剂，与赤霉素的生长促进作用相反[48~49]。施用氯化氯胆碱后，植物组织致密，株体坚实[50]，节间和叶柄轻短，叶呈深绿色。它用于防止小麦倒伏；克服温室中番茄因光照不足而呈浅色，使果实早熟和丰硕[51]。它还用于观赏植物，尤其是一品红和杜鹃花。

9.5. 其它衍生物

这些衍生物列于表1中。

参考文献

[1] Hodson, A. Z., *J. Nutrition*, **29**, 137 (1945).

[2] McIntire, J. M., Schweigert, B. S., Elvehjem, C. A., *J. Nutrition* **28**, 219 (1944).

[3] Sebrell, W. H., Harris, R. S. (eds), "The Vitamins", 2nd ed., vol, 3, pp. 2~154, Academic Press, New York, 1971.

[4] Committee on Dietary Allowances, "Recommended Dietary Allowances, Food and Nutrition Board, National Research Council", 8th ed., p. 64, National Academy of Sciences, New York, 1974.

[5] Connor, C. L., Chaikoff, I. L., *Proc. Exp. Biol. Med.*, **38**, 356 (1938).

[6] Griffith, W. H., Mulford, D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 929~932 (1941).

[7] Haertel, H., *Arch. Geflueguelkd.*, **38** (5), 165~174 (1974).

[8] Nachmansohn, D., "Chemical and Molecular Basis of Nerve Activity", Academic Press, New York, 1959.

[9] Foye, W. O. (ed.), "Principles of Medicinal Chemistry", 3rd ed., pp. 325~326, Lea and Febiger, Philadelphia, Pa., 1989.

[10] Prince, C. W., Lewis W. C. M., *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 775 (1933).

[11] Kahane E., Levy J., "Biochimie de La Choline et de ses Derives", Hermann, Paris, 1938.

[12] Latimer, W. M., Rodebush, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 1419 (1920).

[13] Bronk, J. R. (ed.), "Chemical Biology, An Introduction to Biochemistry", p. 147, The Macmillan Co., New York, 1973.

[14] Smith, E. L., Hill, R. L. et al. (eds), "Principles of Biochemistry: General Aspects", 7th ed., p. 508, McGraw-Hill Book Co., New York, 1983.

[15] Moyer, A. W., Vigneaud, V. du., *J. Biol. Chem.*, **143**, 373 (1942).

[16] Stetten, D. Jr., *J. Biol. Chem.*, **140**, 143 (1941).

[17] DE 193446 (1906), Riedel, J. D.

[18] Moosnick, F. B., Schleicher, E. M., Peterson, W. E., *J. Clin. Invest.*, **24**, 278 (1945).

[19] DE 665882 (1931), Produits Amines.

[20] FR 736107 (1932) Koerner, F. R; GB 379260 (1932), Koerner, F. R..

[21] Renshaw, R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **32**, 128 (1910).

[22] US 2198629 (1940), Merck.

[23] DE 801210 (1948), BASF.

[24] US 2623901 (1950), NOPCO.

[25] US 2774759 (1956), American Cyanamide.

[26] US 2457226 (1948), Du Pont.

[27] DE-OS 3135671 (1983), BASF.

[28] Sakakibara, I., Yosinaga, T., *J. Biochem. (Tokyo)*, **23**, 211~239 (1936).

[29] Glick, D., *J. Biol. Chem.*, **156**, 643 (1944).

[30] Hanin, I. (ed.), "Choline and Acetylcholine", in "Handbook of Chemical Assay Methods", Raven Press, New York, 1974.

[31] Valdes Martinez, S. E., *Analyst (London)*, **108** (1290), 1114~1119 (1983).

[32] Horowitz, N. H., Beadle, G. W., *J. Biol. Chem.*, **150**, 325 (1943).

[33] Fletcher, J. P., Best, C. H., Solandat, D. M., *Biochem. J.*, **29**, 2278 (1935).

[34] Reynolds, E. F., Prasad, A. B. (eds), "Martindale, The Extra Pharmacopoeia", 28th ed., (a, b, c, and d) p. 1652, (e) p. 346, (f) p. 249, The Pharmaceutical Press, London, 1982.

[35] Neuman, M. W., Hodge, H. C., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **58**, 87~88 (1945).

[36] Beams, A. J., *JAMA, J. Am. Med. Assoc.*, **130**, 190

(1946).

[37] Otken, C. C., *Nutr. Rep. Int.*, **29** (1), 1~10 (1984).

[38] US 2776287 (1957), Nepera Chem. Co..

[39] JP-Kokai 108787 (1981), Yakult.

[40] Tsiagbe, V. K., Kang, C. W., Sunde, M. L., *Poult. Sci.*, **61** (10), 2060~2064 (1982).

[41] Jukes, T. H., Cleson, J. J., Dornbush, A. C., *J. Nutr.*, **30**, 219~223 (1945).

[42] Rumsey, T. S., Oltjet, R. R., *J. Anim. Sci.*, **41**, 416 (1975).

[43] Erdman, R. A., Shaver, R. D., Vandersall, J. H., *J. Dairy Sci.*, **67** (2), 410~415 (1984).

[44] JP-Kokai 162798 (1982), Mitsui Toatsu.

[45] JP-Kokai 109709 (1982), Lion.

[46] Goodman, L., Gilman, A., "The Pharmacological Basis of Therapeutics", 6th ed., pp. 91~96, The Macmillan Co., New York, 1980.

[47] Nilsson, B. S., *Clin. Pharmacol. Drug Epidemiol.*, **2**, 273~277 (1979).

[48] Lockhart, J. A., *Plant Physiol.*, **37**, 759~764 (1962).

[49] Hende, H., Ninnemann, H., Lang, A., *Naturwissenschaften*, **50**, 599~600 (1963).

[50] Tolbert, N. E., *J. Biol. Chem.*, **235**, 475 (1960).

[51] Budykina, N. P., Volkova, R. I., Drozdov, S. N. et al., *Khim. Sel'sk. Khoz.*, **2**, 38~40 (1984); *CA.* **100**, 169852 (1984).

[52] 同 [34], p. 988.

[53] Goth, A. (ed.), "Medical Pharmacology", 10th ed., pp. 170~171, C. V. Mosby Co., Saint Louis, 1981.

danjianzhimei yizhiji

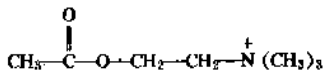
胆碱酯酶抑制剂　Cholinesterase Inhibitors

李安良　北京医科大学药学院

1.　概述……883
2.　胆碱能神经传递的生物化学……883
3.　乙酰胆碱酯酶的结构和作用机制……884
4.　抑制胆碱酯酶的化合物……884
4.1.　氨基甲酸酯类……884
4.2.　安贝氯铵……885
4.3.　磷酸衍生物……885
5.　胆碱酯酶抑制剂类杀虫剂的毒性……886
6.　磷酸酯中毒的解毒剂……886
参考文献……887

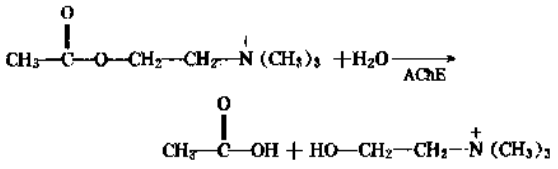
1.　概　述

可逆或不可逆地抑制胆碱酯酶(cholinesterase AChE)从而延缓乙酰胆碱（Acetylcholine，ACh，1）分解的化合物称为胆碱酯酶抑制剂，又称抗乙酰胆碱酯酶药或间接胆碱能激动剂[1]。



(1)

ACh是体内的胆碱能激动物质，存在于突触和神经效应器接头处，是胆碱能神经系统的神经递质。它可被AChE迅速催化水解而除去，水解产物为乙酸和胆碱。随着ACh的水解，其传递神经冲动的作用也就消失。



胆碱酯酶抑制剂能抑制AChE，受体区ACh的浓度因AChE的失活而增加，对肌肉的刺激随之增强。胆碱酯酶抑制剂用于治疗重症肌无力和青光眼，由于作用持续时间较长，在治疗上优于胆碱能激动剂。有的化合物具有毒性和适宜的性质，成为杀虫剂或神经性毒气。

2.　胆碱能神经传递的生物化学

胆碱能神经内中枢神经冲动是通过动作电位传导的，Na^+和K^+是神经传递所涉及的重要离子。一旦接受神经冲动，ACh便从胆碱神经末梢的贮藏突触囊泡中释放出来。随后ACh与突触后膜上的受体、运动终板或神经肌接头结合，从而改变接头后膜的通透性，使兴奋所必需的离子得以流动，由此实现冲动的传递。

ACh与受体的相互作用是可逆的。受体-ACh复合物解离后，所释出的ACn在AChE催化下迅速水解。由于水解的反应速度极快，所以从突触囊泡中所释出的ACh与受体结合后立即遭到破坏。由一次神经冲动所释放的ACh担任这一神经冲动的传递，同时仅将这一神经冲动传递到效应器细胞。

抑制AChE的化学物质可减弱ACh的水解，从而增加受体附近ACh的浓度。这样，它们对胆碱能神经及它们控制下的神经系统产生相似的刺激。

胆碱能神经系统是自主神经系统的一部分，控制不随意肌的收缩。以这一方式，胆碱能神经系统使胃肠和泌尿道平滑肌收缩，促进外分泌腺的兴奋，从而增加唾液分泌，泪水和胃液排放。胆碱能神经系统维持横纹肌紧张。某些需要激活胆碱能神经系统的医疗问题，从理论上来说可服用ACh或其类似物来解决。可是这些药物被AChE迅速水解，其治疗作用是短暂的；较为实用的方法是服用胆碱酯酶抑制剂[2]。有关ACh的某些治疗用途见胆碱。胆碱酯酶抑制剂也用于治疗特征为肌肉软弱的疾患——重症肌无力，其作用是增加横纹肌的紧张。胆碱酯酶抑制剂还用于降低青光眼眼压，其作用是促使眼房水从Schlemm氏管流出。

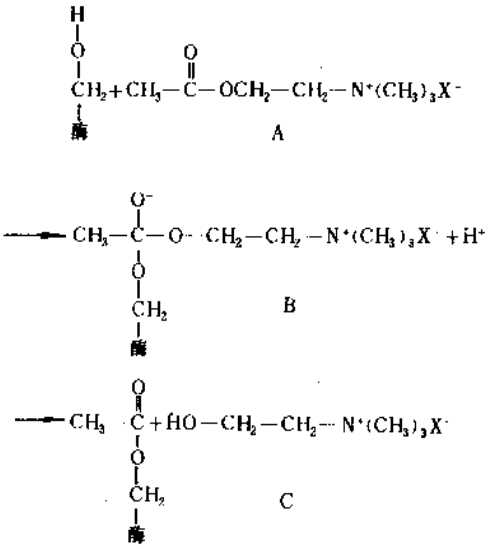
由于昆虫具有ACh传递的神经系统，某些胆碱酯酶抑制剂是有效的杀虫剂。其中极大部分作为农药用于防治害虫。按化学结构的特征，分为氨基甲酸酯类和磷酸衍

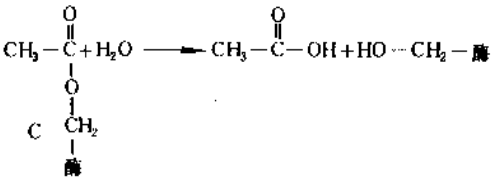
生物，后者又称有机磷杀虫剂（见农药；杀虫剂）。有的胆碱酯酶抑制剂的毒性极强，已成为潜在的神经性毒剂，当作化学武器。

3. 乙酰胆碱酯酶的结构和作用机制

AChE 的基本单位是由分子量为3.2×10^5u（1u＝1.66×10^{-27}kg）的亚基所组成的四聚体。每个亚基有一个活性中心。在活性中心，有两个或更多个二羧基氨基酸残基，以及由一个丝氨酸和一个组氨酸残基构成的酯交换部位。AChE 催化神经递质（ACh）的水解。这个过程同时涉及酸水解和碱水解两种机制[3~5]。

AChE 活性中心的羧酸负离子与 ACh（A）的季铵正离子形成离子键，并将 ACh 吸引到 AChE 的活性中心。图1显示，它的组氨酸残基的质子将 ACh 的羰基质子化，使羰基碳上正电荷增强，接着丝氨酸残基上羟基的氧向羰基碳进攻。这样导致过渡态 B 的生成。随着胆碱的 OR（$O-CH_2-CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_3X^-$）作为离去基团离去，得乙酰化酶 C。这个酶因没有游离羟基而暂时失活。由于水的进攻，它迅速水解，复得有活性的 AChE。它可继续按下式催化水解 ACh。





4. 抑制胆碱酯酶的化合物

许多化合物能抑制 AChE 所催化的 ACh 水解反应[6,7]它们作用机制不同，可分为如下三类。

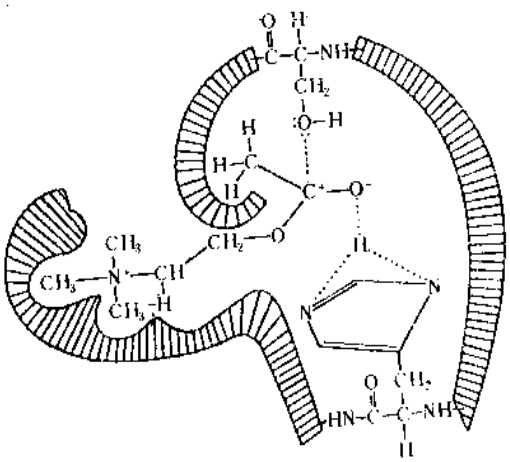
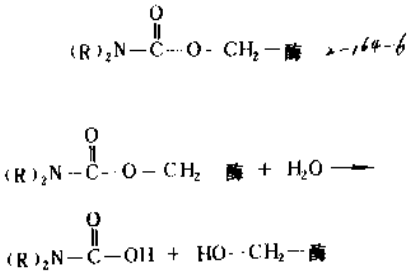


图1 酶水解 ACh 时丝氨酸和组氨酸的作用

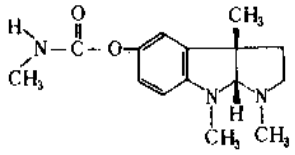
4.1. 氨基甲酸酯类

氨基甲酸胆碱酯（或其衍生物）也能作用于 AChE 的活性部位，以相似的机制发生酯交换，结果得氨基甲酰化酶。该酶因其丝氨酸羟基被酯化而失活，不能继续催化水解其它 ACh 分子。氨基甲酰化酶也能经水解而再生

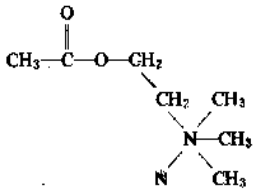


但它的水解速度比乙酰化酶水解要慢得多，前者以分钟计而后者以毫秒计。因此，氨基甲酸胆碱酯比 ACh 有较长的作用持续时间。这些不与蕈毒碱受体作用而与 AChE 作用的氨基甲酸酯类化合物即为胆碱酯酶抑制剂。

毒扁豆碱［57-47-6］（2）是从毒扁豆中提取的一种生物碱。它是最先发现的胆碱酯酶抑制剂[8~10]。它的结构与 ACh 有相似之处。比较它们的结构，合成它们的类

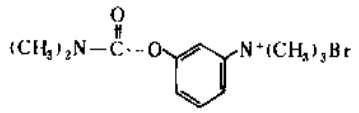


（2）

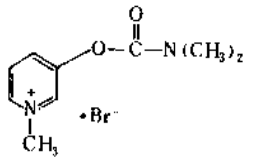


ACh

似物，得到了更有效、结构较简单的氨基甲酸酯的三甲基铵盐[11~13]。其中治疗上最常用的是溴化新斯的明［114-80-7］(3)。另一个抑制剂是溴吡斯的明［101-26-8］(4)，其结构与(3)相似。

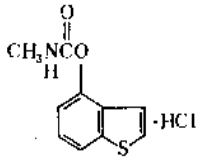


(3)

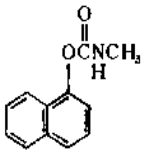


(4)

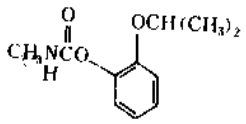
许多氨基甲酸酯类化合物还用作杀虫剂[14]。它们是百亩威（mobam）［1079-33-0］(5)、甲萘威（carbaryl）［63-25-2］(6)、残杀威（baygon）［114-26-1］(7)、涕灭威（aldicarb）［116-06-3］(8)和异索威（isolan）［119-38-0］(9)。



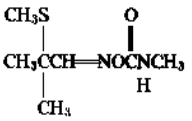
(5)



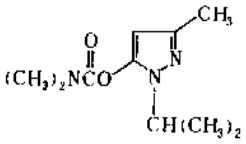
(6)



(7)



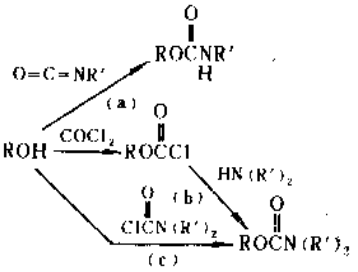
(8)



(9)

医用胆碱酯酶抑制剂与杀虫剂在结构上有明显区别。其首要原因是，杀虫剂作为接触喷雾剂，要保证药物通过昆虫的表皮。

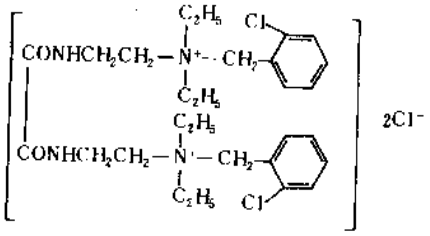
大多数氨基甲酸酯类化合物可按下列三种方法制备[15]。



若有相应的异氰酸酯，反应(a)是制备所需化合物的最佳途径。反应(b)则是最常用的方法。

4.2. 安贝氯铵

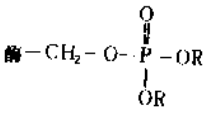
安贝氯铵［115-79-7］(10)，与上述氨基甲酸酯胆碱酯酶抑制剂在结构上有很大区别。它在AChE活性部位的作用机制还不十分清楚，可能仅与AChE结合，从而阻断AChE催化水解ACh[16,17]。



(10)

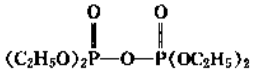
4.3. 磷酸衍生物

一些磷酸、焦磷酸和膦酸的衍生物也是胆碱酯酶抑制剂。它们的作用机制与前述氨基甲酸酯相似。作用后，得到由磷酸衍生物所酯化的酶。所得磷酰化酶的水解比氨基甲酰化酶更慢，其速度用小时计。

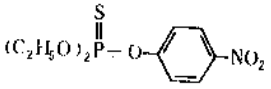


由于这些化合物的作用持续时间比氨基甲酸酯要长得多，所以常称为不可逆抑制剂。此外，如果不及时处理磷酰化酶，磷酸酯和酶则形成第二个键，所得产物便不再水解，这类磷酰化酶则称为老化酶。

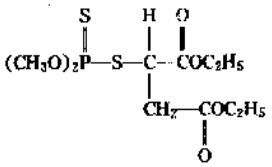
这些化合物有特普（TEPP）［107-49-3］(11)对硫磷［56-38-2］(12)、马拉硫磷［121-75-5］(13)、除线磷［97-17-6］(14)、内吸磷［8065-48-3］(15)、敌百虫［52-68-6］(16)、八甲磷［152-16-9］(17)和对氧磷［311-45-5］(18)。它们的毒性很高，主要用作杀虫剂，还是潜在的神经性毒剂，可作化学武器。



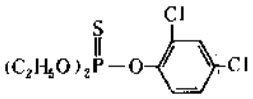
(11)



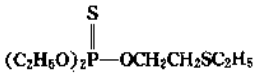
(12)



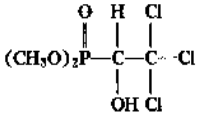
(13)



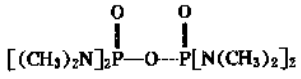
(14)



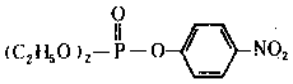
(15)



(16)

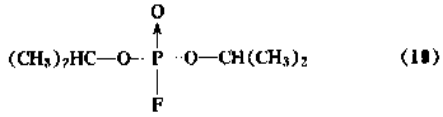


(17)

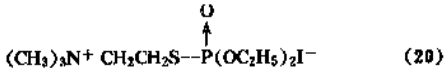


(18)

只有两个磷酸酯作为药用，它们是异氟磷（DFP）[55-91-4]（19）和乙膦硫胆碱[513-10-0]（20），只能局部用于降低青光眼眼内压，不能作为全身用药。

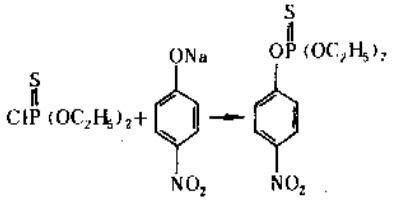


(19)

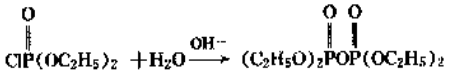


(20)

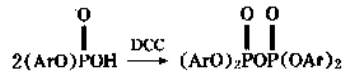
磷酸衍生物通常用相应酸的卤素衍生物制备。如对硫磷按下法制备[18]。有时，醇或酚的酯化可用吡啶或其它适当的叔胺催化。



焦磷酸酯（如TEPP）可用取代酰卤制备：



或由两分子酸衍生物用缩合剂制备，缩合剂为二环己基碳二亚胺（DCC）。



5. 胆碱酯酶抑制剂类杀虫剂的毒性

AChE抑制剂类杀虫剂的毒性差别很大。表1列举某些化合物对雄性大鼠的半数致死量（LD_{50}）。

氨基甲酸酯类所引起的毒性可服用阿托品或类似的抗胆碱药物来解除（见生物碱）。一些毒性相当高、作用持续时间长的磷的衍生物，在使用和运输中都有危险性。为减小这些危险性，应规定需经适当训练的人员才能使用，万一中毒要及时服用有效的解毒剂。

表1 若干杀虫剂对大鼠口服的LD_{50}①

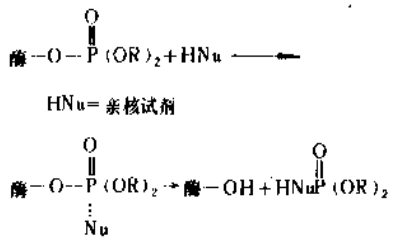
化合物和编号	CAS登录号	LD_{50}，mg/kg
甲萘威（6）	[63-25-2]	850
残杀威（7）	[114-26-1]	0.83
涕灭威（8）	[116-06-3]	0.8
异索威（9）	[119-38-0]	23
特普（11）	[107-49-3]	1.1②
对硫磷（12）	[56-38-2]	6
马拉硫磷（13）	[121-75-5]	1500
除线磷（14）	[97-17-6]	270②
内吸磷（15）	[8065-48-3]	6.2②
敌百虫（16）	[52-68-6]	630②
八甲磷（17）	[152-16-9]	9.1②
对氧磷（18）	[311-45-5]	1.8②

① 参考文献[15，19]。

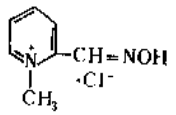
② 参考文献[20]。

6. 磷酸酯中毒的解毒剂

磷酸酯和其它衍生物具有很高的毒性，它们广泛用作杀虫剂并作为化学武器。因此刺激了解毒剂的开发研究。这种解毒剂应该具有比水强的亲核性，以便进攻磷原子将酶释放[21]。



氯磷定（2-PAM）[51-15-0]（21）是最有效的神经性毒剂的解毒剂。它的季铵基与磷酰化酶中未占领的阴

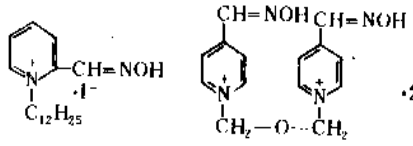


(21)

离子相吸引，使解毒剂以较高浓度向作用部位集中，而它的NOH基团处于进攻磷原子的最佳位置。该基团的亲核性很强，能有效地使AChE复活。2-PAM常与阿托品一起给药，使症状迅速缓解，AChE再生。

2-PAM分子因季铵基的极性太大而不能通过血脑屏障，所以当磷酸酯类抑制剂进入中枢神经系统时，2-PAM的使用受到限制。

发展磷酸酯中毒解毒剂的一条途径是研制它们的前药，2-PAM的二氢类似物是一个叔胺，它能通过血脑屏障，接着氧化成2-PAM。此外，可用疏水基团连接叔胺和肟，其碱性胺基在受体处质子化。还可用大的疏水基团（如十二烷基）代替氮上甲基，这些衍生物也能转运到中枢神经系统。以上尝试已使化合物成功地通过血脑屏障，并在中枢神经系统显示活性。典型的药物有盼得（PAD）[3150-38-7]（22）和双复磷[114-90-9]（23）[22]。



（22）　　（23）

参考文献

[1] Foye, W.O. (ed.), "Principles of Medicinal Chemistry", 3rd ed., p.336, Lea and Febiger, Philadelphia, Pa., 1989.

[2] Koelle, G.B., in Goodman, L.S., Gilman, A. (eds), "The Pharmacological Basis of Therapeutics", 5th ed., pp. 445～447, MacMillan Publishing Co., New York, 1975.

[3] 同[1], pp. 336～337.

[4] Korolkovas, A., "Essential of Medicinal Chemistry", 2nd ed., p. 363, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988.

[5] Wolff, M.E., (ed.), "Burger's Medicinal Chemistry", 4th ed., Part 43, p. 354, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.

[6] Wilson, C.O., Giswald, O., Doerge, R.F., "Textbook of Organic Medicinal Chemistry and Pharmaceutical Chemistry", 7th ed., J.B. Lippincott Co., Philadelphia, Pa., 1977.

[7] 同[5], p. 1307.

[8] Jobst, J., Hesse O., *Ann. Chem. Liebigs*, **129**, 247 (1864).

[9] Stedman, E., Barger, G., *J. Chem. Soc.* **127**, 247 (1925).

[10] Julian, P. L., Pilel, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 755 (1935).

[11] Stedman, E., *Biochem. J.*, **20**, 719 (1926).

[12] 同[11], **23**, 17 (1929).

[13] Stedman, E. et al, *J. Chem. Soc.*, 609 (1929).

[14] Kehn, R. J., Dorough, H. W., "Carbamate Insecticides: Chemistry and Biochemistry", pp. 88, 90, CRC Press, Cleveland, Chio, 1976.

[15] 同[9], p. 21.

[16] 同[1], p. 338.

[17] Nogrady, T., "Medicinal Chemistry, A Biochemical Approach", p. 307, Oxford University Press, New York, 1985.

[18] Alixander, P., Bacq, Z.M., "International Series of Monographs on Pure and Applied Biology", vol. 13, p. 29, Pergamon Press, New York, 1961.

[19] White, R., "Pesticides in the Environment", Part 1, pp. 95, 98, Marcel Dekker, Inc., New York, 1971.

[20] Windholz, M. (ed.), "The Merck Index", 10th ed., p. 1317, 442, 416, 1376, 1207, 1009, Merck & Co., Inc., Rahway, New Jersey, 1983.

[21] 同[1], pp. 339～340.

[22] 王泽民等，《世界结构药物汇编》，下册，1123，1124页，北京科学研究学会，北京，1986年。

dan'ansuan

蛋氨酸　Methionine

见氨基酸。

danbaizhi

蛋白质 Proteins

茹炳根 北京大学生物系
王维育 华东化工学院生物化学工程系

1. **概 述** …… 890
1.1. 蛋白质是构成生命的重要物质之一 …… 890
1.2. 蛋白质的研究简史 …… 890
1.3. 蛋白质的应用 …… 891
2. **蛋白质的结构** …… 891
2.1. 蛋白质结构的基本特征 …… 891
2.1.1. 蛋白质的组成 …… 892
2.1.2. 氨基酸是构成蛋白质最基本的结构单位 …… 892
2.1.3. 蛋白质的最基本结构(肽)及其形成 …… 892
2.1.4. 蛋白质结构的不同层次 …… 893
2.2. 一级结构 …… 895
2.2.1. 一级结构测定的一般步骤 …… 896
2.2.2. 多肽、蛋白质自动测序仪 …… 897
2.2.3. 蛋白质一级结构分析的新进展 …… 897
2.3. 高级结构 …… 898
2.3.1. 蛋白质的构象 …… 898
2.3.2. 二级结构 …… 898
2.3.3. 三级结构 …… 900
2.3.4. 四级结构 …… 902
2.3.5. 蛋白质构象测定方法简介 …… 902
3. **蛋白质的性质和分类** …… 903
3.1. 蛋白质的性质 …… 903
3.1.1. 蛋白质分子的大小与形状 …… 903
3.1.2. 蛋白质的胶体性质与蛋白质的沉淀 …… 904
3.1.3. 蛋白质的两性解离 …… 904
3.2. 蛋白质的分类 …… 905
4. **蛋白质的结构与功能** …… 906
4.1. 蛋白质一级结构与功能的关系 …… 906
4.1.1. 蛋白质和它前体的一级结构关系 …… 906
4.1.2. 蛋白质的序列进化 …… 907
4.2. 蛋白质高级结构与功能的关系 …… 909
4.2.1. 蛋白质的变性作用 …… 909
4.2.2. 蛋白质分子的缔合和解离 …… 909
4.2.3. 蛋白质与小分子的相互作用 …… 909
5. **蛋白质的分离、纯化与鉴定** …… 910
5.1. 蛋白质的分离与纯化 …… 910
5.1.1. 一般原则和步骤 …… 910
5.1.2. 几种经典的分离、纯化方法 …… 911
5.1.3. 常用蛋白质的纯化方法 …… 912
5.2. 蛋白质的分析与纯度鉴定 …… 916
5.2.1. 蛋白质的分析 …… 916
5.2.2. 蛋白质的纯度鉴定 …… 917
6. **蛋白质的生物合成** …… 917
6.1. 蛋白质生物合成中遗传信息的传递 …… 917
6.2. 蛋白质生物合成的步骤 …… 918
6.2.1. 氨基酸的活化 …… 918
6.2.2. 肽链合成的起始 …… 918
6.2.3. 肽链的延伸 …… 918
6.2.4. 肽链合成的终止和释放 …… 918
6.2.5. 肽链合成后的加工处理 …… 918
7. **蛋白质的营养** …… 919
7.1. 食物蛋白质的质量评定 …… 919
7.1.1. 生物价(BV)和净利用率(N.P.U.) …… 919
7.1.2. 化学分 …… 919
7.2. 蛋白质的需要量 …… 920
8. **蛋白质的食品工艺** …… 920
8.1. 植物蛋白源的开发 …… 920
8.1.1. 提取与加工 …… 920
8.1.2. 改性 …… 921
8.1.3. 叶蛋白浓缩物(LPC) …… 921
8.2. 动物蛋白源的开发 …… 923
8.2.1. 鱼蛋白浓缩物(FPC) …… 923
8.2.2. 水产新蛋白源 …… 923
8.3. 开发新蛋白源 …… 923
8.3.1. 单细胞蛋白的开发 …… 923
8.3.2. 工业下脚料中蛋白质的回收 …… 924
8.4. 蛋白质和氨基酸的合成 …… 924
参考文献 …… 925

1. 概 述

1.1. 蛋白质是构成生命的重要物质之一

蛋白质是一类重要而复杂的生物高分子，它广泛地存在于所有生物界（动物、植物和微生物）的机体之中。它和另一类生物大分子核酸是构成生命的最直接相关的两类物质。蛋白质对生命的重要性不仅它是生物体的主要组成成分，同时也是与生命现象十分有关的如催化反应、代谢调节、机体运动、物质运输、免疫防御、遗传控制、生长发育，以及记忆、思维等各种生命现象的物质基础。由染色体上核苷酸碱基序列所编码的遗传信息（遗传密码子）最终也是通过蛋白质来传递信息的。因而它也是一种信息大分子，具有很高的信息容量。生物体内的蛋白质的种类极其繁多，分布极广，所担负的任务也是多种多样的。众所周知，构成生物体新陈代谢的几乎全部的化学反应都是在活性蛋白质——酶的催化下进行的。现在，已知的酶没有一个不是蛋白质。此外，高等动物的免疫反应，也主要是通过蛋白质即抗原和抗体来完成的。运动时的肌肉收缩靠的是某些蛋白质的肌动蛋白、原肌球蛋白、肌钙蛋白和肌球蛋白的相互作用来完成的；运输氧和二氧化碳的是血红蛋白和肌红蛋白；具有代谢调节功能的是多种蛋白质激素如胰岛素、胰高血糖素；具有物质运输和能量转移功能的生物膜就是通过其各种膜蛋白和三磷酸腺苷（ATP）酶；又如胶原蛋白，角蛋白可构成皮肤、毛、发、角、蹄等，在机体中起保护作用。与遗传控制功能有关的各种核酸酶类，诸如DNA酶、核糖核酸（RNA）酶、DNA聚合酶、RNA聚合酶、连接酶等等，和参与蛋白质生物合成的氨基酰——tRNA合成酶等也都是蛋白质。因此，有人把核酸称为“遗传大分子”，而把蛋白质称为“功能大分子”。

1.2. 蛋白质的研究简史

蛋白质研究的历史基本上可分为两个阶段，即早期阶段（19世纪40年代～20世纪40年代），和近期阶段（20世纪40年代至今）。

在早期近100年中蛋白质研究进展是缓慢的。蛋白质化学性质的研究最早可追溯到1844年，荷兰科学家Mülder在其《普通生理化学》一书中首次采用了蛋白质（Protein）这个名词[1~2]，当时按希腊文“πρωτειος”，意思是“第一级的”，也就是首要的意思。他最早提出广泛地存在于各种动植物生物体内的“一种非常复杂的物质——无疑也是活体中最主要的已知成分，并且它显示出没有它生命就不可能存在”。这种物质被称为“蛋白质”。早期的工作结果，对蛋白质的研究工作有重要影响。

1902年，Emil Fischer和Franz Hofmeister[2]独立地最早阐明了蛋白质的基本结构是由多种氨基酸通过肽键构成的一种生物大分子，即多肽。

1926年，Abel[2]获得了第一个胰岛素结晶，这是人类研究得最早的第一个蛋白质激素。

1926年美国James Sumner[2~3]首先获得了结晶脲酶，从而科学地证实了酶的化学本质就是蛋白质。

1925年瑞典科学家The Svedberg[2]发明了超速离心机，并测定了蛋白质的沉降系数S。1933年，瑞典科学家Arne Tiselius又发明了电泳仪，这些研究为以后蛋白质的分离纯化、鉴定、分子量测定和性质研究提供了方便条件。

1935年，W. M. Stanley[4]分离出第一个结晶病毒——烟草花叶病毒，从而最先发现最简单的生物体就是由蛋白质和核酸所组成。

中国最早的著名生理生化学家吴宪教授于30年代提出了著名的“蛋白质变性”学说，其科学预言现已被近代蛋白质化学研究的结果所证实，为世界所公认。

在近期，不到半个世纪，这期间蛋白质化学的研究发展极其迅速，它的发展还促进了近代核酸化学的发展，并从而产生了许多生物学科如分子遗传学、分子生物学、细胞生物学、以及各种生物高技术如基因工程、酶工程和蛋白质工程等。它们推动了整个生物科学的发展，对人们经济生活的改善起了极其重要的影响。下面介绍几件在此期间有关蛋白质的重要发展事例。

1941～1944年英国Martin和Synge[2,5]发展了分配层析，并将其应用于氨基酸的分析，这可认为是蛋白质结构分析之起点。

1949年，美国Stein和Moore[2,6]用淀粉柱区带层析测定了β-乳球蛋白的全部氨基酸组成。

1950年，Pauling和Corey[2,7]提出了α-角蛋白的α-螺旋结构学说。

1953年，du Vigneaud[8]首次在实验室合成了多肽激素、催产素和加压素。成为人工合成活性多肽激素的开端。

1954年，建立了离子交换纤维素柱层析技术[9]，促进了蛋白质分离纯化技术的发展。

1955年，英国F. Sanger等测出了世界上第一个蛋白质——胰岛素的化学结构[10]。

1956～1958年，美国Anfinsen等通过实验提出了蛋白质的三维空间构象是由其特定的氨基酸序列所决定的科学论断[11]。

1957年，美国V. Ingram证明了正常的与镰刀型贫血症患者的红血球内血红蛋白在结构上的差异，据此首次提出了“分子病”的概念[12]。

1958年，美国Stein和Moore等设计出氨基酸自动分析仪[13]，加快了蛋白质的分析工作。

1959年，瑞典Flodin和Porth[14]建立了凝胶过滤层析技术，以后被广泛地应用于蛋白质的分离和分子量的

测定。

1960年，美国Moore，Stein[15]和Anfinsen分别测定了牛胰RNA酶的氨基酸全序列。

1960年，J. Kendrew[16]和M. Perutz[17]分别报道了抹香鲸肌红蛋白和血红蛋白晶体结构的高分辨率X衍射分析结果，开始了蛋白质晶体结构分析的新纪元。

1965年[18]中国生物化学工作者在1959年完成了化学合成多肽激素——催产素之后，又向全世界正式宣告，人工合成了牛结晶胰岛素。这是世界上首次人工合成的第一个具有生物活性的蛋白质。

1967年，Edman等首次制出了多肽、蛋白质氨基酸序列分析仪[19]，为以后分析自动化创造了条件。

1968年，美国Anfinsen[20]建立了亲和层析技术，为一些按常规技术难以分离、纯化的生物活性物质的研究提供了方便。

1969年，Gutte[21]等人工合成了具有活性的牛胰RNA酶，这是继胰岛素之后第二个人工合成的蛋白质，也是第一个人工合成的酶。

1969年，Weber[22]应用十二烷基磺酸钠-聚丙烯酰胺凝胶电泳技术（简称SDS-PAGE）测定蛋白质分子量，使用微量蛋白质样品即可进行分子量的测定，此法一直沿用至今。

1973年，中国科学家们[23]用1.8Å分辨率的衍射分析法测定了牛胰岛素的空间结构，使中国在研究生物大分子的高级结构领域达到世界最先进的水平。

1973年，美国Moore和Stein设计出多肽和蛋白质序列自动分析仪，与此同时美国Laursen等人设计出固相氨基酸序列分析仪[24]，大大地加速了蛋白质一级结构分析的速度。

1975年，Hughes[25]从猪脑中分离出具有类吗啡作用的五肽，称之为脑啡肽，促进了人们对神经多肽研究的兴趣。

1977年，基因工程（遗传工程）技术[26~28]的兴起，使人们有可能利用DNA重组技术，从一些细菌或其它微生物，甚至某些动植物细胞或机体内生产人们所需要的十分珍贵的蛋白质成为可能，大大地促进了现代生物技术的发展，是生物技术上的一个重大的革命。

1985年，蛋白质工程技术[28~30]的兴起是继基因工程技术之后又一项重大生物技术的突破，它使人们渴望已久的愿望得以实现，即利用基因工程技术和蛋白质结构分析技术可以人为地来改造原有蛋白质结构，使生物体产生原来自然界不存在而又符合人们愿望具有某种特殊性质和功能的新蛋白质分子。随之而起的蛋白质大分子的结构设计技术，分子结构预测技术的产生，大大地促进了这一领域的发展。使人类改造自然的伟大理想向前进了一步。

1.3. 蛋白质的应用

蛋白质既是一种十分重要的生命活性物质，也是一类与人们生活息息相关的有着十分广泛用途的物质。

(1) 蛋白质首先是人类赖以维持生命的重要营养来源之一。对于一个正常成年人来说，每日摄入量至少为2g/kg体重。人们可从各种肉、蛋、粮食、奶、鱼和豆类等主要食品中获取所需的蛋白质营养。如摄取不足就会产生营养不良症，严重影响人们的身体健康。因而，如何改良家畜、粮食品种，使其富含蛋白质，尤其是富含人们营养所必需的某些氨基酸的蛋白质仍是当前人类努力的方向。

(2) 用蛋白质诊断和治疗某些疾病是众所周知的。很多血浆制品（全部是蛋白质制品），人们早已作为药品用于各种疾病的治疗。此外，淀粉酶、脂肪酶、蛋白酶和纤维素酶用于帮助消化、治疗某些消化不良性疾病；蛋白酶用于减轻各种炎症；胰岛素用于治疗严重的糖尿病；人胎盘血丙种球蛋白用于治疗和防治各种传染性疾病，增加机体免疫力；细胞色素C用于缺氧抢救；胰蛋白酶抑制剂用于急性胰腺炎和胸膜炎的治疗；尿激酶(UK)用于各种类型的血栓病症；人绒毛膜促性腺激素(HCG)用于治疗男女不育症等等。还有如乳酸脱氢酶同工酶的检定可作为心肌梗塞诊断的指标；转氨酶(GPT)作为肝病变的指标等等。

(3) 食品工业和轻工业行业中主要应用蛋白质或蛋白质的性质制造各种产品。如焙烤面包需要利用蛋白质（谷蛋白即面筋）产生弹性网状疏松性质以保持面包的湿度和空气。酿造业需要酵母的蛋白质、酶来将糖转化为乙醇（酒、尤其是啤酒），利用蛋白酶来增加酱油的鲜味（谷氨酸钠），凝乳酶用于奶酪的生产，葡萄糖异构酶用于果糖胶的生产等。用于人类衣着的羊毛、纺织品和皮革主要组成是蛋白质。酪蛋白、血清蛋白、胶原蛋白和明胶是某些胶粘剂的主要成分；蛋白酶用于皮革鞣化；淀粉酶用于织物的脱浆；碱性蛋白酶用于加酶洗涤剂等。

总之，蛋白质领域的科学知识以及蛋白质制品的利用已经成为某些生产和人们生活的组成部分。而且随着科学的发展，应用范围还会有更大的扩展。

2. 蛋白质的结构[31~35]

2.1. 蛋白质结构的基本特征

构成蛋白质的最基本结构单位是氨基酸，天然蛋白质中常见的氨基酸有20种；它们通过肽键（一种共价键）彼此按直线形式头尾相连，构成不同长短的肽链，称之为多肽。然而，肽链又以一定方式折叠盘绕成独特的空间结构，这就是蛋白质的最基本结构特征。

2.1.1. 蛋白质的组成

构成蛋白质的基本化学元素为碳，50～55%（重量）；氢，6～7%（重量）；氧，20～23%（重量）；氮，12～19%（重量）；硫，0.2～3%（重量）。还发现某些蛋白质含有磷；3%（重量），有的还含有微量金属，如铁、锌、铜和钼等。各种蛋白质的含氮量很接近，其平均值为16%（重量）。因此，只要测出生物样品中的含氮量，就可推算出蛋白质的大致含量。

2.1.2. 氨基酸是构成蛋白质最基本的结构单位

氨基酸是蛋白质的基本结构单位，而且大多数蛋白质含有约20种不同的氨基酸。所有氨基酸均可用一个相同的通式（$NH_2—\overset{R}{\overset{|}{C}}H—COOH$）表示。图1所示为其统一的空间构型。其中R代表侧链基团，不同氨基酸，R基团不同。构成天然蛋白质的所有氨基酸几乎全部具有L构型α型（另见氨基酸）。表1列出这些氨基酸的性质与蛋白质结构有关的氨基酸侧链性质。

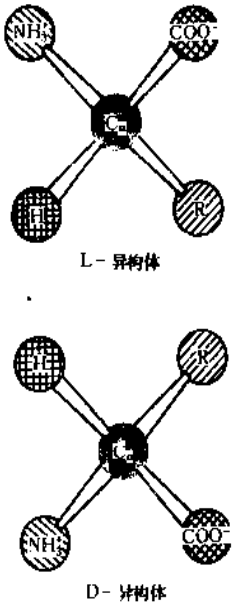


图1 氨基酸的L和D-异构体的构型

2.1.3. 蛋白质的最基本结构（肽）及其形成

各种氨基酸之间通过头尾即前一个氨基酸的羧基与后一个氨基酸的氨基缩合（脱水）构成大小不同的分子，称之为肽。凡由两个氨基酸缩合而成的谓二肽，依次类推，由很多氨基酸缩合而成的谓多肽（另见生物多聚体；多肽），因其结构呈链状，故其结构称之为肽链（或多肽链），这是蛋白质分子最简单的结构形式。两个氨基酸缩

表1 与蛋白质结构有关的氨基酸侧链性质①

氨基酸	CAS登录号	缩写	侧链性质
甘氨酸	[56-40-6]	Gly(G)	增加主链的柔软性，C_α无不对称性
α-丙氨酸	[6898-94-8] L-[56 41 7] D [338-69-2] DL-[302-72-7]	Ala(A)	小的非极性残基，广泛分布于蛋白质分子内部和表面
亮氨酸	L-[61 90 5] D-[328-38 1] DL [328-39-2]	Leu(L)	分枝非极性侧链使之具有较大的刚性而降低了柔软性，以使有利于肽链的折叠。主要分布于分子内部
异亮氨酸	L-[73-32-5] D-[319-78-8] DL-[443-79-8]	ILeu(I)	同亮氨酸
缬氨酸	[7004 03 7] L-[72-18-4] D-[640-68-6] DL-[516 06-3]	Val(V)	同亮氨酸
苯丙氨酸	[63 91-2] L-[63-91-2] D-[673-06 3] DL-[150-30-1]	Phe(F)	在C_α和苯环之间存在C_β次甲基，使侧链具有适当的柔软性，如无次甲基，C_α就会产生空间障碍。主要在分子内部
酪氨酸	L-[60 18-4] D [556-02-5] DL-[556-03-6]	Tyr(T)	同苯丙氨酸，极性侧链参与形成氢键
色氨酸	L-[73-22-3] D-[153 94-6] DL-[54-12-6]	Trp(W)	同苯丙氨酸
脯氨酸	L-[147-85-3] D-[344-25-2] DL-[609 36-9]	Pro(P)	非极性侧链，侧链卷曲延伸到主链上，产生刚性侧链。固定C_α和肽氮之间的两面角，对肽链形成螺旋有破坏性，故往往是α螺旋终止之处
蛋氨酸（甲硫氨酸）	[7005-18-7] L-[63 68-3] D-[348-67-4] DL-[59-51-8]	Met(M)	参与构成硫酯键的含硫原子的柔软性侧链，硫原子引入一个电偶极，也可参与形成氢键
半胱氨酸	[15014-72-9] L-[52-90-4] D-[921-01-7] DL-[3374-22 9]	Cys(C)	极性侧链，形成氢键。双分子通过二硫桥交联成胱氨酸

续表

氨基酸	CAS登录号	缩　写	侧链性质
丝氨酸	[6898-95-9] L-[56-45-1] D-[312 84-5] DL [302-84-1]	Ser(S)	极性侧链，羟基可参与形成氢键
苏氨酸	L [72-19-5] D-[632 20 2] DL-[80 68 2]	Thr(T)	同丝氨酸
天冬酰胺	[7006 34 0] L-[70 47-3] D [2058-58-4] DL-[3130-87-8]	Asn(B)	极性侧链，氨基有利于氢键形成
谷氨酰胺	[6859-04-3] L-[56-85-9] D [5969-95-5] DL [585-21-7]	Gln(Z)	同天冬酰胺
组氨酸	L-[71-00-1] D-[351-50 8] DL-[4998 57-6]	His(H)	在生理pH范围内，咪唑基(环)可带电荷，也可不带电荷。当不带电荷时，接受H^+，经常出现于酶的活性中心，参与氢键形成
天门冬氨酸	[6899-03-2] L [56 84-8] D-[1783-96-6] DL-[617-45-8]	Asp(D)	负荷侧链，处于分子表面
谷氨酸	[6899-05-4] L [56 86-0] D-[6893-26-1] DL-[617-65 2]	Glu(E)	同天门冬氨酸
赖氨酸	L-[56-87-1] D-[923 27-3] DL-[70-54-2]	Lys(K)	负荷侧链，处于分子表面，长而柔软的侧链，增加蛋白质的溶解度
精氨酸	L-[74-79-3] D [157-06-2] DL [7200-25-1]	Arg(R)	同赖氨酸
疏水性氨基酸			除带亲水性电荷的Asp,Glu,Lys和Arg外，大多数氨基酸都是疏水性的。疏水核的形成，强有力地影响着肽链的折叠。其疏水性强弱，可通过将氨基酸由水转入有机溶剂时测定其自由能来计算

① 引自[36]，但作者略作修改。

合后产生的一种新的共价键称之为肽键（如图2所示）。

通过肽键参与形成多肽链的每个氨基酸单位称之为残基。多肽链头部通称氨基末端，其尾部通称为羧基末端（图3）。一般多肽链为直链无分枝，链中有规则重复直线排列的部分称主链。在主链中排列成不同顺序的氨基酸残基上的R基团，视不同氨基酸而异，称之为侧链基团，统称侧链。大多数天然多肽链含有50～2000氨基酸残基。一个氨基酸残基平均分子量约为110。所以，大多数多肽链的分子量约为$(5.5\sim220)\times10^3$。通常用道尔顿（d）❶单位作为多肽链的质量单位。所以上述分子量范围也可称之为5500～22000d或5.5～200kd。存在于自然界的各种蛋白质就是由各种不同氨基酸（大约20种）以不同比例和排列顺序缩合而成的复杂的多肽链。因为多肽与蛋白质之间没有严格的分界线，一般分子量接近10kd的多肽多数称为蛋白质。因为通常它们已有比较复杂的高级结构，但这种划分不是绝对的。例如胰岛素分子量为6kd，已具有完善的高级结构，所以既可以视为蛋白质，也可以看作为多肽。甚至更小的只有27肽的胰高血糖素，虽然一般认为是多肽，但它也已有高级结构的雏型。

某些蛋白质在分子内还存在另一种共价键，即二硫键，它们是由一条多肽链内不同部位的半胱氨酸残基中的侧链基团巯基（-SH），彼此氧化成胱氨酸而成的，称链内二硫键。类似的还有由两条多肽链上的半胱氨酸残基上的巯基彼此氧化相连而成，称为链间二硫键。如图4所示。

根据构成天然蛋白质的主要氨基酸大约有20种。如果蛋白质链长平均为100个氨基酸残基所组成，那么蛋白质可能形成的数目将成为一个天文数字（20^{100}）。但实际上在生物个体内存在的不同蛋白质也不过约$10^4\sim10^5$个，至今我们已阐明其结构与性质的仅有数百个。

2.1.4. 蛋白质结构的不同层次

蛋白质多肽链的折叠和缔合可构成四种不同层次（水平）的结构[37]。1969年国际生物化学联合会生物化学命名委员会IUPAC-IUB推荐将其定义如下[38]：

一级结构（化学结构）：仅指肽链中的氨基酸排列顺序，不考虑空间的排列（α-碳原子构型除外）。因为定义不包括二硫键的位置，所以它与共价结构是不相符的。

二级结构：主链原子的局部空间排列，不包括侧链构象和与其它链段的相互关系。如α-螺旋，β-折叠等主链构象单元就是二级结构。

三级结构：蛋白质分子或亚基内所有原子的空间排列，但不包括亚基间或邻近分子间的空间排列关系。即

❶ $1d=1.66057\times10^{-27}kg$，以下同。

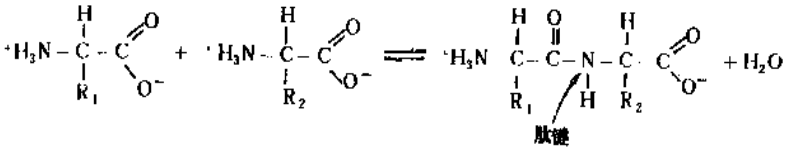
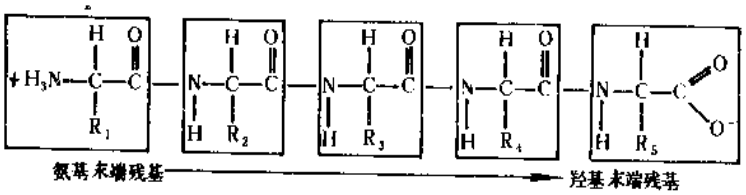


图 2 肽键的形成



氨基末端残基——→羧基末端残基

图 3 一个五肽的化学结构（框内为氨基酸残基，箭头表示肽键延伸的方向）

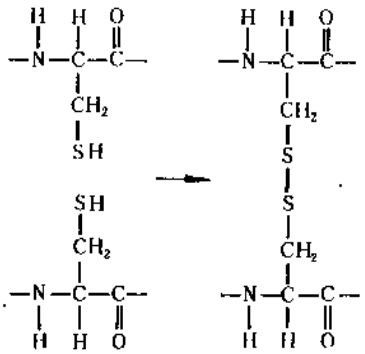


图 4 由两个半胱氨酸残基上的巯基（—SH）之间形成的二硫桥（—S—S—），结果成为一个胱氨酸残基

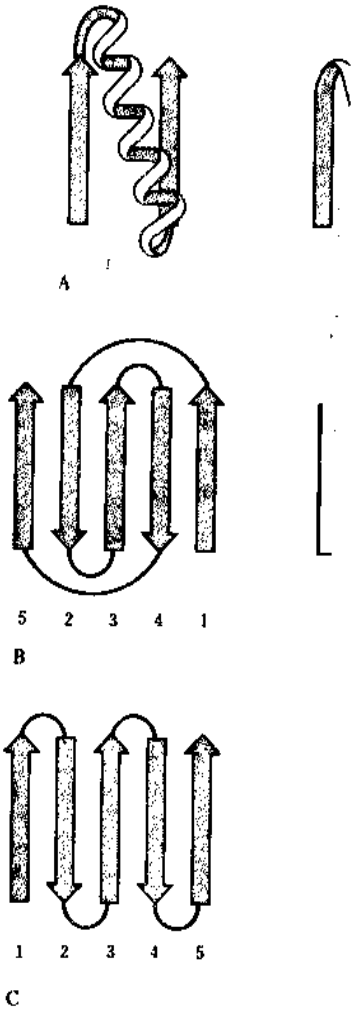


图 5 在蛋白质中观察到的超二级结构

A－βαβ单元；B－反平行β折叠片；C－回纹型β折叠片

侧链构象内容及各种主链构象单元相互间的空间关系。如螺旋的螺旋就是三级结构。

四级结构：亚基的空间排列，亚基间相互作用与接触部位的布局，但不包括亚基内部的空间结构。

近年来，蛋白质化学家又在上述四种结构层次基础上提出了新的层次[39~39]，即超二级结构和结构域。超二级结构指的是二级结构聚集体，它比二级结构要高一个层次。但还未构成完整的结构域，例如两个彼此平行的β折叠片中间插入一个与它们彼此相连而又反平行的α螺旋，即β-α-β单元，还有如反平行β折叠片和回纹型β折叠片（图5）；结构域指的是肽链上的相邻部分彼此各自折叠成紧密的局部性的球状结构，而在空间上又可以彼此明显区分的区域，最为典型的如免疫球蛋白中的多个结构域（图6）。

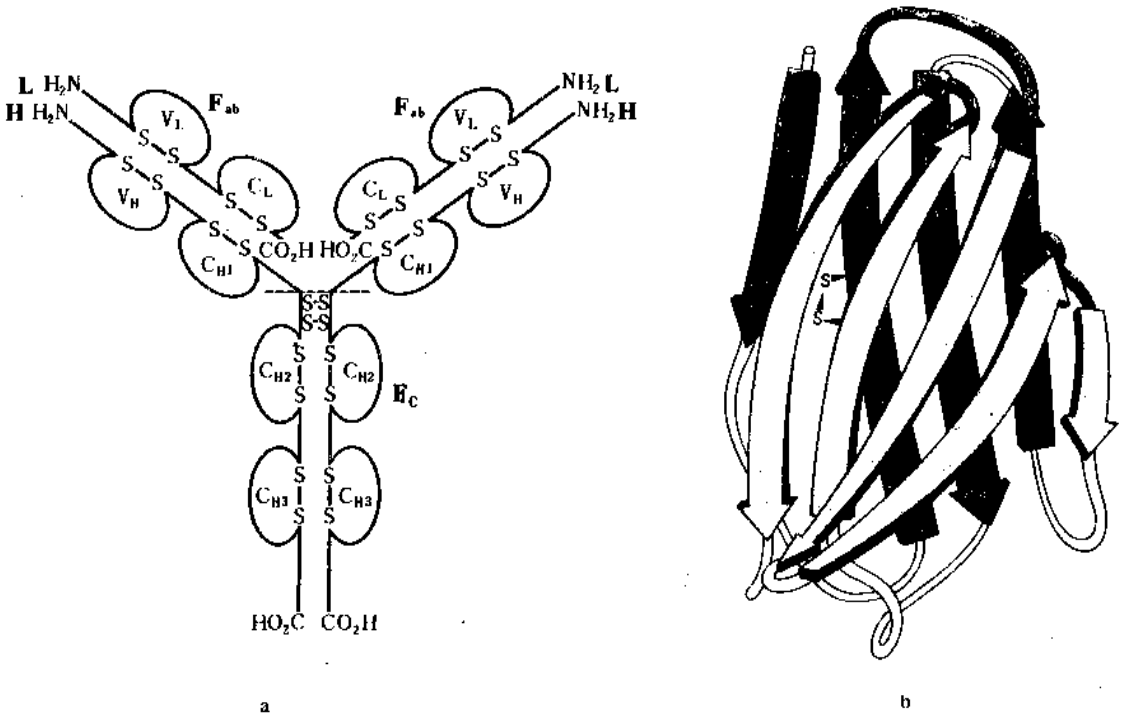


图6 免疫球蛋白结构

a—免疫球蛋白分子结构，其中椭圆形的结构即为其各个结构域[37]；

b—免疫球蛋白 V_L 结构域，它由上下两层反平行β折叠片构成，其中浅色为上层（5个肽段）。深色为下层（4个肽段），彼此构成类似三明治的结构，上下层肽段间有一对二硫桥[38]

2.2. 一级结构[31~35,40~43]

蛋白质一级结构又称化学结构。如上所述，它指的是蛋白质分子中肽链上所有氨基酸的排列顺序，它是蛋白质最基本的结构，是由基因上遗传密码的排列顺序所决定的。蛋白质分子中的二硫键与非肽链结构部分（如辅基或配基）及其连接应该也是蛋白质化学结构的内容。不同蛋白质具有不同的氨基酸排列顺序，即具有不同的一级结构。由于蛋白质一级结构在一定程度上又决定着该蛋白质的特定的三维空间结构，所以一级结构是研究和阐明蛋白质结构与功能的基础。1955年，英国科学家 F. Sanger[10]发表了牛胰岛素的全部氨基酸排列顺序（图7）揭开了测定蛋白质一级结构的序幕，这是分子生物学发展过程中的一个重要突破。

数年后，美国科学家 Moore，Steine 及 Anfisen 改进了 Sanger 的方法，测出了牛胰核糖核酸酶的氨基酸排列顺序[15]。从此之后，蛋白质顺序的测定工作蓬勃发展，到目前已测出近2000个以上的蛋白质的序列[31]。

测定蛋白质化学结构的意义在于：

（1）在一级结构基础上，有助于研究和阐明它的高级结构。比较其一级结构与高级结构的关系，又有助于了解和阐明肽链的折叠规则，以及其结构与功能的关系，并导致最终阐明其生理功能和作用机制；

（2）有助于了解某些分子病理学，尤其是分子病（因某些氨基酸序列改变而产生不正常的功能和疾病）；

（3）通过比较不同种属相同功能的蛋白质的一级结

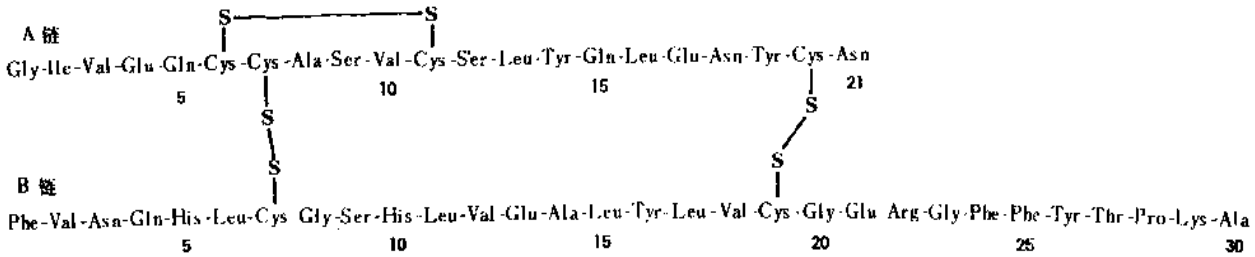


图7 牛胰岛素的氨基酸序列

构，有助于了解它们的进化和起源，以及某些蛋白质彼此之间的演变关系，即现代研究其为热门的分子遗传学和分子古生物学；

(4) 有助于采用化学方法合成一些小分子的蛋白质和肽类；

(5) 有助于获得其遗传基因，从而用基因工程技术进行生产，甚至利用蛋白质工程技术进行分子改造。

2.2.1. 一级结构测定的一般步骤

(1) 提纯蛋白质样品至高度均一性 这是蛋白质序列分析的前提。进行蛋白质序列分析时，对样品纯度的要求是非常严格的。要求具有高度均一性（单一成分），即不仅其中不能混杂微量的无机盐和其它小分子，也不能混淆有任何其它蛋白质样品，哪怕是痕迹量。另外，有的蛋白质分子往往具有两种或两种以上分子形式。它们之间在结构上仅有细微的差别，甚至很多理化性质也是相似的。因此作为分析样品一定要预先经过严格鉴定，最好能用多种不同的方法加以分析鉴定，如SDS-PAGE（十二烷基磺酸钠-聚丙烯酰胺凝胶电泳）、HPLC（高效液相层析）、末端基分析和酶介肽谱分析等。由于序列分析的工作量大，流程长，费时久，样品又一般比较珍贵，所以，在样品纯度问题上，宁可持谨慎态度，否则会事倍功半。

(2) 测定分子量 分子量是希望事前就能知道的一个重要参数。知道了它能大体估计此后工作的难易程度，以及决定选择最适测序策略（分子大小不同可采用不同的测序策略和具体方法）。一般最常用的方法是SDS-PAGE，其次也可采用凝胶过滤法和沉降速度-扩散法。

(3) 末端基分析 首先通过末端基分析可以判断样品的纯度，其次可以确定样品蛋白是单肽链或是多肽链。如果经末端基分析发现样品具有多种末端基残基，有的低于1摩尔量，或痕迹量则证明样品不纯，这就需要将样品重新纯化，如出现两个或两个以上的等摩尔量的末端基残基，则证明该蛋白质样品有可能具有多条肽链。一般末端基分析有以下方法：

氨基端（N）末端基分析：常用的有FDNB法（2,4-二硝基氟苯法，或Sanger试剂法），Dansyl法（丹磺酰氯法），PITC（异硫氰酸苯酯法或Edman试剂法）以及DABITC法（4-*N*,*N*-二甲氨基偶氮苯-4′-硫代异氰酸酯法或有色Edman试剂法）等。也可采用氨肽酶（如亮氨酸氨肽酶）法。

羧基端（C）末端基分析：常用的有肼法（无水肼进行肼解）和羧肽酶法。

以上各种方法所得氨基酸衍生物或自由氨基酸可采用聚酰胺薄膜薄层层析法，HPLC法，也可采用氨基酸自动分析仪进行分析。

(4) 肽链的拆分和分离、纯化 如发现分析样品具有两条或两条以上肽链时，可针对不同情况进行处理。将它们彼此拆分成单肽链，一般采用下述方法拆分：

(a) 有的蛋白质分子内有两条或两条以上肽链，它们是通过次级键而相聚在一起的。如含有亚基的蛋白质分子，血红蛋白多个分子内即含有2个α亚基和2个β亚基（四条肽链），则可采用酸、碱、高浓度的盐或其它变性试剂（如脲、盐酸胍）预先进行样品处理，解离，使相聚的各个肽链彼此拆分。

(b) 有的蛋白质分子内的两条肽链是通过二硫键（共价键）相连的。如胰岛素就是由A链和B链，彼此通过二硫键相连的。针对这种情况，可分别选用氧化法（过甲酸）或还原法（四硫磺酸钠、二巯基苏糖醇）进行拆分。在采用还原法时，为了防止刚被还原的肽链重新氧化，此时必须立即将肽链上的自由巯基烷基化，常用的烷基化试剂为碘乙酸、碘乙酰胺或环亚乙基亚胺。所得肽链或烷基化肽链可分别采用凝胶过滤层析法或离子交换层析法将它们分离、纯化，以供进一步序列分析之用。

(5) 氨基酸组成分析 一般采用盐酸水解法，也可配合使用酶解法或碱水解法。水解物可通过自动氨基酸分析仪进行定量分析，测出各种氨基酸的含量，然后与肽链的分子量相关联，即可精确地计算出每条肽链上各种氨基酸的摩尔比例，这是以后测序所必需的数据。

(6) 肽链的局部降解和肽段的分离、纯化 一般所得肽链长度约相当含20多个氨基酸残基，有的可更长，约含近百个氨基酸残基，这样要进行序列分析是比较困难的，一般现有自动化序列分析仪至今也只能分析50～60个序列，手工分析一般以含10个序列以下为宜，因此面临的一个问题，就是要采用一种具有高选择性的，有效（产率高）的肽链局部降解的方法。常用的化学方法系采用溴化氰（CNBr）法，此法选择性地降解肽链中所含蛋氨酸的羧基端。其次是酶法选择性降解如采用胰蛋白酶，胰凝乳蛋白酶，嗜热菌蛋白酶或金黄色葡萄球菌蛋白酶。因为它们各自都有高度的专一性（选择性）。这样所得肽段（一般为20个残基以下）再通过凝胶过滤层析，离子交换层析或HPLC等多种分离技术将它们彼此分开。获得的纯肽即可供测序之用。

(7) 肽段的序列分析 可根据实际情况或应用全自动序列分析仪进行测序，也可直接进行手工测序。常用手工测序的方法有：

(a) Edman降解法（即PITC降解法）；

(b) Dansyl-异硫氰酸苯酯（PITC）偶合法；

(c) 偶氮苯异硫氰酸苯酯（DABITC）-PITC双偶合法。

此外也可以配合使用酶方法来测肽段的部分序列。如氨肽酶法（从氨基端测序）和羧肽酶法（从羧基端测序）。

(8) 肽段的拼接 为了使所得各种肽段拼接起来，

恢复成原来肽链的结构，往往要预先将所测蛋白样品分成2～3分，各用步骤6所述不同选择性降解的方法进行降解，这样可得几套不同结构（序列）的肽段。在测出这些肽段的全部序列之后再进行拼凑，首先要找出其中的重叠肽段（结头肽段），通过它作为线索，将各种肽段的序列拼凑成一条完整的肽链。

(9) 肽链中二硫键和酰氨基的定位　肽链中的氨基酸序列确定之后，整个测序工作尚未完成，因为在天然蛋白质、多肽中往往还存在着诸多的二硫桥（链内或链间的二硫键，它们都由两个半胱氨酸残基通过自由巯基氧化连接而成）和酰胺键（谷氨酰胺和天冬酰胺，还有极少数肽链末端的氨基酸呈酰胺形式存在），它们在上述处理中已被所用试剂水解而遭破坏，但是它们往往在维持其生理功能上起重要作用。因而在测出肽链的完整的氨基酸序列之后，尚待确定它们两者的真实位置，尤其对具有多肽链的蛋白质（如胰岛素）更为重要。常规方法是将天然蛋白质样品一开始就用酶法局部降解（因为它们不会破坏二硫键和酰胺键），然后通过电泳，HPLC进行纯化，将获得的包含二硫键或酰胺键的肽段进行序列分析，再与上述已知肽链序列进行比较，从而即可确定二硫键与酰胺键在肽链上的真正位置。

2.2.2. 多肽、蛋白质自动测序仪

根据测序方式自动测序仪有液相、固相和气相三种，尽管方式不同但测试基本原理却是根据PITC测序法而建立起来的。一般最多可连续测出60～70个序列(残基)，其中气相测序仪如470A Protein Sequencer（美国Applied Biosystems公司）只需不到1 nmol的样品就可测序。

2.2.3. 蛋白质一级结构分析的新进展[44～48]

(1) 发展趋向　近十年来，蛋白质一级结构的分析在技术上有很大的发展和突破。因而被测出全序列的蛋白质数目直线上升，且已建立了数据库。其总的发展趋向是分析手段越来越多，方法越来越灵敏，因而样品用量越来越少。如一个含50个氨基酸残基的肽，即平均分子量约为5000～6000的肽，只需用样品500pmol或近3μg就够了。还有耗时也越来越短，尤其在采用一些自动化测序仪时更为明显。

(2) 近年来发展的新技术

(a) 氨基酸组成分析更为灵敏和微量化。如采用PTH-氨基酸检测技术，用1～10pmol样品就可检测，且时间大大缩短，一天可分析60个样品。如Wateis公司的PICO-TAG™氨基酸分析系统，把蛋白水解后自动进样，进行分析氨基酸，直到给出定量分析报告。

(b) 采用各种质谱仪测定蛋白质分子量更为简便样品用量更少。

(c) 蛋白质和肽的分离纯化方法的改进，尤其是微量化，在样品纯化方面，除了有高效液相层析(HPLC)和聚丙烯酰胺电泳(SDS-PAGE)外，近来发展的新技术有液相制备等电聚焦(BIO-RAD Laboratories公司产品)。一次制备样品量可达数百mg至1g，高效电泳(high performance eletrophoresis，HPE)也是一类很有发展前途的方法，一种是连续抽提的凝胶电泳(Applied Biosystems公司的230A HPEC System)；另一类是在毛细管中进行的毛细管电泳仪，(BIO-RAD Laboratories公司的Model 100和Applied Biosystems公司的Model 270A)，其分辨率和灵敏度均佳，估计将来的用途会不亚于HPLC系统。2D凝胶电泳仪(BIO-RAD Laboratories公司产品)也是一种微量分离蛋白质和肽的仪器，目前已广泛用于序列分析上。此外，在SDS-PAGE电泳基础上的电印迹技术也发展到了一个新的水平。可以把电泳胶上的蛋白质基本上定量地转移到聚偏二氟乙烯(PVDF)膜上，PVDF膜比玻璃纤维素膜(GF)更好，在PVDF膜上可以进行酸水解，然后分析氨基酸组成，也可在PVDF膜上进行溴化氢化学裂解或各种蛋白酶水解，以及把PVDF膜直接置于蛋白质顺序仪上进行顺序分析。值得提出的是最近瑞典Pharmacia公司推出的SMART系统(sensitive manipulation and recovery technology system)，是一种超微量的HPLC系统，其灵敏度可达1ng，每个单峰分段收集体积可达5μl，适用于微量序列分析所需样品的制备和纯化。

(d) 采用了一些更灵敏的测序试剂，使手工操作更为灵敏和微量化。

(e) 过去测序着重于从N端开始，现也能同时从C端测序，这样必然提高测序效率。

(f) 自动测序仪的不断改进，使灵敏度提高，样品用量减少，时间缩短。

(g) 联合采用多种质谱技术　如快速原子轰击质谱技术（FAB-MS）、等离子吸附质谱技术（PDMS）、离子蒸发离子化质谱技术。这些技术的特点是能测定一些N端或C端被封闭的蛋白质样品（如*N*-乙酰化和焦谷氨酰化），适宜于生物合成后加工的蛋白质样品（如糖基化和磷酸化等经修饰的蛋白质）；能从不太纯的样品中测定某个蛋白质的序列和样品用量少，一般为10～100pmol。

(h) 采用DNA重组和测序技术　某些蛋白质和肽如激素受体蛋白、转录调节因子、生长因子和神经肽等，生物体内含量甚微，要想获得mg水平的纯品是困难的，但以可利用DNA重组和测序方便的捷径，首先测定其cDNA序列，然后根据已知氨基酸三联密码即可译出其全部氨基酸序列。尤其近来利用崭新的聚合酶链反应(PCR)技术，使此法得以发展。利用此技术，只要知道该蛋白质的部分序列，合成其相应的寡核苷酸片段作为引物，利用PCR技术来获得大量长链非简并探针（DNA），并用作探针从其cDNA库中筛选出cDNA，从而可通过测序而译出蛋白质全序列。此法所用样品可少于100pmol，

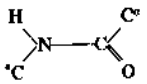
一些不纯蛋白质样品也可使用。

2.3. 高级结构[31~35]

2.3.1. 蛋白质的构象

在生物体内所有的蛋白质都是在核酸所含有的遗传信息控制下合成的。它所合成的蛋白质不单具有特定的氨基酸排列顺序（一级结构），而且蛋白质分子中肽链是折叠成特定的三维构象，这种构象是蛋白质表现其生物功能或活性所必需的。因此，蛋白质的一个突出的特征就是它具有十分独特的、专一的立体结构。因此，只有在了解其立体结构的基础上才能比较清楚地阐明它的各种功能的结构基础。所以立体结构与功能的关系已经是蛋白质研究的中心问题之一。

蛋白质的三维构象也称为高级结构（或空间结构、立体结构），指的是蛋白质分子中原子和基团在三维空间上的排列、分布和肽链的走向。根据X射线衍射分析结果，40年代末Pauling发现蛋白质多肽链中的肽键：



具有类似双键性质，近似于π键。这一结构因C—N键不能自由旋转而成平面结构，称酰胺平面（图8）。从晶体结构分析证明，只有少数情况中酰胺平面受到扭折，绝大多数都是平面结构。蛋白质中的酰胺平面都是反式的，只有个别工作结果证明有顺式结构存在。

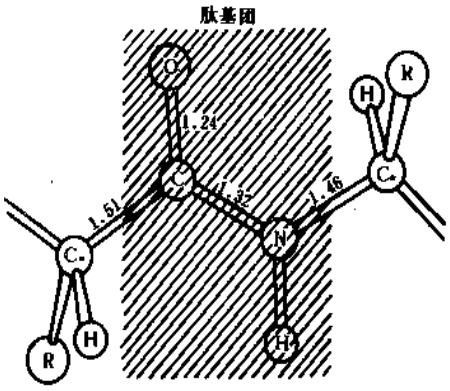


图8 全伸展的肽键中主链上的各种键长及键角的数值（肽基团是个坚密的平面单元）[31]

酰胺平面两侧的C^{α}—N与C—C^{α}键是σ键，都是可以自由旋转的。这样，抓住两个相邻的酰胺平面，以共用的C^{α}为定点旋转，如图9所示。如果不考虑侧链的影响，两个酰胺平面相互间可以有无数个位置。假如一条肽链上所有的酰胺平面都作这种旋转，肽链就会象一条柔软的链条，构成了各种不同的结构。在这各种结构中，侧链之间可以是直接接触，也可以是相距甚远。因此酰胺平面的相对旋转，造成了主链可以以非常多样的构象出现。

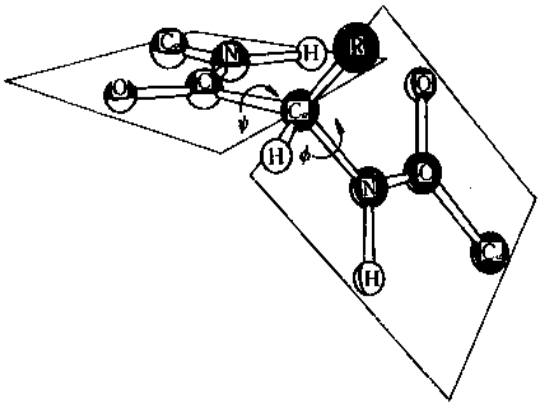


图9 两个相邻的酰胺平面围绕着C^{α}的旋转情况
R是侧链；以C—C^{α}—N平面为标准，两个相邻酰胺平面与之相交的夹角各是ψ与φ角，角的方向如箭头所示；ψ与φ各指绕C^{α}—C及C^{α}—N单键的旋转；一个完全伸展的肽链，其ψ=φ=180°[1]

肽单元（$-\overset{R}{\overset{|}{CH}}-CO-NH-$）相互旋转，使主链出现各种构象。主链构象不同，侧链R就出现在不同的空间位置上。侧链有大有小，相互间或者吸引，或者排斥，是有相互作用的。一个蛋白质因侧链的这种作用力，使得主链与侧链相互影响，相互制约，达到一个最稳定的状态。为了适应侧链构象的要求，有时要破坏主链构象的安排。但侧链构象的形成又巩固了主链构象，两者矛盾的统一，形成整个蛋白质分子的特定构象。

2.3.2. 二级结构

构成蛋白质构象的有各种结构单元，可以粗分为主链构象与侧链构象两类。蛋白质的二级结构是指主链构象而不涉及侧链构象。而主链构象主要依靠 $>C=O$ 与 $>N-H$ 两者之间所形成的氢键来维持。依靠羰基与亚胺基间形成的氢键可构成以下几种结构单元：

(1) α-螺旋 它具有如下几方面特点：

(a) 肽链如螺旋样盘卷前进，螺旋每转一圈，上升3.6个残基，相当于5.44Å。

(b) 每个残基沿轴向上升1.5Å。

(c) 每个残基的N—H与前面隔三个残基的C=O形成氢键，这种氢键就是α-螺旋稳定存在的原因。

(d) 天然蛋白质中绝大多数是右手α-螺旋，只有极

个别的为左手α-螺旋。

(e) 在典型的α-螺旋中，形成一对氢键的O与N之间（包括O与N）共有13个原子，因此典型的α-螺旋可写成3.6_{13}螺旋。其α-螺旋的氢键N、H、O三原子处在一个近似的直线上（氢键夹角157°）如图10。

(f) 具有柔软性和弹性。

(g) α-螺旋可被脯氨酸，或被连续出现的β碳原子上有分枝侧链的残基（Val，Ileu，Thr）或被几个连续出现具有离子化侧链（电荷）的残基所阻碍。α-螺旋结构见图11。

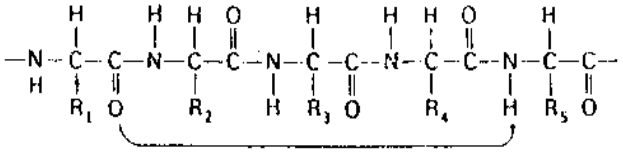


图10　在α-螺旋内，残基n的CO基与残基（n+4）的NH基间形成氢键

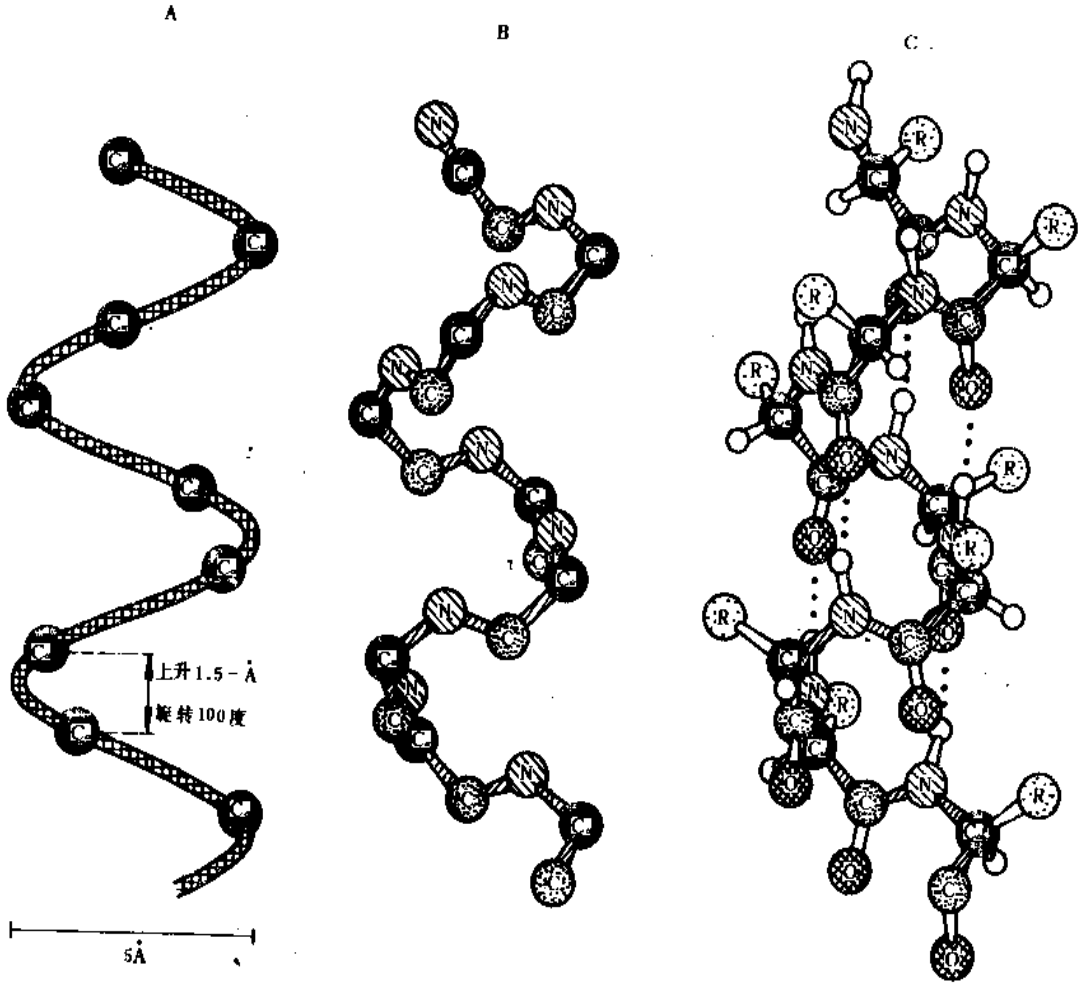


图11　右手α-螺旋模型

a—仅以α-碳原子来显示螺旋的模型；b—仅以骨架N，α碳原子（C_α）和羰基碳（C）来显示螺旋模型；c—完整的螺旋型；NH和CO基团之间的氢键（用虚点表示）稳定了螺旋[31]

(2) β-折叠 是一种肽链相当伸展的结构，如图12所示。它依靠两条肽链，或一条肽链内的两段肽链之间的 C=O 与 N—H 形成氢键而成。两段肽链可以是平行的，也可以是反平行的。前者两条链从 N 端到 C 端是同方向的，或者是反方向的。从能量上看，以反平行为最稳定。在蛋白质中发现有三股以上的肽链是相互并排形成β-折叠的，也有只是单独一股肽链伸展为β-折叠的。正、反平行也能相互交替，见图13。总之，在蛋白质中，β-折叠呈多种多样形式。β-折叠有柔软性，但无弹性。

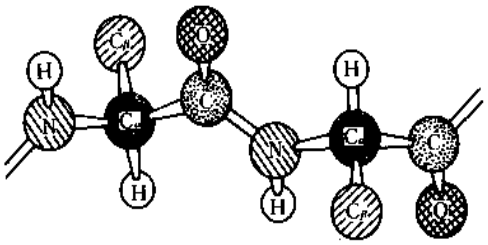


图 12 一个二肽的β折叠片的构象
肽链几乎是充分伸展的[31]

胶原螺旋[49]，胶原蛋白具有一种三螺旋结构，也是一种二级结构，胶原的单链为左手螺旋，由三股左手螺旋平行排列拧成一右手超螺旋。胶原螺旋肽链的绝大部分（96%）遵循（Gly—x—y)m 公式。x 常含有 Pro，y 常含有 Hypro，Pro 和 Hypro 含量各占11%（重量）。此三股螺旋靠范德华力与氢键结合在一起。在胶原中约1/3残基是 Gly，故形成一个紧密的螺旋结构，使之稳定。胶原是自然界存在最丰富的蛋白质之一，伸展的肽链结构使它沿中轴伸展，能经受住很强的机械张力，这很适合于在肌腱中传送力，或在皮肤中起保护作用。

(3) β-转角 蛋白质分子中肽链经常会出现180°的回折，在这种肽链的回折角上，就是β-转角的结构。它的特点是第一个残基的 C=O 与第四个残基的 N—H 形成氢键，其结构见图14。

(4) 无规则卷曲 没有确定规律性的那部分肽链构象就叫作无规则卷曲。

表2列出蛋白质中存在的各种二级结构。

2.3.3. 三级结构[31~36]

蛋白质分子的三级结构是指分子或亚基内所有原子的空间排列，也是指其二级结构和二级结构在空间中的进一步盘曲、折叠、形成包括全部主链、侧链在内的专一性的三维排布。对单链蛋白质来说，三级结构就是分子的特征性空间结构。对多链蛋白质，是指各组成链（如亚基）的主、侧链各自的三维折叠，图15。主链构象单元上面已叙述过，这里再补述一下侧链构象的内容。

侧链种类较多，大小不一，形成的构象不如主链有规则。主要是各种微区。微区结构有疏水区和亲水区。蛋白质的侧链从带电性质看，可分成两类：一类是有非极

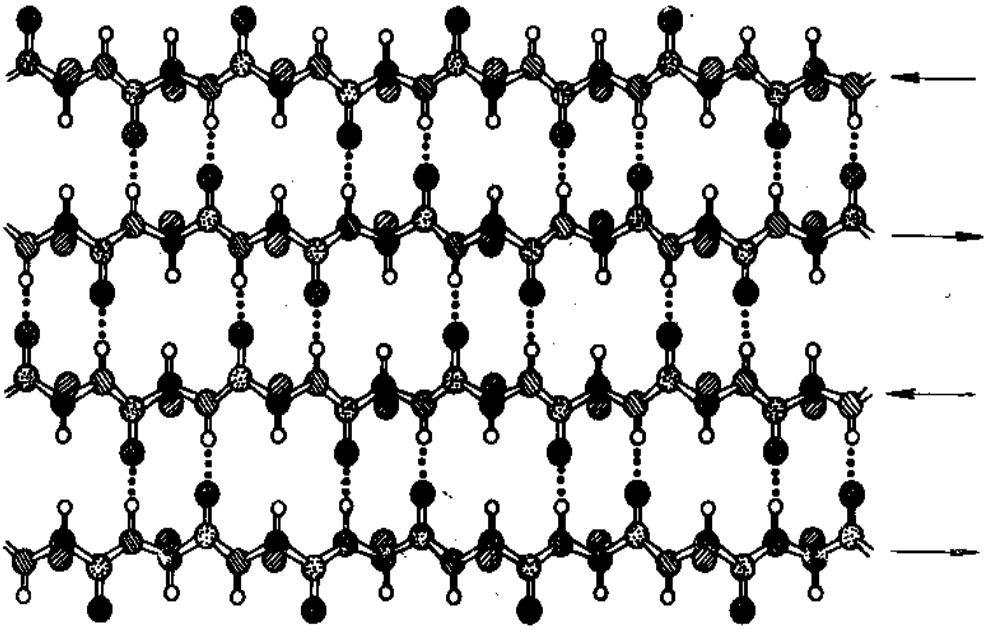


图 13 反平行β折叠片
邻近肽段的走向是反向的。邻近肽段的 NH 和 CO 基团间的氢键稳定了结构。侧链位于折叠片平面的上下[31]

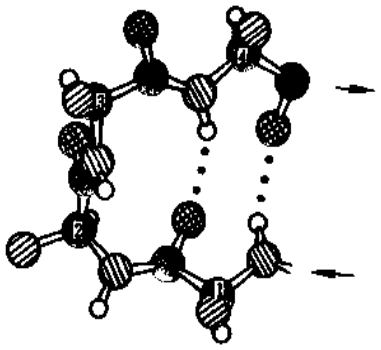


图 14　β-转角结构
四肽的残基1的 CO 基团和残基4的 NH 基团间形成氢键，结果产生一个发卡式的转弯[31]

表 2　肽链形成的二级结构[26]

二级结构	实际观察	残基数/圈 n 和手性①	每残基上升 nm	螺旋半径 nm
平面平行 β-折叠	稀少	±2.0	0.32	0.11
平面反平行 β-折叠	稀少	±2.0	0.34	0.09
扭曲的平行或反平行 β-折叠	大量	−2.3	0.33	0.10
3_{10}-螺旋	小段	+3.0	0.20	0.19
α 螺旋（右手）	大量	+3.6	0.15	0.23
α-螺旋（左手）	假想的	−3.6	0.15	0.23
π-螺旋	假想的	+4.3	0.11	0.28
胶原螺旋	纤维中	−3.3	0.29	0.16

① +表示右手螺旋，−表示左手螺旋。

性基团的烷基（如缬氨酸、亮氨酸和异亮氨酸的侧链）或苯基（如苯丙氨酸的苯基）；另一类是带有极性的基团，包括如苏氨酸和丝氨酸的羟基。谷氨酸和门冬氨酸的 β 羧基和 C 末端羧基、谷氨酰胺和门冬酰胺的酰氨基，赖氨酸的 ε-氨基和 N 末端氨基，精氨酸的胍基，组氨酸的咪唑基等侧链。后一类基团极性比较大，与水的亲和力也大，称亲水基团。通常对一个具有三级结构的球状蛋白来说，亲水基团比较多地集中在分子表面与外界环境相通。称之为亲水面，极性基团集中的区域称为亲水区。反之，相对疏水的基团往往集中在分子内部，构成疏水区。如藏在分子中心部分称疏水核。它往往与生物活性有关，也有处在分子表面的则称疏水面。

具有三级结构的蛋白质分子，都有近似球状或椭球状的外形。故称为球（状）蛋白。所有具有高度生物活性的蛋白质如酶、蛋白激素、运载和储存蛋白、抗体蛋白、毒蛋白等都是球（状）蛋白。通过 X 射线衍射法测出的

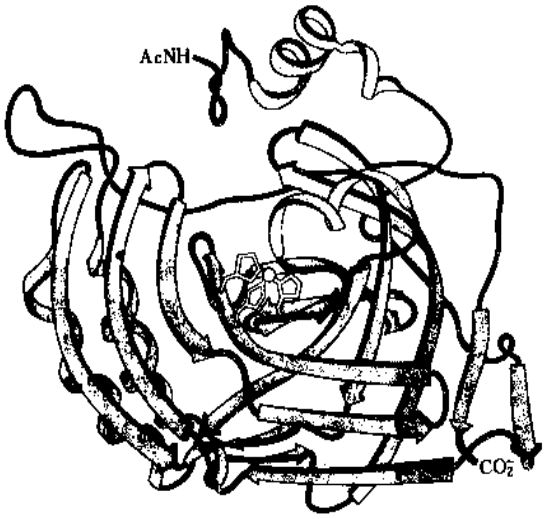


图 15　碳酸酐酶的多肽骨架示意图（三维构象）
图示出其中 β-折叠片与 α-螺旋之间的空间位置。分子中央白色圆球为锌离子，它通过三个组氨酸残基上的咪唑基侧链接合于蛋白质[32]

球状蛋白的晶体结构数据，可总结出一般三级结构的几条规律：

(1) 通常在分子内部都有一个核，组成核的大多数侧链都是一些疏水性的，故谓疏水核。许多亲水的基团都分布在蛋白质的表面，形成一些亲水区。有些蛋白质分子比较小，可以形成二聚体或多聚体。结果使缔合好的核成为疏水核，如胰岛素和胰高血糖素就是这样。

(2) 有不少相当大的蛋白质分子，经常组成几个结构域，每个结构域自身就是紧密装配的。但结构域之间的关系相当松懈，形成裂隙。尤其是免疫球蛋白最为突出(图6)。蛋白质分子分成几个结构域的现象经常与功能有联系。

(3) 蛋白质分子表面经常会出现一些“洞穴”。这些“洞穴”也常是蛋白质的活性中心。如许多水解酶，它们的活性中心大多是洞穴结构。

(4) α 螺旋含量高的蛋白质或其结构域一般都相当紧密和稳定，不容易变化。因而 α-螺旋是蛋白质构象稳定的重要因子。但它过于稳定，不利于功能需要的某种构象变化。因此蛋白质活性部位常在它的附近，而恰巧不会在 α 螺旋区域。其次，β-折叠含量高的蛋白质的紧密程度和构象稳定性相对于 α-螺旋要差一些，因此这一部分蛋白质比较容易变化，有利于发挥蛋白质的某种功能，免疫球蛋白就是如此。

稳定三级结构的作用力包括氢键（有肽链主链内氢键，也有侧链内氢键，还有主链与侧链之间的氢键）、离

子键（电离的羧基与质子化的氨基或胍基在相互靠近时因静电吸引所致，也称盐键），疏水相互作用（包括范德华力）及二硫键。其中除二硫键是共价键外，其余都属次价键。（图16），这些键虽然每个键能很低，但在蛋白质分子内数目很大，因而在维持特定的空间方面具有非常重要的地位。（其中又以疏水相互作用为最大）。这也是蛋白质结构的一个基本特征。所谓蛋白质变性作用，就是由于在种种外界因素作用之下，如受热、受压、紫外线照射、表面张力或者接触了化学试剂如脲、胍、酸、碱和有机溶剂等，都能使上述次级键遭到不同程度的破坏，而引起高级结构的破坏，最终导致失活。如轻度遭到破坏时，并能迅速排除这些变性因子，绝大多数蛋白质仍可重新形成这些次价键。从而恢复原有高级结构和全部原有生物活性，称为复性。因此绝大多数蛋白质从原则上讲变性是可逆的。

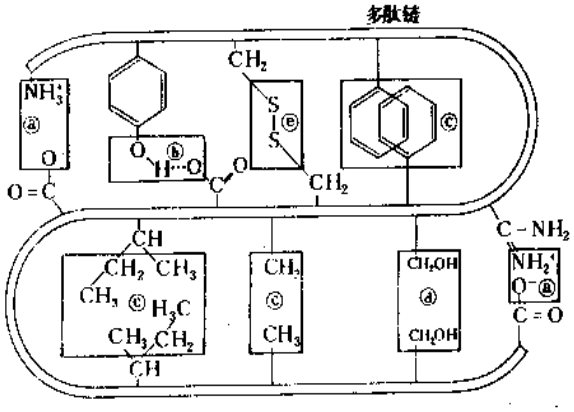


图 16 维持蛋白质分子构象的各种化学键[50]
a—离子键，b—氢键；c—疏水相互作用；
d—范德华力；e—二硫键

表 3 蛋白质分子中亚基单位的种类与数目

蛋白质种类	来源	亚基种类和数目
血红蛋白	哺乳动物血	$\alpha_2\beta_2$
血浆铜兰蛋白	血浆	$\alpha_2\beta_2$
苹果酸脱氢酶	脉孢菌属	$\alpha_2\beta_2$
天门冬氨酸激酶	多粘芽孢杆菌	$\alpha_2\beta_2$
固氮酶钼铁蛋白	巴氏梭菌	$\alpha_2\beta_2$
色氨酸合成酶	大肠杆菌	$\alpha_2\beta_2$
促黄体生成激素	卵巢	$\alpha_1\beta_1$
促卵泡生长激素	卵巢	$\alpha_1\beta_1$
促甲状腺素	甲状腺	$\alpha_1\beta_1$
绒毛膜促性腺激素	孕妇尿	$\alpha_1\beta_1$
天门冬氨酸转氨甲酰酶	大肠杆菌	C_6R_6
神经生长因子		$\alpha_1\beta_1\gamma_1$
E. Coli RNA 聚合酶	大肠杆菌	$\alpha_2\beta_1\beta_1'\sigma_1$
烟草斑纹病毒	烟草叶片	n_{2130}
伴刀豆球蛋白 A	刀豆	n_2
乳球蛋白	牛乳	n_2
过氧化氢酶	牛肝	n_4
乙醇脱氢酶	酵母	n_4
亮氨酸氨肽酶	眼晶状体	n_6
	猪肾	n_4
谷酰胺合成酶	猪脑	n_8
	猪肾	n_4
磷酸果糖激酶	酵母	n_6
乳酸脱氢酶	心	n_4

2.3.4. 四级结构[31~35]

由两条或两条以上具有三级结构的肽链聚合而成特定构象的蛋白质分子称蛋白质的四级结构。其中每一条肽链称为亚基。一般说，亚基单独存在时无生物活力，只有聚合成四级结构才具有完整的生物活性。在四级结构中亚基可以是相同或者是不同的。亚基的排布主要有循环对称（Cn）和两面体对称（Dn）两种类型。亚基间相互作用，维持寡聚体一定结构的作用力主要是疏水相互作用。氢键、离子键、范德华力等也有一定作用。从许多蛋白质聚合体亚基的解离常数计算出的解离自由能为 −12.55～−20.92kJ/mol。由此可知亚基间的结合力是不强的。表3为某些具有亚基的蛋白质。

某些蛋白质和酶的特有功能与它们具有四级结构有密切关系。如血红蛋白每分子具有两个 α-亚基与两个 β-亚基。它们按特定空间位置相互缔合在一起。当血红蛋白与外界氧相结合时，这四个亚基的相对空间位置（构象）会发生轻微的变动（见图17），致使它们能与氧很好的结合，彼此结构上进行调节，称之为协调效应。这种构象上的变化称为变构现象。所以协调效应的结构基础就是变构现象。这是适应功能上调节的需要。另外许多复合酶体系中，酶分子中亚基的解离与缔合变化也与其参与的代谢的调节控制有主要关系。由此可见，具有四级结构的蛋白质和酶往往与它们参与复杂的生理功能有关，从而需要有更多的结构层次来进行调节。

2.3.5. 蛋白质构象测定方法简介[51~52]

（1）蛋白质晶体的 X 射线衍射结构分析 这是迄

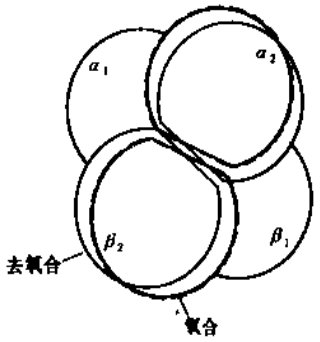


图 17　血红蛋白在氧合作用时，其四级结构的变化示意图
一对 α-，β-亚基在氧合作用时，通过旋转15°
而移至另一位置，其移动距离为0.8Å。氧合形式被
旋转的 α-，β-亚基，以粗断线表示[31]

今为止研究和测定蛋白质空间结构的最主要的方法。它主要利用结晶学及光的衍射知识，将要分析的蛋白质样品制成一定大小的单晶（如大于0.1mm），晶体越大，效果越好，然后还要将其制成几个重原子（如Hg）同晶置换的衍生物。再运用四射圆射仪通过晶体不同角度进行X衍射。分析大量衍射图谱，并通过复杂的计算，解出重原子的位置，再通过结晶学方法处理，测出晶胞参数。在此基础上就能知道晶体全部衍射点的空间位置。最后根据已知的诸如肽键，各种侧链等标准立体图形即可解出该蛋白质的立体结构，并制出其模型和测出全部原子的空间坐标。至今已将近200多个蛋白质采用此法测出了立体结构。经用此法分析研究的蛋白质能精确地描述分子内部各种基团的相互空间关系。此法目前的最高分辨率可达1.5Å左右，也就是说已能清楚地分辨分子内原子与原子的相互关系。如中国科学工作者于1974年就成功地完成了1.6Å的牛胰岛素晶体结构的分析工作，从而使中国在该领域的工作进入世界先进行列。另外，值得提出的是，尽管很多蛋白质的构象是通过其晶体状态测出来的，但发现其结果却与在溶液中测得的基本一致。从而肯定了晶态构象与它的生物功能是可相联系的。由此更肯定了这种测定方法的重要意义。

(2) 蛋白质溶液构象测定方法　蛋白质在溶液中的构象与晶体状态多少有些区别。并且在表现功能过程中，经常发生构象变化。因此研究蛋白质在溶液中的构象是一项重要的工作，这些方法包括：

(a) 主链构象测定方法　氢同位素交换法、旋光色散（ORD）和圆二色性（OD）等。

(b) 侧链构象测定方法　紫外差示光谱（UDS），荧光分光光度法（FS）。

(c) 其它方法　激光喇曼光谱（LRS），核磁共振（NMR）和中子衍射分析（NDA）等。

3.　蛋白质的性质和分类[31~35]

3.1.　蛋白质的性质

3.1.1.　蛋白质分子的大小与形状

蛋白质分子量一般认为在6～1000kd或更大一些。目前常用的测定分子量的方法有：

(1) 根据化学组成测定最低分子量　可根据蛋白质中某一微量元素（如铁）或某一氨基酸（如色氨酸）的测定，来计算最低分子量。然后与别的物理化学方法配合，计算出其真实的分子量。

(2) 根据蛋白质的沉降速度测定分子量　根据以下公式计算分子量：

$$M=\frac{RTS}{D(1-V\rho)}$$

式中　M——测定的蛋白质分子量；
　　R——气体常数，8.31J/（mol·K）；
　　T——热力学温度；
　　V——蛋白质的微比容；
　　ρ——溶剂（一般用缓冲溶液）的密度；g/cm³；
　　S——沉降系数；
　　D——扩散系数。

用超速离心机法测出沉降速度并按下式算出沉降系数 S：

$$S=\frac{\frac{dx}{dt}}{\omega^2 x}$$

式中　x——界面距旋转中心的距离，cm；
　　t——时间，s；
　　$\frac{dx}{dt}$——沉降速度；
　　ω——角速度，rad/s。

蛋白质的沉降系数（常用 $S_{20,w}$ 表示，这里测定的温度校正为20℃，溶剂校正为水）介于（1～200）$\times10^{-13}$s之间。1×10^{-13}s称为1个Svedberg单位（即1个 S）。扩散系数 D 可用扩散仪测出：

$$\frac{dx}{dt}=-DA\frac{dc}{dx}$$

此处扩散系数 D 在数值上等于当浓度梯度（$\frac{dc}{dx}$）为一单位时，在一秒钟内通过1cm²面积（A）而扩散的溶质量，它与其分子大小和形状以及溶剂的粘度有关。

(3) 凝胶过滤层析法　可根据要测定的蛋白质分子量范围选用一定孔径大小的凝胶介质填装于柱内，首先用几种已知分子量（在欲测分子量范围）的蛋白质进行凝胶过滤层析，然后根据各个蛋白质的分子量和洗脱体

积或分配系数 K_{av} 作图，即可得分子量标准曲线。

$$K_{av}=\frac{V_e-V_0}{V_t-V_0}$$

式中 V_e——该蛋白质的洗脱体积；

V_0——柱的外水体积总和；

V_t——柱的床体积。

此后就可将待测样品通过该柱进行层析。根据所得洗脱液体积（或由此计算出 K_{av} 值）从标准曲线中求出它的分子量。此法简便易行，不要求复杂的仪器，为目前常用的方法之一。但应用此法时要注意到所测蛋白质必须确知它们的分子都呈球形，否则会有很大误差。

（4）SDS-PAGE 法[53] 通过用十二烷基磺酸钠（SDS）处理，所有蛋白质都与之结合并呈强负电性，这样就抵消了不同蛋白质所带电荷的差异。其次所有具有四级结构的蛋白质都被解离成亚基（单肽链），这样经过聚丙烯酰胺凝胶电泳（PAGE）即可获得每条肽链的准确分子量。因为在 SDS 条件下，它们在电场上泳动距离仅与分子大小有关，以一套相应的已知分子量的标准蛋白作标准曲线，即可计算出待测样品的分子量。此法简便可靠，且可用微量样品，是目前最常用的方法。

蛋白质分子形状，除绝大多数如酶、激素和一些蛋白质都呈球状或椭圆状外，也有呈纤维状的，如胶原蛋白，角蛋白，血纤维蛋白等。它们的分子形状过去主要采用扩散系数、粘度等经典物理化学方法来测定。现今可采用 X 射线结构分析和溶液构象等方法进行测定。

3.1.2. 蛋白质的胶体性质与蛋白质的沉淀

由于蛋白质的质点大小约在10～1000Å之间，质点带有相同的电荷，质点与溶剂（例如水）分子相结合，形成溶剂化层（例如水化层）。蛋白质是亲水胶体，暴露在它们的分子表面还有许多亲水基团。在水溶液中都能与水分子起水化作用。因此，蛋白质在水溶液中，每一分子的表面有一水化层包围着。各个分子之间由水化层互相分隔开来。同时蛋白质分子具有可离解的极性基团。所以在一定 pH 溶液中，蛋白质分子表面一般都带有相同的电荷并和它周围电荷相反的离子构成稳定的双电层。蛋白质溶液由于分子水化层和双电层两者稳定因素的存在，所以作为胶体系统是很稳定的。如无外界因素影响，就不致互相凝集而沉淀析出。蛋白质具有丁铎尔效应、布朗运动和不能通过半透膜等一般胶态系统所表现的性质，也说明了这一点。

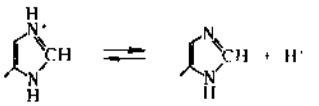
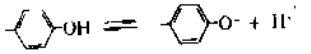
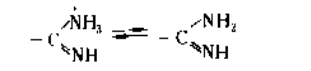
蛋白质在溶液中的稳定性是有条件的、相对的。如果外界条件有所改变，破坏了蛋白质溶液的稳定性，蛋白质就能从溶液中沉淀出来。蛋白质溶液的稳定性既然与质点大小、电荷和水化作用有关，那么很自然，任何影响这些条件的因素都会影响蛋白质溶液的稳定性。如果在蛋白质溶液中加入脱水剂以除去其水化层，或者改变溶液的 pH 达到蛋白质的等电点使质点失去相同的电荷或加入电解质破坏双电层，那么蛋白质分子就凝集起来，形成更大的质点而从溶液中沉淀出来。常用蛋白质沉淀剂有：硫酸钠、氯化钠（盐析法）、乙醇、丙酮（有机溶剂沉淀法）。此外还有三氯乙酸、苦味酸、单宁酸等酸类，也常用 Pb^{2+}、Hg^{2+}、Ag^{+} 和 Cu^{2+} 等重金属离子。

3.1.3. 蛋白质的两性解离

蛋白质也是两性电解质，能和酸或碱发生作用。在蛋白质分子中，可解离基主要来自侧链上的基团（见表4），此外还有肽链两个末端的少数 α-羧基和 α-氨基。如果是结合蛋白质，则还有辅基部分所包含的可解离基。

这些可解离基在特定的 pH 范围内解离而产生带正电荷或负电荷的基团。蛋白质分子可解离基的 pK' 值列于表4。这些 pK' 值和自由氨基酸中相应基团的 pK' 值不完全相同，但很接近。这是由于在蛋白质分子中受到邻近电荷的影响所造成的。

表 4 蛋白质分子中可解离基的 pK' 值[33]

可解离基团	pK'（25℃）
α-羧基 $-COOH \rightleftharpoons -COO^- + H^+$	3.0～3.2
β-羧基(ASP) $-COOH \rightleftharpoons -COO^- + H^+$	3.0～4.7
γ-羧基(Glu) $-COOH \rightleftharpoons -COO^- + H^+$	4.4
咪唑基 (His) 	5.6～7.0
α-氨基 $-\overset{+}{N}H_3 \rightleftharpoons -NH_2 + H^+$	7.6～8.4
ε-氨基(Lys) $-\overset{+}{N}H_3 \rightleftharpoons -NH_2 + H^+$	9.4～10.6
巯基(Cys) $-SH \rightleftharpoons -S^- + H^+$	9.1～10.8
苯酚基 (Tyr) 	9.8～10.4
胍基 (Arg) 	11.6～12.6

可以把蛋白质分子看作是一个多价离子，所带电荷的性质和数量是由蛋白质分子中的可解离基的种类和数目以及溶液的 pH 值所决定的。对某一蛋白质来说，在某一 pH 值，它所带的正电荷与负电荷可恰好相等，也即静电荷为零。在电场中，这时蛋白质分子既不向阳极移动，也不向阴极移动，该 pH 值称为蛋白质的等电点（pI）。

表5列出了几种蛋白质的等电点数值。蛋白质的等电点和它所含的酸性氨基酸和碱性氨基酸数量比例有关。

在小于等电点的pH溶液中，蛋白质分子作为阳离子向阴极移动；相反，在大于等电点的pH溶液中，蛋白质分子作为阴离子向阳极移动。蛋白质的两性解离如下所示：

$$NH_3^+-CHR-COOH \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} NH_3^+-CHR-COO^-$$

阳离子，pH<pI　　两性离子，pH=pI

$$\underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} NH_2-CHR-COO^-$$

阴离子，pH>pI

3.2. 蛋白质的分类

曾有过多种分类方法，表6列出基于溶解性和组成的蛋白质分类。

表5　几种蛋白质的等电点①值

蛋白质	等电点(pI)	蛋白质	等电点(pI)
胃蛋白酶	1.0	胰凝乳蛋白酶原A	9.1
卵清蛋白	4.6	胰蛋白酶原（牛）	9.3
血清蛋白	4.7	胰蛋白酶（牛）	10.8
β乳球蛋白	5.2	核糖核酸酶	9.5
胰岛素	5.3	细胞色素C	10.7
血红蛋白	6.7	溶菌酶	11.0
α-胰凝乳蛋白酶	8.3		

① 引自[3]，并作了部分补充。

表6　基于溶解性和组成的蛋白质分类[40]

蛋白质	特征	实例	非蛋白组分	参考文献
溶解性				
球状蛋白				
清蛋白	溶于水，稀酸，稀碱和盐溶液，被饱和$(NH_4)_2SO_4$所沉淀	乳清蛋白，卵清蛋白，血清蛋白		
球蛋白	溶于盐溶液，不溶于水	免疫球蛋白，血纤维蛋白原，肌球蛋白	碳水化合物	
组蛋白	溶于水，稀酸和稀碱，不溶于稀氨水	胸腺组蛋白，核蛋白	核酸	
鱼精蛋白	溶于水，稀酸和稀碱及稀氨水，富含精氨酸	精液鱼精蛋白	核酸	
纤维状硬蛋白				
胶原	不溶解，抗胰酶的消化，富含Hypro，硫氨基酸含量低	皮肤、腱、骨蛋白		[54～56]
弹性蛋白	不溶解，对消化酶类有部分抗抗	动脉，腱，和弹性组织蛋白		
角蛋白	高度不溶，抗抗消化酶类，有S—S桥	皮肤、头发、指甲蛋白		[55]
组成				
核蛋白	以紧密形式与DNA接合	病毒、染色体、核糖体	核酸	[57～58]
糖蛋白，粘性蛋白	糖链，醛基都存在于短而高度分枝链中；高浓度己糖胺	免疫球蛋白，血浆蛋白、球蛋白，血型专一性蛋白	糖，如粘多糖，己糖，胺	[59～60]

续表

蛋白质	特 征	实 例	非蛋白组分	参考文献
脂蛋白,蛋白脂质	蛋白质或脂质的溶解性特征,取决于两者的比例,存在于细胞和生物膜及神经鞘中	乳糜粒,高密度脂蛋白(HDL),低密度脂蛋白(LDL),和极低密度脂蛋白(VLDL)的髓磷脂	脂质,如三甘油酯,胆固醇,胆固醇酯	[61]
磷蛋白	存在于蛋和乳的蛋白中;钙可通过螯合作用存在	蛋和酪蛋白中的卵黄高磷蛋白	以酯形式连接磷酸	[62~64]
金属蛋白	金属直接结合于蛋白质,也即没有非蛋白辅基部分	血浆铜蓝蛋白 铁蛋白 羧肽酶 铁传递蛋白 黄嘌呤氧化酶 (金属酶)	铜 铁 锌 铁、锰、铜 钼、铁、核黄素二甘酸(FAD)	[65~66]
色蛋白	在与非蛋白色素结合的蛋白质中,常与氧化还原反应有关	黄素蛋白 肌红蛋白 血红蛋白 细胞色素	核黄素(以FAD形式存在) 血红素(含铁卟啉) 氯高铁血红素-血红素	

4. 蛋白质的结构与功能[31~35]

蛋白质种类繁多,其生物学功能也多种多样。在生物有机体内,每种蛋白质都担负着自己特有的功能,而行使这种功能却都与它本身的结构有着密切的关系。有些蛋白质、酶和激素在行使其功能时还往往会使其本身的结构发生一些细微的变化,这种结构与功能的高度统一是生物进化,自然选择的必然结果。

这里分别从蛋白质一级结构与高级结构两个方面来浅谈它们与功能的相互关系。但实际上一级与高级结构之间有相互影响,往往一级结构的变化会引起高级结构的变化,以适应生理上的需要。

4.1. 蛋白质一级结构与功能的关系

4.1.1. 蛋白质和它前体的一级结构关系

有许多蛋白质、多肽激素和酶有一个不具活性的前体。前体经专一的蛋白质水解酶的作用,切去了一段肽,则转变成呈生物活性状态。这与多肽激素原的激活和酶原激活有关。这在激素、酶的调节控制中起重要作用。

胰岛素的生物合成前体为前胰岛素原。共有110个氨基酸残基。其N-末端为蛋氨酸,并有一个23个氨基酸组成的疏水性序列,即为信号肽。由它引导刚合成出来的前胰岛素原分子靠近细胞内的内质网膜,并被信号肽酶将

表7 前胰岛素原、胰岛素原的激活

名 称	状 态	分子量	氨基酸数目	N末端	C末端	—S—S—数	胰岛素活性
前胰岛素原	生物合成分泌型	11 800	110	Met	Asn	3对	无
胰岛素原	储存胰岛保护	9 200	86	Phe	Asn	3对	无
胰岛素	功能	6 000	51	Gly Phe	Asn Ala	3对	有
C-肽	释放	3 000	31①	Glu	Arg	无	无

① C-肽,其中人:31肽;猪:29肽;牛:26肽。

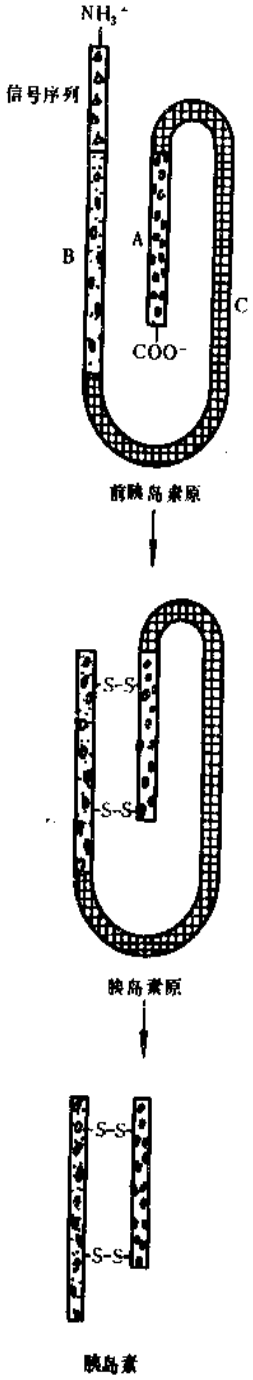


图 18　胰岛素原的激活过程[31]

信号肽切下而成胰岛素原，通过溶酶体输出细胞，并被一种特殊酶（对具有相连的两个碱性氨基酸位点敏感的一种蛋白酶）加工，切去一个 C-肽和 4 个碱性氨基酸而成为具有生物活性的胰岛素。胰岛素所以有前体，可能与它生物合成时二硫桥的配置有关。前胰岛素原和胰岛素原的激活过程见表 7 和图 18。

除胰岛素外，尚有一系列激素原，详见表 8。

表 8　激素原

活性激素	激素原到激素的一级结构的变化
胰岛素	切去 A，B 链间的连接肽——C-肽和 4 个碱性氨基酸
胰高血糖素	从 C 端切去 49 肽
甲状旁腺素	从 N 端切去 6 肽
促胃液素	从 N 端切去 17 肽
α-促黑色激素	从 ACTH 切去 C 端 26 肽
β-促黑色激素	是 β-促脂肪酸分解激素的中间一段肽段，也是 γ-促脂肪酸分解激素的 C 端一段肽段
生长激素	分子量从 24000 降到 19500
降钙素	分子量从 7000～10000 降到 32 肽
促甲状腺皮质激素	分子变小

许多酶类，特别是蛋白水解酶，也是以失活的前体形式生物合成出来的，即称之为酶原。如胰蛋白酶原，胰凝乳蛋白酶原和胃蛋白酶原，它们都通过蛋白水解链内各自特定的一个或一个以上的肽键而转化为具有活性的蛋白酶，即胰蛋白酶、胰凝乳蛋白酶和胃蛋白酶。这种类型的活化过程已知的还包括血液凝固和血纤维蛋白溶解作用。免疫反应中的补体反应，胶原和病毒的超（大）分子的装配等。在所有这些例子中，蛋白原所折叠成的特殊构象，这对活化裂解的专一性是非常重要的。有限的蛋白水解作用，只局限定向于处于折叠蛋白质表面的非常特殊的松弛的多肽链，从而往往导致构象的改变。某些蛋白水解酶原的激活变化可见表 9 所列。

4.1.2.　蛋白质的序列进化

作为达尔文的生物分枝进化图式的宏观证据主要来自化石的记录和目前有关种属之间的形态学上的相似性。但是，近来关于蛋白质、核酸序列的分子水平方面的资料，更令人激发出对进化过程的兴趣。迄今在每个有机体的核酸和蛋白质中所含的遗传信息是如此之广泛，以致进化分枝可能过程可被及时追溯。这是由于这些序列具有高度的信息容量，它可以通过计算出一个平均大小的单个基因的可能的序列数目，一串 1000 核苷酸，即由四个可能的碱基中任何一个构成一个这样数目的核苷酸链，就可能产生 4^{1000}或 10^{600}个不同的组合。相反，一个具有 100 个氨基酸残基的多肽链就存在 10^{130}对组合。而据估计有机界蛋白质种类的总数仅在 10^{10}～10^{12}的数量级之间。很清楚，不是所有这些蛋白质在今天都

表9 某些蛋白水解酶原的激活变化

名 称	分子量	N末端	C末端	被降解肽段	—S—S—数目	构象变化 $[\alpha]_D^{20}$
胃蛋白酶原	42000	Leu	Ala		3	−62～−65°
胃蛋白酶	35000	ILeu	Ala	占酶原分子的19%的肽段	3	−62～−65°
胰蛋白酶原	24000	Val			6	−46.2°
胰蛋白酶	24000	ILeu		酸性元肽	6	−30.4°
胰凝乳蛋白酶原A	25000	CySH	Asn		5对	−79.8°
α-胰凝乳蛋白酶	25000	CySH ILeu Ala	Asn Leu Tyr	Thr. Asn. Ser. Ary	5对	−60.3°
凝血酶原	62000					
凝血酶	34000					

表10 细胞色素C的种属差异(以人为标准)①[35]

种 属	残基改变数	种 属	残基改变数	种 属	残基改变数
黑猩猩	0	狗	11(70～75)	金枪鱼	20(400)
恒河猴	1(50～60)	蝾	11	狗鱼	23
兔	9	马	12(70～75)	蛾	31
袋鼠	10	鸡、火鸡	13(280)	小麦	35
鲸	10	响尾蛇	14	面包霉	43
牛,猪,羊	10	乌龟	15	酵母	44(1100)

① 括号内数字为人与该动物的分歧时间(单位:百万年)。

可能存在。它们也不像曾经在地球上存在过，即使存在，在地球上仅仅只有大约10^{17}秒的寿命。很明显，存在于今天的某一特殊的蛋白质也仅仅是经过数千年的进化的产物中的一个而已。它的特殊的氨基酸序列主要也是由它的祖先所决定的。它是被环境选择所强制地功能化了，也是历史长河中突变的随机过程中的产物。在过去进化过程中已经发生变化，而且可以预料在将来还会进一步的变化。它之所以存在于今天，可认为是在不断变化着的世界中的少数偶然而瞬间发生的。这种适应形式随着不同蛋白质略有变化，以致它们都具备了对过去进化的一种健康的信息。

在这里一些同源蛋白质（指在不同有机体中实现同一功能的蛋白质）中氨基酸序列的种属差异是用来阐明生物进化最好的材料。而其中以细胞色素C研究最为显著。至今人们已测出了近50种不同生物（从高等生物到低等生物）的细胞色素C的一级结构，如同人的细胞色素C相比较，可以清楚地说明生物进化过程。种属和人越接近，在一级结构上相差也越少，如表10所示。

从表10中可看出，灵长类本身变化不大，哺乳类动物除灵长类外变化也不大，但它们与灵长类相比，变化稍大。其余也是这样。哺乳类与鸟类一起与鱼类比，又有一个大体相似的差异量，如此等等。从表中可以看出，生物的分类差距与种属差异的变化量大体平行。在不同种属来的细胞色素C中，可以互换的氨基酸残基数目与这些种属在系统发生上的位置有密切关系。即在进化位置上相距愈远，则氨基酸序列之间的差别愈大。所以细胞色素C的氨基酸序列分析资料已被用来核对各个物种之间的分类学关系以及绘制进化树。根据进化树不仅可以研究从单细胞有机体到多细胞有机体的生物进化过程，而且可以粗略估计现存的各种类属生物的分歧时间。

如以分子进化为手段来衡量生物进化的过程，需要有进化速率的概念。将两类生物分歧以后变化的残基数量为纵坐标，以古生物学测定的分歧年代为横坐标，可以绘出图19。图中除细胞色素C外还列出了血纤肽、血红蛋白和组蛋白Ⅳ的曲线。很有意思的是它们都成直线。这种直线关系证明。进化的速率是均匀的，残基变异是随机的。于是可以提出一个表示分子进化速率的参数——单元进化周期：即两个分歧线间引起一个残基变化所需的时间（也可以用蛋白质分子的百分之一的残基引起突变所需的时间来表示进化速率）。对于不同的蛋白质，单元进化周期是不同的。如血纤肽为110万年，血红蛋白为580万年，细胞色素C为2640万年，而组蛋白Ⅳ则为6亿年。由此可见，蛋白质的一级结构变化可以

作为指示生物进化的时钟，能用它来衡量生物进化的时间表。

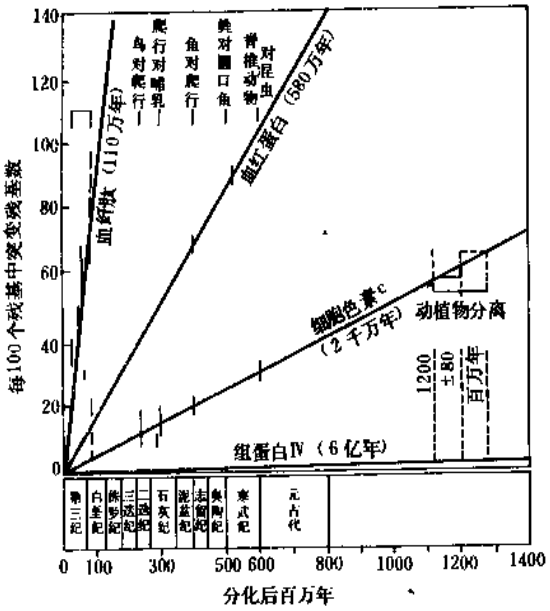


图19　分子进化周期图[35]

4.2.　蛋白质高级结构与功能的关系

4.2.1.　蛋白质的变性作用

蛋白质是有生物活力的一类生物高分子，在保存或处理过程中，它的生物活力会丧失，即谓失活。蛋白质分子在受到外界一些物理因素，如加热、高压、紫外线照射、表面张力或接触到化学试剂，如脲、胍、酸、碱和有机溶剂等时受其影响会导致失活。这一类失活还伴随着出现一些其它现象，如蛋白质溶解度的降低，一些物化常数的变化(蛋白质分子伸展而不对称程度增高，粘度增加和扩散系数降低等)，易受蛋白酶所攻击和不能再结晶等。但这些变化都不导致其一级结构的破坏，即肽链的共价键并未断开，其它类型的共价键如二硫键也仍完整。由于变性的深度不同，有时可逆，有时不可逆。蛋白质分子这一类变化，统称为蛋白质的变性作用。经过几十年的研究，变性是现象，它的实质已经相当清楚。1931年中国老一辈生物化学家吴宪指出，蛋白质的变性就是它的肽链从卷曲变到伸展的过程。后来无数工作都证明吴宪的说法是正确的。从现代立体结构研究结果来看，可以比较完整地说，变性就是在一定条件下处理蛋白质时，共价键不变，特定构象改变，并导致失去了生物活性的过程。

4.2.2.　蛋白质分子的缔合和解离

某些蛋白质作为一个活性单位时，由两条以上的肽链组成，这些肽链相互以非共价键联结成一个相当稳定的单位。这种肽链就称为某蛋白质的亚基。联结亚基的力是次级键，与前述蛋白质构象类似与维系力的性质相同，包括氢键、疏水相互作用与盐键。随蛋白质不同，各有差别。从联结力的性质可以看出，亚基联结成蛋白质分子是一种缔合现象。蛋白质分子的缔合和解离现象与它们实现功能有密切联系。如胰岛素分子，因每分子所具有的疏水基团有限，往往形成六聚体，每个分子的疏水基团共同集聚成一个疏水核，而这与实现胰岛素功能是密切相关的。胰高血糖素也有类似现象发生。某些具有四级结构的蛋白质，其实也是一种缔合现象，其单体即为亚基（肽链）。有的蛋白质由相同亚基组成，如烟草斑纹病毒（TMV）蛋白质外壳，就是由同一种多肽链缔合而成。也有不同亚基组成，如神经生长因子，即由α，β和γ三个不同亚基组成。某些具有亚基的蛋白质实例见表11。

表11　亚基蛋白质实例[47]

蛋白质	分子量	亚基数目	分子量d/亚基
血红蛋白（人）	64500	4	16000
原肌球蛋白B	68000	2	33500
抗生蛋白	53000	3	18000
肌酸激酶	80000	2	40000
醇脱氢酶（肝）	84000	2	42000
己糖激酶	102000	4	25000
血浆铜蓝蛋白	151000	8	18000
组氨酸脱羧酶	190000	10	19000
脱铁铁蛋白	480000	20	24000
脲酶	483000	6	83000
硫辛酸还原酶-转乙酰化酶	1600000	60	27000

在蛋白质中有一类现象在生物学上是重要的，即不同蛋白质分子间的相互作用。这一类现象与亚基间的缔合在本质上并无不同。熟知的体系如抗原与抗体的结合，蛋白酶与相应底物蛋白质的瞬时结合，酶与蛋白质抑制剂的结合，不同酶分子之间结合形成多酶体系，蛋白质激素与相应受体的结合，以及氧化呼吸链中的电子传递系统和肌肉结构蛋白的相互作用等。这些现象在生物体内的作用各有特色，但就其结构内容来看，都属缔合现象这一范畴。

4.2.3.　蛋白质与小分子的相互作用[32]

蛋白质分子与小分子的相互作用，包括酶与有机小

分子辅酶（脱氢酶类、氧化酶类），蛋白质分子与氧分子（氧合血红蛋白），蛋白质分子与电子（细胞色素）之间的作用等。蛋白质分子与这些小分子的相互作用具有高度专一性。而这与实现各自生理功能是分不开的。表12列出了某些金属与蛋白质的结合作用。

表12 某些与金属结合的蛋白质

蛋白质	所结合的金属与被结合部位
小虾清蛋白	Ca^{2+}（Asp，Glu 侧链羧基）
肝醇脱氢酶	Zn^{2+}（His 咪唑基，Cys 巯基）
羧肽酶 A	Zn^{2+}（His 咪唑基，Glu 羧基）
碳酸酐酶	Zn^{2+}（His 咪唑基）
胰岛素	Zn^{2+}（His 咪唑基）
天青素	Cu^{2+}（His 咪唑基，Cys 巯基，Met 甲硫基）
血红蛋白	Fe^{2+}（His 咪唑基）
细胞色素 C	Fe^{2+}（His 咪唑基，Met 甲硫基）
超氧化物歧化酶	Cu^{2+}（His 咪唑基，Zn^{2+}（His 咪唑基，Asp 羧基）
铁氧化还原蛋白	Fe^{2+}（Cys 巯基）
高铁蛋白	Fe^{2+}（Cys 巯基）

5. 蛋白质的分离、纯化与鉴定

5.1. 蛋白质的分离与纯化

5.1.1. 一般原则和步骤[33~34,68~73]

蛋白质分离纯化按下列的一般原则和步骤进行。

(1) 材料的选择　由于蛋白质广泛地存在于动物、植物和微生物体内，各种不同蛋白质在各种生物体内，同一生物的不同部位，乃至不同生长阶段存在的形式各异，在具体选择材料时要考虑到：

a. 含量丰富；b. 来源多和方便；c. 易于提取与纯化；d. 价格低廉；e. 特殊需要。

(2) 细胞破碎　由于绝大多数蛋白质存在于各种生物的细胞之内，因而首先是如何破壁问题，通常可采用以下方法处理：

a. 化学法　碱或去污剂破碎法，有机溶剂提取法，酶解法（溶菌酶）和冰冻反复融化法等。

b. 物理法　热处理破裂法，渗透压破裂法，减压法，超声波震荡法，研磨法，压挤法，爆破法等。

有些存在于腺体内的蛋白，如从胰脏中提取胰岛素和胰蛋白酶，只要将组织绞碎就行。至于分离纯化存在于各种体液（如血浆、消化液）及乳汁和尿液中的蛋白质时就不存在细胞破碎问题。

(3) 提取　在提取过程中，最主要的是要兼顾到所要分离纯化的蛋白质的溶解度和稳定性问题：

a. 提取温度　一般在4～15℃左右，具体视该蛋白质的稳定性及所处环境而定。

b. 提取剂的选择　因所用蛋白质的性质不同，一般要考虑下列原则：该蛋白质溶解度最大；对该蛋白质稳定；有利于除去杂质；提取后有利于使该提取剂与蛋白质制品分离；提取剂易得价格低廉。

常用的提取剂为水、稀盐溶液、缓冲液、盐溶液、有机溶剂水溶液，尤其是一些拟球蛋白不溶于纯水，因而需用稀盐溶液提取。同时要考虑到pH（最好在中性）和盐浓度（低盐为好）。最常用的为稀盐溶液和缓冲液。有时为了在提取、分离过程中抑制其中某些蛋白酶的破坏作用，可采用适当的酸醇提取液，或加入适量的酶抑制剂。并配以在较低温度下进行操作。为了防止含自由巯基的蛋白质和酶在提取与分离过程中被氧化失活，在提取液中还要加入适量小分子还原剂如巯基乙醇，半胱氨酸，二巯基苏糖醇。为了使原来在亚细胞结构内处于结合状态的蛋白质、酶类（如脂蛋白和氧化呼吸链上的酶类）被解离下来，在提取液中要加入适量的去污剂（表面活性剂）。

有些生物材料，如豆类、种子和胰脏等含较大量的油脂，往往预先用低温丙酮脱脂，将蛋白质等成分制成丙酮粉。这样既除去了脂类物质，有利于以后的分离纯化，且也有利于一些不宜较久保存的生物材料制成易运输和保存的制品。

(4) 蛋白质的初级分离　大都采用一些经典的方法，如盐析法、有机溶剂沉淀法，等电点沉淀法，选择性变性法，复合物形成法和结晶等方法。这些方法一般操作方便，设备简单，易于掌握。经过这些操作步骤（选用其中一个方法，或同时连续选用2～3种方法，也可一种方法前后重复使用）可以使提取液中富含某种成分，残留下的少量杂质就可进一步进行分离除去。

(5) 蛋白质的进一步纯化

a. 层析法　根据分离原理不同可分为以下几种方法：如吸附层析法（人造沸石、羟基磷灰石、活性炭等），分配层析法（硅胶、硅藻土、纤维素和淀粉凝胶等），凝胶过滤层析法（交联葡聚糖凝胶、交联聚丙烯酰胺凝胶），离子交换层析法（离子交换树脂、离子交换纤维素、离子交换葡聚糖凝胶、离子交换琼脂糖凝胶等），疏水相互作用层析法（苯基-琼脂糖、辛醇-琼脂糖），亲和层析法（各种配基亲和吸附剂）和高效液相层析（HPLC），聚焦层析等。

b. 电泳法　根据不同原理可分为以下诸种方法：聚

丙烯酰胺凝胶电泳（板电泳或柱电泳形式）、等电点聚焦电泳、免疫电泳和毛细管电泳等。

c. 离心沉降法　包括密度梯度离心法。

d. 结晶法　将已获得比较纯的蛋白质溶液经过控制各种条件（pH、盐浓度、温度或有机溶剂浓度等）使其缓慢地达到过饱和状态，蛋白质即可结晶出来。从而极大地提高了该蛋白质的纯度。

(6) 非蛋白质成分的去除　脂类物质可采用有机溶剂抽提法或酶（脂肪酶）解法。糖类物质也可采用有机溶剂沉淀法或酶（糖苷酶）解法。小分子有机物质和无机盐可采用透析法、超滤法或凝胶过滤法。

(7) 浓缩　稀蛋白溶液易因表面张力而引起变性失活。同时也为了进一步纯化或保存，必须对所得蛋白质溶液进行浓缩。常用的有超滤浓缩法、超滤透析法、凝胶浓缩法、聚乙二醇浓缩法及减压真空浓缩法等。

(8) 冰冻干燥　为了便于运输和保存，大多数蛋白质制品最后通过冰冻干燥，作成疏松冻干粉保存。

在蛋白质分离纯化过程中，通常还应注意以下几方面的问题，并针对具体情况进行具体分析，妥善小心处置。

a. 尽量在中性和较低温度下进行。b. 防止自由巯基的氧化而导致失活。c. 防止有机溶剂引起变性。d. 防止去污剂引起变性。e. 防止细菌污染。f. 防止蛋白酶的破坏。g. 防止蛋白质稀溶液的自发变性。h. 防止有害金属沉淀蛋白质，如汞、铅等。

有关蛋白质的分离、纯化的一般程序和原则见图20，21，22，和表13。

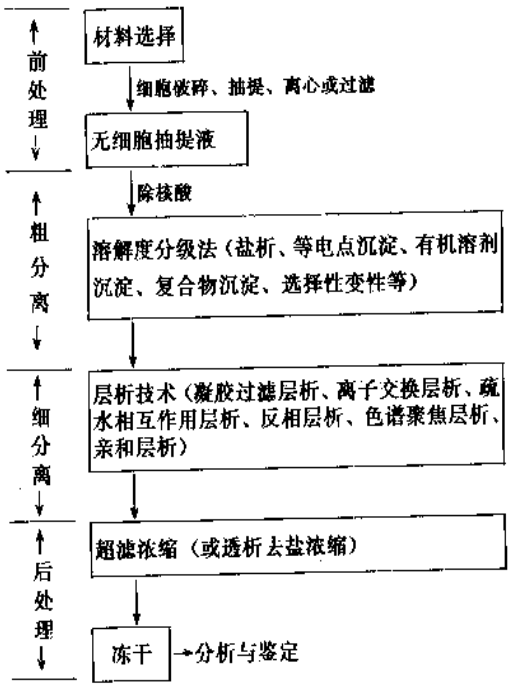


图20　蛋白质分离提纯的一般程序

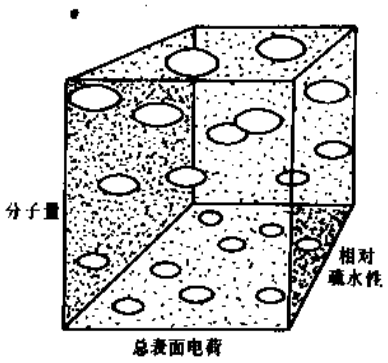


图21　一般球蛋白按其分子量、电荷和相对疏水性的理论分布图

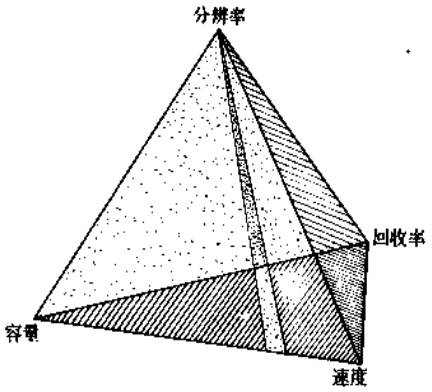


图22　根据四个相互间有影响的因素来选择最佳步骤

表13　蛋白质分离、纯化方法分类

原　理	方　法
溶解度不同	盐析法、有机溶剂沉淀法、等电点沉淀法、选择性变性和沉淀法、复合物沉淀法、结晶法、分配层析和吸附层析
分子形状和大小不同	凝胶过滤层析、凝胶电泳、超滤与透析、密度梯度离心
电离性质不同	离子交换层析、电泳、等电点聚焦层析、羟基磷灰石层析
疏水性不同，生物功能专一性不同	疏水相互作用层析、反相层析、亲和层析

5.1.2.　几种经典的分离、纯化方法[35~34,58~88]

早期用于蛋白质分离、纯化的方法，至今仍广泛使

用。其优点在于：

(1) 操作简便，设备简单；

(2) 适于大容量制备；

(3) 条件温和；

(4) 比较经济；

(5) 重复性好，尤其适用于蛋白质的初级分离和生产性制备。

其缺点是除个别实例外，一般来说难以获得高纯度产品。但是，如果科学地根据要分离蛋白质的理化性质及它与其它所混杂的物质在理化性质上的差异，选择其中某些分离、纯化方法，交叉或重复使用也可以在一定程度上达到满意的效果。

(1) 盐析法　大多数蛋白质溶液当盐含量达到一定浓度时，蛋白质分子就发生相互凝聚而产生沉淀，称之为盐析作用。发生盐析的原因有两个：一个是因为加入电解质使蛋白质分子所带电荷中和；另一个也是最主要的原因是由于盐的亲水性大于蛋白质的亲水性，彼此争夺水分子，导致蛋白质分子表面的水化层破坏，致使蛋白质分子颗粒之间彼此相互碰撞机会增加而导致絮凝和沉淀。

在盐析中常用中性盐，如硫酸铵、氯化钠等。而其中硫酸铵用得最广泛，因为它在水中溶解度大，且温度系数也较大，适用于较窄的分离范围。盐析通常是蛋白质分离尤其是初级分离中最常用的方法之一。如血浆蛋白质的分离，胰脏中各种蛋白质与酶的分离是最典型的实例[69]。所得蛋白质产品中含有较大量的盐，因而便于长期储存，也不易生长细菌，但如需进一步纯化，则必须设法除盐。

(2) 有机溶剂沉淀法　将一定量的亲水性有机溶剂如甲醇、乙醇和丙酮，加入蛋白质水溶液内，由于促使了溶液的介电常数下降，而使蛋白质分子颗粒间相反电荷之间吸引力增加，从而使蛋白质颗粒相互凝集而产生沉淀。介电常数与介质的极性有关，凡极性弱的分子具有低的介电常数，反之具有两性电解质性质的蛋白质溶液就具有较高的介电常数。

使用此法沉淀蛋白质需用亲水性溶剂，使用时要注意控制好温度（一般需在较低温度下进行）和边搅拌边缓慢地加入有机溶剂，以防止局部因浓度过浓而造成变性。同时也要考虑到所要分离蛋白质对有机溶剂的敏感性。

采用此法沉淀的蛋白质不但可以分级分离，达到纯化的目的，而且获得的蛋白质盐分较少，并处于无菌状态。且易干燥保存。本法尤其适于血浆蛋白质的分离与制备（配以对盐浓度，pH和温度的控制）。

(3) 等电点沉淀　部分蛋白质溶液，加入适量的酸或碱溶液，使溶液pH达到该蛋白质的等电点。由于不带电荷的蛋白质颗粒之间易发生凝聚而产生沉淀。此法也常用来纯化某些蛋白。此法操作简便，所获产品纯度较高，但收率不太高。另外，不是所有蛋白质在其等电点时都发生沉淀作用，因而使用此法有一定的局限性。有时，也可把等电点沉淀和盐析法结合起来，能得到良好的结果。

(4) 选择性变性　常用的有酸碱变性和热变性法，尤其是选择性热变性为最普遍。如所需要的蛋白质对热的稳定性比所混杂的其它蛋白质高，则可以将粗的组织提取液进行简单的热处理，使大部分不需要的蛋白质变性和沉淀出来。因多数蛋白质都易热变性，因此提纯的效率很高。

(5) 复合物的形成　通过形成复合物的方法来纯化蛋白质有几种途径，例如利用蛋白质与各种阴、阳离子形成微溶的盐（如胰岛素的苦味酸盐），蛋白质与三氯乙酸、磷钨酸形成的盐等。又如蛋白质也可以与其它诸如核酸、蛋白质这样具有电介质性质的大分子结合成不溶性复合物（如核蛋白、胰岛素鱼精蛋白硫酸盐、抗原与抗体复合物等）。还有如酶与抑制剂的复合物也可用来纯化酶。

5.1.3. 常用蛋白质的纯化方法[33~34,68~84]

(1) 利用分子形状和大小不同的分离方法　蛋白质分子有的细长似纤维状，有的则似圆球状，形状很不相同。蛋白质分子量从6×10^3～$(1\sim10)\times10^6$，大小各异。利用蛋白质类的这一差别，可用以下几种方法进行分离纯化。

a. 超滤[34]　利用各种不同质地的纤维素制成孔径大小不同的膜，一般可分级蛋白质分子量为1×10^3，5×10^3，10×10^3，30×10^3，100×10^3等的超滤膜因此假如要提纯某一蛋白质，可以选用微孔孔径不同的两种膜，一种膜孔小于它的分子量，能使需要的蛋白质全部截住，而让小于它的分子量的蛋白质滤掉，然后将截在膜上的蛋白质再转移到孔较大的膜上，使所需要蛋白质正好流过微孔然后收集起来，而分子量大的则仍被截留在膜上，从而达到纯化的目的。由于此法条件温和，一般不易招致失活，样品损失也少，且可大规模用于生产。所以，目前使用较广，常用的超滤设备有膜搅拌式和中孔纤维卷筒式两类，可任意选用。

b. 密度梯度（区带）离心[82]　蛋白质颗粒的沉降不仅取决于它的大小，也取决于它的密度。如果蛋白质颗粒在具有密度梯度的介质中离心时，质量和密度大的颗粒比质量和密度小的颗粒沉降得快，并且每种蛋白质颗粒沉降到与自身密度相等的介质梯度时，即停止不前。最后各种蛋白在离心管中被分离成各自独立的区带。分成区带的蛋白质可以在离心管底刺一小孔逐滴放出，分部收集，每个组分进行小样分析，以确定区带位置。常用的密度梯度为蔗糖梯度，在离心管底的密度最大，向上

逐渐减小。待分离的蛋白质混合物平铺在梯度的顶端。离心采用高速水平转头进行离心。这种技术实际上不仅广泛地应用于蛋白质、核酸等高分子的分离，而且也可用于细胞和病毒颗粒的分离。

c. 凝胶过滤层析（GFC）[74~75]　它是根据分子大小分离蛋白质混合物的最有效的方法之一。它是60年代发展起来的，利用此技术不单能简易地用来测定蛋白质的分子量，还能用于不同分子量的蛋白质之间的分离与纯化。当前已广泛地应用于生物技术各领域中产品的分离与纯化。

它对蛋白质的分离与纯化是通过柱层析来实现的。柱中填充料是高度水化的惰性多聚物，最常用的有葡聚糖凝胶、聚丙烯酰胺凝胶和琼脂糖凝胶。瑞典 Pharmacia 公司的商品分别为 Sephadex 和 Sepharose。前者是由一定大小分子的葡聚糖（右旋糖苷）经环氧氯丙烷作为交联剂，按一定比例交联而成不同孔隙度的立体网状结构的圆珠形凝胶，它不溶于水。它的网眼（孔隙）大小可以通过控制交联剂与葡聚糖的配比来达到。SephadexG 型系列产品，可以根据其不同型号的葡聚糖凝胶用来分离和纯化分子大小不同的蛋白质。

除 SephadexG 系列外，类似的尚有美国 Bio-Rad 公司的商品 Bio-GelP 系列，它是由聚丙烯酰胺交联而成不同孔隙度的凝胶，使用效果与 SephadexG 系列基本相同。葡聚糖用亚甲双丙烯酰胺交联，可得到网状结构的产品 Sephacryl HR S 系列，由于它化学稳定性好流速快，分辨率高，适用于某些变性剂和亲水有机溶剂系统。所以使用效果比上述 Sephadex G 系列要好。另一种琼脂糖凝胶 Sepharose 系列（6B、4B 和 2B），它的突出特点是可以分离葡聚糖凝胶所不能分离的大分子，因此它是葡聚糖凝胶的补充，使凝胶层析的分离区间在大分子和病毒颗粒之间。其最大范围可达分子量 10^8。由于这种凝胶与前几种不同，它不是化学键（共价）交联的，而主要是依靠多糖长链间的次级键即氢键来稳定网状结构的。因此它的稳定性远不如葡聚糖凝胶，强酸强碱可使其破坏。最好将使用条件控制在 pH4.0～9.0 之间，温度在 0～4℃之间。针对 Sepharose 的不稳定性，Phamacia 公司还生产了一种新的产品，名为 Sepharose CL 系列，它由 Sepharose 进一步交联而成。从而大大提高了其化学稳定性，但使用范围仍与 Sepharose 相同。

由于凝胶过滤层析设备简单，操作易行，流速快，周期短，分离效果好，重复性能好，而且由于采用的分离介质都是一些不带电荷的吸附作用极弱的凝胶物质，分离条件十分温和，因此特别适用于不稳定的蛋白质样品。它既可以用于微量分离分析，也可用于工业化大规模生产。

（2）利用电离性质不同的分离方法　蛋白质的可电离基团有羧基、氨基、咪唑基、胍基、酚基和吲哚基。它们的 pK 各不相同。由于电离基团的组成及它们在分子中的暴露情况不同，蛋白质与蛋白质之间的带电情况是不同的。这种性质上的差别是蛋白质分离方法的重要依据之一。根据蛋白质这方面的特性来分离、分析蛋白质混合物的方法有电泳法、离子交换层析法、色谱聚焦层析法和羟基磷灰石层析法等。

a. 电泳法[33~34,53,83,85]　蛋白质在电场中移动的速度取决于蛋白质分子所带的净电荷以及分子大小与形状。一般在相同分子大小和形状的前提下，所带净电荷为正的蛋白质分子往阴极移动，同时，所带电荷越多移动距离越远。根据此原理而建立的不同电泳方法有以下几种：

柱电泳　采用的惰性支持物有淀粉凝胶、琼脂糖凝胶和聚丙烯酰胺凝胶。柱上下两端接上正负电极，被分离样品在电泳后即分布在柱的不同部位。电泳结束后，选用适当洗脱剂即可将它们分别洗脱下来，分离量可根据柱容量，最大可一次分离数十克样品。

平板电泳　如将惰性支持物铺成平板式，进行电泳，则设备更为简单，操作方便，样品可多可少。也是蛋白质分离分析常用的方法之一。

等电点聚焦电泳　它的特点是将支持物凝胶预先制成 pH 梯度，蛋白质混合物在这种凝胶上进行电泳时，每种蛋白质成分将移向并"聚焦"在等于其等电点的 pH 梯度处形成一个明显的区带。等电聚焦的分辨率是很高的，因而它多用于分析，但也能用来分离制备和纯化少量蛋白质。

b. 离子交换层析法（IEC）[76~77]　是在特定 pH 和离子强度下，利用蛋白质的带电性质不同来分离蛋白质的最常用的方法。离子交换剂的基本结构是在水不溶性多孔状大分子载体上接上离子交换基团。大分子载体如交联聚苯乙烯等（离子交换树脂）、纤维素（离子交换纤维素）、葡聚糖凝胶 Sephadex（离子交换葡聚糖凝胶）以及交联琼脂糖 Sepharose Cl.（离子交换琼脂糖）等。可被交换的基团如羧基（弱酸型）、磷酸基（中等酸型）、磺酸基（强酸型）等阳离子交换基团，也可以是氨基（弱碱性）或季胺基（强碱型）等阴离子交换基团。

离子交换层析法是近代纯化蛋白质的最重要的方法之一。从小至分析，大到工业化大生产，而且还具有相当的自动化水平。

早期使用的离子交换剂的载体是合成树脂，其孔隙小且是疏水性的，对蛋白质交换能力差，有时吸附又很牢固，不易被定量洗脱。因而回收率低。有时还对蛋白质有破坏作用。60年代起多用纤维素离子交换剂来代替。由于后者属亲水性大孔网状结构，对蛋白质有较大的交换量，且条件很温和，因而已广泛地应用于蛋白质的分离纯化。商品有美国 Whatman，CM11，CM22，CM32，CM52（羧甲基，弱酸性阳离子）；DE11，DE22，DE32，DE52（二乙氨基乙基，弱碱性阴离子）等，但它的不足

之处在于纤维素具有较高的非特异性吸附作用，影响蛋白质样品的进一步纯化。自70年代又较多使用离子交换葡聚糖凝胶和离子交换琼脂糖凝胶。因为后两者不单非特异性吸附较低，且尚有分子筛作用。因而分离效果更佳。成为目前最常用的方法。商品有瑞典 Pharmacia 公司的 CM-SephadexG-25， CM-SephadexC-50， DEAE-SephadexA-25，和 DEAE-SephadexA-50，CM-Sepharose CL-6B，DEAE-Sepharose CL 6B 等产品。值得提出的是近来。Pharmacia 公司又推出一系列新的离子交换琼脂糖凝胶，其母体 Sepharose Fast Flow 系由 Sepharose 进一步交联而成。如 CM-Sepharose FF，S-Sepharose FF，DEAE-Sepharose FF 和 Q-Sepharose FF。它们具有更好的性能，如交换容量大，分辨率高，流速快，化学稳定性好，在各种 pH、盐浓度洗脱条件下体积几乎不发生变化。以及再生简易，因而效果甚佳，完全可以代替以往的离子交换葡聚糖凝胶和离子交换琼脂糖凝胶（见离子交换和离子交换树脂）。

上样吸附前所用平衡缓冲液除根据所选择的离子交换剂的性质和被分离样品所规定的 pH 外，离子浓度尽量低些，一般为 0.005～0.05mol 之间。可以采用改变洗脱液的 pH 或增加盐浓度；也可以同时改变 pH 和增加盐浓度来进行洗脱。增加盐浓度可以通过直接增加平衡缓冲液的离子浓度，也可以增加 NaCl 浓度来实现。洗脱方式可以采用逐步洗脱法或梯度洗脱法。后者又可以根据需要采用直线（盐或 pH）梯度，也可利用电脑控制，形成复杂的多种形式的梯度方式。有时，被吸附样品量大，还可采用浴式搅拌吸附，然后将吸附后的离子交换剂经洗涤后再装柱，在柱上进行洗脱。

洗脱物经分析后，可合并所要的分段，通过超滤浓缩去盐后冰冻干燥成冻干粉。也可用硫酸铵盐析后，经透析去盐进行冰冻干燥。

c. 色谱聚焦层析（CC）[85] 色谱聚焦也是依靠蛋白质的电荷进行分离的液相层析技术。色谱聚焦和等电聚焦（IEF）的分离原理相同也是根据等电点差异来分离蛋白质的。利用强电荷的离子交换基团的缓冲力和用含大量不同电荷物质的特定缓冲液滴定，可以形成自然的线性 pH 梯度，这使得结合的蛋白质样品可以按等电点的顺序洗脱。典型的荷正电的阴离子交换剂可使其产生一个分离范围为 3 个 pH 单位（如 4～7，7～9，等）的递降梯度。离子交换剂先用起始缓冲液平衡使其具有高 pH 值。样品在一个低 pH 洗脱液中加到柱上。不同 pI 的蛋白质在与离子交换剂结合前会移动不同的距离。它们结合在 pH 稍大于 pI 的地方，直到 pH 梯度变化到那里的 pH 值小于 pI。这种结合与解离的过程在柱中不断重复使蛋白质聚焦，直到它们到了各自的 pI 附近。虽然色谱聚焦没有 IEF 那样精确和高分辨率，但它为蛋白质纯化提供了一个具有适度容量的重要分离方法。

d. 羟基磷灰石层析（HC）[84] 它也是一种依靠蛋白质的电荷进行分离的液相层析技术。羟基磷灰石是无机磷酸钙的结晶，已证明它是一种可用于纯化蛋白质和其它生物多聚物的独特物质。羟基磷灰石上的荷电基团与蛋白质样品中的荷电基团的相互作用尽管与蛋白质的 pI 无关。但对结合和洗脱有重大影响。结合的亲合力虽然是蛋白质电荷密度、荷质比的函数，蛋白质间构型差异在层析行为上也有重要作用。蛋白质在低离子强度的磷酸缓冲液中和中性 pH 时同载体结合。在缓冲液浓度增加时被洗脱。羟基磷灰石层析经常在其它层析法或电泳法无法分辨蛋白质成分的场合使用。

（3）疏水相互作用层析（HIC）[84] 疏水相互作用层析是利用疏水性不同的分离方法，可以不变性地分离不稳定蛋白质的纯化技术。其机理与反相层析相似，只是用水溶性的缓冲液代替有机溶剂。在高盐条件下，键合相与蛋白质表面的疏水区相互作用使之被 HIC 支持物所保留。蛋白质能以很高的产率在低盐浓度下洗脱下来。HIC 方法是很典型地使用有固定 pH 和逆降的盐浓度梯度的缓冲液，根据疏水相互作用的程度来洗脱样品中的组分。疏水相互作用程度最小的将最先被洗脱下来，而疏水相互作用程度最大的最后洗脱。HIC 载体应选用有足够的疏水性以保留住目标蛋白，若疏水性过强会使蛋白质在水溶性条件下，被不可逆吸附，因而不得不采用会使蛋白质变性的有机溶剂来洗脱。疏水相互作用层析可以广泛地用于各种蛋白质，尤其是膜蛋白。常用的层析介质如 Phenyl Sepharose Fast Flow，Octyl Sepharose CL-4B。

使各分离步骤间衔接的最好方法之一是利用 HIC 和 IEC 技术的互补性。离子交换步骤的高盐洗脱物较适于疏水支持物的加样。有时为了 HIC 更有效的结合还要加盐。同样 HIC 步骤得到的低盐洗脱物通常也适于离子交换。为保证完全的离子结合，HIC 的洗脱物在加到离子交换柱上之前有时可能要适当稀释。这两种技术的联合使用，为人们提供了一种只需很少样品并且蛋白质的损失也很小的分离方法。

（4）亲和层析（AC） 此法是以高度专一性的生物学功能为基础的分离方法[78～79]。如抗原与抗体，酶与抑制剂，酶与辅酶，蛋白激素与其受体等，都体现了以生物学功能为基础的蛋白质分子相互间的作用。如以矛盾一方作为配基，通过活化某些载体并将其共价偶联于固相载体上，即为具有高度专一性的亲和吸附剂，利用一般层析技术，即可用于分离纯化某些蛋白质，这就是亲和层析法（见图 23）[76]。由于此法建立于高度专一性的生物学功能上，所以纯化样品效率相当高。同时条件温和，操作简便，现已广泛地应用于蛋白质的分离、纯化，尤其对那些分子量相近，所负电荷性质也十分接近的蛋白质制品。

a. 载体的选择 要选择亲和层析用的载体，必需具

备以下特性，其中包括要求水不溶性，多孔亲水性强，化学惰性大而又要求保留有一定的化学反应基团，机械性能好，颗粒大小均一，非特异性吸附最低和具有抗细菌侵蚀等。早期使用的纤维素因非特异性吸附高不太合用，现已改用交联葡聚糖、琼脂糖、交联琼脂糖、聚丙烯酰胺凝胶、聚乙烯亲水性凝胶，乃至硅胶和多孔玻璃等。

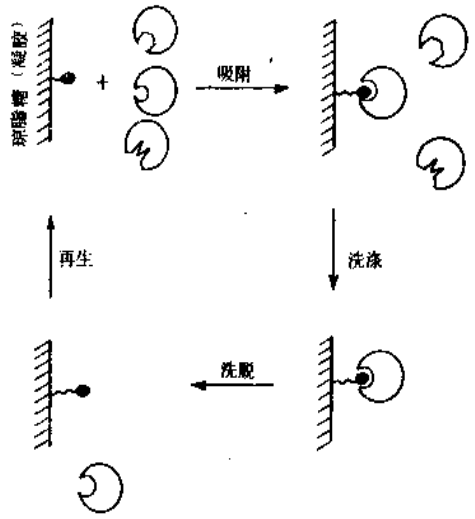


图23　亲和层析原理

b. 活化方法　多用共价偶联法，例如溴化氰活化法，环氧乙烷活化法，咪唑基氨基甲酸酯法，羧基二咪唑基法，对甲苯磺酰法和二乙烯基砜法等。

c. 配基的选择　完全由要分离的蛋白质而定。配基有的是蛋白质，也有的是肽或合成小分子。

d. 偶联　不同活化方法所要求偶联的方法也略有不同。一般在碱性条件下，将活化后的载体与配基按一定比例混合进行反应。

e. 空间臂　若配基为小分子，则在偶联配基之前，需将活化载体键合上一定长度的空间臂，一般以C_8～C_{12}化学惰性的脂肪族长链为宜，然后再偶联配基，以减少空间阻碍。

f. 洗脱　一般改变pH和增加盐浓度即可，有时需用浓的配基或类似物来洗脱，如吸附牢固，则需用变性剂如脲、胍或硫氰酸铵来进行解析。

目前已有各种活化载体、中间体和亲和吸附剂出售，如瑞典phamacia公司，美国Bio-Rad公司，Piecee公司和Sigma公司等。其中最常用的有免疫亲和层析、Pratein A Sepharose CL-4B、Protein G Sepharose Fast Flow和Con A Sepharose，用于纯化各种免疫球蛋白及其亚型。金属螯合亲和层析有Chelating Sepharose用于纯化含金属的蛋白质和酶。共价亲和层析有Activited Thiol Sepharose，Thiopropyl Sepharose用于纯化含巯基的蛋白质和酶。此外，如硼酸基-Sepharose用于纯化糖蛋白和核酸类化合物，AMP-Sepharose用于纯化脱氢酶，Blue Sepharose用于纯化清蛋白和各种酶类等。

(5) 高效液相层析（HPLC）[80,84]　经典的常压液相层析使用的是大颗粒、易碎的支持物，如上述的纤维素、葡聚糖、琼脂糖和聚丙烯酰胺。它们只能提供较低的分辨率并需花费较长的时间。但若使用高效快速液相层析技术可使分辨率大幅度提高。时间也可缩短至数十分钟。其区别主要是采用较高的压力和耐高温的层析介质。后者一般为较硬的小颗粒大孔径的支持物。这些介质既可以用硅胶也可以用乙烯多聚物。与以往多聚物相比主要区别在于，硅胶有极强的刚性和机械强度，多聚物在碱性pH环境下，有较好的稳定性，但细颗粒多聚物填料比较贵。由于硅胶表面带有阴离子，因此它们通常都涂有疏水覆盖层，最好是共价结合的，这使表面不易变性。并可在分离蛋白质时减小非特异性吸附。高效液相层析的样品用量为每次几μg到几克。标准的操作时间少于1h。同大规模制备性的软胶技术相比它有较高的产率。它更重要的优点还在于速度快，重复性好，分辨率高，选择性范围广，条件易优化，具有实现自动化的可能性，这导致HPLC技术在纯化和分析蛋白质的领域的应用飞速增长。

HPLC因采用的层析柱不同，又可细分为：高效反相层析（HPRPC）；高效凝胶过滤层析（HPGFC）；高速离子交换层析（HPIEC）；高效疏水相互作用层析（HPHIC）；高效亲和层析（HPAC）。

现将常压液相层析（LC）与高效液相层析（HPLC）的特点列于表14。

表14　常压液相层析（LC）与高效液相层析（HPLC）

常压液相层析（LC）	高效液相层析（HPLC）
非坚固支持物	坚固支持物，表面修饰过
大颗粒，低流速	小颗粒，高流速
分辨率较高，生物活性回收率较高	高分辨率，生物活性回收率高
分离时间非常长	周转时间较快
样品区带被稀释	样品区带被浓缩

瑞典Phamacia-LKB公司还提供一种介于这两者之间的“快速蛋白质液相色谱系统（FPLC），它除了可作为一般常压液相层析之用外，还可部分代替HPLC，即在中压条件下，可比HPLC更大规模地进行层析分离，因而可在较高收率条件下进行定量的分离制备，也可作为在中试层析（Biopilot System）和工业生产规模层析（Bioprocess System）前作预备分离试验用。

表15 蛋白质的测定方法[49]

方 法	分析项目	说 明	参考文献
Kjeldahl 定氮法	样品在催化剂的催化下用 H_2SO_4 加热消化，分离氨，以测定N	作为食品和饲料的标准操作方法。可自动化操作，能用微量样品 蛋白质=N×6.25	[86～87]
其它元素测定法	甲状腺球蛋白的碘、铁蛋白、血红蛋白的铁等，直接测定有关元素，用来定量测定蛋白质	仅适用于组成已知的蛋白质	[87]
氨基酸总量测定法	用离子交换层析法测定全部氨基酸组成，由氨基酸总量估算蛋白质总量	水解中被破坏的氨基酸需作校正	[88～89]
特殊氨基酸测定法	用特定的氨基酸的显色反应测定蛋白质总量	因各种蛋白质的氨基酸组成不同，每一种蛋白质都必需有一个标准	[87]
Lowry 改良法测定肽键	采用双缩脲试剂和酚试剂(磷钼酸、磷钨酸混合液)反应的结合法	嘌呤、水杨酸盐和 Tris 缓冲液有干扰，能定量少于 1μg 蛋白质。适合于血清蛋白的测定	[87,90]
染料结合法	染料与蛋白质碱性基团结合，测定蛋白质加入前后的颜色变化	该操作是经验性的，其结果很大程度上随蛋白质分子中染料结合部位的数量变动	[91～92]
完整大分子活性测定法	酶、激素的生物活性，每单位蛋白质的活性可表示其纯度。分析技术能够覆盖分离技术	各个蛋白质都有其专一性。如免疫电泳，放射免疫，酶活性测定	[92～94]
紫外吸收	280nm 有最大吸收，主要是芳香族氨基酸。肽键和氨基酸在 230nm 以下有最大吸收，但核酸可引起干扰	金属蛋白质如铁蛋白中的金属对紫外有强烈的吸收，会导致错误结果	[87,95]
近红外反射光谱(NIRS)	与蛋白质含量相应成比例	在植物育种过程中，谷类和豆类中蛋白质含量的测定，但必须标准化	[96]

5.2. 蛋白质的分析与纯度鉴定[31～35]

5.2.1. 蛋白质的分析

(1) 蛋白质的一般测定方法 蛋白质的一般测定方法详见表15。

(2) 免疫分析法[97～99] 由于抗原与抗体反应的高度专一性和灵敏性，利用免疫反应来测定各种蛋白质含量的免疫分析法也日益被广泛使用，且日益趋向微量化。具体有以下几种方法。

a. 放射免疫分析法 (RIA) 将被测定的同种蛋白质标准样品，用 I^{125} 标记，然后与未知待测样品混合，并与其特异性抗体进行竞争性结合。在此反应体系中，当待测样品量增加时，已标记的标准样品中总抗原所占比例就将减少，并与加入待测样品量成函数关系。加入二级抗体使复合物沉淀，离心分离结合相与游离相。根据已知标准品量和结合率的百分比，绘出标准曲线，从标准曲线上可以查出被测样品中该蛋白质的实际含量，此法称饱和分析法。其灵敏度可达 ng 以下，此法所用多种临床检验药物有胰岛素放免试剂盒，人绒毛膜促性腺激素 (HCG) 试剂盒等。此法虽然十分灵敏，但需用测定同位素的专用仪器和一定的防护措施，且同位素标记物有一定的寿命，不易长期保存。

b. 酶联免疫吸附法 (ELISA) 一般在塑制96孔板内进行操作，首先将被测蛋白质样品配成一定浓度的溶液，并加入96孔板的小池内，使蛋白吸附于池壁上，然后加入其抗体并使之彼此结合，再与预先同酶（辣根过氧化物酶或碱性磷酸酶）共价偶联的二级抗体结合。这样，只要加入酶的底物，根据酶的活性大小即可测出蛋白质的含量，由于此法高度灵敏又相当专一，且没有同位素污染问题，试剂盒也可保持较长时间，因而是目前代替 RIA，使用最广泛的方法。如 HCG 试剂盒等已广泛地应用于临床，其检出量也可达 ng 以下。

c. 蛋白质转渍电泳技术 将待测蛋白质样品进行常规的十二烷基磺酸钠-聚丙烯酰胺凝胶电泳 (SDS-PAGE)，然后将电泳后未染色的聚丙烯酰胺凝胶取下，紧密地覆盖于硝酸纤维素薄膜上，用蛋白质转渍电泳仪，进行转渍电泳。当被测蛋白质全部转移于硝酸纤维素膜上后，用牛血清清蛋白 (BSA) 溶液浸泡，使膜上没有蛋白条带的地方都被 BSA 所填满，然后再用该待测样品的抗体溶液浸泡使之与相应蛋白条带结合，然后再浸泡于预先已共价偶联上酶（辣根过氧化物酶，或碱性磷酸酶）的

二级抗体中并与之再次结合，最后浸泡于酶底物反应液内进行显色。此法既可在膜上呈现被测蛋白质的条带，又可进行定量测定。此法与ELISA原理相似，但它不仅能定量测定蛋白质，且也能检测其纯度，其最小检测量也可达ng水平。

d. 生物素—抗生蛋白或生物素—抗生蛋白链菌素系统　由于生物素与抗生蛋白具有高度专一性，且与抗原-抗体免疫系统结合起来可以大大地提高原测试方法的灵敏度因此已被广泛采用。具体方法是先将被测蛋白质与其抗体相结合，然后再与预先用生物素标记好的二级抗体结合。后者就可与抗生蛋白进行结合，而此抗生蛋白可预先与已与酶标记的生物素相结合，这样成为一个特殊的系统。根据标记的酶活性即可用来测定蛋白质含量。又由于每个抗生蛋白可同时结合四个生物素，这样就提高了灵敏度。另外，除与抗生蛋白结合的生物素化的标记酶外，同时也可标记荧光化合物、同位素化合物和染色化合物等，并可采用多种不同的测定方法。因而此法是目前最灵敏的测定蛋白质含量的方法。抗生蛋白链菌素与抗生蛋白相似，专与生物素结合，但它非特异性结合要比抗生蛋白少，同样可用于多种免疫检测系统。

5.2.2.　蛋白质的纯度鉴定[31~35]

一般常用方法如下：

(1) 十二烷基磺酸钠-聚丙烯酰胺凝胶电泳（SDS-PAGE）[52]　在电泳条件下，所有蛋白质样品都呈强酸性，带众多的负电荷，且向正极泳动，不同大小的分子泳动的距离不同，用溴酚蓝，或考马氏蓝显色后，即可呈现出距原点不同距离的条带，若同时用不同分子量的标准蛋白进行电泳并进行比较则可定量判断出待分析样品的纯度，一般灵敏度约在10μg左右。若用银盐染色则可使灵敏度提高10～15倍。

(2) 高效液相层析（HPLC）[80,84]　可根据需要选择相应分离范围的凝胶过滤层析柱或反相层析柱进行层析，然后根据峰出现的时间与已知标准样品谱图进行对照，即可进行定性或定量检测。

(3) 比活性测定　用此法可分别测定生物活性如酶活性、激素活性等和蛋白量，计算出比活性（活性单位/mg蛋白）。凡经过多次纯化，其比活性达到恒定值时，即证明它为均一的。

(4) 蛋白转渍电泳　见上述。

(5) 酶谱分析[106]　将被测样品与标准样品在同样条件下，用一种或几种不同性质的蛋白酶进行局部降解，然后将所得混合肽各自进行HPLC分析或进行电泳-层析双相分析（指纹图谱）。通过比较即可发现样品之纯度。

(6) 末端基分析　一般多采用N末端基分析，若出现多种末端基，则按该蛋白质克分子量来计算。凡末端基远低于1mol量的，则皆可认为有杂蛋白存在。

6.　蛋白质的生物合成[33,49,101~102]

6.1.　蛋白质生物合成中遗传信息的传递

蛋白质生物合成与核酸有密切关系。其中脱氧核糖核酸（DNA）虽然不直接参与蛋白质的合成，但它却控制着蛋白质合成的遗传信息。现已知每种蛋白质在其生物合成时都需有一个专一的模板，即遗传密码，来传递其结构信息，此DNA称之为该蛋白质的基因。DNA分子中每三个碱基编码其蛋白质分子中的一个氨基酸，这称为三联密码子（表16），以DNA为模板首先转录合成其信使核糖核酸（mRNA），即蛋白质合成的直接模板，通过它才能使DNA上储存的遗传信息传递给蛋白质。过去曾认为生物的遗传信息只由DNA→mRNA→多肽链单向传递，这就是DNA中心法则。但是随着反向转录酶的发现，肯定了某些病毒能够以RNA为模板合成互补DNA。这就完善和补充了DNA中心法则。现图示（图24）如下，说明DNA，RNA和蛋白质三者之间在遗传信息传递上的相互关系。

其中实线表示信息传递的主流，虚线表示有限的生物中发生的现象。

表16　遗传密码字典①[33]

5′-磷酸末端的碱基	中间的碱基				3′-OH基末端的碱基
	U	C	A	G	
U	苯丙氨酸	丝氨酸	酪氨酸	半胱氨酸	U
	苯丙氨酸	丝氨酸	酪氨酸	半胱氨酸	C
	亮氨酸	丝氨酸	终止信号	终止信号	A
	亮氨酸	丝氨酸	终止信号	色氨酸	G
C	亮氨酸	脯氨酸	组氨酸	精氨酸	U
	亮氨酸	脯氨酸	组氨酸	精氨酸	C
	亮氨酸	脯氨酸	谷酰胺	精氨酸	A
	亮氨酸	脯氨酸	谷酰胺	精氨酸	G
A	异亮氨酸	苏氨酸	天冬酰胺	丝氨酸	U
	异亮氨酸	苏氨酸	天冬酰胺	丝氨酸	C
	异亮氨酸	苏氨酸	赖氨酸	精氨酸	A
	甲硫氨酸和甲酰甲硫氨酸	苏氨酸	赖氨酸	粗氨酸	G
G	缬氨酸	丙氨酸	天门冬氨酸	甘氨酸	U
	缬氨酸	丙氨酸	天门冬氨酸	甘氨酸	C
	缬氨酸	丙氨酸	谷氨酸	甘氨酸	A
	缬氨酸	丙氨酸	谷氨酸	甘氨酸	G

① 密码子的阅读方向5′→3′，如UUA＝pUpU pA_{OH}＝亮氨酸。AUG为起始密码子。

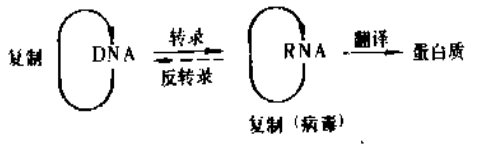


图 24 DNA、RNA 和蛋白质之间在传递遗传信息上的相互关系[33]

6.2. 蛋白质生物合成的步骤

由 mRNA 翻译成蛋白质多肽链一般可分为以下五个步骤：

6.2.1. 氨基酸的活化

各种氨基酸在掺入肽链以前必须活化以获得额外的能量。活化反应是在专门的氨酰-转移核糖核酸（tRNA）合成酶催化下完成的。活化了的氨基酸与 tRNA 形成氨酰-tRNA。这一反应在可溶性细胞质内完成。活化反应分两步进行：

（1）氨基酸-磷酸腺苷（AMP）-酶复合物的形成：

$$ATP+氨基酸\text{-}酶 \xrightleftharpoons[]{Mg^{2+}} 氨基酸\ AMP\text{-}酶+焦磷酸\ (PPi)$$

（2）氨基酸从氨基酸-AMP-酶复合物上转移到相应的 tRNA 上，形成氨酰-tRNA。

氨基酸-AMP-酶＋tRNA→氨酰-tRNA＋AMP＋酶

氨酰-tRNA 合成酶具有很高的专一性，原则上每种氨基酸都有一个专一的酶，且只作用于 L-氨基酸，对 D-氨基酸不作用。

6.2.2. 肽链合成的起始

大肠杆菌及其它原核细胞中，几乎所有蛋白质合成都始自甲硫氨酸，但并不是以甲硫氨酰-tRNA 作起始物，而是经甲酰化后以 *N*-甲酰甲硫氨酰-tRNA 的形式作为肽链合成的起始物。肽链合成完毕后，有专门的酶将 *N*-甲酰甲硫氨酸从肽链的 N 端切除。

真核细胞中，肽链合成的起始要复杂一些。它有独特的起始 tRNA。需要为数众多的起始因子。除了三磷酸鸟苷（GTP）外，还需要有 ATP 参加。真核细胞的起始密码子也是 AUG，起始氨基酸也是甲硫氨基酸，但不必预先甲酰化。

6.2.3. 肽链的延伸

肽链的延伸分三步进行：1）一个新进入的氨酰-tRNA 结合到 70S 核糖体的 A 位点上；2）肽键的形成，即肽酰基从 P 位点转移到 A 位点，同时形成一个新的肽键；3）移位即核糖体沿 mRNA（5′→3′）作相对的移动。每次移位的距离为一个密码子的距离。肽链延伸的过程每重复一次，肽链就延伸一个氨基酸残基的长度。可以简单表示如下：

氨基酸-tRNA＋多核糖体→多肽→多核糖体复合物。

这里 tRNA 上的反密码子准确地与 mRNA 上的对应的密码相结合。

6.2.4. 肽链合成的终止和释放

肽链合成的终止包括两个步骤：1）对 mRNA 上的终止信号的识别。2）完工的肽酰-tRNA 酯键的水解以使新合成的肽链释放出来。可概括为：

肽链→多核糖体复合物→多肽＋多核糖体

mRNA 上肽链合成终止密码子为 UAA，UAG，UGA（U：尿嘧啶，A：腺嘌呤，G：鸟便嘌呤），同时还需要鸟苷三磷酸（GTP）和蛋白质释放因子，后者能识别终止密码 UAA，UAG 和 UGA。

6.2.5. 肽链合成后的加工处理

肽链合成后还要经过若干加工处理才能使所合成的蛋白质具有一定的生物活性。这种后加工在细胞代谢的调节上起重要作用。后加工的种类很多，如：

N 端的甲酰甲硫氨酸的切除；

二硫键的形成；

氨基酸的修饰肽链合成后，由专门酶修饰某些天然氨基酸成特殊氨基酸（如羟基化氨基酸等）；

切去一段肽链 如某些酶原、激素原的激活；真核细胞合成的蛋白质的分泌；

其它加工如甲基化、乙酰化、磷酸化、糖基化等。

肽链合成后的加工详见图 25。

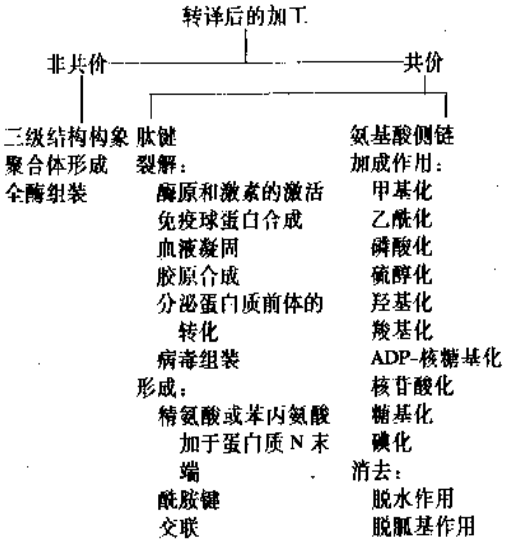


图 25 蛋白质转译后的加工反应[102]

7. 蛋白质的营养[49,103~105]

成年人体中含18%的蛋白质，这些蛋白质在人体内并不是固定不变的，而是程度不同地、不断反复地进行分解与合成，这样才能基本上保持一定数量。蛋白质分解后生成的氨基酸，其中一部分重新参与合成蛋白质，一部分氧化供能，转化为其它含氮物质，生成尿等排出体外。蛋白质代谢的主要途径如图26所示：

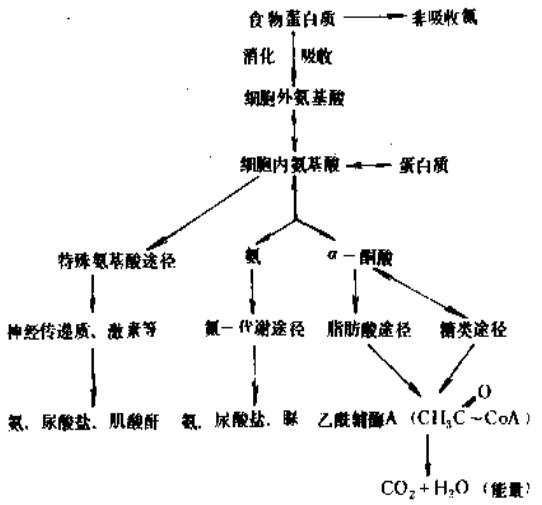


图26　食物蛋白质主要代谢途径简图[49]

7.1. 食物蛋白质的质量评定

7.1.1. 生物价（BV）[105]和净利用率（N.P.U.）

生物价是指食物蛋白质在体内的利用率，是评定食物蛋白质营养价值的最常用的指标之一。

$$生物价=\frac{氮的保留量}{氮的吸收量}\times 100$$

式中　氮的保留量＝摄入N－（粪便N－无蛋白时的粪便N）－（尿N－无蛋白质时的尿N）；

氮的吸收量＝摄入N－（粪便N－无蛋白时的粪便N）。

表17列出了几种常用食物蛋白质的生物价。

不同食物中组成蛋白质的氨基酸不同。取长补短，合理搭配，可提高蛋白质的生物价。特别是动、植物蛋白质混用，生物价的提高更明显。这称为蛋白质的互补作用。

将食物蛋白质的生物价与其消化率综合评定，称为蛋白质的净利用率（N.P.U.）。其关系式如下：

N.P.U.＝BV×消化率

表17　几种常用食物蛋白质的生物价[104]

品种	生物价	品种	生物价	品种	生物价	品种	生物价
鸡蛋	94	牛心	74	小麦	67	红薯	72
蛋清	83	水牛肉	62	大麦	64	花生	59
牛奶	85	猪肉	74	面粉	52	大豆（生）	57
牛肝	77	虾	77	玉米	60	大豆（熟）	64
牛肾	77	鱼	76	绿豆	58	芝麻	71
牛肉	76	大米	77	马铃薯	67		

7.1.2. 化学分

目前国际上常用“化学分”（或氨基酸评分）作为评定食物蛋白质营养价值的指标。这是将某一蛋白质的各种必需氨基酸的含量与FAO/WHO公布的“理想”的氨基酸模式（表18）相比，蛋白质中比值最低的称第一限制氨基酸。此比值就作为该食物蛋白质的化学分。详见表19。

$$化学分=\frac{试样蛋白质的第一限制氨基酸含量(mg/g\ 蛋白质)}{FAO/WHO\ 模式同种氨基酸含量(mg/g\ 蛋白质)}\times 100$$

表18　FAO/WHO公布的理想的必需氨基酸模式[106]

氨基酸	mg/g蛋白质	mg/gN	mmol/molN
His	—	—	—
ILeu	40	250	26.7
Leu	70	440	47.0
Lys	55	340	32.6
Met和Cys	35	220	15.8
Phe和Tyr	60	380	30.8
Thr	40	250	29.4
Trp	10	60	4.1
Val	50	310	37.1
总计	360	2250	223.5

表19　几种食物蛋白质的化学分[104]

品　种	化学分	品　种	化学分	品　种	化学分
蛋	100	芝麻	50	小米	63
人奶	100	花生	65	大米	67
牛奶	95	棉籽	81	小麦	53
大豆	74	玉米	49		

7.2. 蛋白质的需要量

蛋白质的需要量可分为生理需要量和供给量，前者指维持生命和保证生长、发育所需要的蛋白质量，后者指在生理需要量上再加50～200%的安全系数，以消除个体差异和食物蛋白质质量差异。1981年中国生理科学会营养学会根据不同劳动强度，提出了每日蛋白质的供给量，见表20。

表20 每日膳食中蛋白质的供给量[105]

		热能 kcal②	蛋白质 g
儿童（不分性别）			
	6月以下	120	2.0～4.0①
	1岁以下	100	3.5①
	1岁	1100	40
	2岁	1200	40
	3～4岁	1400	45
	5～6岁	1600	50
	7～9岁	2000	60
	10～12岁	2200	70
少年女子（体重45kg）	13岁	2300	80
（体重48kg）	16岁	2400	80
少年男子（体重47kg）	13岁	2400	80
（体重53kg）	16岁	2800	90
成年女子18～40岁（体重53kg）	极轻体力劳动	2200	65
	轻体力劳动	2400	70
	中等体力劳动	2800	75
	重体力劳动	3200	85
	孕妇（4～6月）	+300	+15
	（7～9月）	+300	+25
	乳母	+800	+25
成年男子（18～40岁）（体重60kg）	极轻体力劳动	2400	70
	轻体力劳动	2600	75
	中等体力劳动	3000	80
	重体力劳动	3400	90
	极重体力劳动	4000	105

① 系每日每公斤体重供给量。

② 1cal=4.1868J。

美国食品管理局/世界卫生组织（FAO/WHO）推荐的供给量[49,106]和NAS推荐的供给量[49,107]可供参考。

8. 蛋白质的食品工艺[49,108]

8.1. 植物蛋白源的开发

8.1.1. 提取与加工[49]

全世界蛋白质产量的80%（重量）是来自植物性蛋白质，其中约56%（重量）为米、麦等谷物蛋白质，约16%（重量）是以大豆为主的油料蛋白质，其余7～8%（重量）为其它蛋白质，主要来自薯类、蔬菜、果品等。植物蛋白质的产量，约相当于肉类、鱼类、乳制品等动物性蛋白质产量的4倍。其中尤其是谷类，它含12%（重量）以上的蛋白质，且它的生长遍及全球，因而它是一个潜在的庞大的蛋白质资源。豆科植物的蛋白质含量尤其是大豆远远高于谷类，它可加工制成油和蛋白质。因而大豆蛋白质的加工制造已发展成为一个重要的行业。大豆蛋白质产品的加工工艺过程如图27所示。

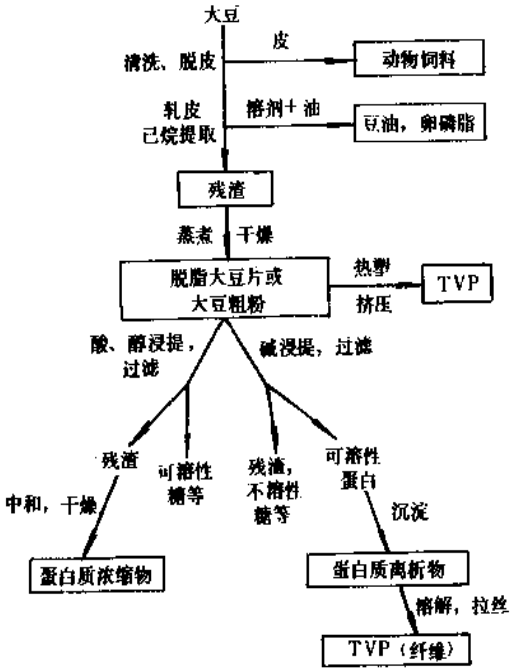


图27 大豆蛋白质产品加工工艺简图[39]

经脱脂、去皮和不变性的含50%（重量）蛋白质的大豆片可加工为蛋白质浓缩物。商业上产率约为60%（重量），产品含70%（重量）蛋白质。商业上，将含50%（重量）蛋白质的大豆片用碱浸提，将溶出的蛋白质用酸调节pH至4.5，使其凝结成凝乳状，制成大豆蛋白质离

析物，产率约为33%（重量）[109]。产品的大致组成列于表21。

表21　大豆产品组成（按每100g干物计）[110]

组　分	大豆粉	浓缩物	离析物
蛋白质	56.0	72.0	96.0
脂　肪	1.0	1.0	0.1
纤　维	3.5	4.5	0.1
灰　分	6.0	5.0	3.5
糖　类			
可　溶	14.0	2.5	0
不　溶	19.5	15.0	0.3

浓缩物和离析物可成球状、粉状，也可以通过热塑挤压或纤维仿丝制成按食品规格要求的质地紧密的纤维状的蛋白质制品。纤维仿丝产品虽可制作成食品，但相当贵。热塑挤压，蒸煮挤压是使热塑蛋白原料通过印模，以控制其大小和形状。干燥后，所得无味产品含50%（重量）蛋白，且具有卓越的贮藏稳定性。从营养角度来看，除非补充以蛋氨酸或其它蛋白质，否则大豆蛋白质产品总比动物蛋白质的营养价值差些。所以消费者不大会优先考虑用大豆蛋白质替代动物蛋白质，但它还会是动物蛋白质的补充。

据统计，在发展中国家，食物蛋白，主要是由动物资源提供的，但不发达国家主要食物蛋白来源乃是植物蛋白。因此，如何有效地利用植物性蛋白质，对今后的食品蛋白质供应具有极重要的意义。若为有效地利用植物性蛋白质加工食品，必须满足以下几个条件：

1. 改变其组成，成为以蛋白质为主成分的食品。
2. 去除与蛋白质共存的其它不必要的营养素。
3. 去除有害物质或使之失活。

8.1.2.　改　性[49,111]

食品蛋白质化学结构的改变可由加工和贮存过程中的变质反应引起（见表22）也可能是为了改变蛋白质的性质而使用化学试剂加以修饰时造成的[109,112~114]，其中包括Maillard反应中的变质反应(图28)，碱降解反应时，导致生成一些化合物，例如赖氨酰丙氨酸，但可通过酰化作用抑制其生成[115]。食品蛋白质的化学改性，近年来虽应用范围有限，但它为改进食品蛋白质与扩展非传统来源蛋白质的使用展示出一个广阔的前景。蛋白质侧链的化学修饰常与赖氨酸的ε-氨基和脱氨酸的巯基或二硫基有关。侧链修饰能阻断变质从而改进物理状态或营养质量。然而，安全性与消费者的可接受性必须加以考虑。大豆蛋白质的化学改性包括酸和碱处理、酰化、烷基化和酯化，及氧化还原。在大多数情况下，这些反应用于含非蛋白质杂质的不均一蛋白质混合物。不过，可以证明，蛋白质的功能性质如溶解度、水合性、保水性、膨润性、粘度、胶凝性和组织形成性等能被这些反应引起明显的变化[116]（见表23）。

表22　蛋白质的加工损害[39]

条　件	受影响的氨基酸	说　明
轻度至适度加热	Lys	乳制品中常见
高　温	全部	降低营养价值
碱处理	Lys、Cys、Arg、Ileu、Thr、Ser	在酸水解产物中变化可被察觉
氧　化	Met、Cys、Cystine	在产品中可发现蛋氨酸亚砜

蛋白水解酶也常用于蛋白质食品的改性，它们主要是通过肽键的水解作用（表24）。酶促降解能改善食物蛋白质的营养价值和它们的功能性质[113]。类似酶促加工可改善溶解度和除去杂质，后者可能与产生不良风味、气味、颜色或毒性有关。

蛋白水解酶减少凝胶形成和粘度，以及改性、起泡和乳化性质。

近来也有采用遗传工程手段将食物蛋白质进行遗传修饰[111]，这在将来会有广阔的发展前途。

8.1.3.　叶蛋白浓缩物（LPC）[49]

植物的绿叶是代谢的活跃器官，含大量蛋白质，同时也含有相当高的纤维结构物质如纤维素，人因缺乏裂解β-糖苷键的酶而不能消化这些物质。反刍动物（牛、羊等）和具有功能性盲肠的动物；由于瘤胃和盲肠中共生的微生物的作用，所以能大量利用纤维素。叶蛋白能从叶的其它组分中分离出来，可以加工成适于家禽和猪食用的饲料或可作为人类的食品配料用。因此绿叶植物作为蛋白质的一个来源将是具有巨大潜力的[117~118]。叶蛋白的所有加工工艺都是基于浸渍法，即将叶子浸泡后从汁液中回收蛋白质。已制成几种级分的LPC如全绿叶蛋白，脱色全绿叶蛋白，由蛋白质通过分段分离而产生的白色和绿色的蛋白质级分和从分段蛋白质产生的纯结晶的蛋白质以及其它蛋白质级分。新鲜叶子含90%的水，但叶绿体和其它细胞浆体仅存在于占总水量20%的水中，而大多数蛋白质却集中在这里，因此叶绿蛋白的提取工艺是相当复杂的。若用新割取的植物直接生产LPC，则在收割前施些肥料是有益的。适于LPC生产的作物有：苜蓿、青草、三叶草、植物废料，和大量的热带及亚热带植物。

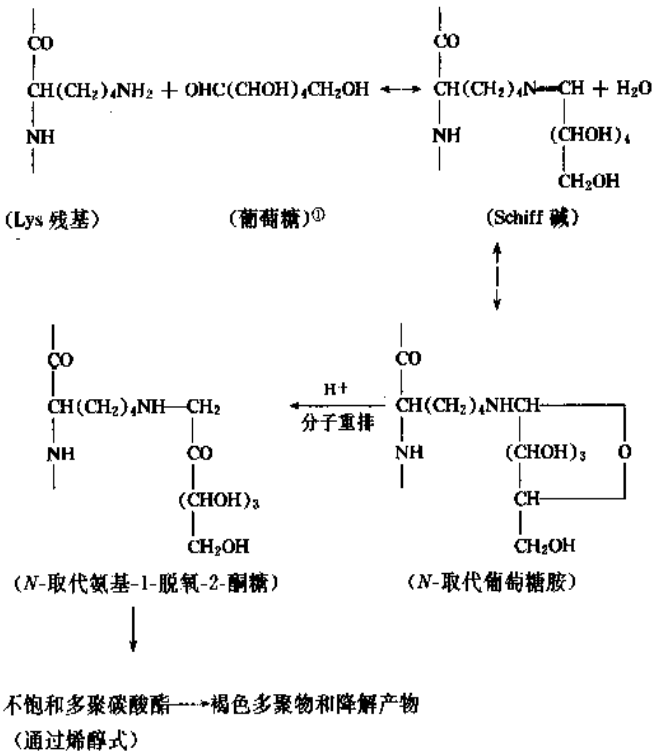


图 28 Maillard 反应的早期阶段[39]

① 葡萄糖仅作为一个实例，但是非酶褐变在戊糖和其它已糖也能发生

表 23 食品中蛋白质的功能性质[116]

性　　质	功　　能	说　　明
粘链，内聚性	与食用肉类或肉类类似物结合	大豆蛋白质富有此能力
凝聚和凝乳	形成乳产品中的凝胶结构，可握住其它组分的介质	在 Ca^{2+} 存在下，凝乳酶凝固乳蛋白
乳化	为香肠、蛋黄酱调味品，具有咖啡增白剂的乳化稳定性和能力	通过蛋白酶对食用肉类和蛋白质浓缩物施加影响
弹性和面团的形成	制作面包面团时，蛋白质影响面团的强度	大豆脂肪氧合酶氧化-SH 基和增加交联；抗坏血酸氧化酶也影响面团的质量
脂肪结合	香肠、食用肉类产品，炸面饼圈	大豆蛋白质富有此能力
凝胶形成	凝胶结构起到作为维持湿度、脂类、多糖、奶酪和酸乳酪的载体作用	凝乳酶和胃蛋白酶在奶酪中的功能与凝固作用和凝乳作用有关，蛋白酶能减少此作用
溶解度	选择性沉淀形成结构产物；食用肉类类似物，如酮、酸乳酮	蛋白酶和碱处理能增加溶解度
粘度	在含有蛋白质的粮食、羹汤，肉汁等内蛋白质增加粘度	蛋白质通过增加蛋白质溶解度而降低粘度
水的结合和吸附、起泡能力	可保持在麦面、糕点等食品中的水分。通过可溶性蛋白（清蛋白）加强起泡和保留空气的能力；降低表面张力	蛋白质极性基团通过氢键与水结合 蛋白质能增加起泡体积，但也会降低稳定性

最初的 Pirie 工艺过程[117]和 USDA Pro-Xan 工艺过程[119]有不同的目标产品。前者是致力于发展中国家使用的一种工艺过程。该工艺过程是将收割的新鲜草料捣成浆，然后压榨出汁液，通过粗布过滤，在滤液中直接注入蒸汽，使蛋白质凝固。从表面收集蛋白质（富集）。然后再进一步洗涤、干燥（60℃）。研磨得到一种淡棕色粉状物。USDA Pro-Xan 工艺是一个大规模生产工艺过程，适合于发展中国家用来提高饲料质量和绿叶植物废料的利用效益[118~119]。一个改进的更为先进的工艺过程即 Pro-Xan α 工艺过程，可用于制造适合人类消费的无色无异味的蛋白质级分。在汁液提取前加入焦亚硫酸钠，可改善 LPC 的色泽并保护含硫氨基酸不被氧化，但产率非常低。因此如何提高产率已成为近来研究的一个方向。LPC 产品的营养评估已表明它具有高含量的必需氨基酸；白色产品比绿色产品具有较高浓度的含硫氨基酸。另外，绿色蛋白的总产率又比白色蛋白高得多。

8.2. 动物蛋白源的开发

8.2.1. 鱼蛋白浓缩物（FPC）[49]

起初仅知道鱼蛋白浓缩物（FPC）就是鱼粉，当蛋白质缺乏成为全球的问题之时，它将被发展成为一个蛋白质的资源。它可以按照食品生产加工标准由可食用级的全鱼来生产，但在美国 FDA 反对作为市售产品。因为它含有内脏等杂物。现在看来，将 FPC 作为解决蛋白质营养不良的问题是估价过高了。

8.2.2. 水产新蛋白源

随着水产养殖业的发展，蛋白质饵料的短缺日益严重，下列三种水产新蛋白源，可以弥补这种短缺。

（1）贻贝　贻贝是一种高产高蛋白饲料，一般亩产可达 5t，干肉占 7%（重量），即亩产干肉 350kg。含粗蛋白 57%（重量），这就是说可亩产粗蛋白 200kg。

（2）卤虫　卤虫是一种低等甲壳动物，生长在高盐分水中，如晒盐场、盐湖等。生长快、养殖周期短、适应性强、易培养。一年可繁殖 16～17 代。是幼鱼、幼虾最理想的鲜活饲料。

8.3. 开发新蛋白源[49]

人类蛋白源的开发除植物蛋白源和动物蛋白源外，随着人类对蛋白源的需求量的增加，如何利用工业生产方法来开发新的蛋白源已日益为人们所重视。工业蛋白源的开发可分以下三方面来叙述。

8.3.1. 单细胞蛋白的开发[49,115,120~122]

单细胞蛋白（SCP）指用繁殖单细胞的生物体，作为蛋白源。根据产生蛋白质的有机体内有无叶绿素的存在又可分为光合（异养）型和非光合（自养）型单细胞蛋白质。异养型的有细菌、酵母、霉菌等；自养型的有螺旋藻、小球藻等。异养型不能靠光合作用同化二氧化碳，而需要人工提供有机碳源。

表 24　蛋白水解酶在蛋白质改性中的作用[49]

食　品	效　能
焙烤食品	软化作用，减少混合时间，增加面团的扩展性，改善质地、调节谷物和面包的体积；β-淀粉酶的释放
酿造	在发酵过程中改善质地、风味和营养；有助于过滤和澄清、和耐低温
谷类食物	增加干燥速度，改善产品特性
奶酪	酪蛋白凝固；在老化过程中发展特征性风味
巧克力和可可粉	在发酵过程中作用于豆类
鸡蛋、鸡蛋制品	改进干燥性质
饲料	废物转化为饲料；辅助消化，特别是用于饲料
鱼	增加 FPC① 溶解度，从不能食用部分中回收油脂和蛋白质
豆类	水解蛋白产品，除去气味，形成类蛋白
食用肉类	嫩化，由骨中回收蛋白质
奶	凝固，制造大豆奶
蛋白水解物	例如豆酱（汁）和 tamar 酱（汁）调味品；牛肉清汤、脱水酱，肉汁粉、加工肉类，特殊食品
抗营养因子的除去	蛋白水解酶和淀粉酶的特殊蛋白质抑制剂
酒	澄清
体内加工	酶原转化为酶，纤维蛋白酶原转化为纤维蛋白，胰岛素原转化为胰岛素；大分子装配，胶原生物合成

① FPC：鱼蛋白浓缩物。

（1）烃蛋白　单细胞蛋白中，以烃及其同类物为碳源，采用深层发酵来培养细菌或酵母，获得的蛋白质称为烃蛋白，这包括用正烷烃培养酵母，用甲醇培养细菌和酵母，用工业乙醇培养酵母等，故又称石油蛋白。

在 SCP 生产中，生长培养基由碳源（糖或碳氢化合物），氮源（通常为铵盐）和溶于水中的矿物质所组成。

单细胞生物（大多数经常为酵母）在一个需供氧、冷却并带有连续搅拌的发酵罐内生长(图29)。单细胞和用过的培养基能连续转移。将单细胞生物收获，经洗涤和干燥。培养基包括天然气、石蜡、醇和纤维素。

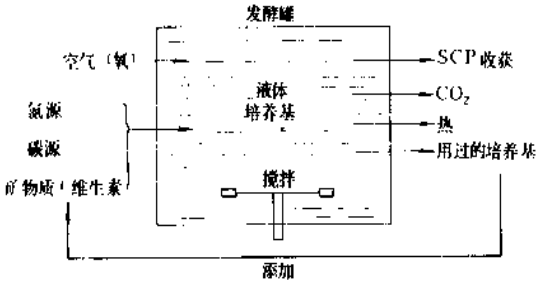


图29 非光合单细胞蛋白（SCP）生产示意图

与其它蛋白质一样，SCP的营养质量也主要是通过测定氨基酸组成来评价的，但是决定是否能接受还取决于核酸含量。SCP通常含有大量为人体所消耗的RNA。然而，由于核酸的代谢产物尿酸在人体内积累过多会引起“尿结石”和在小关节处积累引起“痛风症”，因而，SCP用于人类食用现在一般还持慎重态度。目前主要用作饲料。但近来某些报道[120]认为，已证明经过全面试验的SCP产品不存在安全问题。

在70年代初，许多国家皆建厂生产，建厂规模达100kt/a。决定石油蛋白可行性的主要因素是安全可靠性与经济效益。如上所述，虽然后来在安全问题上获得通过，但由于石油涨价，经济效益不高，目前除苏联还在生产外，其它各国皆已停产。

(2) 废水蛋白　其它单细胞蛋白也可不用石油产品作为碳源如废水蛋白，可利用含糖的工业废水作为碳源来培养酵母或霉菌。目前有用亚硫酸纸浆废液，味精厂废液、酒精厂废液来生产饲料用单细胞蛋白。

(3) 固体发酵生产饲料酵母　可用粮食与豆饼粉作原料，通过固体发酵生产饲料酵母，从而获得单细胞蛋白。

(4) 培养食用菌绿体生产单细胞蛋白　以玉米粉为碳源，无机氮盐为氮源，不经酸解或酶解，直接用深层发酵培养食用菌绿体，该法工艺路线简单，且可节省粮食。

(5) 自养型单细胞蛋白　这些都是以二氧化碳为碳源，通过光合作用来合成单细胞蛋白，如世界各国研究较早的小球藻，但由于培养、回收及破壁等过程尚存在许多问题，至今没有形成大规模生产。螺旋藻由于个体大，营养丰富，容易回收，但是需要碱湖水质，因此培养水源受到限制。

8.3.2. 工业下脚料中蛋白质的回收

富含蛋白质的农产品，在进行加工时由于制品仅取其中的碳水化合物部分，致使所含的蛋白皆富集在下脚料中，主要有以下4条回收途径：

(1) 玉米淀粉中回收蛋白质　玉米含蛋白质9%(重量)。用玉米生产淀粉时，产品中只含有淀粉，蛋白质皆存在于废水和残渣中。处理1Mt玉米，就有90kt蛋白质流失。一般生产玉米淀粉时，可分别由所得的玉米浆和玉米渣中回收蛋白。玉米浆为可溶性蛋白质的浓缩液，在发酵工业中作培养基用，玉米渣中也含有少量蛋白，可用作饲料。年产10kt的淀粉厂在产出10kt淀粉的同时，可生产出1.62kt蛋白粉，972t玉米浆，1.78kt玉米渣。

(2) 从粉丝生产的下脚料中回收蛋白质　绿豆中含有20%（重量）蛋白质，在生产粉丝时，只取出其中的淀粉，而其蛋白质皆在浸豆水和粉浆水中，作为废水排出，造成环境污染。若采用絮凝剂，将废水中蛋白质凝聚，经离心、烘干即可得蛋白粉，含蛋白质65%（重量），可作为优质的蛋白质饲料。一个年处理1kt绿豆的粉丝厂，可年产0.2kt蛋白粉，可获利润比粉丝还高。

(3) 从酒精、丙酮、丁醇的废醪中回收蛋白质　工业化生产溶剂，绝大多数用粮食发酵法，其中主要是玉米和薯干。而玉米中所含的9%（重量）蛋白质，薯干中所含的3%（重量）蛋白质，皆随废醪液排出，造成严重污染。但若将全部废醪经离心、浓缩、干燥、造粒、就会制成称为DBF含有丰富蛋白质的颗粒饲料。如年产溶剂40kt的厂可同时年产DBF40kt，每生产1t酒精，即可得1t干燥物，其中含蛋白26～27%（重量）。

(4) 动物蛋白的回收　屠宰厂的废血，制羽厂的下脚料羽毛粉，皮革厂鞣革废水中，皆含有不少动物蛋白。尚未被充分利用。需进一步做工作。

8.4. 蛋白质和氨基酸的合成

提高食物蛋白产品的产量和质量的传统方法，其中包括改良植物、动物、叶蛋白浓缩物和某些单细胞蛋白的生产以及从农副产品下脚料中回收蛋白等。从某种意义上讲，这些都是传统农业的延伸。因它们都是利用了太阳能而进行生物转化。与一个有效的产能系统相连同，化学合成可以通过在非农业土地上发展，能大幅度增加食品生产和充分地增加人口密度。但这是较遥远的事情。因为当前能源还比较紧张。然而，就目前的技术情况来看，这是将来发展的方向[119]。但是合成必需的氨基酸在当前仍是十分可行的，特别是生产蛋氨酸和赖氨酸。目前所用蛋白质饲料主要是植物蛋白。由于植物蛋白中缺少蛋氨酸与赖氨酸，致使蛋白质的利用率下降，造成巨大浪费。如能补充这种氨基酸，等于增加了蛋白质资源。因此，发展这两种氨基酸工业，实质上也是开发新蛋白

源。

蛋氨酸是动物唯一可以同时吸收D型与L型的氨基酸。因此可以完全采用化学合成法。目前，世界年产量约十余万吨。

赖氨酸，动物只能吸收L型。故一般皆采用发酵法生产。若用化学合成法生产赖氨酸，则尚需拆分DL型。

参考文献

[1] Hartley, H., *Nature*, **168**, 244(1951).

[2] Fruton, J. S., Simmonds, S., "General Biochemistry", Chap. I, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954.

[3] Sumner, J. B., *J. Biol. Chem.*, **69**, 435(1926).

[4] Stanley, W. M., *Science*, **81**, 644(1935).

[5] Martin, A. J. P., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **49**, 249(1948).

[6] Stein, W. H., Moore, S., *Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol.*, **14**, 179(1949); *J. Biol. Chem.*, **176**, 337(1984); **178**, 53, 79(1949); **192**, 663(1951).

[7] Pauling, L. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **37**, 205(1951).

[8] du Vigneaud, V. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3115(1954).

[9] Sober, H. A. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 751(1956).

[10] Brown, H. et al., *Biochem. J.*, **60**, 556(1955).

[11] Anfinsen, C. B. et al., "Current Topics in Biochemistry", Academic Press, Inc., New York, London, 1973.

[12] Ingram, V. M., *Nature*, **180**, 326(1957).

[13] Spackman, D. H., Stein, W. H., Moore, S., *Anal. Chem.*, **30**, 1190(1958).

[14] Flodin, P., *J. Chromatography*, **5**, 103(1961).

[15] Moore, S., Stein, W. H., *Science*, **180**, 458(1973).

[16] Kendrew, J. C. et al., *Nature*, **185**, 422(1960); *Science*, **139**, 1259(1963).

[17] Perutz, M. F. et al., *Nature*, **185**, 416(1960); *Science*, **211**(5), 64(1964).

[18] 钮经义等，中国科学，**14**(9)，1710(1965)。

[19] Edman, P. et al., *J. Biochem.*, **1**, 80(1967).

[20] Cuatrecasas, P., Anfinsen, C. B., *Annu. Rev. Biochem.*, **40**, 259(1971).

[21] Gutte, B., Merrifield, R. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 501(1969).

[22] Weber, K., Osborn, M., *J. Biol. Chem.*, **244**, 4406(1969).

[23] 北京胰岛素结构研究组，中国科学，**6**，591(1974)。

[24] Laursen, R. A. et al., in Perham, R. N. (eds), "Instrumentation in Amino Acid Sequence Analysis", Academic Press, New York, 1976.

[25] Hughes, J. et al., *Nature*, **258**, 577(1975).

[26] Watson, J. D. et al., "Recombiant DNA: A Short Course", W. H. Freeman & Company, New York, 1983.

[27] Williams, J. G., Patient, R. K., "Genetic Engineering", in Rickwood, D., Male, D. (eds), "Focus: Titles Published in the series", IRL Press, Oxford, 1988.

[28] Fersht, A. (ed.), "Enzyme Structure and Mechanism", 2nd ed., p. 369, W. H. Freeman & Company, New York, 1985.

[29] 吴明，"蛋白质工程研究与开发的现状"，生物工程进展，**11**(2)，10(1991)。

[30] Robson, B., Garnier, J. (eds). "Introduction to Proteins and Protein Engineering", Elsevier, Amsterdam, 1988.

[31] Stryer, L., "Biochemistry", 3th ed., Part One, W. H. Freeman & Company, New York, 1988.

[32] Creighton, T. E. (ed), "Proteins: Structures & Molecular Properties", Chap. 1, pp. 5～8, W. H. Freeman & Company, New York, 1983.

[33] 沈同等编著，《生物化学》，上册，91～132页，高等教育出版社，北京，1980。

[34] 陶慰孙等编著，《蛋白质分子基础》，109～142，178～251页，高等教育出版社，北京，1981。

[35] 鲁子贤编著，《蛋白质化学》，20～39，68～124页，科学出版社，北京，1982。

[36] Schulz, G. E., Schirmer, R. H., "Principles of Protein Structure", p. 314, Springer Verlag, New York, 1978.

[37] Linderstrem-Lang, K. U. et al., in Boyer, P. D. (ed.), "The Enzymes", 2nd ed., vol. I, p. 443, Academic Press, New York, 1959.

[38] Fasman, G. D., "Handbook of Biochemistry and Biology: Ptoteins", 3th ed., vol. II, p. 77, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1976.

[39] Creighton, T. E. (ed.), "Proteins: Structures & Molecular Properties", pp. 238～239, 372～373, W. H. Freeman & Company, New York, 1983.

[40] Hirs, C. H. W., Timasheff, S. N., in Colowick, S. P., Kaplan, N. O. (eds), "Methods in Enzymology", vol. XXV, "Enzyme Structure", part B, Academic Press, New York, 1972.

[41] Needleman, S. B., "Protein Sequence Determination: A Source Book of Methods and Techniques", in Kleinzeller, A. et al. (eds), "Moleculas Biology, Biochemistry and Biophysis", vol. 8, Springer-Verlag, New York, 1975.

[42] Needleman, S. B., "Advanced Methods in Protein Sequence Determination", in Kleinzeller, A et al. (eds), "Molecular Biology, Biochemistry and Biophysis", vol. 25, Springer-Verlag, New York, 1977.

[43] Neurath, H., Hill, R. L., "The Protein", vol. III, chap. 1～2, Academic Press, New York, 1977.

[44] Hirs, C. H. W., Timasheff, S. N., "Methods in Enzymology", in Colowick, S. P., Kaplan, N. O. (eds), "Enzyme Structure", vol. XLVII, part E. Academic Press, New York, 1977.

[45] Allen, G., "Sequencing of Protein and Peptides", in Burdon, R. H., Knippenberg, R. H. Van. (eds), "Laboratory Techniques in Biochemistry and Molocular Biology", 2nd

ed. ,Sevier Press,1989.

[46] Wittmann-Liebold,B. (ed.),"Methods in Protein Sequence Analysis",Springer-Verlag,New York,1989.

[47] Wittmann-Liebold,B. et al. (eds),"Advanced Methods in Protein Microsequence Analysis", Springer-Verlag, Berlin, 1986.

[48] Jornvall,H. et al. ,"Methods in Protein Sequence Analysis", Birkhauser,Verlag,Basel,1991.

[49] "Kirk-Othmer",3rd ed. , vol. 19,p. 314,1982.

[50] Anfinsen,C. B.·, "The Molecular Basis of Evolution",Wiley,New York,1959.

[51] Schmid,F. X. ,in Creighton,T. E. (ed.),"Protein Structure: Practical Approach",p. 251,IRL Press,Oxford,1990.

[52] Schmid,F. X. ,"Spectral Methods of Characterizing Protein Conformation and Conformational Changes",in Creighton, T. E. (ed.),"Protein Structure:A Practical Approach", p. 251,IRL Press,Oxford,1990.

[53] See,Y. P. ,Jackowski,G. ,in Creighton,T. E. (ed.), "Protein Structure:A Practical Approach",Chap. 1,p. 1, IRL Press,Oxford. 1990.

[54] Asquith,R. S. ,"Chemistry of Natural Fibers",Plenum Press,New York,1977.

[55] Bradburg,J. H. ,in Anfinsen,C. B. et al. (eds),"Advances in Protein Chemistry",vol. 27,p. 111,Academic Press, New York 1973.

[56] Bornstein,Traub,W. ,in Neurath,H. et al. (eds),"The Proteins",3rd ed. ,vol. IV,p. 412,Academic Press,New York,1979.

[57] Elgin,S. C. R. ,Weintraub,H. , *Ann. Rev. Biochem.* **44**,725 (1975).

[58] Delange,R. J. ,Smith,E. L. ,in Neurath,H. et al. (eds), "The Protein",3rd ed. , vol. IV,p. 119,Academic Press, New York,1979.

[59] Spiro,R. G. ,in Anfinsen,C. B. et al. (eds),"Advances in Protein Chemistry" ,vol. 27,p. 349,Academic Press,New York,1973.

[60] Walborg. E. F. ,"Glycoproteins and Glycolipids in Disease Processess",ACS Symposium Series 80,Washington,D. C. , 1978.

[61] Osborne,J. C. ,Brewer,H. B. ,in Anfinsen,C. B. et al. (eds),"Advances in Protein Chemistry",vol. 31,p. 253, Academic Press,New York,1977.

[62] Taborsky,G. ,in Anfinsen,C. B. et al. (eds),"Advances in Protein Chemistry",vol. 28,p. 1,Academic Press,New York,1974.

[63] Rubin,C. R. ,Rosen,O. M. ,*Ann. Rev. Biochem.* ,**44**,831 (1975).

[64] Weller,M. ,"Protein Phosphorylation",Pion,Ltd. ,London, 1979.

[65] Yasunobe,K. T. et al. ,*Adv. Exp. Biol. Med.* ,**5**,74(1976).

[66] Brown,E. B. et al. , "Protein of Iron Metabolism",Grune and Stratton,New York,1977.

[67] Robson,B. ,Garnier,J. , "Introduction to Proteins and Protein Engineering",p. 17,Elsevier,1988.

[68] Scopes,R. ,"Protein Purification:Principles and Practice", 2nd ed. ,Springer-Verlag,1987.

[69] Taylor,J. F. ,"The Isolation of Proteins",in Neurath, H. , Bailay,K. (eds),"The Proteins:Chemistry,Biological, Activity,and Methods",vol. 1,part A, Academic Press, Inc. , New York,1953.

[70] Neurath,H. , Hill,R. L. ,(eds),"The Proteins",vol. 1, Academic Press,Inc. ,1975.

[71] Janson,J. C. , Rydn,L. , "Protein Purification:Principles, High Resolution Methods and Applications",VCH Publishers,Inc. ,New York,1989.

[72] Harris,E. L. V. ,Angal,S. (eds),"Protein Purification Applications:A Practical Approach",IRL Press,Oxford, 1990.

[73] Deutscher,M. P. ,"Guide to Protein Purification",in Hirs, C. H. W. , Timasheff,S. N. (eds),"Methods in Enzymo logy",vol. 182,Academic Press,San Diego,1990.

[74] Fischer,L. ,"Gel filtration Chromatography",in "Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology",2nd ed. ,Elsevier,1980.

[75] Pharmacia LKB Biotechnology,"Gel Filtration:Principles and Methods",5th ed. ,1991.

[76] Peterson,E. A. ,"Cellulose Ion Exchangers",in Work,T. S. , Work,E. (eds),"Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology",Elsevier Biomedical Press,1970.

[77] Pharmacia LKB Biotechnology,"Ion Exchange Chromatography:Principles and Methods",3rd ed. ,1991.

[78] Lowe,C. R. , "An Introduction to Affinity Chromatography",in Work,T. S. , Work,E. (eds),"Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology", Elsevier Biomedical Press,1979.

[79] Pharmacia LKB Biotechnology,"Affinity Chromatography: Theory and Practice",1989.

[80] Fallon,A. et al. ,"Applications of HPLC in Biochemistry",in Burdon,R. H. ,Van Knippenberg. P. H. (eds), "Laboratory Techniques in Biochemistry and Biology", Elsevier Biomedical Press,1987.

[81] Righetti,P. G. , Drysdale,J. W. , "Isoelectric Focusing", in Work,T. S. ,Work,E. (eds),"Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology",Elsevier Biomedical Press,1976.

[82] Hinton,R. , Dobrota,M. ,"Density Gradient Centrifugation",in Work,T. S. ,Work,E. (eds),"Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology",Elsevier Biomedical Press,1976.

[83] Righetti,P. G. ,"Isoelectric Focusing",in Creighton,T. E.

(eds), "Protein Structure: A Practical Approach", chap. 2, p. 23, IRL Press, Oxford, 1990.

[84] Brooks, T. L., "Strategies for Protein Purification by HPLC", in "International Meeting on Chemical Engineering and Biotechnology, Technical Seminars: Downstream Processing in Biotechnology", China, 1989.

[85] Pharmacia, "Isoelectric Focusing: Principles & Methods", 1982.

[86] Jacobs, S., *Methods of Biochemical Analysis*, **13**, 241 (1965).

[87] Munro, H. N., Fleck, A., in Munro, H. N., Allisoon, J. B. (eds), "Mammolian Protein Metabolism", vol. III, p. 423, Academic Press, New York, 1970.

[88] Block, R. J., Mitchell, M. M., *Nutr. Abst. Rev.*, **16**, 249 (1946).

[89] Pellet, P. L., Vong, V. R., "Nutritional Evaluation of Protein Foods", United Nations University, Tokyo Japan, WHTR-3/UNUP -129, 1980。

[90] Lowy, O. H. et al., *J. Biol. Chem.*, **193**, 265(1951).

[91] Lakin, A. L., in Porter, J. W. G., Rolls, B. A. (eds), "Proteins in Human Nutrition", p. 179, Academic Press, New York, 1973.

[92] Hurrel, R. F. et al., *J. Food Sci.*, **44**, 1221(1979).

[93] Yalow, R. S., Berson, S. A., *J. Clin. Invest.*, **39**, 1157 (1960).

[94] Afonso, E., *Clin. Chim. Acta.*, **14**, 63(1966).

[95] Groves, W. E. et al., *Anal. Biochem.*, **22**, 1950(1968).

[96] Williams, P. C. et al., *J. Sci. Food Agric.*, **29**, 285(1978).

[97] Tijssen, P., "Practice and Theory of Enzyme Immunoassays", in Burdon, R. H., Van Knippendberg, P. H. (eds), "Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology", p. 189, Elsevier, 1985.

[98] Clausen, J., "Immunochemical Techniques for the Identification Estimation of Macromolecules", in Burdon, R. H., Van Knippenberg, P. H. (eds) "Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology", Elsevier, 1988.

[99] Scheidtmann, K. H., "Immunological Detection of Protein of Known Sequence", in Creighton, T. E. (ed.), "Protein Structure: A Practical Approach", p. 93, IRL Press, Oxford, 1990.

[100] Carrey, E. A., "Peptide Mapping", in Creighton, T. E. (ed.), "Protein Structure: A Practical Approach", p. 117, IRL Press, Oxford, 1990.

[101] 王德宝、祁国荣主编,《核酸》,189页,科学出版社,北京,1987年。

[102] Paik, W. K., Kim, S., "Protein Methylation", p. 282, WileyInterscience, New York, 1980.

[103] 何志谦编,《人类营养学》,66页,人民卫生出版社,北京,1988年。

[104] 中国生理科学会营养学会编著,《营养学基础与临床实践》,17页,北京科学技术出版社,1987年。

[105] 中国医学科学院卫生研究所,《食物成分表》,人民卫生出版社,北京,1981年。

[106] FAO/WHO, "Energe and Protein Requirements", Report of a FAO/WHO AD HOC Expert Committee, Food and Agricultural Organization of The United Nations, Rome, Italy, 1973.

[107] Committee on Dietary Allowances, Food and Nutrition Board, National Research Council, "Recommended Dietary Allowances", 9th rev. ed., National Academy of Sciences, Washington, D. C., 1980.

[108] 朱相远,"关于营养源的调查报告",内部通讯,1991。

[109] Powrie, W. D., Nakai, S., in Stanley, D. W. (ed.), "Utilization of Protein Resources", p. 73, Food and Nutrition Press, Inc., Westport, Conn., 1981.

[110] Horan, F. E., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 67A(1974).

[111] 周岚译,"食物蛋白质的遗传修饰",生物工程进展,**10**,(6),30(1990)。

[112] Mauron, J., in "Proceedings 10th Congress Food Science and Technology", vol. I, p. 564, Madried, Spain, 1874.

[113] Feeney, R. E. Whitaker, J. R. (eds), "Food Proteins: Improvement Through Chemical and Enzymic Modification", Advances in Chemistry Series No. 160, American Chemical Society, Washington, D. C., 1977.

[114] Cheftel, J. C., in Goll, D. E. (ed.), "Food Proteins", p. 401, AVI Publishing Co., Westport, Conn., 1977.

[115] Friedman, M., in "Nutritional Improvement of Food and Feed Proteins", p. 613, Plenum Press, New York, 1978.

[116] Pour-El, A., "Functionality and Proteins Structure", ACS Symoposium Series No. 92 American Chemical Soc., Washington, D. C., 1979.

[117] Pirle, N. W. (ed.), "Leaf Protein-Its Agronomy, Preparation, Quality and Use", p. 53. Blackwell, Oxford, 1971.

[118] Kohler, G. O. et al., in Milner, M. (ed.), "Protein Resources and Technology: States and Research Need", p. 543, AVI Publishing Co., Westport, Conn., 1978.

[119] "12th Technical Alfalfa Conference Proceedings", USDA, Western Regional Research Center and American Dehydrators Association, USDA Western Regional Research Service, Berkeley, Calif., 1975.

[120] Tannenbaum, S. R., Wang, I. C. (eds), "Single Cell Protein", II, M. I. T. Press, Cambridge, Mass. and London, 1975.

[121] Tannenbaum, S. R. et al., in Milner, M. et al. (eds), "Protein Resources and Technology, Status and Research Needs", p. 502, AVI Publishing Co., Westport, Conn., 1978.

[122] Garattini, S., et al., "Single Cell Protein Safety for Animal and Human Feeding", Pergamon Press, New York, 1979.

dan he danzhipin

蛋和蛋制品　Egg and Egg products

朱　曜　中华人民共和国四川进出口商品检验局
张亚云　轻工业部食品发酵工业科学研究所

1.　蛋……929
1.1.　蛋的结构……929
1.2.　蛋的化学组成……929
1.3.　营养成分……930
1.4.　蛋的生理物理学性状……931
1.5.　蛋的生产及销售……932
2.　蛋制品……932
2.1.　鸡蛋制品……932
2.1.1.　冰蛋……933
2.1.2.　蛋粉——全蛋粉，蛋黄粉……934
2.1.3.　鸡蛋白片……934
2.1.4.　湿蛋黄……935
2.1.5.　加糖蛋液……935
2.1.6.　特制蛋粉……936
2.1.7.　长蛋……936
2.2.　鸭蛋制品……936
2.2.1.　皮蛋……936
2.2.2.　糟蛋……937
2.2.3.　咸蛋……939
参考文献……939
基本参考文献……939

1.　蛋

蛋是一种天然的完全营养食品。蛋包括鸡蛋、鸭蛋、鹅蛋、鹌鹑蛋等。

蛋除鲜食外，还可加工成各种营养丰富，便于贮藏，风味各俱的蛋制品。如鸡蛋可加工成冰蛋、干蛋白、蛋粉、浓缩蛋液，湿蛋黄等，鸭蛋可加工成中国特产——皮蛋、糟蛋、咸蛋等。

1.1.　蛋的结构

蛋主要由蛋壳、蛋白和蛋黄三部分组成。蛋白与蛋黄组成全蛋液。鸡蛋和鸭蛋的各部分组成见表1。

表1　鸡蛋和鸭蛋组成

蛋　别	平均蛋重，g	组　成，%		
		蛋白	蛋黄	蛋壳
鸡　蛋	58	55.8	31.9	12.3
鸭　蛋	80	52.6	35.4	12.0

蛋白、蛋黄及蛋壳的组成比例随蛋的大小不同而有所差异，如表2[1]。

表2　不同大小鸡蛋及鸭蛋各部分组成比例

鸡蛋重，g	组　成，%			鸭蛋重，g	组　成，%		
	蛋白	蛋黄	蛋壳		蛋白	蛋黄	蛋壳
20	76.5	3.8	19.7	50	74.1	8.7	17.8
21～30	68.2	15.2	16.6	51～60	70.1	13.5	16.4
31～40	56.7	30.7	12.6	61～70	58.0	28.4	13.6
41～45	58.2	31.2	10.6	71～80	56.6	32.4	12.0
46～50	57.8	31.4	10.8	81～90	52.4	36.2	12.4
51～55	57.7	31.1	11.2	91～100	53.1	34.8	12.1
56～60	58.8	29.9	11.3	101～110	54.1	34.1	11.8
61～65	59.5	29.5	11.0	111～120	56.7	32.1	11.2
66以上	62.7	25.8	11.5	121～130	57.7	29.9	11.4

1.2.　蛋的化学组成

蛋的化学成分，主要有水分、蛋白质、脂质、矿物质及微量碳水化合物等。中国部分省市的鸡蛋及鸭蛋的

化学成分见表3[2]。

表3 鸡、鸭蛋的化学成分

项 目	鸡蛋(白皮)	鸡蛋(红皮)	鸭蛋	项 目	鸡蛋(白皮)	鸡蛋(红皮)	鸭蛋
食部,%	87	88	87	总E,mg	1.23	2.29	4.98
能量				αE,mg	0.9	1.90	4.02
kJ	577	653	753	β+γE,mg	0.33	0.39	0.96
kcal	138	156	180	δE,mg			
水分,g	75.8	73.8	70.3	钾,mg	98	121	135
蛋白质,g	12.7	12.8	12.6	钠,mg	94.7	125.7	106.0
脂肪,g	9.0	11.1	13.0	钙,mg	48	44	62
碳水化合物,g	1.5	1.3	3.1	镁,mg	14	11	13
灰分,g	1.0	1.0	1.0	铁,mg	2.0	2.3	2.9
维生素A,μg	310	194	261	锌,mg	1.00	1.01	1.67
视黄醇当量,μg	310	194	261	锰,mg	0.03	0.04	0.04
硫胺素,mg	0.09	0.13	0.17	铜,mg	0.06	0.07	0.11
核黄素,mg	0.31	0.32	0.35	磷,mg	176	182	226
尼克酸,mg	0.2	0.2	0.2	硒,mg	16.55	14.98	15.68
维生素E							

蛋壳由壳上膜（又称外蛋壳膜）、蛋壳、壳下膜（分两层，靠蛋壳的为外层，称蛋壳膜；靠蛋白的为内层，称蛋白膜）及气室组成。蛋壳的化学成分主要为碳酸钙，还有少量的碳酸镁、碱土元素的磷酸盐及有机物（主要为角蛋白质）等。见表4[3]。

表4 鸡、鸭蛋壳的化学成分

成 分	鸡蛋壳,%	鸭蛋壳,%
有机物	0.4	4.3
碳酸钙	93.0	94.4
碳酸镁	1.0	0.5
磷酸钙及镁	2.8	0.8

外蛋壳膜 化学成分主要为可溶性蛋白质。

蛋壳膜及蛋白膜 化学成分主要为角蛋白中的硬蛋白。

蛋白 含固形物为12～18%，其中大部分为蛋白质。蛋白的化学成分为：水分86.2%，蛋白质12.7%，脂肪微量，灰分0.6%，葡萄糖0.5%。

蛋白中的蛋白质[4]，由下列主要成分组成，%：

卵白蛋白（oralbumin）	69.7
伴白蛋白（conalbumin）	9.0
卵粘蛋白（ovomucin）	1.9
卵球蛋白（ovoglobulin）	6.7
卵类粘蛋白（ovomucoid）	12.7
抗生物素蛋白（Avidin）	0.06

蛋白里还有溶菌酶、蛋白酶、抗胰蛋白酶、淀粉酶等，这些酶对蛋的生理化学变化，均有专一性的作用。

蛋黄 固形物约为50%，约含蛋白的四倍[5]，其化学成分为：水分49.5%，脂质31.61%，蛋白质14.38%，葡萄糖0.3%，卵黄色素、胆固醇、血蛋白4.5%。

蛋黄中的蛋白质[6,7]大部分为卵黄磷蛋白（ovovitelline），其它为卵黄蛋白（livetin），卵黄脂磷蛋白（lipovitelline），卵黄高磷蛋白（phosvitin）、卵黄球蛋白（levitin）。

蛋黄中的脂质含量为30～33%，其中脂肪含量约20%，其它部分则属磷脂质。脂肪由各种脂肪酸构成，其中以含油酸的不饱和脂肪酸为多。这些脂肪具有不同的相对密度、熔点、碘价和分子量。

蛋黄中含磷脂约10%，其主要成分为卵磷脂（lecithin）、脑磷脂（cephalin），也含有微量的神经鞘磷脂（sphingomyelin）、糖脂（glycolipin）及脑苷脂类（cerebroside）等。这些成分对脑及神经组织的发育有重要作用。蛋黄中还含有胆固醇（cholesterol），它在浅色蛋黄中比深色蛋黄中含量多。糖脂是一种含糖脂质，它与磷脂不同，分子中不含磷酸，而含有半乳糖基。

蛋黄呈淡黄色乃至黄赤色，是由于其中含有多种色素，其中有叶黄素（lutein）、玉米黄质（zeaxanthin）等为主，含少量隐黄质（cryptoxanthin）及胡萝卜素（carotene），也含有微量核黄素（ovoflavin）和原卟啉（protoporphyrin）此等蛋黄色素在鸡等体内不被合成，多由饲料中转入。

蛋黄中还含有酯酶、卵磷脂酶、磷酸酶等，这类酶对蛋黄及胚胎的生理生化均有专一性作用。

1.3. 营养成分

禽类的蛋经过孵化能变成幼雏，说明蛋里存在着从胚胎足够发育成为幼雏的各种营养素。鸡蛋是日常蛋类食品的代表，其蛋白质中含有各种必需氨基酸，因此是完全蛋白质，蛋白中的卵白蛋白和蛋黄中的卵黄磷蛋白，

生理价值很高。蛋白中的脂质含量极微，而蛋黄中脂质达30%以上，而且呈乳化状态，容易消化吸收。蛋黄中含有多种矿物质，如磷、铁、钙，容易被人体吸收和利用。维生素在蛋中为重要营养素。尤在蛋黄中富含维生素A、B_1、B_2、D等。总之，蛋白主要提供优质蛋白质，蛋黄含有蛋白质、脂质、维生素和矿物质。具体成分见表5[2]。

表5　蛋与蛋粉的营养组成

营养素	鸡蛋食部100%		鸡蛋粉食部100%		
	蛋白	蛋黄	全蛋粉	蛋白粉	蛋黄粉
能量					
kcal	251	1372	2280	1536	2694
kJ	60	328	545	367	644
水分,g	84.4	51.5	2.5	7.2	4.6
蛋白质,g	11.6	15.2	43.4	47.5	31.6
脂肪,g	0.1	28.2	36.2	4.8	55.1
碳水化合物,g	3.1	3.4	11.3	33.5	5.3
灰　分,g	0.8	1.7	6.6	6.6	3.4
胡萝卜素,μg					
维生素A,μg	微	438	525		776
视黄醇当量μg		438	525		776
硫胺素,mg	0.04	0.33	0.05		
核黄素,mg	0.31	0.29	0.40		0.25
尼克酸,mg	0.2	0.1			
抗坏血酸,mg					
维生素					
总E,mg	0.01	5.06	11.56		14.43
αE,mg	0.01	2.57	7.96		10.42
β+γE,mg		2.44	3.32		4.01
δE,mg		0.05	0.28		
钾,mg	132	95	357		103
钠,mg	79.4	54.9	393.2		89.8
钙,mg	9	112	954		266
镁,mg	15	41	46		22
铁,mg	1.6	6.5	10.5		10.6
锰,mg	0.02	0.06	0.22		0.05
锌,mg	0.02	3.79	5.95		6.66
铜,mg	0.05	0.28	0.28		0.10
磷,mg	18	240	780		905
硒,mg	6.97	27.01	39.1		27.7

由表6可见蛋中蛋白质含有十八种氨基酸，其中八种是人体不可缺少的氨基酸，包括特别是幼龄儿童不可缺少的组氨酸。蛋又是很好的补充矿物质的食品，也是核黄素的很好来源。

表6　鸡蛋白和鸡蛋黄的氨基酸组成

蛋　别	鸡蛋白	鸡蛋黄
水分,%	85.3	52.3
蛋白质,%	10.7	15.3
赖氨酸①, mg	653	969
蛋氨酸①, mg	382	326
胱氨酸, mg	205	294
苯丙氨酸①, mg	590	592
酪氨酸, mg	370	529
苏氨酸①, mg	404	665
色氨酸①, mg	152	241
缬氨酸①, mg	603	810
精氨酸, mg	579	965
组氨酸, mg	200	311
丙氨酸, mg	553	691
天冬氨酸, mg	974	1480
谷氨酸, mg	1376	1608
甘氨酸, mg	313	400
脯氨酸, mg	375	601
丝氨酸, mg	641	981
异亮氨酸①, mg	501	840
亮氨酸①, mg	848	1139

① 人体不可缺少的氨基酸。

1.4.　蛋的生理物理学性状

蛋有许多生理物理学性状，利用它的各种性状，可以进行蛋的贮藏保鲜，加工制成各种蛋制品。

外蛋壳膜　主要是保护蛋不受微生物的侵入。它能封闭住蛋壳上的气孔，防止蛋内水分的蒸发。但是，外蛋壳膜是不稳定的物质，能溶于水，也易擦伤，一旦外蛋壳膜受到损伤，就等于失去第一道防线，蛋壳上的气孔直接暴露于外界，蛋便易受微生物侵入而使之变质，蛋内水分也易蒸发而干耗。

蛋壳　主要保护蛋内容物不受损害。蛋是一个细胞体，它为着把生命延续下去，生命点的胚胎，除蛋白、蛋黄兼具保护作用和供给营养外，蛋壳起着决定性的保护作用[8]。蛋壳上有很多气孔，进行气体交换。钝端气孔较多，每平方厘米上平均有151个，尖端平均有100个，腰部平均有140个。气孔的直径很不一致，大致为4～10μm。胚胎必须不断吸收外界新鲜空气，排出其代谢产物二氧化碳，这种交换，均由蛋壳气孔来完成。蛋品加工时，必须依靠蛋壳气孔，使食盐、氢氧化钠、乙醇等成分通过气孔渗透入蛋内而制成咸蛋、皮蛋、糟蛋等。

内蛋壳膜及蛋白膜[9]　内蛋壳膜厚约40～60μm，蛋白膜厚约12～17μm。膜上密布很多气孔，以利内外气体

的交换及外界盐类等物质向蛋内渗透，蛋内水分也可通过该膜向外蒸发。

蛋白 浓厚蛋白的相对密度为1.05左右，水样蛋白为1.04左右。新鲜蛋白的pH为8～9，陈蛋的蛋白pH下降。蛋白的冻结温度为－0.41～－0.48℃，故蛋的冷藏保鲜库温，不宜低于－0.5℃。

蛋白加热便凝固，蛋白中含量最多的卵白蛋白，其凝固温度为64℃，等电点为pH4.7～4.9。伴白蛋白凝固温度为56～67℃。蛋品加工中使用加热脱水法。必须掌握蛋白的凝固温度，如果超过其凝固温度，便会使制成品的蛋白发生不可逆的变化，而失去其功能特性。经试验，发现在蛋品加工中，蛋液内加入适量牛乳时，蛋白质的凝固点随牛乳加入量的增加而提高，此特殊作用被认为由于牛乳中的乳糖起了保护作用，防止了蛋白质的热变性。又发现牛乳遇热与蛋白中的蛋白质一起沉淀，认为这是由于卵白蛋白和K-酪蛋白相互作用而形成。同时发现加热蛋白质所产生的硫化氢随着加入的牛乳而减少。此外，加工蛋制品时，直接加入蔗糖，能延缓蛋白的热变性。(蛋液内加入10%蔗糖或10%NaCl能提高其热稳定性)，所以加工蛋粉时加入适量蔗糖以提高其凝固温度。

蛋黄 相对密度为1.0288～1.0299，平均为1.0293；pH为6～6.4；冻结点为－0.45～0.617℃；平均为－0.6℃。蛋黄中卵黄蛋白的加热凝固温度为60～70℃。

胚胎 相对密度小，一般为1.026～1.0277，故胚胎总是浮在蛋黄上面。当系带失去固定蛋黄的作用时，蛋黄上浮，往往使胚胎先靠着蛋壳。

蛋液的变性凝固[10] 蛋液中的蛋白质受化学或物理因素的影响，其分子内部原有的高度规则性的排列发生变化，使其原有性质发生了部分或全部丧失，这称为蛋白质变性。天然蛋白质变性后的变性蛋白质分子互相凝聚或互相穿插，缠结在一起而成凝固现象。天然蛋白质分子由多肽链所组成，分子的规则性紧密结构是由分子中的次级键维持，所以很容易被物理和化学力量所破坏。蛋白质的变性可说是天然蛋白质分子中肽链的高度规则性紧密排列方式（包括螺旋肽链的折迭卷曲）因氢键及其它次级键的被破坏而变为不规则的松散排列方式(包括肽键的伸展)。蛋白质的变性作用如不超过一定限度，则是一种可逆反应。即已变性的蛋白质在这种情况下还可恢复原状。变性过度即为不可逆反应。使蛋白质变性的因素很多，主要是：

(1) 受热变性 主要是蛋白质的肽链因受过分的热振荡而引起氢键破坏。加热温度高低与时间长短对蛋白质的凝固均有关。

(2) 受酸和碱变性 酸碱的作用是破坏蛋白质的盐键，因酸可使$-COO^-$基变为$-COOH$基，破坏盐键，同样，碱可使$-NH_3^+ + OH^- \rightarrow H_2O + -NH_2$而破坏盐键。

(3) 因醇而变性 是由于醇分子进入蛋白质肽链间的空隙，使其中的次级键被破坏。浓乙醇对蛋白质胶体有脱水作用，破坏蛋白质的乳胶状态。

(4) 蛋液受热凝固与含水量的关系 蛋液的含水量越高，变性凝固所需的温度愈低；含水量越低，则变性凝固所需的温度越高。

(5) 重金属盐与蛋白质作用 蛋白质在碱性溶液中带负电荷，可与重金属离子作用，产生不溶性重金属蛋白而沉淀。

(6) 蛋白质溶液的pH达到蛋白质等电点时，蛋白质的溶解度减低而沉淀。

1.5. 蛋的生产及销售

中国地域辽阔，气温差距较大，而蛋的生产，一般要受气温的影响。上半年为产蛋季节，北方迟于南方；下半年为产蛋淡季，北方又较南方提前。蛋的上市销售随着产蛋季节而转移。为了调济淡旺季节，并增加花色品种，因此有必要加工成各种蛋制品。

2. 蛋制品

2.1. 鸡蛋制品

鸡蛋基本上能加工成冰蛋、蛋粉、干蛋白、湿蛋黄、浓缩蛋液等产品。这些鸡蛋制品在加工前，均有一个共同的半成品加工过程，即取出全蛋液，蛋白和蛋黄，然后按需要再加工成各种鸡蛋制品。鸡蛋半成品加工流程如图1。

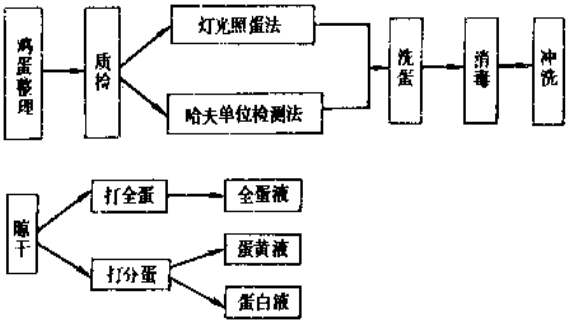


图1 鸡蛋半成品加工流程

鸡蛋整理 鸡蛋进厂后，首先核对数量，然后清除填充物，逐个检查，剔除破损蛋，同时将污壳蛋和净壳蛋分别检存。

质量检验 一般采用灯光照蛋法进行质检，剔除散黄蛋，粘壳蛋，腐败蛋，霉蛋，虫蛋及损壳蛋等次劣蛋。如果要检查蛋的新鲜程度，可用国际通用的哈夫单位(Haugh Unit)检测仪进行检测[11]。哈夫单位以浓蛋白的

高度，按蛋重矫正后，取其对数乘以100所得的值，蛋重57g以上或以下时矫正式为：$HU=100\log(H-1.7w^{0.37}+7.6)$［H为高度（mm），W为重量（g）］。哈夫单位为"72"以上，表示鸡蛋达一级鲜度。

洗蛋　洗蛋的目的是将蛋壳上的粪便、污泥等洗掉，并洗去大部分沙门氏菌、大肠杆菌和杂菌等。洗蛋在洗蛋池内进行，必须使用流动清水。污壳蛋与净壳蛋分别洗涤。

消毒　使蛋上的杂菌，大肠杆菌尽量减少，并使蛋壳上不存在沙门氏菌，故必须经过消毒。经研究使用含有350 ppm二氯异氰尿酸钠消毒液消毒5min，蛋壳上的细菌99.9%以上被灭活，沙门氏菌则全被灭活。消毒时可使用淋浴式消毒法，将蛋壳淋湿后，消毒5min即可。

冲洗　用生产用水冲洗蛋壳上的残留消毒剂。

晾干　将蛋放在晾蛋车间，将蛋晾干，或在隧道干燥机内以45℃经4～5 min烘干。

打蛋　打蛋是用打蛋机打成全蛋液或是将蛋白液（蛋清）和蛋黄液分开的分蛋液。现代化的工厂已采用打蛋机，无论打全蛋或打分蛋都是自动化操作。

2.1.1. 冰　蛋

原理　冰蛋是应用低温以抑制微生物繁殖的保藏方法。冰蛋加工分为两类：(1) 巴氏杀菌冰全蛋；(2) 非巴氏杀菌冰蛋白和冰蛋黄。加工冰蛋时，蛋液经过搅拌、过滤、预冷、速冻等工序加工成冰蛋。为了降低冰蛋中的杂菌数，大肠杆菌和杀灭沙门氏菌，可进行巴氏杀菌。但是巴氏杀菌较适用于全蛋液，因为全蛋液的含水量、粘度、抗热性、灭菌效果等，均适于巴氏杀菌。而蛋白液含水量高，对热敏感性强，蛋黄液粘度大，杀菌效果差，均不太适于现有巴氏杀菌器的杀菌。

巴氏杀菌冰蛋是应用巴斯德氏(Pasteur)所创造的杀菌原理，把它应用到全蛋液的杀菌。也就是全蛋液在巴氏杀菌器内，采用一定的温度与作用一定的时间，既能杀灭蛋液内的沙门氏菌，并使杂菌大肠杆菌大为降低，而且不使全蛋液发生凝固变性。

在巴氏杀菌时，蛋液内沙门氏菌受热杀灭程度与蛋液内α-淀粉酶的受热生活程度密切相关。也就是说，以抗热性强的沙门氏菌为准，使用巴氏杀菌法，除能杀死蛋液中耐热性强的沙门氏菌，同时，蛋液内的α-淀粉酶也有部分失活。利用α-淀粉酶可使淀粉分解以及淀粉和碘的呈蓝色反应机理，可借专用的罗氏比色盘(Lovibond comparator)来测定杀菌的效果，色度达到罗氏比色盘上的"4"以上（包括"4"）就标志蛋液经巴氏杀菌效果是良好的。如果α-淀粉酶的失活程度达不到罗氏比色盘上的"4"以上，则标志着某些抗热性沙门氏菌尚存。故巴氏杀菌蛋液，要求α-淀粉酶达到罗氏比色盘的"4"以上，而沙门氏菌必然全被杀灭。

杀菌后的蛋液装入容器内，还必须经过速冻和冷藏，其作用是使蛋液温度迅速下降至－15℃左右，然后再贮藏于－15℃的低温冷库内，以抑制细菌在成品中生长繁殖，使冰蛋在较长时期内不致腐败变质。

冰蛋又分冰鸡全蛋、冰鸡蛋黄和冰鸡蛋白。其加工流程如图2。

搅拌过滤　其目的是使蛋液混合均匀，滤除碎蛋壳，壳膜及系带等杂质，以保证品质的纯洁。搅拌过滤是自动连续操作过程。蛋液先流入过滤槽，经一次过滤后，初步清除了碎蛋壳，并割破蛋黄，随即自动流入搅拌器内进行搅拌，即第二次过滤。蛋液经搅拌后，蛋黄蛋白混合均匀，同时蛋液内的壳膜，系带、蛋白膜等杂质，即被截留在搅拌器内。蛋液再自动流入过滤箱，进行第三次过滤。然后由离心泵将蛋液抽至莲蓬式过滤器进行最后一次过滤，经漏斗流入预冷罐内进行冷却。

冷却　冷却的目的，一方面防止细菌繁殖，另一方面可以缩短速冻时间，使冰蛋冻透。蛋液冷却在预冷罐内进行。罐内的盘旋管中通－8℃的氯化钙液致冷剂，蛋液在罐内冷却至4℃左右。

装罐　干热灭菌后的马口铁空罐，用以装蛋液，罐装净重有20 kg，10 kg，5 kg等；也可用0.5～1.0 kg容积的塑料袋包装。

冷藏　经速冻的冰蛋，送入－15℃冷库内贮藏。

外包装　出库销售前，罐外套以纸箱，箱外刷有商标等。

巴氏杀菌冰鸡全蛋　巴氏低温杀菌蛋液是在片式热交换器内进行。蛋液先进入平衡槽进行均质过滤后，进入热交换器的杀菌段，夹层的加热水温调节至64.5～65℃，蛋液在由约20片换热片组成的加热段内保持3

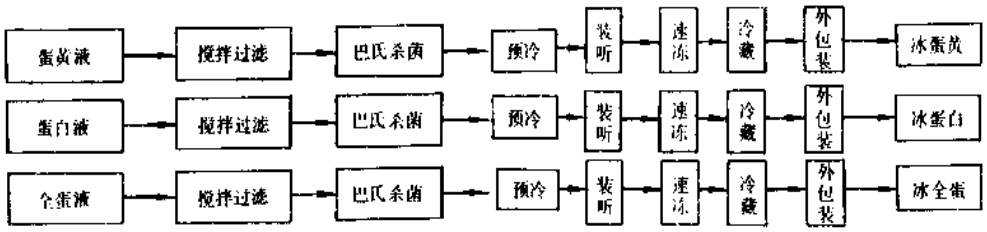


图2　冰蛋的加工流程

min，便达到杀菌目的。杀菌后的蛋液随即进入冷却段，温度便下降至接近2℃，杀菌便告结束。为了保持巴氏杀菌的温度，在杀菌段设有自动温度控制仪，它可以自动控制和记录杀菌时间。杀菌后的蛋液装罐、速冻、冷藏等工序与非巴氏杀菌冰蛋加工相同。

卫生质量标准　冰鸡全蛋、冰鸡蛋黄、冰鸡蛋白的卫生标准可分别参考中国国家标准GB2749－81、GB2750－81、GB2752－81。

2.1.2. 蛋粉——全蛋粉，蛋黄粉

原理　蛋粉加工主要是使蛋液在高温、短时间内脱去大部分水分，使其不超过4.5%的粉状制品。用于此类制品的脱水方法可分为离心式喷雾和压力式喷雾干燥法两种。其原理是蛋液籍喷雾向干燥室喷成细雾状与室内热气流接触，在四分之一秒短时间内，使蛋液水分迅速蒸发，脱水干燥成粉末。中国蛋粉加工，大多使用压力式喷雾干燥法。

以上两种喷雾干燥法加工蛋粉时，必须掌握适当温度，如温度过低，蛋粉脱水达不到4.5%以内；如温度过高，使蛋白质凝固成不可逆的变性蛋粉，失去了蛋固有的起泡、乳化等功能、从而失去蛋粉的使用价值。

通过喷雾干燥，成品中的沙门氏菌不能全杀灭，而细菌和大肠杆菌大为降低。故全蛋液在喷雾前可以采用巴氏杀菌。蛋黄液中加入适量的无菌水，降低其粘度，也可以进行巴氏杀菌，以达到杀灭沙门氏菌的要求。

全蛋粉，蛋黄粉加工流程如图3。

巴氏杀菌　按冰全蛋巴氏杀菌方法进行。蛋黄液加入20%无菌水，经搅拌均匀后进行杀菌。非巴氏杀菌加工蛋粉，蛋液经过常规搅拌过滤。

喷雾干燥　分压力式喷雾及离心式喷雾两种干燥法。

压力式喷雾干燥法．其设备由加热送风装置，喷雾装置，干燥室和旋风分离器等构成。热源由加热装置供给，使热风进入干燥室，入口处温度达80℃左右，蛋液由压力泵输入喷雾装置的喷嘴，将蛋液喷成雾滴，籍热能将雾滴脱水成粉末，落入干燥室底部。尚有部分蛋粉随水蒸汽抽至旋风分离器，蛋粉落入底部，水蒸汽由分离器顶部排出。

离心式喷雾干燥法，是借助于以每分钟5000～12000转的高速旋转圆盘状的离心式喷雾装置进行的。离心盘装在干燥室的顶部，由于强大离心力，使蛋液呈雾状喷出，与热气接触，呈旋涡状环流，蛋液微滴立即脱水干燥而成粉末。蛋粉的一部分下落到干燥室底部的旋回盘上，另一部分借抽风机由排气道随气流悬浮状态通入分离收集器，此处蛋粉完全与排气分离而落于收集箱内。

出粉　集积于干燥室，旋风分离器及收集器的蛋粉，由螺旋出粉器排出，并集中于晾粉台上。

筛粉　集中后的蛋粉再进行一次过筛，筛除蛋粉中的团块，并使蛋粉迅速冷却。筛粉是在机动筛粉器内进行的。筛孔眼每6.0 cm² 有900个孔。新式的生产线则是自动连续由干燥室卸出蛋粉，鼓风冷却，进行包装。

包装　传统上用马口铁制成的铁箱，容积50kg，10 kg，5 kg。经干热灭菌后，内衬硫酸纸，将定量的蛋粉装入，压紧，加盖焊封，再装入同样大小的纸箱内，加盖封严，刷上商标，贮存于25℃左右的仓库内。

卫生质量标准　巴氏杀菌鸡蛋全蛋粉鸡蛋白粉、鸡蛋黄粉卫生标准可分别参考中国国家标准GB 2753－81、GB 2754－81、GB 2755－81。

2.1.3. 鸡蛋白片

原理　鸡蛋的蛋白液经过发酵，加氨水成碱性，再加热烘干制成晶片状或碎屑状。传统的自然发酵主要利用蛋白中的大肠菌群在适当温度下大量繁殖，其产生的酶促使蛋白中的葡萄糖发生分解作用，使加工成的鸡蛋白片在贮存期间减少褐变现象；其次是借细菌的繁殖，分解其中的粘液素，使浓厚蛋白分解成水样状态，蛋白质分子由大变小，增大其水溶性。

为了缩短蛋白液的发酵时间，可以加入0.2～0.3%的30%的醋酸或按1∶500加入85%乳酸，同样可以达到上述发酵的目的。

较新的方法是用胰酶加入蛋白液内进行发酵，一般可按1∶1000加入蛋白液内，由胰酶直接与蛋白液发生作用，更缩短了发酵时间。葡萄糖消失更快，同时加速了粘液素的分解，浓厚蛋白很快变成水样状态，打擦度（在标准情况下，打擦成发泡高度）可达16cm以上，用

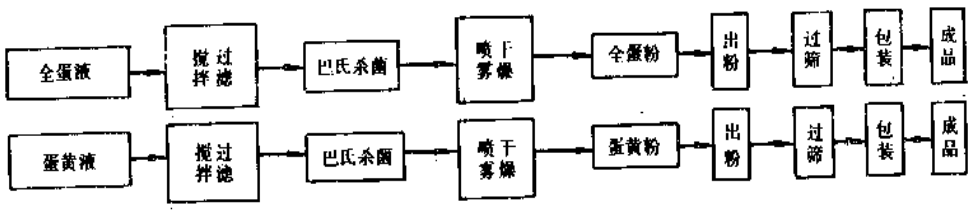


图3　蛋粉的加工流程

于烘焙食品可使成品的气味和色泽更良好。

蛋白中大部分蛋白质最大稳定度接近于中性pH，故在发酵蛋白液内加入氨水提高pH至8.0左右，可增加一定的抗热性，并对杀灭沙门氏菌有利。蛋白液烘制时，开始用50～53℃，一部分水蒸发，然后逐步提高温度至54～55℃，经过十多小时的烘制，其中沙门氏菌被杀灭而蛋白质并无变性凝固现象。

鸡蛋白片加工流程如图4。

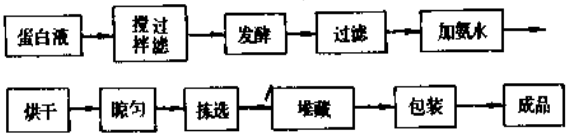


图4　鸡蛋白片的加工流程

搅拌过滤　与其它蛋制品加工中的搅拌过滤相同。

发酵　经搅拌过滤的蛋白液，注入发酵缸内，发酵车间温度控制在30～35℃，经72 h发酵后，蛋白液pH为5.2～5.4，打擦度为15 cm以上。待蛋白液内无气泡上升，粘度大为下降，表示蛋白发酵已成熟。加胰酶发酵可缩短发酵时间，23 h即达成熟。

过滤　将发酵成熟的蛋白液放出，用纱布过滤，清除其中所有杂质。同时将发酵车间的温度下降至12℃以下。

加氨水　为了提高发酵蛋白液的pH，加入氨水，使pH升至7.0～8.4。

烘干　将蛋白液注入水流架上的方形铝制盘内，每盘60 g，水流温度控制在55℃，蛋白液烘1 h，盘内蛋液温度为50℃，2 h升至51℃，3 h升至52℃，直至6 h，蛋白液温度升至53～55℃，液面开始凝结成晶片，便第一次揭片，如此烘制，连续再揭片两次，便告完成。

晾白　蛋白晶片，搭成人字架，放在晾白车间的晾白架上，车间温度上升至40～50℃，蛋白晶片上的水分由原来的24%左右蒸发至15%左右。

拣选　将干蛋白片捏成适当大小的晶片（约1.5×1.5cm²），并随时将杂质、厚块、潮块、无光泽的蛋白片分别剔出，晾干后，压成碎屑，再用1×1mm孔筛过筛，筛下的便是碎屑，筛上的是晶粒。

堆藏　干蛋白小片，堆存于不锈钢台上，使其水分达到均匀为止。

卫生质量标准　可参考中国国家标准GB2756—81。

2.1.4. 湿蛋黄

原理　由鸡蛋黄加工的产品，为了使其在贮存期内不腐败变质，在蛋黄中加入一定量的防腐剂，抑制和灭活其中的微生物，包括沙门氏菌的生长繁殖。加入的防腐剂必须符合食用卫生条件，并具有较强的防腐作用。以食盐作防腐剂称盐湿蛋黄，以苯甲酸钠作防腐剂的称无盐湿蛋黄，以甘油作防腐剂称蜜蛋黄。

湿蛋黄加工流程如图5。

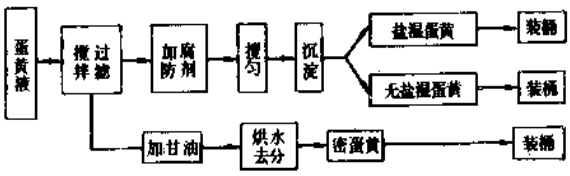


图5　湿蛋黄的加工流程

蛋黄液经过搅拌过滤后，注入蛋液槽内，加入防腐剂，充分搅拌，使其混合溶化于蛋黄液内，于蛋液槽内静置2～3d，使杂质及不溶解物充分沉淀后，便可装桶，每桶100kg，加塞密封，贴上商标，于25℃的库温下贮藏。

加工盐湿蛋黄时，在蛋黄液内加入10～20%的精制食盐和0.8%的乳酸。加工蜜蛋黄，则在蛋黄液内加入10%的上等甘油，搅拌均匀后，烘去水分三分之一，至粘稠似凡士林。

质量规格　见表7。

表7　湿蛋黄质量规格

状态	均匀
色泽	鲜明橙红色或橙黄色
气味	正常
杂质	无
水分，%	
最高	52
密蛋黄最高	27
油量	
三氯甲烷冷浸出物	26以上
蜜蛋黄	37以上
游离脂肪酸，%（以油酸计）	7
氯化钠，%	6～8
安息香酸钠	0.5～1.0
细菌指标	
肠道致病菌	不得检出
（包括沙门氏菌）	不得有由微生物引起腐败与变质的现象

2.1.5. 加糖蛋液

原理　为了使蛋制品既有良好的保存性，又能保持蛋液的物理特性，在蛋液内加入适量蔗糖。在高温浓缩过程中，可以增强蛋液的抗热凝固性，而保持蛋液的固有特性。蛋液之热凝固点，能随蔗糖的添加而提高，利用蔗糖特性，加入蛋液，经加温浓缩，便为具有抗凝固

性的浓缩蛋液，它与新鲜蛋液的物理特性相似，用来加工各种食品，除提高蛋液利用率外，还可提高产品质量。

加糖蛋液加工流程如图6。

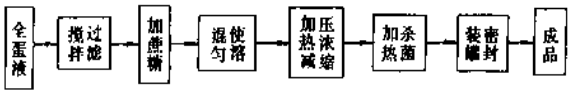


图6 加糖蛋液的加工流程

全蛋液[12]中的水分约占75%，固形物约占25%，在100份全蛋液中加入50份蔗糖，混匀使其溶解。于60～65℃的温度下减压浓缩，使制品含水分25%左右，全蛋液固形物25%，蔗糖50%。减压浓缩后在70～75℃下加热杀菌，趁热装罐密封。这种状态中，浓缩蛋液中的蔗糖浓度为66.6%，可以抑制微生物的生长繁殖，能长期保存，所以密封以后不必再行杀菌。

质量规格 见表8。

表8 加糖蛋液的质量规格

水分，%	≤23.5
蔗糖，%	≤66.0
折光率	1.486
起泡率	良好
保存性	良好
细菌指标	
细菌数	≤1000个/g
肠道致病菌（包括沙门氏菌）	不得检出

2.1.6. 特制蛋粉

原理 加工蛋粉时，蛋液在加热脱水过程中，它的物理性状遭到破坏，特别是起泡力破坏较大，用于制作食品就无法保持鸡蛋食品的独特风味。利用蔗糖或乳蛋白对蛋液的物理变性能起到一定的保护作用的原理，加工砂糖特制蛋粉，可以相应提高溶解度，增进起泡力等物理性状。

特制加工流程如图7。

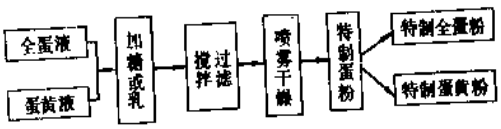


图7 特制蛋粉加工流程

将蛋液按一般操作方法，搅拌均匀，并滤除碎蛋壳，壳膜，系带等。加入砂糖5%，或加入DE值为42的麦芽糖7.5～10%；如加乳，则在蛋液内加入脱脂牛乳或豆乳，均质后，加温（90℃）喷雾干燥，即得成品。

2.1.7. 长 蛋

由蛋液可以加工制成酷似除壳蛋构造的人造蛋，即横断面呈圆卵形，外层为蛋白，中心为蛋黄，但外型为一圆柱形，故又称长蛋。经打蛋机分出蛋白液和蛋黄液，分别过滤，调整固形物含量与pH，预热后注入圆筒中心凝固，一般形成直径4.5 cm，长20 cm，重300 g的长蛋，随即冷却（15min内冷至15℃以下），在18℃下保存备用。长蛋可视需要切片、作菜肴配料，比用一般蛋更为方便。

2.2. 鸭蛋制品

2.2.1. 皮 蛋

原理[13]皮蛋分溏心皮蛋与硬心皮蛋，两者加工方法不同，但使用的材料都是生石灰、纯碱、食盐、红茶末和水。所不同者，只是溏心皮蛋加工中加入一氧化铅，由于铅可能引起积累性慢性中毒，目前则以铜盐或锌盐代替一氧化铅[14]。

加工皮蛋所使用的生石灰和纯碱加水后，形成氢氧化钠，它是形成皮蛋的关键成分，其化学反应如下：

$$CaO + H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2$$

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2NaOH + CaCO_3$$

鲜蛋在氢氧化钠的作用下，能发生一系列的物理化学变化。其变化随腌渍时间而异。首先蛋白变为稀而透明水样状态，其后粘性及颜色逐渐增加，整个蛋白成为有弹性的胶状物。这过程中首先是蛋白质分子内部原有的高度规则性的空间排列发生变化而变性，变性的蛋白质分子互相凝聚而开始凝固，最终成为具弹性的胶体。蛋黄部分则因蛋白质变性和脂肪皂化而形成凝固体，其中心则因氢氧化钠渗入的量不同而形成溏心或硬心。皮蛋形成过程中，受微生物和各种酶的作用，一部分蛋白质水解后产生氨基酸，一部分氨基酸继续发生变化生成氨和硫化氢，使皮蛋具有独特的风味。又硫化氢能与蛋黄内一些金属离子如铁等结合而产生黑色的硫化铁，再与蛋黄中各种色素混杂而形成墨绿色，黄 绿色等各种色泽。另一方面蛋白质中的氨基酸的氨基与蛋白中的糖类在碱性条件下产生美拉德(maillard)反应而形成棕褐色。

成熟的皮蛋，在蛋白上有形似松花的物质，松花蛋的名称即由此而来。它的形成是由于蛋白质在碱性条件

下的水解产物与盐类的混合物形成的结晶，易溶于36%乙醇中，但在水、强酸或强碱中的溶解度均很小。

铅或铜、锌法加工皮蛋，目的在于它们沉积在蛋壳和壳膜的气孔内，阻止各种成分继续进入蛋内，便形成溏心皮蛋。配料中不加入铜、锌或铅时，氢氧化钠等成分向蛋内渗透达到平衡为止，蛋黄呈凝固状而形成硬心皮蛋。

溏心皮蛋的加工流程如图8。

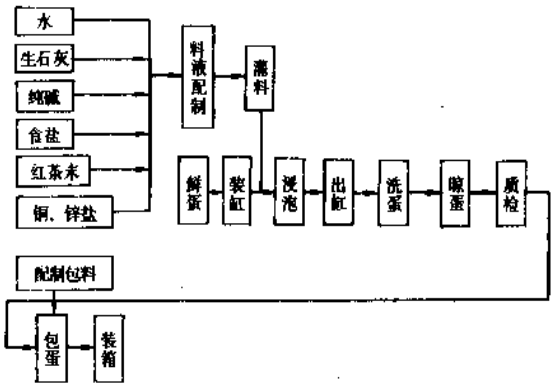


图8　溏心皮蛋的加工流程

料液配制　以加工900个皮蛋为例：

水	50kg	红茶末	1.5～2kg
纯碱	3.5～4.75kg	食盐	1.5～2kg
生石灰	11～15kg	锌盐	200～250g

先将红茶末加水熬煮成茶汁，滤去茶渣。生石灰中加水，使之充分作用除去残渣，将纯碱加入石灰水内，使之作用，最后将食盐、锌盐（醋酸锌、硫酸锌或氧化锌）、茶汁、碱液混合均匀，即为料液，料液的总碱度（按NaOH计）为4～4.5%。

鸭蛋装缸　鸭蛋经过检查分级，剔去次劣和破损蛋，分级装入缸内。

灌料浸泡　将冷却的料液灌入上述存蛋缸内，使蛋淹没于料液内，加网盖，以免鸭蛋上浮，密封缸口，存放于20～25℃的库内。每周抽检一次。

出缸　浸泡15d左右，皮蛋成熟，将蛋从缸内取出。

冲洗晾干　取出的皮蛋，用清水冲洗干净，晾干。

质量检验　晾干的皮蛋，进行质量检验，用常规法进行感官检验和品尝口味，剔出次劣和破损皮蛋。

包蛋　用浸泡皮蛋的残料，加入30～40%干黄泥，调匀后，进行包蛋，外面再敷一层稻壳，以免相互粘连。为了使皮蛋洁净卫生，食用方便，减少水分蒸发，可用液体石蜡涂膜代替包泥料，保质效果极佳。

包装　将皮蛋分级分别封入塑料小袋内，再装入纸箱内，每箱120个，封箱，刷印商标待运销。

硬心皮蛋　硬心皮蛋的加工流程和溏心皮蛋基本相同，只是在配料中不加铜、锌盐而加草木灰。

配料制料：以1000个鸭蛋为例。

水	17.5～19 kg	纯碱	1.2～1.6 kg
生石灰	6 kg	红茶末	1.0～1.5 kg
食盐	1.5～1.75 kg	草木灰	15 kg

与上述溏心皮蛋相同，先将红茶汁与石灰水充分搅匀，作用，便得发硬的料泥，然后摊在水泥地上冷却。

打料泥　把冷却料泥用打料机或人工打动，使成粘性料泥，其总碱量应为6～7%。

包蛋　取泥料约17g，包在经检验合格和分级的鸭蛋表面，并敷一层稻壳。

装缸和封缸　包好料泥的鸭蛋，按级分装在缸内，加盖密封，存放于20～25℃车间里。

出缸包装　存放30～40d后便成熟成硬心皮蛋。启封取出皮蛋，经质量检验合格的皮蛋，封存于塑料小袋内，装箱待运销。

皮蛋的质量规格：

组织及形态　包蛋料泥均匀，完整，微湿润，无霉变，蛋壳无破损，敲检时略有颤动感觉。去壳后蛋体完整，蛋白凝固呈半透明体，有弹性。硬心皮蛋，整个蛋黄为凝固体。溏心皮蛋的蛋黄外层为凝固状，里面为不凝固的溏心状态。

色泽　蛋白呈棕褐色或绿褐色的半透明体，较坚韧，一般具有松花状结晶体。蛋黄呈深浅不同的绿色或茶色。

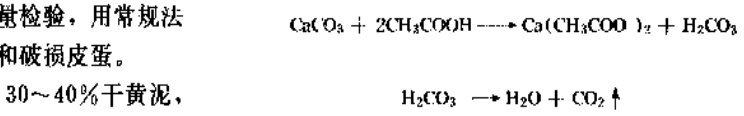
滋味及气味　具有皮蛋应有的滋味和气味，无异味。

破次劣蛋（包括破裂蛋、水浸蛋、矾蛋、嫩蛋、臭蛋等）总和不得超过6%。

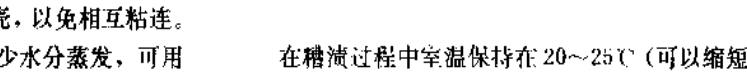
含锌量　≤15ppm

2.2.2. 糟　蛋

原理[13]　鸭蛋与甜酒糟及食盐封入缸内糟渍、酒糟内的醇与食盐渗透、扩散至蛋白、蛋黄，使之发生胶冻状的凝固变性，并产生芳香性的酯类，略带甜味。在糟渍过程中，醇产生乙酸，与蛋壳中的碳酸钙、磷酸钙作用而产生醋酸钙，醋酸钙易溶使蛋壳软化变薄，使醇更易渗入蛋内，其化学反应为：



$$CaCO_3 + 2CH_3COOH \longrightarrow Ca(CH_3COO)_2 + H_2CO_3$$



$$H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$

在糟渍过程中室温保持在20～25℃（可以缩短成熟时间）。

各种糟蛋的加工原理是一致的，但由于加工和配料

上略有差异，大致可分为平湖糟蛋和叙府糟蛋两类，均是以中国产地命名的名牌产品。

平湖糟蛋[13] 中国浙江省平湖县生产。相传已有200多年的历史。其加工流程如图9。

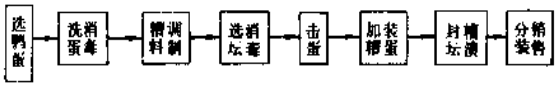


图9 平湖糟蛋的加工流程

选鸭蛋 鸭蛋经过检验，剔除次劣蛋和流清破壳蛋，进行分级。

洗蛋消毒 用流动清水洗净蛋壳上的污染物，再用350 ppm二氯异氰尿酸钠消毒液消毒5 min，用清水冲洗除去壳上的消毒液残留，在通风处晾干。

糟料配制 糯米加酒曲酿成的甜酒糟。以糟渍鸭蛋120个为例，应制备含醇15%的酒糟14～17 kg，精制食盐1.0 kg，混匀使溶。

选坛消毒 选择无缝隙砂眼的陶制坛，洗净后，用350 ppm二氯异氰尿酸钠消毒液消毒5 min，最后用清水冲洗晾干备用。

击蛋 用竹片轻轻敲击蛋壳，勿使内蛋壳膜和蛋白膜击破。蛋壳击破后易使酒糟成分浸入蛋内，同时使成品容易脱壳而形成无壳的糟蛋。

加糟装坛 在坛底铺一层糟料约4 kg，放鸭蛋40个，竖立于糟料内，并使蛋间有间隔，再铺糟料4 kg。同法放第二层鸭蛋70个，再放糟料9 kg铺平。

封坛糟渍 密封坛口，堆放于室内，使其糟渍，在自然室温下渍4～7个月，糟渍成熟。

分装运销 开坛经质量检验，并分装于小坛内，每坛4～10个，原糟料同时分装于小坛内，密封，贴上商标后待运销。

叙府糟蛋[13] 中国四川省宜宾市所产生的糟蛋，相传已有100多年的历史，当时宜宾市称叙府，相传称叙府糟蛋。加工流程如图10。

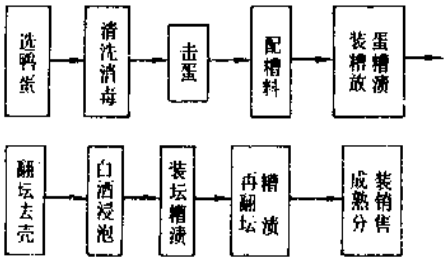


图10 叙府糟蛋的加工流程

选鸭蛋 选择质优鸭蛋，剔除次劣蛋及流清破壳蛋，进行分级。

清洗消毒 先用流动清水洗去鸭蛋壳上的污染物，再用350 ppm二氯异氰尿酸钠消毒液消毒5 min，再用水冲洗、晾干。

击壳 与平湖糟蛋同样操作。

糟料配制 以糟渍150个鸭蛋为例，甜酒糟5 kg、红糖1 kg、白酒（65度）1 kg，食盐1.8 kg，充分混匀使其溶解备用。

装糟料放蛋糟渍 取上述糟料的四分之一铺于坛底，将40个鸭蛋有间隔的竖立于糟料内，铺四分之一糟料于蛋上。同法放入70个鸭蛋，铺放四分之一糟料于蛋上后，将其余40个鸭蛋以同法放入，并将余下的糟料放入铺平，密封坛口，存放于室内自然室温下糟渍。

翻坛去壳 糟渍过程中待糟料中的醋酸使蛋壳软化，即可启封，将蛋逐个取出，剥去蛋壳，切勿将内蛋壳膜剥破。

白酒浸泡 将去壳的鸭蛋放入坛内，倒入65度白酒，每150个去壳蛋加白酒4kg，浸泡1～2 d，蛋白与蛋黄呈半凝固状。

装坛糟渍 白酒浸泡后的蛋，再次装入原来糟渍蛋的坛内，除用原来的糟料外，再加入红糟1 kg，食盐0.5 kg，陈皮25 g，花椒25 g，加水熬煎的红糖2 kg，充分搅拌均匀，按上法一层糟一层蛋，最后密封坛口，存放于室内自然室温下糟渍。如果将室温控制在20～25℃时，可缩短糟渍成熟时间。

再翻坛 糟渍约3个月后，启封、翻坛，即将上、下层蛋翻换，同时作质量检验，剔去次品。再一层糟一层蛋，密封，置室内自然室温下糟渍，约经过3个月，即成优质糟蛋。

分装销售 已成熟的糟蛋，分装于小罐内，每罐2～4个，加入适量原糟料，加盖，贴上商标待运销。

质量规格

形态 蛋壳膜不破损，饱满完整，蛋体间不粘连，无蛋壳。平湖糟蛋允许有蛋壳，但容易脱落。

色泽 乳白色或酱黄色（叙府糟蛋），光亮洁净。

香气 具有独特的醇香。

味感 咸甜适口，细嫩甘美，无酸味。

组织 蛋体完整，平湖糟蛋，黄白分清，叙府糟蛋，黄白可以融为一体。

水分 高于60%。

蛋白质 不低于9.5 g/100 g。

脂肪 不低于12.0 g/100 g。

氨基酸（游离）总量不低于100 mg/100 g。

细菌总数 每克中不超过30000个。

大肠菌群 每100 g中最近似数不得超过150个。

致病菌 不得检出。

2.2.3. 咸　蛋

原理[14]　咸蛋主要是鸭蛋（也有用鸡蛋的）用食盐腌制而成。加工时将食盐配成食盐溶液，食盐溶液通过蛋壳及蛋壳膜向蛋内渗透，使蛋内外的盐分基本达到平衡，便成为咸淡适口，并具有鲜、细、嫩、松、砂、油等特殊风味的咸蛋。食盐进入蛋内，使蛋白的蛋白质分子结构发生变化，粘度下降而呈水样状态，但未失去对热的凝固性。食盐进入蛋黄，使蛋黄脱水变性而呈凝固状态。

加工流程如图11。

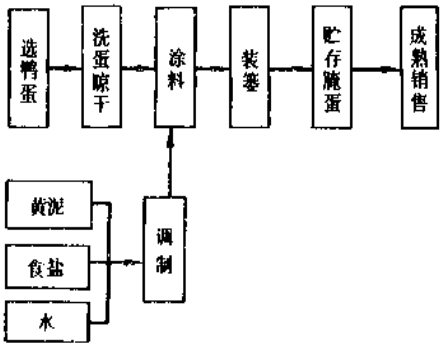


图11　咸蛋的加工流程

材料　以加工1000个咸蛋为例，黄泥8.8 kg，食盐7.5 kg，水4.0 kg

选鸭蛋　鸭蛋经过检验，剔除次劣蛋和破损蛋，进行分级。

调料　将无霉变、无杂质、干燥无异味的黄泥打碎研细，放入缸内，加部分沸水，搅拌均匀，剩余的沸水加入食盐内，使充分溶解，将泥浆与食盐溶液合并混匀备用。

涂料　将鸭蛋放入调料内，使调料均匀地涂布于蛋的表面。

装篓　将涂布调料的蛋逐入夹入篓内，加盖，贴上标签。

贮存腌制　将装有涂布调料的蛋篓置于室内，腌制。

成熟销售　腌制30 d左右，便成熟待运销。

质量规格

组织和形态　色料均匀，完整湿润，无霉变，去壳后蛋白稀薄。蛋黄完整凝结成团。无破损蛋和次劣蛋。

化学指标　蛋白含水量应为86%左右，食盐含量（固形物）6.8%。蛋黄含水量44%左右，食盐含量（固形物）0.3%。

微生物　不得检出致病菌，不得因微生物而引起的腐败变质现象。

参考文献

[1] 朱曜编著，《禽蛋研究》，71～72页，科学出版社，北京，1985年。
[2] 中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所编，《食物成分表》，人民卫生出版社，北京，1991年。
[3] 朱曜编，《蛋与蛋制品》，20页，食品工业出版社，北京，1957年。
[4] 同[3]，21页。
[5] 同[1]，82页。
[6] 同[1]，25页。
[7] 林慶文编著，《蛋之化学与利用》，40页，华香園出版社，台湾，1983年。
[8] 同[1]，64页。
[9] 同[1]，94页。
[10] 郑集编著，《蛋白质知识》，34～38页，上海科学技术出版社，1980年。
[11] 同[7]，65页。
[12] 户田義郎　日本食品工業学会誌，31(1)，54～60，1980.
[13] 周永昌等编，《实用蛋品加工技术》，55～83页，农业出版社，北京，1990年。
[14] 朱曜，"新配方新工艺加工溏心皮蛋"，食品科学，(4)，26(1987)。

基本参考文献

1. Stadelman, W. J., "Egg Science and Technology", 3rd ed., AVI Inc., U. S. A., 1986.
2. Mountney, G. J., "Poultry Products Technology", AVI Inc., U. S. A., 1976.
3. 周永昌等编，《实用蛋品加工技术》，农业出版社，北京，1990年。
4. 林慶良编著，《蛋之化学与利用》，華香園出版社，台湾，1983年。
5. 朱曜，《禽蛋贮藏加工学》，上、中、下册，江西农业大学，江西，1988年。
6. 朱曜，《禽蛋研究》，科学出版社，北京，1985年。
7. 朱曜，《蛋与蛋制品》，食品工业出版社，北京，1957年。
8. 中国商检局，《皮蛋的加工与检验》，中国财政经济出版社，北京，1979年。
9. Fennema, O. R., "Food Chemistry", 2nd ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.

dan
氮　Nitrogen

刘静宜　北京氧气厂
弓国志　北京氧气厂

1.　**物理性质**…… 941
2.　**化学性质**…… 942
2.1.　与金属元素的反应…… 943
2.2.　与非金属元素的反应…… 943
2.3.　与化合物的反应…… 943
2.4.　分子氮的加成物…… 943
2.5.　活性氮…… 943
3.　**生产方法**…… 943
3.1.　低温精馏法…… 943
3.2.　变压吸附法…… 945
3.3.　燃烧空气脱氧制氮…… 945
3.4.　膜分离法…… 945
3.5.　液氮的制取…… 945
3.6.　小量氮的制取…… 946
4.　**贮存和输送**…… 946
5.　**规格与分析方法**…… 946
6.　**经济概况**…… 947
7.　**安全与健康**…… 947
8.　**用途**…… 947
8.1.　化工原料及洗涤液…… 947
8.2.　惰性介质…… 948
8.3.　冷源…… 948
8.4.　其它…… 948
参考文献…… 948

氮[7727-37-9],N_2,分子量28.016,是VA族元素,其原子的电子结构为$1s^22s^22p^3$。

1772年英国D. Rutherford首先发现氮气,同年瑞典化学家C. W. Scheele第一个提出氮为空气成分之一。并用硫黄与铁粉的混合物来吸收空气中的氧而取得氮气。后来法国A. L. Lavoisier把氮气认定为元素,取名为"Azote",意思是"无益于生命"[1]。

氮有多种同位素,其中只有^{14}N、^{15}N是稳定的。在大气中的氮含$^{14}N_2$ 99.635%,$^{15}N_2$ 0.365%。

氮大量存在于自然界中,在大气中约占78%(体积),其浓度随离开地面的距离的增大而减小。氮还以化合物的形式大量存在于矿物和生物中,在矿物中大部以硝酸盐的形式存在,在生物体中则以氨基酸的形式存在,含量约为16%[2]。由于氮难溶于水,海水中含氮量很小,但在天然气和热泉中含量相当大。在火星的大气中也发现了氮[3]。

氮与人类和自然界的关系十分密切。在自然界中存在着氮元素的封闭循环,见图1。

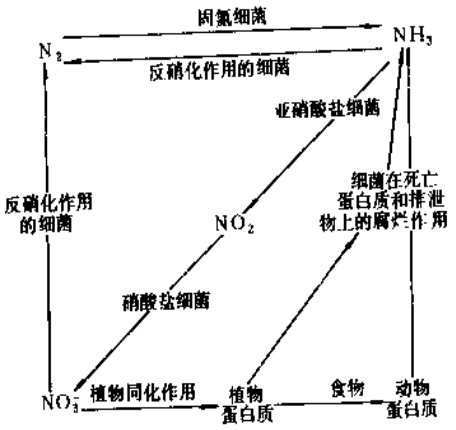


图1　氮在自然界的循环

1.　物理性质

氮在常温常压下为无色、无嗅、无味的气体。在常压下,77.4K时冷凝为无色液体,63.14K时凝固成β态固体,35.6K时开始转化为α态固体。其主要物理性质列于

表1。

表1 氮的主要物理性质

性 质	数 值	参考文献
分子直径，Å	3～4.1	[4]
一阶电离势，eV	15.58	[4]
三相点		[7]
温度，℃	−210.002	
K	63.148	
压力		
MPa	0.01253	
bar	0.1253	
熔化热		
kJ/kg	25.73	
kcal/kg	6.15	
沸点(101kPa)，℃	−195.803	[7]
气化热		[7]
kJ/kg	196.895	
kcal/kg	47.059	
密度(沸点时)，kg/m³		[7]
液体	808.607	
蒸气	4.614	
临界点		[7]
温度，℃	−146.944	
压力		
MPa	3.3978	
bar	33.978	
密度，kg/m³	313.22	[7]
熔点，K	63.2	[6]
固体密度(101kPa，20.6K)，kg/m³	1026.5	[6]
表面张力(70K)，N/cm	4.624×10^{5}	[5]
气体粘度(101kPa)，mPa·s		[5]
63K	879.2×10^{-5}	
290.16K	1738.2×10^{-5}	
液体粘度(101kPa)，Pa·s		[5]
64K	2.10×10^{-5}	
80K	1.49×10^{-5}	
100K	9.40×10^{6}	
111.7K	7.40×10^{-6}	
饱和蒸气压，kPa		[5]
固体，21.2K	1.466×10^{11}	
固体，26K	2.533×10^{-8}	
固体，35.6K	4.666×10^{-4}	
固体，40K	6.399×10^{9}	
固体，50K	6.373×10^{-2}	
固体，60K	62.923×10^{-1}	
固体，63.14K	128.48×10^{-1}	
液体，100K	2050×10^{2}	
液体，150K	2960×10^{2}	

续表

性 质	数 值	参考文献
热导率		[10]
气体(101kPa，300K)		
W/(m·K)	0.2579	
cal/(cm·K)	5.71×10^{-5}	
液体(101kPa，70K)		
W/(m·K)	1.4963	
cal/(cm·K)	35.7633×10^{-5}	
定压比热容(101kPa，300K)		[7]
kJ/(kg·K)	1.040	
kcal/(kg·K)	0.2426	
折射率(101kPa，293.16K)	1.00052	[7]
声速(101kPa)，m/s		[7]
300K	353.1	
500K	454.6	
1000K	631.2	

氮在水中的溶解度较小，见表2，在碳氢化合物中有较大的溶解度[8]，在人血中的溶解度也较大[8]。

表2 氮在水中的溶解度[8]

温度，K	%(摩尔)×10⁴
273.15	0.1692
288.15	0.1372
298.15	0.1175
308.15	0.1062
313.15	0.0999

2. 化学性质

氮的原子结构特性参数见表3。

表3 氮原子的特性参数[9]

性 质	数 值
原子序数	7
原子重量	14.0067
金属离子半径，Å	0.92
无极性共价键半径，Å	0.75
平均电子密度 $D=3Z/4\pi r^3$，e/Å³	3.95
一阶电离势，eV	14.45

氮通常以双原子分子的形式存在，只是在极高温度时才分解为单原子。氮分子分解的平衡常数列于表4。

氮在常温、常压下是很稳定的，几乎不与任何物质发生反应。但在特定条件下能与许多物质发生反应。在生成物中主要表现为正五价或负三价。

表4　双原子氮(N_2)和单原子氮(N)的平衡常数[10]

温度,K	平衡常数 $K=[N]^2/[N_2]$	温度,K	平衡常数 $K=[N]^2/[N_2]$
298	1×10^{-128}	4000	7×10^{-4}
500	1×10^{-74}	8000	281
1000	1×10^{-34}	16000	1.49×10^{5}
2000	4×10^{-14}		

2.1.　与金属元素的反应

锂是在常温下能与氮直接反应的极少数元素之一，其反应式为：

$$6Li + N_2 \longrightarrow 2Li_3N$$

虽然其它碱金属也能生成金属氮化物，但还未发现它们能与氮直接反应[11]。铍和其它碱土金属在高温时也能与氮直接反应生成氮化物[12]，如：

$$3Be+N_2 \longrightarrow Be_3N_2$$
$$3Mg+N_2 \longrightarrow Mg_3N_2$$

铅、锗在高温下也能与氮反应生成氮化物[11]。过渡金属、钪、钇、镧系金属、钍、铀和钚在高温下也能与氮反应生成金属氮化物，其通式为MN[13]。

2.2.　与非金属元素的反应

氮与氢反应生成氨，该反应在常压下只有微量氨生成（见合成氨）。

氮与氧在高压放电时生成少量氮的氧化物。氮与臭氧在高温时反应生成二氧化氮和少量氧化亚氮[13]。

氮与炽热的碳反应生成CN_2[14]。

在100℃和102.9kPa放电时氮和元素硫反应生成一系列氮的硫化物的混合物[15]。

氮和碳、氢在温度高于1900K时能缓慢反应生成氢氰酸[16]：

$$\frac{1}{2}N_2(g)+C(s)+\frac{1}{2}H_2(g) \longrightarrow HCN(g)$$

2.3.　与化合物的反应

氮与碳化钙反应生成氰氮化钙[17]：

$$CaC_2+N_2 \longrightarrow CaCN_2+C$$

氮与硅化钙在1000℃时反应生成类似氰氮化钙的硅化物[18]：

$$2N_2 + 2CaSi_2 \longrightarrow CaSiN_2 + Ca(SiN)_2 + Si$$

氮与碳化铈或碳化铀在高温时反应生成金属氮化物：

$$2CeC_2+N_2 \longrightarrow 2CeN+4C$$
$$3UC_2+2N_2 \longrightarrow U_3N_4+6C$$

氮与石墨和碳酸钠在900℃反应生成氰化钠：

$$N_2+4C+Na_2CO_3 \longrightarrow 3CO+2NaCN$$

氮在无声放电时与四氯化钛反应生成氯氮钛衍生物[19]：

$$N_2+4TiCl_4 \longrightarrow 2TiNCl \cdot TiCl_4+3Cl_2$$

氮在1500℃与乙炔反应生成氰化氢：

$$N_2+C_2H_2 \longrightarrow 2HCN$$

氮仅与少数有机化合物反应[20]，例如：

$$C_6H_5S^+ + N_2 \longrightarrow [C_6H_5SN_2]^+$$

2.4.　分子氮的加成物

由于已经知道在酶系统中的二价铁和五价钼都有自然固氮的作用。所以人们在氮化学中都集中在过渡金属氮化合物的研究中。尽管这些研究还没有实际应用，却发现了像$[Ru(NH_3)_5]Cl_2$，$CoH(N_2)(PPh_3)_3$等一系列氮的加成物。许多化学工作者正对其反应和结构进行研究，以期发现新的、更简单的人工固氮工艺[21]。

2.5.　活 性 氮

当氮气在低压(13.7Pa)下放电后，气体继续放出黄色光，辉光要持续数分钟，这种辉光的气体氮称为活性氮（active nitrogen）。化学工作者对此进行了研究。有些成果已用于研究氮的某些反应机理[22]。

3.　生产方法

3.1.　低温精馏法

因空气中含氮量高（见表5），又容易得到，一般利用氮与氧的沸点不同，从空气中分离氮气。因其过程一般在−190℃左右进行，故称低温精馏法，也称深度冷冻法。

表5 空气的组成

组分名称	沸点(101kPa),K	%（体积）
氮	77.36	78.084
氧	90.18	20.95
二氧化碳	194.68	0.03
氩	87.28	0.93
氖	27.09	18×10^{-4}
氦	4.22	5.24×10^{-4}
氪	119.81	1.14×10^{-4}
氙	165.04	8.0×10^{-4}
乙炔及其它烃类		2.03×10^{-4}
甲烷	111.78	1.5×10^{-4}
氢	21.38	0.5×10^{-4}
一氧化氮	184.68	0.5×10^{-4}
臭氧		0.04×10^{-4}
氡		6×10^{-18}

从经济方面考虑，大规模空气分离装置通常同时制取氧和氮两种或多种产品（另见氧）。如果只生产氮，一般采用单塔流程。

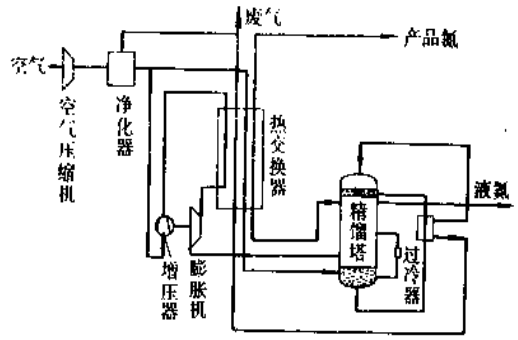


图2 低温精馏法单塔制氮流程

图2为只生产氮的单塔流程图。空气由压缩机加压到0.7MPa，在装有分子筛的净化器中除掉水分和二氧化碳后，一部分进入热交换器，冷却到约－170℃。再进入精馏塔下部盘管变为液态空气，经节流阀节流至0.4MPa左右，进入精馏塔中部，进行精馏，在塔顶得到含氮量较高的氮气（如按纯氮计，温度约－180℃）。一部分氮气经热交换器回收冷量并复热到常温后，作为产品输出，另一部分氮气进入冷凝器，冷凝成液氮作为回流液（也可引出部分作为液态产品）。从精馏塔下部抽出液态富氧空气（大约含氧40～50%，视回流比而定），减压到0.02～0.03MPa后进入冷凝器（温度约－184℃）作为冷源，汽化的富氧空气在热交换器中复热，一部分作为分子筛净化器的再生气，其余放空。另一部分已净化的0.7MPa的空气进一步增压后进入热交换器冷却到一定温度进入膨胀机，膨胀到0.4MPa，同时输出外功，驱动增压器，温度降到－170℃以下，进入塔下部。装置所需的全部冷量由空气在膨胀机中膨胀获得。冷量也可用废气膨胀获得[23]。

产品一般含氧量小于5ppm，杂质总量小于30ppm。露点低于－70℃。其能量单耗随产品纯度提高而增大，随产量规模的增大而减少，7000m³/h装置一般为0.25～0.32(kW·h)/m³。

为了进一步提高氮气纯度，尤其是当要求一氧化碳含量低时，可以采用图3所示的带副塔的流程[24]。

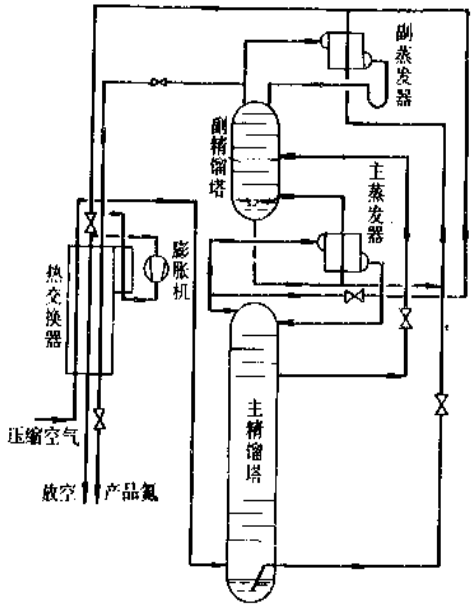


图3 带副塔的制氮流程

已清除水分和二氧化碳的0.6～0.7MPa的空气在热交换器中冷却到－170℃后进入主精馏塔。在塔顶得到含低沸点杂质（如He，H_2，Ne等）的氮气，一部分作为废气，另一部分冷凝后作为回流液。从主精馏塔上中部抽出杂质较少的氮气进入副精馏塔进行再精馏，得到少量高纯度的氮。

为了提高精馏塔内的回流比，可以采用外加液氮和附加氮循环的流程[25]。

采用低温精馏法可以产含氧低于0.1ppm的氮气[26]。产量规模可以从数十m³/h到数万m³/h。如果冷量足够该法可以同时生产液氮。

除空气外，其它含氮气体也可以用低温精馏的方法制取氮[26]。如用因油井注氮而使氮含量增大的天然气作原料，采用低温精馏分离出氮气，此氮气可以再回充到油井，不仅降低氮气的成本，也使天然气纯度提高[27]。

3.2. 变压吸附法

由于A型分子筛选择性吸附氮，最初的变压吸附制氮装置是使用A型分子筛作为吸附剂。其缺点有二，一是能量损失大，二是通过真空泵时对产品有污染。70年代初，德国Bergban-Forschung of Esen公司研制成功碳分子筛，这种吸附剂选择性吸附氧，采用这种分子筛的变压吸附装置不但免除了真空泵的污染，而且输出产品的压力基本上等于空气的压力。图4为采用碳分子筛的双塔变压吸附流程。

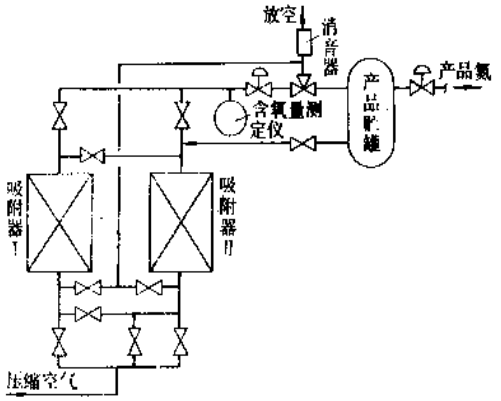


图4　采用碳分子筛的二塔变压吸附流程图

加压到一定压力(如0.8MPa)的空气进入吸附器Ⅰ，大量氧气在此被吸附，从此出来的含氮量较高的气体进入产品贮罐。当气体中含氧量升到高于产品的允许含量时，自动控制切断进气阀门，空气进入吸附器Ⅱ，吸附器Ⅰ进行解吸。

当前，不论采用何种吸附剂，大都采用真空变压吸附，即再生时操作在真空状态，绝对压力为0.007～0.035MPa，功率消耗可降低5～13%[28]。

用变压吸附可得到较高纯度的氮[约含氧0.1%(体积)，含氮99.99%][29]。生产规模约为10～1000m³/h，能耗约在0.17～0.28(kW·h)/m³[28]。

3.3. 燃烧空气脱氧制氮

过滤了的空气经增压泵增压后与可燃性气体（如天然气，丙烷等）以适当的比例混合进入燃烧室燃烧，生成物含有氮、二氧化碳、水蒸气和少量一氧化碳、氢。其中的水蒸气和二氧化碳通过干燥器和吸附器除去，可获得含二氧化碳500ppm、一氧化碳和氢各为1000ppm的氮气。也可以用水洗法除去二氧化碳[30]。标准状况下每生产1m³的氮气大约消耗0.15m³天然气，0.14kW·h的电和0.05m³的冷却水[31]。

这种方法仅适用于对氮气质量要求不高的场合。其经济性主要取决于燃烧热的利用率。

3.4. 膜分离法

膜分离是利用某些高分子膜对不同组分分子的选择性渗透进行分离。用于空气分离的膜已有几种定型产品出售。为增大比表面积，大都是采用中空纤维式膜，Dow Chemical公司采用聚烯烃，商品名为"Generon"，Monsanto公司采用的是聚砜，商品名叫"Prism Alpha"。Generon每个单元生产量为8m³/h，氮气纯度为99%。由于这种膜不但氧容易透过，而且水蒸气和二氧化碳比氧有更好的透过性，所以氮气中含二氧化碳小于20ppm，露点在−70～−40℃。膜分离法制氮具有运转可靠(除压缩机外无运转设备)、成本低[0.25(kW·h)/m³]等优点[32,33]。

采用上述方法可以直接制取高纯氮气，也可以用纯度较低的氮气作原料进一步纯化以制取高纯度氮。如用分子筛去水，用化学催化法除去氮中氧、氢。纯化后氮气中含氧小于0.02ppm，含氢小于1ppm，含水汽小于0.1ppm[34]。

上述氮的制备和纯化方法既可单独使用，也可联合使用。如采用膜分离和低温精馏法相结合的流程生产氮气可以降低能耗[35]。也可用低温变压吸附法除去氧，再用低温精馏法分离氮、氢[36]。

3.5. 液氮的制取

液体氮可以用深度冷冻法直接分离空气制取，或与分离空气制氧结合制取（见氧），也可以采用将其它方法生产的气体氮在液化装置中液化制取。氮液化装置可分为带膨胀机和不带膨胀机的两大类流程，以带膨胀机的流程能耗较低。图5为带膨胀机的液化装置示意流程图。

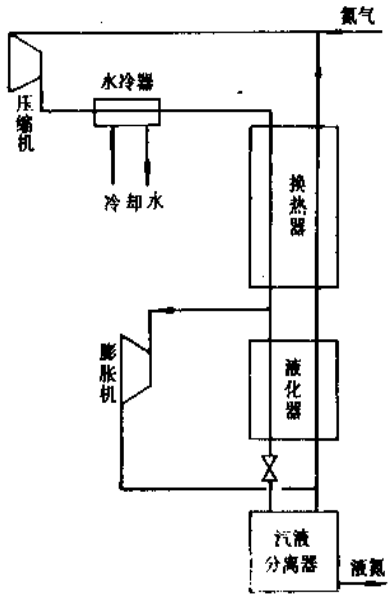


图5　带膨胀机的氮液化流程

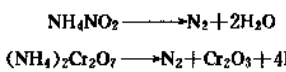
干燥的氮气在压缩机中加压到所需的压力，冷却到约－120℃分为两部分：一部分进入液化器液化，再经节流后在气液分离器中分离掉氮蒸气后得到液氮；另一部分进入膨胀机，在此输出功，同时自身温度降低。降温的低压氮气汇同由气液分离器返回的氮气流经液化器和换热器进行冷交换后进入压缩机循环使用。

为了提高效率，可采用工作在不同温度的多台膨胀机的液化流程[37]。

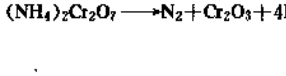
3.6. 小量氮的制取

可将氨在600℃、101～1515kPa、催化剂（通常为钯）存在时进行分解，然后用空气燃烧法把其中的氢除去，再进一步处理到要求的纯度。上述反应所需高温可由分解放出的热量提供。该法原料易得，过程简单，经常被采用，尤其是在要求还原气氛（如合金的热处理）时更为适用。

也可将铵盐热分解。如：

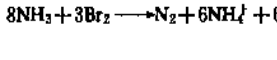


$$NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$$



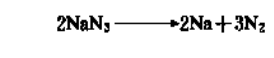
$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

氨通过溴水也可被氧化成氮：



$$8NH_3 + 3Br_2 \longrightarrow N_2 + 6NH_4^+ + 6Br^-$$

还可将金属氮化物热分解。如：



$$2NaN_3 \longrightarrow 2Na + 3N_2$$

由于NaN_3可以用重结晶和干燥提纯，该法可以制得很纯的氮[38]。

用空气作原料，在装有半透膜的电解池中选择性电解除去氧也可以制得氮。如空气以40cm³/min通入电解池，用氧含量测定仪控制电解的电压（约1～1.1V），可以得到含氧0.05%的氮气[39]。

N_2 [14390-96-6] 可以用热扩散法、化学交换法或二者相结合的方法制得，其纯度可达99.8%。

4. 贮存和输送

由于气体比容大，大量贮存氮气有困难，小批量供气可采用水封钟罩式气柜，其容积可达数百至数千m³。其优点是压力恒定，缺点是体积大，占地面积大，受水蒸气污染。

也可用低压胶囊贮存，其容积一般不超过200m³。

为避免湿式气柜封液对气体的污染，可采用中压式金属容器贮存。贮存压力一般为1.5～3.0MPa，其容积在几十到几百m³。为了用较小的容器贮存较多的气体，也可以采用高压容器贮存，在美国为20MPa，在中国为15MPa。

把氮气充入钢瓶，可用各种交通工具把它们运到使用地。为了增大充气量，都采用高压（15～20MPa）充装，考虑到搬运、装卸、使用方便，瓶高不超过2m，重量在60～80kg。这种方式使用方便，能长期存放，但因气/瓶重量比太小（1/8～1/10），运输效率低，只适于用量很小的用户。

也可在产地将氮气加到0.6～3.0MPa后，通过管道输送到用户。管道可以架空也可以埋地，材料一般为碳钢。这种方式只适用于距离短、用量大的场合。

由于液氮的沸点低，必需在绝热性良好的容器中贮存和输送。最常用的液氮容器是以粉末真空绝热的双层容器，内筒为不锈钢制成，外筒为碳钢。几十m³的容器其日蒸发损失在0.5～1%，容器越大损失率越小。

上述容器可以制成公路或铁路槽车供运送液氮，容器一般不超过100m³。液氮运至使用地后可用自压或低温泵注入用户的容器中。

对于一些距离较远（几百km）、用氮气量较大（几百m³/h）的用户，采用钢瓶输送已不可能，敷设管道投资太大，或由于地形、环境不适于用钢瓶或管道输送，通常用液氮输送到用户，然后气化。输送容器完全与液氮容器相同，其气化装置见图6。使用时打开升压阀，由于压力未达到给定值，压力调节阀开启，液氮流入升压气化器中，因外界的热量传入，液氮气化流入液氮容器，使之压力升高，当压力升高到给定值后，压力调节阀关闭，大量液体从液氮容器中压出，经气化器完全气化后送至用气点。使用这种方法虽然成本较高，但因液氮运输的气/容器重量比大（约1∶1），对许多用户还是经济的。

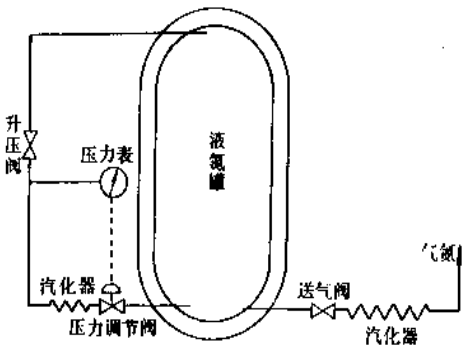


图6 液氮气化流程

5. 规格与分析方法

由于使用要求及生产方法不同，氮气的质量标准也

各异。表6、表7分别列出了中国、美国和法国部分公司的几种质量标准。

表6 中国的氮气质量标准举例

项目	指标		
	GB 3864—83		京Q/HG2 189—83
	I类	II类	
N_2,%	99.5	99.5	99.999
O_2,%	0.5	0.5	≤3ppm
CH_4			≤1ppm
CO_2			≤1ppm
H_2			≤1ppm
H_2O		≤100ml/瓶	≤2.6ppm
露点,℃	≤−43		

在电子工业中，特别是在4M级以上的大规模集成电路的生产过程中，作为保护、吹除、运载化学反应气用途的氮，不但要求大于99.99999%的高纯度，而且要求一定等级、数量的灰尘颗粒及金属杂质的超净条件，即所谓零污染纯度的氮。

对于一般含量的氮通常采用气相色谱法热导检定器测定，其标定可以采用空气，或用纯氮配制的混合气。

较高含量的氮气(99%以上)，一般不用直接测定氮的方法，而是根据生产工艺，测定出所含杂质的品种后，分别（或同时）测定其杂质含量，再用减量法算出氮的含量。

表7 美国、法国部分公司氮气产品质量标准[41~42]

项目	美国				法国
	SGP			Airco	Air Liquide
	零点级	超高纯级	研究级		ULSI
N_2,%≥			99.997	99.999	99.9999
O_2, ppm≤		3	1	1	0.1
CO_2, ppm≤		1		0.5	0.05
CO, ppm≤			1		0.1
Ar, ppm≤			5	5	
He, ppm≤			2		
Ne, ppm≤			5	1	
H_2, ppm≤			1	1	0.1
总碳氢化合物, ppm≤	0.5	3	0.5	0.5	0.01
H_2O,ppm≤		3	1	1	0.5

微量氮的测定用热导法或离子迁移率法等。热导法最低检出限为10ppm。离子迁移率法，高频放电检定器，超声检定器和氦离子化检定器最低检出限可达0.2ppm。

6. 经济概况

氮和其它气体一样，随着经济和科学技术的发展，产量逐年提高，表8、表9分别列出了美国、日本近年的产销情况。

表8 美国1983～1988年氮的产量[43]

年份	产量，10^8m^3
1983	151
1984	175
1985	171
1986	175
1987	195
1988	203.6

表9 日本1984～1989年氮的产、销量[44]，10^6m^3

年份	产量	销量
1984	5895.7	2139.5
1985	6218.2	2229.5
1986	6293.5	2255.1
1987	6452	2319
1988	6940	2588
1989	7882	2892

7. 安全与健康

氮为惰性气体，对人体无害。但若氮在空气中含量增高，则空气中氧的含量降低，将对人体产生影响。在密闭强制供氧系统中，随着氮分压的增高，氮在血液中的溶解度增大，而血液对氧的溶解能力下降，故人将感到缺氧。因此，在深水作业时用氦与氧混合制呼吸气，而不能用氮。

由于氮气不能供人呼吸，所以在使用氮气尤其是在密闭空间使用时，要注意空气中的氧含量，以防窒息。

液氮的生化性质同氮气，但因其沸点很低（常压下为−196℃），不能直接接触人体，以防灼伤。另外，大量液氮置于空气中，将造成氧含量降低，影响人体健康。

8. 用途

氮在化学工业、石油工业、电子工业、食品工业、金属冶炼及加工等工业中用途十分广泛。

表10列出了1985年美国各部门氮的消费比例。

8.1. 化工原料及洗涤液

氮是生产合成氨、氰氨化钙、氰化钠及氮化硅的主

要原料（见合成氨；钙化合物；氰化物）。在合成氨生产中用液氮洗涤原料气，以除去其中的一氧化碳。

表10 1985年美国各部门氮的消费比例[45]，%

石油工业	30
化学工业	25
电子工业	15
金属加工	15
航天	5
食品冷冻	10

8.2. 惰性介质

由于氮有很好的化学稳定性，价格便宜，广泛用作无氧、干燥的惰性介质，用作保护、吹除、充填等气体，以使化学性质活泼的物质不受氧化和减少设备的腐蚀。

如在许多易燃物质的反应器、贮罐中充入氮气，不但可以保护物料不受氧化，保持产品质量，还能保证安全，防止燃烧、爆炸事故发生。在聚合反应中充入氮气能保持催化剂的活性。在钢材轧制和金属热处理时充入氮气，可以减少金属在高温下的氧化，使表面光洁。在等离子电弧炉中充入氮气，生产氮化高速工具钢[46]。在浮法玻璃生产过程中充入氮气减少水汽污染，使表面光亮。在水果、蔬菜库内充入氮气，由于氧含量低，抑制霉菌的生长，延缓水果、蔬菜的代谢，使保存期增长。

在有色金属冶炼炉内充入氮气，可降低含氧量和湿度，减少氧化，提高产品纯度[47]。

在干燥剂与吸附剂再生时，用氮气作为吹除气可以在较高温度下再生，且省时、效果好。在电子工业中用干氮气吹洗硅片，可保持硅片的干燥和清洁。可用氮气吹扫易燃物流过的管道和贮存设备。用氮气吹除钢水，使钢中的氢含量降低，使强度大大提高。在高炉开工时吹入氮气（86%），可降低焦炭消耗，延长使用寿命[48]。

溶铝床层用氮脱气能使强度提高。

油井内充入氮气不但能提高油井的压力，还是钻杆测试中较好的缓冲垫，它完全避免了井内泥浆压力挤扁下部测试管柱的可能性。还可进行酸化、压裂、水力喷孔、水力封隔器坐封等井下作业[49]。也可用于液压贮能器内的充填气及用作粉煤的压力输送。在天然气内充入氮气以降低热值。食品和药品的充氮封装可以延长保存期。单独用氮或与氩气混合充填灯泡可延长灯泡寿命。

还可作为火灾或干法熄焦的灭火气，用于气相色谱分析的载气，用做电子器件集成电路生产的化学反应气的携带气[50,51,52]。

8.3. 冷 源

由于液氮气化温度低，无毒，不燃，用后无残留，广泛用作各行各业的冷源。如纯化氮时用以除去水和二氧化碳；液氢、液氦生产过程中用作预冷剂；低温吸附、溶剂回收时作冷源。

鱼、肉等用液氮冷冻，由于温差大，冻结速度快，组织内的水分未形成玻璃体，组织细胞不受损坏，复热后味道鲜美[53]。

液氮冷冻保存动物精液、人体组织、皮肤有很高的成活率[54,55]。用液氮保存奶牛精液，可以大大减少种牛数量，并可以最大限度地利用良种。

用液氮灼烧除去脑、眼及皮肤异物的外科手术，有出血少、不痛苦、不易感染等优点[56]。

在原油管道更换时，可用液氮浇注两端的物料，使之固化封堵。

在大体积混凝土构筑物（如大坝）施工时，因固化时放热，内部出现裂缝而降低强度。以前用冰作冷冻剂，缺点是用量大，冰融化后增加了混凝土的水分，现用液氮作冷却剂，大大提高了混凝土的强度[57]。

用液氮可冷冻土壤，开竖井[58]。

还可用作各种冷阱、冷泵及低温超导的冷源。

8.4. 其 它

由于液氮气化后能产生压力，现已有人把液氮注入汽车缸内作动力以驱动汽车。

将液氮快速充入沉船的舱内，由于温差大，液氮气化迅速，可以在很短的时间内产生很大的压力，将海水排出，沉船浮起以打捞沉船。

液氮用于金属的过渡配合或静配合的装配，由于不用高温可保持零件表面的光洁度。用液氮泡过的零件加工后可延长磨损寿命[59]。金属切削时用液氮冷却具有刀具寿命长，表面光洁度高等优点。用液氮冷却粉碎回收废橡胶及塑料制品，可减少环境污染。

在大气冷凝成云，空间环境模拟，形成低温风动通道[60]，回收放射性废物[61]，清除金属表面的垢层[62]，制作陶瓷超导电缆[63]等方面也用液氮。

^{15}N主要用于示踪方面，特别是用于化学、生物学及固氮过程的机理研究方面。由于^{15}N具有比一般氮低的热中子吸收截面，已应用于核反应堆中。

参考文献

[1] Weeks, M. E., "Discovery of the Elements", 6th ed., p. 208, Journal of Chemical Education, Easton, 1956.

[2] Jones, K., "The Chemistry of Nitrogen", 1st ed., p. 190, Pergmon Press, Oxford, 1973.

[3] 同[2], p. 148.

[4] Dean, J. A., "Langes Handbook of Chemistry", 12th ed., p. 188, McGraw Hill Book Company, New York, 1978.

[5] William, L. J., "Inorganic Chemistry of Nitrogen", 18th ed.,

p. 13, Benjamin, New York, 1964.
[6] 同[2], p. 188.
[7] L'Air Liquide, "Gas Encyclopedia", 1st ed., p. 1019, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdan, The Netherlands, 1976.
[8] IUPAC, "Solubility Data Series vol. 10 Nitrogen and Air", Pergamon Press. Oxford, 1982.
[9] Sanderson, R. T., "Chemical Periodicity", 1st ed., pp. 24～30, Elsevier North Holland, Inc., New York, 1960.
[10] 同[2], p. 190.
[11] 同[2], p. 188.
[12] 同[9], p. 201.
[13] Lind, S. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 2751(1929).
[14] Brotherton, T. K. et al., *Chem. Rev.* **59**(17), 841(1959).
[15] "Kirk Othmer". 3rd ed., vol. 15, p. 933, 1981.
[16] 同[2], p. 19.
[17] Kastens, M. L. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 10204(1951).
[18] 同[15], p. 934.
[19] 同[15], p. 935.
[20] Owsley, D. C. et al., *J. Am. Chem. Soc*, **89**, 4558(1967).
[21] 同[2], p. 191.
[22] Wright. A. N., "Active Nitrogen", 1st ed., Academic Press Inc., New York, 1968.
[23] 公開特許公報 昭63 233287(1988), 藤森幹治(株式会社日立制作所).
[24] 公開特許公報 昭62-141485(1987), 高橋昭二(日本酸素株式会社).
[25] 公開特許公報 昭62-206373(1987), 高木春光(テイサン株式会社).
[26] 公開特許公報 昭63-46369(1988), 橋木 保(株式会社神戸製鋼所).
[27] US 4732598(1988), Rowls, H. C. et al. (Air Products & Chemicals Inc.).
[28] US 4813977(1989), Schmidt. P. W. (Air Products & Chemicals Inc.).
[29] 公開特許公報 昭63-79714(1988), 玄馬恒夫(ワテレケミカル株式会社).
[30] WO 870442(1987), Gotfred Hartman K.
[31] 同[15], p. 937.
[32] Mcreynolds, K. B., *Chemical Engineering Progress*, (6), 27～28(1985).
[33] Brooks, K., *Chemical Week*, 32～33(3. 27, 1985).
[34] CN GK 85 102704(1986), 程德馨等(大连化学物理研究所).
[35] US 4595405(1986), Agrawal Rakesh (Air Products & Chemicals Inc.).
[36] US 4732580(1988), Jain, Revi. et al. (BOC Group. Inc.).
[37] EP 244205(1985) Gates Robert. G. (BOC Group Plc.)
[38] William. L. J., "The Inorganic Chemistry of Nitrogen", 1st ed., p. 13, 1964.
[39] 公開特許公報 昭60 42208(1985), 藤田雄耕(日本電池株式会社).
[40] Scott, "Scott Specialty Gas SGP Electronic Group", p. 38, Plumstedville, 1988.
[41] Airco Industrial Gases, "Special Gases & Equipment", p. 51, Marray Hill, 1985.
[42] L' Air Liquide Division ALPHAGAZ, "Specialty Gases", p. 50, Paris, 1987.
[43] *Cryogenic Information Report*, (6, 7), 37(1989).
[44] "化学工業統計月報", 19(4, 1990).
[45] *Chem. and Eng. News*, **63**(30), 12(1985).
[46] Евчеко, В. Г., Металлург, (8), 28～29(1980).
[47] Hernby, Sara Anderson, *Modern Castings*, **78**(3), 56(1986).
[48] Янковский, М. Ф., Металлург, (11), 29(1988).
[49] *Oil & Gas Journal*, 58(4. 22, 1985)
[50] 公開特許公報 昭62-208637(1987. 9), 唐津和裕等(松下電器産業株式会社).
[51] 公開特許公報 昭62-226899(1987. 10), 山中秀記等(日立金属株式会社).
[52] US 4741925(1988), Chaudhuri Arun. K. (GTE Products Corparation).
[53] *Compreesed Air*, (2), 34～37(1986).
[54] *Cryogenics*, **20**, 605(1980).
[55] 张轩杰, 水产学报, **9**, 259(1987).
[56] Spembly Medical Ltd., *Cryogenics*, **25**(12), 721(1985).
[57] *Compressed Air*, **8**, 22～25(1985).
[58] *Cryogenics*, **26**(10), 572(1986).
[59] The Hangrove Enterise, *Cryogenic Information Report*, (5)8, (1985).
[60] The International Nickel Company, *Cryogenics* **28**, 733, (1986).
[61] 公開特許公報 昭62-24760(1987), 大高久, 会津正(日立製作所).
[62] Dieter. Rebhan., *Oberflacha-JOP*, **28**(5), 58～60(1988).
[63] 公開特許公報 昭63-257120(1988), 南方寿夫(住友電気工業株式会社).

danfei

氮 肥 Nitrogenous Fertilizers

见肥料; 铵化合物; 尿素; 氰胺。

danhuawu

氮化物　Nitrides

项斯芬　北京大学化学系

1.　**类盐型氮化物**…… 951
1.1.　性质和结构…… 951
1.2.　制法…… 953
1.3.　用途…… 953
2.　**金属型氮化物**…… 954
2.1.　性质和结构…… 954
2.2.　制法…… 954
2.2.1.　金属氮化法…… 954
2.2.2.　金属卤化物气相沉积法…… 954
2.2.3.　由其它金属化合物制备…… 955
2.3.　用途…… 956
3.　**类金刚石型氮化物**…… 956
3.1.　性质和结构…… 956
3.2.　制法…… 957
3.2.1.　单质直接氮化法…… 957
3.2.2.　氧化物炭热还原法…… 957
3.2.3.　卤化物或氢化物气相沉积法…… 957
3.3.　用途…… 958
4.　**挥发性氮化物**…… 958
5.　**分析测试方法**…… 959
6.　**毒性与安全**…… 959
参考文献…… 959

氮化物是指氮和电负性比它低的元素形成的二元化合物。由于在所有的元素中，仅氟和氧的电负性比氮高，故氮化物涉及的范围很广。

氮气在通常条件下虽很稳定，但在一定的温度和压力下，却能和大多数元素结合形成相应的氮化物。按照它们的性质和结构，可将氮化物分为类盐型、金属型、类金刚石型及挥发性四类。类盐型氮化物包括碱金属、碱土金属等形成的氮化物，它们以离子键为主；金属型氮化物包括过渡金属形成的氮化物，它们在物理性质上类似于耐高温的硬金属；在结构上类似于金属晶体，氮原子占据着间隙的位置，因而倾向于形成非化学计量（或称非整比）化合物；类金刚石型氮化物包括ⅢA族及ⅣA族的硅所形成的氮化物，它们以共价键为主，化学稳定性高、硬度大；挥发性氮化物包括碳、硫、卤素等非金属元素形成的氮化物，它们一般不很稳定。表1列出了二元氮化物在周期系中的分类。

1.　类盐型氮化物

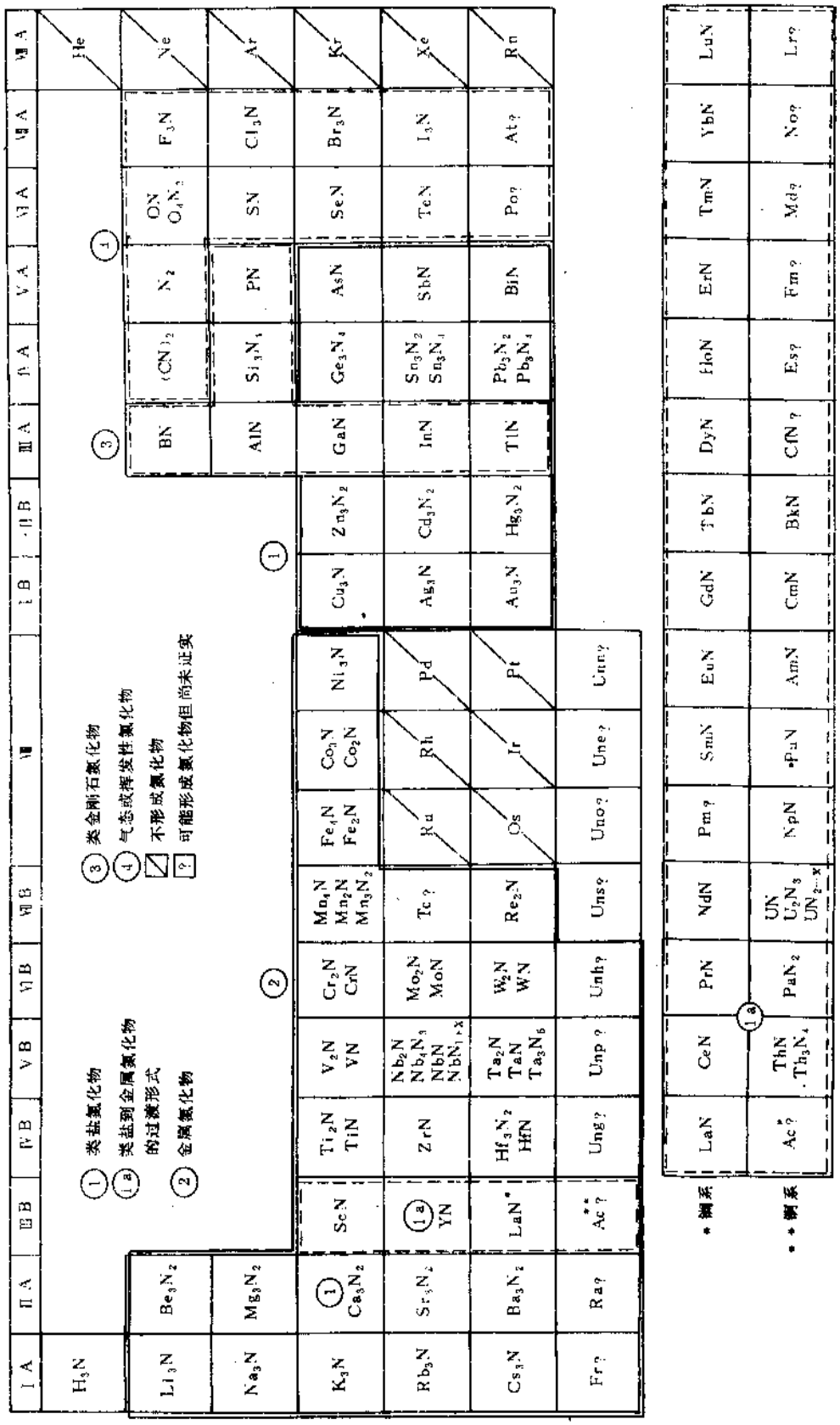
1.1.　性质和结构

由碱金属和碱土金属等形成的类盐型氮化物以离子键为主。它们易水解，在潮湿的空气中或遇水便反应放出氨，并形成相应的金属氧化物或氢氧化物。除氮化锂外，碱金属氮化物易分解。例如，当温度超过150℃时，红色的Na_3N[12136-83-3]固体便分解为金属钠和氮气。在类盐型氮化物中，氮化锂[26134-62-3]，Li_3N，为离子导体；ⅢB族金属的氮化物则为金属导体或至少是半导体，它们代表了由类盐型到金属型氮化物的过渡态。

在类盐型氮化物中，Li_3N最受工业界的注目，它是一种颇有发展前途的固体电解质材料。Li_3N为深红色固体，熔点813℃。晶体结构具有六方对称性，属$P6/mmm$空间群[1]。低温研究表明，Li_3N晶体以离子键结合，可表示为$(Li^+)_3N^{3-}$。Li_3N在潮湿的空气中稳定，因为表面覆盖了一层以LiOH为主要成分的保护层。Li_3N具有高的、各向异性的介电常数以及高的离子电导率，在其它常见的低温锂离子导体中，唯有Li-Na-β-氧化铝的离子电导率（5×10^{-3}S/cm，300K）可与它相比拟。表2列出了Li_3N单晶及烧结体中锂离子的电导率及迁移的活化焓[2]。由表2可见，它们的离子导电性也具有各向异性的特征，在室温下垂直于C轴方向上的电导率比平行于C轴方向上的电导率高两个数量级。此外，Li_3N的电子电导率极低，在20～200℃的范围内低于10^{-9}S/cm。

有关Li_3N离子导电的机理，现已提出几种不同的观点。例如，Schulz等通过X射线单晶衍射对Li_3N缺陷结

表1 二元氮化物在周期系中的分类



构的研究，提出了空位导电机理[3]；Brinkmann 等则根据^{7}LiNMR 的研究，提出了另一种不同的机理[4]。

表2　Li_3N 中锂离子的电导率（σ）和活化焓（H）

化　合　物	H eV	σ (300K) $S\cdot cm^{-1}$	σ (400K) $S\cdot cm^{-1}$	σ (500K) $S\cdot cm^{-1}$
Li_3N 单晶（垂直于 C 轴）	0.29	1.2×10^{-3}	8×10^{-3}	4×10^{-2}
Li_3N 单晶（平行于 C 轴）	0.49	1×10^{-5}	6×10^{-4}	8×10^{-3}
Li_3N 烧结体	0.29	1.5×10^{-3}	1×10^{-2}	3×10^{-2}

1.2.　制　法

类盐型氮化物可通过金属或金属氢化物和氮气或氨反应制取。碱土金属氮化物在300～400℃形成。Li_3N 可在200℃、1MPa 下由 Li 和 N_2 直接反应形成，产物呈玻璃态。Li_3N 单晶可用 Czochralski 法制得[2]。其它碱金属在一定条件下和氮气反应，先生成叠氮化物，经小心加热即分解生成相应的氮化物；但由此制得的氮化物纯度不高，产率也低，且加热到一定程度又将分解为相应的碱金属和氮气。碱金属叠氮化物和碱金属，特别是和碱金属的液氨溶液反应也能生成相应的氮化物。

1.3.　用　途

在类盐型氮化物中，唯有 Li_3N 受到工业上的重视。它是当前所能提供的最好的固体锂电解质之一。其突出的优点是制法简单，在潮湿的气氛中稳定，而且只要温度低于 Li_3N 的熔点，它就能和固态或液态的金属锂共存，这就有可能在锂电池中以金属锂为阳极，直接和 Li_3N 电解质接触。此外，在常温下 Li_3N 的离子电导率高，而电子电导率极低，甚至可忽略不计。这些都表明氮化锂是一种性能优良的固体电解质材料。当前，以 Li_3N 作固体电解质的锂电池有 $Li/Li_3N/PbI_2$ 电池[5,6]和 $Li/Li_3N/Li_3N+TiS_2$ 电池等[7]。Li_3N 还是六方 BN 转变为立方 BN 的有效催化剂。

表3　金属型氮化物的主要性质和晶体结构

氮化物	颜色	晶体结构	晶格常数 pm	密度 g/cm^3	硬　度	熔　点 ℃	热导率 $W/(m\cdot K)$	热膨胀系数 ($\times10^{-6}$)	电阻率 $\mu\Omega\cdot cm$	CAS 登录号
TiN	金黄	fcc①NaCl 型	424.6	5.43	HM②2000	2950	29.1	9.35	25	[25583-20-4]
ZrN	浅黄	fcc NaCl 型	457.7	7.3	HM 1520	2980	10.9	7.24	21	[25658-42-8]
HfN	绿黄	fcc NaCl 型	451.8	14.0	HM 1640	3330	11.1	6.9	33	[25817-87-2]
VN	棕	fcc NaCl 型	413.9	6.10	HM 1500	2350	11.3	8.1	85	[24646-85-3]
NbN	深灰	fcc NaCl 型	438.8	8.47	HM 1400	2630分解	3.8	10.1	78	[11092-17-4]
ε-TaN	深灰	六方	a:519.1 c:290.6	14.3	HM 1100	2950分解	9.54		128	[12033-62-4]
δ-TaN	黄灰	fcc NaCl 型	433.6	15.6	HM 3200	2950分解				
CrN	灰	fcc NaCl 型	415.0	6.14	HM 1090	1080分解③	11.7		640	[24094-93-7]
Mo_2N	灰	fcc	416	9.46	HM 1700	790分解④		6.7		[12033-31-7]
W_2N	灰	fcc	412	17.7		分解				[12033-72-6]
ThN	灰	fcc NaCl 型	515.9	11.9	HM 600	2820			20	[12033-65-7]
UN	深灰	fcc NaCl 型	489.0	14.4	HK②580	2800	15.5	8.0	176	[25658-43-9]
PuN	深灰	fcc NaCl 型	490.7	14.4		2550				[12033-54-4]

① fcc 表示面心立方。

② HM 表示微硬度，HK 表示 Knoop 硬度。

③ 在0.1MPa 时。

④ 在0.7MPa 时。

2. 金属型氮化物

2.1. 性质和结构

金属型氮化物主要包括ⅣB～ⅧB族的过渡金属氮化物。它们一般具有金属的性质，例如金属的光泽和良好的导电性。高硬度、高熔点和耐腐蚀是它们共同的特征。金属型氮化物常和碳化物、硼化物以及硅化物一起视为耐熔的硬金属。它们具有类似于金属的晶体结构，且对称性高。小的氮原子占据着间隙的位置，形成填隙型化合物，因而倾向于形成非化学计量化合物，如 V_2N_{1-x}、VN_{1-x}[8,9]、TiN_{1-x}、Ti_4N_{3-x}、Ti_3N_{2-x}[10,11]等，其它如氮化锆、氮化铌和氮化钽等也都能形成非化学计量化合物[12~14]。表3列出了金属型氮化物的主要性质和晶体结构[15]。

金属型氮化物能和其它过渡金属的氮化物或碳化物形成固溶体，其溶解情况示于表4和表5中[15]。金属型氮化物可被许多熔融金属润湿或溶解，并可自金属浴中沉淀出来。它们对水和非氧化性酸(除氢氟酸外)稳定。金属型氮化物的热力学稳定性随族数的升高而降低。例如，钼和钨的氮化物只能在高压下形成，而大多数第Ⅷ族元素的氮化物尚未发现。

表4 氮化物-氮化物体系的溶解性

	TiN	ZrN	HfN	VN	NbN	TaN(立方)
ZrN	Ⅰ					
HfN	Ⅰ	Ⅰ				
VN	Ⅰ	Ⅲ	Ⅲ			
NbN	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ		
TaN(立方)	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	
TaN(六方)	Ⅱ	Ⅱ	Ⅱ	Ⅱ	Ⅱ	Ⅱ

注：Ⅰ表示完全互溶，Ⅱ表示立方相部分互溶，Ⅲ表示略互溶或不互溶。

表5 氮化物-碳化物体系的溶解性

	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC
TiN	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ
ZrN	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅲ	Ⅰ	Ⅰ
HfN	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅲ	Ⅰ	Ⅰ
VN	Ⅰ	Ⅲ	Ⅲ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ
NbN	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ
TaN(立方)	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ
TaN(六方)	Ⅱ	Ⅱ	Ⅱ	Ⅱ	Ⅱ	Ⅱ

注：Ⅰ表示完全互溶，Ⅱ表示立方相部分互溶，Ⅲ表示略互溶或不互溶。

2.2. 制 法

金属型氮化物的制备方法很多。既可在一定条件下由金属直接和氮气反应制得；也可以氢气为载气用挥发性的金属卤化物和氮气或氨的混合气体通过化学气相沉积（chemical vapor deposition，简称CVD）法，在各种不同的衬底材料上制得均匀、致密的氮化物涂层。此外，还可由其它氮化物或其它金属化合物制备。

2.2.1. 金属氮化法

某些金属型氮化物可由金属和氮气直接反应产生。ⅣB族和ⅤB族的氮化物在1200℃左右形成，例如，TiN在1200℃形成；ZrN_{1-x}在1150℃形成[12]；δ-VN_{1-x}可在1080～1650℃及10kPa～4MPa的压力条件下，由金属钒和纯氮气反应形成，产物的组成为 $VN_{0.765}$～$VN_{0.995}$[16]。钽在800～1300℃和氮气反应生成 $TaN_{0.05}$、Ta_2N、$TaN_{0.8\sim0.9}$及TaN四种氮化物，它们的相对含量取决于反应温度[14]。有些金属在常压下不和氮气反应或反应极慢，则可在加压下（可达100MPa或更高）进行反应。ThN就是在一定的压力下，在2000℃时生成。有些热力学不稳定的氮化物，如Fe、Co、Ni和Re的氮化物，即使在高压下也难以形成，则可在500～1000℃时用纯氨作氮化剂得到。

活性氮原子、氮离子或氮分子离子的反应比氮分子容易得多，它们可通过射频、微波或脉冲放电等多种放电技术产生。例如，Ti、Zr可在800～900℃、665～2660Pa下，在 N_2或 N_2-H_2等离子束中氮化，形成10μm厚的TiN或ZrN膜。等离子束由射频放电产生[17,18]。脉冲放电也可产生等离子束，且在相当低的温度（≤500K）下，Ti和 TiN_x 或 TiN_xC_y 便可沉积在钢的表面上[19]。氮化铁可在500～600℃时用 N_2或 N_2-H_2等离子束，通过活性氮离子氮化形成[20]。氮化铁或氮化铬还可通过离子注入法得到[21,22]。

2.2.2. 金属卤化物气相沉积法

以挥发性金属卤化物和氮气或氨通过化学气相沉积法，可在钢、铸铁、硬质合金和烧结碳化物等多种材料的表面形成一层坚硬耐磨的金属型氮化物涂层。例如，用流动法使 $TiCl_4$-N_2-H_2混合气体与石墨片表面接触，石墨片采用外部加热，结果基片在温度较低的区域形成红棕色的涂层；温度较高的区域形成金黄色涂层，在1200～1300℃的区域则形成针状晶须，直径5～140μm，晶体生长的最大速率约 3×10^{-5}cm/s[23]。反应式为：

$$TiCl_4(g)+2H_2(g)+\frac{1}{2}N_2(g)\longrightarrow TiN(s)+4HCl(g)$$

$$\Delta H=-50kJ/mol$$

TiN 晶须还可在1000～1350℃间，$TiCl_4$-N_2-H_2体系的气体流速在100～1000cm³/min 的条件下生成。所得晶须在98%H_2SO_4中浸泡30min，或在40%HF 中浸泡5min，外形完好，表面蚀痕很少[24]。NbN 可由 $NbCl_4$-NH_3-H_2体系的气相反应制得，反应温度为800～1400℃，气体流速为500～600cm³/min[25]。反应式为：

$$NbCl_4(g)+NH_3(g)+\frac{1}{2}H_2(g)\rightleftharpoons NbN(s)+4HCl(g)$$

反应的平衡常数在1000℃时为$10^{0.2}$，1400℃时为$10^{0.1}$。

工业上广泛采用 CVD 法在钢铁、硬质合金或烧结碳化物部件上包裹 TiN 涂层。许多规模较大的碳化物生产厂家，如澳大利亚的 Metallwerk Plansce、瑞典的 Sandvik AB、美国通用电器公司的 Carboloy、美国的 Teledyne Firth Stirling 以及联邦德国的 Krupp Widia 等均采用此法。Teledyne Firth Stirling 还同时制造 HfN 涂层的部件。

TiN 涂层沉积的一般过程如图1所示[26]。将待涂层的工件进行预处理后置于反应室内。抽空反应系统并用氩气或氢气清洗，然后使反应器中充满氢气并加热至涂层温度。需控制进入反应室的 $TiCl_4$-N_2-H_2（用氢气作载气）混合气体的配比，在高温下由于反应生成的 TiN 沉积在工件表面而得到 TiN 涂层。沉积结束后，在氢气或氩气流中冷却或取出进行淬、回火处理。

TiN 涂层呈金黄色，具有金属光泽。影响涂层质量的主要工艺参数包括涂层温度、混合气配比、气体流速及涂层时间等。例如，在软钢上进行 TiN 涂层的适宜条件是：1100～1200℃，N_2:H_2=2:1，载气流量0.3dm³/min。此外，原料气的纯度也是关键之一。反应气中微量的氧气和水汽都会使涂层因氧化而遭破坏，必须预先经过纯化处理。

CVD 法的缺点是需要很高的温度才能得到粘结性强的无气孔涂层。通过溅射技术沉积 TiN 虽可避免使用高温，使衬底的温度可低于200℃，但沉积速率很慢（<1 μm/h）。离子喷涂是在气化钛原子的同时，在气相和很稀薄的氮气发生反应，结果高活性的原子束沉积到金属表面。因此，不需要升高衬底的温度使可得到较高的沉积速率。此外，用等离子辅助 CVD，可在较低的温度下沉积 TiN，涂层均匀且不剥落[27,28]。

2.2.3. 由其它金属化合物制备

某些卤氧化物如 $VOCl_3$、CrO_2Cl_2，含氧酸的铵盐如 NH_4VO_3、NH_4ReO_4，或氧化物如 V_2O_3、FeO 等和氨反应能得到相应的氮化物，但产物常含残余的氧或卤素，因而纯度不很高。TiN、ZrN 及 Nb_4N_3还可通过相应的二烷基胺化合物 $M(NR_2)_n$（n 为金属的最高价态）的氨解反应合成[29]。γ'-Fe_4N 可由 Fe 和$[Fe(NH_3)_6]I_2$在460～580℃、氨压力为680MPa 的条件下制备[30]。

含氮量较低的金属氮化物还可由含氮量较高的金属氮化物通过真空分解、氢气还原或其它的途径制得。例如，ThN 可由 Th_3N_4在1400℃、10^{-3}Pa 的条件下形成[31]。

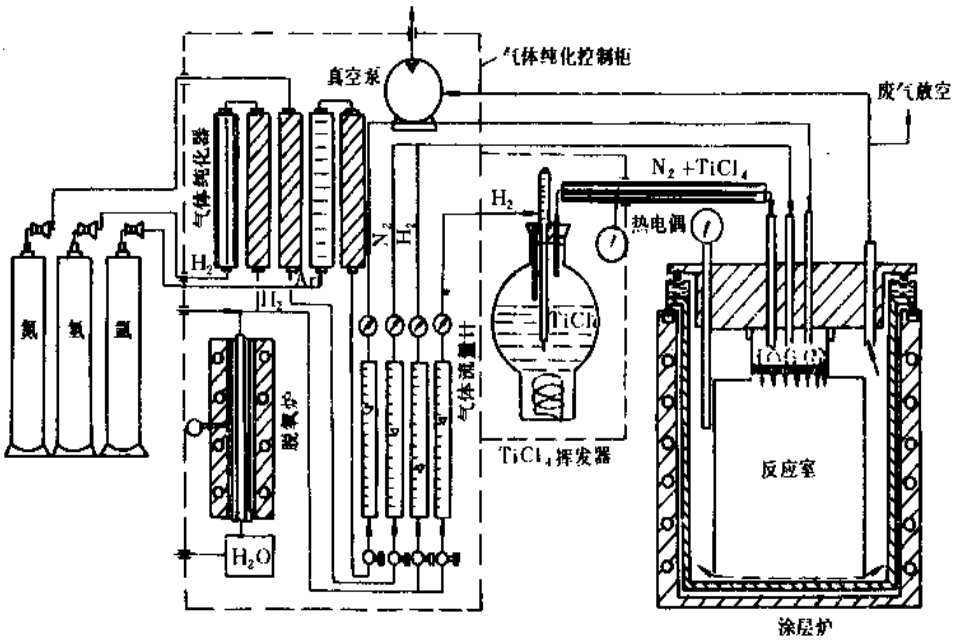


图1　CVD 法沉积 TiN 涂层的一般过程

ζ-Hf_4N_3可在高温下由HfN和Hf经两步等温退火处理合成[32]。γ'-Fe_4N或ε-$Fe_{2-3}N$可在不同的温度条件下，由ζ-Fe_2N分解形成[20]。此外，UN由U_2N_3、Co_3N由Co_2N、Ta_7N由TaN制备等均属此例。

2.3. 用 途

金属型氮化物具有高熔点、高硬度、高温化学稳定性及良好的导热、导电性，已广泛应用于耐高温、耐磨损领域。例如，含TiN涂层的高速钢切削工具比相应的高速钢或烧结碳化物工具有明显的优越性。前者能减少磨损，提高切削速率。它在一般切削加工以及精加工钢件时优点尤为突出，因为TiN涂层和铁基材料之间的摩擦系数小，不易粘刀，可减少热磨损，从而有效地弥补了硬度不如TiC高的弱点，使它具有优异的耐磨性能。

奥氏体不锈钢具有优良的耐腐蚀性和可成型性，因而在工业上广泛应用。但它的缺点是机械性能不如铁素体和马氏体合金。若在奥氏体中引入填隙型氮原子，则能提高强度改善机械性能，增加奥氏体相的稳定性及耐腐蚀性。为稳定钢中的氮，有些国家在钢中加入Nb、V、Ti等元素，以便和氮形成稳定的氮化物，达到改善机械性能的效果。例如，当含氮量增加到0.12%时，疲劳时间延长；含0.39%N的奥氏体不锈钢的抗拉强度明显增加。含氮奥氏体不锈钢还可制成线材[23,34]。

首饰工业上用TiN作金色涂层，主要用于涂表壳。

3. 类金刚石型氮化物

3.1. 性质和结构

类金刚石型氮化物包括ⅢA族和ⅣA族的硅等元素形成的氮化物，如BN、AlN、GaN、InN和Si_3N_4等。它们的化学性质稳定，硬度高，熔点高，大都是绝缘体或半导体。和金属型氮化物不同，不能彼此形成固溶体。

类金刚石型氮化物以共价键为主，结构单元为四面体的M_4N，类似于金刚石。虽然BN最常见的结构形式与石墨类似，但在高压下能转变为类似于金刚石的结构。例如，在AlN催化剂存在下，在1600℃和6.5GPa压力以及惰性或还原性气氛中，六方BN能完全转变为立方BN[35]。用碱金属、碱土金属及其氮化物或锑、锡、铅等作催化剂，在1500～2000℃和5～9GPa的高压下也能实现上述转变。立方BN的硬度接近于金刚石，而且在常压下可在空气中稳定存在到2000℃。正是由于这些因素，BN也归在类金刚石型氮化物中。表6列出了这类氮化物的某些性质和结构参数。

氮化硅是一种极其重要的类金刚石型氮化物。它具有高强度、高硬度、耐氧化、耐腐蚀和抗热冲击等优良性能，是一种颇有前途的高温结构材料。Si_3N_4能在空气中加热到1450～1550℃。在惰性或还原性气氛中可加热到1750℃。高于1750℃，分解加剧。在有炭存在的情况下，它的稳定性取决于温度和压力。常压下，反应的平衡温

$$Si_3N_4+3C \longrightarrow 3SiC+2N_2$$

度为1700℃。减压下（如130mPa）分解温度低于1100℃；在3.0MPa下分解温度则高于1900℃。

值得注意的是，Si_3N_4在室温下的强度和硬度都较高；当温度升高时强度和硬度则逐渐降低；当温度高于1000～1100℃时二者均出现陡降。图2表示了烧结Si_3N_4的硬度和抗弯强度与温度的关系[36]。

表6 类金刚石型氮化物的性质和结构

氮化物	结构	晶胞参数 RT,pm	密度 g/cm³	硬度	稳定的最高温度 ℃	热导率 W/(m·K)	热膨胀系数 ($\beta\times10^{-6}$)	CAS登录号
BN	六方	a=250.4 c=666.1	2.3	类似石墨	3000	15	7.51	[10043-11-5]
BN	面心立方闪锌矿型	361.5	3.4	接近金刚石	2000			
AlN	六方纤锌矿型	a=311 c=497.5	3.05	HM 1230	2200	30	4.03	[24304-00-5]
GaN	六方纤锌矿型	a=319 c=518	5.0		600（真空中）			[25617-97-4]
Si_3N_4	六方α-	a=774.8 c=561.8	3.2	HM 3340	1900	17	2.75	[12033-89-5]
Si_3N_4	六方β	a=760.8 c=291.1						

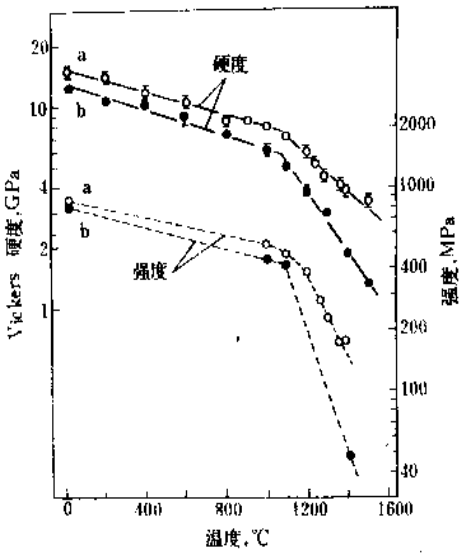


图2　烧结Si_3N_4的硬度和抗弯强度与温度的关系
a为热压下；b为常压下

3.2.　制　法

3.2.1.　单质直接氮化法

市场上出售的Si_3N_4粉末，一部分是由粒度小于10μm的纯Si粉在NH_3、N_2-H_2或N_2气氛中加热到1200～1450℃合成的。反应得到的Si_3N_4团块经破碎、研细即得Si_3N_4粉末[37]。此反应的机理已有研究[38]。AlN粉末可由金属铝粉和氮气在800℃及1200℃下经二次氮化制取，或用氨在1000℃下完成氮化反应[39]。产物为白色到灰蓝色粉末。GaN涂层也可由金属Ga、气态HCl和NH_3在800～1200℃时反应形成。由于反应气中有HCl，衬底材料必须是化学惰性的，通常使用单晶Al_2O_3、SiC或Si[40]。

3.2.2.　氧化物炭热还原法

Si_3N_4可由SiO_2和过量的C粉混合，在N_2气氛中加热到1400℃制得。需要指出的是SiO_2-C-N_2体系有一临界温度(～1450℃)，高于此温度时，产物为SiC而非Si_3N_4[41]。若用NH_3代替N_2，由SiO_2-C-NH_3体系制备Si_3N_4，则反应温度可降低约200℃。这是由于SiO_2-C-N_2体系反应生成Si_3N_4的活化能为131kJ/mol，而SiO_2-C-NH_3体系的反应活化能约降低20kJ/mol，且二者的反应机理也有所不同[42]。二氧化硅炭热还原法原料丰富，价格便宜，氮化速率高，产品的粒度易控制，且可制得超细的高纯粉末。

AlN也可由Al_2O_3-C-N_2或Al_2O_3-C-NH_3体系在一定温度下反应合成。前者的反应温度为1600～1750℃，若用铁作催化剂，可使反应温度降低至1400℃。产物为灰白色粉末。此法适宜于工业生产，它能克服直接氮化法中金属铝粉易结块，反应不完全等缺点，且可直接使用比氧化铝更便宜的铝土矿作原料[39,43]。若用高纯氧化铝作原料，还可通过此法制取高纯氮化铝。

3.2.3.　卤化物或氢化物气相沉积法

CVD是一种形成致密的高纯Si_3N_4涂层的有效方法。加热$SiCl_4$-NH_3-N_2体系可沉积Si_3N_4。在1150℃产物为α相；1250℃为α和β相；1300℃则为β相[44]。加热$SiCl_4$-NH_3-H_2体系，在1050～1350℃形成无定形Si_3N_4，到1450℃形成α相。若在上述体系中加入$TiCl_4$蒸气，则在1350～1450℃形成β-Si_3N_4。其中含3～4%(重量)的TiN，密度为3.25g/cm³，接近该组成的理论值[45]。在气体总压固定在3.3kPa的减压条件下加热Si_2Cl_6-NH_3-H_2体系到800～1100℃，得到无定形Si_3N_4层；在1200℃则得到α-Si_3N_4层[46]，加热SiH_4-NH_3体系到500～900℃也可得到Si_3N_4，但由于SiH_4在空气中自燃，比较危险[47]，等离子辅助CVD能降低沉积温度。如SiH_4-N_2混合气体（以He或Ar作载气）的总压力维持在360Pa，用射频源产生等离子束辅助CVD，沉积温度降为300℃。这样形成的膜虽不及未用等离子辅助产生的膜均匀，但作为电子器件的保护层还较适宜[47]。能用CVD法产生Si_3N_4涂层的气体还有SiF_4和SiH_3F等。

BN也可通过一系列化合物的气相反应沉积，常见的有BX_3-NH_3（X＝F或Cl）、B_2H_6-NH_3、$B_3N_3H_6$等。其中BCl_3-NH_3-H_2体系的沉积温度为1200～2000℃，气体总压力为0.67～8.0kPa，产物的最高密度可达2.08g/cm³[48,49]。BF_3-NH_3体系的沉积产物为纯BN，但反应不完全，产量很低。为使沉积不仅在表面发生，而是进入较深的部位，必须降低衬底的温度和气体的总压及流速，因而沉积速率也大大减缓[50]。B_2H_6-NH_3体系在250～600℃时的沉积速率则可高达150Å/min，产物的组成可用B_6NH_x表示[51]。

AlN可由AlX_3（X＝F或Cl）和NH_3反应产生[42]；也可由$AlCl_3$·NH_3在800～1800℃下分解沉积产生，但此法原料制备复杂，致使成本提高。为缩短工艺流程，可将$AlCl_3$、$AlCl_3$·NH_3和AlN在同一台设备中合成[38]。

GaN涂层可由GaX_2-NH_3或GaX_3-NH_3（X＝Cl或Br）在一定温度下反应产生。以GaX_2为原料的反应温度较低(440～650℃)，以GaX_3为原料的反应温度较高（800～950℃）。衬底物质可为GaAs、GaP、SiC或SiO_2等。GaN沉积在半导体衬底上比含氧基质上容易得多，前者可达10μm厚。在多数情况下，涂层为浅黄色，只有用$GaBr_3$为原料时呈橙色[40]。

类金刚石型氮化物还可通过激光、等离子体喷射法和熔炼法等其它方法制备，但上述单质直接氮化法和氧化物炭热还原法由于设备较简单，工艺较成熟，产品质量较好，是目前工业制粉的主要方法。

由粉料制成陶瓷材料需经烧结。由于类金刚石型氮

化物的共价键较强，烧结时难以使粒子间结合，故添加以氧化物为主的烧结助剂，以促进粒子间的结合和反应（见高温结构陶瓷）。例如，烧结氮化硅陶瓷时常添加钡、镁、铝、钇和稀土氧化物等助剂。烧结的方法有常压烧结法、热压烧结法和热等静压烧结法等，表7比较了氮化硅陶瓷的几种烧结方法[52]。

表7 氮化硅陶瓷几种烧结法的比较

烧结法	优点	缺点
常压烧结	可制成复杂形状，成本较低	烧成收缩大
热压烧结	产品致密，强度大	不能制成复杂形状
热等静压	产品致密，可制成复杂形状	工艺和设备复杂
反应烧结	可制成复杂形状，烧成中不收缩	多孔，强度低

3.3. 用途

氮化硅虽具有一系列优越的性能，是最有发展前途的高温结构材料之一，但在70年代以前一直未能得到工业应用。根本原因在于它是一种共价型化合物，即使在高温下扩散系数也很小，难以固态烧结。直到发现塞龙(Sialon)以后，才实现工业应用，塞龙是β-Si_3N_4和Al_2O_3之间、在1700℃左右存在一广阔的固溶体区域，其结构命名为β'-Si_3N_4。塞龙的烧结性能好，又可达到较高的密度和高温强度，是一种优良的高温陶瓷材料。以后，又在铝塞龙的基础上，发展形成了镁塞龙和钇塞龙等多种品种，而且性能不断得到改善[53~57]。

近年来，氮化硅陶瓷已成为金属切削工具的一种重要材料。作为工具材料，对塞龙尤感兴趣，它可通过常压烧结成型，并使之致密化。塞龙的抗弯强度和韧性略优于氧化铝系陶瓷，稍次于烧结碳化物；但它优越的抗热冲击性，远远超过氧化铝系陶瓷而接近于烧结碳化物。抗热冲击性强使塞龙特别适合于机械加工那些难以进尺和间断切削的金属材料。塞龙在室温下的硬度和常用的工具材料类似，但在高温下的硬度优于其它材料，使之具有优异的耐磨性。此外，塞龙的高温变形性较小，因而切削速率可高于烧结碳化物工具。就化学性质而论，塞龙在高温下不是特别稳定。例如，1300K时Si_3N_4在铁中的溶解度约比纯Al_2O_3大4个数量级，故机械加工钢时的磨损速率很高。为此，塞龙切削工具主要用于加工镍基合金或灰铸铁[56]。

烧结氮化硅还可制成管、舟、坩埚或喷嘴等，满足各种特殊的需要。如氮化硅管可用作热电偶套管，用以测量非铁质熔体的温度或在钢铁工业中测定气体的温度等。此外，氮化硅系陶瓷正在被开发应用到其它耐高温、耐磨损领域，以代替部分金属材料。例如，研制用于燃气涡轮机的转子叶片、定子叶片、涡轮壳体、燃烧器；柴油发动机的活塞、汽缸、气门、副燃烧器、涡轮增压器、摇臂、热型点火塞；钢铁工业用的热交换器、连续铸铁机部件以及化工机械用的阀、泵等。其中柴油机的副燃烧室、热型点火塞、增压器转子、气门摇臂、连续铸铁机部件、轴承以及切削刀具等已实用化或接近实用化，其它应用则大多处于试制阶段，许多技术问题有待进一步解决[52,59,60]。

除氮化硅外，其它类金刚石氮化物也有许多重要的用途。立方氮化硼虽不如金刚石硬，但它在高温下对铁系元素的耐腐蚀性优于金刚石。立方氮化硼制成的刀具用于淬火钢、抗磨合金铸铁、冷硬铸铁以及耐磨合金等的精密加工和高速切削等方面已取得良好的效果。以立方氮化硼为磨料的砂轮，在近一、二十年中稳步增长。

氮化铝的优点是在室温下的强度高，且强度随温度的升高而下降较慢，可用以制作砂轮、切割刀具等。它的导热性高，热膨胀系数小，是一种良好的耐热冲击材料。它具有高温化学稳定性和优异的抗熔融金属侵蚀的能力，又是熔铸纯铁、铝或铝合金理想的坩埚材料，可在1300～2000℃的高温条件下工作；也可作为电解槽衬里以及制作马弗管、喷嘴、炉衬等用的耐火材料。氮化铝还是电绝缘体，有良好的介电性能，可用作大功率半导体器件的绝缘基片，大规模和超大规模集成电路的散热基片和封装基片。利用它对声波传导速率高的特性，还可用作高频信息处理机中的表面波器件[39,43]。砷化镓表面的氮化铝涂层，在氮气氛中加热到900～1100℃也不致被氧化，因而能保护砷化镓在退火时免受离子的注入[61]。此外，氮化铝还是由六方BN制立方BN的催化剂。由于氮化铝广阔的工业应用前景，许多国家对它的开发、研制工作方兴未艾。

4. 挥发性氮化物

挥发性氮化物指氢、碳、硫、卤素（除氟外）等非金属元素形成的氮化物。它们在常温下为气体、液体或挥发性的固体。在这类氮化物中，最重要的是氨（见合成氨）。本文所涉及的挥发性氮化物一般不很稳定，它们易分解，有些甚至易爆炸。以卤素的氮化物为例，Cl_3N [10025-85-1] 在室温下为浅黄色液体，易挥发并具有光敏性和爆炸性；深红色的Br_3N [15162-90-0] 的热稳定性也很差，即使在低温下它在有机溶剂中的悬浮液遇机械干扰便发生爆炸；$I_3N \cdot NH_3$对震动、对光都很敏感，易爆炸分解。

氮和硫能形成多种氮化物，如S_4N_4 [28950-34-7]、S_2N_2 [25474-92-4] 及$(SN)_x$等[62]。S_4N_4可由NH_3和S_2Cl_2

反应形成，熔点为178℃。它的颜色随温度的升高而加深，在−30℃以下为浅黄色；室温下为橙色；100℃时则为深红色。晶体S_4N_4为电绝缘体，25℃时的电导率仅为10^{-14} S/cm。S_2N_2在室温下为无色晶体，它可由S_4N_4在一定条件下分解而来。S_2N_2可聚合形成$(SN)_x$，后者为金黄色晶体，具有金属光泽。在空气中加热到约240℃便发生爆炸分解，在真空中加热到约135℃便升华。除氨外，其它挥发性氮化物目前尚无工业意义。

5. 分析测试方法

几乎所有的氮化物，包括那些十分稳定的氮化物，都可在加压的情况下，溶于热的（190℃）$HF/HClO_4$或$HCl/HClO_4$的混合酸中，反应在聚四氟乙烯弹中进行。反应产生的NH_3经分离后用稀H_2SO_4吸收，然后用OBr^-进行库仑滴定，以测定氮的含量[63]。BN和Si_3N_4可在惰性气氛中，在一定的温度下和熔融的强碱如LiOH熔体反应。分解产生的NH_3被稀H_2SO_4吸收后，用电导分析法测定[64]。氮化物物理性质的测试方法类似于碳化物。

6. 毒性与安全

类盐型氮化物遇水或在潮湿的空气中便分解放出NH_3，后者能刺激呼吸器官。过渡金属氮化物的粉尘有可能自燃，特别是钢系元素的氮化物，它们在受震动或在粉碎的过程中能在空气中燃烧。钢系元素氮化物还是致癌物。类金刚石型氮化物，特别是它们的粉尘会刺激肺部。挥发性氮化物很不稳定而且剧毒，必须谨慎从事[15,65]。

参考文献

[1] Rabenau, A., Schulz, H., *J. Less-Common Met.*, **50**(1), 155～159(1976).

[2] Alpen, U. V., *J. Solid State Chem.*, **29**(3), 379～392 (1979).

[3] Schulz, H., Thiemann, K. H., *Acta Crystallogr*, Sect. A, **35** (2), 309～314(1979).

[4] Brinkmann, D., Freudenreich, W., Roos, J., *Solid State Commun.*, **28**(3)233～237(1978).

[5] JP-85 189169 Furukawa, K., Moriwaki, S., Nishio, K. (Sanyo Electric Co.).

[6] JP 85 189170 Moriwaki, S., Furukawa, K., Nishio, K. (Sanyo Electric Co.).

[7] Knutz, B., Skaarup, S., *Solid State Ionics*, **18～19**(2), 783～787(1986).

[8] Carlson, O. N., Smith, J. F., Nafziger, R. H., *Metallurgical Transactions* A, **17A**(10), 1647～1656(1986).

[9] Kieda, N., Uematsu, K., Mizutani, N., Kato, M., *J. Less-Common Met.*, **99**(1), 131～135(1984).

[10] Lengauer, W., *J. Less-Common Met.*, **125**(1～2), 127～134 (1986).

[11] Lengauer, W., Ettmayer, P., *J. Less-Common Met.*, **120**(1), 153～159(1986).

[12] Desmaison, J. G., Smeltzer, W. W., *J. Electrochem. Soc.*, **122** (3), 354～357(1975).

[13] Kumashiro, Y., Sakuma, E., Kimura, Y., Ihara, H., Misawa, S., *J. Less-Common Met.*, **75**(2), 187～196 (1980).

[14] Österhagen, K., Kofstad, P., *J. Less-Common Met.*, **5**(1), 7～25(1963).

[15] Kirk-Othmer, 3rd Ed., vol. 15, pp. 871～887, 1981.

[16] Lengauer, W., Ettmayer, P., *J. Less-Common Met.*, **108**(2), 351～359(1985).

[17] Matsumoto, O., Konuma, M., Kanzaki, K., *J. Less-Common Met.*, **84**(1), 157～163(1982).

[18] Konuma, M., Matsumoto, O., *J. Less-Common Met.*, **55**(1), 97～102(1977).

[19] Michalski, A., Sokołowska, A., *J. Mater. Sci.*, **20**(5), 1842～1846(1985).

[20] Metin, E., Inal, O. T., *J. Mater. Sci.*, **22**(8), 2783～2788 (1987).

[21] Rauschenbach, B., Heera, V., *J. Less-Common Met.*, **117**, 323～327(1986).

[22] McHargue, C. J., *International Metals Reviews*, **31**(2), 49～76(1986).

[23] Kato, A., Tamari, N., *J. Cryst. Growth*, **29**(1), 55～60 (1975).

[24] 黄锦涛、张秉忠、朱钧国、杨冰、徐世江，材料科学进展，**2**(1), 37～39(1988)。

[25] Watari, T., Takakura, Y., Murakami, M., Kato, A., *J. Mater. Sci.*, **19**(9)2915～2920(1984).

[26] 浙江大学《新技术译丛》编译组译，《化学气相沉积一碳化钛和氮化钛涂层专辑》，5页，1977年。

[27] Konuma, M., Kanzaki, Y., Matsumoto, O., *J. Less-Common Met.*, **75**(1), 1～5(1980).

[28] 孙家枢，材料保护，**21**(2), 4～9(1988)。

[29] Brown, G. M., Maya, L., *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(1), 78～82(1988).

[30] Jacobs, H., Bock, J., *J. Less-Common Met.*, **134**(2), 215～220(1987).

[31] Uno, M., Katsura, M., Miyake, M., *J. Less-Common Met.*, **121**, 615～619(1986); **135**(1), 25～38(1987).

[32] Demyashev, G. M., Koshchug, E. E., Repnikov, N. N., Chuzhko, R. K., *J. Less-Common Met.*, **107**(1), 59～67 (1985).

[33] Degallaix, S., Foct, J., Hendry, A., *Mater. Sci. Technol.*, **2** (9), 946～950(1986).

[34] Rayaprolu, D. B., Hendry, A., *Mater. Sci. Technol.*, **4**(2), 136～144(1988).

[35] Hirano,S. I. ,Yamaguchi,T. ,Naka,S. ,*J. Am. Ceram. Soc.* **64**(12),734～736(1981).

[36] Nihara,K. ,Hirai,T. ,*J. Less-Common Met.* ,**92**(2),L15～L20(1983).

[37] Segal,D. L. ,*Trans. J. Br. Ceram.* ,**85**(6),184～187(1986).

[38] Jennings,H. M. ,*J. Mater. Sci.* ,**18**(4),951～967(1983).

[39] 李沐山,硅酸盐通报,**8**(3),42～47(1989)。

[40] Born,P. J. ,Robertson. D. S. ,*J. Mater. Sci.* ,**15**(12),3003～3009(1980).

[41] Zhang,S. C. ,Cannon. W. R. ,*J. Am. Ceram. Soc.* ,**67**(10),691～695(1984).

[42] 刘方兴、雅菁,硅酸盐通报,**6**(2),36～39(1987);**6**(6),27～30(1987)。

[43] 黄莉萍、黄熊璋、符锡仁、沈宝珍,硅酸盐学报,**14**(3),332～338(1986)。

[44] Oda,K. ,Yoshio,T. ,O-Oka,K. ,*J. Am. Ceram. Soc.* ,**66**(1),C8～C9(1983).

[45] Hirai. T. ,Hayashi,S. ,*J. Am. Ceram. Soc.* ,**64**(6),C88～C89(1981).

[46] Motojima,S. ,Iwamori,N. ,Hattori,T. ,*J. Mater. Sci.* ,**21**(11),3836～3842(1986).

[47] Allaert,K. ,Van Calster,A. ,Loos,H. ,Lequesen,A. ,*J. Electrochem. Soc.* ,**132**(7),1763～1766(1985).

[48] Matsuda,T. ,Uno,N. ,Nakae,H. ,Hirai,T. ,*J. Mater. Sci.* ,**21**(2),649～658(1986).

[49] Matsuda,T. ,Nakae,H. ,Hirai,T. ,*J. Mater. Sci.* ,**23**(2),509～514(1988).

[50] Hannache,H. ,Naslain,R. ,*J. Less-Common Met.* ,**95**(2),221～246(1983).

[51] Adams,A. C. ,Capio,C. D. ,*J. Electrochem. Soc.* ,**127**(2),399～405(1980).

[52] 黄汉生摘译,化工新型材料,**15**(5),6～12(1987)。

[53] 叶瑞伦、方永汉、陆佩文编,《无机材料物理化学》,57～59页,建筑工业出版社,北京,1986年。

[54] Hayashi. T. ,Munakata,H. ,Suzuki,H. ,Saito,H. ,*J. Mater. Sci.* ,**21**(10),3501～3508(1986).

[55] 王林、郑隆烈、雷兴业、吴建铣,硅酸盐学报,**16**(4),333～338(1988)。

[56] 史可顺,硅酸盐通报,**6**(5),24～30(1987)。

[57] 刘浩斌,硅酸盐通报,**6**(2),77～82(1987)。

[58] Aucote,J. ,Foster,S. R. ,*Mater. Sci. Technol.* ,**2**(7),700～708(1986).

[59] Riley,F. L. ,Milsom,S. J. ,*Mater. Sci. Technol.* ,**2**(9),891～894(1986).

[60] Bennett,A. ,*Mater. Sci. Technol.* ,**2**(9),895～898(1986).

[61] Abid,A. ,Bensalem,R. ,Sealy,B. J. *J. Mater. Sci.* ,**21**(4),1301～1304(1986).

[62] Labes,M. M. ,Love,P. ,Nichals,L. F. ,*Chem. Rev.* ,**79**(1),1～15(1979).

[63] Werner,W. ,Tölg,G. ,*Fresenius' Z. Anal. Chem.* ,**276**(2),103～110(1975).

[64] Puxbaum,H. ,Vendl,A. *Fresenius' Z Anal. Chem.* ,**287**(2～3),134～137(1977).

[65] Jolly,W. L. ,"The Inorganic Chemistry of Nitrogen",pp. 47～55,Benjamin,New York,1964.

凡　　例

1. 条目分主词条和参见条。按条目标题汉语拼音字母顺序排列。同音时，按四声（阴平一、阳平 /、上声 ∨、去声 ＼）顺序排列；音调相同时，按笔画顺序排列；笔画相同时，按起笔笔形一（横）、丨（竖）、丿（撇）、、丶（点）、一（折，包括 亅、乛、乚、乀 等）顺序排列。首字相同时，按第二字，余类推。

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

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

例如：金属离子与生物大分子生成的螯合物起着重要作用（见配位化合物）。

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

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

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

染料条目涉及染料名称时注出染料索引号 CI，用圆括号标出。

例如：硫化橙 I（CI 53050）[1326-49-4]

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

用于构成十进倍数和分数单位的词头

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

常见非法定计量单位和换算系数

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
长度			
英寸	in	0.025 4 m	
英尺	ft	0.304 8 m	12 in
英里	mile	1 609.344 m	1.609 km
密耳	(mil)	25.4×10^{-6} m	10^{-3} in
埃	Å	10^{-10}m	0.1 nm
面积			
平方英寸	in^2	$6.451\ 6\times10^{-4}m^2$	144 in^2
平方英尺	ft^2	0.092 903 m^2	
平方英里	$mile^2$	$2.589\ 99\times10^{6}m^2$	2.590 km^2
体积			
立方英寸	in^3	$1.638\ 71\times10^{-5}$ m^3	
立方英尺	ft^3	0.028 316 8 m^3	1 728 in^3
英加仑	UK gal	4.546 09 dm^3	
美加仑	US gal	3.785 41 dm^3	
石油桶	bbl	158.987 dm^3	42 US gal
温度			
华氏度	°F	$x°F=\frac{5}{9}(x-32)℃$	
质量、重量			
磅	lb	0.453 592 37 kg	
短吨		907.185 kg	2000 lb
长吨		1 016.05 kg	2240 lb
线密度			
旦尼尔、旦	(den)	1/9 tex	1 tex=1g/km
力、重力			
达因	dyn	10^{-5}N	1 g·cm/s^2

续表

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

续表

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

常见缩略语

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

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

专利文献中的国家、地区和组织缩写

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

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

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

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