化工百科全书

第 5 卷

氟化合物—工业溶剂

fu — gong

化学工业出版社

目　　录

主 词 条

F

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

G

钙和钙合金 …… 329
钙化合物 …… 339
干扰素 …… 355
干洗和湿洗 …… 381
干性油 …… 391
干燥 …… 405
干燥剂 …… 435
甘油 …… 457
感光性高分子 …… 471
钢 …… 511
高纯物质 …… 591
高级烯烃 …… 603
高级脂肪醇 …… 623
高级脂肪酸 …… 643
高温合金 …… 675
高温结构陶瓷 …… 715
高压技术 …… 735
锆和锆合金 …… 763
锆化合物 …… 777
格利雅反应 …… 789
隔热 …… 807
镉和镉合金 …… 815
镉化合物 …… 825
铬和铬合金 …… 849
铬化合物 …… 857
工厂安全 …… 881
工厂布置 …… 897
工程塑料 …… 911
工业防霉剂 …… 929
工业溶剂 …… 959

参 见 条

F

氟化氢　见氟化合物　1. 无机氟化合物

氟聚合物　见聚四氟乙烯和其它含氟聚合物

氟塑料　见聚四氟乙烯和其它含氟聚合物

浮选　见颗粒分离

复合肥料　见复混肥料

富马酸　见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及其酸酐

富营养化　见环境污染

G

钙镁磷肥　见磷酸、磷酸盐和磷肥

干冰　见二氧化碳

甘露糖醇　见多元醇

甘露糖醇六硝酸酯　见炸药

甘油酯　见干性油；脂肪和脂油

感光材料　见摄影

刚玉　见磨料；铝化合物

钢渣磷肥　见磷酸、磷酸盐和磷肥

高碘酸和高碘酸盐　见碘化合物

高锰酸钾　见锰化合物

高温电池　见电池

工程食品　见非常规食品

工业炉　见燃烧炉；废物焚烧

功能流体　见液压流体

fuhuahewu　1. wuji　fuhuahewu

氟化合物　1. 无机氟化合物　Fluorine Compounds　1. Inorganic

乐志强　化学工业部天津化工研究院(1.,2.,5.4.1.2.,5.4.1.3.,5.5.2.～5.5.4.)
陈嘉甫　成都化工研究设计院(3.1.,3.2.,5.4.,5.5.,7.)
袁书玉　清华大学化学系(4.,6.)
郑学家　辽宁省化工研究院(5.1.～5.3.)
胡长诚　化学工业部黎明化工研究院(8.～10.)
郑长纬　化学工业部天津化工研究院(3.3.,3.4.)

1. **氟化氢** …… 3
1.1. 物理性质 …… 3
1.2. 化学性质 …… 5
1.3. 生产方法 …… 7
1.3.1. 硫酸法 …… 7
1.3.2. 回收法 …… 8
1.4. 防腐材料 …… 8
1.5. 规格与分析方法 …… 9
1.6. 经济概况 …… 9
1.7. 包装与贮运 …… 10
1.8. 毒性与安全 …… 10
1.9. 用途 …… 10
2. **碱金属氟化合物** …… 11
2.1. 锂的氟化合物 …… 11
2.1.1. 氟化锂 …… 11
2.2. 钠的氟化合物 …… 11
2.2.1. 氟化钠 …… 11
2.2.2. 氟化氢钠 …… 13
2.3. 钾的氟化合物 …… 13
2.3.1. 氟化钾 …… 13
2.3.2. 氟化氢钾 …… 15
3. **碱土金属氟化合物** …… 16
3.1. 镁的氟化合物 …… 16
3.1.1. 氟化镁 …… 16
3.1.2. 氟硅酸镁 …… 17
3.2. 氟化钙和萤石 …… 17
3.2.1. 性质 …… 17
3.2.2. 萤石矿的富集和加工 …… 17
3.2.3. 人造氟化钙的生产方法 …… 18
3.2.4. 规格与分析方法 …… 19
3.2.5. 经济概况 …… 19
3.2.6. 毒性与安全 …… 19
3.2.7. 用途 …… 19
3.3. 氟化锶 …… 20
3.4. 氟化钡 …… 20
4. **过渡金属氟化合物** …… 21
4.1. 钛的氟化合物 …… 21
4.2. 锆的氟化合物 …… 21
4.3. 钽的氟化合物 …… 22
4.4. 钼的氟化合物 …… 22
4.5. 钨的氟化合物 …… 22
4.6. 铁的氟化合物 …… 23
4.7. 钴的氟化合物 …… 23
4.8. 镍的氟化合物 …… 24
4.9. 铜的氟化合物 …… 24
4.9.1. 氟化铜 …… 24
4.9.2. 氟化亚铜 …… 25
4.10. 银的氟化合物 …… 25
4.11. 锌的氟化合物 …… 25
4.12. 汞的氟化合物 …… 26
4.12.1. 氟化汞 …… 26
4.12.2. 氟化亚汞 …… 26
5. **硼族氟化合物** …… 26
5.1. 三氟化硼 …… 26
5.1.1. 物理性质 …… 27
5.1.2. 化学性质 …… 28
5.1.3. 生产方法 …… 29
5.1.4. 规格与分析方法 …… 30
5.1.5. 经济概况 …… 30
5.1.6. 包装、贮运和设备材质 …… 30

5.1.7. 毒性与安全 …… 30
5.1.8. 用途 …… 30
5.2. 氟硼酸 …… 30
5.2.1. 性质 …… 31
5.2.2. 生产方法 …… 31
5.2.3. 规格与分析方法 …… 31
5.2.4. 毒性、安全与包装 …… 31
5.2.5. 用途 …… 31
5.3. 氟硼酸盐 …… 32
5.3.1. 铵和碱金属氟硼酸盐 …… 32
5.3.2. 过渡金属和其它重金属的氟硼酸盐 …… 35
5.3.3. 四氟硼酸亚硝酰 …… 37
5.4. 铝的氟化物 …… 38
5.4.1. 三氟化铝 …… 38
5.4.2. 一氟化铝和二氟化铝 …… 41
5.5. 氟铝酸盐和冰晶石 …… 41
5.5.1. 物理化学性质 …… 42
5.5.2. 生产方法 …… 43
5.5.3. 规格与分析方法 …… 44
5.5.4. 经济概况 …… 44
5.5.5. 毒性与安全 …… 45
5.5.6. 用途 …… 45
5.5.7. 其它氟铝酸盐 …… 45
6. 碳族氟化合物 …… 45
6.1. 氟化石墨 …… 45
6.2. 硅的氟化合物 …… 45
6.2.1. 四氟化硅 …… 45
6.2.2. 氟硅酸 …… 47
6.2.3. 氟硅酸盐 …… 48
6.3. 锗的氟化合物 …… 50
6.4. 锡的氟化合物 …… 50
6.4.1. 氟化亚锡 …… 50
6.4.2. 四氟化锡 …… 50
6.4.3. 氟锡酸盐 …… 51
6.5. 铅的氟化合物 …… 51
7. 氮族氟化合物 …… 51
7.1. 氮的氟化合物 …… 51
7.1.1. 三氟化氮 …… 51
7.1.2. 四氟化二氮 …… 52
7.1.3. 氟化铵 …… 53
7.1.4. 氟化氢铵 …… 54
7.1.5. 氟熔剂 …… 55
7.1.6. 全氟铵盐 …… 55
7.2. 磷的氟化合物 …… 55
7.2.1. 三氟化磷 …… 56
7.2.2. 五氟化磷 …… 56
7.2.3. 氟氯化磷 …… 57
7.2.4. 氟氧化磷及氟硫化磷 …… 57
7.2.5. 氟磷酸及其盐类 …… 57
7.2.6. 氟磷酸盐玻璃 …… 60
7.3. 砷的氟化合物 …… 60
7.3.1. 三氟化砷 …… 60
7.3.2. 五氟化砷 …… 60
7.3.3. 六氟砷酸及其盐 …… 61
7.4. 锑的氟化合物 …… 61
7.4.1. 三氟化锑 …… 61
7.4.2. 五氟化锑 …… 61
7.4.3. 六氟锑酸及其盐 …… 62
7.5. 铋的氟化合物 …… 62
8. 氧族氟化合物 …… 62
8.1. 氧的氟化合物 …… 62
8.1.1. 二氟化氧 …… 62
8.1.2. 二氟化二氧 …… 63
8.1.3. 二氟化三氧 …… 64
8.1.4. 二氟化四氧 …… 64
8.1.5. 二氟化五氧和二氟化六氧 …… 64
8.2. 硫的氟化合物 …… 65
8.2.1. 六氟化硫 …… 65
8.2.2. 硫的其它氟化合物 …… 70
8.2.3. 氟磺酸 …… 72
9. 卤族氟化合物 …… 73
9.1. 品种 …… 73
9.2. 物理性质 …… 73
9.3. 化学性质 …… 74
9.4. 制备方法 …… 74
9.4.1. 一氟化氯 …… 74
9.4.2. 三氟化氯 …… 74
9.4.3. 五氟化氯 …… 74
9.4.4. 一氟化溴 …… 75
9.4.5. 三氟化溴 …… 75
9.4.6. 五氟化溴 …… 75
9.4.7. 五氟化碘 …… 75
9.4.8. 七氟化碘 …… 75
9.5. 产品规格和分析方法 …… 75
9.6. 毒性与安全 …… 75
9.7. 用途 …… 75
10. 稀有气体氟化合物 …… 76
参考文献 …… 77

氟是ⅦA族的第一个元素，其电负性最大，原子半径最小，因而几乎能与元素周期表中所有的其它元素化合，形成众多的二元化合物；由于其离子半径也很小，又可以多个离子围绕在某些离子电荷密度较大的正离子（如过渡金属及硼、铝、硅、锗、锡、锑等离子）的周围，生成许多络合物式的酸和盐。故无机氟化合物是无机化合物中的一个大家族，品种非常之多。

在本世纪30年代以前，仅少数无机氟化合物得到应用。如萤石（CaF_2）应用于炼钢，氢氟酸应用于玻璃加工。30年代以后由于炼铝工业发展和氟致冷剂的应用，特别是二次世界大战以后由于富集同位素的需要，促进了无机氟化合物的开发与生产。到目前为止，无机氟化合物已在化工、冶金、机械、光学仪器、电子、核工业甚至医疗等部门得到广泛应用，在国民经济中成为十分重要的一类化工产品。

在自然界天然存在的无机氟化合物资源主要有萤石（CaF_2）和氟磷灰石［近似分子式为$Ca_5(PO_4)_3F$］，它们是制造其它氟化合物的原料。制造无机或有机氟化合物一般以萤石为原料，用硫酸分解，得到氢氟酸或无水氟化氢，然后再转变为其它氟化合物。在磷肥和湿法磷酸生产中加工氟磷灰石时副产的氟硅酸，也可作为生产无机氟化合物的原料。此外，天然冰晶石（Na_3AlF_6）也是一种可以直接使用的矿产资源。

无水氟化氢和氢氟酸对皮肤、眼睛、粘膜、呼吸器官都有强烈的刺激与腐蚀，能使这些器官发生永久损害甚至死亡。有些无机氟化合物也会水解产生氢氟酸，必须引起重视。虽然在牙科治疗及保健药物中用了极少量的无机氟化合物，但如果人体大量摄入氟化合物也能使骨骼及牙齿受到损害，不容忽视。

近年来，无机氟化合物的两个大吨位用户（氟致冷工业和炼铝工业）都因技术进步而逐步降低对氟化合物的单耗。其结果是使无机氟化合物生产总量和氟资源消耗总量徘徊不前，并呈下降趋势。另一方面，新兴工业对新品种氟化合物的需求，以及老品种新应用领域的开拓，都需要许多高纯度、高附加值的无机和有机氟化合物。这可能是今后一段时间氟化学工业的发展方向。

1. 氟化氢

氟化氢［7664-39-3］HF，分子量20.008。它的水溶液叫氢氟酸[1.1]。氟化氢是氟化物中产量最大，最重要的品种。

1670年德国的尼恩贝格（Nürnberg）的Schwankhar地方用酸和萤石蚀刻玻璃时制得氟化氢，1764年Marggaf证明这种物质是一种气体，1771年Scheele证明并发现了氢氟酸，1809年Thénard和Gay-Lussac制备了高纯氢氟酸，Amperé在1810年、Davy在1813～1814年电解氟化氢时都证明氟化氢中含有一种新元素（氟）。1856年Frémy将净化过的氟化氢钾加热制得无水氟化氢。美国在1931年开始生产无水氟化氢，中国于1959年开始工业化生产。

氢氟酸最初只用于玻璃蚀刻和抛光。到20世纪30年代由于炼铝工业的发展，对氟化铝、冰晶石的用量增加而促进了氢氟酸的发展。到20世纪40年代初期，无水氟化氢在氟里昂以及烷基化催化剂、铀加工中应用以后，需要量才大大增加，生产发展很快。到70年代中期，世界氢氟酸（以HF计）总生产能力已达1Mt[1.2]。70年代后期由于环境保护限制和化学工程的发展，降低了氟化物的消耗，使无水氟化氢和氢氟酸发展缓慢，至今生产能力仍维持在70年代中期水平。预计炼铝用冰晶石的单耗量还会进一步下降，这就有可能导致世界氢氟酸生产量呈降低趋势。

1.1. 物理性质

常压下，氟化氢在温度高于19.51℃时为无色、带刺激性的气体，在空气中发烟，并有吸湿性。冷却后得无

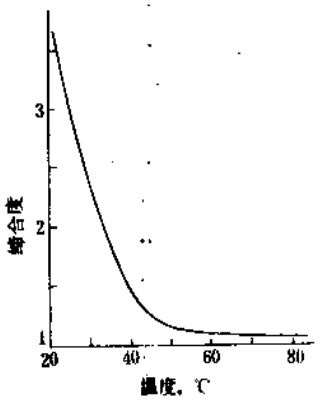


图1.1　常压下气态氟化氢的分子缔合与温度的关系

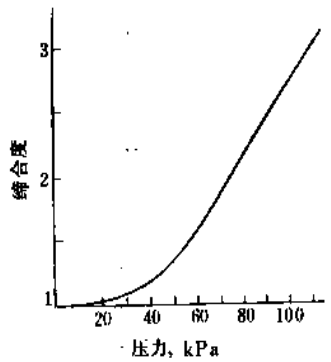


图1.2　26℃时气态氟化氢的分子缔合与压力的关系

色流动性液体，进一步冷却得白色斜方结晶，在91K时晶格常数 $a=0.545nm$，$c=0.995nm$。

氟原子的电负性最大，半径很小，因而在HF分子间形成很强的氢键。H……F的键长约为0.157nm（1.57Å），F—H的键长约0.092nm（0.92Å），H……F—H间键角120.1°[1.3,1.4]。在HF的固体、液体以及80℃以下的气体中，均用氢键形成缔合分子。气体缔合程度与温度有关（见图1.1），也与压力有关（见图1.2）。

在固态中HF分子间由氢键连成图1.3所示的曲折链。虽然这些氢键（H……F）键能相当弱（25kJ/mol），但对物理性质有明显的影响，例如氟化氢沸点就比其它卤素氢化物都高（HF，19.5℃；HCl，−8.4℃；HBr，−67℃；HI，−35℃）。

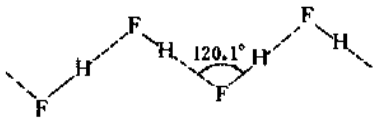


图1.3 固态氢键连成的曲折链

氟化氢的主要物理性质见表1.1。氢氟酸的密度随温度与浓度而变化，见表1.2。氢氟酸的沸点也随浓度而变化[1.6]，见图1.4。氢氟酸的电导率见表1.3[1.6]。氢氟酸液面上氟化氢与水的分压见表1.4。常压下，HF—H_2SO_4—H_2O三元相图和三元蒸气组成见图1.5和图1.6[1.6]。气体、液体氟化氢粘度随温度的变化图见文献[1.11]，饱和蒸气和液态氟化氢热容随温度变化图和氢氟酸固液相图见文献[1.8]。

表1.1 氟化氢的物理性质

项目	数值	参考文献
平均分子量		
沸点时的饱和蒸气	78.24	[1.5]
100℃时的饱和蒸气	49.08	[1.5]
沸点(在101.3kPa时)，℃	19.51	[1.6]
熔点，℃	−83.37	[1.6]
冰点降低常数(K_f)，(mol/kg水)，℃	1.52	[1.7]
沸点升高常数(K_b)，(mol/kg水)，℃	1.9	[1.4]
密度		
液体，g/cm³		
0℃	1.003	[1.12]
25℃	0.9576	
饱和蒸气，mg/cm³		
25℃	3.553	[1.5]
34℃	3.979	[1.5]
蒸气压(25℃时)，kPa	122.9	
气化热(在沸点时，101.3kPa)，kJ/mol	7.493	
熔化热(在熔点时)，kJ/mol	3.934	

续表

项目	数值	参考文献
摩尔热容		
液体(16℃，常压时)，J/(mol·K)	50.6	
蒸气(22℃，101.3kPa时)，J/(mol·K)	456	
生成热(理想气体，25℃)，kJ/mol	−272.5	
生成焓		
液体(298.13K时)，kJ/mol	−273.30	[1.8]
气体，kJ/mol	−303.54	[1.8]
生成自由能(理想气体)，kJ/mol		
25℃时	−274.6	
37℃时	−282.1	[1.8]
熵(理想气体，25℃时)，J/(mol·K)	173.7	
临界状态		
压力，MPa	6.480	
温度，℃	188	[1.9]
密度，g/cm³	0.29	[1.9]
粘度(25℃时)，mPa·s	0.256	[1.9]
表面张力，mN/m		
0℃时	10.1×10^{4}	
19.5℃时	8.6×10^{4}	[1.6]
折射率		
液体(在25℃，58930nm)	1.1574	
气体	1.90	[1.10]
介电常数(0℃时)	83.6	[1.6]
分子偶极距，C·m	6.10×10^{-30}	
声速(292.15K时)，m/s	443.2	[1.8]
电导率(0℃)，S/cm	1×10^{-6}	

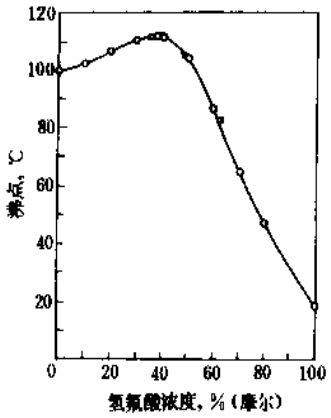


图1.4 氢氟酸的沸点与浓度的关系

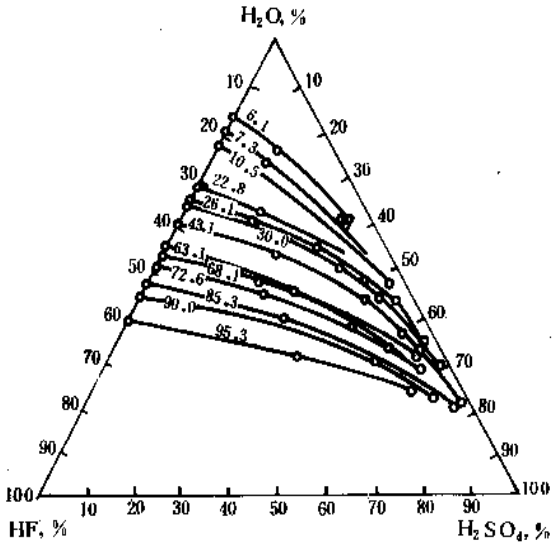


图 1.5　常压下 $HF—H_2SO_4—H_2O$ 三元相图
（图中数字为气相中 HF 含量，%）

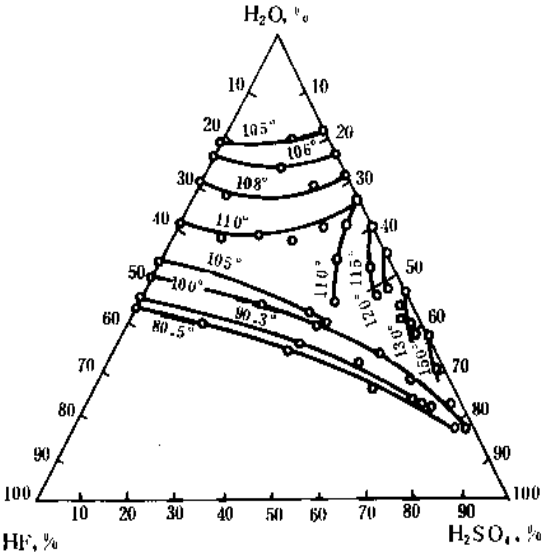


图 1.6　常压下 $HF—H_2SO_4—H_2O$ 三元蒸气组成图
（图中数字为液体的沸点，℃）

表 1.2　氢氟酸的密度（g/cm^3）随温度与浓度的变化

温度	氢氟酸浓度，%（重量）								
℃	20	40	60	65	70	75	80	85	90
0	1.080	1.159	1.235	1.248	1.258	1.262	1.259	1.240	1.178
20	1.070	1.135	1.210	1.225	1.230	1.230	1.220	1.180	1.105
40	1.055	1.120	1.180	1.190	1.195	1.195	1.180	1.135	1.060
60	1.035	1.100	1.150	1.160	1.160	1.155	1.135	1.110	1.040

表 1.3　氢氟酸的电导率，$\times10^{-4}S/cm$

氢氟酸，%（重量）	20.8	39.8	55.0	64.3	73.7	81.8	86.0	91.4
电导率	1793	3338	4668	5290	5480	5027	4370	3015

表 1.4　氢氟酸液面上氟化氢与水的分压，Pa

氢氟酸浓度，%（重量）	分压				
	项目	25℃	40℃	50℃	60℃
5	P_{HF}		14.66	26.66	65.32
	P_{H_2O}		6598.35	11290.51	17462.30
10	P_{HF}		70.65	113.31	202.62
	P_{H_2O}		6091.81	9997.50	15862.70
20	P_{HF}	81.31	179.95	413.23	693.16
	P_{H_2O}	1866.20	5118.72	7331.50	12663.50
30	P_{HF}	313.23		1146.38	1706.24
	P_{H_2O}	1346.33		5223.36	9504.29
40	P_{HF}	766.47		3199.20	
	P_{H_2O}			4425.26	

1.2.　化学性质

（1）酸性[1-1,1-4,1-13]　稀氢氟酸呈弱酸性，它部分离解成相当稳定的水合 HF_2^- 离子，再进一步电离。离解常数为：

$$K_1=\frac{[H^+][F^-]}{[HF]}=2.4\sim7.2\times10^{-4}$$

$$K_2=\frac{[HF_2^-]}{[HF][F^-]}=5\sim25\times10^{-4}$$

K_1 表明氢氟酸仅比甲酸酸性略强。氢氟酸的弱酸性并不是由于氢键缔合而使离解能力降低。从氢氟酸热力学分析可以看出，氢氟酸电离时焓变（ΔH°）的负数值较小，而熵变（ΔS°）的负数值较大，所以从 $\Delta G^\circ=\Delta H^\circ-T\Delta S^\circ$ 计算出自由能 ΔG° 为正数，这是对稀氢氟酸显弱酸性的一种分析。

稀氢氟酸虽然是弱酸，但是随着浓度增加酸性逐渐增强。按布朗斯特德-劳莱(Bronsted-Lowry)质子理论，液态无水氟化氢和高浓度氢氟酸给出质子的能力很强，它们是很强的酸，哈梅特(Hammett)酸度函数 H_0 值可达−11。氢氟酸浓度与酸度函数值 H_0 关系见图 1.7[1-42]。图中三种曲线分别代表三批研究工作者提供的数据。

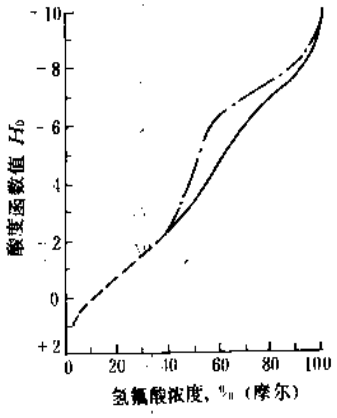


图 1.7 氢氟酸浓度与酸度函数值 H_0 关系

(2) 活性 因无水氟化氢的质子给与能力强而具有很强的催化活性，它在有机化学的烷基化、异构化、聚合反应中作活性催化剂。如异丁烯聚合：

$$CH_2=C(CH_3)_2+HF\rightarrow(CH_3)_3C^{\dagger}+F^-$$
$$(CH_3)_3C^{\dagger}+CH_2=C(CH_3)_2\rightarrow$$
$$(CH_3)_3C-CH_2C^{\dagger}(CH_3)_2\rightarrow$$
$$(CH_3)_3CCH=C(CH_3)_2+H^{\dagger}$$

由于氟化氢有很大的化学活性[1.1]，因此氟化氢同许多金属氧化物、氢氧化物作用生成水与氟化物，如碱金属、碱土金属、银、铅、锌、汞以及铁等。同这些元素以及其它元素（如锑和砷）的氯化物、溴化物、碘化物作用猛烈，并放出卤化氢。同氰化物作用放出氰化氢，同硅酸盐作用放出四氟化硅，同磷、钨、钼、硫等氧化物作用生成氟代酸。氟化氢可以同任何氟元素以外的负元素或负基团结合、置换或反应，这主要取决于反应物或反应产物的性质。除与铅、铁、镍形成氟化物保护膜外，氟化氢可以同置换系列中氢以下的所有金属起作用。

(3) 溶剂性能 由于液态氟化氢具有高介电常数、高沸点、低粘度的特性，因此它是离子型氟化物的良好非水溶剂。表 1.5 列出金属氟化物在液态氟化氢中的溶解度。

可溶性氟化物与液态氟化氢一般进行下述反应：

$$HF+KF\longrightarrow K^++HF_2^-$$

因此许多金属氟化物可以从氢氟酸中以 HF_2^- 阴离子盐析出。

有机氟化物在无水氟化氢中的溶解度比在水中的溶解度大得多[1.1]，其溶解度常受质子接受能力的影响。通常含氧、氮与硫的有机化合物易溶于液态氟化氢中。在多数情况下，溶液都是导电的。即使必须发生某些相互作用以提供导电的离子，其中仍有很多化合物能从溶液中回收并不起变化。在简单情况下，以离子形式存在，并且溶液导电。

$$C_2H_5OH+HF\longrightarrow C_2H_5OH_2^{\dagger}+F^-$$

这种性能是电化学氟化生产各种氟化合物产品的理论基础。

(4) 和水的亲合性 液态氟化氢具有很强的脱水能力，木材、纤维一旦与其接触立即碳化。但醇、醛、酮等有机化合物与之接触脱水后形成聚合物，说明它的脱水能力比硫酸、磷酸弱。

(5) 热稳定性 氟化氢的键能在卤化氢中是最大的，它在卤化氢中是最稳定的化合物。氟化氢即使在1273K 的温度下几乎不分解。

表 1.5 金属氟化物在液态氟化氢中的溶解度[1.15]

氟化物	温度，℃	溶解度，g/100g
LiF	12.2	10.3±0.1
NaF	11.0	30.1±0.1
KF	8.0	36.5
RbF	20.0	110.0
CsF	10.0	199.0
CuF_2	12.4	0.010±0.005
AgF	11.9	83.2±0.8
AgF_2	11.5	0.015±0.006
BeF_2	11.2	0.015±0.004
MgF_2	11.2	0.025±0.003
CaF_2	11.2	0.817±0.015
SrF_2	12.2	14.83±0.09
BaF_2	12.2	5.60±0.12
ZnF_2	14.2	0.024±0.002
CdF_2	14.2	0.201±0.009
HgF_2	11.9	0.54±0.01
AlF_3	11.2	≤0.002
TlF	11.9	580±45
CeF_4	11.9	≤0.043
ZrF_4	12.4	0.009±0.002
ThF_4	11.8	≤0.006
PbF_2	12.4	2.62±0.09
SbF_3	11.9	0.536±0.005
BiF_3	12.4	0.010±0.002
CoF_3	14.2	0.036±0.002
NiF_2	11.9	0.037±0.002

1.3. 生产方法

HF的制造方法有两种，即硫酸法及回收法。

目前几乎所有工业化生产均用硫酸法。回收法尚未工业化，仍处于开发阶段。

1.3.1. 硫酸法

氟化钙（萤石）与浓硫酸反应，可制得氟化氢并副产硫酸钙。其主要反应如下：

$$CaF_2+H_2SO_4 \longrightarrow 2HF+CaSO_4$$

萤石中往往含有SiO_2、$CaCO_3$、Al_2O_3、Fe_2O_3等有害杂质，将产生以下副反应[1.8]：

$$SiO_2+4HF \longrightarrow SiF_4+2H_2O$$

$$SiF_4+2HF \longrightarrow H_2SiF_6$$

$$CaCO_3+H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4+H_2O+CO_2$$

$$M_2O_3+3H_2SO_4 \longrightarrow M_2(SO_4)_3+3H_2O$$

$$(M=Fe,\ Al)$$

无水氟化氢和氢氟酸生产工艺流程见图1.8[1.11,1.16~1.20]。

含CaF_2>97%、SiO_2<1%、$CaCO_3$<1%的制酸级萤石经干燥、筛分至粒度<150μm后与98%浓硫酸按1∶1.2～1.3配比送入转窑内进行反应。转窑前段温度为160～180℃，后段为220～280℃，窑内气相温度控制在280±10℃。反应生成的硫酸钙由窑尾排出。反应生成的气体含有少量水蒸气、硫酸雾、二氧化硫、四氟化硅、升华硫、二氧化碳气体以及未反应的萤石、硫酸钙粉尘等。它由窑头排出后，再进入粗馏塔，塔釜温度控制在100～110℃，塔顶温度控制在35～40℃，以除去大部分硫酸、水蒸气和硫酸钙、萤石粉尘等。然后氟化氢气体进入脱气塔，塔釜温度控制在20～23℃，塔顶温度为－7～－9℃，未被冷凝的二氧化硫和四氟化硅等低沸点杂质由塔顶排出。粗氟化氢冷凝成液态，然后进入精馏塔，塔釜温度控制在30～40℃，塔顶温度控制在19.6±0.5℃，以进一步除去残存的少量硫酸和水，经精馏净化后可制得99.8%或更高纯度的无水氟化氢。

若需制备某种浓度的氢氟酸，可用一定量的水吸收氟化氢，使其达到规定浓度即可。

可采用蒸馏法或氧化精制等方法制得高纯或超纯无水氟化氢和氢氟酸产品[1.15,1.21~1.23]，以满足半导体、光学、微电子工业、精细化工的要求。

反应过程中副产的废渣——无水硫酸钙中含有游离酸，可用石灰中和后弃去，或送至水泥厂作水泥缓凝剂，也可用它制建筑材料[1.24]或进一步处理[1.25,1.26]。

排出的废酸可加浓硫酸和发烟硫酸配成98.5%的硫酸后送至转窑循环使用[1.8]，或者作废硫酸处理。脱气塔排出的废气进入水洗塔，以水吸收其中的四氟化硅成为20～30%的氟硅酸。

硫酸法生产的产品质量和收率除受萤石粒度、硫酸

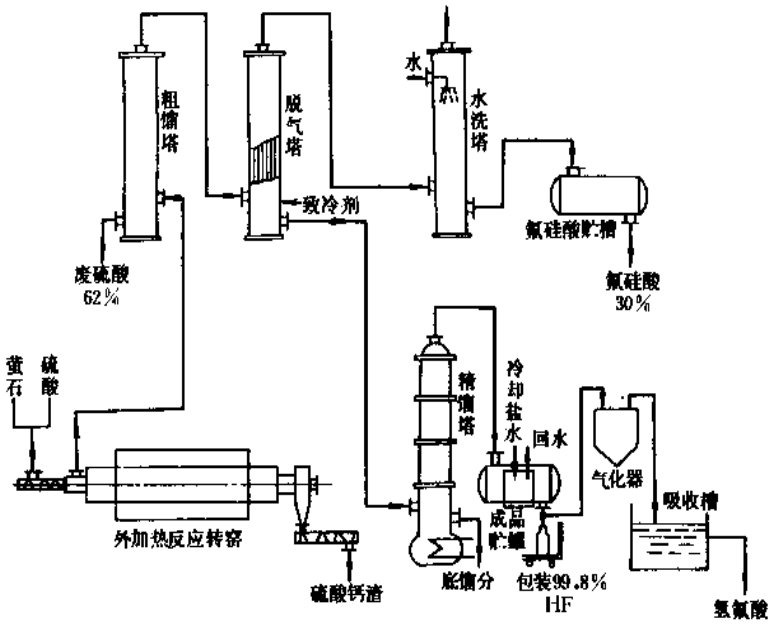


图1.8　无水氟化氢和氢氟酸工艺流程示意图

浓度、硫酸与萤石液固比、反应温度影响外，萤石中杂质含量影响也很大。生产中所用的制酸级萤石化学组成如下[1.27]：

CaF_2>93～98%

SiO_2<0.8～1.5%

$CaCO_3$<1～1.5%

如二氧化硅含量过高，会和HF反应生成四氟化硅而降低HF的收率，从而增加硫酸消耗。如碳酸钙含量过高也会增加硫酸消耗，并在反应器内形成二氧化碳泡沫，降低HF的浓度。

每吨无水氟化氢消耗97%$CaF_2$2165kg，硫酸(100%)2600kg。

目前硫酸法改进的方向是降低腐蚀，提高反应的热效率和原料的利用率。为此近年来做了以下一些工作：1. 采用特殊预混合器，可大大降低转窑腐蚀，并使生产能力提高30%以上[1.17,1.22]；2. 循环使用废酸[1.6]；3. 用发烟硫酸[1.6]；4. 用硫酸喷雾[1.6]；5. 采用三氧化硫和水蒸气代替硫酸[1.6]；6. 将稀硫酸或浆状石膏、稀氢氟酸加至萤石粉中进行造粒[1.6]；7. 用预热硫酸、萤石、发烟硫酸[1.28～1.30]；8. 采用硫酸蒸气与水蒸气沸腾床装置[1.6]；9. 采用改进的二级反应器[1.31～1.33]；10. 采用三级反应器[1.34,1.51]。

1.3.2. 回收法

在湿法磷酸和磷肥生产中，磷矿中所含的氟以四氟化硅气体的形式释放出来。为了避免污染环境，需将四氟化硅直接利用或水洗涤成15～20%氟硅酸加以利用。近年来，开发了许多新工艺，其中主要有以下四种。

(1) 氟硅酸铵法　首先将四氟化硅气体与循环的氟化铵溶液反应，形成氟硅酸铵：

$$SiF_4+2NH_4F \longrightarrow (NH_4)_2SiF_6$$

其次用氨中和，生成二氧化硅沉淀和氟化铵：

$$(NH_4)_2SiF_6+(n+2)H_2O+4NH_3 \longrightarrow SiO_2\cdot nH_2O\downarrow+6NH_4F$$

过滤除去沉淀的二氧化硅，得到氟化铵溶液。除留足循环用量外，多余部分在140～150℃浓缩，然后用硫酸在170～180℃加热分解得无水氟化氢和硫酸氢铵。

也可用上述副产的20%氟硅酸溶液与气体氨反应制取氟硅酸铵[1.35]。也可将上述制得的氟化铵与氟化钾反应生成氟氢化钾后，再加入氟化钠使其转化成氟氢化钠，然后加热至300℃分解得氟化钠和99.9%的无水氟化氢[1.36,1.37]。也可用氟硅酸与碳酸钠等碱性溶液反应制得氟化钠和氟化氢[1.38]。

(2) 石灰法　将上述副产的20%氟硅酸溶液与氢氧化钙于70～75℃进行中和反应，生成氟化钙：

$$3Ca(OH)_2+H_2SiF_6 \longrightarrow 3CaF_2+SiO_2+4H_2O$$

产物经过滤、造粒后送入加热至1050℃的转窑中通入蒸汽，按下述反应生成氟化氢：

$$CaF_2+H_2O+SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3+2HF$$

氟化钙也可用碳酸钙悬浮物与氟硅酸直接反应生成[1.6]。

(3) Buss法（布什法）　将磷肥厂洗涤废气得到的氟硅酸浓缩并气化为$HF-SiF_4-H_2O$混合气，然后用多元醇的有机溶剂选择吸收氟化氢，经真空蒸发从溶剂中解析氟化氢后，液化，再经两级精馏提纯得无水氟化氢[1.19]。

(4) 火焰水解法　四氟化硅用氢或烃火焰在1100℃以上水解可得二氧化硅和氟化氢。气体中约有70～85%（以元素氟计）转化成氟化氢，用稀的氢氟酸吸收，经浓硫酸脱水可得无水氟化氢。稀硫酸溶液可用于磷矿加工[1.6]。

1.4. 防腐材料[1.8,1.15,1.39]

在无水氟化氢和氢氟酸工业生产和应用中选择防腐蚀材料时，首先要考虑酸中硫化合物、氟硅酸等杂质的含量以及氢氟酸浓度、流速、温度等影响因素。生产无水氟化氢和氢氟酸设备可按图1.9区分不同条件选择[1.40]。最近报道的材料选择指南见文献[1.41]。

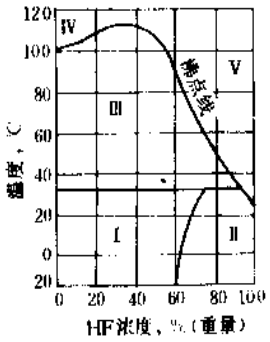


图1.9　氢氟酸设备选材区域图

图中Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ各区域可用以下材料：

在Ⅰ区范围内的酸可采用铜、铅、镍（到50%氢氟酸）、哈氏合金（B、C）、银、氟塑料、压型石墨、聚氯乙烯、聚乙烯、橡胶；

在Ⅱ区范围内的酸可采用0Cr32Ni28Mo3Cu3Ti钢、镁、Ni70Mo27合金、哈氏合金、银、氟塑料；

在Ⅲ区范围内的酸可采用铜、镁、镍（到50%氢氟酸）、哈氏合金、铅（到60%氢氟酸）、氟塑料、压型石墨、聚氯乙烯（到60℃）、橡胶（到70℃）；

在Ⅳ区范围内的酸可采用银、铜、蒙乃尔合金、镍(到50%氢氟酸)；

在Ⅴ区范围内的酸可采用蒙乃尔合金。

(1) 金属　对于温度在100～150℃的液态或气态无水氟化氢，一般用碳钢材料。在室温下，当氢氟酸浓度≥70%时，其管道和输送设备也可用碳钢。碳钢之所以耐腐蚀是因为在设备内壁生成 FeF_3 保护层将碳钢钝化，但如出现点蚀则会增加腐蚀程度，因此氢氟酸流过碳钢表面流速应控制在1.5m/s以内。对于稀氢氟酸必须用铅、青铜、蒙乃尔合金(70%Ni，30%Cu)以及镍、铜、镁、铝合金(含2%Mn)、镍铬铁合金(80%Ni，14%Cr，6%Fe)、镍铬钼铜合金等材料。此外在常温下镍铬钼(或钨)合金对氟化氢气体和氢氟酸有良好的耐腐蚀性能。蒙乃尔合金可耐600℃氟化氢气体的腐蚀，预混合器就需用蒙乃尔合金制造。在锅炉钢板制的转窑内衬蒙乃尔合金可大大提高转窑使用寿命。铜和铜合金对各种浓度的氢氟酸都有较好的耐腐蚀性能，即使在沸点和氢氟酸浓度>60%时，它也有很好的耐腐蚀性，所以有人用铜制氢氟酸溶液的蒸发设备和阀门。纯铝对无水氟化氢的耐腐蚀性好。钛和钽对各种浓度的氢氟酸均有很好的耐腐蚀性。当氢氟酸中氟硅酸含量>2～3%时，则不能用铅设备。铸铁对低浓度氢氟酸也耐腐蚀。

(2) 非金属　石墨和氧化铝对于浓度<60%的氢氟酸，即使在沸点温度下也有良好的防腐性能。合成的蓝宝石玻璃与氢氟酸接触可保持它的透明度。

在室温时，聚乙烯、聚丙烯和聚氯乙烯对浓度<50%的氢氟酸有很好的防腐性能。聚四氟乙烯在较高温度对氟化氢和氢氟酸也有很好的防腐性能，可用它制夹套、泵和阀门的填料。在沸点时，聚偏氟乙烯(PVDF)能耐浓度≤60%的氢氟酸腐蚀。一般合成橡胶和天然橡胶均会被氢氟酸腐蚀，但是在室温下和氢氟酸浓度≤50%时，可用某些硬质橡胶产品作设备的衬里。

1.5.　规格与分析方法

根据中国标准GB 7746—87，凡用硫酸和萤石在高温下制得的氟化氢规格应符合表1.6的指标。

表1.6　中国无水氟化氢规格

项　目	优　级	一　级
氟化氢，% ≥	99.95	99.87
水分，% ≤	0.030	0.060
氟硅酸，% ≤	0.01	0.03
二氧化硫，% ≤	0.007	0.015
不挥发酸，% ≤ (以 H_2SO_4 计)	0.005	0.03

氟化氢含量的测定用差减法；水分含量用电导法测定，见ISO 3700—80；氟硅酸含量用还原硅钼酸盐光度法测定，见ISO 3701—76；二氧化硫含量用碘量法测定，见ISO 3702—76；不挥发酸含量用酸碱滴定法测定，见ISO 3038—74。

根据中国标准GB 7744—87，用硫酸和萤石制得的氢氟酸规格如表1.7。

表1.7　中国氢氟酸规格

项　目	优级品	一　级　品			二　级　品		
	F-40	F-40	F-55	F-60	F-40	F-55	F-60
氟化氢(HF)，% ≥	40	40	55	60	40	55	60
氟硅酸(H_2SiF_6)，% ≤	0.02	0.2	0.4	0.5	0.6	1.0	
不挥发酸(H_2SO_4)，% ≤	0.02	0.05	0.08	0.1	0.6	0.8	
铁(Fe)，% ≤	0.005	0.01					

不挥发酸含量用滴定法测定，见ISO 3139—76；氟硅酸含量用分光光度法测定，见ISO 3701—76；铁含量用分光光度法测定，见ISO 6685—82，GB 3046—86；总酸度(含氟硅酸)用滴定法测定，氟化氢含量由下式计算求得：

$$HF\% = a - 0.8332b - 0.4084c$$

式中　a——总酸度百分含量；

b——氟硅酸(H_2SiF_6)百分含量；

c——不挥发酸百分含量。

1.6.　经济概况

1988年若干主要国家年生产能力如表1.8。

表1.8　1988年一些国家氢氟酸生产能力(以HF计)

国　家	生产能力，10kt/a	参考文献
美国	21.7	[1.43]
前苏联	11.0	[1.43]
墨西哥	10.1	[1.43]
法国	10.5	[1.43]
前联邦德国	9.4	[1.43]
加拿大	9.2	[1.43]
英国	7.0	[1.43]
意大利	7.0	[1.43]

续表

国 家	生产能力，10kt/a	参考文献
中国	约5.0	[1.44～1.46]
日本	4.9	[1.43]
西班牙	2.85	[1.43]
巴西	2.0	[1.43]
印度	1.8	[1.43]
合计	104.45	[1.43]

据估计，现在世界氢氟酸（以HF计）总产量不小于1Mt[1.43]。其中主要生产国家是美国、前苏联、墨西哥，其次是法国、加拿大、前联邦德国等国家。中国1989年氢氟酸总产量约30kt[1.44]。

近年来，世界氢氟酸生产的年增长速度逐年降低。一方面是受环境保护的限制，另一方面是由于炼铝工业用的氟化物消耗量下降，从而使氢氟酸需要量减少。

1.7. 包装与贮运[1.47,1.48]

氢氟酸采用耐腐蚀材料衬里的钢制容器或塑料容器包装。包装容器要严密封口，每件净重不超过25kg。每件包装上都应按《危险货物包装标志》规定办理，标明“有毒品标志”、“腐蚀性物品标志”和“怕热标志”字样和图形。

氢氟酸由铁路槽车、棚车、带棚汽车或船舶运输。氢氟酸应贮存于通风良好的库房中。

无水氟化氢装在清洁、干燥的专用槽罐或钢瓶内。包装容器具有气液相进出口，容器的充装系数为0.83kg/L。钢瓶应有安全帽和防震胶圈，并应符合中国国家劳动总局《气瓶安全监察规程》中的有关规定。

无水氟化氢用钢瓶装运时，应符合《气瓶安全监察规程》和《危险货物运输规则》的规定。

无水氟化氢钢瓶应贮存在带棚的库房中，严禁曝晒以及与易燃、易爆物品混放。

1.8. 毒性与安全[1.8,1.11,1.49]

接触无水氟化氢、各种浓度的氢氟酸均会对人体产生极大的危害，它对皮肤、眼睛、粘膜、肺都有强烈的腐蚀作用。

氢氟酸与皮肤接触引起灼烧，使皮肤逐渐坏死，导致永久性的细胞损坏。当轻度灼伤皮肤时，当时无明显症状，但经过数小时后能引起深度损伤。这主要是由于氢氟酸离解成H^+，降低了表层细胞的缓冲能力，氟离子则能通过细胞壁慢慢渗透到深层，从细胞中沉淀出钙离子造成的。

如皮肤沾染上氢氟酸，应立即用大量3%的氢氧化钠或10%的碳酸氢钠溶液冲洗；如手上沾上氢氟酸，应在上述溶液中浸洗一些时间，然后涂上新配制的软膏（2%$MgSO_4$、6%MgO、18%甘油盐酸普鲁卡因，用蒸馏水配成）。

当皮肤与氢氟酸接触灼伤后，可向皮下注射10%的葡萄糖酸钙溶液，然后涂上上述软膏中和。当被低浓度的氢氟酸灼伤时，可用氯化镉溶液代替葡萄糖酸钙治伤；也可用水立即冲洗皮肤灼烧处，再将受伤处在用冰冷却的酒精（70%）或用冰冷却的饱和硫酸镁溶液中浸泡1.5小时以上，灼烧处若无病理变化，可涂上述新制备的软膏。

眼中溅入少量氢氟酸能强烈刺激眼睑，使之发炎，直至溃疡。眼中溅入大量氢氟酸能立即失明。当眼中溅入氢氟酸时，必须立即就近用水冲洗，然后用蒸馏水至少冲洗15分钟。

空气中若含有0.1mg/m³氟化氢，长期吸入会引起呼吸器官、脑、肠、胃和骨胳组织形态变化。但浓度≤0.03mg/m³时，就不会发生这种情况。当不慎吸入氟化氢后，应立即将受害人抬到没有被污染的地方，并输氧急救。

空气中氟化氢允许量因国家情况不同而有差异，一般在10小时以内的允许浓度都在0.5～2.5mg/m³范围以内，中国允许浓度为1mg/m³[1.47]。

鼠致死剂量LD＝80mg/kg，半数致死浓度LC_{50}＝1276ppm[1.6]。

1.9. 用 途

在化学工业中，氢氟酸的主要用途是制造无机氟化合物[1.50]，其中氟化铝和冰晶石用量最大。氢氟酸还可用于制造氟化钠、氟化氢钠、三氟化硼、氟化亚锡等。在铀加工中，每吨U_3O_8约需0.43t氢氟酸[1.8]。

无水氟化氢是制造元素氟的唯一原料。

无水氟化氢的另一种主要用途是生产有机氯氟烃，工业上广泛应用氟置换卤代烃中的氯制取氯氟烃，其中最重要的是甲烷和乙烷的卤代物。如一氟三氯甲烷（F_{11}）、二氟二氯甲烷（F_{12}）、二氟一氯甲烷（F_{22}）、三氟三氯乙烷（F_{113}）、四氟二氯乙烷（F_{114}）、五氟一氯乙烷（F_{115}）。这些产品均可用于致冷剂、气雾剂，工业上还用作金属机件清洗剂和聚氨酯、聚苯乙烯、聚乙烯等泡沫塑料的发泡剂以及有机氟聚合物聚四氟乙烯等的原料。长链的碳氟化物还可生产表面活性剂，用于制造纺织品和皮革的防污剂[1.15]（另见氟化合物 2. 有机氟化合物）。

无水氟化氢在石油化工中最重要的用途是作芳烃、脂肪族化合物烷基化制高辛烷值汽油的液态催化剂[1.8]。每m³烷基化产品需1.26～3.13kg无水氟化氢。还以BF_3-HF作催化剂用于二甲苯异构化；以HF-CrF_3作催化剂制六氟丙酮和三氟醋酸[1.15]；还可利用氟化氢和水的强亲合性作有机化合物的缩合催化剂。有机合成工业中

用作氟化剂[1.15]。

在其它工业方面，氢氟酸可作不锈钢的清洗剂，除去金属表面的氧化物，增加不锈钢的耐腐蚀能力。平均每吨不锈钢消耗10kg氢氟酸(以100%HF计)[1.8]。氢氟酸还用于玻璃蚀刻、金属抛光、稀有金属铌和钽的分离、湿法磷酸净化除铬铝等[1.14]。在石油钻井中还可用于修补砂岩地层的损坏处[1.53]。

高纯无水氟化氢用于电子工业和合金表面蚀刻[1.8,1.15]。最近随着电子工业和电子化学品的发展，对高纯无水氟化氢需要量在不断增加。

2. 碱金属氟化合物

2.1. 锂的氟化合物

2.1.1. 氟化锂

2.1.1.1. 性质　氟化锂[7789-24-4]LiF，分子量25.94。它是白色非吸潮立方结晶，晶格常数$a=0.402$nm，键长0.201nm[2.11]。它不能形成水合物，在碱金属氟化物中最难溶，既难溶于水，也难溶于醇和其它有机溶剂。在高温时LiF水解成氟化氢。LiF与氢氟酸反应生成不稳定的氟化氢锂[12159-92-1]$LiF\cdot HF$。LiF和氢氧化锂反应生成复盐($LiF\cdot Li\overline{O}H$)。氟化锂的主要物理性质如表2.1。

表2.1　氟化锂的物理性质

项　　目	数　值	参考文献
熔点，℃	846	[2.2]
沸点，℃	1717	[2.2]
溶解度，g/100g溶剂		
在水中，25℃	0.130	[2.2]
在HF中，12.2℃	10.3	[2.7]
在HF中，26℃	10.9	[2.7]
在醋酸中，25℃	0.084	
在醋酸中，50℃	0.152	
在四氢呋喃中，25℃	0.6	
密度，g/cm³	2.640	[2.1]
折射率	1.3915	[2.2]
晶格能，kJ/mol	1024.5	[2.3]
生成热(25℃)，kJ/mol		
固体	−615.37	[2.4]
液体	−610.53	[2.4]
熵(25℃)，J/(mol·K)		
固体	35.61	[2.4]
液体	4.958	[2.4]
热容，J/(mol·K)	41.77	[2.3]
熔化热，kJ/mol	27.06	[2.5]
气化热，kJ/mol	146.63	[2.5]
升华热，kJ/mol	275.88	[2.5]
水合热，kJ/mol	1.023	

$LiF-GdF_3$二元相图见文献[2.6]，氟化锂在HF中的电导率图见文献[2.8]。

2.1.1.2. 制法　氟化锂可由碳酸锂或氢氧化锂与氢氟酸反应，经过滤、干燥制得。高纯氟化锂可由其它锂盐如硝酸锂、氯化锂的水溶液与氢氟酸或氟化氢铵溶液反应制得，也可用氟化锂经溶剂萃取净化后与高纯氢氟酸反应制得[2.9]。

2.1.1.3. 产品规格　湖南湘乡铝厂企业标准为：

氟化锂(LiF)，%≥	99
二氧化硅(SiO_2)，%≤	0.05
铁(Fe)，%≤	0.005
硫酸盐(以SO_4^{2-}计)，%≤	0.05
氯(Cl)，%≤	0.005
钙(Ca)，%≤	0.1
铝(Al)，%≤	0.01
镁(Mg)，%≤	0.01

2.1.1.4. 毒性　对猪试验，口服致死量200mg/kg。对人体最高允许摄入量10mg/d[2.10]。

2.1.1.5. 用途　在釉、玻璃、陶瓷生产中用作添加剂，以降低熔烧温度，并增强陶瓷制品耐热、耐磨、耐酸等性能。也可用作铝[2.11]和铝合金焊接助熔剂组分[2.12]。在铝生产中加入1～2%LiF到电解质中，可提高电导率和电流效率，从而提高金属铝生产能力和降低成本[2.13]。高纯氟化锂用作氟化玻璃组分[2.14]。熔融氟化锂用作高温蓄电池电解质的混合盐组分，在增殖反应堆中作载体。氟化锂也用作制造Pr-Ni合金[2.15]、Te-Gd-Ni合金[2.16]的融熔盐组分。高纯大规格氟化锂晶体用于X光单射仪的折射元件。

2.2. 钠的氟化合物

2.2.1. 氟化钠

2.2.1.1. 性质　氟化钠[7681-49-4]NaF，分子量41.99。它是白色流砂状的结晶粉末，属四方晶系的正六面体或八面体结晶[2.1]。晶格常数$a=0.462$nm，键长0.231nm[2.3]。易溶于水，水溶液呈碱性[2.1]，在水中的溶解度见表2.2。微溶于醇。溶于氢氟酸形成氟化氢钠。氟化钠的主要物理性质如表2.3，氟化钠与无水氟化氢体系溶解度图见图2.1[2.18]，氟化钠与氢氧化钠固熔图见图2.2[2.18]。

表 2.2 氟化钠在水中的溶解度

温度,℃	0	20	25	35	40	80	94
NaF,%（重量）	3.42	4.10	4.0	3.988	4.35	4.48	4.73

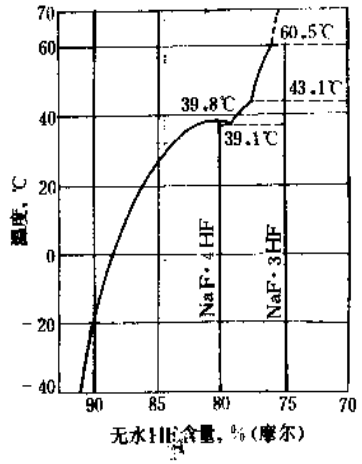


图 2.1 氟化钠与无水氟化氢体系溶解度

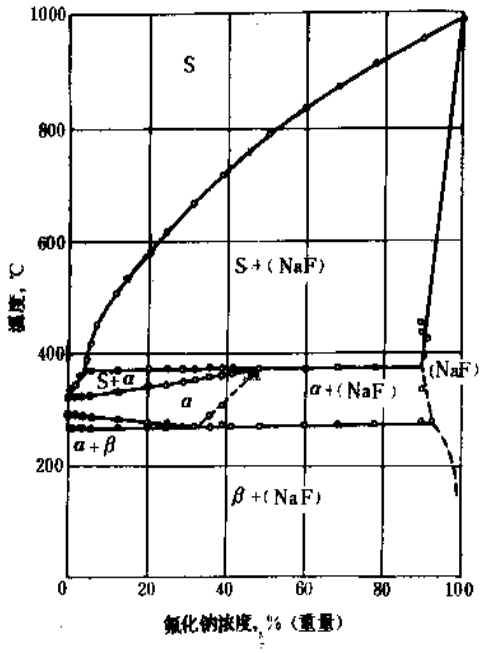


图 2.2 氟化钠与氢氧化钠固熔图

S—固熔物；

α，β—以 α NaOH 或以 β-NaOH 为主的混晶；

(NaF) —以 NaF 为主的混晶

表 2.3 氟化钠主要物理性质

项 目	数 值	参考文献
熔点,℃	992	[2.1]
沸点,℃	1705	[2.1]
相对密度	2.79	[2.1]
比热容，J/(kg·K)	1070	[2.17]
熔化热，kJ/mol	32.6	[2.3]
气化热，kJ/mol	209	[2.3]
溶解热，kJ/mol	3.72	[2.17]
生成热（25℃），kJ/mol		
固体	−5070.73	[2.17]
液体	−522.20	[2.17]
自由能（25℃），kJ/mol		
固体	−542.90	[2.17]
液体	−540.18	[2.17]
熵(25℃),kJ/(mol·K)		
固体	51.41	[2.17]
液体	45.144	[2.17]
热容(25℃),J/(mol·K)		
固体	46.816	[2.17]
液体	45.14	[2.17]

2.2.1.2. 生产方法 氟化钠的生产方法很多，有氢氟酸法、萤石法[2.19]、氟硅酸法[2.19~2.21]和氟化铵法[2.22]。工业上主要采用氢氟酸法。

氢氟酸法[2.23]是以氢氟酸或无水氟化氢为原料用纯碱或烧碱中和制得。

在内衬防腐材料的反应器中加入用循环母液溶解的纯碱，然后通入30%氢氟酸，待反应液 pH 值达 8～9 时停止加酸，继续搅拌使反应完全。若 pH 大于 8～9，再补加酸至无 CO_2 气体逸出即为终点。其反应式如下：

$$2HF+Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaF+H_2O+CO_2\uparrow$$

氢氟酸中的氟硅酸杂质在中和过程中，生成氟硅酸钠，当温度升高至 90～95℃，并维持 30～60min，则按下式完全分解：

$$2Na_2CO_3+Na_2SiF_6 \longrightarrow 6NaF+SiO_2+2CO_2\uparrow$$

反应终点控制 pH 值在 8～9，是为了降低产品中二氧化硅杂质的含量。也可用氢氧化钠溶液洗涤氟化钠晶体，将二氧化硅变成可溶性硅酸钠（$Na_2O \cdot 2SiO_2 \sim Na_2O \cdot 3SiO_2$），经过滤分离除去[2.24]。

将反应料液在反应器中静置一小时，然后用圆盘真空过滤机过滤，所得晶体经转窑干燥后即为成品。母液返回溶解纯碱。

每吨氟化钠消耗氢氟酸（以 100%计）0.503t，纯碱（以 100%计）1.350t。

设备材料选择与氟化氢相同。

2.2.1.3. 规格与分析方法　根据中国标准GB 4293—84，氟化钠的规格如表2.4。

表2.4　氟化钠规格

项　　目	一级品	二级品	三级品
NaF，% ≥	98	95	84
SiO_2，% ≤	0.5	1.0	
Na_2CO_3，% ≤	0.5	1.0	2.0
硫酸盐（以SO_4^{2-}计），% ≤	0.3	0.5	2.0
酸度（以HF计），% ≤	0.1	0.1	0.1
水不溶物，% ≤	0.7	3.0	10
H_2O，% ≤	0.5	1.0	1.5

氟化钠的分析方法为：

GB 8158.2—87　氟化钠中氟的测定用容量法

GB 8158.3—87　氟化钠中二氧化硅的测定用硅钼蓝光度法

GB 8158.6—87　氟化钠中碳酸盐测定用重量法

GB 8158.5—87　氟化钠中硫酸盐测定用浊度法

GB 8158.7—87　氟化钠中酸度测定用中和法

GB 8158.8—87　氟化钠中水不溶物测定用重量法

GB 8158.1—87　氟化钠中湿存水的测定用重量法

2.2.1.4. 包装、贮运　氟化钠用内衬塑料薄膜的编织袋包装，每袋净重50kg[2.50]。每件包装袋上都应按《危险货物包装标志》的规定，标明“有毒品标志”。

包装的氟化钠应贮存在干燥的仓库内，避免破损、污染和受潮。产品必须分批堆放，不可与硫酸及食用物品共贮混运。

2.2.1.5. 毒性与安全　氟化钠有毒，对鼠的半致死量LD_{50}为180mg/kg[2.24]。操作时应穿工作服，戴口罩和手套，避免吸入粉尘或与皮肤接触。

2.2.1.6. 用途　氟化钠用作制造沸腾钢板的脱氧剂、高碳钢脱气剂[2.24]、不锈钢焊接助熔剂组分。在机械加工中还用于酸洗不锈钢[2.25]、金属热处理盐组分。在饮用水氟化防龋齿中，每升水加入0.7～1.0mg氟化钠。在牙膏生产中加入2%氟化钠溶液可制含氟牙膏。也可用作甜菜、亚麻、蔬菜等农作物的杀虫剂[2.19]（氟化钠需染成蓝色），还可作木材防腐剂的组分和酿造业的杀菌剂。还用于生产氟化物光学玻璃[2.26]、酪蛋白胶及其它无机氟化合物。在元素氟生产中也用于除去产品中的氟化氢。

2.2.2. 氟化氢钠

氟化氢钠（酸式氟化钠）[1333-83-1] $NaHF_2$或$NaF \cdot HF$，分子量61.99。

1920年首次由Berzelius在氢氟酸中溶解氟化钠，然后从溶液中结晶制得了氟化氢钠。

氟化氢钠系白色流砂状结晶粉末，属菱形结晶，晶格常数$a=0.3476nm$，$c=1.376nm$[2.27]。大约在160℃以上温度分解成氟化钠和氟化氢。有强烈的酸味，在潮湿空气中吸收水分并放出氟化氢。相对密度2.08[2.28]。标准生成热 −916.61kJ/mol[2.29]，自由能（25℃时）−807.05kJ/mol[2.27]，溶解焓（25℃时）在212mol无水氟化氢中为−20.24kJ/mol[2.27]。在100g水中的溶解度20℃时3.7g，80℃时16.4g，90℃时7.5g[2.30]。

氟化氢钠可由氢氟酸或无水氟化氢与纯碱或氢氧化钠中和制得[2.23]。在反应器中，加入计算量的40%浓度的氢氟酸，在搅拌下，以细流缓慢通入饱和碳酸钠溶液，中和至pH3～4为止。其反应式为：

$$Na_2CO_3+4HF \longrightarrow 2NaHF_2+H_2O+CO_2\uparrow$$

经冷却结晶后，离心过滤，并用极少量的清水洗涤除去游离酸，其结晶于80℃以下烘干，粉碎、筛分即为成品。母液返回反应器循环使用。

反应过程中，反应器用冷冻盐水冷却，维持反应温度在5℃以下，以避免温度过高使氟化氢钠分解。

每吨氟化氢钠消耗氢氟酸（40%）1.83t，纯碱（98%）0.88t。

以上反应中的碳酸钠也可改用硫酸钠。氟化氢钠还可由氟化钠与硫酸或者氟化铵与硝酸钠反应制得[2.22]。

反应器用塑料或木材制造，也可用钢制内衬铅、橡胶或石墨。

氟化氢钠产品含量≥98%，游离酸≤0.2%，水不溶物≤0.5%，水分≤0.5%。

氟化氢钠有毒，应避免吸入粉尘或与皮肤接触。

氟化氢钠用作动物标本、解剖标本的防腐剂，也用于蚀刻玻璃和玻璃消光、锡板和马口铁的制造[2.23]。在纺织品的处理中，它是很好的酸性洗涤剂，用它能维持pH值在4.0以上，既不损伤纤维制品，还可除去铁锈。它也用于皮革漂白，建筑材料中贴面砖石的清洗。也可用于发生无水氟化氢[2.30]、生产冰晶石[2.31]和作钛、钛合金涂层液组分[2.32]。

2.3. 钾的氟化合物

2.3.1. 氟化钾

2.3.1.1. 性质　氟化钾[7789-23-3] KF，分子量58.10。它是无色立方晶体，晶格常数$a=0.534nm$[2.33]，键长0.267nm[2.34]。潮解后形成两种水合盐$KF \cdot 2H_2O$[12455-21-5]和$KF \cdot 4H_2O$[34341-58-7]。二水盐在室温稳定，40℃以上失去水。四水盐仅在17.7℃以下才存在。无水氟化钾在1000℃以上高温也不分解，对有机化合物有氟化活性[2.37]。它溶于无水氟化氢、液氨，不溶于

乙醇，易溶于水。氟化钾水溶液显碱性，能腐蚀玻璃。氟化钾与液体二氧化硫反应可形成 KSO_2F 化合物[2.34]。二水盐氟化钾是单斜结晶，易溶于水，不溶于醇。

氟化钾的主要物理性质列于表 2.5，氟化钾在水中溶解度曲线见图 2.3。

表 2.5 氟化钾的主要物理性质

项 目	数 值	参考文献
熔点，℃		
无水盐	856	[2.34]
二水盐	41	[2.33]
四水盐	19.3	[2.33]
溶解度		
无水盐		
在水中，g/100g		
18℃	91.5	[2.33]
80℃	150	[2.33]
在无水 HF 中，g/100g		
−45℃	27.2	[2.7]
0℃	30.9	[2.7]
8℃	36.5	[2.7]
在甲醇中（25℃），%（重量）	9.26	[2.34]
在丙酮中（18℃），%（重量）	2.2	[2.34]
二水盐		
在无水 HF 中（−75℃），g/100g	18.4	[2.8]
生成热，kJ/mol		
无水盐	−562.85	[2.34]
二水盐	−1163.70	[2.35]
自由能（25℃），kJ/mol		
无水盐	−538.02	[2.34]
二水盐	−1022.09	[2.35]
熵(25℃)，J/(mol·K)		
无水盐	66.56	[2.35]
二水盐	155.30	[2.35]
熔化热，kJ/mol	28.46	[2.34]
气化热，kJ/mol	172.88	[2.34]
二水盐脱水热，kJ/mol	58.2	
晶格能，kJ/mol	801.61	[2.8]
升华焓，kJ/mol	241.95	[2.36]
溶解焓，kJ/mol	−19.17	[2.29]
摩尔热容，J/(mol·K)		
400K	51.07	[2.36]
600K	54.29	[2.36]
800K	57.43	[2.36]
1000K	61.20	[2.36]
折射率		
无水盐	1.345	[2.35]
二水盐	1.352	[2.33]

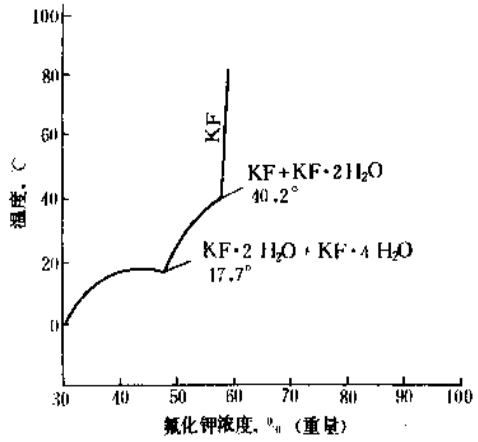


图 2.3 氟化钾在水中溶解度

2.3.1.2. 制法 主要有中和法、副产回收法。

a. 中和法[2.23] 在反应器中，将固体氢氧化钾用等量水溶解，然后从反应器底部通入无水氟化氢，其反应式如下：

$$KOH+HF \longrightarrow KF+H_2O$$

中和至 pH 为 7～8 时，停止通入氟化氢，静置 24 小时。将含 40%氟化钾的清液送入真空蒸发器浓缩结晶，用压滤机过滤后，真空干燥 6 小时得产品。此法每吨氟化钾消耗氢氧化钾（100%）1.10t，氟化氢 0.4t[2.50]。产品中 KF≥96%，K_2CO_3≤0.1%，游离 HF≤0.1%[2.50]。

为了使所生产的氟化钾具有较大的比表面积，有人建议采用固态氢氧化钾或碳酸钾与氟化氢反应[2.38]；也有人建议在氟化钾溶液中混入表面活性剂，然后用喷雾干燥法制得[2.38]。

b. 副产回收法[2.40] 在反应器中加入制造磷肥或湿法磷酸副产的 8～10%氟硅酸，然后在搅拌下加入过量 20～25%的氟化钾进行复分解反应，其反应式如下：

$$H_2SiF_6+2KCl \longrightarrow K_2SiF_6\downarrow+2HCl$$

反应中产生的 HCl 溶于水中成为副产盐酸。反应生成的氟硅酸钾经过滤，并用水洗涤至洗涤液 pH≥5。然后将氟硅酸钾用 95℃左右的热水完全水解，水解产物为氟化钾、氟化氢和硅酸沉淀。过滤分离出硅酸，滤液经浓缩、结晶、干燥得氟化钾产品。

氟化钾也可将氟硅酸制成氟化铵再与氢氧化钾反应制得[2.22]。

2.3.1.3. 毒性、包装与贮运 氟化钾有毒，对猪致死量为 250mg/kg[2.10]，对鼠（口服）半致死量 LD_{50} 为 245mg/kg[2.10]。人摄入氟化钾可引起呕吐、下腹痛和腹

泻。一旦误服中毒应即用2%氯化钙洗胃，并静脉注射葡萄糖酸钙[2.50]。

氟化钾装入内衬两层塑料袋的铁桶内，每桶净重50kg。包装桶上应按《危险货物包装标志》规定加印"有毒品标志"图形。

包装好的氟化钾产品应密闭贮存，防止潮湿结块。

2.3.1.4. 用途　氟化钾主要用于银、铝合金[2.41]及各种合金焊接助熔剂[2.42]。它可从卤化物电镀浴中沉积锡，氟化钾与四价锡络合形成K_2SnF_6[19893-93-9]，可从溶液中滤去。用Stockbarger法可制造氟化钾单晶，这种单晶用于碱金属卤化物基本性质研究和晶体的检测。

在有机化合物生产中广泛应用氟化钾作氟化剂，应用前需将氟化钾干燥、粉碎。农药上曾用氟化钾制氟乙酸钠、氟乙酰胺杀鼠和杀虫剂。医药上在氟哌酸生产中作氟化剂。

氟化钾还可从相应的有机溴化物或氯化物制备氟烷，α-氟代酯、醚和醇，酰基氟化物，磺酰氟化物；以及由4-氯-3氟硝基苯氟化制备3,4-二氟硝基苯[2.43]，由卤硝基苯氟化制取氟硝基苯[2.44]，由五氯吡啶转化成3,5-二氯-2,4,6-三氟吡啶[2.45]。

氟化钾还用于脱去卤化氢、迈克尔（Michael）加成反应、Knoevenagel反应催化剂；以及制备聚酯[2.46]、芳香族聚酰胺的催化剂[2.48]。

氟化钾也是制取氟化氢钾的原料[2.50]。在法国，食盐中加入0.76gKF/kg，以防龋齿。

2.3.2. 氟化氢钾

2.3.2.1. 性质　氟化氢钾（酸式氟化钾）[7789-29-9] KHF_2，分子量78.11。它是白色正方晶系结晶，软如石蜡[2.80]，F—H—F平均键长0.2292nm。在潮湿空气中吸收水分，放出氟化氢。易溶于水，可溶于醋酸，不溶于乙醇。温度较高时开始分解，在400℃可完全分解，这是制得高纯氟化氢的方法之一。氟化氢钾主要物理性质见表2.6。

2.3.2.2. 制法　生产氟化氢钾以中和法[2.23]为主。

在反应器中将固体氢氧化钾溶于等量水，再从反应器底部通入无水氟化氢进行反应，其反应式如下：

$$KOH+HF\longrightarrow KF+H_2O$$

反应液pH值达到7即停止通氟化氢，静置24小时。过滤后，滤液在酸化器中通入理论配比量的无水氟化氢酸化，最终控制pH值在2～3，将反应液温度降至50～60℃后放入冷却器冷却结晶，再经离心过滤，用少量水洗涤3～4次，将晶体在170～200℃下干燥8小时即得产品。母液循环使用。每吨氟化氢钾消耗氢氧化钾（以100%计）0.792t，无水氟化氢（以100%计）0.510t。

表2.6　氟化氢钾主要物理性质

项　　目	数　值	参考文献
熔点，℃	238.17	[2.30]
相对密度	2.37	[2.30]
溶解度，g/100g水		
21℃	41	[2.30]
80℃	114	[2.30]
生成热，kJ/mol	94.85	[2.29]
溶解焓，kJ/mol	−39.87	[2.7]
转化焓，kJ/mol	11.20	[2.47]
熔化焓，kJ/mol	6.62	[2.47]
摩尔热容，J/(mol·K)		
在400K时	86.06	[2.47]
在600K时	104.6	[2.47]
自由能(25℃)，kJ/mol	−861.40	[2.7]
熵(25℃)，J/(mol·K)	88.70	[2.7]
晶格能，kJ/mol	641	

氟化氢钾也可由磷肥副产四氟化硅所制得的氟硅酸钾经煅烧、水浸、结晶制得[2.46]；也可由副产的四氟化硅制得的氟硅酸与钾盐反应制得[2.22]。

产品规格（济南化工厂）为：

化合酸（HF），%≥	25～26
氟硅酸盐（以H_2SiF_6计），%≤	0.6
氯化物（以Cl^-计），%≤	0.05
硫酸盐（以SO_4^{2-}计），%≤	0.05
铁（Fe^{2+}），%≤	0.005
重金属（以Pb计），%≤	0.003
水分，%≤	0.1

氟化氢钾装在内衬双层塑料袋的铁桶中，每桶净重45kg。贮藏时严防潮湿。不可与食用物品混运。

2.3.2.3. 毒性与安全　氟化氢钾有毒，对猪致死量150mg/kg[2.10]；空气中最高允许浓度为2.5mg/m³[2.10]。氟化氢钾强烈刺激鼻腔、眼睛和皮肤，引起氢氟酸灼烧，因此在操作或搬运时应戴防护用具，避免与皮肤接触。与皮肤接触后应立即用中性皂或含硼砂洗涤剂洗涤。如果溅入眼内，马上用水充分洗涤，并进行医疗检查。

2.3.2.4. 用途　氟化氢钾主要用作制元素氟的电解质。也可用来制造无水氟化氢、高纯氟化钾。也用于金属焊接助熔剂组分[2.48]、铝表面的蚀刻处理组分及印刷线路板蚀刻液中除锡[2.49]。还可作有机合成催化剂，如苯烷基化催化剂等。

3. 碱土金属氟化合物

3.1. 镁的氟化合物

3.1.1. 氟化镁

3.1.1.1. 性质 氟化镁 [7783-40-6] MgF_2，分子量 62.31，为无色四方晶系晶体或粉末。化学反应活性低，难溶于水和醇，微溶于稀酸，能溶于硝酸。在电光下加热呈现弱紫色荧光。其晶体有良好的偏振作用，特别适于紫外和红外谱线。其单晶可作光学材料，能透过由紫外及中红外的较宽光谱线。由于其与硫酸的反应较慢且不完全，所以不能用作氟化钙的代用品制取氟化氢。氟化镁在 750℃以下难于水解。其双金属氟化合物，如 $KMgF_3$ [28042-61-7] 等可由 MgF_2 与碱金属或铵的氟化物熔融制得。氟化镁的物理化学性质见表 3.1。

表 3.1 氟化镁的物理化学性质

项 目	数 值	参考文献
相对密度	3.148	[3.1]
硬度(莫氏)	6	[3.1]
Mg—F 键长,nm	0.199	[3.2]
晶形(氟镁石)	四方晶系	[3.3]
	a=0.4623nm	
	c=0.3052nm	
晶格能,kJ/mol	2910	[3.4]
熔点,℃	1263	[3.4]
沸点,℃	2227	[3.4]
熔化热(1536K),kJ/mol	58.2	[3.4]
气化热,kJ/mol	272.19	[3.4]
生成热,kJ/mol	−112.4	[3.5]
熵,J/(mol·K)	178	[3.6]
摩尔热容(25℃),J/(mol·K)	61.59	[3.4]
溶解自由能,kJ/mol	40.2	[3.6]
折射率		[3.7]
寻常光线 n_o(589nm)	1.37770	
非寻常光线 n_e	1.38950	
磁化率	-22.7×10^{6}	[3.4]
溶解度		
水(18℃),g/100ml 溶剂	0.0076	[3.10]
水(25℃),g/100g 溶剂	0.013	[3.8]
氟化氢(12℃),g/100g 溶剂	0.025	
醋酸(25℃),g/100g 溶剂	0.681	
0.01N HCl,mol/L,	0.0036	[3.9]
0.10N HCl,mol/L	0.0086	
1.00N HCl,mol/L	0.0428	

3.1.1.2. 生产方法 氟化镁的生产方法主要有四种。

(1) 氧化镁或碳酸镁与氢氟酸反应 反应式为：

$$MgO+2HF\longrightarrow MgF_2+H_2O$$

$$MgCO_3+2HF\longrightarrow MgF_2+CO_2+H_2O$$

此过程于衬铅的反应器中进行。在搅拌下将碳酸镁加入到过量的 40%氢氟酸中，反应生成的氟化镁经过滤洗涤，并在 105℃左右进行干燥，再经粉碎后即得产品。

由于碳酸镁与氟化氢反应生成的凝胶状氟化镁沉淀难于过滤，为克服此困难，可将反应生成的悬浮物加热保温几小时，就能得到较大颗粒的氟化镁产品。

在工业化生产中，既可以采用单个反应器间歇生产，也可以采用多个反应器串联，连续化生产，并且很容易地维持反应温度在 90～95℃；在原料方面，既可以用 200 目细度的菱镁矿配制的浆液，也可以先将菱镁矿煅烧、消化，制成氧化镁悬浮液使用。中国有此法的千吨级工业生产。

(2) 氟化氢铵（二氟化铵）法[3.13] 避免氟化镁过滤困难的另一方法是将碳酸镁与氟化氢铵混合，并加热至 150～400℃[3.11]，可得到与碳酸镁粒子大小相同的氟化镁产品。

$$MgCO_3+NH_4HF_2\xrightarrow{150\sim400℃}MgF_2+NH_3+CO_2+H_2O$$

将碳酸镁加入氟化氢铵和氢氧化铵配制的氟化铵溶液中，并加热至 60℃，反应生成的沉淀为氟化镁铵 [35278-29-6]，沉淀速度很快[3.12]。将此沉淀在 620℃加热 4 小时也可得到氟化镁。

$$MgCO_3+3NH_4F\longrightarrow NH_4MgF_3+(NH_4)_2CO_3$$

$$NH_4MgF_3\xrightarrow{620℃}MgF_2+NH_3+HF$$

这个方法还可以利用副产氟硅酸中的氟，减少氟化物对环境造成的污染，化害为利。其反应步骤如下：

$$MgO+H_2SiF_6\longrightarrow MgSiF_6+H_2O\quad(溶解)$$

$$3MgSiF_6+2H_2O\longrightarrow 3MgF_2+SiO_2+2H_2SiF_6\quad(水解)$$

$$SiO_2+4NH_4HF_2\longrightarrow(NH_4)_2SiF_6+2NH_4F+H_2O\quad(分离\ SiO_2)$$

$$(NH_4)_2SiF_6+4NH_4OH\longrightarrow 6NH_4F+SiO_2+2H_2O\quad(回收\ NH_4F)$$

$$2NH_4F\xrightarrow{\triangle}NH_4HF_2+NH_3\quad(循环使用)$$

(3) 氟化钠与硫酸镁反应[3.14] 将无水 $MgSO_4$ 与 NaF 在 600～650℃下烧结，烧结块用水或稀硫酸浸取、洗涤除去硫酸钠，然后在 105℃下进行干燥。

(4) 镁盐溶液与氟硅酸反应[3.15] 镁盐溶液与氟硅酸在 pH3.5～6.5 时反应，分离沉淀后在 450～650℃熔烧制得。

氟化镁光学结晶可用热压法制得，或由重碳酸镁（碳酸氢镁）与氢氟酸反应制得[3.16]。

3.1.1.3. 产品规格 氢氟酸法的产品规格为：

氟化镁（MgF_2）　97～98%
钠（Na）　　≤0.1%
钙（Ca）　　≤0.1%

3.1.1.4. 毒性　氟化镁对豚鼠的口服致死量为1000mg/kg[3.18]。

3.1.1.5. 用途　氟化镁的主要用途是在炼镁和陶瓷玻璃工业中用作助熔剂，还可用于电炉冶炼铁合金中除铝[3.17]。它也是铝的焊接助熔剂及钢的焊接助熔剂成分之一。在光学仪器中，它用作镜头及滤光器的涂层、阴极射线屏的荧光材料、光学透镜的反折射剂及焊接剂。高纯氟化镁光学透镜可透过紫外及红外光，被推荐用作宇宙探测的紫外光学配件。氟化镁还用作钛颜料的涂着剂等。

氟化镁与氟和石墨的三元嵌入化合物为一种具有高导电性的重要阳极或导电材料。

3.1.2. 氟硅酸镁

（见本条目 6.2.3.5.）。

3.2. 氟化钙和萤石

氟化钙 [7789-75-5] 一般指纯度较高人工合成的化合物。以氟化钙为主要成分的天然矿石称为萤石或氟石 [14542-23-5]。萤石是 Georgius Agricola 在 1529 年发现它可降低某些矿物的熔点和减小其熔渣粘度后而命名为 fluorspar 的，取拉丁文 fluere 为易流动之意。萤石的规模开采 1775 年始于英国。它的工业应用则始于 1880 年，用于碱性平炉炼钢。进入 20 世纪以后炼铝工业对氟化物的需求量逐年增大，从而促进了采矿和氟化学工业的发展。30 年代致冷剂的应用；40 年代汽油烷基化催化剂的采用，核反应堆添加物以及气溶胶喷射剂的需要，氟塑料的生产；50 年代含氟烃用于表面除垢清洗处理以及萤石直接用于玻璃的制造、焊接助熔剂的生产、有色金属的提炼和加工等，都需要很多氟化合物，这就大大促进了萤石矿的开采和人造氟化钙的开发。

萤石是生产氟及氟化合物的主要原料。到 20 世纪 80 年代，中国已探明的储量有 4 亿吨，约占世界储量的 25%[3.18]。其它储量较多的国家和地区还有南非、墨西哥、英国、美国、前苏联、西班牙等。

萤石矿根据其用途不同而分为三个等级。

1. 制酸级　CaF_2 含量　>97%
2. 陶瓷级　CaF_2 含量　85～96%
3. 冶金级　有效 CaF_2 含量　>60%

纯粹的萤石是无色的，但通常伴有石英、方解石等杂质，有时还杂有重晶石以及铅、锌和其它重金属的硫酸盐，从而呈现出白、绿、黄、粉红、蓝及紫色。石英是对化学加工特别有害的杂质，因为生产氟化物时，石英会把部分氟固定为四氟化硅。不同等级的萤石对有害杂质的限量都有各自的要求。

3.2.1. 性　质

矿物萤石能发出很强的萤光，在中国因此而得名。纯的氟化钙为无色表面中心立方晶系。25℃时的晶格常数为 0.54626nm。此结晶易碎为具有贝壳状或薄片状的结晶，有玻璃样光泽，但大多数变体色暗。

氟化钙与大多数金属氧化物形成低熔点共熔物，从而使其可用作助熔剂。氟化钙在潮湿空气中温度高于1000℃时轻微水解。它仅微溶于稀冷酸，但热硫酸能与其反应生成氟化氢。氟化钙不与碱或氟化物反应，但易溶于氯化铝溶液。

氟化钙的物理性质列于表 3.2。

表 3.2　氟化钙的物理性质

项　　目	数　　值
分子量	78.08
熔点，℃	1414
熔化热，kJ/mol	29.7
沸点，℃	2513
蒸发热（沸点时），kJ/mol	335
蒸气压（2100℃），Pa	1013
摩尔热容，kJ/（mol·K）	
固体（25℃）	67.0
固体（熔点时）	126
液体（熔点时）	100
熵（25℃），kJ/（mol·K）	68.87
生成热（25℃），kJ/mol	−1215
生成自由能（25℃），kJ/mol	−1164
热导率（25℃结晶），W/（m·K）	10.9
密度，g/cm^3	
固体（25℃）	3.181
液体（熔点时）	2.52
热膨胀系数（25～300℃平均），K^{-1}	22.3×10^{-6}
压缩率（25℃及 101.3kPa）	1.22×10^{-8}
硬度（莫氏）	4
水中溶解度（25℃），g/L	0.146
折射率（24℃，589.3nm）	1.43382
介电常数（30℃）	6.64
固体电导率，S/cm	
20℃	1.3×10^{-18}
650℃	6×10^{-5}
沸点时	3.45
光学透明范围，nm	150～8000

3.2.2. 萤石矿的富集和加工

通常采出的萤石原矿含杂质较多，必须加以富集才能得到符合要求品位的精矿。国外常用的富集方法有水

力机械法和浮选法或在重悬浮液介质中沉降后再浮选的方法。富集后可得含 CaF_2 98%的精矿。这里介绍后面一种方法：

由矿石富集提纯制精矿时，按照经济操作的要求，矿石中 CaF_2 的平均含量应大于 20%。首先采用重力分离法，利用氟化钙密度大于矿石中脉石的密度而进行初步分离。冲洗过的矿石在锥形分离器中进行预浓密，以磨细的硅铁悬浮液为分离介质。悬浮液在锥形分离器的顶部保持密度在 2.55 和 2.62 之间，在底部保持密度在 2.85 和 3.1 之间。原矿由锥的顶部加入，在这里轻的脉石粒子被悬浮液带走，较重的粒子为已被浓密化的萤石，沉于锥的底部而被回收。硅铁则循环使用。富集后的萤石含氟化钙 40%，再进行浮选就可以提供不同品级的商品氟石。泡沫浮选法是进一步精选氟矿石的方法。此法将空气分散喷成雾状鼓入矿粉的悬浮液中，借助浮选药剂的作用使精矿粉粘附于泡沫表面并随泡沫浮出。精矿经过滤并在转窑中干燥而除去水分。

中国萤石矿产资源一般品位较高，CaF_2 含量超过 30%的贫矿可以直接进行浮选，根据矿石类型选用不同精选次数的可变浮选流程。对于单纯萤石型和石英-萤石型富矿等简单易选的矿石可以采用一次粗选、一次扫选和 6～7 次精选的流程获得合格的精矿粉。对于方解石-萤石型、重晶石-萤石型以及石英-萤石型贫矿可以采用一次粗选、一次扫选和 10 次精选的流程（简称 10 精 1 粗 1 扫流程）。

最近报道[3.20]，河南省冶金研究所针对含碳酸盐较高的萤石矿石开发了一种全弱酸性浮选新工艺，其 5 精 1 粗 1 扫流程示意图如图 3.1。

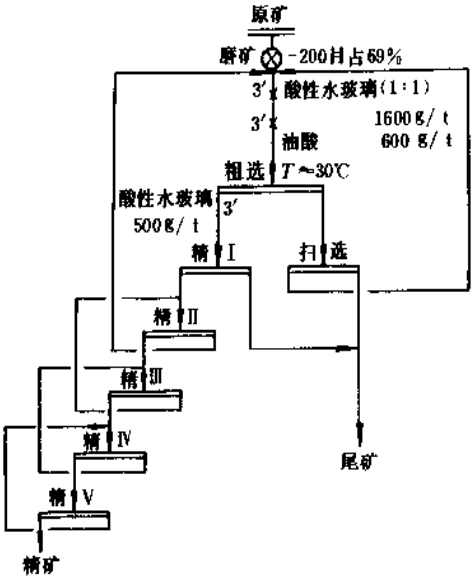


图 3.1 全弱酸性萤石浮选流程

浮选药剂一般选用碳酸钠（纯碱）作介质 pH 调整剂，水玻璃作废弃成分抑制剂，油酸或氧化石蜡皂作精矿捕收剂。

某些类型的萤石还可采用热法富集，该法基于把矿石加热到 500～800℃时，萤石裂为小块，而杂石则不破裂，煅烧后把物料筛分。

此外还有化学富集法，该法用氢氟酸处理萤石除去其中 SiO_2，生成的 H_2SiF_6 溶液与 CaF_2 沉淀分开。溶液在 600～800℃下蒸发和水解，水解产物是硅胶和氟化氢。硅胶为极细的白色粉末，密度为 0.05～0.16g/cm³，比表面积为 200m²/g。氟化氢可用水吸收、返回选矿过程[3.21]。

炼钢中的氟石助熔剂要求由直径 0.6～5cm 含水低于 3%的颗粒构成，含 CaF_2 60～80%。原矿含 CaF_2 较高的氟石资源有限，因此工业上大量生产萤石压块。萤石压块由两个对辊压制成型，压块具有相同的尺寸，长 2.5cm，厚 1.25cm。常用糖蜜作粘结剂，但也可用焦油、硅酸钠或水泥。根据炼钢工艺的不同要求可制订不同配方，掺入 MnO_2、Fe_2O_3、Al_2O_3、白云石、石灰、烟道灰、长石、纯碱、橄榄石、钛铁矿以及轧制铁皮等成分。

3.2.3. 人造氟化钙的生产方法

用于制造特种玻璃的高纯氟化钙可由氢氟酸与沉淀碳酸钙反应制得。

为了综合利用含氟磷矿进行化学加工过程中逸出的氟，一些国家开发了不少将四氟化硅或氟硅酸转化为氟化钙的方法，但都还没有工业化，其中主要有：

(1) 氨法 美国矿业局开发了一种将回收的氟硅酸转化为氟化钙的方法[3.22]。该法用氨分解氟硅酸，使生成二氧化硅沉淀并与不溶性杂质一起过滤除去。反应生成的氟化铵液用石灰乳处理生成氟化钙，经分离、干燥即得成品。溶液中的氨加热蒸出循环使用。其反应式如下：

$$6NH_3+H_2SiF_6+2H_2O\longrightarrow 6NH_4F+SiO_2\downarrow$$
$$6NH_4F+3Ca(OH)_2\longrightarrow 3CaF_2\downarrow+6NH_3+6H_2O$$

为了从 NH_4F 溶液中沉淀 CaF_2，也可用 $CaCl_2$ 或 $CaSO_4$ 代替石灰乳，其反应式如下：

$$2NH_4F+CaCl_2\longrightarrow CaF_2\downarrow+2NH_4Cl$$
$$2NH_4F+CaSO_4\longrightarrow CaF_2\downarrow+(NH_4)_2SO_4$$

前苏联也开发出一种类似的方法[3.25]。其原理如下：

$$H_2SiF_6+3CaCO_3\longrightarrow 3CaF_2\downarrow+SiO_2\downarrow+H_2O+3CO_2$$

以熔融的氟化铵-氟化氢铵处理沉淀，将 SiO_2 溶解。

$$SiO_2+4NH_4HF_2\longrightarrow(NH_4)_2SiF_6+2NH_4F+2H_2O$$

将 $(NH_4)_2SiF_6$ 溶液滤除，剩下的 CaF_2 经洗涤、干燥得成品。溶液再与氨反应，使氟硅酸铵转化为氟化铵，并

蒸浓制成氟化铵-氟化氢铵熔体返回使用。

$$(NH_4)_2SiF_6+4NH_3+2H_2O\longrightarrow 6NH_4F+SiO_2\downarrow$$

$$2NH_4F\xrightarrow{\triangle}NH_4HF_2+NH_3$$

氨溶于水回收使用，SiO_2 作为白炭黑产品出售。

(2) 碳酸钙法　德国的 Bayer 公司[3.23]和 Kali-Chemie 公司[3.24]用碳酸钙悬浮液处理氟硅酸溶液生成二氧化硅的介稳态溶液和氟化钙的沉淀，氟化钙再经过滤分离、干燥即得成品。其反应式如下：

$$H_2SiF_6+CaCO_3\longrightarrow CaSiF_6+H_2O+CO_2$$

$$CaSiF_6+2CaCO_3\longrightarrow 3CaF_2+SiO_2+2CO_2$$

为了促进 $CaSiF_6$ 的分解，可将反应混合物加热到 70～80℃，并搅拌 2～3 小时。H_2SiF_6 的初始浓度为 8～14%时，$CaCO_3$ 与 H_2SiF_6 最适宜的重量比为 2.5。向反应物中加入少量油酸 (1～2%)，可生成很细的 CaF_2，沉淀容易过滤。氟化钙沉淀经离心分离、干燥后可得很细产品 (5μ 以下)。产品中含 SiO_2 和 $CaCO_3$ 较多，尚须进一步精制。

(3) 氟硅酸钙热分解法　在 380～400℃下将 $CaSiF_6$ 热分解即可制得 CaF_2 含量 94%以上的氟化钙。

$$CaSiF_6\longrightarrow CaF_2+SiF_4\uparrow$$

(4) 碱金属氟硅酸盐苛化转化法　先用碱金属氟化物溶液吸收含 SiF_4 废气生成碱金属氟硅酸盐，氟硅酸盐与苛性碱反应生成碱金属氟化物，再以氢氧化钙苛化生成氟化钙及苛性碱，生成的苛性碱返回使用。

$$SiF_4+2MF\longrightarrow M_2SiF_6$$

$$M_2SiF_6+4MOH\longrightarrow 6MF+Si(OH)_4\downarrow$$

$$4MF+2Ca(OH)_2\longrightarrow 2CaF_2\downarrow+4MOH$$

此法不消耗碱，苛化速度快，氟硅酸盐转化速度也快，转化完全，泥渣易沉淀分离，可得高质量氟化钙，但对含杂质酸多的含氟废气不适宜。

3.2.4.　规格与分析方法

根据中国标准 GB 5690—85，对氟石精矿的化学成分规定如表 3.3 所示。

在中国分析方法执行如下标准：

GB 5195.1—85 EDTA 容量法测定氟化钙含量；

GB 5195.2　85 EDTA 容量法测定碳酸钙含量；

GB 5195.8—85 钼蓝分光光度法测定二氧化硅含量。

各个行业的用户根据自己对化学成分的要求选用不同等级的产品。一般来讲，制酸选用二级以上产品，陶瓷则选用三、四级产品已可满足要求，对个别有害杂质的要求可由用户提出。对冶金级萤石有效 CaF_2 含量的计

表 3.3　氟石精矿的化学成分

品　级	CaF_2 %≥	杂质，%≤			
		SiO_2	$CaCO_3$	S	P
特级品	98	0.6	0.7	0.03	0.02
一级品	98	0.8	1.0		
二级品	97	1.0	1.2		
三级品	95	1.4	1.5		
四级品	93	2.0			

算，则按每份 SiO_2 冲销 2.5 份 CaF_2 (均为重量) 扣除。例如冶金萤石团粒或压块中含 CaF_2 75%、含 SiO_2 6%时，则其有效 CaF_2 为 75－2.5×6＝60%，刚好合格。

用于特种玻璃的光学级氟化钙要求纯度为 99.99%，过渡元素仅含痕量。

3.2.5.　经济概况

萤石的使用量大，应用范围广，其全球开采规模在 20 世纪 70 年代中期已超过 5Mt/a。从 70 年代后期以来，由于环境保护组织对含氟废物排放提出严格限制，促使冶金工业提高技术，降低萤石及其它氟化合物的消耗，化学工业则着眼于伴生含氟资源的回收利用，这些因素的综合影响造成了萤石开采量停滞不前并呈现略有下降的趋势。据报道，全世界萤石产量 1979 年为 4.59Mt，1980 年为 4.93Mt，1984 年为 4.58Mt[3.26]，近年来一直维持在 4.5～5.0Mt 之间。

中国的萤石原矿品位高，开采加工成本低，产量增长较快，生产规模已超过百万吨。据统计，1989 年仅制酸级萤石就生产了 777kt，当年出口超过 350kt[3.19]。

3.2.6.　毒性与安全

萤石不属危险物质，但仍要防止其与酸接触而放出氟化氢，从而引起烧伤和中毒。吸入或吞下萤石粉末也能引起中毒危险。美国全国职业安全与保健研究所 (NIOSH) 建议以氟表示的空气中的最高允许浓度为 2.5mg/m³。

处理粉状萤石时，操作者应避免与热的萤石粉接触，并防止萤石粉尘飞扬，在暴露场合不得与酸接触。操作人员应使用面罩及其它防护设施。与萤石接触时间过长能刺激皮肤和眼睛。

3.2.7.　用　途

萤石用途广泛，但主要用户是化学工业、钢铁工业及炼铝工业三大行业。制酸级萤石占总量一半以上，绝大部分用于制氟化氢，再进一步制成各种有机、无机氟化合物，其中包括炼铝工业用量最大的氟化铝和冰晶石。

萤石在炼钢中的主要作用是降低矿渣熔点，增加其流动性，使矿渣易于和金属分离。萤石还能促进钢的脱

硫、脱磷。冶金级萤石约占萤石总量的1/4到1/3。一般也可以用制酸级萤石人工压块制造符合冶金要求粒度的萤石砾粒。萤石在铁及钢的铸造中用作助熔剂以改进铸件的延展性和抗拉强度。

制酸级和陶瓷级萤石在各种玻璃制品及搪瓷中用作遮光剂。萤石的用量决定于成品玻璃的类型，少量(3%)用作玻璃制造中的精炼剂，控制折射率和粘度。较大量(超过20%)用于制造乳白玻璃和不透明玻璃。萤石还用于生产玻璃纤维。

在有色金属工业中，除铝外，镁、铅、钙、锡、锌、铜等金属在熔化、熔炼或熔制合金时也需要加少量萤石作助熔剂。

萤石加入焊条涂层和焊剂中可以防止金属表面在焊接时的氧化反应。

在水泥熟料烧结中，加入萤石可以降低烧结温度并加速硅酸三钙的生成。

在用电石和氮气制氰氨化钙时加入萤石可以加速反应。

萤石少量用于花瓶、杯子等艺术玻璃装饰品的生产。还可作砂轮的粘结剂、砂纸、磨料及碱金属卤代磷酸盐荧光粉组分。

光学级萤石有时来自天然结晶，但更多是人工培养的晶体。主要用于透过红外线的透镜以及高能激光系统的光学配料。

3.3. 氟化锶

氟化锶 [7783-48-4]，分子式 SrF_2，分子量125.62，为无色立方晶系或白色粉末。其密度为4.24g/cm³，熔点为1450℃，沸点为2489℃。在空气中通常很稳定，但于1000℃以上时可被空气氧化，生成氧化锶[3.27]。氟化锶难溶于水，27.4℃时在水中溶解度为0.1193g/L，但可溶于热盐酸，在浓的强酸中分解。

制备氟化锶的常用方法是以氢氟酸分解碳酸锶，其反应式为：

$$SrCO_3+2HF \longrightarrow SrF_2\downarrow+CO_2\uparrow+H_2O$$

工业碳酸锶与水或母液打浆后加氢氟酸分解，控制反应终点pH值并保持不变为止，反应产物过滤得到氟化锶滤饼，再经干燥、粉碎即为成品。为保证产品质量，氢氟酸原料一般不宜采用市售品，应尽量用无水氟化氢自制。每吨氟化锶消耗 $SrCO_3$ (≥96%) 1.19t，HF (≥99.87%)0.32t。

中国天津化工研究院的产品规格如下：

SrF_2	≥96%
BaF_2	≤3%
S	≤0.1%
P	≤0.02%
Cl	≤0.02%
CO_2	≤0.5%
Hg	≤10ppm

氟化锶主要用于制造光学玻璃、高级电子元器件等。其单晶可制造激光发生器。

锶的天然资源很少，所以锶化合物的世界产量有限。中国于1988年开始工业化生产氟化锶，主要向美国出口，由于国际市场需求较少，所以年出口量一般在百吨以下。

3.4. 氟化钡

氟化钡 [7787-32-8]，分子式 BaF_2，分子量175.34，其结晶为无色等轴晶系，Ba—F键长为0.268nm。密度为4.9g/cm³。生成热为1197.46kJ/mol。熔点为1280℃，熔化热为28.45kJ/mol。沸点2260℃。常温下稳定，但于空气中加热至1000℃左右开始分解并生成氧化钡。折射率1.475。市售氟化钡商品为表观白色粉末，其跳实表观密度为1.75～1.95g/cm³[3.27,3.28]。

氟化钡较难溶于水，20℃时溶解度为1.067g/L。可溶于盐酸、硝酸等强酸中，硼酸存在下更易溶于上述酸中。还可溶于无水氟化氢和氟化铵水溶液中。

制备氟化钡的常用方法是以氢氟酸分解碳酸钡或中和氢氧化钡，其反应式分别为：

$$BaCO_3+2HF \longrightarrow BaF_2\downarrow+CO_2\uparrow+H_2O$$

$$Ba(OH)_2\cdot 8H_2O+2HF \longrightarrow BaF_2\downarrow+10H_2O$$

上述两条路线中以碳酸钡为原料的工艺路线最优。它不仅经济合理且产品质量稳定，纯度高，工艺路线短，设备少，又无环境污染问题。其工艺流程简述如下：

将工业碳酸钡与水（或母液）打浆分散，然后加氢氟酸进行分解反应，控制反应终点pH值并保持不变为止，反应产物过滤得到氟化钡湿滤饼，经脱水干燥、粉碎即为成品。为保证产品质量，原料氢氟酸应采用无水氟化氢自制，不宜用市售品。

每吨氟化钡消耗 $BaCO_3$(≥99%)1.2t；HF(99.87%)0.25t。

中国天津化工研究院等单位的产品规格为：

BaF_2	≥98%
S	≤0.1%
P	≤0.01%
Pb	≤0.01%
Hg	≤0.01%

H_2O	≤0.15%
游离酸	≤0.2%
表观密度	1.75～1.95g/cm³
40目筛余	≤0.3%

氟化钡属弱毒物质，白鼠半数致死剂量 LD_{50} 为3830mg/kg，应防止从消化系统进入体内。

氟化钡的应用范围较广。除某些大宗产品如电焊条、电刷等用它制造外，多用于高科技领域，如用于特种光学玻璃、光导纤维、晶体分光器、激光发生器等产品的制造。另外还用于制造润滑剂、助熔剂、涂料添加剂、木材防腐剂等。

氟化钡的最大市场在美国。美国有两家最大的氟化钡生产公司，它们是 American Fluoride Corp. 和 Barium & Chemicals, Inc.，两家的总生产能力为 1.1～1.6kt/a。中国从 1985 年开始工业化生产，生产能力为 0.8～1.0 kt/a，主要出口美国，一般情况下年出口 400～500t。出口价格 1400～1600 美元/t。

4. 过渡金属氟化合物

4.1. 钛的氟化合物

钛的氟化合物有三氟化钛 [13470-08-1]，TiF_3，分子量 104.9；四氟化钛[7783-63-3]，TiF_4，分子量 123.9；六氟合钛酸锂 [19193-50-1]，Li_2TiF_6；六氟合钛酸钠 [17116-13-1]，Na_2TiF_6；六氟合钛酸钾 [16919-27-0]，K_2TiF_6；六氟合钛酸铷 [16962-41-7]，Rb_2TiF_6；六氟合钛酸铯 [16919-28-1]，Cs_2TiF_6；六氟合钛酸铵 [16962-40-6]，$(NH_4)_2TiF_6$；六氟合钛酸铊[26460-00-4]，Tl_2TiF_6。它们的性质及制备方法列于表 4.1。

钛的氟化合物也是有毒的，要小心使用[4.7]。

TiF_4 主要用于防龋齿[4.8]。

4.2. 锆的氟化合物

锆的氟化合物有二氟化锆 [7783-49-5]，ZrF_2；三氟化锆 [13814-22-7]，ZrF_3；四氟化锆 [7783-64-4]，ZrF_4；四氟化锆的三水合物 [14517-16-9]，$ZrF_4 \cdot 3H_2O$；六氟合锆酸铵 [16919-31-6]，$(NH_4)_2ZrF_6$；六氟合锆酸钙 [30868-51-0]，$CaZrF_6$；六氟合锆酸钾 [16923-95-8]，K_2ZrF_6；六氟合锆酸钠 [16925-26-1]，Na_2ZrF_6。它们的性质及制备方法列于表 4.2。

高纯无水 ZrF_4 用于制红外光导纤维中的波导玻璃，在 2～4μm 波长范围内有良好的红外波导性能[4.9～4.11]。TiF_4 在工业上主要用于熔盐反应堆试验。也用作由氯丙酮到氟氯丙酮氟化过程及链烯烃聚合反应的催化

表 4.1　钛的氟化合物的性质及制备方法

化合物	性　质	制 备 方 法
TiF_3	天蓝色斜方晶体。在空气中稳定。$d_{25}=2.98$。它不溶于水，易溶于稀酸与稀碱。在空气中加热至 100℃时，被氧化成 TiO_2	金属钛溶于氢氟酸中[4.1,4.2]；700℃时钛的氢化物或 $TiCl_3$ 与无水 HF 作用[4.3]；室温下 $TiCl_3$ 与无水氢氟酸反应后，进行升华纯化
TiF_4	白色固体，$d_{20.5}=2.798$。易溶于水，且水解，吸湿性强，溶于乙醇，不溶于乙醚，加压下熔点＞400℃，常压下 284℃时升华。是中等强度的氟化剂。在 100℃时与硅氟仿反应成硅氟仿。可与氨、某些胺、吡啶或乙醇形成加合物	
六氟合钛酸盐	在室温时稳定[4.4]。K^+、Rb^+、Cs^+的氟钛酸盐微溶于水，Li^+、Na^+、NH_4^+ 的氟钛酸盐易溶于水	$TiCl_4$ 与无水 HF 反应；HF 与卤素、钛反应[4.5]；氟钛酸铵热分解转化[4.6]

表 4.2　锆的氟化合物的性质及制备方法

化合物	性　质	制 备 方 法
ZrF_3	在室温下稳定，300℃时分解。微溶于热水，易溶于无机酸	锆的氢化物与氟化氢及氢的混合气反应，或金属锆在 KF·NaF 的熔盐中电解
ZrF_4	无色而透明的单斜晶体，折射率高。640℃时升华，沸点 905℃，$d_{25}=1.388$。难溶于水，微溶于氢氟酸。与金属氟化物在氢氟酸稀溶液中反应得氟锆酸离子	金属锆与氟气反应，再用无水氟化氢处理[4.9]；从氧氯化锆与氨水制得 $(NH_4)_2ZrF_6$，再热分解[4.10]；用氟处理 ZrO_2[4.11]
氟锆酸盐	加热分解得锆的氧化物、金属氟化物和氟化氢	

剂[4.12~4.15]，NH_4ClO_4 燃烧的抑制剂；用于再充式化学电池[4.16]及牙科医疗。$(NH_4)_2ZrF_6$、$CaZrF_6$、K_2ZrF_6 和 Na_2ZrF_6 用于砂轮制造业，在陶瓷工业、铝冶炼、玻璃生产和电解方面也有所应用。

4.3. 钽的氟化合物

钽的氟化合物只有五氟化钽 [7783-71-3]，TaF_5，分子量 275.94。

TaF_5 是易挥发的无色单斜晶系结晶，其液体和蒸气也无色。它具有四聚体结构[4.17]，见图 4.1。当它熔化时也是多聚体。它的熔点是 97℃、沸点为 229℃。在 80～230℃的范围内蒸气压随温度的变化关系为：$\lg P=7.649-2834/T$（P 的单位为 kPa）。它的蒸发热是 54.4kJ/mol (13kcal/mol)。具有潮解性，极易发生水解，易溶于水，微溶于冷的浓硫酸，与氢氧化钠水溶液激烈地进行反应。微溶于二硫化碳和四氯化碳。与甲胺、乙胺、吡啶和喹啉氟化物能形成络盐。和氢氟酸作用生成六氟合钽酸 $HTaF_6\cdot 6H_2O$。若与碱金属碳酸盐共存于氢氟酸中，进行蒸发可得碱金属氟化物和六氟合钽酸盐。

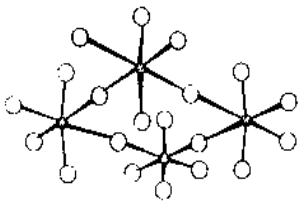


图 4.1 TaF_5 的结构
●为 Ta，○为 F

Ta 直接与 F_2 作用可得 TaF_5：

$$2Ta+5F_2=\!=\!=2TaF_5$$

将 Ta 粉放入除去空气和水蒸气的 L 形反应管（镍或蒙乃尔合金材料制成）的一端，将这一端置于电炉中，另一端放入半熔化的干冰里。控制温度 300℃，往系统内通氟，生成的 TaF_5 在干冰处凝成固体粉末。精制时，可在高真空下，于 90～100℃升华。产品密封保存在干燥的硼硅酸玻璃容器中。也可用 Ta 粉与 HF 反应的方法[4.8]和 $TaCl_5$ 与 HF 反应的方法[4.9]制备 TaF_5。

钽的氟化物化学已被广泛研究[4.10]。五氟化钽被氢还原产生金属钽。此反应可应用于钽的化学气相沉积 (CVD) 工艺。

4.4. 钼的氟化合物

钼的二元氟化合物有：MoF_3 [20193-58-2]、MoF_4 [23412-45-5]、MoF_5 [13819-84-6] 和 MoF_6 [7783-77-9]。MoF_6 是钼的氟化合物中最重要的一种。

MoF_6 的某些性质类似于 WF_6。具有挥发性、抗磁性。吸湿性极强，在湿空气中由无色变成蓝白色。室温时为体心立方晶系，−9.6℃以下转变为正交晶系[4.21]。它的其它物理性质列于表 4.3。

表 4.3 MoF_6 的物理性质

性　　质	数值
熔点，℃	17.4
沸点[4.22]，℃	35
密度，g/cm³	
固体（计算密度）	2.88
液体	2.544
摩尔熔解热，kJ/mol	4.435
摩尔蒸发热，kJ/mol	27.7
摩尔生成焓（液体，25℃），kJ/mol	1626

MoF_6 与羰基钼或钼反应生成五氟化钼，其反应式如下：

$$5MoF_6+Mo(CO)_6\xrightarrow{25℃}6MoF_5+6CO$$

$$5MoF_6+Mo\longrightarrow 6MoF_5$$

MoF_6 容易水解生成 HF。它也易与有机物质反应。在高温时易被氢还原为金属钼：

$$MoF_6+3H_2\longrightarrow Mo+6HF$$

这一反应使 MoF_6 可用于钼的化学气相沉积。

MoF_6 用金属钼与氟在高温时反应制取[4.23]：

$$Mo+3F_2=\!=\!=MoF_6$$

反应管用金属镍作材料，收集器为石英制品。将钼粉放入氧化铝（或铂）舟中，然后放入反应管。收集器用干冰-丙酮浴进行冷却，也可用液氧（−183℃）冷却。往装置中通氟气，并将反应管小心加热直至反应开始时止。在进行氟化反应时，反应器要经常冷却。白色的 MoF_6 和少量的 $MoOF_4$、MoO_2F_2（氟气中含氧产生）将汇集于石英收集器中。氟化反应结束后，可在石英容器中反复蒸馏，以除去杂质。产品密封保存于石英瓶中。

MoF_6 有毒，目前用途不广，主要应用于实验室。

4.5. 钨的氟化合物

钨的氟化合物主要有：WF_6 [7783-82-6]、WF_4 [13766-47-7]、WOF_4 [13520-79-1]、WO_2F_2 [14118-73-1]。其中较重要的是 WF_6。

在常温下 WF_6 为无色气体，它在气体中的密度最大。它具有抗磁性。关于 WF_6 的喇曼光谱、紫外光谱和红外光谱已有研究报道[4.24,4.25]。表 4.4 概括了 WF_6 的某些物理性质。

表 4.4　WF_6 的物理性质[4.28,4.27]

性　质	数　值
沸点，℃	17.2
三相点(55.1kPa)，℃	2.0
液体密度(15℃)，g/cm³	3.441
转变点，℃	−8.4
摩尔蒸发热，kJ/mol	26.502
摩尔熔化热，kJ/mol	1.758
摩尔转化热，kJ/mol	5.861
摩尔升华热，kJ/mol	
转变点以上	32.448
转变点以下	38.137
摩尔汽化熵，J/(mol·K)	91.3
摩尔熔化熵，J/(mol·K)	6.07
摩尔转变熵，J/(mol·K)	22.11
摩尔热容(25℃)，J/(mol·K)	118.92
蒸气压(17℃，计算)，kPa	100.49
蒸气压方程	见参考文献[4.27]

WF_6 在水中迅速水解生成 WO_3 和 HF。它是一种强氟化剂，除镍、蒙乃尔合金和不锈钢外，在室温时能使许多金属氟化。在干燥状态时对玻璃的腐蚀较弱，而在湿气中能迅速反应。WF_6 与离子型卤化物反应形成配位化合物[4.28~4.30]。WF_6 在高温时可被氢还原为钨[4.31]，故可用于钨的化学气相沉积。

工业上用钨粉氟化制取 WF_6，温度控制在 350℃以上。用于化学气相沉积的 WF_6，需为高纯产品，即 WF_6 的含量>99.8%，其它金属杂质<50ppm，HF 含量<0.1%。

WF_6 有毒，有刺激性。能伤害眼睛和皮肤，也能腐蚀设备、管道。必须选择蒙乃尔合金和镍作制造设备及管道的材料，在室温下也可用铜、钢、不锈钢。设备和管道及其它部件要在使用前进行清洗、干燥，并用氟化物膜钝化，以防止进一步腐蚀。

WF_6 可用于钨的化学气相沉积。也用于制造金属钨的管子、坩埚等部件。电子工业用 WF_6 在硅设备上形成钨涂盖层。这种涂层还可用于 X 射线、γ 射线的防护罩。WF_6 还用于使钢表面形成坚硬的碳化钨以改善钢的表面性能。美国曾有专利报道将化学气相沉积钨的表面涂层用于高效太阳能吸收器，可俘获照射在它上面的光能的 96%以上[4.32]。

4.6.　铁的氟化合物

铁的氟化合物有 Fe_2F_2 [7789-28-8]、$Fe_2F_2 \cdot 4H_2O$ [13940-89-1]、FeF_3 [7783-50-8]、$FeF_3 \cdot 3H_2O$ [15469-38-2]、铁的混合价态氟化物 $FeF_5 \cdot 7H_2O$ [39312-70-4]、$NaFeF_4$ [15274-99-4]、Na_3FeF_6 [20955-11-7]。它们的性质及制取方法列于表 4.5。

FeF_3 的主要用途是作氟化剂[4.36]，用于防止铸铁时形成针孔；作为催化剂，用于氟与氩化合、控制燃烧速度、芳构化、脱烷基及聚合中。

4.7.　钴的氟化合物

钴的氟化合物有：CoF_2[10026-17-2]、$CoF_2 \cdot 2H_2O$ [13455-27-1]、$CoF_2 \cdot 3H_2O$[13762-15-7]、$CoF_2 \cdot 4H_2O$

表 4.5　铁的氟化合物的性质及制取方法

化合物	性　质	制　取　方　法
FeF_2	纯 FeF_2 为白色粉末状固体，由于含杂质而呈米黄色。微溶于水，在酸中的溶解度增加，不溶于乙醇、乙醚及苯中。在干燥氩气中加热至 1000℃以上，只熔化而不分解	在 500℃时用无水 HF 与无水 $FeCl_2$ 或铁粉反应；$FeCl_2$ 与 F_2 在加热情况下反应；用 H_2 还原 FeF_3[4.33]
$FeF_2 \cdot 4H_2O$	为无色晶体，微溶于水，在空气中加热时，分解为 Fe_2O_3	将 Fe 或无水 FeF_2 溶于氢氟酸中
FeF_3	为无色晶体，不溶于乙醇、乙醚和苯，微溶于水或无水 HF 中。其饱和溶液的 pH 值为 3.0～3.5。FeF_3 在 1000℃时升华。在溶液中与过量 HF 形成较稳定的 FeF_4^-、FeF_6^{3-}，Fe^{3+} 对 F^- 的亲合力很大[4.34]	在 200～400℃时，无水 HF 与 $FeCl_3$ 反应；F_2 与 $FeCl_3$ 反应
$FeF_3 \cdot 3H_2O$	脱水可得氟氧化物的混合物	Fe_2O_3 与氢氟酸反应
$FeF_5 \cdot 7H_2O$	淡黄色晶体	在空气中将铁粉溶于 40%的氢氟酸中[4.35]
$NaFeF_4$		FeF_3 与过量氢氟酸反应，再用 NaOH 中和
Na_3FeF_6		

[13817-37-3]、CoF_3[10026-18-3]。它们的性质及制备方法列于表4.6。

CoF_2主要用来制备CoF_3。CoF_3是一种很强的固体氟化剂，用于从烃类制备全氟化碳、烯烃的加成反应等[4.40,4.41]。CoF_3也是一种强氧化剂，可将低价态的金属氧化物氧化为高价态的金属氟化物，因而可在核技术方面用来测定铀矿。

CoF_3有毒，也可能是一种致癌物，操作时要注意。它的氧化性很强，要远离热源及易燃品。

4.8. 镍的氟化合物

镍的氟化合物有NiF_2[10028-18-9]、NiF_3[18642-20-1]、Na_3NiF_6[22707-99-9]、K_3NiF_6[14881-07-3]、Rb_3NiF_6[72151-96-3]、Cs_3NiF_6[72138-72-8]、Na_2NiF_6[21958-95-2]、K_2NiF_6[17218-47-2]、Rb_2NiF_6[17218-48-3]、Cs_2NiF_6[17218-49-4]。它们的性质及制备方法列于表4.7。

NiF_2用来制造可变电阻[4.47]；在合成XeF_6时用作催化剂[4.48]；电解制氟中将NiF_2加入$KF \cdot 2HF$熔液中，可防止阳极极化（见氟）；Ni (Ⅲ) 和 Ni (Ⅳ) 的氟代镍酸盐可在无水HF中用作氟化剂，$CsNiF_6$和NF_4SbF_6在无水HF中通过复分解反应制得六氟合镍四氟铵盐[63105-40-8]，$(NF_4)_2NiF_6$[4.49]，它是固体载氟体，可用作高能固体燃料氧化剂。

镍及其化合物均有毒。可导致鼻癌、肺癌。NiF_2的LD_{50}是130mg/kg，使用时要注意防护。

4.9. 铜的氟化合物

铜的氟化合物有：氟化铜[7789-19-7]，CuF_2；二水合氟化铜[13454-88-1]，$CuF_2 \cdot 2H_2O$；氟化亚铜[13478-14-6]，CuF或Cu_2F_2。

4.9.1. 氟化铜

无水CuF_2是一白色固体，具有畸变的金红石结构，熔点为78.5±10℃，密度是4.85±0.05g/mL。吸湿性强，暴露在潮湿空气中形成蓝色的二水合物$CuF_2 \cdot 2H_2O$。它

表4.6 钴的氟化合物的性质及制备方法

化合物	性质	制备方法
CoF_2	为金红石型结构，难溶在无水HF中，14.2℃时溶解度仅0.036%[4.37]，在13.5%的氢氟酸中，20℃时的溶解度为9.6%。微溶于水，20℃时在水中的溶解度为1.36%。其熔点约为1200℃，沸点约为1400℃，相对密度4.46[4.37]	将$CoCO_3$与无水HF反应；利用新制备的$Co(OH)_2$、CoO或$CoCO_3$与氢氟酸反应制取CoF_2的水合物[4.38]；$CoCl_2$与气态HF反应[4.38]
CoF_3	为亮棕色粉末，相对密度3.88，堆积密度1.15。高温时分解为CoF_2与F_2。—70℃时与N_2O_5作用，形成挥发性的$Co(NO_3)_3$绿色晶体，该物质是一种活性硝化剂[4.39]。吸湿性很强，与水反应生成氧和含有金属钴的黑色沉淀。CoF_3易与Na、Al、As、P、S、I_2反应，加热至400℃时，被H_2还原为CoF_2	氟与$CoCl_2$反应；无水CoF_2与F_2在150～180℃时反应

表4.7 镍的氟化合物的性质及制备方法

化合物	性质	制备方法
NiF_2	淡黄色固体，为金红石晶体结构。微溶于水，25℃时溶解度约2.5%。微溶于无水HF中，易溶于氢氟酸。性质较稳定。熔点1100℃，在熔点时缓慢转变为氧化物	在高温下，将$NiCl_2$与无水HF或F_2反应[4.42]；$NiCO_3$与氢氟酸反应得$NiF_2 \cdot 4H_2O$，在400℃时于无水HF气流中脱水[4.43]；无水$NiCl_2$与无水HF在850℃时反应[4.44]
NiF_3	褐色固体，易分解，具有一定氧化性，仅有实验现象说明其存在	在200℃时，将无水NiF_2氟化；电解NiF_2-HF溶液[4.45]；将AsF_5加入K_2NiF_6的无水HF溶液中[4.46]
K_3NiF_6	为紫色立方晶体，含有低自旋Ni (Ⅲ)	将KCl与$NiCl_2$充分混合后氟化
K_2NiF_6	为红色晶体	KCl与$NiCl_2$的混合物在275℃时氟化

易溶于吡啶和乙酸乙酯中。20℃时100g水中溶解CuF_2 4.7g。当温度升高或在氢氟酸中溶解度增加。CuF_2微溶于无水HF中[4.50]。它能与NH_3反应，生成$CuF_2 \cdot 5NH_3$。

制备CuF_2可用CuO或碱式碳酸铜与无水HF反应，然后在高温下，于无水HF气流中脱水干燥，用N_2逐出剩余的HF并冷却产品。也可在铂皿中，将CuO溶于过量的40%氢氟酸而生成$CuF_2 \cdot 5HF \cdot 5H_2O$，再将生成物放入镍管或铜管内的铂舟里，在干燥的HF气流中，于400℃加热脱水。

制备高纯CuF_2的适宜方法是用CuOHF [13867-72-6]，直接进行氟化。或者将$CuF_2 \cdot 2H_2O$与HF和BF_3混合物反应[4.51]。

CuF_2可作催化剂，用于烯烃骨架重排[4.52]、戊烷和己烷低温异构化、合成杂环四芳香族化合物[4.53]等。用作高能密度电池的电极材料。作氟化剂、杀菌剂。用作铅基轴承合金的防护剂。$CuF_2 \cdot 2H_2O$可作为浇铸灰口铁的助熔剂。

4.9.2. 氟化亚铜

CuF的合成方法、物理性质[4.54]和应用[4.55]虽已有报道，但CuF是否存在仍然是可疑的。CuF_2的质谱研究亦未能证实CuF的存在[4.56]。热力学计算指出，在室温下CuF是不稳定的。早期某些化学工作者虽描述CuF为红色结晶粉，但实为CuF_2和金属铜的混合物。

4.10. 银的氟化合物

银的氟化合物有：氟化银 [7775-41-9]，AgF；低氟化银 *[1302-01-08]*，Ag_2F；高氟化银 *[7783-95-1]*，AgF_2；氟锑酸银 [26042-64-8]，$AgSbF_6$、氟磷酸银 [26042-63-7]，$AgPF_6$、氟硼酸银 [14104-20-2]，$AgBF_4$。它们的性质及制备方法列于表4.8。

AgF可作蓄电池的阳极材料[4.60]；用作灭菌剂[4.61]；用作氟化剂[4.62~4.66]。AgF_2是一个强氟化剂[4.64]，用于卤代烃的加氟[4.67]，也用于卤化碳和氢卤化碳的氟取代；AgF_2还可将一氧化碳转换成羰基氟化物。银的氟代酸盐用于链烯烃和链烷烃的分离[4.68]，也用于芳香化合物的硝化[4.69]。

银的氟化合物都是有刺激性、有毒的，要避免接触皮肤和吸入体内。

4.11. 锌的氟化合物

锌的氟化合物有：ZnF_2 [7783-49-5]、$ZnF_2 \cdot 4H_2O$ [13986-18-0]、$NaZnF_3$ [18251-84-8]、$KZnF_3$ [13827-02-6]、$RbZnF_3$ [29987-38-0]、$CsZnF_3$ [29507-53-7]、NH_4ZnF_3 [14972-88-4]、K_2ZnF_4 [37732-22-2]、Rb_2ZnF_4 [35944-46-8]、Cs_2ZnF_4 [72161-48-97]。

无水ZnF_2为无色针状结晶，相对密度4.84，于872～910℃熔化。在14.2℃时100g无水HF中溶解

表4.8　银的氟化合物的性质及制备方法

化合物	性　　质	制　备　方　法
AgF	较纯的AgF为金黄色固体。$d_{15.5}=5.852$，熔点435℃，沸点1150℃，熔化后呈黑色。有吸湿性。易感光。较其它卤化物易溶于水，100g水中可溶182g，但在湿气中由于生成碱性氟化物而不溶于水。极易溶于无水HF，11.9℃时100g无水HF中可溶83.2g。微溶于无水甲醇。AgF与NH_3形成的加成物易爆炸。AgF-HF-H_2O体系可形成若干固体[4.57]	将Ag_2CO_3或Ag_2O加入无水HF或40%氢氟酸中[4.58]；用银粉和氟作用[4.59]
Ag_2F	为黄绿色固体，在水中分解，但在乙醇和AgF的饱和溶液中稳定。不感光。100℃歧化为Ag与AgF，200℃时完全分解。它具有良好的导电性	将银粉投入AgF的浓溶液
AgF_2	纯品为白色，有AgF和Ag_2O存在时为暗棕色或黄色。相对密度4.7。易感光。吸湿性强。熔点690℃。氧化性很强，在稀H_2SO_4中加热，能放出O_3	使AgF或AgCl与F_2反应
$AgSbF_6$	微溶于无水HF中，易溶于水，也溶于苯、甲苯和间二甲苯且形成加成物。有催化活性	用SbF_5、PF_5或BF_3与AgF在无水HF中反应
$AgPF_6$		
$AgBF_4$		

0.024g[4.70]。25℃时 $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ 在100g水中溶解1.6g。当加入HF时，$ZnF_2 \cdot 4H_2O$ 的溶解度增加，在100g29%氢氟酸中溶解11.89g。$ZnF_2 \cdot 4H_2O$ 在75℃时失水。

ZnO与氢氟酸反应可制取 $ZnF_2 \cdot 4H_2O$。X射线证明当 $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ 脱水时形成 $ZnF_2 \cdot 2H_2O$[4.71]。干燥 $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ 得 ZnF_2。为了防止在干燥过程中氟化物水解和形成氧化物，应在无水HF气氛中干燥。也可用下述反应制取 ZnF_2：

$$ZnCO_3 + 2HF = ZnF_2 + H_2O + CO_2$$

将 $ZnCO_3$ 分多次加至过量的热氢氟酸中，先生成透明溶液，再继续加入 $ZnCO_3$，得白色不透明的 ZnF_2 结晶。然后把混合物蒸发直至干燥。为制取 ZnF_2，可将上面干燥后的产品，在除去空气中湿气的情况下，于800℃下加热。

在冶金工业中用 ZnF_2 作助熔剂；ZnF_2 作为温和的氟化剂，用于置换卤代碳氢化合物中的氯[4.72,4.73]；在烃的环化过程中可用 ZnF_2 作催化剂[4.73]。$KZnF_3$ 和 $NaZnF_3$ 可作为制牙印材料的催化剂[4.75]（见牙科材料）。

据报道 ZnF_2 的蛙皮下给药的 LD_{Lo} 为280mg/kg[4.74]。

4.12. 汞的氟化合物

汞的氟化合物有氟化汞 [967-25-4]，HgF_2，分子量238.49；氟化亚汞 [13967-25-4]，Hg_2F_2，分子量439.18。

4.12.1. 氟化汞

HgF_2 是一种白色具有吸湿性的固体，在空气中或在潮湿的条件下转变为黄色、橙色、粉红色、直至红色，并为氧化汞所覆盖，所以它应保存在干燥器皿中或氮气中。HgF_2 对光敏感，应避光保存。它在645℃分解，相对密度8.95，在水中水解，微溶于无水HF，不溶于乙醇和苯。HgF_2 基本上属离子型，它的晶体为萤石结构。

制取 HgF_2 的方法有：

(a) $HgCl_2$ 与 F_2 作用[4.76]。往铜制的旋转反应器中，投入无水 $HgCl_2$ 粉末和Cu片（防止 $HgCl_2$ 形成硬壳），在常温下通入 F_2。反应初期定量地吸收氟气；反应后期，进行氟化反应、产生氯气。根据排气中氯含量，可确定反应是否结束。收率约75%。

(b) 利用 Cl_2 与 Hg_2F_2 的反应。将 Hg_2F_2 置铂皿中，盖以铂薄板，板上有小孔以导入 Cl_2。将铂皿放入瓷坩埚中，导入 Cl_2 后，在275℃下加热。反应中，氟氯化汞 HgClF 产生以及分解为 HgF_2 和 $HgCl_2$ 的过程，共约需4h。HgF_2 经升华后附着在坩埚盖上。收率可达92%。

(c) 用无水HF与HgO作用[4.77]或与 $HgCl_2$ 作用[4.78]。

(d) 白色固体氟化汞的二水合物 $HgF_2 \cdot 2H_2O$ [26453-89-4] 的制备是用HgO多次与HF反应。

HgF_2 可作氟化剂，其氟化能力的强弱取决于反应介质和条件。在高温下它能与金属铜、铅、锡、镁、铬和砷反应，并使它们转变为氟化物。HgF_2 也用于有机化合物的氟化作用[4.79]和烯烃亲电子加成反应。由于 HgF_2 具有毒性、售价高而且保存要求严格，因而它的应用受到一定限制。目前世界需求量较少。

4.12.2. 氟化亚汞

Hg_2F_2 是白色固体，但常由于含少量氧化物而呈浅黄色。Hg_2F_2 中的 Hg—Hg 键长0.251nm[4.80]。Hg_2F_2 对光较敏感，它不稳定，遇水分解生成氢氟酸和 $Hg_2(OH)_2$。Hg_2F_2 在真空中可被 H_2SO_4 干燥，它在570℃时熔融，在650℃分解。它的相对密度为8.73。它微溶于无水HF，易溶于氢氟酸中。

制取 Hg_2F_2 的方法可用：向 $Hg_2(NO_3)_2$ 溶液中加入NaF；加热 Hg_2Cl_2 和NaF的混合物；用稀氢氟酸与 Hg_2O 反应；应用最广的方法是在不断搅拌下，将新制备的 Hg_2CO_3 慢慢加到48%的氢氟酸溶液中，所得溶液在铂皿中蒸发至干[4.81]，用这种方法可得到98%的 Hg_2F_2。

Hg_2F_2 为弱氟化剂，碘可催化其氟化作用。一溴化物和一碘化物易与 Hg_2F_2 反应，转化为氟化物。Hg_2F_2 目前仅用于实验室。汞化合物一般具有毒性，应小心操作和认真管理。

5. 硼族氟化合物

硼铝同属第Ⅲ族主族元素。由于硼的原子半径小，电离能又大（800.6kJ/mol）[5.1]，所以硼主要以共价键和其它原子相连。硼原子的外围电子构型是 $2s^22p^1$，易以 sp^2 杂化轨道成键，形成平面三角构型的化合物，BF_3 就是明显的一例。若硼以 sp^3 杂化轨道成键，尚缺一对电子，为缺电子（deficient electrons）体，具有较强的接受电子对的能力，是路易斯（Lewis）酸，易和路易斯碱（电子对给予体）反应，生成加合物，如 $F_3B{\leftarrow}NH_3$。在这种化合物中，硼呈四面体构型。

铝与硼同族，性质相近。由铝到硼原子和离子半径减小。铝原子的外电子层结构是 $3s^23p^1$，在化合物中经常表现氧化数为+3。它虽然是金属，而且是较活泼的金属，但在化合物中显共价，因此类似于元素硼表现有缺电子的特点。此外在铝中有3d轨道，形成络合物时配位数可以是6，例如 $Na_3(AlF_6)$。铝可与氟生成三氟化铝，其为离子型化合物，通常形成菱面体。Al_2F_6 则为八面体，由Al—Al键垂直连接而成。

5.1. 三氟化硼

三氟化硼 [7637-07-2] BF_3，又名三氟硼烷，在1809年由Gay-Lussac报告，用萤石与硼酸在赤热的铁管中加热得到[5.2]。其后在1930年J. A. Nieuwland在缩醛合成时用作催化剂，继而作为有机反应的催化剂而被研究。直

到1936年美国开始进行工业生产[5.3]。随着它的应用不断扩大，特别是高新技术和有机合成的发展而日益显示其重要性。

5.1.1. 物理性质

三氟化硼在常温下为无色、不燃也不助燃的气体，有刺激臭，比空气重1.3倍[5.4]，与湿空气混合会生成浓密的白烟。三氟化硼的物理性质见表5.1。

表5.1　三氟化硼的物理性质[5.5]

性　质	数　值
分子量	67.8062
熔点，℃	−128.37
沸点，℃	−99.9
液体蒸气压，kPa	
145K	8.43
170K	80.19
220K	1156
260K	4842
三相点(8.34kPa)，K	144.78
临界温度 T_c，℃	−12.25±0.03
临界压力 P_c，kPa	4985
临界密度 d_c，g/cm³	约0.591
气体密度(STP)，g/L	3.07666
液体密度(148.9～170.8K)	
g/cm³	1.699−0.00445(t+125)
熔化焓 $\Delta H_{144.45}$，kJ/mol	4.2417
蒸发焓 $\Delta H_{164.5}$，kJ/mol	18.46
熵 $S^0_{298.15}$，J/(mol·K)	254.3
吉布斯生成自由能 $\Delta Gf_{298.15}$	
kJ/mol	−119.0
生成焓 $\Delta Hf^0_{298.15}$，kJ/mol	−1135.6
红外线吸收频率，cm⁻¹	
ν_1	888
ν_2	696.7
ν_3	1463.3
ν_4	480.7

三氟化硼在水和无机酸中的溶解往往伴随络合反应，如表5.2所列。

表5.2　BF_3在无机物中的溶解度[5.6]

溶剂及其量 g	温度 ℃	BF_3溶解度，g	产　物	CAS登录号
水①，100②	6	369.4	$BF_3\cdot H_2O$	[15799-89-0]
(5.45mol)		(5.55mol)	HBF_3OH	[16907-52-9]
浓H_2SO_4，100	25	2.06		
$HNO_3$①	20		$HNO_3\cdot 2BF_3$	[20660-61-1]
$H_3PO_4$①	25		$H_3PO_4\cdot BF_3$	[13699-76-6]
液态无水HCl	24	可混溶		
液态无水HBr，(87.5mol)		(12.5mol)		

① 随着反应溶解。

② 在较高稀释度时，产生$H[BF_2(OH)_2]$。

三氟化硼在其它一些溶剂中的溶解度见表5.3～5.5[5.7]。

表5.3　BF_3在正戊烷中的溶解度

总　压 kPa(atm)	溶解度，molBF_3/g正戊烷		
	49℃	66℃	93℃
405.3(4)	1.6	0.8	
607.9(6)	3.4	2.3	0.6
810.6(8)	5.0	3.7	2.1
1013.2(10)	6.7	5.3	3.8
1215.9(12)	8.9	7.0	5.8
1418.5(14)	11.7	9.0	

表5.4　BF_3在无水HF中的溶解度

温度，℃	总压，kPa(atm)	溶解度，molBF_3/kgHF
0	48.6(0.48)	0.0
	101.325(1.00)	0.35
	151.98(1.50)	0.64
	202.65(2.00)	0.90
19	101.325(1.0)	0.0
	202.65(2.0)	0.14
	405.3(4.0)	0.46
	607.9(6.0)	0.80

表5.5　BF_3在CH_3Cl中的溶解度

温度，℃	BF_3，mol	固　相
−96.7	0.0	CH_3Cl
−116.8	41.2	CH_3Cl
−144.8	65.5	CH_3Cl+BF_3
−134.0	83.3	BF_3
−126.7	100.0	BF_3

5.1.2. 化学性质

三氟化硼化学性质活泼，很容易与各种无机和有机物反应。归纳起来可分为两类，一类为导致 BF_3 分子分解的反应，另一类不改变 BF_3 分子本身的组成而生成络合物。其主要化学反应[5-6]列举如下：

(1) 水解与醇解反应

水解：三氟化硼在潮湿空气中水解生成白色固体——硼酸，因此暴露在空气中即产生白色浓烟。

$$4BF_3+3H_2O\longrightarrow H_3BO_3+3HBF_4$$

这个反应分下列两步进行：

$$BF_3+3H_2O\longrightarrow H_3BO_3+3HF$$
$$HF+BF_3\longrightarrow HBF_4$$

在反应过程中有大量氢氟酸产生，因此在使用三氟化硼时要特别注意安全。

醇解：三氟化硼与醇类接触，容易醇解生成正硼酸酯，中间产物为氟硼酸酯 $ROBF_2$ 和 $(RO)_2BF$。如氟化硼与乙醇可发生下列反应。

$$3C_2H_5OH+BF_3\longrightarrow(C_2H_5)_3BO_3+3HF$$
$$7BF_3+7C_2H_5OH\longrightarrow C_2H_6OBF_2+3[BF_3\cdot O(C_2H_5)_2]+2HF+2HBF_4+H_3BO_3$$

高级醇与氟化硼发生醇解反应生成类似的混合物。

(2) 与金属元素、氧化物及无机盐的作用　三氟化硼与钠、钾等碱金属反应产生白炽高温并生成无定形硼和氟化钠、氟化钾[5-9]。在1200℃与铝反应生成十二硼化铝 AlB_{12} 和四方晶形硼，继续升温至1650℃则转化为 β-菱形晶硼。在1600℃与钙、钛、锆反应生成六硼化钙 CaB_6、二硼化钛 TiB_2、二硼化锆 ZrB_2[5-10]。在室温下，与铜、汞、铬、铁不发生反应。即使在压力下，和红热的铁接触很长时间也不反应。和熔融的镁合金也不反应。

在钨极电弧高温下，三氟化硼与氢气反应生成晶体硼元素。

三氟化硼与氧化物反应生成相应的氟化物和氧化硼或氟氧化硼。例如：

$$3BF_3+3MgO\longrightarrow(BOF)_3+3MgF_2$$
$$6BF_3+3SiO_2\longrightarrow 2(BOF)_3+3SiF_4$$
$$2BF_3+Al_2O_3\longrightarrow B_2O_3+2AlF_3$$

在180℃，三氟化硼与硝酸钠、亚硝酸钠反应生成氧化硼和氟硼酸钠[5-11]。

(3) 与金属氢化物的作用，是制取二硼烷的主要方法[5-8]　三氟化硼和氢化铝锂进行反应，几乎定量地产生二硼烷：

$$4BF_3+3LiAlH_4\xrightarrow[室温]{乙醚}2B_2H_6+3LiF+3AlF_3$$

反应分两步进行，首先生成硼氢化锂，后者再与三氟化硼作用生成二硼烷：

$$BF_3+LiAlH_4\longrightarrow LiBH_4+AlF_3$$
$$BF_3+3LiBH_4\longrightarrow 2B_2H_6+3LiF$$

用硼氢化钠还原时，有类似反应发生：

$$4BF_3+3NaBH_4\xrightarrow{乙醚}2B_2H_6+3NaBF_4$$

用氢化锂还原，则反应按下式进行：

$$8BF_3+6LiH\xrightarrow{乙醚}B_2H_6+6LiBF_4$$

如果在反应中再加入促进剂，则按下式进行：

$$2BF_3+6LiH\xrightarrow[促进剂]{乙醚}B_2H_6+6LiF$$

常用的促进剂有：硼氢化锂($LiBH_4$)，三甲氧基硼氢化锂[$LiBH(OCH_3)_3$]，三甲氧基硼氢化钠及硼酸三甲酯[$B(OCH_3)_3$]等。

(4) 生成无机与有机络合物　三氟化硼中硼原子有缺电子性，因此它是很好的电子接受体，容易与电子给予体生成较稳定的络合物。这显示出它有着良好的催化性能，这些络合物是有机合成的常用催化剂。

氟化硼与无机物的分子化合物如：

$$BF_3+NH_3\longrightarrow NH_3\cdot BF_3$$

另外，它能和水、无机盐、无机酸等形成络合物。

最常见的氟化硼与有机物的分子化合物是三氟化硼和乙醚的络合物。

(5) 与有机及金属有机化合物的作用　三氟化硼中的氟原子如完全被烃基取代就生成三烃基硼(R_3B)，这是制备三烃基硼的主要方法。

$$BF_3+3RMgBr\xrightarrow{乙醚}R_3B+3Mg(F)Br$$

所得产物烃基数取决于反应起始物料的用量比例。

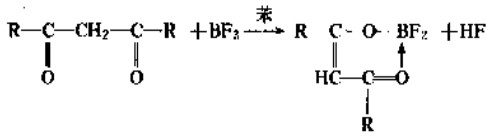
三氟化硼也能与烃基锌作用，生成类似化合物。当二烃基锌与三氟化硼以等摩尔反应时，得到烃基二氟硼烷。

$$Zn(C_6H_5)_2+BF_3\longrightarrow C_6H_5ZnF+C_6H_5BF_2$$

三氟化硼能与三烃基硼及各种烃基硼酸酐[$(RBO)_3$ 或 $(R_2B)_2O$]等化合物起作用，生成各种烃基氟硼烷。如：

$$(CH_3BO)_3+2BF_3\longrightarrow 3CH_3BF_2+B_2O_3$$

三氟化硼还能和一些普通有机化合物起作用，如它与 β 二酮作用时放出氟化氢而形成分子内配位化合物。



5.1.3. 生产方法

三氟化硼有许多制造方法，常用的有下列几种[5-12]。

(1) 氟硼酸盐法　反应式为：

$$6KBF_4+B_2O_3+6H_2SO_4 \longrightarrow 8BF_3+6KHSO_4+3H_2O$$

当硼酐为理论量、发烟硫酸过量200%时，产率在80～82%。该法也可用氟硼酸钠或氟硼酸铵作原料。其配料比 $NaBF_4$ 或 NH_4BF_4 分别为30份或28.7份，而 B_2O_3 为5份(重量比)，加入30份 H_2SO_4(体积)后加热制得。

有人研究了温度、硫酸的浓度、硼酐过量对该工艺反应过程的影响，其较佳条件是：95.5%浓度的硫酸过量200%、B_2O_3 过量50%时，在反应器上部凝结大量氟化硼水合物 $BF_3 \cdot nH_2O$，BF_3 的产率在150℃和180℃时分别为9.5%和47.7%。而在采用99.5%硫酸时，氟化硼水合物的生成量少，BF_3 的产率在150℃和180℃时分别为42.6%和64.0%。

在用发烟硫酸(105.9%的 H_2SO_4)的反应中，于180℃时以79.1%的产率制得干燥的 BF_3。发烟硫酸过量200%以上几乎并不提高 BF_3 产率。硼酐在180℃时过量50%，发烟硫酸过量200%，使 BF_3 产率由82%降到75.6%，这或许是由于在液相中生成 $BF_3 \cdot B_2O_3$ 的结果。有人建议在进行反应时，首先将硼酐溶于硫酸中，然后再逐渐加入氟硼酸钾以阻止氟化氢的生成。同时还认为以热硫酸进行分解也可以减少氟化氢的产生。

该法在中国已投入工业生产。其工艺过程如下：将氟硼酸钾与硼酐按一定配比混合，研磨均匀后加入到反应器中，在搅拌下加入浓硫酸，加热一定时间后便有氟化硼气体产生。当温度达到40℃左右时，反应物料开始沸腾，在93～130℃时，产生的氟化硼气体量最多。气体经净化后存入收集器中。

该法生产1t BF_3 耗用 KBF_4(98%)1.75t，B_2O_3(98%)0.16t，H_2SO_4(100%)1.36t。

(2) 萤石硼酐法　反应式为：

$$3CaF_2+B_2O_3+3H_2SO_4 \longrightarrow 2BF_3+3CaSO_4+3H_2O$$

这是三氟化硼最早的工业生产方法。将粉碎的硼酐和萤石粉末均匀混合，与浓硫酸一起加热，即生成三氟化硼气体。因这样生成的三氟化硼(气体)中含杂质较多，需将生成的气体通过氟化钠颗粒以除去氟化氢。本法的缺点是收率低(65%)，产品中含较多的杂质，且在反应器中残留有难以除去的固体残渣。当改用发烟硫酸分解萤石精矿与硼酸钙的混合物时，在150～180℃及 H_2SO_4 过量150%条件下，BF_3 的产率大为提高，产品中含2～3%(摩尔)SiF_4。

(3) 萤石硼砂法　反应式为：

$$6CaF_2+Na_2B_4O_7+7H_2SO_4 \longrightarrow 4BF_3+6CaSO_4+Na_2SO_4+7H_2O$$

硼砂和发烟硫酸、萤石粉在80℃下反应生成氟化硼。此法用便宜的硼砂代替昂贵的硼酐，成本低，工艺简单，在中国已有工厂采用。

此法生产1t 94.6% BF_3 消耗硼砂($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O \geqslant 95\%$)1.6t，萤石($CaF_2 \geqslant 85\%$)3.6t，发烟硫酸(含 SO_3 20%)14t。

(4) 络合物法　反应式为：

$$Na_2O \cdot 4BF_3+H_2SO_4 \longrightarrow 4BF_3+Na_2SO_4+H_2O$$

这个方法自1939年起就进入工业生产，迄今国外仍在广泛应用。生产过程分两个阶段，第一阶段制备 $M_2O \cdot 4BF_3$ 络合物，第二阶段则以硫酸处理此络合物，以使氟化硼析出。在工厂条件下，$M_2O \cdot 4BF_3$ 络合物用下列方法制得。

a. 由硼砂和液体氢氟酸制备　反应式为：

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O+12HF \longrightarrow Na_2O \cdot 4BF_3+16H_2O$$

硼砂逐渐地加到氢氟酸中，当反应完毕后升高温度将水分蒸发。

b. 由氟化氢铵和硼酸或者氟化铵和硼酐制备　反应式为：

$$6NH_4HF_2+4H_3BO_3 \longrightarrow (NH_4)_2O \cdot 4BF_3+4NH_3+11H_2O$$

$$12NH_4F+2B_2O_3 \longrightarrow (NH_4)_2O \cdot 4BF_3+10NH_3+5H_2O$$

当反应完成后，加热以除去水和氨。

第二阶段在另一个反应器中进行，其中装入第一阶段的产物($M_2O \cdot 4BF_3$)和含有20% SO_3 的发烟硫酸。加热开始反应，氟化硼的析出速度借逐渐升高温度来控制。生成的气体送入贮气柜中，由此用压缩机压缩到140atm后灌入钢瓶中。硫酸耗量仅为方法2(萤石硼酐法)的1/8。

(5) 氟硼酸盐热分解法[5-13]　碱金属氟硼酸盐和重氮苯的氟硼酸盐分解可制得较纯的氟化硼。各种氟硼酸盐中以 $LiBF_4$ 最易分解，$NaBF_4$ 次之，KBF_4 最难。在 KBF_4 中加入 $MgCl_2$、$CaCl_2$、$MgSO_4$ 或 $BaCl_2$ 可加速分解。反应最好在减压下进行。

重氮苯的氟硼酸盐可按下式分解：

$$C_6H_5N_2BF_4 \longrightarrow BF_3+C_6H_5F+N_2$$

该方法可生成不含其它杂质(特别是 SiF_4)的纯粹氟化硼。氟化硼经深度冷却或者选择适当物质吸附生成分

子化合物，而与氮分离。

5.1.4. 规格与分析方法

美国联合碳化物公司(1983)所生产的供电子工业用的 BF_3 规格[5.14]如下：

含量(以 BF_3 计)，%≥	99.5(CGA 330)
空气，%	0.3(在特定条件下测得)
二氧化硫，%	0.01(在特定条件下测得)
四氟化硅，%	0.01(在特定条件下测得)
比容，m^3/kg	0.356
沸点，℃	−99.9
相对密度(21℃)	2.387
气体密度(NTP)，kg/m^3	2.85
临界压力，MPa(kg/cm^2)	4.805(49.0)
临界温度，℃	−12.3

中国化工部大连光明化工研究所电子级三氟化硼企业标准(GM/QGO 11—85)为：

三氟化硼(BF_3)，%	≥99.99
N_2+O_2，%	<0.002(20ppm)
二氧化硫(SO_2)，%	<0.001(10ppm)
四氟化硅(SiF_4)，%	<0.002(20ppm)
硫酸盐(SO_4^{2-})，%	<0.0008(8ppm)

分析方法 用钙离子沉淀氟，在液相中用酸碱中和法测定硼[5.15]。

5.1.5. 经济概况

日本(森田化学等二家公司)年产三氟化硼 400t(1985 年)[5.16]，如果包括各种 BF_3 络合物，总生产量达 1200t/a。

美国(Allied Chemical 等公司)年产三氟化硼 4000t。

中国北京长阳化工厂年产三氟化硼 100t，用于制造三氟化硼乙醚络合物。此外大连光明化工研究所生产少量电子级产品。

5.1.6. 包装、贮运和设备材质

干燥的氟化硼一般不与钢作用，因此产品可采用钢瓶包装和钢管输送。铜和黄铜同样适用。接触潮湿氟化硼的设备可采用玻璃、陶瓷、镍铬不锈钢等材料，尤以石英最佳。橡胶能受腐蚀，不宜采用。

用矿物油调制的氧化铅和含石墨的粘性油可作为管道的密封料。含石墨的油还用于浸渍石棉垫圈和填料。

水银、精制的矿物油和直馏煤油以及四氯化碳适于用为压力计和贮存 BF_3 的低压贮气柜的工作液体。

5.1.7. 毒性与安全

三氟化硼有毒，具有极强的刺激性。大鼠吸入最低致死浓度 LC_{Lo} 为 0.075%。小鼠吸入半数致死浓度 LC_{50} 为 3460mg/m³，2 小时。豚鼠吸入半数致死浓度 LC_{50} 为 109mg/m³，4 小时[5.17]。动物试验中吸入 2.1mg/L 浓度经 5.5 小时，部分小白鼠及大白鼠死亡，豚鼠全部死亡[5.18]。

对人，在 BF_3 及聚异丁烯(用 BF_3 作催化剂)生产环境中 BF_3 浓度为 35～610mg/m³，其 B_2O_3 粉尘大约 320mg/m³，氟硼酸钾达 940mg/m³ 时，工人主诉刺激症状为：鼻粘膜干燥并易出血，皮肤暴露部位搔痒，牙齿变脆，关节疼痛。体检时发现上呼吸道及皮肤疾病增多，神经系统功能紊乱，血管渗透性增加[5.18]。三氟化硼容许浓度(操作者工作环境空气中含量)3mg/m³[5.16]。

由于 BF_3 毒性强烈，刺激呼吸道，又使皮肤灼伤，操作时要佩戴橡皮手套、护目镜、自给呼吸器，着防护衣服。产品包装容器保持密闭并贮存于干燥之处。

5.1.8. 用 途

三氟化硼是有机合成和石油化工广泛应用的一种重要酸性催化剂，在很多有机化学反应如烷基化、聚合、异构化、加成、缩合及分解等过程中都有应用。它之所以在催化反应方面有如此广泛的应用领域，是由于硼电子层结构及 BF_3 分子有生成络合物的强烈倾向，在酸性催化作用中产生催化活性结构，这一点乃是重要的因素。在许多反应中，以氟化硼为基础的催化剂要比无机酸和金属的卤化物催化效能更活泼，而且不致于引起不利的副反应[5.19]。作为催化剂，BF_3 可以在各种形态下应用。例如以单独气态使用，或者和许多类型的无机与有机物助剂一同使用，以及做成它的络合物应用。同时，它又可采用蒸馏或化学方法进行再生回收，经精制重新使用。

BF_3 及其化合物在环氧树脂中用作固化剂，在聚酯纤维染色、制造醇溶性酚醛树脂中也有着广泛的应用。

BF_3 的某些络合物以 $^{10}BF_3$ 的形式富集 ^{10}B，可用于分离硼的同位素。而 $^{10}BF_3$ 可在核技术中的比例中子计数器内用作中子吸收介质，并用于核反应堆的控制。用 BF_3 可以制备硼烷。它与碱金属氢化物反应生成二硼烷。与格利雅(Grignard)试剂反应生成有机硼化合物。

BF_3 能防止镁及其合金在熔融铸造时发生氧化作用，在焊接镁材时用作焊剂。它也用作钢或其它金属表面硼化处理剂的组分，还用作铸钢的润滑剂。有人认为，在钛的电弧焊接中，如有 BF_3 参与，焊缝便会有较强的抗冲击性能。

据报道，BF_3 的一种络合物 $(C_4H_9S)_3PO \cdot BF_3$ 可用作棉花脱叶剂[5.20]。

5.2. 氟硼酸

氟硼酸[16872-11-0]，也称氢氟硼酸或四氟硼酸，分子式为 HBF_4，分子量 87.83。它不能以纯态存在，只有成为溶剂化的离子对，如 H_3O^+ 和 BF_4^- 才是稳定的[5.21]。工业用的是 48%HBF_4 溶液，组成大约为 $H_3O^+BF_4^- \cdot 4H_2O$。

氟硼酸及其盐类早在1809年由 Berzelius、Gay-Lussac 和 Thénard 发现并进行过研究。

5.2.1. 性　质

氟硼酸是无色透明液体，它能和水或醇相混溶。它是一种强酸，其酸性较氢氟酸强。其 pK_{H_2O} 为 −4.9，而硝酸的 pK_{H_2O} 为 −4.3。氟硼酸根在固态时呈四面体，B 居中。尽管受晶格影响，其氢键对离子有扭曲作用，但四个 B—F 键长几乎相等。其平均键长为 0.138nm。F—B—F 键角几乎接近理论值 109°。

氟硼酸根离子通常是非配位阴离子，象硝酸根和硫酸根一样不易同过渡金属形成配位共价键。曾报道过几个例外情况，用红外或可见光谱测到配位的 BF_4^-。

氟硼酸在浓溶液中稳定，在加热到 130℃ 时分解[5.22]。在水溶液中缓慢水解转化为羟基氟硼酸。当温度 25℃ 时，在 1mol/L 的 NaCl 中，下列的平衡商显示了氟离子和硼的强亲合力。

$$B(OH)_3+F^- \rightleftharpoons BF(OH)_3^- \qquad lgQ=-0.36\pm0.19$$
$$B(OH)_3+2F^-+H^+ \rightleftharpoons BF_2(OH)_2^-+H_2O \qquad lgQ=7.06\pm0.02$$
$$B(OH)_3+3F^-+2H^+ \rightleftharpoons BF_3OH^-+2H_2O \qquad lgQ=13.689\pm0.003$$
$$B(OH)_3+4F^-+3H^+ \rightleftharpoons BF_4^-+3H_2O \qquad lgQ=19.0\pm0.1$$

BF_4^- 的水解经 BF_3OH^-，$BF_2(OH)_2^-$ 和 $BF(OH)_3^-$ 分步进行。通过测定电导率，发现 H_3BO_3 和 HF 很快生成 $H[BF_3(OH)]$，但从 $HBF_3(OH)$ 形成 HBF_4 过程是相当慢的。这些研究表明 BF_4^- 相当稳定，不易水解。然而动力学测定及核磁共振实验清楚指出，几种羟基氟硼酸根能够很快达到平衡，并容易交换氟离子。

氟硼酸能够同金属元素、金属氟化物、氧化物、氢氧化物或碳酸盐反应生成相应的氟硼酸盐。

氟硼酸贮存容器用的非金属材料是聚乙烯、聚丙烯或异戊橡胶，金属材料则为高镍铬铁合金，它们具有较强的耐腐蚀性。玻璃容器不宜使用。

氟硼酸的物理性质见表 5.6。

表 5.6　氟硼酸的物理性质[5.23]

性　质	数　值
生成热，kJ/mol	
1mol/L 水溶液，25℃	−1527
硼酐同氢氟酸合成	−123.34
BF_4^-，气体	−1765±42
熵（BF_4^- 离子），J/（mol·K）	167
相对密度	
48%溶液	1.37
42%溶液	1.32
30%溶液	1.20
表面张力（25℃，48%溶液），mN/m	65.3
红外吸收①，cm^{-1}	约 1100 约 530

① 一般视作强吸收。

5.2.2. 生产方法

制造氟硼酸按其氟的来源区分，有氟石法、氟硅酸法和氢氟酸法。氟石法系用氟石、硫酸和硼酸直接反应制得低级氟硼酸，产品中含有少量硫酸钙杂质；氟硅酸法是将硼酸加入到 10% 的 H_2SiF_6 溶液中，再经浓缩、过滤除去粒状二氧化硅而得，但产品中仍然含有 0.11% SiO_2；工业上常用氢氟酸法。硼酸和氢氟酸的反应式如下：

$$3HF+H_3BO_3 \longrightarrow HBF_2OH+2H_2O$$
$$HBF_2OH+HF \longrightarrow HBF_4+H_2O$$

首先将 40% 氢氟酸和硼酸按理论量备料。在带有搅拌的反应器中将硼酸慢慢加入到氢氟酸中，因反应放热，需冷却控制温度不超过 40℃。硼酸加料完毕，停止搅拌，在室温下静置 2 小时以上，过滤，得 42% HBF_4 溶液成品。每吨产品消耗 40% 氢氟酸 0.96t，99% 硼酸 0.72t（产品和原料均折 100% 计量）。

工业产品中也有 48～50% HBF_4 溶液，它可用 70% 氢氟酸和硼酸直接反应制得，或用 42% HBF_4 溶液经真空浓缩制得。

5.2.3. 规格与分析方法

中国湖北省标准（湖北 Q/W-84）为：

外观：无色透明液体	
含量，%	≥ 49.5
游离硼酸，%	≤ 2.5
铁，%	≤ 0.01
氯化物，%	≤ 0.005
硫酸盐，%	≤ 0.03

氟硼酸含量的测定：以甲基橙作指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定。

游离硼酸的测定：以酚酞作指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定。

铁、氯化物、硫酸盐可用目视比色法测定。

5.2.4. 毒性、安全与包装

氟硼酸有毒，是一种酸性很强的液体，对皮肤及粘膜有刺激作用。这种酸即使稀释得很淡，也能阻碍发酵。它的容许浓度为 2.5mg/m³[5.16]。生产和贮存都要注意防护。

净重 2kg 左右的小件用聚乙烯塑料桶包装，净重 50kg 或 250kg 的大件用内衬聚乙烯塑料的铁桶包装。

5.2.5. 用　途

利用氟硼酸有溶解金属氧化物的特性，常用于多种

金属电镀前的清洗。2.5%溶液用于铝的电化学抛光。它还能从低活性金属本体上清除焊药和镀层。废浸液可用电渗析法回收。它还用作许多电镀浴的重要组分。另外，氟硼酸在铅蓄电池中是最适宜的溶铅电解质，它可提高电池能密度和循环周期[5.24]。

氟硼酸比氢氟酸酸性更强，常常作为酸性催化剂用于很多重要的有机化学反应。低级氟硼酸用于制造冰晶石，副产的硼酸可循环使用。

氟硼酸也用作铝和钢的磷酸盐钝化防腐液组分和在石油开采中增加原油的渗透能力[5.25]。

5.3. 氟硼酸盐

在氟硼酸问世后，Gay-Lussac 和 Thénard 相继论述了钠、钾、铵、镁、钙、锶、钡、铝、钇、锆的氟硼酸盐的存在可能性。而 Berzelius 作了这些氟硼酸盐的大部分早年工作[5.26]。由氟硼酸可形成多种氟硼酸盐，包括铵、碱金属及过渡金属的氟硼酸盐。从广义上讲，氟硼酸盐这个名称还指硼酸盐中的一个或几个氧被氟所取代的化合物。

氟硼酸盐的结晶构造与硫酸钡相同，即形成以 B 原子为中心的 BF_4^- 正四面体[5.27]。其构造不但同过氯酸离子相似，其盐类溶解度性质也与过氯酸盐相似。

氟硼酸根离子 BF_4^- 是 BF_3 和 F^- 的络合物。碱金属的氟硼酸盐浓溶液不水解。而过渡金属的氟硼酸盐在溶液中阴离子易水解。

Berzelius 制备这些氟硼酸盐的传统经典方法仍为今天的化学工作者所采用。这些方法是：1. 三氟化硼与金属氟化物直接化合；2. 氟硼酸与金属氟化物、氧化物、氢氧化物或碳酸盐反应；3. 金属氟化物与硼酸和氢氟酸反应；4. 硼酸与金属酸性氟化物反应。

另外，还有某些金属在氟硼酸中溶解以及三氟化硼的分子化合物以金属氟化物取代加成等方法。后者反应说明分子化合物的配位共价键较反应形成的金属氟硼酸盐为弱，如：

$$2R_2O \cdot BF_3 + CaF_2 \rightleftharpoons Ca(BF_4)_2 + 2R_2O$$

制造氟硼酸盐不能用普通的玻璃设备器皿。所用的材质主要是镍、铁、铜、铝、银、铂、萤石、烧结氧化铝以及蒙乃尔(Monel)合金。合成材料中可用聚乙烯、聚丙烯及聚四氟乙烯塑料。如果必须用透明材料时，则可选用石英材质。

氟硼酸盐有毒。它们是氟化合物中唯一被人体吸收后几乎都从尿液中排出的一类物质，因此不会发生此种氟化合物的骨沉积[5.28]。向老鼠体内注射氟硼酸盐会抑制 L-甲状腺素的含量[5.29]。氟硼酸铵在水体中浓度小于600mg/L 时，对淡水中鲤科小鱼无毒性[5.30]。氟硼酸钾对大鼠的腹腔半数致死量 LD_{50} 为 240mg/kg[5.31]。有些国家对一般氟化合物（包括氟硼酸盐）的容许浓度规定为 2.5mg/m³（以 F 计）[5.17]。

5.3.1. 铵和碱金属氟硼酸盐

铵和碱金属氟硼酸盐的物理性质和热力学数据见表 5.7 和表 5.8。

5.3.1.1. 氟硼酸铵

(1) 性质 氟硼酸铵 [13826-83-0]，NH_4BF_4，分子量 104.84，是一种清亮的晶体或针状无色晶体。溶于水，其溶液呈弱酸性。不溶于醇。遇强热时即升华。NH_4BF_4 和 B_2O_3 加入浓 H_2SO_4 并加热时，生成 BF_3 气体。

(2) 生产方法 氟硼酸铵的生产方法有：

1. 氟化硼和氟化铵合成。

2. 氟硅酸铵和硼酸反应。

3. 氟化氢铵和硼酸共热成熔块后进行粉碎，水溶提取氟硼酸铵，其反应式为：

$$2NH_4HF_2 + H_3BO_3 \longrightarrow NH_4BF_4 + 3H_2O\uparrow + NH_3\uparrow$$

4. 氮化硼和氢氟酸反应[5.34]。

$$BN + 4HF \longrightarrow NH_4BF_4$$

5. 氢氟酸、硼酸反应后用碳酸铵或者氨气中和，其反应式为：

$$4HF + H_3BO_3 \longrightarrow HBF_4 + 3H_2O$$
$$HBF_4 + NH_3 \longrightarrow NH_4BF_4$$

第 5 种方法比较经济，适于工业生产，它的工艺过程是：40%氢氟酸和硼酸在氟化釜中于 40℃下反应 2 小时，制得氟硼酸溶液。然后转送入氨化釜中，通入氨气进行中和，至 pH3～4 为止，其间逐渐有氟硼酸铵结晶生成。分离后的清液再进行蒸发浓缩、冷却结晶、离心分离，于 80℃干燥得产品。母液返回循环蒸发。其工艺流程见图 5.1 所示。每 t 产品消耗 40%氢氟酸 1.967t，99%硼酸 0.614t，液氨 0.186t。

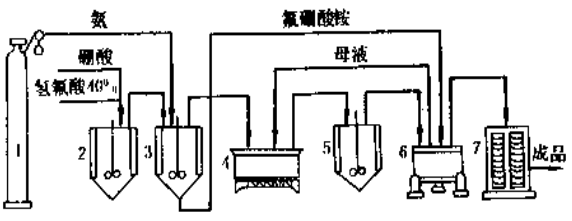


图 5.1 氟硼酸氨气中和法制取氟硼酸铵工艺流程图
1—液氨钢瓶；2—氟化釜；3—氨化釜；
4—蒸发器；5—冷却结晶器；6—离心机；
7—干燥室

(3) 规格与分析方法 辽宁省化工研究院实验厂企

表 5.7　铵和碱金属氟硼酸盐物理性质[5.32]

化合物	CAS 登录号	分子量	颜色	晶体形状	熔点，℃	密度 (20℃) g/cm³	水中溶解度 g/100ml	其它溶剂中溶解度
$LiBF_4$	[14283-07-9]	93.74	白色				易溶	
$NaBF_4$	[13755-29-8]	109.79	白色	正交体<240℃ a=0.68358，b=0.62619， c=0.67916nm 非立方体 >240℃	406 分解	2.47	108(26℃) 210(100℃)	微溶于醇
KBF_4	[14075-53-7]	125.92	无色	菱形<283℃ a=0.7032，b=0.8674，c=0.5496nm 立方体 >283℃	530 分解	2.498	0.45(20℃) 6.27(100℃)	微溶于乙醇 不溶于碱
$RbBF_4$	[18909-68-7]	172.27		正交体 <245℃ a=0.7296，b=0.9108，c=0.5636nm 立方体 >245℃	612 分解	2.820	0.6(17℃) 10(100℃)	
$CsBF_4$	[18909-69-8]	219.71	白色	正交体 <140℃ a=0.7647，b=0.9675，c=0.5885nm 立方体 >140℃	555 分解	3.20	1.6(17℃) 30(100℃)	
NH_4BF_4	[13826-83-0]	104.84	白色	正交体 <205℃ a=0.7278，b=0.9072，c=0.5678nm 立方体 >205℃	487 分解	1.871①	3.09(−1.0℃) 5.26(−1.5℃) 10.85(−2.7℃) 12.20(0℃) 25(16℃) 25.83(25℃) 44.09(50℃) 67.50(75℃) 98.93(100℃) 113.7(108.5℃)	
$NaBF_4OH$	[13876-97-6]			六方形 a=0.8084，c=0.7958nm		2.46		

① 在 15℃时。

表 5.8　铵和碱金属氟硼酸盐热力学数据[5.33]，kJ/mol

化合物	离解热 ΔH_{diss}	$\lg P_{Pa}=-aT^{-1}+b$			晶格能 $-U$	熔化热 ΔH_{fus}	生成热 ΔH_f (25℃)	其它
		a	b	T，℃				
$LiBF_4$	15.9	833	6.40	210～320	699		−1838.4	$\Delta H^{①}=-89.54$
$NaBF_4$	69.83	3650	8.75	400～700	657.3	13.6	−1843.5	$\Delta H^{①}=-134.1$
KBF_4	121	6317	8.15	510～930	598	18.0	−1881.5	$\Delta H^{①}=-180.5$
								升华热 ΔH_{sub}=330
								25℃时，熵 S=130J/(mol·K)
								25℃时，热容 C_P=112.1J/(mol·K)
$RbBF_4$	112.8	5960	9.57	600～1000	577	19.6		
$CsBF_4$	112.5	5880	9.47	610～1040	556	19.2		
$NaBF_3OH$	77.0	4024	9.11	400～700			−1754	
NH_4BF_4		2469	8.94		607②			升华热 ΔH_{sub}=47.3

① $MF(s)+BF_3(g)\longrightarrow MBF_4(s)$，25℃。

② 在 260℃时。

业标准为：

氟硼酸铵含量，%	≥98
水溶解试验	合格
1%水溶液 pH 值	3.5～5
氯化物 (Cl^-)，%	≤0.005
硫酸盐 (SO_4^{2-})，%	≤0.008
磷酸盐 (PO_4^{3-})，%	≤0.005
硅酸盐 (SiO_2)，%	≤0.01
铁 (Fe)，%	≤0.005
重金属 (Pb)，%	≤0.003

采用酸碱中和法测定硼[5.35]。

(4) 用途　在纺织印染工业中用作树脂整理催化剂。还可用作铝或铜焊接时的助熔剂、镁铸件防氧化保护剂和精密铸件的铸型砂氧化防止添加剂，制造树脂粘结剂的催化剂，织物和纸张的阻燃剂以及化学试剂。

5.3.1.2.　氟硼酸钾

(1) 性质　氟硼酸钾 [14075-53-7]，KBF_4，分子量 125.92，味苦，是无色结晶体。它微溶于水和醇，从溶液中可结晶出六面菱形晶体。

氟硼酸钾在被加热到 600～700℃时，分解放出 BF_3。如将氟硼酸钾与硼酐一起加热到熔点时，或在这两组分中再加入浓硫酸加热时，也分解产生 BF_3。与碱金属碳酸盐一起熔化时可生成氟化物和硼酸盐。

(2) 生产方法　制造氟硼酸钾有如下几种方法：

1. 三氟化硼和氟化钾直接化合。

$$BF_3+KF\longrightarrow KBF_4$$

2. 氟硼酸与氟化钾、氢氧化钾或碳酸钾反应，如

$$HBF_4+KOH\longrightarrow KBF_4+H_2O$$
$$HBF_4+KHCO_3\longrightarrow KBF_4+H_2O+CO_2$$

3. 氟化钾与硼酸及氢氟酸反应。

$$H_3BO_3+3HF+KF\longrightarrow KBF_4+3H_2O$$

4. 硼酸与酸性氟化钾反应。

5. 氟化钾对含三氟化硼的分子化合物的加成。

6. 钾盐同三氟化硼的反应[5.36]。如

$$3KBO_2+6BF_3\xrightarrow{450℃}3KBF_4+2\ (BOF)_3\uparrow$$
$$3K_2CO_3+9BF_3\xrightarrow{450℃}6KBF_4+\ (BOF)_3\uparrow+3CO_2\uparrow$$
$$12KNO_3+18BF_3\xrightarrow{220\sim350℃}12KBF_4+2\ (BOF)_3\uparrow+12NO_2\uparrow+3O_2\uparrow$$

工业上多采用第 2 种方法，可先用氢氟酸和硼酸反应生成氟硼酸，再加氢氧化钾中和生成氟硼酸钾。其工艺过程是：

将氢氟酸 (40%) 和硼酸放入氟化釜中，两者的投料比为 200∶62 (重量比)。温度不超过 40℃，反应 2 小时。将制得的氟硼酸在中和罐中和浓度为 280g/L 的氢氧化钾溶液中和。析出的氟硼酸钾结晶经分离、洗涤、干燥后即得成品。其工艺流程如图 5.2 所示。每 t 氟硼酸钾消耗 40%氢氟酸 1.657t，99%硼酸 0.513t，92%氢氧化钾 0.505t。

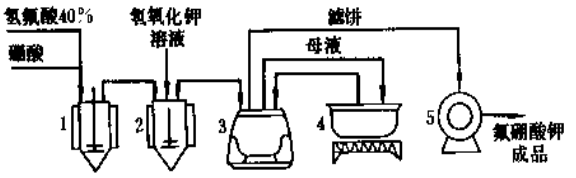


图 5.2　氟硼酸氢氧化钾法制取氟硼酸钾工艺流程图
1—氟化釜；2—中和罐；3—离心机；4—蒸发器；5—干燥器

(3) 规格与分析方法　日本森田化学工业公司产品规格 (用于焊接)[5.37]如下：

指标名称	控制值	典型值
含量 (KBF_4)，%	≥98.0	99.1
水分，%		0.01
密度，g/cm³	2.505	
表观密度，g/cm³	1.2～1.3	
粒度，筛目	平均 150～250	

采用酸碱中和法测定硼[5.35]。

(4) 用途　用作热焊和铜焊的助熔剂，铝镁浇铸生产含硼合金的原料，热固树脂磨轮的磨料。在熔接和熔合银、金、不锈钢等金属时，能提净轻金属的渣滓。用作制取 BF_3 和其它氟硼酸盐的原料。也用于电化学过程和试剂。

5.3.1.3.　氟硼酸钠

(1) 性质　氟硼酸钠 [13755-29-8]，$NaBF_4$，分子量 109.79，白色或无色结晶，无水时为透明的直角形棱晶，其尖端钝缺。在绝对干燥时，氟硼酸钠不腐蚀玻璃。易溶于水，微溶于醇。遇强酸分解；加热分解或者和 B_2O_3 一起加入浓 H_2SO_4 并加热，可用以生产 BF_3。

(2) 生产方法　制取氟硼酸钠有多种方法，其中有三氟化硼和氟化钠直接化合；氟硼酸和氟化钠作用；氟化钠与硼酸和氢氟酸反应；硼酸、盐酸和氟化钠反应；氟硼酸和氢氧化钠或碳酸钠反应等。下面介绍最后一种方法：

$$2HBF_4+Na_2CO_3\longrightarrow 2NaBF_4+CO_2\uparrow+H_2O$$

在氟化釜中用氢氟酸和硼酸在 40℃下反应 2 小时制得氟硼酸，送入中和罐，控制温度不超过 35℃，用纯碱中和到规定的酸度后，再反应半小时，经蒸浓、结晶、分离、干燥便得产品。分离的母液及洗水返回蒸发器循

环浓缩。其工艺流程见图5.3所示。每吨氟硼酸钠消耗40%氢氟酸2.42t，99%硼酸0.76t，95%纯碱0.7t。

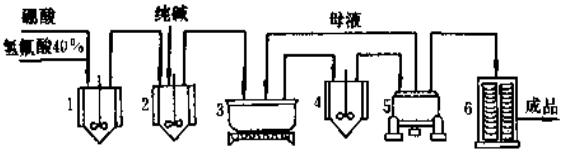


图5.3　氟硼酸碳酸钠中和制取氟硼酸钠工艺流程图

1—氟化釜；2—中和罐；3—蒸发器；4—冷却结晶器；5—离心机；6—干燥室

(3) 规格与分析方法　辽宁省化工研究院实验厂企业标准为：

氟硼酸钠含量，%	≥98
水溶解试验	合格
10%水溶液pH值	2～4
氯化物 (Cl)，%	≤0.005
硫酸盐 (SO_4)，%	≤0.005
磷酸盐 (PO_4)，%	≤0.01
铁 (Fe)，%	≤0.005
铅 (Pb)，%	≤0.004
二氧化硅 (SiO_2)，%	≤0.5

采用酸碱中和法测定硼[5.35]。

(4) 用途　在纺织印染工业中用作树脂整理催化剂，用作氧化抑制剂，用作杂铝熔炼的除镁剂、有色金属（尤其是铝）的金属粒度改善剂及精炼助熔剂，做铝和镁合金铸造时的砂粒剂，用于电化学处理，以及用作化学试剂。

5.3.2.　过渡金属和其它重金属的氟硼酸盐

5.3.2.1.　氟硼酸铜（Ⅱ）

(1) 性质　氟硼酸铜 [38465-60-0]，$Cu(BF_4)_2$，分子量237.15。固体氟硼酸铜是一种光亮蓝色针状结晶，具有吸湿性，极易溶于水，一般以40～45%溶液做为商品出售。它微溶于乙醇。氟硼酸铜容易形成水或氨的络合物，制备无水盐十分困难。较典型的水合物为四水物和六水物，该化合物的结合形式为水合铜氟硼酸盐 $[Cu(H_2O)_4](BF_4)_2$。也存在一水合物 $Cu(BF_4)_2 \cdot H_2O$ [26916-34-7]，它是无色晶体。六水氟硼酸铜密度为2.175g/cm³，将其加热至40℃可分解为 BF_3、CuF_2 和 H_2O，在室温和真空条件下则能脱水为四水物。四水物和一水物都有强吸湿性，只有长时间用 P_2O_5 干燥时，才能脱出结晶水。

(2) 生产方法　制造氟硼酸铜用氟硼酸与碱式碳酸铜或氧化铜合成；或者用硫酸铜与氟硼酸钡水溶液反应后将清液蒸浓而得。前者反应式为：

$$4HBF_4 + Cu_2(OH)_2CO_3 \longrightarrow 2Cu(BF_4)_2 + CO_2\uparrow + 3H_2O$$

其工艺过程是：将210kg的 HBF_4（40%）置反应器中，加入碱式碳酸铜63～65kg，反应后过滤除去杂质，即得成品。每吨氟硼酸铜商品消耗氟硼酸（40% HBF_4）0.875t，碱式碳酸铜（50%Cu）0.262t。

(3) 规格与分析方法　武汉市长江化工厂企业标准为：

铜含量 (Cu)，%	≥12
游离氟硼酸 (HBF_4)，%	≤0.7
游离硼酸 (H_3BO_3)，%	≤1.0
氯化物 (Cl^-)，%	≤0.0002
铁 (Fe)，%	≤0.003
硫酸盐 (SO_4^{2-})，%	≤0.01

日本森田化学工业公司产品规格[5.38]为：

指标名称	控制值	典型值	
		N型①	A型②
$Cu(BF_4)_2$，%	≥45.0	45.5	45.5
HF，%	≤3.0		
H_3BO_3，%	≤3.0	1.36	1.6
Pb，%			0.3
HBF_4，%		2.46	2.6
密度(25℃)，g/cm³	1.52～1.53		

① 供镀铜用（电缆、照相凹版印刷辊筒）。

② 供锡-铅-铜三元合金电镀（轴承）。

采用电解法或硫代硫酸钠容量法测定铜[5.39]。

(4) 用途　氟硼酸铜是铜和铜合金电镀液的主要组分，用于印染和照相印刷辊筒的电镀。与其它电镀电解质相比，它具有特别优良的电镀性能。电流密度比任何其它电镀电解质所使用的电流密度高，而且阴阳极的电流效率都接近100%[5.40]。电镀产品外表光滑良好，摩擦后光泽度更高，而且镀层硬度高，强度大。由于氟硼酸铜的溶解度高，在贮槽和设备中不会析出结晶，电镀工艺容易控制。

5.3.2.2.　氟硼酸铅（Ⅱ）

(1) 性质　氟硼酸铅 [13814-96-5]，$Pb(BF_4)_2$，分子量380.85。电镀用的氟硼酸铅溶液为无色或接近无色的清亮透明液体，无臭，不挥发。商品浓度约50%的相对密度为1.7～1.74。

(2) 生产方法

a. 电解法　以铅片做阳极，在含有42%的氟硼酸和3%硼酸的电解液中，在电槽温度38℃下进行电解，便可制得氟硼酸铅溶液成品[5.42]。

b. 化学法　用氧化铅或碳酸铅与氟硼酸作用制取。

$$PbO+2HBF_4 \longrightarrow Pb(BF_4)_2+H_2O$$

化学法的工艺过程是：在反应罐中首先加入制备好的氟硼酸，在搅拌下慢慢加入氧化铅，经过滤除去不溶性杂质即得到氟硼酸铅溶液成品。每吨氟硼酸铅商品消耗氟硼酸（40% HBF_4）0.7t，氧化铅0.4t。

（3）规格与分析方法　武汉市长江化工厂企业标准：

铅含量（Pb），%	≥28
游离氟硼酸，%	≤2
游离硼酸，%	0.6～3
铁（Fe），%	≤0.1
硅（SiO_2），%	≤1.0

日本森田化学工业公司用于低温焊及电镀的产品规格[5.44]：

指标名称	控制值	典型值
含量[$Pb(BF_4)_2$]，%	≥45.0	45.5
HF，%	≤3.0	
H_3BO_3，%	≤3.0	1.8
HBF_4，%	1.5	
密度，kg/L	1.66～1.67	

采用EDTA络合滴定测定铅[5.43]。

（4）用途　用于印刷线路的铅锡合金电镀及铅低温焊接。

5.3.2.3.　氟硼酸亚锡

（1）性质　氟硼酸亚锡［13814-97-6］，$Sn(BF_4)_2$，分子量292.22。固态物为白色$Sn(BF_4)_2 \cdot xH_2O$晶体，纯品呈微碱性。商品为无色透明水溶液，当含一定量游离酸时呈酸性。长期暴露在空气中易氧化。$Sn(BF_4)_2 \cdot SnF_2 \cdot 5H_2O$可由溶液中结晶出来。

（2）生产方法

1. 电解法　与氟硼酸铅相同。

2. 金属锡还原氟硼酸铜法　反应式为：

$$Sn+Cu(BF_4)_2 \longrightarrow Sn(BF_4)_2+Cu\downarrow$$

3. 金属锡或氧化亚锡同氟硼酸反应：

$$Sn+2HBF_4 \longrightarrow Sn(BF_4)_2+H_2\uparrow$$

$$SnO+2HBF_4 \longrightarrow Sn(BF_4)_2+H_2O$$

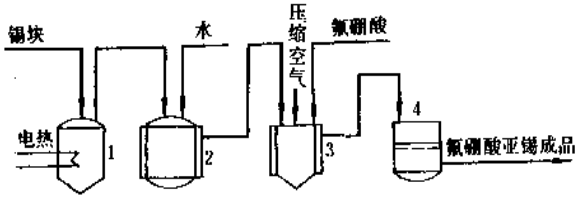


图5.4　氟硼酸与金属锡制取氟硼酸亚锡工艺流程图
1—熔融炉；2—冷却器；3—反应器；4—过滤器

熔融的锡鞭冷后形成的锡片具有强烈的反应活性，同氟硼酸作用便可得到氟硼酸亚锡。其工艺过程是：首先把锡锭切割成小块，在电炉上熔融，然后倒入冷水中凝成锡片，捞出置于反应器中。再加入氟硼酸，在压缩空气搅拌下反应，将反应液过滤除去杂质后便得成品。其工艺流程如图5.4所示。每吨氟硼酸亚锡商品消耗金属锡（99%）0.25t，氟硼酸（40% HBF_4）1.0t。

（3）规格与分析方法　武汉市长江化工厂企业标准：

锡含量（Sn^{2+}），%	≥20.3
（Sn^{4+}），%	≤0.8
游离氟硼酸，%	≤3
游离硼酸，%	≤2.5
铁（Fe），%	≤0.005
氯（Cl^-），%	≤0.005
硫酸盐（SO_4^{2-}），%	≤0.3

日本森田化学工业公司产品规格[5.44]：

指标名称	控制值	典型值	
		N型	A型
$Sn(BF_4)_2$，%	≥45.0	45.2	45.3
HF，%	≤3.0		
H_3BO_3，%	≤3.0	2.0	2.3
Pb，%			0.3
HBF_4，%		0.5	1.9
密度，g/cm³	1.56～1.57		

采用碘量法测定锡[5.45]。

（4）用途　主要用于铜丝的高速镀锡以及锡和锡合金的电镀浴。

5.3.2.4.　氟硼酸锌

（1）性质　氟硼酸锌［13826-88-5］，$Zn(BF_4)_2$，分子量239.15，通常含有二个、四个或六个分子的结晶水，六水物系白色结晶，易潮解，能溶于水及醇，相对密度2.120，60℃时失去结晶水。它能生成类似水合物的氨合物，如$[Zn(NH_3)_4](BF_4)_2$[5.46]。这种络合物不耐热，容易可逆地分解成氟化锌、氨、氟硼酸铵和氨合氟化硼。氟硼酸锌水溶液有刺激性和腐蚀性。

（2）生产方法　一般用氟硼酸和碳酸锌、碱式碳酸锌、氧化锌或金属锌反应而制得。和碳酸锌的反应[5.47]式为：

$$2HBF_4+ZnCO_3 \longrightarrow Zn(BF_4)_2+CO_2\uparrow+H_2O$$

工艺过程是：在氟化釜中用40%HF溶液和硼酸制备氟硼酸，然后将其移入反应罐，在搅拌下加入碳酸锌，pH值控制到3～4，过滤除去杂质，再将溶液于60～70℃下减压蒸浓，析出的结晶干燥后即得成品。其工艺流程

见图 5.5 所示。每吨氟硼酸锌消耗 40%氢氟酸 2.24t，99%硼酸 0.68t，95%碳酸锌 0.67t。

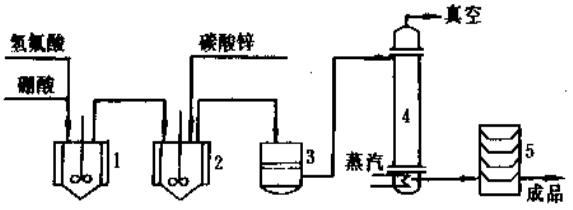


图 5.5　氟硼酸碳酸锌法制取氟硼酸锌工艺流程图
1—氟化釜；2—反应罐；3—过滤器；
4—蒸发器；5—干燥室

（3）规格与分析方法　辽宁省化工研究院实验厂企业标准：

氟硼酸锌[$Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$]，%	97
硅酸盐（SiO_2），%	0.04
铁（Fe），%	0.01

英国电镀用氟硼酸锌溶液产品标准（BS 2657—74）[5.48]为：

锌含量（Zn^{2+}），g/L	200
游离氟硼酸（HBF_4），g/L	20
游离硼酸（H_3BO_3），g/L	60
铅（Pb），g/L	≤0.5
铜（Cu），g/L	≤0.5
铁（Fe），g/L	≤1.0
硫酸盐（SO_4^{2-}），g/L	≤5.0
二氧化硅（SiO_2），g/L	≤10.0

采用 EDTA 络合滴定测定锌[5.48]。

（4）用途　在耐洗和耐磨纺织品整理中用作树脂固化剂。还用作某些合成树脂生产的催化剂、阻燃剂和电镀液组分。

5.3.2.5.　其它几种金属氟硼酸盐　除了前面已经叙述的品种以外，还有一些氟硼酸盐也比较重要，其品名和主要物性见表 5.9。

表 5.9 中所列出的氟硼酸盐大部分可采用通常的氟硼酸盐制法进行生产。贵重的氟硼酸银是将三氟化硼气体通入悬浮有氟化银的乙基苯、硝基甲烷或戊烷中而制得，或者用硼酸银与氟硼酸钠或三氟化溴反应得到。

氟硼酸银和氟硼酸镍主要用于电镀及有机合成工业的催化剂，并用作化学试剂。氟硼酸镉用在高强度钢的氰化物电镀液以防止发生氢脆现象，还可用于有色金属焊剂。氟硼酸钴主要用于电镀液组分。

5.3.3.　四氟硼酸亚硝酰

四氟硼酸亚硝酰［14635-75-7］，$NOBF_4$，又称四氟硼酸亚硝基鎓盐，分子量 116.81。它是无色结晶，有双折射折光性的片状物质，有吸湿性，能被水分解放出氮的氧化物，密度（25℃）2.185g/cm³。在室温下与氟硼酸铵（NH_4BF_4）是同晶型的，为正交晶系。在晶体中亚硝基鎓离子是球面对称性的。它能还原高锰酸钾及氧化碘化钾，加热时能升华。在气相时 $NOBF_4$ 可溶于浓硫酸或三氟化溴中，但不溶于氯化亚硝酰。它的硝基甲烷溶液显示出一个强电解质的特征性电导率。它和芳香胺盐酸盐作用产生四氟硼酸重氮盐，与脂肪族单烷基胺作用生成四氟硼酸单烷基铵盐，与脂肪族仲胺作用得到亚硝基胺与四氟硼酸烷基仲胺盐。与醇作用则得到亚硝基酯[5.2.5.27]。

四氟硼酸亚硝酰可由三氧化二氮通入浓的氟硼酸中制得[5.50]，其反应式为：

表 5.9　几种金属氟硼酸盐的物理性质[5.49]

名　称	分 子 式	CAS 登录号	颜　色	相对密度	溶解性能	其　它
氟硼酸锰（Ⅱ）	$Mn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$	[26044-57-5]	桃红色	1.982	溶于水、乙醇	
氟硼酸铁（Ⅱ）	$Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$	[13877-16-2]	浅绿色	2.038	溶于水、乙醇	
氟硼酸钴（Ⅱ）	$Co(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$	[15684-35-2]	红色	2.081	溶于水、醇	
氟硼酸镍	$Ni(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$	[14708-14-6]	绿色	2.136	溶于水、醇	
氟硼酸银	$AgBF_4 \cdot H_2O$	[72259-11-1]	无色		溶于水、苯、醚，稍溶于醇	200℃分解，遇光敏感
氟硼酸镉	$Cd(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$	[27860-84-0]	白色	2.292	溶于水、醇	
氟硼酸铟	$In(BF_4)_3 \cdot xH_2O$	[27765-48-6]	无色		溶于水	
氟硼酸铊	$TlBF_4 \cdot H_2O$	[72259-12-2]	无色		溶于水	斜方形 a=0.947nm b=0.581nm c=0.740nm 遇光敏感

$$2HBF_4+N_2O_3 \longrightarrow 2NOBF_4+H_2O$$

在用四氧化二氮作原料时其产率可达90～92%。其它的制法有：三氟化溴与悬浮在氟化亚硝酰中的氧化硼作用，以及三氟化硼与液氨中的氟化亚磺酸亚硝基镓盐($NO^+SO_2F^-$)作用[5.50]。

四氟硼酸亚硝酰是有机化学中极有用的化学试剂，它是一种强氧化剂和氟化剂，还可用以制造NOF[5.50]。

干燥的$NOBF_4$不腐蚀玻璃，可贮存在玻璃容器中[5.51]。

5.4. 铝的氟化物

铝的氟化合物有一氟化铝[13595-82-9]AlF、二氟化铝[13569-23-8]AlF_2、三氟化铝[7784-18-1]AlF_3及一系列氟铝酸盐。三种氟化铝中最重要的三氟化铝是唯一有商品生产的品种，通称氟化铝，它除无水物外还有一水三氟化铝[13462-92-5]$AlF_3 \cdot H_2O$、三水三氟化铝[15098-87-0]$AlF_3 \cdot 3H_2O$、九水三氟化铝[15098-89-2]$AlF_3 \cdot 9H_2O$和六氟化二铝[17949-86-9]Al_2F_6。氟铝酸盐特别是其中的冰晶石在工业上具有特别重要的地位，将在本章中另辟专节叙述。

氟化铝及氟铝酸盐约95%用于电解铝，其含氟原料主要是由萤石制得的氢氟酸，但在1975年至1981年期间已有20～25%由湿法磷酸生产和氟化氢生产中副产的氟硅酸制得。这一比例由于下述原因今后还将进一步扩大。

1. 在80年代中期只有不到一半的湿法磷酸生产系统配备有回收氟硅酸的装置，而且仅回收了废气中含氟总量的1/5，增加回收量的潜力还很大。

2. 氟硅酸回收容易，且等量氟的成本比氢氟酸低。

3. 在全球范围内，磷矿资源中含氟总量为萤石总储量中含氟的若干倍。

4. 环境保护部门要求炼铝工业严格控制工业废渣废气的含氟量，促使工厂加强回收、降低消耗，在增产的同时却减少了对氟的总需求量。

5.4.1. 三氟化铝

5.4.1.1. 性质 AlF_3分子量83.98，为白色立方晶体或粉末。通常形成菱面体。顶角为88°49′。其空间群为$R32D_3^3$，每一单元晶胞有二个AlF_3。晶格常数为：$a_0=0.504nm$，$\alpha=58°31'$。Al原子与6个F原子在不完全均匀分布的八角对称系中等距分布。三个Al－F键长为0.170nm，三个为0.189nm，F－F键长则为0.253nm。Al_2F_6八面体由键长为0.351nm的Al—Al键垂直连接，形成比其它卤化物熔点高的大分子。晶格之间充满H_2O分子，形成稳定性高的$AlF_3 \cdot H_2O$。在大气压下AlF_3无液态，由固体直接升华。蒸气为单分子，但在转化温度下约有0.109分子份数的二聚物Al_2F_6存在。AlF_3分子具有F－Al－F键角120°，Al—F键长0.163nm的平面对称特性。AlF_3的物性数据如下：

升华温度，℃	1278
升华热(25℃)，kJ/mol	300
转化温度，℃	455
转化热(455℃)，kJ/mol	0.667
蒸气压(1000℃)，Pa	920
密度，g/cm³	3.10
水中溶解度(25℃)，g/L	4.1
介电常数	6
摩尔热容，J/(mol·K)	
α型结晶 (25℃)	74.85
β型结晶 (1000℃)	100.5
生成热 (α型，25℃)，kJ/mol	−1505
生成自由能 (25℃)，kJ/mol	−1426～−1431
离解热 (气态)，kJ/mol	−108.8
磁化率 (302K)	-13.4×10^{-6}

含不同结晶水的三氟化铝在不同温度下水中的溶解度见表5.10。

表5.10 AlF_3在水中的溶解度（无水物g/100g饱和溶液）

固相化合物	温度，℃						
	0	10	20	25	30	75	100
$AlF_3 \cdot 3H_2O$	0.25	0.28		0.50		0.88	1.64
$AlF_3 \cdot 9H_2O$	0.97	2.81		5.10			
$AlF_3 \cdot \frac{7}{2}H_2O$ (α)	0.56	0.56		0.71		1.27	1.72
$AlF_3 \cdot \frac{7}{2}H_2O$ (β)	2.62	2.31		2.70		7.11	
$AlF_3 \cdot \frac{5}{2}H_2O$	0.128		0.499		0.61	1.32 (66℃)	2.41 (102℃)
$AlF_3 \cdot H_2O$				0.55			

用干法制得的无水 AlF_3 实际上不溶于水。结晶 AlF_3 只微溶于水和有机溶剂，也难溶于弱酸、碱溶液。它在不同浓度氢氟酸中的溶解度如表 5.11。

表 5.11　AlF_3 在 25℃的氢氟酸中的溶解度

HF 浓度，%	溶解度，g AlF_3/100g 溶液
0	0.41
10	5.4
20	13.2
30	13.7
40	15.0
50	8.0
60	4.2
65	2.8

AlF_3 在浓硫酸中缓慢溶解，同时放出氟化氢气，在强碱液中生成铝酸盐。AlF_3 可与熔融碱反应生成碱金属氟化物和铝酸盐。

AlF_3 可生成多种结晶水合物：$AlF_3 \cdot 3H_2O$，$AlF_3 \cdot 9H_2O$，$AlF_3 \cdot 3.5H_2O$，$AlF_3 \cdot H_2O$，$AlF_3 \cdot 0.5H_2O$。AlF_3 脱水程度愈高，它的吸湿性愈小。三水合物存在可溶的介稳态（β）及稍溶的（α）态。铝与氢氟酸水溶液在低于 25℃下反应即可制得 α 型 $AlF_3 \cdot 3H_2O$。它在潮湿状态下保存时缓慢地，不可逆地转变为 β 型。β 型结晶（四角形，密度 2.09g/cm³）可在 100℃下由水溶液直接结晶制得。$AlF_3 \cdot H_2O$ 为一种稀有的矿物，称为氟铝矿（Fluelite），是正方体结晶，莫氏硬度 3，密度 2.17g/cm³，折射率 1.47～1.51。

三氟化铝过饱和溶液的稳定性是一种异常现象。当无固相物存在时，它由 100℃骤冷至 20℃可在浓度接近 200g/L 的情况下保存数小时。其稳定性随 HF 和 AlF_3 的含量而变。

三氟化铝在氢氟酸中的溶解度可能与 $AlF_3 \cdot 3HF$（或 AlF_6^{3-} 离子）的存在有关。在温度 25℃、HF 浓度接近 39%时，溶解度最大值超过 17%（重量）。

三氟化铝在蒸汽中加热至 250℃以上发生部分水解：

$$2AlF_3 + 3H_2O \longrightarrow 6HF + Al_2O_3$$

对于 $AlF_3 \cdot 3H_2O$ 的脱水，要求避免分解时，其干燥和煅烧条件必须选择适当。常用的条件是：先在 200℃以下将水分降至约 10%，随后在 700℃迅速脱出全部残余水分。

5.4.1.2.　生产方法　中国在工业上应用的方法主要有氢氟酸——湿法、氟化氢——干法和氟硅酸直接法。方法的选择主要取决于氟资源的利用率、产品质量及所采取工艺的经济性。

（1）氢氟酸——湿法[5.52]　将制酸级萤石与浓硫酸在转窑内反应生成的氟化氢（含少量四氟化硅）用水吸收得含 25～28%（重量）的氢氟酸，其中含 0.15～0.8%（重量）的氟硅酸。用蒸汽加热至 50～60℃后，在不断搅拌下于 20 分钟内迅速加入相对密度为 1.42～1.50 的氢氧化铝料浆，反应制得氟化铝过饱和溶液，控制溶液最终酸度保持在 3～7g/L。经自然冷却，析出结晶后，立即过滤，得约含 22%游离水的三水氟化铝滤饼。用气流干燥于 550～600℃干燥脱水，包装得产品。该法采用一次干燥脱水工艺，部分产品水解，产品质量低（但无碍于电解铝使用），设备腐蚀严重。

（2）氟化氢——干法[5.53]　氢氧化铝与无水氟化氢在高温条件下制取氟化铝，其反应式如下：

$$Al(OH)_3 + 3HF \longrightarrow AlF_3 + 3H_2O$$

将含 12%水分的氢氧化铝滤饼经干燥送入氢氧化铝料仓，称量后再加入双层沸腾床反应器的上部。无水氟化氢用蒸汽间接加热气化并过热后，由底部通入沸腾床反应器。氢氧化铝在反应器上部于 350～400℃下焙烧脱去结晶水，并部分氟化，三氟化铝的含量从塔顶到塔底逐渐增加，最后于 500～600℃在反应器底部全部生成三氟化铝，经过滚筒冷却后得产品。反应中，将燃烧器燃烧出来的高温烟气从反应器的下部通入，帮助料层沸腾，并提供维持反应温度的热源。反应器排出的废气中含有氮气、水蒸气、二氧化碳气以及未反应的氟化氢气体，可在吸收塔中用水吸收氟化氢成为浓度 26%的氢氟酸。

近年来又发展了更为经济的改进方法[5.54]，如图 5.6 所示。该流程以现场制造氟化氢取代了原来的气化工序。在混捏机中于 100～120℃下，将制酸级萤石与 20%发烟硫酸和 98%硫酸的混酸预反应 30%后，送入转窑，于 160～200℃温度下反应完全，氟化氢气体经净化后，送入沸腾床反应器底部。

该法对氟化氢的利用率高，氟化铝产品质量好，其能耗仅为传统湿法的 50%。

中国湖南湘乡铝厂已从瑞士 Buss 公司引进该法技术，装置能力 15kt/a，合同规定于 1992 年建成投产。

（3）氟硅酸直接法[5.54,5.55]　生产氟化铝的主要原料是磷肥厂副产回收的氟硅酸溶液（含 H_2SiF_6 15%，P_2O_5 < 0.25g/L）和氢氧化铝（Al_2O_3 干基≥64%）。将氟硅酸溶液加热至 78～80℃，然后在反应器中与氢氧化铝在 100℃下反应，生成氟化铝，反应式如下：

$$H_2SiF_6 + 2Al(OH)_3 \longrightarrow 2AlF_3 + SiO_2 + 4H_2O$$

反应完成后，在水平带式过滤机上分离除去二氧化硅。滤液进入结晶槽，在 90℃保温 3～4 小时，即得 $AlF_3 \cdot 3H_2O$ 结晶，过滤分离后得 $AlF_3 \cdot 3H_2O$ 滤饼。经计

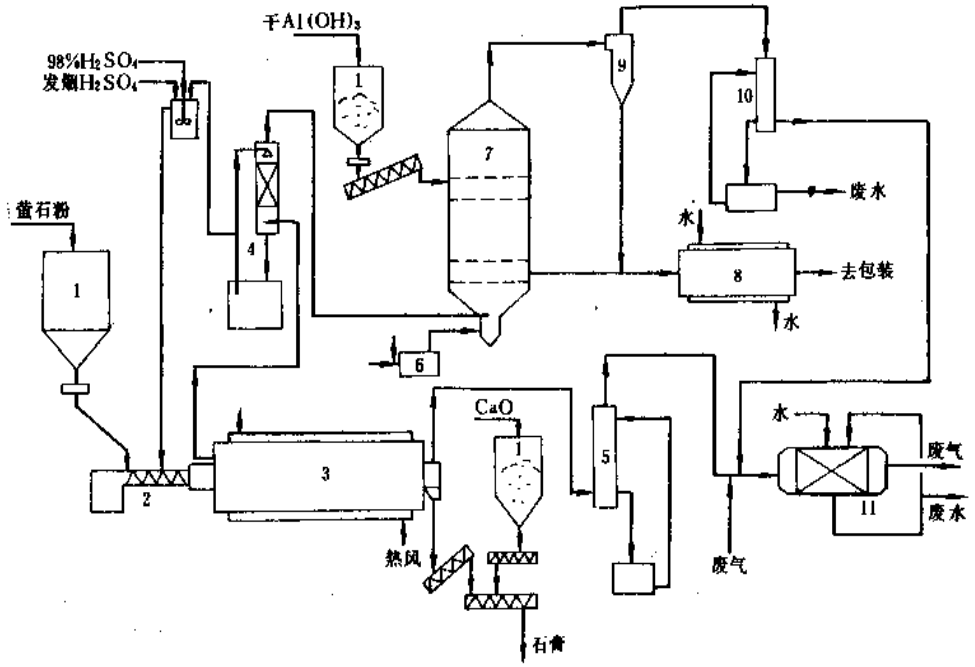


图 5.6 改进的氟化氢干法制氟化铝流程图

1—料仓；2—预反应器；3—回转窑；4—净化系统；5—紧急吸收系统；6—燃烧器；7—反应器；8—AlF₃冷却器；9—收尘器；10—冷凝器；11—洗涤器

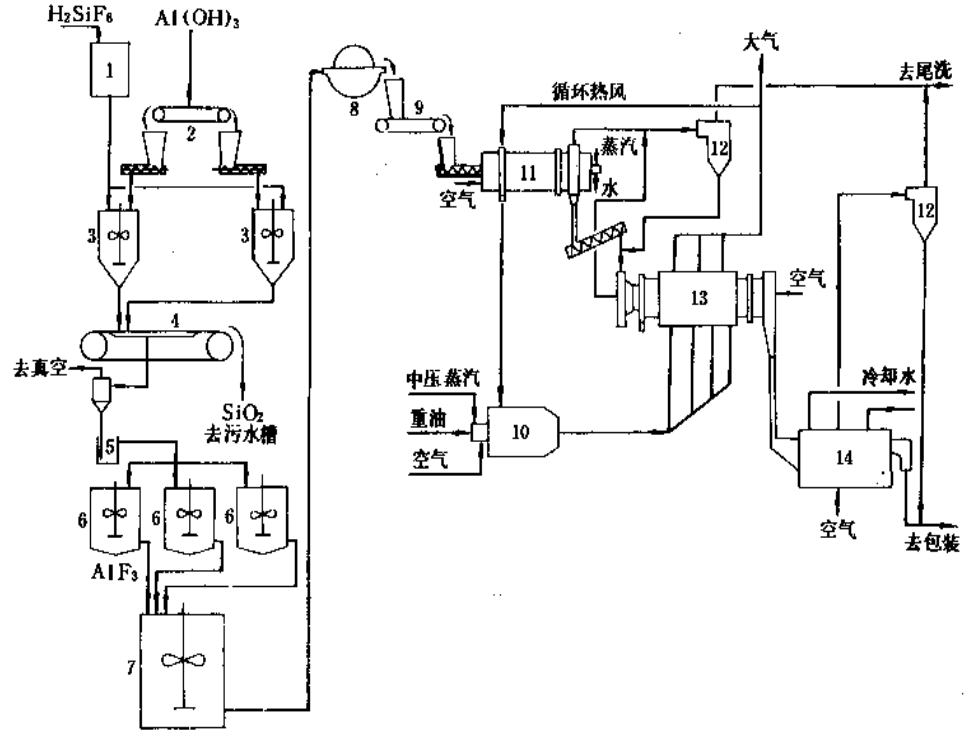


图 5.7 氟硅酸直接法制氟化铝流程图

1—计量槽；2—双向皮带；3—反应器；4—带式过滤机；5—收集槽；6—结晶槽；7—缓冲槽；8—过滤机；9—加料秤；10—燃烧炉；11—干燥器；12—除尘器；13—煅烧炉；14—流化床冷却器

量后由螺旋输送器送入干燥器内进行干燥，脱去全部吸附水和大部分结晶水后，由出口漏斗排出，再经螺旋输送器送入间接式煅烧炉，加热至600～650℃，脱去残存的结晶水后，氟化铝从出口排出进入流化床冷却器，将其冷却至80℃，包装即得产品氟化铝。流程示意图如图5.7。

江西贵溪化肥厂已从法国 Aluminium Pechiney 引进该技术，装置能力 6kt/a，已于 1991 年 10 月建成投产。

在国外还有氟硅酸间接法，通过氟化铵与铵冰晶石作为中间产物制取氟化铝。间接法因为要循环使用 NH_4F 或 NH_3，所以流程比较复杂，但容易清除氟硅酸中对炼铝特别有害的杂质 P_2O_5，是其特点。该法工艺可阅文献[5.56，5.57]。

此外，还有三氯化铝转化法[5.58,5.59]和氟硼酸循环法[5.60]都有专利文献报道。

随着环境保护工作的加强，铝电解槽逸出废气回收制取氟化铝也得到了发展。从老式电解槽废气的湿法回收到新型自动电解槽废气的干法回收在技术上也有了很大的进步。

5.4.1.3.　规格与分析方法　根据中国标准 GB 5690—85，对三氟化铝的化学成分规定如表 5.12 所示（干基）。

表 5.12　三氟化铝的化学成分

化学成分	一级	二级
F，%≥	61	60
Al，%≥	30	30
Na，%≤	4	5
$SiO_2+Fe_2O_3$，%≤	0.40	0.50
SO_4^{2-}，%≤	1.2	1.5
P_2O_5，%≤	0.05	0.05
H_2O，%≤	7.0	7.5

该品采用的分析方法为：

GB 8156.1—87　重量法测定湿存水量

GB 8156.2—87　电量法测定水分含量

GB 8156.3—87　蒸馏-硝酸钍容量法测定氟量

GB 8156.4—87　EDTA 容量法测定铝量

GB 8156.5—87　火焰光度法测定钠量

GB 8156.6—87　钼蓝光度法测定硅量

GB 8156.7—87　邻二氮杂菲光度法测定铁量

GB 8156.8—87　硫酸钡重量法测定硫酸根量

GB 8156.9—87　钼蓝光度法测定磷量

5.4.1.4.　经济概况　三氟化铝为万吨级产品，主要用于电解铝。由于炼铝工业氟回收量的增加和氟化物消耗降低，三氟化铝需求量的增加比铝生产的增长要慢，近年来三氟化铝的生产呈下降趋势。若氟化物法生产铝得到推广使用则三氟化铝的需求量更将大幅度减少。美国产量最大的一年是 1974 年，生产了 154kt。其后产量逐渐减少，1980 年生产了 135kt，1981 年生产了 129kt，1982 年生产了 76kt。到 1985 年只剩两个公司，生产能力为 86kt。同年，西欧有 6 个公司生产，生产能力大于 165kt。1984 年约生产 100kt，消费 80kt。日本有 6 个公司生产，1984 年生产 48kt，近几年也呈下降趋势。有报道，1980 年全世界产量为 560kt，1985 年产量只有 435kt。

中国氟化铝生产规模超过万吨，生产企业 20 多家，其中湖南湘乡铝厂、甘肃省白银市氟化盐厂规模较大。

5.4.1.5.　毒性与安全　三氟化铝微溶于水和体液。其毒性比其它许多无机氟化物小。豚鼠口服 600 mg/kg即可致死。工作环境的最大限值为 8mg/m³。

5.4.1.6.　用途　三氟化铝 95%以上用于铝的还原熔融电解，用作添加剂和电解铝的再精制。它还用于光学、激光、电导玻璃配料，低温釉和搪瓷及陶瓷电阻中。用于发酵过程中催化组份抑制剂，用作铸造、熔焊、铜焊，热焊的助熔剂，以及制造硅酸铝纤维。

5.4.2.　一氟化铝和二氟化铝

一氟化铝 [13595-82-9] 分子式为 $(AlF)_x$，仅能以气体状态存在，由 BF_3 与铝在 800～1000℃时（在真空中温度为 650～700℃）反应生成，冷凝时分解为铝及三氟化铝。

$$3(AlF)_x \longrightarrow 2xAl + xAlF_3$$

一氟化铝的有效蒸气压仅在三氟化物与还原剂（例如金属铝或镁）一起加热或在熔盐混合物电解中与阴极接触时才能测出。

一氟化铝在 25℃时的生成热为－264kJ/mol，生成自由能为－290kJ/mol。

二氟化铝 [13569-23-8] 只能在铝及其氟化物处于高温平衡状态时测出[5.61]。AlF_2 的生成热估计为－688 kJ/mol，其分子结构数据为：键角 120°，Al－F 键长 0.165nm。

5.5.　氟铝酸盐和冰晶石

已知有许多由氟及铝结合成阴离子的化合物。最常见的一种为六氟铝酸盐 (M_3AlF_6) 八面体。铝及氟组成的氟铝酸盐结构式可写成 $xAlF_3 \cdot yMF$，其中 $1 \leqslant x \leqslant 3$，$1 \leqslant y \leqslant 5$，M 代表碱金属或碱土金属。

冰晶石 $AlF_3 \cdot 3NaF$ 及锥冰晶石 $3AlF_3 \cdot 5NaF$ 为两种主要天然矿物，但其每年的开采量不超过 50kt。自然界有钠及其它阳离子，例如 Ca、Mg、Li、K、Sr、NH_4 或两者结合的氟铝酸盐。在氟铝酸根中也存在局部被氧及 OH 基取代的情况。

重要的合成氟铝酸盐有钠冰晶石及中间产物铵冰晶

石 $AlF_3 \cdot 3NH_4F$ 等。

冰晶石是最重要的氟铝酸盐，是炼铝的重要原料。天然矿物为恒定的 $3NaF \cdot AlF_3$ 结构组成，而合成的冰晶石经常氟化钠不足（<3.0）。各种天然的氟铝酸盐化学组成列于表 5.13。

表 5.13 天然氟铝酸盐的化学组成

矿物名称	CAS 登录号	组 成
冰晶石	[15096-52-2]	Na_3AlF_6
锥冰晶石	[1302-84-7]	$Na_5Al_3F_{14}$
锂冰晶石	[15491-07-3]	$Na_3Li_3(AlF_6)_2$
方霜晶石	[16970-11-9]	$NaCaAlF_6 \cdot H_2O$
氟钠镁铝石	[12199-10-9]	$Na_{2-x}(Al_{2-x},Mg_x)(F,OH)_6 \cdot yH_2O$
水铝氟石	[12420-95-0]	$CaAl_2(F,OH)_8$
氟铝钠锶石	[12004-61-4]	$NaSr_3Al_3F_{16}$
韦伯石	[12423-93-7]	Na_2MgAlF_7
钙铝氟石	[12415-96-2]	$CaAl(F,OH)_5 \cdot H_2O$
霜晶石	[15489-46-0]	$NaCaAlF_6 \cdot H_2O$

在格陵兰 Ivigtut 的矿床估计储量为 2Mt 以上。其为粗糙的蛋形物分散粒状的集合体，带有 10～30%的其它矿物。按其丰度顺序排列为菱铁矿、石英、闪锌矿、方铅矿、黄铜矿、黄铁矿、萤石、丝锂云母，其它稀有氟铝酸盐也常有发现（见表 5.13）。此矿物称为冰晶石，意即如冰之石，其浸于水中与冰浸于水中的折射率相同。冰晶石为水热沉积矿。全世界仅此一处工业化开采。

以下的叙述均以冰晶石为主。

5.5.1. 物理化学性质

室温下，结晶冰晶石为单斜晶系，轴间夹角为 90°11′，与斜方对称体系稍有差别，外观近似立方体。其空间群为 P21/m，$a = 0.546nm$，$b = 0.561nm$，$c = 0.780nm$。纯晶无色，但受杂质影响常呈灰白色、淡黄色或淡红色，有时呈黑色。具有珍珠样光泽，其光泽透明脂润，条纹为白色。硬度低。温度升高时晶体发生转化，565℃时转化为正方体。转化热较小。其晶胞为每边长度 0.295nm 的立方体。空间群为 Fm3m。转化时伴随着密度和电导率的变化。冰晶石的物性数据如下：

分子量	209.94
熔点，℃	1012
转化温度，℃	
单斜至立方	565
第二转化点	880
液体蒸气压（1012℃），Pa	253
熔化热（1012℃），kJ/mol	107
蒸发热（1012℃），kJ/mol	225
转化热，kJ/mol	
单斜至立方（565℃）	8.21
第二级转化（880℃）	0.4
热容，J/（mol·K）	
单斜晶系（25℃）	215
立方晶系（560℃）	281
液体（1012℃）	395
熵（单斜晶系，25℃），J/（mol·K）	238
生成热（单斜晶系，25℃），kJ/mol	−3297
生成自由能（单斜晶系，25℃），kJ/mol	−3133
密度，g/cm^3	
单斜晶系（25℃）	2.97
立方晶系（X-射线数据，560℃）	2.77
固体（1012℃）	2.62
液体（1012℃）	2.087
硬度（莫氏）	2.5
折射率	
α型	1.3385
β型	1.3389
γ型	1.3396
电导率，S/cm	
液体（1012℃）	2.82
固体（400℃）	4.0×10^{-8}
液体粘度（1012℃），mPa·s	6.7
液体在空气中的表面张力（1012℃），mN/m	125
水中溶解度，g/100g	
25℃	0.042
100℃	0.135
水中活性产品常数（25℃）	1.46×10^{-34}

冰晶石为六氟铝酸 $H_3(AlF_6)$ 的配位化合物。冰晶石熔融液中配位离子 $(AlF_6)^{3-}$ 部分离解为 $(AlF_4)^{1-}$ 和 F^{1-}。这一离解过程可能在低于熔点时就已发生。这是由于冰晶石在温度低于熔点时其电导性高以及当熔化时电导率变化不大所致。

$NaF-AlF_3$ 体系中除了异元熔解的冰晶石 Na_3AlF_6 外，还有异元熔解的 $Na_5Al_3F_{14}$（$5NaF \cdot 3AlF_3$）和四氟铝酸钠 $NaAlF_4$。

$NaF-AlF_3-H_2O$ 体系中，25℃时存在两个固相——当 NaF 浓度小于 1.4%时是同元溶解的 $Na_{11}Al_4F_{23}$ 或 $3Na_3AlF_6 \cdot 2NaF \cdot AlF_3$，而当 NaF 浓度大于 1.4%时是异元溶解的冰晶石 Na_5AlF_6。

由水溶液中会析出冰晶石的水合晶体 $Na_3AlF_6 \cdot 0.5H_2O$ 和 $Na_5Al_3F_{14} \cdot H_2O$。要使这些水合晶体脱水须将其加热至 300℃。

由于生成固体溶液，因而在工业生产中由水溶液中制取分子式为 Na_3AlF_6 的冰晶石是可能的。此时冰晶石系数（即 NaF 与 AlF_3 的比值）最大约为 2.75～2.8。

熔融冰晶石溶解多种盐和氧化物，生成比其组分熔点低的溶液。比较典型的 $NaF-AlF_3$ 体系如图 5.8 所

示。

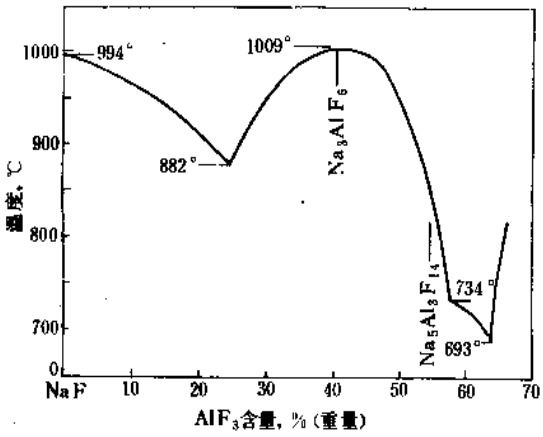


图 5.8　NaF-AlF_3 体系中液体曲线

冰晶石对氟化物和氧化物作为熔盐溶剂的作用列于表 5.14。

表 5.14　含冰晶石的最低熔点熔融物组成

添加组分	添加量，%（重量）	熔点，℃
Al_2O_3	10.5	962
Li_3AlF_6	62	710
CaF_2	25.8	945
ZrO_2	14	969
MgO	7.5	902
CaO	11.3	896
ZnO	2.4	974
CdO	6.0	971
TiO_2	4.0	970
BaF_2	62.5	835
PbF_2	40	730
长石	70	830
NaF Al_2O_3	34.0 12.0	870
CaF_2 Al_2O_3	23.0 17.7	867
CaF_2 AlF_3	37.8 6.2	675
SiO_2 Al_2O_3	17 50	约 800

液体冰晶石逸出的蒸气大部分是 $NaAlF_4$。在接近熔点时 Na_3AlF_6、NaF 及 $NaAlF_4$ 的蒸气压大约为 5∶1∶30。因而，液体冰晶石中的 AlF_3 能逐渐全部挥发掉，所以铝电解槽电解质的组成必须定期调整以维持其最佳工作状态。

液体冰晶石与湿空气接触失去 HF 并将其中的 AlF_3 消耗掉。

$$2Na_3AlF_6+3H_2O\longrightarrow 6NaF+6HF+Al_2O_3$$

热水解反应明显但转化并不完全，约只进行 60%。

正电性更大的金属与冰晶石在高温下反应生成铝及一氟化铝。用钠还原冰晶石曾于 1890 年形成 Netto 炼铝法。以镁还原冰晶石中的铝则是铝的二次精炼时除镁的现代方法。

25℃时冰晶石的溶解度小于三氟化铝，比氟化钠则小得更多。这再一次证明冰晶石的结构不是一般的复盐，并说明其溶液含有氟铝酸根离子 AlF_6^{3-}，此离子能进一步离解成氟铝之比更低的离子。冰晶石在水中的溶解度因加入氟化钠而急剧减小。加酸生成 HF_2^- 离子，加碱生成 AlO_2^- 离子，都会使溶解度增加。冰晶石非常易溶于铝盐或铁盐溶液中，但其机理尚不清楚。它在各种溶液中的溶解度见表 5.15。

表 5.15　冰晶石在某些溶液中的溶解度

溶　剂	溶解度，g/100g 溶剂
水（25℃）	0.042
5% $AlCl_3$（25℃）	5.8
5% $FeCl_3$（25℃）	2.5
1.5% HCl（20℃）	0.38
NaOH（热强碱）	完全溶解（按化学计算量）

冰晶石不自燃也不助燃。遇强酸或在高温时与水蒸气接触则易于放出 HF。

5.5.2.　生产方法

现在几乎所有的冰晶石都是合成的。其组成和性质与天然冰晶石完全相同，但其 NaF 与 AlF_3 之比一般稍低。工业上常用的生产方法有氟化氢法和氟硅酸法两大类。前者又分氟化氢——干法和氢氟酸——湿法。后者再分为氟硅酸——氟硅酸钠中间产物法及氟硅酸——氟化铵中间产物法。

（1）氢氟酸——湿法[5.62]　该法分两步，按如下反应式生成冰晶石：

$$Al(OH)_3+6HF\longrightarrow AlF_3\cdot 3HF+3H_2O$$

$$2(AlF_3\cdot 3HF)+3Na_2CO_3\longrightarrow 2Na_3AlF_6+3CO_2+3H_2O$$

用三个反应器串连生产。首先将氢氟酸加入到第一个反应器中，加入量为有效容积的 2/3，再用蒸汽加热至 80～85℃，在不断搅拌情况下，缓慢加入氢氧化铝料浆。

当酸度达到计算值时，将反应液由第一个反应器送入第二个反应器，在不断搅拌下加入碳酸钠溶液。当剩余酸度达到3～5g/L时，将反应液加温至90℃以上送入第三个反应器，继续在搅拌下加碳酸钠溶液，控制剩余酸度为0.5～1.5g/L。反应完成后，冰晶石悬浮液经盘式真空过滤机过滤，滤饼在转窑中干燥脱水，用水淋式冷却筒冷至60℃，即得成品。

(2) 氟化氢——干法[5.63] 将气态氟化氢在400～700℃和氢氧化铝反应生成氟铝酸，然后在720℃左右的高温下与纯碱反应，即得成品。其反应式如下：

$$6HF+Al(OH)_3 \longrightarrow H_3AlF_6+3H_2O$$
$$2H_3AlF_6+3Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na_3AlF_6+3CO_2+3H_2O$$

(3) 氟硅酸——氟化铵中间产物法[5.64] 此法先用氟硅酸和氨水制取氟化铵，然后再与硫酸铝和硫酸钠进行复分解反应生成冰晶石并副产硫酸铵。其反应式如下：

$$H_2SiF_6+6NH_4OH \longrightarrow 6NH_4F+SiO_2\downarrow+4H_2O$$
$$12NH_4F+Al_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2(NH_4)_3AlF_6+3(NH_4)_2SO_4$$
$$2(NH_4)_3AlF_6+3Na_2SO_4 \longrightarrow 2Na_3AlF_6+3(NH_4)_2SO_4$$

其工艺过程和操作条件大致为：将10～12%的氟硅酸溶液用17～18%的氨水中和，氨水的加入量以控制溶液的pH达到8.2～8.5为准。保持搅拌反应1小时，然后用压滤机分离生成的氟化铵溶液和硅酸。分离出的氟化铵清液用硫酸调节其pH到5.0～5.5后，送入冰晶石合成槽。加热至90～95℃保温15分钟，加入理论量95%的硫酸铝溶液并迅速升温至80～85℃，再加入理论量105%的硫酸钠溶液，保温搅拌反应45～60分钟，控制反应液的最终pH为3.0。经离心分离除去硫酸铵母液后，将含水20%左右的冰晶石于100～110℃下进行气流干燥，即得产品。

(4) 氟硅酸——氟硅酸钠中间产物法[5.65] 由磷肥厂含氟废气回收制得的氟硅酸钠，加适量水配制成含氟浓度在50g/L左右的溶液，于强烈搅拌下，缓缓加入氨水至pH8.5～9，此时硅胶完全析出。滤除硅胶，滤液中加入稀硫酸，调节pH值至5.5，加热至90℃以上，在不断搅拌下缓慢加入固体硫酸铝，反应半小时后，再加入净化的氟化钠溶液，继续搅拌1小时使反应完全。反应式如下：

$$Na_2SiF_6+4NH_4OH \longrightarrow 2NaF+4NH_4F+SiO_2\cdot xH_2O\downarrow$$
$$4NaF+8NH_4F+Al_2(SO_4)_3+2NaCl \longrightarrow 2Na_3AlF_6+3(NH_4)_2SO_4+2NH_4Cl$$

此时pH一般下降至1～2，再用氨水调节至3～4，冰晶石即沉淀析出。静置沉降后，用清水反复漂洗至pH为6～7。然后经离心分离、干燥即得产品。

另有改进的方法[5.66]，在50～70℃离心过滤除去硅胶后，滤液中加入铁盐以除去微量磷酸根和二氧化硅后，再与低于理论量的铝酸钠溶液反应，即可制得高纯合成冰晶石晶体。经真空过滤、洗涤、干燥后得产品。母液氨水循环使用。其反应式如下：

$$6NH_4F+Na_3AlO_3 \longrightarrow Na_3AlF_6+3NH_4OH+3NH_3$$

(5) 其它方法 在氟硅酸法一类中，还有以氟化钠和氟化铝为中间物的直接合成法[5.67]，分别用氟硅酸制取氟化钠和氟化铝的溶液，然后进行合成。前苏联乌拉尔化学科学研究所还开发了一种以氟硅酸铝为中间物的方法[5.68]。

此外，也曾有氟化氢钠法[5.69]、氟硼酸法[5.70]和碱熔法（中间物为氟化钠溶液）[5.71]的报道。

在电解铝生产中，还可以从电解废气和废电极中的含氟物回收制取冰晶石。

5.5.3. 规格与分析方法

根据中国标准GB 4291－84，对人造冰晶石的化学成分规定如表5.16所示（干基）。

表5.16 人造冰晶石的化学成分

化学成分	特 级	一 级	二 级
F，%≥	53	53	53
Al，%≥	13	13	13
Na，%≤	31	31	31
$SiO_2+Fe_2O_3$，%≤	0.25	0.40	0.50
SO_4^{2-}，%≤	0.8	1.2	1.5
P_2O_5，%≤	0.02	0.05	0.05
H_2O，%≤	0.5	0.8	1.3

本品所用分析方法为：

GB 8154.1—87 重量法测定湿存水量
GB 8154.2—87 电量法测定水分含量
GB 8154.3—87 蒸馏-硝酸钍容量法测定氟量
GB 8154.4—87 EDTA容量法测定铝量
GB 8154.5—87 原子吸收光度法测定钠量
GB 8154.6—87 钼蓝光度法测定硅量
GB 8154.7—87 邻二氮杂菲光度法测定铁量
GB 8154.8—87 硫酸钡重量法测定硫酸根量
GB 8154.9—87 磷钼蓝光度法测定磷量

5.5.4. 经济概况

据报道，1980年全世界生产了270kt合成冰晶石和97kt天然冰晶石，1985年分别下降到197kt和21kt。

日本1989年生产合成冰晶石20kt，进口17579t，出口637t。

中国也大量生产冰晶石，生产规模超过20kt。

5.5.5. 毒性与安全

虽然冰晶石在水中溶解度相当低，但胃液酸度足以使冰晶石溶解，与其它氟化物毒性相似。其对豚鼠的口服致死量为600mg/kg。阈浓度为88mg/m³。500mg剂量与成年兔眼睛接触24小时则产生红斑和引起浮肿。在许多情况下对昆虫的毒性相当高。合成冰晶石显示的生物活性比天然矿物大。

在温度300℃以上有水蒸气存在时，因水解放出HF而有危险性。

5.5.6. 用　途

在冶金工业方面，冰晶石主要用作氧化铝电解时的溶剂。还用于电解精炼纯铝，并能在熔炼杂铝时置换除镁。也用作焊条涂层和多种金属焊接加工时的助熔剂。

在玻璃工业中，因为冰晶石对硅、铝和钙的氧化物具有优良的溶解能力而成为一种高效助熔剂。又因它能与玻璃中的许多组分形成低熔点化合物，降低熔体粘度，便于玻璃熔融液澄清。用量达到10～15%后，还可制造乳白玻璃和不透明玻璃。

在陶瓷和搪瓷釉料中加入一定量的冰晶石可降低熔体的表面张力，改善延展性能。

以冰晶石作为砂轮的树脂粘接添加剂可使砂轮寿命延长，研磨速度加快。

作为胃毒性药剂，磨得极细的冰晶石粉可用于控制咀嚼类昆虫的危害，常用剂量对人畜无害，也不在食物链中积累。其对葡萄、柑桔、豆类、莴苣及其它蔬菜防治虫害有效。

冰晶石还用于制造人造石，用作盖面粒料组分；也用作烯烃聚合的催化剂；用于玻璃防反射涂层；用于激光镜面涂层；用作钢材的修边剂；用于自润滑轴承。

5.5.7. 其它氟铝酸盐

大多数金属和铵都能生成氟铝酸盐。铵冰晶石$AlF_3 \cdot 3NH_4F$是由H_2SiF_6生产冰晶石、三氟化铝或无水HF的中间物。其它常见的氟铝酸盐还有五氟铝酸铊[33897-68-6]Tl_2AlF_5和四氟铝酸钾[14484-69-6]$KAlF_4$。四氟铝酸钾熔点最高为575℃，组成为43～50%（摩尔）AlF_3和50～57%（摩尔）KF。其制法为氟铝酸水溶液与氢氧化钾水溶液反应，也可用另一种钾化合物代替部分氢氧化钾。

6. 碳族氟化合物

6.1. 氟化石墨

氟与无定形碳直接反应生成气态CF_4，在适当条件下也可生成固态C_2F或CF。氟与很纯的碳或石墨在高温下反应生成$(CF_x)_n$。这是一种非化学计量的化合物，其中$0<x<1.24$，n为大于1的整数，它们都是固态的氟碳化合物。其组成随反应温度及碳的结晶形态而变化。当组成不同时产物结构也不同，颜色亦为灰、白、黑不等，氟的含量较低，颜色较深。其中聚一氟化碳[poly (carbon monofluoride)]｜[11113-63-6]，$(CF)_n$和聚一氟化二碳[poly (dicarbon monofluoride)] [71183-38-5]，$CF_{0.5}$的结构是已知的。一般认为聚一氟化碳的结构如图6.1所示[6.1]。在$(CF)_n$的红外谱图上，在1215cm⁻¹处有宽的谱带，说明碳和氟之间为共价键。$(CF)_n$为白色粉状或云母状薄片，是在300～600℃时将石墨氟化而制得[6.2]。

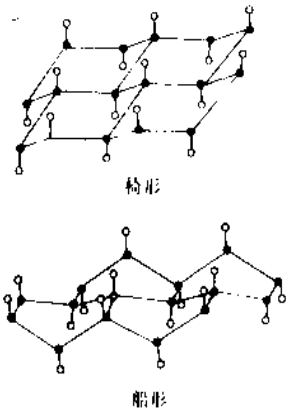


图6.1　聚一氟化碳的结构
●为C；○为F

氟化石墨很稳定，温度高于650℃时才分解，在400℃以下不与氢发生反应，在700℃以下基本不被空气氧化。氟化石墨的表面能很低，具有与石墨相似的润滑性质，且有憎水、憎油性，不被强酸和强碱腐蚀。氟化石墨中氟的含量增高，其电导率下降，$x>0.5$的氟碳化物为绝缘体。

$(CF)_n$常常用作高温下的固体润滑剂[6.3,6.4]。也可作锂原电池的阴极材料，但在$(CF)_n$中必须加炭黑或石墨以提高导电率。原电池需用非水溶液作电解质，如用$LiBF_4$或$LiClO_4$的丙烯碳酸酯或丁内酯溶液。这种电池目前应用很广，它们的工作电压是3.2V。能量强度为300Wh/kg，是常用的碳-锌电池的2～5倍。

石墨氟和某些金属氟化物（如LiF、AlF_3、MgF_2、CuF_2）形成的三元加合物的导电性高于石墨，因而可作为新的导电材料。

6.2. 硅的氟化合物

6.2.1. 四氟化硅

四氟化硅 [7783-61-1]，SiF_4，分子量104.09。

(1) 物理性质　在常温常压下SiF_4为无色气体，有

令人窒息的气味。在潮湿空气中迅速水解，溶于硝酸和乙醇。其蒸发曲线与升华曲线可用方程式（6.1）及方程式（6.2）表示[6.5]：

$$\lg P = -975.0T^{-1} + 10.578 \quad (6.1)$$

$$\lg P = -1346.2T^{-1} + 12.61 \quad (6.2)$$

式中 P——蒸气压力，Pa；

T——温度，℃。

其它主要物理性质见表 6.1[6.6]。

表 6.1 SiF_4 的主要物理性质

性　　质	数　值
沸点，℃	
175.7kPa	−90.2
223.8kPa	−86.8
密度，g/cm³	
气体（标准状况）	4.69×10^{-3}
液体（−80℃）	1.598
固体（−195℃）	2.145
临界常数	
临界温度，℃	−14.15
临界压力，MPa	3.713
热力学常数	
标准摩尔生成热 ΔHf，kJ/mol	−1614.94
标准摩尔生成自由能 ΔGf，kJ/mol	−1572.65
摩尔比热容 C_p，J/(mol·K)	73.64
摩尔标准熵 S^0，J/(mol·K)	282.49

（2）化学性质 SiF_4 是一种极稳定的化合物，它不被电火花分解，加热到800℃也不分解。它与许多非金属如碳、磷、碘以及锌、汞等几乎不起作用；与钠、钾在灼热下反应，形成相应的氟化物及氟硅酸盐的混合物。

四氟化硅的重要性质是与水或水蒸气发生水解反应；与水蒸气形成氢氟酸和二氧化硅，产生大量二氧化硅烟雾[6.7]：

$$SiF_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HF \quad \Delta H = 107.8kJ/mol$$

在水溶液中，最终的产物是氟硅酸和二氧化硅：

$$3SiF_4 + 2H_2O = 2H_2SiF_6 + SiO_2$$

碱和碳酸钠的稀溶液与 SiF_4 反应生成氟硅酸盐，例如：

$$3SiF_4 + 4NaOH = 2Na_2SiF_6 + SiO_2 + 2H_2O$$

若存在过量的碱，则进一步与氟硅酸钠反应，生成氟化物：

$$Na_2SiF_6 + 4NaOH = 6NaF + SiO_2 + 2H_2O$$

气态氨与 SiF_4 反应形成固态加合物 $SiF_4 \cdot NH_3$。胺类也有类似的反应[6.8]。

金属氧化物与 SiF_4 反应，生成二氧化硅和相应的金属氟化物或氟硅酸盐。

碱金属氟化物与四氟化硅作用时，则形成氟硅酸盐。

金属氯化物与 SiF_4 反应，氯与氟发生互换而生成相应的氯化物和氟化物[6.9]。

SiF_4 与某些有机化合物形成加成物，如与醇类[6.10]、尤其是与有机镁化合物（格利雅试剂）反应，形成烷基或芳香基甲硅烷氟化物。

（3）制取方法

a. 最早制备 SiF_4 是将硫酸与萤石矿作用，发生下面的反应：

$$2CaF_2 + 2H_2SO_4 + SiO_2 = SiF_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$$

目前国内所用的硫酸法，也是利用这一反应。将反应式所需比例的萤石矿粉和浓硫酸与过量的石英砂（SiO_2）混合，置玻璃烧瓶中，在沙浴上加热。所得 SiF_4，经过水冷凝和用干冰丙酮冷却的气体阱，除去杂质 HF。最后再将产品在密闭容器中升华或稍加压蒸馏纯化。产品可用钢瓶贮存。

b. 用二氧化硅与氢氟酸或氟硅酸或氟硅酸盐反应。

将氟化氢气体通入石英衬里的立式反应器底部，并注入浓硫酸和二氧化硅，使 SiO_2 可分散在浓硫酸中与氟化氢反应[6.11]。也可用氟硅酸代替氢氟酸[6.12]。

由氟硅酸盐制备 SiF_4 是基于下面的反应：

$$2Na_2SiF_6 + 2H_2SO_4 + SiO_2 = 3SiF_4(g) + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$$

c. 加热分解氟硅酸盐。反应是：

$$Na_2SiF_6 = 2NaF + SiF_4$$

在 60kPa 压力下加热到约 900℃可生成 SiF_4。应用这一方法，得到的产品较纯。

d. 由磷肥及磷酸盐生产中回收 SiF_4。

产品 SiF_4 是一种气体，遇潮气水解生成氢氟酸，对人体有害，工作环境要保证通风，废液用碱溶液中和，并用钙盐沉淀出氟离子。

（4）毒性 SiF_4 是一种不可燃气体，对人的眼睛和皮肤有很强的刺激性。SiF_4 的允许浓度以氟计为 2.5mg/m³ 空气。

SiF_4 具有腐蚀性，应贮存于有活塞的玻璃瓶中，或用钢瓶贮存，运输中应小心。

该产品已列入联合国组织（UNO）国际专用名词1859号。

（5）用途 SiF_4 的工业用途不多。它在高温火焰下水解用来制造有大的比表面积的热解 SiO_2 细粉[6.13]。近年来 SiF_4 被用来制造硅烷、光电或电子硅[6.14,6.15]。磷肥厂的副产品 SiF_4 可在磷酸或氢氟酸工厂中转化为氟硅

酸。在预制水泥中加入SiF_4，在混凝土硬化过程中发生下述反应：

$$2Ca(OH)_2+SiF_4=\!=\!=2CaF_2+SiO_2+2H_2O$$

生成物增强了混凝土的耐蚀性、耐磨性和压缩强度。SiF_4还可用作催化剂、蒸熏剂，也用于镁合金的浇铸、化学分析、油井钻探等。

6.2.2. 氟硅酸

氟硅酸 [16961-83-4]，H_2SiF_6，分子量 144.09。

(1) 性质　无水H_2SiF_6是有刺激性的气体，易分解为SiF_4与HF，即使在常温下分解率也大于50%，在水溶液内则很稳定。在17.5℃下其密度如下：

氟硅酸浓度，%	5	10	15
密度，g/cm³	1.0407	1.0834	1.1281
氟硅酸浓度，%	20	25	30
密度，g/cm³	1.1748	1.2235	1.2742

在25℃时60.79%的氟硅酸溶液的相对密度为1.4634[6.16]。1%的氟硅酸冰点为0.317℃。其一、二、四水合物均可以固态存在。

蒸馏13.3%的氟硅酸溶液(恒沸点溶液)，产生含有SiF_4、HF和水蒸气的气态物质，其中HF与SiF_4的摩尔比(n_{HF}/n_{SiF_4})为2。当氟硅酸浓度较低时，在气态中n_{HF}/n_{SiF_4}大于2，即液相二氧化硅被富集。氟硅酸浓度>13.3%时，n_{HF}/n_{SiF_4}降低[6.17]。

有关浓溶液的情况见文献 [6.18, 6.19]，热力学数据见文献 [6.20]。

H_2SiF_6在水溶液中是强酸，其酸性远高于氢氟酸，约与硫酸相同。水溶液中存在下面两个平衡[6.21]：

$$SiF_6^{2-}\rightleftharpoons SiF_4+2F^- \quad K=1\times10^{-6}$$

$$SiF_6^{2-}+2H_2O\rightleftharpoons SiO_2+4H^++6F^- \quad K=1.2\times10^{-27}$$

在剧烈搅拌下，往氟硅酸中小心加入强碱，生成氟硅酸盐。利用此反应可生产氟硅酸钠和氟硅酸铵。但如碱过量，上述第二个平衡向右移动，析出二氧化硅和氟化物。而在强酸性介质中，特别是在浓硫酸中，氟硅酸按照上述第一个平衡离解为SiF_4。SiF_4不溶于酸性介质和氢氟酸溶液。

(2) 生产方法[6.21a]

a. 二氧化硅酸解法　用氢氟酸酸解二氧化硅，其反应如下：

$$6HF+SiO_2=\!=\!=H_2SiF_6+2H_2O$$

在衬铅的酸解设备中先加入40%氢氟酸457kg，然后逐步加入150kg二氧化硅粉，使其发生酸解反应。反应完成后，加入约60kg稻糠灰以除去游离的氢氟酸，并对溶液起漂白作用。经过滤得到的清液即为氟硅酸。若在清液中再加入适量黄丹粉(PbO)除去硫酸根，再经过滤，可得到质量较高的氟硅酸清液，即为产品。

b. 煅烧吸收法　将萤石粉、二氧化硅与硫酸置回转窑中，经过高温(500~600℃)煅烧，生成氟化氢、四氟化硅气体。气体经脱硫塔脱去硫等杂质后，进入吸收塔，用水吸收即得氟硅酸。反应如下：

$$CaF_2+H_2SO_4=\!=\!=CaSO_4+2HF\uparrow$$

$$4HF+SiO_2=\!=\!=SiF_4+2H_2O$$

$$3SiF_4+(x+2)H_2O=\!=\!=2H_2SiF_6+SiO_2\cdot xH_2O$$

$$SiO_2\cdot xH_2O+6HF=\!=\!=H_2SiF_6+(x+2)H_2O$$

煅烧吸收法的生产流程如图6.2。

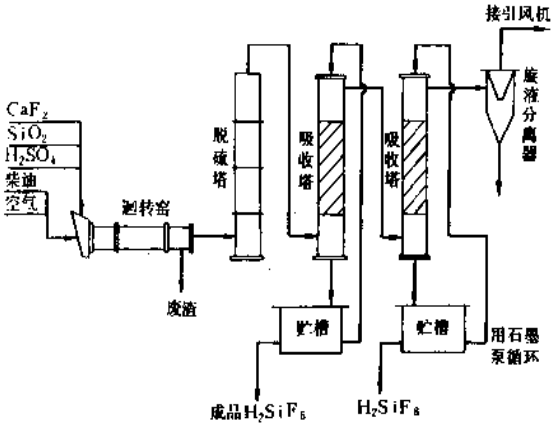


图 6.2　煅烧吸收法制氟硅酸流程

萤石中氟化钙含量需>93%，粉碎细度为100目筛余5%。二氧化硅含量>98%，细度同萤石。硫酸浓度为92.5%。配料比为萤石110kg、硫酸150kg、二氧化硅50kg。

物料在回转窑中反应约20min，窑转速为5~6转/min。吸收塔温度75~90℃。

c. 副产回收法　在磷肥生产过程中，产生四氟化硅和氢氟酸，可以回收生产氟硅酸。从副产品回收生产氟硅酸，在国外应用较多。美国生产氟硅酸量最多，有25个以上生产磷酸和过磷酸盐的公司，每年生产折合为100%H_2SiF_6大约90000t。只有3家生产氟硅酸的公司不是用副产回收法。

企业产品质量规格如下：

H_2SiF_6,%	≥28
游离酸,%	
HF	≤1
H_2SO_4	≤0.1

(3) 包装与贮运 20或25kg聚乙烯塑料桶包装，外用木箱保护，属一级无机酸性腐蚀物品。包装上应有"剧毒品"及"腐蚀性物品"标志。放于通风、阴凉处，勿在日光及高温下存放，运输过程要小心轻放。

(4) 毒性 氟硅酸刺激眼睛，对人的呼吸器官有毒害，对皮肤有腐蚀作用。并可释放出具有腐蚀性和毒性的氟化物蒸气。青蛙的最低皮下致死量为140mg/kg。大鼠最低致死量为300mg/kg。允许浓度以氟计为2.5 mg/m³空气。

(5) 用途 1～2%氟硅酸用于木材防腐、啤酒厂消毒和酿造工业设备消毒。氟硅酸能改变水泥的凝结速度和结构，所以可用作水泥硬化剂。大量氟硅酸用于制铝工业，用来生产氟化铝和冰晶石。钠、镁、钾等的氟硅酸盐的生产也需用氟硅酸。氟硅酸还用于铅、锡电解时精制和制备工业涂料、处理瓷品，此外还用作测定钡的试剂。

6.2.3. 氟硅酸盐

6.2.3.1. 氟硅酸钠 氟硅酸钠 [16893-85-9]，Na_2SiF_6，分子量188.06。

(1) 性质 氟硅酸钠为白色结晶粉末，无臭，无味，密度为2.679g/cm³。它在水中的溶解度与温度有关[6.22]，每100g水中可溶解0.64g (20℃)、0.76g (25℃)、1.27g (50℃)、2.45g (100℃)。它不溶于乙醇，可溶于乙醚等溶剂中，有吸湿性，在碱性介质中发生分解反应：

$$SiF_6^{2-} + 4OH^- \longrightarrow SiO_2 + 2H_2O + 6F^-$$

它的胶体溶液可通过加入多元醇、盐和弱碱而制得。在酸中氟硅酸盐溶液将释放出四氟化硅。灼烧至300℃以上，分解为固体氟化钠和四氟化硅气体。

(2) 制取方法

a. 由磷矿粉和硫酸反应生产过磷酸钙产生含氟废气，用水吸收四氟化硅使成氟硅酸，当氟硅酸的浓度达10%左右时，将其净化，便可与氯化钠反应（氯化钠过量25%），其反应方程式如下：

$$H_2SiF_6 + 2NaCl \longrightarrow Na_2SiF_6 + 2HCl$$

然后离心分离，洗涤晶体，在300℃以上干燥，再经粉碎可得产品。

b. 用氢氧化钠或碳酸钠中和氟硅酸制取氟硅酸钠。

c. 直接用氟硅酸与氯化钠反应[6.23]。

(3) 产品规格 按ZBG 12017—89规定如表6.2。

(4) 包装与贮运 50kg产品用内衬塑料袋，外套麻袋或铁桶包装，包装上应有明显的"有毒品"标志。贮存于通风、干燥处。不可与食品、酸类共贮混运。

(5) 毒性 氟硅酸钠有毒，其致死量如下所示：

鼠口服半数致死量	125mg/kg
鼠最小皮下致死量	70mg/kg
兔口服最小致死量	125mg/kg
蛙最小皮下致死量	448mg/kg
允许浓度	2.5mg(F)/m³空气

表6.2 Na_2SiF_6产品规格

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
氟硅酸钠,%≥	99.0	98.5	97
游离酸 (HCl),%≤	0.10	0.15	0.2
水不溶物,%≤	0.40	0.50	1.0
重金属 (以Pb计),%≤	0.02	0.05	0.05
铁 (以Fe计),%≤	0.02	—	—
105℃干燥失重,%≤	0.30	0.40	0.60
通过250目筛,%	90	90	90

其它阳离子无毒的微溶或可溶氟硅酸盐也有类似毒性。

(6) 用途 用于水处理和玻璃工业中作磨光或蚀刻剂。农业上用作杀虫剂。还可用作皮革和木材的防腐剂、耐酸水泥的吸湿剂。用作生产冰晶石的原料。建筑工业上用作耐酸混凝土和耐酸胶泥凝固剂。另外在橡胶工业和人造大理石等方面也有所应用。

6.2.3.2. 氟硅酸锌 氟硅酸锌 [1671-71-9]，$ZnSiF_6$，分子量207.54。

$ZnSiF_6$为白色结晶粉末，易溶于水，在100g水中溶解35.16g (20℃)、38.30g (50℃)、42.18g (100℃)。可溶于无机酸，不溶于乙醇。加热时分解为四氟化硅和氟化锌，工业上通常制备的为$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$，其密度为2.14g/cm³。

主要采用中和法制取$SiZnF_6$，即将萤石粉、二氧化硅与硫酸反应，制得氟硅酸，再加入氟硅酸铅或碳酸铅，以除去硫酸根，经净化的氟硅酸再用氧化锌或碳酸锌中和，经过滤、蒸发浓缩结晶、离心分离、干燥而得成品。

氟硅酸锌的企业标准为：

$ZnSiF_6$,%	≥98
水不溶物,%	≤0.25
$ZnSO_4$,%	≤0.5
水分,%	≤0.6

通常产品为50kg包装，应贮存于阴凉、干燥库房中，不可与酸类和食品共贮混运。

可用$ZnSiF_6$作防腐剂、混凝土和人造石的硬化剂。日化工业用于生产合成洗涤剂。有机合成中用作聚酯纤

维合成的催化剂。还可用作织物防蛀剂。电解工业用于配制锌的电解浴。也用作石膏的增强剂。

$ZnSiF_6$ 有毒，其毒性与 Na_2SiF_6 类似。

6.2.3.3. 氟硅酸铵　氟硅酸铵 [16919-19-0]，$(NH_4)_2SiF_6$，分子量 178.14。

$(NH_4)_2SiF_6$ 为白色结晶粉末。有 α 和 β 两种晶型，α 型为等轴晶系，密度 2.011g/cm³；β 型为三斜晶系，密度为 2.152g/cm³。β 型经较长时间加热，会转变为 α 型。它易溶于水，每 100g 水中溶解氟硅酸铵 18.5g (25℃)、26.15g (50℃)、37.90g (100℃)。它也易溶于乙醇，但不溶于丙酮。

采用氨中和氟硅酸来制取 $(NH_4)_2SiF_6$：

$$H_2SiF_6+2NH_3\cdot H_2O=\!=\!=(NH_4)_2SiF_6+2H_2O$$

即将萤石粉、二氧化硅和硫酸反应，制得氟硅酸，然后用氨中和至 pH 约为 8，经压滤除去不溶性杂质，再经浓缩、结晶、离心分离、干燥可得产品。

$(NH_4)_2SiF_6$ 用 250g 玻璃瓶包装，应密封保存，在运输过程中防止包装破损。

$(NH_4)_2SiF_6$ 的企业标准见表 6.3。

表 6.3　$(NH_4)_2SiF_6$ 的企业标准

项　目	指　标		
	工业级	分析纯	化学纯
$(NH_4)_2SiF_6$，%≥	98		
H_2SiF_6，%≤	0.3		
硫酸盐，%≤	0.6	0.01	0.05
水分，%≤	0.6		
水不溶物，%≤	0.6		
氯化物，%≤		0.005	0.02
碳酸盐，%≤		0.01	
游离酸，%≤		0.5	
重金属（以铅计），%≤		0.005	0.01
铁		0.005	0.01
水溶解度试验		合格	合格
外观		白色结晶体	

玻璃工业中用 $(NH_4)_2SiF_6$ 作玻璃制品刻蚀剂。酿造工业中用作消毒剂。冶金工业上用于从绿砂中提取钾。还可用作木材防腐剂和制备人造冰晶石。也可用于织物防蛀剂、焊接的助熔剂。分析化学中用于钡盐的测定。另外它在电镀等工业中也有应用。

6.2.3.4. 氟硅酸钾　氟硅酸钾 [16871-90-2]，K_2SiF_6，分子量 220.26。

K_2SiF_6 为白色晶体或结晶粉末，微溶于水，每 100g 水可溶解[6.22]0.177g (25℃)、0.82g (100℃)。可溶于盐酸，但不溶于乙醇和液氨。无臭无味，相对密度 3.08。有吸湿性，在热水中水解为 KF、HF 和 $Si(OH)_4$。灼烧时分解为 KF 和 SiF_4。

可用下述复分解反应制得 K_2SiF_6：

$$H_2SiF_6+K_2SO_4=\!=\!=K_2SiF_6\downarrow+H_2SO_4$$
$$H_2SiF_6+2KCl=\!=\!=K_2SiF_6\downarrow+2HCl$$

将氟硅酸溶液 (10～16%) 加热至 70～80℃，在搅拌下加入钾盐（氯化钾或硫酸钾，钾盐溶液的浓度约为 22～24%，过量 20～25%），静置约半小时。因氟硅酸钾溶解度较小，可通过离心分离得到，并用水洗涤晶体至 pH≥5，晶体经过干燥、粉碎后，成为产品。

也可用氢氧化钾或碳酸钾中和氟硅酸制得 $(NH_4)_2SiF_6$[6.24]。

$(NH_4)_2SiF_6$ 的企业标准如下：

$(NH_4)_2SiF_6$，% ≥	99
铁，% ≤	0.005
游离酸，% ≤	0.1
重金属，% ≤	0.01
硫酸根，% ≤	0.2
水分，% ≤	0.5
氯，% ≤	0.1
P_2O_5，% ≤	0.005
水不溶物，% ≤	0.5
细度 (80目)，% ≥	90

40kg 产品用内衬双层塑料袋、外套编织袋包装。应贮存于阴凉、干燥库房中，不可与食品共贮混运。

用 $(NH_4)_2SiF_6$ 作木材防腐剂。在有机化学工业中用于制造中间体。还可用于制造钾玻璃等光学玻璃和制造杀虫剂。冶金工业上用作镁铝冶炼助剂。化学分析中用作分析试剂。在化工生产中和陶瓷工业上均有应用。

6.2.3.5. 氟硅酸镁　氟硅酸镁 [16949-65-8]，$MgSiF_6$，分子量 166.47。

一般制得的为 $MgSiF_6\cdot 6H_2O$。它为白色棱状结晶体。密度 1.788g/cm³。易溶于水和稀酸，每 100g 水中可溶解 $MgSiF_6$ 23.00g (20℃)、28.54g (50℃)[6.22]，难溶于氢氟酸，不溶于醇。水溶液呈酸性，风化时可失去结晶水。80℃以上开始脱水、分解而放出四氟化硅气体。与碱作用生成相应的氟化物及二氧化硅。

用菱苦土 (MgO≥80%) 中和氟硅酸 (相对密度 1.16～1.18) 而得 $MgSiF_6$。氟硅酸溶液中若含有 F^- 或 SO_4^{2-} 杂质离子时，需先加黄丹粉 (PbO) 处理，以除去杂质。将氟硅酸溶液放入反应器中，加入菱苦土粉悬浮液中和至 pH3～4，得 $MgSiF_6$ 溶液。过滤后浓缩至相对密度为 1.35 即可结晶，干燥后即为成品，其反应是：

$$H_2SiF_6+MgO=\!=\!=MgSiF_6+H_2O$$

$MgSiF_6$ 的规格（企业标准）如下：

$MgSiF_6$,% ≥	98
$MgSO_4$,% ≤	0.5
H_2SiF_6,% ≤	0.2
水分,% ≤	0.6
水不溶物,% ≤	0.25
SiO_2,% ≤	0.5
MgF_2,% ≤	0.15

$MgSiF_6$ 用内衬塑料袋、外套编织袋包装。应贮存于干燥、阴凉库房中。禁止与食品、种子等共贮混运。

主要用 $MgSiF_6$ 作混凝土的硬化剂。建筑业上作为防水剂和建筑物表面的氟化处理剂。农药工业用于制造杀虫剂，还可作为织物防蛀剂。另外在陶瓷工业上也有应用。

6.2.3.6. 氟硅酸钡 氟硅酸钡 [17125-80-3]，$BaSiF_6$，分子量 279.41。

$BaSiF_6$ 为无色斜方晶系的柱状结晶，在 100g 水中的溶解度为 0.025g (25℃)、0.044g (100℃)，不溶于乙醇。

可用 H_2SiF_6 与 $BaCl_2$ 反应制取 $BaSiF_6$。取 25g$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 用 70ml 水溶解，加入浓度为 30%的 H_2SiF_6，产生 $BaSiF_6$ 沉淀，继续加 H_2SiF_6 到沉淀完全止 (约 40ml)。立即过滤，得到的 $BaSiF_6$ 沉淀用水充分洗涤，将 Cl^- 离子洗净。在 110～120℃干燥，然后干燥保存 (可放在 P_2O_5 干燥器中)。

$BaSiF_6$ 可用作紫外灯的发光体。还可用作杀虫剂，在陶瓷工业中也用到它。

6.3. 锗的氟化合物

锗与氟可形成三种氟化合物：二氟化锗 [13940-63-1]，GeF_2，分子量 110.5；四氟化锗 [7783-58-6]，GeF_4，分子量 148.49；六氟合锗酸盐。它们的性质及制备方法如表 6.4。

表 6.4 锗的氟化合物的性质及制备方法

化合物	性质	制备方法
GeF_2	白色固体，熔点 110℃，d_{15}=3.7。温度较高时歧化[6.25]。易潮解，可与碱金属氟化物的水溶液反应，生成相应的三氟合锗 (Ⅱ) 酸盐。GeF_2 可溶于乙醇[6.26]，与乙醚形成配位化合物[6.27]	用金属锗还原 GeF_4[6.26]；用锗与 HF 在 225℃时反应[6.25]
GeF_4	有大蒜气味的气体。三相点为 −50℃。在空气中强烈发烟，可水解。能与许多给予体分子形成配位化合物[6.30,6.31]。可与 KF、$BaCl_2$ 或其它盐反应，生成六氟合锗 (Ⅳ) 酸盐	将 $BaGeF_6$ [60897-63-4] 热分解[6.28,6.29] 或金属锗直接氟化
K_2GeF_6 $BaGeF_6$		GeF_4 与 KF 或 $BaCl_2$ 反应制得

6.4. 锡的氟化合物

6.4.1. 氟化亚锡

氟化亚锡 [7783-47-3]，SnF_2，分子量 156.69。

SnF_2 纯品为白色斜方晶系晶体，熔点 215℃，沸点 850℃，易溶于水和氟化氢中。在 20℃时 SnF_2 溶于水，浓度可达 30～39%，溶解在无水 HF 中的浓度可达 72～82%[6.32]。SnF_2 无吸湿性，可保存在空气中。无氧气存在时，加热至 650℃也不分解。几乎不溶于乙醇、乙醚、氯仿。

新配制的 0.4%的 SnF_2 溶液的 pH 值为 2.8～3.5，溶液透明。由于水解和氧化作用溶液逐渐变混。不溶的残渣含有锡、氧化物、氟氧化物和水合物。SnF_2 与吡啶可生成 1∶1 及 1∶2 的加合物。

SnF_2 是在 1771 年由 Scheele 首先制得。由 Gayluss 和 Thenard 在 1809 年论述。制取 SnF_2 可利用 SnO 与氢氟酸的作用[6.32]，将 67.4gSnO 置于 200ml 聚乙烯烧杯中，用 15～20ml 除氧后的水润湿 SnO，然后在氮气流中在水浴上加热至 60℃。往烧杯中慢慢加入 46.0g 47%氢氟酸，轻轻搅拌，SnO 溶解于氢氟酸而放出反应热使反应剧烈。SnO 完全溶解后，把烧杯放在充满氮气的干燥器中冷却，2h 后，将母液与结晶分开，并同时置于干燥器中 (干燥剂为 1∶1 的 KOH 和 $CaCl_2$) 干燥 48h。然后把结晶放在 $Mg(ClO_4)_2$ 干燥器中干燥 4d。收率约 69%。母液放置 40d 以上可得 SnF_2 结晶，收率为 17%。所以此方法总收率为 86%。也可用金属锡与无水氟化氢反应制取 SnF_2[6.33]。

由于 SnF_2 具有抗龋作用，因此广泛用于牙粉等物品的制造。防龋方面所涉及到的原理是 SnF_2 与牙齿的成分羟化磷灰石 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 形成较难溶的氟化磷灰石 $Ca_5(PO_4)_3F$。较浓的 SnF_2 溶液与羟化磷灰石反应生成 $Sn_3F_3PO_4$[12592-27-7]。

6.4.2. 四氟化锡

四氟化锡 [7783-62-2]，SnF_4，分子量 194.68。它是一种白色固体，19℃时的相对密度为 4.780，在 705℃时升华，有吸湿性，易溶于水且水解。

可用 F_2 或 ClF_3、BrF_3 与锡 (Ⅱ) 或锡 (Ⅳ) 的化合物反应制备 SnF_4[6.34,6.35]。在 500～550℃时 F_2 与 SnO_2 可完全反应，生成 SnF_4。F_2 与 SnO 在 500℃以上才生成 SnF_4。F_2 与 SnS 在 500℃时可反应完全，生成 SnF_4。F_2 与 SnS_2 在 200℃以上开始反应为 SnF_4。也可用 $SnCl_4$ 与 HF

反应来制取 SnF_4，在750℃时，SnF_4 升华为纯品。

6.4.3. 氟锡酸盐

氟锡酸盐主要有碱金属离子的盐。它们是：三氟合锡（Ⅱ）酸钠 [13782-22-4]，$NaSnF_3$；三氟合锡（Ⅱ）酸钾 [13782-23-5]，$KSnF_3$；三氟合锡（Ⅱ）酸铯 [13782-25-7]，$CsSnF_3$。五氟合锡（Ⅳ）酸钠 [58179-42-3]，$NaSnF_5$；五氟合锡（Ⅳ）酸钾 [58179-40-1]，$KSnF_5$；五氟合锡（Ⅳ）酸铷 [72264-75-6]，$RbSnF_5$；五氟合锡（Ⅳ）酸铯 [72264-76-7]，$CsSnF_5$。

这些盐都易溶于水，可从水溶液中结晶出来[6.36~6.38]。SnF_6^{2-} [21340-04-5] 易于生成，在较大的pH值范围内都比较稳定。

这些盐可通过 SnF_2 与 NaF、KF、RbF、CsF 混合熔融，控制不同反应条件而制得[6.39]。也可将某些锡酸盐溶于过量氢氟酸中来制取该氟锡酸盐。

6.5. 铅的氟化合物

铅的氟化合物主要有二氟化铅和四氟化铅。二氟化铅 [7783-46-2]，PbF_2，分子量 245.2；四氟化铅 [7783-59-7]，PbF_4，分子量 283.2。它们的性质及制取方法如表 6.5。

表 6.5　铅的氟化合物的性质及制备方法

化合物	性　质	制备方法
PbF_2	白色结晶状粉末，相对密度 8.24，熔点 824℃，沸点 1292℃，在 316℃时由斜方晶系转变为立方晶系。它在水中的溶解度较小，在无水 HF 中溶解度较大[6.40]。在 25℃时其饱和溶液的 pH 值为 5.3[6.41]，活度积为 2.69×10^{3}[6.42]	用碳酸铅或碱式碳酸铅与氢氟酸作用；用硝酸铅或醋酸铅溶液与氟化钠[6.43]或氟化铵反应[6.42]
PbF_4	白色结晶状粉末，密度为 6.7g/cm³，熔点约 600℃。它具有较强的吸湿性，在潮湿空气中水解而变为褐色，应贮存于干燥容器中	用氟氧化二氧化铅[6.44]；用四氟化硫与二氧化铅作用[6.45]；用二氧化铅与无水 HF 反应

PbF_2 是温和的氟化剂，常用于将钼或钨的氧化物转化为氟化物；也可作为制造 PbF_4 的原料；还可作为水下涂料的组分。PbF_4 是对烯烃有效的氟化剂，它可在低温下，在液相选择性地将氟加到卤代烯烃和碳氢烯烃的双键上[6.46,6.47]。PbF_2 还用于制备具有生物活性的氟化类固醇激素[6.48]。

铅的氟化物有毒，使用时注意安全。

7. 氮族氟化合物

7.1. 氮的氟化合物

氮有三种主要的二元氟化物：三氟化氮 [7783-54-2] NF_3，四氟化二氮 [10036-47-2] N_2F_4（四氟代肼）及二氟二氮 [10578-16-2] N_2F_2（二氟连氮）。所有氮氟化物中只有 NF_3 具有重要工业价值。除此之外，还有氟叠氮化物 [14986-60-8] N_3F。

氨的氟化合物常见的主要为两种：氟化铵 [12125-01-8] NH_4F 和氟化氢铵 [1341-49-7] NH_4HF_2。它们是大量生产的一类氟化物，中国也有产品生产。由于其可作为氢氟酸的较安全的代用品，所以具有一定商业意义。

7.1.1. 三氟化氮

7.1.1.1. 性质[7.1]　三氟化氮分子式 NF_3，分子量 71.00，为无色有毒气体。高纯 NF_3 略有气味，但商品 NF_3 因含少量活性氟化物而具有刺激性霉臭味。其物性数据如下：

沸点（101.3kPa），℃　　−129.0
熔点（101.3kPa），℃　　−206.8
临界常数　$T_C=39.25$℃
　　$P_C=4.53$MPa
　　$V_C=123.8$cm³/mol
蒸发热，kJ/mol　　11.59
熔化热，J/mol　　398
标准生成热（25℃），J/mol　　−131.5
气体热容（25℃），J/(mol·K)　　53.39
正常沸点下液体密度，g/cm³　　1.533
在−216.5℃时转化为固体的转化热，kJ/mol　　1.513
89～233K 的蒸气压可由下式计算：

$$\lg P_{kPa}=5.90445-\frac{501.913}{T-15.37}$$

水中溶解度（101.3kPa，25℃），mol NF_3/molH_2O
　　1.4×10^{-5}

在稀酸溶液（HNO_3、H_2SO_4、$HClO_4$）中的溶解度也很小，长时间接触几乎不发生反应。但与碱性溶液接触，在100℃下则缓慢水解生成亚硝酸盐及氟化物。

NF_3 是一种氧化剂，但在常温下为稳定的气体，当温度升至 350℃左右时其反应性与氧相当。由于在高温下 NF_3 可离解成 NF_2 及 F，故其反应性相似于氟。NF_3 用作氧化剂时，在发生反应的同时，可作为 NF_2 游离基的供给源。

NF_3 在与其它元素反应时主要作为氟化剂。在高温下，NF_3 与许多元素热解而生成 N_2F_4 和相应的氟化物。在 375℃的铜屑上 NF_3 热解生成 N_2F_4 的收率为 62～

71%。在碳上更易热解。NF_3 与氢反应时很快释放出大量的热能，此即 NF_3 用于高能化学激光器的基础。NF_3-H_2 混合物的可燃范围为 9.4～95%（摩尔）NF_3。

NF_3 可与有机化合物作用，但通常需升高温度以引发反应，因而常常发生爆炸。所以 NF_3 与有机物接触时，操作应极其小心。

7.1.1.2. 生产方法 三氟化氮的合成方法一般有化学法及电解法两种。从收率、反应控制等方面来看，以电解法较优越。电解法中，电解浴为 HF 时，系统温度低，蒸气压也低。若电解浴采用 NH_4F-HF-KF 体系时，电解温度为 130～150℃，易于操作[7.2,7.3]。化学法则在熔融氟化氢铵存在下用氨与氟直接氟化[7.4,7.5]。

(1) 电解法 其原理为：

$$2F^- \longrightarrow F_2 + 2e$$

$$4NH_3 + 3F_2 \longrightarrow NF_3 + 3NH_4F$$

电解中，NF_3 在阳极生成，H_2 在阴极生成。在 KF·2HF 中加入 30～50%（摩尔）NH_4F 组成电解浴。NH_4F 不能含水。为使 NH_4F 充分干燥，可先将其在真空下保持 90℃数日到一周。若在电解浴中加入 1～2%（重量）的 LiF，则对控制阳极效应有效。电解槽温度保持 130～150℃。阳极为炭板或镍板。阴极为电解槽容器。极间电压为 8～13V。阳极电流密度为 100～300A/m²。电流密度低时，N_2 就增多。过高时，F_2 就增多。若电解浴中含有较多水分，在阳极只产生 N_2、O_2、O_3、N_2O 而不生成 NF_3。因此要尽量使用无水的电解浴。

由阳极产生的气体除含 NF_3 外还含 HF、F_2、O_2、N_2O、CF_4 等杂质，可通过提纯系统纯化。先使阳极气体通过用甲醇-干冰冷却到－78℃的铜制捕集器除去大部易凝物，再通过加热到 100℃的 NaF 管以除去残留的 HF，氧则在低温下用活性炭吸附，N_2O 则通过 Na_2O_2 填充塔、硫代硫酸钠溶液吸收瓶吸收，最后在用液氮或液化空气冷却的捕集器中收集 NF_3。

(2) 熔盐氟化法 为新近发展的一种方法。此法在熔融氟化氢铵存在下直接使 NH_3 和 F_2 反应制得 NF_3。此法采用一特殊设计的反应器，气态 F_2 在其中与熔融盐接触，熔盐起着输送 NH_3 到反应区和带走剧烈的反应热的双重作用。由于在反应过程中不产生 H_2，因而不存在 NF_3 与 H_2 之间发生爆炸反应的危险。

7.1.1.3. 产品规格与分析方法 NF_3 按下列规格销售：

NF_3	98.6%（摩尔）
O_2	0.6%（摩尔）
N_2	0.1%（摩尔）
CF_4	0.15%（摩尔）
N_2O	0.2%（摩尔）
SF_6	0.05%（摩尔）
活性氟化物	<0.3%（重量）

NF_3 中上述杂质的分析可用气相色谱法。活性氟化物用碱性溶液吸收，氟化物含量以湿法化学分析来测定。

7.1.1.4. 经济概况 近年来随着高能化学激光器的发展，三氟化氮产量逐年增加。目前世界年产量已超过 200t，其中美国约占 1/10，中国正在开发。

7.1.1.5. 毒性与安全 NF_3 为有毒物质，吸入后非常危险。按美国政府工业卫生工作者会议（ACGIH）规定：空气中临界极限为 29mg/m³。由于 NF_3 几乎没有气味，不易觉察，因此生产和使用 NF_3 的操作人员必须配备适用的个人防护用品和监测仪器。商用卤素测漏仪虽可测出近 1ppm 的 NF_3，但它不能区分和检测其它卤化物气体。长光程的红外池在 900cm⁻¹区间内对 NF_3 浓度低于 1ppm 时是灵敏的。

NF_3 对鼠、狗及猴子吸入的毒性浓度为 100 至 40000ppm，接触时间为 10 至 40000 分。此数据可作为 NF_3 的事故接触极限(EEL)。美国国家科学院—全国研究委员会（NAS—NRC）建议 NF_3 的 EEL 为 10 分钟，2250ppm；30 分钟，750ppm；60 分钟，375ppm。气态 NF_3 对皮肤可认为是无害的，对眼睛和粘膜刺激也较小。

在低于 70℃时 NF_3 气体对普通金属不腐蚀，可使用钢、铜、镍、铝和不锈钢材料。随着 NF_3 所含水分或 HF 的增加，对这些材料的腐蚀速率明显增大。一般情况下氟聚合物材料如聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯和氟橡胶对于 NF_3 是适用的。

7.1.1.6. 用途 NF_3 唯一有效的用途是用作氟化氢-氟化氘(HF-DF)高能化学激光器的氟源。在 H_2-D_2 与 F_2 之间反应能的有效部分（约 25%）可以以激光辐射释放出，所以 HF-DF 激光器是化学激光器中最有希望的激光器。一般宁愿用 NF_3 而不用 F_2，因它比 F_2 容易操作，处理和贮存时不须象处理 F_2 那样小心谨慎。此外，NF_3 还用于半导体材料的等离子刻蚀，生产全氟铵盐，并作为填充气体以增加灯的寿命和亮度以及在采矿中作氧化剂等。早在 1960 年，在火箭技术中 NF_3 就曾被当作氧化剂试用，但一直未商业化。

7.1.2. 四氟化二氮

四氟化二氮（四氟代肼）分子式 N_2F_4，分子量 103.992，为无色气体，具有霉臭味。在 101.3kPa 下，于－73℃液化，于－163℃凝固。临界温度为 36℃，临界压力为 7.8MPa。其气体与水可缓慢反应。在 101.3kPa 下，由室温加热至 300℃时，N_2F_4 可离解成 NF_2 基，其离解率由 0.05%增至 90%。

早在 1960 年，N_2F_4 就已由美国空气产品及化学品公司批量生产，用于火箭。制备方法为：将 NF_3 在碳流态化床上于 400～500℃进行热解。现在依然只按政府合同少量生产，尚无商品投向市场。

7.1.3. 氟化铵

7.1.3.1. 性质　氟化铵分子式 NH_4F，分子量37.04，为白色易潮解的针状结晶，易释放出氨气而转化成稳定的氟化氢铵，可不经熔化而升华。氟化铵的密度为1.315g/cm³。可溶于水，微溶于醇，不溶于丙酮和液氨。在热水中分解为氨及氟化氢铵。加热时分解为氨及氟化氢。NH_4F 在水中的溶解度如表7.1[7.6]。

表7.1　氟化铵在水中的溶解度

温度，℃	溶解度 %（重量）	固相物
−4.1	5.0	冰
−8.2	10.0	冰
−12.1	15.0	冰
−14.7	20.0	冰
−20.7	25.0	冰
−24.9	30.0	冰
−26.5	32.3	冰+$NH_4F \cdot H_2O$
−19.0	39.2	$NH_4F \cdot H_2O$
−16.8	41.0	$NH_4F \cdot H_2O$+NH_4F
0	41.81	NH_4F
5.6	43.50	NH_4F
10	42.55	NH_4F
15.3	45.10	NH_4F
20	45.25	NH_4F
25	46.31	NH_4F
30	47.05	NH_4F
45	49.81	NH_4F
60	52.62	NH_4F
80	54.05	NH_4F

氟化铵的水溶液在温度低于−16.8℃时则析出 $NH_4F \cdot H_2O$ 或 $NH_4F \cdot H_2O$ 加冰。高于−16.8℃则析出 NH_4F 晶体。氟化铵是唯一能与冰生成混晶的无机化合物，混晶中含 NH_4F 10%左右[7.7,7.8]。

NH_4F-HF 体系中可生成 $NH_3 \cdot nHF$（$n=2,3$ 或4）的化合物。NH_4F-NH_4HF_2-H_2O 体系中的溶解度等温线如图7.1[7.9]。氟化铵的有关物性数据如下：

热容（固态），J/(mol·K)	65.27
生成热，kJ/mol	−466.9
熵(25℃)，J/(mol·K)	
固态	71.97
溶液	99.58
自由能(25℃)，kJ/mol	
固态	−348.78
溶液	−358.19

氟化铵的水溶液呈酸性，能腐蚀玻璃。

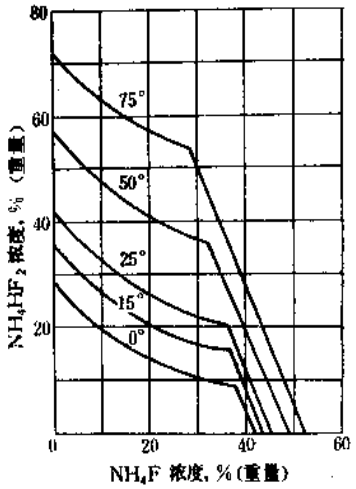


图7.1　0～75℃ NH_4F-NH_4HF_2-H_2O 体系的溶解度等温线

7.1.3.2. 生产方法　氟化铵可由含氟和含氨的化工原料采用液相法、气相法或固相混合物加热升华制得，也可由含氟废气或由回收含氟废气所得产品制取。

（1）液相法　将氨气通入以冰水冷却的氢氟酸（HF＞40%）中，按下式反应制得。

$$NH_3 + HF \longrightarrow NH_4F$$

反应器可采用铅制或塑料制，外设夹套以冰水冷却。加入40%HF后，在搅拌下缓慢通入 NH_3，至反应液的pH值达4左右时，即将其泵入结晶器，生成的晶体经离心分离、气流干燥即为成品。

离心母液可经浓缩后返回反应器循环使用。也可加入适量的氢氟酸用以制取氟化氢铵。

（2）气相法　系将氨气与氟化氢气体直接进行气相反应制得。制备时需分别对两种气体进行控制和计量。

（3）升华法　系将一份氟化铵和2.25份氟化钠混合，均匀加热，将氟化铵升华收集制得。

（4）由含氟废气或回收含氟废气所得产品制氟化铵　用氨气或氨水中和由含氟废气制得的氟硅酸或由酸处理氟石所得的粗品氢氟酸来制取氟化铵。其反应如下：

$$NH_3 + HF \longrightarrow NH_4F$$

$$H_2SiF_6 + 2NH_3 \longrightarrow (NH_4)_2SiF_6$$

$$(NH_4)_2SiF_6 + 4NH_3 + (n+2)\,H_2O \longrightarrow 6NH_4F + SiO_2 \cdot nH_2O$$

用氨水直接吸收含氟气体中的 SiF_4 时发生下列反应：

$$SiF_4 + 4NH_4OH + (n-2)\,H_2O \longrightarrow 4NH_4F + SiO_2 \cdot nH_2O$$

用浓度为6～10%的氨水吸收 SiF_4 时，生成的硅酸

沉降快并较易与液体分离。氨水浓度过高、过低都会生成不易过滤的胶状或絮状沉淀。析出的无定形硅酸经洗涤，干燥和疏松化以后，可作白炭黑出售。

更好一些的方法是用8～9%NH_4F溶液吸收含氟气体中的SiF_4，生成含18～20%$(NH_4)_2SiF_6$和2%H_2SiF_6的溶液，然后再用氨或氨水中和[7.10]。

氨与氟硅酸反应，当氨稍过量（4～7g/L）时，在15～20℃条件下可制得很纯的氟化铵溶液。

氟化铵的生产方法中，液相法生产设备简单、易于控制；气相法成品质量较高；而升华法成本最低；氨中和含氟废气（SiF_4）制得的氟化铵含杂质较少。

7.1.4. 氟化氢铵

7.1.4.1. 性质 氟化氢铵分子式NH_4HF_2，又名酸式氟化铵或二氟化氢铵，分子量57.04，为白色或无色透明正方晶系结晶，商品呈片状。通常为无臭化合物，但HF含量超过1%可产生酸臭。在－14.8～126.1℃的NH_4HF_2-H_2O体系中不生成水合物，但环境相对湿度超过50%时仍要吸潮。微溶于醇，极易溶于冷水，在热水中分解。水溶液呈强酸性。NH_4HF_2在水中的溶解度如表7.2。

表7.2 氟化氢铵在水中的溶解度

温度，℃	溶解度 %（重量）	固相物
－3.4	5.0	冰
－6.5	10.0	冰
－9.4	15.0	冰
－12.6	20.0	冰
－14.8	23.6	冰＋NH_4HF_2
0	28.45	NH_4HF_2
10	31.96	NH_4HF_2
20	37.56	NH_4HF_2
25	43.73	NH_4HF_2
40	50.05	NH_4HF_2
60	61.00	NH_4HF_2
80	74.53	NH_4HF_2
100	85.55	NH_4HF_2
104.6	89.0	NH_4HF_2
110.5	92.0	NH_4HF_2
114.0	94.0	NH_4HF_2
126.1	100.0	NH_4HF_2

在较高温度下氟化氢铵能升华。

氟化氢铵有关物性数据如下：

相对密度	1.52
熔点，℃	126.1
沸点，℃	239.5
折射率	1.390
90%乙醇中溶解度（25℃），%（重量）	1.73
标准生成热，kJ/mol	－798.3
熔化热，kJ/mol	19.1
蒸发热，kJ/mol	65.3
溶解热，kJ/mol	20.3
离解热（离解为NH_3及HF），kJ/mol	141.4
摩尔热容（25℃），J/(mol·K)	106.7
蒸气压 $\lg P_{Pa}=a-bT^{-1}$	
式中 $a=11.72$，$b=3370$（153～207℃）	
或 $a=9.38$，$b=2245$（207～245℃）	
熵（25℃），J/(mol·K)	
晶体	115.52
溶液	205.85
自由能（25℃），kJ/mol	
晶体	－651.03
含水	－657.52

氟化氢铵能腐蚀玻璃，生成氟硅酸铵。

7.1.4.2. 生产方法 氟化氢铵可由氢氟酸与氨水的液相反应；氨气与氟化氢气体直接合成；氟化铵水溶液脱水或氟化铵干结晶热分解制得。

(1) 液相法 将40%氢氟酸与氨水反应，再经浓缩结晶制得。其反应式如下：

$$NH_4OH+2HF \longrightarrow NH_4HF_2+H_2O$$

反应器和操作工艺都和氟化铵相同或类似，唯反应终点以刚果红试剂呈棕色为标志。然后将反应液送入列管蒸发器蒸发至液体表面出现结晶膜，再将浓溶液泵入结晶器，在搅拌下冷却析出结晶，经离心分离即可包装出售。

(2) 气相法 由一摩尔无水氨与两摩尔无水氟化氢气相反应制得[7.11]。此法产品中一般含1%NH_4F。其熔融物可在冷却滚筒上刨成薄片后出售。

(3) 氟化铵水溶液脱水制氟化氢铵[7.12,7.13] 将438份氟化铵溶液（含F 71.4份）与333份循环母液（含F 87份）混合，在温度130℃，真空度33～40kPa下蒸发，得到含F 52～57%的熔融物。将熔融物于60～80℃的水中重新溶解、过滤除去杂质。滤液冷却到25℃再过滤。产物在过滤器上用60～90℃的热空气于负压下进行干燥。生成的NH_4HF_2纯度≥99%。母液循环使用。蒸发出来的NH_3可回收再用于制备NH_4F。

原料氟化铵可由氟硅酸经氨化、水解制得。此法现已较少采用。

(4) 固态氟化铵干结晶在前法蒸发条件下处理，也可以得到相同结果[7.13]。

7.1.4.3. 毒性与安全 氟化氢铵与其它可溶性氟化物一样，吸入有毒。对豚鼠的口服LD为150mg/kg。当潮湿皮肤与氟化氢铵接触，产生的HF会烧伤皮肤。若不

慎触及皮肤，应立即用大量清水冲洗，然后将患处浸于70%冰冷的乙醇或冰冷的硫酸镁溶液中30分钟，再涂以氧化镁甘油油膏；或者尽快用中性肥皂彻底清洗。若接触时间较长，其受伤处应用0.13%的苄基二甲基烷基氯化铵溶液浸泡，以防氟化氢烧伤。若溶液溅入眼中，至少要用水冲洗10分钟并立即请医生诊治。

7.1.4.4.　用途

(1) 在采油中，利用氟化氢铵能溶解硅石和硅酸盐的特性，将含2%氟化氢铵的15%盐酸溶液用于酸化油井的硅质岩层可以恢复濒临废弃油井的采油能力。

(2) 用于清洗含有硅酸盐的锅炉结垢，可以恢复锅炉管壁的传热能力。

(3) 在玻璃加工中，普通透明玻璃可以很容易地用一种氟化氢铵配制的药剂使之毛玻璃化。变换药剂的配方和浓度又可使电视机显象管玻璃产生低的镜面反射率。经常受气候影响而发暗的窗玻璃用2～5%氟化氢铵溶液清洗可恢复其透明度。装药液的安瓿和光学透镜浸于稀氟化氢铵溶液中能提高清洗效率。

(4) 在纺织品处理中，氟化氢铵可用以除去碱洗后残留在织物上的碱性物。它还可与铁生成无色易溶的氟化铁铵，因此可用来除去织物上的铁锈。

(5) 氟化氢铵在冶金工业中应用广泛，它在较高温度时可与许多金属氧化物或碳酸盐形成复盐。复盐加温又可分解生成纯的金属氟化物，并释放出NH_3及HF。例如：

$$2NH_4HF_2+BeO\xrightarrow{-H_2O}(NH_4)_2BeF_4$$

$$\xrightarrow{\triangle}BeF_2+2NH_3+2HF$$

很早以来即用此法获得氟化铍并制出金属铍，从而在稀有金属的冶炼方面形成一种独特的工艺路线。

氟化氢铵和浓硝酸混配用于不锈钢和钛的酸浸可避免金属的氢脆。金属在磷酸盐钝化、镀锌和镀镍前用氟化氢铵浸洗可使表面活化[7.14]。氟化氢铵也用于铝的阳极电化处理、镁及其合金的抗腐蚀处理[7.15]。也可用于硅钢的表面防锈处理。

(6) 其它方面，氟化氢铵还用于木材防腐，白炽灯的生产，用作化学试剂、发酵工业的消毒剂和防腐剂等。高纯的电子级氟化氢铵可用于半导体工业[7.21]。

7.1.5.　氟熔剂

7.1.5.1.　性质　氟熔剂是NH_4BF_4和NH_4HF_2的混合物，外观为白色粉末状结晶，易溶于水，高温时挥发、分解，对皮肤有腐蚀性，有毒。

7.1.5.2.　生产方法　碳酸氢铵与由氢氟酸及硼酸生成的氟硼酸反应制取。

先将氢氟酸置于反应器中，在搅拌下加入硼酸生成氟硼酸，然后加入碳酸氢铵与氟硼酸反应。反应式如下：

$$4HF+H_3BO_3\longrightarrow HBF_4+3H_2O$$

$$HBF_4+NH_4HCO_3\longrightarrow NH_4BF_4+H_2O+CO_2\uparrow$$

过量的氢氟酸则与碳酸氢铵生成氟化氢铵。

$$2HF+NH_4HCO_3\longrightarrow NH_4HF_2+H_2O+CO_2\uparrow$$

反应直至无CO_2气体逸出为止。原料配比为：

$$NH_4HCO_3:H_3BO_3:HF=1:0.225:0.766$$

反应生成的料液送入浓缩器，用夹套蒸汽加热至130℃，浓缩液送入结晶器冷却至20℃即生成晶体，经离心分离、干燥后即可作成品出售。母液可返回使用。

反应中逸出的气体经碱液喷射泵吸收处理后排放。浓缩器排出的气体可先经石墨冷凝器冷却，冷凝水放入污水池用石灰处理以回收氟化钙。未冷凝气体也经碱液喷射吸收处理后放空。

7.1.5.3.　产品规格　产品含氟(F)≥61.5%，铵(NH_4)，22～25%，硼(B) 4.5～6%，不挥发物≤1.5%，水分≤3.5%，铅(Pb) ≤0.15%。

7.1.6.　全氟铵盐

全氟铵盐有如下品种[7.16～7.20]：

NF_4SbF_6	[16871-76-4]
NF_4AsF_6	[16871-75-3]
$NF_4Sb_2F_{11}$	[58702-89-9]
$NF_4Sb_3F_{16}$	[72203-31-7]
$(NF_4)_2TiF_6$	[61128-92-5]
$(NF_4)_2SnF_6$	[61587-66-4]
NF_4SnF_5	[61587-75-5]
NF_4BiF_6	[61587-71-1]
NF_4BF_4	[15640-93-4]
NF_4PF_6	[58702-88-8]
NF_4GeF_5	[58702-86-6]

全氟铵盐可由NF_3(g)、F_2(g)及SbF_5等氟化物在液体HF中于100～200℃和5～20MPa压力下进行合成[7.20]。

全氟铵盐在200℃以下稳定，加热至300℃时则能迅速分解释放出NF_3及F_2。可作F_2和NF_3的固体氟源。

7.2.　磷的氟化合物

磷的氟化合物主要有三类[7.22]：

(1) 氟化磷。包括三氟化磷[7783-55-3] PF_3，五氟化磷[7647-19-0] PF_5，四氟化二磷[13824-74-3] P_2F_4。

(2) 三元含磷氟化合物。包括一氟二氯化磷PCl_2F，三氟二氯化磷PCl_2F_3，氟氧化磷[13478-20-1] POF_3，氟硫化磷[2404-52-6] PSF_3。

(3) 氟磷酸及其盐类。包括一氟磷酸[13537-32-1]

H_2PO_3F，二氟磷酸 [13779-41-4] HPO_2F_2，六氟磷酸 [16940-81-1] HPF_6，一氟磷酸钾 [14104-28-0] K_2PO_3F，一氟磷酸钠 [7631-97-2] Na_2PO_3F，一氟磷酸锶 [66546-46-1] $SrPO_3F$，一氟磷酸钡 [58882-62-5] $BaPO_3F \cdot xH_2O$，一氟磷酸钙 [37809-19-1] $CaPO_3F \cdot 2H_2O$，一氟磷酸银 [66904-72-1] Ag_2PO_3F，二氟磷酸铵 $NH_4PO_2F_2$，二氟磷酸钾 KPO_2F_2，六氟磷酸锂 [21324-40-3] $LiPF_6$，六氟磷酸钾 [17084-13-8] KPF_6，六氟磷酸铵 [16941-11-0] NH_4PF_6，六氟磷酸银 [26042-63-7] $AgPF_6$ 以及六氟磷酸四氯代鏻 $(PCl_4)PF_6$ 等。

另外，还有由多种成分组成的氟磷酸盐玻璃。

7.2.1. 三氟化磷[7.22~7.24]

7.2.1.1. 性质 三氟化磷 PF_3，分子量 87.97，为无色气体，纯气体几乎无臭。在空气中不发烟。在干燥状态下不腐蚀玻璃，可贮存于铁制或玻璃制容器中（最好贮存于有汞封的气体贮存器中）。分子为菱锥形结构。PF_3 的熔点为 −151.5℃，沸点为 −101.8℃，在沸点时液体的密度为 1.6g/ml，临界温度为 −2.05℃，临界压力为 4.33MPa，蒸发热为 16.5kJ/mol，生成热为 −946 kJ/mol。

PF_3 与湿空气接触缓慢水解，它与水也能缓慢反应，但与碱的反应迅速。PF_3 可与许多金属生成络合物，类似于 CO 的络合物，例如 $Ni(PF_3)_4$ [13859-65-9]，$Fe(PF_3)_5$ [13815-34-4]，$(PF_3)_2PtCl_2$ [15977-33-0]，$Mo(PF_3)_6$ [15339-46-5] 及 $Cr(PF_3)_6$ [26117-61-3][7.25]。

PF_3 与氧混合在活化条件下（电子火花）可剧烈爆震。

$$PF_3 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow POF_3$$

PF_3 与 F_2 和 Cl_2 都迅速反应分别生成 PF_5 和 PF_3Cl_2。

7.2.1.2. 生产方法 PF_3 最初于 1884 年由 Moissan 以磷化铜与氟化铅反应制得。一般采用 PCl_3 与 CaF_2、AsF_3、SbF_3、AgF、PbF_2、ZnF_2 或 NaF 进行氟化反应制得，或磷与氟化氢反应制得。

(1) 由三氯化磷与三氟化砷、二氟化锌、三氟化锑、或苯酰氟氟化制取 PF_3 可分别参阅文献 [7.26] [7.27] [7.28] 或 [7.29]。

(2) 由三氯化磷与氟化氢制三氟化磷[7.30]。

$$PCl_3 + 3HF \longrightarrow PF_3 + 3HCl$$

制备装置如图 7.2 所示。

反应管为石英制，中部插入铁制细管，由此管通入 HF 使与反应管内三氯化磷反应。捕集器用液氮冷却。反应在 50～60℃下进行。捕集器中收集的混合物经蒸馏得纯的 PF_3。以 PCl_3 计的收率达 90%以上。

(3) 用液体氟化氢与赤磷反应合成 PF_3 可参阅文献 [7.31]。

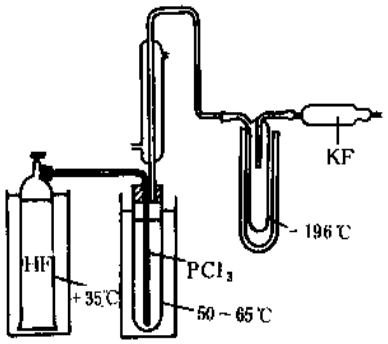


图 7.2 三氟化磷的制备装置

7.2.1.3. 毒性与安全 PF_3 的毒性极强。它能与血液中的血红蛋白反应生成稳定的化合物而导致缺氧中毒。因此操作时应极其小心并佩带面罩和防护手套。中毒后可采取吸氧急救措施。

7.2.2. 五氟化磷

7.2.2.1. 性质 五氟化磷 PF_5，分子量 125.97，为无色气体。干燥时不腐蚀玻璃，在湿空气中强烈发烟。熔点为 −91.6℃，沸点 −84.8℃，密度为 5.80g/L。临界温度大于 25℃。熔化热 12.1kJ/mol，蒸发热 16.7kJ/mol，生成热 −1210kJ/mol。PF_5 易于水解和强吸潮。很微量的湿气也使其生成 POF_3 和 HF。水分更多时则进一步水解生成磷酸。

PF_5 可与胺、乙醚、硝酸盐、腈、亚砜以及有机碱生成络合物。其分子具有三角形双菱锥结构。PF_5 呈现典型的路易斯酸性质，因此在 Friedel-Crafts 聚合反应中用作催化剂。

7.2.2.2. 生产方法 PF_5 可由五氯化磷与三氟化砷的复分解反应制得[7.32]。

$$3PCl_5 + 5AsF_3 \longrightarrow 3PF_5 + 5AsCl_3$$

反应器为玻璃烧瓶，上部装有滴液漏斗及冷却捕集器，捕集器用液氮冷却。为了防止吸潮，在捕集器的出口处装有无水氟化钾干燥管。PCl_5 装入烧瓶后，由滴液漏斗滴入 AsF_3，在不加热情况下反应即可进行。捕集器中收集的 PF_5 凝固成白色固体，可用分馏法提纯。成品可贮存于玻璃烧瓶或铁筒内。

也可用其它氟化剂，例如 SbF_3、PbF_2 进行氟化。

PF_5 也可用五氯化磷与氟化钙加热至 300～400℃反应制得[7.33]，还可由 PF_3 或六氟磷酸钠热分解制得。

它是离子聚合的优良催化剂和离子植入半导体的磷

源。

PF_5 对皮肤腐蚀并侵蚀肺。处理时应带面罩或防毒面具，并应极其小心。

此外的四氟化二磷 P_2F_4[7.34,7.35]，在1966年曾有首次报道。

7.2.3. 氟氯化磷

7.2.3.1. 一氟二氯化磷　分子式 PCl_2F，分子量120.88，为无色气体。熔点为－144.0℃，沸点为13.85℃，临界温度为189.84℃，临界压力为4.9793MPa。室温下不稳定，但在空气中不发烟。遇水分解，在氢氧化钠溶液中放热而被完全吸收。可与醇类反应生成氟亚磷酸酯[7.36]。

$$PCl_2F+2ROH\longrightarrow(RO)_2PF+2HCl$$

一氟二氯化磷可用三氯化磷与三氟化锑反应制得[7.37]。

$$PCl_3+SbF_3\longrightarrow PCl_2F+SbClF_2$$

反应在40℃和33kPa压力下进行，粗品用蒸馏法精制。

PCl_2F 可封于耐压安瓿中在－78℃下贮存。在室温下短期贮存时可保存于铁制圆筒中。

7.2.3.2. 三氟二氯化磷　分子式 PCl_2F_3，分子量158.87，为无色气体，有强烈刺激性臭味。熔点－130～－125℃，沸点7.1℃。在空气中发烟。加热至200℃即分解。可完全溶解于大量的水中生成磷酸、氢氟酸和盐酸。在少量水中则生成 POF_3 及盐酸。可溶于乙醇。有毒，能侵蚀呼吸系统。

PCl_2F_3 可用三氟化磷与氯气反应制取[7.38]。

$$PF_3+Cl_2\longrightarrow PCl_2F_3$$

反应放热，可采用石英管式反应器和石英捕集管。经蒸馏提纯的成品可贮于干燥玻璃瓶内。

7.2.3.3. 六氟磷酸四氯代鏻　分子式 $(PCl_4)PF_6$，分子量317.75，为无色结晶。熔点160℃（分解），在135℃时升华（部分分解）。有吸湿性。微溶于三氯化砷。80℃时发生热分解。是三氟二氯化磷的同素异构体。

制法：将五氯化磷以三氟化砷氟化[7.39]。

$$2PCl_5+2AsF_3\longrightarrow(PCl_4)PF_6+2AsCl_3$$

将五氯化磷溶于三氯化砷溶剂中，在搅拌下缓慢加入冷却的三氟化砷进行卤素置换反应。反应生成物 $(PCl_4)PF_6$ 为白色细晶。反应完成时有五氟化磷白烟逸出。在防止吸湿的条件下用玻璃过滤器进行分离，用三氯化砷进行洗涤。然后用干燥气流除去三氯化砷。

六氟磷酸四氯代鏻可用作制备各种六氟磷酸盐的原料。

7.2.4. 氟氧化磷及氟硫化磷

7.2.4.1. 三氟氧磷　分子式 POF_3，分子量103.97，在室温下为无色气体，有刺激性臭味，在空气中稍稍发烟。熔点－69.1℃，沸点－39.7℃。临界温度73.3℃，临界压力4.23MPa。熔化热14.9kJ/mol，蒸发热23.2kJ/mol。核磁共振化学移位（以 H_3PO_4 为基准物）为35.5ppm。POF_3 的四面体结构比 PF_5 的5-配价结构更稳定，因而对电子给予体的活性大大低于 PF_5。

三氟氧磷可由 PF_5 与限量的水反应制得，生成的三氟氧磷能进一步水解成氟磷酸的混合物。

三氟氧磷也可由三氯氧磷与氟化氢反应制得[7.40]。

$$POCl_3+3HF\longrightarrow POF_3+3HCl$$

制备装置与三氟化磷相同。反应在65℃下进行。反应前添加5%（重量）五氯化锑作催化剂。生成物反复蒸馏提纯后可用玻璃或铁制容器贮存。

7.2.4.2. 三氟硫磷　分子式 PSF_3，分子量120.03。首先于1900年由 Thorpe 及 Moissan 制得。

7.2.5. 氟磷酸及其盐类

氟磷酸主要有一氟磷酸 H_2PO_3F，二氟磷酸 HPO_2F_2 和六氟磷酸 HPF_6。这三种氟磷酸于1927年由 Lange 发现。另外还有对称二氟磷酸 [44801-72-1] $(HPO_2F)_2O$，于1963年报道。这些酸存在于 HF 和磷酸的可逆反应中。

一氟和二氟磷酸可制成无水物和水合物溶液。六氟磷酸只在水溶液中稳定。无水六氟磷酸可在降低温度和压力时制得，但在25℃时很快分解为 PF_5 和 HF。商品六氟磷酸为水溶液，是三种氟磷酸中最稳定的酸。

7.2.5.1. 一氟磷酸及其盐　一氟磷酸为无色油状、不挥发的粘性液体。纯品实际上无臭。冷却时不结晶，但放置于－78℃低温下则成硬玻璃状。密度1.818 g/ml（25℃）。在真空下直至185℃时只有少量分解，但不能蒸馏。其水溶液呈二元酸的性质，在0.05*N* 溶液中于pH3.5和pH8.5时分别有第一和第二中和点。然而电导滴定指出 H_2PO_3F 在水溶液中的一元酸性质。持久的终点说明 PO_3F^{2-} 离子在此pH下的稳定性。在低pH时发生缓慢水解生成正磷酸和氢氟酸。用核磁共振测定了 H_2PO_3F 的平衡浓度。其无水酸使纤维很快溶胀，并可用作聚合反应的催化剂。一氟磷酸无氧化性，一般性质与硫酸相似[7.41]。

一氟磷酸一般以五氧化二磷、正磷酸或偏磷酸与氢氟酸反应制取，按磷的来源区分主要有下列三种方法：

（1）五氧化二磷法　参见文献 [7.42]。

（2）正磷酸法　参见文献 [7.43]。

(3) 无水偏磷酸法 参见文献 [7.43]。

三种方法都很难得到较纯的产品。

一氟磷酸盐中应用最广、生产量最大的是一氟磷酸钠。一氟磷酸钠分子式为 Na_2PO_3F，分子量 143.95，为白色固体，熔点 635℃。Na_2PO_3F 可溶于水，饱和水溶液含盐 42% (25℃)。2%稀溶液的 pH 值为 6.5～8。稀溶液中若没有酸或可形成不溶性氟化物的阳离子时则是很稳定的。PO_3F^{2-} 离子在中性或微碱性溶液中是稳定的。一氟磷酸盐非常相似于相应的硫酸盐。熔融的一氟磷酸盐具有反应活性和腐蚀性，易溶解金属氧化物，是非常有效的金属表面清洁剂和助熔剂。它也具有灭菌、防霉作用。一氟磷酸钠用于牙膏可在牙齿上生成氟磷灰石而防止龋齿，其钠离子还起清洗作用，氟基则起灭菌、防龋的作用。利用它对牙隙有较强的渗透能力，在牙膏中还可作渗透剂以提高其它药物成分的疗效。一般应用浓度为 0.76%。

一氟磷酸钠可从 0℃的水溶液中结晶出十水合物 $Na_2PO_3F \cdot 10H_2O$。若用加热方式除去其结晶水，将会导致一氟磷酸钠水解。因此需用乙醇或其它有机溶剂多次萃取方能得到无水一氟磷酸钠。十水物熔点为 9℃。用它可以提纯工业级一氟磷酸钠。

前苏联学者 Г. А. Бухалова 等人对 $NaPO_3$ 和 NaF 二元系熔融物进行了研究。以综合热谱法和 α 射线分析得出其相图如图 7.3。

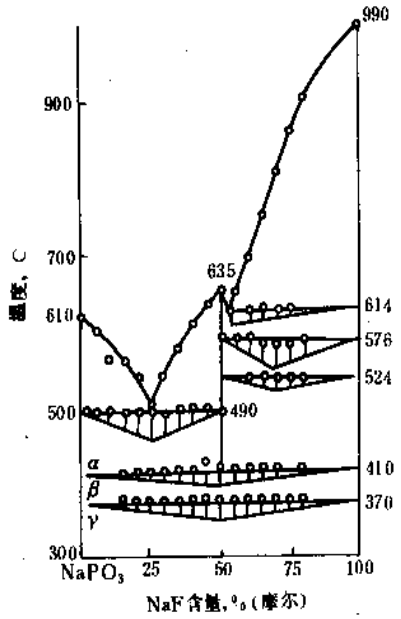


图 7.3 偏磷酸钠-氟化钠体系组成图

该图的液化曲线表明：在 635℃有最大值，组成为各 50%。最低共熔点有两个，490℃时氟化钠为 25%；614℃时氟化钠为 52.5%。$NaPO_3$-NaF 有两个转化温度，410℃时 α 型⇌β 型；370℃时 β 型⇌γ 型。在 576℃时固相中还存在化合物 $NaPO_3 \cdot 2NaF$。在 $NaPO_3$-NaF 组成图上未发现固溶体。

一氟磷酸钠对豚鼠的口服半致死量 LD_{50} 为 888 mg/kg。

一氟磷酸钠现有 5 种生产方法，其中应用最广泛的是熔融法。

(1) 一氟磷酸与氢氧化钠中和法

$$H_2PO_3F + 2NaOH \longrightarrow Na_2PO_3F + 2H_2O$$

由于一氟磷酸的纯品很难制得，用此法通常只能制得含 Na_2PO_3F 60%左右的产品，因而未工业化。

(2) 复分解法

$$Ag_2PO_3F + 2NaCl \longrightarrow 2AgCl + Na_2PO_3F$$

由于一氟磷酸银不容易制取，所以此法也未工业化。

(3) 结晶法[7.44] 以三偏磷酸钠在水介质中与氟化钠反应，得到一氟三聚磷酸钠 $Na_4P_3O_9F$。一氟三聚磷酸钠水解后最终得到一氟磷酸钠和正磷酸钠，摩尔比为 1∶2。经过选择性分离结晶，正磷酸钠结晶回收后返回制三偏磷酸钠，一氟磷酸钠则作为产品。此法还适用于其它碱金属和铵盐。

结晶法的特点是对设备要求不高，反应温度也较低 (75～85℃)，但生产周期长 (包括制备三偏磷酸钠在内)，产品纯度低是其缺点。此外，因一氟磷酸钠的溶解度较大，结晶和母液处理也很麻烦。

(4) 氟化铵法 先将碳酸钠与比计算量稍小的 85% H_3PO_4 混合，干燥至无水。再与计算量的 NH_4F 混合，在 270～300℃焙烧，得到一氟磷酸钠。此法反应温度较低，设备材料易解决，原料易得，产品纯度较高，成本亦较低。

(5) 熔融法 以碱金属的偏磷酸盐与碱金属的氟化物在 600～800℃熔融合成碱金属一氟磷酸盐。此法可连续生产，并有许多改进专利。例如：

a. 以偏磷酸钠和氟化钠为原料在密闭的铂容器中加热熔融，温度 650～800℃，冷却后即得一氟磷酸钠成品[7.45]。此法产量小，铂容器寿命短，成本高。

b. 以多种磷酸盐和氟化物反应的方法[7.46]。其特点是反应可在常压、加压或减压下进行。反应温度随参与反应物性质和产品的不同而异，温度范围是 170～800℃。此法扩大了原料范围，但产品不纯，给使用带来一定困难。

c. 连续法[7.47]。此法用价廉的石墨作反应器衬里，代替价昂的铂，同样具有耐反应熔融物腐蚀及蒸气腐蚀的能力，因而得以迅速工业化。将理论配比的氟化钠和偏磷酸钠干粉混合均匀，连续加入反应器加热熔融，反应

生成物连续流出，经冷却（空冷）即得一氟磷酸钠成品。加入原料在熔融物表面形成薄膜，既保护熔融物又阻止蒸气逸出造成腐蚀。此法产品纯度约99%，又能连续化生产，是工业化生产一氟磷酸钠的突破。

d. 德国 Albert 化学公司专利和改进专利[7.45,7.46]。此法以碱金属氟化物和碱金属的焦、偏、聚磷酸盐为原料，按化学反应理论配比混合，连续加入加热至650～700℃的反应器中。反应后熔融物由反应器底部连续流出。此法 P_2O_5 转化率大于95%，收率为100%。改进方法中将混合粉料先压成圆柱形料块(直径略比反应器内径小，径高比为1/3～1/2)，连续加入反应管中以防“架桥”。所得产品纯度达97.6%，其中F 13%，P_2O_5 48%左右。

铵、锂、钾、银、钙、锶、钡、汞、铅及联苯胺的一氟磷酸盐参见文献[7.50]。镍、钴、锌盐参见文献[7.51]。镉、锰、铬及铁盐参见文献[7.52]。

碱金属一氟磷酸盐均可溶于水，碱土金属一氟磷酸盐仅微溶于水。$CaPO_3F \cdot 2H_2O$ 在27℃时溶解度为0.417g/100ml。

钙、锶及钡的一氟磷酸盐以其氯化物或硝酸盐溶液与一氟磷酸钠反应沉淀制得。制得的盐为：$CaPO_3F \cdot 2H_2O$ [37809-19-1]，$SrPO_3F \cdot H_2O$ [72152-36-4] 及 $BaPO_3F \cdot zH_2O$[58882-62-5]。$CaPO_3F \cdot 2H_2O$ 可部分脱水成半水合物[72152-38-6]，然后可进一步水解成 CaF_2 和磷酸盐。将 $SrPO_3F \cdot H_2O$ 加热至450℃生成无水物 $SrPO_3F$ [66546-46-1]。但 $BaPO_3F \cdot zH_2O$ 则加热至500℃时仍保持其水分。

7.2.5.2. 二氟磷酸及其盐　二氟磷酸[13779-41-4]分子式 HPO_2F_2，分子量101.98，为无色低粘度液体。与空气接触可能因生成 P_2O_5 而发烟。在水中不易水解，在酸碱中易水解。无水二氟磷酸熔点为－96.5±1℃，密度为1.583g/ml(25℃)。加热至80～100℃以上则部分分解。虽然在107～111℃沸腾并分解，但用外推法得标准沸点为116℃。新制得的溶液具有强一元酸的性质。在常压下无水酸与醇共同蒸馏时，二氟磷酸的缓慢分解产物与醇反应生成一氟磷酸酯。

商品二氟磷酸分子式近于 $HPO_2F_2 \cdot H_2O$ 并含少量一氟磷酸、六氟磷酸及HF，主要用作催化剂、金属去污剂、化学上光剂、金属表面防蚀剂。

二氟磷酸由三氟氧磷水解制得[7.53]。

由于氟磷酸能够水解产生HF，因此处理加工时都不宜使用玻璃器皿。一般贮运时可用有金属外壳的塑料桶。铅质容器也可用于贮运浓的二氟磷酸和六氟磷酸。

动物实验指出：氟磷酸毒性较小，但危险性大于氟化氢。因其含有或可水解生成氢氟酸，所以必须象处理氢氟酸那样小心。在处理氟磷酸的整个工作中须带橡胶手套及面罩。在处理量大时须穿橡胶衣服。

因 $PO_2F_2^-$ 不稳定，易水解，二氟磷酸盐的用途不广。$PO_2F_2^-$ 在中性溶液中缓慢水解，生成一氟磷酸和氢氟酸而呈酸性。但在70℃，于0.1*N* NaOH 初始浓度的溶液中，10分钟内就大量水解成 PO_3F^{2-} 和 F^-。

二氟磷酸铵可由氟化铵与五氧化二磷反应制备。

$$3NH_4F + P_2O_5 \longrightarrow NH_4PO_2F_2 + (NH_4)_2PO_3F$$

$NH_4PO_2F_2$ 可用沸腾的甲醇由（固体）反应产物中萃取出来。碱金属二氟磷酸盐可由六氟磷酸盐按下述熔融反应之一制得：

$$KPF_6 + 2KPO_3 \longrightarrow 3KPO_2F_2$$

$$3KPF_6 + 2B_2O_3 \longrightarrow 3KPO_2F_2 + 4BF_3$$

钾和其它金属的二氟磷酸盐可用作氯乙烯聚合物的稳定剂。

7.2.5.3. 六氟磷酸及其盐　六氟磷酸分子式 HPF_6，分子量145.97，在常温下只能以水溶液状态存在，因为在25℃时无水六氟磷酸就能迅速离解为HF和 PF_5。商品六氟磷酸约含60% HPF_6，另外还有HF，HPO_2F_2，H_2PO_3F 以及 H_3PO_4 等 HPF_6 的水解产物与之处于平衡状态，数量约占11%。

六氟磷酸为无色液体。由于产生HF而大量发烟。常被还原出的磷酸盐染成黄褐色。此颜色可用少量硝酸氧化脱去。当六氟磷酸被稀释时，缓慢水解成其它氟磷酸，最后变成正磷酸。在浓溶液中六氟磷酸与其水解产物建立平衡，水解物浓度不高。六氟磷酸也能生成六水合物 $HPF_6 \cdot 6H_2O$ [40209-76-5]，其熔点约31.5℃。将此种浓度的六氟磷酸溶液快速冷却以防止建立新的平衡时，会很容易离析出该产物。六水合物形成坚硬的、粗糙的立方结构的晶体。此晶体易吸潮。但当结晶熔解时又会重新建立起其固有的平衡状态。

六氟磷酸用作催化剂、氟化剂、杀菌剂并大量用于制备各种六氟磷酸盐。也用作金属去污剂、化学上光剂、金属表面防蚀剂。

六氟磷酸可由五氧化二磷、无水氢氟酸及氢氧化钡溶液混合、沉淀先制得六氟磷酸钡。过滤后，用硫酸分解六氟磷酸钡，则可得65%六氟磷酸水溶液[7.48]。还可用五氧化二磷、无水氟化氢在密闭容器中进行反应制得。

$$P_2O_5 + 12HF \longrightarrow 2HPF_6 + 5H_2O$$

PF_6^- 离子可用硝酸灵（$C_{20}H_{16}N_4$）或氯化四苯基钾进行沉淀而测定。

六氟磷酸盐是已知的最稳定的卤族络合物。高度对称的 PF_6^- 离子对沸腾的碱液稳定。在室温下的酸溶液中仅缓慢分解，在高温酸中则能迅速水解。六氟磷酸盐可分解生成 PF_5。120℃时，六氟磷酸对氯苯基重氮盐可分解成 PF_5，N_2 及氯代苯。它是实验室中 PF_5 的最方便的原料，并常用作催化剂。

许多有机或无机六氟磷酸盐可由六氟磷酸与相应的碱制得。还可由相应的氯化物和 PCl_5 与无水氟化氢反应制得[7.54]。

六氟磷酸钾 [17084-13-8] KPF_6 是最易得到的六氟磷酸盐之一。为无色结晶，相对密度 2.55。在 575℃其熔融物缓慢分解生成 PF_5 及 KF。在 0℃，25℃和 100℃时水中溶解度分别为 3.56，8.35 和 38.3g/100g 溶液。KPF_6 水溶液的 pH 在 3 以上时不水解。它对雌白鼠的最小食入致死量为 1120mg/kg。六氟磷酸钾为可溶的中性盐，可代替 HPF_6 合成其它六氟磷酸盐。

六氟磷酸钾由氯化钾和五氯化磷在液态氟化氢中氟化制得。加热除氯后用热水溶解，用氢氧化钾除铁及重金属，低温冷却即得成品[7.48]。

六氟磷酸铵 [16941-11-0] NH_4PF_6 为无色结晶，相对密度 2.18，易溶于水，在 25℃水中的溶解度为 60.4g/100g溶液。室温时对玻璃无腐蚀作用。其铵离子中的氢均可被烷基、芳基或烷芳基所取代，取代越多则其水溶性越低。一般当取代基为低碳烷基时其季铵化合物热稳定性最好。例如，四甲基铵六氟磷酸盐 [558-32-7] 在 400℃以上仍是稳定的。

六氟磷酸铵可由氯化铵和五氯化磷在液态氟化氢中氟化，加热除氯后，用甲醇将沉淀溶解，用氨除铁，在真空中干燥制得[7.43]。还可用六氨合镍盐沉淀法[7.55]精制。此法以六氨合镍盐作沉淀剂将六氟磷酸根以 $Ni[(NH_3)_6](PF_6)_2$ 形式沉淀分离出（沉淀率为 97.8%），此沉淀物经环烷烃溶剂萃取或水解（用阳离子交换法处理），完全转化为 NH_4PF_6。用此法可从郎格反应的混合物中制得纯度达 99%的六氟磷酸铵，收率为 52%。

六氟磷酸铵主要用于防龋齿。

无水六氟磷酸银 [26042-63-7] $AgPF_6$ 及其它银氟盐能溶于苯、甲苯、间二甲苯，并与这些溶剂生成 1∶2 分子的结晶络合物。烯烃与 $AgPF_6$ 也能生成络合物。利用这种特性可从链烷烃中分离烯烃。六氟磷酸银也用作催化剂。

六氟磷酸锂 [21324-40-3] $LiPF_6$ 及 KPF_6 和其它六氟磷酸盐在锂阳极电池中用作电解质。

7.2.8. 氟磷酸盐玻璃[7.44]

这种玻璃实际上是由不含 $BePO_3F$ 及 LiF 之类化合物的特殊成分所组成。其组分为 P_2O_5-AlF_3-YF_3-$R'F_2$ 体系（R′为碱土金属）的氟磷酸盐光学玻璃。一般 mol 组成为：P_2O_5 2～9%；AlF_3 26～35%；YF_3 0.5～10%；MgF_2 2～20%；CaF_2 20～35%；SrF_2 11～23%；BaF_2 3～12%；PF_5 0～6%；LaF_3 0～6%；YbF_3 0～6%；GaF_3 0～6%；ZnF_2 0～6%；NaF 和（或）KF 0～6%；Al_2O_3 0～4%；R′O 0～2%。此光学玻璃折射率为 1.41～1.46，阿贝数 91～97。

7.3. 砷的氟化合物

砷的氟化合物主要有三氟化砷、五氟化砷、六氟砷酸及其盐。

鉴于美国全国职业安全与保健研究所(NIOSH)查出“无机砷”可致癌，所以在装卸和使用所有砷化合物时都应极其小心。预计砷化合物的生产和使用将逐步缩减。

7.3.1. 三氟化砷

三氟化砷 [7784-35-2]，AsF_3，分子量 131.92。为无色油状液体。熔点为－5.95℃，沸点为 57.13℃（99kPa 时），相对密度为 2.67，标准生成热为－858.1kJ/mol。遇水即水解生成 As_2O_3 及 HF，因此不能用带一点潮气的玻璃容器贮存。可溶于乙醇、乙醚、苯。由于它通过皮肤的渗透性极强，可在组织内部发生水解，有中毒危险。操作必须戴用较厚的橡胶手套，不可与皮肤直接接触。

三氟化砷可由三氧化二砷与硫酸和氟化钙[7.57,7.59,7.60]，或与氟化氢[7.58]，或与氟磺酸反应制得。

用三氧化二砷与氟化氢制备三氟化砷时，反应系在铁制蒸馏器中进行。先将 As_2O_3 置于蒸馏器内，在 140℃油浴中加热，同时通入无水氟化氢气。蒸馏出来的 AsF_3 用冷凝器冷却到 18℃可液化。停止通氟化氢气后将 AsF_3 收集器作为蒸馏器，加入 10%（体积）的硫酸到粗 AsF_3 中进行蒸馏，AsF_3 的主要馏分在 50～85℃馏出。以 As_2O_3 计收率为 80%。

由三氧化二砷与氟化钙制备 AsF_3 时，反应在耐酸蒸馏器中进行。按分子比加入 As_2O_3 及 CaF_2 后，再加入相对密度为 1.84 的浓硫酸，然后进行蒸馏。其反应式为：

$$As_2O_3+3CaF_2+3H_2SO_4 \longrightarrow 2AsF_3+3CaSO_4+3H_2O$$

三氟化砷主要用作氟化剂，用于离子植入以及五氟化砷的合成。

7.3.2. 五氟化砷

五氟化砷 [7784-36-3]，AsF_5，分子量 169.91，为无色气体。熔点为－79.8℃，沸点为－52.8℃，在沸点时液体密度为 2.33g/ml，标准生成热为－1237kJ/mol，平均键能为 387kJ/mol。遇水即水解。可溶于乙醇、乙醚、苯中。毒性与 AsF_3 基本相同，但 AsF_5 是气体，所以必须防止对呼吸系统的毒害。制备必须在抽气橱内进行。为防止氟的渗透性必须戴较厚的橡皮手套。

五氟化砷的制备可用砷或三氟化砷及氟制得，其反应式如下[7.61]：

$$As_4+10F_2 \longrightarrow 4AsF_5$$

制备时将元素砷装于镍或氧化铝容器中，通入干燥的氟气反应生成氟化物。将此气态氟化物用液氮冷却的

捕集器液化收集。将捕集器中冷凝下来的生成物进行几次蒸馏提纯后，贮于钢瓶中。

五氟化砷主要用作氟化剂，用于离子植入和合成某些六氟砷酸盐。

五氟化砷可与石墨反应生成 AsF_5-石墨嵌入化合物[7.62]，其具有与银差不多的高导电性。五氟化砷产量及用量以 kg 计。

7.3.3. 六氟砷酸及其盐

六氟砷酸 [17068-85-8]，$HAsF_6$，分子量 94.927。AsF_6^- 在水溶液中非常稳定，不水解，在强碱溶液中煮沸至干也不水解，但其在硫酸中或在沸腾的过氯酸中则水解。在浓硫酸和在 193～222℃的碱中，AsF_6^- 较其它 VA 族元素六氟酸盐都稳定。在碱性溶液中 AsF_6^- 的水解比 PF_6^- 或 SbF_6^- 任一种都慢。AsF_6^- 的稳定性相似于等电的 SF_6，SeF_6，TeF_6 及 SiF_6^{2-}，SnF_6^{2-} 等。

六氟砷酸可由砷酸与氟化氢或氟磺酸钙反应制得[7.92]。

根据六氟砷酸盐具备的特殊性质，它被用作催化剂、电解质和除草剂。例如，六氟砷酸的锑盐在环氧树脂固化时用作光引发剂。六氟砷酸锂在锂有机电解质电池中用作电解质。六氟砷酸盐特别是碱金属与碱土金属盐或取代铵盐有效地用作除草剂。六氟砷酸钾有效地用于除去刺梨。

六氟砷酸盐可直接由砷酸盐和氢氟酸或由 $HAsF_6$ 中和制得。48%的氢氟酸与砷酸二氢钾 KH_2AsO_4 反应可制得羟基五氟砷酸钾 $KAsF_5OH$。其在水溶液中很快水解。无水氟化氢与 KH_2AsO_4 或 $KAsF_5OH$ 反应可生成 $KAsF_6$。

7.4. 锑的氟化合物

氟与锑可生成多种化合物，主要有三氟化锑 [7783-56-4]，SbF_3；五氟化锑 [7783-70-2]，SbF_5；六氟锑（V）酸 [72121-43-8] $HSbF_6 \cdot 6H_2O$ 及其盐。此外，三氟化锑也能形成多种氟锑（Ⅲ）酸盐，例如四氟锑（Ⅲ）酸盐 $MSbF_4$，五氟锑（Ⅲ）酸盐 M_2SbF_5，六氟锑（Ⅲ）酸钠 Na_3SbF_6 和十三氟锑（Ⅲ）酸盐等。但它们大多没有应用价值。

7.4.1. 三氟化锑

三氟化锑 SbF_3，分子量 184.774，为吸湿性极强的白色结晶。极易溶于水、氢氟酸及极性有机溶剂。在 0℃、25℃和 30℃水中的溶解度分别为 384.7g/100g，492.4g/100g和 563.6g/100g。25℃时在甲醇中的溶解度为 154g/100ml，在丙醇中的溶解度为 33g/100ml，在丙酮中的溶解度为 55.3g/100ml。不溶于苯、氯苯和庚烷。25℃时 SbF_3 的密度为 4.385g/cm³。在水中水解，但水解速度非常慢，比 $SbCl_3$ 慢得多。在水溶液中 SbF_3 可与许多金属氟化物生成各种氟锑（Ⅲ）酸盐。SbF_3 是一种缓和氟化剂，单独使用时反应缓慢。但用于 Swarts 反应时，在加入 Cl_2，Br_2 或 $SbCl_5$ 后其氟化反应活性大大增强[7.63]。在卤碳化合物、氢卤碳化合物以及无机卤化物中可用 SbF_3 中的 F 来取代氯和溴。

三氟化锑可将 Sb_2O_3 溶于过量的无水氟化氢或含量为 55%以上的氢氟酸中，然后将溶液蒸干制得。

三氟化锑早期曾大规模用于氟碳化合物的制备中。但在 Swarts 反应采用新的工艺路线后，其使用量大大减少。其主要用于五氟化锑的制造。美国市场每年销量低于 5 吨。

7.4.2. 五氟化锑

五氟化锑 SbF_5，分子量 216.74，为无色吸潮的非常粘稠的液体。其在 20℃的粘度为 0.46Pa·s。加入 1%无水氟化氢可防止高纯 SbF_5 在环境温度下聚合。此氟化氢可在使用 SbF_5 前用蒸馏方法除去。五氟化锑纯品熔点为 7℃，沸点为 142.7℃。15.5℃下的密度为 3.145g/cm³。纯品可在严格除去水分和空气的玻璃容器中存放。商品五氟化锑包装于钢瓶或聚四氟乙烯瓶中运输。SbF_5 及 HF 的混合物对镍的腐蚀性强，但对软钢或铝则腐蚀性小。

五氟化锑可直接由锑粉或三氟化锑进行氟化制得。将 $SbCl_5$ 和 HF 混合物在铂制烧瓶中进行回流也可制得 SbF_5。其反应式如下：

$$SbCl_5 + 5HF \longrightarrow SbF_5 + 5HCl$$

但实际上并不像上述反应式那样简单，往往生成部分氟化的中间化合物，例如 $SbCl_3F_2$、$SbCl_2F_3$、$SbClF_4$。同时还可能有加合物 $SbF_5 \cdot 2SbF_3$，$SbF_5 \cdot 5SbF_3$ 的存在。这些加合物非常稳定并具有较高的熔点，其熔点分别为 390℃及 384℃。其工业生产选用铝制设备。

五氟化锑为一种缓和的氟化剂[7.64]，是一种强氧化剂。可自发引燃磷和钠，但对砷呈惰性。锑粉可将其还原为 $SbF_5 \cdot 2SbF_3$。它可与水反应生成异常稳定的固体二水物 $SbF_5 \cdot 2H_2O$。二水物可再与水剧烈反应形成清澈的溶液。SbF_5 在稀 NaOH 溶液中非常缓慢地水解生成 $Sb(OH)_6^-$。SbF_5 与 SO_2 和 NO_2 反应分别生成加合物 $SbF_5 \cdot SO_2$ 和 $SbF_5 \cdot NO_2$。这些加合物在水中分解。

五氟化锑可与石墨[7.65,7.66]及氟化石墨[7.67]形成嵌入化合物，它们具有比石墨和氟化石墨高得多的传导能力，有可能用作超导材料。O_2、F_2 与 SbF_5 或 NF_3、F_2 与 SbF_5 的混合物在升高温度和压力时则分别生成双氧基盐 O_2SbF_6 和全氟铵盐 NF_4SbF_6。双氧基盐用于除去受污染的大气中氙、氡及氡的子体元素[7.68]。

7.4.3. 六氟锑酸及其盐

六氟锑酸形成的盐主要有 $AgSbF_6$ [26042-64-8], $TlSbF_6$ [41750-73-6], $LiSbF_6$ [1842-17-4], $KSbF_6$ [16893-92-8], $RbSbF_6$ [57430-71-4] 及 $CsSbF_6$ [16949-12-5]。

六氟锑酸可由新制得的五氧化二锑水合物溶解于氢氟酸中制取，或由 SbF_5 与化学计算量的浓度为70%的氢氟酸反应制得。上述两种反应都是放热反应，因此操作时应小心。

制取无水金属盐 $MSbF_6$ 时，可先将金属氟化物溶解于无水 HF 中，再将化学计算量的 SbF_5 加入其中反应制得。作为溶剂使用的 HF 则可用高真空系统或在升高温度下向溶液中鼓入干氮气除去。

六氟锑酸盐可溶于水和极性有机溶剂中。

7.5. 铋的氟化合物

见铋化合物。

8. 氧族氟化合物

8.1. 氧的氟化合物

氧的氟化物见表 8.1。

表 8.1 氧的氟化物

名 称	分子式	分子量	CAS 登录号
二氟化氧	OF_2	54.00	[7783-41-7]
二氟化二氧	O_2F_2	70.00	[7783-44-0]
二氟化三氧	O_3F_2	86.00	[16829-28-0]
二氟化四氧	O_4F_2	102.00	[12020-93-8]
二氟化五氧	O_5F_2	118.00	[12191-79-6]
二氟化六氧	O_6F_2	134.00	[12191-80-9]

表 8.1 中 OF_2、O_2F_2、O_4F_2 已广为人知，其中最重要者又为 OF_2；其余3个化合物则是初步检验出来的产物，但对 O_3F_2 的确切组成及存在尚有怀疑，不同文献报道过不同的实验结果。

8.1.1. 二氟化氧

1927年当 Lebeau 和 Damiens 试图利用水的吸收作用来分析氟时，首先发现了气体化合物 OF_2[8.1]。后来在用碱液净化氟气时，他们也发现了 F_2 与 NaOH 反应生成 OF_2[8.2]。OF_2 是最稳定的氧的氟化物，在常温常压下它是无色气体，在−145℃以下时则凝缩成淡黄色液体。它是一强氧化剂。液态的 OF_2 可作为高能液体火箭燃料的氧化剂，因而曾受到重视，但因其本身尚有一些难于克服的缺点（如毒性等），至今尚未见其实际应用。在其它领域中，也尚未见其大量应用。该化合物虽可工业制备，但仍处于实验室制品阶段。

8.1.1.1. 物理性质 见表 8.2。

表 8.2 OF_2 的物理性质[8.3]

项 目	数 值
熔点，℃	−224
沸点，℃	−145
临界温度，℃	−58
临界压力，MPa (atm)	4.95 (48.9)
液体密度 (−145～−153℃)，g/ml	$d=2.190-0.00523T$
摩尔生成热，kJ/mol (kcal/mol)	31.8 (7.6)
摩尔蒸发热，kJ/mol (kcal/mol)	11.1 (2.65)

在 OF_2 的分子结构方面，曾进行过不少的研究。有文献报道，OF_2 的分子是非直线形的，具有2个相同的 O—F 键，键长为 138.9pm[8.4]或 140.9pm[8.5]，FOF 角约为 104°[8.4]或 103°[8.5]。

8.1.1.2. 化学性质 纯而干燥的 OF_2 在室温下是相当稳定的，它甚至在高达 250℃的温度下仍保持稳定[8.3]。但也有文献报道[8.6]，在 200～250℃时 OF_2 开始热分解。当它与水接触时，在室温下即可按式 (8.1) 发生缓慢的水解，同时放热。

$$OF_2+H_2O\longrightarrow O_2+2HF+335.30kJ(80.08kcal) \quad (8.1)$$

OF_2 在加热下与固体物质反应时，常起到氟化剂的作用；而在水溶液中进行反应时，则又常起到加氧作用。OF_2 在加热下能与许多金属细粉发生反应，例如 Au、Ag、Ni、Co、Cu、Mn、Fe 等均能被 OF_2 氟化[8.6]。在水溶液中，OF_2 能按式(8.2)与 HCl、HBr、HI 定量反应，放出游离的卤素。OF_2 与氨水反应可产生氮，并可生成 HNO_3。OF_2 与 H_2S 水溶液反应，可沉淀出胶态硫。OF_2 与 Na_2SO_3、$SnCl_2$、$FeSO_4$ 等反应，可分别将其氧化成 Na_2SO_4、$SnCl_4$、$Fe_2(SO_4)_3$ 等。OF_2 与 Na_2CO_3 反应，可生成 NaF、CO_2 和 O_2。

$$OF_2+4HCl\longrightarrow 2Cl_2+2HF+H_2O \quad (8.2)$$

OF_2 还可与一些有机化合物发生反应[8.7,8.8]，例如与苯可生成醌和氢醌，在室温下与甲醇、乙醇等也能缓慢地发生反应。

8.1.1.3. 毒性与安全 OF_2 系一高毒性气体，其毒性稍高于氯。它具有难闻的刺激性气味。老鼠频繁暴露于 0.5ppm OF_2 时，可导致死亡，但频繁暴露于 0.1ppm OF_2 时，未察觉到明显的危害作用[8.9]。美国规定工作地点空气中 OF_2 的最高容许浓度——TWA (time-weighted average) 值为 0.05ppm (0.1mg/m³)[8.10]。

纯而干燥的 OF_2 气体，即使在 1.01MPa (10atm) 压力下，也不会被火花引爆[8.11]。但如有水存在，则 OF_2 将是危险的，OF_2 与水蒸气的混合物容易被火花引爆。尚未见

文献报道，液体 OF_2 在其沸点温度以下自行爆炸。OF_2 与 O_2 的混合物，当其 OF_2 含量为 25～70%且含水时，可因火花而产生强烈爆炸[8.6]。OF_2 可安全地与 H_2、CH_4 和 CO 混合，但这些混合物遇火花将强烈爆炸。气态 H_2S、Cl_2 或 Br_2 等与 OF_2 于常温下相混时，也可发生强烈爆炸。

8.1.1.4.　与材质的相容性　在从低温至 200℃的温度下处理 OF_2 时，可方便而安全地使用玻璃和一些金属(不锈钢、铜、铝、镍和蒙乃尔合金等)材质。在更高温度下仅镍和蒙乃尔合金可用。OF_2 与材质的相容性，在很大程度上取决于材质表面的洁净度，应避免污物、油脂、垢渣等的存在。材质表面与 OF_2 接触前，应先用元素氟加以钝化处理，这样可阻止 OF_2 与金属的反应。

8.1.1.5.　制备方法　可用不同方法制备 OF_2。曾在水存在下电解熔融的 KHF_2，首先制得 OF_2[8.1]。后又借助电解 HF 水溶液而制得 OF_2[8.12,8.13]。最常用的制备方法则是 NaOH 水溶液的氟化[8.14~8.16]，其反应如式(8.3)所示。用该法可进行工业生产。也可以 KOH 代替 NaOH。

$$2F_2+2NaOH\longrightarrow OF_2+2NaF+H_2O \qquad (8.3)$$

反应时 NaOH 或 KOH 的浓度宜低，以避免生成的 OF_2 与多余的碱进行式(8.4)的二次反应，从而提高 OF_2 的得率。Cady 曾在 0.5*N* KOH 中获得 60%的最高得率。所得 OF_2 气体经水洗、干燥后，于冷阱中被液氮冷凝成淡黄色液体，后者再经低温精馏，即被精制纯化。

$$OF_2+2OH^-\longrightarrow O_2+2F^-+H_2O \qquad (8.4)$$

8.1.1.6.　分析方法　OF_2 常借助红外光谱及熔点、沸点等物理常数的测定而被鉴别。此外，还可采用不同的化学方法来测定 OF_2。例如可用 0.5*N* 的 NaOH 溶液与 OF_2 气样一起摇动，此时发生式(8.4)反应，再用 HCl 滴定过量的 NaOH[8.17]。也可用硝酸钍滴定法测定氟离子[8.18,8.19]，反应如式(8.5)所示。还可使 OF_2 试样与 15%KI 溶液反应，经酸化后用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定反应中产生的碘量[8.20]，其反应如式(8.6)所示。

$$4NaF+Th(NO_3)_4+nH_2O\longrightarrow ThF_4\cdot nH_2O+4NaNO_3 \qquad (8.5)$$

$$OF_2+4KI+H_2O\longrightarrow 2KF+2KOH+2I_2 \qquad (8.6)$$

8.1.2.　二氟化二氧

1933 年 Ruff 和 Menzel 通过在 O_2-F_2 混合物中放电首先获得 O_2F_2[8.21,8.22]，放电是在低压和液态空气温度下进行的。O_2F_2 为一淡棕色气体，因易分解使气相 O_2F_2 事实上难于存在。于－57℃以下时 O_2F_2 为橙红色液体，当温度低于－163℃时凝固成澄黄色固体。由于 O_2F_2 难于处理，至今未见报道其工业应用，它仅处于实验室制品阶段，但曾研究过它作为高能液体火箭燃料氧化剂的可能性。

8.1.2.1.　物理性质　见表 8.3。

表 8.3　O_2F_2 的物理性质

项　目	数　值	参考文献
熔　点，℃	－163.5	[8.20]
沸　点，℃	－57	[8.20]
液体密度（－87～－156℃），g/ml	$d=2.074-0.00291T$	[8.22]
摩尔生成热，kJ/mol (kcal/mol)	19.8 (4.73)	[8.23]
摩尔蒸发热，kJ/mol (kcal/mol)	19.2 (4.58)	[8.9]

有文献报道[8.23,8.25]，O_2F_2 分子具有一个非平面、非直线的原子链 F—O—O—F，其 O—O 键长为 121.7pm，F—O 键长为 157.5pm，OOF 角为 109°30′，两个 OOF 平面夹角为 87°30′。

8.1.2.2.　化学性质　O_2F_2 是一强氧化剂，甚至在极低温度下它也能与许多物质发生反应[8.6,8.24,8.26]。O_2F_2 的热稳定性极差，在接近其沸点（－57℃）的温度下它可迅速分解为 O_2 和 F_2。甚至在接近 O_2F_2 熔点的温度下，它仍能与一些有机化合物发生激烈反应，例如它可与固体乙醇瞬时发生反应并爆炸。在极低温度下与冰混合时，也能发生爆炸。O_2F_2 还能与其它卤族元素在极低温度下发生氟化反应，例如 O_2F_2 与 Cl_2 在 130K 反应生成 ClF，ClF 并可与 O_2F_2 进一步反应生成 ClF_3。O_2F_2 在 109.7K 与 Br_2 反应生成 BrF_3，后者可继续与 O_2F_2 反应生成 BrF_5。O_2F_2 还可与 I_2 在 110K 反应生成 IF_5，但后者不再与 O_2F_2 反应。此外，在不同温度条件下，O_2F_2 与卤族元素反应尚可产生一些含氧的卤间化合物如 O_2ClF_3、O_2BrF_5 等。当 O_2F_2 与其它一些化合物快速反应时，将发生简单的氟化[8.27]，如式(8.7，8.8)所示。

$$N_2O\xrightarrow{O_2F_2}FNO+FNO_2+FONO_2 \qquad (8.7)$$

$$SO_2\xrightarrow{O_2F_2}SO_2F_2\ (\text{主产物}) \qquad (8.8)$$

但在特定条件下，O_2F_2 可先分解成 F·和·OOF，然后再与其它物质反应，生成另外的化合物[8.28]，如式(8.9～8.11)所示。

$$O_2F_2\longrightarrow F\cdot+\cdot OOF \qquad (8.9)$$

$$SO_2+F\cdot\longrightarrow FSO_2\cdot \qquad (8.10)$$

$$FSO_2\cdot+\cdot OOF\longrightarrow FSO_2OOF \qquad (8.11)$$

8.1.2.3.　安全性能　液体 O_2F_2 试样在干冰温度下遇保险丝火焰、电火花和子弹冲击时，均未发生爆炸或燃烧。在－78℃温度下，当 O_2F_2 液体在预先经过氟化

处理的黄铜管内受到季戊四醇四硝酸酯导火索作用时，也未曾发生爆炸。但当 O_2F_2 与表面覆以氟化铂的铂板于 −113℃作用时发生了爆炸。此外，如前所述，O_2F_2 与一些有机化合物、冰等相混时，即使在极低温度下也能发生爆炸。

8.1.2.4. 制备方法 O_2F_2 可直接由 O_2 和 F_2 制备[8.20,8.21,8.29]。1∶1 的 O_2-F_2 混合气体经一液氧冷却的冷阱去除其中可凝缩的杂质后，进入被冷却至 −196℃（液氮温度）或 −183℃（液氧温度）的玻璃反应器中，在器内两个铜电极之间进行高压放电，生成的 O_2F_2 消耗了全部进入的 O_2-F_2 混合物，反应物以固体状态凝结在反应器壁上。当完成制备时，停止进入气体和放电，将反应器加热至干冰温度，于真空下将 O_2F_2 馏出，收集于被液氮冷却的贮瓶内。蒸馏时部分 O_2F_2 可能分解，因此必须在 O_2F_2 被液氮冷却的情况下将 O_2 和 F_2 抽掉。同时，可在反应器和贮瓶中放置烧过的氟化钠颗粒，以去除可能生成的 HF 和 SiF_4，它们与氟化钠的反应如式（8.12，8.13）所示。纯的 O_2F_2 可长时间地保存于被冷却至 −180℃不见光的 Pyrex 玻璃容器中。由于 O_2F_2 很不稳定，进行纯化较为困难。

$$NaF+HF\longrightarrow NaF\cdot HF \qquad (8.12)$$

$$2NaF+SiF_4\longrightarrow Na_2SiF_6 \qquad (8.13)$$

O_2F_2 还可借助紫外光照射 F_2 和 O_2 来制得[8.23,8.29]。也可借助韧致辐射（bremsstrahlung）F_2 和 O_2 的液体混合物而制得[8.30]。但这些方法更难实际运用。

8.1.2.5. 分析方法 将试样加热至室温，使 O_2F_2 定量地分解成 O_2 和 F_2，然后借助汞吸收法或其它已知方法测定分解气体中的氟量，借助焦棓酚（连苯三酚）吸收法测定气体中的氧量。根据测得的氟量和氧量，可计算 O_2F_2 的纯度[8.24]。

8.1.3. 二氟化三氧

1938 年当 Aoyama 和 Sakuraba 于低温下对适当配比的 F_2-O_2 混合物进行放电时，获得了 O_3F_2[8.29]，他们还借助紫外光的作用，由 F_2 和 O_2 的液体混合物得到 O_3F_2[8.20]。但由于缺少产品的定量分析数据，多年来人们对上述结果曾持怀疑态度。1958 年 Grosse 和 Kirshenbaum 再次肯定了 O_3F_2 是一个确切的化合物，并研究了其性质[8.24]。但 O_3F_2 的分子结构及其是否确切存在，一直仍是相当受关注的课题。1967 年的文献中认为 O_3F_2 是由松散结合的 $\cdot O_2F$ 和 $\cdot OF$ 游离基构成的[8.31]。同年的另一文献中则认为 O_3F_2 是由 O_2F_2 和填隙氧原子构成的[9.32]。而有的文献却又认为 O_3F_2 实际上是 O_4F_2 与 O_2F_2 的混合物[8.33,8.34]。

根据确认 O_3F_2 存在的有关文献[8.6,8.24]，O_3F_2 在 −189℃时为暗红色液体，低于 −190℃时为红棕色固体。其沸点为 −60℃（此时分解），熔点为 −189～−190℃。O_3F_2 很不稳定，在其熔点以上时，O_3F_2 可热解为 O_2F_2 和 O_2；在更高温度下 O_2F_2 将进一步分解为 O_2 和 F_2。O_3F_2 是最强的氧化剂之一，甚至在极低温度下也很活泼。尽管如此，有人认为使用它比使用 O_3 更安全些。电火花不会引起 O_3F_2 爆炸，但它与有机物或其它可被氧化的物质接触，可导致燃烧或爆炸。

O_3F_2 的制备方法与 O_2F_2 相似，气体混合物中 O_2 与 F_2 的体积比应为 3∶2，其它条件也稍有不同。

O_3F_2 的可能用途仍是作为高能液体火箭推进剂的组分，向液氧中添加 0.05%O_3F_2，即能明显改进液氧与液氢在火箭发动机中的自燃性能，而添加这样低含量的 O_3F_2 后，液氧的物理性能（如密度、粘度等）几乎无变化。如以液 F_2 代替 O_3F_2，则需添加的量要大得多（至少 35%），这不仅将明显地改变液氧的物理性能，而且使用时的危险性也大得多[9.6]。

8.1.4. 二氟化四氧

1961 年 Grosse 等首先制得 O_4F_2[8.35]。它也是最强的氧化剂之一。在 −196℃时它是红棕色固体，在 −183℃时它是液体，至少在几小时内可保持稳定。在 −163～−183℃温度下它缓慢分解为 O_3F_2 和 O_2，于 −163℃ O_3F_2 进一步分解为 O_2F_2 和 O_2，而于 −73℃左右 O_2F_2 又分解为 F_2 和 O_2。

曾通过产品分析确定了 O_4F_2 的化学组成。其合成方法也是在 F_2-O_2 气体混合物中放电，O_2 与 F_2 的体积比为 2∶1，反应温度及放电条件与前稍有不同，但制备原理是相似的[8.6,8.35]。

8.1.5. 二氟化五氧和二氟化六氧

Grosse 等在 1961 年制备 O_4F_2 的论文中即预测到可以获得 O_5F_2 和 O_6F_2[8.36]。其后于 1966 年他们发表了制得 O_5F_2 和 O_6F_2 的论文[8.36]。所得产物的化学组成，主要是根据所测得的分子实验式而初步确定的，但这并未排除产物是低氧氟化物与高氧氟化物（如 O_7F_2 或 O_8F_2）的混合物的可能性，而论文作者则认为这种可能性很小。

根据论文报道，−183℃时 O_5F_2 为一红棕色液体，−196℃时呈油状。−196℃时它是稳定的，至少在 4 小时内其分解率低于 0.1%（摩尔），但于 −183℃时则逐渐分解。O_6F_2 于 −213℃时是一暗棕色固体结晶，其晶面带有金属光泽。于 −213℃时未察觉出其热分解，但当缓慢加热至 −183℃时，则出现平稳的分解，产生低氧氟化物和臭氧；如快速加热至 −183℃，则可发生爆炸，产生 O_2 和 F_2。

O_5F_2 和 O_6F_2 的制备方法仍为前述的放电法，O_2-F_2 混合气体中的 O_2 与 F_2 的体积比分别为 5∶2 和 6∶2，反应温度更低，放电条件更温和。

曾试图制备含氧量更高的氟化物，但未能得到。这表明它们在制备条件下可能是不稳定的，不能肯定地认为它们不能生成。

8.2. 硫的氟化合物

8.2.1. 六氟化硫

六氟化硫 [2551-62-4] SF_6 是 Moissan 和 Lebeau 于1900年首先分离和鉴定出来的[8.37]。其制备方法是将硫于氟气中燃烧，继而用碱液洗涤反应生成物，去除低氟化合物。至今还认为这是一个最简便的合成方法。此后发展缓慢，仅有少数学者研究了 SF_6 的结构和物理性质。直至1937年有人测得其介电强度显著高于空气的介电强度以后[8.38]，才逐步引起人们对它的重视。1941年英国一家公司将 SF_6 用于变压器中，1942年苏联学者将 SF_6 用于电缆和电容器中，SF_6 均被用作电绝缘介质。美国 Hooker 电化学公司于1942年生产了 682kg (1500 lb) SF_6。从1948年开始，美国 Allied 化学公司进行了 SF_6 的工业生产。50年代以后，联邦德国 Siemens 公司、美国 Westing-House 公司、法国 Delle 公司相继研制出 SF_6 断路器，并陆续投入生产。1965年后，SF_6 又用于制造全封闭式组合电器和输电管道。日本早期依赖从国外进口 SF_6 来满足需要，后随用量的增大，70年代初相继有关东电化和旭硝子等公司自行开发或引进技术进行生产，以后又建立了日本氟素化学工业公司，更大规模地生产 SF_6。中国于1960年开始研制 SF_6，1979年已有小批量的生产，SF_6 断路器及 SF_6 全封闭式组合电器等也已研制成功。随着对 SF_6 性能及应用的深入研究，目前它已广泛用于电器、宇航、电子、气象、冶金、机器制造、制冷、激光和医学等领域。

8.2.1.1. 物理性质　分子式 SF_6，分子量 146.05，其分子结构为一正八面体（见图 8.1），硫原子位于中央，氟原子位于正八面体的各隅角，S—F 键长均为 158pm，系完全对称型，由粘度法计算出的 SF_6 分子直径为 477pm[8.39~8.42]。SF_6 为无色、无臭、非燃烧性、在常温常压下呈气态的无毒物质。气态 SF_6 是非常重的气体之一，常温常压时的密度（约 6.1g/L）约为空气密度的5倍[8.43,8.44]。在低温和加压下 SF_6 呈液态，冷冻后变成白色固体，在压力下能熔融。

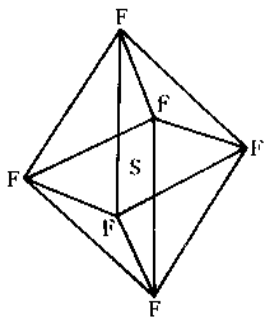


图 8.1　SF_6 的分子结构

SF_6 的物理性质见表 8.4。

表 8.4　SF_6 的物理性质[8.45]

项　　目	数　　值
熔点，℃	−50.8[8.46]
摩尔熔融热，kJ/mol	5.82[8.46]
升华点，℃	−63.9
摩尔升华热，kJ/mol	23.59
三相点，℃	−50.52
三相点压力，kPa	225.31
临界温度，℃	45.55
临界压力，MPa	3.759
临界密度，g/ml	0.737
密度	
固体（−195.2℃），g/cm³	2.863
液体，g/ml	1.336
气体，g/L	6.0886
饱和液体蒸气压，MPa	2.3676
摩尔生成热，kJ/mol	−1221.66
摩尔生成自由能，kJ/mol	−1117.73
摩尔蒸发热，kJ/mol	9.6419
摩尔热容，J/(mol·K)	
液体（−43℃）	119.5
气体	97.234
摩尔熵，J/(mol·K)	291.874
表面张力（−20℃），mN/m(=dyn/cm)	8.02
粘度，mPa·s(=cP)	
液体	0.277
气体	0.01576
热导率，W/(m·K)	
液体	0.0583
气体	0.01415
声速（气体），m/s	136
折射率（气体）	1.000783
介电常数	
液体	1.81
气体	1.00204
损失角正切值（液体）	0.001
水中溶解度（气体），ml/L	5.5[8.47]

注：除另有注明者外，表内各数据涉及的温度、压力均为25℃和101.3kPa。

8.2.1.2. 化学性质　SF_6 化学上非常稳定，其惰性与氮相似，在空气中不燃烧，也不助燃，与水、碱、氨或强酸等均不起作用，在石英玻璃容器内加热至500℃

也不分解。在干燥状态下 SF_6 与铜、铝、钢等于110℃不起作用，但高于150℃时它与铜或钢开始缓慢作用，生成硫化物和氟化物，高于200℃时它与铝或硅钢发生轻微反应。在200℃和250℃时 SF_6 在一些金属存在下的年分解率见表8.5。

表8.5 SF_6 在各种金属材料存在下的年分解率

金属材料	年分解率，%	
	200℃	250℃
铝		0.006
铜	0.18	1.4
硅钢	0.005	0.01（估计）
软钢	0.2	约2

SF_6 与氯、碘、氯化氢等在高温下也不起作用，但与硫化氢作用产生氟化氢和硫[8.48,8.49]。SF_6 与硫共热可生成硫的低价化合物。在电弧作用下，SF_6 的稳定性比 C_2F_6、CCl_2F_2 更高[8.50]，但不如 CF_4、BCl_3 或 SiF_4。例如 CF_4 于1000℃仅发生很少的分解，而在相同条件下 SF_6 的分解率可达10%，主要分解产物为 SF_4。在空气存在下 SF_6 的电弧分解产物主要为 SF_4、SOF_2、SOF_4 以及金属氟化物和硫化物[8.51,8.52]。

SF_6 气体在温度达几千度的电弧作用下，可瞬间地分解或电离，大部分变为硫和氟的单原子状态，当电弧消失时，在短暂的 10^{-7}～10^{-6} 秒内便又结合为 SF_6，其作用如式（8.14）所示。

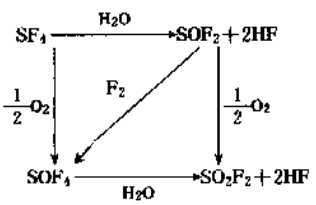
$$SF_6 \rightleftharpoons S+6F \tag{8.14}$$

但在分解过程中极小部分的分解产物与电器金属材料的蒸气反应，生成金属氟化物，同时尚有微量硫的低氟化物生成，如式（8.15～8.17）所示。当 SF_6 气体内含少量水分和氧时，分解产物可继续反应生成 SOF_2、SOF_4、SO_2F_2 和 HF，如式（8.18）所示。SF_6 中含水量较多时，则可产生式（8.19）所示的反应。在电晕放电时，由于温度低，SF_6 几乎无变化。

$$4SF_6+Cu+W \longrightarrow 4SF_4+CuF_2+WF_6 \tag{8.15}$$

$$2SF_6+Cu+W \longrightarrow 2SF_2+CuF_2+WF_6 \tag{8.16}$$

$$3SF_6+2Al \longrightarrow 3SF_4+2AlF_3 \tag{8.17}$$



(8.18)

$$SOF_2+H_2O \longrightarrow SO_2+2HF \tag{8.19}$$

8.2.1.3. 电性能 有关 SF_6 电性能的文献较多[8.53～8.56]。SF_6 之所以具有高电绝缘特性，是由于其分子中含氟量高、碰撞直径大以及分子结构复杂。氟原子的电负性很强，它们又稠密地分布于 SF_6 分子的表面，有很强的吸引电子的能力。若于一电场内，散射电子在其因碰撞获得足够能量而产生附加电流以前即被吸收除去，则电极击穿将被减缓甚至停止。SF_6 的分子可协助捕获散射电子，当电子附着于 SF_6 分子上后，其电能贮存于 SF_6 分子的振动电子级位中，生成低活动性的稳定负离子，使电弧消失。这就是 SF_6 显示其优越的电绝缘能力和灭弧能力的基本原理。在均匀电场下，在同一压力下，SF_6 的绝缘能力约为空气或氮气的2.5倍。而在101.3kPa压力下，SF_6 的灭弧能力约为空气的100倍[8.57]。

SF_6 的电性能随电极结构不同而异，也随其压力而改变。有关这方面的文献较多。当采用球型电极时，在均一电场中 SF_6 的击穿电压如表8.6所示[8.58]。由表中可知，303.9kPa压力下 SF_6 的绝缘能力与变压器油相当。当 SF_6 中混入空气时，其绝缘能力显著下降。例如当100%SF_6 的击穿电压为53kV时，而50%SF_6 则为46kV，25%SF_6 为40kV。SF_6 与其它绝缘气体的绝缘能力对比见表8.7[8.58]。

表8.6 SF_6 气体的击穿电压

气体压力 kPa	击穿电压，kV	
	0.5cm 间隙	1.0cm 间隙
101.3	45	86
202.6	79	161.0
303.9	112	218.0
405.2	143.5	268.0
变压器油	110	218

表8.7 SF_6 与其它绝缘气体的绝缘能力对比

气体名称	分子量	沸点，℃	击穿电压相对值
SF_6	146.05	−63.9（升华）	2.7
CF_2Cl_2	120.9	−29	2.8
CF_3Cl	104.5	−81	1.44
CF_4	88.0	−128	1.14
N_2	28	−195.8	1.0

由表中可知，SF_6 的低温绝缘性能良好。又从表8.6可知，提高 SF_6 的工作压力，可进一步提高其绝缘能力，从而可缩小电气设备的体积和重量。此外，在常温下 SF_6 的饱和蒸气压高，因而在1.5MPa那样高的压力下使用是可能的。能够在这样宽的温度和压力范围内使用，也

是SF_6的一个特点。

8.2.1.4. 制造方法　SF_6工业生产一般均采用氟与硫直接反应的方法，该反应放热。在反应过程中，由于所采用的反应器结构和原料纯度不同，所得产物中的杂质含量也不同。杂质主要是硫的低氟化物（S_2F_2、SF_2、SF_4、S_2F_{10}）、硫的氧氟化物（SOF_2、SOF_4、SO_2F_2、$S_2F_{10}O$）、二氧化硫和氟，杂质中还有随原料氟带入的物质（HF、OF_2、CF_4、C_2F_6、N_2、O_2）。所得SF_6粗品经净化精制后，其中杂质可大部分被除去。在SF_6生产中氟的制备是很关键的一步，通常采用电解无水氟化氢的方法制备（见氟）。除氟与硫直接反应法外，尚有一些其它制备SF_6的方法，但均很少应用。

（1）硫与氟直接反应法　氟具有很强的反应能力，它能与硫直接反应。氟与硫的反应方式通常有二：1. 硫在反应器内保持熔融状态（120～140℃），通入的氟气与熔融硫表面蒸发的硫蒸气反应生成SF_6，反应时放热（$\Delta H=-1096kJ/mol$）[8.59]，应及时移除，一般保持反应温度为150～210℃。此法反应温度较易控制，只要采用结构合理的反应器和控制适当的反应条件，即能使氟反应完全，且可尽量减少各种副产物的生成，从而可经济有效地获得纯度高的SF_6，故适用于工业生产。近年来有专利报道[8.60]，将熔融的硫和氟气按要求比例分别送入温度可控式管式反应器内，以生产SF_6。该法的优点是反应原料配比稳定，从而减少副产物的生成。此外，反应器的生产强度很高。2. 将硫加热至沸点（444.6℃）以上，使硫变成蒸气后进入反应器与氟反应[8.61]。硫与氟一旦接触即自燃，其火焰温度可达1650℃或更高。该法的特点是可减少硫的低氟化物的产生，但缺点是控制温度非常困难，且必须采用特殊的反应器材质，反应器结构也比较复杂，故不太适用于工业生产。

采用硫与氟直接反应法时，为了抑制低氟化物的生成，反应时力求氟气稍过量。此外，反应器应能及时导出由于迅速爆发反应而产生的大量反应热，并使硫与氟按规定的比例进行反应。为此，各公司在反应器结构、材质和反应条件等方面进行了大量研究开发工作，取得相应的专利[8.62～8.67]。

有的专利将硫直接加到氟电槽中，配成KHF_2-HF-S混合物，电解熔融的此种混合物时，产生的氟立即与电解质中的硫反应而生成SF_6[8.68,8.69]。加入硫后电槽的电解电压并不升高，也不引起电流损失。该法实际上可看作是硫与氟直接反应法的另一种形式，有时称为电解氟化法。用此法制备SF_6时，由于阳极室内产生的氟立即与硫反应而消耗掉，故可防止因氟与氢混合而产生的爆炸，同时减少了电槽排出的气体量，从而也减少了氟化氢的带出量，减轻了其回收装置的负担。此外，还可省去反应装置。虽然该法具有上述诸优点，但因氟的转化率较低，产物中硫的低氟化物含量较高（因硫常过量），故未得到推广应用。

（2）其它化学反应法　基于上述将硫直接加到氟电解槽中进行电解氟化的原理，还可将硫化氢[8.70,8.71]、四氟化硫[8.72]、二氯化硫[8.73]等加到无水氟化氢中于较低温度下进行电解氟化，也可得到SF_6。但这类方法的电流效率低，制得的SF_6中含有各种杂质，净化比较困难，加之有的原料本身来源困难，故在工业上的应用价值不大。其它制备SF_6的化学反应法尚多[8.74～8.78]，其中以氟化钴法较为重要[8.79]。该法是将硫或其化合物与氟同时通入装有三氟化钴（CoF_3）和二氟化钴（CoF_2）混合物的反应器中，在100℃以上进行反应，连续制备SF_6。当用硫或硫化氢作原料时，其反应如式（8.20，8.21）所示。

$$S+6CoF_3 \longrightarrow SF_6+6CoF_2 \qquad (8.20)$$

$$H_2S+8CoF_3 \longrightarrow SF_6+2HF+8CoF_2 \qquad (8.21)$$

此外，还可用S_2Cl_2、SCl_2等硫化物作原料。反应时CoF_3失去一个氟原子转变成CoF_2，后者是固体，留在反应器中与进料中的氟反应又生成CoF_3，继续参加反应。当S_2F_{10}、SF_4、SF_2或S_2F_2等低氟化物与CoF_3反应时，也只生成SF_6，如式（8.22）所示。

$$SF_4+2CoF_3 \longrightarrow SF_6+2CoF_2 \qquad (8.22)$$

利用上述反应，前节所述硫与氟直接反应法所得到的SF_6粗产品与CoF_3接触反应后，其中所含的各种低氟化物及游离硫等杂质均可完全转变成SF_6，从而得到很纯的产品。利用此法时还可放宽操作条件的控制，如一时硫供量过多，则CoF_3可使硫氟化完全；如一时氟供量过多，则CoF_2可吸收氟变成CoF_3，对反应主产物的组成均无影响。总之，此法的优点是生成的SF_6纯度高，不伴生低氟化物，净化精制简单，产品收率也高。在此方法中氟化钴并未消耗，可反复使用。CoF_2可以$CoCl_2$在300℃下用无水氟化氢氟化制得[8.80,8.81]。CoF_3可用氟处理CoF_2、$CoCl_2$或Co_2O_3而制得。

（3）SF_6的净化精制　SF_6粗产品中含有各种有害杂质，尤其是S_2F_{10}和$S_2F_{10}O$系剧毒物质，它们在SF_6中的含量即使极微，也可使人严重中毒，以至死亡。因此必须将其除净，以保证SF_6的安全使用。其它杂质的存在，对SF_6的使用性能也有不良影响。利用某些杂质对热或化学作用的稳定性差以及某些杂质可被吸附剂吸附等特点，可分步将杂质除去，达到净化精制产品的目的。

S_2F_{10}在常温下非常稳定，但当加热至高温时则发生分解，反应如式（8.23）所示。$S_2F_{10}O$是在有氧存在下

$$S_2F_{10} \longrightarrow SF_6+SF_4 \qquad (8.23)$$

产生的，在高温下也可被热解。因此，在SF_6净化精制过程中均设有热解工序[8.82～8.85]，一般热解温度应在400℃以上。一些硫的低氟化物和氟氧化物均能被水解，反应

如式（8.24～8.29）所示。

$$2SF_2 + 3H_2O \longrightarrow S + H_2SO_3 + 4HF \quad (8.24)$$

$$2S_2F_2 + 3H_2O \longrightarrow 3S + H_2SO_3 + 4HF \quad (8.25)$$

$$SF_4 + 3H_2O \longrightarrow H_2SO_3 + 4HF \quad (8.26)$$

$$SOF_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_3 + 2HF \quad (8.27)$$

$$SO_2F_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2HF \quad (8.28)$$

$$SOF_4 + 3H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 4HF \quad (8.29)$$

水解产生的酸性产物，可用NaOH或KOH水溶液进行洗涤中和，并以无机盐的形式将其除去[8.82~8.84]。实践证明，使用KOH溶液更好，因中和产生的KF在溶液中的溶解度大，不易堵塞操作系统。

因对SF_6的纯度要求甚高，故除采用上述热解、水解、碱洗等精制步骤外，还常采用适当的吸附剂，以去除其它残余的微量杂质。产品中微量水分的存在，能促使SF_6在使用环境的电弧作用下发生水解，产生有害气体。硅胶、活性氧化铝、分子筛、合成沸石等常用于SF_6的脱水。其它杂质气体如SOF_2、SO_2F_2、SF_4以及C-F化合物等也可借助活性氧化铝、活性炭、合成沸石、苏打石灰（CaO与NaOH各50%）等吸附剂有效地脱除。吸附剂失效后可进行再生，然后重复使用。有关用吸附剂净化SF_6的文献颇多，可供参考[8.83~8.90]。

为了去除SF_6中最后残余的空气、CF_4等难凝缩的气体，可采取压缩冷冻法将SF_6液化后再固化，从而使SF_6的蒸气分压降至很低，有利于分离难凝性气体，而又减少产品损失[8.91]。有文献采用在－64～－210℃温度范围内提纯SF_6的方法[8.92,8.93]。精制SF_6的另一方法是低温蒸馏法，该法利用各种杂质具有不同沸点和不同挥发性的特点，能有效地除去沸点与SF_6相差较大的一些杂质气体[8.89,8.94]。

文献中分别介绍了前联邦德国[8.95]和法国[8.96]SF_6生产工艺流程示意图（图8.2，8.3）。精制后的产品经压缩液化后装于耐压容器中[8.43,8.97]。

8.2.1.5. 产品标准与分析方法 现将工业SF_6的

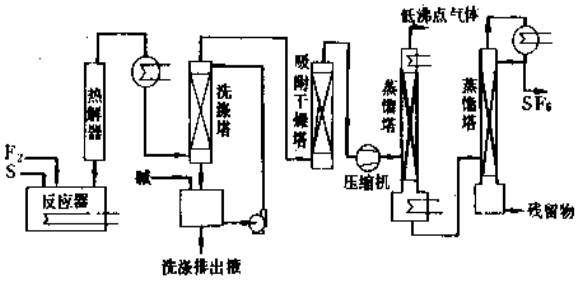


图8.2 前联邦德国SF_6生产工艺流程示意图

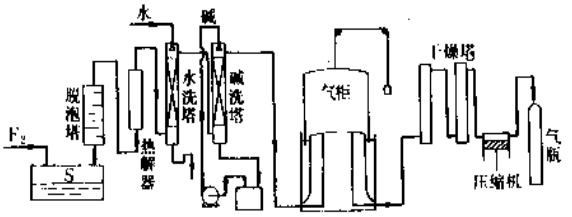


图8.3 法国SF_6生产工艺流程示意图

中国国家标准（GB 12022—89）、国际电工委员会标准（IEC 376—71）和美国ASTM（D2 472—1981）列于表8.8。

根据GB 12022—89标准，SF_6各项技术指标的测定方法见表8.9。

8.2.1.6. 毒性与安全 SF_6是一种不燃烧的化学上很稳定的气体，也是一种对生理呈惰性的气体[8.98,8.99]。美国规定工作地点空气中SF_6的最高容许浓度（TWA值）为1000ppm（6000mg/m³）[8.100,8.101]。前苏联文献中建议的最高容许浓度为5000mg/m³，并指出在300g/m³浓度条件下老鼠神经系统受到影响[8.102]。SF_6中可能含有剧毒的硫的低氟化物和氟氧化物杂质，有文献报道[8.95]，老鼠暴露于含1ppm S_2F_{10}的空气中，即发生严重损伤，并于18小时内死亡。SO_2F_2的毒性也大，其TWA值为5ppm（20mg/m³）[8.103]。$S_2F_{10}O$是后来发现的杂质，其毒性也很大[8.104]。

表8.8 工业SF_6各国标准

指标名称		指标数值		
		GB 12022—89	IEC 376—71	ASTM D 2472—1981
六氟化硫（SF_6），%（重量）	≥	99.8		99.8
空气，%（重量）	≤	0.05	0.05	0.05
四氟化碳（CF_4），%（重量）	≤	0.05	0.05	0.05
水分（H_2O），ppm（重量）	≤	8	15	8.9
酸度（以HF计），ppm（重量）	≤	0.3	0.3	0.3
可水解氟化物（以HF计），ppm（重量）	≤	1.0	1.0	
矿物油，ppm（重量）	≤	10	10	
毒性		生物试验无毒	生物试验无毒	生物试验无毒

表 8.9　SF_6 各项技术指标测定方法

指标名称	测定方法
六氟化硫	差减法（即由100%减去各杂质的百分含量）
空气	气相色谱法
水分	重量法（SF_6 试样通过已知重量的无水高氯酸镁水分吸收管，由管的增重值计算水分含量，此法为仲裁法）、电解法或露点法
酸度	滴定法
可水解氟化物	比色法（样品水解后用镧-茜素络合物显色）
矿物油	红外光谱法
毒性	用小白鼠进行毒性试验

灌装在高压电气设备内的 SF_6，在火花放电或电弧作用下，可分解产生硫的低氟化物和氟氧化物[8.90]，产物的种类和数量取决于 SF_6 中的水分和氧量。有文献认为分解产物中不含 S_2F_{10}，因它在高温下分解[8.89]；但不少文献证实了 S_2F_{10} 的生成[8.105~8.108]。不管怎样，处理高压电气设备内用过的 SF_6 气体时，应十分重视安全，严防中毒。排出的气体需经吸附剂等除毒处理[8.109~8.115]，处理后的气体有时还可再次充入设备内使用。

为了测定 SF_6 中微量的有毒杂质气体，大多采用气相色谱法和红外光谱法[8.116~8.125]。

为了防止吸入有害气体，工作人员必须在通风良好的条件下进行操作。当发现有异味或刺激作用时，务必尽速离开现场，到空气新鲜的地方去。若操作人员暂不能离开现场，则应立即配戴防毒呼吸器。因 S_2F_{10} 的气体密度约为空气的9倍[8.126]，通风必须十分强烈。在操作场所的某些设备上，须专门装设有效的吸附器，以脱除排气中的有毒气体。更换处理吸附器时，应严格遵守安全规定。

8.2.1.7.　经济概况　据估计，70年代末 SF_6 的世界年消耗量为 2.5～4.5kt[8.101]，1986年世界年销售量为 5～7kt[8.59]。生产 SF_6 的主要公司有：美国的 Allied Chemical、Air Products and Chemicals，日本的 Asahi Glass、Hashimoto Chemical Industries、Kanto Denka Kogyo，前联邦德国的 Kali-Chemie，意大利的 Montedison 和法国的 Atochem-Comurhex等。各公司的生产能力和实际产量很少报道，有时仅报道生产能力扩大的百分数。从报道看，70年代末期各公司纷纷扩产，例如 Allied Chemical 扩产 50%，Kali-Chemie 扩产1倍，Asahi Glass 扩产1倍达到 1500t/a。同时售价也在不断上涨，美国 1979 年售价为 6～8 美元/kg，1990 年为 11.6 美元/kg。欧洲、日本 1986 年售价为 4～8 美元/kg。

各公司除不断扩大产量外，还在不断提高质量。例如为了满足半导体硅材料表面蚀刻的需求，有的公司增添了超纯 SF_6（≥99.99%）的生产。Allied Chemical 公司为了生产一种纯度更高的 SF_6 而放弃了旧工艺，推出一种称作 Accudri SF_6 的产品，除其露点降低了 33.3℃外，其它指标均优于 IEC 和 ASTM 规定的指标，纯度不低于 99.9%，公司认定该质量有利于 SF_6 在电气设备和输电系统中应用。液化的 SF_6 可用耐压钢瓶装运（约装 50kg），大批量产品可用耐压罐车装运。

中国于 1960 年开始研制 SF_6，目前已有一定量的生产。与此同时，对其应用研究也相继展开，已先后研制成功 SF_6 断路器、SF_6 全封闭组合电器等。SF_6 的生产和应用正在不断发展中。

8.2.1.8.　用途　SF_6 主要用作电气绝缘介质[8.127~8.132]，它可使电气设备小型轻量化且运行安全可靠，同时还可降低设备造价。SF_6 主要用于变压器和电流遮断器。大功率的变压器大多使用 SF_6，一些小型 SF_6 变压器已广泛用作各种研究和工业用仪器的辅助部件。工业上已应用的 SF_6 遮断器，其额定电压可达 750kV，其容量可达 35000MVA。使用 SF_6 遮断器时无火灾之虑，维护管理方便，遮断噪音低。SF_6 用于高压导线管路中作绝缘介质时，可以小型化的管道电缆输送高电压大容量的电力[8.127]。SF_6 绝缘电缆和 SF_6 遮断器等的研制成功，使小型紧凑的变电所得以发展。这种变电所占地面积仅为通常的十分之一，它还不受气候和污染的影响，现已建成不少 SF_6 绝缘的变电所[8.133]。SF_6 还用于各种加速器中作绝缘介质，因粒子加速器的电压通常高达 7.5、10、20MV，故不允许有水分存在，否则影响电性能。SF_6 介质压力为 608～810kPa 时的绝缘强度最高。粒子加速器中 SF_6 一次投料量较大，常以吨计，有时可多达数十吨，以后每年补充 5～10%。此外，作为绝缘介质 SF_6 还可用于超高压蓄电器、避雷器[8.134]、雷达装置[8.135,8.136]、同轴电缆、微波传输及许多电气、电子设备中。为了改善变压器中 SF_6 的冷却效果，有文献报道[8.137]，向变压器中加入细粒氧化铝，用 SF_6 气体吹动，形成流化床，以便循环冷却。

为了研究污染物在大气中的传送和扩散规律，人工释放示踪剂于大气中，然后在下风方向进行追踪测定，从而验证和发展大气扩散理论，建立大气污染浓度估算模式。SF_6 作为示踪剂的优点很多，它在常温下的化学惰性强，光照下稳定性高，难溶于水，能随大气运动，无沉降，无毒，在空气中不燃烧，大气中天然本底低（约 10^{-14}～$10^{-15}cm^3/cm^3$）。用带电子捕获检测器的气相色谱仪检测，可获得 10^{-12} 甚至 $2\times10^{-13}cm^3/cm^3$（体积/体积）的灵敏度。加之其释放、采取和分析方法简单，因而成为当前较理想、应用较广的一种大气示踪剂，其示踪距离可达 100 公里。SF_6 作为示踪剂及其检测方法的

研究工作，文献中报道颇多[8.138~8.154]，可供参考。

SF_6 可用来防止镁及其合金熔融物的氧化[8.155~8.157]，还可用于铝及其合金熔融物的脱气和纯化[8.158]，尤其在金属冶炼和铸造工艺中它可被广泛应用。

SF_6 或它与卤代烃（$CHClF_2$ 或 CHF_3）的混合物可用作致冷剂[8.159,8.160]。

SF_6 或含 SF_6 的多组分混合物可用作灭火剂[8.161~8.164]，其优点是对大气臭氧层破坏作用小。

SF_6 在高温下的分解产物具有腐蚀性，可用于蚀刻硅表面[8.165~8.167]，用过的 SF_6 经过处理，可除去其中的有毒组分[8.168]。SF_6 还可去除半导体材料上的有机或无机膜状物[8.169]。

SF_6 与锂钙合金反应，能于几秒钟内使反应温度升至800～900℃，产生的热能可用于驱动水下发动机，作为潜艇的动力[8.170,8.171]。反应如式（8.30）所示。

$$Li_{16}Ca_4+3SF_6 \longrightarrow 12LiF+3CaF_2+2Li_2S+CaS \quad (8.30)$$
$$\Delta H=-8284kJ/mol\ (-1980kcal/mol)\ (850℃)$$

SF_6 与金属锂反应放出的热能还可用于鱼雷发动机，构成新型动力系统[8.172,8.173]。反应如式（8.31）所示。

$$8Li+SF_6 \longrightarrow 6LiF+Li_2S \quad (8.31)$$
$$\Delta H=-54.4kJ/kgLi$$

用 SF_6 处理烷基芳烃歧化或异构化用的催化剂，可提高其活性和选择性。SF_6 还可改善烃类异构化、烷基化、重整、氢化、裂解等催化剂的活性[8.174~8.178]。

SF_6 在特定条件下可作氟化剂使用。金属钨和钼在 SF_6 中通电流进行爆炸反应，可制得高收率的 WF_6 和 MoF_6[8.179,8.180]，同时产生挥发性的 SF_4，此法也开辟了合成 SF_4 的新途径。

SF_6 还可用作气体激光器的工作物质[8.181,8.182]和用于光导纤维的制备[8.183]。此外，SF_6 还具有其它多种用途[8.184~8.191]。

8.2.2. 硫的其它氟化合物

8.2.2.1. 四氟化硫 四氟化硫 [7783-60-0] 分子式为 SF_4，分子量为108.06，它是一无色不可燃气体，具有类似于 SO_2 的刺激性气味，在湿空气中发烟。1929年的文献中首先报道了该化合物[8.192]。

（1）物理性质 SF_4 具有扭变的三角形双锥体结构[8.193]，FSF 键角为101°和187°，键长为0.1646和0.1545nm[8.194]。其物理性质见表8.10。

表 8.10 SF_4 的物理性质[8.195]

项 目	数 值
熔点，℃	−121
沸点，℃	−38①
临界温度，℃	90.9
表面张力（−73℃），mN/m	257
液体密度（−73℃），g/ml	1.9190
蒸气压（25℃），MPa	2.0219
摩尔蒸发热，kJ/mol	26.4
摩尔生成热（25℃），kJ/mol	−781.1
摩尔生成自由能（25℃），kJ/mol	−740.4
摩尔熵（25℃），J/（mol·K）	300.7
偶极矩，C·m	2.11×10^{-30}

① 有文献报道为−40.4℃。

（2）化学性质 SF_4 具有很高的化学活性，遇水立即被水解，见式（8.26）。SF_4 能与许多有机化合物发生氟化反应[8.196,8.197]，特别是能取代羰基中的氧[8.198,8.199]，反应如式（8.32）所示。

$$\rangle CO+SF_4 \longrightarrow \rangle CF_2+SOF_2 \quad (8.32)$$

SF_4 可与许多无机氧化物和硫化物反应，生成相应的氟化物[8.200]，如式（8.33～8.35）所示。

$$SF_4+SnS_2 \longrightarrow SnF_4+3S \quad (8.33)$$
$$5SF_4+I_2O_5 \longrightarrow 2IF_5+5SOF_2 \quad (8.34)$$
$$3SF_4+UO_3 \longrightarrow UF_6+3SOF_2 \quad (8.35)$$

SF_4 与路易斯酸如 BF_3、SbF_5、PF_5、AsF_5 等反应，可生成加合物[8.201]。

（3）制备方法 1955年通过氟与硫在低温下反应首先制得纯 SF_4 气体[8.202]，该法后来仍在不断改进和应用[8.203~8.205]。实验室中制备 SF_4 的简便方法是 SCl_2 与 NaF 反应[8.206]，反应可在溶剂（最好是乙腈）中进行[8.207]，也可在高温及自身产生的高压下进行。在后者条件下，原料中的 SCl_2 也可改用 $S_2Cl_2+Cl_2$ 或 $S+Cl_2$。各反应如式（8.36～8.39）所示。该法虽简便，收率也高

$$3SCl_2+4NaF \xrightarrow[60℃]{CH_3CN} SF_4+S_2Cl_2+4NaCl \quad (8.36)$$
$$SCl_2+4NaF+Cl_2 \xrightarrow[300℃]{高压} SF_4+4NaCl \quad (8.37)$$
$$S_2Cl_2+8NaF+3Cl_2 \xrightarrow[300℃]{高压} 2SF_4+8NaCl \quad (8.38)$$
$$S+4NaF+2Cl_2 \xrightarrow[300℃]{高压} SF_4+4NaCl \quad (8.39)$$

（80～90%），但不适用于工业生产。近年来不少文献报道借助 Am·nHF 与 SCl_2 反应制备 SF_4 的方法[8.208~8.214]。Am·nHF 为 HF 与一有机胺的络合物，Am 常为吡啶或三烷胺，n=1～4。反应通常在溶剂（如卤代烃、乙腈等）中进行，如式（8.40）所示。反应后 SF_4 在真空下被蒸出，副产物 S_2Cl_2 可重新被氯化成 SCl_2，Am·

HCl可重新被HF处理成Am·3HF，然后循环利用。

$$3SCl_2+4\ (Am\cdot 3HF)\xrightarrow[0\sim 40℃]{溶剂}SF_4+S_2Cl_2+4\ (Am\cdot HCl)+8HF \qquad (8.40)$$

还有些制造方法是利用其它反应，例如可在CCl_4存在下使SCl_4或SCl_2和Cl_2的混合物与HF反应[8.215]，还可在催化剂存在下使S_2Cl_2与氟反应[8.216,8.217]，也可借助S与UF_6或UF_5的氧化还原反应[8.218,8.219]。此外，由S、Cl_2和UF_6可小规模制备高纯度SF_4[8.220]，这种SF_4可用于合成同位素取代的化合物。

(4) 用途　由于SF_4可选择性地氟化某些化合物，用它可由酮类或硫羰基化合物制备含$=CF_2$基的化合物[8.221]，可由羧酸及其酯类、酸酐、酰胺或酰氯制备含$-CF_3$基的化合物[8.222]，它在有机合成中不断获得新的应用[8.223]。在无机化合物合成中，用它可由无机氧化物或硫化物制备无机氟化物（特别是金属氟化物）。此外，它可用于处理聚合物材料，以提高其抗水性；还可用于制备高润滑性弹性体；用于处理炭黑而改进硫化橡胶制品[8.224]。

虽然SF_4具有引人注目的特性，但其应用受毒性限制。SF_4毒性很大，与光气相似。美国规定人类工作场所空气中SF_4的最高容许浓度（TWA值）为0.1ppm (0.4mg/m³)[8.225]。文献中研究了工作场所空气中SF_4的检测方法，检测极限为0.01mg/m³[8.226]。当SF_4与人体潮湿的表皮接触时产生氢氟酸，应注意防止灼伤。

液化的SF_4贮于钢瓶中，美国Air Products and Chemicals公司每年约生产SF_4数百kg，1982年价格为170美元/kg[8.224]。

8.2.2.2.　十氟化二硫　十氟化二硫[5714-22-7]的分子式为S_2F_{10}，分子量为254.13。它是一剧毒的无色易挥发液体，其分子是由两个八面体的$-SF_5$基团组成，两个基团被一个S—S键联接着。S—F键长为0.156nm，S—S键长为0.221nm[8.227]。近来又有文献研究了其气相分子结构[8.228]。S_2F_{10}的物理性质见表8.11。

在紫外线照射SF_4与UF_6的混合物时可产生S_2F_{10}[8.230]。室温下S_2F_{10}不与水反应。它可被熔融的KOH分解，生成硫化钾和氟化钾的混合物。在红热状态下它与一些金属激烈地反应。在约156℃时它与Cl_2或Br_2反应生成SF_5Cl或SF_5Br[8.231,8.232]。在200℃左右，S_2F_{10}几乎可完全热解成SF_6和SF_4。

S_2F_{10}的毒性大于光气。根据美国标准，人类工作场所空气中S_2F_{10}的最高允许含量（TWA值）为0.25 mg/m³[8.224]。S_2F_{10}的工业制备和应用尚未见诸报道，但可制备少量供科研用。

8.2.2.3.　硫代亚硫酰二氟和二氟化二硫　这两者是异构化合物，前者[16860-99-4]分子式为$S{=}SF_2$，后者分子式为FSSF，两者的分子量均为102.13。借助不同的金属氟化物与硫蒸气或S_2Cl_2蒸气反应，可获得它们的混合物。两者的化学性质极相似，均很活泼。但两者的热稳定性很不相同，在无催化剂及其它活性物质存在下，FSSF在常温下可于数日内保持稳定，而$S{=}SF_2$却可在加热至250℃的情况下无明显分解[8.233]。FSSF和$S{=}SF_2$均系有毒物质，其物理性质列于表8.12。

表8.11　S_2F_{10}的物理性质[8.229]

项　　目	数　值
熔点，℃	−55
沸点①，℃	28.7
临界温度，℃	165
液体密度（25℃），g/ml	2.08
表面张力（25℃），mN/m	13.9
摩尔蒸发热，kJ/mol	29.18
摩尔生成热②,③（25℃），kJ/mol	−2.08
摩尔熵②,③（25℃），J/（mol·K）	444.93
特件顿常数	3.0
介电常数（35℃）	2.042

① 根据蒸气压计算值。

② 估算值。

③ 按理想气体考虑。

表8.12　FSSF和$S{=}SF_2$的物理性质[8.228]

项　　目	数　值	
	FSSF	$S{=}SF_2$
熔点，℃	−133	−164.6
沸点，℃	15	−10.6
摩尔蒸发热，kJ/mol	24.80	22.72
摩尔蒸发熵，J/(mol·K)	86.67	78.08
摩尔热容(25℃)，J/(mol·K)	64.0	41.50
摩尔焓(25℃)，kJ/mol	14.107	13.342
摩尔自由能，kJ(mol·K)	72.48	73.26
摩尔熵①(25℃)，J/(mol·K)	299	290.77

① 按理想气体考虑。

8.2.2.4.　二氟化一硫、四氟化二硫、二氟化三硫、二氟化四硫　四氟化二硫[27245-05-2]SF_3SF是二氟化一硫[13814-25-0]SF_2的二聚体，两者均极不稳定，仅能短暂地存在。使SCl_2蒸气于150℃时通过HgF_2，可获得它们[8.234]。二氟化三硫[31517-17-6]FSSSF和二氟化四硫[31517-18-7]FSSSSF曾从硫蒸气与AgF的黄色油状反应产物中被鉴定出，其核磁共振波谱和质谱测定结果表明了该二化合物的存在[8.235,8.236]。

8.2.3. 氟磺酸

氟磺酸 [7789-21-1] 也称氟硫酸，其分子式为 HSO_3F，分子量为 100.07。Thorpe 和 Kirman 于 1892 年首先通过三氧化硫与无水氟化氢反应制得氟磺酸，反应如式 (8.41) 所示。氟磺酸系无色具有刺激性的液体，在潮湿的空气中冒白烟。

$$SO_3 + HF \longrightarrow HSO_3F \qquad (8.41)$$

8.2.3.1. 物理性质 氟磺酸的物理性质见表 8.13。

表 8.13 氟磺酸的物理性质[8.237]

项 目	数 值
沸点，℃	162.7
凝固点，℃	−88.98
密度 (25℃)，g/ml	1.726
粘度 (25℃)，mPa·s (=cP)	1.56
介电常数	约 120
摩尔生成热①，kJ/mol (kcal/mol)	792.45 (189.40)

① 由 SO_3 和 HF 生成。

8.2.3.2. 化学性质 氟磺酸是一极强的酸，有人将它列为超强酸 (super acid)，其酸性比 100%硫酸强数千倍。当氟磺酸中溶有五氟化锑时，其酸性将又大大加强，可比 100%硫酸强 10^{13} 倍[8.238]。氟磺酸的热稳定性极好，但于 900℃以上时则发生分解[8.239]。气相分解时可能产生 HF 和 SO_3。氟磺酸遇水将发生激烈反应，同时放热。不同的加水速度和加水温度，可引发不同程度的水解，其情况如式 (8.42～8.44) 所示。

快速水解：

$$HSO_3F + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + HF \qquad (8.42)$$

离子化：

$$HSO_3F + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_3F^- \qquad (8.43)$$

缓慢水解：

$$SO_3F^- + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + HF \qquad (8.44)$$

氟磺酸可与许多无机物和有机物发生化学反应，详见表 8.14 和表 8.15。

8.2.3.3. 制备方法 Thorpe 和 Kirman 首先制得 HSO_3F 后，因其与水激烈作用，故认为该酸与水接触后会立即水解，阻碍了对它的进一步研究。直至 20 年后，Traube 找到了一个生产氟磺酸盐的方法[8.253]，他发现该盐在水溶液中很稳定，且发现当氟磺酸滴入水中时，也未立即完全水解。同时他研究出制备氟磺酸的两个方法，一是将氟化铵溶于铂器皿内被冷却的发烟硫酸中，以代替气态的 HF 与 SO_3 的作用，当将混合物加热时，HSO_3F 即按式 (8.45) 生成，并被蒸馏出来。二是在铂器皿中使氟磺酸碱金属盐与浓硫酸共热，并收集其蒸馏液。

$$H_2SO_4 + 2SO_3 + 2NH_4F \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + 2HSO_3F \qquad (8.45)$$

表 8.14 氟磺酸与无机物的反应

无 机 物	反应产物	参考文献
氧化氮	FSO_3NO, FSO_3NO_2	[8.240, 8.241]
H_3BO_3	BF_3	[8.242]
$KClO_4$	ClO_3F	[8.243]
$KMnO_4$	MnO_3F	[8.244]
As_2O_3	AsF_3	[8.245]
As_2O_5	AsF_5	[8.245]
CrO_3	CrO_2F_2	[8.246]
P_4O_{10}	POF_3	[8.245]
H_2S (乙醇中)	$H_2S_2O_3$	[8.247]

表 8.15 氟磺酸与有机物的反应

有机物	反应产物	参考文献
C_6H_6	$C_6H_5SO_3H$	[8.248, 8.249]
RNH_2	R_2NSO_3H 或 $RNHSO_3H$	[8.250]
RCOOH	RCOF	[8.251]
ROH	$ROSO_2F$	[8.248, 8.252]
ArH	$ArSO_2F$	[8.250]

不久，Ruff 和 Braun 用氟化钙代替了 Traube 方法中昂贵的氟化铵，得到的产率为理论量的 95%，其反应如式 (8.46) 所示。

$$H_2SO_4 + 2SO_3 + CaF_2 \longrightarrow CaSO_4 + 2HSO_3F \qquad (8.46)$$

Ruff 改进的方法可能早在 1921 年即被德国工厂用在至少是半工业规模的氟磺酸生产中[8.254]。1937 年在 I. G. Farben 工厂的专利中提出了一个由 HF 与 SO_3 反应制备氟磺酸的方法[8.255]，后来该法又经改进，使 HF 和 SO_3 按等当量连续通过冷却的铝管进行反应[8.256]。工业上由 HF 和 SO_3 生产 HSO_3F 时，可用产品 HSO_3F 本身作溶剂，将 HF 的 HSO_3F 溶液与 SO_3 的 HSO_3F 溶液按化学反应计算量混合，然后进行反应；也可分别将 SO_3 和 HF 通入到 HSO_3F 的液流中，可得到较纯的 HSO_3F，然后将部分产物再用作溶剂[8.257,8.258]。日本专利中则将气态 HF 通入到溶有 SO_3 的 HSO_3F 中，并使二者的分子比为 1∶1[8.259]。

除使用 SO_3 作原料外，还可用氟磺酸与氟化物反应以制备氟磺酸[8.260]，其反应如式 (8.47) 所示。

$$ClSO_3H + HF \longrightarrow HSO_3F + HCl \qquad (8.47)$$

近年来随着 HSO_3F 用量的增长，其工业生产中如采用

SO_3作原料，在运输、贮存和使用上均有不便，故上述方法应运而生。根据文献报道[8.261]，可先向钢制设备内的氟磺酸中通入气态HF，达到饱和以后控制反应温度为15～20℃，继续以适当的流量通入气态HF，反应中放出的HCl用水吸收，所得产品含量可达97～98%。该法可用于工业生产。有关专利中也描述了类似的方法[8.262]。

8.2.3.4. 产品规格与分析方法　工业氟磺酸约含98%HSO_3F，1%H_2SO_4及更少量的SO_3和SO_2。可从Allied Chemical等公司获得桶装的或槽车装的产品。HSO_3F中游离的SO_3用水滴定，根据电导率确定终点。当滴定中既无游离SO_3又无过量水存在时，根据此时的电导率可测得H_2SO_4含量。如HSO_3F中含HF，则可向HSO_3F中加已知量的SO_3，再按上述方法测定过量的SO_3。

8.2.3.5. 毒性与安全　氟磺酸是一种可引起严重灼伤的强酸，其作用与硫酸和氢氟酸相似。氟磺酸烟雾的刺激性极强，应避免将其吸入人体。处理浓硫酸和氢氟酸的一些注意事项和急救措施，均适用于氟磺酸。在开启氟磺酸的小容器前，须先进行冷却，并采取措施排除其中可能存在的气压。在实验室中无水氟磺酸可贮存于玻璃器皿中，如含有水分，则可贮存于惰性塑料或铂器皿中。大的设备可用碳钢制造。

8.2.3.6. 用途　如前所述HSO_3F是超强酸，尤其当加入强路易斯酸如SbF_5等后，其酸性及催化活性极大地增强，这种特性使HSO_3F在化学领域中日益发挥重要的作用。在超强酸作用下能使一些原来不能进行的新反应发生，例如原来化学性质不活泼的烷烃可在超强酸中进行聚合、降解、异构化等许多反应，其中有些可能在工业上大有用处。

甲烷在50℃及HSO_3F-SbF_5作用下可变成C_4～C_{10}烷烃[8.238]。HSO_3F还能使烯烃单体聚合[8.263]。异丁烷在HSO_3F-SbF_5中可被O_3或H_2O_2氧化成丙酮和甲醇[8.238]；芳烃在此情况和低温下可被氧化成酚，产率很高[8.258]。以HSO_3F-SbF_5为催化剂可使直链烷烃在室温或更低温度下迅速地异构化，生成支链烷烃，后者可提高汽油辛烷值[8.238]。在超强酸作用下还可使二甲苯在较低温度下更好地异构化成对二甲苯[8.238]。HSO_3F还可作为支链烷烃[8.264,8.265]和芳烃[8.266]烷基化的催化剂，并有专利提供了HSO_3F催化剂丧失活性后的回收方法[8.267]。作为反应原料，HSO_3F还可用于制备氟磺酸烷酯[8.248,8.250]、酰基氟[8.268]、三氟化硼[8.242]、四氟化硅等。此外，HSO_3F还可用于脱除生产排放气[8.269]或F_2[8.270]中的HF。

9. 卤族氟化合物

9.1. 品　种

卤族氟化物是指氟与其它卤族元素氯、溴、碘的二元氟化物。卤族氟化物的主要品种见表9.1。

表9.1　卤族氟化物的主要品种

化合物名称	CAS登录号	分子式	分子量
一氟化氯	[7790-89-8]	ClF	54.45
三氟化氯	[7790-91-2]	ClF_3	92.45
五氟化氯	[13637-63-3]	ClF_5	130.45
一氟化溴	[13863-59-7]	BrF	98.9
三氟化溴	[7787-71-5]	BrF_3	136.9
五氟化溴	[7789-30-2]	BrF_5	174.9
五氟化碘	[7783-66-6]	IF_5	221.9
七氟化碘	[16921-96-3]	IF_7	259.9

9.2. 物理性质

卤族氟化物的物理性质见表9.2。

ClF为无色气体，低温下可凝缩成微黄色液体，并可凝固成白色固体。ClF_3为淡黄色液体或无色气体，低温下凝固成白色固体。ClF_5在常温常压下为无色气体。BrF为红至红棕色液体，它极不稳定，易分解成Br_2和更高价的氟溴化合物，故表9.2中其物性数据是粗略的。BrF_3为

表9.2　卤族氟化物的物理性质[9.1]

项　目	数　值							
	ClF	ClF_3	ClF_5	BrF	BrF_3	BrF_5	IF_5	IF_7
沸点，℃	−100.1	11.75	−13.1	20	125.7	40.9	102	5.5（升华）
熔点，℃	−155.6	−76.3	−103	−33	8.8	−60.6	8.5	4.5
液体密度，g/ml	1.620（沸点）	1.825（沸点）	1.790（20℃）		2.803（25℃）	2.463（沸点）	3.252（25℃）	2.669（25℃）
摩尔蒸发热，kJ/mol	20.1	27.50	22.21		42.8	30.6	35.92	24.7
摩尔熔化热，kJ/mol		7.60			12.01	5.66	11.21	
摩尔热容（气），J/(mol·K)	32.0	65.2		32.9	66.5		99.1	136.3
摩尔热容（液），J/(mol·K)					124.5			
摩尔生成热，kJ/mol	56.4	164.5	254.6	58.5	255.4	443.9	839.3	961.0
摩尔生成自由能，kJ/mol	57.7	124.4	163.0	73.6	229.1	351.5	771.6	841.4

无色液体，工业级产品因可能含有微量溴，故常呈琥珀色或红色。BrF_5 为无色液体。IF_5 为淡黄色液体，IF_7 在低温下为无色液体。

卤族氟化物的分子结构在文献中有所描述[9.2,9.3]，ClF_3 和 BrF_3（蒸气）具有T形结构，而 BrF_5 和 IF_5 则为四方锥形结构。

9.3. 化学性质

卤族氟化物的共同特性是对各类物质均有强氧化作用和氟化能力，有些氟化物的活性与元素氟近似。卤族氟化物的活性顺序大约是：

$$ClF_3>BrF_5>IF_7>ClF>BrF_3>IF_5>BrF^{[9.4]}$$

卤族氟化物几乎与所有的金属都能发生反应。在低温或中温时这种反应仅产生于金属表面，并形成一层氟化物保护膜，从而可阻止进一步反应。但当温度升高后此保护能力即丧失。对每一种金属而言，都有一个能阻止反应继续进行的极限温度。例如超过400℃或750℃时，则难于阻止与铜或镍的反应。在无保护膜时，卤族氟化物与金属可发生激烈反应，特别是当反应生成的金属氟化物（如 MoF_6 或 WF_6）[9.5,9.6]易挥发时更是如此。铀与 ClF_3、BrF_3 或 BrF_5 作用可生成六氟化铀。

卤族氟化物在低温或常温下能与许多元素发生激烈反应（少数元素例外），此时元素可被氧化至最高价，而卤族氟化物中氟以外的卤素将被还原成单质或其低价氟化物。各卤族氟化物的氧化能力相差很大，例如在常温下 ClF_3 几乎可与各元素发生激烈反应，而 IF_5 则不然。卤族氟化物与卤素反应，可生成另一种卤族氟化物，如式(9.1～9.5)所示。

$$BrF_5 + Br_2 \longrightarrow BrF_3 \quad (9.1)$$

$$ClF_3 + Br_2 \longrightarrow BrF_3 + Cl_2 \quad (9.2)$$

$$ClF_3 + I_2 \longrightarrow IF_5 + ICl \quad (9.3)$$

$$ClF_3 + Cl_2 \longrightarrow ClF \quad (9.4)$$

$$IF_5 + Br_2 \longrightarrow BrF_3 + IBr \quad (9.5)$$

在室温下卤族氟化物能与硫、硒、碲、磷、硅、硼等反应生成相应的氟化物，由于不形成保护膜，反应可进行完全。卤族氟化物与水发生激烈的水解反应，除产生HF外，还产生氧、游离卤素（氟除外）及卤氧酸。卤族氟化物中如不含HF，在温度不超过100℃情况下，对Pyrex玻璃无明显侵蚀作用。

ClF_3、BrF_3 可与许多有机化合物发生激烈反应，且常伴有发光或爆炸[9.7]。碘的氟化物（如 IF_5）与有机化合物之间的反应较易控制，故常用作氟化剂。为了控制液相反应，可使用能溶解卤族氟化物的惰性稀释剂（如四氯化碳）[9.8]，无水HF也是一个较好的稀释剂[9.9]。溶于 Br_2 中的 BrF_3 可平稳地与溴氟乙烷反应，而使其中的溴陆续地被氟取代[9.10]。IF_5 与四氟乙烯反应，可生成全氟乙基碘（CF_3CF_2I），它可作终链剂。如用 SbF_5 作催化剂，按四氟乙烯计的产物收率可超过98%[9.11]。近年来有文献较详细地介绍了一些卤族氟化物与有机化合物的反应[9.12]。

氟以外的卤化金属盐与卤族氟化物反应，可生成相应的金属氟化物和原子序数更大的游离卤素，因此浸有KI溶液的滤纸遇 ClF_3 或 BrF_3 则颜色变深，利用此原理可灵敏地检测装有 ClF_3、BrF_3 等容器的泄漏。

9.4. 制备方法

9.4.1. 一氟化氯

氯与氟于250℃在一铜反应器中反应，然后将产物分馏纯化，可制得ClF[9.13]。ClF_3 与 Cl_2 相混几乎可全部生成ClF[9.14]。为提高 Cl_2 与 F_2 在密闭容器中进行反应的安全性，可借助脉冲放电引发反应[9.15]。还可在CsF存在下由 ClF_3 和 Cl_2 制取ClF或由 ClF_3 和 $HgCl_2$ 制取ClF[9.16]。借助脉冲光解也能由 Cl_2 与 F_2 制取ClF[9.17]。此外，尚有其它制备方法[9.18～9.20]。

9.4.2. 三氟化氯

氯与氟于290℃左右在一装有镍切屑的蒙乃尔合金反应器中进行反应，可制得 ClF_3[9.21]。有文献报道了工厂制备 ClF_3 的方法[9.22]。为使反应生成 ClF_3 而不生成ClF，氯与氟的分子比应为3∶1或略大于3∶1，同时应控制反应温度，因温度过高可促使 ClF_3 分解为ClF和 F_2。将NaF与 S_2Cl_2 的反应产物进行水解，也可生成 ClF_3[9.23]。为了纯化 ClF_3，除采用分馏方法外，还可用固体KF进行处理[9.24]。

9.4.3. 五氟化氯

ClF_5 的制备方法较多，以 ClF_3 和HF为原料在电槽中进行电解氟化是可行的方法之一[9.25,9.26]。该法是以 ClF_3 溶于无水HF的溶液作电解质，其中加有碱金属氟化物作为电导添加剂（一般为NaF）。ClF_3 与电解产生的活泼氟在电解槽阳极上反应，生成 ClF_5，电解氟化反应如式(9.6～9.10)所示。根据反应可知，随着电解氟化反应的进行，电解质中的 ClF_3 和HF不断消耗。

$$HF \longrightarrow H^+ + F^- \quad (9.6)$$

阳极

$$ClF_3 + 2F^- \longrightarrow ClF_5 + 2e \quad (9.7)$$

$$2F^- \longrightarrow F_2 + 2e \quad (9.8)$$

阴极

$$ClF_3 + 2e \longrightarrow ClF + 2F^- \quad (9.9)$$

$$ClF_3 + 3e \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + 3F^- \quad (9.10)$$

为了保持电解质配比恒定，须及时补加 ClF_3 和HF。制得

的 ClF_5 粗品(含 ClF_3 等)于−80℃左右的低温下冷凝，收集于容器中，再借助低温分馏提纯。基于电解氟化原理，Cl_2、HF 和碱金属氟化物在电解槽中电解时也能生成 ClF_5[9.27]。为了制备 ClF_5，还可使碱金属或碱土金属氯化物与 F_2 在高温下于密闭容器中反应[9.28]或使 ClF_3 与 F_2 在低温下直接反应[9.29]。近年来出现另一较为可行的制备方法[9.30]，于−78℃用 O_2F_2 氟化 ClF_3，可得到高纯度的 ClF_5，且收率很高。

9.4.4. 一氟化溴

由于一氟化溴不稳定，尚难制得纯的 BrF。早期曾由氟与被氮稀释的溴于10℃反应，然后将产物分级冷凝于不同温度的冷阱中。根据各产物的密度、蒸气压等测定数据，研究者认为冷凝于−120℃冷阱中的产物约含50%BrF[9.31]。后来有学者研究了 BrF 及其吡啶络合物的制备方法[9.32]。

9.4.5. 三氟化溴

早年曾在200℃或更高温度下使 F_2 与 Br_2 直接化合以制取 BrF_3[9.33]。后来工业制备时是使 F_2 与 Br_2 按分子比约 3∶1 进行连续气相反应。也可将 F_2 在低于 BrF_3 沸点温度下加至液 Br_2 中，使二者进行间歇液相反应。F_2 与 Br_2 在 CCl_3F 中于−40℃反应，也可生成 BrF_3[9.34]。

9.4.6. 五氟化溴

Ruff 与 Menzel[9.35]最初是将 BrF_3 先加热至90～100℃，再将其蒸气与 F_2 混合，并将混合物在铂管中加热至200℃，得到 BrF_5。他们不久又在200℃于铜制反应器中使 F_2 与 Br_2 直接化合，再将产物于铜容器中蒸馏纯化，即得 BrF_5。Br_2 与 F_2 在230℃反应，所得产物中 BrF_5 与 BrF_5 的分子比为 1∶9[9.36]。Br_2 与 F_2 在辉光放电中反应，BrF_5 的收率接近100%[9.36]。

9.4.7. 五氟化碘

IF_5 可通过 F_2 与 I_2 反应制得。因 I_2 的熔点高，故反应在溶剂中进行。可将约1%（重量）的 I_2 溶于 IF_5 中，然后将溶液连续通入反应器与 F_2 反应，与此同时 IF_5 连续从反应器排出，其中一小部分作为产物移去，大部分经溶入 I_2 后循环回入反应器[9.37]。另一制备 IF_5 的方法是将固体 I_2 悬浮于 IF_5 中，于20～30℃通入 F_2[9.38]。也可使 F_2 在压力下与液体 I_2 反应[9.39]，I_2 的温度保持在其熔点113℃以上和150℃以下（如温度过高则产物中 IF_7 含量相当多），连续通入 F_2，直至全部 I_2 转化为止，产率可达95%以上。其反应压力约为300kPa，故反应生成的 IF_5 呈液态。

9.4.8. 七氟化碘

Ruff 与 Keim 曾在常温下将 F_2 通入液体 IF_5 中试图制取 IF_7，但未获成功。后将 IF_5 与 F_2 的混合物加热至250～270℃，得到了 IF_7[9.40]。按所耗用的 F_2 量计算，约有83%的 IF_5 转变成 IF_7。此外，用前节制备 IF_5 的最后一种方法[9.39]，也可制得 IF_7。

9.5. 产品规格和分析方法

工业上可得到的 ClF_3 的纯度不低于99%，另含少量其它杂质（HF、ClF、Cl_2、F_2 等）。产品中 ClF_3 及杂质含量可借助气相色谱法测定[9.41～9.43]。工业上可得到的 ClF_5 纯度也不低于99%，另含少量其它杂质（HF、ClF_3、Cl_2、F_2 等），测定方法也是气相色谱法[9.44]。BrF_3 纯度不低于98%，游离 Br_2 含量低于2%，其它少量杂质为 HF 和 BrF_5。BrF_3、BrF_5、Br_2 等也可用气相色谱法测定[9.45,9.46]。IF_5 的纯度不低于98%，IF_7 是其主要杂质，含量低于2%，其它少量杂质是 I_2 和 HF。该产品也可用气相色谱法分析。

9.6. 毒性与安全

卤族氟化物是一类化学活性和毒性都很高的化合物，因此处理时须十分注意安全。BrF_3、ClF_3 等都是可与燃烧剂发生自燃的氧化剂，它们在常温下能与许多物质激烈反应，甚至发生爆炸。在高温时能立即使多数有机物和金属燃烧。所有卤族氟化物均有毒，毒性最大的是 ClF_3（与 HF 相似），它对眼、皮肤、呼吸道有强烈的刺激作用，其它卤族氟化物也有类似作用。美国规定工作场所空气中 ClF_3 和 BrF_5 的最高容许浓度（TWA 值）均为 0.1ppm（分别相当于 0.4mg/m³ 和 0.7mg/m³）[9.47]。

接触卤族氟化物设备所用的适宜材料为镍、蒙乃尔合金、铜、铝、软钢、不锈钢等，在高温下镍和蒙乃尔合金更为适宜，低于150℃时可采用软钢。垫片可采用软铜制的或 CaF_2 填充的聚四氟乙烯树脂制造，其表面应光滑，并无有机油脂和嵌入的杂质存在，因这些物质在卤族氟化物存在下可燃烧。所有设备使用前均应经过彻底脱脂，并用低浓度 F_2 或气态卤族氟化物进行钝化处理。阀门使用前应将其拆卸开，并将部件仔细清洗干净。需销毁数量较少的卤族氟化物时，可用天然气、氢气或丙烷等将其焚烧，所产生的烟雾向高空排放或经水、碱处理后排放。也可先用惰性气体将卤族氟化物稀释，然后再用碱液处理。

9.7. 用　途

卤族氟化物可作强氧化剂和氟化剂使用[9.48]，它们在有机化合物合成中可能获得应用[9.12]。与其它卤族氟化物相比，ClF_5 能更好地将苯、氯苯等芳烃氟化成相应的

氟代衍生物[9.49]。ClF_3 可使核裂变产物中铀变成 UF_6，它是挥发性的，而产物中其它元素的氟化物则是非挥发性的，故可借助蒸馏将 UF_6 从产物中分离出来，并加以回收[9.50~9.52]。但近来 UF_6 已多由 F_2 与 UF_4 制备。在原子能领域中 ClF_3 可用于金属管道的钝化，使其免受 UF_6 的腐蚀。ClF_3 还可使一些金属盐氟化，生成最高价态的金属氟化物，例如 ClF_3 与 $CoCl_2$ 反应可生成 CoF_3，但用 BrF_3 氟化时则产物为 45%CoF_3 和 55%CoF_2。基于 ClF_3、BrF_3 与金属的快速反应产生高温，它们可用于切割深油井中的管道[9.53,9.54]，切割可在1秒钟之内完成，且切割后管口清洁规整，已有这种成套的化学切割器问世。ClF_3 用于纯化无水 HF 时，可使其中砷含量由 10ppm 降至低于 0.001ppm[9.55]。ClF_3 用于制造氟玻璃时，可完全除去其中的水、氧和氢氧基等[9.56,9.57]，以满足制备光导纤维的要求。ClF、ClF_3、ClF_5 等可用于清除某些场合的容器壁上的金属或其化合物的沉积物[9.58,9.59]。在制作集成电路中它们可用于金属或其化合物部件的精加工[9.60]。此外，一些卤族氟化物可经济有效地用于硅材料的表面蚀刻[9.61~9.63]和用于气体激光器中[9.64]。

在第二次世界大战期间，ClF_3 曾被德国用作引燃气体（纵火剂）。在1947年美国能够工业制取 ClF_3 后，曾致力于将其作为液体火箭推进剂氧化剂的研究[9.66,9.66]，后又致力于将 ClF_5 作同样用途的研究，因在推进剂体系中 ClF_5 比 ClF_3 提供的能量更高[9.67]。虽然它们作为液体推进剂中的氧化剂具有某些优点（如能量高、密度大、尚易贮存），但也存在难于克服的缺点（易引燃、毒性大、价格较高），故迄今尚未见到它们在推进剂中实际应用的报道。

第二次世界大战期间，德国曾有一套日产5吨 ClF_3 的生产装置运转过[9.68,9.69]。根据以前的报道，美国 ClF_3 的年产量曾达数百吨，大部分用于核燃料加工；BrF_3 的年产量约数吨，大多用于油井切割器中。两者均由 Air Products and Chemicals 公司独家生产，其1979年售价都是约30美元/kg。美国 IF_5 的年产量也有数百吨，且将发展至近千吨，1979年每kg售价约25美元，除上述公司外，Allied Chemical 公司也有生产[9.70]。

10. 稀有气体氟化合物

早在30年代就曾试图借助放电由氙和氟制取氟化氙，但当时未获成功[10.1]。约30年后 Bartlett 等发现了 PtF_6 的特殊高的氧化能力，从而开辟了制备稀有气体氟化物的途径。他首先通过 Xe 气体与 PtF_6 蒸气反应而得到黄橙色固体产物 $XePtF_6$[10.2]。在此引发下紧接着相继制得 XeF_4[10.3]和 XeF_2[10.4]。后来有人借助日光照射 Xe-F_2 混合气体也制得了 XeF_2[10.5]。只有较重的稀有气体如氪、氙、氡的氟化物才能被分离出来，但由于氡具有强烈的放射性，故其研究工作受到限制。

XeF_2 和 XeF_4 在室温下都是升华性无色透明结晶，XeF_2 三相点为 129.03℃，XeF_4 三相点为 117.10℃。KrF_2 在室温下也是升华性的无色固体[10.31]。

通过 Xe 与 F_2 直接反应，可制得 XeF_2[13709-36-9]、XeF_4 [13709-61-0] 和 XeF_6 [13693-09-9] 三种氟化物。除上述已提到的制法外，还可通过加热不同配比的Xe-F_2 混合物，分别得到 XeF_2、XeF_4 和 XeF_6[10.3,10.6,10.7]。Xe-F_2 的加热反应通常是在镍容器中进行。有文献报道[10.8]，将镍容器用 F_2 预处理，使器壁表面形成一层细小的 NiF_2 结晶，后者是产生氟化氙的有效催化剂。早先借助放电未能使 Xe 与 F_2 发生反应，但30年后借助放电获得了 XeF_4[10.9]。使 Xe 与大量过量的 O_2F_2 于低温（−118℃）下反应时，反应完全，收率很高。含有未反应 Xe 的 XeF_2 产品可用 O_2F_2 处理，使 Xe 转变成 XeF_2，提高纯度[10.10]。为了去除 XeF_2 中易挥发的氟化物，可使其与 KF 于镍反应器中在150~200℃温度下相接触[10.11]。文献中还给出了在实验室中较大规模地进行光化学合成 XeF_2 的方法[10.12]。最近又研究出高收率的低压制备高纯度 XeF_4 和 XeF_6 的新方法[10.13]，按此方法，Xe 与过量的 F_2 在热丝反应器中反应，XeF_6 收率可达62%；Xe 与过量 O_2F_2 在低温下反应，XeF_4 收率是定量的。还有学者研究了 XeF_4 与 F_2 的光化学反应，见式（10.1）。

$$XeF_4+F_2 \rightleftharpoons XeF_6 \qquad (10.1)$$

式（10.1）中，光合成与光分解的平衡大大趋向 XeF_4 方面，故 XeF_6 的光分解是实验室制备 XeF_4 和元素 F_2 的简便方法[10.14]。

在液氮温度下用 γ 射线或紫外线照射 Kr 与 F_2 的混合物，可得到 KrF_2[10.15] [13773-81-4]。在液体空气温度下借助放电也能使 Kr 与 F_2 生成 KrF_2[10.16]。还可在高温下借助催化剂使 F_2 分子热解为 F 原子，然后于液氮温度下使 F 原子与 Kr 反应生成 KrF_2[10.17]。也可在低温下借助光化学合成法制备 KrF_2[10.18,10.19]。

上述稀有气体氟化物的氧化、氟化能力的强弱顺序为：XeF_2<XeF_4<XeF_6<KrF_2，这种氧化、氟化能力可广泛用于无机化学合成[10.20]和有机化学合成中[10.21]。XeF_2 是一很好的氟化剂，其作用平缓，XeF_4、XeF_6 的氟化能力更强，但反应较难控制。通过氟化可由 UO_2F_2、UF_4 或 UF_3 制备 UF_6。XeF_2 在酸性或中性水中是稳定的，并具有极强的氧化力，可使 $2Cl^-$ 变成 Cl_2，使 Cr^{+3} 变成 Cr^{+6}，甚至可使 BrO_3^- 变成 BrO_4^-。XeF_4 和 XeF_6 遇水可被水解，生成可爆炸的 XeO_3[10.13]。KrF_2 也是很强的氟化剂，于室温下它可使 I_2 变成 IF_7，使 Xe 变成 XeF_6[10.6]。在无碱存在下它即能迅速地被水解。

XeF_2 可用于改进乙烯系含氟聚合物的热稳定性[10.22]和降低其分子量[10.23]，可用于硅表面蚀刻[10.24]。此外，不少学者研究将稀有气体氟化物用于高能激光

中[10.25~10.29]，特别是准分子 XeF 和 KrF 强激光引起了人们的重视，中国也进行了这方面的研究[10.30]。

参考文献

[1.1] J.H. 席孟斯主编，路之康等译，《氟化学》，卷一，227～259页，科学出版社，北京，1961年。

[1.2] Fielding, H., Lee, B., *Chemistry in Britain*, 14(4), 176 (1978).

[1.3] 柴田雄次，山崎一雄编，"無機化学全書ハロゲニ"，Ⅲ，pp. 35～44，丸善株式会社，1958.

[1.4] Donnell, T. A., "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 2, p. 1039, Pergmon Press, New York, 1973.

[1.5] Jarry, R. L., Davis, W. Tr., *J. Phys. Chem.*, 75, 600 (1953).

[1.6] 日本化学会編，"化学便覧，応用化学篇，Ⅰ，プロセス"，p. 274，丸善株式会社，1986.

[1.7] Gillepsie, R. J., Humphreys, D. A., *J. Chem. Soc. A: Inorg. Phys. Theor.*, 13, 2311(1970).

[1.8] "Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry", 8th ed., F, Flourine, Supplement vol. 3, pp. 92～101, pp. 19～20, pp. 7～9, Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York, 1982.

[1.9] Mathews, J. F., *Chem. Rev.*, 72(1), 86(1972).

[1.10] Dean, J. A., "Lange's Handbook of Chemistry", p. 4～48, McGraw-Hill Book Company, 1985.

[1.11] 天津化工研究院等编，《无机盐工业手册》，上册，669页，化学工业出版社，北京，1979年。

[1.12] 同[1.4]，p. 1048.

[1.13] Mellor's, "Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", vol. Ⅱ, Supp. I, pp. 111～118, Longmans, London, 1956.

[1.14] Munter, P. A., Aepli, O. T., Kossatz, R. A., *Ind. Eng. Chem.*, 39(3), 429(1947).

[1.15] 渡边信淳編，"フッ素化学と工業，I，進歩と応用"，pp. 97～104，化学工業社，1984.

[1.16] M.E. 波任等著，天津化工研究院译，《无机盐工艺学》，下册，188～189页，化学工业出版社，北京，1981年。

[1.17] Roger's, W. R., Muler, K., *Chem. Eng. Progr.*, 59(5), 85～88(1963).

[1.18] Candido, D., Mathur, G. P., *Ind. Chem. Process Design Develop.*, 13, 20～26(1974).

[1.19] Chopey, N. P., *Chem. Eng.*, (9), 94～96(1962).

[1.20] US 3607121(1969), Watson, W. E., Troeger, R. P. (Allied Chemical).

[1.21] EP 283965(1988), Glenn, T., Brown, M. (Advanced Technology Materials Inc.).

[1.22] 公開特許公報　昭61—191502(1986)，三木正博(橘本化成工業株式会社)。

[1.23] 公開特許公報　昭60—25532(1985)，川崎計二(昭和電工株式会社)。

[1.24] 公開特許公報　昭61—155242(1986)，谷宏文，若杉三紀夫(大阪水泥株式会社)。

[1.25] EP 280000(1988), Dominique, C. J..

[1.26] 徐金和、袁和兴，浙江化工，(3)，(1988)。

[1.27] 矿产工业要求参考手册编写组编，《矿产工业要求参考手册》，199页，地质出版社，北京，1972年(内部资料)。

[1.28] 公開特許公報　昭61—163102(1986)，三木正博(橘本化成工業株式会社)。

[1.29] WO 8203848(1982), Dietter, B., Reme, E. M. (Buss. A. G.).

[1.30] EP 100783(1984), Heinz, L..

[1.31] GB 2159136A(1985), Laroche, P., Thiery, P., Verd, Y..

[1.32] EP 96817(1983), Kaichir, S., Keiichi, N. (Asahi Glass Co., Ltd.).

[1.33] EP 299306(1989), Gustav, K., Hans, R. (Bayer A. G.).

[1.34] CH 659646(1987), Joerg, M. L., List, H. C. (Industrielle Verfahrenstechnik Patentschrift).

[1.35] US 3914398(1974), Faust, C. R. (E. I. du Pont de Nemours).

[1.36] Helberg, K. H., *Phosphorus & Potassium*, (85), 40～42 (1976).

[1.37] US 4748015 (1988), Augustyn, W..

[1.38] US 4298586(1981), Subhas, S. (Occidental Research Corp.).

[1.39] Holmerg, M. E., Prange, P. A., *Ind. Eng. Chem.*, 37, 1030～1033(1947).

[1.40] 天津化工研究院等编，《无机盐工业手册》，下册，782页，化学工业出版社，北京，1981年。

[1.41] *Mater. Perform.*, 22(10), 9～12(1983).

[1.42] 同[1.8]，p. 268.

[1.43] Rohe, D., *Chemische Industrie*, 11(8), 28(1988).

[1.44] 燕庭富，化工技术经济，(1)，14～16(1990)。

[1.45] 上海化工，(3)，53(1989)。

[1.46] 魏东江，中国化工信息，(27)，10(1989)。

[1.47] 童志权、陈焕钦，《工业废气污染控制与利用》，24页，化学工业出版社，北京，1988年。

[1.48] 中华人民共和国交通部，《危险货物运输规则》，158页，人民交通出版社，北京，1971年。

[1.49] Reinhardt, C. F., "Selected Papers on Fluorine Chemistry and Technology", vol. 5, pp. 65～67.

[1.50] Leech, H. R., *Chem & Ind.*, (10), 242～250(1960).

[1.51] 公開特許公報　昭64—37403 (1989)，グスタフ・カウし，ハンス・リンケス.

[1.52] 胡国泰，化学世界，24(7)，217～219(1983)。

[1.53] US 4639359(1987), Michalski, D. H. (International Minerals and Chemical Corp.).

[2.1] 化学大辞典編集委员会，"化学大辞典"，vol. 7, pp. 883～884，共立出版社，東京，1962.

[2.2] Dean, J. A., "Lange's Handbook of Chemistry", p. 4－69,

McGraw-Hill Book Company, New York, 1985.
[2. 3] Donnell, T. A., "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 1, p. 346, Pergmen Press, New York, 1973.
[2. 4] 同[2. 2], p. 9—32。
[2. 5] 同[2. 2], p. 9—121。
[2. 6] 周嗣池、李文超, 稀有金属, 5(2), 81～85(1981)。
[2. 7] "Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry", 8th ed., F, Fluorine, Supplement vol. 3, pp. 206～207, Springer-Verlag, Berlin·Heidelberg·New York, 1982.
[2. 8] Clark, P. R., Moser, J. R., *J. Electrochem. Soc.*, (118), 667～668(1971).
[2. 9] 公開特許公報 昭63—74912(1988), 小林健二, 坂口茂樹(日本電信電話株式会社).
[2. 10] Hodge, H. C., Smith, F. N., "Fluorine Chemistry", vol. 4, pp. 199～200, Academic Press, New York, 1965.
[2. 11] 公開特許公報 昭62—282799(1987), 藤吉達也(日本ラヂエータ株式会社).
[2. 12] CN 86 107432 (1987年10月28日), 赵无畏、张凤云、周耀庭、简存智(郑州轻金属研究所)。
[2. 13] CN 85 106577(1986年5月10日), 李德详(东北工学院)。
[2. 14] 公開特許公報 昭63—190739(1988), 千種佳樹, 平井茂(住友電気工業株式会社).
[2. 15] 公開特許公報 昭62—222092(1987), 中村英次, 伊藤藤久(日本電信電話株式会社).
[2. 16] 公開特許公報 昭62—222093(1987), 中村英次, 伊藤藤久(日本電信電話株式会社).
[2. 17] Weas, R. C., "Handbook of Chemistry and Physics", 1985～1986, 66th ed. p. D—84, p. E—129, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1986.
[2. 18] Gmelins, "Handbuch Der Anorganischen Chemie, Natrium, Ergänzugsband, Lieferung 5", S. 215, S. 1847, Springer-Verlag, Berlin·Heidelberg·New York, 1974.
[2. 19] M. E. 波任著, 天津化工研究院等译, 《无机盐工艺学》, 上册, 189～220页, 化学工业出版社, 北京, 1981年。
[2. 20] 童志权、陈焕钦, 《工业废气污染控制与利用》, 436～437页, 化学工业出版社, 北京, 1988年。
[2. 21] 孙作民、李承发, 无机盐工业, (2), 21(1982)。
[2. 22] US 4748015(1988), Augustyn, W..
[2. 23] 天津化工研究院等编, 《无机盐工业手册》, 上册, 704～708页, 化学工业出版社, 北京, 1979年。
[2. 24] 日本化学会編, "化学便覧, 応用化学篇, I, プロセス", p. 276, 丸善株式会社, 1986.
[2. 25] 公開特許公報 昭63—36996(1988), 田中治, 竹馬一紘, 堤紳介, 松下行伸, 奥石房樹(神戸制鋼株式会社).
[2. 26] 公開特許公報 昭63—50339(1988), 藤浦和夫, 大石泰文, 坂口茂樹(日本電信電話株式会社).
[2. 27] 同[2. 18], S. 215～216.
[2. 28] 同[2. 17], p. B—143.
[2. 29] Thourey, J., Germaain, P., Perachon, G., *J. Fluorine Chem.*, 22(6), 505～511(1983).
[2. 30] 同[2. 1], pp. 865～866.
[2. 31] DD 250587(1985), Wolfgang, K. (VEB Chemie Werk).
[2. 32] DE 362724(1987), Hiroyoshi, N., Eiichi, N., Haruo, K. (Nippon Parkerizing Co., Ltd.).
[2. 33] 同[2. 1], p. 873.
[2. 34] 同[2. 3], pp. 407～409.
[2. 35] 同[2. 2], p. 4—93.
[2. 36] 同[2. 2], p. 9—129.
[2. 37] 本村芳, 有機合成化学協会誌, 47(3), 258～264(1989).
[2. 38] 公開特許公報 昭58—199715(1983), (セントラル硝子株式会社).
[2. 39] 公開特許公報 昭63—89417(1988), 三木正博, 藤本和之(橋本化成工業株式会社).
[2. 40] 周彦同、朱裕彬、张文昭, 江苏化工, (2), 40～50(1990)。
[2. 41] CN 86 100958(1987年8月26日), 高桥进(关东冶金工业株式会社).
[2. 42] 公開特許公報 昭63—192597(1988), 山下秀文(セントラル硝子株式会社).
[2. 43] 公開特許公報 昭63—156756(1988), 柳沼豊, 大橋雅夫(セイミケミカル株式会社).
[2. 44] 公開特許公報 昭63—10737(1988), 鈴本嘉一朗, 桧山進, 大橋雅夫(セイミケミカル株式会社).
[2. 45] US 4713231(1987), Gamphell, K. D., Dietsche, J. J. (Dow Chemical Co.).
[2. 46] US 4782131(1988), Wilfred, S. (du Pont de Nemours).
[2. 47] 同[2. 2], p. 9—58.
[2. 48] 公開特許公報 昭63—245423(1988), 松山彰雄, 大沢正紀, 静公平, 神野政弘, 水谷一関, 藤岡浩敏(三井東圧化学株式会社).
[2. 49] 公開特許公報 昭63—76888(1988), 川辺豊, 岸本全令, 今西正樹, 中川登志子(メック株式会社).
[2. 50] 浙江省石化厅化工技术情报中心站、浙江省石油化学公司合编, 《浙江省化工产品指南》, 63～64页, 浙江省石化厅化工技术情报中心站, 杭州, 1991年。
[3. 1] 何泽人编译, 《无机制备化学手册》, 增订二版, 145页, 燃料化学工业出版社, 北京, 1972年。
[3. 2] 化学大辞典編輯委員会, "化学大辞典", vol. 8, p. 277, 共立出版株式会社, 東京, 1962.
[3. 3] Palache, C., Berman, H., Frandel, C., "Danas System of Mineralogy", 7th ed., vol. 2, p. 38, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1951.
[3. 4] Bailer, J. C., "Comprehensive Inorganic Chemistry", 1st ed., vol. 2, p. 1021, Pergamon Press, London, 1973.
[3. 5] Ruelzitis, E., Feder, H. M., Hubbard, W. N., *J. Chem. Phys.*, 68, 2978(1964).

[3. 6] Ball, M. C. et al., "Physical Data for Inorganic Chemicals", Longman Inc., New York, 1974.

[3. 7] The Harshaw Chemical Company, Crystal and Electronics Dept., data.

[3. 8] Ихрами, Л. Л. и др., *Русс. неорган. хим.*, **16**, 425 (1971).

[3. 9] Linke, W. F., "Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds", 4th ed., vol. 1, p. 1005, 1958.

[3. 10] Hodgman, C. D., "Handbook of Chemistry and Physics", 41st ed., p. 2012, Chemical Rubber Pub., 1959～1960.

[3. 11] US 3357788(Dec. 12, 1967), Ross, J. F. (General Electric Co.).

[3. 12] US 3848066(Nov. 12, 1974), Vanderpool, C. D. et al. (G. T. E. Sylvania).

[3. 13] Габриелова, М. Г., *Хим. пром.*, (12), 914(1967).

[3. 14] Богданов, Г. Н., *Авт. свид.*, 192187(1963).

[3. 15] 苏化文摘, **4**, 84(1987)。

[3. 16] US 3920802(Nov. 18, 1975), Moss, R. H. (Eastman Kodak Co.).

[3. 17] Layne, G. S. et al., *Light Met. Age*, **30**(3, 4), 8(1972).

[3. 18] Hodges, H. C., "Fluorine Chemistry", vol. 4, p. 199, 1965.

[3. 19] 燕庭富, 化工技术经济, (1), 14(1990)。

[3. 20] 秦祥江, 化工矿山技术, **22**(1), 34(1993)。

[3. 21] Позин, М. Е., "Технология минеральных солей", Часть II, Изд. 《Химия》, 1974.

[3. 22] Kirby, R. C. et al., *Science*, **191**, 717(1976).

[3. 23] DE 2533128(1975), (Bayer).

[3. 24] DE 2535658(1975), (Kali-Chemie).

[3. 25] Богуславский, И. М., "Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов солей", Изд. 《Наука》, 231, 1966.

[3. 26] "Mineral Yearbook", U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines.

[3. 27] Robert, C. W. (eds), "Handbook of Chemistry and Physics", 45th ed., p. B—154, p. B—226, CRC, Cleveland, 1965.

[3. 28] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 10, p. 684, 1980.

[4. 1] Straumanis, M. E., Ballass, J. I., *Z. Anorg. Chem.*, **278**, 33(1955).

[4. 2] Woods, P. H., Cockerell, L. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1534(1958).

[4. 3] Ehrlich, P., Pietzka, G., *Z. Anorg. Chem.*, **275**, 121 (1954).

[4. 4] Cox, B., Sharpe, A. G., *J. Chem. Soc.*, 1783(1953).

[4. 5] US 4034070(1977), Wojfomwicz, J. A..

[4. 6] 公開特許公報　昭61—275205(1986), 内山洋一等.

[4. 7] Sax, N. I., "Dangerous Properties of Industrial Materials", 4th ed., Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1975.

[4. 8] Regolati, B. et al., *Chem. Abstr.*, **82**, 80734Y(1975).

[4. 9] US 4652438(1987), Roberte, F..

[4. 10] 王建何、袁启华等, 化学世界, **25** (6), 202～204 (1984)。

[4. 11] FR 2576590(1986), Alaux, M. B..

[4. 12] US 2807646(Sept. 24, 1957), Miller, C. B., Woolf, C. (Allied Chemicals & Dye Corp.).

[4. 13] US 2805121(Sept. 3, 1957), Woolf, C. (Allied Chemicals & Dye Corp.).

[4. 14] US 3165504 (Jan. 12, 1965), Hogan, J. P. (Phillips Petroleum Co.).

[4. 15] 公開特許公報　昭61—63176(1976), 和田康夫(日本広栄化学工業株式会社).

[4. 16] US 3725128(Nov. 26, 1974), Senderoff, S. (Union Carbide).

[4. 17] Edwards, A. J., *J. Chem. Soc.*, **3714**, (1964).

[4. 18] Emeleus, H. J., Gutmann, V., *J. Chem. Soc.*, **2115**, (1950).

[4. 19] Ruff, I. O., Schiller, E., *Z. Anorg. Chem.*, **72**, 329(1911).

[4. 20] Bailer, J. C. et al., "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 3, p. 365, Pergamon Press, Compendium Publishers, Elmsford, N. Y., 1973.

[4. 21] Siegll, S. Northrup, D. A., *Inorg. Chem.*, **5**, 2187(1966).

[4. 22] Bailer, J. C. et al., "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 3, p. 565, Pergamon Press, Compendium Publishers, Elmsford, N. Y., 1973.

[4. 23] Ruff, O., Ascher, E., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **196**, 418 (1931).

[4. 24] Tanner, K. N., Duncan, A. B. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1164(1951).

[4. 25] Burke, T. G., Smith, D. F., Nielsen, A. H., *J. Chem. Phys.*, **20**, 447(1952).

[4. 26] Dean, J. A. (eds), "Lange's Handbook of Chemistry", 12th ed., McGraw-Hill Book Co., 1979.

[4. 27] Cady, G. H., Hargreaves, G. B., *J. Chem. Soc.*, 1563 (1961).

[4. 28] Cox, B., Sharp, D. W., Sharpe, A. G., *J. Chem. Soc.*, 1242(1956).

[4. 29] Hargreaves, G. B., Peacock, R. D., *J. Chem. Soc.*, 4214 (1957).

[4. 30] Hargreaves, G. B., Peacock, R. D., *J. Chem. Soc.*, 2170 (1958).

[4. 31] US 3565576 (Feb. 23, 1971), Holzl, R. A. (Fansteel Metallurgical Corporation).

[4. 32] US 4005698(Feb. 1, 1977), Cuomo, J. J., Woodall, J. M., Ziegler, J. F. (IBM Corp.).

[4. 33] Ryss, G. I., "The Chemistry of Fluorine and its Inorganic Compounds", p. 665, State Publishing House for Scientific, Technical and Chemical Literature, Moscow, 1956; "English Translation AEC-tr-3927", Office Technical Services, U. S. Department of Commerce, Washington, D. C., 1960.

[4.34] [美] F.A.科顿、[英] G.威尔金著,北京师范大学等校译,《高等无机化学》,下册,441页,人民教育出版社,北京,1981年。

[4.35] Gallagher, K.J., Ottaway, M.T., *J. Chem. Soc. Dalton*, 978 (1975).

[4.36] 公開特許公報 昭50—17173(1975),柳沢寛(日本株式会社日立製作所中央研究所).

[4.37] Jache, A.W., Cady, G.H., *J. Phys. Chem.*, **56**, 1106 (1952).

[4.38] Hagenmuller, P. (eds), "Inorganic Solid Fluorides Chemistry and Physics", pp. 28～30, Academic Press, Orlando, 1985.

[4.39] Fereday, R.J., Logan, N., Sutton, D., *J. Chem. Soc.*, A, 2699(1970).

[4.40] US 2670387(1954), Gottlieb, H.B., Park, J.D. (E.I. Du Pont de Nemours & Co. Inc.).

[4.41] Rausch, D.A., Davis, R.A, Osborne, D.W., *J. Org. Chem.*, **28**, 494(1963).

[4.42] 日本化学会编,安家驹、陈之川译,《无机化合物合成手册》,第二卷,486页,化学工业出版社,北京,1986年。

[4.43] US 3836634(Sept. 17, 1974), Saldick, J. (FMC Corp.).

[4.44] Guggenheim, B.H., *J. Phys. Chem.*, **64**, 938(1960).

[4.45] Stein, L., Neil, J.M., Alms, G.K., *Inorg. Chem.*, **8**, 2472 (1969).

[4.46] Court, T.L., Dove, M.F.A., *J. Chem. Soc. Commun.*, 726 (1971).

[4.47] 公開特許公報 昭50—139395 (1975), 松浦幹雄 (日本松下電器産業株式会社).

[4.48] *Chem. Abstr.*, **83**, 85068h(1975).

[4.49] US 4108965(Aug. 22, 1978), Christe, K.O. (Rockwell International Corp.).

[4.50] Jache, A.W., Cady, G.H., *J. Phys. Chem.*, **58**, 1106 (1952).

[4.51] US 2782099(Feb. 19, 1957), McCaulay, D.A. (Standard Oil Indiana).

[4.52] US 3751513(Aug. 7, 1973), Tazuma, J.J. (Goodyear Tire & Rubber Co.).

[4.53] Kauffmann, T., Otter, R., *Angew. Chem.*, **80**, 513(1976).

[4.54] Haendler, H.M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2178 (1954).

[4.55] US 2593464(Apr. 22, 1956), Krause, J.H. (Standard Oil of Indiana).

[4.56] Kent, R.A., McDonald, J.D., Margrave, J.L., *J. Phys. Chem.*, **70**, 874(1966).

[4.57] Thomas, H.J., Jache, A.W., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **13**, 54 (1960).

[4.58] Anderson, F.A., Bak, B., Hilliberet, A., *Acta Chem. Scand.*, **7**, 236(1953).

[4.59] 同[4.38], pp. 31～34.

[4.60] 公開特許公報 昭50—131034(1975), 岡田辰三(日本電池株式会社).

[4.61] *Chem. Week*, **52**(Jan. 14), (1961).

[4.62] Bergmann, E.D., Shalhale, I., *J. Chem. Soc.*, 1418 (1959).

[4.63] Emeleus, H.J., MacDuffie, D.E., *J. Chem. Soc.*, 2597 (1961).

[4.64] Simons, J.S., Herman, D.F., Pearlson, W.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1672(1946).

[4.65] Britt, A.D., Moniz, W.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6204 (1969).

[4.66] Buckle, F.J., Pattison, F.L.M., Saunders, B.C., *J. Chem. Soc.*, 1471(1949).

[4.67] Rausch, D.A., Davis, R.A., Osborne, D.W., *J. Org. Chem.*, **28**, 494(1963).

[4.68] US 3189658(1965), Quinn, H.W. (Dow Chemical Co.).

[4.69] Olah, G., Kahn, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4564(1961).

[4.70] Jache, A.W., Cady, G.H., *J. Phys. Chem.*, **58**, 1106 (1952).

[4.71] Secco, E.A., Martin, R.R., *Can. J. Chem.*, **43**, 175 (1965).

[4.72] Sekiya, A., Ishikawa, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1267 (1978).

[4.73] US 3728405(Sept. 14, 1970), Allan, J. (E.I. Du Pont de Nemours & Co. Inc.).

[4.74] "Registry of Toxic Effects of Chemical Substances", vol. Ⅱ, p. 964, NIOSH, 1977.

[4.75] US 2769717(Nov. 6, 1956), Cresson, J. (L.D. Caulk Company).

[4.76] Henne, A.L., Midgley, S., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 884 (1936).

[4.77] Henne, A.L., Renoll, M.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1960 (1938).

[4.78] Ruff, O. et al., *Ber*, **51**, 1752(1918).

[4.79] Haszeldine, R.N., Steele, B.R., *J. Chem. Soc.*, 1592 (1953).

[4.80] Dorm, E., *Chem. Comm.*, 466(1971).

[4.81] Henne, A.L., Renoll, M.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1960 (1938).

[5.1] 严宣申、王长富编著,《普通无机化学》,209页,北京大学出版社,北京,1987年。

[5.2] J.H.蒂孟斯主编,路之康等译,《氟化学》,卷一,203页,科学出版社,北京,1987年。

[5.3] 天津化工研究院编,资料丛刊(硼化物专辑),(1),45 (1959)。

[5.4] 冉启培、姚樾、郑学家、杨子怀主编,《硼化物的制造与应用》,265页,辽宁科学技术出版社,大连,1985年。

[5.5] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 10, p. 686, 1980.

[5.6] 同[5.5], p. 687.

[5.7] 同[5.4], 479～480页。

[5. 8] 曾昭抡主编，黄世华编著，《元素有机化学》，第三册，26～29页，科学出版社，北京，1965年。
[5. 9] Khachishvili, K. I. et al., *Zh. Neorg. Khim.*, **6**, 1493 (1961).
[5. 10] Pichat, P., *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C*, **265**, 385(1967).
[5. 11] Scott, R. N., Shriver, D. F., *Inorg. Chem.*, **5**, 158(1966).
[5. 12] A. B. 托普契耶夫等著，戴惕译，《氟化硼及其化合物——有机化学中的催化剂》，1～7页，科学出版社，北京，1964年。
[5. 13] M. E. 波任著，天津化工研究院等译，《无机盐工艺学》，上册，210页，化学工业出版社，北京，1982年。
[5. 14] 化学工业部标准化研究所编，《世界精细化工产品质量标准汇编》，91页，化学工业部标准化研究所，北京，1989年。
[5. 15] 同[5. 2]，221页。
[5. 16] 化学工業日報社，"9887の化学商品"(ISBN 4-87326-023-X 第3類，無機薬品版)，p. 128，東京，1987。
[5. 17] 後藤稠、池田正之、原一郎编，中国医科大学卫生系等译，《工业中毒便览》(增补版)，上册，41页，人民卫生出版社，北京，1983年。
[5. 18] H. B. 拉扎列夫、И. Д. 加达斯基娜主编，金锋等译，《工业生产中有害物质手册》(修订第七版)，第三卷，501～502页，化学工业出版社，北京，1986年。
[5. 19] 同[5. 12]，绪论，Ⅳ页。
[5. 20] 同[5. 5]，p. 690.
[5. 21] 同[5. 5]，p. 693.
[5. 22] 同[5. 4]，268页。
[5. 23] 同[5. 5]，p. 694.
[5. 24] "Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry", 8th ed., Boron Compounds, Supplement vol. 2, p. 45, Springer-Verlag, Berlin·Heidelberg·New York, 1985.
[5. 25] US 4160483(1979), Thomas, R. L., Suhy, F. E..
[5. 26] 同[5. 2]，212页。
[5. 27] 化学大辞典編輯委員会編，"化学大辞典"，6冊，p. 154，共立出版社，東京，1981.
[5. 28] 国际劳工局编，劳动人事部劳动保护科学研究所等译，《劳动保护百科全书》，上册，710页，科学文献出版社，北京，1986年。
[5. 29] 同[5. 17]，38页。
[5. 30] "Ullmann", 5th ed., vol. A4, p. 315, 1985.
[5. 31] 同[5. 17]，45页。
[5. 32] 同[5. 5]，p. 697.
[5. 33] 同[5. 5]，p. 698.
[5. 34] Буз, Г., Мартин, Д., "Химия трехфтористого бора и его производных", стр. 109, 1955.
[5. 35] 同[5. 4]，526页。
[5. 36] 同[5. 12]，16页。
[5. 37] 同[5. 14]，1024页。
[5. 38] 同[5. 14]，1021页。
[5. 39] 天津化工研究院标准化室编译，《无机产品国外标准文集》，114页，技术标准出版社，北京，1982年。
[5. 40] 天津化工研究院等编，《无机盐工业手册》，上册，716页，化学工业出版社，北京，1979年。
[5. 41] 同[5. 14]，1022页。
[5. 42] 同[5. 3]，(1)，45(1959)。
[5. 43] 同[5. 39]，116页。
[5. 44] 同[5. 14]，1023页。
[5. 45] 同[5. 39]，115页。
[5. 46] 同[5. 12]，54页。
[5. 47] 陈鸿彬编，《高纯试剂提纯与制备》，201页，上海科学技术出版社，上海，1983年。
[5. 48] 同[5. 39]，106页。
[5. 49] 同[5. 5]，p. 701.
[5. 50] M. 斯塔塞等编著，徐积功等译，《氟化学进展》，121～123页，科学出版社，北京，1961年。
[5. 51] 何泽人编译，《无机制备化学手册》(增订第二版)，上册，140页，燃料化学工业出版社，北京，1972年。
[5. 52] 湘乡铝厂生产技术科编，《炼铝氟化盐和无水氟化氢的生产》，上册，176～180页，1978年(内部资料)。
[5. 53] "LURGI manual", p. 231, Lurgi Gesellschaften Frankfurt Am Main, 1961.
[5. 54] 姚佐姜、李继绿，无机盐工业，(1)，4～6(1993)。
[5. 55] 刘庭章、刘永柱、黄喜秀，化工机械，**19**(3)，42～43(1992)。
[5. 56] *Phosphorus and Potassium*, (60), 28～29(1972).
[5. 57] 化学装置，**15**(6)，116～117(1973).
[5. 58] 公開特許公報　昭61—28567(1986)，中原殻。
[5. 59] DE 4701(1953), Harder, A..
[5. 60] CA 494180(1953), Heiser, H. W..
[5. 61] Ehlet, T. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 390(1964).
[5. 62] 同[5. 52]，157～170页。
[5. 63] 浙江省石化厅化工技术情报中心站、浙江省石油化学公司合编，《浙江省化工产品指南》，60～61页，杭州，1991年。
[5. 64] 上海化工研究院，化肥工业，(1)，36～44(1976)(内部刊物)。
[5. 65] 天津化工研究院编，《无机盐工业手册》，上册，731～733页，化学工业出版社，北京，1979年。
[5. 66] 化学工業日報社，"11691の化学商品"，p. 138，東京，1991.
[5. 67] *Цвет металлы*, (11), 77～82(1976).
[5. 68] Серебренникова, М. Т., "Труды УНИ ХИМ", В. 8, p. 58, 1959.
[5. 69] 佐藤宏一，化学と工業，**22**(4)，427(1969).
[5. 70] Singh, G., Kar, B. C., *NML Techn. J.*, **7**(3), 21(1965).
[5. 71] Будников, П. П., ДАНСССР, **89**(3), 479(1953).
[6. 1] Emeleus, H. J., "The Chemistry of Fluorine and Its Compound", p. 39, Academic Press, New york·London, 1969.
[6. 2] Wood, J. L. et al., *J. Phys. Chem.*, **73**, 3139(1969).

[6. 3] *Chem. Abstr.*, 77, 37289 s(1982).
[6. 4] *Chem. Abstr.*, 98, 74913 v(1983).
[6. 5] Patnode, W. I., Papish, J., *J. Phys. Chem.*, 34, 1494 (1930).
[6. 6] Wagman, D. D. et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Suppl. 11 (2), 111(1982).
[6. 7] DE 1028099(1955), Flemmert, G. L..
[6. 8] Miller, N., *Nature (London)*, 158, 950(1946).
[6. 9] US 2395826(1946), Hill, J. W., Lindsay, R. V., Wiley, R. H..
[6. 10] Niewland, G. S., *J. Chem. Soc.*, 58, 897(1936).
[6. 11] GB 2079262(1982), Otsuka, T., Kitsugi, N., Fukinaga, T. (Central Glass Co.).
[6. 12] US 4470959(1984), Talwar, J. S., Hendrikeson, J..
[6. 13] Flement, G. L., *Proc. Fert. Soc.*, 163, 1～23(1977).
[6. 14] *Chem. Eng. News*, (9), 5(1984).
[6. 15] *Jpn. Chem. Week*, 24(1220), 1～3(1983).
[6. 16] Jacobson, C. A., *J. Phys. Chem.*, 28, 506(1924).
[6. 17] Baur, E., *Z. Phys. Chem.*, 48, 483～503(1904).
[6. 18] Gambaretto, G., Pedler, A. E., *Ann. Chim. (Rome)*, 64, 711～715(1974).
[6. 19] US 4008130(1976), Leathers, J. F. M., Calvin, D. W. (Dow Chemical).
[6. 20] Wagman, D. D. et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11(2), 111 (1982).
[6. 21] Rees, R. G., Hudeston, L. J., *J. Chem. Soc.*, 1334(1936).
[6. 21a] 天津化工研究院等编，《无机盐工业手册》，上册，677～678页，化学工业出版社，北京，1981年。
[6. 22] Linke, W., "Solubilities Inorganic and Metal Organic Compounds", 2nd ed., Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1958.
[6. 23] BE 863501(1977), Shiraki, Y., Haraoka, H., Arai, H. (Central Glass K. K.).
[6. 24] US 2556064(1952), Cadwell, P., Kieffer, D. C. (Smith Douglas CY Inc.).
[6. 25] Zmbov, K. F., Hastie, J. W., Hauge, R., Margrave, J. L., *Inorg. Chem.*, 7, 608(1968).
[6. 26] Bartlett, N., Yu, K. C., *Can. J. Chem.*, 39, 80(1961).
[6. 27] Muetterties, E. L., *Inorg. Chem.*, 1, 342(1962).
[6. 28] Dennis, L. M., Laubengayer, A. W., *Z. Phys. Chem.*, 130, 520(1927).
[6. 29] Hoffman, C. J., Gutowsky, H. S., *Inorg. Syn.*, 4, 147 (1953).
[6. 30] Muertterties, E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1082(1960).
[6. 31] Aggarwal, R. C., Onyszchuk, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 3351(1968).
[6. 32] Nebergall, W. H., Muhler, J. C., Day, H. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1604(1952).
[6. 33] US 2924508(Feb. 9, 1960); 2955914(Oct. 11, 1960); 3097063(July 9, 1963), Gilliland, J. E., Ray, R., White, W. E. (Ozark-Mahoning Company).
[6. 34] Haendler, H. M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2179 (1954).
[6. 35] Woolf, A. A., Emeleus, H. J., *J. Chem. Soc.*, 2864 (1949).
[6. 36] Muetterties, E. L., *Inorg. Chem.*, 1, 342(1962).
[6. 37] Schaap, W. B., Davis, J. A., Nebergall, W. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5226(1954).
[6. 38] Donaldson, J. D., O'Donoghue, J. D., *J. Chem. Soc.*, 271 (1964).
[6. 39] Donaldson, J. D., O'Donoghue, J. D., Oteng, R., *J. Chem. Soc.*, 3876(1965).
[6. 40] Jache, A. W., Cady, G. H., *J. Phys. Chem.*, 56, 1106 (1952).
[6. 41] Carter, R. H., *Ind. Eng. Chem.*, 20, 1195(1928).
[6. 42] DeVaries, T., Ivelt, R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2821 (1941).
[6. 43] Cradock, S., *Inorg. Synth.*, 15, 164(1974).
[6. 44] Bornstein, J., Skarlos, L., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 5046 (1968).
[6. 45] Bissell, E. R., Fields, D. B., *J. Org. Chem.*, 29, 1591 (1964).
[6. 46] Henne, A. L., Waalkes, T. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1639 (1945).
[6. 47] Henne, A. L., Newby, T. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 130 (1948).
[6. 48] Bowers, A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 1050(1962).
[7. 1] Anderson, R. E. et al., "Nitrogen Trifluoride", in "USAF Propelient Handbook", 1977.
[7. 2] 渡边信淳，"つッ素化学と工業"，2卷，p. 1，化学工業日報社，東京，1973.
[7. 3] 渡边信淳等，電気化学，36, 685(1968).
[7. 4] US 4108966(1968).
[7. 5] *Chem. Eng.*, 84(26), 116(1977).
[7. 6] Linke, W. F., "Solubilities of Inorganic and Metalorganic Compounds", 4th ed., vol. 2, p. 694, 1958.
[7. 7] Ягодин, В. С., *Журн. орган. хим.*, 15, 724(1945).
[7. 8] Zaromb, S., Brill, R., *J. Chem. Phs.*, 24(4), 895(1956).
[7. 9] Некрасов, Ю. А., *Журн. неорг. хим.*, 12(1), 192 (1967).
[7. 10] Бгуславский, Н. М., "Техн. информ. НИУИФ", В. 1, стр. 4, 1958.
[7. 11] US 2156273(1939).
[7. 12] US 3310369(1967).
[7. 13] RO 88979(1986).
[7. 14] US 3767582(1973).
[7. 15] Higgins, W. F., *Light Met. Age*, 17(12), 8(1959).
[7. 16] Tolberg, W. E., *Inorg. Chem.*, 6, 1156(1967).
[7. 17] Mishra, S. P., *Inorg. Chem.*, 14, 1103(1975).
[7. 18] Christie, K. O., *Inorg. Chem.*, 15, 1275(1976).

[7.19] Christie, K. O., *Inorg. Chem.*, **16**, 353, 849, 937(1977).

[7.20] US 3708570(1977).

[7.21] *Chem. Inform. Note*, **18**(34), 34581K(1987).

[7.22] Tatlow, J. C., Sharpe, A. G. (eds), "Advance in Fluorine Chem.", vol. 5, p. 31, 1965.

[7.23] Emeléus, H. J., Sharpe, A. G. (eds), "Advance Inorg. Chem. Radiochem.", vol. 7, pp. 1～26, 1965.

[7.24] Simons, J. H. (eds), "Fluorine Chemistry", vol. 1, pp. 77～123, 1950.

[7.25] Kruck, Th., *Z. Naturforsch*, **19B**, 164(1964).

[7.26] "Inorg. Synth.", vol. 4, p. 149.

[7.27] 同[7.26], vol. 5, p. 95。

[7.28] Frary, S. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1782(1941).

[7.29] Seel, F. et al., *Chem. Ber.*, **92**, 2117(1959).

[7.30] Brauer, *Prep. Inorg. Chem.*, 189(1964).

[7.31] Muetterties, E. L. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 148(1961).

[7.32] 同[7.30], 190(1964)。

[7.33] 同[7.31], **16**, 52(1960)。

[7.34] Rudolph, R. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3729(1966).

[7.35] Centofanti, L. B. et al., *Inorg. Synth.*, **12**, 281(1970).

[7.36] US 2957017(1960).

[7.37] 同[7.30], 191(1964).

[7.38] 同[7.30], 192(1964).

[7.39] Kolditz, L., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **284**, 144(1956).

[7.40] 同[7.30], 193(1964).

[7.41] 同[7.34].

[7.42] *I. E. C.*, **43**(1), 246～248(1951).

[7.43] 化学大辞典編集委員会, "化学大辞典", vol. 8, p. 36, 共立出版株式会社, 東京, 1962.

[7.44] US 3420620(1969).

[7.45] US 2481807(1949).

[7.46] US 3401013(1967).

[7.47] US 3463605(1969).

[7.48] GB 1186664(1970).

[7.49] DE 2108121(1972).

[7.50] Lange, W., *Chem. Ber.*, **62**, 793(1929).

[7.51] Goswami, H. C., *J. Indian Chem. Soc.*, **41**, 660(1937).

[7.52] Singh, E. B., Sinha, P. C., *J. Indian Chem. Soc.*, **59**, 407(1964).

[7.53] 同[7.43], vol. 4, p. 458, 1960.

[7.54] Audrieth, L. F. (eds), *Inorg. Synth.*, **3**, (1950).

[7.55] 化学試剤, **9**(2), 6(1987).

[7.56] 公開特許抄録3—1—254.

[7.57] Ruff, O., "Die Chemie Des Fluors", S. 27, Springer Verlag, Berlin, 1920.

[7.58] Livin, E. M. et al., "Phase Diagrams for Ceramists", p. 516, Compiledat NBS, Am. Ceram. Soc., New York, 1969.

[7.59] Colson, J. C., *Compt. Rend.*, **259**, 3261(1964); Dingledy, D. et al., *J. Chem. Educ.*, **44**, 693(1969).

[7.60] Yost, R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2825(1941).

[7.61] Ruff, O., Menzel, W., Plant, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **206**, 61(1932).

[7.62] US 3875292(Apr. 1, 1975), Wiesboeck, R. A., Nickerson, J. D. (US Steel Corp.).

[7.63] Willard, H. H., Winter, O. B., *Ind. Eng. Chem. Anal.*, **5**, 7(1933).

[7.64] Meshri, O. T., White, W. E., "Georg. Cady Symposium", Milwaukee, Wise, 1970.

[7.65] Lalancette, J. M., Lafontaine, J., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 815(1973).

[7.66] Оплинский, А. А., Нащаров, А. С., *Журн. неорг. хим.*, **19**, 1518(1974).

[7.67] Ebert, L. B. et al., *Mater. Res. Bull.*, **2**, 615(1976).

[7.68] US 3829551(Aug. 13, 1974).

[8.1] Lebeau, P., Damiens, A., *Compt. Rend.*, **185**, 652(1927).

[8.2] 同[8.1], **188**, 1253(1929).

[8.3] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 10, p. 773, 1980.

[8.4] Hilton, A. P. et al., *J. Chem. Phys.*, **34**, 1137(1961).

[8.5] Pierce, L., Jackson, R., *J. Chem. Phys.*, **35**, 2240(1961).

[8.6] Streng, A. G., *Chem. Rev.*, **63**, 607(1963).

[8.7] Ruff, O., Menzel, W., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **198**, 39(1931).

[8.8] Koblitz, W., Schumacher, H., *Z. Physik. Chem.*, **B25**, 283(1934).

[8.9] 同[8.3], p. 775.

[8.10] Marshall, S., "Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens", 2nd ed., p. 680, Noyes Publications, New Jersey, 1985.

[8.11] Wartenberg, H., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **200**, 235(1931).

[8.12] Englebrecht, A., Nachbaur, E., *Monatsh. Chem.*, **90**, 367(1959).

[8.13] Donohue, J. A. et al., *Adv. Chem.*, Ser. **54**, 192(1966).

[8.14] Rohrbach, G., Cady, G. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 677(1947).

[8.15] Borning, A., Pullen, K. E., *Inorg. Chem.*, **8**, 1791(1969).

[8.16] Cady, G. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 246(1935).

[8.17] Ruff, O., Clusius, K., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **190**, 267(1930).

[8.18] Willard, H. H., Horton, C. A., *Anal. Chem.*, **22**, 1190(1950).

[8.19] 同[8.17], **24**, 862(1952).

[8.20] Aoyama, S., Sakuraba, S., *J. Chem. Soc. Japan*, **62**, 208(1941).

[8.21] Ruff, O., Menzel, W., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **211**, 204(1933).

[8.22] Ruff, O., Menzel, W., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **217**, 85(1934).

[8.23] Kirshenbaum, A. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6398

(1959).
[8.24] "Ullmann", 5th ed., vol. AII, p. 340, 1988.
[8.25] Jackson, R. H., *J. Chem. Soc.*, 4585(1962).
[8.26] Streng, A. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1380(1963).
[8.27] Kassai, P. H., Kirshenbaum, A. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3069(1965).
[8.28] Solomon, I. J. et al., *Chem. Eng. Data*, **13**, 529(1968).
[8.29] Aoyama, S., Sakuraba, S., *J. Chem. Soc. Japan*, **59**, 1321 (1938).
[8.30] Wagner, C. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4702(1969).
[8.31] Malone, T. J., McGee, H. A., *J. Phys. Chem.*, 71, 3060 (1967).
[8.32] Nebgen, J. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3118(1967).
[8.33] Anderson, R. et al., *J. Phys. Chem.*, **56**, 473(1952).
[8.34] Soloman, I. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2015(1967).
[8.35] Grosse, A. V. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1004(1961).
[8.36] Streng, A. G., Grosse, A. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 169 (1966).
[8.37] Moissan, H., Lebeau, P., *Compt. Rend.*, **130**, 865(1900).
[8.38] Charlton, E. E., Cooper, F. S., *Gen. Electr. Rev.*, **40**, 438 (1937).
[8.39] Yost, D. M. et al., *J. Chem. Phys.*, **2**, 311(1934).
[8.40] Gannt, J., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1122(1953).
[8.41] Ewing, V. C., Sutton, L. E., *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1241 (1963).
[8.42] Earwicker, G. A., Fear, E. J. P., *Chem. Ind.*, 903(1954).
[8.43] 高木駿, 高圧ガス, **13**, 153(1976).
[8.44] 中村寿太郎, 化学工業, **22**(3), 62(1971).
[8.45] 同[8.3], p. 800.
[8.46] Yost, D. M., Claussen, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 885 (1933).
[8.47] Friedman, H. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3294(1954).
[8.48] Lagemann, R. T., Jones, E. A., *J. Chem. Phys.*, **19**, 534 (1951).
[8.49] Bailar, J. C. et al., "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 2, p. 846, Pergamon Press, Oxford, 1973.
[8.50] Manion, J. P. et al., *IEEE Trans.*, **EI—2**(1), 1(1967).
[8.51] Simmonds, P. G. et al., *Anal. Chem.*, **44**, 860(1972).
[8.52] Boudene, C. et al., *Rev. Gen. Electr.*, (Special No.), 45 (1974).
[8.53] Edelson, D. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2094(1953).
[8.54] Ahearn, A. J., Hannay, N. B., *J. Chem. Phys.*, **21**, 119 (1953).
[8.55] Hickam, W. M., Fox, R. E., *J. Chem. Phys.*, **25**, 642 (1956).
[8.56] Hickam, W. M., Berg, D., *J. Chem. Phys.*, **29**, 517 (1958).
[8.57] 高压电器, (2), 50(1971)。
[8.58] Howard, P. R., *Proc. Inst. Elec. Engrs.*, **104**, 123(1957).
[8.59] 同[8.24], p. 338.
[8.60] EP 87338—A(1983), Jaccaud, M., Ducouret, A. J. F. (Produit Chimiques Ugine Kuhlmann).
[8.61] US 3336111(1967), Watson, W. E. et al. (Allied Chemical).
[8.62] DE—OS 2816693(1978), Alberto, Di. G. et al. (Montedison).
[8.63] 公開特許公報 昭50—33995(1975), 田中祐次等(昭和電工株式会社).
[8.64] 公開特許公報 昭50—33996(1975), 田中祐次等(昭和電工株式会社).
[8.65] NL 302782(1964), ("Montecatini" Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica).
[8.66] 特許公報 昭43—21174(1968), ヨアヒム・フオン・シュウエインヒエン (モンテカチニ・ソシエタ・ゼネラル・ベル・インダストリア・ミネラリア・エ・シミカ).
[8.67] JP—Kokai 66597 (1973), Ukaji, M., Kamihgoshi, T. (Daikin Kogyo Co.).
[8.68] JP 32525(1970), Nakamura, J. et al. (Kanto Denka Kogyo Co.).
[8.69] DE 2033109(1971), Hiroshi, U. et al. (Asahi Glass Co.).
[8.70] US 2717235(1955), Prober, M. (General Electric Co.).
[8.71] GB 1075525(1967), Heinrich, L. (Institute fuer Silikon- und Fluorkarbon-Chemie).
[8.72] US 2904476(1959), Man, E. H. (E. I. Du Pont de Nemours & Co.).
[8.73] US 2937123(1960), Muetterties, E. L. (E. I. Du Pont de Nemours & Co.).
[8.74] GB 2081694(1982), Oda, Y. et al. (Asahi Glass Co.).
[8.75] 公開特許公報 昭56—26704(1981), 小田吉男等(旭硝子株式会社).
[8.76] FR 2586409(1987), Cauchetier, M. et al. (Commissariat A l'Energie Atomique).
[8.77] FR 2586410(1987), Foicher, G., Lambard, J. (Commissariat A l'Energie Atomique).
[8.78] 特許公報 昭51—30034(1976), 長瀬俊治等(工業技術院長).
[8.79] 公開特許公報 昭51—25497(1976), 中村寿太郎等(関東電化工業株式会社).
[8.80] McBee, E. T. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **39**(3), 310(1947).
[8.81] Belmore, E. A. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **39**(3), 339(1947).
[8.82] Lowdermilk, F. R. et al., *J. Chem. Education*, **28**, 246 (1951).
[8.83] Schumb, W. C., *Ind. Eng. Chem.*, **39**(3), 421(1947).
[8.84] Leszizynska, H. et al., *Przem. Chem.*, **47**(6), 342(1968).
[8.85] DE—OS 2407492(1975), Massonne, J., Becher, W. (Kali-Chemie A.-G.).
[8.86] 特許公報 昭47—6205(1972), 中島史登等(株式会社日立製作所).

[8. 87] 特許公報　昭50—8040(1975),表雄一等(関東電化工業株式会社).
[8. 88] 特許公報　昭49—29438(1974),伊勢弘等(関東電化工業株式会社).
[8. 89] DE—OS 3127622 (1983), Mazurin, I. M. et al. (Krzhizhanovskii,G. M. ,Power Engineering Institute).
[8. 90] 屈东海,高压电器,(5):35(1976)。
[8. 91] SU 545578(1977),Mazurin,I. M. et al. (Krzhizhanovskii,G. M. ,Power Engineering Institute).
[8. 92] GB 1107363(1968),Williams,J. A. (Laporte Acids).
[8. 93] Мазурин,И. М. и др. , *Высокочистые вещества* ,(1),95 (1989).
[8. 94] 公開特許公報　昭50—118990(1975),ヨアヒム・マツンネ(カリ・ヒエミー・アクチエンゲゼルシャフト).
[8. 95] Massonne,J. ,*Chem. Zeit.* ,**98**,73(1972).
[8. 96] Artnre,M. A. ,*Bull. Soc. France. Elect.* ,**10**,514(1962).
[8. 97] 公開特許公報　昭49—55596(1974),アーノルド・マイアー(アクチエンゲゼルシャフト・グラウン・ボベリ・ウント・コンパニー).
[8. 98] Hodge, H. C. et al. , *J. Am. Pharm. Assoc.* ,**47**,197 (1958).
[8. 99] Lester,D. ,Greenberg,L. A. ,*Arch. Ind. Hyg. Occup. Med.* , **2**,348(1950).
[8. 100] 同[8. 10],pp. 14～15.
[8. 101] 同[8. 3],p. 804.
[8. 102] Mel'nikova,L. V. ,Rozova,T. A. ,*Gig. Tr. Prof. Zabol.* , (6),48(1981).
[8. 103] 同[8. 10],p. 820.
[8. 104] John,G. ,Brit. C. ,*J. Ind. Med.* ,**27**(1),1(1970).
[8. 105] *Chem. Abstr.* ,**110**(14),126240(1989).
[8. 106] *Chem. Abstr.* ,**110**(16),146074(1989).
[8. 107] *Chem. Abstr.* ,**110**(14),124520(1989).
[8. 108] *Chem. Abstr.* ,**111**(21),188908(1989).
[8. 109] Schumb,W. C. et al. ,*Ind. Eng. Chem.* ,**41**,1348(1949).
[8. 110] 公開特許公報　昭60—54723(1985),吉岡武男,山内四郎(三菱電機株式会社).
[8. 111] 公開特許公報　昭58—139724(1983),吉岡武男等(三菱電機株式会社).
[8. 112] SU 911853(1984),Mazurin,I. M. ,Netupakii,M. L. (Krzhizhanovskii,G. M. ,Power Engineering Institute).
[8. 113] FR 2465512(1981),Suzuki,T. et al. (Tokyo Shibaura Electric Co.).
[8. 114] *Chem. Abstr.* ,**91**(21),169321 (1979).
[8. 115] FR 2618081(1989),Boudiak,J. P. (Merlin Gerin).
[8. 116] Edgars,R. ,*Anal. Chem.* ,**39**,1187(1967).
[8. 117] Ikels,K. G. et al. ,*J. Gas Chromatogr.* ,**6**,222(1968).
[8. 118] Noy,T. et al. ,*J. Gas Chromatogr.* ,**393**(3),343(1987).
[8. 119] Hanrahan,J. M. ,Paterson,A. R. ,*J. Chromatogr.* ,**193** (2),265(1980).
[8. 120] Gutbier,H. ,Luy,H. ,*Z. Anal. Chem.* ,**231**(5),329 (1967).
[8. 121] Ban,З. Н. и др. ,*Жур. анал. хим.* ,**41**(4),649(1986).
[8. 122] Arakelyan,V. G. ,*Prikl. Khromatogr.* ,175(1984).
[8. 123] 程徽徽等,分析化学,**13**(9),656(1985)。
[8. 124] 同[8. 123],**15**(7),588(1987)。
[8. 125] *Chem. Abstr.* ,**101**(12),103192(1984).
[8. 126] US 2840457(1958),Burg,A. B. ,Davidson,N. R. (the United States of America, as represented by the Sec. of War).
[8. 127] US 3767838(1973),McConnell,L. D. (I-T-E Imperial Corp.).
[8. 128] *Chem. Abstr.* ,**93**(18),177786,177787(1980).
[8. 129] *Chem. Abstr.* ,**89**(16),138805(1978).
[8. 130] *Chem. Abstr.* ,**91**(16),132439(1979).
[8. 131] *Chem. Abstr.* ,**90**(6),46961(1979).
[8. 132] *Chem. Abstr.* ,**92**(16),139184(1980).
[8. 133] 新田東平,電気学会雑志,**95**,40(1975).
[8. 134] US 3662221(1972),Yao,N. Y. ,Nishinomiya,S. T. (Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha).
[8. 135] Starner,K. E. ,*AIAA J.* ,**7**,2357(1969).
[8. 136] Peng,T. C. ,Doane,P. M. ,*AIAA J.* ,**8**,2082(1970).
[8. 137] US 3637966(1972),Molter,W. (Oerlikon Engineering Co.).
[8. 138] Drivas,P. J. ,Shair,F. H. ,*Atmos. Environ.* ,**8**,1155 (1974).
[8. 139] *Chem. Abstr.* ,**113**(10),83973(1990).
[8. 140] Collins,G. F. et al. ,*J. Air Pollut. Control Assoc.* ,**15**,109 (1965).
[8. 141] Turk,A. et al. ,*Environ. Sci. Technol.* ,**2**,44(1968).
[8. 142] Clemons, C. A. et al. , *Environ. Sci. Technol.* , **2**, 551 (1968).
[8. 143] 张锡福等,环境科学学报,**2**(4),307(1982)。
[8. 144] Sivertsen,B. ,*J. Air Pollut. Control Assoc.* ,**33**(4),323 (1983).
[8. 145] Schwartz,S. E. et al. ,*J. Air Pollut. Control Assoc.* ,**35**(5), 555(1985).
[8. 146] Jerzy,J. B. ,*Environ. Prot. Eng.* ,**11**(2),27(1985).
[8. 147] *Chem. Abstr.* ,**110**(8),62796(1989).
[8. 148] Saltzman,B. E. et al. ,*Anal. Chem.* ,**38**,753(1966).
[8. 149] Simmonds,P. G. et al. ,*Anal. Chem.* ,**44**,860(1972).
[8. 150] Derks,C. M. ,*J. Chromatogr.* ,**108**,222(1975).
[8. 151] Zoccolillo,L. ,Liberti,A. ,*J. Chromatogr.* ,**108**,219 (1975).
[8. 152] Hoppesh,J. P. ,Domingo,R. C. ,*Anal. Letters*,**8**,839 (1975).
[8. 153] Heggen,R. ,Oehme,M. ,*J. Chromatogr.* ,**249**(1),168 (1982).
[8. 154] 叶奕伟、林汝清,分析化学,**16**(1),46(1988)。
[8. 155] US 3400752(1968),Unsworth,W. (Magnesium

Electron).
[8.156] *Chem. Abstr.*, **97**(18), 148943(1982).
[8.157] *Chem. Abstr.*, **90**(4), 27384(1979).
[8.158] WO 00208(1989), MacNeal, J. R. et al. (AGA AB).
[8.159] US 3642639(1972), Murphy, K. P., Stahl, R. F. (Allied Chemical).
[8.160] US 3719603(1973), Stahl, R. F. (Allied Chemical).
[8.161] CS 250606(1988), Ozana Paveling.
[8.162] FR 1489859(1967), Cyrille Radeff.
[8.163] US 3479286(1969), Gambaretto, G. P., Palato, M. (Montecatini Edison S. p. A.).
[8.164] JP—Kokai 202686(1988), Mizumaki, K. (Koshiwa Chemical Co.).
[8.165] JP—Kokai 76224(1990), Wada, A. (Fujitsu).
[8.166] JP—Kokai 250185(1986), Kodaira, K. (Anelva Corp.).
[8.167] JP—Kokai 111433(1987), Watanabe, S. (Hitachi).
[8.168] 公開特許公報 昭53—130124(1988); 吉田功等 (関東電化工業株式会社).
[8.169] EP—A 305946(1989), Nobuo, H. et al. (Toshiba Corp.).
[8.170] US 3790357(1974), Schröder, J. (US Philips Corp.).
[8.171] US 3791889(1974), Schröder, J. (US Philips Corp.).
[8.172] US 3838658(1974), Faeth, G. M. (The United States of America as represented by the Secretary of the Navy).
[8.173] US 3964416(1976), Kiraly, R. J. et al..
[8.174] US 3663636(1972), Suggitt, R. M., Estes, J. H. (Texaco Inc.).
[8.175] US 3692696(1972), Wiccopee, S. K. et al. (Texaco Inc.).
[8.176] US 3692695(1972), Suggitt, R. M. et al. (Texaco Inc.).
[8.177] US 3840614(1974), Wiccopee, S. K. et al. (Texaco Inc.).
[8.178] US 3840615(1974), Suggitt, R. M. et al. (Texaco Inc.).
[8.179] Eileen, C., Bernard, S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2739 (1967).
[8.180] Richard, L. J., Bernard, S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 955 (1969).
[8.181] *Chem. Abstr.*, **106**(20), 165395(1987).
[8.182] *Chem. Abstr.*, **112**(20), 188463(1990).
[8.183] EP—A 182250(1986), Yokota, Hiroshi et al. (Sumitomo Electric Industries).
[8.184] US 3400024(1968), Platz, G. M. (Air Reduction Co.).
[8.185] US 3547826(1970), 同[8.165].
[8.186] US 3808115(1974), Manion, J. P., Davies, D. J. (Allis-Chalmers Manufacturing Co.).
[8.187] US 3674667(1972), Manion, J. P., Davies, D. J. (Allis-Chalmers Manufacturing Co.).
[8.188] US 3477936(1969), Gillery, F. H., Lewis, C. W. (PPG Industries).
[8.189] *Chem. Abstr.*, **112**(16), 142246(1989).
[8.190] *Chem. Abstr.*, **111**(20), 174963(1989).
[8.191] *Chem. Abstr.*, **105**(4), 116118(1986).
[8.192] Fischer, J., Jaenckner, W., *Z. Angew. Chem.*, **42**, 810 (1929).
[8.193] Cotton, F. H. et al., *J. Chem. Phys.*, **28**, 994(1958).
[8.194] Tolles, W. M., Gwinn, W. D., *J. Chem. Phys.*, **36**, 119 (1962).
[8.195] 同[8.3], p. 806.
[8.196] Wojciech, D., *J. Fluorine Chem.*, **32**, 255(1986).
[8.197] Baswell, G. A. et al., in Dauben, W. G. et al. (eds), "Organic Reactions", vol. 21, pp. 1～124, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1974.
[8.198] Hasek, W. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 543(1960).
[8.199] US 2859245(1958), Smith, W. C. (E. I. Du Pont de Nemours & Co.).
[8.200] Oppegard, A. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3835 (1960).
[8.201] Bartlett, N., Robinson, P. L., *Proc. Chem. Soc.* (London), 230(1957).
[8.202] Brown, F., Robinson, P. L., *J. Chem. Soc.*, 3147(1955).
[8.203] US 3399036(1968), Kleinberg, S., Tompkins, J. F. (Air Products and Chemicals).
[8.204] Naumann, D., Padova, D. K., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **401**, 53(1973).
[8.205] SU 823276(1981), Федорова, А. И. и др.
[8.206] Tullock, C. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 539(1960).
[8.207] Fawcett, F. S., Tullock, C. W., in Kleinberg, J. (eds), "Inorganic Syntheses", vol. 7, pp. 119～124, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1963.
[8.208] Olah, G. A. et al., *Inorg. Chem.*, **16**, 2637(1977).
[8.209] Franz, R., *J. Fluorine Chem.*, **15**, 423(1980).
[8.210] DE—OS 2925540(1981), Franz, R. (Hoechst AG).
[8.211] DE—OS 3038404(1981), Oda, Y. et al. (Asahi Glass Co.).
[8.212] 公開特許公報 昭56—88808(1981), 小田吉男等 (旭硝子株式会社).
[8.213] 公開特許公報 昭57—61604(1982), 佐藤公彦等 (旭硝子株式会社).
[8.214] 公開特許公報 昭56—100109(1981), 佐藤公彦等 (旭硝子株式会社).
[8.215] DE—OS 2363679(1975), Appel, Rolf.
[8.216] DE—OS 2217971(1973), Becher, W. et al. (Kali Chemie, A.-G.).
[8.217] Becher, W., Massonne, J., *Chem. Ztg.*, **98**, 117(1974).
[8.218] FR 1586833(1970), Aubert, J. et al. (Commissariat A l'Energie Atomique).
[8.219] EP—A 247924(1987), Folcher, G., Lambard, J. (Commissariat A l'Energie Atomique).
[8.220] Asprey, L. B., Foltyn, E. M., *J. Fluorine Chem.*, **20**(2),

277(1982).
[8.221] *Chem. Abstr.*, 107(17), 153890(1987).
[8.222] *Chem. Abstr.*, 112(7), 54963(1990).
[8.223] *Chem. Abstr.*, 108(13), 111375(1988).
[8.224] 同[8.24], p. 339.
[8.225] 同[8.10], p. 819.
[8.226] Berezkin, V. G., Drugov, Yu. S., *Zh. Anal. Khim.*, 39(7), 1249(1984).
[8.227] Harvey, R. B., Bauer, S. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2840 (1953).
[8.228] Oberhammer, H. et al., *J. Mol. Struct.*, 192(1～2), 171 (1989).
[8.229] 同[8.3], p. 808.
[8.230] *Chem. Abstr.*, 107(14), 117865(1987).
[8.231] Cohen, B., MacDiarmid, A. G., *Inorg. Chem.*, 4, 1782 (1965).
[8.232] Kovacina, T. A. et al., *J. Fluorine Chem.*, 7, 430(1976).
[8.233] Seel, F. et al., *Chimia*, 22, 79(1968).
[8.234] Seel, F. et al., *Chimia*, 23, 73(1969).
[8.235] Seel, F. et al., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 380, 262(1971).
[8.236] Seel, F. et al., *Chem. Ber.*, 97, 1369(1964).
[8.237] 同[8.3], p. 812.
[8.238] 宗汝实, 化学通报, 3, 168(1981)。
[8.239] Ruff, O., *Chem. Ber.*, 47, 646(1914).
[8.240] Goddard, D. R. et al., *J. Chem. Soc.*, 2559(1950).
[8.241] Lange, W., *Chem. Ber.*, 60B, 967(1927).
[8.242] US 2416133(1947), Young, D., Pearson, J. (Allied Chemical).
[8.243] Barth-Wehrenalp, G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2, 266 (1956).
[8.244] Engelbrecht, A., Grosse, A. V., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2042(1954).
[8.245] Hayek, E. et al., *Monatsh. Chem.*, 86, 470, 735(1955).
[8.246] Engelbrecht, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* (Engl.), 4, 641 (1965).
[8.247] Schmidt, M., Talsky, G., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 303, 210(1960).
[8.248] Meyer, J., Schramm, G., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 206, 24 (1932).
[8.249] Simons, J. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 608(1941).
[8.250] DE 532394(1930), Lange, W..
[8.251] Traube, W., Krahmer, A., *Chem. Ber.*, B52, 1293 (1919).
[8.252] Olah, G. et al., *Synthesis*, (11), 661(1973).
[8.253] Traube, W., *Chem. Ber.*, 46, 2513(1913).
[8.254] Steinkopf, W., *J. Prakt. Chem.*, 117, 1(1927).
[8.255] FR 808991(1937), (I. G. Farbenindustrie A-G.).
[8.256] GB 496658(1938), (I. G. Farbenindustrie A.-G.).
[8.257] US 2430963(1947), Stephenson, R., Watson, W. (Allied Chemical).
[8.258] US 3957959(1976), Wheatley, R. et al. (E. I. Du Pont de Nemours & Co.).
[8.259] 公開特許公報　昭55—126509(1980), 長尾保(秋田化成株式会社).
[8.260] US 2312413(1943), Iler, R. K. (E. I. Du Pont de Nemours & Co.).
[8.261] Еремина, Г. А. и др., *Хим. пром.*, (4), 315(1977).
[8.262] SU 632646(1978), Еремина, Г. А. и др.
[8.263] US 2421946(1947), Ipatieff, V. N., Linn, C. B. (Universal Oil Products).
[8.264] US 3928487(1975), McCauley, D. C. (Standard Oil).
[8.265] US 4008178(1977), Brockington, J. W. (Texaco).
[8.266] US 2428279(1947), Ipatieff, V. N., Linn, C. B. (Universal Oil Products).
[8.267] US 4096199(1978), Green, D. L. (Exxon Research and Engineering).
[8.268] Traube, W. et al., *Chem. Ber.*, B52, 1228(1919).
[8.269] US 2434040(1948), Hartman, B. F. (Socony-Vacuum Oil).
[8.270] GB 824427(1959), Leech, H. R., Wilson, W. H. (Imperal Chemical Industries).
[9.1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 10, p. 723, 1980.
[9.2] Buslaev, Yu. A. et al., *Koord. Khim.*, 9(8), 1011 (1983).
[9.3] Ishchenko, A. A. et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 287(5), 1143(1983).
[9.4] Bailar, J. C. et al., "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 2, pp. 1107～1594, Pergamon Press, Oxford, 1973.
[9.5] Cox, B. et al., *Proc. Chem. Soc.*, 1242(1956).
[9.6] Nikolaev, N. S., Opalovskii, *Zh. Neorg. Khim.*, 4, 1174 (1959).
[9.7] Brower, K. R., *J. Fluorine Chem.*, 31(3), 333(1986).
[9.8] US 1961622(1934), Nutting, H. S., Petrie, P. S. (Dow Chemical).
[9.9] US 2918434(1959), Gall, J. G., Inman, C. E. (Pennsalt Chemicals).
[9.10] Davis, R. A., Larsen, E. C., *J. Org. Chem.*, 32, 3478 (1967).
[9.11] US 3123185(1964), Parsons, R. E. (E. I. Du Pont de Nemours & Co.).
[9.12] Богуславская, Л. С., Успехи хим., 53(12), 2024 (1984).
[9.13] Ruff, O., Ascher, E., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 176, 258 (1928).
[9.14] Schmitz, H., Schumacher, H. T., *Z. Naturforsch*, 2a, 359 (1947).
[9.15] SU 1542892(1990), Kharitonov, A. P., Suetinov, A. P. (Institute of Energy Problems in Chemical Physics, Academy of Sciences, USSR).

[9.16] Schack, C. J., Wilson, R. D., *Inorg. Synthesis*, **24**, 1 (1986).
[9.17] Kharitonov, A. P., Suetinov, A. P., *Zh. Neorg. Khim.*, **30** (12), 2703(1985).
[9.18] US 3446592(1969), Gambardella, M. A. et al. (Olin Mathieson Chemical Corp.).
[9.19] *Chem. Abstr.*, **71**(14), 62669(1969).
[9.20] *Chem. Abstr.*, **69**(24), 98107(1968).
[9.21] Lowdermilk, F. R. et al., *J. Chem. Education*, **28**, 246 (1951).
[9.22] *Chem. Abstr.*, **57**(5), 5754(1962).
[9.23] *Chem. Abstr.*, **61**(3), 2697(1964).
[9.24] Carl, S. H. et al., *Chem. Ind.*, (13), 545(1967).
[9.25] US 3454476(1969), Lawton, E. A., Rogers, H. H. (North American Rockwell Corp.).
[9.26] Rogers, H. H. et al., *J. Electrochem. Soc.*, **116**(5), 601 (1969).
[9.27] Rogers, H. H. et al., *J. Electrochem. Soc.*, **116**(5), (1969).
[9.28] US 3388970(1968), Hyde, G. A., Boudakin, M. M. (Olin Mathieson Chemical Corp.).
[9.29] Gatti, R. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**(2), 655(1966).
[9.30] Kinkead, S. A. et al., *J. Fluorine Chem.*, **29**(4), 459 (1985).
[9.31] Ruff, O., Braida, A., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **214**, 91 (1933).
[9.32] Naumann, D., Lehmann, E., *J. Fluorine Chem.*, **5**(4), 307 (1975).
[9.33] Ruff, O., Menzel, W., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **202**, 49 (1931).
[9.34] Lehmann, E. et al., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **388**(1), 1 (1972).
[9.35] Matae, I. et al., *Nippon Kagaku Zasshi*, **83**, 36(1962).
[9.36] Nikitin, I. V., Rosolovskii, V. Ya., *Zh. Neorg. Khim.*, **20** (1), 263(1975).
[9.37] US 3367745(1968), Tepp. H. G. (Allied Chemical).
[9.38] DE—OS 2035521 (1972), Hellberg, K. H., Massonne, J. (Kali-Chemie, A. G.).
[9.39] US 4108966(1978), Lileck, J. T. (Air Products and Chemicals).
[9.40] Ruff, O., Keim, R., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **193**, 176 (1930).
[9.41] 美国军用规范 MIL-P-81339A(1968).
[9.42] Lantheaume, R. A., *Anal. Chem.*, **36**(3), 486(1964).
[9.43] Hamlin, A. G. et al., *Anal. Chem.*, **35**(13), 2037(1963).
[9.44] 美国军用规范 MIL-P-2741(1969).
[9.45] Суховерхов, В. Ф., Подзолко, А. Г., *Жур. аналх хим.*, **38**(4), 715(1983).
[9.46] 李传勋,分析化学,**10**(12),735(1982)。
[9.47] Marshall, S., "Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens", 2nd ed., p. 220, p. 146, Noyes Publications, New Jersey, 1985.
[9.48] J. H. 席孟斯主编,路之康等译,《氟化学》,197～201页;科学出版社,北京,1961年。
[9.49] Boudakian, M. M., Hyde, G. A., *J. Fluorine Chem.*, **25** (4), 435(1984).
[9.50] Bernhardt, H. A. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 179(1959).
[9.51] Mechan, W. J. et al., *Chem. Eng. Prog.*, **53**(2), 72F (1957).
[9.52] US 3825660(1974), Gustison, R. A. et al. (US Atomic Energy Commission).
[9.53] Terrel, J. et al., *Oil Gas J.*, **79**, 108(1981).
[9.54] DE 1029770(1958), Sweetman, W. G..
[9.55] JP—Kokai 191502(1986), Miki, M. (Hashimoto Chemical Industries Co.).
[9.56] JP—Kokai 28245(1989), Hirai, S., Chigusa, Y. (Sumitomo Electric Industries).
[9.57] JP—Kokai 301534(1989), Miura, S., Yamashita, T. (Hoya Corp.).
[9.58] *Chem. Abstr.*, **112**(24), 227255(1990).
[9.59] *Chem. Abstr.*, **112**(24), 227388(1990).
[9.60] JP—Kokai 92385(1989), Watanabe, S., Nogami, H. (Iwatani and Co.).
[9.61] WO 02947(1981), Maydan, D. et al. (Western Electric Co.).
[9.62] JP—Kokai 12779(1985), (Hitachi).
[9.63] Ibbotson, D. E. et al., *J. Appl. Phys.*, **56**(10), 2939 (1984).
[9.64] DE—OS 3031954(1982), Diegelmann, M., Grieneisen, H. P. (Max-Planck-Gaselischaft zur Foerderung der Wissenschaften e. V.).
[9.65] *Chem. Abstr.*, **59**, 4967(1963).
[9.66] *Chem. Abstr.*, **60**, 6689(1964).
[9.67] US 3730793(1973), Pilipovich, D., Weber, J. Q. (North American Aviation).
[9.68] *Chem. Ind.*, **57**, 1084(1945).
[9.69] Neumark, H. R., *Trans. Electrochem. Soc.*, **91**, 367(1947).
[9.70] 同[9.1], p. 728.
[10.1] Yost, D. M., Kaye, A. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3890 (1933).
[10.2] Bartlett, N., *Proc. Chem. Soc.* (London), 218(1962).
[10.3] Claassen, H. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3593 (1962).
[10.4] Hoppe, R. et al., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **74**, 903(1962).
[10.5] Streng, L. V., Streng, A. G., *Inorg. Chem.*, **4**, 1370 (1965).
[10.6] Holloway, J. H., *J. Fluorine Chem.*, **33**, 149(1986).
[10.7] Malm, J. G. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 110(1963).
[10.8] Baker, B. G., Fox, P. G., *Nature*, **204**, 466(1964).
[10.9] Kirshenbaum, A. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 360 (1963).

[10.10] Morrow, S. I., Young, A. R., *Inorg. Chem.*, **4**, 759 (1965).
[10.11] *Chem. Abstr.*, **113**(8), 62288(1990).
[10.12] *Chem. Abstr.*, **112**(12), 108356(1990).
[10.13] Nielsen, J. B. et al., *Inorg. Chem.*, **29**(9), 1779(1990).
[10.14] *Chem. Abstr.*, **113**(12), 106180(1990).
[10.15] Slivnik, J. et al., *J. Fluorine Chem.*, **5**, 273(1975).
[10.16] Grosse, A. V. et al., *Chem. Eng. News*, **41**, 47(1963).
[10.17] Безмельницын, В. Н. и др., *Доклад. акад. наук.* СССР, **235**, 96(1977).
[10.18] Artyukhov, A. A. et al., *Khim Vys. Energ.*, **11**(1), 88 (1977).
[10.19] 同[10.18], **11**(1), 89(1977).
[10.20] Seppelt, K., Lentz, D., *Prog. Inorg. Chem.*, **29**, 167 (1982).
[10.21] *Chem. Abstr.*, **89**(11), 89755(1978).
[10.22] FR 2400049(1979), Shustov, L. D. et al..
[10.23] DE—OS 3540280(1986), Aramaki, M., Sakaguchi, H. (Central Glass Co.).
[10.24] JP—Kokai 270830(1986), Tatsumi, T. (NEC. Corp.).
[10.25] *Chem. Abstr.*, **105**(4), 32822(1986).
[10.26] *Chem. Abstr.*, **107**(24), 225605(1987).
[10.27] *Chem. Abstr.*, **111**(10), 86896(1989).
[10.28] *Chem. Abstr.*, **113**(4), 31610(1990).
[10.29] *Chem. Abstr.*, **113**(20), 180986(1990).
[10.30] 王淦昌，原子能科学技术，**22**(1), 13(1988)。
[10.31] 日本化学会编，曹惠民等译，《无机化合物合成手册》，第一卷，221页，化学工业出版社，北京，1983年。

fuhuahewu　2. youji fuhuahewu

氟化合物　2. 有机氟化合物　Fluorine Compounds　2. Organic

陈庆云　中国科学院上海有机化学研究所
戴行义　中国科学院上海有机化学研究所
杜学梅　中国科学院上海有机化学研究所
胡昌明　中国科学院上海有机化学研究所
黄炳南　中国科学院上海有机化学研究所
黄维垣　中国科学院上海有机化学研究所
林永达　中国科学院上海有机化学研究所
王　巍　中国科学院上海有机化学研究所
徐保培　中国科学院上海有机化学研究所
徐泽奇　中国科学院上海有机化学研究所
张元发　中国科学院上海有机化学研究所

1.　概述 …… 93
2.　合成方法 …… 94
2.1.　以氟取代有机物中的氢 …… 94
2.1.1.　直接氟化 …… 94
2.1.2.　高价金属氟化物的氟化 …… 95
2.1.3.　电解氟化（电化氟化） …… 96
2.2.　卤素-氟交换 …… 97
2.2.1.　用氟化氢氟化 …… 97
2.2.2.　用氟化钾氟化 …… 97
2.3.　从含氟小分子出发的合成 …… 98
2.4.　其它氟化反应和氟化剂 …… 98
3.　含氟烷烃 …… 98
3.1.　氢氟烷和全氟烷 …… 99
3.1.1.　性质 …… 99
3.1.2.　生产方法 …… 100
3.1.3.　毒性 …… 100
3.1.4.　应用 …… 100
3.2.　氟氯烷 …… 100
3.2.1.　性质 …… 101
3.2.2.　生产方法 …… 102
3.2.3.　规格和贮运安全 …… 103
3.2.4.　毒性 …… 103
3.2.5.　应用 …… 103
3.2.6.　氟氯烷与保护臭氧层问题 …… 104
3.3.　氟溴烷 …… 106
3.3.1.　性质 …… 106
3.3.2.　生产方法 …… 107
3.3.3.　毒性 …… 107
3.3.4.　应用 …… 107
3.4.　氟碘烷 …… 108
3.4.1.　性质 …… 108
3.4.2.　生产方法 …… 108
3.4.3.　毒性 …… 109
3.4.4.　应用 …… 109
3.5.　氟氯油和氟溴油 …… 109
4.　含氟烯烃 …… 109
4.1.　四氟乙烯 …… 110
4.1.1.　性质 …… 110
4.1.2.　生产方法 …… 111
4.1.3.　分析方法 …… 112
4.1.4.　用途 …… 112
4.2.　六氟丙烯 …… 113
4.2.1.　性质 …… 113
4.2.2.　生产方法 …… 113
4.2.3.　用途 …… 113
4.3.　偏氟乙烯 …… 113
4.3.1.　性质 …… 113
4.3.2.　生产方法 …… 113

4.3.3. 用途…… 114
4.4. 氟乙烯…… 114
4.4.1. 性质…… 114
4.4.2. 生产方法…… 114
4.4.3. 用途…… 114
4.5. 三氟氯乙烯…… 114
4.5.1. 性质…… 114
4.5.2. 生产方法…… 114
4.5.3. 用途…… 114
4.6. 其它含氟烯烃…… 114
4.6.1. 三氟乙烯…… 114
4.6.2. 三氟溴乙烯…… 114
4.6.3. 3,3,3-三氟丙烯…… 115
4.6.4. 六氟异丁烯…… 115
4.6.5. 八氟异丁烯…… 115
4.7. 毒性和生产安全…… 115
5. 含氟醇…… 116
5.1. 性质…… 116
5.2. 生产方法…… 116
5.2.1. 含羰基化合物的还原…… 116
5.2.2. 甲醇-四氟乙烯调聚反应 …… 117
5.2.3. 1-碘-1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-全氟烷与发烟硫酸反应…… 117
5.3. 用途…… 117
5.4. 含氟织物整理剂…… 118
5.4.1. 单体合成…… 119
5.4.2. 性能和配方…… 119
5.4.3. 商品和市场…… 119
6. 含氟醚…… 120
6.1. 全氟醚…… 120
6.1.1. 性质…… 120
6.1.2. 生产方法…… 120
6.1.3. 应用…… 121
6.2. 全氟环氧丙烷…… 121
6.2.1. 性质…… 122
6.2.2. 生产方法…… 122
6.2.3. 反应和应用…… 122
6.3. 全氟乙烯基醚…… 124
6.4. 全氟聚醚…… 125
6.4.1. 性质…… 125
6.4.2. 生产方法…… 126
6.4.3. 应用…… 126
6.5. 部分氟化醚…… 127
7. 全氟叔胺…… 128
7.1. 性质…… 128
7.2. 生产方法…… 128
7.3. 应用…… 129
8. 含氟酮和醛…… 130
8.1. 六氟丙酮…… 130
8.1.1. 性质…… 130
8.1.2. 生产方法…… 132
8.1.3. 毒性和安全 …… 132
8.1.4. 六氟丙酮及其衍生物的应用 …… 132
8.2. 其它含氟丙酮 …… 133
8.3. 氟氯乙醛 …… 134
8.4. 含氟1,3-二酮 …… 134
8.4.1. 性质 …… 134
8.4.2. 生产方法 …… 134
8.4.3. 应用 …… 135
9. 含氟羧酸 …… 135
9.1. 含氟乙酸 …… 135
9.1.1. 氟乙酸 …… 136
9.1.2. 二氟乙酸 …… 136
9.1.3. 三氟乙酸 …… 137
9.2. 含氟高级脂肪酸 …… 138
9.2.1. 性质 …… 138
9.2.2. 生产方法 …… 139
9.3. 含氟二元羧酸 …… 140
10. 含氟烷磺酸 …… 141
10.1. 三氟甲烷磺酸 …… 141
10.2. 含氟长链烷磺酸 …… 142
10.2.1. 性质 …… 142
10.2.2. 生产方法 …… 142
10.2.3. 应用 …… 143
11. 含氟表面活性剂 …… 144
11.1. 氟碳结构的低表面能特性 …… 144
11.2. 类型及其合成途径 …… 146
11.3. 性质 …… 147
11.4. 应用 …… 150
12. 含氟芳杂环化合物 …… 151
12.1. 性质 …… 152
12.1.1. 一般物性 …… 152
12.1.2. 化学反应性能 …… 152
12.1.3. 生物活性——氟的化学修饰作用 …… 154
12.2. 生产方法 …… 154
12.2.1. 重氮盐分解 …… 154
12.2.2. 卤素交换 …… 155
12.2.3. 选择性氟化 …… 160
12.3. 毒性 …… 161
12.4. 应用 …… 162
12.4.1. 染料 …… 162
12.4.2. 农药 …… 163
12.4.3. 医药 …… 165
12.4.4. 试剂 …… 168

12.4.5. 聚合物单体和其它 …… 168
12.5. 经济概况 …… 168
13. **90年代有机氟化工发展趋势** …… 169
参考文献 …… 170
基本参考文献 …… 179

1. 概　述

有机氟化合物是指有机化合物中与碳原子连接的氢被氟取代的一类化合物。由于氟原子的范德华半径(0.14nm)与氢原子半径(0.12nm)相差不大，因此理论上有机化合物碳链或碳环上的氢都可被氟置换。个别氢原子被氟取代后，有机物的物理性质变化可能不大，但会影响其生理特性。当一种具有生理作用的有机物质，在结构的某一特定位置上的氢被氟取代后，可依旧参与代谢进程，但最终产物可能是有毒的或能起到某种作用。这类含氟有机物在医药和农药等方面有着重要意义。

如果有机物中大部分或全部氢原子被氟所取代，即所谓多氟和全氟化合物，则物化性能会有明显变化，反映在高的热稳定性和化学稳定性，低的表面张力和优异的电性能等方面，而生理性质可能是不活泼的。这类物质，例如含氟聚合物、全氟油脂和惰性流体等，有着许多一般有机物所不能胜任的特殊应用。

氟原子的强电负性和C—F之间高的键能（见表1）对有机氟化物的特性是起决定作用的。

表1　甲烷及其衍生物的键能，kJ/mol

CH_4 中的C—H键	417
CH_3Cl 中的C—Cl键	326
CH_3F 中的C—F键	448
CF_4 中的C—F键	486

当有机物碳链上的氢全部被氟取代后，锯齿状的链结构会稍呈螺旋状的扭曲，但这样可使电负性强的氟原子完全包围着碳链，而免遭化学试剂（特别是亲核试剂）的进攻。

以氟置换烷基上的氢，氟的电负性诱导效应可积聚而改变邻近单键上极性方向，例如 $\overset{\delta+}{C}H_3-\overset{\delta-}{I}$ 和 $\overset{\delta-}{C}F_3-\overset{\delta+}{I}$；或双键上的极性方向，例如 $CH_3-\overset{\delta+}{C}H=\overset{\delta-}{C}H_2$ 和 $CF_3-\overset{\delta-}{C}H=\overset{\delta+}{C}H_2$。氟的取代也会引起烯烃和羰基化合物化学反应性的变化。多氟代烯烃中的双键呈缺电子状态，有利于亲核试剂的反应。羧基与电负性高的全氟烷基相邻，酸性明显增强。而有机胺中引入氟取代基，碱性变弱。氟原子直接与芳环相联主要起对位指向的取代基作用，而全氟烷基则是间位指向的取代基团。

有机氟化合物早期的研究工作可以追溯到1835年，但其进展缓慢。直到本世纪20年代在美国发现了新型的氟氯烷致冷剂，并很快进入工业规模的开发，有机氟化学的研究开始引人注意[1.1]。在第二次世界大战期间(1940～1945)由于涉及当时秘密制造原子弹的曼哈顿计划[1.2]，含氟有机物（包括油脂和高分子材料）起了重要的作用。大战以后有机氟化学研究和开发进入兴旺时期，形成一个专门的研究领域，有机氟化工也成为现代有机化工的一个重要组成部分。新产品、新应用层出不穷。进入80年代后，由于大量使用氟氯烷而导致地球大气层中臭氧的破坏，可能影响人类生态环境，所以往日形成的有机氟化工产业将受到制约并要调整其产品结构。但含氟有机物及其应用对人类文明和进步的贡献是不可磨灭的，并将继续发扬光大。

任何含氟有机化合物基本上都可按IUPAC颁布的规则命名。但对全部或高度氟取代的有机物，可以使用前缀词“全氟”(perfluoro-)予以简化，少数未取代的氢则分别标出。有机物所含的功能基团，包括含氢的如—OH、—CHO、—COOH等，不受影响（见表2）。

表2　有机氟化合物的命名

结构式	CAS登录号	IUPAC命名	“全氟”命名
CF_3CF_3	[76-16-4]	六氟乙烷	全氟乙烷
$CF_3CF=CF_2$	[116-15-4]	六氟丙烯	全氟丙烯
$CF_3CF_2CF_2CHO$	[375-02-0]	七氟正丁醛	全氟正丁醛
$CF_3(CF_2)_6COOH$	[335-67-1]	十五氟正辛酸	全氟正辛酸
$CF_3(CF_2)_2CHF_2$	[375-17-1]	1,1,1,2,2,3,3,4,4-九氟正丁烷	1*H*-全氟正丁烷
$CF_3(CF_2)_4CH_2OH$	[423-46-1]	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-十一氟正己醇	1*H*,1*H*-全氟正己醇或1,1-二氢全氟正己醇

表3　若干类常见有机氟产品的字首缩合词

CFC	chlorofluorocarbon	氯氟烷或氟氯烷
HCFC	hydrochlorofluorocarbon	氟氯氢烷
PTFE	polytetrafluoroethylene	聚四氟乙烯
FEP(polymer)	fluorinated ethylene-propylene polymer	聚全氟乙丙烯(共聚物)
ETFE(copolymer)	ethylene-tetrafluoroethylene copolymer	乙烯-四氟乙烯共聚物

有机氟化工产品常使用一些商品名，如氟利昂

(Freon)，特氟隆 (Teflon)，是生产厂商专指自己的产品，不宜作为泛称。国际上通用字首缩合词表示这类化合物(见表3)。

2. 合成方法

制取有机氟化合物基本上有4类主要方法，但仅有少数是达到工业规模并取得不同程度的成功。

(1) 以氟取代有机物中的氢。

(2) 卤素-氟交换。

(3) 从含氟小分子出发的合成。

(4) 不饱和键上的加成。

2.1. 以氟取代有机物中的氢

2.1.1. 直接氟化

自从上世纪末 Moissan 成功地制取元素氟以后，就开始研究氟与碳氢化合物的反应，但进展非常缓慢，主要由于这类反应大量放热容易引起燃烧和爆炸，从而导致有机物降解或破坏，氟化产物难于分离鉴定。

20世纪30年代人们找到用惰性气体稀释氟气、降低反应温度等方法来控制反应，而二次世界大战中曼哈顿计划的实施，由于铀同位素制造过程需要特殊的全氟烃，促进了对氟化方法的深入研究。

氟气氟化又可称作直接氟化，可以视作是一自由基链式反应过程：

$$F_2 \longrightarrow 2F\cdot$$

$$RH + F\cdot \longrightarrow R\cdot + HF$$

$$R\cdot + F_2 \longrightarrow RF + F\cdot$$

反应可在室温下引发，如果烃类含不饱和键，则发生氟的加成：

$$\rangle C{=}C\langle + F\cdot \longrightarrow \rangle CF{-}\dot{C}\langle$$

$$\rangle CF{-}\dot{C}\langle + F_2 \longrightarrow \rangle CF{-}CF\langle + F\cdot$$

碳氢化合物的 C－C 单键平均键能为 351.5～368.2kJ/mol。而氟原子取代氢放出的热量大约为 432.6 kJ/mol，足以使 C－C 单键断裂。为避免分子骨架的降解，必须使反应缓慢进行，其次放出的热量要尽快传散。因此直接氟化一般都采取在较低温度下，用惰性气体如 N_2、CO_2 或 He 稀释氟气和惰性溶剂稀释有机底物的措施，这样可以有效地控制反应的进行（见图1）。

直接氟化又可根据反应方式和条件的差异分为以下几种：

(1) 喷射氟化[2.1] 这是由早期填充管式-气流氟化演化而成，将 N_2 稀释的气态有机物通过喷射口注入充有氟气的反应管中并用泵使之循环进行反应。这一方法适用于低分子量烃的氟化。如由丙烷制取微电子工业所需的蚀刻剂全氟丙烷，据称已形成半工业性规模。

(2) LaMar 氟化法[2.2] 这是 Lagow 和 Margrave 在70年代发展成功的由低温开始进行氟化的方法。在一充有铜填料的镍制反应管口注入有机物，反应管先分区保持低温（如－78℃，－90℃），然后通入用氮气稀释的氟气。反应开始时保证有机物在很低的温度下与非常稀薄的氟气接触，随后逐步提高各反应区的温度和氟的浓度。氟化程度愈高的产物其挥发性也愈大，因此产物便移向反应器末段而流出。

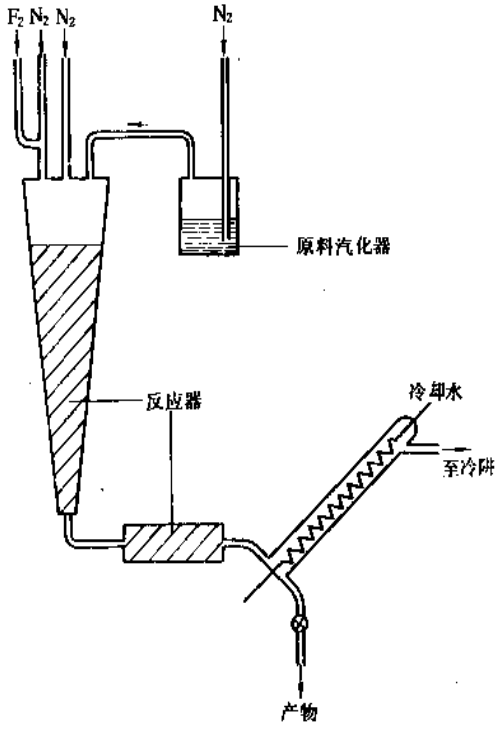


图1 直接氟化反应装置

除烃类外，这一方法还可氟化醚类化合物，如由异丙基醚制取全氟异丙基醚。固体的有机物，甚至高聚物也可采用这一低温方法进行氟化，如粒度小于100目的聚乙烯、聚丙烯等均可在室温以下完全或几乎完全被氟化。LaMar 氟化法正在从实验室规模转向工业化。只是反应周期较长，一般需几十小时甚至数天才行。

(3) 气溶胶氟化[2.3] 由 Adcock 创建的一种新的氟化方法，其原理是表面吸附有底物的 NaF 细粒在氮气中形成气溶胶后，被通入氟化反应器，先在低温区与稀释氟气接触，底物被部分氟化的气溶胶微粒随后进入温度较高、氟气较浓的反应区，最后再进入光化反应区使之氟化完全。

气溶胶氟化对烷烃、醚、卤代烷等的全氟化可取得非常好的结果，还可适用于酯、酮的氟化，产率也相当好。另一优点是缩短了氟化反应时间。但目前这一方法

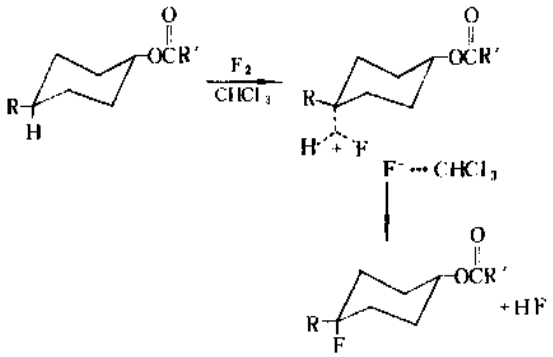
还局限于实验室制备规模。

(4) 微孔管式氟化[2.4]　这是80年代报道的专利技术。在一不锈钢反应管内插入一根由镍、镍铬合金或氧化铝制成的微孔芯管装置，氟气用氮、氦或六氟化硫气体稀释后由芯管送入，通过微孔扩散而与气态有机物在芯管外壁相接触而发生反应。据称用这一方法氟化丙烷和丙酮取得良好结果。

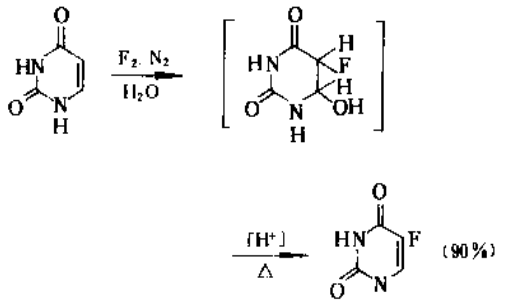
(5) 表面氟化[2.5]　这一方法主要用来对一般聚合物的表面改性。使用含1%氟气的氟-氮混合气吹制聚乙烯容器，内壁表层就被一薄层氟碳化合物所覆盖。容器经氟化表面改性后，有机溶剂的渗透性明显下降，可有效地防止内容物在储存期的挥发变质。这类氟化改性技术具有很好的开发远景，小至化妆品容器，油漆罐，大至车辆油箱都可采用。美国 Air Products 公司和联合碳化物公司都已形成工业规模，提供各类规格的氟化表面改性的聚烯烃容器。

电子能谱研究表明，碳氢聚合物经氟化后形成新的表面具有$-(CF_2)_n-$结构，类似于聚四氟乙烯，厚度在0.1mm左右，这样聚合物的抗化学腐蚀性、热稳定性、耐磨性均有所提高。橡胶经表面氟化后，具有良好的防水防油性能，光滑平整，并依旧保持橡胶的柔、弹性，使得制成的轴辊、填圈不需加润滑剂而避免污染，医用手套可不需用滑石粉并提高对手术器械的触感强度。

(6) 选择性部分氟化　以上所述的几种氟气氟化方法，由于反应按自由基方式进行，对氢的置换没有选择性，最终产物均可是多氟或全氟化的。近年来用氟气对有机分子进行选择性氟化引人注目。Barton 等研究了脂族体系 C—H 键氟气亲电取代反应，为区域选择和立体选择氟化提供了较好的方法[2.6]。这类反应主要受电荷控制，优先发生在叔碳上的 C—H 键。例如：

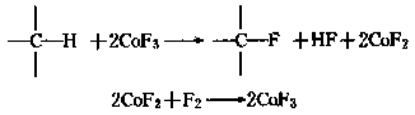


通过这种方法已合成了一系列含氟甾体化合物，如9α-或14α-氟代甾体衍生物。反应在低温下进行，以乙酸、三氟乙酸或甲醇作溶剂。甚至可在水溶液中进行氟化。最典型的实例是抗癌药物5-氟尿嘧啶的合成，将氟气稀释的氟气通入尿嘧啶水溶液，再用强酸脱水即可得到产物，收率高达90%，已发展为商品生产方法[2.7]。



2.1.2.　高价金属氟化物的氟化[2.8]

具有氧化性的高价金属氟化物，如三氟化钴 CoF_3，可以将氟取代碳氢键上的氢，由此生成的副产物，二氟化钴 CoF_2，用氟气再生，循环使用。



这一间接氟化的方法是在曼哈顿计划中发展形成的，当时用来制造生产核燃料所需的全氟油。其优点是反应释放的热量（192.5kJ/mol）比氟气直接氟化(435.3kJ/mol)低得多，因此氟化产率较高，降解产物也少。

通常先将 CoF_2 置于可搅动的金属反应器中，在350℃时，先通氟气转化成 CoF_3，然后将有机物气化通过反应器(见图2)。氟化反应和 CoF_3 再生也可分别在二个反应器中进行。工业生产有采用流动床设计，可将氟气和有机物同时通入反应器。

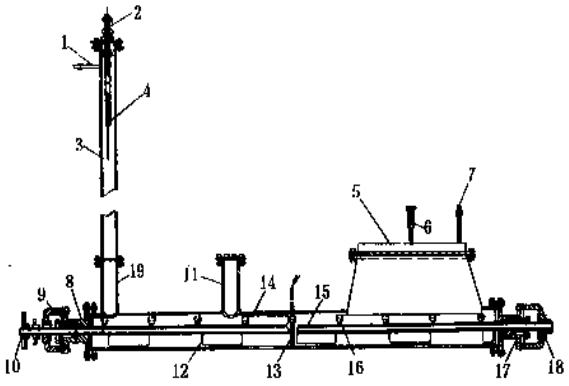


图2　大型氟化反应器

1—出口管；2—聚尘器顶部；3—聚尘塔；
4—高压电极；5—进料口盖板；6—烃类进口；
7—氟气进口；8—反应器尾部封头；9—轴承箱；
10—驱动齿轮；11—视镜；12—搅拌叶片；13—热偶；
14—炉身；15—搅拌轴；16—热偶插入口；
17—密封箱；18—轴承；19—出口接头

一般而言，高价金属氟化物的氟化是一种彻底的氟化反应，最适于从烃类制造全氟碳化合物。反应过程中氟化剂的功效在逐渐下降，因此 CoF_3 总要过量，并逐步变换操作条件，如升高反应温度或降低进料速度等。不饱和烃与芳烃经反应后都转化成相应的全氟饱和烃与脂环烃。氟化反应如不完全，产物中会混有少量氢原子未被置换的多氟化合物，可用物理方法如精馏或制备型色谱进行分离。多氟化合物还可再氟化使之完全。从苯制得的含氢多氟环烷烃，如以苛性钾水溶液脱 HF，形成双键，则可得到一系列全氟环烯或含氢的全氟环二烯。

除烃类外，一些醚类和杂环化合物也可用 CoF_3 氟化，为使骨架不受破坏，反应温度要低些。卤代烃类中氯原子较难被 CoF_3 氟化取代，因此有些液态的氟氯烷，如 F-113（三氟三氯乙烷），可作低温条件下 CoF_3 液相氟化的介质，大多用于产物的最终稳定化处理。

高价金属氟化物的氟化机理一般认为是先由金属将作用底物氧化生成自由基-阳离子中间体，随后攫取氟原子。这一过程反复进行直到有机物被高度或完全氟化。

高价金属氟化物的氟化活性与金属的氧化势能有关。氟化能力依次为 $AgF_2>CoF_3>MnF_3>PbF_4>HgF_2$。使用最普遍的是 CoF_3。AgF_2 虽具有更高的活性，除个别情况需要在 250℃以下或液相条件下适用外，与 CoF_3 相比并无明显优势。

CoF_3 的复盐，如 $KCoF_4$ 和 $CsCoF_4$，具有较温和的氟化活性，用于合成高度氟化而又需保留特定功能机团的有机物，缺点是反应经常不完全。

2.1.3. 电解氟化（电化氟化）[2.9]

许多有机物可溶于无水氟化氢，将此种溶液施以低电压（通常为 4.5～6V）电解，阳极处不释出游离氟，而阴极上逸出氢气，有机物则被氟化。这一方法是美国 J. H. Simons 于 1941 年发明的，1949 年才公开。这类氟化用电解槽常称作 Simons 电槽。

电解氟化的原理并不复杂，但在电槽设计和掌握生产技术方面要求很高。早期的电解槽是一带有冷却夹套的金属圆筒，上接 HF 回流冷凝器，电极是由一组金属板阴阳极相间迭合构成，阳极材料采用镍板，阴极和槽体可用钢，设计和选材要考虑电解条件，尤其要注意氟化氢的强腐蚀性（见图 3）。

电解通常在 0℃进行（HF 的沸点为 19℃），如有机物溶入后导电性能不佳，可适当添加些碱金属氟化物。低沸点的氟化产物与氢气一起逸出，再行冷冻收集或溶剂吸收，沸点较高的氟化产物则沉入槽底，定时放料。理论上，只需不断补充 HF 和加入有机底物，电解可连续进行。

电解氟化的重要价值在于这一方法可以合成许多带有功能基团的有机氟化合物，例如全氟醚、羧酸、胺等以及众多含氧、硫、氮的全氟杂环化合物。这是前述二种氟化方法所不及，然而对烃类的氟化，由于溶解度因素，电解法不太容易成功。

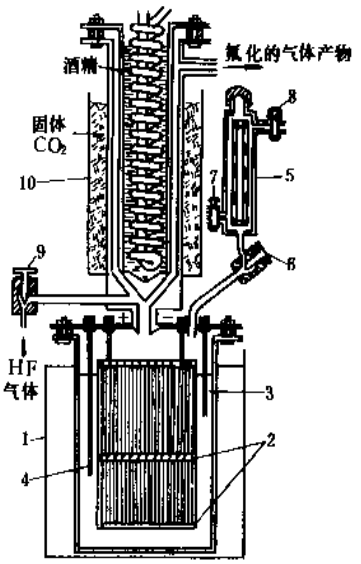


图 3 Simons 电解槽

1—冷凝浴；2—聚四氟乙烯垫；3，4—电探针；5—筒形镍管；6，7，8—氟化物送入旋塞；9—装氟化氢旋塞；10—外层容器

电解氟化对碳链上的氢进行很彻底的氟化。早期成功地生产三氟乙酸和三氟甲基磺酸（电解先制得相应的酰氟，再行水解），随后又制造出具有特殊表面活性的全氟长链羧酸和磺酸，电绝缘性能优异的全氟叔胺和全氟环醚，均达到工业生产规模。氟碳代血液的主要成分也有赖于电解氟化合成。

有机化合物在电解氟化过程中也会发生一系列降解和重排，这影响目的产物的得率和纯度，所以如何掌握电解技术和工艺设计是很关键的。此外副产物的综合利用也很重要。美国 3M 公司用电解氟化方法提供了 250 种以上的商品[2.10]，制造出特殊的全氟表面活性剂，防水、防油、防尘的织物和皮革整理剂，消防用高效灭火助剂、电子元件检测介质、高绝缘电气冷却液等。

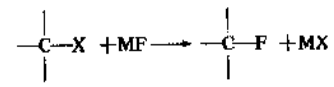
作为 Simons 电解氟化法的补充，美国 Phillips 石油公司开发了以 KF·2HF 组分为电解质，采用微孔碳作阳极的电解氟化技术[2.17]，可以制取一系列部分氟化或全氟化产物。适度挥发性的有机物，如烷烃、环烷烃、含氯烃、酰氟或酯类等，由阳极导入，并在碳极和电解质界面处发生反应，部分或全部氢被氟取代，而对氯无作用。此外前苏联 Rozhkov 发展了一种在非质子极性溶剂中，如乙腈或环丁砜，添加氟化氢或氟化盐类，如 AgF，$R_3N\cdot HF$，$R_4NF\cdot xHF$，作为导电物质和氟源的电解氟化方法[2.18]。采用铂或石墨阳极，在低电压下对有机物进行

氟化，主要得到一氟和二氟代产物，这对含氟芳烃的电化合成甚有意义。

2.2. 卤素-氟交换[2.11]

有机卤化物与无机金属氟化物包括氟化氢的反应曾被广泛研究过。从上世纪末比利时化学家 Swarts 研究三氟化锑 SbF_3 与有机物的作用开始，经历了近半个世纪，发展成工业生产有机氟化物的主要方法。

这一卤素-氟交换反应，

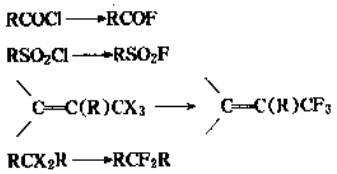


(X=Cl, Br, I) (M=金属, H)

进行的难易程度取决于有机卤化物的结构和无机氟化物的活性。

碳-卤键上卤素被氟置换的活性一般是 I>Br>Cl，但从经济上考虑，绝大多数合成路线自有机氯化物开始。

以三氟化锑作氟化剂为例，可以用于下列反应取代卤素：



但是对单取代的卤化物 R－X，SbF_3 未能进行交换。此外，SbF_3 还对酮、醛、酸和酯等功能基团会产生破坏性的结果。

单取代卤化物的氟化可以采用碱金属氟化剂，其活性次序为 CsF>RbF>KF>NaF>LiF，常采用粉状氟化钾，工业生产实例有杀鼠剂——氟乙酸钠的制造。

$$RX \xrightarrow{KF} RF + KX$$

$$CH_2ClCOOR \xrightarrow{KF} CH_2FCOOR \xrightarrow{NaOH} CH_2FCOONa$$

作为卤素-氟交换反应的氟化剂还有三氟二氯化锑 $SbCl_2F_3$，五氟化锑 SbF_5 和氟化汞 HgF_2 等，除作为催化剂或增效剂外，没有大量采用。实际工业上应用的只有氟化氢，其次是氟化钾。

2.2.1. 用氟化氢氟化[2.11]

单独使用氟化氢作氟化剂，与卤素的交换能力并不太强，只能对活性高的卤原子有效，例如：

$$RCOCl \xrightarrow{HF} RCOF + HCl$$

$$C_6H_5CCl_3 \xrightarrow{HF} C_6H_5CF_3 + 3HCl$$

反应在耐腐蚀的金属容器中进行，于 100～150℃通入无水氟化氢，氟化过程中产生的氯化氢要随时排出，以保持一定的反应压力。在工业生产中可采用液相连续反应的设计。

最重要的氟化氢氟化是与五价锑化物（$SbCl_5$ 或 $SbCl_2F_3$）一起使用。锑化物的存在起着催化剂或增效剂的功能，提高了反应体系的卤素-氟交换的活力，扩大了反应范围，尤其对比较稳定的多卤烷烃（如 CCl_4，$CHCl_3$，CCl_3CCl_3 等）的氟化有着重要意义。

反应过程中 $SbCl_5$ 或 $SbCl_2F_3$ 起了氟载体的作用，实际消耗的只是氟化氢，以 CCl_4 氟化成 CF_2Cl_2 为例：

$$SbCl_5 + 3HF \longrightarrow SbCl_2F_3 + 3HCl$$

$$SbCl_2F_3 + CCl_4 \longrightarrow SbCl_4F + CF_2Cl_2$$

$$SbCl_4F + 2HF \longrightarrow SbCl_2F_3 + 2HCl$$

有机氟化工的基础——氟氯烷工业生产就是根据这一类反应原理建立起来的。如采用液相氟化方法，五价锑催化剂可先用通氯气氧化三氟化锑成为 $SbCl_2F_3$ 而制得，然后再投入其它原料。工业上更先进的和更重要的是气相氟化方法，反应物与氟化氢一起通过置有催化剂的管状反应器，改变反应温度、压力、停留时间和原料配比来控制产物的组成。催化剂可用铝或铬的氟化物。

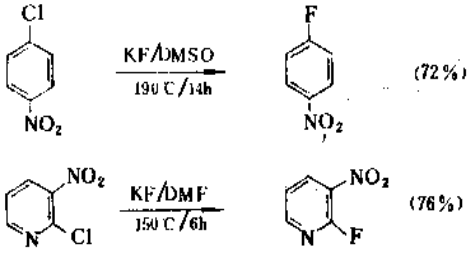
无论用液相或气相氟化氢进行氟化，反应后处理过程必须包括① 氯化氢的分离、② 未反应的氟化氢回收以及③ 氟氯烷产品的洗涤去酸、脱水和分馏等步骤。

2.2.2. 用氟化钾氟化

碱金属氟化物作氟化剂，从活性和经济上考虑，氟化钾是最适当的，但是粉状氟化钾极易吸潮，因此使用时必须烘干，保证无水，否则会影响氟化效果。使用喷雾干燥法制得的无水粉状氟化钾比研磨粉碎的更好。

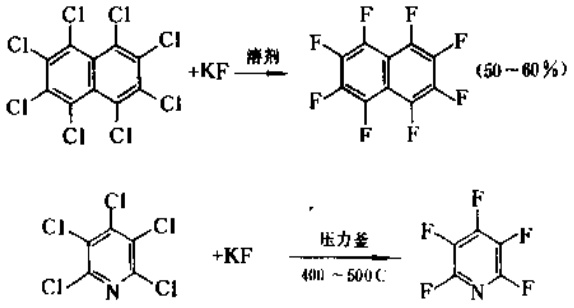
氟化钾氟化的对象主要是单取代的卤化物，除卤代烷外，含其它功能基的有机卤代物，如醇、醚、酯、酰胺等也可应用。通常的反应方式是在溶剂（乙二醇、硝基苯、二甲苯等）中搅拌回流，由于固体 KF 在反应中会被生成的 KCl 所包覆，所以不断搅拌保持表面新鲜是很关键的。

氟化钾又可用于制取含氟芳族化合物和杂环化合物。苯环上的氯原子如受硝基活化，就很易被氟置换，反应在惰性溶剂如 DMF，DMSO 中进行，产率较高，例如：



更值得注意的是全氯芳环化合物与 KF 的反应[2.12]。在高沸点惰性溶剂如 *N*-甲基吡咯烷酮存在下或是无需

溶剂在压力釜中加热，六氯苯可转化成六氟苯和多氟氯苯。应用这一方法可制得一系列多氟芳环或杂环衍生物，并作进一步的应用开发研究，例如：



2.3. 从含氟小分子出发的合成

以上论述的各种合成方法都是考虑如何将氟引入原先不含氟的有机分子中。这样制得的各种分子较小的含氟有机物又可作为原料经各种化学转化变成分子较大的有机氟化合物，因此大大丰富了氟有机化学的内容，增添了许多种有机氟化物，有一些化合物或反应在有机氟化工中占有重要的地位。今仅举二例加以说明：

(1) 由氯仿氟化制得的二氟一氯甲烷经热解得到四氟乙烯。四氟乙烯再经热解可生成六氟丙烯。这些含氟烯烃都是非常重要的中间体，或聚合单体。因此在工业上均已建立相当规模生产装置，没有其它方法可替代。

$$CHClF_2 \xrightarrow{\triangle} CF_2{=}CF_2 \xrightarrow{\triangle} CF_2{-}CF(CF_3)$$

(2) 利用调聚反应增长分子链。以碘或全氟烷基碘均裂反应为基础，与四氟乙烯或乙烯进行调聚反应，得到一系列分子链较长的有机氟化物。

$$C_nF_{2n+1}I + xCH_2{=}CH_2 \longrightarrow C_nF_{2n+1}(CH_2CH_2)_xI$$

$$CF_3I + xCF_2{=}CF_2 \longrightarrow CF_3(CF_2CF_2)_xI$$

$$I_2 + CF_2{=}CF_2 \longrightarrow ICF_2CF_2I \xrightarrow{CF_2=CF_2} I(CF_2CF_2)_xI$$

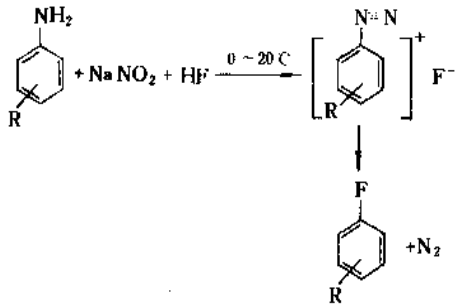
这些产物再引进各种功能基团，可开发出许多具有特殊性能和应用的物质。

还有很多实例将分别在有关章节中加以说明。

2.4. 其它氟化反应和氟化剂

几乎每年都有新的氟化方法和氟化试剂的报道，但这类都属于实验室研究结果，尚无工业意义。

应该提到芳族胺类经重氮化转变为氟取代物的氟化反应[2-13]，在有机合成中俗称 Balz-Schiemann 反应，这是较老的用于合成一氟或二氟取代芳族衍生物的方法，工业上采用 HF 为介质以代替原先采用氟硼酸盐热裂解方法。



氟化氢对不饱和烃的加成也是制取含氟烷烃和烯烃的途径之一。例如：

$$CH_2{=}CH_2 + HF \xrightarrow{90℃} CH_3CH_2F$$

$$CH{\equiv}CH + HF \longrightarrow CH_2{=}CHF \xrightarrow{HF} CH_3CHF_2$$

氟化氢又是很好的聚合催化剂，所以这类加成必须小心控制反应条件，尽可能在较低温度下进行。氟化氢与不对称烯烃的加成服从马尔可夫尼柯夫规则。含氯烯烃在与氟化氢加成后还可进一步发生卤素与氟的交换，例如：

$$CCl_2{-}CHCH_3 \xrightarrow[100℃]{过量\ HF} CF_3CH_2CH_3 \quad (89\%)$$

四氟化硫 SF_4 作为氟化试剂常用于羰基的氟化取代[2-14]。醛和酮，特别是不含 α-H 的，反应非常容易。酸、酯、酰氯和酸酐中的羰基氟化较差些，但可用 HF 或 BF_3 等路易酸催化。

$$C_6H_5CHO \xrightarrow{SF_4} C_6H_5CF_2H$$

必须注意 SF_4 是有毒气体，要求小心操作。近来采用其液态衍生物三氟化(二乙基氨基)硫 (diethylaminosulfur trifluoride, DAST)，$(C_2H_5)_2NSF_3$，该试剂可在较温和的条件氟化取代有机物中的羰基和羟基[2-16]。四氟化硫与过量的(二甲基氨基)三甲基硅烷制成称作 TAS 的氟化试剂 $[SF_4+3Me_2NSiMe_3 \longrightarrow (Me_2N)_3S^+Me_3SiF_2^-]$[2-16]是目前较新的。

还有一些特殊的氟化物亦可用作氟化试剂，例如 NOF、ClO_3F、CF_3OF、CH_3COOF 和 XeF_2 等，应用于医药工业精细有机合成。

3. 含氟烷烃

含氟烷烃是指含有氟原子的烷烃和卤代烷烃。最早具有应用价值并实现工业化生产的是一些简单的甲烷和乙烷的氟氯衍生物。随着科学技术的发展，一些含溴和含碘的氟烷，以及分子量比较大的、结构较为复杂的氟烷也先后显示各种特殊的用途而进入工业规模的生产。

含氟烷烃根据其组成可分为氢氟烷、全氟烷、氟氯烷、氟溴烷和氟碘烷，还有含氟的脂环烷。

现在世界上普遍采用缩合词表示各类含氟烷的成分。氟烷（fluorocarbon）总称FC，含氯的氟烷（chlorofluorocarbon）称为CFC，含氢的称为HFC，既含氢又含氯的氟烷则称为HCFC。个别化合物又按一定的规则编成数码表示，例如：

CCl_3F	CFC-11
CCl_2F_2	CFC-12
$CClF_3$	CFC-13
$CHClF_2$	HCFC-22
CCl_2FCClF_2	CFC-113

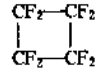
按规则从左至右第一位数字是化合物中碳原子数减去1所得的数。甲烷系列应为零，按规则略去，就用二位数来表示。第二位数字是氢原子数加1，第三位数是所含氟原子数。分子中余下的均为氯原子，不编写数码，但含溴的化合物，先按以上规则编码，接着写上字母B和溴原子数目，例如：

$CBrF_3$	FC-13B1
CBr_2F_2	FC-12B2
$CBrClF_2$	CFC-12B1
$CBrF_2CBrF_2$	FC-114B2

数码并不反映乙烷系列和含碳原子更多的氟烷中的异构化结构，常按其不对称性程度在数码后补一小写英文字母以示区别，例如：

$CF_2Cl—CFCl_2$	CFC-113
$CF_3—CCl_3$	CFC-113a

环烷烃则在数码前加一大写C，例如：



FC-C318

3.1. 氢氟烷和全氟烷

烷烃分子中部分氢原子被氟取代的化合物称为氢氟烷，全部氢原子被氟取代的称为全氟烷。例如与甲烷相应的氢氟烷是CH_3F、CH_2F_2和CHF_3，相应的全氟烷是CF_4；乙烷系列的氢氟烷有CH_3CH_2F、CH_3CHF_2、CH_3CF_3等，相应的全氟烷是CF_3CF_3。

3.1.1. 性　质[3.1]

氟烷的化学稳定性与分子中含有的氟原子数目有关。所含氟原子越多，稳定性越高。含有一个氟原子的氟烷，以氢原子与伯碳原子结合的氟烷最稳定，与叔碳原子结合的最不稳定，容易受热分解失氟化氢，也容易与碱作用。含有相同数目氟原子的氟烷，以氟原子集中连在一个碳原子上的氟烷最稳定。

全氟烷具有特别高的化学稳定性，在常温下只有液氨-金属钠试剂能与之作用。在400～500℃时全氟烷能被碱金属降解，生成金属氟化物和碳；与SiO_2作用生成SiF_4和CO_2。全氟烷热分解起始温度可在800℃以上，生成多种饱和的和不饱和的全氟化合物混合物。含有叔碳原子的全氟烷，分解温度在600℃左右。随着含氟量的增加，氟烷的可燃性明显下降。全氟烷是完全不燃的。

全氟烷的物理特性与对应的碳氢烷相差很大。作为一般规律，全氟烷的密度和粘度要高些，而表面张力，折射率和介电常数要低些。有许多文献详细讨论了全氟烷的各种物理性质[3.1,3.2]，表4列出部分氢氟烷和全氟烷的主要物理数据。

表4　若干氢氟烷和全氟烷的物理数据

化　合　物	CAS登录号	分子式	分子量	编　码	沸点，℃	熔点，℃	密度，g/cm³ (t，℃)
一氟甲烷	[593-53-3]	CH_3F	34.03	HFC-41	−78.5	−141.8	0.884(−80)
二氟甲烷	[75-10-5]	CH_2F_2	52.03	HFC-32	−51.7	−136	1.200(−50)
三氟甲烷	[75-46-7]	CHF_3	70.02	HFC-23	−82.1	−160	1.442(−80)
四氟甲烷	[75-73-0]	CF_4	88.01	FC-14	−128	−83.6	1.613(−130)
氟乙烷	[353-36-6]	CH_3CH_2F	48.06	HFC 161	−37.1	−143.2	0.818(−37)
1,1-二氟乙烷	[75-37-6]	CH_3CHF_2	66.05	HFC-152	−24.7	−117	1.023(−30)
1,1,1-三氟乙烷	[420-46-2]	CH_3CF_3	84.04	HFC-143	−47.6	−111	1.176(−50)
五氟乙烷	[353-33-6]	CHF_2CF_3	120.03	HFC 125	−48.5	−103	
六氟乙烷	[76-16-4]	CF_3CF_3	138.02	FC-116	−78.1	−100.6	1.600(−80)
八氟丙烷	[76-19-7]	$CF_3CF_2CF_3$	188.03	FC-218	−36.7	−183	1.350(20)
八氟环丁烷	[115-25-3]		200.04	FC-C318	−6.06	−40.7	1.524(20)
全氟萘烷	[306-94-5]	$C_{10}F_{18}$	462.1		140	−7～−10	1.946(20)

部分氟化的氟烷能溶解于常见的有机溶剂，随着氟含量和碳链长度的增加，溶解度下降。全氟烷的溶解性能更差，只能溶于醚、酮、含氯烃类和氟氯烷中。

全氟烷类无臭无味，无毒或低毒，显示生理惰性。某些全氟烷，如全氟萘烷，能配制氟碳人造血是由于这类物质能溶解一定量的氧。

3.1.2. 生产方法

一氟代烷有多种合成方法，如通过烯烃与氟化氢的加成反应和卤代烷与金属氟化物如氟化钾的取代反应。多氟代烷可从适当的多卤代烷氟化。最初含氢的氟烷因为没有直接利用的价值，未被重视。近年来由于某些氢氟烷被考虑作为氟氯烷的代用品，因此这类化合物的合成方法及工业生产成了热门的研究课题。其中 CHF_3 (HFC-23) 和 CH_3CHF_2 (HFC-152) 已有工业规模生产。前者可通过氯仿的氟化氢气相氟化或 $CHClF_2$(HCFC-22)歧化反应制得[3.3]，后者由乙炔经氟化氢催化加成得到[3.4]。

第二次世界大战期间，由于核燃料生产需要特种全氟油脂，促使人们对全氟烷的生产方法进行多途径探索[3.4]。其中最成功的是利用三氟化钴或二氟化银对烃类(包括卤代烃和芳烃)的间接氟化法。将气态的烃于 150～450℃通过盛有氟化剂的金属反应管，得到的产物有彻底氟化的全氟烷混合物和部分氟化的多氟烷烃，经分馏后，未完全氟化的馏分可再行氟化。氟化剂使用后，可通入元素氟使之再生，循环使用。这一方法能生产各种全氟烷，分子中碳原子数可高到 20。与元素氟直接氟化相比该方法较易控制，产率也较好，尤其是对碳链较长的烃类氟化更为适宜。

电解氟化法生产含氟有机物时也会生成全氟烷作为副产物，精制后可提供相当数量作为商品[2.9]。

元素氟直接氟化方法经过不断改进，可以克服反应中局部过热而发生降解等缺点，如前述的 LaMar 低温氟化和 Adcock 气溶胶氟化在实验室已得到较好的效果，还可合成除全氟烷以外多种含氟有机物，但由于设备技术复杂，尚未能被工业界所接受。近年来各种结构的全氟烷基碘化物已有适当的合成方法，因此可以从这类碘化物开始通过氟化或偶联反应合成特定结构的全氟烷[3.5]。

一些有专门用途的全氟烷，在工业生产中有几种合成方法可供选择，例如电子蚀刻剂四氟化碳，CF_4，可从 CF_2Cl_2 或 $CFCl_3$ 与氟化氢气相催化或从 CF_3Cl 经三氟化钴氟化得到。但是这些方法生成的产品纯度一般为 98%，混有含氢杂质，不能满足高技术电子蚀刻的要求。选用元素氟对碳的直接氟化则可以制得纯度达 99.99+%的产品[3.6]，此法已由美国 Air Product 公司实现商品生产。食品工业采用的发泡定型剂八氟环丁烷 (FC-C318)，可由四氟乙烯二聚[3.7]或由 $CClF_2CClF_2$ 于 590°通过镍催化剂制得[3.8]，产品要求符合食用安全。配制氟碳代血液的原料之一，全氟萘烷，$C_{10}F_{18}$，可由萘经高价金属氟化剂氟化而得，纯度也有特殊要求。

3.1.3. 毒 性

由于碳氟键的化学稳定性，烷烃和含氯烷烃中随着氟取代量的增加而显示毒性降低。全氟取代的烷烃可说是无毒的。例如作食品发泡添加剂的全氟环丁烷气体以 80：20 比例与氧混合后，鼠类可呼吸存活，4h 后无症状出现。同样地，用含全氟环丁烷（浓度高达 100,000ppm）的空气对白鼠、家鼠、兔和狗四种动物作存活试验，每天接触 6h，90 天后均未发现任何症状[3.9]。

含氢的氟烷如二氟甲烷和 1,1-二氟乙烷经相似的动物试验表明也是低毒性的。

3.1.4. 应 用

甲烷系列的含氟烷投入工业生产的是三氟甲烷 (FC-23) 和四氟化碳 (FC-14)。二者都可用作低温致冷剂。三氟甲烷还用来制备灭火剂三氟溴甲烷，CF_3Br (Halon 1301)。

近年来四氟化碳作为等离子蚀刻工作气体在发展微电子工业方面起着重要作用，是加工超大规模集成块工艺中所必需的介质[3.5]。此外 C_2F_6 和 C_3F_8 也有这方面的应用。

乙烷系列氢氟烷的开发也是近年来引起注意的。为要在世界范围保护臭氧层，必须对氟氯烷进行限产和禁用。人们急于寻求适当的代用品，重点研究开发的对象有 1,1-二氟乙烷，CH_3CHF_2 (HFC-152a)，1,1,1,2-四氟乙烷，CH_2FCF_3 (HFC-134a) 和五氟乙烷，CHF_2CF_3 (HFC-125)。已有千吨级工业中试生产的报道[3.10]（详见 3.5 节）。全氟丙烷还可用于眼科视网膜剥离手术。

常温下呈液态的全氟油和蜡状的全氟脂是分子量较高的全氟烷或全氟环烷。起初应用于要求耐强腐蚀的六氟化铀同位素分离工艺，由于其优异的化学惰性，高的热稳定性和不燃性，应用范围推广至多种高技术方面，特别是极端苛刻条件下或与氧气、液氧接触的环境下作润滑剂、液压油、热载体等。美国杜邦公司和英国 Imperial Smelting 公司生产这类产品，商品名称分别为 Perfluorolube和 Flutec，沸程为 30～240℃，有多种规格。其中 Flutec PP5 即全氟萘烷，用于配制氟碳代血液[3.11]。

在中国，科学院上海有机化学研究所开发公司（原实验厂）拥有各种氟化设备，提供从四氟化碳到全氟油脂和代血液原料等一系列产品。

3.2. 氟氯烷

氟氯烷的生产在有机氟化工中占有最重要的地位。自从 30 年代发现二氟二氯甲烷，CF_2Cl_2 (CFC-12) 可用作安全有效的致冷剂以后，有机氟工业开始形成并稳步

发展。二次大战以后在气雾剂和塑料发泡剂方面大量采用氟氯烷，使其世界年总产量在70年代曾达到1000kt[3.12]。

只有少数几种氟氯烷进入大规模工业生产，CFC-12是最主要的，其它几种是一氟三氯甲烷，$CFCl_3$(CFC-11)；二氟一氯甲烷，CHF_2Cl(HCFC-22)；三氟三氯乙烷，CCl_2FCClF_2(CFC-113)和四氟二氯乙烷，$CClF_2CClF_2$(CFC-114)。这五种产品的总量占工业有机氟化学品95%以上。

近来由于氟氯烷会破坏臭氧层严重影响全球的生态环境，引起各国重视，商定限产和禁用计划，并寻求氟氯烷的代用品，可以预期今后有机氟化工的产品结构将逐步调整（氟氯烷与臭氧层问题详见3.2.6.节）。

3.2.1. 性　质

化学稳定性和热稳定性高是氟氯烷的重要性质。稳定程度随分子中含氟量的增加而提高。二氟二氯甲烷在175℃加热一个月不发生变化。只有在与明火接触时才分解。在室温下，氟氯烷对浓硫酸和强碱稳定，但由氯仿制得的含氢氟氯烷会与碱反应。

由于氟氯烷的化学稳定性，因此大部分普通金属材料可以用于氟氯烷脱酸以后的生产设备和贮存容器。中碳钢在200℃以上会受到氟氯烷的轻微腐蚀。此外应避免使用含镁（2%以上）合金容器。

氟氯烷是无色气体或易流动的液体。除三氟甲烷和二氟一氯甲烷外，氟氯烷在水中的溶解度都很小。烃类、卤代烃溶剂和一元醇、酮可以与氟氯烷互溶。

表5列出常见的氟氯烷的沸点、凝固点和密度数据。

表6所列是工业上重要的氟氯烷的物理性质。

由于实际应用的需要，氟氯烷的物理化学性质、热力学特性和生理性质均被详细研究过[3.13]。

表5　氟氯烷烃的一般物理性质

化合物	分子式	CAS登录号	分子量	代号	沸点，℃	凝固点，℃	密度，g/cm³ (t，℃)
三氯一氟甲烷	CCl_3F	[75-69-4]	137.38	FC-11	23.7	−111	1.490(20)
二氯二氟甲烷	CCl_2F_2	[75-71-8]	120.93	FC-12	−29.8	−155	1.328(20)
一氯三氟甲烷	$CClF_3$	[75-72-9]	104.47	FC-13	−81.1	−181	0.924(20)
二氯一氟甲烷	$CHCl_2F$	[75-43-4]	102.93	FC-21	8.9	−135	1.366(20)
一氯二氟甲烷	$CHClF_2$	[75-45-6]	86.48	FC-22	−40.8	−160	1.213(20)
四氯-1,2-二氟乙烷	CCl_2F-CCl_2F	[76-12-0]	203.85	FC-112	92	27.4	1.634(20)
四氯-1,1-二氟乙烷	$CClF_2$-CCl_3	[76-11-9]	203.85	FC-112a	91.5	40.8	1.634(20)
1,1,2-三氯三氟乙烷	CCl_2F-$CClF_2$	[76-13-1]	187.39	FC-113	47.7	−33	1.582(20)
1,1,1-三氯三氟乙烷	CCl_3-CF_3	[354-58-5]	187.39	FC-113a	45.9	14	1.579(20)
1,2-二氯四氟乙烷	$CClF_2$-$CClF_2$	[76-14-4]	170.94	FC-114	3.8	−94	1.473(20)
1,1-二氯四氟乙烷	CF_3-CCl_2F	[374-07-2]	170.94	FC-114a	−2	−56.6	1.478(21)
一氯五氟乙烷	CF_3-$CClF_2$	[76-15-3]	154.48	FC-115	−38	−106	1.291(25)
1,1,2-三氯-2,2-二氟乙烷	$CClF_2$-$CHCl_2$	[354-21-2]	169.39	FC-122	71.9	−140	1.544(25)
1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷	CF_3-$CHCl_2$	[306-83-2]	152.94	FC-123	28.7	−107	1.475(15)
1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷	CF_3-$CHClF$	[2837-89-0]	136.48	FC-124	−12		
1,2-二氯-1,1-二氟乙烷	$CClF_2$-CH_2Cl	[1649-08-7]	134.94	FC-132b	46.8	−101.2	1.4163(20)
1-氯-2,2,2-三氟乙烷	CF_3-CH_2Cl	[75-88-7]	118.49	FC-133a	6.9	−101	1.389(0)
1,1-二氯-1-氟乙烷	CCl_2F-CH_3	[1717-00-6]	116.95	FC-141b	32	−103.5	1.250(10)
1-氯-1,1-二氟乙烷	$CClF_2$-CH_3	[75-68-3]	100.49	FC-142b	−9.2	−130.8	1.120(25)

表6　工业上重要氟氯烷的物理性质

项　目	CCl_3F	CCl_2F_2	$CClF_3$	$CHClF_2$	CCl_2F-$CClF_2$	$CClF_2$-$CClF_2$
代　号	FC-11	FC-12	FC-13	FC-22	FC-113	FC-114
临界温度，℃	198.0	112.0	28.8	96.0	214.1	145.7
临界压力，MPa	4.40	4.21	3.86	4.94	3.41	3.27
临界密度，g/cm³	0.548	0.558	0.581	0.525	0.576	0.578
汽化热(沸点)，kJ/kg	18.2	16.7	14.8	23.4	14.6	13.9
比热容(101.3kPa)，J/(kg·K)	871	854	850	1088	946	971
折射率(26.5℃)	1.384	1.285	1.263	1.252	1.355	1.290

续表

项　　目	CCl_3F	CCl_2F_2	$CClF_3$	$CHClF_2$	$CCl_2F\text{-}CClF_2$	$CClF_2\text{-}CClF_2$
表面张力,N/cm	19×10^{-5}	9×10^{-5}		9×10^{-5}	19×10^{-5}	13×10^{-5}
在水中溶解度,g/100g						
0℃	0.0036	0.0025	0.0019	0.060	0.0036	0.0026
30℃	0.013	0.0125	0.0065	0.15	0.013	0.011
介电常数						
液相(25℃)	2.5	2.1	2.3①	6.6	2.6	2.2
蒸气(49kPa)	1.0019(26℃)	1.0016(29℃)	1.0013(29℃)	1.0015(25.4℃)	1.0024(27.5℃)	1.0021(26.8℃)

① −30℃时。

3.2.2. 生产方法

氟氯烷最初是用三氟化锑与多氯代烷反应制得。以后在工业上发展成用无水氟化氢作为氟的来源，锑盐或其它金属氟化物作为催化剂的氟化方法。有许多文献论述了氟氯烷的生产方法[3,13]。

以二氟二氯甲烷（CFC-12）的生产为典型实例[3,14]：

$$CCl_4+2HF \xrightarrow{SbCl_2F_3} CCl_2F_2+2HCl$$

采用液相氟化的工艺流程如图4所示：

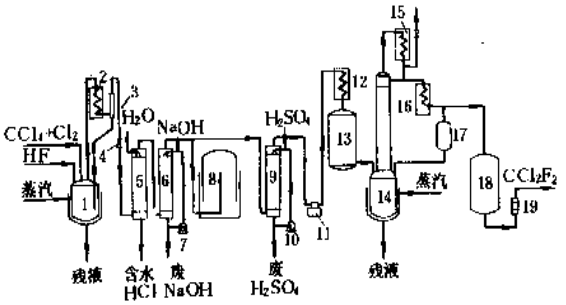


图4 液相氟化生产CFC-12的工艺流程

1—压力釜；2—回流冷凝器；3—分离器；4—减压阀；5—水洗塔；6—碱洗塔；7—碱液泵；8—气柜；9—硫酸干燥塔；10—硫酸泵；11—压缩机；12—冷凝器；13—粗产品容器；14—蒸馏釜；15—分凝器；16—冷凝器；17—初馏物收集器；18—产品储罐；19—苛性钠过滤器

将500kg无水氟化氢、1540kg四氯化碳，220kg三氟化锑和20kg氯气注入容积为2～5m³附有蒸汽加热夹套的不锈钢压力釜（1）中，混合物加热至100℃，约2h后釜内压力升至3MPa左右，沸点较低的氟化产物和副产物氯化氢以及少量氟化氢随即逸出，经过以聚氯乙烯作衬里并置有石墨填料的水洗塔（5）和充有磁质填料的碱洗塔。除去酸性的粗产物经浓硫酸塔（9）脱水后送入粗产品容器（13）。

每釜反应周期约需24h。留于釜内的锑催化剂可在下一次反应前通入少量氯气予以再生。

干燥的粗产物再经加压分馏，收集沸点较低的馏分，其主要成分为二氟二氯甲烷，通过固体苛性钠过滤器后，进入储槽。以CCl_4为基准，CCl_2F_2的产率为90%，如以HF为基准，产率为80%。较高沸点的馏分中主要是副产物一氟三氯甲烷，产率为5～10%（以CCl_4为基准）。

除CFC-12和CFC-11外，液相氟化也适用于生产其他氟氯烷，除改变原料外，工艺流程基本相同。例如：二氟一氯甲烷，$CHClF_2$（HCFC-22）。

$$CHCl_3+2HF \longrightarrow CHClF_2+2HCl$$

二氟三氯乙烷CCl_2FCClF_2（CFC-113）和四氟二氯乙烷$CClF_2CClF_2$（CFC-114）。

$$C_2Cl_6 \text{ 或 } CCl_2=CCl_2 \xrightarrow{xHF} CCl_2FCClF_2+CClF_2CClF_2+xHCl$$

液相氟化在工艺上比较简单，易于控制反应温度，产物与氯化氢气体一起逸出，可避免与氟化剂继续接触而过度氟化生成销量有限的副产物$CClF_3$、CHF_3或C_2ClF_5。

气相氟化生产氟氯烷是后来发展的较先进方法[4,15]，由于可连续化，故工艺较为合理，但设计要求较高，反应器的材质需用耐温较高的合金钢或不锈钢。催化剂可有许多种金属氟化物（粒状本体或附于担体上的）。氟化反应的主要参数是温度、压力、接触时间和原料混合配比。例如以碱式氟化铬盐为催化剂，常压下通入HF/CCl_4摩尔比为1.5∶1.0的混合气体，按不同反应温度和接触时间，所得有机产物的组成如下[3,16]：

反应温度 ℃	接触时间 s	有机产物组成,%（摩尔）			
		CCl_4	CCl_3F	CCl_2F_2	$CClF_3$
250	3	12	47	37	4
250	1	64	32	5	0.2
500	6	8	19	58	15

由以上结果可以看到如何寻求最佳反应条件是非常关键的，尤其要防止大量生成氟化过度的副产物。

另一种较先进的生产方法是以C_1和C_2烃类作原料，与氯和氟化氢一起通过流动床反应器，一步制得氟氯烷，例如：

$$CH_4+4Cl_2+2HF \longrightarrow CCl_2F_2+6HCl$$

所用催化剂含有氯化铝和其它金属[3.17]。

氟氯烷生产的后处理去酸工艺还可采用更先进的加压分馏方法。如液相氟化法的气体粗产物直接进行分馏，在塔顶可收集到质量达到商品纯度的氯化氢。釜底留下氟化氢和氟氯烷经冷却后不互溶而分层，这样浮在上层的氟化氢可直接分出，回收再用，如此减少了 HF 的损耗。然而气相氟化法的产物用这一后处理工艺，所得氯化氢气体会混有较多的氟化过头产物 $CClF_3$，只能再用水吸收制成 30% 的盐酸[3.18]。

3.2.3. 规格和贮运安全[3.19]

现代的工艺水平生产纯度高达 99.9% 以上的商品氟氯烷并不困难。根据使用要求，例如作致冷剂，为使压缩机设备能长时间正常运转，必须严格控制工作介质中杂质含量。一般对氟氯烷中所含酸分、水分和不可凝气体等指标必须不超过下列数值：

指　　标	数值，%（体积）
酸分	0
水分	<0.001
高沸点馏分	<0.05
不可凝气体（气相中）	2
不可凝气体（液相中）	0.01

常温下为气态的氟氯烷产品一般采用钢瓶包装，可以参照液氨、液氯的贮运要求。由于氟氯烷本身无毒、不燃，安全问题易解决，主要是防止灌装过度，因内压增大而使容器胀裂。检漏通常采用便携式喷灯（测定卤素的存在）已相当有效。制造封闭的致冷设备，则可采用更先进的电离检测仪，保证良好的密封性，在长达 20 年的使用寿命期中，氟氯烷的总泄漏量只有几克。

3.2.4. 毒　性[3.9]

与全氟烷相比，氟氯烷的毒性要大些，但与结构相似的含氯烷烃比较，毒性要低得多。例如四氯化碳 CCl_4，对肝、肾非常有害，属致癌物质，TLV 值为 5ppm。而置换一个氟的一氟三氯甲烷 $CFCl_3$，对肝、肾或其它器官无不良作用，动物可在高浓度下长期存活，无致癌迹象，TLV 值高达 1000ppm。

吸入高浓度的氟氯烷（空气中含量达 10～50%），会出现与低浓度烃类或含氯烃溶剂所造成的相似症状，导致心律不齐等心脏病。曾有因“气雾剂吸入”过量致死的报道。

二氟二氯甲烷（CFC-12）的毒性已有详细的研究。在按 80∶20 比例与氧混合的气体中，鼠类呼吸 6h，均成活。五种动物在 810ppm 浓度下生活 90 天后的观察结果，除豚鼠肝脏轻度受损外，其它均无不良症状。对鼠和狗还进行了摄入量为 0.3% 的喂食试验，2 年后经检查，无明显异常。鼠类繁殖正常，无致畸现象。狗在注射肾上腺素后置于浓度为 50000ppm 的空气中会出现心脏病症，浓度降为 25000ppm，则无作用。综合动物试验结果和人的经验积累，选定二氟二氯甲烷的 TLV 值为 1000ppm，大大低于导致心脏或其它器官损伤的浓度。

乙烷系列的氟氯烷中，1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷（CFC-113）的毒性比 CFC-12 稍高，而 1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷（CFC-114）比 CFC-12 稍低。二者的 TLV 值也为 1000ppm。其余二种氟氯乙烷，1,1,1,2-四氯-2,2-二氟乙烷和 1,1,2,2-四氯-1,2-二氟乙烷（CFC-112），在浓度为 1000ppm 时，鼠类多次接触会引起肝和肺的损坏，因此 TLV 值降为 500ppm。这也表明氟氯烷的结构随着碳原子数目增加和氯与氟含量比的上升，毒性有所加强。

含氟的氟氯烷毒性比相应的不含氢的要高些，但差别不大，仍属于低毒物质。如二氟一氯甲烷（CFC-22）的毒性在许多方面与 CFC-12 是相似的，TLV 值也为 1000ppm。只是浓度为 50000ppm 时对雄鼠显示轻度致癌作用。而对雌鼠无影响。

二氯一氟甲烷 $CHCl_2F$，根据对动物进行多次接触试验的结果，证实其毒性更类似氯仿，TLV 值定为 10ppm。

3.2.5. 应　用[3.13,3.19]

氟氯烷的主要用途是作致冷剂、气雾剂、发泡剂以及溶剂和电子元件清洗剂。各种化合物的适用范围与其沸点的关系如图 5 所示。

二氟二氯甲烷（CFC-12）是用量最大的氟氯烷，除沸点适当外，优异的热力学特性和安全性使其在致冷设备和气雾化包装方面大显身手。用作致冷剂首先是家用电冰箱，随后开发的有车船飞机的空调设备，部分大型冷库也采用 CFC-12 致冷以代替有毒和易燃的氨或二氧化硫。CFC-12 用于物质的气雾化（aerosol）始于二次大战期间，在热带作战的军队喷洒驱蚊药剂。战后推广应用于化妆品（如洗发香波、香水、发型固定剂等）、杀虫剂和药物制剂。所需雾化的物质与氟氯烷一起贮存于小型压力容器中，使用时按动喷嘴即可。实际配方中为了降低容器的耐压要求，常用 CFC-12 和 CFC-11 或 CFC-114 的混合物，采用薄型铝罐包装。这类气雾制品在其全盛时期年产量达数亿罐，消耗氟氯烷总量一半左右。

在塑料和橡胶加工业中大量使用氟氯烷。一氟三氯甲烷（CFC-11）主要用作发泡剂。这类发泡剂不仅安全而且发泡质量好，特别是聚氨酯泡沫制品采用氟氯烷物理发泡原理后，质量比原先化学发泡法好，微孔均匀，热绝缘性能良好。如果不是氟氯烷对大气臭氧层的影响，这

方面应用所消耗的氟氯烷量将是非常大的。

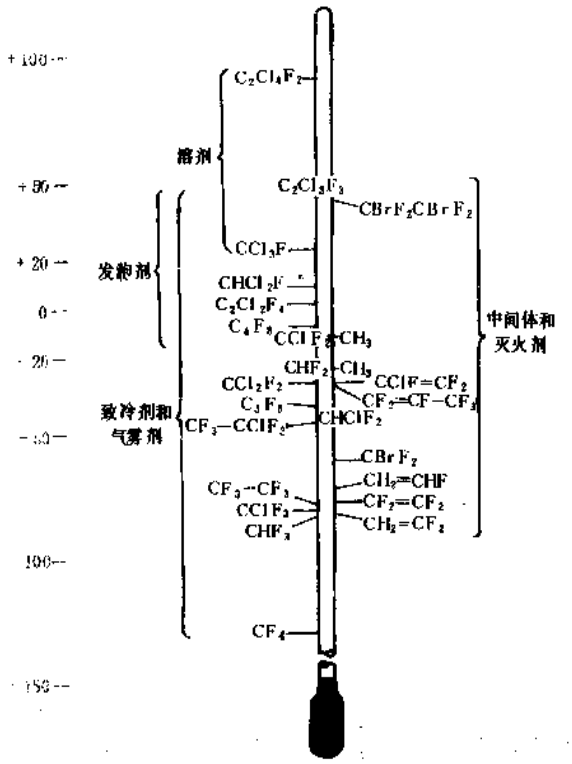


图5 常见氟氯烷商品的沸点及其适用范围

二氟一氯甲烷（CFC-22）主要也是用作致冷剂，特别适用于室内窗式空调和低温冷冻设备。此外CFC-22的一个重要用途是作为中间体，经裂解生成四氟乙烯，是含氟高分子生产的基本原料（见4. 含氟烯烃）。

乙烷系列的氟氯烷中主要有二个产品，三氟三氯乙烷（CFC-113）和四氟二氯乙烷（CFC-114）。前者的主要用途是溶剂，广泛用于电子工业作清洗剂，其次是中间体，制取三氟氯乙烯及其聚合物；后者除偶而作致冷剂外，主要是与CFC-12配混作气雾剂用。

氟氯烷生产是有机氟化学工业的基础，许多国家都拥有大型工厂，并有专用商品名称。例如美国杜邦公司（商品名Freon），英国ICI公司（Arcton）、德国Hoechst公司（Frigen）、日本的大金公司（Daiflon）等。

中国的氟氯烷生产厂在80年代发展较快，上海电化厂、上海致冷剂厂和济南化工厂等生产甲烷系列氟氯烷，具有相当规模。上海曙光化工厂则生产乙烷系列的氟氯烷。此外正在扩建的衢州化工厂，规模更大，将成为中国的氟化工基地。

3.2.6. 氟氯烷与保护臭氧层问题

氟氯烷（简称CFCs）自30年代问世以来，以其无毒、无腐蚀、不燃和化学稳定性好等优异性能，在全球范围内被广泛用于制冷、轻工、日化、医药和电子等行业。可做冰箱与空调器的制冷剂、气溶胶喷雾剂、发泡剂、溶剂及电子线路板等精密部件的清洗剂。给国民经济及人们的生活带来很大的好处。但是进入70年代，科学家发现进入大气层的氟氯烷对保护地球的臭氧层有破坏作用[3.20]。这个涉及人类生存环境的重大问题，引起世界各国科学家和政府的高度重视。1985年3月联合国环境规划署（UNEP）主持制订了《保护臭氧层的维也纳公约》。接着于1987年9月通过了《消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》。《议定书》规定的受控物质为5种氟氯烷（CFC-11，CFC-12，CFC-113，CFC-114和CFC-115）和3种氟溴烷（Halon 1211，Halon 1301和Halon 2402）等8种化合物。随着科学家和政府部门对这一问题严重性的进一步了解，导致了1990年新的蒙特利尔议定书的产生，它规定到本世纪末完全停止氟氯烷类化合物的生产和排放[3.21]。

（1）氟氯烷对臭氧层的影响 1974年，美国加利福尼亚大学的Rowland和Molina首次提出臭氧层消耗理论[3.20]，由于CFCs化学稳定性高，在大气层中的停留时间长达40～150年。当它们扩散进入平流层后，受到太阳紫外线光解作用放出氯原子。经过一系列催化反应，氯原子与臭氧分子作用生成氧化氯和氧分子，消耗掉臭氧。主要反应式如下：

$$CFCl_3 \xrightarrow{UV} CFCl_2 + Cl$$

$$CF_2Cl_2 \xrightarrow{UV} CF_2Cl + Cl$$

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$$

$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$$

上述反应的结果是，一个氯原子能消耗掉成千上万个臭氧分子。由于地球臭氧层能够吸收绝大部分250～320nm的太阳紫外线，臭氧层的消耗将使过量的紫外线到达地球表面，其后果是破坏地球的生态环境，给人类带来灾难。十多年来的观测结果表明，已出现全球性臭氧层浓度下降。现在人们的注意力集中在南极的臭氧空洞上。自1978年以来，每年南极的春天，臭氧的水平急剧下降近50%。这在臭氧观察史上是前所未有的。现在许多学者认为，臭氧减少趋势与CFCs的估计排放量所会引起的臭氧减少量是大致相符的。因此，大多数科学家认为，CFCs对臭氧层的破坏作用是肯定的，限制其向大气排放是必要的[3.22]。

（2）替代物与替代技术 现在，全世界每年生产的各种CFCs达70多万吨，如果削减和禁止CFCs的生产和使用，将会给制冷、轻工、日化等工业部门带来巨大经济损失，直接影响到人们的日常生活。据统计，在美国，直接影响就业人数达70余万人。每年产值损失为280亿美元。日本受到影响的企业达3万余家。每年损失达4万亿日元。在中国，仅制冷空调行业的经济损失每年就达几十亿元。因此，针对氟氯烷替代物及替代技术的开发，

是一场世界范围的竞争。

1974年以来，美、英、日、法、苏、德等发达国家动用了大量的人力、物力、花费了大量的资金，开展了氟氯烷替代物的研究工作。目前，已从几十种氢氟烷(HFC)和氟氯氢烷(HCFC)中筛选出数种替代物进行重点开发研究。

替代物的选择要求[3.23]：① 符合环境保护的要求；② 符合使用性能的要求；③ 满足实际可行性的要求。从环境保护的角度来看，要求氟氯烷替代物的耗减臭氧潜能值(ODP值)和温室效应潜能值(GHP值)都应该小于0.1。从使用性能要求来看，必须考虑到替代物的热力学性质，应用物性等性质，使能符合制冷、发泡等的性能要求。诸如对于致冷剂，替代物的沸点是个重要标准。用来代替CFC-12的替代物的沸点应在－30℃左右。特别是替代物必须满足可行性的要求，即满足毒性的要求，不具有易燃性的问题，生产工艺成熟可行及用户可以接受的生产成本等。只有满足上述的综合要求，才有可能成为比较理想的替代物，具有实用性。因此能供选用的替代物，只能是含氢的氟氯烷和氢氟烷。

根据目前国际上发表的资料看，有希望代替CFC-12作为致冷剂的有HCFC-22、HFC-134a，HFC-152a和共沸混合物R500(CFC-12/HFC-152a)，非共沸混合物(HCFC-22/HCFC-142b)，三元混合物(HCFC-22/HCFC-152a/HCFC-124)等。代替CFC-11作为聚氨酯发泡剂的有HCFC-123和HCFC-141b。代替CFC-12作为聚苯乙烯发泡剂的有HCFC-22。代替清洗剂CFC-113的有HCFC-225CA和HCFC-225CB。至于哈龙灭火剂的替代物的研究工作目前尚无明显进展。由联合国环境规划署提出的"哈龙技术评选委员会报告"指出：全卤代氟氯烷具有大的灭火能力，毒性低，比哈龙灭火剂有更低的ODP值，是潜在的哈龙替代物[3.24]。有关氟氯烷的替代物筛选结果见表7。

a. 代替CFC-12作为致冷剂的替代物[3.25]　在已经商品化的候选替代物中，HCFC-22是熟知的商品，它的价格最低。但由于冷凝压力较高，在直接代替CFC-11和CFC-12时，还有许多技术和经济问题需要研究解决。它不可能直接代替CFC-12作致冷剂。它也不可能在专为使用CFC-11开发的聚氨酯泡沫塑料生产工艺中直接代替CFC-11作发泡剂。

HFC-134a是杜邦公司首先开发的一种很有希望代替CFC-12用作致冷剂的替代物。直接代替CFC-12作灌注冰箱试验，已取得十分满意的结果。同时也发现了一些问题，即制冷性能有所下降，与冷冻机油的互溶性差。由于它具有与CFC-12相近的性质，其ODP值为零，是目前最具发展前景的候选代用品。目前各国公司正在竞相开发工业化生产技术，并取得了可喜的结果。

表7　已获样品的HCFC和HFC的可行性筛选结果

代　　码	分　子　式	沸点，℃	潜在用途	可燃性	工业合成方法	毒　　性	ODP值	GHP值
已有商品								
HCFC 22	$CHClF_2$	－40.8	致冷剂 发泡剂	难燃	成熟	低毒	0.05	0.07
HCFC-142b	CH_3CF_2Cl	－9.2	喷雾剂	可燃	成熟	低毒	0.03	<0.2
HFC-152a	CH_3CHF_2	－24.7	致冷剂 喷雾剂	易燃	成熟	低毒	0	<0.1
候选产品								
HCFC-123	$CHCl_2CF_3$	28.7	发泡剂 致冷剂	难燃	正在开发	低毒	0.01	<0.1
HCFC-124	$CHFClCF_3$	－12	致冷剂 发泡剂	难燃	正在开发	低毒	<0.05	<0.1
HFC-125	CHF_2CF_3	－48.5	致冷剂	难燃	正在开发	未知	0	<0.2
HCFC 132b	CH_2ClCF_2Cl	46.8	清洗剂	难燃	无	尚不完全	<0.05	<0.1
HFC-134a	CH_2FCF_3	－26.5	致冷剂	难燃	正在开发	尚不完全	0	<0.1
HCFC-141b	CH_3CFCl_2	32	发泡剂 喷雾剂	可燃	已开发	尚不完全	0.03	<0.1
HCFC-225CA	$CF_3CF_2CHCl_2$	51.1	清洗剂	难燃	正在开发	尚不完全	0.04	—
-225CB	CF_2ClCF_2CHClF	56.1	清洗剂	难燃	正在开发	尚不完全	0.04	—

HFC-134a 可由以下方法来合成：

$$CHCl=CCl_2 \xrightarrow{SbCl_5/AHF} CF_3CH_2Cl \xrightarrow[Cr_2O_3/AHF]{KF/R_fSO_3Li} CF_3CH_2F$$

(HCFC-133a) (HFC-134a)

$$CCl_2=CCl_2 \xrightarrow{SbCl_5/AHF} CF_2Cl \cdot CFCl_2 \xrightarrow[Cat.]{H_2} CF_2Cl \cdot CFH_2$$

(CFC-113) (HCFC-133b)

$$\xrightarrow{Cat./AHF} CF_3CH_2F$$

(HFC-134a)

$$CCl_2=CCl_2+Cl_2/AHF \xrightarrow{SbCl_5} CF_2Cl \cdot CFCl_2 \xrightarrow{H_2/C} CF_2=CFCl$$

(CFC-113)

$$\xrightarrow{H_2/Cat.} CF_2=CFH \xrightarrow[Cat.]{HF} CF_3CH_2F$$

(HFC-134a)

HFC-152a 与 HFC-134a 一样，对臭氧层无危害，它的工业合成工艺是成熟的，即用偏氯乙烯为原料，与无水氟化氢反应即得到 HFC-152。中国已有一定规模的生产能力。它的性能与 CFC-12 相近，也可直接灌注冰箱。只是由于它的可燃性，使其在冰箱上的使用引起争论。为解决 HFC-152a 的可燃性问题，使其与难燃的氟氯烷替代物组成混合物，来获得使用上的安全。目前正在开发的共沸混合物 R500 就是 CFC-12 和 HFC-152a 的混合物。以它作为致冷剂，具有一定的发展前景。

此外，非共沸混合物 HCFC-22/HCFC-142b 也是一种冰箱、冰柜、汽车空调用致冷剂。如表 7 所示，HCFC-142b 是商品化的氟氯烷替代物。此混合物的价格要比 HFC-134a 低得多。用作致冷剂的使用试验正在进行中，发展前景尚有待努力。但使用部门担心万一泄漏会引起组成变化，因而倾向采用单组分致冷剂。

b. 代替 CFC-11 作聚氨酯发泡剂的替代物 HCFC-123 可直接代替 CFC-11 作聚氨酯泡沫塑料发泡剂。与 CFC-11 相比，其发泡效率要低 11%，由于它能溶解在聚合物中，成材后逐渐挥发会造成泡沫塑料收缩变形，目前尚未找到解决方法。且已发现它有一定毒性。其它性能与 CFC-11 相仿。杜邦公司 1988 年 10 月宣布找到一条用四氯乙烯一步合成 HCFC-123 的工艺路线。

HCFC-141b 代替 CFC-11 作聚氨酯泡沫塑料发泡剂，已得到满意的试验结果。经美国道化学公司试用证明，发泡效率提高 15%。但保温性比 CFC-11 略差。由于其气体具有可燃性，所以要注意使用过程中的安全问题。美国杜邦公司，Pennwalt 公司均宣布在 1990 年进行生产。

此外，杜邦公司建议用高纯度的 HCFC-22 代替 CFC-12 作聚苯乙烯的发泡剂，用于快餐食品的包装。已获得美国食品与药物管理局的批准。

c. 代替清洗剂 CFC-113 的替代物 到目前为止，清洗剂 CFC-113 仍未找到较为合适的替代物。HCFC-132b 是被认为有可能代替 CFC-113，但其工业合成方法尚未形成。日本旭硝子公司推荐用 HCFC-225CA 和 HCFC-225CB 作为 CFC-113 的替代物，认为具有较好的性能。

d. 替代技术的研究 氟氯烷的替代技术是一项综合技术。除了寻找、使用新的氟氯烷替代物来代替被限制的氟氯烷之外，新的替代技术包括限制排放、回收利用、无害化分解和不使用氟氯烷等。

(a) 不使用受控氟氯烷的替代技术。磁制冷技术是近十几年来迅速发展起来的新技术。它是利用磁性材料在磁场下励磁和退磁时放热和吸热为原理来达到制冷的技术。它的特点是制冷效率高，结构简单，功率密度高和成本低。磁制冷技术已引起国内外许多研究所、大学的注意，并取得一定的积极效果。在深冷范围已有多种磁制冷样机在运行，并正向普冷范围推广。一旦技术上取得突破，磁冷冰箱是具有吸引力的。这是完全不用致冷剂的致冷技术。在当前限制氟氯烷使用的情况下，更引起人们的关注。

此外，吸收式制冷（氨-水混合介质）、吸附式制冷（使用硅胶、沸石等）、半导体制冷等替代技术也都在不同程度地进行研究与改进，期望在技术工艺上有所突破，以得到实际的应用。

(b) 回收再利用技术。CFC-113 主要用在电子元件的精密清洗中。为减少清洗过程中的排放而采用活性炭吸附—脱附法和致冷剂冷凝法两种回收技术。它们的回收率均在 90%以上。此外，也用冷冻机液化吸收方法，从汽车空调器中回收 90%以上的 CFC-12。

(c) 氟氯烷的无害化技术。本技术的指导思想是，把使用的 CFC 在向大气中排放前将其分解破坏掉，以减少对大气环境的污染。为此使用燃烧法、催化分解法、等离子体法及微生物法等手段。这些方法现都正在研究之中。

3.3. 氟溴烷

具有工业生产价值的氟溴烷是甲烷和乙烷系列的衍生物，其中三氟溴甲烷 CF_3Br (FC-13B1)、二氟二溴甲烷 CF_2Br_2 (FC-12B2) 和二氟一氯溴甲烷 CF_2BrCl (CFC-12B1) 由于用作灭火剂而有较大的产量。含氢的氟溴烷有 2-溴-2-氯-1,1,1-三氟乙烷，$CF_3CHBrCl$，是高效内吸入麻醉剂，不会燃烧，在外科手术中比使用乙醚安全。

3.3.1. 性 质

与相应的氟氯烷相比，氟溴烷的化学和热稳定性要稍差些，但氟含量高的氟溴烷，如 CF_3Br 非常稳定，是不会燃烧而且呈生理惰性的物质。在高温情况下由于 C—Br 键均裂成自由基，有着化学阻燃的反催化作用，因此氟溴烷可用作高效灭火剂[3.19]。

表 8 列出了一些氟溴烷的物理常数。

表 8　氟溴烷的沸点、熔点和密度

化合物	CAS 登录号	结构式	沸点,℃	熔点,℃	密度,g/cm³(t,℃)
三溴氟甲烷	[353-54-8]	CBr_3F	106	−74.5	2.7648(20)
二氟二溴甲烷	[75-61-6]	CBr_2F_2	24.5	−110	2.3063(15)
二溴氟氯甲烷	[353-55-9]	CBr_2ClF	80		
三氟溴甲烷	[75-63-8]	$CBrF_3$	−57.8	−168	1.58(21)
二氟一溴氯甲烷	[353-59-3]	$CBrClF_2$	−4	−160.5	1.850(15)
1,2-二溴四氟乙烷	[124-73-2]	$CBrF_2CBrF_2$	47.5	−110.4	2.18(20)
1-溴-2-氯-1,1,2-三氟乙烷	[354-06-3]	$CHClFCBrF_2$	51.7		1.864(20)
2-溴-2-氯-1,1,1-三氟乙烷	[151-67-7]	$CF_3CHBrCl$	50.2		1.861(25)

根据各种灭火气体对正庚烷-空气混合物作用的研究（见表 9）[3.26]，表明氯化物的效果比氟化物好，而溴化物则更为优异。

表 9　灭火剂对正庚烷-空气的作用

（室温，绝对压力 $4.0\times10^4\sim6.7\times10^4$Pa）

化合物	引燃曲线峰值,%（体积）
CF_2Br_2	4.2
CF_3Br	6.1
CF_2BrCl	9.3
CCl_4	11.5
CF_3Cl	12.3
CF_4	26
CO_2	29.5

3.3.2.　生产方法

氟溴烷的合成可以采用对相应的底物进行氟化或溴化的方法。而工业生产偏向用溴化方法置换现成的氢氟烷中的氢，或对含氟烯烃的加成。

例如对甲烷系列的溴化置换反应可以在 300～600℃时将反应物通过石英或氧化铝管而完成[3.27]。

$$CHF_3+Br_2\xrightarrow{600℃}CBrF_3+HBr$$

$$CH_2F_2+2Br_2\xrightarrow[\text{或 350℃Cl}_2/\text{Br}_2]{500℃\text{石英管}}CBr_2F_2+2HBr$$

$$CHClF_2+Br_2\xrightarrow[\text{氧化铝管}]{400\sim600℃}CBrClF_2+HBr$$

二氟二溴甲烷还可采用以甲烷为原料，与 HF，HBr 和氧气一起在 488℃通过含氧化铜/氧化铝催化剂而得到[3.28]。

二溴四氟乙烷可以从四氟乙烯分馏的尾气通过加热和光照吸收于溴液中制取，产品也是一种灭火剂。

$$CF_2{=}CF_2+Br_2\xrightarrow{\text{光照}}CF_2BrCF_2Br$$

作麻醉剂用的乙烷衍生物 $CF_3CHBrCl$，有二种工业合成方法。英国 ICI 公司的方法是[3.29]：

$$CF_3CH_2Cl\xrightarrow[HBr]{Br_2}CF_3CHBrCl$$

西德 Hoechst 公司的是[3.30]：

$$CF_2{=}CFCl\xrightarrow[h\nu]{HBr}CBrF_2CFHCl\xrightarrow{\text{催化重排}}CF_3CHBrCl$$

3.3.3.　毒　性[3.9]

与其它灭火剂或麻醉剂化合物相比，氟溴烷的毒性较低，也更加安全。

狗和鼠在 CF_3Br 浓度为 26000ppm 的气氛中每天生活 6h，每周 5 天，18 周后未出现器质性伤害。CF_3Br 的 TLV 值为 1000ppm。氟溴烷在灭火以后，不产生致命的毒气。

3.3.4.　应　用

氟溴烷用作灭火剂主要有二个品种，三氟溴甲烷（沸点−58℃）和二氟一溴氯甲烷（沸点−4℃），通常分别称作 Halon 1301 和 Halon 1211。这类高效灭火剂早期用于军事方面，特别是消除空军飞机密封舱的火灾，比以往使用四氯化碳灭火更为有效，而且不产生致命的有毒气体。以后这些灭火剂的生产成本下降，应用范围随之扩大。目前无论客机和舟车或是计算机房均需配备此类灭火剂，包装容器一般采用容积为 1L 的钢瓶。

灭火试验表明对燃烧的汽油，CF_3Br 能在 15s 内使火熄灭，用量仅为一般灭火剂的四分之一（重量）。对于液体火箭燃料（发烟硝酸-JP3 燃料油），氟溴烷灭火剂也非常有效[3.31]。

在医药方面，从 1956 年开始推广使用安全有效的 2-溴-2-氯-1,1,1-三氟乙烷麻醉剂（ICI 公司和 Hoechst 公司，商品名分别为 Fluothane 和 Halothane）[3.30]。此外还有全氟-1-溴-正辛烷，n-$C_8F_{17}Br$，[423-55-2]，用作 X-线透视对比剂，尤其是肺部检查，这种无毒、表面张力低的液体可进入微小空间，均匀地润湿健康组织而获得更好的透视效果[3.32]。

近年来氟溴烷还用作合成含氟化合物的起始原料。

多数氟氯烷工厂可同时生产氟溴烷，也有专门从事灭火剂的生产厂，如美国的道化学公司（Dow Chem）和Great Lakes公司。中国有浙江东阳化工厂等供应氟溴烷产品。

3.4. 氟碘烷

氟碘烷，通常又称全氟烷基碘化物，$C_nF_{2n+1}I$（n=1～12），由于所含C—I键的化学活性比相应的氯化物或溴化物高，可以用来合成许多有实用价值的有机氟产品，因此是一类重要的中间体[3.5]。目前已有一些碘化物，例如五氟碘乙烷C_2F_5I及其同系物，达到工业生产规模，应用开发日益扩大。

3.4.1. 性 质

全氟烷基碘化物的化学反应特征是所含碳碘键易于均裂形成自由基。

$$C_nF_{2n+1}I \longrightarrow C_nF_{2n+1}\cdot + I\cdot$$

如有不饱和烃存在，就发生加成反应。以乙烯为例，可制得重要的工业中间体，1*H*，1*H*，2*H*，2*H*-1-碘代全氟烷[3.32]。

$$C_nF_{2n+1}I + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow C_nF_{2n+1}CH_2CH_2I$$

与含氟烯烃，特别是四氟乙烯的反应可得到调聚产物，这是合成长链全氟烷基衍生物的重要方法之一[3.34]。

$$CF_3I + n CF_2{=}CF_2 \longrightarrow CF_3(CF_2CF_2)_nI \quad (n=1, 2, 3\cdots)$$

工业上这类反应可用自由基、紫外线或加热引发。

中国黄维垣等[3.35]发现全氟烷基碘化物在二氧六环过氧化物存在下，能直接与亚硫酸盐反应生成全氟烷基亚磺酸盐：

$$R_F{-}I + K_2SO_3 \longrightarrow R_FSO_2K$$

反应在水溶液中进行，条件温和而产率高达85～90%。如果采用连二亚硫酸钠（保险粉，$Na_2S_2O_4$）为试剂，则可不必添加过氧化物，而且反应还可推广到其它卤代全氟烷：

$$R_FX + Na_2S_2O_4 \longrightarrow R_FSO_2Na \quad (X=I, Br)$$
$$R_FCCl_3 + Na_2S_2O_4 \longrightarrow R_FCCl_2SO_2Na$$

上述亚磺化脱卤反应（sulfinatodehalogenation）可方便地用于制备多种全氟亚磺酸和磺酸衍生物（见10.2.2.）。

全氟烷基碘化物的其它化学反应研究，具有基础性质，可参见文献[3.5]。实验室中常用来合成各种氟烷基金属有机物。

表10列出一些全氟烷基碘化物的物理常数。

3.4.2. 生产方法

全氟烷基碘可以从全氟羧酸银盐和碘混合经热解制得[3.35]：

$$CF_3(CF_2)_nCO_2Ag + I_2 \xrightarrow{\triangle} CF_3(CF_2)_nI + CO_2 + AgI$$

也可用相应的羧酸钠盐与碘在DMF溶剂中反应而得[3.36]。

具有工业生产意义的方法则是四氟乙烯与五氟化碘和碘的反应，生成五氟碘乙烷[3.37]。

$$5CF_2{=}CF_2 + IF_5 + 2I_2 \longrightarrow 5CF_3CF_2I$$

同样地，由六氟丙烯可得到全氟-2-碘丙烷。

较高级的同系物，$C_nF_{2n+1}I$（n=4～12），可由其低级碘化物通过与四氟乙烯调聚反应制取。

α，ω-二碘全氟烷是由四氟乙烯与碘反应生成[3.38]。

表10 全氟烷基碘的沸点和密度

化合物	CAS登录号	分子式	沸点，℃	密度，g/cm³(t，℃)
三氟碘甲烷	[2314-97-8]	CF_3I	−22.5	2.3608(−32)
五氟碘乙烷	[354-64-3]	CF_3CF_2I	12.5	2.0850(20)
全氟-1-碘丙烷	[27636-85-7]	$CF_3CF_2CF_2I$	41.2	2.0626(20)
全氟-2-碘丙烷	[677-69-0]	CF_3CFICF_3	38	
全氟-1-碘丁烷	[423-39-2]	$CF_3(CF_2)_3I$	67	
全氟-1-碘戊烷	[638-79-9]	$CF_3(CF_2)_4I$	94.4	2.0349(27.8)
全氟-1-碘己烷	[355-43-1]	$CF_3(CF_2)_5I$	117	
全氟-1-碘庚烷	[335-58-0]	$CF_3(CF_2)_6I$	137～138	
全氟-1-碘癸烷	[423-62-1]	$CF_3(CF_2)_9I$	195～200	
1,2−二碘四氟乙烷	[354-65-4]	CF_2ICF_2I[d]	112	2.629(25)

$$CF_2{=}CF_2 + I_2 \longrightarrow ICF_2CF_2I \xrightarrow{CF_2{=}CF_2} I(CF_2CF_2)_nI$$

3.4.3. 毒　性

必须提到氟碘烷的毒性，根据 Hoechst 公司的研究报告[3.30]，各种碘化物差异很大（见表 11）。C_2F_5I 毒性很低，然而其乙烯加成物，还有二碘化物 ICF_2CF_2I 都是非常强的毒物，因此在使用这类中间体时，一定要注意安全。

表 11　氟碘烷的毒性

化合物	LC_{50}(4h)，鼠
C_2F_5I	82000ppm
C_4F_9I	>20000
C_3F_7I	1532
ICF_2CF_2I	75
$C_2F_5CH_2CH_2I$	219
$C_4F_9CH_2CH_2I$	2003
$C_6F_{13}CH_2CH_2I$	10600

3.4.4. 应　用

长链的全氟烷基碘化物及其与乙烯的加成产物是制造含氟表面活性剂和织物整理剂的中间体。全氟羧酸，尤其是全氟长链酸可以通过下列反应进行生产。

$$(1)\ C_nF_{2n+1}CF_2I \xrightarrow{SO_3\text{ 或发烟硫酸}} \xrightarrow{水解} C_nF_{2n+1}COOH$$

$$(2)\ C_nF_{2n+1}I + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow C_nF_{2n+1}CH_2CH_2I \xrightarrow{-HI}$$
$$C_nF_{2n+1}CH{=}CH_2 \xrightarrow{CrO_3\text{ 或 }O_3} C_nF_{2n+1}COOH$$

由 α,ω-二碘化物开始则可制得相应的全氟二元酸。

3.5. 氟氯油和氟溴油

分子量较大的氟氯烷或氟溴烷呈油脂状，生产方法与小分子氟卤烷不同，产量也不大，但却是高技术领域中不可缺少的工作介质和材料。

氟氯油是由原子能工业兴起而发展出来的产品。由于氟氯烷高度的化学稳定特性，故适于在高温或腐蚀性、氧化性强的环境下用作润滑材料。能承受液氧、过氧化氢、发烟硝酸、浓硫酸的接触而不被破坏。对常用金属材质无腐蚀性。在铀同位素分离技术中发挥作用以后，氟氯油进一步被开发，推广用于液氧和腐蚀性强的火箭导弹推进剂等系统的运转设备上。正常情况下最高工作温度可达 260℃，并具有优异的润滑性能。

氟氯油的生产方法有二种。

(1) 由三氟氯乙烯 $CF_2{=}CFCl$ [359-29-5]，在链转移剂存在下用过氧化物引发聚合，得到分子量为 500～2000 的调聚物。例如下列反应[3.40]：

$$nCF_2{=}CFCl \xrightarrow{R\cdot} R(CF_2{-}CFCl)_n\cdot$$
$$R(CF_2CFCl)_n\cdot \xrightarrow{CHCl_3} R(CF_2{-}CFCl)_nH + CCl_3\cdot$$
$$nCF_2{=}CFCl \xrightarrow{CCl_3\cdot} CCl_3(CF_2{-}CFCl)_n\cdot$$
$$n=2\sim20$$

(2) 由高分子量聚三氟氯乙烯经热裂解制得。

不论哪种方法制得的粗产物，都具有很宽的沸程，而且存在不稳定的端基。因此必须用元素氟或 CoF_3 氟化作稳定化处理，然后减压蒸馏和精馏。按不同沸程可制得轻油、重油、软脂、硬蜡等各种规格的氟氯油脂。

除润滑剂外，氟氯油还可用作压力传递液、阻尼液、加速度计减震液。由于相对密度高（1.89～1.92）又可作陀螺仪浮液，用于惯性导航系统。脂、蜡及添有增稠剂的产品用于在苛刻环境下工作部件的润滑和密封[3.19]。

美国 3M 公司生产的氟氯油其商品名为 Kel-F oil，其详细规格和特性见文献 [3.41]。Hooker 化学公司产的商品名为 Fluorolube。中国北京长城高级润滑油公司和上海有机化学研究所开发公司也有产品。

氟溴油是三氟溴乙烯 $CF_2{=}CFBr$ [598-73-2] 的调聚产物。在链转移剂 CBr_4 或 CBr_3F 存在下，用光或过氧化物引发，可得到不同粘度的液体[3.42]，粗产品也需要经稳定化处理。美国 Halocarbon Products 公司出售的氟溴油商品，比重 2.1～2.6，粘度<4000mm²/s4000cSt，在 70℃下长期（半年以上）稳定。中国上海有机化学研究所开发公司也有研制并生产。

经稳定化处理后的氟溴油无毒，对多种金属或合金在一定条件下不腐蚀，可作高精度导航系统液浮陀螺仪和加速度计用浮液或阻尼液。由于氟溴油除具有更高的相对密度这一优点外，其凝固点和非结晶性均比氟氯油为低，因此可使陀螺仪进一步微型化。

4. 含氟烯烃

含氟烯烃与含氟烷烃不同，不能独立成为商品进入市场。由于这些烯烃具有一定的化学活性，能派生出许多种含氟有机物，因此含氟烯烃是非常有经济价值的中间体，是生产含氟精细化学品和高分子材料的基本原料。

电负性强的氟原子直接联于烯基碳上，使得双键上的 π 电子云减弱，这种影响随着相联的氟原子增多而加强。热力学计算表明四氟乙烯分子的 π 键强度只有 160kJ/mol 左右，比碳氢乙烯的 241kJ/mol 低得多。反映

$$CF_2{=}CF_2 \rightleftharpoons \cdot CF_2{-}CF_2\cdot$$

在化学特性方面则是含氟烯烃易受亲核试剂进攻，难以与亲电试剂反应[4.1]。烯碳基上氟原子愈多，这种特性愈

表 12 含氟烯烃的物理特性数据

化合物	结构式	CAS 登录号	沸点 ℃	熔点 ℃	密度 g/cm³ (t,℃)	T_c ℃	P_c MPa	临界密度 g/cm³	蒸发热 J/mol(t,℃)
四氟乙烯	$CF_2=CF_2$	[116-14-3]	−75.6	−142.5	1.519 (−76.3)	33.3	3.82	0.58	16821(−75.6)
偏氟乙烯	$CF_2=CH_2$	[75-38-7]	−82	−144	0.617 (23.6)	30.1	4.29	0.417	13189(−40)
氟乙烯	$CFH=CH_2$	[75-02-5]	−72.2	−16.50	0.775 (−30)	54.7	5.43	0.320	13494(−20)
三氟氯乙烯	$CF_2=CFCl$	[359-29-5]	−28.36	−158.2	1.51 (−40)	105.8	3.93	0.55	20893(−28.4)
六氟丙烯	$CF_3CF=CF_2$	[116-15-4]	−29.4	−156.2	1.292 (−29.4)	86.2	2.75		20100(−29)
3,3,3-三氟丙烯	$CF_3CH=CH_2$	[677-21-4]	−27			1074.14			

明显。与碳氢烯烃另一不同的化学特性是含氟烯烃易于发生双分子环化反应[4.2]。

在不对称取代的含氟烯烃中，例如 $CF_3CF=CF_2$，由于邻位上强吸电子的 CF_3 基影响，亲核试剂进攻电子屏蔽较弱的烯碳原子。

$$CF_3\overset{\delta^-}{\frown}\overset{\delta^+}{CF}=CF_2+X^- \longrightarrow CF_3\bar{C}F-CF_2X$$

烯烃对亲核试剂的反应活性依次是：

$$\begin{matrix}CF_3\\ \diagdown\\ \quad C=CF_2\\ \diagup\\ CF_3\end{matrix} > CF_3-CF=CF_2 > CF_2=CF_2$$

有工业规模生产的含氟烯烃主要是乙烯系列和少数丙烯的同系物。表12列出主要的含氟烯烃的物理特性数据。

含氟烯烃的合成可以采取经典的有机合成方法，例如对含氟卤烷用锌粉-乙醇脱卤或是对含氢的氟卤烷用碱-醇脱卤化氢。但工业生产多采用比较特殊方法，如热裂解、羧酸盐脱羧和炔烃加成等，在以下有关章节中将分别予以详细叙述。

4.1. 四氟乙烯

四氟乙烯 $CF_2=CF_2$（按英文 tetrafluoroethylene 常简称为 TFE），是最重要的含氟烯烃，产量大，用途广，但也是生产工艺要求高而且安全上需特别谨慎的产品。

4.1.1. 性 质

四氟乙烯在常温下是无色无臭的气体，其主要物性数据参见表12。在空气或氧中，四氟乙烯会燃烧，自燃极限为 11～60%（体积）[4.3]，但引燃温度很低，只有180℃。有氧存在时，即使低温条件下，四氟乙烯也会形成不稳定易爆炸的过氧化物[4.4]。在低温下贮存或蒸馏，必须特别小心，因为即使不存在氧，四氟乙烯本身在−20℃以上和加压条件下也会爆炸分解成碳和四氟化碳，并释放大量的热，$\Delta H=-276$kJ/mol，(298K)。威力与黑火药相当。此外四氟乙烯也易自聚生成白色固体聚合物，会堵塞设备管道。由于 TFE 聚合是一放热量很高的反应，$\Delta H=-172$kJ/mol (298K)，如果失控就有发生爆炸的危险[4.5]。为安全起见，蒸馏或贮存液态四氟乙烯（−30℃以下），常添加少量阻聚剂[4.6]，如二戊烯、α-蒎烯或三乙胺等。尽管有人认为加有阻聚剂的 TFE 单体在室温下也可安全存放，但还以谨慎为是。必须指出操作和接触四氟乙烯的工作人员一定要事先经过严格的安全教育[4.7]。还需注意到四氟乙烯的临界温度（33.3℃）与室温相近，在搬运和存放液态四氟乙烯压力容器时，要有妥善的冷冻措施，通常禁止长途运输。

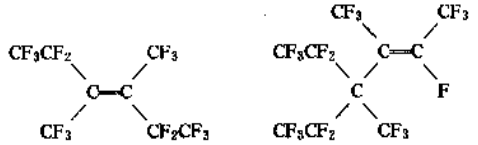
除自聚外，四氟乙烯的化学特性还反映在其它各种型式的聚合方面。气态的 TFE 在 300～500℃时会二聚生成八氟环丁烷，在 600℃以上 TFE 热解并转化成其它含氟烯烃。TFE 可以参与齐聚和调聚反应，在引发剂存在下能均聚或与其它单体共聚。这些反应在工业生产上都被很好地利用，制造出一系列含氟有机产品。例如由英国 ICI 公司开发成功的四氟乙烯齐聚反应[4.66]，在非质子极性溶剂如二甲基甲酰胺（DMF）中，以 KF，CsF 或氟化季铵盐作催化剂提供氟负离子引发离子型聚合，这样由四氟乙烯可得到一系列低分子量的液体全氟烯烃——四氟乙烯齐聚物。

$$nC_2F_4 \xrightarrow{F^-} (C_2F_4)_n \qquad n=3\sim7$$

混合产物中以 $n=4$，5，6 为主，分布如下：

n	%（重量）	沸点，℃
4	15	95
5	65	137
6	10	167～176

其中四聚体和五聚体的结构是：



$n=4$（有反式和顺式）　　$n=5$

ICI 公司将这类齐聚物作为合成含氟表面活性剂的原料[4.67]，但其性能不如直链（C_7F_{15}）的表面活性剂。

四氟乙烯的化学反应被作为含氟烯烃的典型对象而被详细研究过，文献［4.68］以图解方式列举了四氟乙烯与种类繁多的亲核试剂、某些有机金属化合物和自由基类型的加成反应。

其中四氟乙烯与全氟碘烷的调聚反应[3.34]（见 3.4.1 节）和四氟乙烯与三氧化硫的环化加成生成 β-磺内酯的反应[4.69]：

$$CF_2{=}CF_2 + SO_2 \xrightarrow{80℃,\ 3atm} \underset{O\text{—}SO_2}{\overset{CF_2\text{—}CF_2}{|\quad\quad|}} \qquad (93\%)$$

[697-18-7]

都已发展成为工业生产中采用的合成方法。

4.1.2. 生产方法

合成四氟乙烯的方法有多种，但适宜大规模工业生产的方法不多。有些研究过的方法，例如 CF_2Cl—CF_2Cl 的脱氯[4.8]、三氟乙酸的热解[4.9]和四氟化碳的电弧分解[4.10]等均已淘汰。目前普遍采用的生产方法是含氟甲烷的热裂解反应，以二氟一氯甲烷（HCFC-22）[4.11]或三氟甲烷（HFC-23）[4.12]为原料：

$$2CHClF_2 \xrightarrow{600\sim800℃} CF_2{=}CF_2 + 2HCl$$

$$2CHF_3 \xrightarrow{700\sim800℃} CF_2{=}CF_2 + 2HF$$

美国杜邦公司对二氟一氯甲烷的裂解进行了详细研究并首先实现了工业化。采用铂、银或石墨制成的裂解管，在 800～900℃下，常压通入原料气体，接触时间不超过 1s，当转化率为 35%时，C_2F_4 产率可达 95%。

由于 HCFC-22 原料易于获得，成本较低，所以后来英国的 ICI 公司和法国、日本等生产厂都采用这一路线和技术。

裂解反应的机理主要有二步：

（1）$CF_2HCl \rightleftharpoons HCl + CF_2$：（二氟卡宾）

（2）$2CF_2: \rightleftharpoons CF_2{=}CF_2$

二氟卡宾是一活性中间体，除偶合生成四氟乙烯外，还可与原料 CF_2HCl 和产物 C_2F_4 继续反应，生成一系列复杂的副产物，包括六氟丙烯、八氟异丁烯和 $H(CF_2)_nCl$（$n=2\sim14$）高沸点加成物。为了求得最佳裂解工艺条件，需要对反应温度、压力和接触时间等因素以及反应管材质作研究。

（1）温度　升高反应温度能提高反应速度和转化率，但是副反应也明显上升。例如在 1atm（101.325Pa）下，接触时间为 1.8～2s 时，转化率和热解产物组成随反应温度变化的结果如下[4.13]：

接触时间 s	温度 ℃	HCFC-22 转化率%	热解产物的摩尔百分比 C_2F_4	C_3F_6	C_4F_8
1.8	687	38.4	93.1	1.1	3.2
2	797	69.1	78.9	3.7	9.7
2	841	81.9	63.8	7.5	13.8
2	907	89.0	31.2	31.9	6.5

因此一般不希望采用过高温度（例如超过 900℃），宁可降低反应转化率，不使 C_2F_4 的产率下降。

（2）压力　根据理查德利原理，对反应后分子数增加的反应，降低压力可有利于平衡右移，即得到较高的转化率。热解的副反应大多是双分子加成，按动力学分析，增加压力也增加了反应物和产物分子间碰撞频率，有利于高沸点副产物的生成。例如在 700℃时，压力对 HCFC-22 转化率和 C_2F_4 产率的影响如下：

压力（绝对压） Pa	HCFC-22 转化率 %	C_2F_4 产率 %
50.7	50	89
101.3	23	79
405.3	23	56

由此可见，降低压力不仅可提高转化率，还可提高 C_2F_4 产率。

采用引入惰性气体稀释反应物的方法可以起到同降低压力相似的效果。

(3) 接触时间 根据实验结果，在较短的接触时间内，转化率的增加几乎与接触时间成直线关系，而延长时间会使 C_2F_4 产率下降。

裂解反应的高沸点副产物愈多，原料单耗就高，而且高沸点物毒性大，增加后处理的麻烦。因此这些年来对四氟乙烯生产工艺进行不断的改进和革新。其中值得提到的是水蒸气稀释热解[4.14]和溶剂萃取提纯[4.15]。

Hoechst 公司的专利是将水蒸气按 25～50%比例混入，使 HCFC-22 的分压降为 0.5～0.75atm，在 C_2F_4 产率为 90～94%情况下，转化率可提高到 60～70%。ICI 公司的专利[4.16]以过热水蒸气（700℃）稀释热解，将转化率再提高至 80%左右。这种工艺虽会生成 CO 和 HF 副产物，但却抑制了高沸点物，与原来工艺相比显示很多优点，但设备材质要求高，热耗也大。

从热解后产物中分离 C_2F_4，过去常用加压分馏方法，纯化比较困难。采用添加极性溶剂如丙酮、甲醇、二甲基甲酰胺等进行萃取蒸馏，可有效地除去 C_2F_4 中低沸点杂质，还可以回收到纯的 HCFC-22 和有用的副产物 C_3F_6。

综合以上论述，用图 6 对四氟乙烯生产的整个工艺作一典型介绍：

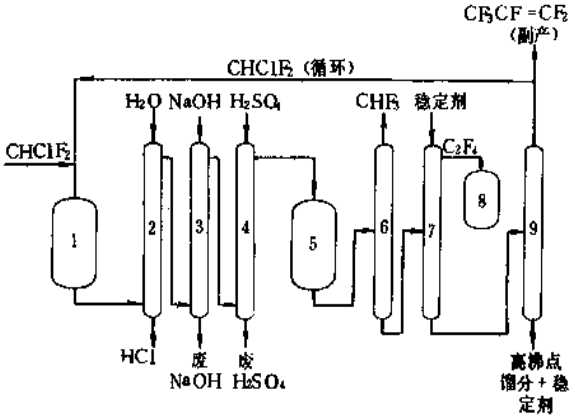


图 6 C_2F_4 生产工艺流程图

1—热解反应器；2—水洗塔；3—碱洗塔；4—干燥塔；5—暂存罐；6—低沸点分馏塔；7—产品蒸馏塔；8—四氟乙烯贮罐；9—分馏塔

将 1atm 或减压的 HCFC-22 气体通入已预热好的，用铂、银或炭素制成的管式热解炉（1），裂解产物经水洗塔（2）和碱洗塔（3），冷却并去酸，经硫酸塔（4）干燥后，粗产物以液态或气态暂存于容器（5），在添加阻聚剂后进行加压分馏（6）（和萃取），属于低沸点的馏分是惰性气体和 CH_3，从塔顶产出，然后从塔（7）收集纯的 C_2F_4，送至容器（8）。

高沸点馏分在甲醇等溶剂存在下进行萃取分馏(9)，回收 $CHClF_2$ 和分出副产物 C_3F_6。甲醇还可以破坏裂解时生成的剧毒副产物八氟异丁烯。

去除 TFE 中微量杂质是裂解气分馏纯化工艺中至关重要的技术。(1) 氧的存在会引起 TFE 的自聚，含氧 0.01%（体积）的 TFE 气体在压缩时也会发生激烈的爆炸。添加阻聚剂（0.01～1%（重量））并不能消除氧。一般认为 TFE 的含氧量应控制在 20～30ppm 以下。方法是在分馏时注入液体萜烯[4.17]，例如二戊烯和萜品油烯混合物，与四氟乙烯充分接触，造成 50%的回流比。氧气作为不凝性气体由塔顶排放。从分馏塔底部可收集到含氧量合格的产品。生产设备经长达一年的操作，也未出现因自聚而堵塞等故障。（2）含氢杂质是指 CH_2F_2、CHF_3、$CH_2=CF_2$ 和 $CHF=CF_2$ 等低沸物，如混在 TFE 单体中，即使几个 ppm 也会严重影响聚合产物的热稳定性和物理机械性能。随着对聚合材料的质量要求不断提高，对 TFE 也要求愈纯愈好，如 99.995%（杂质总含量不超过 50ppm）。去除微量杂质的方法多见于专利文献，例如采用极性溶剂萃取蒸馏[4.18]，硫酸和氟磺酸吸收[4.19]和分子筛吸附[4.20]均有一定效果。

氟仿 CHF_3（HFC-23）的裂解工艺[4.12]，其优点是可将生产 HCFC-22 的副产物加以利用，并可同时得到四氟乙烯和六氟丙烯。缺点是原料成本高，反应条件更苛刻，且副产物中含有较多的剧毒的八氟异丁烯，因此未被普遍采用。

4.1.3. 分析方法

生产高纯度的四氟乙烯，采用正确的分析方法十分重要。红外光谱和紫外光谱作为 C_2F_4 和杂质的分析手段是不能令人满意的。具有实用价值的是各类气液和气固色谱与高灵敏度的检定器联用[4.21,4.22]。

对于 C_2F_4，CF_3Cl，C_2F_3Cl，CF_2Cl_2，CF_3H，CHF_2Cl 和空气混合物的分析可采用涂有 20%2-氰基乙醚（2-cyanoethyl ether）的氧化铝和涂有 20%凡士林油的耐火砖组合色谱柱。分析四氟乙烯中微量三氟乙烯还可用二丙二醇单丁基醚（dipropylene glycol butyl ether）为固定液（30 份）载于硅藻土砖（100 份）的分离柱，分析四氟乙烯中偏氟乙烯则可用硝酸银-乙二醇/硅胶柱[4.23]。

空气中含有微量的全氟烯烃采用氢火焰离子化鉴定器和硅胶十六烷色谱柱进行分析可取得良好结果。对毒性最大的全氟异丁烯还可用电子捕获鉴定器，灵敏度更高，可测至 0.01ppm 浓度[4.24]。

4.1.4. 用 途

四氟乙烯最主要的用途是作为单体生产各种均聚或共聚的高聚物，包括氟塑料和氟橡胶，尤以聚四氟乙烯单体耗量最大（见聚四氟乙烯和其它含氟聚合物）。

四氟乙烯还作为中间体，通过各种反应转变成其它重要的含氟中间体，如六氟丙烯，六氟环氧丙烷，六氟

丙酮，和全氟碘烷调聚物等，并进一步制造出各种有机氟商品，这类应用将分别在有关章节中论述。

需要提到，四氟乙烯系列的产品不论是聚合物抑或小分子化合物都属于精细合成化学产品。在整个有机氟工业中，与氟卤烷生产相比，产量虽不大，但品种甚多，并具备优异或不可替代的特性，应用和市场在继续扩大，产品的价格又高，因此有着很好的经济效益。如美国杜邦公司首先发展以四氟乙烯为原料的有机氟商品生产，从二次大战后迄今几十年中为该公司创造了可观的利润[4.70]。目前世界上各大化学公司从事有机氟工业的，几乎都拥有自己的四氟乙烯生产体系，并以专利技术制造出从含氟表面活性剂到含氟高分子材料。中国已在上海、济南、阜新等地分别建立了年生产规模达千吨的四氟乙烯工厂，制造各种氟塑料和氟橡胶以及其它有经济价值的有机氟商品。

4.2. 六氟丙烯

4.2.1. 性　质

六氟丙烯 $CF_3CF=CF_2$（hexafluoropropene，简称HFP），室温下是无色无臭气体，空气中不会燃烧。六氟丙烯可压缩液化，室温下长期存放于钢瓶中，无需添加稳定剂。液化的六氟丙烯不会自聚或爆炸，因此可以用钢瓶贮运。但要注意六氟丙烯具有一定的毒性（LC_{50}=3000ppm），在高温下会分解生成剧毒的八氟异丁烯。

和其它含氟烯烃一样，六氟丙烯易于同亲核试剂反应[4.25]。作为烯烃可以与其它含氟烯烃共聚，但本身不发生自由基引发的均聚反应[4.26]。当有氧存在和光的作用下，六氟丙烯会生成含有醚键的油状低聚物[4.27]。

六氟丙烯的物理性质参见表12。

4.2.2. 生产方法

干燥的全氟丁酸钠盐受热脱羧可得到很高产率的六氟丙烯[4.28]：

$$CF_3CF_2CF_2COONa \xrightarrow{200\sim250℃} CF_3CF=CF_2(97\%)+CO_2+NaF$$

但这一方法局限于小量制备，不适合工业生产。

工业生产六氟丙烯的方法主要是在低压下裂解四氟乙烯[4.29]：

$$CF_2=CF_2 \xrightarrow{850℃,\ 111mmHg} CF_3CF=CF_2\ (82\%)+ +\begin{matrix}CF_2-CF_2\\ |\quad\ |\\ CF_2-CF_2\end{matrix}+CF_3CF=CFCF_3+ +CF_3CF_2CF=CF_2+(CF_3)_2C=CF_2$$

裂解工艺和设备与四氟乙烯的相似，用分馏方法去除沸点较高的副产物。采用惰性气体（如CO_2）或水蒸气稀释裂解[4.30]能获得更好的效果。

另一工业途径是调整四氟乙烯生产的工艺条件（如提高裂解温度），增加裂解气中六氟丙烯成分[4.31]，这样可由HCFC-22或HFC-23一步反应同时制造二种单体。

必须指出，裂解气中均含有相当量剧毒的八氟异丁烯，要特别注意生产安全和高沸点残液的处理。

4.2.3. 用　途

六氟丙烯主要是用作单体，与其它含氟烯烃共聚。其中与四氟乙烯共聚得到聚全氟乙丙烯，（FEP树脂）产量较大，与偏氟乙烯共聚可得一系列高分子弹性体（氟橡胶）。

六氟丙烯是合成另一重要含氟中间体，六氟环氧丙烷 $CF_3CF\text{—}CF_2$（O）[428-59-1]的原料，已有一定规模的工业生产。

一小部分六氟丙烯经光氧化反应用于制造氟醚油（意大利Montefluos公司的商品Fomblin）。

4.3. 偏氟乙烯

4.3.1. 性　质

偏氟乙烯 $CF_2=CH_2$（亦称1,1-二氟乙烯，vinylidene fluoride，简称VDF）是无色可燃性气体，在空气中自燃极限为5.5～21.3%（体积）[4.32]。临界温度30.1℃，经压缩液化后可用钢瓶容器低温贮运而无需添加稳定剂。偏氟乙烯的毒性（LC_{50}为128，000ppm）比四氟乙烯还低。

自由基引发下，偏氟乙烯可均聚或共聚，但不象四氟乙烯因受热而会环化二聚[4.33]。

偏氟乙烯的主要物理性质参见表12。

4.3.2. 生产方法

下列三种反应是当前生产偏氟乙烯的基本方法。

（1）脱氯　以四氯乙烷为原料，先氟化成1,2-二氯-1,1-二氟乙烷（HCFC-132b）[1649-08-7]，在金属催化剂存在下热解脱氯[4.34]：

$$CCl_3CH_2Cl \xrightarrow{HF} CF_2ClCH_2Cl \xrightarrow[Ni]{500℃} CF_2=CH_2+Cl_2$$

（2）脱氯化氢　以乙炔为原料，先合成1,1-二氟乙烷（HFC-152a）[75-37-6]，再氯化成1,1-二氟-1-氯乙烷（HCFC-142b）[75-68-3]，然后热解脱氯化氢[4.35]：

$$CH\equiv CH \xrightarrow{2HF} CH_3CHF_2 \xrightarrow{Cl_2} CH_3CClF_2 \xrightarrow[-HCl]{700\sim900℃} CH_2=CF_2$$

如混入水蒸气，热解温度可降至500～650℃[4.36]。

(3) 脱氟化氢　以1,1,1-三氟乙烷（HFC-143a）[420-46-2]为原料[4.37]：

$$CH_3CF_3 \xrightarrow{1100\sim1300℃} CH_2=CF_2+HF$$

4.3.3. 用　途

偏氟乙烯主要用作高分子单体。均聚物（PVDF）是氟塑料重要品种之一。共聚物主要是各种氟橡胶（见橡胶　3. 合成橡胶——氟橡胶）。

4.4. 氟乙烯

4.4.1. 性　质

氟乙烯 $CH_2=CHF$ (vinyl fluoride，简称VF)，常温下是无色易燃气体，自燃极限为2.6～21.7%（体积）[4.32]，为安全起见，贮运时需添加0.2%阻聚剂。氟乙烯是所有含氟烯烃中毒性最低的，LC_{50}为800000ppm（体积）。

氟乙烯可以在自由基引发下均聚或共聚。在齐格勒催化剂和各种溶剂存在下的聚合动力学也有详细研究[4.38]。

氟乙烯的主要物理性质参见表12。

4.4.2. 生产方法

早期曾采用1mol乙炔与2mol HF加成，然后再裂解[4.39]或催化裂解[4.40]脱去1mol HF的二步生产方法：

$$CH\equiv CH \xrightarrow[BF_3 \text{ 或 } HSO_3F]{2HF} CH_3CHF_2 \xrightarrow[\text{(铝盐或铬盐)}]{-HF,\ 400℃} CH_2=CHF$$

但是使用汞催化剂，可以在室温下使只有1mol HF与乙炔加成，一步反应即可生成氟乙烯[4.41]：

$$CH\equiv CH+HF \xrightarrow{Hg\text{ 催化剂}} CH_2=CHF$$

其它可用的生产方法是含氢氟氯烷 $CHClFCH_3$ 或 CH_2FCH_2Cl 的脱氯化氢反应[4.42]。

4.4.3. 用　途

氟乙烯主要用作聚合单体以制造高分子量均聚物（PVF）及少数共聚物（见含氟聚合物）。

4.5. 三氟氯乙烯

4.5.1. 性　质

三氟氯乙烯 $CF_2=CFCl$，(chlorotrifluoroethylene，简称CTFE) 室温下是无色可燃气体，空气中自燃极限为16～34%（体积）[4.32]。虽然其反应活性略低于四氟乙烯，但在用钢瓶贮运时，必需添加阻聚稳定剂（如三丁胺）[4.43]。三氟氯乙烯具有一定毒性，LC_{50}为4000ppm，比四氟乙烯高。

与四氟乙烯相似，三氟氯乙烯也易于受热而环化二聚，在自由基引发下进行均聚或共聚反应。必须提到三氟氯乙烯的调聚反应在工业生产上也具有实用价值。

三氟氯乙烯的主要物理性质参见表12。

4.5.2. 生产方法

三氟氯乙烯的工业生产方法主要是以 $CF_2ClCFCl_2$ (CFC-113) 为原料，经脱氯反应一步制得。可采用经典的锌粉-醇回流脱氯[4.44]。

$$CF_2ClCFCl_2 \xrightarrow[Zn\text{-}CH_3OH]{-Cl_2} CF_2=CFCl$$

但也有在气相下利用催化剂脱氯的专利报道[4.45]，所用催化剂是稳定性很高的氟化铝-磷酸镍复合物。

此外还曾研究过CFC-113与氢气在高温下作用[4.46]以及 $CHClFCClF_2$ 脱氯化氢反应[4.47]来生产 $CF_2=CFCl$。

4.5.3. 用　途

三氟氯乙烯主要用作聚合单体。高分子均聚物和共聚物都是具有实用价值的商品。三氟氯乙烯与氯仿或四氯化碳作用的调聚反应，用来制造氟氯油系列产品（见3.5.）。

三氟氯乙烯作为中间体是生产含氟麻醉剂Halothane (Hoechst公司) 的原料[3.30]。与二乙胺的加成物 $(C_2H_5)_2NCF_2CFClH$ 是一种氟化试剂，可以置换甾族化合物和碳水化合物上的羟基[4.48]。

4.6. 其它含氟烯烃

4.6.1. 三氟乙烯

三氟乙烯 $CF_2=CFH$，沸点为－51℃，由三氟氯乙烯与HBr（或HCl）加成，再用锌粉脱卤制得[4.49]：

$$CF_2=CFCl \xrightarrow{HBr} CF_2BrCHFCl \xrightarrow{Zn} CF_2=CFH$$

也有专利报道直接将 $CF_2=CFCl$ 在氯化锌乙醇水溶液中电解[4.50]，或在钯催化剂存在下氢化[4.51]而得。

三氟乙烯非常容易聚合，高聚物的一般性能比不上其它含氟材料，因而缺乏商业前途。但对其共聚物具有广泛的学术兴趣而加以研究。三氟乙烯还可转化为三氟溴乙烯，是制造氟溴油的原料。

4.6.2. 三氟溴乙烯

三氟溴乙烯 $CF_2=CFBr$ [598-73-2]，是无色可自燃气体，沸点为－2℃ (101.325Pa)，可在氮气下蒸馏，为防止自聚，采用低温贮存或加阻聚剂（0.1%三丁胺）。

三氟溴乙烯的化学性质与其它含氟烯烃相似。但可与金属镁、锌或甲基锂等作用[4.52]生成相应的含氟有机金属化合物。

其合成方法主要是将三氟乙烯溴化，然后再与碱反应脱溴化氢[4.53]。

$$CF_2=CFH \xrightarrow{Br_2} CF_2BrCFHBr \xrightarrow{NaOH} CF_2=CFBr$$

三氟溴乙烯主要用来制造氟溴油（见3.5）。此外还作为中间体，进一步开拓有机氟的合成化学。

4.6.3. 3,3,3-三氟丙烯

3,3,3-三氟丙烯 $CF_3CH=CH_2$（主要物性数据参见表12），以1,1,1,3-四氯丙烷为原料，经HF与锑催化剂氟化，然后用碱脱氯化氢制得[4.54]，也可采用HF与叔胺混合试剂一步合成[4.55]：

$$CCl_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow[Sb\text{ 催化剂}]{HF} CF_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{碱} CF_3CH=CH_2$$

$$HF + 叔胺$$

三氟丙烯主要用于合成有机氟硅单体 $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$，美国Dow Corning公司由此生产氟硅弹性体Silastic LS-53和氟硅液压油[4.56]。

4.6.4. 六氟异丁烯

六氟异丁烯 $(CF_3)_2C=CH_2$ [382-10-5]，又称3,3,3-三氟-2-(三氟甲基)-1-丙烯，无色有毒气体，LC_{50}为1700ppm，沸点为14.1℃。

此含氟烯烃可由六氟丙酮与乙烯酮合成[4.57]。

$$(CF_3)_2CO + CH_2=C=O \longrightarrow (CF_3)_2C(-O-CH_2-CO) \xrightarrow{-CO_2} (CF_3)_2C=CH_2$$

也可用乙酐代替乙烯酮，在铜制反应管内加热到300℃一步制得[4.58]。

另一生产方法是利用含氟烯烃工业生产中极毒的副产物，八氟异丁烯，以甲醇处理后，再转化成六氟异丁烯[4.59]。

$$(CF_3)_2C=CF_2 \xrightarrow{CH_3OH} (CF_3)_2CHCF_2OCH_3 \longrightarrow (CF_3)_2C=CH_2$$

六氟异丁烯可用作聚合单体。与偏氟乙烯的共聚物有商品生产（Ausimont公司CM-X）。

4.6.5. 八氟异丁烯

八氟异丁烯 $(CF_3)_2C=CF_2$ [382-21-8]，又称全氟异丁烯（perfluoroisobutene，简称PFIB）是无色极毒气体，沸点为7℃。作为副产物存在于四氟乙烯和六氟丙烯工业生产的高沸点馏分中。

八氟异丁烯的毒性比光气还高10倍，LC_{50}为0.5～1ppm[3.9]，因此生产厂商格外重视其安全方面，尽量改进裂解工艺以减少其含量，例如降低裂解温度或采用水蒸气稀释裂解法。另一方面要妥善处理高沸点残液，如用氨水、高锰酸钾溶液或甲醇吸收，解毒效果甚好。

八氟异丁烯除可转化为六氟异丁烯外（见4.6.4.），还曾用来制备六氟丙酮[4.60]。在有机氟化学研究中可作为全氟叔丁基 [$(CF_3)_3C$—] 的原料。

4.7. 毒性和生产安全

与饱和的含氟烷烃不同，大多数含氟烯烃是有毒的，而各别烯烃的毒性差异又非常大。一般认为氟原子和全氟烷基的强电负性使烯烃双键易受亲核试剂的进攻也对这类化合物的生物活性产生异常的影响。

含氟烯烃的毒性主要是根据动物试验的结果[4.61]。与相应的含氯烯烃对比（如表13所示），含氟烃的毒性还要低一些。

表13　含氟烯烃与含氯烯烃的急性吸入毒性比较（鼠）

化合物结构	（试验动物）近似致死浓度ALC，ppm（体积）
$CH_2=CHCl$	>250000①
$CH_2=CHF$	>800000②
$CH_2=CCl_2$	32000③
$CH_2=CF_2$	>800000④；12800③
$CCl_2=CCl_2$	4000③
$CF_2=CF_2$	40000③

ALC　Approximate Lethal Concentration.

① 豚鼠，呼吸8h。

② 80%$CH_2=CHF$，20%O_2；呼吸12.5h。

③ 呼吸4h。

④ 80%$CH_2=CF_2$，20%O_2；呼吸19h。

主要的含氟烯烃毒性试验结果列于表14。

表14　主要含氟烯烃的吸入毒性（鼠）

化合物结构	ALC①，ppm	LC_{50}，ppm
$CH_2=CHF$	>800000②	
$CH_2=CF_2$	128000③	
	>800000④	
$CF_2=CFCl$		1000③
$CF_2=CF_2$		40000③
$CF_3CF=CF_2$		3000④
$(CF_3)_2C=CF_2$	0.5；0.76⑤	

① 见表13。

②，③，④ 同表13注。

⑤ 0.5ppm为6h数据；0.76ppm为4h数据。

氟乙烯和偏氟乙烯毒性甚为轻微。四氟乙烯、六氟丙烯和三氟氯乙烯属于中等毒性，动物试验结果表明这些化合物除对呼吸道刺激外，还会损坏肾脏和肝脏[4.61]。

毒性最强的八氟异丁烯会引起急性肺水肿和损伤其它组织。

此外在含氟麻醉剂中曾发现如果混有微量（约0.01%）的2,3-二氯-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯 $CF_3CCl=CClCF_3$，则会引起手术后肝坏死[4.62]，经分析这一有毒杂质有可能是在合成过程（ICl方法）中形成的[4.63]。

含氟烯烃的生产安全必须高度重视。尤其是防爆和防毒这二个方面。

防爆对四氟乙烯生产更为重要，由于这一烯烃本身或在微量氧存在下易于自聚，不仅会堵塞管道，而且自由基引发的链式聚合反应释放大量的热会导致爆炸。在工艺设计中应考虑除氧和低温分馏以减少偶然聚合的机会，必须添加合适的阻聚剂。生产设备和贮存容器必须留有安全空间和防爆屏障，实行遥控操作。

除四氟乙烯外，三氟氯乙烯和氟乙烯在贮运时也必须添加阻聚剂。

尽管四氟乙烯毒性较低，但裂解工艺中不可避免会生成少量有毒的六氟丙烯和剧毒的八氟异丁烯等副产物，因此在生产过程中要防止泄漏。对分馏后收集的高沸点残液更要妥善处理。销毁方法有在-20～50℃时通入5～10%(重量)的氨气[4.64]或用高锰酸钾-硫酸水溶液进行氧化处理[4.65]，如果采用高锰酸钾丙酮溶液，烯烃的溶解度增大，97%以上的毒物被破坏，解毒效果更好。

必须强调工作人员的素质教育和严格的管理制度，这对于含氟烯烃生产的安全防范是极为重要的。

5. 含氟醇

5.1. 性 质

氟原子和羟基联在同一碳原子上是不稳定的结构，会脱HF转化成羰基。氟取代的甲醇只有一氟甲醇 FCH_2OH 曾被合成[5.1]。如果氟取代的部分与羟基之间有一 CH_2 相隔，则很稳定。氟的吸电子性会影响羟基上氢的酸性，并随着氟取代程度的增加，酸性就更明显。例如一氟乙醇 FCH_2CH_2OH [371-62-0] 呈微弱酸性；二取代的二氟乙醇 F_2CHCH_2OH [359-13-7]，其酸性与苯酚相当，可与碳酸钾反应生成醇盐；三氟乙醇 CF_3CH_2OH [75-89-8]的酸性更强，可与碳酸氢盐作用。三氟甲基取代的伯醇、仲醇和叔醇也有相同的影响，这可从p*Ka*值的变化看到（见表15）。如果氟取代基与羟基的间距增大，这种影响逐渐消失，在 $R_f(CH_2)_nOH$ 类型的含氟醇中，当 $n=1$ 与 $n=2$ 的酸值变化尤为明显。

必须提到与醇相关联的一种结构——全氟醇盐（或全氟烷氧化物，perfluoroalkoxide）。当含有羰基的全氟化合物在非质子的极性溶剂中与氟负离子相遇，可形成下列平衡[4.25]：

$$R_fCF=O+F^- \rightleftharpoons R_FCF_2O^-$$

$$(R_F)_2C=O+F^- \rightleftharpoons (R_F)_2CFO^-$$

作为醇盐，与其配对的阳离子包括碱金属、四烷基铵基或三(二烷基氨基)锍基等。全氟烷氧负离子具有亲核特性，可以不经分离而进一步反应以制取各种含有全氟烷氧基的化合物。这在氟有机合成化学中具有重要意义，并为工业生产所利用（见6.）。

表15 含氟醇的p*Ka*值[5.2]

CF_3CH_2OH	12.8
$(CF_3)_2CHOH$	9.3
$(CF_3)_3COH$	5.4

含氟醇的生理毒性以一氟乙醇 FCH_2CH_2OH 最为突出，LD_{50}为10mg/kg，这是由于进入生物体内易于氧化产生剧毒的氟乙酸（见9.），因此必须避免吸入或接触。从生化代谢考虑，凡是碳原子数为偶数的直链醇，其末端(ω-位)被一个氟取代的，最终都会降解成氟乙酸，所以均属于高毒性物质。二氟和三氟乙醇的毒性相对地较低，与对应的含氟乙酸类似[5.3]。全氟或多氟取代的长链烷基 C_7～C_{10}具有化学稳定和低毒性的特征，在含氟醇类中也有所体现。

5.2. 生产方法

含氟醇的合成方法很多，对具有生产价值的醇类所采用的方法主要有下列三种：

5.2.1. 含羰基化合物的还原

通常以全氟烷基酮、羧酸、酰氯、酯和酰胺为原料，还原过程中保持原有的含氟分子链段不发生变化。还原剂可采用氢化铝锂，以醚类溶剂作反应介质，此方法适用于批量较小的精细化学品合成。例如2,2,2-三氟乙醇 CF_3CH_2OH [75-89-8][5.4]：

$$CF_3COOH \xrightarrow[(C_2H_5)_2O]{LiAlH_4} CF_3CH_2OH$$

1*H*, 1*H*-全氟辛醇 $C_7F_{15}CH_2OH$[5.5]

$$C_7F_{15}COCl \xrightarrow[(C_2H_5)_2O]{LiAlH_4} C_7F_{15}CH_2OH$$

如采用催化加氢还原对工业生产更为有利。

$$CF_3CONH_2 \xrightarrow{Pt/H_2} CF_3CH_2OH + NH_3$$[5.6]

$$C_7F_{15}COOH \xrightarrow[\text{高压}]{H_2,\ Ru/C} C_7F_{15}CH_2OH$$[5.7]

也有用铬酸铜和钯作催化剂的报道[5.8]。

5.2.2. 甲醇-四氟乙烯调聚反应[5.9]

在大量过量的甲醇中通入四氟乙烯气体，加压并加热至80～200℃，生成通式为$H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$的四氟乙烯调聚醇混合物，经分馏后，可以得到工业纯度的产品，$n>3$的常混有6～13%的仲醇产物$H(CF_2CF_2)_mCHOH(CF_2CF_2)_nH$。调聚反应释放很多热量，要注意生产安全。

各别调聚醇的物性数据见表16。

表16　$H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$的物性数据

n	熔点，℃	沸点，℃	折射率	相对密度(20℃)	伯醇纯度，%
1	−15	109～110	1.3197	1.4853	>95
2		140～141	1.3178	1.6647	>95
3		169～170	1.3180	1.7616	92
4	60～65	155～156 (200mmHg)			87
5	95～97	180～181 (200mmHg)			85

5.2.3. 1-碘-1*H*，1*H*，2*H*，2*H*-全氟烷与发烟硫酸反应

从四氟乙烯出发合成$F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2I$已于3.4.1.节中述及。该中间体与发烟硫酸反应即可脱碘而转化成通式为$F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2OH$的含氟醇[5.10]。

$$F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2I + 1/2H_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2OH + 1/2SO_2 + 1/2I_2$$

各厂商根据不同的原料来源和合成工艺掌握的程度对以上各种含氟醇的生产方法有所选择。如美国3M公司以电化氟化技术见长，有许多全氟羧酸类产品，可以通过还原方法生产R_FCH_2OH型的全氟烷基醇。而美国杜邦公司长期生产四氟乙烯，以后又开发了全氟碘烷的合成工艺，因此采用调聚方法生产出$R_FCH_2CH_2OH$型的全氟烷基醇。对长碳链的含氟醇来说，尽管上述二者结构有些差异，但不影响其应用特性。此外初产品的R_F链长有一定分布，从经济和实用性能考虑，可以稍作馏分分级，得到C_6～C_{10}的R_F混合物作为中间体，进行下一步反应。

5.3. 用　途

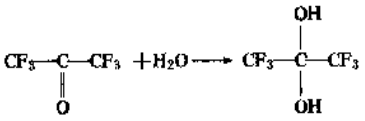
含氟醇直接成为商品的甚少，除个别用作溶剂外，绝大多数是中间体，进一步加工成各种有实用价值的有机氟化学品。

其中属于短碳链结构(C_2～C_4)的含氟醇只有三氟乙醇和六氟异丙醇[960-66-1]已实现工业性生产。

三氟乙醇(2,2,2-三氟乙醇)，沸点为73.6℃，曾用于合成氟醚型麻醉剂$CF_3CH_2OCH=CH_2$(商品名Fluoromat，Fluroxene)[3.30]。

六氟异丙醇(1，1，1，3，3，3-六氟-2-丙醇)$(CF_3)_2CHOH$[960-66-1]，沸点为58.2℃，由六氟丙酮氢化还原制得[5.11]。该醇因CF_3基团强吸电子效应，使羟基氢具有形成牢固氢键的能力，和受体稳定结合。尤其对极性高聚物如聚酯、聚酰胺等有良好的溶解性能，六氟异丙醇会挥发、无腐蚀性，因此可作为这些聚合物理想的加工溶剂(如配制粘结剂)，在石油精制中还可用作选择性溶剂，有效地萃取分离芳烃和带功能基团的杂质。但这一含氟醇有一定毒性(ALC 3200ppm，鼠4h试验)，对皮肤、眼睛有强烈刺激，使用时必须谨慎[5.12]。

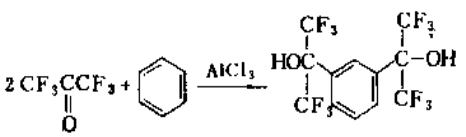
全氟丙酮水合物$(CF_3)_2C(OH)_2$[677-71-4]，由六氟丙酮与一分子水加成而得。二个CF_3基的强吸电子性，



或$(CF_3)_2CO \cdot H_2O$

使二个羟基联在同一碳原子上的结构能稳定存在，也可认为是一种特殊的含氟醇。一水合物是低熔点易挥发的酸性固体，pKa=6.58。液态的倍半水合物则更适于作溶剂，性质与应用范围同上述六氟异丙醇相似，此外还有可能成为防霉剂和落叶剂。但这一物质的毒性(LD_{50} 300ppm，鼠4h试验)比六氟异丙醇高[5.12]。

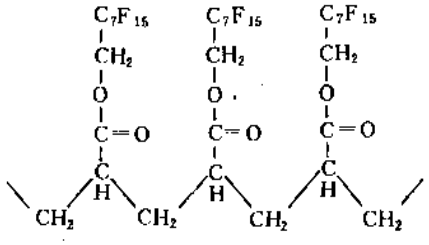
1,3-双(六氟-α-羟基异丙基)苯$HO(CF_3)_2C{-}C_6H_4{-}C(CF_3)_2OH$[802-93-7]，是一叔二醇，由六氟丙酮与苯在傅-克催化条件下缩合生成的产物[5.13]，用于合成含氟环氧树脂[5.14]。



长碳链结构(C_5～C_{10})的含氟醇其实用价值有赖于所含的全氟或多氟烷基链具有独特的憎水憎油性能，因

此这类含氟醇及其衍生物是应用范围非常广泛的表面活性剂或表面处理剂。

例如能使织物既有防水又可抗油污的表面整理剂含有聚丙烯酸含氟酯的成分。先将含氟醇 R_FCH_2OH 以丙烯酸酯化得到单体，$CH_2=CH—COOCH_2R_F$，经乳液聚合转化成均聚物或共聚物。



此乳液可用于织物整理，依靠碳链骨架和适度高的分子量使聚合物能与纤维表面牢固结合并耐水洗或溶剂干洗。抗油水性能与 R_F 基结构有关，可从表 17 列出的试验结果看到 C_7 或 C_9 的全氟烷基最为理想，过短的碳链以及末端取代基的改变等都影响其功能，尤其是抗油性能下降[5.15]。

表 17 用聚丙烯酸含氟酯处理的棉布防抗水抗油性能比较①

R_F 基团结构	抗油性	抗水性
CF_3—	0	50
C_2F_5—	60	70
C_3F_7—	90	70
C_5F_{11}—	100	70
C_7F_{15}—	120	70
C_9F_{19}—	130	80
$HCF_2(CF_2)_7$—	50	80
$Cl(CF_2CFCl)_3CF_2$—	0	80

① 聚合物单体结构通式为 $R_FCH_2OCCH=CH_2$（O 在 CH 上方）；聚合物用量为织物重量的 1%；

性能测试方法：AATCC (American Association of Textile Chemists and Colorists) Test Method 22-1961；

抗油等级 (150—0)；抗水等级 (100—0)。

有关含氟织物整理剂的生产方法、性能、配方等请见 5.4. 节。

长碳链全氟烷基醇与环氧乙烷反应则得到非离子型的含氟表面活性剂[5.16]。

$$C_8F_{17}CH_2CH_2OH + n\,CH_2—CH_2 \longrightarrow C_8F_{17}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nH$$

甲醇四氟乙烯调聚醇 [$H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$] 中 $n=1$ 或 2 的是很好的溶剂；$n=3$ 或 4 的与 $POCl_3$-吡啶或 PCl_5 反应，转化成酸性磷酸酯，中和成盐后是热稳定性和化学稳定性很好的表面活性剂[5.17]。调聚醇用高锰酸钾或硝酸氧化，转化成调聚酸[5.18]：

$$H(CF_2CF_2)_nCHOH \xrightarrow{氧化} H(CF_2CF_2)_nCOOH$$

$n=3$ 或 4 调聚酸的碱金属或铵盐可作为分散剂用于乳液聚合体系，但其表面活性远不及相应的 R_FCOOH。

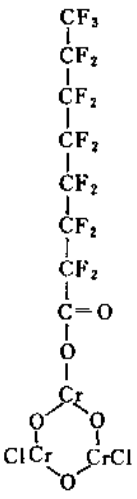
5.4. 含氟织物整理剂[5.19]

纺织物的整理有着很长的发展历史和不断扩充的新内容，其目的是提高或改进织物的性能以及消除在实际使用中所显示的缺陷。漂白、染色以及丝光化处理等工艺早已为人们熟知，以后又增加防水、防缩、防皱等项目。50 年代末期在对氟有机化学和表面化学深入研究的基础上又发展出一种利用含氟有机化学品整理织物的新技术，能赋予纺织品既可防水又能拒油污的性质，给人们的日常生活增添不少方便。

以往对雨衣和帐篷等所施用的防水剂，包括早期的动植物油脂、金属皂、以及后来的有机硅树脂等，都是碳氢基物质，防水性能虽好，但对油脂性污物却无法抵御。

全氟碳结构的物质（如聚四氟乙烯）具有很低的表面能，其表面不易被水润湿，也不粘油脂。为使纺织物具有憎水憎油并存的性质可以考虑在纤维的表面覆盖一层含有氟碳结构的物质。

早期设计采用类似脂肪酸金属皂结构的单分子物，一端通过功能基团与纤维牢固地结合，另一端是氟碳烷基链，如果排列整齐，则顶端的 CF_3 基团全往外伸出。例如全氟辛酸-铬复合物：



这一化合物可溶于异丙醇，以水稀释后在室温下会缓慢水解。如果这一反应发生在棉、羊毛、尼龙等纤维表面

上，通过铬与羟基或氨基缔合而将氟碳链牵住。然而这种结合是不牢固的，不耐水洗或溶剂干洗。

随即出现高分子型含氟物质，性能有全面改进，很快替代了上述铬复合物。

关于含氟防水防油整理剂的专利文献很多[5.20]，对氟碳链结构的要求基本相同，碳链要有一定长度，以C_6～C_{10}为宜；链的端基必须是CF_3，其余部分的化学结构可有多种变化。

5.4.1. 单体合成

这类聚合物的单体是含氟醇丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，生产方法可以以3M公司和杜邦公司采用的二种不同合成路线为典型代表。

(1) 从全氟羧酸酰氟或全氟磺酰氟开始　3M公司采用电化氟化法制得全氟羧酸酰氟(R_fCOF)，可直接还原成全氟醇后再转化为丙烯酸酯，例如：

$$C_7F_{15}COF \xrightarrow{2H_2} C_7F_{15}CH_2OH \xrightarrow{CH_2=CHCOOH} CH_2=CH(COOCH_2C_7F_{15})$$

电化氟化的另一种产品，全氟磺酰氟(R_fSO_2F)也是生产含氟表面活性剂的中间体，可先转化成*N*-取代的磺酰胺$R_fSO_2N(Et)H$，然后按以下二种反应方法制得单体[5.21]：

$$C_8F_{17}SO_2F \xrightarrow{EtNH_2} C_8F_{17}SO_2N(Et)H$$

$$C_8F_{17}SO_2N(Et)H \xrightarrow{ClCH_2CH_2OH} C_8F_{17}SO_2NCH_2CH_2OH \xrightarrow{HOCOC(Me)=CH_2} C_8F_{17}SO_2NCH_2CH_2OCOC(Me)=CH_2$$

$$C_8F_{17}SO_2N(Et)H \xrightarrow{NaOH} C_8F_{17}SO_2N(Et)Na \xrightarrow{CH_2ClCH_2OCOC(Me)=CH_2} C_8F_{17}SO_2NCH_2CH_2OCOC(Me)=CH_2$$

(2) 从全氟碘烷开始　杜邦公司以调聚方法制得长链全氟碘烷，转化为乙烯加成物(如$C_8F_{17}CH_2CH_2I$)，也可按以下二种方法得到相关的单体，例如：

$$C_8F_{17}CH_2CH_2OH \xrightarrow{HOCOC(Me)=CH_2} C_8F_{17}CH_2CH_2OCOC(Me)=CH_2$$

$$C_8F_{17}CH_2CH_2I \xrightarrow{CH_2=C(Me)CO_2K} C_8F_{17}CH_2CH_2OCOC(Me)=CH_2$$

含氟单体通常与碳氢的丙烯酸或甲基丙烯酸的酯类进行共聚，如乙酯、丁酯、辛酯、异辛酯等，聚合物要达到一定高的分子量使其能对纤维有良好的粘附且不溶于水或干洗溶剂。也有加入少量可交联的单体如甲基丙烯酸缩水甘油酯或羟甲基丙烯酰胺，以改善整理剂耐洗性能，并可减少含氟单体用量。共聚产物一般是水基分散液，固体量为30%，约有一半是含氟聚合物。实际使用时，需进一步配制。

5.4.2. 性能和配方[5.15]

综合多年的研究和实际应用结果，对含氟织物整理剂的性能和功效可以归纳出下列几点：

(1) 氟碳链段一定要有CF_3端基，链长至少是C_4才显示抗油性，并以C_7～C_9效果更佳。

(2) 织物经整理后，含氟量在0.25%(重量)左右就已能符合抗油要求，推算附在织物上的聚合物量约为织物重量的1%。达到表面改性即行，过量并无益处。

(3) 整理过程中要采用缓慢干燥，保证足够的时间使氟碳链能通过运动有序地排列在织物表面，达到最低的表面能而显示出最高的抗油能力。

纺织工厂对织物整理要考虑到产品综合性能和经济成本，因此在使用商品含氟整理剂时通常需要稀释并添加其它成分。为了增强织物的防水效果，常在配方中掺入价格较低的碳氢基防水剂。还有要求织物防皱或免烫，则又可添加活性交联树脂(三聚氰胺甲醛、三嗪树脂等)。下列典型配方是用于棉织物整理的：

成　　分	%(重量)(均按现成商品计量)
活性交联树脂	10.0
催化剂	2.0
碳氢防水剂	1～5
非离子型润湿剂	0.05
FC-208氟碳整理剂①	2.5

① FC-208氟碳整理剂是3M公司商品，属非离子型乳化液，有效固体含量>28%。

通常先将织物浸渍再经滚挤以控制整理剂在织物上的附着量，氟碳树脂含量达到0.5%即可。湿的织物在空气中晾干，最后经150℃固化处理5min，使各种成分充分反应。

由于纺织品种类繁多，各种纤维性质各异，因此整理剂配方和处理工艺均需认真选择，最好是先进行小试验再投入生产，以免经济损失。

5.4.3. 商品和市场

氟碳织物整理剂问世以后，由于其独特的性能，受

到生产部门和消费者的青睐，需求量不断增加。虽然在整个纺织品助剂工业中用量不算大，而所占重要地位不可忽视。在有机氟化学工业中，氟碳整理剂属于特种化学品，不是大宗产品，但由于价格高，利润也好，因此还是出现各生产厂商的竞争局面。最早仅有3M公司独家经营，随后是杜邦公司，而现今有近十家公司推出自己的产品：

公　　司	商品名称
美 3M	Scotchgard
美 du Pont	Zepel，Zonyl
法 Ugine	Foraperle
德 Hoechst	Nuva
瑞士 Ciba-Geigy	Tinotop
日 Asahi-Glass	Asahi-Guard
美 Pennwalt	Pentel
美 Allied	ATC

90年代，氟碳表面活性剂、织物整理剂等特种化学品的生产在有机氟工业中所占的比重将明显上升。

除了纺织厂使用的水乳液剂型外，氟碳整理剂还可配制成有机溶液或有机分散液，如用铝罐包装的气雾剂型适于成衣厂和家庭使用。也有专门适用于皮革制品和纸张表面处理的氟碳商品。

但是氟碳整理剂的生产成本和价格还是太高，影响普遍推广。

6. 含氟醚

含氟醚类化合物中以全氟醚最受到重视，由于其高度的热稳定性和化学稳定性，不会燃烧，无毒，因此常作为惰性流体应用于要求高的电气电子工业[6.1]。分子量较高的全氟醚型聚合物可在高温或腐蚀性环境下作润滑剂和液压传递介质。一些部分氟化的醚在医药上用作麻醉剂。

6.1. 全氟醚

6.1.1. 性　质

全氟醚的沸点比相应的碳氢同类物低得多（见表18），而与碳原子数相同的全氟烷相近。由于氧杂原子存在增加了分子柔性，使全氟醚的凝固点要比全氟烷低，如$C_{12}F_{26}$室温下是固体，而$C_6F_{13}OC_6F_{13}$的凝固点低达−90℃。甚至分子量高达2600的全氟聚醚，倾点（pour point）也只有−42℃，这是全氟醚类很有用的特性之一。

表18　全氟醚、碳氢醚和氟烷的沸点

全氟醚	沸点 ℃	碳氢醚	沸点 ℃	氟烷	沸点 ℃
CF_3OCF_3	−59	CH_3OCH_3	−24.9	CF_3CF_3	−78
$C_2F_5OC_2F_5$	1	$C_2H_5OC_2H_5$	34.5	C_4F_{10}	1
$C_3F_7OC_3F_7$	56	$C_3H_7OC_3H_7$	89	C_6H_{14}	58
$C_5F_{11}OC_5F_{11}$	139	$C_5H_{11}OC_5H_{11}$	190	$C_{10}F_{22}$	144.2
$CF_3CF\!-\!CF_2$ (O)	−27	$CH_3CH\!-\!CH_2$ (O)	35	C_3F_6	−37

全氟醚的分子间力很小，表现出低的折射率和低的表面张力。例如25℃时，全氟醚表面张力为8～9mN/m (dyn/cm)，因此能够润湿包括聚四氟乙烯在内的任何固体表面。

全氟醚类的绝对粘度比相应的碳氢醚类高，但由于相对密度大因而运动粘度低。氟醚的粘度指数比碳氢化物高得多，此外等温压缩性几乎是水的二倍。

与碳氢醚相比，全氟醚中氧原子上的孤对电子由于全氟烷基强吸电子性的作用而丧失碱性[6.2]，不能生成镓盐，几乎没有什么化学反应活性。因此全氟烷基醚及环烷醚，除三元环的环氧化物以外，化学稳定性都非常好，能抵抗绝大多数氧化剂和还原剂、强酸和强碱的作用。但熔融的碱金属会使其剧烈分解，在150～200℃时$AlCl_3$能使氟醚中部分氟原子为氯所取代[6.3]。

全氟醚的热稳定性也和全氟烷一样好，加热至400℃以前不发生明显的降解。

全氟醚的溶解性能受其非极性本质的影响，几乎完全不溶于水和醇，在大多数碳氢烃类和不含氟的氯代烃中溶解度很低。只有低级的烃如戊烷或己烷和氟氯烷如CFC-113可与全氟醚互溶。

全氟醚还具有优异的介电性质。介电强度约为40kV (ASTM D877)，在1MHz时的损耗因子是0.0001，介电常数～1.8，电阻率在$1\times10^{15}\Omega\cdot cm$左右（ASTM D257)[6.1]。

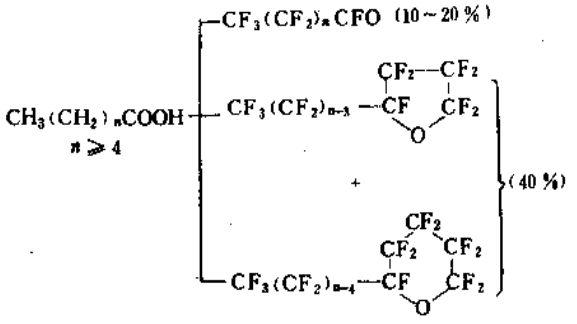
6.1.2. 生产方法

全氟醚的生产方法主要采用Simons电化氟化方法[2.8,2.9]，所用的原料是碳氢醚、醇或羧酸。这一方法常伴有降解，生成全氟化的副产物。对于简单的醚，预期产物的产率尚可以，但随着碳原子数的增加，各种副产物也增加，例如：

$$CH_2CH_2CH_2CH_2 \xrightarrow{} CF_2CF_2CF_2CF_2\ (42\%)^{[6.4]}$$
(O)　　(O)

$$(n\text{-}C_4H_9)_2O \longrightarrow \begin{cases} n\text{-}C_3F_7CFO\ (20\%) \\ C_2F_5CFO\ (2.4\%) \\ CF_3CFO\ (4.6\%) \end{cases}$$

以羧酸为原料制取全氟羧酸时，当碳原子数在6和6以上，预期的全氟羧酸酰氟产率较低，早期专利报道只有10～20%。但却生成相当量的全氟环醚混合物，产率可达40%。



美国3M公司发现这些全氟环醚很有应用价值，而羧酸为原料比用碳氢环醚更方便，也就以此作为同时生产全氟长链羧酸和全氟环醚的基本方法。粗产品以碱处理并经分馏纯化。

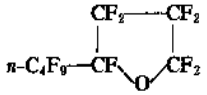
此外全氟醚也可用三氟化钴或元素氟氟化方法制取，但必须严格控制反应条件，且限于小批量的合成[6.5]。

6.1.3. 应　用[6.1]

全氟醚的主要应用是在电子和电气方面。美国3M公司将全氟醚和全氟叔胺一起以商品名称Fluorinert供应于市场。这类含氟惰性液体沸点范围30～215℃，分子量为290～820。

Fluorinert的化学惰性以及其它独特的综合性能使其在电子工业中广泛地被用作电子元件检测液，敏感的半导体材料和元件可以直接浸入进行各项测试，取出后液体可完全挥发，不留痕迹。Fluorinert用作电气设备的冷却液是非常理想的。液态和蒸汽状态的比热几乎相等加之非常低的表面张力使其能迅速有效地从热的表面把热量带走，这样可使设备设计微型化。大型和大功率变压器的冷却只需要用几加仑液体汽化循环，代替了过去油浸式散热，体积缩小，并可以完全排除电气火灾事故。充氟碳蒸气的变压器安装在城市居民区最为安全，甚至不需配置消防设备和防火墙。Fluorinert无毒，不燃，即使在电火花作用下，分解生成微量的含自由基碎片会重新结合成稳定的氟碳化合物，变压器液的主要性能不受影响。

最通常的全氟醚型Fluorinert FC-75 [11072-16-5]，沸点与水相近，是C_8环醚混合物，主要成分是全氟（丁基四氢呋喃）



[40464-54-8]，其特性数据列于表19[6.6]。

表19　Fluorinert FC-75的规格和性能

项　目	数　值
相对密度（25℃）	1.77
倾点，℃	−130
沸点，℃	99～107
最高工作温度，℃	400
粘度，mm^2/s	7.84（−65℃）
	0.65（25℃）
	0.33（100℃）
表面张力（25℃），N/cm	15.1
折射率	1.277
比热容（25℃），J/（kg·℃）	
液体	1.038
饱和蒸气	0.979
介电强度，kV（ASTMD-877）	35
介电常数（1kc时）	1.86
损耗因子（1kc时）	0.0005
电阻（Ω/mL）	6×10^{14}

Fluorinert基本上无毒性，动物试验显示对皮肤和眼睛无刺激，甚至口服、呼吸或腹腔注射也未产生危害[6.7]。

全氟醚具有很好的溶解O_2，N_2和CO_2的能力（见表20），曾用作氟碳代血液制剂的成分[6.8]。例如日本Green Cross公司的商品Fluosol[6.9]。

表20　气体在环醚$C_8F_{16}O$中的溶解度

（25℃，101.325Pa）

气　体	溶解度，mL气体/100mL液体
氧	48.8
氮	33.4
二氧化碳	192.0

此外利用全氟醚的弱溶剂能力和低折射率，在高效液体色谱法中还可作为移动相，精确分析汽油的烯烃含量[6.10]。

6.2. 全氟环氧丙烷[6.11,6.12]

含氟烯烃经适当的氧化反应，双键可打开形成环氧化物。与非常稳定的全氟环醚不同，环氧化物的环状结构因张力较大而具有高度化学活性，由此可合成出许多含氟有机化合物。最重要的全氟环氧化合物是全氟环氧丙烷，又称六氟环氧丙烷（hexafluoropropylene oxide简称HFPO），$CF_3CF\!-\!CF_2$ [428-59-1]，由于用途广泛，已进入工业规模的生产。其它环氧化物也有报道，如最简单的四氟环氧乙烷，$F_2C\!-\!CF_2$ [694-17-7]和全氟烷基链较长的环氧化物，但前者在室温下不稳定，会重排转化

成 CF_3COF；后者所用的烯烃原料不易充分得到，所以都缺乏工业意义。

6.2.1. 性 质

全氟环氧丙烷（HFPO）是无色、不燃、微臭气体，沸点为－27.4℃。干燥时并在无酸、碱存在下，HFPO 可加压液化，于室温下稳定存放，不自聚。在150℃时则受热分解[6.13]。

HFPO 毒性较低，4h 吸入毒性试验测得 LC_{50} 为3700ppm，未显示致畸活性[6.12]。

HFPO 分子中键距和键角已被测定，C—O 键长比相应的碳氢同类物短[6.14]。其红外光谱特征吸收峰在1550cm^{-1}，与含氟烯烃有区别可用于分析定量。^{19}F NMR 谱图数据也已有记录[6.15]。

HFPO 的化学性质将在反应和应用一节中讨论。

6.2.2. 生产方法

生产 HFPO 所用原料无一例外是六氟丙烯（HFP），但环氧化方法有很多种。根据专利报道都具有工业生产意义。

（1）亲核氧化合成 在甲醇-水溶液中，－40℃低温下，以30%的过氧化氢和苛性碱对 HFP 进行亲核氧化反应：

$$H_2O_2+OH^- \longrightarrow HOO^- + H_2O$$

$$CF_3CF=CF_2 + HOO^- \longrightarrow [CF_3\bar{C}F-CF_2-O-OH] \longrightarrow CF_3CF(O)CF_2 + OH^-$$

HFPO 的产率为35～52%[6.16]。反应时，HOO^- 会与 HFPO 进一步作用生成全氟乙酸和丙酸盐等副产物[6.17]，影响产率提高。如加入相转移催化剂（如四丁基铵盐）可有所改进[6.18]。

除过氧化氢外，曾有专利采用次卤酸盐为氧化剂，在 CFC-113 溶剂中反应，据称可提高产率，如添加表面活性剂，转化率可达96%，选择性为84%[6.19,6.20]。

（2）亲电氧化合成 Hoechst 公司报道了一种电化氧化方法[6.21]，在以全氟磺酸膜作隔膜的圆筒形电槽中，HFP 在阳极被氧化。HFPO 的选择性为90%，电流效率为65%。

（3）氧气氧化合成 含氟烯烃与氧一起经光照或辐照，主要得到聚醚和氟光气。但在较高温度和惰性溶剂存在下，HFP 与氧反应则可得到产率较好的环氧化物。杜邦公司专利报道[6.22]所用溶剂有 CFC-113、$CFCl_3$、全氟二甲基环丁烷等，于130～165℃反应，HFPO 的产率能达59～98.5%。

（4）其它方法 另外还有气相氧化法生产 HFPO 的专利，将一定比例的 HFP 和 O_2 混合物在高温下通过催化剂层。杜邦公司所用催化剂是硅酸类化合物[6.23]，日本旭硝子公司采用掺有铜化合物的硅酸和氧化铝混合物[6.24]，而大金公司的是钡化合物[6.25]。当转化率为10～40%时，选择性可达30～80%。另据 Nippon Mektron 公司报道，HFP 与 O_2 在115℃和27kg/cm^2 压力下反应能得到纯度很好的 HFPO，既不需溶剂也不用催化剂[6.26]。

如上所述，HFPO 由 HFP 氧化制得，因此在产物中一般都含有 HFP，工业上可用萃取蒸馏方法纯化，萃取溶剂有1,2-二甲氧基乙烷、甲苯等，在分馏塔顶可收集到纯度高于99%的 HFPO，至于 HFPO 中含有少量 HF，H_2O，酰氟和六氟丙酮等杂质可以通过填有固体 KOH 的吸收塔而除去[6.27]。

HFPO 产物和其所含杂质的分析鉴定可用气体色谱方法[6.28]。

6.2.3. 反应和应用

全氟环氧丙烷的化学反应是使它成为重要中间体的基础，有关研究文献和总结很多[6.11,6.12]。这里主要叙述具有工业生产意义和应用的若干反应。

（1）HFPO 与亲核试剂的反应 通常情况下亲核试剂进攻 HFPO 中间一个碳原子，例如氟离子可与之作用，先形成全氟丙烷氧负离子：

$$F^- + CF_3CF(O)CF_2 \rightleftharpoons CF_3CF_2CFO^- \longrightarrow CF_3CF_2CF(O) + F^-$$

然后异构化为全氟丙酰氟。这一反应可在非质子溶剂中，低于室温下进行，反应放热，故必须适当冷却。除氟离子外，亲核试剂可用胺类，尤其是三乙胺，以及三甲基硅甲醚等。

如果使用催化量的亲核试剂，则先生成的全氟烷氧化物本身也具有亲核性，会继续与 HFPO 作用而使链增长，最后失去一个氟离子，得到端基为酰氟的全氟环氧丙烷齐聚物（全氟聚醚）。

$$CF_3CF(O)CF_2 \overset{F^-}{\rightleftharpoons} CF_3CF_2CF_2O^- \xrightarrow{(n+1)HFPO} CF_3CF_2CF_2O(CFCF_2O)_n CFCF_2O^-$$

$$\xrightarrow{-F^-} CF_3CF_2CF_2O(CFCF_2O)_n CFCFO$$

齐聚度与所用催化剂及溶剂有关。例如 HFPO 的二聚体（$n=0$），$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$，是制备全氟正丙基乙烯基醚（见 6.3 节）的前体，通常可以用 $PhNMe_2$ 为催化剂，在四氢呋喃溶剂中由 HFPO 合成，二聚体产率高达 88%[6.29]，在 CsF-二乙二醇二甲醚反应体系中，产率也在 80%以上[6.30]。采用硫鎓盐类催化剂，得到齐聚度限于四聚体以下的产物[6.31]，如果用活性炭作催化剂则可以得到齐聚度较高的产物[6.32]。此外采用 $(Me_2N)_2CF_2$ 或 $(Me_2N)_2CO$ 催化剂在二乙二醇二甲醚中进行 HFPO 的齐聚反应，产物的齐聚度可由通入反应体系的 HFPO 量来控制，在五聚体以下的产物中，某一齐聚物的单产率可达 40%以上。HFPO 齐聚物的沸点与齐聚度的关系列于表 21。

表 21　$CF_3CF_2CF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)COF$ 的沸点[6.33]

n	沸点，℃（压力，mmHg）	n	沸点，℃（压力，mmHg）
0	55～57(760)	7	100～112(0.35)
1	96	10	138～156(0.4)
4	53～63(0.3)	11	156～173(0.4)
5	63～76(0.3)	12	170～185(0.4)
6	81～100(0.4)	14	190～205(0.4)

类似上述的齐聚反应，如果全氟烷基氧负离子不出自 HFPO 本身，而由其它对应的酰氟形成，与 HFPO 反应后，就能在分子的一端引入—$OCF(CF_3)CFO$ 端基，此端基能在碱的作用下或加热转变为烯醚基—$OCF=CF_2$，这一反应在氟有机物合成中具有重大意义，广泛用作一些重要单体的生产方法。

$$RCFO+F^- \rightleftharpoons RCF_2O^- \xrightarrow{HFPO} RCF_2O(CFCF_2O)_nCFCFO$$

$$\xrightarrow[或\triangle]{碱} RCF_2O(CFCF_2O)_nCF=CF_2$$

为了控制产物的 n 值和较高的单产物，同样要选用适当的催化剂和溶剂。另一方面要避免 HFPO 本身齐聚，因此通常将 RCFO 与金属氟化物在非质子极性溶剂中先反应生成烷氧化物，然后再通入 HFPO，产物的链长取决于酰氟与 HFPO 的摩尔比。

如果从全氟二元羧酸的酰氟或全氟羧酸内酯开始，则 HFPO 加成后的产物含有二个酰氟端基，再可转化成 α,ω-二烯醚、二元酸或二元醇等，作聚合用原料。

$$OFC—R_F—CFO$$

$$\downarrow 催化剂 + HFPO$$

$$OFCCF(CF_3)\{OCF_2—CF(CF_3)\}_mOCF_2—R_F—CF_2O\{CFCF_2O\}_nCFCFO(CF_3)$$

$$\uparrow 催化剂 + HFPO$$

$$CF_2R_FCO$$

能与 HFPO 反应的其它亲核试剂还有水、醇、硫醇、胺类、格氏试剂和有机锂等[6.12]。

（2）HFPO 与亲电试剂的反应　HFPO 与亲电试剂的反应较少见，路易斯酸和一些金属氧化物如 TiO_2，γ-Al_2O_3 和 Cr_2O_3 可在较高温度下（100℃以上）使 HFPO 重排生成六氟丙酮[6.34,6.35]。

$$CF_3CF—CF_2 \xrightarrow[\triangle]{催化剂} CF_3CCF_3 \quad (O)$$

这是目前生产六氟丙酮的工业方法，据报道采用混合的金属氧化物催化剂 SiO_2/Al_2O_3，Cr_2O_3/Al_2O_3 和 Cr_2O_3/TiO_2[6.36]在 110～130℃时 HFPO 的转化率达 100%，选择率为 97%。

HFPO 与强的亲电试剂 SO_3 作用，生成环状的硫酸酯和氟代硫酸酯[6.37]。

$$CF_3CF—CF_2 + SO_3$$

$$\xrightarrow{150℃} CF_3—CF(O)—CF_2(O)SO_2 + CF_3CCF_2OSO_2F \quad (O)$$

（3）热裂解生成二氟卡宾　HFPO 本身加热至 150℃以上，分解生成三氟乙酰氟和二氟卡宾（165℃下的半衰期约为 6h）[6.38]

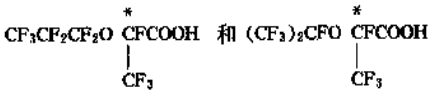
$$CF_3CF—CF_2 \xrightarrow{\triangle} CF_3CFO + :CF_2$$

二氟卡宾是一活性中间体。在卡宾化学中常用上述方法制取以进行一系列反应的研究。例如：

$$CF_3CF—CF_2 + \text{环己烯} \xrightarrow[3h]{200℃} \text{双环}[4.1.0]\text{庚烷}(CF_2)\ (35\%) \quad [6.39]$$

$$CF_3CF—CF_2 + CH_2=C=CH_2 \xrightarrow[6h]{180℃} \text{螺}[2.2]\text{戊烷}(F_2)(CH_2)\ (47\%) \quad [6.40]$$

此外二聚的 HFPO 和 HFPO 与六氟丙酮 1∶1 加成物可转化为具有一个光学活性中心的酸，

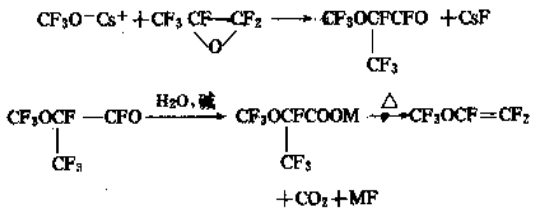


拆分后可作为 α-氨基酸的 *N*-酰化试剂应用于合成和分析化学研究[6.41]。

6.3. 全氟乙烯基醚

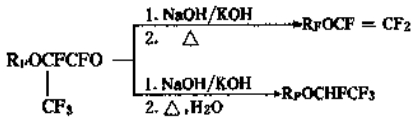
全氟乙烯基醚 $R_F—O—CF=CF_2$，通常是作为共聚单体应用于可热塑加工的氟塑料、氟橡胶和含功能基团的含氟聚合物的生产(见聚四氟乙烯和其它含氟聚合物)。全氟乙烯基醚本身的生产方法已在上一节全氟环氧丙烷的反应和应用中予以介绍，其中 R_F 基有从最简单的三氟甲基到较长的全氟烷基甚至是聚醚型或带有另外功能基团，如 COOH，SO_3H 等，按所选用的全氟烷氧化物而定。在与 HFPO 加成后得到的酰氟产物，经水解成盐再热裂脱 CO_2 和金属氟化物，即可形成烯醚(—OCF=CF_2)结构。例如全氟(甲基乙烯基醚)$CF_3OCF=CF_2$ 的生产方法是将由氟光气和氟化铯构成的三氟甲基氧化铯，$CF_3O^-Cs^+$，与 1 分子 HFPO 加成，然后水解、热解如下：

$$CF_2O+CsF \longrightarrow CF_3OCs$$



可以看到 CsF 起着催化剂作用，加成反应通常在一非质子极性溶剂(如一缩二乙二醇二甲醚，diglyme)中于低温下进行。为了得到 1∶1 的加成产物，要控制反应物的摩尔比。表 22 列出各种 R_FO^- 负离子与 HFPO 加成的条件和结果。

在热裂解脱羧时，如有含活泼氢的物质如水的存在，则生成氢化物，影响烯醚的产率：



为了避免湿气，可以采用酰氟加成物在 Na_2CO_3-二乙二醇二甲醚中直接回流或通过热的无水 Na_2CO_3 填充塔一步完成。

已有工业性生产的全氟乙烯基醚主要有下列几种。

全氟(甲基乙烯基醚)[1187-93-5]可与四氟乙烯共聚，当共聚物中该单体成分超过30%(摩尔)成为非晶性

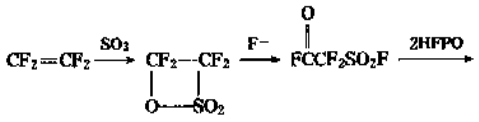
表 22 R_FO^- 负离子与 HFPO 加成的条件和结果

R_FO^- 的结构	摩尔比 R_FO^- ∶ HFPO	催化剂/溶剂	产物 $R_FO(CFCF_2O)_nCFCFO$ (CF_3, CF_3)	参考文献
CF_3O^-	1∶0.5	CsF/diglyme	n=0(产率 70.7%)	[6.42]
$CF_3CF_2O^-$	1∶0.7	活性炭	n=0(89%)	[6.42]
$CF_3CF_2CF_2O^-$	1∶1	活性炭	n=0(44.8%)	[6.42]
	1∶2.36	$(Me_2N)_3PF_2$/diglyme	n=0(57%)；n=1(30%)	[6.43]
$(CF_3)_2CFO^-$	1∶1	CsF/diglyme	n=0(50%)	[6.44]
	1∶1.34	$(Me_2N)_3PF_2$/diglyme	n=0(73.7%)	[6.43]
$FSO_2CF_2CF_2O^-$	1∶1.08	CsF/diglyme	n=0(56%)	[6.45]
	1∶1.85	$(Me_2N)_3S^+F^-$，Me_3SiF/CH_3CN	n=0～2(比例 1∶2.54∶1.22)	[6.46]
	1∶0.7	KF，CsF	n=0(80%)	[6.47]
$MeOOC(CF_2)CF_2O^-$	1∶0.98	CsF/tetraglyme	n=0(23%)；n=1(7%)	[6.48]
$MeOOC(CF_2)_2CF_2O^-$	1∶1.12	CsF/diglyme	n=0(56%)	[6.49]
$EtOOC(CF_2)_2CF_2O^-$	1∶1.17	CsF/tetraglyme	n=0(57%)	[6.49]
	1∶2.2	CsF/tetraglyme	n=1(56%)	
$MeOOC(CF_2)_3CF_2O^-$	1∶3.8	CsF/tetraglyme	n=1(27.6%)；n=2(22.4%)	[6.50]

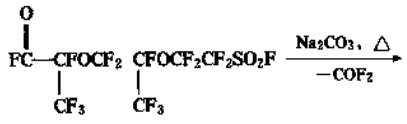
弹性体。杜邦公司以商品名称 Kalrez 销售这种氟橡胶，耐热至 285℃，很低的透气性，耐蠕变，适于制作强化学腐蚀环境下使用的密封件、膜片、软管等[6.51]。

全氟（正丙基乙烯基醚）$CF_3CF_2CF_2OCF=CF_2$ [1623-05-8] 由全氟环氧丙烷二聚体制得[6.42,6.43]，与四氟乙烯的共聚物具有较低的熔体粘度，可以注射或挤出成型，并保持聚四氟乙烯其它的优异性能。该类含氟塑料（杜邦公司商品 Teflon PFA 和 Hoechst 公司的 Hostaflon TFA）适于用作管道、阀门、泵的耐热耐化学衬里和电线电缆的绝缘材料[6.52]。

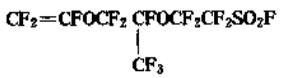
含磺酸功能基团的全氟乙烯基醚是制造全氟磺酸离子交换树脂和膜的原料。最初由杜邦公司研制成功，商品名为 Nafion，单体的合成路线如下[6.45~6.47]：



[697-18-7]　　[677-67-8]



[4089-58-1]



[16090-14-5]

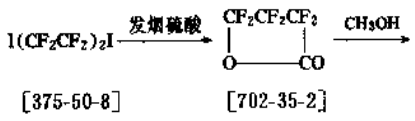
与四氟乙烯共聚后，再将磺酰氟端基 $-SO_2F$ 水解即成全氟磺酸树脂。



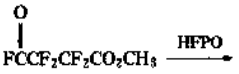
Nafion 树脂 [39464-59-0]

共聚物在水解前可热塑挤压成薄膜，主要用作离子膜法电解生产氯碱的电解槽隔膜[6.53]。

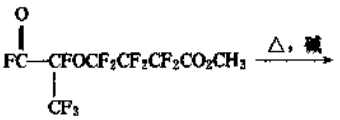
含羧酸基的全氟乙烯基醚是用于合成全氟羧酸树脂和膜的原料，由日本旭硝子公司开发的商品称为 Flemion，单体的合成路线如下[6.48~6.50]：



[375-50-8]　　[702-35-2]



[63425-24-1]

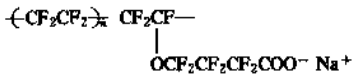


[64725-41-3]

$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2CO_2CH_3$

[19190-61-5]

与四氟乙烯共聚后，可先热塑挤压成膜，再将酯基水解，即成全氟羧酸膜。

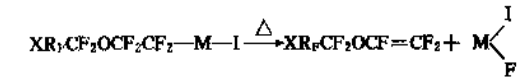


Flemion 膜 [75634-46-7]

全氟羧酸膜的主要用途是与全氟磺酸膜一起加工成复合膜以提高全氟离子膜在氯碱生产时的电流效率[6.53]。

结构略有差异的带磺酸或羧酸基的全氟烯醚还有 $CF_2=CFO(CF_2)_nSO_2F$ ($n=2,3$)[6.54] 和 $CF_2=CFOCF_2CF_2COOCH_3$[6.55]等。

还有一种合成带功能基烯醚的方法是对含碘的醚 $XR_FCF_2OCF_2CF_2I$ [$X=CO_2R$, $CONR_2$, SO_2F 或 $PO(OR)_2$] 的脱碘氟反应 (deiodofluorination)[6.56]。先以金属如 Mg, Cu, Zn, Sn 或 Sb 与之作用，形成有机金属碘化物，然后在无质子条件下加热得到相应的烯醚。



6.4. 全氟聚醚

6.4.1. 性　质

全氟聚醚的化学结构基本与全氟醚相同，除分子量提高而改变一些物理常数外，其它性质也和全氟醚相近，可以概括如表 23。

表 23　全氟聚醚的特性[6.57]

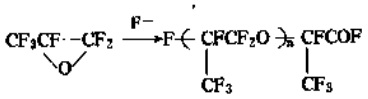
化学惰性	不燃
耐热	生物惰性
耐氧化	介电性能良好
耐辐照	润滑性良好
高比重	低挥发性
低表面张力	可与塑料、弹性体、金属相容
低倾点	只溶于全氟有机溶剂
粘流性良好	

全氟聚醚流体具备良好的综合性能使其成为在苛刻环境下非常可靠的润滑材料。

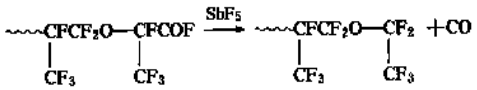
6.4.2. 生产方法

全氟聚醚的生产方法主要有二种。

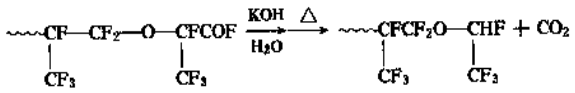
(1) 全氟环氧化物的阴离子聚合[6.13,6.58] 这是美国杜邦公司采用的方法，以全氟环氧丙烷为原料，在非质子溶剂（如一缩二乙二醇二甲醚，diglyme）中以氟离子（来自碱金属氟化物，如氟化铯 CsF）催化，可得到分子量 2000～7000，一端为酰氟结尾的齐聚物：



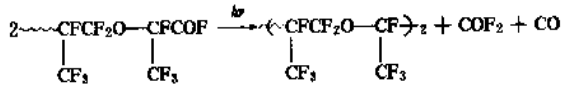
活泼的酰氟端基必须经稳定化处理，可以用 SbF_5 或 AlF_3 催化脱一氧化碳：



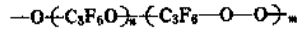
以碱水解然后加热脱二氧化碳：



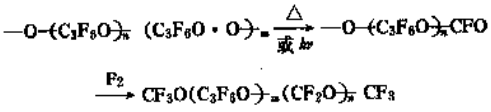
此法因含氢使稳定性下降，或者进行光辐照使二个分子脱 COF_2 和 CO 而偶合，分子量近乎加倍：



(2) 全氟烯烃直接光化氧化[6.59] 意大利 Montedison（今 Montefluos）公司以四氟乙烯或六氟丙烯为原料在低温下与氧一起光照可得结构略有不同的聚醚，除酰氟端基外，主链上还存在过氧化物基团，例如由六氟丙烯得到的通式为：



粗产物经加热或光照方法消除不稳定的过氧化基团，然后用元素氟稳定端基：



上述二种方法制成的全氟聚醚分子量分布都很宽，需要分级蒸馏才成为各种规格的商品。

美国杜邦公司生产的全氟聚醚油和油脂商品名称为 Krytox。意大利 Montedison 公司的商品称 Fomblin，又按原料和产品结构不同而为 Y 和 Z 两种类型：

六氟丙烯 $\longrightarrow CF_3O(C_3F_6O)_x(CF_2O)_yCF_3$ Fomblin Y

四氟乙烯 $\longrightarrow CF_3O(C_2F_4O)_m(CF_2O)_nCF_3$ Fomblin Z

其中二氟亚甲基（$-CF_2O-$）在主链上分布是无规的，Y 型的 q/p 比值在 0～0.1 之间，Z 型中 n/m 比值为 0.6～1.5，平均分子量为 1000～40000。表 24 列出几种 Fomblin 的规格和特性数据。

表 24 Fomblin 全氟聚醚的特性数据[6.57]

型 号	Y04	Y25	YR	Z03	Z15	Z25
平均分子量 (VPO)	1500	2800	6000	4000	8500	10000
运动粘度(20℃) mm^2/s	35	250	1500	35	150	250
粘度指数	55	110	135	335	345	355
相对密度(20℃)	1.87	1.90	1.91	1.83	1.84	1.85
倾点，℃	−70	−35	−25	−90	−75	−70
挥发度① (150℃，24h)	60	7	1	13.3	4	0.025
蒸气压(20℃)，Pa		2.67×10^{-3}			2.67×10^{-4}	2.67×10^{-10}
表面张力 $dyn\cdot cm^{-1}$	19	20	21	22	23	24
燃点②	无	无	无	无	无	无
电性能 电阻率，Ω·cm		10^{16}			4×10^{13}	
介电强度(100mils) kV		40			35	
介电常数 (20℃，10^2～10^5Hz)		2.15			2.01	
损耗因子 (20℃，10^2～10^5Hz)		4×10^{-4}			5×10^{-4}	

① 据 ASTM D971。

② 据 ASTM D2155。

6.4.3. 应 用

全氟聚醚油和油脂的高度稳定和耐磨蚀特性使其能在恶劣环境下可靠地承担长时间的润滑，解决了许多工业难题，节省维修费用。

在化工行业中用作真空扩散泵的工作介质，也用作接触液氧、氧气、腐蚀和氧化性气体的压缩机和阀门的润滑材料。

电子工业方面适用于诸如等离子蚀刻、化学蒸气沉

积和离子植入等各种半导体集成块生产工艺中机械真空泵的润滑。

电气工业中用作耐电弧的开关、滑线接触部件的润滑。

机械工程中高速运转的金属轴承要求这种耐高温和抗化学的润滑剂。用于塑料轴承可降低磨损。

此外作为核工业浓缩铀生产中超速离心机的轴承润滑材料，全氟聚醚能抵抗130℃下六氟化铀的腐蚀。在航天工业中还可用于喷气引擎、接触氧和暴露于太空的机械系统作润滑剂。

6.5. 部分氟化醚

部分氟化醚是指氟化不完全的，包括从单氟取代到多氟取代的各种醚类化合物，有的还含其它卤素原子。与全氟醚显示的生理惰性不同，相当多的部分氟化醚对生物具有吸入麻醉作用，为此曾合成了许多脂链或脂环的含氟醚以便筛选出综合性能良好的医用麻醉剂[3.30]。

部分氟化醚的合成有许多方法[6.60]，例如碳氢烷氧化物和酚基氧化物对含氟烯烃的亲核反应很容易得到R—O—R′类型的醚（R=烷基或苯基；R′=含氟烷基）：

$$CH_3OH+CF_2=CF_2 \xrightarrow{CH_3ONa} CH_3OCF_2CF_2H$$

[425-88-7]

反之全氟烷氧化物对含氢的烯烃加成能力较差，但可在卤素作用下得到醚化合物[6.61]，例如：

$$(CF_3)_2CFO^- + CH_2=CF_2 + ICl \longrightarrow (CF_3)_2CFOCF_2CH_2I + Cl^-$$

有机合成中常见的卤代烷与醇盐的置换反应也可用于部分氟化醚的制备，例如：

$$CHF_2CF_2Cl + KOC_2H_5 \longrightarrow CHF_2CF_2OC_2H_5 \quad (66\sim70\%)$$

$$C_2H_5Br + CF_3CH_2ONa \longrightarrow CF_3CH_2OC_2H_5 \quad (60\%)$$

作为医用吸入型麻醉剂，要求有特别高的安全性，需对药效速率、短时和长期的毒性、可燃性、化学稳定性和挥发性等作慎重评价，因此只有少数含氟醚具有实用临床价值并投入商品生产。

最早出现的含氟醚麻醉药物是2,2,2-三氟乙基乙烯基醚（Fluroxene）$CF_3CH_2OCH=CH_2$ [406-90-6]，商品名称Fluoromar（美国Air Reduction公司）[6.62]。生产方法如下：

$$2CF_3CH_2OH + CH\equiv CH \xrightarrow[BF_3\text{-乙醚}]{HgO} CH_3CH(OCH_2CF_3)_2$$

$$\xrightarrow[240\sim280℃]{\text{粘土催化剂}} CF_3CH_2OCH=CH_2 + CF_3CH_2OH$$

产率达90～98%。粗产物经蒸馏和碱液洗涤去除醇和醛杂质，干燥后再精馏得到沸点为43℃，带有不令人讨厌气味的无色液体。Fluoromar具有较低的燃烧极限（空气中为4.2%（体积）），引燃比乙醚（燃烧极限更低，为1.9%（体积））难，故认为比较安全，但也有不同意见。这一含氟麻醉剂曾使用了20多年，至70年代末由于发现有诱变致畸副作用[6.63]而终止生产。

另一商品含氟麻醉剂是2,2-二氯-1,1-二氟乙基甲基醚（methoxyflurane）$CHCl_2CF_2OCH_3$ [76-38-0]，由Dow化学公司和Abbott实验室生产（商品名称Penthrane）合成方法是[6.64]：

$$CF_2=CCl_2 + CH_3OH \xrightarrow[0\sim25℃]{OH^-} CH_3OCF_2CHCl_2 \quad (95\%)$$

反应中生成0.3%乙烯基醚$CH_3OCF=CCl_2$，需用臭氧加以破坏，然后再蒸馏提纯。Methoxyflurane，沸点为104.6℃，燃烧极限为7%（空气中），有很好的麻醉效果，但后来发现使用后对肾器官有损害，原因是滞留体内过久，代谢后使血液和尿中氟离子浓度上升[3.30,6.65]。

还有二种较新的氟醚型麻醉剂，enflurane，CHF_2OCF_2CHFCl [13838-16-9]，商品名称Ethrane（Airco公司）；和Isoflurane，$CHF_2OCHClCF_3$ [26675-46-7]，商品名称Forane（Airco公司）。enflurane，沸点为56.5℃，由三氟氯乙烯与甲醇加成后再经控制氯化和氟化制得[6.66]：

$$CF_2=CFCl \xrightarrow[OH^-]{CH_3OH} CH_3OCF_2CHFCl \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} CHCl_2OCF_2CHFCl$$

$$\xrightarrow[0\pm5℃]{HF\text{-}SbCl_5} CHF_2OCF_2CHFCl$$

Isoflurane，沸点为48.5℃，以三氟乙醇为原料[6.67]：

$$CF_3CH_2OH \xrightarrow[OH^-]{CHF_2Cl} CF_3CH_2OCHF_2 \xrightarrow{氯化} CF_3CHClOCHF_2$$

也可以由三氟乙醛甲醇半缩醛开始[6.68]：

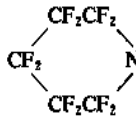
$$CF_3CH(OH)OCH_3 \xrightarrow[\triangle]{PCl_5} CF_3CHClOCH_3 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} CF_3CHClOCHCl_2$$

$$\xrightarrow[CrO_2F_2]{HF} CF_3CHClOCHF_2$$

这二种麻醉剂有较好的贮存稳定性，使用后不损伤肝肾等器官。

新一代的氟醚型麻醉剂还有Sevoflurane，$CH_2FOCH(CF_3)_2$ [28523-86-6]（Travenol公司），Synthane $CHF_2OCHFCF_2CHF_2$（Travenol公司）和Aliflurane，$CH_3OCF(CF_2)CFCl$（W. R. Grace公司）等[6.69]。

7. 全氟叔胺

全氟烷基胺类化合物中，伯胺型 R_FNH_2 实际上极不稳定而未能合成；仲胺型 $(R_F)_2NH$ 只有双(三氟甲基)胺，$(CF_3)_2NH$ 和 1*H*-十氟哌啶，  二个化合物曾被制得[7.1]，但也很不稳定，在冷水中会迅速分解；叔胺型 $(R_F)_3N$ 却不一样，性质和全氟醚相似，表现为化学惰性，并具有良好的热稳定性和电性能，因而具有实用价值并形成商品规模生产。

7.1. 性 质

全氟烷基叔胺分子的结构特征是三个强吸电子性基团使得氮原子上的孤对电子受到制约，丧失一般有机胺的碱性，整个分子具有低的极性和弱的分子间引力。因此这类化合物的沸点和凝固点、倾点与未氟化的同类物相比要低得多。表 25 列出一些全氟叔胺的主要物性数据。

表 25 全氟叔胺的物性数据[7.2,7.3]

名 称	结构式	CAS 登录号	沸点 ℃	倾点 ℃	相对密度 d_4^{25}
全氟三甲胺	$(CF_3)_3N$	[432-03-1]	−11		
全氟三乙胺	$(C_2F_5)_3N$	[359-70-6]	69		1.74
全氟三丙胺	$(C_3F_7)_3N$	[339-83-0]	130	−52	1.82
全氟三丁胺	$(C_4F_9)_3N$	[311-89-7]	178	−50	1.88
全氟三戊胺	$(C_5F_{11})_3N$	[338-84-1]	215	−25	1.93
全氟三己胺	$(C_6F_{13})_3N$	[432-08-6]	256	33 (凝固点)	1.90 (d_4^{35})

其它物理性能包括粘度、蒸发热、折射率表面张力和介电常数等，全氟叔胺都表现异常低的数值。

由于极性小的原因，全氟叔胺与水、醇不能互溶，与其它有机溶剂的相互溶解能力也很低。以全氟三丁胺为例，溶解度数据如表 26[7.4]。

表 26 全氟三丁胺与有机溶剂的溶解度

溶 剂	溶解度(20℃)，g/100mL	
	$(C_4F_9)_3N$ 在溶剂中	溶剂在 $(C_4F_9)_3N$ 中
丙酮	0.9	0.6
苯	0.3	0.2
氯仿	1.2	5.4
二氧六环	0.1	不溶
乙醚	4.9	5.0
乙酸乙酯	2.2	2.4
低沸石油醚	33.2	7.0

氯氟烷溶剂，如 CFC-113，可以与全氟胺互溶。此外氧、氮和二氧化碳气体在全氟叔胺中显示很好的溶解度，以全氟三丁胺为例（表 27）：

表 27 气体在全氟三丁胺中的溶解度

气体	溶解度(25℃)，mL 气体(1atm)/100mL$(C_4F_9)_3N$
氧	38.9
氮	28.4
二氧化碳	152.0

因此全氟叔胺常被用作氟碳人造血液制剂的主要成分之一[6.8]。

全氟叔胺的化学性质类似全氟醚。其化学惰性表现为不能与酸成盐或与 BF_3 络合，热的浓酸、浓碱或氧化剂也不能作用，只有熔融的金属钠或钾可使其分解成碱金属氟化物、氟化物和炭的混合物。在 600～650℃时于封闭的镍制钢弹中这一分解反应达到完全程度，因此可用作全氟胺中氟和氮的定量分析方法[7.5]。此外 $AlCl_3$ 可使全氟叔胺转化为部分氯取代的亚胺[7.6]。

全氟叔胺的热稳定性比全氟醚差些，通常于 250℃左右开始分解。在碳或铂管中隔绝空气热解可得到含 N=C键的全氟化物[7.7]。

$$(C_4F_9)_3N \xrightarrow[650℃]{\text{铂管}} CF_3(CF_2)_2CF{=}NCF_3(43\%)+\text{其它 FC 化物}$$

全氟叔胺属于生理惰性物质，能携氧进入生物体内，无毒并可通过呼吸和排泄系统排出，缺点是在体内滞留时间颇长。

7.2. 生产方法

从工业观点而言，全氟叔胺的唯一生产方法是电解氟化（见 2.1.3. 节）[2.9]。由于所用原料有机胺类具有一定碱性并能很好地溶于无水氟化氢中，因此电解质中不必再添加促进电导的无机氟化物。

有机伯胺和仲胺在电解氟化过程中，降解比较剧烈，预期得到的氟化氮衍生物产率很低，并生成较多的氟烷，三氟化氮和氮。

$$RNH_2 \xrightarrow[HF]{e} R_FNF_2+R_FF\ (\text{和较低级的同系物}),\ NF_3,\ N_2$$

$$R_2NH \xrightarrow[HF]{e} (R_F)_2NF+R_FF\ (\text{和较低级的同系物}),\ NF_3,\ N_2$$

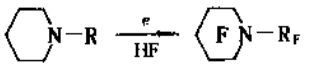
叔胺的情况比较好些，预期产物的产率有所提高，但仍伴有许多降解产物，例如：

$$(C_2H_5)_3N \xrightarrow[HF]{e} (C_2F_5)_3N\ (27\%) + 降解产物$$

从全氟三甲胺到全氟三辛胺，专利[7.2]均只报道了粗产物的量，有人估计纯的全氟叔胺产率大概为13～36%[7.8]。

电解氟化所得的粗产物常含有全氟化的降解产物和重排异构物以及氟化不完全的含少量氢的产物，因此必须进行碱处理纯化和分馏，即使这样也很难得到组成单纯的产品。

除直链烷基叔胺外，含环状结构的叔胺也同样可用电解氟化制取，例如[7.9]：



$R=CH_3$，$R_F=CF_3$　(产率39%)

$R=n\text{-}C_6H_{13}$，$R_F=n\text{-}C_6F_{13}$ (15%)

7.3. 应　用

全氟叔胺的物化性能和电性能与全氟醚相近。美国3M公司在开发电解氟化产品应用时，将这二类物质按统一的商品名称Fluorinert供应市场，各种牌号的主要特性指标列于表28。

其中FC-43的主要成分是全氟三丁胺，FC-70是全氟三己胺。作为电子工业中应用的液体介质，Fluorinert并非单一化学物质，这可从每一牌号都有着较宽的馏程看出。

全氟叔胺的主要用途和全氟醚相同，在现代电子工业中被广泛地用于电子元件和器件的质量检测。由于这类物质的化学惰性、良好的热稳定性、无毒、不燃、高的电绝缘性、极低的表面张力和不吸水等特性使其成为理想的工作介质。各种电子器材，不论散件或整件均可以浸没在这类液体中进行各种检测，检测完后取出，不会损伤材料和影响电性能，不留痕迹。

适于在Fluorinert电子液（包括全氟醚和全氟叔胺）中进行检测的项目很多，其中最重要的是气密性检测(leak testing)。许多包封型的电子元件或器件如果密封不严，则易受潮失效。根据Mil Standard883a检测方法是先将试样经压气处理，然后浸没在液体中，观察气泡逸散情况。过去曾使用水、乙二醇、硅油等液体作工作介质，有不少缺点。Fluorinert问世以后，被大量应用于这一测试[7.10]。

可采用Fluorinert的其它检测方法有：器件在升温下加速测定潜在性失效情况的浸油试验（'Burn-in' testing）；判定在工作条件下器件长期可靠性的稳态寿命测定（steady-state life testing）；温度剧变对器件性能影响的热（冲）击试验（thermal shock testing）；检查器件因脱焊或短路会导致电流通过时发热损坏的热点搜索（hot-spot location）；以及检测有无潮气凝结于密封器件中的露点测定（dew point determination）等。

Fluorinert在电子工业方面另一重要应用是革新了焊接工艺。由于设计微型化趋势，电子线路非常密集，如采用通常的焊接技术常会产生误焊或假焊而降低产品的合格率和可靠性。后来发展出一种反流焊接方法（reflow soldering process）[7.11]，即在需焊接之处先敷上精确计量的焊剂，然后用热辐照、热空气或热的液体浸渍方法，使焊剂融化。这样可以克服误焊和假焊等缺陷。然而上述加热方法的速度、均匀程度或清洗处理麻烦等因素不适于大批量生产，尤其是对较大的或形状较复杂的元件。最理想的方法是使用Fluorinert的气相焊接技术（vapor-phase solder reflow）[7.12]，操作也非常简单，如同在氯烃蒸气中去油脂那样，将需焊接的部件悬挂在Fluorinert回流蒸气中，温度达到220℃以上，其优点是传热快而均匀；加热温度可精确控制，焊接质量高，数万个焊点的部件可一次完成。Fluorinert蒸气相对密度大，不易逸散，可以安全操作，还可设计成双层蒸气槽，Fluorinert蒸气在下层，另一种氯碳化物，如CFC-113蒸气浮在上层，使之与空气隔开，不但防止下层气雾挥发，还可起到绝热保温作用。

Fluorinert另一应用是电子电气设备如变压器和开关箱的直接冷却，其优点是安全、可靠、散热良好，适于微型化设计（见6.1节）。但由于价格较高，还不能大

表28　Fluorinert电子液的特性指标[7.1]

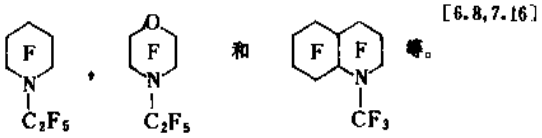
项　目	FC-72	FC-77	FC-104	FC-75	FC-40	FC-43	FC-70
馏程，℃	50～60	90～107	99～107	99～107	139～189	165～185	203～216
运动粘度(25℃)，mm^2s^{-1}	0.42±0.05	0.8±0.1	0.75±0.1	0.8±0.05	2.2±0.6	2.8±0.5	14±3
密度(25℃)，kg/L	1.68±0.02	1.78±0.02	1.77±0.02	1.77±0.02	1.87±0.02	1.88±0.01	1.93±0.02
介电强度(间隙2.5mm)，kV	35	35	35	35	35	35	35
倾点，℃	<−60	<−60	<−60	<−60	<−60	<−40	<−15

量推广，目前主要用于军事、卫星通讯设备方面。

80年代初估计以上三个方面应用的需求量均在10～50t/a范围[7.13]，随着电子电气工业的发展，Fluorinert型的全氟醚和胺的生产规模还将继续扩大。

全氟叔胺还用来配制氟碳代血液制剂[7.14]，早期的商品Fluosol-43（日本绿十字公司）是含20%（重量/体积）全氟三丁胺的水基分散液，但由于动物试验表明在体内滞留时间过长，不宜临床应用，但可作为离体活脏器的灌流保存剂。随后的Fluosol-DA是由全氟萘烷和全氟三丙胺7∶3的混合物配成浓度为20%或35%的水基分散液，具有较好的稳定性和较短的体内滞留时间，可以输入人体内代替部分血液，并已有千百次临床试验实例[7.15]（见血液　4. 血液代制品）。

正在研究的第二代氟碳代血液制剂成分包括带有环状结构的全氟叔胺，如：



[6.8,7.16]等。

8. 含氟酮和醛

部分氟化或完全氟化的酮和醛由于氟原子强电负性的诱导效应，使其羰基处于缺电子状态，与一般酮和醛相比，含氟酮和醛上的羰基就更容易受亲核试剂的进攻，并可与水、醇或胺类结合形成加和化合物。反之与亲电试剂的反应能力就很低。

在多数已合成的含氟酮和醛中，只有少数化合物具有生产价值，用作合成中间体和试剂，包括含氟丙酮、含氟乙醛和一些1,3-二酮衍生物，但工业生产规模不大。

8.1. 六氟丙酮

六氟丙酮（hexafluoroacetone，简称HFA），CF_3COCF_3 [684-16-2]，在含氟酮类中最受人注意，由于比较容易制取，因而成为研究含氟酮类化学反应的典型代表[8.1]。

8.1.1. 性　质

六氟丙酮是无色，不燃、带刺激性的气体，但化学性活泼。其物理特性列于表29。

由于氟原子强诱导效应和完全没有氢键，HFA在液相中没有缔合，羰基的极性很低，因此使其沸点比丙酮低84℃。HFA的蒸气压和液体密度作为温度的函数可分别按下列公式精确计算：

$$\log_{10}P_{kPa}=27.48332-(1963.631/T)-7.316256\log_{10}T$$

（将kPa换算成mmHg，只需乘以7.5）

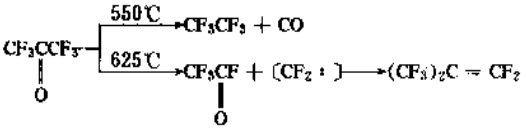
$$d\ (g/mL)=(2.386-0.003491T)\pm0.001$$

表29　六氟丙酮的物理特性数据

项　目	数　据
沸点（101.3kPa），℃	−27.4
熔点，℃	−122
临界压力，MPa	2.834
临界温度，℃	84.1
液体密度，g/cm³	1.323（23.3℃）
	1.149（44.4℃）
液体热容（0℃），kJ/（kg·K）	1.610
蒸气热容，kJ/（kg·K）	1.730
摩尔熔化热（−125.45℃），kJ/mol	8.38
摩尔蒸发热（−27.28℃），kJ/mol	21.61
生成热，kJ/mol	1250
熵（−27.28℃），J/K	375
介电常数（10kHz）（固体，−128℃）	1.910
（液体，35℃）	1.958

红外光谱分析表明HFA的羰基伸缩振动出现异常高的频率（1807cm⁻¹）[8.2]。四氯化碳溶液中HFA的^{19}F核磁共振谱在−76.05ppm处呈单峰（CCl_3F为内标，高场为负）[8.3]。光电子能谱确定HFA的电离势为11.68eV[8.4]。羰基的偶极矩μ=2.26debye，比丙酮的2.75debye低得多[8.5]。

六氟丙酮对热很稳定，在300℃长期加热只微有分解。550℃时开始有一级分解反应，生成六氟乙烷和一氧化碳，600℃以上则得到三氟乙酰氟和八氟异丁烯[8.6]。



六氟丙酮的化学性质明显地不同于非卤酮（如丙酮）。由于羰基的缺电子HFA不与亲电试剂作用，强酸不能使其质子化，甚至可从浓硫酸中蒸出[8.7]。

（1）与亲核试剂的反应　HFA与一分子水剧烈反应生成酸性的固体偕二醇（$(CF_3)_2C(OH)_2$ [677-71-4]，溶点49℃，p*K*a6.58）。过量水则得到液态的倍半水合物[13098-39-0]，这些水合物是很好的氢键供体，能与醚、胺形成稳定的配合物，所以具有高的溶解能力。HFA倍半水合物可作为聚酰胺、聚酯的良好溶剂[8.8]。虽然酸性很强，但不引起降解，例如丝纤朊（fibroin）在三氟乙酸

中不稳定，但在HFA水合物中能形成稳定的溶液[8.9]。

HFA与醇和硫醇，氨及伯胺都可形成稳定的加成物：

$$(CF_3)_2C{=}O+ROH \longrightarrow (CF_3)_2C(OH)OR$$
$$(CF_3)_2C{=}O+RSH \longrightarrow (CF_3)_2C(OH)SR$$
$$(CF_3)_2C{=}O+NH_3 \longrightarrow (CF_3)_2C(OH)NH_2$$

HFA与羟胺和肼生成的加成物，不能进一步脱水形成肟和腙，但可由亚胺 $(CF_3)_2C{=}NH$ [1645-76-6] 制取，HFA肟 [1645-76-7] 是无色液体，沸点75℃，可作聚酰胺和聚酯的溶剂。HFA腙 [1588-41-6]，沸点96℃，是合成双（三氟甲基）重氮甲烷的原料[8.10]。

$$(CF_3)_2C(OH)NH_2 \xrightarrow{POCl_3} (CF_3)_2C{=}NH \xrightarrow{N_2H_4}$$
$$(CF_3)_2\overset{NH_2}{\underset{|}{C}}NHNH_2 \xrightarrow{\triangle} (CF_3)_2C{=}NNH_2 \xrightarrow{Pb(OAc)_4} (CF_3)_2CN_2$$

含有活泼亚甲基的有机物如丙二酸酯、丙二腈和乙酰乙酸酯等也与HFA的羰基加成，得到含羟基衍生物，再用 P_2O_5 脱水[8.11]，例如：

$$(CF_3)_2CO+CH_2(CN)_2 \xrightarrow{ZnCl_2} (CF_3)_2\overset{OH}{\underset{|}{C}}CH(CN)_2$$
$$\xrightarrow[-H_2O]{P_2O_5} (CF_3)_2C{=}C(CN)_2$$

格氏试剂、有机锂和其它有机金属化合物与HFA反应可得到叔醇，例如：

$$(CF_3)_2CO+CF_2{=}CFLi \xrightarrow{H_2O} CF_2{=}CFC(CF_3)_2OH$$ [8.12]

HFA与碱金属氟化物的亲核反应形成相当稳定的七氟异丙氧基负离子，$(CF_3)_2CFO^-$，这是一很重要的中间体，由此可合成许多含七氟异丙氧基结构的化合物。例如：

$$(CF_3)_2CFO^-K^+ \xleftarrow{KF} (CF_3)_2CO$$
$$(CF_3)_2CFO^-K^+ + BrCH_2CH\text{—}CH_2 \rightarrow (CF_3)_2CFOCH_2CH\text{—}CH_2$$ [8.13]
$$(CF_3)_2CFO^-K^+ + CH_2{=}CHCOCl \rightarrow (CF_3)_2CFOCCH{=}CH_2$$ [8.14]
$$(CF_3)_2CFO^-K^+ + HFPO \rightarrow (CF_3)_2CFOCF{=}CF_2$$ [6.44]

(2) 与不饱和烃的反应　六氟丙酮是一很好的亲烯体 (enophile)，例如与丙烯的反应，导致双键的迁移，得到不饱和醇[8.15]。

$$(CF_3)_2CO+CH_2{=}CH{-}CH_3 \rightarrow \left[(CF_3)_2C(O{-}H)CH_2CH{=}CH_2\right]$$
$$\rightarrow (CF_3)_2\overset{OH}{\underset{|}{C}}{-}CH_2CH{-}CH_2$$

含α-氢的炔烃与HFA反应得到丙二烯基叔醇[8.16]。

$$(CF_3)_2CO+CH_3C{\equiv}CH \longrightarrow CH_2{=}C{=}CHC(CF_3)_2OH$$

此外，HFA与1,3-二烯很容易发生Diels-Alder加成反应[8.17]，与乙烯酮在−80℃不存在催化剂条件下即可生成β-内酯[8.16]。

$$(CF_3)_2CO+CH_2{=}C{=}O \longrightarrow \begin{matrix}H_2C\text{—}C{=}O\\ |\quad\ |\\ (CF_3)_2C\text{—}O\end{matrix}$$

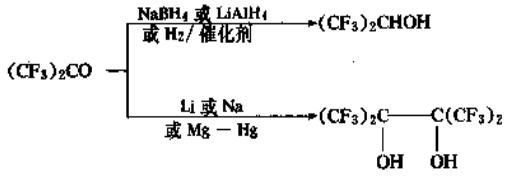
(3) 与芳烃的反应　HFA与芳烃在傅氏试剂作用下很易反应，例如与苯在20℃以下生成单取代的叔醇，强化反应条件则可得到以间位取代为主的二叔醇[8.19]。

$$(CF_3)_2CO+C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5C(CF_3)_2OH$$ [15232-99-2]
$$\xrightarrow{HFA} HO(CF_3)_2C\text{—}C_6H_4\text{—}C(CF_3)_2OH$$

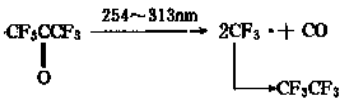
被取代基活化的苯环，如苯酚和苯胺，与HFA反应时，催化剂的强度会影响取代位置，例如用 $AlCl_3$ 以邻位取代为主；而用 BF_3 和HF则是对位取代，强化反应条件还可得到双酚衍生物[8.20]。

$$(CF_3)_2CO+C_6H_5OH \xrightarrow{AlCl_3} HOC_6H_4C(CF_3)_2OH$$
$$\xrightarrow{BF_3,HF} HOC_6H_4C(CF_3)_2OH$$
$$\xrightarrow[100℃]{HF} HOC_6H_4C(CF_3)_2C_6H_4OH$$

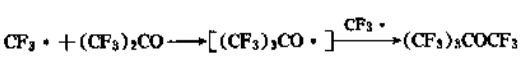
(4) 还原反应 钠硼氢、锂铝氢或催化氢化可将HFA还原成六氢异丙醇(见5.)。如用金属锂、钠或镁汞齐，则发生双分子还原，得到全氟频哪醇[8.21]。



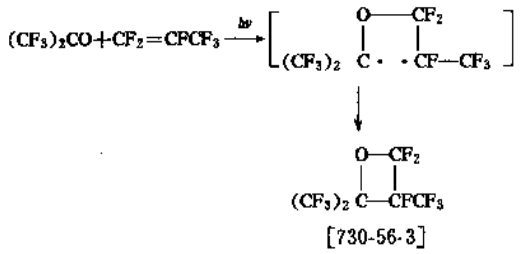
(5) 光化学反应和自由基加成 六氟丙酮在紫外光照射下分解成$CF_3\cdot$自由基和CO[8.22]，这一反应是提供$CF_3\cdot$的方便途径。



生成的$CF_3\cdot$还可与HFA作用，生成全氟醚[8.23]。

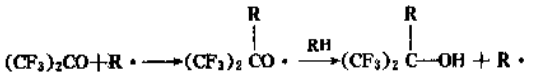


光激活的HFA与含氟烯烃或碳氢烯烃一起则发生环化加成，可能是通过双自由基中间体，例如[8.23]：



[730-56-3]

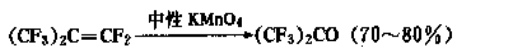
由过氧化物引发的烷基自由基与HFA可与按链式反应进行，主要得到叔醇[8.24]。



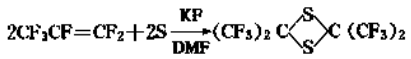
此外，六氟丙酮还可与多种金属形成络合物。与卡宾、重氮甲烷、氨基酸、异氰酸酯等缩合则形成含氧和偕-CF_3取代的杂环化合物。

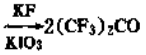
8.1.2. 生产方法

六氟丙酮的早期合成方法是由四氟乙烯和六氟丙烯生产中所得的剧毒的副产物八氟异丁烯经高锰酸钾氧化制取[8.25]：

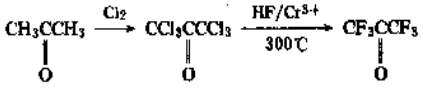


实验室中少量制备还可用六氟丙烯为原料[8.26]：



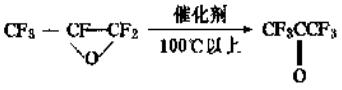


工业生产曾采用六氯丙酮与无水氟化氢在铬催化剂存在下的气相交换反应(Allied Chemical和杜邦公司)[8.27]：



如果氯-氟交换不完全，则生成部分氟化的全氟氯丙酮(见8.2.)。

自从六氟环氧丙烷(HFPO)实现工业化生产后，六氟丙酮以此为原料，在傅氏催化剂存在下重排而得，这一生产方法比上述方法更为便利(杜邦和Hoechst公司)[6.34~6.36,8.28](见6.2节)。



8.1.3. 毒性和安全

六氟丙酮有相当毒性。对鼠的吸入毒性试验测定，LC_{50}为900ppm(30min)和275ppm(3h)。未经稀释的水合物对眼睛和皮肤有严重刺激，但浓度小于50%的水溶液，只有轻微的刺激作用。长达三个月的动物试验表明，HFA浓度为12ppm时，肾和其它器官会严重损伤，1ppm损伤较轻，0.1ppm则无损伤。根据以上数据和实际生产经验选定六氟丙酮的TLV值为0.1ppm，并要避免皮肤与之直接接触[8.29]。此外水合物的摄入毒性试验对鼠的LD_{50}为190mg/kg，对中枢神经有一定抑制作用[8.30]。

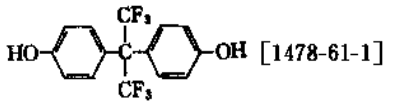
8.1.4. 六氟丙酮及其衍生物的应用

在90年代末杜邦公司生产的六氟丙酮主要是用来进一步制造六氟异丙醇，一种比较安全的溶剂，用于聚酯和聚酰胺的焊接工艺(详见5.)。

HFA在自由基引发下可与乙烯类单体共聚[8.31]。例如与四氟乙烯生成线性共聚物，与碳氢乙烯则生成含很多支链并以六氟异丙醇基封端的共聚物。与偏氟乙烯和氟乙烯也可得支链度较低的共聚物。负离子型引发HFA

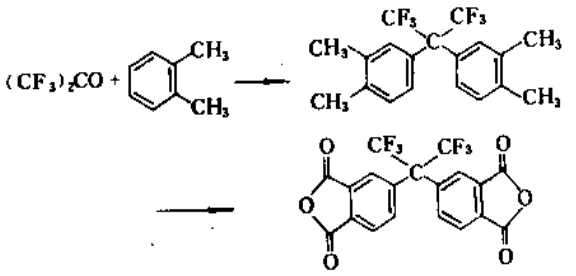
可与环氧化物和甲醛共聚。但所有聚合研究均未达到进一步开发和实用程度。

然而六氟丙酮仍是一个重要的中间体用以合成一些有用的衍生物。

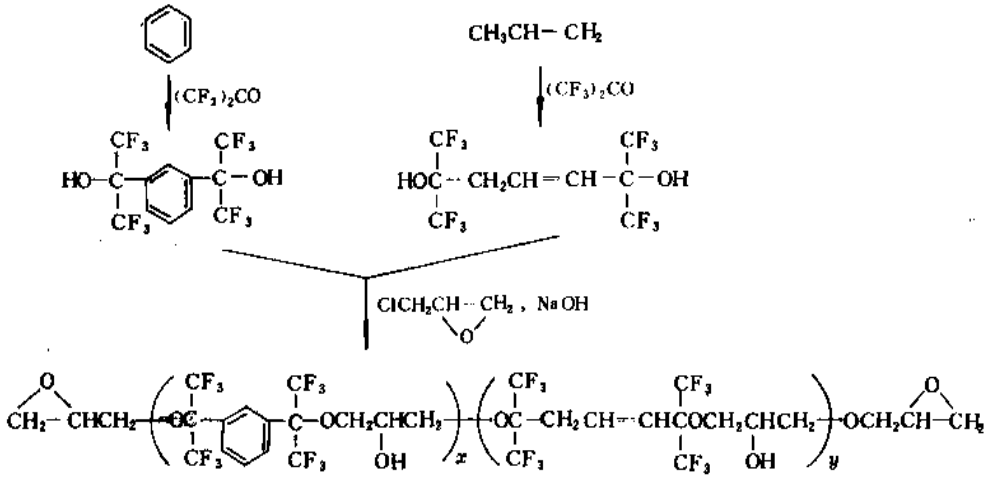
(1) 双酚 AF  [1478-61-1]

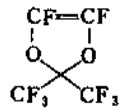
由六氟丙酮与苯酚在HF中缩合制得[8.20]，白色结晶，熔点162℃。主要用作氟橡胶交联剂。

(2) 4,4'-[三氟-1-(三氟甲基)亚乙基]二苯酐 [1107-00-2] 由六氟丙酮与邻二甲苯缩合再氧化而得，溶点252～253℃，用于制备高性能聚酰亚胺[8.32]。

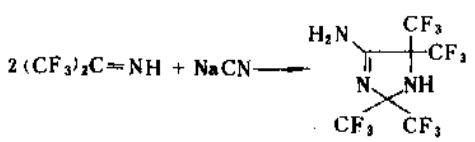


(3) 六氟丙酮与苯和丙烯缩合的二醇衍生物　其混合物与环氧氯丙烷反应得到，含氟量高达51%的多元醇，经异氰酸酯交联固化，是一种耐腐蚀的舰船壳体涂料[8.33]。



(4) 2,2-双(三氟甲基)-4,5-二氟-1,3-二氧杂环戊烯  可与四氟乙烯共聚。这种新型非结晶可溶性氟塑料(Teflon AF，杜邦公司)具有低的折射率(1.29～1.31)和低的介电常数(1.89～1.93)，良好的透光性(200nm～8.3μm，>95%)，以及一般氟塑料的优异性能。可用作光缆包皮涂层和大规模集成电路元件的绝缘包封材料[8.34]。

(5) Midaflur　一种含氟氨基咪唑啉，全名为2,5-二氢-2,2,5,5-四(三氟甲基)-1-氢-咪唑-4-胺[23757-42-8]，白色晶体，熔点159.7～160.4℃，临床用作止痛剂和肌肉松弛剂，由六氟丙酮亚胺与氰化钠反应制得[8.35]：



8.2. 其它含氟丙酮

其它含氟丙酮是指部分氟化的丙酮和氟氯丙酮。

(1) 1,1,1-三氟-2-丙酮　CF_3COCH_3 [421-50-1]，沸点21.5～22.5℃，由三氟乙酸与CH_3MgI作用[8.36]或由三氟乙酰乙酸乙酯经酸性水解[8.37]制得。其芳香腙类衍生物具有杀灭线虫和螨的功效[8.38]。

(2) 1,1,3,3-四氟-2-丙酮　CF_2HCOCF_2H [360-52-1]，沸点58℃，由CHF_2COCF_2COOEt经酸性水解[8.37]制得，是合成吸入型麻醉剂的中间体[8.39]。

六氟丙酮与HF作用制造六氟丙酮时，如果氟化不完全，则得到一系列氟氯丙酮[8.27]，经分离鉴定，各别化合物的沸点列于表30。

(3) 一氯五氟丙酮和均-二氯四氟丙酮　曾由Allied Chemical公司生产，商品名称分别为5FK和4FK，其化学性质很似六氟丙酮，可形成稳定的水合物，例如$CClF_2COCF_3 \cdot 3H_2O$，沸点105℃，$CClF_2COCClF_2 \cdot 2H_2O$，沸点106℃，也可作为极性聚合物的溶剂。

氟氯丙酮及其一些衍生物具有除莠和杀真菌效

用[8.40]，此外还可作为特种聚碳酸酯和麻醉剂合成的中间体[8.41]。

表 30　氟氯丙酮的沸点

化合物名称	结构式	CAS 登录号	沸点，℃ (101.3 kPa)
六氯丙酮	CCl_3COCCl_3	[116-16-5]	203.6
五氯一氟丙酮	CCl_3COCCl_2F	[2378-08-7]	163.7
均-四氯二氟丙酮	$CCl_2FCOCCl_2F$	[79-51-6]	123.9
1,1,3-三氯-1,3,3-三氟丙酮	$CCl_2FCOCClF_2$	[79-52-7]	84.5
均-二氯四氟丙酮	$CClF_2COCClF_2$	[127-21-9]	45.2
一氯五氟丙酮	$CClF_2COCF_3$	[79-53-8]	7.8
六氟丙酮	CF_3COCF_3	[684-16-2]	−27.4

8.3.　氟氯乙醛

氟氯乙醛的化学性质与氟氯丙酮相似，各别化合物的沸点列于表 31。

表 31　氟氯乙醛的沸点

化合物名称	结构式	CAS 登录号	沸点，℃ (101.3kPa)
三氯乙醛	CCl_3CHO	[75-87-6]	97.8
二氯一氟乙醛	CCl_2FCHO	[6034-44-6]	56
一氯二氟乙醛	$CClF_2CHO$	[811-96-1]	17.8
三氟乙醛	CF_3CHO	[75-90-1]	−18～−19 (99.7kPa)

二氯一氟乙醛和一氯二氟乙醛可由相应的氟氯乙酸甲酯用锂铝氢还原制取[8.42]。

三氟乙醛在常温常压下是无色气体，与水作用形成稳定的固体水合物 $CF_3CH(OH)_2$ [421-53-4] 熔点 69～70℃，与醇作用生成稳定的半缩醛，例如 $CF_3CH(OH)OCH_3$ [431-46-9]，沸点 96～96.5℃；$CF_3CH(OH)OC_2H_5$ [433-27-2]，沸点 104～105℃ (99.3kPa)，和六氟丙酮的不同之处是这些半缩醛在离子型或自由基型引发下很容易均聚[8.42]。

三氟乙醛的实验室合成方法有多种，包括三氟乙酸和酯、三氟乙酐或三氟乙酰氯的还原反应，产率为 26～78%[8.43]。工业规模的生产方法是将三氯乙醛在铬催化剂存在下与无水 HF 作用[8.27]，得到复合物 $CF_3CHO \cdot HF$，沸点 38℃ (133.3kPa)，再用氟化钠处理去 HF。

另一种生产方法是制成三氟乙醛的半缩醛 (Hoechst 公司)[8.44]，将气相氟化所得的 $CF_3CHO \cdot HF$ 用四烷氧基硅或 $SiCl_4$-醇处理即可：

$$CCl_3CHO \xrightarrow[\text{催化剂}]{HF} CF_3CHO \cdot HF \xrightarrow{(RO)_4Si} CF_3CH(OH)OR$$

$R = CH_3$ 或 C_2H_5

这样在生产中不必分离或接触游离的醛，半缩醛直接作为商品供应市场。需用时只要与多聚磷酸共热至 150～180℃就可释出纯的三氟乙醛。

三氟乙醛肟和腙具有杀虫和杀真菌功效[8.38,8.45]。甲醇半缩醛是合成氟醚麻醉剂 $CF_3CHClOCHF_2$ 和 $CF_3CHFOCHClF$ 的原料[8.68]。

8.4.　含氟 1,3-二酮[8.46]

8.4.1.　性　质

含氟 1,3-二酮的通式为 R_FCOCH_2COR (R＝烷基或含氟烷基)，在其二个羰基之间的亚甲基与不含氟的 1,3-二酮相比显示更强的酸性。例如：

$CH_3COCH_2COCH_3$　　$pK_a = 8.9$

$CF_3COCH_2COCH_3$　　$pK_a = 6.7$

$CF_3COCH_2COCF_3$　　$pK_a = 4.6$

戊二酮中烯醇含量约占 80%，而含氟的同类物中烯醇量高达 92～100%。烯醇上的质子很易被金属或金属盐取代，形成配合物。根据这一特性，含氟 1,3-二酮化合物在金属的色谱分析、激光技术、核磁共振光谱技术和湿法冶金工艺方面有许多应用。

含氟 1,3-二酮与水作用形成水合物，与短链的醇可形成半缩酮。

工业上较为重要的含氟 1,3-二酮列于表 32。

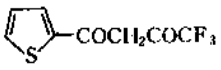
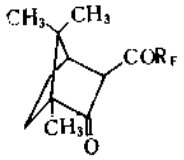
8.4.2.　生产方法

含氟 1,3-二酮的合成普遍采用 Claisen 缩合反应，由含氟羧酸酯在有强碱存在下与酮缩合制得，产率为 45～87%[8.47]，例如：

$$CF_3COOC_2H_5 + CH_3COCH_3 \xrightarrow{OH^-} CF_3COCH_2COCH_3 + C_2H_5OH$$

二酮的纯化可通过与金属螯合方法，如制成铜螯合物，再经 H_2S 作用，重新分离出纯度很高的产物。

表 32　含氟 1,3 二酮

名　称	分 子 式	CAS 登录号	沸点,℃(kPa)
1,1,1-三氟-2,4-戊二酮	$CF_3COCH_2COCH_3$	[367-57-7]	105～107(101.3)
1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二酮	$CF_3COCH_2COCF_3$	[1522-22-1]	70～71(101.3)
1,1,1-三氟-5,5-二甲基-2,4-己二酮	$CF_3COCH_2COC(CH_3)_3$	[22767-90-4]	138～141(101.3)
1,1,1,2,2,3,3-七氟-7,7-二甲基-4,6-辛二酮	$CF_3CF_2CF_2COCH_2COC(CH_3)_3$	[17587-22-3]	46～47(0.67)
4,4,4-三氟-1-苯基-1,3-丁二酮	$C_6H_5COCH_2COCF_3$	[326-06-7]	224(101.3)①
4,4,4-三氟-1-(2-噻吩基)-1,3-丁二酮		[326-91-0]	96～98(1.07)②
3-(三氟乙酰)-樟脑	 $R_F=CF_3$	[51800-98-7]	100～101(2.13)
3-(七氟丁酰)-樟脑	$R_F=C_3F_7$	[51800-99-8]	60～70(0.03)

① 熔点 38～40℃。

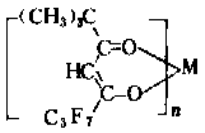
② 熔点 42～43℃。

8.4.3.　应　用

有些含氟 1,3-二酮，如 R_FCOCH_2COR（其中 $R_F=CF_3$，n-C_3F_7；$R=t$-C_4H_9，CF_3）可形成具有挥发性而又耐热耐水解的金属配合物，因此可应用于气相或液相色谱对这些金属进行分析。特别是 1,1,1,2,2,3,3-七氟-7,7-二甲基-4,6-辛二酮还被广泛用作萃取剂，可在各种酸度下从水溶液中提取金属离子[8.48]。

4,4,4-三氟-1-(2-噻吩基)-1,3-丁二酮适用于铀和其它放射性元素的分析，而 4,4,4-三氟-1-苯基-1,3-丁二酮与稀土金属元素形成的络合物有可能用作激光材料。

具有顺磁性的七氟-7,7-二甲基-4,6-辛二酮-镧系元素络合物在核磁共振光谱分析中用作位移试剂，可简化对复杂谱图的解析，如：

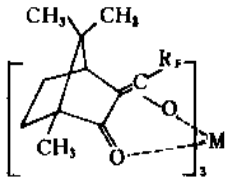


M=Ag；n=1

M=Dy,Eu,Gd,Ho,Pr,Yb；n=3

其中最常用的是铕（Eu）的配合物[8.49]。

具有光学活性的 3-(三氟乙酰)-(+)-或-(−)-樟脑和 3-(七氟丁酰)-(+)-或-(−)-樟脑衍生物则是手性位移试剂，在核磁共振光谱分析溶液中对映异构体的纯度方面甚为有用[8.49]。



$R_F=CF_3$，n-C_3F_7

M=Eu，Pr，Yb

9.　含氟羧酸

9.1.　含氟乙酸

含氟乙酸包括氟乙酸 CFH_2COOH [144-49-0]、二氟乙酸 CF_2HCOOH [381-73-7] 和三氟乙酸 CF_3COOH [76-05-01]，均为具有类似醋酸刺激气味的无色液体，其酸性随氟原子取代增加而增强，可从 pK_a 值变化看出[9.1]：

CH_3COOH	4.74
CFH_2COOH	2.66
CF_2HCOOH	1.24
CF_3COOH	0.23

三种含氟乙酸的物理性质数据列于表 33。

表 33 含氟乙酸的物理特性数据

化合物	熔点 ℃	沸点 ℃	密度 (20℃) g/cm³	n_D^{20}	汽化热 kJ/mol
氟乙酸	33	165			83.89
二氟乙酸	35	134	1.539	1.3428	67.82
三氟乙酸	−15.6	72.4	1.489	1.2850	33.26

含氟乙酸有着典型的羧酸特征，能形成盐、酯、酐、酰卤和酰胺等衍生物。

9.1.1. 氟乙酸

氟乙酸早在上世纪末已被制得[9.2]，直到半个世纪以后才认识到氟乙酸及其衍生物对人和动物的高毒性[9.3]，并在数十种有毒植物中发现了它的存在[9.4]。实验室中氟乙酸可由其商品钠盐与硫酸共热并蒸馏制取。

工业上只有氟乙酸钠和氟乙酰胺作为杀鼠剂曾发展成商品生产，但由于对人畜危害性大，目前已停止使用。

(1) 氟乙酸衍生物 氟乙酸钠 CFH_2COONa [62-74-8]，商品通用代号 1080，为易吸潮的白色固体，熔点 200～202℃，高于熔点温度即分解。25℃时在 100g 溶剂中能溶解的克数为：水，111；甲醇，5；乙醇，1.4；丙酮，0.04；四氯化碳，0.004。

氟乙酸钠的工业生产方法是先将氟乙酸乙酯与干燥的无水氟化钾在一搅拌良好的反应炉中加热至 200℃，约 11h 后，蒸出所生成的氟乙酸乙酯，直接导至氢氧化钠甲醇溶液中，析出的氟乙酸钠固体经离心分离和真空干燥即得成品[9.5]。

氟乙酰胺 CFH_2CONH_2 [640-19-7]，商品通用代号 1081，水溶性白色固体，熔点 108℃。生产方法是将氟乙酸酯与氨气在 0℃～室温条件下反应，产率 80～100%，也可使用浓氨水，但产品干燥较为困难。另一方法是以氟乙酰胺和无水氟化钾为原料，在聚乙二醇溶剂中回流，产率 90～95%[9.6]。

氟乙酸酯可由相应的卤代乙酸酯与无水氟化钾混合物在一旋转的压力釜中在 200～220℃加热 4～4.5h 制取，产率 40～60%[9.6]，也有报道高达 75～90%[9.7]。各种酯的物性数据如下：

氟乙酸酯	熔点，℃	沸点，℃	折射率 n_D^{20}	密度 d_4^{20}
甲酯	−32	104.5～105.5	1.3679	1.1744
乙酯		117～118		
正丙酯		135～137		
异丙酯		148.5		

其中氟乙酸甲酯 (MFA) 作为典型衍生物，对其毒性曾作过详尽研究[9.8]。

(2) 氟乙酸及其衍生物的毒性 氟乙酸钠曾被认为是最有效的杀鼠剂，由于无异味和气味，鼠类很易上钩，也不会产生抗药性。但对人和家畜同样是危险的，因此使用时需特别小心。中毒的死鼠应及时清除以防猫类误食后中毒。有的国家现已停止使用这一杀鼠剂。氟乙酰胺的作用和注意事项与氟乙酸钠类似，唯适口性略好[9.9]。

氟乙酸及其衍生物（包括盐、酯、酰胺和醇）的高毒性主要由于在动物机体中这些物质都转化为 CFH_2COO^- 离子，而氟原子仅比氢原子略大，因此被“误认”为 CH_3COO^- 而参与细胞的三羧酸循环，并被转化成氟代柠檬酸，抑制了柠檬酸脱水酶的作用，使柠檬酸在体内不断积累，导致产生能量的循环中断[9.10]。这一“中毒”过程至少需要 1h，随后出现典型的中毒症状是心室颤动或痉挛。氟乙酸盐对各种动物的半数致死剂量 (LD_{50}) 变化幅度较大，狗为 0.06 (mg/kg 体重)；猫 0.2；羊、兔 0.4；大鼠 5；小鼠 7；癞蛤蟆 400[9.11]。对人的致死剂量估计为 5mg/kg 体重[9.12]。解毒剂有甘油单乙酸酯，乙酸胺及其它乙酸根给体，但只是在氟代柠檬酸尚未被机体大量合成出来之前服用才有效。

氟乙酸甲酯的气味非常淡弱，动物吸入后不到一小时内无明显症状，但随之出现痉挛，通常几小时后即死亡。兔和小白鼠 10min 吸入的 LC_{50} 约为 0.1mg/L。

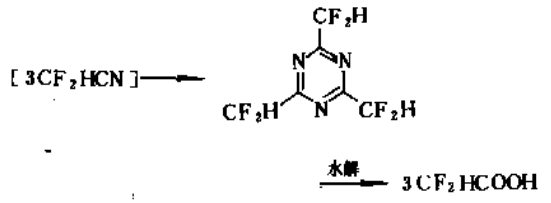
值得注意的是氟代乙酸的毒性与其结构有着密切关系。乙酸系列中二氟乙酸和三氟乙酸及其酯类，尽管氟的取代度增大，却是无毒的。而 ω-氟代羧酸系列，$F(CH_2)_nCOOH$，及其相应的酯，如果 n 为奇数，由于在体内代谢 (β-氧化降解)，最终产生 CFH_2COO^-，因此都是有毒的。而 n 为偶数的 ω-氟代羧酸及其衍生物均不显示毒性[9.10]。例如：

FCH_2COOH(R)	毒	$F(CH_2)_5COOH$(R)	毒
$F(CH_2)_2COOH$(R)	无毒	$F(CH_2)_7COOH$(R)	毒
$F(CH_2)_3COOH$(R)	毒	$F(CH_2)_{10}COOH$(R)	无毒
$F(CH_2)_4COOH$(R)	无毒		

9.1.2. 二氟乙酸

二氟乙酸由于酸性较强，可以作为某些环化[9.13]、氧化[9.14]及卤化[9.15]反应的催化剂，市场上以试剂形式供研究使用。其生产方法可从四氟乙烯与氨反应开始，先形成 2,4,6-三 (二氟甲基)-均三嗪，随后水解而得，总产率 80%[9.16]：

$$CF_2=CF_2 \xrightarrow{NH_3} [HCF_2CF_2NH_2] \xrightarrow[-2NH_4F]{2NH_3} [CF_2HCN]$$

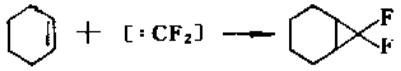


四氟乙烯或三氟氯乙烯与二乙胺反应，通过 $CF_2HCON(C_2H_5)_2$，再经水解也可得二氟乙酸[9.17]；另一种方法是 $CF_2HCH{=}CCl_2$ 用碱性高锰酸钾氧化，一步制得二氟乙酸，产率 86%[9.18]。

二氟乙酸的红外光谱和核磁共振谱分别见于文献[9.19]和[9.20]。其甲酯和乙酯沸点分别为 85.2℃和 99.2℃。二氟乙酸可被光氯化生成二氟氯乙酸，$CF_2ClCOOH$，沸点 121.5℃；在铁存在下溴化生成二氟溴乙酸，$CF_2BrCOOH$，沸点 145～60℃[9.21]。

二氟氯乙酸的钠盐是提供二氟卡宾 [$:CF_2$] 来源之一，例如将其与环己烯一起回流，即生成卡宾的加成产物[9.22]。

$$CF_2ClCOO^- \xrightarrow{\triangle} CO_2 + [CF_2Cl^-] \longrightarrow [:CF_2] + Cl^-$$



9.1.3. 三氟乙酸

三氟乙酸（trifluoroacetic acid，简称 TFA）及其衍生物，包括酐、酯、过酸等在有机化学和生物化学中是非常有用的试剂，因此在含氟羧酸类化合物中占有较重要的地位。对其理化性质和生产方法研究要比前二种含氟乙酸深入得多。工业上也有一定的生产规模并提供高纯度的商品。

(1) 性质　三氟乙酸是无色易吸潮的液体，其物理特性数据除表 33 所列外，还可提到的有：粘度（25℃时）0.813mPa·s；表面张力（25℃）13.44mN/m；介电常数（25℃）42.1；电导率（25℃）2600S/cm；与水（20.6%H_2O）共沸体系的沸点（℃）105.5；生成热（kJ/mol 液体）−1060±2。

水、氟碳化合物及大多数有机溶剂如甲醇、丙酮、乙醚、四氯化碳、己烷、苯等与三氟乙酸互溶，而多于六个碳原子的烷烃及二硫化碳在 TFA 中溶解度很小。特别要提到的是蛋白质和聚酯类高分子物在 TFA 中能很好地溶解。

三氟乙酸及其衍生物的红外光谱图和核磁共振谱图见于文献[9.23]。

三氟乙酸的 CF_3 基团对大部分化学试剂十分稳定，象 $LiAlH_4$ 这样的强还原剂只能将它还原成三氟乙醛或三氟乙醇，而 CF_3 基团保持不变；一般的氧化剂不能与它反应，只有高锰酸钾这类强氧化剂可使其缓慢分解[9.24]；此外 TFA 与 25%NaOH 水溶液回流也会转化成草酸盐和氟离子[9.25]。

三氟乙酸本身在 250℃以下很稳定，而它的钠盐在 205℃即分解生成 CF_3COF，NaF 和 CO 等[9.25]。三氟乙酸银盐与碘共热至 100℃生成高产率的三氟碘甲烷[9.26]（Hunsdiecker 反应）：

$$CF_3COOAg + I_2 \xrightarrow{100℃} CF_3I\ (>90\%) + CO_2 + AgI$$

这一合成反应为后来开展全氟烷基碘化物的化学研究提供了方便。

三氟乙酸与五氧化二磷共热脱水生成三氟乙酐 $(CF_3CO)_2O$，[407-25-0]，沸点 40℃[9.27]。将酸酐、钠盐和醇的混合物温和回流是制备三氟乙酸酯最好的方法，有时反应可在室温下自发进行。TFA 的甲酯 [431-47-0] 和乙酯 [383-63-1]，沸点分别为 43～43.5℃和 60.5℃，这些酯由于强电负性的 CF_3 基团影响很容易水解[9.28]。

将三氟乙酸或酐在 0℃下缓慢地滴至 90%浓度的过氧化氢-二氯甲烷悬浮液中即可制成三氟过乙酸溶液[9.29]：

$$(CF_3CO)_2O + H_2O_2 \xrightarrow[0℃]{CH_2Cl_2} CF_3COOH + CF_3COOOH$$

不需分离即可直接投入应用。

当然，三氟乙酸的最重要的化学特性是由于 CF_3 基团强吸电子性，通过诱导效应使其成为强酸，在水中三氟乙酸几乎完全是离解的。三氟乙酸又是一非常强的质子给体。

(2) 生产方法　三氟乙酸首先由 Swarts 于 1922 年以铬酸氧化间三氟甲基苯胺制得[9.25]，以后又有多种合成方法的报道[9.30]。工业生产主要采用 Simons 电解氟化法[2.0,9.31]（见 2.1.3. 节）。美国 3M 公司进行早期的工业开发[9.32]，以乙酐或乙酰卤为原料，其中以乙酰氟更为理想[9.33]，经电解氟化后生成的气态三氟乙酰氟由电槽上部流向吸收塔，产率为 75～85%，最高可达 90%以上。提纯方法通常是将酰氟以碱水解成盐，然后再用硫酸酸化并蒸出三氟乙酸产品。

$$CH_3COF \xrightarrow[e]{HF} CF_3COF \xrightarrow{NaOH} CF_3COONa \xrightarrow{H_2SO_4} CF_3COOH$$

近年来电解氟化方法有了相当多的改进[9.34]，一些公司都拥有自己的专利技术[9.35]，如 Phillips 石油公司的方法除三氟乙酰氟外，还同时生产一氟和二氟乙酰氟。

此外，德国 Kali Chemie 公司采用 CFC-113 为原料，先用路易酸试剂，如 $AlCl_3$，将其重排成 CF_3CCl_3，再经 SO_3 处理，可得 CF_3COCl[9.36]；还有从 CF_3Br 出发，在金属催化剂作用下与 CO_2 反应等[9.37]。

三氟乙酸虽然没有象氟乙酸那样严重的毒性问题，但由于强酸性，三氟乙酸蒸气对机体组织有刺激作用，皮肤直接接触酸液会引起严重灼伤。动物试验（鼠）的口服 LD_{50}剂量为200mg/kg体重[9.38]。使用时要有良好通风并穿戴防护服。

三氟乙酸可用玻璃容器或衬聚乙烯的铁桶包装储存。不能采用易受腐蚀的橡胶、软木或普通金属材料。商品试剂的规格如下：

纯度	>99.5%
水分	<0.4%
氯离子	<0.05%
氟离子	<0.005%
硫酸根	<0.001%

常见的三氟乙酸衍生物（酐、酯、过酸等）的合成方法可参见前文及有关文献。

（3）应用 三氟乙酸除了在合成化学中作为引入CF_3结构（如通过转化为CF_3I）的基本原料外，它还被用作催化剂和溶剂。由于其低的亲核性和CF_3基的化学惰性，三氟乙酸是氟化[9.39]、硝化[9.40]及卤化反应[9.41]的优良溶剂，并用来进行溶剂解（solvolysis）方面的基础研究[9.42]。以三氟乙酸作催化剂对许多反应有利，如芳族化合物的烷基化[9.43]、酰基化[9.44]、烯烃的聚合和调聚反应[9.45]以及由肟转化为酰胺的贝克曼重排[4.46]等。

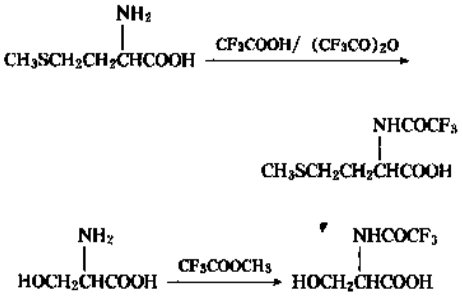
三氟乙酐被广泛用于促进酯化反应的进行。将三氟乙酐加至弱的含氧酸中，形成一混合酐并随之在同时生成的三氟乙酸中离解出具有强酰化能力的酰基阳离子，例如：

$$(CF_3CO)_2O+CH_3COOH \longrightarrow CF_3COOH+CF_3CO\cdot O\cdot COCH_3$$

$$CF_3CO\cdot O\cdot COCH_3 \overset{CF_3COOH}{\rightleftharpoons} CF_3COO^-+CH_3CO^+$$

简单酸和醇的酯化反应可就此很快地自发进行；活性较低的酸和羟基化合物则需要微热才使反应完善。采用这一酯化技术的羟基化合物有伯醇、仲醇、叔醇、多氟醇、多元醇，硝基醇、苯酚和苯硫酚，所用的酸包括羧酸、硫酸、磷酸和硝酸。由于反应条件温和，因此这一方法对于酸性敏感的化合物的酯化有着特别重要的意义，尤其是碳水化合物化学的研究[9.47]。

三氟乙酰基（CF_3CO—）被认为是羟基和氨基的优良保护基团，由于酰化反应可在温和条件下甚至在室温下就可完成，而生成后的酯或酰胺又很容易在室温下以水或甲醇处理而使三氟乙酰基离去，这在碳水化合物和核酸化学研究以及多肽合成方面有着非常重要的应用[9.47]。常用的酰化试剂是三氟乙酸或其钠盐与三氟乙酐的混合物，也可采用酯交换方法。例如：



三氟乙酸钠盐和钾盐用作含氟药物、农药和染料合成的中间体。例如[9.48]：

$$Ph-I+CF_3COONa \xrightarrow{CuI} Ph-CF_3+NaI+CO_2$$

Ph＝苯基、吡啶基、喹啉基

三氟过乙酸是一非常强的氧化剂和羟基化试剂，反应条件温和而产率很好，例如将*N*-亚硝胺氧化为硝基胺（$R_2N\cdot NO \longrightarrow R_2N\cdot NO_2$）[9.49]；苯胺氧化为硝基苯[9.50]；酮转化为酯（$RCOR' \longrightarrow RCOOR'$）[9.51]以及烯烃双键氧化成环氧化物或1，2-二醇[9.52]。其效果比采用碳氢型过氧酸或其它试剂好，只是价格较贵。

9.2. 含氟高级脂肪酸

有工业生产和应用价值的含氟高级脂肪酸主要是全氟直链羧酸，$C_nF_{2n+1}COOH$，特别是$n=7\sim10$的全氟羧酸及其衍生物具有很高的表面活性，在非常低的浓度下就可使水或有机液体的表面张力明显下降，另外这类物质的全氟链结构提供良好的耐热和化学稳定性，因此在一般有机表面活性剂不能胜任的情况下，就应考虑采用含氟的表面活性物质。

一些由四氟乙烯或六氟丙烯氧化物经调聚反应制得的含有醚键的全氟羧酸，$F\text{-}(CFCF_2O)_n\text{-}CFCOOH$（R＝F或$CF_3$），也有着相似的特性和用途。

9.2.1. 性 质

一些直链全氟羧酸的沸点、密度和折射率列于表34。

全氟羧酸的沸点比相应的碳氢羧酸约低50℃，少于八个碳的全氟羧酸在室温下为液体，全氟辛酸（C_8）熔点为53℃。由于氟原子的强电负性和诱导效应，这类酸均属强酸性，在水中完全离解。与大部分全氟碳化合物一样，羧酸中的全氟烷基很稳定，在强碱处理下不会失去氟原子，在水溶液中与一般的还原剂及氧化剂没有反应。

碳链较长的全氟羧酸及其盐类的一个重要物理性能是高的表面活性[9.53]。例如低浓度的全氟辛酸盐可使水的表面张力降至18mN/cm以下[9.54]（见图7）。

表 34　全氟羧酸的物理特性数据

名　称	分子式	CAS登录号	沸点,℃	密度（20℃），g/mL	折射率 n_D^{20}
三氟乙酸	CF_3COOH	[76-05-01]	72.4	1.489	1.2850
全氟丙酸	C_2F_5COOH	[422-64-0]	96	1.561	1.2838
全氟丁酸	C_3F_7COOH	[375-22-4]	120	1.651	1.3032
全氟戊酸	C_4F_9COOH	[2706-90-3]	130		
全氟己酸	$C_5F_{11}COOH$	[307-24-4]	157	1.762	
全氟庚酸	$C_6F_{13}COOH$	[375-85-9]	175	1.792	1.3060
全氟辛酸	$C_7F_{15}COOH$	[335-67 1]	189		
全氟壬酸	$C_8F_{17}COOH$	[375-95-1]	110（2.1kPa）		
全氟癸酸	$C_9F_{19}COOH$	[335-76-2]	121（2.0kPa）		
全氟十一酸	$C_{10}F_{21}COOH$	[2058-94-8]	245		
全氟十二酸	$C_{11}F_{23}COOH$	[307-55-1]	270		

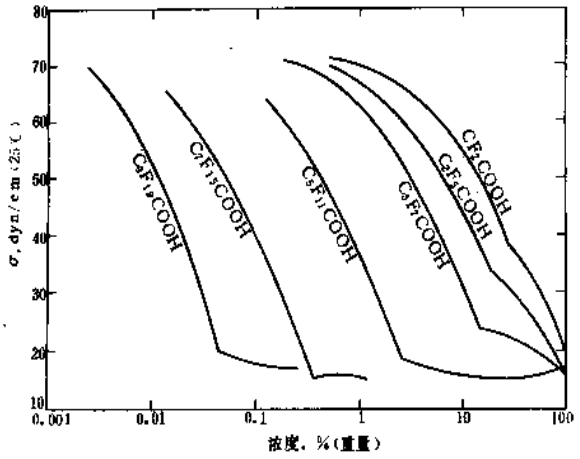


图 7　全氟羧酸同系物水溶液的表面张力

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

全氟羧酸具有典型羧酸的化学性质：与伯醇、仲醇结合生成酯，在P_2O_5中蒸馏可得酸酐，也可用标准方法制备相应的酰卤等。文献［9.55］曾以全氟丁酸为典型用图解方式列举出各种化学反应。全氟羧酸的碱金属盐在空气中易吸潮，几乎都溶于水，而且在有机溶剂中的溶解度也比普通的羧酸盐大。干燥的钠盐受热可脱羧裂解生成全氟烯烃，如有水汽存在则生成氟烷的一氢化物，例如[9.55]：

$$C_3F_7COONa \begin{cases} \xrightarrow{200\sim250℃} CF_3CF=CF_2\ (97\%) \\ \xrightarrow[H_2O,\ \triangle]{} CF_3CF_2CF_2H\ (97\%) \end{cases}$$

9.2.2.　生产方法

工业上首先采用的是Simons电解氟化法[2.9.9.31]（见2.1.3节），以相应的碳氢酰氯或酰氟为原料，先转化为全氟酰氟，再经水解、蒸馏即得全氟羧酸：

$$C_nH_{2n+1}COF \xrightarrow{HF/e} C_nF_{2n+1}COF \xrightarrow{H_2O} C_nF_{2n+1}COOH$$

电解过程中由于部分碳-碳键断裂而生成较低级的全氟羧酸，还有因脱羧或重排转化为全氟烷和全氟环醚等副产物，因此主产物的产率一般并不太高，而且随着碳链长度增加，羧酸产率逐一下降。例如全氟丁酸产率约为36%，全氟辛酸就只有20%左右。幸而所用原料成本不高，高达40%的环醚等副产物也是非常有用的产品（见6.1节），所以在经济上还能接受。美国3M公司用电解氟化法制造各种全氟羧酸有着悠久的历史，并对产品的综合利用和开发取得很大的成功。

全氟羧酸的第二种工业生产方法是通过全氟烷基碘化物与四氟乙烯的调聚反应[3.34]（见3.4.1.）。美国杜邦公司首先实现工业化的生产技术[9.56]是先将C_2F_4与IF_5和I_2一起反应得到全氟碘乙烷：

$$5C_2F_4+IF_5+2I_2 \longrightarrow 5C_2F_5I$$

然后以此为调聚剂与四氟乙烯反应：

$$C_2F_5I+nC_2F_4 \longrightarrow C_2F_5(CF_2CF_2)_nI \quad n=2\sim6$$

以上反应均需在升温和压力下进行，但要避免过热导致反应失控等情况。调聚产物的分布很宽，n为2～6，而只有$n=2$，3，4的有用，这可用调节两种原料的比例来控制，达到低转化而$n=2\sim4$收率较高为目的，以免过多地转化成$n=5$或6的高沸点物。低沸点产物可再投入反应循环。

全氟烷基碘化物以发烟硫酸、三氧化硫或氯磺酸处理[9.57]即可得碳原子数与原料相同的全氟羧酸，例如全氟辛酸可从$n=3$的调聚物制取：

$$C_2F_5(CF_2CF_2)_3I \xrightarrow{H_2SO_4\cdot SO_3} C_7F_{15}COOH$$

以雕白粉($HOCH_2SO_2Na$)-碳酸氢钠在含水的极性溶剂中处理碘化物[9.58]也可得到全氟羧酸。

另一种生产方法是将碘化物与乙烯加成[5.53]，随后脱碘化氢，再用重铬酸盐[9.59]或臭氧[9.60]氧化：

$$C_nF_{2n+1}I \xrightarrow{CH_2CH_2} C_nF_{2n+1}CH_2CH_2I \xrightarrow{-HI}$$
$$C_nF_{2n+1}CH=CH_2 \xrightarrow{[O]} C_nF_{2n+1}COOH$$

其特点是所生成的全氟羧酸碳原子数比碘化物增加一个。

调聚方法生产全氟羧酸，各步反应产率都很好，但也要考虑各个调聚物的综合利用和碘的回收问题。

除杜邦公司外，其它生产四氟乙烯的公司也先后申请有关碘化物调聚的专利[9.61]，还有采用六氟丙烯[9.62]或六氟丙酮[9.63]为起始原料合成碘化物的，这样调聚得到的长链碘化物，其另一端分别是全氟异丙基或异丙氧基的结构：

$$(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_nI \quad , \quad (CF_3)_2CF{-}O{-}(CF_2CF_2)_nI$$

另一类全氟型长链羧酸的生产是基于全氟环氧丙烷在碱金属氟化物（CsF 和 KF）催化下的齐聚反应，生成如下结构的长链酰氟（见 6.2）：

$$CF_3CF_2CF_2O\text{-}(CFCF_2O)_n\text{-}CFCFO$$
$$\qquad\qquad\quad CF_3 \qquad\quad CF_3$$

经水解、中和或酯化反应则得到相应的羧酸、盐或酯。这种含有醚键的全氟羧酸（$n=1$，2）也有很好的化学稳定性，它的盐类是很好的表面活性剂。

还有一类是 ω-位一氢取代含氟长链羧酸，由四氟乙烯或三氟氯乙烯的甲醇调聚物经氧化制得（见 5.3.）：

$$H(CF_2CF)_nCOOH \qquad X=F^{[5.18]}或\ Cl^{[9.64]}$$
$$\qquad\quad X$$

其中 $n=1$ 的四氟丙酸钠盐，HCF_2CF_2COONa [22898-01-7] 是用于甘蔗田的除草剂，商品名 Tetrapion（见除草剂）。$n=3$ 和 4 的四氟乙烯调聚酸盐在含氟烯烃乳液聚合中可用作乳化剂。

全氟长链羧酸及其衍生物的主要应用将在含氟表面活性剂（11.）中加以论述。

9.3. 全氟二元羧酸

一些全氟二元羧酸的物性数据列于表 35。

全氟-α，ω-二元羧酸 $HOOC(CF_2)_nCOOH$ 的合成方法主要有三种。

（1）多氟环烯烃的氧化[9.65]

$$(CF_2)_n \begin{matrix} CX \\ \| \\ CX \end{matrix} \xrightarrow{KMnO_4} (CF_2)_n \begin{matrix} COOH \\ \diagdown \\ \diagup \\ COOH \end{matrix} \qquad (83\sim90\%)$$

$n=2$，3，4　X=F 或 Cl

（2）电解氟化[9.66]

$$CH_2(CO_2CH_3)_2 \xrightarrow{HF/e} CF_2(COF)_2 \quad (12\%)$$
$$(CH_2CO_2CH_3)_2 \xrightarrow{HF/e} (CF_2COF)_2 \quad (15\%)$$
$$(CH_2)_8(COCl)_2 \xrightarrow{HF/e} (CF_2)_8(COF)_2 \quad (11\%)$$
$$O(CH_2CH_2COF)_2 \xrightarrow{HF/e} O(CF_2CF_2COF)_2 + CF_2(COF)_2$$
$$(4\%) \qquad (35\%)$$

所生成的二元酰氟经水解后即得二元酸。

（3）α，ω-二碘（四氟乙烯）调聚物以发烟硫酸氧化并水解[9.67]

$$I(CF_2CF_2)_nI \xrightarrow{H_2SO_4\cdot SO_3} (CF_2CF_2)_{n-1} \begin{matrix} COOH \\ \diagdown \\ \diagup \\ COOH \end{matrix}$$

$n=2$，3，4

$n=2$ 的二碘化物可转化为一端是酰氟的全氟羧酸酯，$FOCCF_2CF_2CO_2CH_3$，与六氟环氧丙烷加成后再经裂解得到一端含烯醚结构的全氟羧酸酯，$F_2C=CFOCF_2CF_2CF_2CO_2CH_3$，用作合成全氟羧酸型离子交换膜的共聚单体（见 6.3.）。一些全氟二元羧酸的特性数据列于表 35。

全氟二元羧酸及其衍生物曾有试剂规模的小批量生产，主要是作为双功能基团的含氟中间体合成缩聚聚合物，例如含氟聚氨酯[9.68]。含氟二异氰酸酯可由二酰氯开始：

$$ClC(CF_2)_3CCl \xrightarrow{NaN_3} N_3C(CF_2)_3CN_3 \xrightarrow{\triangle}$$
$$\quad O \qquad O \qquad\qquad O \qquad O$$
$$OCN(CF_2)_3NCO$$

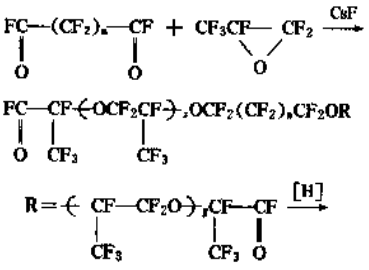
含氟二元醇由二元羧酸的酯还原制得：

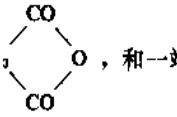
$$ROC(CF_2)_3COR \xrightarrow{LiAlH_4} HOCH_2(CF_2)_3CH_2OH$$
$$\quad O \qquad O$$

表 35　全氟二元羧酸的特性数据

名　称	分子式	CAS 登录号	熔点，℃	沸点，℃(kPa)
全氟丙二酸	$CF_2(COOH)_2$	[1514-85-5]	117～118	
全氟丁二酸	$(CF_2)_2(COOH)_2$	[377-35-8]	86～87	150(2.0)
全氟戊二酸	$(CF_2)_2(COOH)_2$	[376-73-8]	88	134～138(0.4)
全氟己二酸	$(CF_2)_4(COOH)_2$	[336-08-3]	132～134	138(0.5)
全氟辛二酸	$(CF_2)_6(COOH)_2$	[678-45-5]	154～158	

二元酰氟与全氟环氧丙烷的加成物再经还原则成为两端带有羟基的含氟聚醚型预聚物：



此外，环状酸酐，  ，和一端是氟基的酰氟，$NC(CF_2)_3COCl$，可用作含氟三嗪弹性体的交联剂[9.69]。

10.　含氟烷磺酸

在诸多类型的含硫有机氟化合物[10.1]中含氟烷磺酸 R_fSO_3H 及其衍生物最为人们所注意。简单的全氟烷磺酸是迄今为止所知的最强的酸，在合成化学中有着广泛的应用。高级的全氟烷磺酸及其衍生物具有高的表面活性，和全氟长链羧酸一起成为含氟表面活性剂工业的基础物质。

10.1.　三氟甲烷磺酸

三氟甲烷磺酸 CF_3SO_3H [1493-13-6] 常被称为 triflic acid，是全氟烷磺酸系列的第一个成员，于 1954 年首先合成得到[10.2]：

$$(CF_3S)_2Hg \xrightarrow[\text{回流}]{35\%H_2O_2} CF_3SO_3H \quad (92\%)$$

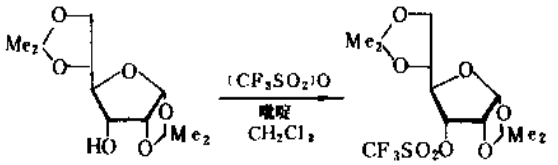
或　$(CF_3S)_2 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} CF_3SCl \xrightarrow{H_2O_2} CF_3SO_2Cl \xrightarrow{H_2O} CF_3SO_3H$[10.3]

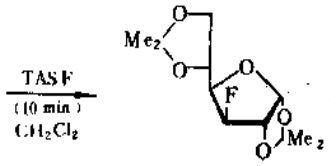
适于工业生产的方法则是电解氟化[10.4]，由 3M 公司首先取得专利[10.5]，采用甲烷磺酰氯为原料，可得到产率为 87%的三氟甲烷磺酰氟，沸点为－21.7℃，再水解即得三氟甲烷磺酸（3M 公司商品牌号为 FC－24）：

$$CH_3SO_2Cl \xrightarrow{HF/e} CF_3SO_2F \xrightarrow[(92\%)]{H_2O} CF_3SO_3H$$

如果所用磺酰氯原料先以 KHF_2 处理转变为磺酰氟 CH_3SO_2F 电解氟化这步产率可提高至 96%[10.6]。

三氟甲烷磺酸，沸点 162℃，d_4^{20}1.696，n_D^{20}1.3270，是易吸潮、腐蚀性液体。由于三氟甲基通过诱导效应和场效应所产生的强吸电子性使三氟甲烷磺酸具有极强的酸性，在单质子有机酸类中是最强的，可归入 Brønsted 超酸一类（$H_0=-14$，超过 $H_0=-12$ 的 100%H_2SO_4）[10.6]。在乙酸溶液中电导测定表明三氟甲烷磺酸的酸性与氟磺酸或过氯酸相当[10.7]，作为质子给体比碳氢同类物强得多。三氟甲烷磺酸负离子，$CF_3SO_2O^-$（triflate，可写作 TfO^-）是一超级离去基团，其活性为常用的对甲苯磺酸试剂（以 TsO^-形式离去）的 10^4～10^5 倍。例如，用三氟甲烷磺酸酐和 TASF 氟化试剂（见 2.4.）快速合成脱氧氟代糖类[10.8]：





三氟甲烷磺酸可用作高效的酯化反应催化剂和傅-克反应试剂，在有机合成中有许多应用实例，包括酸酐（沸点 81～83℃/ 745mmHg，　[358- 23- 6]），酰氯（CF_3SO_2Cl，沸点 29～32℃，[421-83-0]），三甲基硅酯（$CF_3SO_3SiMe_3$，沸点 77℃/80mmHg，[27607-77-8]）和金属盐等的应用可参见综述文献[10.9]。

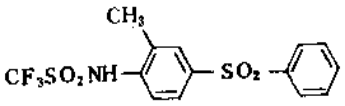
三氟甲烷磺酸锂盐 CF_3SO_3Li [33454-82-9] 曾用作燃料电池和蓄电池的电解质。

表 36 含氟长链烷磺酸的沸点

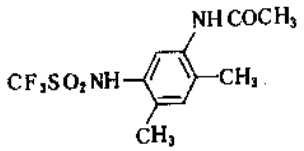
化合物名称	结构式	CAS 登录号	沸点,℃(kPa)
全氟乙烷磺酸	$C_2F_5SO_3H$	[354-88-1]	81(0.29)
全氟丙烷磺酸	$C_3F_7SO_3H$		196(101.3)
全氟-n-丁烷磺酸	n-$C_4F_9SO_3H$	[59933-66-3]	76～84(0.13)
全氟-n-戊烷磺酸	n-$C_5F_{11}SO_3H$	[3872-25-1]	110(0.67)①
全氟-n-己烷磺酸	n-$C_6F_{13}SO_3H$	[355-46-4]	95(0.46)
全氟-n-庚烷磺酸	n-$C_7F_{15}SO_3H$		248(101.3)
全氟-n-辛烷磺酸	n-$C_8F_{17}SO_3H$	[1763-23-1]	133(0.8)
2*H*-全氟乙烷磺酸	$HCF_2CF_2SO_3H$		90～92(0.46)
2*H*,4*Cl*,4*Cl*-全氟丁烷磺酸	$CFCl_2CF_2CHFCF_2SO_3H$		118～120(0.46)
2*H*,4*Cl*,6*Cl*,6*Cl*-全氟己烷磺酸	$CFCl_2CF_2CFClCF_2CHFCF_2SO_3H$		130～133(0.013)
2*H*-全氟丙烷磺酸	$CF_3CHFCF_2SO_3H$		111～113(2.7)
2*H*-全氟-n-戊烷磺酸	n-$C_3F_7CHFCF_2SO_3H$		119～120(1.9)
2*H*-全氟-n-庚烷磺酸	n-$C_6F_{11}CHFCF_2SO_3H$		119～120(0.4)

① 一水合物。

三氟甲烷磺酰苯胺衍生物则是农用除草剂和作物生长调节剂(见除草剂)例如：Perfluidone (I) 和 Mefluidide (II)[10.10]。



(I)



(II)

10.2. 含氟长链烷磺酸

10.2.1. 性 质

含氟长链烷磺酸包括全氟型磺酸 $C_nF_{2n+1}SO_3H$ 和含少量氢或氯取代的多氟型磺酸 C_nF_{2n+1-x}(H 或 Cl)$_xSO_3H$。表 36 列出这些酸的沸点。

含氟长链烷磺酸和三氟甲烷磺酸相似，都呈强酸性。长链烷基上氟取代度愈高，化学稳定性愈好，能承受热的氧化性强酸如硝酸或铬酸而不被破坏。长度适当的全氟烷链磺酸，特别是全氟辛磺酸及其衍生物由于作为表面活性剂所要求的综合性能良好，应用范围非常广，其特性及化学反应将在含氟表面活性剂一节中叙述。

10.2.2. 生产方法

全氟长链烷磺酸的工业生产方法主要采用电解氟化法[2.9,9.31,10.4,10.5](见 2.1.3.)：

$$C_nH_{2n+1}SO_2Cl \xrightarrow{HF/e} C_nF_{2n+1}SO_2F \xrightarrow{H_2O} C_nF_{2n+1}SO_3H$$

随着碳链的增长，磺酰氟产率和水解转化率均逐步下降(见表37)。与对应的碳原子数相同的羧酸比较，磺酸

表 37 碳链长度对电解氟化和水解产率的影响

n	磺酰氟沸点,℃(101.3kPa)	磺酰氟产率,%	磺酰氟水解成磺酸的转化率,%
1	−21.7	87	92
2	8	79	90
3	36	68	86
4	64	58	88
5	90	45	83
6	114	36	80
7	135	31	77
8	155	25	70

的产率稍高一些。电解氟化的副产物主要是全氟烷，如制取全氟辛烷磺酸时，全氟辛烷 C_8F_{18} 产率可高达 21%，此外还生成降解的全氟烷和硫酰氟 SO_2F_2 等[9.31]。如果改用碳氢磺酰氟作原料，电解氟化的产率有所提高，例如：

$$n\text{-}C_8H_{17}SO_2F \xrightarrow{HF/e} n\text{-}C_8F_{17}SO_2F \quad (43\sim50\%)^{[10.11]}$$

电解产率还可用增大电流密度和提高槽温加以改进，有专利报道当采用 12V 电压在 30℃进行电解，全氟辛烷磺酰氟的产率可超过 60%[10.12]。

在实际生产中全氟磺酰氟本身是一重要的中间体，可直接合成许多重要衍生物，因此不必都水解制成磺酸。要注意除三氟甲烷磺酰氟因沸点较低，须从电解槽上部导出外，其余的磺酰氟均以液态沉于电槽底部，可采取

间歇出料，粗产品去除 HF 后再分馏纯化。如用碱液水解生成磺酸盐，再用浓硫酸酸化并蒸馏则得到全氟烷磺酸。

除电解氟化外，其它合成磺酸及其衍生物的方法主要有：

(1) 含氟烯烃与 SO_2FCl 的反应　在过氧化物存在下，四氟乙烯与 SO_2FCl 的调聚反应可得到另一末端为氯取代的调聚产物 $Cl(CF_2CF_2)_nSO_2F$[10.14]。

(2) 含氟烯烃与 $NaHSO_3$ 反应　以过氧化苯甲酰为催化剂，硼砂或磷酸氢二钠为缓冲剂 (pH6～7)，加压下热至 120℃可得到 2C 位上有一氢取代的磺酸钠盐[10.15]，例如：

$$CF_3CF{=}CF_2+NaHSO_3 \xrightarrow[120℃]{Bz_2O_2} CF_3CFHCF_2SO_3Na$$

(3) 含氟烯烃与 β-磺内酯的反应　在 KF 和卤素存在下先生成含磺酰氟端基的 1∶1 加成物，并可继续与含氟烯烃进行热调聚[10.16]，例如：

$$\begin{array}{l} CF_2{-}CF_2 \\ |\quad\ | \\ O{-}\ SO_2 \end{array} + CF_2{=}CF_2 \xrightarrow[(X=I\text{ 或 }Cl)]{KF,\ IX,\ 二乙二醇二甲醚} ICF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F \xrightarrow[200℃]{nCF_2=CF_2}$$

$$I(CF_2CF_2)_{n+1}OCF_2CF_2SO_2F \quad n=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ 4\cdots$$

链长适度的调聚产物经端基氟化稳定和水解成盐二步即可得到性能优异的含有一个醚键的全氟磺酸型表面活性剂。中国科学院上海有机化学研究所研究成功这一合成方法，并由其开发公司用来生产铬雾抑制剂 F-53，$F(CF_2CF_2)_{n+1}OCF_2CF_2SO_3K$ (参见 11.4.)。

(4) 六氟环氧丙烷与 β-磺内酯的反应　以氟负离子催化得到一端为磺酰氟基，另一端为酰氟基的调聚产物，进一步裂解脱羧形成烯键，这是生产全氟磺酸离子交换膜所需聚合用单体的主要合成方法[6.45～6.47] (参见 6.3.)。

(5) 用金属活化的全氟卤代烷与 SO_2 反应　采用镁、锌或锌铜齐在 DMF，DMSO 等溶剂中进行反应[10.17]，生成全氟亚磺酸盐，再经氧化得到对应的磺酸衍生物，例如：

$$R_FX+Zn \xrightarrow[40℃]{DMSO} [R_FZnX] \xrightarrow{SO_2}$$

$$R_FSO_2ZnX \xrightarrow{Cl_2} R_FSO_2Cl\ (X=I\text{ 或 }Br)$$

(6) 全氟卤代烷的亚磺化脱卤反应　80年代初由黄维垣等发现的亚磺化脱卤反应[3.35,10.18]为直接从全氟卤代烷合成全氟或多氟烷基亚磺酸盐提供了最有效的方法。这一反应的特点在于不必借助于金属的活化，如用连二亚硫酸钠 ($Na_2S_2O_4$) 为试剂，可将全氟或多氟卤代烷如 R_FX (X=I 或 Br)，R_FCCl_3 等转化为相应的亚磺酸盐 (参见 3.4.1.)，然后可用卤素氧化得到对应的全氟烷基磺酰卤，再水解生成全氟烷基磺酸和盐，因此在合成上有较大的实用价值。

(7) 全氟碘代烷乙烯加成物与 $NaHSO_3$ 或 KSCN 反应[10.19]例如：

$$C_8F_{17}CH_2CH_2I \xrightarrow{NaHSO_3} C_8F_{17}CH_2CH_2SO_3Na$$

$$C_8F_{17}CH_2CH_2I \xrightarrow{KCNS} C_8F_{17}CH_2CH_2SCN \xrightarrow{Cl_2/H_2O} C_8F_{17}CH_2CH_2SO_3H$$

由于产物中全氟烷基与磺酸基之间存在 CH_2CH_2 链段会影响其稳定性。

10.2.3.　应　用[10.20]

含氟长链烷磺酸及其衍生物主要是用作特种表面活性剂，根据不同的应用要求又发展出许多专用品种。但这些表面活性剂的价格都比较高，所以不能泛用，一定要考虑使用的环境条件，如在高温、浓酸碱或强氧化性介质中既能发挥这类物质所固有的特性优势又可对原有的工艺或技术进行变革，这样才会收到经济和社会效益。

含氟表面活性剂中的碳链长度比一般碳氢型表面活性剂的要短，通常氟碳链以 C_7～C_{10} 较为适宜。太短在溶液中降低表面张力的能力较差，过长则会影响在水中的溶解度。现仅以全氟辛烷磺酰氟为例从合成角度来说明磺酸系列产品的多样性 (图 8)。

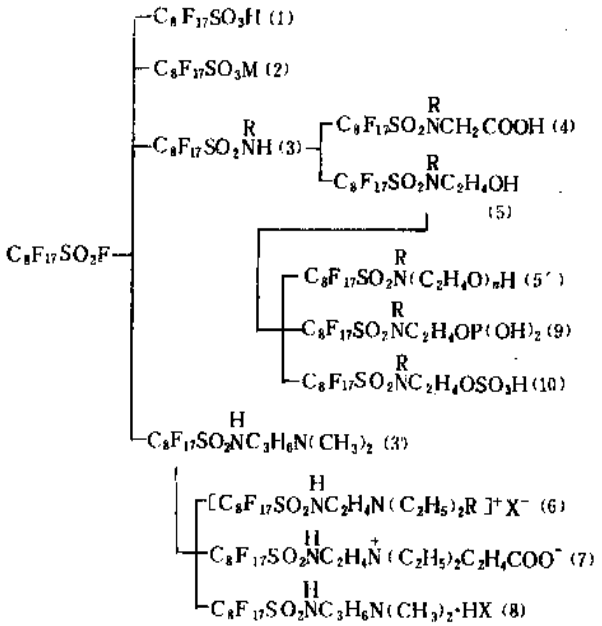


图 8　全氟辛烷磺酸系列产品[10.20]

选择全氟辛烷磺酰氟作为电解氟化的主要产品是由于碳链长度适当，具有良好的表面活性，而磺酰氟基团可通过各种反应而予以转化。首先是直接水解可制得全氟辛烷磺酸（1）或其盐类（2）。磺酰氟与伯胺或仲胺直接反应则得到二类全氟辛烷磺酰胺（3）和（3′），（3）含有活泼氢，转化成钠盐后，与氯乙酸作用可成为磺酰胺基羧酸（4）及盐；与氯乙醇作用可得醇衍生物（5），（5）与环氧乙烷加成得到非离子型产品（5′），化合物（3′）是含叔胺基的磺酰胺，通过季铵化手段可以得到如（6），（7），（8）结构的阳离子型表面活性剂。此外化合物（5）与磷酸或硫酸作用得相应的磷酸酯（9）或硫酸酯（10）。

通过以上反应由全氟辛烷磺酰氟可以生产各种不同类型的表面活性剂，氟碳链是不变的，而亲水基团的变化可以影响整个分子的溶解性能，例如磺酸基、羧酸基和季铵盐两性结构可促进在水溶液中的溶解度。另一方面，嵌入碳氢链段则可使表面活性剂在各种有机液体中有一定的溶解。从各种磺酸衍生物在水中的表面张力与浓度的关系图（图9）可以看到亲水基团的明显影响。例如游离磺酸（1）及其盐（2）的功效较差，而锂盐比钾盐好些，特别值得注意的是化合物（6）类型的$[C_8F_{17}SO_2NHC_3H_6N(CH_3)_3]^+I^-$和化合物（5′）类型的$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)(C_2H_4O)_{14}H$有着非常高的表面活性。

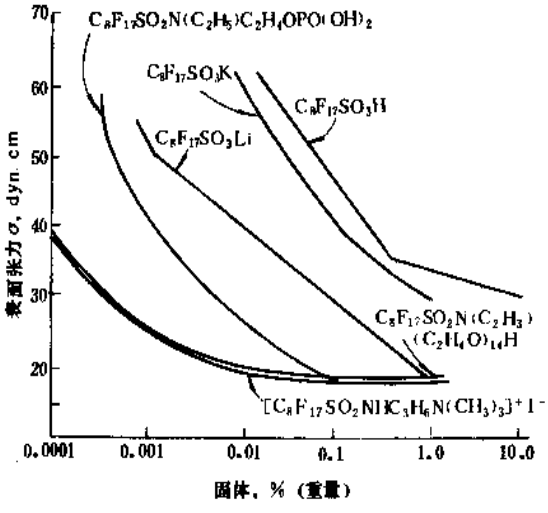


图9 各种氟碳磺酸衍生物在水中的表面张力-浓度关系图
（1 dyn/cm=1 mN/m）

有关含氟磺酸型表面活性剂的其它特性和应用将在含氟表面活性剂中再行论述。

此外，碳链较短的全氟丁烷磺酸盐可用作抗静电剂[10,21]，含烯醚结构的短链磺酰氟$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$[29514-94-1]和$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2SO_2F$[77416-84-3]作为共聚单体，曾用来合成高交换容量的全氟离子膜[10,22]。

11. 含氟表面活性剂

含氟表面活性剂与一般表面活性剂（见表面活性剂和洗涤剂）不同之处在于憎水基是一全氟或多氟碳链。由于氟碳结构的低表面能特性，全氟型表面活性剂水溶液的表面张力可低至15mN/m（=dyn/cm）以下，为一般表面活性剂所不及，而且不但憎水，还能憎油。此外，氟碳化合物的耐热、耐化学和耐氧化等特性，使含氟表面活性剂有着更广泛的应用范围。

常见的含氟表面活性剂主要有全氟羧酸和全氟磺酸两个系列，也有阳离子型、阴离子型和非离子型等类型。各生产厂提供市场上流通的商品有许多牌号，为适应不同的应用要求还有更多已配制好的多组分商品。

然而目前含氟表面活性剂的工业规模还比较小，全世界总年产量估计为10^3t，与整个表面活性剂工业或有机氟工业（总年产量均超过10^6t）相比，占近千分之一，产品价格也比较贵，推广应用受到限制。如能使其生产成本和市场价格进一步下降，含氟表面活性剂的发展远景会非常好，将在整个有机氟工业中占有更重要的地位。

11.1. 氟碳结构的低表面能特性[9,19]

表面活性物质的理论基础已在有关条目中论述（见表面活性剂和洗涤剂），本节将着重讨论氟碳化合物特有的低表面能及其与表面活性的关系。

全氟碳化合物的非极性本质使其分子间作用力极低，例如与分子量相当的碳氢化合物比较，全氟碳化合物的沸点要低得多。这种分子间作用力的影响也反映在氟碳化合物极低的表面能特征上。一些典型氟碳化合物的表面张力一般为9～18dyn/cm，（见表38），仅为碳氢类化合物（20～35dyn/cm）的一半。如全氟正辛烷n-C_8F_{18}的表面张力为13.7dyn/cm，对应的正辛烷n-C_8H_{18}则是21.8dyn/cm。

表38 典型的氟碳化合物的表面张力[9,19]

化合物	表面张力 σ，mN/m
n-C_5F_{12}	9.87（20℃）
n-C_7F_{16}	12.69（20℃）
n-C_8F_{18}	13.7（25℃）
环-$C_8F_{16}O$	15.1（25℃）
$(C_4F_9)_3N$	16.1（25℃）

Zisman等[9,53]根据液滴在固体表面上处于平衡状态的Young氏方程式（见表面活性剂和洗涤剂）$\sigma_{SA}=\sigma_{SL}+\sigma_{LA}\cos\theta$研究了液体在低能表面上铺展和润湿情况，其方法是测定一系列已知表面张力的正烷烃液体在三种具有

典型结构表面上的接触角 θ。这三种表面分别是以 CH_3 基为端基的正-十八烷胺单分子膜吸附于洁净的玻璃或铂片上、代表—CF_2—结构的聚四氟乙烯表面、和全氟十二酸，$CF_3(CF_2)_{10}COOH$ 单分子膜构成的 CF_3 基表面。以烷烃的表面张力和 $\cos\theta$ 为坐标作图（见图 10）。由图上直线外延至 $\cos\theta=1$，也就是接触角为 0°，液体可完全铺展在固体表面上的条件，与横坐标相交处的表面张力值定为该表面的临界表面张力 σ_c。对其它结构的 σ_c 也可用同样方法测得，结果如表 39 所示。

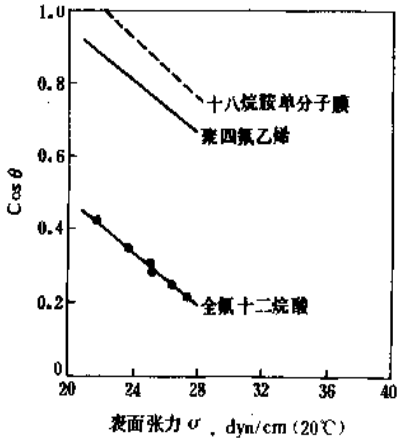


图 10　正烷烃液体在不同类型固体表面上的接触角-表面张力关系
(1 dyn/cm=1 mN/m)

表 39　各种低能表面的临界表面张力 (σ_c)

表面结构类型	σ_c (20℃)，mN/m
—CF_3	6
—CF_2H	15
—CF_2—	18
—CH_3	22
—CH_2—	31
—CH— (苯环)	35
=CCl_2	43

σ_c 的涵义可解释如下：一种液体如要润湿由端基为 CH_3 基的烷烃紧密定向排列的表面，则该液体的表面张力必须低于 22mN/m。同样，润湿聚四氟乙烯 (—CF_2—) 表面必须低于 18mN/m。而润湿 CF_3—结构的表面必须低于 6mN/m，可以说这样低的 σ_c 值是已知的最不易被润湿的表面结构，充分显示出以 CF_3 为端基的氟碳链低表面能的独特性质。如果以 CF_2H—置换 CF_3—，其 σ_c 值明显上升，为原来的一倍半 (15mN/m)，氢原子也是如此，由聚偏氯乙烯表面测得的 σ_c 值高达 43mN/m。

含氟表面活性剂的分子由氟碳链（非极性部分）和亲溶剂基团（亲液基）二个部分构成，通式如下：

$$CF_3(CF_2)_n—X$$

全氟碳链具有最大的降低液体表面张力的能力，如果少数氟原子被氢或卤素取代，即多氟或部分氟化的碳链，这样表面活性会有所下降，尤其是这种取代出现在端基上，如表 40 所示：

表 40　三种含氟表面活性剂在水中的最低表面张力

化　合　物	浓　度 g/100ml	最低表面张　力 mN/m
$CF_3(CF_2)_6COOH$	0.35	15.3
$HCF_2(CF_2)_5COOH$	0.50	21.8
$Cl(CF_2CFCl)_3CF_2COOH$	0.50	24.0

这一结果与上述固体表面 σ_c 的测定相一致。

此外，氟碳链的长度对表面活性也有一定的影响，如将全氟羧酸同系物吸附于一固体表面上，由接触角测定求出各别酸的 σ_c，发现随着链长的增加，σ_c 值下降，如全氟丁酸 σ_c 为 10，全氟辛酸 σ_c 为 8，全氟十二烷酸最低，σ_c 为 6（见图 11）。这是由于适当的链长才使得密集的分子有一定的柔性容以自由活动，促使 CF_3 端基排列有序，达到较理想的状态。

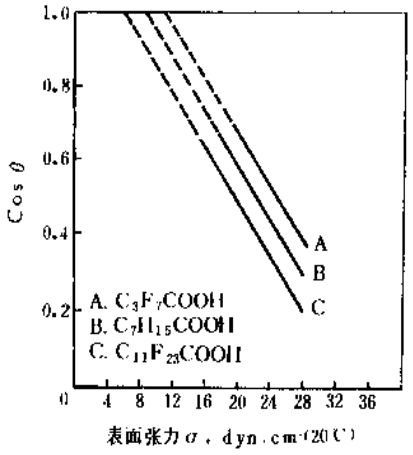


图 11　吸附于固体表面上的全氟羧酸同系物，链长对其临界表面张力 σ_c 的影响

再比较全氟羧酸同系物 CF_3COOH，C_2F_5COOH，C_3F_7COOH，$C_5F_{11}COOH$，$C_7F_{15}COOH$ 和 $C_9F_{19}COOH$ 对降低水的表面张力结果（见 9.2.1.）可以看到，至少含六个碳原子的羧酸，才有明显的降幅，以全氟辛酸最低，表面张力可降至 15mN/m (dyn/cm) 左右。而且，随着链的

增长，所需有效浓度也大幅度下降，这对选择实用的表面活性剂有重要意义。

作为表面活性剂表面活性的一个重要量度是临界胶束浓度（CMC），（见表面活性剂和洗涤剂）。CMC越小，表面活性越好，而分子结构对CMC值有很大影响。将全氟羧酸与碳氢脂肪酸盐的CMC进行比较（表41）[11.1]，可以看到普通脂肪酸至少需5个碳原子的碳链才开始形成胶束，而全氟羧酸系列都可测出CMC，并且比碳原子数相同的脂肪酸低得多。

表41 碳氢脂肪酸盐与全氟羧酸的CMC值[11.1]

碳原子数 n	CMC（25℃），mol/L	
	$C_nH_{2n+1}COOK$	$C_nF_{2n+1}COOH$
1		2.06
2		1.11
3		0.53
4		
5	1.68	0.54
6	0.75	
7	0.39	0.0056
8	0.20	
9	0.095	0.00048
10	0.050	
11	0.025	
12	0.012	
13	0.0058	

11.2. 类型及其合成途径[5.19]

含氟表面活性剂的结构类型和通常碳氢表面活性剂一样，可以分为阴离子型、阳离子型、非离子型和两性型四种。这些变化主要是在分子的亲水或亲液部分，即增溶基团的改变。增溶基团一般是羧酸盐、磺酸盐、硫酸盐、磷酸酯盐、季铵盐、聚氧乙烯基等。氟碳链作为疏溶基团，结构变化不大，通常是C_7～C_9的全氟直链烷基，少数是含侧链或醚键的全氟烷基，根据所选原料而定。工业上已采用的有电解氟化产品，如$C_7F_{15}COF$和$C_8F_{17}SO_2F$；四氟乙烯调聚产物，如$C_2F_5(CF_2CF_2)_nI$，$(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_nI$，$(CF_3)_2CFO(CF_2CF_2)_nI$和$F(CF_2CF_2)_nOCF_2CF_2SO_2F$；四氟乙烯齐聚产物，特别是四聚体和五聚体，以及六氟丙烯的二聚或三聚体。这些中间体的生产方法均已在有关章节中提到。

引进增溶基团主要是利用这些含氟中间体的化学反应特性，有许多合成途径是参照一般表面活性剂的生产方法。如在10.2.3.中提到的全氟辛烷磺酰氟系列产品（图8），就是通过对—SO_2F基团的种种反应来合成各种类型的表面活性剂的。

对全氟辛酸系列也可作出类似的图解[10.20]（图12）。

四氟乙烯含碘的调聚产物除可直接经发烟硫酸作用合成全氟羧酸外（3.4.3.），主要是通过先与乙烯的加成，然后再引进各种亲液或亲水基团。以$C_8F_{17}CH_2CH_2I$为例可制成下列各种表面活性剂（图13）[11.2]。

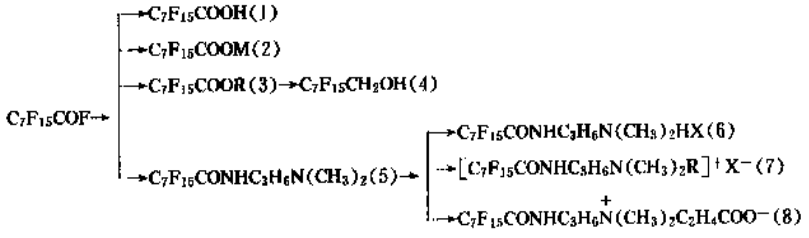


图12 全氟辛酸系列的表面活性剂

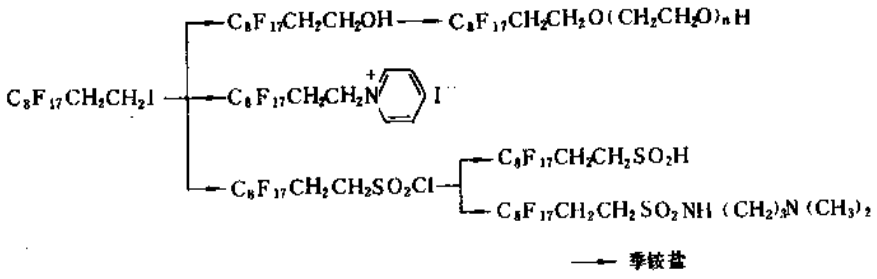


图13 四氟乙烯含碘调聚物为原料的表面活性剂系列

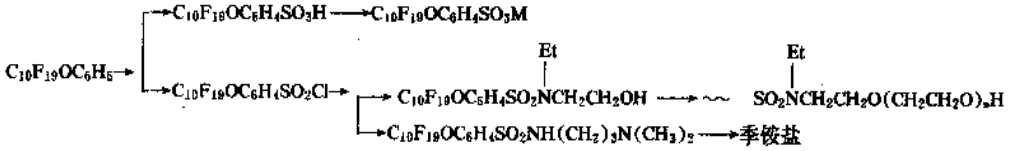


图 14　四氟乙烯五聚体苯基醚为原料的表面活性剂

四氟乙烯齐聚物（4.1.1.）主要是通过五聚体的苯基醚中间体，经磺化后再制成各种表面活性剂，例如图14所示[4.87]。

此外，六氟环氧丙烷对全氟烷氧负离子 R_FO^- 的加成（见6.2.和9.2.2.）得到 $R_FO\text{-}(\text{-}CFCF_2O\text{-})_n\text{-}CFCFO$（$CF_3$，$CF_3$），其中 $n=1\sim2$ 的产物经水解得到含醚键和支链的全氟羧酸及其盐也是很好的表面活性剂。

11.3.　性　质[5.19]

由于全氟烷基的三大特征：(1) 极低的表面能（见11.1.）、(2) 高的化学稳定性（3.1.1.）和 (3) 憎油性能（见5.），使得所形成的含氟表面活性剂与通常碳氢型的表面活性相比有许多优点，可以归纳如下：

① 在水溶液体系中，表面张力降幅更大。

② 在极低的浓度时还显示表面活性功能。

③ 在苛刻环境中（如在常温或升温条件下的酸性、碱性、氧化或还原性介质中）有着很高的稳定性和表面活性。

④ 在有机液体介质中也具有表面活性。

⑤ 既能憎水又可憎油。

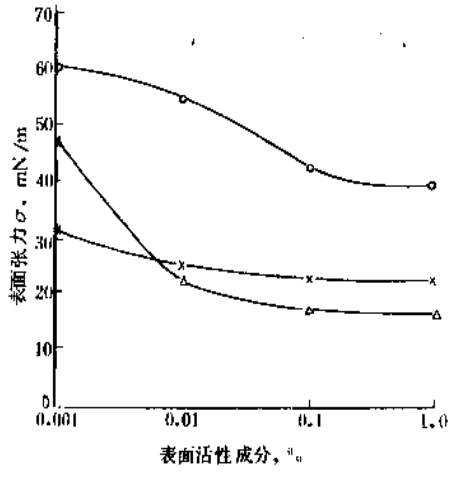


图 15　三种阴离子型表面活性剂的表面张力曲线

○　十二烷基硫酸钠；

△　含直链氟碳的（$C_8H_{17}SO_2F$ 为原料）；

×　含支链氟碳的（$C_{10}F_{20}$ 齐聚体为原料）

图15所示的三条表面张力曲线分别为常用的碳氢链、直链和支链氟碳型阴离子表面活性剂在水溶液中浓度-表面张力曲线，可以看出含氟表面活性剂能使表面张力下降得更低。二种含氟活性剂的有效浓度都比碳氢型的小得多。其中直链氟碳的能达到最低的表面张力（<20mN/m），但值得注意含支链氟碳的在极低浓度时（<0.01%），效果比直链的好，由于在这样稀的情况下，截面较大的氟碳支链可更有效地形成含氟结构的表面覆盖。

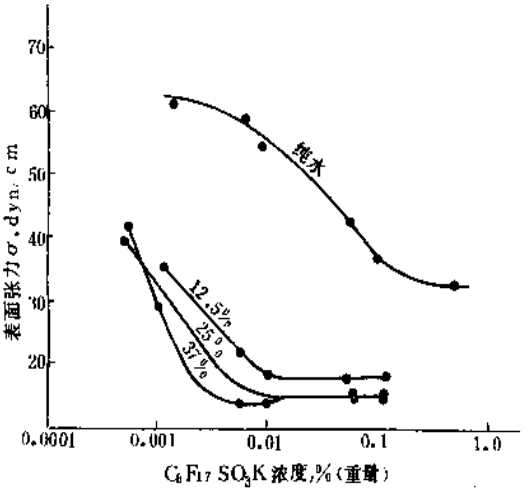


图 16　$C_8F_{17}SO_3K$ 在盐酸中的表面活性

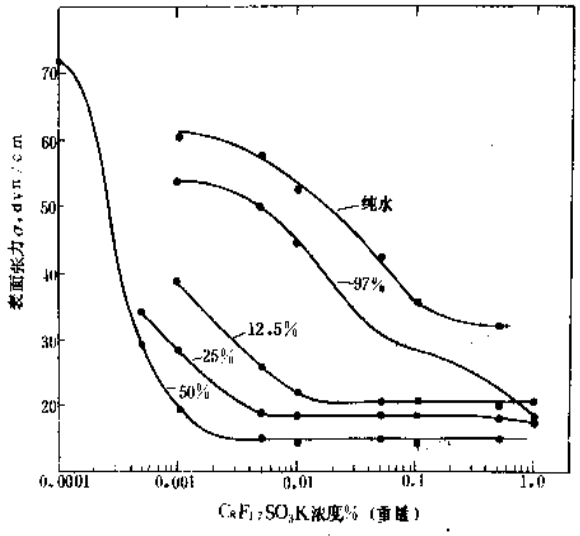


图 17　$C_8F_{17}SO_3K$ 在硫酸中的表面活性

含氟表面活性剂对降低强酸和强碱介质的表面张力可从图16～20中说明[11.3]。前已提到的全氟辛烷磺酸钾（见10.2.3.和图9）虽在纯水中并不是最有效的，但在盐酸、硫酸和硝酸中却显示非凡的表面活性。在浓度高达37%HCl，50%H_2SO_4，25%HNO_3的酸液中只需0.001～0.01%（重量）浓度的表面活性剂就可将表面张力降至20mN/m以下，这是由于$C_8F_{17}SO_3K$在这些介质中高度稳定，并能更好地溶解和离解。在强碱液中（25% NaOH）也表现出很好的效果。

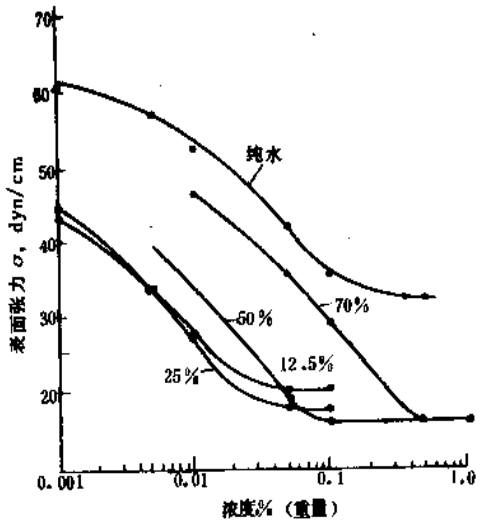


图18　$C_8F_{17}SO_3K$在硝酸中的表面活性

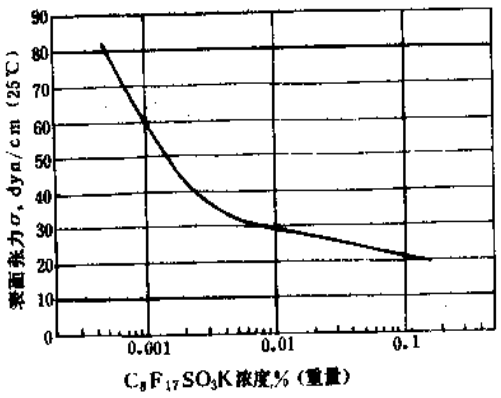


图19　$C_8F_{17}SO_3K$在25%NaOH溶液中的表面活性

此外，非离子型含氟表面活性剂如：

$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_4O)_nH$（$C_3H_7$）在多种酸、碱或盐溶液中呈现非常高的表面活性和稳定性，图20是添加量仅为0.01%（重量）的各种溶液在室温放置24h后测定的表面张力及下降幅度。

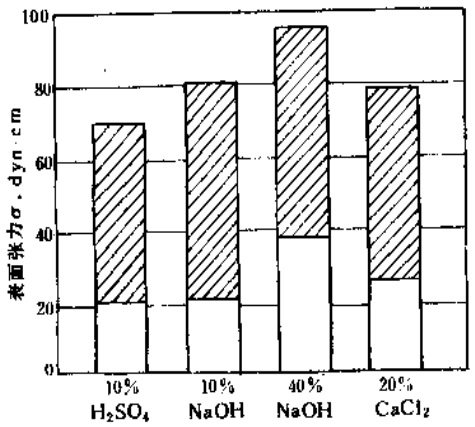


图20　含0.01%$C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(C_2H_4O)_{11}H$的各种溶液的表面活性（斜线部分表示表面张力的降幅）

降低有机液体的表面张力是含氟表面活性剂的又一特点[11.4]，例如全氟辛酸和癸酸系列的酰胺改造成季铵盐后使得在有机液体中尽管很小但有一定的溶解度。这类阳离子型含氟表面活性剂可明显地降低有机液体的表面张力。如图21所示的各种活性剂在浓度为0.002～0.008%范围都可使矿物油类的表面张力由30mN/m下

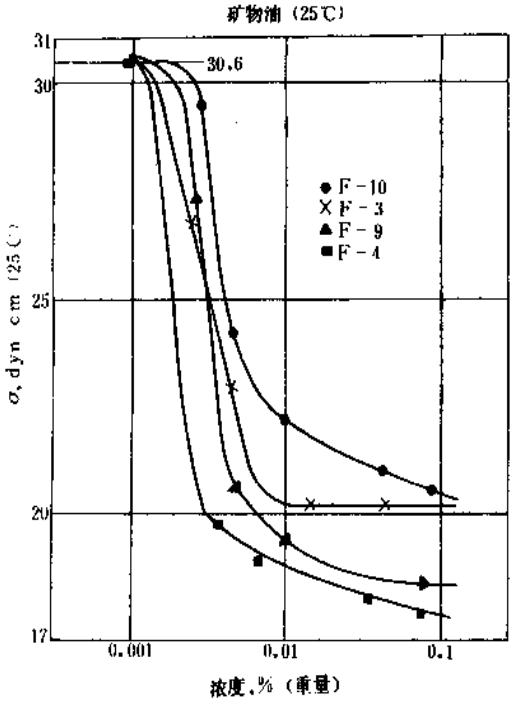


图21　含氟表面活性剂在矿物油中（油样：SAE20号润滑油）于25℃的表面张力曲线

降至 20mN/m 左右。

图 22 是这类表面活性剂对熔态石蜡（100℃）的表面张力曲线，可以看出浓度在 0.006～0.03%范围效果最佳，其中全氟辛酸系列以 $C_7F_{15}CONHC_3H_6N^+(CH_3)_3I^-$ (F-2) 活性最大，浓度为 0.01%时能使液体的表面张力由原来的 24.3mN/m 降至 15mN/m。含 C_8F_{19}—基的 (F-5) 更低，浓度 0.01%时，表面张力可降至 12mN/m 左右。

图 21 和图 22 中所用表面活性剂代号与结构如下：

F-2　$C_7F_{15}CONHC_3H_6N^+(CH_3)_3I^-$

F-3　$C_7F_{15}CONHC_3H_6N^+(CH_3)_2C_{19}H_{21}Br^-$

F-4　$C_7F_{15}CONHC_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_5I^-$

F-5　$C_8F_{19}CONHC_3H_6N^+(CH_3)_3I^-$

F-6　$C_7F_{15}CONHC_2H_4$  Cl^-

F-7　$C_7F_{15}CONHC_3H_6N^+(C_2H_5)_2CH_3I^-$

F-8　$C_7F_{15}CONHC_2H_4N^+(C_2H_5)_2CH_3I^-$

F-9　$C_7F_{15}CONHC_3H_6N(CH_3)_2$

F-10　$C_7F_{15}CONHC_2H_4N(C_2H_5)_2$

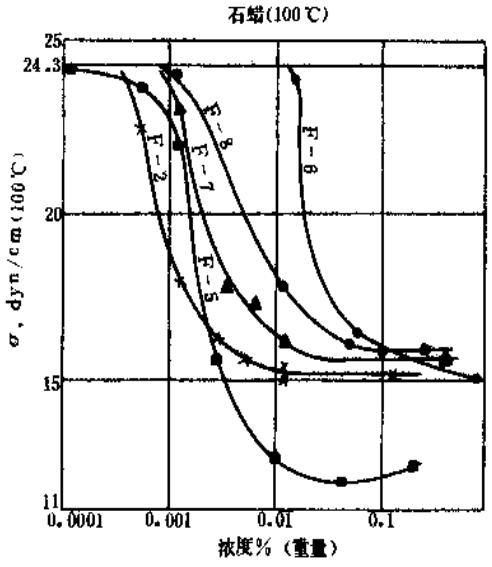


图 22　含氟表面活性剂在熔态石蜡中（精制石蜡，熔点 52～55℃）于 100℃的表面张力曲线

对于其它极性小的有机液体也可有 5～15mN/m 的降幅（见图 23）。

全氟烷基在本质上是憎油性的，而依靠增溶基团使得能在有机液体中溶解的含氟表面活性剂还有一种特殊的本领，即在液体表面生成一层“屏障”，从而可阻止有机分子穿越界面而逸散。如同为了降低室外游泳池水的蒸发而向池中投放少量十六烷醇 $C_{16}H_{33}OH$ 一样。有机烃类特别像汽油等易挥发的液体也可藉添加少量含氟表面活性剂，例如 $C_7F_{15}CONHC_3H_6N(CH_3)_3I^-$，而减少蒸发损耗（图 24）。有趣的是用量要适当，以 0.003%（重量）最佳，浓度达到足以形成完整的单分子膜覆盖层即可，过高的浓度反而会使表层太厚，出现许多折皱和开裂。处理过的汽油，由于蒸发速率大大下降，静止状态下甚至不能被点燃的火柴所引燃。

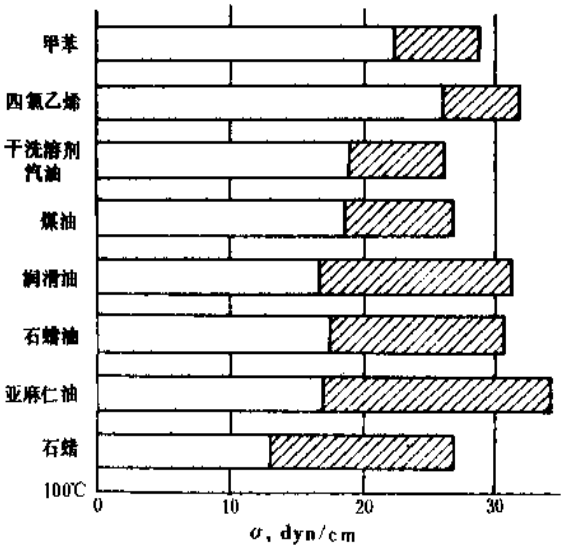


图 23　含氟表面活性剂对各种有机液体的表面张力降低幅度（100℃时）

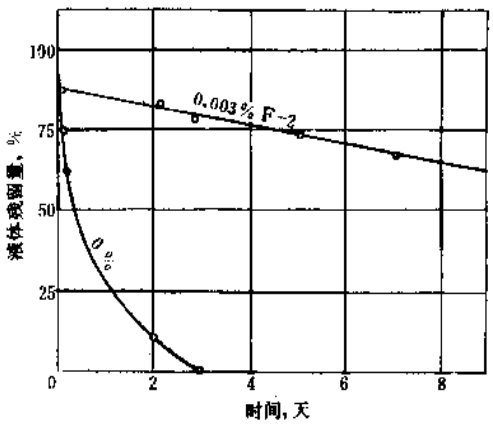


图 24　汽油的蒸发速率因加入含氟表面活性剂而受到明显抑制

还有一种“屏障”效应出现在热塑性材料中，例如在热的沥青中溶入少量含氟表面活性剂，可以抑制沸点相对比较低的成分从固化后的沥青内部向外渗出，同样也可防止有些增塑剂从氯乙烯树脂和粘合剂中离析而变质。

此外，含氟表面活性剂还具有降低水和有机两相之间的界面张力和改变固体表面吸附等特性，在具体应用中也得到利用。

11.4. 应 用[3,19]

含氟表面活性剂的优越性能是引人注目的，尤其是有些特殊用途为一般表面活性剂所无法胜任，今列举其重要的应用实例如下：

(1) 电镀工业用铬雾抑制剂[10,16,11,5] 镀铬所用电解液含相当浓的铬酸(CrO_3 150～400mg/L)，在电镀工艺中需用较大的电流密度(15～50A/dm²)，而阴极电流效率相当低(10～20%)，有大量氢气析出，在铅合金制成的阳极上也析出氧。这些气体随即夹带铬酸微粒逸散至空气中，形成有毒的酸雾，不仅严重污染环境，危害健康，而且造成原料浪费(占铬酸总耗量的25%左右)。以往常采取强化通风降低空气中含铬浓度及净化回收等措施，不仅设备庞大，还增加能耗。曾有采用玻璃或塑料浮球覆盖液面以阻挡铬雾逸散，但遮盖能力差。也有采用往电槽内添加一般的表面活性剂，如十二烷基硫酸钠，使在液面上形成一层抑制铬雾的泡沫，但由于铬酸的强氧化性，表面活性剂很快被破坏而失效。含氟表面活性剂问世以后，作为铬雾抑制剂是一非常成功的应用实例。

在操作的电镀槽中加入商品名为 Zeromist 的添加剂(成分是 $C_8F_{17}SO_3K$)，浓度为 0.02～0.05g/L，可使电解液的表面张力从 70mN/m 降至 25～35mN/m，使析出的氢、氧气成为微细的气泡，同时在液面上形成一层稳定的泡沫层，这样，带铬雾微粒的气泡在通过泡沫层时受阻，而相互碰撞使雾粒凝聚成液滴流下，气体则顺利逸出，周围空气中铬酸含量大大下降。采用这一新工艺后革除通风措施，空气中 CrO_3 的最高浓度为 0.01～0.02mg/m³，只有容许浓度(1mg/m³ 空气)的 1/10～1/5。

由于氟碳链优异的化学稳定性，电解过程中损耗很少，主要是随电镀件从槽内取出时的溶液流失，所以只需间歇添补少量表面活性剂即可。

采用氟碳型铬雾抑制剂解决了镀铬工艺的许多难题，首先是解除了铬雾对环境的污染和对操作人员的健康危害，其次可减少铬酸的损耗，免去通风和回收装置，节约设备费用和能耗(包括动力和排风带失的热量)等。因此这一新工艺已在许多国家的工厂中推广应用。中国科学院上海有机化学研究所研制成功的铬雾抑制剂 F-53(见 10.2.2.)已由该所开发公司生产，商品供应国内上千家工厂使用，取得很好的经济和社会效益。

(2) 泡沫灭火剂用氟碳添加剂[5,16] 氟蛋白泡沫灭火剂是一种能快速控制火势，所产生的泡沫具有较好耐热性的高效灭火剂[11,6]。一般使用阴离子型的氟碳表面活性剂，例如英国 I.C.I. 公司开发成功的四氟乙烯五聚体的苯氧基磺酸钠(Monflor)(见 10.2.，图 14)，先配制成浓缩液，需用时以水稀释至表面活性剂的浓度在 0.02%即可，由于低的表面张力，使蛋白泡沫能很好地在液面上展开。一个典型的灭火试验表明在一装有 2000 升航空燃料着火面积为 80m² 的情况下，只需喷洒 200L 发泡灭火剂溶液，就可使火焰完全熄灭，氟碳表面活性剂的用量仅 40g。

另一种新型灭火剂称作水成膜泡沫(aqueous film-forming foams，简称 AFFFs)。在液-液体系中，如油在水面的铺展，可以下式表示：

$$S' = \sigma_W - \sigma_O - \sigma_{WO}$$

式中，S' 为铺展系数，σ_W、σ_O 分别表示水、油的表面张力，σ_{WO} 是油-水界面张力。若 $S' \geqslant 0$，油就容易在水面上自行展开(见表面活性剂和洗涤剂)。

含氟表面活性剂能使水的表面张力降至 15mN/m 左右，低于烃类的临界表面张力，再加碳氢表面活性剂以降低水和烃类间的界面张力。这样，上述油-水关系就颠倒过来，即水可在烃类燃料油液面上自行展开，形成水膜，将油与空气隔开。

美国海军部首先发明了这种灭火方法[11,7]，继而 3M 公司推出商品称之为轻水(Light Water)泡沫灭火剂[11,8]。配方中选用溶解性能好的含氟表面活性剂，如季铵盐型阳离子氟碳活性剂，稀释后的发泡溶液中浓度为 0.1%，并辅以碳氢表面活性剂和泡沫稳定剂。由于这种水膜泡沫能迅速控制火势，油的蒸发受到抑制，不易回火，因此特别适用于户外大面积的火灾，如舰船或飞机的火灾事故。

目前 AFFF 类型的灭火剂有多种商品，所用表面活性剂和配方略有差异[11,9]。中国科学院上海有机化学研究所开发公司生产分子式为 $C_{17}F_{17}H_{20}N_2O_5I$ (FC-3) 和 $C_{20}F_{23}H_{20}N_2O_4I$ (FC-4) 二种含氟表面活性剂，表面张力低至 16.8mN/m，可用于配制高效轻水泡沫灭火剂。

通常，氟蛋白泡沫和轻水泡沫都只适于烃类燃料引起的火灾，对极性有机溶剂则在 AFFF 基础上添加一高聚物，使在溶剂表面形成一层硬膜来改善灭火效果[11,10]。

(3) 分散剂，铺展剂，乳化剂[11,11] 含氟表面活性剂是唯一能使有机液体降低表面张力的活性剂，因此可用作油漆生产中颜料分散剂，延长产品保存期。在水基乳化上光蜡配制中，含氟表面活性剂可起到铺展剂的作用，含量在 0.01%就已有效，可方便地润湿聚氯乙烯地板表面，涂蜡均匀光滑，不受水分潮气影响。含氟烯烃的聚合，特别是四氟乙烯的乳液聚合，选用适当的含氟表面活性剂作为乳化剂，对产品质量有着密切关系[11,12]。

(4) 脱模剂，润湿剂 脱模剂或抗粘剂常用于塑性材料模压、浇注或滚压等操作，使被加工物件易从加工设备上脱离。一般只要有一层紧密的单分子膜就足够达到最佳的脱离效果，而临界表面张力越小的低能表面，粘合性能越差，只需稍加外力，即可将物件与模具脱离。从表 42 的各种抗粘剂的临界表面张力的比较可以看到含

氟表面活性剂和一些含氟聚合物所形成的涂膜在这方面所显示的优异性能。

表 42　涂有抗粘剂的表面的临界表面张力（σ_C）[9.53]

涂覆用材料	σ_C（20℃），mN/m
聚甲基硅薄膜	24
脂肪酸单分子层	24
聚四氟乙烯薄膜	18
H（CF_2）$_n$COOH 单分子层	15
聚甲基丙烯酸全氟辛酯	10
全氟十二酸单分子层	6

与脱模原理类似的是金属表面的防粘，例如为了防止飞机在高空飞行时机翼结冰可采取涂以含氟磷酸酯表面活性剂，$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4OP(OH)_2$，与未经处理的铝表面相比，结冰量可降低 80%[11.13]。

含氟表面活性剂还可以有效地降低水与有机介质或固体之间的界面张力，因此是很好的润湿剂，尤其是在强酸碱化学介质或较高温度环境中显示良好的稳定性。如丙二酸乙酯在浓盐酸中回流，反应 8h 还未能完全水解，添加 $C_8F_{17}SO_3H$ 则 3h 即可完成。另一典型实例是用硫酸磺化苯，添加少量 $C_8F_{17}SO_3H$，反应所需时间缩短至原先的三分之一[11.13]。在油气井增产措施中向井内注入的液体通常是盐酸和盐类溶液，如添加含氟表面活性剂作为润湿剂，可以改善对地下含油气层的驱动，从而提高产量。这一应用如能推广，将对今后采油工业具有重要意义。

（5）憎水憎油剂　氟碳表面活性剂是唯一的既可防水又可防油的表面处理剂。在纺织工业中应用的含氟织物整理剂（见 5.1.）通常是将氟碳结构嫁接到聚合物上，例如先由含长链氟碳的醇制成可聚合的丙烯酸酯，然后再行共聚成为商品憎水憎油剂（如 3M 公司的 Scotchgard FC-208）。

对于皮革的处理则可用氟碳链的铬配合物（3M 公司 FC-146，固体含量为 30%的异丙醇溶液）[11.14]，在制革染色工序之后，可以单独或与上油（fat-liquoring）工序一起进行，用水稀释的 FC-146 被吸收后，铬配合物与皮革中的蛋白质成分反应，使氟碳基团和皮革纤维形成牢固的结合。

经过这种处理的皮革制品不仅具有防水防油污性能，对化学品的抵抗力也大大加强，而且氟碳链在皮革纤维之间起到“润滑”作用，柔弹性也有所提高。从表 43 的皮革性能比较可看出氟碳表面活性剂处理的效果。

由于铬配合物呈绿色，所以主要用于皮革内层处理。如要提高皮革表面的防水防油性能还可以改用含氟碳的锆络合物或丙烯酸酯共聚物[11.15]。

在造纸工业中也可用氟碳憎水憎油剂处理以提高制品的防水和抗油污性能[11.16]。处理方法与纺织品的整理类似，而用量可低些，含氟量在 0.1～0.25%就可使纸张具有良好的抗油脂沾污性能。如果采用表面上胶工艺处理，用量还可降低。经氟碳表面处理过的纸再加工成沥青复合纸，不仅能防潮和抗尘土沾污，而且能阻止沥青组分的渗出，用作包装袋可提高纸品外观印刷质量，又可避免内容物受到沥青污染。

用于纸张憎水憎油的氟碳化合物有二类。一类是铬络合物，如 3M 公司的 Scotchgard FC-805，但不能用于直接与食品接触的纸制品。另一类是经 FDA 审定同意可用于食品包装的酸性磷酸酯，如 $(C_8F_{17}CH_2CH_2O)_xP(O)(OH)_{3-x}$ 和 $[C_8F_{17}SO_2N(Et)CH_2CH_2O]_xP(O)(OH)_{3-x}$，（$x$=1，2）。商品是由铵盐配制成浓度为 30%的异丙醇-水溶液[11.17]，如 3M 公司的 Scotchban paper size 和杜邦公司的 Zonyl RP paper fluoridiser。然而在包装工业中大量采用塑料制品包括薄膜、复合膜和涂层等同样可以达到憎水憎油的效果，因此氟碳处理的纸品受到很大制约，远不如在纺织工业中所显示的那种发展和增长的趋势。

12.　含氟芳杂环化合物

含氟芳杂环化合物是指氟原子或氟烷基直接与环相连的各种衍生物。早在上世纪 70 年代已有关于从苯的重氮盐转化成氟苯衍生物的报道[12.1]，并于本世纪 20 年代发展成有机化学上甚为著名的 Balz-Schiemann 反应（参见 2.4.）。含三氟甲基侧链的苯也在上世纪末已经合成[12.2]。但这些研究多属基础性的，当本世纪 30 年代含氟脂族化合物，特别是氟氯烷烃，开始进入大规模工业生产时，还只有少数几种含氟芳环化合物具有实用意义，

表 43　用 FC-146 处理过的皮革与未经处理的皮革性能比较[11.14]

	抗水性 吸收%	抗油性 吸收%	抗化学性		柔　度
			浓 HCl	热 NaOH 溶液	
经 FC-146 处理过的牛皮	25	28	不卷缩	浅色斑渍	10000
常规工艺加工的牛皮	90	71	卷曲 130°	穿孔	100

产量也不大。例如在德国曾对合成染料引入三氟甲基以提高染色质量，二次大战时还小批量生产氟苯（月产12t）以制造杀虫剂DDT的含氟同类物[2.12]。

50年代以来氟有机化学的深入研究也为含氟芳杂环化合物的合成提供了许多新方法，并发现氟的存在会大大地改变这些物质的性能，使之具有生物活性，在医药和农药方面有良好或独特的应用价值，例如重要的抗癌药物氟尿嘧啶和优良的旱田除草剂氟乐灵。近年来供筛选的新化合物迅速增加，投入工业性生产的品种不断涌现。当然这类含氟芳杂环化合物多属精细化学品，在生产规模上目前尚难以和脂族氟化物大品种相比。

12.1. 性 质

12.1.1. 一般物性

芳烃环上氢被氟取代后，对其沸点影响甚小，即使取代度高的多氟苯或全氟苯，沸点也与未取代的苯相仿，这与氯代芳烃所表现的明显不同（见表44）。氟代芳烃的比重增加，而折射率和表面张力有所下降，取代度愈高，影响愈大（见表45和表46）。氟碳键的存在也提高了热稳定性，并使可燃性减弱。

表44 氟和氯代苯类的沸点（熔点）比较，℃

取代度和位置	F	Cl
无(C_6H_6)	80.6	80.6
一取代	85	132
邻二取代	91	180
间二取代	82.3	172
对二取代	88.4	174
1,2,4-三取代	88.5	213
1,3,5-三取代	75.5	64(熔点)
1,2,3,4-四取代	-95	46(熔点)
1,2,4,5-四取代	88	138(熔点)
1,2,3,5-四取代	83	54(熔点)
五取代	80.5	85(熔点)
六取代	80.5	228(熔点)

表45 一些氟代芳烃的物理特性

化合物名称	分子式	CAS登录号	熔点(101.3kPa)，℃	d_4^t (t，℃)	n_D^t (t，℃)
氟苯	C_6H_5F	[462-06-6]	85	1.083(25)	1.4629(25)
1,3-二氟苯	$C_6H_4F_2$	[372-18-9]	82.3	1.1572(20)	1.4410(20)
1,4-二氟苯	$C_6H_4F_2$	[540-36-3]	88.4	1.176(20)	1.4421(20)
2-氟-甲苯	C_7H_7F	[95-52-3]	113～114	1.003(21)	1.4727(20)
3-氟-甲苯	C_7H_7F	[352-70-5]	115	0.991(25)	1.4691(20)
4-氟-甲苯	C_7H_7F	[352-32-9]	116	0.991(25)	1.4688(20)
4,4'-二氟二苯基甲烷	$C_{13}H_{10}F_2$	[457-68-1]	263.5①	1.145(20)	1.5362(20)

① 100.5kPa压力下测定。

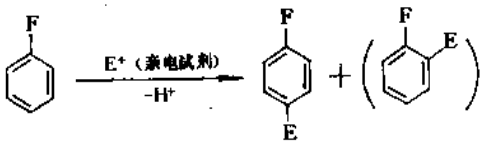
表46 苯与六氟苯的性质对比

性 质	苯 C_6H_6	六氟苯 C_6F_6
分子量	78.1	186.1
沸点，℃	80.1	80.6
熔点，℃	5.51	5.10
相对密度	0.879	1.607
粘度（25℃），mPa·s	0.608	0.903
表面张力，mN/m	28.88	22.6
介电常数	2.28	2.07
可燃性	易燃	不燃
热稳定性 T_D，℃	600	>650

含氟烷基作为侧链取代的芳烃以三氟甲基苯（benzotrifluoride，$C_6H_5CF_3$）为主体，如果苯环上不存在其它取代基团，热稳定性可达350℃。表47列出三氟甲基苯及其主要衍生物的物理常数。

12.1.2. 化学反应性能

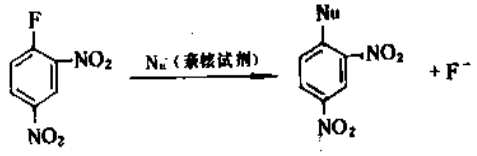
单取代的氟苯与氯苯相似，可以进行亲电取代反应，



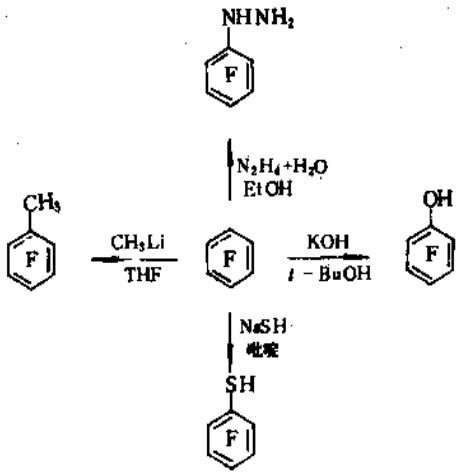
并具有更强的对位定向性，邻位取代产物所占比例一般很低[12.3]。如下表所示：

取代基	对位取代产物,%	邻位取代产物,%
NO_2	92	8
Cl	84	16
Br	98	2
$COCH_3$	100	0

亲核试剂对单取代氟苯上氟原子的进攻是困难的，但苯环上如有其它基团存在，会不同程度影响氟的活性。特别是邻对位上的硝基可促使氟原子的离去[12.4]。例如：

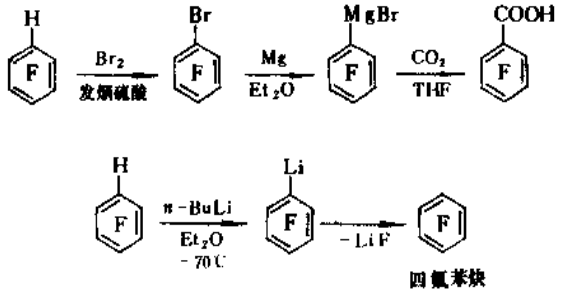


当苯环上氟的取代度增加，亲核反应就成为其主要特征。例如六氟苯可与许多亲核试剂作用[12.5]：



五氟苯和四氟苯以及全氟代萘和蒽都可进行类似的反应。

五氟苯和氟化程度稍低的多氟苯上的氢也可进行亲电取代，例如五氟苯的溴化和锂化，所得产物是合成研究中很有用的中间体[12.6]：



三氟甲基苯中 CF_3 有着较高的化学稳定性，对苯环进行各种条件的取代反应时，CF_3 保持不变。只有在三氯化铝的作用下会转化成三氯甲基[12.7]，酸性水解可变成羧基[12.8]，如果苯环上存在氨基或羟基，则要降低三氟甲基的稳定程度[12.9]。

三氟甲基苯的特征反应是在苯环上进行诸如硝化和氯化等亲电取代。三氟甲基的强吸电子性有时被称作假卤素基团，具有明显的间位定向效应[12.10]。

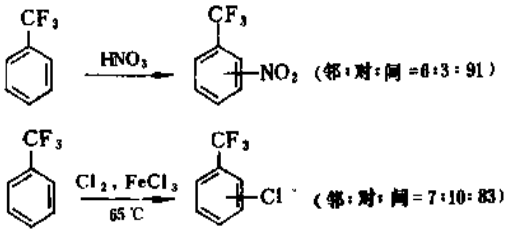
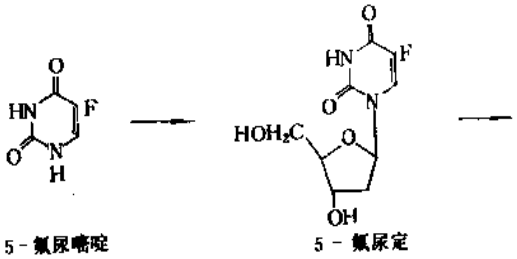


表 47　三氟甲基苯类的物理特性

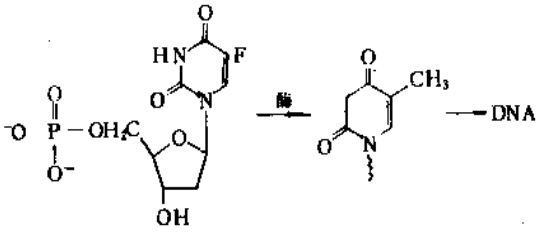
化合物名称	分子式	CAS 登录号	熔点 ℃	d_4^t (t,℃)	n_D^t (t,℃)
三氟甲基苯	$C_7H_5F_3$	[98-08-8]	102	1.188(20)	1.4114(25)
2-氯-三氟甲基苯	$C_7H_4ClF_3$	[88-16-4]	152.5	1.367(20)	1.4550(20)
4-氯-三氟甲基苯	$C_7H_4ClF_3$	[98-56-6]	140	1.35(15)	1.4444(25)
2,4-二氯-三氟甲基苯	$C_7H_3Cl_2F_3$	[320-60-5]	117～118	1.377(20)	1.4802(20)
1,3-双(三氟甲基)苯	$C_8H_4F_6$	[402-31-3]	116.1	1.379(25)	1.3791(20)
1,4-双(三氟甲基)苯	$C_8H_4F_6$	[433-19-2]	117.1	1.381(25)	1.3792(20)
3-三氟甲基苯甲酰氟	$C_8H_4F_4O$	[328-99-4]	159～163		1.4350(20)

12.1.3. 生物活性——氟的化学修饰作用

氟乙酸的毒性是由于参与了生物的代谢过程，抑制酶的作用而使循环中断（见9.1.1.）。CH_3FCOO^-离子被生物机体“误认”为CH_3COO^-，这种“致命的合成”导致中毒，也揭示了氟的生物效应。50年代在研究嘧啶类化合物作为核酸合成的拮抗物时，发现以氟取代氢的5-氟尿嘧啶具有明显的抗肿瘤生长特性[12.11]。生化和药理研究确认这种药物在体内能转化成5-氟-2′-脱氧尿甙酸，对DNA所必需的胸腺嘧啶核甙酸的合成有着抑制作用。正是由于C-5位的氢被不能反应的氟所置换，阻挡了在这位置上极为关键的甲基化反应，酶催化的生化合成链中断，使肿瘤细胞的生长受到遏止[12.12]。

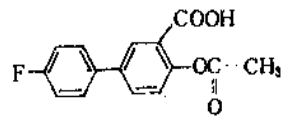


5-氟尿嘧啶　　5-氟尿定

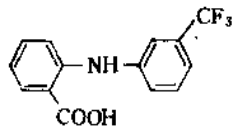


5-氟-2′-脱氧尿甙酸

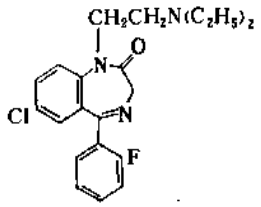
这种对化合物特定位置上进行氟的化学修饰（chemical modification）从而改变了生物活性，在含氟芳杂环化合物化学中有着重要的意义，不仅为此而进行大量的基础探索，也由此而取得丰富的实用成果，尤其在药物和农药方面更为突出，现再举若干已商品化的实例如下：



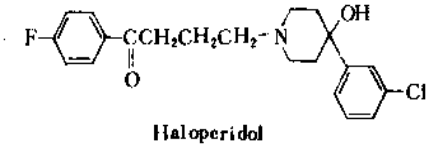
Flufenisal
非甾体抗炎药



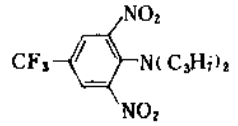
Flufenamic acid
非甾体抗炎药



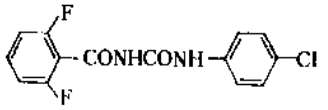
Flurazepam（氟西泮）
安眠药



Haloperidol
神经安定剂



Trifluralin（氟乐灵）
除草剂



Diflubenzuron
杀虫剂

氟的修饰对生物活性有显著的促进或抑制效果，就其化学本质而言可归纳为下列几点[12.13,12.14]：

（1）氟作为取代基团，大小与氢接近（F的范德华半径为1.35 Å，H为1.2 Å），易于“伪装顶替”，（“deceptor”），即使对空间结构要求很严的酶合成过程，也难以及时识别，而被结合进去。

（2）氟的强吸电子诱导特性对各功能机团的反应活力和稳定性以及邻近的活性中心会产生明显的影响。

（3）由于C—F键高的键能，不易断开，如占着关键部位或在相邻位置上，常引起代谢过程受阻而中断。氟的存在实际上破坏了某一主要生化反应的进行。

（4）氟取代氢会增强化合物的脂溶性（lipid solubility），可提高药物在体内吸收和传送速率。CF_3基的亲脂性在所有取代基团中属于最强一类，这一因素对改进某些药剂的功效至关重要。

12.2. 生产方法

除少数全氟或多氟取代的化合物外，已进入工业生产和商品化的含氟芳杂环化合物大多同时含有其它功能基团。单纯的含氟化合物如氟苯、三氟甲基苯虽有工业规模生产，但都是合成用的中间体。有的产品在氟化前就需要预先引入某些基团，因此对合成路线的设计，反应孰先孰后要作周密的考虑。有些杂环化合物的合成还要采用环化反应，这就更为复杂。

本节将主要介绍最基本的氟化方法，包括：

（1）重氮盐分解法。

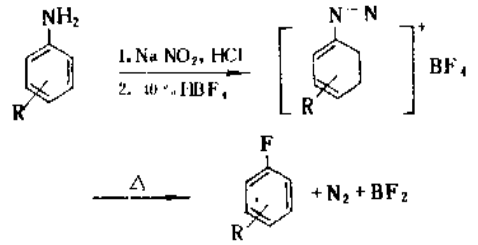
（2）卤素交换法。

（3）选择性氟化。

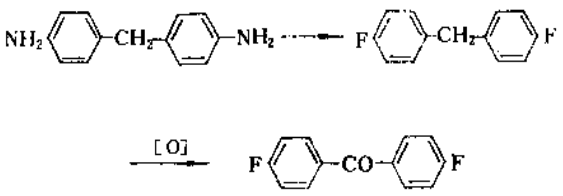
12.2.1. 重氮盐分解

在芳环上引进氟的经典反应是Balz-Schiemann反应[12.13,12.15]，将芳胺用亚硝酸钠-盐酸重氮化后加入40%

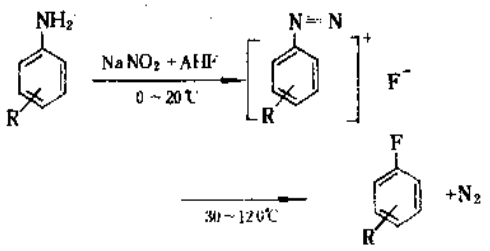
浓度的四氟硼酸或其钠盐，生成不溶于水的四氟硼酸重氮盐，滤出干燥后进行热分解，即可得到产物[12.16]：



实验室规模采用这一方法甚为方便，不需特殊设备，可合成许多种含氟芳烃以及带有其它功能团的衍生物。但是大量处理重氮盐中间物甚为麻烦，热分解条件要求严格控制，尤其当有硝基取代基团存在时更要谨慎以免爆炸，因此工业生产较少采用。只是在80年代曾有报道用这种方法生产新型高分子材料聚醚醚酮（PEEK）的原料——4，4′-二氟二苯酮 [345-92-6]，年产量达数百吨[12.17]。



另一种较适于工业生产的方法是采用干的亚硝酸钠在无水氢氟酸中于0～20℃进行重氮化，然后升温至30～120℃，受热分解得到氟化产物，产率在90%以上。单批投料量为1t时，产率约为81%[12.18]。



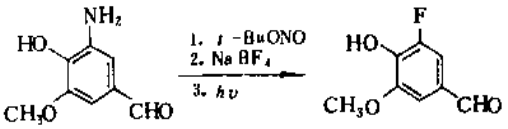
如将上述反应的胺成盐、重氮化、热分解三个放热过程分别进行控制，还可设计成较大规模的连续化生产工艺[12.19]。

对各种芳胺采用上述二种氟化方法的反应结果对比如下（表48）[2.18]：

表48　二种重氮盐分解法合成氟代芳烃的结果对照

芳　胺	氟化产物	产率，%	
		Schiemann 法	无水 HF 法
苯胺	氟苯	50～90	87
邻甲苯胺	邻氟甲苯	65	73
间甲苯胺	间氟甲苯	70～87	82
对甲苯胺	对氟甲苯	70	78
对氯苯胺	对氯氟苯	63	74
邻氨基苯甲酸	邻氟苯甲酸	7	57
间氨基苯甲酸	间氟苯甲酸	5	78
对氨基苯甲酸	对氟苯甲酸	32	78
2-氨基吡啶	2-氟吡啶	34	20
3-氨基吡啶	3-氟吡啶	50	7
2-氨基喹啉	2-氟喹啉	28	17

其它形式的重氮盐分解方法有：采用亚硝酰氯NOCl[12.20]和亚硝酰氟NOF[12.21]作重氮化试剂，形成六氟磷酸盐中间物[12.22]，以无水氟化氢-吡啶混合物为重氮化反应溶剂[12.23]，甚至采用超声波[12.24]和光化学分解[12.25]制取对热敏感的含氟衍生物，例如氟化香兰素的合成：

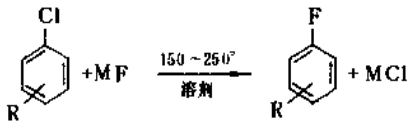


重氮盐分解法主要适用于制取一氟代和二氟代的芳杂环化合物。主要的工业产品有氟苯、邻-、间-、对-氟甲苯；间-和对-二氟苯以及4，4′-二氟二苯基甲烷（见表45）。含氨基的杂环化合物也可经重氮化方法得到相应的氟衍生物[12.26]，例如由3-氨基吡啶合成3-氟吡啶 [372-47-4]，沸点105～107℃（100.3kPa），产率50%；由4-氨基吡啶得到4-氟吡啶 [694-52-0]，沸点108℃（100kPa），产率54%。

在一个苯环上如反复进行硝化、还原、重氮化和热分解循环反应，至多可接上四个氟原子，而且合成操作愈益困难。五个以上的氟取代，采用这一方法未能成功（参见12.2.2.）。

12.2.2.　卤素交换[2.11]

（1）少氟芳杂环化合物　卤素交换（Halex）主要是芳环上的氯与氟交换。单取代的氯原子如在其邻位和对位存在硝基、腈基或三氟甲基时，则被活化而可以与碱金属氟化物进行氯-氟交换[2.12]。反应通常是在非质子极性溶剂中进行：



常用的溶剂有二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、*N*-甲基吡咯酮和环丁砜等，也有添加相转移催化剂的[12.27]。氟化盐的活性依次为 CsF>KF>NaF>LiF，而以氟化钾最为实用。表 49 列出一些含氯的硝基苯衍生物用 KF-溶剂氟化反应的结果[2.11]。

表 49 各种含氯的硝基苯衍生物 KF 氟化反应结果

硝基苯上取代基和位置	溶剂	温度 ℃	反应时间 h	产率 %
2-氯	DMF	170	2.75	40
4-氯	DMSO	190	14	72
2,4-二氯	DMSO	180	6	47
2,3,4-三氯	DMSO	180～190	4	23
2,3,4-三氯	DMF	150	8	34
2,4,6-三氯	DMSO	175～180	2	10
2-氯-5-乙酰氧基	DMF	135	4	67
2-氯-5-三氟甲基	DMF	160	3.5	76
3-三氟甲基-4-氯	DMF	160	4	81
3-硝基-4-氯	$(CH_2CN)_2$	125～140	0.5	81

DMF——二甲基甲酰胺。

DMSO——二甲基亚砜。

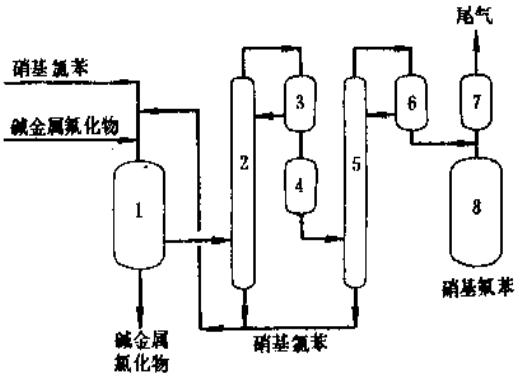


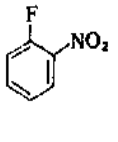
图 25 Halex 方法生产硝基氟苯的流程

1—反应器；2—蒸馏塔；3—冷凝器；4—干燥器；5—产品精馏塔；6—产品贮槽；7—尾气冷凝器；8—贮罐

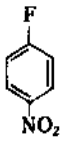
工业上采用间歇或半连续的 Halex 方法[12.28]，如图 25 所示的流程，将粉状无水氟化钾与带有活化基团的氯芳烃按 1∶1（摩尔比）配料，在大量溶剂（二甲基亚砜或环丁砜）中充分混和，加热至 150～250℃，48h 后，反应完成 90%，然后滤去碱金属氯化盐（KCl），并用蒸馏法收集氟化产物。生产中如何提高溶剂回收率以及用 HF 处理 KCl 再生 KF[12.29]对降低成本甚为重要。

卤素交换方法具有原料容易得到、反应简单和专一性高等优点，应用日益广泛。为了提高产率和使反应条件更为温和，还可采用喷雾干燥的 KF[12.30]和新的氟化剂如四苯基季鳞盐 $Ph_4P^+HF_2^-$[12.31]。

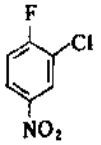
采用 Halex 方法生产的含氟中间体主要有：



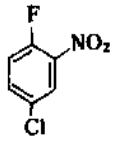
1-氟-2-硝基苯
mp −8℃，bp 116℃/22mm
[1493-27-2]



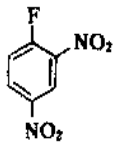
1-氟-4-硝基苯
mp 21℃，bp 205℃
[350-46-9]



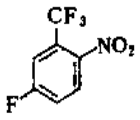
1-氟-2-氯-4-硝基苯
mp 44～47℃
[350-30-1]



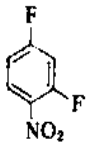
1-氟-4-氯-2-硝基苯
[345-18-6]



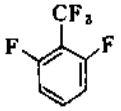
1-氟-2,4-二硝基苯
mp 27.5～30℃，bp 178℃/25mm
[70-34-8]



5-氟-2-硝基三氟甲基苯
[393-09-9]



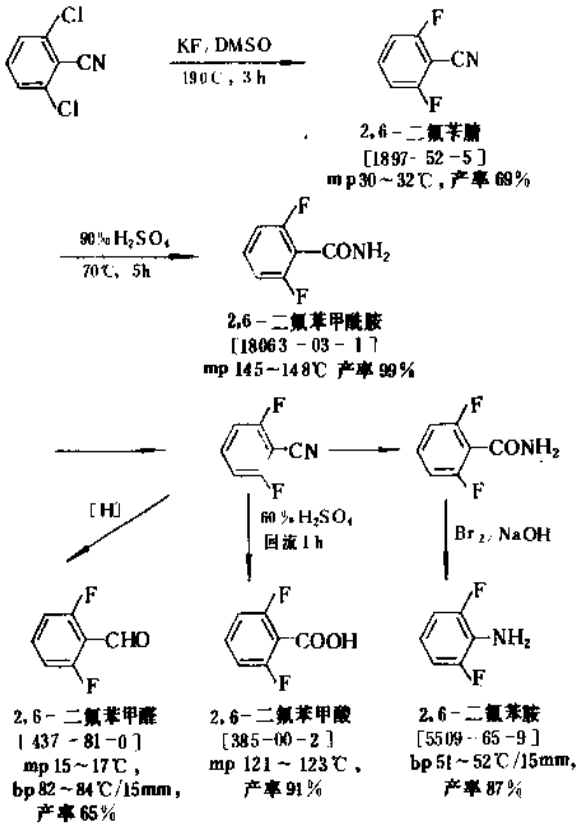
1,3-二氟-4-硝基苯
mp 9～10℃，bp 203～204℃
[446-35-5]



2,6-二氟三氟甲基苯
[1879-52-5]

硝基经还原可得到相应的含氟芳胺，是合成含氟药物和精细化学品的重要原料。

2,6-二氯苄腈经氟-氯交换后可转化成许多有用的含氟中间体[12.32]，例如：

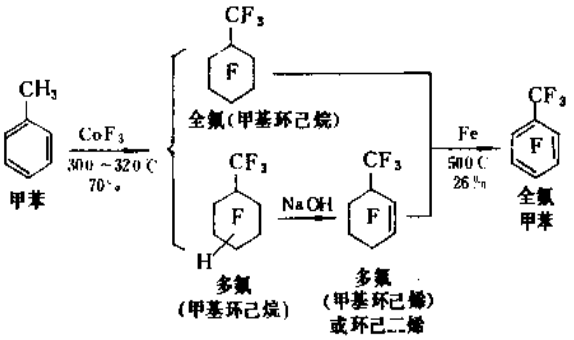


卤素交换反应也用于杂环化合物的氟化，例如2-氯吡啶与KHF_2在315℃反应4h，可得到产率为74%的2-氟吡啶[372-48-5]，沸点126℃[12.33]。2，4-二氯吡啶在环丁砜中以KF处理生成2，4-二氟吡啶[34941-90-7]，沸点104～105℃[12.34]。2，6-二氯吡啶在无溶剂情况下与KF于400℃加热18h，得到2，6-二氟吡啶[1513-65-1]，沸点124.5℃（99.1kPa），产率达80%[12.35]。

（2）多氟和全氟芳杂环化合物　关于全氟芳烃的合成研究开始于40年代[12.36]，虽然对全氟苯C_6F_6的首次合成在后来的文献中曾追溯到30年代[12.37]，采用很不寻常的热解方法。

$$6CFBr_3 \xrightarrow[640℃]{\text{铂管}} C_6F_6 + 9Br_2$$

50年代里用CoF_3彻底氟化方法（参见2.1.2.）制得全氟环脂烃和含少量氢的多氟环脂烃，再用碱液处理和铁粉脱卤反应相结合，合成了一系列全氟芳烃，例如[12.38]：



这种对芳烃的饱和氟化并再重新芳构化的合成过程，虽然生产成本很高，但在当时进行了扩大试验，提供一定批量的各种全氟和多氟芳烃，为开展这类化合物的基础研究（物性、反应、应用等）创造了条件。直至较为经济的卤素-氟交换法通过不断改进达到商品化生产要求后，上述合成方法才被淘汰[2.12]。

在非质子极性溶剂中用KF对六氯苯C_6Cl_6的氟化，在150～250℃回流温度下反应6～36h，通常得不到全氟化产物，而生成取代度不等的和多种异构体的氟氯苯混合物。各种不同溶剂对产物的组成有很大差异[12.39]，如表50所示，使用环丁砜可得到较高产率的五氟一氯苯[344-07-0]，沸点122～123℃。以及四和三取代氟化产物。

表50　六氯苯在不同溶剂中用KF的氟化结果[2.12]

溶　剂	产物组成，%（摩尔）			
	C_6F_5Cl	$C_6F_4Cl_2$	$C_6F_3Cl_3$	$C_6F_2Cl_4$
二甲基甲酰胺	—	—	51	24
二甲基亚砜	0.4	3	3	—
N-甲基吡咯酮	少量	34	23	—
环丁砜	25	24	30	—

值得注意的是无溶剂存在下的氟化结果，将C_6Cl_6与无水KF混合物在压力釜中加热至450℃（压力1.03MPa），可得到包括六氟苯在内的混合产物[12.40]。

$$C_6Cl_6 \xrightarrow[400～500℃]{KF} \underset{21\%}{C_6F_6} + \underset{20\%}{C_6F_5Cl} + \underset{14\%}{C_6F_4Cl_2} + \underset{12\%}{C_6F_3Cl_3}$$

氟取代稍低的高沸点馏分可再行氟化。五氟一氯苯用更强力的CsF氟化，六氟苯的产率可提高至42%[12.39]。

六氟苯很容易进行亲核取代（参见12.1.2.），由此可得到带有功能基团的全氟芳烃[12.41]，例如：

五氟一溴苯　C_6F_5Br [344-07-7]，bp135.6℃

五氟苯酚　C_6F_5OH [771-56-2]，bp117～118℃

五氟苯胺　$C_6F_5NH_2$ [771-60-8]，bp153℃

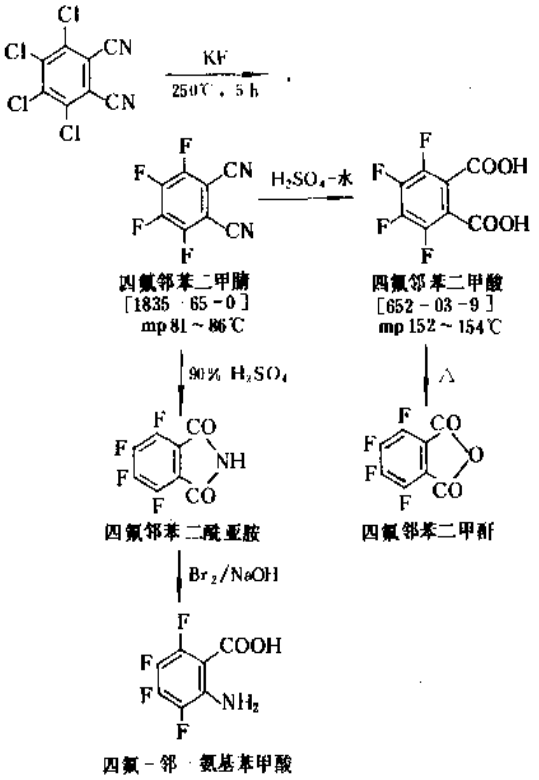
五氟苯　C_6F_5H [771-61-9] bp143℃

五氟甲苯　$C_6F_5CH_3$ [771-56-2] bp117℃

五氟苯甲醛 C_6F_5CHO [653-37-2] bp164～166℃

五氟苯甲酸 C_6F_5COOH [602-94-8] bp220℃

带有氰基的全氯苯，用KF氟化时，功能基可保留，例如从四氯邻苯二甲腈制得四氟邻苯二甲腈，产率69%[12.42]。二个氰基可再转化为其它双功能基的全氟衍生物[12.43]。



四氟邻苯二甲腈 [1835-65-0] mp 81～86℃

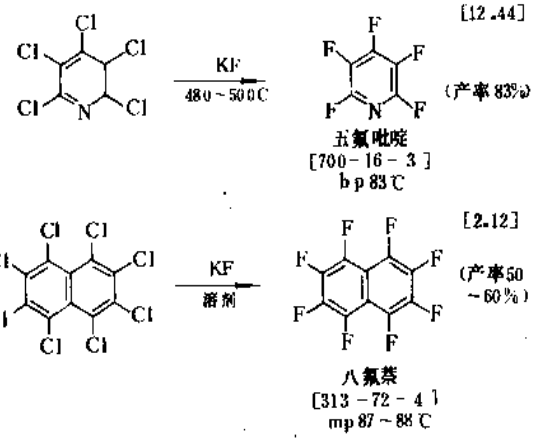
四氟邻苯二甲酸 [652-03-9] mp 152～154℃

四氟邻苯二酰亚胺

四氟邻苯二甲酐

四氟-邻-氨基苯甲酸

全氟杂环和稠环芳烃也可用卤素交换反应由相应的全氯化物制取，例如：



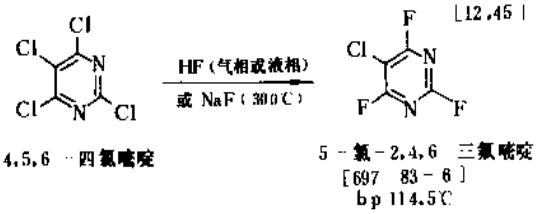
[12.44]

五氯吡啶 [700-16-3] bp 83℃ （产率83%）

[2.12]

八氟萘 [313-72-4] mp 87～88℃ （产率50～60%）

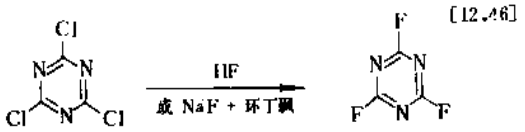
含有三个氟取代的嘧啶和三嗪杂环是合成活性染料的重要原料，可从相应的多氯化物制得，曾以SbF_3Cl_2作氟化剂，三氟三嗪的产率为71%[12.44]。工业生产则可用HF或NaF进行卤素交换。例如：



[12.45]

2,4,5,6-四氯嘧啶

5-氯-2,4,6-三氟嘧啶 [697-83-6] bp 114.5℃

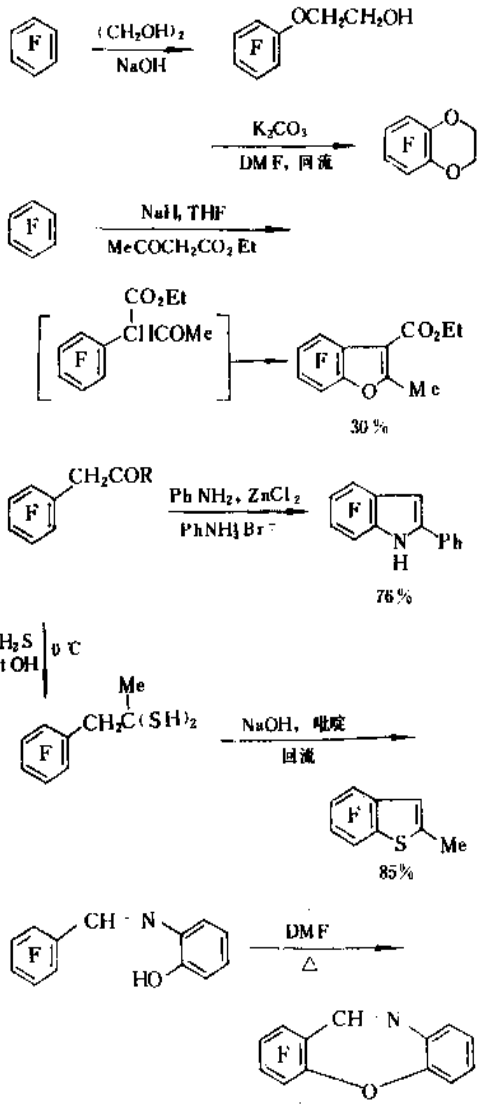


[12.46]

三聚氰酰氯

2,4,6-三氟-1,3,5-三嗪 [675-14-9] bp 72.4℃

利用全氟和多氟苯的亲核反应特性，以及选择适当的带有二个亲核基的试剂，经环化缩合可得到一系列苯并杂环的含氟衍生物[12.5]。例如：

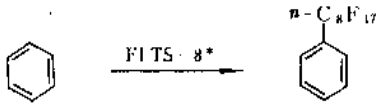


(3) 侧链的氟化　三氟甲基苯及其衍生物作为合成染料的中间体，在30年代初已开始有工业性生产[12.47]。60年代以来由于含氟农药和药物的迅速发展，促使这一类产品成为有机氟化工中含氟芳族化合物的主要品种。

向芳环上引进含氟烷基侧链有多种方法，如在铜催化剂存在下卤代芳烃与全氟烷基碘化物的偶合[12.48]，卤代芳烃与全氟羧酸钠-碘化亚铜的反应[12.49]：

$$C_6H_5I \xrightarrow[\text{或 } R_FCOONa/CuI]{R_FI/Cu} C_6H_5R_F$$

或利用新的试剂，全氟烷基（芳基）碘的三氟甲烷磺酸盐［perfluoroalkyl（aryl）iodonium trifluoromethane sulfonate］（FITS），对芳环进行亲电全氟烃基化反应[12.50]：



* FITS-8的合成

$$n\text{-}C_8F_{17}I \xrightarrow[(CF_3CO)_2O]{H_2O_2,CF_3COOH} n\text{-}C_8F_{17}I(OCOCF_3)_2$$

$$\xrightarrow[\text{F-113 溶剂}]{CF_3SO_3H,PhH} n\text{-}C_8F_{17}I^+(Ph)-OSO_2CF_3$$

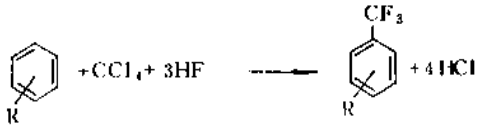
FITS-8

由于实用产品都是以CF_3-基为侧链，因此工业上以容易得到的三氯甲基苯为原料，采用卤素交换法生产三氟甲基苯，所需氟化剂是单纯的无水氢氟酸[2.11]。



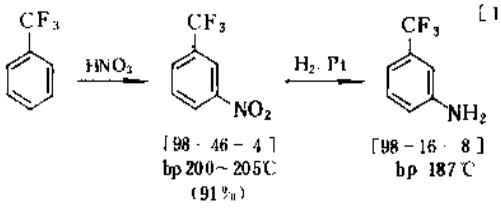
反应在压力釜中进行，按1∶4（摩尔比）投料，于80～110℃，1.2～1.4MPa条件下加热3～4h，产率为70%[12.51]。如设计成连续生产工艺，可采用串联的压力釜[12.52]或镍管反应器，于90～130℃，3～5MPa条件下，反应物滞留时间为1h，三氟甲基苯的产率可高达90%以上[12.53]。也有专利报道添加六亚甲基四胺[12.54]或过渡金属-氧化铝催化剂[12.55]使产率提高，以及降低反应温度和添加铁或铁化合物以减轻对设备的腐蚀[12.56]。

更为先进的生产方法是采用傅-克反应，将芳烃与四氯化碳、氢氟酸共混加热，一步完成氯化和氟化[12.57]：



R=烷基、苯基或卤代基

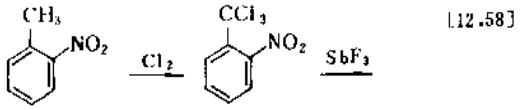
除三氟甲基苯外，苯环上含有其它取代基（如卤代基）的同类物（见表47）也可从相应的三氯甲基苯衍生物按上述方法进行合成。必须提到有些功能基团（如硝基）可在氟化后再引入，但由于定位效应的限制，对特定位置的取代基要在氟化前预先“埋入”，例如间位和邻位二种硝基（和氨基）衍生物的制备，采用不同的合成路线：



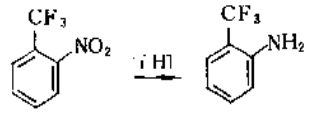
[12.10]

[98-46-4]
bp 200～205℃
(91%)

[98-16-8]
bp 187℃



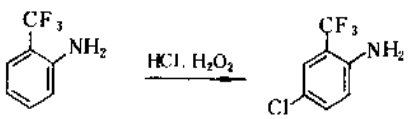
[12.58]



[384-22-5]
mp 31～32℃

[88-17-5]
mp 34℃

三氟甲苯胺类本身及其含氯或磺酸基的衍生物都是制造含氟染料的重要中间体，例如：

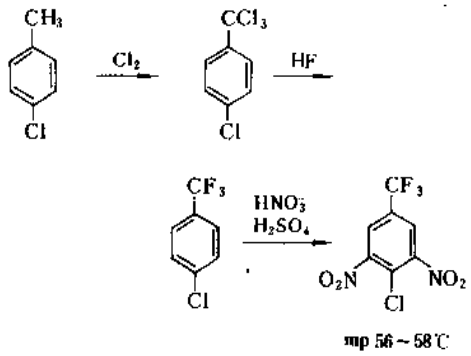


[12.59]

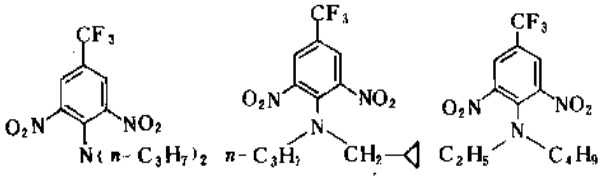
2-氨基-5-氯-三氟甲基苯
[445-03-4]

4-氯-3,5-二硝基-三氟甲基苯[393-75-9]是用于制造含氟除草剂的重要中间体[12.60]，目前产量较大，合成

路线如下：



将仲胺与这一中间体对位上的氯缩合，可得到一系列含氟二硝基苯胺类除草剂，例如：

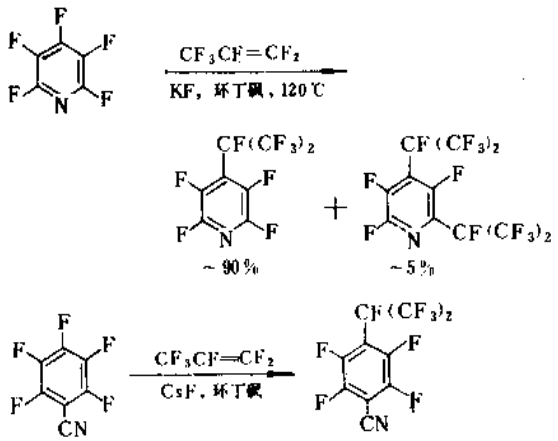


氟乐灵	环丙氟灵	乙丁氟灵
(Trifluralin)	(Profluralin)	(Benfluralin)
[1582-69-8]	[26399-36-0]	[1861-40-1]
mp 48.5～49℃	mp 32～33℃	mp 65～66.5℃

用于农药生产的三氟甲基苯衍生物尚有4-氯-三氟甲基苯、3,4-二氯-三氟甲基苯和3-氨基-三氟甲基苯等。

含三氟甲基侧链的杂环，如吡啶类化合物也可由相应的含氯化物与无水氟化氢在200～300℃加热30h而得[12.61]。

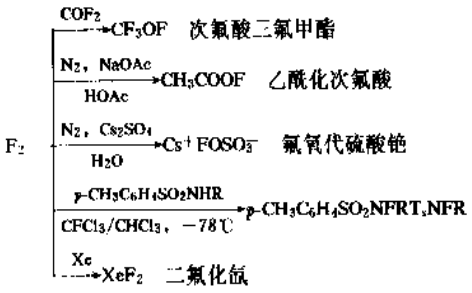
在全氟芳杂环上引入全氟烷基，还可采用类似傅-克反应的亲核型烃基化来完成（$R_F^- + Ar_FF \longrightarrow Ar_FR_F + F^-$）[12.62]，例如：



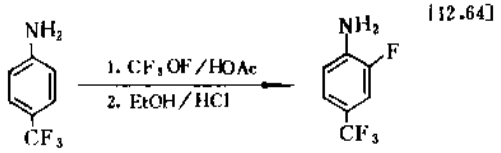
12.2.3. 选择性氟化

随着氟的引入对生物活性物质所产生的特殊作用（见12.1.3.）日益受到重视，近年来对于新的专一性强的氟化方法研究也非常活跃，并取得不少进展。其中尤以元素氟和由元素氟演变来的一些新的氟化试剂最为突出，有不少已应用于含氟芳杂环化合物的合成上。最成功的实例是用元素氟合成抗癌药物5-氟尿嘧啶[2.7]（参见2.1.1.）。

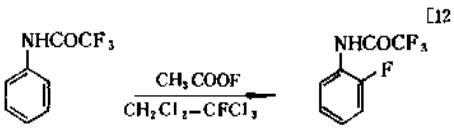
直接由元素氟制得的这类试剂主要有下列几种（制备方法和物化性质可参见文献[12.63]）。



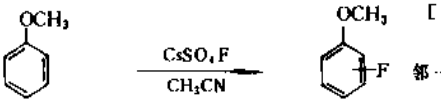
这些氟化剂被看作能形成“F^+”的“亲电性”氟化剂，反应机理还未完全清楚，但对芳杂环上特定位置的氟化已有许多报道，今依次举例如下：



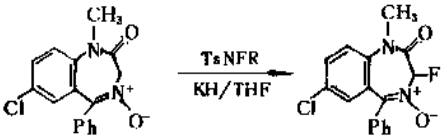
[12.64]



[12.65]

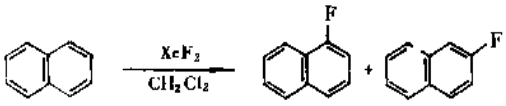


[12.66] 邻-或对-位

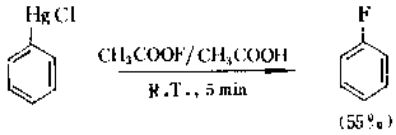


[12.67]

[12.68]

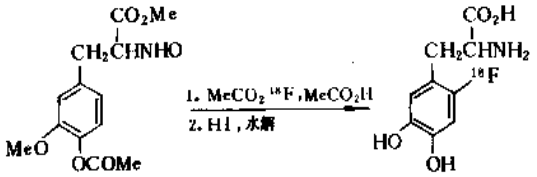


元素氟或 CF_3OF 对芳基锡化合物的氟化，专一性很高[12.69]，CH_3COOF 对芳基汞化合物的氟化，反应迅速，条件温和，例如下列合成于室温下在 5min 内即可完成[12.70]：



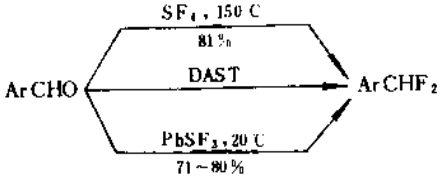
$CISO_3F$ 的反应性能与 CH_3COOF 相似，其优点是可以分离并存放[12.71]。

虽然目前除元素氟外，这些氟化剂尚未能大量用于工业生产，但作为合成手段是非常重要的。最近在医学上发展迅速的正电子射线层面摄影术（positron emission tomography，PET）中需用寿命很短的同位素 ^{18}F（$t_{1/2}$ 110min）的有机物进行无损伤性诊断[12.72]，例如 6-氟[^{18}F]-3，4-二羟基-苯基-L-丙氨酸（6-fluoro-[^{18}F]-3,4-dihydroxy-phenyl-L-alanine，或 6-F[^{18}F]-L-DOPA），一种用于在体内研究脑化学的放射性药剂，非得应用这种快速合成不可[12.73]（包括将加速器产出的含 ^{18}F 同位素氟气转化成氟化剂和有机分子氟化二步反应）。

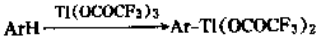


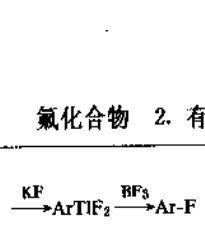
6-[^{18}F]-L-DOPA

四氟化硫类氟化剂可将芳环上的羧酸基转化为 $-CF_3$ 基，醛基转化为 $-CHF_2$，伯醇基转为 $-CH_2F$[12.74]。选用二乙基氨基硫的三氟化物（DAST，见 2.4）、液态的三氟化苯基硫或固态的二氟化二苯基硫进行醛基氟化比用 SF_4 更为安全和方便[12.75]。

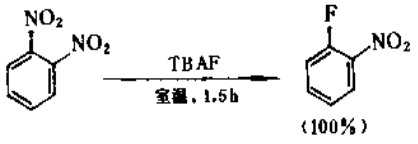


还有三氟乙酸铊 $Tl(OCOOF_3)_3$ 作为氟化剂，与氟化钾，氟化硼联合使用，也可在芳烃环上直接引入氟原子[12.76]：

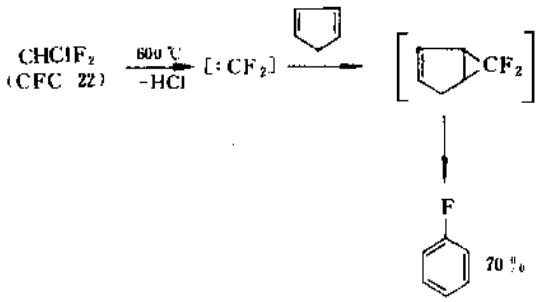




较为特别的是一类称作去硝基氟化反应（fluorodenitration），例如 3-氯-2-氟硝基苯在邻苯二甲酰氯中与 KF-氯化四烷基铵（R_4NCl）反应，在硝基原位上代之以氟而得到 1-氯-2，3-二氟苯[12.77]。采用无水氟化四丁铵（tetrabutylammonium fluoride，TBAF）试剂，反应条件非常温和，而产率极好，例如[12.78]：



利用裂解法生成活性中间体二氟卡宾，与环戊二烯加成，再脱 HF 异构化制造氟苯[12.79]已在前苏联研究成功并发展到年产十余吨的规模[12.3]。



此外，在非质子极性溶剂中对芳杂环烃类进行阳极电化氟化制取单氟或二氟代衍生物也是值得注意的合成途径。例如苯和萘于乙腈-$R_4NF \cdot 3HF$ 体系中用铂阳极在 1.8～2.4V 电压下电解主要产物分别是单取代的氟苯和 α-氟萘[12.110]。吡啶用银阳极在 2.5V 电压下电解可得到产率为 22% 的 2-氟吡啶[12.111]。

12.3. 毒　性

氟取代基对芳香族化合物的毒性，无论是单环、稠环或杂环化合物，一般并不产生很大的影响。单氟代的芳烃在毒理学上不同于一些脂族氟化物，如一氟乙酸及其衍生物。芳环上的 C—F 键很稳定，在体内如同非氟代的同类物一样[8.36]。

许多含氟芳杂环化合物已被用作治疗药物和低毒农药，毒性都不高。氟苯的毒性数据是：口服（鼠）LD_{50}>4g/kg，最高吸入浓度（鼠）LD_{50}=45g/m³（2h）[12.80]；六氟苯的吸入浓度（鼠）为 LD_{50}=95g/m³（2h）；三氟甲基苯的毒性是：口服(大鼠)LD_{50}=1.5g/kg，口服(鼠)LD_{50}=10g/kg，皮下注射（蛙）LD_{50}=870mg/kg。

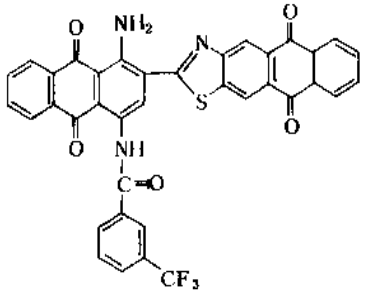
必须提到含氟化合物上存在的其它取代基如NO_2—、NH_2—或Cl—等对芳核本身毒性的影响。例如常用的生化合成试剂，2，4-二硝基氟苯（DNFB或称Sanger试剂）是高毒性可能致癌的物质，并会抑制神经系统，接触会引起过敏反应[12.81]。因此在生产或使用这类含氟中间体和产品时，要适当注意，避免直接接触和吸入，最好事先查阅有关资料[12.82]。

12.4. 应 用

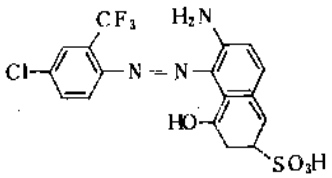
12.4.1. 染 料

作为商品生产的含氟染料主要有二大类：含三氟甲苯基的合成染料和含氟化杂环的活性染料。

(1) 含三氟甲苯基的合成染料[12.83] 含三氟甲基的芳族化合物是德国I. G. 法本公司于30年代首先用作合成染料的中间体。在偶氮、蒽醌和三苯基甲烷类染料中引入三氟甲基苯的结构，由于CF_3—基强吸电子效应可改进这些染料对光在可见和紫外区的吸收，使色泽更纯真，并提高染料亮度和耐光、耐洗性能。例如由3-三氟甲基-苯甲酰氯［2251-65-2］合成的瓮染料士林蓝CLB (Indanthren Blue CLB)［6942-78-0］就是这种染料。

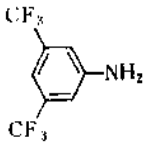


一些含氨基的三氟甲基苯衍生物至今仍用来生产，尤其是适于聚酯和聚酰胺着色的偶氮染料和偶氮颜料[12.83]。作为重氮化组分（diazo component），这些中间体的氨基通过反应与偶合组分（coupling component）相联，例如由2-氨基-5-氯-三氟甲基苯（A. D. C. No. 17）❶ 经偶合制成的酸性红266。

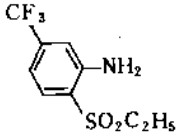


C.I.Acid Red 266

其它重要的三氟甲基苯类中间体有：2-氨基-三氟甲基苯，用于制造黄色颜料C. I. Pigment Yellow 154，3-氨基-4-氯-三氟甲基苯（A. D. C. No49）用于橙色颜料C. I. Pigment Orange 60，以及3，5-双（三氟甲基）-苯胺[328-74-5]和3-氨基-4-乙基磺酰基-三氟甲基苯[328-85-4］等。

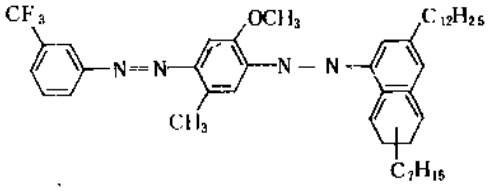


A.D.C.No. 16



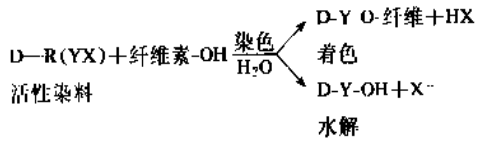
A.D.C.No.19

CF_3—基的亲油性也被利用于油溶性染料的合成，例如黑色的双偶氮染料[12.84]有可能用于压敏复写油墨的着色。



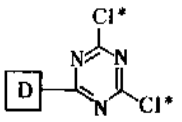
(2) 含氟化杂环的活性染料 氟直接与苯环相联的结构在合成染料商品中很少见，然而氟取代的杂环化合物，特别是嘧啶和三嗪类衍生物对生产新一代的染料——活性染料（reactive dyes）有着重要意义[12.85]。

50年代英国ICI公司最早开发用于棉纤维染色的活性染料，由水溶性染料D与活性部分R (YX) 结合而成。在染色过程中，通过R的X基离去，亲电的Y基与纤维的羟基结合使纤维着色。剩余的未反应染料，经水解后很容易洗脱干净。

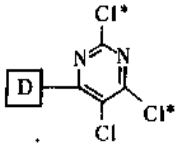


当初所用的活性部分是全氯代的三嗪和全氯代嘧啶结构，以Cl^-为活性离去基：

❶ 系Color Index的Azoic Diazo Component编码。

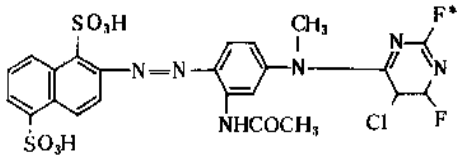


商店 Procion MX(ICI)



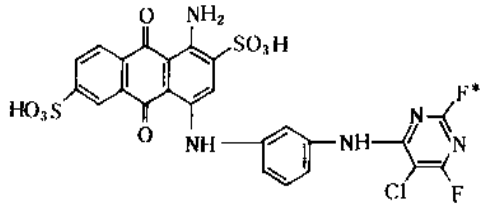
Drimarene(Sandoz)

然而产品的反应活性不高或与纤维结合牢度差。在60至70年代欧洲各大染料厂商相继研究和开发含氟化杂环的活性染料，并取得商业上的成功。首先是用5-氯-2,4,6-三氟嘧啶为活性基团的原料。例如用于棉纤维染色的Bayer公司产品Levafix EA和Sandoz公司的Drimarene K，以F*作为活性离去基，反应速度比含氯的高100倍以上，染色的最佳温度可低至30～40℃。



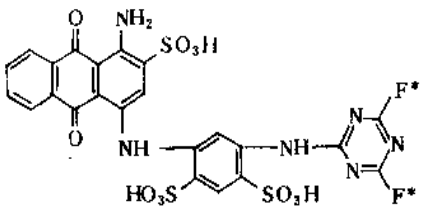
Levafix（带红的黄色）

用于羊毛染色的Verofix (Bayer)和Drimalene (Sandoz)，除高的反应活性外，还提高了着色牢固度。

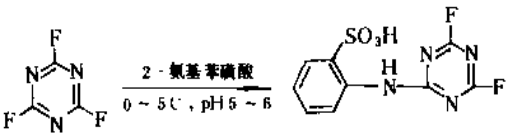


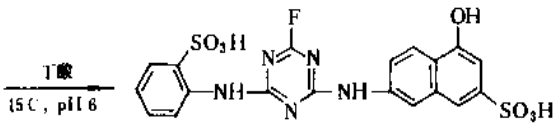
Verofix（蓝色）

以含氟三嗪为活性基的染料其特性和嘧啶系列相似，也可用于棉、羊毛、聚酯和聚酰胺纤维的染色。所用的2,4,6-三氟-1,3,5-三嗪可以与一个染料分子结合，如：

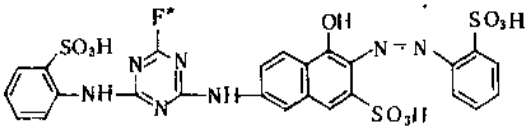


也可以先将二个不同的生色基依次取代三个氟中的二个，而后与重氮盐偶合。三嗪环上余下的一个氟供染色时用[12.86]：





与重氮化的2-氨基苯磺酸偶合



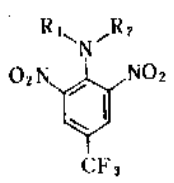
橙色染料

含氟染料由于生产成本和价格较高，在应用上受到限制，但仍不失为选用高级合成染料时应考虑的对象。

12.4.2. 农　药

当有机氯和有机磷等农药因污染环境严重而在生产和应用方面受到限制时，含氟芳杂环化合物作为含氟农药却由于低毒高效等优点而取得迅速的发展。这类农药的主要品种是用作除草剂和杀虫剂，还有少数品种作为农用杀菌剂，商品生产总量已达数万吨/年。

(1) 除草剂[12.60]　4-二烷基氨基-3,5-二硝基-三氟甲基苯是一类用于旱田作物如棉花、大豆以及果蔬的除草剂，具有用量小、药效长、农作物残留毒性低等特点。美国Eli-Lilly公司于1960年首先推出这类农药（商品名为Treflan），现一般称作氟乐灵（Trifluralin），在应用上十分成功，生产不断扩大，随后又出现多种结构类似的商品，不同的R_1和R_2取代基对除草活性和选择性会有



$R_1=R_2=n\text{-}C_3H_7$

Trifluralin（Eli-Lilly公司）

（氟乐灵）[1582-09-8]

$R_1=C_2H_5$; $R_2=n\text{-}C_4H_9$

Benefluralin (EliLilly, 1965)
(乙丁氟灵) [1861-40-1]

$R_1=n\text{-}C_3H_7$; $R_2=CH_2CH_2Cl$

Fluchloralin (BASF, 1970)
(氟乙氟灵) [33245-39-5]

$R_1=n\text{-}C_3H_7$; $R_2=$ 

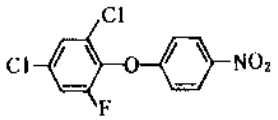
Profluralin (Ciba-Geigy 1970)
(环丙氟灵) [26399-36-0]

$R_1=C_2H_5$; $R_2=$ 

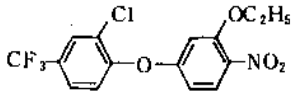
Ethafluralin (Eli-Lilly 1974)
(乙丁烯氟灵) [55283-68-6]

些差异。关于该类除草剂的作用机理和使用方法等详见除草剂条目。

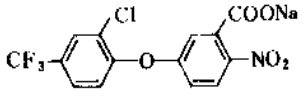
另一类含氟除草剂是在 Rohm Haas 公司的二苯醚型除草剂 Nitrofen (除草醚) 基础上发展出来的，常见的结构和通用名称如下：



fluoronitrofen
氟化除草醚 [13738-63-1]



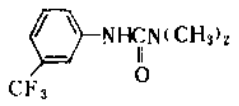
oxyfluorfen
乙氧氟草醚 [42874-63-3]



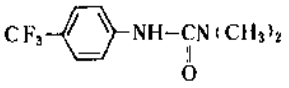
acifluorfen
氟锁草醚 [62476-59-9]

这类除草剂对旱田选择性除草有效，也可用于稻田除草。70年代由 Rohm Haas 公司开发的 Oxyfluorfen 除草活性比 Nitrofen 高十倍以上。氟锁草醚可在大豆田苗后防除阔叶杂草；由于它在水中溶解度较小，不易流失，且对鱼贝类、哺乳类动物毒性低，故还用作水稻田土壤处理剂。

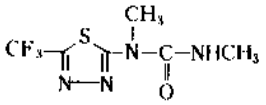
脲类除草剂中由含氟芳杂环化合物衍生的有 fluometuron (伏草隆) [2164-17-2]、parafluron (对氟隆) [7159-99-1] 和 thiazfluron (噻氟隆) [25366-23-8] 等，结构式如下：



fluometuron

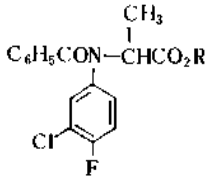


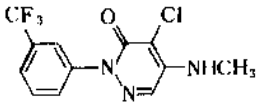
parafluron



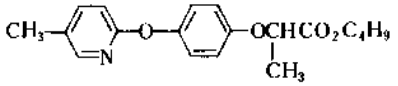
thiazfluron

这些农药能抑制光合作用，主要用于防除一年生禾本科和阔叶杂草。较适合于非耕地和工业区除草用。

含单氟取代苯基的 flamprop (麦草伏) 类除草剂，通式为  甲酯 ($R=CH_3$) [52756-25-9] 用于防除麦田杂草。

三氟甲苯与杂环结合的 norflurazon (哒草伏)，  [27314-13-2]，用于棉田除草。

含三氟甲基吡啶基的除草剂是80年代产品，如 fluazifop-butyl (吡氟禾草灵或稳杀得)。



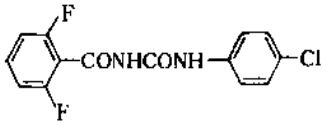
用于阔叶作物田中防除禾本科杂草[12, 87]。

其它类型含氟除草剂的结构、名称和性能可查阅本书卷2除草剂条目的附表。

(2) 杀虫剂和杀菌剂[12, 88] 由氟苯合成 DDT 的同类物 (DFDT 或 Gix) 虽也曾用作杀虫剂，因无明显优点，

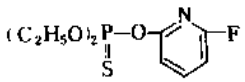
早已被淘汰。

新的含氟苯基杀虫剂是苯甲酰脲型的 Diflubenzuron，[35367-38-5] 由 Philips-Duphar 公司开发成功，商品名 Dimilin[12.89]结构如下：



工业生产可用较简单的 2，6-二氯苄腈（即除草剂敌草腈 dichlobenil）为合成原料（见 12.2.2.（1）），因此甚为方便。这一杀虫剂由于氟取代基的生物活性效应，可使食叶幼虫的脱皮激素受到抑制，昆虫甲壳质合成受阻而起到杀灭功效。适用于果树寄生虫的防治，也是一种低毒无公害的农药。

道化学公司曾推出一种由 2-氟-6-羟基吡啶合成的杀线虫剂（nematocide），商品名 Dowco 275[12.90]，结构如下：

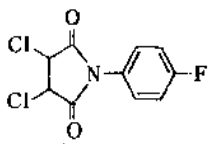


含氟芳族化合物的杀真菌作用曾有较深入的研究，各类化合物的杀菌活性有所不同（见表 51），其中 2，2′-二羟基-5，5′-二氟联苯具有实用价值，可作为降落伞织物、PVC 管的防真菌保护剂[2.12]。

表 51　含氟芳族化合物的杀真菌活力比较

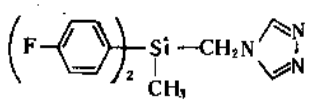
活力程度	化　合　物	抑制真菌生长所需浓度，ppm
很高	二硝基氟苯类	0.8～1.5
高	含氟硝基苯酚类；含氟联苯酚类；含氟联苯酚硫化物	34～140
中	含氟苯酚类；硝基氟苯类；含氟硝基苯胺类；	180～400
低	含氟苯甲酸类；含氟硝基甲苯类含氟苯酰类	400～1000

由三菱/Kumiai 公司发展的杀真菌剂 Spatcide MK23[12.91]可防治苹果斑点病，其结构为：



（通用名 Fluoroimide　[41205-21-4]）

80 年代又有含氟苯的有机硅化合物，Flusilazole [85509-19-9]（代号 DPX-H6573），作为农用杀真菌剂已进入田间试验阶段[12.92]。



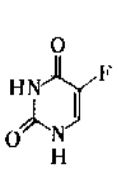
12.4.3.　医　药[12.14,12.88]

氟的化学修饰作用（12.1.3）使许多芳杂环化合物显示特殊的生物活性。自 50 年代中期以来，通过化学界和医学界共同协作和努力，在化学治疗药物应用方面取得巨大的进展。含氟芳杂环药物用于抗癌、抗炎症和治疗中枢神经系统疾病等效果显著。随着研究的深入，预计今后将会有更多含氟药物面世。

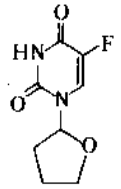
（1）抗癌药物　5-氟尿嘧啶（5-fluorouracil，简称 5-FU）作为对天然存在的嘧啶类化合物的改性，使之成为核酸合成的颉抗物（antagonist），在癌的化学治疗上是一重大进展[12.11]。这一药物的生化机理已有详细综述[12.12]（参见 12.1.3），其关键的一步是由于 5-位上氟的取代，使得在代谢过程中无法用酶将其转化为甲基，不能继续进行脱氧核糖核酸（DNA）的合成。

5-氟尿嘧啶的商品化过程，由于采用在水溶液中稀释的氟气直接氟化新方法[2.6]（见 2.1.1.），使生产成本明显下降，并有可能进行较大批量的生产，全世界年产量约 30t[12.88]。

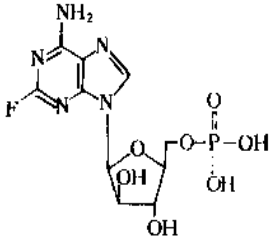
5-氟尿嘧啶能抑制癌细胞生长，对治疗消化道癌以及肝、肺癌有很好效果，但有一定毒性和副作用。其衍生物，*N*-四氢呋喃基-5-氟尿嘧啶（药名 Ftorafur 或 Futraful）是一种毒性较低的隐匿型药物，在体内缓缓释放出 5-氟尿嘧啶，因此临床有效期长[12.93]。



5-Fluorouracil
(5-FU)

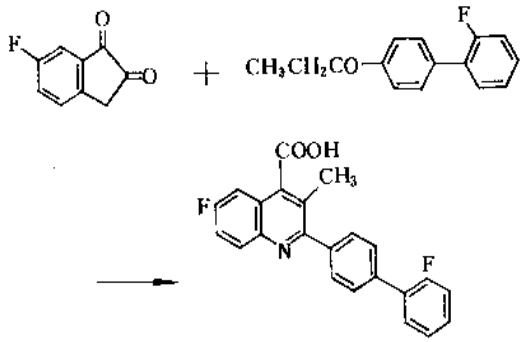


Ftorafur



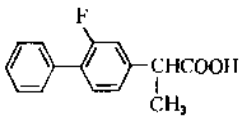
Fludarabine phosphate

杜邦公司开发的一种抗嘌呤代谢物，药名 Fludarabine，是2-氟代-6-氨基嘌呤衍生物，能阻挡腺甙脱氨酶的作用，对鼠类P388白血病和人的肺肿瘤有中等程度至良好的效果[12.94]。另一种称作 Dup-785 的药物是一含氟的4-喹啉羧酸衍生物，由5-氟靛红与4-(2-氟苯基)-苯丙酮反应制得。

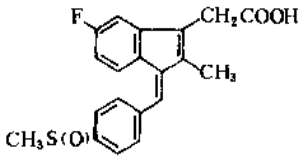


该化合物具有广谱性抗肿瘤作用，无论体内或体外均有效，正进入临床试验，有希望成为重要的抗癌药物[12.95]。

(2) 抗炎症药物　50年代出现的含氟甾体药物曾是一类很有效的抗炎症药物，然而会产生副作用，因此使用时要非常谨慎。60年代开始发展起来的非甾体含氟抗炎症药物则可弥补其不足。这类新药多数是芳杂环衍生物，具有高的止痛抗炎功效，例如 Flurbiprofen (Boots 药厂商品名 Froben) 和 Sulindac (Merck, Sharp and Dohme 药厂商品名 Clinoril)。

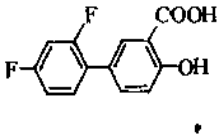


Flurbiprofen

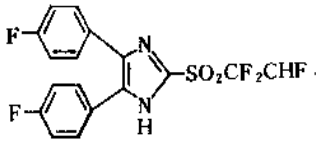


Sulindac

二氟苯水杨酸，Diflunisal [22494-42-4]，(Merck, Sharp and Dohme 药厂商品名 Dolobid) 对骨关节炎有特效，并可用作术后止痛剂。杜邦公司还开发一种咪唑衍生物 Tiflamizole，其效力为常用抗炎症药物 Indomethacin 的8倍，正在临床试验中。

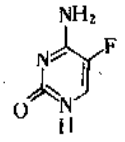


Diflunisal

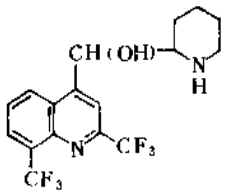


Tiflamizole

此外还有由胞嘧啶经直接氟化制得的5-氟胞嘧啶(5-Fluorocytosine)是一种可口服的抗霉菌药剂。由邻氨基-三氟甲基苯经五步合成得到的 Mefloquine，治疗疟疾非常有效，可以取代已有抗药性的药物[12.96]。



5-Fluorocytosine

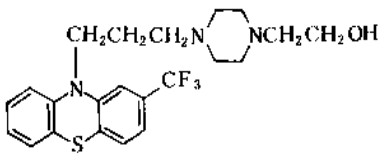


Mefloquine

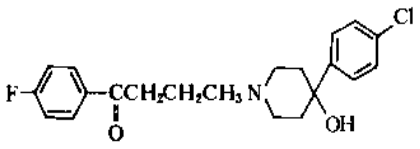
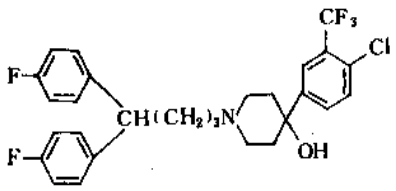
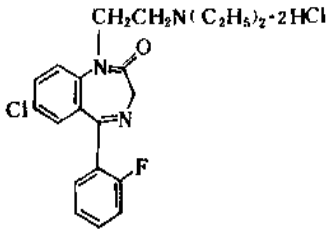
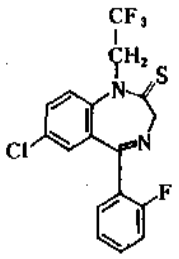
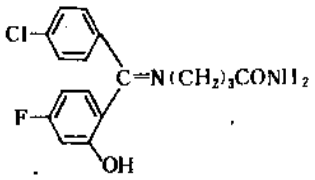
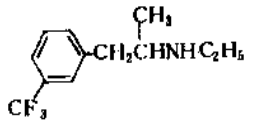
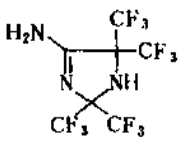
(3) 中枢神经系统用药物　含氟芳杂环化合物对发展新一代高效和专一性强的中枢神经系统疾病治疗药物起着重要的作用。由于氟或三氟甲基的存在，增加了药物在类脂物质中的溶解度，从而加快了药物的吸收和传送，使之能穿越血液-脑之间的一些壁垒而到达中枢神经系统。这类药物包括治疗精神分裂、焦虑、抑郁用药剂，镇静催眠药剂以及食欲抑制剂和肌肉松弛剂等[12.97]。举例见表52。

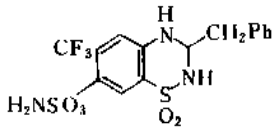
此外，一些含氟的苯并噻二嗪 (benzothiadiazine) 衍生物对治疗糖尿病和高血压症有用，其中以 Bendroflumethiazide [73-48-3] (Squibb 药厂商品名 Naturetin) 功效最好。

表52　中枢神经系统用的含氟药物

名　称	化学结构	应　用
fluphenazine (氟奋乃静) [146-56-5]		治疗精神分裂、精神失常的镇静剂

续表

名　称	化学结构	应　用
haloperidol （氟哌啶醇） [52-86-8]		治疗精神分裂
penfluridol		治精神失常
flurazepam （氟西泮或氟安定） [1172-18-5]		强力安眠剂，控制焦虑和紧张用药物
quazepam （夸西潘）		安眠药（用于入睡困难，夜间易醒和早醒）
progabide		治癫痫药物
fenfluramine [404-82-0]		食欲抑制剂（治肥胖症）
midaflur		止痛剂，肌肉松弛剂[8.35]



Bendroflumethiazide

12.4.4. 试 剂

一些含氟芳杂环化合物作为特种试剂，尤其在合成化学、分析化学、生化和医疗诊断方面的应用，有着重要意义。最早和甚为著名的是2，4-二硝基氟苯（DNFB，又称 Sanger 试剂），氟受邻对位上吸电子的硝基所影响，使其非常容易作为氟负离子离去基团参与亲核反应，其活性为相应的含氯同类物的600倍。这一试剂常用来标识多肽和蛋白质中末端氨基酸的游离氨基[12.4]（12.1.2），例如在胰岛素结构研究中的应用。

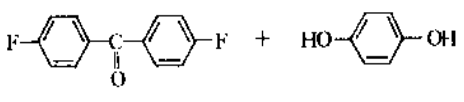
相似地，1,5-二氟-2,4-二硝基苯可用于高效液相色谱测定 *D* 氨基酸[12.96]，3,5-双(三氟甲基)苯胺应用于羧酸类除草剂的气体色谱分析[12.98]，八氟甲苯或五氟吡啶则可用来选择性地保护甾族化合物上的酚羟基和醇羟基[12.100]。在多肽合成中五氟苯酚以生成五氟苯基酯的方式用来保护羧基[12.101]。

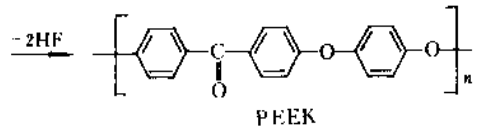
含同位素^{18}F的芳族化合物(12.2.3.)在发展正电子射线层面摄影新技术方面起着关键性的作用[12.72]。例如6-[^{18}F]-3,4-二羟基-苯基-L-丙氨酸（L-DOPA）用于研究人体内脑中多巴胺（dopamine）的生产过程，这一放射性药物对生理性反常症状的诊断具有十分重要的价值[12.102]。

12.4.5. 聚合物单体和其它

在60年代，曾对含有氟化芳杂环结构的聚合物进行了大量探索研究，许多可用于聚合的芳杂环衍生物，尤其是多氟取代物，都被用作单体或共聚单体。但是进展并不如含氟脂族烯烃聚合物这样顺利，主要由于合成成本很高，而聚合产物性能也没有超越已商品化的含氟聚合物，因此有关进一步的开发和生产甚少报道。这方面的研究工作已有专著出版[12.103]。

值得提到是近年来出现的新型耐热聚合物——聚醚醚酮（polyetheretherketone，PEEK），这一已商品化的高分子材料本身并不含氟，但却利用含氟苯基单体，4,4-二氟二苯酮（见12.2.1）为原料，氟作为离去基团使之与氢醌缩合[12.104]：





PEEK

结构本身含氟的聚合物也有多种应用。例如最近报道的五氟苯乙烯（$C_6F_5CH{=}CH_2$）用作光学纤维聚合物的单体[12.105]和3,4-二氟苯甲酰氯作为液晶聚合物的组分[12.106]等。

此外，早期曾作为杀菌剂进行过研究的3-氟水杨醛被介绍可作为氧气吸收剂，用于飞行员的供氧系统[12.107]。

全氟芳杂环化合物除作为试剂和合成中间体外，虽然还没有大宗的应用，但也在不断寻求可利用的途径，例如六氟苯曾被设想用作兽类麻醉药[12.108]，六氟苯和五氟吡啶混合物被试作热机兰金循环（Rankine cycle）的工作液体，热稳定性可达到380℃以上的要求[12.109]。

12.5. 经济概况

氟苯及其衍生物的世界年产量目前估计为4kt。在美国有 Mallinckrodt 公司采用重氮盐法生产氟苯及其它含氟中间体，如氟苯胺、氟苯酚、氟苯乙酮等，生产能力为1200t/a。欧洲的主要生产厂商是：意大利的 Eni Chem 公司，采用连续重氮化与电化学氟化相结合的新工艺生产氟苯系列产品，生产能力接近1000t/a。还有 Riedel-de-Haën，Rhône-Poulene，Wendstone Chemicals 等厂。德国 Hoechst，英国 ISC Chemical 和 Shell 公司等用 Halex 法生产硝基氟苯、氟苯胺为主的多种中间体。ICI 化学公司合成二氟二苯酮用作生产聚醚醚酮（商品名 Victrex）的单体。

三氟甲基苯类产品由于含氟农药需求量不断扩大，生产厂商较多，主要有美国的杜邦和 Occidental Chemicals，欧洲的 Hochest，Rhône-Poulene，Finchimica 和 Rimar，以及日本的大金公司。产品包括三氟甲基苯、4-氯-和3,4-二氯衍生物以及3-三氟甲基苯基异氰酸酯等。世界总生产能力约为35～40kt/a。氟乐灵类农药单是在美国1974年公布产量为9500t，中国在浙江等地也已设厂投产。

形成商品的含氟杂环化合物主要是活性染料，生产厂商有 Bayer AG，Ciba-Geigy，Sandoz 和 ICI 公司等。

许多含氟药物已通过卫生和药检部门的认可而进入商品市场。作为精细化学产品，生产批量不大。如抗癌药物5-氟尿嘧啶世界年产量约为30t。

含氟芳杂环化合物的生产成本和售价都较高，但由于其特殊的功效，因此在市场上有着强的竞争能力，发展远景美好。

13. 90年代有机氟化工发展趋势

氟氯烷（CFCs）破坏大气臭氧层导致全球性生态环境恶化已引起全世界各国的重视，共同订立了国际协议——蒙特里尔草约（见3.2.6.），提出限制生产和使用及至最终淘汰对环境有害的氟氯烷。按规定几种主要的CFC，包括CFC-11，-12，-113，-114等，世界总生产量将冻结在1986年的实际生产水平上[13.1]，90年代中每年产量再在此基础上逐年下降，按计划至1993年减产20%，到1998年要求降至1986年的一半生产能力。用作灭火剂的氟溴烷（Halons）也规定自1992年开始限产。1990年对草约又作了补充修改，要求到2000～2005年淘汰所有的CFC产品。而新近对大气臭氧层监测结果的研究认为这一国际性的限产减产计划还应加快，要求发达国家和发展中国家分别在1996年前和2006年前停止各种CFC的生产和消费。这样，在90年代里有机氟化学工业面临急迫和巨大变化，各主要生产厂和用户都在经济上和技术上受到压力。

为了填补CFC在现代生活中应用和消费方面所留下的空缺，许多从事有机氟的生产厂和研究机构早已开展CFC替代物的研制和开发（见3.2.6.），虽然有很多可供选择的已知结构的化合物，然而要成为生态环境，安全和价格等方面都能接受的商品，开发费用非常昂贵。每一个被选中的化合物，单是5年期毒性试验一项就得耗资500万美元。世界最大的CFC生产商美国杜邦公司打算到90年代中期为开发CFC替代物而累计花费将达10亿美元[13.2]。

CFC的主要市场原本是致冷、气雾剂、塑料发泡剂和电子器件清洗四大方面。今后CFC气雾剂将禁用，有些塑料发泡工艺也已改用其它不含氟的发泡配方。致冷方面由于含氢的HCFC和HFC类替代物商品化和应用尚处于起步阶段，所以还有一个较长的过渡期。

表53　美国氟碳化合物（FC）生产量，t

氟碳化合物	1986年	1990年
CFC－11	91800	61000
CFC-12	146500	95000
HCFC 22	123200	138800
其它（也包括CFC替代物和Halon）	156500	122600
合计	518000	417400

目前CFC的世界年总产值估计为40亿美元，美国厂商占有一半，杜邦公司又占其中的一半。1990年在美国国内CFC总生产量约为417kt，与冻结的1986年产量518kt相比，已减产20%[13.3]（表53）。其中CFC-11和CFC-12降幅较大，而HCFC-22产量还在上升，目前除暂作CFC替代物用外，主要是用于生产聚四氟乙烯为主的含氟聚合物，世界需求量每年以4～5%速率持续增长，然而HCFC含有氯，对臭氧层仍有相当的破坏作用，从长远考虑也是不安全的，因此草约国际组织还打算对HCFC也制订类似的限产计划，并望在2010～2030年间将其淘汰。

CFC全世界年产量大致为美国的三倍，北美、西欧和世界其它地区各占三分之一。各主要厂商的生产能力列于表54。

表54　CFC主要生产厂商

厂商名（所在国）	生产能力 t/a	主要产品
杜邦（美）	318000	各种CFC，HCFC-22，HFC-23，134a，-152a
Allied-Signal（美）	143000	CFC-11，-12，-113，-114 HCFC-22，-141b
Elf Atochem NA（美）（前Pennwalt）	109000	CFC-11，-12 HCFC-22，-141b，-142b
La Roche（美）	36400	CFC-11，-12，HCFC-22
Ausimont（美）	11400	HCFC-141b，-142b
Atochem（法，西班牙）	148500	CFC产量合计占西欧80%以上
ICI（英）	>114000	
Hoechst（德）	102000	
Montefluos（意）	100000	
Kali-Chemie（德，西班牙）	66000	
大金（日）	115000	合计占日本90%以上
旭硝子（日）	60000	
杜邦-三井氟化学	64000	

以上各厂商拥有的生产能力合计已近1400kt，大大超过了90年代里实际生产需要。许多大型设备一时还未能利用来生产新的产品。在经济上必将造成一定的损失。90年代里对CFC替代物的研制，开发和生产，各厂商之间的竞争将更趋激烈。其中杜邦和ICI二家起步较早，近年都已建立了中试厂和初步的商品生产[13.4]。杜邦于1990年在美国Texas建立生产商品HFC-134a的工厂，还将于1995年完成在日本和荷兰的建分厂的计划。此外杜邦改造了在Michigan的工厂生产HCFC-141b，还在加拿大生产HCFC-123。ICI除在英国本土已建立HFC-134a生产厂外，也在美国和日本设厂将于1993年投产，此外ICI还宣布于1992年开始新的低温致冷剂HFC-32中试。这些新厂的确切生产能力均未透露，规模不会太大，估计均在每年千吨左右。

CFC替代物目前价格较高，为一般CFC的2～5倍，

且使用的热功效率只有原来 CFC 的 95%，因此对降低生产成本以及设计与之匹配的热功机械设备等方面还需不断努力。

在含氟精细化学品方面，美国 3M 公司主要发展电化氟化技术生产电子工业用含氟惰性化学品，特种表面活性剂，化学灭火添加剂等数百种商品，但生产能力未见报道，估计超过 4.5kt/a。杜邦，Hoechst 和旭硝子三家分别发展由 C_2F_5I 出发的含氟调聚物合成工艺，所生产的氟化学品估计也超过 4.5kt/a，杜邦约占其中的三分之一。

含氟芳杂环化合物是附加价值高的产品，由于含氟药物和农药需求量的增加，90 年代里生产规模还将扩大（见 12.5.）。以氟苯系列衍生物为代表的芳族含氟中间体 (aromatic fluorine intermediates, AFI) 为例，世界总需求量在 1994 年将由目前的 4kt 增至 10kt，预期年总产值可达 4 亿美元[13.5]。

中国拥有丰富的氟资源，对发展有机氟化工非常有利，但起步较晚，过去仅在上海、山东等地建立了中等规模的 CFC 生产厂。90 年代里将在浙江衢州建成大型有机氟生产厂，中国已参加国际蒙特里尔签约组织，在此世纪交替和有机氟化工生产处于重大变革之际，可以在新的基础上制订出符合时代要求的生产发展计划。

参考文献

[1.1] Banks, R. E., Tatlow, J. C., *J. Fluorine Chem.*, **33**, 97 (1986).

[1.2] Goldwhite, H., *J. Fluorine Chem.*, **33**, 109 (1986).

[2.1] Tedder, J. M., in Stacey, M. (ed.), "Adv. in Fluorine Chemistry", vol. 2, p. 104, Butterworths, London, 1961.

[2.2] Lagow, R., Margrave, J. L., *Prog. Inorg. Chem.*, **26**, 162 (1979).

[2.3] Adcock, J. L., Horita, K., Renk, E. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6987 (1981).

[2.4] EP 0032210 (1984), Robinson, M. A. et al., (Allied Chemical).

[2.5] Woytek, A. J., Gentilcore, J. F., *Plast. Rubber Process.*, **4**, 10 (1979).

[2.6] Barton, D. H. R. et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 739 (1974); Rozen, S., *Acc. Chem. Res.*, **21**, 307 (1988).

[2.7] US 3954758 (1976), Schuman, P. D. et al. (PCR, Inc).

[2.8] Stacey, M., Tatlow, J. C., in Stacey, M. (ed.), "Adv. Fluorine Chemistry", vol. 1, p. 166, Butterworths, London, 1960.

[2.9] 胡振亚等选译，《有机化合物的电化学氟化》，1～123 页，科学出版社，1961；Nagase, S., in Tarrant, P. (ed.), "Fluorine Chemistry Rev.", vol. 1., pp. 77～106, Marcel Dekker, New York, 1967.

[2.10] Pearlson, W. H., *J. Fluorine Chem.*, J. H. Simons Memorial Issue, 29 (1986).

[2.11] Barbour, A. K. et al., in Stacey, M. (ed.), "Adv. Fluorine Chem.", vol. 3, pp. 181～270, Butterworths, London, 1963.

[2.12] Prescott, W., *Chem. and Ind.* (London), 56 (1978).

[2.13] Suschitzky, H., in Stacey, M. (ed.), "Adv. Fluorine Chemistry", vol. 4, pp. 1～30, Butterworths, London, 1965.

[2.14] Wang, Ch.-L. J., in Kende, A. S. et al. (eds), "Organic Reactions", vol. 34, pp. 319～400, J. Wiley & Sons, New York, 1985.

[2.15] Middleton, W. J., Bingham, E. M., *Org. Synth.*, **57**, 50 (1977).

[2.16] Farnham, W. B., Harlow, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4608 (1981).

[2.17] Childs, W. V. in "Technique of Electroorganic Synthesis" (Weinberg, N. L. ed.), vol. 5, pt. 3, p. 341, John Wiley & Sons, New York, 1982.

[2.18] Rozhkov, I. N., *Uspekhi Khim.*, **45**, 1222 (1976); *CA*, **85**, 142131x (1976).

[3.1] Brice, T. J., in Simons, J. H., (ed.), "Fluorine Chemistry", vol. 1, p. 423, Academic Press, New York, 1950.

[3.2] Reed III, T. M., in Simons, J. H. (ed), "Fluorine Chemistry", vol. 5, pp. 133～231, Academic Press, New York, 1964.

[3.3] US 2426638 (1947), Murray, W. S. (du Pont).

[3.4] Sheppard, W. A., Sharts, C. M., "Organic Fluorine Chemistry", p. 59, Benjamin Inc., New York, 1969.

[3.5] Haszeldine, R. N., *J. Fluorine Chem.*, **33**, 307 (1986).

[3.6] Woytek, A. J., *J. Fluorine Chem.*, **33**, 331 (1986).

[3.7] US 2404374 (1946), Harmon, J. (du Pont).

[3.8] DE-OS 1205533 (1962), Tatlow, J. C., Coe, P. L. (Imp. Smelting Co.).

[3.9] Clayton, J. W., in Tarrant, P. (ed.), "Fluorine Chemistry Reviews", vol. 1, pp. 197～251, Marcel Dekker, New York, 1967.

[3.10] *Chem. and Eng. News*, 16 (Sept. 24, 1990).

[3.11] Joyner, R. D., *J. Fluorine Chem.*, **33**, 337 (1986).

[3.12] Lombardo, F., *J. Fluorine Chem.*, **18**, 6 (1981).

[3.13] Hamilton, J. M., in Stacey, M. (ed.), "Adv. Fluorine Chemistry", vol. 3, pp. 117～180, Butterworths, London, 1963.

[3.14] BIOS Final Report Nr. 112, I. G. Werke Hoechst (1945).

[3.15] GB 1025759 (1963), Scherer, O. et al. (Hoechst).

[3.16] US 2745886 (1956), Ruh, R. P., Davis, R. A., (Dow Chemical).

[3.17] US 3442962 (1966), Vecchio, M., Lodi, L. (Mont. Edison).

[3.18] US 2450415 (1948), Benning, A. F., (du Pont).

[3.19] Bryce, H. G., in Simons, J. H. (ed.), "Fluorine Chemistry", vol. 5, p. 297, Academic Press, New York, 1964.
[3.20] Molina, M. J., Rowland, F. S., *Nature*, **249**, 810(1974).
[3.21] Stevenson, K., *Chem. in Brit.*, 731(1990).
[3.22] フアインケミカル, **16**, (7), 32(1987); 含氟材料, No. 4, 22(1987)。李政禹, 现代化工, No. 2, 48(1990).
[3.23] 冯允恭, 含氟材料, No. 1, 1(1989)。
[3.24] 金正义, 张文绫, 有机氟工业, No. 1, 41(1990)。
[3.25] 骆昌平、林水达、耿立峰, 化学世界, **32**(4), 145(1991)。
[3.26] 同[3.19], p356.
[3.27] DE-OS 3046330(1980), Bock, H. et al. (Hoechst).
[3.28] US 2729687(1956), Sterling, J. D. (du Pont).
[3.29] GB 767779(1954), Suckling, C. W., Raventos J. (ICI).
[3.30] Larsen, E. R., in Tarrant, P. (ed.), "Fluorine Chemistry Reviews", vol. 3, pp. 1～41, Marcel Dekker, New York, 1969.
[3.31] Rosenberg, H., Mosteller, J. C., "WADC Tech. Report 54～580", (April 1955).
[3.32] *Chem. and Eng. News*, **53**(36)18, (1975).
[3.33] US 3145222(1961), Brace, N. O. (du Pont).
[3.34] Haszeldine, R. N., *J. Chem. Soc.*, 2856(1949); 3761(1953).
[3.35] 黄维垣等, 化学学报, **38**, 481(1981); **41**, 1193(1983); **42**, 1114(1984)。
[3.36] Haszeldine, R. N., *J. Chem. Soc.*, 584(1951); Paskovich, D. et al., *J. Org. Chem.*, **32**, 833(1967).
[3.37] US 3132185(1962), Parsons, R. E. (du Pont).
[3.38] Bedford, C. D., Baum, K., *J. Org. Chem.*, **45**, 347(1980).
[3.39] Ulm, K. (Hoechst), Paper presented on International Symposium of Fluorine Chemistry, Abstracts B-5, Paris, Aug. 1986.
[3.40] Miller, W. T. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 333, (1947).
[3.41] 同[3.19], p. 360.
[3.42] US 3668262(1972), Dittman, A. L. (Halocarbon Products).
[4.1] Banks, R. E., "Fluorocarbons and their Derivatives", p. 23, Oldbourne Press, London, 1964.
[4.2] Tarrant, P., in Simons(ed.) "Fluorine Chemistry", vol. 2, p. 226, Academic Press, New York, 1954.
[4.3] Teranishi, H., *Jap. Rev. Phys. Chem.*, **28**, 9(1958).
[4.4] Pajaczkowski, A., Spoors, J. W., *Chem. and Ind.* (London), no. 16, 659(1964).
[4.5] Duus, H. C., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1445(1955).
[4.6] US 2407396 (1943), Brubaker, M. M. (du Pont); US 2407405 (1943), Deitrich, M. A., Joyce, Jr. R. M., (du Pont).
[4.7] 同[3.13], p143.
[4.8] US 2401897(1946), Banning, A. F., Downing, F. B., Plunkett, R. J. (Kinetic Chemical).
[4.9] US 2894996(1955), Farlow, M. W., Muetterties, L. (du Pont).
[4.10] US 3133871(1963), von Trees, W. R. (Dow Chemical).
[4.11] US 2551573(1945), Downing, F. B. et al. (du Pont).
[4.12] US 3009966(1960), Hauptschein, M. and Fainberg, A. H. (Pennsalt Chemical).
[4.13] US 3306940.
[4.14] DE-OS 1073475(1958), Scherer, O. et al. (Hoechst).
[4.15] GB 1027435(1963), Daikin Kogyo.
[4.16] GB 960309(1962), Edwards, J. W. et al. (ICI).
[4.17] GB 1317517(1973). Daikin Kogyo.
[4.18] GB 910493(1962), (du Pont);
JP 47-27205(1972), (du Pont);
JP 40-22547(1965), Daikin Kogyo.
[4.19] US 3300538.
[4.20] US 3215747.
[4.21] Campbell, R. H., Gudzinowicz, B. J., *Anal. Chem.*, **33**, 842(1961).
[4.22] Arthur, N. L., Bell, T. N., *J. Chromatography*, **15**, 250(1964).
[4.23] *Заводская Лаборатория*, **32**, 288, 930(1966).
[4.24] 中国科学院大连化学物理研究所,《气相色谱法》,212页,科学出版社,1973年。
[4.25] Young, J. A., in Tarrant, P. (ed.), "Fluorine Chemistry Reviews", vol. 1, p. 359, Marcel Dekker, New York, 1967.
[4.26] US 2958685(1957), Eleuterio, H. S., (du Pont).
[4.27] Sianesi, D., Tontanelli, R., *Macromol. Chem.*, **102**, 115(1967).
[4.28] LaZerte, J. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4525(1953).
[4.29] US 2758138 (1957), Nelson, D. A. (du Pont); US 2970176(1961), Eyck, E. H., Larson, G. P. (du Pont).
[4.30] GB 1016016(1963), Niimiya, H. (Daikin Kogyo).
[4.31] US 3459818(1966), Ukihashi, H., Hisasue, M. (Asahi Glass).
[4.32] 同[3.13], p. 142.
[4.33] Sharkey, W. H., in Tarrant, P. (ed.), "Fluorine Chemistry Reviews", vol. 2, p. 1, Marcel Dekker, New York, 1968.
[4.34] US 2734090(1950), Calfee, J. D., Miller, C. B. (Allied Chem.).
[4.35] US 2628989(1951), Miller, C. B. (Allied Chem.).
[4.36] DE-OS 2044370 (1970), Meussdoerfer, J. N., Niederprum, H. (Hoechst).
[4.37] US 3188356(1961), Hauptschein, M., Fainberg, A. H. (Pennsalt Chem.).
[4.38] Newkirk, A. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2647(1946); Sianesi, D., Caporiccio, G., *J. Polymer Sci.*, A1 **6**, 335

(1968).
[4.39] US 2480560(1949),Downing,F. B. et al. (du Pont).
[4.40] US 2599632(1952),Harmon,J. (du Pont);US 2674632 (1954),Skiles,B. F. (du Pont).
[4.41] US 2437148(1948),Barney,A. L. ;US 2519199(1950), Salisbury,L. F. (du Pont).
[4.42] US 3200160(1962),Sianesi,D. ,Neth,G. (Montecatini); US 3642917 (1969), Hamersma, J. W. (Atlantic Richfield Co.).
[4.43] "Metheson Gas Data Book",4th,5th ed. ,Supplements, The Matheson Company,East Rutherford,N. J. ,1966～1971.
[4.44] US 2590433 (1952) Blum, O. A. (Kellogg Co.); US 3104015(1953),Jewell,J. W. (3M Co.).
[4.45] US 3789016(1966),Gardner,L. E. (Phillips Petroleum Co.).
[4.46] US 2704775; 2704777(1955),Clark J. W.
[4.47] US 2667518 (1954), Dittmen, A. L. (Halocarbon Products).
[4.48] Sharts,C. M. ,Sheppard,W. A. ,in Dauben,W. G. et al. (eds),"Organic Reactions", vol. 21, pp. 125～406, J. Wiley & Sons,New York,1974.
[4.49] Park,J. D. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**72**,711(1950).
[4.50] US-A 762873;Official Gaz. **646**,1377(1951),Ehrenfeld, R.
[4.51] US 2802887(1957),(Allied Chem.).
[4.52] Watts, R. et al. , *J. Fluorine Chem.* , **3**, 7(1973); Hansen,S. W. et al. ,*J. Fluorine Chem.* ,**35**,415(1987). Tarrant,P. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**28**,839(1963).
[4.53] Park,J. D. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**78**,59(1956).
[4.54] DE-OS 2644595(1975),Ferstanding,L. L. (Halocarbon Products).
[4.55] US 4220608(1979),Feiring,A. E. (du Pont).
[4.56] 同[3.19],p. 366,p476.
[4.57] Knunyants,I. L. ,Cheburkov,Y. A. ,*Otdel. Khim. Nauk.* , 678(1960).
[4.58] US 3894097(1974),Vanderkoof,N. , Huthwaite,H. J. (Allied Chem.).
[4.59] JP-Kokai 81 090026(1979)Misaki,S. ,Takamatsu,S. ; JP-Kokai 81 138127(1980)Takamatsu,S. ,Misaki,S. (Daikin Kogyo).
[4.60] Brice,T. J. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**75**,2698(1953); Morse,A. T. etal. ,*Can. J. Chem.* ,**33**,453(1955).
[4.61] 同[3.9],pp. 225～233.
[4.62] Cohen,E. N. et al. ,*Science*,**141**,899(1963).
[4.63] Chapman,R. et al. ,*J. Pharm. Pharmacol.* ,**19**,213(1967).
[4.64] US 2384949(1951).
[4.65] GB 922832(1963).
[4.66] GB 1082127(1965),Fielding,H. C. ,Rudge,A. J. (I. C. I.);
GB 1302350(1969),Deem,W. R. (I. C. I.);Graham, D. P. ,*J. Org. Chem.* ,**31**,955(1966).
[4.67] GB 1130822(1966),Fielding,H. C. (I. C. I.)Jones, R. ,*Fette u. Seifen*,**77**,455(1975).
[4.68] 同[4.1],p. 24,27.
[4.69] England, D. C. et al. , *J. Am. Chem. Soc.* , **82**, 6181 (1960).
[4.70] Hounshell,D. A. ,Smith,Jr. J. K. ,"Science and Corparate Strategy: Du Pont R & D, 1902～1980", Cambridge Univ. Press,New York,1988.
[5.1] Olah,G. ,Pavlath,A. ,*Acta chim. Acad. Sci. Hung.* ,**3**,203 (1953).
[5.2] Chambers, R. D. , "Fluorine in Organic Chemistry", pp. 65～66,Wiley-Interscience,New York,1973.
[5.3] Clayton, J. W. , in Smith, F. A. (ed.), "Handbook of Experimental Pharmacology",vol. 20/1,pp. 459～500, Springer Verlag,New York,1966.
[5.4] Husted, D. R. , Albrecht, A. H. , *J. Am. Chem. Soc.* , **74**,5422,(1952).
[5.5] Filler,R. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**75**,2693,(1953); US 4396784(1983),Johnson,M. M. ,et al. (Phillips Petroleum).
[5.6] Gilman,H. ,Jones,R. G. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**70**,1281 (1948).
[5.7] US 2862977(1958)(du Pont)
[5.8] US 2824897(1958)(3M).
[5.9] Baer, D. R. , *Ind. Eng. Chem.* , **51**, 829 (1959); US 4346250 (1982), Satokawa, T. et al. (Daikin Kogyo).
[5.10] US 3283021 (1966), Day, R. (du Pont). DE-OS 2318677 (1974), Millauer, H. (Hoechst). Brace,N. O. ,*J. Fluorine Chem.* ,**31**,151(1986).
[5.11] SU 138604(1960),Knunyants,I. L. ,Krasukaya,M. P. .
[5.12] Krespan,C. G. ,Middleton,W. J. ,in Tarrant,P. (ed.) "Fluorine Chemistry Reviews", vol. 1, pp. 190～191, Marcel Dekker,New York,1967.
[5.13] FR 1325204 (1963), England, D. C. (du Pont); US 3148337 (1964), England, D. C. (du Pont); Farah,B. S. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**30**,998(1965).
[5.14] Griffith,J. R. ,*Chemtech*,**12**,290(1982).
[5.15] 同[3.19],pp. 396～440.
[5.16] GB 994607(1963),(du Pont);US 3875206(1974), (Hoechst).
[5.17] US 2559751(1951),(du Pont).
[5.18] US 2559629(1951),(du Pont).
[5.19] 同 5. ,chap. 11.
[5.20] GB 1211034(1957),(Pennwalt);
GB 1123379(1964),(Daikin Kogyo);
GB 1218758(1967),(Ugine);
GB 1245273(1967),(BASF);

GB 998668(1962),(du Pont);
GB 1411614(1972),(Ciba-Geigy);
GB 1433908(1973),(Ciba-Geigy);
GB 1404351(1972),(ICI);
GB 1411103(1972),(Asahi Glass);
GB 1378984(1971),(Bayer);
GB 1406866(1971),(Hoechst).

[5.21] US 2809990(1957);2841573(1958);3403122(1967),(3M Co.).

[6.1] 同[3.19],pp. 323～346.

[6.2] Henne,A. L. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,74,5420(1952).

[6.3] Tiers,G. V. D. ,et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,77,4837 and 6703(1955).

[6.4] US 2594272(1952);GB 672720(1952),Kauck,E. A. ,Simons,J. H. (3M).

[6.5] Gerhardt, G. G. , Lagow, R. J. ,*J. Chem. Soc.* ,*Chem. Commun.* ,259,(1976).

[6.6] "Fluorinert Liquids",Technical Notebook,3M Co. ,St. Paul,Minn. ,1978.

[6.7] Sargent,J. W. ,Seffl,R. J. ,*Fed. Proc.* ,28,1699(Sept. -Oct. 1970).

[6.8] Riess,J. G. ,*Artif. Organs*,8,44(1984).

[6.9] *Chem. Eng. News*,12(Nov. 26,1979).

[6.10] Suatoni,J. C. et al. ,*J. Chrom. Sci.* ,13,367(1975).

[6.11] Tarrant, P. et al. , in Tarrant, P. (ed.) "Fluorine Chemistry Reviews",vol. 5,p. 77,Marcel Dekker,New York,1971.

[6.12] Millauer,H. et al. ,*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* ,24,161 (1985).

[6.13] Eleuterio, H. S. , *J. Macromol. Sci.-Chem.* , A6, 1027 (1972).

[6.14] Beagley,B. ,et al. ,*J. Fluorine Chem.* ,18,159(1981).

[6.15] Ruff, J. K. , Merritt, R. F. ,*J. Org. Chem.* ,30,3968 (1965).

[6.16] US 3358003(1967),Eleuterio,H. S. ,Meschke,R. W. (du Pont);DE-OS 2026677(1971),Heinrich,L. (VEB Chemiekombinat Bitterfeld).

[6.17] 中国科学院上海有机化学研究所环氧组,化学学报,34,54(1976)。

[6.18] 同[6.12],p. 162.

[6.19] JP-Kokai 83131976(1983),(Daikin Kogyo).

[6.20] EP-A 64293(1982),Ikeda,M. et al. (Asahi Chemical).

[6.21] Millauer,H. ,*Chem.-Ing.-Tech.* ,92,53(1980);Kreysa, G. ,*Chem.-Ing.-Tech.* ,55,267(1983).

[6.22] GB 1034492(1965),Gibbs,H. H. ,Warnell,J. L. (du Pont).

[6.23] US 3775438(1973),Cavanaugh,R. J. ;US 3775439 (1973),Atkins,C. M. ,Jr. (du Pont).

[6.24] JP 7753804-7753806(1977)Oda, Y. et al. (Asahi Glass).

[6.25] EP-A. 23014(1981)Ohsaka,Y. ,Tohzuka,T. (Daikin Kogyo).

[6.26] JP-Kokai 82134473(1982),(Nippon Mektron).

[6.27] EP-A62325(1982),Darling,T. R. (du Pont).

[6.28] 徐保培等,有机化学,155(1984)。

[6.29] DE-OS 1520527(1969),Moore,E. P. (du Pont).

[6.30] JP-Kokai 8245132(1982),(Asahi Glass).

[6.31] DE-OS 2614332(1976),Resnick,P. R. (du Pont).

[6.32] DE-OS 2026686(1971),Heinrich,L. (VEB Chemiekombinat Bitterfeld).

[6.33] US 3293306(1966), LeBleu, R. E. , Fassnacht,J. H. (du Pont).

[6.34] US 3213134(1965), Morin, D. E. (3M);US 4302608 (1981),Squire,E. N. (du Pont).

[6.35] Okazaki, S. , Kurosaki, A. ,*Chem. Lett.* ,751(1978); 57(1979).

[6.36] JP-Kokai 7825512(1978), Osaka,Y. (Daikin Kogyo); JP-Kokai 8362130;8362131(1983),Asahi Glass.

[6.37] Knunyants,I. L. et al. ,*Izv. Akad. Nauk SSSR,Ser. Khim.* , 2725(1973).

[6.38] Mahler, W. , Resnick, P. R. , *J. Fluorine Chem.* ,451 (1973).

[6.39] US 3338978(1967),Moore,Jr. ,E. P. (du Pont).

[6.40] Bunegar,M. J. et al. ,*J. Fluorine Chem.* ,15,497(1980).

[6.41] Kawa,H. et al. ,*Chem. Lett.* ,843(1980);745(1982).

[6.42] US 3114778 (1963), Fritz, C. G. et al. (du Pont); GB 1199253(1966), Fritz, C. G. , Moore,E. P. (du Pont).

[6.43] DE-OS 2461445(1976)Martini,T. (Hoechst).

[6.44] US 3274239(1966),Selman,S. (du Pont).

[6.45] GB 1230787(1967),Putnam,R. E. ,Nicoll,W. D. (du Pont).

[6.46] DE-OS 2614333(1976),Resnick,P. R. (du Pont).

[6.47] JP-Kokai 7710221(1977),Kawaguchi,T. et al. (Teijin).

[6.48] DE-OS 2817366(1978),England,D. C. (du Pont).

[6.49] DE-OS 2708677 (1978), Yamabe, M. et al. (Asahi Glass).

[6.50] Soloski,E. J. et al. ,*J. Fluorine Chem.* ,11,601(1978).

[6.51] Ogintz,S. M. ,*Eur. Rubber J.* ,9,(June 1980).

[6.52] Domininghaus, H. , "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften",p. 255,VDI-Verlag,Dusseldorf,1976.

[6.53] Eisenberg,A. ,Yeager,H. (eds),"Perfluorinated Ionomer Membranes", ACS Symposium Series, No. 180,Amer. Chem. Soc. ,Washington,D. C. ,1982.

[6.54] US 4358412(1982),Ezzel,B. R. et al. (Dow Chemical).

[6.55] US 4138426(1979),England,D. C. (du Pont).

[6.56] GB 2029827(1979),Yamabe,M. et al. (Asahi Glass).

[6.57] Caporiccio,G. ,*J. Fluorine Chem.* ,33,314(1986).

[6.58] Hill,J. T. ,*J. Macromol. Sci.-Chem.* ,A8,499(1974).

[6.59] Sianesi,D. ,Tontanelli,R. ,*Macromol. Chem.* ,102,115

(1967);Sianesi,D. et al. ,*Chim. Ind.* (*Milan*),**55**,221 (1973).

[6.60] 同[3],chap. 5.

[6.61] Evans,F. W. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**33**,1839(1968).

[6.62] US 2870218(1959),Townsend,P. W. (Air Reduction Co.).

[6.63] Baden,J. M. et al. ,*Anesthesiology*,**48**,346(1977).

[6.64] US 3104202(1963); 3264356(1966), Larsen,E. R. (Dow Chemical).

[6.65] Holaday,D. A. et al. ,*Anesthesiology*,**33**,579(1970).

[6.66] GB 1138406(1969),Terrell,R. C. (Air Reduction Co.).

[6.67] US 3535425(1970),Terrell,R. C. (Air Reduction Co.).

[6.68] DE-OS 2656548(1978),Siegemund,G. (Hoechst).

[6.69] Filler,R. ,*J. Fluorine Chemistry*,**33**,364(1986).

[7.1] Banks,R. E. ,"Fluorocarbons and Their Derivatives", p. 82,Oldbourne Press,London,1964.

[7.2] US 2616927(1952),Kauck,E. A. ,Simons,J. H. ,(3M Co.).

[7.3] "Fluorinert Electronic Liquids", Product Manual, 3M Co. ,St. Paul,Minn. ,1985.

[7.4] 同[3.19],p. 333.

[7.5] Banks,R. E. et al. ,*Analyt. Chim. Acta.* ,**13**,442(1955).

[7.6] Mazalov, S. A. , Sokolov,S. V. ,*Zhur. Obshchei Khim.* , **36**,1330(1966).

[7.7] Banks,R. E. et al. ,*J. Chem. Soc.* ,3407(1962).

[7.8] Burdon,J. ,Tatlow,J. C. ,in Stacey,M. (eds),"Adv. in Fluorine Chemistry", vol. 1, p. 142,Butterworths, London,1960; Watanabe, N. et al. , *Bull. Chem. Soc. Jpn.* ,**45**,1275(1972).

[7.9] Mazalov, S. A. et al. , *Zhur. Obshchei Khim.* ,**35**,1774 (1965).

[7.10] Litant,I. ,*EDN*,35(15,Oct. 1979.)

[7.11] Moore,J. ,*Instl. Circuits(USA)*,**24**(3),**49**,(1978).

[7.12] US 3866307;3904102;3947240(1975),Pfahl,R. C. , Ammann,H. H. (Western Electric).

[7.13] 同 6. ,Slinn,D. S. L. ,Green,S. W. ,p. 58.

[7.14] 同 6. pp. 83～138.

[7.15] Mitsuno,T. et al. ,in Frey,R. et al. (eds),"Proceedings of the 5th International Symposium on Oxygen-Carrying Colloidal Blood Substitutes(Mainz,March 1981)",p. 30, Zuckschwerdt Verlag,Munich,1982.

[7.16] Papers Presented at a Symposium on Organo-fluorine in Medicine and Biology (Amer. Chem. Soc. Meeting, Las Vegas,March 1982.).

[8.1] Krespan,C. G. ,Middleton,W. J. ,in Tarrant,P. (ed.), "Fluorine Chemistry Reviews",vol. 1,pp. 145～196, Marcel Dekker,New York,1967.

[8.2] Pace,E. L. et al. ,*Spectrochim Acta*,**22**,993(1966).

[8.3] Sutcliffe,L. H. ,Taylor,B. ,*Spectrochim Acta*,**28**,pt A, 619(1972).

[8.4] Dewar,M. J. S. ,Worley,S. D. ,*J. Chem. Phys.* ,**50**,654 (1969).

[8.5] Bellamy, L. J. , Williams, R. L. ,*J. Chem. Soc.* ,4294 (1957).

[8.6] Batey,W. ,Trenwith,A. B. ,*J. Chem. Soc.* ,1288(1961).

[8.7] Olah,G. A. ,Pittman,C. V. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**88**,3310 (1966).

[8.8] US 3245944(1966),Middleton,W. J. (du Pont).

[8.9] Longworth,R. ,*Nature*,**203**,295(1964).

[8.10] Middleton,W. J. ,in Breslow,R. (ed.),"Organic Syntheses",vol. 50,p. 6,John Wiley,New York,1970.

[8.11] Middleton,W. J. ,*J. Org. Chem.* ,**30**,1402(1965).

[8.12] Tarrant,P. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**35**,2742(1970).

[8.13] Pittman, A. G. et al. , *J. Polymer Sci.* ,**B3**,379(1965); **A4**,2637(1966).

[8.14] Pittman, A. G. , Sharp, D. L. ,*Textile Res. J.* ,**35**,190 (1965).

[8.15] Adelman,R. L. ,*J. Org. Chem.* ,**33**,1400(1968).

[8.16] US 3424732(1969),Middleton,W. J. (du Pont).

[8.17] Linn,W. J. ,*J. Org. Chem.* ,**29**,3111(1964).

[8.18] Knunyants, I. L. , Cheburkov, Yu. A. ,*Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* ,640(1960).

[8.19] Sheppard,W. A. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**87**,2410(1965).

[8.20] Knunyants, I. L. et al. , *Zh. Vses. Khim. O-va.* ,**5**,114 (1960); Farah, B. S. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**30**,1003 (1965).

[8.21] Middleton,W. J. ,Lindsey,R. V. ,*J. Am. Chem. Soc.* , **86**,4948(1964);Frye,C. L. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* , **88**,2343(1966).

[8.22] Ayscough, P. B. , Steacie, E. W. R. ,*Proc. Roy. Soc.* (London),**234A**,476(1956).

[8.23] Gordon,A. S. ,*J. Chem. Phys.* ,**36**,1330(1962).

[8.24] Harris, J. F. , Coffman,D. D. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**84**, 1553(1962).

[8.25] Morse,A. T. et al. ,*Can. J. Chem.* ,**33**,453(1955).

[8.26] Van der Puy, M. , Anello,L. G. ,*Org. Synth.* ,**63**,154 (1985).

[8.27] US 3164637(1965),Nychka,H. R. ,Woolf,C. (Allied Chemical);FR 1372549(1964),Swamer,F. W. (du Pont).

[8.28] GB 1019788 (1966), Moore, E. P. (du Pont);US 4302608(1981);Squire,E. N. (du Pont);EP-A 54227 (1982)Rammelt,P. P. ,Siegemund,G. (Hoechst).

[8.29] ACGIH (ed.), "Documentation of the TLV", ACGIH, Cincinnati,Ohio,1986.

[8.30] Brozelleca, J. F. , Lester, D. ,*Toxicol. Appl. Pharmacol.* , 7,592(1965).

[8.31] Howard, E. G. and Sargent, P. B. , *J. Macromol. Sci. Chem.* ,**1**,1011(1967);US 3322721(1967),Howard, E. G. (du Pont).

[8.32] US 3356648(1967),Rogers,F. E. ,(du Pont).
[8.33] Griffith,J. R. and Brady,R. F. ,*Chemtech*,**19**,370(1989).
[8.34] Resnick,P. R. ,*J. Fluorine Chem.* ,**45**,100(1989).
[8.35] Middleton,W. J. and Krespan,C. G. ,*J. Org. Chem.* ,**35**,1480(1970);Clark,R. et al. ,*Toxicol. Appl. Pharmacol.* ,**18**,917(1971).
[8.36] Sykes,A. et al. ,*Chem. and Ind.* ,630(1955).
[8.37] Henne,A. L. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**69**,1819(1947).
[8.38] JP 5464728(1979),Holan,G. (Commonwealth Sci. and Ind. Res. Organization).
[8.39] US 3450773(1969), Dear, R. E. A. , Gilbert, E. E. (Allied Chemical);US 3659023(1972),Regan,B. M. (Baxter Co.).
[8.40] US 3998620(1976), Pittman, A. G. , Wasley,W. L. (Dept. Agri. U. S. A.);US 3594362(1971),Szabo,K. (Stauffer Chemical).
[8.41] US 3177187(1965), Hollander, J. ,Woolf,C. (Allied Chemical); NL-A 6407548; 6407623(1965),Gilbert, E. E. et al. (Allied Chemical);Speers,L. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**15**,606(1972).
[8.42] Yamada,B. et al. ,*Polym. J.* ,**9**,23(1977).
[8.43] Braid,T. J. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**76**,4027(1954).
[8.44] DE-OS 2139211(1973), Siegemund, G. (Hoechst); Siegemund,G. ,*Chem. Ber.* ,**106**,2960(1973).
[8.45] JP-Kokai 6064949(1985),Sumitomo Co. ,
[8.46] Joshi, K. C. , *J. Indian Chem. Soc.* , **59** 1375(1982); Joshi, K. C. , Pathak, V. N. , *Coord. Chem. Rev.* ,**22**,37(1977); Mushak, P. et al. , in Tarrant, P. (ed.), "Fluorine Chemistry Reviews",vol. 6,p. 43,Marcel Dekker,New York,1973.
[8.47] Reid,J. C. , Calvin,M. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**72**,2948 (1950).
[8.48] Seeley,K. G. et al. ,*J. Chem. Eng. Data*,**31**,136(1986).
[8.49] Kline,K. A. ,Sievers,R. F. ,*Aldrichimica Acta*,**10**,54 (1977).
[9.1] Henne,A. L. ,Fox,C. J. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**73**,2323 (1955).
[9.2] Swarts,F. ,*Bull. Soc. Chim. France*,**15**,1134(1896).
[9.3] Marais, J. S. C. , *J. Vet. Sci. Animal*, **18**, 203(1943); **20**, 67(1944); Peters, R. A. , *Discuss. Faraday Soc.* , **20**,189(1955).
[9.4] Miller,G. W. et al. ,*Fluoride*,**6**,203(1973).
[9.5] Jenkins, R. L. , Koehler, H. C. , *Chem. and Ind.* , 232 (1948).
[9.6] GB 881884(1961),Phillips,M. A. (Phillips and Associated Ltd.);同 3. ,p. 268.
[9.7] Gryszkiewicz-Trochimowski, E. et al. , *Rec. Trav. chim.* , **66**,413(1947).
[9.8] Saunders, B. C. , Stacey, G. J. , *J. Chem. Soc.* ,1773 (1948).
[9.9] Kusano,T. ,*J. Fac. Agric. Tottori Univ.* ,**10**,15(1975); *CA.* ,**84**,160580(1976).
[9.10] Pattison, F. L. M. , "Toxic Aliphatic Fluorine Compounds",p. 387,Elsevier,Amsterdam,1959.
[9.11] Peters,R. A. ,*Fluoride*,**6**,189(1973).
[9.12] Frick,E. J. ,Boebel,F. W. ,*Vet. Med.* ,**41**,196(1946).
[9.13] Hillery,P. S. ,Cohen,L. A. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**105**,2760(1983).
[9.14] FR 2541993(1984),Costantini,M. (Rhone-Poulenc Chim.).
[9.15] EP-A 154236(1985),Suzuki,T. ,Komatsu,C. (Ihara Chemical).
[9.16] Henne, A. L. , Pelley, R. L. ,*J. Am. Chem. Soc.* , **74**, 1426(1952).
[9.17] Yarovenko,N. N. et al. ,*Zhur. Obschei Khim.* ,**27**,2246 (1957).
[9.18] Henne,A. L. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**67**,918(1945).
[9.19] Barcelo, J. R. , Otero, C. ,*Spectrochim. Acta*,**18**,1231 (1962).
[9.20] Pouchert, C. J. , "Aldrich Library of NMR Spectra", Edition II, (1)444A, Aldrich Chemical, Milwaukee, 1983.
[9.21] 同 3. ,p. 210.
[9.22] Birchall,J. M. et al. ,*Proc. Chem. Soc.* ,81(1960).
[9.23] Weiblen, D. G. , in Simons, J. H. (ed.), "Fluorine Chemistry",vol. 2,p. 449,Academic Press,New York, 1954;同[9.20].
[9.24] Fujioka, G. S. , Cady, G. H. , *J. Am. Chem. Soc.* ,**79**, 2451(1957).
[9.25] Swarts,F. ,*Bull. Acad. Royal Belg.* ,(5),**8**,343(1922).
[9.26] Henne,A. L. ,Finnegan,W. G. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**72**, 3806(1950); Haszeldine, R. N. , *Nature*, **166**,192 (1950).
[9.27] Clark, R. F. , Simons, J. H. , *J. Am. Chem. Soc.* ,**75**, 6305(1953).
[9.28] Banks,R. E. ,"Fluorocarbons and their Derivatives", p. 55,Oldbourne Press,London,1964.
[9.29] Emmons,W. D. ,Ferris,A. F. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**75**, 4623(1953).
[9.30] Henne,A. L. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**67**,918(1945); Norton,T. R. ,*J. Am. Chem. Soc*,**72**,3527(1950).
[9.31] Burdon,J. ,Tatlow,J. C. ,in Stacey,M. (ed.),"Adv. in Fluorine Chemistry",vol. 1,pp. 129~165,Butterworths,London,1960.
[9.32] Simons, J. H. , *J. Electrochem. Soc.* , **95**,47(1949); US 2519983(1950),Simons,J. H. (3M Co.).
[9.33] US 2717871(1955),Scholberg,H. M. ,Bryce,H. G. (3M Co.).
[9.34] Childs,V. ,in Weinberg,N. ,Tilak,B. (eds.),"Technique in Electroorganic Synthesis",vol. 5,pt. 3,p. 341,Wiley-

Interscience, New York, 1982.
[9.35] JP-Kokai 7530827(1975), Suzuki, T., Yahara, S. (Mitsubishi Gas Chemical Co.); JP 60239436(1985), Goto, I. et al. (Asahi Glass Co.); US 4022824(1977), Childs, V. (Phillips Petroleum Co.).
[9.36] US 3725475(1973), Paucksch, H. et al. (Kali-Chem AG).
[9.37] FR 2564829 (1988), Wakselman, C., Tordeux, M. (Rhone-Poulenc).
[9.38] Potty, F. A. "Industrial Hygiene and Toxicology", 2nd ed., Interscience, New York, 1963.
[9.39] JP 57154171(1982); JP 6038395(1985), (Daikin Kogyo).
[9.40] US 4465876(1984), Milligan, B. (Air Products Inc.).
[9.41] SU 1203082(1986), Makhon'kov, D. I., Beletskaya, I. P. et al..
[9.42] Peterson, P. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5169(1965).
[9.43] US 4585750(1986), Farcasin, D. (Exxon Res. and Eng. Co.).
[9.44] DE-OS 2721734(1977), Zehner, L. R. (Atlantic Richfield Co.).
[9.45] FR 2481950(1981), Chauvin, Y. et al.; JP 58210911 (1983), Mitsubishi Paper Mills.
[9.46] US 2721199(1955), Huber, M. L. (du Pont).
[9.47] Tedder, J. M., *Chem. Rev.* **55**, 787(1955); Weygand, F., *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **43**, 1269(1961).
[9.48] Kondo, K. et al., *Chem. Lett.*, 1719(1981).
[9.49] Emmons, W. D., *J. Am Chem. Soc.*, **76**, 3468(1954).
[9.50] Emmons, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3470(1954).
[9.51] Emmons, W. D., Lucas, G. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2287(1955).
[9.52] Emmons, W. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3472 (1954).
[9.53] Jarvis, N. L., Zisman, W. A. in "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd Ed., vol. 9, p. 707, (1966).
[9.54] Scholberg, H. M. et al., *J. Phys. Chem.*, **57**, 923(1953).
[9.55] 同[9.28.], p. 51.
[9.56] US 3132185; 3226449; 3234294(1962), Parsons, R. E. et al. (du Pont).
[9.57] US 4400325 (1983), von Werner, K., Gisser, A. (Hoechst); Hauptschein, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2500(1961); US 3238240(1966), Hauptschein, M. (Pennwalt Co.).
[9.58] Huang, B. N. et al., *J. Fluorine Chem.*, **36**, 49(1987).
[9.59] US 3525758(1970), Katsushima, A. (Daikin Kogyo).
[9.60] US 4138417(1979), Ukihashi, H. (Asahi Glass).
[9.61] GB 1130815(1966), (Ugine); GB 1256818(1969), (Hoechst); US 3404189, 3406214(1966), 3535393 (1968), (FMC); GB 1473807(1975), (Asahi Glass); GB 1210730, 1189576(1967), 1319898(1970), (Ciba-Geigy); GB 1168875(1966), 1209982, 1210324 (1967), (Montedison).
[9.62] GB 996484 (1961), 1067063 (1963), (Pennwalt); GB 1102903(1964), 1132141(1965), (Asahi Glass).
[9.63] GB 1165912 (1965), 1240359 (1967), (Allied Chemical); Evans, F. W. et al., *J. Org. Chem.*, **33**, 1839(1968).
[9.64] US 2559628(1951), Joyce, R. M. (du Pont).
[9.65] McBee, E. T. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 415(1947); Henne, A. L., Zimmerscheid, W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 281(1947).
[9.66] Nagase, S. et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 1921(1968); 同 6., p. 26.
[9.67] JP-Kokai 84048436(1982), Misaki, S. et al. (Daikin Kogyo).
[9.68] Wall, L. A., "Fluoropolymers", chap. 6, John Wiley & Sons, New York, 1972.
[9.69] Dorfman, E. et al., *Rubber Chem. and Tech.*, **39**, pt. 2, 1175(1966).
[10.1] Dresdner, R. D., Hooper, T. R., in Tarrant, P. (ed.), "Fluorine Chemistry Reviews", vol. 4, pp. 1～78, Marcel Dekker, New York, 1969.
[10.2] Haszeldine, R. N., Kidd, J. M., *J. Chem. Soc.*, 4228 (1954).
[10.3] Haszeldine, R. N., Kidd, J. M., *J. Chem. Soc.*, 2901 (1955).
[10.4] Gramstad, T., Haszeldine, R. N., *J. Chem. Soc.*, 173 (1956); 2640(1957).
[10.5] US 2732398(1956), GB 758467(1956), Brice, T. J., Trott, P. W. (3M Co.).
[10.6] Olah, G. A. et al., "Superacids", Wiley—Interscience, New York, 1985.
[10.7] Gramstad, T., *Tidsskr. Kjemi Bergves. Metall.*, **19**, 62 (1959).
[10.8] Szarek, W. A. et al., *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*, 663 (1985).
[10.9] Howells, R. D., McCown, J. D., *Chem. Rev.*, **77**, 69 (1977); Stang, P. J., White, M. R., *Aldrichimica Acta*, **16**, 15(1983).
[10.10] 同 5., Newbold, G. T., p. 169.
[10.11] DE-OS 2201649(1973), Voss, P., Niederprum; DE-OS 2234837(1974), Heinze, P., Schwarzmann, M.; Comninellis, Ch. et al., *J. Appl. Electrochem.*, **4**, 287 (1974).
[10.12] GB 1439556(1974), (Ciba-Geigy).
[10.13] 同 6., Abe, T., Nagase, S., pp. 19～43.
[10.14] US 2877267(1959), (3M Co.).
[10.15] Coffman, D. D. et al., *J. Org. Chem.*, **14**, 747(1949); Haszeldine, R. N., *J. Chem. Soc.*, 4291(1955).

[10.16] 中国科学院上海有机化学研究所等,化学学报,35,209,(1977);Bargigia,G. A. et al.,*J. Fluorine Chem.*,19,403(1982)。

[10.17] Blancou, H. et al., *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, 885 (1976).

[10.18] 胡里清、黄维垣,有机化学,11,126(1991)。

[10.19] GB 1251874 (1968); 1309831 (1969), Ugine Kuhlmann.

[10.20] Bryce, H. G., in Simons, J. H. (ed.), "Fluorine Chemistry", vol. 5, pp. 37J～374, Academic Press, New York, 1964.

[10.21] US 4505990(1985), Dasgupta, S. et al. (Hercules Co.); US 4582781(1986), Chen, J. et al. (Eastman Kodak).

[10.22] GB 2051831 (1980), Kimoto, K. et al. (Asahi Chemical);
US 4358412(1982), Ezzel, B. R. et al. (Dow Chemical).

[11.1] Klevens, H. B., *Kolloid Z.*, 158, 53(1958).

[11.2] GB 1269095 (1969); 1518752 (1975), Ugine Kuhlmann.

[11.3] 同[3.19.], p. 374～379.

[11.4] 同[3.19.], p. 380～388.

[11.5] Hama, G. et al., *Am. Ind. Hyg. Assoc. Quart.*, 15, 3 (1954); 同[3.19.], pp. 390～394.

[11.6] "Fluoroprotein Foams", Fire Protection Bulletin No. 94, Fire Protection Assoc., London.

[11.7] US 3258423 (1963), Tuve, R. L. (US Navy); GB 1070289(1963), (3M CO.).

[11.8] GB 1264681(1968); 1415400(1972), (3M Co.).

[11.9] *Fire Eng.*, 87(Nov. 1974); *Fire Prot. Rev.*, 10, 23, 27, (June 1977).

[11.10] Fire Eng., p. 81(April 1976).

[11.11] 同[3.19], pp. 394～396.

[11.12] US 2559752(1951), Berry, K. L.; US 2874152 (1959), Bolstad, A. N., Herbst, R. L..

[11.13] Guenthner, R. A., Vietor, M. L., Paper presented at Fluorine Symposium (Divison of Ind. and Eng. Chem.), 140th Meeting of Am. Chem. Soc., Chicago, Illinois, 1961.

[11.14] 同[3.19], pp. 418～425.

[11.15] 同 5., p. 231.

[11.16] 同[3.19], pp. 426～440.

[11.17] GB 1002680(1961), (3M Co.); US 3492374(1966), (du Pont); DE-OS 1255651(1964), (du Pont); DE-OS 2038890(1970), (Allied Chemical); GB 1470824 (1973), (Ugine Kuhlmann).

[12.1] Schmitt, R., von Gehren, H., *J. Prakt. Chem.*, 1, 394 (1870); Banks, R. E., Tatlow, J. C., *J. Fluorine Chem.*, 33, 74(1986).

[12.2] Swarts, F., *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 35, 375(1898).

[12.3] 石川延男,染料と薬品,26(6),106(1981).

[12.4] Sanger, F., *Biochem. J.*, 45, 563(1949).

[12.5] Hewitt, C. D., Silvester, M. J., *Aldrichimica Acta*, 21, 3(1988).

[12.6] Harper, J., Tamborski, C., *Chem. Ind.*, 1824(1962); Brewer, J. P. N. et al., *Tetrahedron Lett.*, 4709(1965) and *J. Chem. Soc.* (*C*), 664(1968).

[12.7] Henne, A. L., Newman, M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1697(1988).

[12.8] Filler, R., Novar, H., *Chem. and Ind.*, 1273(1960).

[12.9] Grinter, R. et al., *Tetrahedron Lett.*, 3845(1968).

[12.10] Albers, R. J., Kooyman, E. C., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 83, 930(1964); US 3234292(1966), Robota, St., Belmore, E. A. (Hooker Chemical).

[12.11] Heidelberger C. et al., *Nature*, 179, 663(1957).

[12.12] Santi, D. V. et. al., in Filler, R., Kobayashi, Y. (eds), "Biomedicinal Aspects of Fluorine Chemistry", p. 123, Elsevier Biomedical, Amsterdam, 1982.

[12.13] 石川延男,化学の領域,35,441(1981).

[12.14] Filler, R., *J. Fluorine Chem.*, 33, 361(1986).

[12.15] Roe, A., *Org. Reactions*, 5, 193(1949).

[12.16] Flood, D. T., in Blatt, A. H. (ed.), "Organic Syntheses", Collective vol. II, p. 295, Wiley & Sons, New York, 1943.

[12.17] Regan, J. P., "Symp. Fluoro-organic Compounds in Industry", Society of Chemical Industry, London, 1986.

[12.18] DE 600706 (1933), Ostwald, P., Scherer, O. (Hoechst); "FIAT Final Report No. 998", Hoechst, (1947).

[12.19] DE-OS 3520316(1985), Begemann, E., Schmand, H. (Riedel-de -Haen).

[12.20] US 2563796(1951), Shenk, W. J., Pelton, G. R., (Harshaw Chemical).

[12.21] FR 611545(1960), Anello, L. G., Woolf, C. (Allied Chemical).

[12.22] Rutherford, K. G. et al., *J. Org. Chem.*, 26, 5149(1961).

[12.23] Olah, G. A. et al., *J. Org. Chem.*, 44, 3872(1979).

[12.24] Mueller, A. et al., *Z. Chem.*, 26, 169(1986).

[12.25] Kirk, K. L. et al., *J. Med. Chem.*, 22, 1493(1979).

[12.26] US 3703521(1972), Boudakian, M. M. (Olin Chemical).

[12.27] DE-OS 2938939(1978), North, R. A. (Boots Co.); Clark, J. H., Mcquarrie, D. J., *Tetrahedron Lett.*, 283 (1987).

[12.28] Dolby-Glover, L., *Chem. and Ind.* (London), 518(1986).

[12.29] GB 1143088(1966), Cottrell, D. W. (ISC Chemicals).

[12.30] Ishikawa, N. et al., *Chem. Lett.*, 761(1981).

[12.31] Brown, S. J., Clark, J. H., *J. Fluorine Chem.*, 30, 251 (1985).

[12.32] 石川延男,菅原駿吾,有合化,27,174(1969).

[12.33] US 3296269(1967), Boudakian, M. M. (Olin Chemical).

[12.34] DE-OS 2128540(1971), Nicolson, A. (I. C. I.).

[12.35] Boudakian, M. M., *J. Heterocycl. Chem.*, **5**, 683(1968).
[12.36] McBee, E. T. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 378(1947).
[12.37] Desirant, Y., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **67**, 676(1958).
[12.38] Barbour, A. K., Tatlow, J. C. et al., *Nature*, **183**, 586 (1959).
[12.39] Fuller, G., *J. Chem. Soc.*, 6264(1965).
[12.40] Yakobson, G. G. et al., *Bull. Acad. Sci. USSR*, 1389 (1963).
[12.41] Kobrina, L. S., in Tarrant, P. (ed.), "Fluorine Chemistry Rev.", vol. 7, pp. 1～114, Marcel Dekker, New York, 1974.
[12.42] Ueda, T., Hashiguchi, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 688(1967).
[12.43] 石川延男, 田辺敏夫, 工化, **73**, 447(1970); 石川延男, 田辺敏夫, 大槻忠男, 日化, 202, (1972).
[12.44] Haszeldine, R. N. et al., *J. Chem. Soc.*, 594(1965).
[12.45] GB 1158300(1966); FR 1546305(1968); GB 1273914 (1969), Klauke, E. et al. (Bayer).
[12.46] DE 1044091(1957), Dorlars, A. (Bayer); Tullock, C. W., Coffman, A. D., *J. Org. Chem.*, **25**, 2016(1960).
[12.47] DE 575593(1931), Osswald, P. et al. (Hoechst, IG Farben.).
[12.48] McLoughlin, V. C. R., Throwers, J., *Tetrahedron*, **25**, 5921(1969).
[12.49] Kondo, K. et al., *Chem. Lett.*, 1719(1981).
[12.50] Umemoto, T. et al., *Chem. Lett.*, 663(1981), 983 (1984), *Tetrahedron Lett.*, **25**, 81(1984).
[12.51] US 1967244(1932), Holt, L. C., Lorenzo, E. (Kinetic Chemical); Brown, J. H. et al., *J. Chem. Soc. Suppl. Issue* 1, 95(1949).
[12.52] DE 2356257(1973), Lademann, R. et al. (Hoechst).
[12.53] DE 1618390(1967), Scherer, O. et al. (Hoechst).
[12.54] DE 1965782(1969), Hermann, H., Lindner, H. (Hoechst).
[12.55] DE-OS 1543015 (1965), Robota, St. (Hooker Chemical).
[12.56] DE-OS 2161995(1971), Böhm, H., Massonne, J. (Kali-Chemie); US 3136822(1961), Frainier, L. J. (Olin-Mathieson).
[12.57] DE-OS 2837499(1978), Marhold, A., Klauke, E. (Bayer).
[12.58] US 2432393(1947), Dickey, J. B., McNally, J. G. (Eastman Kodak).
[12.59] US 4008278(1977), (Olin-Mathieson).
[12.60] Newbold, G. T., 同 5., pp. 169～187.
[12.61] McBee, E. T. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 389(1947); US 2516402(1950), McBee, E. T., Hodnett, E. M. (Purdue Research Foundation).
[12.62] Chambers, R. D. et al., *Chem. Commun.*, 384(1966); *J. Chem. Soc.* (C), 2221(1968).
[12.63] Banks, R. E., Tatlow, J. C., *J. Fluorine Chem.*, **33**, 260～261(1986).
[12.64] Fifolt, M. J. et al., *J. Org. Chem.*, **50**, 4576(1985).
[12.65] Lerman, O. et al., *J. Org. Chem.*, **49**, 806(1984).
[12.66] Stavber, S., Zupan, M., *Chem. Commun.*, 148(1981); *J. Fluorine Chem.*, **17**, 597(1981).
[12.67] Barnette, W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 452(1984).
[12.68] Anand, S. P. et al., *J. Org. Chem.*, **40**, 3796(1975).
[12.69] Adam, M. J. et al., *Can. J. Chem.*, **61**, 658(1983); Bryce, M. R. et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 930(1986).
[12.70] Visser, G. W. M. et al., *Chem. Commun.*, 655(1984).
[12.71] Bryce, M. R. et al., *J. Fluorine Chem.*, **25**, 533(1984).
[12.72] Ter-Pogossian, M. M. et al., *Sci. Am.*, **243**, 139(1980); Wolf, A. P., *Semin. Nucl. Med.*, **11**, 2(1981).
[12.73] Adam, M. J. et al., *J. Nucl. Med.*, **27**, 1462(1986).
[12.74] Boswell, G. A. et al., *Org. Reactions*, **21**, 1(1974).
[12.75] Rendell, R. W., Wright, B., *Tetrahedron*, **32**, 2405 (1979); Sheppard, W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3058 (1962); Ruppert, I., *Chem. Ber.*, **112**, 3023(1979).
[12.76] Taylor, E. C. et al., *J. Org. Chem.*, **42**, 362(1977).
[12.77] Kumai, S. et al., *Asahi Garasu Kenkyu Hokoku*, **35**, 135 (1985); *CA*, **107**, 6848g(1987).
[12.78] Clark, J. H., Smith, D. K., *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2233 (1985).
[12.79] US 3499942(1970), Nefedov, O. M., Ivashenko, A. A..
[12.80] Fairchild, E. J. (ed.), "Registry of Toxic Effects of Chemical Substances", 1977 ed., vol. I, II, DHEW Pub..
[12.81] "Aldrich Catalog Handbook of Fine Chemicals", 1990～1991 ed., p. 544, Aldrich Chemical Co., Milwaukee.
[12.82] "The Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data", Lenga, R. E. (ed.), 2nd ed., Sigma-Aldrich Corp., Milwaukee, 1987; "The Merck Index", Budavari, S. et al. (eds), 11th ed., Merck & Co., Rahway, 1989.
[12.83] Wolfrum, G. 同 5., pp. 208～213.
[12.84] DE-OS 2347124(1973), (Sandoz Co.).
[12.85] Harms, W. 同 5., pp. 188～207.
[12.86] BE 713937(1967); 716013(1967), Bien, H. S. et al. (Bayer).
[12.87] Haga, T. et al., *Heterocycles*, **22**, 117(1984).
[12.88] 石川延男, 染料と薬品, **24**(1), 6(1979).
[12.89] Metcalf, R. L. et al., *J. Agric. and Food Chem.*, **23**, 359 (1975).
[12.90] US 3810902(1974); DE 2263429(1975), Rigterink, R. H. (Dow Chemical).
[12.91] US 3734927(1973), (Mitsubishi/Kumiai Co.).
[12.92] *Chem. Eng. News*, 43(Sept. 23, 1985).
[12.93] JP-Kokai 59～152(1977), Kobayashi, Y. et al.; *CA*, **87**, 168080w(1977).
[12.94] Montgomery, J. A. et al., *J. Med. Chem.*, **12**, 498

(1969); Brockman, R. W. et al., *Proc. Am. Assoc. Cancer Res.*, **20**, 37(1979).
[12.95] Dexter, D. L. et al., *Cancer Res.*, **45**, 5563(1985).
[12.96] Ohnmacht, C. J. et al., *J. Med. Chem.*, **14**, 926(1971).
[12.97] Elliott, A. J., in Filler, R., Kobayashi, Y. (eds), "Biomedicinal Aspects of Fluorine Chemistry", p. 55, Elsevier Biomedical, Amsterdam, 1982.
[12.98] Marfey, P., *Carlsberg Res. Commun.*, **49**, 591(1984); *CA*, **102**, 167132f(1985).
[12.99] Thio, A. P. et al., *Anal. Lett.*, **19**, 1421(1986).
[12.100] Jarman, M., McCague, R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 125(1984); *J. Chem. Res. (S)*, 114(1985).
[12.101] Kisfaludy, L., Schön, I., *Synthesis*, 325(1983); Atherton, E., Sheppard, R. C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 165(1985).
[12.102] Firnau, G. et al., *J. Nucl. Med.*, **25**, 1228(1984).
[12.103] Wall, L. A., "Fluoropolymers", John Wiley & Sons, New York (1972).
[12.104] Stening, T. C. et al., *Mod. Plast. Int.*, 55(March 1982); Kricheldorf, H. R., Bier, G., *Polymer*, **25**, 1151(1984).
[12.105] JP-Kokai JP 61 14209(1986), Iki, Y., Shioda, M.; *CA*, **106**, 120952r(1987).
[12.106] EP-A 202514(1986), Isoyama, T. et al.; *CA*, **106**, 186669k(1987).
[12.107] *Chemical Age*, 5(20~27 August, 1976).
[12.108] Hall, L. W. et al., *Int. Congr. Ser. Excerpta Med.*, 347 (1974).
[12.109] Miller, D. R. et al., *Intersoc. Energy Convers. Engl. Conf., Conf. Proc. 7th.*, 315(1972).
[12.110] Rozhkov, I. N. et al., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1130, (1972); *CA*, **77**, 82878u(1972).
[12.111] Ballinger, J. R. et al., *Electrochim. Acta*, **30**, 1075 (1985).
[13.1] *Chem. in Brit.*, 731(1990); *Chem. Eng. News*, 7(July 24, 1989); 7(June 22, 1992).
[13.2] *Chem. Eng. News*, 16(Sept. 24, 1990); 27(Sept. 9, 1991).
[13.3] United States International Trade Commission (USITC) Publication 2470, "Synthetic Organic Chemicals-United States Production and Sales, 1990", Washington, DC, December 1991.
[13.4] *Chem. in Brit.*, 1047(1990).
[13.5] *Chem. Eng. News*, 13(Jan. 4, 1988; 27(Nov. 27, 1989.)

基本参考文献

1. Kirk-Othmer, 3rd ed., vol. 10, pp. 829~962, 1980.
2. Ullmann, 5th ed., vol. A 11, pp. 349~392.
3. Lovelace, A. M., Rausch, D. A., Postelnek, W., "Aliphatic Fluorine Compounds", Reinhold Publishing, New York, 1958; 黄耀曾、山遇霖、戴行义等译,《脂肪族氟化合物》,科学出版社,1963年。
4. Hudlicky, M., "Chemistry of Organic Fluorine Compounds", Pergamon Press, Oxford, 1961; 2nd ed., Ellis Horwood, Chichester, 1976; 戴行义、王志勤、倪大男等译,《有机氟化合物的化学》,上海科学技术出版社,1965年。
5. Banks, R. E. (ed.), "Organofluorine Chemicals and Their Industrial Applications", Ellis Horwood, Chichester, 1979.
6. Banks, R. E., (ed.), "Preparation, Properties, and Industrial Applications of Organofluorine Compounds", Ellis Horwood, Chichester, 1982.

fuhuaqing
氟化氢 Hydrogen Fluoride

见氟化合物 1. 无机氟化合物。

fujuhewu
氟聚合物 Fluoropolymers

见聚四氟乙烯和其它含氟聚合物。

fusuliao
氟塑料 Fluoroplastics

见聚四氟乙烯和其它含氟聚合物。

fuxuan
浮选 Flotation

见颗粒分离。

fushe jiaolian

辐射交联　Radiation Crosslinking

许志立　华东化工学院化学系

1. **概述** …… 181
1.1. 电磁辐射 …… 182
1.2. 高聚物的辐射效应 …… 182
2. **常用的电磁辐射源** …… 183
2.1. 放射性同位素辐射源 …… 183
2.1.1. ^{60}Co γ射线源 …… 183
2.1.2. ^{137}Cs γ射线源 …… 183
2.2. 电子加速器 …… 184
2.2.1. Van de Graaff 电子静电加速器 …… 184
2.2.2. 绝缘芯变压器式电子加速器 …… 184
2.2.3. 高压倍加器 …… 184
2.2.4. 高频高压发生器 …… 184
2.2.5. 电子直线加速器 …… 184
2.2.6. 电子帘加速器 …… 184
2.3. X射线源 …… 184
2.4. 各种光源 …… 184
2.5. 微波源（发生器） …… 184
3. **辐射交联的机理及数学描述** …… 184
3.1. 辐射交联的机理 …… 185
3.2. 辐射交联的数学描述 …… 185
3.2.1. Charlesby-Pinner 表达式 …… 185
3.2.2. 陈-刘-唐关系式 …… 186
3.2.3. 张-孙-钱表达式 …… 186
4. **辐射交联的探测方法** …… 186
4.1. 常用的探测方法 …… 186
4.1.1. 凝胶含量的测定 …… 186
4.1.2. 熔融指数测定 …… 186
4.1.3. 温度形变曲线的测定 …… 187
4.1.4. 失强温度法 …… 187
4.1.5. 玻璃化转变温度的测定 …… 187
4.1.6. 溶胀比的测定 …… 187
4.1.7. 机械性能测定 …… 187
4.1.8. 其它 …… 188
4.2. 特殊的探测方法——脉冲核磁共振技术 …… 188
5. **辐射交联在工业上的应用** …… 189
5.1. 电线电缆绝缘层的辐射交联 …… 189
5.2. 热收缩薄膜和管套等 …… 189
5.3. 交联控制发泡的微孔塑料 …… 190
5.4. 橡胶轮胎的辐射硫化 …… 190
5.5. 涂层的辐射固化 …… 191
参考文献 …… 191

1. 概　述

辐射交联属于辐射工艺技术的范畴，国际上将此种辐射工艺技术称作“辐射加工”(radiation processing)[1]或“辐射加工技术”(radiation-curing technology)[2]。其含义是利用高能电离辐射来改变物质的物理性质和化学性质，或用之作为一种引发手段来合成预期结构的新物质。

早在19世纪末，人们就发现电离辐射能引起物质性能的变化。随后，在20世纪初期，原子能的研究与开发又有了很多重大的发现和进展。这些都为核技术的应用奠定了基础。第二次世界大战之后，科学技术比较发达的国家相继建造了大量核反应堆，同时，射线源技术也有了飞跃的进展，首先是稳定可靠的工业用加速器问世，这样，使辐射装置的生产成本大幅度下降。以钴60的装备费用为例，由战前的10亿美元/kW降至战后的5万美元/kW[26]。1958年电子束运行费用为3美元/kW·h，而1980年则降至25～30美分[26]。这就为核辐射的研究创造了良好的条件。

大量核反应堆的建造以及核工程技术的不断发展，必然对结构材料及其耐辐照性能提出更高的要求。于是，在40年代末至50年代初，对各种材料（包括金属、非金属、导体、半导体、无机材料和有机材料、特别是萃

取剂和离子交换树脂等）辐射稳定性及有关辐射效应的研究，就成为国际上风靡一时的重大课题。从而，一门研究核辐射与物质相互作用而引起化学变化的科学——辐射化学就应运而生，而且得到很快发展。

在广泛而深入的研究基础上，1948年美国得克萨斯州 Waco Baylor 大学的 M. Dole 首生发现聚乙烯在高能辐射的作用下会发生交联反应[3]。然而，Bovey 认为公开文献中最早的详尽论文属英国皇家军事科学学院的 A. Charlesby[4,5]。这一科学发现纠正了过去认为高能辐射只会使高分子材料遭受破坏或损伤的片面观点，从而开阔了对高分子材料进行辐射改性研究的新领域。

当前，辐射工艺技术已成为核技术应用的一个非常重要而又卓有成效的方面，其中辐射交联更是发展最快、最成熟，在国民经济的很多领域中得到了广泛的推广应用，它不但具有学术和科技意义，而且有显著的经济效益和社会效益。例如，据80年代初期统计，美国 Raychem 公司采用辐射交联技术生产各类热收缩薄膜和管套，其年产值早已超过10亿美元。日本的12家电线公司，采用辐射交联技术提高电线电缆绝缘层的电学和耐热性能，每年产值达300亿日元。

为了便于对辐射交联技术的理解、掌握和进一步深入开发应用，先对电磁辐射及高聚物的辐射效应概述如下。

1.1. 电磁辐射

通常采用各种高能电离辐射来改变物质的物理性质和化学性质。但近年来，光化学交联和电磁辐射交联已逐渐成为辐射化学的一个扩展领域。电磁辐射的波长范围广，其形式更是多种多样，包括电离辐射（例如放射性核素所产生的 α、β 和 γ 射线，此外还有电子加速器产生的高能电子束）以及不能引起电离的辐射（例如紫外线，可见光，红外线，微波以及具有一定能量的无线电波）。各种形式的电磁辐射及其特征列于表1和表2。

表1 放射性核素[2,6]

同位素名称	半 衰 期	辐射类型
钋 210	138d	α，γ 射线
镭 226	1620a	α，γ 射线
铯 137	30a	β，γ 射线
钴 60	5.27a	β，γ 射线
锶 90	28a	β 射线

表1所列放射性核素中最常用，而又具有工业生产价值的 γ 射线源主要是钴60及铯137。关于这些辐射源的能量，运行费用，防护要求，反应器几何参数以及 ^{60}Co 及 ^{137}Cs 两者有效性的比较和探讨，见同位素[6~9]。

表2 电磁辐射波谱[2,7]

辐射类型	波长，nm	频率，Hz	能量，eV
γ 射线	10^{-4}～10^{-2}	10^{19}～10^{22}	10^{5}～10^{8}
电子束	10^{-3}～10^{-1}	10^{18}～10^{21}	10^{4}～10^{7}
X 射线	10^{-2}～10	10^{16}～10^{19}	10^{2}～10^{5}
紫外线	10～400	10^{15}～10^{16}	5～10^{2}
可见光	400～750	10^{15}	1～5
红外线	750～10^{5}	10^{12}～10^{14}	10^{-2}～1
微 波	$>10^{6}$	10^{11}～10^{12}	$<10^{-2}$
无线电波	$>10^{6}$	$<10^{11}$	$<10^{-2}$

1.2. 高聚物的辐射效应

一般说来，辐射交联的探讨，涉及四个方面的问题：(1) 辐射源的类型；(2) 受辐照物质的类型和特征；(3) 辐射能同受辐照物质之间相互作用的机理及动力学问题；(4) 形成网络结构所引起的物理、化学、机械性能的最终变化。在上述几个方面中，研究辐射能同受辐照物质之间的相互作用，以及有关的反应机理和动力学，显得特别重要。

高能电离辐射不但对有机物质能起改性的作用，而且对无机物质的结构和性能，在一定的条件下，也会带来显著的影响，譬如玻璃的辐射着色，金属氧化物薄膜的气相辐射接枝反应等，就是很好的例证。然而，至今为止，大量的研究工作和开发应用工作，比较集中于高聚物体系。概括地说，高聚物体系与不同类型的高能电离辐射相互作用，经电离、激发、能量的吸收与转变（移）以及一系列较复杂的后续反应（或次级反应），可以诱发聚合反应、接枝反应、交联反应及降解（又称裂解）反应。通常称之为高聚物的辐射效应。其中的交联反应占有很重要的地位。研究结果表明，辐射交联和辐射裂解通常同时发生，但视条件而异，在程度上有所不同，这里有个以何者为主的问题[10]。

不同类型的电磁辐射与高聚物体系之间的相互作用，其机理也迥然不同。大致可以区分为如下几种情况。

(1) 高能电离辐射　高能电离辐射同有机物质相互作用，首先产生激发态，由之进行次级反应，如电子俘获、电荷中和、分子内与分子间的能量转移、离子的形成、以及分子解离等等，并经次级反应生成自由基之类的活性粒子等中间产物。这些激发粒子及具有反应活性的中间产物最终导致了宏观的化学反应的发生，其过程可描述如下[6]：

$$A:B\sim\sim \xrightarrow[\text{或高能电子束}]{\gamma\text{或X射线}} (A:B)^{*}$$ 激发能

$$(A:B)^{+}\sim\sim \longrightarrow (A\cdot B)^{!}+e$$ 离子自由基＋电子发射

(A·B)+⁓⁓→A⁺+B·　　离子+自由基
(A:B)*+C:D→A:B+(C:D)*　　能量转移
(A·B)⁺+e→(A:B)*　　电子俘获
C:D+e→(C:D)⁻　　电子俘获
(A·B)⁺+(C:D)⁻→(A:B)*+(C:D)*　　电荷中和
(A:B)*→A·+B·　　分子解离

(2) 光化学反应　光能被高聚物体系吸收之后导致分子激发态的形成，随后生成自由基类型的中间产物[11]（见光化学技术）。

$$A:B \xrightarrow[\text{紫外光或可见光}]{h\nu\ (\text{光子})} (A:B)^*$$　　激发态
(A:B)*→A·+B·　　自由基中间产物

光化学反应中的激发态不同于电离辐射所产生的激发态。因为入射光子能量有限，不足以使分子中的电子被彻底抛离，而只能使电子跃迁至离原子核较远的另一新轨道上。由此可见，电离辐射产生的激发态处于更高的能级[6,12]。

(3) 红外线同物质的相互作用　红外光源直接将能量传播到有机基体的表面，并在该处被吸收、反射或透过，从而引起分子的振动和转动，最终转变成为热能[13,14]。

(4) 微波技术　微波作用于有机基体表现为能量的介电损耗，最终导致发热。更具体地说，就是在一个振荡的电场中，具有较高偶极矩（即较高的介电常数和较高的功率因素正切角δ）的有机基体分子取向、旋转、再取向，这样的反复变化引起了分子内部的摩擦，因而将电磁波的能量转变成热能。电场的振荡频率越高，向热能转变的速率越快。鉴于微波频率在10^9～10^{12}Hz之间，其转成热量的速率必然相当可观[13]。

(5) 等离子体或辉光放电　频率大于1MHz的微波或无线电波施加于低压气体时，将会产生高能电子，它可同汽态或固态的有机基体反应，生成一系列活性中间粒子。而这些具有活性的中间粒子能够通过复合反应，或者通过同其它基体的进一步反应生成交联的聚合物表面层、或者生成交联的薄膜或涂层[15~17]。

2. 常用的电磁辐射源

电磁辐射源是辐射工艺技术所需的最主要工具。早期的辐射化学研究所采用的辐射源大致可分为两类，第一类是天然的或人工的放射性同位素；第二类则为粒子加速器，如电子静电加速器、直线加速器等。近代辐射化学逐渐向光化学及电化学交叉渗透，因此，各种光源和光引发剂、各种电磁波发生器也就成为电磁辐射源的新家族了。

2.1. 放射性同位素辐射源[6,18~20]

表1列举了一些天然的和人工的放射性同位素，它们可以提供不同能量的α，β，γ射线。然而，辐射工艺技术对辐射源的要求不同于辐射化学研究，通常要求（1）功率要大，剂量强度应能满足生产工艺要求；（2）对大量或大件物品的辐照应均匀，剂量率比较稳定；（3）运行安全，操作和维修方便；（4）设备投资及维护费用尽可能低。

至于辐射交联所用的放射性核素源，若用上述条件衡量，则只有^{60}Co及^{137}Cs两种γ射线源能够满足。

2.1.1. ^{60}Co γ射线源

^{60}Co是将自然界中稳定同位素^{59}Co（金属钴）制成棒状、长方形、薄片状或颗粒状，置于高通量反应堆的活性区中，经受中子的长期照射，通过(n，γ)核反应而转变成放射性^{60}Co辐射源。1g^{59}Co受辐照样品中所生成的^{60}Co的放射性（用Bq表示之）强度即称为放射性比度。

^{60}Co辐射源在衰变过程中每一个原子核放射出一个β粒子(0.306MeV)和两个能量不同的光子(1.17MeV及1.33MeV)，最后变成稳定同位素^{60}Ni，见图1。

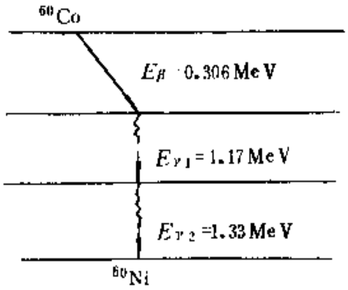


图1　放射性钴60衰变图

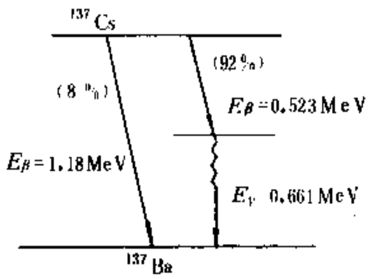


图2　放射性^{137}Cs的衰变图

2.1.2. ^{137}Cs γ射线源

^{137}Cs是从核反应堆的裂变产物中提取出来的，通常以晶状CsCl的形式作为辐射源使用，其外部包以不锈钢套管以防放射性物质外溢。^{137}Cs的β衰变有两组β粒

子，一部分（8%）直接跃迁至^{137}Ba基态而放射出最大能量为1.18MeV的β射线；另一部分（92%）则跃迁至^{137}Ba的激发能级而放出最大能量为0.523MeV的β射线后，继续放出能量为0.661MeV的γ射线而跃迁至^{137}Ba基态（图2）。

2.2. 电子加速器

辐射工艺技术除了采用人工的或天然的放射性同位素作为辐射源之外，还可以采用电-机械装置来加速各种粒子，使之成为另一种非常有效的辐射源。在后一种辐射源中，以各种电子加速器最为常见。

2.2.1. Van de Graaff 电子静电加速器[16~22]

这种加速器于1929年第一次运转，可用来加速电子或正离子，该加速器导出的电子束能量一般在1～3MeV之间，通常束流强度在0.1～1mA之间。此种加速器在辐射工艺技术中应用最为广泛。

2.2.2. 绝缘芯变压器式电子加速器[18~21]

又称作谐振变压器式加速器，已广泛用作工业加工过程的快电子源，可将电子加速达到数十、甚至数百kW的束流功率。

2.2.3. 高压倍加器[20]

50年代以后，高压倍加器结构变得紧凑，发展成为一种小型大功率的辐射源。

2.2.4. 高频高压发生器

又称"Dynamitron"。在60年代初解决了电容器耐压及能量耦合问题，制成了MV以上的大功率加速器。

2.2.5. 电子直线加速器[6,18~21]

它采用微波电场来加速电子，使之获得较高的能量。

2.2.6. 电子帘加速器[20,26~27]

80年代初，辐射技术又有了新的进展，美国的能源科学公司（Energy Sciences Inc.）首先创造了线状灯丝型电子加速器，又名电子帘加速器（Electrocurtain Processor），为用户提供了小型自屏蔽的电子束辐照装置。它不需要很厚的水泥墙对射线进行屏蔽，而且可做成移动式，根据工艺需要，直接装于现场，使用方便。较适于薄膜状材料的表面处理，也可用于涂层固化。电子束能量通常为150keV～200keV，束流为10～100mA，电子束宽度为15～155cm，剂量率沿灯丝方向的分布较均匀。

2.3. X射线源[2,6,18~20,24]

加热阴极所发射的电子流在高电势及高真空下轰击高原子序数的金属阳极（称为靶），由于受到靶原子核库仑场的作用而受阻减速，由之产生了韧致辐射，这就是通常所称的X射线。其能量一般在100～400kV之间，而流强可大至1000mA。

X射线源已久为人知，它除了用于工业探伤和医疗诊治之外，还可用于辐射工艺技术[28]。

2.4. 各种光源

尽管在紫外光区和可见光区的电磁辐射不能引起有机基体的直接电离，但它同样可以引起物质的化学变化，这就取决于有机基体能否吸收相应的光能，从而引起光-物理变化或产生电子激发态，从而最终导致自由基-中间产物的生成。

用于辐射交联（例如涂层固化等）的光源有紫外光源-汞弧灯[29]、可见光源-高压汞灯[30]（封入稀有气体或金属卤化物）、红外辐射等[13,31]。

2.5. 微波源（发生器）[2]

在某一参考点上，微波的能量密度正比于该点电场强度的平方。所以，由微波可以通过导体的电阻性损耗、磁性物质的磁滞损耗、以及介电常数较高物质中的介电损耗来产生热能[18]。

4～5MHz、1～100W的射频能源可以激起辉光放电，可用于许多有机物质（单体）的等离子体聚合反应。这种强烈的气相反应往往生成一层极薄的交联薄膜，具备非常有用的物理性质[15,16]。

总之，电磁辐射源的品种和类型是很多的，可以根据辐照对象的性质、特点以及工艺要求，加以恰当选择。

3. 辐射交联的机理及数学描述[2,5,7,10,18~20,32~34]

很多高聚物经高能辐射（包括电磁辐射）以一定剂量辐照之后，无论是粘度，还是平均分子量，或是支化度都有所增长，这是由于相互靠近的大分子经过次级反应彼此连接在一起的缘故。类似的反应也能在低分子量的化合物中（如正烷烃）观察到。随着反应的不断继续，高聚物中将产生闭环状的三维网络结构，其有关性质与原始的线型或分支型高聚物大不相同。这种高聚物的长分子链相互靠近，藉助高能辐射（含电磁辐射）的作用而使两个分子并排地键合在一起的过程，称为辐射交联作用。

与此同时，也有一些高聚物，当其经受一定剂量的辐照后，其平均分子量会降低，而且粘度和力学性能也起相应的变化。这种变化是由于高聚物主链受辐照而引

起断裂的结果。主链断裂伴随着断裂点附近原子的重排以使端基趋于稳定的过程称之为辐射降解或辐射裂解。

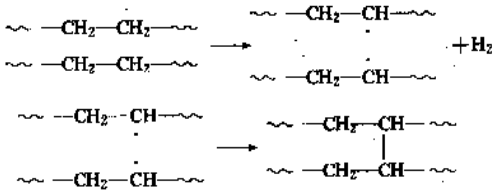
应该指出，在通常的情况下，对于某一特定的高聚物而言，辐射交联和辐射裂解基本上同时存在，只是各自所占的比重不同而显示出总的效应——以交联为主还是以裂解为主而已。

辐射交联（或辐射裂解）反应，对于不同的高聚物有其特定的过程和机理，不能一概而论。而且在不同条件下，可以是自由基型，也可以是离子型。所以，当研究具体的高聚物体系时，应查阅有关文献或专著。

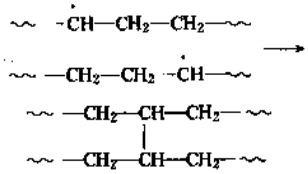
3.1. 辐射交联的机理

聚合物的辐射交联，早在50年代就有许多科学家作过详细研究，并对辐射交联的历程，提出了各种学说（主要由聚乙烯的研究而取得）。尽管有许多关于机理方面的问题有待进一步探讨，但为了对辐射交联反应有一个概括的认识，可作如下的描述。

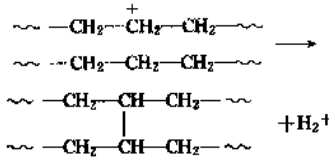
(1) 聚合物受辐照而电离，次级电子在失去能量后，被带正电的活性粒子中心俘获而中和，随之在邻近大分子链上脱氢，生成两个自由基。在一定条件下，两个自由基进一步接近而生成横向键，从而完成了交联反应。



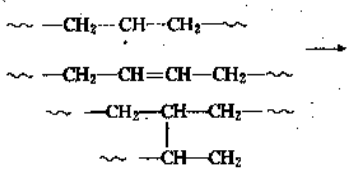
(2) 聚合物经辐照之后所产生的自由基，可以沿其大分子主链移动。当自由基在大分子空间相互靠近时，即产生交联键。



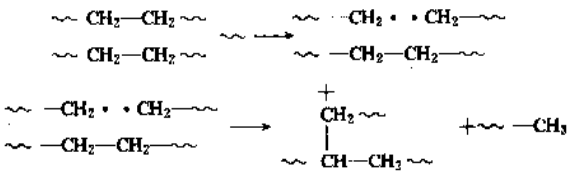
(3) 离子同分子直接反应，也可能导致交联键的生成。



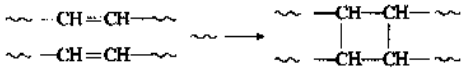
(4) 自由基同双键反应而交联



(5) 主链断裂产生的链端自由基经复合反应而交联



(6) 双键间的环化反应



3.2. 辐射交联的数学描述

关于辐射交联的数学描述是建立在分子量分布的数理统计处理及无规交联形成网络结构的理论基础上。

自从50年代 Charlesby 和 Pinner 提出了著名的关系式之后，在最近的二、三十年中，辐射交联的数学描述又有了新的进展，兹分述于后。

3.2.1. Charlesby-Pinner 表达式[35]

20世纪50年代末期，Charlesby 和 Pinner 根据一些基本假定，提出了交联反应中溶胶分数同辐照剂量间的关系式

$$(S+\sqrt{S}) = \frac{P_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 \overline{u}_0} \cdot \frac{1}{R} \qquad (1)$$

式中　S——溶胶分数；

P_0——裂解密度；

q_0——交联密度；

$\overline{u}_0$——原始高聚物的聚合度；

R——辐射剂量。

这就是著名的 Charlesby-Pinner 关系式。它的基本假定是：

(1) 交联反应是无规进行的；裂解反应也是无规进行的；

(2) 高聚物的内交联可以忽略不计；

(3) 裂解度和交联度都比较小；

(4) 交联密度与辐照剂量成正比；

(5) 裂解密度与辐照剂量成正比。

符合 Charlesby-Pinner 关系式的高聚物结构特点如下[36]：

(a) 刚性链高聚物，如无定形高分子主链上有较大的取代基，如聚苯乙烯，聚氯乙烯及聚醋酸乙烯酯等；结晶度较高的刚性高聚物，如氟-46、氟 2 KF1100、氟-30 及聚乙烯醇等。

(b) 构成辐射裂解型高聚物的单体所生成的均聚物或共聚物，如氟-23 KelF-3700、聚丙烯及聚氧化丙烯等。

3.2.2. 陈-刘-唐关系式[37]

70 年代末，陈欣方等人根据聚乙烯辐射交联的实验结果，发现裂解度与辐射剂量的平方根成正比，于是修正了 Charlesby-Pinner 关系式所依据的第 5 条假定，推导求得新的关系式，称之为陈-刘-唐关系式

$$R\left(S+\sqrt{S}\right)=\frac{1}{q_0 u_0}+\frac{\alpha_0'}{q_0}\sqrt{R} \qquad (2)$$

式中 α_0'——常数；

其它符号同式 (1)。

陈-刘-唐表达式弥补了 Charlesby-Pinner 表达式的不足之处。因为不同结构的高聚物，其在射线的作用下应该有不同的行径。有的高聚物易于裂解，有的高聚物易于交联，所以，其对上述两种表达式的符合程度就各不相同。

符合陈-刘-唐关系式的高聚物特点应如下[36]：

a. 分子链比较柔软的结晶型及无定形高聚物，如聚乙烯、聚二甲基硅橡胶、聚戊烯、聚己烯、F-406、F-2406、聚酯 (PET) 及 F-26 VitonA 等。

b. 支化高聚物，如聚醋酸乙烯酯、氟-2 Kynar 等。

3.2.3. 张-孙-钱表达式[38]

尽管 Charlesby-Pinner 式和陈-刘-唐式相互补充，使辐射交联的理论处理更趋完善。然而，还缺乏一个带有更普遍意义的表达式来统一或融合两者的精华。

80 年代初期，张万喜、孙家珍和钱保功在充分研究了高聚物的结构特点，并对表征其结构的主要有关参数作了推算之后，提出了较完善的表达式

$$R\left(S+\sqrt{S}\right)=\frac{1}{u_1 q_0}+\frac{P_0'}{q_0}R^{\beta} \qquad (3)$$

式中 u_1——高聚物的原始数均聚合度；

β——与高分子结构有关的指数；

P_0'——常数；

其余符号同式 (1)。

当 $\beta=1$ 时，$P=P_0'R$；这时 $P_0'=P_0$，式 (3) 将与式 (1) 相同，也即 Charlesby-Pinner 表达式。

当 $\beta=0.5$ 时，根据同理，式 (3) 将与式 (2) 相同，也即成为陈-刘-唐表达式。

由上可见，式 (3) 具有如下很大的特点：

(a) 凡是符合 Charlesby-Pinner 表达式的交联高聚物，同样符合张-孙-钱表达式；

(b) 凡是符合陈-刘-唐表达式的交联高聚物，同样符合张-孙-钱表达式；

(c) 凡是对 Charlesby-Pinner 表达式和陈-刘-唐表达式均不能符合的高聚物，都能很好符合张-孙-钱表达式；

(d) β 值可以分成三组，第 1 组 $\beta_1\approx1$，第二组 $\beta_2\approx0.5$，而第三组 $\beta_3=0.6\sim0.9$。

这些特点揭示了张-孙-钱表达式得以描述绝大多数高聚物辐射交联行为的内在因素。

4. 辐射交联的探测方法

聚合物经电磁辐射引发交联反应之后，其化学性质、物理性质、以及力学性能等，均会引起一系列的变化。首先可以观察到聚合物分子量随交联度的提高而变大，凝胶含量增多。大分子中双键的生成，气体的释出也是交联反应的结果。结晶聚合物经交联之后，其结晶度会下降。聚合物聚集态转变温度也会随交联反应的进行而有所变化。此外，高聚物经过交联之后，一般说来，密度增加，比容减小，蠕变性能也将受网络结构的阻滞，材料的拉伸强度会有所提高，断裂延伸率则有所下降。

由于聚合物经交联之后会出现上述一系列的变化，所以，常用的高分子化学、高分子物理及力学性能等的表征方法，均可用来探测聚合物的辐射交联[39~43]。

4.1. 常用的探测方法

聚合物的交联与否，可以根据分子量的变化、三维网络结构的形成、结晶度和不饱和度的变化、气体混合物的释放、溶胀性能和力学性能来加以检测。

4.1.1. 凝胶含量的测定

辐射交联使线型高聚物转变为三维网络结构，其中不溶性的凝胶可被检出。除少数全氟塑料或特种高聚物外，凝胶含量的测定并不构成任何困难。由测得凝胶含量可求相应的溶胶分数，在已知高聚物起始聚合度的情况下，可以利用式 (1) ~ (3) 求出裂解密度 p 和交联密度 q。还可求得相应的凝胶化剂量。

4.1.2. 熔融指数测定

熔融指数可以表征高聚物分子量大小及其交联的程度。由于分子量变大及熔流状况的改变，高聚物交联之后会导致熔融指数的下降。在较高交联度时，高聚物甚至在高温下也不能流动，因此其熔融指数为零。表 3 列出了典型的测试结果。

表3　F46的熔融指数（*MI*）和辐射剂量（*D*）的关系[10]

项　目	数　值				
D，Gy	0	3×10^4	6×10^4	1×10^5	2×10^5
MI，g/10min	6.0	1.5	0.2	0	0

4.1.3.　温度形变曲线的测定

线型高聚物当其分子量尚不足以出现高弹态时，在外加应力的作用下，一旦升温达到粘流温度时，即发生粘性流动（图3中的曲线1）。但若线型高聚物经交联之后，由于生成交联网络，则将在高于粘流温度之上的区域出现高弹态。在温度形变曲线上，高弹形变量的大小及高弹区温度范围的大小，均取决于交联密度。这可由图3中的曲线2及3看出。

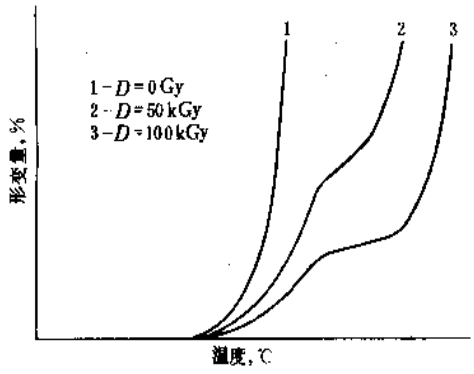


图3　F46的温度形变曲线[10]

4.1.4.　失强温度法

高聚物的失强温度（T_b）同样可用来表征其性质随辐射交联（或裂解）所引起的变化。表4说明F30的失强温度随着辐射交联程度的增加而大幅度提高。

表4　F30失强温度与辐射剂量关系[10]

项　目	数　值			
D，Gy	0	4×10^4	7×10^4	3×10^5
T_b，℃	219	247	271	300

4.1.5.　玻璃化转变温度的测定

交联后的高分子链运动因受到约束和阻滞，所以表现在玻璃化转变温度的提高。因此，测定高聚物交联前后的玻璃化转变温度T_{g0}和T_g，不但可得到关于交联的定性信息，而且还可以根据Nielson的经验式，得到关于交联网络分子量*Mc*的定量信息[10]。

$$T_g - T_{g0} = K/Mc \tag{4}$$

式中　*K*——常数，为3.9×10^4。

4.1.6.　溶胀比的测定

大部分无定形高聚物在交联之前是较易溶于有机溶剂中的。但当交联之后，在同一溶剂中只能溶胀到某种程度，这主要取决于交联密度和所选用的溶剂。

利用Flory所推导的溶胀平衡公式，在双对数座标上，以溶胀比*V*为纵座标，以辐射剂量*D*为横座标，可得一斜率为－0.6的直线（见图4）。由图4可见，随着辐射交联剂量的提高，交联度加大，使溶胀比不断下降。

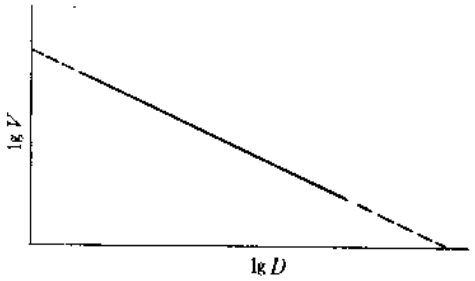


图4　典型的溶胀比与辐射交联剂量的函数关系

溶胀平衡公式为

$$V^{5/3} = (0.5-\mu)\ Mc/\rho\gamma \tag{5}$$

或

$$V^{5/3} = 0.48\times10^6\ (0.5-\mu)\ /\rho\gamma GcD \tag{6}$$

式中　*V*——溶胀比；

ρ——高聚物干态密度；

μ——溶剂参数；

γ——溶剂的摩尔体积。

4.1.7.　机械性能测定

（1）室温下或高温下拉伸强度的变化情况，可以有效地反映高聚物经辐射交联后力学性能的变化。据报道，线型高聚物拉伸强度σ_L与测试温度*T*的关系为：

$$\log\sigma_L = K_L/T \tag{7}$$

而交联高聚物的拉伸强度σ_C与测试温度*T*的关系为：

$$\sigma_C = K_C/T \tag{8}$$

比较式（7）和（8）可知，未交联的高聚物，其σ_L随温度升高而急剧下降。而当其经辐射交联后，σ_C却随温度的升高而缓慢地衰减。

(2) 无定形高聚物经辐射交联后，其弹性模量有所增加，而且与交联网络平均分子量成反比，其关系式为：

$$E=3\rho RT/M_c \tag{9}$$

式中 E——杨氏弹性模量；

R——气体常数；

其余符号同前。

由式 (9) 可见，高聚物的交联密度越高，即 M_c 越小，则弹性模量 E 越大。

4.1.8. 其 它

高聚物分子量的测定方法还有很多种，例如特性粘度法、差热分析法等。

高聚物辐射交联前后的结晶度变化可以采用 X 衍射法来测定。不饱和度变化及特性基团的变化可以采用红外光谱法。至于高聚物在辐射交联过程中释放出来的气体混合物的定性及定量分析，则可以采用气相色谱及质谱联用技术。

4.2. 特殊的探测方法——脉冲核磁共振技术

高聚物辐射交联的表征和检测手段，除了上述各种分析测试方法之外，在 70 年代末期，国外还研究了一种新的探测方法——脉冲核磁共振技术。

脉冲核磁共振技术属于简便、快速、无损的分析方法，它可以有效地探知高聚物经辐照后所引起的变化，不仅是为了检测辐射交联，即使是大分子链的缠结，抑或是辐射裂解，都可以从脉冲核磁共振谱上清楚地看出。

国外在脉冲核磁共振技术方面开展了很多工作[33]，深入研究了高聚物的一系列重要性质，例如：分子量、交联、裂解、分子链缠结；辐射剂量和剂量率、温度、氧及其它辐照气氛、添加剂等对高聚物性能的影响。采用脉冲核磁共振技术还可巧妙地查明高聚物辐射交联发生在其中的哪一部位、交联密度如何等等。

脉冲核磁共振的基本原理是在垂直于主磁场的方向给被测样品以一个脉冲磁场，使样品的质子核沿此脉冲磁场重新取向，然后测定这些质子核回复到原来的方位（顺恒定的主磁场取向）所需的弛豫（或松弛）时间。

研究结果表明：(1) 自旋-晶格弛豫时间 T_1 取决于高聚物体系的近程运动，它提供的是关于贴近质子周围环境的信息，主要对化学分析具有重要意义。(2) 自旋-自旋弛豫时间 T_2 同高分子链的远程运动关系较大，因此，T_2 受分子量、温度、辐射剂量等因素的影响较大，所以可以用来研究高分子链的活动性、辐射对高聚物体系所引起的变化等等，而且可以取得其它方法难以得到的信息。

对于低分子量的线型高聚物，其核磁共振谱对于弛豫时间 T_2 存在着简单的指数函数关系：

$$A\ (t)\ /A\ (0)\ =\exp\ (-t/T_2) \tag{10}$$

式中 $A(t)$——脉冲后经时间 t 测得的讯号强度；

$A(0)$——脉冲刚结束时测得的讯号强度。

根据式 (10)，若以 $\ln[A\ (t)\ /A\ (0)]$ 对 t 作图，可得一直线，并由其斜率求得 T_2。

T_2 与高聚物的数均分子量 $\overline{M}_n$ 存在如下的简单函数关系

$$T_2=K\overline{M}n^{-a} \tag{11}$$

对于高分子量的聚合物，其脉冲核磁共振谱就不是简单函数关系了。其数学式为：

$$A\ (t)\ /A\ (0)\ =f\cdot\exp\ (-t/T_{2l})\ +\ (1-f)\ \cdot E\ (t/T_{2S}) \tag{12}$$

式中 $E\ (t/T_{2S})$——数学函数，可以近似处理成

$$E\ (t/T_{2S})\ \approx\exp\ (-t/T_{2S}) \tag{13}$$

于是 f 可看作溶胶分数；而 $(1-f)$ 可看作凝胶分数。由此可见，式 (12) 的第一项主要描述分子量较低的线性聚合物，而第二项则主要是描述高分子量聚合物的交联或链缠结行为。这可由图 5 清楚地看出。

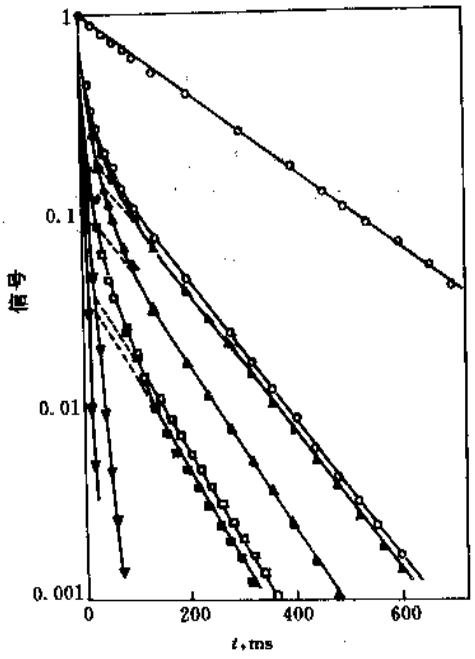


图 5 典型的脉冲核磁共振谱（以 PE 为例）

聚乙烯样品，于 153℃测其弛豫时间 T_2

○代表分子量为 7000 的单分散性 PE 样品。

▲样品中全已形成交联网络。

其余为部分交联或分子链的缠结

5. 辐射交联在工业上的应用

辐射交联有着极为广泛的应用领域，国际上在制取耐高温而又可防止应力开裂的高绝缘电线电缆、热收缩薄膜和管套、发泡聚乙烯材料、橡胶的辐射硫化、无溶剂快干涂层的电子束固化诸方面，均已形成规模相当可观的产业，其销售额与年俱增，方兴未艾。历届国际辐射加工会议均有大量篇幅报道辐射交联在工业上的应用[44~50]。

5.1. 电线电缆绝缘层的辐射交联

辐射交联可以使导线绝缘层中高分子链之间产生横向键，当达到一定的交联密度之后，即能显著提高其耐高温、抗应力开裂及电绝缘性能。

通常导线可分为两类，一是用于电子、家电、电工方面的绝缘层较薄而导体截面较小的导线；二是导线截面大而绝缘层较厚的大功率电缆。

电线电缆辐射交联的应用开发工作已有近30年的历史，世界上如美、英、法、日、前苏联等国均已实现了工业化，其中以日本的进展最为迅速，截至1988年，日本全国投入工业应用的90余台大功率加速器中，用于电线电缆辐射交联者就占了1/3。中国上海电缆厂近年来也在开发建立辐射交联电线电缆的生产线。

电线电缆的辐射交联能够在同普通化学交联法相互竞争的过程中形成产业，是因为它具有一系列的优点：(1) 采用低能量大功率的电子加速器可使电线电缆的辐射交联快速进行，相应提高了生产流水线的速率，从而提高了生产能力和劳动生产率；(2) 由于辐射交联在电线电缆绝缘层中均匀进行，因此产品质量高，性能可靠；(3) 电线电缆的聚氯乙烯 (PVC) 及阻燃PE等绝缘层不能用通常的化学法交联，但可经受辐照而获得交换，从而达到全面改善电线电缆使用性能的目的。

当今电线电缆工业上所用的导线绝缘层及其套管材料通常为低密度聚乙烯 (LDPE)、高密度聚乙烯 (HDPE) 阻燃型LDPE及HDPE、PVC及阻燃型PVC、橡胶 (含硅橡胶)、氟塑料及其它工程塑料如尼龙、聚氨酯等，它们对辐射交联的剂量要求各不相同，一般为50~400kGy。如果在上述材料中添加多功能团辐射敏化剂，则可进一步降低辐射交联剂量。

以最常用的PE及PVC电线电缆为例，经过辐射交联后，将PE同轴电缆的一端浸入250℃的焊浴中历时1min，PE绝缘层并不熔融，保持其原有的形状。又如将经交联的U形PVC导线在200℃下加热10min，同时加有4kg的载荷，这样的导线并不会变形。此外，辐射交联的PVC导线，即使在通过100A的过载大电流达5min之久的情况下，也仍完好无损。而未经辐射交联的PE或PVC电线电缆则不能承受上述苛刻试验条件而导致绝缘层的破损或熔融。由此可见，电线电缆辐射交联是十分必要的。

5.2. 热收缩薄膜和管套等

辐射交联能促使结晶高聚物 (如PE等) 产生“记忆效应”，从而可由之制成一系列不同规格要求的热收缩薄膜和套管等。

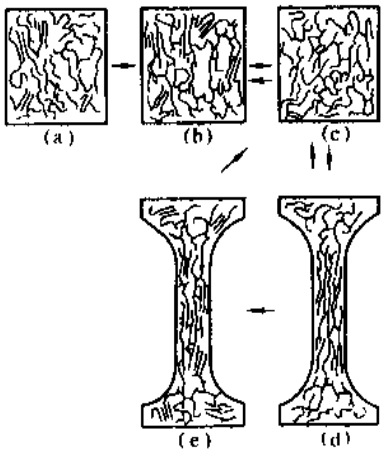


图6 “记忆效应”原理图

a. 通常PE分子结构；b. 辐射交联PE (常温)；c. 辐射交联PE (T_m以上)；d. 熔融拉伸的XLPE；e. 取向XLPE (常温)

以典型的结晶高聚物PE为例，对“记忆效应”的原理加以说明 (图6)。PE很容易采用电离辐射使之交联，而交联后的PE在高于熔点的温度下不会熔融或流动，而处于类似橡胶状的高弹态。图6a表示普通的PE分子结构，且其中包含结晶区和无定形区两个部分，再者高分子链相互缠结以保持其形状。若将温度升至PE熔点以上，则结晶区将消失，而每一个分子可以在任何方向产生滑移。图6b表示PE分子经辐射交联而相互连接，并形成三维网络结构。一般认为辐射交联主要是在PE的无定形区中进行的。图6c表示当辐射交联的PE被加热到其熔点以上，结晶区已经消失，但由于PE分子间形成了交联键，因此无法相对滑移，这种结构与硫化橡胶类似，只要稍加应力，就可使之产生形变。图6d表示将熔融态的交联聚乙烯 (XLPE) 上下拉伸后所呈现的分子取向情况。图6c及图6d所示的两种状态能相互可逆转化，正如硫化橡胶一样。图6e表示交联PE分子在熔融拉伸取向的情况下被冷却，结晶区再度出现，此时即使取消外应力，其拉伸形变量仍能保持，也即是说，拉伸时的内应力被“冻结”起来。如果图6e所示的状态再一次被加热到熔点以上，则将很快恢复到图6c所示的状态。若

冷却到常温（熔点以下），则继续恢复到图 6b 所示的状态。由此可见，所谓“记忆效应”是指经辐射交联的高分子（如 PE）不论其后如何变化，它们始终能记住被辐射交联时所具有的结构。

生产热收缩薄膜、管套可采用电子加速器进行辐射交联，其能量通常为 1.0～3.0MeV（对管套而言）或 0.5～1.0MeV（适用于薄膜）。在管径小于 25mm 的情况下，一般可在扫描窗下多圈连续辐照；而对管径为 100～300mm 的高聚物，则需采用“环形磁铁”技术以提高辐射交联的均匀性。辐射剂量通常为 200～300kGy。高聚物薄膜或管套经辐射交联之后，尚需在加热到熔点以上时双向拉伸或吹胀，随之急速冷却至室温以保持其“记忆效应”。通常膨胀比为 1.5～2.5 倍。

热收缩薄膜及管套在工业上可以找到很多有价值的用途，如食品、医药、日用品或其它商品的高级包装，石油输油管的防腐层，电器电话线路系统或通讯电缆的接头焊封、水管和气管的防漏接管，以及卫星、导弹等尖端电子元器件的连接封装等等。

这项技术在国际上以美国的 Raychem 公司为首创，其年产值在 1985 年以后即已超过 10 亿美元。其它如英、法、日、前苏联等国也相继投产，后起的日本其年产值也有数十亿日元。中国吉林石井沟化工厂及长春应用化学研究所自 70 年代起即已从事热收缩薄膜及管套的科研与开发工作，目前也已形成生产能力。当前，长春应用化学研究所正与上海市辐照中心联合开发此项技术。

5.3. 交联控制发泡的微孔塑料

高聚物经辐射交联之后，当温度高于其熔点时也不会发生粘性流动（即其粘度变化缓慢而平稳）。利用这一原理，可以制备发泡均匀、隔热防震、绝缘性能优良的微孔塑料。当前的主要品种有 PE、聚丙烯（PP）、聚苯乙烯（PSt）和 PVC 等微孔高分子材料。

图 7 展示了微孔 PE 的发泡原理及工艺条件选择。

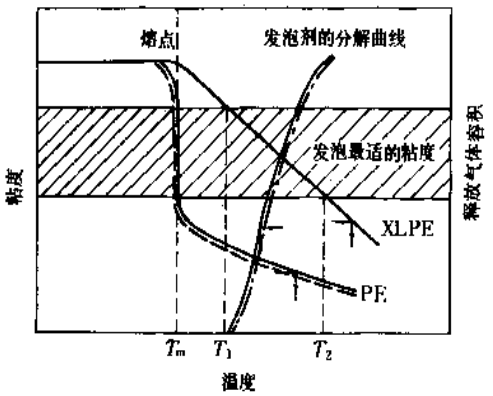


图 7　微孔 PE 的发泡原理及工艺条件选择

图中虚线表示通常 PE 的粘度随温度变化情况，当达到熔点 T_m 时，PE 的粘度急剧下降。而点划线代表的发泡剂分解曲线在 T_m 时尚无气体释出（未达分解温度 T_1）。若使温度由 T_m 升至 T_1 和 T_2 之间，尽管发泡剂开始分解而释放气体，但因 PE 在此温度范围内粘度过低，无法在熔流体中保持气泡的均匀分布。事实上，在此情况下大部分气体逸出体系，而起不到发泡的作用。

若将 PE 加以辐射交联，其粘度随温度的变化将如图 7 中的实线所示，即在熔点 T_m 之后，若继续提高温度，则其粘度不是急速下跌而是缓慢地线性减小。这样，在 T_1 至 T_2 的温度范围内仍将保持足够的粘度，而发泡剂分解所释放的气体可以均匀地悬浮在熔融的交联 PE 中，从而制得能够控制微孔的发泡 PE 材料。

交联控制发泡的微孔塑料生产框图示于图 8。

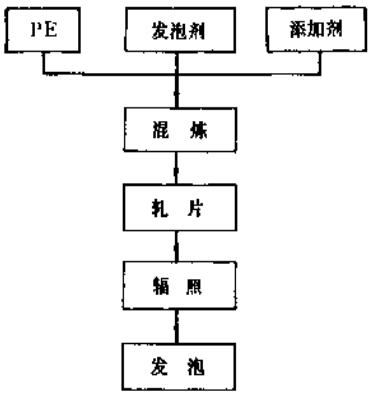


图 8　发泡微孔 PE 生产框图

交联控制发泡生产微孔塑料的技术在 40 年代即由美国的 Du Pont 公司申报专利，当时是 PE 的低膨胀发泡，1945 年以后进入商品化生产阶段。高膨胀发泡 PE 是由英国的 Expanded Rubber and Plastic 公司开发商品化生产。到 1965 年，日本的 Sekisui 和 Toray 两公司发展了连续生产工艺，1979 年，其年产量即已超过 7000t。目前，Sekisui 公司的生产工艺技术已输出到英、美、荷、澳、意等国。

5.4. 橡胶轮胎的辐射硫化

在橡胶工业及汽车轮胎生产中曾一度认为橡胶的辐射硫化需较高的剂量，在经济上不合算。而且，其耐热和耐老化问题，一般化学法同样可以解决。因此，橡胶辐射硫化工艺技术长期未被工业界采用。然而，美国的 Good-year 和 Firestone 轮胎与橡胶公司却长期坚持橡胶辐射硫化的研究与开发应用工作，并对生产工艺作了相应的改进，终于取得显著的进展，不但每年可处理生胶达数亿磅，而且可用合成橡胶部分取代天然橡胶进行预硫化，既大幅度减少轮胎的报废率，又使成品质量和使用性能稳定，在经济上可与传统的生产工艺（蒸汽硫

化）相竞争。

橡胶轮胎辐射硫化得以实现产业化，是因为：(1) 在橡胶的辐射硫化或预硫化过程中，可以更好地控制其交联程度。(2) 在辐射硫化过程中，高速电子可以均匀穿透整个组成轮胎的橡胶片，从而使交联分布均匀。而通常热交联法由于橡胶导热性差，以致轮胎表面交联度高而内部交联度低。(3) 辐射法可以先使组成轮胎的橡胶坯片部分硫化以提高湿强度，继而使其在尔后的最终硫化过程中得以保持轮胎各部分的形状和尺寸稳定性。(4) 辐射硫化可以减少生胶的原料消耗，以及在保持应有强度的前提下，用合成橡胶部分取代昂贵的天然橡胶。(5) 构成轮胎各部位的橡胶坯片一经辐射预硫化之后，可以同含硫的未经硫化的坯片放在一起而不会引起彼此间的粘连。而当用其制造轮胎时，仅需在接触面之间涂敷一层合适的粘结剂即可。

总之，橡胶轮胎的辐射硫化和预硫化生产工艺是将整个轮胎分解成数个组成部分，然后分别用相应的剂量加以辐照，使生胶具有适当的湿强度以保持形状和尺寸稳定性，然后粘结模压成型，最后硫化而得轮胎产品。

轮胎的辐射硫化和预硫化采用电子加速器进行，辐射剂量为 0～200kGy。科研和生产实践证明，生胶坯片（部分用合成橡胶取代）的强度（σ）和回弹率（R）均随辐射剂量的提高而增加（见表 5）。在轮胎生产中，合适的辐射剂量一般不超过 100kGy。

表 5　轮胎的胎圈包布、白色侧壁、及镶面层的湿强度 σ，回弹率 R 与辐射剂量关系[45]

辐射剂量 kGy	胎圈包布		白色侧壁		镶面层	
	天然橡胶		天然橡胶		天然橡胶＋氯丁橡胶	
	σ lbf/in²	R %	σ lbf/in²	R %	σ lbf/in²	R %
0	22.8	9.0	8.2	10.0	13.0	10.5
50	35.1	39.0	17.6	35.5	17.5	35.5
100	42.1	48.0	20.0	113.5	21.7	71.0
150	52.0	54.0	21.0	110.0	26.0	118.5
200	58.2					

注：1lbf/in²=6894.76Pa。

5.5.　涂层的辐射固化

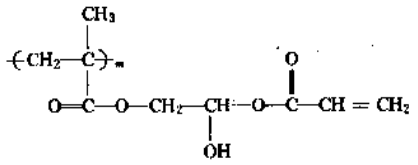
涂层辐射固化是指含乙烯基预聚体经电子束辐照后，在其中产生自由基，于瞬间内发生聚合、交联及接枝反应，最终形成三维网状结构，牢固地附着于基材之上。

涂层辐射固化是 20 世纪 70 年代的新工艺，由 50 年代开始研究至工业化生产阶段，约经历了十余年的过程，目前已日趋成熟与完善，可用于塑料、木材、白铁板，金属线圈、增强塑料、纸板、石棉板、硅酸钙板材、石板等的涂装。比较典型的是 1966 年美国 Boiss Coslade 公司所建成的建材和家具涂装自动线；1968 年美国福特公司建成的汽车零件涂装自动线；以及法国于 1973 年所建立的木质板涂装工业装置。中国上海科技大学在涂层的电子束固化方面，取得了进展，研制成功丙烯酸酯型的涂料配方，并获得了优级的涂膜。

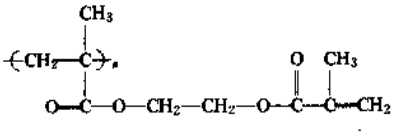
涂层的电子束固化与通常的热固化方法相比，具有许多优点：(1) 无溶剂散发到生产空间和大气中，不会造成环境的污染和毒害；(2) 避免采用昂贵的溶剂，使生产成本显著降低，以及生产过程安全可靠；(3) 涂层电子束固化速率甚高，将可大幅度提高生产能力；不需要烘房，也即可大幅度降低能耗。

涂层的辐射固化通常要求在惰性气氛的保护下进行，乙烯基等不饱和单体大都具有毒性或引起过敏症，这些应看成是此方法的不足之处，有待于进一步改进和完善工艺。

用于电子束固化的涂料树脂早期采用不饱和聚酯，由于其反应性能较低，固化所需剂量较大，涂膜性能还不够理想，因此，国内外都在探索研制各种新型树脂，业已取得了不少成果。其中性能比较优良的用于电子束固化的预聚体，有在侧链或端基上引进两个或更多的丙烯酸基或甲基丙烯酸基的预聚体。典型的结构为美国福特汽车公司所采用的树脂：



及



用于涂层辐射固化的加速器能量只需 0.3～0.5MeV 即可，但要求有较大束流（5～100mA）。近年来倾向于采用电子帘式加速器，它不需要扫描装置，可减少能量损失，而且，此种加速器具有自屏蔽作用，可以直接安装在生产流水线上。

参考文献

[1] Morganstern, K. H., *Radiat. Phys. Chem.*, 9(1～3), 17～20 (1977).

[2a] "Kirk-Othmer", 3rd ed. vol. 19, pp607～629. 1982.

[2b] Silverman, J. , 同[1], 9(1～3), 1～15(1977).

[2c] Morganstern, K. H. , 同[1], 18(1～2), 1～9(1981).

[3] Dole, M. , "Report of Symposium IX—Chemistry and Physics of Radiation Dosimetry", p. 120, Army Chemical Center, Maryland, 1950.

[4] Bovey, F. A. , "Polymer Reviews (vol. 1)—The Effects of Ionizing Radiation on Natural and Synthetic High Polymers", Interscience Publishers, 1958.

[5] Charlesby, A. , *Proc. Roy. Soc.* (London), A215, 187(1952).

[6] Spinks, J. W. T. , Woods, R. J. , "An Introduction to Radiation Chemistry", pp. 9～31, 122～174, John Wiley & Sons, Inc. , New York, 1976.

[7] Bovey, F. A. , in Mark, H. P. (ed.) "Polymer Devices", vol. 1, Interscience Publishers, New York, 1958.

[8] Danno, A. , "Applications of Ionizing Radiation to Polymer Chemistry" in "Radiation Chemistry and Its Applications", IAEA Tech. Rpt. Series No. 84, pp. 23～41, Panel Meeting, Vienna, 1967.

[9] Jefferson, S. et al. , "Industrial Applications of Ionizing Radiation" in "Advances in Nuclear Science and Technology", vol. 4, pp. 335～338, Academic Press, New York, 1968.

[10] 许志立,《辐射交联与辐射裂解》,中国科学院上海原子核研究所,1984年。

[11] Turro, N. J. , "Modern Molecular Photochemistry", Benjamin/Cummings Publishing Co. , Menlo Park, Calif. , 1978.

[12] Bott, R. O. , Carroll, J. D. , "Radiation Effects on Organic Materials", Academic Press, New York, 1963.

[13] Readdy, A. F. Jr. , "Plastic Fabrication by Ultraviolet, Infrared, Induction, Dielectric and Microwave Radiation Methods", Plastic Report R43, Plastic Technical Evaluation Center, Picatinny Arsenal, Dover, N. J. , 1972.

[14] Kinstle, J. F. , *Paint Varn. Prod.* , 63(6), 17(1973).

[15] Hollahan, J. R. , Bell, A. T. (eds), "Techniques and Applications of Plasma Chemistry", John Wiley & Sons, Inc. , New York, 1974.

[16] Shen, M. , Bell, A. T. (eds), "Plasma Polymerization", ACS Symposium Series No. 180, American Chemical Society, Washington, D. C. , 1979.

[17] Thompson, L. F. , Mayhan, K. G. , *J. Appl. Polym. Sci.* , 16, 2291(1972).

[18] Charlesby, A. , "Radiation Effects in Materials (vol. 1)—Atomic Radiation and Polymers", pp. 52～95, Pergamon Press, Oxford • London • New York • Paris, 1960.

[19] Chapiro, A. , "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", pp. 1～12, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc. , New York, London, 1962.

[20] 马瑞德等编著,《辐射加工技术》,70～113页,四川科学技术出版社,重庆,1984年。

[21] Swallow, A. J. , "Radiation Chemistry An Intriduction", p. 10, Longman Group Limited, London, 1973.

[22] Дзантиев (ред.), "Радиационная Химия", Госатомиздат, Москва, 1963.

[23] Chappas, Walter, J. , *Radiat. Phys. Chem.* , 22(1～2), 77～79 (1983).

[24] 化学工业部化学工业研究院九室编辑小组,《同位素在化学工业中的应用》,192～320页,中国工业出版社,北京,1962年。

[25] Zhou Ruiying, et al. , 同[1], 22(3～5), 447～452 (1983).

[26] Frutiger, W. A. , Nablo, S. V. , 同[1], 22(3～5), 431～440(1983).

[27] Danel, F. , Muel, J. , 同[1], 22(3～5), 465～468 (1983).

[28] Chapiro, A. , 同[1], 9(1～2), 55～67(1977).

[29] Elanbass, W. E. , "Light Sources", Crane, Russak & Co. , Inc. , New York, 1972.

[30] McGinniss, V. D. , "Light Sources" in Pappas, S. P. (ed.) "UV Curing Science and Technology", pp. 96～132, Technology Marketing Corporation, Stanford, Conn. , 1978.

[31] Pray, R. W. , "A New Look at Infrared", SME Publ. , FC 78～543, Association for Finishing Processes of SME, Dearborn, Mich. , 1978.

[32] 孙家珍,《辐射交联与辐射裂解》,中国核学会辐射研究与辐射工艺学会,1983年。

[33] Charlesby, A. , 同[1], 14(3～6), 919～930(1979).

[34] Silverman, J. , *J. Chem. Education*, 58(2), 168～173 (1981).

[35] Charlesby, A. & Pinner, S. H. , *Proc. Roy. Soc.* , A249, 367 (1959).

[36] 孙家珍,辐射研究与辐射工艺学报,1(1),8～16 (1983)。

[37] 陈欣方、刘克静、唐敖庆,吉林大学学报,(4),39 (1977)。

[38] 张万喜、孙家珍、钱保功,辐射研究与辐射工艺学报,2(4),1～10(1984)。

[39] McGaffery, L. , "Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry", McGraw-Hill Inc. , New York, 1970.

[40] Van Krevelen, D. W. , "Properties of Polymers", Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1976.

[41] Rabek Jan, F. , "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons, Inc. , New York, 1980.

[42] Braun, D. , Cherdron, H. , Kern, W. , "Techniques of Polymer Syntheses and Characterization", John Wiley & Sons, Inc. , New York, 1972.

[43] 复旦大学化学系高分子教研组编,《高分子实验技术》,复旦大学出版社,上海,1983年。

[44] Baird, W. G. , 同[1], 9(1～6), 225～234(1977).
[45] Hunt, J. D. , Alliger, G. , 同[1], 14(1～6), 39～54 (1979).
[46] Ota, S. , 同[1], 18(1～6), 81～87(1981).
[47] Wiesner, L. , 同[1], 22(1～5), 587～592(1983).
[48] Sano, K. , Ishitani, H. , 同[1], 25(1～6), 849～854 (1985).
[49] Sawasaki, T. , Nojiri, A. , 同[1], 31(1～6), 877～886 (1988).
[50] Thalacker, V. P. , 同[1], 35(1～3), 18～29(1990).

fushi he fangfushi

腐蚀和防腐蚀　Corrosion and Corrosion Control

左景伊　北京化工学院

1. **概论** …… 196
1.1. 腐蚀的定义 …… 196
1.2. 腐蚀的危害 …… 196
1.2.1. 经济损失 …… 196
1.2.2. 对安全的威胁 …… 196
1.3. 腐蚀的分类 …… 196
2. **金属腐蚀机理** …… 196
2.1. 热力学概念 …… 196
2.1.1. 自由能 …… 196
2.1.2. 平衡电位和标准电位 …… 197
2.1.3. 平衡电位和离子浓度的关系 …… 198
2.1.4. 电位/pH 图 …… 198
2.2. 动力学概念 …… 199
2.2.1. 腐蚀电池和电极反应 …… 199
2.2.2. 极化 …… 200
2.2.3. 复合电位和复合电极 …… 202
2.2.4. 钝化 …… 202
2.3. 高温气体腐蚀 …… 203
2.3.1. 氧化动力学 …… 203
2.3.2. 脱碳和氢腐蚀 …… 204
2.3.3. 硫化氢和含硫气腐蚀 …… 205
2.3.4. 热腐蚀 …… 205
3. **金属腐蚀的形态** …… 205
3.1. 概述 …… 205
3.2. 全面（均匀）腐蚀 …… 205
3.3. 孔蚀 …… 206
3.4. 缝隙腐蚀 …… 207
3.5. 脱层腐蚀 …… 207
3.6. 晶间腐蚀 …… 207
3.7. 选择性腐蚀 …… 207
3.8. 磨损腐蚀 …… 208
3.8.1. 冲击腐蚀 …… 208
3.8.2. 空泡腐蚀 …… 208
3.8.3. 摩振腐蚀 …… 208
3.9. 应力腐蚀破裂 …… 208
3.10. 腐蚀疲劳 …… 209
3.11. 氢腐蚀 …… 210
3.11.1. 氢鼓泡 …… 210
3.11.2. 氢脆 …… 210
4. **环境效应** …… 210
4.1. 氧和氧化剂 …… 210
4.2. 流速 …… 210
4.3. 温度 …… 210
4.4. 介质成分和浓度 …… 210
4.4.1. 酸 …… 211
4.4.2. 碱 …… 211
4.4.3. 中性溶液 …… 211
4.5. 电偶 …… 211
5. **腐蚀的防止方法** …… 211
5.1. 正确选材 …… 211
5.2. 正确设计 …… 212
5.3. 调整环境 …… 212
5.4. 加入缓蚀剂 …… 212
5.4.1. 无机缓蚀剂 …… 212
5.4.2. 有机缓蚀剂 …… 213
5.4.3. 气相缓蚀剂 …… 213
5.5. 阴极保护 …… 213
5.6. 阳极保护 …… 214
5.7. 合金化 …… 214
5.8. 表面处理 …… 214
5.9. 金属镀层 …… 214
5.10. 涂层 …… 214
5.11. 衬里 …… 215
6. **腐蚀试验** …… 215
6.1. 试验目的 …… 215
6.2. 试验室试验和现场试验 …… 215
6.3. 腐蚀率的测定 …… 215
6.3.1. 失重法 …… 215
6.3.2. 线性极化法 …… 216
6.4. 孔蚀 …… 216

6.5. 晶间腐蚀 …… 216
6.5.1. 休氏试验 …… 216
6.5.2. Streicher 试验 …… 216
6.6. 应力腐蚀 …… 216
6.6.1. 固定载荷法 …… 216
6.6.2. 固定应变法 …… 217
6.6.3. 慢应变率法 …… 217
参考文献 …… 217

1. 概 论

1.1. 腐蚀的定义

腐蚀是材料在环境的作用下引起的破坏或变质。

金属和合金的腐蚀主要是由于化学或电化学作用引起的破坏，有时还同时伴有机械、物理或生物作用。例如应力腐蚀破裂就是应力和化学物质共同作用的结果。单纯物理作用的破坏，如合金在液态金属中的物理溶解，也属于腐蚀范畴，但这类破坏实例不多。单纯的机械破坏，如金属被切削、研磨，不属于腐蚀范畴。

非金属的破坏一般是由于化学或物理作用引起，如氧化、溶解、溶胀等。

1.2. 腐蚀的危害

1.2.1. 经济损失

腐蚀的危害非常巨大，它使珍贵的材料变为废物，如铁变成铁锈（氧化铁）；使生产和生活设施过早地报废，并因此引起生产停顿，产品或生产流体的流失，环境污染，甚至着火爆炸。据统计，工业发达国家每年由于金属腐蚀的直接损失约占全年国民经济总产值的 2～4%[1]。中国 1988 年国民生产总值约为 1 万 4 千亿元，由于金属腐蚀造成的直接损失约为 300～600 亿元。据国外统计，金属腐蚀的年损失远远超过水灾、火灾、风灾和地震（平均值）损失的总和[2]，这还不包括由于停工减产、火灾爆炸等造成的间接损失。例如，发电厂一台锅炉管子腐蚀损坏，其价值不大，但引起一大片工厂停工，则损失要大得多。另外，非金属腐蚀损失还没有详细调查，由于混凝土、木材、塑料等用量庞大，腐蚀损失也是惊人的。材料腐蚀遍及所有的经济和生活领域，由于腐蚀主要是材料与化学介质发生化学反应所引起的，所以，对于大量使用和生产强腐蚀性化学产品的化学工业，其危害就更大，克服腐蚀危害也是化工工作者的迫切任务。

1.2.2. 对安全的威胁

腐蚀不仅造成经济上的损失，也经常构成对安全的威胁。均匀腐蚀，如铁生锈，一般进展缓慢，危险性不大，但一些局部腐蚀如孔蚀（穿孔）和应力腐蚀破裂，常常是突然发生的，可能引起事故，造成意外危险。过去国内外都曾发生过许多灾难性腐蚀事故，如飞机因某一零部件破裂而坠毁，桥梁因钢梁产生裂缝而塌陷，油管因穿孔或裂缝而漏油，引起着火爆炸等。化工厂的腐蚀事故更多，如贮酸槽穿孔泄漏，造成重大环境污染；液氨贮罐爆炸，造成人员伤亡；管道和设备跑、冒、滴、漏，破坏生产环境，有毒气体如氯、硫化氢、氢化氰等的泄漏，则更危及工作人员和附近居民的生命安全。据一些化工厂的统计，化工设备的破坏约有 60%是由于腐蚀引起的，而腐蚀破坏中约 30%是均匀腐蚀，70%则属于危险的局部腐蚀，其中以应力腐蚀破裂为最多。可见，除了经济损失以外，腐蚀对安全的威胁决不容忽视。

1.3. 腐蚀的分类

根据腐蚀的形态，可分为均匀（全面）腐蚀和局部腐蚀两类，局部腐蚀还可分为若干小类（见 3. 金属腐蚀的形态）。

根据腐蚀的作用原理，可分为化学腐蚀和电化学腐蚀。两者的区别是当电化学腐蚀发生时，金属表面存在隔离的阴极与阳极，有微小的电流存在于两极之间，单纯的化学腐蚀则不形成微电池。过去认为，高温气体腐蚀（如高温氧化）属于化学腐蚀，但近代概念指出在高温腐蚀中也存在隔离的阳极和阴极区，也有电子和离子的流动（见 2.3. 高温气体腐蚀）。据此，出现了另一种分类：干腐蚀和湿腐蚀。湿腐蚀是指金属在水溶液中的腐蚀，是典型的电化学腐蚀，干腐蚀则是指在干气体（通常是在高温）或非水溶液中的腐蚀。单纯的物理腐蚀，对于金属很少见。对于非金属，则多半产生单纯的化学或物理腐蚀，有时两种作用同时发生。

2. 金属腐蚀机理

2.1. 热力学概念

2.1.1. 自 由 能

金属在自然或人为环境中发生腐蚀的原因，可以用化学热力学来解释。热力学只研究反应的可能性。任何化学反应进行中如果释放能量，即自由能降低，这种反应就能自发地进行。金属腐蚀就是一种自发反应——金属由元素态变为化合物，如铁变为铁锈（氧化铁），同时释放能量。反之，如果要使氧化铁变为铁，则需要吸收

能量，后者就是冶金过程。

金属和大气中的氧和水产生如下的典型反应：

$$M(金属)+H_2O+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow M(OH)_2 \quad (1)$$

$$M(金属)+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow MO \quad (2)$$

表1列出了一些金属在大气中腐蚀反应（吸收氧时）的自由能变化[3]。可以看出，除了金和铂以外，所有金属的腐蚀反应都伴随着自由能的降低，也就是说，大多数金属在大气中都会自发地腐蚀。

表1　金属在大气中腐蚀反应的自由能变化

金属	腐蚀产物	自由能变化 ΔG_0，kcal/克当量金属
Mg	$Mg(OH)_2$	−66.9
Al	$Al(OH)_3$	−58.4
Zn	$Zn(OH)_2$	−45.2
Cr	Cr^{3+}	−40.6
Fe	Fe^{2+}	−39.2
Cu	Cu^{2+}	−19.75
Ag	Ag^{+}	−9.2
Pt	Pt^{2+}	+2.7
Au	Au^{3+}	+3.2

注：1cal=4.1868J。

自由能降低值愈大，表示金属腐蚀的自发倾向愈大，但热力学只涉及反应的倾向，与反应速度无关。如表1中示出，铝、镁、铬在大气中的腐蚀倾向比铁大，但实际上铁的腐蚀速度比铝、镁、铬快得多。这是因为当腐蚀开始不久，在铝、镁、铬的表面就生成了一层保护薄膜，使反应几乎停止，而铁的腐蚀产物——铁锈，疏松又易脱落，腐蚀能以较大速度进行。

2.1.2. 平衡电位和标准电位

当大多数金属和各种溶液接触时，都会自发地腐蚀，金属变成金属离子进入溶液，在金属表面上，留下相应的电子，进入溶液的离子越多，留在表面的电子也越多，由于负电子与正离子的相互吸力，金属的离子化就越来越困难，终于达到平衡，如下式所示：

$$M \rightleftharpoons M^{n+}+ne \quad (3)$$

不同的金属在不同的溶液中，离子化的倾向或程度也不同。当达到平衡态时，用电化学术语说，金属在溶液中建立了一个平衡（电极）电位。金属在溶液中成为一个电极，电极电位和自由能同样可以表示腐蚀的自发倾向：电位低，表示金属容易离子化（腐蚀），如铁、锌、镁等金属；电位高，表示不容易离子化，如金、银、铜等贵金属。

电位和自由能的关系可由电化学的下列公式解释：

$$\Delta G_0=-nE_0F \quad (4)$$

式中 ΔG_0——腐蚀反应的自由能变化；

E_0——腐蚀电池的电动势；

n——氧化反应中的电子数，即金属离子的价数；

F——法拉第常数，$F=96500C$。

由式（4）可看出，电池电动势越大，自由能降低（$-\Delta G_0$）就越大，即腐蚀倾向越大。电动势等于电池中两个电极（阴极和阳极）电位之差。腐蚀电池中阳极反应是金属变成离子，阴极反应一般是溶液中氧的离子化（见2.2.1. 腐蚀电池和电极反应）。只有同时存在阴极反应，有效地取走金属表面上的离子，腐蚀才能继续进行，可见，阳极金属电位越低，则 E_0 越大，$-\Delta G_0$ 也越大。

表2　金属的标准电极电位

电极反应	电位，V	电极反应	电位，V
$Li \rightleftharpoons Li^{+}+e$	−3.045	$H_2 \rightleftharpoons 2H^{+}+e$	0.000
$K \rightleftharpoons K^{+}+e$	−2.925	$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+}+2e$	+0.154
$Ca \rightleftharpoons Ca^{2+}+2e$	−2.87	$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+}+2e$	+0.33
$Na \rightleftharpoons Na^{+}+e$	−2.714	O_2+2H_2O+4e	+0.401
$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+}+2e$	−2.37	$\rightleftharpoons 4OH^{-}$	
$Ti \rightleftharpoons Ti^{2+}+2e$	−1.75	$Cu \rightleftharpoons Cu^{+}+e$	+0.522
$Al \rightleftharpoons Al^{3+}+3e$	−1.662	$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}+e$	+0.771
$Mn \rightleftharpoons Mn^{2+}+2e$	−1.10	$2Hg \rightleftharpoons Hg_2^{2+}+2e$	+0.788
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+}+2e$	−0.763	$Ag \rightleftharpoons Ag^{+}+e$	+0.799
$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+}+3e$	−0.744	$Hg \rightleftharpoons Hg^{2+}+2e$	+0.854
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+}+2e$	−0.440	$Pd \rightleftharpoons Pd^{2+}+2e$	+0.987
$Cd \rightleftharpoons Cd^{2+}+2e$	−0.403	$Pt \rightleftharpoons Pt^{2+}+2e$	+1.2
$Co \rightleftharpoons Co^{2+}+2e$	−0.277	$O_2+4H^{+}+4e$	+1.229
$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+}+2e$	−0.250	$\rightleftharpoons 2H_2O$	
$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+}+2e$	−0.136	$Au \rightleftharpoons Au^{3+}+3e$	+1.498
$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+}+2e$	−0.126	$Au \rightleftharpoons Au^{+}+e$	+1.68
$Fe \rightleftharpoons Fe^{3+}+e$	−0.036		

注：金属在其离子浓度为每升溶液含单位活度、25℃时的平衡电位。

表2列出了一些重要金属的标准电极电位[4]。由于金属电位随溶液中金属离子浓度和温度变化（见2.1.3.

平衡电位和离子浓度的关系），所以采用25℃下每升溶液含金属离子为单位活度的溶液为标准溶液，测出不同金属的电位作为标准电位，以便于比较。电位的绝对值难于测量，而是以氢的标准电位定为零，测其它金属和氢电极的电位差，作为金属的标准电位。

表2是将金属标准电位由小（负）到大（正）排列的。这个电位次序对了解在一定条件下某种金属腐蚀的可能性很有用：① 溶液中最先发生的阳极（氧化）反应将是电位最低的金属腐蚀反应，而最先发生的阴极（还原）反应将是电位最高的电极反应（包括金属离子、氢离子和氧的还原）。例如溶液同时接触铁和铜，两者又相连，铁就溶解，成为阳极，铁表面的电子流到铜表面，溶液中的铜离子就将和电子结合，还原为铜，沉积在阴极铜表面。如果溶液中不含铜离子，而含有电位较高的其它物质，如氧分子，则将产生 O_2 还原为 OH^- 的阴极反应。② 如溶液中低电位金属（如铁与锌）和高电位金属（如铜与铂）接触，将会促进低电位金属的腐蚀，而高电位金属则得到保护。③ 表2中列出了氢电极和氧电极电位，当金属和酸接触时，由于酸中 H^+ 浓度高，氢电位也较高，如金属电位低于氢电位（如铁和锌），金属就会腐蚀，阴极反应产生氢气（$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2\uparrow$）。如果金属（如铜与金）电位高于氢电位，则金属不会腐蚀，也不会产生氢气。但如溶液中含有氧，由于氧电位高于铜电位，但低于金电位，所以铜可腐蚀，而金则不腐蚀。阴极反应则是氧的离子化：

$$O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^- \qquad (5)$$

对于实际腐蚀环境，表2中的电位数值不能直接引用。因为在实际环境中，浓度和温度都可能与标准状态不同，因此电位也偏离标准值。另外，金属表面通常生长了一层膜，会使电位变正；有时在金属表面上还存在局部电池，测出的将不是平衡电位，而是复合电位（见2.2.3. 复合电位和复合电极）。但是除了一些特殊情况，表2还是很有用的，因为在许多实际环境中金属的电位次序没有变化。当然，在一些特殊环境中还可以分别测定不同金属（包括一些合金）的电位，重新确定它们的电位序。

2.1.3. 平衡电位和离子浓度的关系

表2中的标准电位是在离子浓度为单位活度的溶液中测得的。平衡电位随离子浓度和温度而变化，这个关系可用下列公式来表示：

$$E_M = E_0 + \frac{RT}{nF}\ln a_{M^{n+}} \quad （能斯特公式） \qquad (6)$$

式中 E_M ——金属的电位，V；

E_0 ——金属的标准电位，V；

R ——气体常数，$R=8.314J/(K\cdot mol)$；

T ——溶液的热力学温度，K；

n ——金属的离子价数；

F ——法拉第常数，$F=96500C$；

$a_{M^{n+}}$ ——金属离子 M^{n+} 的活度。

活度即有效（热力学）浓度，它和溶液摩尔浓度 m 的关系是：$a=\gamma m$，γ 为活度系数，电解质溶液中由于正负离子的相互吸引力，使电解液的行为与测出的分子浓度的行为偏离。溶液越浓，偏离越大，溶液越稀，$\gamma\to 1$，在许多实际条件下，当浓度约小于 10^{-3}mol/L 时，偏离很小，可假定活度与摩尔浓度相等。

从式（6）可看出，对于一价金属（25℃），如活度每增加10倍，电位将增加59.9mV。如活度降低，则电位下降。

式（6）是由热力学导出的，通式是：

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{氧化态物质}}{a_{还原态物质}} \qquad (7)$$

在金属腐蚀反应（式（3））中，金属离子 M^{n+} 是氧化态，金属是还原态，由于固态金属的活度为1，所以式（7）简化为式（6）。

对于腐蚀反应中的阴极反应，氧还原成 OH^- [式(5)] 是最常见的例子，此时 OH^- 是还原态，气体氧是氧化态，由于气体的活度（或称逸度）为1，所以式（7）简化为下式：

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{1}{a_{OH^-}} \qquad (8)$$

式中 E_0 ——氧的标准电位（+401mV）。

由式（8）可看出，如 a_{OH^-} 减小，即pH减小，阴极反应电位将变得更正。

2.1.4. 电位/pH图

由能斯特公式（6）可看到，对于有 H^+ 参与的反应，pH和电位成直线关系。根据热力学常数（平衡常数、标准化学势和溶度积）的计算，对各种金属与水反应的腐蚀体系，可作出电位-pH的关系图。这种图是Pourbaix首先创制的，因此也称为Pourbaix图[5]。图1示出铁-水体系，25℃的电位/pH图。图中斜线表示有 H^+ 和电子参与的反应，如 c 线表示下列反应，它与pH和电位都有关系：

$$2Fe^{2+} + 3H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e \qquad (9)$$

水平线表示没有 H^+ 参与的反应，如线 d 表示下列反应，它仅和电位有关：

$$Fe^{2+} + 2e \longrightarrow Fe \qquad (10)$$

垂直线表示没有电子仅有 H^+ 参与的反应，它仅和pH有

关，如下列反应：

$$Fe^{2+}+H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2+2H^+ \qquad (11)$$

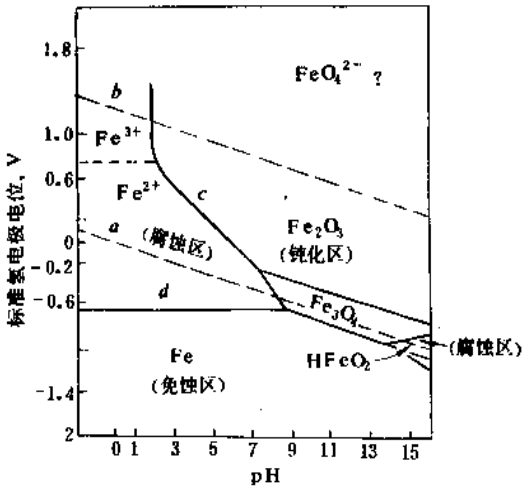


图1　电位/pH图 (Fe/H_2O, 25℃)

这些直线将图划分成几个区，如斜线 c 左边标明 Fe^{2+}，说明在这个区内热力学稳定的形态是 Fe^{2+}，所以是腐蚀区，d 线下面标明 Fe，则稳定态是元素铁，因此是免蚀区。在标明 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 固体产物的区内，铁表面生成了氧化膜，称为“钝化区”。在图的右下方高 pH 区内有一个小三角形，标明 $HFeO_2^-$，说明在此区内生成氧化态离子，也是腐蚀区。因为大多数金属在溶液中都有不同程度的离子化倾向，所以免蚀并不意味着绝对不离子化，而是人为地规定了一个金属腐蚀的界限，以溶液中金属离子的平衡活度为 10^{-6}mol/L 为界，高于此界限为腐蚀，低于此为免蚀。所以金属在免蚀区，腐蚀非常小，实用上可以认为不腐蚀；在钝化区，由于表面有钝化膜阻隔，腐蚀也非常小。另外，如溶液中含有能引起孔蚀的物质 (Cl^-, Br^-等)，在图上还可确定“孔蚀临界电位”和“孔蚀保护电位”。在孔蚀临界电位以上将产生孔蚀；在孔蚀保护电位以上、临界电位以下，不会新生孔蚀，但已有的蚀孔仍将扩展；在保护电位以下，已产生的蚀孔也不再发展。

图中还有两条重要的斜线 a 和 b，a 是放氢平衡线，b 是放氧平衡线，放氢和放氧反应都有电子和 H^+ (或 OH^-) 的参与，与 pH 和电位都有关系，在 a 与 b 线之间，水是稳定的。在 a 线以下将放出 H_2，在 b 线以上，将放出 O_2。

电位/pH图有明显的理论和实用价值：它可用来了解金属在某一体系中产生腐蚀与否的环境条件；可以估计在一定环境下腐蚀产物的组成；也可以预测如何改变环境条件以控制腐蚀，如由图1可看出，若将电位降低到免蚀区内(如在−1.2V以下)，铁将不腐蚀，这就是阴极保护原理。如将电位上升至钝化区以内，铁的腐蚀也将停止，这就是阳极保护。

电位/pH图也有局限性。因为它是由热力学数据制成，缺乏动力学数据，它只能预示腐蚀可否发生，而不能预示腐蚀速度。它能预知腐蚀产物的组成，但不能预知膜的位置、附着情况、溶解度等。另外，图1是铁和纯水的反应，但实际水中含各种不同杂质，因而可能产生其它反应。Pourbaix 针对上述局限性，又作了若干发展，例如对自来水和含盐类的水作出电位/pH图，在图上加入动力学参数标记等。左景伊和 Pourbaix 等针对蚀孔和裂缝的闭塞区内电位、pH 和腐蚀速度在各阶段的变化，制出同时包含热力学和动力学数据的电位/pH图，既阐明腐蚀可能性，又阐明腐蚀速度[8]。这说明电位/pH图还在不断发展，用途也日益广泛。

2.2. 动力学概念

2.2.1. 腐蚀电池和电极反应

金属与水溶液接触发生腐蚀时，表面形成一个腐蚀电池。电池内的总反应由两个分反应在隔离的区域进行。进行氧化反应的区域称为阳极，还原反应的区域称为阴极。阳极和阴极是电接通的，电子可以在其间流动；它们接触的电解液也是连通的，离子可以在其间流动。图2是一个腐蚀电池的模型。金属表面存在电位不同的阳极和阴极、是由于表面含有杂质，不完整的氧化膜，不同的结构，以及和表面接触的溶液不均一，如浓度、成分、含氧量、温度等不同，因此根据能斯特公式 (6)，表面各部分电位也将不同，电位较低部分是阳极，阳极反应是金属的离子化 (即腐蚀)，金属离子进入溶液，同时

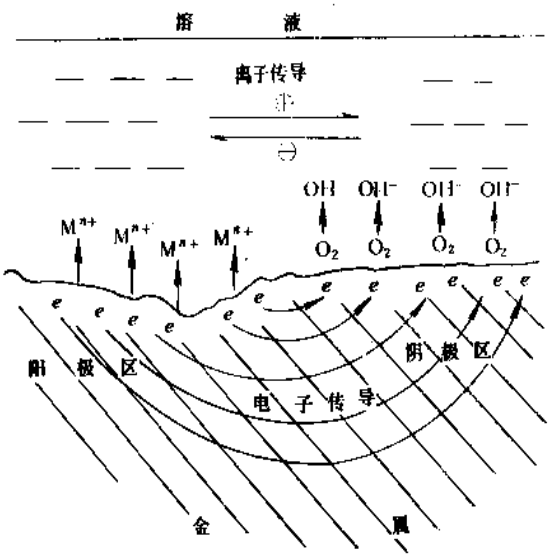


图2　腐蚀电池模型

有相应的电子留在表面。如果阳极是孤立的，随着表面电子的增多，式（3）会迅速达到平衡，金属腐蚀将实际停止。由于表面存在电位较高（正）的阴极，电子就可能由阳极源源不断流到阴极，在那里将产生吸收电子的反应，阳极腐蚀因而不断进行。

在腐蚀电池中可能产生的阴极反应有四种：

（1）氧的离子化

a. 在中性或碱性溶液中

$$\frac{1}{2}O_2+H_2O+2e=2OH^- \tag{12}$$

b. 在酸性溶液中

$$\frac{1}{2}O_2+2H^++2e=H_2O \tag{13}$$

（2）氢离子还原——在酸性溶液中

$$H^++e=H \tag{14}$$

$$H+H=H_2\uparrow \tag{15}$$

（3）高价金属离子（Fe^{3+}，Cu^{2+}等）的还原

$$Fe^{3+}+e=Fe^{2+} \tag{16}$$

（4）贵金属离子的还原

$$Ag^++e=Ag \tag{17}$$

在水和所有溶液中几乎都含有溶解的氧，因此氧的离子化是主要的阴极反应，氧是在中性溶液中产生腐蚀的必要因素。化学生产中常接触酸，大气中也含有酸雾，因此式（14）、（15）也是常见的阴极反应，式（16）、（17）只发生在特殊的情况下。

按照欧姆定律，腐蚀电池中电流和电动势的关系如下：

$$I=\frac{E_k-E_a}{R} \tag{18}$$

式中 E_k、E_a——阴极和阳极的有效电位；

R——电池的总电阻，为溶液电阻和金属电阻之和。

金属的腐蚀量即阳极的溶解量，和电流成比例，按照法拉第定律：

$$W=\frac{tM}{Fn}I \tag{19}$$

式中 W——t秒内溶解的金属量，g；

M——金属原子量；

n——金属离子的电荷（金属原子价）；

F——法拉第常数，等于96500C；

I——电流，A。

2.2.2. 极 化

如果腐蚀电流一直保持腐蚀电池开始工作时的强度，金属腐蚀将进行很快。实际上金属的全面（均匀）腐蚀比预想要慢得多，因为在腐蚀进行中会遇到阻力。

金属腐蚀（离子化），是从不稳定的高能态变为较稳定的低能态，如同水由高处流向低处，是自发进行的。如果没有阻力，将进行很快，如图3a所示。但在多数情况下这种自发过程会遇到阻力。一种是在高点A和低点B之间有一道障碍C（图3b），C的能量比A高。A必须获得额外的能量以超越C，A到B的反应才能进行。这一额外能量称为活化能。这种阻力称为能障。

另一种情况，在A至B的路上有其它各种阻力，如金属在大气或水中生成了腐蚀产物膜，腐蚀介质必须通过膜向内扩散，金属离子必须向膜外扩散，这就形成扩散阻力。膜愈厚密，扩散愈困难，腐蚀就越慢（图3c）。

腐蚀电池开始工作后，电动势减小，电流也因之衰减，这现象称为极化。电动势减小是由于阳极电位上升，或阴极电位下降，或两者同时发生。第一种情况称为阳极极化，第二种为阴极极化，第三种为混合极化。图4是这三种极化的图形，极化图在腐蚀研究中很重要。可看出，如阳极和阴极电位不变化，或变化很小，腐蚀电流将大得多。

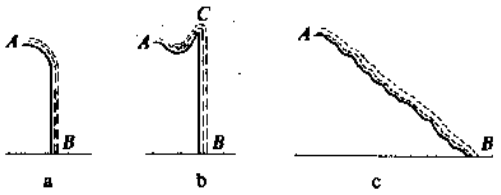


图3 腐蚀的自发性和阻力

A—金属；B—金属化合物；C—能障（活化能）

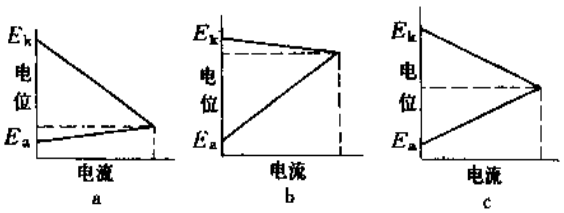


图4 极化的类型

a. 阴极控制；b. 阳极控制；c. 混合控制

产生极化的原因如来自活化能障，称为活化极化；如

来自扩散阻力，则称为浓差极化。

(1) 活化极化　最常见的是酸中氢离子的阴极放电过程，它由一系列步骤构成：水合氢离子 (H^+-H_2O) 从溶液各处扩散到阴极，H^+-H_2O 脱水变为 H^+，H^+ 获得电子成为 H，两个 H 结合为 H_2，然后氢分子由阴极扩散或成为气泡逸出。

这一系列步骤中，如有一个步骤缓慢，全过程速度也将慢下来。在上述过程中，H^+ 放电的速度最慢，因为它需要活化能。而电子从阳极流到阴极的过程较快。因而阴极表面将积存过量电子，使阴极电位降低，腐蚀电流下降。这类极化也称为超电位。由于氢离子放电迟滞引起阴极电位下降，称为氢超电位。

氢超电位在不同的金属上有很大差异。在一些金属上，H^+ 放电容易，超电位小；在另一些金属上，H^+ 放电困难，超电位大。一些金属按照氢超电位由大至小排列如下：汞、锌、铅、镉、锡、铝、铜、铁、镍、银、钽、金、钯、光亮铂、镀铂（黑）。

超电位也随电流密度变化，成近似对数关系：

$$\eta=\pm\beta\lg\frac{i}{i_0}\quad\text{（塔菲尔公式）}\qquad(20)$$

式中　η——超电位；

β——塔菲尔常数，也叫 β 斜率，随温度变化；

i_0——电极在平衡态时反应的电流密度，也称交换电流密度；

i——以电流密度表示的氧化或还原速度。

氧在阴极上的离子化或在阳极上的相反反应（放氧），也存在活化极化，称为氧超电位。

阳极金属的离子化和金属离子在阴极还原也产生活化极化，一般过渡元素如铁、钴、镍、铬的极化比较大，非过渡元素如银、铜、锌的极化较小。

(2) 浓差极化　溶液中参与还原反应的物质（如 O_2）如因扩散困难，不能及时到达阴极表面，阴极就将积存多余电子，使电位下降。在阳极附近进入溶液的金属离子如不能及时扩散，浓度逐渐增大，阳极电位就将上升。溶液中参与还原反应的物质浓度如果很低，就容易产生浓差极化。

氧在水中的溶解度很低。在氧还原阴极过程的腐蚀体系中，金属腐蚀速度决定于阴极表面氧的还原速度，后者又决定于氧的扩散速度（单位时间内通过每单位面积的氧量 M）。M 与氧的浓度梯度成正比，和扩散层厚度 X 成反比，即

$$M=\frac{D\ (C-C_0)}{X}\qquad(21)$$

式中，D 为氧的扩散系数，C 为溶液中氧浓度，C_0 为阴极表面浓度。当 C_0 为零，即氧到达阴极表面立即反应掉，则氧的还原速度达到最大值。通过阴极的电流密度 i 与氧的扩散量 M 成直线关系，即 $i=MnF$，n 为金属离子的电荷数。用电流密度 i_L 表示氧还原速度可能的最大值，亦即极限扩散电流密度，如下式：

$$i_L=\frac{DnFC}{X}\qquad(22)$$

由式 (22) 可见：极限扩散电流密度与溶液中氧浓度成正比。如搅拌溶液引起对流，扩散层厚度减小，也会使极限扩散电流增大。极限电流仅在还原过程中重要，在多数金属溶解反应中可以忽略。

对多数电解质，D 为 $7.5\times10^{-6}cm^2/s$。X 在静止溶液中约为 0.05cm，故 i_L 约为 $1.4\times10^{-2}nC$，在快速搅动的溶液中 X 约为 0.001cm，i_L 约为 $7.2\times10^{-1}nC$。

浓差极化 $\eta_{c(阳极)}$ 按照能斯特公式表示如下：

$$\eta_c=\frac{RT}{nF}\ln\frac{C_0}{C}\qquad(23)$$

对于一个只有浓差极化的电极，可以导出浓差极化和电流密度的关系式如下：

$$\eta_c=2.3\frac{RT}{nF}\log\left(1-\frac{i}{i_L}\right)\qquad(24)$$

图 5 是表示 (24) 式的曲线。当 i 值小时，η_c 与 i 成直线关系，当 $i\to i_L$，$\eta_c\to\infty$，电流不再增大，但是通常电位下降到一定值，将开始一个新的电极反应，如阴极放氢。

在一个电极上通常同时产生活化极化和浓差极化。反应速度低时常以活化极化为主，高时则以浓差极化为主。电极的总极化 η_r 为二者之和。在阴极上还原过程的总极化是式 (20) 和 (24) 的加和：

$$\eta_r=-\beta\lg\frac{i}{i_0}+2.3\frac{RT}{nF}\lg\left(1-\frac{i}{i_L}\right)\qquad(25)$$

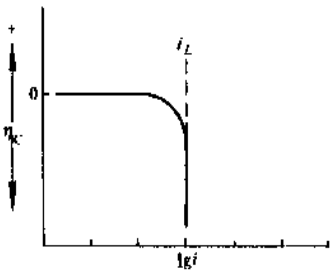


图 5　浓差极化曲线（还原过程）

式 (20) 和 (25) 是一切电化学反应的基本方程式。式 (20) 适合于所有阳极溶解反应，式 (25) 则适于一切阴极还原反应。图 6 示出式 (25) 的混合极化曲线。对

于显示活性-钝性的金属，式（20）不适用（见2.2.4. 钝化）。

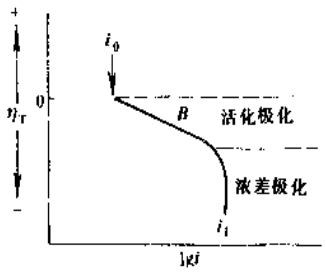


图6　活化极化和浓差极化混合型曲线

2.2.3. 复合电位和复合电极

一个腐蚀电池的总反应包含阴极和阳极至少两个以上的分反应。一块金属在水溶液中表面形成了腐蚀电池，所以它不是单一的阴极或阳极，而是包含两个或更多的氧化-还原体系的复合电极。在金属表面测出的电位既不是阴极电位，也不是阳极电位，而是复合电位。以锌在酸中溶解为例：阳极反应是锌溶解（离子化），阴极反应是H^+还原。电极的动力学行为示于图7。假定最初阴极和阳极是隔离的（开路），锌平衡电极将由$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$反应的可逆电位$E_{Zn/Zn^{2+}}$和相应的交换电流密度$i_{0Zn^{2+}/Zn}$来表示；氢平衡电极将由$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$反应可逆电位$E_{H_2/H^+}$与相应的$i_{0H^+/H_2}$来表示。在酸中的锌表面上这两个电极是电连接的，电极电位不会保持在这两个可逆电位中的任一个上，而必须处于另外的电位，这就是通常在锌表面上测得的复合电位。

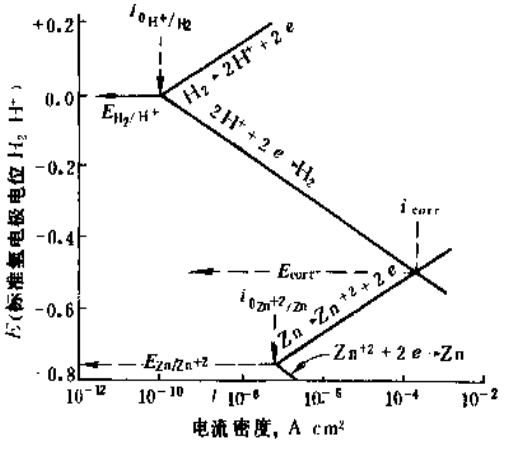


图7　纯锌在酸中的电极动力学行为

复合电位的确定包含两项简单的假设：

① 任何电化学反应都能分为两个或更多的氧化和还原分反应。

② 在电化学反应过程中不可能有电荷的净积累。换言之，当一块与外部电绝缘的金属腐蚀时，总氧化速度必须等于总还原速度。

图7示出：总氧化速度和总还原速度相等的唯一点就是二曲线的交点i_{corr}，相应的电位E_{corr}即体系的混合电位，或称腐蚀电位。在这点上，以电流密度表示的锌溶解速度和放氢速度相等。每产生一个锌离子，就放出二个电子、并生成一个氢分子，只有在这点上能保持电荷守恒。这点的电流密度称为腐蚀电流密度i_{corr}，它代表锌腐蚀（溶解）速度，并和放氢速度相等。

实际的腐蚀体系更复杂，可能存在二个以上的氧化、还原过程。这时需要将各个氧化和还原过程的速度分别加起来，总氧化速度和总还原速度二曲线的交点即相当于本体系的复合（腐蚀）电位，横坐标则相当于腐蚀电流。

2.2.4. 钝　化

图7示出：随着阳极极化增加，即阳极电位上升，电流密度也增大，但对铁、铬、钛、锆、不锈钢等在氧化环境中来说，会出现一种图8所示的反常现象，即电位增到一定值后（P点），电位再上升，电流密度不仅不随之上升，反而急速下降，可下降几个数量级，直到T点，电流又随电位急速上升。在P点发生的现象称为“钝化”，由P到T金属处于钝化区（钝态），P以下为活化区，超过T为过钝化区。图8是典型的钝化曲线，纵坐标电位和溶液氧化能力成正比。凡是呈现特征钝化曲线的金属为易钝化金属。另外一些不易钝化的金属，如铜、锌、铅，不出现这种S形曲线，腐蚀电流随溶液氧化能力（或电位）的上升而直线上升。

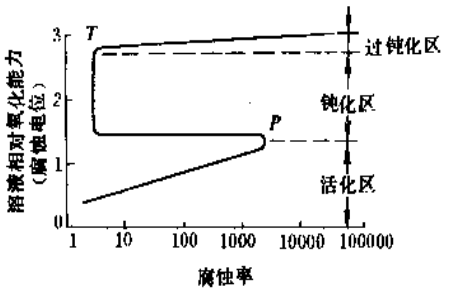


图8　钝化金属腐蚀率与溶液氧化能（腐蚀电位）的关系

钝化体系的腐蚀速度与溶液氧化能力（或阴极电位）有关。如图9所示，直线1到4表示不同氧化能力的阴极还原反应。当氧化能力较低，腐蚀电位处于活化区的A点，腐蚀电流很大；增加氧化剂浓度至2，总氧化速度和总还原速度的交点有B，C，D三个，C点不稳定，金属电位可能处于B点（活态），也可能处于D（钝态）点，因此仍存在危险；当氧化剂浓度继续增大至3，腐蚀电位E点落在钝化区，金属完全处于钝态，腐蚀也减至最低；

如果氧化剂浓度过大，腐蚀电位在4以上，金属将处于过钝态，腐蚀电流又急速增大。容易钝化的金属，如钛、铝、不锈钢在大气和水中的腐蚀电位通常落在钝化区内（E点附近），腐蚀很小。对于一些体系，如要达到钝化区，可以提高溶液的氧化能力，或借助外部阳极电流提高电位，后者称为阳极保护技术（见5.6. 阳极保护）。

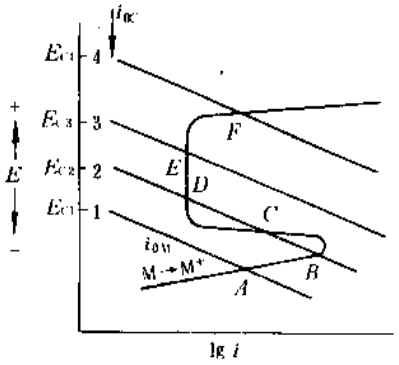


图9　氧化剂浓度对金属钝化行为的影响

钝化使腐蚀实际上几乎停止，原因是金属表面生成了一层薄而坚密的氧化膜，产生了扩散阻力。膜的性质和组成还没有完全搞清楚，膜厚不到3nm（30Å），有人认为是单分子（如氧）的吸附层，膜内还含有大量水。贱金属钝化后，复合电位可以上升到接近铂、金等贵金属的电位，这也是钝化的特征之一。很明显，钝化对于防止腐蚀有重要的意义。

2.3. 高温气体腐蚀

2.3.1. 氧化动力学

金属在大气中会自发进行氧化，随着温度增高，大气中水分蒸发，湿腐蚀变成干腐蚀，腐蚀更严重，在工业中成为重要问题。如气体透平机，火箭引擎，炉子部件，高温石油化工等都存在高温氧化问题。在高温下金属表面产生一层氧化膜。Pilling和Bedworth曾指出，抗氧化性和氧化物与金属的体积比有关，如R表示由单位体积的金属生成的氧化物的体积，则

$$R=\frac{Wd}{Dw} \tag{26}$$

式中　W——氧化物的分子量；

w——金属的原子量；

D，d——氧化物和金属的密度。

当$R<1$，氧化物不能覆盖金属表面，因而没有保护性；当$R\gg1$，氧化物中将产生较大的应力，膜易破裂脱落，保护性也不好。理想的比值应接近1。此外，保护性高的膜还应具有高熔点，低蒸气压，膨胀系数与金属接近，良好的抗破裂高温塑性，低电导率，对金属离子和氧的低扩散系数等。

金属的高温气体腐蚀也是一个电化学过程。图10示出：阳极反应是金属离子化，在膜-金属界面发生，这里是阳极；阴极反应是氧的离子化，在膜-气体界面发生，这里是阴极。电子和离子（金属离子和氧离子）在膜中两极之间流动，它和水溶液中的腐蚀电池相似（见图2）。金属离子和氧离子也受到扩散阻力。氧化反应速度随膜性能的差异有下列几种变化规律：

（1）直线定律　如氧化物体积比原金属体积小，或氧化物易挥发，熔点低，则产生多孔或破裂的膜，没有保护性。膜的生长和时间成直线关系：

$$\frac{dy}{dt}=K \text{ 或 } y=Kt+C \tag{27}$$

式中　y——膜厚；

t——时间；

K，C——常数。

图11a示出直线规律，如钙在500℃氧化即属这种规律。

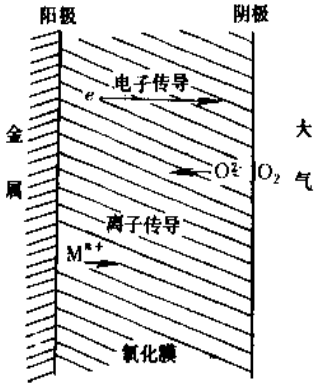


图10　干腐蚀电池

阳极反应　$M=M^{n+}+ne$

阴极反应　$\frac{1}{2}O_2+2e=O^{2-}$

（2）抛物线定律　氧化物体积大于金属时，生成的膜是连续、密实的，有良好保护性。氧化速度为离子通过膜的扩散速度所控制。膜增长量和离子通量成正比，但离子扩散通量和膜厚成反比，因此膜生长速度也和膜厚y成反比：

$$\frac{dy}{dt}=\frac{K'}{y} \text{ 或 } y^2=2K't+C \tag{28}$$

以y^2对t作图，得图11b的直线。如铁、镍、铬、钴、铜等在高温氧化时都遵循抛物线规律。

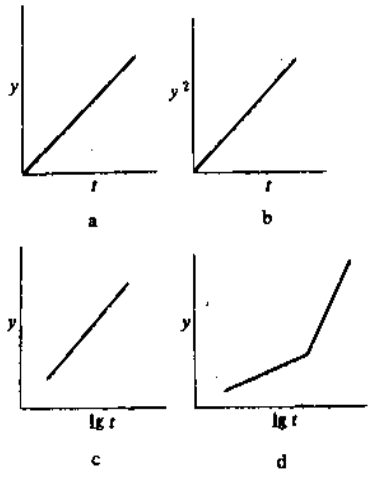


图 11 不同成膜规律
a. 直线方程；b. 抛物线方程；
c. 对数方程；d. 两段对数方程

(3) 对数定律 一般当温度不高时，膜较薄，有保护性，氧化速度遵从对数规律，膜厚 y 与时间 t 的关系如下：

$$\frac{dy}{dt}=\frac{K''}{t}\text{或}\ y=K''\lg\left(\frac{t}{C}+1\right) \tag{29}$$

以 y 对 $\lg(t+C)$ 作图（当 $t\gg C$ 时，常数可忽略不计），得图 11c 之直线，铝、铜、铁等许多金属在常温或稍高温下的氧化遵循这一规律。

成膜速度和膜厚成反比——抛物线规律的情况比较普遍。因为金属氧化物是半导体，当氧化物组成与分子式有微小偏离，导电性增大，离子和电子更易通过。一种情形是氧化膜中金属离子略少（p 型），如氧化亚铜膜所含 Cu 实际上比 Cu_2O 所表示的要少，在阳离子点阵上有一些空位（□，图 12）。因为要维持电中性，在膜中就会存在和空位数目相同的 Cu^{2+}，邻近的亚铜离子可以跳进空位，于是又留下一个空位，邻近的底层亚铜离子就可以跳进来。最外层的 Cu^+ 则跳到吸附在金属表面的氧离子层内，构成新的氧化物点阵。电子流动方向也是由内到外，吸附层外面的氧原子从两个 Cu^+ 吸收两个电子，变成氧离子，两个 Cu^+ 变成 Cu^{2+}（$O_2+2Cu^+=O^{2-}+2Cu^{2+}$），$Cu^{2+}$ 随即又从邻近的 Cu^+ 吸收两个电子，变成 Cu^+。只要膜层外有氧，Cu^+ 和电子的流动将继续下去，膜厚将不断增加，离子和电子的流动速度与膜厚成反比，所以成膜速度也和膜厚成反比。

另一种情形是氧化物中金属离子略多（n 型），如图 13 所示的氧化锌晶格。晶间间隙有两个多余的 Zn^{2+}，和四个多余的电子。电流由多余的电子传送，离子迁移则由间隙 Zn^{2+} 移动。显然，成膜速度也和膜厚成反比。

防止高温氧化最有效的方法是在基体金属中加入有效的合金成分，使膜中生成保护性很强的二元或三元化合物，使离子扩散更为困难，氧化速度因而下降。

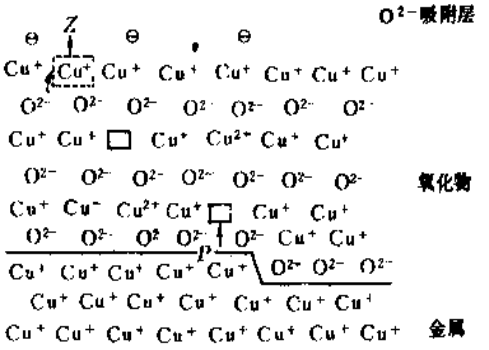


图 12 氧化亚铜晶体内由离子构成的晶格结构

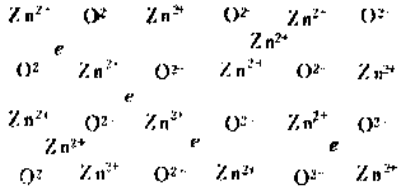


图 13 氧化锌及 n 型半导体的理想晶格结构

2.3.2. 脱碳和氢腐蚀

当钢暴露在高温含氢气体中，钢中碳化物或溶解的碳［以 $C_{(Fe)}$ 表示］与氢反应生成甲烷：

$$C_{(Fe)}+2H_2\longrightarrow CH_4 \tag{30}$$

含氢气流中如同时含水汽，也可能按下式脱碳：

$$C_{(Fe)}+H_2O=H_2+CO \tag{31}$$

有些合金的强度依赖于间隙碳或碳化物沉淀，脱碳就能引起抗拉强度下降，延性和蠕变速度增高。由于原子氢容易扩散到金属内部空穴，在此产生甲烷，可引起破裂。

金属在高温水汽中也能由本身氧化而产生氢：

$$Fe+H_2O=FeO+H_2 \tag{32}$$

有些金属如难熔金属钛、锆、钽、铌、钒等，本身能和氢反应，在内部生成脆性氢化物，引起永久性破坏。

在石油炼制过程中经常能遇到氢-烃混合气，这时可能产生相反的过程——渗碳。钢在 CO-CO_2 混合气中既可脱碳，也可渗碳，如下列反应，根据气体组成，既可向左也可向右进行：

$$C_{(Fe)}+CO_2 \rightleftharpoons 2CO \qquad (33)$$

渗碳将使合金延性下降，由于碳化物的沉淀也可能会使某些固溶元素分离出来，但是渗碳一般比脱碳的危害小些。

2.3.3. 硫化氢和含硫气腐蚀

高温含硫气指包括 H_2S，S_2，SO_2 和其它含硫物质的气体。其中 H_2S 是高温气体中常见的成分，在高温下可起氧化剂的作用，在金属表面产生硫化物膜；SO_2 广泛存在于矿物燃料的燃烧气中，也具有氧化性；在高温气态硫腐蚀中，S_2 为主要气相成分。即使金属表面有保护性氧化膜，这几种含硫气体都能引起迅速结垢。一些硫化物熔点很低，液态硫化物可能迅速扩散进入晶界，使金属机械性能受到损害，甚至碎裂。

一般镍和高镍合金在含硫气中腐蚀严重。铬和含铬的铁基合金较好。表3列出了一些金属和合金在含硫气体中的耐蚀性[7]。

表3　一些金属和合金对含硫气体的耐蚀性

（耐蚀性由小至大排列）

H_2S	S	SO_2
Ni，Co	Ni，Cu	Ni
低碳钢	低碳钢	Fe
Fe	Fe	Cu-10Mg
Fe-Mn	Fe-14Cr	Fe-15Cr
76Ni-16Cr-7Fe	Cu-Mn	Ta
Cu	80Ni-13Cr-6.5Fe	Cu，黄铜
Fe-15Cr	Mn	Al 合金
Fe-25Cr	Cr	Mo，W
Cr	Fe-17Cr	Fe-30Cr
Fe-18Cr-8Ni	Fe-18Cr-8Ni	Fe-18Cr-8Ni
Fe-22Cr-10	哈氏合金	76Ni-16Cr-7Fe
Cu-10Mg	Al，Mg	Cu-12Al
Fe-12Al，Ni-15Al		Zr
Ta，Mo，W		
Al，Mg		

2.3.4. 热腐蚀

合金表面有薄层离子态熔盐，表面下氧化加速，这种腐蚀称为热腐蚀。在工作压力下低于熔盐液相线温度和高于熔盐的沸点时，腐蚀很小，但在该两者温度之间腐蚀最严重。

最初的发现是在海上航行的船只或飞机汽轮机叶片上产生了严重腐蚀，乃是由于从海水中带入的 Na_2SO_4 和 NaCl 在高温下熔融引起的。现在热腐蚀不仅指 Na_2SO_4 腐蚀，还包含范围更广泛的熔盐引起的加速氧化，如烧煤和油的锅炉和透平机中的熔盐，特别是低熔点(570℃)的钒酸钠；快速增殖反应堆中的裂变产物 CsI 和 CsO 的络盐，熔碱金属碳酸盐燃料电池和煤转化厂的灰渣等。

热腐蚀危害很大，但是至今还缺乏完整的机理。在薄层盐膜电解质中热腐蚀的热力学和动力学必然和水溶液体系有许多共同点。热腐蚀动力学在很大程度上取决于接触碱性盐和金属的酸性气体在盐中的溶解度，盐化学和电化学，及氧化还原离子的存在。热腐蚀的标志是在盐中产生了一层多孔的非保护性氧化膜，而且还形成了为溶解保护性氧化物所需要的浓度梯度。一般，通过薄盐膜的迁移控制很重要。

3. 金属腐蚀的形态

3.1. 概　述

金属腐蚀的形态可分为全面（均匀）腐蚀和局部腐蚀两大类。前者较均匀地发生在全部表面，后者只发生在局部。例如孔蚀，缝隙腐蚀，晶间腐蚀，应力腐蚀破裂（腐蚀疲劳或氢腐蚀破裂），选择腐蚀，磨损腐蚀，脱层腐蚀等（图14）。

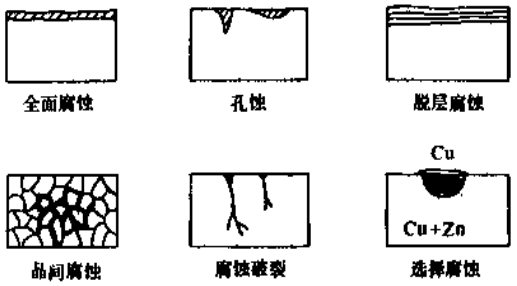


图14　腐蚀的不同形态

一般局部腐蚀比全面腐蚀的危害严重得多，有一些局部腐蚀往往是突发性和灾难性的。如设备和管道穿孔破裂造成可燃可爆或有毒流体泄漏，而引起火灾、爆炸、污染环境等事故。根据一些统计资料，化工设备的腐蚀，局部腐蚀约占70%。均匀腐蚀虽然危险性小，但大量金属都暴露在产生均匀腐蚀的气体和水中，所以经济损失也非常惊人。

3.2. 全面（均匀）腐蚀

金属表面的全部或大部分都发生腐蚀，腐蚀程度大

致是均匀的。一般表面覆盖一层腐蚀产物膜，能使腐蚀减缓，高温氧化就是一例。又如易钝化的金属如不锈钢、钛、铝等在氧化环境中产生极薄的钝化膜，具有优良的保护性，使腐蚀实质上停止。铁在大气和水中产生的氧化膜（锈）保护性很低。一般均匀腐蚀很严重。

也有些均匀腐蚀不产生表面膜，如铁在稀硫酸或盐酸中全面迅速溶化。无膜全面腐蚀很危险，但在现实生活中很少发生，除非选材严重错误，例如选用铁或铝设备贮运盐酸等。

均匀腐蚀的程度可以用腐蚀率来表示。常用两种单位，一是单位时间内，单位表面积上损失的重量，以g/（m^2·h)计；另一是单位时间内腐蚀的平均厚度，以mm/a计。二者换算关系如下：

$$1mm/a=8.76g/(m^2\cdot h)\times 1/d \qquad (34)$$

式中 d——材料的密度。

由厚度腐蚀率可以估算设备的预期寿命，一般应用得更广泛。

3.3. 孔 蚀

孔蚀是高度局部的腐蚀形态。金属表面的大部分不腐蚀或腐蚀轻微，只在局部发生一个或一些孔。孔有大

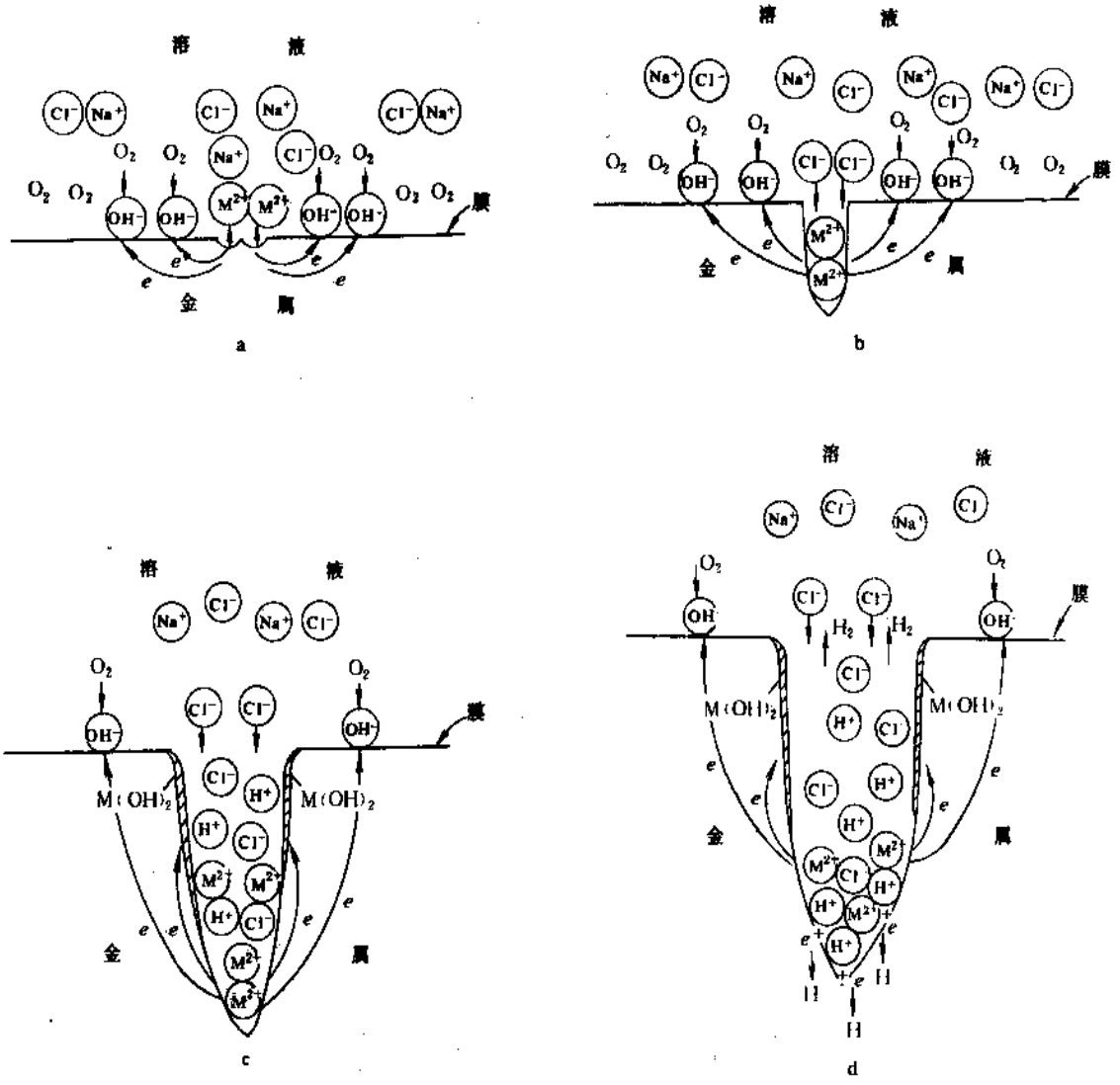


图15 孔蚀、缝隙腐蚀和应力腐蚀发展阶段示意图

a. 钝化膜局部破裂；b. 膜破口腐蚀闭塞区内金属离子增浓；c. 阴离子进入闭塞区，金属离子水解，pH下降；d. 裂缝内产生自催化加速腐蚀过程，H在尖端析出，渗入裂缝前缘，使金属脆化

有小，一般孔表面直径等于或小于孔深，但也有坑状碟形浅孔（图15）。小而深的孔可使金属板穿透，引起流体泄漏、火灾、爆炸等事故，它是破坏性和隐患最大的腐蚀形态之一。

孔蚀发生于易钝化的金属，如不锈钢、钛铝合金等，因为表面覆盖强保护性的钝化膜，腐蚀很微，但由于表面局部可能存在缺陷（露头的螺位错，刻痕，非金属夹杂物等），溶液内又存在能破坏钝化膜的活性离子（Cl^-，Br^-），钝化膜在局部破坏，微小破口暴露的金属成为电池的阳极，周围广大面积的膜成为阴极，阳极电流高度集中，使腐蚀迅速向内发展，形成蚀孔。蚀孔形成后，孔外部为腐蚀产物阻塞，内外的对流和扩散受到阻滞，孔内形成独特的闭塞区（亦称闭塞电池），孔内的氧迅速耗尽，只剩下金属腐蚀的阳极反应，阴极反应氧离子化完全移到孔外侧进行。因此孔内很快积累了带正电的金属离子。为了保持电中性，带负电的Cl^-从孔外迁移入孔内，Cl^-增浓；金属离子水解产生H^+，孔内pH值下降。H^+和Cl^-形成腐蚀强烈的盐酸，如下式：

$$M^+ + Cl^- + H_2O = MOH\downarrow + H^+ + Cl^- \qquad (35)$$

闭塞区内溶液组成（H^+，Cl^-）和区外迥然不同。图15示出这个变化的各阶段。当区内pH值下降到某一临界值，腐蚀率突然上升，形成加速腐蚀，孔内产生阴极放氢反应，孔蚀由闭塞区酸性电池控制。

蚀孔形成以后，是否深入发展直至穿孔，由于影响因素复杂，现在还难以预测。一般如孔少，电流集中，深入发展的可能性大；如孔多又较浅，闭塞程度不大，危险性也较小。

3.4. 缝隙腐蚀

是孔蚀的一种特殊形态，发生在缝隙内（如焊、铆缝，垫片或沉积物下面的缝隙），破坏形态为沟缝状，严重的可穿透。缝隙内是缺氧区，也处于闭塞状态，缝内pH值下降，Cl^-浓度增大。常有一段较长的孕育期，当缝内pH值下降到临界值后，与孔相似，也产生加速腐蚀（图15）。一般在含Cl^-溶液中最易发生。有效的防止方法是消除缝隙。

3.5. 脱层腐蚀

在金属层状结构层与层之间产生腐蚀，先垂直向内发展，然后改变方向，有选择地腐蚀与表面平行的物质。腐蚀产物的膨胀力使未腐蚀的表层成层状脱离（图14）。

3.6. 晶间腐蚀

腐蚀从表面沿晶粒边界向内发展，外表没有腐蚀迹象，但晶界沉积疏松的腐蚀产物。由金相显微镜可看到晶界呈现网状腐蚀（图16）。严重的晶间腐蚀可使金属失去强度和延展性，在正常载荷下碎裂。

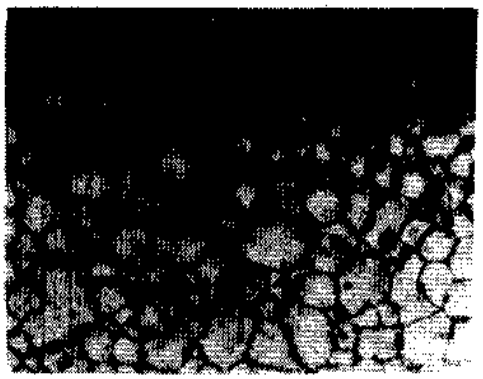


图16　晶间腐蚀（Cr18Ni8Ti不锈钢在HCl^-空气-H_2O-丁烷混合气中，700℃）

晶间腐蚀是晶界在一定条件下产生了化学和组成上的变化，耐蚀性降低所致。这种变化通常是由于热处理或冷加工引起的。以奥氏体不锈钢为例，含铬量须大于11%才有良好耐蚀性。当焊接时，焊缝两侧2～3mm处可被加热到400～910℃，在这个温度（敏化温度）下晶界的铬和碳易化合形成$Cr_{23}C_6$，Cr从固溶体中沉淀出来，晶粒内部的Cr扩散到晶界很慢，晶界就成了贫铬区，铬量可降到远低于11%的下限，在适合的腐蚀溶液中就形成“碳化铬晶粒（阴极）-贫铬区（阳极）”电池，使晶界贫铬区腐蚀。

奥氏体不锈钢晶间腐蚀在工业中较常见，危害也最大。防止方法有：①“固溶淬火”处理，将已产生贫铬区的钢加热到1100℃左右，使碳化铬溶解，水淬，迅速通过敏化温度区，使合金保持含Cr的均一态。②钢中加入少量更易生成碳化物的元素钛或铌。③碳含量降低到0.03%以下，从晶界沉淀的铬量就很少。

3.7. 选择性腐蚀

工业合金含有不同成分和杂质，具有不同的结构，耐蚀性也有差别。在一定溶液中，有些活性组分溶出，剩下疏松的不活泼组分，强度和延性完全丧失。这类选择性腐蚀的常见例子是黄铜脱锌。锌溶入溶液，黄铜表面覆盖一层疏松的红色薄膜。实际上铜也溶解，但其后又沉积在合金表面上。除均匀的层状脱锌外，还有局部的塞状脱锌（见图14）。提高铜含量（红黄铜：Cu85%）可防止脱锌，加入1%锡，或少量砷、锑、磷也能改善对脱锌的抗力。

灰铸铁的石墨化也是选择性腐蚀，铁腐蚀浸出，剩下石墨网状体，严重失去强度。球墨或延展性铸铁因为不存在残余物联系在一起的网状结构，所以不产生石墨化。

3.8. 磨损腐蚀

3.8.1. 冲击腐蚀

金属表面受高流速和湍流状的流体冲击，同时遭到磨损和腐蚀的破坏，称为磨损腐蚀。冲击腐蚀是磨损腐蚀的主要形态。金属在高速流体冲击下，保护膜破坏，破口处裸金属加速腐蚀。如果流体中含有固体颗粒，磨损腐蚀就更严重。它的外表特征是：局部性沟槽、波纹、圆孔和山谷形，通常显示方向性。暴露在运动流体中的设备如：管、三通、阀、鼓风机、离心机、叶轮、换热器、排风筒等都能产生冲击腐蚀。软金属如铜和铅更为严重。

冲击腐蚀多发生在流体改变方向的部位，如弯头、三通、旋风分离器，容器内和入口管相对的部位。冷凝器和换热器管束入口处，流体由大截面进入小口，产生湍流，在管入口数十毫米处常发生严重腐蚀。

防止冲击腐蚀可以选用耐磨损较好的材料，如20号合金优于18/8不锈钢，90Cu/10Ni优于70Cu/30Ni(海水中)，也可改进设计，改变环境，或用涂层和阴极保护等。

3.8.2. 空泡腐蚀

空泡腐蚀简称空蚀或气蚀，是磨损腐蚀的一种特殊形态。在高速液体中含有空泡，使磨损腐蚀十分严重。空泡的形成是由于液体的湍流或温度变化引起局部压力下降，空泡内只含少量水汽，存在时间非常短暂，气泡破裂时产生冲击波压力可高达4000atm，使金属保护膜破坏，并可引起塑性形变，甚至撕裂金属粒子。膜破口处裸金属受腐蚀，随即重新生膜。在同一点上又形成新空泡，又迅即破裂，这个过程反复进行(图17)，结果金属表面生成致密而深的孔，外表很粗糙。泵叶轮和水力透平机等常产生空蚀。

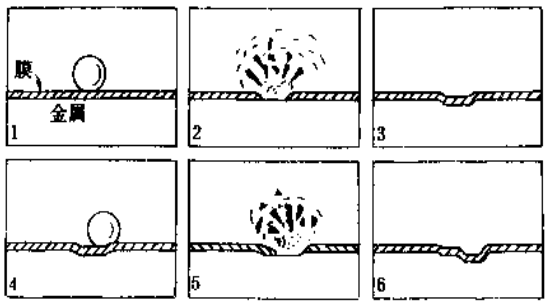


图17 空泡腐蚀的发生过程示意图

防止空蚀可改进设计，以减小流程中流体动压差；也可选用较耐空蚀的材料或精磨表面，因为光洁表面不提供形成空泡的核点。用弹性保护层(塑料或橡胶)或阴极保护也有效。

3.8.3. 摩振腐蚀

它也是磨损腐蚀的一种特殊形态，是指承受载荷、互相接触的两表面由于振动和滑动(反复的相对运动)引起的破坏，也称微振腐蚀。摩振腐蚀的危害非常大，既破坏了精密的金属部件，产生的氧化锈泥常将部件锈死，还会使接触面超过容许公差，产生的蚀孔还会引起疲劳破裂。

摩振腐蚀最常见的例子是滚珠轴承套与轴之间，也发生在引擎、机车部件、螺栓连接的部件等处。它的必要条件是反复的相对运动，位移小至10^{-8}cm即可引起破坏。例如在远距离铁路和轮船运输中的汽车轴，表面承受载荷，又发生连续轻微振动，将产生摩振腐蚀。它不发生在连续运动的表面上。正常行驶的汽车因为轴承表面间的相对运动非常大(旋转)，就不发生这种腐蚀。

摩振腐蚀的原因是摩振作用破坏了金属保护膜，裸金属迅速氧化，磨损和氧化反复进行，使破坏加剧。另外，金属表面因受压产生冷焊或熔化，其后由于相对运动使金属碎粒脱落，并迅速氧化。二者都产生氧化锈粒，破坏金属界面。氧在摩振腐蚀中很重要，但也有些摩振腐蚀不需要氧。

防护方法可在接触表面涂润滑油脂，可减小摩擦，并排除氧，如果表面同时磷化更有效。还可选用硬质合金，喷丸处理或冷加工以提高表面硬度等。

3.9. 应力腐蚀破裂

合金在腐蚀和一定方向的拉应力同时作用下产生破裂，称为应力腐蚀破裂。裂缝形态有两种：沿晶界发展，称晶间破裂；缝穿过晶粒，称穿晶破裂；也有混合型，如主缝为晶间型，支缝或尖端为穿晶型(图18)，它是最危险的腐蚀形态之一，可引起突发性事故。

应力腐蚀破裂有一些特征：①必须存在拉应力(如焊接、冷加工等产生的残余应力)，如果存在压应力则可抑制这种腐蚀；②只发生在一定的体系，如奥氏体不锈



a. 晶间破裂
(Cr18Ni9敏化不锈钢在3%NaCl溶液中，90℃)



b. 穿晶破裂
(Cr18Ni9Ti 不锈钢在 Cl^- 溶液中)



c. 混合型破裂
(18CrNi9 不锈钢)

图 18　应力腐蚀破裂

钢/Cl^-体系，碳钢/NO_3^- 体系，铜合金/NH_4^+ 体系等。

应力腐蚀的机理很复杂，按照左景伊提出的理论[8]，破裂的发生和发展可区分为三个阶段：

① 金属表面生成钝化膜或保护膜；

② 膜局部破裂，产生蚀孔或裂缝源；

③ 裂缝内发生加速腐蚀，在拉应力作用下，以垂直方向深入金属内部。

产生应力腐蚀必须满足上述三个阶段的生成环境。以奥氏体不锈钢/Cl^-体系为例；环境中必须含有 Cl^-和氧，因为奥氏体不锈钢在含氧环境内很容易钝化，满足了条件 1；Cl^-是破钝剂，在应力作用下，膜的局部缺陷处很容易破裂，满足了条件 2；裂缝内形成闭塞区，pH 值下降，Cl^-从外部迁入增浓，pH 值下降到 1.3 以下，腐蚀加速，这和孔蚀相同（见 3.3. 孔蚀）。裂缝尖端产生了氢，引起局部脆化，在拉应力作用下发生脆性破裂，然后裂尖又进入酸性溶液，裂缝在腐蚀和脆裂的反复作用下迅速发展（见图 15）。

防止应力腐蚀的方法有以下一些：进行热处理以消除部件的应力；改进设计结构，避免应力集中于局部，设计中选用的载荷应低于产生应力腐蚀的临界值；表面用喷丸处理产生压应力；采用电化学保护、涂料、或缓蚀剂等。

3.10.　腐蚀疲劳

腐蚀和交变应力（应力方向周期性变化，亦称周期应力）共同作用引起的破裂，称为腐蚀疲劳。在无腐蚀时，金属受交变应力作用将产生疲劳破裂。对于铁合金，承受的应力有一临界值，如低于此值，即使经无限周期也不会疲劳破裂。此值称为疲劳极限。非铁金属如铝、镁，没有疲劳极限，但抗疲劳性能也随应力减小而增大。通常规定在 10^8 周期不产生疲劳破裂的临界应力值为疲劳极限。在腐蚀环境中疲劳极限大大下降（图 19），因而在较低的应力和较短的周期内就发生疲劳破裂。

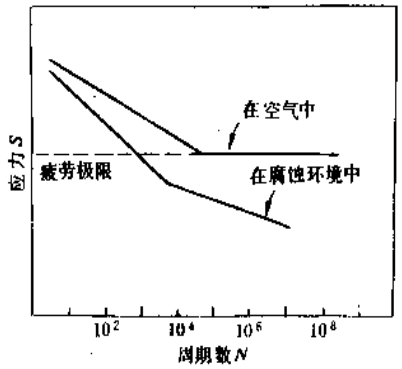


图 19　钢在周期应力下的 S-N 曲线

腐蚀疲劳的外形特征是：产生众多深孔，裂缝可以有多条，由蚀孔起源以和应力垂直的方向纵深发展，是典型的穿晶型，没有支缝，缝边呈现锯齿形。振动部件如泵轴和杆，螺旋桨轴，油气井管，吊索，以及由温度变化产生周期热应力的换热管和锅炉管等，都容易发生

腐蚀疲劳。

腐蚀疲劳最易发生在能产生孔蚀的环境中，无疑，蚀孔起了提高应力的作用。周期应力使保护膜反复局部破裂，裂口处裸金属遭受不断腐蚀。与应力腐蚀不同，腐蚀疲劳对环境没有选择性。氧含量、温度、pH值和溶液成分都影响腐蚀疲劳。阳极极化将促进腐蚀疲劳。

防止方法：改进设计或进行热处理以消除和减小拉应力；表面喷丸处理产生压应力；电镀锌、铬、镍等，但电镀时注意镀层中不可产生拉应力，也不可有氢渗入。也可用缓蚀剂和阴极保护。

3.11. 氢 腐 蚀

3.11.1. 氢 鼓 泡

对低强度钢，特别是含大量非金属夹杂时，溶液中产生的氢原子很容易扩散到金属内部，大部分H通过器壁在另一侧结合为H_2逸出，但有少量H积滞在钢内空穴，结合为H_2，因氢分子不能扩散，将积累形成巨大内压，使钢表面鼓泡，甚至破裂。

当环境中含有硫化物、氰化物、含磷离子等阻止放氢反应的毒素，氢原子就会进入钢内产生鼓泡。石油工业物料常含有上述毒素，氢鼓泡是常见的危害。防止方法：除去这类毒素最为有效；也可选用无空穴的镇静钢以代替有众多空穴的沸腾钢。此外，可采用氢不易渗透的奥氏体不锈钢或镍的衬里，或橡胶、塑料、瓷砖衬里，加入缓蚀剂等。

3.11.2. 氢 脆

在高强钢中晶格高度变形，当H进入后，晶格应变更大，使韧性及延展性降低，导致脆化，在外力下可引起破裂。不过在未破裂前氢脆是可逆的，如进行适当的热处理，使氢逸出，金属可恢复原性能。一般钢强度越高，氢脆破裂的敏感性越大。它的机理还不十分清楚，有各种理论，如：氢分子聚积造成巨大内压；吸附氢后使表面能降低，或影响了原子键结合力，促进了位错运动等。一些迹象表明，铁素体和马氏体铁合金在裂缝尖处与氢产生了反应，钛、钽等易生成氢化物的金属，在高温下容易与溶解的氢反应，生成脆性氢化物。高温下氢还能造成脱碳（见2.3.2. 脱碳和氢腐蚀）。

进入金属的氢常产生于电镀、焊接、酸洗、阴极保护等操作中。应力腐蚀的裂尖酸化后，也将产生氢脆(3.9. 应力腐蚀破裂)，但阳极腐蚀，已造成永久性损害，与单纯氢脆有别。氢脆与钢内空穴无关，所以防止方法与防氢鼓泡稍有不同：在容易发生氢脆的环境中，避免使用高强钢，可用Ni，Cr合金钢；焊接时采用低氢焊条，保持环境干燥（水是氢的主要来源）；电镀液要选择，控制电流；酸洗液中加入缓蚀剂。氢已进入金属后，可进行低温烘烤驱氢，如钢一般在90～150℃脱氢。

4. 环境效应

4.1. 氧和氧化剂

它们对腐蚀的影响取决于金属-环境体系和氧的含量。氧是产生腐蚀的必要因素，氧参与阴极反应，吸收电子，腐蚀电池才能继续运行。对一般金属，氧和氧化剂量越大，腐蚀也越大。如图8中曲线*P-T*区段示出这种关系。对于活化-钝化型金属，当环境中氧化能力达到一定强度，腐蚀率会突然降低，腐蚀电流减小，其后并且不随氧化剂浓度改变，呈现钝态，如图8中*P-T*区段所示。铁在水中因氧溶解度很低，不足以钝化，当加入适量的氧化剂后，可达到钝态。18Cr8Ni不锈钢和钛在水和大气中很快达到*P-T*区段，再加入氧化剂影响就很小了。有些金属开始呈现钝态，随后放入很强的氧化剂中，可能出现超越*T*的过钝态，使腐蚀率又增大。如果了解金属/环境的基本特性，常可预测加入氧化剂的效果。

4.2. 流 速

流速对腐蚀的影响也很复杂。流速高，液体中的氧容易到达阴极，受阴极扩散的腐蚀过程将加速，如铁在水中。有些体系金属表面生成保护性厚膜，与薄钝化膜不同，如铅和钢在硫酸中产生硫酸盐膜，在低流速下耐蚀性很好，但流速高时，膜会遭机械破损，结果腐蚀加速。另外，容易钝化的金属如不锈钢和钛，当流速高时，氧更容易达到，耐蚀性更高。不锈钢在静止海水中反而容易遭受孔蚀。

4.3. 温 度

温度能提高所有化学反应的速度，所以腐蚀速度随温度上升而增加，有时成指数关系上升。有些体系在低温或中温，腐蚀率不随温度上升，如不锈钢在硝酸中，处于钝态，但当温度上升到一定程度，氧化能力增大到使体系处于过钝态，腐蚀又会迅速增长。还有一些例外，如氧在水中溶解度随温度上升而减小，接近100℃时氧溶解度几乎等于零。因此铁在水中腐蚀在70～80℃以下是随温度而上升，以后则逐渐下降，在干气体反应中又随温度剧烈增大。对含有腐蚀性气体的溶液，如盐酸，液态时的腐蚀性随升温而剧烈增加，但超过露点（110℃）后，干HCl气对铁腐蚀轻微，直到较高温度，腐蚀又随HCl气温度上升而加剧。

4.4. 介质成分和浓度

一般溶液的pH值越小，酸度越大，对金属的腐蚀越大。另外，如果腐蚀产物难溶解，能形成保护膜，则腐

蚀率低，反之，腐蚀很大。

4.4.1. 酸

一般来说，酸对金属的腐蚀大。由表2可知，凡电极电位低于氢电位的金属在酸中将迅速溶解，同时阴极放出H_2，例如铁、锌、镁、铝等在盐酸和稀硫酸中。但铁在浓硫酸中，铅在稀硫酸中，铝在浓硝酸和醋酸中，都生成难溶产物，附着于金属表面，使腐蚀下降。而铅在硝酸和醋酸中生成的硝酸铅和醋酸铅溶解度大，所以不耐硝酸和醋酸。

容易钝化的金属在氧化性酸中，由于能生成钝化膜，所以腐蚀率低，如不锈钢和钛在硝酸中。但在还原性酸如盐酸、稀硫酸中则腐蚀率高。

表2中电位高于氢的金属，如铜、银、金等在还原性酸中不腐蚀，因为阴极不能产生放H_2反应。铜和银在含氧及氧化性酸中会腐蚀，此时阴极反应为氧的还原。在王水中即使金和铂也会腐蚀。

4.4.2. 碱

多数合金在碱液中腐蚀都很低，镍的耐碱性最好，铁在NaOH溶液中生成保护膜，腐蚀率低，但随着浓度和温度增高，从图1可看出，pH值>14时，在适合的电位下，将产生可溶性$HFeO_2^-$，腐蚀加剧，在有应力时，能产生应力腐蚀破裂——碱脆。

少数金属如铝、锌、铅、锡等在碱液中生成可溶性的铬离子AlO_2^-，ZnO_2^{2-}等，所以腐蚀大。

含氨的碱性溶液对多数金属的腐蚀都很低，但有一个例外，铜和铜合金会产生应力腐蚀破裂。

4.4.3. 中性溶液

不含氧的纯水对金属腐蚀极微，但一般水中都溶有盐类和氧，即使是中性，因溶液电导增高，氧参与吸收电子的阴极反应，腐蚀得以进行，如铁在中性氯化钠溶液中，因腐蚀产物（铁锈）缺乏保护性，腐蚀较严重。特别是高速、湍流、搅拌等将加剧腐蚀。不锈钢在氯化钠液中因表面有钝化膜，腐蚀率很低。但Cl^-是破钝剂，可能产生孔蚀和应力腐蚀，此时主体溶液即使是中性，但孔和缝内却成为酸性（见3.3. 孔蚀和3.9. 应力腐蚀破裂）。

纯水虽然对金属产生的均匀腐蚀很微，但对少数合金可能产生危害极大的应力腐蚀，如高强钢在蒸馏水中，敏化的不锈钢在含微量杂质的高纯水中等。

4.5. 电　偶

当两种不同金属接触时，即构成电偶。据表2，电位较低的金属成为阳极，较高的金属为阴极，如铁与铜接触，并同时暴露在电解液中，铁为阳极遭腐蚀，铜为阴极，受到保护。两种金属电位差越大，阳极腐蚀越严重。不过应注意，表2列出的是标准电位，即金属在其离子活度为1mol/L溶液中的电位。在实际环境中，电位次序可能有变化，一个原因是离子浓度变化，这可由能斯特公式［式（6）］算出准确电位。另一原因是有些易钝化的金属如钛、锆、铬、铝等虽然标准电位低（裸金属），但在氧化环境中生成钝化膜，而使电位升高，几乎接近贵金属，因此如和铁接触时，反而成了阴极（实际上是一个氧电极），促进铁的腐蚀。还有一个原因：在特定环境中某一金属溶解度增大，如锡的标准电位比铁正，但在镀锡食品罐头内，锡与食品中有机酸接触，生成可溶性络离子，使溶液中Sn^{2+}活度大大降低，锡的电位下降到比铁更负，因而底层铁得到了阴极保护。

在电偶腐蚀中，阴、阳极面积比很重要，如阳极面积较大，则平均电流密度不大，腐蚀不严重。如小阳极却连接一个大阴极，那么阳极电流密度很大，腐蚀就严重，可能迅速穿孔。

5. 腐蚀的防止方法

5.1. 正确选材

这是最重要和行之有效的方法，选材有三项原则，即耐腐蚀性能和化学性能满足使用要求；物理、机械和加工工艺性能等满足设计要求；总经济效果优越。

（1）耐腐蚀性能和化学性能　要选用在使用环境中腐蚀率较低的材料，这样可以有合理的寿命。在腐蚀数据手册中记载了各种工程材料在各种环境中的腐蚀性能[9~13]，选材首先应查阅有关数据，如缺乏该特定环境的数据，则应进行腐蚀试验（见6.6）。但并非要选用腐蚀率最低的材料，一般耐腐蚀性越优良的材料，价格越贵，应结合经济效益综合考虑。如某项化工设备估计15年左右，因工艺将更新而不再使用，则设计寿命不应超过15年。容易更换的部件和短期使用的设备（如中间试验厂）都应用低价材料。精密部件不许可尺寸有小误差，盛装易燃易爆或放射性物质的容器则都必须选用最安全、耐蚀性优良的材料。

除了腐蚀率外，还须考虑化学反应引起的不良后果，如在食品和医药工业中不允许有毒的腐蚀产物污染，如铅和含铅合金就不能应用。有些材料由于少量腐蚀产物能使产品色、香、味变质，这在食品、医药、纤维、化妆品一类工业中都不允许采用，尽管腐蚀率很低。有些金属离子可能使催化剂中毒，或产生副反应，甚至引起火灾、爆炸，这类金属也不能采用。

选材时除了考虑正常的生产环境外，还应考虑可能的变化，例如介质浓度和温度的变化，开车和停车期间工艺参数的变化等。

(2) 物理、机械和加工性能　材料的物理、机械性能等都可在手册中找到。机械强度是设计的重要依据之一。由于材料是在腐蚀环境中运转的，所以应留有腐蚀裕度。对于易产生应力腐蚀和腐蚀疲劳的环境，有些材料通常在远低于名义屈服强度值以下就破裂，因此最好不选用这种材料，否则须采取措施，如：消除应力，改善设计等。

(3) 经济因素　腐蚀本身是一项经济问题，当然也包含安全问题，选材需要全面观点，即从材料价格、设备寿命、检修周期和费用、安全因素、停产损失、废品价值等综合考虑，选择符合最佳条件的材料。通常停产的损失比材料和设备腐蚀损失更大。

5.2. 正确设计

防腐蚀工作应从设计开始。设计应避免引起腐蚀的结构和工艺因素。例如避免两种不同金属的接触引起电偶腐蚀；避免不同部位溶液浓度和温度的差别以形成浓差和温差电池；消除不便排液的死角和缝隙（图 20～22），避免杂散电流的腐蚀；采取必要的腐蚀裕度等。对于易产生应力腐蚀的体系，设计中应避免有应力集中的部位，工艺上采取消除应力的措施等。

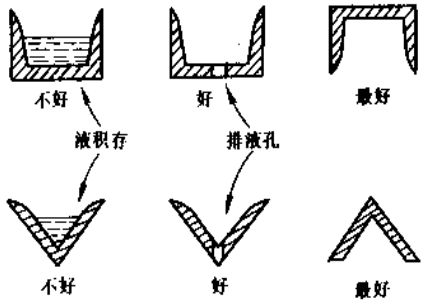


图 20　不同排液结构比较

5.3. 调整环境

如果能消除环境中引起腐蚀的各种因素，腐蚀就会中止或减缓，但是多数环境是无法控制的，如大气和土壤中的水分，海水中的氧等都不可能除去。化工生产流程也不可能任意更动。但是有些局部环境可以调整，例如锅炉进水先去氧（加入脱氧剂亚硫酸钠和肼等），可保护锅炉管免遭腐蚀。密闭的仓库进入的空气先除去水分，可免贮存金属部件生锈。如改变环境不影响产品和工艺，有些生产流程也可采用这种方法。为了防止冷却水对换热器和其它设备的结垢、穿孔，在水中经常加入碱或酸以调节 pH 值至最佳范围（通常接近中性）。炼油工艺中也常加碱或氨使生产流体保持中性至碱性。温度太高，可以在器壁冷却降温，也可在设备内壁砌衬耐火砖隔热。如果许可的话，工艺中可选用缓和的介质代替强腐蚀介质等。下节所述加入缓蚀剂和电化学保护也属于控制环境。

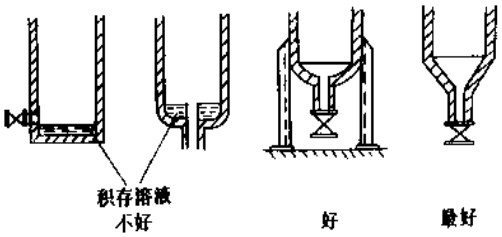


图 21　容器底部结构比较

5.4. 加入缓蚀剂

在腐蚀环境中加入少量的物质（百分之几以下）就能大大减缓金属的腐蚀，这类物质称为缓蚀剂，可分为无机、有机和气相缓蚀剂三类，缓蚀机理各不相同。

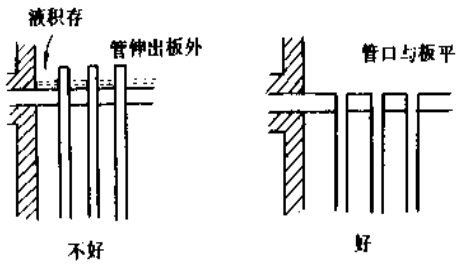


图 22　换热器管板结构比较

5.4.1. 无机缓蚀剂

有些缓蚀剂使阳极过程变慢，称为阳极型缓蚀剂，如促进阳极钝化的氧化剂（铬酸盐、亚硝酸盐、Fe^{3+}）或阳极成膜剂（碱、磷酸盐、硅酸盐、苯甲酸盐），在阳极区反应，促进阳极极化（图 4b）。一般系在阳极表面生成保护膜，缓蚀效果好，但是有危险，因为如剂量不充足，膜可能不完整，膜缺陷处暴露的裸金属面积小，阳极电流密度大，容易穿孔。

另一类缓蚀剂是在阴极反应，促进阴极极化（图 4a），如 Ca^{2+}，Zn^{2+}，Mg^{2+}，Cu^{2+}，Cd^{2+}，Mn^{2+}，Ni^{2+}等与阴极产生的 OH^-，形成不溶性的氢氧化物，以厚膜形态覆盖在阴极表面，因而阻滞氧扩散到阴极，增大浓差极化。也有同时阻滞阳极和阴极过程的混合型缓蚀剂。

有些溶液中杂质如硫、硒、砷、锑、铋等化合物，能阻抑阴极放氢过程，使阴极活化极化增大，腐蚀减缓。但这类缓蚀剂有危险，因为放氢过程分两步骤：(a) $H^+ + e \rightarrow H$；(b) 两个 H 结合成 H_2 放出，如果 (b) 比 (a) 慢，就会有多余的 H 积累在阴极表面，一部分进入金属内部，将引起氢脆。

冷却水中常加入聚磷酸盐和亚硝酸盐缓蚀剂。过去

常用铬酸盐，效果虽好，因铬有毒性，现已少用，以避免污染。自来水可加入10～200ppm聚磷酸盐和硅酸盐。热水体系可用硼酸盐。有些体系同时还需要调整pH值。

缓蚀剂的加入量一般要先通过试验。含Cl^-高，温度高，流速高，需加入量就大。一般无机缓蚀剂的有效加入量为几百ppm。

5.4.2. 有机缓蚀剂

有机缓蚀剂是吸附型缓蚀剂，吸附在金属表面，形成几个分子厚的不可见膜，一般同时阻滞阳极和阴极反应，但影响不等。常用品种有含氮、含硫、含氧、含磷有机化合物，如胺类，杂环化合物，长链脂肪酸化合物，硫脲类，醛类，有机膦类等。吸附类型随有机物分子构型的不同可分为：静电吸附，化学吸附，和π键（不定位电子）吸附。静电吸附型有苯胺及其取代物，吡啶，丁胺，苯甲酸及其取代物如苯磺酸等；化学吸附型有氮和硫杂环化合物，有些化合物同时具有静电和化学吸附作用；π键吸附的效果也显著，当化合物由单键至双键至三键变化时，π键与金属的作用也增强，如在2.8N HCl（65℃）中对碳钢的缓蚀效果，烯丙醇大于丙醇，炔丙醇又大于烯丙醇。此外，有些螯合剂能在金属表面生成一薄层金属有机化合物。由于缓蚀剂品种很多，又多属专利，成分不公开，膜的结构复杂，所以缓蚀机理还了解得不完全。

有机缓蚀剂发展很快，用途广泛。

对于酸洗（钢铁除去锈垢）有喹啉及其取代物，硫脲类，二环己胺，甲苯醛。国内常用品种有：沈1-D（苯胺甲醛缩合物）和JB-5（用于盐酸）；邻甲苯胺（用于硫酸），蓝-5（用于硝酸）等。

对于油、气井有咪唑啉-脂肪酸盐，季铵盐等。

用于水处理有多元醇磷酸酯类等。

使用缓蚀剂也同时产生缺点，如可能污染产品，特别是食品；可能对生产流程的这一部分有利，进入另一部分有害；可能阻抑需要的反应，如酸洗时使去膜速度下降过多。

5.4.3. 气相缓蚀剂

这类缓蚀剂是挥发性很高的物质，含有缓蚀基团，一般用来保护、贮藏和运输中的金属零部件，以固体形态应用，它的蒸气被大气中水分解出有效的缓蚀基团，吸附在金属表面，使腐蚀减缓。它也是一种吸附型缓蚀剂。被保护的金属表面不需要除锈处理，它能吸附在有锈表面并防止继续生锈。它必须用于密封包装内，大至海洋油轮内舱也可用它保护。

有效的气相缓蚀剂有下列一些：① 胺盐（与亚硝酸，铬酸，碳酸，氨基甲酸，醋酸，苯甲酸及其取代酸所形成的盐）；② 亚硝酸，苯二甲酸，或碳酸组成的酯；③ 伯、仲、叔脂肪胺；④ 脂环胺和芳香胺；⑤ 聚甲烯胺；⑥ 亚硝酸盐与硫脲混合物，乌洛托品，乙醇胺；⑦ 硝基苯和硝基萘等。国内外常用的品种为二环己胺亚硝酸盐的粉末或片剂。

5.5. 阴极保护

由图2可以看出，腐蚀电池中的阴极是接受电子产生还原反应的电极，只有阳极才发生腐蚀。利用这个原理，可以从外部导入阴极电流至需要保护的设备上，使设备全部表面都成为阴极。在图23中，原来金属表面状态为腐蚀电位E_{corr}与腐蚀电流I_{corr}的交点M，如果从外部输入阴极电流I_A，I_A一部分进入局部阴极，一部分进入局部阳极。电流的分布与阴、阳极的电阻成反比，原来的局部阴极电流与局部阳极电流I_{corr}相等，但二者方向相反。导入I_A后，在阴极因电流方向相同，$I_K=I_{corr}+fI_A$（f为电流分布系数），阳极因电流相反，$I_a=I_{corr}-(1-f)I_A$。所以导入I_A后，I_K逐渐增加，电位逐渐降低，沿着CM线下降；I_a则逐渐减小，沿着MA线下降，当电位下降到E_A即局部阳极的开路电位后，$I_a=0$，此时腐蚀停止，设备达到完全的保护。

从热力学上也可解释，当电位下降到免蚀区（图1）时，腐蚀实际停止。不过电位下降到放氢平衡线a以下时，可能产生氢脆。

导入外电流有两种方法：一是从外部接上直流电源，体系中连接一块导流电极（石墨，镀铂或镀钌，钛，高硅铁，废钢等）作为阳极；另一是连接一块电位较负的金属，例如钢铁设备连接一块锌、镁、或铝合金，由于后者电位比铁低，在电解液内构成的原电池中成为阳极，阳极会逐渐腐蚀，所以也称牺牲阳极，须定时更换。

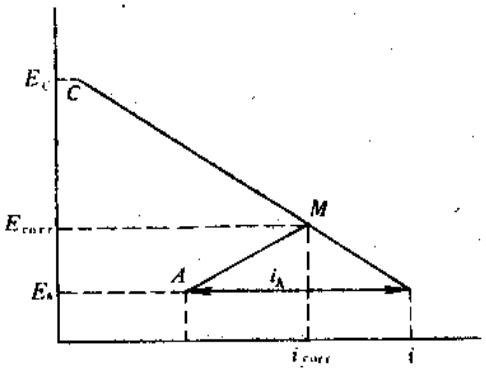


图23　阴极保护的效应

E_A—阳极开路电位；E_C—阴极开路电位；

E_{corr}—腐蚀电位（复合电位）；i_A—外加电流；

i_{corr}—腐蚀电流

阴极保护广泛用于土壤和海水中的金属结构，如管道、电缆、海船、港湾码头设施、钻井平台、水库闸门、

油气井、家用水槽等。为了减少电流输入，延长使用寿命，一般和涂料联合应用，是一种经济简便、行之有效的防腐蚀方法。

5.6. 阳极保护

以设备作为阳极，从外部通入电流，一般将加速腐蚀，如图7所示，腐蚀电流随阳极极化而增大。但是对可以钝化的金属则会出现另一情况，如图8示出，当电位随电流上升，达到致钝电位后，腐蚀电流急速下降，甚至可下降几万倍，以后随电位上升，电流不变，直到过钝区为止。利用这个原理，Edeleanu首先提出阳极保护的概念[14]：以需要保护的设备为阳极，导入电流，使电位保持在钝化区的中段（以免波动时进入活化区），腐蚀率可保持很低值，通入的电流就表示设备的腐蚀速度。这种方法需要一台恒电位仪，用以控制设备的电位。因为它只适用于接触钝化溶液的可钝化金属，所以用途受限制。工业上已用于处理硫酸、磷酸、碳酸氢铵生产液、硝铵混肥等的不锈钢或碳钢制的各种设备，如槽、换热器等。

5.7. 合金化

在基体金属中加入能促进钝化的合金成分，当加入量达到一定比例后，便得到耐蚀性优良的材料。如铁中加入铬，当铬量达12%以上时，就成为不锈钢，在氧化环境中由于表面生成钝化膜，有很高的耐蚀性。铬钢中加入镍，可扩大钝化范围，还可提高机械性能。含铬18%，镍9%的铬镍不锈钢是工业和民用中最广用的耐蚀合金。又如铁中加入硅量达14%时，就得到耐酸性优良的高硅铁，它的表面生成氧化硅保护膜，对热硫酸、硝酸、混酸等都有优良的抵抗力。镍铜合金中的镍大于30～40%时，可得到含镍10～30%的铜镍合金(Cupronickel)和镍70铜30（Monel）合金，它们比纯铜和纯镍的耐蚀性在一些环境中都更优越些。一系列镍合金是有名的耐蚀材料，如镍铸铁有优良的耐碱性。镍钼合金是少数能耐高温非氧化性酸（如盐酸）的合金。镍钼铬铁合金能耐高温氧化性酸，次氯酸盐，海水等，比一般不锈钢更好。

在某些活性金属中加入微量超电压低的阴极贵金属，可以促进钝化，如不锈钢和钛在某些浓度和温度的硫酸中是活性的，如在基体金属中加入0.1～0.15%的钯或铂，将在合金表面分布成为众多的微阴极，促进局部腐蚀电池的运转，阳极电流很快增大，迅即达到钝化区，使合金耐蚀性增强。

5.8. 表面处理

金属在接触使用环境之前先用钝化剂或成膜剂（铬酸盐、磷酸盐、碱、硝酸盐和亚硝酸盐混合液等）处理，表面生成稳定密实的钝化膜，抗蚀性大大增加。它与缓蚀剂防护法的不同之处，在于它在以后的使用环境中（如大气、水）不需要再加入缓蚀剂，铝经过阳极处理，表面可以生成比在大气中生成的更为密实的膜。这类膜在温和的腐蚀环境（如大气和水）中有优良的抗蚀能力。钢铁部件表面发蓝也是一个广为应用的例子。

整体合金化造价比较昂贵，可采用表面合金化的方法，将易钝化的合金成分如铬、铝、硅渗入钢铁表面，一般将钢部件放在充满粉末铬、铝、硅中，或在金属蒸气中，进行加热渗镀。表面渗镀层在氧化性环境内产生钝化膜，它的抗高温氧化力和某些耐蚀性优于底层钢。由于保护层薄，不耐磨损，寿命比整体的合金短，不适于长期接触强腐蚀介质。

较新的一种表面技术是离子注入法，一般用硼、碳、磷、硅、氮、钼、钯、铂等元素或贵金属用离子注入机使其电离、加速，使高能离子与基体金属相撞击，进入表面，形成一定深度和浓度的非晶态合金层，具有比基体金属高得多的耐蚀性，现已应用于小部件。

5.9. 金属镀层

在钢铁底层上可用一薄层更耐腐蚀的金属（如铬、镍、铅等）保护。常用的方法是电镀，一般镀2～3层，只有几十微米厚，因而不可避免地存在微孔，溶液可渗入微孔，将构成镀层-底层腐蚀电池。镀层如为贵金属（金、银等）或易钝化金属（铬、钛）以及镍、铅等时，由于电位比铁高，将成为阴极，会加速底层铁腐蚀。因此这类镀层不适于强腐蚀环境（如酸），但可用于大气、水等环境，缓慢产生的腐蚀产物可将微孔堵塞，电阻增大，有一定的寿命。如果用贱金属锌、镉等作镀层，构成腐蚀电池的极性则与上述相反，孔内裸露的钢为阴极，锌或镉镀层为阳极。锌、镉作为牺牲阳极，使钢得到阴极保护，在缓和的腐蚀环境中，锌的腐蚀慢，可以保持较长寿命。镀锡的铁（马口铁）广泛用于食品罐头，锡的标准电位高于铁，但在食品有机酸中，它却低于铁，也起了牺牲阳极的作用。除了电镀外，还常用热浸镀（熔融浸镀），火焰喷镀，蒸气镀，和整体金属薄板包镀。后者因无微孔，耐蚀性强，寿命也更长，但价格高些。

5.10. 涂层

用有机涂料保护大气中的金属结构，是最广用的防腐手段。市售各类油漆、清漆、假漆等都属这一类，主要是由合成树脂、植物油、橡胶浆液、溶剂、助干剂、颜料、填料等配制而成。品种极多，过去以植物油为主的油漆现在多为合成树脂漆所替代。涂料覆盖在金属面上，干后形成多孔薄膜，虽然不能使金属与介质完全隔绝，但增大介质通过微孔的扩散阻力和溶液电阻，使腐蚀电流下降。在缓和的环境如大气、海水等中，微孔底金属腐

蚀缓慢，腐蚀产物可堵塞微孔，有很长的使用寿命，但不适于强腐蚀溶液如酸中，因为金属腐蚀迅速，并产生氢气，会使漆膜破裂。

涂料的施工程序如下：首先是表面处理，这是最重要的一环，表面锈垢、油污等要用喷砂、喷丸和火焰清除等方法彻底除净，否则会影响涂层与金属的粘结力，寿命大大缩短；其次是选用底漆，一般加入红丹，铅酸钙，铬酸锌和锌粉等缓蚀剂，当微孔中渗入介质后可起缓蚀作用。最后是面漆，除了耐蚀外，美观也是重要的目的。一般要涂几层面漆，使微孔尽量减少。常用的合成树脂优良品种有：环氧、过氯乙烯、聚氨酯、氯磺化聚乙烯、氯化聚醚、酚醛、呋喃（糠醇）等。沥青是廉价但性能优良的涂料，也常和环氧树脂等混合应用于地下管道。天然树脂生漆是我国特产，具有优良耐酸性和耐候性，是一种高级涂料。

无机涂层中广泛应用的是以锌粉为主的富锌漆，以合成树脂为粘结剂，干后表面锌膜是导电的，作用和阴极保护相同，在大气中可使用很久，也可使用于较高温。

5.11 衬 里

一般为整片材料，适用于和强腐蚀介质接触的设备内部。如盐酸、稀硫酸的贮槽用橡胶或塑料衬里、贮放硝酸的钢槽用不锈钢薄板衬里等。耐酸砖（硅砖）也广泛用于衬里，它耐强酸；耐火砖衬里则可起隔热作用。

搪瓷实际上是一种玻璃衬里，工业上称为搪瓷玻璃，它的耐酸性强，广用于食品、医药等工业，可保证产品质量，但是不能烧制太大的设备。

6. 腐蚀试验

6.1. 试验目的

腐蚀试验目的有下列一些：

(1) 为一特定环境选材，筛选评定各种备用材料的耐蚀性，包括腐蚀率和发生局部腐蚀的可能性和速度。

(2) 测定某一新材料对各种环境的耐蚀性，以开拓它的销路。

(3) 为研制新材料品种，选择最佳成分和配方进行筛选试验。

(4) 测定防腐蚀方法的效率及寻找最佳参数，如确定缓蚀剂的加入量和缓蚀率，电化学保护的最佳电位和电流密度等。

(5) 检定产品的常规试验。

(6) 理论研究。

6.2. 试验室试验和现场试验

所有试验一般均先在试验室进行。试验室试验采用较小的标准试件，在小容器内的模拟腐蚀环境中试验，模拟的主要参数有：介质成分和浓度，pH 值，温度，杂质，充气条件，速度，应力等。在获得初步结果后，除理论工作和常规检验外，一般都需要进一步进行模型或现场试验，这是因为试验室试验通常有加速性质，小试件的表面状态与大设备的大表面又有差别，玻璃瓶中的试验环境也不可能完全模拟生产环境，在生产中不同部位的浓度、温度、氧含量等都可能有变化，随着时间、开车停车等变化也会有波动。所以试验室结果还不可靠，应在生产流程中进行挂片试验，对于小型、易更换的零部件，可用试验室筛选的较佳材料制成实物，在生产中进行实用试验。对大型设备选材，可选较佳材料制成中、小型模型，模拟运转条件，获得确定结果后，再制成生产设备运转，这样可避免意外浪费。

对大气、海水、土壤这样的大环境，除在试验室中进行盐雾试验等加速试验外，一般均直接进行现场暴露试验。在一个国家中只须选定几个代表性的试验点。大气暴露试验可选亚热带、热带海洋大气，温带海洋大气，效区大气，城市和工业大气。可按污染程度不同设几个点，同一金属在不同大气中腐蚀率可相差几倍，大气中影响腐蚀的因素有湿度，尘埃和酸性气体（SO_2, H_2S, NO_x 等）。紫外线辐照对涂层和塑料的破坏作用很大，有些暴露站的试片架随着太阳转动，使试片充分受阳光照射。海水暴露试验按海水浸没程度可分为：全浸入试验（平静海水），低潮位，高潮位，飞溅带等。土壤暴露试验是将试件埋入土壤内。影响土壤的耐蚀性因素有：土壤电阻，含水量，疏松度（空气流通度），酸度，盐分，杂散电流和微生物。多数因素都影响土壤电阻，一般用电阻作为评定土壤腐蚀性的指标。孔蚀是土壤腐蚀的主要表现，电阻率越小，孔蚀程度越大。对于钢铁，土壤电阻率大于 2000Ω·cm 时，可有较长使用寿命。

自然环境中的暴露试验周期都很长，如在大气和海洋中观察试件的失重和外观变化，试验周期可达 20～30 年以上，积累试验数据是一项重要工作。

6.3. 腐蚀率的测定

腐蚀率是评定金属耐均匀腐蚀性能的重要指标。文献[9]中载有各类合金在众多的环境中的腐蚀率[9]，由于环境的变化组合不可胜数，选材者还经常需要进行试验，来测定在特定环境中一些合金的腐蚀率。常用的测定腐蚀率的方法有失重法和线性极化法，也可用电阻法和塔菲尔线外推法等。

6.3.1. 失 重 法

这是经典的方法，简便易行，结果可靠。试验室试验用的试件尺寸约为 50×25×2～3mm，工厂挂片试件尺寸较大。试件表面须先经砂纸打磨去锈，用丙酮等溶

剂去油污，蒸馏水冲洗干净，50℃下干燥，存放备用。试前称重精确至0.1mg，测量面积。试件用塑料绳悬挂在试验瓶内，每次试验用2～3个试件，根据需要选定条件，设计装置，如静止，溶液搅动，试件旋转，通入气体等。高温溶液试验要装冷凝器，试验期间要保持固定液面，并经常更换新溶液。试验周期根据需要拟定，一般为48～200h。腐蚀率高时间可短些，反之则长些。也可每次试验几个周期，每周期48h，每周期都用新溶液。也可在一次较长期试验中，分别于24，48，96，240h取出试件，计算腐蚀率，以便了解腐蚀率的变化。

腐蚀率的计算如下：

$$\text{腐蚀率}=\frac{\text{试前试件重量}-\text{试后试件重量}}{\text{试件表面积}\times\text{时间}},\ \text{g/}(\text{m}^2\cdot\text{h}) \tag{36}$$

按式（34）可换算为mm/a。

一般腐蚀率小于1mm/a的材料可认为适用。

6.3.2. 线性极化法

测极化曲线时发现距腐蚀电位±10mV以内，外加电流密度和电极电位成直线关系。Stern和Geary推导出腐蚀电流和这一直线段斜率的公式[15]如下：

$$i_{corr}=\frac{\Delta i_A}{\Delta E}\cdot\frac{1}{2.3}\cdot\frac{\beta_c\beta_a}{\beta_c+\beta_a} \tag{37}$$

式中 ΔE——电极电位差，V；

Δi_A——外加电流，A；

β_a，β_c——塔菲尔常数，V。

$\frac{\Delta E}{\Delta i_A}$为直线段的斜率倒数，单位为欧姆，也称为极化电阻。测极化曲线可知极化电阻值，如果塔菲尔常数已知，可按式（37）计算出腐蚀电流i_{corr}。由于i_{corr}随$\frac{\Delta E}{\Delta i_A}$变化，$\beta$值的影响不大，对于未确定的$\beta$值的体系，可假定$\beta_c$和$\beta_a$的平均值均为0.12V，式（37）就可简化如下：

$$i_{corr}=\frac{0.026}{R} \tag{38}$$

式中，R为极化电阻$\left(=\frac{\Delta E}{\Delta i_A}\right)$。现在市售电化学测试仪可以由测极化电阻直接读出腐蚀率。按式（38）算出的腐蚀率与实际值的误差不超过3倍。这在一般实用上已可以了，虽然不够精确，但线性极化法具有许多优点：快速；能用来监测生产流程的腐蚀情况，特别是地下结构和大型设备内部等；能测很低的腐蚀率；这对核能、医药和食品工业等很重要，是用常规失重法或化学分析法都难以办到的。

6.4. 孔　蚀

测孔蚀的试件比失重试件大得多，约在几十平方厘米以上。测孔蚀的指标有：最大孔深，单位面积孔数，平均孔深等。第一项最重要，因为发生穿孔常常是由一个最深孔引起。由于有些蚀孔发展到一定深度后不再发展，所以测孔蚀的结果不及腐蚀率明确，最好的办法是不选用有孔蚀倾向的材料。

6.5. 晶间腐蚀

一般腐蚀试验都可用来检查晶间腐蚀。可用拉伸或弯曲试验鉴定晶间腐蚀引起的机械强度的损失，也可用金相显微镜观察晶间的变化（图16）。以下介绍几种不锈钢的常规晶间腐蚀试验法。

6.5.1. 休氏试验

试件在沸腾的65%HNO_3中试验5周期，每周期48h。高腐蚀率表明对晶间腐蚀敏感。合格的腐蚀率：例如淬火-退火18/8钢应小于0.45mm/a，低碳18/8钢（670℃加热1h后）应小于0.60mm/a。如果腐蚀率在后几个周期迅速上升，说明材料不宜应用。

还有些方法用马来酸、乳酸、硫酸铜-硫酸和硫酸铁-硫酸等作为试验介质。通过休氏试验的材料并不能保证在其它介质中就一定不发生晶间腐蚀。

6.5.2. Streicher试验

休氏试验费时间又不经济，M. L. Streicher发展了一种快速筛选法。以不锈钢试件为阳极，悬挂于作为阴极的不锈钢烧杯中。杯中电解液为10%草酸，阳极试件在外加电流密度1A/cm²下电解浸蚀1.5min，然后取出用250～500倍放大镜观察表面。“台阶”结构表明热处理合适，“沟槽”结构表明材料对晶间腐蚀敏感（图16）。

6.6. 应力腐蚀

试验要点是试件在环境中同时承受拉应力。评定标准为：应力腐蚀的敏感性——经过较长试验周期试件是否出现裂纹；敏感程度——出现裂纹的时间（一批试件中第一个裂纹的时间或一半试件出现裂纹的时间），或一定时间内破裂的百分数，以及产生破裂的最低应力值。

6.6.1. 固定载荷法

使用一般拉力试件，有效面积暴露在试验环境中，两端加载，截面很小的试件（如金属丝）可用砝码加载。本法优点是起始应力已知，可求出最低破裂应力，但裂缝产生后，随裂缝扩展应力逐渐增大，准确的应力以后就难以测出。与固定应变法比较，它会过早全面断裂。它和固定应变法一样，难于区分潜伏期、扩展期和快断期

(最后的机械断裂)各占有的时期,所以也难精确算出破裂速度。

有些材料(如钛合金)用平光拉力试件试验,很难产生裂缝。宜用预制裂缝或切口试件,这样就容易破裂,结果重现性较好,还可避免过长的潜伏期,也可精确测出扩展期速度及应力水平(以应力强度因子 K 表示),及相互的关系。

6.6.2. 固定应变法

一般用薄板试件通过加工变形产生残余应力,暴露在环境中。试件形式有U形,杯形,环形,弯梁等。U形和弯梁试件外侧(凸面顶点)存在最大纵向拉应力,应力沿试件厚度逐渐下降,至内侧(凹面)则承受压应力,裂缝一般发生在外侧顶部。弯梁试件应力通常在弹性范围以内,可由公式算出,但不精确。U形试件最大应力常超过屈服强度,由于生产设备中的残余应力常超过屈服强度,所以适合工程选材试验,也是平滑试件中试验条件最苛刻的一种,但应力值不能测出。

固定应变试件的缺点是,因不能准确测出应力值,平行试件的应力不能一致或重现,当裂缝产生后还会引起应力松弛(下降),使裂缝发展放慢或停止,因此可能观察不到完全断裂。试件还须经常取出观察,以确定裂缝最初出现的时间。

6.6.3. 慢应变率法

暴露在溶液中的拉力试件用慢应变速度(10^{-4}~$10^{-8}s^{-1}$)拉伸,直到拉断。观察断口,应力腐蚀破裂试件为脆断形态,断口不出现韧断特征的韧窝,呈准解理图形,裂缝通常有支缝,试件无明显缩颈,韧性显著下降。通常和在油或水中的试件对比,如断面收缩率和延伸率都比对比试件小得多,断裂应力较低,断裂时间较短,都说明应力腐蚀严重。本法的优点是快速,因为固定载荷和固定应变试件有时需要很长时间才破裂,如试验时间不够,可能得不出肯定结果。本法试件在不断拉伸中在几天之内均会断裂。本法用来比较材料(结构和成分等)、环境和其它因素的影响,可取得良好结果。本法的缺点:由于是加速试验,比实际应用条件更为苛刻,因此在本法中表明不产生应力腐蚀的结果是肯定的,但是产生应力腐蚀的合金在实际环境中却不一定都产生破裂,有些例子仍可有合理的使用寿命。这时需要经验和其它数据作出判断,这也可说是本法的一个限制。

参考文献

[1] Stachle, R. W., *Corrosion*, **34**(4), I ~ II (1978).

[2] *Materials Performance*, **13**(4), 15~17(1974).

[3] "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties", Cir. 500, National Bureau of Standards, US, 1952.

[4] Latimer, W. M., "The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions", Preatice Hall, New York, 1952.

[5] Pourbaix, M., "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, London 1966.

[6] Zuo Jingyi (左景伊), Pourbaix, M., Xu Chunchun, Liu Youping, *Corrosion Science*, **29**(5), 557~566(1989).

[7] Kubaschewaki, O., Hopkins, B. E., "Oxidation of Metals and Alloys", p. 277, 1962.

[8] 左景伊,《应力腐蚀破裂》,125~129页,西安交通大学出版社,西安,1985年。

[9] 左景伊,《腐蚀数据手册》,化学工业出版社,北京,1982年。

[10] Hamner, N. E., "Corrosion Data Survey, Metals Section", 5th ed., 1974.

[11] Hamner, N. E., "Corrosion Data Survey, Non-Metals Section", 1975.

[12] Mellan, I., "Corrosion Resistant Materials Handbook", 3nd ed., 1976.

[13] 中国腐蚀与防护学会,《金属腐蚀手册》,上海科学出版社,上海 1989年。

[14] Edelexnu, C., *Metallurgia*, **50**, 113(1954).

[15] Stern, M., Geary, A. L., *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 638 (1958).

fuhe cailiao 1. xianwei zengqiang fuhe cailiao

复合材料　1. 纤维增强复合材料　Composite Materials　1. Fiber Reinforced

张风翻　北京航空材料研究所
赵渠森　北京航空工艺研究所
倪荣根　北京航空材料研究所
袁正华　北京航空材料研究所
于　坤　北京航空材料研究所
戴永跃　北京航空材料研究所
陈绍杰　沈阳飞机公司 601 所
郭多祉　北京航空材料研究所

1.　增强的概念…… 220
2.　增强用纤维…… 221
2.1.　玻璃纤维…… 221
2.2.　碳纤维…… 223
2.3.　芳香族聚酰胺纤维…… 224
2.4.　无机纤维…… 224
2.4.1.　硼纤维…… 224
2.4.2.　碳化硅纤维…… 225
2.4.3.　氧化铝纤维…… 225
2.5.　金属丝…… 225
3.　基体…… 226
3.1.　聚合物基体…… 226
3.1.1.　聚酯树脂…… 226
3.1.2.　环氧树脂…… 226
3.1.3.　酚醛树脂…… 227
3.1.4.　热塑性树脂…… 227
3.1.5.　高温树脂…… 228
3.2.　金属基体…… 228
3.2.1.　铝和镁…… 229
3.2.2.　钛…… 230
3.2.3.　高温合金…… 230
3.3.　陶瓷基体…… 230
3.4.　玻璃基体…… 230
3.5.　水泥基体…… 231
3.6.　碳基体…… 231
4.　预浸料…… 232
4.1.　预浸料的类型…… 232
4.2.　预浸料的制备方法…… 233
4.3.　预浸料的质量控制…… 234
5.　成型工艺…… 235
5.1.　热压罐成型…… 235
5.2.　模压成型…… 235
5.3.　缠绕成型…… 236
5.4.　拉挤成型…… 237
5.5.　袋模法成型…… 237
5.6.　压注成型…… 238
5.7.　热膨胀模成型…… 238
6.　性能…… 239
6.1.　力学性能…… 239
6.1.1.　各向异性…… 239
6.1.2.　比强度与比模量…… 239
6.1.3.　疲劳特性…… 239
6.1.4.　层间强度…… 239
6.1.5.　力学性能对温度的依赖性…… 239
6.2.　物理性能…… 240
6.2.1.　摩擦特性…… 240
6.2.2.　抗烧蚀性能和防热性能…… 240
6.2.3.　吸波特性…… 240
6.2.4.　低温负磁阻特性…… 240
6.2.5.　导电特性…… 240

6.2.6. 电热性能…… 241
7. **复合材料结构设计**…… 241
7.1. 结构设计特点与一般设计原则…… 241
7.2. 结构设计方法…… 241
8. **复合材料的质量控制**…… 242
8.1. 质量控制的主要环节…… 242
8.1.1. 原材料的控制…… 242
8.1.2. 工艺过程的质量控制…… 242
8.1.3. 零部件质量的控制…… 242
8.2. 复合材料的内部缺陷…… 242
8.3. 复合材料的无损检验…… 242
8.3.1. 超声法…… 242
8.3.2. 软X射线法 …… 242
8.3.3. 敲击法…… 242
8.3.4. 声发射法…… 242
8.3.5. 激光全息干涉检测法…… 242
9. **应用**…… 243
9.1. 在航空工业的应用…… 243
9.2. 宇航方面的应用…… 243
9.3. 工业机械方面的应用…… 243
9.4. 车辆船艇、交通运输方面的应用 …… 244
9.5. 建筑、结构材料方面的应用 …… 244
9.6. 体育器材方面的应用…… 244
参考文献…… 244

复合材料是由两种或多种性质不同的材料组成的、通常是由基体（如树脂、金属/金属间化合物、陶瓷）和增强体（连续纤维、颗粒、晶须）复合而成的。一般来说复合材料应满足以下条件：① 必须是由两种或两种以上化学、物理性质不同的材料组成。材料之间有明显的界面。② 是用人工方法制造的，各组分的形状、比例和分布均能人为地控制。③ 复合材料的性能优于各组分单独存在时的性能，即具有协同增强的特点。

复合材料具有很多明显的特点：比强度、比模量高，可以减轻结构重量、提高工作效率、节省能耗；各向异性，赋予复合材料可设计性，可以人为地满足特定方向的载荷要求；高的疲劳强度和抗断裂能力，纤维增强复合材料裂纹扩展速度慢、结构破坏前易于被发现；合理的结构组成、可以得到多种功能、如吸波性、电磁性、抗摩擦、磨耗性能、耐温性等。其不足之处在于材料成本较高，层间剪切强度较低，质量控制比较复杂。

复合材料历史悠久，可以追溯到2000年前用麦秆和泥土制成的砖瓦和土坯。作为工程应用还是本世纪30年代开始的，人们用粘胶纤维增强橡胶制成帘子线轮胎。现代复合材料的第一代是玻璃纤维增强塑料（玻璃钢），已广为使用。第二代是碳纤维增强树脂基复合材料，已用于航空、航天和运动器械。第三代复合材料除采用高性能碳纤维、硼纤维外，还发展了比强度比模量更高的有机纤维复合材料。近年来，金属基复合材料取得了很大进展，已逐步进入实用阶段。

先进复合材料的发展，推动着国民经济各个领域结构材料的迅速进步，并被认为对现在和未来军事系统的设计和制造具有重要的战略意义。发展趋势主要在以下方面。

（1）提高复合材料的抗损伤性能。着重开发韧性树脂和高应变纤维，包括新型热塑性树脂在内，以改善复合材料的损伤容限。革新材料形式，如采用多织织物，编织结构也是改善复合材料抗损伤性和持久性的途径。

（2）研究低成本的制造技术和设计概念。减少手工操作，提高制造过程的自动化以降低制造成本，扩大复合材料的应用范围。

（3）提高复合材料的耐温等级。研究用于400℃的树脂基复合材料；425～1300℃工作的金属基复合材料进而发展到可耐1600℃的陶瓷基复合材料。

（4）复合材料界面研究，以便制得具有最佳综合性能的复合材料。

1. 增强的概念

增强是复合材料中引入的概念。

复合材料是以分离相而存在的两种或多种材料组成的多相材料。从广义来说，复合材料无所不在，但从工程角度来说，复合材料是指起增强作用的材料（增强体）和起粘结作用的材料（基体）相结合而产生既具有组分材料固有优点，又具有组分材料所不具备的新优点的新型材料。

基体一般分为金属和非金属两大类。金属基体包括金属及合金，非金属基体包括有机树脂、橡胶、玻璃、石墨、陶瓷和水泥等。

增强体按材质可分为金属和非金属两大类，按形态可分为颗粒、纤维、片状和体状四类。增强体的强度和刚度一般比基体高很多，复合材料的强度和刚度主要来源于增强体，因而，在结构复合材料中一般采用强度大、模量高、重量轻的连续纤维增强体，如玻璃纤维、碳纤维、硼纤维、碳化硅纤维、高硅氧纤维、芳香族聚酰胺纤维（即Kevlar纤维）和聚乙烯纤维等作为增强体。

复合材料中的基体和增强体之间应有良好的粘结力和相容性。基体和增强体之间的粘结面称为“界面”，通过界面在复合材料中产生力的传递、裂缝的阻断、能量的吸收和散射等效应。因而，增强体的增强作用是通过

界面来实现的，复合材料独有的、为单一组分材料所不具备的某些优异性能（如疲劳和断裂性能）也是因为有界面。从这个角度可以说，没有界面就没有复合材料。所以，为使增强体与基体有良好的粘结，一般需用物理或化学方法对增强体进行表面处理，或在基体中加入增加这种粘结力的组分。

2. 增强用纤维

增强用纤维是指在复合材料中作增强体用的各种纤维材料及其制品。

表1　增强用纤维性能

纤　维	强度 GPa	模量 GPa	断裂伸长率,%	相对密度
E玻璃纤维	3.5	69	3.5	2.55
S玻璃纤维	4.5	82.7	4.5	2.49
钨基碳化硅纤维	3.1	418	0.8	3.3
碳基碳化硅纤维	3.9	418	0.9	3.1
硼纤维	3.4	397	0.9	2.6
聚丙烯腈基碳纤维				
低模量（AS、T300、XA等）	3.0～3.3	220～240	1.3～1.4	1.75
高模量（HMS）	2.3～2.6	330～350	0.7	1.91
联合碳公司碳纤维				
T-300A	3.6	230	1.5	
T-700	4.5	230	1.8	
T-800	5.3	267	2.0	
T-40	4.2	294		
Hercules碳纤维				
AS4	3.6	233	1.5	
AS6	4.1	246	1.65	
IM6	4.2	288	1.6	
沥青碳纤维				
P-55S	2.1	380	0.5	2.02
P-75S	2.1	500	0.4	
P-100S	2.2	685	0.3	
P-120S	2.7	822	0.3	
碳化硅纤维	2.7	200	1.3	2.8
氧化硅纤维	1.7	340～375	0.4	3.7
氮化硅纤维	2.1	310	0.8	2.1
Kevlar49纤维	3.6	124	2.5	1.44

增强用纤维可分为有机纤维（如：芳香族聚酰胺纤维和聚乙烯纤维）和无机纤维（如：玻璃纤维、氧化硅纤维、碳纤维、硼纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维和氮化硼纤维等）两大类。作为结构复合材料用的增强纤维一般具有强度大，模量高和相对密度小等特点。表1所列是一些典型的增强用纤维的主要性能。

增强用纤维可有以下几种形式。

（1）连续单丝　一般采用这种形式的都是直径较粗的纤维，如：硼纤维，钨基碳化硅纤维和碳基碳化硅纤维等。

（2）连续无捻纱　将一组许多股基本平行的纤维原丝，集成一束，连续绕在圆柱形的纱筒上，就成了连续无捻纱。大部份增强纤维可采用这种形式，如：玻璃纤维、碳纤维、Kevlar纤维。连续无捻纱可直接用于制造单向预浸料，以供成型层合复合材料使用或通过缠绕工艺制造制件，也可用来制成短切纤维和各种织物。

（3）短切纤维　将连续无捻纱切成长度一般为3～25mm的短纤维，主要用于增强热塑性塑料以及模塑料（片状或块状）。

（4）磨碎纤维　连续纤维或短切纤维经粉碎后，成为长度为0.4～6mm的碎纤维，主要用于增强热塑性塑料。

（5）布　由经纱和纬纱编织而成的织物，一般为平面结构。按织纹可分为下述三种。

a. 平纹布　经纱和纬纱互相交替通过编织而成。由于这种布的纱弯曲较大，所以强度较低，此外，这种布的铺敷性也较差，适于成型形状简单的产品。

b. 斜纹布　一根或多根经纱从二根或二根以上纬纱中上下有规律地通过编织而成，布面呈现纹纹。这种布的强度和铺敷性都比平纹布好。

c. 缎纹布　经纱只在一根纬纱下通过，然后压在3、5或7根纬纱上编织而成，布面上几乎只见经纱。其强度和铺敷性都优于前两种布。

（6）三维织物　纱线在三维空间进行编织而成的织物。一般织物都为平面结构，因而在成型后的制件中，层与层之间没有纱线连接，所以层间结合力差，而三维织物可以避免这个缺点，使产品质量大大提高。但这种织物造价昂贵，目前仅限于军工应用，如制造飞机雷达罩和火箭鼻锥等。

（7）毡　用短切纤维或连续纤维以随机均匀方式铺成的毡状薄毡片，可用树脂把纤维粘结成薄毡，也可用机械方法制成针刺毡片。通过手糊、模压、真空袋、热压罐等工艺可把增强毡制成各种产品，应用于建筑、汽车等工业领域。

2.1. 玻璃纤维

玻璃纤维是由熔融玻璃快速抽拉而成的纤维，其主要成分为二氧化硅及金属氧化物。增强用的玻璃纤维直径一般为10μm左右。

增强用的玻璃纤维按含碱量及其性能一般可分为下列五类。

(1) 有碱玻璃纤维 含碱量约为14%，相对密度为2.5，生产成本低，其织物适用于作乳胶、橡胶、塑料等涂敷制品的基布，作耐化学腐蚀和隔热等材料。这种玻璃纤维含碱量高，对潮气侵蚀极为敏感，因而很少在结构复合材料中应用。

(2) 低碱玻璃纤维 又称“E玻璃纤维”，含碱量约为0.5～3%，其标准性能如下：

相对密度	2.54
新生拉伸强度，GPa	3.4
弹性模量，GPa	72

是目前生产量最大的玻璃纤维，能适应多种生产工艺，其制品广泛用作电绝缘材料、装饰材料和一般结构复合材料。

(3) 高强度玻璃纤维 又称“S玻璃纤维”，是无碱玻璃纤维的一种，含碱量小于0.5%，其标准性能如下：

相对密度	2.49
新生拉伸强度，GPa	4.6
弹性模量，GPa	85

它具有较高的比强度，高温下良好的保留强度及高的疲劳极限，广泛应用于火箭发动机壳体和飞机的某些结构部件。

(4) 高模量玻璃纤维 是无碱玻璃纤维的一种，在组份中含有氧化铍，其标准性能如下：

相对密度	2.89
新生拉伸强度，GPa	3.4
弹性模量，GPa	109

这种纤维因密度较大并受生产工艺限制，加以人们希望发展高强度、高模量玻璃纤维的要求，所以，目前尚未大量生产和应用于复合材料制品。

(5) 高强度、高模量玻璃纤维 是无碱玻璃纤维的一种，其标准性能如下：

相对密度	2.5
新生拉伸强度，GPa	5.5
弹性模量，GPa	104

是60年代发展的一种新型玻璃纤维，可用作结构复合材料的增强纤维。

用玻璃纤维及其制品制造复合材料前，必须将在制造玻璃纤维过程中涂敷在纤维表面，对纤维和树脂之间粘结有害的浸润剂除去。表2列出了几种除去浸润剂的方法，目前工业上常用连续热清洗法。

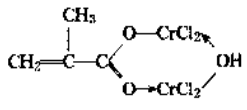
由于玻璃纤维与有机树脂的分子结构和表面性态都极不相同，所以这两种材料一般不能紧密地结合在一起。为了改善玻璃纤维与树脂间的粘结性，提高复合材料性能，一般需在制造复合材料前用偶联剂对玻璃纤维或其制品进行表面处理。偶联剂是一类具有两性结构的物质，它的一部分基团可与无机物表面的化学基团反应，形成强固的化学键；另一部分亲有机物的基团，可与有机物分子反应或进行物理缠绕，从而把两种性质不相同的材料牢固地结合起来。目前，工业上使用的偶联剂按化学结构可分为硅烷类、钛酸酯类、锆类和有机铬络合物等四大类。

表2 玻璃布去除浸润剂的处理方法

处理方法		处理条件	处理后布的外观	残留浸润剂量%	强度保持率，%
热风处理		用热风使主要挥发份除去，处理温度300℃	茶褐色	0.5	80～120
热清洗	分批法	将玻璃布卷放在加热炉中处理，第一阶段：230℃下10～20h；第二阶段：350℃下60h以上	白色	<0.1	40～60
	连续法	使玻璃布连续通过加热炉，处理温度500～600℃，通过速度3～6m/min	白色	<0.1	30～50
水洗法		在热洗涤剂水溶液中洗涤	白色	<0.1	60～80

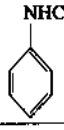
硅烷类偶联剂是应用最广泛的一种偶联剂，适用于处理玻璃纤维。它的通用分子式可表示为$RSiX_3$，其中，X为能够水解的烷氧基（如甲氧基、乙氧基等）或氯，作偶联剂时，X基首先水解成硅醇，然后与纤维表面的羟基反应形成化学键；R是与聚合物分子有亲和力或反应能力的活性官能团，如氨基、巯基、乙烯基、环氧基、氰基、甲基丙烯酰氧基等，这些基团对聚合物的反应有选择性，例如氨基可与环氧树脂、酚醛树脂、尼龙、乙烯基聚合物或一些热固性弹性体反应，乙烯基及甲丙烯酰氧基可与聚酯、过氧化物引发的聚乙烯反应。表3所列为常用硅烷类偶联剂。

另一类较多用于处理玻璃纤维的偶联剂是有机铬络合物，如甲基丙烯酸氯化铬的络合物，也称沃兰，分子结构式为



适用于环氧树脂、聚酯、酚醛树脂等。它一端含有活泼的不饱和基团，可与树脂反应；另一端依靠配价的铬原子与玻璃表面硅氧键结合。这种偶联剂的发展历史较长，合成及应用技术比较成熟，而且成本低，但其品种单调，适用范围和偶联效果不及硅烷类偶联剂。

表 3　常用硅烷类偶联剂

序号	牌　号	化学名称	分子结构式	适用范围
1	A-150	乙烯基三氯硅烷	$H_2C{=}CHSiCl_3$	聚酯，环氧树脂，丙烯酸树脂
2	A-151（加兰）	乙烯基三乙氧基硅烷	$H_2C{=}CHSi(OCH_2CH_3)_3$	聚酯，聚酰亚胺，聚乙烯，聚丙烯，聚氯乙烯，丙烯酸树脂
3	A-172	乙烯基三(β-甲氧乙氧基)硅烷	$H_2C{=}CHSi(OCH_2CH_2{-}OCH_3)_3$	聚酯，环氧树脂，聚丙烯
4	A-174	γ-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷	$CH_2{=}C(CH_3)C(=O)O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	聚酯，环氧树脂，聚乙烯，聚丙烯，聚苯乙烯，聚氯乙烯，ABS 树脂
5	B-201	γ-二乙烯三氨基丙基三乙氧基硅烷	$H_2NC_2H_2NHC_2H_2NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	环氧树脂，酚醛
6	KH-550（A-1100）	γ-氨基丙基三乙氧基硅烷	$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	环氧树脂，酚醛树脂，三聚氰胺，聚氯乙烯，聚乙烯，聚丙烯，聚酰胺，聚碳酸酯
7	KH-560（A-187）	γ-缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷	$CH_2(O)CHCH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	聚酯，环氧树脂，酚醛树脂，聚乙烯，聚苯乙烯，聚丙烯，聚酰胺，聚碳酸酯，ABS 树脂
8	献-22	二乙基氨基甲基三乙氧基硅烷	$(C_2H_5)_2NCH_2Si(OC_2H_5)_3$	环氧树脂
9	献-42	苯胺甲基三乙氧基硅烷		环氧树脂，酚醛树脂，硅橡胶
10	JH-702 GC-2	双(β-羟乙基)-γ-氨基丙基三乙氧基硅烷	$(HOC_2H_4)_2N(CH_2)_3Si{-}(OC_2H_5)_3$	环氧树脂，聚氯乙烯，尼龙，聚碳酸酯，聚丙烯，聚苯乙烯，聚砜，聚丙烯腈

2.2. 碳纤维

碳纤维是指具有层状结构、含碳量高于90%的纤维状物质。增强用碳纤维按制备工艺和性能可分为高强度(HT)碳纤维和高模量(HM)碳纤维，有时也把高模量碳纤维称为石墨纤维。在美国则把碳纤维统称为石墨纤维。典型碳纤维的性能参见"增强用纤维"一节中的表 1。

碳纤维早在 100 多年前，就由爱迪生首次制成，用作灯泡的灯丝。但作增强用的碳纤维是在本世纪 60 年代才进入工业生产的。工业上制造碳纤维的原料主要是人造丝、聚丙烯腈 (PAN) 纤维和沥青纤维 3 大类。人造丝是最早使用制造碳纤维的原料，但因这种碳纤维收率低、性能差，不适于作增强用的纤维。由沥青制成的碳纤维价格便宜、模量高，适于制作烧蚀材料和摩擦材料，但因其强度不高，断裂伸长率低，不适于作结构复合材料用的增强纤维。以聚丙烯腈为原料的低模量、高强度、高断裂伸长的碳纤维已被广泛用作结构复合材料的增强纤维。

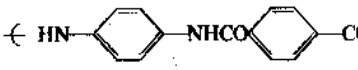
碳纤维的理论杨氏弹性模量为 1060GPa，理论拉伸强度为 106GPa。目前，碳纤维的模量已达理论值的 80% 左右，而强度只达理论值的 5～6%，因此，今后碳纤维的研究、开发工作应重点放在如何提高碳纤维的强度上。此外，为了使碳纤维能得到更广泛的应用，必须使其价格再降低。

碳纤维虽然具有许多优良性能，如比强度和比模量高、热稳定性和化学稳定性好、热膨胀系数小、耐摩擦、自润滑等等，但它与树脂之间的粘接力比其它增强纤维（如玻璃纤维和硼纤维等）要低得多。因此，在将碳纤维制成复合材料前，必须对其进行表面处理，改变纤维表面性状，以提高碳纤维与树脂的粘接力。

碳纤维的表面处理有以下 4 种。(1) 氧化法。可分为气相氧化和液相氧化。气相氧化就是在一定温度下使碳纤维在氧气、臭氧或二氧化碳气体中处理。液相氧化分为硝酸煮沸、次亚氯酸钠以及电解 NaOH 3 种。一般说来，液相氧化比气相氧化方法好，而液相氧化法中以电解 NaOH 法为最好，适合工业化生产。(2) 气相沉积法。使 SiC、FeC 和 CH_4 等由载体（氮气或氩气）带入纤维已被加热的处理器，让 SiC、FeC 和碳沉积在纤维表面。(3) 溶液还原法。一般为两步法。第一步，纤维通过溶液并且干燥；第二步，通电加热纤维，使沉积在其表面

的物质热分解，生成能与碳纤维起反应的分解产物。处理溶液有三氯化铁、二茂铁和苯代聚对二氯荼等。(4)电聚合法。纤维先通过单体，然后通电加热，使单体在纤维上聚合，这样就在纤维上紧密地覆盖上一层含有能与基体树脂反应的基团或极性较强基团的聚合物。这四种方法中，后两种方法较佳，它既能使复合材料层间剪切强度提高；又对纤维的强度无损害，有时甚至还能使纤维强度有所提高。

2.3. 芳香族聚酰胺纤维

芳香族聚酰胺纤维，简称芳纶纤维，也称 Kevlar 纤维，它是由聚对苯二甲酰对苯二胺，  在液晶态进行纺丝而得到的分子取向度很高的纤维。目前国际上生产芳纶纤维较为成功的纺丝工艺只有美国杜邦公司的干喷湿纺法，其商品牌号为 Kevlar 29 和 Kevlar 49，一般在复合材料中作增强纤维用的是模量较高的 Kevlar 49。

芳纶纤维的强度可达 3.6GPa，模量可达 130GPa，而相对密度只有 1.44，其比强度超过碳纤维和硼纤维，比模量超过玻璃纤维。而且芳纶纤维的韧性也较好，常与碳纤维混杂使用，以提高复合材料的冲击强度。芳纶纤维可以制成各种连续细纱和粗纱，也可织成各种布或制成预浸树脂的单向带来使用。用芳纶纤维制成的复合材料或混杂复合材料在航空航天工业上主要用作次受力结构件，在运输机、民航机和直升机上用得较多。芳纶纤维的透波性好，可以代替玻璃纤维制作雷达罩。此外，芳纶纤维复合材料可以用来制作防弹背心及防弹甲板。最后，芳纶纤维复合材料在纺织机械、汽车工业和体育用品等方面也得到了越来越多的应用。

芳纶纤维分子中存在苯环结构，分子链类似于链条结构，具有很高的拉伸强度，但压缩强度和抗扭剪性能较差，在使用中应避免此弱点。此外，芳纶复合材料的加工性能差，要采用特殊的刀具和方法来进行机械加工。

2.4. 无机纤维

无机纤维是随复合材料、特别是金属基复合材料发展的需要从本世纪 60 年代初开始研制，70 年代获得较大的发展的。先后研制成功并具有工业生产价值的主要有硼、碳化硅、氧化铝等纤维。近年又试制出 Si_3N_4、Si-Ti-C-O、Si-N-O 等多种新型陶瓷纤维[1]。由于玻璃纤维不适合与金属复合，碳纤维易氧化且与多数金属能发生化学反应，与金属复合有一定困难。因此上述无机纤维便成为增强金属以及陶瓷的主选纤维。其中硼纤维和 CVD（化学气相淀积）碳化硅纤维具有很高的强度与模量。纺丝碳化硅纤维强度较好，但模量偏低。氧化铝纤维密度大，性能相对较低。碳化硅纤维与氧化铝纤维的特点是耐热性好，适宜于增强高温复合材料。这些纤维的制造方法主要有两种：化学气相沉积法，制造 100～200μm 的大直径单丝，如硼纤维；纺丝烧结法，制造纤维直径 20μm 以下的纤维束，如纺丝碳化硅纤维。表 4 列举了主要实用型无机纤维的规格、成分、典型性能与生产厂。目前这些纤维的产量很小，有些还处于试生产阶段，价格普遍昂贵。在生产规模及价格上尚无法与碳纤维相比。

2.4.1. 硼纤维

硼纤维采用化学气相沉积法制造，工艺原理是将炽热的细钨丝（或碳丝）通过三氯化硼与氢的混合气体，使其发生化学反应（$2BCl_3+3H_2 \longrightarrow 2B+6HCl$），析出的硼沉积于钨丝上而成[2,3]。一般为钨芯硼纤维。碳芯底丝目前在沉积工艺上尚存在一定技术问题，使用较少。

硼纤维的比强度和比模量都很高，但表面很容易起化学反应。为了稳定，表面需进行保护，通常涂一层碳

表 4 主要实用型无机纤维的典型性能①

类别	品种	规格	成分	拉伸强度 MPa	拉伸模量 GPa	相对密度
硼	B_4C 涂层钨芯硼纤维	φ140μm 单丝	B>99%	3200～3600	400	2.5
碳化硅	CVD 碳化硅纤维	φ100、140μm 单丝	β·SiC>99%	3000～3600	420	3.0 及 3.4②
	纺丝碳化硅纤维（NICALON）	φ12μm500 根纤维束	约62% SiC，28% SiO_2，10%C	2800～3000	200	2.55
	含钛纺丝碳化硅纤维（TYRANNO）	φ10μm500 根纤维束	Si-Ti-C-O	2800～3000	200	2.3～2.5
氧化铝	FP 氧化铝纤维	φ20μm210 根纤维束	～100%α-Al_2O_3	1380	379	3.9
	住友氧化铝纤维	φ17μm1000 根纤维束	85%γ-Al_2O_3，15%SiO_2	1500	200	3.2
	Saffil 氧化铝短纤维	φ3μm 短纤维	95%δ Al_2O_3，5%SiO_2			3.4

① 数据主要取自各生产厂产品说明，代表当前工业生产水平。

② 分别为碳芯和钨芯纤维的相对密度。

化硅，这类硼纤维在美国的商品名称为 Borsic。碳化硅涂层的耐热性较好，并可提高纤维的拉伸强度。硼纤维直径主要有 100、140 和 200μm 三种规格，直径愈粗、柔性愈差、延伸率也低。不同类型硼纤维的性能见表 5。

硼纤维 60 年代已工业化生产、主要集中在美国。1979～1985 年总产量约 18t，基本上由 AVCO (TEXTRON) 公司供应，其中 90%用于树脂基复合材料，10%用于金属基复合材料。

硼纤维虽然性能优越、但因生产工艺较复杂、效率低、价格较贵，因而应用受到一定限制。目前仅限于航空、航天方面应用。

表 5　硼纤维的性能

纤维牌号	直径 μm	密度 g/cm³	拉伸强度 MPa	拉伸模量 GPa	断裂伸长率 %	纵向膨胀系数 10^{-6}/℃
B	33～140	2.4～2.6	2300～2800	365～440	1.0	4.5
B/W	200	2.57	3570	410	0.9	
B/C	100	2.58	3280	360		
B_4C-B/W	145	2.27	4000	370		
Borsic	100,146	2.58	3000	400		
B/W	200	2.4				
	100	2.22		358		
B/C	107	2.23		400		
	140	2.27				

2.4.2. 碳化硅纤维

碳化硅纤维是由 β-SiC 细晶组成的连续纤维。目前可供使用的碳化硅纤维有两种。

(1) 化学气相沉积 (CVD) 碳化硅纤维[2,4]　CVD 碳化硅纤维采用化学气相沉积工艺制造，方法与硼纤维相似 (参见 2.4.1. 硼纤维)，原料通常使用甲基三氯硅烷，其气体受炽热底丝加热而分解，在底丝上沉积成碳化硅。使用钨底丝 (直径约 12μm) 称钨芯碳化硅纤维，使用碳底丝 (直径约 33μm) 称碳芯碳化硅纤维。纤维直径有 100 及 140μm 两种。为了降低纤维表面因磨损而产生的缺口敏感性，并容易与金属复合，纤维表面一般涂有一层称为 SCS 的富碳层。纤维拉伸强度 3000～3600MPa，模量约 420GPa，钨芯与碳芯纤维的密度分别为 3.4 与 3.0g/cm³。其机械性能与硼纤维相当，但密度较大。由于 CVD 碳化硅纤维的原料便宜，用料较省，沉积速度较快，因而降低生产成本的潜力较大。在产量扩大以后，价格可望明显低于硼纤维。

(2) 纺丝碳化硅纤维[5]　由日本矢岛圣使于 1975 年研制成功。该纤维以二甲基二氯硅烷为原料，制成聚碳硅烷后进行纺丝，再经 1300℃热处理去掉挥发性物质烧结而成。纤维平均直径约 12μm，每束 500 根。仅含 SiC 约 62%，其余为 28%SiO_2 和 10%自由碳。拉伸强度 2800～3000MPa，模量 200GPa，密度 2.55g/cm³。商品名称称 NICALON。近年又发展了含钛的纺丝碳化硅纤维，商品名 TYRANNO，性能与不含钛的基本相同，但较易与金属复合。纺丝碳化硅纤维制造过程与碳纤维相似，生产效率较高，因而价格相对较低。

碳化硅纤维机械性能高，突出的优点是耐热和抗氧化能力强。除可以与树脂、铝复合外，尤其适合于增强钛、陶瓷等以制造高温复合材料。由于目前纤维价格仍较贵，应用范围主要集中于航天、航空领域。

碳化硅除连续纤维以外，目前使用作为增强体的还有碳化硅晶须与碳化硅颗粒，主要用于增强铝。近年来发展较快，可望在汽车发动机上有一定的应用。

2.4.3. 氧化铝纤维

氧化铝纤维目前有三个品种。

(1) α-Al_2O_3 纤维[6]　将氧化铝与纺丝添加剂混合制成料浆，进行纺丝，然后高温烧结而成。此纤维由美国 Du Pont 公司研制生产，商品名称为 FP 纤维。纤维直径 20μm，每束 210 根，含 α-Al_2O_3 99%以上。拉伸强度 1380MPa，模量 379GPa，密度 3.9g/cm³。

(2) γ-Al_2O_3 纤维[7]　采用含铝的有机聚合物为原料，经纺丝、烧结而成，制造过程类似碳纤维与纺丝碳化硅纤维。由日本住友化学公司研制生产。纤维直径 17μm，每束 1000 根。含 γ-Al_2O_3 85%，SiO_2 15%，拉伸强度 1500MPa，模量 200GPa，密度 3.2g/cm³。

(3) 氧化铝短纤维　由英国帝国化学公司 (ICI) 研制生产，为直径 3μm 的短纤维，含 δ-Al_2O_3 95%，SiO_2 5%。密度 3.4g/cm³。

氧化铝纤维不氧化，高温性能极好。不导电，与金属复合后无电腐蚀现象。除可以增强铝、镁外，更适合于增强陶瓷等高温材料，但氧化铝纤维密度偏大，性能不很高，目前应用较少。

2.5. 金属丝

由高强度、高模量金属与合金拉制成的金属丝 (直径一般为 100～250μm)，可以作为某些特定用途的增强体。使用过的金属丝大体上有三种。

(1) 不锈钢或高强度钢丝　在冷作硬化状态下强度可达 200～300MPa，模量一般约为 200GPa，密度约 7.85g/cm³。在 600℃以下与金属复合其强度下降不多，适合于增强铝。其体积含量一般在 20%左右。钢丝制造简便，价格便宜，但密度过大。随着高性能陶瓷纤维的不断发展，钢丝已不成为主要的增强纤维。

(2) 难熔金属丝[8]　用以增强高温合金。试验研究得最多的是钨丝，室温强度约 2700MPa，模量 400GPa，

1100℃时强度869MPa。为了提高钨丝的高温强度，相继研制了钨-钍、钨-铼合金丝，其1100℃强度可达1200～1470MPa。由于钨丝密度过大（19.1g/cm³），陆续研制了密度较小的钼、钽、铌合金丝。

(3) 铍丝　强度1300MPa，模量250GPa，由于密度很小（1.8g/cm³），因而比模量很高。然而铍丝价格昂贵，随着高性能陶瓷纤维的不断发展，铍丝增强已很少使用。

3. 基　体

一般说来，凡是能将增强材料包裹住并将它们牢固地粘结在一起的任何固体都可以作为复合材料的基体材料，像聚合物、金属、水泥、玻璃和陶瓷等等。但就纤维增强复合材料来说，主要是以聚合物和金属作为基体材料，其中又以聚合物基体的使用最为普遍和广泛。特别是热固性树脂由于其未固化时呈液体状态或者可使其变成液体状态而易于渗透和浸润增强材料，而后又可根据使用要求，将其固化成固体。加工工艺简单，是非常理想的基体材料。

在纤维增强的聚合物基体复合材料中，纤维是载荷的主要承受者，基体所起的结构作用较小。尽管如此，也不能忽视基体在保持结构完整性中所起的作用。如复合材料的层间剪切强度、断裂延伸率和缺口韧性等关键性能都是基体在起着主导作用。

复合材料的成型工艺性能和使用温度主要也是由基体材料所决定的。不同类型的基体材料，甚至同一种树脂的不同配方其工艺性能的差异往往很大。高温下使用的复合材料要求基体应具有很好的耐热性。而在低温下使用的复合材料，如作为液氧贮箱的复合材料则要求在−253℃下使用，从而要求基体材料在这样低的温度下仍有足够的延伸率。

实际生产的大部分聚合物复合材料部件都是以聚酯、环氧、酚醛和少数热塑性树脂作为基体材料的。此外，最近几年开发的耐高温树脂如聚酰亚胺也已越来越多地用作为高温下使用的复合材料的基体材料。

最常用的金属基体材料是铝、钛、镁合金和铁合金等，其中又以铝合金作为基体的复合材料比较成熟，用得比较多。

3.1. 聚合物基体

3.1.1. 聚酯树脂

聚酯树脂是由二元醇和二元酸缩聚反应而制成的产物。它是一种由能进一步产生化学反应的线型分子组成的低粘度无色液体，该化学反应受加入的另一种低分子液体-交联剂的影响。交联剂在受到由化学添加剂、加热、辐射或其它条件的作用下，在线型的聚酯分子链之间形成搭桥或交联。随着交联密度的不断增加，混合物的粘度逐渐增大，最后变成固体。在交联反应过程中放出大量的热并产生约8%的体积收缩。

聚酯树脂的性能与所用的酸和醇的品种、所用的饱和酸酐和不饱和酸酐的用量比、生成的聚酯具有能进一步发生交联的基团的性质以及聚酯树脂分子量等均有极大的关系。在缩聚反应中，增加不饱和酸酐的用量可使产物的耐热性提高、硬度增大和韧性降低；增加饱和酸酐的用量可以改善树脂在交联剂中的混溶性并提高缩聚产物的韧性。

在玻璃纤维聚酯树脂基体复合材料中，由于聚酯树脂的收缩率较大，而玻璃纤维一般可以认为是不收缩的，因而，在复合材料内部往往容易产生较大的内应力和微裂纹，造成尺寸的不精确、表面粗糙和形状不稳定。许多成型工艺的技巧都是着重于减小这种收缩率，以便提高聚酯树脂基复合材料产品的质量。在某些情况下，可在聚酯树脂胶液中加入一些粉状填料（如石英粉、白垩等），以降低复合材料的收缩率，同时亦可降低产品成本、提高其韧性和抗水性等。

由于聚酯树脂溶于交联剂后多数是低粘度的液体，因而便于手糊成型。聚酯树脂固化时无需加压，低压接触成型即可，因此，适用于大型构件，如船壳、汽车车身等的制造。聚酯树脂的品种繁多、价格低廉，可以满足不同用途的需要，但是，由于聚酯树脂的强度和模量比较低，收缩率较大、易变形，因此，很少将它用于制造受力较大、尺寸要求比较精确的结构部件。

3.1.2. 环氧树脂

环氧树脂基本上是由环氧氯丙烷和二酚基丙烷（双酚A）经缩聚反应而形成的一种具有中等分子量的、低粘度的线型高聚物二缩水甘油醚。这种树脂可以用许多种不同的胺、酸酐等固化剂进行交联固化。与聚酯树脂相比，环氧树脂具有优良的粘结性能，收缩率较小，受水和热的影响较小。由于固化剂的不同，有的可在室温下固化，有的可在高温下加压固化，产品质量便于控制。

环氧树脂能够与许多其它聚合物进行反应形成共聚物，也可以在环氧树脂的缩聚反应中采用各种不同的途径，得到使某些性能获得改善的多种改性环氧树脂。结果，在特殊应用中找到了优化某种性能的大量商用环氧树脂品种和环氧树脂配方，广泛用作为金属涂层、电绝缘材料、耐化学材料、结构材料和胶接材料等。

环氧树脂的性能与其分子链中的环氧基团数目密切相关。在二缩水甘油醚普通环氧树脂的分子链中只含有两个环氧基团。而用酚醛改性的酚醛多环氧树脂以及三聚氰酸环氧树脂的分子链中含有三个环氧基团。4,4-二氨基二苯甲烷四缩水甘油胺型环氧树脂的分子链中含有四个环氧基团。环氧树脂分子链中环氧基团数目增加，固化后的交联密度也随之增大，固化产物的强度、模量和耐热性均随之提高，而韧性却随之降低。

尽管环氧树脂具有优良的粘结性能，当用纤维增强环氧树脂时，还是有必要使用偶联剂，当该复合材料在使用中要接触水时尤为必要，目的在于保持复合材料的强度。如果用碳纤维增强环氧树脂，碳纤维也必须经过表面处理。

在应用中，聚酯树脂和环氧树脂配方中不但含有固化剂、催化剂一类通常使用的材料，而且，根据实际使用的条件，往往还加入各种各样的添加剂，诸如紫外光吸收剂、延长贮存期和防止过快凝胶的稳定剂、粘度调节剂、阻燃剂、脱模剂、改进成型表面光洁度的添加剂等。结果，形成一种微观上均质的、非常复杂的体系。

由于环氧树脂具有优良的粘结性能，具有较高的强度和模量，耐热性也较好，收缩率较小，固化反应中不会产生挥发性物质，可在低压下成型等一系列优点，而被广泛应用于制作各种纤维增强的复合材料产品和零件。目前，宇航工业中所用的碳纤维、玻璃纤维和芳纶纤维增强的复合材料中，绝大部分都是以环氧树脂作为基体材料的。此外，在汽车工业、船舶工业和运动器械等各个领域都大量采用以环氧树脂为基体的复合材料。

环氧树脂的主要缺点是耐热性不很高（其长期使用温度不超过150℃），韧性较差，力学性能受湿热环境条件的综合作用影响较大等。

3.1.3 酚醛树脂

酚醛树脂是以苯酚（或甲酚、二甲酚）与甲醛为原料，在酸性或碱性催化剂存在下缩聚而成的聚合物。随着苯酚与甲醛用量的配比和催化剂的不同而生成热固性酚醛和热塑性酚醛两大类。热固性酚醛是用苯酚与甲醛以小于1的摩尔比的用量、在碱性催化剂作用下反应而得到。它能溶于酒精和丙酮等溶剂中，在高温或在常温下长期贮存会变为不熔融也不溶解的坚硬固体物质。热塑性酚醛是用苯酚与甲醛以大于1的摩尔比的用量，在酸性催化剂作用下经缩聚反应而成。由于它是线型结构，所以是热塑性的，虽经长时间加热也不会硬化，而且仍可溶解在酒精、丙酮等溶剂中。使用时，必须加入固化剂才能使其进一步发生交联，变成不熔融和不溶解的坚硬固体。

除苯酚、甲醛用作为酚醛树脂的原料外，也常用甲酚、二甲酚或它们的混合物，并加入苯胺、聚乙烯醇缩丁醛等以改进酚醛树脂的物理、力学、电气和工艺性能，并降低成本。制成适合不同用途的各种牌号的酚醛树脂。

酚醛树脂具有耐热性高（能在150～200℃的温度范围内长期使用）、吸水性小、电绝缘性能好、耐腐蚀、尺寸精确和稳定、具有优异的耐烧蚀性能和阻燃性能以及价格低、原材料来源广等特点。

由于酚醛树脂在固化反应过程中，有挥发性物质产生。因此，成型时需要施加较大的固化压力，从而使酚醛树脂基复合材料在大型构件上的应用受到一定限制，由于其力学性能较差，其复合材料也不适用于制造重要的受力结构部件。不过，由于酚醛树脂优异的阻燃特性和可在较低压力下成型的低压酚醛树脂的出现，使酚醛树脂基复合材料及其夹层结构已越来越多地用作为飞机的内装饰材料。

3.1.4. 热塑性树脂

许多热塑性树脂都被用作为复合材料的基体材料。纤维增强热塑性树脂是近几年来发展最快的复合材料之一。这一类材料主要是改进树脂的基本性能以使其能满足更高的使用要求。

所用的热塑性树脂可能是结晶形的，也可能是非结晶形的。在结晶形热塑性树脂基复合材料中，结晶形态受增强体的影响很大，因为增强体往往起着成核催化剂的作用，使结晶速度加快。

不过，无论是结晶形还是无定形热塑性塑料都有一个温度范围。超过这个范围，树脂的蠕变增加以致不能继续使用。在这些热塑性树脂基复合材料中，增强体、特别是连续纤维增强体可增加其破坏载荷和提高抗蠕变性能。此外，增强体还能减小其成型过程中的收缩率。

用以制造复合材料的热塑性树脂基体包括尼龙、聚乙烯、聚苯乙烯、苯乙烯/丙烯腈共聚物、聚碳酸酯、聚砜、聚醚砜和聚醚醚酮等。用于增强热塑性树脂的增强体中，尽管碳纤维的用量正在增长，但是，目前使用量最大的还是玻璃纤维。

所有热塑性塑料受热时均可产生可逆熔化，因此，如注射、挤出等这一类高生产效率工艺常被用于制造热塑性树脂基复合材料零件。在注射或挤出成型中，被包裹在树脂中的短纤维（≤6.5mm）放入注射机或挤出机中，在一定的温度下，经过强力混合和高剪切流动渠道引起纤维破坏，在最终产品中，纤维长度已经非常短。因此，在短切纤维热塑性树脂基复合材料中，纤维的主要作用是提高其刚性而不是强度。对于在高温条件下使用的热塑性树脂复合材料来说，纤维所起的作用特别重要，因为在这种条件下纤维使蠕变降低并提高其尺寸稳定性。此外，纤维也能改善复合材料的燃烧特性和抗冲击性能。

热塑性树脂基复合材料与热固性树脂基复合材料相比有许多优点。首先是成型时不会发生化学反应，不会有挥发性物质产生，也不会有放热效应，因而，成型工艺容易控制；其次是其预浸料可在通常的温度、湿度条件下长期贮存而不会影响其性能；最后，裁剪下来的边角料可以废物利用和再生。

聚醚醚酮是近十年来发展起来的一种高性能热塑性树脂。它兼有热固性树脂的耐热性、化学稳定性和热塑性树脂的成型工艺性，是具有极大发展前途的新型复合材料树脂基体。

聚醚醚酮是采用4,4-二氟苯酮、对苯二酚和碳酸钠或碳酸钾为原料，以二苯砜为溶剂制得的线型芳香族高聚物。它具有很好的耐热性，其碳纤维复合材料可在150℃、甚至更高的温度下长期使用。此外，聚醚醚酮的化学稳定性极好，除浓硫酸外，几乎能耐任何化学药品，而且，即使在较高的温度下仍能保持良好的化学稳定性。

在工程塑料中，聚醚醚酮具有最好的耐热水性和耐蒸汽性。同时，具有优异的阻燃特性，不但极难燃烧，而且燃烧时发烟量极少。

由于聚醚醚酮的优异性能，在宇航工业中，它被认为是代替环氧树脂作为碳纤维复合材料基体的一种理想材料。实验表明，聚醚醚酮/碳纤维复合材料比环氧树脂/碳纤维复合材料具有更高的使用温度、更好的冲击韧性、更高的损伤容限和湿/热性能。因此，聚醚醚酮/碳纤维复合材料正在被研究用于制造飞机和其它空间飞行器的受力结构部件。

3.1.5. 高温树脂

根据实际使用条件，需要能经受得住200℃以上甚至400℃高温的树脂作为复合材料的基体。而普通的碳-氢键为主链的聚合物耐热性一般都比较低，含碳-氟键的聚合物（如聚四氟乙烯等）虽然具有很好的热稳定性，但由于它们的刚性很小，有冷流性以及它们与纤维的粘结力很差而不适于作为结构用复合材料的基体材料。有机硅聚合物亦存在类似的问题，而且硅在高温下具有解聚的趋势。在分子链中含有芳基杂环结构的热固性树脂一般都具有较高的使用温度，像酰亚胺、酰胺-酰亚胺等树脂均属这一类，而且，这一类树脂具有作为复合材料基体的良好性能。

聚酰亚胺树脂是由芳族二元胺与芳族多元酸或酸酐反应生成的线型杂环聚合物。这种反应过程通常都有挥发物析出，从而使得以其为基体的复合材料内部产生大量的孔隙，这将严重影响其力学性能。为了获得高质量的聚酰亚胺树脂基复合材料，新发展了一种就地聚合型的聚酰亚胺树脂。将制备聚酰亚胺用的所有单体溶解在低沸点的溶剂中，然后用于浸渍增强纤维。浸渍上单体溶液的纤维待溶剂挥发并经过在150～200℃的温度范围内加热后，再进行环化脱水反应生成低分子量的预聚体，最后，将预浸料铺迭后，这种预聚体在285～310℃的温度下进行固化，形成交联结构，在此固化过程中，不会再有挥发物产生。

聚酰亚胺是目前具有最好的热稳定性和热氧化稳定性的树脂，可以在250至310℃的温度下长期使用。

另一种非常有吸引力的高温热固性树脂是双马来酰亚胺树脂，其长期使用温度在200℃左右。

双马来酰亚胺一般是由马来酸酐和芳族二元胺进行反应生成双马来酰胺酸中间体，然后，该中间体在醋酸酐和醋酸钠存在下，在40～50℃温度下进行环化脱氢作用而制成的。很显然，通过改变二元胺的结构和分子量可以简单地得到多种不同的双马来酰亚胺树脂。

双马来酰亚胺树脂体系的最大特点是，它的固化工艺可以采用类似于177℃固化的环氧树脂体系所用的热压罐固化周期，通过自由基加成的机理进行固化反应，然后在约250℃的温度下进行后固化。这样可以充分利用目前工业部门中拥有的热压罐等生产设施。

聚酰亚胺和双马来酰亚胺树脂都具有很好的化学稳定性、耐热性和热氧化稳定性。而且，通过调整参加反应的单体以及它们之间的比例，可以使其力学性能、物理性能和工艺性能在很大范围内变化，可以满足不同的使用要求。它们的主要缺点是脆性较大，冲击强度低。另外，这两种树脂用于制备预浸料时，一般要用高沸点的极性溶剂，而这些溶剂往往有少量残留在预浸料中而不能完全排除干净，从而给制造无孔隙的复合材料在工艺上带来很大困难。就地聚合型聚酰亚胺树脂复合材料固化工艺仍然要求在高温（300℃左右）和比较高的压力（1.4MPa）下进行，它也没有完全解决成型工艺中的困难问题。

聚酰亚胺树脂基复合材料比环氧树脂基复合材料可提高使用温度100～150℃，而且具有比较好的湿/热性能。目前，有些高速飞机、导弹和发动机等在高温下使用的结构部件已经开始用碳纤维/聚酰亚胺或者碳纤维/双马来酰亚胺复合材料制造。

3.2. 金属基体

与树脂基体相比，金属基体能提高复合材料的横向机械性能与层间剪切强度。它具有工作温度高、硬度高、耐磨损、不吸湿、不放气、尺寸稳定、不老化等优点。与陶瓷基体相比，它的冲击韧性高，能在拉伸及复杂应力条件下工作，成型性好，易于进行切割、钻孔、焊接、铆接等冷热加工。此外，金属基体还具有导电、导热、延展性等一系列金属属性。在整个复合材料体系中，金属基复合材料占有独特的重要地位。

金属基复合材料因使用的基体与增强体不同，种类繁多，性能各异。目前已研究过的基体有铝、镁、钛、高温合金、铜、铅等及其合金，其中以铝基发展最快。使用的增强体有纤维（如硼、碳化硅、碳、氧化铝纤维、金属丝等）、片状（如金属、陶瓷、有机纤维片等），和颗粒（如碳化硅、氧化铝颗粒等），其中以硼、碳化硅、碳使用较多。复合工艺主要有热压扩散结合与液态渗透。由于复合在高温下进行，复合过程中基体与增强体材料的界面反应问题对复合材料的性能有决定性的影响。定向凝固共晶合金是金属基复合材料的一个独特分支，在共晶成分凝固过程中使增强体与基体两个析出相同时定向生长而达到增强效果，目前主要在高温合金方面进行研究。

金属基体经过增强以后，机械性能明显提高，主要用作结构材料（参见图1）。例如纯铝用50%（体积）的硼纤维单向增强后，拉伸强度可提高到1200～1500MPa，模量达200～220GPa，大约是硬铝合金相应性能的3倍，而密度还略有降低。此外，金属与合金经纤维增强后可以明显提高工作温度。如铝合金的工作温度可以从200℃提高到350～400℃，钛合金从400℃提高到600～700℃，高温合金从950℃提高到1100～1200℃。另外，还有一些金属经增强后具有新的物理性能，作为功能材料使用。

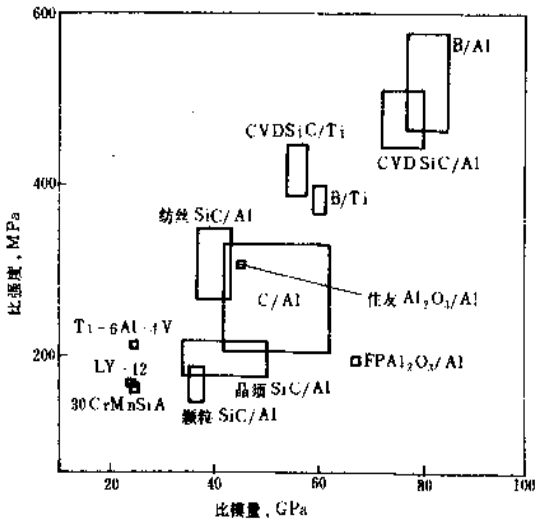


图1　主要金属基复合材料性能对比
（连续纤维增强者均为单向增强的纵向性能）

金属基复合材料的应用对象主要是航空、航天飞行器和涡轮喷气发动机以及汽车发动机某些受力耐热构件，对提高产品性能有很大潜力。工业发达国家均大力进行研究，并已获得了初步的应用。然而金属基复合材料由于原材料昂贵，加工工艺复杂，成本较高，在发展和应用上目前还落后于树脂基复合材料。

3.2.1. 铝和镁

由于铝及其合金在各个工业部门，特别是航空航天领域有广泛的应用，以及铝本身热加工温度较低，复合工艺较易实施，因此铝基复合材料是当前研究得最多、发展最快的金属基复合材料。

铝基复合材料的制造工艺有多种。常用的有热压扩散结合工艺。先将纤维按预定要求排列制成纤维-铝箔片（通常用滚筒缠绕法制备），再把这种预制片叠在一起，放入模具中进行热压（通常在真空下），热压温度一般在铝熔点以下。在高温和压力的作用下使铝箔发生塑性流变与扩散焊合，充满纤维间隙并固结成一整体。此工艺一般使用100～200μm大直径的粗纤维，如硼、CVD碳化硅纤维、金属丝等，也可以使用预制的复合丝。基体常用纯铝、LD2合金，以及LY12合金。适合于制造复合板材、型材、风扇及压气机叶片等。

对于成束的细纤维（如纺丝碳化硅、碳、氧化铝纤维等），通常使用液态渗透复合工艺。为了促使融熔铝液对纤维的浸润，纤维一般需要采取特殊的处理与措施，如碳纤维采用化学气相涂覆钛-硼涂层等。基体除纯铝、LD2外，还使用不同成分的铝硅合金。对于氧化铝纤维需使用铝锂合金才能达到有效的浸润[9]。具体工艺方法有连续铸造、压力铸造、真空铸造等。

连续纤维增强铝复合材料原材料价格贵，工艺复杂、成本高，目前主要限于航天航空方面的应用。

碳化硅、氧化铝等颗粒、晶须、短纤维非连续增强体与铝的复合材料从70年代后期发展很快，成本相对较低，目前已在某些生产部门，特别是汽车发动机中得到实际应用。制造方法有粉末冶金法与铸造法。前者是将这些增强体与铝粉混合后压制、烧结成坯料，再进行锻造、轧制或挤压成材。后者将增强体搅入融熔铝液中进行铸造，或者将增强体先制成多孔隙的毛坯，再将铝液压铸入内而成。

表6　几种主要的铝基复合材料的典型性能①

品　种	纤维体积含量，%	拉伸强度 MPa	拉伸模量 GPa	相对密度
硼/铝	50	1200～1500	200～220	2.6
CVD碳化硅/铝	50	1300～1500	210～230	2.85～3.0
纺丝碳化硅/铝	35～40	700～900	95～110	2.6
碳/铝	35	500～800	100～150	2.4
FP氧化铝/铝	50	650	220	3.3
住友氧化铝/铝	50	900	130	2.9
碳化硅晶须/铝	18～20	500～620	96.5～138	2.8
碳化硅颗粒/铝	20	400～510	～100	2.8

① 凡连续纤维增强的材料均为单向增强纵向性能。

连续纤维增强铝的性能主要靠纤维保证。纤维性能的优劣以及与基体的界面相容性对复合材料的性能起着决定性的作用。复合材料的工作温度一般可达350～400℃。由于铝的强度远高于树脂，可以给复合材料提供相当的横向强度，因此增强纤维常采取单向排列，复合材料呈明显的各向异性。由于铝合金热处理常会引起纤维反应与内应力变化等一系列复杂问题，复合后一般不进行热处理。非连续增强体与铝的复合材料强度受铝基体影响较大，一般使用热处理的铝合金。增强体的加入主要是弥补铝合金在性能上的某些不足，如增强其刚性、耐磨性、抗高温蠕变性等。其性能基本上是各向同性的。当前主要铝基复合材料的典型性能列于表6。它们的性能对比参看图1。在铝基复合材料中以硼纤维增强铝发展最早，性能高，工艺比较成熟。硼-铝管材构件已成功

地应用于美国航天飞机的中机身骨架，获得减重44%的效果[4]。

镁合金的应用远没有铝合金广泛，镁基复合材料的研究也较少，主要有碳纤维增强镁。碳-镁的主要特点不在于机械性能，而在于它的热膨胀系数可以做到接近于零，适宜于制造尺寸稳定性要求高的卫星部件，如抛物面天线、光学系统构件等。

3.2.2. 钛

钛合金比强度优于钢材，耐热性比铝、镁好，在航空工业中获得日益广泛的应用。以钛为基体的复合材料受到相当的重视。由于钛熔点高，在融熔状态下极为活泼，所以只能在固态下采用热压扩散结合工艺或粉末冶金工艺与纤维进行复合。主要的基体合金为目前广泛应用的 Ti-6Al-4V(TC-4)，纤维一般用耐热性好的大直径 CVD 碳化硅纤维。含 35%（体积）CVD 碳化硅纤维的单向增强的钛基复合材料拉伸强度为 1500～1750MPa，模量 210～230GPa，密度 3.9g/cm³。由于钛合金强度比铝合金好，因此钛基复合材料的横向强度、层间剪切强度较高。钛也可以加入铝基体中，以提高铝基复合材料的横向强度。钛基复合材料的主要特点是高温性能较好，可以在 600～700℃下工作，适合于制造较高温度下工作的零部件。

3.2.3. 高温合金

高温合金用纤维增强后能显著提高其高温性能及工作温度，用以制造涡轮叶片将大大提高燃气发动机的性能。目前正研制的高温合金基复合材料有两类。

(1) 定向凝固共晶高温合金 具有共晶成分的合金在特定条件下定向凝固的过程中，使增强体和基体两个析出相按一定的结晶面同时生长，规则地定向排列，实际上是一种自生增强体的金属基复合材料。这种合金自本世纪 70 年代以来引起了广泛重视，研究目标是使现有的先进涡轮叶片合金的使用温度提高 100℃以上，达 1100℃以上。目前研究最多的是 γ/γ'-δ 型、Co-TaC 型和 Ni-TaC 型三种。

(2) 难熔金属丝增强高温合金 用钨、钼等难熔金属丝增强高温合金可明显提高高温性能，其工作温度可以超过定向凝固共晶高温合金。即使考虑钨丝的增重，其单位重量的高温持久强度仍明显高于定向凝固共晶高温合金。

目前，高温合金基的复合材料在技术上、性能上和成本上仍存在一些问题，尚有待在试验研究中解决。

3.3. 陶瓷基体

为了获得成功的纤维（或晶须）增强陶瓷基复合材料，陶瓷基体与纤维之间必须满足三种类型的相容性：基体和纤维之间的热膨胀匹配；纤维的弹性模量要大于基体的弹性模量；基体与纤维之间的化学相容性及其在制造和使用温度下与外部环境之间的化学相容性。

除了玻璃和玻璃陶瓷以外，可以作为陶瓷基体的典型材料见表 7。这些基体材料原则上可以和下列纤维（长、短纤维）或晶须组成复合材料：碳纤维，碳芯或钨芯 SiC 纤维，纺丝 SiC 纤维，SiC 晶须，Al_2O_3 纤维或晶须以及钨丝、铌丝等。

表 7 典型陶瓷基体材料的性能

材 料	杨氏模量 GPa	拉伸强度 MPa	热膨胀系数 α,10^{-6}/℃	密 度 ρ,g/cm³
莫来石	143	83	5.3	
MgO	210～300	97～130	13.8	3.6
Al_2O_3	360～400	250～300	8.5	3.9～4
Si_3N_4	310	410	2.25～2.87	3.2
SiC	400～440	310	4.8	3.2

和纤维复合后陶瓷基体的性能与复合材料的制造工艺有密切关系。现将一些可行的制造工艺列于表 8。

上述这些工艺中都有高温工艺，易使基体和纤维发生反应，从而损伤纤维。因此进一步了解高温下纤维和基体间的化学变化及物理变化，发展较低温度下的制造工艺，改善纤维和基体的相容性是今后研制陶瓷基复合材料的主要工作。

陶瓷基体经纤维或晶须增强后，可大幅度提高韧性。Kic 可从 2～6 提高到 10～25，断裂功可从 10^2J/m² 提高到 10^4J/m²。但用短纤维或晶须增强陶瓷，强度增加较少，有时反而下降。用连续纤维增强，不仅可提高韧性，而且可明显提高强度。

3.4. 玻璃基体

玻璃是一种无机热塑性材料，不易与增强纤维起作用，是一种便于用来制造复合材料的基体材料。它可以借鉴其他复合材料的制造工艺，如熔体渗透和压模工艺等方法来制造纤维增强玻璃基复合材料。选做玻璃基体的材料，膨胀系数要比较小，如硼硅酸盐玻璃和玻璃陶瓷等。

由于玻璃的断裂应变比一般的增强纤维小，当向复合材料施加应力时，基体易产生微裂纹，这是碳纤维增强玻璃基体复合材料抗氧化能力较差的主要原因，其使用温度最高为 400℃。和聚合物基复合材料比较起来，玻璃基复合材料改善了耐水性、耐热性和漏气现象，具有低的热膨胀系数，良好的抗辐射能力和较高的硬度等。

短纤维、纤维织物和单向纤维层状铺排均可作为玻璃基体的增强体。

用碳化硅纤维或其他陶瓷纤维增强玻璃和玻璃陶

表 8　陶瓷基复合材料（CMC）制造工艺

制造工艺	复合材料(纤维/基体)	说　明
热压	W/(玻璃,陶瓷)C/(石英、玻璃、玻璃陶瓷,Al_2O_3,MgO)ZrO_2/MgO,SiC/玻璃	纤维和基体混合后热压而成,孔隙度较低,基体裂纹较少,可得到较高的强度。但高温和加压会严重损伤纤维,从而降低性能
反应烧结	纤维增强 Si_3N_4	将纤维用火焰喷涂硅,然后在氮气中反应烧结。孔隙度较高,高温会损伤纤维
化学气相沉积(CVD)	(C,SiC,Ti,W)/SiC,(C,SiC)/Si_3N_4	使有机金属气体在加热的纤维上分解或合成基体。制造温度较低,能较好保护纤维,得到的复合材料强度较高,但内部有孔洞
化学气相渗透(CVI)	(C,SiC,Ti,W)SiC,(C,SiC)/Si_3N_4	使有机金属气体在加热的纤维上分解或合成基体。制造温度较低,能较好保护纤维,得到的复合材料强度较高,但内部有孔洞
溶胶-凝胶法(Sol-gel),纤维预成型浸渍法也属此类工艺	(C,SiC,W)/SiC,(C,W)/Zr	用金属盐制成溶胶,或用有机金属化合物熔化,再将纤维织物浸渍其中,再经干燥和热处理烧制而成。能得到较致密的材料,性能也较好。但制造温度比 CVD 高,易产生微裂纹

瓷,分别可望在 500℃和大于 900℃(1100～1200℃)温度下工作。例如用 SiC 增强硼硅酸盐玻璃,纤维的体积比为 47%,弯曲强度≈1300MPa,断裂应变≈1.5%,断裂功≈50kJ·m^{-2},断裂韧性为 26MPa $\sqrt{m}$,韦伯模量(Weibull modulus)≈20。这些性能可保持到玻璃基体的软化温度 500℃。如果用 SiC 纤维(如 Nicalon)增强玻璃陶瓷基体,其性能可保持到 900℃以上。和纯陶瓷比较起来,这种兼有高的比强度和良好韧性的纤维增强玻璃基体复合材料是制造高温发动机部件的主要待选材料之一。

3.5.　水泥基体

指用于纤维增强水泥复合材料的基体。由于水泥浆料在水化、凝结和硬化作用以后,在尺度上是不稳定的,因此很少单独使用。在实际应用时,要用矿物填料填充,以提高稳定性,避免缩孔和表面裂纹,降低成本。一般说,水泥基体本身就是复合材料。水泥沙浆基体所含填料粒子的直径小于 5mm;而混凝土基体中粒子的直径最大可达 40mm,填料粒子的体积可占混凝土体积的 50～70%。所有这些填料粒子不应和水泥起任何化学作用,从而起到控制基体性能的作用。

基体的粘接剂是水泥浆料,这是水泥粉末和水混合而成的浆料,在放热反应中硬化。硬化后的材料由复杂的化合物组成,其性能取决于复合基体材料的成分和制造技术等各种因素。一些水泥基体的性能见表 9。

水泥沙浆和混凝土不同于其他用于纤维增强复合材料的基体材料。它们的特点是低的拉伸强度（小于 7MPa）和很小的断裂应变（小于 0.05%），在冲击负荷下变得非常脆。加入纤维的目的是增加应变和韧性。

在制造纤维增强水泥基体复合材料时,纤维的体积比是由填料粒子的大小和体积决定的。由于加入纤维并不能加强填料粒子和水泥界面的结合力,湿浆的流变性也不能像树脂那样容易地把纤维包夹住,因此纤维的体积比远低于其他基体的复合材料的体积比。在水泥沙浆中,纤维的体积如超过复合材料体积的 10%,就难以把纤维包夹在沙浆中。在混凝土的情况下,2%的纤维体积比就认为是较高的了,在裂纹产生以前可使基体有足够的增强。如果填料粒子过于粗大,数量过多,就会限制纤维的加入量,反而降低复合材料的拉伸强度和延展性。

表 9　水泥基体的典型性能

基　体	密　度 kg/m^3	杨氏模量 GPa	拉伸强度 MPa	断裂应变 %
硅酸盐水泥(普通水泥,波特兰水泥)浆料	2000～2200	10～25	3～6	0.01～0.05
铝酸盐水泥浆料	2100～2300	10～25	3～7	0.01～0.05
普通水泥沙浆	2200～2300	25～45	2～6	0.005～0.015
普通水泥混凝土	2300～2450	30～40	1～4	0.005～0.015

3.6.　碳基体

碳具有非常优越的高温力学性能。在非氧化环境下,在已知材料中碳是能耐最高温度的材料之一。由于它和碳纤维有良好的物理和化学相容性,使它成为制造 C/C 复合材料的唯一基体。

用不同方法将单向或多向（2 向至十几向）碳纤维(或石墨纤维）织物埋在碳基体中就成为 C/C 复合材料。碳基体的形成和性能与 C/C 复合材料的制造工艺有密切关系。有两种制造 C/C 复合材料的工艺。

(1) 液态浸渍法 所用的原材料主要有热固性树脂和沥青。制造方法有低压法和高压法。低压法的主要工艺过程如图 2。在虚线方框中的浸渍热处理循环要进行多次以达到较高的密度（5 次循环可达到的密度约为 1.65g/cm³）。如用沥青作原材料，加压碳化可提高产碳率，从常压的 60%提高到 68.9MPa 的 85%。这种加压浸渍碳化技术（PIC）是在碳化循环的熔化和焦化阶段利用等静压来有效地浸渍和密化 C/C 复合材料的。其工艺过程除碳化时加压（见图 3）以外，和低压浸渍工艺一样。PIC 过程是由所谓的热沥青转移技术来完成的。在一真空容器中贮存有 250℃的熔化的沥青，用氮气将此沥青压入到另一个放有碳纤维织物预制件的真空金属罐内。当预制件被沥青淹没时，将金属罐密封，并进行 PIC 过程。这是在一特制的热等静压设备上进行的。然后再进行石墨化热处理。其密度可从 1.65g/cm³ 提高到接近 1.8g/cm³。

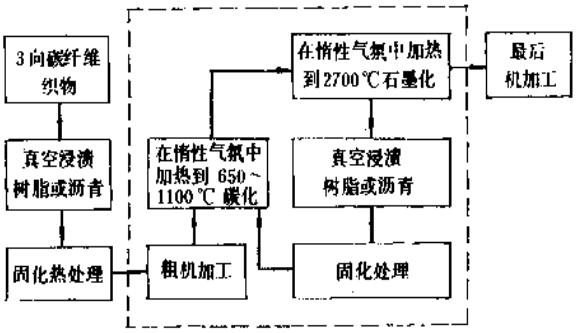


图 2 低压浸渍碳化框图

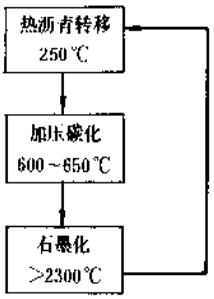


图 3 加压碳化工艺简图

(2) 化学气相沉积法（CVD） 用甲烷、乙炔或苯做原料，在加热的碳纤维预制件上热解而成碳基体。其中又可分为等温法和热梯度法。等温法一次可沉积多个部件，热梯度法一次可沉积一个较大的部件。

用液态浸渍法和化学气相沉积法制造的碳基体的性能比较见表 10。

C/C 复合材料主要用于火箭喷嘴，再入航天飞机的 TPS 隔热瓦、刹车片、轴承材料、热压模部件等。为了防止氧化，可在 C/C 部件表面涂覆 SiC，或在经过一次碳化循环后，再经过一次浸渍熔融硅的碳化硅化循环。

表 10 不同方法制造碳基体的性能比较

性 能	树脂/沥青	CVD
密度，g/cm³	1.65	1.5
拉伸强度，MPa	82.7	120.6
弯曲强度，MPa	68.9	142.6
剪切强度，MPa	27.6	51.7

4. 预浸料[10,11,12]

预浸料是由基体（树脂）浸渍增强体（纤维或织物）而成的片状材料。是复合材料的基础，是制造复合材料结构的中间材料，可直接用于制件铺层。

预浸料的特征是：① 增强体和基体可以精确控制和排列，赋予预浸料规定的工艺性能和力学性能。可制得高精度的制品；② 它是以干态形式提供的成型材料，容易铺层，要制得不同性能和厚度的制品，只要改变铺层方向和铺层层数即可实现；③ 由于增强体经过基体充分浸渍，制品的表面质量高；④ 基本不污染环境，可以文明生产；⑤ 使用的树脂室温下为半固态到固态，选择范围较窄；⑥ 固化温度较高，成型周期较长；⑦ 贮存期短，一般需低温存放；⑧ 制造工序多，所用设备价格贵致使预浸料成本高。

4.1. 预浸料的类型

预浸料种类繁多，视不同分类方法而别，以物理状态分类，有单向预浸料，织物预浸料，短纤维毡等。单向预浸料是指无纬向纤维或纬向纤维含量极少的非纺织带，其最大优点是具有很大的设计随意性，可以根据结构的受力要求铺层，充分发挥纤维的效果，主要用于主承力结构。织物预浸料根据增强用织物织纹的不同，又有缎纹预浸布，平纹预浸布和斜纹预浸布。这类预浸布具有稳定的组织结构，不易变形，便于铺层。主要用于次承力结构。以树脂的类型分类，有热固性树脂预浸料和热塑性树脂预浸料；以树脂的品种分类，有聚酯树脂预浸料、环氧树脂预浸料、酚醛树脂预浸料、聚酰亚胺树脂预浸料和聚芳醚酮、聚芳砜等热塑性树脂预浸料。聚酯树脂预浸料因性能较差，使用量逐步渐少。以聚芳醚酮为代表的热塑性树脂预浸料是 80 年代最新开发的品种，因具有很多优点，发展很快。目前广泛使用并占统治地位的仍是环氧预浸料。以环氧树脂固化的温度等级分类有 120℃固化的预浸料和 170℃固化的预浸料。

4.2. 预浸料的制备方法

制备预浸料即树脂浸渍纤维（或织物）的过程，使用的工艺方法很多，随着树脂品种不同而异。热固性树脂预浸料的制备已有多年的历史，方法比较成熟。而热塑性树脂预浸料的制造发展较晚，因其在溶剂中难溶或不溶，熔点又比较高，所以和热固性树脂预浸料的工艺方法有明显的不同。

热固性树脂预浸料制备通常有四种方法，即溶液浸渍法、溶液喷涂法、直接热熔法、薄膜压延法等。

溶液浸渍法是把树脂体系各组分溶解于溶剂中使成规定浓度的溶液，纤维束或织物以预定的速度通过树脂溶液，吸收定量的固体组分。溶液喷涂法是将定量的树脂溶液直接喷涂到纤维或织物上。以上两种方法统称为“湿法”，都有加热工序，以除去溶剂并使树脂处于B阶段，得到合适的粘性。这类方法的优点是树脂的选择范围宽，对纤维束或织物的浸透性好，可以制备薄型预浸料；缺点是因有蒸发溶剂的干燥程序，能耗大，处理不当会引起环境污染甚至酿成火灾。因预浸料中含有残留的溶剂，故在制品中往往引入缺陷。图4是湿法制备预浸料的示意图。

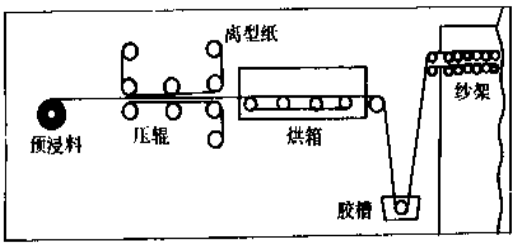


图4　溶液法浸胶装置

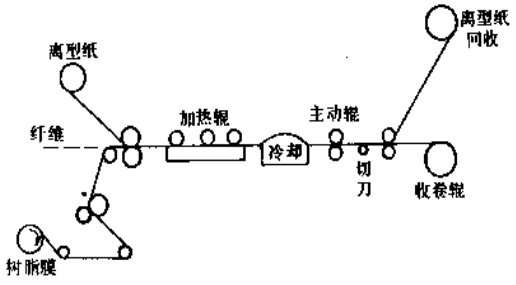


图5　热熔法制备预浸料工艺过程图

直接热熔法也称一步法，是在加热的情况下将树脂的各组分混合，然后将树脂涂覆在离型纸上，紧接着和平行排列的纤维束或织物接触，经过几组辊筒使树脂湿润纤维。薄膜压延法也称两步法，系将树脂首先熔融制成薄膜，收卷后贮存起来，待使用时将纤维束与树脂薄膜夹持在一起，经几组热辊使树脂软化，纤维束嵌入树脂中。上述两种方法统称为“干法”，即树脂中不含溶剂或仅有少量溶剂。这类方法的优点是预浸料树脂含量均匀一致；由于无溶剂，不需要加热除溶剂的工序，利于安全生产和环境保护；预浸料的挥发分含量低，减少了复合材料中产生空隙的隐患，制品质量容易保证。缺点是设备复杂，操作要求严格，树脂经受较长时间的热历程，控制不当会发生化学变化，缩短预浸料的贮存期；树脂对纤维的浸透性差，尤其将树脂浸到织物的搭接处更为困难。图5是干法制备预浸料的示意图。

高性能热塑性树脂如PEEK、PPS、PEi、PS等通常熔点较高，熔融粘度大，而且粘度随温度的变化小；在常用溶剂中的溶解能力很低或根本不溶解，这就给预浸料的制造带来很大困难。制造热固性树脂预浸料的常规方法一般不能用于制造热塑性树脂预浸料，于是出现了许多制造热塑性树脂预浸料的新方法。

(1) 悬浮法　将树脂粉末悬浮于具有要求特性的液体介质中，使成悬浮液，再用类似于溶液法的工艺制取预浸料。

树脂粉末应尽可能细，直径在10μm以下，一般小于纤维直径，以便均匀地分散于纤维中。

所用介质多是含增稠剂聚环氧乙烷、甲基乙基纤维素的水溶液，粘度通常为0.300～6.000Pa·s，它可使热塑性树脂粉末悬浮于其中，通过喷涂、刷涂、浸渍等方法使树脂粉末均匀地分布于纤维中，除去水分，并于高温下使树脂熔化而成预浸料。

(2) 热压法　所用设备为热压机，将树脂粉末均匀地分布在热压板上，用增强体覆盖树脂，放上第二块热压板，加热使树脂熔融，慢慢施压，使树脂进入织物。通常在真空下进行，以改善浸渍、防止气泡。

为了提高效率，制备连续预浸料，可采用图6所示的碾磨机。设备由预热段、加压辊筒、牵引辊组成。用远红外加热器加热、压辊宽度400mm，最大压力200N/cm宽度，最高工作温度370℃。

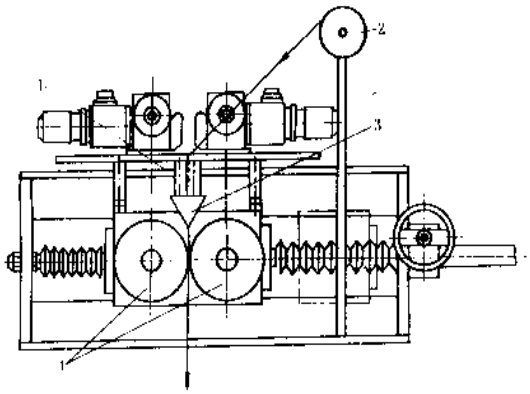


图6　制备热塑性树脂预浸料的辊筒碾压机

1—导向辊；2—织物；3—加热粉料漏斗；4—加热辊筒

(3) 纤维混杂法　将热塑性树脂熔融纺丝制成纤

维。再和增强纤维以不同形式和比例均匀混合，也可加工成织物。混杂纤维经加热熔融、碾压，使增强纤维嵌入熔融的热塑性树脂基体中，冷却即成为预浸料。这种方法的优点是工艺过程简单，预浸料的树脂含量可由计算热塑性树脂纤维加入量而精确控制。

(4) 流态化床法 将增强纤维分散开后，通过一个树脂粉末悬浮于气流中的流态化床，让树脂沉积在纤维上，将其加热熔融、辊压使粘结在一起，即得预浸料。

为了树脂粉末和纤维能较牢固的结合，Georgia Institute of Fechnology 研究了一种静电流态化床浸涂系统，是把树脂粉末通过高压静电场，树脂粉末带电，从而易于沉积在纤维上，并能均匀分布，改进树脂粉末对纤维的浸透性。

该法可以连续生产，树脂可以循环使用，利用率高，预浸料树脂含量易于控制，并适用于多种树脂基体的浸渍。典型工艺过程如图 7。

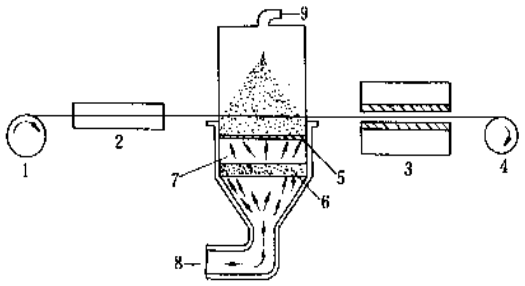


图 7 连续纤维束静电流态化床粉末浸涂过程
1—纱架；2—丝束展开辊；3—烘箱；4—收卷辊；5—多孔板；6—充电介质；7—离子化空气；8—干空气进口；9—到真空袋

(5) 粉末法 BASF 结构材料公司开发了一种粉末浸渍工艺，可以预浸粗纱、制备单向带和织物预浸料。据称用特殊的工艺制得的粉末预浸料，具有良好的粘性和铺复性，可以制备外形复杂的构件，生产速度加快，最终制品的质量和性能均得到提高，具有广泛使用价值。

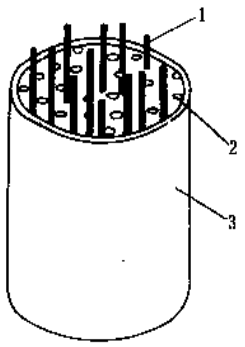


图 8 粉末预浸的丝束状态
1—纤维束；2—聚合物粉末；3—聚合物外壳

可供使用的材料包括碳纤维、玻璃纤维和石英纤维等增强体。PEEK、PMR-15 和热塑性聚酰亚胺等基体。

(6) "FIT" 工艺 法国 Atochem 公司开发了一种"FIT"预浸方法，系将展开的纤维束通过一个颗粒直径 10～20μm 的粉末流态化床，使树脂粉末均匀地渗入纤维束中，然后，在纤维束外包一层聚合物薄膜。薄膜材料可以和树脂粉末相同，也可和树脂粉末不同，其情况见图 8。该法可以大量生产预浸料。

(7) 热熔预浸 可以多种方式实现，例如凝胶熔浸工艺、热塑性树脂薄膜压延工艺等。所用设备的特点为浸渍段装有大功率的电加热器，工作温度达 400℃，并装有往复式的浸渍辊，可将预浸料反复辊压，使增强体和基体充分浸润。为了防止纤维和树脂发生氧化和分解，浸渍段往往还需要惰性气体保护。

(8) 其它方法制造热塑性基体预浸料的方法还有拉挤法、表面聚合法、芯型粘合法等。

4.3. 预浸料的质量控制

预浸料的一些性能基本上原封不动地保留到复合材料及其构件中，因此，复合材料的质量在很大程度上取决于预浸料。预浸料的质量控制一般包括三个方面。① 原材料和辅助材料的控制：所用的纤维、织物、树脂、固化剂和其它助剂及离型纸等必须经过检验并符合技术标准。② 工艺过程的质量控制：主要保证树脂含量稳定和均匀分布。随机控制往往采用两种手段：一是用一台 β 射线测厚仪对预浸料作横向返复扫描，并在荧光屏上显示预浸料厚度的变化，一旦厚度超差，信号立即反馈到计算机，自动调节、修正工艺参数，使预浸料的厚度始终控制在规定范围内；二是用荧光灯作透光监视，观察预浸料中纤维束之间的间隙，简单而实用的办法是定时从生产线上剪取适量预浸料，通过称重计算其树脂含量。③ 成品的质量控制：主要检查预浸料的物理、化学和工艺性能，其检验项目包括以下六项。

(1) 树脂含量 了解预浸料中树脂含量以选择成形工艺参数和确定吸胶材料用量。采用的测试方法有溶剂洗涤法；根据预浸料单位面积重量计算法、灼烧法、酸氧化法等。

(2) 挥发分含量 评定预浸料中挥发性低分子化合物的含量以考虑其工艺措施，保证复合材料质量。通过一定温度下经历规定时间后预浸料重量变化来计算。

(3) 树脂流动性 表征成形过程中树脂流动或迁移的能力，也反映出预浸料的固化程度，它取决于树脂的粘度，是重要的工艺性能。采用吸胶称量其重量变化和度量树脂的流布程度等方法测定。

(4) 凝胶时间 表征树脂体系的固化速度和程度，为复合材料成形提供依据。采用直接拉丝和加压滑动等方法测定。

(5) 粘性　表示预浸料彼此粘贴和剥离的难易，通常以粘性做为预浸料是否失效的判据。测定方法有直接粘贴法、显微镜法和撕裂法，前者使用最多。

(6) 铺覆性　描述预浸料的柔软程度以保证能铺贴到形状复杂的结构上。测定方法是将预浸料粘贴到直径约3mm的棒上，使成半圆形，然后取下预浸料应不恢复原状和无纤维损伤。

预浸料中的树脂和纤维对温度、湿度和各种介质很敏感，因此，工艺过程中的环境条件控制也是极为重要的。

为了监测预浸料和树脂的物理化学变化，通常采用以下手段。高压液相色谱（HPLC）用以定量地测定树脂配方中各组分的含量，保证树脂配方的正确；红外光谱（IR）用以确定树脂组分的含量和组成，其谱图作为指纹以保证树脂和预浸料的质量稳定性；示差扫描量热法（DSC），测定固化反应或树脂配方中组分蒸发和熔融所放出的热量，表征树脂的固化过程；热机械分析（TMH）用以测定树脂和复合材料的玻璃转化温度，介电分析（DDA）用以制定预浸料固化周期，监测工艺过程和化学组成，反映树脂配方化学结构的变化。

5. 成型工艺

复合材料的成型工艺方法，必须要充分考虑两个方面的要求。一是所要成型的零、部件的形体特征、结构的复杂程度、尺寸的大小和精度、各种性能要求等；一方面要考虑原材料的不同状态，材料的基本特性。力求使成形工艺方法适应于制品的要求，顺利的成型出符合要求的零、部件，同时又能保证材料的内部结构和质量，最大限度的发挥复合材料的优异性能。

5.1. 热压罐成型

热压罐法是由一般的袋模法发展的一种成形工艺。是由其成型工艺设备——热压罐而得名，也有人称其为热压釜，故也称为热压釜法。

热压罐是一个高压的密闭容器，它由充气加压、加热、绝热、冷却、强制热循环等部分组成。成型时利用热压罐内部的均匀的温度场和压力场，对复合材料进行加温、加压，使其固化成形。

热压罐主要构成和各配套系统见图9。

热压罐本身是由高强度结构钢板焊接成的圆筒形压力容器，一端或两端有圆形大门，罐门和罐体须良好密封。罐内应配备：(1) 加热原件，可采用电热棒，也可采用高热容量液体加热后，输入罐内的加热管。(2) 冷却管路，使复合材料固化后，快速冷却，并且在升温和保温阶段进行温度调节。(3) 空气循环装置，以保持罐内温度场的均匀。(4) 真空平台和轨道车，供复合材料部件固化时抽真空和出入热压罐。

与热压罐配套设施有：(1) 压力系统，由空压机和贮气罐组成。加压介质一般采用净化空气，较为理想的是采用氮气和二氧化碳等惰性气体。(2) 真空系统，由真空泵和阀门、管路构成，供成形时保持真空袋内的真空度。(3) 控制系统。良好的控制系统能保证最佳的工艺参数控制，对保持复合材料的高品质是不可忽视的。采用电子计算机，已达到了较高的水平。

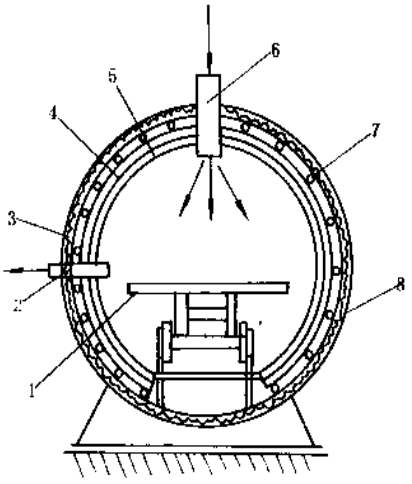


图9　热压罐结构示意图

1—真空平台；2—真空嘴；3—隔热层；4—冷却管；5—导风罩；6—充压管；7—加热管；8—罐体

热压罐成型的简要过程是将铺叠好的预浸料坯件或组装好的预成形件，置于成型模具和真空平台上，用真空袋密封，送入热压罐中。抽去真空袋内的空气，使真空袋内的复合材料坯件处于真空状态下升温，并于适当的时间充气加压，使其在温度和压力的作用下固化成型。

这种方法成形出的制品形状和表面光滑度完全依赖模具，所用的模具大都是单模或称作模胎，阳模或阴模，有时也采用对模。对于结构复杂的零、部件则必须采用组合模。在高温和高压下成型的模具材料一般采用金属铝和钢，在低温低压下成型的模具可采用木材、石膏、塑料等材料。制造尺寸较大、精度要求高的制品时，最好采用与制品相似的复合材料模具。

热压罐成型适用于各类增强纤维增强的环氧树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂、聚酰亚胺等树脂基体复合材料。适宜制造尺寸大，形状和结构较复杂的复合材料制品。在实际应用中多用于整体厚壁板或加筋壁板；复合材料蒙皮与全高度蜂窝胶接结构；双曲度加筋壁板；蒙皮和骨架的整体结构；二次胶接结构等制件的成型。

5.2. 模压成型

模压成型法是将模压料放于对模模具成型面之间，在对模的上下表面施加以一定的温度和压力，而使得复

合材料固化成型的方法。这种方法一般是在液压机上进行，利用液压机施压，利用压机上的加热板或大型模本身所带的加热原件进行加热。对模的阴模或凹模是模腔，阳模是凸模，当模配合在一起，阴模和阳模间就形成一定的空间，这个空间就是零件成型后的形状。对模模压包括的面很广，有预成型坯模压；湿织物模压；预浸料模压等。适宜制造各类热固性树脂和热塑性树脂的复合材料制品。

对模模压主要的成型装备是压机和模具，这两者是除模压料以外影响制品质量的主要因素。

压机一般选用上压式液压机，这种压机较下压式压机在安装和使用上都更加方便。选择液压机的几个主要参考性能如下。

压机吨位 根据预混料和预浸片状模压料的成型压力和所制造产品的平面投影的大小来决定压机的吨位和压机平台的大小。

卸压和回程力 回程压力一般是压机吨位的20～25%，借助于辅助压力缺或双动式主压缺来达到。

行程和压板间距 它限定了模压制品高度。压板间距必须是最大制件高度的三倍再加上模具的厚度、顶出机构和加压板的厚度。

操作速度 在与成本和工艺要求相适应的条件下，操作速度应尽可能的快。

关模速度 在模具闭合之前快速推进直至模具对合，最后的加压速度应是中等的和较慢的。

开模速度 需缓慢的卸压，快速回程，在顶出机构运转之前减慢速率。

控制 压机须控制灵活，大型压力机最好采用电子计算机控制，在自动控制下完成下行、闭模、保压、卸压、开模、上行、顶出等动作的速度，以及温度、时间和压力的控制。

模压成型用模具应满足下列要求：

能承受工作压力。模应有足够的强度和表面硬度，在反复的压力作用下不变形；

能良好的脱模。对模具的结构合理性和表面的光度都有较高的要求；

密闭性良好。模具大都不溢式和半溢式结构，这种模具对加料量要求严格，但可制造出大密度，高精度的制品。

加热装置。大型模具应有加热装置，有时还需配备冷却装置，使模具快速冷却。

模压法制造工艺过程包括：模压料或坯件的准备、装模、合模、固化、卸模、清理等。

对模模压的主要特点是机械化程度高；生产效率高；制品表面光滑、尺寸精确；制品无毛边，不需再加工；制品重现性好。适于制造高精度、形状比较复杂的中小型制品。

5.3. 缠绕成型

在控制张力和预定线型的条件下，以浸有树脂胶的连续丝束、纤维或布带缠到芯模上成型复合材料制品的方法称为缠绕成型。

缠绕成型是依靠缠绕设备来实现，而缠绕设备是由芯模机构和绕丝头机构两部分构成。芯模和绕丝头所产生的相对运动有的很简单，有的比较复杂。最基本的一种缠绕机是模仿卧式车床的运动，芯模旋转，绕丝头沿芯模轴向作往复运动。这种车床式的缠绕机可准确地进行螺旋缠绕，也能进行环向缠绕。由于缠绕制品尺寸愈来愈大、形状和结构也愈复杂，因此发展很多立式缠绕机、大型轨道式缠绕机、专业化的缠绕机。这些缠绕机大都采用电子计算机控制，以保证其复杂的相对运动的需要。

缠绕工艺基本方法可归纳为两类：极型缠绕或平面缠绕（如图10）和螺旋缠绕（如图11）。如果说三种也可，那就是再加上环形缠绕。

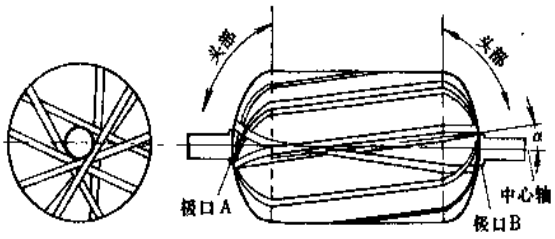


图10 平面缠绕

平面缠绕时，丝嘴在固定平面内，芯模的纵轴方向作匀速圆周运动，芯模静止不动，丝嘴每转一周，芯模转过一个微小的角度，反应在芯模表面上是一个纱片宽度，就这样直至缠完一层和多层。线型是一条单圈的平面封闭包线，纱片与芯模纵轴成0°～25°交角，并与极孔相切。

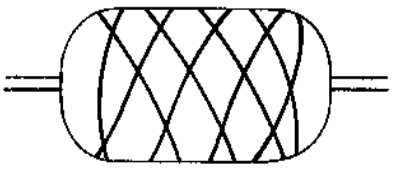


图11 螺旋缠绕

螺旋缠绕时，芯模绕自己的轴线匀速转动，丝嘴则以产生要求的缠绕角的速度，沿芯模轴向往复运动。于是，在芯模的筒身和封头上就实现了螺旋缠绕，其缠绕角为12°～70°。在螺旋缠绕中，纤维从容器的一端的极孔圆周上某一点出发，沿着封头曲面上与极孔相切的曲线绕过封头，随后按螺旋线轨迹绕过圆筒段，进入另一端

封头，再返回圆筒段，最后绕回到开始缠绕的封头，如此循环下去，直至芯模表面均匀布满纤维为止。

环向缠绕可视为螺旋缠绕的特殊型，是缠绕角接近90°的高缠绕角的螺旋缠绕。缠绕时，芯模按自己的轴线作匀速转动，丝嘴在平行于芯模轴线方向的筒身区间运动，芯模每转一周，丝嘴移动一个纱片宽度，如此循环下去，直至纱片均匀布满芯模圆筒段表面为止。纤维的缠绕角通常为85°～90°，布带的缠绕角为75°～90°。

在实际应用中，通常是把两种线型结合起来。一般制品的基本缠绕类型可归纳为三种：

(1) 多循环螺旋缠绕；

(2) 单循环平面缠绕与环向增强层组合；

(3) 低缠绕角多循环螺旋缠绕与环向增强组合。

用作芯模的材料：有低熔点的合金；可溶或可熔的石膏和盐类；可拆卸的金属芯模；塑料和泡沫材料；可膨胀芯模；木制芯模等。

对芯模的基本要求：(1) 能够承受由缠绕工艺而引起的工作荷载；(2) 在使用中保持符合要求的尺寸及形状；(3) 能够承受固化温度的作用；(4) 能够方便的脱模。

缠绕工艺过程包括纤维浸胶，缠绕，固化，脱模等。

按浸胶的方式缠绕工艺又分为干法缠绕和湿法缠绕。干法缠绕的制品的质量较高，生产效率高，易实现机械化，劳动条件好。湿法缠绕设备简单，对原材料要求不严，比较经济，但产品质量不够稳定，生产条件较差。

缠绕成型在国防工业和民用产品上都有大量的应用，空间技术产品已高度的专业化，主要产品是火箭发动机壳体，其次是雷达罩、各种压力瓶、小型专用火箭、反坦克火箭等。这里比强度是第一重要的，差不多都是用高级纤维和环氧树脂粘合剂作为原材料。而民用产品则强调降低成本，同时也考虑高强度以外的复合材料的其它优点，主要产品有贮罐，增强管子，一般的压力容器、电绝缘体等。

5.4. 拉挤成型

拉挤成型是在牵引设备的拉引下，将浸渍树脂胶液的连续纤维或其制品，通过具有一定截面形状的成型模加热固化成型，连续制造型材的一种方法。

拉挤工艺是在专用的拉挤机组(如图12)上进行。拉挤机组由7部分组成：(1) 纱架；(2) 纤维排布装置；(3) 浸渍树脂槽；(4) 预成型模；(5) 固化模；(6) 夹具、牵引装置；(7) 自动切割器。

纱架上安装很多个旋转的芯轴或简易的芯模，纤维从纱筒的外壁引出，以克服纤维扭转。纤维经过排布与制品轴向平行排列形成一个平面，纤维和纤维毡一同进入、引出浸胶槽。

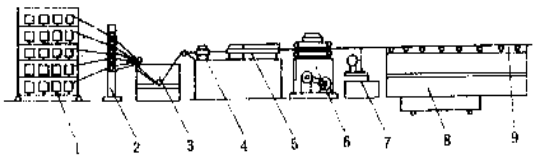


图12　拉挤成型机组

1—纱架；2—排布装置；3—浸胶槽；4—成型模；5—固化模；6—牵引装置；7—切断机；8—支架；9—拉制型材

浸渍树脂可为两类，浸胶槽浸渍和注射浸渍。浸渍槽为金属制的槽，设有一些分离棒、梳理板等，通过它们使纤维分离、排列整齐，使纤维浸渍充分均匀。而注射浸渍是在模具前有一金属套环，纤维进入套环后，用泵向套环里的纤维注射树脂胶液。这种方法省去了树脂胶槽，但纤维可能浸渍的不够充分，浸渍的质量较差。

一般的拉挤模具都有成型模和固化模，并需要加热。加热的方式有热传导式和非热传导式。薄制品适于热传导式，厚制品宜采用射频电能加热。模具的长度决定于材料的特性、材料本身导热性和厚度、拉挤的速度和模具的温度分布。

常见的牵引装置有两种：履带式钢带牵引装置和往复夹制牵引装置。对牵引装置的要求：连续牵引；牵引力、牵引速度可调；夹持力可调；夹头可更换。

拉挤工艺的主要特点是：连续生产，效率高，制品的长度不受限制；工艺性能好，制品质量可靠，增强纤维铺设定位准确；可拉制复杂断面、带有装饰表面的制品，可拉制厚度可变但宽度不变的制品或断面形状可变但断面面积不变的制品。拉挤制品属线性制品，制品性能具有明显的方向性。

有的拉挤制品（如杆、棒材）只采用粗纱做增强材料，但也有除粗纱外，还有连续原丝毡和表面毡。拉挤制品绝大部分是玻璃纤维增强聚酯。少数工作温度较高、耐腐蚀的制品采用玻璃纤维增强乙烯基酯。当要求耐高温，高机械性能时，选用碳纤维增强环氧树脂。近年来开始研究超高性能热塑性树脂用于拉挤制品，其热变形温度、延伸率、韧性、制品的表面性能都有较大的提高。

5.5. 袋模法成型

袋模法是制造复合材料制品的较早的工艺方法。这种方法是将预浸料铺叠在模具（阳模或阴模）上，用抽真空和加气压的方法给制品施加成型压力，经过固化来制得制件的方法。

加压袋法（如图13）系将预成型在模具内坯料上放个弹性袋，固定好上盖板，然后通入压缩空气或蒸汽，使制品承受一定的压力，同时加热固化成型。

真空袋压法（如图14）系将铺叠在模具上预浸料坯件上放个弹性的橡皮袋（或其它柔软的塑料模），将其四

周与模具密封、固紧，在真空袋与模具间抽真空，造成负压，利用大气压力为制品施压，经固化制得制品。

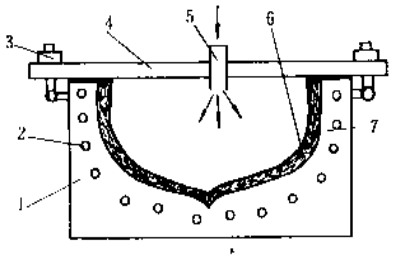


图 13 加压袋成型

1—模具；2—加热管；3—密封夹紧装置；4—盖板；5—压缩空气入口；6—预成型坯件；7—橡皮袋

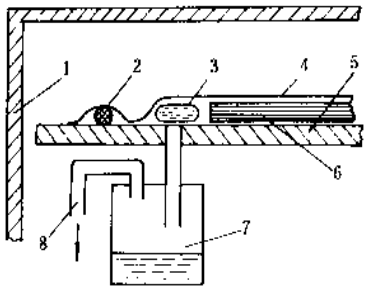


图 14 真空袋成型

1—加热箱；2—密封条；3—透气材料；4—真空袋；5—真空平台；6—坯料；7—树脂贮集缸；8—真空嘴

两种袋压法的共同特点：(1) 都采用手工铺叠，可用预浸料干法，也可采用湿法手糊预制坯料；(2) 均采用弹性橡皮袋传压，由于加压方式不同，制品受压的大小也不同。真空袋压法压力在 0.1MPa 以下，而加压袋法压力可达 0.5MPa 以下；(3) 为加快固化过程，一般都采用热固化，因此这种成型方法所制造制品的大小，只受加热设备大小的限制；(4) 制造成本低，模具和设备费用都较低；(5) 适于大型小批量制品的制造。

5.6. 压注成型

压注工艺是一种对模低压成型工艺方法，这种方法(如图 15) 是将干燥的 (未浸胶的) 纤维织物或坯件铺放在阳模上，并将坯件固定，再合上阴模，使其闭合并密封。成型时，先将模具加热并抽真空，除去坯料中的水气，同时树脂也在真空下脱去气泡，然后再将树脂注入坯件中。一般先预热已脱去气泡的树脂，以降低树脂的粘度，再在空气压力的作用下，或由液压泵将树脂注入。注入的粘度和速度是由适当的仪器来控制，粘度尽可能低才能充分浸透预成型坯料。注入树脂应缓慢均匀，否则在流动时会把纤维增强织物冲掉和带走。如果预成型坯不能较好的定位，那么增强纤维的分布将是不均匀的。

在制作用于压注成型的预成型坯料时，必须特别注意控制厚度，以得到较大的纤维体积含量。由于在低压下闭模，在预成型坯料上的压缩很小，而由树脂充满所有空隙，因此树脂含量偏高。对于无纺毡树脂含量约有 50～60%；对于织物约为 40%，设计比较好的模具可达 36%。

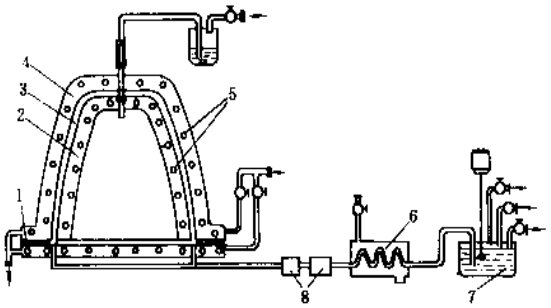


图 15 压注成型

1—密封垫；2—阳模；3—预成型坯件；4—阴模；5—加热管；6—预热器；7—树脂槽；8—粘度和流量控制器

这种工艺方法适用于制造要求精度高，内外表面光滑的大型复杂制品，由于对模具的精度要求高，生产周期长，所以从经济上考虑只适于高精度小批量制件的生产。

5.7. 热膨胀模成型

热膨胀模工艺是 70 年代中期发展起来的一种复合材料成型工艺方法。这种方法也是对模成型的一种，只是把对模成型中的阳模变成一种在高温下可膨胀的橡胶软模。

这种方法 (如图 16) 是将复合材料预成型坯料置于金属阴模和膨胀橡胶阳模间，阳模 (或芯模) 的体积膨胀系数远远大于刚性阴模的体积膨胀系数。当整个模具受热时，热膨胀模的膨胀受到限制，即对复合材料的坯料产生压力。

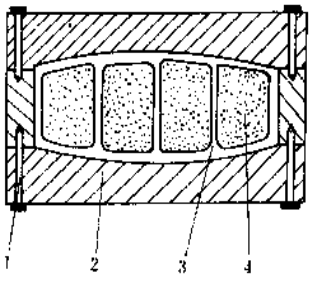


图 16 热膨胀模成型

1—固紧螺钉；2—模具；3—预成型坯料；4—热膨胀芯模

热膨胀成型的关键是模具制造。特别是热膨胀阳模，首先要解决好材料。根据其成型原理，体积膨胀系数较大的材料原则上都可用作芯模材料，通常选用的是硅橡

胶、泡沫塑料和某些金属。但选用最多的还是硅橡胶，因为硅橡胶的热膨胀率高，充模性良好。硅橡胶的芯模是在专用的模具中浇注成型的。硫化后的硅橡胶可以多次使用。

热膨胀法成型工艺过程比较简单。将芯模、复合材料坯件和刚体阴模组合在一起，连接固定阴模成一个封闭体系。将其置于加温箱中，加热到复合材料完全固化，然后脱模，取出芯模。这种成型可以产生很高的压力，所以阴模和连接件都要有足够的强度。其成型压力大小不易控制，虽然可以对压力的大小进行估算，但很难准确，这是热膨胀模的主要缺点。为克服其压力难以控制的缺点，采用了把热膨胀模芯制成空心的，用充气压的办法来调节压力。

这种成型方法不需要大型的复杂设备，可以使复杂结构的复合材料制品共固化成型。模具本身可以提供成型压力，不必另加压力源，可以较大的降低复合材料的制造成本。

6. 性　能

复合材料具有众多的优越性能，表现在力学性能和物理性能诸多方面。它也呈现出某些不足。充分利用其优点避免其缺点，方能有效地发挥复合材料的作用。

6.1. 力学性能

6.1.1. 各向异性

在纤维增强复合材料中，当连续长纤维沿某一方向排列时，由于纤维的弹性模量远大于基体值，则其力学性能的最大特点之一是显著的各向异性[2]。此时沿纤维方向的弹性模量与垂直于纤维方向的弹性模量之比可高达25∶1。对于无规则短纤维复合材料，在理论上可制备成各向同性的，但实际上却呈现某种程度的各向异性，这是制造过程中物料流动不规则所致。

材料的弹性模量是结构设计的重要数据。对于各向同性材料，一般只需3个弹性常数，就可描述其弹性特性；对于各向异性复合材料，最简单的情况也需要5个弹性常数。正是这种各向异性特性给设计增添了许多自由度。设计员按载荷特点、受载方向与刚度分配布置纤维取向比例与放置层次，从而受结构重量限制因素大大缓和并赋于结构新的特性。

6.1.2. 比强度与比模量

材料的强度、模量与密度之比定义为比强度、比模量。复合材料具有出众的比强度和比模量，表明它单位质量的承载能力和抗变形能力出类拔萃。常用工程材料的比强度和比模量列于表11。表11中Ⅰ、Ⅱ型碳纤维分别指高模量型和高强度型。

表11　常用工程材料的比强度和比模量

材料名称	密度 g/cm³	拉伸强度 GPa	拉伸模量 GPa	比强度 cm	比模量 cm×10³
铝合金L65	2.8	0.46	72	1.7	260
钛合金DTD5173	4.5	0.93	110	2.1	240
钢S97	7.8	0.99	207	1.3	270
E玻璃纤维	2.54	2.6	84	9.8	330
S玻璃纤维	2.49	4.6	72	18.5	290
Ⅰ型碳纤维	2.0	1.9	400	9.5	2000
Ⅱ型碳纤维	1.7	0.6	200	15.2	1180
硼纤维	2.5	3.5	420	14.0	1680
芳纶纤维	1.44	2.8	130	19.4	900

表11所列数据表明，纤维材料具有很高的比强度和比模量。由这些材料组成的复合材料其减重效果几乎等于自身重量的一半。例如，美国的B-1B轰炸机，采用3t复合材料，与金属结构相比，实际减重达1.42t。结构减重意味着可以提高飞机的巡航速度、降低油耗。

6.1.3. 疲劳特性

疲劳是指材料在交变载荷作用下，裂缝形成与扩展的一种表征。在纤维增强复合材料中由于存在着数不胜数的纤维/树脂界面，这些界面能阻止裂纹进一步扩展，从而推延疲劳破坏的发生。从表观上，在复合材料内部即使产生了疲劳破坏，事先也有明显的迹象，而金属材料的疲劳却是突发的。对于大多数类型的疲劳，如拉-拉疲劳、拉-压疲劳，纤维复合材料的疲劳极限一般高于静载荷的60%，而大多数金属材料其疲劳极限只有静载荷的40%。

从力学观点看，以纤维承载的复合材料系典型的超静不定体系，因此在使用过程中，复合材料构件即使由于受到意外的过载导致少量纤维断裂，其载荷也会迅速重新分配到未破坏的纤维上，使结构仍能在一定时间内承载，从而显示出复合材料结构良好的破损安全性。

6.1.4. 层间强度

复合材料是由一层一层预浸料经过压紧固化而成的。层与层之间仅仅是树脂强度，显然层间承载能力较低。层间破坏往往导致复合材料提前失效。这是复合材料薄弱环节。对于树脂基复合材料，层间剪切强度约70～110MPa，约为0°方向单向板的$\frac{1}{20}$～$\frac{1}{30}$的拉伸强度。在复合材料设计时应尽可能避开这一薄弱强度。

6.1.5. 力学性能对温度的依赖性

金属材料的力学性能依赖于温度，但在较低的温度范围内，其依赖性不显著。而树脂基复合材料对温度却十分敏感。温度影响着高聚物的分子运动与外力作用下

的响应。非晶态线性高聚物在温度升高时，通常经历从玻璃态经高弹态到粘流态的转变，此间力学性能波动甚大。当温度低于玻璃化温度时，分子的运动能力很低，形变与应力关系遵循虎克定律。随着温度升高，高聚物的分子热运动能和自由体积同时迅速增长，形变增大，形变与应力不再服从虎克定律。在半结晶高聚物（如热塑性树脂聚醚醚酮等）中也呈现这一规律。因此在使用与评定树脂基复合材料力学行为时应充分考虑到它受温度的依赖性。

6.2. 物理性能

6.2.1. 摩擦特性

这一特性对于许多功能材料、工程材料至关重要。工程上要求材料有尽可能小的摩擦系数和低的磨损率，以保持零件在使用过程中功能的稳定。碳纤维复合材料，尤其是碳增强碳复合材料具有卓越的摩擦特性，除表现在低磨损率、小摩擦系数外，还具有自润滑性，它的高熔点、高比热容、低密度更适合于制作高温摩擦材料，例如飞机机轮刹车装置的材料[3]。以碳/碳复合材料的飞机刹车装置为例，它的比热容为钢的2倍，可使刹车盘总的吸热能力提高约60%。

碳复合材料的摩擦性能使它可用作常规机械的无润滑轴承与齿轮。此时通常采用热塑性树脂作为基体。碳纤维增强热塑性树脂不仅摩擦系数低，而且刚度大、疲劳寿命长、模塑收缩率低、常用的热塑性树脂有聚砜、聚苯硫醚、尼龙66、四氟乙烯和聚酰亚胺。其中聚酰亚胺可在177℃下连续使用。对于需要更高使用温度时，可采用碳化酚醛树脂。

6.2.2. 抗烧蚀性能和防热性能

高硅氧纤维、碳化硅纤维、碳纤维等一类纤维，其垂直于纤维轴向热导率较低，使之成为良好的抗烧蚀和防热材料。

抗烧蚀的典型结构是导弹的隔热罩，它的作用是保护弹头免受导弹重返大气层时产生的高温和苛刻的气动条件。

防热材料除高硅氧纤维、玻璃纤维、碳纤维外还有陶瓷纤维，其中以碳防热材料居多。碳防热材料亦以碳/酚醛为基础。利用酚醛高温热解形成的空洞被糠醇一类高含焦率聚合物浸渍，使碳纤维周围被一层碳素物质（通常是从高度交联的热固性高聚物转化来的）所包围，构成了良好的防热材料。

6.2.3. 吸波特性

碳所具有的适中电阻显示出它是一种极好的吸波材料。这种电阻性能是通过对碳纤维特殊的表面处理或改变其碳化工艺而实现的。

6.2.4. 低温负磁阻特性

碳纤维的磁阻现象是十分奇特的。在1800℃以下处理聚丙烯腈获得的碳纤维，其磁阻符号为正值；而在1800℃以上作碳化、石墨化处理的碳纤维的磁阻值为负号。中间相沥青基碳纤维的磁阻却截然不同，于−268.8℃测量经1000℃处理的沥青基碳纤维，其横向磁阻为正值；当热处理温度为1726～2200℃时，则呈现磁阻负值；当处理温度高于2500℃时，磁阻符号又变为正值。若将测量温度上升至−196℃，沥青基碳纤维磁阻负值的对应处理温度范围为1726～2067℃，略为变窄。

用电子探针光谱分析法测出1726～2200℃温度范围内处理的碳纤维具有二维石墨平面结构，当热处理温度低于上述温度时，纤维呈现无序结构，二维平面尚未建立，当热处理温度高于上述温度，纤维结构从二维平面有序变成三维空间有序。这些充分说明负磁阻值与纤维结构取向有序程度密切相关，且与纤维平面晶粒尺寸有关。当晶粒尺寸 L_a 为 9×10^{-9}m 时，碳纤维呈现最大的磁阻负值。

碳纤维的低温负磁阻特性为能源工业提供了新型电磁材料。众所周知，磁阻值愈小，就可用较小的磁化电流产生较高的磁通量。从电磁感应原理可知，欲提高感应电势，必须提高磁场强度和电枢线圈的转速。碳纤维的低温负磁阻提供了强磁场；碳纤维的低密度降低了转动惯量，可在恒力矩条件下加快电枢线圈的转速。因此，碳纤维用作高性能发电机电磁材料具有特殊意义，尤其在未来的宇宙电站中，宇宙间低温高真空环境，永久性地为碳纤维负磁阻提供低温热源，更显示出它所具有的特性性能。

6.2.5. 导电特性

碳纤维复合材料具有拉伸压电效应，其值与热处理温度密切相关。在碳纤维尚未形成二维平面结构时，拉伸压电电阻为正值，且随拉伸应力的增大而增大。当碳纤维的热处理温度增加到足以形成石墨结构时，其值呈负值。而碳纤维处于静压状态的静压压电电阻却是截然相反，当压力升高时碳纤维的电阻率迅速变小，最后成为较大的负电阻，卸压时又变成正值。这是对二维平面结构而言。若结构高度取向，高压力下为正值，低压力下呈负值。

室温下碳纤维的电阻率约为 $10^{-6}\Omega\cdot m$，比铜和铝都高出数十倍，若在碳纤维中掺加某种化合物，便可达到铜、铝的电导率的值，且电阻温度系数为负值。负的电阻温度系数将有效地减少输电过程中的热散耗。碳纤维的高拉伸强度和低热膨胀系数[4]，足以保证长跨距悬挂稳定性。碳纤维复合材料具有坚固、轻质、耐腐蚀、无

磁性，是目前金属铝电缆的良好取代品，并适合于用作海底电缆。

6.2.6. 电热性能

碳纤维的热导率高，125℃时为1800W/(m·K)，此值为银的3.5倍。当环境温度升高时，其热导率随之迅速增大。这与金属材料的热导率随温度升高而连续下降的趋势显然不同。碳纤维的这一特性与它的微观结构有关。碳纤维，尤其是以化学气相沉积的碳纤维，具有发达的面内结构，平均柱面尺寸正好与声子平均自由行程相近。受热时，声子在纤维中比在金属中更能自由运动，能有效地传递热量，从而表现出较高的热导率。

碳纤维的高温热导率为高温技术提供了一种优质的高温导体。良热导率的银、铜、铝的最高工作温度均在500℃以下，碳纤维却高达3000℃(在还原性气氛中)，这无疑为高温技术提供了新型热导体。

在热电势方面，碳在低温下呈负值，显然它为低温测量提供了一种新型热偶，工作温度大体上在−273～273℃之间。

7. 复合材料结构设计

7.1. 结构设计特点与一般设计原则

复合材料作为一种广泛应用的新型结构材料，在其结构设计上有许多不同于传统材料的特点。

首先复合材料是各向异性的，进行复合材料结构设计的一个最基本的问题就是学会使用其与方向性有关的特性，包括耦合特性。由于各向异性和耦合特性的存在，设计中可根据结构受力的特点和使用功能上的需要对铺层方向和铺层次序等进行设计和剪裁。

其次复合材料结构设计与材料制造是一次完成的，因此需要设计人员与材料、工艺人员之间更为密切的配合，设计过程中彼此间能有更多的沟通，设计人员也应更多地了解有关材料和工艺方面的知识，进行合理的设计。

复合材料结构的断裂损伤机理，破坏模式等均与传统的金属材料等大不相同，因此设计中对复合材料结构的疲劳和损伤容限等问题要作相应的研究并给以合适的处理。

非金属基的复合材料使用中易受环境条件的影响，因此设计中要对环境影响及其防护给以特殊的注意，如高温、潮湿、静电和雷击等问题。

复合材料的可设计性远大于传统的其他材料，为设计者发挥其创造性提供了更多的自由和余地。但同时复合材料目前的成本又较高，要求设计时更为精细、更为合理，以便能够设计出高效率、低成本并能满足一切使用和寿命要求的先进结构来。

复合材料的种类很多，不同的复合材料设计中应遵守不同的原则。对树脂基纤维增强材料设计一般讲要遵守的原则主要是：

① 应尽力使纤维方向和受力方向一致，最大限度利用纤维方向强度和刚度的特性。

② 尽量采用0°、90°和±45°铺层及其组合，结构中上述任一角度的最小铺层百分比应大于6～10%。

③ 除特殊要求外，结构要采用均衡对称铺层，以避免各向异性材料因耦合效应而引起的变形。

④ 连接区的铺层设计，与负载方向成±45°的铺层百分比要大于或等于40%，与钉载方向一致的要大于30%，以保证连接处有足够的剪豁和挤压强度。

7.2. 结构设计方法

设计首先要进行正确的选材。目前进入工程应用的复合材料可有多种，如树脂基、金属基、陶瓷基和碳/碳复合材料等。以树脂基复合材料而论又有不同种的纤维和树脂体系等，设计中要根据具体情况进行合理选材。

接着要进行初步的受力分析和设计计算，确定结构形式并进行具体的铺层设计，要求设计人员要熟练掌握和运用复合材料的基本力学知识和有关的设计理论。分析和计算中要用到材料的基本力学性能，包括纵向拉、压强度 X_t、X_c；横向拉、压强度 Y_t、Y_c；纵向拉、压模量 E_{1t}、E_{1c}；横向拉、压模量 E_{2t}、E_{2c}；主泊松比 ν_1；平面剪切强度 S；平面剪切模量 G_{12}等。由上可见情形比常规材料的要复杂一些。

应该指出一般讲复合材料设计中按许用应变而不是按许用应力进行设计，材料的许用值一般也是应变许用值而不是应力许用值。许用应力则由许用应变值乘以对应的弹性模量得到。

在初步分析和计算的基础上进行具体的结构设计，先画出打样图，最后画出正式的生产图。画图要按有关复合材料图纸的画图规定和标准进行。目前国内有关方面已制订了复合材料的绘图标准和办法，可参照执行。设计的同时要规划和进行必要的结构验证试验，并用试验的结果不断修正设计图纸。设计中还要注意给出必要的复合材料制件的质量控制标准，生产中要进行规定的无损检测。

除上述通用的设计方法外，对混杂复合材料，编织结构复合材料等特殊的复合材料结构还需注意到他们特有的设计问题。

鉴于复合材料结构设计和计算分析的复杂性，国外已较多的应用了计算机分析和设计技术，即通常的"CAD"技术，并进一步和制造技术联接起来，形成"CAD—CAM"联网。所以只要有可能我们也应尽力于复合材料结构设计中采用"CAD—CAM"技术。

8. 复合材料的质量控制

影响复合材料质量的因素较多，几乎每道工序都会影响最终产品的性能。目前多半是以最终产品的几何公差与内部质量作为评判产品是否合格的依据。对于已成型的热固性树脂复合材料，一旦质量不合格几乎无法挽救。为了避免因生产过程而导致的报废，质量控制至关重要。

8.1. 质量控制的主要环节

8.1.1. 原材料的控制

作为原材料的增强材料及基体树脂的质量评定是质量控制的首要一环。对于增强材料应按规范检查其密度、纤度、加捻度、表面上胶品种与上胶量；检查其力学性能的主要项目，即拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长率；检查其表面状态，是否有断丝、毛丝和皱折。对于基体树脂应检查其外观、色泽和均一性；借助红外、差热扫描、高压液相色谱等检查其化学反应动力学特性。预浸料是复合材料的重要的中间材料，它的质量对产品性能影响更为直接。因此对预浸料的检查应严格按技术条件逐项进行，重点是凝胶时间、树脂流动度和单位面积纤维含量。

8.1.2. 工艺过程的质量控制

工艺环节的质量控制是复合材料质量控制的重要环节。它所涉及的内容较多，主要包括工作环境的温度、湿度和尘埃的控制，铺叠过程中纤维取向精度的控制，铺叠压实状态的控制，预吸胶状态的控制以及固化工序的控制等。其中固化加压点的控制最为关键，对于热固性材料压力过早或过迟都会导致产品质量超差。固化成型后所涉及的工序有钻孔、修切和连接装配，由于复合材料层间强度较低因而上述环节都必须小心翼翼。

8.1.3. 零部件质量的控制

评判零部件质量主要是其内部质量和外部状态。内部质量包括力学性能和固化状态，通常以随炉件的强度模量和固化度作为评定依据。外部状态包括尺寸公差、翘曲变形量、厚度均匀性、表面光洁度等。

8.2. 复合材料的内部缺陷

复合材料的不均质性和其界面的不连续性不可避免地使其内部存在着某种缺陷。复合材料内部的缺陷主要有分层、孔隙、针孔、夹杂、疏松、贫树脂和富树脂、树脂固化不完全、固化过火和纤维/基体界面脱开等。具体结构对允许存在的缺陷及其最大限度都有明确的规定。

在各种缺陷中，分层也许是最危险的。由一层层预浸料叠合而成的复合材料，其Z方向能承受的应力仅仅是树脂的强度。所以非三维编织体及未经缝纫补强的复合材料由分层而引起的破坏是难免的，因此防止分层的设计措施和工艺措施一直是重要的研究课题。为了防止分层应选用韧性基体材料和采取适应的工艺措施。

8.3. 复合材料的无损检验

无损检验方法应根据被检验的对象与对产品的性能要求而定。主要的无损检验方法如下。

8.3.1. 超声法

超声法适用于检测位于超声波前进方向上的缺陷。超声法分为穿透法和反射法两大类。前者，超声信号从试件的一个表面进入，从位于同一轴线位置的另一表面穿出，由接收器接受，利用其衰减量和波形特征判别其内部质量；后者是用一个探头从物体的一侧发出信号，随后从原程返回，根据反射波的形状判断内部质量。超声波在遇到树脂基复合材料中的基体树脂时会产生很大的衰减。单位厚度的衰减系数与频率的三次方或四次方成正比，降低频率虽可减少衰减，但同时又会降低检测灵敏度，因此实际上都采用高频率大发射功率的超声波和窄脉冲高阻尼冲击波的换能器。

8.3.2. 软X射线法

由于树脂和纤维对X射线的吸收系数较小，因而可用带铍窗的小焦点软X射线对复合材料进行检测。超声法主要用于识别分层，软X线法主要用于检测复合材料内部的孔隙与夹杂。最近，医用CT X射线分析技术已被移植到复合材料检验中，检查复合材料内部的每层断面，使复合材料的检测有了新发展。

8.3.3. 敲击法

它的原理是利用敲击时发出的声响以判断复合材料的内部质量。以此原理发展了数字试敲击分析技术，收集结构在受到冲击后发出的振动响应信号，分析其振动激振模型及其相关的阻尼系数，从而判别其缺陷性质及大小。

8.3.4. 声发射法

声发射用于监视复合材料破坏过程所发出的信息并以此作为早期破坏的检测手段，此种检验方法可用于复合材料力学行为的分析，也可用作结构处于工作状态时的随机监察手段，也可用于结构破坏后缺陷的验证。

8.3.5. 激光全息干涉检测法

激光全息干涉法的原理是当结构受到应力作用时产生的微量变形会在激光照射下所形成的干涉条纹，以干涉条纹的形状判断复合材料结构内部可能存在的缺陷。

9. 应　用[13~17]

自1942年玻璃纤维增强塑料（GFRP）在美国诞生后，经历了一段研究发展与开发过程，到了1955年GFRP在美国工业化并开始广泛使用，60年代硼纤维和碳纤维的出现，以及70年代初Du Pont公司成功地开发了Kevlar纤维，由它们制成的先进复合材料问世，复合材料的使用得到了迅猛的发展。

复合材料具有一系列优异的性能，如高的比强度、比模量，良好的化学稳定性，优异的抗疲劳性能，良好的耐热性，耐摩擦磨损性能，另外还具有抗烧蚀性能、耐辐射性能以及特殊的光、电、磁性能，使得复合材料在航空、航天、造船、建筑、汽车、医疗、化工、电子、轻工、体育用品和其它工业部门得到了广泛应用，已在很多领域替代了金属材料。复合材料的广泛应用已形成了一门学科。

9.1. 在航空工业的应用

复合材料，特别是先进复合材料，作为结构材料首先应用于航空工业。因为飞机的重量是决定其性能的重要因素，飞机重量轻则飞行速度快、航程远、有效负载大，飞行高度高，转弯变向灵活。如一架军用飞机重量减轻15%用同样多的燃料消耗，载重可增加30%，航程可增加10%，飞行高度可提高10%。要大幅度减轻飞机重量，采用复合材料代替传统的金属材料是其主要途径。

复合材料在航空工业上的应用始于40年代，首先在军用飞机上试用，大体经历过三个阶段：70年代以前在非受力或受力不大的部件上试用，如雷达天线罩、口盖、起落架护板、地板等；70年代中期及其以后在受力较大的次承力部件上应用，如尾翼、襟翼、副翼等；80年代开始在受力大的主承力部件上应用，如机翼、机身等。

目前航空工业使用的复合材料主要有：碳纤维/环氧树脂、玻璃纤维/环氧树脂、Kevlar/环氧树脂、硼纤维/环氧树脂、碳纤维/聚酰亚胺、碳/碳、碳纤维/热塑性树脂、玻璃纤维/酚醛树脂及混杂纤维树脂基复合材料。

70年代后期民用飞机逐渐采用先进复合材料，如波音727、737、747、757、767、DC-9、DC-10、A 300等都采用了碳纤维、玻璃纤维、Kevlar纤维作增强体的各种树脂基复合材料做次承力构件，比金属材料减轻20~30%。

9.2. 宇航方面的应用

航天器工作时要经受严酷的工作条件，对使用的材料有特殊要求，各种复合材料成功地用于航天器，满足了使用要求。

碳/碳复合材料除了比强度高、比模量高、韧性好外，还具有良好的抗热应力和热冲击性、抗烧蚀性、化学稳定性以及尺寸稳定性，作为耐高温材料在热防护系统中获得了广泛应用。碳/碳复合材料已用于导弹的弹头、飞行器的头部防护、火箭发动机的喷嘴喉部、航天飞机的鼻锥、机翼和尾翼前缘，可耐2000℃的高温，大大减轻了结构重量。

复合材料广泛地用于固体发动机的壳体、喉衬、喷管、过渡锥以及其它防热、绝热内衬，航天器的舱门、壳体、高压容器、天线反射器、太阳能电池翼板也是复合材料制成的。

金属基复合材料除了力学性能优异外，还具有导电性、导热性、热膨胀系数小，能经受宇宙航行中苛刻的环境条件，是航天器的理想材料，已用于人造卫星仪器支架、抛物面天线、仪器舱支柱。

9.3. 工业机械方面的应用

在电机、电器方面利用玻璃纤维增强塑料良好的绝缘性能制造绝缘材料，如印刷线路板、高压绝缘子等。由于纤维增强复合材料有重量轻、强度高，模量高、耐腐蚀、隔热、隔音等特点，可用于发电机和电动机的罩壳，套环。先进复合材料在-269℃的低温下仍有足够的强度和刚度，适于制造超导电机。碳纤维增强铜基复合材料摩擦系数小，磨损率低，可通过的工作电流大，可用作低电压、大电流电机的电刷材料，碳/碳复合材料也可用于电机电刷。

玻璃纤维增强塑料在化学工业中的应用已有30余年的历史，因其耐腐蚀性好，用以代替金属，制造各种罐、塔、釜、管道、泵、阀、风机等化工设备和配件，其特点是强度高、使用寿命长、价格低于不锈钢。玻璃纤维增强塑料在石油工业中的消耗量也很大，近年来，石油工业中采用的玻璃纤维增强塑料管道逐年增加。在美国，大量使用复合材料废水管道，约占废水管道总数的80%。硫酸工业中用复合材料管道代替衬钢管，经济效益大大提高。

复合材料在太阳能、地热能、风能、海洋温差、超导等新能源开发中得到应用，利用复合材料制造风力发电的叶片、重量轻、抗腐蚀、耐疲劳、抗裂纹扩展性能均很好，性能超过金属叶片；太阳能加热系统中用复合材料制造热水器，平板集热器、大型抛物面集热结构的能源塔；在开发地热能中需要大量复合材料管道；在利用潮汐能中用复合材料制成闭合环形礁漂浮在海面上，海浪进入其中，推动涡轮转动而发出电能。

碳纤维复合材料对X射线的透过能力很强，用以制造X光照像的床板和感光暗盒，可以大大降低X光的能量，减少对人体的危害而不影响照像结果。延长了X光管的寿命。碳纤维及其复合材料和人体的相容性好，可以制作复合材料假肢、人造骨骼、关节、韧带。因其强度和模量可以设计，用以制造骨夹板使其模量和人骨模

量相当，以利于断骨的恢复和生长，同时，长成的骨头坚实，不易再次折断。

9.4. 车辆船艇、交通运输方面的应用

汽车性能的一项重要指标是燃料的经济性，美国政府已明确规定汽车单位燃料的里程数要逐年增加，提高单位体积燃料里程数的主要措施就是材料代替。作为替代材料增长最快的是复合材料。50年代首次使用玻璃纤维增强塑料制造了车身，60年代开始用BMC模塑料，因力学性能较差，只限于生产小零件，70年代用片状模塑料SMC，制品质量提高，能制大部件，近年来用碳纤维复合材料成功地制造了大量汽车零部件，可以大大减轻汽车重量，提高汽车性能，降低燃料耗量。但是，由于这类材料价格昂贵，还没有普遍使用。随着碳纤维价格的不断降低，复合材料工艺技术的改进，先进复合材料在汽车工业中将会大量应用。目前主要用于引擎，作摇臂轴、连杆、凸轮、机油泵；用于悬吊系统作弹簧片，曲轴；用于传动系统作传动轴、轮圈；用于刹车系统作刹车片；用于车体作车身、车门、骨架、底盘、保险杆、引擎盖等。

玻璃纤维增强塑料耐海水腐蚀，能抵抗海生物的吸附，早在40年代就成为船舶工业中的结构材料，制造的船体完整无缝，易于修补，国外玻璃纤维增强塑料制造的汽艇、船舶、救生艇、交通艇、渔船、气垫船、潜艇、扫雷艇和其它各种民用及军用舰艇已很普遍。另外用复合材料可制造船壳、甲板、桅杆、浮筒、舵、水箱、油箱和冷冻柜等。

9.5. 建筑、结构材料方面的应用

在建筑、结构材料中所用的复合材料主要是玻璃纤维增强塑料，制造组合房屋用于油田、营房、售货亭和建筑工棚，重量轻，拆卸方便，机动灵活；作成卫生间、浴室，强度高，适于现代化大型建筑。玻璃纤维增强塑料波形瓦美观大方、质轻，加工性能好，可以作成各种形状、颜色和性能，满足不同要求。玻璃纤维增强塑料门，窗和家俱可以代替木材，同时可以制成落水管、落水斗适于一般建筑落水，另外可作冷却水塔，自来水管、净化槽、水槽栏杆标志、桥梁、灯杆等。

9.6. 体育器材方面的应用

先进复合材料在民用方面用量最大的是制做体育用品，约占复合材料总用量的30%，利用其轻质，高强度、高模量、阻尼性能好制做高档的体育器械，主要使用碳纤维复合材料，和玻璃纤维复合材料。为了改进某些性能也用混杂纤维复合材料；如加入Kevlar纤维改善阻尼，加入硼纤维提高刚性，加入陶瓷纤维增加层间剪切强度等。复合材料制造的运动器械具有特殊的效果。复合材料网球拍、钓竿和高尔夫球棒已普遍使用，有稳定的需要，年产量超过百万只。赛车和自行车用复合材料制造可以大大节重，使一辆自行车仅(7.7kg)(17lb)。如果接头，轮圈、轴承等都用复合材料制造，还可以生产(3.6～5.4kg)(8～12lb)的自行车。复合材料引入体育器械领域，增大运动器械设计的自由度，可以依照使用者的喜好、要求和流行的趋势进行设计和制造，于是一系列新的运动器械应运而生。复合材料回力球拍、羽毛球拍、乒乓球拍、棒球棒、曲棍球棒、雪橇和滑雪杆、帆船、赛艇、独木舟、弓和箭、滑翔机、雪车、撑杆跳的跳杆，航模以及登山探险设备等相继制造出来。和原有的木制或金属制品相比较有其难以达到的优点，推出后即获得使用者的喜爱与市场的响应。

参考文献

[1] Okaraura, K., *Composites*, **13**(2), 107～119(1987).

[2] Lubin, G., "Handbook of Composites", 1982.

[3] 徐洪涓，"复合材料研究进展"《第2届全国复合材料学术会议论文选编》，484～487页，1984年。

[4] 戴水跃、龚家聪等，"复合材料研究"《第1届全国复合材料学术会议论文选编》，348～351页，1981年。

[5] Andersson, C. H., Warren, R., *Composites*, **15**(1), 16～24 (1984).

[6] Dhingra, A. K., "New Fibers and Their Composites", *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A294**, 411～417(1980).

[7] Abe, Y. et al., *ICCM IV*, **2**, 1427～1434(1982).

[8] Kreider, K. G., 《金属基复合材料》，中译版，国防工业出版社，北京，1982年.

[9] Dhingra, A. K., "New Fibers and Their Composites", *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A294**, 559～564(1980).

[10] 企画，監修"炭繊維懇談会・炭素繊維の応用技術", p. 76, 1984.

[11] Walter, J. Lee, James, C. Seferis, "Prepreg Processing Science", University of Washington.

[12] Syslam, R. G., Neatherhead, B. Sc., "FRP Technology Fiber Reinfored Resin Systems", London, 1980.

[13] 史可顺，新型碳材料，(3)，18～22(1986)。

[14] *Material Engineering*, (9), 59～63(1980).

[15] "Aviation Week and Space Technology", pp. 80～85, 1980.

[16] Meier, J. F., Sharma, D. K., "Progress in Science and Engineering of Composites", vol. 2, pp. 1813～1820, 1982.

[17] 薛志伦，玻璃钢，(4)，6～10(1982)。

fuhe cailiao 2. feixianwei zengqiang fuhe cailiao

复合材料　2. 非纤维增强复合材料　Composite Materials　2. Nonfiber Reinforced

高　钦　大连理工大学化工学院
陈建峰　大连理工大学化工学院
沈玉辉　大连理工大学化工学院

1. **片状复合材料**…… 246
1.1. 玻璃片复合材料…… 246
1.2. 云母片复合材料…… 246
1.3. 金属片复合材料…… 247
1.4. 陶瓷片复合材料…… 248
1.5. 石墨片复合材料…… 248
2. **颗粒复合材料**…… 248
2.1. 陶瓷颗粒复合材料…… 248
2.1.1. 金属陶瓷…… 248
2.1.2. 弥散强化合金…… 249
2.1.3. 颗粒充填强化合金…… 250
2.2. 金属颗粒复合材料…… 251
2.2.1. 金属-金属系…… 251
2.2.2. 金属-塑料系…… 252
2.2.3. 金属-陶瓷系…… 252
2.3. 微球复合材料…… 252
2.3.1. 玻璃微球…… 252
2.3.2. 其它微球…… 253
2.4. 其它颗粒复合材料…… 253
2.4.1. 陶瓷-陶瓷系…… 253
2.4.2. 非金属-有机系…… 253
3. **填充复合材料**…… 253
3.1. 组分…… 253
3.2. 骨架类型…… 254
3.2.1. 蜂窝与胞状组织…… 254
3.2.2. 海绵与网孔结构…… 254
4. **层状复合材料**…… 255
4.1. 构成与性能…… 255
4.2. 层压材料和夹层材料…… 256
4.2.1. 层压复合材料…… 256
4.2.2. 夹层材料…… 257
5. **复合层压制品**…… 258
参考文献…… 258
基本参考文献…… 259

复合材料是指把两种或两种以上物理性能和化学性质不同的物质结合起来而制得的一种多相固体材料。该材料性能优于各单独的组合材料，并在某些方面具有独特的性能。

根据结构组分的状态可将复合材料分为纤维增强复合材料、片状复合材料、颗粒复合材料、填充复合材料和层状复合材料（见图1）。纤维增强复合材料中的增强相（纤维）具有高强度、高模量而承受主要载荷，基体的作用是为了传递应力，因而该类材料属于高性能复合材料。对于非纤维增强复合材料（包括片状和颗粒复合材料等），增强相的加入是为了改善基体材料的某些重要工程性能，或提高基体材料的经济价值。例如，将陶瓷

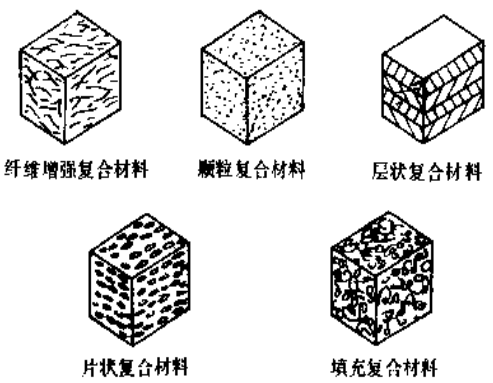


图1　复合材料分类

粒子加入到金属基体中可提高其耐磨性、耐热性及抗蠕变性等；无机填料加入到聚合物基体中，可降低成本，提高强度及耐热（耐火）性，改善成型性，或使基体材料具有某种特性（如导电、导磁性等）。由此可见，非纤维增强复合材料有其独特的一面，已广泛地应用于汽车、宇航、建材、化工以及电气等许多领域。

1. 片状复合材料

片状复合材料是指结构组分（通常是指加入相）形态为片状的复合材料。层片材料的特点是：形状扁平，排列比纤维更加紧密，在同一平面的各个方向上呈各向同性，且层片平面方向上强度很高。利用粘合剂使层片材料相互粘结，或使层片与基体紧密结合，即可制得片状复合材料。层片材料的用量可据用途调整，且可调范围极宽。

用作片状复合材料的层片材料种类并不很多。玻璃和云母是较重要的层片材料；金属片主要是指铝质的，银及铜、镍用得很少；另外陶瓷片（如二硼化钛等）也可用作层片材料。只要具有化学、机械及工艺相容性，几乎所有的层片都可与各种有机的、无机的粘结剂或基体材料复合，制成片状复合材料。

虽然纤维的一维性能使纤维增强复合材料得以广泛应用，尤其是用在各向异性的场合，但在许多情况下却需要利用层片材料的二维性能。扁平的层片可排列得非常紧密，从而对于一定横截面的材料，其增强相含量可极高。层片的大量重叠，形成了一系列障碍，从而可阻止流体渗入基体而导致的基体破坏。若层片相互搭接连通，则可制成导电或导热复合材料。用绝缘材料（如玻璃或云母）作层片，可获得绝缘性及耐热性较好的材料。控制层片的形状与取向，还可将其用作装饰材料。

层片的制造比纤维要容易，但其形状和尺寸却难以掌握；对于象云母和玻璃这样的脆性材料，制造层片过程中易产生裂纹和豁边，而降低其性能。在片状复合材料的制造过程中，由于层片的重叠，使流态基体材料难以渗入；加之层片的平行取向难以严格控制，使得片状复合材料的应用受到了一定程度的限制。

1.1. 玻璃片复合材料

玻璃片增强塑料源于第二次世界大战期间。与玻璃纤维增强复合材料相比在理论上玻璃片复合材料具有如下优点：

(1) 高抗弯模量（层片仅能在一个平面内弯曲）；

(2) 较高的强度（因层片排列更加致密）；

(3) 在层片平面上机械性能相同（传统的纤维增强复合材料机械性能随角度偏离纤维轴线而降低）；

(4) 对气（液）体的抗渗透能力强（因其具有迷宫式密封结构）；

(5) 较高的绝缘强度和耐热性；

(6) 较低的成本。

玻璃片复合材料性能优越，因而常用于重要场合。例如，形状复杂的导弹尾翼、烧蚀鼻锥、防风罩、排气嘴和电路板等，这些材料是由50%和70%的玻璃-环氧树脂或50%的玻璃-聚酯树脂复合而成的。

玻璃片增强塑料亦可用于金属、混凝土等防渗漏、防腐蚀涂层，已广泛用于海上设施及船舶的防腐和化工防腐等领域[1,2]。在聚酯中加入30%的玻璃碎膜，其弯曲强度为62.75MPa，弯曲模量为921.86MPa，可见它不仅具有良好的防腐性能，而且具有一定的机械物理性能，从而可有较长的使用寿命。美国Owens-Corning Fiberglas公司的玻璃片产品规格为3～4μm厚，长分别为3.18、0.80及0.40mm，作为增强不饱和聚酯防腐蚀材料，其使用寿命为10～20年[1]。

1.2. 云母片复合材料

云母是一种具有复杂成分的天然铝硅酸盐矿物（见云母），也可人工合成。用作片状复合材料的云母主要是白云母和金云母。

作为结构材料和防潮材料，云母片应用不如玻璃片广，但在既要求绝缘强度又要求耐热性的场合，却需要使用云母片。云母具有良好的电性能、耐化学药品性、高弹性模量及低的热传导率等特性，所以云母增强塑料在这些性能方面都有相应的改善。另外，云母的片状特征使得云母增强塑料的弯曲性能及抗渗透能力大大提高。例如，云母增强聚丙烯（简称MRP）具有高模量、不翘曲、尺寸稳定性好、热变形温度高、优良的电学性能和封闭性等优点，可以代替某些钢材、工程塑料、木材等[3]。

影响云母增强塑料性能的因素很多，如云母片的含量、纵横比（云母片的平均粒子直径与平均厚度之比）、粒子大小分布及偶联效果等等。通常云母的加入量应控制在50%（体积）以下，云母片的纵横比一般在30～120之间较为合适，此时复合材料具有较高的弯曲强度及弯曲模量。为使云母复合材料获得良好的弯曲性能，云母片与基体塑料之间要有较强的键接，以便使应力能顺利地从基体转移到云母片上。利用硅烷偶联剂或其它偶联剂对云母表面进行偶联预处理，可使云母片复合材料的性能得到明显改善（见表1）。

云母片是应用最广的层片材料，其基体材料为各种塑料。早在50年代，云母就被作为酚醛树脂和环氧树脂的填料，以提高材料的电性能。60年代末，开始用云母增强聚丙烯来提高高聚物的力学性能。如今，云母增强塑料已广泛地应用于汽车、电气、机械和仪表等行业。表2列出了云母增强塑料的应用实例。

表 1　偶联剂处理对云母/PP 复合材料的性能影响[4]

PP 种类	均聚 PP							赋予极性的聚丙烯		
Suzorite 云母种类	--	325S	200HK	150S	325S	200HK	150S	325S	200HK	150S
硅烷偶联剂	—	无	无	无	有	有	有	有	有	有
拉伸强度，Pa	3.23 ×10⁷	2.94 ×10⁷	2.84 ×10⁷	2.64 ×10⁷	3.82 ×10⁷	3.92 ×10⁷	4.11 ×10⁷	4.21 ×10⁷	4.60 ×10⁷	4.90 ×10⁷
伸长率，%	>100	9	8	6	6	4	4	4	4	3
弯曲模量，Pa	1.37 ×10⁹	3.73 ×10⁹	4.02 ×10⁹	4.71 ×10⁹	4.12 ×10⁹	4.61 ×10⁹	5.20 ×10⁹	4.61 ×10⁹	5.69 ×10⁹	6.57 ×10⁹
Izod 冲击强度，kgf·cm/cm²	4.6	2.5	2.7	2.8	2.8	2.8	2.9	2.7	2.8	3.0
落球冲击强度，kgf·cm/cm²	20	50	25	15	40	15	10	30	15	10
硬度（R）	93	90	90	90	102	102	102	104	104	106
热变形温度，℃	55	80			89	92	106	110	116	128
注射制品变形，%	4.3	3.7			3.5	2.0	1.2	2.5	1.5	1.2

注：1. 云母填加量均为 30%（重量）。

2. 1kgf·cm=0.0981J。

表 2　云母增强塑料的用途例[5]

基体	用途	云母		使用云母的长处
		混合率 %	表面处理	
聚丙烯	汽车部件			
	热阀门壳	40	有	刚性、热变形温度、低挠度、成本
	仪表板	40	有	刚性、热变形温度、低挠度、成本
	汽车前灯护圈	40	有	刚性、热变形温度、低挠度、成本
	阀盖	30～40	有	刚性、热变形温度、低挠度、成本
	门板			
	其它			
	电池壳	20～40	有、无	刚性、低挠度
	支架	15～30	有	刚性、成本
	吸尘器壳	40	有、无	刚性、成型收缩率、成本
	风扇叶片	25～40	有	刚性、成本
	百叶窗	20～30	有、无	刚性、低成型收缩率、成本
聚乙烯	包装用薄膜	10～15	无	刚性、气体屏蔽性
	瓶盖	5～10	无	刚性
	容器	15～25	有、无	刚性
	话筒盒	10	无	低温冲击强度
	花盆	5	无	外观
聚氯乙烯	异型挤出制品	20～30	有	低热膨胀系数
聚甲基戊烯酯	器皿(电子类用)	15～25	有、无	刚性，热变形温度、微波透过性

续表

基体	用途	云母		使用云母的长处
		混合率 %	表面处理	
聚对苯二甲酸乙二醇酯	汽车部件：外部装饰品 驾驶室内部件	10～40	无	低挠度、刚性、热变形温度
不饱和聚酯	喷射浴盆、淋浴卫生单元	20～35	无	刚性、成本
	贮罐内衬	10～30	有、无	耐化学药品性
环氧树脂	涂料	10～30	无	防止裂纹
聚氨酯	汽车(反应注射成型)	10～30		各向同性、刚性、成本

1.3.　金属片复合材料

由于金属本身具有优异的性能，因此金属片复合材料可用于防渗、防腐、耐热、导电及装饰等场合。

用于片状复合材料的金属片主要有铝和银，此外还有钢、镍、铜等。由于金属片制取困难，从而其应用受到了限制。

铝片非常细小，其厚度仅有 12～47μm，这样细小扁平的铝片相互搭接可形成防渗金属保护涂层。将用树脂作粘合剂的铝片涂覆于沥青屋顶，可作为热反射材料。由于铝片具有银色金属光泽，可将其作为涂层装饰材料。

银片复合材料主要利用银的导电性。将片状银和石

墨加入环氧树脂中可使其具有导电性，从而用于航天飞机的导电耐热涂层。

用定向凝固法可制取金属片复合材料，例如铝-铜共晶合金，层片为金属间化合物 $CuAl_2$，它的缺点是金属片的密度大，且层片成分不易控制。

1.4. 陶瓷片复合材料

陶瓷材料以其耐磨、耐热、耐腐蚀等特性而著称（见陶瓷），因而以陶瓷片为增强相的复合材料具有其它片状复合材料所不具备的性能。

二硼化铝（AlB_2）和碳化硅（SiC）是最常见的陶瓷片，其基体材料为塑料或金属。二硼化铝是一种较为理想的层片材料，它是直接从金属熔体中制取的，呈六角形薄片，具有较好的韧性。AlB_2 的密度为 2.9g/cm³，不到钢密度的三分之一，但刚性却比钢好，并具有良好的抗氧化性（482℃）和耐热性（1038℃）。与其它增强物相比，它还具有良好的机械性能。AlB_2 片用于增强环氧、酚醛等树脂基和铝基材料。

碳化硅增强复合材料，由于 SiC 片宽高比低，且易在边沿出现过生现象，性能不理想。

1.5. 石墨片复合材料

石墨片可与塑料和金属复合。在塑料基复合材料中，石墨片主要起阻尼和散热作用。石墨片金属基复合材料的典型代表物是灰铸铁，即由片状石墨和金属基体组成。石墨片可以不同的数量、大小、形状分布于基体中，这些因素将影响铸铁的强度。虽然片状石墨的存在使灰铸铁的机械性能较低，但它具有一系列优良的铸造性能和足够高的机械性能，而且在某些方面（如缺口敏感性、减震性和耐磨性等）有独特的优点。由于片状石墨铸铁具有上述特点，且生产简便，工艺成品率高，成本低，因此大量地应用于各种机器零件，如汽车发动机中的气缸体、气缸盖、机床的床身等。

2. 颗粒复合材料

颗粒复合材料中的加入相组分，相对于线或面而言，在宏观上是零维的，亦即在概念上是一个点；只有在微观范围内它才有尺度，可看作是颗粒。此时复合材料就是微观上的概念。

颗粒复合材料与纤维复合材料和片状复合材料不同，其加入相组分呈随机分布，无择优取向，因此它通常是各向同性材料。

颗粒复合材料种类很多，各种颗粒与不同基体复合可获得所需性能的材料。例如，将陶瓷颗粒与金属基体复合可使金属的耐磨性、耐热性、抗蠕变性以及强度等性能提高；将玻璃微球加入塑料基体中，不仅可提高强度，而且可降低成本、防止翘曲和收缩；若将金属颗粒加到塑料基体中，可改善其导电、导热性能。总之，颗粒复合材料已涉及到了十分广泛的领域。

2.1. 陶瓷颗粒复合材料

各种陶瓷颗粒（主要指金属氧化物和碳化物）与金属复合，构成了颗粒复合材料的重要组成部分，它包括金属陶瓷、弥散强化合金和颗粒充填强化合金。

2.1.1. 金属陶瓷

金属陶瓷是指耐热性和耐磨性优良的陶瓷和韧性金属制成的复合材料。在显微镜下观察到的金属陶瓷是由金属基体与镶嵌于其中的陶瓷颗粒组成的，金属含量一般不超过总体积的 30%。常用的金属有铬、钴、镍和钼，陶瓷颗粒主要是金属氧化物和碳化物。

金属陶瓷是用金属把陶瓷颗粒粘结在一起的，从而弥补了陶瓷不耐冲击的缺点，因此该材料既具有陶瓷的高硬度、耐热的优点，又具有金属的耐冲击等优点。由于金属陶瓷具有耐磨、耐热、刚性好等特点，因而主要应用于刀具材料，也有用作模具、量具等构件。

金属陶瓷的制造方法最常用的是粉末冶金（见粉末冶金）。其性能可通过改变成分、金属与陶瓷的相对含量而予以调整。

金属陶瓷要获得满意性能，其各组分间需有少量互溶或部分溶解才能良好结合。然而，对于某些金属陶瓷（如金属-氧化物）一般情况下其各组分间粘合性较差，因此须加入在金属与氧化物中都可部分溶解的添加剂。例如，向镍-氧化镁系金属陶瓷中加入氮化钛，可在界面形成金属-金属氧化物型的过渡层。

2.1.1.1. 氧化物基金属陶瓷 氧化物基金属陶瓷主要有 Al_2O_3-Cr 系、MgO-Cr 系以及 Al_2O_3 与不锈钢及 80Cr-20Mo 复合体系。氧化物基金属陶瓷突出的优点是：金属和陶瓷都既可充当颗粒相，又可作为基体组分，因此其性能范围很宽，可根据用途来调整成分。其性能主要取决于粘合材料（金属基体）的体积含量。例如，28% Al_2O_3 72%Cr 金属陶瓷具有良好的抗热震性，若将两组分含量对调，即 72%Al_2O_3-28%Cr，其热震性仍可极大提高，但弹性模量（24℃时）却大幅度降低（由 361GPa 降至 32.4GPa）然而 6MgO-94Cr 中氧化物与铬的作用却与上述情况相反，即加入 MgO 可改善铬的工艺性。铬在室温下延展性差，加入 MgO 后不仅提高了铬的塑性，使其可在室温下进行锻压加工，而且其抗氧化性提高了几乎五倍。

氧化物基金属陶瓷常用作刀具（见刀具材料），用于难加工材料的高速切削。此外，由于它具有良好的抗热震性、耐蚀性、导热性、抗烧蚀性及摩擦系数低等特点，因而可用作流量控制杆、热电偶保护管、机械密封件以及燃气轮机火焰喷嘴等。

在金属陶瓷中，氧化物基的最为简单且易于制造，既可采用常规的粉末冶金技术和陶瓷工艺进行成型加工（见粉末冶金；陶瓷），又可对其进行机械加工和锻压加工（见金属加工）。

2.1.1.2. 碳化物基金属陶瓷　碳化物基金属陶瓷主要有三类：碳化钨、碳化铬和碳化钛（见碳化物）。金属陶瓷各类碳化物含量可在很宽范围内调整，视用途而定。

(1) 碳化钨基金属陶瓷　碳化钨具有硬度高、耐磨、抗压强度高和刚性好等特点，常用作切削刀具材料。将其与金属钴复合即可制得WC-Co金属陶瓷。钴的加入量可达35%，且加入量不同，金属陶瓷的性能也随之改变，如表3所示。增加金属含量，可提高韧性、延展性和横向断裂韧性，但会降低抗压强度、硬度和弹性模量，密度也随之增大。

表3　WC-Co金属陶瓷的力学性能

组成，%（重量）		硬度（RA）	弯曲强度 MPa	拉伸强度 MPa	抗压强度 MPa	弹性模量 GPa	泊松比
WC	Co						
94.5	5.5	92.0	2040	980	6090	634	0.212
90	10	89.4	2590	1280	4980	585	0.215
70	30	80.9	3040	1450	2290	425	0.246

WC-Co金属陶瓷可用作结构件，如拔丝模、精密轧辊、量具以及阀门零件。在冲击载荷作用下，金属陶瓷具有比钢质模具更高的抗冲击性能，再加上其优异的耐磨性，可使模具寿命提高50至70倍。

(2) 碳化铬基金属陶瓷　碳化铬具有良好的抗氧化性、耐蚀性、较高的热膨胀系数（与钢相近），且密度较小，熔点是稳定碳化物中最低的。碳化铬-镍金属陶瓷刚性好、耐磨、耐蚀且易于抛光，因此常用来制造量具。利用其耐蚀、抗压强度高的特性，可用来制造阀门部件。此外，还可用作阀衬、油井止回阀、喷嘴、轴承密封环和泵叶片等。

(3) 碳化钛基金属陶瓷　碳化钛具有良好的抗氧化性、抗热震性和高温强度，具有较高的弹性模量，是理想的高温材料。TiC-Ni-Mo是一种超硬金属陶瓷，主要用于切削工具。TiC-Ni金属陶瓷的主要用途有：燃气轮机喷嘴节气阀和叶轮，内燃机轮、火焰喷嘴，热锻砧，高温搅拌器，热轧辊导向器，阀和阀体，以及热电偶保护管等。

2.1.1.3. 其它金属陶瓷　难熔金属陶瓷多用于大功率脉冲磁控电子管，如氧化钍-钨和碳酸钡-镍。金属陶瓷同时具备了金属的韧性与导热性和陶瓷的硬度与耐热性，因此它可作摩擦材料。在核能工业领域，金属陶瓷还可用作核燃料元件和控制棒。反应堆工作温度越高，金属陶瓷用得越多。核燃料元件中的反应剂氧化铀，以颗粒形式存在，可与数种基体材料复合，如氧化铀-不锈钢系。可用于制造反应控制棒的金属陶瓷还有碳化硼-不锈钢和稀土氧化物-不锈钢。其它金属陶瓷还包括氧化镁-镍和碳化锆-铁等。

2.1.2. 弥散强化合金

弥散强化合金就是在金属基体上，均匀地分散一些氧化物的微小粒子，使金属晶格固定，增加位错移动的阻力，使滑移抗力增大从而使强度提高。弥散强化合金与金属陶瓷，都是在金属基体上分布较硬的粒子，二者区别在于弥散粒子含量很低（体积含量一般不超过3%），且颗粒尺寸极小（常在微米以下）。弥散强化合金又不同于沉淀强化合金，前者的颗粒通常是采用非化学方法外加进去的，而后者的颗粒则是直接从金属基体中沉淀析出的。

2.1.2.1. 弥散颗粒与性能关系　弥散粒子的体积含量、大小，粒子间距对弥散强化合金的强度有很大影响。在一定范围内弥散粒子的体积含量越高，强度越高，在体积含量相同时，强度主要取决于粒子间距和粒子大小。粒子间距越小，其延展性越高，导电导热性也越好，当粒子间距为0.2～0.3μm时性能最佳；粒子尺寸越小，颗粒的数量就越多，粒子的间距就越小，从而有利于性能提高。此外，加工方法也会影响弥散强化合金的性能，如冷加工可提高该复合材料的强度，因为其基体的冷作硬化和弥散颗粒都可阻止位错运动，从而产生强化作用。

金属经弥散强化以后提高了常温强度，即使在高温，强度降低也减小了，这是弥散强化合金的基本特点。它的另一个特点是在接近金属熔融温度也难于软化。

2.1.2.2. 制造方法　制造弥散强化合金的工艺方法，通常是由所用材料决定的；但反过来，制造工艺又影响着颗粒组分的特性。将颗粒加入到金属基体中的方法大致有以下几种。

(1) 超细粉末表面氧化法　这种方法是使氧化铝在铝基体中弥散，其产品称作SAP（sintered aluminium powder alloys）。工艺方法是：在一定的氧化气氛中，将铝粉用球磨机磨成微粉（1μm左右），这样制成的微粉颗粒表面形成一层氧化铝膜，再将这些铝粉烧结、挤压后，铝粉变形并致密。与此同时氧化铝膜也被挤破分散在铝金属之间，从而制成了高度弥散的强化铝合金。用这种方法制出的SAP具有较高的抗拉强度、良好的耐热性能，加热到约熔点一半的温度仍无软化迹象，也不发生再结晶和晶粒长大，甚至室温强度有相当一部分可保持到80%的熔点温度（见图2）。

(2) 微量固熔合金内氧化法　基体中含有大量惰性金属和部分可溶、易氧化元素的合金，可采用该法制造

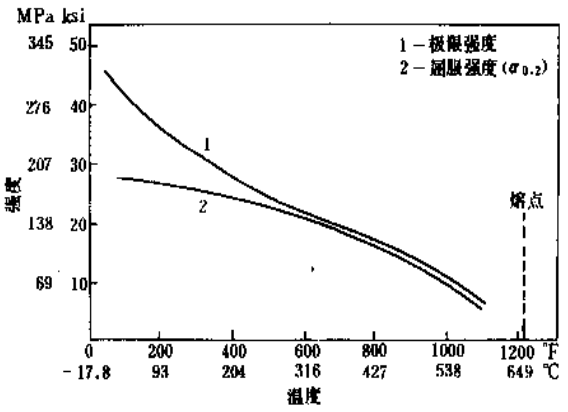


图 2 SAP合金强度与温度关系曲线

弥散强化合金。如利用该法可制取 $Cu-Al_2O_3$、$Ni-Al_2O_3$ 弥散强化合金，对于含3%体积氧化铝的铜在1050℃也不软化，它的耐蠕变温度也有所提高。

(3) 金属细粉机械混合法 该工艺方法是，在直径10μm以下的金属粉末中掺入体积含量为0.15～0.5%的金属氧化物粉末（直径比金属小得多），然后将它们机械地混合后经烧结、加工制成弥散强化合金，从而可不同程度地提高合金强度。当然，合金的韧性会有所下降。这种方法不如表面氧化法和内氧化法有效。

(4) 金属熔体直接制取法 该法是将金属熔体雾化直接进行液淬而制取金属粉末。由于金属中的合金元素在液态金属中溶解度较大，而在固态金属中则几乎不溶，因此将金属熔体液淬凝固时，溶于其中的合金元素便都以弥散质点形式析出，从而可制得弥散强化合金。这种方法的一个优点是雾化液淬制取的金属粉末较粗，工艺上比上述三种方法的细粉易于处理。

(5) 胶体技术 该工艺首创于1962年，其关键在于采用了共析沉淀专利技术，从而可控制氧化钍弥散相的尺寸与分布。共析沉淀工艺利用胶体技术（见胶体），使亚微米级的氧化钍颗粒包覆上一层基体材料，从而避免了以往粉末冶金混合工艺中的颗粒偏聚。采用该技术已制出了TD镍，即在镍基体中弥散有氧化钍微粒的合金，此外还有TD镍铬。TD镍的室温强度并不很高，但其强度随温度变化很小，如图3所示。在温度超过1093℃时，TD镍的强度比许多铁、钴和镍的超合金还高，这是由于TD镍中弥散的氧化钍粒子阻止了高温下的晶粒长大。

2.1.2.3. 弥散强化金属体系 虽然可用于弥散强化合金的金属系很多，但仅有少数金属系具有实际应用价值，即铝、镍和钨。对于铜和钛，也只达到实验室开发研究水平。作为弥散强化合金，铝合金用得最多最广。工业上广泛使用的弥散强化铝合金有两种：SAP合金和APM合金。SAP是用表面氧化法制取的，APM合金的制造是将液态金属雾化，用所形成的不溶金属间化合物为弥散粒子。SAP和APM具有良好的高温强度，即使在538℃仍可保持强度不降，而高强变形铝合金2219-T6在316℃时强度就开始下降了。但是，在316℃以上温度范围内，弥散强化合金的韧性不如变形铝合金好。SAP合金可用于航空工业，制造活塞和转子叶片。

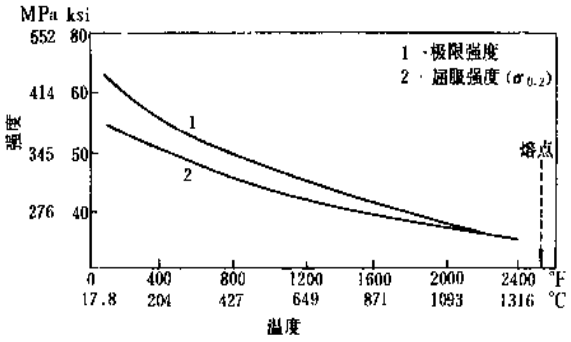


图 3 TD镍强度与温度的关系曲线

TD镍的高温强度（870～1316℃）是纯镍的3至4倍，且1093℃时的抗氧化性也高于纯镍。

钨-氧化钍是理想的灯丝材料，至今仍在广泛使用，其室温和高温（1927℃）强度比任何钨合金都高。

由于弥散强化合金可焊性差，因此其应用受到了限制。扩散焊无法用于弥散强化合金的焊接，因为它不仅会消除弥散强化合金的冷作硬化应变，而且还会引起颗粒偏聚。弥散强化合金采用冷、热压力焊、点焊、电弧焊以及超声波焊等技术进行焊接，效果较好（见焊接）。

2.1.3. 颗粒充填强化合金

颗粒充填强化合金是在金属基体中分布较硬、较脆、高模量的粒子。与弥散强化合金相比，颗粒充填强化合金粒子尺寸较大（一般大于1μm），且含量较高（体积含量通常超过10%）；相对于金属陶瓷而言，颗粒充填合金颗粒含量又较低。

2.1.3.1. 组成与性能 颗粒充填强化合金常用的粒子及其特性如表4所示。金属基体主要是铝及其合金，铜合金和钢金属也有应用。

颗粒充填强化合金适用于那些基体性能已基本满足使用要求的情况，增强体的加入只是弥补基体金属性能上的某些欠缺，如增强基体的耐磨性、刚性、耐热性以及抗蠕变性等。例如将石墨粒子加入到铝硅合金中而提高其耐磨、耐热等性能。从而可用于汽车发动机上的铸件或轴承[7,8]。

陶瓷粒子的加入能使材料的耐磨性提高，但随粒子

含量的增加会导致延展性的下降[9]，因此粒子加入量应根据所需材料性能而定。

表4　充填颗粒及其特性[6]

粒子	尺寸，μm	密度 g/cm³	极限拉伸强度 GPa	弹性模量 GPa
Al_2O_3	40～340	3.97	8	460
MgO	40	2.7～3.6		
SiO_2	53	2.3	4.7	70
ZrO_2	75～180	5.65～6.15	0.14	210
TiO_2	20	3.9～4.3		
B_4C	40～340	2.5	6.5	480
SiC	15～340	3.2	3	480
TiC	46	4.9		320
BN	46	2.25	0.8	100～500
Si_3N_4	46	3.2	3～6	360
石墨	40～250	1.6～2.2	20	910
云母	180			170
玻璃	30～120	2.55	3.5	110

2.1.3.2.　制造方法　颗粒充填增强合金的方法有粉末冶金法和铸造法。粉末冶金法是将增强颗粒与金属粉混合后压制烧结成坯料，再进行锻造、轧制或挤压成材。由于制造工序多，工艺复杂，成本高，不适于制造尺寸大、结构较为复杂的构件，从而使该方法的应用受到了很大限制。而铸造法则直接把各种颗粒加入到金属熔体中进行铸造，或将增强体先制成多孔隙的坯料，再将金属液压铸入内而成零件。可见铸造法克服了粉末冶金法的不足，使其广泛应用和大量生产成为可能。铸造法制取复合材料的关键是使颗粒在液态金属中均一分散，并最终弥散地分布于固态金属中。其具体工艺方法有压力铸造法、机械搅拌法和喷射分散法。

（1）压力铸造法　该方法是预先把颗粒充填在金属铸型内，然后在一定压力下把熔融金属压入颗粒间隙并使其凝固的方法。其特点是可以排除对颗粒与金属液的复合有重要影响的润湿性、反应性、比重差等因素的作用，若温度、压力等参数控制得当，可以制取均匀的、颗粒含有率高的复合材料。但这种方法需要对颗粒进行预热，而且每种颗粒都存在一个临界预热温度[10]，压力和金属液温度范围不易掌握，只适用于尺寸较大的颗粒与金属基体相复合。

（2）机械搅拌法　该方法是通过机械搅拌桨叶的回转产生涡流，向涡流中投入颗粒并使其分散的方法[11,12]。它是制造铝基、铜基颗粒复合材料使用最普遍的方法。它操作比较简单，不需大型设备，对颗粒尺寸要求不太严格，可获得颗粒分布均匀、含量高达30～40%的复合材料。但对于高熔点金属（如铁或钢），由于搅拌桨材料所限，应用受到了限制。

（3）喷射分散法　该方法是把惰性气体作为载体，把颗粒喷射于液态金属中，并使其分散的方法。该方法不仅可用于铝等有色合金基体复合材料的制造[13,14]，而且也可用于钢、铁等高熔点合金颗粒复合材料的制造[15]。利用该方法已制取了低合金钢、不锈钢、镍合金等为基体的复合材料，并且氧化物、碳化物颗粒分布较均匀，材料的屈服强度、耐热性、抗蠕变性都有较大提高。

2.1.3.3.　改善润湿性方法　为使增强粒子较容易地加入到金属液中，并在其中均匀分布，改善颗粒与金属液润湿性是一重要途径。表5列出了各种方法，其中前两种方法是主要的方法。

表5　改善颗粒与金属熔体润湿性的方法

技术方法	颗粒种类	参考文献
颗粒表面包覆金属镍或铜	Al_2O_3、石墨、云母等	[8,11,13,14,16,17,18]
向熔体中加入合金元素Mg、Si、Cu等	Al_2O_3、石墨、TiO_2、ZrO_2等	[8,19,20,21,22,23,24]
颗粒添加前进行热处理	Al_2O_3、SiO_2、石墨、TiO_2等	[8,19,23,25,26,27]

注：基体皆为铝或铝合金。

（1）颗粒表面包覆金属　预先在颗粒表面包覆一层与金属液润湿性好的金属，对颗粒的均匀分散是非常有效的。例如，对于铝-石墨复合材料，在真空中800℃下，铝与石墨的润湿角是150°，润湿性很差；若在石墨表面包覆一层铜或镍，润湿角可降至60°，石墨可均匀地分布在铝基体中。

（2）合金元素法　通过向金属液中加入某种合金元素，来增加金属液的粘度、降低表面张力和改善润湿性。例如，制取铝基复合材料时加入Cu、Mg、Si、Ti、Li等，制取钢基复合材料时加入V、Ti、Cr等[15]。

2.2.　金属颗粒复合材料

将金属颗粒与各种基体材料复合，可获得所需性能的复合材料。

2.2.1.　金属-金属系

在金属基体中加入其它金属粒子，可使金属具有一些特殊性能。如：铜合金中加入铅粉，可以利用铅的润滑性能作轴承；钨、铬、钼等高熔点金属粉末加入延性金属中，可以提高金属的耐热性能。在脆性金属中加入延性金属粒子可大大减缓裂纹的扩展，而提高了韧性，如含有铅粒的铁基与铜基复合材料就是一例。这些粒子增强金属绝大部分都是由粉末冶金生产的。

2.2.2. 金属-塑料系

金属-塑料系是指用金属颗粒填充塑料基体的复合材料。可将金属粉和塑料粉混匀后，加热固化而成；或将金属粉混入塑料熔体最后固化而成。采用的塑料有：聚四氟乙烯、尼龙、聚氯乙烯和聚乙烯等；所用金属主要有：铝、铜、铁、铅、锌、锆和银等纯金属或合金。金属颗粒填充量根据需要，选择范围可从百分之几到百分之九十以上。

金属填充塑料的种类很多，可根据不同需要，选择不同的塑料、金属粉末，形成不同性能、用途的填充塑料。主要品种有：青铜填充塑料减摩材料、导电塑料、磁性能塑料、辐射防护塑料等复合材料。

在所有金属填料中，用的最多的是铝。铝粉填料既可用作装饰，用可改善基体材料的导热导电性。例如，加入30%（体积）铝粉的环氧树脂，其导热率可提高三倍，且电阻率也有一定程度降低。因此，用铝粉-环氧树脂制做的模具有良好的导热性能，可用于聚酯树脂和酚醛树脂的成型加工。尽管该种模具使用寿命短，但其成本低，工期短，易于制造，因而仍得到广泛应用。

铁粉填充塑料可用于制做小批量工具，重量从几盎司到几百磅不等；此外还可用作车体焊料和造船用船壳光面油泥。铜粉加入塑料中一个重要用途是制做颜料，此外也用作轴承材料、摩擦材料、电气密封件以及核工业用材料。

2.2.3. 金属-陶瓷系

陶瓷基金属颗粒复合材料是一种较为成熟的材料，已应用多年。例如，用金属（铜等）填充石墨复合材料具有良好的导电性和耐磨性，由于它可以通过大电流而不起弧，因此广泛用作继电器、中断器电闸中的触点材料及高转速设备上的电刷。

此外，金属粒子陶瓷基复合材料还可作为军用材料。陶瓷梯度装甲就是在陶瓷基体（碳化物和铍化物）内添加沿厚度梯度分布的金属粒子（钽、铍等），利用金属粒子增韧，以提高装甲板的抗弹能力。其抗弹机理为：弹丸冲击梯度装甲后，产生冲击波，当冲击波的前部移动穿过梯度不同的区域时，由于在不同粒子中移动速度不同而被分散；此外，部分冲击波由一种材料移动到另一种材料时，会被两种材料间的过渡区吸收能量，从而延长装甲与弹丸相互作用的总时间，增加了梯度材料的抗弹能力[28]。

2.3. 微球复合材料

微球是一种颗粒填料，可与塑料或其它材料复合。常见的微球有玻璃微球、塑料微球以及一些无机材料微球（如氧化铝、氧化硅、高岭土等）。玻璃微球主要用作树脂填充剂，而塑料微球广泛用于制做复合泡沫塑料。

使用微球可降低成本、提高强度、减小密度及防止翘曲和收缩。微球是一种极好的塑料填料，与热固性塑料和热塑性塑料有着良好的相容性，可采用多种工艺进行模压成型（见塑料加工）。微球的加入可成倍地节约树脂，以便生产更多的产品。因此，低成本高性能的微球在某些方面完全可取代玻璃纤维。

2.3.1. 玻璃微球

玻璃微球分为实心球和空心球。实心球比空心球要重10倍，主要起提高强度、增加韧性作用，以用于挤压和注塑成型。空心球密度小，主要用于减轻重量。由于空心球要降低机械性能，故不能用于高压成型加工。

2.3.1.1. 实心球 实心球一般由钠钙玻璃制成，尺寸范围在 4.0×10^{-3}～5.0mm之间，但最佳尺寸范围为 4.0×10^{-3}～3.8×10^{-2}mm。实心球密度为2.5g/cm³，因此对复合材料重量并无减轻作用，但可显著提高机械性能。例如，向环氧树脂中加入44.4%（重量）的实心球，抗弯模量可提高一倍以上，比碳酸钙和粘土填料分别高出16%和14%。实心球与其它填料相比，对于提高材料抗拉、抗弯和抗压效果更明显，但对材料的延伸率及吸水性却不利。

为使微球与树脂基体良好结合，采用偶联剂对微球表面进行预处理十分有效。常用的偶联剂有硅烷偶联剂、氟碳乙烯偶联剂等，使用何种偶联剂将取决于基体树脂的类型。

玻璃微球呈各向同性，无择优取向，则复合材料固化时是均匀收缩的，不产生内应力，因此玻璃微球可用来控制翘曲和减小收缩。例如，向增强聚苯乙烯-聚丙烯腈中加入玻璃微球，可抑制各向异性纤维造成的收缩，因而可用来制作汽车工具箱门。无论工件形状有多复杂，玻璃微球都能均匀地分散在整个工件内。处理微球增强树脂所需力矩比其它填料要小。例如，在加工尼龙树脂时，加入25%微球的尼龙所需力矩仅为未加入微球尼龙的五分之一。因此加入微球可缩短生产周期。除用挤压法和注射模法加工成型外，微球填充树脂还可采用吹塑法、压塑法和传递模塑进行成型加工（见塑料加工）。

2.3.1.2. 空心球 空心玻璃微球非常轻，密度范围是0.08～0.8g/cm³，尺寸在0.02～0.2mm之间。空心球可大大减轻材料重量，例如，在20%玻璃纤维增强聚酯层压材料中加入8%的空心球，可使其密度从1.31g/cm³减小到1.03g/cm³。复合材料中加入空心球的缺点是使抗弯强度与模量都成倍减小。在模压酚醛类化合物中加入25%的空心球，虽使其机械性能有所降低，但却可改善其导电、导热性，如介电常数由4.56降至1.76，绝缘强度由12.8MV/mm增加到17.1MV/mm，同时使其密度减小一半。

空心球用于复合泡沫塑料，不仅可减轻夹层复合材料的重量，而且可提高其刚度和阻止裂纹扩展，因而可用于宇宙飞船和海底深潜器上。聚酯中加入微球后，可象木料一样进行加工，因此空心微球复合材料还可用于家具行业。

2.3.2. 其它微球

除玻璃外，塑料或其它材料也可制作微球。塑料微球密度更小，比玻璃微球能更有效地减轻聚酯产品的重量。塑料微球大多用来生产泡沫复合材料，其使用温度比玻璃微球要低。偏聚二氯乙烯制成的微球虽然较贵，但却是理想的树脂填料，用于喷涂层压材料可节省40%的树脂。与其它填料结合使用，偏聚二氯乙烯微球可用作聚酯家俱和舟艇外壳的夹层。环氧树脂微球可用作塑料和陶瓷的低密度填料，用这种微球制成的深潜器浮筒，可承受69MPa的水压。酚醛微球可用于制做聚酯泡沫合成物及环氧树脂复合泡沫塑料。聚苯乙烯微球也可用来制做复合泡沫塑料。

若将火山岩中空微球均匀地分散在金属铝中，即可得到火山岩中空微球填充铝复合材料。这种材料比重小；单向压缩强度高；导热系数低；进行切割等机械加工比铝容易；冲击吸收能大；耐火、耐热性好；压缩弹性模量比有机材料高一个数量级，是铝的2倍。

2.4. 其它颗粒复合材料

除上述提到的颗粒复合材料外，尚有以下类型的颗粒复合材料。

2.4.1. 陶瓷-陶瓷系

将陶瓷颗粒与陶瓷基体复合，可改善基体材料的某些性能，如提高强度、改善韧性、增强抗热震性等等（见陶瓷），氧化锆颗粒加入到氧化铝或硼化钛基体中，可通过相变增韧；碳化钛颗粒增强碳化硅，可提高断裂韧性和强度；氮化硼颗粒与硼化锆复合，可提高抗热震性[29~31]。此外将二硼化锆、硼和硅颗粒加入到石墨中，可增强其抗氧化性，而石墨加入碳化硅中可提高其抗热震性。

2.4.2. 非金属-有机系

将非金属微粉作为填料掺入树脂或橡胶有机材料基体中，可达到以下目的：(1) 降低生产成本；(2) 提高强度；(3) 按用途赋予某种特性或强化某种特性。常用的非金属材料除玻璃、云母外，还有金属氧化物、碳化物等陶瓷微粉，粘土、滑石等硅酸盐填料，以及软木、壳粉等有机填料[32~34]。

将碳化硅颗粒与橡胶、塑料掺合，可制成耐磨材料、散热板、电子元件的封装材料和音响器材。氧化铝微粉填充于塑料中，亦可制成散热性封装材料而用于电子元件上。氮化硼与树脂复合除用作封装材料外，还可制作机械零件，如用氮化硼微粉增强氟乙烯复合材料可制造轴承、齿轮、凸轮、导轨等零件，充分发挥了氮化硼的润滑特性。树脂中加入石墨粉可使其具有导电性，加入三氧化二铁磁粉能使其具有导磁性。加入稻壳粉的塑料具有尺寸稳定性好、密度小、成本低等优点。

为使填充材料与树脂基体结合良好，需要对填料表面进行预处理。通常采用物理改性和化学改性的方法，其中偶联剂处理效果最为明显。无机粉料经偶联处理后，能显著提高复合材料的抗拉强度、抗开裂性、耐热性以及耐磨性等。表6给出了有无偶联剂处理的效果对比。

表6　聚丙烯/各种填料体系用叠氮型硅偶联剂（填料40%、硅偶联剂为填料的1%）处理的效果[36]

性能 \ 填料 \ 硅偶联剂	云母		硅灰石		粘土	
	无	有	无	有	无	有
拉伸强度，MPa	30.8	50.6	27.9	35.1	23.0	30.5
断裂伸长率，%	2.5	3.0	10	4.4	2.7	4.4
拉伸弹性模量，MPa	4084.5	4437.0	3310	3380	1810	2254
弯曲强度，MPa	50.9	90.1	54.2	66.9	44.4	58.2
弯曲弹性模量，MPa	5493	7253.5	4366	4930	2465	3239
Izod冲击强度，kJ/m²	1.03	0.92	1.28	1.01	<0.42	<0.92
热变形温度，℃	105	127.2	93.3	105.6	69.4	75.0
密度，g/cm³	1.225	1.238	1.245	1.260	1.224	1.242

3. 填充复合材料

结构三维连续的基体材料，渗入或浸入第二相填充材料，即构成了最简单的填充复合材料。填充材料也可是三维的，其形态取决于基体相内的空隙。基体本身既可是形状规则的蜂窝结构或胞状组织，也可是海绵状的随机开孔网状结构。在大多数常用的填充复合材料中，基体的胞状组织是非常细小的，填料的作用主要是填实基体或产生自更新表面。有的填充复合材料胞状组织较为粗大，其基体的作用主要是将填料包容，分割成非连续体，减小体积元以控制应变积累总量。一些具有刚性结构的新型填充复合材料，则是两种性能不同的材料互为骨架结构组成的。

3.1. 组分

通常情况下，填充复合材料的基体与填料是分离的，

即其间无明显的合金化与化学粘合，但不排除存在物理粘合。填充复合材料基体总是连续的，但其填料可是连续的（如浸渍铸件），也可以是非连续的（如填充蜂窝结构）。大多数填充复合材料，基体构成其骨架，填料则提供所需性能。尽管构成填充复合材料主结构的是基体，但填充材料却常起主导作用，决定着复合材料的整体强度与结构。填充复合材料的基体与填料必须具备相容性，其间的任何反应都对其性能有损害。因此，保证基体与填料间呈分离状态是非常重要的。

3.2. 骨架类型

在所有骨架结构中，开孔结构的蜂窝或胞状组织和开孔海绵网状组织最易浸透。通常开孔海绵状结构比蜂窝组织更难进行填充，但两者相比，前者与骨架间的结合更牢固，既使是填料与基体间无粘合作用，海绵结构靠其随机取向也能将填料固定住。一般来说，蜂窝状的复合材料强度都不高，因而它很少用作结构材料。

3.2.1. 蜂窝与胞状组织

在许多情况下，尤其在高温条件下，有些材料整体使用效果并不好。例如，全塑料烧蚀材料在高温下几乎无强度可言，而全陶瓷材料抗热应力性能较差。但若将这两种材料以填料形式加入蜂窝状或胞状组织内制成复合材料，其性能就可大大改观（见烧蚀材料）。

3.2.1.1. 金属-陶瓷系 陶瓷填充金属复合材料，非常适合在高热流量的环境中短期使用。既使是热量非常高，甚至于陶瓷表面发生熔化或蒸发，只要其横截面足够小，温度梯度不超过临界值，材料仍不会开裂。

3.2.1.2. 非金属-陶瓷系 以非金属材料（如纸或蜡）为基体构成的填充复合材料也可用于高温场合。这种材料的基体通常在使用前或使用过程中被烧掉，在窄缝间留下陶瓷“芯”。

3.2.1.3. 金属-非金属系 非金属填充金属蜂窝复合材料的主要优点是金属基体可增强脆性的非金属材料。例如，在飞行器重返大气时，防热屏所受的剪切应力非常高，可使焦化烧蚀材料受到机械破坏。但若将该材料与增强蜂窝结构复合在一起，便可防止破坏发生。这种复合材料比起大块单一结构的材料来，工艺性更强，更易于固定在基面上。蜂窝状金属结构还可提高非金属材料的抗震性与抗弯曲性能。例如，金属-石英蜂窝复合材料，既便是发生弯曲断裂，石英也不会脱落。纤维增强树脂和硅橡胶也可与金属复合制成蜂窝复合材料。由于蜂窝组织可保持其结构完整性，大大改善了硅橡胶的机械性能。

3.2.2. 海绵与网孔结构

现今使用的大部分填充复合材料其基体都呈随机开孔网络结构。蜂窝填充材料的基体是专门设计成一定形状的，而海绵结构复合材料中，其开孔海绵结构则是在工艺过程中自然形成的。具有这种结构的典型材料有：金属铸件、粉末冶金件、陶瓷件、石墨制品以及泡沫材料。可用来填充海绵结构的开孔网络的材料有金属、塑料等，采用何种视用途而定。例如，金属浸渍剂可用来增强基体或改善轴承性能；塑料浸入金属中，可提高气密性或作为具有特殊性能的润滑剂，另外塑料还可作为粘合剂与多孔陶瓷和石墨进行复合。

3.2.2.1. 金属-金属系 用金属填料填充海绵状金属基体有两种情形，一是金属基体中的网孔是在工艺过程中自然形成的，如粉末冶金件，填充金属的目的是使其致密化而改善性能；另一种情况是特意将金属基体制成多孔的，通过渗入另一种金属而使其获得特殊性能，如蒸发冷却性能。可用于填充复合的金属与基体金属必须是相容的，例如铜与银都可和钨很好地复合，因为它们都不溶于钨，而镍在钨中是可溶的，会破坏钨基体，因此镍不能用来填充钨。

金属填充金属复合材料可用作烧蚀材料，轴承材料及电气接触材料等。这种材料可克服金属不能用于极高温的缺点，如若将耐热金属制成多孔结构，再填充以低熔点金属，则可获得一系列特殊性能，这是两种金属单独使用所不具备的。例如，将铜或银浸入到多孔钨中（孔隙率为20%）制成的材料，具有良好的室温强度、机加工性、抗热震性和极好的冷却性能。其冷却性能用在火箭喷嘴上非常有效，因为填充剂铜或银可靠其自身的蒸发来吸收热量，从而避免钨的熔化，随后其气化蒸发层还可进一步起冷却作用。除了导热性好外，铜和银还具有良好的延展性，可阻止由热冲击形成裂纹的扩展。另外该材料还是很好的轴承材料。将铜基海绵合金渗以巴氏合金亦可作为轴承材料。例如将铜基海绵合金钎焊在钢底板上，然后渗入巴氏合金，可制成汽车轴承。巴氏合金具有良好的承载能力和耐蚀性，基体则起到承载面与钢底板间的缓冲垫作用。

金属填充金属是理想的电气接触材料。将铜或银渗入钼或钨中制得的复合材料，其机械性能和电学性能可达到最佳配合。将20%（或更多）的银渗入钼中得到的复合材料，既具有钼的耐磨性，又具有银的良好导电性，而且其性能不因电流发热而改变，所以用该材料制成的电气元件（如插头）可用于大电流场合。

金属填料还可用来制作气密材料。虽然日常生产中常用塑料或无机物填实铸件，但有些金属填料在毛细现象作用下，可渗入孔隙很小的金属铸件中。熔态的锌、铜和铝粉对金属铸件的密实性极好，并能防止表面划伤。

3.2.2.2. 金属-非金属系 向多孔金属结构中渗入塑料液体或熔体（随后固化在其中），可制成具有特殊性能的复合材料（又称金属塑料）。该类材料强度高、耐

磨性好，并且是良好的自润滑材料。用它做成的轴承，当轴承摩擦发热时，多孔金属中的塑料由于热膨胀系数远远大于金属而从孔中挤出，使润滑剂（塑料）不断向摩擦界面补充，实现摩擦副间的良好润滑。最典型的例子是英国的 Glacier 公司在 60 年代发明的一种称为 DU 材料的自润滑材料[36]，它是在多孔青铜（89Cu-11Si）中浸入聚四氟乙烯与铅的混合物而制成轴承材料，再将其衬在钢底板上，钢板的作用是提高轴承的机械强度和承载能力。该材料的特点是摩擦系数小，耐磨性好，热膨胀小、导热性能优良、使用温度范围宽、使用寿命长。金属塑料制成的各种轴承、轴套、轴瓦、导轨等减摩元件，应用于汽车、农机、无油压缩机、纺织机械、船舶、飞机等。

3.2.2.3. 非金属-非金属系　非金属填充非金属是一种非常有用的填充复合材料。将孔隙率 90% 的氧化锆泡沫陶瓷与树脂复合制成的填充复合材料，可以用以制造重返大气飞行器的防热屏（见烧蚀材料）。泡沫陶瓷的孔径与密度可在适当范围内调整，以求孔隙率、重量和强度取得最佳匹配。

3.2.2.4. 非金属-金属系　将金属熔体渗入多孔金属陶瓷骨架中，从而构成了具有某种特性的复合材料。这种填充复合材料中有一种是由钢与碳化钛复合而成的，它既可进行机加工，又可进行热处理，而且具有良好的耐磨性，因此它同时具备了工具钢加工性好与碳化物寿命长的优点。根据用途不同，可选用不同金属进行复合。例如，热处理合金钢可广泛用于冲头、模具和量具。另外，高速钢及奥氏体钢也可与碳化钛进行复合（见陶瓷；金属加工）。

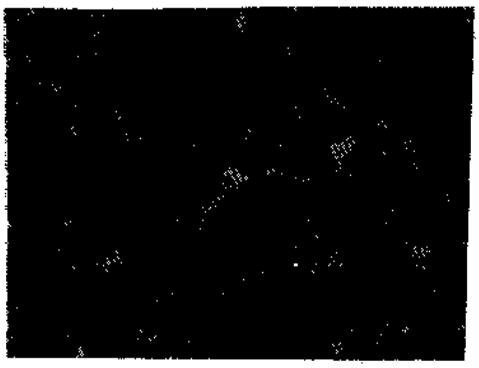


图 4　Lanxide 材料的微观结构
灰色相—Al_2O_3；白亮相—Al
（图片由大连理工大学提供）

80 年代中期，美国 Lanxide 公司发明了一种新型的制造金属填充陶瓷复合材料的方法——金属反应渗透陶瓷工艺[37,38]。该工艺基于熔融金属与氧化剂间发生的一种独特反应，即在反应生成陶瓷骨架的同时，金属也渗入到陶瓷骨架中，金属凝固后形成了金属填充陶瓷复合材料，称为 Lanxide。这种填充复合材料的特点是，陶瓷基体与填充金属互呈三维骨架状，（见图 4），因而性能优越。另外由于两相界面是反应自生成的，因而要比外部渗入这种传统方法形成的界面结构强度高得多。这类材料中，现今最成熟的是铝填充氧化铝基体的 Lanxide 材料（Al_2O_3-Al）。此外已研制出的 Lanxide 材料有 AlN-Al、ZrN-Zr 和 TiN-Ti 等系列。与其它填充复合材料不同，Lanxide 材料是极好的结构材料，它硬度大、强度高、韧性好，同时还具有良好的耐热性、导热性和抗热震性，因此既可用于要求材料高强轻韧的场合，又可用做高温结构材料。例如，可用作复合装甲板、火箭喷嘴、柴油机活塞和气缸，以及燃气轮机叶片等。与高性能陶瓷复合材料相比，该材料制造工艺简单、成本低廉，因而是极有希望首先实现工业化应用的陶瓷基结构复合材料（见高温结构陶瓷）。

将金属渗入石墨基体中构成的复合材料也属该类材料。石墨渗以诸如巴氏合金、紫铜、黄铜或银这类金属后，特别适合作轴承材料，其中的金属既可提高强度又能散热。

4. 层状复合材料

层状复合材料是由两层或两层以上的薄层粘合在一起构成的复合材料，是最早出现的一种可设计的复合材料。层状复合材料与其它类型的复合材料相比具有以下特点：一是构成复合材料的各层通常是肉眼宏观可见的，并且各层本身也可以是复合材料；二是易于设计，生产、规范化和控制，因此许多层状复合材料已很成熟，基板与表面的性能达到了最佳匹配。这类材料的一大优点是可根据用途将几种不同性能的薄层材料进行复合，以便制成所要求性能的层状复合材料。

4.1. 构成与性能

构成层状复合材料的各薄层，其材料、形态及取向均可不同。例如，包覆金属是由金属和塑料组成的；蜂窝结构的夹层材料其心部薄层和表面材料形态不一；胶合板则是由取向不同的同种木材组成的。

层状复合材料种类很多，其性能难以一概而论，但对大多数层状复合材料来讲，其性能均为各向异性，并沿层厚方向变化，层与层之间是各自独立起作用的。与其它类型复合材料一样，层状复合材料具有各层材料单独使用所不具备的性能，或是较易获得某种性能，或是可以降低成本，更重要的是层状复合材料可将其它复合材料的优点综合为一体，这是其突出的优点。例如，将纤维增强塑料板包覆铜制成的印刷电路板，可同时满足

强度、导电性和绝缘性能等几方面的要求；而该印刷电路板又可与其它复合材料（如夹层材料）复合，以进一步提高其性能。所用的夹层材料本身也可以是复合材料，比如外表是弥散硬化合金，芯部夹层为蜂窝结构。这样最终得到的层状复合材料，便是由多层复合材料构成的，且各层具有不同的性能和作用。

4.2. 层压材料和夹层材料

层状复合材料可以分为层压材料和夹层材料。层压材料是由两种或两种以上叠合层粘合在一起的一种复合材料，其性能主要取决于所用材料及其间的结合。层压材料一般只要求非强度性能，如要求耐蚀、抗高温氧化、抗渗透性；或用以减化工艺，降低成本，改善外观质量；或用以改善导电性及其它一些性能。不过也有例外，如树脂浸渍的纤维，纸及玻璃布等材料复合制成的层压材料具有很高的比强度（见金属层压板材料；层压和增强塑料）。

夹层材料是层压材料的一个特例，其结构特征是密度较大的薄表层间夹有一密度较低的厚芯层（如蜂窝或泡沫材料）。夹层材料主要要求结构性能，即获得高比强。夹芯层通常起隔离和固定表层、提高结构刚性的作用，使其能承受挠曲、弯曲和平行层压面的压力不致皱损。此外，夹层材料也可用于要求绝热，耐热和减震等场合。

4.2.1. 层压复合材料

从理论上讲，有多少种材料组合，就有多少种层压复合材料，将所用材料分为金属、有机材料和无机非金属材料三类，则会有六种层压材料。若层压材料含有两层以上的叠层，且叠层本身就是复合材料，情况就更为复杂。

4.2.1.1. 金属-金属 金属-金属层压材料按作用可以分为三类：一是表层起装饰作用的；二是表层具有一种或多种表面性能的，且其基体为廉价材料或增强材料；三是具有特殊整体性能的，或是靠表层与基层间反应而具有新的性能的。若按制造工艺又可分为预涂金属和包复金属。

（1）预涂金属 预涂金属是在金属基底上形成一层连续薄膜，其制备工艺有电镀、化学镀、热浸以及离子镀等（见电镀）。预涂金属可用作耐蚀材料、装饰材料以及电子材料等等，如电镀马口铁（主要用做罐头盒）和镀锌钢板（主要做屋顶）具有良好的耐大气腐蚀性；不锈钢或黄铜表面离子镀铜可用于装饰品；铜合金表面镀钨可作为触点材料。

（2）包覆金属 包覆金属是在基板上直接复合以纯态金属。包覆工艺有多种，如轧合、热压、铸造、挤压、钎焊和爆炸焊接等（见金属加工）。

包覆金属表层比预涂金属要厚得多（当使用环境更为恶劣、要求保护层较厚时，须选用包覆金属）。通常包覆层厚度为总厚的5%～20%，但在特殊情况下，也有的厚达90%。包覆金属种类很多，如铝包覆铀，铜包覆钨，镍、铝、金、银、锡和铅包覆铟等等。包覆金属不仅可作为很好的结构材料，而且可用作电气材料，此外还可利用其表面性能，如用于热反射、辐射防护、传热及防腐。用银、铂及铂族金属包覆的铜、黄铜、青铜及镍可用作触点材料，而银包覆铜线或铜片以及银包覆黄铜或铝波导可用于高频电路。

铝箔包覆镀板复合材料比单纯的镀抗弯性能和抗冲击性能要好，这是由于层状复合材料断裂时的分层，能延缓裂纹扩展及延长裂纹扩展的路径，从而增加断裂能。层压材料的断裂是逐层进行的，各层在达到其自身断裂强度时发生断裂。一种新式的燃气轮机上使用的层压材料，是由不同金属箔采用扩散焊复合而成的，它具有很高的强度，并能承受非常高的温度。包覆金属的强度甚至与纤维增强复合材料相当。例如，将77%的W-Re-Hf-C合金板与25%Inconel 600进行复合制成层压复合材料，1093℃时其抗拉强度为682MPa，设计运转100h后其断裂强度为345MPa。

有的包覆材料，在两层主金属层间还复合有一小薄层第三种金属，以防止形成脆性的界面合金层。例如，铁素体不锈钢包覆钢中，就镀有一层镍，以防钢中的碳向不锈钢扩散而形成碳化铬脆性相。

4.2.1.2. 金属-有机材料 金属-有机层压材料分两类：一类表层较薄；另一类表层较厚，通常是用厚板直接粘着复合而成的。第一类中最常见的金属-有机层压材料是预喷涂或喷涂金属板，常用的金属基板有冷轧钢板，马口铁、热浸锌和电镀锌钢板，以及铝合金板。用于塑料涂层的塑料有：聚氯乙烯、聚乙烯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯等。该类材料具有金属的强度和刚度，塑料的耐蚀性和色彩、图案，可用于腐蚀环境中使用的设备、仪器。塑料制品表面镀金属层也属于该类复合材料。镀金属层的方法有真空镀膜法（即蒸镀、溅射镀、离子镀等方法）和塑料电镀法，其中磁控溅射工艺应用最为广泛。镀有金属层的塑料制品不仅用于轻纺工业、建筑业、汽车制造业，也用于电子工业及尖端技术。例如聚四氟乙烯电镀后用作火箭、飞船的反射器和低温绝缘材料。

用于有机-金属层压材料的有机材料种类很多，但最常用的还是塑料，其中乙烯基树脂-金属层压材料占90～95%。制作这种层压材料的工艺是，先将乙烯基树脂进行预处理，再与金属板进行复合。四氟乙烯塑料与铝箔或不锈钢箔复合，可制作导弹燃料储存控制系统的内衬，以防止渗漏。此外，金属-有机层压材料还可以用做漆包线、金属面胶合板，以及种类繁多的金属-橡胶复合材料，如橡胶包覆钢轧辊和橡胶衬铁罐等。

金属-塑料层压材料也应用于食品包装材料，含有铝

箔的层压复合蒸煮袋具有卫生、不透蒸汽、遮光、耐热、机械强度高等综合性能。以聚酯/铝箔/聚酰胺/聚烯烃塑料软包装复合材料为例，最外层的聚酯起强度和耐热作用；第二层铝箔起遮光和防止氧气透过作用。第三层聚酰胺起强度和防止氧气透过作用（以铝箔为覆盖），最里层和食品直接接触的聚烯烃（聚乙烯或聚丙烯）则耐水和具有热密封性。这样由各层材料分别满足了不同的要求。

4.2.1.3. 金属-无机材料　搪瓷钢板或铜板以及其它陶瓷涂覆金属是最常见的一类金属-无机层压材料。金属增强陶瓷涂层可用于超音速飞机的燃烧室；玻璃贴面钢在酸、碱中使用温度可高达232℃。陶瓷衬里钢件具有极好的耐磨性和抗冲击性能，其抗热震性可达760℃。此外在金属表面进行陶瓷镀层（采用离子镀等方法）可提高耐磨性，用作机器零件或工模具。金属-陶瓷层压材料可用作兵器材料。例如，一种称为“乔巴姆”的复合装甲就是由金属材料（钢和铝合金）和非金属材料（氧化铝、氧化铍、氧化锆、碳化硅和碳化硼）构成的层压材料。其结构为：铝合金-陶瓷-钢。实验证明“乔巴姆”装甲对动能弹、化学能弹防护能力很强[39]。

4.2.1.4. 有机材料-有机材料　有机-有机层压材料最常见的是胶合板，此外还有塑料贴面木板，层压纸板，层压透明塑料、合成毛毡以及胶带等（见木基层压材料；层压和增强塑料）。高压热固塑料层压材料是该类材料中较为重要的一种，它通常是由纸、棉布或麻布、尼龙布等浸渍树脂复合而成。这种高性能的层压材料通常还采用玻璃纤维和玻璃布进行增强（见层压和增强塑料；复合材料　1. 纤维增强复合材料）。

4.2.1.5. 有机材料-无机材料　高压热固塑料层压材料（通常用玻璃或石棉增强）和玻璃-塑料层压材料是两种最常见的有机-无机层压材料。高压层压材料的制做方法是：将增强物浸以热固性树脂，叠成复合层，加热固化并施以高压使其致密化。玻璃和石棉增强塑料层压材料的主要优点是具有高的比强度及良好的绝缘性和耐蚀性能（见层压和增强塑料）。

玻璃-塑料层压材料通常由两层或更多层玻璃板与一层或多层塑料复合而成，有时还采用一些其它材料，如木料和编织物等。最常用的层压玻璃是飞机上的不碎玻璃，其厚度是一般汽车玻璃的4～10倍。防弹玻璃是具有复合结构的层压玻璃，它由多层玻璃与乙烯树脂交替粘合而成，尺寸更厚且更加吸能。玻璃-塑料层压材料亦可用于光学领域，如将彩色玻璃与透明塑料复合可用于制做各种滤光器（见玻璃层压材料）。

4.2.1.6. 无机材料-无机材料　全无机层压材料并不很多，虽然无机材料具有许多重要性能，但它更多地只是作为整体材料单独使用，既使是在层压材料中也只是利用其某些特性，而不起主导作用。玻璃是最常用的无机-无机层压材料，可用作隔板、桌面、柜台，标记牌以及特殊镜头（见玻璃层压材料）。

4.2.2. 夹层材料

夹层材料作为层压材料的一个特例，其最大特点就是具有高的比强度。作为结构材料使用的夹层材料，其结构可比作“工”字梁，即夹层表面相当于“工”字梁的凸缘，夹芯则相当于立梁的梁腹，前者主要承受载荷，后者主要起支撑作用。然而夹层材料比“工”字梁金属材料更为有效，因为这种高密度的表面和低密度的夹芯结合的材料，具有更高的比模量。

任何一种夹层材料都由三部分组成，即表层、芯部和界面（即粘结层）。在设计载荷确定之后，选择表层和芯部材料的基本出发点是：(1) 相容性（即电解性和热膨胀性）；(2) 成本。夹层材料表层与芯部的连接的主要方法有胶接、钎焊、焊接。

4.2.2.1. 表层　由于夹层材料的表层需承受主要载荷，因此表层材料应具有高的抗拉和抗压强度，高的弹性模量，良好的尺寸稳定性，抗老化性、抗弯和耐压性能。夹层材料的优点之一是表层材料有广泛的选择范围，也有可能使用薄膜材料。从理论上讲，任何一个具有高抗拉和抗压比强度，可粘接的薄层材料，都是一种好的表层材料。通常可选的材料有铝、不锈钢、玻璃增加塑料、木材、纸及乙烯树脂和聚丙烯塑料，甚至开始使用镁、钛、铍、钼及陶瓷。金属表层（如7075-T6、2024—T3、2014-T6铝合金）通常用于结构夹层材料中，有时也用做非结构材料。钢及超合金具有良好的高温强度，可用于飞机和导弹领域，有的已在1093℃下获得满意效果。

玻璃强化塑料是制作复杂形状部件很理想的材料。其优点在于：重量易于控制（适合不需过多材料的薄层场合），良好的绝缘性和热反射性，很好的绝热性，高比强和高的冲击强度，以及与其它材料良好的相容性。胶合板表层也适合于结构和非结构场合，由它制成的夹层材料通常用作建筑材料。

4.2.2.2. 芯部　芯部是夹层材料的主体，芯部材料应为重量较轻的材料，以便使其具有高的比强度和比刚度。同时也要具有较高的刚劲因素（EI值），以承受足够大的剪力和压力（弯曲条件下）。芯部材料有很多，主要是有机材料（如各种树脂和纤维），不过无机材料（如玻璃、陶瓷及混凝土等）也有使用。夹层材料的芯部结构可分三种类型：蜂窝状、实心状和海绵状。用于实心的材料有软木、胶合板、纤维板、灰胶纸板、混凝土石棉板、硅酸钙等，与蜂窝芯相比实心芯的比强度不高。海绵芯材料以塑料为主，如纸浆乙酸纤维素、酚醛树脂和环氧树脂等，海绵芯夹层复合材料主要用于绝缘等特殊要求的场合。

蜂窝芯材料主要是铝，玻璃强化塑料、浸渍棉纤维和纸等，此外不锈钢、钛、陶瓷和一些超合金夹芯已用于特殊条件下（如高温情况下）。铝和玻璃强化塑料是应用最为广泛的两种材料，由于后者较贵，只应用于需良好介电性能、好的绝缘性和耐蚀性以及较高的室温强度情况下。

在这三种芯部结构中，最适合于结构应用的是刚性蜂窝夹层材料，几乎所有的飞行器和导弹上的机载仪器和起落架都采用了这种结构的夹层材料，尤其应用于机翼、副翼、尾翼、马达叶片、底板、平衡器、弹道门等。工业应用有墙面、棚顶、地板、小船体、轮船门、汽车内表以及家具等方面。

5. 复合层压制品

无论是复合材料，还是均质材料，都可相互复合而制成复合层压制品。由于塑料层压材料与其它材料复合可获得许多优异的性能，则该类层压制品是最常见的。许多材料都能与层压材料进行复合。如钢、铝、铜、金、银、橡胶、塑料薄膜、软木、刚纸、石棉等等，甚至层压材料之间也可相互复合。设计复合层压制品，主要目的是为了获得高比强，提高耐蚀性，获得新的化学性能、扩大使用温度范围及尺寸稳定性、提高柔性密封材料的强度与刚度，提高表面承载性能，改善摩擦性能，改善工艺性以及降低成本。

印刷电路板是一种较简单的复合层压材料，它由两层玻璃增强环氧树脂层压材料及中间的硅橡胶夹层构成。大温差隔热系统也是一种经专门设计的复合层压制品，它用于内（热面）外（环境）温差高达3000℃的隔热。该系统由三层复合材料组成：第一层（热面）是石墨纤维与树脂粘合固化的复合材料，经热解及2982℃石墨化处理而成；第二层是碳纤维与树脂粘合固化的复合材料，经799℃热解而成；第三层则由玻璃纤维与树脂粘合，经149℃固化而成。

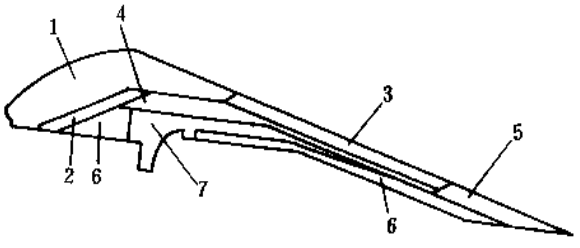


图5 火箭喷嘴壁中的复合层压材料

1—石墨；2—石棉增强酚醛树脂层压材料；3—石墨增强酚醛树脂层压材料；4—石英增强酚醛树脂层压材料；5—玻璃布酚醛板；6—玻璃绕丝环氧树脂；7—钢芯

复合层压材料还可在极高温度下作烧蚀材料。最典型的例子是制作火箭喷嘴，用于承受3760℃的高温。复合层压材料可做大型火箭喷嘴壁，其总设计有八层（见图5）。从里到外各层材料依次是：石墨、石棉增强酚醛树脂层压材料，石墨增强酚醛树脂层压材料，石英增强酚醛树脂层压材料、玻璃布酚醛板、两层玻璃缠丝环氧树脂，以及一个厚钢芯。

复合层压材料也在兵器材料领域得以应用[40,41]。一种三层结构的复合装甲，其外层为氧化铝板（氧化铝含量为95～99%）；中间层是热压金属铍板，背面是由玻璃纤维增强聚酯层压板或高强度聚酰胺纤维层压板构成。各层间采用低模量树脂作胶粘剂将各层粘接在一起。外层还可采用碳化硼、碳化硅或钢等材料，中间层也可采用钛、镁合金、锂和铝等金属材料。该材料可用于装甲车辆、飞机的防护和人体防护。

参考文献

[1] 高松晶、蓝承钊，工程塑料应用，(4)，13～16(1986)。
[2] *Materials in Design Engineering*，(5)，95(1963).
[3] 苗荣正等，塑料工业，(6)，28～33(1983)。
[4] 刘敬琨等，工程塑料应用，(1)，57～62(1985)。
[5] 植村益次、牧广主编，贾丽霞、白淳岳译，《高性能复合材料最新技术》，182页，中国建筑工业出版社，北京，1989年。
[6] Franck，A. G. et al.，*Composites Science and Technology*，**30**，155～184(1987).
[7] Gibson，P. R. et al.，*Foundry Trade Journal*，**25**(2)，253～263(1982).
[8] Krishnan，B. P. et al.，*Journal of Materials Science*，**16**，1209～1216(1981).
[9] Hosking，F. M. et al.，*Journal of Materials Science*，**17**，477～498(1982).
[10] 長田純夫，今川耕治，鋳物，**53**(6)，300(1986).
[11] Badia，F. A. et el.，*Trans. AFS*，**79**，265(1971).
[12] Sato，A.，Mehrabian，R.，*Met. Trans.*，**7B**，443(1986).
[13] Badia F. A. et al.，*Trans. AFS*，**77**，402～406(1969).
[14] 同[13]，**79**，347～350(1971).
[15] 長谷川正義著，"噴射分散強化合金"，日刊工業新聞社，1980.
[16] Patton，A. M.，*Journal of the Institute of Metals*，**100**，197～201(1972).
[17] Deonath，Rohatgi，P. K.，*Journal of Materials Science*，**16**，1599～1606(1981).
[18] Rohatgi，P. K.，*International metals Reviews*，31(3)，115(1986).
[19] Banerji，A. et al.，*Wear*，**82**，141～151(1982).
[20] Rohatgi，P. K.，*Journal of Materials Science*，**15**，1241(1980).
[21] 同[20]，**14**，2277(1979).

[22] Krishnan, B. P. et al., *Journal of Materials Science*, **16**, 1200(1981).
[23] Murali, T. P. et al., *Met. Trans.*, **13B**, 485(1982).
[24] Clyne, T. W. et al., *Journal of Materials Science*, **20**, 85 (1985).
[25] Rohatgi, P. K. et al., *Journal of Materials Science*, **14**, 2277～2283(1979).
[26] Banerji, A. et al., *Journal of Materials Science*, **17**, 335～342(1982).
[27] Surrapa, M. K. et al., *Journal of Materials Science*, **16**, 983 (1981).
[28] 二一〇研究所，国外科技资料·工艺材料类 (146)，(1977)。
[29] 王俊奎、周施真，复合材料学报，7(4)，1～7(1990)。
[30] 金志浩等，硅酸盐学报，17(5)，401～405(1989)。
[31] 符锡仁，材料科学与工程，(4)，20～23(1984)。
[32] 张凤玲，工程塑料应用，(1)，12～15(1987)。
[33] 黄锐、范五一，高分子材料科学与工程，(3)，9～13 (1986)。
[34] 黄千钧，工程塑料应用，(2)，27～29(1988)。
[35] 辛化丹，工程塑料应用，(3)，60～65(1987)。
[36] "Designers' Handbook · No 2 · Dry Bearings and Materials", Glacier, 1976.
[37] Peterson, I., *Science News*, **128**, 388(1987).
[38] Tim Beardsley, *Nature*, **12**, 800(1986).
[39] 张自强，兵器材料与力学，4，48～52(1980)。
[40] US 4030427(1977).
[41] US 4131053(1978).

基本参考文献

1. Schwartz, M. M., "Composite Materials Handbook", pp. 1. 1～1. 47, McGraw-Hill Book Company, New York, 1984.
2. Piatti, G., "Advances in Composite Materials", Applied Science Publishers, Ltd., London, 1978.
3. Clauser, H. R. et al., *Material in Design Engineering*, **210**, 79～126(1963).
4. Jonathan, A. L., Donald, L. "Metal and Polymer Matrix Composites", Noyes Data Corporation, New Jersey.
5. 文和阳、王云惠，《复合材料浅说》，中国建筑工业出版社，北京，1983 年。
6. D. 赫尔著，张双寅等译，《复合材料导论》，中国建筑工业出版社，北京，1989 年。
7. 肯尼思·G·克雷德士编，温仲元等译，《金属基复合材料》，国防工业出版社，北京，1982 年。
8. 魏日贞主编，《复合材料》，机械工业出版社，北京，1987 年。

fuhe feiliao

复合肥料　Compound Fertilizer

见复混肥料

fuhun feiliao

复混肥料　Compound Fertilizer

戴元法　化学工业部上海化工研究院(1,4,5,6,7,8)
陈靖宇　化学工业部上海化工研究院(2,3)

1. **概述** …… 261
1.1. 定义 …… 261
1.2. 发展简史 …… 262
1.3. 复混肥料中氮、磷、钾的配比选择 …… 262
1.4. 复混肥料的生产结构和生产工艺 …… 262
2. **磷酸铵类肥料** …… 262
2.1. 磷酸一铵 …… 263
2.1.1. 性质 …… 263
2.1.2. 生产方法 …… 264
2.1.3. 用途 …… 266
2.2. 磷酸二铵 …… 266
2.2.1. 性质 …… 266
2.2.2. 生产方法 …… 267
2.2.3. 用途 …… 268
2.3. 以磷酸铵为基础的其它复混肥料 …… 268
2.3.1. 硫磷酸铵 …… 268
2.3.2. 硝磷酸铵 …… 269
2.3.3. 氯磷酸铵 …… 269
2.3.4. 尿素-磷酸铵 …… 269
3. **硝酸磷肥** …… 269
3.1. 性质 …… 269
3.2. 生产方法 …… 270
3.2.1. 冷冻法 …… 270
3.2.2. 混酸法 …… 273
3.2.3. 碳化法 …… 273
3.2.4. 其它方法 …… 273
3.3. 尿素-硝酸磷肥 …… 274
4. **磷酸钾** …… 274
5. **硝酸钾** …… 275
6. **复混肥料的造粒** …… 275
6.1. 造粒工艺 …… 275
6.1.1. 干粉加水或加蒸汽造粒 …… 275
6.1.2. 溶液或料浆造粒 …… 276
6.1.3. 熔体造粒 …… 276
6.1.4. 挤压造粒 …… 276
6.2. 造粒机 …… 278
6.3. 颗粒复混肥料的质量监测 …… 280
6.4. 颗粒复混肥料的调理处理 …… 280
6.5. 环境保护 …… 280
7. **掺合肥料** …… 280
7.1. 生产方法和经营方式 …… 280
7.2. 对掺合肥料的技术要求 …… 280
8. **液体复混肥料** …… 282
8.1. 清洲溶液复混肥料 …… 282
8.1.1. 主要原料 …… 282
8.1.2. 多磷酸铵溶液的生产方法 …… 283
8.1.3. 叶面肥 …… 284
8.2. 悬浮肥料 …… 284
参考文献 …… 285
基本参考文献 …… 288

1. 概　述

1.1. 定　义

复混肥料又称多元肥料 (multinutrient fertilizer)。中国 ZB G 21002—87 给予的定义为氮、磷、钾三养分中，至少有两种养分标明量的肥料，由化学方法和（或）物理方法加工制成。仅由化学方法制成的复混肥料称为复合肥料[1-1]。复混肥料还可以含有一种或几种标明含量的次要营养元素（俗称中量营养元素）或（和）微量营养元素。

掺合肥料 (blending fertilizer)（又称掺混肥料）是复

混肥料的一类，其定义为氮、磷、钾三养分中，至少有两种养分标明量的肥料，用干混方法制成[1.1]。

国际标准化组织肥料和土壤调理剂术语标准对复混肥料、掺合肥料的定义与上述标准的定义相同[1.2]。而对于混合肥料（mixed fertilizer）一词，由于各国均有不同释意，国际肥料界人士认为，为避免混淆，应尽量不用这个词。

复混肥料的规格是按 $N-P_2O_5-K_2O$ 的含量百分数进行标记，如 15－15－15 表示该复混肥料含 N、P_2O_5、K_2O 各 15%。含标明量的中量营养元素和（或）微量营养元素的复混肥料，可在 K_2O 后位示出它们的含量百分数，如 12－12－12－5 (S) －1 (Cu) 表示该复混肥料含 N、P_2O_5、K_2O 各 12%，还含有 5%S 和 1%Cu。

1.2. 发展简史

早期的肥料工业以生产单一肥料为主，直到现在，基础肥料中除磷酸铵类肥料、硝酸磷肥和少量磷酸钾等之外，多数还是单一肥料。美国早期的复混肥料是以过磷酸钙为基本原料，与秘鲁鸟粪、智利硝石、钾盐和有机副产物如鱼粉、棉籽粉等混合。现代的许多复混肥料品种生产是把单一肥料或（和）磷酸铵类等复合肥料进行混合加工制成；或在单一肥料和复混肥料生产过程中加入其它一元或二元肥料制成。

复混肥料一般是在播种前或种植时作为底肥（基肥）施用。作物生长全程所需要的磷素和钾素的全部或大部分由复混肥料提供，而氮素只有一部分由复混肥料供给，其余部分追肥补给。欧洲国家和日本等 90%以上的五氧化二磷和氧化钾及约 50%的氮制成复混肥料供给农业。在氮肥容易流失的土壤，作为底肥用的复混肥料中氮的含量比例应该更低些，如 $N:P_2O_5:K_2O=1:4:4$等。

1.3. 复混肥料中氮、磷、钾的配比选择

复混肥料中 $N:P_2O_5:K_2O$ 的配方要根据作物需要、土壤养分水平和氮肥分施的比例来决定。某个农业地区，如果具有土壤养分分析和作物分布的资料，或基本掌握了土壤类型和土壤肥沃度的材料，一般可由农化工作者拟订出适合于该地区使用的复混肥料的几种配比。

豆科植物和其它具有根瘤生物固氮的植物可以施用低氮或无氮的复混肥料。美国根据本身的条件，大量施用无水液氨和含氮溶液，认为是最便宜的氮肥，所以许多地区施用和生产低氮的复混肥料。

氮磷钾比例确定以后，可根据不同的原料肥料配制不同品位的复混肥料。例如 2：2：3 是欧洲最通用的配比，由于采用的原料不同，其品位可以是 10—10—15；12—12—18；13—13—20 和 15—15—21 等。在很多情况下，由于原料肥料质量和养分浓度的提高，以及技术的发展，高浓度的复混肥料逐步取代了低浓度的复混肥料。这经历了很长的历史过程。中国的高浓度复混肥料产量还很小，而低浓度和中浓度的则有较大发展，并开始被消费者重视和认识。

1.4. 复混肥料的生产结构和生产工艺

各个国家或地区复混肥料的生产结构和生产工艺选择，取决于各自的条件。其条件是：a. 基础肥料的品种结构、状态和生产布局。b. 肥料的运输、贮存体系和设施。c. 农业生产布局，肥料市场结构。d. 施肥机具条件。

一个国家往往同时存在多种复混肥料的生产工艺和相应的销售分配结构。随着一个国家基础肥料生产水平的变化，复混肥料的生产方式也随之变化。例如，美国早期的基础肥料是以粉状和结晶产品为主，复混肥料的生产采用干粉混合和干粉混合造粒工艺。以后，基础肥料都制成粒径大小匹配的颗粒产品，这就为颗粒掺合肥料的发展创造了条件。60 年代以后，美国迅速发展磷酸铵类肥料，因而使磷肥和复混肥料生产大大改观。美国在 60 年代曾企图发展硝酸磷肥，但由于不适应市场需要，没有发展起来。现在，美国肥料工业的特点之一是：基础肥料大规模集中生产，以颗粒掺合和液体肥料混配为主的二次加工，成为独特的肥料生产和销售分配结构。

欧洲一些国家倾向于建立比较大型的以磷酸铵类肥料和硝酸磷肥为基础的复混肥料生产装置。其原因是：a. 农业生产条件比较简单（土壤类型和作物品种较少），无须许多复混肥料配方由大型生产厂供应即可；b. 生产磷肥的原料（磷矿、硫矿和磷酸等）主要依靠进口，在港口或交通方便的地区建厂比较经济。

中国根据现有的肥料品种结构，特别是磷肥以粉状产品为主，最近利用已有的小型氮肥厂和小型磷肥厂，建了一批以团粒法为主要工艺的化肥二次加工厂，这些厂分布在全国各地，比较接近农户，工厂自己或与当地农科单位配合建立了农化服务机构，把复混肥料生产和推广科学施肥结合起来，深受农民欢迎。

2. 磷酸铵类肥料

磷酸铵类肥料主要指磷酸 [7664-38-2] 与氨反应生成的化合物——磷酸一铵 [7722-76-1]，$NH_4H_2PO_4$ 和磷酸二铵[7783-28-0]，$(NH_4)_2HPO_4$。磷酸三铵[10361-65-6]，$(NH_4)_3PO_4$ 很不稳定，在常温、常压下放出氨而变成磷酸二铵，因此，不能作为肥料和工业产品。1920 年，美国氰氨公司（American Cyanamid Co.）建设第一家工业规模的磷酸一铵工厂，产品的商品名为 Ammophos[2.1]。1933 年，美国 Dorr 公司创立的连续生产工艺首先在加拿大一家工厂得到应用[2.2]。40 年代，德国以热法磷酸与氨反应制得磷酸二铵肥料。50 年代初，美国国家肥料开发中心开发并建设了用磷酸回收焦炉气中氨制

取磷酸二铵的装置。1954年，第一家以湿法磷酸为原料生产磷酸二铵肥料的工厂在美国密苏里州投入生产[2.3]。60年代，美国国家肥料开发中心开发的预中和-转鼓氨化工艺具有很多优点，现已成为应用最广的生产工艺[2.4]。之后，美、英、法等国的一些肥料公司开发了制取粉粒状磷酸一铵基础肥料的技术[2.5]。70年代中期，管式反应器-转鼓氨化粒化工艺被开发出来，使磷酸铵类肥料的生产，在提高设备效率、降低能耗等方面取得了进展[2.6]。

磷酸铵类肥料的物理性能好，总养分含量高（约64%），其中P_2O_5的含量达50%，因而在磷矿产地生产，运送到农业地区使用，比运送磷矿在经济上要合理得多。

除磷酸一铵、磷酸二铵外，有些工厂还生产这两种磷酸铵盐混合物的肥料。由于磷酸铵盐与多种氮肥具有良好的化学相容性，磷酸一铵、磷酸二铵可以分别与硫酸铵、硝酸铵、氯化铵、尿素制成相应的复混肥料产品——硫磷酸铵、硝磷酸铵、氯磷酸铵、尿素-磷酸铵等。

2.1. 磷酸一铵

2.1.1. 性　质

1mol磷酸与1mol氨反应生成1mol磷酸一铵并放出热量。

磷酸一铵纯品为白色结晶，分子量115.08。组成：12.17%N，61.71%P_2O_5。它的主要物理性质列于表2.1。

在30℃时，磷酸一铵与含有同离子的其他磷酸盐、铵盐、尿素的共饱和溶液的水蒸气压及与饱和溶液平衡的空气相对湿度列于表2.2。

其它肥料盐类与磷酸一铵无同离子的可溶性盐，在少量水分存在下可与磷酸一铵反应形成置换盐对。表2.3列出了与磷酸一铵形成稳定盐对的肥料盐类、盐对的固相组成及30℃时饱和溶液的蒸气压。

表2.1　磷酸一铵的主要物理性质

项　目	数　据
相对密度	1.803
pH(0.1mol溶液)	4.4
溶解度(25℃时)，g/100g水	41.60
生成热，kJ/mol(kcal/mol)	121.42(29)
NH_3蒸气压，Pa(mmHg)	
25℃时	—
100℃时	0
105℃时	6.67(0.05)
临界相对湿度(30℃)，%	91.6
饱和水溶液蒸气压，kPa(mmHg)	
10℃时	1.19(8.94)
20℃时	2.15(16.10)
30℃时	3.89(29.18)
40℃时	6.67(50.05)
50℃时	10.87(81.56)

表2.2　磷酸一铵与含有同离子的其它肥料盐类混合物的饱和溶液的水蒸气压（30℃）[2.7]

与磷酸一铵混合的盐	饱和溶液的水蒸气压，kPa(mmHg)	与饱和溶液平衡的空气相对湿度，%	
		两种盐饱和	单独盐饱和
KH_2PO_4	3.87(28.99)	91.0	92.9
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	3.77(28.26)	88.8	93.7
$(NH_4)_2SO_4$	3.22(24.13)	75.8	79.2
NH_4Cl	3.18(23.68)	74.4	77.2
NH_4NO_3	2.46(18.46)	58.0	59.4
$(NH_2)_2CO$	2.77(20.77)	65.2	72.5

表2.3　与磷酸一铵形成稳定盐对的肥料盐类、盐对的固相组成及饱和溶液的蒸气压

盐类名称	固相组成		30℃时饱和溶液的蒸气压 kPa(mmHg)	与之相平衡的空气相对湿度，%	
	稳定盐对	不稳定盐对		混合盐饱和	单一盐饱和
$NaNO_3$	$NH_4H_2PO_4$，$NaNO_3$	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	2.71(20.30)	63.8	72.4
KNO_3	$(NH_4,K)H_2PO_4$①，$K(NH_4)NO_3$②	$NH_4(K)NO_3$②	2.54(19.03)	59.8	90.5
K_2SO_4	$(NH_4,K)H_2PO_4$，$(K,NH_4)SO_4$①	两个固相③	3.35(25.16)	79.0	96.3
$CaSO_4$	$NH_4H_2PO_4$，$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	3.92(29.37)	92.3	—

① 代表从一种纯盐到另一种纯盐间的全系列固体溶液中的一种。

② 代表从NH_4NO_3到KNO_3之间不连续的一系列固体溶液中的一种。

③ 此系统中只有两个固相，但这是溶解和吸湿最大之点。

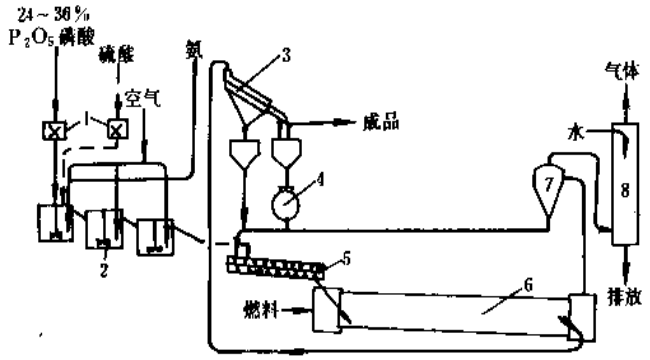


图 2.1 中和料浆返料造粒法工艺流程

1—给料器；2—反应器；3—筛子；4—粉碎机；5—双轴混合器；6—回转干燥机；7—除尘器；8—洗涤塔

表中数据表明，添加磷酸一铵后显著地降低了与饱和溶液相平衡的空气相对湿度，增大了复混肥料的吸湿性。为了减少结块性，与磷酸一铵形成置换盐对的肥料混合物在包装前需使之达到平衡。显然，肥料成品的水分含量的高低对其吸湿性和结块性有明显影响。

当以湿法磷酸为原料时，除了磷酸与氨生成磷酸一铵的主反应外，磷酸中含有的 Fe^{3+}、Al^{3+}、Mg^{2+} 杂质在磷酸用氨中和时形成一系列组成复杂的胶状化合物。在磷酸一铵的pH值范围内，它们的组成是[(Fe、Al)$NH_4H_2(PO_4)_2\cdot\frac{1}{2}H_2O$]，[(Fe，Al)$NH_4HF_2PO_4$]，$MgHPO_4$，$MgNH_4PO_4$ 等。磷酸中含有的 SO_4^{2-} 和 SiF^{2-} 则形成它们的铵盐。杂质的存在对磷酸铵料浆的组成和粘度都有较大影响。料浆一般呈黄褐色稀浆状，并含有 15～20%的磷酸二铵。料浆经造粒、干燥后制成的成品典型规格为 12－52－0。由于杂质的存在，总养分含量比纯磷酸一铵低 10%左右。

2.1.2. 生产方法

磷酸铵类肥料发展初期，曾用热法磷酸（含 75% H_3PO_4）在饱和槽内吸收气氨的方法来制造结晶磷酸一铵。中和物料冷却后析出更多的晶体，然后用离心机把磷酸一铵晶体分出，再经干燥而得高品位结晶磷酸一铵产品。

由于热法磷酸较贵和来源限制，磷酸铵类肥料转而以湿法磷酸为原料。湿法磷酸氨化后析出的多量铁、铝磷酸盐胶状沉淀，使得结晶法工艺不能符合大规模工业生产的要求，因而开发了多种直接制造粒状磷酸铵肥料的技术。

2.1.2.1 颗粒状磷酸一铵的生产方法

(1) 中和料浆返料造粒法 制造颗粒状磷酸一铵的料浆造粒干燥工艺经历了多次改进，日臻完善。40～60年代广为采用的多槽中和料浆返料造粒工艺是由美国 Dorr 公司首先提出的[2.2]。该法的工艺流程如图 2.1 所示。磷酸或磷酸与硫酸的混合酸与氨经计量后连续加入搅拌反应器中，在此形成中和度约为 1.2 的磷酸铵料浆。含水分 20%左右的料浆与返料一起加入特殊设计的卧式双轴混合器或回转滚筒内造粒，然后进行干燥，并筛出－6～＋12 目（1.34～3.30mm）的颗粒作为成品。大粒物料被破碎后和细小的粉料返回造粒机。制得的产品为坚硬光滑的颗粒状肥料。

该法使用 38% P_2O_5 的湿法磷酸为原料。磷酸浓度由形成具有良好流动性的料浆所需水分含量来确定。为维持正常的造粒操作，造粒物料允许的水分含量为 3%左右。因此，要求的返料量为成品数量的 6 倍左右。

(2) 预中和-转鼓氨化粒化法 生产粒状磷酸一铵的预中和-转鼓氨化粒化工艺[2.4,2.9,2.10]所用磷酸浓度高达 40～42% P_2O_5。该法的技术关键是在预中和操作时控制生成高溶解度的中和料浆（中和度为 0.8 或 1.40），使料浆含有较低的水分而仍有良好的流动性。然后，把料浆喷洒在转鼓内的物料料床上。氨气由埋设在床层内的多孔型氨分布管供给。涂布在返料表面的料浆与氨进一步反应，使物料的 $NH_3:H_3PO_4$ 摩尔比提高至 1.20 左右（对于预中和度为 1.40 的料浆，则在转鼓内料层上喷洒磷酸）其溶解度迅速减小，同时，反应热又使物料中的水分进一步蒸发，颗粒表面的料浆涂层很快固结、变干。因此，可以在 3.5 倍左右的低返料比下进行造粒操作。此法的工艺流程如图 2.2 所示。

预中和器是一只装有搅拌器的，或不装搅拌器而靠中和反应热发生的蒸汽达到所需的搅拌强度的槽式反应器。预中和器的截面蒸发强度可在 488～732kg 水/(m^2·h) 下操作，相应的物料停留时间约 12～20min。

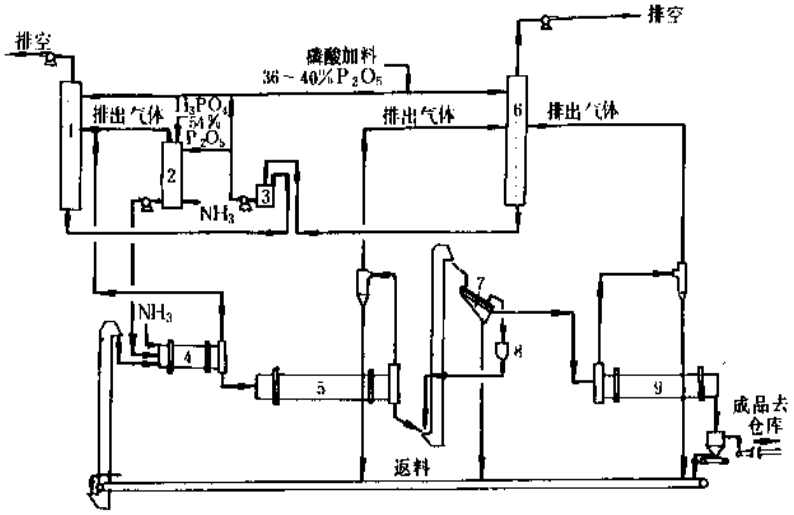


图 2.2　预中和-转鼓氨化造粒工艺流程

1，6—洗涤器；2—预中和器；3—缓冲槽；4—造粒机；5—干燥机；7—筛；8—破碎机；9—冷却器

一般采用的回转鼓，其长度为直径的二倍。操作时转鼓的回转使物料呈流化状态，提供气、液、固物料的扩散和反应的良好条件。回转鼓的转速是形成良好流化状态的重要参数，它和转鼓直径的关系为 $n=15/\sqrt{D}$ r/min（D 为转鼓直径，m）。

此工艺的设备生产强度比前一工艺大 1 倍以上，物料干燥的能耗大大降低。

(3) 管式反应器-转鼓氨化粒化法　管式反应器工艺的关键是使高浓度磷酸(52～57%P_2O_5)和氨的反应在压力下进行，形成的高温度、高浓度料浆喷洒在转鼓内的料层上，再进一步氨化到所需的中和度。反应热使物料的水分蒸发，干燥物料的燃料消耗比前一方法减少约 60%，对于大厂可无需外界提供热量即得水分含量符合要求的磷酸一铵粒状产品。

管式反应器-转鼓氨化粒化磷酸一铵生产工艺可使生产装置的投资费比槽式预中和工艺降低约 30%。由于折旧费减少，电能、燃料费用的节省，每吨产品节省的费用约 4 美元左右。

美国、西班牙、法国、德国等先后开发了类似生产磷酸一铵的管式反应器工艺技术，并已应用 150～700kt/a 的工厂[2.6,2.11～2.13]

管式反应器的结构示于图 2.3，设计原则参见文献[2.14]。

(4) 中和料浆浓缩法　前苏联曾将低浓度湿法磷酸(18～22%P_2O_5)用氨中和至接近磷酸一铵的氨化度(pH＝4.8～5)。中和料液在单效或多效蒸发器内蒸发浓缩，浓度在 75～86%的料浆再经喷浆造粒或其它造粒方法制成粒状磷酸一铵产品。产品中含有铁、铝、镁、铵的磷酸盐。其 P_2O_5 的水溶率约 80%，但以柠檬酸或 EDTA 溶液浸取时的可溶性 P_2O_5 占总 P_2O_5 的 92～96%。产品规格为 11－48－0[2.15,2.16]。

杂质含量高的湿法磷法浓缩时，将析出含有铁、铝、镁、氟等杂质的化合物，使酸液变稠，后续工序无法进行。采用先以氨中和磷酸，然后再浓缩的方法，可以顺

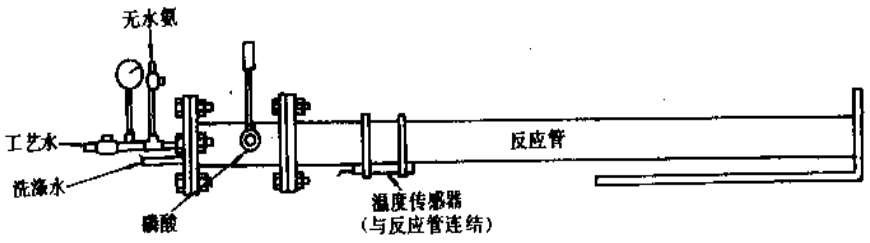


图 2.3　管式反应器

利解决这一困难问题。但是，大量结晶态不良的杂质盐类沉淀物的存在，会增大浓缩料浆的粘度，影响进一步浓缩，从而使浓缩料浆不易达到要求浓度，这就必然会增加料浆造粒和干燥系统的负荷。

1979年，前苏联建成了能力为20t/h成品的料浆浓缩法生产磷酸一铵的工厂，1986年已有5套同类装置投入生产[2.17,2.18]。

中国四川银山磷肥厂与成都科技大学合作，针对四川金河磷矿（27%P_2O_5，3%MgO，5.8%R_2O_3）杂质含量高的特点，采用氨中和磷酸、双效料浆浓缩工艺，于1988年建成了30kt/a的工业化试验装置，制得的产品规格为11－42－0，P_2O_5水溶率约70%，P_2O_5有效率约97%（2%柠檬酸浸取）[2.19]。现已有20多个同类型的生产装置投产。这些工厂成功地利用品位稍差的磷矿为原料，并在喷浆造粒中开始采用返料比小于0.5的内返料工艺。

2.1.2.2. 粉粒状磷酸一铵的生产方法 粉粒状磷酸一铵的吸湿点比磷酸二铵高，贮存中不结块，适合于远距离运送到肥料消费地区再加工成粒状N－P－K产品（尤其适合于制造含尿素的N－P－K复合肥料），可以散装运输。

（1）苏格兰农艺工业公司法（Phos SAI法）[2.20] 含41～42%P_2O_5的湿法磷酸加入尾气洗涤塔，吸收反应器排气中的氨。将吸收液再加入反应器，在常压下用气氨中和至NH_3：H_3PO_4（摩尔比）＝1.3～1.4。含水12～14%的中和料浆流入2台串联的单轴多棒式脱水固化器内，向固化器补加50～52%P_2O_5的浓磷酸，使产物的NH_3：H_3PO_4（摩尔比）＝1。从固化器排出的物料经破碎、筛分即得粉粒状磷酸一铵产品。

（2）加压中和-空塔喷洒法（Fisons法）[2.21] 浓度为45～49%P_2O_5的浓磷酸与气氨，在表压约0.2MPa（2kgf/cm²）的反应器内反应，生成含水分12%左右的浓溶液。然后经管道导入装在空塔上部的喷嘴，藉自身的压力喷洒成液滴。闪蒸使液滴迅速降温，析出磷酸一铵固体而成粒。降落在塔底的物料送入回转冷却筒冷却后即为成品。

该法制得的产品规格和性质与Phos SAI法产品相近。由于生产过程更为简单，日产280t产品的系统，每吨产品的电耗为2.25kWh。

此外，还有美国Swift农业化学品公司提出的管道反应-喷雾干燥法（Swift法）[2.22]，法国Gardinier公司提出的喷嘴-反应器法（Gardinier法）[2.23]和日产化学法（Nissan法）[2.5]等。

2.1.3. 用 途

磷酸一铵可以直接施肥。但是由于它的N：P_2O_5比约为1：5，因此，颗粒状磷酸一铵主要用于配制散装掺合肥料，粉粒状磷酸一铵则用作团粒型复混肥料的原料。以粉粒磷酸一铵为基础配料，添加其它磷肥、氮肥和钾盐可制造10－20－15、12－12－18、15－10－10等规格的复混肥料。特别是粉粒磷酸一铵与尿素或钾盐制造的28－28－0、35－17－0、19－19－19、27－13－13等规格的肥料是当前品位最高的复混肥料。

粉粒磷酸一铵还被认为是配制悬浮肥料的好原料。把它和尿素、钾盐、水以及少量助悬剂（如粘土）加入配制槽，搅拌并通入气氨，10mm内，即得10－30－0等规格的悬浮肥料[2.24]。

把粉粒状磷酸一铵、含镁矿物与肥料级碳酸氢铵混合，可以提高碳酸氢铵的稳定性，并且成为多种规格的含镁N－P（14－10－0、13－13－0）或N－P－K（10－10－10）复混肥料[2.25]。

磷酸一铵还可作为木材防火剂、森林灭火剂[2.26]。重金属含量：Pb≤20 ppm，Cd≤0.4ppm，Hg≤0.5 ppm的磷酸一铵可作动物的饲料添加剂。

2.2. 磷酸二铵

2.2.1. 性 质

纯磷酸二铵为白色晶体，分子式$(NH_4)_2HPO_4$，分子量132.12，组成为21.71%N，53.75%P_2O_5。它的主要性质列于表2.4。

表2.4 纯磷酸二铵的性质

项 目	数 据
相对密度	1.619
晶型	单斜晶
溶解度（25℃时），g/100g水	72.1
生成热，kJ/mol（kcal/mol）	203（48.5）
NH_3蒸气压，Pa（mmHg）	
75℃	112（0.9）
100℃	667（5.0）
125℃	4000（30.0）
临界相对湿度（30℃时），%	82.5

1mol磷酸与2mol氨反应，生成1mol磷酸二铵。

$$H_3PO_4+2NH_3=(NH_4)_2HPO_4$$

磷酸二铵、磷酸一铵混合物的性质与单一盐的性质有很大差别。随着磷酸中和程度（NH_3：H_3PO_4摩尔比）和温度的变化，NH_3-H_3PO_4-H_2O体系的溶解度变化，如图2.4所示。当NH_3：H_3PO_4摩尔比为1.43～1.50时，体系具有最大溶解度[2.14]。

图2.5为NH_3-H_3PO_4-H_2O体系饱和溶液的氨蒸气分压[2.14]。

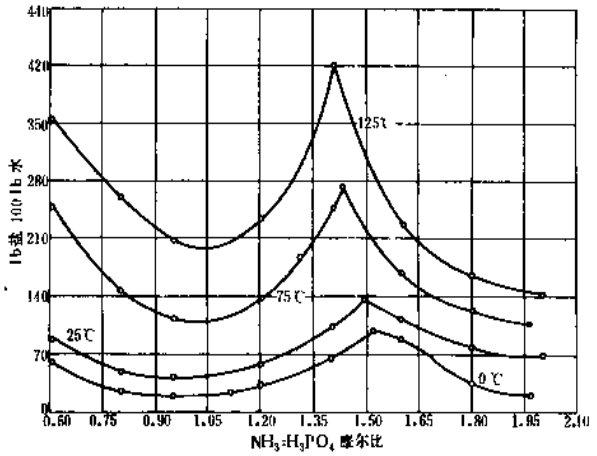


图 2.4　NH_3-H_3PO_4-H_2O 体系的溶解度

(1lb=453.6g)

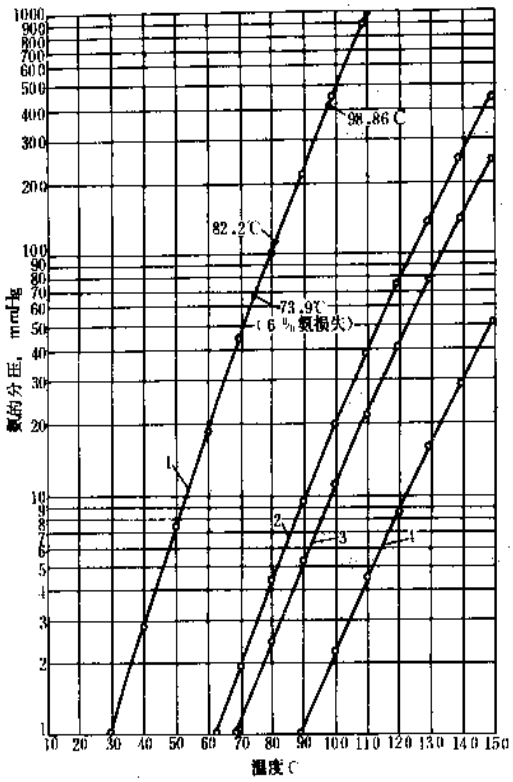


图 2.5　NH_3-H_3PO_4-H_2O 体系饱和溶液的氨蒸气分压

(1mmHg=133.3Pa)

NH_3：H_3PO_4 摩尔比：1—2.00；2—1.60；3—1.50；4—1.00

磷酸二铵水溶液比固体有更高的蒸气压。25℃时饱和溶液的平衡蒸气分压：NH_3=14.13kPa (106mmHg)，H_2O=2.81kPa (21.1mmHg)，这时的氨蒸气压为干盐的100倍[2.29]。

磷酸二铵、磷酸一铵的混合物比单独的磷酸二铵有较低的氨蒸气压，但是这一性质会被较大的吸湿作用所抵消，因为出现液相后氨蒸气分压将比固相增高很多倍。因此，磷酸铵类肥料应尽量制成磷酸一铵或磷酸二铵产品。

磷酸二铵与硫酸铵、硝酸铵、尿素、氯化钾等有良好的相容性。与过磷酸钙混合时会释放出氨而使过磷酸钙氨化。磷酸铵和硝酸铵的混合物不能用煅烧的白云石来处理，以免形成吸湿性很大的盐对。

2.2.2　生产方法

2.2.2.1.　结晶磷酸二铵的生产方法

(1) 以热法磷酸为原料的真空结晶法[2.30]　以中等浓度磷酸、氨和适量的水经计量后连续加入真空结晶器中进行反应和结晶。结晶器控制的主要条件：压力（绝对）30kPa (225mmHg)，温度 52℃，pH=5.8～6.0。

磷酸二铵结晶用离心机与母液分开。晶体经过干燥、过筛，即得粒度约 20 目，营养成分为 20.9%N、53.7% P_2O_5 的成品。生产过程中氨损失≤3%。

(2) 以湿法磷酸为原料制结晶磷酸二铵　以湿法磷酸为原料制结晶磷酸铵时，要采取中间分离杂质的步骤[2.31]。浓度为 20～28% P_2O_5 的湿法磷酸与氨在小于 240kg/ (m^3 · h) 的条件下进行中和操作。在达到 pH=5 前把物料加热至沸腾，这时形成的铁、铝磷酸盐容易用过滤方法分离。滤液经适度的蒸发浓缩，然后送入真空结晶器进一步中和至生成磷酸二铵结晶。

(3) 从焦炉气副产磷酸铵　焦炉气一般含标准状况下的 NH_3 6～8g/m^3，常规用硫酸吸收制取硫酸铵。1954

年，美国孟山都化学公司炼钢厂研究开发了用热法磷酸吸收焦炉气氨改产磷酸二铵的技术[2.32]，应用单级吸收器的装置首先在科罗拉多燃料钢铁公司投产，以后又在福特汽车公司炼钢厂改进为二级空塔喷淋吸收流程。二级吸收流程中饱和器的操作条件为：吸收液 $NH_3:H_3PO_4$ 摩尔比 1.68～1.70，pH6.75～6.80，温度 50℃，溶液相对密度约 1.32，粘度 9mPa·s (9cP)，氨回收率大于 99%。

60年代末，美国钢铁公司，通过用 $NH_3:H_3PO_4$ 摩尔比为 1.25 的磷酸铵溶液吸收焦炉气氨使 $NH_3:H_3PO_4$ 摩尔比增高至 1.60。吸收液经过泡沫浮选槽分离焦油，溶液再经在 1.27～1.37MPa (13～14kgf/cm²) 表压下操作的蒸馏解吸塔得到浓氨水。浓氨水再行精馏得到无水氨产品。蒸馏塔底排出的贫液返回吸收塔，循环使用，以减少热法磷酸的消耗。此法的氨回收率大于 99%，磷酸的消耗量约 7.5kg100%H_3PO_4/1000kgNH_3。

2.2.2.2. 颗粒状磷酸二铵的生产方法

(1) 中和料浆返料造粒法 在对 NH_3-H_3PO_4-H_2O 体系的物理-化学性质进行了深入研究的基础上，1954年，以 Dorr-Oliver 粒状磷酸一铵生产技术改进而成的以湿法磷酸为原料的粒状磷酸二铵 DAP 生产工厂首先在美国密苏里州农民协会肥料厂投产。1963年，中国化学工业部上海化工研究院开展了以中国开阳磷矿制得的湿法磷酸为原料制造粒状磷酸二铵的中间工厂试验研究[2.33]，所得成品完全符合国际磷酸二铵商品的规格。

(2) 预中和-转鼓氨化粒化法制粒状磷酸二铵[2.34,2.35] 与预中和-转鼓氨化粒化法生产粒状磷酸一铵的过程相似，利用 $NH_3:H_3PO_4$ 摩尔比为 1.45 左右时 $NH_3-H_3PO_4-H_2O$ 系的高溶解度性质，允许使用浓度为 36%P_2O_5 (对于使用气氨中和的情况) 至 40%P_2O_5 (对于使用液氨中和) 的湿法磷酸为原料，使中和生成的预中和料浆含水量达 16～20%时仍有良好的流动性。料浆在转鼓内料床上进一步用气氨或液氨氨化至 $NH_3:H_3PO_4$ 摩尔比为 1.8～1.85，其溶解度迅速减小。同时，氨化热又使物料中水分进一步蒸发，可在 3 倍返料比下进行造粒，较之上述中和料浆返料造粒法可以成倍地提高生产装置的生产强度。

用此工艺技术生产磷酸二铵时，需设置良好的尾气洗涤系统。采用低压降的文氏管和错流洗涤器串接的洗气系统可达到良好的洗涤效率。转鼓氨化粒化器、回转干燥机、预中和器排出的气体中带有的氨量相当于产品含氨量的 10%，因此，文氏管洗涤器洗涤液循环槽中加入 28%P_2O_5 的原料磷酸，错流洗涤器的前半部分加入少量硫酸 (50～60kg H_2SO_4/t DAP) 来保证氨的回收。错流洗涤器的后半部则用清水洗气，使排放气体的含氟量达到环境保护指标 (10gF/进入生产装置的 1tP_2O_5)。

以该工艺技术生产磷酸二铵的典型消耗定额如下：

磷酸，42%P_2O_5	1.118t
液氨，99.5%NH_3	0.226t
硫酸，92.5%H_2SO_4	0.061t
水 (池水)	15.6m³
电力	39kWh
蒸汽，0.33MPa (3.4kgf/cm²)	250kg/h
消泡剂	0.55kg
燃料油	8.6kg

(3) 管式反应器-转鼓氨化粒化法 70年代以来，磷酸二铵生产技术的发展趋势是尽量利用高浓度磷酸和氨的反应热来蒸发磷酸带入的水分，并且提高生产装置的生产强度。管式反应器-转鼓氨化粒化工艺被一些国家的研究单位、技术开发公司所重视，但是，当把该工艺技术应用于追求高生产强度的工业装置时，出现粒化器氨逸出量过大的问题。由于高负荷的管式反应器卸出的物料和热量集中到氨化粒化器，粒化器出口处磷酸二铵的温度高达 93～104℃，物料的氨分压高达 55.3kPa (415mmHg)，导致尾气洗涤系统的负荷过大，需增加洗涤器的稀酸加入量，影响了整个生产系统的水负荷[2.14]。对此，一些国家的肥料研究机构纷纷进行开发研究，例如美国国家肥料中心 (NFDC) 将反应器卸出料浆的中和度增高到 $NH_3:H_3PO_4=1.6$ (摩尔比)，同时增加氨化粒化器的排气量，可使反应器放出的热量和水分很快地从粒化器排除。西班牙 CROS 公司将洗涤系统取出的浓度较低的洗涤酸在另一槽式中和器中中和，其余的浓磷酸在一个管式反应器内预中和，可以降低粒化器的热负荷[2.12]。法国肥料总公司采用双管反应器来解决粒化器内的过剩热量问题[2.35]。

2.2.3. 用 途

磷酸二铵可以直接作基肥施用，但是所占的比例不大。在美国，磷酸二铵是配制掺合肥料的主要原料，95%的掺合肥料厂用它做配料[2.37]。因为粒状磷酸二铵具有良好的物理性和典型的粒度 (95% −6～+12目)，在美国普遍采用散装运输的方法，以节省包装费用，提高装卸、运输效率[2.38]。

2.3. 以磷酸铵为基础的其它复混肥料

2.3.1. 硫磷酸铵

硫磷酸铵是磷酸铵和硫酸铵的混合物。由于它的物理性好，$N:P_2O_5$ 比符合直接施肥的要求，60年代前，它是复混肥料的主要品种。典型的硫磷酸铵产品规格为 12−48−0−3.6S，16−20−0−16S，32−16−0−8.6S 以及 6−24−24，13−13−13，8−22−11 等[2.39,2.40]。

2.3.2. 硝磷酸铵

在欧洲，硝磷酸铵是主要的复混肥料品种。由于硝酸铵是西北欧最适用的氮肥品种，硝磷酸铵可以直接用硝酸和磷酸氨化制得。此外，也有大量的硝磷酸铵是通过用硝酸分解磷矿的硝酸磷肥工艺（详见3. 硝酸磷肥）制得的。

硝磷酸铵的规格很多，主要有25－25－0，17－17－17，20－10－10，30－30－0等。在美国，高N：P_2O_5比的产品主要用作掺合肥料的原料。

有关硝磷酸铵的性质请查阅文献[2.41]，具体生产方法见文献[2.42～2.46]。

2.3.3. 氯磷酸铵

氯化铵与磷酸铵混合（不发生化学反应，不形成复盐）可制出20－20－0，15－15－15，12－18－14等规格的氯磷酸铵高浓度复混肥料。

2.3.4. 尿素-磷酸铵

生产尿素-磷酸铵系复混肥料的优点较多：a. 所含有效营养成分最高，可节省包装、贮存、运输和销售环节的费用；b. 单位氮的成本比硫磷酸铵、硝磷酸铵低；c. 产品的贮存、运输性能较好；d. 农业施用尿素-磷酸铵，比单独施用尿素时会有更好的肥效。但是，生产尿素磷酸铵也存在一些困难：尿素的熔点低，并且具有热敏性，因此物料干燥时温度受到限制，干燥设备的生产强度较低[2.47]。

70年代以来，美、英、日本、西班牙等国家的化肥开发公司致力于开发尿素磷酸铵复肥的生产技术。印度、日本、西班牙等国建设了生产工厂。产品的主要规格有：28－28－0，23－35－0，34－17.5－0，19－19－19，26－13－13，23－11.5－23，23－23－11.5等。

尿素-磷酸铵的性质可参阅文献[2.48，2.49]，具体生产方法可参阅文献[2.50～2.56]。

3. 硝酸磷肥

硝酸磷肥是用硝酸分解磷矿，而后再用多种方法加工成的氮磷或氮磷钾复合肥料的总称。生产硝酸磷肥的优点是利用硝酸的化学能分解磷矿，使磷矿转变成可溶形态，同时，硝酸根存留在产品中，成为肥料的氮素来源之一，因而可使硝酸得到双重利用。在缺少硫资源的地区，少消耗硫或不用硫生产复合肥料，在技术经济上具有一定优势。

硫资源缺乏的西欧是开发硝酸磷肥技术的主要地区。早在1908年，俄国Д·Н·Прянишников就提出用硝酸分解磷矿的方法[3.1]。1928年，挪威奥达（odda）冶炼公司的E. B. Johnson首先提出把磷矿的硝酸分解液冷却，除去部分硝酸钙，母液用氨中和后获得含高水溶性P_2O_5的复合肥料[3.2]。10年后，挪威的Norsk Hydro公司开始工业应用。荷兰国营矿业公司（DSM）40年代末开始研究冷冻法硝酸磷肥技术。50年代初，BASF公司Ludwigshafen工厂开始用冷冻法制取硝酸磷肥，数年内产量大幅度增加。50年代中期，法国钾盐工程公司（PEC）开发了多种其他的硝酸磷肥技术。30年来，PEC公司的技术在许多国家建设了300～1000t/d硝酸磷肥产品的生产装置近60套[3.3]。

硝酸磷肥技术主要应用于西欧各国（除英国外）。60年代初，由硝酸磷肥提供的P_2O_5占世界磷肥总产量的1.35%。60年代末增至4%[3.4]。70年代末，罗马尼亚、匈牙利、前苏联、印度、巴基斯坦也建设了硝酸磷肥工厂。1988年，硝酸磷肥的产量已占世界磷肥总产量的10%左右[3.5]。

1988年，国际肥料杂志发表的文章详细地分析了硝酸磷肥工厂建设的发展与国际硫磺价格、能源价格和合成氨价格之间的关系[3.5]。

纵观世界磷肥的发展情况，硫磺为原料的路线仍居主导地位，占世界磷肥总产量的75～80%。对于缺硫而能源充足地区的肥料公司，在作出个别的投资决策时，硝酸磷肥仍是一个可供选择的方案[3.5]。

中国由于硫资源不够丰富，一直对发展硝酸磷肥很重视，在山西省建设了一座规模为900kt/a的硝酸磷肥厂，并利用中国自己开发的技术建了两座150kt/a的工厂。

3.1. 性 质[3.6]

采用冷冻法、混酸法、硫铵沉淀法制得的硝酸磷肥产品的主要成分是：硝酸铵、磷酸一铵、磷酸二铵、磷酸一钙、磷酸二钙、硫酸铵、氯化钙、以及铁、铝、镁、铵的磷酸盐。

由于生产过程中钙离子分离程度的不同，多数硝酸磷肥产品的P_2O_5水溶率在40～90%范围内变动。但P_2O_5有效率通常很高（约100%）。典型的产品规格有20－20－0（P_2O_5水溶率30～40%），23－23－0（P_2O_5水溶率80%），26－13－0，16－16－16（KCl供钾），15－15－15（K_2SO_4供钾）。

30℃时，N－P_2O_5二元产品的临界相对湿度约为57%，比硝酸铵稍低。三元产品的临界相对湿度在45～50%。因此，硝酸磷肥产品在包装、贮存和施用时均需注意采取防吸湿措施。为了减少吸湿结块趋势，产品的含湿量一般控制在<0.5%。冷却过的产品送入散堆仓库前用97%小于10μm的硅藻土、高岭土或碳酸钙细粉和助粘油包裹处理。

用喷淋粒化法制得的产品粒径为1.4～4.0mm。粒径为2.5mm的颗粒破碎强度在29～58N/粒，不易粉碎

起尘，可以满足机械装卸和散装运输的要求。

硝酸磷肥的熔点在148～150℃。分解温度在220～230℃。几种硝酸磷肥的真密度，堆密度和休止角列于表3.1。

表3.1 硝酸磷肥的密度和休止角

产品规格	真密度 t/m³	堆密度，t/m³		休止角 (°)
		松 散	拍 实	
20—20—0	1.76	1.04	1.09	32
26—13—0	1.68	0.99	1.04	32
15—15—15	1.79	0.87	0.90	37

3.2. 生产方法

3.2.1. 冷冻法

冷冻法是挪威 Odda 公司的 Erling B. Johnson 提出的。以后，荷兰、德国、法国的一些肥料公司做了大量的改进工作。由于不同国家和公司建立的这类生产技术都以冷冻分离硝酸钙为基础，因此，这类方法被统称为“Odda 法”。

冷冻法硝酸磷肥的工艺过程主要包括：a. 用硝酸分解磷矿；b. 酸解液冷却，析出四水硝酸钙结晶，把结晶和母液分离；c. 调整 $CaO:P_2O_5$ 后的母液用氨中和，获得主要成分为磷酸铵、磷酸二钙和硝酸铵的料浆；d. 料浆蒸发浓缩和造粒，得到粒状产品；e. 副产硝酸钙的加工或转化处理，制成粒状硝酸钙或硝酸铵钙（石灰硝铵）肥料。

生产过程涉及的主要化学反应如下：

（1）硝酸分解磷矿

$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6+20HNO_3 \longrightarrow 6H_3PO_4+10Ca(NO_3)_2+2HF \quad (1)$$

（2）母液的氨化

$$6H_3PO_4+4Ca(NO_3)_2+2HF+11NH_3 \longrightarrow 3CaHPO_4+3NH_4H_2PO_4+8NH_4NO_3+CaF_2 \quad (2)$$

（3）副产硝酸钙转化成硝酸铵

$$Ca(NO_3)_2+2NH_3+CO_2+H_2O \longrightarrow 2NH_4NO_3+CaCO_3 \quad (3)$$

磷矿硝酸分解液冷冻析出硝酸钙结晶过程涉及的主要是 $CaO-P_2O_5-N_2O_5-H_2O$ 四元体系在不同温度下的等温溶解度图[3.7～3.9]。该体系可以图3.1所示的四边形图表示。垂直于四边形平面的Z轴是体系的水含量（g水/100g干盐）。由图可以看出在5℃下存在着三种磷酸钙盐和无水、二水、四水合硝酸钙 [$Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O$] 的结晶区。点划线为不同水含量的平面与四水硝酸钙、磷酸一钙饱和面的交线在四边形平面上的投影。

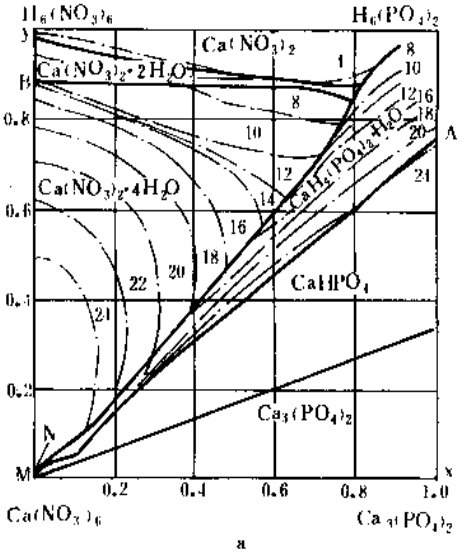


图3.1 5℃温度下 $Ca-P_2O_5-N_2O_5\ H_2O$ 体系溶解度

Flatt·R·Plusje 等的研究结果指出，为使磷矿的硝酸分解液冷却后析出硝酸钙结晶，必须有剩余的硝酸存在。酸解液中的硝酸过剩量增加到化学计量的25%，所用硝酸浓度为56.7%HNO_3时，硝酸钙四水合物的结晶率最高；体系的温度为5℃时，结晶率达84.7%。工业生产实际采用的结晶温度视工厂希望制得的产品 P_2O_5 水溶率而定。

3.2.1.1. Norsk Hydro 流程[3.4,3.10] Norsk Hydro 公司的硝酸磷肥生产工艺流程的简图示于图3.2。

用浓度为60%HNO_3分解磷矿。酸解操作在55～65℃温度下进行。酸解时逸出的氟约为磷矿含氟量的1～5%。酸解槽排出气中还含有 NO_x。排出气用通常的填充塔吸收。吸收液经过中和处理，达到环境保护的标准。为减少 NO_x 的逸出，可向酸解槽加入少量尿素（1t磷矿约3～4kg尿素），此时发生的还原反应如下：

$$(NH_2)_2CO+HNO_2+HNO_3 \longrightarrow N_2+CO_2+NH_4NO_3+H_2O$$

可使亚硝酸转变成氮而减小排气的污染。尿素中的氮有30～40%成为氮气逸出，其余部分以硝酸铵的形式留在酸解液中。

对于酸不溶物含量高的磷矿，酸解液中的不溶物经水力旋流器分离，旋流器分出的酸不溶物再在洗涤鼓内洗涤，然后在真空过滤机上用水洗净后排去。

酸解液的冷却结晶在分批操作的间壁传热结晶器内进行，可得到大而均匀的硝酸钙晶体。多台结晶器顺序操作，使整个结晶工序具有连续操作的效果。冷却用的冷载体是20%的氨水，主要靠系统所用氨的蒸发来冷

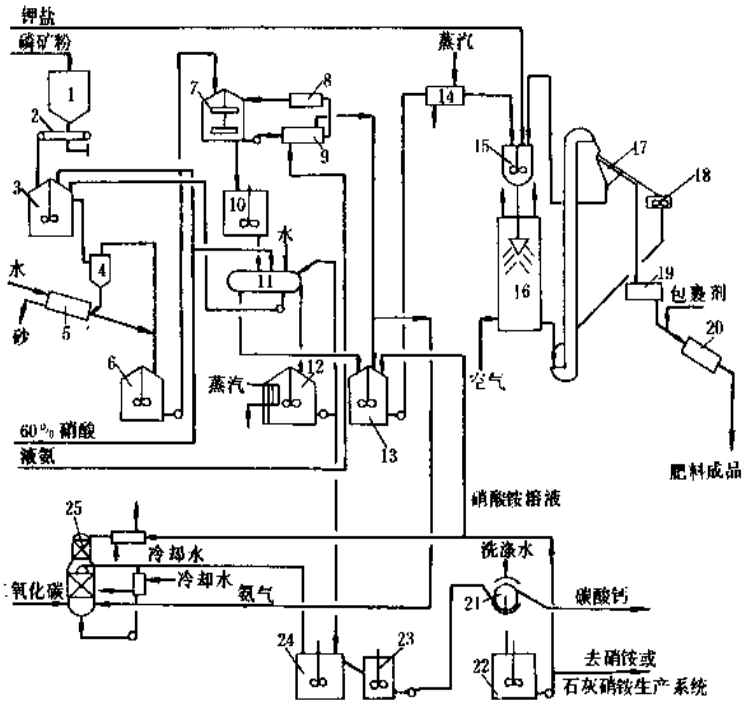


图 3.2　Norsk Hydro 公司冷冻法硝酸磷肥生产流程简图

1—矿粉仓；2—皮带秤；3—酸解槽；4—分砂器；5—洗涤器；6—缓冲槽；7—结晶器；8—冷却器；9—氨蒸发器；10，23—加料槽；11，21—过滤机；12—硝酸钙熔化槽；13—中和器；14—蒸发器；15—混合器；16—造粒机；17—筛；18—破碎机；19—成品冷却器；20—包装机；22—硝酸铵缓冲槽；24—转化反应器；25—吸收塔

却，只有约25%的冷量是用冰机提供的。冷氨水自温度最低的出料的结晶器进入，然后逐个通过温度较高的各槽，最后从新加入酸解液的结晶器引出，回到氨蒸发器。结晶料浆的出料温度为－5℃，硝酸钙的结晶率约为85%。收集在过滤机加料槽的料浆流入多台二级转鼓式真空过滤机进行过滤，分离出四水合硝酸钙结晶。母液自第一级转鼓内抽出，刮下的滤饼在第二转鼓的料槽内再浆，第二转鼓上形成的滤饼用冷硝酸和水洗涤。含有硝酸和硝酸钙的洗涤液返回酸解槽分解磷矿。

母液送入中和槽用气氨中和。反应生成的钙盐主要是磷酸二钙和氟化钙，剩余的磷酸形成磷酸铵。中和热使料浆中部分水分蒸发。

中和料浆再在二级串联的蒸发器内真空蒸发，使含水量低至0.5%，这样可以以最低的能耗来除去水分，并减低尾气处理设备的投资。

浓缩料浆和少量返料细粉粒及钾盐（制含钾产品时）在造粒塔顶的特殊设计的混合器内混合，悬浮液加入塔顶的多孔转盘，喷洒出的液滴在气流中凝固成粒。造粒塔排出的物料经筛分后，进行冷却和扑粉，然后送入散堆仓库。成品粒度为90%＋1.4～4.0mm。

当生产含钾特高的复混肥料时，熔体的流动性不能符合喷淋造粒的要求，这时采用返料造粒工艺。一般多采用卧式双轴造粒机。进入造粒机的料浆浓度约98%。造粒机出料进入回转干燥机，用蒸汽加热到120～150℃的热空气进行干燥。干燥后物料的含水量＜0.5%。

副产硝酸钙多数转化成硝酸铵和碳酸钙。在填充吸收塔内用稀硝酸铵溶液吸收氨和二氧化碳。得到的硝酸铵-碳酸铵溶液与硝酸钙溶液在槽式反应器内反应。形成的碳酸钙、硝酸铵料浆用通常的转鼓真空过滤机过滤。滤液为60%NH_4NO_3溶液。碳酸钙滤饼用水洗涤。洗涤液返回碳酸铵吸收塔。硝酸铵溶液在多效蒸发器内蒸发。部分或全部硝酸铵浓溶液可返入硝酸磷肥部分的母液中和槽，以增高产品的氮磷比。其余的硝酸铵浓溶液（99% HN_4NO_3）在喷洒塔或盘式造粒机内造粒，制得粒状硝酸铵或硝酸铵钙。

Norsk Hydro工艺生产的硝酸磷肥产品的规格。氮磷二元肥料：20－20－0，23－23－0，26－14－0；以KCl提供钾素的氮磷钾三元肥料：16－16－16，23－11－11，21－9－12，25－7－11；以K_2SO_4供钾氮磷钾三元肥料：14－9－9，15－15－15，15－9－15，21－16－17。

此法的原料利用率甚高，P_2O_5、硝酸、氨、钾盐的回收率均在98～99%。每吨成品的消耗定额如表3.2。

表 3.2 Norsk Hydro 公司冷冻法硝酸磷肥的消耗定额

项　目	成品规格	
	16－16－18	23－11－11
原料		
磷矿：科拉磷灰石（39%P_2O_5），t	0.42	0.28
硝酸（100%HNO_3计），t	0.69	0.45
氨（100%NH_3），t	0.23	0.15
钾盐（60%K_2O），t	0.35	0.18
二氧化碳，t	0.15	0.10
包裹剂，t	0.0015	0.005
副产		
硝酸铵 100%HN_4NO_3计，t	0.49	无
碳酸钙，100%计，t	0.33	0.22
公用工程		
蒸汽，t	0.90	
冷却水，t	13	
工艺水，t	10	
电力，kWh	65	
仪表用压缩空气，m^3	6	

3.2.1.2. 其它流程

(1) DSM-Stamicarbon 流程[3.11~3.13]　荷兰国营矿业公司(DSM)创立的冷冻法硝酸磷肥技术中，酸解液的冷冻结晶工序采用连续操作的间壁传热结晶器。10多台结晶器串联。酸解液从第一槽加入，逐槽溢流冷却结晶。为维持冷却面的传热效率，周期性的把60℃的热硝酸钙溶液代替冷硝酸钙溶液，使传热面外的四水硝酸钙结晶结垢熔化。

冷冻料浆经离心过滤机分出四水硝酸钙。由于结晶易穿滤，该法只适合于生产 P_2O_5 水溶率<50%的产品。为制造高水溶性的产品，可向母液加入硫酸铵溶液，使 Ca^{2+} 以硫酸钙形态沉淀。滤除硫酸钙后的滤液再行氨化，得到的料浆在自然循环型蒸发器内蒸发浓缩，再经喷淋粒化而得产品。

Stamicarbon 公司开发的 $5Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3 \cdot 10H_2O$ 油冷造粒工艺流程如图 3.3 所示。五钙盐熔体自喷洒器喷入循环流动机械油的油浴中，液滴在油中凝固成粒。油浴底部排出的颗粒在离心机内与油分离。颗粒表面的油膜薄层有利于减缓硝酸钙的吸湿速度。机油中若溶解少量石蜡，油膜阻止水汽渗透的作用更佳。油的耗量为 10kg/t 产品。

对于缺钙土壤和柠檬、柑桔、莴苣等需钙较多的作物，硝酸钙是理想的肥料。硝酸钙也是无土栽培营养液的主要配料。

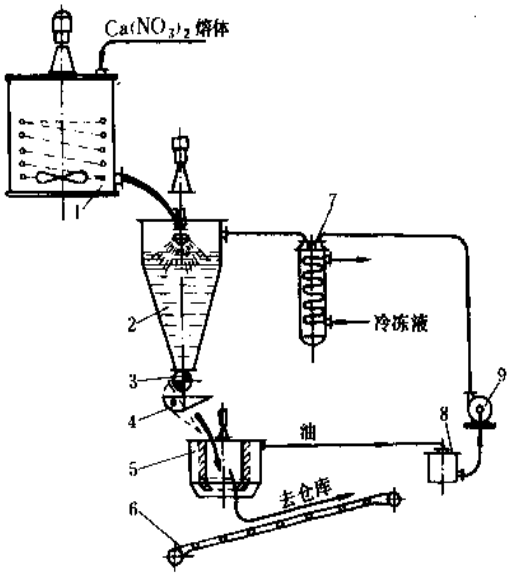


图 3.3　硝酸钙油冷造粒工艺流程图

1—高位槽；2—油浸造粒器；3—星形出料器；4—瓢式给料器；5—离心机；6—输送带；7—油冷却器；8—中间受槽；9—离心泵

(2) BASF 法[3.14,3.16]　采用斜板沉降器分离磷矿硝酸液中的酸不溶物细粒(大于 60μm)。沉降器底流不溶物料浆再在带式过滤机上过滤洗涤，最后排出的酸不溶物中要求 $P_2O_5 \leqslant 0.2\%$，$N \leqslant 0.05\%$。

BASF 法中酸解液的冷冻结晶采用间歇操作的间壁换热结晶器，器中盘管进行瞬间加热，以提高传热效率。

为了更有效地从冷冻料浆中把四水硝酸钙分出，采用孔眼大小约为 150μm 聚丙烯滤布的带式过滤机，可以消除四水硝酸钙结晶的穿滤问题。硝酸钙滤饼第一次用低温的硝酸洗涤，第二次用 7℃的硝酸铵溶液洗涤。过滤机排出的四水硝酸钙滤饼的 P_2O_5 含量低于 0.2%。BASF 技术可得 65～90%水溶性 P_2O_5 的复混肥料产品。

硝酸钙与碳酸铵的转化反应时间为 20～40min，可获得平均直径为 70μm 的碳酸钙结晶。用带式过滤机分离硝酸铵和碳酸钙。滤液浓度为 61%NH_4NO_3。用硝酸调节至 pH=5.2 后，在四级蒸发系统中把硝酸铵溶液浓缩到 94～98%。除用于调节肥料的 $N:P_2O_5$ 以外，多余的硝酸铵加工成含 27.5%氮的石灰硝铵或含 33.5%的粒状硝酸铵。

中和料浆的造粒主要采用返料造粒法。采用喷浆造粒法时，料浆的浓度为 80～85%。用转鼓或双轴造粒机造粒时，料浆的水分含量为 6～8%，返料比为 3～5∶1。造粒物料含水分 1.9%，温度 110℃。湿物料经回转干燥机干燥至含水量 0.3%。一台 4m 直径的干燥机生产能力为 1200t/d。

此外，尚有前捷克斯洛伐克的 Kaltenbach-SCHZ 法，请参见文献[3.17～3.19]。

3.2.2. 混酸法

3.2.2.1. 硝酸-硫酸混酸法[3.3,3.20～3.23] 硝酸-硫酸混酸法生产硝酸磷肥是利用硝酸和硫酸的混合酸分解磷矿，硫酸根和钙生成溶解度较小的 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 结晶而使溶液的 $CaO : P_2O_5$ 比得到调整，从而在氨化后得到含柠檬酸溶性或部分水溶性 P_2O_5 的复混肥料产品。该法中硝酸的消耗量决定于产品的 $N : P_2O_5$ 比，硫酸的消耗量决定于产品的 P_2O_5 水溶率。可获得 P_2O_5 水溶率约为30%的产品。生产过程中的主要反应如下：

$$2Ca_5F(PO_4)_3+10HNO_3+5H_2SO_4=5Ca(NO_3)_2+5CaSO_4 \cdot 2H_2O+6H_3PO_4+2HF$$

$$5CaSO_4 \cdot 2H_2O+5Ca(NO_3)_2+6H_3PO_4+2HF+12NH_3=6CaSO_4 \cdot 2H_2O+4CaHPO_4+2NH_4H_2PO_4+10NH_4NO_3+CaF_2$$

硫酸钙的大量存在，加之料浆中和时结晶态不良的磷酸钙盐的析出，使中和操作时生成的料浆十分稠厚。为了使料浆具有必要的流动性，只能增加料浆的水分，亦即使用总浓度为40%的硝酸-硫酸混酸来分解磷矿。

由于硫酸钙的存在，酸解料浆中和时物料的 pH 值不能大于 4.0，以免生成溶解性差的磷酸三钙。硫酸钙的大量存在还冲淡了产品的养分含量，$N : P_2O_5$ 比为 1 的硝酸-硫酸混酸法的硝酸磷肥的品位为 12－12－0、11－11－11。

为了提高产品的养分含量，硝酸-硫酸混酸法往往和硫酸盐法结合起来。此时，可把反应生成的磷石膏控制成能够过滤分离的粗大结晶，如日本旭化成公司的流程，产品总浓度提高到 35～40%。德国 Veba 化学公司的流程，磷矿与硝酸-硫酸的混合酸反应时，控制生成半水硫酸钙 ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$) 的条件。把半水硫酸钙滤除后，得到含有硝酸的磷酸，再进一步加工成肥料。

3.2.2.2. 硝酸-磷酸混酸法[3.3,3.20,3.24,3.26] 用硝酸和磷酸的混酸来分解磷矿，使酸解液的 $CaO : P_2O_5 < 2.0$，料液中和后即得部分水溶性的硝酸磷肥。

硝酸-磷酸混酸法工艺的优点是：a. 流程简单；b. 没有副产品；c. 产品的 $N : P_2O_5$ 比易于调节。

这种混酸法的主要缺点是需用硫酸制磷酸，因而失去了硝酸磷肥工艺不需硫酸的部分优点。然而，如果有足够的湿法磷酸供应，合成氨厂用该法生产复合肥料也是一种较好的选择。

用 PEC 公司的技术在法国西北部 Bretagne 市建设的工厂是典型的硝酸-磷酸混酸法工艺。该工艺采用 U 型反应槽 7 台，前 3 台用来分解磷矿，后 4 台用来氨化，料浆的造粒干燥采用喷浆造粒干燥机。对于以 56%HNO_3 和 52%P_2O_5 磷酸为原料的工厂，氨化料浆的水分含量较低（10～12%），一台 ϕ4.25×12m 的喷浆造粒干燥机的生产能力为 1000t/d。

美国 TVA 国家肥料开发中心的硝酸-磷酸混酸法工艺中，磷矿的硝酸分解液和浓缩法磷酸（54%P_2O_5）加入预中和器内用氨中和，料浆的 pH 值控制在 1.8～2.0。预中和料浆再在转鼓氨化粒化机内的返料床中氨化粒化，造粒物料再经干燥、筛分、冷却、扑粉而得产品。

TVA 测定了产品中 P_2O_5 水溶率与来自磷酸中 P_2O_5 比例的关系，数据列于表 3.3。例如，要得到 P_2O_5 水溶率为 40%的产品，产品中 62%P_2O_5 需从磷酸中来。此时，产品耗磷酸 0.58t/tP_2O_5。

表 3.3 硝酸-磷酸混酸法硝酸磷肥产品 P_2O_5 水溶率与需硫量的关系

产品 P_2O_5 水溶率，%	需硫量 t/tP_2O_5	产品中来自磷酸的 P_2O_5，%	产品品位
94	0.94	100	25－25－0
50	0.55	69	21－21－0
40	0.58	62	20－20－0
30	0.53	56	20－20－0
25	0.51	54	20－20－0
20	0.35	38	19－19－0

3.2.3. 碳化法[3.27～3.29]

碳化法硝酸磷肥工艺是由法国 PEC 公司创立的，制得的产品主要含硝酸铵、磷酸二钙和碳酸钙。－20 目的磷矿粉用浓度为 58%的硝酸分解。在硫酸镁或硫酸铝等稳定剂存在的条件下用氨和二氧化碳处理酸解液。每吨产品约需稳定剂硫酸铝或硫酸镁 2.7kg，物料氨化碳化至 pH＝10 也不会使磷酸二钙退化成磷酸三钙。硝酸钙则转化成硝酸铵和碳酸钙，产品的物理性能良好。

碳化法硝酸磷肥的工艺过程与 PEC 公司的硝酸-磷酸混酸法相同，产品规格有 18－12－0，16－14－0，13－11－12，11－9－20等。

该法的缺点是产品中的 P_2O_5 全是枸溶性的。但是，如果将其它水溶性的磷肥加入碳化法硝酸磷肥的造粒系统，就很容易制得部分水溶性的复混肥料。

3.2.4. 其它方法

（1）溶剂萃取法[3.30～3.33] 磷精矿用 56～60%的硝酸分解。得到的酸解液经沉降离心机分去酸不溶物。澄清的酸解液在 10 级混合-澄清型萃取器中用异戊醇萃取。得到的有机萃取相在净化段用浓度为 50%的硝酸铵溶液洗涤除钙。含有硝酸铵和硝酸钙的洗涤液返回溶剂萃取段。

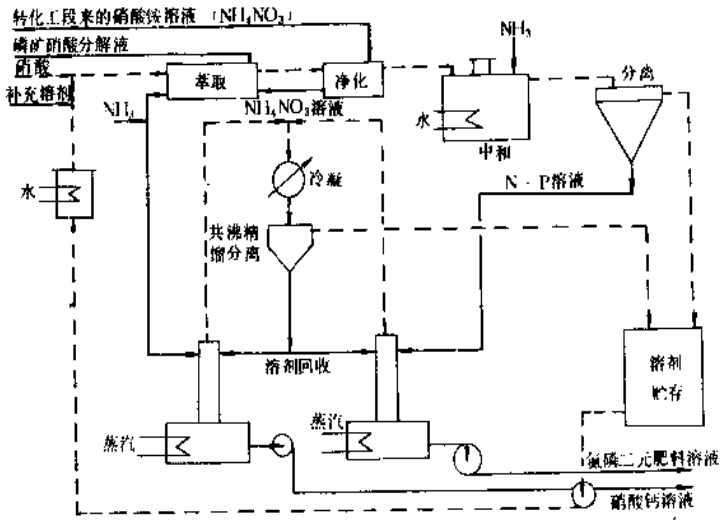


图 3.4　溶剂萃取法硝酸磷肥的生产工艺流程

洗除钙后的有机萃取相在装有冷却器的中和槽内通氨中和。自中和槽溢流出的中和物料澄清分层。上层有机相几乎是纯的醇相，返回萃取槽萃取新的酸解液。下层水相是含有硝酸铵、磷酸一铵的料浆。把料浆和溶剂萃取萃余液（硝酸钙溶液）分别在恒沸蒸馏塔内蒸馏，回收溶解的醇。

蒸去醇后的硝酸钙水溶液通入氨和二氧化碳，转化成硝酸铵和碳酸钙沉淀。滤出的碳酸钙纯度很高，可供造纸厂做纸张的填料。少量硝酸铵溶液作洗钙用，大部分硝酸铵溶液经浓缩后加工成硝酸铵肥料。

蒸馏后的硝磷铵料浆经造粒、干燥、冷却即得硝磷酸铵成品。加入硝铵或钾盐制得的产品规格为：26－26－0，18－18－18 等。

荷兰 Typpioy 公司酸解液的萃取，有机相氨中和、溶剂回收部分的流程如图 3.4 所示。

（2）离子交换法[3.34]　丹麦 Superfos 公司开发了制造无氯氮磷钾硝酸磷肥的离子交换法工艺技术。磷矿的硝酸分解液在分离出酸不溶物和焦化了的有机质后，送入载有钾离子的二乙基苯阳离子交换树脂的交换柱。交换树脂吸收溶液中的钙离子释出钾离子，使通过交换柱的溶液含有硝酸钾。被钙离子饱和了的树脂在排净溶液后用氯化钾溶液再生，生成的氯化钙溶液废弃。酸解液中含有的 Fe^{3+}、Al^{3+}、Mg^{2+} 在经过树脂时也可以除去。含有磷酸、硝酸钾、过量硝酸和少量残留硝酸钙的溶液进行氨化、蒸发、造粒和干燥，制得 21－9－12，18－11－14，17－17－17 等的产品。根据中试结果，1971 年 Superfos公司建成了 400t/d 的 21－9－12 产品的生产厂。

该法的氮磷（P_2O_5）利用率约为 98%。K_2O 的利用率约 93%，主要是由于树脂再生时随 $CaCl_2$ 废液排放而损失了部分 KCl。料浆蒸发的蒸汽消耗为 0.4t/t 产品。浓缩料浆在喷浆造粒干燥机内造粒干燥。

3.3.　尿素-硝酸磷肥

美国 TVA 国家肥料开发中心研究了用磷矿、硝酸和尿素制造尿素-硝酸磷肥的技术。产品的 N：P_2O_5 比为 2～3：1。如果在生产过程中添加一部分磷酸，可制得 N：P_2O_5 比为 1：1～1：2 的产品。

尿素-硝酸磷肥和添加了磷酸的产品的性质、生产方法等参见文献[3.35]。

4. 磷酸钾

磷酸钾是磷钾复合肥料，具有优良的肥效和养分浓度高等特点。

磷酸钾肥料有下列品种：

名　称	CAS 登录号	化学式	品　位
磷酸二氢钾	[7778-77-0]	KH_2PO_4	0－52－35
磷酸氢二钾	[7758-11-4]	K_2HPO_4	0－40－54
焦磷酸四钾	[7320-34-5]	$K_4P_2O_7$	0－43－57
偏磷酸钾	[7790-53-6]	KPO_3	0－60－40

另外，多磷酸钾液体肥料是用多磷酸（过磷酸或聚磷酸）和氢氧化钾为原料制成；它是正磷酸钾、焦磷酸钾和高聚磷酸钾的混合水溶液。

已进行小规模工业生产并具有实际意义的磷酸钾盐是磷酸二氢钾。

磷酸二氢钾 KH_2PO_4，纯品含 52.2%P_2O_5，34.6%K_2O，总养分 86.8%。易溶于水，盐指数较低，适用于叶面施肥。中国对水稻和小麦等粮食作物在其扬花期间喷施磷酸二氢钾稀溶液进行了广泛试验，证明有显著肥效，已在一些地方的大田上大规模用飞机喷施[4.1]。

各种磷酸钾盐的发展概况、性质、生产方法及用途等参见磷酸、磷酸盐和磷肥。

5. 硝酸钾

硝酸钾含氮约 13%N，含钾约 45%K_2O（纯品含 13.84%N，46.58%K_2O），是一种很有吸引力的氮钾复合肥料，但由于价格比较贵，一直较难进入肥料市场。20世纪70年代初，由于技术发展，硝酸钾的生产成本有较大幅度下降，引起了肥料界的重视。但它与其它肥料比较起来，在经济上尚缺乏竞争力[5.1]。硝酸钾不含氯，盐指数较低，是一种特殊用途的肥料，例如，用做忌氯作物的叶面肥[5.2]。

硝酸钾的发展概况、生产方法和在其它方面的用途参见钾化合物。

6. 复混肥料的造粒

复混肥料的发展，促进了造粒技术的发展。因为多数组成复混肥料物系的物理化学性质较差，如果不制成颗粒，在贮存、运输和施肥等操作中将产生困难。因此，肥料的造粒对肥料生产、销售分配和使用都有着重要作用。现在，在国际上，肥料的粒径分布和机械强度等指标如同养分的含量指标一样，已成为评价肥料的主要指标。

与粉状肥料比较，颗粒肥料具有下列优点。

(1) 颗粒肥料由于比表面小，大大减少了结块的可能性。

(2) 颗粒肥料具有良好的流动性，适用于机械装卸和施肥。

(3) 颗粒肥料的堆密度大，相应地降低了包装、贮存或运输等费用。

(4) 颗粒肥料在装卸和施肥操作中产生的粉尘量少，改善了环境，减少了肥料损失。

(5) 颗粒肥料适用于机械施肥，机械施肥最合适的粒径是 1～5mm。

(6) 颗粒肥料在土壤中的养分溶出速率和迁移速率比较慢，消除了对作物根部的伤害，同时也减少了氮养分的淋溶损失。制成颗粒的水溶性磷肥或复混肥料比表面小，从而减少了被土壤中铁铝离子的"固定"机会，其肥效比粉状的高[6.1～6.3]。

6.1. 造粒工艺

造粒在肥料生产全过程中，造粒可以与某一中间工序结合在一起，如前所述，磷酸铵生产过程中的氨化和造粒可以在同一设备中完成；它可以是肥料生产全过程中的后一工序，如硝酸磷肥生产中的造粒[6.4]。总之，造粒只是肥料生产中的一个工序，在它的前工序有造粒物料准备或制备；在它的后工序有颗粒干燥、冷却、筛分、过大粒子的破碎和筛下物料的返回等，最后有时是合格颗粒的调理。造粒过程常常有返料循环，称造粒回路。示意图见图 6.1。成粒有四种形式。

(1) 粘结成粒　又称团聚成粒。物系有足够液相时粉料或细粒料在滚动情况下粘结成湿粒。在干燥过程中液相减少或消失，形成强度符合要求的颗粒。

(2) 涂层成粒　向运动中的粉料或细粒料的料面上或料层中喷洒料浆或熔体，在粒子上形成涂层。然后，进行干燥，使涂层与原颗粒长成一体，反复经历多次，使颗粒长大。

(3) 熔体凝聚成粒　喷洒的熔体滴在空气流中或油料介质中凝固成颗粒。

(4) 挤压成粒　干粉或干粉混合物在压力作用下团聚形成致密坚实的饼料或片料，经破碎后形成颗粒。

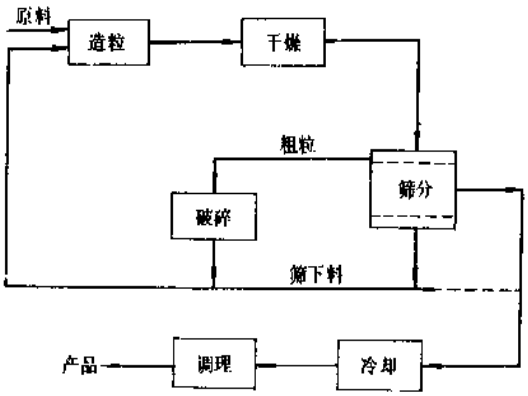


图 6.1　造粒回路示意图

根据造粒物料的状态和性质选用不同的造粒工艺。

6.1.1. 干粉加水或加蒸汽造粒

干粉混合造粒工艺可采用各种造粒机[6.5]。转鼓造粒机是应用最广泛的干粉混合造粒设备。其造粒工艺流程见图 6.2。原料矿经破碎、筛分进入贮斗。矿及其它各种原料组分分别称量后，送入各自的加料斗中，按要求控制加料量，加入造粒机中，在转鼓旋转的作用下，物料形成半流态化。在进料端的料床下面埋设蒸汽喷嘴引入蒸汽，在料层上面喷洒热水。以蒸汽和水的喷量来控制造粒过程。

粘结（或称团聚）成粒过程在理论上对每一种混合物料体系达到最佳造粒状况时，有一个最佳的含液相量百分率。所谓液相量是指水分加上溶解在水中的盐类总

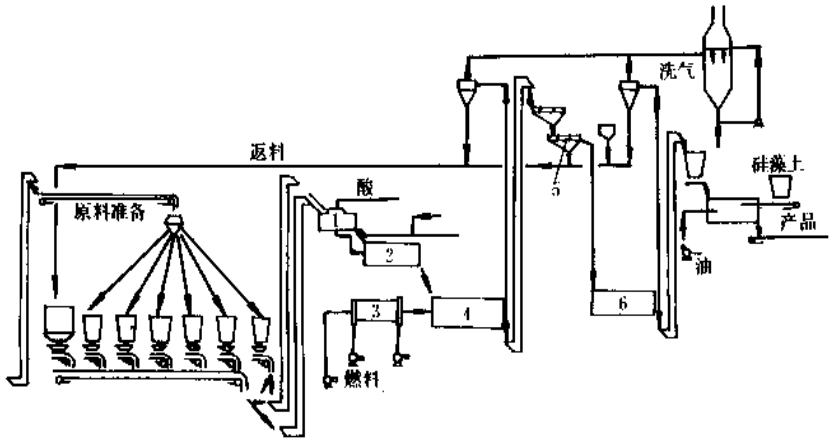


图 6.2 复混肥料的干粉造粒工艺流程

1—混合机；2 造粒机；3 燃烧炉；4 干燥炉；5 筛子；6 贮斗

量。由于肥料盐类在水中的溶解度随温度的提高而加大，产生相同液相量时，温度愈高，含水量愈低。对某一给定的混合物料，每一温度下的最佳造粒含湿量可以用图 6.3 表示，此图称为造粒曲线。

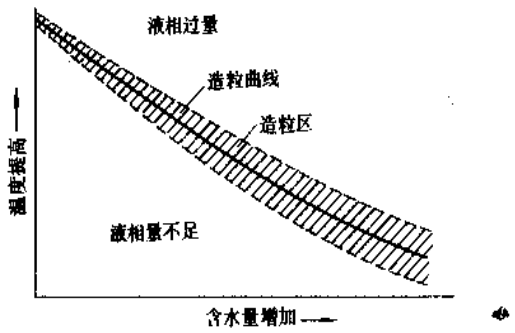


图 6.3 造粒物料温度与含湿量关系

这种工艺的成粒率比较高，返料比较低（约 1∶1）。例如过磷酸钙（同时氨化或不氨化）与硫酸铵（或尿素、硝酸铵、氯化铵等）和钾盐等粉肥一起造粒；粉状磷酸一铵与尿素和钾盐一起造粒制高浓度复混肥料等应用此造粒工艺。中国根据基础肥料的现状，建了一批以这种造粒工艺为基础的复混肥料生产装置，生产适合当地农作物的专用肥料。

6.1.2. 溶液或料浆造粒

这种造粒工艺是把肥料组分的溶液或料浆喷在运动着的固体粒子群上，以涂层为主的方式使粒子长大。主要控制溶液或料浆含水量和返料比使造粒过程稳定进行。

转鼓造粒机仍然是这类工艺中使用最普遍的造粒设备。C & I-Girdler 公司开发的喷浆造粒机，把造粒和干燥结合在一个设备中进行[6.5]。美国 TVA 把磷酸和（或）硫酸，或部分氨中和的磷酸喷入转鼓造粒机中，并通入氨，把氨中和和造粒结合在一台设备中进行，这个设备称为氨化-造粒机。典型的料浆造粒工艺如图 6.4 所示。

溶液或料浆造粒还可以应用流化技术，把流化造粒和干燥结合在一起。这种工艺可以把肥料溶液或料浆一步制成颗粒产品，与一般的喷雾干燥不同的是它们可以制得粒径大至 5mm 的颗粒产品，其关键在于体系中有大量返料循环。详见文献[6.6～6.8]。

6.1.3. 熔体造粒

肥料熔体用喷洒造粒塔制成的球形颗粒称为丸粒。这种造粒工艺要求熔体的粘度较低（<5mPa·s），但要求在温度略高熔点几度时的表面张力较高[6.9]。

多数复混肥料的熔点温度高和粘度高，通常不宜采用熔体造粒工艺。但是硝酸磷肥是一个例外，因其熔点温度低和粘度小[6.9]之故。当需要生产含钾盐的硝酸磷肥时，可把加热和磨细的氯化钾与熔体迅速混合并立即喷洒成粒。美国 TVA 开发的一种熔体造粒工艺是使浓磷酸与氨在管式反应器中反应，形成磷酸铵熔体或含有多磷酸铵熔体的混合物，制成的颗粒产品规格是 11－55－0 到 12－57－0。如在造粒过程中加入尿素，制得的典型产品规格为 35－17－0 或 28－28－0；如加入氯化钾，可制得典型产品 19－19－19[6.10]。

6.1.4. 挤压造粒

挤压造粒适用于含水量较低的粉状物料的造粒[6.10～6.13]。有一些干物料或干物料混合物用其它的造粒工艺有困难，而采用挤压造粒工艺则比较经济。其优

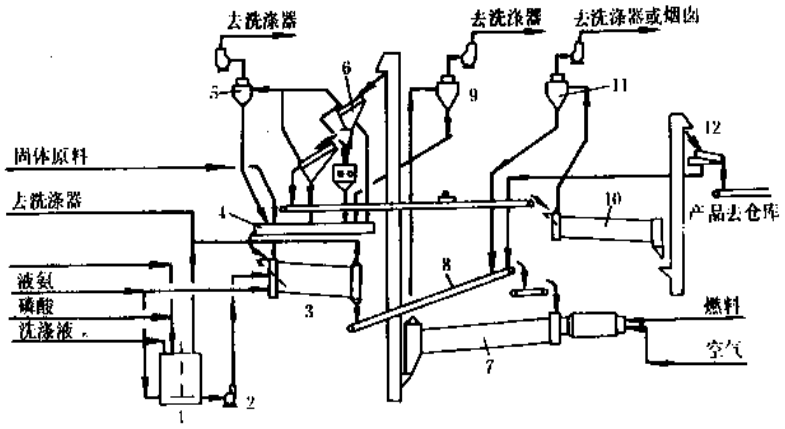


图 6.4　料浆造粒工艺流程图

1—反应器；2—料浆泵；3—造粒机；4—细粉皮带机；5—除尘器；6—粗粒筛和破碎机；7—干燥机；8—物料熟化皮带；9—干燥机除尘器；10—冷却机；11—冷却机除尘器；12—精筛

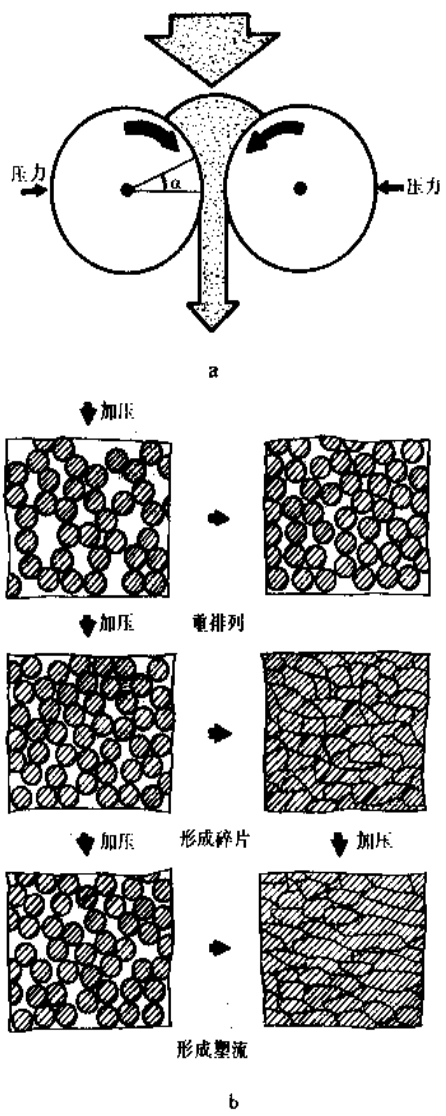


图 6.5　粉料挤压成饼过程机理示意

a. 双辊挤压粉料成饼示意；b. 粉料挤压成饼过程示意

点是不需要把物料加热和增湿，对于含有热敏物料的配料，例如某些有机物和碳酸氢铵等则不会发生困难。造粒物料的含湿量一般为 0.5～1.5%，所以造粒流程中不需要干燥和冷却等操作步骤。另外，这种造粒工艺的经济受生产规模的影响比较小，适合于小规模生产，可根据市场需要小批量生产多种规格的复混肥料，因为生产中更换产品规格或品种比较容易。但是，如果复混肥料粒子配料组分之间继续发生化学反应，将会引起颗粒的破裂；另外，颗粒不是圆滑球形的，而是带有棱角的小块粒，虽然这一点在农业作用上并不重要，但是农民习惯上常常不易接受。

挤压造粒的原理是干燥粉料在压力作用下，团聚成致密坚实的饼料或片料，称为挤压过程。挤压作用主要是把粉料粒子间的空气排挤掉，粒子与粒子靠得如此之近，以致产生各种吸力，如分子吸引力、吸着力，形成晶体桥或内连结等。

肥料挤压造粒一般不需要加粘结剂，因为不少肥料，如尿素和磷酸铵等的结晶比较柔软和具有塑性，它们在受压情况下比较容易团聚。一些可塑性比较小或结晶坚硬的肥料，如要用挤压造粒工艺造粒，可选用尿素等作为配料组分，起粘结剂的作用。

用挤压造粒工艺把粉状肥料制成强度高的颗粒产品，取决于许多因素，主要是物料含湿量、粉粒的大小和形状、可塑性、硬度和温度等。挤压成饼过程大体上分为三个阶段。第一阶段是粒子重排；第二阶段是形成碎片；第三阶段是形成塑性流，示意图如图 6.5 所示。

挤压造粒工艺生产复混肥料的流程如图 6.6 所示。不同的肥料原料置于多间隔的料斗中，经过称量送至混合机，与返料一起混合；混合料籍给料装置送入挤压机的夹区中；受挤压形成的饼料进入打碎机，被打成小块；小块料进入破碎机，经破碎后送至双层筛，分级成粗粒、

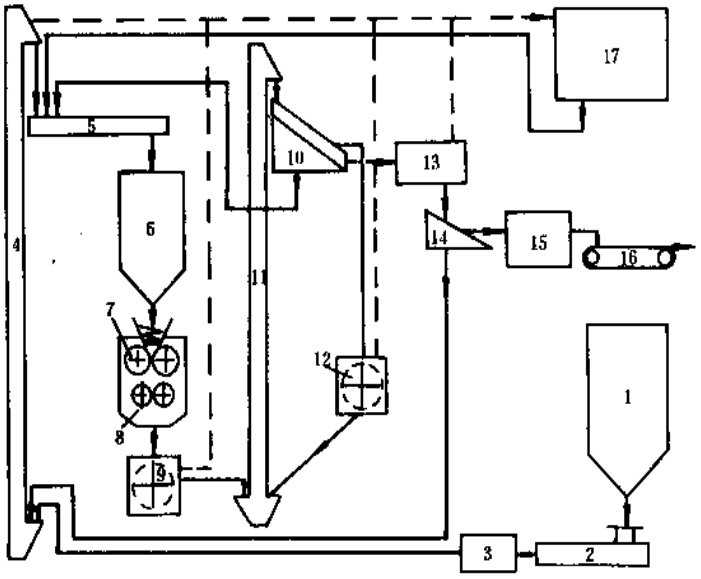


图 6.6 挤压造粒复混肥料工艺流程简图

1—多格贮斗;2—称量器;3—混合破碎机;4、11—提升机;5—混合机;6—给料斗;7—挤压机;8—打碎机;9—破碎机;10—双层筛;12—碎粒机;13—抛光机;14—筛;15—调理机;16—称量皮带;17—收尘器

合格粒和粉粒。

6.2. 造粒机

除了熔体凝聚成粒和干粉挤压破碎成粒之外，其它成粒方法的条件是在有液相存在的情况下，固体粒子在物料床层中运动和混合，通过相互碰撞和混合，使粒子长大。有多种型式的造粒机，它们多数运用下列三种运动和混合机制中的一种[6.14]。

a. 在固定的槽体内，有一根或两根呈水平安装的旋转轴带动着成列安装的多叶片运动，推动槽内物料运动和混合。典型的这种造粒机有卧式混合造粒机。

b. 机体回转，并带动其中的物料运动和混合。典型的这类造粒机有转鼓造粒机和转盘造粒机。

c. 藉用第三相使颗粒运动。例如，在流化造粒设备中由空气流驱动粒子运动。若物料需要干燥时，用热空气或燃气流代替空气同时作为干燥介质，从而把造粒和干燥结合在同一设备中进行。

文献[6.15～6.17]报道了有关造粒机的设计和运转操作数据。Ries 等把造粒设备和造粒工艺作了分类[6.18～6.20]。

复混肥料生产中最常用的造粒机是转鼓造粒机、盘式造粒机和卧式混合造粒机。流化造粒和挤压造粒也逐渐得到应用。

(1) 卧式混合造粒机 卧式混合造粒机(图 6.7)的外形是两端呈 U 形的矩形槽体，槽内有一根或两根水平安装带有桨叶的旋转轴(通常是两根轴，所以又称双轴卧式混合造粒机)[6.4]。两根转轴以相反方向等速旋转。槽体水平或略倾斜安装，桨叶与轴呈一定角度。造粒物料(原料和返料)从一端进入，在桨叶拨动下位移和被抛起；肥料溶液或料浆喷在运动着的物料上，使物料湿润，在叶片作用下受到搓捏而成粒，并被推移到另一站出口。有些卧式造粒机的底部有可通入氨或液体的小孔，可以使酸性原料的氨化和造粒同时进行。

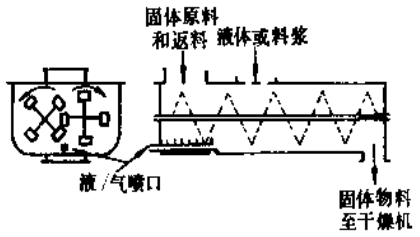


图 6.7 卧式混合造粒机

用这种造粒机制得的产品的颗粒强度高和组分均匀。如果叶片与转轴之间的夹角设计得合适，可降低动力消耗。卧式双轴混合造粒机的机型虽比较老，但直到现在，在复混肥料生产中应用得仍很广泛。

(2) 转鼓造粒机 转鼓造粒机是复混肥料生产中应用广泛的造粒设备(图 6.8)。它是一种倾斜安装的回转

鼓，转速可以调节。转鼓的中心线与水平的倾斜夹角也可以选择调节（最高可达10°），以满足物料从进口端运动到出口端的合适时间。

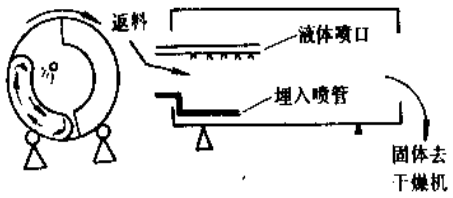


图6.8　转鼓造粒机

复混肥料生产中使用的转鼓造粒机其长度与直径之比 $L/D \geqslant 1$，最大可达6。进料端装有挡圈和物料分布元件，防止物料堆积和倒溢，离进口端不远处是引入喷洒水、溶液或料浆的区段，使物料湿润。控制喷洒量适当，保证物料处于良好的滚动和翻动状况。转鼓的余下区段是成粒区，使预粒化的粒子在滚动下成圆球形并进一步挤压紧实。为提高喷液区和成粒区物料的装载量，可以在该区的后面装设挡圈进行控制。物料床的容积占转鼓容积的20～30%。

转鼓内壁往往容易结料，安装有固定的或移动式的刮刀清理装置。较新的设计是在内壁装6～8块橡胶板，其周边固定在筒体上，当胶板处于低位时，它与筒体紧贴；当转到高位时，由于重力，胶板的未固定部分下垂，振动时，结料可自行脱落。

美国TVA开发的氨化造粒机是转鼓造粒机的重要改进，见图6.9[6.21～6.26]。鼓直径与长度大体上相等。进口端和出口端都设有挡圈。氨和磷酸引入至翻动物料床的下面进行反应。反应产生的热量促使物料成粒并蒸发物料中水分。美国TVA还将氨化造粒机和管式反应器结合起来，用于以磷酸铵为基础的复混肥料的生产[6.25]。

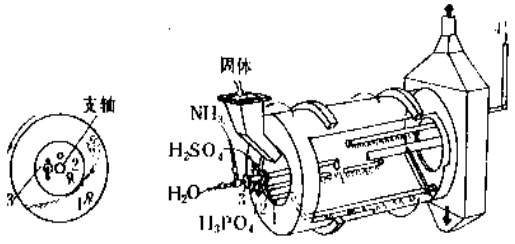


图6.9　配置有管式反应器的氨化造粒机
1—通氨管；2—磷酸喷洒管；3—管式反应器；
4—返回洗液喷洒管

喷浆造粒干燥机是转鼓造粒机的一种变种，适用于含水量高的肥料料浆造粒，如图6.10所示。由于料浆和热炉气均由这种造粒干燥机的前端送入，所以造粒和干燥能同时进行[6.27～6.29]。

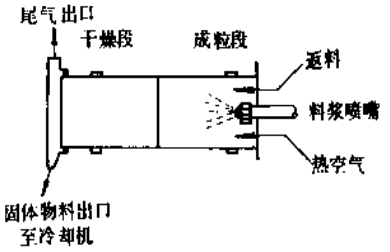


图6.10　喷浆造粒干燥机

（3）盘式造粒机　又称转盘造粒机。它是一个倾斜安装的转盘，转盘旋转使喷入的湿物料在盘中滚动，被挤压而成粒。如图6.11所示。

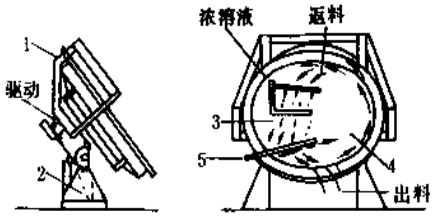


图6.11　盘式造粒机
1—盘边；2—支架；3—湿物料喷洒管；
4—匀料装置；5—往复式刮刀

一定尺寸的转盘，如果盘子中心线与水平线的夹角增大，颗粒向上滚动的陡峭度减小，物料在盘中的停留时间增加。在造粒过程中，由于盘子的旋转和重力作用，颗粒的运动途径呈螺旋状。粒子逐渐长大并迁移到物料床的表面。螺旋线的直径渐渐地缩小，直到粒子长到足够大时，跑到盘子的边缘并溢出。水、溶液、料浆或熔体喷洒在料床上面。如要加热物料，也可把蒸汽引到料床中去。如果用水作为助造粒剂，要喷洒在螺旋线直径最大处。经验表明，喷液分散得很细，对造粒操作有利。由于盘式造粒机制得的粒径大小比较均匀，下工序分级往往可以省去。盘式造粒机在复混肥料生产中的应用情况见文献[6.30,6.31]。

（4）双辊挤压造粒机[6.32]　双辊挤压造粒机分为两部分：a. 挤压，干燥的粉状物料在对辊的压力下团聚成致密坚实的饼料或片料；b. 造粒，饼料或片料通过挤压双辊下设的凸状双辊破碎加压成粒。对物料施压的力由特殊设计的油压系统供给。挤压力以单位辊筒长度承受的力［9.8kN/cm辊长（tf/cm辊长）］表示。表6.1列出几种肥料用挤压造粒机合适的挤压力范围。

表 6.1 几种肥料用挤压造粒机挤压力范围

肥料名称	挤压力范围，kN/cm (tf/cm)
尿素基氮磷钾复混肥料	19.6～39.2 (2～4)
磷酸铵基氮磷钾复混肥料	29.4～78.5 (3～8)
氯化钾	39.2～49.0 (4～5)

6.3. 颗粒复混肥料的质量监测

颗粒复混肥料的质量监测包括养分含量分析和物理性质指标测定。养分含量分析方法请参见文献[6.33]，物理性质指标测定请见肥料条目中肥料的物理化学性质及其测定方法，以及文献[6.34]。

6.4. 颗粒复混肥料的调理处理

肥料的调理处理是改进其物理性质指标的一项措施，其体内容参见肥料条目中肥料的物理化学性质及其测定方法，以及文献[6.34]。

6.5. 环境保护

肥料的造粒流程各环节中往往产生大量粉尘，所以造粒装置要在微负压下操作。抽出的尾气中的粉尘先用旋风除尘器收集并返回造粒机。如果干法除尘达不到排放标准，要采用湿法洗涤系统，并同时把尾气中的氨吸收回收[6.35]。洗涤介质用水或酸（磷酸或硫酸），洗涤液返回造粒机。用酸洗涤尾气时，排出的尾气中往往还含有少量氟化物，在排放之前还应用水洗涤。

复混肥料的生产经验表明，颗粒强度低的肥料生产容易产生粉尘，用转鼓造粒产生的粉尘危害比用卧式混合造粒机和盘式造粒机的少，因为前者的含尘气体容易控制处理。

7. 掺合肥料

掺合肥料的原料肥料有单一肥料，也有基础复合肥料。主要是尿素、氯化铵、硝酸铵、普通过磷酸钙、重过磷酸钙、氯化钾、硫酸钾和磷酸铵类肥料等。

掺合肥料最早始于美国，20世纪50年代初期。到80年代初，美国有三种形式的掺合肥料厂[7.1,7.2]，其中以第一种形式的居多。

(1) 小型掺合厂 产品销售半径50km左右，工厂除生产肥料外，还经营农业服务业务。这种工厂在美国最多，达5000多家，平均年产量和销售量仅2500～3000t。它们也出售固体单一肥料和液体肥料，还经销农药、种子、饲料和农具等。有的工厂还收购农产品，转手卖给食品加工厂和饲料厂。这类工厂基本掌握附近农户的农业生产情况，如土壤类型、土壤肥沃度和种植的作物品种等，并接受农户的土壤样品进行土壤养分分析，以及直接向农户提出施肥建议。

(2) 大型掺合厂 建在港口或交通枢纽中心附近。原料一般由货船或驳船散装运进，产品大部包装出厂外运销售，小部分就地销售。工厂规模有的高达1000t/d。

(3) 由基础肥料生产厂兼营掺合业务 这些生产厂生产不同品种的肥料，根据农户的需求进行掺配，提供不同养分含量的掺合肥料。

由上述可见，这些掺合肥料厂实际上是一种以商业活动为主兼有工业性质的农业服务站。

7.1. 生产方法和经营方式

掺合肥料的生产方法多种多样，一般典型的生产方法描述如下。

原料肥料由自卸的铁路车皮卸下，直接由螺旋输送机或刮板运输机送至提升机入口，由提升机直接卸入仓库，仓库内有隔墙分为若干区，分别堆存不同的原料肥料。用铲运机从散堆把肥料分别送到另一提升机的入口，物料提升送到一个粗筛，除去杂物后卸入有分隔的贮斗；在此流到称量装置，称量后流入混合机；经混合的物料用提升机卸入成品贮槽，而后卸入卡车外运。

混合机形式很多，最常用的是间歇操作的转鼓混合机，它的生产能力一般是15t/h。

掺合肥料厂一般在肥料销售季节开工生产。

美国掺合肥料的经营体系成功的基本原因是：a. 基础肥料的颗粒大小分布比较一致；b. 有良好的肥料散装运输系统，保证运输过程的损失减至最低（损失一般少于1%），节省大量包装费用（美国肥料界认为，散装掺合肥料的优越性在于散装，而不是掺合）；c. 有效地与农业服务网合作，进行农化服务（或自行对农户进行农化服务），指导农户合理施肥；d. 尽最大可能做到当天掺混，当天运出，当天施用，减少产品的中间运转和中间贮存。

7.2. 对掺合肥料的技术要求[7.3～7.10]

对掺合肥料的技术要求是基础肥料的颗粒大小分布的一致性。掺合肥料容易出现的缺陷是养分的不均匀性，这是由于两个或两个以上肥料原料的颗粒大小不一致所引起的。明显的养分不均匀的复混肥料在施入土壤后，会造成田块中某种养分过量和某种养分短缺。

颗粒分离是造成养分不均匀的主要原因。

颗粒分离是在下列几种情况下产生的。

(1) 由于振动引起的分离 肥料在火车或汽车运输中所受的振动一般不会发生严重的颗粒分离，除非颗粒大小相差过于悬殊或小的颗粒能从一般颗粒的空隙间穿流。有人用两种不同大小颗粒的掺合肥料进行试验，一种是2.36～3.35mm，另一种是1.00～1.18mm，经振动

后，未发现明显的颗粒分离。但将小颗粒粒径降到0.30mm时，发生明显的颗粒分离现象。还有试验表明，多数颗粒大小相差不多的掺合肥料用敞开的卡车散装运输48km后，没有发现明显的分离现象[7.9]。

(2) 由于流动引起的分离　在肥料的装卸中，由于颗粒自身的流动而产生分离，这主要是在形成圆锥形肥料堆后，肥料颗粒从堆尖顶落下时，沿着圆锥的周边向下流动，小的颗粒因受堆周边摩擦力的作用，流动受阻，多数被滞留在锥堆的上部，而大的颗粒则沿堆周边直下，流到堆的底部，于是产生颗粒分离。这种分离作用又称为锥堆效应[7.10,7.11]。

(3) 由抛掷引起的分离　在施肥时，肥料在空气流或机械推力的作用下，由于颗粒大小不同，在落地前迁移不同的距离而引起颗粒分离[7.10~7.14]。

肥料颗粒的相对密度和形状对颗粒分离的影响很小，而颗粒大小分布是产生分离的主要因素。所以，在掺合肥料生产中要求颗粒大小分布的一致性。事实上，两种或多种肥料配料的颗粒大小不可能完全做到匹配一致，因而，颗粒分离现象不可避免会不同程度地发生。颗粒大小分布的匹配究竟要达到什么程度，才能避免产生显著的颗粒分离？现在已有一些方法进行评价测试，请参见文献[7.8，7.10~7.12]。例如，磷酸二铵与氯化钾掺配成氮磷钾三元复混肥料。配料氯化钾有两种粒级，一种是颗粒的，另一种是大结晶的。三种配料的筛分结果列于表7.1。

为判断两种配料的颗粒分布匹配程度，可以考察它们在相同筛目上的筛余量偏离百分点，结果见表7.2，并以图7.1表示。

表7.1　磷酸二铵和氯化钾配料的筛分结果

肥料配料	泰勒筛目上的筛余量累计，%			
	6目	8目	10目	14目
颗粒磷酸二铵	1	25	86	98
颗粒氯化钾	2	36	74	95
大结晶氯化钾	0	5	31	71

表7.2　磷酸二铵和氯化钾筛分偏离百分点

肥料配料	泰勒筛目上筛余量累计百分数和偏离百分点			
	6目	8目	10目	14目
颗粒磷酸二铵	1	25	86	98
颗粒氯化钾	2	36	74	95
颗粒大小偏离百分点	−1	−11	+12	+3
颗粒磷酸二铵	1	25	86	98
大结晶氯化钾	0	5	31	71
颗粒大小偏离百分点	+1	+20	+57	+27

配料颗粒筛分的偏离百分点与产生颗粒分离的趋势成正比。试验表明，偏离百分点不超过10时，掺合肥料在运输、装卸或施用中基本不会产生颗粒分离；偏离百分点达到20或更大时，会产生比较严重的颗粒分离。

为减轻在装卸肥料时因锥堆效应而产生的颗粒分离，现已采用各种分布器进行肥料装卸的措施。图7.2所示为两种常用的分布器结构示意图。

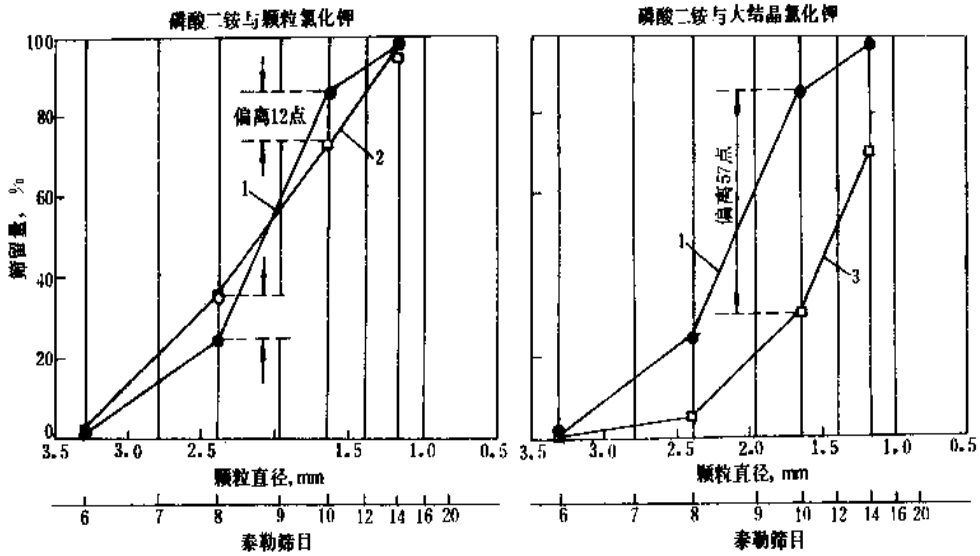


图7.1　磷酸二铵与氯化钾筛分偏离百分点

1—磷酸二铵；2—颗粒氯化钾；3—大结晶氯化钾

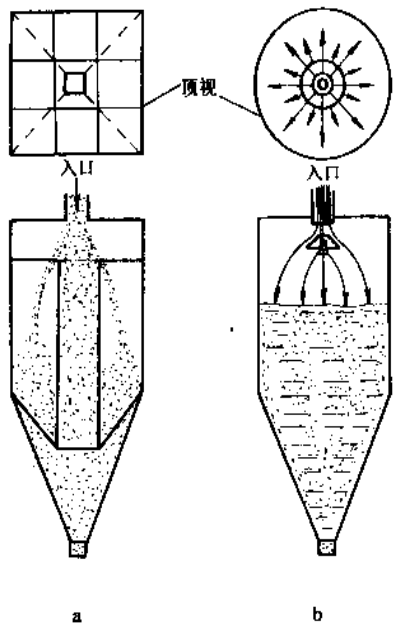


图 7.2 减轻颗粒分离的分布器结构示意图
a. 条木折流分布器；b. 同心锥形分布器

8. 液体复混肥料

液体复混肥料早在19世纪初就有施用的记载[8.1]，但大规模生产与广泛施用却是近二十多年的事。液体复混肥料以美国发展最快，产量较高，其消费量在近20年内约占施肥总量15%，如果把氮溶液计算在一起，则液体肥料消费总量达到30%左右。英、法、比利时、墨西哥等国也生产一定数量的液体复混肥料。中国也已开始少量生产和施用[8.2~8.4]。液体复混肥料分为三类[8.3~8.5]。

(1) 溶液复混肥料 所有组分均溶于水，呈清澈的溶液。

(2) 悬浮复混肥料 一些组分呈固体微粒（微晶状）悬浮在溶液中，通常需添加某些胶态物，如特种粘土等，作为悬浮剂，以阻缓固体微粒的沉降。固体微粒的大部分是水溶性的肥料盐类，小部分是溶解度很小的肥料盐类。

(3) 料浆复混肥料 与悬浮复混肥料相似，不过其固体微粒粒径大一些，容易沉降，施用时需要搅拌，以保持其中固体微粒分布均匀性。这种肥料，生产和施用不广泛。

8.1. 清澈溶液复混肥料

这类肥料的优点是：a. 生产中不需要蒸发和(或)干燥过程，能耗很低；b. 生产或施用中不发生烟雾和粉尘的危害；c. 产品无吸湿或结块等问题；d. 贮存、运输、装卸比其它两类液体复混肥料方便，费用也比较低；e. 施肥方便(指使用施肥机具)；f. 可以很方便地加入到灌溉水（喷灌水）中施肥；g. 可用于叶面施肥（稀释后），有时比土壤施肥更有效，加入农药一起施用，更为经济；h. 可用作某些移苗作物的移植营养液，例如蔬菜，特别是西红柿等；i. 生产装置简单，投资费用低；j. 有人认为，这种液体肥料的肥效比固体肥料高[8.1]。

溶液复混肥料也有其缺点：a. 所有肥料盐类大部分必须是水溶性的，而且原料组分之间的化学反应不应产生大量的固体沉淀；所以原料的选择有一定的局限性，同时生产成本（或价格）也可能要高一些；b. 溶液复混肥料的有效组分受溶解度的限制，浓度较低（与固体复混肥料比较），所以运输费用较高；c. 溶液复混肥料冷却时，会发生结晶过程，所以其浓度的选定要考虑到产品经历最寒冷的气候条件，夏季虽然可以生产和出售浓度较高的产品，但总的看来浓度还是不高的；d. 需要特殊的贮存和运输设备，如铁路槽车、汽车槽罐或槽船等，有时可用管道输送，设备费用虽然不比装运固体肥料的贵，但需要专门设置，有些国家或地区尚不具备这种条件；e. 如果用机具施肥，这种肥料比固体复混肥料方便，但人工施肥，不及固体肥料；哥伦比亚采用小的机具在小农场上施溶液复混肥料取得了一些经验[8.6]。

8.1.1. 主要原料

溶液复混肥料的主要原料是尿素或尿素-硝酸铵的水溶液，正磷酸或多磷酸的铵盐，以及氯化钾等。用作叶面肥的溶液复混肥料，还可以采用磷酸钾、硫酸钾等，还可以添加各种水溶性的微量营养元素肥料。

美国的溶液复混肥料最先采用的原料是磷酸二铵，随后，又以热法多磷酸生产的多磷酸铵为基础的溶液复混肥料，但因热法多磷酸价昂、发展不快。湿法多磷酸和多磷酸铵技术的出现，大大推动了美国溶液复混肥料的发展。

多磷酸铵溶液作为液体复混肥料的基础配料具有两大优点：a. 具有比正磷酸铵更大的溶解度，产品的养分浓度可以配制得比较高；b. 具有螯合金属离子的作用，使得湿法磷酸中的杂质金属离子或微量营养元素金属离子隐蔽在溶液中不沉淀出来。

图8.1是在0℃时正磷酸铵和多磷酸铵的溶解度图。不同的 $N:P_2O_5$ 的重量比和不同的多磷酸铵的含量，其在0℃时的溶解度不同。溶解度线Ⅰ是正磷酸铵的溶解度线，其最大溶解度处于 $N:P_2O_5 \sim 0.31$，溶解量 $(N+P_2O_5)$ 约为39.5%；线Ⅱ是含约45%多磷酸铵（占总磷酸铵量的百分率）的磷酸铵的溶解度，其最高浓度可达到46.5%$(N+P_2O_5)$。线Ⅲ是含70%多磷酸铵的溶解度，其最高浓度可达到48.5% $(N+P_2O_5)$。用湿法多磷酸制得的多磷酸铵的浓度选定，还取决于其杂质含量，最普遍的规格是10－34－0，接近于溶解度线Ⅱ，其盐析温度低于0℃。

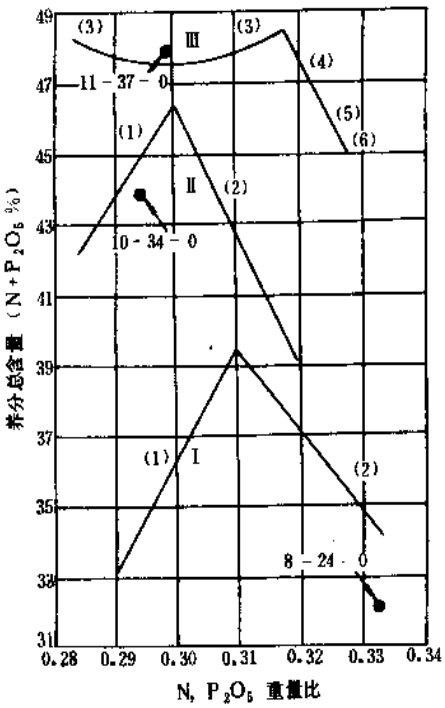


图 8.1　正磷酸铵和多磷酸铵的溶解度(0℃)

多磷酸铵含量%(总 P_2O_5 的)：Ⅰ—无多磷酸铵；Ⅱ—多磷酸铵 45%；Ⅲ—多磷酸铵 70%

平衡固相：(1) $NH_4H_2PO_4$；(2) $(NH_4)_2HPO_4$；(3) $(NH_4)_3HP_2O_7 \cdot H_2O$；(4) $(NH_4)_5P_3O_{10} \cdot 2H_2O$；(5) $(NH_4)_2HPO_4 \cdot 2H_2O$；(6) $(NH_4)_4P_2O_7 \cdot H_2O$

8.1.2.　多磷酸铵溶液的生产方法

多磷酸是正磷酸和各种聚磷酸的混合物。聚磷酸是两个或两个以上正磷酸分子脱水形成的聚合物结构(参见磷酸、磷酸盐和磷肥)。

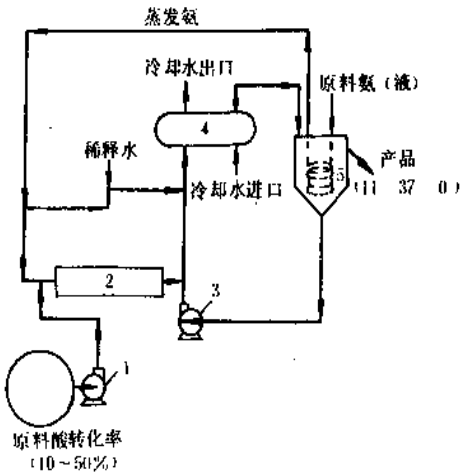


图 8.2　以多磷酸为原料生产多磷酸铵的生产流程

1—计量泵；2—管式反应器；3—循环泵；4—冷却器；5—缓冲罐

多磷酸与氨进行中和反应，严格控制其反应温度和物料的 pH 值，可以制得符合要求的多磷酸铵溶液。它的工业生产示意流程如图 8.2 所示。

多磷酸与氨在管式反应器中进行反应，反应热使物料温度达到 340～390℃，反应物料是多磷酸铵熔体和蒸气，迅速通入冷却器中骤冷，并再通入部分氨，控制物料 pH 值为 6.0～6.5。用这种方法制得的产品，其 P_2O_5 的聚合度高于多磷酸原料中的水平。这是因为中和反应生成的大量热使其中正磷酸进一步脱水形成聚磷酸。例如，以聚合度比较低的(10～20%)多磷酸为原料，制得的多磷酸铵溶液的 P_2O_5 聚合度可达 45～50%。如果原料多磷酸的聚合度足够高，则产品的聚合度可达到 75%[6-7]。

多磷酸铵液体肥料的质量决定于湿法磷酸中的杂质含量。危害最大的杂质是含炭物质和镁。含炭物质形成一种黑色的絮状沉淀或悬浮固体，使得产品不够透明清澈，引起农户消费心理障碍。镁在多磷酸铵溶液中将不断沉淀出不同的化合物：$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$，$Mg(NH_4)_2P_2O_7 \cdot 4H_2O$，$MgAl(NH_4)_5(P_2O_7)_2F_2 \cdot 6H_2O$[6-8]。这类化合物的结晶会长得很大，会堵塞液体施肥后的喷嘴。

多磷酸中可接受的最高镁含量，可能是 0.8%MgO。生产实践证明，用高质量的磷矿才能生产湿法多磷酸，如摩洛哥高品位优质磷矿。

以浓度为 54%P_2O_5 的湿法磷酸为原料，用管式反应器直接进行氨化反应，生产清澈的溶液复混肥料必须选用杂质含量特别低的磷酸。前苏联科拉磷精矿制成的浓磷酸和多磷酸铵溶液在贮存中不发生淤渣，而用美国佛罗里达所产的多种磷矿制得的磷酸，用来生产多磷酸铵溶液时，也都不可避免产生少量淤渣。

多磷酸铵溶液复混肥料可以用碳钢制的槽罐运输和贮存，在贮存中会发生水解反应，结果是多磷酸变为正磷酸。水解速度取决于温度：15℃以下时，水解速度很慢；27℃时水解速度仍然不很快；30～40℃时，水解速度比较快，会在 2～3 个月内，全部聚磷酸水解为正磷酸。所以在气温高的地区，需要有冷却设施，或者产品很快施用。

上述多磷酸铵溶液有两种商品规格：10－34－0 和 11－37－0，以 10－34－0 最普遍。它们作为基础溶液肥料，与其它肥料混配，制成各种规格的氮磷钾液体复混肥料。尿素溶液、硝酸铵溶液或尿素-硝酸铵的混合溶液是主要的氮素配料；氯化钾是钾素来源。混配中一般要加水，对水质有一定要求，钙和镁含量高时，会产生磷酸盐沉淀物。如果就地配制就地施用，则可趁多磷酸铵溶液热的时候把尿素、硝酸铵和(或)氯化钾固体溶入，利用溶解的吸热过程把溶液冷却。

用尿素-硝铵溶液和多磷酸铵溶液可配制成浓度较高的氮磷液体复混肥料，如 16－16－0，13－26－0 等。但是配加氯化钾后，由于氯化钾与硝酸铵发生复分解反应，生成氯化铵和硝酸钾，后者在室温下溶解度比较小，所以

配制的浓度比较低，如5—5—10,5—10—10,5—15—10等。如果液体复混肥料厂靠近尿素生产车间，则可以用浓度为75%的尿素溶液配制。

析盐温度是液体复混肥料的一项重要技术指标，即开始从溶液中析出结晶的温度。Slack发表了一种经验方法来预测液体复混肥料的析盐温度[8.8]。多数液体复混肥料的析盐温度接近0℃或更低。表8.1和8.2分别列出以10—34—0为基础溶液的两类配方的液体复混肥料和它们的析盐温度。

表8.1 以10—34—0多磷酸铵为基础溶液与尿素、氯化钾混配的液体复混肥料配方及析盐温度

规格	配方，kg/t				析盐温度℃（计算值）
	尿素 46%N	10—34—0	氯化钾 62%K_2O	H_2O	
18—6—0	353	177	0	470	−3
16—8—4	296	236	65	403	−2
15—10—4	262	294	65	379	−1
15—5—5	294	147	81	421	−9
5—10—10	45	294	162	500	−13
6—18—6	16	530	97	358	−17
10—20—0	90	588	0	322	−17

表8.2 以10—34—0多磷酸铵为基础溶液与尿素-硝铵溶液和氯化钾混配的液体复混肥料配方及析盐温度

产品规格	配方，kg/t				析盐温度，℃	
	10—34—0	尿素-硝铵溶液 32%N	氯化钾 62% K_2O	H_2O	计算值	测定值
16—16—0	470	353		177	−3.3	−3.3
13—26—0	765	167		68	−7.8	
10—30—0	883	36		81	−17.8	
8—8—8	236	126	129	459	+5.0	+0.6
8—16—8	471	102	129	298	+2.8	−10.0
7—21—7	618	25	113	244	−11.1	−11.1
5—15—10	441	19	162	378	+6.7	+2.2
4—4—12	117	89	194	600	−6.7	
10—15—5	441	175	80	304	−5.0	
12—8—4	235	302	64	399	0.0	
12—12—4	353	266	64	307	0.0	
8—4—6	117	214	97	572	0.0	

8.1.3. 叶面肥

叶面施肥用的溶液复混肥料一般由全水溶性的肥料溶解在水中配制而成。施用时为了防止烧伤叶子，要稀释到很低浓度，稀释程度取决于肥料的组分、作物品种和气候条件，特别是空气湿度等。肥料的盐指数（见肥料）是配制叶面肥时选择原料的重要因素，一般要选择盐指数低的肥料作为配制叶面肥的原料。尿素的盐指数很低，可用于叶面肥配制中氮素来源。但有些作物对尿素中的缩二脲很敏感，实践证明尿素中缩二脲含量高达1.5%时，对谷类作物施用无明显危害[8.9]。多磷酸铵的盐指数还没有人测定过，但是许多施肥实验表明，它对一般作物叶片的敏感性低于正磷酸铵；叶面施肥试验结果还表明，多磷酸铵的肥效高于正磷酸铵。硫酸钾的盐指数低于氯化钾，磷酸二氢钾的盐指数更低，所以叶面肥配料中的钾来源要用硫酸钾或磷酸二氢钾，对忌氯作物更加如此。

自1974年起连续多年，美国爱阿华大学和联合化学公司（Allied Chemical Corporation）在美国和巴西进行了大规模的喷洒叶面肥的肥效试验，主要是对大豆和谷物在结实期施用[8.10]。联合化学公司开发了几种叶面肥配方，商品名“福灵”（Folian）；配料组分是尿素、多磷酸铵和硫酸钾。由于硫酸钾的溶解度比较小，看来其中一部分钾来自磷酸二氢钾或多磷酸钾。一种配方12—6—6—0.5(s)的叶面肥在巴西大豆上的试验，在结豆荚初期和中期之间喷施，一次施112kg/ha，结果比不喷施的增产22%。

叶面施肥是土壤施肥的补充，而不能代替土壤施肥。美国爱阿华大学在大豆上用的叶面肥配方是尿素、多磷酸铵和硫酸钾，规格是10—2.4—4—0.6(s)。

中国在较广泛的地区，规模较大的对水稻和小麦在扬花结穗期喷洒磷酸二氢钾或磷酸钾铵溶液，证明有明显的增产效果。

8.2. 悬浮肥料

悬浮复混肥料的配方和生产方法有许多种。但是生产和使用最普遍的悬浮复混肥料的原料和生产技术与溶液复混肥料的比较相似。不同点是悬浮肥料的养分浓度不决定于配料的溶解度，而是决定于其流动性。用浓度不高的湿法磷酸为原料进行氨中和制得的磷酸铵含有悬浮的杂质盐类，可作为悬浮肥料或制备其它悬浮肥料的配料。用多磷酸铵溶液为原料可制备质量更高的悬浮肥料。尿素溶液、硝酸铵溶液是悬浮肥料氮素的补充来源；细粒氯化钾（不一定是全水溶的）是悬浮肥料的钾素来源。中量元素肥料和微量元素肥料可以是溶解度小的或是在流体复混肥料中形成的固体化合物。完全不溶的肥料或土壤调理剂，如石灰石粉或磷矿粉等可以配入到悬浮肥料中施用，其好处是可以避免粉尘危害。

为了防止悬浮肥料中固体物沉降，要添加助悬浮剂，

常用的是高度分散的粘土矿物，如绿坡垒石(attapulgite clay，中国山东有一种称为凹凸捧土就是这种矿物)，它在水中或水溶液中经过剧烈搅拌剪切形成胶态，加量为1～2%，可使其粘度达到0.3～0.7Pa·s。在这个粘度范围内，固体悬浮物一般不会沉降，仍保持较好的流动性，不会使泵送和喷洒发生困难。

美国肥料发展中心为悬浮肥料制订了物性标准[8.11]。

(1) 装在容器中的肥料，用棒略加搅拌，然后把容器倾斜45°，至少有98%的肥料能从开口流出。

(2) 用转子粘度计测得的粘度，27℃时不超过0.8Pa·s或0℃不超过0.9Pa·s。

(3) 结晶粒度不大于20目(850μm)，在静止贮存中不沉淀堆积在容器底部。

悬浮肥料可以贮存几个星期或几个月，但要定时进行搅拌。总的说来，贮存的时间总是有限的。

近10多年来，美国悬浮复混肥料发展很快。有人认为，在美国的条件下，悬浮复混肥料比颗粒掺合肥料更加经济[8.12]，其理由是：a. 可以用粉状磷酸一铵或粉状磷酸二铵为原料，它们比相应的粒状产品便宜。b. 可以直接用尿素或硝酸铵溶液作为氮素来源。在尿素或硝酸铵厂附近，它们比颗粒产品更便宜；在某些地方有副产硫酸铵(结晶或溶液)，也可以是悬浮肥料中便宜的氮素来源。c. 可以用粉状钾盐，它们比颗粒钾肥便宜。

参考文献

[1.1] 化工部化工产品标准审查委员会编，《化肥标准汇编(1990年)》，99页，中国标准出版社，北京，1991年。

[1.2] ISO 8157-1984(E/F).

[2.1] Landis, W.S., *Ind. Eng. Chem.*, **28**(12), 1470～1476 (1936).

[2.2] James Atwell, *Ind. Eng. Chem.*, **47**(7), 1318～1324 (1949).

[2.3] Horo, W.R., "Processings of the 6th Annual Meeting Fertilizer Industry Round Table", p. 10, V. Sanchelli, National Plant Food Institute, Washington D.C., 1956.

[2.4] Chopey, N.P., *Chem. Eng.*, **69**(6), 148～152(1962).

[2.5] Ranney, M.W., "Ammonium Phosphates", Noyes Development Corp., New Jersey, U.S.A., 1969.

[2.6] *Chem. Eng.*, **85**(2), 81～83(1978).

[2.7] Adams, J.R., Merz, A.R., *Ind. Eng. Chem.*, **21**, 305～307(1929).

[2.8] White, L.M., Hardesty, J.O., *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 562～567(1935).

[2.9] Young, R.D., Hick, G.T., Davis, C.H., *J. Agr. Food. Chem.*, **10**(6), 442～447(1962).

[2.10] *Farm Chemicals*, **126**(7), 16～18(1963).

[2.11] Parker, B.R. et al., "FAI-IFDC Fertilizer Seminar", Tech. Ⅱ/4, pp. 1-36, The Fertilizer Association of India, New Delhi, 1977.

[2.12] 英国硫磺公司编，《1983年国际化肥会议论文集》，410～417页，化学工业部化工科技情报研究所，1987年。

[2.13] 同[2.12]，425～431页。

[2.14] 同[2.12]，393～409页。

[2.15] Борисов, В.М., Хим. промышленность, **49**(2), 905～907 (1973).

[2.16] Алешин, А.М., Борисов, В.М., Хим. промышленность, **52**(7), 510～514(1976).

[2.17] Конопов, А.В. идр. Хим. промышленность, **59**(7), 417 (1983).

[2.18] 化学工业部化工科技情报研究所，《赴苏料浆法磷铵考察报告》，1986年(未公开发表)。

[2.19] 四川银山磷肥厂，成都科技大学，《年产3万吨磷铵工业性试验总结报告》，1988年(未公开发表)。

[2.20] Brownlie, I.A., Graham, R., "I.S.M.A. Technical Conference", Helsinki. LHE/63/3, 1963.

[2.21] US 3415638(1968) (Fisons Fertilizers ltd.).

[2.22] US 3419378(1968), Kearns, T.C. (Swift and Co.).

[2.23] *Phosphorus and Potassium*, 69, 39(1974).

[2.24] John Surber, yarnell, J.J., "Proceedings of the 27th Annual Meeting Fertilizer Industry Round Table", pp. 86～90, Washington D.C., 1977.

[2.25] 化学工业部上海化工研究院，《磷钾碳铵复肥技术总结报告》，1987年(未公开发表)。

[2.26] Waggaman, Wm. H., "Phosphoric Acid, Phosphates and Phosphatic Fertilizers", 2nd ed., p. 308, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1952.

[2.27] Podilchnk, I., Sheldrick, W.F., "Second International Fertilizer Symposium", Kiev. USSR, 1971.

[2.28] Membrillera, F.G., Toral, J.L., Codina, F., "Granular Fertilizers and Their Production," pp. 162～173, The British Sulphur Corporation, Ltd. 1977.

[2.29] Huey, C.S., Tartar, H.V., *J. Am. Chem. SOC.*, 62, 26～32(1940).

[2.30] Julins Silverberg, Heil, F.G., *J. Agr. Food Chem*, 5(6), 436～441(1957).

[2.31] Houston, E.C., Yates, L.D., *J. Agr. Food Chem.*, **3**(1), 43～48(1955).

[2.32] Харлампович, Г.Д., Русьянова, Н.Д., *Кокс и химия*, 2, 34～38(1962).

[2.33] 戴元法，陈靖宇，化工学报，3，145～148(1985)。

[2.34] Barzocchini, F., Monaldi, R., "I.S.M.A. Technical Conference", Helsinki, LHE/63/1, 1963.

[2.35] *Phosphorus and Potassium*, 80, 16～17(1975).

[2.36] 同[2.12]，432～442页。

[2.37] Gerge Hoffmeister, "Bulk Blending", TVA NFDC,

Manuscript Prepared for Marcel Dekker, Inc., 1985.

[2.38] International Fertilizer Development Centre, United Nations Industrial Development Organization 编，川彦杰等译，《化肥手册》，288页，中国对外翻译出版公司，北京，1984年。

[2.39] Vincent Sanchelli, "Chemistry and Technology of Fertilizer", Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960.

[2.40] Мищенко, Н. С., "Чепелевецкий, М. Л., Труды НИУ-ИФ", Вып 208, с16, ИЗД. НИУ-ИФ, 1965.

[2.41] Stretzoff, S., George Dell, "Proceedings of the 18th Annual Meeting Fertilizer Industry Round Table", pp. 94～95, Washington D. C., 1968.

[2.42] Yves Detuncq, "Processings of the 17th Annual Meeting Fertilizer Industry Round Table", pp. 22～23, Washington D. C, 1967

[2.43] Berquin, Y., Burko, J., "Proceedings of the 24th Annal Meeting Fertilizer Industry Rounod Table", pp. 110～115, Paul J. Prosser, Jr., Secretary - Treasurer Glen Arm, Maryland, 1974.

[2.44] *Brit. chem. Eng.*, **11**(1), 42～47(1966).

[2.45] 同[2.38]，365页。

[2.46] Meline, R. S. et al., *J. Agr. Food Chem.*, 16, 235～240 (1968).

[2.47] Jumpi Ando, "Proceeding of the Fertilizer Industry Round Table", pp. 85～92, Wayne E. Dorland Company, Parsippany, New Jersey, 1971.

[2.48] Тудоровская, Г. Л., Узбекский химический журнал, **34** (12), 2124(1965).

[2.49] Борисов, В. М., Хим. Пром., **57**(1), 25～27(1981).

[2.50] Meline, R. S. et al., *Ind. Eng. chem., Des. Dev.*, **7**(1), 124～133(1968).

[2.51] Goyal, V. K., *Fertilizer News*, 4, 32～37(1982)

[2.52] Gupta, V. R. R., "FAI-ISMA Seminar on Technology of Compound Fertilizers Based on Urea Proceedings", I/3, pp. 1～12, The Fertilizer Association of India, New Delhi, 1975.

[2.53] Hemsley, J. P. C., "Proceedings of the Seminar on Recent Advances in Fertilizer Technology" pp. 49～70, Organised by The Fertilizer Association of India, New Delhi, India, 1972.

[2.54] Akio Hatakeyama, "I. S. M. A., Technical Conference", LTE/72/6, Seville, Spain, 1972.

[2.55] *Phosphorus and Potassium*, 76, 48～54(1975).

[2.56] Kuwbara, M., "Granular Fertilizers and Their Production", pp. 125～147, Papers for the International Conference, The British Sulphur Corportion, London, England, 1977.

[3.1] Марголис, Ф. Л., Унанянц, Т. П., "Производство комплексных удобрений", с. 11, Издательство《Химия》, Москва, 1968.

[3.2] Pratt, C. J., "Proceedings of the 17th Annual Meeting Fertilizer Industry Round Table", pp. 117～124, Washington D. C., 1967.

[3.3] 同[2.12]，368～392页。

[3.4] Aasum, E., Holte, E., "Possibilities and Limitations of the Nitrophosphate Process Technical and Economical Aspects", Norsk Hydro AS, 1985.

[3.5] *Fertilizer International*, 267, 34～38(1988).

[3.6] 《硝酸磷肥译文集》，31～39页，化学工业部上海化工研究院，1977年。

[3.7] Platt, R. et al., *Helv. Chim. Acta*, **37**(2), 607(1954).

[3.8] Plusje, M., *Ind. Chim.*, 374, 164(1948).

[3.9] Белоголовский А. М., Шпунт, С. Я., Шульгина, М. Н., Журн. прикл. хим., **26**(3), 277(1953).

[3.10] *Phosphorus and Potassium*, 30, 21(1967).

[3.11] *Phosphorus and potassium*, 21, 18(1966).

[3.12] Марголис, Ф. Л., Унанянц, Т. П., "Производство комплексных Удобрений", с. 99, Издательство《Химия》, Москва, 1968.

[3.13] Slack, A. V., "Phosphoric Acid", pp. 913～922, Marcel Dekker, Inc., New York, 1968.

[3.14] Lueth, G., "Proceedings of the 17th Annual Meeting Fertilizer Industry Round Table", pp. 114～117, Washington D. C., 1967.

[3.15] Durocher, A. H., "IFA Technical Conference", Paper No. 18, pp. 1～20, Paris, 1984.

[3.16] 《伍德公司化肥专家报告译文集》，110～133页，化学工业部化肥技术开发中心，1988年。

[3.17] *Chemicky Prumysl*, **14**(4), 172(1964).

[3.18] *Phosphorus and Potassium*, 33, 26(1968).

[3.19] 化学工业部上海化工研究院，《化学工业部化肥工业研究所研究报告》，1977年(未公开发表)。

[3.20] Марголис, Ф. П., Унанянц, Т. П., "Производство комплексных удобрений", с. 104, Издательство《Химия》. Москва. 1968.

[3.21] Kurandt, D., "Proceedings of the 1976 Technical Conference of ISMA", pp. 314～329, the Hague, the Netherlands, 1976.

[3.22] "OEEC Report on Phosphate Fertilizers", p. 51, European Economic Cooperation, Paris, 1953.

[3.23] *Chemical Engineering*, **61**(7), 120～122(1954).

[3.24] 化工部赴法、美复合肥料考察组，《赴法、美考察复合肥料技术资料汇编》，191～196页，1983年。

[3.25] Davis, C. H. et al., *Chemical Engineering Progress*, **64**(5), 75(1968).

[3.26] 同[2.38]，294页。

[3.27] *Chemical Engineering*, **60**(8), 115～117(1953).

[3.28] Nielsson, F. T., Yates, L. D., *J. Agr. Food Chem.*, **1**(10), 672～677(1953).

[3.29] *Chemical Engineering*, **63**(10), 358～361(1956).

[3.30] FR1373614(1964).
[3.31] GB1082295(1967).
[3.32] *Phosphorus and Potassium*,46,32(1970);Amanrich,K.,Gausseraus,G.,"Proceedings of the 1970,I.S.M.A.Technical Conference", Paper No.8, pp. 1～33, Norway, 1970.
[3.33] Ninimaki,L., Orjans, J.R., *Chemical Engineering*,78(1), 63～65(1971).
[3.34] Kundson,K.C.,"Granular Fertilizers and Their Production",pp. 59～69,Paper for the International Conference, London,England, 1977.
[3.35] "TVA New Development in Fertilizer Technology, 15th Demonstration", pp. 11～15, Muscle Shoals, Alabama, 1985.
[4.1] 《化肥工业大全》编委会,《化肥工业大全》,894～898页,化学工业出版社,北京,1988年。
[5.1] 同[4.1],888～894页。
[5.2] Finkelstein,N.P.,"Proceedings of the 1st International Potash Technology Conference", in Sakatoon, pp. 571～576,Pergamon Press Canada Ltd., Toronto,1983.
[6.1] Hignett,T.P.,*Farm Chem.*,1,34～35(1963).
[6.2] Winnacker-Küchler,"Chemische Technologie",4. Auflage,S. 334～378,Verlag Technik, Belin,1967.
[6.3] Jung,J., "Proceedings of the International Conference Phosphorus Compound, 3rd",pp. 463～495,1983.
[6.4] *Phosphorus and Potassium*,*Suppl.*,9～11(1985).
[6.5] Schmidt, A.,"Chemie und Technologie der Düngemittelherstellung", S. 253～270, 245～252, 125～157, Hüthig-Verlag, Heidelberg,1972.
[6.6] Denes,B.,Ormos,Z., "International Symposium Agglomeration,3rd",G2～G15,1981.
[6.7] Mortensen,S.,Hoomand,S.,*Chem. Eng. Prog.*,79(4), 37～42(1983).
[6.8] Mortensen,S., Kristiansen,A., "International Symposium Agglomeration,3rd",F77～F90,1981.
[6.9] Steenwinkel, F.E.,Hoogendonk,J.W.,"The Prilling of Compound Fertilizers", Paper Read before the Fertilizer Society, 1969.
[6.10] Lee, R.G., Meline, R.S., Young, R.D., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*,11,90～94(1972).
[6.11] *Phosphorus and Potassium*,165,29～31(1990).
[6.12] 同[6.11],131,30～36(1984).
[6.13] Shultz,J.J.,Lee,N.D.,"Economic Comparison of Selected NPK Fertilizer Production Alternatives", Madras,India IFDC Special Publication,SP.9,pp.72～78,1988.
[6.14] Pietsch,W.B.,"History,Application and Present Status of Mixed Fertilizer Granulation by Compaction",Fertilizer Latin America International Conference, pp. 153～173, Caracas,Venazuela, 1989.
[6.15] Powell,T.E.,*Process Technology International*,18,271～278(1973).
[6.16] Hicks,G.C., Stinson,J.M.,*Ind. Eng. Chem.*,*Proc. Des. Dev.*,14,269～276(1975).
[6.17] Rumpf,H.,*Chem. Ing. Tech*,30,329～336(1958).
[6.18] Eimers,J.,"Granuliertechniken beider Düngemittelherstellung",Paper Presented at the Congress Agrichem.,p.81, Bratislava,1981.
[6.19] Ries,H.B.,*Aufbereit Tech.*,11,147～153(1970).
[6.20] 同[6.19],11,615～753.
[6.21] Davis,Ch., Meline,R.S., Graham,H.G., *Chem. Eng. Prog.*,64(5),75～82(1968).
[6.22] Young,R.D.,Hicks,G.C.,Davis,C.H.,*J. Agric. Food. Chem.*,10(1),68～72(1962).
[6.23] Meister,E.G.K.,"Farm Chemicals Handbook",p. 35, Meister Pub. Co.,1986.
[6.24] Membrillera, F.G., Toral, J.L., Codina, F., "Chemie und Technologie der Dugemittelherstellung",S. 162～173, Hüthig-Verlag,Heidelberg,1972.
[6.25] *Phosphrus and Potassium*,87,33～36(1977).
[6.26] 同[6.25],144,27～33(1986).
[6.27] *Nitrogen*,64,25～26(1970).
[6.28] 同[2.38],364页。
[6.29] Reed, R.M., Reynolds, J.C.,*Chem. Eng. Prog.*,69(2), 62～66(1973).
[6.30] *Nitrogen*,131,39～41(1981).
[6.31] Ries,H.B.,"International Symposium Agglomeration, 3rd",F.34～59,1981.
[6.32] Pietsch, W.B., "Energy Conservation in the Fertilizer Industry;the Compaction/Granulation Process for NPK Fertilizer",In Move,A.I. Fertilizer 83,Proceedings of the International Conference,The British Sulphur Corp. Ltd., London,1983.
[6.33] 化工部化工产品标准审查委员会编,《化肥标准汇编》,100～114页,中国标准出版社,北京,1991年。
[6.34] Hoffmeister, G., "Physical Properties of Fertilizer and Methods for Measuring Them", pp. 2～114, TVA, Bulletin,1979.
[6.35] *Nitrogen*,166,19(1987).
[7.1] 同[2.38],371～374页。
[7.2] 戴元法,《复合肥料》,104～114页,化学工业出版社,北京,1987年。
[7.3] Poulton,J.W., "Proceedings of the Fertilizer Industry Round Table",pp. 136～140,1975.
[7.4] *Fertilizer International*,95,5(1977).
[7.5] Hignett, T.P., "Proceedings of the Fertilizer Society" (London),No. 87,1965.
[7.6] Hoffmeister,G.,"Agricultural Chemistry",No. 20,p. 42, p. 46,p. 96,p. 98,1965.
[7.7] Silverberg, J., Hoffmeister, G., "Proceedings of the Fertilizer Industry Round Table",pp. 111～121,1972.

[7. 8] Hoffmeister, G. et al., *J. of Agr. and food Chem.*, 12(1), 64～69(1964).

[7. 9] Smith, G. E., "Proceedings of the 11th Annual Meeting of the Fertilizer Industry Round Table", pp. 90～97, 1961.

[7. 10] Hoffmeister, G., "Proceedings of the 12th Annual Meeting of the Fertilizer Industry Round Table", pp. 83～88, 1962.

[7. 11] "The Fertilizer Institute; Bulk Blend Quality Control Manual", pp. 1015～1018, Washington D. C., 1975.

[7. 12] Achorn, F. P., Kimbrough, H. L., "Uniform Application of Granular Fertilizers —— TVA Fertilizers Conference", TVA Bulletin Y-96, pp. 25～34, 1975.

[7. 13] Cunningham, F. M., "Annual Meeting of American Society of Agricultural Engineer", Paper No. 62～66, Washington D. C., 1962.

[7. 14] Smith, E. S., "Proper Use and Maintenance of Application Equipment —— TVA Fertilizers Conference", TVA Bulletin Y-62, pp. 94～100, 1973.

[7. 15] American National Standards Institute, "Fertilizer and Soil Conditioners-Determination of Bulk Density (Loose), ISO 3944", New York, 1977.

[8. 1] 同[2. 38], 375～380页。

[8. 2] 同[7. 2], 114～123页。

[8. 3] 中国大百科全书编辑委员会《化工》编辑委员会、中国大百科全书出版社编辑部编,《中国大百科全书·化工》,228页,1987年。

[8. 4] Hignett, T. P., "Liquid Fertilizer: Production and Distribution", 2: 627, Chemtech, 1972.

[8. 5] Кочетков, В. Н., "Фосфорсодержащие удобрения Справочник", с. 280～314, Издательство 《Химия》, 1982.

[8. 6] Lobo, P., "Fertilizer Solution", 18(6), 46～52(1975).

[8. 7] *Phosphorus and Potassium*, 90, 25～30(1977).

[8. 8] Slack, A. V., Potte, J. M., Shaffer H. B., *J. of Agri. and Food Chem.*, 12, 154～157(1964).

[8. 9] Gray, R. C., "Foliar Fertilization with Primary Nutrients During the Reproductive Stage of Plant Growth —— Proceedings of the Fertilizer Society" (London), No. 164, 1977.

[8. 10] *Fertilizer Solution*, 21(8), 54(1977).

[8. 11] "TVA 15th Demonstration", October 2～3, p. 17, 1985.

[8. 12] Balay, H. L., Salladay, D., "Producing and Marketing Fertilizer Suspension, In Situation 77", TVA Bulletin Y-115, pp. 46～53, 1977.

基本参考文献

6. 1. More, A. I., "Granular Fertilizers and Their Production", The British Sulphur Corp., London, 1977.

6. 2. Nielsson, F. T., "Manual of Fertilizer Processings", vol. 5, Marcel Dekker, New York, 1987.

6. 3. Hendrie, Robert, A., "Chemical Technology Review", No. 56, Granulated Fertilizer, Noyes Data corp., Park Ridge, London, 1976.

fuyin
复印　Reprography

闵观铭　中国国家科学技术委员会
郭明哲　机械工业部天津复印技术研究所
张西萍　机械工业部天津复印技术研究所

1. **概述**…… 290
2. **银盐复印法**…… 290
2.1. 银盐扩散转印法…… 290
2.1.1. 波拉罗依德（Polaroid）摄影法 …… 290
2.1.2. 波拉胶片…… 290
2.2. 双谱法…… 291
2.3. 干银法…… 292
2.4. 彩色复印法…… 292
3. **热敏复印法**…… 293
3.1. 热熔融法…… 293
3.1.1. 热熔增透法…… 293
3.1.2. 热熔转印法…… 293
3.2. 挥发转印法…… 294
3.3. 化学反应显色法…… 294
3.3.1. 金属化合物成像法…… 294
3.3.2. 染料成像法…… 294
3.4. 彩色复印法…… 295
4. **铁盐复印法**…… 295
4.1. 蓝印法…… 295
4.2. 褐印法…… 296
5. **重氮复印法**…… 296
5.1. 染色法…… 297
5.1.1. 成像原理与材料…… 297
5.1.2. 正像法…… 302
5.1.3. 负像法…… 303
5.2. 还原法…… 304
5.3. 微泡法…… 304
5.4. 其它…… 305
6. **电摄影法**…… 305
6.1. 静电复印法…… 305
1.1. 成像原理与基本步骤…… 305
2. 感光材料与显影剂…… 306
3. 全彩色静电复印…… 307
6.2. 光电泳全彩色复印法…… 308
7. **缩微复印**…… 308
7.1. 缩微胶片系统…… 309
7.2. 全息缩微系统…… 309
7.3. 计算机的信息存储、检索和输出…… 311
8. **电子印字术**…… 311
8.1. 击打式印字…… 311
8.2. 感热式印字…… 312
8.2.1. 直接式…… 312
8.2.2. 热转印式…… 312
8.3. 电子照相印字…… 313
8.3.1. 激光印字…… 313
8.3.2. 液晶印字…… 314
8.4. 喷墨印字…… 315
8.4.1. 连续喷墨型…… 315
8.4.2. 间歇喷墨型…… 315
8.4.3. 脉冲喷墨型…… 315
8.4.4. 喷射用墨…… 316
8.5. 电敏印字…… 317
8.6. 磁录印字…… 317
8.6.1. 电磁成像法…… 317
8.6.2. 热磁成像法…… 318
8.7. 静电记录印字…… 318
8.7.1. 放电式静电记录法…… 318
8.7.2. 电子束静电记录法…… 318
8.8. 离子投射印字…… 319
9. **中介版速印**…… 319
9.1. 胶版速印…… 320
9.1.1. 平版胶印的基本原理…… 320
9.1.2. 平版制版方法…… 320
9.1.3. 主要设备…… 322
9.2. 孔版印刷…… 322
9.2.1. 丝网印刷…… 322

9.2.2. 油印 …… 324
9.3. 酒精速印 …… 325
10. 回溯与展望 …… 325
参考文献 …… 325

1. 概 述

复印术是指复制文件资料、情报信息的一门科学和技术[1]。随着科学技术的发展和社会的需求，其概含和内容也有所发展。本文介绍的各种复印方法大多属于照相方法及其应用，此外还将计算机的信息存储、检索和输出做为一个很有发展前途的领域，列为缩微复印术的组成部分。在中介版中，着重介绍了各种照相方法在制印刷版中的应用。另外，银盐复印法和静电复印法是当今复印术中最主要也是发展最成熟的方法。另见摄影；静电复印。

复印的含义是提供各种文件资料原件的复印品，但由于用途和复印技术给予的可能性的不同，提供复印品的形式也不尽相同，可以是单份、多份甚至几百几千份；也可以是缩小或放大；单色、多色或全彩色；还可选印缩放原稿的某一部分或重新编辑的复印品。此外，复印或照相制取的印刷版；传真机或计算机终端输出的各电子印字术的记录件、缩微胶片、印刷版及拷贝的缩微胶片等等，广义地说，也属于复印品之列。

表1是按复印品的用途和复印方法对复印机进行的分类[2]。

2. 银盐复印法

卤化银的感光性能是1839年发现的。自从发明以之为基础的照相法之后，一直到五六十年代，文件资料的复印基本上以卤化银法为主。但它是负像法，早期提供的往往是黑地白字的复印品，而且其处理过程繁琐，成本也太高。1950年以后，银盐扩散转印法（DTR法）或称化学转印法和明胶染料转印法相继问世，1960年又推出热显影的双谱法和干银法，简化了复印过程，并获得了新用途。70年代以来，市场上出现了银盐全彩色复印机，它以高质量的彩色图象质量，在彩色领域争占了一席之地。

在缩微技术领域，因卤化银胶片的光敏性、解象力和图象质量均优，一直稳占阵地。但由于其它成像技术的迅速发展，也使它蒙受冲击。当前出现了录像体系和银盐体系共存的局面。

2.1. 银盐扩散转印法

2.1.1. 波拉罗依德（Polaroid）摄影法

此方法1949年由阿克发-吉伐（Agfa-Geraert）公司在欧洲推出。1950～1960年间曾一度成为办公用光复印系统中十分成功的方法。其原理是使卤化银感光版中非光照区的卤银扩散转印到复印纸上，然后将银还原出来成像。复印时，卤化银感光版与原稿接触曝光，产生负像潜像。将形成潜像的卤化银感光版与预涂了硫代硫酸钠明胶乳剂复印纸的药面相对叠合送入显影槽，显影液进入两者之间的空隙与两者的药面接触，随即趁潮湿状态用压力辊将它们滚压在一起，使两药面密接。此时，感光版上光照区的卤化银还原成金属银；非光照区保留着没有进行还原反应的卤化银。复印纸上明胶膜中的硫代硫酸钠捕获了感光版上的卤化银，生成硫代硫酸络银离子。这些络银离子还来不及向显影液扩散，便被明胶中的显影核还原成金属银，在复印纸上形成正像。明胶层中的显影核可用铝、镉、铜、银、锌、镍等重金属硫化物。30s后，将两者撕开，获得一张负像母版和一张正像复印品[3~5]。通常，复印完毕后将负版弃去。然而，如果将它定影、水洗、晾干后，可用作反射复印的母版[7]。正像复印品还可以用于制作胶印印刷版[8]。

波拉罗依德摄影法操作简便，并且立时可获得照片，因此得到很大发展。现在，从摄影机到材料都有了许多改进，已迅速发展成一个独立的工业系统。

2.1.2. 波拉胶片

这是美国波拉公司（Polaroid Corp.）采用干法银扩散加工冲洗和彩色网屏加色法成色原理[9]开发的一系列黑白、彩色一步法成像胶片，适用于任何35mm照相机，且不需要暗室加工。

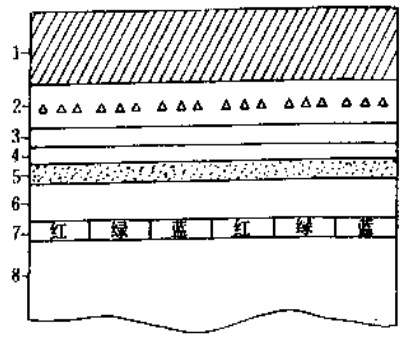
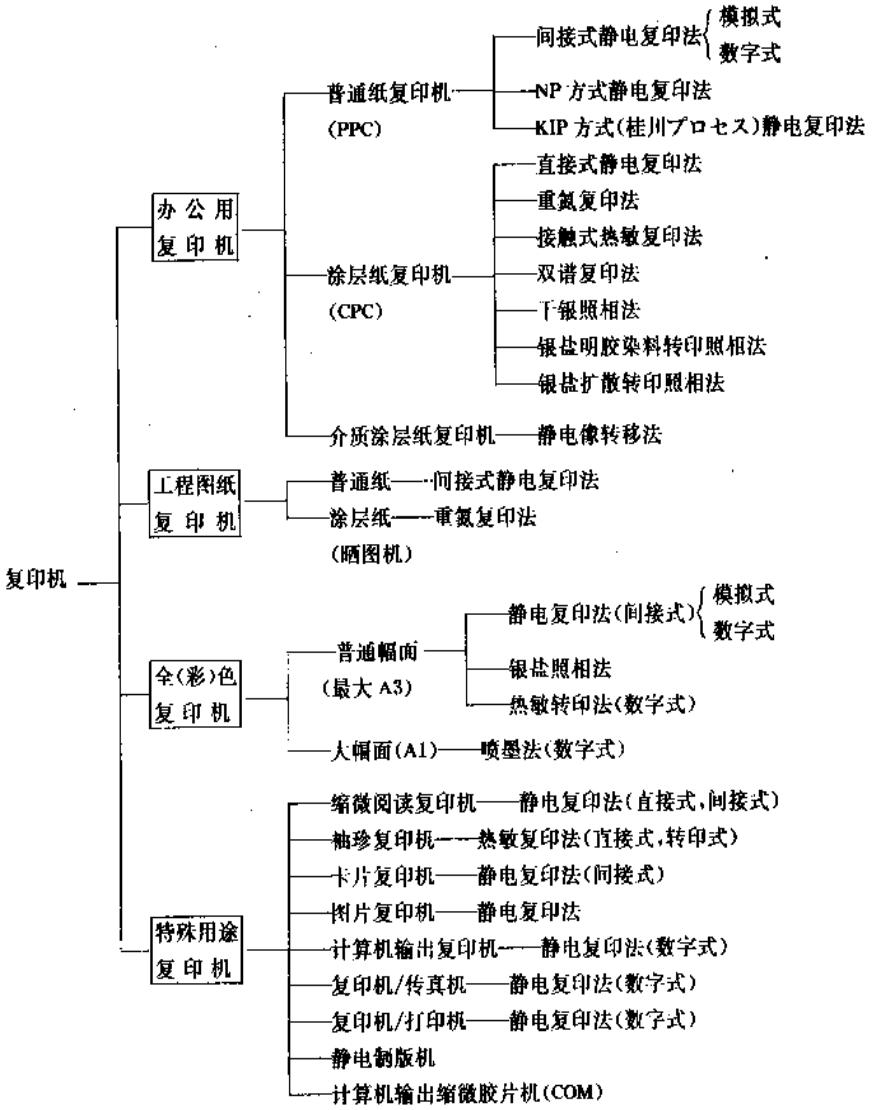


图1 波拉胶片的结构

1—防光晕染料层；2—照相乳剂层；3—剥离层；4—影像保护层；5—正像接受层；6—色屏保护层；7—加色网屏；8—透明聚酯片基

表1 复印机的分类



彩色网屏加色法是在胶片的透明聚酯片基上精确地布满由微细的红、绿、黄三原色线条组成的加色网屏，1cm中有394组色网。曝光拍摄时，这些色网起到滤色镜的作用，因而能形成彩色影像。

波拉胶片的结构如图1所示，图中△表示未曝光的卤化银。这种胶片在装入照相机时，与常规胶片装法相反，应将胶片的片基面对着照相机镜头。每卷胶片都附有一个冲洗加工容器，或叫冲洗加工药包。曝光拍摄后，把胶片和冲洗加工药包装入自动冲洗器里，几分钟后胶片就冲洗好，可即时用作投影观看，也可印刷制版或复制胶片，其质量达到专业摄影的严格要求，具有中等解象力，色彩鲜艳逼真，互易性良好，故为愈来愈多的使用者所接受；不足之处是感光度低，曝光不足时(尤其在阴影区)颗粒度较差。它有适用于不同用途的品种，如：Polachrome CS 35mm彩色一次成像胶片(ISO40/17°)，具有微粒和高解象力的特点，能拍摄制出彩色逼真的彩色反转正片；又如Polagraph HC 35mm黑白胶片(ISO400/27°)，是高反差的全色性黑白反转正片，专供复制和印刷制版之用。柯达、富士等公司也生产这种胶片[10]。

2.2. 双谱法

1960年美国3M公司开发出两种热显影的银盐复印法，一种是双谱法，另一种是干银法。双谱法使用光敏中介版和热敏版两种材料，通过曝光和加热两个步骤完成复印[11]。其具体做法是在透明片基上涂布4-甲氧基-1-萘酚和四碘荧光素或其它光致还原染料，制成光敏中介版。将中介版与原稿相叠合，用钨灯以强光从透明片基背面对着原稿曝光[12]。原稿的黑线区把光线吸收，与此相对应的光敏层不发生化学反应；而在背景白色区，光反射入光敏层，光敏层中生成了靛类染料的负像。再把此曝

过光的中介版叠放在二十一烷基甲酸银($C_{21}H_{43}COOAg$，亦称山嵛酸银)的热敏纸上，送入热能摄影机。在热的作用下，中介版非光照区上没有被光还原的染料，即对应于原稿图象区上的染料 4-甲氧基-1-萘酚，扩散到热敏纸上，与纸上的银化合物发生化学反应，将山嵛酸银还原成银，生成蓝黑色图象，制成正像复印品[13]。这样，最终的图象由分散的细微银粒构成，具有中等灰度色调，能长期保存。这种方法适用于低印量复印，已被静电复印法所取代。

2.3. 干银法

自 1960 年 3M 公司首先生产干银纸以后，美国柯达公司、阿克发-吉伐公司、日本富士公司、Canon 公司、东方公司也相继推出自家的产品。二十多年来干银法有了许多进展。

干银法也使用长链烷酸银($C_nH_{2n+1}COOAg$)作为显影材料，例如硬脂酸银 $CH_3(CH_2)_{16}COOAg$、山嵛酸银 $CH_3(CH_2)_{20}COOAg$、月桂酸银 $CH_3(CH_2)_{10}COOAg$ 等[14,15]。干银感光层内含有：(1)感光分解可生成潜影的卤化银(主要是溴化银)；(2)在潜影银的催化作用下，能将银离子还原成银影像的对苯二酚之类的还原剂；(3)能在热作用下放出银离子的山嵛酸银之类热敏性银化合物；(4)能使上述成分保持均匀分散状态，制成感光膜层的聚乙烯醇缩丁醛、醋酸纤维之类的结合剂。干银法的感光与显影的化学反应如式(1)(2)所示。

$$\text{曝光}\quad 2AgX \xrightarrow{\text{光}} \underset{\text{潜影银}}{2Ag} + X_2 \qquad (1)$$

$$\text{显影}\quad R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-Ag \;+R^1-OH \xrightarrow[\text{热}]{Ag} Ag + R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH \;+R^1=O \qquad (2)$$

脂肪酸银　显影剂　银影像

干银材料与通常的卤化银照相乳剂一样，也能用光谱增感染料如 *N*-丙基磺酸阴离子的菁染料等进行分光增感。由于不断的改进，从 1965 年到 1985 年的 20 年间，其感光度已提高 1000 倍，可满足阴极射线管曝光之需。高质量干银纸的成像质量可与湿式银盐感光材料及一步法材料匹敌。80 年代中期，3M 公司进一步开发了彩色干银材料[16,17]。另外，还有感红外 750～850nm 的干银材料[18]，可在室温下保存数年无变化，只是感光度太低。干银材料具有解象力高的优点，感光度很低时，解象力可高达 1500 线/mm。商品的纸型干银材料为 150 线/mm，胶片干银材料达到 300 线/mm，彩色干银材料的解象力高达 400 线/mm 以上。20 多年来已开发了一系列干银材料产品，分别用于：一般放大、传真照片、电子计算机输出胶片、照相排版、超声心电图、超声波诊断图、CT 诊断图、工业计量、红外记录、接收气象图、航空摄影、油田试掘记录、工业非破坏性检查、正负彩色照片等。1988 年 3M 公司又推出 Inspex Ⅱ 型射线系统，采用 3M 干银法技术和 Trimax 增感屏，获得高质量射线照片，加工时间为 10s，效率高，携带方便。

2.4. 彩色复印法

当今，卤化银彩色照相已进入千家万户几乎完全代替黑白银盐照相，而且获得广泛应用。卤化银全彩色材料是应用多层结构的光导体进行分光而实现彩色摄影的。全彩色胶片的结构如图 2 所示[19]。

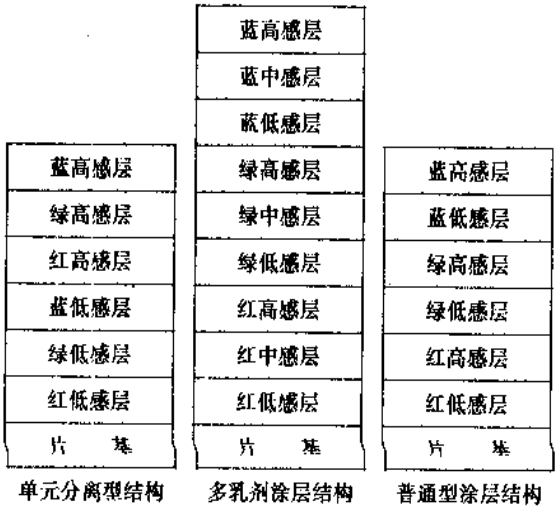


图 2　全彩色胶片的结构

彩色缩微胶片一般采用彩显法彩色胶片。近来银漂法彩色缩微胶片的许多特点已逐渐为人们所认识，其应用也得到缩微技术界的认可。这种材料以瑞士 Ciba 公司的 SDB 型银漂彩色缩微胶片最为引人注目。它有很好的解象力(360 线/mm)，感光度为 ISO2.4，加工方便，尤其是光稳性和暗保存性明显优于干彩显影法彩色胶片[20](见摄影)。

银盐复印是较早应用于彩色复印的技术之一。其原理是将原稿的图象通过透镜投射到彩色相纸上，彩色相纸是多层结构的光导体，这种光导体具有把混合光分离成三色光的功能。因此，一次曝光就能获得一张全彩色的复印品。曝光后，将相纸输入暗箱中，进行剪裁、显影、漂白、定影、冲洗或中和以及干燥，最后获得全彩色复印品。这种复印品能充分再现原稿，图象质量非常高。

图 3 和图 4 给出 1978 年日本 Ciba-Geigy 公司的Ciba Chrome CC-001 型银盐照相彩色复印机示意图和感光纸结构图[21]。

银盐照相方法的全彩色复印机还有：Ciba Chrome CC-1217 型；柯达公司的 Ektachrome R-3 型；富士照相胶片公司的 FCB-A3 型；Kis 公司的 Kis One 型和 Kis Ten 型；Agfa 公司的 RPS 6100 型；Konica 公司的 Color 7 型；

Metocolor 公司的 Copy 2 型和 Profi 2 型;Reneo-Alcatel 公司的 Colourprint 10 型和 20 型;1991 年的新机种有:富士照相胶片公司的カラ-コピヤAP5000 型和富士施乐公司的 AP5000 型等等。其最大复印幅面都不超过 A3。它们以最优异的图象质量与其它全彩色复印方法展开竞争。银盐彩色复印机整机售价与静电复印机差不多。但单张复印品的成本最高,超过静电全彩色复印品的 10 倍,约为其它彩色复印法的 2 倍。

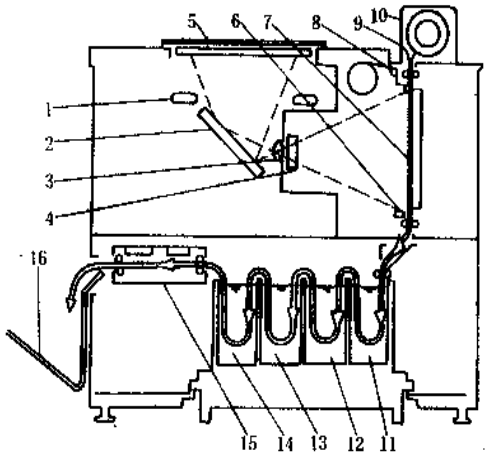


图 3 Ciba Chrome CC-001 型彩色复印机示意图
1—光源;2—反射镜;3—透镜;4—快门和滤光片;5—稿台;6—切纸刀;7—纸吸附板;8—修正器;9—卷纸;10—感光纸卷盒;11—显影槽;12—漂洗液槽;13—定影槽;14—水洗槽;15—干燥器;16—纸盘

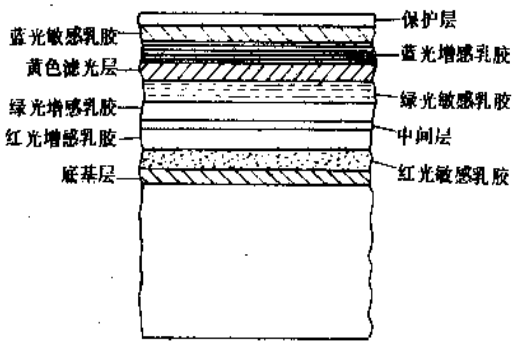


图 4 Ciba Chrome 感光纸的断面

3. 热敏复印法

热敏复印法最早是 Sheppard 和 Wanselaw 于 1935 年提出来的。由于技术简单可靠,早就为人们所接受。其基本原理是:当原稿受红外光线短时间照射时,在图象或字迹区吸收辐射线而产生热,从而使与原稿紧密接触的热敏层的对应区域受其作用而发生物理变化,例如使不透明的热熔性物质熔化而露出底基的染料或颜料的颜色;或者发生化学变化,例如使其中的染料无色母体发生化学反应而显色形成图象等。

3.1 热熔融法

3.1.1. 热熔增透法

本方法又名直接式热敏法其原理是在片基上先涂一层染料,再涂一层不透明的石蜡。复印时,在上面叠放原稿,当用红外线照射时,与原稿吸热区(黑区)相对的石蜡层熔化,从而显露出下面染料的颜色形成图象[22,23]。

另一种热敏纸是在黑纸上涂布硬脂酸镉和硅酸粉末分散在乙基纤维素内的涂层。当热能或红外线熔解表面涂层后,显出黑色图象[14]。

还有一种直接式热敏材料,热敏层由分散在透明聚合物的光散射粒子所组成。常用的结晶聚合物有聚乙烯和聚丙烯。当加热到熔融温度,它便转变成无定形态,在受热区上的光散射消失,涂层变成透明的。这类复印品的解象力为 100 线/mm。

3.1.2. 热熔转印法

Ditto 公司商品名为 Masterfax 的热敏材料是将红外线通过原稿使着色的石蜡层受热熔化,然后使热熔化层转印到夹在中间的纸上形成复印品。用复印品作为母版,还可进行大量印刷。

热敏转印材料还可做成石板结构型或墨载体型等[1,24]。石板结构型如图 5 所示。它由墨层、连接层、6μm 厚的涤纶薄膜组成。墨层由树脂粘结剂、填充材料和墨混合而成。当墨层受热时,墨的粘度降低,同时因热膨胀和毛细管现象,从填充材料的间隙渗出,而转印到被记录体上形成复印件。

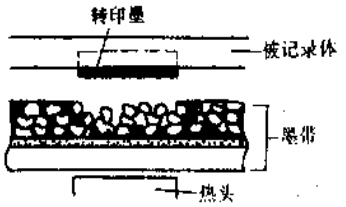


图 5 石板结构型热转印法原理示意图

墨载体型的热敏材料如图 6 所示。将着色颜料、树脂粘结剂(熔点 70℃)和载体(平均粒径为 3μm 的 Al_2O_3 粉末)于溶剂中混合,配制成涂布液涂在 9μm 厚的涤纶薄膜上,制成墨载体型热敏材料。使用时,当墨层受热,导热

性很高的载体很快变热，使表面的墨层熔化并转印到被记录体上。如果继续加热，载体周围的墨熔化且粘度变低，墨因热膨胀和毛细管现象，低粘度的墨又附着到载体的表面上，从而又转印到被记录体上而成复印件。

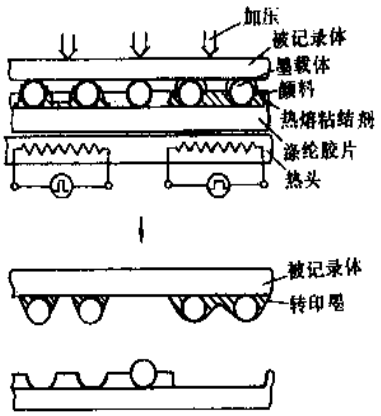


图6 墨载体型热转印法原理示意图

3.2. 挥发转印法

此方法的原理是加热使热敏层中的某些物质扩散、挥发或升华而获得图象。

美国3M公司在原稿上喷涂一层很薄的油膜(氢化甘油等)，将透明的转印纸叠放在其上，用红外线曝光，由于原稿上黑色区域吸热而将其上面的油膜蒸发，挥发性的油滴在纸面上凝结而保持过冷液态，形成潜像。再将炭黑或染色树脂撒上获得可见像[25~27]。这种方法的缺点是解象力较低。

一种改进的方法是利用二氧化碳激光器的辐射使金属升华。热敏层由一层着色聚合物和一层8～10nm厚度的金属膜(如铜)组成。当激光扫描时，射线照射区的金属被蒸发除去，露出的部位就形成一个着色聚合物图象。

另外还有染料升华扩散转印法[24]。它是使染料在热作用下，由给与体转移到记录材料上。升华型染料须具有高升华能力和良好的耐光牢度，可使用的有：萘酚类、氰基类等分散染料，或者三苯酯类、苯氧基类等碱性染料。为了使升华型染料产生鲜明的颜色，必须使染料以分子方式分散在记录材料上。因此，需要在所用的记录材料如专用纸等底基上涂布1～5μm厚的染料发色剂；用分散染料为升华染料时，主要采用聚酯树脂。此外，用环氧树脂或聚氨基甲酸乙酯等效果也很好。用碱性染料为升华染料时，可使用活性粘土等可接受电子的材料。

3.3. 化学反应显色法

化学反应显色法主要包括金属化合物成像法和染料成像法两种。

3.3.1. 金属化合物成像法

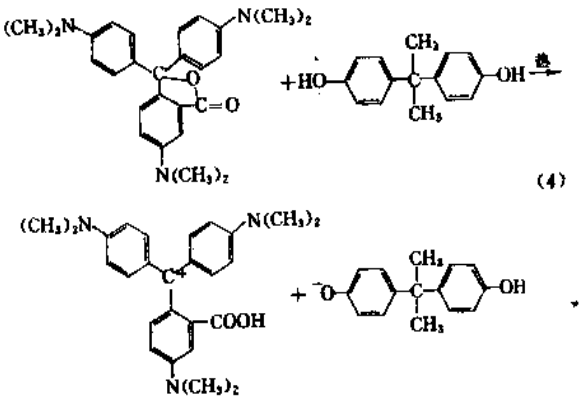
该方法的原理是所用材料的热敏层含有金属化合物和还原剂或显色剂，加热时发生化学反应，生成高分散的金属、金属氧化物或有色金属化合物而形成图象。这类方法很早就已应用，1956年获得专利的3M公司的Thermofax热敏纸[28]及其热辐射复印机[29]即为其例。Thermofax是利用硬脂酸铁与邻苯二酚体系反应成像。为了不使它们在常温下反应，先将邻苯二酚与六亚甲基四胺形成络合物，受热辐射时，硬脂酸铁熔融并离解出Fe^{3+}，这时邻苯二酚也由络合物中释放出来，把Fe^{3+}还原成Fe，形成棕色的铁图象。其反应见式(3)。

$$2Fe^{3+}+3C_6H_4(OH)_2 \longrightarrow 2Fe+6H^{+}+3C_6H_4O_2 \qquad (3)$$

此外，还有利用热能使硬脂酸铁组分与另一组分六亚甲基四胺和棓酸发生化学反应生成棓酸铁而显色成像的化学热敏纸[14]。

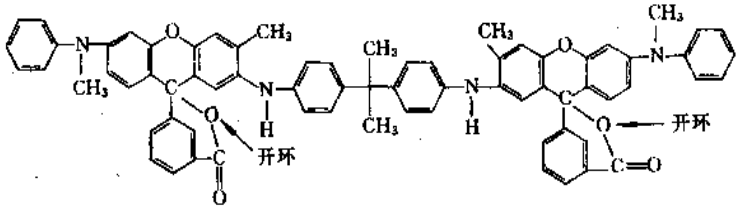
3.3.2. 染料成像法

70年代以来，对热敏纸研制的注意力转移到生成有机染料的反应上。这类反应的特点是在热激发氧化过程中，使染料的无色或浅色母体与显色剂反应生成有色的染料。可用的染料品种繁多，主要是：荧烷染料、二苯基染料、三苯甲烷染料、吩噻染料等。染料的无色或浅色母体是由有色染料还原成的变性染料，其分子内含有内酯环。使用时，有机或无机显色剂，如酚类化合物被加热，并从变性染料获取电子。此时，内酯环开环，变成有色染料[30]，如式(4)。

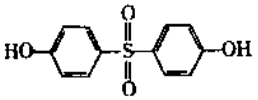


(4)

80年代以后，化学热敏信息材料有较大发展，许多科学工作者在提高材料的热敏性、密度、抗塑性、抗油性、抗扩散、抗光、抗热的稳定性以及抗湿、抗氧化的保存性方面做了大量研究工作。例如，据介绍[18]，利用结构式(1)的荧烷变性染料和显色剂双对羟基苯砜(2)反应可得到具有高密度和抗塑、抗油性能的材料。

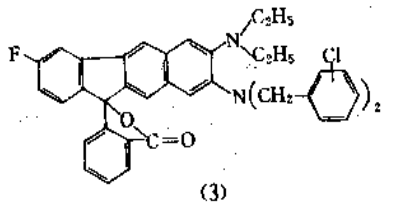


(1)



(2)

日本 Yamada 化学公司在荧烷型无色染料结构中引入氟原子见结构式(3),可增强抗湿性并有效防止了暗退色[16]。



(3)

3.4. 彩色复印法

彩色热敏转印复印机的结构较为简单,由阅读和印字两部分组成[31]。首先,用 CCD(电荷耦合器件)图象扫描器对彩色原稿依次用红、绿、蓝三色光分别进行光照并逐行扫描,再将光学信号转换为数字信号送入处理机。经过处理的数字信号输入印字部分驱动热敏印字头,从而将色带上的颜色转印在普通纸上形成图象。复印机中有四色色带(黄、品红、青和黑色),一张复印品要通过热敏头四次,最终将四色图象套印成彩色图象。对于彩色图象的再现,除了颜色以外,灰度的再现也是必不可少的。热敏复印法利用网点效果,以点的颜色浓度,点的面积及点的密度三种方法来再现灰度。其原理见文献[24]。浓度调制法是点的面积一定,改变墨的浓度,即调制施加在发热体上的电压脉冲宽度。面积调制法是墨的浓度一定,改变点的面积。图象质量取决于最小点的直径。密度调制法是墨的浓度一定,改变点的疏密程度。当用密度调制法进行多阶灰度调制时,也可采用增加单位面积上象素数量的方法。此外,在实际记录系统中,还可以并用两种调制法再现图象的灰度。

复印机中每条色带宽约 200mm,缠绕成卷,能复制 275 张复印品。由于不需要定影,所以能耗低,首张复印待机时间也短。但复印速度较慢,复印一张全彩色复印品需要 75~90s。复印品质量不高,解象力为 1.5 线/mm。

1985 年以来采用热敏转印法的彩色复印机有:日本 Sharp 公司的 CX-5000 型、松下公司的 Iris 型和东芝公司的 FC-50 型。

热敏材料由于其成本低廉、操作简便、无环境污染,一般可直接得到正像等优点,适用于复制文件资料。1985 年以来热敏法扩展到彩色复印,印出的图象色彩自然、鲜艳。

热敏纸早在 30 年代就应用于心电图记录。50 年代美国开始将热敏材料用于传真机的记录。1977 年日本也将它应用于传真机上。传真图象的印制是利用光电传感器和热敏头使化学热敏纸产生红色或黑色图象。80 年代末已研制出彩色传真机。而且它正扩展应用到票卷出售机、图象印刷机、符号记录仪、条码印字机和 CAD(计算机辅助设计)印字机上[32]。热敏纸 1987 年在欧洲的需要量为 16000t,美国则为 45000~50000t,并以每年 25~30%的速度递增[33]。

4. 铁盐复印法

利用光敏性铁盐的复印方法很多,但大多数因为光敏性太低,需要长时间曝光以及方法麻烦而被淘汰,只有蓝印法和褐印法曾使用于工程图纸的复印。由于它是慢摄影过程,要求使用富紫外弧光灯之类强光进行曝光,不适用于日常复印,已为其它复印方法所取代。

铁盐复印的基本化学反应是 Fe^{3+} 在有给电子体存在下,光致还原为 Fe^{2+} 的反应。利用未曝光的高铁盐或光致还原的亚铁盐与其它物质反应生成有色反应产物而形成图象的方法为蓝印法。利用光致还原的亚铁盐去还原其它金属盐,形成金属图象的方法为褐印法。

4.1. 蓝印法

蓝印法于 1842 年由 S. J. Herschel 发明,专用于复印线条图象原稿,获得蓝底白线条的负像复印品。该法所用光敏涂布液的配方可有很大变化,通常由铁氰化钾、柠檬酸铁铵或其它络合铁盐和多元酸,如柠檬酸或草酸等组成。在许多情况下,为了使涂层具有所需的性能,在涂液中添加碱金属盐,例如柠檬酸钠或草酸钾。如果料液制备待用,还必须使用少量甲酸钠以避免发霉。通常铁盐用量超出理论量,以确保涂层有足够的光敏性。表 2 列出一些蓝印法使用的铁盐光敏剂及其效果[13]。

用于涂布的纸基必须预先用动物胶或其它材料涂布上胶并压光,避免过分吸收涂液或太硬。

蓝印法的化学反应机理至今尚不完全清楚[34~36]。以草酸络铁盐为例,其实际反应历程可能如式(5)和式(6)。光还原反应产生的 Fe^{2+} 与 $Fe(CN)_6^{3-}$ 反应生成铁氰化亚铁,即滕氏蓝(Tumbull's blue)。

表 2 蓝印法铁盐光敏剂

名 称	复印速度	耐洗性及保存性	摄影宽容度	备 注
柠檬酸铁铵(绿色品) 14.5 ～ 16% Fe; 7.5% NH_3;75%水合柠檬酸	慢	中等	好	过量时在纸上有光泽,吸湿
柠檬酸铁钾 10.1%Fe; 21.3% K; 68.6%柠檬酸	慢	好	狭	较高浓度能改善保存性
草酸铁铵 $(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$	快	差	优良	
草酸铁钠 $Na_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$	慢	好	狭	只溶于水
草酸铁钾 $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$	快	好		在水中溶解度很低
酒石酸铁铵 $Fe_2O_2(C_4H_4O_6)_2 \cdot 2NH_3 \cdot 9H_2O$	快	差	好	
柠檬酸铁 $FeC_6H_5O_7 \cdot 5H_2O$	慢	好	好	必须与其它铁盐一起使用
草酸铁 $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$	快	中等	优良	
氯化铁 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	很快	差	好	必须与其它铁盐一起使用

$$2Fe(C_2O_4)_3^{3-} + h\nu \longrightarrow 2Fe(C_2O_4)_2^{2-} + 4CO_2\uparrow \quad (5)$$

$$3Fe(C_2O_4)_2^{2-} + 2Fe(CN)_6^{3-} \longrightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 6C_2O_4^{2-} \quad (6)$$

由上可知，蓝色沉淀只在光照区生成。非光照区的Fe^{3+}不能发生成色反应，在水溶液显影过程中被水洗去，留下白纸的原色，因而获得蓝底白线的“蓝图”，即负像复印品。如果用$Fe(CN)_6^{4-}$代替$Fe(CN)_6^{3-}$，这时在非光照区的高铁络阳离子与$Fe(CN)_6^{4-}$反应生成亚铁氰化铁淀淀[37]，如式（7）所示，而获得深蓝色正像复印品。

$$4Fe^{3+} + 3Fe(CN)_6^{4-} \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow \quad (7)$$

属于这类型的方法还有没食子酸铁盐法、鞣酸铁法等[14]。

4.2. 褐印法

褐印法是铁盐照相的第二类方法，其原理是利用光敏的高铁离子感光还原成亚铁离子，然后亚铁离子将可被还原的铂、金、钯、铜、汞、银等的盐还原成对应的金属而成像。复印过程发生的反应如式（8）（9）。

$$Fe^{3+} + e + h\nu \longrightarrow Fe^{2+} \quad (8)$$

$$Fe^{2+} + M^{+} \longrightarrow Fe^{3+} + M \quad (M\text{为金属}) \quad (9)$$

能被还原的盐类有：氯亚铂酸钾、氯亚钯酸钠、氯金酸钠、硝酸银等。由此原理曾派生出一些复印方法。但除了很少数的几个外，大多数方法出现在市场上的时间都很短，如铂型[38]、钯型[39]、铁-金系统[40]、铁-汞系统[41,42]等都已被废弃。只有铁-银系统曾经在一段时间市场上能买到。这类光敏纸有褐印法纸、深褐印法纸和“Van Dyke”纸。它们是将硝酸银、光敏的有机酸高铁盐和多羧酸碱金属盐等的水溶液涂布在密实的、施了胶的、棉纤维含量高的纸上而制成的。其中多羧酸盐作为光致产生亚铁盐的溶剂。溶解的亚铁盐具有强还原作用。加入酒石酸可再溶解沉淀的银盐[43]。三四十年代，O. Süs 及 M. P. Schmidt 曾提出改进光敏性及获取高反差复印品的方法[44,45]。

实际上，光敏褐印纸曝光后浸渍于水中，光照区由亮褐色变为深褐色，这是硝酸银光致还原的结果，见式（10）。

$$3FeC_2O_4 + 3AgNO_3 \longrightarrow Fe_2(C_2O_4)_3 + 3Ag + Fe(NO_3)_3 \quad (10)$$

在非光照区，未变化的草酸铁与水溶性反应产物一起溶入水中。显影后再放入 2%硫代硫酸钠的溶液中定影，溶去未曝光的银盐。为了定影褐印复印品，Kienast 推荐用一种含有海波、润湿剂和草酸铵的溶液，它可有效地除去第一次水洗后残存的没有溶解的三价和二价铁盐[46]。

褐印法是负像法，因为图象本质是非颗粒性，解象力可达 1000 线/mm[47]。它的图象几乎能全部吸收对蓝印纸和洗胶复印敏感的辐射线，所以主要应用于制备蓝印法或洗胶法的二底图。褐印法图象可以修改[48]。此外，铁-银体系通过漂白和在偶联剂存在下，用彩色显影剂能将银图象再显影成彩色图象[49]。

5. 重氮复印法

重氮复印法亦称白印法（whiteprinting），它是继银盐、铁盐方法之后发展起来的又一经典方法。1884 年 R. B. West 最先用氨基水杨酸的重氮化合物形成图象。1923 年德国 Kalle 公司首先发明了干法重氮复印纸，并获得美国专利。这是最早的商品重氮光敏材料，商品名为“Ozalid M”，光敏物质是重氮氧化物，图象为红色。1927 年荷兰 Van der Grinten 公司首次生产了湿法重氮复印纸，1932 年获美国专利，商品名称为“Océ”。此后，重氮光敏材料逐渐应用于文献和工程图纸的复印，并成为使用最多的感光材料。30 年代初，发明了染色法重氮胶片和微泡法胶片，为重氮复印开辟了新领域。随着新方法的出现和

经典方法的改进，以及与静电复印、计算机、激光等技术结合，又不断扩大了其应用范围。重氮光敏材料已是当前有机信息记录材料中应用最广，影响最大，技术也较为成熟的体系之一。由于其价廉、解象力高、操作简便，80年代以来除了大量用于工程图纸的复印外，还在印刷技术、地球资源卫星遥感技术、大地测绘技术、半导体工艺、医疗诊断、传真、通讯、信息处理、计算机终端打印、电化教学、彩印的预打样等方面有着广泛的用途和良好效果。其功能材料包括：重氮复印纸、重氮缩微胶片、染色法正像或负像重氮复印材料、重氮热敏记录纸、胶印预增感感光版、光致抗蚀剂和物理显影（PD）照相、微泡照相以及重氮电照相用材料等[7,13,50~55]。

利用光敏重氮盐的光敏性和其它性能以及光分解产物，可以进行不同类型的重氮复印，大致分类如图7。

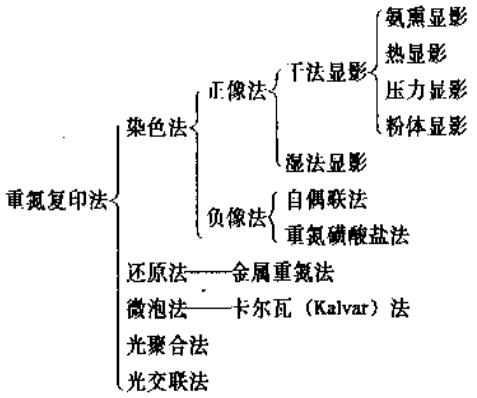


图7　重氮复印法分类

5.1. 染色法

5.1.1. 成像原理与材料

该法原理是重氮化合物与偶联剂发生偶联反应生成偶氮染料而构成染料颜色的图象，故称为染色法，又叫重氮型法。重氮盐的偶联反应通常表示如式（11）：

$$Ar{-}N{\equiv}N\,X^- + Ar'OH \xrightarrow[(碱性)]{OH^-} Ar{-}N{=}N{-}Ar'OH + HX \qquad (11)$$

（重氮盐）（偶联剂）　　（偶氮染料）

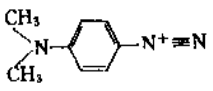
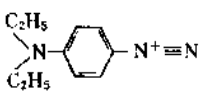
重氮氧化物（主要是邻叠氮醌化合物）也有光敏性和偶联性，是早期重氮复印法使用的光敏剂[13]。然而，由于其光敏性较低，偶联性小，复印品的底色容易变化，已很少用之制造复印材料，但可用于正性光刻胶[56]。

染色法所用材料如下：

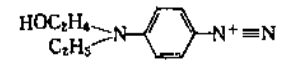
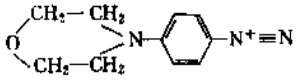
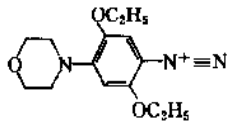
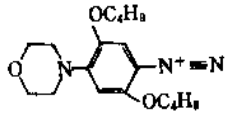
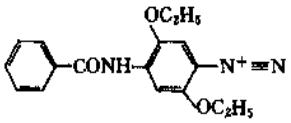
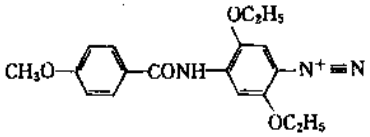
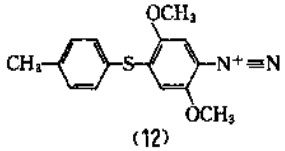
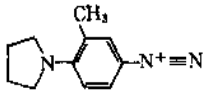
（1）重氮化合物　重氮化合物是光敏重氮材料的主体，该类化合物虽有数千种，但只有少数可用于重氮复印[57]。染色法使用的重氮盐必须具有下列性质：a. 适当的光分解速度；b. 适当的偶联速度；c. 生成高密度而稳定的偶氮染料；d. 光分解产物无色，而且以后也不易受光和空气作用而变色；e. 不易热分解；f. 易溶于水或适当的有机溶剂。

光敏重氮化合物按化学结构大致可分为重氮氧化物，芳香族重氮盐及芳香族重氮磺酸盐三类。光敏重氮材料大部分使用芳香族重氮盐。它的品种很多[13,14,57,58]。实用的重氮盐如表3。

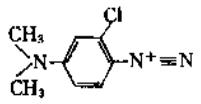
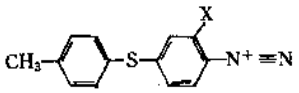
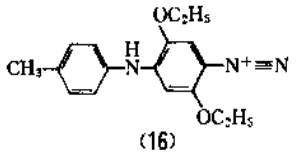
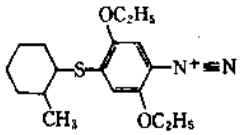
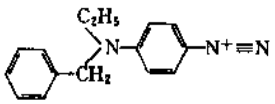
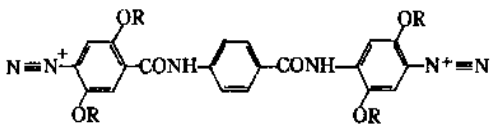
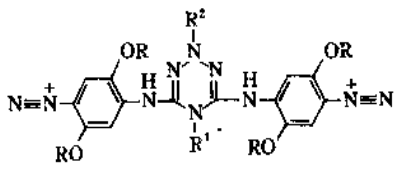
表3　实用的重氮盐

结　构　式	适用方法	水溶液吸收峰 nm
 (4)	干法、热法	380
 (5)	干法	385

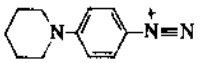
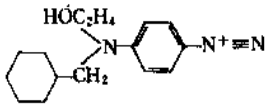
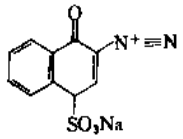
续表

结　构　式	适用方法	水溶液吸收峰 nm
 (6)	干法	380
 (7)	干法	375
 (8)	干法、热法	405
 (9)	干法、湿法、热法	400
 (10)	湿法	395
 (11)	湿法	395
 (12)	湿法	400
 (13)	干法	395

续表

结　构　式	适用方法	水溶液吸收峰 nm
 (14)	干法	415
 (15)	热法	
 (16)	湿法	
 (17)	湿法、热法	
 (18)	湿法	
 (19)	热法	
 (20)	热法	

续表

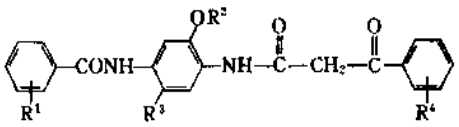
结　构　式	适用方法	水溶液吸收峰 nm
 (21)	干法	
 (22)	干法	
 (23)	干法、印刷制版	

使用中，这些化合物都有爆炸危险性，为了提高其稳定性，可将其制成复盐形式，如：氯化锌、氯化镉、氯化锡的复盐，或制成氟硼酸盐、六氟磷酸盐等。氯化锌复盐的水溶性好，通常用于制作重氮复印纸。氟硼酸盐在有机溶剂中溶解度较大，对热更稳定些，多用于制作重氮胶片。

带稠环基团（如芴、芘等）的重氮盐，尽管它们的吸收峰在可见光区，感光速度快，但与一般偶联剂拼色时，发色很浅，不能使用。又如重氮基邻位带氨基取代基团的一些重氮盐，感光速度也很快，但本身极不稳定，无法用于生产[59]。

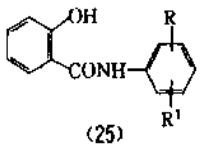
（2）偶联剂　偶联剂是染色法的另一个重要成分。染色法复印品的颜色虽与重氮化合物有关，但更取决于所使用的偶联剂。偶联剂必须具备如下特性：a. 适当的偶联速度；b. 白色或近乎白色，不污染背景；c. 不妨碍重氮化合物的光分解，不吸收用以引发光分解反应的光线；d. 可溶于水或适当的有机溶剂；不使重氮化合物沉淀；e. 用于感光液的偶联剂（干法）可溶于酸；用于显影液的偶联剂（湿法）可溶于碱；f. 生成的染料具有深而浓的色调，或者具有所需的颜色；g. 在空气中稳定，不氧化产生有色氧化物。热显影法的偶联剂，对热必须稳定，或者其热分解产物须具有偶联性。

使用适当的重氮化合物，并根据需要精心选择偶联剂，可获得所需颜色的复印品。以前要求艳蓝色或深蓝色，60年代中期开始大量生产黑线晒图纸，而且所占比重不断增加。重氮缩微胶片一般也要求黑色或近于黑色的高密度图象。黑色偶氮染料的形成可以有两种方法[60]，一种是拼色法，即由两种或几种颜色的偶氮染料以适当的比例混合拼制而成[61~63]。例如用一种重氮盐和黄色偶联剂（24）以及蓝色偶联剂（25）混拼，可得到很好的黑色图象。另一种是单色法，用一种重氮盐和一种偶联剂发生偶联反应，直接形成黑色偶氮染料。但能直接生成黑色偶氮染料的偶联剂种类不多，其化学结构较复杂，价格也较贵。据报道，用偶联剂（26）能获得优良的黑色图象，耐热且不易褪色。



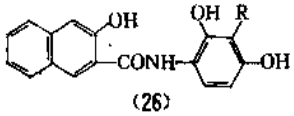
(24)

R^1 和 R^2＝卤素、低级烷基和氢；R^3 和 R^4＝低级烷基



(25)

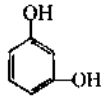
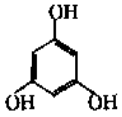
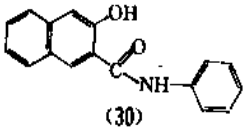
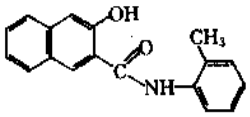
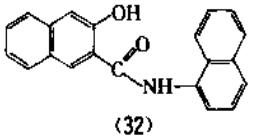
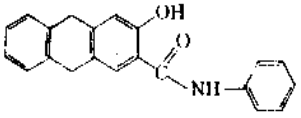
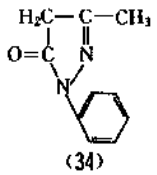
R，R^1＝氢或低级烷基



(26)

R＝较高级烷基

表4 各种偶氮染料的颜色和光谱响应

偶联剂		MB盐		BG盐		BGT盐	
名称	结构式	颜色	λ_{max}	颜色	λ_{max}	颜色	λ_{max}
苯酚	 (27)	黄	486	黄	434	黄	458
间苯二酚	 (28)	棕黄	476	棕黄	480	棕黄	474
间苯三酚	 (29)	深棕黄	480	深棕黄	484	深棕黄	480
纳夫妥AS	 (30)	蓝	604	蓝	602	蓝	580
AS-D	 (31)	蓝	606	蓝	604	蓝	576
AS-BS	 (32)	蓝	614	蓝	610	蓝	522
AS-GR	 (33)	绿	626	绿	628	绿	625
1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮	 (34)	红	500	红	496	红	466

偶联剂不但品种繁多，按化学结构分类类型也很多[13,57]，有酚类、芳香族胺类、酚醚类、具有活性亚甲基的脂肪族化合物、吡啉酮类、腙类等等，具体偶联剂不胜枚举。表4举出几个具体偶联剂及它们与常用重氮盐形成偶氮染料的颜色[64]。

(3) 助剂　染色法复印材料除了重氮盐和偶联剂两种主要组分外，在不同类型材料中，要有选择地添加一些其它辅助成分，以改善其性能。这些辅助成分统称为助剂。有时一种助剂能同时起几种作用。助剂的种类及其作用大致如下：

a. 偶联抑制剂和重氮盐稳定剂：磷酸、硼酸、酒石酸、枸橼酸、醋酸、硫酸、草酸等，用于干法双组分重氮材料，以防止预偶联反应；用于湿法单组分重氮材料，以提高重氮盐的稳定性。

b. 抗氧化剂：硫脲及其衍生物、羟胺、连苯三酚等。用以防止偶联剂氧化和改善底色。

c. 补色剂：亚甲基蓝、酸性紫、茜素、专利蓝、酸性湖蓝等碱性或酸性蓝色染料，用于改善底色和提高色调反差。

d. 固色剂：硫酸铝、氧化锌、硫酸镍等酸性金属盐或氧化锌等，能使偶联形成的偶氮染料牢固地附着在纸表面上，从而提高图象的耐水性，而且其水溶液呈酸性，能提高晒图纸的寿命。

e. 助溶剂：乙二醇、咖啡因、硫脲等，能增加大分子量重氮盐的溶解度。当咖啡因和硫脲同时存在时，可以使助溶作用成倍增长。

f. 显影促进剂：乙二醇和某些硫脲衍生物能提高偶联反应速度。

g. 其它[65~68]：一些重氮化合物可以在某些活化剂存在下，用染料进行光谱增感，加速光分解过程。有时光敏可提高数十倍。活化剂有：二苯胺、硫脲、对甲苯磺酸钠、硫酰胺等；增感剂有：噻嗪染料（亚甲基蓝）、呫吨染料（孟加拉玫瑰红、焦宁G）、吖嗪染料（天青A）等。

(4) 底基材料　重氮光敏材料的底基（包括原纸和胶片片基）必须满足一定条件[67,69,70]。例如对厚度、强度、光滑度、透明度或白度、色泽、杂质、pH范围、水分、上胶量、表面吸收性、紧度等都有一定要求。方法不同，对材料的要求也不同。湿法要求原纸的质量比干法高。底基的性能对光敏材料的质量有重要的影响。

重氮纸在涂光敏层之前，一般要先进行预涂，以提高底基的光滑度并减轻光敏液向纸纹中渗透，从而提高光敏性和图象密度，减轻底灰。预涂还可降低对原纸的要求。预涂剂可用氧化铝、二氧化硅与胶体粘合剂（明胶、聚醋酸乙烯、聚乙烯醇）、金属硅酸盐（镁等碱土金属盐）、合成树脂乳剂等。此外，涂背可减轻或防止正面涂布产生的卷曲。但应根据卷曲情况控制条件。三涂晒图纸的生产工艺是：退纸→预涂布→干燥→涂布光敏药液→干燥→涂背→干燥→卷取。整个工艺过程可用一台三程涂布热风干燥桥式涂布机一次完成。

5.1.2. 正像法

正像法通常用透明或半透明的正像原稿与重氮光敏材料叠合，然后用紫外光进行透射曝光。如图8所示，感光材料上光照区的重氮化合物被光分解。无水光化学反应可看成是重氮基的光解过程[71]，见式（12）。

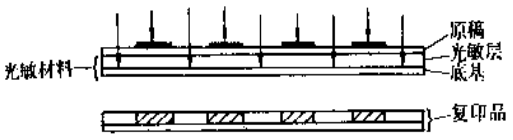


图8　重氮正像法示意图

$$ArN_2X + h\nu \longrightarrow ArX + N_2\uparrow \qquad (12)$$

有水参加的光化学反应则可看成水解反应，见式（13）。

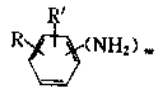
$$ArN_2X + H_2O + h\nu \longrightarrow ArOH + HX + N_2\uparrow \qquad (13)$$

产生的酸HX对没有光解的ArN_2X与偶联剂的偶联反应起阻抑作用；但在某些情况下，ArOH还会与ArN_2X发生偶联反应生成不希望的有色物质，造成色光污染［参见5.1.3.(1)自身偶联法］。曝光后，光敏材料上非光照区的重氮化合物保留下来，通过显影与偶联剂反应生成染料，获得正像复印品。这种方法大量应用于工程图纸和重氮缩微胶片的复印。它的主要缺点是需要透明单面图象的原稿，或用二底图作为复印原稿。

(1) 双组分重氮纸　双组分重氮纸的光敏层包含重氮盐和偶联剂两种组分，再加上偶联抑制剂有机酸或无机酸及其它助剂。双组分重氮纸一般用干法显影，当它对原稿曝光之后，创造碱性条件使之进行偶联反应即显影，从而生成偶氮染料，达到复印图象的目的。由于提供碱性条件的方式和所用材料不同，又派生出几种方法：

a. 氨显法：这是干法显影的主要和广泛使用的方法，显影时采用氨熏。染色法重氮缩微胶片通常也用此法显影。

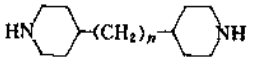
b. 热显法：热显重氮纸的光敏层中含有加热时能熔化或软化并且能同时释放出碱性物质的成分，因此通过加热能获取偶联反应所必须的pH值。这种方法在五六十年代曾经用过[72,73]，但效果欠佳，到了80年代又有较大的发展[74]。能受热释放出胺或氨的材料有：含氮的有机物如：三氯乙酸有机胺类（通式：$RR^1R^2N \cdot HOOCCCl_3$），胺类化合物（35）（36）（37），胍的衍生物（38），脲类衍生物（39）等。



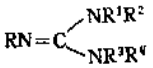
(35)

$H_2N(CH_2)_mNH_2$

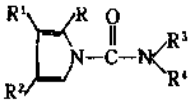
(36)



(37)



(38)



(39)

c. 压显法[75]：它是1970年推出的方法。显影时，把液体胺通过一个计量辊涂到施碱辊上当重氮纸接触施碱辊时，加压刮刀从纸的背面向施碱辊加压，将胺挤压入纸面使之显影。

d. 粉体显影法：把胺和磁性粉末（载体）按比例混合制成显影粉。显影时，利用一个旋转的磁辊将显影粉形成磁刷而接触纸面，进行显影。采用的胺要求无色，在常温下不易挥发，常用的是乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺[76]。

(2) 单组分重氮纸　单组分重氮纸的光敏层只含重氮盐一种主要组分和少量助剂。它通常采用湿法显影。也称为半湿法显影或半干法显影。显影时用含偶联剂组分的碱性显影剂与潜像的重氮盐偶联成染料图象。60年代，荷兰的Océ公司推出中性或微酸性（pH=6.5～7）的显影剂。这种方法无氨气的刺激性，使用中性显影液，残留在纸上的偶联剂不易氧化，能在较长时间内保证复印品的白度。它也是目前主要使用的方法之一。

(3) 彩色重氮片和重氮缩微胶片　1932年A. G. Katle第一次在玻璃纸（赛璐玢）上制成重氮胶片，并定名为"Ozaphane"。因它对湿度很敏感，曾推荐再涂盖一层抗潮湿的薄膜[77]。此后不久，提出用重氮盐的皂化液或非皂化液涂于赛璐玢、硝酸纤维或醋酸纤维片基上制造重氮胶片[78]，应用于动画片和教学幻灯片。其主要优点是便宜、容易制作、而且用分离成青、品红、黄和黑色的重氮染料图象重叠，能再现全彩色图象。这种方法很快得到公认[79]，在70年代又进一步得到发展而用于遥感技术。多光谱遥感技术为人们提供大量黑白卫星图象，应用各种颜色的重氮片可将这些黑白图象转化为彩色图象以显示各种目标，提高人们对卫星图象的识别和解释能力[64,80]。

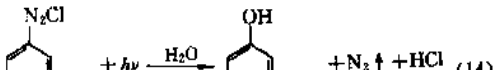
另外，在彩色印刷工作中，使用彩色预打样用的重氮复制材料，可以简便快速得到可用的黄、品红、青、黑等几种颜色打样片[53]。应用打样方法对印刷图象的质量进行检查，可使修版正确，从而获得高质量彩色印刷品[54]。美国杜邦、柯达、3M、Arkwright各公司，以及日本Somar、Kimoto、Fujirex等公司都生产红、绿、蓝、黄、品红、青、黑等多种色彩的重氮复制片。

彩色重氮片的黄色偶联剂一般采用乙酰基乙酰苯胺类或苯酚类；红色一般用吡唑酮类或萘酚类；蓝色一般用色酚纳夫妥AS等。

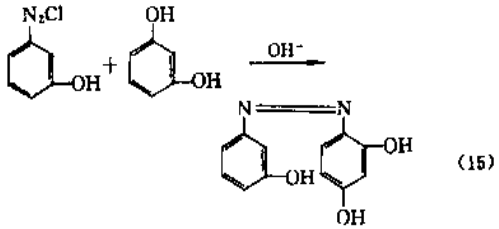
重氮胶片另一个重要用途是用于缩微胶片，一般作为复制片。如果采用激光等强光源。也可直接用于拍摄。因为重氮法是直接正像法，所以从负像母片或重氮复制片都可制成负片。用这种材料复印时，清晰度的损失很小，一般约为4%，而用卤化银胶片复制，清晰度损失约20%。由于重氮图象本质上是由非颗粒结构的约为1.5nm的染料分子组成，而银像是由约为300nm的银粒组成，因此实用中用它进行放大，能得到比用银盐胶片更清晰的效果。在灰度系数接近于1的高解象力的特殊系统中，重氮胶片在高解象力（≥2000线/mm）复印方面的优点更为突出[81]。重氮缩微复制片如制作方法正确、合理存放，保存性不低于100年。

5.1.3 负像法

(1) 自身偶联法　自身偶联法亦称自动偶联法。早在1930年前后它就被开发出来，是比较老的负像法。由式(13)可知，重氮盐的光分解产物之一是酚类化合物，而酚类又是重氮盐的偶联剂，因此，重氮盐与本身的光分解产物酚偶联就是自偶联法，见式(14)(15)。



(14)



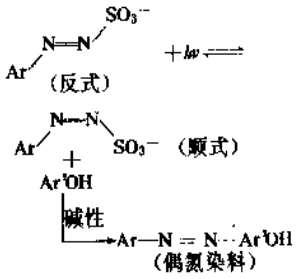
(15)

偶氮染料

根据上述原理，重氮光敏纸曝光时，控制使光分解的重氮盐约为50%，然后用碱液显影。保留的50%重氮盐与分解产物（50%的酚类化合物）进行偶联反应产生染料图象，非光照区全部保留的重氮盐，在上述显影之后采用水洗或2次全曝光的方法除去，即可获得负像复印品。由于不容易控制曝光程度，此法未推广应用。

(2) 重氮磺酸盐法　重氮磺酸盐法也称光偶联法。

它是利用没有偶联性的反式重氮磺酸盐曝光后转变为具有偶联性的顺式重氮磺酸盐，在碱性条件下与偶联剂发生偶联反应，生成复印图象。化学反应式如式（16）。



(16)

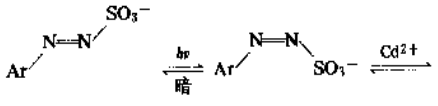
非曝光区的反式盐不起偶联反应，可用水洗掉而定影，即可获得负像复印品。

5.2. 还原法

还原法又称金属重氮法。它是利用某些重氮化合物光分解产物的强还原性，使金属盐还原为金属而形成金属图象的复印方法。1950年，荷兰的Philips公司发展了此方法的物理显影（PD）体系[82,83]，而后又获得专利权[84,85]。自从1965年以来，该公司在工业上将PD体系用于印刷线路、集成电路的光掩模材料和超缩微平片、胶片等。

金属图象的形成有直接法和间接法。

直接法光敏材料是用适当的重氮化合物（重氮硫酸盐或重氮硫醚等）、亚汞盐和少量硝酸涂布于纤维素薄膜或纸上后，干燥而成。复印时，将光敏材料与照相负片叠合用高压汞灯曝光。以重氮磺酸盐为例：光照区反式重氮磺酸转化为顺式，并解离为重氮阳离子和亚硫酸阴离子，由于亚硫酸根与汞离子的络合作用，促使亚汞离子进行歧化反应，形成金属汞。见式（17）（18）。



$$Ar-\overset{+}{N}\equiv N + SO_3^{2-} \qquad (17)$$

$$SO_3^{2-} + Hg_2^{2+} \longrightarrow Hg + Hg^{2+}\text{络合物} \qquad (18)$$

也可利用重氮化合物光分解的产物与汞离子反应，并从体系中将其除去。过量的汞原子沉积形成非常细微的颗粒而显影，在曝光区形成图象[86]。

间接法光敏材料[87]仍以重氮磺酸盐为例，曝光后，其反应也如（17）式和（18）式。但最后由汞核组成的潜像用含有银离子（或者Cu^{2+}、Pd^{2+}、Pt^{2+}、Au^{3+}）和还原性亚铁离子的酸性物显影剂进行显影，则发生式（19）的电化学反应：

$$Hg_n(\text{核}) + pAg^+ \longrightarrow Hg_{(n-p)}Ag_p + \frac{1}{2}pHg_2^{2+} \qquad (19)$$

银汞齐核按式（20）～（23）顺序增长：

$$Hg_{(n-p)}Ag_p(\text{核}) + Fe^{2+} \longrightarrow Hg_{(n-p)}Ag_p^- + Fe^{3+} \qquad (20)$$

$$Hg_{(n-p)}Ag_p^- + Ag^+ \longrightarrow Hg_{(n-p)}Ag_{(p+1)} \qquad (21)$$

$$Hg_{(n-p)}Ag_{(p+1)} + Fe^{2+} \longrightarrow Hg_{(n-p)}Ag_{(p+1)}^- + Fe^{3+} \qquad (22)$$

$$Hg_{(n-p)}Ag_{(p+1)}^- + Ag^+ \longrightarrow Hg_{(n-p)}Ag_{(p+2)} \qquad (23)$$

……

依此类推，按反应图式（亦称电子迁移图式）获得主要由银组成的复印图象。

根据Van Beek的报告，由于重氮硫醚在曝光后不退化，Philips公司采用这种化合物制作PD胶片。PD胶片制造和处理简便，并具有令人注目的照相特性，如：(1)超高解象力（1700线/mm），即胶片的缩微比可达到1/500。(2)于重氮硫醚中加入一定量沾吨染料（如曙红Y或赤藓红）可向长波长方向增感。(3)PD胶片的感光度可与卤化银感光材料一样地在显影时进行增强，因此，光敏性比一般重氮材料高60倍左右。(4)反差系数可以通过改变银盐对亚汞盐之比以及曝光量或显影时间进行控制[88]，故可再现中间色调。(5)形成的图象有导电性。

5.3. 微泡法

1930年德国Kalle公司提出微泡法的基本方案。40年代中期，此法引入美国，在技术上得到了发展，其中Kalvar公司发表的专利最多，而且一直到1970年为止，Kalvar公司是生产微泡法胶片的唯一厂家，因此，微泡法亦称Kalvar法[89,90]。中国从1966年开始进行研究，1976年苏州感光材料厂的微泡法胶片投入生产。1984年该厂又试制出微泡法晒图纸[91]。微泡法胶片主要用于复制缩微胶片、X射线胶片和电子计算机输出缩微胶片（COM）体系。

微泡法是利用分散在热塑性材料中的光敏重氮化合物或叠氮化合物曝光分解出氮气形成潜像，在立即加热下显影，塑料层变软，同时潜像氮气膨胀成气泡，冷却后塑料层具有适当的硬度，而且气泡周围形成结构致密而有序的微晶壳。这些具有微晶壳的气泡能使入射光折射和反射，因此，显影后的图象即为微泡的光散射图象。定影时，对胶片全面曝光，使剩余的光敏重氮盐全部光分解，然后在室温下放置一段时间，让光解的氮气逸出，获得稳定的白地（微泡呈白色）透明或黑色图象的正像复印件[92～96]，这是用反射光观察图象的结果。如果用透射光观察透明片基上的微泡图象，结果正好相反，微泡区挡住透射光而发黑，透明区透光而发亮，观察到的是负像图象。

这种微泡法感光材料还可通过改变操作方法获得反转图象的复印件。即先对原稿曝光后放置一定时间，让光解的氮气逃逸掉，然后全面曝光并立即加热显影，即得前法的反转图象复印件[97]。

至于热塑性材料，早期曾使用明胶、聚乙烯醇等，后来为较耐热的憎水性合成热塑性塑料所取代，例如：聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、丙烯腈-偏二氯乙烯共聚物、丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯共聚物、聚酰胺等。光敏材料主要用重氮盐或叠氮化合物，也有报道可用能光分解出二氧化碳等气体的其它材料。

微泡法胶片的解象力较高，可为 140～700 线/mm，实用的微泡法胶片解象力为 250～350 线/mm。光敏性比染色法重氮胶片高 3～5 倍。

5.4. 其 它

1953 年，Cooper 提出可采用对硝基苯重氮对氯苯磺酸盐作为丙烯酸甲酯和丙烯腈聚合反应的引发剂[98]。Howard 则应用有机重氮磺酸盐，如苯重氮磺酸铵，在硫酸铜或三氯化铁存在下使乙烯基化合物或亚乙烯基化合物聚合[99]。1961 年，G. K. Oster 和 O. Oster 提出[100]可用光敏重氮盐光分解产物引发乙烯基化合物聚合的方法获得复印图象，谓之光聚合法。其原理是通过曝光获取重氮盐的光分解产物，随后加热，使它与非象区残留的未分解重氮化合物反应产生游离基于曝光区引发聚合反应。其具体做法是将乙烯基单体、重氮盐和粘着剂的水溶液涂布在底基如纸或玻璃上，然后干燥之，制成光敏涂层。用 500W 钨灯透过透明原稿进行光照之后，将该材料加热到 75℃、保持 1min 而显影。获得的不可溶聚合物类似于微泡法而成为光散射中心。据称其量子效率超过所有光敏重氮方法约 10^6 倍，而其它任何光敏重氮方法的量子效率都小于 1。此外，Levin 曾申请采用重氮化合物的另一类光聚合方法的专利[101]，可用于复印。其光敏层含有单体、花青或其它类型的光敏染料及重氮盐等。该方法属于形成芳香族游离基的氧化还原反应。重氮盐起氧化剂作用(电子受体)，而染料受光激发后是电子给体。后来他又发现了更有效的光引发剂重氮酸酐[102]可分解为芳香族游离基而引发聚合反应[103]。由于重氮化合物分解成游离基和它用于乙烯基聚合反应的启发，Richards 提出合成纤维素的重氮盐衍生物作为接枝反应的引发剂[104]。

此外还有一种光交联法是利用重氮基光解产生的游离基与聚乙烯醇之类的羟基反应形成醚键[105,106]。具体做法是将二重氮或多重氮化合物作为光敏剂，混合于聚乙烯醇涂层中，经过紫外线曝光后，聚乙烯醇分子间就会发生光架桥作用形成网状结构，而具有不溶性。可用此方法制印刷板等。

6. 电摄影法

1972 年 F. W. Schmidlin 根据电摄影的基本物理过程，认为电摄影是电场 E 和带电荷 Q 的颜料粒子之间相互作用产生可见像的过程。其图象是 QE 乘积的总变分。对 QE 进行微分，表达式为式(24)。

$$\delta(QE)=Q\delta E+E\delta Q \tag{24}$$

式中，第一项 $Q\delta E$ 是静电复印法，Q 代表带一定电量的显影剂，δE 代表曝光形成的潜像电场。δQ 则代表潜像，它是光活性颜料受光作用获得的电荷，它们在恒定电场的作用下电泳迁移到另一电极板上而显影成像（在正、负两个电极板分别形成正像和负像）。因此，静电复印法和光电泳复印法是电摄影法并列的两个分支[107]。

6.1. 静电复印法

6.1.1. 成像原理与基本步骤

静电复印法于 1938 年由 C. F. Carlson 发明[108,109]。1950 年 Haloid 公司，即现在施乐（Xerox）公司的前身，制造了第一台商业静电照相设备[8]，1959 年推出世界上第一台自动复印机 Xerox 914 型的核心技术[110]。这台复印机引起了一场办公室革命。

静电复印法（见静电复印）是利用光电半导体的光敏性能，用一定极性的电荷在暗室中将其表面均匀充电之后（敏化），通过光像曝光就形成电荷潜像，电荷潜像在光电半导体表面建立潜像电场。当用带反极性电荷的颜料粉末（色调剂）显影时，潜像电场吸着反极性色调剂而显影成可见的色调剂像。再通过加热使颜料固着（定影）在光导体上就制成复印品。这种复印方法称为直接法。如果用一张符合一定要求的纸叠放在光导体色调剂像上，在纸的背面对色调剂施加反极性电场，将色调剂图象转印到纸上，然后再用加热等方法定影，则在纸上制成复印品。此方法称为间接法。将转印后残留的色调剂清除后间接法使用的光导体可以再重复使用。清除残留色调剂的过程简称为清洁。间接法是当今普通采用的方法。图 9 表示复印机的主要结构[111]。

静电复印分 6 个步骤即充电、曝光、显影、转印、定影和清洁，也就是经典的 Carlson 方法。

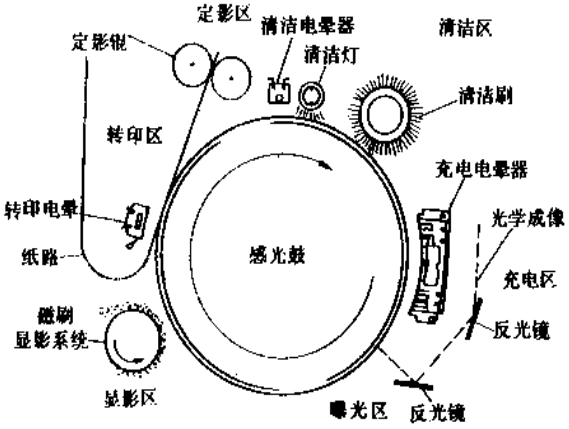


图 9　静电复印机的主要结构

(1) 充电 在黑暗中，光电半导体（感光体）表面呈绝缘状态，此时用电晕器放电将空气击穿，将感光体表面均匀充电。电晕器由一根或多根钨丝或镀金的不锈钢丝之类的电晕丝和屏蔽罩组成。如果在电晕丝与接地屏蔽屏之间施加足够高的电压（6000～8000V），就能使电晕丝周围的空气离子化。主要产生CO_3^-和$(H_2O)_nH^+$。对于负电晕和正电晕，n为4～8。电晕丝越细、距离感光体越近、电压越高，充电效率就越高。但要控制使之既不击穿感光体，又可使感光体获得显影必需的表面电位（≈600V）。感光体的电位V为式（25）所示。

$$V=E_p d_s=\frac{\sigma_p}{\varepsilon_0}\frac{d_s}{K_s} \tag{25}$$

式中，E_p：感光体的内电场；d_s：感光体的厚度；K_s：感光体的介电常数；σ_p：感光体表面上单位面积的电荷；ε_0：真空的介电常数。

(2) 曝光 复印机中图象反射的光或激光印字机中调制的激光照射到均匀充电的感光体表面时，便形成静电潜像。感光体表面上电荷构成的潜像与最终形成的可见图象呈镜像关系。

感光体必须具有较高的量子效率并且对某一种电荷载流子有高的迁移率和低陷阱密度。曝光后通常会有一定数量的电荷e被捕获在陷阱中。单位体积中捕获的电荷ρ_T便产生残余电位V_R，见式（26）。

$$V_R=\frac{e\rho_T d_s^2}{2\varepsilon_0 K_s} \tag{26}$$

残余电位必须小于显影电位。

(3) 显影 带静电荷的着色聚合物粒子称为色调剂，其直径约为10μm。显影就是将色调剂输送到潜像区，受感光体上潜像电荷电场的吸引，色调剂附着到静电潜像上，潜像转变为可见图象。

显影方法有许多种。当前最广泛使用的方法是磁刷显影法。

感光体上静电潜像电场的电力线在没有显影电极存在的情况下，呈现边缘效应，使实心黑区中心不能显影。为了克服这种现象，一般采用显影电极，例如磁刷显影辊的套筒，它可将潜像电场的电力线引伸到显影电极上，克服边缘效应。通常还在显影电极上施加一个与潜像电场极性相同的偏电压，用以减弱残余电位对色调剂的静电引力，降低图象背景的的底灰度，同时还能控制灰度级。这是复印机中普遍采用的方法。

(4) 转印 使用电晕放电器在转印纸背面放电，放电电荷的极性与色调剂的电荷相反，色调剂图象便从感光体转印到纸上。

转印通常采用电晕转印法。转印时，感光体、色调剂和纸之间的作用力相当复杂，但主要是静电引力、镜象力和范德华力等。

(5) 定影 定影可用热烘烤定影、冷压定影等各种方式。现在最普遍采用的是热压定影方式，亦称热辊定影。该方式是将色调剂图象通过热辊加热软化或熔化，并用一定压力将色调剂压入纸纹中，冷却，使图象永久地固着在纸上。为了定影，要求对色调剂的流变性进行优化设计，使色调剂在加热定影时，能顺利地聚结、扩展、并最终渗入纸纹中而又不会粘附在热定影辊上。当然选择热定影辊的材料也很重要，通常用聚四氟乙烯包裹的金属加热辊。

(6) 清洁 该过程是用交流电晕放电器、灯光或两者并施，使感光体放电，除去感光体上残留的潜像电荷（称为消电），同时用清洁刷或刮板等清除感光体上转印后残留的色调剂。清洁干净的感光体可在再复印时使用。

6.1.2. 感光材料与显影剂

(1)感光材料 静电复印的感光体应有如下特性：a. 接受充电电荷的能力较高，能大致保持0.5～1.5×10^{-7} C/cm^2的表面电荷密度；b. 暗衰慢。电位半衰期一般应有几分钟；c. 光衰快；d. 剩余电位低；e. 疲劳效应极微，恢复疲劳快；f. 物理性能好，如光滑、厚度均匀、耐磨损等。

静电复印的感光体大体可分为三类：

a. 无机感光体：可用硒类，包括：非晶硒[112,113]、硒-碲合金[114]、硒-砷合金[115]、多层结构机能分离型的硒感光体[116]、硒-砷-碲（碘掺杂）感光体[117]；也可用非晶硅类，包括：非晶硅[118]、掺锗的硅、功能分离型硅感光鼓[119,120]等。硅感光性能优良，使用寿命长。

b. 分散于高分子化合物中的无机物感光体，如染料增感氧化锌或硫化锌-硫化镉[121]。氧化锌感光体使用寿命短。硫化镉有毒致癌不受欢迎。此外还有表面用聚酯薄膜包裹的硫化镉感光体曾是日本Canon公司专用于NP法（new process）的感光体，已不使用。

c. 有机光导体[122～125]：1970年美国IBM公司将聚乙烯基咔唑和三硝基芴酮进行混合形成高感度的电荷传输络合体之后，有机光导体（OPC）开始进入实用阶段，近些年发展很快，很有前途。它是一个很大系统，包括单分子有机化合物、金属有机化合物和聚合物等。目前对此类材料的开发研究仍集中在提高光敏性和使用寿命以及增宽光谱等方面。主要采用机能分离型分层结构。

(2) 显影剂[126,127] 静电复印的显影方式可分为湿式和干式。湿式显影使用液体显影剂，现已很少用。干式显影剂分单组分显影剂和双组分显影剂。单组分显影剂只有色调剂一种组分。双组分显影剂由色调剂和载体两种组分组成。色调剂的作用是将静电潜像显影成可见的色调剂图象。当前世界上大多数复印机使用磁刷双组分显影剂。只有日本Canon公司大量生产使用磁性单组

分显影剂的各型号复印机。磁刷双组分显影剂的载体是各种形状的铁粉或软磁性球形或马铃薯形的铁氧体粉末。通常在载体粉末表面包涂一层树脂薄膜以控制它与色调剂的摩擦带电性能，使色调剂带一定量的电荷。载体的另一作用是利用静电引力吸着带电的色调剂并将它运送到显影区，使静电潜像显影。色调剂的成分及其作用见表5[128]。表中，粘着树脂所用材料为热塑性树脂，磁性粉末为四氧化三铁或铁氧体等，电荷控制剂为染料、有机酸盐、或表面活性剂等，其它添加剂则为二氧化硅、氧化铝、聚烯烃或硅树脂等。

表5　干式色调剂的基本成分及其功能

成　分	双组分非磁性色调剂 %（重量）	单组分磁性色调剂 %（重量）	功　能
粘着树脂	80～90	20～80	定影，摩擦带电
磁性粉末		80～20	色调剂的输送，着色
电荷控制剂	1～5	1～5	调整摩擦带电量
其它添加剂（流动化剂，防粘辊剂，清洁剂等）	1～5	1～5	提高流动性，防止粘辊，清洁，控制电阻率

6.1.3.　全彩色静电复印

全彩色静电复印以传统的间接法静电复印技术为基础。该方法是将3次或4次分别静电复印的3或4种颜色（黄、品红、青、黑）的色调剂图象逐次转印在一张复印纸上，使各颜色的色调剂像如彩色印刷一样套印成彩色色调剂像，然后热定影成全彩色复印品。每复印一个颜色的色调剂像都必须经历静电复印的6个基本步骤。因此，全彩色静电复印法可以说是静电复印彩色套印法。当然，各种彩色静电复印机，在每一基本步骤中可选用不同的具体技术。

典型的Xerox 1005型全彩色静电复印机采用色调剂图象转印法，该复印机的结构示意图可见文献[31]。它与黑白静电复印机不同之处是：(1) 感光体用一个全色光敏感光鼓；(2) 曝光采用红、蓝、绿3色减色混色滤光系统，它将稿台上从彩色原稿反射的光象分离成3原色光，在3次复印中分别用一种色光曝光；(3) 显影箱中设有各自独立的黄、品红、青色3个显影器，每一原色光曝光后，只使用一个相应补色的显影器进行显影；(4) 将复印纸绕在转印辊上，精确定位，以使3次分别获得的3色色调剂图象准确重叠转印在复印纸上；(5)将多次套印成的彩色色调剂图象一次定影，制成一张全彩色复印品。Xerox 1005型全彩色复印机的复印速度为5张/min，最大原稿幅面为A3，复印品幅面A5～A3，具有缩放功能，还可作单色复印和进行35mm彩色胶片复印。因为采用了一般光学系统，所以是模拟式复印机。

此外还有一种数字式激光全彩色静电复印机，其原理是不用一般光学系统，而换用CCD（电荷耦合器件）传感器扫描原稿，进行光电信号转换，对彩色图象进行数字式处理，并采用半导体激光器将由接收信号调制的激光发射到均匀充电的感光鼓上形成潜像。再采用前述多次复印的方法，将4色色调剂图象分别转印套印在一张复印纸上，然后一次热定影，即制成全彩色复印品。Canon公司的彩色激光复印机结构示于图10。

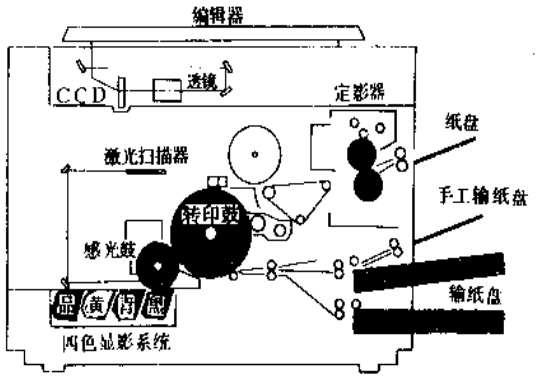


图10　佳能（Canon）彩色激光复印机结构示意图

静电复印方法的应用范围甚广，现将主要用途归纳如下：

(1) 静电复印机　80年代末期模拟式静电复印机的技术已进入成熟阶段。为了满足不同要求，已有简易型的PC型复印机、普及机、中级机、多功能高级机；其功能包括自动开机、自动停机、自动输原稿、自动双面复印、变倍（放大、缩小）复印、消框、消蓝、消底色、自动调节曝光量、自动选纸、自动裁切纸、自动分页、装订、故障自诊等。在幅面方面有从复印B6卡片到A0工程图纸的各种复印机。在色彩方面则有黑色、单颜色、多色和全彩色各种复印机。此外还有缩微胶片、平片还原的阅读复印机，静电制版机等等。

1984年，Canon公司开发了世界上第一台数字式静电复印机NP 9030型，自此，该种复印机发展很快，1987年该公司又推出数字式激光全彩色复印机CLC-1型。数字式静电复印机的发展使复印机具有了智能和编辑功能如：取出、删除、移位、移中、单侧靠齐、消框、除影、黑白反转、空心、镜象、倾斜、打号、字符输入、轮廓处理、合成等等。数字式全彩色复印机还能通过校正调整色平衡，使色彩更加逼真。当前静电复印机又向复合化和系统化发展。举日本理光公司的几个产品为例：理

光 Imagio 320F 型是传真复印组合复印机，具有复印和传真两者的功能，而且还具有容量为 1MB 的存储器，可贮存 A4 幅面的资料 64 页；理光イマ420VP 型是数字式 PPC（普通纸复印）印刷复合机；理光 530M65 型是数字式传真、印字、复印机。其它公司也出售类似的所谓"一体化"的复合复印机。静电复印机当前的发展倾向是：图象高质量化、多功能化、数字式智能化、全彩色和复合型复印机。

(2) 应用于以激光、阴极射线管、发光二极管、液晶快门等曝光方式的印字机等各种记录方式。

(3) 其它方面，如造船厂应用于钢板上的划线系统[129]。医疗上用于 X 光照相，如 1975 年推向市场的 Xerox 125 型等。

6.2. 光电泳全彩色复印法

1968 年 3 月，美国施乐公司的 V. Tulagin 在美国光学学会年会上第一次公开发表了光电泳法一次摄影彩色过程[130,131]。1972 年 F. W. Schmidlin 将静电复印法和光电泳复印法进行比较，论证了在解象力等相同的条件下，光电泳法的光敏性比相应的静电复印法高两个数量级而令人瞩目。施乐公司对此进行了大量研究工作，并发表了许多专利。开展此项研究的还有柯达公司、IBM 公司、日本松下电气工业公司、瑞士山度士（Sandoz）公司等。

光电泳方法非常适用于全彩色复印。其原理示于图 11[132]。感光性颜料粒子可以带正电荷，也可以带负电荷。图 11a 中的黄、品红、青色感光性粒子或图 11b 中的红、绿、蓝感光性颜料粒子都带负电荷，它们分散于绝缘载体液中，称为光电泳成像悬浮体。将它装入如图 11 所示的两个电极板之间，施加电场，带负电荷的颜料粒子被吸引到正电极即透明导电电极上。理想情况下，图 11a 在采用青、品红、黄色粒子的场合，当对红光曝光时，带负电荷的青色粒子转变成导体，与透明正电极进行电荷交换，从电极获得正电荷，同时受电极排斥而移动（电泳）到负电极的绝缘层上。同理，品红粒子对绿光响应而移动，黄色粒子则对蓝光响应而移动。这样，留在透明电极上的粒子就形成所曝光图象的正像，而电泳到相反电极上的粒子则形成曝光图象的负像。另一种情况如图 11b，留在透明电极上的也是正像，电泳到另一电极的绝缘膜的颜料粒子形成负像。图象还可转印到纸上和定影。

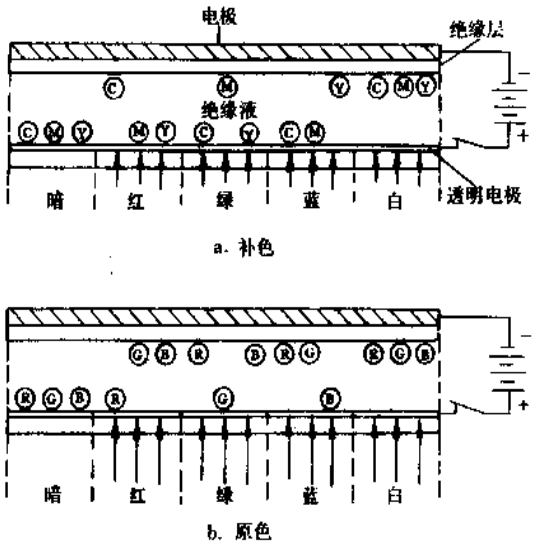


图 11 光电泳成像过程中彩色粒子迁移示意图
C—青；M—品红；Y—黄；R—红；G—绿；B—蓝

光电泳成像悬浮体由绝缘性载体和感光性颜料粒子组成。载体通常采用异烷烃。感光性颜料粒子既是感光单元又是组成图象的显色单元。要组成全彩色图象必须采用 3 补色（或 3 原色）的感光性颜料粒子。为了获得逼真的全彩色复印和制得稳定的彩色感光性颜料粒子悬浮体，必须满足下列要求：

(1) 3 种补色（或原色）颜料的纯度高，色泽纯正，色坚牢度好。

(2) 3 种颜色的颜料粒子只分别对其对应的色光感光，感光区（即感光曲线）不重叠或重叠极少。

(3) 3 种颜料粒子的照相特性曲线必须重叠或者基本一致，即具有相同的高感光度、适当的反差系数和低底灰度，或 3 项技术指标基本相同。

(4) 曝光后，已感光的颜料粒子不会将其吸收的光能转移给相邻的未感光的粒子；感光后与电极交换了电荷的颜料粒子也不会将电荷转移给未感光的粒子。

(5) 为了保持悬浮体的稳定性和解象力，颜料粒子的粒径大约为 0.5～5μm，大部分粒子粒径应小于 1μm。

(6) 各颜料粒子不发生凝聚作用。悬浮体中各粒子单个泳动，而不是成团移动。

感光性颜料粒子可用无机颜料如：硫化镉、硫硒化镉、氧化锌、硫黄、氧化铅、硒化镉、三氧化铟等等；或有机颜料如：偶氮类、蒽醌类、噻唑类、菁系、酞菁系、喹啉类、靛系、吖啶类等等中的一些感光性染料。

Tulagin 认为光电泳法的复印品，图象最大密度可超过 1.4，解象力超过 100 线/mm。根据专利报道，光电泳照相机可以做成各种型式，甚至可做成类似于一般照相机的小巧结构。尽管如此，这种复印方法至今还没有投入实际应用。

7. 缩微复印

随着科学技术的发展和当今高度信息时代的要求，关于"缩微复印"的概念也在逐步发生变化。目前大致将其分为三个系统：(1) 缩微胶片系统；(2) 全息缩微系统；(3) 计算机的信息存储、检索和输出系统。

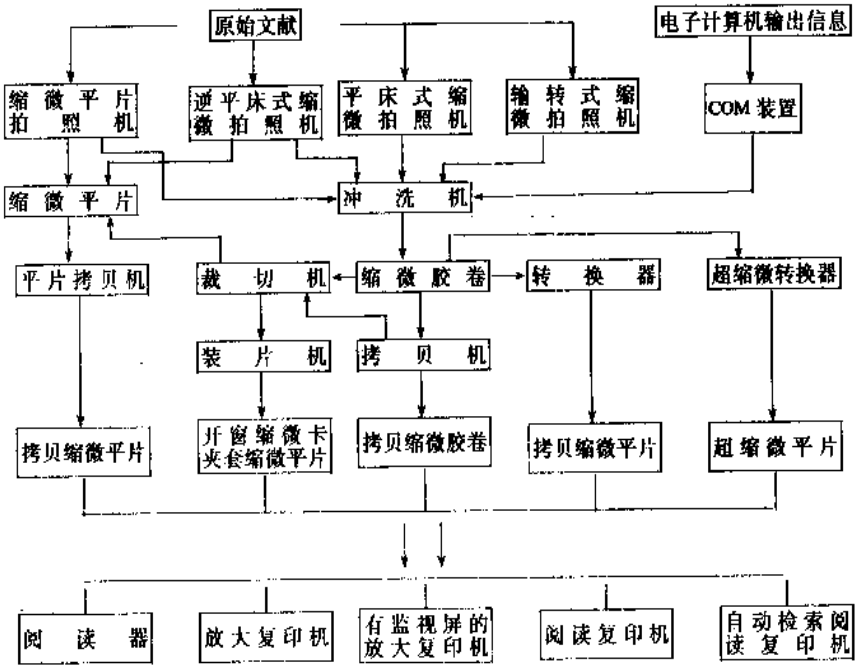


图12　缩微复印系统图

7.1. 缩微胶片系统

缩微胶片系统又分为原始资料缩微胶片体系和计算机输出缩微胶片体系。

(1) 原始资料缩微胶片体系　缩微技术是从缩微照相开始的。1839年英国的Joho Dancer首次将一张20in (1in=2.54cm) 的文件缩小为1/8in[133]。20年后，法国人R. Dagron申请了缩微胶片的专利。1920年柯达公司生产了第一台旋转式缩微摄影机[134]，从此缩微技术进入了实用时期。后来又发展了缩微平片、开窗缩微卡片等材料，以及摄影、检索、阅读等各种相适应的设备[135,136]。60年代，便宜的阅读/复印机研制成功，从而使图书馆、商业公司、科研单位、情报部门等可以充分利用缩微复制品。1962年Goldberg利用显微镜光学系统与卤化银感光材料以1/1000的缩率制作了文件的超缩微影像，从而加大了胶片的资料存储量。制作超缩微片有两种方法[137]：a. 用超缩微摄影机直接拍摄文件的一步法；b. 用一般的缩微摄影机进行第一次拍摄，然后利用转换器从所得负片在超缩微感光材料上进行第二次拍摄的二步法。它的复制（拷贝）是用超缩微原片（母片）和超缩微拷贝片或超缩微平片的拷贝片，在真空接触拷贝机中制成拷贝片，供使用。

(2) 计算机输出缩微胶片体系 (computer-output-microfilmer，简称COM)　50年代，由于计算机的发展，美国Dutagraphix公司生产出第一台COM。它藉助计算机进行数据处理，并将所处理的数据转换成一般的字母，记录在缩微胶片上，80年代初期其记录速度已达到每秒钟120×10^3个字符[138]。一台COM设备的能力相当于5000台打字机或26台击打式印字机。它实际是一种高速计算机输出装置，将计算机中的信息转换成缩微胶片。过去，COM采用银盐胶片进行记录，80年代初以来，已逐渐由重氮胶片取代[139]。其优点是材料解象力高，复制操作手续简便、可节约白银，在直接记录信息时，采用了电子束或激光技术。

缩微胶片和超缩微胶片，经检索、显示，可供阅读和还原成复印品，其还原以静电复印方式为主。图12为缩微胶片的缩微检索复印系统图[140]。

图13列举拍摄用及拷贝用缩微胶片体系使用的拍摄、拷贝、还原复印等的感光材料，表6为三种拷贝用缩微胶片的性能对比[120]。

缩微胶片系统的应用举例说明如下：阿克瑟(Access)公司的M系统检索机是一个占地$5m^2$的大柜，柜中可以存放100×10^3张缩微平片，如果每张平片可存贮270页，即可存贮27×10^6页资料，等于平均每本300页的书90×10^3册。查阅时，先在计算机终端屏幕显示所需资料的情况。如果需要阅读全文，按下检索按钮，几秒钟后便将全文缩微品通过传送带送出。将缩微品放入阅读复印机中，屏幕上就给出清晰的图象文字供阅读。需复印件时，按下复印电钮，即可获得复印品。M系统检索机可起到“无纸的小图书馆”的作用。

7.2. 全息缩微系统

激光器诞生于1961年，利用激光进行全息缩微录像

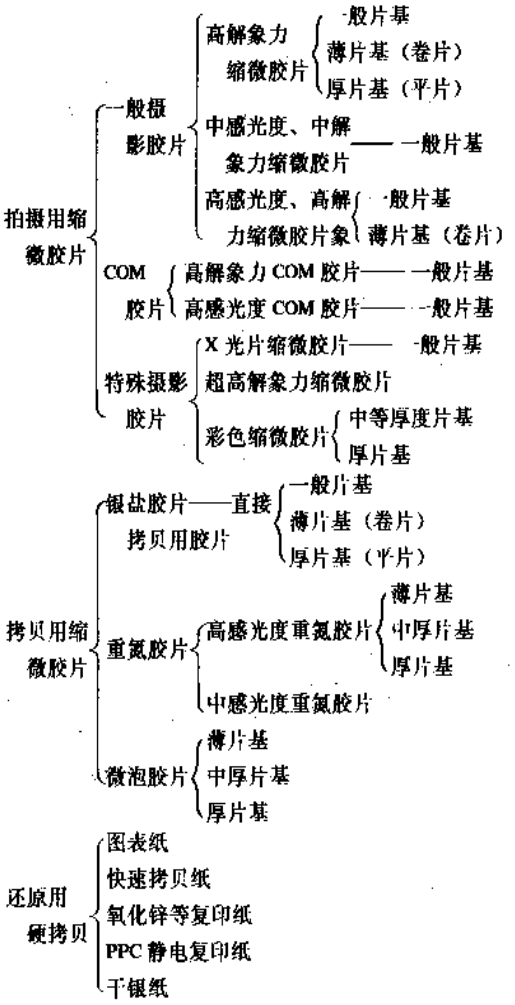


图13 缩微胶片体系拍摄、拷贝、还原用感光材料

表8 三种拷贝用缩微胶片的性能对比

项 目	银盐胶片	重氮胶片	微泡胶片
光敏物质	卤化银	光敏重氮化合物	光敏重氮化合物或叠氮化合物
感光范围	可见光线	近紫外光线	近紫外光线
感光度，ISO	0.2～4	10^{-4}	10^{-4}
最大密度	3.0	1.5～1.8	2.0～2.5
影像组成	金属银粒子系统	偶氮染料分子	氮气微泡
加工类型	负—正、正—正	正—正或负—负	正—正、负—正
加工过程	湿法（药品处理）	干法（气体处理）	干法（热处理）
操作条件	暗室	半暗室	半暗室
影像寿命	永久	长期	中期
解象力，线/mm	300～1000	≥1000	250～350
拷贝次数	多	多	不能
片基	二醋酸纤维、聚酯	三醋酸纤维、聚酯	聚酯

是70年代开始发展起来的一项技术，其缩微存贮技术近年有了较大发展，并已走向实用。

激光全息录像是“二次记录”方式。第一次记录是将文献资料摄制成缩微软片，也称为母片。第二次是用小功率氦氖激光器为光源，第一次拍摄的缩微软片作为光调制器，以高衍射率全息卤化银干版为录像介质，再次拍摄缩微制成大容量的全息超缩微片。通常在进行全息记录的同时，对该存储点进行编码，以便检索。阅读时，通过键盘向计算机输入作者名称、题目及关键词等，计算机控制的机械手便把与之对应的点移到光路中，有关的文献就再现在自动显示器的屏幕上，供使用者阅读。需要将资料复印下来时，启动静电复印系统，资料便以硬复印件形式送出机外。

1979年中国天津无线电技术研究所研制的全息大容量资料存储系统，成功地将A4幅面缩小1/150～1/200，成为直径1～1.5mm的圆点。1986年张以模等人研制了实时的全息记录系统[141]，虽然它仍为“二次记录”，但不必用胶片制成文献软片，而是直接记录在实时空间调制器上，然后记录为全息图象。

全息图象的再现是利用光的衍射原理。因此，记录介质的选择很重要。一般采用银盐干版，若按薄全息图考虑，衍射效率只有6.25%，厚全息图只有3.7%。但对于漂白后的全息图，薄型全息图的衍射效率为33.9%，厚型全息图为100%[142]。另外，重铬酸明胶是一种优良的记录介质[143]，它对氩离子激光器的488nm的谱线较为灵敏，用这种乳胶记录的全息图，其衍射效率可达到80%以上。

由于全息缩微片系以全息摄影原理为基础，所录存原件信息的每一件都分布在整个缩微全息图上，即使局部全息图受损，也不影响完整图象的再现，因此，在存档条件上不必苛求。全息图除作为信息缩微存储载体之外，在读出时还可起光学放大作用，只需有激光器和显示屏即可构成结构简单成本低廉的全息缩微阅读器，而免去光学放大系统。全息图的拍摄与再现，对轴向位置误差和横向误差的容许误差可比一般照相大一百倍至数千倍，这就使制造全息缩微设备和阅读设备的精度要求可以不必过于严格。

全息缩微的信息存储容量大，存储密度为10^7～10^8bit/cm[144]。在105×148mm²的平片上可记录300页，最高可达1.2×10^4页。如果一个图书馆购进一台全息超

微机和五台拷贝机，则一年可存贮 5×10^5 册图书，而只占很小的空间。这就可大为减轻印刷、邮递、管理和房屋的压力。

7.3. 计算机的信息存储，检索和输出

电子计算机的信息记录材料用于缩微技术是60年代发展起来的。其中磁盘记录材料的存储密度到80年代跃增为60年代的600倍，已接近它的物理极限[134]。1972年 Philips 公司最先推出激光光盘这一光学存储系统以来，它便以其高密度、大容量、存取速度快、可随机存取和光束偏转没有惯性及磨损等优势迅速发展起来。美国、德国、日本、荷兰和加拿大的一些公司已开发出性能赶上和超过磁盘的产品。

光盘可分为无机光盘和有机光盘。无机光盘用蒸镀碲或铋膜等无机物为信息记录材料。该种记录材料已发展得相当成熟，在直径大约为25cm的塑料盘上可记录 10×10^9 页资料的信息量。据报道，其存储密度的潜力远大于当今任何一种缩微记录材料，1988年的最高记录密度为 $10^7\sim10^8$bit/cm^2[134]，已有产品。它的不足之处是选材困难、造价昂贵，易受环境影响且有毒性。有机光盘的信息记录材料为有机物，如：染料或颜料、聚合物、金属-染料或染料-聚合物等体系[145]。有机材料能溶于某些特定溶剂，故在光盘制作中可采用湿法涂布（如旋涂）以降低成本。它们的低熔点或低软化温度可使信息在小能量下得以记录，低热导又可得到小的记录痕迹，而利于记录的高速度和高密度。有机物的光吸收和热转换性质可通过改变分子结构达到最有效的设计。此外，有机物比一般无机物具有更好的抵抗环境影响的能力，尤其是抗氧化和抗湿性，而且毒性也较小。几乎在无机材料发展的同时，有机光盘也有一定发展。十多年来，有机光盘除了可逆型光盘尚不够理想外，其它方面已达到日趋完善的程度。据报道，美国杜邦公司已研制出一种更高记录密度的有机光盘新技术，它是藉助光化学空穴烧蚀法[146]，将信息记录在特制的有机激光光盘上。这是一项开拓性的新领域，其存储密度高于一般的激光光盘。这将是一种超高密度、多层次的光学记录方法，记录密度可达 $10^{11}\sim10^{12}$bit/cm^2。也就是说，这种技术将过去光盘的信息容量提高约4个数量级。

另外，日本三菱电机公司的“电子文件存贮系统”是以超缩微胶片作为记录材料，与计算机、传真机结合的大容量存贮系统。一台超缩微影像存贮器可容纳 2.8×10^5 画幅（页数）。根据计算机的指令，平均用2s就能将其中一画幅检索出来。图象用CCD（电荷耦合器件）读取，经图象处理后，以二值化的形式输出。输出装置有阴极射线管显示器供阅读，从终端印字机可获得硬复印品。远距离则通过数据缓冲器输到传真设备上[137]。

8. 电子印字术

自1946年第一台计算机问世以来，随着计算机技术的发展以及计算机工业的进步，作为其基本外部设备的印字机也有了迅速的增长。各类数据处理机、文字处理机、图象处理机以及包括传真机在内的电子通信设备都需要附加印出终端，以获得图文并茂的硬复印件。因此，各种印字方法和印字机应运而生。目前，已有数十家厂商生产上千种不同型号的印字机[147,148]，采用了10～15种不同的印字技术。印字机按其记录方式可分为击打式和非击打式两大类。击打式印字机又可分为点击式和打字式两种形式；非击打式印字则可分为感热式、喷墨式、电子照相式等。

从1982年以来的10年间，印字机产量飞速增长。图14为日本在1978～1988年击打式和非击打式印字机的生产情况[149]。近年来轻便型低速印字机（20张/min以下）发展势头尤猛。此类印字机1991年在美国市场的销售量超过 2.5×10^5 台，比1990年增长25%左右，根据权威人士预测，至1995年将达到 1.167×10^6 台[150]。目前市场上销售的印字机仍以点击式印字机居多，其次是激光印字机、喷墨印字机等。

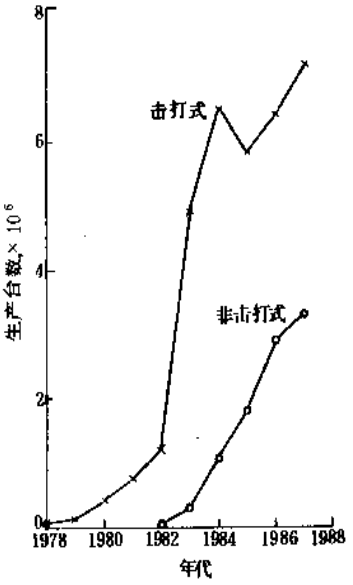


图14　日本击打式和非击打式印字机生产情况

8.1. 击打式印字

击打式印字机由打字机转变而来。随计算机输入信息的不同逐渐有了不少改进。其结构一般包括印字头、滑动托架驱动机构、供纸机构、色带送进机构以及控制部分等。控制部分包括接口、电源电路、印字头驱动电路、供纸电机驱动电路和控制滑架运动的电路等。打字式印

字机的典型打印元件有敲击键和冲击头；通过键杆将整个字符隔着色带槌击到纸上。高速打印采用全字符菊花轮、从轮心向外伸出许多等长的弹性辐条，在辐条的端部有稍稍高起的字符。菊花轮中枢旋转就位，所需的字符便被槌击到色带和纸上。采用这种结构，每秒钟可以打印30～55个字符。菊花轮的改进型是套管式轮，它的每根辐条上不是一个字符，而是两个字符；辐条不仅旋转，而且上下移动，从上下两排中把单个字符选出来。套管式轮运转速度大于菊花轮，每秒钟打印55个字符以上。

点击式印字机主要靠打印头上的打印针动作，通过色带把字符印在打印纸上。打印头工作原理如图15所示。以24针打印头为例，它有一个环形轭铁，在其圆周上排列了消磁线圈及衔铁弹簧片各24个，另外还有24根打印针也在该圆周上均匀排列，并通过五级导向板，在打印头端部平行排列成两列。打印头属于储能释放型。在不打印时，永久磁铁吸住衔铁簧片。当小车载着打印头以打印速度运行时，字符发生器产生的打印命令脉冲通过驱动器使线圈通电，产生一个与永久磁铁磁场方向相反的磁场，抵消永久磁铁对簧片的吸引，簧片释放，与簧片垂直焊接的打印针弹出，并通过色带击打到纸上完成打印，打印时间与安装在直流伺服电机上的编码器同步，直流伺服电机带动打印头小车往返运动。

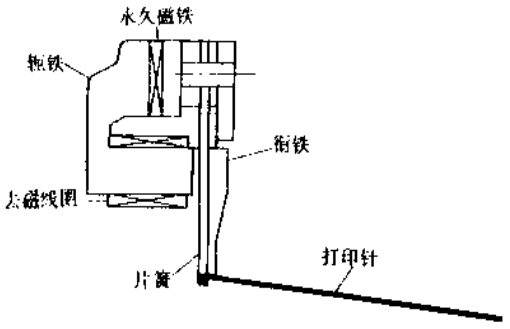


图15 打印时打印头剖视图

由于点击式印字机打出的每个字符由点组成，因此，不受成型字模的限制。该方法可提供很多种字体的设计，包括图形、符号以及书写语言。复印件的印制质量与点阵密度和描绘字符的象素数量多少密切有关。点阵密度越高，字的清晰度也越高。行式打印机的印字速度一般为每分钟150行，高速者甚至可达每分钟1000行。

击打式印字机的优点是印字质量高，可靠性好，容易维修。而主要缺点是噪音大。一台菊花轮打印机发出的噪音超过80dB，即使是行式打印机，其运转发出的噪音也超过了办公室噪音限制标准。为此，对各种非击打式记录技术的研究倍受人们的关注。

8.2. 感热式印字

感热式印字是非击打式印字系统中使用较普遍的印字法[151～153]。其基本原理是把电信号转换成热能，再通过点阵印字头将热能聚集到热敏纸上，热敏纸受热产生颜色变化，一步形成文件图表。常用的热印字头有三种[154～157]，即：薄膜型、厚膜型及半导体二极管型。半导体热印头是由单晶硅片薄膜做成的二极管型热头，其中每一台面含有一个晶体管-电阻器元件，可选择通电，使所选台面的顶部发热。这种点阵式印字速度为每秒30个字符。由于受热元件传热特性所限，矩阵上点的影像略有弥散，但不影响这种方法在中、低档范围内使用。

感热式印字机有直接式（DTP）和热转印式（TTP）两大类。

8.2.1. 直接式

直接式也称为热敏（纸）式，采用受热时产生颜色变化的热敏纸作为记录介质。这类印字机结构简单、价格便宜、唯一的消耗品是热敏纸。

热敏纸的色像是在低于染料中间体和其反应物的熔点温度下形成的，通常在70～80℃。常用的配方是2-(2-乙氧基乙基）氨基-3-氯-6-二乙氨基芴作为染料的中间体，共反应物为双酚A，再加粘合剂如聚乙烯醇。将以上三者制成乳剂涂布于纸基上干燥即成[158]。有人研究过以苯并杂环族铵盐类和水杨醛作为染料中间体，以双酚A为共反应物，可拓宽色域。

光敏热录像材料的褪色和存档寿命是感热式印字中的关键问题。这些问题的解决途径主要是应选取热影响下能生成耐光染料的中间体作为涂布材料。在粘合剂中加入重氮磺酸盐和偶联剂组成的重氮热摄影系统，可以得到耐光性很好的印制品，在公共交通部门的车、船票据印制发行机上应用效果颇佳。该种材料在曝光时纸上的重氮磺酸盐被光能活化，又由热印字头提供了偶联反应所需的热活化能，从而促使成像染料生成；然后用频闪氙灯闪光，将余留的重氮化合物分解，就得到坚牢固定的影像。近年有关热敏纸的研究报道很多，可参看有关文献资料[159～160]。

8.2.2. 热转印式

热转印式的印字原理是利用热印字头的热使涂在色带上的油墨熔化而转印到普通纸上，因而，不需要使用特殊的热敏纸，排除了热敏纸的不稳定感、令人不快的外观和触感，以及须进行的化学反应。所用色带由作为底基的聚酯薄膜（数微米厚）和涂在薄膜上的热熔性油墨薄层组成，将色带和记录介质（普通纸）置于热印头和压力辊之间，根据图象信息，电流有选择地加到电阻发热元件上，来自发热元件的热脉冲使色带上的固态油

表7　激光印字机的分类

	第一类（高速）	第二类（中速）	第三类（低速）
处理速度，页/min	100	30～60	～20
用　途	大型通用计算机用的集中打印机 汉字信息处理系统用的打印机	字码处理中心用的集中打印机 群控系统用的集中打印机 共用逻辑式字码处理系统用的打印机	群控系统分散打印机 室内网络终端用的打印机 文件归档系统用的打印机
投放市场时间	1976年	1979年	1982年
机种举例	IBM 3800	IBM 6670	Ricoh LP4120，4081系列
	Siemens ND-2	Xerox 5700，8700	Hitachi SL1000
	Xerox 9700	Ricoh LP-312	Minolta SP50，100系列
	Hitachi 8172	Wang LPS 12	Xerox 8044，2700
	NEC	Siemens 5835	Canon LBP-10
	OKI		Toshiba Page Laser 12
	Canon LBP-8000		Sharp JX-010
要求特性	高速印字 高耐久性	高功能 高质量图象	小型化 灵活多用

墨熔化，并在压力辊的作用下转印到普通纸上。这样，既得到直接热印字件，又得到直接转印到普通纸上的复印件。在这一技术上的革新是油墨胶卷法[161]。

除上述的热转移型色带外，还有一种热升华型色带[162,163]。它利用一种升华染料的受热反应在涂有树脂层的纸上形成颜色。这种方法得到的色彩浓谈随加至热印头上的功率强弱而变化，但必须在纸上加涂层，以防止印上的色彩蒸发。

热转印式印字机的印字脉冲可达1～1.5ms，印字周期2～5ms，但耗电量较大，每个脉冲约0.6～0.7W。其印字质量可与用普通打字机上的碳素色带相比。解象力可达16点/mm[164]。

当采用热转印方式进行彩色复制时，用黄、品红、青三原色相减合成原理，可产生7种颜色，实现彩色化，并已有多种热转印彩色印字机出售[165,166]。据报道，1986年美国市场热敏转印全彩色复印/印字机（含彩色绘图机和印字机）保有量仅为1300台左右，1988年达到5210台，增长速度极快[167]。

热印字机以其结构紧凑、小巧灵便、价格低廉、印字快速方便等优点而广泛用来与电传机、邮电通信文字处理机和计算机联机使用。但其图象质量，包括解象力和色调层次，还不十分理想，而且色带是消耗性的，也增加了成本，因此一般用于对图象质量要求不太高的领域。

8.3.　电子照相印字

电子照相印字也可称为静电复印式印字，因为它的印字系统与静电复印原理完全相同。但要将静电复印系统改为计算机输出印字系统，须对输入光的数字化系统作多种改变。根据使用的光源，这类印字机又可分为激光印字机和液晶显示器印字机（LCS printer）等。

8.3.1.　激光印字[168,169]

激光印字机最初是作为大型计算机高速输出用的行式印字机而开发的。自1975年世界上第一台激光印字机IBM3800型问世之后，国际市场上出现了各式各样用途各异的激光印字机。表7为激光印字机的分类情况。

激光印字机的典型结构如图16所示。光源为激光，一般采用氦-氖气体激光器。它的输入不是从书面文件原稿反射的光学模拟信号，而是代码信息，因此在本质上不同于静电复印机。其工作原理是用经数字化处理的字形代码信息控制固体声光调制器，调制激光器光束，再通过扩束器、柱面透镜到旋转多面棱镜对已充电的感光体进行曝光，而后经显影、转印、定影等步骤，即可在普通纸上得到文字或图形输出。由此可将激光印字机大体分为激光写入和印字处理两大部分。前者的激光扫描系统相当于复印机光学扫描部分，而后者则与一般静电复印过程基本相似。

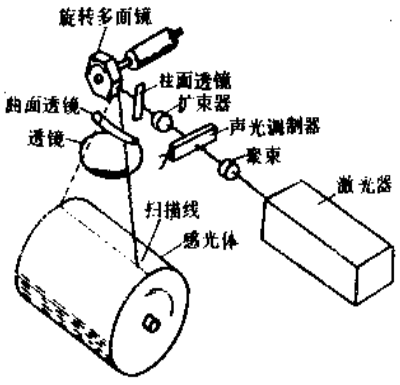


图16　激光印字机（IBM3800型）结构示意图

氦-氖气体激光器在早期激光印字机中应用比较广泛。目前高、中速激光印字机也仍然使用。主要是由于它的寿命、可靠性、噪音方面性能优良。一般使用寿命可达 1×10^4h 以上，输出稳定度在5%以下，噪音在1%均方根（值）左右，其主要缺点是需要采用外调制器。

自1970年美国以及日本的日本电气公司（NEC）等研究 GaAs-GaAlAs 系双异质结构的半导体激光器在室温连续振荡以来[170]，许多公司竞相对半导体激光器进行实用化研究，并取得了很大的进展。1979年日本电报电话（NTT）公司和冲电气（Oki Electric）公司首先发表了采用发光二极管作为光源的发光二极管（light emitting diode，简称 LED）印字机。此后，三洋电机（Sanyo Electric Machine）和 IBM 等公司相继发表了这方面的研究成果，并将新产品陆续推向市场。

LED 印字机的结构如图 17 所示[171]。其工作原理如下：首先用充电器使感光鼓表面带电，而后从发光二极管发出的光经自聚焦透镜阵列投射到鼓面上形成潜像，再经显影器显影成为可见像，而后转印到记录纸上进行定影，最后清除残留粉末，消除残余电荷，如此反复循环使用。其工作过程与一般静电复印机基本相似，所不同的是采用发光二极管阵列组件作为光源。

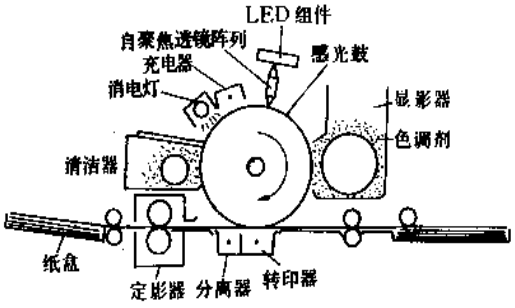


图 17 LED 印字机结构示意图

发光二极管通常采用在 GaAs 底基上气相生长 GaAsP 形成 p-n 结，而后在 P 侧蒸镀 Al，在 N 侧蒸镀 Au 合金，以制得欧姆接触型电极，并用光刻法开设发光窗。在设计制造 LED 阵列组件时，既要考虑几何尺寸、排列精度等机械特性；又要兼顾驱动速度等电气特性；以及输出光量、波长等光学特性。用 $GaAs_{0.6}P_{0.4}$ 为材料制成的 LED，其中心发光波长为 660nm。为此，要选用与其相匹配的感光鼓。例如，可采用对长波长敏感的硒合金鼓、有机光导鼓或非晶硅感光鼓。

采用 LED 阵列的光扫描系统，记录速度为 2s/张（A4 幅面），解象力为 16 点/mm，寿命为 1×10^7 次以上。同时由于采用自聚焦光纤透镜，使成像系统结构简化和紧凑。因此，LED 印字机具有可靠性高，印字质量好、速度快、小型化等优点。在计算机、办公自动化以及图象处理等领域中有广泛的应用前景。

8.3.2. 液晶印字[172]

液晶印字机是利用图象信息数据调制入射光，再通过液晶光闸的开关作用，在感光鼓上形成相应的静电潜像，后经显影、转印、定影而得到印制品。液晶光闸的功能基于液晶的宾-主效应。所谓宾-主效应就是在液晶介质中掺入某种染料，形成光学开关。液晶介质称为主物质，掺入的染料称为宾物质。当液晶光闸不加电压或高频时，液晶微粒通常呈均匀分层排列，如图 18a 所示。宾物质吸收光源入射光的部分光量。如果吸收光谱与入射光谱匹配，则入射光的大部分被宾物质所吸收，其结果是起阻断入射光的作用，对应液晶光闸呈关状态。当液晶光闸加电压或低频时，液晶微粒通常呈各向同性排列，宾物质同样也呈轴向排列，如图 18b 所示。入射光可以顺利通过液晶，不会被宾物质所吸收，此时液晶闸门呈开态。

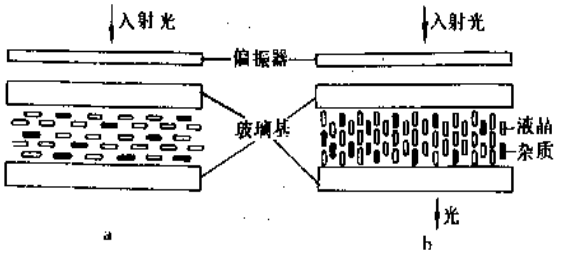


图 18 液晶光闸工作原理图

液晶印字头由光源部（荧光灯）、液晶光闸（液晶控制板、驱动电路）和成像透镜组成。如图 19 所示。图 20 为液晶印字机结构示意图。

液晶印字机的印字速度一般为 5～10 张/min，解象力可达 300 点/in（1in=2.54cm）。由于不需要激光印字机那样的高速旋转部件和复杂的光学扫描系统，因而整机可靠性高、成本低，易于实现小型化。存在问题是难

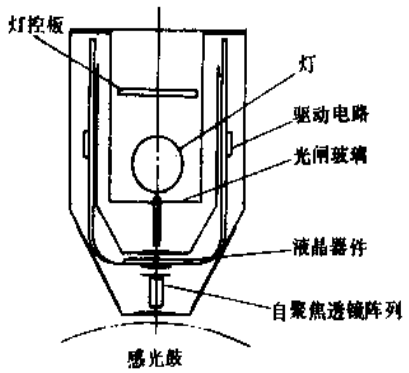


图 19 液晶印字头结构示意图

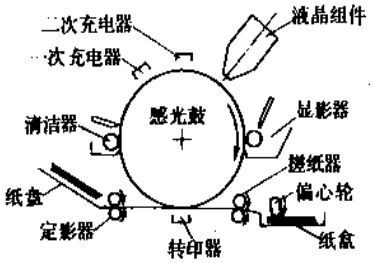


图 20　液晶印字机结构示意图

以保证高辉度的线状光源，并且光源寿命较短，一般为500～2000h。另外，液晶光闸关闭时，要做到完全不漏光有一定的困难。今后在提高液晶器件的响应速度以及液晶控制板的制造精度、微细化等方面，也还有许多技术和工艺问题须待进一步解决。

8.4.　喷墨印字

喷墨印字法是使墨液以微滴、液柱或雾状喷射到承印物表面上形成图文的一种方法[173]。早在50年代，瑞典开发了一种有移动喷嘴的喷墨显示器，称为"Mingography"[174]。60年代美国A. B. Dick公司开发了两种喷墨印字系统(Videojet和Teletype Inktronic)[175]，首次作为商用的喷墨印字机。但直到1976年IBM公司推出了连续式喷墨印字机6640型，以及1977年西门子公司推出了指令式（或称脉冲式）喷墨印字机PT-80型，才标志着该项技术达到了真正实用化的水平。此后，各种型号的喷墨印字机不断涌现，并得到广泛应用，如军事卫星通讯的记录、气象云图的绘制、电子传真、产品编码、商用票据等方面的应用[176]。

喷墨印字的记录方式主要分为三类[177]：第一类是高频、增压、静电偏转的连续式喷射；第二类为低频、增压、静电调控发射与止射形成的间歇式喷射；第三类为低频至中频、非增压脉冲式喷射。

8.4.1.　连续喷墨型[178,179]

连续喷墨型印字机的基本结构如图21所示。墨液泵以一定的压力把墨液从喷头喷射出去，形成连续的墨液流。同时压电晶体在100kHZ左右的高压激励下振动，使连续稳定的墨液流破裂为小墨滴流。调节墨液泵的压力和激励电压的幅值，使墨液变为非常多的微小墨滴。在通过控制电极时微墨滴带电，而大墨滴不易带电。带电的微滴在偏转电极之间所产生的直流电场的作用下发生偏转并喷射到纸上，偏转的角度与墨滴所带电荷量的大小有关。而不带电的墨滴不发生偏转，收集至回墨槽，重新利用。墨液量喷射的多寡随着每个字符形状相应的信号强弱而变化。

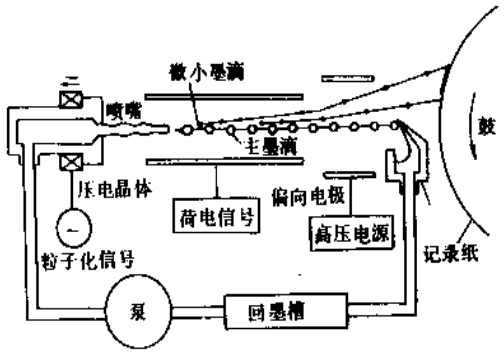


图 21　连续喷射型印字机结构示意图

连续式喷墨印字机的代表机型有美国IBM公司的6640型，该机采用28×40点阵，每秒可印92个字符。在日本，Casio计算机公司、Sharp公司和日立公司也相继于70年代发表了他们的连续式喷墨印字机。这些机器结构都比较复杂，因为要有偏转电极和一套循环供墨系统，且耗电量较大，所以价格较贵[180]。

8.4.2.　间歇喷墨型

间歇喷墨型又称静电吸引型，是利用墨液发射电极处产生的静电力将间歇喷墨头内的墨液从喷嘴吸出来。另一电极为控阀电极，控制墨滴的发射与止射。日本东芝公司将间歇喷墨技术用于电传机[181]，而美能达(Minolta)公司应用于X-Y绘图仪[182]。此方式容易因调控失真造成印写错误以及高压驱动器等问题，因而没有得到进一步发展。

8.4.3.　脉冲喷墨型

脉冲喷墨型的喷头通常由多个喷嘴组成。每个喷嘴只是在接收到脉冲信号时才喷射墨滴，因而又称指令式喷墨。现已商品化的主要有压电型喷墨和速热型气泡喷墨两种方式。

(1) 压电型喷墨　图22为两种压电型喷墨头的结构示意图。当喷嘴后面的墨盒受到压电晶体的作用时，发生体积变化，这种变形力促使墨水从喷嘴喷出。例如对压电晶体施加约50V的脉冲电压，便会使墨盒的壁膜受到轴向脉冲压力而伸缩变形，从而使体积发生变化。图22a、b两种结构的主要区别在于后者产生压力波的空腔内盛有某种液体而不是墨水，其压力是通过一个金属隔膜(厚50μm，长2mm)传送到墨液上的。当隔膜振动时，墨滴就喷出[183]。这种方式的喷雾频率可高达20kHz。脉冲电压的幅度决定墨滴的飞行速度，脉冲电压的频率决定单位时间内发射的墨滴数。飞行速度加快，喷嘴与印刷纸之间的距离可以加大、喷射速度越快，印刷速度越高。

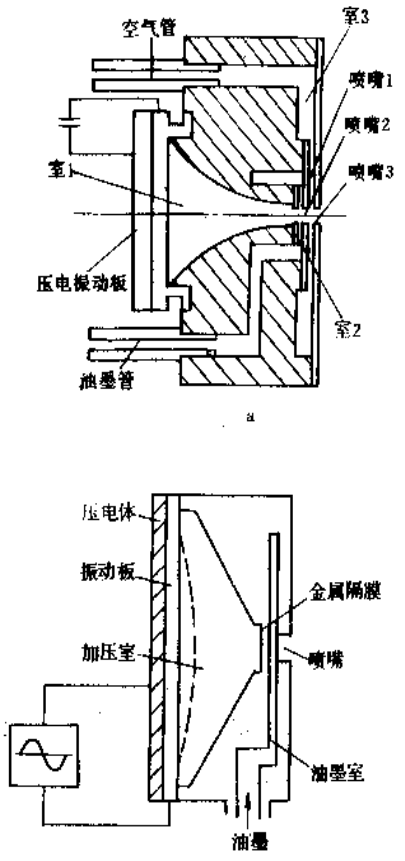


图 22 压电型喷墨头示意图

利用微型中央处理器及其外围电路，对压电晶体进行充放电控制，就能实现智能化喷墨印字。图 23 为喷墨印字机工作原理方框图。

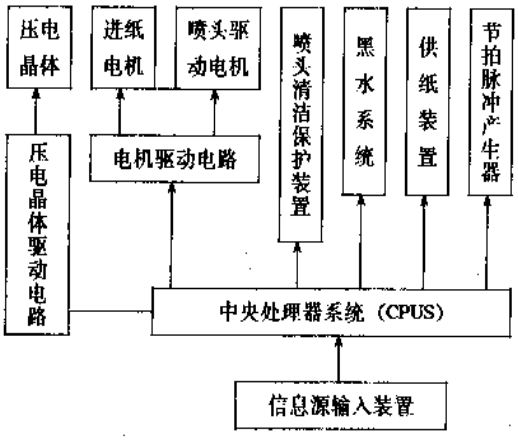


图 23 喷墨印字机工作原理方框图

图中，中央处理器（CPU）系统包括 CPU 芯片及其外围电路和存储器等。马达驱动电路是 CPU 控制的功率放大电路，控制进纸马达和喷头驱动马达。喷头清洁保护装置在开机、停机或遇有脏物堵塞时及时清洗喷嘴，并在停机时关闭喷嘴。墨水系统供给喷头墨水，当墨用完时自动报警。节拍脉冲发生器是对装在喷头马达上的同步光栅盘产生的信号进行整形处理的装置。该信号经 CPU 处理，控制马达的动作，并送往压电晶体驱动电路进行放大，激励压电晶体充放电，完成喷墨作业。CPU 系统不仅要具有控制喷墨的功能，而且还应具备文字图象信息的处理功能。因此，CPU 系统还必须有信息输入接口、输出接口、字符/汉字库、代码转换等软件。这样的系统，不仅自身是一种文字处理/印刷装置，并且通过输入和输出接口，可与其它计算机联机或联网。

脉冲式喷墨印字机的印字速度小于连续式喷墨机，但不需要墨液环流系统、偏转电极、墨液捕集装置、及增压机构，因而结构简单，价格便宜。目前，在低速和中速印字终端机、传真机以及彩色和半色调印像机中的应用趋势仍有发展[184]。

（2）速热型气泡喷墨[185] 速热型喷墨方式是利用发热元件使墨液喷管的局部区域受热，瞬间达到 300～400℃的高温，受热的墨液便气化形成气泡。气泡在喷管内产生压力，促使墨滴从喷嘴喷射到承印纸上。随着气泡的消失和收缩，便产生负压，而导致供墨系统的墨水引入喷嘴。这种打印头的体积远小于传统的压力喷墨头，在仅 16mm 见方的喷头上有 256 个喷嘴，每个喷嘴的直径仅为 30μm。制作这种喷墨头要使用半导体薄膜工艺，把数组印刷电极、加热元件和喷嘴排列在硅基片上。由电脉冲信号触发加热元件，从而有效地控制墨滴喷射。一般每秒钟喷射 5000 次左右。

利用喷墨技术实现彩色印字比较方便，因而开辟了一个宽广的应用领域。目前市场上出售的彩色喷墨印字机（或复印机）可分为高档机及小型低档机两大类，后者主要供办公室使用。日本 Canon 公司于 1989 年推出了世界第一台采用气泡喷墨技术的全彩色数字复印机 BJ-A1 型，缩放比例为 50～1200%。印字头由 1024 个喷嘴组成。有黄、品红、青、黑四种颜色的墨盒，每种颜色有 256 个喷嘴。印头的平均寿命高达 2×10^6 个字符，有 64 级色调层次，图象细腻，色泽鲜艳逼真，并具有多种图象处理功能。

喷墨印字机的特点是：印字头轻、能耗低、不需要用感光鼓和色调剂。并且机内运动部件少，因此，可靠性高。同时由于它属于非接触印刷方式，所以噪音小。

8.4.4. 喷射用墨

喷墨印字机对墨液的一般要求是：(1) 不得堵塞喷嘴；(2) 长期存放性能稳定；(3) 良好的耐光性和耐水性；(4) 在墨液状态蒸发少，而在纸上要求速干；(5) 安全、无臭；(6) 对承印纸的适用范围宽；(7) 用于彩印时色泽鲜艳。

喷墨印字机的驱动方式、喷墨头结构以及记录特性

等与使用的墨液性能密切相关，如图24所示[186]。因此，不同型号的喷墨印字机都配有专用油墨，彼此不能互换。换言之，墨液的特性也将影响整机的结构、功能以及印字质量，因而对喷墨液的研究十分重要。

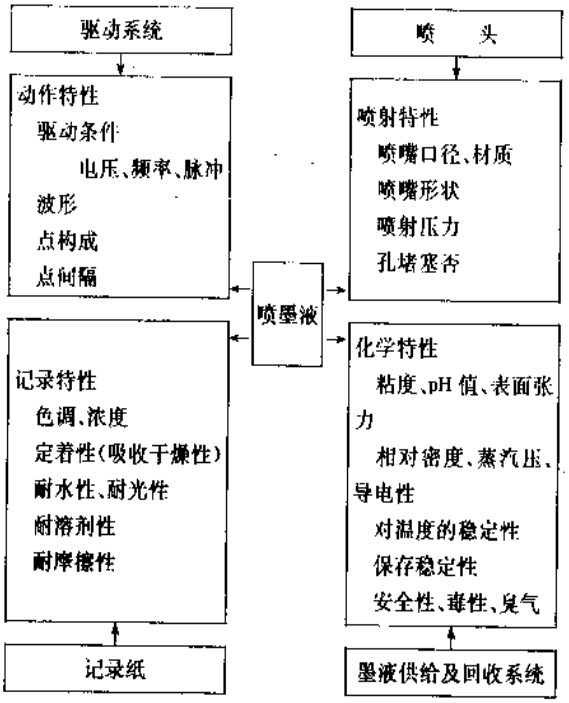


图24　对喷墨液的性能要求

从墨液物理性能来说，对于脉冲式喷墨印字机主要是表面张力和粘度；对于连续式印字机，还包括导电性方面的要求(一般导电率要求为400Ω·cm左右)。后者大多数采用水性墨，因为它能更好地传导电荷。前者既可采用溶剂性油墨，也可以采用水性墨。水性墨在温度变化时，粘度变化小，比较稳定，但在低温下易冻结，造成喷嘴堵塞。而溶剂性油墨，其粘度极易受温度影响而变化，需要有控温装置，同时更应考虑到使用溶剂时的安全性。

墨液的组成一般包括溶剂、染料以及某些添加剂，如防腐蚀剂和稳定剂等。为了防止墨液腐蚀印字机的零部件，还必须调控其pH值使接近于中性。为配制适当粘度的墨液，一般都要添加高达20%(重量)的乙二醇、丙三醇、多缩二元醇之类的二元醇等，以便得到气动稳定的液滴[187]，并防止墨液在喷墨管或喷口的堵塞。有关喷射用墨的研究报道颇多，可参看有关文献[188,189]。

8.5.　电敏印字

电敏印字方法是采用限位放电脉冲有选择地在记录纸上印字的方法。这种记录纸是一种黑色的导电纸，上面涂有一层很薄的浅灰色绝缘材料。当有足够高的电压加在触针和纸的导电底基之间时，由于绝缘介质层被击穿而显露出黑色底层材料，形成了黑色和浅灰色的背景反差。这种方法有时称为电火花印刷。放电矩阵元件的记录速度比热印元件快得多，每秒钟可以印出6600个字符。虽然在工作时会发出气味、冒烟、还有粉尘，但由于印字效率高，仍然被广泛应用。

8.6.　磁录印字

磁录像作为一种高质量的非击式普通纸多份印字方法早已有人进行研究[190,191]。其工作程序如下：(1)由磁记录头在磁鼓或磁带上形成磁性潜像；(2)用微细的铁磁色调剂使磁性像显影；(3)将已显影的图象转印到普通纸上；(4)用热辊定影，或者施加直流偏压转印，随即压熔定影[192]便可得到所需的文字图象印品。如果需要同一原稿的多份复印，在完成第一周期后，磁记录头和消磁头不工作，往复显影转印，就能实现一次潜像多份复印的效果。如欲变更原稿，则转印后的磁性介质经清洁和消磁后，恢复初始状态，继续使用。图25为磁录印字法的示意图。

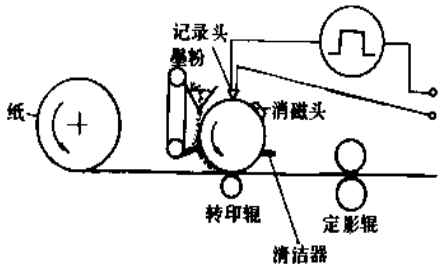


图25　磁录印字法示意图

印刷主体可以是平板、鼓、带或卷带。印刷表面所使用的铁磁材料，需要有高矫顽力，以保持磁性图象。镀Co-Ni-P的磁鼓使用寿命超过1×10^8张[193]。市售的CrO_2磁带可用作录像磁带。$Fe_{35}Ni_{60}Co_5$和$Fe_{40}Co_{60}$等特种合金可用作压电传感器的录像磁头材料。

8.6.1.　电磁成像法[194]

在磁录印字机中，磁记录头是关键部件，由许多小电磁铁组成。最简单的形式是一个单根的软铁丝或针，缠以绝缘铜线，形成触针。当磁性成像介质与触针离得很近，并有一电脉冲流过铜线圈时，磁性成像介质上就产生一个磁化点，也便是记录下一个象素。磁记录头矩阵中的每个磁针对应于图象中的每个象素，各由一个电路单元进行控制，其结构比较复杂。

美国AM国际公司(AM International Co.)推出的PXL-6型机是一种慢速磁录印字机，装有90×100点/cm^2的矩阵印字头，速度每分钟6张。磁头由一个可更换接口夹头驱动，将磁信号传送到连续成卷的磁带上，用磁性色调剂显影，然后转印到纸上，加压定影。清除用过的

磁带上的剩余色调剂，脱磁，以备下一轮工作使用。此印字机可与文字处理机匹配应用[193]。

磁录成像印字机的主要优点是成像介质硬度高，复印系统可靠性强，印字速度快，一般为60～90张/min，有的甚至可高达每分钟数百张，是高速静电复印机的两倍。其不足之处是印字头复杂，并且由于磁头作用范围有限，磁头间距离和空间不可能无限缩小，因此影响印品的解象力及技术成本等。目前世界上只有美国的巴尔外围设备公司(Bull Peripheriques Co.)独家生产磁录成像印字机。美国数据接口有限公司(Data Interface Corp.)、通用电气公司(General Electric Co.)都曾有过此类产品[194]。

8.6.2. 热磁成像法

热磁成像法的原理是利用升温的办法，使成像介质的磁特性发生变化(如受热脱磁)而形成磁化潜像。将二氧化铬与聚氨基甲酸酯制成的录像带，用激光或红外闪光灯加热到二氧化铬的居里温度(120℃)以上，脱磁过程就可完成。再用干或湿的磁性色调剂显影，然后将可见影像转印到已预加热的片基上，全部录像过程即完成。这种方法虽然可用于文献复印，但大量用于制作印刷线路版。

另一种方法是利用光照射引起的温度变化，改变成像介质的磁特性而形成磁化潜像，也称为光输入磁化成像法[195]。其工作过程如下：首先对成像介质施加大于其矫顽力的初始磁场，使介质沿着一个方向磁化；然后再施加反方向的小于其矫顽力的偏置磁场，同时用光照射成像介质。照射的光束由图象信号控制。光照处引起升温，使其减磁甚至消磁；停止光照后，在降温的过程中，沿磁化方向形成反转的磁化潜像；而后用磁性色调剂显影，再利用静电转印方式转印到普通纸上，便可得到最终印品。光输入磁化成像法的优点是采用光束扫描取代磁头移动磁化，因此利用光盘技术，一次曝光便可形成潜像，并且为非接触式成像过程，可望实现高速化。

8.7. 静电记录印字

8.7.1. 放电式静电记录法

该方法是利用电极在介质表面上产生电荷图形即静电潜像，而后用色调剂进行显影，使成为可见像。图26为放电式静电记录装置。根据这一基本原理，巴勒斯(Burroughs)公司最先研究成功高速静电印刷机[196]，记录过程是用一排72个印刷头来进行，每个印刷头由35支单独的电极组成。这些电极互相绝缘，呈金属细针状，每根针状电极接受脉冲后，即在涂有介质的纸上沉积一个小的圆点电荷，如对这些电极施加不同组合的脉冲时，就会在纸上以表面电荷图形的形式记录下所有的字符数字。印字脉冲用电子电路控制，其输入信号可以来自穿孔带、磁带或由计算机直接输入。而后用色调剂撒在静电荷图象的介质纸上，使之成为可见像。该印字机的速度可达每秒300个印刷符号，或每分钟约2000个单词以上。

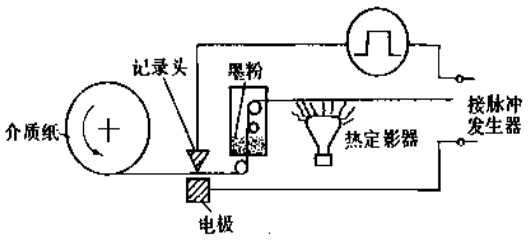


图26 放电式静电记录装置

随着介电涂层纸、静电像的显影方法以及电子驱动电路方面的改进，已发展了多种用于传真记录、字符印刷和示波器记录的静电印出装置。一种高速中质量的点阵印字机在介电纸上的扫描速度可达每分钟18000行，该种机器采用了液体显影和牵引录像技术[197]。使用两排位移针列可以制得较好的点遮盖幅面。对于高速、高复印量(每月印量达2×10^6张)的液体显影印字机，还需添装一块高效加热板和强制鼓风系统，以使印出件快速干燥，此外，为了回收从印出件上蒸发出来的液体载体，应安装回收系统。

把色调剂影像从介电涂层鼓转印到普通纸上的高速静电录像技术于1977年问世[198]。日本富士通(Fujitsu)FY-3图象印出机能以每分钟3000行印出数据和传真文字，图象的解象力为95点/cm。其原理是对针状电极施加负电压，有选择地消除介电涂层鼓上的正电荷而形成静电潜像，经转印将色粉像转到普通纸上，再加热定影。介电鼓的表层是25nm厚的二氧化钛-丙烯酸系树脂-三聚氰胺介电涂层。日本富士施乐公司也推出过相似的多针静电机。两种机器都能以相当好的解象力高速印制字母数字符和日语假名。

8.7.2. 电子束静电记录法

美国斯坦特(Stantord)研究所首先为迪克(Dick)公司开发了用电子束将静电影像记录在非光敏纸上的应用系统，称为视频录印(videograph)。它的主要元件印刷管是一种阴极射线管，在管子的显示面上嵌有一排或多排间隔很密的细金属导线。这些金属线互相绝缘，并且向外伸出穿过显示面。当电子束扫过一排金属线的端部时，电子通过金属线传导到管子的外面，并将电子沉积到涂有介质的纸上。纸是放在阴极射线管的表面和一个接地的电极之间。因为电子束的扫描速度极快，因此纸张可以快速地连续移动通过管子表面，形成静电潜像，再通过装有色粉的显影仓显影，而后加热定影，使色粉熔固在纸上。图27为视频录印工作程序图。电子束的调制和扫描由视频信号控制。这些视频信号可来自电视摄像机，也可录印传

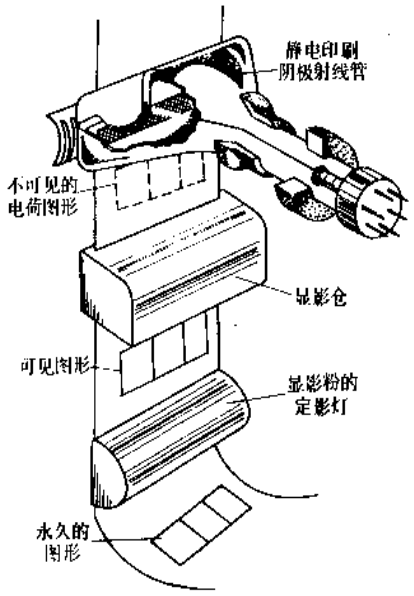


图 27　视频录印的工作程序图

真信息，包括图片材料和线条稿件；输入信号还可来自录像磁带。

视频录印法对高速度非重份录印十分有效。其速度每分钟可以超过 1×10^4 印刷行，对传真图象一类的印刷品，可超过 $3ft^2/s$(1ft=0.3048m)[199]。一种用于印刷邮件地址标签的机器每周可印 5×10^6 个。其输入信号来自磁盘存储数据。

8.8.　离子投射印字

电印刷(Electroprint Inc.)公司最初开发的离子投射印刷机，其工作原理示于图 28[200]。

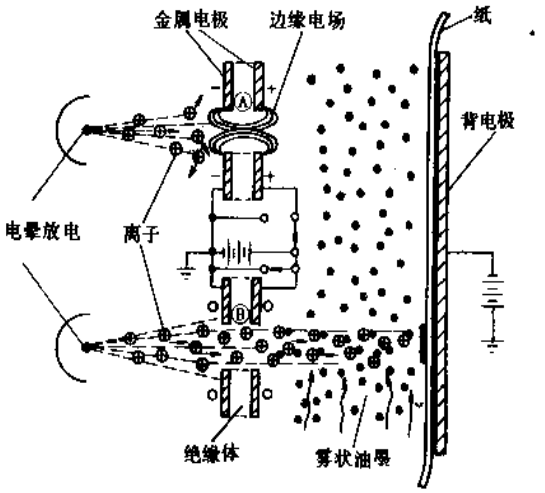


图 28　离子投射印刷工作原理图

该印刷机每个单元的结构是一绝缘薄片，两面镀以金属导体，当中钻孔，图中 A 和 B 处绘出了小孔的截面。这些小孔单元紧密地排成一排，形成一个单排的字模排列。各个单元之间互相绝缘，因此每个小孔可以单独与电源接通和断开。图中小孔 A 上加偏压，由于边缘电场之故，使此孔阻止带正电荷的电晕离子通过，而小孔 B 则处于中性电位，可以通过离子。离子通过无阻挡的 B 孔后，与保持在小孔和电极间的雾状油墨颗粒相撞，然后这种带电的油墨颗粒即沉积到纸上。而在小孔 A 和纸之间的油墨颗粒仍为中性，不会印到纸上。此方法印刷速度很高，电印刷公司的 EPI-100 型行式印刷机每分钟可以印字 8000 行。

该项技术经过多年的研究发展日益趋于成熟。目前世界上主要有美国迪尔法克斯公司(Delphex Corp.)生产离子投射复印式印字机[201]，印字速度每分钟 30～90 页[202]。商品化的离子投射印字机不需要光导体，也没有曝光成像步骤，而是直接由图象信号控制离子发生器，在电介质记录体上按图形沉积离子而形成静电潜像。

离子投射印字法适用于彩色录印，能获得低成本、多层次、高画质的全彩色品。日本 NTT 公司在研究中采用三原色重叠法，获得了解象力为 8 点/mm、256 个色调层次、80mm 宽的全彩色印品[202]。

离子投射成像法的优点是印字速度快，并且可采用硬度较高的介质作为记录体，因而有利于提高可靠性。但印字头结构复杂，为了提高解象力必须增加印字头小孔密度，但小孔越细，越易出现纸屑或色调剂堵塞帘栅极孔眼的现象。另外，当离子流趋向记录体时，会受到已沉积离子的排斥使图象浮散而影响其质量。以上种种均为需要解决的技术难题。

综上所述，各种印字方式都各有优缺点，可根据具体应用要求选用。表 8 列举了几种主要印字方式的性能对比[164,203]。

表 8　各种不同印字方式的比较

	感热式		点击式	喷墨式	电子照相式
	直接式	转印式			
印字速度	△	△	△	△	○
图象密度	○	○	△	△	○
紧凑性	○	○	△	△	×
成本	○	○	△	△	×
噪声	○	○	×	○	○
使用费	△	×	○	○	○
维护性能	○	△	△	×	×
彩色	×	○	△	○	○

注：○—优；△—良；×—差。

9.　中介版速印

中介版速印不同于常规复印，它是从原件制成中介版，再以中介版为母版进行大量速印的复印方法。一般复

表9 速印机的分类

种 类	基本原理	形 式	母版种类	制版方法
胶版速印机	胶印	台式(自动化程度不一) 手动落地式(手工上版) 自动落地式(自动上版) 全自动系统(制版、印刷一体化)	氧化锌版纸、水性版纸、其它光敏涂层版纸	直接式或间接式静电复印法制版、照相法制版
孔版速印机(油印机)	漏印	手动式(手工上版) 自动式(自动上版) 数字式全自动系统(一体化)	蜡纸	手刻、打字、热刻、电子扫描
酒精速印机	利用酒精将母版上的染料转印到复印纸上	台式	染料涂层碳纸	

制几份或几十份少量原稿副本或复印品时，多用快速简便的复印机。但如需复印几百份甚至上千份时，则利用速印机比较经济。速印机印品的成本约为复印机的四分之一，而印刷速度要比一般复印机高3至4倍。因此，它是一种经济而又高效的办公自动化设备。速印机属于轻印刷系统，但与常规的排版印刷也有区别。从印刷数量上，它介于大量印刷与小量复印之间；在技术上，它与印刷和复印既有联系又有区别。制版和速印的方法很多。表9列出了速印机的基本分类[204]。

9.1. 胶版速印

平版印刷按其版材分为石版、玻璃版(即珂罗版)和金属版3种。石印和珂罗版印刷属于直接平版印刷。石印因印版笨重、印刷质量及效率较低已被淘汰。珂罗版印刷主要用于复制精细的绘画、手迹之类的艺术品。在实用上广泛采用金属印版印刷法。把金属印版的图文经胶皮转印到承印物上的方法，俗称胶印，属于间接印刷方法。

随着制版方法的不断创新及胶印机的更新换代和日趋完善，胶印技术已以其印刷速度快成本低廉的优势，在办公自动化系统中占有相当重要的位置。

9.1.1. 平版胶印的基本原理

平版胶印是利用油水相斥的原理，使图文在印版表面上形成亲油区，而非印刷的空白区形成亲水区。印刷时，印版的图文部分着墨拒水，空白部分亲水拒墨，经过转印，在承印物上得到色彩柔和、层次丰富的印迹。

平版胶印的版材一般采用锌和铝，也有在铜皮上镀铬的多层金属版以及光敏涂层版纸。为了在印版的表面形成稳定的图文处理区，必须在图文上涂布表面活性物质(如脂肪酸、脂肪酸盐等)，使版面上产生物理吸附和化学作用，形成一层难溶于水的薄膜，增强抗水亲油性能。而对印版的空白部分，为了在印刷过程中始终保持其亲水而不吸附油墨的稳定性能，在版面形成印刷部分后，必须用亲水性溶液加以处理。溶液中的酸、盐与金属版材发生化学作用，生成难溶于水的金属盐，溶液中的亲水胶质则附着于空白部分，组成亲水性薄膜，从而产生了亲水拒墨的空白区。

9.1.2. 平版制版方法

(1) 银盐照相制版 银盐照相制版有扩散转移法、硬化显影法和腐蚀法等。本文着重叙述扩散转移法。图29为银盐直接胶印版相纸的结构。

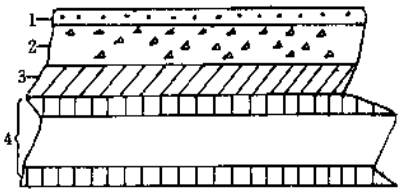


图29 银盐直接胶印版相纸结构示意图
1—物理显影核层；2—卤化银感光层；
3—黑防光晕层；4—涂塑纸基

该方法的成像原理为：当对原稿投照时，于原稿的空白区，光线透过物理显影核层，到达乳剂层，使卤化银颗粒产生潜影，显影后形成黑色的银颗粒。而于图文区，则为未曝光部分，其卤化银颗粒形成银络盐在乳剂层中扩散，并到达上面的物理显影核层进行物理显影，在相纸的表面上析出白色的银颗粒。其反应通式如式(27)～(29)[205]。

$$\text{曝光}\quad AgX(\text{潜影})+\text{还原剂}\xrightarrow{\text{显影}}Ag^{0}(\text{黑色银})+X^{-}\quad(27)$$

$$\text{未曝光}\quad AgX+M^{-2}(\text{络离子})\xrightarrow{\text{扩散}}AgM\ (\text{接受层})\quad(28)$$

$$AgM\ (\text{接受层})+\text{还原剂}\xrightarrow{\text{物显}}Ag\downarrow(\text{白色})+M^{-2}\quad(29)$$

将经曝光的相纸进行显影和定影。因为图文区析出的银粒本身具有相当的亲油性，而非图文区却仍保留着乳剂层和物理显影核层，是亲水性的，因此可借此油水分离特性进行印刷。有时还可用专门的润版液处理，以强化

图文区的亲油性和非图文区的亲水性，从而保证良好的印刷质量。

银盐直接胶印版相纸广泛用于小胶印机的轻印刷系统，其主要优点是有较高的感度和较宽的感色性，图象质量好，而且耐印力强，一般每张版的寿命可达10000～20000次。缺点是感光纸价格贵，并消耗白银。

(2) 重铬酸盐照相制版　将溶解于明胶的重铬酸盐溶液涂布在锌版上，干燥后，再用紫外线或氙灯晒相，则光照区的明胶硬化，形成保护硬膜，具有疏水性，故能粘附油墨。未曝光区不起光化学反应，经冲洗显影而溶解于水，在版面上只留下硬化的胶体图文部分。其主要反应是6价铬受光的作用还原成3价铬，另一方面，明胶和胶质等蛋白质形成多肽链的高分子，即为 $\cdots CO-NH-CRH-\cdots$ 的重复排列[206]。若加入水，体积膨胀，产生溶胀现象，若加入 Cr^{+3} 就阻止水的吸收，出现明胶硬化现象[206]。这一工艺过程可用于印刷和制版方面。但自铬被确定为公害物质以后，已逐步被预增感感光版(PS版)取代。

(3) 预增感感光版[207]　预增感感光版简称PS版，出自英文 presensitized plate 的缩写，是指预先涂好感光层的版材，如同照相胶片一样，可以长时间存放在暗室中(一般保存期为一年左右)，需要时取出，经晒版、显影、修整即可制成印版，供办公室或复印工厂随时使用，而不需配备涂版设备。这种版为重氮感光版，是将重氮化合物与聚乙烯醇混合后涂于铝板上而制成的。适用的重氮化合物有：1-重氮基-4-二甲基苯氢氟化硼，4-重氮基-3-甲基-4-二甲氨基硫酸盐，1-重氮基-3-甲基萘胺等[206]。

按所用感光剂分类，PS版可分为光硬化型(阴图型)和光分解型(阳图型)。光硬化型一般用于印制耐印性要求较高的报纸和杂志等；而光分解型则可用于彩色印刷。

光硬化型PS版(阴图型)：用阴图原版晒制印版，其感光部分(图文处)是重氮化合物见光反应而成的水不溶性疏水保护膜，能吸附油性油墨而形成图文区，而未感光区，只需用水冲洗显影，即可除去感光剂而成为亲水部分，这样，版面就只留下硬化的图文。此类感光剂的分子量大多不高，故均需对图文部分补敷亲油性基漆。

光分解型PS版(阳图型)：用阳图原版晒制阳图印版，其感光部分(空白区)的重氮化合物见光后分解，再用稀碱溶液显影并溶解，即露出铝版基而形成印版的亲水部分。未感光部分的感光层不发生变化，也不被稀碱溶液所溶解，构成了印版的亲油图文部分而直接亲合油墨。此种感光剂中往往混有碱溶性的酚醛树脂或其它高分子化合物，形成的图文部分较坚固，不需要补敷亲油性基漆。

PS版的版基一般用铝板。可以是细磨纹单面涂膜或双面涂膜。磨纹的方法有球磨、刷磨、机械化学磨、电化学磨、干喷沙磨或者阳极氧化。除了用铝板外，也可用经不同表面磨纹处理的铝箔和纸或塑料制成的层压版，以降低成本。

PS版发展迅速、应用广泛，其主要优点是：a. 操作简便。仅需曝光、显影、擦胶等就可上机印刷，而且还能采用自动显影剂显影，生产效率高；b. 耐印力高。一般阳图平凹版的耐印力为30000印次左右，而PS版一般可达 1×10^5 印次左右。如果经烘烤处理，甚至可达 $2\sim5\times10^5$ 印次；c. 性能稳定。PS版不易受气候变化影响，没有暗反应，保存期较长，因而可成批生产；d. 质量好。因为采用感光性树脂，具有很好的解象力，制成的印版网点光洁，层次丰富；曝光宽容度大，特别适宜于印制精细印件。

(4) 静电照相制版　静电制版胶印是利用静电复印的原理，将需复印的原稿复印到一张能满足胶印的版材上，然后通过胶印机进行快速多份的复印。其工艺流程如图30：

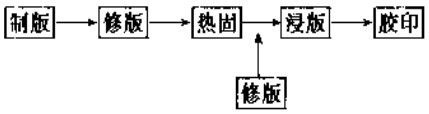


图30　静电制版胶印工艺流程图

静电制版方法可分为直接制版法和转印制版法。直接制版法是将原稿通过反光镜与镜头呈正像投影到一张涂有特殊材料的金属薄膜版或纸版上。这种特殊材料必须具有能进行静电复印的光电性能，同时又具有能满足胶印的亲水特性。目前广泛采用的是涂以光敏氧化锌为主的涂层。涂层表面具有亲水性，而图文区的色粉是亲油性的材料，这样就可使图文区亲油，而空白区亲水，从而满足了胶印所要求的条件。而转印制版法与直接制版法的主要区别在于静电复印用的光导材料与被转印的胶印版是分开的，光导材料可以重复使用，通过静电转印到一张能胶印的版材上，而后胶印印刷。

静电照相胶版大多采用氧化锌印版纸和水性印版纸。氧化锌印版纸由纸基、预涂层、背涂层和感光层组成。如图31所示。其中感光层是关键，由光敏氧化锌，粘结树脂、增感染料及溶剂组成。为了适应胶印的要求，在上机胶印前，需用湿版液进行处理。湿版液由无机盐类、酸类缓冲溶液和润湿剂组成。目的是使氧化锌生成亲水性的锌盐。这种锌盐在一定酸度下能亲水而不溶于水，所以能保持非图象部分的排墨性，而不致脏版。

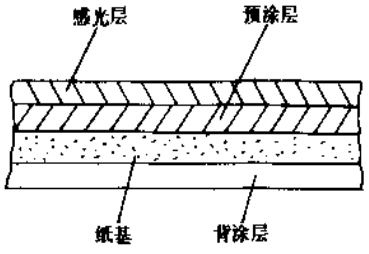


图31　氧化锌印版纸结构示意图

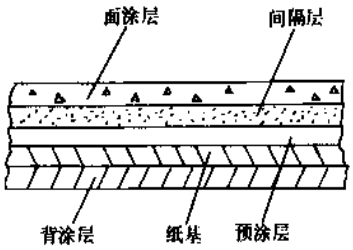


图 32 水性印版纸结构示意图

水性印版是一种间接制版材料，它是将原稿通过硒板或氧化锌感光板静电照相以后，再将图象转印到水性印版上，经定影即制成胶印版，其结构如图 32[208]。面涂层是构成版面印刷性能的关键，除要求其变形小、耐磨性强以外，还要有适度的多孔性以及合适的亲油亲水性。间隔层由耐油墨、耐水的树脂组成，以防止油墨渗入纸基。预涂层用于连接纸基与表面涂层，增强粘着力和一定的抗水性。背涂层主要用于防止版纸卷曲，并可适当增加版纸的挺度和抗水性。水性版纸上胶印机前，无需象氧化锌版纸那样浸入酸性的湿版液，因此，操作使用方便，同时也不致造成对胶印机的腐蚀。

静电制版胶印的优点是 a. 速度快。静电制版一次仅需几分钟，并可对原稿进行放大或缩小；b. 复印品正确无误，与原稿完全一致，无需校对；c. 静电制版过程简单，操作容易，印版价格低廉，因而可进一步降低复印品成本。其缺点是印版为纸基，易出现伸缩变形现象，因而仅适用于印数较少且为单色的文稿。由于静电制版胶印与其它方式相比，具有快速、简便、经济等方面的优越性，因此，在国内外已得到迅速发展和广泛应用，并已成为轻印刷系统中的佼佼者。

9.1.3. 主要设备

(1) 胶版速印机(小型) 配合静电制版的胶印机大部分采用小型或台式(八开)的胶印机，作为小型印刷和办公室多份复印用。早在 70 年代中期，美国、欧洲、日本等发达国家的总装机量就达到三十多万台，到 80 年代增长了约 44%[209]。其技术特点是：采用微机控制，上胶印版、印刷、卸版及清洗均为自动化，并带有故障显示和安全保障装置。此外，制版、印刷、装订可实现连续作业。

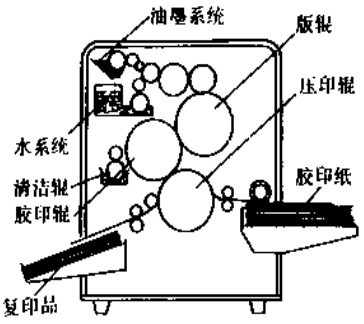


图 33 台式八开小胶印机结构示意图

胶印机主要由机架、传动系统、水墨系统、印刷系统、输纸系统和电气控制系统等六部分组成。图 33 为小胶印机结构示意图。

(2) 静电制版速印机[210,211] 1960 年初出现的联合制版速印机，是将氧化锌照相制版机与直接平版速印机安装于同一机壳中制成的。后来由静电制版和高速胶印联合系统代替了旧式的直接平印系统。制版部分包括曝光、显影和定影，然后机器自动将制好的版插到速印机的辊筒上开始转动印刷，并自动将印出件卸于盛纸盘中，同时将用过的母版排出机外。例如基士得耶(Gestetner)公司的 5320 型一体速印机即将制版与印刷程序两者合二为一，全部自动操作，只需将原稿放在稿台上，键入所需印量后，便可自行完成制版、挂版、印刷、退版等工序。印刷速度 60～120 张/min，有三种缩小倍率，还具有二合一功能，可将二张 A4 原稿分别缩小制版后印刷在一张 A4 纸张上；并且可随意更换油墨辊筒，选用黑、红、蓝、绿、棕等 5 种颜色进行多色套印。理光公司的 SS-870 型和 SS-890 型也都是全自动的一体化机型，原稿读出采用 CCD 传感器，有多种彩色功能和编辑功能(如取出、删除、轮廓处理、加网、双页连印等)。

9.2. 孔版印刷

孔版印刷与凸版印刷、凹版印刷、平版印刷并称为现代四大印刷术。孔版印刷具有悠久的历史。它是将油墨透过小孔，流到与版相接的承印材料上而形成影像的。丝网印刷、誊写版印刷、镂孔版印刷、喷花印刷等同属于孔版印刷术。

9.2.1. 丝网印刷

丝网印刷是将天然纤维丝网、合成纤维丝网或金属丝网绷紧在网框上，采用手工或光化学的方法在其上制出版膜，将不需过膜的丝网网孔封闭，使丝网印版上只留下需要过墨部分的网孔。印刷时，将油墨或其它可牢固地附着在承印物上的糊状物倒在网框上，然后用刮墨板在丝网印版上加压刮墨，使油墨透过印版上的通孔部分漏印在承印物上，得到需要的印刷品。其特点是：a. 不受承印物大小及形状的限制。一般印刷方法(凸印、凹印、平印)只能在平面承印物上复制图文，而丝网印刷不仅适印于平面，而且也适印于各种曲面、球面、凹凸面、锥形异形物体等。承印物的面积大小不受限制，大到可印刷室外广告画、舞台幕布，小到可印刷精密集成电路；b. 丝网印版柔软而富有弹性，印刷压力小，所以既可以在纸张、纺织品等柔软的承印物上印刷，也可以在加压易碎的玻璃和陶瓷器皿上印刷，并且适印各种基材，包括木、竹、塑料及

金属等；c. 适用的油墨品种也极为广泛，除一般油墨外，还包括特殊的防蚀墨、发泡墨、香料墨、荧光墨、消光墨、感压转印墨及感温变色墨等等；d. 墨层厚，遮盖力强。凸版和平版印刷品的墨层厚度一般为5μm，凹版印刷品的墨层也只有12～15μm，而丝网印刷品的墨层厚度可达30～100μm，所以墨膜的遮盖力特别强，可进行电路版及油画的印刷。用发泡油墨印制的盲文点字，墨膜厚度为300μm左右，立体感强；e. 丝网印刷的制版和印刷方法简便易行，设备投资少，成本低，承印批量小的印件比较经济合算。

由于丝网印刷的诸多优点，其应用领域越来越广。尤其在近二、三十年间的发展更为迅速。70年代以来，美国的丝印年产值已达三十余亿美元，占印刷业总产值的10%左右，日本丝印产值约占日本印刷业总产值的8%左右。目前世界各国大约有50多个不同的产业和专业部门应用丝网印刷技术。随着微电子技术的发展，集成电路的推广应用，促使丝印从以往的特种印刷范围中脱颖而出，已跻身于印刷线路板这种精密图象的印制领域。为适应高密化的印制要求，在丝网材料、制版感光材料以及丝网印刷机等方面正不断改进，并取得了长足的进步。

(1) 制版材料[212] 丝网是制作丝网印版的骨架，是感光胶或感光膜的支持体，也是影响耐印力和图象精度的关键因素之一。同样目数的丝网，由于用料、结构、形状不同，印刷效果也会不一样。其用料，有天然纤维、合成纤维及金属丝，结构有单股丝、双股丝和多股丝。对丝网的要求主要是应具有一定的强度，耐磨性好，收缩率或伸长率小，网孔均匀、光洁、不易堵墨，并具有一定的耐溶剂、耐酸和耐碱性，以利印版的擦洗和丝网的回收。从尺寸稳定性来说，合成纤维优于天然纤维，而金属丝网更为稳定，且过墨性能良好，因此印制精细的电子线路版多采用特制的金属丝网，如电铸镍网、用腐蚀法或电子成型法制取的金属网罩[213]。此外还有防静电丝网，是在丝网的丝中加进了炭精丝芯制成的，能有效地消除静电，以防止承印物离网时因静电吸引而回弹。透明的丝网易产生光的衍射，故印制精细产品宜用染色丝网。

丝网印刷制版用感光材料按其形态区分有感光胶和感光膜(亦称菲林膜)；按其组成材料的性质区分有重铬酸盐型、重氮盐型及光聚合型丙烯酸酯等。a. 重铬酸盐型感光胶是最早用于丝印制版的感光材料，目前使用已较少。其组成有：明胶加重铬酸盐；聚乙烯醇加重铬酸铵；聚醋酸乙烯乳胶加重铬酸铵等几种。此类型感光胶配制简便，成本低廉，但由于铬有较大毒性，并且该种感光材料的稳定性差，所以逐步被新型感光材料所取代。b. 重氮型感光胶是70年代出现并得到发展的感光材料，其组成一般有聚乙烯醇加聚醋酸乙烯和芳香族双重氮盐；以及聚乙烯醇加聚醋酸乙烯和重氮化合物两种。此类感光胶版膜坚固，耐印力高，并且感光速度较快，在干燥状态下性能稳定。但耐湿性较差，且在光照分解过程中发黄而影响紫外线的透射，导致曝光时间延长。c. 光聚合型丙烯酸酯系感光胶是将含有丙烯酸酯和光聚合引发剂的聚乙烯醇溶液直接涂布于丝网制成的可以水显影的预制版。这种感光材料由日本千叶大学图象应用工学系与村上丝网公司(村上スクリーン株式会社)协作开发，牌号为MSP-1，目前已投放市场[214]。d. 苯乙烯系光交联型感光胶由日本高分子纤维材料研究所开发，为苯乙烯系化合物与聚乙烯醇配制的感光剂，属于水溶性，对温湿度极其稳定，具有高感光度和高解象力，可以作为丝网印刷PS版的感光乳剂，并且在光照下不变色，所以曝光速度快，尤其在感光膜厚的情况下更为明显。如膜厚80μm时，其感光度高出重氮感光剂2倍，90μm时高3倍左右[215]。日本村上丝网公司已生产商品化的丝网预制版感光胶，以及预涂于聚酯薄膜上的MS感光胶。

(2) 制版方法 丝网印版的制作方法一般有两种，一是传统的雕刻制版法，二是目前较为普遍采用的感光制版法。感光制版法是在绷好的丝网上涂布或贴合感光膜，再用底版晒版，使印版形成图文的一种制版方法。感光制版法可进一步分为直接法、间接法及直间混合法。所谓直接法，就是直接把感光胶涂敷到绷好的丝网上，然后与照相底片密贴曝光，显影，吹干，即得丝印版。间接法是将底片密贴于丝印专用的预涂有感光膜的片基上，进行曝光显影，然后把成像的感光膜从片基上转贴到绷好的丝网上。而直间混合法是先将感光剂涂于丝网上，然后又把涂有感光膜的片基紧贴于其上，刮平、压实、吹干，待使用时，揭去片基进行曝光显影，即制成丝印版。表10为3种制版法的比较。

表10 三种制版法的比较

比较项目	直接法	间接法	直间混合法
简要工艺过程	双面涂布→晒版→显影→修版	晒版→显影→转贴→修版	贴膜→涂布→晒版→显影→修版
工序	先涂后晒	先晒后贴	先贴、涂，后晒
感光材料	感光胶	感光膜(菲林片)	感光膜、感光胶
操作	反复涂布，较费时间	操作较复杂	以贴代涂，较为简便
显影	常温清水	温水显影	常温清水
版膜厚度	可以调节	厚度固定	一般固定，也可增厚

续表

比较项口	点接法	间接法	直间混合法
印版质量	版膜丝网结合牢；耐印力高；易出现边缘锯齿；涂层过厚，不易复制精细线条及网点	复制的线条及网点光洁；版膜丝网结合不牢；耐印力低	介于直接法印版与间接法印版之间
成　本	较低	较高	较高
适用范围	批量大的普通印件	批量小的精细印件	较广

除此之外，还有其它多种制版方法：

a. 照相腐蚀制版法　这种方法是在厚度为40μm的不锈钢箔上，用照相腐蚀法制作不通透的、类似丝网的网目。在箔片的另一面，也用照相腐蚀法制作凹下去的图形，经腐蚀，两面下凹部分通透，即成为一面是网孔，另一面是图形的丝网印版。其特点是精度高、伸缩性小。

b. 红外线制版法　首先在丝网上覆一层特殊的合成树脂薄膜，晒版时将底版密合于薄膜上，用红外线照射，底版黑色部分吸热，使相应部分的薄膜通透，形成过墨通孔，制成丝网印版。其特点是制版时间短，效率高。

c. 电子制版法　这是近年出现的较为先进的制版方法。首先在丝网上覆一层特殊的薄膜，而后对原稿扫描，将光信号转变为电信号，薄膜上相应部分被击穿，形成过墨通孔，而制成丝网印版。此法常用于多色原稿的分色制版中。

d. 直描式激光制版法　在预制的丝网印刷PS版上用氩离子激光直接描绘出计算机辅助设计的图形，经显影处理后制成印版，使生产工艺大为简化，并具有相当高的感光度和解象力。该感光材料采用具备水显影性能的聚酰胺树脂等为基本组分[213]。

(3) 丝网印刷机　丝网印刷机种类繁多。按承印物形状可分为平面丝网印刷机和曲面丝网印刷机两大类。平面丝网印刷机可进一步分为平面单张丝网印刷机和平面卷筒丝网印刷机。按自动化程度可分为手动式、半自动式和全自动丝网印刷机。按丝网印版的形状分类，可分为平网及圆网丝网印刷机等等。其中最常见的机型是手动丝网印刷台和平台丝网印刷机；既适用于薄的可弯曲的纸张和薄膜，也适用于硬质、笨重的承印材料。这类印刷机是丝网印刷机械家族中的主要成员。据统计，在联邦德国大约6000家具有丝网印刷手段的企业中，有75%以上的企业都拥有手动丝网印刷台或平台丝网印刷机，或由此而起家[216]。

对于A2至A0幅面，乃至超大尺寸或者特殊规格要求的印件，丝网印刷更能显示出独特的优越性。商业上已有印幅大至1270～2030mm的单色或多色印刷机出售。510～760mm规格的平台式印刷机每小时可印5000张印品。

新型的全自动丝网印刷机除采用了图形识别技术外，还实现了印版自动套准、刮板自动化以及各种功能参数(刮板速度、印刷压力、印版框架高度等)数字式调节和显示系统。印刷者能根据工作单预定数据，快速准确地调机和开印。另外，近年来卷筒纸丝网印刷流水线已广泛地应用于卷筒标签、纺织转印、薄膜开关、柔性的印刷电路和薄膜标牌等产品的印制领域，其印刷的连续性以及双面印刷的可靠性，比单张纸丝网印刷机更胜一筹。

9.2.2. 油　印

油印是孔版印刷的一种，也称为誊写版印刷。这种方法早为人们所熟知，并且应用最普遍。它是在特制的蜡纸上用打字机打出或用针笔刻写文字图画，而后将蜡纸装在油印机上施墨刷印。

(1) 蜡纸刻版　制版方法可以用针笔刻划、打字、电子传真扫描或热熔刻版等。

a. 针笔刻版　针笔刻版法是用针状铁笔在粗糙的钢版上将蜡纸上的蜡刻掉，留下一系列小孔，使油墨透过，在承印纸上印出图文。

b. 打字刻版　每份打字蜡纸版生版(未刻字的版)有3页，第一页是在不透油的纤维纸上浸涂了色蜡的刻漏版的版纸；中间插页为校正检查用纸，打字机的键把漏版上的色蜡敲击到这层纸上，出现字迹；底页是为便于拿取印版及装版所用。人工打字机、电子打字机、制表机、计算机的外设打印机等都可以刻制蜡版，使用方便。

c. 电子刻版　电子刻版又称光电誊印，是应用光电转换和同步扫描的原理，把原稿文字图形的黑白变化转换为光信号的强弱变化，再通过光电转换电路转换成相应的电信号，经过反相整形、频率调制、前置放大和功率放大，有效地控制誊影针上的电火花，对誊印纸进行电火花加工，击穿成网状微孔，从而制成与原稿完全相同的等倍誊印版，而后上油印机复印。制作一张八开幅面的蜡版仅需10min左右，大大提高了工作效率。利用誊印机翻印文件、手迹、图表资料及各种复杂图案等，具有操作方便、速度快、质量好、劳动强度低等优点。誊印机配用的誊印纸要求有一定的导电性、良好的阻止油墨渗透的能力以及足够的强度。通常采用以棉纸为基底涂上特殊涂料的纸和以聚氯乙烯为基底的合成纸，前者性能较佳。

d. 热熔刻版　热熔刻版法是目前制版最快的方法。只要将原稿和热敏蜡纸及其附带的载体纸片一起通过红外复印机，不到10s就能把版制成。其成像原理是在载片上先涂一层染料，再涂一层不透明的石蜡，然后在上面放置原稿并用红外线照射，与原稿吸热部分(黑区)相对的

石蜡层被熔化，显露出下面的染料层而形成图象。将印版装在油印机上即可复印。另一种是熔融转印法，将红外线通过原稿使着色的石蜡层受热熔化，然后再将热熔化层转印到夹在中间的转印介质上，以此作为母版，就能进行油印。一般热熔印版至少可印1000张印品，解象力可达2.5线/mm。

(2) 油印机　油印机由于使用简便、成本低廉，因而是普及率很高的一种办公设备。随着科学技术的不断进步，油印机在结构和性能上也有了很大的改进和提高，逐步从手动油印机向全自动高速油印机方向发展。全自动油印机从装挂蜡纸、机器开动、上墨、试印、印刷、印后停机等全部自动控制，操作简易，印速可调，一般为40～140张/min，并且可进行多色或双面印刷。不仅如此，近年来国外不少公司，[如英国基士得耶公司、日本理光、特普公司(Dupper Co.)等]，竞相开发数码速印机。该机集制版与速印功能为一体，利用数字技术、CCD扫描和热敏制版等，实现全自动操作，只需将原稿放在稿台上，从键盘键入所需印量后，便可自动完成制版、挂版、印刷、退版等工序，一般仅需7～9min就能完成1000份高质量印件。不仅制版印刷简便快捷，并且具有多种缩小倍率和彩色功能。在多色套印时，只要简单更换油墨滚筒，就可进行黑、红、蓝、绿、棕等色的多色套印。文献[217]列举了几种数码速印机的功能比较情况。

9.3. 酒精速印

所谓酒精速印是利用酒精将母版上的染料转印到复印纸上的一种较快速的方法。生版一份两页，一页是砑光纸，另一页是涂有染料的背衬纸，染料层与砑光纸直接接触。在砑光纸上打字，正面得到一张正读的打字校稿像，反面就得到一张反读的转印像。背衬纸被称为复写纸。复写纸涂层为含染料的石蜡或聚合物。受印的复印纸事先用酒精溶液湿润。当每次向复印纸转印时只消耗一点印墨。通常每张母版可印100～200张，改良版可印300张。酒精速印机的出现取代了酒精复印法的凝胶染印机，而如今酒精速印机也很少使用了。

10. 回溯与展望

复印事业的发展已经历150年，中国复印事业的萌发与成长也已近30年。回顾已经走过的轨迹不难看出：

(1) 人类对从原信息件摄取并载送影像的物理能的利用，已经从光能转而遍及机械能、热能、电能、磁能；更由单一能转化为多能态交换传递，使信息的摄取成像和录像的匹配关系，信息源的选择、复印信息的存取、传播等增加了更大的自由度。为新载体能的发掘或新的换能体系的建立，以及相应的新录像材料的开发，和它们的应用理论与实践指出了广阔的前景。

(2) 在复印科学与技术领域中，多学科交叉渗透导致出现众多边缘学术问题。有的是已有的理论需要重新认识，有的是为新的现象找出理论解释。理论基础的建立为复印事业的开拓起了十分重要的作用。

(3) 复印科学与技术的进步，除了本学科自身的进展外，更多的是其它学科成果的移植和嫁接。光导体技术、光导纤维技术、激光技术以及计算技术等等向复印技术的渗透与结合使复印科学与技术正大幅度地向前发展。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 20, p. 128, 1982.

[2] 温宪文、顾平主编，《复印机原理使用保养与维修》，5页，人民邮电出版社，北京，1991年。

[3] Varden, L. E., in Neblette, C. B. (ed.), "Photography: Its Materials and Processes", chapt. 28, D. Van Nostrand Company, New York, 1962.

[4] Tyrell, A., "Basics of Reprography", p. 113, Focal Press, London, 1972.

[5] Newman, A. A., *Brit. J. Phot.*, **109**, 212(1962).

[6] 章永明，感光材料，(6)，57～59(1988)。

[7] Verry, H. R., "Document Copying and Reproduction Processes", Fountain Press, London, 1958.

[8] *Chem. Eng. News*, **42**, 85, 115(1964).

[9] 洪伟美、陈心宽，感光材料，(5)，56～60(1988)。

[10] 竹村嘉夫，写真工業，**41**(8)，45～47(1983).

[11] 徐愉，感光材料，(4)，48(1984)。

[12] US 3094417(June 18, 1963), Workman, W. R. (3M Company).

[13] Kosar, J., "Light-Sensitive Systems: Chemistry and Application of Nonsilver Halide Photographic Processes", pp. 30, 144, 194～307, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965.

[14] 菊池真一，映像情報，**19**(4)，63～68(1987).

[15] 下松嘉，感光材料，(3)，6～8(1991)。

[16] 笹井明，写真工業，**44**(7)，99～103(1986).

[17] Morgan, D. A., *J. Imaging Tech.*, **13**, 4～7(1987).

[18] 下松嘉，感光材料，(2)，2～7(1992)。

[19] 张永荷，感光材料，(6)，9～6(1988)。

[20] 荣德范，感光材料，(2)，3～8(1987)。

[21] 李祥高、龚风翱，复印，(4)，1～8(1991)。

[22] US 2859351(1958), Clark, B. L., Miller, C. S..

[23] US 2668126(1954), Taylar, N. W., Clark, B. L..

[24] 高岛祐二，日本写真学会誌，**50**(1)，47～52(1987).

[25] US 2663657(Dec. 22, 1953), Miller, C. S., Clark, B. L. (3M Company).

[26] Games, A., *J. Phot. Sci*, **10**, 100(1962).

[27] *Office Mach. Guid.*, (48), 51(1966).

[28] US 2740896(Apr. 3, 1956), Miller, C. S. (3M Company).

[29] US 2740895(Apr. 3, 1956), Miller, C. S. (3M Company).

[30] 曹瑾，《光化学概论》，90页，高等教育出版社，北京，

1985年。
[31] 冷欣新、施丽娟,复印,(1),1～12(1992)。
[32] 刘树岩,复印,(3),8～13(1991)。
[33] 唐贤德,影像科学与实践,(4),4～6(1989)。
[34] Pitts, J. N. Jr., Wilkinson, F., Hammond, G. S., *Adv. Photochem.*, **1**, 1(1963).
[35] Dickinson, H. O., Fry, O. J. et al., *Rept. Progr. Appl. Chem.*, **50**, 99(1965).
[36] Teller, E., Steachie, E. W. R., West, W., Taylor, H. S. (eds), *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **41**, 169(1941).
[37] 涅克拉索夫,《普通化学教程》,下册,高等教育出版社,1955年。
[38] Bennett, C. N., *Home Photographer*, 7, 289, 312(1939).
[39] Neblette, C. B., "Photography, Its Principles and Practice", 4th ed., p. 695, D. Van Nostrand Co., New York, 1942.
[40] Fairthorne, R., *Miniature Camera Mag.*, **6**, 389(1942).
[41] US 674227(1901), West, R. B..
[42] US 1225146(1917), Leighton, G. W., Babcock, C. S..
[43] US 585452(1897), Schröter, W..
[44] US 2025675(1935), Stis, O..
[45] US 2264334(1941), Schmidt, M. P..
[46] US 2578075(1951), Kienast, J. F..
[47] US 2689792(1954), Rossi, C..
[48] US 2484019(1949), Devores, E..
[49] US 2886435(1959), Martinez, M. P. L..
[50] Harder, A., Matheson, A., *Perspective*, **8**(1), 5(1964).
[51] Kosar, J., *Perspective*, **7**(1), 5(1965).
[52] Cliffe, W. H., *Chem. Ind.*, 1248(1958).
[53] 王艳乔、郁小民,感光材料,(1),2～4(1991)。
[54] 赵国传等,感光材料,(1),20～23(1991)。
[55] 石朋,感光材料,(4),45～48(1990)。
[56] 浦家诚,复印,(2),14(1985)。
[57] Dinsburg, M. S., "Photoactive Diazo Compounds and Their Use", pp. 57～83, Khimiya, Moscow, 1964.
[58] 杨启云等,感光材料,(1),7～11(1988)。
[59] 薛德文、吴克平,复印,(4),32～36(1985)。
[60] 吴克平,复印,(2),7～13(1980)。
[61] US 2537919(1951), Slifkin, S. C..
[62] US 3113025(1963), Bialczak, E. C..
[63] GB 937510(1963).
[64] 丁瑞松等,感光材料,(5),2～5(1990)。
[65] Yamase, T., Ikawa, T., Kokado, H., Inoue, E., *Photor. Sci. Eng.*, **17**, 28(1973).
[66] Baltazzi, E. S. 等著,薛德文译,复印,(1),54～57;(2),54～56;(3),42～45(1984)。
[67] 薛德文、张怀玉,复印,(1),50～62(1979)。
[68] 邱家白,感光材料,(1),10～12(1987)。
[69] 吴克平,复印,(4),12～19(1982)。
[70] 薛德文、吴克平,复印,(1),1～8(1983)。
[71] Tsuda, M., Oikawa, S., *Photogr. Sci. Eng.*, **23**, 177(1979).
[72] Habib, D. P., Hodgkins, G. R., "Proceedings of the 2nd Symposium on Unconventional Photographic Systems", pp. 113～136, Washington, D. C., Oct. 29～31, 1964, Society of Photographic Scientists and Engineers.
[73] 同[72], Shinozaki, S., Itano, K., p. 142.
[74] 陈益钊等,感光材料,(5),22～26(1988)。
[75] US 3640203(Feb. 8, 1972), Raab, L. R., Toby, D. E. (Addressograph-Multigraph Corp).
[76] 黄廷赞,复印,(2),28～29(1980)。
[77] Fridman, V. M., *Kinofotokhim. Prom.*, (2), 38～40(1938).
[78] Levkoev, I. I., Petrov, V. P., *Kinofotokhim. Prom.*, (12), 52～57(1938).
[79] Kosar, J., *Intern. Blue Printer*, **38**(6), 20～21(1963).
[80] 李三保,复印,(4),29～31(1985)。
[81] Tyrrell, A., *J. Phot. Sci.*, **12**, 96～101(1964).
[82] Alink, R. J. H., Dippel, C. J., Keuning, K. J., *J. Soc. Motion Picture Television Engrs.*, **54**, 345(1950).
[83] Dippel, C. J., *Phot. J.*, **90B**, 34～41(1950).
[84] GB 953431(1964), Philips, N. V..
[85] GB 960695(1964), Philips, N. V..
[86] Bos, J. G., Alink, R. J. H., Dippel, C. J., *Rec. Trav. Chim*, 71, 945～953(1952).
[87] 刘元奎等,感光材料,(2),(1980)。
[88] 刘元奎、陈其瑞、潘英锐,复印,(3),62～64(1980)。
[89] US 2911299(Nov. 3, 1959), Baril, A., Barberis, I. H., Nieset, R. T. (Kalvar Corporation).
[90] US 3032414(May 1, 1962), James, R. W., Parker, R. B. (Kalvar Corporation).
[91] 黄宗炜,复印,(4),41～46(1984)。
[92] 同[13], pp. 276～282.
[93] Nieset, R. T., Seifert, W. A., Elbrecht, W. F., *Phot. Sci. Eng.* **5**, 239(1961).
[94] Caps Consultants, Ltd., *Brit. J. Phot.*, **11**, 976(1963).
[95] Nieset, R. T., *Proc. Tech. Assoc. Graphic Arts*, **16**, 203 (1964).
[96] Nieset, R. T., *J. Phot. Sci.*, **10**, 188(1962).
[97] US 3120437(Feb. 4, 1964), Lindquist, R. M. (IBM Corporation).
[98] Cooper, W., *Chem. Ind.*, **17**, 407(1953).
[99] US 2661331(1953), Howard, E. G..
[100] US 2996381(1961), Oster, G. K., Oster, G..
[101] US 3099558(1963), Levinos, S..
[102] US 3138460(1964), Levinos, S..
[103] Anon., *Chem. Eng. News*, **42**(31), 40～41(1964).
[104] Richards, G. N., *J. Appl. Polymer Sci.*, **5**, 553～557 (1961).
[105] Tsunoda, T., *J. Appl. Pol. Sci.*, (3), 1379～1390(1964).
[106] 山岡亜夫,日本印刷学会論文集,7(17),38(1964).
[107] Schmidlin, F. W., *IEEE Transation on Electron Devices*, 448～457(April, 1972).

[108] US 2297691(1942).
[109] US 2357809(1944),Carlson,C. F..
[110] Weigl,J. W. ,*J. Chem. Phys.* ,**24**,370(1956).
[111] Schein, L. B. , "Electrophotography and Development Physics", p. 26, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1988.
[112] Keck,P. H. ,*Journal Optical Society of America*. **42**(4),221 (1952).
[113] Dessauer,J. H. ,Mott,G. R. ,Bogdonoff,H. ,*Photo. Eng.* ,**6**, 250(1955).
[114] US 3490903(1970),Myers,M. B. ,Sparks,J. W. ,Felty, E. J. (Xerox Corp.).
[115] US 3312548(1967),Straughan,V. E. (Xerox Corp.).
[116] Hayashi,Y. ,Hasegawa,M. ,Ando,E. ,"Preprints of Paper Summaries,25th Annual Conf. SPSE",p. 116,1972.
[117] US 3524745(1970),Cerlon,P. J. ,Myers,M. B. ,Felty,E. J. (Xerox Corp.).
[118] Ishibitsu, K. ,"Japan Hardcopy 1988, Post-Int. Symp. in Kansi",pp. 28～32,May 23,1988,Osaka,Japan.
[119] 同[118],Nakayama,Y. ,p. 33.
[120] Guang Cheng,Ru et al. ,"Japan Hardcopy 1988,30th Ann. Conf. of Society of Electrophotography of Japan",pp. 108～111,May,1988,Tokyo,Japan.
[121] Chapman,D. W. ,Stryker,F. J. ,*Phot. Sci. Eng.* ,**11**,22 (1967).
[122] Murayama,I. ,"Japan Hardcopy 1988,Post-Int. Symp. in Kansi",pp. 20～22,May 23,1988,Osaka,Japan.
[123] Baitazzi,E. S. ,*J. Imag. Techn.* ,**12**,9A～15A(1986).
[124] 周卡香,复印,(1),1～5(1991)。
[125] 北村孝司,复印,(3),4～10(1992)。
[126] 原崎勇次,電子写真,**16**(2),2～9(1977).
[127] 中山幸治,電子写真学会誌,**30**(2),144～150(1991).
[128] 日本電子写真学会編,電子写真技術の基礎と応用,p. 394,コロナ社出版,1988年4月.
[129] Arita,T. et al. ,*Mitsubishi Heavy Ind. Tech. Rev.* ,**3**(7),30 (1966).
[130] Tulagin,V. ,J. ,*Opt. Soc. Am.* ,**59**,328(1969).
[131] Hinz, H. D. , Löbl, H. ,Rothgorth,U. ,*J. Appl. Photogr. Eng.* ,**6**,69(1980).
[132] Schaffert,R. M. ,"Electrophotography",2nd ed. ,p. 187, Focal Press,London,1975.
[133] 刘恩禹,复印,(1),35～37(1982)。
[134] 王艳乔,感光材料,(3),8～11(1988)。
[135] 曾金星,复印,(3),23～30(1982)。
[136] 张以模、石贵州,复印,(4),1～3(1985)。
[137] 植川博之著,刘风志、乔川译,复印,(1),58～61;(2), 61～63(1987)。
[138] 刘恩禹,复印,(1),35～39(1982)。
[139] Lee,W. H. ,*Appl. Opt.* ,**22**(5),671(1983).
[140] 施仁,复印,(1),56～63(1980)。
[141] 张以、郁道银、丁宝军,复印,(2),6～21(1986)。
[142] Lee,S. H. ,"Optical Information Processing",p. 61,Spring-Verling,1981.
[143] 戴朝明等,感光材料,(6),40～42(1992)。
[144] 清华大学精仪系编译,《激光技术》,708页,科学出版社,北京,1972年。
[145] 刘燕刚、黄德音,感光材料,(5), 6～12;(6), 7～12 (1990)。
[146] Drissler,F. ,*J. Chem. Phy.* ,**72**(9),4996(1980).
[147] Datapro,*Office Products Evaluation Service*,**15**(1),123～165 (1991).
[148] Datapro,*Reports on Office Automation*,(SLO-020),101～132 (1990).
[149] 小藤治彦,電子写真学会誌,**29**(1),70～76(1990).
[150] *Office Equipment & Products*,(11),62～66(1992).
[151] 遠健二,電子写真学会誌,**25**(2),168～171(1986).
[152] 阿部隆夫,電子写真学会誌,**29**(4),414～419(1990).
[153] 草川英昭等,電子写真学会誌,**22**(1),56～64(1983).
[154] US 4268838(May 19,1981),Nakano,K. ,Iwabushi,T. , Yamamoto,I. (Oki Electric Industry Company,Ltd.).
[155] US 3161457(Dec. 15,1964),Schroeder,H. ,Puterbaugh, W. H. (NCR Corporation).
[156] 刘树岩,复印,(3),8～13(1991)。
[157] Payne,T. R. ,Plumlee,H. R. ,*IEEEJ. Solid-State Circuits SC*,**8**,71(1973).
[158] US 3746675(July 7,1973),Blose,J. H. ,Talvalkar,S. G. (NCR Corporation).
[159] 森下貞男等, 電子写真学会誌, **25**(2), 163～167 (1986).
[160] 岩本明人等, 電子写真学会誌, **25**(4), 320～324 (1986).
[161] Tokunaga,Y. ,Takano,R. ,*J. Appl. Photogr. Eng.* ,**7**,10 (1981).
[162] 田口信義等, 電子写真学会誌, **24**(3), 173～181 (1985).
[163] 草川英昭等,電子写真学会誌,**30**(1),44～48(1991).
[164] 顾平,复印,(1),39～44(1987)。
[165] Irie, M. , Kato, M. et al. , "Internation Conference on Imaging Science and Hardcopy", pp. 155～158, Shanghai,China,May 5～8,1992.
[166] *Office Equipment & Products*,(2),34～36(1983).
[167] *Office Equipment & Products*,(1),56～61(1989).
[168] 顾平,复印,(2),42～50(1988)。
[169] Datapro,*Office Products Evaluation Service*,**15**(1),117～121 (1991).
[170] 寺本,杉野,電子写真学会誌,**23**(2),47～55(1984).
[171] 鈴木治等,電子写真学会誌,**24**(2),115～120(1985).
[172] 松田朗,電子写真学会誌,**24**(2),127～131(1985).
[173] Doane,I. G. ,*J. Appl. Photogr. Eng.* ,**7**,121(1981).
[174] Heas, "Internation Conference on Imaging Science and

Hardcopy",pp. 136～138,Shanghai,China,May,1992.
[175] 顾平,复印,(2),45～48(1987)。
[176] Carnahan,R. D. ,Hou,S. L. ,*IEEE Trans. Ind. Appl.* ,A-13,95(1977).
[177] 竹田政民,加藤政雄等,"記憶、記録、感光材料",pp. 91～109,学会出版中心,日本東京都,1985.
[178] US 3936135(Feb. 3, 1976), Duffield,P. L. (Mead Corporation).
[179] 前田淳次,テレビジヨン学会誌,37(4),7～9(1983).
[180] Keene,A. G. ,*Electronic Imaging'89*,*Advanced Printing of paper Summaries*,1(1),55～57(1989).
[181] Mutoh, M. , Kaieda, S. ,Kamimura,K. ,*J. Appl. Photogr. Eng.* ,6,78(1980).
[182] US 4215353(July 29,1980), Kaieda, S. , Mutoh,M. , Kamimura,K. (Minolta Camera Kabushiki Kaisha).
[183] 同[2],143 页。
[184] Rung, S. , *Electronic Imaging'89*, *Advanced Printing of paper Summaries*,2(3),1033～1038(1989).
[185] Karz, R. S. et al. , "Internation Conference on Imaging Science and Hardcopy", pp. 151～154, Shanghai,China, May,1992.
[186] 同[177],p. 107.
[187] US 4072958(Feb. 7,1978),Hayami,H. ,Tsuchiya,H. , Yoshioa,K. ,Tsuda,Y. , Kanno, Y. (Matushita Electrical Industrial Company).
[188] US 4299630(Nov. 10,1981), Hwang, K. S. (The Mead Corporation).
[189] Kang, H. R. , *Journal of Imaging Science*,35(3),179～201(1991).
[190] Nemirovshi, E. L. ,"New Printing Processes", pp. 100～104,Moscow,1956.
[191] US 4122456(Oct. 24,1978), Berkowitz, A. E. ,Lahut,J. A. (General Electric Corporation).
[192] US 4268872(May 19,1981),Kokaji,N. ,Kinoshita,K. , Urano,T. ,Saito,K. (Iwatsu Electric Company,Ltd.).
[193] *Mod. Office Proc.* ,26(9),55(1981).
[194] 云之,复印,(2),44～48(1991)。
[195] 云之,复印,(3),48(1991)。
[196] 谢弗特著,顾平等译,《电摄影》,123 页,科学出版社,北京,1987 年。
[197] Borelli, R. F. , Bayless, R. B. , Truax,E. R. ,*Honeywell Computer J.* ,8,67(1974).
[198] Amaya,M. ,Aikawa,K. ,Horie,M. ,*J. Appl. Photogr. Eng.* ,6,58(1980).
[199] Stone,J. ,*Proc. Tech. Assn. Graphic Arts*,183～229(1961).
[200] 同[196],127 页。
[201] Schein, L. B. , "Electrophotography and Development Physics",pp. 24～25,New York,1988.
[202] 云之,复印,(4),42～43(1991)。
[203] 林美樹,電子写真学会誌,29(1),86～91(1990).
[204] 同[2],8 页。
[205] 苏宝惠,孟保平等,感光材料,(6),44～45(1991)。
[206] 菊池真 一,映像情報,19(4),63～68(1987).
[207] 角田隆弘,"新レソ印刷材料",pp. 187～201,産業図書株式会社,東京,1973 年.
[208] 白云霄,复印,(2),39～43(1986)。
[209] 冷新欣等,复印,(4),57～61(1989)。
[210] 同[147],35～41.
[211] コピーマシン,18(11),33～34(1991).
[212] 同[207],pp. 210～217.
[213] 洪申伟,印刷杂志,(3),34～37(1992)。
[214] 洪申伟,印刷杂志,(2),33～35(1990)。
[215] 慕风,印刷杂志,(2),10～11(1990)。
[216] 曲日,印刷杂志,(2),40～41(1990)。
[217] 周德昌,办公设备信息报,74(3),1(1991)。

fumasuan

富马酸 Fumaric Acid

见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及其酸酐。

fuyingyanghuo

富营养化 Eutrophication

见环境污染。

gai he gaihejin

钙和钙合金　Calcium and Calicium Alloys

汪忠根　上海虹光化工厂

1. 钙…… 329
1.1. 性质…… 329
1.1.1. 物理性质…… 329
1.1.2. 化学性质…… 330
1.2. 生产方法…… 331
1.2.1. 电解法…… 331
1.2.2. 还原法…… 332
1.2.3. 蒸馏纯制…… 332
2. 钙合金…… 333
2.1. 钙基合金…… 333
2.2. 非钙基合金…… 333
3. 用途…… 334
3.1. 冶金工业…… 334
3.2. 化学工业…… 334
3.3. 电气工业…… 334
3.4. 水处理…… 334
3.5. 其它…… 335
4. 产品规格和分析方法…… 335
4.1. 质量标准与规格…… 335
4.2. 分析方法…… 335
5. 包装、运输、贮存…… 335
6. 毒性和安全…… 335
参考文献…… 335
基本参考文献…… 338

1. 钙

钙 [7440-70-2]，元素符号 Ca，银白色金属，原子序数 20，原子量 40.08，FCC 晶体。在元素周期表中属 ⅡA 族，位于镁和锶之间，这三个元素中钙最轻，钙是碱土金属中活泼金属之一。

1808 年英国化学家戴维 (H. Davy) 首次通过用汞作阴极，电解氯化钙制得液态汞合金，然后蒸出汞合金中的汞，得到纯金属钙，命名为 Calcium，它来自拉丁文 Calx，原意为“石灰”。而几乎在同一时间里，Berzelius 和 Poutin 通过电解法制得钙汞齐，再用蒸馏除汞得到钙。1885 年 Mattiessen 通过电解钙、锶和氯化铵的混合物，得到金属钙，但是成品中氯化物含量较高。1904 年，拉特瑙 (W. Rathenau) 首先应用接触法电解 $CaCl_2$ 和 CaF_2 的混合物，大量地生产金属钙，产品含氯 1%左右。当时，这种方法成为生产商品金属钙的基本方法，而且一直继续到第二次世界大战。

第二次世界大战期间，金属钙被用作铀的还原剂和生产氢化钙 (CaH_2) 作氢气源等军事目的。随着金属钙需求量的日益增加，开始用石灰铝热还原法生产金属钙。这种用铝在高温下将氧化钙进行还原蒸馏，得到结晶状钙的方法，是比尔特齐 (Biltz) 于 1920 年发明的，这是世界上生产金属钙的主要方法。

钙在自然界中以各种化合物的形态广泛地分布着。在地壳中，钙的总含量占地壳重量的 3.64%，仅次于氧、铝、硅、铁。在骨骼、牙齿、蛋壳、珍珠、珊瑚、海生动物壳体和许多土壤中都含钙。海水中含钙约为 4kg/t。其主要矿物以 $CaCO_3$ 为主要成分的有石灰石、方解石、冰洲石、白垩及大理石。此外，还有白云石[$Ca,Mg(CO_3)_2$]、萤石[CaF_2]、石膏[$CaSO_4 \cdot 2H_2O$]、磷灰石[$Ca_5(PO_4)_3F$]、石棉[$CaSiO_3 \cdot 3MgSiO_3$]等。中国东北产白云石，西藏、山东、江苏、宁夏、山西产石膏，浙江产萤石，云南产大理石。此外，中国还有大量的冰洲石和方解石[1]。

1.1. 性　质

1.1.1. 物理性质

纯金属钙新切开面色白而软，呈光亮的结晶。在真空中低于熔点温度便能升华。硬度较钠高，但比铝及镁低，而和铅相当。钙具有延展性，它既可以进行一般机

加工，刻螺纹，锯割，也可以用模压以及锤煅方法制成板材。在温度420～460℃时，可以容易地挤压成钙制品。

面心立方 α-Ca 在464℃温度下转变为六方结晶的 γ-Ca。迄今之前一直被设想存在的 β-变体（在300～464℃）乃是一个钙合金体系，是由于有杂质存在所致[2~5]。

钙的物理性质如表1～3所示。

表1　钙的物理性质[6~14]

性　能	数　值
离子半径，nm(Å)	0.099(0.99)
共价半径，nm(Å)	0.174(1.74)
晶格常数，nm(Å)	0.5565(5.565)
金属原子半径，nm(Å)	
α	0.1973(1.973)
β	0.1939(1.939)
原子体积，cm^3/g	25.9
晶体结构	面心立方
同位素	40　44　42　48　43　46
丰度，%	97　2.06　0.64　0.18　0.145　0.003
密度(20℃)，g/cm^3	1.55
熔点，℃	839±2
沸点，℃	1484
转变焓 ΔH_t(448℃) J/mol(kcal/mol)	920.48(0.22)
熔化焓 ΔH_m(850℃) J/mol(kcal/mol)	8535.36(2.04)
蒸发焓 ΔH_v(1487℃) J/mol(kcal/mol)	154682.48(36.97)
升华焓 ΔH_s(25℃) J/mol(kcal/mol)	179284.4(42.85)
比热容	
温度 T，K	400　600　800　1000
比热容 Cp，J/(K·mol)	26.90　27.28　34.52　38.95
(cal/K·mol)	(6.43)　(6.52)　(8.25)　(9.31)
燃烧热，J/g(cal/g)	635.55(151.9)
蒸气压	
温度，℃	800　970　1200　1390　1484
压力，kPa(mmHg)	0.133　1.33　13.3　53.3　101.3
	(1)　(10)　(100)　(400)　(760)
热导率，W/(m·K) [cal/(m·s·℃)]	126[30]
电阻率，μΩ·cm	
0℃	3.2
20℃	3.5
相对电导率 IACS(铜100%)，%	48.7
电阻温度系数，1/℃	0.00457
磁化系数	
(高斯CGS单位)	$+1.1\times10^{-6}$

续表

性　能	数　值
热能中子俘获截面，cm^2/原子	0.43×10^{-24}
电子热功函数，eV	2.24
抗拉强度，MPa(tf/in^2)	
轧制态	110(7)
退火态	40(2.5)
屈服强度(退火态)，MPa(psi)	13.7(1990)
杨氏模量，MPa(lbf/in^2)	$23.4\times10^3(3.4\times10^{-6})$
硬度(HB)	17

表2　固体Ca热扩散系数(暂定计算值)[15]

温度 T，K	系数 a，cm^2/s
200	2.30
300	1.99
400	1.78
600	1.53
800	1.25
1000	0.810

表3　线性热膨胀推荐数据[16]

温度 T，K	线膨胀 $\Delta L/L_0$①，%	系数 α，$\times10^{-6}$/K
100	−0.391	16.6
293	0.000	22.3
400	0.243②	23.4
600	0.723	24.5

① $\Delta L/L_0=-0.560+1.54\times10^{-2}T+1.499\times10^{-6}T^2-8.363\times10^{-10}T^3$(100<$T$<625)

② 暂定值。

1.1.2.　化学性质

钙的氧化态为+2，价电子构型 (Ar) $4s^2$，电化当量0.747g/(A·h)，电极势为−2.8V。钙是非常活泼的金属，在常温下能与空气中的氧和氮缓慢作用形成一层氧化物和氮化物，而暴露在湿空气中表面被氧化变暗形成蓝灰色。钙在空气中受强热即燃烧而呈砖红色火焰，生成氧化钙和氮化钙。钙与冷水作用较慢，但与热水作用却能迅速地置换水中的氢而生成氢氧化钙。钙在氢气流中加热，可与氢化合而生成 CaH_2，后者与水剧烈作用而放出氢。钙与浓氨水能形成六氨化钙 $Ca(NH_3)_6$。钙在苯、煤油中，既不溶解也不起化学反应。钙易与卤素、硫、氮化合，而在加热时，几乎能将所有的金属氧化还原[17]。

归纳起来，钙的主要无机化学反应有如下数种[18]。

$$Ca+H_2 \xrightarrow[150\sim300℃]{催化} CaH_2$$

$$Ca+X_2 \xrightarrow{400℃} CaX_2\ (X=F,\ Cl,\ Br)$$

$$2Ca+O_2 \xrightarrow{\triangle} 2CaO$$

$$Ca+S \xrightarrow{} CaS\ (与\ Se、Te\ 也有类似反应)$$

$$3Ca+N_2 \xrightarrow{900℃} Ca_3N_2$$

$$Ca+2C \xrightarrow{白热} CaC_2$$

$$Ca+6NH_3(液态) \xrightarrow{} Ca(NH_3)_6$$

$$Ca+2H_2O(冷或热) \xrightarrow{} Ca(OH)_2+H_2\uparrow$$

$$Ca+2NaOH\ (无水) \xrightarrow{} 2Na+CaO+H_2O$$

$$Ca+2HCl \xrightarrow{} CaCl_2+H_2\uparrow$$

$$Ca+H_2SO_4\ (稀) \xrightarrow{} CaSO_4+H_2\uparrow$$

$$Ca+2H^+ \xrightarrow{} Ca^{2+}+H_2\uparrow$$

(Ca 与非氧化性的酸反应放出氢气)

$$4Ca+10HNO_3\ (稀) \xrightarrow{} 4Ca(NO_3)_2+N_2O\uparrow+5H_2O$$

(Ca 与浓 HNO_3 作用时，使 Ca 呈“钝态”)

$$Ca+2KCl \xrightarrow[在液\ NH_3\ 中]{} CaCl_2+2K$$

1.2. 生产方法

制备钙的方法有：熔盐电解、还原法和氮化物的分解法。由于氮化物分解伴有爆炸危险，一般只用于小量的制备[19]。

1.2.1. 电解法

在早期仅采用接触法电解，后来又发展了液体阴极法电解。

1.2.1.1. 接触法　制造金属钙的熔盐电解槽如图1所示。

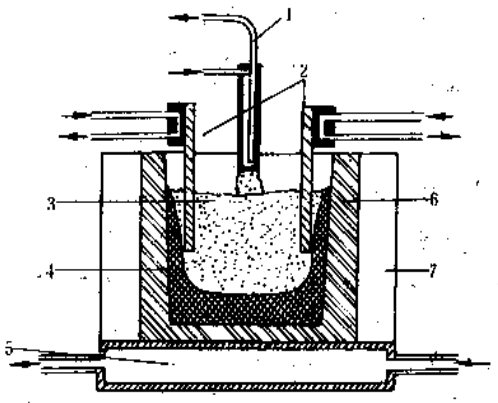


图1　熔盐电解槽

1—水冷却的阴极（圆钢）；2—水冷却的阳极（石墨）；3—熔融电解质；4—固体电解质；5—水冷却的底座；6—石墨或高铝耐火砖炉衬；7—钢壳

首先将干燥的氯化钙投入电槽内，用氧炔焰喷熔槽内原料，然后通冷却水，将阴极放下，使之与料液表面接触，接通直流电源，使槽温保持在780～800℃之间，电解析出的钙漂浮在电解质表面，与钢制阴极接触而冷凝在阴极上。随着电解的进行，将阴极缓慢向上提拉的同时，在阴极下端析出一个呈胡萝卜形的棒状金属钙的产物[1.20]。

金属钙也可以用 $KCl\text{-}CaCl_2$、$CaCl_2\text{-}CaF_2$ 和 $CaCl_2\text{-}KCl\text{-}CaF_2$ 作电解质体系制取。采用含 $CaCl_2$ 为57～63%（摩尔）的电解质体系，其熔点相对地比较低（550～600℃）[21]。

80年代初，用电解法制取高纯钙，是将纯度非常高的 CaF_2 原料置入配备2个石墨电极的电解槽中，在1450℃温度下进行电解，阳极释放气体 CF_4，阴极达到Ca蒸发压时，在纯Ar气存在下，收集析出纯度很高的钙[22]。

将CaO熔化在低熔点的 $CaCl_2$ 和KCl混合物中进行电解时，能减少电耗，并省去阴极的水冷却。电解析出的阴极电流密度为2～5A/cm²，阳极电流密度为≤0.4A/cm²，生成的液态金属钙不断从电解槽流出[23]。

当用 $CaCl_2$ 或包含碱金属氯化物（如NaCl）的 $CaCl_2$ 电解时，添加 CaC_2，不仅可以连续制得高纯金属钙，而且电流效率可达到80%[24]。

1.2.1.2. 液体阴极法　该法采用石墨电极作阳极，用卤化钙作电解质，选用Al、Sn、Cu、Pb、Bi或Ni与Ca的合金作为液体阴极，电解析出的Ca沉积在液体阴极上。电解槽槽体可用石墨或铸铁制作。例如选用Sn-Ca合金作为液体阴极，电解生产的Sn-Ca合金在0.01kPa真空和1000℃温度下进行蒸馏，在500℃温度下进行冷凝收集，得到的金属钙纯度达到99.2%[29]。

由于在铜钙合金相图中，高钙含量区域内，存在着非常宽广的低熔点区域，因此在低于700℃的温度下可制取含60～65%Ca的CuCa合金，且铜的蒸气压小，蒸馏时易分离。故通常优先择用铜作液体阴极的合金成分。例如，一台电流强度为7600～8000A的电解槽，槽电压为9.5～10.5V，电解质温度为600～700℃，阳极电流密度为1.9～2.1A/cm²，电解质成分控制在 $CaCl:KCl=(78\sim82\%):(22\sim18\%)$。阴极合金中Ca含量为62～65%，电流效率约为70%。生产1kgCa消耗 $CaCl_2$ 为3.4～3.5kg[1]。在温度为680～720℃、阳极电流密度为1.8～2A/cm²条件下，把石墨阳极在CuCa熔体中浸渍20～30min，可延长石墨阳极使用寿命[26]。

用Ca-Cu-Sn合金体系作为液体阴极，其三元低共熔混合物 50Ca-29.5Cu-20.5Sn [87413-98-7] 的熔点为505℃，这种低熔点合金是人们所期望的液体阴极合金[27]。

1.2.2. 还原法

铝热还原法是生产金属钙的主要方法。通常以石灰石为原料煅烧成氧化钙，用铝粉作还原剂。粉碎后的氧化钙与铝粉按一定比例混合均匀，压成块后置入还原炉内，在高真空0.133Pa（10^{-3}mmHg）、高温（1200℃）下反应，生成钙蒸气和铝酸钙。钙蒸气经冷凝器冷却到450～700℃结晶、收集，得到纯度约99%的金属钙。其杂质通常以镁为最多（因镁被优先还原）[28]。工艺流程见图2。

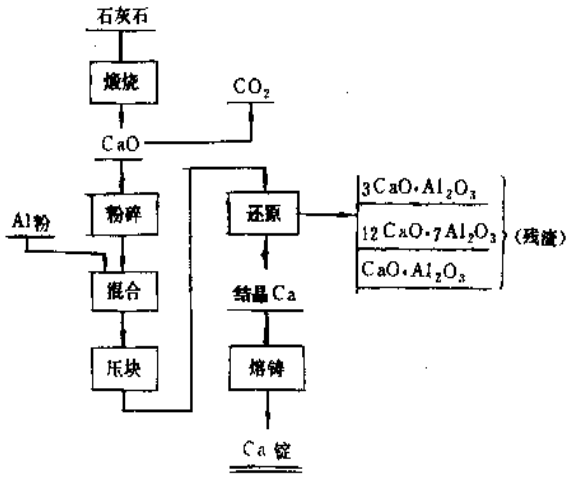


图2 还原法制钙流程

反应时其还原速度随着铝添加量的增加而加快，但是效率相应降低。影响还原速度的最大因素是物料团的表面积，而最佳团块密度为1.475g/cm³[29～32]。

在铝热还原过程中，将钙蒸气先穿过直径为20～50mm，以CaO为填料的热绝缘体，再冷凝结晶，得到含Al杂质为0.042%的金属钙，而未穿过CaO填料时，其杂质含量则为0.111%[33]。具有CaO填料绝缘体的铝热还原卧式炉见图3。

利用第一次铝热还原残渣和铝再进行热还原，可以提高金属钙的纯度。例如用86.5份CaO（纯度为97%，含0.25%MgO）和13.5份Al（纯度为99.7%，含0.003%Mg）混合制成团块，在0.133Pa真空和1160℃温度下加热8小时，得到24.6份金属钙的杂质，含量是Mg 0.28%，Al 0.061%，Fe 0.0013%，Mn 0.0083%，其残渣MgO含量不大于0.02%，再用这份残渣和铝混合，采用上述类似方法加热还原得到19.5份高纯度金属钙，仅含杂质Mg 0.05%，Al 0.050%，Fe 0.002%，Mn 0.0088%[34]。

在超高真空（约10^{-6}MPa）下，用高纯CaO与高纯Al进行热还原，其产品纯度达到化学纯标准[35]。

在铝热还原法中，真空蒸馏装置是否合理是金属钙能否大量地从冷凝端结晶出来的决定因素[36]。

用Al_2O_3、ZrC或TiB_2陶瓷材料制造的还原炉，需在炉壁表面镀上一层Ni-B薄膜来防止空气渗透以延长其使用寿命。在真空度0.0013Pa和1300℃温度下，用铝热还原法制造金属钙，使用1000h不受损伤[37]。

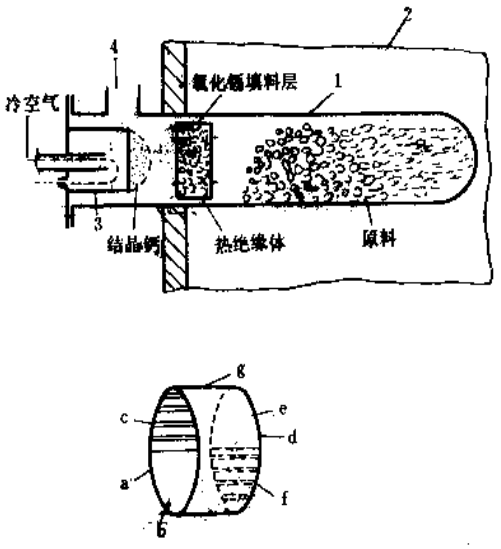


图3 铝热还原卧式炉
1—真空蒸馏器；2—加热炉；
3—冷凝器；4—孔
a，d—热绝缘体断面；b—绝缘体下部板；
c—绝缘体上部格子；e—绝缘体上部板；
f—绝缘体下部格子；g—填料孔

用Ni-合金制造还原炉，在1300℃温度下使用1000小时后，合金微观结构仍然稳定[38]。

钙也可以用其它方法制造，例如在低于1000℃温度下，并有一种贵金属存在，从钙的氧化物或氟化物用氢还原得到一个非常纯的金属相，然后在0.00133～0.000133Pa真空下进一步加热蒸发易挥发组分，而金属钙用冷凝方法分离出来[39]。又如纯度≥50%的Al、Si或C的钙化合物与熔融铁、铁合金或硅锰合金共熔制钙可达到高产效果。例如2.5tCaC_2和36t熔融铁（含1.9%C）共熔，在3h内收率达到90%，而用2.9 t CaO和0.9tAl进行铝热还原，在10h内收率只有30%。或者用4.5t无水$CaCl_2$进行电解，在10h内收率也仅为65%[40～41]。

1.2.3. 蒸馏纯制

工业钙再经高真空蒸馏处理可得到高纯度钙。一般控制蒸馏温度为780～820℃，真空度0.0133Pa。美国能源部依阿华州阿米斯实验室较早使用该方法，可把98.96%工业钙提纯到99.45%[42～43]。

将工业钙先经过预蒸馏处理，能进一步提高钙的纯度，特别是除镁[4,44]。例如把6kg工业钙置入蒸馏器中，先在1.33～0.133Pa真空和650～670℃温度下预蒸馏16小时，再在900～920℃温度下蒸馏4小时，并收集于单向冷凝器中，得到高纯钙4.8kg（产率为80%）和部分富镁残渣。用此工艺所得产品杂质含量见表4[45]。

表4　金属钙蒸馏作用对比

杂　质	蒸馏前，%（重量）	蒸馏后，%（重量）
Mg	0.98	0.006
Al	0.10	0.001
Mn	0.12	0.008
Fe	0.003	0.001
Zn	0.003	<0.001

高纯钙也可用超高真空条件下制得，例如在133×10^{-10} Pa真空下进行蒸馏，最终产品纯度达到99.98%[46～48]。对于钙中易挥发的K、Na等碱金属可以通过汽化覆盖到诸如TiO_2、ZrO_2或Cr_2O_3等难熔氧化物上，形成非挥发性如Na_2O和K_2O加以去除[49]。也可以通过以下精炼工艺提高产品纯度如活性蒸馏工艺[50]、熔融体系晶体成长工艺[51～52]、蒸馏与晶体成长作用相结合工艺[53]。

蒸馏处理对净化钙中氯化物效果较差，可在低于蒸馏温度时添加氮化物，使形成Ca_nCl_nN形式的复盐。这种复盐蒸气压小，不易挥发而残留在蒸馏残渣中，使钙中杂质元素氯、锰、铜、铁、硅、铝、镍等的总和可降到1000～100ppm，即得99.9～99.99%的高纯度钙[54]。

2. 钙合金

2.1. 钙基合金

以钙为基体的二元合金和钙占有高比率的多元合金称为钙基合金。主要钙基合金列于表5。

在钙基合金中，有一部分属于低熔点钙基合金（序号20～29），括号内为共晶温度。在低熔点合金中，包含一种能降低熔点的金属。这类合金能在较低温度下，用于钢、生铁、有色金属孕育处理[27,55]。

在工业上，钙基合金的制造有多种方法。钙合金可结合CaF_2、CaO、$CaCl_2$熔盐电解工艺得到，既简化了工艺，又可降低钙合金成本[56]。80Ca-Mg合金可用钝金属直接熔化合成，而50Ca-Al合金可用$CaCl_2$、CaF_2和AlF_3经混合后电解得到[57]。Ca-Al合金也可用交替法，在惰性气体存在并于高温下，用过量Al还原CaO得到[58～60]。65～90Ca-Al、Mg、Na合金可用液体阴极法电解熔盐制造，此方法不仅电解温度低而且能耗也小[61]。

表5　钙基合金

序号	合　金　系　列
1	56Ca-Al-Si-Fe
2	61Ca-Ba
3	90Ca-Cd
4	≥50Ca-Fe
5	55～62Ca-Ga Al
6	52～53Ca-Ga-Zn
7	71～85Ca-Li
8	≥50Ca-Mg
9	41Ca-Mg-Ti
10	61Ca-Pb
11	90Ca-Sb
12	50～71Ca-Si
13	34Ca-Si-AlO_3-CaO-Fe
14	90Ca-Si
15	≥50Ca-Sr
16	62～90Ca-Zn
17	53～73Ca-Zn-Al
18	53Ca-Zn-Cu
19	65Ca-Al（540℃）
20	85Ca-Al（740℃）
21	72Ca-Cu（700℃）
22	36.4Ca-26.6Cu Sn（705℃）
23	50Ca-29.5Cu-Sn（505℃）
24	90Ca-La（720℃）
25	82Ca-13Mg-Al（730℃）
26	80Ca-Ni（605℃）
27	90Ca-Ni（720℃）
28	95Ca-Ni（800℃）

2.2. 非钙基合金

非钙基合金是指合金中钙不占最高比率的合金，例60～65Si，30～33Ca，0～3Fe，0～1.5Al，0～1C，0～0.2Ti［ASTM A495-Calcium Silicon（37323-90-33）］；74Si-20Fe-2.4Sr-1.2Ca-0.6Al-0.5C-0.1Ti［95772-17-1］；42Fe-25Al-22Si-3.9Ti-3.6C-1.4Ca［105503-78-4］。

非钙基合金可用液体阴极法[25]、电炉法[62～63]、感应电炉法[64]、高频感应加热石墨坩埚法[65]、石墨电极电炉法[66]、电弧炉法[67]、接触法[68～70]、硅热还原法[71]、高炉法[72]生产得到。

3. 用 途

3.1. 冶金工业

在冶金工业中，钙金属是生产稀有金属主要的还原剂，下列金属的氧化物或氟化物可用钙金属还原：铪[73]、钚[74]、钨[75]、铀[76]、钒[77]、钇[78]、锆[73]、铬、储氢材料镧镍、钛镍合金[79]和大多数稀有金属[80]。此外还可用钙作还原剂制造金属靶镝^{164}Dy[81]。

在钢铁熔炼中，钙和钙合金可作脱氧剂、脱硫剂、脱磷剂。例如对每吨13Cr-5Ni不锈钢添加10.6kg金属钙，可使钢中33%磷、55%硫脱出[82]。添加的钙或钙合金可以制成包钢复合金属线[83]或包铁钙金属线[84]投用。钙或钙硅合金可脱除低碳钢[85]、铁或镍基合金[86]、钢[87]中的氧和硫。钙或钙化合物可脱除某些稀有金属如铍、钛、钒、铀和锆中的氧。此外还可用钙除去铜、锰、钡中的氧[88]。

在制铅工业中，钙可作精炼剂，通过形成不溶性金属互化物Bi_2Ca_3[11056-25-0]，将铅中铋杂质降到0.05%以下[89]。也可以对熔融铅添加颗粒Ca-Mg（比例25～45：55～75）合金，冷却分离固体渣（如$CaMg_2Bi_2$）后得到精铅[90]。此外钙还能除铅中锑和锡中铋、锑[J]。

用含30%Ca的Ca-Si合金[59927-51-4]制造金属精炼剂 [96421-13-5]（34.1Ca 27.6Si-4.1Fe-16.4CaO-17.8Al_2O_3），再用这种精炼剂精炼Al-Si镇静钢[91]。用含30%Si的Ca Si合金作助熔剂，还可制造高强度结构钢H52、冷锻钢20MnB4Q、渗碳钢CK45[92]。用CaB_6合金或和Ca、Ca-Si合金合用，制造硼合金钢[93]。

钙作为冶金组分加进时，如含0.001～0.20%Ca的钢，其浇铸性能改善，冲击韧度和耐磨性提高[94]。含少量Ca的Al合金，其机械和电性能都得到改善[95]。含0.005～0.05%（重量）Ca的低合金钢，在零度以下冲击韧度提高[96]。含0.005～0.02%Ca的铸铁[84220-24-6]、[85596-07-2]，其疲劳强度提高[97～98]。铸铁中钙含量达到0.01～0.08%时，其耐磨性和机械性能同时得到改善[99]。含0.005～0.1%Ca的工具钢，其屈服点提高[100]。含7.6%（重量）Ca的易熔合金Al-Al_4Ca具有优良的超塑性能[101]。含0.3～0.5%Ca的铅轴承合金，其机械性能得到改善。加1%的Si-Ca合金[59927-51-4]到熔融磁性Fe-Cr-Co合金中，在1150～1200℃温度下浇铸、锻造，其可塑性得到改进[102]。此外钙还可制造高强度耐酸钢[103]和铸铁延期热处理剂[104]。

3.2. 化学工业

在化学工业中，钙可用作液态有机物的脱水剂、氩和其它惰性气体的脱氮剂、分解具有恶臭的噻吩和硫醇的分解剂、石油馏分脱硫的脱硫剂[79]。Ca-Li-Na和Ca-Li-Ba合金可用作水-活性固体燃料[105～106]。Ca-Li合金可用作共轭二烯聚合催化剂[107]。Ca-Mg合金可用作乙烯氧化物中的乙烯氧化催化剂[108]。

3.3 电气工业

在电气行业中，钙可用作制造电子真空管的“吸气剂”，形成钙的氧化物、氮化物、氢化物固定其残余气体。Ca-Li-Pb合金可作第二代锂蓄电池的阳极，并延长使用周期[109]。含约10%Zn或Sb的Ca合金可作高能室温无机电化学能电池的阳极[110]。在氟化固体蓄电池中，将$Ca_{1-x}Yb_x$合金（$x\leqslant 0.25$）作阳极，可降低阳极钝化作用[111]。含0.04%Ca的Pb-Ca合金，其硬度和耐蚀性比纯铅高，并可用来制造电缆被覆层[J]。高能磁性材料钐钴合金是用CaH_2作还原剂，使钴粉和氧化钐直接反应形成金属互化物$SmCo_5$，而CaH_2是用金属钙和氢反应得到的[112]。此外钙还可作火炮能源的导火线[113]和制造Ca-Cs合金气体打火石。

3.4. 水处理

在水处理中，Ca-Si合金可清除废水、盐水溶液和自来水中的某些金属离子，如用8日粒状20.5Al-12.4Ba-10.8Ca-39.0Si-17.5Fe合金处理水，使水中金属杂质As、

表6 金属钙的中国国家标准（GB 4864—85）

牌号	Ca %≥	杂质元素，%≤									
		Cl	N	Mg	Cu	Ni	Mn	Si	Fe	Al	杂质总和
Ca-03	99.9	0.06	0.015	0.015	0.005	0.002	0.005	0.002	0.002	0.003	0.1
Ca-1	99.5	0.20	0.04	0.20	0.01	0.005	0.006	0.004	0.015	0.02	0.5
Ca-2	99.0	0.30	0.10	0.45	0.05	0.007	0.01	0.008	0.02	0.06	1.0
Ca-3	98.5	0.50	0.15	0.50	0.20	0.01	0.03	0.01	0.03	0.07	1.5

注：1. 钙含量以100%减表列杂质总和来确定。

2. 如需方有特殊要求，可由双方另行议定。

3. Ca-03为高纯级。

Cu、Cd、Pb和Hg的含量分别从原来的25ppm减少到1ppm以下，而合金可用HCl-H_2O_2溶解再生[114~115]。此外，在水中还可添加Ca离子处理饮用水[116~117]。

3.5. 其　它

此外，钙不仅可以制造性能良好的定型建筑材料Ca-硅酸盐砖，而且是制造化工用泵和精馏装置的材料[118~119]。

由于钙的物化性能优异，用途极其广泛，无疑它将在今后的工业发展中发挥越来越重要的作用。

4. 产品规格和分析方法

4.1. 质量标准与规格

中华人民共和国国家标准金属钙国家标准，适用于以无水氯化钙为原料，采用电解法制取铜钙合金，再经真空蒸馏制取的金属钙。产品外观要求新断面呈银白色金属光泽，不得有肉眼可见夹杂物，产品外形一般为钙锭、钙屑、钙块。产品牌号、化学成分如表6。

有关世界金属钙的产品牌号和规格参见基本参考文献1。

4.2. 分析方法

中华人民共和国国家标准金属钙分析标准GB10267—88规定，氯用氯离子选择性电极法测定。微量硅用光度法测定。产品系列Ca-03、Ca-1、Ca-2及Ca-3中铜、锰、镁含量和Ca-1、Ca-2及Ca-3中铁、镍含量用原子吸收法直接测定。铝用8-羟基喹啉-三氯甲烷萃取分光光度法测定。氮用蒸馏-奈斯勒试剂光度法测定。产品系列中较低含量的铁、镍、铜、锰用萃取分离原子吸收分光光度法测定。

5. 包装、运输、贮存[120,121]

金属钙的每件产品应在外包装上用油漆或标签标明供方名称或商标、产品名称、牌号、批号、毛重和净重、本标准号、出厂日期以及易燃、防潮、轻放、向上标志或字样。产品应装于金属桶或瓶中，采用充氩或其它密封包装，每桶（瓶）净重不得超过100kg。本产品为一级遇水易燃物品，运输过程中应防水、防火、防潮，不准倒放，不得碰撞，以免损坏包装发生意外。产品应存放在清洁、干燥和无腐蚀气氛中，禁止露天存放。

6. 毒性和安全

钙在生物体中是一种重要的元素。钙在血液中作为有机酸盐维持细胞的活力，对神经刺激表现出一定的感应性，对肌肉收缩作用、血液的凝固以及其它作用都是必需的。机体中的许多酶系统，例如三磷酸腺苷酶、琥珀酸脱氢酶、脂肪酶，以及一些蛋白质分解酶等都需要钙来刺激。因此，钙和钙化合物无毒性，其毒性指标不需要特殊规定[122]。

在空气中，大块粗制金属钙不会自燃。用手接触不会受伤，但因钙能和水反应后释放氢有引起爆炸的危险，故应避免用湿手触摸。

参考文献

[1] 《中国大百科全书·矿冶卷》，153页，中国大百科全书出版社，北京·上海，1984年。

[2] 何泽人编译，《无机制备化学手册》，上册，增订第2版，568页，燃料化学工业出版社，北京，1975年。

[3] Katerberg, J. et al., *J. Phys.*, F5, L74 (1975).

[4] Smith, J. F., Carison, O. N., Vest, R. W., *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 409 (1956).

[5] Smith, J. F., Bernstein, B. T., *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 448 (1959).

[6] Weast, R. C. (ed.), "Handbook of Chemistry and Physics", 60th ed., p. B1, p. B6, CRC Press, Inc., 1980.

[7] Kayser, F. X., Sonderquist, S. D., *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 2343 (1967).

[8] de Maria, G. Piacente, V., *J. Chem. Thermodyn.* **6**, 1 (1974).

[9] Agarwal, K. L., Betterton, J. O., Jr., *J. Low Temp Phys.* 17, 509 (1974).

[10] Cook, J. G., Laubitz, M. J., Van der Mear, M. P., *Can., J. Phys.*, **53**, 486 (1975).

[11] Sharpe Carill (ed.), "Kempes Engineers Year Book", 93th ed., p. A6/2, p. C6/67, Morgan-Grampian Book Publishing Co., Ltd., London, 1988.

[12] Dean, J. A. (ed.), "Lange's Handbook of Chemistry", 12th ed., p. 3-2, p. 9-106, p. 3-121, McGraw-Hill Book Co., New York, 1979.

[13] Jolly William1 (ed.), "Modern Inorganic Chemistry", p. 535, McGraw-Hill Book Co., New York, 1984.

[14] Tottle, C. R. (ed.), "An Encyclopedia of Metallurgy and Materials", p. 33, The Metals Society, MacDonald & Evans Ltd., Great Britain, 1984.

[15] Touloukian, Y. S. (ed.), "Thermophysical Properties of Matter", vol. 10, p. 20, 1F1/Plenum, New York-Washington, 1973.

[16] 同[15], vol. 12, p. 49.

[17] 陈寿椿编，《重要无机化学反应》，第2版，435页，上海科学技术出版社，上海，1984年。

[18] 曹忠良、王珍云编，《无机化学反应方程式手册》，480～481页，湖南科学技术出版社，长沙，1985年。

[19] 同[2]，566页。

[20] 天津化工研究院等编，《无机盐工业手册》，下册，545页，化学工业出版社，北京，1981年。

[21] Desyatnik, V. N., Nechaev, A. I., Chervinskii, Yu F.,

Shchevelev. V. V. (Ural. Politekn. Inst., Sverdlovsk, USSR), *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall*, (4), 65～8 (1979) (RUSS); *CA*, 92, 132536p.

[22] Norbert, Nowack (Fachber. Chem., Fachhochsch. Niederrhein, D-4150 Krefeld, Fed. Rep. Ger.), *Chem.-Ztg.*, **107** (4), 129～40 (1983) (Ger); *CA*, 98, 206496y.

[23] SU 341866 (1972), Bersegyan, G. L..

[24] JP 74-70808 (1974), Tachiki Kenkichi, Sada Masami.

[25] WO 86-02, 108 (1986), Gerard Bienvenu, Dominique Dubruque (Extrament S. A.).

[26] SU 551 411 (1977), Grokohol'tsev, V. A., Vysotskii, I. S., Dubovitskii, V. D., Grokhol'tseva, T. Ya., Partin, A. N..

[27] Dubinin, B. V., Desyatnik, V. N., Sofronov, N. A. (Ural. Politekh. Inst., Sverdlovsk, USSR), *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall*, (4), 105～6 (1983) (RUSS); *CA*, 99, 162489n.

[28] 日本化学会编，曹惠民等译，《无机化合物合成手册》，第1卷，50～52页，化学工业出版社，北京，1989年。

[29] Ohhira Toshiro, Wariible Yoshimoto, Ito Koin, Sakao Hiroshi (Grd. Sch., Nagoya Univ., Nagoya Japan), *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, **40** (11), 115～117 (1976) (Japan); *CA*, 86, 76358u.

[30] Zhukovetskii, V. V., *Tr. Sev. Kavk. Gornometall. Inst.*, (15), 210 (1957); *CA*, 54, 8514h.

[31] Pazukhin, V. A., Fisher, A. Ya., *Sb. Nauchn Tr. Mosk. Inst. Tsvetn. Met. Zolota Vses. Nauchno Inzhener. Tekh. Obshchestvo Tsvetn. Met.*, (26), 172 (1957); *CA*, 54, 17175l.

[32] D. Goncalves de Oliviera et al., *Met. ABM* (*ASS. Brasil Metals*), **25**, 817 (1969); *CA*, 72, 81739j.

[33] JP-Kokai 82-57 849 (1982), (Showa Denko K. K.).

[34] JP-Kokai 85-194 027 (1985), Mori Tsutae, Tanuka Mitsunobu, Hamanaka Chuji, Kenmochi Shoji (Showa Denko K. K.).

[35] Evers, J., Oehlinger, G., Weiss, A., Probst, C., Schmidt, M., Schramal, P. (Inst. Anorg Chem., Univ. Muenchen. D-8000 Munich, 2Fed. Rep. Ger), *J. Less-Common Met.*, **8** (1), 15～31 (1981) (Eng.).

[36] JP-Kokai 82-89 444 (1982), (Showa Denko K. K.).

[37] JP-Kokai 85-81 077 (1985), (Hitachi, ltd.).

[38] JP-Kokai 85-77 950 (1985), (Hitachi, ltd.).

[39] Uwe Berndt, Berndard Eramann, Gornelius Keller (Inst. Radiochem., Kernforschungszent., Karlsruhe, Ger.), *Angew Chem., Int. Ed. Engl.*, **11** (6), 515～16 (1972) (Eng.); *CA*, 77, 83026b.

[40] JP-Kokai 84-53 639 (1984), (Ibiden Co., Ltd.).

[41] JP-Kokai 84-56 538 (1984), (Ibiden Co., Ltd.).

[42] Benks, C. V. et al., "Studies on the Preparation, Properties and Analysis of Yttrium Metal and Yttrium Oxide at the Ames Laboratory", US Atomic Energy Commission Report IS-1, pp. 193～197, 1959.

[43] Wilhelm, H. A., Carbon, O. N., *J. Met.*, **16**, 170 (1964).

[44] McCreary, W. J., *J. Met.*, **10**, 615 (1958).

[45] JP-Kokai 83 141 349 (1983) (Showa Denko K. K.).

[46] Evers, J., Kaldis, E., Muheim, J., (Lab. Festkoerprephys., Eidg. Tech. Hochsch., Eurich, Switz.), *Helv. Phys. Acta*, **46** (4), 402～3 (1973) (Ger.); *CA*, 80, 123518j.

[47] Evers, J., Kaldis, E., Muheim, J., Weiss, A. (Lab. Festkoerprephys., Eth. Zurich, Switz.), *Vide*, 177, , Suppl. (Colloq Eur. Metall Vide; Tendances Actuelles, 1975.), 157－63 (1975) (Eng.); *CA*, 86, 76405g.

[48] Evers, J., Wiss, A., Kaldis, E., Muheim, J. (Inst. Anorg. Chem., Univ. Muenchen, Munich. Ger.), *J. Less-Common Metals*, **30** (1), 83～95 (1973) (Eng.).

[49] US 2 375 195 (1945), Alexander, P. P. (Metal Hydrides, Inc.).

[50] Evans, J., et al., *J. Less-Common Met.* **30**, 83 (1973).

[51] Kakhobov, A. V., Khudaiberdiev, V. G., Nasyrova, M. K., *Izv. Akad. Nauk SSSR Met.*, (4), 162 (1974); *CA*, 82, 159397e.

[52] Kakhobov, A. V., Vigdorovich, V. N., Khudaiberdiev, V. G., Gvildis, A. T. (Inst. Khim., Dushanbe, USSR), *Dokl. Akad. Nauk. Tadzh*, SSR, 15 (5), 26-9 (1972) (RUSS); *CA*, 77, 116485f.

[53] Vakhobov, A. V., Vigdorovich, V. N., Khudaiberdiev, V. G., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zavod., Tsvetn Metall*, (4), 115 (1973); *CA*, 80, 62397V.

[54] 同 [1]，145页。

[55] WO 86-02 949 (1986), Gerard Bienvenu, Miche Jehan (Extramet Industrie S. A.).

[56] SU 373 325 (1973), Arepev, V. V., Shchavelev, V. V..

[57] US 2829092 (1958), Andrieux, J. L., Bonnier, E. (Société d'Electrochimie, d'Electrométallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine).

[58] US 2190290 (1940), Kirsebom, G. N. (Calloy ltd.).

[59] US 2257988 (1941), Suchy, R. Seliger, H. (Walther H. Duisberg).

[60] US 2955936 (1960), Deyrup, A. J. (E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.).

[61] SU 417533 (1974), Barsegyan, G. L., Malshin, V. M., Ryabukhin, Yu, Mo. Andreev, A. E., Devyatkin, V. N. (All-Union Scientific-Research and Design Institute of Titanium), From Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki, **51** (8), 88 (1974).

[62] JP-Kokai 82-51111 (1982), Denki Kagaku Kogyo K. K..

[63] SU 395513 (1973), Kravchenko. V. A. (Ukrainian Scintific-Research Institute of Special steels, Anoys and Ferroalloys), From Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki. **50** (35), 93 (1973).

[64] DE 3323203 (1985), Heinz Bruckmann (SKW Trostberg A. —G.).

[65] JP-Kokai 83-73734(1981),(Mitsui Mining and Smelting Co.,ltd.).

[66] IN 151709 (1983), Lakshminarayan Ranganathan, Narasimhan Manohar (Carborundum Universal Ltd.); *CA*, **100**, P195959h.

[67] BR 85-05257 (1985) (Bariola,Italo Braz Pedido.);*CA*, 105, p46749r.

[68] JP-Kokai 84-56542 (1984), (Ibiden Co., Ltd.).

[69] JP-Kokai 84-56539 (1984), (Ibiden Co., Ltd.).

[70] JP-Kokai 84-56538 (1984), (Ibiden Co., Ltd.).

[71] SU 1191485 (1985), Palyanichka, V. A., Gordienko, M. S., Volkov, I. G., Tkachenko, A. I. (Ukrainian Scientific—Research Institute of Metals).

[72] JP-Kokai 86-87832 (1986), Fujishige Masao, Yokogawa Harum, Kameyama Tetsuya, Motoe Akikiro, Ujiie Seiichi, Tokyo Masayuki (Agency of Industrial Sciences and Technology).

[73] Carlson, O. N., Schmidt, F. A., Wilhelm, H. A., *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 51 (1957).

[74] Wade, W. Z., Wolf, T., *J. Nucl, Sci Technol.*, **6**, 402 (1969).

[75] US 2763542 (1956), Winter, C. H., Jr. (E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.).

[76] Wilhelm, H. A., *J. Chem. Ed.*, **37**, 56 (1960).

[77] Mckechnie, R. K., Seybolt, A. U., *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 311 (1980).

[78] Caison, O. N., et al., *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 540 (1960).

[79] 《中国大百科全书·化学(1)》，294页，中国大百科全书出版社，北京·上海，1989年。

[80] Spedding, F. H., Daane, A. H., *Met. Rev.*, **5** (19), 297 (1960).

[81] Sugai Isso, Kato Hajime (Inst. Nucl. Study Univ. Toko, Tokyo, Japan), *Gensbiryoku Kenkyu*, **27** (6), 5～69 (1983) (Japan); *CA*, 100, 93051p.

[82] Arato Toshiaki, Uchide Tetsuro, Dmori Yoshifumi (Hitachi Res. Lab., Hitachi Ltd., katsuta, Japan 312), *Tetsu to Hagane*, 70(16), 2232～8(1984)(Japan); *CA*, 102, 65462w.

[83] US 4094666(1978),Tohei Ototani(Metal Research Corp.).

[84] JP 78-02342 (1978), Ohno Yasuhide, Node Naotaka, Miyamura Hiroshi (Nippon Steel Corp.).

[85] US 4361442 (1982), Gloria, M. Faulring, Alan Fitzgibbon, Frank Slish (Union Carbide Corp.).

[86] EP 135050 (1985), Derek, E. Tyler, John C. Yarwood (Olin Corp.).

[87] GB 2025468 (1980), Miller, Eldon Davidson (Lava Crucible Refractories Co.).

[88] Swisher, J. H., Fuchs O., Baldwin, W. M., *J. Met.* **23**, 34 (1971).

[89] US 1428041 (1922).

[90] FR 2514786 (1983), Gerard Bienvenu, Dominique Dubruque (Extrament S. A. r. l.).

[91] JP-Kokai 85-09816 (1985) (Showa Denko K. K.).

[92] Grumer, F., Horn, J., Pilz, R. (Brandenburg, Ger., Dem. Corp.), *Stahlbereitung*, **12** (1), 23—4 (1985) (Ger.); *CA*, 103, 145344v.

[93] DE 3416952 (1985), Theodor Benecke, Karl Schwetz, Siegfried Prietzel, Carl Pfannenschmidt, Thornas-Schmitt, Heinz Karl, Heinrich Meisel, Albert Barth (Elektroschonelzwerk Kempten. GmbH).

[94] SU 855050 (1981), Popov,, V. F., Ivanov.,B. V.,from *Otkrytiya, Izobet., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki*, (30), 126 (1981).

[95] US 15407 (1922), Frary, F. C. (Aluminum Company of America).

[96] SU 627177 (1978), Matrosov, Yu. I., Ababkov, V. T., Litvinenko, D. A., Golovanenko, S. A., Nasibov, A. G., Nikolaev, V. I., Nagovitsyn, V. V., Potrusalv, A. P., Nosochenko, O. V. et al..

[97] SU 947216 (1982), Grinberg, B. M., Amosov, V. V., Arshinov, V. O., Razumov, V. I., Chernyshov, G. D., Pankratov, V. P., Molin, S. I. (Scientific-Research Institute of Autotractor Material; "Avtodizal" Enterprises for Mfg. of Automobile Diesel Engines).

[98] SU 986952 (1983), Kletskin, Ya. G., Grinberg, B. M., Vershkov, B. S., Eksanov,, V. A., Domnin, A. A., Sherman, A. D., Osmantsev, A. G. (Moscow Automobile Plant).

[99] SU 1108124 (1984), Taran, Yu. N., Krasnov, Yu. V., Snagovskii, V. M., Karpenko, V. F., Ivanov, V. kh., Knozyaenok, M. Ya., Basova, G. N. et al. (Dnepropetrovsk Metallurgical Institute; Dnepropetrovsk Diesel Locomotive Maintenance Plant).

[100] SU 767228 (1980), Kartinin, S. A., Kopp, L. P., Retrovshii, V. A., Galynin, V. A., Klebanov, R. S., Yakubov, V. T..

[101] Piatti,G.,Pellegrini, G, Trippodo, R., *J. Mater. Sci.*, 11, 186 (1976).

[102] JP-Kokai 80-115954(1980)(Mitsubishi Steel Mfg. Co., Ltd.).

[103] HU 19638 (1981) (Hennik Giflo); *CA*, 96, 56198v.

[104] JP-Kokai 80—91911 (1980) (Metal Research Corp.).

[105] US 2978304(1961),Cox,R.B. (Aerojet-General Corp.).

[106] US 3000732(1961),Cox,R.B. (Aerojet-General Corp.).

[107] US 2908672 (1959), Jackson, H. R. (E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.).

[108] US 2562858 (1951), Camborn, A., Mchim, F. L. W. (National Research Council, Ottawa).

[109] JP-Kokai 86-66370 (1986), Kitagawa Satoshi, Yoshimitsu Kazumi, Kajita Kozo (Hitachi Maxell, Ltd.).

[110] US 467624 (1983), Behl, Wishvender K. (United States Dept. of the Army); Avail NTIS Order No. PAT-Appl 6 467624.

[111] Schoonman, J., Wolfert, A. (Solid State Dep., State Univ., 3508 TA Utrecht, Neth.), *J. Electrochem. Soc.*, **128** (7), 1522~1523 (1981) (Eng.).

[112] Cech, R. E., *J. Met.*, **26**, 32 (1974).

[113] Clarke, R. P., Grothaus, K. R., *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1680 (1971).

[114] DE 2212961 (1972), James Patrik, Mckaveney (Occidental Petroleum Corp.).

[115] Mckaveney, J. P., Passinger, W. P., Stivers, D. A., *Environ Sci. Technol.*, **6**, 1109 (1972).

[116] JP-KoKai 81-152782 (1981) (Miyagawa, Seisakuho K. K.).

[117] JP-KoKai 86-82887 (1986) (Sugino Toshiyuk).

[118] US 364176 (1982), Gray F. Morr, William A. Dunean (United States Dept. of the Army). Avail NTIS order No. PAT-Appl-6-364176.

[119] US 2588253 (1952), Lark-Horovitz, K, Whaley R. M. (Purdue Research Foundation).

[120] 上海市化轻公司第一化工供应部编，《化工产品应用手册·无机化工产品》，115页，上海科学技术出版社，上海，1987年。

[121] 中国医药公司上海化学试剂采购供应站编，《试剂手册》，第2版，78页，上海科学技术出版社，上海，1986年。

[122] 天津轻工业学院食品工业教育研究室编，《食品添加剂》，修订版，393页，轻工业出版社，北京，1987年。

基本参考文献

1. Ross Robert, B., "Metallic Materials Specification Handbook", 3th ed., W. H. Herdsman Ltd., London, New York, 1980.

gaihuahewu

钙化合物　Calcium Compoundis

熊尚彬　化学工业部天津化工研究院
于慧生　化学工业部天津化工研究院

1. **概述**…… 340
1.1. 资源…… 340
1.2. 性质…… 340
1.3. 产品衍生关系及简要说明…… 340
2. **氧化钙**…… 341
2.1. 性质…… 341
2.2. 制法…… 341
2.3. 用途…… 342
3. **氢氧化钙**…… 342
3.1. 性质…… 342
3.2. 制法…… 342
3.3. 用途…… 343
4. **碳酸钙**…… 343
4.1. 前言…… 343
4.2. 性质…… 343
4.3. 制造方法…… 343
4.3.1. 重质碳酸钙…… 343
4.3.2. 轻质碳酸钙…… 344
4.4. 产品规格及分析方法…… 344
4.5. 用途…… 345
5. **氯化钙**…… 346
5.1. 性质…… 346
5.2. 制法…… 346
5.3. 用途…… 347
5.4. 规格标准及质量控制…… 347
6. **硫酸钙**…… 347
6.1. 前言…… 347
6.2. 资源…… 348
6.3. 性质…… 348
6.4. 生产方法…… 348
6.4.1. 天然石膏…… 348
6.4.2. 合成石膏…… 348
6.5. 规格及分析方法…… 349
6.6. 用途…… 349
7. **硝酸钙**…… 349
7.1. 性质…… 349
7.2. 制法…… 350
7.3. 用途…… 350
8. **亚硫酸钙**…… 350
8.1. 性质…… 350
8.2. 制法…… 350
8.3. 用途…… 351
9. **硅酸钙**…… 351
9.1. 性质…… 351
9.2. 制法和用途…… 351
10. **氯氧化钙**…… 351
10.1. 性质…… 351
10.2. 制法…… 352
10.3. 用途…… 352
11. **其它无机钙化合物**…… 352
11.1. 次氯酸钙和氯酸钙…… 352
11.2. 氰化钙…… 352
11.3. 过氧化钙…… 352
11.4. 铝酸钙…… 352
11.5. 磷化钙…… 352
11.6. 磷酸钙…… 352
11.7. 钠钙玻璃…… 352
11.8. 砷酸钙…… 352
11.9. 水泥…… 352
11.10. 钨酸钙…… 352
12. **有机钙化合物**…… 352
12.1. 乳酸钙…… 352
12.2. 柠檬酸钙…… 352
参考文献…… 352

1. 概 述

早于1850年英国伯明翰市的J&E Sturger公司就开始用氯化钙和碳酸钠的复分解法生产沉淀碳酸钙。1861年Wöhler发现碳化钙，并由碳化钙制造乙炔。1874年日本大藏省印刷局开始制造磷酸钙。1892年Moissan发明了碳化钙的制法，同年德国的F. Rothe又发明了用碳化钙和氮气反应制造石灰氮的方法。1897年日本大阪硫酸曹达公司开始生产过磷酸钙。1899年Frank发明了用氧化钙制造石灰氮的方法。1910年日本的藤山常一也开始试制碳化钙。美国1913年由当时的西弗吉尼亚纸浆和造纸公司（West Viginia pulp ancl paper Company）用石灰乳碳酸化法生产碳酸钙。1928年该公司停止生产，并在弗吉尼亚的科文顿(Covington)也用石灰乳碳酸化法生产碳酸钙。1928年密西西比石灰公司（Mississipi Lime Company），1933年美国的菲泽（Pfzer）公司均开始用石灰乳碳酸化法生产碳酸钙。中国于1933年正式采用石灰乳碳酸化法生产碳酸钙。

1.1. 资 源

钙是五个最丰富的化学元素之一，由于钙元素性质活泼所以在自然界中多以钙化合物形式存在，石灰石是主要的含钙化合物。石灰石（主要含碳酸钙）不溶于水但可溶于酸，与二氧化碳水溶液作用生成可溶性的碳酸氢钙，这种物质极不稳定，易分解成不溶性的碳酸钙，这就是形成锅炉水垢乃至在自然界中千姿百态的溶洞、石笋、石钟乳等自然景观的原因。当地下水或地表水与石灰石接触，生成的碳酸氢钙溶于水，使水含有所谓的“硬度”。钙化合物还存在于人体、动物体的骨骼、牙齿中，血液、肌肉和许多器官中均有钙化合物存在，也是人、动物、植物的重要营养成分。

自然界中存在的钙化合物大部分以石灰石、方解石、霰石、霞石、大理石、白垩、冰洲石等矿物，以及珊瑚等形式存在，其他含钙的矿物还有白云石、石膏矿、萤石、磷灰石、钙长石等[1]。其中石灰石是分布最广，也是最重要的含钙矿物，几乎世界各国都有开采。石灰石是制取钙化合物的主要原料，目前有1/2的开采量用于化学工业。

石灰石和生石灰很早就被人们使用，远在古代就被利用作建筑材料。

1.2. 性 质

由于钙的电子结构为K^2、L^8、M^8、$4S^2$，最外层的两个电子易于同时失去而生成2价化合物，但不能生成1价化合物。钙离子可与多种阴离子，如碳酸根离子、硫酸根离子、磷酸根离子、硝酸根离子、氯离子等生成化合物。

钙离子是无色的，只要负离子也是无色的例如X^-（卤素离子）、O^{2-}、OH^-、NO_3^-、ClO_3^-、SO_4^{2-}、CO_3^{2-}等，则它们的化合物也是无色或白色的。

当钙化合物的离子晶体受外力作用时，因离子间的引力大，而且正负离子的大小不同，晶体中各层之间极难发生位移，假定发生位移的话，会出现带相同电荷的离子之间相互排斥，使晶体碎裂，所以这种化合物质硬而脆。

钙化合在非极性溶剂中不能溶解，而在强极性溶剂中当离子与极性分子之间引力大于正离子与负离子自身之间的引力时，离子化合物就能溶解，否则不能溶解。钙的氯、溴、碘化物和硝酸盐是易溶的，但钙的碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐等都是难溶的。

钙离子难于取得电子，如果负离子是难于失去电子（非极性强）的简单离子，如氟离子、氯离子、氧离子等，这些正负离子化合物对热很稳定，即受热不易分解。而在同Ⅱ类A族元素的碳酸盐中，即碳酸铍、碳酸镁、碳酸钙、碳酸锶、碳酸钡、碳酸镭的热分解温度依次升高。

由于钙离子难于取得电子故显氧化性，又由于它们的正离子不能在反应中再失去电子故不能具有还原性。在水溶液中钙离子不水解，所以它的盐类在水溶液中的酸碱性，强酸盐不水解呈中性，而它的弱酸盐因负离子水解而显碱性。

1.3. 产品衍生关系及简要说明

石灰石是制取一系列钙化合物的重要原料，用石灰石制取钙化合物大体有两条加工路线，一种是用高品位的石灰石采用干法或湿法的机械粉碎技术，可直接得到不同细度的碳酸钙，称之为重质碳酸钙。这种重质碳酸钙可再进行表面处理，得到改性的重质碳酸钙。另一种是化学法，该法是制造钙化合物的主要方法。

化学法是首先煅烧石灰石得到氧化钙，再由氧化钙制成氢氧化钙、过氧化钙、硼酸钙、钨酸钙、锆酸钙、碳化钙等。氢氧化钙又是钙化合物中的主要产品，还可以再衍生出一系列产品，如在氢氧化钙中通入二氧化硫得亚硫酸钙；通二氧化碳生成碳酸钙；通氯气可以生成次氯酸钙、氯酸钙和氯化钙；通入溴可以生成溴酸钙、溴化钙，通硫化氢气使得硫化钙与氢溴酸反应生成溴化钙；与盐酸反应生成氯化钙；与硅酸反应生成硅酸钙等。氧化钙与碳在电炉中还原生成碳化钙，碳化钙再与氮气反应得到氰氨化钙。氢氧化钙经二氧化碳碳酸化得到的碳酸钙是钙化合物中的母体产品，碳酸钙即可以作为用途广泛的产品，又可进一步与氧化钼、氢碘酸、氟硅酸、氟硼酸、铬酐、硝酸等反应相应的得到钼酸钙、碘化钙、氟硅酸钙、氟硼酸钙、重铬酸钙、硝酸钙等。

石灰石与粘土等一起煅烧可制得水泥，与硅石、纯碱一起煅烧可制出钠钙玻璃。

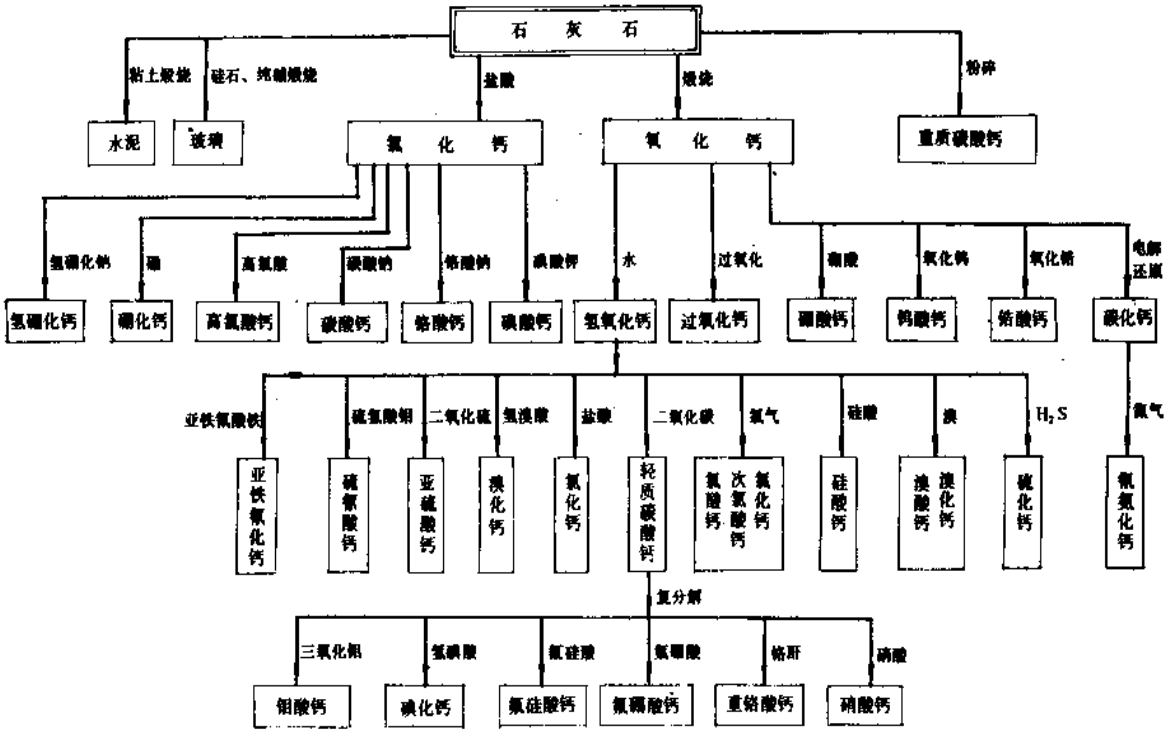


图1　石灰石化学加工所得产品的衍生关系

以石灰石为原料进行化学加工所得无机钙化合物的衍生关系示于图1。

2. 氧化钙

氧化钙[55964-52-8]，俗称石灰或生石灰，分子式CaO，分子量56.08。

2.1. 性　质[2~4]

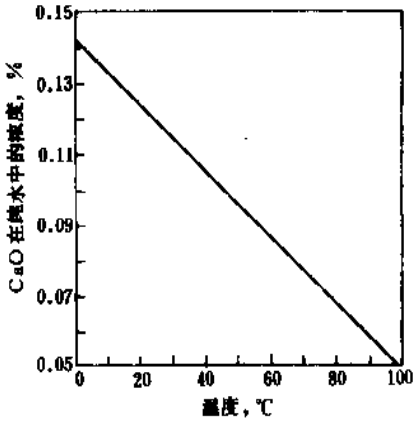


图2　不同温度下CaO在水中的溶解度变化

是白色等轴晶系粉末，熔点2572℃，沸点2850℃，相对密度3.37，比热容0.4248kJ/(kg·℃)(100℃)。在湿空气中吸收湿气和二氧化碳，放出热量并生成氢氧化钙和碳酸钙。

氧化钙在水中的溶解度，0~100℃时如图2所示。120℃以上的溶解度列于表1。

表1　CaO在水中的溶解度[3]

温度，℃	溶解度，g/L
120	0.305
150	0.169
190	0.084

氧化钙不溶于乙醇，不含氢氧化钙并充分干燥过的氧化钙，在低温下不与氯气、硫化氢、二硫化碳、过氧化氮反应，但湿的氧化钙或在高温下与上述物质反应。与水反应放出大量的热并生成氢氧化钙，反应式如下：

$$CaO+H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2+Q$$

2.2. 制　法

工业上广为采用的制法是由煅烧石灰石而得，一般

是将 $CaCO_3$ 含量大于98%的石灰石破碎成50～150mm大小的块，水洗后装入石灰石煅烧炉中，煅烧温度控制在900～1200℃，以保证碳酸钙完全分解。在煅烧炉顶部放出二氧化碳，底部得到氧化钙，反应式如下：

$$CaCO_3 \xrightarrow{\triangle} CaO + CO_2\uparrow$$

煅烧炉是氧化钙生产的主体设备，一般有立式炉和转炉之分，工业生产以立式炉应用较广。煅烧用的燃料可以焦炭或煤与焦炭混烧，或用重油、天然气等。煅烧的影响因素是温度和炉内二氧化碳的压力，煅烧时间因原料和设备不同而异，一般煅烧时间控制在0.5～5h。由于煅烧条件不同所得氧化钙的性能也有很大差异，一般来讲在较低温度下可得多孔、反应性好的氧化钙，而在较高温度条件下可得重质、少孔氧化钙[6,7]。

除了上述工业生产方法外，也可以用热分解碳酸钙、硝酸钙、氢氧化钙而得。纯度高的氧化钙是用纯硝酸钙溶液和纯碳酸铵溶液反应制造出的纯碳酸钙，装在石英舟中在电炉中分解而得。

由于氧化钙用途广，而不同用途又要求用不同性能的产品，如填料用氧化钙是在无机添加剂氢氧化钙存在下热分解碳酸钙来制取[9]；对于烧制酒用的铝制酒缸等，加热用的粒状生石灰，要求当加水放热时粒子不膨胀，也不会造成铝缸因膨胀而破裂[9]；未来石灰焙烧工艺的开发方向是选择好的窑型和炉型[10]；利用加添加剂的方法改善石灰的流散性等[11]。

2.3. 用　途[12,13]

氧化钙用途很广，主要用在钢铁工业、化学工业、建筑业及农业。

在钢铁工业中主要用在炼钢、烧结及铁合金作助熔剂。炼钢，由于近些年来采用新技术，使得氧化钙在这方面的消费量减少。另外，氧化钙用作金属矿浮选时的pH值改性剂，并广泛用于铜矿、砷矿的浮选。还可用于金属加工过程，如金属镁、硅铁等。

在化学工业中是合成其它钙化合物的基本原料。纯度高的氧化钙用于漂白粉和漂白精的制造。

在石油化工中，用于环氧丙烷的制造过程。

氧化钙还用于纸浆工业的牛皮浆生产（苛化碳酸钠制造氢氧化钠，以便循环使用）。大约需用15～20kg/t，纸浆的氧化钙。

氧化钙用于软化水，除去碳酸根，并有一定的杀菌能力。

石灰在很久以前就用作建筑材料，用来制造轻质混凝土。

氧化钙还可用作土质稳定处理剂，此外还可用于糖的精制，烟道气脱硫等。

3. 氢氧化钙

氢氧化钙 [1305-62-0]，分子式 $Ca(OH)_2$，分子量74.10。俗称消石灰或熟石灰，其水溶液俗称石灰水或石灰乳。

3.1. 性　质[3,4,5,14]

白色粉末，稍带苦味，呈强碱性，折射率，n 为1.574，磁化率 $\chi = -0.39\times10^{-6}$ e.m.u。微溶于水，在水中的溶解度列于表2。

表2　氢氧化钙在水中的溶解度

温度，℃	溶解度，%（重量）
0	0.190
5	0.188
10	0.182
15	0.176
25	0.170
30	0.160
40	0.141
50	0.128
60	0.121
70	0.106

氢氧化钙溶于氯化铵水溶液和甘油中，不溶于乙醇。从水溶液中可以结晶出六方晶系的板状结晶。加热到100℃以上开始分解，至580℃以上完全分解成氧化钙和水。

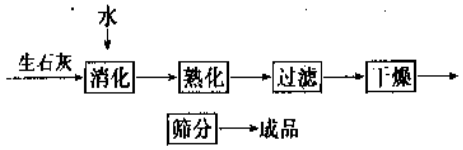
固体或液体氢氧化钙在空气中吸收二氧化碳，而生成碳酸钙。水溶液呈碱性，其碱性小于碱金属氢氧化物，也小于同族的钡、锶的氢氧化物。固体氢氧化钙和碳一起强热时，生成氧化钙、二氧化碳和氢气，与卤族元素反应生成氧卤化物，与氯气作用可以制成次氯酸钙漂白剂，与铵盐作用可游离出铵，与碳酸钠作用生成氢氧化钠。

3.2. 制　法

工业上生产氢氧化钙是用生石灰消化法，即氧化钙与水在搅拌条件下进行反应而得，反应式为：

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

氧化钙与水的比例一般控制在1∶3～1∶3.5左右。反应后的料浆分离脱水后在150～300℃下干燥，再过筛而得产品。工业流程示意如下。



另一种方法是在钙盐水溶液中加碱金属氢氧化物而得，该法工业上很少采用。其反应式为：

$$Ca(NO_3)_2+2KOH \longrightarrow Ca(OH)_2+2KNO_3$$

为了满足不同用途对氢氧化钙不同性质的要求，80年代末研制出一些改性产品，如活性氢氧化钙，是在消化生石灰用的水中加入能提高活性的物质或能除去有害性的物质，以便提高氢氧化钙在除去酸性物质过程中的活性，同时除去或降低重金属，酸性物质和 NO_x 含量，能增加氢氧化钙的比表面积、流散性和在气流中的分散性等物理性质[15]。一种适用于烟道气净化用的高活性氢氧化钙，是在糖类物质存在下，进行消化反应，可得到细粒的氢氧化钙，同时比表面积大。在醇或胺类存在下制出的氢氧化钙粒子流散性好[16]。一种适宜在农业中将酸性土壤中和成为碱性土壤，进行土质改良时所用的颗粒状氢氧化钙的制法，是在生石灰消化时加入比理论量大两倍的水，使得氢氧化钙粒状化，并利用消化时放出的热量使氢氧化钙强度大[17]。结晶氢氧化钙因在塑料、纤维等中具有阻燃性，是一种廉价的填料，但用一般方法制造出的氢氧化钙流散性不好。如在氧化钙进行消化反应时加入强酸的金属盐及二价醇或三价醇等多价醇，且在规定的温度下进行消化，可以得到粒度均匀的板状结晶氢氧化钙。这种氢氧化钙掺配到塑料、纤维中、分散性好，并且有阻燃作用[18]。用过氧化氢处理制得的活性氢氧化钙适用于吸收炉废气中的二氧化硫和其它有害物质[19]。

3.3. 用　途

在农业中用作酸性土壤的中和剂和肥料；在建筑材料中是制造水泥的原料；可用作上下水道水的处理剂，水质软化剂；在废液处理和排烟脱硫中的用量有增长的趋势；是制造漂白粉、漂白剂的原料。此外还用于有机合成，作二氧化碳的吸收剂，也是制造其它钙化合物特别是碳酸钙的原料，在医药中用作制酸剂等。

4. 碳酸钙

4.1. 前　言

碳酸钙[471-34-1]，分子式 $CaCO_3$，分子量100.09。

自然界中碳酸钙主要存在于石灰石中，其次是大理石、方解石、白云石、珊瑚等。石灰石是制取碳酸钙的主要原料。

碳酸钙粉体是由化学法和机械法处理石灰石而得。

用化学法制得的碳酸钙具有微细的粒度、均匀的颗粒和高的化学活性，因其是用化学沉淀法制造的，所以一般称之为沉淀碳酸钙，也叫轻质碳酸钙。碳酸钙工业的发展是随着各种不同领域使用的不同要求而发展的，采用控制生产条件、表面处理等制成一系列不同性能的产品，如超微细的表面活性的系列碳酸钙产品，称之为超细活性碳酸钙或胶体碳酸钙或活性碳酸钙。

用机械方法制得的碳酸钙，即选用优质石灰石，除去带色部分后进行微粉碎、分级。根据需要，可再进行表面活化处理，这种方法得到的碳酸钙称之为重质碳酸钙。

4.2. 性　质[4,20,21]

碳酸钙在自然界中主要有两种结晶构造，方解石型为六方晶系，比重2.710，加热到898℃时，分解成CaO和 CO_2；霰石型为斜方晶型，d2.930，加热到825℃时分解成CaO和 CO_2。碳酸钙溶于酸中并产生二氧化碳气体。在含二氧化碳的水中生成碳酸氢钙而溶解，这种碳酸氢钙极不稳定，易分解成不溶于水的碳酸钙。这是形成锅炉水垢乃至自然界中形成千姿百态的溶洞石钟乳、石笋等自然景观的原因。碳酸钙难溶于水，在水中的溶解度如表3所示。

表3　$CaCO_3$ 在水中的溶解度

温度，℃	溶解度，g/L
0	0.081
10	0.070
20	0.065
25	0.056
30	0.052
40	0.044
50	0.038

4.3. 制造方法

4.3.1. 重质碳酸钙

将优质石灰石或方解石先在破碎机中破碎，再在粉碎机中粉碎。用鼓风机将粉碎物料送到旋风分离器中分级，分级后的粗品返回到粉碎机中再进行粉碎，经分级机分级得产品。由于粉碎的细度不同，又分为四个等级的产品，即单飞粉（95%通过200目筛）；双飞粉（99%通过320目筛）；三飞粉（99.9%通过325目筛）；四飞粉（99.95%通过400目筛）。不同细度的产品用途也不完全相同。

生产重质碳酸钙还可以用湿法，即先将石灰石浆化、湿筛分、增稠、过滤、干燥。还可以用水力旋风分离技术分级。

无论用湿法或干法生产的重质碳酸钙，均可进行表面处理，以提高其物理性能和在相关工业中的应用性能。

重质碳酸钙的发展方向，主要是采用高性能的粉碎、分级技术，以及产品向微细化和活性化方向发展。

4.3.2. 轻质碳酸钙

4.3.2.1. 方法概述 碳酸钙的生产方法大体有石灰乳碳酸化法、复分解法、副产物回收方法等。石灰乳碳酸化法是现行工业广为采用的方法，几乎世界各国均采用该法。

石灰乳碳酸化法的原理是首先将石灰石煅烧得到氧化钙和二氧化碳。氧化钙用水乳化成石灰乳，通入净化过的窑气，沉淀出碳酸钙，再经脱水、干燥而得。

原料石灰石中 $CaCO_3$ 的含量要大于 97%，镁含量（以 MgO 计）应小于 0.7%，这是因为石灰石中含的 $MgCO_3$ 的分解温度比 $CaCO_3$ 低，即约在 540℃就分解成 MgO 和 CO_2，这样 MgO 也进到 CaO 中，难以分离开，影响产品质量。石灰石原料中的硅的含量也应尽量低，一般要求 $SiO_2<1.5\%$。另外石灰石中铝、铁的含量也应尽量少，因为 Al_2O_3、SiO_2、Fe_2O_3 在煅烧过程中与 CaO 反应，生成低共熔点物质而造成燃烧设备内壁“结瘤”的问题，以至影响生产的正常进行。同时熔体覆盖在石灰的表面上，影响下一步工序石灰乳化的进行，降低了收率，同时给操作带来麻烦，也影响产品质量。所以要求石灰石中这些杂质的含量一般应低于产品中要求的这些杂质的含量。

4.3.2.2. 工业生产过程简述 将石灰石破碎到 70～150mm，与经粉碎至 20～70mm 的焦炭（或白煤）按 10∶1 的配比均匀地装到石灰窑中，从石灰窑底部鼓入空气，控制窑内温度为 1050～1100℃。石灰石经煅烧生成氧化钙和二氧化碳气体（或称窑气），窑气经冷却后进行净化，以备石灰乳化时使用。氧化钙出料时温度应控制在低于 60℃。

煅烧后得到的氧化钙放到震动筛中筛去细粉和煤渣，氧化钙在消化机内与热水反应生成石灰乳，反应时间约为 40min 以上。反应得到的石灰乳经除渣机除去渣后得粗石灰乳，粗石灰乳的浓度一般控制在 206g/l，再经过滤得细石灰乳。

从石灰窑顶部排出的窑气经净化，即经水喷淋降温至 60℃以下，将可溶于水的气体溶在水中，同时除去气体中的尘粒。

将温度为 45～50℃的精制好的石灰乳送到碳酸化塔中，同时从塔底通入精制好的温度约为 60～90℃的窑气进行碳酸化反应。反应后的废气从塔顶排放，得到的碳酸钙料浆经脱水后得到含水量为 30～40%的滤饼，送到回转干燥机中干燥，干燥后的物料经冷却、粉碎、过筛等即得成品。

由于碳酸钙的应用面广，而各种用途对碳酸钙的物理性能又有不同要求，所以除了重质碳酸钙和轻质碳酸钙外，还开发了适用于各种不同用途的多规格产品，研究、生产出了不同粒度、不同晶型以及各种表面性能的产品。用作橡胶填料时，当碳酸钙的粒径小于 0.1μm 时就有补强作用，当粒径小于 0.01μm 时就有较高的补强作用，并使制得的橡胶有一定的透明性；在塑料中应用要求碳酸钙的粒径为 0.1～1μm，最好为立方晶型。一般是采用在碳酸化时加入晶质改良剂，以及控制碳酸化条件等方法，例如控制石灰乳料浆的浓度和碳酸化条件得到的针状产品，可用作橡胶、塑料、纸等的填料和补强剂[22]；采用分段碳酸化和控制二氧化碳的通入速度也可制得针状产品[23]；用含锌化合物（氧化锌、氯化锌等）和硅酸钠包复的耐酸性碳酸钙可用作造纸的填料[24]；在氢氧化钙水悬浮液中加盐酸、硫酸、硝酸等无机酸，甲酸、乙酸等低级羧酸以及山梨糖醇、季戊四醇等晶核形成剂，可制得比表面积大于 $60m^2/g$ 的链锁状极微细的碳酸钙，这种产品用在橡胶中分散性极好，使橡胶的拉伸强度大、硬度大，补强效果好[25]。

4.4. 产品规格及分析方法

中国、日本、国际标准化组织以及德国的碳酸钙标准对比如表 4。

主含量碳酸钙的测定方法，是用过量的盐酸标准溶液中和试样，以甲基红-溴甲酚绿混合液作指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定过量的盐酸标准溶液。

灼烧失量的测定方法是在 900±25℃下灼烧，碳酸盐分解放出二氧化碳，称量，求出失量。

盐酸不溶物含量的测定方法是用盐酸中和试样，过滤出酸不溶物，灼烧后称量。两次平行测定结果之差应不大于 0.03%。

沉降体积的测定是将碳酸钙试样放入有一定水量的带磨口塞子的刻度量筒中，静置后记录沉降物所占的体积（ml）。

铁含量的测定是用抗坏血酸将试液中的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+}，在 pH 值为 2～9 时 Fe^{2+} 与邻菲啰啉反应生成橙红色的络合物，在最大吸收波长（510nm）处，用分光光度计测量其吸光度，再换算成铁的量。

锰含量的测定是在磷酸存在下的酸性介质中，高碘酸钾在加热煮沸时，将两价锰离子氧化成紫红色的高锰酸根，用分光光度计测量其吸光度，再换算成锰的量。

白度的测定是用白度测定仪，带有标准白度板和工作白度板。

沉淀碳酸钙用布袋、乳胶纤维袋或复合编织袋包装。

表4　碳酸钙标准对比

指标项目 \ 国别标准代号	中国 GB 4794-84				日本 JIS K 6223-84		国际标准化组织 ISO 3262-75		德国 DIN 55918-82			
	Ⅰ型		Ⅱ型		一种	二种	a级	b级	白垩		方解石型	沉淀碳酸钙
	一级	二级	一级	二级	(轻质)	(轻质)			KA型	KB型	C型	CCP型
碳酸钙(以干基计),%≥	98.0	97.0	98.0	97.0			97～100	97～100	96	99	98	99
水分,%≤	0.30	0.40	0.40	0.40	1.00	0.30	1.0	1.0		0.4	0.2	1.0
筛余物,%≤												
125μm	0.005	0.005	0.005	0.005	0.02	0.10	0.1	0.1				
63μm ≤	—		—	—			0.25	0.25	协商确定		根据使用范围商定	商定
45μm	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	1.00	0.5	0.5				
沉降体积,ml/g≥	2.8	2.5	2.8	2.5	视比重 0.70	(g/ml) 0.80						
盐酸不溶物,%≤	0.10	0.20	0.20	0.30	0.50	0.50				8	0.5	0.2
游离碱度(以CaO计),% ≤	0.10	0.10	0.10	0.15								
铁(Fe), %≤	0.1	0.1	0.1	0.1								
锰(Mn), %≤	0.0045	0.008	—	—						200	200	200
白度, 度≥	—	—	90.0	—						80	85	95
pH值							8～10.5	8～10.5		8～9.5	8～10	9～10
灼烧失重, %	43～44.5	42.5～44.5			42～45	42～45	43.5～44.5	43.5～44.5				
水溶物, %					1.00	0.50	0.3	0.3		0.4	0.2	0.2
铁、铝氧化物,%					1.00	1.00						
铜(Cu),ppm≤										10	10	10
粒度分布,%<20μm							90	—				
<10μm							70	90	商定		根据使用范围商定	商定
<5μm							40	70				
<2μm							—	20				

应避免与酸接触，包装袋不得破损，贮存运输时应防止受潮。

4.5. 用　途

碳酸钙大量用于橡胶、塑料、纸张、涂料、油墨等，是用途最广、用量最大的无机填料之一。

碳酸钙是橡胶工业中用量最大的填料。碳酸钙在浅色填料中分散性好，使橡胶的加工性能好。改变碳酸钙颗粒的粒径、晶形及粒子表面活性，在橡胶中可起到补强和部分补强作用。在透明、半透明橡胶中加超微细碳酸钙，可制得透明、半透明的橡胶制品。经表面处理的碳酸钙可改善橡胶的加工性能。

一定细度、粒度均匀、有一定吸油质、分散性好的经表面活化处理的碳酸钙，用作塑料的填料可以提高塑料制品的尺寸稳定性、硬度、刚性，并可改善塑料的加工性能，提高塑料制品的耐热性，同时可降低塑料制品的成本。

美国造纸工业是沉淀碳酸钙的最大用户，消费量占沉淀碳酸钙总消费量的75%以上。碳酸钙可增加纸的白度、不透明度、光滑度和油墨吸收性，可制得满足教科书用纸要求的无光纸。中国因造纸采用酸性施胶，使得碳酸钙在造纸工业中的应用受到限制。预计，随着造纸工业从酸性施胶向中性施胶方向的发展，碳酸钙在该领域中的应用会大幅度增长。

因碳酸钙价格便宜、颗粒细、在涂料中易分散均匀，所以它是大量被使用的填料之一。在油性涂料中，腻子用来填平钢材、木材等被涂复物的不平处，而腻子中的填料主要是重质碳酸钙。在水性涂料中因碳酸钙为白色、有亲水性、价格便宜，所以在内外墙涂料中得到大量应用。

碳酸钙是油墨的填料，可以调节油墨的颜色浓度、稠度、粘度，还可增加容积，并降低油墨的成本。

在医药工业中，一般可用作填料，还可制抗酸药。

碳酸钙还可用作食品添加剂和饲料填加剂，以保证人体或牲畜的钙来源。

在牙膏中一般需加白度高的重质碳酸钙，作磨擦剂。

微细优质的碳酸钙也可用在化妆品中作填料。

5. 氯化钙

氯化钙有几种结晶水形式，这些水合物如下所示。

名 称	分子式	分子量	CAS登录号
六水氯化钙	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	219.09	[7774-34-7]
四水氯化钙	$CaCl_2 \cdot 4H_2O$	183.05	[25094-02-4]
二水氯化钙	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	147.02	[10035-04-8]
一水氯化钙	$CaCl_2 \cdot H_2O$	129.00	[22691-02-7]
无水氯化钙	$CaCl_2$	110.99	[10043-52-4]

氯化钙的工业产品主要是无水氯化钙和二水氯化钙。

5.1. 性 质[26~28]

几种氯化钙水合物的主要物理性质如表5所示。

表5 氯化钙的主要物理性质[29]

物理性质	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	$CaCl_2 \cdot 4H_2O$	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	$CaCl_2 \cdot H_2O$	$CaCl_2$
熔点，℃	29.9	45.3	176	187	772
沸点，℃			175	181	1935
相对密度 d_4^{25}	1.71	1.83	1.85	2.24	2.16
熔解热 J/g	209	163	88	134	257
溶解热 J/g	72	−59.4	−304.6	−405	−737.2
生成热 (25℃) kg/mol	−2608	−2010	−1404	−1111	−795.4
比热容 (25℃) J/(g·K)	1.4	1.4	1.2	0.84	0.67

氯化钙的无水盐是白色结晶或呈粒状、块状。一水盐和二水盐是潮解性较强的固体，六水盐是无色六方晶系的结晶。

氯化钙有潮解性并且吸湿性较强。氯化钙及水溶液从空气中的吸潮率取决于空气中的水蒸汽压及氯化钙的表面积。一般在25℃下和相对湿度为40%时，1g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 吸收的水可达系统的平衡，在25℃相对湿度为95%时，1g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 吸收的水量约14g；1g工业品 $CaCl_2$ 在相对湿度为40%时吸收水约149g，相对湿度为95%时吸收水量为179g。

氯化钙可溶于各种醇和丙酮中，与氨作用生成 $CaCl_2 \cdot 8HN_3$，与醇作用生成 $CaCl_2 \cdot 4C_2H_5OH$ 分子化合物。

氯化钙易溶于水在水中的溶解度如图3所示[30]。

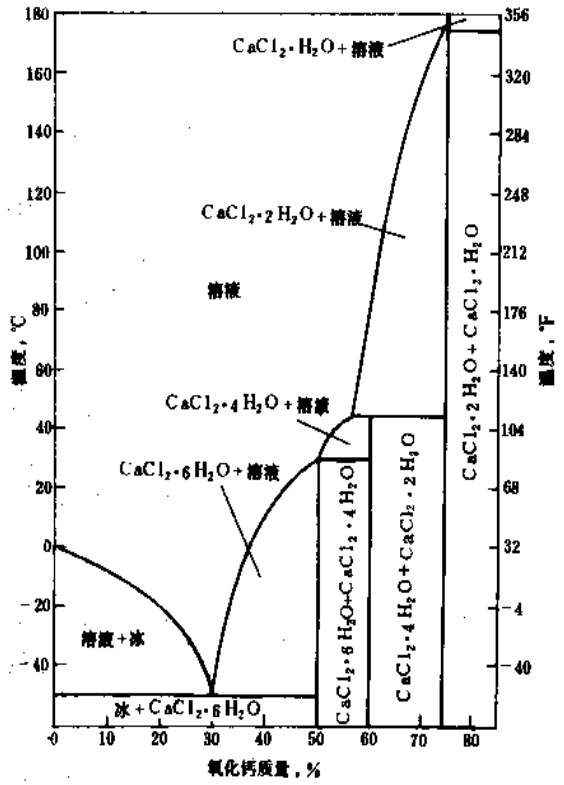


图3 氯化钙在水中的溶解度相图

加热六水氯化钙可逐渐失去结晶水，至约200℃时变成二水盐，继续热至260℃时变为无水盐。

5.2. 制 法

工业上生产氯化钙的主要原料是纯碱生产的废液，该废液中氯化钙的浓度一般为10%左右，将此废液蒸发浓缩至浓度为67%以上即得二水氯化钙成品，母液中含有的食盐可返回到纯碱生产中。生产过程中蒸发器是工艺中的主要设备，蒸发可在用烟道气加热的单个或一组熔化蒸煮锅中进行，也可在用蒸汽加热的各种蒸发器中进行，如真空蒸发器，升膜、降膜蒸发器，也可在喷雾干燥器中进行。以上设备一般用来制取含水氯化钙，若

要制取无水氯化钙则要在特殊的蒸发器中进行，即 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 在 200～300℃下蒸干即得无水氯化钙或蜂窝状无水氯化钙。

中国氯化钙的生产多采用氨碱法生产纯碱的蒸馏废液的回收法。

氯化钙的其它制法还有以下几种。

① 从氯酸钾生产的母液中回收氯化钙，氯酸钾母液中氯化钙含量高，母液在铸铁锅或钢制锅中进行蒸发，钢制锅壁附有铜质蛇管，管内通入热水进行蒸发，至溶液中 $CaCl_2$ 的浓度达到 67～70%，再经冷却得到 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 和 $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ 的混合物。该法因腐蚀性极强工业上很少采用。

② 盐酸分解石灰石法，是将石灰石溶解在盐酸中，然后进行精制，除去粗氯化钙中的杂质、脱水而得。用该法制得的氯化钙的纯度比废液回收法高。也可同时副产二氧化碳作为少量纯二氧化碳的来源。一种改进的盐酸分解石灰石制氯化钙方法是将该过程中副产的二氧化碳，与盐酸吸收在石灰乳中，分离掉碳酸钙，生成的氯化钙与最初反应阶段生成的氯化钙一起经脱水、干燥而得无水氯化钙，此法可经济地制得适宜用作融雪剂、水泥混合剂、低冰点液体等的不含氯化钠的无水氯化钙[31]。

5.3. 用　途

由于氯化钙的凝固点低，故在冷冻技术中可用做致冷剂、除冰剂、融雪剂、抗冻剂，在此过程中由于氯化钙对金属有腐蚀作用，使用时应在其中加缓蚀剂（如铬酸盐或重铬酸盐）可减轻腐蚀作用。

由于氯化钙有易潮解的性质，故是良好的吸尘剂，将氯化钙溶液喷洒在道路上可防止尘土飞扬，在煤矿开采及处理煤粉过程中可用作防尘剂。

氯化钙具有加速混凝土的硬化、缩短固化时间并增加砂浆的耐寒能力的作用，故用作水泥施工的硬化剂。

无水氯化钙广泛地用作干燥剂。

80年代以来发展起来的用六水氯化钙作贮热材料，是利用六水氯化钙的相变潜热的特点，当温度高时固相的六水氯化钙变成液相而吸热（相变潜热）；当温度低时液相的六水氯化钙变成固相而放热。利用六水氯化钙具有的这一特点，可将各种工业的余热、废热加以有效利用。同时可贮存太阳热，用做热水器。

另外氯化钙还可用作盐碱地的土壤改良剂，也是制造其它钙化合物的原料，还用于制造电解金属钙、钙合金，用于胶乳的凝结以降低凝结温度，并可用作清除杂草的防锈剂，纸浆的脱水剂，食品添加剂及制造医药等。

5.4. 规格标准及质量控制

中国氯化钙的质量标准如表6所示。

表6　中国氯化钙的质量标准

指标名称	级别指标					
	焙烧过的产品		熔融物		液体	
	优级	1级	1级	2级	1级	2级
外观	白色粉状或粒状		白色至暗灰色的粉粒或鳞片状		透明或轻度混浊	
氯化钙含量，%≥	96.5	90	78	76	38	35
镁含量(以 $MgCl_2$ 计)，%≤	0.5	0.5	0.3	0.5	0.2	0.3
钾和钠含量(以 NaCl 和 KCl 计总量计)，%≤	1.0	不规定	2.0	5.0	2.5	3.0
铁(Fe)含量，%≤	0.004	不规定	0.02	0.05	0.005	不规定
水不溶物，%≤	0.1	0.5	0.2	0.5	0.03	0.15
硫酸盐含量(以 SO_4^{2-} 计)，%≤	0.05	未规定	0.2	0.3	不规定	

主含量氯化钙的测定是用乙二胺四乙酸二钠盐二水物滴定法，钙试剂溶液做指示剂。用乙二胺四乙酸二钠盐二水物滴定至溶液玫瑰色变为青色。

镁（以 $MgCl_2$ 计）、钠和钾（以 NaCl 和 KCl 计）用待测溶液和参比溶液进行原子吸收光谱或火焰分光光度计测。

6. 硫酸钙

6.1. 前　言

硫酸钙俗称石膏，已有悠久的应用历史，古代建筑及艺术品雕刻都使用石膏。美国用石膏生产硬石膏始于1835年，日本从19世纪60年代就已制造烧石膏，1870年德国已经混入水泥中试用。

硫酸钙有无水硫酸钙（俗称硬石膏）、二水硫酸钙（俗称石膏、生石膏）和半水硫酸钙（俗称熟石膏或烧石膏），如表7所示。

表7　石膏的种类和组分

名称	CAS登录号	分子式	组分		
			石灰(CaO)	三氧化硫(SO_3)	结合水(H_2O)
无水石膏	[7778-18-9]	$CaSO_4$	41.2	58.8	
石膏	[10101-41-4]	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	32.6	46.5	20.9
半水石膏	[10034-76-1]	$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$	38.6	55.2	6.2

硫酸钙大体分为天然产品和化学合成品两种。

6.2. 资 源

自然界中含硫酸钙的矿物以石膏（二水硫酸钙）和硬石膏（无水硫酸钙）矿床大量存在并被大量开采。欧洲各地、美国、印度、中国等有优质的硬石膏矿床，伴生在岩盐层中。主要开采国有美国、墨西哥、德国、西班牙、意大利、英国、独联体各国、波兰、伊朗、印度、中国等，年开采量约 7×10^4kt。

硫酸钙还以钙芒硝（$Na_2SO_4\cdot CaSO_4$）等复盐形式存在于自然界中，中国已探明有丰富的储量并已被开采。

另外还有一些硫酸钙的矿物伴生在粘土、石墨矿中以及其他金属矿中。

对于一些缺少石膏矿的国家则以合成石膏为主，其中主要是一些生产过程中的副产石膏，如磷酸、二氧化钛生产过程中副产大量的硫酸钙，如日本磷酸生产中每年副产数万吨硫酸钙，全世界副产硫酸钙的数量，估计可达 $30\sim40\times10^6$t。

6.3. 性 质

二水硫酸钙为白色柱状、平板状结晶，天然产的纯品有珍珠或玻璃样光泽，由于含杂质的种类和量的不同而呈灰色、淡黄色、褐色。无水硫酸钙为白色，天然产品因含杂质常呈青灰色。硫酸钙的基本物理性质如表 8 所示[32,33]。

表 8 硫酸钙的基本物理性质

性 质	石 膏	半水石膏	无水石膏
分子量	172.17	145.15	136.14
熔点，℃	128（$-1.5H_2O$） 163（$-2.0H_2O$）	163（$-1.5H_2O$）	1360（分解）
相对密度	2.32		2.96
莫式硬度	1.5～2.0		3.0～3.5
外观，结晶形	白色、单斜晶	白色粉末	菱形或单斜晶形

硫酸钙可溶于酸中，如在硫酸中生成硫酸氢钙而溶解，硫酸钙在水中的溶解度如表 9 所示[34]。

硫酸钙溶于甘油中，在有碱金属硫酸盐、硫代硫酸钠、铵盐存在的水溶液中溶解度增大。

二水硫酸钙有两种来源，一种是天然石膏矿，另一种是工业的副产物，如湿法磷酸生产中生成大量的二水硫酸钙副产物。半水石膏一般分为 α 型和 β 型，两型均系白色粉末，有吸湿性，与水混合生成可塑且易浇砌的浆体，同时隔一定时间即可固化并伴有微量的体积膨胀

表 9 硫酸钙在水中的溶解度

温度，℃	溶解度，%（重量）
20	0.298
25	0.274
35	0.242
45	0.201
65	0.136
75	0.114
100	0.067

和放热现象。实用上 α 型和 β 型与水泥混合时有区别，因 α 型的颗粒非常小，制成可用的石膏浆时，α 型需加入的水较少，所以 α 型能制造出密度更大、强度更高的石膏板，同时重新硬化时需除去的多余水量也较少。

无水硫酸钙（硬石膏）也有几种类型，Ⅰ型指天然硬石膏，Ⅱ型指高温下脱水的硫酸钙，斜方晶型，Ⅲ型是指在低温下脱水的硫酸钙，在水或水蒸汽中易变为半水石膏，并与半水石膏有相同的晶型。二水盐加热脱水可变成无水盐，而无水盐在常温下有逐渐吸收水分返回到二水盐的性质，热变化性质如下。

$$\text{石膏}\xrightarrow{60\sim150℃}\text{半水石膏}\xrightarrow{105\sim240℃}\text{Ⅲ型无水石膏}$$

$$\text{Ⅲ型无水石膏}\xrightarrow{230\sim350℃}\text{Ⅱ型无水石膏}\xrightarrow{1150\sim1200℃}\text{Ⅰ型无水石膏}$$

在高温下石膏可与粘土、焦炭反应制造水泥，并副产硫酸，工业上可利用这个性质来制造硫酸。

石膏在一定的 pH 值、温度和压力下可与碳酸铵水溶液反应，生成碳酸钙和硫酸铵，可利用此性质生产硫酸铵。

$$CaSO_4+(NH_4)_2CO_3\longrightarrow CaCO_3+(NH_4)_2SO_4$$

硫酸钙还有与其他硫酸盐类、尿素等作用分别生成相应的复盐的性质。

6.4. 生产方法

6.4.1. 天然石膏

见“6.2. 资源”。

6.4.2. 合成石膏

6.4.2.1. 二水石膏　化学二水石膏工业上是由各种化学产品生产过程中的副产物而得，例如每生产 1 吨湿法磷酸就要副产 2.5 吨二水石膏（见磷酸、磷酸盐和

磷肥)。另外二氧化钛生产过程中也副产石膏(见钛化合物),以及利用烟道气脱硫制二水石膏[35]。

6.4.2.2. 半水石膏　如上所述半水石膏有α型和β型,工业上的生产方法,α半水石膏是用蒸煮生石膏的水热法而得,其反应式为:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{\text{蒸煮}} \alpha\text{-}CaSO_4 \cdot 0.5H_2O + 1.5H_2O$$

生产α半水石膏要求原料生石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 含量要大于95%。首先将生石膏破碎成15～20mm的块,在蒸煮锅内通入蒸汽进行反应,蒸煮温度一般控制在约120℃,压力为1.3kg/cm²(表压),反应时间约7h,反应物料进行干燥,而后粉碎等后处理即可得成品。

β半水石膏的制法是采用煅烧生石膏的方法,所用原料生石膏中的 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 含量应大于90～95%,生石膏经清洗并凉干后,破碎至1～3mm,在间接加热的转窑中煅烧,煅烧温度应控制在115～150℃,煅烧时间一般为15min。

为了提高α半水石膏的质量,开发了很多改进方法,其中一种,是从加压反应釜的下部导入含有调晶剂(例如硫酸铝、硫酸铁、柠檬酸、酒石酸和它们的盐类等)的原料生石膏料浆,在一定的条件下进行水热反应,从反应釜的上部得到的α半水石膏的粉碎性和凝结硬化性好[36]。另一种改进方法是在加热、加压下进行两步反应,该法可以迅速脱水、反应时间短,并可防止硬石膏的生成[37]。二水石膏在含氯化钙的热溶液中脱水,该脱水液是用氨碱法的废溶液,该法脱水反应时间短并可节能[38]。

6.5. 规格及分析方法

食品添加剂级烧石膏标准如下。

指标名称	指标
硫酸钙 ($CaSO_4$),%≥	95.0
重金属(以Pb计),%≤	0.001
砷,%≤	0.0002
氟化物(以F计),%≤	0.005

主含量硫酸钙的测定是以甲基红为指示剂、用乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定,至溶液变为纯蓝色为终点。

6.6. 用　途

世界各国都在广泛地用二水硫酸钙做水泥的凝固调节剂,主要用作波特兰水泥的缓凝剂,在水泥中的用量占2～3%,占二水硫酸钙全部用量的40%。还可用作油漆、造纸、橡胶工业的填充剂,为了改进造纸中的性能,研究出了专用的二水硫酸钙的制法[39,40]。硫酸钙可用作豆腐的凝固剂,还可用作制造半水硫酸钙以及化学试剂的原料,也可以用作土壤调节剂改善土质。用石膏制硫酸的方法也有很大成效[41,42],欧洲和中国已有工业化生产。一般用磷石膏为原料比以硫铁矿为原料制硫酸的成本低。

α-$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ 是高强度建筑材料,用于制造石膏构件、石膏板、铸模等。

β-$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ 可用作建筑材料、石膏雕塑、陶瓷器造型、医用石膏固定、牙科材料、制造粉笔等。

7. 硝酸钙

硝酸钙 [10124-37-5] 能生成含有几种结晶水的物质,常温下从水溶液中结晶出的是α型四水盐,其分子式为 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$,分子量为236.16;无水盐的分子式为 $Ca(NO_3)_2$,分子量为164.10。

7.1. 性　质

硝酸钙无水盐是无色等轴晶系的粉末或块状物,熔点为561℃,但实际上在500℃就已开始分解而失去氧,并生成亚硝酸钙,再进一步可分解成氧化钙和二氧化氮。硝酸钙四水盐是无色单斜晶系结晶,熔点427℃,100℃下失去结晶水而变成无水盐。无论无水硝酸钙或含水硝酸钙均有强烈的吸潮性,并易溶于乙醇和水[43,44]。

硝酸钙在水中的溶解度如表10和图4[44]所示。

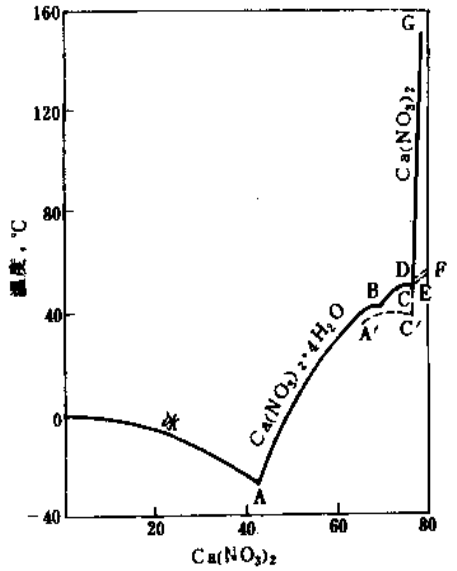


图4　$Ca(NO_3)_2-H_2O$ 体系的溶解度

表10　四水硝酸钙在水中的溶解度[21]

温度,℃	溶解度,%(重量)
0　(α型)	50.17
22.2 (α型)	56.88

续表

温度,℃	溶解度,%（重量）
25　(α型)	57.90
30　(α型)	60.16
30　(β型)	61.57
34　(β型)	63.66
35　(α型)	62.88
38　(α型)	64.34
38　(β型)	66.65
39　(β型)	67.93
39.6 (β型)	69.50
40　(α型)	66.22
42.7 (α型)	69.50

硝酸钙加热易分解，与有机溶剂和硫磺作用易燃烧或爆炸，所以贮存运输时应注意，不能淋湿、直接日晒或接近火源。

7.2. 制　法

工业上硝酸钙主要采用硝酸法制造，即用浓度约30%的硝酸与碳酸钙反应而得，其反应式为：

$$CaCO_3+2HNO_3 \longrightarrow Ca(NO_3)_2+H_2O+CO_2$$

反应后进行减压蒸馏，硝酸钙以四水盐形式析出，再进行离心脱水即可。为了制得无水盐，可在130℃下加热而得。

另外还有用氯化钙与硝酸钠加热反应来制取硝酸钙的方法[45]。还有从用硝酸分解磷矿制造磷酸过程中分离出硝酸钙四水盐的方法[46]。还有以石灰乳吸收含氮氧化物的尾气（亦称含硝尾气）的方法，生成含硝酸钙和亚硝酸钙溶液，反应式为：

$$Ca(OH)_2+NO+NO_2=Ca(NO_2)_2+H_2O$$

$$2Ca(OH)_2+4NO_2=Ca(NO_3)_2+Ca(NO_2)_2+2H_2O$$

用石灰乳吸收含硝尾气是在吸收液循环喷淋塔中进行，循环液中要添加含有100～130g/L CaO的石灰乳或石灰，使其中的游离碱度保持在小于30g/L，这样可以得到较浓的溶液。送去喷淋的溶液的温度为30～35℃。从吸收塔排出的母液用硝酸使亚硝酸钙转变成硝酸钙，其反应式为：

$$3Ca(NO_2)_2+4HNO_3=3Ca(NO_3)_2+2H_2O+4NO$$

转化过程是在用直接蒸汽加热并用压缩空气剧烈搅拌下进行的，该法可从尾气中回收92%以上的氮氧化物，并且成本低。

因硝酸钙有强烈的吸湿性，为了减少吸湿性最近研究了使硝酸钙晶体在45～50℃下熔融，再进行喷雾造粒干燥的方法[47]。

7.3. 用　途

硝酸钙是碱性肥料，可用作酸性土壤的水溶性速效肥料，因硝酸钙吸湿性强，为了改善其性能，可用百分之几以下的碳酸钙或石蜡油对硝酸钙进行表面处理。硝酸钙还可用作冷媒用剂、脱锈剂等。可用作制造烟花的原料，染色加工剂以及用作制造其他硝酸盐的原料。

硝酸钙应包装在涂沥清的纸袋中，或采用聚乙烯内袋、牛皮纸外袋包装，并在干燥的条件下贮存。

8. 亚硫酸钙

8.1. 性　质

亚硫酸钙一般是以二水盐形式存在，分子式$CaSO_3 \cdot 2H_2O$，分子量156.17，白色粉末。加热到100℃时失去两个结晶水，至650℃时分解。稍溶于水，在水中的溶解度如表11所示。

表11　二水亚硫酸钙在水中的溶解度[48]

温度,℃	溶解度,%（重量）
30	0.0064
40	0.0063
50	0.0057
60	0.0061
70	0.0045
80	0.0031
90	0.0027

亚硫酸钙在18℃时可溶于含亚硫酸为0.0043g/l的水中，溶于酸时放出二氧化硫。在空气中会慢慢氧化而变成硫酸钙[49]。

8.2. 制　法

亚硫酸钙的制法有二氧化硫与碳酸钙相互作用法，该法是将碳酸钙悬浮于约三倍量的水中，在搅拌的条件下通入二氧化硫而得，其反应式为：

$$CaCO_3+SO_2 \longrightarrow CaSO_3+CO_2\uparrow$$

反应完成后将生成的亚硫酸钙沉淀经过滤，用水漂洗并进行脱水、干燥等得到成品。

除上述制法外，还有在石灰乳中通入二氧化硫的方法，亚硫酸钠与硫酸钙的复分解方法以及使可溶性的钙盐和可溶性亚硫酸盐反应的方法等。

8.3. 用　途

在塑料中用作填料，作为填料用的亚硫酸钙除了纯度要求外，还对其粒度和结晶性能也有要求，如粒度为0.5μm左右的呈纤维状的亚硫酸钙将可大大改善塑料的性能。亚硫酸钙可用作食品、果汁的防腐剂、酿造业的消毒剂，发酵工业的杀菌剂、纤维漂白的脱氯剂，还可用于造纸工业。

9. 硅酸钙

硅酸钙[1344-95-2]是一类由碳酸钙与二氧化硅化合而成的化合物，其中最重要的有硅酸二钙和硅酸三钙。

9.1 性　质

硅酸二钙分子式Ca_2SiO_4，分子量172.25，它是多种晶型结构的物质，已知的有α、α'、β、γ等多种晶型，在常温下多为斜方晶系的γ型。纯硅酸二钙从高温态(固溶态)冷却到不同温度时，就会依次出现不同晶型结构的结晶，至500℃以下时就变成最稳定的γ型。人们为了得到在常温下是其他晶型的硅酸二钙做了大量的工作，发现加入不同的添加剂就可以保持某一晶型在常温下的稳定存在，如为了得到在常温下为α型结构的硅酸二钙，只要在冷却过程中出现α相晶型时加入五氧化磷作稳定剂，继续冷却到常温仍能保持α晶型，加入三氧化二硼添加剂可以得到在常温下稳定的α'晶型；当加入氧化钠时可保持常温下β晶型的稳定性，其相变规律如图5所示[50]。

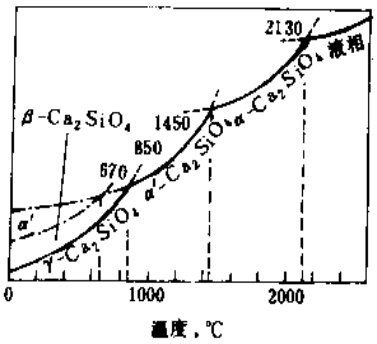


图5　硅酸二钙的结晶相图

α—六方晶系α-K_2SO_4型；α'—斜方晶系β-K_2SO_4型；β—单斜晶系橄榄石型；γ—斜方晶系橄榄石型

硅酸三钙分子式Ca_3SiO_5，在常温下是三斜晶系，920℃时变成单斜晶系，970℃时变成三方晶系，该变化是可逆的，固溶体在常温下是单斜晶系，800～900℃变成三方晶系，该变化也是可逆的。

硅酸钙难以与氢氟酸以外的酸、碱作用，与水反应，有水合硬化作用。

9.2. 制法和用途

硅酸二钙是将碳酸钙和二氧化硅粉末按$2CaO$、SiO_2的组成，在1400℃以上煅烧而得，可根据需要加入少量添加剂，以便稳定成不同的结晶型。硅酸三钙是将碳酸钙和二氧化硅粉末，按$3CaO$、SiO_2的组成，在1500℃以上的温度煅烧而得。

硅酸钙主要用作水泥的原料，是波特兰水泥的主要成分并可用作耐火材料。

近来随着产品向深度加工和精细化方向发展，研制了多种型号和适应各种不同用途的硅酸钙产品，如硬硅钙石型和合成硅灰石型硅酸钙是一种高质量产品，白度高，可用于制精细陶瓷[51]。活性硅酸质原料与生石灰、铝粉混合，在压热釜中处理，可以制成多孔质的轻量硅酸钙[52]。目前研究出了纤维状硅酸钙水合物，超微粒子、多孔质、透明级硅酸钙，可用作新的功能材料、离子交换体、固体电解质等[53]。还开发了大粒径硅酸钙萤光材料，该法是以碳酸钙和硅酸为原料，用锰和铅作活化剂，产品可用作萤光灯的红色发光材料[54]。

10. 氰氨化钙

氰氨化钙[156-62-7]，分子式$CaCN_2$，结构式Ca=N—C≡N，分子量80.11。氰氨化钙也称石灰氮，实际上是石灰氮的主要成分。石灰氮的成分则为，游离$CaCN_2$61.5%，游离C13.1%，游离CaO19.7%，游离$CaC_2$0.01%，MgO0.3%，Al1.0%，Fe0.8%，Si1.1%。

从1895年开始德国人富兰克（Ad. Frank）和卡罗（N. Caro）就发现并开始研究氰氨化钙，1902～1904年建成了装料筒式的耐火土制氮化炉，首次得到了大量的氰氨化钙，1905年建立了第一批氰氨化钙生产厂[55,56]。

10.1. 性　质[55,56]

氰氨化钙是白色的六方晶系结晶，但工业上生产出的产品因含碳量的多少而呈深灰至黑色。d2.29，在1150℃以上升华，熔点1300℃。不溶于乙醇，溶于水，在25℃下100ml的水可溶2.5g氰氨化钙。氰氨化钙溶于水时发生水解反应，生成氰氨化钙的酸性盐和氢氧化钙，反应式为：

$$2CaCN_2+2H_2O=Ca(HCN_2)_2+Ca(OH)_2$$

上述溶液如长时间静置则生成尿素[$CO(NH_2)_2$]及少量的双氰胺($H_2CN_2)_2$、三聚氰胺($H_2CN_2)_3$、氨基二氰胺($C_2H_3N_3O$)及氨(NH_3)。

在酸性溶液中氰氨化钙生成游离的氰氨(H_2CN_2)，

进而转变成尿素。

慢慢加热氰氨化钙的水溶液，会迅速分解变成氨和碳酸钙。

在贮存中氰氨化钙与空气中的二氧化碳和水作用，逐渐分解生成氰胺、双氰胺、尿素和氨。

在高温下氰氨化钙与二氧化碳气体作用，反应式为：

$$2CaCN_2+CO_2=\!=\!=2CaO+2N_2+3C$$

温度高于1000℃时氰氨化钙被一氧化碳氧化，反应式为：

$$CaCN_2+CO=\!=\!=CaO+N_2+2C$$

10.2. 制 法

工业上是采用碳化钙氮化法生产氰氨化钙。将含量约80%的碳化钙磨碎（或小粒的），在1100℃左右氮气中氮化而得，其反应式为：

$$CaC_2+N_2=\!=\!=CaCN_2+C+3118kJ$$

反应温度是工艺中的主要控制条件。氮化的开始温度、熔融温度和氮化速度因添加的接触剂（主要是CaF_2、$CaCl_2$等）的种类和量而有显著的差异，一般讲接触剂可降低氮化温度、加快氮化速度。在不加接触剂的条件下，碳化钙的氮化速度在1100℃最快，但若温度过高则生成的氰氨化钙就开始分解成碳化钙和氮气[56~58]。

一种氮化法的改进方法是将氮气喷到旋转的氮化窑中研细的碳化钙上，该法可用石墨加热炉、电加热炉或充有焦碳的流化床炉，最好用等离子焰加热，可减少反应物料烧结在炉壁上的问题[59]。

最近还研究出了一种较新的制备方法，即用氧化钙或氢氧化钙与尿素在130~220℃下反应，再在700~900℃下煅烧，为了简化工艺，反应在惰性有机液体介质中进行[60]。

10.3. 用 途[55,58,61]

氰氨化钙在农业中广泛用作氮肥，主要用作棉花、甜菜等的肥料，可作为碱性肥料以阻止土壤酸性的增加，也可以用作复合肥料，例磷氮肥。在一定时期往土壤中施加氰氨化钙的细粉末能除灭杂草。可用作农药，有杀死病菌、驱除害虫、预防植物的病虫害的作用。是棉花、马铃薯等的落叶剂。还可用来制取一系列的含氮化合物，最主要的是氰盐熔融物，双氰胺、胍以及三聚氰胺、氢化氰、硫脲等。另外还用于采金工业和有色冶金工业中，以及用于特种钢的淬火等。

氰氨化钙有刺激和腐蚀作用，轻度中毒者脸红胀，重者呼吸、心跳加剧，血压下降，头晕、疲劳。所以生产、运输、贮存过程中应注意。

11. 其它无机钙化合物

11.1. 次氯酸钙和氯酸钙

见氯的含氧酸及其盐。

11.2. 氟化钙

见氟化合物 1. 无机氟化合物。

11.3. 过氧化钙

见无机过氧化物和过氧化合物。

11.4. 铝酸钙

见铝化合物。

11.5. 磷化钙

见磷化合物 1. 无机磷化合物。

11.6. 磷酸钙

见磷酸、磷酸盐和磷肥。

11.7. 钠钙玻璃

见玻璃。

11.8. 砷酸钙

见砷化合物。

11.9. 水 泥

见水泥。

11.10. 钨酸钙

见钨化合物。

12. 有机钙化合物

12.1. 乳酸钙

见羟基羧酸及其衍生物。

12.2. 柠檬酸钙

见柠檬酸。

参考文献

[1] Bailar, J. C., "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 1, p. 593, Toronto, New York, 1973.

[2] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 14, p. 427, 1981.

[3] Stephen, H., Stephen, T., "Solubilities of inorganic and Organic Compounds", vol. 1, part 2, p. 243, London, 1963.

[4] Robert C. Weast, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 63rd ed., B68～92, CRC Press Inc., Boca Baton, Florida; Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1982～1983.
[5] 化学大辞典編集委員会,"化学大辞典",vol. 5,p. 733,共立出版株式会社,1960.
[6] 日化協月報,39(11),16～20(1986).
[7] *Industrial Minerals*,(5),23～51(1988).
[8] P. Ж. Х.,(17),252(1987).
[9] 公開特許公報　平1—51319(1989),竹中伸一[河合石灰工業(株)].
[10] *Cem. Wapno Gips*,(Pol),(3),67～74(1988).
[11] 公開特許公報　昭61—63527(1986),森滋[信越化学工業(株)].
[12] *Chemical Patents Index* E33,(8826),98(1988).
[13] *Chemical Patents Index* E33,(8903),97(1989).
[14] 化学工業日報社,"11691 の 化学商品",p. 69,1991.
[15] *Chemical Patents Index* E33,(8903),98(1989).
[16] *Chemical Patents Index* E33,(8826),97(1988).
[17] 特許公報　平3—29728(1991),木山正义.
[18] 特許公報　昭63—37053(1988),田中宏一(奥多摩工業株式会社).
[19] *Chemical Patents Index* E33,(8909),108(1989).
[20] 同[5],pp. 722～723.
[21] 同[3],p. 247.
[22] *Chemical Patents Index* E33,(8919),98(1989).
[23] 特許公報　平2—55370(1990),山田英夫等(工业技术院九州工业技术试验所).
[24] *Chemical Patents Index* E34,(9108),103(1991).
[25] 特許公報　平3—46404(1991),筑坂亮吾(白石中央研究所).
[26] 同[14]pp. 23～24.
[27] 同[5]pp. 1029～1030.
[28] Позин, М. Е.,"Технология Минеральных Солей", Ⅱ, стр. 738～740, Издательство Химия, Ленинградское Отделение, 1970.
[29] 同[2],p. 432.
[30] 同[2],p. 433.
[31] 公開特許公報　昭64—8911(1989),牧瀬正信.
[32] 同[2],p. 438.
[33] 同[5],p. 700.
[34] 同[3],p. 250.
[35] *Chemical Patents Index* E36,(8929),84(1989).
[36] 公開特許公報　平1—61316(1989),武孝夫[小野田セメント(株)].
[37] *Chemical Patents Index* E33,(9006),103(1990).
[38] *Chemical Patents Index* E33,(8730),91(1987).
[39] US 4801355(1989),Norman E. Johnstone(United States Gypsum Company).
[40] *Polym. Paint Colour J.*,(Oct. 5),98(1988).
[41] 科技文献速报,J88060848(1988).
[42] *Cem. Wapno Gips*,pol(9),185～189(1988).
[43] 同[14],p. 70.
[44] 同[28],CTP. 1209～1210.
[45] Открытия Изобретения,(26),92(1989).
[46] *Chemical Patents Index* E33,(8823),105(1988).
[47] 同[45],(31),132(1989).
[48] 同[3],p. 249.
[49] 同[5],vol. 1. p,339A.
[50] 同[5],vol. 3. pp. 309B～310A.
[51] *Chemical Patents Index* E33,(8901),93(1989).
[52] 公開特許公報　昭61—44712(1989),岸本菊夫[小野田化学工業(株)].
[53] 石膏と石灰,(216),295～304(1988).
[54] *Chemical Patents Index* E33,(8832),105(1988).
[55] A. 库兹涅佐夫著,吴锦译,《碳化钙制造》,245～251页,化学工业出版社,北京,1957年。
[56] 同[14],pp. 17～18,1991.
[57] 同[55],175～176页。
[58] 同[55],267～274页。
[59] 同[22],81(1986).
[60] 同[45],(32),83(1987).
[61] 同[5],vol. 2,p. 555B.

gaimeilinfei

钙镁磷肥　Fused Calcium Magnesium Phosphate

见磷酸、磷酸盐和磷肥。

ganbing

干　冰　Dry Ice

见二氧化碳。

ganraosu

干扰素　Interferon

侯云德　中国预防医学科学院病毒学研究所

1. **概述**…… 356
2. **干扰现象与干扰素的发现**…… 356
3. **干扰素的定义、分类和命名**…… 356
3.1. 定义…… 356
3.2. 命名与分类…… 357
4. **干扰素基因结构及其所编码多肽的特点**…… 357
4.1. 5′端非编码区…… 357
4.2. 信号肽编码区…… 359
4.3. 结构基因及多肽一级结构…… 359
4.4. 干扰素基因的进化…… 361
4.5. 干扰素基因结构与功能的关系…… 361
4.6. 3′端非编码区…… 362
5. **干扰素系统的普遍性及其在生物进化过程中的作用**…… 363
6. **干扰素的生物学活性**…… 363
6.1. 抑制病毒繁殖活性…… 363
6.2. 抑制细胞分裂活性…… 364
6.3. 免疫调节活性…… 364
6.4. 抗肿瘤活性…… 366
6.5. 其它活性…… 367
7. **干扰素诱生剂**…… 367
7.1. 病毒诱生剂…… 367
7.2. 人工合成的双链 RNA …… 368
7.3. 梯洛龙…… 369
7.4. 细菌产物…… 369
8. **干扰素的诱生与作用原理**…… 369
8.1. 干扰素诱生原理…… 369
8.2. 干扰素的作用原理…… 370
8.2.1. 干扰素受体（IFNR）…… 370
8.2.2. 干扰素刺激反应元件（ISRE）和其反式作用因子（ISGF）…… 370
8.2.3. α干扰素与 IFNR 作用产生的信号转导…… 370
8.2.4. 干扰素刺激基因产物——干扰素效应分子…… 370
9. **干扰素系统在病毒感染与免疫中的作用**…… 371
9.1. 干扰素在急性病毒感染过程中的作用…… 372
9.2. 干扰素在防止病毒再感染中的作用…… 373
9.3. 干扰素系统与持续性病毒感染…… 373
10. **干扰素制剂**…… 373
10.1. 人白细胞干扰素的制备…… 373
10.2. 类淋巴母细胞干扰素…… 374
10.3. 人成纤维细胞干扰素…… 374
10.4. 人γ干扰素…… 374
11. **干扰素基因工程**…… 375
11.1. 干扰素基因的克隆…… 375
11.2. 干扰素基因的表达…… 375
11.3. 大肠杆菌生产的人α干扰素多肽的鉴定…… 376
12. **干扰素的药物动力学**…… 376
12.1. 干扰素在机体内的清除速率…… 376
12.2. 干扰素在体内各器官的分布…… 377
12.3. 干扰素在体内的降解与排出…… 377
13. **干扰素的临床应用**…… 377
13.1. 干扰素防治病毒性疾病的作用原理…… 377
13.2. 干扰素治疗病毒性疾病的疗效…… 378
13.3. 干扰素治疗恶性肿瘤…… 379
13.4. 干扰素的副作用…… 379
参考文献…… 379
基本参考文献…… 380

1. 概 述

干扰素是细胞分泌的一类蛋白质，具有较广谱的抗病毒、抗细胞分裂和免疫调节活性。干扰素是一种重要的细胞素，因而干扰素系统是一种重要的细胞功能调节系统，参与机体其它细胞素或淋巴因子的生理功能调节网络。它不仅在细胞基因组表达调节的研究上有重要的理论意义，而且在病毒病以及其它疾病的发病原理以及防治上也有重要地位。干扰素已发展成为与病毒学、细胞学、免疫学、临床医学、分子生物学及肿瘤学有关的一个重要领域。

2. 干扰现象与干扰素的发现

自1892年Ivanowsky发现病毒后不久，人们很快就知道，病毒在自然条件下是严格地在细胞内进行复制的，在细胞外不能繁殖。本世纪初许多病毒学家感兴趣的一个研究课题是两种病毒感染同一宿主细胞时会发生什么后果。结果发现，两种病毒的相互拮抗是比较普遍的现象。从此导出了病毒间干扰现象（Interference）的概念。1935年Magrassi曾描述能引起脑炎的疱疹病毒株在家兔体内干扰了同型病毒不引起脑炎毒株的生长[1]；同年Hoskins报道黄热病的亲神经株能保护猴子免受同一病毒嗜内脏株的致死作用[2]。随后，病毒间干扰现象的例子多不胜举。先后证明：干扰现象可以发生在无免疫学关系的病毒之间[3~7]，也可发生于同一病毒的无毒株与有毒株之间以及相近病毒之间[8~10]。此外，还发现有自家干扰现象。干扰现象不仅发生在动物机体水平，在组织培养细胞上也同样发生[11~13]。Gard[8]证明，这种干扰活性并非由于抗体所致，他发现感染脊髓灰质炎病毒的鼠脑中含有一种抗病毒因子，这种因子与病毒颗粒无关，在试管内也不与病毒相结合，他提出这一因子在细胞内起抗病毒作用，并称之为“免疫体”（Immunebody）。Lennette等[11]在组织培养上研究病毒干扰现象时发现，在培养液的超滤液中和在受染细胞的提出液中有抗病毒活性，并说明病毒干扰现象的活性物质不是病毒本身。Bunnet等[14]进一步证明，这种干扰现象与抗体无关。同时由于MEL在鸡胚绒毛尿囊膜细胞内繁殖，不进入鸡胚血流到达脑中，所以这种干扰现象也不可能是由于病毒直接干扰所引起的。很显然，受病毒感染的细胞内发生干扰现象的原因并不是细胞内缺少了某种物质，相反，却是由于细胞内产生了某种非抗体性的物质所造成的。Bunnet等人的研究推翻了当时曾流行一段时间的关于干扰现象的假说：即当一种病毒进入细胞后，就利用宿主细胞的酶系统，使病毒自身进行复制，“独占”了细胞的代谢系统，而不为第二种病毒所利用，从而干扰了第一种病毒的繁殖。

许多研究者企图寻找这种引起干扰现象的活性物质，一直没有成功。直至1957年Isaacs和Lindenmann在研究流感病毒的干扰现象时终于找到了这种物质[15]。他们先把流感病毒加温灭活，然后与鸡胚绒毛尿囊膜块一起培养，把没有吸附到细胞的病毒彻底洗去，在37℃几小时之后再去掉膜块，另外加入新鲜的鸡胚绒毛尿囊膜块，37℃培养过夜后用活病毒进行攻击，结果发现流感病毒的繁殖明显地被抑制了。这清楚地说明，灭活的流感病毒作用于细胞后，细胞产生了一种可溶性物质，这种物质干扰了活病毒的繁殖。当时，他们把这种物质称之为干扰素。

干扰素发现之后，过去所观察到的大部分病毒间的干扰现象的确可以用干扰素来解释[16~22]。但也有报道，在病毒干扰现象中还可能存在以下其它几种方式。

（1）受体破坏 Henle等[23]、Ziegler等[24]发现，鸡胚绒毛尿囊膜经紫外线灭活的流感病毒处理后便产生对活流感病毒的抵抗，并表明这是由于破坏了细胞膜上病毒受体所引起的。同样，用紫外线灭活的新城疫病毒（NDV）处理过的组织细胞可以抵抗活NDV的攻击，这种灭活病毒能够很快破坏在细胞表面的同种病毒受体[25]，大约1～3天，当细胞受体重新修复后，又恢复了对毒感染的敏感性。

（2）缺损性干扰颗粒 Huang等[26]证明，滤疱性口炎病毒（VSV）的缺损性T颗粒可以干扰该病毒的感染性B颗粒的繁殖。在B颗粒感染后2h再加入T颗粒，同样可以引起抑制，这说明干扰现象的出现不是由于抑制吸附所致。随后发现上述干扰现象是由来自T颗粒的短RNA片断与合成部位的B颗粒的长RNA片断互相竞争所引起的[27]。目前已经证明，在许多的病毒-细胞系统中有缺损性干扰颗粒的存在，这在病毒感染的自然恢复过程中可能发挥作用[28,29]。

（3）内在性干扰 Marcus等[30]报道，非洲绿猴肾细胞感染风疹病毒后可以抵抗NDV的攻击，但不能抵抗其它许多病毒的攻击。这种内在性干扰并不是由于破坏了NDV的受体所致，Sindbis病毒，西尼尔病毒和脊髓灰质炎病毒（polio）都可以诱导这种类型的干扰[31]。

上述几种干扰方式与干扰素之间究竟有否某种内在联系，尚不清楚。

3. 干扰素的定义、分类和命名

3.1. 定 义

1980年国际干扰素命名委员会给干扰素下了如下定义：干扰素是一类在同种细胞上具有广谱抗病毒活性的蛋白质，其活性的发挥又受细胞基因组的调节和控制，涉及RNA和蛋白质的合成。这一定义的含义如下。

第一、干扰素是一类蛋白质。因此，常以测定其对某些蛋白酶类的敏感性来进行鉴定。例如，由NDV诱生

的小白鼠血清干扰素加一定浓度的胰酶，在37℃作用1h即可破坏其活性。它对DNA酶或RNA酶是有抵抗的。非蛋白质的其它抗病毒物质不能称为干扰素。

第二、干扰素本身并不能直接灭活病毒。干扰素是通过干扰素激活细胞其它基因来发挥活性的，也就是说干扰素作用于细胞后，使后者又产生多种其它蛋白质，从而抑制病毒繁殖。所以，要鉴定一种抗病毒物质是不是干扰素时，一定要完全排除检测物对病毒的直接灭活作用。换言之，在测定干扰素活性时，当欲测物与细胞接触后，病毒攻击前，剩余的检测材料应当完全去除，以避免其它可能的抑制物质的干扰。

第三、干扰素具有较广谱的抗病毒活性。如果某一种抗病毒物质仅对特定的病毒有作用，就不能称为干扰素。据此，Carver等[32]报道的细菌抑制因子和Naficy[33]报道的"Cyclopin"不能认为是真正的干扰素，因为它们仅对有限的病毒起作用。

从以上干扰素的定义可以清楚地知道，干扰素是一种类似多肽激素的细胞功能的调节物质，是一种细胞素。

3.2. 命名与分类

根据国际干扰素命名委员会的建议[34]，干扰素的简写应为IFN，而不用IF，因为IF易与起始因子（Initiation factor）的简写IF相混淆。各种干扰素将根据动物的来源确定分类，例如，人干扰素（HuIFN），小鼠干扰素（MuIFN），牛干扰素（BovIFN）等。然后，再根据干扰素的抗原特异性和分子结构分成不同的型别，并以α，β，γ表示之。今后如果再发现新的不同抗原类型的干扰素，还可再标为δ（delta），ε（epsilon）等。人和小鼠干扰素的新旧命名法详见表1。

在一特定的干扰素型别内，有氨基酸序列或组成方面的差异时，可确定为亚型，例如HuIFN α1，α2…（或HuIFN αA，αB，αC…）等。

表1 人和小鼠干扰素的新旧命名法

新命名	旧命名	
	人	小鼠
α干扰素（IFN-α）	Le，I型，pH2稳定的，外源细胞诱生的	F，C，I型，pH2稳定的
β干扰素（IFN β）	F，Fi，I型，pH2稳定的	S，A，B，I型，pH2稳定的
γ干扰素（IFN-γ）	Ⅱ F，Ⅱ型，T，pH2不稳定的，抗原诱导的，有丝分裂素诱导的，免疫	免疫，Ⅱ F，Ⅱ型，pH2不稳定的，T，抗原诱导的，有丝分裂素诱导的

如果在一特定的干扰素亚型内，个别氨基酸有人为或自然的改变时，则在其亚型的右下角注明，例如，HuIFN-β17ser，意即人β型干扰素中第17位的氨基酸不是原来的半胱氨酸，而代之以丝氨酸。为了区分基因工程生产的干扰素和自然干扰素，则分别以rIFN和nIFN表示之。鉴于用病毒或其它诱生剂诱导人或动物细胞所产生的干扰素成分比较复杂，例如，用仙台病毒诱导人白细胞生产的干扰素中99%为IFN-α（Le），1%为IFN-β（F）；类淋巴母细胞（Namalwa）干扰素中85%为IFN-α（Le），15%为IFN-β（F）。所以，这类自然干扰素仍应称人白细胞干扰素、Namalwa细胞干扰素等，而不应称α干扰素。

4. 干扰素基因结构及其所编码多肽的特点

目前所知，人、小鼠、牛、马等哺乳动物的干扰素均有α，β，γ和ω四个亚型。α型中又有许多亚型，可分为两大家族，第Ⅰ类家族中彼此在核苷酸水平上的同源性约为90%，人干扰素的第Ⅰ类α家族（HuIFN-αⅠ）相当于早期Nagata等和Goeddel等所记载的，有约20个基因成员，其中大部分都编码功能性蛋白；而人干扰素的第Ⅱ类α家族（HuIFN-αⅡ）有5～6个成员，后者与HuIFN αⅠ有50%的同源性。BovIFN-αⅠ有10～12个成员，而BovIFNαⅡ有大约30个成员。猪α干扰素也可分为二类。β型干扰素基因家族的大小，不同哺乳类动物有所不同[35]。HuIFN-β和γ目前尚未发现亚型。人的α、β基因位于第9对染色体的短臂上[36]；人γ干扰素基因位于第12对染色体的长臂上[37]。所有的MuIFN α和MuIFN-β基因均在小鼠第4对染色体上[38]；MuIFN-α与H15次要组织相溶性抗原的基因相临近[39]。干扰素基因组结构上的一个特点是α，β型干扰素基因组内无内含子，而γ型干扰素基因组内有内含子。Lefevre等[40]从猪基因库中用HuIFN-α1为探针分离出10个猪干扰素（PoIFN-α1）基因和伪基因，其中有的基因已获得表达，信号肽23个，共189个氨基酸；与HuIFN-α1的同源性在核苷酸水平上为78.5%；在氨基酸水平上为64%。人和动物干扰素均是一种分泌性蛋白，其基因结构与其它分泌性蛋白的基因有类似之处，即由5′端非编码区、分泌信号多肽编码区、干扰素多肽编码区和3′端非编码区组成。以HuIFN-α1为例，其核苷酸的全序列见图1。

4.1. 5′端非编码区

在HuIFN-α1（αD）和HuIFN-β的5′端非编码区一般有几个保守区。

（1）TATA序列 这段序列与转录的起始有关，也称Goldberg-Hogness序列。HuIFN-α的TATA序列为TATT-TAA（-26至-32）；HuIFN-β的TATA序列为TATAAATA（-24至-31）；这与其它真核基因TATA序列的位置大致相似（表2a）。

（2）Benoist区（GGC/TCAATCT） 这段序列可能是

```
                                                M   A   S   P   F   A   L   L
CCA GAA GTA TCT GCA ATA TCT ACG ATG GCC TCG CCC TTT GCT TTA CTG

 M   V   L   V   V   L   S   C   K   S   S   C   S   L   G   C
ATG GTC CTG GTG GTG CTC AGC TGC AAG TCA AGC TGC TCT CTG GGC TGT

 D   L   P   E   T   H   S   L   D   N   R   R   T   L   M   L
GAT CTC CCT GAG ACC CAC AGC CTG GAT AAC AGG AGG ACC TTG ATG CTC

 L   A   Q   M   S   R   I   S   P   S   S   C   L   M   D   R
CTG GCA CAA ATG AGC AGA ATC TCT CCT TCC TCC TGT CTG ATG GAC AGA

 H   D   F   G   F   P   Q   E   E   F   D   G   N   Q   F   Q
CAT GAC TTT GGA TTT CCC CAG GAG GAG TTT GAT GGC AAC CAG TTC CAG

 K   A   P   A   I   S   V   L   H   E   L   I   Q   Q   I   F
AAG GCT CCA GCC ATC TCT GTC CTC CAT GAG CTG ATC CAG CAG ATC TTC

 N   L   F   T   T   K   D   S   S   A   A   W   D   E   D   L
AAC CTC TTT ACC ACA AAA GAT TCA TCT GCT GCT TGG GAT GAG GAC CTC

 L   D   K   F   C   T   E   L   Y   Q   Q   L   N   D   L   E
CTA GAC AAA TTC TGC ACC GAA CTC TAC CAG CAG CTG AAT GAC TTG GAA

 A   C   A   M   Q   E   E   R   V   G   E   T   P   L   M   N
GCC TGT GCG ATG CAG GAG GAG AGG GTG GGA GAA ACT CCC CTG ATG AAT

 A   D   S   I   L   A   V   K   K   Y   F   R   R   I   T   L
GCG GAC TCC ATC TTG GCT GTG AAG AAA TAC TTC CGA AGA ATC ACT CTC

 Y   L   T   E   K   K   Y   S   P   C   A   W   E   V   V   R
TAT CTG ACA GAG AAG AAA TAC AGC CCT TGT GCC TGG GAG GTT GTC AGA

 A   E   I   M   R   S   L   S   L   S   T   N   L   Q   E   R
GCA GAA ATC ATG AGA TCC CTC TCT TTA TCA ACA AAC TTG CAA GAA AGA

 L   R   R   K   E   *
TTA AGG AGG AAG GAA TAA CAT CTG GTC CAA CAT GAA AAC AAT TCT TAT

TCA C
```

图 1 人 $\alpha 1$ 型干扰素 cDNA 全序列

基因转录的控制区或识别区[41]，HuIFN-$\alpha 1$ 为 GGAAAGCAA (-90 至-98)；HuIFN-β 为 GGAAAACTG (-85 至-93)。这与其它真核基因的 Benoist 保守区也很相似（表 2b)。

(3) HuIFN-β 的-51 至-57 保守区（CTCTGAA） 这与卵白蛋白 (-69 至-63) 和鸡伴清蛋白 (-59 至-53) 相似；SV40 晚期启动子和 Ad-2 主要晚期区中也有类似序列（表 2c)。

(4) 远离转录区的保守区 HuIFN-$\alpha 1$ 为 TCTAAACTCAG (-114 至-125)，HuIFN-β 为 TACTAAAATG (-105 至-114)。在人胰岛素基因、鸡白蛋白基因和鸡伴清蛋白基因中也有相类似的保守区（表 2d)。

在人 γ 干扰素基因的调节区中无 TATA 和 CAAT 序列，但有一个 G+C 极丰富区，并有一 Sp1 结合位点，位于主要转录起始位点之前 95bp 处[42]。在所有已知的哺乳动物 I 型干扰素基因的调节序列中均有 AAGTGA 序列，后者为对病毒诱生性的主要序列。

Taniguchi 等[43]克隆了 IRF-1（干扰素调节因子）基因，它编码 329 个氨基酸，后者与 IFN-β 的转录有关，可特异性地识别 AAGTGA 序列，它也可以与 MHC-I 基因的启动子序列相结合。

表 2 人干扰素及其它真核基因 5′端非编码区中的保守区部分序列

a. TATA 序列

基 因	TATA 序列	位 置
HuIFN β	TATAAATA	-24 至 31
腺病毒 1A	TATTTATA	-24 至-31
家兔 β 珠蛋白	CATAAAA	-25 至-31
鸡卵白蛋白	TATATAT	-26 至-32
腺病毒 2 主要晚期区	TATAAAA	-25 至-31
小鼠 α 珠蛋白	CATATAA	-24 至-30
HuIFN-$\alpha 1$	TATTTAA	-26 至-32

b. Benoist 保守区

基　因	Benoist 保守区 (GGC/TCAATCT)	位　置
HuIFN-β	GGAAAACTG	-85 至-93
人胰岛素	GGCCAGGCG	-68 至-76
HuIFN-α1	GGAAAGCAA	-90 至-98
海胆组蛋白	GGACAATTG	-80 至-88
腺病毒 EIA	GGTCAAAGT	-68 至-76
家兔β珠蛋白	GGCCAATCT	-68 至-76

c. HuIFN-β的-51 至-57 保守区

基　因	-51 至-57 保守区	位　置
HuIFN-β	CTCTGAA	-51 至-57
鸡卵白蛋白	TTCTGAA	-63 至-69
鸡伴清蛋白	TCTGCAA	-53 至-59
腺病毒 2 主要晚期区	TCCTGAA	-39 至-45
SV40 晚期区	CTCAGAA	-32 至-38

d. 远离转录区的保守区

基　因	远离转录区的保守区	位　置
HuIFN-β	TACTAAAATG	-105 至-114
鸡伴清蛋白	TCCTAAAATG	-135 至-144
鸡卵白蛋白	TCCAAAATG	-135 至-143
人胰岛素	TCCGGAAATTG	-125 至-135
HuIFN-α1	TCTAAACTCATG	-114 至-125

IFN-β基因组转录调节区段（IRE）可以对双链 RNA 起反应，导致基因转录；而 IFN 诱生基因（编码 56K 蛋白）也可直接由聚肌胞诱导。56K 蛋白基因的启动子与 IFN-β的 IRE 有很大的同源性[44]。

HuIFN-α1 与 HuIFN-β的 5′端在转录起始的-1 到 -135这一段，有较大的同源性，这可能反映两者在进化上的关系。而且，HuIFN-α和 MuIFN-α5′端头 200 个核苷酸也有 75%的同源性。

4.2. 信号肽编码区

不同型别的 HuIFN 的信号肽的氨基酸残基数目是不同的：HuIFN-α为 23 个；HuIFN-β为 21 个；HuIFN-γ为 23 个。而且信号肽的切割点也不一样，HuIFN-α、β均在 G-C 之间，在此切割点前有 3 个相同的氨基酸顺序：S-L-G；而 HuIFN-β是在 S-M 之间切开的。信号肽的作用，一般认为是：通过其疏水性氨基酸的作用使干扰素前体与细胞膜结合，然后，信号肽被切割，成熟干扰素即可分泌到细胞外。一种经改造的 HuIFN-α2，其 N 端 1～10 位是β半乳糖苷酶的氨基酸序列，11～19 是干扰素的信号肽序列，这种分子与成熟的 HuIFN-α2 比较，在激活 NK 细胞，抑制 Daudi 细胞以及抗病毒活性等方面是一样的。小鼠和牛的α，β，γ型干扰素的信号肽数目与人干扰素相同。

4.3. 结构基因及多肽一级结构

不同型别的干扰素基因所编码的氨基酸数目是不同的：HuIFN-α基因编码 165～166 个 MuIFN-α基因编码 166～167 个；RatIFN-α基因编码 162 个；HuIFN-β基因编码 166 个，MuIFN-β基因编码 161 个；BovIFN-β基因编码 165 个；HuIFN-γ基因编码 143 个；MuIFN-γ基因编码 136 个；BovIFN-γ为 146 个。

关于 HuIFN-α亚型的种类，文献中有不同的标记，详见表 3[45]。其中 Goeddel 的αA 相当于 Nagata 的α2，但 23 位氨基酸不同；Goeddel 的αD 相当于 Nagata 的α1，但 114 位氨基酸不同（表 4、表 5）。

在重组干扰素中，根据核苷酸和氨基酸序列的比较，人α干扰素不同标记亚型之间的关系，如表 4[45]所示。

表 3　人α干扰素不同亚型的标记

重组干扰素		自然干扰素	
Goeddel 等	Nagata 等	Rubinstein 等	Hobbs 等
A	α1	α1	(a)
B	α2	α2	b1
C	α4，4b	β1	b2
D	α5	β2	b3
E	α6	β3	c1
F	α7	γ1	c2
G	α8	γ2	c3
H	φα10	γ3	d1
I	α11	γ4	d2
J	α13	γ5	
K	α14	—	—
L	—	—	—
N	—	—	—

表 4　人α干扰素不同标记的亚型序列的关系

Goeddel 分类	Nagata 分类
K	=α6
G	=α5
A	≈α2
D	≈α1
C≈L	=φα10
J1≈J2	~α7
B≈B2	=α8

以上研究得较为深入，临床上应用较为广泛的α2和α1型干扰素，一般认为均有3个等位基因，如表5所示。其它相似的人α干扰素基因中编码氨基酸的差异如表6[45]。

表5 α1和α2型干扰素的等位基因

亚型	等位基因	氨基酸序列	
IFN-α1	—	114	158
	1a	Val	Leu
	1b	Ala	Leu
	1c	Ala	Val
IFN-α2	—	23	34
	2a	Lys	His
	2b	Arg	His
	2c	Arg	Arg

注：IFN-α1c型干扰素基因是中国学者黎孟枫等发现的[46]。

表6 相似的人α干扰素基因中编码氨基酸的差异

比较的序列 (X/Y/Z)	氨基酸序号	氨基酸		
		X	Y	Z
J1/J2/α7	107	K	E	E
	159	K	Q	K
	161	G	R	G
C/L (ψα10)	S19	I	END	
	8	S	T	
	10	G	R	
	89	L	I	
H1/H2	152	F	L	
B/B2 (α8)	98	V	S	
	99	L	C	
	100	C	V	
	101	D	M	

在HuIFN-α的A，B，C，D，F，G，K及L等亚型中没有可以结合糖分子的部位(N-X-T/S)，但是，HuIFN-αH有两个糖分子结合位点(在2-4位和78-80位)；从慢性髓细胞白血病分离的人α干扰素、γ1和δ，以及从KG-1髓母样细胞中分离的人α干扰素b1和c1，均证明有糖分子的存在[45]。MuIFN-α1在78-80位有N连结的糖基化位点((N-X-T)，而在MuIFN-αA中则无；Rat IFN-α1的167-169位也有N-X-S位点。HuIFN-β中有3个N糖基化位点(位于29，69和76)，其中76位糖基化位点相当于HuIFN-β中的第80位，BovIFN-β的第110和153位也有N糖基化位点。HuIFN-γ中有两个强的N糖基化位点(28和100)；MuIFN-γ中第19位和71位也有两个N糖基化位点。关于干扰素的糖基化作用，目前尚不清楚，由大肠杆菌产生的rIFN-β，无糖基化，具有完全的抗病毒活性。

半胱氨酸的位置在不同干扰素分子中也不一样：HuIFN-α有4个Cys，在1，29，99和139位，在1-99，29-139之间形成二硫键，其中29-139之间的二硫键对于干扰素的生物活性更为重要。但是HuIFN-α1a，1b，1c的第86位多一个Cys。HuIFN-αB中第3个Cys位于98位。MuIFN-α中有5个Cys，位置与HuIFN-α1完全一样。RatIFN-α1中5个Cys的位置也与HuIFN-α1一样。HuIFN-β分子中有3个Cys，分别位于17，31和141；在31-141形成的二硫键，相当于HuIFN-α的29-139之间形成的二硫键，它对干扰素活性的发挥十分重要，在17位的Cys改成Ser后，对活性没有影响，并可使分子稳定[47]。MuIFN-β中只有一个Cys，在17位；BovIFN-β中Cys的位置与HuIFN-β相同。HuIFN-γ分子中无Cys，但活性分子呈二聚体[48a]。MuIFN-γ有3个Cys，位于1，3，136，而BovIFN-γ则无Cys[48b]。

干扰素分子中二硫键形成的意义有3个方面：(1)在Cys29与Cys139(138)之间的二硫键对抗病毒活性是重要的，而Cys1与Cys98之间的则不重要；(2) Cys29与Cys139之间的二硫键对维持IFN-α的天然结构和对热的稳定性起关键性作用；而Cys1与Cys98之间的二硫键对结构的稳定性起的作用较小；(3) IFN-αA中某些Cys可形成多聚物，后者对还原十分稳定。这些多聚物中有些具有与单体相似的免疫化学性质与抗病毒性质，IFN-α2a的二聚物具有20%的活性。

从总体上比较一下人和鼠3种型别干扰素在氨基酸水平上的相似性(图2)可以发现，人、鼠种间同源性中，α型最高，γ型最低，而种间的同源性一般高于型间同源性。

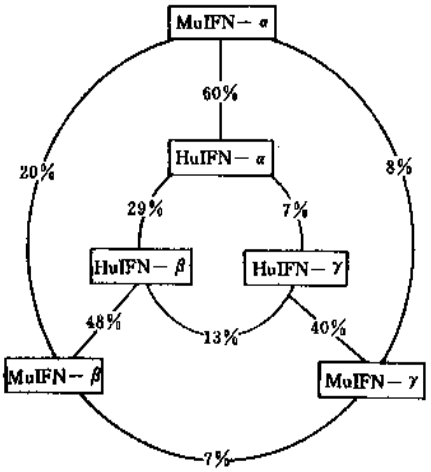


图2 人和鼠干扰素之间的同源性

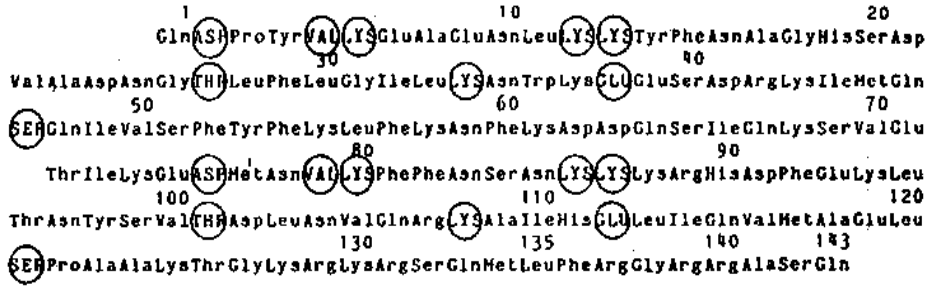


图 3 HuIFN-γ分子内的长重复区，有9对相同氨基酸

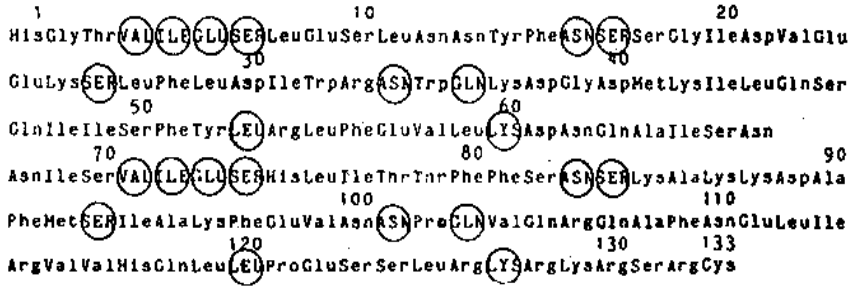


图 4 MuIFN-γ分子内的长重复区，有11对相同氨基酸

自然的和大肠杆菌产生的重组 IFN-γ 的 C′端，在诱生或纯化过程中易受蛋白酶的作用而断裂[49]，IFN-γ 的氨基酸全序列分析表明，C′端 Arg-Ala-Ser-Gln 常是缺损的。

采用 Sellers 氏的 TT 计算法[50]分析人干扰素的氨基酸和核苷酸序列，可以发现 HuIFN-α1、HuIFN-β1 在氨基酸水平上，各有一个分子内的重复区；MuIFN-γ、HuIFN-γ 在氨基酸水平上也有一个分子内的大重复区，可将干扰素分子分为两个片段：氨基端片段与羧基端片段，这种结构与干扰素活性的发挥有密切关系[51]（图 3、图 4）。

4.4. 干扰素基因的进化

根据核苷酸序列的变异，可以推算出干扰素基因的进化过程。据估计，单拷贝 DNA 的变异率为 0.1%/百万年。多数学者认为 HuIFN-α 和 IFN-β 家族在 2 亿 5 千万年以前是同一祖先。IFN-ω 与 IFN-α 基因在 1 亿 2 千万年以前开始分开，而 IFN-α 分为许多亚型则始于 8 千 5 百万年以前，也就是在哺乳类动物形成以前。根据 γ 型干扰素的晶体结果推测它与 α、β 型干扰素也来源于同一祖先[48]。

β，γ 型干扰素只有一个型别，它们与 α 型干扰素的性质相差很大是不必说，但是，为什么 α 型干扰素有这么多亚型呢？它们的存在究竟有什么生物学意义。历来有二种并不互相排斥的学说。一种见解认为不同亚型是由于进化过程上的突变所引起的，并无特定的生物学意义，例如 αIFN-αL 相当第 20 位氨基酸处是终止密码，因此，它是伪基因，可为由于突变产生的等位基因 SMT Ⅱ. 1A 所代替而成为有功能性[52]。另一种见解认为，在进化过程中，由于淘汰选择的结果，每一亚型在机体内均有其特殊功能，正如机体中有许多种 GTP 酶（G-蛋白）一样[53]。

4.5. 干扰素基因结构与功能的关系

一般认为，干扰素分子 N′端与在同种细胞上的抗病毒活性有关；而 C′端与异种细胞上的抗病毒活性有关。

某些自然 HuIFN-α，在羧基端缺少 10 或 11 个氨基酸，仍保持完全的活性，说明这段序列不是非常必要的。IFN-α2a 羧基端去除 10～13 个氨基酸仍可保持完全活性。

HuIFN-α 与 HuIFN-β 在氨基酸水平上有 29%的同源性，分子中有两部分高度保守：28～40 和 120～150；IFN-α 亚型中也是这两部分高度保守。HuIFN-α 与 MuIFN-α 的氨基酸有 60%的同源性，但是，两者在 28～40 位和 122～150 位，其同源性各为 90%和 80%。这说明这两部位对 α、β 干扰素活性的发挥是重要的。120～150 位保守区可能涉及干扰素与靶细胞受体的结合，霍

乱弧菌毒素 β 亚单位 67～91 位与人、鼠 IFN-α 的 120～150 位区段有相似性，这可能是该毒素干扰干扰素与细胞受体结合的原因[37]。

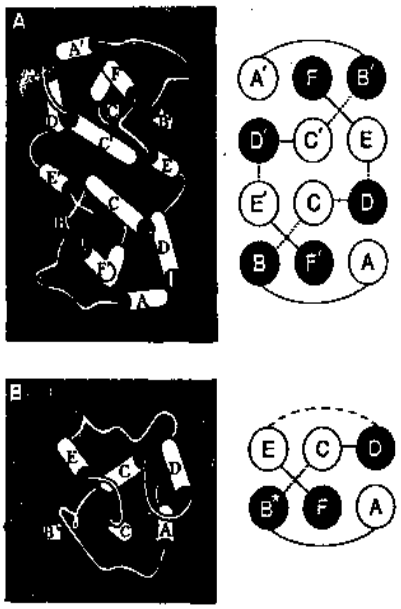


图 5　人 γ 干扰素（A）和鼠 β 干扰素（B）的立体结构

Y123 是 HuIFN-α1 在人细胞上抗病毒活性的中心位点，在所有 IFN-α 亚型以及 IFN-β 中的 Y123 都是保守的，如果 Y123 被 G123 或 S123 所替代，在人细胞上的抗病毒活性损失 98%，但在牛细胞上的活性损失较小。激活 NK 细胞的活性中心在 S116，可见 S116 至 Y123 这一区段对干扰素活性发挥是极为重要的，而根据三维结构的推测，116 和 123 位是与 40 至 50 位区段并列的。鼠 IFN-α 的活性功能区位于 20（10～22）、60（54～67）、120 位氨基酸附近[54～56]。Fish 等人[57]认为 IFN-α 有 3 个结构域：10～35，78～107，123～166。在这 3 个结构域中都有亲水性残基，在分子表面构成一个易变区，其中 10～35 区段对 IFN-α 的活性影响最大。

关于 IFN-α1 的二硫键的形成对活性的影响的研究表明，29～139 位二硫键对抗病毒活性极为重要，如果缺失，可使其在人细胞上的抗病毒活性下降 20 倍；1～39 位二硫键的缺失，可使其在人细胞上的活性下降 5 倍。

X 光晶体衍射分析表明，鼠 β 干扰素由 5 个 α 螺旋组成，其中 A-Bα 螺旋之间的距离较长[58]；人 γ 干扰素则由 6 个 α 螺旋组成，但为二聚体[48]（见图 5）。

4.6.　3′端非编码区

在聚（A）前 25～35 核苷酸处有 AATAAA 或 ATTAAA序列，这与聚（A）的形成有关。干扰素基因的 3′端非编码区对 mRNA 的翻译可能是非必需的。赵小侠等[59]和崔宏等[60]证明，去 3′端非编码区的 HuIFN-α1 不仅在原核细胞中可以表达，而且采用磷酸钙沉淀法转化哺乳动物细胞后，经病毒诱生也能表达。

人干扰素基因结构及其编码多肽组成情况的比较详见表 7。

关于密码子的使用情况，符合脊椎动物 DNA 序列的一般特征，其中 CG 连接非常少见。例如 HuIFN-βmRNA 中，有 6 个三联密码代表精氨酸：CGU，CGC，CGA，CGG，AGA，AGG，但一共 11 个精氨酸中有 10 个采用 AGA、AGG，只有一个采用 CGA。另外，大多数亮氨酸使用 CUG；而丝氨酸使用 AGC 和 AGU。

表 7　人干扰素基因结构及其编码多肽组成情况的比较

特　点	HuIFN-α								HuIFN-β	HuIFN-γ
	A	B	C	D	F	H	K	L		
分泌信号氨基酸数	23	23	23	23	23	23	23	23	21	23
起始氨基酸	—	C	C	C	C	C	C	C	C　M	C
终止密码子	TGA	TGA	TGA	TAA	TGA	TGA	TGA	TGA	TGA	TAA
氨基酸数	165	166	166	166	166	166	166	166	166	143
分子量	19	19	19	19	19	19	19	19	20	17
	219	472	384	392	308	719	683	497	004	126
内含子	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
S-X-T（S）	0	0	0	0	0	2	0	0	1	2
信号肽切割位点	G-C	G-C	G-C	G-C	G-C	G-C	G-C	G-C	S-M	G-C

5. 干扰素系统的普遍性及其在生物进化过程中的作用

干扰素系统在生物中是普遍存在的。在哺乳类动物，包括人、马、家兔、小白鼠、狗、猪、绵羊、豚鼠、地鼠、雪貂、蝙蝠等，不论在机体或在来源于这些动物的细胞培养上，在适当的诱生剂的作用下均能产生干扰素。鸟类存在干扰素系统也是肯定的，干扰素就是首先从鸡胚绒毛尿囊膜中发现的。也有报道鱼类和龟可产生干扰素。在贝壳类和昆虫中也发现有干扰素类似物质。在细菌中也可能存在着一种原始的干扰素系统，两种噬菌体能彼此干扰，这一作用已证明是发生在 tRNA 降解水平上。在高等植物细胞内是否也存在干扰素系统，还有争论。

目前为止，还没有发现一株哺乳动物细胞是完全缺乏干扰素系统的。Vero 细胞一般不诱生干扰素，然而该细胞对干扰素的作用却是敏感的；有一种从中国地鼠卵巢细胞建立的细胞系统（CHO-K1）对病毒和聚肌胞都无干扰素反应，但是对干扰素的作用却是敏感的。进一步研究发现，CHO-K1-人杂交细胞具有合成中国地鼠干扰素的能力，这说明 CHO-K1 细胞中并不是缺乏干扰素的结构基因，而是它呈不活动状态。有一种多能性胚胎癌细胞，既不能诱生干扰素，也对干扰素的作用不敏感，但是，这种细胞在试管内的分化过程中却恢复了上述功能，也说明这种细胞并不是没有干扰素系统，而是呈隐蔽状态。由此可见，干扰素系统是细胞的一个很保守的系统。一般来说，愈是保守的系统对细胞的功能愈有其重要性。

干扰素系统既然在所有的脊椎动物细胞内普遍存在，那么它的存在究竟有什么重要意义呢？也就是说对生物的存在与进化有什么意义呢？在 1957 年干扰素刚发现的时候，人们仅把它当作一种抗病毒物质来研究，或者仅把它当作一种单纯的抗病毒药物来对待。1961 年 Isaacs 提出一种见解[61]，他认为正常细胞的生理功能就能够区别自己的核酸和异种核酸，干扰素是机体对异种核酸的反应性产物，犹如机体对异种蛋白产生抗体一样。这一“异种核酸学说”的正确之处在于 Isaacs 首先概括了干扰素系统的意义，扩大了干扰素作为单纯抗病毒作用的概念，把干扰素系统看作是一种机体的防御性系统；错误之处是干扰素不仅是异种核酸的反应性产物，也是其它许多非核酸类诱生剂的反应性产物。随后不久，一系列非核酸类的干扰素诱生剂发现了，例如多糖、梯洛龙（Tilorone）等，这样就动摇了 Isaacs 的见解，以致他的这一假说从来就没有被公认。1971 年日本人岸田（Kishida）等[62]在 Isaacs 假说的基础上根据干扰素的一系列活性，提出了干扰素的“稳定剂假说”（stabilizer hypothesis）。他的见解是，干扰素通过去除有害基因，能够调节动物细胞的分化，调节动物个体的发育和动物种的进化。目前，各国研究干扰素的科学家比较一致的意见是认为干扰素是调节细胞功能的重要物质，是一种重要的细胞素（cytokine），干扰素系统是细胞内一个十分重要的功能系统。作者认为，更本质一点说，干扰素可能是细胞基因自我稳定的反应性产物，干扰素系统则是细胞基因组自我稳定的一个系统，它通过对细胞一系列其它基因组的诱导和抑制作用，来调节细胞功能，防御外来物质特别是“有害核酸”的入侵，维持正常细胞的生理状态，对生物进化具有普遍意义。

6. 干扰素的生物学活性

干扰素在 1957 年被发现时是以其抗病毒活性为唯一特性的。随后研究发现，干扰素除具有抗病毒繁殖作用外，还具有一系列其它生物学活性。其主要活性分述如下。

6.1. 抑制病毒繁殖活性

干扰素具有广谱的抗病毒活性，表现在病毒繁殖量的减少以及由此而引起的细胞损伤的减少。干扰素的这一活性较高，大约 1mg 纯化的干扰素就有 2 亿个活性单位；大约 10 个干扰素分子就可以使 1 个细胞产生抗病毒状态。干扰素的抗病毒作用具有如下特点。

（1）干扰素的抗病毒作用是抑制，而不是杀灭　在干扰素处理的被病毒感染的细胞培养中，一旦去除干扰素，病毒往往重新繁殖，只有用足够浓度的干扰素反复处理，才能使病毒从组织培养中消失；在细胞培养中，病毒繁殖抑制作用与干扰素的浓度成比例，并与温度密切相关，干扰素在 4℃不起作用。干扰素处理细胞培养中病毒收获量的降低是由于产生病毒的细胞减少和细胞产生病毒量的减少所致的总和结果。

（2）干扰素的抗病毒活性有相对的种属特异性　干扰素种属特殊性的概念最早是 1959 年由 Tyrrell 提出的[63]，他发现牛干扰素在鸡细胞中无活性；鸡干扰素在牛肾细胞中无活性。进一步研究表明，干扰素的种属特异性是相对的，一般来说，干扰素在产生干扰素的同种细胞上的活性大于异种细胞，它的特异性在“种”（species）以上。但是，某些个别的种属关系较远的动物间也存在着交叉活性，如在家兔、小白鼠、地鼠之间；牛、家兔之间；人、猴、家兔之间；牛、猴之间；人、兔之间；人、牛、猪之间。

Orchansky 等[64]发现人干扰素可以保护烟草叶片对烟草花叶病毒（TMV）的感染；干扰素诱导的植物核苷酸虽与动物的 2-5An 不同，但是，后者和它的许多衍生物可以抑制 TMV 的繁殖。

一般来说，γ 干扰素的种属屏障比 α、β 干扰素要严格。

（3）不同细胞对干扰素作用的敏感性也不相同　如

表8所示，不同α亚型干扰素在不同细胞培养上的抗病毒活性是不同的。

表8　不同α干扰素亚型在不同细胞上的相对抗病毒活性

细胞类型	相对抗病毒活性（以WISH细胞为100%）					
	α1	α2	α8（B）	αC	αF	Le
WISH（人）	100	100	100	100	100	100
HeLa（人）	6	3	32	25	316	50
MDBK（牛）	6300	320	1000	400	200	1600
L929（小鼠）	63	0.5	1	0.8	未做	80
RK13（家兔）	160	2	160	100	0.1	160
Vero（猴）	100	16	63	63	0.8	250

（4）不同病毒对干扰素作用的敏感性也不同　一般来说，在同种细胞或机体内，干扰素对多种DNA、RNA病毒都有一定的作用，但其敏感性程度却千差万别。在RNA病毒，一般披膜病毒最敏感；鸡瘟病毒、VSV和ECHO-11有中等敏感性；在DNA病毒中，痘苗病毒对干扰素的作用较为敏感，单纯疱疹病毒则不甚敏感。不仅不同种类的病毒对于干扰素的敏感性有差异，而且同一病毒的不同株，甚至同一株的不同变种对干扰素的敏感性也不一样。Came等[65]研究了25个血清型的鼻病毒对人干扰素的敏感性，发现10型病毒繁殖只需20单位干扰素就被抑制；而60型，5120单位干扰素也不能抑制。

（5）不同感染类型的病毒-细胞系统对干扰素作用的敏感性也不同　目前所知，病毒的细胞感染，常见有两种情况：一是病毒感染细胞后，病毒的遗传物质在一般情况下并不整合到细胞基因中去，由于病毒的大量繁殖，或可使细胞发生病变，引起损伤，但随着感染的恢复，细胞内病毒抗原通常也随之消失，甚至用分子杂交的方法也查不出病毒基因的痕迹，大多数急性病毒感染可能属于这一类。另一种情况是病毒感染细胞后，病毒基因较易整合到细胞DNA中，在某些情况下可以不断合成新的病毒抗原，有时是非感染性颗粒，有时也可以是完全感染性颗粒，由于形成抗原-抗体复合物，从而造成组织损伤，或可使正常细胞发生转化。一些肿瘤病毒，可能还有某些慢性病毒感染属于这一类。干扰素对上述两种病毒感染的作用在体外的研究证明是不同的。例如，用100单位/ml干扰素处理Ly细胞，用50～100TCID50/细胞的VSV进行感染，病毒滴度有明显下降，大约2周以后，滴度又回升，并破坏细胞。但是，如果在感染后第9天再用干扰素处理，病毒滴度就很快消失，用分子杂交的方法再也检查不出细胞内病毒基因的存在。另一方面，小白鼠白血病病毒慢性感染的AKR细胞，用30单位/ml干扰素处理9天后，可引起细胞外病毒的持续抑制，细胞外的逆转录酶活性降低10～15倍，但对细胞内的逆转录酶和病毒P30抗原却不被抑制，一旦去除干扰素，抑制作用也就很快消失。

6.2.　抑制细胞分裂活性

（1）干扰素在试管内对细胞生长的抑制作用　早在干扰素发现后的第5年就有报道，粗制干扰素可以降低小白鼠L细胞的分裂率。但是，产生这一作用的干扰素量要比抑制VSV繁殖的量大30倍。当L细胞在300单位/ml的干扰素存在下进行培养时，其生长率比平时下降将近一半；当人干扰素浓度为100单位/ml时，悬浮培养的人类淋巴母细胞RPML-1196细胞倍增时间从100h延长至200h，这一作用不是立即发生的，用干扰素处理细胞10天后，才明显地影响其生长率。自1970年以来，不同实验室和不同研究者都相继进一步证明干扰素对细胞在体外的分裂有明显的抑制作用，而且不论对转化细胞生长或正常生长都有抑制作用，不过细胞生长快的远比生长慢的抑制作用要强。干扰素的这一有选择性的抑制作用，可能对肿瘤的防治有一定意义。目前，有较多的证据说明干扰素作用于细胞分裂的G1期，处于G0/G1边缘和G1早期的细胞，用干扰素处理可以产生最大的抑制效果。

（2）干扰素在机体内对细胞生长的抑制作用　用干扰素处理AKR和C3H小白鼠，每日皮下注射32K～64K单位，共29天，小白鼠生长发育正常，在治疗结束后检查胸腺，组织学无异常。但是，干扰素对小白鼠肝部分切除以后的再生有明显的抑制作用，而且，新生小白鼠用完全纯化的小白鼠干扰素注射8天，每次1μg，可以引起肝肾损害和抑制生长，导致动物死亡。

临床上在使用治疗量的人白细胞干扰素3～4天后，一般可见粒性白细胞下降、血小板下降和网织红细胞下降。这一骨髓抑制作用与干扰素用量密切相关，一般在血清干扰素水平≥50单位/ml时才会发生，但这一副作用是可逆的，在停药后3～4天，可以恢复正常。

干扰素的抑制细胞分裂活性也有相对的种属特异性，小白鼠干扰素可以抑制小白鼠L细胞在试管内的生长，但是鸡干扰素对L细胞的生长却无作用；小白鼠干扰素可以抑制小鼠白血病L-1210细胞的生长，但用人白细胞干扰素代替就没有作用。

6.3.　免疫调节活性

干扰素的免疫调节活性可以追溯到干扰素发现以前。早在1908年Von Pirquet就指出，麻疹患者结核菌素皮肤试验的反应性常常降低。此后，不少学者相继证明，在病毒感染的患者，延迟型超敏是受损的；患者的周围血淋巴细胞对有丝分裂素的反应也是降低的。另外，在感染乳酸脱氢酶病毒的小白鼠，同种皮肤移植的存活时

间可延长。自1970年以来，采用部分纯化或完全纯化的自然干扰素或基因工程干扰素进行的研究，已经证明干扰素对机体的免疫反应起重要调节作用，这可表现在如下几个方面。

(1) 免疫系统细胞产生干扰素　由表9可见，刺激免疫系统产生干扰素的机制不同于病毒感染产生干扰素。一般有3种情况可刺激免疫系统细胞产生干扰素：a. 非抗原特异性刺激，如有丝分裂素；b. 抗原特异性刺激(也包括病毒抗原)；c. 肿瘤细胞刺激。至于何种免疫细胞产生干扰素，目前尚无完全一致的意见。一般来说，OKT4阳性细胞及大颗粒淋巴细胞(LGL)是干扰素的主要产生细胞[66,67]。巨噬细胞则是产生干扰素的附加细胞，其它免疫细胞也可产生干扰素。免疫系统细胞产生干扰素的主要类型是γ以及酸不稳定性α，也有少量的α或β。

表9　免疫系统细胞所产生的干扰素

在试管内的刺激物	产生干扰素的细胞类型	产生的干扰素类型
有丝分裂素	各种T细胞(有或无巨噬细胞辅助)单核细胞、B细胞、无效细胞	γ、α以及小量的酸不稳定性α
免疫个体的抗原刺激	OKT4阳性细胞、B细胞	γ、酸不稳定性α
肿瘤细胞	非T、非B、LGL	α、γ
自发	LGL、OKT4阳性T细胞	γ、酸不稳定α

(2) 干扰素对效应细胞的影响　干扰素可以增加淋巴细胞表面某些组织相容性抗原，β-2微球蛋白和IgGFc受体的表达，从而调节多种免疫反应。例如，用干扰素处理的L1210细胞可增加用L1210细胞(组织相容性抗原为H2-d)免疫的C57BL/6(H2-b)小鼠血清抗体的吸收能力，同样也可增加用BALB/C(H2-d)小鼠脾细胞免疫的C57BL/6小鼠血清抗体的吸收能力。干扰素也可以增加健康人单核细胞HLA和β-2微球蛋白的表达。IFN-α可以增加类淋巴母细胞系和周围血单核细胞(PBMC)的I类MHC抗原的表达，但不影响II类HLA-DR抗原的表达。在增加I类抗原的表达方面，IFN-γ比IFN-α强100倍。另外，干扰素也可以诱导II类HLA-DR mRNA，但主要是IFN-γ，其它类型干扰素的作用甚为轻微[68,69]。

干扰素对II类MHC(或HLA-DR)抗原表达的影响是调节免疫反应的一个重要环节，因为TH识别外源抗原并被激活需要巨噬细胞(或树突样细胞，Langerhans细胞)表面HLA-DR抗原的参与。

干扰素可增加人单核细胞和巨噬细胞表面IgGFc受体数。Fc受体对单核细胞的功能是很重要的，这包括免疫复合物的清除、吞噬作用和依赖于抗体的细胞毒(ADCC)反应。具有这项功能的干扰素类型主要是γ。

其它许多淋巴细胞特异性抗原却不受干扰素的影响。例如T细胞的Ia、T3、T4、T6、T8或T11，NK细胞的Ia、OKT11和901，单核细胞的M01-4抗原，B细胞的Ig和B1抗原等的表达均不受各型干扰素的影响，但IFN-γ可以增加Ia的表达。

干扰素对免疫效应细胞的影响包括对巨噬细胞、T细胞、B细胞、NK细胞的影响。

a. 巨噬细胞　干扰素对巨噬细胞的功能有激活作用，这一作用最早是探讨干扰素诱生剂抑制实验性小白鼠疟疾的作用原理时发现的。Huang等[70]首先证明干扰素制剂可以促进小白鼠腹腔巨噬细胞在试管内对炭粒的吞噬作用。这一作用可为特异性的干扰素抗血清所中和。在干扰素处理的巨噬细胞内，酸性磷酸酶的含量增加，细胞内空泡数目和大小也有明显增加，而且贴管能力也比对照者大。干扰素这一活性也可在机体水平上得到证明，腹腔注射干扰素可使腹腔巨噬细胞吞噬炭粒的能力明显增加。一般认为，干扰素增加巨噬细胞的吞噬作用和细胞毒，是通过增加其表面Fc受体的表达来实现的。

b. T细胞　干扰素可以调节T细胞的功能。外源性干扰素可以抑制小白鼠对绵羊红细胞、苦基氯、新城疫病毒(NDV)引起的延迟性超敏反应。在建立对NDV延迟性超敏反应的模型中，在病毒致敏前25h和19h分别腹腔注射干扰素，可以降低随后用病毒攻击所引起的足趾肿胀。同样，如果在足趾病毒攻击前7h注射干扰素，也可以降低延迟性超敏反应。这说明干扰素可以影响对NDV延迟性超敏反应的输入和输出途径。干扰素也可以抑制小白鼠淋巴细胞对植物凝集素PHA、Con A引起的转化反应，后者一般认为是T细胞的有丝分裂素。小至10单位的干扰素就可以明显地抑制由ConA引起的CD-1小白鼠脾淋巴细胞的转化反应，加大干扰素剂量，这一抑制作用也随之加大。有证据表明，干扰素在免疫反应的早期，即增殖期，起抑制作用；而在后期却起刺激作用。可见，干扰素在试管内对细胞毒性淋巴细胞有两种相反的作用；它可抑制细胞毒性淋巴细胞克隆的增殖，又可增加成熟细胞的功能。

在用大剂量的人白细胞干扰素制剂治疗病毒性疾病的过程中，也发现接受干扰素治疗患者的周围血淋巴细胞对PHA的反应受到抑制。

c. B细胞　干扰素可以调节B细胞的功能，在一定条件下起抑制或增进作用。采用镶嵌细胞培养方法可以证明，干扰素抑制体液免疫反应是由于干扰素作用于B细胞而引起的；用干扰素处理T细胞和巨噬细胞并不影响它们在这一系统中作为辅助细胞的正常功能。小剂量干扰素可以促进小白鼠对绵羊红细胞的初级抗体反应，

大剂量时则起抑制作用。干扰素浓度在≥80单位/ml时可以明显地抑制抗体反应，低浓度时（0.08～0.8单位/ml）可以轻度增加抗体反应。干扰素处理的时间对干扰素的作用也是重要的，在一个实验系统中，在用绵羊红细胞作为抗原，于刺激后不同时间内给与干扰素（10单位），如果干扰素是在抗原刺激前48h给的，则会发生免疫抑制作用，再早给与就没有作用；同样剂量的干扰素如果在抗原刺激后24～48h给与，其抗体反应与对照相当；假如干扰素在抗原刺激后96h给与，则发现有明显的抗体增进作用。

至于干扰素影响B细胞功能的具体环节，一般认为干扰素仅作用于未激活的B细胞前体，以阻止其激活和克隆扩增；处于细胞分裂中的早期反应的B细胞前体对干扰素是有抵抗的。

总之，干扰素能在试管内和机体内，根据其剂量大小和加入时间不同，起抑制或增进抗体的初级或次级反应。然而，在小鼠用抗原攻击时给与rIFN-γ，则可使抗体水平增加2～5倍。

在临床上大量使用白细胞干扰素制剂时，也发现有抗体反应抑制的情况。

另一方面，干扰素可以增加IgE介导的组织胺的释放。过敏患者的白细胞（嗜碱性细胞）在用豕草抗原E或抗IgE刺激之后，可以释放组织胺，这是一种在试管内证明速发超敏的方法。采用这一方法可以证明，如白细胞培养先接种不同病毒（感染性的或灭活的）、人白细胞干扰素或人成纤维细胞干扰素，然后接触E抗原或抗IgE，均可以明显地增加组织胺的释放。

d. NK细胞（natural killer cell） NK细胞是一种不粘附、非吞噬性细胞，它的成熟不需要依赖胸腺的功能，它有某些T细胞的标记，但同时也有某些巨噬细胞和多形核白细胞（PMN）的标记。NK细胞活力集中在大颗粒淋巴细胞（LGL），它对同系细胞、同种异体细胞和异种细胞具有直接的自发的细胞毒活性，无免疫回忆反应，且其细胞毒活性不需要MHC的表达。NK细胞在抗病毒和抗肿瘤免疫中具有重要地位。

干扰素和干扰素诱生剂在试管内和机体内可以刺激人NK细胞的活性。NK细胞不仅可以在试管内直接地、非特异性地溶解一系列细胞，而且在它与靶细胞相作用时分泌干扰素。高度纯化的自然干扰素或基因工程干扰素（α，β，γ）均能刺激NK细胞对肿瘤细胞系和新分离的肿瘤细胞的细胞毒。干扰素增加NK细胞活性包括两方面：一是激活NK细胞前体；二是增加被溶解的细胞谱，包括抗NK细胞的新分离的肿瘤细胞。rIFN-αJ不刺激NK细胞的活性。

接受干扰素治疗的肿瘤患者的周围血淋巴细胞的NK活力也有明显增加，甚至在每日注射干扰素长达9个月的病人，这一增加仍然持续。

（3）干扰素与其它淋巴因子的关系 周围血单核细胞（PBMC）在有丝分裂素刺激下，不仅可以诱生IFN-γ，同时还产生其它淋巴因子，如白细胞间素2（IL-2）、淋巴毒（LT）等。目前所知，IL-2参与IFN-γ产生的调节机制，而IFN对激活的T细胞产生IL-2也是必需的。部分纯化的IFN-γ可以增加IL-2受体，而T细胞的增殖是依赖于IL-2受体的表达和密度的。纯化IL-2可以增加有丝分裂素刺激淋巴细胞诱生IFN-γ。这说明IFN-γ与IL-2在功能上是紧密联系的。

巨噬细胞在试管内用内毒素刺激后可以产生IL-1，如果巨噬细胞先用IFN处理，则可使IL-1增加。IL-1可以增加IL-2的产生和促进T、B细胞的增殖和功能。

由此可见，一种淋巴因子的产生常可引起其它淋巴因子产生的连锁反应。

6.4. 抗肿瘤活性

肿瘤病毒在试管内引起细胞转化的能力与在动物机体内引起肿瘤的能力是相平行的。早在干扰素发现后不久就已证明，干扰素可以抑制某些RNA或DNA肿瘤病毒在试管内的细胞转化作用。例如，干扰素可以明显地抑制在鸡胚细胞上由Rous病毒引起的转化细胞灶的形成。非常小量的干扰素就可以抑制SV40感染的小鼠3T3细胞的转化作用，并可延迟T抗原的形成和减少T抗原阳性细胞的数量。但是，如果干扰素不是事先加入而是在感染后4h加的话，T抗原的形成就不被抑制。另一方面，转化的3T3细胞在干扰素存在的条件下传代也不减少T抗原阳性细胞的百分数，这说明已经整合到细胞DNA的病毒基因的表达不受干扰素的作用。

在动物实验中，干扰素不论对由肿瘤病毒引起的动物肿瘤，还是对动物移植肿瘤均有明显的抑制作用。AKR小鼠的淋巴细胞白血病是一种自发性肿瘤，其可能的病原Gross病毒是垂直传播的。如果在小鼠出生后用干扰素进行治疗，持续1年后的结果表明，干扰素处理过的小鼠的存活时间都明显地延长，对照组的雄性动物的平均死亡天数是260和282天，而干扰素组为385天；对照组雌性动物的平均死亡天数是229和233天，干扰素组为312天；并且，干扰素组的白血病发生率只有63%，而对照组为95%。同样，AKR小鼠在出生时用白血病组织的浸出液重复感染，也能证明干扰素可以增加小鼠的存活时间；用较大剂量干扰素治疗晚期白血病，在24～36h内就可看到淋巴结和脾缩小，缩小程度为40～75%，寿命比对照组延长4.7倍。

同样，干扰素也可以抑制动物移植性肿瘤的生长。腹腔注射小白鼠干扰素可以明显地抑制某些移植腹水瘤的生长，如Ehrlich、RC19、EL4和L1210，同时可以明显地延长接种肿瘤的不同品种小白鼠（BALB/c、DBA/2、C57BL/6）的存活时间。例如，在接种2 000或3 000RC19

肿瘤细胞后，仅3.7%的BALB/c小鼠存活超过22天，而干扰素组有98%的小鼠存活超过这一期限；BALB/c小白鼠接种10 000个Ehrlich腹水瘤细胞(EA)后的平均存活时间是18天，无一超过22天；相反，干扰素处理过的小鼠90%存活超过6个月，但未证明肿瘤可以完全被清除。

干扰素的抗肿瘤作用，其机制可能不是独立的，而是综合性的。目前所知，包括如下4个方面。

(1) 干扰素抑制肿瘤病毒的繁殖 有一种假说认为，感染性病毒或整合到细胞DNA的病毒基因的持续存在，对癌变过程的发展是必需的，而动物经干扰素治疗后可以抑制这种病毒感染，从而表现为抗肿瘤的作用。某些明显由病毒引起的肿瘤，如人的喉乳头瘤、性疣等，干扰素对之有明显的效果。

(2) 干扰素直接抑制肿瘤细胞的生长 考虑到干扰素不仅可以抑制肿瘤病毒诱生的肿瘤的生长，且可以抑制移植性肿瘤和由化学致癌物诱生的肿瘤的生长，而上述肿瘤尚无直接证据表明由病毒所引起，因此不能用干扰素的抗病毒作用来解释抗肿瘤现象。那么，干扰素抑制肿瘤细胞生长的作用可能是抗肿瘤生长的直接原因，何况有些研究者已经证明，异常迅速分裂的细胞对干扰素的敏感性远远大于正常细胞。

(3) 干扰素调动了机体免疫系统杀伤肿瘤细胞 干扰素可以促进巨噬细胞的功能，引起肿瘤细胞的迅速破坏与减少；干扰素抑制机体抗体反应，从而可能降低肿瘤保护抗体即封闭抗体的水平，使免疫系统更有效地作用于肿瘤；干扰素可以增加某些肿瘤细胞如L1210细胞的肿瘤特异性移植抗原的表达，以利于肿瘤细胞被杀伤清除；干扰素可以增进NK细胞的活力，而NK细胞是机体执行免疫监视作用的一种重要细胞；另一方面，临床上使用干扰素治疗恶性肿瘤，凡有缓解或好转的，常与周围血NK细胞的活力增加相平行。

(4) 用癌基因转化成纤维细胞的模式研究结果表明，调节癌基因的表达乃是干扰素抗肿瘤活性的一个重要机制 Seliger等[71]证明，在转化的NIH3T3细胞中，鼠rIFN-γ可以降低LTR控制的V-mos、c-myc和V-Ha-ras癌基因的表达，后者的机制是干扰素作用于反转录病毒的转录调控元件。

此外，γ干扰素本身就是一种淋巴因子，并具有MAF活性，参与白细胞间素2的作用环节。

6.5. 其它活性

干扰素的其它活性包括以下几个方面。

a. 起动"(priming)活性，也就是说，用小量干扰素处理细胞后，对随后病毒或其它诱生剂诱生干扰素的反应性增加现象。

b. 增加双链RNA的细胞毒。

c. 干扰白喉毒素对细胞的毒性作用。

d. 改变细胞的分化过程，如3T3-L-1细胞在形成单层之后，慢慢地在功能上和形态上分化为脂肪细胞。干扰素可以改变这一分化过程，干扰素处理后很少发现有脂肪细胞，类脂质也较少。

e. 抑制仙台病毒的融细胞活性。

f. 增加神经细胞的应激性。

g. 对病毒以外微生物的抑制作用，包括对衣原体、原虫、立克次体、麻风杆菌和其它细胞内繁殖的细菌等。

IFN-γ可以诱生一种2，3-dioxygenase (IDO)，它可能是干扰素抑制细胞内繁殖的病毒以外的微生物的重要机制。

以上这些活性的内在联系和生理功能尚不清楚。

7. 干扰素诱生剂

凡能使细胞干扰素基因进行表达而诱生干扰素的物质，均可称为干扰素诱生剂。现在已经发现干扰素诱生剂的种类很多，概括起来，主要有以下几类。

a. 各种病毒，包括RNA和DNA动物病毒、植物病毒、昆虫病毒、真菌病毒等。

b. 细胞的或人工合成的双链RNA，如聚次黄嘌呤核苷酸(肌苷)；聚胞嘧啶核苷酸，简称聚肌胞(poly inosine：cytidine，简写为polyI：C)等。

c. 细胞内繁殖的微生物，包括细菌、立克次体、支原体、弓形体、衣原体、疟原虫及其它原虫等。

d. 细菌产物，如细菌脂多糖、真菌多糖等。

e. 多聚物：多羧基聚合物，如吡喃(pyran)、聚丙烯酸(polyacrylic acid)、聚甲基丙烯酸(polymethylacrylic acid)；聚硫酸盐，如聚乙烯基硫酸盐(polyvinyl sulfate)；聚磷酸盐，如磷酸化多糖(phosphorylated polysaccharide)、多核苷酸(polynuleotide)。

f. 低分子物质，如环乙亚胺(cycloheximide)、卡那霉素、梯洛龙(tilorone)及其衍生物、二苄呋喃(dibenzyl furan)、碱性染料、丙二胺(propanediamine)。

g. 植物药，如黄芪，但其有效成分不明。

h. 细胞有丝分裂素(植物凝集素)，如PHA、ConA、PWM等。

i. 特异性免疫诱导。

以上这一大群干扰素诱生剂中，以病毒和人工合成的双链RNA诱生能力最强；大部分其它诱生剂的诱生能力均不强，而且仅在动物机体内才有诱生能力；至于T细胞有丝分裂素，中药黄芪以及特异性免疫诱导则可诱生γ干扰素。

下面分别介绍几种重要的干扰素诱生剂。

7.1. 病毒诱生剂

病毒能诱生干扰素是不言而喻的，干扰素就是在研

究病毒间的干扰现象时发现的。一般来说，大多数病毒，不论是DNA病毒还是RNA病毒，在感染细胞的同时可以诱生干扰素。但是，也有少数病毒诱生能力很低或用目前的方法不能测出干扰素。例如，大白鼠K病毒不论在体内或体外均不诱生干扰素；马传染性贫血病毒在细胞培养上不诱生干扰素；Scrapie病原在小白鼠也不诱生干扰素；人感染甲、乙型肝炎或巨细胞病毒以及小白鼠感染巨细胞病毒时也不产生可以检测出的干扰素。

RNA病毒的干扰素诱生能力一般来说要比DNA病毒强；含有类脂质的病毒比不含类脂质的病毒为强。例如，DNA病毒中，含有类脂质的痘苗病毒的干扰素诱生能力比不含类脂质的乳头多瘤空泡病毒和腺病毒为强；在RNA病毒中，含有类脂质的正粘病毒、有膜病毒（甲类）比不含类脂质的呼肠病毒有较高的干扰素诱生能力。

病毒的毒力与干扰素诱生能力之间还有一定的关系。麻疹病毒的减毒株比原始野毒株的干扰素诱生能力为强；在变异株中进一步减毒的Schwartz株在人类诱生干扰素的能力比Edmonston株为强，而后者的减毒较小；口蹄疫病毒的减毒株在细胞培养上干扰素诱生能力比野毒株强。作者研究了中国筛选的新城疫Ⅰ系减毒株在小白鼠的干扰素诱生能力，证明其诱生能力远比野毒株强。但是，这种相关并不是绝对的。例如，痘苗病毒株的干扰素诱生能力与它的毒力之间就无明显关系；新城疫野毒株在鸡胚内的干扰素诱生能力却比减毒株为强，然而在小白鼠则反之。

病毒的灭活与诱生干扰素之间也有一定关系。1957年Isaacs等将加温灭活的流感病毒接种到鸡胚绒毛尿囊膜后首次发现干扰素，说明干扰素的诱生不一定需要病毒繁殖。随后相继证明，痘苗病毒、流行性腮腺炎病毒、Da病毒、新城疫病毒、鸡瘟病毒以及Rous肉瘤病毒等用紫外线照射或加温灭活后，在细胞上仍有诱生干扰素的能力。但是，另一些病毒如森林脑炎病毒、Sindbis病毒、日本乙型脑炎病毒等一经灭活则丧失其产生干扰素的能力，其机制尚不清楚。不过，灭活的程度是重要的，进一步的灭活就会损失干扰素的诱生能力。另一方面，灭活的NDV并不象活病毒那样能阻断细胞的蛋白合成，因而灭活病毒甚至比活病毒的干扰素诱生能力还要强。

病毒可使单核细胞、B淋巴细胞诱生IFN-α。仙台病毒在人白细胞中诱生的干扰素，以$\alpha1$为主，其次为$\alpha2$，并有少量的$\alpha14$，而同一病毒在类淋巴母细胞中诱生的干扰素，却以$\alpha2$为主，$\alpha1$为次，无$\alpha14$；从急性髓母细胞性白血病患者提取的白细胞，诱生的干扰素亚型又大不相同，主要是$\alpha2$和$\alpha14$，比$\alpha1$的转录物高2～3倍；仙台病毒在人单核细胞中诱生的干扰素主要是$\alpha8$（$\alpha8$）。

据目前所知，病毒诱生干扰素的成分是在病毒复制过程形成的双链病毒。双链病毒RNA可刺激B淋巴细胞、巨噬细胞诱生α型干扰素。大约每个细胞有1个或少数几个病毒颗粒就足够诱生干扰素。非分裂的细胞或静止细胞比正在生长或快速分裂的细胞有较高的干扰素诱生能力。

7.2. 人工合成的双链RNA

1967年美国Merck研究小组在从真菌和细菌病毒提取的dsRNA有高干扰素诱生能力的启发下，系统地研究了人工合成RNA的干扰素诱生活性。他们发现，人工合成的双链核苷酸，特别是聚肌胞在家兔及兔肾细胞培养上可诱生大量干扰素。单链核苷酸的干扰素诱生能力远比双链为低，而3链者则无效。双链DNA，或1条链是DNA另一条链是RNA者也无活性。聚肌胞的分子量必须超过0.17MD，才有较强的干扰素诱生能力。然而聚胞嘧啶核苷酸与仅有6个核苷酸的寡次黄嘌呤核苷酸的聚合物仍有干扰素的诱生活性。

聚肌胞在小白鼠有很强的诱生能力，对小白鼠的许多病毒感染有预防和治疗作用，并且对许多肿瘤也有抑制作用。但在人类机体内干扰素的诱生能力低，血清干扰素最高不过100～500单位/ml，在猴和猩猩也是这样。这可能是因为灵长类的血清中有一种核苷酸酶，后者可以水解聚肌胞。聚肌胞在人血清中1h有48%水解，而在家兔血清中仅为0.5%。但是，有一种抗核苷酸酶的聚肌胞复合物，称为聚次黄嘌呤核苷酸-聚胞嘧啶核苷酸-聚赖氨酸羧甲基纤维素（polyICLC），它对核苷酸酶的抵抗比聚肌胞高5～10倍，对热较为稳定，在人和非人的灵长类可以诱生高滴度的血清干扰素，在Cynomolgus猴血清，干扰素可达15000单位/ml；在恒河猴可达6000单位/ml。聚ICLC静脉注射小鼠的半数致死量是15mg/kg，而聚肌胞却为45mg/kg；在恒河猴的半数致死量为15～20mg/kg。使用1mg/kg的治疗剂量时常伴有血象和肝脏酶活性的改变，有时长达16周。由于毒性大，未能在人体广泛试用。

聚肌胞不论在试管内或机体内，诱生干扰素和抗病毒作用是十分明显的。但是聚肌胞除能诱生干扰素外还有其它多种作用，如，内毒素样反应，增加内毒素毒性，激发局部Schwartzman反应，抑制网状内皮细胞系统的活性，增加抗体形成，增加移植物排斥，使新生小鼠发生侏儒和胸腺萎缩，血液中出现未成熟白细胞，胸腺皮质坏死，小脑受损，气管纤毛活力降低，白细胞暂时降低等。

短期内重复注射聚肌胞后，其诱生干扰素的量愈来愈低，这种现象称为耐受现象或低反应期现象。在此低反应期的高峰时，家兔和小鼠对再次注射聚肌胞的干扰素反应仅达单次注射的1%。在人体这种低反应期可能超过7天。

7.3. 梯洛龙

梯洛龙（Tilorone）及其衍生物是 Mayer 等[72]和 Krueger 等[73]首次发现的一种低分子口服干扰素诱生剂，分子量只有 412 道尔顿。

梯洛龙的发现打破了过去认为只有大分子物质才能诱生干扰素的概念。小白鼠一次灌胃后 12h，血清就出现干扰素，24h 到达高峰，48h 下降。最小的诱生剂量是 5mg/kg。250mg/kg 时干扰素可以达到高峰。

与聚肌胞一样，梯洛龙在动物也表现有一定的抗病毒感染作用。小白鼠在感染前 24h 一次口服 250mg/kg，对用 SFV、EMC 病毒和 Mengo 病毒的皮下攻击有明显的保护，对 VSV 的脑内攻击也有效，对鼻腔攻击仙台病毒（BB1 株）也有一定的保护，但对鼻腔攻击三种流感病毒的效果较小。

梯洛龙在小白鼠的急性 LD_{50}，口服为 959mg/kg，静注为 145mg/kg。小白鼠、大白鼠、狗和猴一次口服 3～100mg/kg 可以引起肝、脾和淋巴结的巨噬细胞和白细胞中出现空泡或/和嗜碱性颗粒。梯洛龙可以增加抗体的产生，在小白鼠可以增加 IgM 和 IgG 类抗体的产生，在大白鼠可以增加 IgE 类抗体的产生。梯洛龙还可作为流感疫苗的一种佐剂，它对细胞免疫反应起抑制作用。在用梯洛龙处理的大白鼠，可以延长皮肤和心脏的异体移植。梯洛龙诱生干扰素的活性与抗病毒作用不一定是平行的。

梯洛龙的两个侧链可以改变而形成多种衍生物，不少衍生物仍有干扰素的诱生作用。有一种衍生物称为 RMI11 567DA，即 2,8-bis[2-dimethylamino)acetyl]-dibenzofuran dihydrochloride，特点是口服时毒性较皮下注射为低，而活性却比后者为高，体内蓄积时间比梯洛龙短。

7.4. 细菌产物

多种细菌内毒素或脂多糖以及真菌多糖在小鼠可以诱生干扰素，在动物的白细胞培养中也诱生干扰素，但在体细胞培养中不能诱生干扰素。与其它干扰素诱生剂一样，内毒素除诱生干扰素外，还有其它多重作用，如致热源性、对胚胎的毒性、增加网状内皮细胞系统的活性等。

8. 干扰素的诱生与作用原理

8.1. 干扰素诱生原理

如前所述，人 α，β 干扰素基因位于第 9 对染色体，人 γ 干扰素基因位于第 12 对染色体。其基因组的表达受抑制物的控制，这种抑制物是一种很易转变的蛋白质，它本身也有其相应的基因组存在。这种蛋白抑制物与干扰素基因上游的操纵基因区段相结合，从而阻止了在启动基因位置上的 RNA 多聚酶活性的发挥，干扰素基因的表达就被抑制。当病毒或其它干扰素诱生剂作用于细胞后产生了一种灭活抑制蛋白的特殊因子，这种特殊因子与抑制蛋白结合，使后者变成不活动状态，这就解除了对干扰素基因表达的抑制，干扰素基因就被激活，很快就转录成 mRNA。

干扰素 mRNA 是带聚 A 的。因为人 α、β 干扰素基因组成中没有发现不编码的插入序列，所以它们的 mRNA 的核苷酸序列真实地反映了干扰素基因的序列；而人 γ 干扰素基因组成中有插入序列，其成熟 mRNA 的核苷酸序列比干扰素基因组的序列要短。人 α、β 干扰素 mRNA 约 12S；而人 γ 干扰素 mRNA 约为 16S。人周围血白细胞在新城疫病毒 F 株诱生后 6～8h，干扰素 mRNA 的合成到达高峰。人成纤维细胞用聚肌胞加代谢抑制物诱生后，干扰素 mRNA 的高峰在 3h。干扰素 mRNA 可以从诱生的细胞中提取出来，然后在非洲蟾蜍卵母细胞内、非洲鲫鱼卵母细胞内、小麦胚芽无细胞系统或小鼠腹水瘤细胞制备的无细胞系统内、或者在异种组织细胞培养中，转译成与 mRNA 同一来源的种属特异性的干扰素。

干扰素 mRNA 在细胞核内合成之后，迅速转移到胞浆核糖体翻译成干扰素前体。然后，借助于分泌（信号）多肽的功能使干扰素前体搬运到细胞膜，信号多肽被切割；成熟干扰素就分泌到细胞外。

干扰素的诱生原理详见图 6。

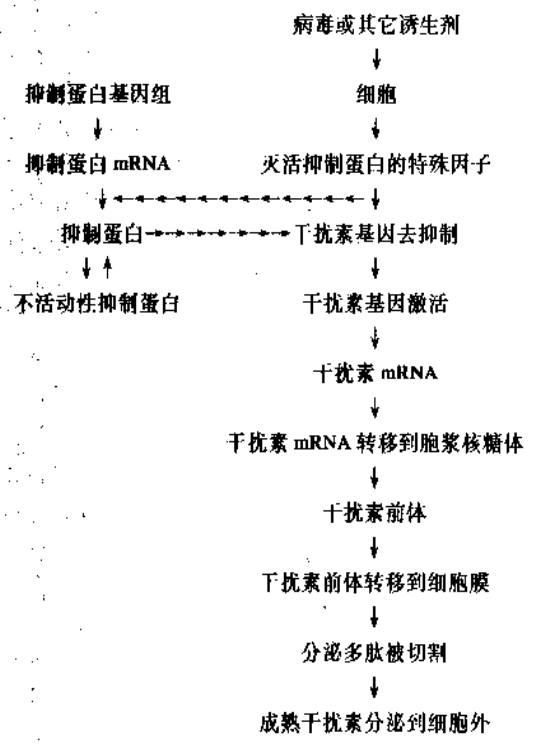


图 6　干扰素合成机制示意图

在细胞诱生干扰素的过程中还有一种特殊现象，叫

做超诱导 (superinduction)。所谓超诱导，是指细胞在某种大分子合成抑制物的适当作用下发生的一种诱生蛋白合成增加的现象。这一现象最早是 1964 年 Garren 等提出的，他们发现，大鼠肝脏中由类固醇诱导的酪氨酸转氨酶和色氨酸吡咯酶的产量，在注射放线菌素 D 后非但不降低，反而增加了。干扰素的超诱导现象首先由 Tan 等[74]，Youngner 等[75]，Vilcek 等[76]等所证明。现在已知有多种大分子抑制物或其它物质可以引起干扰素的超诱导作用，包括放线菌素 D、光辉霉素 5，6-二氯-1-β-D 呋喃核糖苯并咪唑、环乙亚胺、嘌呤霉素、醋酸基环乙亚胺、链菌生素 A、链霉戊二酰胺、3-乙酰-5-叔丁基四酰胺酸、约霉素、吐根碱，甚至激光、紫外线、中性红和氯喹宁等也可引起干扰素超诱导现象。

干扰素超诱导不仅有理论上的重要性，而且具有实用价值。采用这一技术可以使人 β 干扰素的产量提高 10～1000 倍。目前已经常规性地应用于 β 干扰素的大量生产上。

关于超诱导的作用原理，大多数人同意 Tomkins 等[77,78]的假说。Tomkins 假说起先是用来解释在大鼠肝细胞上酪氨酸转氨酶的超诱导现象的。他们认为，去诱导作用在本质上是一种不稳定的调节蛋白或称为蛋白阻抑物的功能，这一蛋白阻抑物的合成受一特异性的基因所控制，这种阻抑物的作用是阻断酶 mRNA 的翻译，可能是这一阻抑物与酶 mRNA 在胞浆内直接发生作用，这不仅引起翻译受阻，而且可以促进酶 mRNA 的灭活。根据这一假说，认为不仅是蛋白阻抑物，而且这一阻抑物的 mRNA 也是不稳定的；而酶的 mRNA 却相对稳定。因此加入适量的放线菌素 D 可以很快地阻断这种蛋白阻抑物的合成，而使比较稳定的酶 mRNA 继续进行翻译，产生更多的酶。这就是说，超诱导现象是发生在转录后水平上。尽管聚肌胞诱生干扰素与类固醇诱生酶的合成过程，既有相似之处也有不同之处，但是，Tomkins 假说也可解释干扰素的超诱导现象。

8.2. 干扰素的作用原理

干扰素生物学活性的发挥有赖于诱导多种效应蛋白质分子的合成。近年来的研究表明，干扰素并不直接作为反式作用因子对其效应分子的基因组进行调控，而是通过受体介导的信号转导 (signal transduction) 系统引发一系列特定的生化反应，最终达到激活效应分子表达的目的。

8.2.1. 干扰素受体 (IFNR)

干扰素生物学功能的发挥需要 IFNR 的介导。与细胞膜上的特异性受体结合是干扰素作用于靶细胞的第一步。IFNR 有两类，第一类与 IFN-α 或 IFN-β 结合 (IFN-α/βR)，第二类与 IFN-γ 结合 (IFN-γR)，1988 年和 1990 年先后两种 IFNR 的主要亚单位的基因均已克隆。HuIFN-α/βR cDNA 编码一个长 557 氨基酸的蛋白，共有 15 个可能的糖基化位点，是一个典型的跨膜糖蛋白。值得注意的是，除了上述受体蛋白之外，很可能还有其他因子参与 IFN-α/β-IFN-α/βR 作用的可能。最近查明，IFN α/βR 也是 IFN-ω 的受体。HuIFN-γR 含 489 个氨基酸。现已证明，IFN-γ 除与上述受体蛋白结合外，还需要一个或多个辅因子的参与才能发挥其生物学功能。

8.2.2. 干扰素刺激反应元件 (ISRE) 和其反式作用因子 (ISGF)

干扰素各种生物学活性的发挥，最终要体现在多种效应蛋白质分子的功能上。因此，这些效应蛋白质的基因必定是可以被干扰素产生的信号所激活转录的，而激活机制的最终步骤就是刺激基因因子 ISGF3 α 与顺式作用元件 ISRE 的相互作用。ISRE 的本质是增强子，位于效应基因上游-139 至-167 处，含有一段干扰素诱生性的高度保守序列 (GTTTCACTTCT)。ISGF3α 是一种在 IFN 激活其他基因表达的过程中最主要的反式作用因子，非活化状况下其 113kD、91kD 和 84kD 三个亚单位各自独立地存在于胞浆中。活化的 ISGF3 α 可与一种 DNA 结合蛋白一起进入核内激活 ISRE，使其下游的效应基因开放转录。

8.2.3. α 干扰素与 IFNR 作用产生的信号转导

不少细胞因子或激素作用于靶细胞受体后通过腺苷酸环化酶途径产生第二信号，但干扰素的信号转导过程则与蛋白激酶系统相关联。该过程的起点是 IFN-α 与 IFN-αR 的结合，由此激活酪氨酸激酶 (TK)，随后 TK 使上述 ISGF3α 的三个亚单位磷酸化。在此之前，三个亚单位以非活化状态独立存在于胞浆内，但在磷酸化即活化后则互相结合成三联复合体。复合体形成的实验依据是在于，针对一个亚单位的单克隆抗体可使三者发生免疫共沉淀。三联复合体的功能是与另一种 DNA 结合蛋白共同进入胞核内，并作用于效应分子基因 5′端的 ISRE，从而增强效应基因组的转录。这一理论代表了细胞信号转导的一种新模式，是进入 90 年代以来 IFN 分子生物学研究的最重大进展，在细胞调节理论上具有非同寻常的意义。

8.2.4. 干扰素刺激基因产物——干扰素效应分子

近年来的研究表明，干扰素实际上是通过其效应蛋白质发挥功能的。这些效应蛋白质即所谓干扰素激活基因 (ISG) 的产物，过去称为“抗病毒蛋白”。主要包括以下方面。

(1) 蛋白激酶 它是不依赖 cAMP 而依赖 dsRNA 的一种蛋白激酶，可磷酸化一种内在的 67kD (小鼠) 或

68kD（人）的多肽，这可能是一种自我磷酸化作用，以调节它自己的活性。它也可磷酸化真核蛋白合成的起始因子的α单位（eIF2 α），从而抑制蛋白的合成。68kD肽的基因已经克隆。

（2）2-5A系统　该系统涉及3个酶。

a. 2-5A合成酶，是一种依赖dsRNA的酶，可以使ATP聚合成ppp（A2′p）nA（n≥2），其中3，4，5是主要的，可到12。在2-5A合成酶基因的启动子中也有ISRE序列。

b. 2′，5′磷酸二脂酶，它能降解2-5A为ATP和AMP。

c. 依赖2-5A的RNA酶（RNAseL或RNAseF），它是一种77～85K的内核苷酸酶。当被2-5A激活时，在UpN的3′位切割RNA。三者之中，2-5A合成酶的作用最引人注目。

总结IFN的作用原理如图7所示。

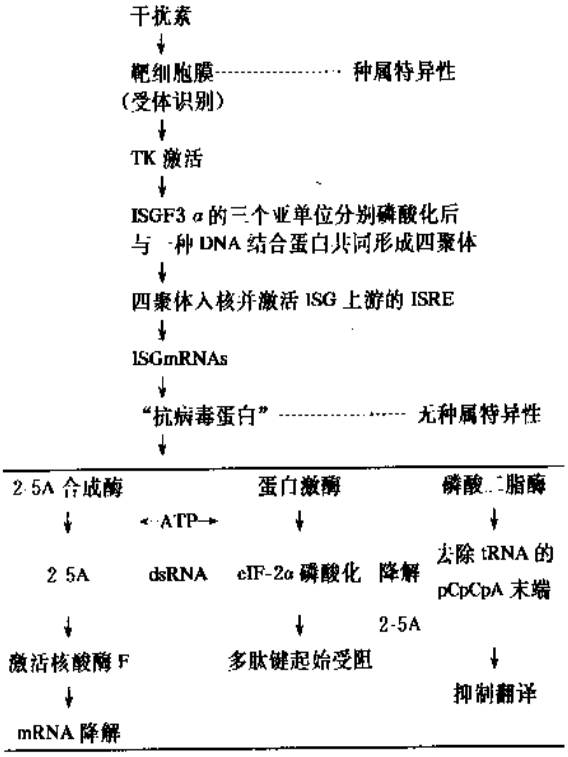


图7　干扰素的作用原理示意图

在上述几种抗病毒蛋白中，2-5A的作用最引人注目。人工合成的pppA2′p5′A2′p5′A在组织培养上已证明有抑制细胞DNA、RNA、蛋白的代谢，也有抗病毒作用。有人认为测定干扰素处理的细胞内的2-5A合成酶水平更能直接反映干扰素的活性。2-5A虽有明显的抗细胞分裂活性，但抗病毒作用较小，两者不相平行，表明干扰素的抗病毒作用，除2-5A合成酶外，还有其它途径。某些HeLa细胞株组成性地高水平表达2-5A合成酶，但是对病毒感染无抵抗，只是在用IFN处理后才有抗病毒活性。反之，某些细胞可以建立抗病毒状态，但2-5A合成酶或eIF-2激酶不增加。甚至可以在缺少2-5A合成酶和eIF-2激酶的情况下，建立抗病毒状态[84]。

从人IFN诱生的人细胞中克隆了IFN诱生的15K蛋白基因并进行了全序列分析[85]。15K蛋白有157个氨基酸，其前体为17K蛋白（165个氨基酸），去掉C′端8个氨基酸即成为15K蛋白[86]。

就目前所知，干扰素主要作用于病毒mRNA的转译水平。至于在干扰素处理的细胞中某些病毒如SV40的转录受抑制，这可能不是原发现象，或许是由于翻译受阻，致使缺少某一蛋白，继而抑制转录。至于在干扰素处理细胞中某些C型RNA肿瘤病毒的装配和释放受阻现象，可能也是由于翻译受阻断而继发的。

另外，干扰素发挥抗病毒效能时有明显的选择性。一般来说，干扰素处理未受病毒感染的细胞时，对细胞大分子物质代谢的影响是不大的。例如，在Friend白血病细胞培养上，用二甲基亚砜处理可以促使这些细胞分化而产生血红蛋白，同样也增加其正常的Friend白血病病毒的慢性释放。干扰素处理可以抑制病毒的释放，但不明显地抑制血红蛋白的诱生。又例如，未用干扰素处理的小鼠腹水瘤细胞浸出液可以翻译内源性mRNA、人工合成的mRNA，Krebs和L细胞的sRNA和Reo病毒以及痘苗病毒的mRNA；而用干扰素处理的浸出液具有与未处理细胞浸出液一样对上述非病毒mRNA的转译能力，但对病毒mRNA的转译能力却大大降低，<15%。干扰素发挥抗病毒活性的选择性的机制尚不清楚。

干扰素的非抗病毒活性的机理，目前所知甚少。从对代谢抑制物的敏感性来说，干扰素抗细胞生长的原理可能不同于抗病毒活性。明显的证据是苦毒毛旋花子苷等蛋白合成抑制物可以抑制抗病毒活性，但不能抑制干扰素的抗细胞生长活性。

9. 干扰素系统在病毒感染与免疫中的作用

干扰素系统是机体对病毒感染的重要防御系统，它与细胞免疫、体液免疫以及各种非特异性因子一起，共同担负着低御病毒感染的任务。除少数例外，大多数急性病毒感染都伴随着干扰素的产生。干扰素在病毒感染各阶段中的作用概括如图8所示。

简单地说，病毒感染的过程是：首先病毒在入侵部位的细胞内进行繁殖，在局部皮肤或粘膜表面发生感染，或者在局部进行一定的繁殖后，经体液或细胞间的直接传播到达靶器官而引起疾病，或者病毒经昆虫或注射器的媒介直接进入血流，到达靶细胞而发生感染。干扰素在病毒感染的各个阶段都发挥一定的作用，在防止再感染和维持持续性病毒感染中，干扰素也有一定作用。

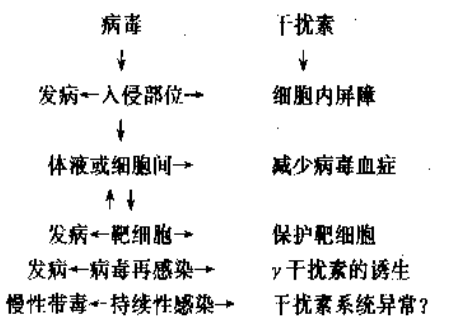


图 8 干扰素在病毒感染过程中的作用

9.1. 干扰素在急性病毒感染过程中的作用

在急性病毒感染过程中，机体有不同的防御机制，包括细胞免疫、体液免疫以及干扰素系统、发烧等非特异性因子。干扰素系统与其它防御机制比较，其特点如表10所示。

表 10 干扰素系统与其它防御机制特点的比较

防御机制	开始作用时间（感染后）	抗病毒谱	作用持续时间
1. 干扰素系统	数小时内	广	1～3周
2. 细胞免疫（包括γ干扰素）	比体液免疫稍早	特异	几月或几年
3. 体液免疫	3天以后	特异	几月或几年
4. 发烧等非特异性因子	几小时或几天	广	几小时或几天

干扰素是目前所知的机体防御反应中出现最早的，在感染的几小时内就起作用。大多数病毒或多或少地都对干扰素的抗病毒作用敏感，所以干扰素的抗病毒作用是广谱的。当干扰素系统在急性病毒感染时激活后，动物可以在1～3周时间内对其它病毒的重复感染有抵抗。保护性抗体比干扰素的出现要晚得多，一般在病毒感染发生后3天或更迟些出现于血清中，它是特异性地由病毒抗原所引起，它也特异性地对相关抗原起作用，抗体通过与病毒结合使其转变为非感染性而发挥抗病毒作用。但是，因为抗体仅在血清和细胞外液中存在，因此，它对在细胞内繁殖的病毒作用不大。保护性抗体持续时间较长，可达数月或数年。细胞免疫是通过致敏淋巴细胞发挥作用，一般来说，它在抗体出现前大约一天就可以发现，同时持续时间也较长，它也是由特异性抗原所引起，也特异性地对有关抗原发挥作用，它通过杀伤细胞使病毒感染细胞溶解。发烧反应是一种非特异性反应，可作用于许多病毒，升高体温可以抑制病毒在细胞内的繁殖。在病毒感染的局部发炎可以引起局部酸性和局部缺氧，也可抑制病毒在细胞内的繁殖，可持续几天。

由此可见，在病毒感染的防御机制中，干扰素出现最早，作用最快，但持续时间较短。它在病毒感染各个阶段中的作用分述如下。

(1) 在感染的起始阶段 当病毒克服皮肤或粘膜的屏障，一旦在局部的敏感细胞内进行繁殖时，干扰素是最早的机体防御性反应的产物。在受染细胞内干扰素的释放和新病毒颗粒的产生差不多同时发生。干扰素合成以后很快释放到细胞外，扩散到其它细胞而发挥抗病毒作用，使病毒的扩散遭遇到细胞内的屏障。在人组织培养上用干扰素抗血清可以增加病毒繁殖的滴度。在感染的起始阶段，体液免疫和细胞免疫发生作用之前，干扰素反应是限制病毒繁殖和扩散的主要手段。

(2) 在感染的扩散阶段 病毒从入侵门户到达靶器官，一般要通过体液或细胞间的传播，这时各种防御机制可以发挥作用。血清干扰素的作用有两个方面。第一，保护靶细胞不受病毒感染。在不同种类的动物，接种病毒后形成病毒血症不久就可以发现血清干扰素的存在。在小白鼠病毒血症开始后1h，就发现血流中有干扰素。一般在不同的病毒感染发生后几小时内出现血清干扰素，血清干扰素可以在几分钟之内散布到身体的各种器官中。而细胞接触干扰素只需几分钟，就产生抗病毒状态。血清干扰素的抗病毒作用可以很快在多种器官中表现出来，这可以在小白鼠的保护试验中得到证明，也可以在鸡胚和人的试验中得到证明。把受染小白鼠干扰素转移到另一只小鼠的血流中，也可以保护侵袭器官抵抗某些病毒的感染。第二，可以减少病毒血症的严重程度。实验证明，静脉注射新城疫病毒诱生干扰素，可以使血流中乳酸脱氢酶病毒的滴度下降。

这一时期机体的防卸机制除干扰素外，抗体的产生可以明显地降低病毒血症的水平。如果用不同方法使抗体的形成受到抑制，那么血液中病毒量和病毒血症的时间都增加，从而引起病毒更广泛的扩散和靶器官更严重的感染。细胞免疫的作用尤为重要，这可从细胞免疫受损的人容易得严重的病毒感染这一事实中得到证明。

(3) 在感染已经成立阶段 当病毒感染在靶器官成立后，在感染的恢复机制中干扰素起重要作用，而血清抗体的作用不大。因为在病毒感染过程中，往往抗体还没有发现而恢复就已经开始。例如，在痘苗病毒感染、Polio病毒感染、流感病毒感染、EMC病毒感染的实验中都得到证明。另一方面，病毒感染一旦在靶器官中已经发生，采用抑制体液免疫的方法并不会增加感染的严重性；而注射生理量的抗体一般也不能加快靶器官感染的恢复。在理论上致敏淋巴细胞可以破坏受染细胞，促进恢复，但目前所知尚不具体。

干扰素是促进感染恢复的重要因子，其明显的证据

是在病毒滴度开始下降之前，干扰素就出现在受染组织中，而且在出现干扰素后常于一到几天内感染就开始恢复。采用各种方式使干扰素系统受损，可使病毒感染的恢复也受到障碍。例如，采用部分提纯的高效价绵羊抗小白鼠干扰素球蛋白处理小白鼠，可以使随后的病情加重。采用不同的免疫抑制处理来研究干扰素及T、B细胞对小白鼠流感病毒感染的影响。结果表明，干扰素系统与免疫系统的关系是十分密切的，在抗病毒免疫中是互相协调、互相作用的。

(4) 在病毒感染过程中可能发生的免疫病理反应时期 在病毒感染过程中，病毒在细胞内繁殖，引起细胞损伤，形成一定的临床症候。但有些病毒感染，病毒本身繁殖所产生的组织损伤并不大，而免疫病理反应是造成疾病的主要原因。其中特别要提出的是由于抗体-病毒抗原免疫复合物所致的疾病，临床上常表现为慢性感染过程，如小鼠LCMV、LDV感染、鼠白血病、貂Aleutian病、马传染性贫血等，甚至还可能包括人的全身性红斑狼疮、类风湿性关节炎等一类的自家免疫性疾病。

干扰素在自家免疫性疾病中的作用，目前尚不清楚。曾发现在许多红斑性狼疮（SLE）和类风湿性关节炎(RA)患者的血清中有高滴度的干扰素，随后为不少学者所证实。干扰素的存在还与SLE的活动有关，由于这种干扰素对pH2不稳定，起初认为是γ干扰素，但进一步的研究表明，这类干扰素不是γ型，而是一种新的α亚型，它不能为Li-1、Li-8两种α干扰素单克隆抗体所中和，而后者可以中和自然的α和基因工程的α干扰素，它在Vero和L细胞上的活性很高。

SLE患者淋巴细胞内的2-5A合成酶的水平也很高。获得性免疫缺损综合症患者、自家免疫性脉管炎的血清中也存在这类干扰素。用干扰素处理NZB小白鼠可以加速自家性免疫病的发生和加重其病症。这类干扰素可能参与自家免疫的病理过程。

特别要指出的是，应用重组γ型干扰素治疗类风湿性关节炎却有明显的疗效，其机制尚不清楚。

9.2. 干扰素在防止病毒再感染中的作用

在防止病毒再感染的免疫机制中，体液免疫与细胞免疫无疑起着重要作用，但是干扰素系统也有一定的重要性。

(1) 在病毒感染后期干扰素存在时对再感染的防御 在呼吸道病毒表面感染时常有这种情况，例如，用传染性牛鼻气管炎病毒的减毒株接种小牛，研究鼻分泌物中和血清中干扰素的产生及其对感染的关系时，发现在感染后8天内测不出血清抗体，而鼻分泌液中则早在40h以后就有较高滴度的干扰素；如果在感染后72h或90h用该病毒的强毒株进行攻击，则可防止再感染而不发病；如果早在18h或40h，鼻分泌液中尚未出现或刚刚出现干扰素时，用强毒株进行攻击，则不能防止再感染而出现临床症状。这说明，在抗体形成之前，鼻分泌液中高滴度的干扰素可以抵制再感染的发生。

(2) 在病毒感染后，机体内无干扰素存在时对再感染的防御 在一次病毒感染过程中，随着病毒的消除，干扰素的产生也就停止。在感染后的免疫力因素中，干扰素系统仍负有重要使命，这主要是通过致敏淋巴细胞遇到相应的特异性抗原时，可以迅速大量产生免疫干扰素(γ干扰素)，后者除本身的抗病毒活性外，还可刺激其它免疫因素，如Mφ、NK、IL2等，发挥防止再感染的作用。

9.3. 干扰素系统与持续性病毒感染

病毒在细胞中或细胞系统中呈隐性感染状态或持续性感染状态，是病毒与细胞互相作用的一种普遍现象。形成病毒持续性感染的因素极为复杂，其中干扰素可能是原因之一。

在“半许可”或“非许可”性细胞的病毒持续性感染中，干扰素常存在于营养液中，例如，HeLa细胞—CoxA9病毒感染，HeLa细胞-Polio病毒感染。在人和动物中的持续性病毒感染中，缺少干扰素反应，可能是一个原因。例如，小白鼠的LCM或白血病，人的Kuru和Creutzfeldt-Jakob病毒等。

10. 干扰素制剂

由上可见，干扰素系统在病毒感染中占有重要地位，与免疫系统的关系也极为密切。自1957年发现干扰素以来，也很快就发现干扰素在动物对病毒性感染有明显的防治作用，人们很早就想能把干扰素应用于临床。但是，干扰素制剂难于大量制备，限制了临床疗效的研究。直到70年代，干扰素制剂的研究才有较大的进展。

早在60年代初就已经发现，人周围血白细胞在病毒诱生剂的作用下可以生产高滴度的干扰素，以后又发现人成纤维细胞也有较高的诱生能力，但这两种细胞来源都有一定限制。以后又筛选出一种类淋巴母细胞——Namalwa细胞，它可以无限繁殖大量生产干扰素。目前采用上述3种细胞都能制备出可试用于临床的人干扰素制剂。

10.1. 人白细胞干扰素的制备

在临床上应用的人白细胞干扰素，1983年以前是一种混合干扰素，含99%的α干扰素和1%的β干扰素。自然Namalva干扰素在99%纯度时，发现有18个主要和5个次要的干扰素成分；自然白细胞干扰素也有类似情况。80年代初临床上试用的主要是由芬兰赫尔辛基Cantell实验室所制备。他们从输血站获得富有白细胞的血浆层，后者是作为一种副产品来利用的，用0.83%的氯化铵处理二次以完全去除红细胞，每一血液单位（450ml血液）

可以获得 1000M 个白细胞，其中大约 50%是淋巴细胞，配成 1×10M 个细胞/ml 与 100～200 单位/ml 的干扰素在 37.5℃旋转通气培养，2h 后加 100～150 血凝单位/ml 的特定的仙台病毒株，继续在 37.5℃旋转培养 17h，收集上清，即为粗制干扰素，滴度可达 2×10k～6×10k 单位/ml。在适宜条件下，每一个血液单位可以获得粗制干扰素 1M～10M 国际单位。粗制干扰素先经硫氰酸钾盐析，然后在酸性冷乙醇中去杂蛋白，这样可以纯化 100 倍，有 50%的回收率，比活性可达 0.5M～1M 单位/mg 蛋白，纯度为 1%左右。

吴淑华等[87]发现人脐血白细胞的干扰素诱生能力明显地高于成人血白细胞，而且选出干扰素高诱生能力的新城疫病毒 F 株，后者的优点是对人类不致病。利用这一系统可以生产高效价的人白细胞干扰素[88]。

1984 年以来，由于纯化技术的提高，作为商品的人白细胞干扰素的纯度一般达 95%以上。

10.2. 类淋巴母细胞干扰素

在研究不同的人类淋巴母细胞系对人干扰素的敏感性的过程中，发现有一些类淋巴母细胞对干扰素敏感，3～30单位/ml 就可以抑制其生长；另一些类淋巴母细胞对干扰素不敏感，对 30K～300K 单位/ml 干扰素仍完全有抵抗，这些不敏感的细胞系在仙台病毒的作用下可以产生较高滴度的干扰素，其中诱生能力最高的是 Namalwa细胞系。某些生产单位采用容量 1000L 的不锈钢罐大量培养 Namalwa 细胞，100 万细胞/ml 事先用丁酸钠处理，粗制干扰素的滴度一般可达 1～4 万单位/ml。粗制干扰素经过一系列不同类型的凝胶过滤和亲和层析之后，比活性可达 1 亿国际单位/mg 蛋白以上。

由于 Namalwa 细胞来自非洲 Burkitt 淋巴瘤病人，所以更要考虑它的安全性。Namalwa 细胞大约含有 30～50%的 EB 病毒基因，但它既不自发产生感染性病毒，也不在 BrdU 的刺激下产生感染性病毒。临床应用的商品制剂，其纯度达 99%，每一注射剂量中的 DNA 含量低于 100pg。

10.3. 人成纤维细胞干扰素

人肌肉、皮肤成纤维细胞诱生干扰素的单位产量并不比白细胞低。成纤维细胞干扰素与白细胞干扰素虽然在抗原性和一系列理化性质上不同，但两者都具有类似的抗病毒与抗细胞分裂活性，而且，二倍体细胞可以严格排除对人类可能有害的潜在因子，比人白细胞干扰素更为安全，可以批量生产。由于不用病毒性诱生剂，在制备中可以减少病毒或病毒蛋白、病毒产物或细胞破坏产物的污染。人成纤维细胞干扰素主要含 β 干扰素。

生产人成纤维细胞干扰素的关键是要选择干扰素的高生产细胞株、适合的聚肌胞和超诱导方案。不同的人成纤维细胞株诱生干扰素的能力差异很大。在病毒学研究中广泛应用的人二倍体细胞株 WI-38 及 MRC-5，对生产干扰素并不合适。目前认为来自新生儿包皮或肌肉、皮肤的成纤维细胞株的诱生干扰素能力一般都较高。常规生产的方法是采用超诱导方法，即人成纤维细胞成片之后，诱生之前，须在 37℃放置 8～10 天，先用 100 单位干扰素起动 16～24h，然后加 50～100μg/ml 的聚肌胞和 2.0μg 环乙亚胺/ml，37℃培养 3.5h 后加放线菌素 D (2.5μg/ml)，45min 后去除之，加维持液继续培养过夜，维持液中不加血清，收集上清液即为粗制干扰素。如果应用 FS-35 株细胞，5000 万细胞可以产生 100 万单位的干扰素。粗制干扰素经 ConA-Sepharose 或蓝色 Sepharose，或抗体亲和层等方法进行纯化，商品干扰素的纯度在 95%以上。

10.4. 人 γ 干扰素

γ 干扰素的制备与上述 α、β 干扰素的制备不同，它是用人周围血白细胞经 T 细胞有丝分裂素诱生的。一般生产方法如下：周围血白细胞（200 万细胞/ml）分散于 RPMI 液中，附加 2.5mg/ml 的白蛋白，加葡萄球菌肠毒素 B (SEB) 至 0.02μg/ml，37℃培养 4 天，收集上清液；白细胞重悬于 RPMI 溶液中，附加白蛋白，加 0.01μg/ml 的 PHA，再次诱生，收集上清，合并之，滴度可达 1000～10000 单位/ml。粗制干扰素经 ConA-Sepharose、生物-凝胶 P-200 柱等进行纯化。

总结几种人自然干扰素制剂的情况，列于表 11。

表 11 临床应用的几种人自然干扰素制剂情况的比较

特 点	白细胞干扰素	Namalwa 细胞干扰素	成纤维细胞干扰素	γ 干扰素
1. 细胞来源	人周围血白细胞	Namalwa 细胞	人肌皮肤成纤维细胞	人周围血白细胞
2. 干扰素类型	多种 α 型干扰素	多种 α 型干扰素	β 干扰素	γ 干扰素
3. 细胞生命期	原代	无限	40～50 代	原代
4. 培养状态	悬浮	悬浮	单层	悬浮
5. 诱生剂	病毒	病毒	聚肌胞	SEB，TPA＋PHA
6. 诱生条件	单诱导加启动	单诱导	超诱导加启动	单诱导
7. 干扰素产量，kU/ml	20～60	10～40	10～50	1～10
8. 安全性	好	?	较好	好
9. 成本	较高	较低	较高	较高

11. 干扰素基因工程

上述人白细胞干扰素如果采用传统的方法制备，其产量是很低的，1979年全世界的干扰素产量仅有2g。DNA重组技术给干扰素的大量生产带来新的希望。中国干扰素基因工程也于1982年获得成功，诞生了第二代干扰素[88]。中国研制的人α1型基因工程干扰素已获得国家批准，正式投放市场。

1980年Nagata等首次建立了人白细胞干扰素无性繁殖系[90]。在此以前，大部分cDNA无性繁殖系的建立，其原始mRNA的含量要大于总mRNA的1%时，才获得成功。而干扰素cDNA的克隆成功，说明小于1%含量的mRNA也能获得成功。在差不多同时期内，人成纤维细胞干扰素的cDNA也克隆成功。1982年Goeddel等成功地建立了γ干扰素cDNA无性繁殖系[91]。目前α，β，γ三种类型均可在大肠杆菌中大量生产。

干扰素基因工程主要包括基因克隆与基因表达两个主要阶段。

11.1. 干扰素基因的克隆

由于干扰素基因位于人细胞染色体中，其中人α，β干扰素基因位于第9对染色体，γ干扰素基因位于第12对染色体，并且在生理状态下无明显表达。所以，克隆干扰素基因必须采用cDNA途径。其克隆方法类似胰岛素、生长激素、珠蛋白、卵白蛋白、二氢叶酸还原酶等基因的克隆，所不同之点是：第一，干扰素mRNA的含量较低，必须事先纯化；第二，要从诱生的细胞中提取mRNA。

(1) 人干扰素mRNA的诱生　人α，β，γ干扰素mRNA的诱生系统与方法均不相同。

a. 人α干扰素mRNA。一般采用人周围血白细胞经仙台病毒诱生，干扰素mRNA合成的高峰在诱生后5h。人脐血白细胞的干扰素诱生能力大于成人血白细胞，新城疫病毒F株为干扰素高诱生株，在此系统中，人白细胞干扰素mRNA的合成高峰在6～8h。

b. 人β干扰素mRNA。一般采用人包皮成纤维细胞或人肌皮成纤维细胞，用聚肌胞经超诱导获得人β干扰素mRNA。经过DNA-RNA打点杂交证明，人β干扰素mRNA合成高峰在诱生后9h。

c. 人γ干扰素mRNA。人γ干扰素mRNA一般采用人周围血白细胞以T细胞有丝分裂素或免疫诱导而产生，例如，可用葡萄球菌肠毒素B (SEB) 加胸腺素刺激来诱生γ干扰素mRNA；也可采用PHA或ConA加TPA及结核菌素刺激加免疫诱导来获得较高水平的人γ干扰素mRNA。

(2) 人干扰素mRNA的提取和纯化　不论提取哪一类型的干扰素mRNA，首先均需从经诱生的人白细胞或人成纤维细胞中提取细胞全RNA。由于人干扰素mRNA均带有聚A序列，所以，提取的细胞全RNA经寡dT纤维素层析可获聚A RNA。进一步纯化可以采用5～20%蔗糖密度梯度离心。人α，β干扰素mRNA均为12S左右[89]，而γ干扰素mRNA为16S左右。检测mRNA的活性可以采用非洲爪蟾蜍卵母细胞或非洲鲫鱼卵母细胞微量注射法。

(3) 干扰素cDNA的克隆　用上述非洲爪蟾蜍卵母细胞转译证明，以有高度活性的12S mRNA (α，β干扰素mRNA) 或16S mRNA (γ干扰素mRNA) 为原料经反转录酶合成cDNA。这一步骤的关键是要采用有可靠活性的反转录酶。在去除mRNA模板之后，再用反转录酶或其它DNA多聚酶合成dscDNA，用S1核酸酶去除发夹，用DNA末端转移酶 (TdT) 于dscDNA 3′端加寡dC尾；另一方面，用pBR322 (或pAT153) 经Pst I切开，电泳纯化，用TdT酶于3′端加寡dG尾，两者一起退火，转化大肠杆菌HB101，在四环素平皿上获得转化菌落，选择对四环素有抵抗、对青霉素敏感的菌落 (TrAs)，进行菌落杂交。菌落杂交的方法有：

a. 用诱生细胞提取的mRNA分别标记〔γ-32p〕，如果TrAs菌落可与用诱生细胞提取的mRNA杂交，而不能与未诱生细胞提取的mRNA杂交，则该菌可能带有干扰素基因杂交质粒；

b. 用诱生细胞提取的mRNA与TrAs菌落的杂交质粒进行杂交，然后结合非洲爪蟾蜍卵母细胞的转译试验，来挑选阳性菌落；

c. 用人工合成的探针或已知干扰素基因为探针，挑选出阳性菌落。

(4) 人干扰素cDNA的酶谱与序列分析　从阳性菌落中提取杂交质粒，首先确定杂交质粒中Pst I的插入片段是全长度的干扰素基因，然后进行限制酶谱分析以及DNA序列分析，以阐明干扰素基因的一级结构，在此基础上才有可能进行表达设计。

由于α，β干扰素基因组无内含子，也可以采用PCR技术直接从细胞染色体DNA中分离α或β型干扰素基因。

11.2. 干扰素基因的表达

目前干扰素基因在原核细胞、酵母细胞和哺乳动物细胞中均可表达。其中在原核细胞中表达的水平最高。真核细胞的cDNA在大肠杆菌中高效表达的条件如下。

(1) 真核基因　真核基因必须置于大肠杆菌启动子的控制之下，后者能有效地被大肠杆菌RNA多聚酶所识别。启动子是指能指导RNA多聚酶结合到DNA上并起始转录的DNA区段。不同的启动子具有不同的效率：强的启动子起始mRNA的合成具有高的效率，弱的启动子则只有较低的效率。启动子的强弱是决定基因表达水平

的主要因素。采用 trp，PL 启动子均可使干扰素基因获得高效率表达。

(2) 基因剂量 除少数例外，一般来说细菌内基因拷贝数增加，基因产物也可增加。

(3) 核糖体结合位点 大肠杆菌核糖体结合位点对真核基因在该细菌中高效表达是十分重要的。大肠杆菌核糖体结合位点包括起始密码子 AUG 和位于 AUG 上游 3～11 个核苷酸处一段 3～9 个核苷酸序列，这段序列称为 Shine-Dalgarno (SD) 序列，它与大肠杆菌 16S rRNA 的 3′端是互补的。一种 mRNA 在大肠杆菌中转译的效率受以下 3 种因素的左右：

a. mRNA 中 SD 序列与大肠杆菌 16S rRNA3′端的互补程度；

b. AUG 与 SD 序列之间的距离及其序列对转译效率有明显影响；

c. 在 AUG 之后的 1 个核苷酸可以影响核糖体的结合。

真核基因在原核细胞中可以表达为融合蛋白，也可以表达为非融合蛋白。融合蛋白虽然具有基因操作简便，在细菌内比较稳定等优点，但是对干扰素这类人体应用的制剂是不适宜的，因为异源多肽可以使人体产生不良免疫反应。

11.3. 大肠杆菌生产的人 α 干扰素多肽的鉴定

大肠杆菌生产的干扰素要经一系列步骤进行分离纯化，原始细菌首先进行裂解，裂解液经硫酸铵盐析，pH2 透析，阳、阴离子交换树脂层析，干扰素单克隆抗体亲和层析，可将大肠杆菌产生的人干扰素多肽纯化，在聚丙烯酰胺凝胶电泳上显示单一条带，分子量为 20000，结合干扰素活性的测定和抗体中和试验等方法，证明了纯化的多肽是大肠杆菌产生的人 α，β，γ 型干扰素与自然干扰素具有相同的生物学活性，包括抗病毒繁殖活性，抑制细胞分裂活性和免疫调节活性。

12. 干扰素的药物动力学

临床上要合理使用干扰素，首先要了解注射干扰素或局部应用干扰素之后，干扰素的清除速度如何，干扰素在机体各器官的分布如何，干扰素又是如何排出体外或如何降解的。在阐明干扰素药物动力学的基础上才能提出合理的使用方案。例如，应以何种途径给药、每日给药几次、每次多少剂量才能获得最大的防治效果。所以，干扰素的药物动力学对于干扰素的临床应用是十分重要的。

12.1. 干扰素在机体内的清除速率

干扰素在机体内的清除速率在人和动物都研究得比较详细，动物试验的资料与人体试验大致上相似。干扰素的活性有相对的种属特异性，但是干扰素的药物动力学，不同动物获得的结果却无明显的差别。动物试验一般都用家兔来进行。

(1) 口服干扰素 干扰素是一种蛋白质，口服以后一般为蛋白酶类所破坏。新生的小白鼠口服外源性鼠干扰素，包括小白鼠组织培养干扰素、血清干扰素或母鼠使用干扰素诱生剂在乳液中出现的干扰素之后，在血流中可以发现干扰素，并且可以抵抗 VSV 的攻击。新生小鼠口服兔干扰素，也可以在血流中测出兔干扰素的存在。说明血流中存在的干扰素并非由于干扰素制剂中混有其它物质而诱生的小白鼠干扰素，而确是口服后进入血流的。8 日龄小白鼠也获得同样结果。但是，成熟小白鼠口服干扰素后，在血流中不能发现干扰素。这些结果为新生儿口服干扰素防治新生儿病毒性疾病提供了基础。

(2) 鼻腔接种干扰素 志愿者鼻腔接种干扰素后，在呼吸道可以维持 17h 左右。有一些正常人的鼻分泌液中含有一种人成纤维细胞干扰素的抑制剂，但是这一抑制剂对白细胞干扰素无作用。

猩猩和志愿者试验表明，在鼻腔局部应用人白细胞干扰素后(10000 单位/0.01ml 滴鼻前庭)，除个别外都能保存，但是 1h 后减少了 5～50 倍，说明局部应用的干扰素可被局部的粘液流所清除。

(3) 静脉、肌肉、皮下注射干扰素 小白鼠干扰素静脉注射小白鼠后，血流中的干扰素浓度很快下降，1h 仅为原始剂量的 1/30，半衰期为 11min；或 1h 仅为原始剂量的 1/16，半衰期为 19min。静脉注射小白鼠 128000 单位干扰素，1min 后血清中保存 3840 单位/ml，1h 后仅 80 单位/ml，半衰期为 7min。如给 1kg 重家兔静脉注射 100000 单位干扰素，在 11min 之内血流干扰素就下降一半。如于 700g 家兔静脉注射 17500 单位干扰素，发现其半衰期仅 2～4min。如在家兔静脉注射 300 万单位人白细胞干扰素后，早期半衰期为 13min，后期半衰期为 73min，6h 以后则在血液中测不出干扰素，重复注射不能影响其清除率。静脉注射后干扰素的清除速度与注射量有关，注射 30 万单位干扰素后，6h 消失，注射 300 万单位，12h 消失；注射 3000 万单位，36h 消失。干扰素制品的纯度对静脉注射干扰素的清除无影响。长臂猿静脉注射人白细胞干扰素后的半衰期为 17min，人干扰素静脉注射人体后获得的结果与动物试验相似。静脉注射 3000 万单位人白细胞干扰素后 6h 就测不出血清干扰素，注射第 1h 内的半衰期为 15min，在随后 3h 内的半衰期为 90min。以上情况说明静脉注射干扰素后在血流保存的时间太短。有时可以偶发休克。

肌肉注射干扰素后在血流中干扰素维持的时间比静脉注射要长。人白细胞干扰素 300 万单位或者家兔干扰素肌肉注射家兔后，在 12h 内血清中可以维持相对稳定的干扰素水平。高剂量可以使干扰素的水平上升，并延

长血清中干扰素持续的时间。1次肌肉注射3000万单位人干扰素后48h，血清中尚可测出一定量的干扰素(40单位左右)。干扰素制品的纯度可以影响于肌肉注射后干扰素进入血流的速度。人体肌肉注射100万单位人白细胞干扰素后，血清干扰素高峰(~100单位/ml)在2h后形成，在大约6h内完全稳定，24h后仍可以测出低水平的干扰素。

人成纤维细胞干扰素的药物动力学与人白细胞干扰素有所不同。皮下或肌肉注射人成纤维细胞干扰素1~10万单位/kg体重后，血清中检不出干扰素。静脉推注人成纤维干扰素10万单位/kg体重后，血清干扰素水平最高可达128单位/ml；静脉滴注(0.5h)人成纤维细胞干扰素20万单位/kg体重后，血清干扰素水平最高可达384单位/ml。临床应用的经验表明，人成纤维干扰素以静脉滴注为宜。人成纤维细胞干扰素在脑脊液、唾液、血清、尿和胆液中的稳定性均比人白细胞干扰素为低。

(4) 脑脊髓腔内注射干扰素　在兔脑池内或脑室内注射干扰素24h后，脑脊髓液中干扰素量可为开始时干扰素量的1~5%，说明干扰素在脑脊髓液中的消失要比血流中慢得多。如在人脑脊髓内注射60万单位干扰素后12~24h，脑脊髓液中可保持相当高的干扰素量(800~8000单位/ml)，这相当于注射时干扰素量的0.13~1.3%，而血清干扰素的水平比脑脊髓液低40~80倍。

12.2. 干扰素在体内各器官的分布

鸡胚尿囊在接种甲型流感病毒以后，在尿囊中形成的干扰素，可以保护随后静脉接种NWS流感病毒所引起的出血性致死性脑病变。这说明干扰素可以从产生的部位运送到其它部位，保护后者不受病毒感染。机体于注射干扰素后，藉血流可以分布到体内的其它器官，以保护这些器官不受病毒的侵袭。但是干扰素于注射后在体内各器官的分布是不完全均匀的。

将干扰素注射于小白鼠后5和13min之间可以检出40%的干扰素量，其中血液、肝、肾各含大约13%，肺大约1%；在6h后则无。未发现脑、脾、心或骨骼肌中有干扰素。静脉注射大量干扰素于怀孕的家兔，在30min后，肝中有13.4%，血清中3.4%，脾中0.4%。

许多资料表明，可能存在血清-呼吸道屏障，血-脑屏障和胎盘屏障，影响干扰素在体内的均匀分布。

(1) 血流-呼吸道粘膜上皮屏障　当静脉注射或肌肉注射小白鼠干扰素，其量大于腹腔SFV感染的保护量，发现小白鼠仍对流感病毒的气溶胶感染敏感，而在气管器官培养时该病毒对干扰素是十分敏感的；此外，小白鼠静脉注射干扰素或干扰素诱生剂NDV后，小鼠血液中有很高的干扰素浓度，但在支气管洗液中却未能发现有干扰素。这是因为血液中的干扰素不能到达呼吸道上皮的缘故。当小白鼠注射"statolon"后，诱生大量的血清干扰素，但对流感病毒感染仍然完全敏感。据此推测，血流与呼吸道上皮之间有屏障存在。

(2) 血脑屏障　如给家兔静脉注射1mg聚肌胞后，24h内脑和脊髓液中干扰素的滴度仅为血液中的很小一部分，而且这一小部分干扰素可能还来自剩余的血液；如果脑脊髓腔内注射干扰素，干扰素于24h后仍出现于脊髓液中。如果脑内注射干扰素，脑和脊髓中的滴度虽很低，却都能很好维持。新生儿脑脊髓腔内注射干扰素后，脑脊髓液中干扰素的水平大约高于血清水平40~80倍。干扰素在脑脊髓液中的半衰期为1h，而血流中干扰素的半衰期为11min。

(3) 胎盘屏障　如前所述，在怀孕家兔注射干扰素后30min，肝、血和脾均可发现干扰素，但是在胎儿的血液和羊水中仅有非常小量的干扰素，大约少于0.1%的注射量。同样，用大剂量NDV静脉注射怀孕家兔之后，母体血清中含干扰素达8000单位/ml，胎盘浸出液中含900单位/ml，胎儿血液中含256单位/ml，而胚胎皮肤、肌肉和内脏以及羊水中的含量不到100单位/ml。在注射病毒7h，在胚胎组织中未发现干扰素，仅在血液中和羊水中有微量存在，这说明干扰素很快从胎儿的循环中消失。如把NDV注射到子宫内的羊胎，则在胎儿血液中有很高浓度的干扰素，但是很少或者不能自由地通过胎盘。

12.3. 干扰素在体内的降解与排出

干扰素是一种蛋白质，在机体外可为蛋白酶类所破坏。不言而喻，在体内也可为蛋白酶类所降解。小鼠肝、肾和肺的干扰素在离体条件下在室温放置30min很快降解。家兔注射NDV诱生血清干扰素时，在胆液中无干扰素发现，但在肠洗液内有少量存在，这可能是从血液转移来的，或者是从肠淋巴来的。一般认为肾是干扰素降解的主要场所。大量注射干扰素后尿中出现干扰素的时间短而量小，当血清干扰素水平是200单位/ml时，尿中仅10单位/ml。

13. 干扰素的临床应用

近十多年来干扰素临床应用的经验表明，干扰素对某些病毒病和恶性肿瘤有一定效果的。

13.1. 干扰素防治病毒性疾病的作用原理

从病毒的化学结构以及在细胞内复制的方式来说，病毒的细胞感染在本质上是一种分子感染，它不同于细菌或其它微生物的感染。一种理想的抗病毒感染药物最好具备如下三点要求：第一，应当选择性抑制病毒繁殖的某个环节，而不抑制宿主细胞的代谢；第二，应该不仅具有抑制病毒繁殖的作用，而且还能提高机体自然的抗病毒能力；第三，应当能防止病毒感染时病毒的基因整合到宿主细胞的DNA中去。干扰素确能满足以上三点

要求。由表12可见，干扰素在理论上确是一种比较理想的抗病毒感染药物。由于干扰素可以阻断病毒颗粒的复制，而且几乎对所有DNA、RNA病毒都有一定程度的作用，所以，有可能由于减少病毒量，使显性病毒感染变成不显性感染；对一般病毒感染，可以促进恢复，缩短病程；对于病毒性免疫复合物，至少可以由于病毒抗原量的减少而减轻由于抗体-抗原复合物所致的免疫损伤；对某些致癌病毒，干扰素可以防止其基因整合到细胞的DNA中去。

表12 干扰素防治病毒性疾病的作用原理

干扰素的生物学活性	对防治病毒性疾病的可能作用
抑制病毒在细胞的复制	1. 由于病毒量的减少，可使显性病毒感染变成不显性感染 2. 促进感染的恢复，缩短病程 3. 由于病毒抗原量的减少，可以减轻抗体-抗原复合物所致的组织损伤 4. 防止某些病毒的DNA整合到细胞DNA中去
对免疫系统的调节作用 对T，B细胞的抑制作用 对巨噬细胞的促进作用 对NK细胞的促进作用 增加对MHC抗原的表达	1. 当大量病毒繁殖时，由于抑制了B细胞功能，可能减少有害的免疫复合物的形成 2. 由于某些病毒在激活的淋巴细胞内繁殖较好，抑制T细胞功能，有助于抑制病毒繁殖 3. 由于对巨噬细胞和NK细胞的激活作用，可以促进杀伤受病毒感染的细胞 4. 有利于杀伤性T细胞发挥作用

由于干扰素抑制了B细胞的功能，有可能在病毒大量存在的时候，抑制抗体的形成，从而减少有害的免疫复合物的形成。由于干扰素抑制了T细胞的功能，有可能减少病毒在敏感的激活的淋巴细胞中繁殖，从而可望减少病毒量。由于干扰素促进了巨噬细胞和NK细胞的活性，可能有助于受病毒感染细胞的尽快清除。由于干扰素可以增加MHC的表达，有利于杀伤性T细胞作用的发挥。

干扰素是防治病毒性疾病的良好药物，这不仅可以从以上干扰素的生物学活性来证明，而且还可以从动物试验来验证。最有说服力的证据是，用小鼠干扰素的抗血清处理小鼠来破坏动物的干扰素系统之后，病毒感染的死亡率大大高于对照动物，而且病毒在脏器繁殖的滴度也大大高于对照动物。小鼠干扰素对许多实验性病毒感染有非常明显而确切的疗效。

13.2. 干扰素治疗病毒性疾病的疗效

目前，干扰素临床应用的经验尚不充分。自然干扰素或基因工程干扰素曾用于防治鼻病毒感染、流行性感冒、疱疹性角膜炎、流行性急性出血性眼结膜炎、喉乳头状瘤、寻常疣、扁平疣、尖锐湿疣、传染性软疣、水痘、单纯疱疹、带状疱疹、巨细胞病毒感染、慢性乙型肝炎、先天性风疹综合症等。表13为近几年来几次国际会议资料的归纳。

表13 干扰素治疗病毒性和其它非肿瘤疾病的疗效

病毒病	病毒病原	疗效
1. 慢性活动性	HBV	约40%患者HBe阴转与激素联用可以提高疗效
2. 丙型肝炎	HCV	约25～50%患者ALT下降或正常
3. 艾滋病	HIV	抑制艾滋病患者HBV的复制，延长HIV带毒无症状者发病的潜伏期Koposi's肉瘤可以缓解，增加血清β2M水平 与AZT联合应用可以改善症状
4. 唇和生殖器官复发性疱疹	HSV-1 HSV 2	缩短病程，减轻疼痛
5. 带状疱疹	VZV	缩短病程，阻止扩散，减轻病痛
6. 肿瘤患者水痘	VZV	降低致命性的内脏合并症
7. 病毒性角膜炎	HSV-1 腺病毒	缩短病程，减少复发，痊愈率>90%
8. 红眼病	肠道病毒70	缩短病程
9. 慢性宫颈炎，包括宫颈湿疣	HPV，HSV，CMV	局部应用60%显效，95%有效
10. 肛门生殖器扁平湿疣	HPV	40～50%治愈率
11. 青年喉乳头状瘤	HPV-11	肿瘤消失或缩小，易复发
12. 寻常疣	HPV	改善
13. 巨细胞病毒	HCMV	尿毒症消失，降低发病率
14. 普通感冒	HRV	缩短病程，排毒减少
15. 外阴前庭炎	50%与HPV有关	改善临床症状
16. Behcet's病(征)生殖器溃疡，口疮及眼色素层炎	不明	γ干扰素治疗后，口、生殖器溃疡结节性红斑、血栓性静脉炎、复发性关节炎等均可减轻症状或完全消除。但是眼色素层炎、视神经乳头炎无改善，停药后复发
17. 类风湿关节炎	不明	γ干扰素治疗后，疼痛明显减轻，40～50%缓解
18. 复发性硬化	不明	延长缓解期
19. 精神分裂症	不明	部分改善

续表

病毒病	病毒病原	疗　效
20. 呼吸道合胞病毒感染	RSV	志愿者试验表明，攻击前后均给药，可以明显减轻症状，但仅在病毒攻击后给药，则无效

13.3. 干扰素治疗恶性肿瘤

鉴于干扰素具有抑制肿瘤细胞分裂的活性以及调节免疫反应的功能，所以，干扰素也是一种抗肿瘤药物。干扰素对实验性肿瘤有明确的防治效果。自然干扰素或基因工程干扰素曾用于治疗成骨肉瘤、乳腺癌、骨髓瘤、黑色素瘤、淋巴瘤、白血病、肾癌、肺癌、脑肿瘤、鼻咽癌等。表14为近几年来几次国际会议报道的总结。

表14　干扰素治疗肿瘤的疗效

肿　瘤	疗　效
1. 毛细胞白血病	60～90%缓解
2. 慢性白血病	50%部分缓解
3. 淋巴瘤	37%部分或完全缓解
4. Kaposis 肉瘤	26%部分或完全缓解
5. 急性白血病	24%部分缓解
6. 多发性骨髓瘤	20%部分或完全缓解
7. 神经胶质瘤	17%部分或完全缓解
8. 肾细胞癌	16%部分或完全缓解
9. 恶性黑色素细胞癌	10%以上部分或完全缓解
10. 卵巢癌	10%以上部分缓解
11. 乳腺癌	10%以上部分缓解
12. 恶性胰腺肿瘤	部分改善
13. 晚期直肠癌	部分改善
14. 食道癌	部分改善
15. 非小细胞性肺癌	部分改善
16. 小细胞性肺癌	部分改善

至于不同类型干扰素治疗肿瘤的疗效，就目前资料来说，单一分子的基因工程干扰素与自然干扰素相当。

13.4. 干扰素的副作用

在临床上注射治疗剂量的干扰素后，最常见的副作用是发烧，一般为轻度或中度，连续使用往往不再引起发烧反应，发烧时，有时有寒战及乏力；还有可逆性的骨髓抑制反应；在婴儿有食欲下降，体重下降和血清转氨酶上升；每日静脉注射1亿5千万单位时可出现中枢神经毒性反应；鼻腔注射高浓度干扰素时有鼻塞、上皮萎缩等症状。高度纯化的基因工程干扰素所引起的副作用与部分纯自然干扰素相类似。患者在长期大量使用干扰素后，可以产生血清中和抗体，一般来说，基因工程干扰素产生抗体的机率高于自然干扰素[98]。

参考文献

[1] Magrassi, F., *Z Hyg Infektionskr Med Mikrobiol Imun Virol*, 117, 573(1935).
[2] Hoskins, M., *Amer. J. Trop. Med. Hyg.*, **15**, 675(1935).
[3] Dalldorf, G. et al., *Science*, **85**, 184(1937).
[4] Dalldorf, G. et al., *J. Exp. Med.*, **67**, 333(1938).
[5] Dalldorf, G., *J. Imm.*, **37**, 245(1939).
[6] Duffy, C. E. et al., *PSEBM*, **81**, 154(1952).
[7] Vilches, A. et al., *J. Imm.*, **57**, 125(1947).
[8] Gard, S., *Acta Med. Scand.*, **119**, 27(1944).
[9] Andrewes, C. G. et al., *Brit. J. Exp. Path.*, **29**, 329(1948).
[10] Schlesinger, R. W. et al., in Burnet, F. M. et al. (eds), "The Virus", p. 167, 1952.
[11] Lennette E. H. et al., *J. Exp. Med.*, **83**, 195(1946).
[12] Huang, C. H., *PSEBM*, **54**, 158(1943).
[13] Lockard, R. Z. et al., *J. Inf. Dis.*, **103**, 163(1958).
[14] Burnet, F. M. et al., *Aust. J. Exp. Biol. Med. Sci.*, **30**, 447(1952).
[15] Isaacs, A. et al., *Proc. Roy. Soc. Ser. B.*, **147**, 258(1957).
[16] Henle, W. et al., *J. Exp. Med.*, **110**, 525(1959).
[17] Waggerr, R. R., *Bact. Rev.*, **74**, 151(1960).
[18] Vilcek, J., *Nature*, **187**, 73(1960).
[19] Henderson, J. R. et al., *Virology*, **13**, 477(1961).
[20] Strandstrom, H. et al., *Virol*, **16**, 3854(1962).
[21] Friedman, R. M., *Nature*, **201**, 848(1964).
[22] Parkman, P. D., *J. Imm.*, **93**, 595(1964).
[23] Henle, W. et al., *Science*, **98**, 87(1943).
[24] Ziegler, J. et al., *J. Exp. Med.*, **79**, 379(1944).
[25] Baluda, M. A., *Virology*, **7**, 315(1959).
[26] Huang, A. S. et al., *Virology*, **30**, 173(1966).
[27] Stampfer, M. et al., *J. Virol.* **4**, 154(1969).
[28] Huang, A. S. et al., *Nature*, **226**, 325(1970).
[29] Huang, A. S., *Bact. Rev.*, **41**, 811(1977).
[30] Marcus, P. I. et al., *Science*, **149**, 983(1965).
[31] Marcus, P. I. et al., *J. Virol.*, **1**, 334(1967).
[32] Carver, D. H. et al., *PSEBM*, **111**, 356(1962).
[33] Naficy, K., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **130**, 449(1965).
[34] Stewart, I., W. E., *Nature*, **286**, 110(1980).
[35] Leung, D. W. et al., *Biotechnology*, **2**, 458(1984).
[36] Trent, J. M. et al., *PNAS*, **79**, 7809(1982).
[37] Dijkmans, R. et al., in J. Taylor-Papadimitriou, (eds), "Interferons", p. 6, Oxford, 1985.
[38] Kelly, J. M. et al., *Eur. J. Biochem.*, **153**, 367(1985).
[39] Dandoy, F. et al., *JEM*, **160**, 294(1984).
[40] Lefevre, F. et al., *J. Interferon Res.*, **6**, 349(1986).
[41] Grosschedl, R. et al., *PNAS*, **77**, 7102(1980).

[42] Young, H. A. et al., "Abstract ISIR", p. 4, 1988.
[43] Taniguchi, T. et al., "Abstract ISIR", p. 3, 1988.
[44] Wathdet, M. G. et al., "Abstract ISIR", p. 3, 1988.
[45] Langer, J. A. et al., *Pharmac. Ther.*, **27**, 371(1985).
[46] 黎孟枫等, 中国科学(B), **4**, 397(1991).
[47] Mark, D. F. et al., *PNAS*, **81**, 5662(1984).
[48a] Ealick, S. E. et al., *Science*, **252**, 698(1991).
[48b] Langer, J. A. et al., *Pharmac. Ther.*, **27**, 377(1985).
[49] Yamazaki, S. et al., *J. Interferon Res.*, **6**, 331(1986).
[50] Sellers, P. H., *Bull. Math. Biol.*, **46**, 501(1984).
[51] Sehgal, P. B. et al., in Stewart Ⅱ, W. E. et al. (eds), "The Biology of Interferon System", p. 31, 1986.
[52] Bartholomew, C. et al., *J. Interferon Res.*, *Special Issue*, p. 61, 1991.
[53] Bourne, A. R. et al., *Nature*, **348**, 125(1990).
[54] Nisbet, I. T. et al., in Stewart Ⅱ, W. E. et al. (eds), "The Biology of Interferon System", pp. 19~22, 1986.
[55] Ortaldo, J. R. et al., *PNAS*, **81**, 4926(1984).
[56] Hekman, A. et al., "Abstract ISIR," p. 7, 1988.
[57] Fish, T. et al., *J. Interferon Res.*, **9**, 97(1989).
[58] Senda, T., *Biophy.* (Jan), **31**(2), 47(1991).
[59] 赵小侠等, 中华微生物学和免疫学杂志, **2**, 201(1982)。
[60] 崔宏等, 中华微生物学和免疫学杂志, **5**, 133(1985)。
[61] Isaacs, A., *Nature*, **192**, 1247(1961).
[62] Kishida, T. et al., *Cant. Resd Soc. Biol.*, **169**, 1489(1971).
[63] Tyrrell, D. A. J., *Nature*, **184**, 452(1959).
[64] Orchansky, P. et al., in DeMaeyer, E. et al. (eds), "The Biology of the Interferon System", p. 183, 1983, *PNAS*, **79**, 2279(1982).
[65] Came, P. E. et al., *J. Inf. Dis.*, **113**(Suppl A), 136(1976).
[66] Cunningham, A. L. et al., *J. Imm.*, **132**, 197(1984).
[67] Djeu, J. Y., in Zoon, K. C. et al. (eds), "Interferon", p. 125, Elsevier, New York, 1984.
[68] Rossen, R. D. et al., *PSEBM*, **119**, 1169(1965).
[69] Kelley, V. E. et al., *J. Imm.*, **132**, 240(1984).
[70] Huang, K. et al., *Inf. Imm.*, **4**, 581(1971).
[71] Seliger, B. et al., *J. Virol.*, **61**, 2567(1987); *J. Virol.*, **62**, 619(1988).
[72] Mayer, G. D. et al., *Science*, **169**, 1214(1970).
[73] Krueger, R. F. et al., *Science*, **169**, 1213(1970).
[74] Tan, Y. H. et al., *PNAS*, **67**, 464(1970).
[75] Youngner, J. S. et al., *Virol.*, **40**, 335(1970).
[76] Vilcek, J. et al., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **173**, 390(1970).
[77] Tomkins, G. M. et al., *CSH Sym. Quant Biol.*, **31**, 349(1966).
[78] Tomkins, G. M. et al., *Science*, **166**, 1474(1969).
[79] Shulman, L. et al., "Abstract ISIR", p. 17, 1988.
[80] Aguet, M. et al., "Abstract ISIR", p. 16, 1988.
[81] Schreiber, R. D. et al., "Abstract ISIR", p. 16, 1988.
[82] Shirayoshi, Y. et al., "Abstract ISIR", p. 14, 1988.
[83] Hovanessian, A. G. et al., "Abstract ISIR", p. 14, 1988.
[84] Lewis, J. A. U., *Nature*, **162**, 118(1988).
[85] Blamstrom, P. et al., *JBC*, **261**, 8811(1987).
[86] Knight, E. et al., "Abstract ISIR", p. 6, 1988.
[87] 吴淑华等, 中国医学科学院学报, **1**, 3(1979)。
[88] 吴淑华等, 中国医学科学院学报, **2**, 98(1980)。
[89] 侯云德等, 中国医学科学院学报, **4**, 327(1982)。
[90] Nagata, S. et al., *Nature*, **287**, 401(1980).
[91] Goeddel, D. V. et al., *Nature*, **295**, 505(1982).
[92] Aguet, M., *J. Interferon Res.*, **10**, 551(1990).
[93] Antonelli, G. et al., *J. Infect. Dis.*, **163**, 882(1991).

基本参考文献

1. 侯云德编著,《干扰素及其临床应用》,江苏科学技术出版社,南京,1981年。
2. 侯云德,吴淑华,《干扰素》,人民卫生出版社,北京,1981年。
3. 侯云德编著,《分子病毒学》,学苑出版社,北京,1990年。
4. Stewart Ⅱ, W. E., "The Interferon System", Springer-Verlag, Wien, New York, 1979.
5. Zoon, K. C., et al., "Interferon", Elsevier, New York, Amsterdam, Oxford, 1984.
6. Baron, S. et al., "The Interferon System", The University of Texas Medical Branch, Series in Biomedical Science, 1987.
7. Dianzani, F. et al., "The Interferon System", Raven Press, New York, 1985.
8. Taylor-Papadimitriou, J., "Interferons", Oxford University Press, Oxford, 1985.
9. Cantell, K. et al., "The Biology of the Interferon System", Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1987.
10. Stewart Ⅱ, W. E. et al., "The Biology of the Interferon System", Elsevier Science Publishers, New York, 1986.

ganxi he shixi

干洗和湿洗　Drycleaning and Laundering

俞福良　轻工业部

1.　干洗…… 381
1.1.　概述…… 381
1.2.　干洗的污垢去除…… 381
1.3.　干洗用溶剂…… 383
1.3.1.　石油系干洗溶剂…… 383
1.3.2.　含氯碳氢化合物干洗溶剂…… 383
1.4.　干洗用洗涤剂…… 384
1.5.　干洗操作程序…… 384
1.6.　干洗设备…… 386
1.7.　健康与安全…… 387
2.　湿洗…… 387
2.1.　概述…… 387
2.2.　商业湿洗…… 387
2.3.　家庭湿洗…… 387
2.4.　湿洗织物…… 388
2.5.　洗涤剂…… 388
2.6.　整理剂…… 388
参考文献…… 389

1.　干　洗

1.1.　概　述

干洗是织物或服装的洗净，是以有机溶剂为介质进行的，而不是如湿洗那样在水中洗涤。干洗也有人称为“化学洗净”(chemical cleaning)。19世纪中叶法国Jolly-Belin公司首先利用人们偶然发现用点灯的燃料油可以洗净油污桌布的经验，开办了以有机溶剂洗涤织物的业务。19世纪后期干洗工艺传入英国，以后又传入美国。到了20世纪初，随着石油工业的发展，采用石油系溶剂作为主要的干洗溶剂，推动了干洗业的发展。当时汽油是主要溶剂。1928年，一种命名为Stoddard的溶剂替代了汽油，这是一种可燃性较低的石油系溶剂[1]，在美国应用较普遍。迄今约有1/3的干洗溶剂仍为石油系溶剂。随后，不燃性含氯碳氢化合物被广泛用作干洗溶剂。近年来干洗设备、干洗工艺与其应用都有不少进步，减少了溶剂损耗，降低了成本，增加了经济效益。目前干洗业与湿洗业相互媲美，各有特色，干洗已成为日常生活中洗净织物与服装行之有效的洗净手段，在世界工业发达国家有较大发展。在美国干洗业有1.4万职工，每年洗涤近590kt织物[2]。

中国在本世纪20年代出现干洗业，开始是用溶剂汽油浸泡刷洗。30年代出现了干洗机。50年代始用三氯乙烯作为干洗溶剂。60年代引进国外干洗机等设备，到70年代有了较快发展。

干洗与湿洗的差别，除了洗净过程中使用介质不同外，是对织物纤维和织物结构有不同的影响。亲水性纤维如棉花、羊毛在湿洗过程中吸水膨胀，干燥后收缩，使织物或服装变形。特别是羊毛纤维，由于它具有鳞片结构，在水洗时受到热与机械作用而变得粗糙与毡结。但亲水性织物纤维在使用干洗溶剂过程中不膨胀，干燥后也不收缩，织物不存在收缩、起皱等变形的缺点，这对毛料、丝绸等精细织物尤为重要。其次，干洗对织物油污的洗净是依靠溶剂对油污的溶解，操作简单、高效、可靠。某些有色织物的渗色在水中要比在干洗溶剂中更为容易与突出。而干洗就要安全得多。

1.2.　干洗的污垢去除

织物的污垢可分为液体污垢与固体污垢两类[3]。液体污垢通常是动植物油脂、烃类矿物油、人体排泄的皮脂与脂肪酸以及如化妆品的液体组分等，虽然它们的物理化学性质不尽相同，但它们大都溶解于干洗溶剂，在滚动干洗机的机械作用下较容易从织物纤维上溶于溶剂中。固体污垢通常是空气中的尘土、烟灰微粒与有机杂质等，也可以是人体排泄的上皮细胞、蛋白质与无机盐，还可以是生活环境中遇到的铁锈、食糖和盐类。它们常以微粒形式嵌附在织物的纤维间，或与液体污垢一起粘

附在织物上。虽然有些固体污垢溶解于水，但它们一般不溶于干洗溶剂。在干洗过程中，随着液体污垢的溶解，固体微粒污垢悬浮于溶剂中，可再次沉积在纤维上，使织物发灰，降低洗涤效果。

素洗是仅用溶剂洗净织物的洗涤方法，凭借溶剂对油污的溶解与稀释，一般只适用于洗涤轻污垢的织物[4]。为了减少固体污粒对织物的再沉积，溶剂经过装有活性硅藻土或硅藻土加活性炭的过滤器，吸附掉悬浮于溶剂中的固体污粒以及溶剂在洗涤有色织物时带有的有色染料。过滤后的溶剂返回到滚筒干洗机，循环使用。当溶剂中积累的可溶性污垢增多时，溶剂的洗净效力将削弱，必须经过蒸馏净化，弃去作为蒸馏残渣的溶解油污。因此，素洗的核心是溶剂的过滤与更新，这种方法简易，但在洗涤严重沾污的织物时不能有效防止污垢的再沉积，洗净效果往往不是最完美的。

静电对可燃性溶剂往往是危险的，为了控制在洗涤过程中由于机械作用而产生的静电，后来有人在干洗溶剂中加入少量富脂皂(supper-fatted soap)。1933年Reddish发现，在干洗溶剂中加入表面活性剂，可使原来极少溶解于水的溶剂增加水溶性，生成透明溶液，增加系统的胶体性能，大大改善了溶剂对水溶性固体污垢的洗净效果。这种向溶剂中加入表面活性剂或洗涤剂以增加增溶水的洗涤方法称为“加料法”(charged system)。迄今加料法是干洗的基本方法[1,5]之一。

表面活性剂在干洗溶剂中形成胶束，它的极性部分或离子端紧密定向排列，朝向胶束内；亲油性基部分朝向溶剂，这与表面活性剂在水中形成的胶束的定向排列恰好相反，称为“反胶束”(inverse micelle)。加入溶剂中的水被胶束包含而增溶于溶剂。因此，水溶性污垢如盐、糖类遇水受到二次增溶，其从织物上的去除是水合作用与增溶的过程[6]。水溶性污垢的增溶随溶剂含水量的增加而提高，图1是食盐与含有表面活性剂的四氯乙烯溶液含水量的关系[7]，食盐的溶解量随溶液含水量的增加而增加。其次，含水量对防止不溶性固体污垢的再沉积有显著作用，溶剂含水量增大，污垢对织物的再沉积减弱。这是由于表面活性剂分子的极性基团吸附在污垢颗粒表面，长链烃伸向溶剂，形成空间保护，从而稳定颗粒的悬浮[8]，阻碍污垢颗粒的再沉积。

表面活性剂加入干洗溶剂的量可分为高、低两个等级，高加入量是溶剂的2～4%（体积），常用于多浴法洗涤；低加入量为0.75～1%（体积），常用于单浴法。

当表面活性剂浓度与溶液温度固定，在液相与气相处于平衡状态时，溶液的蒸气分压与含水织物的蒸气分压以及气相的蒸气压是相等的[9]，即



以上 p 是水的蒸气分压，p_0 是纯水的蒸气压。可以用相对湿度（R. H.）来表示溶液与织物的含水量，如图2所示[8]。

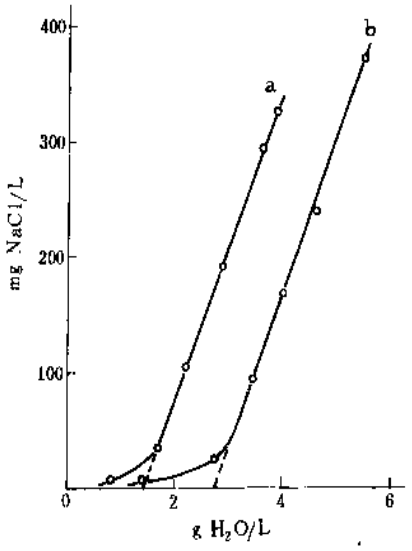


图1 NaCl溶解度与含有二庚基琥珀酸磺酸盐（Aerosol OT）的四氯乙烯溶液含水量的关系

a—0.05mol/L Aerosol OT；b—0.01mol/L Aerosol OT

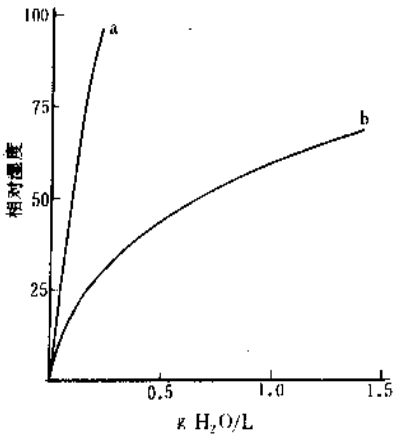


图2 平衡状态时相对湿度与四氯乙烯含水量的关系

a—无表面活性剂；b—含10g/L四聚丙烯苯磺酸盐

虽然加水量多少对洗净效果有影响，但过量水有引起织物收缩、起皱、毡结的危险，使织物结构损坏和变

形。如图3所示，当相对湿度大于75%时，高、低等级加料的不同溶剂都进入危险区。因此控制加水量对加料法是非常重要的。在实际操作时，可使用湿度计或电导仪来控制溶剂的含水量。

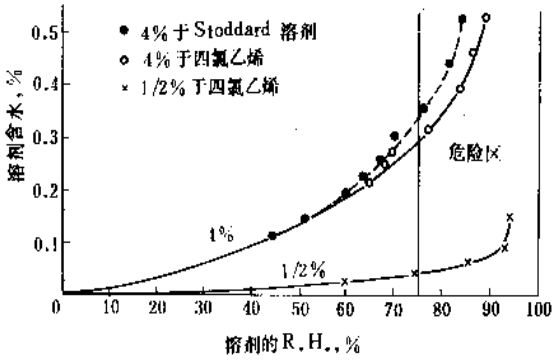


图3　含不同浓度洗涤剂溶剂的R.H.对溶剂含水量的影响

1.3.　干洗用溶剂

商业干洗溶剂应满足以下要求：

(1) 溶剂对织物纤维不应产生溶化、变弱或收缩等不良现象；

(2) 干洗过程中有色织物不会产生渗色现象，致使织物色泽失去光泽，或浅色织物受到其它有色织物的渗色；

(3) 洗涤后溶剂不应给织物留有异味；

(4) 溶剂有较好的挥发性，便于溶剂回收，不需要额外热量用于洗涤后织物的干燥；

(5) 干燥或含水溶剂对干洗机金属设备无腐蚀性；

(6) 溶剂对人体毒性相当低，最好无毒性；

(7) 溶剂的闪点需在37.7℃以下，最好具有不可燃性。

干洗业使用的溶剂通常可分为两大类，一类是石油系溶剂，另一类是含氯碳氢化合物溶剂。

1.3.1.　石油系干洗溶剂

最初使用的石油系干洗溶剂是直馏汽油。汽油有易燃、易爆、易挥发的缺点，其含硫化合物对贮存设备有腐蚀性，而且给洗后的织物留有少量不易挥发的异味。为了克服汽油的这些缺点，1928年美国把以Stoddard命名的Stoddard溶剂（干洗溶剂汽油）用做干洗溶剂[9]。Stoddard溶剂的规格见表1。

干洗溶剂汽油组成主要是C_5、约177℃馏出的烃类，如脂肪烃、脂环烃或环烷烃及带有支链烃的芳香烃。也有人将干洗溶剂汽油的馏分终点提到168℃，使溶剂回收温度降低，节省织物的干燥时间，以达到快洗的目的。干洗溶剂汽油对油腻污垢有较好的溶解力，是一种良好的干洗溶剂。

表1　Stoddard溶剂的规格

项　目	规　格
馏程，℃	148.9～210
50%馏出	176.7
90%馏出	190.6
终点	<210
色泽	水白色或Saybolt比色计<21
闪点（闭口），℃	<37.7
密度，g/cm³	0.742
硫，%（重量）	0.9
氮，ppm	40
气味	无异味或有精炼石脑油甜味
腐蚀性试验	铜片于100℃浸泡3 h无反应

另一种石油系干洗溶剂是140F溶剂，它的闪点是60℃（140℉），规格基本与干洗溶剂汽油相同，只是馏程较狭，50～90%的馏程是176～210℃，但蒸馏终点与干洗溶剂汽油一样。它可用于某些由于消防原因禁止使用干洗溶剂汽油的地区。

石油系溶剂由于含有15～20%芳烃，致使有较强的气味。因此市场上出现了一种降低芳烃含量的新的溶剂Exsol D 40。Exsol D 40是经过脱芳处理的只含1%以下芳烃的石油系溶剂，是环烷烃与烷烃的混合物，是一种毒性低、气味小的溶剂，其典型特性见表2。

表2　Exsol D 40的典型特性

项　目	规　格	项　目	规　格
馏程，℃		密度，g/cm³	0.770
初馏点	159	闪点，℃	40
10%馏出	168	色泽（Saybolt	+30
50%馏出	175	比色计）	
90%馏出	188	苯胺点，℃	68
终点	193	硫，ppm	1

Exsol D 40干洗溶剂不损害织物上的钮扣与装饰物，对毛织物固有的油脂类物质不脱除，因此成为干洗业乐用的石油系溶剂。

1.3.2.　含氯碳氢化合物干洗溶剂

低氯碳化烃被广泛用作干洗溶剂，它们与石油系溶剂不同，是不可燃的，可不受防火规则的限制。氯化烃

类溶剂对油腻污垢有较快、较强的溶解能力，而且它们的沸点比石油系溶剂低。

四氯化碳是最早使用的氯化烃溶剂，其物理性质见表3。含水四氯化碳对一般金属有腐蚀作用，这是由于四氯化碳遇水产生盐酸，因此要求干洗机选用耐腐蚀材料，这就限制了加料法的采用。其次，四氯化碳比其它干洗溶剂毒性大。现已被四氯乙烯替代。

表3 几种氯化烃类溶剂的物理性质

名 称	密度 g/cm³	沸点 ℃	溶解度(25℃) g/100g水	沸点时蒸发热 kJ/kg(Btu/lb)
四氯化碳	1.59	76.5	0.013	195.8(84.2)
三氯乙烯	1.46	86.9	0.032	239.6(103.0)
四氯乙烯	1.62	121.2	0.0105	209.3(90.0)

三氯乙烯遇水后不水解，对干洗机金属不腐蚀。它的缺点是对有色织物特别是醋酸纤维易渗色，在织物干燥脱溶剂时，这种渗色现象随着温度升高而加剧，这是它不如四氯乙烯使用普遍的原因。

四氯乙烯是广泛使用的干洗溶剂，从表3可知其沸点较高，不易挥发，在合适的设备与操作下工作场所空气不易污染，但织物干燥需要时间较长。四氯乙烯对有色织物不渗色，对各种纤维都是安全的，而且不易水解，对设备不腐蚀，因此为干洗业所乐用。

近年来，含氯的氯化烃如1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷（F113）作为一种新的干洗溶剂[10]，有较低的表面张力（19mN/m），有良好的油污溶解性能，毒性低。它对织物染料有较好的配伍性，而且沸点低（47℃），织物洗后易脱溶剂、易干燥。缺点是对水溶性污垢较难洗净。

1.4. 干洗用洗涤剂

干洗用洗涤剂的主要组分是表面活性剂或数种表面活性剂的混合物，有时也配有有机溶剂。洗涤剂要求能溶解于干洗溶剂，具有良好的水增溶性能，保持溶剂的透明均匀，对固体污垢有较好的分散性及抗污垢的再沉积性，织物与过滤剂对表面活性剂的吸附量小。

肥皂最早用于干洗，富脂皂是脂肪酸与肥皂的混合物，用于改善溶剂的洗净性能，少量水的加入形成水-油乳液，使去除水溶性污垢的能力有所提高。但肥皂吸附在织物表面，遇水易水解成脂肪酸，酸进入溶剂，使水解在织物表面不断进行[9]。而且过滤剂吸附肥皂后，表面形成泥浆物，增加了过滤阻力，使过滤困难。加料法出现后，合成洗涤剂就被普遍使用，代替了肥皂。

干洗用的合成洗涤剂可以是阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂以及阳离子表面活性剂、两性表面活性剂[11]。它们的非极性部分足够大，可使分子易溶于干洗溶剂，而极性部分在胶体中有足够的力量将水增溶。

常用的表面活性剂有：①石油磺酸盐[12]、烷基苯磺酸乙醇胺[13]、二烷基苯磺酸盐[14]以及它们的混合物，这些磺酸盐在干洗溶剂中都有较好的水增溶作用；②α-脂肪酸酯磺酸盐、烷基醇酰胺磺酸盐[15]、烷基琥珀酸酯磺酸盐，可以是钠、钙或铵盐，也可与少量脂肪醇乙氧基醚混合使用；③脂肪醇乙氧基醚硫酸盐[16]，一般带有6mol环氧乙烷；④脂肪醇乙氧基醚、烷基酚乙氧基醚、脂肪醇或烷基酚的丙氧基醚[17]；⑤烷基醇酰胺乙氧基加成物；⑥乙氧基脂肪醇或乙氧基烷基酚的磷酸酯；⑦烷氨基二膦酸酯[18]；⑧二甲基烷基氧化叔胺，其中烷基可以是C_{16}～C_{18}烷基或加氢牛油基[19]；⑨咪唑羧酸盐[20]。阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂是实际生活中应用较普遍与较多的洗涤剂。

1.5. 干洗操作程序

织物如果仅简单地用溶剂在滚筒干洗机中洗涤，往往不能取得满意的效果，一般要根据织物沾污情况予以辅助操作，以取得预期的洗涤效果。通常采用的操作程序如下。

（1）织物分类 干洗的第一道工序是将织物分类、标志。分类可按照织物纤维属性，如纤维素类、羊毛类、丝绸类等。然后按同一类别织物的色泽深浅、沾污程度Ⅳ再次分类。因为不同纤维织物的洗涤条件往往不尽相同，一般丝绸与羊毛类织物比棉织物、纤维素类织物洗涤条件要求温和，白色及浅色织物不应与深色织物一起洗涤以防止渗色，沾污重的织物洗涤时间就要长些。所以分类是为了选择合适的干洗工艺，使织物既能洗净又不受损害。

织物的分类方法可按以下步骤进行。

a. 按织物质料分类。可分为纯毛类、混纺类、丝绸类、皮革类、特殊服装类。

b. 在质料分类基础上按色泽分类。可分为3类：浅色类，如白色、浅灰、米色等；中灰类，如蓝灰、棕色、驼色、浅烟色等；深灰类，如藏青色、咖啡色等。对于个别色泽织物如紫红、深枣色等要区分出来，以防止串色。

c. 按沾污程度进一步分类，以便采用不同的洗涤工艺。

（2）预去斑渍[21] 一般污斑在干洗机中不易去除，需要预去斑渍，因此织物在干洗前要检查是否有斑渍。油污斑渍如油脂、油漆、树胶等，可用刷子蘸挥发性溶剂如苯、丙酮、醋酸戊酯、氯化烃等洗净。衣服领口与袖口的污斑是人体排泄的皮脂和汗水、盐类的水溶性污垢的混合污渍，可用刷子蘸温水皂液洗刷除去。如斑渍是不溶于水的蛋白质污垢，可用温水皂液或含有酶的洗涤剂洗净。

(3) 溶剂洗净　氯化烃类溶剂与汽油类溶剂是当前主要的干洗溶剂。干洗机的洗涤筒是由一个周边有小孔的滚筒与盛溶剂的外筒所组成(见图4)。根据洗涤筒的大小，每次织物投料可在20～70kg，溶剂占外筒容积的1/2～3/5。织物随外筒的提升而坠落于溶剂内。滚筒可按顺、反方向转动，以提高洗涤效果。溶剂从洗涤筒连续排出，经过钮扣捕集器流入过滤器。过滤器内装有活性硅藻土，或活性炭，或二者的混合物等吸附物质，用来脱除不溶性固体污垢与有色物质。若发现过滤助剂失效，可以用压缩空气或机械震动及溶剂返冲排出，然后在新溶剂中重新加入过滤助剂，过滤助剂随着溶剂流入过滤器，涂附在过滤器内的筛网上以备用。

干洗可按织物脏污程度不同采用"三浴"洗涤工艺。

a. 一浴洗涤法　轻度脏污织物不需要过分洗涤，一般可采用泵循环溶剂洗涤。当织物投入滚筒2(见图4)，溶剂从清洁贮罐泵入洗涤筒，一次达到高液位，转动滚筒，洗涤1～3min，然后用泵循环洗涤，溶剂从洗涤筒流入钮扣捕集器、过滤器，再返回洗涤筒。溶剂最初循环3～4次/min，到结束时降到约1次/min。变动洗液的冲洗作用以提高洗涤效果，循环洗涤时间为5min。如有需要也可在溶剂内加入洗涤剂。织物洗涤完毕，将溶剂从洗涤筒放入贮罐，加大滚筒转速，借助离心效应将织物尚含的约30%的剩余溶剂甩出，甩干时间3～4min。启动排风扇17与加热器20，将气体加热到70～80℃，织物在循环的热空气流下，在滚筒以正常速度翻动下，把残留溶剂蒸发脱除。带有溶剂蒸气的热空气经过短绒过滤器除去微细纤维，进入冷却器19，将溶剂冷凝成液滴。液滴流入油水分离器，经分水后流入清洁溶剂罐11。冷却空气通过喷雾嘴用水湿润，经加热器升温后返回到洗涤筒，循环使用。织物干燥20～30min后，可打开排臭阀门，从吸气口引入新鲜空气，将织物残留溶剂排臭约3min，即可将织物从洗涤筒取出。

b. 二浴洗涤法　中度脏污织物可采用二浴洗涤。将织物预先以低液位洗涤，洗涤时间1～3min，将污染溶剂直接送入蒸馏釜，或存入污溶剂贮罐。滚筒快速转动以脱除织物溶剂。然后再次向洗涤筒泵入清洁溶剂至高液位，进行高液位循环清洗，即溶剂从洗涤筒流入钮扣捕集器、过滤器，再返回洗涤筒，洗涤时间5～7min。放出溶剂，如前所述进行甩干、干燥、脱臭。

c. 三浴洗涤法　重度脏污织物采用三浴洗涤，以提高洗涤效果。对织物预先以低液位洗涤，时间为2～3min，再放出溶剂。然后对织物以高液位清洗，从洗涤剂加入罐3加入洗涤剂于溶剂中，溶剂从洗涤筒流入钮扣捕集器、过滤器，循环洗涤，洗涤时间6～7min。放出溶

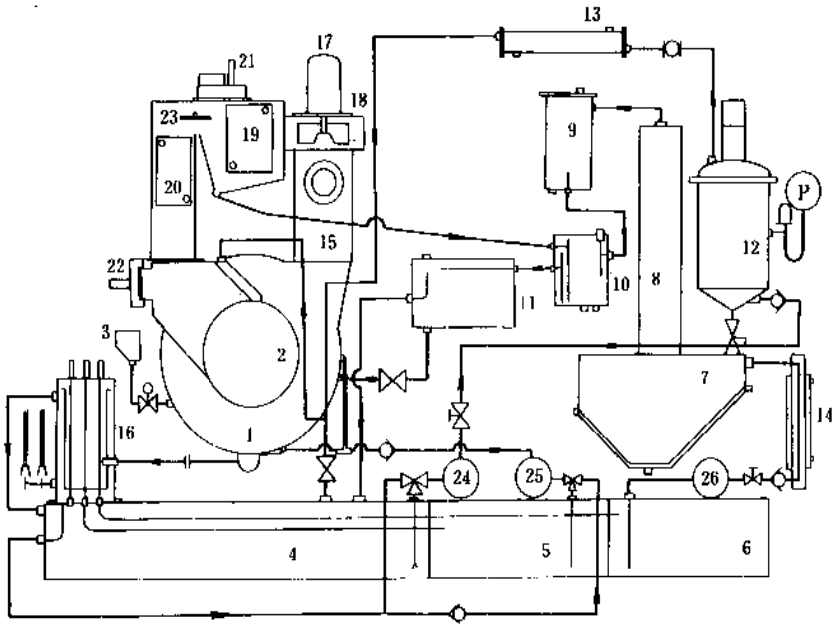


图4　干洗流程图

1—外筒；2—内筒；3—洗涤剂加入罐；4—干溶剂贮罐；5—重蒸溶剂贮罐；6—污溶剂贮罐；7—蒸馏釜；8—蒸馏柱；9　冷凝罐；10—油水分离器；11—清洁溶剂罐；12—过滤器；13—冷却器；14—预热器；15—短绒过滤器；16—钮扣捕集器；17—排风扇电机；18　排风扇叶片；19—冷却器；20—加热器；21—排气口；22—吸气口；23—风门；24，25，26—泵

剂，最后用清洁溶剂漂洗织物，时间为1～3min。接着甩干、烘干、脱臭如一浴洗涤法。

溶剂经过一定周期洗涤，逐渐积累溶解油污，洗涤效力也就逐渐减弱，必须予以净化处理。净化方法是溶剂蒸馏，经过蒸馏净化的溶剂可返回溶剂贮罐备用。

(4) 检查 检查员要检查洗净后的织物，检验是否合格，如发现织物尚留有少许污斑，就要分出来处理。检查员用带有压缩空气的蒸汽喷枪注以蒸汽，污斑在43℃左右随蒸汽喷射而除去，同时压缩空气吹风冷却，避免在织物上形成水环[22]。有些污斑也可如预去斑渍那样用溶剂或肥皂液刷洗去除。

(5) 事故处理 在干洗过程中经常遇到的事故是串色与二次污染。串色往往是由于分类鉴别织物质料或色泽不准确，使易渗色织物混入浅色织物内，或由于污染有色的溶剂未作处理即用于洗涤而造成。发现串色织物要单独处理，将织物重新以高液位清洗，反复洗涤2次，使沾污的浮色经过溶剂反复过滤冲洗而除掉。但要注意防止织物未经甩干就漂洗，更不要把串色后的织物再次烘干，以免沾污色彩不好再处理。

织物二次污染常由于钮扣捕集器没有及时清洗，存有大量污物被带入洗涤筒，或由于污染溶剂在重蒸时操作不当，或冷凝器与管道不洁，溶剂将污垢带入，致使织物洗后有大片点状黑渍。发现织物有点状黑渍，可用肥皂液以手工刷洗清除，然后再次将织物干洗。

(6) 整饰 整饰是将洗净后织物经过蒸汽平整、熨烫，使织物恢复到原有的式样、外观与感觉，是干洗过程的重要工序。干燥后织物先经过蒸汽汽夹机平整，再用熨斗熨烫。熨斗可分为格栅式与热板式，格栅式熨斗用于羊毛织物，通蒸汽加热到表面温度121～149℃；热板式熨斗用于丝绸，熨斗加热到157℃[1,2]。熨烫时织物可放在模型架上用蒸汽润湿，上衣也可用柜式熨烫机熨平。此工序的工作人员要求有熟练的熨烫技术。

根据用户需要，可给织物以不同的整饰处理，如防水、防蛀、织补等加工处理。

织物经最后检查合格后，经包装返回用户。

1.6. 干洗设备

干洗机包括以下主要部件，即洗涤滚筒与外套筒、钮扣捕集器、过滤器、冷却器、溶剂蒸馏器、冷凝器、油水分离器、溶剂贮罐、空气加热器、排气机、短绒过滤器、水滴喷雾嘴、泵、阀门、管道、自控系统等。干洗机可分为单浴式与双浴式。单浴式是一个过滤、漂洗系统，如图4所示。双浴式有两个过滤系统，如图5所示，分别用于洗涤与漂洗。在欧洲喜用四氯乙烯溶剂与单浴式干洗机，双浴式干洗机在美国有使用。单浴式干洗机使用较普遍，其技术数据见表4。

干洗机的洗涤筒由滚筒与外套筒组成，内滚筒周边是多孔的，滚筒内有3条肋条分隔，国际织物研究所

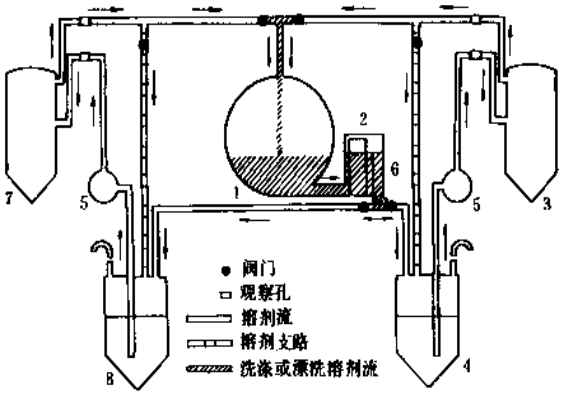


图5 石油系溶剂的循环系统（双浴式）
1—洗涤机-溶剂分离器；2—钮扣捕集器；3—洗涤过滤器；4—洗涤溶剂贮罐；5—泵；6—挡板；7—漂洗过滤器；8—漂洗溶剂贮罐

表4 单浴式干洗机技术数据

项目	规格		
装入洗涤物重量(最大),kg	20	35	70
洗涤筒尺寸(直径×高),cm	96.52×50.80	109.22×66.04	127.00×86.36
洗涤转速,r/min	32	29	28
甩干转速,r/min	420	420	420
干洗机尺寸(长×宽×高),m	2.1×1.2×2.3	2.8×1.5×2.4	3.3×1.9×2.9
不带溶剂重量,kg	1820	3085	4598
带溶剂重量,kg	3065	4983	7773
电总功率,kW	7.4	10.3	23.7
最大工作负荷,kW	5.2	8.1	12.5
溶剂(四氯乙烯)消耗,%(占洗涤物的重量)	4～5	4～5	4～5
耗电量			
蒸汽加热型,kW·h	1.3	2.0	4.2①
电加热型,kW·h	10.8	-	①
蒸汽用量			
空气加热器,kg	6～7	12	22①
蒸馏器,kg(kg/L溶剂)	5(0.25)	8(0.25)	15(0.25)
水用量			
回收冷凝器,L	130	240	360②
冷凝器,L(L/L溶剂)	60(3)	85(2.3)	145②(2.2)
过滤粉用量,g	170	225	450

① 取决于特定的过程。
② 取决于冷却水的进入温度。

(IFI) 规定织物装载量不超过 48kg/m³，但实际往往是 64kg/m³ 的装载系数[2]。滚筒有两级转速，清洗时是低转速并可正反转动，脱溶剂时是高转速，依靠离心力将溶剂从织物中甩出。滚筒与外筒的材料是不锈钢的。

过滤器是立式圆筒，内装有过滤管或过滤盘与筛网，使用时硅藻土可涂附在筛网表面上，以除去溶剂中的悬浮污物。过滤管与筛网的材料是不锈钢或蒙乃尔合金。

干洗机底部有 3 只溶剂贮罐，分别贮存净化溶剂、洗涤溶剂和沾污溶剂。

干洗机的操作可手控也可自控，自控是由微机按预先编好的程序操作，用干洗机上的操作键打入程序。

1.7. 健康与安全

干洗溶剂是有机化学品，如一般化学品一样，都有环境保护问题。国际织物研究所 (IFI) 在 1973 年对几种主要干洗溶剂的使用安全含量有所规定[2,23]。干洗溶剂汽油在空气中的允许量是 200ppm，人如长期暴露在含有这种溶剂的空气中，会刺激眼睛与喉，使人感觉头晕，轻微麻醉。发现有此症状时，应立即使患者离开现场，呼吸新鲜空气，必要时给以药物治疗。干洗溶剂汽油与 F140 溶剂都是可燃性的，操作现场要有符合消防规定的防火措施与良好的通风设施。四氯乙烯在日操作 8 小时时的最大允许量是 100ppm；如日工作 10 小时，最大允许量是 50ppm。长期暴露在四氯乙烯气体中，使人头晕沉闷，刺激眼、喉。有此症状时，应使患者立即离开现场，呼吸新鲜空气，必要时给以药物治疗。人肤接触四氯乙烯液，可引起灼烧，起水泡、红斑。三氯乙烯的日操作 8 小时最大允许量是 100ppm。长时间暴露在含三氯乙烯的空气中，有使人头晕等不适症状。四氯乙烯与三氯乙烯皆属于不燃性溶剂。含氟的氯化烃如 F113 属于低毒性与不燃性溶剂，在空气中最大允许量是 1000ppm。

操作以上所述干洗溶剂，应带上抗溶剂的橡皮手套、防护围裙、面罩等，以防止溶剂溅身。

2. 湿　洗

2.1. 概　述

以水为介质将织物洗净统称湿洗，古代就为人类采用。但很长时间内处于原始阶段，主要依靠水对污垢的溶解、漂洗与搓揭等机械作用洗涤织物，织物的洗净度有很大的局限性。湿洗有实质性改变，是在洗涤过程中使用了表面活性剂及发展至使用合成洗涤剂，给体系引进了胶体物化过程，大大改善了织物的洗净度，能达到人们所预期的要求。合成纤维的问世促进了纺织工业的发展，提供了花色繁多的纺织品，加上家用洗衣机的兴起与发展，使湿洗技术有了很大的改进与提高。湿洗是一个复杂的动态过程，织物污垢的去除取决于许多因素，如织物特性、污垢类别、水硬度、洗涤剂组成、机械作用、洗涤湿度等。有关洗涤机制参见表面活性剂和洗涤剂条目。

当今世界各国一般都有商业性湿洗，为广大消费者服务。在工业发达国家，由于家用洗衣机的普及，人们日常穿用的织物几乎 90% 在家庭洗涤，只有 10% 织物在商业湿洗洗涤[24]。

2.2. 商业湿洗

商业湿洗已有 100 多年历史，近年来由于家用洗衣机进入家庭，其发展受到了限制。除羊毛类服装、精细丝绸织品需要干洗外，一般织物，包括天然纤维与合成纤维，都可用湿洗洗涤。

织物在洗涤前要按沾污轻重程度、织物类型与织物染色深浅予以分类，以便选择合适的洗涤工艺，防止织物渗色。织物可先用水预洗，使水溶性污垢与泥土等随水漂洗除去，以减少主洗负荷。洗涤在滚筒式洗衣机内进行。洗涤筒由内外筒组成，内筒周边有孔，可正、反向转动。通常织物与洗涤液的重量比>1∶5。洗涤温度随织物类型不同而异，棉麻类织物可高到 90℃，近年来为了节约能源，洗涤温度已下降到 60℃以下；羊毛、丝绸、聚丙烯腈织物温度不大于 30℃；聚酰胺、聚酯或与棉的混合物，温度可小于 60℃；如为有色织物，温度可小于 40℃。一般洗涤时间约 30min，洗后离心脱水、漂洗、甩干，通入 140～150℃的热空气，在滚筒内干燥 15min。用蒸汽熨烫平整，使织物恢复原状。

水的质量对湿洗有较大影响，水除了应清洁外，含有钙、镁等金属离子的硬水对肥皂与某些表面活性剂都有负作用。肥皂遇钙、镁离子形成不溶于水的脂肪酸钙、镁盐（皂垢），使肥皂失去洗涤能力。硬水对表面活性剂的洗涤能力也起降低作用。在商业湿洗中可将硬水经过离子交换树脂软化[25]，水硬度可降到<35ppm $CaCO_3$。经过处理后的软水可用肥皂洗涤，因为肥皂在软水中的洗涤性能是比较完善的。如直接用硬水，需使用含有螯合剂的洗涤剂才能达到良好的洗涤效果[26]。

2.3. 家庭湿洗

近 50 年来，家用洗衣机发展迅速，1970 年日本家用洗衣机年产量约 430 万台，而到 1983 年日本家用洗衣机年产量已达 510 万台以上[27]。全自动洗衣机已占较大比例，在欧洲全自动洗衣机占洗衣机产量的 85% 以上[27]。中国近年来由于家用电器工业的兴起，1988 年家用洗衣机年产量达 900 万台，约为世界产量的 1/4。

洗衣机进入家庭后，人们在织物洗涤上节约了大量的人力与时间，传统的浸泡、搓揭洗涤、漂洗、挤干、晾衣、上浆、熨烫等手工劳动几乎都由程序自控的洗衣机、干燥机代替[28]。

现在世界上一般通用的家用洗衣机有3种，即普遍用于北美的桶式搅拌洗衣机、普遍用于日本的桶式转盘（俗称大波轮）洗衣机以及普遍用于欧洲的滚筒式洗衣机，如图6所示。各种洗衣机的洗涤条件见表5[29]。桶式洗衣机的洗浴比为1∶15～1∶30，要比滚筒式洗衣机的洗浴比1∶5～1∶25大。习惯上欧洲的洗涤温度为30～90℃，要比北美与日本的洗涤温度10～50℃高，但整个趋势是将洗涤温度降低。欧洲习惯使用配入洗涤剂的过硼酸钠作漂白剂，漂白在主洗中完成。美国、日本通常用次氯酸钠作漂白剂，在主洗后单独对织物漂白。

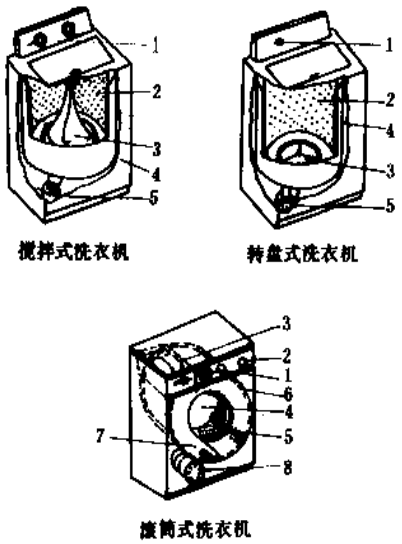


图6　3种不同的家用洗衣机

搅拌式和转盘式：1—计时器；2—篮；3—搅拌器（搅拌式）、转盘（转盘式）；4—外筒；5—电动机；滚筒式：1—计时器；2—定温器；3—洗涤剂分配器；4—滚筒；5—挡板；6—外筒；7—加热管；8—电动机

表5　各种洗衣机的洗涤条件

洗涤条件	搅拌式	转盘式	滚筒式
加热盘管	无	无	无
织物载荷，kg	2～3	1～1.5	3～4
洗涤浴量，L			
小	约35（最小）	30	18～20
中	约50		
大	约65	45	25
最大	约80		
正常洗涤耗水量，L	140	150	120
洗浴比	1∶15～1∶30	1∶20～1∶30	1∶5～1∶25
洗涤时间，min	10～15	5～15	60～70（90℃） 20～30（30℃）
洗涤温度，℃	10～50	10～40	30～90

由于洗衣机与滚筒式干燥机的普及，织物在洗涤与干燥过程中受到强机械应力的影响，纤维重新排列，使卷曲的纤维毡结固化，促使纤维“硬化”与“粗糙化”，这对棉与羊毛的天然纤维尤为严重。一些直接接触皮肤的织物，如毛巾、内衣、婴儿服装、尿布等，给人不舒服的感觉更为明显。为了恢复织物的松软，在最后漂洗时加入一种称为“柔软剂”的织物调理剂，柔软剂吸附在织物纤维上，使织物恢复了柔软性[30]。

2.4. 湿洗织物

湿洗的织物可以是天然纤维或合成纤维。在家庭湿洗的织物60%以上是棉纤维，棉与其它织物混纺占20%，合成纤维占10%以上，羊毛与其混纺织物占7%[31]。在棉织物中，白色与白加花色的浅色衣服为主，因此选择合适的洗涤剂配方与洗涤条件以满足要求的洗净度是人们关心的课题。

湿洗过程中，棉纤维遇水虽然膨胀、收缩，可是这种收缩是可逆的，称为“松弛收缩”（relaxation shrinkage）。羊毛纤维也具有松弛收缩性能，但在机械作用下毡结，成为不可逆收缩，使织物变形损坏，所以在洗涤毛织物时就要求降低机械作用，温度不得大于30℃，以防止织物起皱、收缩。聚酰胺、聚酯与其混纺织物有较好的抗收缩性，弹性好。有关各种纤维的亲水性与可洗净性可参见表面活性剂和洗涤剂条目。

2.5. 洗涤剂

洗涤剂是由表面活性剂与各种助剂配制而成的。用于洗涤剂的表面活性剂主要是阴离子与非离子表面活性剂。各种助剂有螯合钙、镁离子的聚磷酸盐，4A沸石；碱性盐如硅酸钠、碳酸钠等；漂白剂；有机助剂有抗污垢再沉积剂、荧光增白剂与生物酶等。关于洗涤剂的组分与其作用可参见表面活性剂和洗涤剂条目。

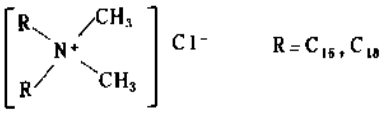
2.6. 整理剂

常用的整理剂如下。

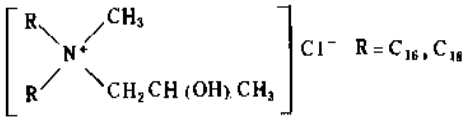
（1）酸化剂　织物在湿洗过程中由于洗涤液是偏碱性的，而漂洗一般不易完善，织物易附有碱性残留物，致使织物发黄、无光泽，这种现象特别在熨烫时加剧。为此，常在最后一次漂洗液中加入酸化剂，以中和织物吸附的碱性物质。酸化剂可以是液体的甲酸、醋酸液和固体的粉状六氟硅酸钠、铵或锌盐。在美国人们喜用粉状酸化剂，常将织物柔软剂、香精等物料与酸化剂配方出售。

（2）织物柔软剂　主要是一类阳离子表面活性剂与少量两性表面活性剂。目前西欧市场供应的柔软剂有如下3种[32]：

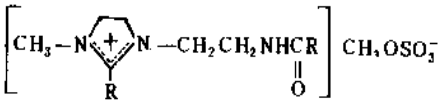
二硬脂基二甲基氯化铵（DSDMAC）



牛脂基甲基羟丙基氯化铵



咪唑啉甲基硫酸盐



其中咪唑啉型是少量的。

棉、毛等天然纤维在水溶液中带负电荷，很易吸附带正电荷的季铵盐。有直链的长链脂肪烃的季铵盐对织物有柔软作用，特别是有C_{16}～C_{18}二烷基的季铵盐有良好的柔软作用。织物吸附了柔软剂，使纤维间摩擦系数降低，润滑性增加，伸展而不易粘结，膨松柔软。柔软剂常用于最后漂洗液中，也有的加在洗涤剂配方内[33]。为了增加阳离子表面活性剂的润湿性能，在柔软剂配方中常加入非离子表面活性剂。羊毛和棉织物从漂洗液中可吸附90%以上的季铵盐，而化纤织物如聚酯、聚丙烯腈吸附量小于20%。二烷基季铵盐也有抗静电作用。

（3）抑菌剂　为了抑制霉菌在织物上生长，在最后漂洗液中可加入抑菌剂，它们是单长链烷基的季铵盐、二溴-*N*-水杨酰苯胺、三氯-*N*-碳酰苯胺、氯酚等。

参考文献

[1] Johnson, A. E., "Drycleaning", pp. 3～8, Merrow Publishing Co., Hert, 1971.

[2] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 8, pp. 55～66, 1979.

[3] Powe, W. C., in Cutler, W. G., Davis, R. C. (eds), "Detergency Theory & Test Methods", chapt. 3, Marcel Dekker, New York, 1972.

[4] 北原文雄等编，赖耿阳译，《界面活性剂应用实务》，252～253页，復汉出版社，1979年。

[5] Wondrak, W., Berneiser, R., Ebert, W., Rudolph, W., "Textil-Reinigung", S. 143～147, VEB Fachbuch Verlag, Leipzig, 1962.

[6] Rosen, M. J., "Surfactants & Interfacial Phenomena", pp. 280～281, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978.

[7] Aebi, C. M., Wiebush, J. R., *J. Colloid Sci.*, **14**, 161(1959).

[8] Lange, H., in Shinoda, K. (eds), "Solvent Properties of Surfactant Solutions", pp. 176～182, Marcel Dekker, New York, 1967.

[9] Martin, A. R., Fulton, G. P., "Drycleaning Technology and Theory", chapt. 5, Textile Book Publishers Inc., New York, 1958.

[10] US 3042479(1962).

[11] Schwartz, A. M., Perry, J. W., "Surface Active Agents", p. 464, Interscience Publishers Inc., New York, 1949.

[12] US 3310499 (1967).

[13] US 3630935 (1971).

[14] US 3655572 (1972).

[15] US 3433746 (1969).

[16] US 3433745 (1969).

[17] US 3628911 (1971).

[18] US 3438902 (1969).

[19] US 3671441 (1972).

[20] Christiansen, A., in Bluestein, B. R. Hilton, C. L. (eds), "Amphoteric Surfactants", p. 47, Marcel Dekker, New York, 1982.

[21] 辻薦，"工業用洗剤と洗浄技術"，p. 190，株式会社地人書館，東京，1975.

[22] "Drycleaning with 'Perklone' & 'Triklone'", Imperial Chemical Industries Ltd., London, 1958.

[23] International Fabricare Institute(IFI), *Fabricare News*, 7 (11), (1978).

[24] "Ullmanns Encyklopadie der Technischen Chemie", 4., Aufl., Bd. 24, S. 141, Verlag Chemie GmbH., Weinheim, 1984.

[25] Mönch, R., "Kleines Handbuch des Waschers", S. 16～20, Fachbuch Verlag, Leipzig, 1953.

[26] Gresser, R., in "Proceedings of Second World Conference on Detergents", Am. Oil Chem. Soc., Champaign IL, pp. 153～160, 1986.

[27] 大部一夫，洗濯の科学，**30**(1)，2～3(1985).

[28] Weber, R., *Textilveredlung*, **15**, 380(1980).

[29] Coons, D. et al., in Falbe, J. (eds), "Surfactants in Consumer Products", pp. 208～213, Springer Verlag, Berlin, 1987.

[30] Linfield, W. M., in Jungermann, E. (eds), "Cationic Surfactants", p. 49, Marcel Dekker, New York, 1970.

[31] Mecheels, J., *Seifen Öle Fette Wachse*, **108**, 31～34(1982).

[32] 轻工业部织物调理技术考察组，日用化学工业，**1**，40(1988)。

[33] Reck, R. A., in "Proceedings of Second World Conference on Detergents", Am. Oil Chem. Soc., Champaign IL, p. 230, 1986.

[34] Davidsohn, A. S., Milwidsky, B., "Synthetic Detergents", p. 102, Longmann Scientific & Technical, U. K., 1987.

ganxingyou

干性油　Drying Oil

马庆林　北京红狮涂料公司

1. **品种和来源**…… 391
1.1. 桐油…… 392
1.2. 亚麻油…… 392
1.3. 梓油…… 393
1.4. 豆油…… 393
1.5. 其它…… 394
2. **提取和精制**…… 395
2.1. 提取…… 395
2.2. 精制…… 395
3. **化学组成与官能度**…… 396
3.1. 化学组成…… 396
3.2. 反应官能度…… 397
4. **化学反应**…… 397
4.1. 氧化聚合反应…… 397
4.2. 加热聚合反应…… 398
4.3. 异构化和共轭化反应…… 399
4.4. 加成反应…… 399
4.5. 烯烃共聚反应…… 400
4.6. 酯交换及醇解反应…… 401
5. **性质和标准**…… 401
6. **用途**…… 402
6.1. 涂料…… 402
6.2. 印刷油墨…… 402
6.3. 塑料制品…… 402
6.4. 其它…… 402
参考文献…… 403
基本参考文献…… 404

凡通过空气氧化，能由液态转成固态的动、植物油脂统称为干性油。从远古时代起，人们就发现将某些动、植物油脂，涂在物件表面后，就能够逐渐变成固态的膜；这种现象通常就称为油的“干燥”。依据油脂是否具有干燥的性能以及干燥的快慢，可分为“干性油”、“半干性油”和“不干性油”三类。通常以油脂碘值的高低作为划分的依据。但不同的研究者提出了不同的划分数值。Rheineck 和 Austin[1]提出：碘值大于 140 者为“干性油”，在 125～140 之间为“半干性油”，小于 125 则为“不干性油”（见脂肪和脂油；植物油）。

干性油有许多品种，其中一些品种可供食用，有一些品种不能食用。

干性油最早是用于制造涂料的（见涂料　1. 综述）。世界文明古国都有应用干性油制造涂料的记载，但所用的品种不同。中国是最早使用桐油的国家，在距今 3000 年前的周代就已经开始人工培植桐树，公元前 470～770 年的春秋时代，利用桐油制造涂料，广泛用于涂饰车、船、房屋、器具，并用于制造油布、雨伞等。一直到近代，桐油仍然是中国广泛使用的干性油。古埃及首先应用的是亚麻油，约在公元前 300 年就用于制造涂料。欧洲大约在古罗马帝国时代就已开始应用亚麻油做涂料，直到 16 世纪以后得以普遍推广[2,3]。同时，干性油也逐步用于制造印刷油墨、油布、油毡、脂肪酸和一些化工、医药产品。在欧洲工业革命以后成为一种重要的工业原料。近年来虽然由于合成材料的出现，使干性油在涂料、印刷油墨等产品的使用量下降，但由于干性油所具有的特性，又是可再生资源，所以它还是一种普遍应用的工业原料。

半干性油的特性与干性油相近，习惯上在论述干性油时也包括半干性油在内。

1. 品种和来源

干性油的主要来源是植物油脂，仅有少数鱼类脂肪油如鲱鱼油、沙丁鱼油和鲸鱼油是动物干性油。现在的植物干性油主要来自人工培植的植物，近年来也不断开发和利用野生油料植物。植物干性油中一部分来自草本植物的种子，主要品种有亚麻油、大麻油、苏子油，以

及半干性的豆油、红花子油、葵花子油等。另外一部分来自木本植物的果实，主要品种有桐油、梓油、核桃油等。

由人工加工制成的干性油仅有由不干性的蓖麻油制得的脱水蓖麻油在工业上得到应用。

从干性油的组成结构，可划分为以亚麻油为代表的非共轭型干性油和以桐油为代表的共轭型干性油。

世界各地生产的干性油，由于地理环境和气候条件的不同，即使是同一品种，性能也互有差异。

中国近年在开发野生植物油源方面取得不少进展，如苍耳子油、盐蒿子油都是可以利用的干性油[4]。

1.1. 桐 油

桐油是一种来自木本油料作物的干性油，为共轭干性油的代表品种，是一种重要的干性油。原产于中国，属于中国特产之一，其英文名称即从中文译音得来，国际上又称之为 China wood oil。

桐油来自油桐 *Aleurites fordii* 的果实。油桐属大戟科油桐属，为落叶乔木，原产于中国，有3000年的栽培历史，近代日本、美国、前苏联、非洲和拉丁美洲的一些地区曾先后引种。

油桐适于在温暖、湿润和向阳地方生长。中国油桐主要在长江流域及其以南各省、区广泛种植。油桐的生长过程最忌硫黄存在。

油桐主要有二年桐和千年桐两大类品种。

三年桐又称光桐，有周岁桐、柿饼桐、小米桐、大米桐、五爪桐和葡萄桐等不同品种。是用于提取桐油的主要油桐树种，在中国栽植最广，四川、贵州、湖南、湖北4省是主要产区，陕西、云南、河南、江西、浙江等省也广为种植。三年桐树高3～6m，栽种之后3年即能结果，5～25年为盛果期。成熟的桐果浑圆光滑，故称光桐。果形有梨形、柿饼形及近球形等。果皮呈棕黑色，果径约3～6cm，重约20～30g。果皮坚硬，厚约3～4mm，主要由纤维素、木质素等组成，约占桐果重量的44%。每果含籽3～7粒。桐籽为长圆形，外表包覆有一层褐色粉末，外壳呈灰白色或灰褐色，每粒约重3～9g。种籽由种皮和种仁组成，种皮坚硬，种仁称桐仁或桐米，呈白色。种皮约占种籽重量的40%，桐仁重量约占60%[5]。通常桐籽含水分10%左右，取仁前应经过烘晒，桐仁中约含4%的水分。干桐仁的含油量约53～65%，其余为纤维素和蛋白质，按干桐籽计算的含油率约在35%以上。

千年桐又名木油桐、高脚桐，以其果实外皮有皱纹和筋，也称皱皮桐。树的性状与三年桐略同，但不耐寒，生长缓慢，幼龄期长约7～8年，10～15年为盛果期。盛果期的长短与土壤及管理工作质量有关。千年桐成树高度可达10m以上，主干直径150～250mm。千年桐有雄株和雌株之分，雄株不结果。千年桐果实为球形，果皮有三条纵棱和许多横棱，坚硬多皱，呈褐色，比三年桐果实更硬。果径3～5cm，每果含种籽3～6粒，种籽重量约占果实的40%，比三年桐种籽所占重量低。种仁重量约占种籽重量的59%，干桐仁的含油量约为51%，也比三年桐含油量低。千年桐只适宜于气温较高地带种植，经济收益也迟，中国广西较多种植，其它地区较少。非洲马拉维有小量种植。

1986年中国油桐籽产量为346kt，其中四川产量占33.7%，贵州占17.5%，湖南占13.4%，湖北占10.1%，广西占7.1%。

中国桐油主要由三年桐桐仁榨取而得。一般呈浅黄棕色，有特殊臭味，比其它大多数干性油粘稠。桐油不能食用，只能作工业用油。桐油的组成主要是不饱和脂肪酸，高达90%以上，而所含的不饱和脂肪酸中80%左右是共轭的桐酸，即十八碳-9，11，13-三烯酸。因此，桐油的甘油三酸酯多为桐酸酯，混合酸的甘油酯含量较少，成分比较均一，与其它干性油比是其特点，因而具有易氧化、易聚合、油膜干燥迅速，而且耐光、耐水和耐碱性都优于其它干性油的特点。桐油因为含有共轭酸，所以测得的碘值并不高，一般在160以上。桐酸根据理论推测应有8种几何异构体，目前只发现了6种，天然桐油中只含 α-桐酸。三年桐榨得的桐油含桐酸量约为79～82%，千年桐榨得的桐油含桐酸量约为75～78%，两者性能略有差异。天然桐油在日光照射下，或有硫、硒等物质存在时，所含 α-桐酸会逐渐转变为 β-桐酸，形成白色沉淀物，严重时能由液体变为固体。在油温低于5℃时，会生成一种淡黄色絮状物，漂浮在油的表面。特别是桐油含水量超过0.2%时，易于发生这种劣变现象。故在贮存桐油时，要避免低温和潮湿以防变质。

中国桐油常年产量在100kt左右，约占世界总产量的75%[6]。近40年来拉丁美洲的阿根廷、巴拉圭、巴西等国的桐油产量不断增长。中国的桐油自1869年开始销往美国以来[7]，一直是世界上桐油的主要供应来源，最高时中国桐油出口量曾达到国际市场供应量的80%[6]，近年中国桐油出口额有所下降，1986年出口量为20kt[8]。

1.2. 亚麻油

又名亚麻仁油、亚麻籽油、胡麻油。是应用最为广泛的一种干性油。

亚麻油取自亚麻 *Linumusitatissimum* 的种子。亚麻属于亚麻科亚麻属，为一年生草本植物。根据植株性状和用途分为纤维用、油用和纤维与油兼用三个类型，其中油用和兼用型是作为油料作物进行栽培的。亚麻原产于中亚的波斯湾、黑海及里海一带，公元前就被移植到埃及，欧洲等地区。中国的亚麻是公元前2世纪时汉代张骞从西域引进的，以后在中国各地推广种植，成为一种重要的油料作物。亚麻性喜冷凉，能耐低温，生育期短，一

般为80～100天，是适于高寒地区栽植的经济作物。世界亚麻的主要栽植国家有加拿大、阿根廷、前苏联、中国、美国以及印度等。其中加拿大和阿根廷是亚麻油的主要出口国。中国油用亚麻的产区主要分布在西北和华北地区，栽培最多的是甘肃、新疆、山西、内蒙古、宁夏和河北6个省区。此外辽宁、吉林、黑龙江以及陕西、四川等省的一些地区也有栽培，是这些省区的主要油料作物[9]。油用亚麻植株较矮，一般为20～50cm。亚麻的果实属蒴果，近似球形，长约6～8mm，宽约6～7mm，共有5室，每室分2格，成熟时从顶端裂开。内含的种子为扁卵圆形，暗褐色，有光泽，表面光滑。蒴果和种子的数量因亚麻品种而异，油用亚麻比纤维用亚麻蒴果大而多，约为15～20个，内含种子5～20粒，种子一般长约3～4mm，宽2～3mm，厚约0.5mm，每千粒约重7～9g。其种子壳重约占总重的20～45%。整粒种子的含油量随地理状况和耕作方法的不同而有差异，一般为29～44%。种子中还含有较多的蛋白质（约为23～27%）。中国粮油食品进出口总公司对亚麻籽的出口标准规定为最低含油量（湿基）应不小于37%。亚麻籽的种皮外壳比较坚硬光滑，因种子内不饱和酸含量高，在水分大和温度高的情况下，容易酸败变质，影响出油率，故亚麻籽的贮存运输必须妥善处理。由亚麻种子提取亚麻油一般不脱壳，因种子外壳也含有约17～20%的油脂。亚麻油呈金黄色，有特殊气味，经过脱臭后的油有时仍有回味现象。由于种壳还含有较多量蜡质，制油时溶于油中，在低温下生成白色沉淀，种子中还含蛋白质、磷脂和胶状物，在提取时都存留在油中，因此直接提取得到的亚麻油（通称毛油）含杂质较多，必须经过精制才能满足使用要求。

亚麻油的化学组成主要是不饱和脂肪酸的甘油酯，不饱和脂肪酸含量高达脂肪酸总含量的80%以上，而且主要是不饱和度高的亚麻酸（即十八碳-9，12，15-三烯酸），因此碘值高达180～205，干性好，多年来被认为是性能最好的非共轭型干性油，世界各国普遍重视，进行了广泛的研究，得到了广泛应用。

亚麻油的化学组成随亚麻的产地、品种和栽培条件的不同而有差异，其理化性质也随之有所变化，一般是寒带地区出产的亚麻油比温带地区出产的油碘值高，凝固点和熔点则较低[10]。

世界的亚麻籽产量，据1986～1987农业年度的统计约为2876kt，以加拿大产量最多，达到1070kt，为亚麻籽的主要出口国。中国的亚麻籽产量约为120kt[8]，世界亚麻油总产量约为660kt[11]。中国亚麻油产量约在20kt。在中国西北地区，亚麻油是食用油品种之一，一部分作为工业用油。

1.3. 梓　油

梓油又名青油、柏子油，也是中国的特产。梓油取自乌桕树 *Sapium sebiferum* 的果实。乌桕树为落叶乔木，属大戟科乌桕属，适于在温暖湿润地区生长，可在荒山、丘陵、田边、地头种植。原产中国北纬32°以南地区。在中国已有1000多年的人工栽培历史，主要栽植区在长江流域及其以南各省的山区和丘陵地带，集中在湖北、四川、浙江、湖南、贵州和云南等6个省，其数量约占总栽种量的90%以上，此外在江西、安徽、河南、福建、广西、陕西、台湾等省、区的部分地区都有种植。日本也有种植。

乌桕的果实为蒴果，呈梨形或球形，直径约1～1.5cm，成熟果皮为黑色，自动裂开，内含种籽3颗，即乌桕籽。种籽近圆形，为黑色，外披一层白蜡，称之为桕白或桕蜡。桕蜡从种子上分离下来，可制得桕油（或称皮油）。去蜡后的种子，用以榨取梓油。种子腹部有一条由粗纤维组成的腹茎。种皮坚硬，内为种仁。种子重量因品种不同而有差别，一般千粒种子重约180～270g，种仁重量约占种子重量的28～33%。种仁含油量高达58～62%，所得油即为梓油，每100kg乌桕籽可从种仁中得到16～17kg的梓油。

梓油主要由不饱和脂肪酸组成，其含量超过80%，其中主要是亚油酸（十八碳二烯酸）和亚麻酸（十八碳三烯酸）。梓油的特点是它含有一种具有两个共轭双键的十碳-2，4-二烯酸，通称为桕酸，含量约5%，这是梓油特有的组分。由于梓油含有这种共轭酸，因此干性快，油膜坚硬，性能接近桐油，又无桐油油膜易于起皱的缺点，在中国被认为是一种性能较好的干性油，以其与桐油合炼得到的“秀油”，在中国有长期应用的历史。梓油的碘值约为169～190，是中国，特别是南方产区广泛应用的一种干性油。

1.4. 豆　油

豆油又称大豆油，属于半干性油，既是主要的食用油，又是一种广泛应用的工业用油。

豆油来自大豆 *Glycine max* 的种子。大豆属蝶形花科大豆属，一年生草本植物。世界公认大豆原产于中国，据估算中国种植大豆已有4700多年的历史，最先在黄河流域栽种，以后遍及中国各地。中国的东北松辽平原和黄淮平原是当前主要产区。大豆是粮油兼用作物，因此受到广泛重视，欧美各国大约在19世纪后期传入大豆栽培技术，到20世纪30年代，大豆栽培已遍及全世界。大豆为喜温作物，最宜种植于纬度30～45°的地区。现在大豆的主要生产国有中国、美国、巴西、阿根廷等。1986年世界大豆产量达到95050kt，中国产量为11610kt。

大豆为荚果，荚内含种子1～4粒。种子有肾形、球

形、扁圆形等，大小因品种而异。种子外层为种皮，其内为胚。种皮重量约占种子重量的8%。大豆含油量约为16～22%。

粗制大豆油一般呈黄褐色，因大豆品质和大豆种皮颜色的不同而有差别。粗制大豆油含有约1.1～3.2%的磷脂，经水化处理，可分离出卵磷脂，这是一种重要的工业原料和医药品（见卵磷脂）。大豆油中还含有生育酚和甾醇类物质，通常在制油过程中分别提取回收（见甾族化合物）。大豆油具有特殊的豆腥味，通过精炼脱臭可以除去，但在贮存过程中，由于所含亚麻酸的氧化分解，仍有可能回味。大豆油经过脱色可变成浅黄色，但也同样因氧化分解而使颜色复原变深，大豆油的这种颜色复原现象较其它油种更为显著。

豆油的主要组分虽然也以不饱和脂肪酸为主，但其中主要是亚油酸，约占50～60%，亚麻酸含量在10%以下，因此其碘值只有130左右，干性比亚麻油差，通常被列为半干性油。豆油中亚麻酸和亚油酸含量因大豆生长地域不同而异，中国北方生产的大豆，榨得的油的碘值多在130以上，性能较好。

1.5. 其 它

还有一些干性油和半干性油品种在工业上应用。

与桐油性能近似的干性油，常见的有桅油和依沙诺油。

桅油（*oiticica oil*）是从巴西产的蔷薇树 *licania rigida* 的果仁中取得的。这种果仁的含油量约60～65%。桅油含有的脂肪酸组分比较特殊，约占73%的是桅油酸（licanic acid），即4-酮基十八碳-9，11，13-三烯酸，系含有酮基的共轭脂肪酸，其熔点为74～75℃。桅油在常温下为固体。具有与桐油相近似的特点，如受热增稠快、易胶凝、干性较快，油膜也易起霜纹。桅油也有异构体。在产地对桅油进行加工，在200℃进行短时期加热可得到液体油，供出口用，商品名为西克油（cicoil oil）。碘值在150左右。

依沙诺油（isano oil）由生长在扎依尔的 *enguekia gore* 树的果仁中榨得。它的脂肪酸组分含有依沙诺酸（isanic acid）[506-25-2]，系共轭炔酸，分子式为17-十八碳烯-9，11-二炔酸。此种油加热时胶凝比桐油还要激烈，但油膜干性并不好，现在应用不多。

与亚麻油性能相近似的干性油品种较多，使用较普遍的有由人工栽培植物得到的大麻油、苏子油、核桃油。

大麻油（hempseed oil）又称线麻油，取自大麻的种子。大麻又称火麻、线麻，属桑科一年生草本植物。原产亚洲西部，中国从古代即开始种植，现在产区分布很广，主要在黄河流域及其以北地区。大麻果实为瘦果扁卵形，有棱。种子为深绿色，含油量约25～35%。大麻油呈绿色，精炼时绿色可以去除。大麻油碘值在150以上，为干性油。其脂肪酸组成中不饱和脂肪酸含量较高，达90%以上，其中亚油酸约占46～55%，亚麻酸约占25～28%，干性比亚麻油稍慢。它既可食用，又可用为工业用油。

苏子油 perilla oil 又名荏油，取自苏子 *perilla ocymoides* 的种子。苏子为唇形科一年生草本植物，原产中国，现在日本、美国、前苏联等国一些地区也有种植。苏子有两类：一类名紫苏，又名红苏、黑苏，人工栽培多为此类，中国的华北、东北地区普遍种植；另一类名白苏、又名荏子，有人工种植，也有野生。两类的种子都可榨油，统称苏子油。去壳后的种仁的含油量紫苏为32～50%，白苏为35～45%。苏子油有特殊气味，呈黄色，加热时能变浅。组成中含有80%以上的不饱和脂肪酸，而其中含较多的亚麻酸，有的高达65～70%，故其碘值高，一般在190～200，在非共轭型干性油中干性最好。

核桃油 walnut oil 取自核桃的果仁。核桃属胡桃科，落叶乔木。主要生长在南欧、北美及前苏联南部。中国除黑龙江、吉林外各地都有种植。由于树种不同而使核桃果实的含仁率有很大的差别，壳厚的果实含仁率虽低，但仁中含油率高；壳薄的则相反。一般果仁含油率约为40～65%。核桃油呈浅黄绿色，有香味，是一种营养价值较高的食用油。其组成中不饱和脂肪酸的含量在90%以上，其中以亚油酸为主，亚麻酸含量约10%左右，故其碘值不高，在150以上。核桃油干燥成膜后油膜颜色不易变黄。核桃油干性在干性油与半干性油之间，过去以其色浅、不易变黄曾长期作为油画用原料。

与豆油性能相近似的半干性油有不少品种，在工业上常用的有红花子油和葵花子油。

红花子油 safflower oil 取自红花 *carthamus tinctorius* 的种子。红花原产于亚洲西南部山区，以后在中国、欧洲、非洲及北美一些地区均有种植。中国以西南、西北地区为主要产地，尤以新疆、西藏种植较多，为国际著名药用植物。中国华北和东北地区也有种植。红花属菊科、一年生草本植物。果实为瘦果，呈椭圆或倒卵形，长约5mm，有四棱，白色、表面光滑、含油量约为29～45%。红花子油颜色很浅，呈草黄至金黄色。其组成中含亚油酸量达70%以上，是已知植物油中含亚油酸最高的品种。因其营养价值较高，是一种较好的食用油。欧美各国曾一度用为工业用油，现以食用为主。其碘值在140～150之间，干性优于豆油。

葵花子油 sunflower oil 又名向日葵油，取自向日葵 *helianthusannuus* 的种子。向日葵又称葵花，属菊科向日葵属，一年生草本植物。原产北美西南部，现在全世界均有种植，以前苏联、阿根廷产量最多。中国各地均有种植，近年增长很快，成为中国主要油料作物之一，到1986年葵花子产量已达1546kt，占当年全世界总产量的7%[12]。中国的葵花子产区以内蒙古、吉林、新疆、黑龙江、山西、辽宁、河北、甘肃等8省区产量最多。向日葵的果实为

瘦果，即葵花子，为倒卵形或扁平楔形，呈灰棕色或黑色，果皮木质化，内含一粒种子，由种皮及果仁组成，种皮极薄。葵花子按其性状和用途分为食用型（大粒型）、油用型和中间型三类。油用型籽实较小，长约8～15mm，壳薄，多为黑色，表面无明显花纹，皮壳率为20～30%。果仁含油率高，一般为50%左右，良种可达57%以上。粗制葵花子油呈浅琥珀色，含少量磷脂和胶状物，经精炼可除去，精炼后油呈淡黄色。葵花籽油的主要脂肪酸组分为亚油酸，可高达60%。寒冷地区生产的葵花子油含亚油酸量高于温热地区所产。中国北方地区所产葵花子油亚油酸含量一般在50～60%。葵花子油的碘值在130左右，为半干性油。中国过去主要用为食用油，近年在工业上有所应用。

苍耳子油也是一种半干性油，它来自苍耳的种子。苍耳在中国为野生植物，分布较广，在中国华北、西北和东北地区生长最多。苍耳又名枲耳等，属菊科，为一年生粗壮型草本植物，果实呈倒卵形，有刺，称苍耳籽。种子含油量约17～21%。其组成主要为亚油酸，碘值一般在130左右。

此外属于半干性油的还有烟草子油、罂粟子油等，现在使用数量不多。

2. 提取和精制

2.1. 提　取

从植物的种子或果实中提取干性油的工艺和一般植物油的提取工艺相似（见植物油）。

从含油量高的种子如亚麻子、苏子等提取干性油普遍采用压榨工艺，辅之以溶剂浸出工艺。压榨前对种子进行清理（洗净、筛分、磁分），使杂质含量降到0.5%以下。对于包有厚皮的种子还要经过剥皮和筛选。然后经过破碎（用破碎机）、软化（有用软化锅和用卧式滚桶软化机等不同方式）和轧胚（用对辊或三辊轧胚机），制成胚粉进行压榨。压榨有冷榨和热榨之分。冷榨即胚粉直接压榨，得到冷榨油；热榨则将胚粉经过蒸炒（温度在80～90℃）后再送去压榨，所得为热榨油。压榨有间断和连续两种工艺流程，间断压榨现已不多用，通用的是螺旋榨油机连续压榨。榨出的油经过过滤得到毛油。榨得的油饼用溶剂浸出装置进一步萃取，油饼中含油量可从3～6%降到0.5%以下。对于含油量较低的种子如大豆，现在通用直接溶剂连续萃取工艺。所用溶剂通常用低沸点的石油醚（其中绝大部分为己烷），现在庚烷也被采用。

对于从带壳的果实提取油脂，首先要用剥壳机剥壳。果实经过筛选、干燥、轧胚、蒸炒后进行压榨取油。中国对从桐籽榨油积累了丰富的经验，现在中国普遍采用预榨浸出工艺，桐粕含油率一般只有0.5～0.7%。其工艺过程为：首先将桐果用桐果剥皮机取出桐籽（中国湖南、湖北、四川等省生产有各种不同型号的剥皮机）。将桐籽烘晒干燥至含水量达到12%以下（湿桐籽重约550～600kg/m³，干后重量减为375～380kg/m³），然后用离心式或牙板剥壳机剥去外壳，用壳仁分离机进行筛选，将壳、仁和碎屑分开。桐仁经过破碎、轧胚后，如采用冷榨，则在40℃以下直接用压榨机榨油；如采用热榨，则将胚粉进行蒸炒、制饼后送去压榨，也可在破碎后不轧胚碾粉而直接通过蒸炒后热榨。榨得的桐饼再进行溶剂浸出取油，溶剂可用己烷、庚烷，中国现用6号抽提溶剂油。在浸出时须注意防止接触含硫物质，以免使桐油发生异构，所用溶剂的含硫量应控制在10ppm以下。桐饼浸出一般用罐组式浸出器或用连续式平转型浸出器。

2.2. 精　制

不同品种和不同质量要求的干性油在榨取以后采用不同的精制过程（见植物油）。

亚麻油、豆油等含磷脂及其它杂质较多的干性油，一般在制油厂中先经过脱胶（用沉降或离心过滤的方法去除悬浮或分散在油中的蛋白质）和水化（除去油中磷脂和胶状物）的过程，才作为生油供应市场[13]。生亚麻油加热至204～260℃能析出杂质，即“热折物”，热精制是亚麻油精制的一种方法，在欧美各国曾经有“热精制亚麻油”在市场供应。现在通行的是“碱精制油”，即用碱脱去油中的游离酸。亚麻油和豆油经过碱精制后再经过脱色（用活性白土除去油中的色素）处理，是适合制造涂料和油墨的精制油，通称“双漂油”。对亚麻油过去曾有用酸精制而得到“酸精制亚麻油”，颜色较浅，但酸值高，已不常用。

桐油因其特性所限，一般只进行沉淀过滤处理，不采取化学精制方法。为了得到含水分和杂质较少的桐油，有采用加热至90℃真空脱水或加入活性白土吸附杂质的精制方法，可使桐油中水分降到0.08%以下，杂质含量可低于0.005%。

含磷脂及杂质较少的苏子油、梓油等，通常用碱精制脱酸，用活性白土脱色即可得到质量优良的精制油。梓油中混有柏油（即柏蜡）时，必须彻底除蜡后方可使用。

为了提高亚麻油和豆油的干性，曾有“冷析 winterization”工艺出现，即将油冷却，使油中所含饱和酸甘油酯及蜡质从油中分离出来，然后通过板框过滤机过滤，可得到含不饱和酸甘油酯较多的油。这个工艺可以加有溶剂[14]或不加溶剂。另外还有两种从干性油中分离去除饱和酸甘油酯的工艺，即糠醛萃取法[15,16]和液体丙烷萃取法[17]。在美国，糠醛萃取法曾用于分离大豆油。糠醛法的萃取液中含有较多量的不饱和酸甘油酯，而液体丙烷中则溶有较多的饱和酸甘油酯。这两种工艺曾被采用过一段时间，现已不再用。用液体丙烷萃取法的主要目的

是要从大豆油中得到甾醇，特别是谷甾醇（见甾族化合物）。有资料[18]认为从大豆油中除去饱和酸甘油酯的最佳方法应是酯交换法和冷析法。

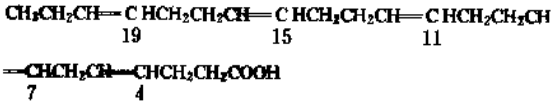
3. 化学组成与官能度

3.1. 化学组成

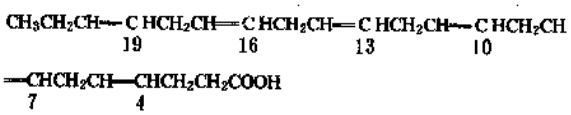
包括干性油在内的自然界的动植物油脂都是由多种不同脂肪酸与甘油生成的甘油三酸酯的混合物。在油脂组成中脂肪酸的品种和含量比例决定构成油脂的品种及其特性（见脂肪和脂油）。

干性油的化学组成是以不饱和脂肪酸为主的混合甘油三酸酯。动物干性油的脂肪酸多为20～22个碳原子的脂肪酸，最常见的为：

二十二碳五烯酸

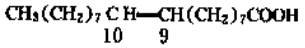


二十二碳六烯酸 [2091-24-9]

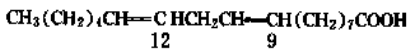


植物干性油的脂肪酸多为16～18个碳原子的脂肪酸，而大多数是十八碳的不饱和脂肪酸，最常见的是：

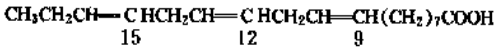
十八碳烯酸（油酸）[112-80-1]



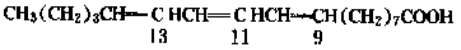
十八碳二烯（9顺，12顺）酸（亚油酸）[60-33-3]



十八碳三烯（9顺，12顺，15顺）酸（亚麻酸）[463-40-1]



十八碳三烯（9顺，11反，13反）酸（α-桐酸）[506-23-0]



依据油脂中所含脂肪酸的双键数目和位置的差异，可作为从化学组成上区分干性油、半干性油和不干性油的界限，即当甘油三酸酯分子中含有的平均双键数超过6个时为干性油；低于4个时为不干性油，4～6个为半干性油。在干性油中一般含有较多比例的二烯酸和三烯酸。在已知干性油中发现的特殊不饱和脂肪酸有：含酮基的4-酮基十八碳-9，11，13-三烯酸，即桐酸：

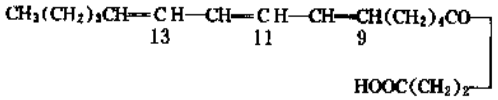


表1 主要干性油脂肪酸含量组成，%

	棕榈酸 [57-10-3]	硬脂酸 [57-11-4]	油 酸 [112-80-1]	亚油酸 [60-33-3]	亚麻酸 [463-40-1]	桐 酸 [506-23-0]	桕酸	柏酸	二十二碳六烯酸 [2091-24-9]
亚麻油	6	3	17	14	60				
桐油	2	4	4	8		82			
梓油[25]	9		20	25～30	40			3～6	
豆油	12	4	24	51	9				
桕油	5	5	6	10			74		
大麻油[25]	6	2	12	55	25				
苏子油[25]	7	2	13	14	64				
核桃油[25]	5.8	1	22	16	52				
红花子油	3	7	13	77					
葵花子油[25]	11	6	29	52	2				
鲱鱼油	4	23	19	2					14

注：核桃油约含0.2%的豆蔻酸。

十碳-2,4-二烯酸,即桕酸:

$$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH{=}CHCOOH$$

每一个干性油品种一般至少含有5种以上的不同品种的脂肪酸,如以5种计算,干性油的组成中就有75种不同结构的甘油三酸酯,若含有10种不同脂肪酸,则可能有550种甘油三酸酯。至于每个甘油三酸酯中的脂肪酸如何分布,前人做了大量研究工作。Hilditch提出了偶数分布的说法[19],而Dutton等人的研究结果则认为是奇数分布[20]。Matson和Lutton[21]研究证明了植物油中饱和脂肪酸只与甘油的伯醇基连接。Dutton和Cannon[22]的研究工作则提出由于亚麻油含有较多的甘油三亚麻酸酯而认为是奇数分布(见脂肪和脂油;植物油)。

主要干性油的各种脂肪酸含量(%)列于表1[23~25]。

同一种干性油因其产地不同,其化学组成也有差异,表2举出不同产地的亚麻油的脂肪酸组成的分析结果[26]。

表2　不同产地亚麻油的脂肪酸组成,%

产　地	棕榈酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	亚麻酸
中国辽宁	3.7	3.7	28.1	16.8	47.7
中国成都(商品油)	6.0	2.9	17.4	13.0	60.7
加拿大	4.5~6.5	2.5~4	16~18	15~17	57~60

3.2.　反应官能度

甘油含有三个羟基,与脂肪酸反应时,其反应官能度为3。在甘油三酸酯链上的不饱和双键在不同的反应和反应条件下表现出不同的反应官能度。Rheineck和Austin[23]提出甘油三酸酯的反应官能度可用下式表示:

官能度f=可酯化的羟基数×每个脂肪酸链的乙烯基集团平均数

对于干性油的氧化聚合而言,各种重要脂肪酸的乙烯基集团平均数即双键数目表现为:

硬脂酸:为0;

油酸:0>1;

亚油酸:约为1;

亚麻酸:1>2;

共轭二烯酸:约为1;

桐油酸:1>2;

甘油三酸酯的官能度应为其3倍,因此可以看出,即使是亚麻油或桐油,其在氧化聚合时表现的反应官能度都小于6。豆油约为4.5。

对于干性油的加热聚合而言,甘油三亚麻酸酯的反应官能度仅为1.5,因在反应时将生成二聚物和三聚物之故。

对于干性油与顺丁烯二酸酐加成反应而言,在200℃时,油酸酯与1mol顺丁烯二酸酐反应,亚油酸酯与2mol反应,而亚麻酸酯只与2.5mol反应[27]。

干性油的反应官能度并不是一个定值,随反应而异。

4.　化学反应

干性油的化学反应与脂肪和脂油的化学反应一样,包括酯结构的反应和脂肪酸结构的反应。干性油所含的不饱和脂肪酸结构使其具有一些特有的化学反应,主要是:氧化聚合反应、热聚合反应、异构化和共轭化反应,加成反应和烯烃共聚反应。此外在其酯结构上的醇解和酯交换反应,对干性油的应用也有重要意义(见脂肪和脂油;高级脂肪酸)。

4.1.　氧化聚合反应

干性油的氧化聚合反应是它的一项重要化学反应。干性油中的不饱和脂肪酸链在常温下自动氧化而聚合成为聚合物,是使干性油能够"干燥"的化学反应。

不饱和脂肪酸自动氧化生成氢过氧化物的反应机理是首先由Farmer及其同事[28,29]根据Criegee[30]的研究成果提出的,其后经过众多的研究而得到完善。

对于非共轭不饱和脂肪酸的自动氧化的历程,目前比较公认的理论是不饱和脂肪酸链上双键处α-碳原子首先被活化,在氧原子的进攻下,发生了α-碳原子的活性转移和双键移位,生成氢过氧化物。油酸有一个双键,有2个α-碳原子(即C_8和C_{11}),油酸酯在氧化时可得到4种氢过氧化物[31]:

$$RCH_2CH{=}CHCH_2R' + O_2 \longrightarrow$$

油酸酯

$$RCH{=}CHCHCH_2R' \quad (OOH) \qquad RCHCH{=}CHCH_2R' \quad (OOH)$$

9-氢过氧化-10-油酸甲酯 [13045-58-1]　　11-氢过氧化-9-油酸甲酯 [13045-55-1]

$$+ \quad RCH_2CH{=}CHCHR' \quad (OOH) \qquad + \quad RCH_2CHCH{=}CHR' \quad (OOH) \qquad (1)$$

8-氢过氧化-9-油酸甲酯 [13045-56-2]　　10-氢过氧化-8-油酸甲酯 [13045-57-3]

式中　$R=(CH_2)_6CH_3$;　$R'=(CH_2)_6COOCH_3$

原亚油酸应当有3个α-碳原子,即C_8,C_{11}和C_{14},但是由于C_{11}受到2个双键的影响,它的活性要比C_8和C_{14}强得多,结果氧化反应受C_{11}活性的支配,亚油酸酯氧化时生

成在 C_9 和 C_{13}的氢过氧化物，并有一个共轭双键：

$$R''CH{=}CHCH_2CH{=}CHR'' + O_2 \longrightarrow$$

亚油酸甲酯 [112-63-0]

$$R''CH(OOH){-}CH{=}CH{-}CH{=}CHR''$$

13-氢过氧化-9,11-亚油酸甲酯 [14606-80-5]

$$+ \quad R''CH{=}CH{-}CH(OOH){-}CH{=}CHR'' \qquad (2)$$

9-氢过氧化 10,12 亚油酸甲酯 [13974-49-7]

式中 $R''= (CH_2)_4CH_3$；$R''= (CH_2)_7COOCH_3$

同理，亚麻酸则受 C_{11}和 C_{14}的支配。双键越多，活化能力越强。亚麻酸在氧化时可能有 4 种被活化的异构体，因而产生了 4 种氢过氧化物，它们除了都有过氧化氢基外，还存在共轭双键。共轭双键进一步氧化生成 1，4-过氧化环：

$$\cdots\cdots{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH(OOH){-}\cdots + O_2 \longrightarrow$$

$$\cdots\cdots{-}CH(O{-}\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-O){-}CH{=}CH{-}CH(OOH){-}\cdots \qquad (3)$$

具有共轭双键的脂肪酸如桐酸，不需经过双键移位就可以按上列反应式被氧化，所以它的氧化速度要比亚麻酸快得多。

过氧化氢基和 1,4-过氧化环两种形式的过氧化物，能聚合成聚合物，氧化聚合的反应过程可以下式表示：

引发阶段：

$$RH + O_2 \longrightarrow R\cdot + \cdot OOH \qquad (4)$$

进行阶段

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot \qquad (5)$$

$$ROO\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot \qquad (6)$$

在有钴催干剂存在下[32,33]

$$Co^{2+} + ROOH \longrightarrow Co^{3+} + RO\cdot + OH^- \qquad (7)$$

$$Co^{3+} + ROOH \longrightarrow Co^{2+} + RO_2\cdot + H^+ \qquad (8)$$

完成阶段

$$ROO\cdot + R\cdot \longrightarrow ROOR \qquad (9)$$

$$ROO\cdot + ROO\cdot \longrightarrow ROOR + O_2 \qquad (10)$$

$$RO\cdot + R\cdot \longrightarrow ROR \qquad (11)$$

$$R\cdot + R\cdot \longrightarrow RR \qquad (12)$$

以亚麻油为例，其成膜过程可概括为：①诱导阶段，油吸氧破坏了油中的抗氧组分，化学及物理性质有微小变化；②继续增加吸氧量形成氢过氧化物和 1,4-过氧化环化合物；③过氧化物形成自由基，引发聚合反应进行；④低分子量产物逸出而聚合成大分子。在聚合成大分子高聚物时也有小分子的水、二氧化碳生成。

Chipault 及其同事[34]指出不同脂肪酸甘油酯的自动氧化速度，以三油酸甘油酯 [122-32-7] 为 1 时，三亚油酸甘油酯 [537-40-6] 为 120，三亚麻酸甘油酯 [14465-68-0] 则为 330。

通常在干性油成膜时用钴、锰、铅等金属皂为催化剂，以加速其氧化聚合反应的进行（见金属皂）。

至于在高温下的氧化聚合反应，则以直接氧化方式为主：

$$2\ CH{=}CH + O_2 \longrightarrow 2\ \cdot CH{-}CH{-}O\cdot$$

$$\longrightarrow CH(-O-)CH{-}\cdot CH{-}CH{-}O\cdot \qquad (13)$$

体型聚合物

还有生成羟基而后脱水聚合(缩聚)的反应方式：

$$2\ CH{=}CH + 2O_2 \longrightarrow 2\ CHOH{-}C(=O){-}$$

$$\longrightarrow CH(-O-)CH + H_2O \qquad (14)$$

高温下的氧化聚合速度较常温为快。

4.2. 加热聚合反应

非共轭和共轭的干性油在隔绝空气情况下加热时，都能形成聚合物，如延长加热时间最终可得到凝胶物，其结构为碳-碳结合。因此由加热聚合得到的油膜比氧化聚合所得的膜具有较好的抗碱性。经过热聚合得到的桐油膜有很好的抗污气性，克服了生桐油膜起皱的缺陷。

加热聚合反应有很多的研究成果，并发现有许多化工产品能催化加热聚合反应。Wheeler 等指出非共轭的二烯酸酯加热时首先转变为共轭酯，然后非共轭酯与共轭酯进行 1,4 加成反应，亚油酸甲酯的反应过程如下式[35]；得到二聚体。

$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOCH_3$

亚油酸甲酯

[112-63-0]

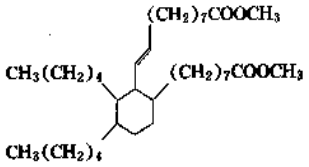
↓

$CH_3(CH_2)_4CH_2CH{=}CHCH{=}CH(CH_2)_7COOCH_3$

十八碳-9,11-二烯酸甲酯

[17675-24-0]

↓



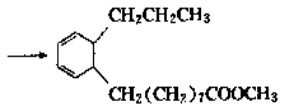
亚油酸甲酯　　(15)

[19680-96-7]

由亚麻酸甲酯可得到环状单体：

$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOCH_3 \longrightarrow$

$CH_3CH_2CH_2CH{=}CHCH{=}CHCH{=}CHCH_2(CH_2)_7COOCH_3$



(16)

9-(2-正丙基-3,5-环己二烯基)壬酸甲酯

亚麻酸甲酯的二聚体则为环状的二聚体。

Gast 及其同事研究了亚麻油持续加热的产物，指出有相当大量的环状单体、二聚物和三聚物存在[36]。

干性油的加热聚合反应，随着温度的升高而加快。可用为催化剂的化工品有蒽醌[37]、三氟化硼[38]、二氧化硫[39]、蒽以及过氧化二叔丁基[40]等过氧化物。

4.3. 异构化和共轭化反应

干性油的不饱和脂肪酸链能发生两种形式的异构化反应：一是双键的移位，二是构型的转化。

双键的移位：即非共轭的亚油酸、亚麻酸转变为共轭的二烯酸、三烯酸，也称共轭化反应。通过共轭化，提高了油的聚合能力，加快了油膜的干燥速度。

$$-CH{=}CH-CH_2-CH{=}CH- \xrightarrow[170℃,\ 6h]{Ni\text{-}C} CH_2-CH{=}CH-CH{=}CH- \qquad (17)$$

前人研究了许多实现共轭化的方法，其中有：在升高温度情况下油与碱性氢氧化物的乙二醇溶液反应[41]；在高压下油与碱性氢氧化物水溶液反应[42]；在碘化合物存在下进行反应[43,44]；以 Ni-C 为催化剂进行反应[45]；氧化铝[46]和二氧化硫[39,47]也可用为催化剂。Cowan[48]曾分析了不同油用不同方法进行共轭化的效果。多数实验结果表明，二烯酸共轭化的产率相对较高，而由三烯酸得到共轭三烯酸的产率相对较低。在上述共轭化方法中，以碱性氢氧化物与油反应时，油被皂化，生成的脂肪酸还需与甘油或其它醇再酯化才能得到相应的油。Scholfield 和 Cowan 的研究[48]指出亚麻酸在快速升温条件下以碱进行共轭化反应时，共轭三烯酸将很快变成环状体，其结构与热聚合反应所得产物相同。Ward[49]的研究指出在以碘化合物为催化剂进行共轭化时，在反应中还包含了亚油酸与丙烯酸缩合生成一个新的二盐基酸的反应。

由非共轭油经过共轭化得到的共轭化油的油膜大多在干燥后存在回粘性 (after tack)，共轭反应的温度越高，回粘性越严重[43,50,51]。

构型的转化，即不饱和脂肪酸双键位置上的空间结构的变化。顺式和反式构型的不饱和脂肪酸的熔点不同，如顺式油酸的熔点约为 13℃，而反式则为 44.5℃。顺式构型比反式构型易被氧化，但其聚合速度则相反。天然产的油中的不饱和脂肪酸如油酸、亚油酸和亚麻酸通常均为顺式构型。油酸用亚硝酸及其它催化剂处理可得到反式油酸。不饱和脂肪酸中桐酸的构型变化最具特点。天然桐油含 α-桐酸，即十八碳三烯 (9 顺、11 反、13 反) 酸，熔点为 48℃，故通常天然桐油也被称为 α 型桐油。在日光、碘、硫、硒等的催化作用下，α-桐酸能被转化为 β-桐酸，即十八碳三烯 (9 反、11 反、13 反) 酸，熔点为 71℃。由于构型的转化，α 型桐油就出现白色结晶粒子，从少到多，直到全部变为白色固体的 β 型桐油，性质发生变化，热聚合速度加快，而油膜干燥速度转慢。

4.4. 加成反应

干性油不饱和脂肪酸链上的双键可与多种元素及化合物进行加成反应。

干性油能与卤素元素起加成反应。利用其与碘加成时消耗碘的数值的多少，作为区分油脂不饱和程度的指标，以判断是干性油还是不干性油。含共轭双键的油如桐油，在与碘加成时，相邻的双键因受位阻的影响而钝化，有一部分双键并未与碘反应，因而显示较低的碘值。

干性油的双键也可与游离的硫氰基 CNS^- 反应，所消耗的硫氰基数值称为油的硫氰值，也作为区分干性油、

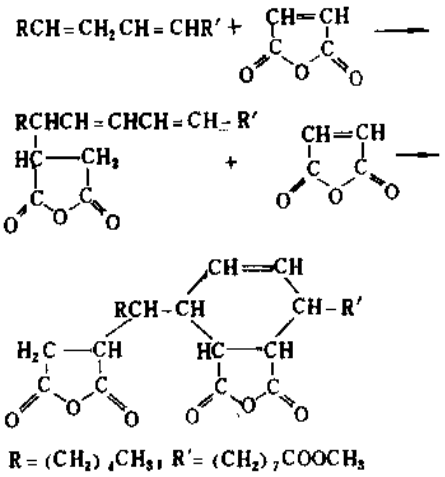
不干性油的一项指标。

干性油可与硫加成生成硫化油；与硫酸加成则生成磺基脂。

干性油与过氧化物加成生成环氧化油。

干性油可与羟甲基加成，如与热固型酚醛树脂在高温下发生此种加成反应。

干性油与顺丁烯二酸酐的加成是干性油的一个重要的加成反应。顺酐在相应的温度下，可以和不饱和脂肪酸链上的α-亚甲基加成，也可与双键的碳原子加成（见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及其酸酐）。在150℃以上时，顺酐与亚甲基加成，形成丁二酰衍生物，如油酸甲酯在200℃与顺酐能很快反应，如氧化反应一样，形成在不同位置加成的丁二酰衍生物[52,53]。顺酐与含有两个双键的亚油酸加成时，首先生成丁二酰衍生物，双键同时发生移位，形成共轭双键，当再与第2个分子的顺酐加成时，则在双键位置发生1，4加成反应，形成六元环状物。如前所述，亚油酸与2mol顺酐加成，亚麻酸则只与2.5mol的顺酐加成[27]。亚油酸甲酯的加成反应如18式。



(18)

R = $(CH_2)_4CH_3$，R′ = $(CH_2)_7COOCH_3$

Teeter及其同事[54]曾对亚油酸甲酯与顺酐的加成反应提出研究报告。亚麻酸酯与顺酐加成可得到三加成物，如下式（19）所示。

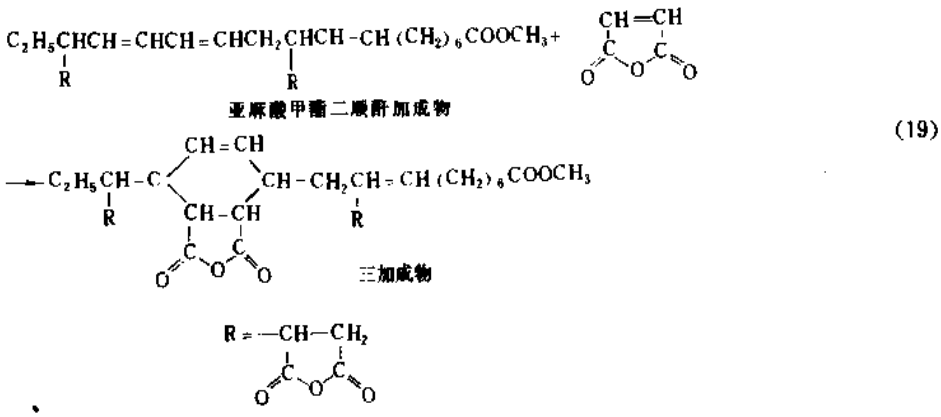
在上式的三加成物中每30个碳原子含有6个羧酸基和1个羧酸酯基，它们的铵盐或有机胺盐可溶于含有有机溶剂的水中，通过电解可以沉积在钢铁阳极上[55]。因此亚麻油的顺酐加成物被用为制造阳极电泳涂料[56]（见涂料）。

Rheineck和Khoe[57]对油酸甲酯、亚油酸甲酯和亚麻酸甲酯与顺酐加成产物的结构进行了研究。

4.5. 烯烃共聚反应

原则上环戊二烯[58]、苯乙烯[59]及其它活性不饱和单体都可与干性油进行共聚反应，但它们之间的反应由于油的种类、有无引发剂、反应温度以及共聚方法等的不同而有区别。以反应性很强的苯乙烯为例，它与豆油或亚麻油等非共轭干性油几乎不能起共聚反应，只能与共轭干性油共聚得到低聚合度的共聚物[60]。这是因为非共轭干性油脂肪酸链上的亚甲基在共聚反应中起链终止剂作用的原故，所以苯乙烯与豆油等共聚时实际得到的是低聚合度的聚苯乙烯在油中的混合物。既使苯乙烯与桐油反应时也只能在引发剂存在下进行，无引发剂存在时得到的是苯乙烯与桐油的加成物。苯乙烯与桐油所得的共聚物按1mol的脂肪酸酯计平均共聚上4.75mol的苯乙烯，在其分子中大约有50个苯乙烯单体链节。干性油与苯乙烯共聚有本体聚合和溶液聚合两种方法。有α-甲基苯乙烯或二乙烯苯存在时可以促进共聚反应，三氟化硼可用为共聚的催化剂。苯乙烯含量的多少影响苯乙烯化油的性状，例如脱水蓖麻油与苯乙烯共聚时，苯乙烯含量超过70%时能得到固体的共聚物（见苯乙烯及其衍生物）。

二环戊二烯与大多数干性油在加热回流或加压条件下能得到二烯物。二环戊二烯在170℃能回复为环戊二烯。二烯物继续加成聚合能形成环状加成物，其粘度随反应进行而增加，最后能交联而胶化。环戊二烯化亚麻



(19)

油在结合的环戊二烯量大时，其粘度增大很多，干性也加快，油膜硬度有明显提高[58]（见环戊二烯和双环戊二烯）。

4.6. 酯交换及醇解反应

干性油与其它多元醇能进行酯交换反应，从而改进了干性油的性能。可用的多元醇品种很多，如季戊四醇、双季戊四醇、山梨醇、聚乙烯醇、α-甲基-α-葡萄糖甙以及聚烯丙醇等。最常用的是含有少量双季戊四醇的季戊四醇（见多元醇）。生亚麻油膜的干燥时间超过24h，而亚麻油的单季戊四醇酯、双季戊四醇酯和三季戊四醇酯的干燥时间可分别缩短到6、5.5和3h[61]。

豆油和亚麻油的聚烯丙酯可以分别在75和45min内达到指触干燥。干性油脂肪酸与聚乙烯醇酯化被认为能提高干性油的官能度。Rheineck[62]和Eckay[63]对这个酯化反应进行了研究。豆油与聚乙烯醇的反应物的膜能在20～30min达到指触干燥，24h后可成为硬而韧的类似乙烯塑料的膜。Teeter[64]研究了由油脂得到的乙烯酯和醚的性能。硬脂酸乙烯酯可以聚合，也可与乙酸乙烯等其它乙烯基单体共聚。据Port等人的研究认为这类共聚物可用以制造乳胶漆[65]。同时还提出油酸乙烯酯能延缓自由基聚合，即使含量在5%也能降低其它乙烯聚合物的产率[66]。

干性油与甘油在碱性催化剂存在下能发生醇解反应，生成脂肪酸单甘油酯、二甘油酯，反应过程相当复杂，随多元醇与油的比例与反应条件而改变。醇解反应是制造醇酸树脂时的一个反应过程（见醇酸树脂）。

5. 性质和标准

干性油的物性常数因油籽的品种、产地等因素而有差异，不同资料记载的数据也不相同。几种主要的干性油和半干性油的物性常数列于表3[67～69]。

由于欧、美各国长期主要使用亚麻油，因而在其市场上除了亚麻油的毛油和精制油外，还长期有多种不同规格的加工油和改性油，供应使用单位。加工油的主要品种是加热聚合油，也称定油（stand oil）或厚油；此外还有熟炼油和吹气油。英国市场曾有含有催干剂的氧化油称为熟亚麻油供应。在欧、美各国市场上亚麻油及其加工油和改性油的物性常数列于表4[70]。

中国市场上的亚麻油一般只有毛油和精制油供应。

中国的桐油在市场上除生桐油以外，长期以来有熟桐油（在有的地区称为光油、洪油、秀油）作为桐油的

表3　主要干性油的物性常数

	颜色①	密度(25℃) g/ml	粘度 mPa·s	折射率 n_D^{25}	碘值	酸值	皂化值
亚麻油(生)	<12②	0.924～0.931	50②	1.477～1.482	177～204	<4	188～196
桐　油	6～10②	0.940～0.943③	165～250②	1.5165～1.5200	>163 158～166②	<8	189～195
梓　油		0.936～0.944		1.481～1.484	169～190	<7	202～212
桕　油	8～10②	0.967～0.978④		1.514～1.518⑤	140～152		186～195
大麻油		0.923～0.925		1.478～1.483	149～167	<3	190～193
苏子油		0.930～0.937		1.480～1.482	193～208	<7	188～197
核桃油		0.925～0.927④		1.469～1.471⑥	132～152		189～197
豆　油		0.916～0.922	50②	1.471～1.475	120～141	<3	189～195
红花子油		0.924②	50②	1.475②	142～150②	0.2～0.5②	187～194
葵花子油		0.915～0.919		1.472～1.475	125～136	<3	188～194
鲱鱼油	5～7②	0.926	50②	1.480②	170～178②	<8②	

① 颜色：格氏法。
② 见参考文献[68]。
③ 15.5°/15.5℃。
④ 20℃，见参考文献[69]。
⑤ 20℃。
⑥ 40℃，见参考文献[69]。

加工产品销售和应用，在中国民间有悠久的制造和使用的历史，既有单独使用，更用于中国大漆制品（见生漆）。

表5列出美国和中国制定的几种主要干性油的质量标准的编号。

中国制定的植物油脂检验方法的国家标准，现有16个，编号为GB 5524～GB 5539。另外中华人民共和国商检部门还制定了出口桐油、出口植物油、进口亚麻油和进口豆油的检验方法。

表4　亚麻油及其加工、改性油物性常数

种类	亚麻油品种	颜色（格氏）不大于	粘度 mPa·s	碘值	酸值 不大于	密度 g/ml
生油	生亚麻油	12	50	180	7	0.92
精制油	碱漂油	6	50	180	0.5	0.94
	酸漂油	6	50	180	6	0.94
加工油	聚合油	8	1760	118	7	0.96
	聚合油	8	2700	118	9	0.96
	聚合油	8	6340	118	9	0.96
	聚合油	8	59000	118	9	0.97
	热炼油	7	50～65	175	5	0.94
	吹气油	10	3620～6340	125	11	0.99
改性油	二环戊二烯改性油	10	4630～6340	156	4	0.98
	苯乙烯改性油	10	3620～6340	70	4	0.96

表5　主要干性油质量标准编号

品名	美国		中国
	ASTM	联邦标准	
亚麻油（生油）	D 234－22	TT-L-215D（1977年4月）	GB 8235－87
亚麻油（碱漂）		TT-L-1155（1967年7月）	
桐油（生油）	D 12－75		GB 8277－87
豆油（生油）			GB 1535－86
豆油（精制）	D 1462－70（1976年）		
红花子油	D 1392－70（1976年）		GB 10464－89
葵花子油			GB 10464－89

6. 用　途

6.1. 涂　料

干性油工业上最主要的用途是生产涂料。传统的涂料主要以干性油制成，一直到20世纪合成树脂出现和扩大应用以后，干性油在涂料中的应用数量才逐渐下降，但仍占一定比例（见涂料）。

按目前中国的涂料产品分类标准，有油性漆、天然树脂漆、酚醛树脂漆、醇酸树脂漆、沥青漆、氨基树脂漆、环氧树脂漆、聚氨酯漆等八大类中的一些品种直接或间接的用干性油为原料。

单纯以干性油（通常使用精制油或加工油）制成的涂料应用历史最久。有报道亚麻油涂料与乳胶漆的漆膜在经过2年[71]和4年[72]老化后性能并没有显著差异。欧美也曾使用水乳化亚麻油制造涂料[73]。中国的熟桐油也是一种传统涂料。

使用干性油和天然树脂或酚醛树脂、氧茚树脂等合成树脂制成的油基漆，在19世纪到20世纪初期曾是涂料的主要品种。

在20世纪60年代用亚麻油或桐油与顺酐加成得到的顺酐化油制造的水溶性涂料，是第一代用于电泳涂装的涂料产品。

用干性油可制成醇酸树脂、聚氨酯等合成树脂，用其配制的醇酸树脂涂料、聚氨酯涂料，在涂料中是主要品种（见醇酸树脂；聚氨酯）。

由干性油得到的脂肪酸，可用于制造涂料用的聚酰胺树脂、环氧树脂加成物等合成树脂。

6.2. 印刷油墨

干性油工业上的另一重要用途是制造印刷油墨。中国在11世纪发明的印刷术传至欧洲后，首先在凸版印刷中采用以亚麻油为原料的凸版印刷油墨，以后干性油推广为平版和凹版印刷油墨的原料。

现代的印刷油墨使用的干性油仍以亚麻油为主。干性油用于印刷油墨有三种形式。第一种是直接使用经过加热聚合的干性油（通称调墨油），第二种是用亚麻油与酚醛树脂等合炼制成的树脂调墨油，第三种是以干性油为原料制成的醇酸树脂调墨油（见油墨）。

6.3. 塑料制品

干性油可用于制造塑料制品用的合成树脂，如可用于制造聚酯-酰胺树脂[74]。桐油与酚醛树脂聚合物制造的层压板材，用于电子工业[75]。

6.4. 其　它

在欧洲各国，亚麻油用于制造油毡、油布和油纸，在

19世纪至20世纪初期，曾大量使用。20世纪中期以后，油毡等产品逐步为塑料制品所取代，亚麻油的应用减少。中国传统上用熟桐油制造油布和油纸，在中国南方少数地区还在应用。

在美国，亚麻油曾被大量用于混凝土构件工业，以防止构件掉皮碎落，有许多研究报告和综述文章报道过[76~81]。

干性油也可用于肥皂工业（见肥皂）。

干性油应用于医药工业，如亚麻油被用为医药用油，亚麻油和豆油可用于配制灭蚊用的诱饵[82]，桐油用做呕吐剂、解毒剂和杀虫剂等。

亚麻油可被用为金属铸造翻砂用的粘结剂[83]。

亚麻油和豆油可制成环氧化油，用作聚氯乙烯塑料制品的增塑剂和稳定剂[84,85]。

干性油与硫加成的硫化油，作为切割油、润滑油使用。与硫酸加成的磺基脂可作为表面活性剂使用（见润滑和润滑剂）。

干性油水解成相应的脂肪酸后，可用于制造羧基衍生物[86]。

在参考文献［87］中较全面地介绍了在欧美各国亚麻油的主要用途。

参考文献

［1］ Rheineck, A. E., Austin, R. O., in Myers, R. R., Long, J. S. (eds), "Film-Forming Compositions", vol. 1, No. 2, p. 238, Marcel Dekker, Inc., New York, 1968.

［2］ 周绍绳，涂料工业，(6)，1(1980)。

［3］ A. Я. 德林别尔格著，沈阳油漆厂等译，《成膜物质工艺学》，上册，9页，中国工业出版社，北京，1965年。

［4］ 轻工业部上海食品工业科学研究所编，《中国新植物油源》，第1版，55页，66页，轻工业出版社，北京，1958年。

［5］ 化学工业部油漆技术训练班编，《普通油漆工艺学》，新1版，625页，中国工业出版社，北京，1965年。

［6］ 杨保安，中国油脂，(6)，36(1988)。

［7］ 周绍绳，涂料工业，(6)，7(1980)。

［8］ 赵平等编，《粮油商品知识》，第1版，279页，中国商业出版社，北京，1989年。

［9］ 蔡秋声，油脂，(4)，47(1987)。

［10］ Dillman, A. C., Hopper, T. H., "Effect of Climate on the yield and Oil Content of Flaxseed and on Iodine Number of the Oil", US Department of Agriculture Technical Bulletin 844, p. 69, 1943.

［11］ 王印基，中国油脂，(5)，3(1988)。

［12］ 同［8］，241页。

［13］ Cowan, J. C., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 347(1976).

［14］ Krevlen, H. P., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 393(1976).

［15］ Gloyer, S. W., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 228(1948).

［16］ Kenyon, R. L., Gloyer, S. W. and Georgian, C. C., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1162(1948).

［17］ Hixson, A. W., Bockelmann, J. B., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **38**, 891(1942).

［18］ Eckay, E. W., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1183(1948).

［19］ Hilditch, T. P., "The Chemical Constitution of Nature Fats", 3rd ed. (revised), p. 16, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1956.

［20］ Dutton, H. J., Scholfield, C. R., in Holman, R. T., Lundberg, W. O., Malkin, T. (eds), "Progress in the Chemistry of Fat and Other Lipids", vol. 6, p. 314, Macmillan Co., New York, 1963.

［21］ Matson, F. H., Lutton, E. S., *J. Biol. Chem.*, **233**, 868 (1958).

［22］ Dutton, H. J., Cannon, J. A., *J. Am., Oil, Chem. Soc.*, **33**, 46(1956).

［23］ Rheineck, A. E., Austin, R. O., in Myrs, R. R., Long, J. S. (eds), "Film Forming Compositions", vol. 1, No. 2, p. 238, Marcel Dekker, Inc., New York, 1968.

［24］ Gunstone, F. D., "Chemistry and Biochemistry of Fatty Acids and Their Glycerides", 2nd ed., Chapman and Hall Ltd, London, 1967.

［25］ 燃料化学工业部涂料技术训练班组织编写，《涂料工艺》，第1分册，新1版，第1部分，21页，化学工业出版社，北京，1981年。

［26］ 蔡秋声，油脂，(4)，48(1987)。

［27］ Bickford, W. G., Krauzunas, P., Wheeler, D. H., *Oil Soap*, **19**, 23, (1942).

［28］ Farmer, E. H., *Trans. Faraday Soc.*, **38**, 356(1942).

［29］ Farmer, E. H., Sutton, D. A., *J. Chem. Soc.*, 10(1946).

［30］ Crigee, R., *Ann.*, **522**, 75, (1936).

［31］ Ross, J., Gebbart, A. I., Gerecht, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 282(1949).

［32］ Bawn, C. E. H., *Discuss, Faraday Soc.*, **14**, 181(1953).

［33］ Russell, G. A., *J. Chem. Ed.*, **36**(3), 111(1959).

［34］ Chipault, J. R., Nickell, E. E., Lundberg, W. O., *Off, Dig. Fed. Paint Varn. Prod. Clubs*, **322**, 740(1951).

［35］ Wheeler, D. H., White, J., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 298(1967).

［36］ Gast, L. E. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **39**, 534(1962).

［37］ Sims, R. P. A, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **32**, 94(1955).

［38］ Croston, C. B. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **29**, 331(1952).

［39］ Waterman, H. I., Van Vlodrop, C., Hanuevijk, J., *Verfkronick*, **13**, 130, 180(1940).

［40］ Tess, R. W., Dannenberg, H., *Ind, Eng. Chem.*, **48**, 339 (1956).

［41］ Kass, J. P., Burr, G. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 482, 3292(1939).

［42］ Bradley, T. F., Richardson, G. H., *Ind, Eng. Chem.*, **34**, 237(1942).

［43］ Cowan, J. C., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **27**, 492(1950).

［44］ US 2411111 3(1946), Rálston, A. W. and Turinsky, O.

(Armour & Co.).
[45] Radlove, S. B. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 997(1946).
[46] Turk, A., Boone, P. D., *Oil Soap (Chicago)*, **21**, 231(1944).
[47] Cannegeiter, D., *Paint, Oil Chem. Rev.*, **110**(4), 17(1947).
[48] Scholfield, C. R., Cowan, J. C., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **36**, 631(1959).
[49] GB 1373316(1974), Ward, B. F. (Westvaco Corp.); *Chem. Abstr.*, **83**, 58269(1975).
[50] Rheineck, A. E., Zimmerman, D. D., *Fette, Seifen, Anstrichem.*, 71, 869(1969).
[51] Cowan, J. C., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 294(1949).
[52] Ross, J., Gebhart, A. I., Gerecht, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1373(1946).
[53] Bickford, W. G. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **25**, 254 (1948).
[54] Teeter, H. M., Geerts, M. J., Cowan, J. C., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **25**, 158(1948); Teeter, H. M. et al., *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **26**, 660(1949).
[55] Rheineck, A. E., Usmani, A. M., *J. Paint Technol*, **41**(538), 597(1969).
[56] US 3366563(1968), Hart, D. P., and Christenson, R. M., (Pittsburgh Plate Glass Co.).
[57] Rheineck, A. E., Khoe, T. H., *Fette, Seifen, Anstrichem.*, 71, 644(1969).
[58] Hansen, L. I., Konen, J. C., Farmo, M. W., *Preprint Booklet*, Division of Paint, Varnish and Plastics Chemisty, American Chemical Society, Sept., 57(1949).
[59] Hewitt, D. H., Armitage, F., *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **29**, 109(1946).
[60] Weghorst, F., Baltes, J., *Fette, Seifen, Anstrichem.*, **67**, 447 (1965).
[61] Rheineck, A. E., Brice, R. M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 306(1954).
[62] Rheineck, A. E., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **28**, 456(1951).
[63] US 2558548(1951), Eckey, E. W.
[64] Teeter, H. M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **40**, 143(1963).
[65] Port, W. S., Kinel, F. A., Swern, D., *Off. Dig. Fed. Paint Varnish Prod. Clubs*, **26**, 408(1954).
[66] Port, W. S. et al., *J. Polym. Soc.*, **7**, 207(1951).
[67] 同[25], 25～27页。
[68] Hixson, A. W., Bockelmann, J. B., *Trans, Am. Inst. Chem. Engrs.*, **38**, 491(1942).
[69] 格里夫斯等编,《油、树脂、溶剂和催干剂》,29页,化学工业出版社,北京,1968年。
[70] Rheineck, A. E., Austin, R. O., in Myers, R. R., Long, J. S. (eds), "Film-Forming Composition", vol. 1, No. 2, p. 210. Marcel Dekker, Inc., New York, 1968.
[71] Princen, L. H., *Paint Varn. Prod.*, **64**(11), 24(1974).
[72] Princen, L. H., "Private Communication".
[73] Gast. L. E., Schneider, W. J., Baker, F. L., *J. Coat. Technol.*, **49**(624), 57(1977).
[74] US 3333976(1967), Penoyer, C. E., (Sherwin Williams).
[75] 杨保安,中国油脂,(6),39(1988)。
[76] Morris, C. E., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 24(1961).
[77] Scholer, C. H., Best, C. H., *Special Report* No. 60, *Kansas State University Bulletin*, Manhattan, Kansas, 1965.
[78] Kubie, W. L., Cowan, J. C., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **44**, 194(1967).
[79] US 3873326(1975), Kubie, W. L. (USDA).
[80] Gast, L. E., Kubie, W. L., Cowan, J. C., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 807(1971).
[81] Best, C. H. et al., *Transportion Research Record*, **504**, 63 (1974).
[82] Cherrett, J. M., *Trop. Agri. (London)*, **46**(2), 81(1969).
[83] 蔡秋声,油脂,(4),51(1987)。
[84] Phillips, B., Fostick, F. C., Jr., Starcher, P. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5982(1957); US 2804473(1957)(Union Carbide Corp.).
[85] BP 934689(1963)(Swift & Co.).
[86] Frankel, E. N., Thomas, F. L., Kwolek, W. F. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 393(1974).
[87] Baer, N. S., Indicator, N., "Linseed Oil and Related Materials: An Annotated Bibliography", *Art and Archaeology Tech. Abstr.*, **10**(1), Supp., 155～256(1973).

基本参考文献

1. "Federation Series on Coating Technology" vol. 1～25, Federal Society Paint Technology, Philadelphia. 1965～1977.
2. Martens, C. R., "Technolgy of Paint, Vanish and Lac quers", Reinhold, N. Y., 1968; reprinted Krieger., N. Y., 1974.
3. Myers, R. R., Long, J. S. (eds), "Film-Forming Compositions", vol. 1～5, Marcel Dekker, New York, partially completed 1967～1975.
4. 武汉粮食工业学院主编,《油脂制取工艺与设备》,第1版,中国财政经济出版社,北京,1983年。
5. 商业部教材编写组编,《油料生物化学及油脂化学》,第1版,黑龙江科学技术出版社,哈尔滨,1984年。
6. 赵平、王德民、杨恩浩编,《粮油商品知识》,第1版,中国商业出版社,北京,1989年。
7. 湖南省粮油科学研究所编,《桐籽榨油》,第1版,中国财政经济出版社,北京,1981年。
8. 燃料化学工业部涂料技术训练班组织编写,《涂料工艺》,新1版,化学工业出版社,1981年。
9. 汤逢编,《油脂化学》,第1版,江西科学技术出版社,南昌,1985年。
10. Payne, H. F., "Organic Coating Technology", vol. 1, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1954.
11. A. Я. 德林别尔格著,沈阳油漆厂等译,《成膜物质工艺学》,上册,中国工业出版社,北京,1965年。

ganzao

干　燥　Drying

王喜忠　大连理工大学化工学院

1. **概述** …… 406
2. **湿空气性质和湿度图** …… 406
2.1. 湿空气性质 …… 406
2.1.1. 水蒸气分压 p_w …… 406
2.1.2. 空气的湿含量 H …… 406
2.1.3. 空气的相对湿度 φ …… 407
2.1.4. 湿空气的比热容 C_H …… 407
2.1.5. 湿空气的焓 I …… 407
2.1.6. 湿空气的比容 v_H …… 407
2.1.7. 干球温度和湿球温度 …… 407
2.1.8. 绝热饱和温度 t_s …… 408
2.1.9. 湿空气的露点 t_d …… 408
2.2. 空气湿度图 …… 410
2.2.1. 湿度图的组成 …… 410
2.2.2. 湿度图的使用 …… 410
3. **干燥机理** …… 410
3.1. 物料湿含量表示法 …… 410
3.1.1. 湿基表示法 …… 410
3.1.2. 干基表示法 …… 410
3.2. 物料中所含湿分的种类 …… 410
3.2.1. 固体中水分类型 …… 411
3.2.2. 物料与水分结合分类 …… 411
3.3. 干燥曲线和干燥速率曲线 …… 411
3.3.1. 干燥曲线 …… 411
3.3.2. 干燥速率曲线 …… 411
3.4. 恒速干燥阶段 …… 411
3.5. 降速干燥阶段 …… 411
3.6. 湿物料的临界湿含量和平衡湿含量 …… 412
3.6.1. 湿物料的临界湿含量 …… 412
3.6.2. 平衡湿含量 …… 412
3.6.3. 结合水分和非结合水分 …… 412
3.7. 干燥期间湿分运动的机理 …… 412
3.7.1. 湿分的扩散机理 …… 412
3.7.2. 毛细管机理 …… 413
4. **干燥器的分类、选择和概算** …… 415
4.1. 干燥器的分类方法 …… 415
4.2. 干燥器的选择 …… 415
4.2.1. 干燥器的选择原则 …… 415
4.2.2. 干燥器选型参考表 …… 415
4.3. 干燥器的估算 …… 415
4.3.1. 估算的目的 …… 415
4.3.2. 估算的方法 …… 415
5. **对流传热干燥器** …… 417
5.1. 厢式干燥器 …… 417
5.2. 气流干燥器 …… 418
5.2.1. 操作原理 …… 418
5.2.2. 气流干燥装置的类型 …… 418
5.2.3. 气流干燥器基本参数的选定和计算 …… 419
5.3. 流态化干燥器 …… 419
5.3.1. 单层流化床干燥器 …… 419
5.3.2. 卧式多室流化床干燥器 …… 420
5.3.3. 半连续式流化床干燥器 …… 420
5.3.4. 振动流化床干燥器 …… 420
5.3.5. 搅拌流化床干燥器 …… 420
5.3.6. 旋流闪蒸干燥器 …… 421
5.3.7. 离心流化床干燥器 …… 421
5.3.8. 喷动床干燥器 …… 422
5.4. 喷雾干燥器 …… 422
5.4.1. 喷雾干燥原理和流程 …… 422
5.4.2. 气流式雾化器 …… 423
5.4.3. 压力式雾化器 …… 424
5.4.4. 旋转式雾化器 …… 424
5.5. 喷雾流化造粒干燥 …… 424
5.6. 回转圆筒干燥器 …… 425
5.7. 洞道式干燥器 …… 425
6. **热传导式干燥器** …… 426
6.1. 真空耙式干燥器 …… 426
6.1.1. 结构和操作原理 …… 426
6.1.2. 操作参数和优缺点 …… 426
6.2. 双锥回转真空干燥器 …… 426

6.3. 真空冷冻干燥器…… 426
6.3.1. 概述…… 426
6.3.2. 冷冻干燥原理和操作流程…… 427
6.4. 滚筒干燥器…… 427
6.5. 圆盘干燥器…… 428
6.6. 振动流动干燥机…… 428
6.7. 带水蒸汽加热管的回转圆筒干燥器…… 428
7. 红外线干燥器…… 429
8. 介电干燥器…… 429
9. 干燥操作的节能…… 430
9.1. 提高入口空气温度…… 430
9.2. 降低出口空气温度…… 430
9.3. 降低蒸发负荷…… 430
9.4. 预热料液…… 430
9.5. 减少空气从联接处漏入…… 430
9.6. 用废气预热干燥空气…… 430
9.7. 采用二级干燥法…… 430
9.8. 利用内换热器…… 430
9.9. 废气循环…… 431
9.10. 改变热源…… 431
9.11. 干燥区域保温…… 431
10. 干燥操作的安全…… 431
10.1. 爆炸的性质分析…… 432
10.2. 预防燃烧和爆炸的具体措施…… 432
参考文献…… 432
基本参考文献…… 433

1. 概 述

干燥，是用蒸发的方法，从固体物料、膏状物料、糊状物料、溶液、乳浊、悬浮液中分离出挥发性液体，最终得到湿含量较低的固体产品的操作。例如，将含水2%的Na_2ClO_3晶体，用气流干燥法得到含水0.03%的固体产品。

干燥和蒸发不同，蒸发操作是将稀溶液变为浓缩液，应用的设备也不同于干燥（见蒸发）。气体的干燥是不凝性气体通过固体表面的吸附作用或溶剂的吸收作用，分离出其中所含的可冷凝的或可溶性的蒸汽（见吸收；干燥剂）。

干燥的主要目的是：(1) 便于运输；(2) 便于产品长期保存；(3) 废物的处理和回收；(4) 适合于产品的使用要求。

干燥操作的应用范围极广，几乎涉及各个部门，如化工、石油化工、医药、食品、陶瓷、木材加工、皮革、造纸、印染等。

干燥是传热、传质同时进行的复杂过程。干燥器中的传热机理有对流、传导、辐射和介电加热，有时是几种机理的组合。干燥时的传质包括从物料表面除去蒸汽以及内部水分向表面扩散。

典型干燥过程的示意图如图1所示。冷空气经空气加热器加热后进入干燥器，空气和湿物料在干燥器中接触混合，湿物料被干燥，汽化的水分进入空气中，空气湿度增加和温度下降，废气经气固分离装置（见气固分离）后由风机排放至大气中。干燥操作可概括地分为加热系统、干燥系统、气固分离系统和控制系统。

在干燥某一物料之前，如果可能的话，应该进行预脱水，即用机械分离操作和蒸发操作（见蒸发），最大限度地降低液体含量，以降低干燥操作的成本。

目前，干燥的理论研究落后于干燥技术及设备的发展和应用的需要。干燥器的设计仍然是理论与经验相结合的方法，而实验室试验是必不可少的手段之一。

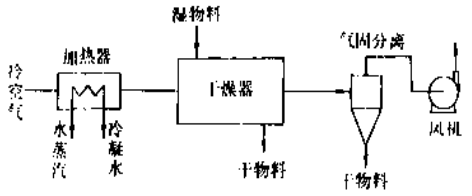


图1 干燥过程示意图

2. 湿空气性质和湿度图

在化工生产中最广泛采用的是对流干燥，它通常是利用热空气作为干燥介质，热空气与湿物料接触时，空气的热量传给湿物料，湿物料中的湿分（通常是水）汽化并扩散至空气中，热空气温度下降，湿度增加。这种含有水蒸汽的空气称为湿空气。因此，干燥过程与湿空气的性质参数（如湿度，温度，焓，比热容，比容等）是有密切关系的。

2.1. 湿空气性质

2.1.1. 水蒸气分压 p_w

若空气中水蒸气含量愈多，则空气的水蒸气分压 p_w 愈大。

2.1.2. 空气的湿含量 H

单位质量干空气中所含水蒸气的质量，称为空气的湿含量或绝对湿度，简称为湿度，其单位为kg水蒸气/kg

干空气，用 H 表示。由于干燥前后，干空气的质量不变，因此，采用单位干空气质量为基准，计算较为方便。按此定义，H 以下式表示：

$$H=\frac{\text{kg 水蒸气}}{\text{kg 干空气}}=\frac{\text{水蒸气摩尔数}}{\text{干空气摩尔数}}\times\frac{M_w}{M_a}$$

$$=\frac{p_w}{P-p_w}\times\frac{18}{29}$$

$$=0.622\frac{p_w}{P-p_w} \quad (1)$$

式中　M_w——水的分子量，18；

M_a——空气的平均分子量，29；

p_w——空气中蒸汽分压，kPa；

P——系统总压，kPa。

2.1.3. 空气的相对湿度 φ

φ 定义为在一定温度和总压下，湿空气中的蒸汽分压 p_w 与饱和空气中蒸汽分压 p_s 之比的百分数，即

$$\varphi=\frac{p_w}{p_s}\times100\% \quad (2)$$

式中　p_s——饱和空气中的蒸汽分压，kPa。

若 φ 很小，表示空气离饱和状态较远，有利于干燥。若 $\varphi=1$，表示空气已饱和，不能再接纳水分，即不能用作干燥介质。

2.1.4. 湿空气的比热容 C_H

在常压下，将 1kg 干空气和其所带有的 Hkg 蒸汽，温度升高 1℃所需的总热量，称为湿空气比热容，即

$$C_H=C_a+C_wH \quad (3)$$

式中　C_H——湿空气比热容，kJ/(kg·℃)；

C_a——干空气比热容，1.01kJ/(kg·℃)；

C_w——水蒸汽比热容，1.88kJ/(kg·℃)。

由式（3）可见，C_H 仅随空气的湿度而变。

2.1.5. 湿空气的焓 I

I 为 1kg 干空气的焓及其所带 Hkg 蒸汽的焓之和。以 0℃的空气作为焓的基准温度，以 0℃的液态水的焓为基准，故

$$I=(C_a+C_wH)\,t+\gamma_0H \quad (4)$$

式中　I——湿空气的焓，kJ/kg 干空气（可简写为 kJ/kg）；

γ_0——0℃时的蒸汽的汽化潜热，2492kJ/kg；

t——空气温度，℃。

因此，式（4）可写为

$$I=(1.01+1.88H)\,t+2492H \quad (5)$$

2.1.6. 湿空气的比容 v_H

为单位质量干空气的体积及所带蒸汽 Hkg 的体积之和。在 101.3kPa（1atm）下，

$$v_H=\left(\frac{22.4}{29}+\frac{22.4}{18}H\right)\frac{273+t}{273}$$

$$=(0.733+1.244H)\frac{273+t}{273},\text{m}^3\text{湿空气/kg干空气} \quad (6)$$

式（6）的单位可简写为 m^3/kg 干空气

2.1.7. 干球温度和湿球温度

用普通温度计测得的空气温度，称为干球温度（相对于湿球温度而言）。温度计的感温球包以湿纱布，纱布的另一端浸入水中以保持湿润，这就是湿球温度计，如图 2 所示。在稳定以后，湿球温度计测得的温度称为湿球温度 t_w。

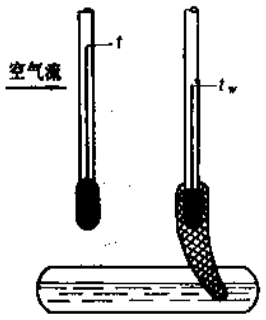


图 2　干湿球温度的测量

在稳定状态下，水分从湿纱布表面汽化扩散至空气中所需的热量等于空气传给湿纱布的热量，由此可导出下列方程

$$H_w-H=\frac{\alpha}{k_H\gamma_w}(t-t_w) \quad (7)$$

为便于比较，式（7）可写为

$$t_w=t-\frac{k_H\gamma_w}{\alpha}(H_w-H) \quad (8)$$

式中　k_H——传质系数，kg/(m²·s·ΔH)；

γ_w——t_w 时的汽化潜热，kJ/kg；

α——空气与湿纱布之间的对流传热系数，kW/(m²·℃)；

H, H_w——分别为空气的湿度和饱和湿度，kg/kg；

t, t_w——分别为空气的干、湿球温度，℃。

关于湿球温度测定技术的基本原理，请查阅参考文献[1]、[2]。

2.1.8. 绝热饱和温度 t_s

在绝热条件下，有一不饱和空气（其温度为 t，湿度为 H）连续地通过含有大量水分的物料并与其密切接触，于是水向空气中汽化时所需的潜热，只能取之于空气中的显热，即空气的湿度在增加，而温度则在下降，但空气的焓值不变。当空气被水汽饱和时，其温度不再下降而等于水的温度，此温度即为该空气的绝热饱和温度 t_s，其对应的饱和湿度为 H_s。作热量衡算，得

$$(H_s-H)\gamma_s=C_H(t-t_s) \tag{9}$$

或

$$t_s=t-\frac{\gamma_s}{C_H}(H_s-H) \tag{10}$$

式中 H, H_s——空气的湿度和饱和湿度，kg/kg；

t, t_s——空气的干球和绝热饱和温度，℃；

γ_s——空气的绝热饱和温度 t_s 时的汽化潜热，kJ/kg。

式（10）在湿度-温度图上标绘为一直线，称为空气的绝热冷却线，其斜率为 $-C_H/\gamma_s$。此直线表示空气穿过绝热干燥器的温度与湿度之间的关系。

实验证明，对空气-水系统，当空气流速大于 5m/s（即对流作用起主要作用）时，碰巧，$\alpha/k_H \doteq C_H \doteq 1.09$kJ/kg·℃，或 $\frac{\alpha/k_H}{C_H} \doteq 1$，故方程式（8）的斜率 $-\frac{\alpha}{k_H\gamma_w}$ 近似地等于方程式（10）的斜率 $-C_H/\gamma_s$，因此，t_w 近似地等于 t_s。由于绝热饱和温度 t_s 不易直接测定，因而只要测定湿球温度 t_w 便已知 t_s，因为二者在数值上相等。

在绝热干燥器中，只要湿物料表面保持湿润，这时湿物料的表面温度即为测得的湿球温度。在干燥过程中，$t_w<t$。

应当注意，有机溶剂的绝热冷却线显著地不同于湿球温度线，因为 $(\alpha/k_H)/C_H$ 不近似于 1，如四氯化碳，苯和甲苯的 $(\alpha/k_H)/C_H$ 值分别为 0.51，0.54 和 0.47。

2.1.9. 湿空气的露点 t_d

在空气湿含量 H 不变的情况下冷却，直至饱和状态（即 $\varphi=1$），此时的温度称为露点 t_d。如空气的温度降到露点温度时，水蒸汽将以露珠的形式凝结出来。

到达露点时，对应的饱和蒸汽压为 p_d，故式（1）可

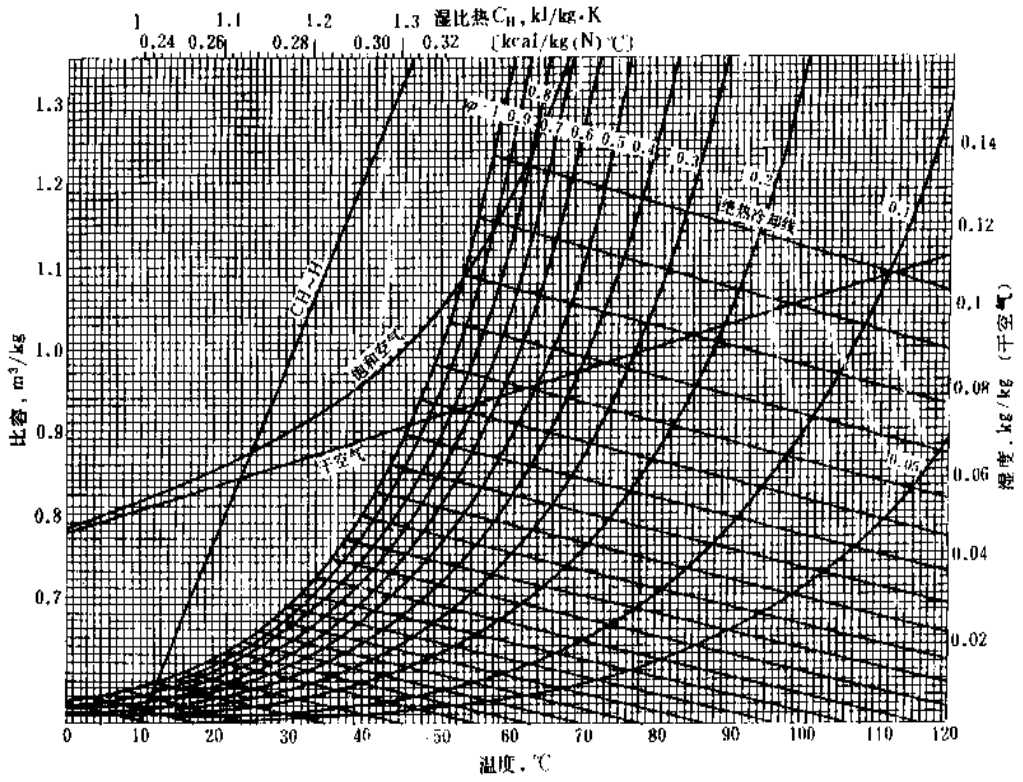


图 3　空气湿度图

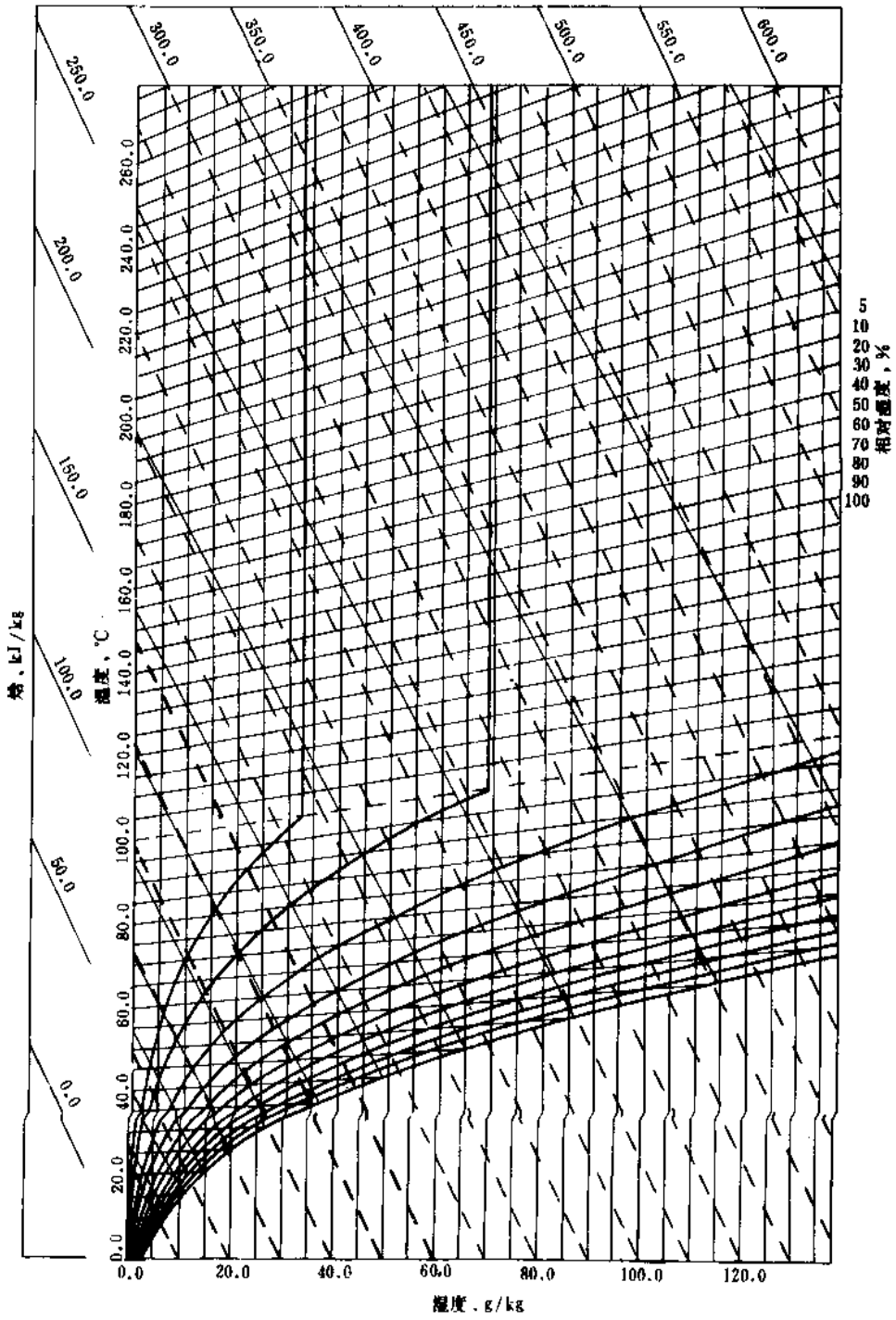


图4 空气-水（中温）焓湿图（压力101.325kPa）

以改写为

$$H=0.622\frac{p_d}{P-p_d}$$

或

$$p_d=\frac{HP}{0.622+H} \tag{11}$$

由式(11)可以看到，如果湿含量H和总压P一定，则p_d和t_d也就确定了。因此，露点t_d也是湿空气的一个

性质。

2.2. 空气湿度图

上述湿空气的各个参数（如 t，P，φ，H，I，t_w，t_d 等）中，在总压 P 一定时，只要选定两个独立的参数，就可确定湿空气的状态，其余的参数也就被确定了。在干燥工程计算时，使用湿度图比较方便。

2.2.1. 湿度图的组成

图 3 是以空气温度 t 为横座标，湿度 H 为纵座标的湿度图[3]，称为温度-湿度图（$t-H$ 图）。将各参数之间的关联式绘成图线，即得等温线（等 t 线）、等湿含量线（等 H 线）、等相对湿度线（等 φ 线）、绝热冷却线、湿比热容（C_H-H）线、干空气比容（v_d）线及饱和比容线。

图 4 是以空气的湿度 H 为横坐标，以焓 I 为纵坐标的 $I-H$ 图。为了避免图中许多曲线挤在一起不便查阅，故两轴夹角为 135°，而不是 90°正交。$I-H$ 图由等 t 线、等 I 线、等 φ 线、等 H 线等组成。这里提供的是中温 $I-H$ 图（0～280℃），尚有低温和高温的 $I-H$ 图（见基本参考文献 3）。可以按需要的温度范围选用。

$t-H$ 图和 $I-H$ 图其原理是相同的只是表示的形式不同，可择其一使用。

2.2.2. 湿度图的使用

现用实例说明湿度图的使用方法。$t_0=20$℃，$\varphi_0=80\%$的空气被加热到 $t_1=110$℃后进入干燥器，干燥器出口温度 $t_2=70$℃，若干燥为绝热冷却过程，则利用湿度图可知空气离开干燥器的湿含量 H_2。

在图 3 中找出 $t_0=20$℃，$\varphi_0=80\%$的点 A（$H_0=0.012$），升温到 $t_1=110$℃为 B 点，沿绝热冷却线降温至 $t_2=70$℃为 C 点，由图 3 上查得 $H_2=0.0297$kg/kg 干空气。将这些结果示于图 5 上，可清楚看到干燥过程的变化。

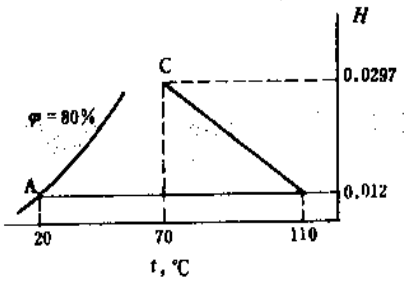


图 5　例题 1 附图

上述干燥过程同样可以用图 4 的 $I-H$ 图表示，如图 6 所示。由 A 点升温至 B 点，然后沿等 I 线降温至 C 点。由于在实际干燥过程中，存在着散热损失和物料升温现象，干燥过程为非等 I 过程，干燥器出口的空气湿含量低于等 I 过程，如图 6 上的 D 点，湿含量为 H_{D_0}非等 I 过程的计算方法参见参考文献 [3]。

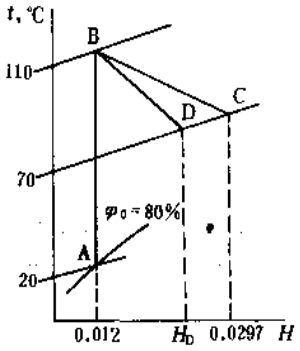


图 6　例题 1 附图

3. 干燥机理[4,5,23]

3.1. 物料湿含量表示法

湿物料中所含的液体称湿含量或湿分。物料湿含量可用湿基和干基表示。

3.1.1. 湿基表示法

以湿物料为基准的含水量称湿基含水量 w，以百分数表示，其定义如下：

$$w=\frac{\text{湿物料中水分的质量}}{\text{湿物料的总质量}}\times 100\% \tag{12}$$

3.1.2. 干基表示法

以绝对干物料为基准的含水量称干基含水量 X，以百分数表示，其定义如下：

$$X=\frac{\text{湿物料中水分的质量}}{\text{湿物料中绝对干物料的质量}}\times 100\% \tag{13}$$

上述两种含水量之间的换算关系如下：

$$X=\frac{w}{1-w} \tag{13a}$$

$$w=\frac{X}{1+X} \tag{13b}$$

3.2. 物料中所含湿分的种类

干燥过程的各种特性首先决定于湿物料的性质。湿物料的性质主要决定于物料和水分的结合方式。

3.2.1. 固体中水分类型

(1) 表面水分　由于表面张力效应在物料外面存在的一层液膜。

(2) 非结合水分　自由水分或毛细水分　在非吸湿性物料中全部内部水分都是非结合水分。在吸湿性物料中，实际蒸汽压是饱和值的函数，超过平衡湿含量的水分相当于饱和湿度。

(3) 结合水分　吸湿性水分或溶解水分　这种水分产生的蒸汽压低于在一定温度下纯液体的蒸气压（保留在小孔隙中，在细胞壁中的溶液，化学或物理吸附）。

3.2.2. 物料与水分结合分类

物料和水分结合分类的最有用的参数是从给定的物料中除去 1mol 水分所需的功。在此基础上分类如下：

化学结合水（化学计量配比），其离子和分子结合能量为 5000J/mol 数量级；

物理化学结合水（非化学计量配比），其吸附和渗透结合能量为 3000J/mol 数量级；

物理 机械结合水（比例不定），结合能量约为 100J/mol 数量级。

从干燥观点来看，最后一类尤为重要，它还可以再细分为：

结构性结合水（约含 1%固体的凝胶），可用汽化或机械脱水法除去；

毛细结合水分（毛细多孔物料），可用汽化法将其从毛细管中除去，排放到环境空气中；

非结合水（非多孔亲水性物料），可用表面汽化法将其除掉，排放到环境空气中。

在同一种物料中，往往同时含有上述的几种水分。

3.3. 干燥曲线和干燥速率曲线

3.3.1. 干燥曲线

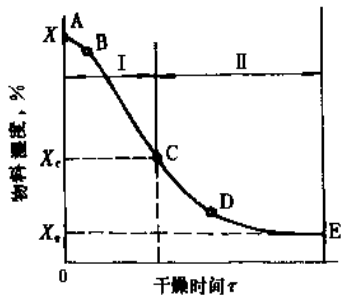


图 7　干燥曲线

干燥曲线是将湿物料置于恒定空气状态（指一定的空气温度、湿度和流速）下干燥而获得的湿含量随时间的变化关系，如图 7 所示。在过程的开始，在物料的湿度开始降低时，出现物料加热的暂短阶段，少量水分汽化，物料湿度略有降低，如 A—B 段。由 B 点开始，湿度沿直线变化，如 B—C 段。C 点以后，湿度沿曲线缓慢降低。最后，干燥曲线趋近于水平线，即物料的湿度不变。

3.3.2. 干燥速率曲线

干燥速率 U，kg 水/（m^2 · h），是单位时间单位干燥表面积蒸发的水分质量。将干燥速率与相应的物料湿含量的关系绘图，可作出干燥速率曲线，如图 8 所示。A—B 段是物料预热阶段，由 B 点开始，物料以 U=常数进行干燥，直至 C 点干燥速率开始下降。最后干燥到 E 点，$U=0$。U=常数的阶段（BC 线）称为恒速干燥阶段。C 点以后的 CD 和 DE 线称降速干燥阶段。

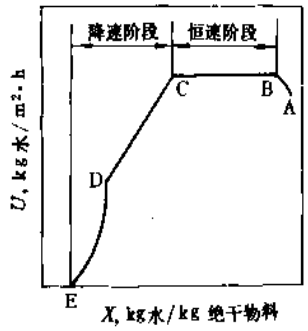


图 8　干燥速率曲线

3.4. 恒速干燥阶段

图 8 和图 9 中的 BC 段为恒速干燥阶段。

在恒速干燥阶段，物料表面温度应为恒定的空气湿球温度。由于湿物料与刚进入的干燥介质接触时，其初始温度不会恰好等于空气湿球温度，因此，干燥初期有一为时很短的预热阶段。

在恒速干燥阶段，物料内部水分扩散至表面的速度非常大，足以使物料表面保持着充分的湿润，物料表面的水蒸汽压等于自由水面在绝热饱和温度下的饱和蒸汽压。干燥速度决定于表面汽化速度，故恒速段也称表面汽化控制阶段。此阶段的干燥速度与物料内部水分存在情况无关。提高空气速度和温度，降低其湿度有利于提高此一阶段的干燥速度。

3.5. 降速干燥阶段

图 8 中的 C　E 段，图 9 中的 C　D　E 段为降速干燥阶段，由 C 点开始，干燥速度逐渐下降。在降速干燥阶段内，干燥曲线的特征取决于物料结构和形状，样品

大小，水同物料的结合形式和水分的传递机制。因此，不同物料的干燥曲线是不同的，有的出现第二临界点，如图8和图9中的D点所示。

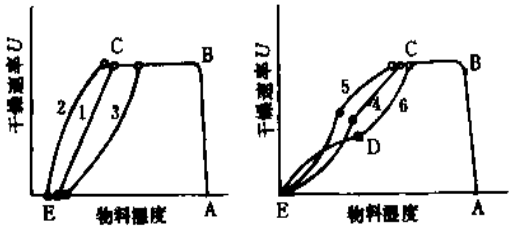


图9　干燥速率曲线

1—具有很大蒸发比表面的毛细管多孔体：滤纸，薄纸板；
2—同上：织物，精致皮革；
3—蒸发比表面小的毛细管多孔体：陶瓷制品；
4，5，6—胶体毛细管多孔体：谷物，面包，泥炭

降速干燥阶段产生的原因，是物料内部水分移动到表面速率已经小于表面水分在湿球温度下的蒸发速率，物料表面不能再维持全部湿润，过程速率被水分从物料内部移动到表面的速率所控制。随着干燥过程的继续进行，湿润表面不断减少，因而以总表面积为基准的干燥速度 U 值不断下降。

在降速阶段，由于干燥速率逐渐降低，空气传给物料的热量，除用作蒸发水分之外，还有一部分供给物料逐渐升温。

降速阶段的干燥速率完全取决于物料内部的水分和蒸汽的扩散速率，因而也称为内部扩散控制阶段。

3.6.　湿物料的临界湿含量和平衡湿含量

3.6.1.　湿物料的临界湿含量

固体物料在恒速干燥阶段终了时的湿含量叫作临界湿含量。从临界点开始，湿物料表面的水分不足以保持表面的润湿，其表面开始出现干点。

如果湿物料的最初湿含量低于临界湿含量，则干燥过程无恒速干燥阶段。

临界湿含量与湿物料性质（如结构、形状、厚度等）、干燥介质状态（流速、温度、湿度）、干燥方法有关。同一物料，临界湿含量随干燥速率的增加而提高。当干燥速率不变时，物料愈厚，临界湿含量愈高。临界湿含量的数值通常由实验测定。临界湿含量的数据，可查阅基本参考文献1和表4。

3.6.2.　平衡湿含量

当一种物料与一定温度、湿度的空气长时间接触时，物料势必会释出或吸收水分，一直到物料表面所产生的水蒸汽压与空气中的水蒸汽分压相等（$\Delta p=p$）时，物料中的水分将与空气达到平衡，物料中的水分不再因与空气接触时间的延长而增减，在此空气状态下物料中所含的水分称为该物料的平衡水分，即平衡湿含量（如图7，8，9中的E点）。不同物料在相同空气状态下其平衡湿含量不同。

平衡湿含量表示物料在一定空气状态下干燥的极限。在干燥过程中所能除去的水分，只是物料中超出平衡湿含量的部分，这部分称为自由水分，如图10所示。物料中所含的总水分为自由水分和平衡水分之和。

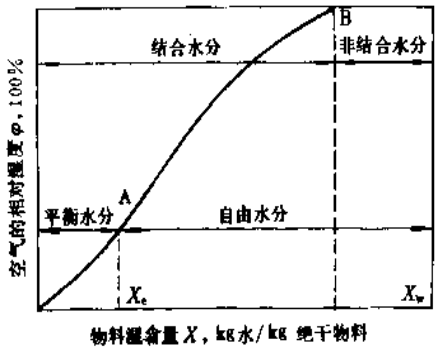


图10　物料中水分表示法

3.6.3.　结合水分和非结合水分

物料含水超过B点（$\varphi=100\%$）的部分称为非结合水分。B点以下为结合水分。非结合水的性质与纯水相同。结合水因化学和物理化学力的存在，所表现的蒸汽压低于同温度下纯水的饱和蒸汽压。

结合水与非结合水，表示脱水的难易，是物料本身的性质，与空气状态无关。而平衡水分与自由水分不仅决定于物料种类，而且还与空气状态有关。

3.7.　干燥期间湿分运动的机理

前面已经指出，干燥速率曲线可分为二个或三个截然不同的阶段。在恒速段，湿分蒸发进入空气流中，其控制因素是穿过气膜扩散的传质系数。在降速阶段，湿分的移动存在着两种机理，即扩散机理和毛细管机理。

3.7.1.　湿分的扩散机理

当蒸汽或液体流动遵从扩散的Fich第二定律时，可以认为是扩散控制的质量传递。此现象可利用质量传递的不稳定扩散方程来表示：

$$dw/d\tau = D_L^* \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \tag{14}$$

式中　w——物料湿分（以单位体积计）；

τ——扩散（干燥）时间；

D_L^*——扩散系数；

y——扩散方向的距离。

此式适用于流体在固体中、静止的液体中和静止的气体中的扩散。

对于平板，在降速干燥阶段，假设：① 平板表面是干燥的或在某一平衡湿含量时；② 初始湿度分布是均匀的，于是推导出下式：

$$\frac{X-X_e}{X_c-X_e} = \frac{8}{\pi^2}\left[\sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)} e^{-(2n+1)^2 D_L^* \tau (\pi/2d)^2}\right] \tag{15}$$

式中　X、X_c、X_e——分别为任意时间 τ 的平均湿含量，临界湿含量和平衡湿含量，kg/kg；

D_L^*——液体扩散系数，m^2/s；

τ——从降速阶段开始的时间，s；

d——通过固体层扩散的一半厚度，m。

当一面蒸发时，d=总厚度。式（15）假定 D_L^* 是常数，但是，D_L^* 一般不是常数，随湿含量、温度和湿度而变化。对于长的干燥时间，式（15）简化为扩散方程式的极限形式：

$$\frac{X-X_e}{X_c-X_e} = \frac{8}{\pi^2}\left[e^{-D_L^* \tau (\pi/2d)^2}\right] \tag{16}$$

将式（16）微分，得干燥速率为

$$-\frac{dX}{d\tau} = \frac{\pi^2 D_L^*}{4d^2}(X-X_e) \tag{17}$$

式中　$dX/d\tau$=干燥速率，kg/s。

当式（15）在半对数座标纸上作图时，如果 $(X-X_e)/(X_c-X_e)<0.6$，得到一直线，在此直线部分，近似式（17）适用。

式（15），（16），（17）只对薄平板固体适用，即平板厚度与平板长和宽相比是很小的。

对于降速干燥阶段，可以积分方程式（17），求出一物料湿分为扩散控制的方程式：

$$\tau_f = \frac{4d^2}{D_L^* \pi^2} \ln \frac{X_c-X_e}{X-X_e} \tag{18}$$

式中　τ_f——在降速干燥阶段的干燥时间。

扩散方程式还可用于研究多孔物料中的蒸汽扩散。这些关系式的计算结果，都是近似的。液体在固体中的扩散系数通常随湿分浓度的减少而减少。干燥过程中物料会收缩，因而液体和蒸汽的扩散系数也在变化。

3.7.2.　毛细管机理

如果颗粒物料孔的尺寸是合适的，则湿分可以由高浓度区域移向低浓度区域，这是毛细管作用的结果而不是扩散。毛细管理论假设，无孔的球体的床层是由颗粒群围绕着称为孔隙的空间组成。这些孔隙由不同尺寸的通道连接起来。由于水由床层中逐渐地移走，在球体层顶部的孔隙中，水表面的曲率增加，而建立起由曲率产生的负压。由于移去水是连续的，负压达到某一值，使空气吸入到连续球层之间的空隙中。这个入口吸势是由床层内部吸水到表面的合力的一种度量。由规则填充的无孔球体所形成的孔隙，吸势由下式给出：

$$hs = \psi\sigma/r\rho g \tag{19}$$

式中　hs——吸势，m（H_2O）；

σ——表面张力，10^{-5}N/m；

ρ——水的密度，kg/m^3；

g——重力加速度，$9.81 m/s^2$；

r——球半径，m；

ψ——充填系数，对于菱形六面体填料，ψ=12.9，对于立方体填料，ψ=4.8。

当干燥进行时，表面水分蒸发，引起弯月面后退，一直到吸势达到方程式（19）给定的值为止，在这一点上，表面的孔被打通，空气将进入，而水分以其所具有的略有降低的吸势将重新分布。当蒸发进行时，吸势再一次增大，一直到达略高的入口值为止，这时又进一步发生重新分布。

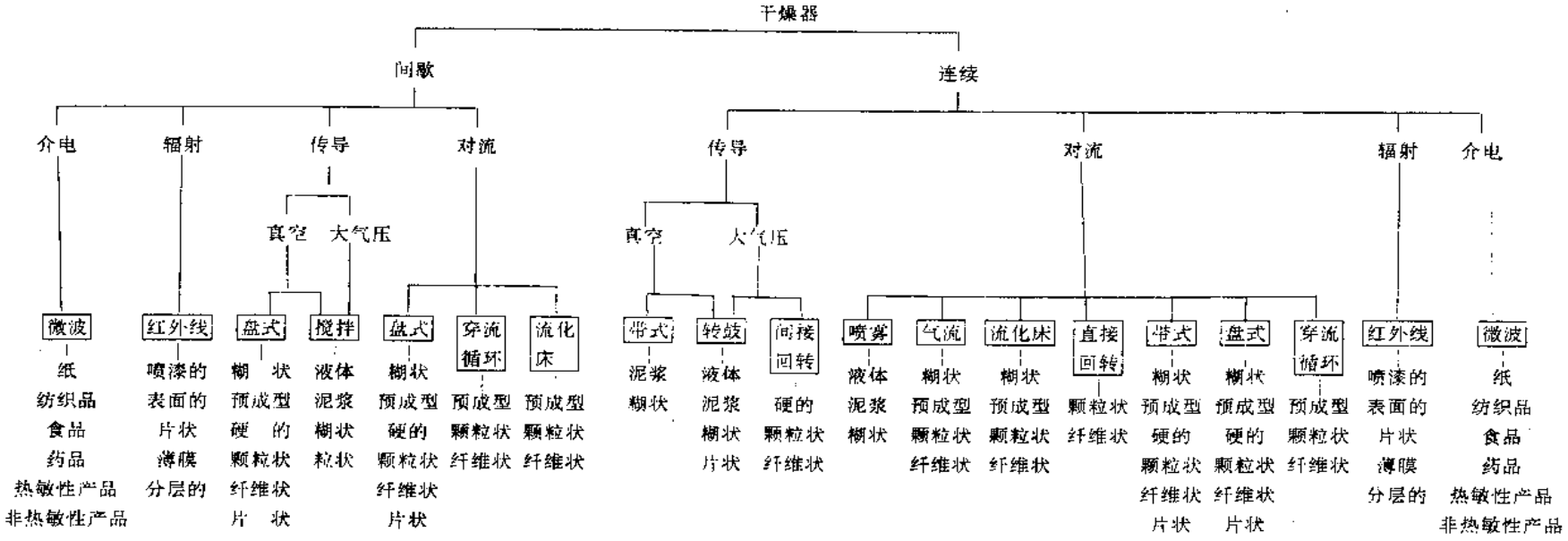
表1　适用式（18），（20）的物料

服从方程式（18）的物料	服从方程式（20）的物料
1. 单相的固体系统，如肥皂、白明胶、骨胶	1. 粗糙粒状固体如砂子、颜料、各种矿石
2. 低于纤维饱和点的木材类和类似固体	2. 物料的浓度超过大气饱和时的平衡湿含量或高于纤维饱和点所产生的水分流动的物料
3. 结合水被除去的过程中干燥到最后阶段的淀粉、纺织品、纸张、粘土、亲水性固体等物料	

干燥速率曲线（见图8）可以用毛细管理论进行分析。在BC段，随着逐渐增加的吸势，损失水分并空出在固体中大部分较大的空隙。在CD段，由于湿含量降低，吸势增加，因而较细的孔隙被打开。DE段，表示水分由物料内部通过蒸汽扩散而被除去的情况。

在固体物料中，由毛细管流动所控制的水分移动，

表 2 基于操作方法的干燥器分类



给出如下近似式：

$$\tau_f=\frac{\rho_s d\lambda}{K}\frac{(X_c-X_e)}{(t-t_s)}\ln\frac{X_c-X_e}{X-X_e} \tag{20}$$

式中 ρ_s——干燥物料密度，kg/m³；

d——床层厚度，m；

λ——蒸发潜热，J/kg；

K——总传热系数，J/(m²·s·K)；

τ_f——降速阶段的干燥时间，s。

适用于方程式（18）和（20）的物料，列入表1中。

4. 干燥器的分类、选择和概算

这里主要介绍干燥器的分类方法，各种干燥器的选择原则和尺寸的粗略估算，作为初步选型的参考。

4.1. 干燥器的分类方法[6,7]

由于被干燥物料品种繁多，决定了干燥器类型的多样性。每一类又包含有若干种形式，因此，很难作出统一的分类方法。这里只介绍常用的一种方法，如表2所示。这种分类方法主要依据热量传递的方式，如传导、对流、辐射和介电加热。冷冻干燥可以作为传导加热的特殊情况。

4.2. 干燥器的选择

4.2.1. 干燥器的选择原则

合理的选择适合于被干燥物料特性的型式和操作条件是非常重要的。

在选择干燥器型式时，要考虑下列因素。

(1) 被干燥物料的物理性质如形态，水分含量，粘度，密度，触变性等等。

(2) 物料的干燥特性，如干燥的初始和最终湿含量，允许的最高温度，干燥过程的粒度分布变化，结晶水的变化等。

(3) 干燥产品的技术要求，如产品的物理及化学性质、纯度、粒度分布、溶解度颜色、光泽等。

(4) 湿物料和干物料的毒性、爆炸性、可燃性等。

(5) 湿物料和干物料的磨蚀特性。

(6) 产品的损失情况，包括粉尘损失和有机溶剂损失（如果存在有机溶剂的话）。

(7) 干燥器的占地面积。

(8) 干燥器热源的考虑。例如，可利用的能源种类和能量的综合利用。

(9) 对排放物的限制，如毒气，臭味，粉尘等是否造成环境污染，以及噪音的限制。

(10) 干燥前加工（如蒸发、结晶、过滤、离心分离、沉淀等）情况和干燥后加工的要求。

选型的依据主要是生产实践和实验室实验。

当几种干燥器都适用时，可据下述几点选择其中之一种。

(1) 本厂有其中之一种干燥器的操作及维修经验。

(2) 本厂可提供的占用场地的情况。

(3) 对环境的污染情况。

(4) 对几种干燥器的制造、维修、操作费用等进行比较，选择成本最低者。

4.2.2. 干燥器选型参考表

选择干燥器时，可参考表3进行。

4.3. 干燥器的估算

4.3.1. 估算的目的

在选定干燥器型式时，对适用于此种物料干燥的干燥器型式都挑选出来，在给定的生产能力条件下，估算出各种干燥器尺寸的大小，最后选择其中最佳者。

4.3.2. 估算的方法[8,9]

(1) 概算的公式　对流式热风干燥器的传热量

间歇式

$$q=\alpha_v V(t-t_m) \tag{21}$$

连续式

$$q=\alpha_v V(t-t_m)_{ln} \tag{22}$$

传导式干燥器的传热量

$$q=KA(t_K-t_m) \tag{23}$$

式中 q——干燥所需热量，W；

α_v——容积给热系数，W/(℃·m³)；

V——所需的干燥器容积，m³；

t——热风温度，℃；

t_m——物料温度，℃；

$(t-t_m)_{ln}$——物料入口和出口处的热风与物料的对数平均温差，℃；

K——传热系数，W/(℃·m²)；

A——与物料接触的加热面积，m²；

t_K——热源温度，℃。

(2) 估算的步骤

① 计算干燥所需热量 q 值；

② 根据具体情况，按照表4选取 α_v 或 K 值；

③ 参考表4选取 $(t-t_m)$ 或 $(t-t_m)_{ln}$；

④ 用式(21)或式(22)、式(23)计算出干燥器。

表 3　干燥装置选型参考表[①]

加热方式	生产方式	干燥装置 \ 干燥物料		溶液	沉浆	膏糊状物料	100目以下物料	100目以下物料	特殊形状	薄膜状	片状
				真空液乳浊液悬浮如食糖、牛奶、豆浆、染料悬浮液等	颜料沉絮状物料等	滤饼、沉凝物、淀粉、染料粘土等	离心机滤饼颜料、粘土水沉等	合成纤维、结晶、甘蔗切片、矿砂合成橡胶等	陶瓷、砖瓦木材、填料	塑料薄膜玻璃纸、纸布	薄板、泡沫塑料、照相、印刷材料、皮革、三合板
热风加强	间歇	厢式		D	D	A	A	A	A	×	A
		沸腾床		×	×	×	D	A	×	×	×
		喷动床		×	×	×	×	D	×	×	×
	连续	喷雾	机械式	A	D	C	×	×	×	×	×
			旋转式	A	B	C	×	×	×	×	×
			气流式	A	B	C	×	×	×	×	×
		气流	短管	×	×	×	D	A	×	×	×
			长管	×	×	×	D	A	×	×	×
			套管	×	×	×	D	A	×	×	×
			旋风式	×	×	×	D	A	×	×	×
			多级脉冲	×	×	×	D	A	×	×	×
		机械	多此式	×	D	A	A	A	C	×	×
			多带翻板式	×	D	D	D	A	×	×	×
			回转圆筒	×	D	A	A	D	×	×	×
		沸腾	单层沸腾	×	×	×	D	A	×	×	×
			多层沸腾	×	×	×	D	A	×	×	×
			强化沸腾干燥	×	D	D	D	D	×	×	×
传导加热	间歇	真空耙式		D	A	A	A	D	×	×	×
		熔融式		×	C	C	C	C	×	×	×
		平锅式		D	D	A	A	D	×	×	×
		炕式		×	D	A	A	D	D	×	×
	连续	薄膜式		D	A	D	D	×	×	×	×
		滚筒式		A	A	D	D	×	×	A	×
辐射	间歇式连续	红外线		×	C	C	B	A	A	A	A
		远红外线		×	C	C	B	A	A	A	A
	干燥器组合	薄膜—气流		D	A	D	D	×	×	×	×
		薄膜—耙式		D	A	D	D	×	×	×	×
		螺旋—气流		×	D	A	A	D	×	×	×
		气流—沸腾		×	×	×	D	D	×	×	×
		喷雾沸腾造粒		A	B	C	×	×	×	×	×
其它		超声波		×	×	D	B	B	D	A	A
		真空冷冻		B	B	B	B	B	×	×	×
		高频加热		B	B	B	B	B	A	B	B
		微波加热		B	B	B	B	A	A	A	A

① A—适合；B—适合但费用高；C—在特定条件下适合；D—可用但不适当；×—不适用。

表 4　干燥器容积估算用表

热风给热间歇式干燥器

型　式	a_a，W/（℃·m³ 干燥器容积）	临界含水率，%	$(t-t_m)$，℃	入口热风温度，℃
平行流厢型	200～350（α=20～35）	>20	30～100①	100～150
穿流厢型	3500～9000（粒状）	>20	50①,②	100～150
	1000～3500（泥状成型）			
	（床层厚度 0.1～0.15m）			

热风给热连续式干燥器

型　式	a_a	临界含水率，%	$(t-t_m)$ /（m，℃）	入口热风温度，℃
回　转	100～200	2～3	逆流 80～150	200～600
			并流 100～180	300～600
通气回转	350～1700	2～3	80～100	200～350
气　流	3500～7000	1～2	100～180	400～600
流化床	2000～7000	2～3	50～130（卧式多室和 1 室）	100～600
			80～100（多段逆流）	200～350
喷　雾	10～30（大粒）（微粉）	30～50	80～90（逆流）	200～300
			70～170（并流）	200～450
通风立式	6000～15000	2～3	100～150（逆流）	200～300
洞道式	200～350	>20	30～60①,②（逆流）	100～200
（平行流）	（α=20～35）		50～70①,②	100～200
平行流带式	50～90	>20	和洞道式平行流相同①,②	100～200
穿流带式	800～2000	>20	40～60①,②	100～200

热传导式干燥器

型　式	U，W/（℃·m²—物料接触加热面）	临界湿含量，%	(t_k-t_m)，℃
	70～150（粘着性大时取小值）	2～5	50～100

① 是表面蒸发阶段的值，按最大干燥速率计算。

② 是表面蒸发阶段，床层进出口热风与物料温度的平均值。

容积 V 或传热面积 A。再按常规的长径比范围选取 L/D 值（L——干燥器长度，D——干燥器直径），选定 D 值求出 L 值[9]。

关于各种干燥器的制造费用的比较，请参见参考文献 [10]。

5. 对流传热干燥器

5.1. 厢式干燥器

厢式干燥器也称盘式干燥器，是间歇操作的最古老的干燥器之一，目前仍然被广泛地应用着。由于这种干燥器适用性极广，很多物性不同的物料都能进行干燥，再加上它适用于小批量多品种的干燥，可及时、方便地更换产品，所以，在实验室和中间工厂都设置此型干燥器。现在设计厢式干燥器应采用强制循环型[5,11]，以提高热利用率。

在盘上，热风与物料平行的强制循环流动如图 11 所示。其特点为：(1) 用可调节的百叶窗，使空气比较均匀的在每个盘上流过；(2) 用可调节的风门，调节空气循环比例。

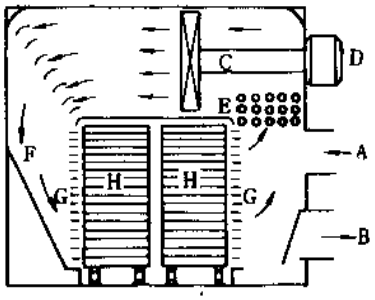


图 11　一排小车盘架式干燥器
A—空气入口管；B—具有调节风门的空气出口管；
C—轴流式风机；D—风机的电机，2～15kW；
E—空气加热器；F—空气分布的空间；
G—百叶窗式空气分布器；H—小车和盘

热空气穿过干燥盘的穿流强制循环流动，如图 12 所示。它只适用于粒状、块状、片状或圆柱状产品。在操作时，物料装在打孔的盘上，既要防止漏料，又要防止空气夹带物料。

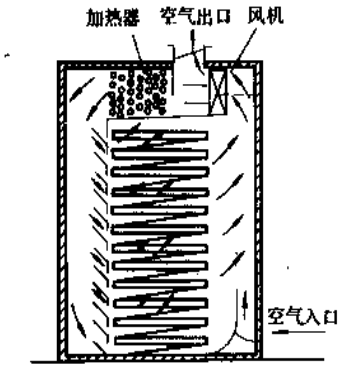


图 12　由下向上穿流盘式干燥器

盘子尺寸一般为 800×400×30mm（长×宽×深），装填深度通常为 25mm。

空气循环速度通常为 0.5～3m/s。降速干燥阶段，可用 90～95%的废气再循环。

平行流的蒸发强度为 0.2～2kg 水/（h·m²）（m² 为盘表面积）。单位蒸汽消耗为 1.8～3.5kg 蒸汽/kg 水。穿流循环，由于热风穿过料层，故蒸发强度较高，为 1～10kg 水/（h·m²）。

5.2.　气流干燥器

5.2.1.　操作原理

气流干燥器如图 13 所示，是将润湿状态的泥状、碎块状、粉粒状等物料，采用适当的加料方式，将其加入到干燥管的下部，分散在由底部上升的高速流动的热气流中，湿物料在气流输送过程中干燥（水分汽化后进入到气流中），产品由旋风分离器底部引出，废气经旋风分离器后排放到大气中。

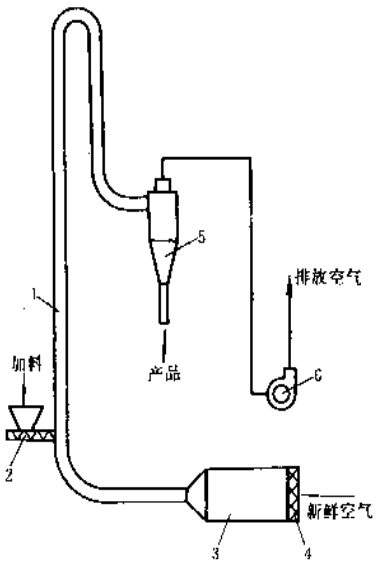


图 13　标准型气流干燥流程图
1—干燥管；2—螺旋加料器；3—加热器；
4—空气过滤器；5—旋风分离器；6—风机

关于气流干燥器的发展进程，请参见文献［12］。

气流干燥器的优点：(1) 停留时间短（只有 0.5 至几秒钟）；(2) 生产能力大，热效率高；(3) 干燥过程易控制，易实现自动化、连续化作业，成本较低。其缺点：(1) 系统阻力较大；(2) 由于管内气速较高，物料易被磨损，粉碎；(3) 干燥管太高，一般都在 10m 以上，为此已研究出许多改进的方法。

5.2.2.　气流干燥装置的类型

由于被干燥物料的性质不同，对干燥产品要求的不同，出现了各种型式的气流干燥装置。现将比较典型的加以介绍。

(1) 标准型气流干燥器　如图 13 所示。用螺旋加料器将湿物料送入干燥管下部，产品由旋风分离器排出。

(2) 带粉碎机的气流干燥器　在干燥管底部装一粉碎机，物料和热空气一起经过粉碎机，物料在粉碎机内不但被粉碎到规定的粒度，而且能提高干燥效果，可降低干燥管长度。它适用于最终得到一定细度的干燥产品。

(3) 环形气流干燥器　干燥管为环形，如图 14 所示，它可在有限的空间内布置相当长的干燥管。

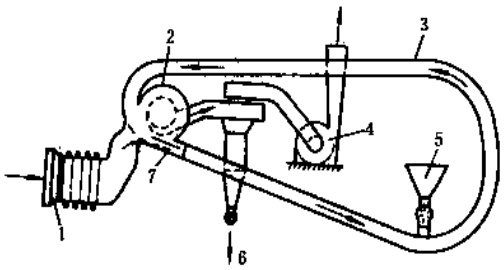


图 14　环形气流干燥装置

1—加热器；2—分级器；3—环形管；4—风机；5—加料器；6—干燥产品；7—喷嘴

(4) 采用脉冲管　为了充分利用颗粒的加速与减速运动，提高两相间的传热传质作用，在直管部分设置脉冲管，如图 15 所示。采用脉冲管后，可以显著地降低干燥管的高度。



图 15　脉冲管

5.2.3.　气流干燥器基本参数的选定和计算

(1) 热风入口和出口温度　热风入口温度决定于被干燥物料的容许温度和所能提供的热源条件。应采用尽可能高的温度，以提高热效率，使装置规模变小。热风入口温度一般为 150～500 C，最高可达 700～800 C。

热风出口温度选择的原则是避免在旋风分离器和布袋除尘器中出现露点。为此，对一级和多级旋风除尘器，可取比其露点分别高出 20～30 C 和 60～80 C。

(2) 产品温度　在气流干燥中，水分几乎以表面蒸发的形式被除掉。物料临界含水率通常为 1～3%。如果产品的含水率高于这个数值，可以认为物料的出口温度等于其所接触热风的绝热饱和温度。若在降速干燥阶段，物料的出口温度高于所接触热风的绝热饱和温度。也可以用下式进行估算：

$$t_{M2}=t_S+(t_2-t_S)\frac{X_c-X_2}{X_c-X_e} \tag{24}$$

式中　t_{M2}——产品温度（即物料离开干燥器的温度）；

X_c，X_e，X_2——分别为物料的临界湿含量，平衡湿含量和产品湿含量，均为干基。

其它符号同前。

式 (24) 是假定在降速阶段中，物料的温度和湿含量为直线关系时导出的。

若比较准确的计算物料出口温度，可以采用柯柔良三等提出的下述公式：

$$(t_2-t_{M2})=(t_2-t_{S2})\left[\frac{\gamma_{S2}X_2-C_M(t_2-t_{S2})\left(\frac{X_2}{X_c}\right)^{\frac{\gamma_{S2}}{C_M(t_2-t_{S2})}}}{X_c\gamma_{S2}-C_M(t_2-t_{S2})}\right] \tag{25}$$

式中　γ_{S2}——在 t_{S2} 时水的汽化潜热；

t_{S2}——干燥器出口空气的湿球温度。

干燥管直径和长度的计算方法，请查阅参考文献 [13] 和基本参考文献 1。

5.3.　流态化干燥器

流态化干燥也称沸腾干燥，是流态化技术在干燥方面的具体应用（见流态化）。

5.3.1.　单层流化床干燥器

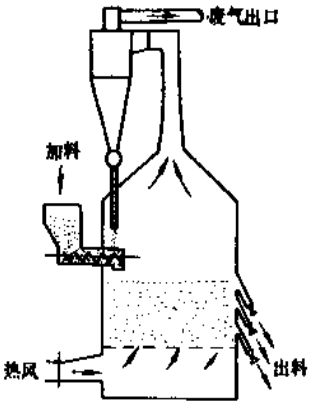


图 16　单层流态化干燥系统流程图

单层流化床干燥系统的流程图如图 16 所示。湿物料经螺旋加料器加入到筛板的上部，热风穿过筛板与湿物料接触混合，形成物料床层的流态化状态。在流化床层内，气—固两相接触良好，加速了传热、传质速率，从而提高了干燥速率。由于床层内温度分布均匀，又可避免局部过热。干燥后物料由出料口排出。热风经过床层以后，湿度增加，温度下降，由干燥器顶部排出。壳体有圆柱形与圆锥形两种。圆锥形适用于粒度分布广的物料，使大小颗粒保持均匀流化。

此种型式可连续操作或间歇操作。操作速度 $u=$

(0.1～0.8) u_t。

5.3.2. 卧式多室流化床干燥器

此床型为长方形，如图17所示。在筛板的下部分成若干个均匀分布热风的空气室，使热风均匀地通过筛板进入床层。在筛板的上部，有时设置隔板，物料从隔板底部通过，隔板防止短路。对于较粗物料，不必设置隔板。干燥后的物料可以接着在后面的流化床通风冷却，然后将产品直接包装。

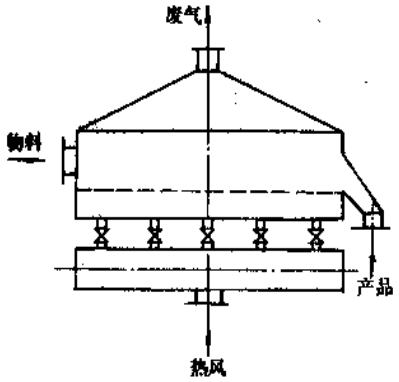


图17　卧式多室流化床干燥系统流程图

操作速度 $u=(0.1\sim0.8)u_t$。设计时可参考基本参考文献1，2。

5.3.3. 半连续式流化床干燥器

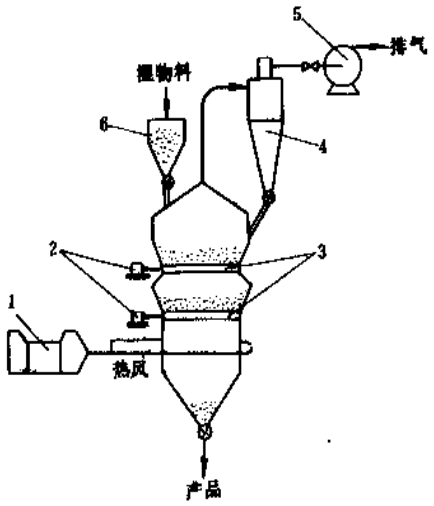


图18　半连续式流化床干燥机
1—给风机；2—控制电机；3—翻转的多孔板；
4—旋风除尘器；5—排风机；6—料罐

图18示出的是二层可翻转的多孔板流化床，空气由底部进入，穿过二层板由顶部排出。上板供给湿物料，干燥到一定程度后上板翻转，使物料落到下板，上板复位再进料。物料在下板干燥到规定的最终水分时下板翻转，物料排出。上板再翻转，将物料放到下板上。这样，反复进行干燥。由此可见，停留时间均匀，且可随时调节。

5.3.4. 振动流化床干燥器

振动流化床干燥器是在普通流化床上施加振动而成，如图19所示。在普通流化床干燥中，物料的流态化和干燥是靠热空气来完成的，而在振动流化床中，物料的流态化是靠振动实现的，热风只用来传热和传质。因此，振动流化床所需空气量为普通流化床临界速度的20～30%，可节省能量。

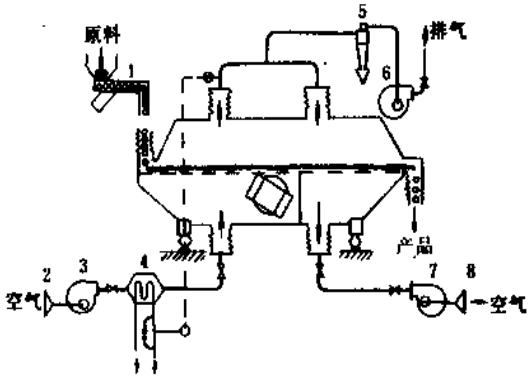


图19　振动流化床干燥器
1—振动给料机；2—过滤器；3—给风机；
4—换热器；5—旋风除尘器；6—排风机；
7—给风机；8—过滤器

振动流化床适用于下列情况：

(1) 颗粒粒度分布宽阔。

(2) 物料的强度较低。

(3) 颗粒为粘性或热塑性的。

(4) 糊状湿物料。

这类设备，近几年在中国获得迅速推广和应用，已生产了系列产品[14]。

振动流化床干燥的理论研究落后于实验应用，有些问题尚待深入探讨。

5.3.5. 搅拌流化床干燥器

搅拌流化床干燥器在国内又称强化沸腾干燥器，如图20所示。在流化床底部的锥形部分，设置静止齿和运动齿，对物料起搅拌和粉碎作用。物料由中部加入，热风由底部进入，在热风分布板上部的锥体部分形成流化床。达到一定粒度和密度的物料被气流输送出干燥器。它

将流态化干燥、粉碎和气流输送合为一体，是一种高效的干燥设备。其特点是结构简单，设备体积小，生产能力大等。此设备是中国上海染化十厂在60年代末期研究成功并用于染料，颜料和农药等滤饼、糊状物等物料的干燥。

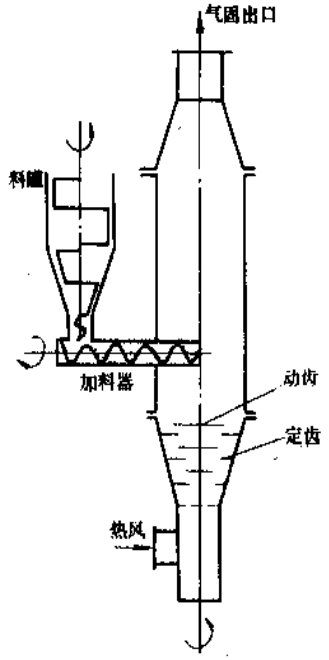


图20　搅拌流化床干燥器

5.3.6.　旋流闪蒸干燥器

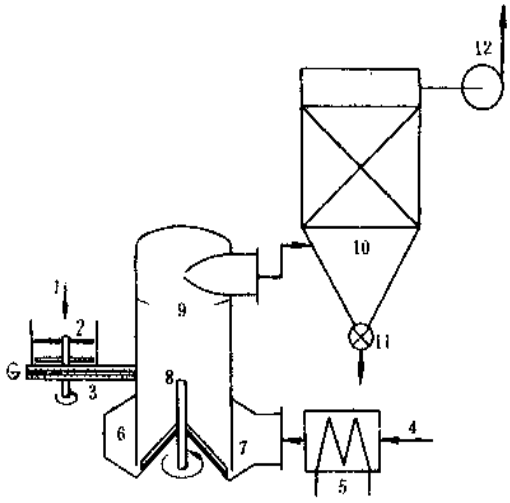


图21　旋流闪蒸干燥装置流程图

旋流闪蒸干燥器（Spin Flash Dryer）是丹麦ANHYDRO雾化器公司1983年改进后的产品。其操作流程如图21所示。滤饼1加入到装有搅拌器的贮料罐2中，然后进入螺旋加料器3，将湿物料输送至干燥室下部。在干燥室的锥形底部，安装了搅拌器8，其转速约为50～500r.p.m.，热风吹起物料，形成流化床层，而搅拌则促进了固体的流态化。新鲜空气4经过空气加热器5加热后，进入热空气分配室7和6中，然后从锥形底部的缝隙中旋转进入干燥室，气固混合物经过上部的分级器9离开干燥器，进入布袋除尘器10，产品经星形卸料器11排出，废气经排风机12排放。物料和空气在干燥器内的运动状态，如图22所示。

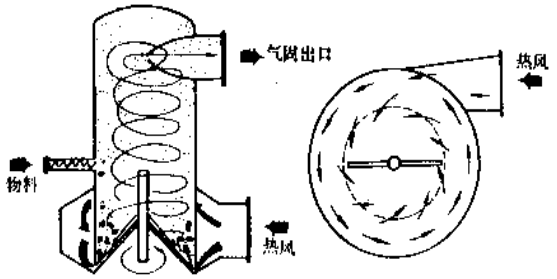


图22　旋流闪蒸干燥器结构和操作原理示意图

这种结构与前述的强化沸腾干燥器相似，但有下列不同点：① 干燥器内无定齿，让物料在流态化状态中自由粉碎；② 锥形底，热风沿锥部旋转，底部风速最大；③ 上部设置分级器，利用旋转时产生的离心力，使较重的大颗粒分离出来返回床层中；④ 在底部高温区设置夹套，通入冷空气保护。

中国结合引进消化工作，已经制造出样机，并投放市场试用。

5.3.7.　离心流化床干燥器[15～17]

离心流化床干燥器（Centrifugal Fluidized Bed Dryer）如图23所示。

离心流化床干燥器是西德Krauss-Maffei公司开发的新产品[18]。该干燥器为一个可旋转的圆筒筛，湿物料通过空心轴，再经物料分布器送入流化床中。由于离心力的作用，物料被甩向圆筒筛内壁，热风从圆筒筛外壁吹入，当热空气速度达到一定值时，湿物料便呈流化状态。干燥后的物料从底部排出。废气大部分可循环使用。这种干燥器对于恒速预干燥蓬松的条状物和高湿含量的物料等可进行有效地干燥，还可以用于干燥切成条状的、片状的、碎块的蔬菜和水果。操作气速高达15m/s，停留时间15～30s。

该公司采用此设备用于干燥磷酸盐已连续运转二年。

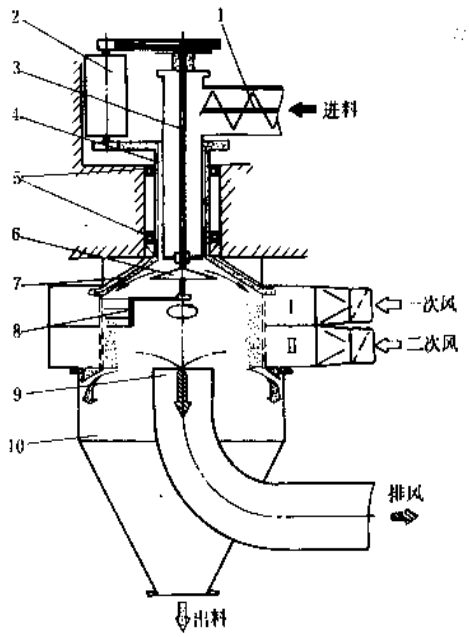


图 23 立式离心流化床干燥器

1—螺旋加料器；2—电机；3—搅拌轴；4—空心轴；5 轴承；6 物料分布器；7 干燥转鼓；8—搅拌齿；9—排风管；10—物料分离器

5.3.8. 喷动床干燥器

喷动床干燥器是一个锥形，其结构分为无分布板和有分布板两种型式，如图 24 (a) 和 (b) 所示。热气流输送物料至一定高度后，物料沿器壁四周返回到床层底部，底部物料又被气流送到上部，这样的反复运动，像喷泉一样，故称喷动床干燥器。喷动床最小直径的操作速度 $u=(1.5\sim2.0)\,u_t$，u_t 为最大颗粒的自由沉降速度。最大截面的速度 $u=(0.2\sim0.5)\,u_t$。

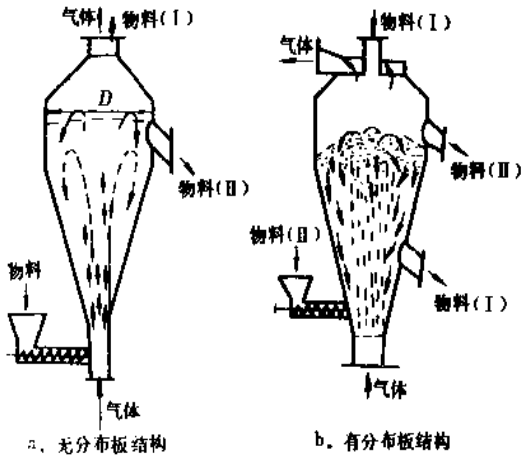


图 24 喷动床干燥器示意图

由于锥体下部热风进口管的截面最小，气速较高，因而使物料表面的边界层变薄，有利于强化传热和传质过程，对恒速干燥阶段是有利的。

喷动床干燥器一般用来干燥大颗粒(1～8mm)物料，如小麦、豆类、玉米，合成树脂等。

5.4. 喷雾干燥器

5.4.1. 喷雾干燥原理和流程

喷雾干燥是采用雾化器将料液分散为雾滴，通常用热空气来干燥雾滴而获得粉粒体产品的一种干燥技术。料液可以是溶液、乳浊液或悬浮液，也可以是熔融液或糊状液。

喷雾干燥的典型流程如图 25 所示。图 25 (a) 中 4 为旋转式雾化器，图 25 (b) 中 4 为压力式雾化器。

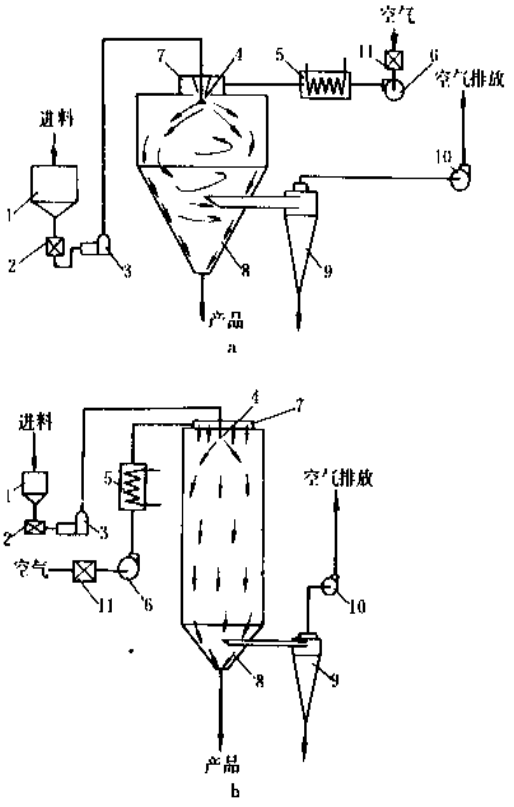


图 25 喷雾干燥流程图

a. 旋转式（或称轮式）雾化器；b. 喷嘴式雾化器

1—料罐；2—过滤器；3—泵；4—雾化器；5—空气加热器；6—鼓风机；7—空气分布器；8—干燥室；9—旋风分离器；10—排风机；11—过滤器

此外，在化工、奶粉工业等采用二级喷雾干燥流程，如图 26 所示。在干燥塔底部设置一振动流化床，尚未完全干燥的喷雾干燥产品进入振动流化床继续干燥并冷

却。采用此操作时，可适当地提高进气温度，降低排气温度，因而热利用率高，可节省能量并保证质量，如表5所示。

表5　单级和多级干燥能耗比较

级　数	热量消耗 kJ/kg	节省能量 kJ/kg	省热百分数，%
单　级	5023.2	0	0
二　级	4102.3	920.9	18.3
三　级	3558.1	1465.1	29.2

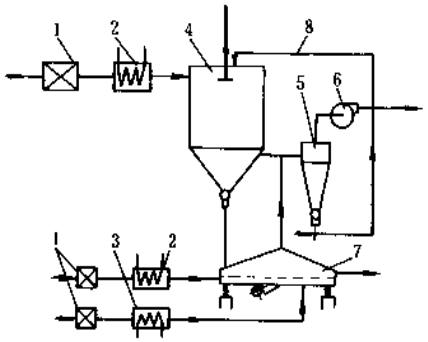


图26　奶粉二级干燥的流程图
1—空气过滤器；2—加热器；3—冷却器；4—喷雾干燥器；5—旋风分离器；6—排风机；7—振动流化床干燥器；8—细粉尘返回管线

也可以采用三级干燥法，第二级在塔内设流化床，如图27所示，第三级在塔外设流化床干燥和冷却。节能效果见表5。

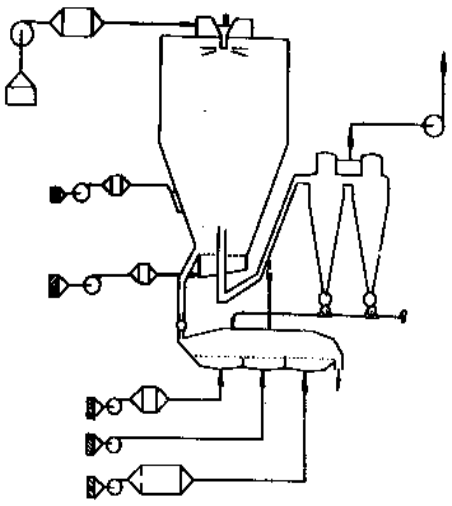


图27　三级干燥法示意图

如果喷雾干燥的物料含有可燃的有机溶剂，则采用闭路循环系统的喷雾干燥。此系统通常用氮气作为干燥介质，用洗涤冷却系统回收有机溶剂。其流程如图28所示。

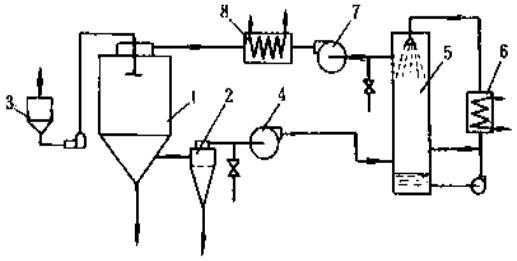


图28　闭路循环喷雾干燥系统流程图
1—喷雾干燥器；2—旋风分离器；3—料罐；4—排风机；5—湿式洗涤器；6—洗涤器冷却系统；7—鼓风机；8—加热器

喷雾干燥过程可分为三个阶段：料液雾化为雾滴；雾滴和空气接触（混合和流动）并干燥（水分蒸发）；干燥产品与空气分离。雾化用的雾化器是喷雾干燥的关键部件。雾化器有三种类型：气流式、压力式和旋转式。还要有一个与雾化器相适应的干燥塔形状与尺寸，以达到给定的干燥要求。

5.4.2.　气流式雾化器

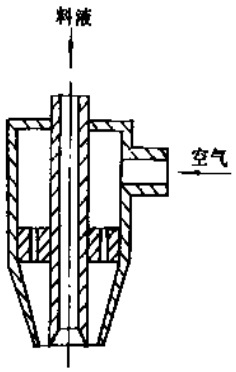


图29　二流体喷嘴

现以二流体喷嘴为例，如图29所示，说明气流式雾化器的操作原理。中心管走料液，压缩空气走环隙，当气液两相在出口端面接触时，由于从环隙喷出的气体速度很高（200～340m/s），液体速度很小（<2m/s），在两流体之间产生很大的摩擦力，将料液雾化。喷雾所用压缩空气的压力一般为0.3～0.7MPa。气流式喷嘴的特点是适用范围广，操作弹性大（即处理量有一定伸缩性，且调节气液比可控制雾滴大小，因而也控制了成品粒度），

制造简单，维修方便，其主要缺点（相对压力式和旋转式而言）是动力消耗较大。关于气流式喷嘴尺寸的计算方法可参考文献 [19]。

5.4.3. 压力式雾化器

（1）压力式雾化器的工作原理　此种雾化器主要由切向入口，液体旋转室，喷嘴孔等组成，如图30所示。利用高压计量泵使液体获得较高的压力 P（2～20MPa），由切向入口进入喷嘴的旋转室，液体在旋转室获得旋转运动。根据旋转动量矩守恒定律，愈靠近轴心，旋转速度愈大，其静压力亦愈小，结果在喷嘴中央形成一股压力等于大气压的空气旋流（即空气心），而液体形成绕空气心旋转的喷雾角为 θ 的锥形薄膜，液体静压能变成向前作旋转运动的动能，液膜伸长变薄，最后分裂为小雾滴。这样形成的喷雾形状为空心圆锥形，又称空心锥喷雾。

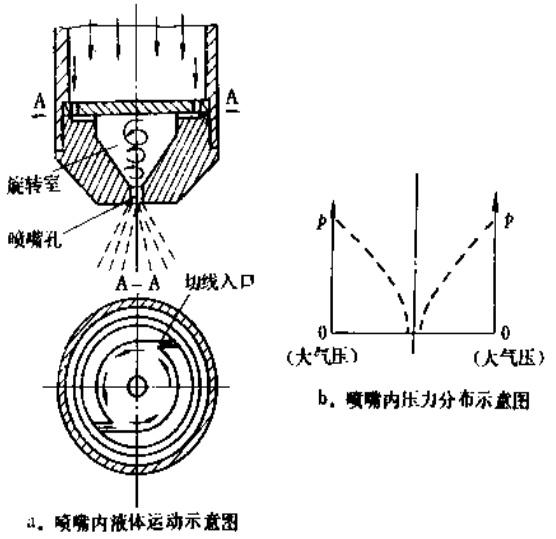


图30　液体在喷嘴内流动示意图

（2）压力式喷嘴的结构型式　压力式喷嘴的结构上的共同特点是使液体获得旋转运动，然后由喷嘴孔高速旋转喷出。因此，人们把压力式喷嘴统称为离心压力喷嘴。

由于喷雾压力较高和物料的磨损，喷孔及旋转室，喷嘴芯需用碳化钨，人造宝石，陶瓷等耐磨材料制造，延长其使用寿命。关于压力式喷嘴尺寸的确定方法请查阅参考文献 [21]。

5.4.4. 旋转式雾化器

旋转式雾化器的工作原理是：当料液被送到高速回转的盘上时（见图31）由于离心力的作用，料液在旋转面上伸展为薄膜，并以不断增长的速度向盘的边缘运动，离开盘边缘时分散为雾滴，如图32所示。它产生的雾滴大小与均匀性，主要取决于盘的圆周速度。当圆周速度小于50m/s时，得到的雾滴很不均匀。当圆周速度为60m/s时，雾滴比较均匀。通常的圆周速度的设计范围为90～150m/s。

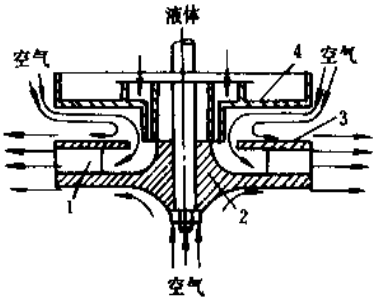


图31　旋转雾化器工作原理图

1—叶片；2—盘壳体；3—盘顶盖；4—罩



图32　旋转式雾化器滴状分裂示意图

关于喷雾干燥塔的热风分布装置，塔内温度分布状况，粘壁问题，请查阅参考文献 [19]，[20]。

5.5. 喷雾流化造粒干燥

喷雾流化造粒干燥就是将料液用雾化器雾化为雾滴后，喷入到已经流化的形成颗粒的床层中，变为颗粒的固体状态。喷雾的料液可以是溶液、悬浮液及熔融状态。流化床造粒包括混合、凝聚造粒、喷涂、反应、干燥、冷却等。流化床造粒的流程如图33所示。

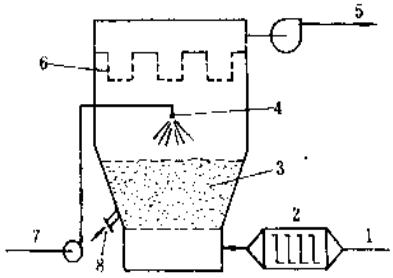


图33　流化床造粒流程示意图

1—冷空气；2—加热器；3—流态化颗粒；4—喷嘴型雾化器；5—排气；6—布袋过滤器；7—进料；8—排粒

喷雾流化造粒的特点是：

(a) 将干燥、冷却、形成无粉尘颗粒合并为一步完成(国内称一步造粒机)。平均粒径一般为0.3～3mm。

(b) 设备体积小，生产能力大。

此种设备很有发展前途。国外制药工业的间歇操作和化学工业的连续操作，已得到广泛应用。生产应用举例如下：钠、钾、钙、镁的氯化物，钠、钾的溴化物，钠、铵、锌、铁、镁、锰的硫化物，碳酸钡、硅酸钠、磷酸钠、磷酸钾、山梨酸钾、粘土、铁钒土、高岭土、染料等。

国内苯甲酸钠的造粒效果较好。国内制药厂应用的也较多。今后应进一步扩大应用范围。

5.6. 回转圆筒干燥器

回转圆筒干燥器是处理大量物料的常用干燥设备之一。它运转可靠。操作弹性大，处理能力大，适应性强，故在化工、冶金、建材、轻工等部门广泛用于粉粒物料的干燥。

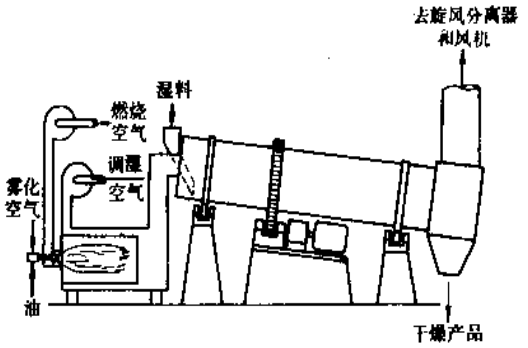


图34　热空气直接加热逆流操作的转筒干燥器

回转圆筒干燥器的结构如图34所示。需要干燥的湿物料由筒体的一端加入，由于回转圆筒对水平线有一向下倾斜的角度(0～8°)，物料很容易在筒内由一端运动到另一端，与热风逆流（或并流）流动。物料在筒内移动时，受到设置在筒内壁的抄板（见图35）的翻动作用，使物料不断获得热量，使其水分蒸发并进入热空气中，物料到达出口端时干燥完毕。

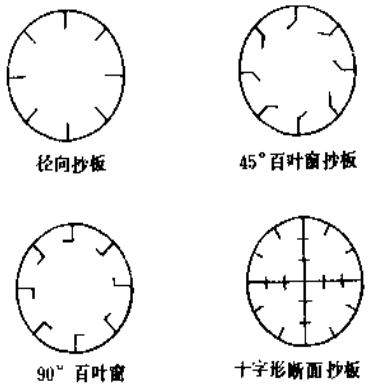


图35　几种抄板结构示意图[22]

回转圆筒干燥器按照物料和气流运动方向可分为并流与逆流型；按照加热方式可分为直接加热和间接加热（见传导干燥器一节）型。

关于回转圆筒干燥器的设计参数，参见参考文献[23]。

5.7. 洞道式干燥器

洞道式干燥器多数用于陶瓷坯、木材、人造丝、皮革、挤压成型的催化剂等物料的连续生产。

此型干燥器分为小车式和带式两类。小车式如图36所示。被干燥物料装在（或挂在）小车上，小车自动地按一定速度进入洞道内，洞道内的热风可以逆流或错流

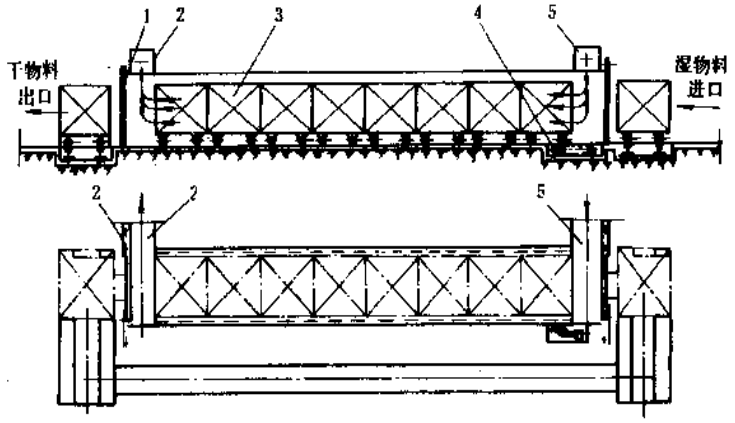


图36　小车式洞道式干燥器

1—洞道口；2—出风口；3—小车；4—小车轨道；5—进风口

流动，物料离开洞道时干燥完毕。

带式如图37所示。物料放入到移动的带上，热风以穿流或平行流的方式和物料接触，物料离开皮带时干燥完毕。

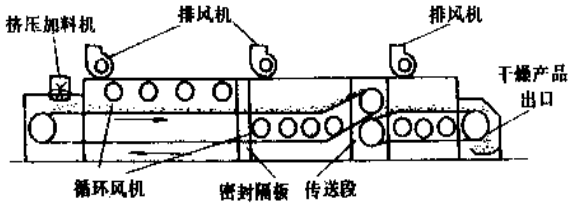


图37　二级带式干燥器

此型干燥器的特点是处理物料量大，停留时间可任意调节。

6. 热传导式干燥器

这里介绍以热传导方式将热量传递给物料的干燥器。这种干燥器和对流干燥器相比，最突出的特点是节省能量。

6.1. 真空耙式干燥器

6.1.1. 结构和操作原理

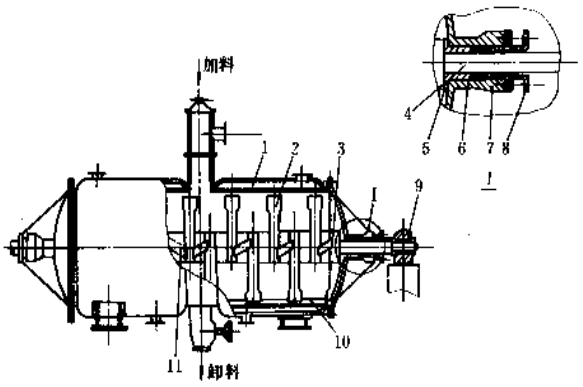


图38　真空耙式干燥器结构图

1—壳体；2—耙齿（左向）；3—耙齿（左向）；4—传动轴；5—压紧圈；6—封头；7—填料；8—压盖；9—轴承；10—无缝钢管；11—耙齿（右向）

真空耙式干燥器的结构如图38所示。需要干燥的湿物料一次加入筒内，然后抽真空。夹套通入蒸汽或热水，热量通过金属壁，以热传导的方式传递给物料。内装左向和右向耙齿，以4～10r/min的速度转动。当正转时，将物料向两端推动；反转时，物料由两端向中间推动，使物料均匀搅拌。在耙齿间放置四根无缝钢管，起振动和粉碎作用。有的内加链条以代替钢管，用来搅动和刮料。物料干燥到规定时间停止操作，放料。这是间歇操作的干燥器。

6.1.2. 操作参数和优缺点

此型干燥器通常用0.1～0.3MPa蒸汽作为热源。蒸汽消耗一般为1.3～1.8kg蒸汽/kg产品。热效率为70～80%。此型干燥器的优点是：① 适应性强，糊状，膏状，易氧化，易爆炸和纤维性物料均可用；② 可以回收有机溶剂；③ 操作简单；④ 省能。主要缺点是生产能力低。目前的改进措施是：① 采用空心轴和空心耙齿，以增加传热面积；② 延长筒体长度，筒内通入少量热空气（空气速度0.05～0.15m/s），变为常压连续操作，以提高产量。

6.2. 双锥回转真空干燥器[24,25]

此型干燥器的中间段为一圆筒，圆筒两端为锥形结构，故称双锥形，具有加热用夹套。圆筒两侧各外伸一短轴，除支承器身回转外，还藉以进出加热介质和抽真空。物料加入后，干燥器回转，物料在器内不断翻动，改善了热量传递。物料干燥在真空下进行。干燥到规定时间，停止操作，放出物料。此型干燥设备，为间歇操作。

此干燥设备能干燥膏状、糊状、片状、粉状和结晶状物料，为医药工业的常用设备。此设备的回转运动，使物料受热均匀，不致局部过热。

此型设备直径为600～2200mm，转速为3～12r/min，干燥能力为4～5kg水/(h·m²)(m²为加热面积)。

6.3. 真空冷冻干燥器

6.3.1. 概　述

将含水物料经完全冻结后，在一定真空条件下，使物料中的水分（不经液相）直接由固相冰升华为水汽，从而达到低温脱水之目的，此种干燥过程称为冷冻干燥法，或冷冻升华干燥法。

冷冻干燥器的一般型式是真空盘架式干燥器。

冷冻干燥器的特点如下。

(a) 制品在升华过程中，温度保持在最低共熔点以下（通常为－25℃左右），因而对那些热敏性物质，如酶、激素、核酸，血液和免疫制品等干燥尤为适宜。另外，在低温下干燥，能最大限度地保存食品的色、香、味，如蔬菜的天然色味保持不变。

(b) 冷冻干燥的固体物质，由于微小冰晶体的升华呈现多孔结构，并保持冷冻前时的体积，加水后立即恢复原来的新鲜状态。对食品，复水快，食用方便。(因为被干燥物质含有的水分是在结冰状态下直接蒸发的，故

在干燥过程中，水汽不带动可溶性物质移向物质表面，不会在表面沉积盐类，即不在物质表面形成硬皮。)

(c) 在真空下操作，氧气极少，防止易氧化物质氧化。

(d) 由于干燥费用太高，只能用于贵重药品和特殊食品等。

6.3.2. 冷冻干燥原理和操作流程

冷冻干燥的最基本条件是制品的水分(冰晶体)直接升华为蒸汽。若冰晶体的升华为液体蒸发所代替，干燥后的制品将发生萎缩、溶解速度降低，活性物质发生变性。

众所周知，水有三个相——液相、汽相和固相，如图39所示。图中△点为三相点，即压力为0.61kPa(4.6mmHg)，温度为0.0075℃时，汽、液、冰三相共存，当压力低于0.61kPa(4.6mmHg)，温度在0℃以下时，只存在汽、冰二相，冰可以直接升华为水蒸汽被移走，达到干燥的目的。水溶液的冰点较纯水低，一般选择升华温度为−5~−20℃，相应的压力为0.13kPa(1mmHg)左右。

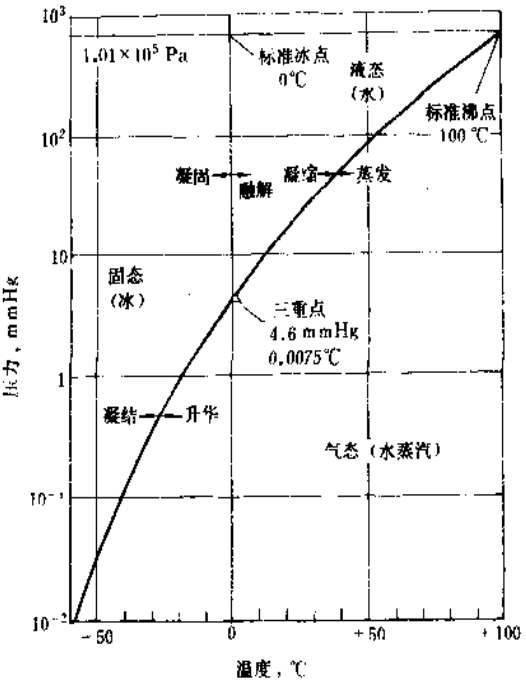


图39　水的状态图

(1mmHg=133.322Pa)

冷冻干燥，首先要使水溶液冻结，需冷冻机供给冷量；升华需要供给热量(一般以传导或辐射方式供给)，因此是一个耗能最大的一种干燥方法。冷冻干燥能力为0.1~1.0kg/(h·m²)。

冷冻干燥流程图如图40所示。流程图的左部(以阀7为界)为真空系统，右部为干燥系统，两部各设一冷冻系统。在干燥厢内还设有加热系统。

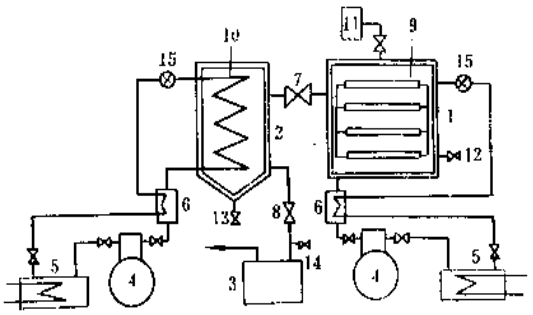
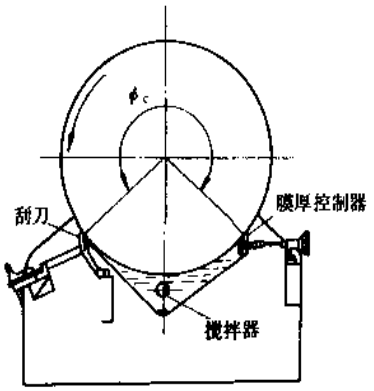


图40　冷冻干燥流程示意图

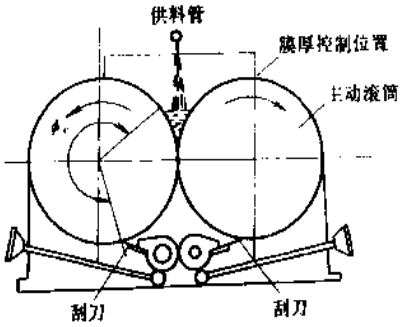
1—冷冻干燥箱；2—冷凝器；3—真空泵；
4—制冷压缩机；5—水冷却器；6—热交换器；
7—冷冻干燥箱冷凝器阀门；8—冷凝器真空泵阀门；
9—板温指示；10—冷凝温度指示；11—真空计；
12—冷冻干燥箱放气阀门；13—冷凝器放出口；
14—真空泵放气阀；15—膨胀阀

冷冻干燥的基本理论、概念及计算参见参考文献[26]及基本参考文献1。

6.4. 滚筒干燥器



a. 单滚筒



b. 双滚筒

图41　滚筒干燥器

滚筒干燥器是通过回转的圆筒，将附在筒体外壁的液相物料或带状物料（如布匹、纸等），以热传导的方式进行连续干燥的设备。

单滚筒和双滚筒的结构和操作原理如图41所示。需要干燥的料液，吸附在滚筒上，由膜厚控制器控制在滚筒上所形成的薄膜厚度(0.2～2mm)，滚筒按规定的转速(2～10r/min)旋转。筒内通入水蒸汽，以热传导的方式将热量由筒壁传递给液膜。汽化的水蒸汽被抽走，干燥后的物料用刮刀刮下，通过螺旋输送器送至贮罐。

滚筒干燥器按滚筒数量可分为单滚筒、双滚筒和多滚筒。按操作条件分为常压和真空操作。目前都设计成密闭式，以利于环境保护。

滚筒干燥器具有下列特点：① 热效率高，70～80%，热耗为3000～3800kJ/kg水；② 动力消耗小，大约为0.02～0.05kW/kg水；③ 停留时间短而均匀，一般为5～30s；④ 干燥速率大，一般为30～70kg水/h·m^2；⑤ 适用范围广，溶液、胶体、悬浮液、膏状均可用，易于清洗，更换品种方便；⑥ 主要缺点是生产能力小，产品含水较高（3～10%）。

6.5. 圆盘干燥器[9,27]

圆盘干燥器(也称板式干燥器)的结构如图42所示。其工作原理简述如下：它是由小金属圆盘和大金属圆盘由上至下交叉排列，被干燥物料加至最上层的小圆盘中央。每个圆盘上面装有耙齿。加至圆盘中央的物料，借助于轴的转动，固定在轴上的耙齿，一方面耙匀物料，一方面向前推料。因耙齿的角度向外，物料向前移动的同时被推向盘的外围，最后落到下一层大盘的外缘。大盘上面的耙齿角度向内，将物料向中央推动，从中央开孔处落至下一层的小盘上。这样，物料由上向下运动期间，物料被盘内载热体加热而干燥。此干燥器的特点是节能。

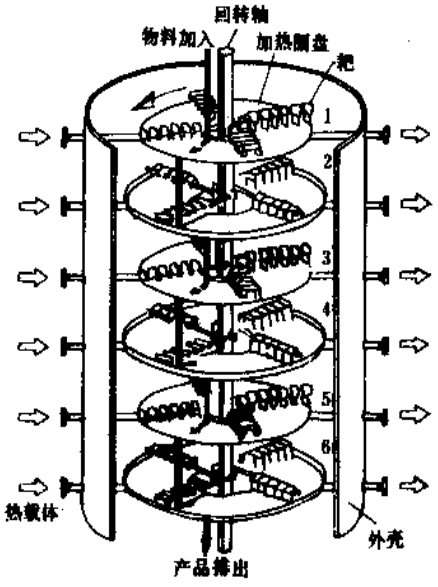


图42　圆盘干燥器示意图

此型干燥器轴的转速为0.5～3r/min；传热系数K=60～110W/(m^2·℃)；蒸汽消耗为1.3～1.6kg/kgH_2O。

6.6. 振动流动干燥机

振动流动干燥机是日本中央化工机株式会社1982年创造的新产品[28]，分立式和卧式两类。此种型式为间接加热，抽真空，不用热风，因而热效率较高。在干燥器底部设置振动电机，使设备按一定方向振动，粒子沿内表面作定向回转运动，粒子与表面不断更新。此种振动起的作用类似于搅拌和流态化作用。立式和卧式振动流动干燥机的粒子运动状态，如图43，图44所示。由于振动，局部过热少，粒子破坏小，粉尘飞扬少；还可以回收有机溶剂。

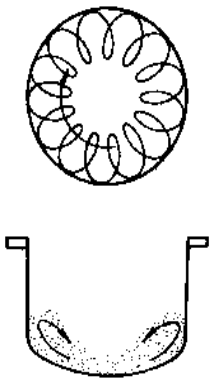


图43　立式振动流动干燥机粒子运动示意图

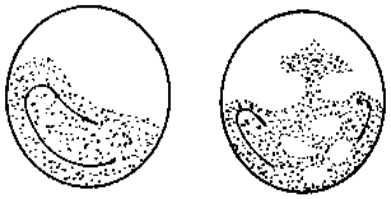


图44　卧式振动流动干燥机粒子运动示意图

中国已经制造系列产品，已供应市场。

中国浙江省石油化工设计院，对振动流动干燥机进行了试验研究[29]，在此基础上，设计出工业装置，已投入运行。

6.7. 带水蒸汽加热管的回转圆筒干燥器[9]

此型干燥器的结构如图45所示。在回转的壳体内部，物料由水蒸汽或温水加热的加热管取得热量。加热管以同心圆的方式排列成1～3圈。加热管又起抄板作用，升举和搅拌物料。

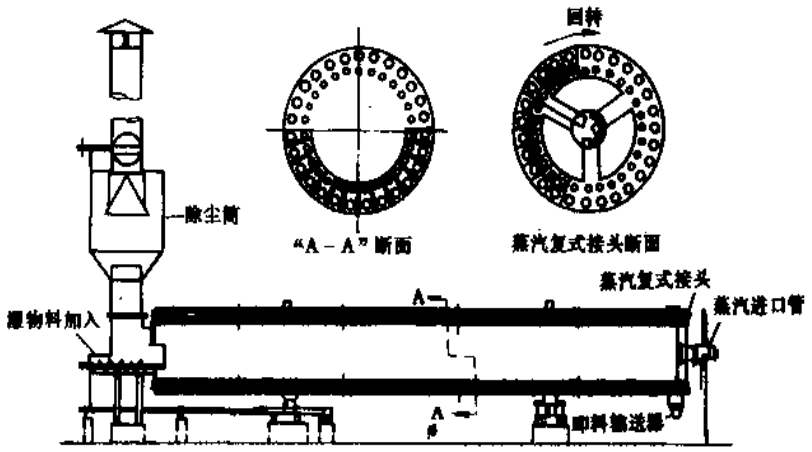


图 45　敞开式带水蒸气加热管的回转干燥器

干燥器加热管的传热面积可设计得很大。传热系数 $K=140\sim290kJ/(m^2\cdot h)$。因通入的气体不作为热源，只作为带走水蒸汽用，故带走热量少，热效率较高，可达80～90%。

7. 红外线干燥器

红外线加热的干燥技术是利用红外线辐照被干燥物体，物体吸收辐射能后，引起分子共振，使物体变热，从而达到加热与干燥的目的。在工业上将波长为 0.72～2.5μm 的波段称近红外，将 2.5～1000μm 的波段称远红外。

辐射传热受辐射源的温度和物料吸收辐射的性质所支配。对干燥，辐射源可由若干个白炽灯、装有反光镜的石英管、电加热的陶瓷面或用陶瓷制造的煤气燃烧器所组成。热源温度为 800～2500K。在干燥热敏性物料时，应采用低温热源。辐射热干燥器最适宜应用于连续而均匀地输送过程中的金属、聚合物、木材和纸张上的薄涂层或油漆涂层的干燥。成排的辐射源放在封闭洞道中物料的上方或两侧，这种设计在于使反射到外面的能量损失减少至最低值。干燥速率为 10～100kg 水/(h·m^2)(m^2 为暴露的物料表面)。

远红外和近红外干燥器相比，干燥时间和能量消耗各节省一半。

8. 介电干燥器

介电干燥器包括高频干燥器和微波干燥器。高频干燥器的操作范围为 3～150MHz；微波干燥器为 915 和 2450MHz。介电干燥器可由两块金属平板组成，湿物料被放置或输送至两平板之间，如图 46 所示。这种配置形成了一付电容器，电容器的平板与高频发生器相连接。在一个电场周期的前半段运转时，一块平板带正电，另一块带负电。而在后半段，电极逆向改变，使得物料中的分子应力也改变方向。这样持续地改变电极，就在物料中产生热量。其热量是由于摩擦应力，即分子摩擦引起的。由于在整个物料中的电场是均匀的，因而加热也是均匀的，即物料在加热时，其中心和表面的加热速率相同。对于不规则形状的物体干燥时，为避免出现热点，需要电极与物料表面相适应。干燥厚的物料太快可能产生足够的内部蒸汽压以致使产品裂开。

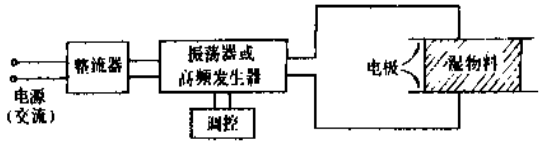


图 46　介电干燥器示意图

介电干燥器常用于人造丝，砂模，木材，皮革，食物等产品的干燥。由于投资费和操作费高，介电干燥器最适合于除去难以用传统的表面加热法的少量水分。现有的微波发生器用于干燥时，输出功率约限于 30kW；即约 30kg/h 蒸发水分。介电能为物料的介电常数和损耗系数的函数，此二值的乘积为损失系数。损失系数大于 0.05 的任一物料是介电加热可能的应选物料。水和许多醇类都是良好的能量吸收剂。大多数碳氢化合物液体都是不良吸收剂。

对含水物料，介电干燥器蒸发能力约为 1.0kg/kWh。发生器的损耗约为 1.5kW·h/kWh。

关于微波干燥的基本计算见微波技术。

9. 干燥操作的节能

干燥是能耗较大的单元操作之一。有的资料介绍，工业发达国家干燥操作消耗能量约占全国总能耗的13～20%，中国近期统计，干燥操作约占总能耗的10%。所以，节能是很重要的。文献[30]、[31]两篇专门介绍干燥节能的文章，总结了这方面的经验。Cook和Dumont[32]全面总结了干燥器的节能措施，现扼要介绍如下。

9.1. 提高入口空气温度

干燥器总热效率的定义是：绝热蒸发过程用的热量占供应给干燥器的总热量的百分比，可用下式近似地表示这种关系。

$$\eta_{总}=\frac{t_1-t_2}{t_1-t_0}\times 100\% \qquad (26)$$

式中 $\eta_{总}$——总热效率，%；

t_0——进入加热器前的大气温度，℃；

t_1——离开加热器，即进入干燥器的空气温度，℃；

t_2——离开干燥器的空气温度，℃。

从式(26)看出，提高入口空气温度t_1，有利于提高热效率。但是，入口温度受到产品的热敏性和入口高温区烧焦物料的限制。在并流的悬浮颗粒的干燥中，颗粒表面的蒸发温度比较低，因此，入口空气温度可以比产品变质温度高得多。

9.2. 降低出口空气温度

干燥器有两大能耗，一是蒸发水分所需的热负荷；另一个是废气带走的热负荷，此项大约为总热量的20～40%，有的高达60%。因此，降低出口温度比提高进口温度更为经济，既提高热效率，又提高生产能力。但是，空气出口温度由两个因素所限制，一是必须达到规定的产品湿含量(有时温度过低，产品湿度增加)，二是废气进入旋风分离器或布袋过滤器时，要高于露点20～60℃。

9.3. 降低蒸发负荷

增加料液固体含量，降低蒸发负荷，这是改善干燥经济的最有效的方法。例如料液固含量由30%增加到32%，产量和热利用率提高约9%。干燥前的湿物料应将其湿含量降低到该干燥器类型允许的最低限度，也要满足产品特性的要求。干燥前预脱水的方法，可以采用过滤，离心分离和蒸发等。

某些喷雾干燥设备，应选择恰当的形式，例如，料液不必加水，直接喷入膏糊物料。

9.4. 预热料液

对于液体(即溶液、乳浊液、泥浆)物料，干燥前预热到最大可能温度是值得的，对产品没有不利的影响。对高固含量的物料也能预热的话，也是有利的。因为在干燥塔内加热物料是利用空气的显热，干燥前预热是利用水蒸汽的潜热或废热。例如，30%的固含量的料液，由60℉(15.56℃)预热到160℉(71.1℃)，在热量，功率和产量方面得到的效益是9～15%。

对喷雾干燥来说，料液预热还有利于雾化。当喷雾干燥用湿式洗涤器时，料液可以作为洗涤剂而被预热和浓缩。

9.5. 减少空气从联接处漏入

一般情况下，干燥器是在微负压下操作，为的是避免逸出粉尘，这就可能有冷空气向系统内泄漏。各联接处密封要严密，这有利于降低能耗，提高生产能力。对于某些高温设备，应仔细考虑泄漏问题。

9.6. 用废气预热干燥空气

前已述及，排放的废气带走很大一部分热量，这部分热量的大部分能够回收，用来预热干燥空气或供给其它过程的需要。

所用的换热器有空气—空气，空气—液体换热器(其中包括热管)。空气—液体换热需二个换热器，分别安装在进气管线和排气管线上，它们之间用水泵输送。空气—液体换热方式，在系统中安排比较方便。

9.7. 采用二级干燥法

采用二级干燥法，主要是提高产品质量和节能，尤其是热敏性物料最为适宜。如现在的奶粉干燥器，第一级为喷雾干燥，获得湿含量为6～7%的粉状产品，然后进入体积比较小的流化床干燥器，湿含量下降到规定的3%。和单级相比，节省总能量和增加生产能力约18%。还有第一级高湿含量出口，可以得到理想的速溶产品。

二级干燥的组合原则是第一级为快速干燥，主要除掉非结合水；第二级干燥，主要除掉结合水(为干燥的降速阶段)。常用的组合方式有喷雾干燥和流化床干燥，气流干燥和流态化干燥，滚筒干燥和流态化干燥。在化学纤维工业中，对原料中的水分要求非常严格，因此，组合方式为流态化干燥和填充床干燥。

9.8. 利用内换热器

在干燥器内设置换热器，称内换热器。它供给干燥器的热量，与干燥空气流量无关。采用内换热器后，能量和生产能力能提高$\frac{1}{3}$或更多，而且可以降低干燥空气

流率。

这些专门的热交换器只是对一定型式的干燥器适用，如回转干燥器的蒸汽加热管和流态化干燥器。

9.9. 废气循环

部分废气循环的主要目的是节省能量，最适用于大型间歇干燥器和其它某些设备。当需要低氧含量的空气或需要降低排气量时，废气循环是有用的，而节省能量是第二个好处。

当排放的气体采用闭路循环时，水分用洗涤—冷凝器脱掉。

9.10. 改变热源

热源对能量的主要影响是水蒸汽加入到干燥空气中。采用直接热源，如天然气燃烧的烟道气作为干燥介质，则产生的水蒸汽最多，燃料油燃烧产生的水蒸汽约为天然气的57%。间接加热没有增加气体中水分。若用燃料油代替天然气，降低总热量消耗约为4%。

9.11. 干燥区域保温

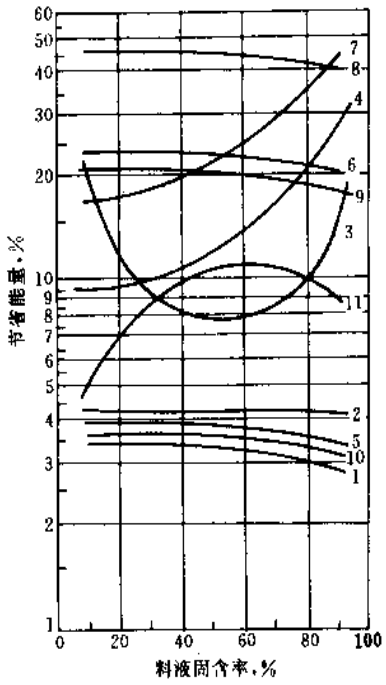


图47　各种措施的节能效果

1—提高入口空气温度；2—降低出口空气温度；3—降低蒸发负荷；4—预热料液；5—减少空气漏入；6—用废气预热干燥空气；7—采用二级干燥法；8—利用内换热器；9—废气循环；10—改变热源；11—干燥区域保温

热量损失决定于干燥区域表面积的大小和绝热情况，环境和干燥空气之间的温度差。干燥区域进行保温，减少热损失。包上矿物质的绝热层，节省能量和提高生产能力为5～20%。

将上述讨论的11项逐条计算，作成两个图[32]，如图47和图48所示。图47示出，在不同物料固含量时，采取的11项措施所取得的节能百分数。图48示出，在不同物料固含量时，采取的11项措施所取得的生产能力增加的百分数。从两个图上，可非常明显地看到各种措施的效果。

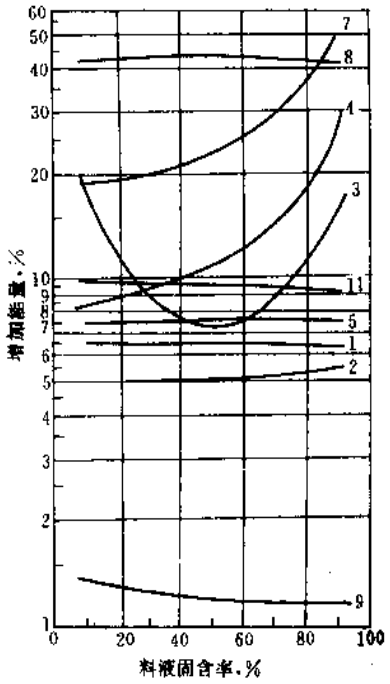


图48　各节能措施能提高的生产能力

1—提高入口空气温度；2—降低出口空气温度；3—降低蒸发负荷；4—预热料液；5—减少空气漏入；7—采用二级干燥；8—利用内换热器；9—废气循环；11—干燥区域保温

方案6、10对生产能力无变化，没有示出它们。

10. 干燥操作的安全

在干燥操作中，必须预防和避免干燥器和附属设备的燃烧和爆炸。

在各类干燥器中，燃烧的干燥产品有合成的有机固体，来源于动物和植物的天然产品，某些无机氧化混合物，在干燥固体中可燃性溶剂的存在等。此外，不正常运转的气体（天然气、煤气等）或油燃烧加热器，存在着可燃性气体。

上述一个或某些因素的存在，若存在着一个火源，就有可能引起燃烧或爆炸。因此，在干燥操作中，既要掌握干燥产品的特性（特别是燃烧和爆炸性），又要控制火源的产生。

10.1. 爆炸的性质分析

物料的爆炸性多数受到在它的分子结构中存在的某些官能团的作用。这些官能团当中有：

(1) 化学组成直接影响爆炸性质，如脂肪族和芳香族的硝基，硝酸酯，硝胺；

(2) 间接与爆炸有关的化合物，如叠氮化物、偶氮、亚硝基、乙炔、过氧化物、高氯酸盐；

(3) 对爆炸性产生某些影响的化合物，如氢氧化物、醚、氨基（酸）、羰基（酸）、磺酸。注意，以上列出的并不完全。

某一爆炸的物质，在氧的存在下，在一定温度、压力和组成的条件下，经受氧化分解作用，释放大量热能和体积很大的简单氧化产物，即产生爆炸。在一含氧的混合物中，计算氧的平衡，通常能很好地估计它的爆炸性质。对于具有 C、H 和 O 的混合物，用 $C_aH_bO_c$ 的比率给出，氧的平衡计算如下：

$$\text{氧的平衡}=\frac{-16\times(2X+Y/2-Z)\times100}{\text{分子量}} \quad (27)$$

若混合物中氧的平衡大于 −200，必须做爆炸性试验[38]。

爆炸可以分为四类：粉尘云、粉尘层、块状物料及蒸汽爆炸。爆炸必须具备下述三个条件：① 得到需要的氧；② 其浓度处于可燃性范围（或爆炸极限范围）以内；③ 充足的引爆源。

预防爆炸的措施如下：

① 保持可燃性物料的浓度在可燃性范围之外；

② 保持氧的浓度在安全限制范围之内；

③ 排除全部的引爆源。

10.2. 预防燃烧和爆炸的具体措施

(1) 用惰性气体（如 N_2 气等）作为干燥介质，采用闭路循环系统。

(2) 避免形成粉尘云和粉尘层。

(3) 排除全部引爆源

a. 直接加热系统　要保证完全燃烧；风机要保证无粉尘气流通过；采用部分废气循环时，要保证无粉尘进入燃烧室。

b. 静电作用　要防止静电累积，用良导体接地。

c. 电气设备　开关、保险丝、电熔断器等，保证不与粉尘、蒸汽接触。

d. 摩擦电火花和摩擦热　消除可能的危险源：轴承过热；干燥器同铁铲、勺子的撞击、摩擦；风机叶片与壳的撞击；星形卸料阀转子过热；物料中碎金属、石块进入干燥器。

参考文献

[1] McCabe, W. L., Smith, J. C., "Unit Operations of Chemical Engineering", 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1976.

[2] Sherwood, T. K., Pigford, R. L., Wilke, C. R., "Mass Transfer", McGraw-Hill, New York, 1975.

[3] 谭天恩等编著，《化工原理》，下册，222 页，化学工业出版社，北京，1984 年。

[4] Foust, A. S. et al., "Principles of Unit Operation", 2nd ed., pp. 456～460, 1979.

[5] J. M. 柯尔森等著，丁绪淮等译，《化学工程》，卷 II，839～847 页，化学工业出版社，北京，1987 年。

[6] Nonhebel, G., Moss, A. A. H, "Drying of Solids in the Chemical Industry", CRC Press, Cleveland, Ohio, 1971.

[7] Williams-Gardner, A., "Industrial Drying", pp. 49～65, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1977.

[8] 化学工学協会編，"化学工学便覧"，修訂五版，14 章，丸善株式会社，1988.

[9] 桐栄良三主编，秦霁光等译，《干燥装置手册》，28 页，上海科学技术出版社，上海，1983 年。

[10] Sapakie, S. F. et al., *Chem. Eng. Progr.*, (4), 44～49(1979).

[11] 王喜忠，化工装备技术，(1)，(1989)。

[12] 王喜忠，化工装备技术，(3)，(1988)。

[13] 上海化工学院等编，《化学工程》，第 2 册，298～306 页，化学工业出版社，北京，1980 年。

[14] 辽宁省铁岭精工机器厂，《振动流化床产品样本》，1990 年。

[15] 姜国平，医药工程设计，(4)，47(1987)。

[16] Alstetter, F., *Chem. Eng. Tech.* (6), 518～519(1986).

[17] Farkas, D. F. et al., *Food Technology*, **23**, 120～131(1969).

[18] Krauss-Maffei, *Centrifugal Fluid-Bed Dryer* (CEWI), ACHEMASIA'89.

[19] 郭宜祐、王喜忠，《喷雾干燥》，68～75 页，化学工业出版社，北京，1983 年。

[20] K・马斯托思著，黄照柏、冯尔健等译，《喷雾干燥手册》，203 页，中国建筑工业出版社，北京，1983 年。

[21] Doumas, M. et al., *Chem. Eng. Prog.*, **49**, (10), 518(1953).

[22] Perry, R. H., "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 6th ed. pp. 20—30～20—31, McGraw-Hill, New York, 1984.

[23] 马殿举，化工设备设计，(3)，7～15(1982)。

[24] 李桢等，化学世界，(2)，73～75(1986)。

[25] 姜国平、岳德隆，医药工程设计，(5)，39(1986)。

[26] 張志純，《冰凍干燥法》，徐氏基金会出版，1987 年。

[27] 王惠良、朱大敏，化工装备技术，(3)，8～15(1986).

[28] 水谷栄一，井上　勉，ケミカル・エンジニヤリング，(4)，48～53(1983).

[29] 张敏郎等，浙江化工，(4)，14～19(1988)。

[30] 王喜忠,大连化工,(1),37～42(1984)。
[31] 刘桂华,染料工业,(1),42～45(1984)。
[32] Cook, E. M., DuMont, H. D., *Chem. Eng.*, (5), 71～78 (1988).
[33] Connor, J., "Explosion Risks of Unstable Substances: Test Methods Employed by Home Office", R. A. R. D. E., London, England.

基本参考文献

1. 《化学工程手册》编辑委员会,《化学工程手册》,第16篇,化学工业出版社,北京,1989年。
2. 化工设备设计全书编辑委员会,《干燥设备设计》,上海科学技术出版社,上海,1986年。
3. Mujumdar, A. S. "Handbook of Industrial Drying", Marcel Dekker, Inc., 1987.
4. 桐栄良三編,乾燥装置,日刊工業新聞社,1982.
5. A. C. 金兹布尔格著,高奎元译,《食品干燥原理和技术基础》,轻工业出版社,北京,1986年。

ganzaoji

干燥剂　Drying Agents; Desiccants

罗果纯　化学工业部天津化工研究院

1. **干燥剂的分类和作用机理** …… 436
1.1. 1型干燥剂 …… 436
1.2. 2型干燥剂 …… 436
1.3. 3型干燥剂 …… 436
1.4. 4型干燥剂 …… 437
1.5. 5型干燥剂 …… 437
2. **干燥剂的基本性能** …… 437
2.1. 吸水容量 …… 437
2.2. 干燥效率 …… 438
2.3. 吸水速度 …… 438
3. **常用干燥剂** …… 439
3.1. 静态干燥剂 …… 439
3.1.1. 高氯酸盐 …… 439
3.1.2. 硫酸钙 …… 440
3.1.3. 氯化钙及其复合干燥剂 …… 440
3.1.4. 氯化锂、氯化镁及其复合干燥剂 …… 441
3.1.5. 氢氧化钠和氢氧化钾 …… 441
3.1.6. 氧化钡 …… 441
3.1.7. 氧化钙及其复合干燥剂 …… 441
3.1.8. 五氧化二磷及其复合干燥剂 …… 441
3.1.9. 超级吸水剂 …… 442
3.2. 动态干燥剂 …… 443
3.2.1. 液体干燥剂 …… 443
3.2.2. 固体干燥剂 …… 445
4. **干燥系统的设计** …… 450
4.1. 吸收型干燥系统 …… 451
4.1.1. 吸收型干燥剂的选择 …… 451
4.1.2. 吸收型干燥装置 …… 451
4.2. 吸附型干燥系统 …… 451
4.2.1. 吸附型干燥剂的选择 …… 451
4.2.2. 动态吸附干燥系统的设计 …… 451
参考文献 …… 453

能脱除某种物质中水分或水蒸汽而本身与水相结合的物质，称为干燥剂。从理论上讲，每一种能与水分结合的物质，均可作为干燥剂，但实际上，只有那些能大量而快速地脱除其它物质中水分的物质，才被作为干燥剂广泛使用。

干燥剂为液体或固体，常用的液体干燥剂有浓硫酸、甘油、二甘醇、氯化锂、溴化锂水溶液等；固体干燥剂有氧化钙、氯化钙、硅胶、活性氧化铝、沸石分子筛等。

人类在古建筑和墓葬中使用干燥剂由来已久。远在距今4000年的新石器时期[1~3]，中国已能烧石灰，并用白灰面用作房屋地面防潮。在战国和西汉的大型古墓中，采用木炭防潮比较普遍[4,5]。

1840年左右已报道天然沸石的可逆脱水作用[6]。之后，19世纪末到20世纪初，天然沸石用来作为干燥剂。由于天然沸石不能满足工业上的大规模需要，1945年后开始合成沸石分子筛以满足日益增长的干燥剂的需要。

在第一次世界大战中，海军舰艇曾大量用硅胶作干燥剂。活性氧化铝大规模使用始于本世纪50年代，是由于现代化装置出现，要求性能良好的干燥剂而发展起来的[7]。

表1　干燥剂的工业应用

工　业	应　　用	分　类
压缩空气	防止结冰和腐蚀	动态
空气分离	防止低温精馏前热交换器结冰	动态
天然气	防止管道腐蚀和产生水合物；碳氢化合物低温回收前除水；干燥液化气以免蒸发时结冰	动态
石油化工	深冷分离前裂解气除湿；再生废催化剂时除湿；催化净化时防止副反应	静态或动态

续表

工　业	应　　用	分　类
化学及基本化学工业	防结块防腐蚀；提高产品纯度；提高酯化反应效率	静态或动态
致冷工业（冰箱等）	致冷剂除水	动态
电气工业	变压器油除水，电缆、电机密封防潮	静态
电子工业及仪表	提高绝缘性能、电子产品防潮、仪表用空气的干燥	静态或动态
钢铁工业	热处理气体、炼钢用氧气的干燥	动态
食品工业仓库贮存	湿度调节、保鲜、防腐	静态或动态

特别是近30年来，为满足石油化工、天然气工业、基本化学工业的迅速发展的需要以及日益增长的轻工、食品及日常生活需求，干燥剂的生产和使用有了迅速的增长。干燥剂的吸水容量突破了原有干燥剂的吸水范围，新研制的超级高效吸水剂，吸收水量为本身重量的百倍、千倍，用于日常生活及医药卫生，可作垫布及小儿尿布和妇女卫生巾，农业上用以保墒保水等[8,9]。

干燥剂的主要工业应用列于表1。

1. 干燥剂的分类和作用机理

干燥剂的种类很多，可按组成、使用条件、干燥机理不同进行分类。

干燥剂按其组成分为无机干燥剂和有机干燥剂两大类，近年来发展了复合干燥剂，即干燥剂由多种无机物或多种有机物，或由有机无机物组成复合干燥剂，以弥补单一组分的不足。

廉价的干燥剂作一次性使用，但价昂高效的干燥剂，如沸石分子筛、硅胶、活性氧化铝、硅铝胶等，则可多次再生、反复使用。反复使用的次数和效率决定于干燥剂的特性、使用条件及再生条件。因此，把可再生的干燥剂称为再生型干燥剂，把不能再生或无需再生的干燥剂称为非再生型干燥剂。

按使用方法的不同，将间歇方式使用的干燥剂称为静态干燥剂，而将连续或半连续使用的干燥剂称为动态干燥剂。

按脱水机理可分为五种类型，各型干燥剂在干燥过程中的反应热、溶解热或吸附热等有明显的差异。

1.1. 1型干燥剂

1型干燥剂的作用机理为化学反应，干燥剂与水发生化学反应而形成新的化合物或水合物。

如五氧化二磷与水反应形成新化合物多磷酸(Polyphosphoric acid)：

$$x\,P_2O_5+(2x+1)\,H_2O\text{（气）}\longrightarrow HO\left(\begin{matrix}O\\ \|\\ P\\ |\\ OH\end{matrix}-O\right)_{2x}H$$

$\Delta H=109.5\text{kJ/mol}$（18℃）

氯化钙与水气反应形成水合物。

$$CaCl_2+H_2O\text{（气体）}\longrightarrow CaCl_2\cdot H_2O$$

$\Delta H=70\text{kJ/mol}$（18℃）

1型干燥剂在干燥过程中释放热量最多，用时要特别小心。

1.2. 2型干燥剂

2型干燥剂的作用机理为相对湿度恒定的物理吸收（固体＋水——→饱和溶液）。

如含结晶水较多的氯化钙的水合物（$CaCl_2\cdot nH_2O$）显2型干燥剂的特性，它可吸收更多的水而形成饱和溶液。

氯化钙的一系列水合物中，在某一温度下，氯化钙的某种水合物与其相应的饱和溶液处于平衡状态。当该水合物吸收水分而形成饱和溶液时，该体系存在着固体、饱和溶液、蒸汽三相。在另一温度下，氯化钙也可以两种水合物并存，此时具有两种固相和一种蒸汽相，也为三相体系。这种具有三相（固体、饱和溶液、蒸汽或两体固体、蒸汽）的体系，在一定温度下，水蒸汽压保持一定。

1.3. 3型干燥剂

3型干燥剂的作用机理为相对湿度可变的物理吸收（固体或液体＋水——→稀释溶液）。

一种固体或液体吸收水分后成为稀释溶液，当温度一定时，水蒸汽的相对湿度是可变的。乙二醇是3型干燥剂的例子，因为吸收水分后的溶液是不饱和的，因此只存在着溶液和蒸汽两相。

对于这种体系，蒸汽压与两个因素，即温度和溶液浓度有关。

对上述三种类型的干燥剂而言，系统和蒸汽压之间的相互关系遵循相律。

使用1型和2型干燥剂，在给定温度下，具有固定的蒸汽压。

3型干燥剂系统上面水的蒸汽压在给定温度下并非常数，换言之，蒸汽压不但由温度决定，而且也由干燥剂在液体中的浓度决定。

1.4.　4型干燥剂

4型干燥剂的作用机理为吸附，沸石分子筛是4型干燥剂的典型例子。通过吸附以除水分，但不发生相的变化，也不生成吸附剂溶液。

1.5.　5型干燥剂

5型干燥剂又称超级吸水剂，为具有高吸水性的有机聚合物，是一种新型的功能高分子材料，它具有优异的吸水性和保水性。这些聚合物是由水溶性高分子，如淀粉、羧甲基纤维素、聚乙烯醇、聚丙烯酸盐等，经轻度交联后形成立体网状结构的吸水性树脂。这种树脂的吸水能力为自重的几百倍，甚至高达数千倍[10,11]，且吸水速度快，为几秒到数千秒。这种物质的吸水机理既不同于天然纤维和海绵等利用毛细现象的物理吸收，又不同于无机吸附剂的物理和化学吸附。

超级吸水剂是由高分子电解质形成的离子网状结构、它的对离子（可动离子）及水构成。一般用这种高分子电解质的立体网状结构来解释它的高吸水性机理[37]：即其立体网状结构间，它的对离子（可动离子）和水分子被束缚着，由代表高分子电介质电荷的吸引力所决定的可动离子浓度，在树脂的内侧比在其外侧高，因此产生渗透压。有利于吸水的因素是这一渗透压和水与高分子电解质间的亲和力；抑制吸水性的因素是基于高分子电解质网状结构的橡胶弹性力。两种因素的平衡决定树脂的吸水性能。

按 Flory 理论进行定量处理求出树脂吸水能力的公式为[12,13]：

$$Q^{5/3} \cong [\ (i/2V_u S^{1/2})^2 + (1/2 - x_1)/V_1\ ] / (v_e/V_0)$$

式中　i——离子化度；

V_u——高分子结构单位的摩尔容积；

i/V_u——固定在树脂上的电荷浓度；

S——外部溶液电解质的离子浓度；

$(1/2-x_1)/V_1$——对水的亲合力；

v_e——对弹性变形有效的链数（与交联点间分子量 M_c 的倒数成比例）；

V_0——膨胀前体积；

v_e/V_0——交联密度；

Q——吸水倍数（吸水后质量/吸水前质量）。

上式分子中的两项，第一项表示渗透压，第二项表示与水的亲合力，二者是给予提高吸水能力的部分；分母表示交联密度，当交联密度低时，吸水能力就提高。

2.　干燥剂的基本性能

一种干燥剂主要以吸水容量、干燥效率和吸水速度表示其干燥性能，除此之外，对吸附型（4型）干燥剂而言，几何形状、颗粒尺寸、耐磨耐压强度也是重要的性能。

2.1.　吸水容量

吸水容量，即干燥剂的干燥能力，常以达到平衡时单位质量的干燥剂能够吸取的水分量来表示。

一种干燥剂的吸水容量除决定于本身特性之外，与干燥温度、水蒸汽分压或水分浓度有关。图1表示在26.7℃（80℉）时几种干燥剂在不同相对湿度下的吸水容量。一般化学干燥剂比物理干燥剂的吸水容量大。

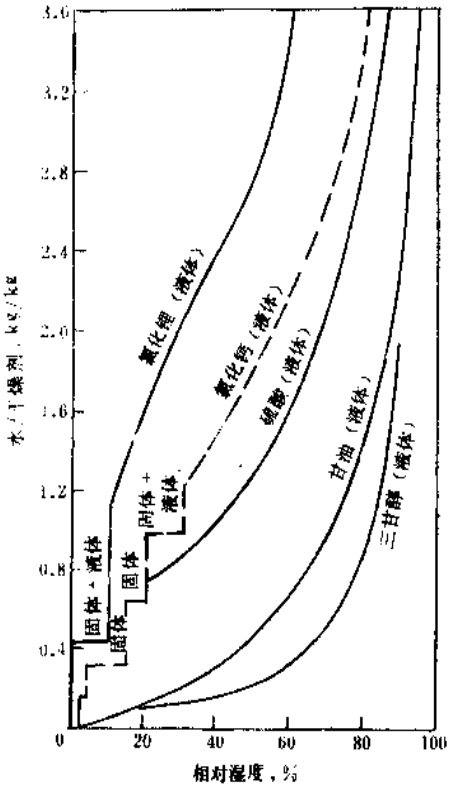


图1　几种干燥剂的吸水容量

硅胶、活性氧化铝和沸石分子筛是最常用的吸附型干燥剂，其在25℃时的等温吸附曲线见图2。

吸附型干燥剂为多孔物质，它的吸水容量与干燥剂的比表面及孔容等因素有关。水分子在这些干燥剂表面上首先呈单分子层化学吸附，因此，比表面越大，这种化学吸附的水量越大。随着水蒸汽分压的进一步增加，水分子发生多分子层物理吸附，继而发生毛细管凝聚现象。当相对湿度接近100%时，几乎所有的孔被凝聚的水所充满，因而，孔容大的干燥剂，相对湿度大时的吸水容

量也大。

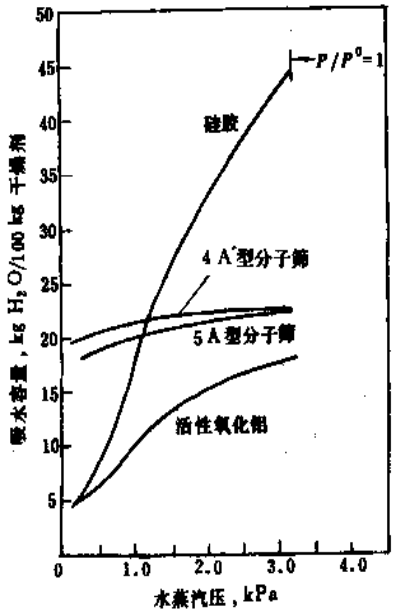


图 2　25℃下水蒸汽吸附等温线

P—25℃下水蒸汽压；

P^0—25℃下饱和水蒸汽压

液相脱水等温曲线类似于气体，见图 3[14]。

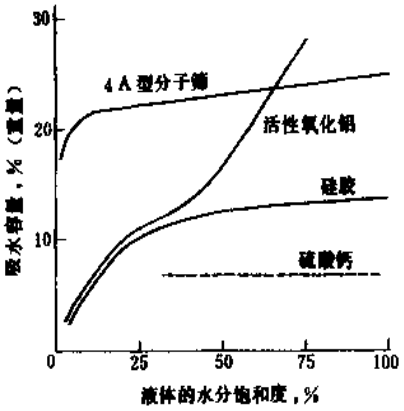


图 3　液相吸水等温线（20℃）

在动态干燥过程中，任何一种干燥剂所能利用的吸水容量和真正的平衡吸水容量之间往往有差异，因为在动态干燥系统中，须考虑吸水速度和传质区（Mass-transfer zone）的存在，有效吸水容量必低于平衡吸水容量。其有效容量也称动态容量（dynamic capacity）或透过容量（breakthrough capacity），是指：通过干燥剂床层被干燥后的流出物中开始出现水分时，干燥剂吸附的总吸水量。

2.2. 干燥效率

干燥效率（efficiency of drying）是指某干燥剂使被干燥的物质脱水到何程度，往往以一种干燥剂干燥后被干燥物质中残留的水分含量来表示。其残留水分含量的表示方法有多种，对气体而言采用水蒸汽分压、相对湿度、露点（低于零度时有时称霜点）和 ppm（质量或体积）；对液体而言，采用百分含量、ppm 和相对饱和度（指液体中水含量对同一温度下的饱和水分含量之比）。

图 4 表示几种干燥剂上的水蒸汽分压与温度的关系，湿度越低，其平衡蒸汽压越低。

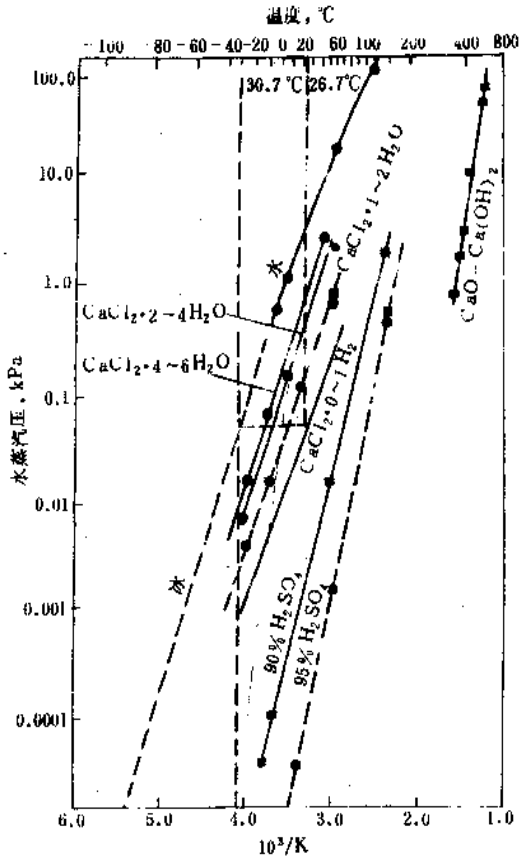


图 4　冰上和几种干燥剂上的水蒸汽压

（1mmHg=133.322Pa）

干燥剂的干燥效率除与干燥剂种类和特性有关之外，一般还与干燥条件有关，因此表示干燥效率时，通常一并指出干燥（再生）条件，表 2 列出常用干燥剂在常温常压下对气体的干燥效率。

表 3 中列出了五种干燥剂干燥有机溶剂时的效率（静态干燥）[15]。

2.3. 吸水速度

在干燥过程中，各种干燥剂的吸水速度是有差异的。

表2　室温下几种干燥剂的干燥效率

干燥剂	最低湿度 mgH_2O/kg 干空气	最低露点 (101.3kPa)，℃
P_2O_5	0.0193	−98
BaO	0.503	−80.5
KOH(熔融过的)	1.546	−73
CaO	2.32	−70.5
H_2SO_4	2.32	−70.5
无水 $CaSO_4$	3.87	−67
Al_2O_3	3.87	−67
棒状 KOH	10.83	−60
NaOH(熔融过的)	123.7	−40
$CaBr_2$	139.2	−39
$CaCl_2$(熔融过的)	262.9	−33
棒状 NaOH	618.6	−25
$Ba(ClO_4)_2$	634.0	−24.5
$ZnCl_2$	657.2	−24
$ZnBr_2$	896.9	−21
粒状 $CaCl_2$	1159.8	−18

对吸附型干燥剂，扩散是吸附速度的决定步骤，对同一种类的干燥剂，吸水速度与 D_i/R^2 几乎成正比[16]，其中 D_i 为有效扩散系数，R 为干燥剂粒径。水分子对一般干燥剂的 D_i 为 $10^{-3}\sim10^{-2}cm^2/s$，干燥剂的孔径大，则 D_i 大。工业用吸附性干燥剂一般为粒径为 1～6mm 左右的球或圆柱形。粒径小有利于吸水速度，因而有利于有效吸水容量，但由于固定床压力损失几乎与填充的干燥剂粒径成反比，因而，粒径不能过小。当液相干燥时，则粒径要小，一般小于 1mm。

通常，干燥剂在液相中的吸水速度比气相慢。

将各种液体有机化合物用不同的固体干燥剂液相脱水时，其脱水速度可用下式表示[17]：

$$\frac{-dW}{dt}=kAW^n$$

式中　W——水分含量（对饱和含水量的%）；

t——时间，h；

A——每 100ml 液体中干燥剂使用量；

k，n——常数。

k 和 n 的值与干燥剂的吸水性能和粒径大小有关，也与有机液体的饱和含水量有关。

3. 常用干燥剂

3.1. 静态干燥剂

许多液体以静态法间歇干燥，其操作简单，只要将干燥剂加入液体中，经过一段时间，则液体被干燥，经过滤、倾析或蒸馏，将液体与干燥剂分离。通常采用 1 型和 2 型干燥剂。

3.1.1. 高氯酸盐

用作干燥剂的三种常见的高氯酸盐为高氯酸钡[13465-95-7]$Ba(ClO_4)_2$、高氯酸锂[7791-03-9]$LiClO_4$ 和高氯酸镁[10034-81-8]$Mg(ClO_4)_2$，均属 1 型、非再生型干燥剂。其中以高氯酸镁最好。无水高氯酸镁(Anhydrone)甚至在 135℃下仍具有极强的干燥性能，高氯酸镁的各种水合物均具有较高的吸水容量，六水合物仍是一种有效的干燥剂，三水合物的干燥效率仍好于氯化钙。

表3　干燥剂对有机溶剂的干燥效率

[干燥剂：有机溶剂中的水＝10：1（质量比）；室温 20～25℃]

干燥剂 \ 有机溶剂	苯				乙醚				乙酸乙酯			
	C_1	C_2	T_{50}	T_{95}	C_1	C_2	T_{50}	T_{95}	C_1	C_2	T_{50}	T_{95}
氯化钙	0.054	0.000	2	40	1.468	0.011	$\frac{1}{2}$	25	0.370	0.042	5	2h
硫酸钙	0.028	0.009	3	20	1.580	0.320	1	20	0.515	0.195	$1\frac{1}{2}$	25
分子筛	0.048	0.000	30	9h	1.468	0.009	$3\frac{1}{2}$	60	0.370	0.039	26	4h
硫酸镁	0.023	0.019	38	75	1.570	0.220	1	30h	0.495	0.346	9h	7d
硫酸钠	0.030	0.021	30	4d	2.070	1.830	$\frac{1}{2}$	2	1.490	1.280	6d	12d

注：1. C_1 为水在溶液中的初始浓度（重量%）；

C_2 为干燥剂与溶液接触 3～4 周之后的水分浓度（重量%）。

2. T_{50} 为水分从 C_1 降低到 $C_2+\frac{50}{100}(C_1-C_2)$ 所需时间，min；T_{95} 为水分从 C_1 降低到 $C_2+\frac{95}{100}(C_1-C_2)$ 所需时间，min。

高氯酸盐为强氧化剂因与有机物接触易引起爆炸，不能在有机物存在时使用，因此，一般情况下，高氯酸盐不再生利用，如需再生，须采用复杂的特殊办法（见氯的含氧酸及其盐）。

3.1.2. 硫酸钙

硫酸钙 [7778-18-9] 为1型干燥剂，可再生。

无水硫酸钙通过吸附水和化学反应，首先形成半水合物 $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$，它的水分含量仅5.84%，明显低于其它固体干燥剂。如制造方法和条件适宜，使硫酸钙颗粒中形成一定的细孔，则其吸水容量有一定程度的提高。无水硫酸钙的干燥效率较高，干燥后的气体露点可达−67℃，但寿命较短。硫酸钙干燥剂吸水饱和后加热到约200℃，可再生，但不可高于300℃，否则丧失部分干燥能力。

硫酸钙与许多物质不反应，显化学惰性，价廉，且可再生反复使用，因而广泛用于烃、卤代烃、醇、醛、酮、羧酸、腈等多种有机气体和液体的干燥。常以无水硫酸钙作为预干燥剂。

3.1.3. 氯化钙及其复合干燥剂

氯化钙[10043-52-4]属1型或2型干燥剂，可再生，可作为液体或固体干燥剂使用，其最大优点是价格低廉，用后可弃之。

通常，工业生产的无水氯化钙组成为 $CaCl_2 \cdot 0.05H_2O$～$CaCl_2 \cdot 0.25H_2O$，置于干燥器中，吸水速度很快，只需7.5～15min即可达到平衡，但其干燥效率不如五氧化二磷、氧化钡和高氯酸镁。

图5表示氯化钙溶液和固体上部的水蒸汽压和相对湿度。

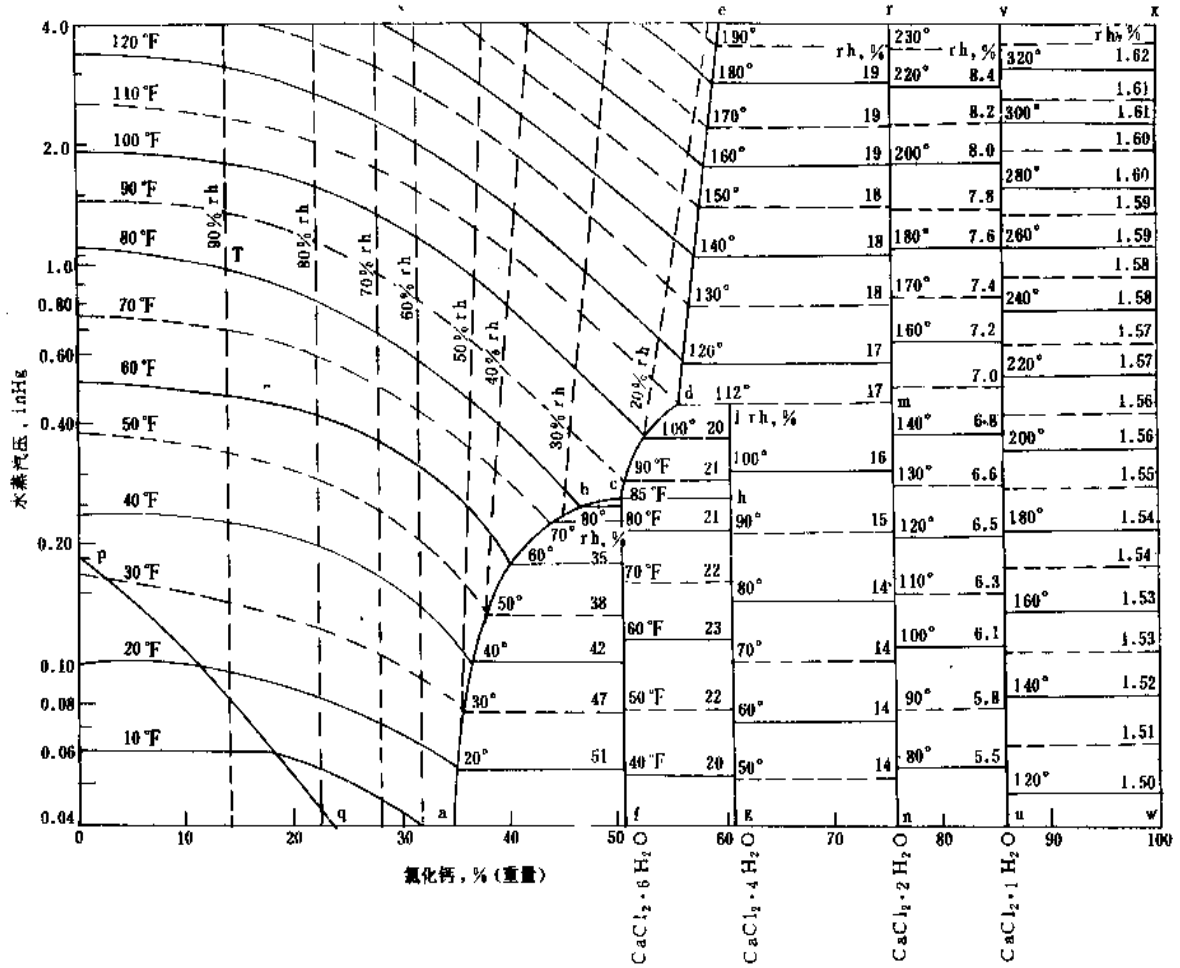


图5　氯化钙溶液和固体上的水蒸汽压和相对湿度（rh）

[1inHg=3386.38Pa，$t℉=\frac{5}{9}(t-32)℃$]

氯化钙本身为中性干燥剂，但通常其中含有CaO等碱性杂质，而且可与许多含氮、含氧化合物生成溶剂化物、络合物或发生反应。可用氯化钙干燥的气体有：H_2、HCl、CO、CO_2、SO_2、N_2、O_2、Cl_2、H_2S、O_3、低级烷烃、烯烃，醚、卤代烷等；液体有：烷烃、芳烃、卤代烃、醚、酯、硝基化合物、腈、易氧化的含氮碱，二硫化碳，某些醛和酮等；不适于醇、氨、胺、酸、酸性物质的干燥。氯化钙也可用作低级醇酸类酯化反应的脱水剂，得到高纯度的酯[19]。

无水氯化钙吸水形成各种水合物，并释放较多热量。当水分含量过多时，氯化钙表面形成溶液状态影响使用，为保持其吸水速度快、价格低廉的优点，而又防止液体出现，研究开发了一系列以固体氯化钙为基础的复合干燥剂。

将氯化钙与分子筛、硅酸钙、铝酸钙等混制成复合干燥剂，即使吸收70%的水，15天后表面也无液体形成[20]。氯化钙、硫酸钙与胶体二氧化硅复合加工成的粒状干燥剂具有较好的吸附性能和机械强度[21]。与珍珠岩或蛭石作成复合干燥剂，其吸湿容量可达自重的6倍[22]。与多孔硅酸钙作成的多层干燥剂，其吸湿容量为自重的2倍，仍保持表面干燥[23]。日本合成化学工业公司用聚乙烯醇马来酸酯共聚物氯化钙制成的无机有机多功能干燥剂，已工业化生产，当相对湿度为90%时，干燥能力比通用硅胶高5倍，易再生，可反复使用[24]。

3.1.4. 氯化锂、氯化镁及其复合干燥剂

氯化锂的水合物为$LiCl \cdot xH_2O$（$x=1, 2, 3$）。氯化锂干燥剂属1型、非再生型，干燥效率较高，在空气中非常稳定，比其它金属卤化物腐蚀性小，不易形成碳酸盐，故氯化锂是性能优良的干燥剂。

用氯化锂溶液浸渍具有多孔的硅凝胶可作成负载型的氯化锂干燥剂，含有4.5%的LiCl时，相对湿度为90%时的饱和吸水容量可达69.5%，而且使用时无潮解性[25]。氯化锂也可浸于乙酸纤维作成球形用于气体干燥[26]。

$MgCl_2$作干燥剂，在相对湿度较大的环境使用时，吸潮后有潮解液渗出，影响使用，将$MgCl_2$与MgO按一定比例混合制成高比表面、具有耐水稳定性、高吸水容量的复合干燥剂[27,28]。当它吸湿时，按下列反应式反应：

$$3MgO+MgCl_2+15H_2O \longrightarrow 3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 15H_2O$$

在MgO表面上形成氯氧化镁水泥，因而，既吸水性良好，又抑制$MgCl_2$的潮解。

3.1.5. 氢氧化钠和氢氧化钾

氢氧化钠[1310-73-2]和氢氧化钾[1310-58-3]为1型、非再生型干燥剂。它是碱性干燥剂，适于干燥氨、胺、肼、醚等气体和液体，而不适于干燥酸性物质、醛酮等。常在欲同时除去湿气、二氧化碳或硫化氢时使用。棒状碱和液碱均可用来做干燥剂。使用此类干燥剂，须倍加注意，以免烧伤皮肤。

3.1.6. 氧化钡

氧化钡[1304-28-5] BaO为1型干燥剂，非再生型，属碱性干燥剂，主要用于中性或碱性气体、胺、醇的干燥，而不能用于酸性物质、醛、酮的干燥。氧化钡吸收水分引起化学反应，形成氢氧化钡，主要用作实验室的干燥剂。由于价格昂贵和再生困难，即使它是非常有效的干燥剂，甚至在赤热时能使用的唯一干燥剂，但不能广泛用于工业上。

3.1.7. 氧化钙及其复合干燥剂

氧化钙[1305-78-8]为1型干燥剂，非再生型。氧化钙的特点是干燥效率较高，适用于中性或碱性气体（NH_3）以及胺、醇等液体的干燥，不适用于醛、酮、酸性物质的干燥，在实验室往往用于氨气或醇类脱水[29]。吸水后变为氢氧化钙，如加热，则反应速度加快，其脱水能力更高。

$CaCO_3$或CaO与硅酸盐或硅酸混合制成粒状物，经煅烧可制成反应热低的复合干燥剂[30]。氧化钙与分子筛、氧化铝制成的复合干燥剂，当相对湿度为90%时，平衡吸水容量可达70%[31]。

聚烯烃薄膜成型时，加入氧化钙微粒，用此类薄膜作包装材料时，较长时间内能保持干燥能力，约为无氧化钙薄膜的5～6倍[32]。此外，氧化钙还可制成复合干燥剂，用作食品防腐、保鲜的湿度调节剂。某些食品如茶叶、海苔等长期保存，如采用生石灰等干燥效率高的干燥剂，则干燥剂不但降低环境的湿含量，而且也能吸收食品中的水分，因而损伤风味。为此，用水溶性高分子按一定比例处理固体干燥剂制成湿度调节剂，固体干燥剂为氧化钙、活性炭、硅胶、沸石等，水溶性高分子为甲基纤维素、乙酸乙烯等[33]。

3.1.8. 五氧化二磷及其复合干燥剂

五氧化二磷[1314-56-3]为1型干燥剂，非再生型。它是干燥效率最高的干燥剂，可作为一种标定其它干燥剂的基准物质，其脱水过程首先吸水，然后形成各种形式的磷酸，并放出大量的热。五氧化二磷的蒸气压较高，故应在低于100℃的温度下使用。

五氧化二磷为酸性干燥剂，主要用于大多数中性和酸性气体（如H_2、O_2、CO、CO_2、SO_2、N_2、乙炔、气态碳氢化合物等）和液体（如烷烃、芳烃、卤代烃、酸、酸酐、腈等）的干燥，而不适于干燥碱性物质、醇、酮及易聚合物质、氯化氢、氟化氢等，通常先用其它干燥剂

预干燥而后用 P_2O_5 进行干燥。

虽五氧化二磷吸水速度、干燥效率均佳，但其主要缺点是：当它吸湿后，粒子表面变得潮湿，覆盖了五氧化二磷的表面，因而继续吸湿受到阻碍。为避免其缺点，往往与惰性载体（如石棉绒、玻璃棉、浮石等）混合使用（见磷酸、磷酸盐和磷肥）。

将硅胶外面包 TiO_2 和/或 P_2O_5 层，可做氯气的干燥剂[34]。

3.1.9. 超级吸水剂

超级吸水剂是能够迅速地吸收相当于自重几十倍、几百倍乃至几千倍水，而且所吸收的水即使加压也不会淌出来的性能特异的功能性高分子材料[18,36]。日本及欧美超级吸水剂的主要生产厂家及其商品列于表 4[35]。

表 4 世界超级吸水剂的主要生产厂

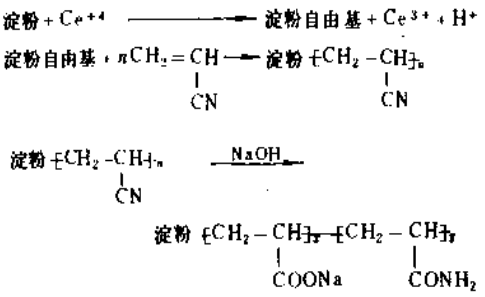
	厂　家	商 品 名	组　成
日本	荒川化学工業	アラソープ	聚丙烯酸盐系列
	花　王	ワンダーグル	聚丙烯酸盐系列
	クラレイソプレン	KIグル	异丁烯-马来酸共聚体系列
	三洋化成工業	サンウエット	淀粉-聚丙烯接枝共聚体系列
	住友化学工業	スミカゲル	乙酸乙烯-丙烯酸酯共聚体皂化物聚丙烯酸盐系列，聚环氧乙烷系列
	製鉄化学工業	アクアキープ	聚丙烯酸盐系列
	日本エクスラン工業	ランシール	丙烯酸纤维内蕊与丙烯酸盐共聚体外层的复合纤维
	日本合成化学工業	GP	乙酸乙烯-不饱和二元羧酸系列单体的共聚体皂化物
	日本触媒化学工業	アクアリック	聚丙烯酸盐系列
	明成化学工業	アクアプレン	聚氧化乙烯系列
美国	Buckeye Cellulose	CLD	羧甲基纤维素系列
	Dow Chemical	D. W. A. L	聚丙烯酸盐系列
	Grain Processing	GPC	淀粉-丙烯腈接枝共聚体皂化物
	Henkel	SGP	淀粉-丙烯腈接枝共聚体皂化物
	Hercules	Aqualon	羧甲基纤维素系列
	National Starch	Permasorb	聚丙烯酸盐系列
	Super Absorbent	Magic Water Gel	淀粉-丙烯腈接枝共聚体皂化物
欧洲	CECA	Cecagum	藻(朊)酸盐
	Enka	Akucell	羧甲基纤维素系列
	Stockhausen	Favor	聚丙烯酸盐系列
	Unilever	Lyogel	淀粉-丙烯腈接枝共聚体皂化物

超级吸水剂已开发的品种繁多，按不同的方法分类如表 5[37]。

表 5 超级吸水剂的分类

分类方法	类　别
按原料	1. 淀粉(包括羧甲基化等化学处理淀粉系列) 2. 纤维素(包括羧甲基化纤维素)系列 3. 合成聚合物系列；聚乙烯醇系列；聚氧化乙烯系列
按亲水化方法	1. 亲水性单体的聚合 2. 对疏水性聚合物的羧甲基化反应 3. 对疏水性聚合物亲水性单体的接枝聚合 4. 氰基、酯基的水解反应
按不溶化方法	1. 由交联剂引起的网状化反应 2. 由自身交联引起的网状化反应 3. 由放射线照射、加热、干燥等引起的网状化反应 4. 向水溶性聚合物导入疏水基或结晶构造
按制品形状	1. 粉末状 2. 膜状 3. 纤维状

超级吸水剂各类品种均是在结构上具有离子性基团的高分子电解质的轻度交联物，因此，水溶性高分子经交联（或不溶化）而制得，如美国农业部研制的淀粉-聚丙烯腈水解物[38]为将淀粉与丙烯腈通过接枝共聚，以碱水解、沉析等步骤制得，引发体系选用四价铈的氧化还原体系，其反应过程如下：



超级吸水剂在各种领域具有广泛的用途，可作为农业上的吸水保水剂、土壤改良剂、卫生用品材料、医药卫生材料、水凝胶材料、工业用脱水剂、食品保鲜剂、增稠剂、离子交换剂和絮凝剂等。

以日本为例，超级吸水剂产量的80%用于婴儿纸尿布方面，10%是其它生理卫生材料，如餐巾、卫生巾、面巾等；其它用途占10%[38]。另外还可用于船仓吸水、吸湿剂。海运易产生谷物霉变、木材生霉、金属制品生锈，超级吸水剂以无纺布固定作为干燥剂取代传统使用的硅胶，效果良好[40]。利用超级吸水剂（商品名スミカゲルS-50）与特殊的二氧化硅凝胶制成果蔬保鲜剂[24]，吸收生鲜食品和肉类滴出的汁液能力比其它同类产品高近40倍，不但吸水能力强，而且有调节水分含量的功能。

在中国，超级吸水剂已有工业化生产，在农业生产中用作保水剂，起抗旱保苗作用[18,41,42]，石油勘探中作润滑剂在中原油田已应用[41]。在工业上，中国大连油脂化工厂用国产超级吸水剂脱除加氢用油脂水分，效果良好[40]。

超级吸水剂是70年代以来迅速兴起的新产品，其用途正在继续开发，但由于价格的原因，用途受到一定限制，而且为提高对含电解质的水溶液的吸水性能，各国正在研究开发新技术新产品。

3.2. 动态干燥剂

动态干燥剂采用固体或液体。使用固体干燥剂，往往采用固定床干燥装置，此时，除干燥剂本身的干燥性能外，还有机械强度、容许的压力降等，也应满足化学工程需要的参数，如使用液体干燥剂，通常使液体干燥剂与被干燥的物流逆流接触，这些动态干燥用的液体干燥剂应具备一些特殊性能。

动态干燥剂均可再生，反复利用。

3.2.1. 液体干燥剂

动态干燥常用的液体干燥剂有氯化锂水溶液、氯化钙水溶液、硫酸、乙二醇、三甘醇等，其吸水容量与相对湿度有关（见图1）。

3.2.1.1. 甘油、乙二醇和其它多元醇　甘油[56-81-5]、乙二醇[107-21-1]和其它多元醇如二甘醇[111-46-6]和三甘醇[112-27-6]为3型干燥剂，可再生，作为气体的动态干燥剂[43]。但一般情况下，只能使干燥气体露点到-15～0℃，其吸水容量比硫酸低（见图1）。采

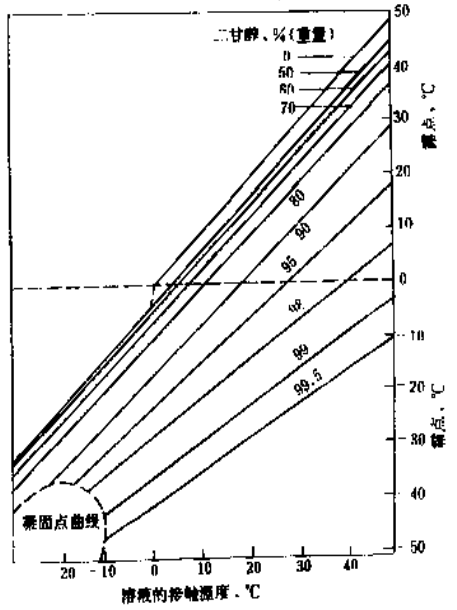


图6　二甘醇水溶液的露点

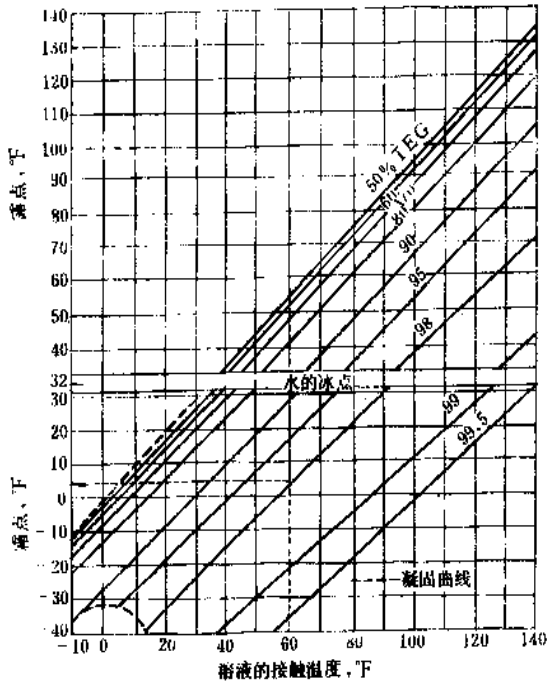


图7　与三甘醇（TEG）接触的气体的平衡露点

$$\left[{}^{\circ}\mathrm{F}=\frac{5}{9}\ (n-32)^{\circ}\mathrm{C}\right]$$

用多级吸收塔，则干燥效果能得到提高。采用液体复合干燥剂效果更佳，如乙二醇与10～20%甲醇混合使用，用于天然气干燥，则干燥的天然气露点可达－49℃和－56℃[44]；乙二醇与*N*-甲基吡咯烷酮，按一定质量比混合，用于干燥天然气时，干燥后的露点比单用乙二醇的露点温度可降低10℃[45]。

乙二醇、二甘醇和三甘醇，尤其二甘醇在天然气工业中广泛应用，可以阻止形成水合物[46]。被干燥的气体露点是吸收液浓度和接触温度的函数，如图6和图7[47]。二甘醇的优点是价格较低廉，易于再生，而且再生时二甘醇损失量少。

以二甘醇干燥天然气的典型工艺流程如图8。

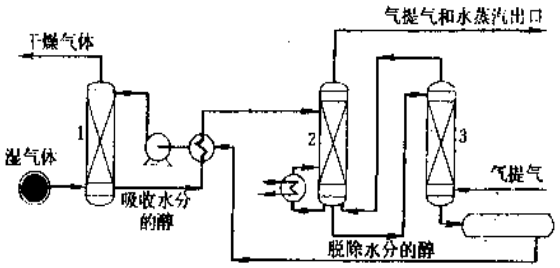


图8 以二甘醇干燥天然气的流程

1—二甘醇-气体接触塔；2—蒸馏塔；3—气提塔缓冲罐

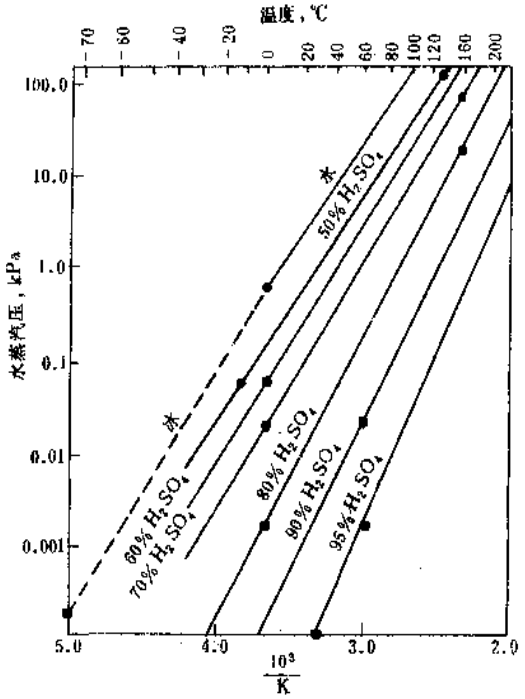


图9 硫酸溶液上的水蒸汽压

3.2.1.2. 硫酸 硫酸[7664-93-9]为3型干燥剂，可再生。它是酸性干燥剂，常用于中性、酸性和腐蚀性气体的干燥，如N_2、CO、CO_2、Cl_2、SO_2、O_2、HCl、H_2（要求不严的场合）。硫酸的吸水容量和干燥效率示于图9和表2。25℃时以95%浓硫酸干燥气体，露点可达－75℃以下，当干燥温度更低时，效果更佳。

硫酸在循环塔中使用时的流程示于图10。

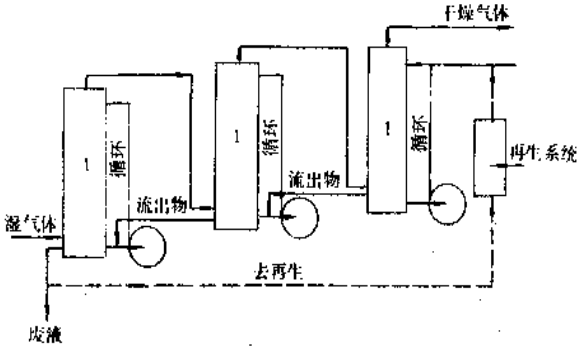


图10 用硫酸连续干燥流程

1—吸收塔

硫酸腐蚀性很强，要十分注意设备材料的选用和人身劳动保护措施。

硫酸作为脱水剂，已广泛用于醇和有机酸酯化过程除水，起催化剂和干燥剂的作用，加速酯化过程进行[48]。

3.2.1.3. 氯化锂溶液 氯化锂溶液为3型干燥剂，可再生，它具有以下优点而成为较佳的动态干燥用吸收剂[49]：(1) 化学稳定性好，无毒性及可燃性；(2) 水蒸汽分压低（如图12）；(3) 粘度小，故传热性良好；(4) 溶液的使用浓度范围广，即使稀溶液也吸湿性大；(5) 容易再生；(6) 具有杀菌性能等。

以氯化锂溶液作为干燥剂的空气干燥装置示意图见图11，主要由吸收干燥工序和浓缩再生工序所组成。吸收塔一般采用喷雾式，即将氯化锂喷入塔内与空气接触，浓缩再生塔中被稀释的溶液经加热盘管蒸发水分而被浓缩再生。

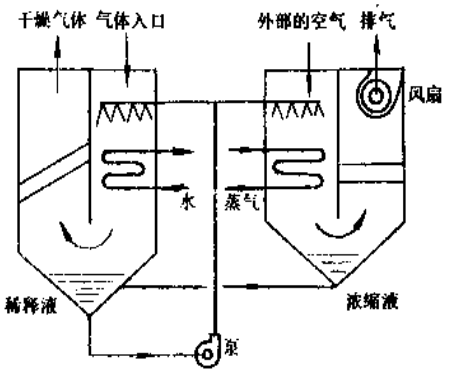


图11 吸收型干燥装置示意图

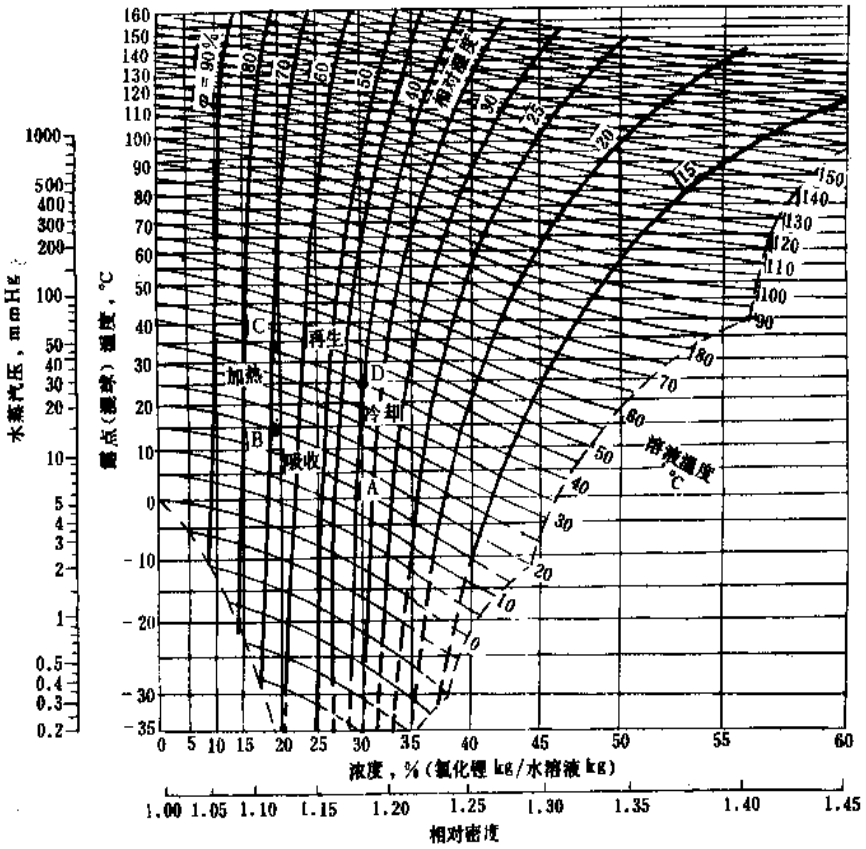


图 12　氯化锂水溶液的平衡状态图

(1mmHg=133.322Pa)

当氯化锂溶液的浓度和温度确定时，在图 12 上求出该溶液的水蒸气压以及和它平衡的空气的相对湿度。图 12 中 A、B、C、D 四点表示吸收、加热、再生、冷却的一个操作周期，即 A 点为溶液的初始状态，在吸收塔中溶液浓度降低至 B 点，在浓缩再生塔中，溶液被加热而除去水分，经过冷却而回到原始浓度和温度。在工业上，使用 30℃的冷却水时的气体露点可达－5℃。

氯化锂循环溶液的浓度应始终保持一致，可通过自动调节再生塔内加热盘管的水蒸汽量来调节溶液的浓度。被干燥的气体露点，主要决定于溶液的浓度和温度，溶液的温度，可通过自动调节冷却水量来控制。

3.2.2.　固体干燥剂

固体干燥剂在动态干燥中应用极为广泛。目前、工业上用得最多的固体干燥剂为分子筛、硅胶和活性氧化铝。

3.2.2.1.　沸石分子筛　沸石分子筛为 4 型干燥剂，可再生，是一种具有均匀微孔的吸附剂，存在于自然界，但目前工业上广泛使用的是合成分子筛。

沸石分子筛是碱金属和碱土金属的结晶性含水铝硅酸盐，其化学通式为：

$$[M_2(Ⅰ)、M(Ⅱ)]O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$$

式中 M（Ⅰ）和 M（Ⅱ）分别为一价和二价金属（通常为钾、钠、钙等），由硅氧四面体（SiO_4）和铝氧四面体（AlO_4）通过共用氧原子相互联结，构成了复杂的三维骨架结构，具有排列整齐一定大小的晶穴、晶孔和孔道，金属阳离子和水分子存在于其中，该水分子结合较弱，易移动而进行可逆的脱水，这时并不破坏原结构，故沸石分子筛可用作干燥剂。由于沸石分子筛中形成了许多与外部联通的大小均匀的微孔，仅容许直径比它的直径小的其它分子进入微孔内，而把大于微孔孔径的分子截留在孔外而不进入孔内，起到筛分分子的作用（见分子筛）。

沸石分子筛的品种繁多，目前作为干燥剂广泛使用的品种为 A 型和 X 型，其硅铝比为：

A 型分子筛　$SiO_2/Al_2O_3 \approx 2$

X 型分子筛　$SiO_2/Al_2O_3 \approx 2.2 \sim 3.3$

A 型分子筛在自然界不存在，经化学合成而制得，根据置换阳离子的不同，其结晶结构不变，但其有效孔径、吸附选择性以及热稳性等有所差异。

孔径：K 型（3A 型）约 0.3nm

Na 型（4A 型）约 0.4nm

Ca 型（5A 型）约 0.5nm

X 型分子筛在结构上与天然八面沸石相似，工业上做干燥剂使用的全是化学合成品。

孔径：Na 型（13X）0.9～1nm

Ca 型（10X）0.8～0.9nm

上述沸石分子筛的特性及使用范围见表 6[49]。

表 6　主要的沸石分子筛干燥剂

类型	特性和应用	吸水量 %（质量）
3A	只吸附水，不吸附乙烯、乙炔、氨、二氧化碳和更大的分子，适用于石油气等的干燥	25
4A	吸附水、甲醇、乙醇、硫化氢、二氧化碳、二氧化硫、乙烯、丙烯，不吸附丙烷和更大分子	27.5
5A	吸附正构烃类和直径小于 0.5nm 的分子，不吸附异构烃、环烷、芳烃类。用于从这些烃类中分离正构烃类	27
10X	吸附异构烷烃、芳烃、环烷类，不吸附三丙胺和更大的分子	39.5
13X	吸附小于 1nm 的各种分子，不吸附全氟三丁胺，用于水和二氧化碳、水和硫化氢的共吸附分离	35.5

沸石分子筛不同于其它吸附剂，具有特异的吸水特性，由于它的强极性作用和筛分分子的作用所致。

a. 低蒸汽分压下具有高吸水容量　沸石分子筛结构中的阳离子给出强的局部正电场，吸引极性分子的负极中心，而水是极性很强的分子，因而沸石分子筛对水分子有极大的亲和力。

图 13 为 25℃时 4A 分子筛、硅胶和活性氧化铝的等温吸附曲线。

蒸汽分压为 0.04kPa 时，4A 分子筛的吸湿容量为硅胶或活性氧化铝的大约 4～5 倍。因而，利用沸石分子筛干燥剂除去痕量水非常有效。

图 14 表示 4A 沸石分子筛对液体的干燥[50]。

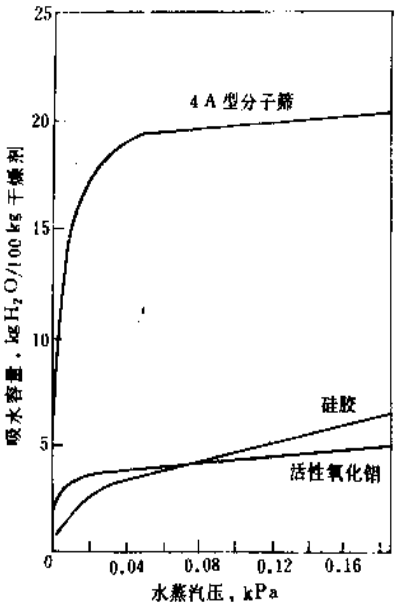


图 13　25℃下水蒸汽吸附等温线

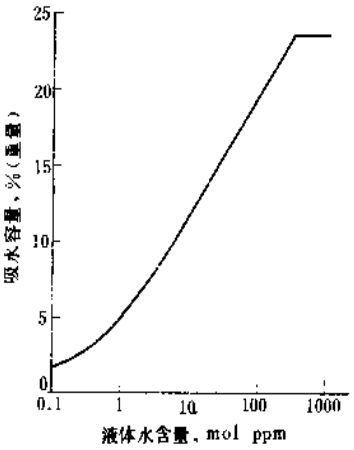


图 14　Linde 4A 分子筛干燥液体吸水容量（25℃）

b. 高温下仍具有较好的吸水性　图 15 表示出 4A 分子筛、硅胶、活性氧化铝的等压吸附曲线（水蒸汽分压为 1.38kPa）：在高温下，只有分子筛具有较高吸水容

表 7　气体线速对吸湿量的影响

气体线速，m/min	15	20	25	30	35
沸石的绝热吸水量，%	17.6	17.2	17.1	16.7	16.5
硅胶的等温吸水量，%	15.2	13.0	11.6	10.4	9.6

量。分子筛的干燥效率也比硅胶、活性氧化铝高。因此，对高温气体的干燥，分子筛最好。

c. 在高速气流中仍保持较高吸水量　表7中列出流速对沸石分子筛和硅胶吸水量的影响[51]。

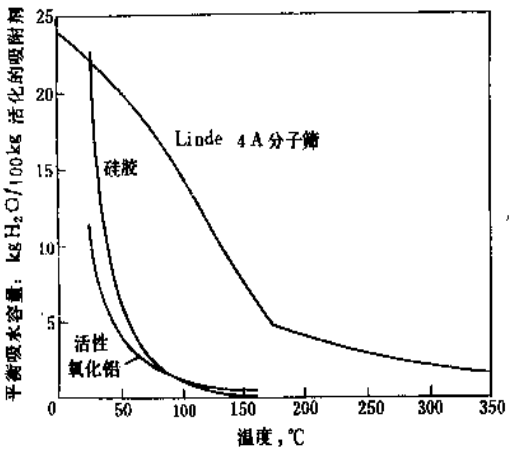


图15　等压吸附曲线
(P_{H_2O}=1.38kPa)

随着气体流速的增加，硅胶的吸水量急剧下降，但分子筛则仅稍有降低，这有利于动态连续干燥。

d. 干燥效率高　常用的吸附型干燥剂中，唯独沸石分子筛的干燥效率最高。加热再生后的干燥剂，一般残留少量水，沸石分子筛残留水量对干燥效率的影响远小于硅胶和活性氧化铝。分子筛残留水量对干燥效率的影响如图16[52]。

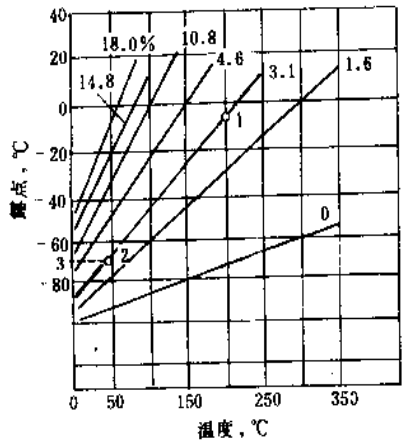


图16　不同含水量的NaA型沸石的干燥效率

e. 选择性吸附的能力强　利用沸石分子筛的筛分分子的作用，如选择孔径适宜的分子筛，只吸附水而其它杂质不被吸附，则可减少因共吸附而吸水量降低，也可避免要干燥的流体的吸附损失及组成变化。另外，由于沸石分子筛结构中的阳离子强极性作用，即使能通过微孔的分子也根据其分子极性的大小被选择性吸附，这种作用比其他吸附剂显著。如硅胶和活性氧化铝几乎不能吸附乙醇等极性分子中的水分子，而4A分子筛则可通过吸附而脱除其中的水分。

由于沸石分子筛具有上述特性，所以广泛用于多种气体和液体的深度干燥。3A分子筛用于石油化工中裂解气的干燥，有二个特点：其一深度干燥含水量可达1ppm；其二裂解气中易聚合的烯烃不易被吸附。因而再生时生成低聚合度物（通常称绿油）量少，约为普通活性氧化铝的几分之一到几十分之一，这样大大延长分子筛使用寿命，如图17[53]。

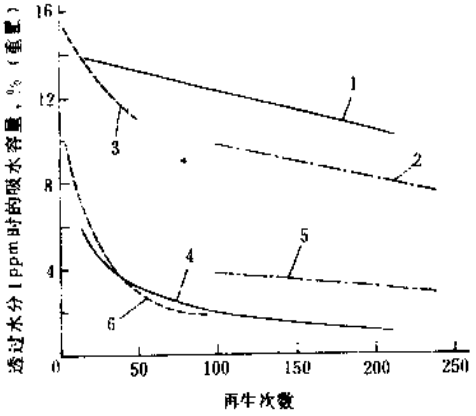


图17　石油裂解装置干燥工序的再生次数与吸水容量的变化
（分子筛：Linde 3A型）
1—装置A-分子筛；2—装置B-分子筛；
3—装置C-分子筛；4—装置A-活性氧化铝；
5—装置B-活性氧化铝；6—装置C-活性氧化铝

利用沸石分子筛，可同时除去水分和其它杂质。如选用4A、5A、10X型分子筛精制天然气，可同时脱除水和硫化氢，经处理后水分小于1ppm，硫化氢从1000ppm下降至5ppm以下。又如，在空气净化过程中，选用5A、13X型分子筛，经精制后的空气含湿量小于7ppm，CO_2含量小于5ppm，乙炔含量几乎到零[54]。

分子筛价格较贵，强度稍差，不能用于强无机酸或碱的干燥，若要干燥中等酸需耐酸类型的分子筛[54]。

1987年中国用于干燥方面的分子筛年产为2000吨左右[55]。

中国生产的分子筛、美国Linde公司及U. C. C. 公司生产的分子筛的物理性能列于表8～表10[56]。

表 8　美国 Linde 分子筛物理性能

型号	构造形式	金属离子	孔径 1/nm	填充密度 g/L	残留水分%(重量)	吸湿容量%(重量)	压碎强度 N
3A	A	K	0.3	640	<1.5	20	29～66
4A	A	Na	0.4	660	<1.5	22	47～95
5A	A	Ca	0.5	720	<1.5	21.5	26～57
10X	X	Ca	0.8	640	<1.5	31.6	41～100
13X	X	Na	0.10	610	<1.5	28.5	54～113

表 9　美国 U.C.C. 公司分子筛物理性能

型号	形状	粒度 mm	压碎强度 N	填充密度 kg/L	平均孔径 nm	水分吸附量%(重量)
3A	颗粒	1.6～3.2	29～65	0.75	0.3	20
	粉末	—	—	0.48	0.3	25
4A	颗粒	1.6～3.2	27～95	0.72	0.4	22
	粉末	—	—	0.48	0.4	27.5
5A	颗粒	1.6～3.2	26～57	0.72	0.5	21.5
	粉末	—	—	0.48	0.5	27
10X	颗粒	1.6～3.2	13～17	0.58	0.8	28
	粉末	—	—	0.48	0.8	36
13X	颗粒	1.6～3.2	48～110	0.63	0.9	28.5
	粉末	—	—	0.48	0.9	36

表 10　中国产合成分子筛物理性能

性　能	3A (KA)	4A (NaA)		5A (CaA)		10X (CaX)	13X (NaX)	
	成型	粉末	成型	粉末	成型	成型	粉末	成型
饱和吸水量 mg/g	>200	>240	>210	>240	>210	>240	>280	>240
吸甲醇量 mg/g		>175	>140					
吸苯量 mg/g						>180	>240	>180
堆密度 kg/L	0.8		0.8		0.8			0.6

续表

性　能	3A (KA)	4A (NaA)		5A (CaA)		10X (CaX)	13X (NaX)	
	成型	粉末	成型	粉末	成型	成型	粉末	成型
机械磨损强度%	ϕ2～5mm，>98							
颗粒压碎强度 N	ϕ1.6mm，>20；ϕ2～3mm，>50；ϕ3.2mm，>70；ϕ3～5mm，>80							
孔径，nm	～3	～4		～5		8～9	9～10	

中国为适应大型石油化工装置的需要，80 年代中后期开发并生产了强度较高、吸水性能良好的 3A 分子筛[57]。

3.2.2.2.　硅胶　硅胶[7631-86-9]为 4 型干燥剂，可再生。

由硅酸钠溶液与硫酸在一定控制条件下反应生成硅溶胶，经胶凝、老化及一系列后处理，可得到具有一定微孔结构的硅胶（见硅化合物）。

硅胶是经凝聚而成的聚硅酸网状结构物，其一次粒子为 SiO_2 微粒子（直径大约 10^{-6}cm）的云状聚集体，决定比表面大小，而二次凝集体状态决定粒子间的空间结构，出现独特的性质。

微粒子的表面被 4 种类型的许多 OH 基所覆盖，其 OH 基与表面上的 Si 相结合形成硅烷醇基 Si—O—H，一个硅烷基占有面积大约 0.13nm²，这种基团为易形成氢键的极性基团，因此选择性地吸附各种极性分子。硅胶吸附不同分子的能力大小顺序为：水>醇类>芳香族>二烯烃>烷烃[58]。吸附水求出的硅胶的 BET 比表面积远比吸附非极性分子的氮所得的 BET 比表面积要大，也说明硅胶对水的吸附能力很强。

根据制备方法和控制条件不同，可制成细孔和粗孔硅胶，其主要物理性质见表 11 和图 18[59]。

表 11　硅胶的物理性质

	粗　孔	细　孔
孔容，cm^3/g	>0.8	<0.5
比表面，m^2/g	200～400	600～800
孔径，nm	8～10	2～2.5
表观密度，g/cm^3	0.4～0.5	0.7～0.8
比热容，kJ/kg·K	～1	～1
热导率，W/m·K	～0.2	～0.2
干燥减量，200℃，%	<2	<2
灼烧减量，900℃，%	<4	<6

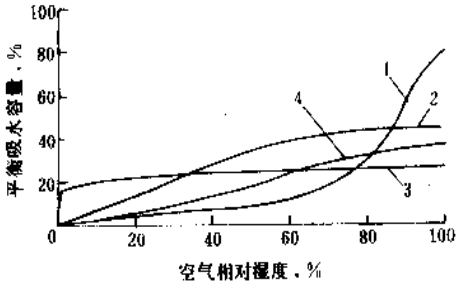


图 18　吸附剂的等温吸附曲线
1—粗孔硅胶；2—细孔硅胶；
3—分子筛；4—氧化铝

粗孔硅胶比细孔硅胶孔径和孔容大，比表面和表观密度小；在相对湿度大时的吸湿容量，通常是硅胶大于沸石分子筛和活性氧化铝，粗孔硅胶大于细孔硅胶（细孔硅胶可吸附本身质量的40%左右）。细孔硅胶用作气体干燥剂和仪器设备、药品、食品等的干燥，粗孔硅胶主要用于变压器油和绝缘油再生，也用作气体干燥剂，多作为预干燥用。

硅胶吸水容量大，价格低，但硅胶存在的缺点是在使用过程中遇水易发生“炸裂”和粉化，而且耐热性较差，100℃体积已开始稍有收缩，随着温度进一步上升，其收缩率增大，引起孔容明显减少，因此，硅胶的再生温度不能高。

针对一般“硅胶”遇水炸裂的缺点，近年来各国进行了大量的研究开发工作。中国上海硅胶厂和青岛海洋化工厂采用新的成型技术，生产的新产品牌号分别为KSG-1，-2和FNG-1，-2，具有细孔和粗孔硅胶相同的性能和用途，并具有遇水不裂、颗粒完整、成圆度好，反复再生使用破损率小等特点，非常适宜作为易产生水露时的干燥剂，广泛用于空分装置及液体的脱水，质量标准如表12。

表 12　高强度硅胶干燥剂技术指标

指标名称		KSG-1	KSG-2	FNG-1	FNG-2
颗粒度，mm		4～8	4～8	2～5 4～8	2～5 4～8
堆密度，g/L	≥	550	400～500	600～700	400～500
完整率，%	≥	90	90	95	95
耐压强度，N/粒	≥	69	69	98	98
耐磨强度，%	≥	95	95		
遇水不裂率，%	≥	90	90	95	95
吸湿率（相对湿度100%），%	≥	32	70	35	70
150℃烘干失重，%	≤	4	4	3	3

用作干燥的主要品种除粗孔硅胶和细孔硅胶外，尚有变色硅胶，载有钴盐，在不同湿度下显示不同颜色，在干燥状态下呈蓝色或浅蓝色，随着吸附水分的增加颜色发生变化，当呈浅红色时表示需脱水再生，指示更换时间，广泛用于仪器、药品、食品、珍贵文物等保管贮藏中作为防潮剂。

表 13　几种活性氧化铝性能

商品名	生产厂		粒度	主要化学组成，%（灼烧物基准）				充填密度	气孔率	平均孔径 nm	比表面积 m^2/g	耐压①强度 kg	耐磨②耗性 %	耐热③温度 ℃	吸水容量，%④ 相对湿度，%		
				SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O								20	40	90
ALCOA H-151	ALCOA	灰白球	3.2mm 6.3mm	7	92	—	1	880	0.54	5.5	260	23	95	600	8	14	32
Neobead D	水沢化学	淡黄球	4～6目	10	90	—	—	560	0.71	10.0	260～330	85	100	650	9	13	64
Neobead P	水沢化学	淡黄球	4～8目	9	88	—	3	600	0.70	10.0	260～330	80	98	650	9	13	64
PSG-A	Pechiney-Saint-Gobain⑤	灰白球	2～5mm	-	100	-	—	770	0.57	4.0	300	30	95	350	8	15	37

① 取10颗样品球，在两板间加压直至破碎，记下破碎时压力值，去除最大最小值，求出其余8个球的平均值。

② 取大于6目的试样100ml，放小型瓷缸中，加入8mm钢球30个，以90r/min转动2h，所得产品过20目筛，称量残留物和通过量，求出残留比例。

③ 在某温度下，加热 Al_2O_3 3h时，Al_2O_3 芳香族吸附指数（A. A. I.）开始降低，该温度称为耐热温度。

④ 将干燥剂于室温下在干燥器中放置足够长的时间后，求出的所增加质量的比例。

⑤ 该公司现已并入 Rhône-Poulenc 公司。

3.2.2.3. 活性氧化铝　活性氧化铝属4型干燥剂，可再生。将酸法或碱法制得的铝胶或氧化铝的三水合物 [21645-51-2] ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) 经煅烧转变为过渡态氧化铝，称为活性氧化铝，可作催化剂及其载体、吸附剂和干燥剂。

活性氧化铝为具有大比表面的多孔物质，能吸附各种气体、液体，特别对水具有较强的吸附能力。对水蒸汽的等温吸附曲线示于图2和图13。活性氧化铝作为干燥剂，在低水蒸汽压力下，吸水容量不如分子筛；在高水蒸汽压力下，吸水容量不如硅胶。但活性氧化铝具有化学惰性、无毒性和腐蚀性，与硅胶比，耐热性耐水性好，便于多次再生，与分子筛比，强度好，再生温度较低，价格低廉，因而，活性氧化铝始终是工业上最广泛使用的干燥剂主要品种。

为制得高强度、高比表面的活性氧化铝干燥剂，法国 Rhône-Poulenc S. A. 采用快速脱水法，以氧化铝三水合物为原料制备氧化铝干燥剂，其牌号为PSG-A。这种干燥剂特点是比表面较大、干燥性能好，强度高（包括耐压、耐磨强度均较好），而且价格低廉。

上述产品物化性能列于表13[60]。

中国化工部天津化工研究院研制成功的浙江省温州化工总厂氧化铝厂（浙江省温州氧化铝厂）生产的WHA-101型活性氧化铝干燥剂技术指标如表14[61]。

表14　活性氧化铝干燥剂技术指标

指标项目		指标			
		φ5～7mm	φ4～8mm	φ4～6mm	φ3～5mm
比表面积，m^2/g	≥	300	300	300	300
孔容积，cm^3/g	≥	0.38	0.38	0.38	0.38
静态吸附容量，g H_2O/100g 干燥剂	≥	15.0	15.0	15.0	16.0
堆密度，g/cm^3	≥	0.68	0.68	0.68	0.70
抗压破碎强度，N/个球	≥	130	130	120	80
磨耗率①，%	≥	0.40	0.40	0.40	0.40

① 磨耗率测定，按GB 3636规定进行。

干燥裂解气时，如采用具有表面酸性的氧化铝，在适宜温度条件下，烯烃和双烯烃将在氧化铝表面聚合形成树脂物（或称绿油），而影响干燥剂的寿命。如采用表面为碱性的氧化铝，如日本的Neobead-P、法国PSG-A干燥剂，则可减少干燥过程中聚合物形成而延长干燥剂寿命。几种活性氧化铝表面酸性度列于表15[62]。

此外，氧化铝也可制成复合干燥剂，如制成含镁的干燥剂，在高湿含量下，吸湿容量可提高20%[63]。

表15　几种活性氧化铝表面酸性度和悬浮液pH值

活性氧化铝	表面酸性	悬浮液pH值
Neobead D	6.4	6.32
Neobead P	8.4	9.87
活性氧化铝 H-151	5.8	5.57
活性氧化铝 PSG-A	8.2	9.95

4. 干燥系统的设计

干燥系统可分静态和动态干燥系统两类，静态干燥系统不如动态干燥工业应用广泛，设计也比较简单，根据需干燥物质的原始湿含量以及最终要求的湿含量，选择适当的干燥剂，计算出要除去的总水量，即可求出所需要的干燥剂量。干燥剂和需干燥的物质进行直接接触，经过足够的时间，体系与干燥剂处于平衡状态。

工业上气体干燥一般采用动态干燥。

工业上主要原料气的一般湿含量及干燥后要求达到的露点见表16[64]。

表16　工业用气体的干燥

目的	湿含量	
	入口	出口
氢气的干燥	H_2O 饱和	H_2O 2ppm
乙烯气的干燥	H_2O 300ppm	H_2O 1ppm
空气分离装置用原料	H_2O 饱和	H_2O 露点－70℃
氯代甲烷的干燥	H_2O 饱和	H_2O 5ppm
低压二氧化碳的干燥	H_2O 饱和	H_2O 露点－40℃
二氧化碳的干燥	H_2O 饱和	H_2O 露点－50℃
氧气的干燥	H_2O 饱和	H_2O 露点－60℃
丙烯、庚烷混合气的干燥	H_2O 饱和	H_2O 露点－60℃
CH_4, C_2H_4, CO, N_2 混合气的干燥	H_2O 饱和	H_2O D. P. －60℃
丙烯气的干燥	H_2O 饱和	H_2O 2ppm
氯气的干燥	H_2O 50ppm	H_2O 5ppm
高压二氧化碳的干燥	H_2O 饱和	H_2O 露点－60℃
氢气的干燥	H_2O R. H. 50%	H_2O 露点－70℃
氯利昂的干燥	H_2O 饱和	H_2O 露点－70℃
天然气的干燥	H_2O R. H. 20%	H_2O 露点－60℃
氮气的干燥	H_2O 200ppm	H_2O 5ppm
H_2、CH_4 混合气的干燥	H_2O 饱和	H_2O 露点－60℃

工业上，一般先将需干燥气体用压缩、冷却等方法脱水到一定程度，然后用吸收或吸附干燥的方法在干燥塔中进行干燥，可得到低露点的气体，当吸水饱和时，切换再生，待进入下一周期的干燥。

有的气体除含有水分，还有其它杂质需同时除去，如

空分精馏塔用原料空气净化采用13X分子筛则可同时除去水分和二氧化碳。

4.1. 吸收型干燥系统

吸收型干燥系统的设计类似于一般气体吸收分离系统的设计（见吸收）。

吸收型干燥系统的设计应包括以下几方面[65]。

(1) 选择合适的液体吸收剂，即液体干燥剂。

(2) 选择适宜的干燥工艺，选择适宜的传质设备以实现气液两相的接触，使水分或水蒸汽得以自气相转移至液相。

(3) 在选定的干燥工艺基础上，选择适宜的再生工艺，脱除液体干燥剂中溶解的水分以便循环使用。

4.1.1. 吸收型干燥剂的选择

用于干燥气体的液体吸收剂应具备下列条件[49,65,66]：① 在一定的温度与浓度下，水蒸汽的平衡分压要低；② 吸收剂对水蒸汽的吸收选择性要高；③ 水在吸收剂中溶解度应对温度比较敏感，低温易吸收，高温易解吸；④ 吸收剂的蒸汽压要低，以减少吸收和再生过程中挥发损失；⑤ 化学稳定性好，无毒性及可燃性；⑥ 具有较低的粘度，且在吸收过程中不易产生泡沫；⑦ 腐蚀性小；⑧ 凝固点低；⑨ 价格低廉、易得。

实际上难以找出均能满足上述各项要求的吸收剂。

当选择吸收剂时，应考虑吸收剂的特性及所要干燥的气体的特性、要求的干燥深度、可能提供的再生条件以及工厂环境等综合条件，选择具有某些主要特点的吸收剂。

4.1.2. 吸收型干燥装置

吸收型干燥装置由吸收和再生两部分所组成。

吸收塔的类型和结构有多种，根据被干燥气体的流量、流速、进出口露点、气液接触效率，允许压力降等因素，以综合考虑选择适当的干燥工艺和塔型。

气体和吸收液逆流通过吸收塔，吸收塔有填料塔、板式塔、喷雾塔等，各具有特点[66]，喷雾塔设备构造简单，压力降最小，但气液接触效率不如板式塔和填料塔，板式塔结构最复杂，压力降最大，但气液接触效率最高，填料塔居中。

如空气的干燥常采用喷雾塔，喷雾干燥塔内装有喷嘴、冷却盘管、雾分离器等。冷却盘管用以除去水分的蒸发潜热及吸收液和气体显热，以得到要求露点的空气。雾分离器中填充一定高度的填料，如拉西环，空气通过雾分离器以清除吸收液至允许含量[49]。

根据所使用的吸收剂及装置特点，选用吸收干燥塔的材质，如防腐、耐压等。

在吸收塔中吸收水分而被稀释的液体干燥剂，在再生装置中通过升温、减压、吹气或同时使用升温和吹气的方式通过浓缩或者蒸馏得以再生而循环使用。

4.2. 吸附型干燥系统[67~69]

在工业中，如需将气体的露点降至+5℃以上，则只需采用冷却或压缩等方法以减少气体的水含量，经济上是合理的，如将露点降至−40℃，有时用液体吸收法来完成，但是，要求更低的露点，则须使用固体吸附剂法。

采用吸附型干燥系统的最佳设计，必须要把适宜吸附剂的选择和相应干燥装置的设计二者密切结合。

4.2.1. 吸附型干燥剂的选择

吸附型干燥剂应具备以下条件：① 静态平衡吸附容量及动态有效吸附容量大；② 再生容易，耐热性好；再生后，残余水分低，多次再生对寿命影响小；③ 质量均匀，机械强度（耐压、耐磨）大，无粉化现象；④ 对气体的阻力小，即形状和粒度适中；⑤ 无毒性及腐蚀性，使用方便；⑥ 耐水性好，不因与水接触而破碎，耐污染；⑦ 生产方便、价格低廉。

3A、4A、5A、13X分子筛、硅胶、活性氧化铝等均具备上述条件中的大部分条件，并各有不同的特点，根据需要干燥的气体或液体的性质、含湿量或是否还需同时除去其他杂质，要求干燥的露点、及工艺上允许的再生条件等各因素选择合适的干燥剂品种。

4.2.2. 动态吸附干燥系统的设计

吸附干燥装置有：固定床、移动床和流化床。固定床装置的设计已开发多种方法，并在工业上得到应用。吸附干燥操作由干燥剂床层吸附水分和脱附已被吸附的水分而使干燥剂得到再生这两过程所组成。再生的干燥剂床层在下一周期中重新吸附水分。如此，干燥—再生—干燥反复循环。

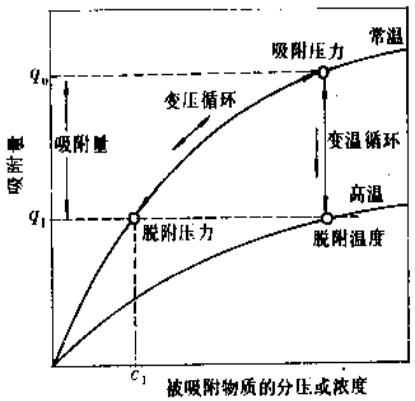


图19 变温循环和变压循环示意图

最常见的动态吸附干燥操作的两种形式为变压循环(Pressure Swing Cycle)和变温循环(thermal swing cycle),图19为两种方式示意图。

任何一种吸附剂吸附某吸附质时,其吸附量随着吸附时温度的降低、压力的升高而增加,反之,吸附量就减少,即改变吸附条件(温度和压力)则可改变吸附量,这一原理应用于气体的干燥,可实现两种循环:(1)低温下吸附水分,高温下再生即变温循环;(2)高压下吸附水分,降压下再生即变压循环。为提高再生效果,变温循环的再生半循环亦可适当降压进行,而变压循环的再生半循环亦可适当加热进行。

变压循环法吸附,再生的切换时间短(1~60min),因而干燥剂相对需要量少,装置小,但减压和吹扫时物料损失较大,气体出口露点较高。变温循环的操作周期长(4~20h),因而装置较大,但产品露点很低,根据需要,采用单独一种或两种并用。一般仪表风干燥采用变压循环较多,而要求露点低的大工业装置大多采用变温循环。

现着重叙述固定床变温吸附干燥(气体的干燥)的设计。

要设计计算固定床干燥塔,制定干燥操作的周期,就必须研究分析其"透过曲线"的形状、传质区的长度、到达破点(break point)所需时间,以及破点出现时床层所达到的饱和程度。干燥剂的类型、粒度、填充密度、气体的性质、流速和湿含量、操作压力、温度等因素均将影响透过曲线的形状和传质区长度。为使操作比较可靠,设计所取床层长度要大于传质区长度,否则,操作不稳定,出现破点的时间比计算的快。

干燥剂的需要量是由一个周期的除水量和设计吸水容量来求出,而设计吸水容量是由该干燥剂的等温吸附曲线上的平衡吸水容量通过一定的计算及实验可求得。

设计采用的吸水容量远比静态平衡吸水容量低,其原因之一,由于到达破点时传质区的存在,透过容量,亦称有效吸水容量,必低于静态平衡吸水容量。图20表示:活性氧化铝和硅胶的有效吸水量一般为平衡吸水容量的50%左右,而分子筛为90%左右。

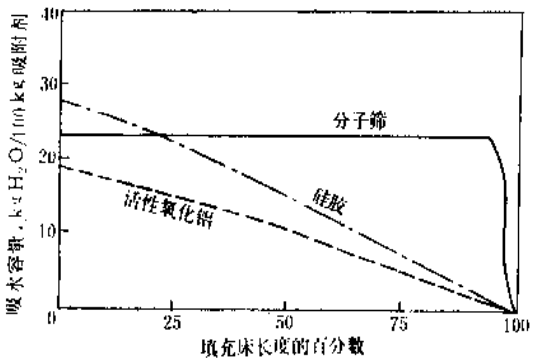


图20 动态干燥时吸附剂填充层中水的前锋位置
条件:相对湿度50%;空气线速10.2cm/s;
粒度约0.167cm,温度25℃;接触时间1.7s

其次,当干燥剂吸附水分时,释放出吸附热,使床层温度上升,导致床层内的相对湿度下降。因此,工业上往往采用加压操作或冷却干燥床层等办法以避免温度上升而影响干燥剂的吸水容量。由于吸附水分而干燥剂床层温度的升高是设计时必须重视的重要问题之一。如将温度为33℃,压力为0.343MPa(3.5kgf/cm²)的含有饱和水蒸汽的空气通过硅胶床层时,平衡吸水容量应为40%,但由于温度上升使床层内的相对湿度仅为40%,因而实际吸水容量降至22%,床温的上升亦导致传质区延长。图21表示动态干燥操作压力和床层温度的上升。

由图21看出,分子筛床温度上升较小,因而对有效吸水容量的影响较小。

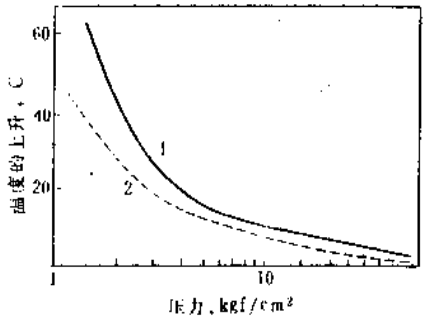


图21 动态干燥操作压力和床层温度上升
(1kgf/cm²≈98.0665kPa)
1—硅胶,活性氧化铝;2—合成分子筛

在实际干燥剂的再生操作中,脱附不彻底,而最终残留一部分水(大约2~5%),而且随再生次数的增加,干燥剂的吸水容量逐渐衰减(年衰减率大约为10~20%)。

由于以上各种原因导致吸水容量明显下降,下降幅度可以通过实验和一定的计算求出。经验上设计吸水容量大致为:硅胶10~20%、活性氧化铝5~7%、分子筛5~10%。

干燥周期对2塔式切换干燥系统通常单塔操作时间以8h为准,过长则干燥剂需要量大,因而设备投资增加,相反,操作时间过短则再生频繁,致使操作费用增加,因此,以设备费和操作费之和最低为确定干燥周期的基准。

干燥塔内流速被确定(一般8~14m/min)之后,从需干燥的气体流量可算出塔径,由塔径和干燥剂需要量算出床层高度,进而求出接触时间(通常几秒钟)。

再生操作的确定是动态吸附干燥中极其重要的一环,因为对于吸附干燥的经济合理性,再生工序所起作

用比吸附工序要大，而且再生需要更长的时间，它制约干燥塔的处理量。再生条件影响干燥剂的干燥效率、有效吸水容量以及使用寿命。若要得到低露点的干燥气体，则① 再生温度要高，② 再生气要使用低露点的气体，③ 干燥时的操作温度要低。各种干燥剂其耐热性不同，允许的最高再生温度也不同。

即使同一再生条件，再生后干燥剂中残存的水分含量，依干燥剂种类不同而有差异，如图22，以露点为0℃的再生气150℃下再生，残存水分含量：硅胶1%，分子筛5%，以0℃的再生气体300℃下再生分子筛，则残存水分含量为2%，如在25℃操作，可得到−80℃露点的干燥气体。

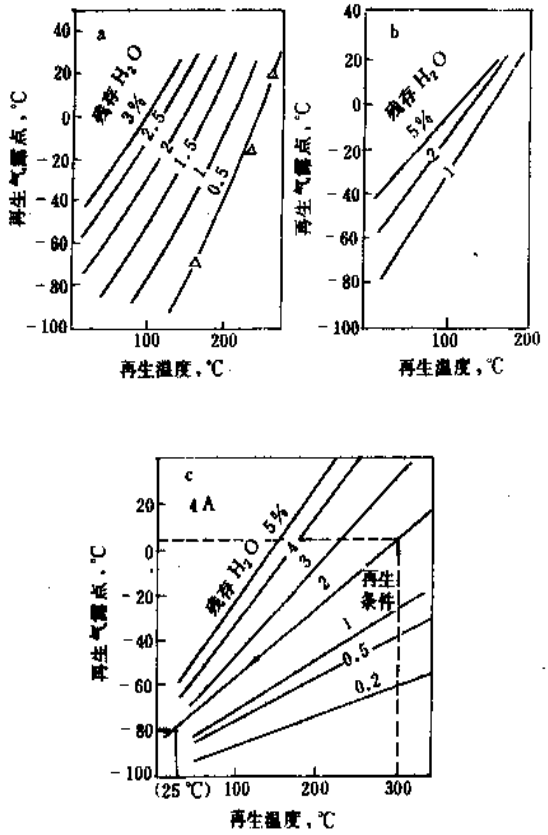


图22　各种吸附剂的再生条件对其残存水分的影响
a. 活性氧化铝；b. 硅胶；c. 4A分子筛

再生所需要的热量包括脱附水分所需要的热量和加热装置使其温度上升到再生温度所需热量之和。

随着加热再生反复进行，干燥剂性能逐渐下降。图23表示美国 Aluminium Company of America (Alcoa) 公司生产的 F-1 型活性氧化铝干燥各种气体时性能衰减的情况[70]。

干燥剂性能衰减的主要原因为干燥剂表面被碳、聚合物或某些化合物所覆盖，以及干燥剂在高温下烧结而部分微孔消失等。因此为延长干燥剂寿命，除在选择干燥剂时要选择那些具有催化惰性表面的品种和型号以免或减少烯烃和二烯烃等在干燥剂表面发生聚合反应外，在再生时，选择适宜的再生温度，既能满足脱除水的要求，又可避免因过热而发生烧结现象。

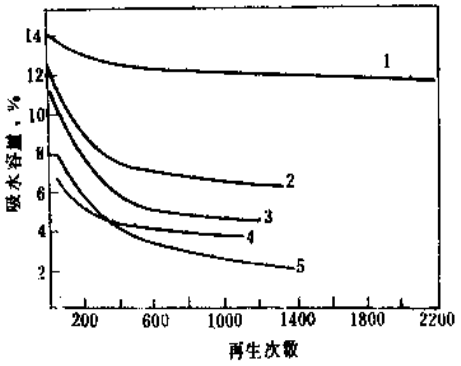


图23　氧化铝干燥剂再生次数与性能衰减
(1kgf/cm²=98.0665kPa)
1—清净空气；2—空气（含压缩机油）；
3—天然气 60kgf/cm²（饱和）；
4—天然气 40kgf/cm²（RH 60%）；
5—烯烃混合气，30kgf/cm²（饱和）

动态吸附干燥有2、3、4塔式。2塔式操作循环为：两个塔中第一塔在吸附干燥，第二塔在脱附再生，当第一塔到达吸附饱和并第二塔再生完毕时，切换为第一塔脱附再生，第二塔吸附干燥。当第一塔脱附再生完毕并第二塔到达吸附饱和时，再次切换为第一塔吸附，第二塔再生，如此吸附—再生—吸附反复交替进行，形成连续循环过程。3塔式操作循环为：1、2塔串联吸附，3塔再生，下一周期中2、3塔串联吸附干燥，1塔再生，再下一周期中3、1塔串联吸附干燥，2塔再生，再下一周期中，恢复到1、2塔串联吸附干燥，3塔再生，如此反复进行，以更有效地利用干燥剂。

参考文献

[1] 赵全嘏，考古通讯，(5)，55～58(1956)。
[2] 杨鸿勋，考古学报，(1)，62(1975)。
[3] 仇士华，考古与文物，(3)，35，126(1980)。
[4] 夏鼐等编著，《中国大百科全书·考古学》，667页，中国大百科全书出版社，北京，1986年。
[5] 长沙市文化局文物组，文物，24(3)，1～7(1979)。
[6] 中国科学院大连化学物理研究所分子筛组编著，《沸石分子筛》，6～9页，科学出版社，北京，1978年。
[7] 永久彰一郎，"新しい工業材料の科学 B-8 ーシリカとアルミナー(コロド制品)"，p. 2，p. 153，金原

出版株式会社，東京，昭和42年(1967).
[8] 陈渝生，化工进展，(6)，27(1985)。
[9] 陈锦叠等，宁夏化工，(1)，56(1984)。
[10] US 4204983(1980)，E. Jack Swarthout；Antholz Phillip (Illinois Cereal Mills).
[11] 国外发明，(2)，33(1979)。
[12] 温品謙二，有機合成化学協会誌，38(6)，550(1980).
[13] 潼沢章，工業材料，29(8)，18～22(1981).
[14] Eaves，D. E. et al.，*I. E. C. Proc. Design Develop.*，3，361 (1964).
[15] Pearson，B. D.；Ollerenshaw，J. E.，*Chem. & Ind.*，(9)，370(1966).
[16] 山田典一，浜野誠一，化学装置，24(8)，36(1982).
[17] 柳井弘，化学工場，24(3)，79(1980).
[18] 邹新禧编著，《超强吸水剂》，2页，6～7页，化学工业出版社，北京，1991年。
[19] JP—Kokai 88—154643(1988)，Okada，Masayuku et al. (Daicel Chemical Industrie Ltd.).
[20] JP—Kokai 84—193133(1984)，(Kaken Seiyaku Co. Ltd.)
[21] 公開特許公報 58—03638(1983)，本山忠，梅田誠一，猪塲伸二(フロイント産業株式会社).
[22] JP—Kokai 87—117614(1987)，Shimizu，Kenji et al. (Tokuyama Soda Co. Ltd.).
[23] JP—Kokai 87—68526(1987)，Hase，Kazuo(Tokuyama Soda Co. Ltd.).
[24] 苏威，天津化工，(1)，33(1988).
[25] 公開特許公報 57—165033(1982)，山田五郎(富士テウイソソ化学株式会社).
[26] JP—Kokai 86—222523(1986)，Fujimura，Yasuyuki(PS Kankyo Gikea K. K.).
[27] JP—Kokai 87—106821(1987)，Samejima Makoto et al. (Shin Nisso Kako Co.，Ltd.).
[28] JP—Kokai 87—61634(1987)，Oe，Toshihiro(Ohe Chmical Industries Co.，Ltd.).
[29] Felber Wolfram u. a.，"Laborkunde"，Bd. 1，S. 183，Volk und Wissen Volkseigener Verlag，Berlin，1955.
[30] JP—Kokai 86—11144(1986)，Noshita，Kaneshiro(Kanesada Kosan K. K.).
[31] JP—Kokai 82—87836(1982)，Anzai，Kiyoshi.
[32] JP—Kokai 83—177120(1983)，川崎秀雄，栗山正由 (Nissan Chemical Industries，Ltd.).
[33] JP—Kokai 88—91126(1988)，Yoshimi，Kimio et al. (Mitsubishi Mining and Cement Co.，Ltd.).
[34] Su 1090660(1984)，Kononov，V. P. et al.
[35] 本橋忠一，化学工業，38(7)，44(1987).
[36] 金关泰，杨大川，北京化工，(3)，41(1984)。
[37] 陈嘉祺，沈阳化工，(4)，55(1986)。
[38] Guglielmeli，L. A. et al.，*J. Appl. Polym. Sci.*，(13)，2007 (1969).
[39] 同[24]，(1)，31(1988)。
[40] 王贵公，精细化工，2(3)，51(1985)。
[41] 任敬福、成钢、张林香，山西化工，(2)，63～66(1988)。
[42] 张启亮，山西化工，(3)，51～52(1989)。
[43] Weiner，A. L.，*Chem. Eng.*，81，92(1974).
[44] Алиев，А. Г. и др.，Газовая промышленность，(7)，26～27 (1988).
[45] Афанасенко，Л. Л.，Газовая промышленность，(5)，43～44 (1984).
[46] Polderman L. D.，"The Glycols as Hydrate Point Depressants in Natural Gas Systems"，the Gas Conditioning Conference，the University of Oklahoma，1958.
[47] 日本瓦斯協会製造委員会，"供給ガス脱水の手引"，p. 53，昭和55年.
[48] RO 71781(1980)，Elena Bala；Eugen Cornilescu(Intreprinderea de Medicamente，Bucuresti).
[49] 柳井弘，化学装置，24(8)，15～18(1982)。
[50] 上原茂胤，广川昭夫，化学と工業，21(10)，1265(1968).
[51] 同[6]，79页。
[52] 同[6]，80页。
[53] Silbernagel，D. R. et al.，*Chem. Eng. Prog.*，63(4)，99(1967).
[54] Kraychy，P. N.，Masuda，A.，*Oil Gas J.*，64，66(1966).
[55] 王庆和，金陵石油化工，5(2)，26～28(1987)。
[56] 吴业正、韩宝琦 编著，《制冷器》，113～114页，机械工业出版社，北京，1990年。
[57] 叶绍湘，湖南化工，(4)，3(1989)。
[58] 市岡謙介，ケミカル・エンジニアリング，9(5)，22 (1964).
[59] Ernst Bartholome，"Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie"，4.，Aufl.，Bd. 21，S. 456～463，Verlag Chemie GmbH，Weinheim，1982.
[60] 中沢忠久，増子哲夫，別冊化学工業，28(15)，126 (1984).
[61] 浙江省温州氧化铝厂企业标准 Q/YHLJ 01—90。
[62] 同[60]，28(15)，129(1984).
[63] JP—Kokai 81—166939(1981)，岩崎好美，鈴木信幸，太田光一(Nikkei Kako Co.，Ltd.).
[64] 国部進，別冊化学工業，増补 28(15)，283(1984).
[65] 陈敏恒等，《化工原理》，下册，2～3页，32～40页，化学工业出版社，北京，1986年。
[66] 恩田格三郎，竹内寛，別冊化学工業 化学装置設計、操作シリーズ 2 改訂ガス吸収，25(1)，55，83～84(1981).
[67] 陈洪钫，《基本有机化工分离工程》，285～289页，化学工业出版社，北京，1981年。
[68] 同[49]，24(8)，18～25(1982).
[69] 鈴木謙一郎，物井靖久，化学装置，17(10)，41～48 (1975)；17(11)，43～52(1975)；17(12)，41～51(1975)；18(2)，47～55(1976).
[70] Fleming，J. L. et al.，*Chem. Eng.*，71(18)，72～73(1964).

ganlutangchun

甘露糖醇 Mannitol 见多元醇。

ganlutangchun liuxiaosuanzhi

甘露糖醇六硝酸酯 Mannitol Hexanitrate 见炸药。

ganyou

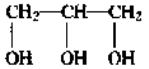
甘　油　Glycerol；Glycerin；Propane-1，2，3-triol

郭绣薇　上海石油化工研究院

1. **概述**…… 457
2. **物理性质**…… 458
3. **化学性质**…… 459
3.1. 酯化反应…… 459
3.2. 醚化反应…… 459
3.3. 氧化反应…… 459
3.4. 缩醛化反应…… 459
3.5. 成盐反应…… 459
3.6. 酯交换反应…… 459
4. **制造方法**…… 459
4.1. 以天然油脂为原料…… 460
4.1.1. 反应…… 460
4.1.2. 回收…… 460
4.2. 以丙烯为原料…… 463
4.2.1. 丙烯氯化法…… 463
4.2.2. 丙烯氧化法…… 464
4.3. 以生物资源为原料…… 466
4.3.1. 糖蜜等碳水化物氢解法…… 466
4.3.2. 糖蜜发酵法…… 466
4.4. 其它合成方法的研究概况…… 466
4.4.1. 乙酸烯丙酯法…… 466
4.4.2. CO_2 藻类光合法…… 467
5. **产品规格及分析测试方法**…… 467
5.1. 产品规格…… 467
5.2. 分析测试方法…… 467
5.2.1. 定性分析…… 467
5.2.2. 定量分析…… 467
6. **毒性、贮存及运输**…… 468
7. **用途**…… 468
8. **重要衍生物**…… 468
8.1. 酯类…… 468
8.2. 醚类…… 468
8.3. 缩醛或缩酮…… 469
参考文献…… 469
基本参考文献…… 469

1. 概　述

甘油 [56-81-5] 学名丙三醇，分子式 $C_3H_8O_3$，结构式 (1)，分子量 92.09。它是结构最简单而用途又最为广泛的三元醇。



(1)

甘油是在 1779 年由瑞典化学家 K. W. Scheele 在加热密陀僧（一氧化铅）和橄榄油的混合物，而后用水萃取时首先发现的。1811 年 M. E. Chevreul 认为这是一种甜味物质，并于 1823 年提出它可由油脂以碱水解的方法获得。1836 年 Pelouze 等对这种带有甜味的粘性液体的化学组成作了鉴别。1853 年 Berthelot 和 1855 年 Wurtz 等进一步指明它是最简单的三元醇，并称作甘油，几年后又由 Tilaham 确定了油脂皂化和水解法生产的全过程[1]。

在自然界，甘油常以甘油三酯的形式存在于动植物油脂，特别是各种植物油（如：椰子油、棕榈油、棉籽油、豆油和橄榄油）中。自油脂皂化或脂肪水解过程中回收的方法历来是甘油的主要工业来源，迄今仍是甘油生产的主要方法。

早期甘油仅少量用作吸湿剂和润滑剂等，直到 1866 年 A. Nobel 将硝化甘油制成炸药以来，甘油的工业重要性才显著增加。第一次世界大战期间，为满足引爆炸药生产的需要，缺乏油脂的德国曾用糖蜜发酵法进行小量生产。此法尽管不断改进，但终因甘油收率较低（约 15

~25%)、能耗和成本过高而在战后停产。40年代，合成洗涤剂工业的发展使依赖于制皂工业副产的天然甘油产量减少，而醇酸树脂、赛璐珞等工业的发展又使甘油耗用量大增。为解决天然甘油的供需不平衡问题，某些石油化学工业发展较早的国家（如德国、美国等）开始以丙烯为原料进行合成甘油的研究。1943年德国I. G. 公司在Oppau首先建成以甲醇装置的副产正丙醇脱水生成的丙烯为原料，经氯醇化、皂化等多步反应合成甘油的小型工厂。1948年美国Shell化学公司以石油化工丙烯为原料，经烯丙基氯、环氧氯丙烷合成甘油（Shell氯化法）的第一套大型工业装置也顺利投产[4]。此后20年间(1948年~1969年)，以丙烯为原料的新工艺、新装置在甘油需求量最大的美国不断涌现：

1953年Dow化学公司以Shell氯化法技术建成甘油工厂（3.2万吨/年）；

1959年Shell化学公司采用无氯新工艺——丙烯醛法（又名Shell氧化法）生产甘油（3.2万吨/年）的工业装置在Norco建成；

1962年Olin Matheison公司以环氧丙烷异构化生产的烯丙醇，经氯醇化、皂化合成甘油的工厂投产；

1969年Food Machinery公司建成以过乙酸环氧化法生产甘油的工厂。

上述这些装置的建成投产，使美国合成甘油产量在甘油总产量中所占比例曾经高达60%左右。在此期间，西欧、日本和前苏联也相继建成了丙烯氯化法合成甘油的工业装置。其中，日本ダイセル在1970年投产的1.2万吨/年装置采用本公司开发的过乙酸环氧化技术。

除上述以丙烯为原料的化学合成方法外，德国I. G. Farben公司曾于1938年以糖蜜水解、加氢法生产甘油、乙二醇和丙二醇的混合物（商品名"Glycerogen"）。1962年美国最大的山梨醇生产者Atlas公司为解决美国当时甘油生产不足的困难，曾建造以天然糖蜜加氢经山梨醇而合成甘油的1.1万吨/年工业装置。虽然此法成本最高，但对解决当时美国甘油供应不足的状况起了一定作用。

70年代的能源危机使甘油的需求增长减慢甚至停滞，造成天然油脂副产的甘油供应过剩。有些合成甘油生产装置因资源和价格难与天然甘油竞争而关闭。1986年世界甘油总产量约50万吨，其中合成甘油产量所占比例从1968年的42%下降到25%[3]。开发合成甘油生产技术的先驱者Shell化学公司在1981年先后关闭了氯化法和氧化法的两套工业装置，Food Machinery公司的过乙酸环氧化法工厂也于1982年6月底停产，使Dow化学公司成为美国合成甘油的唯一生产者[3]。日本情况也相似，由于引进了甲醇制乙酸技术使ダイセル联产乙酸的甘油装置减产。

中国甘油生产历史悠久，工业上主要由制皂副产废碱水中回收，目前年产量在3万吨左右。50年代末期开始进行丙烯高温氯化法经环氧氯丙烷合成甘油的试验研究，但由于技术经济原因而未建大规模工业装置，目前仅山东建有引进国外技术的万吨级工厂。

在今后相当长的一段时期内，天然油脂预期仍将作为世界甘油生产的主要原料，年增长率约2%[4]。因而旨在提高甘油回收率和降低能耗的各种高效节能技术改造仍然是当今天然甘油研究的主要方向。此外，日本以脂肪酶催化法使油脂分解为脂肪酸和甘油的研究[5,6]及以色列Koor Industries应用生化技术自海藻生产甘油的研究等也是值得注意的以生物资源生产甘油的新动向[7,8]。另一方面，化学合成甘油新工艺研究也取得了新的进展，日本昭和电工由丙烯制乙酸烯丙酯，再水解经烯丙醇制环氧氯丙烷新工艺可望成为化学合成甘油的又一路线[9]。此外使用合成气、甲醛和乙二醇等多种原料制取甘油的研究也正在美、日等国展开[10,11]，为实现甘油生产原料多样化创造条件。

2. 物理性质[12]

工业甘油一般含少量水分，为无色、无嗅、吸湿性极强并带有甜味的粘性液体。当过冷或有晶核存在时，易成为正交晶形的无水甘油结晶，但易于潮解。当含水量在33.3%时之冰点最低(−46.5℃)。甘油的主要物理性质如表1所示。

表1 甘油的主要物理性质

性质	数值
熔点，℃	18.17
沸点，℃	
101.33kPa	290
53.30kPa	266
26.67kPa	243.2
13.33kPa	222.4
8.00kPa	208.1
6.67kPa	204.0
1.33kPa	166.1
0.53kPa	147.9
30Pa	100.0
<0.1Pa	20
密度，g/cm³	1.2617 (25℃)
折射率，n_D^{20}	1.4740
蒸气压，Pa	
50℃	0.33
100℃	26
150℃	573
200℃	6100
表面张力（20℃），mN/m	63.4
粘度（20℃），Pa·s	1.410
比热容（25℃），J/(g·℃)	2.425

续表

性　　质	数　值
汽化潜热，kJ/mol	
55℃	88.12
195℃	76.02
生成热，kJ/mol	667.8
燃烧热，kJ/mol	1662
溶解热，kJ/mol	5.77（无限稀释）
热导率，W/（m·K）	0.28
闪点，℃	
Cleveland 开杯法	177
Pensky-Matens 闭杯法	199
燃点，℃	204
电导率，μS/cm	0.1（20℃）
压缩性，Pa^{-1}	2.082（28.5℃）

甘油是多种物质的优良溶剂。它能与水、低碳醇类、酚类（如苯酚、邻甲酚等）无限互溶；与乙二醇、丙二醇、胺类和杂环碱（如吡啶和喹啉等）完全互溶；微溶于乙醚、乙酸乙酯和二氧六环，但不溶于烃类、长链脂肪醇和卤化溶剂中。它也是许多无机盐类和气体的溶剂。

甘油能与多种物质形成二元或三元共沸物。关于甘油的共沸物组成、气液平衡数据及其它物理性质等可参阅有关文献[13,14]。

3. 化学性质[15]

甘油能参与醇类发生的各种反应，形成酯、醚、胺、醛和卤化物等。甘油也能形成盐类（如甘油三钠）。

3.1. 酯化反应

甘油能与无机或有机酸形成单酯、二酯或三酯：

$$C_3H_5(OH)_3+nRCOOH \longrightarrow C_3H_5(OH)_{3-n}(OOCR)_n+nH_2O$$

式中：$n=1\sim3$

甘油的各种无机或有机酸酯用途十分广泛。

3.2. 醚化反应

$$C_3H_5(OH)_3+nROH \longrightarrow C_3H_5(OH)_{3-n}(OR)_n+nH_2O$$

式中：$n=1\sim3$

甘油可与环氧化合物、醇类、烷基卤化物等反应形成各种醚类。

甘油自身聚合形成的醚——聚甘油在工业上一般是由甘油在碱性催化剂（如2%乙酸钠）存在下脱水生成，其分子量和羟基数可根据用途要求进行调节。

3.3. 氧化反应

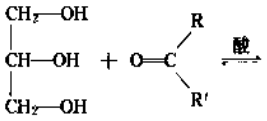
甘油在空气中的抗氧化性极佳，但在各种氧化剂存在下易氧化而生成不同的产物。

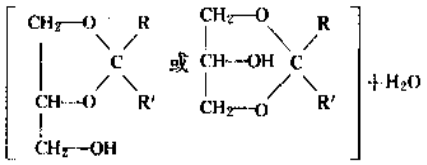
以缓和的弱氧化剂氧化时，只发生一个羟基的氧化而生成甘油醛（$CH_2OHCHOHCHO$）和二羟基丙酮（$CH_2OHCOCH_2OH$）。这些化合物为最简单的醛糖和酮糖。

若以硝酸氧化，甘油将转化为甘油酸（$CH_2OHCHOHCOOH$）。纯甘油酸之熔点为134～135℃，但通常得到的是油状似糖浆液体，能溶于水和醇，不溶于醚。

3.4. 缩醛化反应

甘油可与醛或酮反应能形成环缩醛和环缩酮。





此类物质是具有旋光异构性的杂环化合物，可用作溶剂和增塑剂。它易水解，因而也用作活性反应试剂。

3.5. 成盐反应

甘油与碱类或金属氧化物反应可形成各种盐类。

3.6. 酯交换反应

酯交换反应也是工业上制取各种甘油酯类的重要反应。

甘油与甘油三酯反应生成游离脂肪酸和甘油单酯或二酯。

甘油与 $C_8\sim C_{22}$ 脂肪酸烷基酯在碱性催化剂存在下反应可形成甘油三酯[16]。

甘油三醋酸酯则可由甘油醋酸酯与甘油甲酸酯经酯交换反应制备[17]。

4. 制造方法

按原料来源不同，甘油的工业生产方法主要有以天然油脂为原料从生产肥皂或脂肪酸过程中回收的方法和以丙烯为原料的合成方法。以其它生物资源（如糖类或其它碳水化合物）为原料的生产方法迄今尚无重要工业意义。

4.1. 以天然油脂为原料[18]

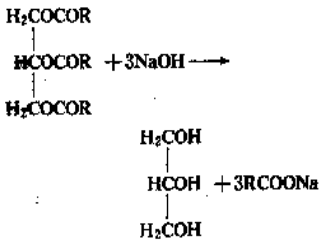
在天然油脂转化为肥皂或脂肪酸过程中回收的副产甘油通称“天然甘油”，迄今仍然是世界各国甘油的主要工业来源。约42%的天然甘油得自油脂皂化副产，58%得自油脂水解成脂肪酸或其酯类的生产。

天然甘油的生产过程一般包括反应、回收和精制等步骤。

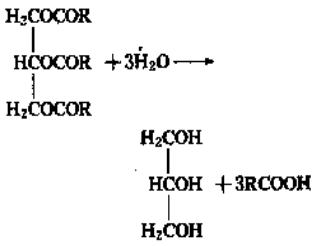
4.1.1. 反　应

由甘油三酯制取甘油可采用以下三种反应方式。

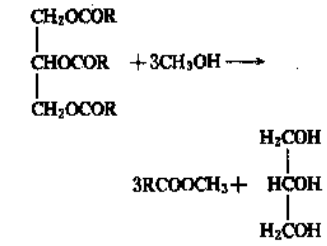
皂化



水解



酯交换



皂化反应在氢氧化钠或碱金属碳酸盐存在下进行，产物一般分为两层：上层由脂肪酸钠盐（肥皂）和少量甘油组成；下层为含有盐类、氢氧化钠的甘油稀水溶液（俗称废碱液），用于回收粗甘油。

油脂水解的早期方法有Twitchell法和低压间歇催化压热釜法两种。但数十年来工业上普遍采用的是连续高压水解法（如Colgate Emery法和Lurgi法等）。流程如图1所示。反应在几个串联的反应塔中进行，不使用催化剂。脂肪自第一塔塔底送入与自塔顶流下的水进行连续逆流接触，在250～260℃和5～6MPa下反应后，自塔顶排出脂肪酸并自塔底回收含甘油15%左右的水溶液（俗称甜水）。

皂化法的废碱液和油脂水解法的副产甜水的组成如表2所示。

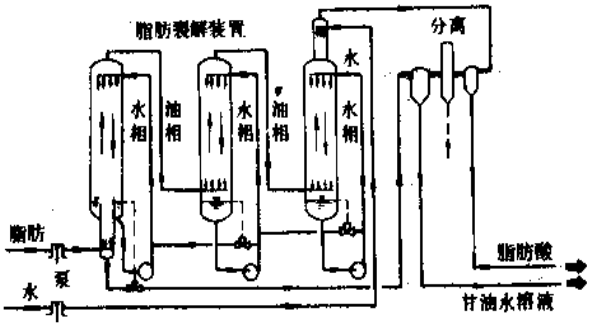


图1　Lurgi法脂肪连续水解流程

表2　皂化废碱液和水解副产甜水的主要组成，%（重量）

组　成	皂化副产废碱液	油脂水解法副产甜水
甘油	6～15	14～20
无机盐	8～16	0～0.2
碱金属	0.1～0.5	（酸）
其它有机物	0.1～2.0	2.5以下

4.1.2. 回　收

甘油的回收过程主要包括净化和浓缩两步，旨在使甘油的稀水溶液提浓为甘油含量在80%以上的粗甘油。

4.1.2.1. 净化　皂化废碱液的净化必须首先除去有机杂质，然后加入脂肪酸煮沸除去过量烧碱，冷却并撇去固体肥皂后加入絮凝剂以除去脂肪酸和盐类，最后调节pH使过量絮凝剂以沉淀形式除去。

为避免发酵和降解造成甘油损失，水解生产的甜水宜从速处理。由于高压连续法生产的甜水中一般不含矿物酸，所以净化方法较皂化废碱液简单，通常采用沉降法将污物和不溶性脂肪撇去，然后加入少量石灰使可溶性脂肪酸沉淀并过滤除去即可。

4.1.2.2. 浓缩　去除杂质后的皂化副产稀甘油溶液可在传统的自然循环蒸发器中用低压蒸汽真空蒸发，浓缩过程中形成的盐类在蒸发器底部盐箱回收。水解法甜水的浓缩方法与废碱液相似，但由于盐类含量较少，所以过程比较简单。石灰净化处理而形成的少量淤渣可经过滤或倾析的办法分离。

浓缩步骤中甘油损失约2～4%。浓缩后的粗甘油组成如表3所示。

降低甘油回收过程的能耗是各种天然甘油生产方法在经济上竞争的关键。各国生产者除采用油脂逆流水解技术，尽量提高甜水中甘油浓度以减少需要蒸发的水量外，正在不断改进蒸发器设计，以提高传热效果，并应

用多效蒸发系统代替单效蒸发，最大限度地提高蒸发效率。

表3　粗甘油组成，%（重量）

组　成	皂化法粗甘油	水解法粗甘油
甘油	82～85	88～93
无机盐	8～9.5	0
有机杂质	0.5～2	0.5～1.0
1,3-丙二醇	0.1～0.5	0.1～0.5
氮	0.01～0.04	0.02～0.04
砷	0.1～0.5ppm	0.1ppm

图2为近代通用的半连续甜水处理流程。甜水首先在离心分离器（1）中净化，然后泵入第一效蒸发器（5）。在0.51MPa（表压）下预浓缩后，在第二分离器中进一步净化，再送入净化槽（2），以氢氧化钙处理后再在压滤机（3）中过滤。滤液经贮槽（4）送入第二效蒸发器（5），在0.3MPa下蒸发后用泵送入第三效蒸发器（5），在0.1MPa下蒸发浓缩至含甘油88%的浅黄色粗制品。

为了能量的有效利用，自水解器排出的230～250℃甜水经闪蒸后也可直接送入三效蒸发器提浓，然后再在静置槽中分离脂肪杂质。图3所示为甜水连续处理流程的一例。图中使用具有最大液膜系数的垂直升膜蒸发器，并可处理多种不同规格的原料。

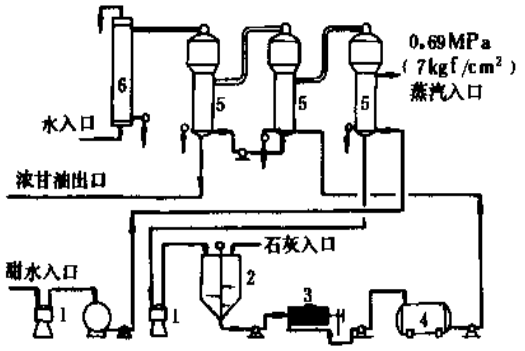


图2　半连续甜水处理和浓缩流程
1—离心分离器；2—净化器；3—压滤机；
4—浓甜水贮槽；5—三效蒸发器；6—冷凝器

4.1.2.3.　精制　粗甘油的精制过程一般包括蒸馏、漂白和脱臭等步骤（见图4、图5）。

漂白、脱臭的操作比较简单，可将活性炭或硅藻土加入漂白槽，在74～79℃搅拌1～2h，然后在同样温度下过滤即可。

蒸馏过程需视产品的纯度和色泽要求而定。通常需进行1～3次蒸馏，才能使纯度达到规格要求。为防止甘油在高温下出现分解现象，一般选用真空蒸馏和蒸汽蒸

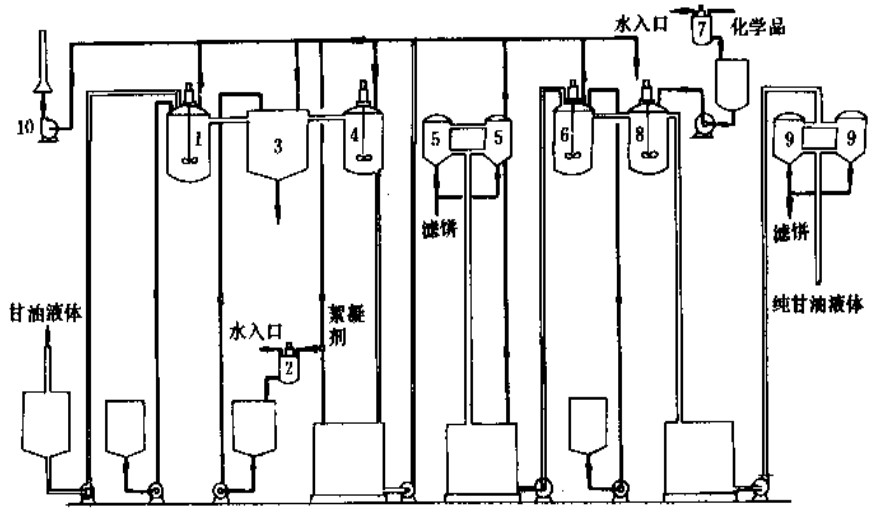


图3　甜水连续处理流程示例
1—酸处理第一反应器；2，7—混合器；3—脂肪物质分离器；4—酸处理第二反应器；
5，9—过滤器；6—碱处理第一反应器；8—碱处理第二反应器；10—鼓风机

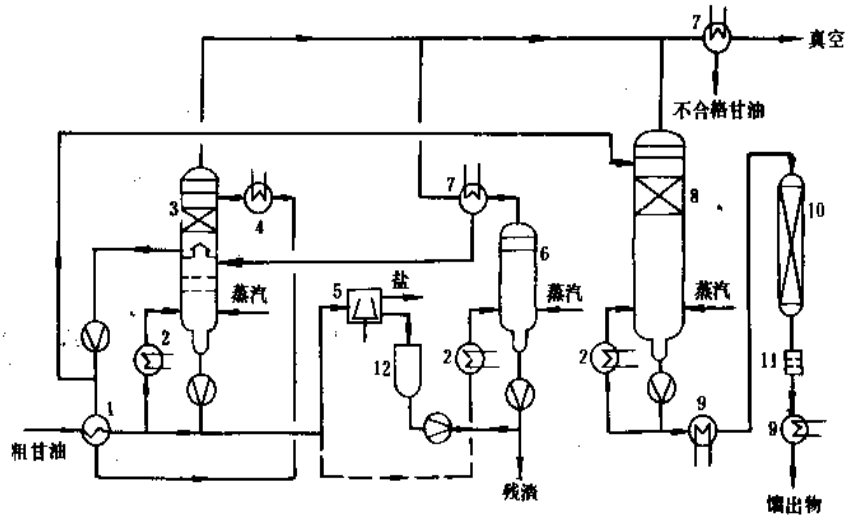


图 4 甘油连续蒸馏流程示例 I (Wurster 法)

1—原料加热器；2—再沸器；3—蒸馏塔；4—回流冷凝器；5—离心机；6—蒸馏釜；7—冷凝器；8—脱臭塔；9—冷却器；10—漂白塔；11—过滤器；12—中间槽

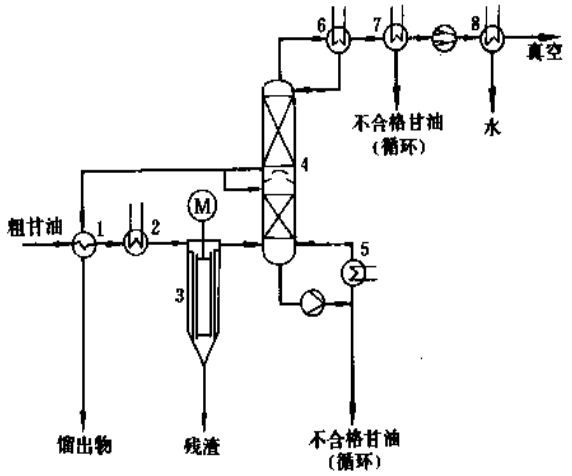


图 5 甘油连续蒸馏流程示例 II (Henkel 法)

1 冷凝器；2—加热器；3—薄膜蒸发器；4—分馏塔；5—再沸器；6—回流冷凝器；7—甘油冷凝器；8—水冷凝器

馏相结合的办法，将甘油与水溶性杂质及热敏性高沸物质分离。近年来也常采用薄膜蒸发的方式脱盐，停留时间极短，以减少甘油的热分解。

除上述蒸馏法外，盐含量较低的甘油也可采用离子交换法精制。此法一般将粗甘油稀释到甘油含量在 25% 左右后泵入由三组阴阳离子交换器及一个混合床交换器组成的体系中处理，脱离子后的稀甘油溶液送入蒸发器真空蒸发至甘油含量在 95～99% 的精制甘油。离子交换法不需过滤或漂白，产品质量较好，但由于耗用大量树脂和增加蒸发费用，所以在经济上不如蒸馏法合理。由 Dow 化学公司开发的离子排斥法技术以及利用膜分离技术对甘油稀水溶液（甘油含量 2～3%）进行可逆渗透分离回收甘油的研究是近年来天然甘油生产技术研究的主要动向。预期随着膜技术的进展，利用先进的膜分离

技术精制甘油可望开创节能并减少投资的天然甘油生产新局面。

4.2. 以丙烯为原料[19,20]

由化学合成方法生产的甘油通称“合成甘油”。迄今主要有丙烯氯化法和丙烯氧化法两类。图6表示了两类方法的各种合成途径。

目前除Shell氯化法仍有应用外，其它路线均因市场需求和经济等原因而停产，有些装置仅用于中间产物（如环氧氯丙烷、烯丙醇和缩水甘油等）的生产。

4.2.1. 丙烯氯化法

4.2.1.1. Shell烯丙基氯法　此法工业化时间最早，技术成熟，历来是合成甘油的最重要工业方法。

过程主要包括丙烯高温氯化、烯丙基氯次氯酸化、二氯丙醇皂化和环氧氯丙烷水解四步。

高温氯化

$$CH_2{=}CHCH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$$

次氯酸化

$$CH_2{=}CHCH_2Cl + HOCl \rightarrow \begin{cases} HOCH_2CHClCH_2Cl\ (70\%) \\ CH_2ClCHOHCH_2Cl\ (30\%) \end{cases}$$

皂化

$$2CH_2OHCHClCH_2Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\,\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH{-}CH_2Cl} + CaCl_2 + 2H_2O$$

水解

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH{-}CH_2Cl} + NaOH + H_2O \longrightarrow CH_2OHCHOHCH_2OH + NaCl$$

或

$$2\,\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH{-}CH_2Cl} + Na_2CO_3 + 3H_2O \longrightarrow 2CH_2OHCHOHCH_2OH + 2NaCl + CO_2$$

Shell法的典型流程如图7所示。高温氯化工序以纯度大于95%的丙烯为原料，经干燥、预热后与Cl_2在一定比例下迅速通过特殊结构的反应器，在500℃左右反应并急冷后送入分离塔分离未反应丙烯及D-D馏分（即二氯丙烷和二氯丙烯馏分），然后送入次氯酸化反应器。氯

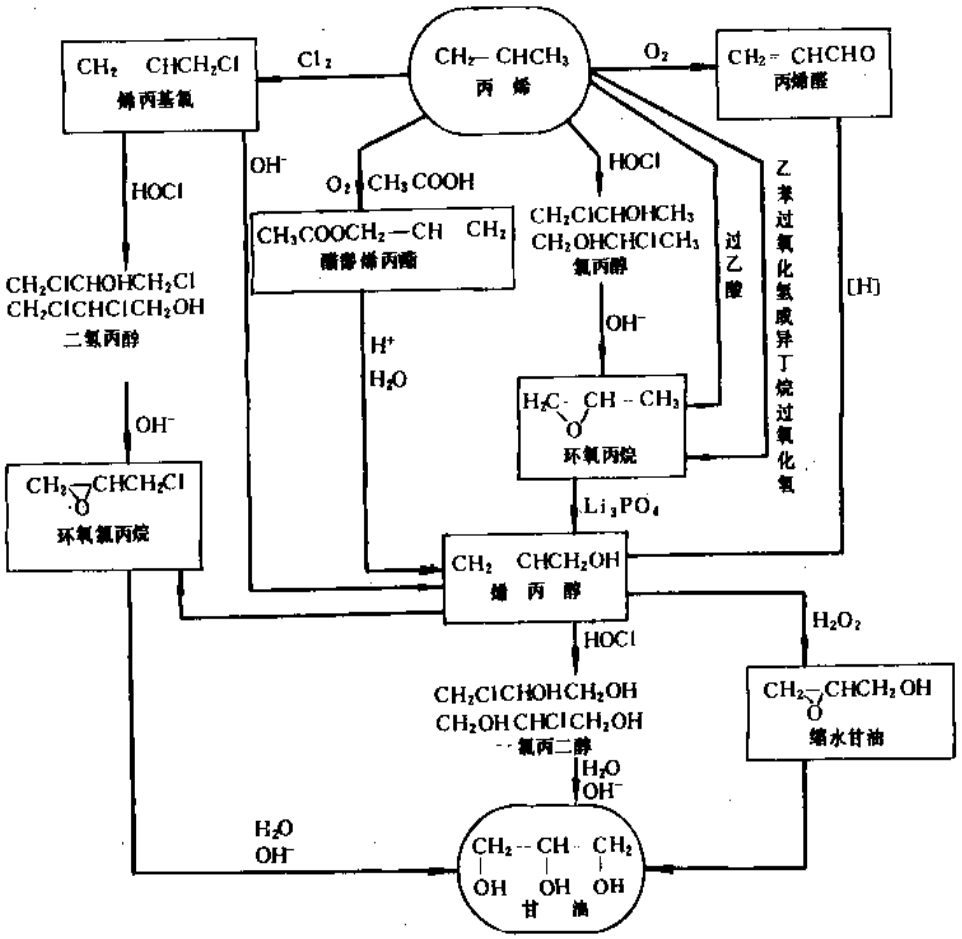


图6　由丙烯合成甘油的各种途径

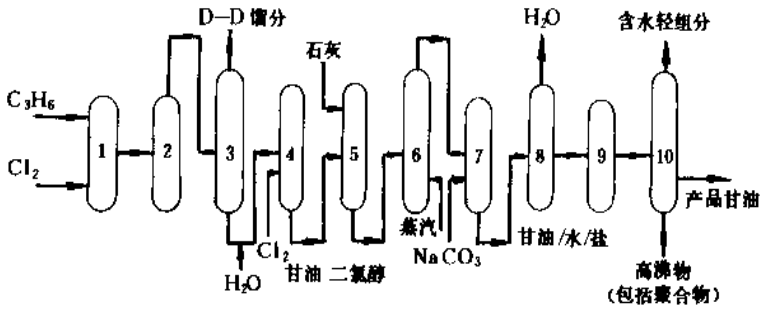


图 7 Shell 烯丙基氯法合成甘油流程

1—预热器；2—反应器；3—氯丙烯分离塔；4—次氯酸化塔；5—皂化塔；6—蒸汽蒸馏塔；7－水解塔；8—多效蒸发器；9—离心分离器；10—真空蒸馏塔

化过程中丙烯转化率约 25%，烯丙基氯收率为 80～85%。高温氯化合成烯丙基氯是过程的关键步骤，反应过程中除生成烯丙基氯外，还可能发生双键取代和加成等副反应，生成二氯丙烷和二氯丙烯。必须严格控制氯气与丙烯配比、混合方式、反应温度，并选择恰当的反应器结构。

烯丙基氯次氯酸化在 20～30℃下进行。2,3-和 1,3-二氯丙醇的总收率在 90～92%。反应产物送分离器除去含有次氯酸的水层后，含二氯丙醇的油层送皂化反应器。

二氯丙醇皂化在 80～90℃、装有 15%石灰乳的搅拌反应器中进行，反应液经蒸汽蒸馏，塔顶蒸出环氧氯丙烷与水的共沸物。在环氧氯丙烷塔中进一步精制后，环氧氯丙烷纯度可达 98%，收率在 95%左右。

环氧氯丙烷的水解可在 10%NaOH 水溶液中进行，反应的温度控制极为重要，一般在 150℃和 1.37MPa 压力下收率最高，可达 98%。

含有大量盐类的粗甘油水溶液（甘油含量在 5～20%）可在多效蒸发器中浓缩，除去盐类结晶后，在真空蒸发器中提浓为纯度在 90%左右的粗甘油，并在真空精馏塔中精制到纯度在 99%以上。

Shell 法甘油总产率（基于丙烯和氯）为 75～80%。除生产甘油外，还能用于生产环氧树脂的重要原料环氧氯丙烷及副产农药杀虫剂 D-D 馏分。但过程耗用大量氯气（1t 甘油约需 2.5t 液氯），受氯气资源和价格影响很大，且在生产每 1t 甘油过程中，产生约 50～60m^3 含有氯化钙和有机氯衍生物的污水，需耗大量资金净化处理。此外，氯化过程中丙烯纯度和反应器材质要求较高，产品为甘油的稀水溶液，需多步精制才能获得高纯度甘油，能耗大。精制步骤成为提高过程经济效益的关键。多年来，各国生产者对 Shell 法工艺进行不断改进，使单耗和能耗不断降低。此外，丙烯氧氯化法和烯丙基氯直接环氧化法制环氧氯丙烷研究也可望成为提高能效的新工艺[21]。

4.2.1.2. 环氧丙烷氯化法 此法于 1962 年 4 月由美国 Olin Mathieson 公司建成工业装置。以丙烯经次氯酸化、皂化生产的环氧丙烷异构化而得到的烯丙醇为原料，经次氯酸化再水解为甘油。基于烯丙醇的甘油收率为 90%左右。由于对丙烯的纯度要求不高，且工艺较 Shell 法简单，曾一度引起重视。但 1963 年即因事故而停产。估计此法除同样具有废水处理和耗氯问题外，投资和成本均较 Shell 法为高。

4.2.2. 丙烯氧化法

50 年代末期以来，美国 Shell 公司、Food Machinery 公司和日本ダイセル分别研究不用氯的合成甘油新工艺。这些方法均以丙烯为原料，分别由丙烯醛或环氧丙烷转化为烯丙醇后，用过氧化氢或过乙酸羟基化生产甘油。

4.2.2.1. 丙烯醛法 丙烯醛法主要包括氧化、还原、环氧化和水解反应。

氧化 $CH_2{=}CH\cdot CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CHO + H_2O$

还原 $CH_2{=}CH{-}CHO + (CH_3)_2CHOH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2OH + (CH_3)_2CO$

环氧化和水解

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OH + H_2O_2 \longrightarrow \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH_2{-}CH{-}CH_2OH} + H_2O$$

$$\longrightarrow CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH$$

此法仅美国 Shell 公司曾于 1959 年在 Norco La 建成一套工业装置。流程如图 8 所示。

丙烯可以在多种催化剂上气相氧化为丙烯醛（见丙烯醛），然后与过量异丙醇（摩尔比 1∶2～1∶10）混合，气化后进入装有氧化镁-氧化锌催化剂的多管固定床反应器中，在 400℃还原为烯丙醇，收率约 80%。

烯丙醇的羟基化是在少量钨酸催化剂存在下，以过氧化氢为羟基化剂，于 50～70℃下在液相中进行。采用

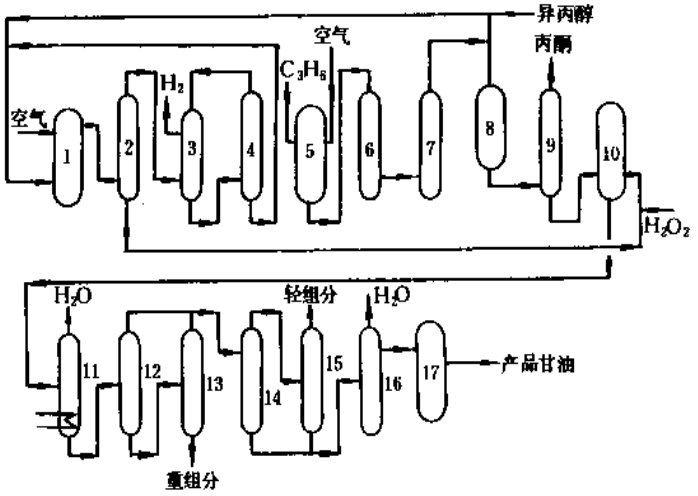


图 8　丙烯醛法甘油生产流程

1，5，6，8，10—反应器；2—H_2O_2 蒸馏塔；3—加氢器；4—丙酮蒸馏塔；7—丙烯醛蒸馏塔；9—丙烯醇蒸馏塔；11—多效蒸发器；12，16—闪蒸塔；13，15—回收塔；14—真空蒸馏塔；17—活性炭吸附器

三个串联的搅拌反应器，甘油收率为80～90%。反应后，浆状催化剂自反应溶液中回收并循环，含5%甘油的稀水溶液在多效蒸发器中浓缩到90%以上，然后加少量碱闪蒸，再真空蒸馏为工业甘油。

上述过程中，异丙醇由丙烯经硫酸水合生产，过氧化氢由异丙醇液相空气氧化得到。

与烯丙基氯法比较，丙烯醛法的最大优点是不用氯气，也不存在大量的废水处理问题。但此法的工艺复杂，且收率不高(基于丙烯的甘油收率为50～60%)，影响了经济性。此外，生成每1mol甘油将副产1mol丙酮，解决副产丙酮的市场问题也成为影响过程经济性的重要因素。1981年世界唯一的丙烯醛法工业装置也因成本过高而停产。

4.2.2.2.　过乙酸法　美国 Food Machinery 公司(简称 FMC)和日本ダイセル于1969年和1970年分别建成以烯丙醇用过乙酸环氧化再水解生产甘油的工厂。两法均选用法国 Progil 公司环氧丙烷液相异构化技术生产的烯丙醇为原料，但ダイセル法以特殊的反应蒸馏塔使反应中间产物缩水甘油不经分离直接合成甘油。此外，环氧丙烷以丙烯用过乙酸环氧化的方法生产。

(1) FMC 法　FMC 法主要包括异构化、环氧化和水解等几步。

异构化　$CH_3-CH(O)-CH_2 \longrightarrow CH_2=CH-CH_2OH$

环氧化　$CH_2=CH-CH_2OH + CH_3COOOH \longrightarrow CH_2-CH(O)-CH_2OH + CH_3COOH$

水解　$CH_2-CH(O)-CH_2OH + H_2O \longrightarrow CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$

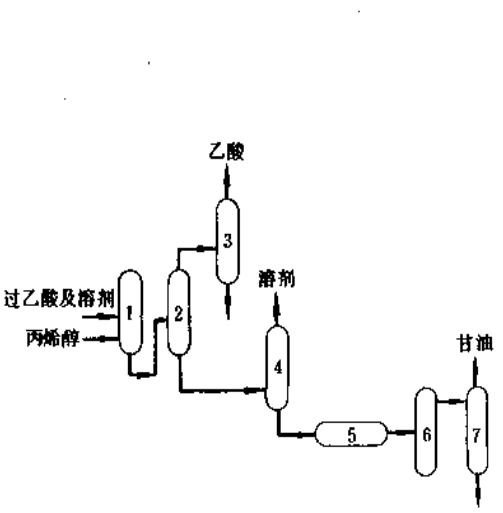


图 9　FMC 法甘油生产流程

1—反应塔；2—缩水甘油塔；3—乙酸塔；4—溶剂分离塔；5—水解反应器；6—多效蒸发器；7—甘油塔

FMC 法流程如图9所示。自烯丙醇合成甘油的过程分环氧化和水解两步进行。由丙烯经环氧丙烷液相催化异构化生产的纯度在98.5%左右的烯丙醇自底部送入

塔式反应器，与溶于高沸溶剂（沸点在130～170℃的酯类或酮类，如二异丁基酮）中的过乙酸溶液在50～75℃逆流接触（烯丙醇与过乙酸摩尔比约为1.1∶1）。反应形成的低沸副产物（如乙醛、丙醛、醋酸甲酯等）由塔顶蒸出，塔底产品为含有6～7%缩水甘油和约10%乙酸的反应混合物，在缩水甘油塔中蒸馏分离溶剂和乙酸后，水解为甘油。甘油稀水溶液按常规方法浓缩和精制。

反应原料过乙酸采用英国 Celanese 法由乙醛气相氧化生产，环氧丙烷由美国 ARCO 公司丙烯共氧化法生产装置提供。由于天然甘油供应过剩，Food Machinery 公司已于1982年7月关闭了过乙酸法生产甘油的工厂。

(2) ダイセル法　ダイセル法（图10）主要包括丙烯环氧化、异构化、烯丙醇环氧化和水解等多步。

丙烯环氧化　$CH_2{=}CH{-}CH_3 + CH_3COOOH \longrightarrow CH_2(O){-}CH{-}CH_3 + CH_3COOH$

异构化　$CH_3{-}CH(O){-}CH_2 \longrightarrow CH_2{-}CH{-}CH_2OH$

烯丙醇环氧化　$CH_2{=}CH{-}CH_2OH + CH_3COOOH \longrightarrow CH_2(O){-}CH{-}CH_2OH + CH_3COOH$

水解　$CH_2(O){-}CH{-}CH_2OH + H_2O \longrightarrow CH_2(OH){-}CH(OH){-}CH_2(OH)$

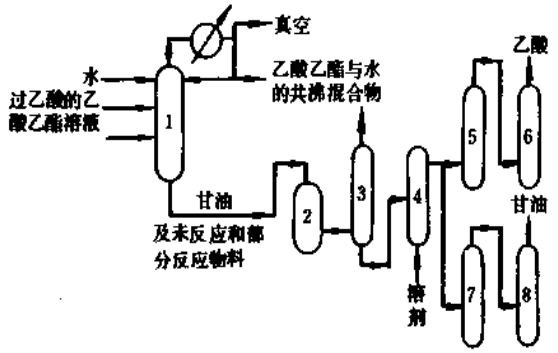


图10　ダイセル法甘油生产流程

1—反应蒸馏塔；2—水解反应器；3，5—分离器；4—萃取塔；6—乙酸塔；7—多效蒸发器；8—甘油塔

ダイセル法是在特殊结构的反应蒸馏塔中连续进行环氧化和水解反应。烯丙醇在塔的底部加入，中部送入过乙酸在乙酸乙酯中的溶液，水则自上部加入，控制塔底温度在60～70℃和压力为13～20kPa。塔顶蒸出醋酸乙酯与水的共沸物，甘油与少量未水解的缩水甘油混合物自塔底排出后，进水解反应器进一步水解。反应产物分离乙酸和溶剂后送多效蒸发器浓缩精制。

由于过乙酸与烯丙醇间的反应速度较过乙酸与水形成过氧化氢的反应速度快600倍左右，因而过程中副反应极少，溶剂的回收率也较高。此法的另一特点是两步反应在同一装置中进行，防止了缩水甘油的聚合现象，提高了甘油的回收率，设备投资和能耗大大降低。但是在生产甘油的同时，联产约2.5倍于甘油量的乙酸，因而乙酸的供需平衡问题是影响这一方法经济性的关键。

4.3. 以生物资源为原料

4.3.1. 糖蜜等碳水化物氢解法

美国 Atlas 公司曾建有糖蜜（或淀粉纤维素等）氢解生产甘油的工业装置。反应在190～230℃和13.8MPa压力下进行，产品为多种醇类的混合物，可用蒸馏法分离甘油并精制为附合规格（美国药典）的精制甘油。此法的甘油产率较低，产品的分离提纯困难，投资费和成本较高，因而无重要工业意义。

4.3.2. 糖蜜发酵法

第一次世界大战期间，德国曾使用糖蜜发酵法生产甘油，培养液中添加亚硫酸盐可增加甘油产率，产物中除含有20～25%甘油外，尚含有乙醇、乙醛等副产物，可经蒸馏方法分离，然后加入氢氧化钙使亚硫酸盐沉淀除去。此后，发酵过程的培养液组成曾不断改进，并实现了连续化生产，但甘油产率一般低于25%。50年代中期，美国开始研究以耐高渗透压酵母菌发酵的新工艺，在高糖浓度培养液和充气条件下，可使糖蜜转化为甘油的收率有所提高。中国轻工业部发酵研究所、中国科学院微生物研究所、无锡轻工业学院及四川省轻工业局等也曾分别对亚硫酸盐法和耐高渗透压酵母发酵法等进行研究。原料除糖蜜外，也曾试用酶水解山芋粉等其它生物资源，但未建大型工业装置。.

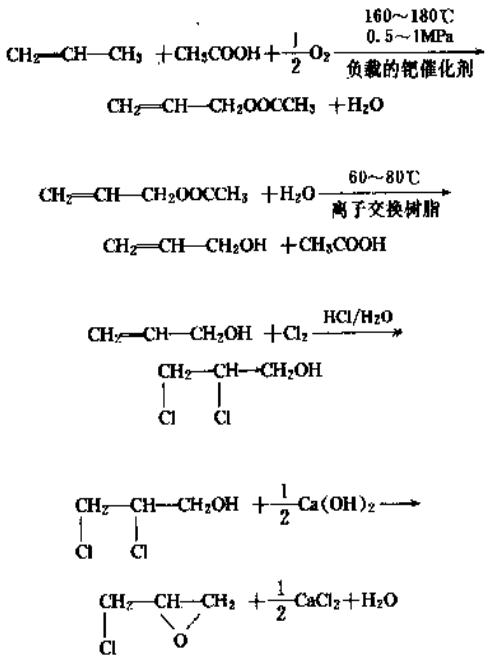
由于糖蜜发酵法转化率较低，分离提纯的能耗较高，迄今尚难与油脂或石油化学丙烯为原料的甘油生产工艺竞争。但预期随着生物技术的进展，可望使此法的效率进一步提高。

4.4. 其它合成方法的研究概况

近年来各国研究者正致力于以合成气、甲醛、乙二醇和 CO_2 等原料制取甘油的研究，旨在实现甘油生产原料的多样化。下列二项技术尤宜引起重视。

4.4.1. 乙酸烯丙酯法[9]

丙烯气相氧乙酰化经乙酸烯丙酯水解为烯丙醇，再进一步合成环氧氯丙烷的新工艺，已由日本昭和电工研究开发并于1985年建成12kt/a的工业装置（现能力已提高到24kt/a）。环氧氯丙烷可进一步合成甘油。



环氧氯丙烷制甘油的反应式参见 4.2.1.1. 节。

与 Shell 高温氯化法相比较，此法之反应条件比较缓和，氯和石灰耗量仅为前者的一半，腐蚀、污染和副产问题显著减少，因而产率提高，投资和能耗降低，是较具吸引力的合成甘油新工艺。

4.4.2. CO_2 藻类光合法

此法已由以色列 Koor 食品公司在 1980 年完成中试并拟建造万吨级工业装置[22]。过程以 CO_2 为原料，利用耐盐绿藻的光合作用合成甘油。整个工艺包括培养、收获细胞和提取甘油等几步。高浓度活性藻类培养细胞在一级培养池内由含营养盐的海水培养后进入二级培养池，在此进行细胞内光合作用形成甘油，然后排放入平行斜板的沉淀池，形成泥浆后送入太阳能干燥床，直接用阳光蒸发水分，再在筛网分离器分去盐类结晶，所得藻菌片进螺旋压榨机压出细胞内液体，再蒸发浓缩和蒸馏精制为高纯度甘油。

这一新工艺具有原料成本低和能耗少的特点，但占地面积大，劳动强度和基建投资较高，其适用范围将受到地理和自然条件的限制。

5. 产品规格及分析测试方法

5.1. 产品规格

工业甘油一般可分为粗甘油和精制甘油两大类。粗甘油为黄色至红棕色液体，甘油含量在 80%以上，尚含有 2.5%以下的有机杂质，灰分含量在 10%以内。

精制甘油为微黄色或无色、无臭液体。按甘油含量、杂质多少及色臭等要求大致可分为药典级、高重度级、试剂级（化学纯或分析纯）和炸药级等多种。各国标准略有不同，表 4 以中国试剂级规格为例说明。

表 4　中国化学试剂级甘油国家标准（GB 687—77）

指　　标	分析纯	化学纯
含量不少于	98.0%	97.0%
水溶液反应	合格	
外观①	不得深于 15 号	不得深于 30 号
杂质最高含量(以%计)		
灼烧残渣(以硫酸盐计)	0.001	0.005
氯化物(Cl)	0.0001	0.001
硫化物(以 SO_4^{2-} 计)	0.0005	0.001
铵盐(NH_4^+)	0.0005	0.001
砷(As)	0.00005	0.0002
重金属(以 Pb 计)	0.0001	0.0005
脂肪酸酯(以 $C_{15}H_{28}O_8$ 计)	0.05	0.10
蔗糖和葡萄糖	合格	
还原银物质	合格	
硫酸试验	合格	

包装及标志按 HG 3-119—64 规定。

① 用比色法试验按 GB 605—77 规定之色度标准。

除国家标准的化学试剂级甘油外，工业用甘油的规格可参阅原轻工业部颁发的标准 QB 167～179—62。出口工业甘油则可参照 ZBG 17014.1～17014.6—1988 执行。

美国药典（USP）级甘油为无色液体，这种甘油对人体无害，并已由美国食品及药物管理局（FDA）批准可用于食品、医药和化妆品等领域。化学纯规格与 USP 相当，但指标可随购买者需要略作改变。工业用高重度级甘油为浅黄色液体，相对密度大于 1.262（15℃）。炸药级甘油的相对密度与高重度级相当，但色泽更黄。日本和西欧各国的规格则可分别参照 JISK 3351- 84 等标准。

5.2. 分析测试方法[23,24]

5.2.1. 定性分析

粉状硫酸氢钾与甘油样品一起加热时能产生丙烯醛的刺激臭味。

将甘油制成甘油衍生物结晶，如三苯甲酸甘油酯、3,5-二硝基苯甲酸甘油三酯或对硝基苯甲酸甘油三酯，然后用测定熔点的方法进行鉴别。

红外分光光度法等仪器分析方法也可用于甘油的定性分析。

5.2.2. 定量分析

测定甘油含量常用过碘酸法或色谱法。

甘油中水分含量可采用 Karl Fischer 容量法测定。

其它杂质，如酸度、碱度、灰分、氯化钠含量等的

测定可参阅美国油化学家协会（AOCS）或国际标准化组织（ISO）颁布的方法。

现将国际标准化组织用于工业甘油分析测试的标准编号摘录如下：

ISO 1614—76 取样及测试方法
ISO 1615—76 滴定法测定酸碱度
ISO 1616—76 重量法测定硫酸盐类灰分
ISO 2096—72 取样方法
ISO 2097—72 Karl Fischer 法测定水分含量
ISO 2098—72 重量法测定灰分
ISO 2099—72 精制甘油密度测定法
ISO 2464—73 有机杂质的测定
ISO 2465—74 含砷量测定
ISO 2879—75 甘油含量的测定

6. 毒性、贮存及运输

研究表明人或动物口服大剂量甘油不会出现有害的影响。人体静脉注射5%甘油溶液也未发生中毒现象。美国全国职业安全与保健学会(NIOSH)认为水中甘油含量在1000mg/L以上对人体亦无害。按美国联邦法规汇编(CFR)规定，甘油可用作食品添加剂和某些食品的包装材料。

甘油性能稳定，无腐蚀性或爆炸危险。为了避免甘油中残留的湿气对钢材的腐蚀，一般贮槽应涂以保护性油漆（如酚醛树脂衬里）或选用铝材或特种钢制造。

甘油一般采用桶装或槽车运送。贮槽常用不锈钢制造，并以空气阱密封，防止甘油逐渐吸湿而对金属产生腐蚀作用。

7. 用 途[25]

甘油是广泛用于国民经济各个部门的重要有机化工产品（见表5），由于它具有沸点高、粘度高、吸湿性好和对多种物质之溶解性能好等物理特性，而成为性能优异的吸湿剂、抗冻剂、润滑剂、溶剂或助剂等。此外，甘油也是生产醇酸树脂、聚氨基甲酸酯、赛璐玢和炸药等的重要原料。近年来甘油在塑料工业中的需求量下降，但在医药、化妆品、食品和饮料等方面的应用还将继续增长。此外，甘油亦用于陶瓷、皮革、木材、照相等许多方面。

(1) 食品工业 甘油易于消化而无毒，可用作食品工业的溶剂、吸湿剂和载色剂。在调味和着色食品中，由于甘油具有粘性而有助于食品成型。在食品的快速冷冻中，甘油可用作与食品直接接触的传热介质。甘油还是食品加工和包装机械的润滑剂。此外，聚甘油和聚甘油酯在制造松脆食品和人造奶油方面的应用正逐年增加。

(2) 药物和化妆品 甘油在药物和化妆品制造中常用作软化剂、粘度改进剂和溶剂，例如：凝胶和软膏中的淀粉甘油、麻醉药、止咳药以及细菌培养介质中均有甘油。甘油的衍生物如甘油愈创木酚可用作镇静剂，硝化甘油是冠状痉挛中的一种血管扩张药等。化妆品中，甘油广泛用于人体用膏霜、湿润剂、洗涤剂和牙膏的配方中。

表5 甘油的用途分配，%[26~29]

用 途	美国	西欧	日本	世界
药物、牙膏及化妆品	28.0	31.1	27	26
烟草	15.0	—	4	4
食品	12.0	10.0	11	10
甘油酯	—	14.2	—	17
聚醚多元醇	10.0	12.0	11	12
醇酸树脂	5.0	12.6	32	12
赛璐玢	2	5.3	5	5
其 它	28	14.8	9	14
合 计	100	100	100	100

(3) 烟草 在烟草加工中，喷涂甘油能防止烟叶碎裂，增加烟草的甜味和防止脱水。

(4) 润滑剂 甘油比其它矿物油的耐氧化性能更好，所以在特殊场合（例如氧气压缩机，耐苯、耐汽油的轴承等）用作润滑剂。纺织工业中，甘油在纺丝、纺纱操作中常用作润滑油。

(5) 塑料工业 甘油是聚氨酯泡沫反应的引发剂，用于环氧丙烷（或环氧丙烷与环氧乙烷的混合物）与二异氰酸酯反应生产软性或硬性泡沫塑料。甘油也是生产醇酸树脂、赛璐玢的重要原料。

(6) 其它 甘油在陶瓷、照相、皮革和木材等工业广泛应用。

8. 重要衍生物

甘油的重要工业衍生物有酯、胺、醚和缩醛等。

8.1. 酯 类

甘油酯类的用途最广。工业上重要的酯类有醇酸树脂、硝化甘油和脂肪酸甘油酯等，应用于合成橡胶、涂料、表面活性剂和纺织工业中。

乙酸甘油酯（单酯、二酯或三酯）俗称醋精，可用作溶剂、软化剂、增塑剂、杀菌剂和香料组成等，三乙酸甘油酯还可用作固体火箭燃料粘结剂的组分。

醇酸树脂是甘油的最重要工业衍生物，由甘油与邻苯二甲酸酐反应生成，但近年来这方面的用途正由水基油漆取代而逐渐减少。

8.2. 醚 类

甘油醚中以聚甘油最为重要。高分子量的聚甘油为

固体物质，可溶于水、醇和其它极性溶剂中。聚甘油可用作表面活性剂、乳化剂、增塑剂、粘合剂和润滑剂等等。工业产品之分子量范围一般从166（6个碳原子）至2238（90个碳原子）和含有4～32个羟基的液态或固态化合物。

以甘油作引发剂与环氧乙烷和/或环氧丙烷反应形成各种分子量的聚醚三元醇，广泛用于表面活性剂、润滑剂、水力流体、化妆品和药物等。

8.3. 缩醛或缩酮

甘油的缩醛或缩酮可用作溶剂和增塑剂。

参考文献

[1] Meltan, I., "Polyhydric Alcohols", p. 144, Washington, Sparton, 1962.

[2] Steinberner, U., *Fat Science Technology*, **89**, 297 (1987).

[3] *Chem. Week*, May 26, 32 (1982).

[4] *Chem. Markt. Rep.*, **237** (2), 13 (1990).

[5] DE 3533615 (1986), Tanigaki et al. (Kao Co.).

[6] Buhler, M., et al., *Fat Science Technology*, **89** (156) 598 (1987).

[7] Hirano, J., *Chem. Econ. Eng. Rev.*, **18**, 9 (1986).

[8] *Chem. Markt. Rep.*, June 15, 26 (1981).

[9] 永戸伸幸，日化協月報，**40** (11)，13 (1987).

[10] Sanderson, J. R., *J. Org. Chem.*, **53**, 2859 (1988).

[11] EP 306216 (1989), (BP Co.).

[12] Glycerine Producers Association, "Physical Properties of Glycerine and its Solutions", New York, 1963.

[13] Chu, I. C., et al., "Vapor Liquid Equilibrium Data", I. W. Edwards, Michigan, 1956.

[14] Reid, R. C., et al., "The Properties of Gases and Liquids", 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1977.

[15] Glycerine Producers Association, "Chemical Properties and Derivatives of Glycerine", New York, 1965.

[16] EP 291870 (1988), (Henkel Co.).

[17] 公開特許公報 63-188，691 (1988)，(大赛尔).

[18] D'Souga, G. B., *J. of Amer. Oil Chem. Soc.*, **58** (11), 812A (1979).

[19] Kazuo Yamagishi, *Chem. Econ. & Eng. Rev.*, **6** (7), 40 (1974).

[20] Weissermel, K., et al., "Industrielle Organische Chemie", 3 Auf., ss. 318, VCH Verlags-AG., Weinheim, 1988.

[21] 公開特許公報 63-44573；63-44574 (1988)，(三井东压).

[22] Chi, C. H., et al., *Biotech. & Bioeng.*, **23**, 1267 (1981).

[23] American Oil Chemists Society, "Official & Tentative Methods", 3rd ed., Chicago, 1978.

[24] Sahasrabudhe, M. R., *J. of Amer. Oil Chem. Soc.*, **44**, 376 (1967).

[25] Knaut, J. et al., "Oleochemicals Outlook until the 90's", Proc. 2nd. World Conf. Detergents, Montreux (Switzerland), Oct. 5 th-10th, 1986, A. O. C. S. Compaign, 111.

[26] *Chem. Markt. Rep.*, Mar. 26, 42 (1990).

[27] Haumann, B. F., *Int. News on Fats Oils & Related Materials*, **2** (5), 444 (1991).

[28] 日本化学工業日報社，"11290の化学商品"，p. 1009，1990.

[29] 日本化学工業日報社，"化学工業年鑑"，p. 341，1991.

基本参考文献

1. Miner, C. S., et al., "Glycerol", ACS Monograph, No. 117, Reinhold Publishing Co., N. Y., 1953.
2. 魏文德主编，《有机化工原料大全》，第二卷，136页，化学工业出版社，1988年。
3. Jungermann, E. et al., "Cosmetic Science and Technology Series. vol 11. Glycerine-A Key Cosmetic Ingredient", Marcel Dekker Inc., NY, 1991.

ganyouzhi

甘油脂 Glycerides

见干性油；脂肪和脂油。

ganguan pingjia

感官评价 Organoleptic testing；Sensory evaluation

见食品评价。

ganguang cailiao

感光材料 Photosensitive materials

见摄影。

ganguangxing gaofenzi

感光性高分子　Photosensitive Polymers

朱　刘　无锡化工研究设计院

1. **综述**…… 471
1.1. 光能和光化学反应…… 472
1.2. 受激分子中的能量变化…… 473
1.3. 光诱导电子转移与能量转移…… 473
2. **光交联型和光聚合型感光性高分子**…… 474
2.1. 光交联型感光性高分子…… 474
2.1.1. 二聚型光交联感光性高分子…… 474
2.1.2. 叠氮化合物作光交联剂的感光性高分子…… 475
2.2. 光聚合型感光性高分子…… 476
2.2.1. 丙烯酸酯及其光聚合…… 477
2.2.2. 不饱和聚酯和不饱和聚碳酸酯…… 477
2.2.3. 不饱和聚氨酯感光性树脂…… 479
2.2.4. 环氧丙烯酸酯…… 480
3. **光分解型感光性高分子**…… 481
3.1. 光分解型感光性高分子…… 481
3.2. 含有光分解功能团的感光性高分子…… 482
4. **光引发剂**…… 487
4.1. 光引发剂的分类…… 488
4.1.1. 直接断裂型光引发剂（PⅠ型）…… 488
4.1.2. 芳酮-夺氢共轭体系光引发剂（PⅡ型）…… 491
4.1.3. 硫杂蒽酮体系光引发剂（PⅡ型）…… 491
4.1.4. 特殊基团光引发剂…… 491
4.2. 阳离子型光引发剂…… 495
4.3. 光引发促进剂…… 495
4.4. 光引发剂性能综述…… 499
5. **感光性高分子的高感度化**…… 499
5.1. 提高感光性高分子的固有感度…… 499
5.2. 有机染料增感剂…… 501
5.3. 感光性高分子的化学增幅…… 502
6. **感光性高分子在工业上的应用**…… 506
6.1. 感光性高分子用作紫外光固化涂料和油墨…… 506
6.2. 感光性高分子在印刷工业的应用…… 506
6.3. 感光性高分子在电子工业的应用…… 507
6.4. 感光性高分子在其他领域中的应用…… 507
参考文献…… 508

1. 综　述

当今世界上几乎所有的高分子化合物——不管是天然的还是人工合成的——都能在强烈的光线辐照下，缓慢地或快速地发生化学变化。而“感光性高分子”是专指那些在一定能量的光线照射下，很快地发生化学变化的高分子材料。

“光反应性高聚物”（photoreactive highpolymer）和“感光性树脂”（photosensitive resin）以及“感光性高分子”是同义词[1]。中国更习惯称“感光性高分子”。其研究对象主要包括那些能够产生光聚合、光交联、光分解、光改性作用的高分子树脂和光反应预聚体，以及受光照射后能够产生引发作用的光引发剂和增加感光性高分子感度的增感剂。

尽管在1823年[2]已经发现用天然沥青涂料制作的照像布景在强光的长期照射下，产生了交联现象，但首次应用光固化原理，将不饱和酸类和不饱和酯类涂料制成图像来刻蚀标牌的工作始于1930年[3]。从1940年开始，用感光性高分子制成的光刻胶已大量应用于印刷电路工业。1947年[4,5]以后，光交联型感光性高分子已广泛应用在印刷工业的胶印技术上，能印刷出非常逼真的艺术图片。本世纪60年代中期，随着半导体技术的发展，对集成电路的精细加工提出了越来越高的要求，相继研究和开发了各种类型的感光性高分子。目前已经能用感光性高分子加工分辨率为0.1μm精度，并能经受各种化学腐蚀的光刻胶。

感光性高分子的发展历史虽不长，但近40年发展却非常迅速。目前，不仅有光聚合型、光交联型，还有光分解型；其受光照的范围也由仅对紫外光感光，发展到能感受能量较高的光——远紫外光、X射线、电子束、激光等。另外，感光性高分子的敏感度也大大提高，近年来已涌现出在可见光区域内感光的感光性高分子[6]，以及激光直接扫描的高速感光性高分子[7]；同时，感光性高分子的聚合反应也从单一的光引发产生自由基聚合，发展到由光引发产生阳离子聚合；此外还出现了许多种"化学增幅"型感光性高分子。图1为感光性高分子的发展简图。

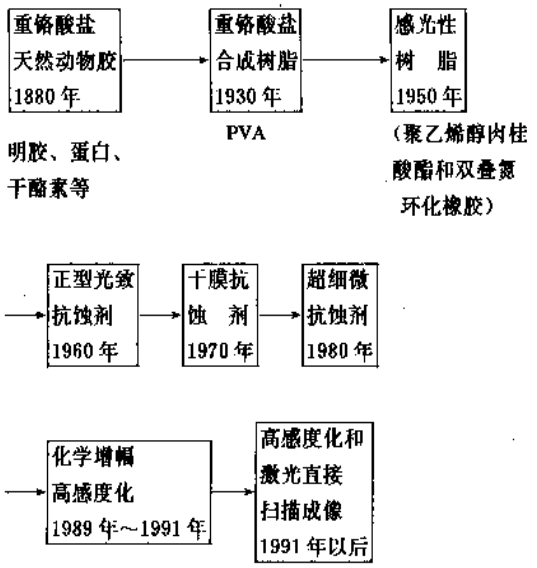


图1 感光性高分子发展简图

感光性高分子学科是现代电子科学的基础、现代超细微加工的基础、现代印刷技术的基础、现代高速固化涂料和高速固化油墨的基础、高速固化粘接剂的基础。与现代微电子技术、计算机技术、现代印刷技术相互关联，共同成为当今科学技术发展的重要领域。

1.1. 光能和光化学反应

"光能"是光化学反应的能量来源。光是电磁波的一部分。电磁波的分布参见图2。

光的辐射能 E 可以由（1）式确定：

$$E=NE_E=Nh\nu=Nh\frac{c}{\lambda} \tag{1}$$

式中 E_E——光量子能量，kJ/mol；

h——普郎克常数，6.62×10^{-3}J·s；

N——阿伏加德罗常数，6.0×10^{23}/mol；

ν——周波数，cm^{-1}；

c——光速，3.0×10^{10}cm/s；

λ——波长，nm。

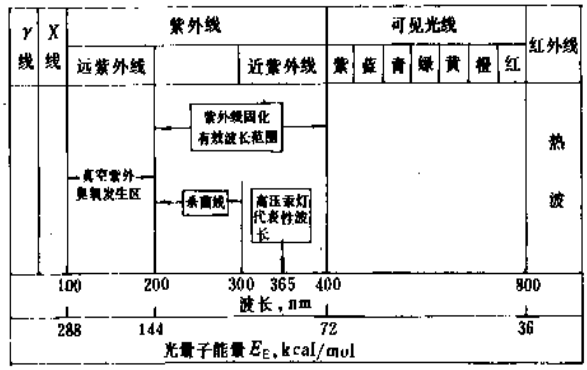


图2 电磁波的分布情况

1cal=4.1868J

如图2所示，波长越短，光能量就越大。表1列出了各种光线的能量分布范围及其与各种化合物键能的关系。可见，只有紫外线的辐射能与化合物的化合键能较接近。因此，光化学反应大部分是由紫外线引发的。所以感光性高分子大多为紫外线光聚合型或光分解型树脂。

表1 光波能量和化合物键能

光波名称	γ射线	X射线	紫外光	可见光	红外线	微 波
能量，kcal/mol	10^{-7}	10^{5}	286～72	57～35	10～10^{-1}	10^{-2}～10^{-3}
能量，kJ/mol	4.1868×10^{-7}	4.1868×10^{5}	1.1974×10^{3} ～3.0144×10^{2}	2.3865×10^{2} ～1.4653×10^{2}	41.868～ 0.41868	4.1868×10^{-2} ～4.1868×10^{-3}
电子伏特，eV	10^{-6}	10^{4}	12.4～3.1	2.5～1.55	1～10^{-2}	10^{-3}～10^{-4}
频率，s^{-1}	-3×10^{20}	-3×10^{18}	30 15 10 7.5	6.0 5.0 4.0 3.75	3×10^{14}～10^{-12}	3×10^{11}～10^{10}
波长，nm	-10^{-3}	-10^{-1}	100～400	400～800	10^{3}～10^{5}	10^{6}～10^{7}

续表

化合键		O—O	N—N	C—S	C—N	C—C	C—O	C—H	C═C
键能	kcal/mol	33.2	38.4	62.0	69.7	83.1	84.0	98.8	145
	kJ/mol	138.9	160.7	259.4	291.6	347.7	351.5	413.4	607

1.2. 受激分子中的能量变化

分子吸收光能，称为激发。被激发分子中发生的能级变化过程的示意图称为 Jablonsky 图（图 3）。Jablonsky 图中的垂直方向表示能量增加，水平方向没有物理意义；此外电子态用粗线表示，S_0 代表基态，S_1，S_2，……代表单线激发态，电子受激后，首先向单线态跃迁；T_1，T_2，……表示三线态，其电子自旋平行线不成对。电子吸收光能将向高能位跃迁。低能位“三线态”可进一步吸收光能向高能位“三线态”跃进。

$$T_1 \xrightarrow{\text{光能}} T_2$$

而“三线态”电子亦可放出能量回复到基态。

$$T_1 \longrightarrow S_0 + \text{磷光}$$

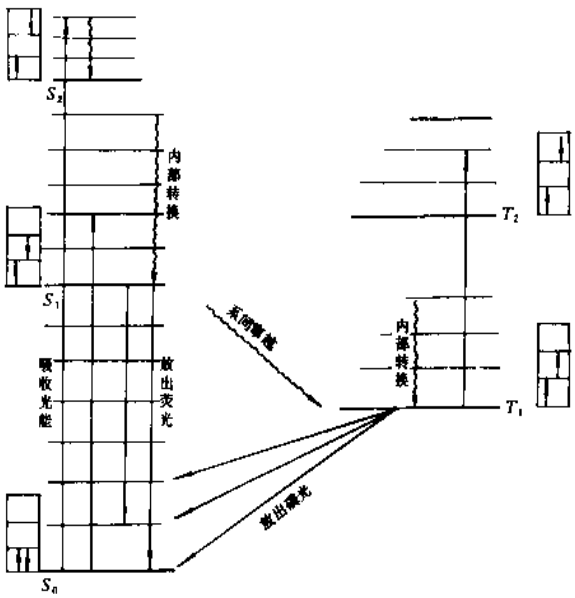


图 3　能级变化过程的 Jablonsky 图

一般认为，光化学反应发生在“三线态”，其效率是由“量子产率”ϕ 确定的。ϕ 为经历光化学反应过程的分子数除以吸收的光量子数（式 2）

$$\phi = \frac{\text{产物的分子数}}{\text{吸收的光量子数}} \qquad (2)$$

可见量子产率 $\phi \leqslant 1$。

总之，“三线态” T_1 比“单线态” S_1 能量低；T_1 比 S_1 的寿命长；还有，T_1 的双自由基性强，而 S_1 的离子性强。

研究证明：光化学反应依赖于相对的激发态，尤其是 T_1 激发态。因为 T_1 的寿命长，电子不成对，活性大。光化学反应如图 4 所示。

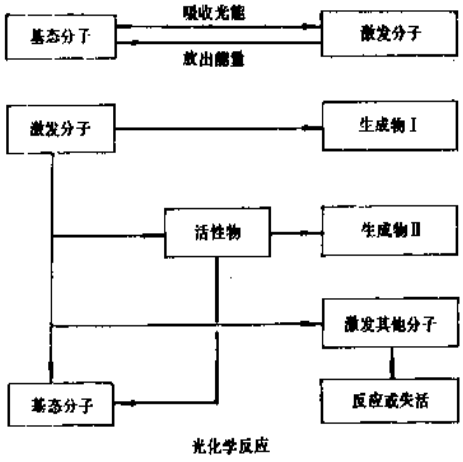


图 4　光化学反应示意图

1.3. 光诱导电子转移与能量转移

受光激发的分子，其外层电子发生新的电子分配。一般情况下，电子受激后是在同一分子内重新分配——即

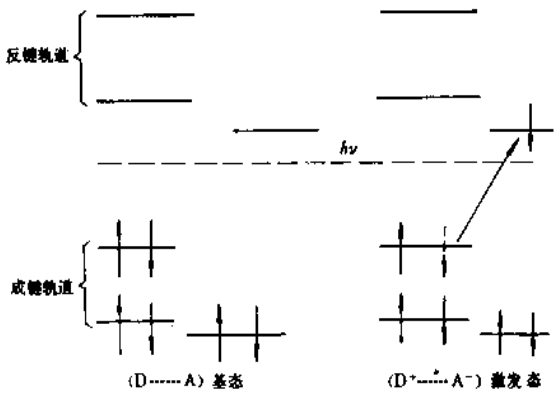


图 5　电荷转移激发示意图

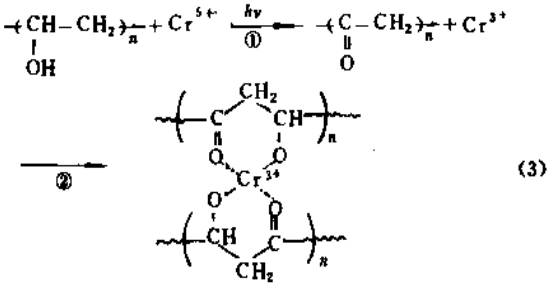
电子从低能轨道向高能轨道跃迁或是改变自旋方向。但是也有许多受激分子的电子向相邻的其他分子的高能轨道跃进。这种分子间的电子跃进，称为“电荷转移激发”，图5为电荷转移激发示意图。

电荷转移跃迁后，生成“电荷转移络合体”。在感光性高分子的光化学反应中，相当一部分反应被认为是通过电荷转移络合物来进行的。应把这种络合物看作光化合反应的起点。

总之，光化学反应是在感光、激发、电子跃迁（转移）、电子自旋方向变化、分子碰撞后引起的一系列过程而发生的变化。利用光能，加速光化学反应，防止副反应发生，是今后研究光化学和感光性高分子的方向。

2. 光交联型和光聚合型感光性高分子

重铬酸盐作为感光性材料已有一百多年的历史，但其光化学反应的机理十分复杂，至今还不十分明确，一般都认为分二步进行。第一步是重铬酸盐的6价铬离子吸收光量子后成为激发态，然后与胶体化合物发生氧化还原反应，6价铬离子还原成为3价铬离子，并使胶体化

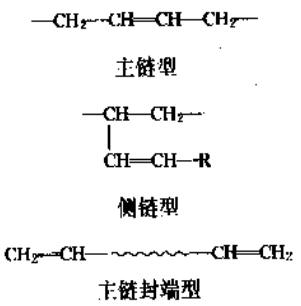


(3)

合物氧化。第二步是具有很强络合能力的3价铬离子与胶体化合物中含有未共享电子对的氧原子或氮原子形成配位共价键，使胶体大分子之间交联成为网状结构。成为不溶络合物，以重铬酸铵和聚乙烯醇体系（式3）为例：

但是由于铬盐对人体有害及体系不稳定，已逐渐被光聚合型感光性高分子取代。

含有不饱和双键的高分子，在紫外线的照射下，可发生光交联反应，根据双键所在位置，又可分为“主链型”、“侧链型”和“主链封端型”三大类。



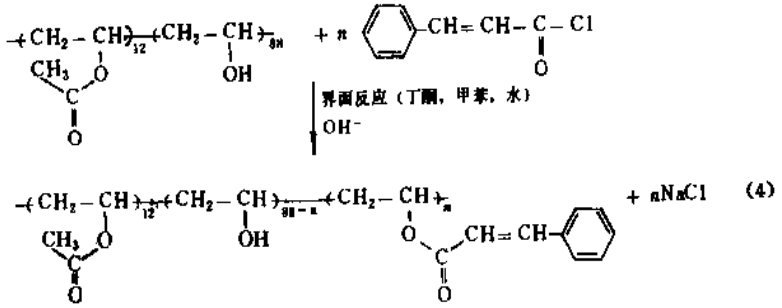
一般来讲，这些光交联型感光性高分子是由丙烯酸酯基团、苯基丙烯酸（肉桂酸酯）基团、顺丁烯二酸酯基团、环化橡胶和合成橡胶等组成。

2.1. 光交联型感光性高分子

2.1.1. 二聚型光交联感光性高分子

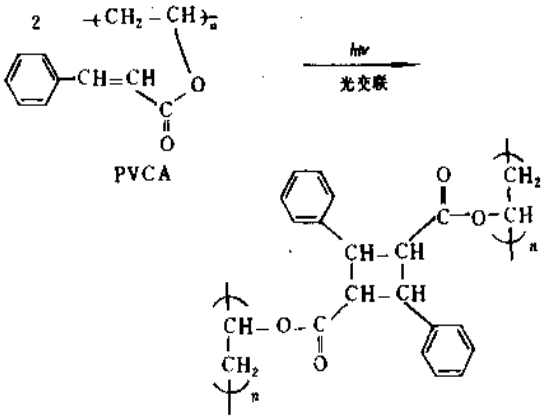
聚乙烯醇肉桂酸酯（简称PVCA）是早期研究出的感光性树脂，虽然一些国家已不再使用，但作为最有代表的感光性高分子，PVCA曾在集成电路的制造工业上，得到大量应用。

PVCA的合成是用聚乙烯醇（PVA）与肉桂酸，在吡啶溶液中[8]；或与肉桂酰氯在丁酮和甲苯混合溶液中酯化[9]而成。后者的反应过程如式4所示：

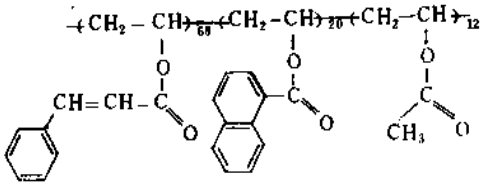


(4)

PVCA 在紫外线照射下双键打开，分子间发生交联反应[10]形成立体网状结构。

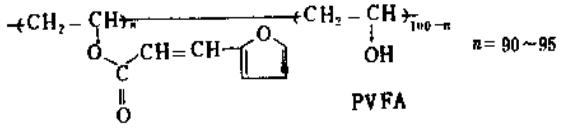


由于 PVCA 树脂的热稳定性不太理想，因此有人提出在其分子链中引入 20%（摩尔）的萘酸酯，可使 PVCA 的热稳定性大大提高[11]。

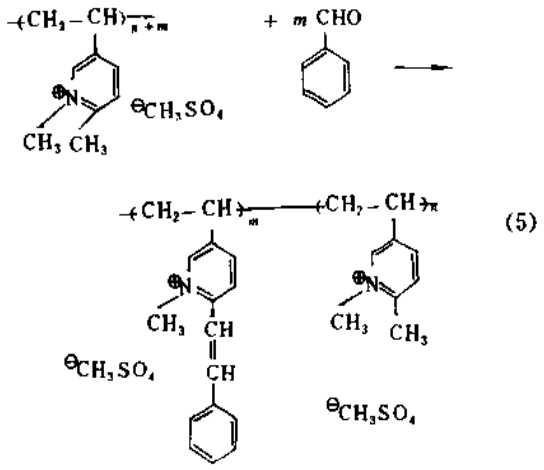


聚乙烯醇（乙酸酯-肉桂酸酯-萘酸酯）

有人提出用呋喃丙烯酸酯化聚乙烯醇[9]，由于呋喃环的氧原子具有强吸电子性，所以聚乙烯醇呋喃丙烯酸酯（PVFA）的感度十分高。

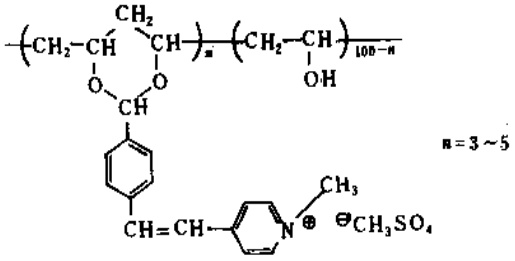


或利用聚乙烯基吡啶甲基硫酸盐与芳醛经部分缩合后的产物（见式 5）：

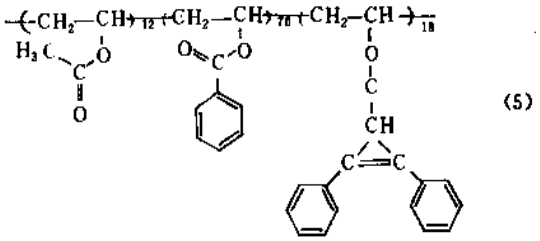


此类感光性高分子是水溶性的，当紫外线照射后，发生类似 PVCA 一样的二聚型光交联，生成不溶性网状高聚物，未照射部分仍保持水溶性，经水显影可形成图像，使用不同的芳醛，可以控制感光性高分子吸收光谱线范围在 300～600nm 之间[18,19]。

有一种类似结构的水溶性感光性高分子，商品名为 SBQ，是苯乙烯基吡啶硫酸季胺盐，也是二聚型光交联高分子[75]。



另一种含有二苯基环丙烯基酸酯高分子也具有光二聚性能[20,21]。

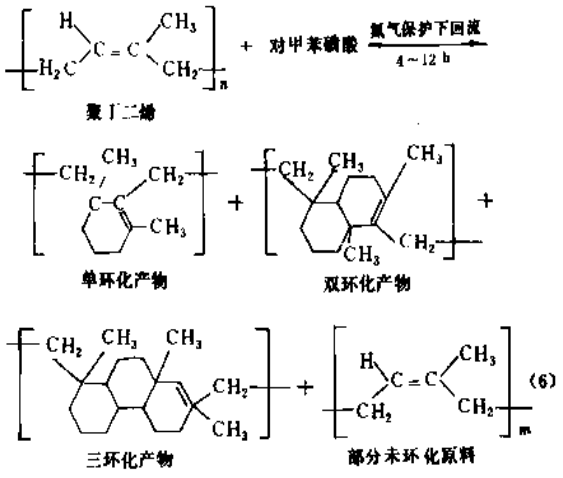


聚乙烯醇（1,2-二苯基环丙烯-4-羧酸酯）

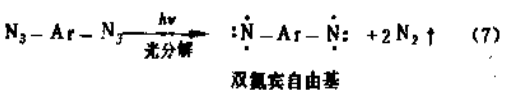
2.1.2. 叠氮化合物作光交联剂的感光性高分子

有一些含有双键的高分子本身并不一定都具有感光性，可是当它们和一些叠氮化合物混合使用时，就可发生光交联反应，成为很有用的感光性高分子。

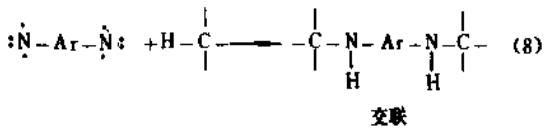
例如异丁二烯橡胶在对甲苯磺酸的作用下发生环化反应，生成环化橡胶（式 6）。



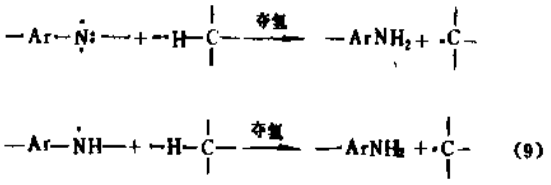
环化橡胶本身并无感光性，但它对各种基材有极良好的粘附力和极优良的抗腐蚀性，当加入双叠氮化合物以后，由于双叠氮化合物的光分解作用，可生成活性氮宾自由基，氮宾自由基具有强烈的夺氢交联作用。Ar—N:氮宾的产生及可能引起的下述反应（式7～11）。



（1）向—C—H 键插入反应，交联

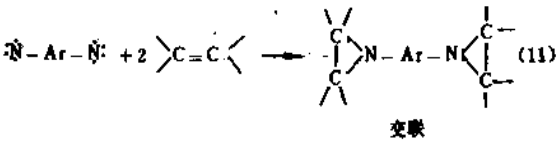


（2）夺氢交联

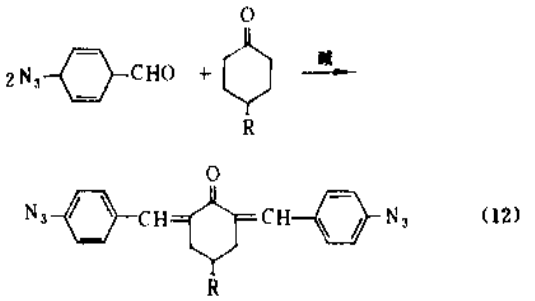




（3）直接与双键反应



常用的双叠氮化合物是用对位叠氮苯甲醛和对烷基取代环己酮的缩合产物[16]（式 12）。

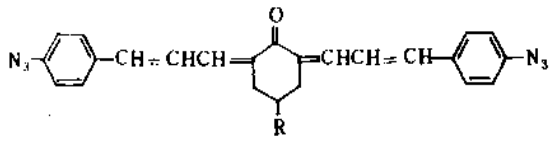


R：$-CH_3$，$-C_2H_5$，$-C_3H_7$；

$\lambda_{max}=365nm$；

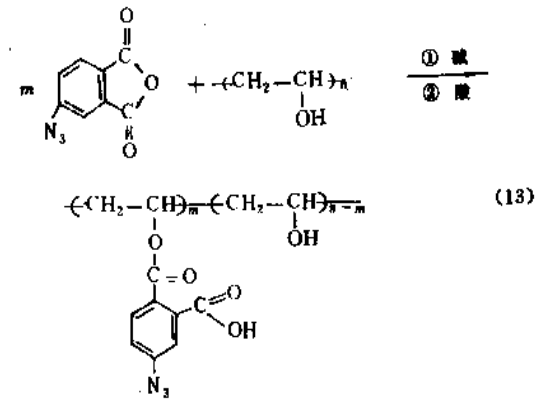
吸收谱线=340～420nm。

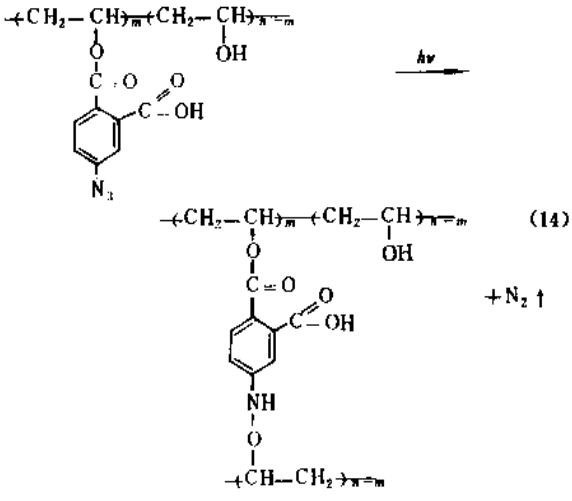
类似的双叠氮化合物——双叠氮查耳酮[17]体系化合物的吸收谱线范围更接近可见光：



λ_{max}—410nm；吸收谱线=365～480nm

S. H. Merrill 和 C. C. Unruh 曾经提出[17]，用 4-叠氮邻苯二甲酸酐与含有羟基的聚合物酯化开环，可以用稀碱水溶液进行显影（式 13，14）：





光交联

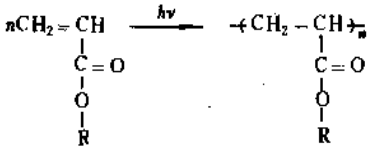
2.2. 光聚合型感光性高分子

光聚合型感光性高分子是非常重要的感光性高分子，这类感光性高分子主要有丙烯酸酯系列的不饱和型高分子，这类高分子的光聚合机理有自由基型和离子型

聚合，光引发聚合机理参见 4.1.。

2.2.1. 丙烯酸酯及其光聚合

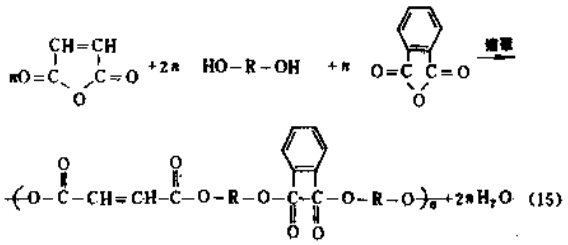
丙烯酸和甲基丙烯酸酯类化合物都具有十分良好的感光性。在紫外线的作用下，都可能发生光聚合反应。



如用甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯相比较，后者光聚合速率大大地超过前者。另外由于低级醇的丙烯酸酯的分子量较小，相对挥发度很大，毒性也较大，因此实用化的感光性树脂均采用丙烯酸或甲基丙烯酸的多元醇酯，以提高丙烯酸酯的感度和降低其挥发性。常用的光交联剂结构和性能见表 2、表 3[12]，一般情况下多官能度丙烯酸酯与其他感光性高分子都有极好的相容性。

2.2.2. 不饱和聚酯和不饱和聚碳酸酯

通常认为，含有不饱和双键的化合物都有可能发生光聚合反应。实际上，一些不饱和聚酯的双键的光引发十分困难，因此在设计和制造不饱和聚酯作为感光性高分子时，应考虑与丙烯酸多元醇酯混合使用（式 15）。



用一定量的多官能度丙烯酸酯来稀释不饱和聚酯，不但可使树脂粘度下降，而且可获得较快的光引发速率，使感光度相对提高；另外，也有人在不饱和聚酯的两端用丙烯酸酯封端，以提高树脂本身的感度。

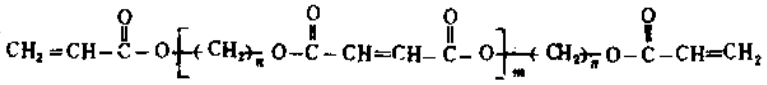
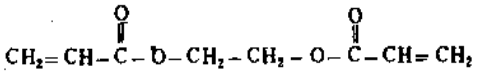
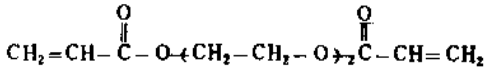
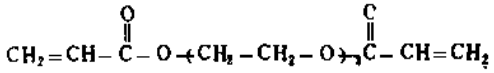
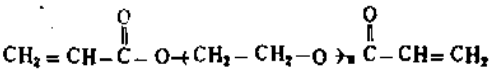
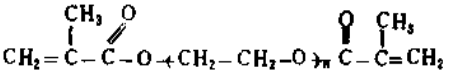
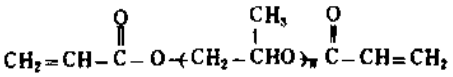
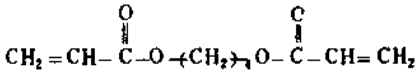
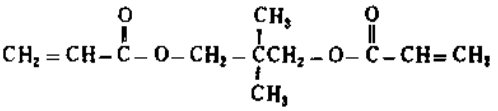
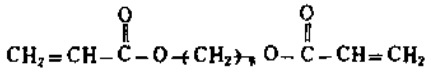
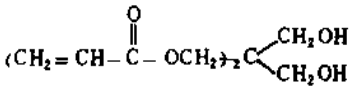
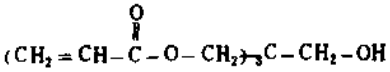
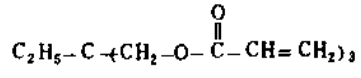
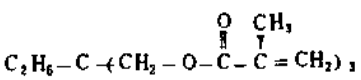


表 2　常用的丙烯酸酯

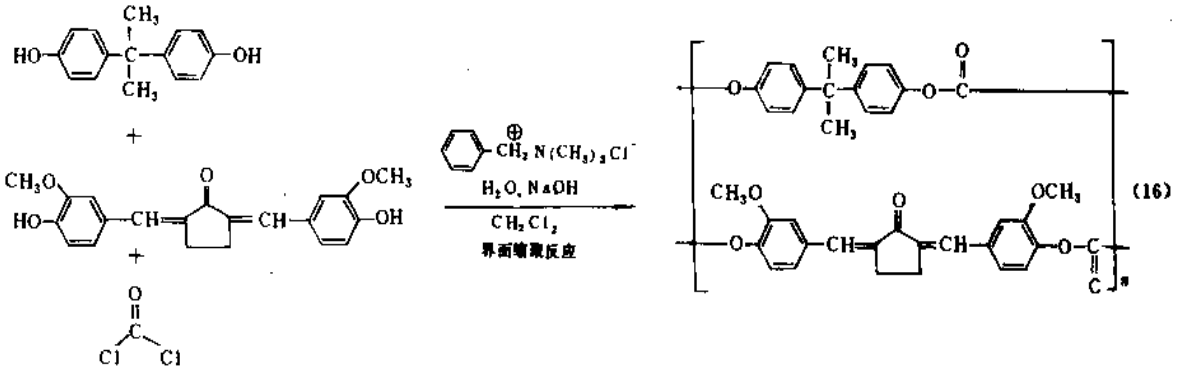
化合物名	CAS 登录号	结构式	分子量	沸点，℃（熔点）
丙烯酸	[79-10-7]	CH_2═CHCOOH	72	141.6
甲基丙烯酸		CH_2═C(CH_3)COOH	86	160.5
丙烯酸甲酯	[96-33-3]	CH_2═CHCOOCH_3	86	80.5
甲基丙烯酸甲酯	[9011-14-7]	CH_2═C(CH_3)COOCH_3	100	101
丙烯酸丁酯		CH_2═CHCOOC$_4H_9$	128	145
丙烯酸环己酯		CH_2═CHCOO-环己基	155	200
丙烯酸-β-羟乙酯		CH_2═CHCOOCH_2CH_2OH	116	202
丙烯酸-β-羟丙酯		CH_2═CHCOOCH_2CH(OH)CH_3	130	193
甲基丙烯酸缩水甘油酯		CH_2═C(CH_3)COOCH_2CH(环氧)CH_2	142	176
丙烯酰胺	[79-06-1]	CH_2═CHCONH_2	71	(85)
甲基丙烯酰胺		CH_2═C(CH_3)CONH_2	85	(110)
N-羟甲基丙烯酰胺		CH_2═CHCONHCH_2OH	101	(65)
N-双丙酮丙烯酰胺		CH_2═CHCONHC(CH_3)$_2$CH_2COCH_3	169	(57)
N,*N*-亚甲基双丙烯酰胺		(CH_2═CHCONH)$_2$CH_2	154	(185)

表3 多官能度丙烯酸酯

化合物名	结构式	分子量	粘度 Pa·s
乙二醇二丙烯酸酯		170	2.8
二乙二醇二丙烯酸酯		214	7
三乙二醇二丙烯酸酯		258	15
聚乙二醇二丙烯酸酯			3～70
聚乙二醇二甲基丙烯酸酯			3～70
聚丙二醇二丙烯酸酯			
丁二醇二丙烯酸酯		198	4～6
新戊二醇二丙烯酸酯		212	5.6
己二醇二丙烯酸酯		226	6
季戊四醇二丙烯酸酯		244	
季戊四醇三丙烯酸酯		298	550
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯		396	95
三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯		338	30～40

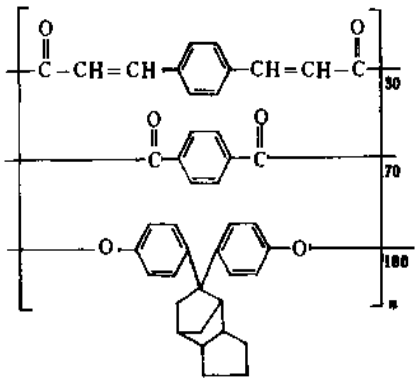
不饱和聚酯大量用于印刷行业中制液体感光性树脂凸版，而且广泛应用于光固化油墨和涂料。

聚碳酸酯同样能用作光聚合型高分子，例如用光气和双酚A、查耳酮类化合物反应，可生成感光性高分子(式16)[14]。

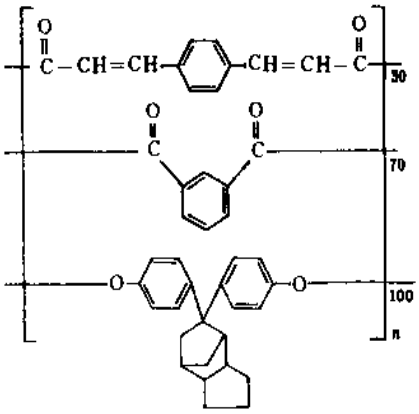


控制双酚A和查耳酮的投料比，可以控制合成产品的感光性和物理性能。

同样原理，控制聚酯合成时的原料比，也可以制得玻璃化温度极高的感光聚酯[15]：



T_g = 312℃

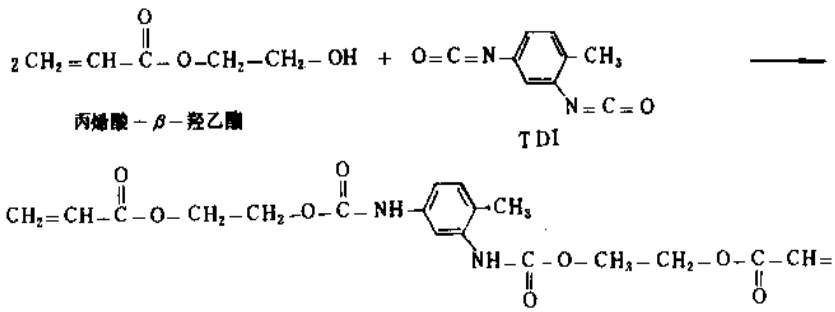


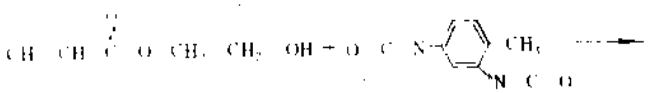
T_g = 71℃

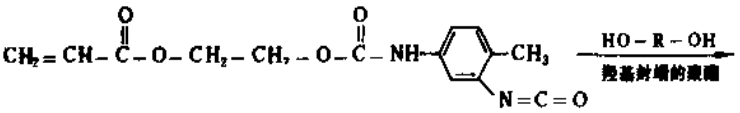
此种高软化点感光性聚酯可应用于耐高温功能材料。

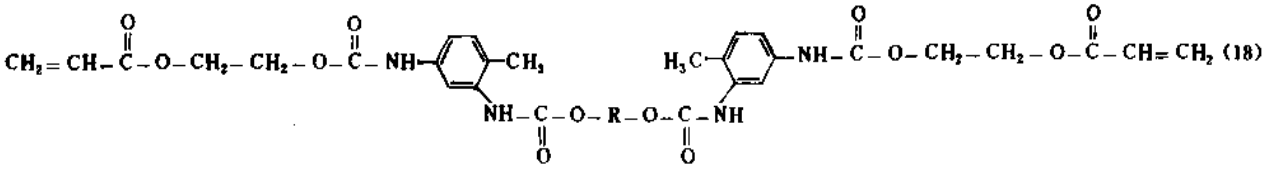
2.2.3. 不饱和聚氨酯感光性树脂

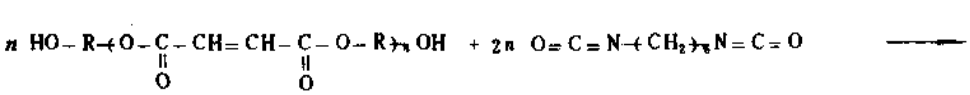
二异氰酸酯很容易和二元醇、含羟基的不饱和单体反应生成感光性不饱和聚氨酯（式17～19）：

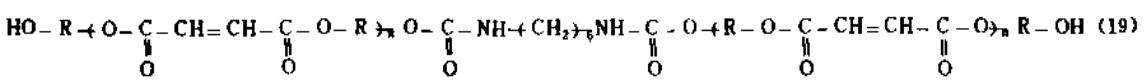








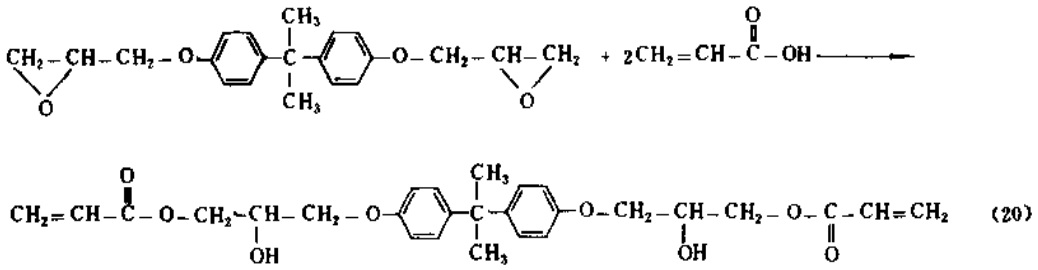




不饱和聚氨酯的分子量和粘度可通过多元醇的分子量和多元醇、丙烯酸羟乙酯、多异氰酸酯的投料比进行调节。由于不饱和聚氨酯分子中含有氨基甲酸酯链节 $-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-$ 于，因此具有良好的耐磨性、耐油性和粘附力。

2.2.4. 环氧丙烯酸酯

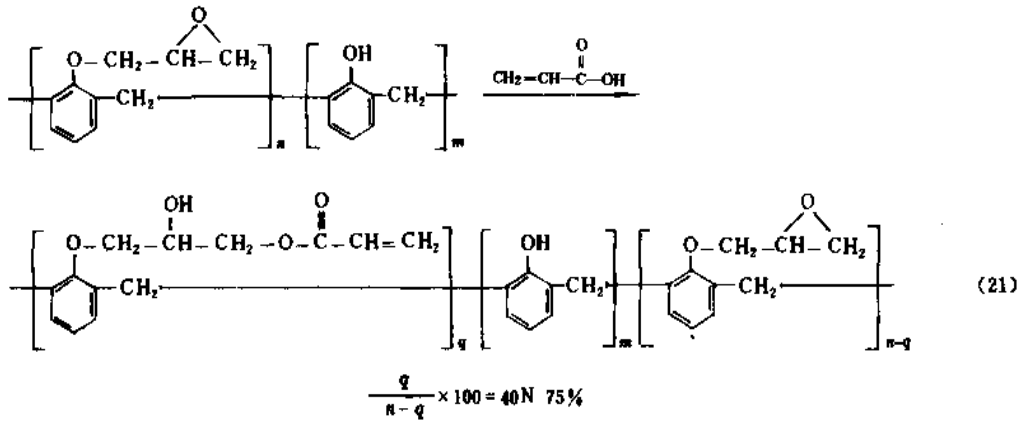
用环氧树脂和丙烯酸反应生成环氧丙烯酸酯，用途十分广泛。它的制备通常用季胺盐来催化，反应进行得十分完全，如双酚A环氧丙烯酸酯：



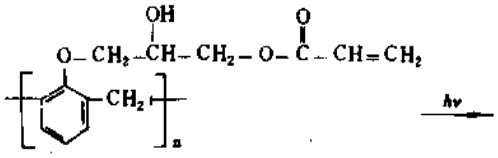
反应中可以使用不同分子量或不同环氧值的环氧树脂，以调节粘度。

由于环氧树脂具有良好的粘着力和刚性，可以广泛应用于紫外光固化涂料、光固化油墨和光致抗蚀剂等领域。

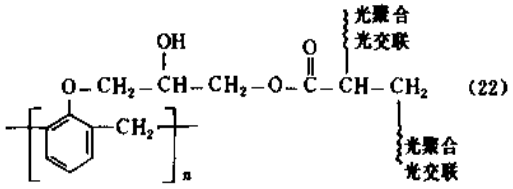
酚醛环氧树脂被丙烯酸酯化后可得酚醛环氧丙烯酸酯树脂（式21）：



由于分子中含有不饱和丙烯酸酯和环氧基团，因此兼备不饱和酚醛树脂和环氧树脂的特性。它具有良好耐热性，与金属的粘附性以及光聚合特性，故被用来制作印刷电路版的紫外光固化阻焊油墨。这种树脂光固化以后在短时间内可耐 260～290℃锡焊温度。



+丙烯酸酯类光交联剂
+光引发剂
+填料等



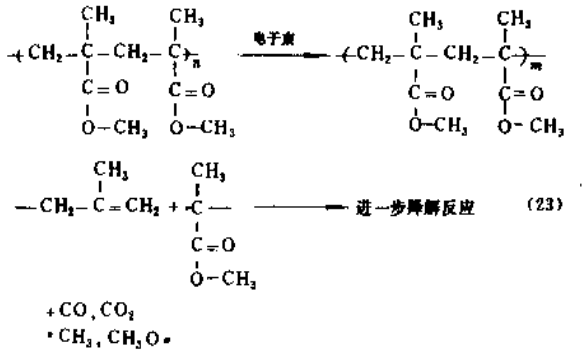
(22)

总之，可发生光交联和光聚合的感光性基团很多，表 4 和表 5 列出了感光性高分子的感光范围及主链结构[39,40]。

3. 光分解型感光性高分子

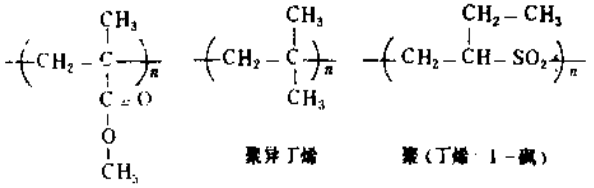
3.1. 光分解型感光性高分子

许多高分子化合物在紫外线、电子束、X 射线照射下，发生主链降解反应，使分子量降低，溶解性提高，例如聚甲基丙烯酸甲酯，就是一种典型的光分解型高分子(式 23)[22]。

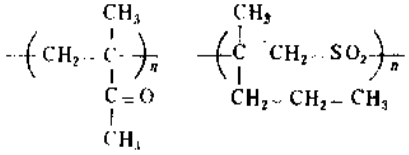


(23)

一般认为，主链上含有重复结构的叔碳原子都易发生光分解反应[23]，例如：

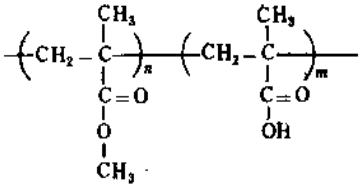


聚甲基丙烯酸甲酯　　聚异丁烯　　聚(丁烯-1-砜)



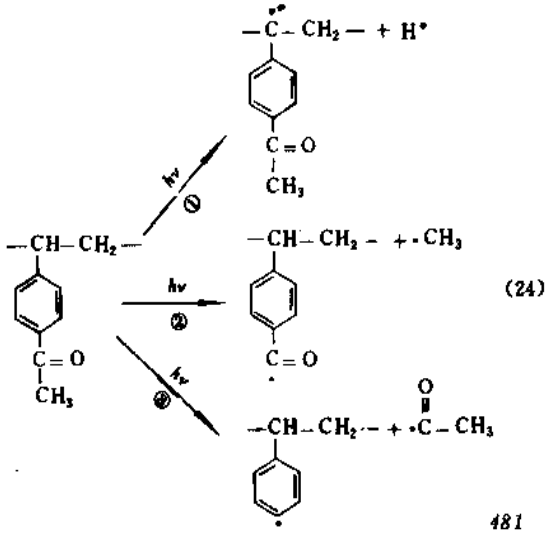
聚甲基异丙烯酮　　聚甲基异戊烯酮

聚甲基丙烯酸甲酯(简称 PMMA)灵敏度低，在实际使用中常常采用甲基丙烯酸甲酯的共聚物[24]，例如：

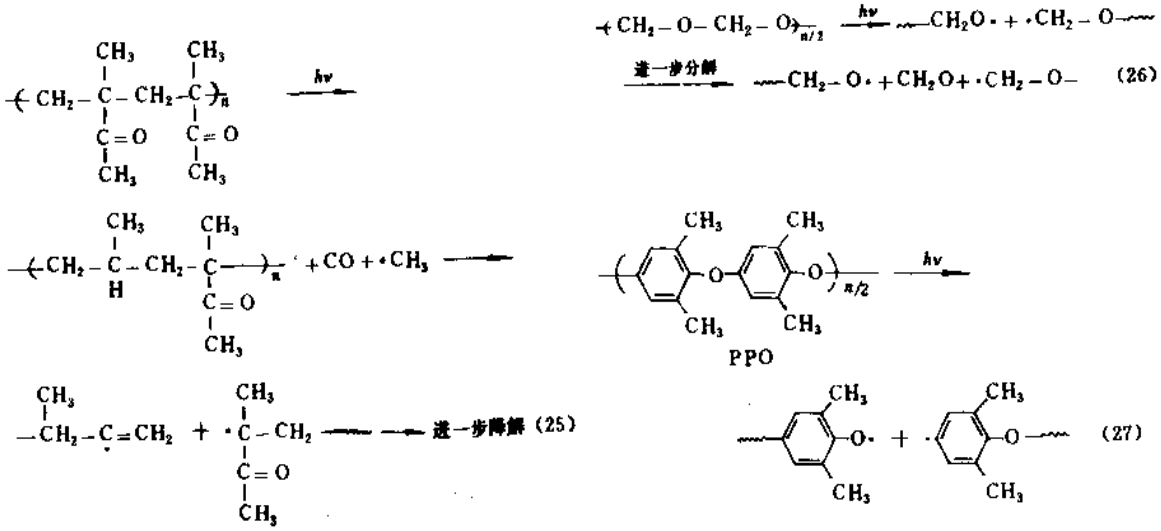


这类主链上含有  、—S— 等基团的高分子，由于 C—S 键能比 C—C 低，因此很容易发生光降解反应，而获得高灵敏度。例如聚甲基异戊烯砜(简称 PMCl)的灵敏度比 PMMA 几乎高出一个数量级。由于光分解作用产生的 SO_2 是一个非常活泼的气体[25]，紫外线的作用使 SO_2 光解为 SO 和 O_2。Davidson 和 Abrahamson[26]报道用 300nm 光照 SO_2-O_2 混合气体时，生成大量单线态氧 $^1O_2$，它进一步促进高分子的光氧化降解[27]。

除了聚甲基丙烯酸酯类和聚异丁烯类高分子可获得性能优良的光分解型感光性高分子外，聚乙烯基苯乙酮(式 24)、聚(α-甲基苯乙烯)[28]、聚甲基异丙烯基甲酮及其共聚物(式 25)[29]、聚甲醛类高分子(式 26)[30]、聚苯醚类化合物(式 27)[31]、聚砜(式 28)[32]、聚碳酸酯(式 29)[33]，等都会发生光降解反应。



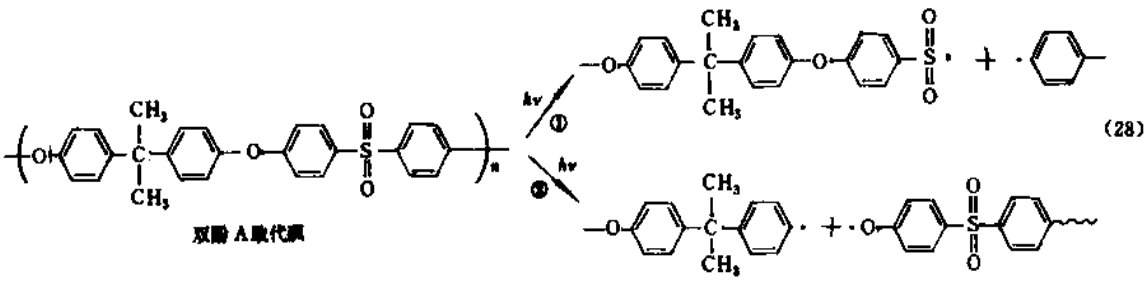
(24)



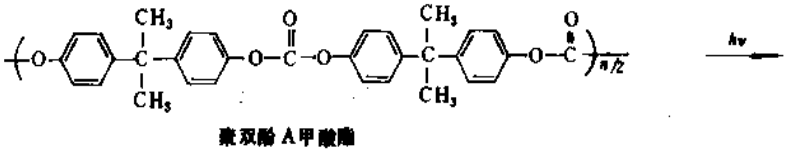
(25)

(26)

(27)



(28)



聚双酚A甲酸酯

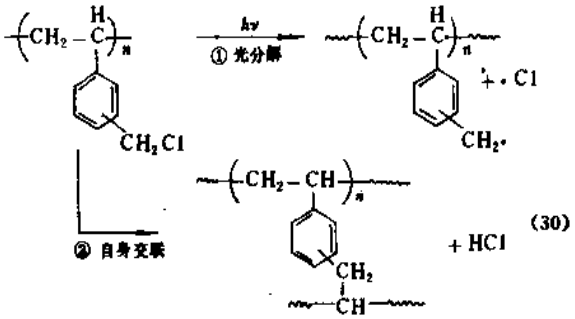
(29)

主链光分解感光性高分子种类很多，但可用在微电子工业上作为正型光刻胶的品种并不多，其原因是光源能量较低，不能使上述高分子瞬间分解。近年来使用化学增幅和化学增感的方法，使许多感光性高分子开发成实用化的正型光刻胶。

3.2. 含有光分解功能团的感光性高分子

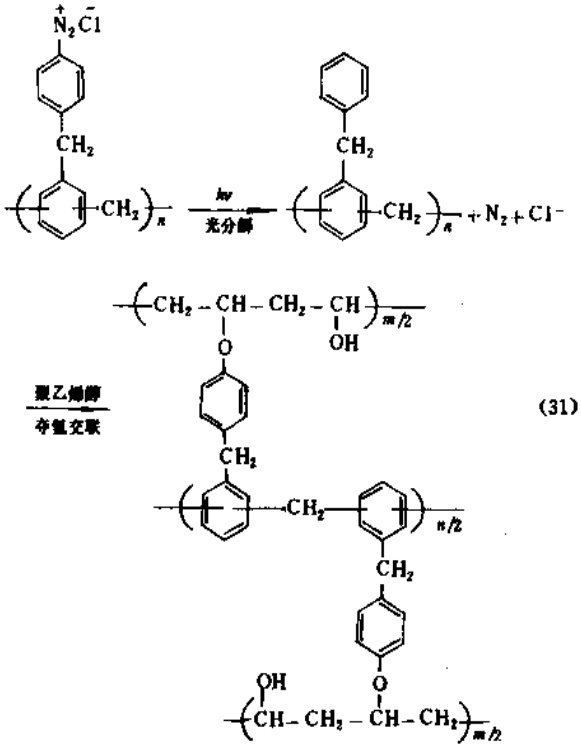
许多功能性基团在紫外光照射下发生光分解，形成活性基团或是变性功能基团。例如叠氮化合物的光分解就是一个例子，但这些化合物不属于高分子。

类似的化合物有4,4′-双叠氮二苯醚以及3,3′-双叠氮二苯基砜。它们都在光照射后分解成氮宾基团，该基团可以与高分子化合物发生夺氢交联反应。另一种在发生光分解后自身交联的化合物叫氮甲基苯乙烯聚合物，经紫外光照射后分解，生成次甲基自由基从而引起分子之间交联[34]，生成不溶的交联高聚物（式30）。



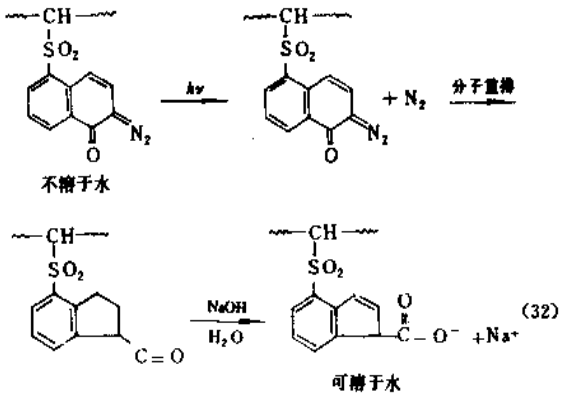
(30)

一些重氮盐在聚乙烯醇存在下发生光分解，进而发生夺氢交联反应（式31）。



(31)

一些感光性功能团在光照作用下分解，然后迅速发生分子内重排，生成变性功能团，使感光性高分子的物理性能（如溶解性）发生变化。例如，2-重氮-1-萘醌-5-磺酸酯的光分解[36]（式32）。

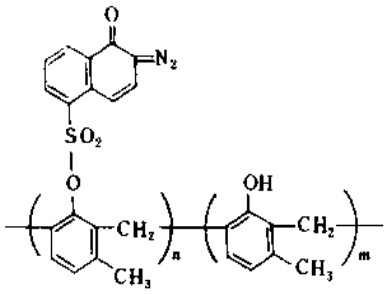


(32)

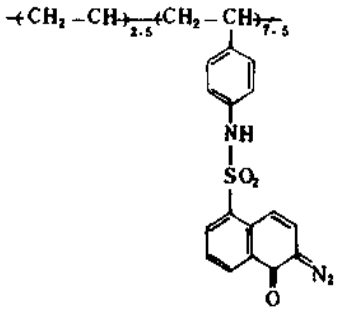
这种感光性高分子受光照部分，经碱水显影形成正型图象。

重氮萘醌感光剂可分成低分子量和高分子量的两种。

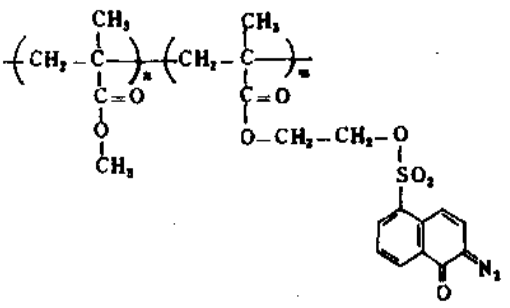
（1）高分子量感光剂　感光剂与酚醛树脂结合：



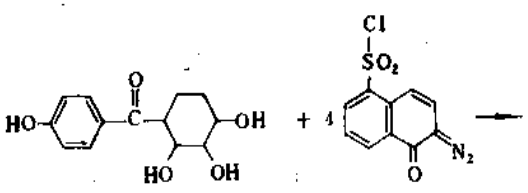
感光基与苯乙烯-4-胺基苯乙烯共聚物结合[36]：

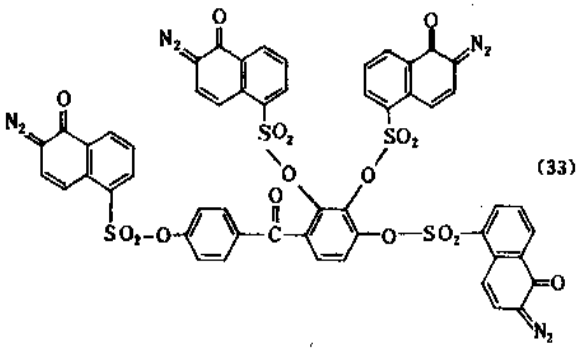


感光基与甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸-β-羟乙酯共聚物结合[37]：



（2）低分子量感光剂　为了提高感光性，有人提出用多元酚合成多官能度的低分子量感光剂[38]（式33）：



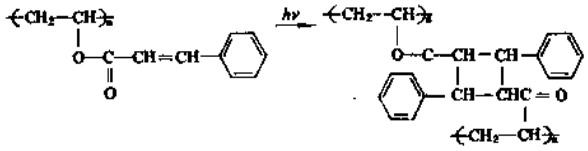
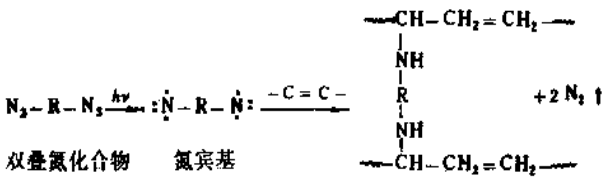
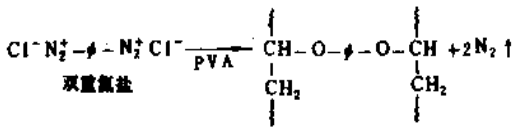
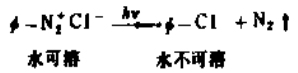
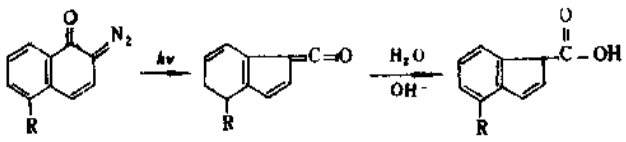


(33)

这种低分子量多官能度感光剂感度十分高，与酚醛树脂并用时，它既是感光剂，又是酚醛树脂在碱水中溶解的抑制剂，受紫外光照射后分解，经分子重排生成茚羧酸从而失去抑制作用，连同酚醛树脂一起溶解在碱水显影液里。这类感光树脂广泛用作正型光刻胶和阳图 PS 版。

感光性高分子种类繁多，可按光化学反应分类，见表 4[38]。不同感光性基团的吸收峰值，见表 5。不同感光性高分子主链结构分类[38,39]，见表 6。

表 4　感光性高分子的光化学反应分类和用途

分类		代表例	用途
光交联	金属配位络合	聚乙烯醇(PVA)等水溶性高分子和重铬酸盐$(NH_4)_2Cr_2O_7$	印刷
	光二聚合化	含肉桂酸酯高聚物的双分子环形二聚合 	抗蚀剂 印刷版
光分解	光分解交联	 双叠氮化合物　氮宾基	微电子抗蚀剂 印刷版
		 双重氮盐	微电子抗蚀剂 印刷版
	光分解不溶性	重氮树脂  水可溶　水不可溶	抗蚀剂 印刷版
	光分解可溶性	叠氮萘醌化合物 	微电子抗蚀剂 印刷版

续表

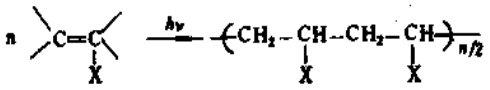
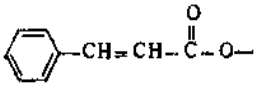
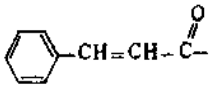
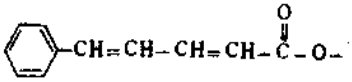
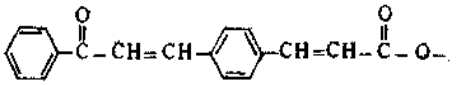
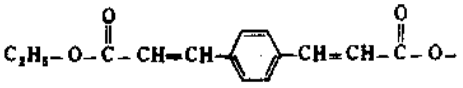
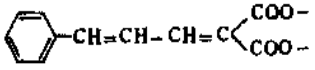
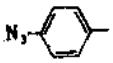
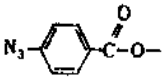
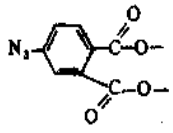
分类		代表例	用途
光聚合	光照射→自由基产生→自由基聚合（离子聚合）	[·丙烯酸酯单体 ·多官能度丙烯酸树脂 ·聚合物] 的自由基聚合 	涂料 粘接剂、油墨、浇注、印刷版

表5　不同感光性基团的吸收峰值

感光基团	名称	结构式	吸收峰，nm
顺式肉桂酰	重铬酸盐	$(NH_4)_2Cr_2O_7$ 或 $(HCrO_2)^-$	250,350,440
	肉桂酸酯基		250
	查耳酮基		270
	苯乙烯基丙烯酸酯		304
	对查耳酮丙烯酸酯		338
	对位苯双丙烯酸单乙基酯		320
	肉桂亚马龙酸酯		326
叠氮基	对叠氮苯基		260
	对叠氮苯甲酸酯基		274
	叠氮邻苯二甲酸酯		298

续表

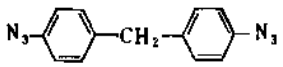
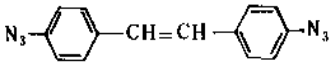
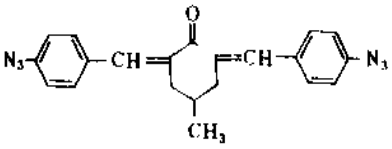
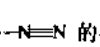
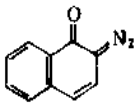
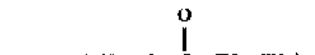
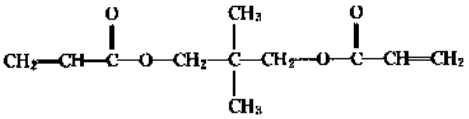
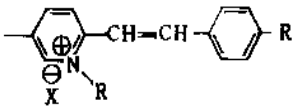
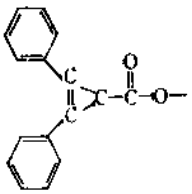
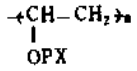
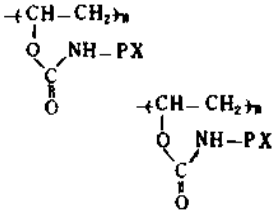
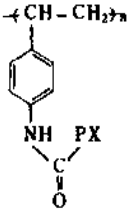
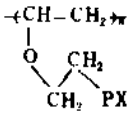
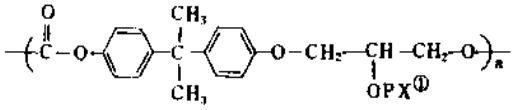
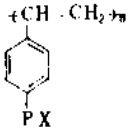
感光基团	名　称	结　构　式	吸收峰,nm
叠氮基	4,4′-双叠氮二苯甲烷		257
	1,2(对叠氮苯基)乙烯		338
	2,6-双(4′-叠氮苄基)-4-烷基环己酮		356
重氮基	重氮基		360～420
	重氮树脂	含  的树脂	320～500
	邻重氮萘醌		320～460
烯类盐	乙烯基		163,263
	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)		250
	新戊二醇二丙烯酸酯		251
	6-乙烯-2-苯乙烯吡啶季胺盐		256
	1,2-二苯基环丙烯-4-碳酸酯基		309

表6　感光性高分子主链结构①分类

名　　称	结　　构　　式
聚乙烯醇酯	
聚氨基甲酸酯类	
酰胺类	
乙烯基醚	
双酚A环氧改性树脂	
聚苯乙烯类	

① PX为光活性的反应性基团。

4. 光引发剂

光引发剂和热引发剂一样，是引发聚合反应的添加剂。在黑暗条件下，光引发剂不受温度条件的影响，应该是十分稳定的化合物。光引发剂分为自由基型或离子型。自由基型光引发剂在光辐照后，产生自由基，其主要方式有“光分裂”、“质子提取”和“电荷转移”三种；离子型光引发剂在光辐照后，产生阳离子，进而分解成“路易斯酸”或“布龙斯特酸”。光引发剂的光分解机理见图6，其性能的比较可见表7[40]。

感光性高分子本身对紫外光有一特定的吸收范围，但它吸收光能的波长范围并不宽。加入光引发剂以后，感光性高分子的感光范围将发生很大的变化。聚乙烯醇肉桂酸酯和聚乙烯醇苯乙烯基丙烯酸酯在加入光引发剂前后的增感效果比较见图7[41]所示。从图7可看出，在未加光引发剂时，它们的吸收范围分别为250～370 nm和270～400 nm，相对感光度分别为1和1260；而加入5-硝基苊光引发剂以后，它们的光谱吸收范围增加到250～480nm和270～600 nm，相对感光度分别增加到445和5500。

无疑，选择与光源的发射光谱相匹配的光引发剂，有利于光聚合反应的进行。可以大大提高感光性高分子的感度。

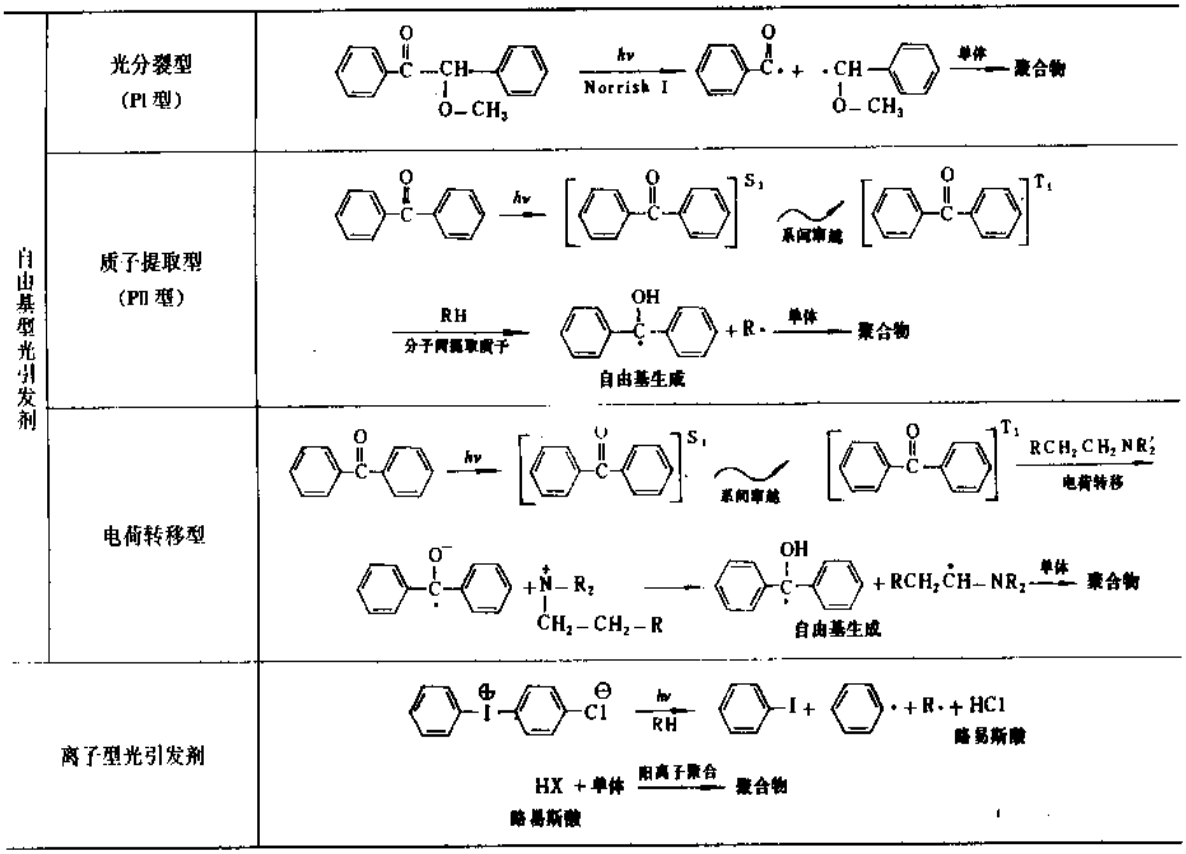


图6 光引发剂的光分解机理

表7 二大类型光引发剂性能比较

	自由基型引发剂	离子型引发剂
可被光引发的树脂体系	丙烯酸系、聚氨酯系、不饱和聚酯系等	环氧树脂、乙烯基醚等
反应机理	自由基型(光分裂、质子提取型、电荷转移)	路易斯酸型、布龙斯特酸型
硬化速度	快速	中等
氧气阻碍作用	有严重氧阻聚作用，电荷转移，加三级胺可抗氧干涉	没有
硬化后收缩性	很显著	很少
粘接性	中等	良好
耐热性	中等	良好

4.1. 光引发剂的分类

光引发剂的种类很多，大致可分类为：二苯甲酮类、苯乙酮及其衍生物类、安息香醚类、苯偶酰及其缩酮类、硫杂蒽酮类（噻吨酮）、鎓盐体系类等等。目前国际上对光引发剂品种的分类比较合理的是按光引发剂的性质和引发机理来分类。

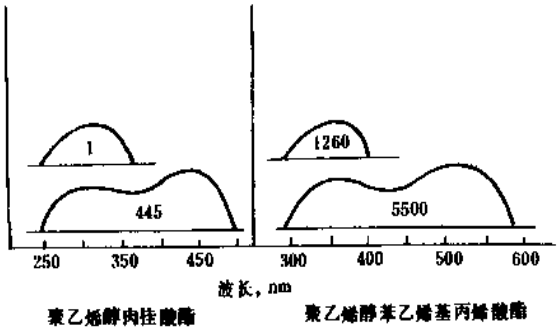


图7 聚乙烯醇肉桂酸酯和聚乙烯醇苯乙烯基丙烯酸酯加入光引发剂前后感度比较图

4.1.1. 直接断裂型光引发剂（PI型）

直接断裂型光引发剂包括安息香醚类及苯乙酮衍生物等，引发机理如图6所示，是由激发的光引发剂在“三线态”发生Norrish I型断裂，生成自由基的过程。

这类引发剂的缺点是对空气中和膜层中氧干扰的抵抗力十分弱。这种类型的引发剂品种见表8a[42]、8b。

表 8a　安息香醚衍生物(PI 型)

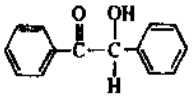
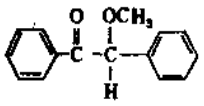
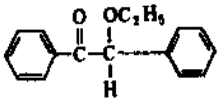
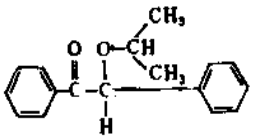
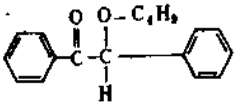
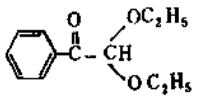
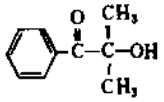
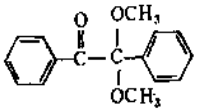
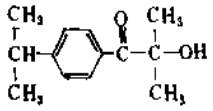
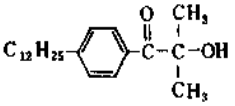
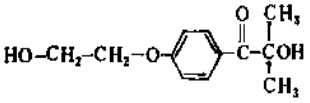
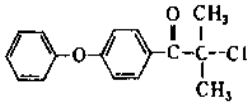
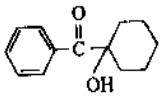
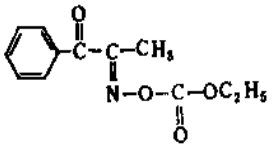
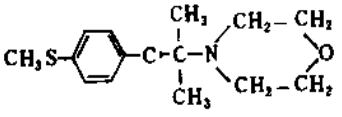
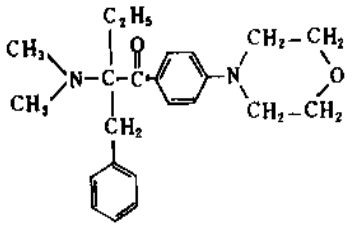
No	名　称	结　构　式	制造厂商	商　品　名
A-1	安息香		天津试剂二厂 上海试剂一厂 无锡县助剂厂 精工化学(日) 和光纯薬(日) Sharwin Williams	安息香 Ultracure 100
A-2	安息香甲醚		上海试剂总厂 无锡县助剂厂 シンコ-技研	 S-121
A-3	安息香乙醚		无锡县助剂厂 天津试剂二厂 精工化学 大東化学工业 和光纯薬	 セイクオ-ル BEE ダイトキュア EE PS-8A
A-4	安息香异丙醚		精工化学 大東化学 シンコ-技研 和光纯薬 黑金化成 上海试剂总厂	セイクオ-ル BIP ダイトキュア IP S-122 PS-10A ンルバスロン BIPE
A-5	安息香丁醚		无锡县助剂厂 上海试剂总厂 精工化学 大東化学 黑金化成 和光纯薬 AKZO(化薬アクゾ) AKZO ARCO	 セイクオ-ル BBI ダイトキュア IB ソルバスロン BIBE PS-11 Trigonal 14 Vicure 10 エサキュア KB3

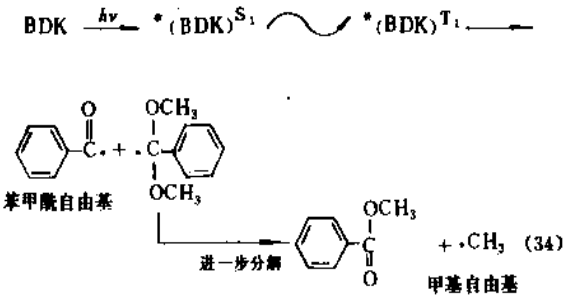
表 8b　苯乙酮系光引发剂[PI 型]

No	名　称	结　构　式	制造商	商　品　名
B-1	二乙氧基苯乙酮		UPJOHN	EDAP
B-2	2-羟基-2,2 甲基-1-苯乙酮或 2-羟基-2-甲基-1 苯基-1-丙酮		MERCK	Darocur 1173

续表

No	名　称	结　构　式	制造商	商品名
B-3	2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮		无锡化工研究设计院 Ciba-Geigy BASF ARCO	XH-BDK IRGACURE 651 Lucirin BDK
B-4	1-(4-异丙苯基)-2-羟基-2-甲基-1-丙酮		MERCK	Darocur 1116
B-5	1-(十二烷基苯)-2-羟基-1-异丁酮		MERCK	Draocur 9539
B-6	1-(对羟乙氧基苯基)-2-羟基-1-异丁酮		MERCK	Darocur 2959
B-6	1-(对苯氧苯基)-2,2-二甲基-2-氯代乙酮		Saudoy	Sandoray-1000
B-7	1-羟基环己烷苯甲酮		Ciba-Geigy	Irgacure-184
B-8	未发表	特殊取代基芳酮	MERCK	Darocur 1664
B-9	未发表	芳酮混合物	MERCK	Darocur 4265
B-10	未发表	芳酮混合物	MERCK	Darocur 4263
B-11	α-肟酮酯		IBIS (シエル化学)	Quantacure-PDO
B-12	2-甲基-2-吗啡啉(4-甲硫基苯)-1-丙酮		Ciba-Geigy	Irgacure 907
B-13	2-苄基-2-*N*,*N*-二甲胺基-1-(4-吗啡啉苯基)-1-丁酮		Ciba-Geigy	Irgacure-369

值得一提的是2,2'-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(BDK),光分解后先生成苯甲酰基和1,1-二甲基-1-苯甲烷基自由基(一级自由基),后者进一步分解生成·CH_3(二级自由基),体积很小,活性很大(见式34),这些自由基都可引发单体聚合,所以光固化效果十分理想[43]。

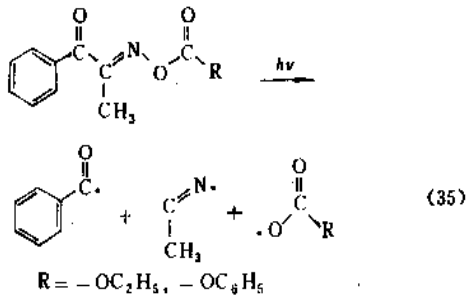


(34)

近年来,上述光引发剂在国外的应用十分广泛。BDK,Irgacure 184,Darocur 1173三个品种的用量约占全部光引发剂需求量的70%左右,其中BDK的用量最大。

另外,含有吗啡基的苯乙酮衍生物Irgacure-907对10mm以上的厚层感光性树脂的深度固化特别有效。这是近3年研制成的最新品种,但价格是BDK的3倍。

肟酮类是新型光引发剂,在酮基相邻的碳原子上以及N—O结合处二个位置都可断裂,生成自由基[44],(式35)。

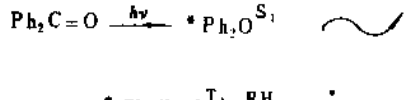


(35)

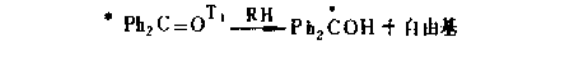
肟酮类引发剂在近紫外光范围的吸收性很好,同时与单体混合贮存稳定性也十分好。

4.1.2. 芳酮-夺氢共轭体系光引发剂(PII型)

一些光引发剂在受光辐照时,不一定发生断裂反应,而只是在周围环境中夺氢而生成自由基。二苯甲酮就是最典型的例子(式36)。

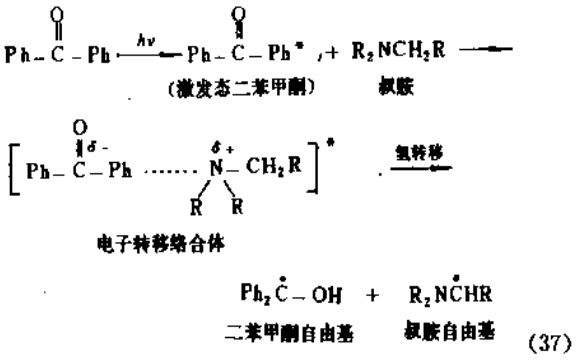


(36)



有关芳酮类光引发剂的品种列于表9[42]。

在通常情况下,叔胺类化合物可作为氢原子供给体[48](式37)。



(37)

日本油脂公司研制的BTTB是一种含有过氧化物的二苯甲酮光引发剂,BTTB不但热稳定性好,而且在受光激发后容易光分解,放出自由基。BTTB是同时兼有PI型和PII型双重引发效果的光引发剂。

Quantacure ABQ, BTC, BPQ (Bf-9, 10, 11)三种光引发剂是水溶性的,分子内含有季铵盐的光引发剂,对那些可用水稀释的感光性高分子特别有效。Bf-12,同样可溶于水。

此外,邻位苯甲酸甲酯苯甲酮(Bf-2)特别适用于光固化油墨。

4.1.3. 硫杂蒽酮体系光引发剂(PII型)

从分子结构上来看,硫杂蒽酮可以视作二苯甲酮和二苯硫醚的"复合体"。它也是"夺氢共轭"体系,使用时必须加入叔胺类化合物。由于对氧不敏感,因此固化速度快,适合在低浓度时使用,特别适用于含有白色颜料的光固化涂料和油墨。这类引发剂的热稳定性很好,与"PI"型光引发剂并用,效果更好。表10列出硫杂蒽酮光引发剂及其商品名。其中Quantacure QTX是水溶性的,可用于水溶性感光性高分子中。

4.1.4. 特殊基团光引发剂

表11列出该类光引发剂中具代表性的产品。

芳香族酰基氧化膦类化合物是德国BASF公司开发的最新产品(S-1)。其固化速度非常快,光谱吸收已延伸到可见光范围,而且光引发后不会泛黄,主要用于厚度大的含有颜料分散物的光固化涂料和印刷油墨中,是一种非常有前途的光引发剂。其吸收峰在356 nm附近。

2-乙基蒽醌、苯偶酰、9,10-菲醌、莰醌须和叔胺并用才能产生有效的夺氢引发作用。莰醌吸收光谱可延伸到400 nm以上的长波域,也可用作可见光型光引发剂。莰醌常用于齿科光固化补牙材料。醌类光引发剂同时还具有热阻聚效应,是很受欢迎的光引发剂。

表8 芳酮类光引发剂(Ⅰ型)

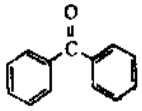
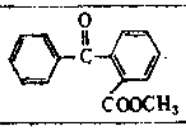
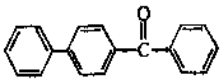
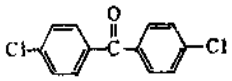
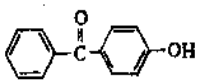
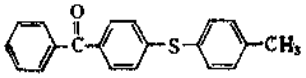
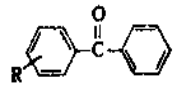
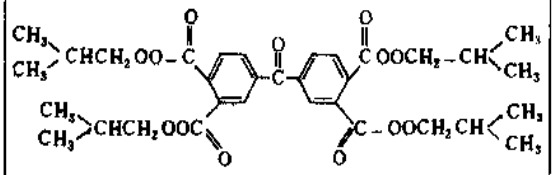
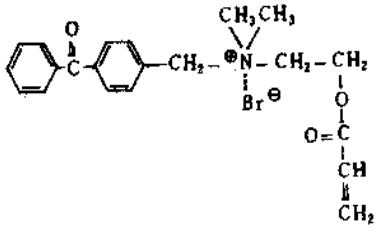
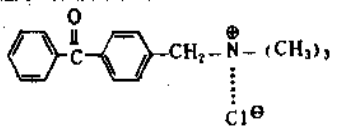
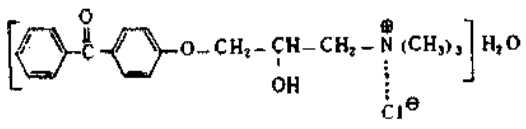
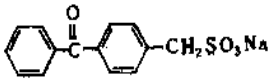
No	名　称	结　构　式	制造厂商	商　品　名
Bf-1	二苯甲酮		上海试剂总厂 日本化药 片山化药 高石化成 第一化成	Kayacure-BP ユビソレ-タ-200
Bf-2	邻位苯甲酸甲酯苯甲酮		大东化学 和光纯药 第一化成 山阳国策	ダイトキュア OB PS-96 ユビソレ-タ-250 サンヨ-OBM
Bf-3	4-苯基二苯甲酮		AKZO (化　薬 アクゾ)	Trigonal 12
Bf-4	4,4'-二氯代二苯甲酮			
Bf-5	对羟基二苯甲酮		UCB	Uvecryl P36
Bf-6	4-苯甲酰-4'-甲基二苯硫醚		IBIS	Quantacure BMS
Bf-7	烷基化二苯甲酮		UCB	UVecryl P36
Bf-8	3,3',4,4'-四(过氧化苯甲酸异丁酯)		日本油脂	BTTB
Bf-9	4-苯甲酰苄基-*N*,*N*-二甲基-*N*-(2-丙烯酸乙酯基)溴化铵		IBIS シエル化学	Quantacure ABQ
Bf-10	(4-苯甲酰苄基)三甲基氯化铵		IBIA レシエル化学	Quantacure BPQ
Bf-11	2-羟基-3-(4-苯甲酰苯氧基)-丙基-*N*,*N*,*N*-三甲基-水合氯化铵		IBIS	Quantacure BPQ
Bf-12	4-(甲硫酸钠)二苯甲酮		Ward-BI-enk-insop	Quantacure BS

表 10　硫杂蒽酮光引发剂 (PII 型)[42]

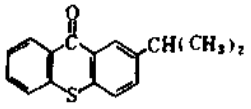
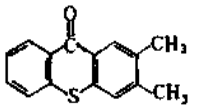
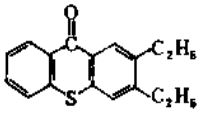
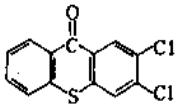
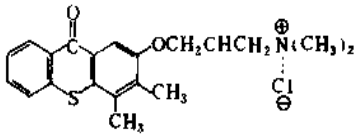
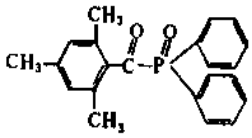
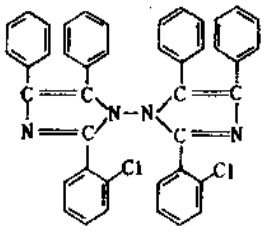
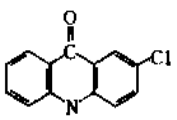
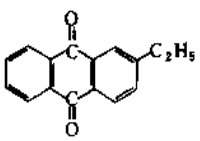
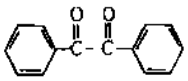
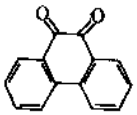
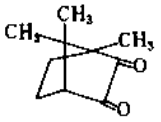
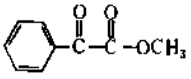
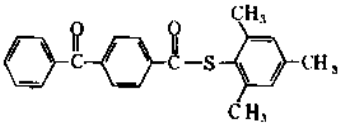
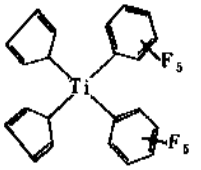
No	名　称	结　构　式	制造商	商品名
T-1	2-异丙基硫杂蒽酮		IBIS	Quantacure ITX
T-2	2,4-二甲基硫杂蒽酮		日本化薬	カヤキュア RTX
T-3	2,4 二乙基硫杂蒽酮		日本化薬	カヤキュア DETX
T-4	2,4-二氯硫杂蒽酮		日本化薬	カヤキュア CTX
T-5	3,4 二甲基-2-季胺盐取代硫杂蒽酮		IBIS	Quantacure QTX

表 11　特殊基团光引发剂[42]

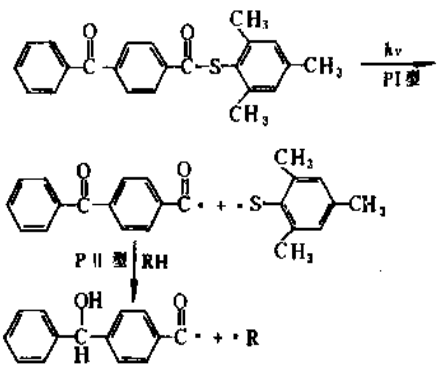
No	名　称	结　构　式	制造商	商品名
S-1	2,4,6 三甲苯酰二苯基氧化膦		BASF	Lucirin TPO
S-2	2,2'-双(邻氯苯基)-4,5,4',5'-四苯基-1,2-双咪唑		黑金化成	ビイミダゾール
S-3	2-氯代-9-吖啶酮		黑金化成	NBCA
S-4	2-乙基蒽醌		中国吉化染料厂 BASF	2-乙基蒽醌

续表

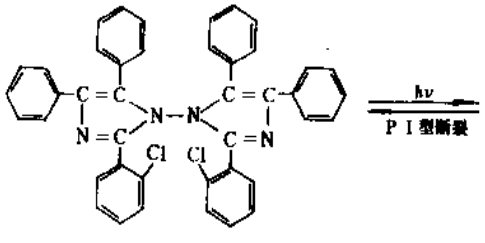
No	名　称	结　构　式	制　造　商	商　品　名
S-5	苯偶酰		中国无锡化工研究设计院 Fratelli Lamberti 黑金化成 精工化学	Estacure ベンジル セィクオ BZ
S-6	9,10-菲醌		Hans Rohn	PI-ON
S-7	莰　醌			
S-8	苯甲酰甲酸甲酯		AKZO (アクゾジャパン)	Vicure 55
S-9	4-苯甲酰苯甲酸（2',4',6'-三甲基苯）硫酚酯			
S-10	有机钛			

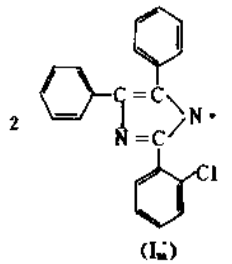
苯甲酰基甲酸甲酯(S-8)是一种液态新型光引发剂，　(式 39，40)。表面固化性能极好。

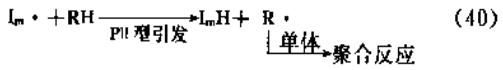
苯甲酸硫酚酯是在  结合处断裂的光引发剂，同时又可发生夺氢作用，故引发效率十分高（式 38）。



(38)



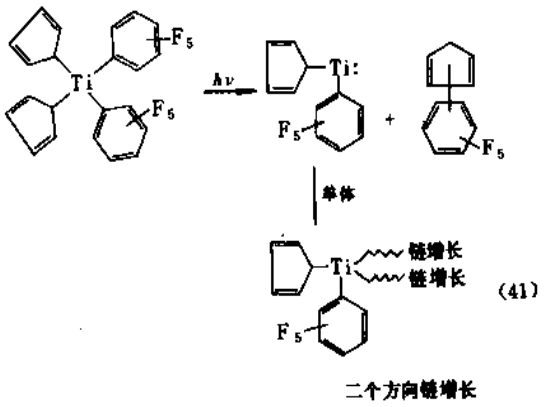




(40)

表 11 中（S-2）双咪唑类光引发剂是光可逆引发剂

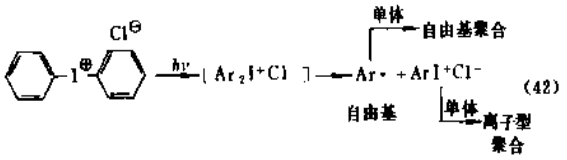
有机钛系光引发剂特别适用于厚层深度光引发体系，并且有二个方向链增长的特点（式41）。



(41)

时具有不受氧干扰，引发效率高，表面硬度高，深层收缩小等优点。并且在光固化后还可以利用加热方法使固化反应更加彻底。最近开发的阳离子光引发剂见表12[46~50]。

有机金属鎓盐实际上是一种复合引发剂，光分解时不只是产生阳离子引发基团，同时产生自由基，因此在工业上得到广泛应用，但由于价格问题，通常还是和其他引发剂混合使用（式42）。

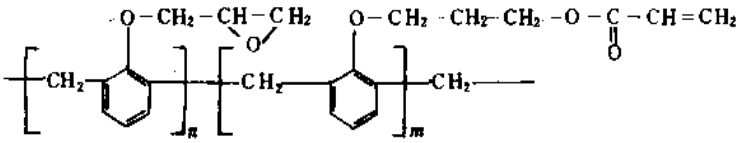


(42)

4.2. 阳离子型光引发剂

光引发阳离子聚合最大的特点是使许多本来不可能发生光聚合的单体——如环氧基类发生光聚合反应，同

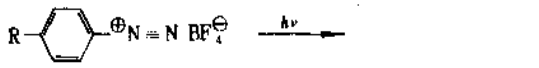
例如制备耐高温阻焊抗蚀油墨的酚醛环氧丙烯酸酯，为了满足制备工艺及印刷特性要求，感光性高分子上保留了一部分环氧基，这部分环氧基不能进行自由基聚合：



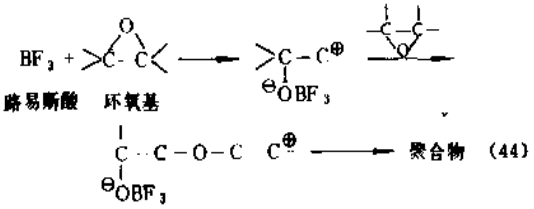
采用自由基引发剂和鎓盐"复合引发体系"，可以使残留的环氧基发生阳离子聚合，提高灵敏度。

各种典型鎓盐引发剂的反应机理[47]示于反应式43～49。

(1) 重氮鎓盐

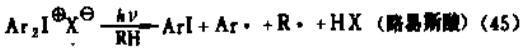


(43)



(44)

(2) 碘鎓盐

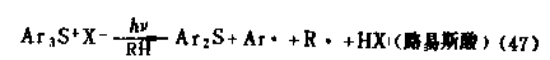


(45)



(46)

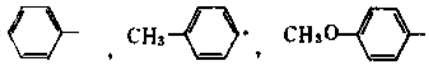
(3) 硫鎓盐



(47)

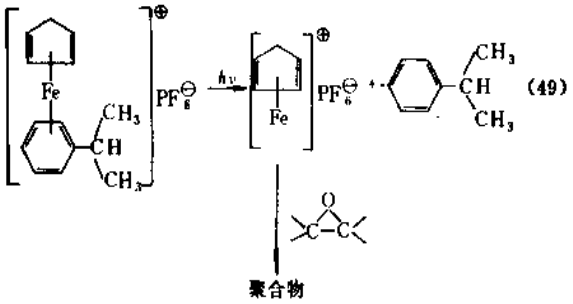


(48)

式中 Ar = 

X = BF_4^-; PF_6^-; SbF_6^-; AsF_6^-

(4) 金属有机化合物

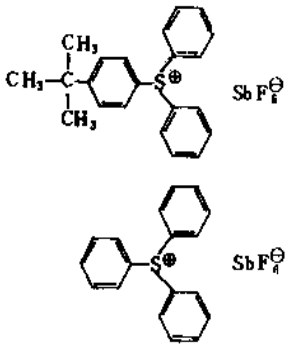
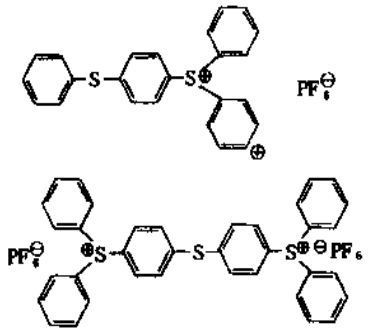
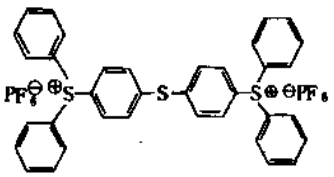
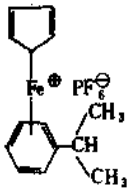


(49)

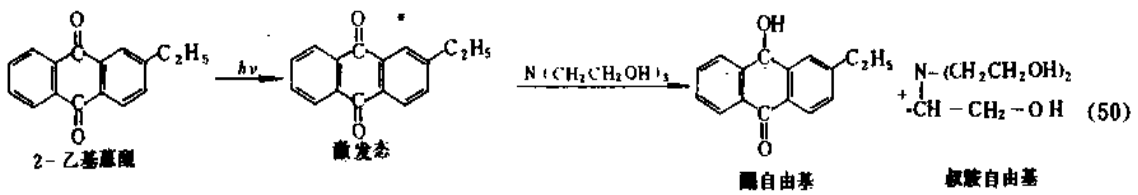
4.3. 光引发促进剂

光引发促进剂又称光引发助剂。主要用于（PII）型

表 12 锍盐体系光引发剂

No	名 称	结 构 式	制造厂商	商 品 名
C-1	六氟化锑三苯基硫锑盐		General-Electric General-Electric	UVE 1014 UVE 1016
C-2	六氟化磷苯硫醚取代三苯基硫锑盐 双[六氟化磷三苯基硫锑盐] 硫醚		3M	FC-508
C-3	双[六氟化磷三苯基硫锑盐] 硫醚		DegacureK126 旭電化	Degussa オプトマ -SP150 -SP170
C-4	六氟化磷异丙基苯-茂铁锑盐		Ciba-Geigy	Irgacure-261

光引发体系作为“氢质子”供给体，可大大提高引发效　率，见反应式 50。



(50)

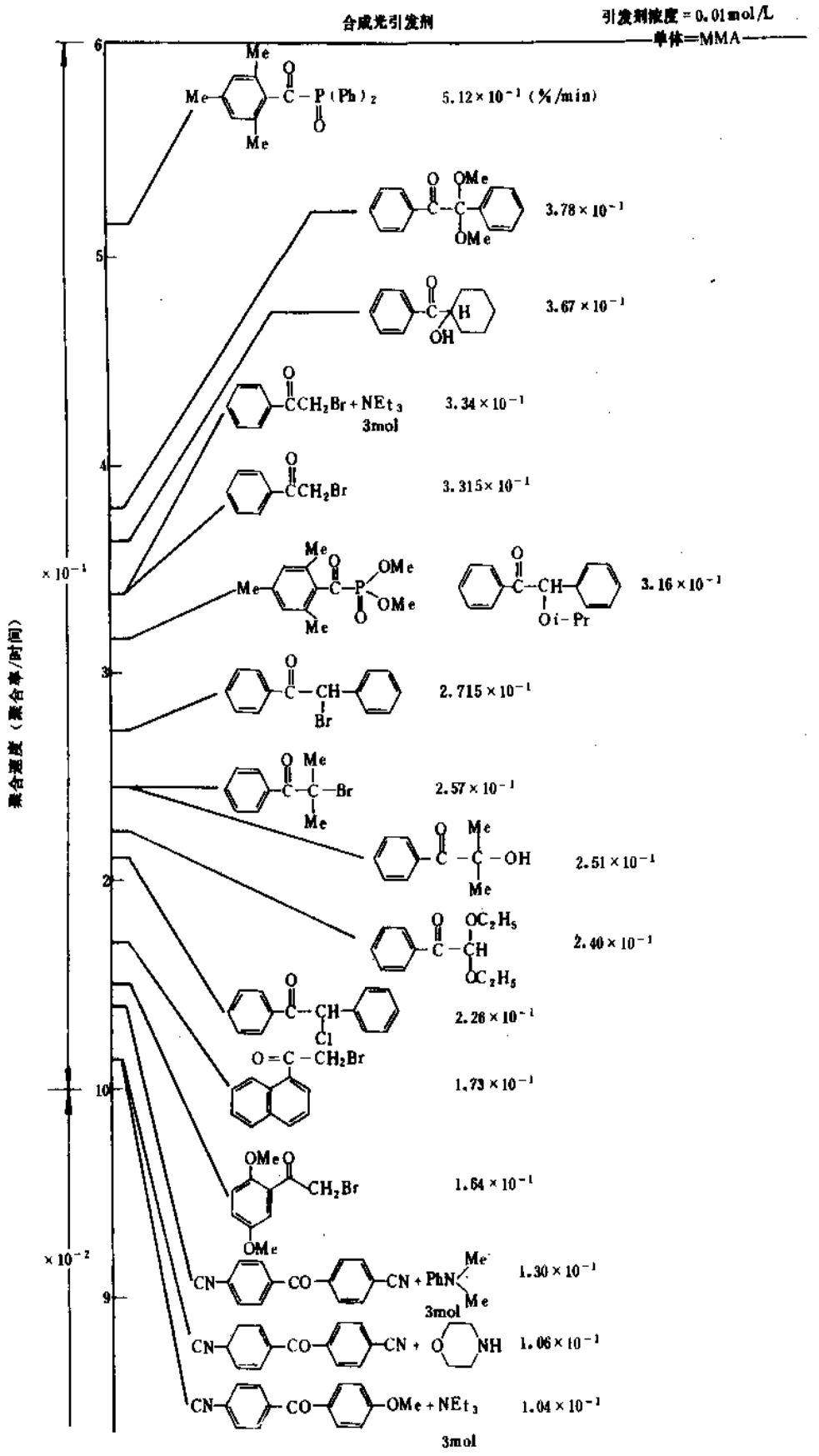
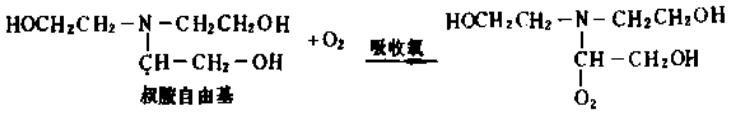
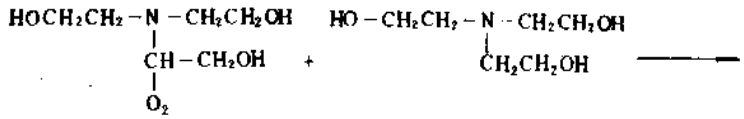


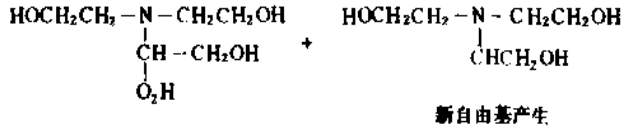
图 8　光引发剂的引发效率比较

众所周知丙烯酸系感光性树脂在空气中光固化时，空气中的氧分子对光固化的阻聚十分严重。抗氧干扰是光聚合感光性高分子的重要研究课题。而光引发促进剂可以起到抗氧干扰的作用。见反应式51，52。



(51)

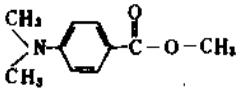
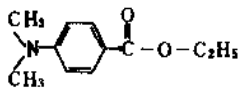
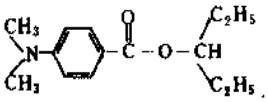
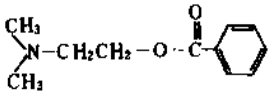
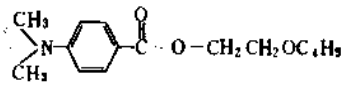




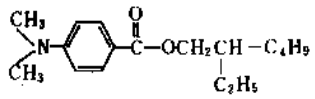
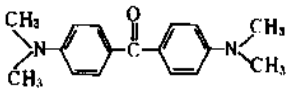
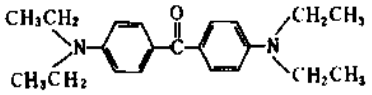
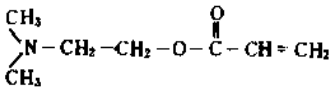
(52)

些光引发促进剂列于表13中[42]。

表13　光引发促进剂

No	名　称	结　构　式	制造厂商	商　品　名
Am-1	三乙醇胺	$N(CH_2CH_2OH)_3$	广州化学试剂厂等	TEA
Am-2	*N*-甲基二乙醇胺	CH_3-$N(CH_2CH_2OH)_2$	广州化学试剂厂等	MDEA
Am-3	三异丙醇胺	$N(CH_2—CH—OH)_3$ 带 CH_3	大東化学工业等	TPA
Am-4	4-(*N*,*N*-二甲基胺)-苯甲酸甲酯		大東化学工業	大東 DAA 大東 PAA
Am-5	4-(*N*,*N*-二甲基胺)-苯甲酸乙酯		IBIS 日本化薬	Quantacure-EPD カヤキュア EPA
Am-6	4-(*N*,*N*-二甲基胺)苯甲酸异戊酯		日本化薬 Van Dyk	カヤキュア DMBI Escolol 506
Am-7	(*N*,*N*-二甲基乙醇胺)苯甲酸酯		IBIS	Quantacure-DMB
Am-8	4-(*N*,*N*-二甲胺基)苯甲酸(乙二醇丁醚)酯		IBIS	Quantacure-BEA

续表

No.	名称	结　构　式	制造厂商	商　品　名
Am-9	4-(*N*,*N* 二甲胺基)苯甲酸仲辛酯		Van Dyk	Escolo 507
Am-10	4,4'-二甲胺基二苯甲酮		シンコ-技研 BASF 保土谷化学	S-111 Michler's Ketone
Am-11			シンコ 技研 保土谷化学 三菱油化	S 112 EAB EAB
Am-12			General-Electric	UVECRYL 102 UVECRYL 104

值得一提的是咪蚩酮和 EAB 二种产品，它们兼备芳酮光引发基团（P2 型）和叔胺助引发剂的双功能。

一般认为芳香族胺比脂肪族胺相对挥发度低、气味小、保存性好，光固化后耐溶出性好。

N,*N*-二甲基乙醇胺丙烯酸酯不但是光固化交联剂，也是光引发促进剂，美国大量用于光固化涂料和光固化油墨。

4.4. 光引发剂性能综述

图 8 显示各类光引发剂的引发效果。图中数据都以甲基丙烯酸甲酯作为光聚合单体，放置在毛细管中。用 150W 低压汞灯在 30℃恒温下照射进行光聚合。毛细管上部脱气封口（减少氧干扰），引发剂浓度为0.01 mol/L。

聚合率按下式计算：

$$\text{聚合率}(\%)=\frac{(\text{毛细管孔径}/2)^2\times\pi\times(\text{液面凹面下降距离})\times 100}{\text{单体体积}\times\text{收缩率}}$$

式中　聚合速度=聚合率/时间

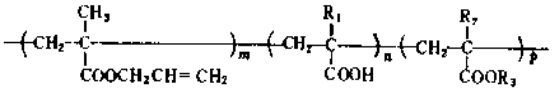
在图 8 中可以看出，三甲苯酰二苯基氧化膦和二甲氧基二苯乙酮（BDK）是最好的光引发剂。但价格、来源、毒性、热稳定性等综合性能也是衡量光引发剂的重要指标。

5. 感光性高分子的高感度化

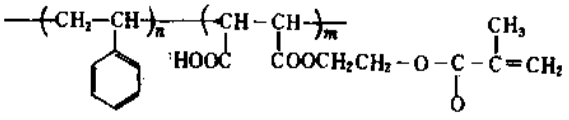
为提高感光性高分子的感度，学者们研究了各种方法，其中最有代表性的为以下三种：(1) 提高感光性高分子的固有感度，使其本身高感度化；(2) 使用有机染料增感剂，以增加光引发剂的活性；(3)“化学增幅”法，已成为国际上的热门课题。

5.1. 提高感光性高分子的固有感度

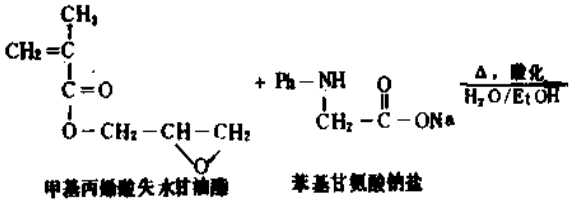
最新研究指出，当感光性高分子的侧链上引入光反应性基团[51]时，感度将大大提高。例如：



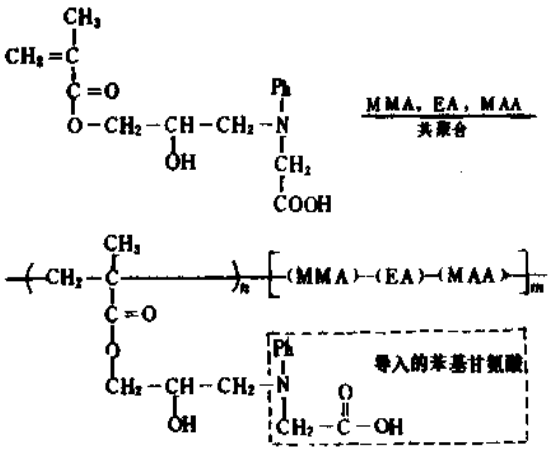
另外，当使用 *N*-苯基甘氨酸、有机过氧化物、硫杂酮染料三元体系为光引发剂时，如果将甲基丙烯酰基引入感光性高分子的侧链，并使用 488nm 氩原子激光，其感度可提高 60 倍[52]。



滝本靖之提出，将 *N*-苯基甘氨酸直接导入感光性高分子体系中，可大大提高感度[53]（式 53）。



(53)



其中 $\frac{n}{n+m} \leqslant 3\%$

由于上述的感光性高分子侧链上引入了光引发剂，故使其光聚合敏感度由 1.0mJ/cm² 提高到 0.4mJ/cm²。

Michell 提出了一种“像形成泵循环”成像体系[54]。其主要由感光性高分子树脂、多官能度丙烯酸酯和“泵循环”引发剂组成。

该体系在光照作用下，首先由可见光引发剂茚酮与紫外光引发剂双咪唑作用，生成碰撞络合物，吸收 488nm 的可见光，产生二分子咪唑自由基（2L·），其中一部分自由基引发丙烯酸类单体的光聚合反应，而另一部分自由基用以氧化双吲哚醇，生成双吲哚酮。该产物可与双咪唑一起吸收 410 nm 的近紫外光，从而产生新的二分子咪唑自由基，其中的一部分又可将吲哚醇氧化而成新的双吲哚酮……，如此往复，就好似一个“泵循环”。这种循环促使本体系的感度大大提高，灵敏度高达 0.1 mJ/cm²。图 9 简示上述循环过程及其原理，图 10 为“泵循环”体系在曝光前后的不同的光谱图。

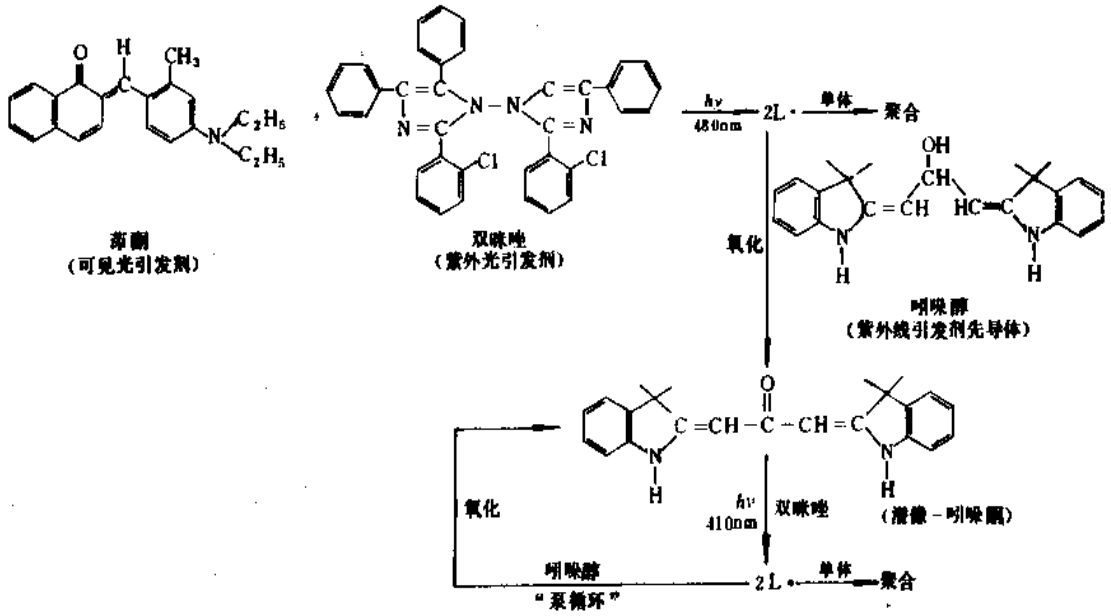


图 9　光引发剂“泵循环”示意图

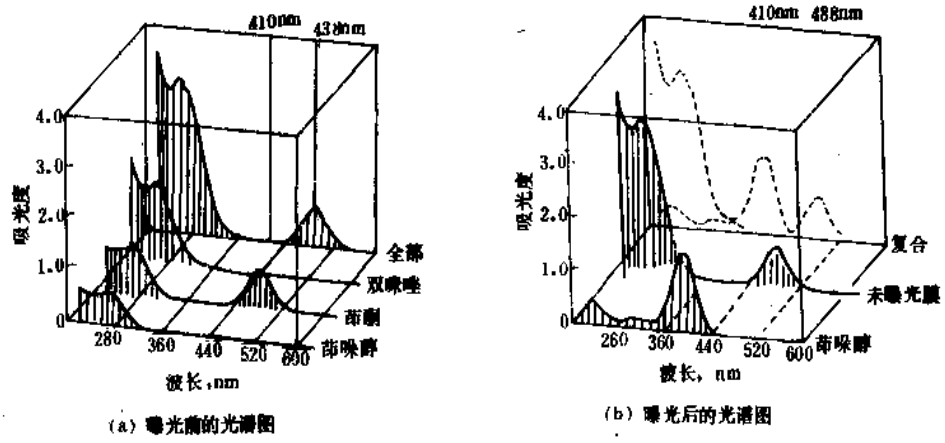
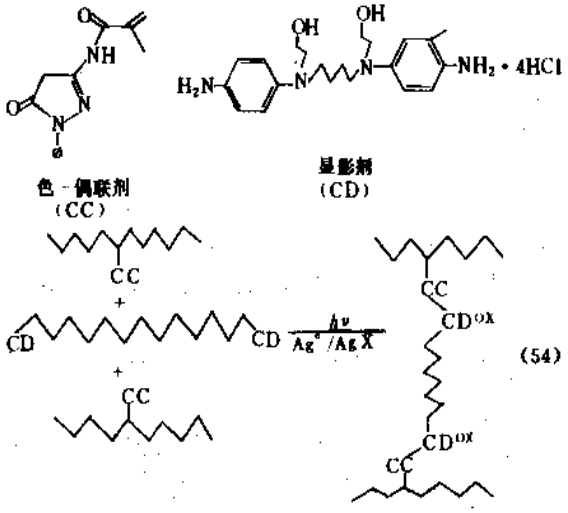


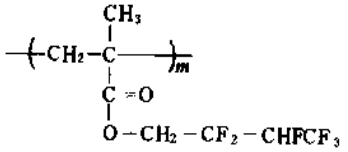
图 10　“像形成泵循环”成像体系在曝光前后的光谱图

另外，由于银盐的感度非常高，如将卤化银引入感光性高分子体系中[55~57]，则其感度将达到接近银盐照像的程度。其有效方法是在高分子侧链上引入发色偶联剂CC，同时使用发色显影剂CD。当其感光后，侧链上的偶联基团和显影剂中的"发色显影基团"发生偶联反应，产生了光坚膜效果（式54）。



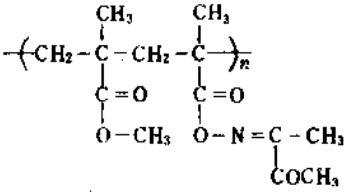
色-偶联剂（CC）　显影剂（CD）　(54)

光分解型感光性高分子同样可以提高自身的感度，例如聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）的电子束分解感度为（0.5~1 J/cm²），比较低，而在酯基上引入氟原子成为聚（甲基丙烯酸-2,2,3,4,4,4-六氟代丁酯）（FBM）时，其感度是PMMA的65倍[58]。



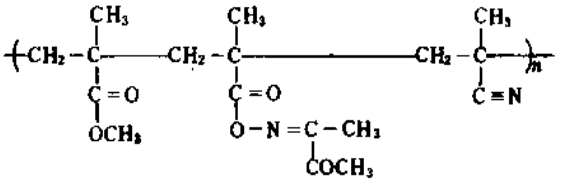
FBM

而PMMA和甲基丙烯酸-3-肟-2-羰基丁酯的共聚物P（MMA OM）的电子束分解速度是PMMA的50倍[59]。



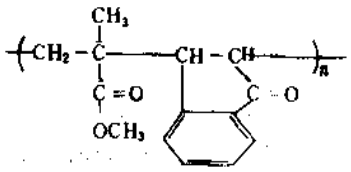
P(MMA-OM)

如果加入甲基丙烯腈三元共聚物，其电子束分解感度是PMMA的85倍[60]。



P(MMA-OM-MAN)

甲基丙烯酸甲酯和茚酮的共聚物P(MMA-I)的感度高达60 mJ/cm²[61]。而且茚酮在远紫外有很强的吸收。

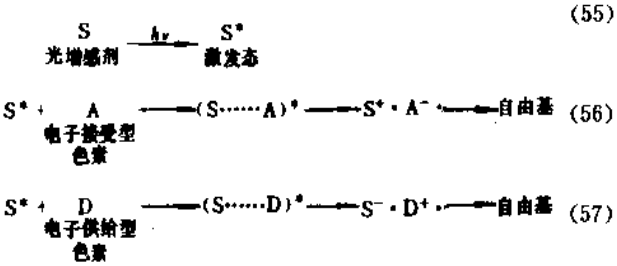


P(MMA-I)

这些光分解型感光性高分子都是现代正型感光胶的基础材料。

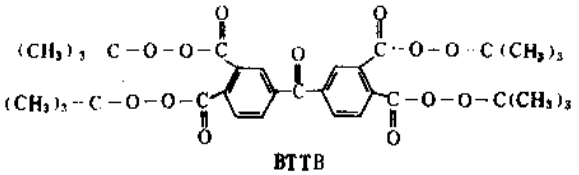
5.2. 有机染料增感剂

许多有机染料并不直接引发感光性高分子发生光化学反应，只起传递能量及电子转移的作用，同时增加感光体系的光谱吸收范围，来实现感光性高分子的高感度化。其基本原理见反应式55~57。



光增感剂　激发态　电子接受型色素　电子供给型色素　(55)　(56)　(57)

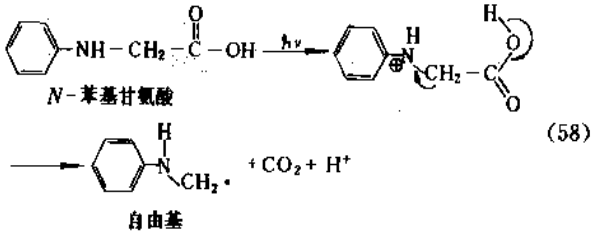
例如，有机过氧化物引发剂3,3',4,4'-四(过氧化苯甲酸叔丁酯)二苯甲酮(BTTB)，其分子结构为：



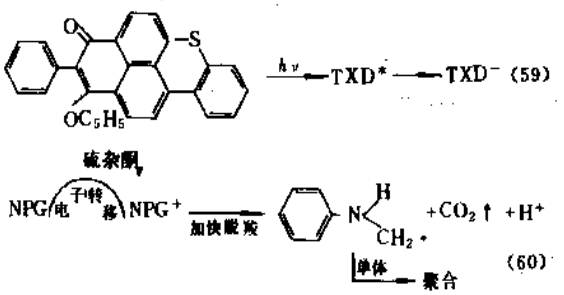
BTTB

在未加染料时，BTTB只在275~310 nm范围吸收紫外光线，但在其中加入香豆素系给电子染料时，增感范围大大提高，如图11所示[62]。

另外，*N*-苯基甘氨酸(NPG)[63~65]，在紫外线照射后，由脱羧分解而成自由基(式58)，当加入硫杂酮(TXD)



(58)



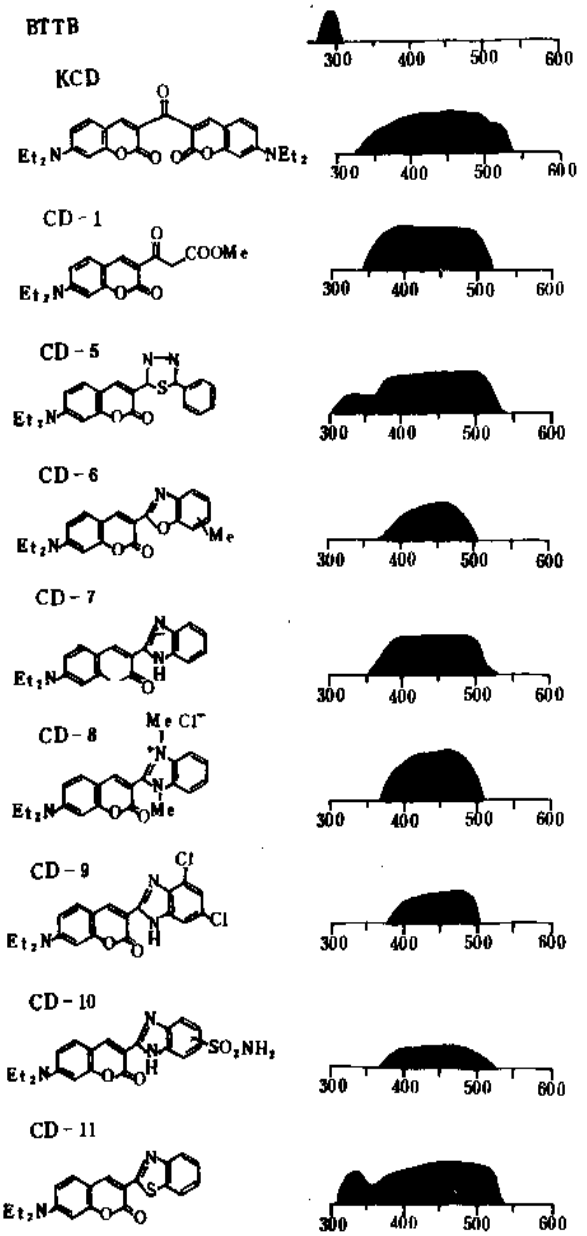


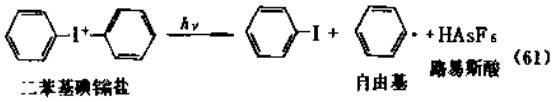
图11　感光性高分子用 BTTB 及有机染料增感后的吸收光谱图

染料后，不但吸收峰向可见光范围增宽(约接近 600nm)，而且因染料吸引电子，加快了 NPG 的脱羧分解生成自由基(式 59,60)。

5.3.　感光性高分子的化学增幅[66]

早年感光性高分子的研究和开发都围绕着提高感光性功能团自身的感度和光引发剂的活性来展开的，有很大的难度和局限性。近年来，由于高能量激光光源的出现，以及计算机-激光连机直接扫描技术的发展和实用化，要求感光性高分子能直接扫描成像，并要克服由提高感光性高分子的感度和光引发剂的活性所带来的热稳定性问题。为此国外一些专家提出：感光性高分子经光照射感光时必须瞬时高速度，在成像显影的过程中，用化学反应增加和扩大感光的幅度。这一新技术称为"化学增幅"，也称"感光效果化学放大"。

化学增幅原理由下面例子说明：许多锑盐系光引发剂在紫外光或其它高能射线照射后，分解成路易斯酸和其它成分。路易斯酸本身为酸性化合物，它既作为酸性催化剂，又作为阳离子聚合的引发剂。例如二苯基碘鎓盐在紫外线照射后所发生的反应式(61)。



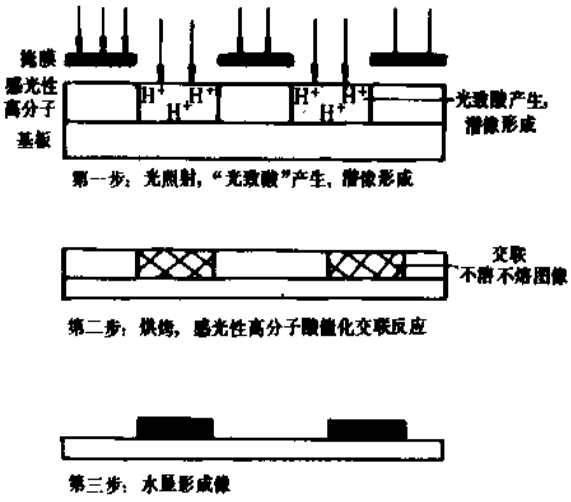


图12　负型"化学增幅"感光胶成像原理

路易斯酸是一种强酸，它分布在受光照射后的感光

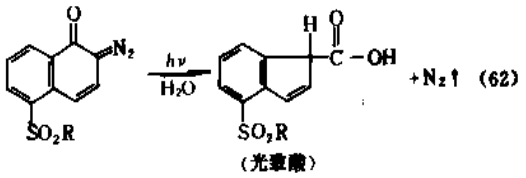
性高分子体系中，而未受光照部分不存在路易斯酸。因此盐化合物为“光致酸供给体”，采用锑盐可得潜像，显影后便可得负型图像。其整个成像过程如图12所示。

显而易见，曝光过程中并未发生聚合反应，只产生了聚合反应的“酸”——催化剂。实质上，成像是在后处理的加热过程中完成的。

“化学增幅”可大大缩短感光时间，这是当今感光性高分子领域的重要发现，也是今后的发展方向[67,68]。

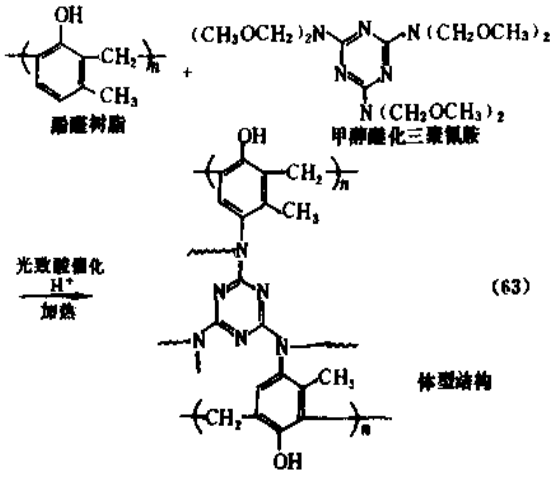
山岗亚夫[69]等人曾提出了用邻重氮醌化合物作为“光致酸供给体”，与酚醛树脂和甲醇醚化的三聚氰胺混合组成新的光敏体系，其成像过程的光化学原理如式(62)，(63)所示。

(1) 光致酸发生反应



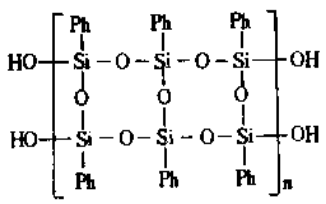
(62)

(2) 酸催化交联

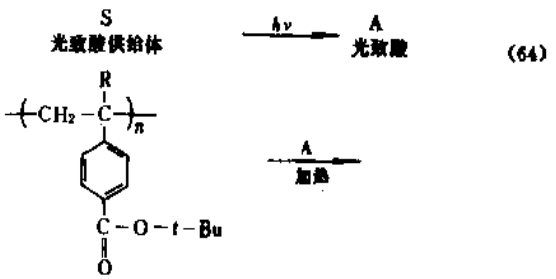


(63)

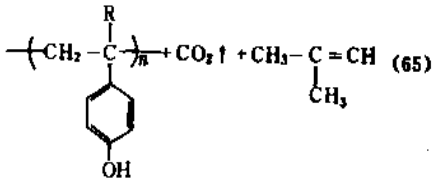
另外，山岗亚夫等人还提出用多聚苯基硅氧烷(分子量1200～1600)代替酚醛树脂，同时用三苯基硫锑盐作为“光致酸供给体”的“负型化学增幅”光刻胶，其光聚合原理与酚醛树脂相同，但交联体中含硅树脂，耐高温腐蚀性能更好，分辨率可达1μm以下。



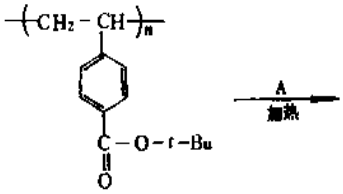
含有羧酸叔丁酯的聚合物，在“光致酸供给体”的参与下，发生化学反应，生成异丁烯等低分子化合物[70](式64～68)。

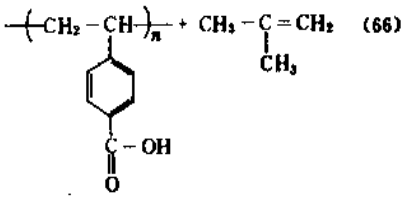


(64)

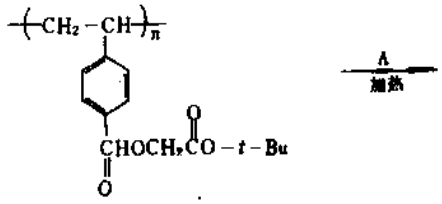


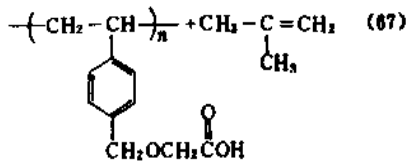
(65)



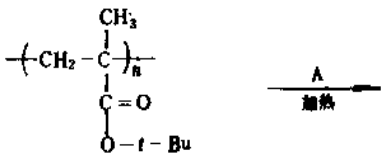


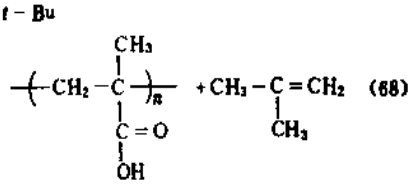
(66)





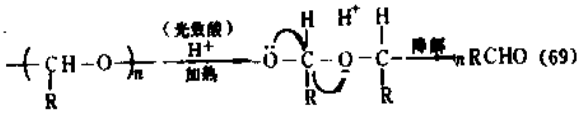
(67)



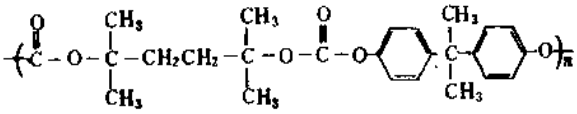


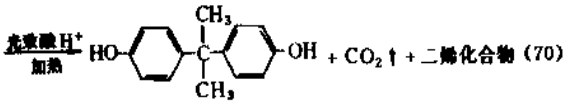
(68)

此外，“光致酸供给体”也可以催化聚甲醛、聚碳酸酯等的热降解(式 69,70)。



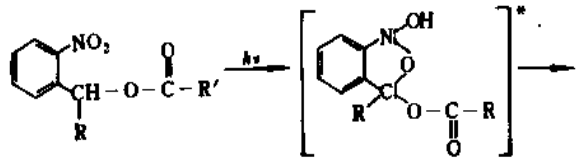
(69)





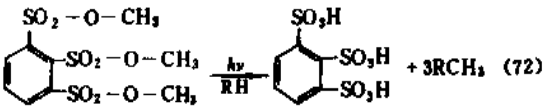
(70)

“化学增幅”效率取决于光照射后“光致酸”的产生速率。为此，许多学者研究了新的光致酸供给体。如邻硝基苄醇的羧酸酯，它虽然不是高分子化合物，但对光十分敏感[71](式 71)。



(71)

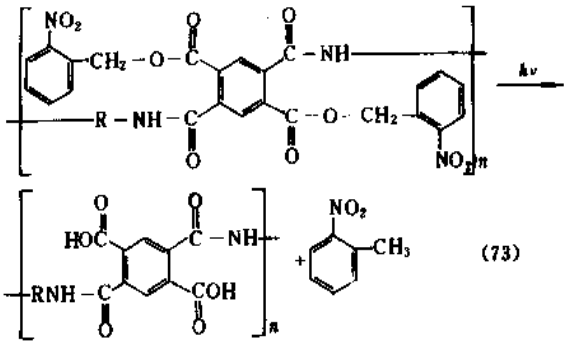
再如，可用三磺酸酯代替鎓盐作“光致酸供给体”[72](式 72)。



(72)

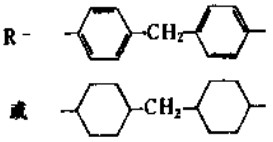
苯三磺酸三甲酯　　苯三磺酸(光致酸)

Du Pont Co. 和三菱电气公司曾同时提出了分子量较高的“光致酸供给体”(式 73)。



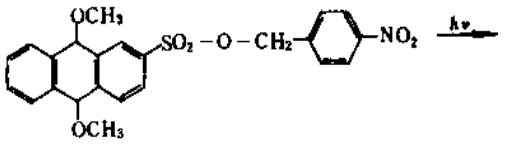
(73)

式中 R-

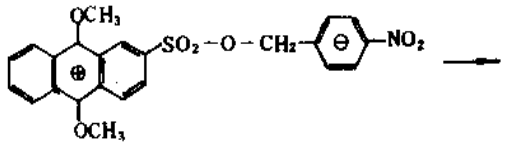


或

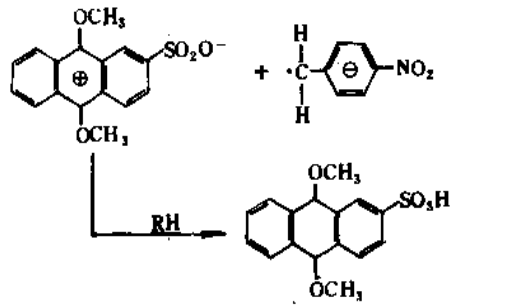
山岗亚夫提出用对硝基苄醇与蒽二甲氧基磺酸酯(NBAS)作“光致酸供给体”(式 74)。



NBAS



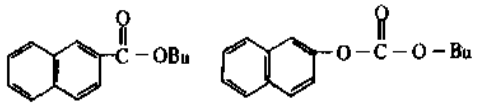
光致电子转移



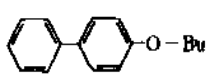
(74)

光致酸

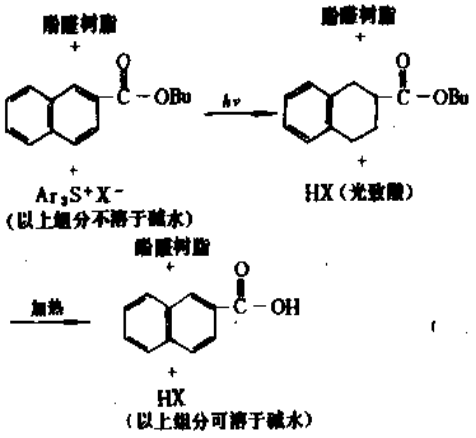
“化学增幅”原理同样可用于正型感光性高分子成像技术中。例如，酚醛树脂具有碱溶性，如加入芳香族萘衍生物作溶解抑制剂，其在碱水中的溶解能力便下降。根据这一特点，可选择萘甲酸正丁酯，2-萘酚碳酸正丁酯，联苯正丁醚作为溶解抑制剂，与酚醛树脂、光致酸供给体组成感光性高分子三元化学增幅体系，其感光成像过程[73]如式(75)所示。

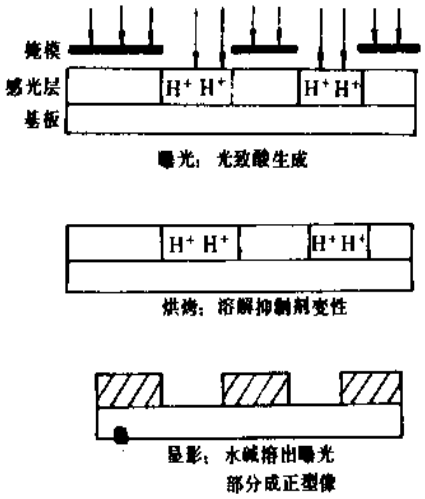


萘甲酸正丁酯　　2-萘酚碳酸正丁酯



联苯正丁醚





上述成像过程如图 13 所示：

图 13　正型“化学增幅”成像

表 14　感光性高分子的主要用途

用途				光聚合系列树脂	肉桂酸系树脂	感光剂＋高分子（混合型）			
						重铬酸盐系	双叠氮化合物	邻重氮萘醌化合物	重氮树脂重氮盐
印刷版等	感光性树脂凸版	树脂凸版		◎①					
		柔性凸版		◎					
	PS 版	凸版			○				
		平版	负型	△					◎丙烯酸系
			正型					○酚醛树脂	
	凹版	负型							○单独使用
		正型						○酚醛树脂	
	丝网版								◎丙烯酸系
	制版用感光膜			△				○酚醛树脂	◎丙烯酸系
光致抗蚀剂	集成电路用微电子光致抗蚀剂	负型			△		◎环化橡胶		
		正型						◎酚醛树脂	
	印刷电路用抗蚀剂	抗蚀油墨		◎	△				
		干膜抗蚀剂		◎					
		液体抗蚀剂		◎					
	阴极射线管制造用	萤光剂涂布				◎ PVA	○PVA-PVP②		
		彩电显像管屏幕				◎ PVA	○PVA-PVP		
金属刻蚀	彩色滤波器加工					○			
	铭牌加工					○			
	其他细微金属刻蚀					○	○PVA-PVP		
紫外光固化	紫外线固化涂料			◎					
	紫外线固化油墨			◎					
	紫外线固化粘接剂			◎					

① ◎主要用途；○一般应用；△小量使用。

② PVA-PVP 为聚（乙烯醇-乙烯基吡咯烷酮）。

利用“化学增幅”成像的例子很多。它摆脱了由光能直接使感光性高分子发生化学反应的束缚，开拓了由光能产生光催化（光致酸催化）的新工艺。

6. 感光性高分子在工业上的应用

感光性高分子主要应用于精细化工领域。

由于感光性高分子的化学变化十分迅速，其光化学反应几乎与环境温度无关，只与光辐照有关，因此，它是完美的成像材料。工业上大量使用感光性高分子材料作为光固化涂料、光固化油墨、印刷版材、微电子集成电路光致抗蚀剂、印刷电路制版、金属标牌刻蚀、彩色电视机萤光屏涂布网用光刻胶以及光固化粘接剂等等。有关感光性高分子树脂的主要用途可参见表14[1]。

表15 各种感光性树脂需求量(1991年日本)

类型	用途			制品量 t/a
光聚合型感光性高分子	丙烯酸系感光性高分子	印刷油墨		2800
		印刷电路用	抗蚀油墨	1500
			抗蚀干膜	1350
			液体抗蚀剂	500
		涂料	木工用	2100
			塑料用	900
			玻璃、无机材料用	300
			金属用	400
			纸制品用	400
		粘接剂		150
		牙科材料		(7)
		小计(除印刷版外)		10400
		感光性印刷版	树脂凸版	1800
			柔性凸版	150
合计				12350
其他	重铬酸盐	金属刻蚀，显像管加工等		150
	叠氮化合物	微电子抗蚀剂		5～10
	邻重氮萘醌	微电子抗蚀剂，阴图PS版		70～90
	重氮树脂	阴图PS版、丝网印刷版		70～90
合计				295～340

表15为日本对各种感光性树脂的需求量[1~42]。

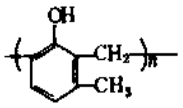
6.1. 感光性高分子用作紫外光固化涂料和油墨

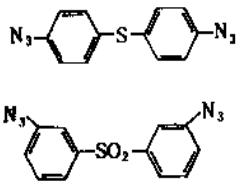
普通的涂料及油墨的干燥都比较缓慢，而光固化涂料和油墨的干燥，取决于感光性高分子材料对光能的敏感性。它们的固化时间都只有几秒钟，甚至小于0.5s。光固涂料和油墨大多属于丙烯酸系聚酯或丙烯酸系环氧树脂、丙烯酸系聚氨酯，它没有溶剂污染问题，所以很受用户欢迎。但加入深色颜料时，光固化便有一定困难。

6.2. 感光性高分子在印刷工业的应用

感光性高分子材料可用于制备光固化型纸张上光油和光固化油墨。

阳图PS版通常采用酚醛树脂和邻重氮萘醌的混合物来制备，而阴图型PS版多采用光聚合型和光交联型感光性高分子制备，最近也有报道用酚醛树脂和双叠氮化合物的混合物[74]来制备。





PS版的分辨率可达1～2μm，对于精美艺术图片的复原印刷效果极佳。凸版已逐步取代了铅字和铜锌版。

液体感光性树脂凸版成本较低，原材料易得。已商品化的液体感光性树脂的主体多为不饱和聚酯或不饱和聚氨酯，再加入交联剂、光引发剂等组成。

固体感光性树脂凸版的分辨率高，尺寸稳定，且使用方便。最著名的固体版是以聚乙烯醇-丙烯酸酯为主体的NAPP版（日本涂料株式会社）和以尼龙-丙烯酰胺为主体的BASF版（BASF CO.），表16为三种代表性版材的配比。

表16 三种代表性固体感光性树脂版版材的配比

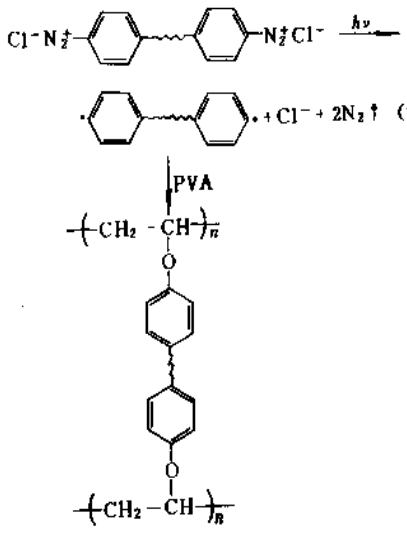
NAPP感光性固体树脂版	
PVA（水解度82%聚合度500）	100份
甲基丙烯酸-β-羟乙酯（HEMA）	80份
光引发剂（自由基型光引发剂）	1.60份
水	30份
水　显　影	
醇显影尼龙感光性树脂版	
醇溶性尼龙	100份
对苯二甲撑双丙烯酰胺	32份

续表

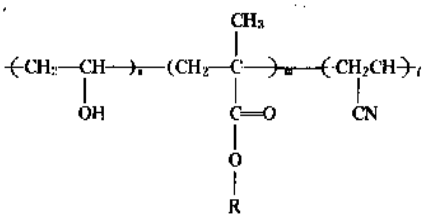
醇显影尼龙感光性树脂版	
六次甲基双丙烯酰胺	21份
三缩三乙二醇二丙烯酸酯	3份
顺丁烯二酸酐	1份
对苯二酚	0.002份
甲　醇	800份
乙　醇　显　影	
柔　性　树　脂　版	
SBS树脂（苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物）	100份
多元醇丙烯酸酯	40份
光引发剂（自由基型）	1.2份
三　氯　乙　烯　显　影	

柔性树脂版是具有高弹性的感光性树脂凸版。由于柔性印刷是短传墨路印刷，耐印力高，网点再现性好，可使用水基油墨，具有印刷范围广、高印速、多色套印等优点，印刷质量可与胶印媲美。所以近10年来发展十分迅速，已成为有发展前景的新型印刷版材。目前多用合成橡胶丙烯酸系感光性树脂制作。

丝网印刷术是古老的印刷技术，用以PVA为主体树脂，重氮树脂为光交联剂的感光性高分子材料来制作丝网版后，制版精度得到极大地提高。



为改善丝网感光胶的柔软性和耐腐蚀性，丝网感光胶中的PVA可用丙烯腈和丙烯酸酯等化合物改性。



6.3. 感光性高分子在电子工业的应用

感光性高分子在电子工业和微电子工业中用途极广。例如制作印刷电路用的干膜抗蚀剂，就是一种感光性高分子树脂膜，其应用工艺过程如图14所示：

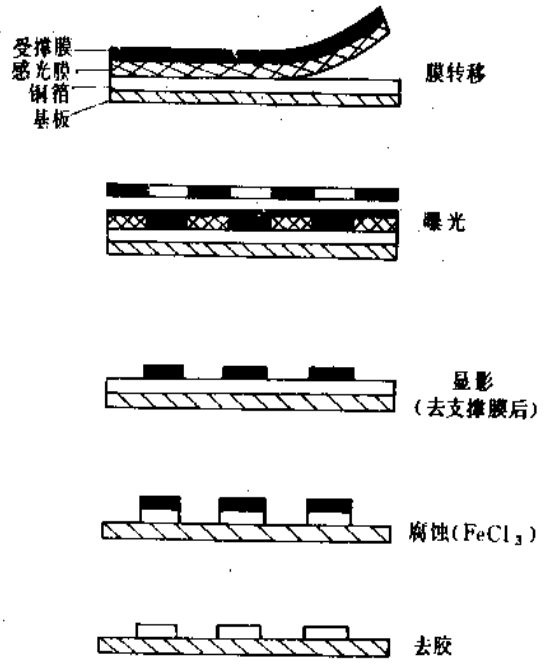


图14　干膜抗蚀剂应用工艺

制造大规模集成电路，必须使用正型或负型光刻胶刻蚀极精细的图形。电子工业中常用的正型光刻胶与印刷工业中的阳图型PS胶相似，但精度和清洁度要求特别高，其分辨率可达1～0.1μm。特别值得提的是，目前已可根据需要使正型光刻胶发生反转而刻蚀出负型图像。

例如，邻重氮萘醌化合物属正型光刻胶。经光照后，如在有机碱作用下进行加热，脱羧（—COOH），放出二氧化碳。经后曝光，最后便形成了负型的图形。整个工艺过程可参见图15。

6.4. 感光性高分子在其他领域中的应用

感光性高分子在精细金属加工，标牌刻蚀制作、医疗、生化、光固化粘接、光固化封装等许多领域中正得

到日益广泛的应用，相信随着感光性高分子本身的不断发展和完善，将促进上述领域的进一步发展。

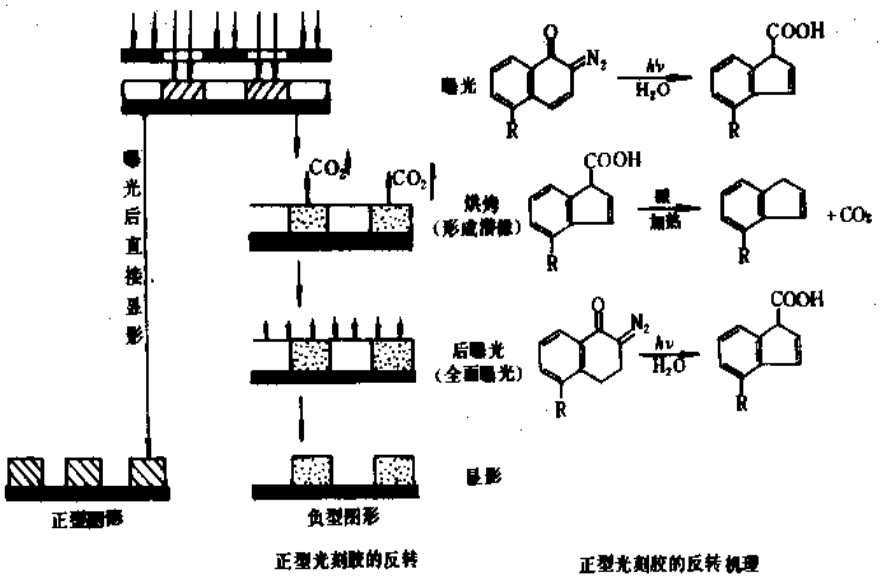


图15 正型光刻胶的反转

参考文献

[1] マーケット情報，ファインケミカル，20(5)，p30～39 (1991).

[2] Gersheim, H., History of Photography, Oxford Press, London, Eng., Chapt. 5. 1966.

[3] US1965710(1934), Murray, A. W. (Eastman Kodak Company).

[4] Minsk, L. M., *J. Appl. Polym. Sci.* 2, 302(1959).

[5] Minsk, L. M., Smith, J. G., Van Deusen, W. P., Wright, J. R. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2, 308(1959).

[6] Tsuguo Yamaoka, et al., *Polymers for Advanced Technologies*, 1, 287～295(1990).

[7] Twaalfhoven, M. C. J., Electronic Packaging and Production, 1958, p. 64; S. M. Shahbazian. *J. Photogr. Sci.*, 32, 111 (1984).

[8] MeDouell, W. H., et al. *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 415(1940).

[9] Minoru Tsuda, "Schotton Baumann Esterification of Poly (vinyl alcohol)", From Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo- Hiratsuba- Kanagawa, Japan, June 18, 1963.

[10] Stobble, H., *Chem. Ber.* 52B, p 670(1919).

[11] US3859099(1975), Petropoulos, C. C., et al. (Eastman Kodak Company).

[12] 大森英三著，朱传启译，《丙烯酸及其共聚物-II》，129页，化学工业出版社，北京，1985年。

[13] 朱刘，张跃进，孙盘娣，刘晓亚等，"丙烯酸酯光交联剂"，载于《全国丙烯酸行业第一次技术交流会——论文集》，丙烯酸化工编辑部，1989年。

[14] US3453237(1969); 3647444. (1972), Borden, D. G., et al. (Eastman Kodak Company).

[15] Sandhu, M. A., Savage, D. J., Martin, T. W., *J. Photogr. Sci. Eng.*, 33, 159(1979).

[16] Clerak, N. J., Fox, R. J., Moreau, W. M., "Society of Plastics Engineers, Regional Technical Conference", Ellenville, N. Y., Oct. 24, 1973.

[17] Merrill, S. H., Unruh, C. C., *J. Polym. Sci.* 7, 723(1963).

[18] Borden, D. G., Williams, J. L. R., *Makromol. Chem.*, 178, 3035(1977).

[19] Williams, J. L. R. "Photoreactive Polymers", in E. Selegny (ed.), "Polyelectrolytes", Rridel Publishing Co., Boston, Mass., p. 507, 1974.

[20] DeBuer, C. D., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 11, 25(1973).

[21] DeBuer, C. D., Wadsworth, D. H., Perkins, W. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 861(1973).

[22] Broer, A. N., Harper, J. M. E., Molzen, W. W. *Appl. Phys. Lett.*, 33, 392(1978).

[23] 中根久、横田昇、中村洋一、水田英夫、津田穰，"第二回フオトポリマコンファレンス"，p. 71, 1979.

[24] 邵美姑，江泽流等，半导体情报，4, 12～18(1989)。

[25] Bauer, S. H., Fefer, R. A., Jeffers, P., Lifshitz, A., Matsuda, S., Prepr. Div. Petrol. *Amer. Chem. Soc.*, 18, 307, 1973.

[26] Davidson, J. A., Abrahamson, E. W., *Photochem. Photobiol.*, 15, 403(1972).

[27] B. 郎比，J. F. 拉贝克著，崔孟元等译，《聚合物的光降解、光氧化和光稳定》，367页，科学出版社，北京。

[28] Seokes, S., Fox, R. B., *J. Polym. Sci.*, 58, 507(1962).

[29] Shultz, A. R., *J. Polym. Sci.*, **47**, 267(1960).
[30] Kelleher, P. G., Jassic, L. B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2501 (1965).
[31] Kelleher, P. G., Gesner, B. D., *Polym. Eng. Sci.*, **10**, 38 (1970).
[32] Khurhreva, I. L., Dercvyagina, S. V., Barkov, A. S., *Vysokomol. Soedin.*, *A*. **14**, 1122(1972).
[33] Weichert, D., Buhler, K., *Plaste Kaut.*, **4**(1965).
[34] Imamura, S., Tamamura, T., Harada, K., Sugawara, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 937(1982).
[35] 吴坚，江苏化工，1，1～4(1991)。
[36] US3759711(1973), Rauner, F. J., Engebrecht R. H. (Eastman Kodak Company).
[37] US3859099(1975), Petropoulos, C. C., Arcesi, J. A., Ryan, R. W. (Eastman Kodak Company).
[38] 同[1]，**20**[5]，30～39.
[39] Williams, J. L. R., in "Preprints of Society of Plastics Engineers, Regional Technical Conference", p. 123 Ellenville, N. Y., Nov. 6. 1967.
[40] 日比野哲，堀江賢一，荒井佳英等，工業材料，**39**(9)，86～91(1991).
[41] US2732301(1965), Robertson, E. M., West, W. (Eastman Kodak Company).
[42] 同[1]，**20**(4)，16～17.
[43] 钱逢麟，竺玉书等，《涂料助剂——品种和性能手册》，292页，化学工业出版社，1991年。
[44] 山岡亜夫，材料技術，**2**，553(1984).
[45] Berner, G., Kirchmanyr, R. Rist, G., *J. Oil. Col. Assoc.*, **61** 105～113(1978).
[46] Schlesinger, S. I., *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 387(1974).
[47] Abadie, M. J. M., *European Curing J.*, **5**, 350(1988).
[48] Crivello, J. V., *Am. Rev. Mater. Sci.*, **13**, 178(1983).
[49] Bassi, G. L., Cardowa, L., Broggi. F., "Radcure 86 Proceeding" Baltimore, 1986.
[50] EP-A94915(1984), (Ciba Geigy).
[51] 今井昌則，東　達治，川村浩一，善多信行，"日本印刷学会第78回春期研究発表会講演予稿集"，p. 102，東京，1987.
[52] 山岡亜夫，前出博幸，張育川，小関健一，*Polym. Preprints Jpn.*, **35**, 477(1986).
[53] Masami Kawabata, Yasuyuki Takimoto, *J. Photopolym. Sci. and Technology*, **3**(2) 147～148(1990).
[54] Micheli, R. D., Nebe, W. J. Hardam, W. M., *J. Imag. Sci.*, **23**, 215(1986).
[55] Plambeck, L., Cairncross, A., Chambers, W. J., Cleaver, C. S., Donald, D. S. Eaton, D. F., *J. Imaging Sci.*, **30**, 211 (1986).
[56] 同[55]，**30**，224.
[57] 同[55]，**30**，228.
[58] Kakuchi, M., Sygawara, S., Murase, K., Matsuyama, K., *J. Electrochem., Soc.*, **124**, 1648(1977).
[59] Wilkins, C. W. Jr., Reichmanis, E., Chandross. E. A., *J. Electrochem. Soc.*, **127**, , 2510(1980).
[60] Chandross, E. A., Reichmanis, E., Wilkins, C. W. Jr., Hartless, R. L., *Can. J. Chem.*, **61**, 817(1983).
[61] Hartless, R. L., Chandross, E. A., *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**, 1333(1981).
[62] Tsuguo Yamaoka, Yasuo Nakamura, Kenichi Koseki, *Polymers for Advanced Technologies*, **1**, 287～295(1990).
[63] Williams, J. L. R., *Polymer. Eng. Sci.*, **23**, 1022(1983).
[64] 川畑政己，淳本靖之，*Chemistry Express*, **1**, 619(1986).
[65] 川畑政己，淳本靖之，"日本印刷学会第78回春期研究発表会，講演予稿集"，p. 63，東京，1987.
[66] Ito, H., Willson, C. G., *Polymer Eng. Sci.*, **23**, 1012(1983).
[67] 上野巧，表面，**29**(6)，439～447(1991).
[68] 上田充，表面，**29**(7)，534～545(1991).
[69] Hiroyuri Hiraok, Tsuguo Yamaoka, *Microelectronic Engineering*, **13**, 61～64(1991).
[70] Frecht, J. M. J., Ito, H., Willson, C. G., "*Proc. Microcircuit Eng.*," p. 260, 1982.
[71] Reichmanis, E. C. W. Jr. Wilkin, Price, D. A., Chandross, E. A., *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1433(1983).
[72] Schlegel, L. Ueno, T., Shiraishi, H., Hayashi, N., Iwayanagi, T., *Chem. Mater.*, **2**, 299(1990).
[73] O'Brien, W. J., *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 846(1989).
[74] Horaoka, H., Thompson, L. F., Willson, C. G., Frechet, J. M. J., (eds) "Materials for Microlithography", in "ACS Symp. Ser.", p. 339. Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1984.
[75] 黄大甫编，《丝网印刷》，测绘出版社，北京。

gangyu

刚玉　Corundum　见磨料；铝化合物。

gang
钢 Steel

赵先存　冶金工业部钢铁研究总院（主编，1.，5.，6.，7.）
杨怀林　冶金工业部钢铁研究总院（2.1.，2.3.1.，2.3.2.）
王中一　冶金工业部钢铁研究总院（2.2.，2.4.）
李伟立　冶金工业部钢铁研究总院（2.3.3.，2.3.4.，2.3.6.，2.3.7.）
周兴铮　冶金工业部钢铁研究总院（2.3.5.）
祁国策　冶金工业部钢铁研究总院（2.3.5.）
林功文　冶金工业部钢铁研究总院（2.3.8.）
知　水　冶金工业部钢铁研究总院（2.5.）
张孟亭　冶金工业部钢铁研究总院（2.6.）
郭　征　冶金工业部钢铁研究总院（2.7.，2.8.）
张树堂　冶金工业部钢铁研究总院（3.）
郑　鲁　冶金工业部钢铁研究总院（4.）

1. **概论**…… 512
2. **钢的冶炼**…… 514
2.1. 坩埚炼钢…… 514
2.2. 平炉炼钢…… 514
2.2.1. 酸性平炉炼钢…… 515
2.2.2. 碱性平炉炼钢…… 515
2.3. 电炉炼钢…… 515
2.3.1. 碱性电弧炉炼钢…… 515
2.3.2. 酸性电弧炉炼钢…… 517
2.3.3. 常规感应电炉炼钢…… 518
2.3.4. 真空感应电炉炼钢…… 518
2.3.5. 真空自耗电弧重熔…… 519
2.3.6. 直流电弧炉炼钢…… 519
2.3.7. 电子束熔炼…… 519
2.3.8. 电渣重熔…… 520
2.4. 转炉炼钢…… 521
2.4.1. 贝氏炉炼钢…… 521
2.4.2. 托马斯炼钢…… 521
2.4.3. 碱性侧吹转炉炼钢…… 521
2.4.4. 氧气顶吹转炉炼钢…… 521
2.4.5. 氧气底吹转炉炼钢…… 522
2.4.6. 顶底复合吹炼法…… 522
2.4.7. 钢的脱氧及合金化…… 523
2.5. 炉外精炼…… 523
2.6. 钢的浇铸…… 524
2.6.1. 模铸…… 524
2.6.2. 连铸…… 524
2.7. 直接炼钢…… 524
2.8. 连续炼钢…… 525
3. **钢塑性加工**…… 525
3.1. 概述…… 525
3.1.1. 定义与特点…… 525
3.1.2. 分类…… 525
3.1.3. 钢的塑性加工方式选择…… 526
3.2. 钢材轧制…… 526
3.3. 锻压…… 527
3.4. 挤压…… 527
3.5. 拔制…… 527
3.6. 冲压…… 528
4. **钢的热处理**…… 528
4.1. 铁-碳系状态图 …… 528
4.2. 钢加热时的转变（奥氏体化）…… 530
4.2.1. 奥氏体形成过程…… 530
4.2.2. 奥氏体等温形成…… 530
4.2.3. 连续加热时奥氏体的形成…… 531
4.3. 钢冷却时的转变…… 532

4.3.1. 控制过冷奥氏体转变的方法…… 532
4.3.2. 过冷奥氏体转变的类型…… 532
4.3.3. 等温转变…… 532
4.3.4. 连续冷却转变…… 533
4.4. 钢的热处理…… 533
4.4.1. 钢的加热…… 533
4.4.2. 淬火…… 533
4.4.3. 回火…… 537
4.4.4. 退火…… 538
4.4.5. 正火…… 538
4.4.6. 化学热处理…… 540
4.4.7. 超硬化合物表面涂覆…… 541
4.4.8. 离子注入表面强化…… 541
4.4.9. 热处理的节能…… 542
5. 钢种…… 542
5.1. 非合金钢（碳素钢）…… 542
5.1.1. 分类…… 542
5.1.2. 合金元素的作用…… 542
5.1.3. 时效…… 544
5.1.4. 钢种介绍…… 544
5.1.5. 典型钢号的特性及应用 …… 547
5.2. 合金钢 …… 548
5.2.1. 分类 …… 548
5.2.2. 合金元素的作用 …… 548
5.2.3. 不锈钢 …… 548
5.2.4. 耐热钢 …… 558
5.2.5. 低温钢 …… 561
5.2.6. 压力容器用钢 …… 563
5.2.7. 抗氢钢 …… 566
5.2.8. 低合金高强度钢 …… 567
5.2.9. 合金结构钢 …… 572
5.2.10. 超高强度钢 …… 576
5.2.11. 弹簧钢 …… 577
5.2.12. 易切削钢 …… 580
5.2.13. 滚动轴承钢 …… 581
5.2.14. 合金工具钢 …… 583
5.2.15. 高速工具钢 …… 587
6. 经济概况 …… 587
7. 毒性和安全 …… 588
参考文献…… 589

1. 概 论

钢是指含碳量一般在2%以下并含有某些其它元素的可变形的铁碳合金。"钢"这一名词的含义在历史上有过不少变化。现在，将一般可以通过金属塑性加工变形的、以铁为基的合金都称为钢。含碳量超过2%的铁基合金不能进行塑性加工，只能铸造成型的称为生铁或铸铁。

现在的大规模炼钢方法都是1856年以后出现的。主要可分为转炉炼钢法、平炉炼钢法和电弧炉炼钢法三类。各种炼钢方法所生产的钢在钢总产量中的百分比各国差别较大，以1990年为例：转炉钢为35.2～81.5%，电炉钢为13～56%，平炉钢为0～51.7%。原联邦德国转炉钢比例最高，前苏联平炉钢比例最高，意大利电炉钢比例最高。就世界而言，转炉钢占56.9%，电炉钢占27.5%，平炉钢占15.5%，其它方法仅占0.1%。

转炉炼钢法又分为空气转炉炼钢法及氧气转炉炼钢法。空气转炉炼钢法的发展前期是酸性空气底吹转炉炼钢法，又称贝塞麦转炉炼钢法，它基本上取代了原有的熟铁搅炼炉和坩埚炉炼钢法。但因其用酸性耐火材料不能造碱性渣脱磷、脱硫，后来发展了使用碱性耐火材料、可以脱磷脱硫的碱性空气底吹转炉法，又称托马斯转炉炼钢法。50年代初出现了碱性氧气顶吹转炉炼钢法，由于它生产率高，钢质好，因此，氧气转炉已彻底将空气转炉淘汰并基本上取代了平炉。60年代末出现了氧气底吹转炉炼钢法。80年代又发展了复合吹炼转炉炼钢法，并被许多国家普遍采用。

平炉炼钢法又称马丁炉法或西门子-马丁炉法，它靠外来燃料加热，可用任何比例的废钢和生铁。最初平炉也用酸性炉衬，因此不能熔炼含磷高的生铁，不久就被碱性平炉所代替。

电炉炼钢法从20世纪初开始，目前约占世界钢总产量的25%。它以电为热源，而且基本上可以封闭，且炉子容量较小，操作成本较高，但钢质较好，曾主要用来生产特殊钢或合金钢。但近年来出现许多炼普通钢的电弧炉钢厂，并随着炉外精炼的应用，成为特殊钢冶炼的预熔工具。

炉外精炼是第二次世界大战以来，为进一步提高转炉、平炉和电弧炉炼出钢水的质量而进行的附加处理。应用最广泛的炉外精炼有：吹氩处理、真空脱气、炉外脱硫等，如炉外精炼仍不能满足钢质量要求的，则采用特殊炼钢法炼制，例如电渣重熔法和不同形式的真空冶金法。

中华人民共和国成立以前，中国的炼钢设备以平炉为主，有少量的电弧炉和转炉。在50～60年代，除鞍山、武汉和包头等钢铁基地扩建和新建一些新型大平炉外，还建立了很多小型空气侧吹转炉。在60年代初氧气顶吹转炉在首钢总公司投产，后来许多钢厂新建了较大的氧气顶吹转炉，原有的空气侧吹转炉一部分停产，大部分

改成氧气顶吹转炉。在80年代建成的宝山钢铁厂采用大型复合吹炼转炉。电弧炉容量逐步增大，炉外精炼钢产量约在500kt以上。

钢的分类方法很多，主要有以下几种。

(1) 按化学成分分类　按照化学成分分类钢可分为非合金钢（过去称碳素钢）、低合金钢和合金钢，其合金元素规定含量界限值见表1.1。

表1.1　合金元素在非合金钢、低合金钢和合金钢中的规定含量界限值

合金元素	合金元素规定含量界限值，%		
	非合金钢	低合金钢	合金钢
Al	<0.10	—	≥0.10
B	<0.0005	—	≥0.0005
Bi	<0.010	—	≥0.010
Cr	<0.030	0.30～<0.50	≥0.50
Co	<0.010	—	≥0.10
Cu	<0.10	0.10～<0.50	≥0.50
Mn	<1.00	1.0～<1.40	≥1.40
Mo	<0.05	0.05～<0.10	≥0.10
Ni	<0.30	0.30～<0.50	≥0.50
Nb	<0.02	0.02～<0.06	≥0.06
Pb	<0.40	—	≥0.40
Se	<0.10	—	≥0.10
Si	<0.50	0.50～<0.90	≥0.90
Te	<0.10	—	≥0.10
Ti	<0.05	0.05～<0.13	≥0.13
W	<0.10	—	≥0.10
V	<0.04	0.04～<0.12	≥0.12
Zr	<0.05	0.05～<0.12	≥0.12
La系（每一种元素）	<0.02	0.02～<0.05	≥0.05
其它规定元素（S、P、C、N除外）	<0.05	—	≥0.05

(2) 按主要质量等级和主要特性分类　按主要质量等级可分为普通质量钢、优质钢及特殊质量钢。

按主要特性可分为① 非合金钢：以规定最高强度为主要特性的如冷成型薄钢板；以规定最低强度为主要特性的如压力容器钢；以限制碳含量为主要特性的调质钢；具有专门规定磁性的无硅磁性薄板和带。② 低合金钢：如可焊接的低合金高强度结构钢、低合金耐候钢等。③ 合金钢：如工程结构用合金钢，机械结构用合金钢，不锈、耐蚀和耐热钢，工具钢，轴承钢和具有特殊物理性能的钢等。

(3) 按金相组织分类　按金相组织钢大体可分为① 退火状态组织：亚共析钢、过共析钢、共析钢、莱氏体钢。② 正火组织：珠光体钢、贝氏体钢、马氏体钢、奥氏体钢。③ 无固态相变或部分固态相变组织：铁素体钢、奥氏体钢、双相钢。

(4) 按冶炼方法分类　按冶炼方法可分为平炉钢、转炉钢、电炉钢、炉外精炼钢、电渣钢、真空冶炼钢等。

按钢水脱氧程度和钢锭结构还可分为沸腾钢、镇静钢和半镇静钢。

钢材种类很多，按照形状归纳起来，一般可分为型钢（简单断面和复杂断面型钢）、钢板（薄板、中板和厚板，钢带包括在钢板之内）、钢管和钢丝。

不论是型钢、钢板、钢管，既有热轧材，也有冷轧（拔）材。

钢生产的高速发展，是从20世纪50年代开始的。由于社会的需要和氧气转炉炼钢的发明与发展，到70年代末，在大约四分之一世纪里，全世界钢的年产量从210Mt增加到750Mt，其中氧气转炉钢的产量占二分之一左右，在钢产量大幅度增加的同时，各工业国家的不同用途的特殊钢种也发展到近千个，品种规格近10万个。

最近10年（1980年世界钢产量719Mt，1990年为769.6Mt），世界钢总产量变化不大，但发展中国家钢的总产量在增加，发达国家钢的总产量略有下降，但钢的质量却有大幅度提高，钢的性能有明显改善。

钢能够得到广泛应用的原因之一，是它具有非常优异的性能以及这些性能的相互匹配。钢的主要性能包括力学性能（强度、韧性、延性等），工艺性能（焊接性、冲压成型性、冷加工性、热加工性和切削性等），某些特殊的物理性能（高的弹性、无磁性、铁磁性、阻尼性、耐磨性等）以及化学性能（不锈性、耐酸性、耐蚀性、化学相容性）等。

占金属材料95%左右的钢材是当前最重要的结构材料，不仅是传统工业（例如机械工业、石油、化工工业、汽车工业、造船工业、冶金工业等），而且也是高、新技术产业所不可缺少的材料。

世界钢铁工业在60～70年代已完成向大型化、连续化、高速化及自动化过渡。

钢发展的总趋势是产品高级化，即从大批量的通用钢材向小批量、多品种、针对性很强的高技术型钢材深加工产品转化。钢厂同大量需要优质钢的企业联合，将钢材转化为高价的商品，其主要特征是：① 性能高级化，其特点是高纯度、高均匀性、超细组织和高精度。② 产品多样化，特别是发展接近使用形状和状态的产品。③ 应用研究深入化，包括钢材选择技术、加工制造工艺优化、无损检测技术、材料与工程安全可靠性研究以及失效过程分析等。

可以预见，未来钢仍是重要的结构材料以及可能成为重要的功能材料，其主要根据是：① 钢目前有一整套相当成熟的生产技术和约1Gt的年生产能力。熔融还原、薄板（带）坯连铸技术、半凝固加工等新技术的采用更增加了竞争的活力。② 具有继续发展钢铁材料所需的资源

和能源。③ 钢材具有强度和刚度高、加工性能好、价格便宜、用途广泛等特点，目前还没有任何一种材料能马上代替它。④ 钢铁材料可与各种有色金属及合金、有机合成材料、无机非金属材料组成复合材料，且钢铁结构材料功能化具有广阔的发展前景。⑤ 高技术(包括新材料)不仅是传统工业和传统钢铁材料的竞争者，同时也可以改造传统工业和传统钢铁材料并促进其发展。

2. 钢的冶炼

2.1. 坩埚炼钢

早在坩埚炼钢法之前，炼钢技术的发展是与炼铁紧密联系在一起的。人们最早生产的是熟铁，古代人在山坡处挖掘土坑，内放木炭和铁矿石，点火鼓入空气进行冶炼，由于冶炼温度低，炼出海绵状的熟铁，叫"毛铁"，用锻打可制器具。随着铁的需要量增加，建造的炉子越来越高，成"高炉"，炼出的不是海绵铁而是铁水，冷却后很脆，不能锻成器具，叫"生铁"。人们把生铁放到另外炉子里用木炭熔化，用铁矿石作氧化剂氧化生铁中的碳和其它杂质硅、锰、硫、磷等，得到可锻熟铁，称精炼法。到18世纪由于木炭缺乏改用煤作燃料，称搅拌法。

熟铁延展性好，但很软，不能制作硬度较高的工具，故将熟铁和木炭在高温下接触以提高熟铁中的碳含量。我国早在春秋时代的"干将"、"莫邪"宝剑，国外的大马士革宝剑就是用此法制成的，当时称这种方法为渗碳法。在18世纪到19世纪中期，渗碳法有很大发展，为炼弹簧钢、工具钢的重要方法。但是渗碳钢成分不均匀，表面的碳量比心部高很多倍，以后被坩埚炼钢方法代替。

1740年历史上最早出现的一种可熔融成液态钢的方法，称坩埚炼钢法，坩埚用石墨或粘土制成，坩埚炉由炉棚的炉膛、灰坑和烟囱组成(见图2.1)。炉料为生铁块和废钢，上面放渣料，将坩埚放在炉膛内，四周用焦炭或无烟煤堆埋加热燃烧。亦有用油或煤气为燃料或带有蓄热室的加热装置。炉膛大小可根据产量而定，一个炉膛可放1～2个坩埚，熔化温度达1600℃，加热时间为3～4h。熔炼时因在坩埚外加热，熔融金属不和炉气接触，几乎无氧化反应，不能去除钢中杂质，因此冶炼优质钢时必须选用低硫、磷及硅、锰含量不高的炉料，故质量纯净，炼出的钢用于制造许多器具及质量较高的工具钢，在19世纪到20世纪初电炉炼钢出现之前，坩埚炼钢法为主要的炼钢方法。因这种方法产量低，燃料加热方法不完善，用料要求严格，成本过高，于1945年后，坩埚炼钢法被平炉电炉等炼钢方法全部取代。

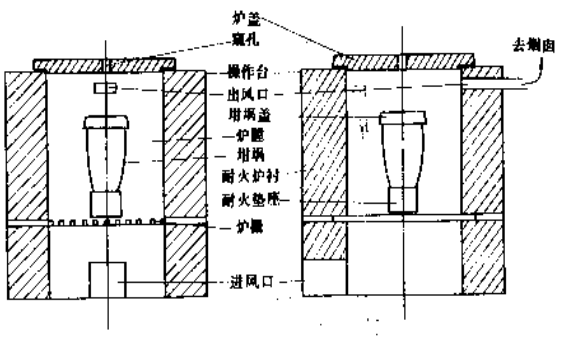


图2.1 坩埚熔化炉示意图

2.2. 平炉炼钢[2.1,2.2]

平炉炼钢法是以燃气或重油为燃料的一种反射炉炼钢法。炉子结构见图2.2。早在1722年雷马提出了可以把软铁浸没在液态生铁里面变成钢以及将废钢在反射炉底上熔于生铁中获得钢的想法，但缺少足够的热源，于1856年英国人西门子(K. W. Seimens)兄弟利用加热炉废气加热蓄热室来预热空气，但热量仍然不足。于1864年法国人马丁(P. E. Martin)将西门子的蓄热原理用于空气及煤气，成功地熔化了生铁和废钢，并且想出了在炉料中将原料及熔剂正确配合的废钢操作法的技术基础，满意地解决了平炉炼钢问题。所以平炉也叫西门子-马丁炉或马丁炉。英国和美国叫开膛炉(open heart)。经过一个多世纪生产实践中的不断改进，发展成为现代的平炉炼钢法。从20世纪50年代以后，逐渐由燃气改为用重油作燃料，并部分地使用氧气强化冶炼，发展为以氧气为主的氧

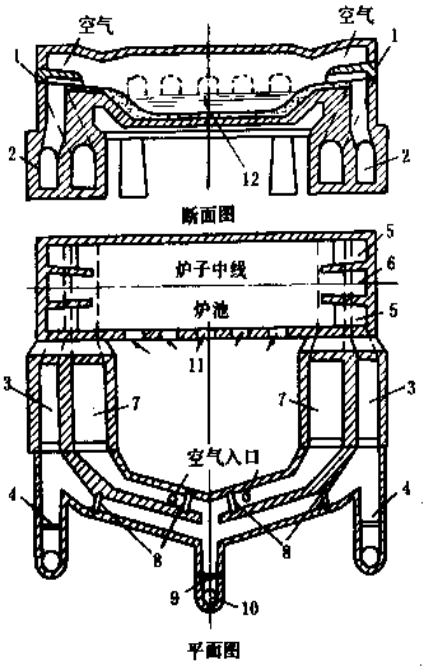


图2.2 用气体燃料的蓄热式炉子烟道及变向装置略图
1—煤气；2—沉渣室；3—煤气蓄热室；
4—进口煤气开关；5—空气上升道；
6—煤气上升道；7—空气蓄热室；
8—废气变更闸板；9—废气闸板；
10—烟囱；11—工作门；12—炉底

气平炉炼钢法和双床氧气平炉炼钢法。

平炉操作有冷装(生铁块、矿石、废钢)或热装(铁水、矿石或铁水、矿石、废钢)。

平炉冶炼过程分以下几个阶段:补炉、装料、熔化、矿石沸腾、纯沸腾、精整、出钢、脱氧及合金化。

按炉子的性质分类:酸性平炉和碱性平炉。

2.2.1. 酸性平炉炼钢

酸性平炉炉衬是用酸性耐火材料硅砖砌筑的,其炉底是在砌砖上面用含杂质很少的硅石或纯石英河沙制做的。酸性平炉冶炼的熔渣是以 SiO_2 为主要成分的酸性渣,这种渣不能去除金属中的磷和硫。在入炉原料的选择上,对影响钢质量的有害杂质的含量要求非常严格,价格也相对较贵,从经济上考虑只能用它冶炼高质量钢种。

在实践中有两种操作方法:① 硅还原法,即"被动"法;② 限制硅还原法,即"主动"法。

(1) 硅还原操作法 允许硅的还原达到所炼钢种的规定范围。在装料中有足够的锰浓度时,在硅还原的同时也发生锰的还原反应,所以有时也叫硅-锰还原法。

(2) 限制硅还原操作法 硅的还原允许达到由实际确定的 0.10~0.12%的范围内。

限制硅还原反应的方法是向熔渣内加入适量的铁矿石或氧化铁皮提高渣的氧化能力,同时加入冷料降低炉温来实现的。

2.2.2. 碱性平炉炼钢

碱性平炉炉底和炉墙都是用碱性耐火材料如镁砖砌筑的,其炉底是在砌砖上面铺垫一定厚度的镁砂加少量氧化铁皮烧结而成的。

碱性平炉冶炼的熔渣为碱性渣,主要造渣材料是石灰和装料铺底的石灰石,有少量的 SiO_2、氧化铁和氟化钙等。具有相当的去除磷和少量硫的能力。因此,它对原料中磷硫含量的要求比酸性平炉宽得多。钢的成本也比酸性炉低。除一些高质量合金钢及某些特殊用钢需要电弧炉或其它方法冶炼外,一般用途的低碳钢、中碳钢、高碳钢、低合金钢及某些合金钢均能用平炉冶炼。

根据平炉生产的主要特性,从它的多样性中标出了三种基本操作类别:① 废钢法;② 废钢矿石法;③ 矿石法。

(1)废钢法 炉料中以废钢为主加入部分生铁在平炉中再炼的方法。在废钢法中有以下几种熔炼操作法:

a. 使用固体生铁的废钢法,以废钢为主,按炉料熔化完毕后,为保证熔池沸腾的耗碳量及所炼钢种要求的含碳量配加适量生铁块的操作法。主要用于没有高炉或化铁炉的工厂;这种方法冶炼时间相对较长,生产率较低。

b. 使用液体生铁的废钢法,所用原料为废钢加入部分铁水,多为有高炉或化铁设备的工厂所采用。与用固体生铁相比较,提高了生产率和钢的收得率,减少了石灰石的消耗。其缺点是在使用化铁炉再熔铁水的情况下,使用焦炭化铁增加了铁中的含硫量,给炼钢中脱硫操作带来了困难。

c. 增碳废钢法是在生铁不足或没有生铁的情况下不得已而采用的一种方法。增碳剂主要有石墨、焦炭、各种煤、木炭和沥青等。

(2) 废钢矿石法 其炉料组成一般铁水约 55~75%,废钢 30~35%。为加强炉料内杂质的氧化过程,装入约 13~15%的富铁矿,作为气体以外的主要氧化剂。近代平炉炼钢多采用这种方法。

(3) 矿石法 其炉料组成完全用铁水和铁矿石,不用废钢,其操作法与废钢矿石法类似。由于铁水的价格比废钢高,同时比废钢矿石法的生产率低、燃料消耗高,故生产成本高。因此,在有大量废钢供应的条件下一般不用这种方法。

从 20 世纪 60 年代以来,借鉴氧气转炉炼钢的原理,逐渐发展成为顶吹氧气平炉炼钢法,或双床氧气平炉炼钢法。用氧枪由顶部全过程向熔池吹氧为主,外加燃料为辅的一种炼钢方法,大幅度缩短了冶炼时间,大量降低了燃料消耗。与传统方法相比,约可提高生产率 1~1.5 倍。双床平炉是利用氧气炼钢的原理,将原来单熔池的平炉分为两个熔池交替冶炼和出钢,使平炉生产率进一步提高。尽管如此,终因平炉的生产率仍较氧气转炉低得多,而且炉子结构比氧气转炉复杂得多,建一个相同年产钢量的工厂,建筑材料的消耗及建筑面积都比氧气转炉大得多,且实现自动化比转炉困难得多。自 20 世纪 60 年代以来,正在逐渐为氧气顶吹或复吹转炉和电炉所代替。

2.3. 电炉炼钢

2.3.1. 碱性电弧炉炼钢[2.3~2.8]

电弧炉炼钢是将电能通过电炉专用变压器转换成热能,以废钢为原料的炼钢方法。在电炉内电极与废钢或熔池之间构成三个电弧为主要负载的回路来熔化加热炉料。1990 年世界上电弧炉炼钢年产量达 190Mt,约占世界钢总产量 30%。是继氧气转炉炼钢后的第二种主要炼钢方法。

电弧炉按电流的不同可分为交流、直流电弧炉两大类;按电弧炉砌炉所采用的耐火材料不同又分成酸性电弧炉与碱性电弧炉。

1878 年 W. Seimens 用单相间接电弧炉熔化出钢水。一年后又开发了直接电弧炉来熔化大块炉料。继单相直接电弧炉后,三相交流电弧炉发展很快,到本世纪初才正式作为一种工业性生产设备。当时的电弧炉主要用于熔化,不脱碳。由于电弧炉具有能控制炉内气氛的特性,特

别适用于高合金钢生产。因在电弧炉冶炼时不进行氧化沸腾，钢中不能去除气体、夹杂物，因此，钢质量低。到本世纪20年代电弧炉曾试验用氧，因瓶氧价格昂贵，不能大量应用。30年代采用矿石氧化脱碳沸腾。1931年A. L. Feild提出氧化还原法，采用氧化还原法时，铬回收率随钢中硅含量而变化，冶炼不锈钢的可行性很差。1940年能在电弧炉内大量吹氧，逐渐形成返回吹氧法工艺。1948年D. C. Hilty发表了关于不锈钢精炼中[%Cr]-[%C]-T定量关系的论文后，正确地定量阐述了温度对优先脱碳的重要性，给炼钢操作提供了可靠的理论依据，确立了电弧炉返回吹氧法的工艺。

从本世纪初以来，电弧炉炼钢工艺形成。到50年代，碱性电弧炉氧化法冶炼是电弧炉炼钢最基本的冶炼方法(图2.3)，可以使用各种废钢冶炼出高质量的碳素钢和合金钢，由于氧化法炼钢工艺冶炼时间长达4～5h，各项技术经济指标难以大幅度改进与提高。60年代以后，提出如熔氧合一、提前脱磷、小脱碳量除氢、强制还原、出钢过程中脱硫等技术强化了电弧炉冶炼工艺，使全炉的冶炼时间可降到3h左右，技术经济指标大大改善，钢水质量也得到保证和提高，目前在10 t以下的电弧炉采用氧-燃烧(煤、焦粉)喷嘴炉底吹惰性气体等新技术，使熔化期可缩短20～30 min，强化熔池的传热，电弧能量可迅速传开，熔池接受辐射的能量显著提高，起到了降低电耗，用氧量减少作用。炉内的冶金反应加速，钢铁消耗和合金料用量减少，对生产成本的降低意义很大。中国现有的5 t电弧炉采用新技术后可年产25～30kt钢。

自1964年W. E. Schwabe等人提出超高功率概念后，美国将一座140 t电炉改造为超高功率电炉后钢产量增加了一倍。表2.1列出了世界60～80年代电炉发展水平。

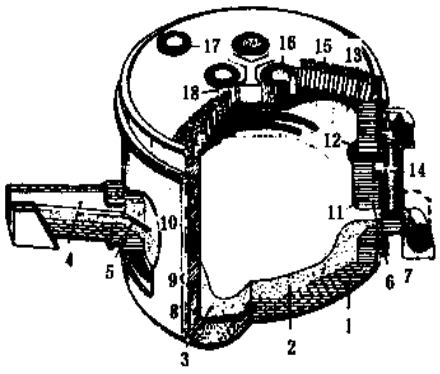


图2.3 典型的电弧炉概貌

1—炉底水久层；2—炉底工作层；3—斜坡；4—出钢槽；5—出钢孔；6—炉门槛线；7—电极段(出渣用)；8—炉壁下部；9—炉壁渣线部位；10—炉壁上部；11—炉门侧壁；12—炉门拱；13—炉壁顶部密封；14—炉门；15—炉顶；16—电极孔圈；17—排烟孔圈；18—整体浇注三角区

表2.1 各时期电炉发展水平

项 目	60年代前期	60年代后期	70年代	80年代
	常规电炉	高功率电炉	超高功率电炉	超高功率电炉
变压器配置 kVA/t	200	400～500	650～800	800～1000
出钢至出钢时间，min	240～360	120～150	80～90	55～60
电炉生产率 t/h	15～25	20～40	60～85	100

目前国外大型超高功率电弧炉已成为电炉炼钢设备的主体。世界上电炉炼钢年产量190Mt，约占总钢产量30%。其中，60%以上是超高功率电炉生产的。由于超高功率电炉炼钢具有生产效率高，产品质量好，消耗低和节能等优点，70年代末国外发展小型钢厂，这些小型钢厂选用高效率的超高功率电炉与产品相适应的炉外精炼、连铸组合，组成了一条高效、灵活、经济的现代化炼钢生产线。这些生产线的运行，向现代化的大型钢铁联合企业提出强有力的挑战。

中国从1985年开始电炉趋于大型化，把电炉变压器容量提到高功率水平，在这时期内，相继建起一批30～75 t高功率电炉及40 t、50 t、90 t和150 t超高功率电炉，1992年已全部投产。

国内引进超高功率电炉时就配有相关技术：除炉体、变压器外，还有偏心炉底出钢、管式水冷炉壁、炉盖、废钢预热、氧-(油)燃烧嘴、加料系统配置的过程逻辑控制和计算机过程控制等装置。这些相关技术的采用为的是发挥超高功率电炉熔化效率。车间配备炉外精炼装置，电炉在炉料熔化后，只进行脱磷、脱碳及短时间的初炼，其它精炼任务移至电炉外进行。

现代炼钢技术，在超高功率电炉炼钢车间，除了配备相应的炉外精炼装置外，还配置相应的连铸机，以组成先进合理的工艺流程，废钢预热—电炉—炉外精炼—连铸（见图2.4）。

在90年代中国新建和扩建的电炉炼钢企业将新建一批超高功率电炉，预计到90年代末，中国将新建10～20座公称容量50 t以上的超高功率电炉。这些电炉的建设和相关技术配套工作将是中国90年代电炉炼钢技术发展的核心。可以预计，这部分电炉的投产势必推动和加速中国电炉技术的进步。

碱性电弧炉冶炼：碱性电弧炉冶炼工艺有氧化法、不氧化法、返回法、返回吹氧法等。冶炼方法选择根据钢

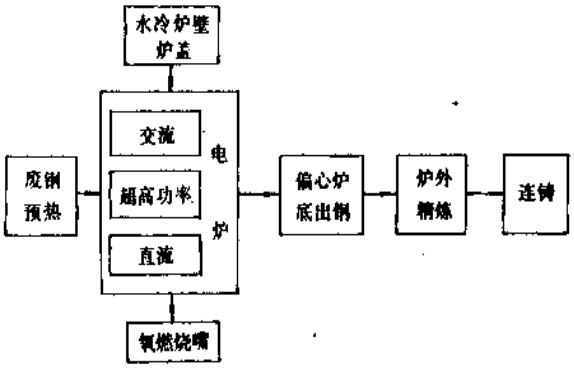


图 2.4 电炉炼钢工艺流程

种质量，如对机械性能、化学成分、纯净度、碳化物尺寸和分布、淬透性和组织结构或原材料条件而定。

(1) 氧化法 这是碱性电弧炉冶炼最基本的冶炼方法，它可以使用各种废钢冶炼出高质量的碳素钢和合金钢，其它各种冶炼方法都是在氧化法基础上发展起来的。氧化法冶炼操作由补炉、装料、熔化期、氧化期、还原期、出钢等六个阶段组成，是各种冶炼方法中步骤最完整，应用很广泛的一种冶炼方法。

氧化法在冶炼过程可脱磷、脱硫、脱氮、脱氢、脱氧及钢中氧化物和硫化物夹杂，可调整钢的各种成分到要求规定的范围之内，钢水的原始含碳量高时也可降到要求的范围，一般冶炼时脱碳量为 0.2～0.5%，脱碳量>0.5%时耗电较多，冶炼时间可长达 3.5～4h。用于冶炼合金结构钢时因原材料条件差，废钢来源复杂，含锈油垢等杂质较多，含碳量不准，合金元素含量不清，磷硫含量较高，所以冶炼时采取氧化沸腾脱气脱碳去除夹杂物。

(2) 不氧化法 这种方法冶炼装料和氧化法操作相同，要求废钢质量较好，炉料整洁，废钢块度合适，可一次装入(亦称装入法)。用低碳废钢冶炼时块度可小些，有利熔化期缩短，不氧化法冶炼无氧化期，不用沸腾脱碳去气，脱磷不多，要求在熔化终了时 C 和 P 都应达到氧化末期的水平，C 低于规定含量下限 0.1%左右，P 低于规定含量 0.02～0.015%，此时钢水温度不高应继续升温，待钢水温度达到出钢温度，扒去熔化渣进入还原期。还原期操作和氧化法相同。不氧化冶炼因无氧化期，冶炼时间短，电耗少，渣料少，不用氧化沸腾，是一种经济的冶炼方法，比氧化法冶炼时间约少 1h，电炉生产率提高 20%左右，节电约 12～15%。

(3) 返回法 这种方法可充分利用返回钢中的合金元素，节约铁合金降低钢的成本。返回钢指轧制锻造的切头切尾和废品及电炉车间的注余、汤道、短尺锭、包底等废钢。返回钢中的合金元素（W、Mo、Ni、Cr、Mn等）含量已知，清洁无锈，硫磷含量低。返回法在熔化过程中不加矿石，不吹氧，返回料中合金元素烧损少，其合金元素收得率为：

合金元素	W	Cr	Mn	V	Si	T	Al
收得率%	95～98	85～90	75～85	75～85	40～60	10～20	0

如在熔化过程中吹氧助熔会使合金元素烧损严重，为了提高合金收得率，在升温阶段，向渣面加入一些还原剂，还原渣中的 W、Cr、Mn、V 等氧化物。这种冶炼方法可节约贵重合金元素，降低钢的成本和电耗，常采用这种方法冶炼高速工具钢等钢种。

(4) 返回吹氧法 这种方法现已逐步成为冶炼 Cr 系及 Ni-Cr 系不锈钢的一种特有方法，要求使用整洁的本钢种的返回料和其它合金返回料所组成的炉料，熔化末期加入一定量 Fe-Si，到吹氧时可减少低温时炉料中 Cr 的烧损。氧化期高温吹氧碳先氧化，Cr 的烧损可少些，也称脱碳保铬。在高温快速吹氧时碳脱到微量，向炉内加 Fe-Si，Si-Ca 还原渣中的 Cr，待渣中 Cr_2O_3 还原到钢水中，扒去氧化渣，造还原渣调整钢的化学成分，这种冶炼方法是高温条件下使 Cr 少氧化的返回冶炼，可回收返回料中大部分的 Cr，总铬回收可达 85～90%。此法有增加钢中磷趋势。所以要求返回料中磷低于规格含量。

还有部分氧化法，根据原料和钢种要求，在氧化期只脱 0.1～0.2%的碳，可脱去一些气体。脱磷不多的钢种可采用此法。

2.3.2. 酸性电弧炉炼钢[2.3～2.6]

酸性电弧炉的炉体结构及电器设备完全与碱性电炉相同，其主要区别是炉体内砌炉材料为硅质材料，二氧化硅含量在 97～99%的石英砂、石英粉、硅砖。见图 2.5，图右边是酸性炉衬砌炉示意图，左边是碱性炉衬。酸性炉衬炉底用硅砖砌成，炉底打结用石英砂、石英粉按一定颗粒配比组成、混匀。粘结剂用水玻璃或糊精。酸性炉衬材料膨胀系数比碱性炉衬大，烘烤升温要比碱性炉复杂些。

酸性电弧炉冶炼中，因为酸性炉冶炼不能去除钢中硫、磷，采用不氧化操作，炉内熔化时间占整个冶炼时间 3/4，熔清后升温到浇注温度出钢，出钢至出钢时间为 2h，生产率高，约比碱性炉高一倍，生产成本低，钢水的流动性好，多用于碳素钢铸件生产。也可利用各种合金钢返回料在酸性电弧炉内冶炼合金钢。因为酸性炉内冶炼烧损低，在不吹氧的情况下，降碳速度为 0.003～0.0035%/min，在碱性炉内为 0.006～0.007%/min，所以酸性炉冶炼的钢中碳含量应接近成品钢规格范围内。如酸性电弧炉冶炼时钢中碳高，用补加石灰方法改变渣中成分以提高碳的氧化速度，但这样对炉衬寿命有害。酸

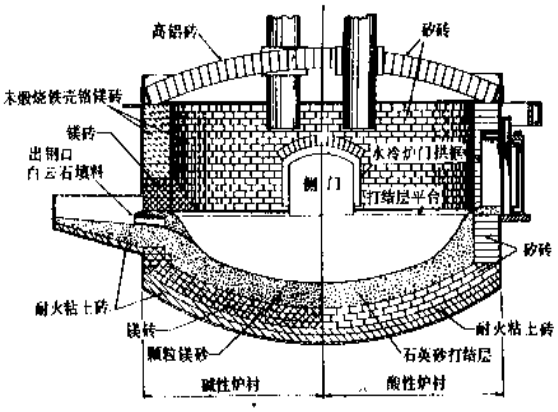


图 2.5 电弧炉炉体结构与耐火材料砌炉示意图

性炉所用炉料含硫、磷一定要低，因为冶炼时有害元素不能去除，甚至还会增加。炉料有锈，浸蚀炉底并降低炉底的耐火度。所以酸性炉的炉料条件要求非常苛刻。

用100%合金钢返回料冶炼合金钢时，为了降低钢水中气含量，需有一段氧化沸腾期，应控制沸腾温度，理想温度在1450～1500℃。高温沸腾脱碳快，脱气良好。渣中FeO升高脱气困难，应扒去氧化渣。扒渣后加Fe-Mn造新渣，新渣料配比为80%石英砂、10%石灰，10%废粘土砖块。新渣料入炉约5min熔化，形成流动性好的炉渣，加Fe-Si粉、木炭粉、焦炭粉组成还原渣脱氧，检查渣饼断口到无气泡为止。观察渣饼断口颜色可判断渣的大概成分。氧化渣为黑色，40～50%MnO与FeO为主要组成；渣呈暗褐色，FeO低于25%；还原渣呈亮褐色，Fe、Mn的氧化物约为20～23%；渣浅绿灰色，渣中FeO<15%，出钢前渣断口致密，淡绿色、灰色或淡青色。酸性炉冶炼时应注意Si含量，如钢水在炉内高温下长时间停留，钢中Si含量可增高到0.5%。所以在冶炼Si含量范围狭窄的钢种应注意，钢中Si量低时用Fe-Si调整成分。出钢前加铝脱氧。

由于酸性电弧炉炼钢炉料要求精细，硫、磷含量要低，钢中Si含量难控制。现在大规模炼钢生产中采用碱性电弧炉炼钢加炉外精炼炼出的钢质量完全可取代酸性电炉钢，酸性电弧炉炼钢逐渐淘汰。

2.3.3. 常规感应电炉炼钢[2.9,2.10]

常规感应电炉炼钢是在大气中利用感应电热效应冶炼金属的过程。所用电源一般分高频（10kHz以上）、中频（1～10kHz）和工频（50或60Hz）三种。根据炉料尺寸、炉容量选择电源的频率。感应电炉分有芯（以闭槽式为主）和无芯（坩埚式）二大类。感应电炉的电路与变压器相似，初级线圈为感应圈，有芯感应电炉的线圈内有铁芯以减少漏磁，提高功率因数。炉料是短路的次级线圈，感应圈生成的交变磁通在炉料内感生电动势，产生焦耳热，熔化金属。

有芯炉电效率和功率因数高，但开始工作时要有起熔体，工作温度也较低。适用于有色金属、铸铁等单一品种的连续熔炼和保温。无芯炉的工作温度高，容易改变品种，主要用于特殊钢，铁基、镍基合金的熔炼。

炉衬用酸性或碱性耐火材料制成。酸性炉衬由含二氧化硅大于98%的石英砂制成，固熔点较低，主要用于有色金属和铸铁的熔炼和保温。碱性炉衬由含氧化镁大于85%的镁砂制成，用于特殊钢、铁基、镍基合金的熔炼。炉衬用干法或湿法把粒度配比适当的耐火材料逐层打实而成，要求密、无分层。初次冶炼需缓慢加热，以免产生裂纹。

冶炼时金属通过感应电热效应加热，是热源，热再传导到炉渣，所以炉渣温度较低，而且炉型结构决定了钢-渣界面较小，这些都不利于熔池-炉渣间物理化学反应，因此，要力求用较好的原材料，根据各元素烧损情况配料，快速加热熔化。当大部炉料已熔时，即加入渣料，以减少氧化。渣料应与炉衬的物理化学性能相适应。全熔后分批加入脱氧剂（硅铁粉、硅钙粉、铝粉等），必要时取样分析，调整成分。待脱氧良好，温度合适，成分合格后即可出钢。感应炉一般用于实验室和铸造车间。

2.3.4. 真空感应电炉炼钢[2.11,2.12]

在20世纪50年代，为满足航空工业的质量要求，开始用真空感应电炉炼钢法生产高温合金和合金钢，并得到迅速发展，目前真空感应炉的最大容量达100t。由于在真空下熔炼可以不受大气的污染，能强化碳氧反应，从而有效地脱除氧气，高真空下能脱除氢、氮，易于控制活性元素的含量。但另一方面较难控制或调整易蒸发元素的含量。在真空下或低压下铸造，其凝固过程与大气下铸锭相同，因此不能防止偏析，同时要使用冒口，所以成材率较低。真空感应炉都是坩埚式炉，由于熔炼是在由耐火材料制造的坩埚内进行，钢水的纯洁度受一定限制，为了进一步提高质量，常与真空电弧炉熔炼联用。由于设备复杂，熔炼成本高，所以只限于熔炼特殊合金，如高温合金、磁性合金、电子器件金属材料等。

真空感应炉基本分电源、真空系统、炉体及控制系统四大部分。炉子有连续式和间歇式二种。工业性炉常用连续式结构，这时炉体各部分，如料仓、铸锭室和熔炼室都是隔离的，各自用阀门与真空系统相连，以便熔炼、备料、出锭和更换锭模等工序能同时进行。

中小型炉子的真空系统由旋转泵、中间泵、扩散泵组成，极限真空度约为1.33×10^{-3}Pa（约10^{-5}Torr）；大型炉则用蒸气喷射泵，极限真空度约为0.133Pa（约10^{-3}Torr）。中小型感应炉使用高频电源，大型炉使用工频或三倍频电源。为提高大型炉的效率，常采用初炼炉钢水作原料进行热装。

真空感应炉的工作原理与普通感应炉相同，只是熔池处于真空或低压下而已。炉料在坩埚内因感应电热效应而被加热、熔化。钢水曝露在真空下，并受交流磁场作用而发生强烈搅拌，能充分进行各种脱气反应，如在坩埚壁形成气泡的碳氧反应脱除氧、氢、氮，在熔池表面气体直接逸入真空气相的扩散反应。同时也脱除蒸气压高的元素，如锌、锡、锑、铅等。

真空熔炼合金的质量在很大程度上取决于坩埚材料，因为在高温高真空下它是一种氧源。小型炉一般采用氧化镁坩埚，大型炉则用刚玉砖砌筑。

真空感应熔炼能正确控制成分，能降低气体含量和非金属夹杂物，所以能改善金属材料的疲劳强度、冲击韧性、蠕变强度及其它物理性能。此法主要用以熔炼电子工业用材料、电磁材料、超低碳不锈钢，高温耐热合金等。

2.3.5. 真空自耗电弧重熔[2.13~2.17]

早在1906年W. Von. Bolten曾报道用自耗电极和水冷铜坩埚于低压氩气下熔炼钽。1939年W. J. Kroll又报道在惰性气氛中熔炼钛。二次世界大战后，随着真空技术的发展，真空自耗电弧重熔方法广泛用于特殊用钢及合金的生产。

真空电弧熔炼可分为自耗和非自耗两种。真空自耗电弧重熔（Vacuum Arc Remelting）是将其所重熔的金属或合金，通过其它熔炼方法，如电炉、感应炉或真空感应炉熔炼铸成或经热加工制成自耗电极。亦可用挤压、烧结成型制成电极。而非自耗电弧熔炼则采用钨或水冷铜电极进行金属熔炼。

真空自耗电弧重熔的特点是：熔炼和凝固均在真空和水冷铜结晶器（坩埚）中进行。自耗电极的熔化首先是自耗电极端部与结晶器底部之间通电形成电弧而使自耗电极熔化，在熔化过程中，自耗电极与熔池间构成所谓等离子区，产生极高的温度，自耗电极端部熔化形成液滴，在滴落过程中通过真空和高温进行一系列物理化学反应后进入铜结晶器。由于金属的熔化和凝固的整个过程均在真空和铜结晶器中进行，防止了金属与耐火材料间的相互作用而引起的沾污。同时，气体的去除，一些不稳定的氧化物、氮化物、碳氮化物的解离或被碳还原，大颗粒夹杂物的上浮，某些低熔点易挥发金属杂质的挥发去除等，使金属进一步提纯。而由于金属在铜结晶器中凝固，又可获得组织均匀、致密无缩孔的铸锭。因此，通过真空自耗电弧重熔的金属和合金，可显著改善和提高其冷、热加工塑性及物理性能和力学性能。

二次世界大战后，真空自耗电弧炉迅速发展，设备容量和数量不断增长，形成相当的生产能力。文献报道[2.13,2.14]，英国自1958～1966年建立可熔直径300～720 mm锭的真空自耗电弧炉13座，生产能力为5500 t/a。美国的真空自耗电弧炉是世界容量最大，数量最多的国家，生产锭最大直径达1520 mm，锭重为52 t[2.15]，年生产能力达到400000t。德国、前苏联和日本等国家，也均有很大的生产能力。

中国自50年代末期开始，在特殊钢厂和有色金属生产厂陆续建立真空自耗电弧炉数十座，形成一定的生产能力，满足了宇航、导弹、火箭、原子能等尖端科学技术的发展需要的特种金属材料。

真空自耗电弧炉，除用于生产钛、锆及其合金，钨、钼及其合金和钽外，广泛用镍基、铁基、钴基高温合金，航空用的结构钢、轴承钢和超高强度钢，以及不锈钢、耐热钢、高速钢、模具[2.16,2.17]等等的生产，以获得高可靠性和一致性良好的金属材料。

2.3.6. 直流电弧炉炼钢[2.18~2.20]

长期以来，因大容量整流技术上的困难，三相交流电弧炉一直是唯一的炼钢电弧炉类型。由于交流电弧炉的电弧稳定性差，电流和电压波动幅度大，对电网产生闪烁效应，产生的噪音污染等公害非常严重。随着电弧炉的大容量化、高功率化，这些缺点更为突出。直到20世纪60年代以后，可控硅技术得到长足发展，解决了大容量整流的难点，70年代初人们就着手开发直流电弧炉，80年代趋于成熟。直流电弧加热技术也已用在生产铁合金的矿热炉、二次冶金钢包炉等方面。

直流电弧炉炉用变压器的交流电经过整流装置，在电极、炉料间形成回路。电极有正负极各一根，或是都布置在熔池上方，或是正极在炉底，负极在炉顶。第一种布局较简单，但因不对称和偏弧会形成热点，降低炉衬及结构寿命。炉底电极技术较复杂，既要保证电路畅通，寿命又要与炉底同步。高功率直流电弧炉的主要优点是闪烁效应弱。只有交流炉的⅓～½，可取消功率因数补偿装置而降低基建投资；因受炉气氧化作用的电极只有一根，可降低电极消耗⅓以上；因电弧稳定，只有一个弧，排放的烟尘量少，金属收得率较高；因炉顶电极位于中心，所以炉料、熔池加热均匀。

所有高功率交流电弧炉所用的相关技术，如偏心炉底出钢、水冷炉壁、炉顶、泡沫渣、燃氧烧嘴等都能应用于直流电弧炉，以满足节能及二次冶金的要求。

2.3.7. 电子束熔炼[2.11,2.21,2.22]

电子束熔炼是利用电子束作为热源进行熔炼的方法，可用于活泼金属或高熔点金属的熔炼，也可用于不锈钢及高温合金的熔炼。其特点是能通过蒸发或漂浮去除金属中高蒸气压的杂质元素，氮、氧夹杂物和未熔化合物，也能蒸发反应产物净化金属，如通过碳氧反应除氧。

电子束熔炼的工作原理是在高真空中，由阴极发射

的电子经过加速、聚焦、扫瞄轰击在待重熔的电极和在结晶器或自坩埚中已形成的熔池上，电子的动能转化为热能熔化和加热金属，液体金属暴露在高真空下，在一定过热度下得以净化，再在水冷结晶器内凝固成锭。因为不用耐火材料坩埚，电子束加热几乎可以熔化任何金属，而且没有污染的危险。

电子束炉主要由以下几个部分组成：阴极、阳极、短聚焦电磁透镜、电子束电磁聚焦和扫瞄透镜的电子枪，内装水冷结晶器的真空熔炼室，真空系统，加料系统，抽锭系统和控制系统。电子枪一般用钨丝作阴极，可以直接加热或间接加热。电子枪的功率受阴极材料的发射性能和熔点的限制。单丝极电子枪的最大功率一般为200kW，现代大型高功率工业电子束炉都采用多丝极电子枪及多枪装置。为了提高金属单位表面的电流密度，采用静电聚焦和电磁聚焦来增大电子束密度，并安装第三个电磁透镜使电子束能在空间扫瞄，这样就可根据工艺要求，在熔池和电极间分配能量，以控制熔池精炼的温度和时间。在多电子枪的熔炼炉中，可以连续加料，在水冷自坩埚中熔炼金属，精炼后金属流入水冷结晶器内凝固成锭。为保证电子束炉能稳定工作，就用一套具有各种能力的真空泵，在熔炼室和电子枪中造成必需的真空度。

在电子束炉内可生产圆锭、扁锭、空心锭，精密铸件和粉末等。可能存在的污染源主要是炉壁材料、炉壁沉积物和阴极材料。

2.3.8. 电渣重熔[2.23~2.25]

电渣重熔是把一般冶炼方法所炼得的金属进行再精炼的工艺。其工作原理如图2.6所示。通常把被熔炼的金属当作电极（该电极可以是铸造的、锻造的或用本钢种的切头切尾焊成的），将其悬置并使下端插入水冷结晶器的熔融渣池中，自耗电极、渣池、金属熔池、钢锭、底水箱通过短网导线和变压器形成回路。当电流通过回路时，渣池靠本身的电阻加热到高温，从而使自耗电极的顶部逐渐熔化，形成金属熔滴。金属熔滴从电极顶部脱落，穿过渣池落到渣池底部，形成金属熔池。自耗电极根据熔化的程度不断送入渣池，不断补充正在凝固的金属熔池的容积，而金属熔池在水冷金属结晶器中则不断由下向上凝结，从而形成铸锭。

熔融渣池是电渣重熔工艺的核心部分，它具有既是热源体又是精炼剂的双重特征。它把电能转化为电阻热，满足熔炼的需要。熔化的金属熔滴穿过渣池时，渣与液态金属的接触面积很大，可达300 m^2/t钢（普通电弧炉钢渣接触面积为0.3~0.7 m^2/t钢），通过渣的化学特性可以有效地去除钢中有害元素硫、磷及非金属夹杂物等。特别是去硫效果十分显著，电渣锭中硫含量可降至0.003~0.006%，去硫率可达80%以上，钢液可以得到充分的提纯净化。另外，在电渣重熔过程中，铸锭和结晶器间形成一层渣壳，这层渣壳不仅使铸锭表面平滑光洁，也起隔热保温作用，使更多的热量从铸锭传导给底水箱冷却水带走，有利于铸锭的结晶自下而上地进行。

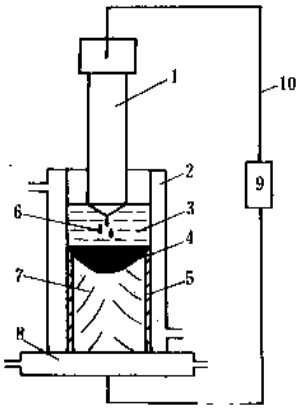


图2.6 电渣重熔示意图

1—自耗电极；2—水冷结晶器；3 渣池；4—金属熔池；5—渣壳；6—金属熔滴；7—铸锭；8—底水箱；9—变压器；10 短网导线

电渣重熔时，熔化与凝固是在同一个结晶器内进行的，因此电渣重熔具有在精炼金属、大气和金属模之间不存在相互作用以及形成最小体积的金属熔池的优点。通过控制电压、电流和渣量可以在很大程度上控制铸锭的结晶速度；实现自下而上的轴向结晶。所以，电渣锭不同于普通铸锭，它具有很高的致密性和均匀性，其比重可提高0.33~1.37%，一般没有缩孔、疏松、夹杂物聚集、宏观偏析等缺陷。

电渣重熔是相当灵活的冶炼方法，冶炼时可供给炉子直流和交流电、单相和三相电，既可供给工频电，也可供给高频或低频电，同一结晶器可熔炼单根、双根或更多数量的电极，也可在一个炉子上用几个单独的结晶器同时熔炼几根钢锭，并且可以熔炼几乎任何截面的钢锭，如方形、长方形、圆形、多角形等，钢锭的重量可大可小，最重的达100t以上。

采用电渣重熔方法还可以熔铸各种不同形状的铸件，如空心坯、轧辊毛坯、高压容器、大型高压阀门、曲拐轴和船用发动机连杆毛坯及石油化工用合金炉管等异型件，这些铸件常常可在铸出后不加工即可使用。这种近净化成型技术成为电渣重熔的发展方向。

正因为电渣重熔铸件金属纯净、组织致密、成分均匀、表面光洁，而且重熔设备简单、投资少、见效快，所以被广泛地用来冶炼滚珠轴承钢、不锈钢、耐热钢、高强度结构钢、高速切削钢及热强钢等特殊钢，并得到迅速的推广及迅猛的向前发展。

2.4. 转炉炼钢[2.26~2.29]

转炉炼钢法除炉体结构与平炉、电炉不同外，其主要特点是：它不用外加热源，炼钢所需的热量，一部分是来自入炉铁水所带来的物理热，另一部分是铁水中的碳、硅、锰、磷和部分铁元素，被吹入金属熔池的空气中的氧（气）所氧化生成的化学热，使金属达到出钢所需要的成分和温度。最后在出钢过程中，按照冶炼钢种所要求的成分规格进行脱氧和合金化，然后浇铸成锭或坯（连铸）而成为合格钢。

就空气或氧气输入转炉的部位和方式分为空气或氧气侧吹转炉、空气或氧气底吹转炉、氧气顶吹转炉和顶底复合吹炼转炉。

2.4.1. 贝氏炉炼钢

通常所说的贝氏炉炼钢法即空气侧吹和空气底吹转炉炼钢法，该炼钢法是于1855年由亨利·贝塞麦(Henry Bessemer)首先发明，经过其他人的多次改进，由特罗佩纳（Tropenas）改进成为以后传统采用的D形熔池的炉型，所以称为贝氏炉炼钢法，也有人称为特罗佩纳炉。其炉衬耐火材料有酸性和碱性两种，因此又分为酸性转炉炼钢法和碱性转炉炼钢法。侧吹转炉多为酸性，底吹虽然有酸性和碱性两种，但仍未解决脱磷的工艺操作问题，所以多用于生产铸件或与平炉法双联。19世纪末托马斯(Thomas）才解决了碱性底吹转炉的后吹脱磷工艺。

2.4.2. 托马斯炼钢

托马斯炼钢法是在碱性底吹贝氏炉的基础上发展起来的一种炼钢工艺。用石灰等材料造高碱度渣，因为在冶炼过程中，在金属熔池的碳含量较高时，渣内氧化铁的含量很低，渣子不易熔化，因此不能去除金属中的磷和硫，只有当金属熔液的碳含量很低时，渣中才能有足够的氧化铁供化渣和脱磷的需要。由于这时金属熔液的碳含量很低，在底吹空气的强搅拌下，具有很高的脱磷能力，即能很快把金属中的磷脱得很低，其副产品的高磷渣，可以作为炉渣磷肥。从而采用了在把碳吹得很低时，再继续吹炼进行脱磷的操作工艺，即所谓后吹脱磷法。这种操作法就是通常所说的托马斯炼钢法。这种方法的缺点是：冶炼前期不能脱磷；钢中氮含量高，影响了钢的质量。尽管如此，直到20世纪60年代以前，西欧一些国家对高磷铁水仍采用这种炼钢方法。

2.4.3. 碱性侧吹转炉炼钢

碱性侧吹转炉炼钢法首创于中国，虽然贝塞麦等很早以前就发明了空气侧吹转炉，但均为酸性，不能去除磷、硫，多用于生产铸件或与平炉、电炉法等双联。中国是世界上唯一用侧吹碱性转炉大量生产钢锭的国家。它是将空气侧吹酸性转炉改为用碱性耐火材料，如焦油镁砂砖或焦油白云石砖做炉衬，由炉子侧面接近熔池金属液面处的风嘴向金属熔池吹入空气或氧气，将铁水吹炼成钢的一种方法，有直筒型和涡鼓型两种炉型（见图2.7）。

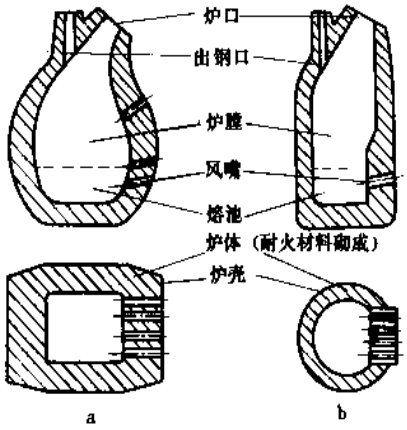


图2.7 转炉炉型示意图
a. 侧吹涡鼓型；b. 侧吹直筒型

这种方法的主要特点是：采用了碱性炉衬，可以在冶炼中造高碱度渣进行脱磷、脱硫，此酸性转炉对生铁的适应范围很宽。从侧面吹入空气或氧气，可以进行金属液面以下吹炼或液面吹炼。冶炼温度比空气底吹高，基本上解决了空气底吹转炉吹炼中低磷铁水热量不足的问题。钢中含氮量比空气底吹转炉钢低得多。中国曾在50年代和60年代广泛采用，但由于这种方法的钢铁料消耗比较高，炉衬寿命低，冶炼的钢种范围较窄，大容量转炉的设计及烟尘净化困难等原因，已被氧气顶吹转炉所代替。70年代虽然在中国也曾发展了氧气侧吹转炉炼钢，终因炉衬寿命低、扩大炉容量困难等原因而未能得到发展。目前只有少数几座6t以下小型碱性侧吹转炉在生产。

2.4.4. 氧气顶吹转炉炼钢

氧气顶吹转炉炼钢法于1952年首先由奥地利试验成功。中国于1956年试验成功，1964年在石景山钢铁公司的30t转炉投入工业生产。其特点是：以铁水为主要原料，加入适量废钢，用纯度为99.5%左右的工业纯氧，通过具有拉瓦尔式喷头的顶部氧枪，由顶部炉口伸入炉腔，距熔池液面一定高度，通常以600～1000kPa的吹氧压力，直接将氧气吹入金属熔池，将铁水冶炼成钢的方法。由于使用了纯氧，冶炼过程中废气带走的热损失比空气侧吹转炉和空气底吹转炉少得多。不仅解决了空气转炉炼钢热量不足的问题，而且有富余，还需加入适量废钢来平衡冶炼过程中多余的热量。在使用碱性炉衬且有足够热量保证的条件下，可以造高碱度渣去除铁水中的磷

和硫。在一般冶炼情况下，氧气顶吹转炉的脱磷能力可达60%以上，脱硫能力可达30～50%，对铁水的适应范围较宽。可以冶炼除含有某些易氧化元素的一些高牌号合金钢以外的所有钢种。如果配以二次冶金设备，则可以冶炼包括高牌号合金钢在内的绝大部分钢种，其钢的质量完全可以达到平炉或电弧炉所炼同类钢种的标准。钢铁料的消耗虽然比平炉或电炉稍高一点，但比空气转炉法的消耗低得多，但其生产率却比其它炼钢方法高得多。此外，氧气顶吹转炉炼钢法还有如下优点：建厂快、投资省；生产率高；冶炼操作较为规范、易于自动化；炉衬寿命高、耐火材料消耗低；钢的成本低。由于以上优点，所以在它出现不久，很快即被世界各产钢国所采用。自60年代后期以来，正在逐渐用它取代沿用多年的平炉炼钢法。

2.4.5. 氧气底吹转炉炼钢

氧气底吹转炉炼钢是在空气底吹转炉炼钢的基础上，为解决空气底吹转炉钢的质量和吹炼中、低磷铁水热量不足的问题而发展起来的。其特点是将空气转炉底部喷嘴改为用冷却介质保护的双层金属套管的氧气喷嘴，把氧气由底部喷嘴直接吹入金属熔池，将铁水吹炼成钢的炼钢法。于1967年开始在联邦德国用于工业生产。中国于1973年开始试验，1975年工业试验成功。氧气底吹转炉的氧气是由底部分散吹入熔池的，氧气穿过金属液，由上面溢出熔池，使整个熔池受到强力搅拌，增大了氧气与金属的接触面，使冶炼反应迅速、均匀，C-O接近平衡。因而比氧气顶吹转炉吹炼平稳、喷溅少、烟尘量少，渣中氧化铁含量低、金属收得率比氧气顶吹转炉高1～2%，氧气和石灰消耗低，吹炼终点钢中余锰高，钢液中终点氧含量低，可节省硅铁、锰铁和铝等脱氧剂的消耗。还可以采用粉状造渣料，成渣快，具有很强的脱除磷硫的能力。由于熔池反应合理，特别适合冶炼低碳钢和超低碳钢。但由于炉底寿命低的问题尚未得到解决，设备较复杂，以及使用碳氢化合物（如丙烷、天然气、轻柴油等）作冷却剂，钢中含氢量较高，以及冶炼过程中渣内氧化铁的含量很低，虽然脱磷能力很强，但不能较早地进行脱磷反应，要把碳吹得很低时才能进行，不能进行高拉碳操作。因此，这种方法出现不久，即利用它和氧气顶吹转炉结合而产生了顶底复合吹炼法。由于它的熔池反应比较合理，在对含钒、含铌铁水提取钒渣和铌渣方面却显示出了很大的优越性。用这种方法生产的钒渣和铌渣质量高于其它方法，且钒、铌的提取率高、铁损失低，提钒、铌半钢中的碳损失少，而且工艺稳定，在这方面仍不失为值得重视的一种方法。

2.4.6. 顶底复合吹炼法

氧气转炉顶底复合吹炼法是在氧气顶吹转炉的基础上派生出来的一种冶炼方法。在氧气顶吹转炉上安装了底部喷嘴，利用氩气、氮气、二氧化碳或氧气等作为搅拌气体，在顶部吹氧的同时，由底部吹向熔池，进行熔池搅拌。从而改善了冶炼过程的动力学条件，见图2.8。

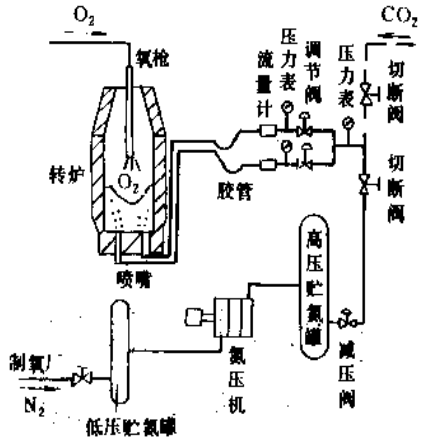


图2.8 复合吹炼转炉及供气系统

顶底复合吹炼转炉的底部供气元件有：环缝式、狭缝透气砖式、多微孔透气砖、双层套管式、细金属管砖等多种型式。其操作方法有全程吹氮，这种方法增加了钢中的氮含量，为解决这个问题，在有氩气的厂到吹炼终点，停止吹氧后，将氮气改换成氩气搅拌约2～3分钟，使钢中的氮含量大幅度降低。在氩气充足的条件下，采用全程吹氩，这是比较理想的一种气体。底部气体用量，在吹炼过程中一般为0.015～0.04m^3/(t·min)；停吹后搅拌气体用量一般为0.03～0.06m^3/(t·min)。另一种是底搅拌采用氧气，使用双层套管喷嘴的中心吹氧，在双层套管的狭缝中吹丙烷、天然气或轻柴油等作为吹氧管的保护介质。其喷嘴寿命比用惰性气体作为搅拌气体的喷嘴寿命短。同时由于吹入了碳氢化合物，使钢中含氢量略有增加。80年代以来又开发出了底部用CO_2作为搅拌气体，由于CO_2为弱氧化性气体，对喷嘴的腐蚀较严重，喷嘴寿命问题尚未得到解决。底部搅拌采用氮气或氮、氩切换的炉底寿命可做到与炉衬寿命同步，达到1000炉以上。

由于底吹搅拌气体增强了熔池的搅拌作用，改善了冶炼过程的动力学及传质条件，使熔池的C-O反应比原顶吹转炉较接近平衡，降低了钢中的含氧量，具有良好的冶金效果和经济效益。例如，终点渣中氧化铁含量比氧气顶吹转炉低，但脱硫、脱磷效果比顶吹转炉好。钢中氧含量比顶吹转炉低得多。钢铁料、脱氧用铁合金和铝、氧气和石灰等的消耗均较氧气顶吹转炉低。降低了钢中气体和有害夹杂物的含量，提高了钢的质量。熔池搅拌的结果，改善了原顶吹转炉钢水温度的不均匀性。由于以上诸多优点，对扩大氧气转炉钢的冶炼品种提供了

有利条件。因此它一出现就在世界主要产钢国得到很快的发展。

2.4.7. 钢的脱氧及合金化

无论转炉、平炉或电炉在冶炼到终点，未经过脱氧之前，只是将金属加热到了浇铸所需要的温度，以及金属中的碳和有害杂质磷、硫等脱到了所炼钢种的规格范围以内。金属熔液中还含有较多的氧。需要利用某些与氧亲和力较强的元素（通常称谓脱氧剂）将这些留在金属内的氧脱除。一般常用的脱氧剂有：硅铁、锰铁、铝，以及硅钙、硅铝铁、碳化硅、稀土等。在脱氧的同时将这些元素配加到除脱氧消耗以外，尚能满足所炼钢种要求的规格范围以内，将钢合金化。如果冶炼要求有更多合金元素的钢，除上述元素外，再按所炼钢种规格配加其它合金元素，使其满足成品钢的要求。上述脱氧及合金元素，在出钢时随钢水流按一定顺序加入到盛钢桶内。至此完成冶炼工序，然后送至下一道工序进行浇铸。

2.5. 炉外精炼[2.30]

炉外精炼(Secondary steelmaking process)是把转炉或电炉中初炼的钢水移到另一个容器中进行精炼的过程。它把传统的炼钢方法分为初炼和精炼两步进行。50年代初德国开始在真空下处理钢水，以脱除钢中的氢，防止产生“白点”。1956～1959年研究成功了提升（DH）和循环（RH）真空脱气法，并应用于工业生产中。60年代以后，真空电弧加热脱气（VAD）、真空吹氧脱碳（VOD）、氩氧炉（AOD）和钢包炉（LF）等炉外精炼方法相继出现。到1990年已有几十种炉外精炼方法应用于工业生产中，世界的炉外精炼设备近1000余座。中国于60年代初建立了工业规模的真空脱气（RH）和真空铸锭设备，已能在真空下浇铸50～200t大型钢锭。70年代后又相继建成了AOD炉、VOD炉、VAD炉、LF炉和钢包喷粉、喂线等炉外精炼设备，到1990年已有130余座炉外精炼设备投入工业生产，形成了一定的生产能力。

(1) 工艺特点　炉外精炼工艺操作方法各异，但具有一些共同特点：① 选择一种理想的精炼气氛，通常采用真空、惰性气氛或还原性气氛；② 对钢水进行搅拌，一般采用惰性气流或电磁感应和机械方法等；③ 为了补偿精炼过程中钢水的温度损失，通常采用电弧加热、等离子加热、感应加热或采用化学热等。各种炉外精炼方法不外乎这一种技术的不同组合。几种主要炉外精炼方法的工艺特点和冶金效果见表2.2。

(2) 精炼效果　炉外精炼可以大幅度地提高冶金质量，并将钢中有害杂质降到极低水平。炉外精炼采用强搅拌，在真空下可使钢中含碳量降到0.005%以下，如采用强搅拌的VOD炉（SS-VOD），则含碳量可降到9ppm。带加热的炉外精炼设备均可将钢中硫降到几个ppm。钢水一般用铝进行终脱氧，再吹氩搅拌除去钢中Al_2O_3夹杂。但钢中的全氧要达到20ppm以下则比较困难。炉外精炼可使钢中氧含量降到极低水平，再配以优质耐火材料的钢包，可将钢中全氧降到10ppm以下。炼钢过程中脱氮是困难的，采用SS-VOD精炼，可使不锈钢中氮含量降到15ppm以下。钢中氧和硫的含量是钢的清洁度重要参量。炉外精炼是降低钢中夹杂物的有效措施，经炉外

表2.2　几种炉外精炼法的工艺特点和冶金效果

工艺类别		真空循环脱气法(RH)	钢包炉(LF)	真空脱气法(VD)	钢包喷粉法(TN)	真空吹氧脱碳法(VOD)	氩氧炉(AOD)
精炼条件		真　空	大气(真空)	真　空	喷　粉	真　空	稀释气体
搅拌方式		钢水循环	吹　氩	吹　氩	吹　氩	吹　氩	
加热方式		电加热(吹氧)	电弧			吹氧	
冶金效果	脱　氢	○○		○○		○○	
	脱　氮	○		○			
	脱　氧	○○	○	○○	○	○	○
	真空碳脱氧	○○		○○		○○	
	脱　硫		○○		○○		○○
	去除夹杂物	○	○		○	○	○
	超低硫	○				○○	○○
	精调成分	○○	○	○		○○	
	控制温度	○	○○	○		○	

○○—效果显著；　○—有效果。

精炼后，钢中的残留夹杂一般呈细小均匀分布，夹杂尺寸小于10μm。炉外精炼可以对夹杂物进行变性处理，以减少夹杂物对钢性能的危害。经炉外精炼后，钢的清洁度提高，钢中夹杂物总量降到0.01%以下，夹杂物尺寸一般小于10μm。钢中气体降到H_2=0.5～3ppm，O_2=5～25ppm，N_2=10～30ppm。采用几种炉外精炼方法组合生产高清洁度钢时，钢中杂质（H、N、O、P、S）≈50ppm。不锈钢经炉外精炼后钢中C+N≤100ppm的水平。

炉外精炼不仅能提高冶金质量，还能提高现有炼钢炉的生产能力30～50%，使钢水的浇注温度波动幅度保持在±2～±3℃范围，生产成本下降10～40%。炉外精炼技术将会得到进一步发展和应用。

(3) 炉外精炼工业生产情况　在各种炉外精炼方法中，LF炉、AOD炉和RH法在工业生产中应用最多。日本、美国等许多国家的轴承钢生产全部经过炉外精炼(RH或LF炉)，以保证质量。超低硫钢的生产以及控制夹杂物形态的钢种主要应用钢包喷粉处理法(TN法，SL法)生产。AOD炉生产的不锈钢，铬元素的回收率达98%以上，并可使用高碳铬铁做合金原料，经济效益十分显著。美国的不锈钢几乎全部用AOD炉进行生产。LF炉、VAD炉和ASEA-SKF炉均采用电弧加热钢水，用氩气流或电磁感应搅拌钢水，可进行长时间的精炼操作，多用于生产优质结构钢和各类高合金钢，这类设备还可做钢水保持炉，用于稳定连铸生产或用于多炉联合生产特大钢锭之用。

每种炉外精炼方法，各有所长，在选择炉外精炼方法时，应结合原材料条件，产品种类，生产操作状况等进行综合研究，因地制宜地作出选择。

2.6. 钢的浇铸[2.31]

为便于输送和进一步加工成材，精炼合格的钢液需铸成一定尺寸和形状的铸块，这一过程称为钢的浇铸。根据所采用的工艺不同，浇铸可分为模铸和连续浇铸（简称连铸）。模铸是把钢液铸入一个个的铸铁锭模中，冷凝后即得到钢锭；连铸是把钢包中的钢液通过中间包连续铸入连铸机的水冷结晶器中，经冷凝由拉坯机构不断拉出，由剪切机切割后即得到一定尺寸的铸坯。

2.6.1. 模　铸

模铸分为上铸和下铸。上铸是将钢液直接从锭模上口铸入。浇铸过程是一支一支完成的。下铸是将钢液铸入置于模底板中央的中心铸管，然后经砌于模底板中的汤道，由锭模底进入锭模内。下铸一次可同时浇铸几支到十几支钢锭。各种浇注方法如图2.9所示。

根据钢液脱氧程度不同，所得到的钢锭可分为沸腾钢锭、半镇静钢锭和镇静钢锭。沸腾钢适宜的含氧量约为0.034～0.045%，用上小下大的模子浇铸。在模内凝固过程中有大量的CO气泡放出。沸腾钢只用Fe-Mn脱氧，浇铸过程中视沸腾情况可在中铸管适当加铝或氧化铁皮进行调整。沸腾钢多用于生产低碳薄板、焊条等。半镇静钢的适宜氧含量约为0.015～0.02%，用上小下大模子浇铸。在模内凝固时放出的CO气泡刚好能补充钢液的凝固收缩。半镇静钢多用于生产建筑用钢和各种型钢。镇静钢是脱氧良好的钢，其脱氧后的氧含量约为0.004～0.007%，在模内凝固时没有气体放出。镇静钢一般用上大下小的模子浇铸，为减少缩孔，提高收得率，需在模上置一保温帽，要求成品具有均匀组织的合金钢、锻造用钢、渗碳钢以及超深冲钢等一般都采用镇静钢方法生产。

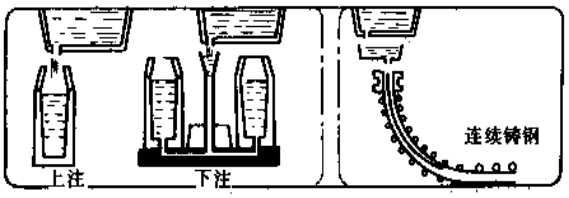


图2.9　钢浇铸示意图

2.6.2. 连　铸

连铸是50年代发展起来的钢液浇铸技术。连铸的出现，使传统的铸锭车间，均热炉和初轧机被取代。与模铸相比连铸是一个高产、优质、节能、低耗的浇铸方法，一般可提高金属收得率7～12%，节能627～1040kJ/t，由于采用保护浇铸，使钢的清洁度大为改善，因此连铸既提高了钢质量又降低了生产成本。此外，连铸易于实现自动化和计算机控制，使工作环境大为改善。

连铸机按其结构特点可分为立式、立弯式、弧型、椭圆型、旋转式和水平式、轮式等；按其产品特点又可分为板坯、大方坯、小方坯，薄板坯和带钢等连铸机。连铸技术发展很快，据IISI调查表明，1991年工业化国家连铸比已达87.0%，其中日本为94.4%。随着连铸技术的进步，90年代既能浇铸像2500×250mm的大板坯和600×600mm的大方坯，也能浇铸（400～1400）×（20～70）mm的薄板坯、圆形和异形铸坯，即使象0.5mm厚的薄带和直径为3～12mm的丝也能用连铸方法生产。除个别钢种外，连铸几乎可以生产所有由模铸生产的钢种或其代用品。可以预期，今后绝大部分钢的浇铸将是以连铸方式进行。

2.7. 直接炼钢[2.32～2.37]

直接炼钢也叫一步炼钢，是从铁矿石或精矿粉通过一步操作生产出钢液的炼钢工艺。

早期研究的直接炼钢方法是把铁矿粉、炭粒装入电弧炉内，利用电能熔化、还原氧化铁，再经吹氧、精炼成功地炼出了钢。但由于其生产率低、电能消耗大而逐渐停止使用。

20世纪80年代以来研究的直接炼钢工艺是将铁矿石或精矿粉、煤加到炉子里，并向熔池吹氧。加入的煤既做为还原剂把矿石中的氧化铁还原成铁，又做为燃料与氧气反应。燃烧产生大量热能来保证熔化和还原反应的顺利进行。不同工艺加矿方法也不同。“一步法”的工艺是把矿石或矿粉直接送入熔池，而“二步法”则是把矿石或矿粉经过熔池产生还原气的预还原再进入熔池。矿石中的氧化铁在熔融状态下被还原，形成“半钢”，经进一步吹炼脱除杂质炼成钢。

此外在直接还原生产海绵铁的基础上，取消了直接还原中冷却海绵铁的工序和压块成形部分，把直接还原反应器和电弧炉连结起来，将炽热的海绵铁直接送入电弧炉熔化、冶炼成钢。

直接炼钢是把炼铁、炼钢结合起来的重要新技术。这种工艺不需要高炉炼铁过程，因而也不需要用焦炭，可以取消投资大而又污染严重的炼焦炉。它研究成功后将使投资、能耗大幅度降低。目前，这种工艺尚处于实验室研究和半工业试验阶段，还没有达到工业生产的水平。但它表现出的经济技术前景促使美国、日本、中国及其它国家投入力量积极研究，争取早日实现工业化。

2.8. 连续炼钢[2.38~2.43]

连续炼钢是把铁水、废钢及其它原料不断加入炉中，连续冶炼，钢液连续流出的一种炼钢方法。此法由于炼钢反应在高温下进行，反应又复杂，目前在检测、控制方面仍存在困难，因此连续炼钢仍处于实验阶段。

英国、法国、美国、前苏联、澳大利亚、中国及其它国家很早就对连续处理铁水的炼钢方法进行了研究，归纳起来基本可以分为以下几种类型。

(1) 喷雾炼钢法 当铁水从高处落下时，用刚性氧气流连续冲击铁水流，把铁水雾化成1~2mm的细小铁滴，同时添加造渣剂，铁滴在反应室空间与氧气、渣料初步作用，并穿过钢包中的熔融渣层进一步精炼后沉入底部成为钢液。喷雾法为杂质去除创造了非常好的动力学条件，全部炼钢反应在几秒钟内即可完成。

(2) 单级流槽式炼钢法 反应器设计成长槽型，铁水从反应室一端连续注入，从反应室上部的几根氧枪向铁水吹氧的同时添加造渣剂，在反应室另一端分离钢液与炉渣。有些类型的反应器为提高炉渣利用率，增强冶金效果，采用逆流渣技术，钢液与炉渣反向流动，分别从不同方向流出炉外。

(3) 多段流槽式炼钢法 根据冶金过程特点，把冶炼过程分解，分别在几个独立的反应室中分段进行。在每级反应室配置了直线排列的多根氧气喷枪，每个反应室专门进行一项操作。分级操作工艺较容易满足脱硅、脱硫、脱碳、调整成分和温度等不同冶金反应所需要的特定条件。有利冶金反应过程的合理组织和机组生产率的提高，同时适宜资源综合利用。

(4) 转炉型连续炼钢法 其特点是在氧气、铁水、熔渣三相之间形成乳化体来进行炼钢反应。在转炉型的反应炉中连续炼钢。

(5) 电炉连续炼钢法 这是以废钢和直接还原铁为原料的连续炼钢法。采用加料—预热—熔炼—精炼流程。废钢连续装入与电炉相连的隧道式预热器，预热后进入电炉熔化，同时通过喷枪向炉内喷吹氧气和造渣剂进行冶炼。利用熔池产生的一氧化碳气体做为预热废钢的燃料。钢液成分受到周期性监测并且用改变进料质量的方法达到所产钢种要求。

3. 钢塑性加工[3.1~3.7]

3.1. 概 述

3.1.1. 定义与特点

通过塑性变形(范形形变)使钢变形成所需形状的加工过程称作钢的塑性加工，又称钢压力加工。钢塑性加工在现代钢铁工业生产中占重要地位，是使钢成形的重要手段，与钢切削加工相比，塑性加工有以下优点：① 无切屑，金属损耗少；② 在得到所需形状的同时，改善钢的组织和性能，塑性加工后的钢材能够直接使用或便于进一步加工；③ 适宜专业化大规模生产，一般达数万吨级，大规模可达数百万吨级。主要缺点是：① 个别脆性钢种和复杂形状不适宜塑性加工，例如可以铸造成型；② 专业化生产需要专用的设备和工具。

3.1.2. 分 类

可按照钢塑性加工施力类型和钢加工硬化程度特征分类，也有按钢材形状分类的。

3.1.2.1. 按加工施力方式分类 一般分作五类(图3.1)：① 直接受压，压力施加于钢件，如钢锻压、挤压和轧制；② 间接受压，施压的力为张力，但通过工具和工件的反作用而产生间接压力使钢件变形，如拔丝、拨管和钢板深冲；③ 在张力作用下钢板被反卷成下面模子形状，例如拉延；④ 弯曲，施加的是弯矩，如钢板冷弯曲成型；⑤ 剪切，施加剪切力使金属成型，如冲裁、剪切。

3.1.2.2. 按钢加工硬化程度分类 按照钢塑性加工时是否完全消除加工硬化，分为热加工、冷加工和温加工。

a. 热加工 热加工时钢产生软化，即回复和再结晶，加工后产品没有加工硬化。热加工一般是钢加工的第一

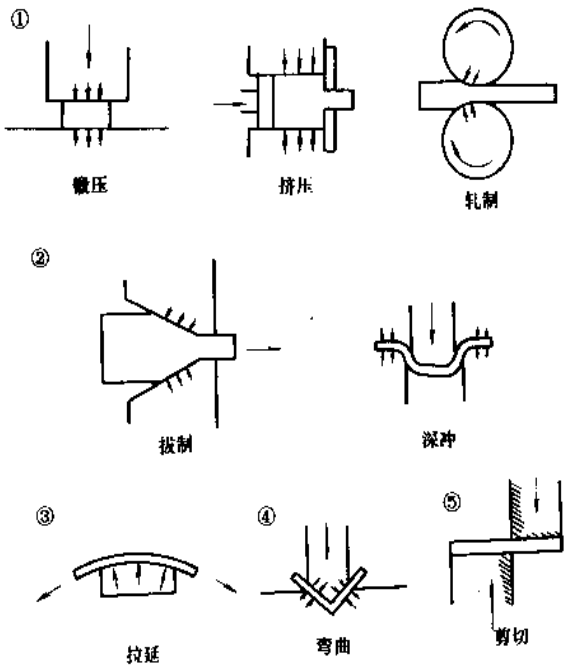


图 3.1　钢塑性加工按施力方式分类

步，也是钢锭加工成材应用最多和最常用的方式，例如将钢锭或钢坯热轧或热锻压成各种形状的钢材。热加工时钢的变形抗力小，塑性好，允许变形程度高，所以加工耗能低，同时热加工可消除钢锭的铸态组织中的粗晶、空洞和疏松，并能减轻偏析，经过热塑性加工的钢材的延性和韧性优于铸钢件。热加工的缺点是加热时会产生表面氧化，增加钢损耗，对一些高碳工具钢由于表面氧化引起表面脱碳，由于氧化铁皮压入会使钢材表面质量变坏等。热加工温度主要取决于钢的化学成分，一般是该钢种熔点绝对温度的 0.75～0.95 倍，温度上限受金属熔化、迅速氧化、易熔相熔化以及热脆性的限制，下限受再结晶温度限制，应高于再结晶温度，但有时为控制钢材晶粒组织，提高钢材的强度和韧性等采用控制轧制，终轧温度有时在再结晶温度以下。

b. 冷加工　冷加工可以获得良好表面质量和尺寸精度，因此常用于成品加工或尺寸较小的钢材加工，例如冷拔钢管、钢管和异形钢材；冷轧薄钢板；钢板冲压等。冷加工会引起钢材的加工硬化，随加工变形程度的增加，塑性下降，而不能继续加工，因此冷加工常同各种形式的退火结合，恢复塑性，构成加工硬化与退火软化交替操作，并根据产品硬度要求，控制冷加工硬化程度。冷加工温度一般为该钢种熔点绝对温度的 0.25 倍以下，基本上是在室温条件下的变形。

c. 温加工　温加工是介于冷、热加工温度之间，因有些钢种在室温下很脆，冷加工困难，例如高硅硅钢，高铬、铝钢等，当加热到 100℃以上，塑性就可提高，并降低变形抗力。有的钢种如一些不锈钢，冷拉拔时变形抗力大，也有采用温加工，温度为 400～600℃，以达到提高塑性和降低抗力的目的。

3.1.3.　钢的塑性加工方式选择

钢的塑性加工方式主要考虑产品形状要求和生产的技术经济指标，此外要考虑该钢种的塑性、要求的组织性能等。

按图 3.1 所述加工方式，钢材生产中最大量采用的是轧制方式，目前常用的型钢、钢筋、线材、钢管、钢板等都是以轧制方式生产为主。锻压主要用于一些合金钢的开坯和大型轴类件生产。拔制主要用于冷拔钢丝、钢管和异形材，而挤压则主要用于难变形合金钢的棒、管材，上述加工方式主要在钢铁厂采用，锻压、拔制和挤压的产量和批量远远小于轧制。

深冲、拉延、弯曲和剪切主要是机械行业采用钢板制成各种产品的加工方式，统称冲压工序。

3.2.　钢材轧制

这是钢铁厂最主要的金属塑性加工方法。钢坯通过旋转的轧辊产生塑性变形。轧制方法的优点是劳动生产率、成材率、机械化和自动化程度高，能耗低，适于大规模生产，缺点是装备投资大，建设周期长，产品品种的批量受限制。

轧制可按轧辊和轧件的相互位置、运动和延伸方向分为纵轧、横轧和斜轧。轧制还有热轧和冷轧之分，此外轧制还可按轧制品种分类，如板带材轧制、管材轧制、型材轧制、线材轧制和周期断面轧制等。轧制钢材的设备称作轧钢机，泛指轧钢生产过程的全套装备，但也有仅指主要轧制设备轧钢机机座的。根据轧制钢材品种不同可采用不同的轧钢设备，表 3.1 所示为生产的钢材产品与选用的轧机型式之间的关系。表中的轨梁轧机和中、小型轧机的 mm 尺寸数，系指轧辊直径。

表 3.1　钢材产品与选用的轧机型式

生产产品	轧　机　型　式
初轧坯	初轧机、板坯初轧机、方板坯（大开口度）初轧机、方坯初轧机
钢　坯	钢坯连轧机、三辊式开坯机
轨　梁	800mm、950/800mm 轨梁轧机
型　材	750～500mm 大型轧机、500～350mm 中型轧机、350～250mm 小型轧机
线　材	45°无扭式、平立辊连续式、半连续式、横列活套式
中厚板	有二辊式、劳特式、四辊式、立辊式。布置一般有单机架和双机架

续表

生产产品	轧　机　型　式
宽　带	热轧布置有半连续式、3/4连续式和连续式。精轧机组有四辊式6～7架、炉卷轧机。冷轧布置有单机、多机架连续式，冷轧机除四辊式还有多辊式
窄　带	热轧有半连续式、连续式、行星式。冷轧有单机、多机架连续式，轧机型式有二辊式、四辊式、多辊式
箔　材	单机、多机架连续式，轧机型式有四辊式、多辊式
无缝管	自动轧管机组、周期式轧管机组、二辊式轧管机、连续轧管机、顶管机
焊接管	炉焊。电焊：直缝连续焊、UOE缝焊、螺旋焊
车轮轮箍	车轮轮箍轧机
钢　球	钢球轧机

3.3. 锻　压

用锻压设备上的锤头、砧块或模具对钢坯（或钢锭）施力产生塑性变形，制成形状、尺寸和性能都合乎要求的锻件，这种工艺叫做锻压，或称锻钢。

锻压设备根据传动方式和动力不同，分为空气或蒸汽锤、液压机、曲柄压力机、旋转锻压机等，锻压设备一般以其公称压力命名，例如锻钢常用的1～5t蒸汽锤（或空气锤），500～10000t水压机等。

锻压加工根据锻钢件尺寸和形状，以及采用的模具结构和锻压设备分为自由锻和模锻。自由锻是在锻锤或水压机上，利用几何形状简单的锤头或砧块的上、下运动施力，将热钢锭（坯）在锻压机垂直方向压缩，水平方向锻件可自由伸长和展宽，以获得所要求的形状和尺寸锻件的工艺。自由锻适合于单件小批量生产，灵活性较大，但生产率不高。在机械厂用于生产各种钢锻件，在钢铁厂用于一些合金钢锭的开坯锻压，或生产大型钢轴件，炮管坯等。自由锻的基本工序有镦粗、延伸、错开、冲孔、切割、弯曲、扭转和锻焊等。

模锻即在模锻锤或水压机上用上、下二模块组成的锻模将钢坯锻压加工成形的工艺。模锻比自由锻生产效率高，尺寸精确，加工余量小，并可锻制形状复杂的锻件；适用于批量生产，例如模锻曲轴等，但模锻的专用模具成本高。模锻的工序为制坯、预锻和终锻。终锻模的模膛是按锻件尺寸、形状并加上余量和偏差确定的。模锻一般分开口模锻和闭口模锻两种：开口模锻的模膛周围有毛边槽，成型时多余的金属流入槽内，最后将毛边切除；闭口模锻只在端部有很小的毛边或不出毛边。

3.4. 挤　压

钢挤压是将钢坯放入挤压筒（或凹模）内施加压力，使钢坯由模具口处被挤压成型（见图3.2）。挤压时，坯料处于不等三向压应力状态，应变状态为沿轴向伸长。三向压应力状态有利于提高加工塑性，使一些难加工的低塑性钢种可以成型或开坯，例如某些含硼钢和耐热钢。挤压的优点是变形量大，可做到一次挤压成材，同时因挤压模具制造容易，更换方便，故适宜生产小批量多品种的复杂断面钢材，缺点是挤压能耗高，设备较大，模具磨损快，产量低。

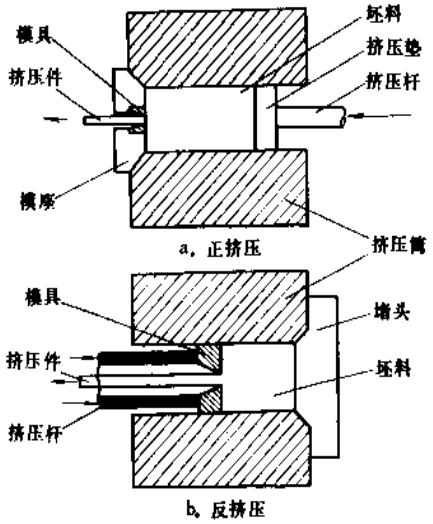


图3.2　正挤压和反挤压原理

挤压按制品流出方向分类，有正挤压和反挤压（图3.2）。正挤压时挤压杆前进方向与制品流动方向相同，反挤压则相反。按温度分类有热挤压、冷挤压和温挤压，在钢挤压时多采用热挤压。挤压机有立式和卧式两种，大型挤压机大多为卧式，目前世界上最大的挤压机达20000t。

挤压时润滑剂和模具是关键消耗品，钢的热挤压多采用玻璃润滑剂。冷挤压仅用于生产钢的小尺寸零件，产品精度高，润滑采用表面磷化处理。

特殊的挤压方法还有静液挤压，半熔融金属挤压等。

3.5. 拔　制

拔制是以拉力使坯料穿过各种形状的锥形模孔，改变其断面形状，以获得尺寸精确、表面光洁的钢棒、丝、管和异形材的加工方法。

拔制通常用轧制的钢棒、线材、钢管作坯料，生产的形状主要是圆形，也有方、扁或各种异形断面。热轧生产的钢线材一般最小直径为5mm，而拔制的钢丝直径

可从6mm到0.001mm，拔制钢管外径一般从200mm到0.1mm，壁厚薄达0.01mm。拔制钢棒材直径一般为3～80mm。目前拔制的异形断面钢材正日益增多。

拔制工艺，一般有打尖、热处理（退火）、酸洗、涂润滑剂、干燥、拔制、矫直等工序。拔制是多道次、多工序和周期循环的工艺。

拔制时使钢变形的工具是模具，模孔形状决定被拔钢材的形状，一般只采用外模具（拉模），拔钢管时有时采用内模具（芯棒），以压缩管壁。

拔制设备，通常钢棒和钢管多用直条拔制，广泛采用链式拉拔机，拔制能力以许可最大拔制力表示，常用的为0.5～150t。钢丝和小直径钢管拔制用拉丝机，是绞盘拔制成盘的丝、管。拔丝机有用于粗拔的单道次拉丝机，形式有立式、卧式和倒立式，其中立式应用较多。多道次连续拔丝机多用于细丝拔制，有立线式、活套式、积线式和水箱式等。

3.6. 冲　压

钢板在压力机的模具上冲压成各种零件的加工方法，一般冲裁的板料厚度在10mm以下，成形件厚度在20mm以下，冲压一般在室温下进行，即冷冲压，但对某些耐热镍铬钢为减小变形抗力和增加塑性也采用热冲压。冲压的生产率高，易实现机械化和自动化，大批量生产成本低，产品精度高。例如家用的不锈钢餐具生产，各种搪瓷用品生产等。

钢板冲压工序有成型、深冲、拉延、弯曲和剪切等（见图3.1），根据产品要求采用各工序组合，各工序中还有多种加工形式，如成型工序中有翻孔、翻边、扩口，缩口、滚弯、起伏、卷边、胀形和旋压，因此冲压时需进行工序和模具设计。

钢板的冲压性能用拉伸、硬度、金相、杯突、冷弯等试验测定。冲压前除需提供钢板常规力学性能外，还应提供应变硬化指数n和各向异性指数$\bar{r}$值。不同的加工方式对以上数值有不同要求，以便取得最好的冲压效果。

冲压设备主要是各种压力机、有剪板机、剪切冲压机、开式（或闭式）压力机、拉延压力机、多工位自动压力机、冲模回转头压力机、高速冲床、精密冲裁压力机和各种液压机等。

4. 钢的热处理[4.1~4.4]

钢的成分、组织结构与其性能密切相关。通过改变环境因素（如温度、冷速、应力、电磁场、介质等）和工艺方法（如纯净化、合金化、热处理、形变等）来研究上述关系，形成了金相学（也称金属学）这门科学，它为提高钢的性能和开发新型钢种建立理论基础。

热处理包括钢的加热、保温、冷却，以及在上述过程中伴之以塑性变形、表面渗入活性原子等相结合等工艺过程。通过热处理可获得钢的预期金相组织和规定的性能，热处理还能改善钢的冷、热塑性加工和切削加工性能。

4.1. 铁-碳系状态图

铁-碳系状态图又称铁碳相图。图4.1是铁-碳系平衡相图的富铁部分。它表示不同成分的铁-碳合金在各温度区域内平衡存在的相的结构、成分与相对含量（双相区）可由杠杆定律求得，以及在加热与冷却过程中相变的方向，它是制订热处理工艺制度的重要理论依据。

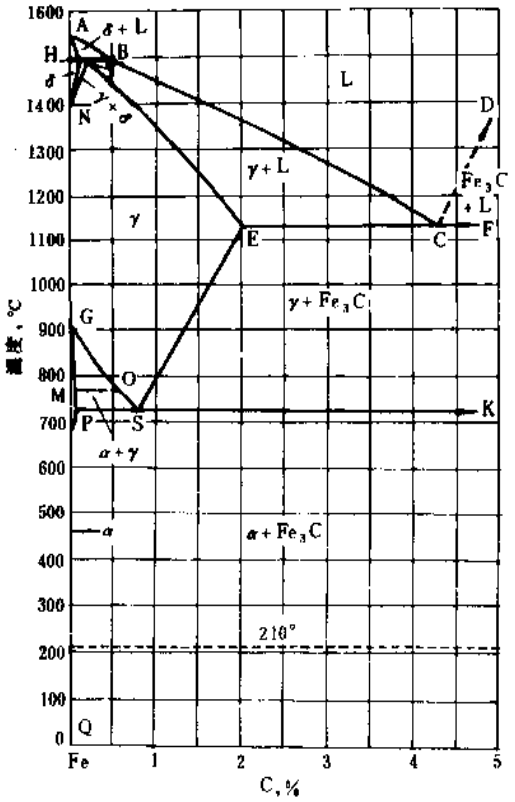


图4.1　铁-碳系平衡相图

表4.1、表4.2、表4.3分别列出铁-碳平衡图中各点（相变点）、线（固溶度线）及各相的特征。

图4.1实际上是铁和渗碳体系相图。据热力学可知，渗碳体是亚稳相，石墨是稳定相，有时将渗碳体和石墨同时标在相图上并以虚线示石墨的析出线，两者大致相同，唯各特性点和线的位置略有变动。由于Fe-Fe_3C系平衡相图对钢的热处理更为实用，故可将Fe-Fe_3C系相平衡视为铁-碳系相平衡图来使用。

应当指出：平衡相图是指在热力学上达到平衡状态的相图。在热处理工艺中采用的加热及冷却过程属动态

表 4.1　铁-碳系平衡相图中的特性点

特性点	温度 ℃	碳含量 %	说　　明
A	1534	0	纯铁熔点
B	1493	0.51	包晶反应时液态合金的碳浓度
C	1147	4.30	共晶点 $L_C \rightleftharpoons \gamma_E + Fe_3C$
D	~1600	6.67	渗碳体（Fe_3C）溶点
E	1147	2.06	碳在 γ 相中的最大溶解度
F	1147	6.67	共晶反应平衡线与渗碳体成分垂直线的交点
G	910	0	α-Fe ⇌ γ-Fe 同素异型相变点（A_3）
H	1493	0.10	碳在 δ 相中的最大溶解度
J	1493	0.16	包晶点 $L_B + \delta_H \rightleftharpoons \gamma_J$
K	723	6.67	共析反应平衡线与渗碳体成分垂直线的交点
M	769	0	α 相的磁性转变点（A_2）
N	1390	0	γ-Fe ⇌ δ-Fe 同素异型相变点（A_4）
O	769	~0.5	α 相的磁性转变点（A_2）
P	723	0.02	碳在 α 相中的最大溶解度
Q	0①	0.008	碳在 α 相中的溶解度
S	723	0.80	共析点 $\gamma_S \rightleftharpoons \alpha_P + Fe_3C$

① 有的资料将 Q 点标在温度为 20℃处。

表 4.2　铁-碳系平衡相图中的特性线

特性线	说　　明
AB	δ 相的液相线
BC	γ 相的液相线
CD	Fe_3C 相的液相线
AH	δ 相的固相线
JE	γ 相的固相线
HN	δ 相区与（δ+γ）相区分界线，也是碳在 δ 相中的溶解度线
JN	（δ+γ）相区与 γ 相区分界线
GP	α 相区与（α+γ）相区分界线，也表示温度高于共析温度 A_1 时，碳在 α 相中的溶解度线
GOS	（α+γ）相区与 γ 相区分界线，也表示亚共析铁碳合金的上临界温度 A_3
ES	γ 相区与（γ+Fe_3C）相区分界线，也表示碳在 γ 相中的溶解度和过共析铁碳合金的上临界点（A_{cm}）
PQ	α 相区与（α+Fe_3C）相区分界线，也表示温度低于共析温度 A_1 时，碳在 α 相中的溶解度线
HJB	$\gamma_J \rightleftharpoons L_B + \delta_H$ 包晶反应平衡线
ECF	$L_C \rightleftharpoons \gamma_E + Fe_3C$ 共晶反应平衡线
MO	α 铁磁性转变线 A_2
PSK	$\gamma_S \rightleftharpoons \alpha_P + Fe_3C$ 共析反应平衡线，也表示铁碳合金的下临界点 A_1
210℃水平点线	Fe_3C 的磁性转变线 A_0

表 4.3　铁-碳系平衡相图中各相的特性

符　号	说　　明
α	体心立方结构，是碳在 α 铁中的间隙式固溶体，通常叫做铁素体
β	现已不用；原指在 A_2 临界温度上的顺磁性的 α 相
γ	面心立方结构，是碳在 γ 铁中的间隙式固溶体，通常叫做奥氏体
δ	体心立方结构，碳在 δ 铁中的间隙式固溶体
Fe_3C①	正交系点阵，晶体结构较复杂，每个晶胞中含 12 个铁原子，4 个碳原子，通常叫做渗碳体
G	石墨，六角晶系，为碳的稳定晶型之一；在真正的铁碳系平衡相图中，大致占有 Fe_3C 的位置
L	铁碳合金的液态相

① 严格地讲，Fe_3C 为一种准稳定相，在较高温度长时间处理时，将分解为铁及石墨。

过程（非平衡过程），故其相转变温度均偏离（加热时提高，冷却时降低）平衡相图所示温度，此现象称热滞亦称滞后现象。随着加热和冷却速度的增加，热滞亦愈严重。为此需将平衡相图中的相变点与实际热处理过程的相变点分别命名以示区别。见表 4.4。

表 4.4　热处理常用的临界温度符号及说明

符　号	说　　明
A_0	渗碳体的磁性转变点
A_1	在平衡状态下，奥氏体、铁素体、渗碳体或碳化物共存的温度，即一般所说的下临界点；也可写为 Ae_1
A_3	亚共析钢在平衡状态下，奥氏体和铁素体共存的最高温度，即亚共析钢的上临界点；也可写为 Ae_3
A_{cm}	过共析钢在平衡状态下，奥氏体和渗碳体或碳化物共存的最高温度，即过共析钢的上临界点；也可写为 Ae_{cm}
A_4	在平衡状态下，δ 相和奥氏体共存的最低温度；也可写为 Ae_4
Ac_1	钢加热时，开始形成奥氏体的温度
Ac_3	亚共析钢加热时，所有铁素体均转变为奥氏体的温度
Ac_{cm}	过共析钢加热时，所有渗碳体和碳化物完全溶入奥氏体的温度
Ac_4	低碳亚共析钢加热时，奥氏体开始转变为 δ 相的温度
Ar_1	钢高温奥氏体化后冷却时，奥氏体分解为铁素体和珠光体的温度
Ar_3	亚共析钢高温奥氏体化后冷却时，铁素体开始析出的温度

续表

符　号	说　　明
Ar_{cm}	过共析钢高温奥氏体化后冷却时，渗碳体或碳化物开始析出的温度
Ar_4	钢在高温形成的δ相冷却时，完全转变为奥氏体的温度
B_s	钢奥氏体化后冷却时，奥氏体开始分解为贝氏体的温度
M_s	钢奥氏体化后冷却时，其中奥氏体开始转变为马氏体的温度
M_x	奥氏体转变为马氏体的终了温度

4.2. 钢加热时的转变（奥氏体化）

钢加热至临界温度（Ac_3、Ac_1 或 A_{cm}）以上形成奥氏体的过程（奥氏体形成及晶粒长大）称奥氏体化。它包括热处理工艺的加热和保温两个阶段。奥氏体组织结构（成分均匀化程度，残留碳化物的尺寸、数量等）和奥氏体晶粒大小对冷却后所得钢的组织及性能有重要的影响。

4.2.1. 奥氏体形成过程

共析碳钢加热至稍高于 Ac_1 温度，发生珠光体(P)向奥氏体（A）的转变，可用反应式：$F_{0.0218}+Fe_3C \rightarrow A_{0.77}$ 表示之。其全过程分为三阶段，即铁素体和渗碳体相界处形成晶核并向两侧晶粒内不断推移长大；未溶渗碳体继续溶解向奥氏体内扩散；奥氏体成分均匀化。

在亚共析钢及过共析钢的平衡组织中，除珠光体外尚有过剩的铁素体或渗碳体。加热时，当珠光体转变为奥氏体之后，继之发生残余铁素体或渗碳体的溶解并转变为奥氏体。

4.2.2. 奥氏体等温形成

钢奥氏体化时，加热温度等温保持时间和相组织之间的关系图称奥氏体等温形成图，见图 4.2。自等温保温开始至刚能观察到奥氏体新相（依观测方法的精密度而定）所需时间称孕育期。等温保持的温度愈高，孕育期愈短。随着等温保持温度的升高，奥氏体化过程加快，奥氏体化终了时间不断缩短。奥氏体转变完成后还需一段时间以使奥氏体成分进一步均匀。

奥氏体化过程是一个受温度控制的原子热激活（扩散）过程。因此它除受温度、时间等影响外，还受参与元素（原子）的成分和原始组织的影响。

（1）加热温度　提高加热温度能增强原子扩散能力和奥氏体形成（形核及核的长大）速度，见表 4.5。

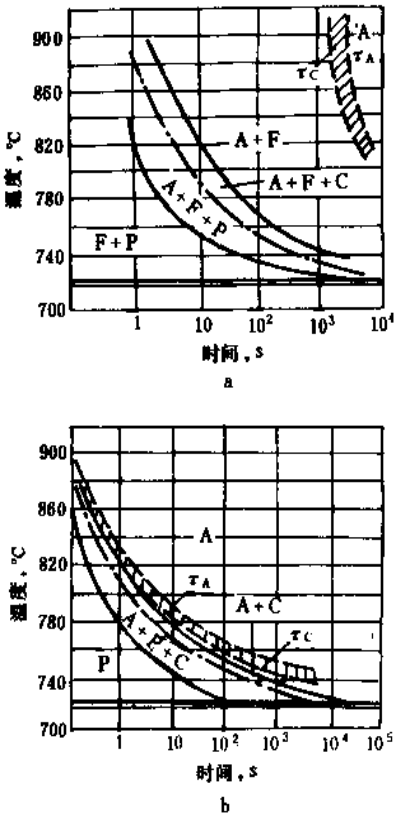


图 4.2　碳钢奥氏体等温形成图（C-残余渗碳体）
a. 0.7%C；b. 0.83%C

表 4.5　加热温度对奥氏体等温形成速度的影响

加热温度 ℃	过热度 ℃	形核率 晶核数/(mm³·s)	晶核成长速度 mm/s	转变50%的时间 s
740	17	2300	0.001	100
760	37	11000	0.010	9
780	57	52000	0.025	3
800	77	600000	0.040	1

（2）碳和合金元素　钢中碳含量增加时，能提高碳在奥氏体内的扩散速度，同时因渗碳体数量增加，使铁素体与渗碳体相界面积增多，利于奥氏体形核。故奥氏体等温形成的速度增大（见图 4.3）。

钢中加入合金元素并不改变奥氏体形成过程的机制，但对形成速度及均匀化过程有很大影响。

a. 改变奥氏体化温度　扩大 γ 相区的元素（Ni、Mn、Cu 等）使 A_1 和 A_3 点降低，故在同样加热温度下，与碳钢相比增大了过热度，使奥氏体形成加速。缩小 γ 相区的元素（Si、Cr、W、Mo、Ti 等）使 A_1 和 A_3 点升高，故减小过热度，使奥氏体形成减慢。

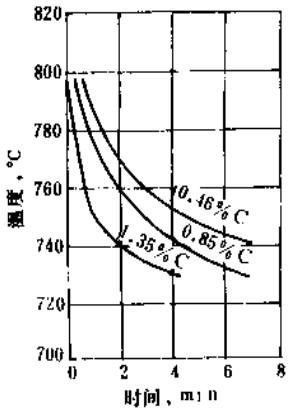


图 4.3　碳含量对珠光体向奥氏体等温转变50%所需时间的影响

b. 影响碳在奥氏体中的扩散速度　Co、Ni 使碳扩散加速，故能增大奥氏体形成速度。Cr、W、Ti、V 等强碳化物形成元素显著降低碳的扩散速度，故使奥氏体形成速度显著减慢。Si、Al、Mn 对碳的扩散几乎无影响。

c. 影响残余碳化物的溶解　与碳亲合力大的合金元素，形成稳定的碳化物，加热时不易溶解。故常采用比碳钢高的加热温度以使合金钢中残余碳化物充分溶解。图 4.4 为钼高速钢(M2)的碳化物量与淬火温度的关系。

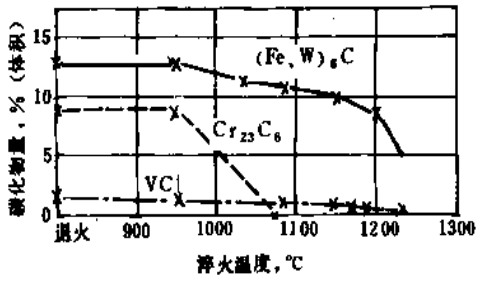


图 4.4　W6Mo5Cr4V2 钢淬火后碳化物量与淬火温度的关系

d. 对奥氏体成分均匀化的影响　与碳亲合力强的元素（Ti、Zr、Nb、V、W、Mo、Cr 等）大多分布在碳化物中，与碳亲合力弱的元素（Si、Al、Ni、Cu、Mn 等）大多固溶在铁素体基体中。因此，形成奥氏体后，除碳以外还有合金元素的均匀化过程。合金元素在奥氏体中的扩散速度比碳原子要慢得多，故合金钢热处理时，需要采用较长的加热时间，才能得到均匀成分的奥氏体。

(3) 原始组织　加热温度相同时，钢的原始组织中珠光体片层间距减小，奥氏体晶核长大速度加快。例如片层间距从 0.5μm 减至 0.1μm 时，在 760℃温度下，奥氏体晶核长大速度增加 7 倍。珠状珠光体之奥氏体形成速度比片状珠光体之奥氏体形成速度慢，当等温保持温度越低时其差别愈明显。

4.2.3.　连续加热时奥氏体的形成

在大多数热处理工艺中，奥氏体是在连续加热条件下形成的。但也要经过形核长大、残余碳化物溶解及成分均匀化三个基本过程。影响这些过程的因素也大致与等温形成过程相同。其特点是① 奥氏体化是在一个温度范围内进行。加热速度愈大时，开始形成奥氏体的温度越高，且温度范围越宽，则所需时间越短。② 加热速度越大时，奥氏体成分均匀化越困难。故在实际生产中，亚共析钢经快速加热后淬火则可能得到碳含量低于平均成分的马氏体和未完全溶解的碳化物，而在低碳钢中还可能看到来不及转变的铁素体。

(1) 奥氏体晶粒的长大　奥氏体晶粒度是表示晶粒大小的尺度。对钢来说，如不特别指明，一般是指奥氏体化后的奥氏体晶粒的大小。在研究钢中奥氏体晶粒度的变化时，应区分下列三种不同的概念。

a. 起始晶粒度　是指钢在加热奥氏体化过程中，当 $\alpha\rightarrow\gamma$ 转变刚刚完成时所形成的奥氏体晶粒度，也就是说，当奥氏体成核、长大时，奥氏体晶粒的晶界刚相碰时的晶粒大小。

b. 实际晶粒度　是指在某一具体加热或热加工条件下所得到的奥氏体晶粒度。例如热轧钢材，一般是指在热轧终了时钢中奥氏体的晶粒度。实际晶粒度基本上决定钢在室温时的晶粒大小。

c. 本质晶粒度　是根据标准试验方法，测定在 930±10℃温度下保温足够的时间(一般为 3～8h)后钢中的晶粒大小，它是表示钢的奥氏体晶粒的长大倾向。不同的钢种和不同冶炼方法炼制的同一钢种，在同一加热条件下，可表现出不同的晶粒长大倾向。凡晶粒长大倾向小的，称为本质细晶粒钢；晶粒长大倾向大的，称为本质粗晶粒钢。

(2) 影响奥氏体晶粒长大的因素　钢在加热奥氏体化过程中，最初形成的奥氏体晶粒一般较细，若继续升高加热温度或延长加热保温时间，则会引起晶粒的长大。影响奥氏体晶粒长大的因素很多，其中常见的主要因素如下。

a. 原始组织和加热条件　从珠光体转变为奥氏体时，奥氏体晶核通常在晶界上和铁素体-渗碳体片层的相界面上形成，如果渗碳体愈细愈分散，相界面积愈大，成核率就增加。同时，渗碳体愈分散，使珠光体中铁素体-渗碳体片层的间距缩小，则有利于碳的扩散，并且有

利于成核率的增大。因此细珠光体比粗珠光体所形成的奥氏体起始晶粒也比较细。原始组织为片状珠光体比球状珠光体所形成的奥氏体起始晶粒为粗，因片状渗碳体表面所形成的大量晶核具有相同的取向，当它们长大相遇时则结合成一个较大的晶粒。当加热温度高出临界温度较多时，晶粗逐渐增大，原始组织对奥氏体起始晶粒度的影响逐渐消失。

加热温度越高，保温时间越长则奥氏体晶粒越粗大，在每一温度下均有一个晶粒加速长大的阶段，当达到一定尺寸后，长大过程逐渐减弱。加热速度越大时，奥氏体在高温下停留的时间愈短，因而晶粒越细。

b. 碳及合金元素　增加钢中碳含量可使奥氏体晶粒长大加速。但当超过奥氏体饱和碳浓度以后，由于出现残余渗碳体而产生机械阻碍作用，使晶粒长大倾向性减小。

合金元素的作用比较复杂。Ti、Zr、V、Nb 等可形成碳化物或氮化物，它们不易溶入奥氏体，故有阻碍晶粒长大作用，在较高温度下加热，这些碳、氮化物能溶入奥氏体时，则阻碍作用就逐渐减弱。Mn、P、C 等元素溶入奥氏体后，能使铁原子扩散加速，促进奥氏体晶粒长大。W、Mo、Cr 等形成的碳化物是较稳定的碳化物，对晶粒长大有阻碍作用，而当加热温度较高，碳化物溶入奥氏体后，即能减慢铁原子的扩散，使晶粒长大过程减缓。

4.3. 钢冷却时的转变

4.3.1. 控制过冷奥氏体转变的方法

钢经加热及保温后所得的奥氏体，在冷却降至临界点以下时，即得相应的组织并决定钢的最后的性能。

通过改变连续冷却时的冷却速度或等温处理时的温度（见图 4.5），可使过冷奥氏体转变为不同的产物，从而得到所要求的性能。

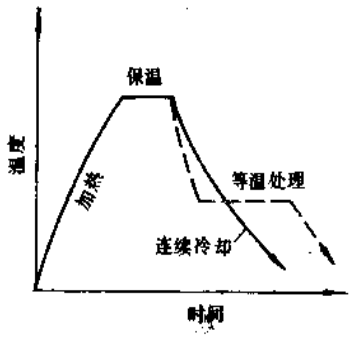


图 4.5　控制过冷奥氏体转变的两种方法

4.3.2. 过冷奥氏体转变的类型

根据转变的温度范围、转变机理及产物的不同，过冷奥氏体的转变可分为珠光体、马氏体及贝氏体三种基本类型。见表 4.6。

表 4.6　过冷奥氏体转变类型及主要特征

主要特征	珠光体转变	马氏体转变	贝氏体转变
扩散性	有 Fe、C 及合金元素的原子扩散	无扩散性	有 C 原子扩散，无 Fe 及合金元素的原子扩散
共格性	无共格性	有共格性，抛面产生浮凸	
生核性及领先相	生核长大，领先相是渗碳体	生核长大	生核长大，领先相是 α 相
形成组织	两相组织（α 相＋渗碳体）：珠光体（P）索氏体（S）屈氏体（T）	单相组织：马氏体（M）	两相组织：上贝氏体（$B_上$，为 α 相＋渗碳体）下贝氏体（$B_下$，为 α 相＋ε 碳化物）
备　注	亚（过）共析钢在珠光体转变前还形成先共析铁素体（渗碳体）	含 C ＞ 0.4% 的钢中存在未转变的残余奥氏体	上贝氏体转变不能进行到底，继而发生二次珠光体转变

4.3.3. 等温转变

共析碳钢加热奥氏体化后，急冷至临界点（A_1）以下某一温度，并保持该温度，然后测定转变量与时间的关系曲线，称等温转变动力学曲线（见图 4.6 上部）。在所得的曲线上截取转变开始及转变终了（或一定转变量）所需的时间，则可绘成等温转变综合动力学图，也可以简称等温转变图或 S 曲线图、C 曲线图。它表明等温温度、时间、转变量及组织的关系图。

当钢种及奥氏体化条件不同时，S 曲线图的形状和在温度-时间坐标中的位置可能发生很大变化，但转变的基本规律大致相同。

（1）过冷奥氏体转变三区域。高温区为珠光体转变（共析碳钢为 A_1～550℃左右）；中温区为贝氏体转变（550℃～M_s）；低温区为马氏体转变（M_s～M_f）。

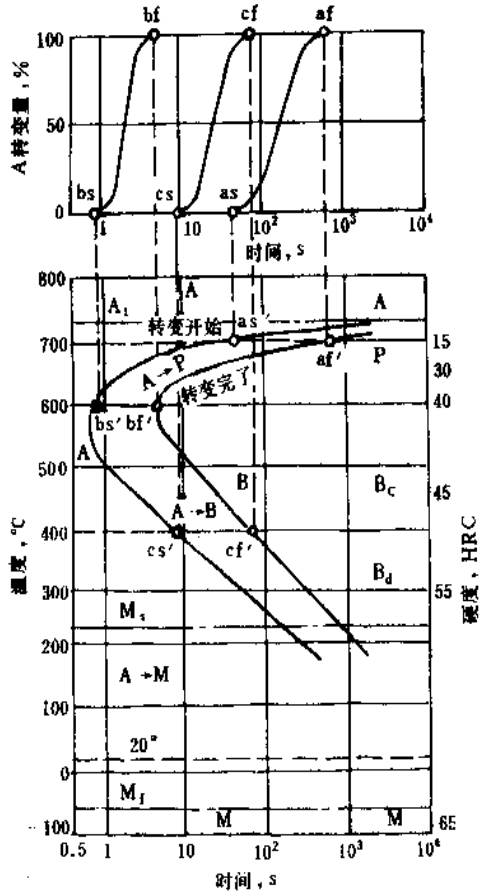


图 4.6　共析碳钢等温转变图

(2) 在珠光体及贝氏体转变开始前有一个孕育期(见图 4.6 中之 as、bs、cs 各段)，在此期间内无明显的转变发生，但在奥氏体内却进行着共析分解 $\gamma_S \rightarrow \alpha_P + Fe_3C$ 的准备过程。

(3) 新相的形成由形核及核的长大所控制。开始阶段转变进行较慢，然后逐渐加速，至转变量接近 50%时最快，后转变又趋缓慢。

(4) 随转变温度降低，孕育期先逐渐缩短，然后又逐渐加长。在最短孕育期 (S 曲线鼻端部) 的温度下，奥氏体最不稳定，完成转变所需时间也最短。

(5) 马氏体转变速度极大，呈降温型。由 M_s (马氏体转变开始温度) 向下，随温度降低，马氏体量不断增多，至 M_f (马氏体转变终止温度) 停止转变。

4.3.4.　连续冷却转变

将经奥氏体化的钢，以各种不同速度冷却至室温或室温以下，在冷却途中记取其转变量 (自转变开始至转变终了) 及其相对应的温度和时间并绘制成图称连续冷却转变动力学图，简称连续转变图。共析碳钢的连续转变图示于图 4.7。

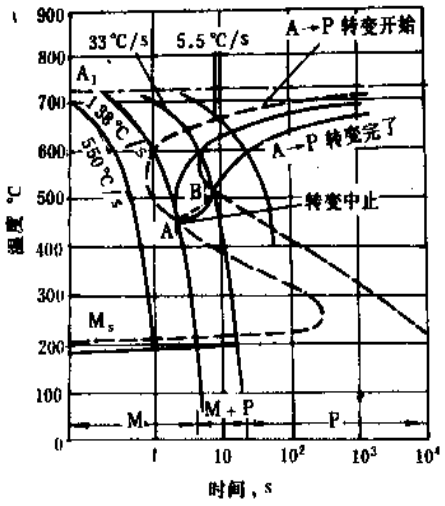


图 4.7　共析碳钢连续冷却转变图
(图中虚线为等温转变图)

当钢种和奥氏体化条件不同时，连续转变图的形状及在温度-时间坐标中的位置可能有很大变化，但转变的基本规律大致相同。

(1) 以大于某临界冷速 (共析碳钢约 138℃/s) 连续冷却时，可以抑制珠光体及贝氏体转变，而在低温区发生马氏体转变。冷速较小时，则得到珠光体 (或珠光体+贝氏体) 与马氏体的混合组织。冷速更小时，则得到珠光体组织 (以及先共析铁素体或碳化物)。

(2) 连续冷却时，不论珠光体还是贝氏体转变区域，一般只有相当于等温转变曲线的上半部。

(3) 与等温转变曲线相比，连续冷却转变曲线都处于右下方 (图 4.7)，说明转变温度较低，孕育期较长。

(4) 连续冷却转变曲线会有较大的变化，故共析碳钢连续冷却时只有珠光体而无贝氏体转变。亚共析钢连续冷却时可以产生贝氏体组织。合金钢在连续冷却时可以有珠光体及贝氏体转变，有珠光体而无贝氏体，或有贝氏体而无珠光体转变等多种情况。

4.4.　钢的热处理

4.4.1.　钢的加热

钢的加热见 4.2.。

4.4.2.　淬　火

淬火是将钢从高温奥氏体区域快速冷却，使过冷的奥氏体产生非扩散性转变产物 (马氏体) 的金属热处理工艺。淬火是使钢强化的基本手段之一，将钢淬火得马

氏体后，再经回火以提高韧性，是使钢获得高的综合机械性能的传统方法。

(1) 临界冷却速度 能避免奥氏体在淬火过程中分解成铁素体、珠光体或贝氏体等组织使之完全转变成马氏体的最低冷却速率称临界冷却速度。

(2) 固溶热处理 有些金属材料，如沉淀硬化型不锈钢 17-7PH 或硬铝合金 (Al-Cu-Mg) 等，虽然也进行类似于淬火的快冷处理，但并不能使其强化。如果将高温相（奥氏体、α-固溶体等）保留至室温呈过饱和状态，然后再通过时效热处理方法，可使材料强化。这类以保持高温固溶状态为目的的淬火称固溶热处理。

淬火加热温度主要影响钢中碳化物的溶解程度、合金元素的均匀化和高温奥氏体粗化程度。淬火介质主要影响钢的冷却速度。根据钢的成分和预期达到的性能来确定淬火加热温度和冷速，图 4.8 为碳钢的淬火加热温度范围。一般亚共析钢的淬火温度为 Ac_3 以上 30～50℃，淬火后得细马氏体组织。过共析钢的淬火温度为 Ac_1 以上 30～50℃，淬火后得细马氏体和未溶的粒状渗碳体组织及少量残留奥氏体。对于低合金钢的淬火温度，可根据其临界温度 Ac_1 和 Ac_3 及所含合金元素的性质参照上述原则确定。钢中若存有较大颗粒的高熔点碳化物时，其淬火加热温度的选择一般应偏高些。对于含碳、锰较高的钢，为避免加热时奥氏体粗化，应选择较低的淬

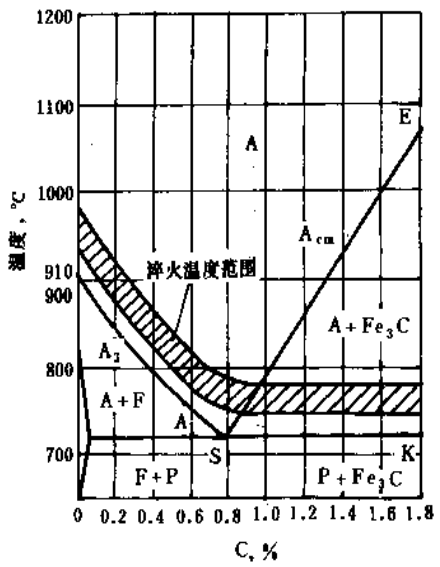


图 4.8 碳钢的淬火加热温度范围

火温度。此外应注意防止淬火过程中钢的氧化和脱碳。为此常采用可控气氛加热或盐浴加热、真空加热以及其它经济可行的方法。

(3) 淬火冷却介质 通常对淬火介质的要求是在珠光体转变区域贝氏体转变区（奥氏体最不稳定区）要快速冷却，在通过马氏体转变区时要缓慢冷却。这样既可以保证足够量的马氏体，又可使钢的内应力最小。常用淬火介质的冷却速度见表 4.7 所示。

表 4.7 常用淬火介质的冷却速度

淬火介质	冷却速度，℃/s	
	550～650℃	200～300℃
水 (18℃)	600	270
水 (26℃)	500	270
水 (50℃)	100	270
水 (74℃)	30	200
10%苛性钠水溶液 (18℃)	1200	300
10%氯化钠水溶液 (18℃)	1100	300
矿质机油	100	20
油水乳状液	70	200

(4) 淬火（冷却）方法 主要分一般淬火和分级淬火两类。一般淬火方法又分单液淬火和双液淬火。淬火前应根据钢的化学成分或淬透性、工件尺寸和零部件形状来选择淬火方法。

a. 单液淬火 把奥氏体化后的工件淬入水或油等淬火剂中，直至工件冷却到与淬火剂的温度大致相同时为止。此法只适用形状简单、无尖锐棱角和截面形状、无突然变化的零件。

b. 双液淬火 把奥氏体化后的工件先淬入冷却能力强的淬火剂中，当冷至一定温度或一定时间后，将工件取出，再浸入冷却能力较小的淬火剂中缓冷。双液淬火既可避免奥氏体在高温或中温区域分解，又使工件在马氏体转变温度区缓慢冷却以减少组织应力。

c. 分级淬火 将工件加热至淬火温度转变为奥氏体并均匀化后，将工件淬入稍高于该钢的马氏体开始转变温度 (M_s) 的热浴中并保温，注意保持奥氏体不发生任何转变，然后取出工件空冷至室温。有时也可将奥氏体化后的工件先淬入稍低于 M_s 点的热浴中，然后再取出空冷，称低于 M_s 点的分级淬火。分级淬火可有效地减少工件的变形和开裂倾向，对截面较小的工件能使心部完全淬透，呈均匀马氏体组织，回火后得到较好的综合力学性能。图 4.9 示出一般淬火、分级淬火和低于 M_s 点的分级淬火示意图。表 4.8、表 4.9、表 4.10、表 4.11 分别示出了常用钢的淬火加热温度、碳钢和合金钢在不同介质中加热时的加热系数、工模具钢在不同介质中的加热时间、常用盐浴的组成及工作温度范围。

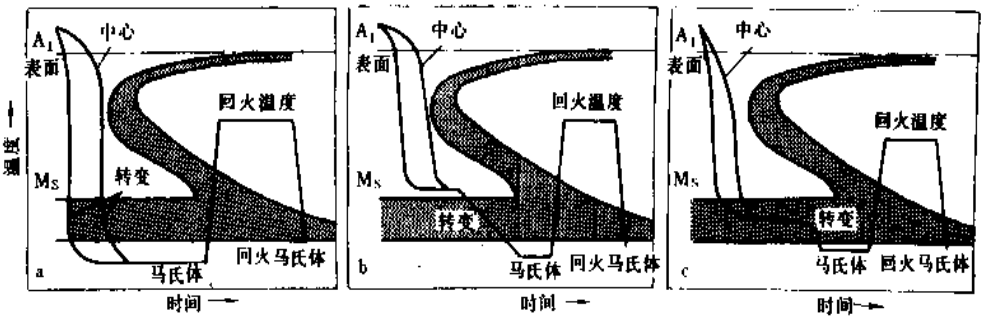


图 4.9　一般淬火（a）　分级淬火（b）和低于 M_s 点的分级淬火（c）的工艺曲线

表 4.8　常用钢种的淬火加热温度

续表

类别	钢　号	淬火加热温度，℃	冷却介质	说　明
工模具钢	45	820～840 840～860	盐　水 碱　浴	
	T7～T12 T7A～T12A	780～800 810～830	盐　水 碱浴、硝盐	
	9Mn2V	780～800 790～810	油 碱浴、硝盐	
	9CrWMn CrWMn	810～830 820～840	油 碱浴、硝盐	
	GCr15	830～850 840～860	油 碱浴、硝盐	
	9SiCr 60Si2A	850～870 860～880	油 碱浴、硝盐	
	5CrMnMo	830～850	油	
	5CrNiMo	840～860	油	
	3Cr2W8V	1050～1100 1100～1150	油 油	一般热锻模 需二次硬化
	Cr 12	960～980 1050～1000	油或硝盐分级 油或硝盐分级	一般冷冲模 要求红硬性
	Cr 12MoV	1020～1050 1100～1150	油或硝盐分级 油或硝盐分级	要求红硬性
	W6Mo5Cr4V2	1000～1100 1180～1220	盐浴分级 盐浴分级	
	W 18Cr4V	1000～1100 1260～1280	盐浴分级 盐浴分级	

类别	钢　号	淬火加热温度，℃	冷却介质	说　明
结构钢	40Cr	850～870	油	
	60Mn	800～820	油	
	40SiCr	900～920	油　或　水	
	35CrMo	850～870	油　或　水	
	60Si2	850～870 880～900	水或油 油	
	50CrMnVA	850～880	油	
	55Si2	840～860	油	
	18CrNiMoA	860～890	油	
	18CrNiW	800～830	盐　浴	
	20CrMnTi	830～850	油	
	13Ni2A	760～800	油	
	40CrNiMoA	820～840	油	
	Cr9Si2	1040～1060	油	
	40CrNiVA	840～860	油	

表 4.9　碳钢和合金钢在不同介质中加热时的加热系数

钢　材	每 mm 有效厚度的加热时间（即 α 值）	
	辐射炉（空气炉）	盐　浴　炉
碳　钢	0.9～1.1min	25～30s
合金钢	1.3～1.6min	50～60s 15～20s（一次预热）
高速钢		8～15s（二次预热）

表 4.10　工模具钢在不同介质中的加热时间

钢种	盐浴炉 直径 mm	盐浴炉 加热时间 min	空气炉，可控气氛炉	钢种	盐浴炉 直径 mm	盐浴炉 加热时间 min	空气炉，可控气氛炉
高速钢	<8	12×60（850～900℃预热）		冷变形模具钢	5	5～8	
					10	8～10（800～850℃预热）	厚度小于100mm 20～30min/25mm
	8～20	10×60			20	10～15	厚度大于100mm 10～20min/25mm
	20～50	8×60					
	50～70	7×60			30	15～20	
	70～100	6×60			50	20～25	（800～850℃预热）
	100以上	5×60			100	30～40	
热锻模具钢	5	5～8	厚度小于100mm 20～30min/25mm	碳素工具钢 合金工具钢	10	5～8	
					20	8～10（500～550℃预热）	厚度小于100mm 20～30min/25mm
	10	8～10（800～850℃预热）	厚度大于100mm 10～20min/25mm		30	10～15	厚度大于100mm 10～20min/25mm
	20	10～15					
	30	15～20			50	20～25	
	50	20～25	（800～850℃预热）		100	30～40	（500～550℃预热）
	100	30～40					

表 4.11　常用盐浴的组成及工作温度范围

组成，%（重量）	熔点，℃	工作温度，℃	比重(25℃)	熔解热 kcal/kg	平均比热容 kcal/(kg·℃)	备注
100%$BaCl_2$	960	1000～1350	3.86	27.5	0.137	高速钢加热用
95%$BaCl_2$+5%NaCl	850	1000～1350				
70%$BaCl_2$+30%$Na_2B_4O_7$	940	1050～1350				
100%NaCl	810	850～1100	2.17	124	0.28	
100%KCl	772	800～1000	1.99	74.1	0.25	
100%$CaCl_2$	774	800～1000	2.51	54.3		
100%Na_2CO_3	852	900～1000	2.53		0.27	
80～90%$BaCl_2$ +20～10%NaCl	≈760	820～1090				高速钢、不锈钢加热用
70～80%$BaCl_2$ +30～20%NaCl	≈700	750～1000	≈1.5(900℃)			高速钢预热、合金钢加热
50%$BaCl_2$+50%NaCl	600	650～1000	3.02		0.18	
50%$BaCl_2$+50%KCl	640	670～1000				
50%$BaCl_2$+50%$CaCl_2$	600	650～900	3.18		0.18	
44%NaCl+56%KCl	660	700～870				碳钢加热用、合金钢加热用
50%NaCl+50%KCl	670	720～1000	2.08			
28%NaCl+72%$CaCl_2$	500	540～870	2.41			
50%NaCl+50%Na_2CO_3	560	590～850	2.34			
50%NaCl+50%K_2CO_3	560	590～820				
50%KCl+50%Na_2CO_3	560	590～820	2.24			
35%NaCl+65%Na_2CO_3	620	650～820	1.7(900℃)			

续表

组成，%(重量)	熔点，℃	工作温度，℃	比重(25℃)	熔解热 kcal/kg	平均比热容 kcal/(kg·℃)	备　注
50%$BaCl_2$+20%NaCl +30%KCl	560	580～880				高速钢分级淬火用、高速钢一次预热和分级淬火用
31%$BaCl_2$+48$CaCl_2$ +21%NaCl	435	480～780				
22%$BaCl_2$+37NaCl +41%KCl	552	580～880	3.07			
59%$BaCl_2$+16.4%NaCl +24.6%KCl	540	580～880				
50%KCl+20%NaCl +30%$CaCl_2$	530	560～870				
30%$BaCl_2$+33%$CaCl_2$ +34%NaCl	520	600～870	2.84		0.23	
45%KCl+45%Na_2CO_3 +10%NaCl	590	630～850				
50%$BaCl_2$+39%NaCl +8%$Na_2B_4O_7$+3%MgO		780～1350				
40～45%NaCl+40～45% Na_2CO_3+20～10%NaCN		730～930				
80%Na_2CO_3+20%NaCl +1.3%SiC(另加)	680	730～930				光亮淬火加热用

注：1kcal=4.1840kJ。

(5) 冷处理　冷处理实际上是钢淬火工艺的继续，即某些钢经淬火后，若存在大量残留奥氏体时，可使其继续冷却至零度以下，让残余奥氏体转变成马氏体，以增加钢的硬度和尺寸稳定性。钢的马氏体开始转变点(M_s)和马氏体转变终止点(M_f)受钢中的碳及合金元素锰、铬、镍、钒等含量的影响，其中尤以碳含量的影响最大。钢中碳及合金元素（铝、钴除外）含量愈高，M_s及M_f将随这些元素的增加而下降。因此一些高碳或高合金的钢淬火冷却到室温时，将存在不同数量的未转成马氏体的奥氏体。若将这种钢继之以冷处理，使其冷至0℃以下，就会使残留奥氏体继续向马氏体转变，使残留奥氏体减少约60～70%(或更少些)。常用的冷处理剂有干冰（固体二氧化碳）与酒精的混合物（−75℃）、液氮（−195℃）等。

4.4.3. 回　火

回火是将淬火或正火后的钢加热到低于下临界点某一温度，保温一定时间，再以适宜速度冷却至室温，借以消除淬火或正火所产生的残留应力和增加钢的塑性及韧性的一种热处理工艺。回火时，随着回火温度的升高钢的组织将发生复杂的变化，可概括为马氏体分解，碳化物的析出、转化、聚集和长大，铁素体回复和再结晶，残留奥氏体分解等四类反应。低、中碳钢回火时的组织转变可示意地归纳于图4.10。

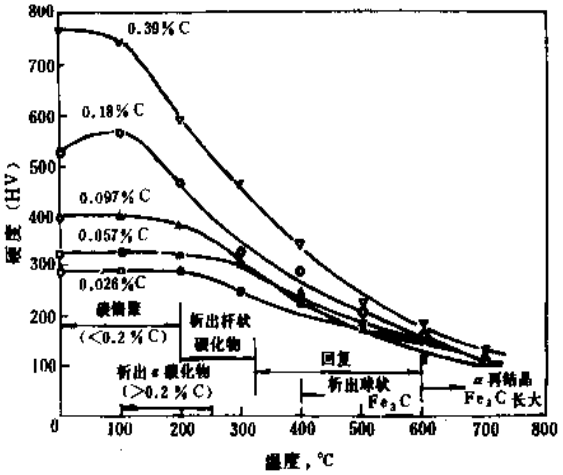


图4.10　铁碳合金的马氏体在100～700℃回火1h后的硬度和对应的结构变化

合金元素对回火的进程有很大影响。硅能推迟碳化物的形核及长大并有力地阻滞ε碳化物转变为渗碳体，铬、钼、钨、钒、钛和硅等元素能推迟铁碳过饱和固溶

体的分解，锰和镍则促进这一分解过程。钢中存在强碳化物形成元素（Mo、W、V等）时，在450～650℃范围内能取代渗碳体而形成各自的特殊碳化物并对基体产生强化作用，使钢的硬度重新升高，出现峰值，此现象称次生硬化，即二次硬化。

淬火后的某些合金钢在较低温度（250～400℃）回火时，经常发生脆化现象称低温回火脆性。这种脆化不能用重新再加热的方法消除，又称不可逆回火脆性。其主要原因是回火时渗碳体在原奥氏体晶界或马氏体晶界上形成薄壳状所致。钢中加入一定量的硅可推迟形成渗碳体，故含硅超高强度钢在300～320℃回火并不发生脆化，使综合性能提高。淬火后的某些合金钢，在500～550℃或600℃以上回火后缓冷通过500～550℃区间时发生脆化现象，称高温回火脆性。若重新再加热至600℃以上后快速冷却，又可以消除脆化，故称可逆回火脆性。钢中的磷、锡、锑、砷等杂质在高温回火时向原奥氏体晶界偏聚而导致脆化。镍、锰、铬可促进这种偏聚，加剧高温回火脆性。钼、稀土可抑止这种偏聚，避免发生高温回火脆性。

回火的分类及应用。决定钢的组织和性能的主要因素是回火温度。生产中可根据所要求的机械性能选择回火温度。

低温回火（150～250℃）后得回火马氏体组织，它具有高的硬度和耐磨性，主要用于刃具、量具、拉丝模及其它要求耐磨零件。

中温回火（350～500℃）后得回火屈氏体组织，具有较高的弹性极限、屈服强度和适宜的韧性，主要用于弹性零件和热锻模等。

高温回火（500～650℃）后得回火索氏体组织，具有良好的综合机械性能（足够的强度和高韧性）。生产中，常把淬火和高温回火相结合的热处理称为调质处理。这种调质热处理工艺广泛用于各种受力构件，如螺栓、连杆、齿轮、曲轴等重要部件。

4.4.4. 退 火

将钢缓慢加热到一定温度，保温足够时间，然后以适宜速度冷却（通常是缓慢冷却，有时是控制冷却）的一种金属热处理工艺。目的是使经过铸造、锻轧、焊接或切削加工的材料或工件软化，改善塑性和韧性，使化学成分均匀化，去除残余应力，或得到预期的物理性能。退火工艺随目的不同而不同，如重结晶退火、等温退火、均匀化退火、球化退火、去除应力退火、再结晶退火，以及稳定化退火、磁场退火等。

退火温度是最主要工艺参数之一，大多数金属材料是根据该材料系的相图来选定，钢以铁碳相图为基础。各种钢的退火温度视具体退火目的不同而在各该钢种的Ac_3以上、Ac_1以上或Ac_1以下的某一温度。

（1）重结晶退火 具有多型性固态相变的金属或合金才能进行重结晶退火。其退火温度为该合金的相变温度区间以上或以内的某一温度。合金于加热和冷却过程中发生相变重结晶故称重结晶退火或简称退火。

（2）等温退火 是一种控制冷却的退火方法。将钢加热至Ac_3（亚共析钢）或Ac_1（过共析钢）以上30～50℃，保温一段时间，使钢奥氏体化后迅速移入温度稍低于A_1点的另一炉内，等温保持直到奥氏体全部转变为片状珠光体（亚共析钢还有先共析铁素体，过共析钢还有先共析渗碳体）为止，最后以任意速度冷却（如出炉空冷）。

（3）均匀化退火 多用于铸锭或铸件的一种退火方法。其目的是减轻钢中晶内偏析造成的成分不均匀，故加热温度高达固相线以下，以加速偏析元素的扩散。合金钢的均匀化退火温度远高于Ac_3，通常是1050～1200℃。均匀化退火因加热温度高、保温时间长故热能消耗大。要注意节能问题。

（4）球化退火 将钢加热到稍低于或稍高于Ac_1温度或在A_1温度上下周期变化，然后缓冷。目的在于使珠光体内的片状渗碳体以及先共析渗碳体都变为球粒状，均匀分布于铁素体基体中，这种组织称球化珠光体。该组织的中碳钢和高碳钢硬度低、被切削性好、冷变形能力大。也是工具钢淬火前最理想的原始组织。

（5）再结晶退火 金属或合金经冷变形后的一种退火方法。在退火过程中，金属或合金组织中产生无应变的新晶粒，不断长大直至原变形组织完全消失，这种工艺称再结晶退火。经再结晶退火后，材料的形变硬化消除，塑性和变形能力得到恢复。若采用可控气氛炉或真空炉退火则可得到光亮表面的工件。

（6）去除应力退火 其目的是消除铸、锻、焊及各种冷、热加工后工件内残留的内应力。方法是将工件缓慢加热至较低温度（钢为500～650℃），保温一段时间，然后缓冷。去除应力退火并不一定要求将内应力完全消除，只要能消除其有害作用即可。

此外，对于某些有特殊物化性能要求的钢种需用专用的退火方法，如不锈耐酸钢稳定化退火；软磁合金磁场退火；硅钢片氢气氛退火；可锻铸铁可铸化退火等。

表4.12、表4.13、表4.14分别列出退火工艺分类及应用和退火及正火工艺规范。

4.4.5. 正 火

将钢加热到Ac_3（亚共析钢）或A_{cm}（过共析钢）以上40～60℃或更高的温度保温使全部奥氏体化，然后在空气中冷却称正火。它是一种简便、经济的热处理工艺。正火的特点是空气冷却，因而要注意环境气温、堆放方式、气流及工件尺寸等因素的影响。

正火可消除亚共析钢铸、锻、焊件的过热粗晶组织和魏氏组织、轧材中的带状组织，细化晶粒，并可作为

淬火前的预先热处理；可消除过共析钢的网状二次渗碳体，细化珠光体，改善机械性能，且有利于以后的球化退火。在某些情况下，用正火可以代替退火或代替淬火加高温回火，这样不仅使工艺操作简便、节能并使工件组织和尺寸稳定。高温正火可减少铸锻件成分偏析，并可再通过低温正火细化晶粒。汽轮机和锅炉用低碳中碳合金钢，采用正火可得贝氏体组织，再经高温回火后有良好的抗蠕变能力。

表 4.12　钢的常用退火工艺的分类及应用

类　别	主 要 目 的	工　艺　特　点	应　用　范　围
扩散退火	成分均匀化	加热至 Ac_3+150～200℃，长时间保温后缓慢冷却	铸钢件及具有成分偏析的锻轧件等
完全退火	细化组织，降低硬度	加热至 Ac_3+30～50℃，保温后缓慢冷却	铸、焊件及中碳钢和中碳合金钢锻轧件等
不完全退火	细化组织，降低硬度	加热至 Ac_1+40～60℃，保温后缓慢冷却	中、高碳钢和低合金钢锻轧件等（组织细化程度低于完全退火）
等温退火	细化组织，降低硬度，防止产生白点	加热至 Ac_3+30～50℃（亚共析钢）或 Ac_1+20～40℃（共析钢和过共析钢），保持一定时间，随炉冷至稍低于 Ar_1 进行等温转变，然后空气冷却（简称空冷）	中碳合金钢和某些高合金钢的重型铸锻件及冲压件等（组织与硬度比完全退火更为均匀）
球化退火	碳化物球状化，降低硬度，提高塑性	加热至 Ac_1+20～40℃或 Ac_1−20～30℃，保温后等温冷却或直接缓慢冷却	工模具及轴承钢件、结构钢冷挤压件等
再结晶退火或中间退火	消除加工硬化	加热至 Ac_1−50～150℃，保温后空冷	冷变形钢材和钢件
去应力退火	消除内应力	加热至 Ac_1−100～200℃，保温后空冷或炉冷至200～300℃，再出炉空冷	铸钢件、焊接件及锻轧件

表 4.13　常用结构钢退火及正火工艺规范

钢　号	临　界　点，℃			退　　火			正　　火	
	Ac_1	Ac_3	Ar_1	加热温度，℃	冷　却	HB	加热温度，℃	HB
35	724	802	680	850～880	炉　冷	≤187	860～890	≤191
45	724	780	682	800～840	炉　冷	≤197	840～870	≤226
45Mn2	715	770	640	810～840	炉　冷	≤217	820～860	187～241
40Cr	743	782	693	830～850	炉　冷	≤207	850～870	≤250
35CrMo	755	800	695	830～850	炉　冷	≤229	850～870	≤241
40MnB	730	780	650	820～860	炉　冷	≤207	850～900	197～207
40CrNi	731	769	660	820～850	炉　冷<600℃		870～900	≤250
40CrNiMoA	732	774	—	840～880	炉　冷	≤229	890～920	
65Mn	726	765	689	780～840	炉　冷	≤229	820～860	≤269
60Si2Mn	755	810	700	—	—		830～860	≤254
50CrV	752	788	688	—		—	850～880	≤288
20	735	855	680	—		—	890～920	≤156
20Cr	766	838	702	860～890	炉　冷	≤179	870～900	≤270
20CrMnTi	740	825	650	—		—	950～970	156～207
20CrMnMo	710	830	620	850～870	炉　冷	≤217	870～900	
38CrMoAlA	800	940	730	840～870	炉　冷	≤229	930～970	

表 4.14　常用工具钢退火及正火工艺规范

钢号	临界点，℃			退火			正火	
	Ac_1	A_{cm}	Ar_1	加热温度，℃	等温，℃	HB	加热温度，℃	HB
T8A	730	—	700	740～760	650～680	≤187	760～780	241～302
T10A	730	800	700	750～770	680～700	≤197	800～850	255～321
T12A	730	820	700	750～770	680～700	≤207	850～870	269～341
9Mn2V	736	765	652	760～780	670～690	≤229	870～880	—
9SiCr	770	870	730	790～810	700～720	197～241	—	—
CrWMn	750	940	710	770～790	680～700	207～255	—	—
GCr15	745	900	700	790～810	710～720	207～229	900～950	270～390
Cr12MoV	810	—	760	850～870	720～750	207～255	—	—
W18Cr4V	820	—	760	850～880	730～750	207～255	—	—
W6Mo5Cr4V2	845～880	—	805～740	850～870	740～750	≤255	—	—
5CrMnMo	710	760	650	850～870	～680	197～241	—	—
5CrNiMo	710	770	680	850～870	～680	197～241	—	—
3Cr2W8	820	1100	790	850～860	720～740	—	—	—

4.4.6.　化学热处理

化学热处理是利用工件表面与加热介质产生化学反应，有时兼用物理方法改变工件化学成分及组织结构以提高其疲劳强度、耐磨性、抗咬合性和抗腐蚀能力，得到比单一均匀材质的表面物化性能更优越，具有更好的技术经济效益的金属热处理工艺。经化学热处理的钢件，实质上可以认为是一种特殊型式的复合材料。化学热处理后的材质表层为具有高浓度渗入元素的固溶体，有时渗入元素与基体元素形成特殊化合物，表层与心部之间存在有渗入元素浓度梯度的过渡层。

化学热处理的方法繁多，多以渗入元素或形成的化合物来命名，例如渗碳、渗氮、渗硼、渗铝、渗铬、渗硅、碳氮共渗等。化学热处理的常用渗入元素及其作用见表 4.15。

表 4.15　化学热处理常用渗入元素及其作用

渗入元素	工艺方法	常用钢材	渗层组成	渗层深度 mm	表面硬度	作用与特点	应用举例
C	渗碳	低碳钢、低碳合金钢、热作模具钢	淬火后为碳化物＋马氏体＋残余奥氏体	0.3～1.6	HRC 57～63	渗碳淬火后可提高表面硬度、耐磨性、疲劳强度，能承受重负荷。处理温度较高，工件变形较大	齿轮、轴、活塞肖、链条、万向节
N	渗氮（氮化）	含铝低合金钢，中碳含铬低合金钢，含5%Cr的热作模具钢，铁素体、马氏体、奥氏体不锈钢，沉淀硬化不锈钢	合金氮化物＋含氮固溶体	0.1～0.6	HRC 60～70	提高表面硬度、耐磨性、抗咬合性、疲劳强度、抗蚀性（不锈钢例外）以及抗回火软化能力。硬度、耐磨性比渗碳者高。渗氮温度低，工件变形小。处理时间长，渗层脆性大	镗杆、轴、量具、模具、齿轮

续表

渗入元素	工艺方法	常用钢材	渗层组成	渗层深度 mm	表面硬度	作用与特点	应用举例
C,N	碳氮共渗	低中碳钢，低中碳合金钢	淬火后为碳氮化合物＋含氮马氏体＋残余奥氏体	0.25～0.6	HRC 58～63	提高表面硬度、耐磨性、疲劳强度。共渗温度比渗碳低，工件变形小，厚层共渗较难	齿轮、轴、链条
	低温碳氮共渗（软氮化）	碳钢、合金钢、高速钢、铸铁、不锈钢	碳氮化合物＋含氮固溶体	0.007～0.020 0.3～0.5	HRC 50～68	提高表面硬度、耐磨性、疲劳强度。温度低、工件变形小。硬度较一般渗氮低	齿轮、轴、工模具、液压件
S	渗硫	碳钢、合金钢、高速钢	硫化铁	0.006～0.08	HV70	渗层具有良好的减摩性，可提高零件的抗咬合能力。可在200℃以下低温进行	工模具、齿轮、缸套、滑动轴承等
S,N	硫氮共渗	碳钢、合金钢、高速钢	硫化物、氮化物	硫化物<0.01 氮化物 0.01～0.03	HV 300～1200	提高抗咬合能力、耐磨性及疲劳强度。提高高速钢刀具的红硬性和切削能力。渗层抗蚀性差	工模具、缸套
S,C,N	硫碳氮共渗	碳钢、合金钢、高速钢	硫化物、碳氮化合物	硫化物<0.01 碳氮化合物 0.01～0.03	HV 600～1200	作用同上。在液体介质中一般含有剧毒的氰盐	工模具、缸套
B	渗硼	中高碳钢、中高碳合金钢	硼化物	0.1～0.3	HV 1200～1800	渗层硬度高，抗磨料磨损能力强，减摩性好，红硬性高，抗蚀性有改善。脆性大，盐浴渗硼时，熔盐流动性差，易分层，渗后的工件难清洗	冷作模具，阀门

4.4.7. 超硬化合物表面涂覆

在钢铁材料表面涂覆一层或多层超硬化合物，使各种机器构件、刀具、工模具的一种或几种性能（耐磨性、耐蚀性、耐热性、装饰性等）得到改善，同时还可提高产品质量，延长使用寿命。超硬化合物表面涂覆方法有：化学气相沉积（CVD）、物理气相沉积（PVD）、熔盐浸镀（TD）、扩散涂覆等。

CVD处理是将低温下气化的金属盐（通常为金属卤素化合物）与加热到高温的基体接触，通过与碳氢化合物和氢气或氮气进行气相反应，在基体表面上沉积所要求的金属或金属间化合物的技术。

PVD处理是用物理方法把欲涂覆物质涂覆在工件表面的技术。在物理沉积过程中有时也会有化学反应过程。PVD处理有真空蒸镀、真空溅射、离子镀三大类。

TD处理是将欲涂覆的碳化物加入硼砂（占70～90%）浴中，再将钢件浸入，温度在800～1200℃、保温1～10h，在工件表面即可得到碳化物涂覆层。常用的涂覆碳化物有VC、NbC、CrC等。

4.4.8. 离子注入表面强化

在真空中将注入元素的原子电离成离子，由引出系统引出离子束流，使离子在强电场作用下加速，直接注入到置于靶室的零件表面，形成一定深度的离子注入层，

从而改变工件表层的成分和结构，以获得新性能的表面处理工艺。工件经离子注入后可形成亚稳态表层合金、陶瓷埋入层、非晶态表层。这些表面组态可以提高工件的物化性能。离子注入是一种有效地提高工件使用性能的新工艺方法。特别对工件的使用寿命可大幅度提高（见表 4.16）。

表 4.16 常用工件离子注入的效果

工件名称	材料名称	注入离子剂量	效果
切纸刀	1C-1.6Cr 钢	$8\times10^{17}N^+/cm^2$	提高寿命 2 倍
冲头	镀铬	$4\times10^{17}N^+/cm^2$	改善
钻头	高速钢	$8\times10^{17}N^+/cm^2$	提高寿命 5 倍
工具	4Ni-1Cr 钢	$4\times10^{17}Co^+/cm^2$	
工具	12Cr 钢	$4\times10^{17}N^+/cm^2$	显著提高抗磨性

4.4.9. 热处理的节能

自 1973 年世界范围能源危机以后，能耗问题已为世界各国密切关注。热处理是耗能大户，据估算，1970～2000 年之间，需经热处理的钢实际重量将达约 6 亿吨。为此节约热处理过程能源消耗意义重大。

当前热处理节能技术的发展具有两大特征，第一，在工艺、设备和材料领域分别进行节能研究并采取措施；第二，在生产组织和科学管理领域采用系统方法综合地对节能技术进行研究，开发新的以节能为核心的硬件和软件系统。具体节能措施有如下几个方面。

（1）采用可节能的热处理工艺　感应加热热处理、高能量密度热处理（如激光热处理和电子束热处理）、流动粒子炉热处理（具有盐浴炉优越性，可进行无氧化的淬火、回火和退火，可进行化学热处理）、锻造余热热处理等都是具有很好节能效果的方法。

（2）开发热处理节能设备　改进热处理炉（将原耐火砖改用陶瓷纤维、改进炉体构造、提高发热体和燃烧器的热效率、废热回收利用等），建立废热利用设备，采用气氛监控仪（化学热处理，控制炉内碳势并可用微机联用）。

（3）热处理节能材料　快速渗碳钢（节约工艺时间 19%）、快速氮化钢（比普通氮化钢节约工艺时间$\frac{6}{7}$）、锻造淬火用非调质钢（锻、轧后直接淬火，不需进调质处理）、等温淬火钢（等温淬火，无需回火）等。

（4）改进热处理生产管理　为了节能必须要有一个软件、硬件及其总管理体系的良好组合。对一个总的生产管理体系，配备必要的微处理机。并对整个热处理过程实行最佳质量、最佳节能、最佳处理工艺控制。此外热处理效果或产品质量的提高又间接地起到节约能源的作用。

5. 钢　种[5.1—5.5]

5.1. 非合金钢（碳素钢）

非合金钢，通常指碳含量小于 1.35%的铁碳合金，钢中还含有限量（见表 1.1）以内的 Si、Mn、S、P 等杂质，以及其它微量、但对钢性能没明显影响的残余合金元素。

非合金钢是使用最早、用量最大的钢类，约占钢总产量的 80%左右，在建筑、桥梁、船舶、铁道、车辆和各种机械制造工业以及在石油化工、海洋开发、能源开发等方面都得到广泛的应用。

5.1.1. 分　类

非合金钢有以下几种分类方法：① 按质量等级可分为普通质量非合金钢（例如一般用途碳素结构钢、碳素钢筋钢、铁道用一般碳素钢、一般用途铸造碳素钢等），优质非合金钢（例如机械结构用碳素钢、工程结构用碳素钢、冲压薄板的低碳结构钢、镀层板带用碳素钢、锅炉、压力容器和造船用碳素钢）以及特殊质量非合金钢（指生产过程中需要特别严格控制质量和性能，如控制淬透性和纯洁度）。② 按主要特性分类：按这种方法可分为以规定最高强度为主要特性，如冷成型用薄钢板；以规定最低强度为主要特性，如造船、压力容器用结构钢；以限制碳含量为主要特性，如纯材、调质用钢等；非合金易切削钢；非合金工具钢；无硅磁性薄板、电磁纯铁等。

5.1.2. 合金元素的作用

非合金钢的性能，主要决定于钢中的含碳量和其显微组织。在退火、热轧状态下，钢的强度和硬度随钢中含碳量的增加而增加，同时，塑性和冲击韧性下降，焊接性和冷弯性变坏。非合金钢中的残余元素和杂质元素如锰、硅、镍、磷、硫、氧、氮等对非合金钢性能的影响可概括为：硫、氧、氮均增加钢的热脆性，而锰可以减少其热脆性；除锰、镍以外的残余元素都降低钢的冲击韧性，增加冷脆性；除硫和氧以外的其它杂质元素均程度不同地提高钢的强度；几乎所有杂质元素都降低钢的塑性和焊接性；在要求具有高塑性的深冲钢板中，应严格限制钢中残余的铬、镍、钼、铜等元素含量。氢在钢中能形成白点、点状偏析、氢脆等严重缺陷，因此，氢含量必须尽量降低。

优质碳素结构钢的化学成分见表 5.1。碳素工具钢的化学成分见表 5.2。

表 5.1 优质碳素结构钢的化学成分

牌号	化学成分,%							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
				不大于				
08F	0.05～0.11	≤0.03	0.25～0.50	0.035	0.035	0.25	0.10	0.25
10F	0.07～0.14	≤0.07	0.25～0.50	0.035	0.035	0.25	0.15	0.25
15F	0.12～0.19	≤0.07	0.25～0.50	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
08	0.05～0.12	0.17～0.37	0.35～0.65	0.035	0.035	0.25	0.10	0.25
10	0.07～0.14	0.17～0.37	0.35～0.65	0.035	0.035	0.25	0.15	0.25
15	0.12～0.19	0.17～0.37	0.35～0.65	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
20	0.17～0.24	0.17～0.37	0.35～0.65	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
25	0.22～0.30	0.17～0.37	0.50～0.80	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
30	0.27～0.35	0.17～0.37	0.50～0.80	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
35	0.32～0.40	0.17～0.37	0.50～0.80	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
40	0.37～0.45	0.17～0.37	0.50～0.80	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
45	0.42～0.50	0.17～0.37	0.50～0.80	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
50	0.47～0.55	0.17～0.37	0.50～0.80	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
55	0.52～0.60	0.17～0.37	0.50～0.80	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
60	0.57～0.65	0.17～0.37	0.50～0.80	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
65	0.62～0.70	0.17～0.37	0.50～0.80	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
70	0.67～0.75	0.17～0.37	0.50～0.80	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
75	0.72～0.80	0.17～0.37	0.50～0.80	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
80	0.77～0.85	0.17～0.37	0.50～0.80	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
85	0.82～0.90	0.17～0.37	0.50～0.80	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
15Mn	0.12～0.19	0.17～0.37	0.70～1.00	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
20Mn	0.17～0.24	0.17～0.37	0.70～1.00	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
25Mn	0.22～0.30	0.17～0.37	0.70～1.00	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
30Mn	0.27～0.35	0.17～0.37	0.70～1.00	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
35Mn	0.32～0.40	0.17～0.37	0.70～1.00	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
40Mn	0.37～0.45	0.17～0.37	0.70～1.00	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
45Mn	0.42～0.50	0.17～0.37	0.70～1.00	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
50Mn	0.48～0.56	0.17～0.37	0.70～1.00	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
60Mn	0.57～0.65	0.17～0.37	0.70～1.00	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
65Mn	0.62～0.70	0.17～0.37	0.90～1.20	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25
70Mn	0.67～0.75	0.17～0.37	0.90～1.20	0.035	0.035	0.25	0.25	0.25

表 5.2 碳素工具钢的化学成分

牌号	化学成分,%				
	C	Mn	Si	S	P
			不大于		
T7	0.65～0.74	≤0.40	0.35	0.030	0.035
T8	0.75～0.84				
T8Mn	0.80～0.90	0.40～0.60			
T9	0.85～0.94	≤0.40			
T10	0.95～1.04				
T11	1.05～1.14				
T12	1.15～1.24				
T13	1.25～1.35				

5.1.3. 时　效

低碳钢的时效通常分淬火时效和应变时效两种，都是由间隙元素作用所引起的，主要是由于碳、氮、氧的重新分布所造成。

(1) 淬火时效　淬火时效即钢由高温快速冷却后性能随时间而变化的现象。钢中的含碳量、脱氧程度和含氮量对淬火时效都有很大的影响。低碳钢、脱氧不充分的沸腾钢和含氮量较高的钢发生淬火时效最显著。含碳量约0.3%的中碳钢，由淬火时效所引起的性能变化已大为减弱。含碳量约0.6%的高碳钢，实际上不起时效硬化作用。

(2) 应变时效　应变时效即经冷加工变形后性能随时间而变化的现象。碳和氮对应变时效的影响，与对淬火时效的影响相似，磷也促进应变时效。低碳钢因冷变形而消失的屈服点，随时间的延长而逐渐恢复。应变时效比淬火时效更为复杂。如钢材经淬火后再进行冷加工，无论在室温或稍高温度下，均将加速其应变时效。碳素钢的时效常给工业生产带来很大危害，例如沸腾钢焊接后，由于时效使焊接接头热影响区出现细小的裂纹，严重地影响焊接结构的安全性。随着炼钢技术的进步，能够生产更低的氮、氧含量的钢，因此使时效问题逐渐得以解决。

5.1.4. 钢种介绍

5.1.4.1. 普通质量非合金钢　普通质量非合金钢是指不规定生产过程中需要特别控制质量要求并应同时满足以下四个条件所有钢种：① 钢为非合金化钢；② 不规定热处理；③ 其特性值应满足：C≤0.10%，S及P分别≤0.045%，N≤0.007%，σ_b≤690MPa，σ_s≤360MPa，δ≤33%，弯心直径最低值≥0.5×试样厚度，冲击功最低值（20℃，V型，纵向标准试样）≤27J，洛氏硬度最低值（HRB）≥60；④ 未规定其它质量要求。普通质量非合金钢的分类、标准及钢号见表5.3。

表 5.3 普通质量非合金钢的分类、标准及钢号

按特性分类	钢种名称	标准号	钢　号
规定最高强度为主要特性的非合金钢	普通质量低碳结构钢板和钢带	GB 912 GB 2517	低碳钢牌号RJ216、RJ235、RJ255、RJ294、RJ343、RJ392
规定最低强度为主要特性的非合金钢	(1) 碳素结构钢	GB 100	Q195、Q215A、B级，Q235A、B级
	(2) 碳素钢筋钢	GB 1499	Q240
	(3) 铁道用钢	GB 11264 GB 11265 GB 11266	50Q、55Q Q235-A、Q255-A
	轻型垫板用碳素钢		
	钢轨垫板用碳素钢	GB 2826	所有普通质量碳素钢
	(4) 钢板桩钢		
	(5) 一般工程用不进行热处理的普通质量非合金钢	YB 170	
	(6) 一般工程中普通质量碳素铸钢件	GB 979	Ⅰ、Ⅱ级碳素铸钢
以碳含量为主要特性的非合金钢	(1) 普通碳素钢盘条	GB 701	所有碳素钢牌号
	(2) 一般用途低碳钢丝	GB 343	所有低碳钢牌号
其它非合金钢	栅栏用钢丝		

5.1.4.2. 优质非合金钢　优质非合金钢是指在生产过程中需要控制质量（例如控制晶粒度，降低硫、磷含量，改善表面质量或增加工艺控制等），以达到比普通质量非合金钢较好的质量要求，例如良好的抗脆断性能，良好的冷成型性等的非合金钢。但是这类钢控制不如特殊质量非合金钢严格，优质非合金钢的分类、标准及钢号见表5.4。

5.1.4.3. 特殊质量非合金钢　是指在生产过程中需要特别严格控制质量和性能的非合金钢。一般应符合下列条件：① 钢材要经过热处理，并至少具有下列一种特殊要求（包括易切削钢和工具钢）：要求淬火和回火或模拟表面硬化状态下的冲击性能；要求淬火或淬火和回火后的淬硬层深度或表面硬度；要求限制表面缺陷，比

表 5.4　优质非合金钢的分类、标准及钢号

按特性分类	钢种名称	标准号	钢　号	按特性分类	钢种名称	标准号	钢　号
规定最高强度为主要特性的非合金钢	(1) 冲压薄板低碳钢	GB 5213	08Al	规定最低强度为主要特性的非合金钢		GB 3645	ZQ195-F、ZQ215-Al、ZQ215-F、ZQ235-Al、ZQ235-F、Z09Mn、Z13Mn、Z21Mn
		GB 3276	08、10				
	(2) 供镀锡、镀锌、镀铅板带和原板用碳素钢	GB 2518	全部碳素钢牌号				
		GB 2520					
		GB 4174					
		GB 5065				GB 3646	19Mn
		GB 5066			(13) 输油及输气管用钢		
	(3) 不经热处理的冷顶锻和冷挤压钢				(14) 一般用途碳素铸钢件	GB 979	I 级碳素铸钢
	(4) 碳素结构钢	GB 700	除普通质量 A、B 级钢以外，所有牌号及 A、B 级规定冷成型性及模锻特殊要求者		(15) 预应力及混凝土钢筋用优质非合金钢		
				以碳含量为主要特性的非合金钢	(1) 焊条用钢	GB 1300	H08、H08A、H08Mn、H08MnA、H15A、H15Mn
						GB 3429	H08A
	(5) 优质碳素钢	GB 699	除 65Mn、70Mn、70、75、80、85 以外的所有钢号 Y		(2) 一般用途低碳钢丝	GB 343	所有低碳钢号
					(3) 冷镦用钢	GB 715	BL2，BL3
						GB 5953	ML10～ML45
		YB 2009	55Ti、60Ti、70Ti			GB 5955	ML15、ML20
	(6) 锅炉和压力容器用钢	GB 713	20g、22g			GB 6478	ML08～ML45、ML25Mn～ML45Mn
		GB 3087	10、20g				
					(4) 花纹钢板	GB 3217	所有非合金钢
		GB 5310	20g		(5) 盘条钢	GB 4354	25～65、40Mn～60Mn
		GB 6479	10、20g			ZBH44003	CIF、CY1F、C2F、CY2F、C3F、CY3F
		GB 6653	20HP、15MnHP				
		GB 6654	20R		(6) 非合金调质钢(特殊质量钢除外)		
	(7) 造船用钢	GB 112	A、B、D、E、AH32、DH32、EH32				
					(7) 非合金表面硬化钢(特殊质量钢除外)		
		GB 5312	C10、C20				
		GB 9945	A、B				
	(8) 铁道用钢	GB 2585	U71、U74		(8) 非合金弹簧钢(特殊质量钢除外)	GB 4357	25～60、40Mn～50Mn
	钢轨鱼尾板用碳素钢	YB 354		非合金易切削钢	易切削结构钢	GB 8731	Y12、Y12Pb、Y15、Y15Pb、Y20、Y30、Y35、Y45Ca
	(9) 桥梁用钢	YB 108	16q				
	(10) 汽车用钢	GB 11262	12LW、15LW	规定磁电性能的非合金钢	(1) 非合金电工钢板、带	GB 2521	无硅电工钢板
		GB 3088	45				
		GB 9947	08Z、20Z、25Z		(2) 具有规定导电性(<9S/m)的非合金电工钢		
	(11) 锚链用钢	YB 897	M15、M20、M30				
	(12) 自行车用钢	GB 3644	Z06Al、ZQ195、ZQ215、ZQ235				

冷镦和冷挤压用钢的规定更严格；要求限制非金属夹杂物含量和（或）要求内部材质均匀性。② 钢材不进行热处理，并至少应具有下述一种特殊要求：限制非金属夹杂物含量和（或）内部材质均匀性，例如钢板抗层状撕裂性能；要求限制S、P含量（≤0.025%）；限制Cu≤0.10%，Co≤0.05%，V≤0.05%；表面质量要求比冷镦和冷挤压更严格。③ 具有规定的电、磁性能。特殊质量非合金钢的分类、标准及钢号见表5.5。

表5.5 特殊质量非合金钢分类、标准及钢号

按特性分类	钢种名称	标准号	钢号
以规定最低强度为主要特性的非合金钢	(1) 优质碳素结构钢	GB 699	65Mn、70Mn、70、75、80、85钢
	(2) 保证淬透性钢	GB 5216	45H
	(3) 保证厚度方向性能钢	GB 5313	所有非合金钢
	(4) 铁道用钢	GB 5068	LZ、JZ
		GB 8601	CL 60
		GB 8602	LG60、LG65
	(5) 航空用钢		所有航空专用非合金结构钢
	(6) 兵器用钢		各种兵器用非合金结构钢
	(7) 核压力容器用非合金钢		
以碳含量为主要特性的非合金钢	(1) 焊条用钢	GB 1300	H08E
		ZBH 4405	H08E、H08C
	(2) 碳素弹簧钢	GB 1222	65～85、65Mn
	(3) 特殊盘条钢	GB 4355	60、60Mn、65、65Mn、70、70Mn、75、80、T8MnA、T9A
		ZBH 44004	60～85、60Mn、65Mn、70Mn、75Mn、80Mn、85Mn
	(4) 非合金调质钢		
	(5) 非合金表面硬化钢		
	(6) 火焰及感应淬火硬化钢		
	(7) 冷顶锻和冷挤压用钢		
非合金易切削钢	特殊易切削钢（要求热处理后冲击值）	YB 685	Y75
非合金工具钢	(1) 碳素工具钢	GB 1298	全部钢号
		YB 483	T12A
	(2) 碳素中空钢	GB 1301	ZKT8
规定磁电性能的非合金钢	(1) 规定导电性能（≤9S/m）的非合金电工钢		
	(2) 规定磁性能的电磁纯铁	GB 6983	DT3、DT3A、DT4
		GB 6984	DT4A、DT4E、DT4C
		GB 6985	
其它非合金钢	原料纯铁	GB 9971	YT1F、YT2F、YT3、YT4

表5.6 普通质量非合金钢的特性及应用

序号	钢号	特性	用途
1	Q195	具有较高塑性和韧性	制造载荷小的零件如铆钉、地脚螺栓、拉杆等及冲压件、焊接件
2	Q215		制造薄板、钢丝、焊管、铆钉、烟筒、屋面板、铆钉等及渗碳零件、焊接件
3	Q235	A及B级在强韧性及焊接性等方面均能满足钢结构和钢筋混凝土用钢要求	制造薄板、钢筋、钢结构用各种条钢、中厚板、铆钉、道钉、各种机械零件心部要求不高的渗碳或氰化零件、焊接件
4	Q255A Q255B	强度较高，塑性及可焊性较差，也不易加工，使用不如235广泛	制造钢结构用各种条钢、钢板以及各种机械零件
5	Q275		制作钢筋混凝土配筋、在钢结构中作构件及螺栓，也可作刹车杆、连杆、吊钩、工具及机械零件

注：Q代表屈服点。

5.1.5. 典型钢号的特性及应用

5.1.5.1. 普通质量非合金钢　普通质量非合金钢的特性及应用见表5.6。

5.1.5.2. 优质非合金钢　优质非合金钢的特性及应用见表5.7。

表5.7 优质非合金钢的特性及应用

序号	钢号	特性	用途
1	08 08F	深冲性能好	可制作深冲件（搪瓷制品）、管子、心部要求强度不高的渗碳和氰化件、电焊条、机械上渗碳件、紧固件、冲锻模件及不需热处理的低负荷件、化工机械用贮器、蒸汽锅炉等
2	15 15F		
3	20	强度低而韧性高	制作应力不大要求高韧性的各种机械件（拉杆、螺钉）、60大气压、450℃以下非腐蚀介质中使用的管子、导管及心部强度不高的渗碳及氰化件轴及不重要的齿轮
4	25		制作热锻和热冲压件、机床上渗碳及氰化件，中、重型机械负荷不大的轴、辊子以及铸件
5	30		制作热锻和热冲压件、冷拉丝、重型和一般机械用的轴、拉杆、套环、机床机架
6	35		制作热锻和热冲压的机械零件、冷拉和冷顶锻钢材、无缝钢管机械制造中零件如转轴、曲轴、连杆、螺钉等
7	40		用来制造机器上运转零件，如轴、传动轴、活塞杆、连杆等
8	45	强度和韧性配合良好	制作蒸汽透平压缩机、泵的运动零件并代渗碳钢制造齿轮、轴（但需经表面淬火）、作铸件
9	50	耐磨性高	制作耐磨性高、动载及冲击作用不大的零件，如铸造齿轮、拉杆、轧辊、轴、次要弹簧
10	55		制作齿轮、连杆、扁弹簧、轧辊
11	60		制作轧辊、轴、弹簧、离合器、钢丝绳
12	65		制作汽门弹簧、弹簧圈、轴、钢丝绳、弹簧
13	70及80		
14	15Mn及20Mn		制作心部性能要求高且需渗碳零件
15	30Mn		制作螺栓、螺钉、杠杆，拉制高应力下工作的小零件
16	40Mn		制作承受疲劳载荷零件如辊轴及高应力下工作的螺钉
17	50Mn	耐磨性高	制作耐磨性高的齿轮、齿轮轴、摩擦盘及截面在80mm以下心轴、弹簧、犁铧
18	60Mn及65Mn		

5.1.5.3. 特殊质量非合金钢　这类钢包括钢类很多，这里仅介绍碳素工具钢。碳素工具钢的特性及应用见表5.8。

表5.8 碳素工具钢的特性及应用

序号	钢号	特性	用途
1	T7及T7A	经淬火后具有高的表面硬度和较好的耐磨性，但淬透性差且大断面工件淬火须急冷，增加变形和开裂倾向，红硬性较低，大于250℃硬度明显下降	制作承受冲击载荷不大而且需要具有较高硬度及耐磨性的各种工具，如风动工具、木工工具、切削铜用工具、打印皮革用印模等
2	T8及T8A		制作能承受冲击载荷的工具及需要适当硬度、较高韧性的各种工具如凿子、打铁用模、打印皮革印模、锤子、矿山凿岩钎子
3	T8Mn及T8MnA		制作横纹锉刀、石工用凿、较大的木工工具、手锯锯条
4	T9及T9A		制作具有一定韧度且具有较高硬高工具、冲模、铣头、农机中切割零件、凿岩工具

续表

序号	钢号	特性	用途
5	T10及T10A		用作不承受冲击而具有锋利刃口与少许韧性工具，如车刀、刨刀、拉丝模以及切削刃口在工作时不变热的工具如手锯条、切纸刀具
6	T11及T11A		制造在工作时切削刃口不变热的工具如丝锥、锉刀、扩孔钻、刮刀
7	T12及T12A		用作不受冲击、切削速度不高、切削刃口不变热的工具，如车刀、铣刀、刮刀、铰刀、丝锥及小尺寸切皮模、冲孔模
8	T13及T13A		用作硬金属切割刀具、坚硬岩面加工工具

5.2. 合金钢

为了得到或改善某些性能，在非合金钢的基础上添加适量的一种或多种合金元素的铁碳合金叫合金钢。由于合金钢中含有不同种类和数量的合金元素以及采取适当的工艺措施，因而具有较高的强度、韧性、淬透性、耐磨性、耐蚀性、耐低温性、耐热性、热强性、红硬性等特殊性能。

5.2.1. 分类

最常用的分类方法是按用途分，一般可分为：建筑结构用钢、机械结构用钢（除了合金结构钢外，还包括合金弹簧钢和轴承钢等）、工具钢（包括工模具钢和高速钢）以及特殊性能钢（不锈耐酸钢、耐热不起皮钢、无磁钢等）。此外，也可以按照合金元素的总含量、按所含主要合金元素、按金相组织进行分类。

5.2.2. 合金元素的作用

钢的性质取决于钢的相组成、相的成分和结构、各种相在钢中所占的体积组分和彼此的相对分布状态。合金元素是通过影响上述因素而起作用的。

(1) 对钢的相变点的影响　主要是改变钢中相变点的位置，大致可以归纳为三个方面。① 改变相变点的温度：扩大奥氏体区的元素，如锰、镍、碳、氮等使 A_3 点温度降低，A_4 点温度升高；相反，缩小奥氏体区的元素，如硅、磷、钛、钒、钨、钼、铌等则使 A_3 点温度升高，A_4 点温度降低。唯有钴使 A_3 和 A_4 点温度均升高。铬小于7%时使 A_3 点温度降低，大于7%时则使 A_3 点温度提高。② 改变共折点S的位置：缩小奥氏体区的元素均使共析点S温度升高，扩大奥氏体区的元素则相反。几乎所有的合金元素均降低共析点S的含碳量，使S点向左移。不过碳化物形成元素如钒、钛等，在含量高至一定限度以后，则使S点向右移。③ 改变奥氏体区的形状、大小和位置。

(2) 对钢加热和冷却时相变的影响　加热时，钢中非碳化物形成元素如镍、钴等增加奥氏体形成的速度，而强碳化物形成元素等显著减慢奥氏体化过程。冷却时，大多数合金元素，除钴和铝外，均起减缓奥氏体等温分解的作用。碳化物形成元素如果含量较多，将使奥氏体向珠光体转变显著推迟，但对向贝氏体转变的推迟并不明显。大部分元素使 M_s 和 M_f 点降低，而钴和铝则使 M_s 和 M_f 升高。

(3) 对钢的晶粒度和淬透性的影响　一般说来，不形成碳化物的元素阻止奥氏体晶粒长大的作用较弱，而锰、磷则有促进晶粒长大的倾向。碳化物形成元素，特别是强碳化物形成元素，强烈地阻止奥氏体晶粒长大。大部分溶入固溶体的合金元素可提高钢的淬透性。形成碳化物元素、使晶粒细化元素降低淬透性。易使晶粒粗化元素如锰，可提高淬透性。

(4) 对钢的力学性能和回火性能的影响　固溶于铁素体中的合金元素起固溶强化作用，使强度和硬度提高，但同时使塑性和韧性下降，其中以磷和硅的固溶强化作用最为显著。少量的锰、铬或镍反而对铁素体的韧性有一定提高。提高调质钢的韧性-脆性转变温度的元素有硼、磷、碳、硅、铜、钼、铬；降低转变温度的元素有镍、锰。少量时提高转变温度，而多量时降低转变温度的元素有钛、钒。少量时降低转变温度，而多量时提高转变温度的元素有铝。合金钢的回火稳定性比非合金钢好。对回火稳定性影响比较显著的元素有钒、钨、钛、铬、钼、钴、硅等，影响不显著的元素有铝、锰、镍等。

(5) 对钢的焊接性和切削性的影响　凡能提高淬性的合金元素均对钢的焊接性不利，钢中含有使晶粒细化的元素如钛、钒等是有利的。钢中添加适量的硫、铅等元素可改善钢的被切削性。

(6) 对钢的耐蚀性的影响　参见5.2.3. 不锈钢。

5.2.3. 不锈钢

一般把耐大气、蒸汽和水等弱腐蚀性介质腐蚀的钢叫不锈钢，而把耐酸、碱、盐等化学浸蚀性介质腐蚀的钢叫耐酸钢。不锈钢和耐酸钢的总称叫不锈耐酸钢。习惯上将两者简称为不锈钢。实际上不锈钢不一定耐酸，而耐酸钢则一般均具有不锈性。耐酸钢中合金元素含量一般要比不锈钢为高。

含12～13%Cr的马氏体不锈钢是英国人布里尔利(H. Brearley)在1912～1913年发明。含0.07～0.15%C、

14～16%Cr的铁素体不锈钢是丹齐曾（C. Dantsizen）于1911～1914年在美国发明。含C<1%，Cr15～40%，Ni<20%的奥氏体不锈钢是毛雷尔（E. Maurer）等于1912～1914年在德国发明。在此基础上发明了用量最大的18Cr-8Ni不锈钢。

（1）分类 按钢的组织分类是最常用的分类方法，例如铁素体不锈钢、马氏体不锈钢、奥氏体不锈钢以及奥氏体-铁素体双相不锈钢等。此外还可按钢的特性分类，如无磁不锈钢、高强度不锈钢、易切削不锈钢、低温不锈钢等，按钢的主要化学成分或钢中某些特征元素分类，如铬不锈钢、铬镍不锈钢、超低碳不锈钢、超纯铁素体不锈钢、高钼不锈钢等。

（2）合金元素的作用 不锈钢最重要的性能是耐蚀性。铬是提高耐蚀性最重要的合金元素。当钢中铬含量达到约12%时，钢在大气中的不锈性以及在氧化性介质中的耐蚀性发生突变性的增强。此时钢的表面形成一层极薄而又致密的铬的氧化膜，阻止不锈钢基体被继续侵蚀。除铬外，不锈钢中还含有其它元素，镍、钼、铜、氮、铌、钛通常是作为主要成分加入的。碳、锰、硅、硫、磷通常是残留的杂质，这些杂质对耐蚀性的影响见表5.9。

表5.9 合金元素对不锈钢耐蚀性的影响

腐蚀类型	C	Si	P	S	Ni	Mo	Cu	Cr	N	Nb	Ti	Mn
均匀腐蚀	E	C	D	D	B	B	B	A				F
晶间腐蚀	E	C	D		D			B		A	A	F
孔蚀和缝隙腐蚀	E		F	E	F	A		A	A	C	C	F
应力腐蚀	C	B	E		A	C	C	B	C	C	C	F

注：A—很有利；B—有利；C—有利或有害视条件而定；D—有害；E—肯定有害；F—作用不明显。

表5.10 奥氏体不锈钢化学成分

钢号	化学成分，%										
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N	其它
1Cr17Mn6Ni5N	≤0.15	≤1.00	5.50～7.50	≤0.060	≤0.030	3.50～5.50	16.00～18.00	—	—	≤0.25	—
1Cr18Mn8Ni5N	≤0.15	≤1.00	7.50～10.00	≤0.060	≤0.030	4.00～6.00	17.00～19.00	—	—	≤0.25	—
1Cr17Ni7	≤0.15	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	6.00～8.00	16.00～18.00	—	—	—	—
1Cr18Ni9	≤0.15	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	8.00～10.00	17.00～19.00	—	—	—	—
Y1Cr18Ni9	≤0.15	≤1.00	≤2.00	≤0.20	≥0.15	8.00～10.00	17.00～19.00	①	—	—	—
Y1Cr18Ni9Se	≤0.15	≤1.00	≤2.00	≤0.20	≥0.060	8.00～10.00	17.00～19.00	—	—	—	Se≥0.15
0Cr19Ni9	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	8.00～10.50	18.00～20.00	—	—	—	—
00Cr19Ni11	≤0.030	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	9.00～13.00	18.00～20.00		—	—	—
0Cr19Ni9N	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	7.00～10.50	18.00～20.00	—	—	0.10～0.25	—
0Cr19Ni10NbN	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	7.50～10.50	18.00～20.00	—	—	0.15～0.30	Nb≤0.15
00Cr18Ni10N	≤0.030	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	8.50～11.50	17.00～19.00	—	—	0.12～0.22	—
1Cr18Ni12	≤0.12	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	10.50～13.00	17.00～19.00	—	—	—	—

续表

钢号	化学成分，%										
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N	其它
0Cr23Ni13	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	12.00～15.00	22.00～24.00	—	—	—	
0Cr25Ni20	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	19.00～22.00	24.00～26.00	—	—		—
0Cr17Ni12Mo2	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	10.00～14.00	16.00～18.50	2.00～3.00	—	—	
0Cr18Ni12Mo2Ti	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	11.00～14.00	16.00～19.00	1.80～2.50	—	—	Ti5×C%～0.70
00Cr17Ni14Mo2	≤0.030	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	12.00～15.00	16.00～18.00	2.00～3.00	—		—
0Cr17Ni12Mo2N	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	10.00～14.00	16.00～18.00	2.00～3.00	—	—	0.10～0.22
00Cr17Ni13Mo2N	≤0.030	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	10.50～14.50	16.00～18.50	2.00～3.00	—	0.12～0.22	
0Cr18Ni12Mo2Cu2	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	10.00～14.00	17.00～19.00	1.20～2.75	1.00～2.50		—
00Cr18Ni14Mo2Cu2	≤0.030	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	12.00～16.00	17.00～19.00	1.20～2.75	1.00～2.50	—	—
0Cr19Ni13Mo3	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	11.00～15.00	18.00～20.00	3.00～4.00	—	—	
00Cr19Ni13Mo3	≤0.030	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	11.00～15.00	18.00～20.00	3.00～4.00		—	—
0Cr18Ni16Mo5	≤0.040	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	15.00～17.00	16.00～19.00	4.00～6.00	—	—	
1Cr18Ni9Ti	≤0.12	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	8.00～11.00	17.00～19.00	—	—		Ti5×（C%－0.02）～0.80
0Cr18Ni11Ti	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	9.00～13.00	17.00～19.00	—		—	Ti≥5×C%
0Cr18Ni11Nb	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	9.00～13.00	17.00～19.00	—		—	Nb≥10×C%
0Cr18Ni9Cu3	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	8.50～10.50	17.00～19.00		3.00～4.00	—	—
0Cr18Ni13Si4	≤0.08	3.00～5.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030	11.50～15.00	15.00～20.00	—	—		②

① 可加入小于或等于0.60%铝。

② 必要时，可添加上表以外的合金元素。

（3）钢种介绍

a. 奥氏体不锈钢　此类钢无磁性、具有高韧性和塑性、但强度较低。不能通过相变强化，仅能通过冷加工强化。加工、成型、焊接性良好，具有良好的低温性能和高温性能。随着钢中铬含量增加，则耐氧化性酸的能力增强。随钢中镍含量增加，则耐氯化物应力腐蚀性和耐还原性酸的能力增强。随碳含量降低（特别是≤0.03%）或添加适量［5×（%C）Ti，10×（%C）Nb］

稳定化元素，可改善钢的耐晶间腐蚀性。钼，特别是钼和铜复合加入钢中，可显著改进钢的耐孔蚀性和耐缝隙腐蚀性。4%Si 可改进钢的耐发烟硝酸腐蚀的能力。降低钢中的碳、硅、磷、钛含量，使钢成为耐硝酸级、尿素级不锈钢。奥氏体不锈钢的化学成分见表 5.10。常用奥氏体不锈钢的特性和用途见表 5.11。

表 5.11　常用奥氏体不锈钢的特性和用途

序号	钢　号	特性和用途
1	1Cr18Ni9	经冷加工后有高的强度，但伸长率比 1Cr17Ni7 稍差，用作耐氧化性腐蚀部件及无磁部件
2	0Cr19Ni9	作为不锈耐热钢使用最广泛，可用于食品及饮料加工设备、一般化工设备、原子能工业设备，例如制作深冲成型部件及输送氧化性酸管道等
3	00Cr19Ni11	耐晶间腐蚀性优良，制造焊接后不进行热处理的部件，如容器、管道、换热器，但介质中不含氯离子
4	0Cr19Ni9N	在 0Cr19Ni9 中加 N 后强度提高，塑性不降低，可使材料的厚度减少，作为耐蚀结构用强度部件
5	0Cr19Ni10NbN	具有与 0Cr19Ni9N 相同的特性与用途
6	00Cr18Ni10N	在 00Cr10Ni11 中加 N，具有与 00Cr10Ni11 相似的特性和用途，但耐晶间腐蚀性更好
7	0Cr17Ni12Mo2	在海水和其它各种介质中，耐腐蚀性比 0Cr19Ni9 好，主要用作耐点蚀材料
8	0Cr18Ni12Mo2Ti	用于制造耐硫酸、磷酸、蚁酸、醋酸腐蚀的设备，有良好的耐晶间腐蚀性
9	00Cr17Ni14Mo2	比 0Cr17Ni12Mo2 耐晶间腐蚀性好，制造化工、化肥、石油化工、印染行业中与稀硫酸、磷酸、醋酸以及甲酸等有机酸、尿素等接触的设备、容器、管道、热交换器等

续表

序号	钢　号	特性和用途
10	0Cr17Ni12Mo2N	含 N 的 0Cr17Ni12Mo2 钢中，N 提高强度，不降低塑性，使材料的厚度减薄，制作耐蚀性较好、强度较高的部件
11	00Cr17Ni13Mo2N	含 N 的 00Cr17Ni14Mo2 钢，具有与 00Cr17Ni14Mo2 钢同样的特性与用途，但耐晶间腐蚀性更好
12	0Cr18Ni12Mo2Cu2	耐蚀性，尤其是耐点蚀性比 0CrNi12Mo2 好，用于耐硫酸腐蚀的材料
13	00Cr18Ni14Mo2Cu2	耐晶间腐蚀性能比 0Cr18Ni12Mo2Cu2 钢好
14	0Cr19Ni13Mo3	耐点蚀性比 0Cr17Ni12Mo2 好，可作染色设备材料用
15	00Cr19M13Mo3	比 0Cr19Ni13Mo3 耐晶间腐蚀性好
16	0Cr18Ni16Mo5	制造吸取含氯离子溶液的热交换器、醋酸设备、磷酸设备、漂白装置等。在 00Cr17Ni14Mo2 和 00Cr17Ni13Mo3 钢不能适应的环境中使用
17	1Cr18Ni9Ti	用作焊芯、抗磁仪表、医疗器械、耐酸容器及设备衬里、输送管道等设备和零件
18	0Cr18Ni11Ti	钢中添加 Ti 可提高耐晶间腐蚀性，不推荐用作装饰部件
19	0Cr18Ni11Nb	含 Nb 可提高耐晶间腐蚀性，常用作石油化工、合成纤维焊接奥氏体不锈钢的焊芯
20	0Cr18Ni9Cu3	含 Cu 可提高冷加工性，作冷镦用材
21	0Cr18Ni13Si4	钢中加硅可提高耐应力腐蚀断裂性，用作含氯离子环境的零部件

b. 铁素体不锈钢　其组织通常是铁素体或半铁素体。因为是单相，没有相变，故无法通过相变而强化。此类钢与奥氏体不锈钢比，导热率较大而热膨胀系数较小。钢有磁性。易切削，可焊接，可用焊接奥氏体不锈钢的焊接方法和焊条或焊丝。高铬铁素体不锈钢种，焊前要

表 5.12　铁素体不锈钢的化学成分

钢　号	化学成分，%							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	其 它②
0Cr13Al	≤0.08	≤1.00	≤1.00	≤0.035	≤0.030	11.50～14.50		Al 0.10～0.30
00Cr12	≤0.03	≤1.00	≤1.00	≤0.035	≤0.030	11.00～13.00		
1Cr17	≤0.12	≤0.75	≤1.00	≤0.035	≤0.030	16.00～18.00		
Y1Cr17	≤0.12	≤1.00	≤1.25	≤0.060	≥0.15	16.00～18.00	①	
1Cr17Mo	≤0.12	≤1.00	≤1.00	≤0.035	≤0.030	16.00～18.00	0.75～1.25	
00Cr30Mo2	≤0.010	≤0.40	≤0.40	≤0.030	≤0.020	28.50～32.00	1.50～2.50	N ≤0.015
00Cr27Mo	≤0.010	≤0.40	≤0.40	≤0.030	≤0.020	25.00～27.50	0.75～1.50	N ≤0.015

① 可加入小于或等于 0.60%钼。

② 除 00Cr30Mo2 和 00Cr27Mo 外，其余各牌号允许含有小于或等于 0.60%镍。而 00Cr30Mo2 和 00Cr27Mo 允许含有小于或等于 0.50%镍，小于或等于 0.20%铜，而 Ni+Cu 小于或等于 0.50%。必要时，可添加上表以外的合金元素。

预热，焊后要处理。该钢类的屈服点通常较 Cr-Ni 奥氏体不锈钢要高。钢中含铬量≥16%时，长期使用有 475℃及 σ 相脆性；此钢的韧性-脆性转变温度在室温之上，而且在≥900℃以上加热时因晶粒粗化而出现脆性。此钢的主要合金化元素是铬（一般 Cr=12～30%，C≤0.25%），随钢中铬含量增加，在大气、蒸汽、水、氧化性酸以及有机酸中的耐蚀性增强。该类钢耐氯化物应力腐蚀的能力优于通常的 Cr-Ni 奥氏体不锈钢，但对晶间腐蚀比较敏感。当钢中含 0.35%S 时具有良好的易切削性。随着钢中 C+N 含量的减低，发展成超纯铁素体不锈钢，典型牌号有 00Cr30Mo2、00Cr27Mo 等，不但韧性有所改进，更重要的是具有优良的耐孔蚀性、耐缝隙腐蚀性及耐应力腐蚀性。铁素体不锈钢的化学成分见表 5.12。常用铁素体不锈钢的特性和用途见表 5.13。

表 5.13　常用铁素体不锈钢的特性和用途

序号	钢　号	特 性 和 用 途
1	0Cr13Al	从高温下冷却不产生显著硬化。可用作汽轮机材料、淬火用部件、复合钢材
2	00Cr12	比 0Cr13 含碳量低，焊接部位弯曲性能、加工性能、耐高温氧化性能好。作汽车排气处理装置、锅炉燃烧室、喷嘴等
3	1Cr17	是耐蚀性良好的通用钢种，可作为建筑装饰、重油燃烧器部件、生产硝酸、硝铵的吸收塔、热交换器、酸槽、输送管道、贮槽等
4	1Cr17Mo	为 1Cr17 的改良钢种，比 1Cr17 抗盐溶液耐蚀性强，作为与有机酸相接触的设备以及制盐、人造纤维、造纸等工业用的耐蚀设备
5	00Cr30Mo2	为高铬钼系钢，C、N 含量极低，耐蚀性很好，制作与乙酸、乳酸等有机酸接触的设备，以及耐苛性碱、耐氯离子应力腐蚀破裂、耐孔蚀设备
6	00Cr27Mo	要求力学性能、耐蚀性和软磁性用途与 00Cr30Mo2 类似

c. 奥氏体-铁素体双相不锈钢　目前大量使用的双相不锈钢其奥氏体和铁素体的相比例为 1∶1，即双相不锈钢的性能特点是兼有奥氏体和铁素体不锈钢的特性。与奥氏体不锈钢比较，双相不锈钢的强度，特别是屈服强度以耐晶间腐蚀和耐氯化物应力腐蚀性能有明显提高，含有 Mo、N 等合金元素的双相不锈钢还具有优良的耐孔蚀性能，但是低温性能和高温性能较低。与铁素体不锈钢相比较，双相不锈钢的塑性和韧性较高，且无室温脆性，其耐晶间腐蚀性能和焊接性能均明显提高，但同时还保持有铁素体不锈钢的固有缺点，例如 475℃脆性以及 σ 相脆性，此外导热系数高、线膨胀系数小，且具有超塑性等特点。双相不锈钢的成分特点是超低碳，含 Cr 为 18～30%，含 Ni 为 3～9%，为了改进钢的性能还

表 5.14 通用奥氏体-铁素体双相不锈钢的化学成分

牌号	化学成分，%									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	Ti
0Cr26Ni5Mo2	≤0.08	≤1.00	≤1.50	≤0.035	≤0.030	3.00～6.00	23.00～28.00	1.00～3.00		
1Cr18Ni11Si4AlTi	0.10～0.18	3.40～4.00	≤0.80	≤0.035	≤0.030	10.00～12.00	17.50～19.50		0.10～0.30	0.40～0.70
00Cr18Ni5Mo3Si2	≤0.03	1.30～2.00	1.00～2.00	≤0.035	≤0.030	4.50～5.50	18.00～19.50	2.50～3.00		

注：必要时，0Cr26Ni5Mo2 钢可添加表以外的合金元素。

表 5.15 通用奥氏体-铁素体双相不锈钢的特性和用途

序号	钢号	特性和用途	序号	钢号	特性和用途
1	0Cr26Ni5Mo2	抗氧化性、耐孔蚀性好，具有高强度，作耐海水腐蚀用材等	3	00Cr18Ni5Mo3Si2	耐应力腐蚀破裂性能好，耐点蚀性与 00Cr17Ni13Mo2 相当，具有较高强度，适用于含氯离子环境，用于炼油、化肥、造纸、石油化工等工业部门的热交换器和冷凝器等
2	1Cr18Ni11Si4AlTi	作抗高温浓硝酸介质腐蚀的设备			

表 5.16a 马氏体型不锈钢化学成分

牌号	化学成分，%							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
1Cr12	≤0.15	≤0.50	≤1.00	≤0.035	≤0.030	①	11.50～13.00	
1Cr13	≤0.15	≤1.00	≤1.00	≤0.035	≤0.030	①	11.50～13.50	
1Cr13Mo	0.08～0.18	≤0.60	≤1.00	≤0.035	≤0.030	①	11.50～14.00	0.30～0.60
Y1Cr13	≤0.15	≤1.00	≤1.25	≤0.060	≥0.15	①	12.00～14.00	②
2Cr13	0.16～0.25	≤1.00	≤1.00	≤0.035	≤0.030	①	12.00～14.00	
3Cr13	0.26～0.40	≤1.00	≤1.00	≤0.035	≤0.030	①	12.00～14.00	
3Cr13Mo	0.28～0.35	≤0.80	≤1.00	≤0.035	≤0.030		12.00～14.00	0.50～1.00
Y3Cr13	0.26～0.40	≤1.00	≤1.25	≤0.060	≥0.15	①	12.00～14.00	②
1Cr17Ni2	0.11～0.17	≤0.80	≤0.80	≤0.035	≤0.030	1.50～2.50	16.00～18.00	
7Cr17	0.60～0.75	≤1.00	≤1.00	≤0.035	≤0.030	①	16.00～18.00	③
8Cr17	0.75～0.95	≤1.00	≤1.00	≤0.035	≤0.030	①	16.00～18.00	③
11Cr17	0.95～1.20	≤1.00	≤1.00	≤0.035	≤0.030	①	16.00～18.00	③
Y11Cr17	0.95～1.20	≤1.00	≤1.25	≤0.060	≥0.15	①	16.00～18.00	③

① 允许含有小于或等于 0.60%镍。

② 可加入小于或等于 0.60%钼。

③ 可加入小于或等于 0.75%钼。

表 5.16b 沉淀硬化型不锈钢化学成分

牌号	化学成分,%									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Al	其它
0Cr17Ni4Cu4Nb	≤0.07	≤1.00	≤1.00	≤0.035	≤0.030	3.00～5.00	15.50～17.50	3.00～5.00		Nb0.15～0.45
1Cr17Ni7Al	≤0.09	≤1.00	≤1.00	≤0.035	≤0.030	6.50～7.75	16.00～18.00	≤0.50	0.75～1.50	
0Cr15Ni7Mo2Al	≤0.09	≤1.00	≤1.00	≤0.035	≤0.030	6.50～7.50	14.00～16.00		0.75～1.50	Mo2.00～3.00

含有 Mo、W、Cu、Si、Ti、Nb、N、Mn、Co、B 等。由于双相不锈钢含 Ni 量较低，属节镍不锈钢，其价格与 18Cr-9Ni 奥氏体不锈钢相当。通用奥氏体-铁素体双相不锈钢的化学成分、特性和用途见表 5.14 和表 5.15。

d. 马氏体不锈钢　按照化学成分不同，可分为马氏体铬不锈钢与马氏体铬镍不锈钢两大类。按照组织及强化机理不同，可分为马氏体不锈钢、马氏体或半奥氏体沉淀硬化不锈钢以及马氏体时效不锈钢等。

马氏体不锈钢的化学成分见表 5.16a。沉淀硬化不锈钢的化学成分见表 5.16b。

马氏体铬不锈钢。具有不锈性、耐弱介质腐蚀性。随着钢中铬含量增加或添加钼，则耐蚀性增强。随着钢中碳含量增加，则强度、硬度和耐磨性增强，而钢的耐蚀性下降。该钢类与奥氏体不锈钢比有高的脆性转变温度、有磁性、抗振性好、可焊性差、冷加工塑性不良。马氏体铬不锈钢的特性和用途见表 5.17。

马氏体铬镍不锈钢。包括马氏体沉淀硬化不锈钢、半奥氏体沉淀硬化不锈钢和马氏体时效不锈钢等，属高强度或超高强度不锈钢。这类钢一般含碳量较低，有些牌号还含有较高的 Mo、Cu 以及 Al、Ti、Nb 等元素。所以此类钢在具有较高强度的同时，强度与韧性的配合、以及耐蚀性、焊接性等方面均优于马氏体铬不锈钢。1Cr17Ni2 是一种最常用的低镍马氏体不锈钢。马氏体沉淀硬化不锈钢中还含有 Al、Ti、Cu、Mo 等元素，它们是在马氏体基体上通过沉淀硬化作用而析出 Ni3Al、Ni3Ti、Ni3Mo、Fe_2Mo 等弥散强化相而进一步提高钢强度的，例如 0Cr17Ni4Cu4Nb 等牌号。半奥氏体（或称半马氏体）沉淀硬化不锈钢。由于淬火状态下仍为奥氏体组织，所以在此状态下可进行冷加工成型，然后通过调整处理（即调整马氏体点处理）而变成马氏体组织，最后通过沉淀硬化处理使之强化。常用的钢种有 0Cr17Ni7Al、0Cr15Ni7Mo2Al 等，此类钢强度一般可达到 1200～1400MPa，常用来制造对耐蚀性能要求不太高，但需要高强度的部件，例如飞行器部件。马氏体时效不锈钢是在超低碳马氏体时效钢的基础上，添加大约 10%Cr 而制成的既保留有马氏体时效钢良好的综合性能（强度和韧性配合好、易焊接、断裂韧性高、工艺性好），又具备马氏体时效钢所不具备的耐蚀性。此类钢含碳量低于 0.03%，Cr 为 10～16%，Ni 为 4.5～11%、Co 为 0～20%、Mo 为 0～5.5%、Cu 为 0～4%以及 Ti、Al、Nb 等强化元素。马氏体铬镍钢的特性及用途见表 5.18。

表 5.17 马氏体铬不锈钢的特性和用途

序号	钢号	特性和用途
1	1Cr12	是制作汽轮机叶片及高应力部件的良好的不锈耐热钢
2	1Cr13	具有良好的耐蚀性、机械加工性，可作叶片、紧固件、热裂解设备配件、刃具类
3	1Cr13Mo	制造比 1Cr13 耐蚀性高的高强度部件用钢、汽轮机叶片、高温用部件
4	2Cr13	淬火状态下硬度高、耐蚀性良好，作汽轮机叶片、泵轴、轴套、叶轮、紧固件
5	3Cr13	比 2Cr13 淬火后硬度更高，作刃具、阀座、阀门、轴承、弹簧、轴、螺栓、活塞杆等耐磨件
6	3Cr13Mo	作较高硬度及高耐磨性的热油泵轴、阀片、阀门轴承、医疗器械、弹簧等零件
7	7Cr17	硬化状态下坚硬，但比 8Cr17、11Cr17 韧性高，作刃具、量具、轴承
8	8Cr17	硬化状态下，比 7Cr17 硬，而比 7Cr17 韧性高，作刃具、阀门
9	11Cr17	在所有不锈钢中及耐热钢中硬度最高，作刃具、阀门

表 5.18　马氏体铬镍钢的特性及用途

序　号	钢　　号	特性和用途
1	1Cr17Ni2	制作具有较高强度的、耐硝酸及有机酸腐蚀的零件、容器和设备
2	0Cr17Ni4Cu4Nb	强度高、耐腐蚀，制作轴类和汽轮机部件
3	0Cr17Ni7Al	高强度、耐腐蚀，制造各种容器、管道、弹簧、膜片等
4	0Cr15Ni7Mo2Al	用于具有一定耐蚀要求的高强度部件，如容器、零件及结构部件等

（4）不锈钢的选择　选择不锈钢主要应注意以下几条原则。① 耐蚀性：特别是在给定腐蚀条件下的腐蚀类型的预测（指均匀腐蚀或不同类型的局部腐蚀）。如果是均匀腐蚀，则对腐蚀率应作出预测。② 力学性能和物理性能：制作刀具要首先考虑硬度。承受压力、重复或交换载荷要考虑屈服强度和疲劳强度。对承受冲击或低温使用部件要考虑冲击值及韧性-脆性转变温度。对于制造容器、塔等设备要考虑钢的膨胀系数，对于热交换器要考虑导热系数和膨胀系数。对于在强磁场下工作的部件要考虑导磁率。制造弹性零部件要求具有高的弹性模量和弹性极限。③ 工艺性：特别是冷、热加工成型性、焊接性、切削性，这不仅关系到能否容易、经济加工到所需要的产品形状，而且会影响到材料的使用性能的发挥和零部件的使用寿命，例如一般奥氏体不锈钢在敏化温度范围内加热会引起晶间腐蚀，稳定化奥氏体不锈钢焊后在近焊缝区会引起“刀口腐蚀”，不同加工过程会在材料内部产生内应力，这种残余内应力的存在，有可能会引起材料的应力腐蚀开裂。④ 要考虑设备或零部件的使用寿命并进行合理的设计，否则选用材料的寿命可能偏高或偏低。⑤ 要考虑材料的可供应性和经济性，在有可能的情况下尽量选择生产量大、使用面广的标准钢号以及节镍、铬的不锈钢，但是首先应该满足使用要求，在某些情况下也要恰当选用专用钢号，否则难以满足设计要求。⑥ 要尽量使用国产不锈钢材。

（5）不锈钢的加工工艺　① 冷、热加工。由于不锈钢的导热性能比碳钢要差，所以在加热时要比较缓慢、保温时间要较长。但大多数不锈钢均具有满意的热塑性。铁素体不锈钢晶粒容易长大，加温温度应偏低，停止热变形温度应低于800℃之下并保证在此温度下有足够的变形量。马氏体不锈钢在热加工后应进行缓冷，否则易产生开裂。由于奥氏体不锈钢和半奥氏体不锈钢比其它类型不锈钢在冷加工过程中的加工硬化倾向大，所以在冷变形过程中，须进行较多次数的软化退火。② 不锈钢有较好的焊接性能，可应用多种焊接方法进行焊接，最常用的焊接方法是氩弧焊，焊后不产生裂纹，并且焊后耐腐蚀性无明显下降。当然必须选用合适的焊接方法，严格按照钢种和焊接结构不同选择焊接材料和焊接工艺条件，对某些钢种要按焊前、焊后热处理的规定进行操作，采用行之有效的无损探伤手段，严格检查焊缝的质量。③ 热处理。奥氏体不锈钢在热处理时应使碳化物完全固溶在奥氏体中并防止以碳化物的形式析出，以得到耐蚀性良好的组织。通常固溶温度为1000～1150℃，保持适当时间使碳化物完全溶解，然后迅速冷却以防止碳化物和中间相析出。对于含Ti、Nb的不锈钢可加热到800～

表 5.19　常用不锈钢的耐腐蚀性

钢号	介　质	浓度 %	温度 ℃	试验时间 h	腐蚀速率 mm/a
1Cr18Ni9Ti	硝　酸	30	20	720	0.007
		95	37～55	720	0.03
		99	55	720	1.25
		99.67	55		<10.0
	硫　酸	2	50	68	0.016
		2	100	42	30～65
		5	50	～20	3.0～4.5
		5	100～105	16～43	3.3～15
		80	20	120	0.45
	混合酸	78%H_2SO_4+0.5%HNO_3	20	360	0.003
		78%H_2SO_4+1%HNO_3	20	360	0.0018
		78%H_2SO_4+1%HNO_3	90	360	0.025
	醋　酸	1～浓	20～40		<0.1
		50			<0.1
		80			<3.0
00Cr18Ni10(相当于AISI 304L)	硝酸铵	任　何	任　何		无腐蚀
	硫氰酸铵	30	68	17(d)	<0.0007
	硫酸镁	任　何	任　何		无腐蚀
	过硫酸钾	5	34	476(d)	无腐蚀
	硝酸钠	53	29.5	28(d)	<0.0007
	碳酸钠	10	15.6		<0.0007
	磷酸钠	5	15.6		无腐蚀
	硫化钠	0.4	42.0	43(d)	0.0014
		50	160	13.5(d)	0.044

续表

钢号	介质	浓度 %	温度 ℃	试验时间 h	腐蚀速率 mm/a
1Cr18Ni12Mo2Ti，0Cr18Ni12Mo2Ti	硫酸	5	20		<0.1
		5	60		<0.004
		5	80		1.0～3.0
		20	20		<0.1
		20	60		<3.0
		40	20		<0.1
		40	60		>10.0
		80	20		<1.0
		80	60		3～10.0
	亚硫酸	饱和溶液	20		<0.1
		饱和溶液	160～200 (0.8～2.0 MPa)		<0.1
	磷酸	1～80	20		<0.1
		1～45	沸点		<0.1
		80	60		<0.1
		80	110～沸点		1.0～3.0
	盐酸	0.5	20		<0.1
		0.5	沸点		<3.0
		5	20		<0.1
		5	60		<3.0
		10	60		3～10
		20	20		<3.0
		20	60		>10.0
		3.0	20		3～10.0
	氢氧化钠	10～30	20～沸点		<0.1
		40～60	120		<0.1
		60	160		<3.0
		78	120		<0.1
		熔体	318		1.0～3.0
	氯	干燥的	20		<0.1
		潮湿的	20		<10.0
		潮湿的	100		>10.0
	氯化氢	干燥的气体	20～100		<1.0
		干燥的气体	200		<10.0
	氯化铁	30～50	20		3.0
	氯化铵	20～饱和溶液	100		<0.1
	碘	溶液	20		>10.0
	亚硫酸酐	潮湿的	20		<0.1
		潮湿的	500		<1.0
		潮湿的	900		<3.0
	亚硫酸钠	50	沸点		<0.1

续表

钢号	介质	温度 ℃	试验时间 h	腐蚀速率 g/(m²·h)
1Cr18Ni12Mo2Ti，0Cr18Ni12Mo2Ti	85%CH_3COOH+1%HCOOH(185ppm Cl^-)	沸点	100	1.04
		80	100	0.72
	60%CH_3COOH+15%HCOOH(185ppm Cl^-)	沸点	100	1.9～2.71
	30%CH_3COOH+6%HCOOH(185ppm Cl^-)	沸点	100	0.14
	50g/L $FeCl_3 \cdot 6H_2O$+0.05*N* HCl	40	100	12.24
	0.9%$FeCl_3$+3%NaCl+20ml/L CH_3COOH	40	24	3.79
00Cr17Ni14Mo2	95%CH_3COOH+1%COOH	沸点	100	0.032
	(100ppm Cl^-)	沸点	100	0.43
	(185ppm Cl^-)	沸点	100	0.73～1.1
	(200ppm Cl^-)			0.66
	(300ppm Cl^-)			0.86
	95%CH_3COOH+1%HCOOH (185ppmCl⁻)	80		0.76
	60%CH_3COOH+15%HCOOH	沸点		0.575
	60%CH_3COOH+15%HCOOH(185ppmCl⁻)	沸点		1.46
	30%CH_3COOH+60%HCOOH(185ppmCl⁻)	沸点		0.21
	20%CH_3COOH+60%HCOOH(185ppmCl⁻)	沸点		1.94
	20%CH_3COOH+50%HCOOH	沸点		0.213
	20%CH_3COOH+50%HCOOH(185ppmCl⁻)	沸点		0.273
	15%HCOOH			0.76
	15%HCOOH(460ppmCl⁻)	沸点		1.49
	15%HCOOH+80%CH_3COOH	沸点		0.62
	15%HCOOH+80%CH_3COOH (185ppmCl⁻)	沸点		2.35
	(460ppmCl⁻)	沸点		5.36

续表

钢号	介质	温度 ℃	试验时间 h	腐蚀速率 g/(m²·h)
	0.9FeCl₃+20ml/L CH₃COOH+3%NaCl	40		1.3
00Cr17Ni14Mo2	25%NaCl+1%K₂Cr₂O₇+24%H₂O	沸点	出现裂纹16～40，完全断裂>1000	
	25%NaCl水溶液，pH=1.5(HCl)	沸点	出现裂纹18，完全断裂576	
	6%NaCl	35		E_b：+295mV
	1mol/L NaCl	60		+190～+215mV
		87		+150～+105mV
	6%NaCl+0.005mol/L H₂SO₄	35		+165～+325mV
		60		+30～+55mV
	实际海水	30		+375～+420mV
		60		+240～+310mV
	实际饱和氨盐水	30		+670mV
		60		+650mV
00Cr18Ni5Mo3Si	20%H₂SO₄	50		0.02
	25%HCOOH	沸点		0.27
	80%HCOOH	沸点		1.66
	100%CH₃COOH	沸点		0.00
	60%CH₃COOH+15%HCOOH+185ppmCl⁻	沸点		0.22
00Cr18Ni5Mo3Si2	3%NaCl	35		E_b：220mV
	5%H₂SO₄+3%NaCl	35		640mV
	3%NaCl(通Cl₂)	35		360mV

钢号	介质	浓度 %	温度 ℃	连续时间 h	腐蚀速率 mm/a
0Cr13	氢氟酸	99.5	常温	952	0.0009
	乙醛	0.5～1.0	90～100	950	0.0015
	醋酸	0.5～1.0	90～100	950	0.0015
	丁醛	9.1	110～138	1608	0.0987
	丁醇	18.4	110～138	1608	0.0987

续表

钢号	介质	浓度 %	温度 ℃	连续时间 h	腐蚀速率 mm/a
0Cr13	工业磷酸	85	90	100	0.598
	丙烯酸	2	室温	3024	0.0001
	乙醇酸	30	45	300	0.0006
	碳酸氢钠	25	45	300	16.4
	柠檬酸	25	45	300	12.6

钢号	介质	浓度 %	温度 ℃	试验时间 h	腐蚀速率 g/(m²·h)
0Cr17Ti	HNO_3	25	沸点	48～96	0.062
		40	沸点	48～96	0.156
		50	60	48	0.0295
			沸点	48～96	0.2
	HAC	91～97	124～141		0.87
	醋酸乙烯	2～8	124～141		0.87
	磷酸	85	90	100	0.0158
	丙烯腈	76.5	95～100	240	0.0003
	氢氰酸	6.98	95～100	240	0.0003
	乙醛	0.5～1.0	90～100	950	0.0011
00Cr30Mo2	甲酸	80	沸腾	48	0.17
	草酸	10	沸腾	48	0.14
	柠檬酸	25	沸腾	48	<0.01
	盐酸	0.18	沸腾	3	0.08
		1.0	沸腾	3	0.58
	硫酸	1.0	沸腾	3	0.14
		3.0	沸腾	3	0.23
		5.0	沸腾	3	0.38
0Cr15Ni7Mo2Al	RH950状态发烟硝酸		15.5	8	0.172
	硝酸	65%	沸点	8	4.51～5.73
	硫酸	9.5%	15.5	24	7.34
	盐酸	9.12%	15.5	24	10.5～11.0
	TH1050状态发烟硝酸	/	15.5	8	0.0697
	硝酸	65%	沸点	8	23.0
	硫酸	10%	15.5	24	16.5～19.8
	盐酸	10%	15.5	24	12.7～13.6

900℃并保持一定时间，使钢中的碳大量形成Ti和Nb的碳化物，以防止随后焊接或450～850℃加热过程中，碳化合物沿晶界沉淀而引起晶间腐蚀，此法称为稳定化处理。铁素体不锈钢热处理温度应避开脆性区，通常在780～870℃下进行，加热后要求快冷，例如水冷，以防止冷却过程中形成碳化物。奥氏体-铁素体双相不锈钢和奥氏体不锈钢一样也采用固溶处理，但是为了控制合适的双相比例和防止σ相沉淀所引起的脆化，所以对热处理的温度、保温时间以及对冷却速度的控制和奥氏体不锈钢相比要严格得多。马氏体不锈钢的热处理通常是淬火并回火。奥氏体化温度通常在1000℃左右，由于钢的淬透

性随钢中含碳量增加而增加，冷却多用油冷或空冷。回火温度分高温回火（450～500℃）和低温回火（150～370℃）两种，高温回火是在保证具有良好的耐蚀性同时有良好的综合力学性能配合，低温回火主要是消除内应力。马氏体沉淀硬化不锈钢，一般先进行固溶处理，获得过饱和固溶体，冷却后具有马氏体组织，然后再进行沉淀硬化处理以提高钢的强度。半奥氏体（或半马氏体）沉淀硬化不锈钢的热处理工艺通常包括固溶处理、中间调整（马氏体点）处理和沉淀硬化处理。如果冶炼钢的成分配比不当，在中间调整处理之后，如果钢的马氏体点还在室温之下，还需补加负温处理，使钢完全转变成马氏体，然后再进行沉淀硬化时效处理。马氏体时效不锈钢的热处理工艺通常是固溶处理和随后的时效处理。

(6) 常用不锈钢的耐腐蚀性能　常用不锈钢的耐腐蚀性见表 5.19。

(7) 不锈钢的主要技术标准。不锈钢的主要技术标准如下。

GB 1220—84　不锈钢棒

GB 4226—84　不锈钢冷加工钢棒

GB 4249—84　不锈钢冷加工钢带

GB 2270—80　不锈钢无缝钢管

GB 4237—84　不锈钢热轧钢板

GB 3280—82　不锈耐酸钢及耐热钢薄板技术条件

GB 3280—84　不锈钢冷轧钢板

GB 3281—82　不锈耐酸钢及耐热钢厚钢板技术条件

GB 2598—81　冷轧不锈耐热钢带

GB 3089—82　不锈耐酸钢极薄壁无缝钢管

GB 3090—82　不锈钢小直径钢管

GB 2100—80　不锈耐酸钢铸件技术条件

YB (T) 11—83　弹簧用不锈钢丝

YB (T) 12—83　不锈钢涂层薄钢板和钢带

GB 4241—84　焊接用不锈钢盘条

YB 252—64　不锈耐酸钢丝

GB 4242—84　焊接用不锈钢焊丝

GB 1300—77　焊接用钢丝

GB 983—85　不锈钢焊条

GB 4334.1—84　不锈钢 10%草酸浸蚀试验方法

GB 4334.2—84　不锈钢硫酸-硫酸铁腐蚀试验方法

GB 4334.3—84　不锈钢 65%硝酸腐蚀试验方法

GB 4334.4—84　不锈钢硝酸-氢氟酸腐蚀试验方法

GB 4334.5—84　不锈钢硫酸-硫酸铜腐蚀试验方法

GB 4334.5—90　不锈钢硫酸-硫酸铜腐蚀试验方法

GB 4334.6—84　不锈钢 5%硫酸腐蚀试验方法

GB 4334.7—84　不锈钢三氯化铁腐蚀试验方法

GB 4334.8—84　不锈钢 42%氯化镁应力腐蚀试验方法

GB 10126—88　Fe-Cr-Ni 合金在高温水中应力腐蚀试验方法

GB 10127—88　不锈钢三氯化铁缝隙腐蚀试验方法

GB 10124—88　金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法

GB 10125—88　人造气氛中的腐蚀试验

5.2.4. 耐热钢

耐热钢是在高温下具有较高的强度和良好的化学稳定性的合金钢，通常包括热强钢和抗氧化钢（或称高温不起皮钢）两大类。热强钢：通常在 350～650℃（最高达 750℃）温度区间内使用，要求兼有良好的抗蠕变、抗破断和抗氧化性能，经常还要求承受周期性的可变应力。抗氧化钢：通常在 550～1200℃（最高 1300℃）温度区间内使用，要求具有足够高的抗氧化性，但对抗蠕变及抗破断能力要求不高，甚至有时只要求能够承受自己的重量。

耐热钢常用于火电设备、动力机械、工业炉和航空、核电、石油化工等工业部门中高温下工作的零部件。这些部件视用途不同，除要求高温强度和抗高温氧化腐蚀以外，还要求有足够的韧性、良好的加工成型性、焊接性以及足够的组织稳定性。耐热钢和不锈耐酸钢在使用范围内互有交叉，一些不锈钢钢号兼具有耐热钢的特性，既可以作为不锈耐酸钢使用，也可以作为耐热钢使用。

(1) 分类　耐热钢的分类方法很多，最常用的是按组织分类，大体上可分珠光体型钢；奥氏体型钢；铁素体型钢；马氏体型钢；沉淀硬化型钢。此外还可以按用途分类，例如锅炉钢、叶片钢、转子钢、阀门钢、炉用耐热钢、炼油和化工设备用耐热钢等。

(2) 合金元素的作用　铬、铝、硅铁素体形成元素，在高温下使钢表面形成致密的氧化膜，防止钢继续氧化，是提高钢高温抗氧化性和高温气体腐蚀的主要元素。铬能显著提高低合金热强钢的再结晶温度，2%Cr 的强化效果最好。镍、锰等奥氏体形成元素：镍提高奥氏体的高温强度和改善钢的抗渗碳性。锰可代替镍，但对钢的抗氧化性有害。钒、钛、铌、钨、钼是碳化物形成元素又是铁素体形成元素。细小而弥散分布的合金碳化物能提高钢的高温强度。钛、铌与碳结合还可防止奥氏体在高温下或焊后产生晶间腐蚀。碳和氮可扩大和稳定奥氏体从而提高耐热钢的高温强度。含锰、铬高的钢则氮的溶解度大而有利于用氮代镍。硼和稀土均为耐热钢中常使用的微量元素。硼可以提高钢的高温强度，而稀土元素除了提高高合金耐热钢的热塑性外，明显提高高合金钢的抗氧化性，对持久强度的提高也有利。

耐热钢的主要化学成分见表 5.20。

表 5.20　耐热钢的主要化学成分

钢类型	化学成分,%									
	C	Si	Ni	Cr	Mo	W	Co	N	V	Mn
奥氏体型	≤0.08～0.5	≤0.08～5.0	2～37	13～26	0～4	0～3	0～21	0～0.5	0～0.5	1～10
马氏体型	≤0.15～0.85	≤0.5～3.0	≤0.6～2.5	4～20.5	0～1.5	0～2	—	0～0.1	0～0.4	≤1
铁素体型	≤0.03～≤0.12	≤1.0	—	11～27	—	—	—	0～≤0.25		≤1.5

(3) 钢种介绍

a. 珠光体耐热钢　系耐热的合金结构钢。合金元素以铬、钼、钒为主，其组织除珠光体外，还有铁素体、贝氏体。这类钢热膨胀系数小，导热率大，工艺性，特别是焊接性好，使用温度为450～620℃，典型钢号的特性及用途见表5.21。

表 5.21　通用珠光体型耐热钢特性及用途

序号	钢　号	特性及用途
1	12Cr2Mo	工艺性好，在腐蚀性较弱条件下可代用Cr5Mo钢，一般在540℃以下使用，在石油介质中最高使用温度可达600℃
2	20Cr2Mo	工艺性能较12Cr2Mo稍差，具有较好的抗氢腐蚀性，用于500℃以下在石油介质中工作的部件
3	15CrMo	工艺性好，用作壁温≤550℃的过热器，在石油中最高使用温度为600℃，在蒸汽中最高使用温度为540℃
4	12Cr1MoV	有良好的工艺性，特别是焊接性；良好的热强性。用来制造超高压设备中工作温度不超过570～585℃之过热器、钢管、导管等
5	10Cr2.25Mo1	用于温度达570℃、5MPa压缩氢的反应器壳体、热交换器和分布室（壁温350～500℃），540℃、14MPa的蒸汽过热器等
6	15Al3MoWTi	具有良好的抗硫腐蚀性和抗氧化性。可焊性较差。在520℃以下可代替1Cr5Mo钢制造炉管或320℃石油输送管道

b. 奥氏体耐热钢　此类钢除含足够高的铬外，还含有镍、锰、氮等奥氏体形成元素。在600℃以上具有较高的热强性和组织稳定性，抗氧化性可达850～1250℃。其它性能同奥氏体不锈耐酸钢。通用奥氏体耐热钢特性及用途见表5.22。

表 5.22　通用奥氏体耐热钢特性及用途

序号	钢　号	主要特性及用途
1	1Cr18Ni9Ti	用于石油工业600～800℃（壁温）油加热器管道、塔体用复合板
2	2Cr23Ni13	具有较高的强度与抗氧化性，但对硫腐蚀敏感。用于820℃硝酸氧化炉炉盖和管道。石油化工用热解炉管、850～1050℃低负荷条件下工作的炉子，制作炉内支架及传送带等
3	0Cr25Ni20	具有较高强度，较高抗氧化性及抗CH_4、H_2和CO腐蚀性。用于820～1000℃转化炉管、裂解炉构件以及1035℃以下反复加热的炉子构件等
4	1Cr16Ni35	具有良好的耐蚀性和一定抗氧化性，是抗渗碳、抗渗氮的钢种。用于石油裂解装置以及1035℃以下反复加热炉用材料
5	5Cr21Mn9Ni4N	为热强钢，有良好的抗氧化性、耐腐蚀性能及较好的综合机械性能。用于850℃左右高速、大功率发动机的排气阀等

c. 铁素体耐热钢　含有较高的铬、铝、硅等铁素体形成元素，形成单相的铁素体组织，具有良好的抗氧化性和耐高温气体腐蚀的能力，但高温强度较低，室温脆

性较大，焊接性能也较差。常用钢号的特性和用途见表5.23。

表5.23　常用铁素体耐热钢的特性和用途

序号	钢　号	特性和用途
1	2Cr25N	具有良好的抗氧化性和高温硫腐蚀性，用作锅炉吊挂、吹灰器等低应力部件（工作温度一般≤1100℃）
2	00Cr12	具有一定的抗氧化性，焊接性能好，是焊接用的高温氧化件，例如锅炉燃烧室、喷嘴等
3	1Cr17	具有良好的抗氧化性，塑性较差，用作900℃以下抗氧化部件、散热器、炉用部件等

d. 马氏体型耐热钢　含铬量一般为9～13%，个别钢号的铬元素低到5%或高到20%，此外钢中还经常含高温强化元素Mo、W、V等。该类钢在650℃以下有较高的高温强度、抗氧化性和耐水蒸汽腐蚀的能力，但焊接性较差。常用钢号的特性及用途见表5.24。

表5.24　常用马氏体型耐热钢的特性和用途

序号	钢　号	特性和用途
1	1Cr5Mo	具有一定的抗氧化性并耐硫腐蚀，有空淬倾向，焊接性能较差，冷变形性尚好。广泛应用于550℃以下的石油裂解管、抗石油裂化过程中的再热蒸汽管、高压加氢设备、锅炉吊架、紧固件以及燃气轮机衬套
2	4Cr10Si2Mo	850℃以下抗氧化性较好，可在750℃以下长期使用，可渗氮；被切削性差，退火后性能有改善；冷变形塑性及焊接性能差
3	1Cr11MoV	具有较好的热强性、组织稳定性、减振性以及工艺性能，用作540℃以下汽轮机叶片、燃气轮机叶片、增压器叶片等
4	1Cr9Mo1	具有很好的抗氧化性和耐硫腐蚀性，冷变形性尚好，可焊性稍差，用于550℃以下的浸蚀性强的石油加工设备、650℃的锅炉再热器等

(4) 耐热钢的选择　选择耐热钢主要考虑以下几个方面。① 首先要考虑部件的耐热性。对于热强部件则主要应考虑持久性、蠕变性、然后兼顾抗氧化性。对于抗氧化性部件则主要考虑抗氧化性、抗渗碳性、抗渗氮性、抗高温硫腐蚀性等。② 要考虑载荷的性质。特别要考虑有无冲击载荷，对热疲劳性有无要求，有没有应力集中等。③ 要考虑钢的工艺性能。对高合金耐热钢要求具有良好的热塑性、冷加工性、焊接性、被切削性等。对铸钢则要求钢水有良好的流动性。④ 钢的可供应性和经济性。尽量选用国标内有的钢号，特别是选用那些生产量大、使用面广的钢号。要根据使用条件要求尽量选用节镍、铬的经济钢种，特别是节镍钢种，但不要损伤零部件的使用性能以及工艺制造性能。

(5) 耐热钢的加工工艺　① 锻轧：珠光体钢的锻轧工艺性良好，铁素体钢锻轧性能也好，但应注意晶粒长大倾向性，奥氏体钢锭因有柱状晶、偏析带大及粗晶应严格控制锻造工艺。② 热处理：珠光体钢通常在正火或调质状态下使用，其它耐热钢类的热处理制度参见不锈钢。③ 焊接：要求焊接接头有足够的机械性和高温强度，不能有裂纹、气泡、夹渣等缺陷。常用的焊接方法同不锈钢。珠光体耐热钢有淬硬倾向，焊接性能尚好，要按规定选择焊条与焊接工艺，避免在焊缝和热影响区产生淬硬组织，焊前工件预热至150～300℃，焊后一般进行热处理以改善接头性能。最常用的是手工电弧焊，气焊接头质量不如手工电弧焊好。其它类型耐热钢的焊接参见不锈钢的焊接。④ 被切削性。珠光体钢的被切削性良好。高合金化的耐热钢的被切削性较差。奥氏体钢容易产生加工硬化，可加大切削深度，使切削刀深入加工层以下。难加工的耐热钢可在固溶后进行加工。

(6) 常用耐热钢的高温性能　常用耐热钢的高温性能见表5.25～表5.33。

表5.25　1Cr13的高温性能

温度 ℃	高温持久极限，MPa（1050℃油淬+720℃回火）				高温蠕变极限 MPa（1030℃油淬+750℃回火）	
	σ_{100}	σ_{1000}	σ_{10000}	σ_{100000}	$\sigma_{1/10000}$	$\sigma_{1/100000}$
400					121	
450					103	
470		294	255	216		
480	392	343	294			
500		265	216	186	93	56
530		226	186	157		
540	235	177	137			
600	167	108	69			

表 5.26　1Cr17Ni2 的高温性能

温度 ℃	拉伸性能，MPa（1040℃油淬+550℃回火）				高温持久极限，MPa（1050℃油淬+550℃回火）			
	σ_b	$\sigma_{0.2}$	δ_5	ψ，%	σ_{100}	σ_{300}	σ_{1000}	σ_{10000}
20	1085	937	16.6	61.0				
200	941	788	13.9	61.5				
300	912	778	13.4	59.5				
400	813	783	12.3	57.5	726	765	647	628
500	798	716	13.9	63.0				
600	421	382	28.5	77.0		265		

表 5.27　1Cr11Ni2W2MoV 的高温性能

（1000～1020℃油淬+560～580℃回火）

温度 ℃	高温持久极限，MPa			高温蠕变极限，MPa		
	σ_{100}	σ_{1000}	σ_{2000}	$\sigma_{0.2/100}$	$\sigma_{0.2/1000}$	$\sigma_{0.2/2000}$
400	814	765	755	539	461	441
450	716					
500	510	441	422	294	216	206
550	730			177		

表 5.28　4Cr10Si2Mo 的高温性能

（1100℃油淬+800℃回火，水冷）

温度 ℃	高温持久极限，MPa			高温蠕变极限，MPa		
	σ_{100}	σ_{1000}	σ_{10000}	$\sigma_{1/1000}$	$\sigma_{0.5/1000}$	$\sigma_{1/10000}$
500		294	196	196	177	127
550	245	167		98	74	39
600				49		29

表 5.29　1Cr18Ni9Ti 的高温持久性能，MPa

温度，℃	σ_{1000}	σ_{10000}	σ_{100000}
600	206	166	132
650	147	85	75

表 5.30　2Cr25Ni20 的高温性能

温度 ℃	高温持久极限，MPa			高温蠕变极限，MPa	
	σ_{1000}	σ_{10000}	σ_{100000}	$\sigma_{1/1000}$	$\sigma_{1/10000}$
600	230	118～160	80	95～150	95～105
700	80	40	20	45～50	35
800	35	20	10	20～30	10
900	15	<10	<5		

表 5.31　0Cr23Ni13 的高温性能

温度 ℃	高温持久极限，MPa		高温蠕变极限，MPa	
	σ_{1000}	σ_{10000}	$\sigma_{1/10000}$	$\sigma_{1/100000}$
550	300	245	150	60
600	225	167	70～80	50
700	80	60	50～60	30
800	30	20	30	15

表 5.32　1Cr5Mo 的高温性能

温度 ℃	高温持久极限，MPa		高温蠕变极限，MPa	
	σ_{10000}	σ_{100000}	$\sigma_{1/1000}$	$\sigma_{1/100000}$
450			110	95
500	135	245	85～90	70～75
545	90	95		
550			60	40～50
595	55	50		
600			40	20
650		20	15	10
700				<10
705		10		

表 5.33　0Cr17Ni7Al 的高温性能

性　能	温　度 ℃	热处理制度		
		1050℃+760℃+575℃	1050℃+950℃+510℃	冷轧 60%+490℃
高温持久极限（σ_{1000}）MPa	320	1105	1085	1480
	370	950	940	1235
	430	690	620	500
	480	390	750	245
高温蠕变极限（$\sigma_{1/1000}$）MPa	320	990	930	1470
	370	930	720	1030
	430	345	415	—
	480	—	160	—

（7）耐热钢的技术条件　耐热钢的技术条件如下。

GB 1221—84　耐热钢棒

GB 5310—85　高压锅炉用无缝钢管

GB 6479—86　化肥设备用高压无缝钢管

YB 237—70　石油裂化用钢管

GB 8492　耐热钢铸件

GB 8732—88　汽轮机叶片用钢

其它标准参见不锈钢。

5.2.5.　低温钢

在0℃以下使用的合金钢称低温钢。能在－196℃以下使用的钢称为超低温钢。低温钢主要应具有以下性能：

钢的韧性-脆性转变温度要低于使用温度；在工作温度下应具有稳定的组织结构；足够的强度和韧性；具有良好的成型性，特别是焊接性；在某些特殊使用条件下，还要求具有特殊的物理性能，例如极低的导磁率、冷收缩率等。

(1) 分类　低温钢按组织不同可分为铁素体低温钢、低碳马氏体低温钢和奥氏体低温钢三大类。

a. 铁素体低温钢　显微组织主要是铁素体，并含有少量的珠光体。一般存在着明显的韧-脆性转变温度。例如0.2%C钢的延性-脆性转变温度在-20℃左右，因此铁素体低温钢不宜在其转变温度以下使用。为了降低钢的延性-脆性转变温度，需尽可能降低钢中碳以及硫、磷等杂质元素的含量，以提高低温下抗开裂的能力。钢中加入镍可提高钢的低温韧性，如用于-60℃的2%Ni钢，用于-100℃的3.5%Ni钢。也可以通过细化晶粒来提高钢的低温韧性，如用于-70℃的09Mn2V钢。铁素体低温钢还可分成两类：① 低碳锰钢（0.05～0.28%C，0.6～2.0%Mn），使Mn/C≈10，降低钢中氧、氮、硫、磷等有害杂质，有的还加入少量的Al、Nb、V、Ti等元素以细化晶粒。这类钢最低使用温度为-60℃左右。② 低合金钢，主要是含1.5～4%的低镍钢，此外还有锰镍钼钢（0.6～1.5%Mn，0.2～1.0%Ni，0.4～0.6%Mo，C≤0.25%）、镍铬钼钢（0.7～3%Ni，0.4～2.0%Cr，0.2～0.6%Mo，C≤0.25%）。这类钢的强度高于低碳钢，最低使用温度为-110℃，中国研制了几种节Ni的低温用低合金钢，如09-Mn2V等。

b. 低碳马氏体型低温钢　如-196℃下用的9%Ni钢即属此类钢。在淬火后其为马氏体组织，正火后的组织为马氏体、铁素体及少量的奥氏体。经550～580℃回火后为含Ni铁素体及约12～15%的富碳奥氏体。这种富碳奥氏体较为稳定，即使冷至-200℃也不发生转变，因而使钢具有良好的低温韧性。在高于580℃回火，奥氏体含量将增多，从而降低奥氏体中的碳含量，影响钢的组织稳定性，即钢在低温下会转变为马氏体，降低钢的低温韧性。这类钢在580℃回火具有高的强度和韧性，和高合金奥氏体铬镍钢（例如1Cr18Ni9钢）比较，节约合金元素为主要优点。

c. 奥氏体低温钢　此类钢具有较高的低温韧性，一般也没有韧性-脆性转变温度。按照合金成分不同又可分为三个系列：① Fe-Cr-Ni系。主要为18-9铬镍不锈耐酸钢。这类钢的低温韧性、工艺性能、耐腐蚀性均较好，已大量用于各种致冷（-150～-269℃）技术中。② Fe-Cr-Ni-Mn和Fe-Cr-Ni-Mn-N系。这类钢以锰、氮代替部分镍来稳定奥氏体，氮还有强化奥氏体基体作用，使钢在具有较高强度的同时，还具有较高的韧性，同时还具有极稳定的奥氏体组织和极低的导磁率，适用作低温、高强、无磁部件。典型钢号有0Cr21Ni4Mn9N和0Cr16Ni22Mn9Mo2，用于-269℃无磁结构件。③ Fe-Al-Mn系奥氏体低温无磁钢。是中国研制的节镍、铬奥氏体低温钢，可用于-196℃以下温度，但耐化学腐蚀能力较低而限制其应用。

(2) 影响钢低温韧性的因素

a. 元素　碳化物是脆性相，在钢中可成为裂纹原，因此在不影响钢强度的情况下，应尽量降低钢中碳含量以提高钢的韧性，但是在奥氏体钢中碳有稳定奥氏体组织的作用。硅可以提高钢的强度，但恶化韧性。锰减少钢内晶界碳化物，使珠光体微细化，同时也能细化铁素体晶粒，从而提高钢的韧性，特别是当Mn/C比值为3时效果显著。镍提高钢的韧性最有效，因而是在低温钢中应用最广泛的合金元素。

b. 钢的纯度　磷是促进低温脆性的元素，它容易在晶界偏析、增加回火脆性，因而要尽量降低钢中的磷含

表5.34　常用低温钢的化学成分

钢号	化学成分，%					
	C	Si	Mn	S	P	其它
16MnR	≤0.20	0.20～0.60	1.2～1.6	≤0.040	≤0.045	
09Mn2VR	≤0.12	0.2～0.5	1.4～1.8	≤0.040	≤0.045	V=0.01～0.1
09MnTiCuRE	≤0.12	≤0.4	1.4～1.7	≤0.040	≤0.040	Ti=0.03～0.08 Cu=0.2～0.4 RE=0.15（加入）
10Ni4（3.5Ni）	≤0.17	0.15～0.30	≤0.7	≤0.035	≤0.04	N=3.25～3.75
06AlNbCuN	≤0.08	≤0.35	0.9～1.3	≤0.020	≤0.035	Al=0.04～0.15 Nb=0.04～0.09 Cu=0.3～0.5 N=0.01～0.018
15Mn26Al4	0.13～0.19	≤0.6	24.5～27.0	≤0.035	≤0.035	Al=3.8～4.7

表 5.35　低温钢的低温性能

钢号	温度，℃	σ_b	$\sigma_{0.2}$	α_k	δ_5	ψ
		MPa			%	
1Cr18Ni9	热处理：1100℃，水冷					
	21	635		305	48	52
	−180	1510		825	55	75
	热处理：1150℃，水冷					
	21	825		390	56	54
	−253	1940		850	25	30
0Cr18Ni9	0	885	240		64.7	75
	−20	975	240		55.9	67
	−50	1100	235		50.1	71
	−100	1280	220		42.9	69
	−196	1610	230		38.2	67
1Cr14Mn14Ni（1050℃，水冷）	−60	1030	275		50	70
	100	1070	295		49	68
	−196	1275	410		50	55
09MnTiCuRE（20mm板，正火）	常温	535		365	30.2	72.2
	20	555		420	35.0	71.0
	−55	600		460	33.2	69.5
	−70	590		445	35.0	72.2
	−90	640		500	33.7	69.2
06AlNbCuN（12mm板，正火）	−50	500		365	44.5	79
	−100	545		410	47.0	78
	−120	575		470	39.5	77
15Mn26Al4（14mm板）	−196（热轧）	1050		625	67.7	65.7
	（1050℃，空冷）	910		640	48.3	73.3
	−253（热轧）	920		830	29.6	70.1
	（1050℃，空冷）	900		810	33.5	67.9

量。硫以夹杂物的形式存在于钢中，它不影响韧性-脆性转变温度的位置，但降低钢的冲击韧性值，同时它还恶化钢的各向异性。氧是晶界诱导脆化元素，含量越低越好。氮增加钢的应变时效敏感性，要求含量越低越好。但是在奥氏体低温钢中，氮可增加奥氏体的稳定性并提高钢的强度，是有益的元素。

c. 晶粒度　铁素体晶粒越细，则脆性转变温度越低，晶粒越小，晶界总面积越大，在冲击变形时，晶界可吸收更高的冲击能量，提高钢的冲击韧性。钢中添加锰和镍可降低 A_3 点，添加碳化物和氮化物形成元素降低终轧温度以及加快轧后冷却速度都可以生产出细晶粒、甚至超细晶粒钢，从而提高钢在低温下的韧性。

常用低温钢的化学成分见表 5.34。

(3) 低温钢的应用　低温钢在石油气深冷分离设备中，绝大部分的最低使用温度为−110℃，个别设备达−150℃，可分别采用低合金钢，特别是 3～6%Ni 钢或 9%Ni 钢。在空气分离设备中，最低工作温度达−196℃，一般采用 9%Ni 钢或奥氏体低温钢（1Cr18Ni9）。工作温度为 −253℃的液氢生产、贮送设备和工作温度为−269℃的液氦设备均采用组织结构极稳定的奥氏体低温钢。而某些特殊设备如超导磁体或超导电机，宜采用在工作温度下有极稳定的奥氏体组织，还要求保持极低导磁率（$\mu \leqslant 1.01$ 或更低）的钢种。

(4) 低温钢的低温性能　其低温性能见表 5.35。

5.2.6.　压力容器用钢

压力容器用钢是指用来制造石油化工、气体分离和气体贮运等设备的压力容器或其它类似设备的钢种。

压力容器按要求压力分低压（0.1～1.6MPa）容器、中压（1.6～10MPa）容器、高压容器（10～100MPa）和超高压容器（>100MPa）；按使用温度分常温（−20～200℃）容器、低温（<−20℃）容器和高温（>200℃）容器。

为了保证压力容器能承受高压和安全可靠，钢材必须具有足够的强度和韧性，具有良好的冷、热变形和焊接性能，此外，对于中温工作的压力容器用钢，还要求有低的时效敏感性，用于承受交变载荷的压力容器用钢，还要求具有足够的疲劳强度。

(1) 分类　压力容器用钢通常按使用强度等级分类，而钢的强度和组织类型有密切关系，所以也可以按显微组织分类。

a. 铁素体-珠光体型钢　屈服强度范围介于 300～450MPa 之间，是高强度钢中用途最广的钢类，加入的合金元素是通过固溶强化、增加珠光体含量和晶粒的细化来提高钢的强度，如 16Mn、15MnV 等钢种；也有的用添加微量的 Nb、V 和 N 来细化晶粒、提高强度，如 15MnVN 等。

表 5.36　压力容器用钢的化学成分

钢号	化学成分，%							
	C	Si	Mn	S	P	Mo	V	其它
16MnR	≤0.20	0.20～0.60	1.2～1.6	≤0.040	≤0.045			
15MnVR	≤0.18	0.20～0.60	1.2～1.6	≤0.040	≤0.045		0.04～0.12	
18MnMoNbR	0.17～0.23	0.17～0.37	1.35～1.65	≤0.040	≤0.040			Nb=0.025～0.050
14MnMoVBRE	0.09～0.15	0.17～0.37	1.0～1.3	≤0.035	≤0.035	0.3～0.4	0.4～0.01	B=0.002～0.006 RE=0.15～0.20
14MnMoNbB	0.12～0.18	0.15～0.35	1.3～1.8	≤0.030	≤0.030	0.45～0.70		Nb=0.02～0.06 B=0.0005～0.003

b. 低碳贝氏体型钢　屈服强度范围介于500～700MPa之间。由于加入钼和硼，可延缓奥氏体在高温区分解，并在相当宽的冷却速度范围内得到贝氏体组织（包括上贝氏体与下贝氏体）。上贝氏体钢具有相当高的强度，在热轧和正火处理后具有适当的韧性。屈服强度为500MPa的14MnMoVB钢是代表钢种。下贝氏体组织钢的强度更高，屈服强度高达650～700MPa，综合性能也很好，而且可以经过回火来进一步改善韧性，14CrMnMoVB是其典型钢号。对于强度较高的贝氏体钢，应先进行软化退火以便加工成型。在加工成型后再进行正火以恢复原来的强度性能，加工工艺较马氏体型调质高强度钢容易。

c. 马氏体型调质高强度钢　此类钢屈服强度一般在600MPa以上，淬火处理可使钢的整个断面完全淬透成马氏体，回火处理后具有良好的强韧性配合。钢中合金元素的作用主要是保证淬透性。淬火回火后大量用于压力容器制造的18MnMoNb是其典型钢号。这类钢具有良好的低温韧性，可在低温下使用，但在加工工艺方面要求较高，在热加工成型和焊后消除应力退火时，必须严格控制加热温度，不得超过钢的回火温度，否则将降低钢的强度。

压力容器用钢的化学成分见表5.36。

(2) 压力容器用钢的选择　压力容器的形状、结构种类繁多，工作条件（例如压力、温度、介质等）又很不相同，应根据产品的主要要求，合理选用钢材。

① 强度。为了减轻自重和节约钢材，在保证设备有足够的刚度和韧性，并且易于加工制造的前提下，应尽可能选用高屈服强度的钢。相同工作压力和容积的球罐，所需钢板的数量与其屈服强度的关系见表5.37。

② 韧性。为了避免压力容器发生脆性破坏，必须纠正片面追求强度而忽视韧性的观点。材料发生低应力脆性破坏的原因很多，除材料有缺陷或几何形状突变、一定的工作应力和残余应力及工作温度之外，材料的韧性不够起了决定性的影响。常用评定韧性的方法是采用钢的带缺口试样的冲击韧性。压力容器用钢在室温下的冲击韧性要求大于60J/cm²，在-40℃要求大于35J/cm²。断裂力学为评定钢材的韧性提供了更为可靠的判据。对于中、低强度的压力容器用钢，目前较普遍的是采用临界裂纹张开位移（COD）随δ_c来评价。

表 5.37　相同压力和容积的球罐所需钢板数量与屈服强度的关系

钢板强度 σ_s，MPa		800	600	420
球罐尺寸	直径，m	38.6	30.6	14.2
	容积，m³	30000	15000	1500
	厚度，mm	35	37	35
所需罐数		1	2	20
所需钢板总重，t		1400	1900	4500

③ 焊接性能和加工工艺性。焊接性能对于加工制造球罐至关重要，因为焊接热循环往往降低热影响区的韧性和延性，在焊缝处产生的残余应力以及不可避免的焊接缺陷，容易导致在焊缝处发生断裂事故。在选用钢种时，除奥氏体钢外，要考虑钢的碳当量、相应的焊接材料和焊接工艺，对于σ_s≥800MPa的钢种，因钢的焊接性较差，更要特别注意以免发生微裂纹。从焊接性来考虑，一般希望选用σ_s为450～500MPa的钢种。为了保证冷加工成型，还要求钢材具有良好的延性。一般要求碳钢及锰钢的延伸率不低于16%，合金钢不低于14%。目前的低合金高强度钢，都能顺利地进行冷、热加工。

压力容器用钢的选用见表5.38～表5.41。

(3) 压力容器用钢技术条件　压力容器用钢的技术条件如下。

GB 3531—83　低温压力容器用低合金钢厚板技术条件

YB 536 -69　压力容器用碳素钢及普通低合金钢热

表 5.38　压力容器钢板用钢选用表

强度级别 σ_s MPa	钢　号	钢板标准	使用温度 ℃	说　明
—	A_3F	GB 700—65 YB 175—63	0～250	许用压力≤0.98MPa（10kgf/cm²）
—	A_3	GB 700—65 YB 175—63	0～400	许用压力≤1.56MPa（16kgf/cm²）
—	A_4	GB 700—65 YB 175—63	0～400	只用作换热器管板
—	A_3R	YB 536—69	−20～475	
—	20g	GB 713—72	−20～475	
350	16Mn	YB 13—69	−20～475	许用应力≤1.56MPa（16kgf/cm²）
350	16MnR	YB 536—69	−20～475	
350	16MngC	YB 363—69		多层容器层板
400	15MnVR	YB 536—69	−20～500	正火态可用至−40℃
400	15MnVgC	YB 363—69		多层容器层板
450	15MnVNR	YB 536—69	−20～500	正火状态使用
500	14MnMoVg	GB 713—72	0～520	正火回火态使用
500	18MnMoNbR	YB 536—69	−20～520	调质状态使用
			0～520	正火、回火态使用
700	14MnMoNbB	未定型	−40～520	调质态使用
—	12CrMo	参考 YB 6—71	上限 540	
—	15CrMo	参考 YB 6—71	上限 560	
—	12Cr2Mo1	未定型	上限 600	

注：1kgf/cm²=9.807×10⁴Pa。

表 5.39　压力容器锻件用钢选用表

钢　号	锻件标准	使用温度 ℃	说　明	钢　号	锻件标准	使用温度 ℃	说　明
20，25	JB 755—73	−20～475	正火态使用	14CrMnMoVB	JB 755—73	上限 560	正火回火或调质态使用，温度下限可到−20℃
35，40	JB 755—73	−20～475	正火回火或调质态使用				
16Mn	JB 755—73	−40～475	正火回火或调质态使用	15CrMo	JB 755—73	上限 560	正火回火态使用，温度下限用到−40℃
20MnMo	JB 755—73	−20～475	正火回火或调质态使用（温度下限可用到−40℃）	12Cr1MoV	YB 6—71	350～580	正火回火态使用，温度下限用到−40℃
				35CrMo	YB 6—71	300～560	调质态，非焊接件
15MnMoV，20MnMoNb	JB 755—73	−20～520	正火回火或调质态使用（高压容器的大型锻件）	09Mn2V	JB 755—73	−70	正火或调质态使用
				06AlNbCuN		−120	正火或水淬、正火态使用
30MnMoVB		0～520	调质态，用于非焊接件高压容器大锻件	15Mn26Al4		−253	1050℃固溶态（水冷）

表 5.40　压力容器用钢管选用表

钢　号	钢管标准	适用温度 ℃	说　明
10	YB 231—73 YB 237—70	−40～475	热轧态使用
20	YB 237—70	−20～475	热轧态使用
16Mn	YB 231—70	−40～475	热轧态使用
15MnV	YB 231—70	−20～475	热轧态使用
12CrMo	YB 237—70	上限 540	正火回火态使用，下限−40℃
15CrMo	YB 237—70	上限 560	正火回火态使用，下限−40℃
12CrMoV	YB 529—70	上限 580	正火回火态使用，下限−40℃
10MoWVNb		～600	正火回火态使用，高温高压抗氢、氮用钢
Cr5Mo	YB 237—70	400～650	退火态使用，下限−40℃
09Mn2V		−70	正火态使用
06AlNbCuN		−120	正火态使用
15Mn26Al4		−253	固溶态使用

表 5.41　压力容器紧固件材料选用表

钢　号	钢材标准	适用温度 ℃	说　明
A3，A5	CB 700—65	−20～350	热轧状态使用
35，40	GB 699—65	−20～350	正火或调质态使用
40Mn	GB 699—65	−20～400	正火或调质态使用
40MnB，40MnVB	YB 6—71	−20～40	调质态使用
25Cr2Mo	YB 6—71	−20～550	调质态使用，下限达 40℃
35CrMoA	YB 6—71	−20～500	调质态使用，下限达 −110℃
40Cr	YB 6—71	−20～400	

轧厚板技术条件

GB 6654—86　压力容器用碳素钢及合金钢厚钢板

YB (T) 40—87　压力容器用低合金厚钢板

YB 363—69　多层式高压容器用碳素钢及普通低合金钢技术条件

CB 1300—77　焊接用钢丝

JB 755—73　压力容器锻件用钢技术条件

YB 231—70　压力容器用钢管

5.2.7.　抗氢钢

抗氢钢是指在高温（370～570℃）、高压（≥100atm）下和含氢气体接触，没有脱碳倾向和脆化现象，或者对晶界开裂不敏感的钢。抗氢钢一般采用铁素体耐热钢，钢中碳含量通过添加强碳化物形成元素，例如 2～3%Cr、Mo 或 V 等来固定，如果要求抗高温腐蚀，还可以选用 12%Cr 不锈钢或奥氏体不锈钢。

（1）合金元素的作用　钢中的碳在高温、高压下与氢反应生成甲烷，甲烷在钢中积聚而形成气泡，从而产生显微裂纹，使钢的强度和韧性同时降低。虽然降低钢中的碳含量到超低碳水平，完全可以避免因氢反应而形成裂纹，但导致钢的强度大幅度下降，况且在许多要求高温强度的情况下也不允许降碳，因此工程上常用的措施是钢中加入碳化物形成元素，使钢中的碳形成稳定的碳化物，使碳不再与氢起作用，从而保证钢具有高的抗高温、高压氢的能力。最常用的碳化物形成元素是铬，此外，加入 Mo、W、V、Ti、Nb、Zr 等强烈碳化物形成元素，既可以进一步提高钢的耐氢能力，还可以改善钢的高温性能，例如钢的持久性和蠕变性。

抗氢钢的化学成分见表 5.42。

（2）抗氢钢的主要特性及用途　常用抗氢钢的特性及主要用途见表 5.43。

（3）抗氢钢的选择　① 首先要考虑钢的抗氢性，即要确定使用温度和操作压力，特别是氢的分压力。真正抗氢钢的铬含量应大于 2.3%。有时要考虑抗硫腐蚀性。② 要考虑钢的高温性能，最好要考虑高温、高压氢气中钢的持久性和蠕变性，这是强度设计的重要依据。如果是紧固件，还应考虑钢的耐松弛性。③ 制造抗氢容器时，要考虑钢的成型性和焊接性。抗氢钢的焊接性能不够好，这是因为为了提高抗氢性加入了较多的合金元素，而使钢的碳含量较高。为此要采取焊前高温预热、焊接过程不应间断，焊后应立即进行高温回火等措施。对于壁厚较大的抗氢容器焊接工艺更应加倍小心，因为壁越厚，则钢的可焊性越差。焊后必须进行严格的无损探伤检查以确保焊接的质量。

（4）抗氢钢的高温性能　抗氢钢的高温性能和使用温度见表 5.44～5.45。

（5）技术条件　YB 237—70　石油裂化钢管。

表 5.42 抗氢钢的化学成分

钢 号	化学成分，%					
	C	Si	Mn	Cr	Mo	其 它
12Cr2Mo1（中国）	≤0.15	≤0.5	0.30～0.60	2.2～2.5	0.9～1.1	
24Cr2Mo（中国）	0.20～0.28	0.15～0.35	0.50～0.80	2.3～2.6	0.2～0.3	
21Cr3MoWV（中国）	0.18～0.25	0.15～0.35	0.30～0.50	2.7～3.0	0.35～0.45	0.3～0.45W 0.75～0.85V
1Cr5Mo（中国）	≤0.15	0.15～0.35	0.30～0.60	4.0～6.0	0.45～0.15	
25CrMo4（德国）	0.22～0.29	0.15～0.35	0.5～0.8	0.9～1.2	0.15～0.25	
16CrMo9 3（德国）	0.12～0.20	0.15～0.35	0.3～0.5	2.0～2.5	0.3～0.4	
26CrMo7（德国）	0.22～0.30	0.15～0.35	0.5～0.7	1.5～1.8	0.20～0.25	
20CrMo9（德国）	0.16～0.24	0.15～0.35	0.3～0.5	2.1～2.4	0.5～0.35	Ni≤0.8
10CrMo1 1（德国）	0.08～0.12	0.15～0.35	0.3～0.5	2.7～3.0	0.2～0.3	
17CrMoV10（德国）	0.15～0.20	0.15～0.35	0.3～0.5	2.7～3.0	0.2～0.3	
X20CrMoV12 1	0.17～0.23	0.1～0.5	0.3～0.8	11.0～12.5	0.8～1.2	0.3～0.8Ni 0.25～0.35V

表 5.43 常用抗氢钢的特性及用途

序 号	钢 号	主 要 特 性	用 途
1	12Cr2Mo1	可作退火、正火加回火各种处理，所获力学性能差别很大。早先多用退火、正火加回火处理，但强度低、壁厚体重，近年多用调质处理，可节约钢材60%以上，但焊接性能不够好，焊前需预热至200～350℃，焊后650～730℃回火	制作工作温度在450℃以下的大型加氢装置
2	21Cr3MoWV	有良好的抗氢蚀能力和550℃左右的热强性。为有效利用合金元素和使碳化物均匀分布，应采用较高的正火温度。焊接性能不好，裂纹敏感性大，焊前需预热600～650℃，焊后立即装炉高温回火	制作工作温度520℃以下的石油蒸馏装置
3	1Cr5Mo	有很好的耐蚀能力和热强性，并有抗硫腐蚀能力。焊接性能不好，焊后缓冷并高温回火	制作工作温度550℃以下装置（含硫原油）
4	Cr10Ni18W12	σ_s 为300MPa，δ 为35%，a_K 为100J/cm²	用于制作700大气压及660℃下工作的设备

5.2.8. 低合金高强度钢

这是一类可焊接、低碳、低合金工程结构用钢。为保证良好的焊接性能，钢中的碳含量通常小于0.20%，与一般碳素结构钢相比，具有较高的屈服强度（300～800MPa）和屈强比（σ_s/σ_b=0.65～0.95）、良好的焊接性、较好的冷、热加工成型性、较低的冷脆倾向、缺口敏感性和时效敏感性，此外，还有较好的抗大气、耐海洋大气以及耐海水腐蚀的能力。由于元素含量较低（一般≤2.5%），在热轧状态或经简单的热处理（非调质处理）后使用，并且已在各国广泛使用。世界工业发达国家，低合金高强度钢产量约占钢总产量的10%左右。

表 5.44 抗氢钢的高温性能

钢号	σ_s, MPa			蠕变强度（DVM 试验），MPa			持久强度，MPa			
	300℃	350℃	400℃	400℃	450℃	500℃	500℃/10^4	550℃/10^4	500℃/10^5	550℃/10^5
12Cr2Mo1	220	210	200	200	—	—	—	—	—	—
24Cr2Mo	350	320	300	220	170	100	—		—	—
21Cr3MoWV	520	500	480	420	330	230	—	—	—	—
1Cr5Mo （调质）	280	250	220	190	160	100	—		—	—
（正火）	240	230	220	190	160	100	—	—		—
（退火）	140	135	130	190	110	70	—	—	—	—
25CrMo4	290	270	230		—	—	—	—	—	—
16CrMo9 3	290	260	220		—	—	—	—	—	—
26CrMo7	360	330	300	—	—	—	—	—	—	—
20CrMo9	360	330	300	—	—	—	—	—	—	—
10CrMo11	200	190	180	—	—	—	110	50	70	20
17CrMoV10	400	370	340	—	—	—	180	80	120	40
20CrMoV13 5	520	490	450	—	—	—	190	100	130	60
X20CrMoV12 1	480	450	430	—	—	—	350	225	260	155
X8CrNiMoVNb16 13	180	175	170				—	280	—	220

表 5.45 抗氢钢的使用温度（氢分压为 15MPa）

钢号 (DIN17006)	使用的上限温度 ℃
25CrMo4	300
16CrMo9 3	400
26CrMo7	360
24CrMo10	400
20CrMo9	380
10CrMo11	400
17CrMoV10	400
20CrMoV13 5	540
X20CrMoV12 1	650
X8CrNiMoVNb16 13	在所有通常条件下

（1）分类 主要分类方法是按照主要性能和用途分，即可分为高强度用钢、耐蚀用钢和低温用钢三大类。

（2）合金元素的作用 新型低合金高强度钢是以低碳（≤0.1%）和低硫（≤0.015%）为主要特征。常用的合金元素，按其作用机制可分为四大类：即 Mn、Si、Cr、Ni、Mo、Cu、Al 等固溶强化元素；Nb、V、Ti 等沉淀硬化元素；Al、V、Ti、Nb、N 等晶粒细化元素以及 Si、Mn、Mo 等相变强化元素。碳：在钢中形成珠光体或细小、弥散析出的合金碳化物，这是钢强化最有效的元素；在微合金化钢中为形成一定量的碳-氮化物，只需要 0.01～0.02%C，所以降碳是发展的方向，因可以大大改进钢的韧性和焊接性。锰：可降低 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相的转变温度，有利于针状铁素体的形核，在加热过程中可增加碳-氮化合物形成元素在 γ-Fe 中的溶解度，从而增加了铁素体中碳化物的弥散析出量。由于高锰导致钢的应力-应变特性的变化，可以抵消鲍欣格效应的强度损失。锰是该钢类主要合金元素而被广泛应用。高的 Mn/C 比对提高钢的屈服强度和冲击韧性有利。硅：近期多数低合金高强度钢不用硅合金化而用锰，但在热轧的铁素体-马氏体双相钢中，硅是不可缺少的合金元素。钼：含 0.5%Mo 的钢具有较高的强度，比传统的铁素体-珠光体钢又有较高的韧性。钼对钢在冷却过程的珠光体转变起抑制作用。在针状铁素体钢和超低碳贝氏体钢中，含钼约 0.2～0.4%。铌、钒、钛：在低碳的锰钢和低碳的锰-钼钢中，添加 0.05～0.15%Nb（或 V、Ti）可明显地细化晶粒并起沉淀硬化作用，是与锰或锰-钼常用的复合合金化元素。钛在钢中形成硫化物，改善钢冲击吸收功的各向异性和冷成型性。稀土元素：0.001%左右的稀土元素不影响钢的强度，而起净化作用和变质作用，它不仅可以降低钢中的硫含量而又是最有效的硫化物形态控制元素，变塑性夹杂物为脆性夹杂物，减小钢韧性的各向异性，防止钢板的层状撕裂。镍、铬、铜等：在微合金钢中的固溶强化，并不十分有效，在非调质钢中一般控制在较低的范围内，但对耐大气腐蚀与海水腐蚀有明显作用。

低合金高强度钢的化学成分见表5.46。

(3) 钢种介绍

a. 低合金高强度钢　这类钢除了高强度外，还具有良好的工艺性，特别是焊接性，此外，在环境温度下还具有优良的低温韧性。这类钢占中国低合金高强度钢总产量的80%以上。低合金高强度钢的主要特性和用途见表5.47。

b. 低合金耐腐蚀用钢　这类钢除具有低合金高强度

表 5.46　低合金高强度钢的化学成分

钢牌号	化学成分，%										
	C	Mn	Si	P	S 不大于	V	Ti	Nb	Cu	N	Xt(加入量)
09MnV	≤0.12	0.80～1.20	0.20～0.60	≤0.045		0.04～0.12					
09MnNb	≤0.12	0.80～1.20	0.20～0.60	≤0.045				0.015～0.050			
12Mn	0.09～0.16	1.10～1.50	0.20～0.60	≤0.045							
18Nbb	0.14～0.22	0.40～0.65	≤0.17	≤0.045				0.015～0.050			
09MnCuPTi	≤0.12	1.00～1.50	0.20～0.50	0.05～0.12			≤0.03		0.20～0.40		
10MnSiCu	≤0.12	1.30～1.65	0.80～1.10	≤0.045					0.15～0.30		
12MnV	≤0.15	1.00～1.40	0.20～0.60	≤0.045		0.04～0.12					
12MnPXt	≤0.16	0.60～1.00	0.20～0.60	0.07～0.12	0.050			0.015～0.050			≤0.20
14MnNb	0.12～0.18	0.80～1.20	0.20～0.60	≤0.045							
16Mn	0.12～0.20	1.20～1.60	0.20～0.60	≤0.045							
16MnXt	0.12～0.20	1.20～1.60	0.20～0.60	≤0.045							≤0.20
10MnPNbXt	≤0.14	0.80～1.20	0.20～0.60	0.06～0.12				0.015～0.050			≤0.20
15MnV	0.12～0.18	1.20～1.60	0.20～0.60	≤0.045			0.04～0.12				
15MnTi	0.12～0.18	1.20～1.60	0.20～0.60	≤0.045			0.12～0.20				
16MnNb	0.12～0.20	1.00～1.40	0.20～0.60	≤0.045				0.015～0.050			
14MnVTiXt	≤0.18	1.30～1.60	0.20～0.60	≤0.045		0.04～0.10	0.09～0.16				≤0.20
15MnVN	0.12～0.20	1.30～1.70	0.20～0.60	≤0.045		0.10～0.20				0.010～0.020	

表 5.47　低合金高强度钢的特性和用途

屈服强度等级,MPa	300～450	500～550	600～1000
化学成分	C≤0.20%,加 Mn 及微量元素 Nb、V、Ti 等	C≤0.16%;加 Mn、Mo 及微量元素 Nb、V、B 等	C≤0.12%加 Cr、Ni、Mo 及微量元素 V、B 等
典型钢号	16Mn、15MnV、09MnNb、15MnVN	14MnMoV 18MnMoNb	12MnNiCrMoVCu 12Ni3CrMoV
主要特性	(1)16Mn:综合性、焊接性、工艺性均优于碳结构钢 (2)15MnV:强度高加工工艺、焊接性均好 (3)09MnNb:可焊性较好,−50℃有较好的韧性 (4)15MnVN:综合性能良好	(1)14MnMoV:中温力学性能及抗氢腐蚀性好 (2)18MnMoNb:中温热强性良好、冷热加工性和可焊性良好	(1)12MnNiCrMoV:低合金超高强度钢,强韧性配合好,易焊接 (2)12Ni3CrMoV:综合力学性能好,略有回火脆性倾向
使用状态 显微组织	热轧或正火 铁素体+珠光体	正火,正火+回火 铁素体+珠光体(或贝氏体)	正火+回火、调质 低碳贝氏体或回火马氏体
主要用途　用于船舶、车辆、压力容器、锅炉、输送管线、输电线塔、桥梁、起重机械等的焊接结构件			

钢所具备良好的高强度、满意的韧性、良好的成型性外，还对大气、海洋性大气、海水、硫化氢等环境具有一定程度的耐腐蚀性。常用低合金耐腐蚀用钢的特性及用途见表 5.48。

表 5.48　常用低合金耐腐蚀用钢的特性和主要用途

序号	钢号	特　性	用　途
1	10MnPNbRE	耐海洋大气和海水腐蚀	制作船舶，板桩和井架
2	12MnAlV	对高温硫化氢有一定耐腐蚀性	制作炼油厂高温硫化氢设备
3	10MoWVNb	对 400℃氢、氮、氨有一定耐蚀能力	用于 400℃耐氢、氮、氨的高压管
4	10CrNiCuP	钢的内锈层形成结晶程度低、晶粒细化的 Fe_3O_4 连续致密的锈层，该锈层十分稳定从而阻止腐蚀性介质渗透	用作电站锅炉空气预热器、耐硫酸露点腐蚀和工业大气腐蚀结构件
5	09CuPTiRE	具有优良的耐大气腐蚀性和焊接性能	用于客车、货车以及其它耐大气腐蚀部件
6	Cr2NiAlCuMo	耐盐腐蚀性、焊接性及工艺制造性良好	用于制盐装置、盐用设备及盐湖开发工程机械
7	15MnCrVCu	在大气中的耐蚀性良好，超过国外名牌 Cor-Ten B 钢、焊接性能良好	桥梁、塔桅、建筑等钢结构件
8	12AlMoV	钢的耐高温硫腐蚀性比碳钢提高 3 倍。还具有良好的焊接性能	用于石油化工的减压塔、催化裂化塔、焦化塔、硫磺回收尾气烟囱等的耐蚀件
9	10CrCuSiV	在海水飞溅带耐蚀性比碳钢提高 1 倍，在海洋大气中的耐蚀性比碳钢提高 3 倍	用作海港建筑用的钢管桩、钢板桩、海水闸门等海洋工程结构件
10	10CrMoAl	在海水全浸区的耐蚀性比碳钢提高 3 倍	用作沿海发电厂的海水输送管线、海水冷却器、海水贮存器以及制盐设备

c. 低合金低温用钢　此类属铁素体类型钢。通过提高钢的纯净度，降低钢中有害杂质，例如硫，特别是磷的含量，添加晶粒细化元素 Al、Nb 以及提高钢的韧性元素 Ni 来得到较低的延性-脆性转变温度，这类钢主要有 09Mn2V(使用温度－70℃)、06MnNb(使用温度－90℃)、3.5%Ni（使用温度－110℃）和 06AlNbCuN 等（详见低温用钢）。

(4) 低合金高强度钢的选择　选择此类钢主要从以下几个方面考虑。① 钢的强度。采用较高强度，可以降低钢结构的自重，节约钢材，但不宜过分强调强度，否则，钢的韧性较低，给施工带来困难。此外，各结构件对刚度都有一定要求，结构的断面不允许随钢强度的提高而过度地缩减，使过高的强度无法发挥其作用。各种钢的疲劳极限约为其抗拉张度的 0.5 左右。低合金高强度的疲劳强度约为 0.25 $(\sigma_{0.2}+\sigma_b)$ +50MPa。对受交变载荷的部件，应使用疲劳强度作为选材的依据。② 钢的韧性和时效敏感性。韧性实际上指钢在三维应力作用下塑性变形的能力即钢断裂所吸收能量的大小。其量度指标因使用场合不同，而采用不同的表达形式，如梅氏冲击韧性 a_K、夏氏 V 形缺口冲击韧性 C_V、韧性-脆性转变温度、无延性转折温度 (NDT)、断裂韧度 K_{IC}或临界裂缝尖端张开位移 (COD) 值 δ_c 等。对低合金高强度钢来说，当屈服强度在 500MPa 以下时，用冲击韧性和韧性-脆性转变温度可得到满意结果，一般要求其 a_K 值在室温和在较低使用温度 T，分别不小于 60J/cm² 和 30J/cm² 即可。对重要结构，常须考虑钢的无延性转折温度。常用低合金高强度钢的无延性转折温度见表 5.49。

表 5.49　低合金高强度钢的无延性转折温度

序号	钢　　号	NDT，℃
1	16Mn	－50～－55
2	15MnTi	－40～－50
3	15MnVN	－40～－60
4	14MnVTiRE	－40～－55
5	14MnMoNb	－40～－55
6	12MnCrNiMoVCu	－60～－75

对屈服强度为 500～800MPa 的钢种，则倾向于以材料的 δ_c 为选材的依据。钢的韧性和时效敏感性有密切关系。通常以钢经淬火或经一定程度的冷塑性变形和自然时效后其冲击韧性降低的百分比来衡量钢对自然时效敏感的倾向或程度即时效敏感系数，一般要求它不大于 50%。对于用焊接施工和要求进行冷塑性成形的钢材，这是重要的指标。对锅炉、容器、桥梁等设备尤为重要。低合金高强度钢的时效敏感系数一般均在 40%以下。③ 工艺性能。用该类钢制造工艺结构和设备等的主要工艺是冷、热塑性变形成形和焊接，通常不需要进行切削加工和复杂的热处理。塑性变形和焊接性能主要受控于钢的化学成分和钢的纯净度。碳含量偏高或碳当量偏高和淬透性较高的钢强度也较高，成型费力，又因回弹作用尺寸较难掌握，焊接也较困难，需要焊前进行预热、焊后进行处理或采用保护焊等，方能获得合格的产品。对于经调质处理的钢材，在设计加工工艺时，更要特别慎重。④ 使用环境和工作条件。为了满足不同使用环境和安装条件的需要，应选用不同的钢种，例如在北方寒冷地区安装和使用的工程结构和设备，在选择钢材时需要考察钢的冷脆性、低温脆性以及安装施工的焊接问题。在南方潮湿地区安装使用，应侧重考虑钢的耐蚀性。在沿海地区或海洋工程结构，特别是因选用强度高的钢而使截面或厚度减薄的结构或设备，尤其要考虑钢的耐海洋大气和/或钢的耐海水腐蚀性，最好采用耐海洋大气和/或耐海水腐蚀的专用钢种。对工作介质有腐蚀性的，一定要选用耐特种腐蚀的低合金耐蚀钢。⑤ 考虑钢的可供应性和经济性。尽量选用大量生产和广泛应用的低合金高强度钢，例如 16Mn 钢及其变种，如 16MnC（造船用钢）、16Mng（锅炉钢板）、16MngC（多层式高压容器用钢板）、16Mnq（桥梁用钢）、16MnR（压力容器用钢）等。

(5) 低合金高强度钢的力学性能　其力学性能见表 5.50。

(6) 技术条件　与化工设备制造有关的主要技术条件如下。

GB 1591—88　低合金结构钢

GB 6653—86　焊接气瓶用钢板

GB 6654—86　压力容器用碳素钢和低合金钢厚钢板

GB 713—80　锅炉用碳素钢和低合金钢钢板

GB 6655—86　多层压力容器用低合金钢钢板

GB 5681—85　压力容器用热轧钢带

GB 4171—84　高耐候性结构钢

GB 6724—86　冷弯波形钢板

GB 6725—86　冷弯型钢技术条件

GB 6728—86　结构用冷弯空心型钢、外形、重量及允许偏差

GB 3531—83　低温压力容器用低合金钢厚钢板技术条件

GB 712—88　船体用结构钢

GB 912—82　普通碳素结构钢和低合金结构钢薄板技术条件

GB 3274—88　碳素结构钢和低合金结构钢热轧厚钢板和钢带

YB (T) 27 (1)—86　20MnSi 热轧螺纹钢筋

YB (T) 40—87　压力容器用低合金厚钢板

表 5.50　低合金高强度钢的力学性能

钢牌号	钢材厚度或直径 mm	屈服点 σ_s MPa	抗拉强度 σ_b MPa	伸长率 δ_5 %
		不　小　于		
09MnV	≤16	294	431	22
	17～25	274.5	431	22
09MnNb	≤16	294	411.8	23
	17～25	274.5	392	21
(09Mn2)	≤16	294	441	21
	17～30	274.5	421.6	21
	32～100 方、圆钢	254.9	411.8	21
12Mn	≤16	294	441	21
	17～25	274.5	431	19
	26～36	254.9	402	19
	38～50	235.3	392	19
	55～100 方、圆钢	235.3	392	19
18Nbb	6～16	294	411.8	21
09MnCuPTi	≤16	343	490	21
	17～25	333	490	19
10MnSiCu	4～10	343	490	21
	11～20	333	470.7	21
	21～32	323.6	470.7	21
12MnV	≤16	343	490	21
	17～25	333	490	19
12MnPXt	6～12	343	509.9	21
14MnNb	≤16	353	490	20
	17～25	333	470.7	18
16Mn	≤16	343	509.9	21
	17～25	323.6	490	19
	26～36	313.8	470.7	19
	38～50	294	470.7	19
	55～100 方、圆钢	274.5	470.7	19
16MnXt	≤16	343	509.9	21
	17～25	323.6	490	19
10MnPNbXt	≤10	392	509.9	19
15MnV	<5	411.8	549	19
	5～16	392	529.5	18
	17～25	372.6	509.9	17
	26～36	353	490	17
	38～50	333	490	17

续表

钢牌号	钢材厚度或直径 mm	屈服点 σ_s MPa	抗拉强度 σ_b MPa	伸长率 δ_5 %
		不　小　于		
15MnTi	≤25	392	529.5	19
	26～40	372.6	509.9	19
16MnNb	≤16	392	529.5	19
	17～20	372.6	509.9	18
14MnVTiXt	≤12	441	549	18
	13～20	411.8	529.5	18
15MnVN	≤10	441	588	17
	11～25	421.6	568.7	18
	26～38	411.8	549	17
	40～50	392	529.5	17

5.2.9.　合金结构钢

合金结构钢是在碳素结构钢的基础上，加入适量的一种或多种合金元素（合金元素的总含量一般不超过5%）的钢。这类钢由于具有合适的淬透性，经过适当的热处理后，显微组织为均匀的索氏体、贝氏体或极细的珠光体，因而具有较高的抗拉强度、疲劳强度和屈强比（一般在0.85左右）、较高的韧性和较低的韧性-脆性转变温度，可用来制造要求强韧性配合较好、截面尺寸较大的机器零部件，例如齿轮、轴类等。

（1）分类　可以按照加入钢中的主要合金元素分类，如铬钢、铬镍钢、铬镍钼钢等。但是通常是按钢中含碳量和热处理制度不同而分成调质结构钢和表面硬化结构钢两大类。

（2）合金元素的作用　合金元素的作用归纳起来有：① 增大钢的淬透性。淬透性是合金结构钢的重要性能，是指钢淬火时，从钢表层起淬成马氏体层的深度，是钢取得良好综合性能的主要参数。除Co外，几乎所有常见的合金元素，例如Mn、Mo、Cr、Ni、Si和C、N、B等都能提高钢的淬透性，其中Mn、Mo、Cr，特别是B的作用最强，其次是Ni、Si、Cu。而V、Ti、Nb等强碳化物形成元素只有固溶在奥氏体中时才能增大钢的淬透性。② 影响钢的回火过程。由于合金元素在回火时能阻碍钢中各种原子的扩散，与碳素钢相比，在同样的温度下，一般均起到延迟马氏体的分解和碳化物的聚集长大作用，从而提高了钢的回火稳定性，即提高了钢的抗回火软化能力，合金元素V、W、Ti、Cr、Mo、Si的作用比较明显，Al、Mn、Ni的作用不够显著。含有较高碳化物形成元素V、W、Mo等的钢，在500～600℃回火时，析出细小弥

散的特殊碳化物质点，例如 V_4C_3、Mo_2C、W_2C 等，代替部分较粗大的合金渗碳体，使钢的强度不但不下降反而回升，即出现了二次硬化（见回火）。Mo 对于钢的回火脆性有阻止或减弱的作用。③ 影响钢的强化和韧化。Ni 以固溶方式强化铁素体；碳化物形成元素，例如 Mo、V、Nb 等既以固溶强化方式，又以弥散强化方式提高钢的屈服强度；碳的强化作用最为显著。还必须指出，这些合金化元素一般都能细化奥氏体晶粒，增加晶界的强化作用。影响钢的韧性的因素比较复杂，Ni 改善钢的韧性，细晶强化对钢的韧性几乎不损害或者稍有增加，细化晶粒元素从而有可能提高韧性；Mn 易使奥氏体晶粒粗化，对回火脆性敏感；降低硫、磷含量，提高钢的纯净度，对改善钢的韧性有重要的作用。

(3) 钢种介绍

a. 调质结构钢 此类钢是合金结构钢的主要品种。调质钢主要用于制造汽车、拖拉机、机床和其它机器上要求强而韧的结构件，经调质处理后使用。对于既定断面尺寸的结构件，在调质处理（淬火＋回火）时，如果沿截面淬透，则力学性能良好，如果淬不透，显微组织中出现有自由铁素体，则韧性下降。这类钢的碳含量一般在 0.25～0.55%。在淬火处理后得到马氏体组织，再经高温回火后得到索氏体组织。索氏体组织有比正火或退火处理得到的珠光体和铁素体的混合组织具有更好的综合的力学性能，如较高的抗拉强度和屈强比，较高的冲击韧性、较低的脆性转变温度和较高的疲劳强度。对于具有回火脆性倾向的钢，例如锰钢、铬钢、铬镍钢等

表 5.51 常用调质结构钢的特性和用途

序号	钢 号	特 性	用 途
1	40Cr	调质后强韧性配合较好，但有回火脆性，回火后缓冷的冲击值要比快冷时低得多，但这种影响随截面的尺寸减小而减弱	用作较重要的调质件如在交变负荷下工作的零件、中等转速和中等负荷的零件，表面淬火后可用于负荷和耐磨性较高而无很大冲击的零件
2	35CrMo	此种钢强度高、韧性好，淬透性较 40Cr 钢高。在高温下有高的蠕变强度与持久强度，钢的长期工作温度可达 500℃。需预热到 150～400℃后方可进行焊接；冷变形性中等，被切削性尚可	用作高负荷下工作的重要结构件，如汽轮发电机转子、主轴、石油工业用的穿孔器、化工设备上温度小于 500℃和非腐蚀介质工作条件下厚壁无缝高压导管
3	40CrNi	钢的变脆温度较低，对回火脆性敏感，锻件中有时出现白点，焊接性低，冷变形塑性中等，切削加工性退火或调质后较好	用来制造重型机械高负荷齿轮、轴、蒸汽透平叶片、转子和轴及其它要求韧性很高、屈服强度很高的零件
4	40CrNiMo	有高的强度，高的韧性和良好的淬透性	用作截面尺寸较大和较重要的零件如轴、齿轮及紧固件
5	40MnB	淬透性比 40Cr 略高，相同条件下，淬透层较深，抗回火性能稍差，要得到相同的硬度需采用较低的回火温度，一般可与 40Cr 互相代用	用于截面直径在 70mm 以下的锻件如汽车转向节变速箱 二轴和后半轴等
6	45Mn2	调质后有良好的综合性能，与 40Cr 比淬透性略高，但被切削性稍差，一般可与 40Cr 互相代用	用作在较高应力与磨损条件下工作的零件、机器上之万向接头轴、连杆、蜗杆和齿轮轴等
7	35SiMn	具有较高的强度、较好的耐磨性和耐疲劳性、韧性良好。与 40Cr 比低温冲击韧性较低，缺口敏感性较高，钢对回火脆性敏感并有一定程度的过热倾向	制造 250mm 以下汽轴机主轴，使用温度在 430℃以下的重要紧固件和其它受冲击不大的零件，例如传动齿轮、轴、连杆、发动机轴等
8	38CrMoAl	经氮化处理后不仅有高的表面硬度，而且有良好的耐磨性、耐热性、耐腐蚀性和高的疲劳强度，调质处理后，在有高强度的同时韧性仍很好。钢的淬透性不好，有脱碳倾向，氮化后韧性低、冷变形塑性低、焊接性差	制造具有高耐磨性、高疲劳强度、处理尺寸精确的氮化零件，如汽缸套、齿轮、滚子、高压阀门、阀杆、轴，橡胶和塑料挤压机，镗床的镗杆、蜗杆、磨床和车床的主轴等
9	30CrMnSi	在退火状态下塑性合格，切削加工性好，焊接性也较好，但焊前应预热到 150℃，焊后应进行处理。易产生白点并有回火脆性倾向和脱碳倾向	制作较重要的部件，在振动负荷下工作的焊接件和铆接件，如高压鼓风机叶片、阀板。高速负荷砂轮轴、齿轮、紧固件及温度不高耐磨零件

回火后应快速冷却。此类钢的淬火临界直径，随合金元素的含量和晶粒度的增加而增大，例如，40Cr 和 35SiMn 钢约为 30～40mm，而 40CrNiMo 和 30CrNi2MoV 钢则约为 60～100mm，常用于制造承受较大载荷的轴、连杆等结构件。常用调质结构钢的特性及用途见表 5.51。

b. 表面硬化合金结构钢　此类钢可用来制造表层坚硬耐磨而心部柔韧的零部件，如齿轮、轴等。为了使零件心部韧性高，钢中碳含量应低（一般在 0.12～0.25%），同时还添加适量的合金元素，以保证适宜的淬透性。氮化钢还应添加易形成氮化物的合金元素，例如 Al、Cr、Mo 等。合金元素还有以下特殊作用：① Cr、Mo 等碳化物形成元素将促使表面层碳含量增加，容易在渗碳层组织中出现大量碳化物降低渗碳件质量，因此，渗碳时需采用渗碳能力较弱的渗碳气氛。② 钢中含 Ni 时，渗碳处理后各种力学性能都较优越，但工艺性能较差，价格昂贵，只有负荷很大的渗碳零件才选用。③ B 可显著增加钢的淬透性，但要注意其变形特点，掌握变形规律。④ V、Ti、Nb、Zr 的主要作用是能形成稳定的合金碳化物，在渗碳加热时阻碍奥氏体晶粒长大，使渗碳后得到细的马氏体组织，改善渗碳层和心部的性能。碳氮共渗采用的钢种与渗碳用钢相似，但由于渗层深度不同，要求零件心部的硬度也不同。碳氮共渗时，渗层表面的异

表 5.52　常用表面硬化合金结构钢的特性及用途

序号	钢　号	特　性	用　途
1	20Cr	冷变形塑性和焊接性中等，切削加工性尚好，奥氏体晶粒易长大，渗碳后需二次加热淬火，渗碳后表层碳浓度较高，提高了表层脆性倾向	制造工作速度较高而截面不大、强度高、耐磨损的渗碳件如套管、曲柄销、齿轮、凸轮、轴、轴承圈等
2	15CrMo	在 520℃还有较高持久强度和抗氧化性，有良好的切削加工性和冷应变塑性。焊前预热 200～250℃，焊后进行 680～720℃回火	制造蒸汽参数 510℃高、中压蒸汽导管、管壁温度小于 550℃的过热器管、集汽联箱以及渗碳部件
3	20CrMnTi	渗碳处理后表面耐磨，心部韧性高，因含 Ti 而加热时不易过热，渗碳后可直接淬火，淬火变形也较其它渗碳钢小，正火态加工性好，焊接性中等，钢有回火脆性倾向	制造直径 30mm 以下要求强度和韧性较高的部件如减速齿轮、齿圈、齿轮轴、十字头等
4	20MnTiB	晶粒较细，淬透性不好	制造尺寸较小中等负荷的渗碳齿轮和其它零件
5	12CrNi2	低温冲击韧性较高，有回火脆性倾向，锻件中有时发现白点，焊接性较好，钢可不经渗碳、淬火	用于制造重要齿轮、活塞销、机床主轴、凸轮及其它渗碳件
6	12Cr2Ni4	强度高，韧性好，淬透性很好，有回火脆性倾向，锻件中有时发现白点，冷变形塑性中等，切削加工性尚好，一般不作焊接件，钢的脆性变形温度低，可不经渗碳在淬火和低温回火后使用	制造承受较高负荷的大型零件，如汽车、拖拉机等的变速箱齿轮、减速机齿轮等
7	18Cr2Ni4W	有极高的淬透性，直径在 200mm 以下的部件可完合淬透，钢经淬火及低温回火后有良好强韧性配合，W 使钢几乎无回火脆性，并起到细化晶粒及防止过热作用，被切削性差，工艺性差	用作截面较大，负荷较高而又需要良好韧性和缺口敏感性的重要零件，例如截面大的齿轮、传动轴、曲轴、花键轴以及形状复杂的厚重部件
8	12CrMoV	有较高的热强性和抗蠕变能力，抗氢蚀的性能也较好，钢的焊接性好	制造汽轮机隔板、主汽管、转向导叶环、隔板外环和蒸汽参数到 540℃、管壁温度小于 570℃的各种蛇形管、导管及耐热锻件
9	20CrV	过热倾向小，晶粒细化，具有一定的耐高温性能和良好的韧性，钢有回火脆性倾向，焊接性中等，略有白点敏感性，大断面零件要注意缓冷	制造渗碳件如齿轮、活塞销、涡轮传动齿轮、气门推杆等，还可制造汽轮机的耐热螺母、垫圈
10	20CrMnMoVB	较高级渗碳钢，如在淬火后进行 200℃低温回火，会保留更高的强度，此时钢的韧性仍很好	可代替 12Cr2Ni4A 钢制造链条、轴等渗碳件，也可不经过渗碳在调质状态下使用

常组织较渗碳层严重得多，使钢的抗接触疲劳强度降低，这与钢中合金元素的种类及含量有关。渗碳或碳氮共渗钢，经850～950℃渗碳或碳氮共渗后，淬火并在低温回火（约200℃）状态下使用。氮化钢经氮化处理（480～580℃）直接使用，不再经淬火与回火处理。常用表面硬化合金结构钢的特性及用途见表5.52。

（4）合金结构钢的选择

a. 调质结构钢的选择　选择此类钢必须考虑以下因素：① 工艺性能，包括锻造性能、被切削性、热处理性能等。② 零件尺寸和钢的淬透性。③ 力学性能，除常规力学性能外，还包括疲劳极限、多次冲击抗力、断裂韧性和抗磨损性能。此外，对于调质钢结构件的淬透深度不同的零件有不同要求：① 单向均匀受拉、压或剪切应力的重要部件（发动机的连杆、汽缸盖紧固螺栓等），其

表5.53　调质结构钢的选用

断面直径	屈服强度级别，MPa						
mm	350	450	500	600	700	800	850
25			15Cr	20Cr	12CrNi3	40Cr	35CrMo
			50Mn	35Mn2	30CrMo		30CrNi3
							30Mn2MoW
40			50Mn	35Mn2	38CrMoAl	35CrMo	
					12CrNi3	40Cr	
50	15Cr		50Mn	35Cr	30CrMo	35CrMo	38CrMoAl
			35Mn	35Mn2	12CrNi3	40Cr	30CrMnSi
							18Cr2Ni4W
60		20Cr	15Cr	35Mn2	12CrNi3	35CrMo	38CrMoAl
		1Cr13	50Mn	20CrMnSi	30CrMo	40Cr	30CrMnSi
					38CrSi		18Cr2Ni4W
75			50Mn	35CrMo	37CrNi3	35CrMo	15SiMn3MoWV
				42SiMn	30CrMnSi	40Cr	18Cr2Ni4W
80	15Cr		50Mn	42SiMn	35CrMo	35CrMoV	
				40MnVB	12CrNi3	3Cr13	
				40Cr	30CrMnSi	40CrNiMo	
				45Cr			
100		30Cr	40MnVB	35CrMo	3Cr13	37CrNi3	18Cr2Ni4W
			2Cr13	30CrMnSi	37CrNi3	40CrNiMo	
			40Cr		37SiMnMoWV		
					40CrNiMo		
120	30Mn		30SiMn	35CrMo	35CrMoV	40CrMnMoVB	18Cr2Ni4W
			40Cr		37SiMnMoWV		34CrNi3Mo
					40CrNiMo		
150		2Cr13	35SiMn	35CrMoV	20Cr3MoWV		18Cr2Ni4W
		35Cr	30CrMnSi	37CrNi3A	18Cr2Ni4W		34CrNi3Mo
			40Cr	40CrNiMo			
200		40MnVB	30CrMnSi	35CrMoV		18CrMnMoB	18Cr2Ni4W
		38Cr	45Cr	40CrNiMo		34CrNi3Mo	
		40Cr	40CrV	25Cr2MoV			
250	35Cr		30CrMO	25CrMoV	34CrNi3Mo		
			40CrV	37SiMnMoWV	18CrMnMoB		
			45Cr	40CrNiMo			
300		40MnVB	40CrV	40CrMnMoVB	34CrNi3Mo		
		45Cr					
500			35CrNiMo		34Cr2Ni3Mo		
					34CrNi3MoV		
700		27Cr2MoIV		20Cr3MoWV			

注：空白格子可选右方或下方的钢种。

主要破坏形式是塑性断裂和疲劳断裂，所以要求均匀一致和足够高的力学性能，淬火后钢心部组织应有90%以上马氏体。② 承受弯曲应力的零件（机床主轴、汽车半轴和转向节等），因弯、扭应力在表面处最大且向内递减，心部为零，所以一般要求淬火后距表面1/2～1/4半径处能得到80%马氏体或心部为50%马氏体即可。③ 受力小的零件（如曲轴，考虑刚度尺寸较大），淬硬深度还可以降低，即要求距表面1/4半径处获得50%以上马氏体即可。按零件截面尺寸及屈服强度选用调质钢见表5.53。

b. 表面硬化钢的选择　对渗碳钢必须考虑以下因素：① 工艺性能。要求钢的晶粒长大倾向小，表面碳浓度分布平缓，钢的淬透性必须能满足渗碳零件的心部硬度要求。② 力学性能。特别是弯曲强度、冲击韧性、疲劳极限等。③ 渗碳齿轮的强度和寿命。特别注意齿轮从齿根断裂、齿轮工作表面的接触疲劳破坏、齿轮的弯曲疲劳损坏以及齿轮的端部磨损。对渗氮钢必须考虑以下因素：① 零件的工作条件和力学性能。凡要求表面高硬度、高耐磨性和高疲劳性的零件宜采用含Al或高合金结构钢如38CrMoAl；凡要求表面以耐磨为主的一般零件，可选用通用合金结构钢如40Cr、20CrMnTi；凡要求以提高疲劳强度为主的零件，可采用碳钢或合金结构钢，如低碳钢、40Cr、18Cr2Ni4W等。② 渗氮工艺性能。指渗氮速度，渗氮变形倾向性、回火脆性、形成渗氮层的特征等。③ 结合渗氮工艺选择钢种。采用气体渗氮，以38CrMoAl最好。离子渗氮适用于耐磨和抗粘附性较高零件。离子渗氮除结构钢外，还适用于含Cr及Mo、W的工具钢、高速钢、不锈耐热钢等。

(5) 主要技术条件　合金结构钢的技术条件如下。

GB 3077—88　合金结构钢技术条件
GB 5216—85　保证淬透性结构钢技术条件
GB 6478—86　冷镦钢技术条件

5.2.10. 超高强度钢

此类钢应用于制造承受较高应力结构件的合金钢类，一般屈服强度大于1200MPa，抗拉强度大于1400MPa，工程上使用的超高强度钢最高强度级别达2450MPa。超高强度钢必须具有高的抗拉强度，和足够的韧性（特别是断裂韧性），还要求比强度（强度与密度之比）和屈强比（屈服强度与抗拉强度之比），以减轻结构件的重量，而且还要求具有良好的工艺性，例如成形性、焊接性等。

(1) 分类　按照合金化程度和显微组织可分为低合金、中合金和高合金超高强度钢三大类。在高合金超高强度钢中，又有马氏体时效钢、沉淀硬化不锈钢、马氏体时效不锈钢、9Ni-4Co型超高强度钢及相变诱导塑性不锈钢。

a. 低合金超高强度钢　此类钢是由调质钢发展起来的。添加多元合金化元素，例如Si、Mn、Cr、Ni、Mo、V等（一般总含量<5%）的目的是为了保证钢有足够的淬透性、提高马氏体回火稳定性、细化组织以得到较高的强度和韧性的配合。此类钢碳含量一般为0.3～0.5%，强度为1600～2100MPa。在淬火及低温回火状态下使用时，组织为具有较高强度和韧性配合的回火板条马氏体。等温淬火为韧性较好的下贝氏体组织和下贝氏体及马氏体的混合组织。此类钢的特点是合金元素含量低、工艺性能好、生产工艺简单、成本低。低合金超高强度钢常用钢号的特性及用途见表5.54。

表5.54　低合金超高强度钢的特性和用途

序号	钢　号	特　性	用　途
1	45CrNiMo1V（美D6AC钢）	具有良好的淬透性，比强度高，韧性好（尤其是断裂韧性在同强度级别钢种中是比较高的），钢的冷塑性良好，有一定脱碳倾向	用作中、小型火箭壳体、压力容器等高强度、高韧性承载荷部件（$\sigma_b \geqslant 2000$MPa，$\delta_5 \geqslant 10\%$）
2	40CrNi2Mo（美国4340钢）	在具有足够韧性的情况下具有很高强度，钢的淬透性很高。油淬临界直径大于124mm，水淬大于111mm	制造飞机发动机曲轴、大梁、起落架、压力容器和中、小型火箭壳体（$\sigma_b \geqslant 1900$MPa，$\delta_5 \geqslant 10\%$）
3	32Si2Mn2MoV	淬火和回火后$\sigma_b \geqslant 1700$MPa，$\delta \geqslant 10\%$，价格便宜，耐腐蚀性较差，受回火温度限制使用温度不宜过高，热处理变形较大	用于制造飞机零件、压力容器、中、小型火箭壳体等
4	30CrMnSiNi2	比30CrMnSi有更高强度和淬透性，对应力集中有高的敏感性，钢的各向同性差，在退火状态下切削加工性尚好，焊接性良好，但气焊性差，表面处理时应防止氢脆	制造机翼的带板、大梁、起落架、螺栓等

b. 中合金超高强度钢 它是热作模具钢的改进型钢，含碳量 0.35～0.60%，主要钢号有 4Cr5MoVSi 和 6Cr4Mo3Ni2WV。合金元素含量一般不大于 10%。此类钢具有较高的淬透性，高温奥氏体化后空冷可得到马氏体组织，在 500～550℃回火时，由于碳化物析出产生二次硬化效应，因而达到较高的强度。此类钢的优点是回火稳定性高，在 500℃附近使用仍有较高的强度（σ_b=1600MPa，$\sigma_{0.2}$=1050MPa），用于制造飞机发动机零件及其它中温高强度零件。

c. 高合金超高强度钢 ① 马氏体时效钢：是含高 Ni、Co、Mo 以及 Ti 等的微碳时效硬化马氏体钢，是新型超高强度钢，典型钢号有 18Ni9Co5Mo，可作为结构件的强度级别有 1400，1750，2100 及 2450MPa。高 Ni 含量是为了保证在固溶或奥氏体化温度下，其组织为单一的板条状马氏体，同时 Ni 又是时效强化元素。钴能使钢的马氏体开始转变温度升高，避免形成大量残留奥氏体，同时钴能降低钼在基体中的溶解度而加速钼的沉淀作用。钼不但有固溶强化，特别还具有时效强化作用。钛为时效强化的元素。钢在 450～480℃时效因析出共格的金属间化合物（Ni3Ti，Ni3Mo 等）而强化。此类钢的特点是：大断面能淬透，有高的强度与良好的韧性相配合，在同样强度级别下，断裂韧性最高；碳含量低（碳小于 0.03%），加热时无脱碳现象；热处理工艺简单，尺寸稳定性好；冷加工硬化系数小；焊接性能良好，焊后可以不进行高温处理；被切削性、成型性良好。缺点是成本太高，在相同硬度下，耐磨性较差。主要用来制造宇航构件、压力容器及承受高负荷、高冲击性部件。② 沉淀硬化不锈钢：参见不锈钢。③ 马氏体时效不锈钢：主要钢号有 00Cr10Ni10Mo2Ti、00Cr12Ni8Cu2NbTi、00Cr14Co14Ni4Mo2Ti、00Cr11-Co9Ni8Mo4Ti 等，强度级别为 1200～2000MPa、除了具备马氏体时效钢全部特点外，还具有良好的不锈性，主要用于宇航部件、压力容器以及不锈耐酸弹簧等。④ 9Ni4Co 型超高强度钢：碳含量为 0.25%，0.30%，0.45%，是高合金调质型超高强度钢。9%Ni 可使钢固溶强化和提高韧性，4%Co 的作用在于尽量减少钢中残余奥氏体的含量。Cr、Mo、V 为强化元素。经调质处理以后，抗拉强度可达 1450～1960MPa，断裂韧性也较高。此类钢类具有以下特点：在高温和在低温下都有很高的强度和韧性；综合性能良好；抗应力腐蚀性能高；具有良好的工艺性。主要用于宇航构件、压力容器等。⑤ 相变诱导塑性不锈钢：它是借助马氏体相变过程，使钢的塑性明显提高而发展起来的钢种，典型钢号为 30CrNi8Mo4Si2Mn2，其 σ_b 为 1700MPa，δ 不小于 35%，此类钢的特点是：具有高强度和高塑性的配合；优良的耐均匀腐蚀性和耐点蚀性；生产工艺复杂。该钢主要用作低温压力容器、高强无磁不锈部件以及防弹钢板等。

(2) 超高强度钢的选择 选择超高强度钢需要考虑的因素和低合金高强度钢基本相同，但应特别注意以下各点。① 使用性能。一般说，强度提高而韧性下降。由于该钢类多用于薄壁结构，因韧性不够，常发生脆性断裂。所以要考虑钢的平面应变断裂韧性 K_{IC}、应力腐蚀临界强度因子 K_{Iscc}、临界裂缝尖端张开位移 δ_c、疲劳裂纹扩张速率 da/dN 以及裂缝或类裂缝的临界尺寸 a_c 等指标，为避免发生低应力脆性断裂，有时宁可选用 $\sigma_{0.2}$略低而 K_{IC}较高的钢种。② 对质量的要求高。应尽量采用高纯度、高均匀性、超细组织和表面质量好的钢材。夹杂和气体，特别是氢对钢的 K_{IC}和 K_{Iscc}影响很大，所以要采用真空、双真空和电渣重熔工艺来生产超高强度钢。③ 工艺性能。由于合金元素含量较多，需采用保护气体焊接，马氏体时效钢、沉淀硬化不锈钢采用氩弧焊，碳含量大于 0.4%的低合金超高强度钢，焊后需立即进行消除应力退火。热处理一般选择强度和韧性配合较好的制度。中、低合金超高强度钢在热处理时应防止脱碳，并可在 300℃左右等温淬火再经适当回火。

(3) 主要力学性能 常用超高强度钢的主要力学性能见表 5.55。

5.2.11. 弹簧钢

用以制造弹簧或类似弹簧性能零件的钢类。弹簧钢要求具有高的弹性极限和疲劳极限，特别是缺口疲劳极限，以及适当的冲击韧性和塑性。由于弹簧主要在冲击、振动等动载荷或长期周期性交变应力的条件下使用，所以均要求很好的表面质量以保证较高的抗疲劳性。需要经淬火、回火的弹簧钢，要具有一定的淬透性、不易脱碳、低的过热敏感性和较高的塑性，以便热加工时易于成形。小尺寸的弹簧钢丝要有均匀的硬度和足够的塑性以及很好的表面质量。

(1) 分类 按生产方法可分为热轧弹簧钢和冷拉（轧）弹簧钢。热轧弹簧钢包括制造螺旋弹簧、扭力杆用的圆钢或梯形钢和制造扁簧的扁钢；冷拉（轧）弹簧钢包括制造小规格的螺旋弹簧用的冷拉钢丝以及发条、各种弹簧片用的冷轧钢带。按合金元素可分为碳素弹簧钢及合金弹簧钢两大类，而合金弹簧钢中还分为以主要合金元素命名的各种弹簧钢。弹簧钢按照使用条件还可分为高温弹簧钢、低温弹簧钢和不锈耐酸弹簧钢等。

(2) 合金元素的作用 较大截面的弹簧，是用合金钢制造的。经常加入的合金元素有 Mn、Si、Cr、Mo、W、V 和微量的 B，这些合金元素都可以提高淬透性，同时 Mn 和 Si 固溶入铁素体中使之强化，以提高屈服强度。加入 Cr、W、V 可以提高钢的弹性极限、屈强比和耐热性。

(3) 钢种介绍

a. 含锰弹簧钢 如 65Mn，锰含量为 0.9～1.2%，增加锰含量可提高钢的淬透性和强度，减少脱碳倾向，缺

表 5.55　常用超高强度钢的主要力学性能

钢　号	热处理制度	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ_5 %	ψ %	a_K J/cm²	K_{IC} kgf/mm$^{3/2}$
30CrMnSiNi2	870℃淬火 200℃回火	1600～1800	1400～1550	8～10	35～45	60～70	213
30Si2Mn2MoWV	950℃淬火 250℃回火	≥1900	≥1500	—	≥25	≥50	≥350
32Si2Mn2MoV	920℃淬火 320℃回火	1800～1960	1560～1740	10～11	44～46	52～64	250～280
33CrNi2MoV	870℃淬火 550℃回火	1500	1350	—	54	90	450
37Si2MnCrNiMoV	920℃淬火 280℃回火	1880～2030	1580～1740	8～13	38～46	50～66	258
40CrNi2Mo	850℃淬火 220℃回火	1920～2060	1580～1640	10～10.5	40～52	55～75	177～232
40SiMnCrMoV	920℃淬火 250℃回火	1930～1960	1450～1540	8～10.5	40～45	60～65	203～230
40SiMnCrNi2MoV	930℃淬火 280℃回火	1880～2040	1560～1750	10～12	38～48	56～58	238～267
45CrNiMoV	860℃淬火 300℃回火	1940～2100	1540～1760	12～13	34～50	42～52	238～267
4Cr5MoVSi	1050℃淬火 520～540℃回火三次	1800～2000	1580～1650	3.5～6.0	38～42	52	109
6Cr4Mo3Ni2WV	1120℃淬火 560℃回火二次	2500～2700	—	10	14～25	23～36	82～130
0Cr17Ni7Al	1050℃淬火 950℃调整	1520	1300	13.5	25～30	—	—
0Cr15Ni7Mo2Al	—73℃冷处理 510℃回火	1670	1500	13	25～30	26～53	—
1Cr12Mn5Ni4Mo3Al	1050℃淬火，—73℃ 冷处理，520℃时效	1700	1480	13	40	—	—
00Ni18Co8Mo5TiAl	810℃固溶 480℃时效	1900	1790	7～9	40	70～90	354～382
00Cr5Ni12Mo3TiAl	同上	1400	—	16	38～45	50～60	—
25Ni9Co4CrMoV	815～845℃淬火 540℃回火二次	1450	1330	14	57	70	—
30Ni8Co4CrMo1V	同上	1650	1480	16	60	50	—
45Ni8Co4CrMoV	800～820℃固溶，—73℃ 冷处理，280℃回火	1960	1750	10	50	45	—

点是有过热敏感性和回火脆性，且易产生淬火裂纹，所以只适于制造各种小尺寸的扁弹簧和圆弹簧，如座垫弹簧、弹簧发条、气门簧、离合器簧片、刹车弹簧等。

b. 硅锰弹簧钢　它是主要的热轧合金弹簧钢，其主要钢号有 55Si2Mn、60Si2Mn，硅含量为 1.5～2.0%，锰含量为 0.6～0.9%。硅和锰可提高弹性极限和屈强比，提高淬透性、抗回火稳定性和抗松弛稳定性，过热敏感性也较小，但脱碳倾向较大。钢中硅和碳均较高时（例

如70Si3Mn钢）易于石墨化。这类钢广泛用于汽车、拖拉机、机车上的减震板簧和螺旋弹簧，汽缸安全阀簧，电力机车用升弓钩弹簧、转向架弹簧、轧钢设备以及要求承受较高应力的弹簧，还可用作低于230℃条件下使用的弹簧。

c. 含铬弹簧钢　它是国际上通用的弹簧钢，其主要钢号有60Si2CrA、60Si2CrVA、55CrMnA、60CrMnA、60CrMnMoA、50CrVA等，由于含1%Cr和Si、Mn等元素，故该类钢有较高的淬透性，脱碳倾向也小，但是Cr-Mn系钢加重了钢的回火脆性的倾向，回火后需快冷，多用以制造截面较大和较重要的板簧和螺旋弹簧。50CrVA钢具有良好的淬透性，加钒能细化晶粒，不易过热并可提高钢的强度、韧性，降低缺口敏感性。这种钢的脱碳倾向小，低温冲击韧性好，在较高温度下工作时，性能也稳定，主要用以制造气门弹簧、油嘴簧、气缸涨圈、安全阀用簧、中压表弹簧元件、密封装置等，适用于210℃条件下工作的弹簧。硅含量1.4～1.8%，铬含量0.9～1.2%，钒含量0.10～0.20%的60Si2CrVA钢.具有高的淬透性和低的过热敏感性，在塑性指标相近时抗拉强度和屈服强度均高于硅锰弹簧钢。主要用于制造承受高应力的弹簧，例如用于250℃以下工作的弹簧、汽轮机冷封弹簧、调节阀簧、冷凝器支撑弹簧、高压水泵蝶形弹簧、破碎机用簧等。

d. 含钨弹簧钢　主要钢号有30W4Cr2VA及65Si2WA。30W4Cr2VA是高强度耐热弹簧钢，有高的淬透性，主要用于蒸汽参数为540℃的电站用弹簧、400吨锅炉用的蝶形阀弹簧、锅炉安全用阀等。65Si2MnWA与60Si2CrVA钢一样，可用于制作承受高载荷的和耐热(≤350℃)、耐冲击弹簧，钢中加入1%W可提高淬透性，提高硬度，降低过热敏感性。在较高温度下回火，仍可保持较高强度。

e. 含硼弹簧钢　主要钢号为55Si2MnB、55SiMnVB、60CrMnBA。钢中硼含量为0.0005～0.004%，微量的硼可以大幅度提高钢的淬透性。由于合金元素含量低，因而具有较高的韧性和塑性。热加工性良好，用以制造较大截面尺寸的汽车板弹簧。

(4) 弹簧钢的选择

a. 热轧弹簧钢　选择此类钢时应考虑以下因素。① 制造工艺。板簧如采用加热成型后立即淬火的工艺，要求加热温度在1000℃左右，即成型后的温度要保证不低于该钢的淬火温度。由于加热温度较高，要求钢材脱碳倾向要小，晶粒不易长大。含硅钢的脱碳倾向较大，加热时要采取措施。棒材直径大于20mm或加热卷簧后立即淬火的螺旋弹簧，加热温度亦较高。② 力学性能。要求弹簧钢有较高的弹性极限和屈强比。大多数弹簧在工作时承受交变应力，因此要求弹簧钢具有较高的疲劳性能。为此，在提高弹簧钢强度的同时，要提高钢材的表面质量，并且尽量避免脱碳及其它表面缺陷。此外，弹簧扁钢的断面形状，即钢板弹簧片与片间接触面积的大小对疲劳寿命有重大影响。③ 弹簧尺寸和淬透性。淬透性不够时，在淬火状态的金相组织中，将出现游离铁素体、贝氏体等非马氏体产物，因而降低回火后的疲劳性能。对工作应力较高、承受交变载荷的弹簧，要求整个断面完全淬透，即心部得到几乎完全的马氏体组织。④ 工作条件。承受静载荷及有限次数交变载荷的弹簧，可选用65Mn、60Si2Mn等；承受动载荷，即作用次数超过10^5交变载荷和承受冲击载荷的弹簧，以及重要且不易维修的弹簧，应选用强度较高的弹簧钢，如50CrVA、60Si2CrA、60SiCrVA等。弹簧在较高温度下工作时，应选用合金弹簧钢、耐热钢或耐热合金。若工作应力较小，工作温度可适当提高。弹簧钢和弹性合金的容许工作温度见表5.56。

表5.56　弹簧钢和弹性合金的容许工作温度

序号	钢　　号	容许工作温度，℃
1	65Mn	120
2	50CrVA	210
3	60Si2Mn	230
4	60Si2CrA	250
5	1Cr18Ni9	290
6	0Cr17Ni7Al	350
7	0Cr12Ni4Mn5Mo3Al	350
8	30W4Cr2V	350
9	W18Cr4V	350
10	Ni36CrTiAlMo8	400
11	0Cr15Ni7Mo2Al	425
12	A286	500
13	Inconel 718	600

弹簧在腐蚀介质中工作，应选用不锈钢；在氧化介质中可选用1Cr18Ni9Ti，在还原介质中工作可选用1Cr18Ni12Mo2Ti钢。

b. 冷拉弹簧钢丝的选择　此类钢要根据载荷的种类和工作应力的大小进行选择，主要考虑以下因素：① 钢丝的供应状态。由于油淬火回火的钢丝性能稳定，制成弹簧后的尺寸容易控制，便于大量流水生产，因此应根据弹簧的工作应力和质量要求优先选用。只有在冷卷时变形严重或小批量生产弹簧才选用退火态钢丝，然后调质使用。② 钢丝的表面质量（特别是脱碳层和表面缺陷）。脱碳层会增加弹簧产生永久变形的倾向，并降低弹

簧的疲劳寿命。③ 残余内应力。目的是通过不同工艺，去除有害的残余内应力而产生有利的残余内应力。常用弹簧钢丝去除内应力的回火温度范围见表 5.57。

表 5.57　弹簧钢丝冷卷后去除内应力的回火温度范围

序号	钢丝种类	回火温度，℃
1	冷拉碳素钢丝	230～260
2	油淬回火钢丝	230～290
3	气阀弹簧钢丝	230～400
4	Cr-V 弹簧钢丝	315～370
5	Cr-Si 弹簧钢丝	425～455

(5) 主要弹簧钢的弹性模量及疲劳性能见表 5.58、表 5.59。

表 5.58　主要弹簧钢的弹性模量

钢号	状态	弹性模量 E MPa	切变模量 G，MPa
65Mn 钢	950℃油淬后在下列温度回火		
	400℃	207900	81560
	450～500℃	208900	82970
60Si2Mn	860℃淬火后在下列温度回火		
	350℃	202700(360℃)	81430
	400℃	208230	82450
	450℃	209600(440℃)	83160
	480℃	208600	
50CrV	870℃淬火后在下列温度回火		
	200℃	205000	—
	400℃	212000(450℃)	82960
	500℃	—	83570
55SiMnVB	880℃油淬后在下列温度回火		
	400℃	212000	—
	450℃	202000	
	500℃	209500	—
55SiMnMoVNb	880℃油淬后在下列温度回火		
	450℃	209060	
	500℃	213600	

表 5.59　主要弹簧钢的疲劳极限

钢号	σ_b	σ_s	σ_{-1}	τ_{-1}
	MPa			
60Si2Mn	1440	1240	516	—
	1600	1400	—	303
55SiMnVB	1600	1555	606	—

注：σ_{-1}为光滑试样对称弯曲应力的疲劳极限，τ_{-1}为光滑试样扭转应力的疲劳极限。

(6) 弹簧钢的技术条件　弹簧钢技术条件如下：

GB 1222—84　弹簧钢

GB 4357　碳素弹簧钢丝

GB 4359　阀门钢油淬火-回火弹簧钢丝

GB 4360—84　油淬火-回火碳素弹簧钢丝

5.2.12.　易切削钢

易切削钢是在钢中含有一定数量的硫、磷、铅、钙、硒、碲等一种或几种元素，而具有良好被切削加工性的一类钢种。易切削钢适于制作用自动切削机床加工的大批量零件，与非易切削钢相比，可延长刀具寿命、减少切削抗力、提高加工表面光洁度，容易排除切屑。

(1) 分类　按钢中添加的主要易切削元素可分为硫易切削钢、铅易切削钢、钙易切削钢，硒、碲、铋易切削钢等。

a. 硫易切削钢　硫在钢中同锰和铁形成纺锤形硫化锰夹杂物，从而切断基体金属的连续性，切削时，断屑形成易排除的小半径短卷，减少刀具与断屑间的接触面积；并能起内部润滑作用，从而降低切削力和切削热，减少刀具磨损。钢中含硫量越高，切削速度越高。但含硫过高，则会引起钢的热脆性，给钢的热加工带来困难并降低钢的横向塑性和韧性以及耐疲劳性。通常硫含量为 0.08～0.30%，有时高达 0.4%。易切削工具钢和不锈钢中的含硫量均应在 0.06～0.10%之间。磷和硫可复合加入钢中，通常含磷量为 0.04～0.12%。磷固溶于铁素体中，会提高钢的硬度和强度，降低韧性，使切屑容易折断和排除，从而获得良好的加工表面光洁度，但磷不宜过高，否则由于硬度增高，塑性显著降低，反而会损害钢的被切削性。

b. 铅易切削钢　铅在钢中呈细小金属颗粒形态，均匀分布或附着于硫化物的周围。铅的熔点较低，切削时会有融熔铅渗出，起润滑作用，减少磨擦，提高钢的被切削性，而对钢的常温力学性能影响较小。钢中含铅量一般为 0.10～0.35%。因为铅的比重大，如含量过高，容易引起严重的偏折并形成大颗粒夹杂物，反而对钢切削性不利。铅和硫复合加入低碳结构钢中，对被切削性能的改进更加明显。

c. 钙易切削钢　钢中的钙与铝、硅结合形成低熔点

的复合氧化物(主要是$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$),高速切削时,该氧化物熔化粘附在刀具表面起润滑和减磨作用,从而提高刀具有使用寿命。钙的加入量为0.001～0.005%,加钙对钢的力学性能几乎没有影响。如果同时含硫、铅等元素,则它们的复合作用会使切削效果更好。

d. 硒、碲、铋易切削钢　钢中碲、铋含量约为0.03～0.10%,硒的含量可达0.15%。硒以硒化物如FeSe、MnSe等的形态存在于钢中,其作用与硫相似,对于既要求高的被切削性,又要求较好塑性的钢,含硒易切削钢要比硫易切削钢好。碲可以单独加入,也可以与铅或硫同时加入钢中,形成复合夹杂物,从而降低切削抗力和切削热,使切屑容易排除,显著提高钢的被切削性,并得到良好的加工表面光洁度,不过加碲后会使钢的塑性、韧性稍有降低。硒和碲多用于合金钢。铋在钢中的作用与铅相似,且呈细小的金属颗粒夹杂物,均匀分布或附着于硫化物的周围。

(2) 影响钢被切削性的其它因素

a. 元素的影响　碳:含量过低,组织中会出现大量铁素体,导致钢的硬度和强度很低,切削易粘着于刀刃上形成刀瘤,切屑又是撕裂断落,使被切削性下降,加工表面光洁度很差。碳含量超过0.25%,组织中的珠光体增加,硬度与强度增加,使切屑抗力增加,同时珠光体中硬度很高的碳化物会加剧刀具的磨损,易切削结构钢中的碳含量以0.15～0.25%为宜。锰:与硫形成硫化锰夹杂物,使切屑容易断裂,改善钢的被切削性,还能消除或减弱钢因硫而引起的热脆性。易切钢中锰含量一般在0.60～1.60%之间,并保持适当的Mn/S比值。硅和铝:对钢的被切削性有害。硅部分固溶于铁素体中,增加钢的硬度。而且硅在钢中与氧结合形成硬度较高的氧化硅夹杂物,使刀具的磨损增加,使用寿命变短,所以易切削钢中的硅含量要低。作为脱氧剂而加入的铝,大部分生成细小的氧化铝夹杂物,增加刀具的磨损。硅和铝加入钢中可降低钢中氧含量,使硫化物夹杂呈细长条状分布,降低钢的被切削性。氧和氮:氧在一般钢中有害,降低钢的力学性能。但在易切削钢中,氧含量增高促使硫化物呈纺锤形分布,改善钢的被切削性。氮提高钢的强度,也增加脆性,有利于形成短碎的切屑,氮含量达0.001%对钢的被切削性有利。含氮量过高,对钢的强化作用加强,使刀具寿命降低。

b. 金相组织的影响　基体组织、夹杂物种类、数量和形状都对钢材的被切削性有显著的影响。① 基体组织。对于低碳钢,凡是有助于提高钢的硬度和降低塑性的组织变化,都改善钢的被切削性,低碳钢是通过正火或冷拔,以提高硬度;高碳钢是通过球化退火工艺,以降低硬度来改善被切削性。② 非金属夹杂物。非金属夹杂物分为有利和有害两种,其类型、大小、形状和分布情况对刀具的磨损和表面光洁度都有影响。氧化硅和氧化铝等硬度高的夹杂物,加速刀具的磨损,明显降低钢的被切削性,属有害夹杂物,其含量越低越好。硫、铅等类夹杂物分割钢基体,使切屑易断,润滑刀刃,降低刀具磨损,属有利夹杂物。细条状分布的硫化物,不如纺锤形分布的硫化物对钢的被切削性有利。钢中的Mn/S比、氧含量、硅和铝含量对硫化物的形态均有影响。

(3) 易切削钢的选择　自动机床加工的零件多选用低碳碳素易切削钢;被切削性要求高的,选用含硫较高的Y15;需要焊接的选用含硫较低的Y12。强度要求稍高的选用Y20或Y30;车床丝杆选用中碳含锰高的Y40Mn。加铅或加钙后只改善钢的被切削性,而对其机械性能影响很小,这种钢多用于制造经过渗碳或调质处理的受力零件,如传动齿轮、轴类零件等。

(4) 易切削钢的加工和切削条件　① 加工性能。铅易切削钢的热锻、冷镦、焊接和电镀性能基本上与基础钢相同;硫易切削钢热锻时有高温脆性,冷镦性能显著恶化,焊接性能也恶化;硫铅复合易切削钢的加工性能与硫易切削钢相似,但焊接性显著恶化;钙易切削钢的加工性能比基础钢好;硫和硫铅易切削钢在热处理后[主要是渗碳(氰化)、淬火回火]切削性稍恶化。② 被切削性。铅易切削钢采用硬质合金刀具,进刀量0.08～0.5mm/r;高速工具钢进刀量0.02mm/r以上,碎屑性能良好,表面光洁度比基础钢稍好;硫易切削钢采用高速钢刀具,进刀量较小,切削速度40～60m/min,碎屑性能和表面光洁度良好;硫铅复合易切削钢采用高速钢刀具,进刀量0.02mm/r以上,切削速度60～80m/min,碎屑性能比硫易切削钢好,表面光洁度比硫易切削钢稍好;钙易切削钢采用硬质合金刀具,最适当的切削速度为150m/min,用高速钢刀具效果较差,碎屑性能与基础钢相同,表面光洁度与基础钢相同,但在高速切削下良好。

(5) 碳素易切削钢的主要成分及性能见表5.60。

(6) 主要技术条件　易切削钢的主要技术条件如下。

GB 8731—88　易切削结构钢技术条件

GB 1220—84　不锈钢棒

5.2.13. 滚动轴承钢

此类钢主要用来制造各种类型滚动轴承套圈和滚动体的钢。轴承钢也用来制造耐磨部件,轴承滚动时承受很高的交变应力,除要求材料具有较高的抗压强度、接触疲劳强度和耐磨性外,还要有足够的韧性、一定的耐蚀性、良好的尺寸稳定性和工艺性。

(1) 分类　现代滚动轴承钢可分为高碳铬轴承钢、渗碳铬轴承钢、不锈轴承钢和高温轴承钢四大类。应用最广的是高碳铬轴承钢。

(2) 合金元素的作用　高的纯洁度和高的均匀组织是对轴承钢质量的主要要求。主要元素的作用如下:碳:

表 5.60　碳素易切削钢的主要成分及性能（热轧态）

钢　号	化学成分，%					σ_b	$\delta_{最小}$	$\psi_{最小}$
	C	Mn	S	P	其它	MPa	%	%
Y12	0.08～0.16	0.7～1.0	0.10～0.20	0.08～0.15	—	390～540	22	36
Y12Pb	0.08～0.16	0.7～1.0	0.15～0.25	0.05～0.10	0.15～0.35Pb	390～540	22	36
Y15	0.10～0.18	0.8～1.2	0.23～0.33	0.05～0.10	—	390～540	22	36
Y15Pb	0.10～0.18	0.8～1.2	0.23～0.33	0.05～0.10	0.15～0.35Pb	390～540	22	36
Y20	0.17～0.25	0.7～1.0	0.08～0.15	<0.06	—	450～600	20	30
Y30	0.27～0.35	0.7～1.0	0.08～0.15	<0.06	—	510～655	15	25
Y35	0.32～0.40	0.7～1.0	0.08～0.15	<0.06	—	510～655	14	22
Y40Mn	0.37～0.45	1.20～1.55	0.20～0.30	<0.05	—	590～735	14	20
Y45Ca	0.42～0.50	0.6～0.9	0.04～0.08	<0.04	0.002～0.006Ca	600～745	12	26

表 5.61　高碳铬轴承钢的特点及用途

序号	钢　号	特　　点	用　　途
1	GCr6	钢的淬透性好，淬火后有高而均匀的硬度，耐磨性好	用作一般工作条件下的小尺寸滚动体
2	GCr9		
3	GCr9SiMn	组织均匀，疲劳寿命长，热处理工艺简便，含合金元素少，价格便宜。GCr15可进行碳氮共渗，提高耐磨性、耐热性、疲劳强度和寿命	制作一般工作条件下的套圈和滚动体。如汽车、拖拉机等发动机变速器及车轮上的轴承。机床、电机、矿山机械等的主轴轴承
4	GCr15		
5	GCr15SiMn	耐磨性、淬透性和抗回火稳定性均低于GCr15，有回火脆性	制造一般工作条件下的套圈和滚动体，如重型机床、大型机械、铁路车辆轴箱轴承及轧钢机无冲击负荷的大型和超大型轴承等

它是钢中主要强化元素，通常含量为0.8～1.2%，使用状态主要以隐晶针状和细晶针状马氏体为基体，在组织中保留一定数量的淬火未溶碳化物，以保证钢的耐磨性。适当降低钢中的含碳量，可增加合金元素在钢基体中的溶解度，这样，虽减少了未溶碳化物的数量，但提高了钢的淬透性和接触疲劳强度。相反增加含碳量则对耐磨性增加有利。铬：是形成碳化物的主要元素。高碳铬钢在各种热处理制度下均形成M_3C型碳化物（M代表金属）。铬可提高钢的淬透性、力学性能和组织均匀性，此外还能提高钢的耐蚀性。钢中含铬量一般不超过2%，钼能取代钢中之铬，在增加钢的淬透性方面，钼比铬强，这是发展高淬透性含钼高碳铬轴承钢的基础。硅、锰：主要用来提高钢的淬透性，代表钢号是GCr15SiMn。锰还可以和钢中的硫生成稳定的、常能包围氧化物的MnS，形成以氧化物为核心的复合夹杂物，从而减轻氧化物对钢的危害作用。

（3）钢种介绍

a. 高碳铬轴承钢　它是轴承钢的主要钢类，用量最大、用途最广。钢号的主要特点及用途见表5.61。

b. 渗碳轴承钢　主要用来制造承受冲击负荷的轴承，成分主要是表面硬化合金结构钢，其特点是：钢的纯洁度和组织均匀性高，渗碳淬火后，表面硬度HRC 58～62，心部$\sigma_b \geqslant 1000$MPa，心部硬度HRC 28～32，工艺性能良好。渗碳轴承钢钢号的主要用途见表5.62。

表 5.62　渗碳轴承钢的主要用途

序号	钢　号	主　要　用　途
1	G20CrNiMo	制造承受冲击负荷的滚动轴承，用于汽车、拖拉机等
2	G20CrNi2Mo	
3	G20Cr2Ni4	制造轧钢机轴承和承受冲击负荷大的特大型轴承，也用于承受冲击负荷大、安全性高的中小型轴承
4	G20Cr2Mn2Mo	
5	G10CrNi3Mo	承受冲击负荷很大的特型轴承

c. 不锈轴承钢　在腐蚀介质中使用的轴承钢的主要特点是：有优良的耐腐蚀性、高的纯洁度和碳化物均匀性，也用作高温轴承钢。在淬火、冷处理和低温回火后钢有高的硬度、弹性、耐磨性和高的接触疲劳强度以及优良的耐蚀和低温性能；退火组织为细小、均匀分布的碳化物球化组织，有良好的被切削性和冷冲性能，但磨削性和导热性差。主要不锈轴承钢的用途如表5.63。

表 5.83　不锈轴承钢的主要用途

序号	钢　号	主　要　用　途
1	9Cr18	制造耐腐蚀、耐低温、耐高温以及微型轴承，在水蒸汽、水、海水、蒸馏水和硝酸等腐蚀介质中使用的轴承，石油和化工机械以及耐腐蚀的测量仪器的微型轴承
2	9Cr18Mo	
3	1Cr18Ni9Ti	制造要求高度耐蚀部件的防锈轴承，经渗碳后可用于高温、高速、高耐磨低负荷的轴承
4	0Cr17Ni7N	制造耐腐蚀性和耐磨性轴承和关节轴承的外套
5	0Cr17Ni4Cu4Nb	

d. 高温轴承钢　是在高温条件下工作用的轴承钢。主要特点是：具有高强度，高温硬度、耐磨性、疲劳强度、尺寸稳定性和抗氧化性均良好；为获得高纯洁度和高的碳化物均匀性，含碳是一般在0.7%左右。加入一定量的碳化物形成元素如Cr、Mo、W、V等，可提高钢的高温耐磨性。高温轴承钢的主要钢号有Cr4Mo4V，Cr14Mo4以及高速钢W9Cr4V2Mo、W18Cr4V、W6Mo5Cr4V2等。此类钢可用来制造高温轴承，如发动机和燃气涡轮发动机等主轴轴承以及一般高温轴承。Cr4Mo4V一般用于315℃的轴承零件。

(4) 轴承钢的选择　选择轴承钢主要考虑以下几个方面。

a. 轴承的工作条件　工作温度：在常温下工作的轴承，采用铬轴承钢；工作温度大于100℃低于180℃时，采用经过特殊热处理（200或250℃回火）的铬轴承钢；超过180℃时需采用不锈轴承钢及高温轴承钢。承受冲击负荷的大小：承受强大冲击负荷的轴承，大多数采用渗碳轴承钢；承受一般工作负荷的轴承，选用高碳铬轴承钢。接触介质：在腐蚀介质条件下工作的轴承，必须选用耐蚀钢或合金，如9Cr18、9Cr18Mo、Cr14Mo4、0Cr17Ni7Al以及镍基或钴基合金。沉淀硬化不锈钢适用于双氧水、重水等腐蚀介质中，最高使用温度低于425℃。疲劳寿命和可靠性：决定于钢的纯洁度和组织均匀性，如铁路车辆轴箱轴承、发动机主轴轴承要求电渣重熔或双真空冶炼。

b. 轴承的结构　如轴承外套带安装挡边而且承受较高的冲击负荷时，可采用渗碳轴承钢；摆动机构或操纵机构上使用的关节轴承，因承受载荷和摩擦大，转数低，摆动角度为±90°，则要求具有高的抗压和屈服强度；耐磨性好的钢并且具有优良的冷塑性变形性时，可选用GCr15、9Cr18、9Cr18Mo，也可以用渗碳轴承钢。

c. 轴承钢的工艺性　要求热塑性良好，氧化皮易于脱离和清理；镦锻、辗扩、冷挤、滚轧等冷变形性能好；有良好淬透性、回火稳定性及一定的韧性；有良好的被切削加工性和磨削性能。

(5) 主要技术条件　主要技术条件如下。

YB 9—68　铬轴承钢技术条件

YB (T) 1—80　高碳铬轴承钢（推荐标准）

YB (T) 1—80　关于实施高碳铬轴承钢推荐标准的补充规定

YTZ—84　高碳铬轴承钢临时供货协议

GB 3086—82　高碳铬不锈轴承钢技术条件

GB 3203—82　渗碳轴承钢技术条件

5.2.14.　合金工具钢

在碳素工具钢中加入Cr、W、Mo、V、Si、Mn、Ni、Co等合金元素，以提高强度、硬度、耐磨性和耐热性以适应不同工具需要的合金钢。

(1) 分类　按用途可分为量具、刃具用钢、耐冲击工具用钢、冷作模具用钢、热作模具用钢以及基体钢。

(2) 合金元素的作用　Si：强化α-Fe，提高强度和硬度，提高回火稳定性，脱碳倾向较严重，溶于固溶体时，促使晶粒粗化。Cr：与碳形成多种碳化物，提高硬度和耐磨性，增加钢的淬透性和回火稳定性，强烈降低马氏体点，过多的铬增加残留奥氏体含量，W：显著提高抗回火稳定性和红硬性，与碳形成多种特殊碳化物，增加耐磨性，降低过热敏感性。Mo：作用与W相似，按重量计1% Mo可代替2%W。高速钢中Mo2C析出对提高红硬性作用显著。Mo提高淬透性，但增加脱碳倾向。V：与碳形成硬度很高、弥散分布、稳定的VC或V_4C_3，提高钢的红硬性、耐磨性并产生二次硬化作用，细化晶粒，降低钢的过热敏感性。钒含量过高，钢的锻造性变坏，磨削性较困难。Mn：提高淬透性，增加淬火钢中残留奥氏体含量、过热敏感性和回火脆性。Ni：提高淬透性，细化珠光体，提高强度、韧性，但对切削性能不利。Co：提高钢的临界点，升高淬火温度，使Cr、W、Mo、V等碳化物形成元素更多地溶入奥氏体中，充分发挥硬化作用。回火中析出物(Co、W)明显抑制和延缓合金碳化物的析出与聚集，提高钢的红硬性，但钴降低淬透性，增加脱碳倾向。Al：在高速钢中使高淬火温度升高，使碳化物形成元素充分发挥硬化作用并加速氮化过程，进一步细化晶粒，使钢的硬度增加。Ti、Nb：微量加入其作用与V类似，所形成的碳化物更细、更弥散、更稳定，能明显地抑制晶粒长大，可使用更高的淬火温度。

(3) 钢种介绍

a. 量具、刃具用钢　含碳量较高，一般为0.75～1.50%，具有所需要的高硬度（≥HRC 60），它们分别含有Cr、W、V、Si、Mn等合金元素，淬透性较高，形成的合金碳化物显著提高钢的耐磨性、热稳定性并且具有一定的强度和冲击韧性。主要钢号有9SiCr、8MnSi、Cr06、

Cr2、9Cr2及W。低合金工具钢的热处理制度大体上与碳素工具钢相似。由于它含有提高淬透性元素，一般采用油淬。对于变形要求严格的工具可采用分级淬火，也可用等温淬火。对尺寸稳定性要求更高的量具，应进行冷处理。此外还需采用较长时间的低温回火或时效处理，以得到稳定的回火马氏体，并使未转变的残余奥氏体稳定，使工具的残余应力消除和组织状态稳定。

b. 耐冲击工具用钢　为使钢具有一定的冲击韧性，其碳含量为0.35～0.65%，并含有较多碳化物形成元素和硅。典型的钢号有4CrW2Si，5CrW2Si及6CrW2Si，在淬火后具有高的硬度（HRC 55以上）和耐磨性，适合制造受冲击载荷严重的工具。

c. 冷作模具钢　碳含量很高，一般在0.85%C以上，个别达2%以上，具有很高的硬度（HRC 60以上）和耐磨性，其中高碳低、中合金工具钢，例如9Mn2、CrWMn、9CrWMn和Cr4W2MoV基本上与量具、刃具用钢相类似，可用作较大尺寸的冷冲模具。最具有代表性的钢号，是具有高碳高铬的微变形工具钢Cr12、Cr12MoV和Cr12Mo1V1。这类钢的特点是：高耐磨性、高淬透性和淬火微变形性。适于制造大型精密冷作模具。Cr12MoV钢有两种热处理方法：① 较低温度淬火（950～1050℃）和低温回火（150～200℃），以获得较高硬度和较小的变形。② 高温淬火（1100～1130℃）和高温回火（500～520℃），产生二次硬化，以提高钢的硬度、红硬性和耐磨性，适用于制作400～500℃以下工作的模具。但Cr12钢一般只用较低温度淬火和低温回火，由于是莱氏体而铸态组织含有大量网状共晶碳化物，加工破碎后均匀地在基体上分布，增加钢的耐磨性，阻止高温淬火晶粒长大，使钢具有足够的韧性。

d. 热性模具钢　含碳量大部在0.3～0.6%，并含有大量碳化物形成元素，例如Cr、Mo、W、V等。这类钢的主要特点是抗回火稳定性高，在与工作件接触受热状态下，仍保持较高的硬度和强度，有较好的耐热疲劳性和冲击韧性，主要用于制造热锻压、热冲压、热挤压、热精锻和压铸等模具。锤锻模采用高韧性和耐350～375℃以下的5CrMnMo和5CrNiMo钢。热顶锻模和热挤压模工作时间长易受热软化，要求有较高耐热性（500～650℃），常用能产生二次硬化的3Cr2W8V、4Cr5MoVSi及4Cr5W2VSi钢。具有优越的耐热疲劳性和耐热冲刷腐蚀性的3Cr2W8，是压铸锌、铝和镁合金等低熔点金属的压铸材料。对于压铸高熔点金属模具和精密锻造模具，为了提高模具寿命而使用钨、钼难熔合金。

e. 塑料模具钢　用于塑料成型时使用的模具。由于塑料模具的模腔复杂，尺寸要求精密，因此对塑料模具钢除要求耐磨、耐腐蚀以外，特别要求钢的可加工性和热处理后的微变形性。根据塑料的种类及被成型的塑料制品尺寸、精度、质量、数量的不同要求，考虑现在制造模具的材料，可选用不同类型的塑料模具钢，包括表面硬化钢、调质钢、高碳工具钢、耐蚀钢、低碳马氏体时效钢及析出硬化钢等。

f. 基体钢　其化学成分相当于不同类型的高速工具钢淬火后的基体组织的化学成分而得名。与高速工具钢相比，共晶碳化物很少，而且粒度小，分布均匀，因而其韧性、疲劳强度以及冷、热加工塑性都较好，同时具有较高的二次硬化能力，较高的耐热性、耐磨性，适合制造600～680℃的模具。5Cr4W2Mo2VSi及35Cr3Mo3W2V用作热作模具，65Cr4W3Mo2VNb用来制造冷作模具，使用效果均好，但基体冷作模具钢的韧性比高速钢高，耐磨性和抗压强度稍低。

（4）合金工具钢的选择

a. 量具、刃具钢　量具钢主要考虑量具的工作条件和精度要求，其选用举例见表5.64。

表5.64　量具用钢的选用举例

用途和种类	推荐钢号	硬度HRC
精度不高形状简单的量规、样套等	T10A～T12A	58～60
块规、螺纹塞规、环规、样柱	CrWMn、9SiCr	62
各种要求精密的量具	9Mn2V	60～62
要求精密并耐蚀量具	4Cr13、9Cr18	

刃具钢的选用，不但要了解刃具用钢的性能，还要考虑被加工材料的性质、刃具的几何形状和尺寸大小、精度要求以及刃具的加工工艺等。刃具钢的选用举例见表5.65。

表5.65　刃具钢的选用举例

用途和种类	钢号	硬度
钻头、板牙、梳刀、打印模加工一般金属的刃具、车刀	9SiCr	60～65
铰刀和插刀	Cr2	62～65
不剧烈发热的刃具、拉刀、长丝锥、专用铣刀和板牙	CrWMn	60～65
高速切削用刀具	见高速钢	62～70

b. 冷作模具钢　要考虑冷作模具的类型、工作条件、尺寸、形状、批量、成本等因素。冷作工具钢的选用见表5.66。

表 5.66　冷作模具钢的选用

类　型	模具材料及工作条件		推 荐 钢 号
冷冲模	普通钢板厚度	≤4mm	Cr12MoV、CrWMn、6W6Mo5Cr4V
	奥氏体钢板厚度	≤4mm	Cr12MoV、Cr4W2MoV、6W6Mo4Cr4V
		4～6mm	Cr2、CrWMn、9Mn2V
		6～12mm	6CrW2Si
		≥12mm	5CrNiMo、4Cr5MoSiV
	硅钢片：厚度	≤2mm	Cr12MoV、6W6Mo5Cr4V、Cr12
		2～6mm	Cr4W2MoV、CrWMn、Cr2
落料模和切边模	钢板厚度	≤2mm	Cr12MoV、6W6Mo5Cr4V、Cr12
		≥2mm	9Mn2V、Cr2、CrWMn、6W6Mo5Cr4V
拉丝模	有色金属		Cr12MoV、CrWMn、9Mn2V
	钢　丝		Cr12MoV、6W6Mo5Cr4V
冷镦模	低压力		9Mn2V、9SiCr、CrWMn
	高压力		Cr12MoV、6W6Mo5Cr4V、Cr12
冷挤冲模	冲头		Cr12MoV、6W6Mo5Cr4V、Cr12
	凹模：有衬套		Cr12、Cr12MoV、6W6Mo5Cr4V
	无衬套		9Mn2V、CrWMn、Cr2
粉末冷压模	冲头（钢）		6W6Mo5Cr4V
	冲头（有色）		Cr5MoV、6W6Mo5Cr4V
	凹模		Cr12、Cr12MoV、6W6Mo5Cr4V

c. 热作模具钢　要充分考虑到影响模具使用寿命的因素，如模具受力条件，受热和冷却情况，模具的形状、尺寸，被加工材料的性质、形变方式、变形量、变形速度及润滑条件等。热作模具钢的选用见表 5.67。

d. 塑料模具钢　此类钢可按照工作条件、加工塑料类型以及其它要求进行钢种选用见表 5.68。

(5) 合金工具钢主要钢号性能比较　合金工具钢主要钢号性能比较见表 5.69。

表 5.67　热作模具钢的选用

模具类型	模具材料及工作条件	推 荐 钢 号
锻锤模	整体模具：边长 200～400mm	5CrNiMo、4CrMnSiMoV
	边长＞400mm	4Cr3Mo3W2V、3Cr2W8V
压力机锻模	整体模具	5CrNiMo、4CrMnSiMoV、4Cr5MoSiV、3Cr3Mo3W2V
热顶锻模		4Cr5W2VSi、5CrNiMo、4Cr5MoSiV
高速锤锻模		5CrNiMo、4Cr5MoSiV1
压铸模	锌及其合金	4Cr5MoSiV、4Cr5MoSiV1
	铝、镁及合金	4Cr5MoSiV1、4Cr5W2VSi
	铜及其合金	3Cr2W8V、4Cr3Mo3W2V
热挤压模	管材挤压芯棒	3Cr2W8V、4Cr3Mo3W2V
	穿孔芯棒（ϕ＞750mm）	4Cr5MoSiV1、4Cr3Mo3W2V
	凹模	4Cr3Mo3W2V、3Cr2W8V
	冲头	5CrNiMo、4Cr5MoSiV
温热挤压模		6W6Mo5Cr4V、W18Cr4V
热剪切模		5CrNiMo、4CrMnSiMoV、6W6Mo5Cr4V

表 5.68　塑料模具钢的选用

工　作　条　件	推　荐　钢　号
生产批量较小，精度要求不高，尺寸不大的模具	45、55钢或用10、20钢渗碳
使用过程有较大重载荷，生产批量较大，受磨损较严重的塑料模具	12CrNi3A，20Cr2Ni4A、20Cr进行渗碳
大型复杂、生产批量较大的塑料注射成型模或挤压成型模具	3Cr2Mo、4Cr3Mo3SiV、5CrNiMo、4Cr5MoSiV
热固性成形塑料模具及要求耐磨高强度模具	9Mn2V、CrWMn、GCr15、Cr12MoV、Cr12
耐腐蚀和高精度的塑料模具	4Cr13、9Cr18、Cr18MoV、Cr14Mo4V
复杂、精密、高耐磨塑料模具	25CrNi3MoAl、18Ni（250，300，350级）

表 5.69　合金工具钢主要钢号性能比较

钢　号	使用硬度 HRC	切削性	耐磨性	耐冲击性	淬火不变形性	淬硬深度	红硬性	被切削性	脱碳敏感性
冷作模具钢									
Cr12	58～64	较好	好	差	好	深	较好	较差	较小
Cr12MoV	55～63	较好	好	差	好	深	较好	较差	较小
9Mn2V	58～62	较差	中等	中等	好	浅	差	较好	较大
Cr6WV	58～62	中等	较好	较差	中等	深	中等	中等	中等
9CrWMn	57～62	中等	中等	中等	中等	深	较差	中等	较大
Cr4W2MoV	58～62	中等	较好	较差	中等	深	中等	中等	中等
6W6Mo3Cr4V	55～60	较差	较好	较好	中等	深	中等	中等	中等
Cr2Mn2SiWMoV	58～62	中等	较好	较差	较好	中	中等	中等	中等
热作模具钢									
5CrMnMo	30～47	差	中等	中等	中等	中	较差	较好	较大
5CrNiMo	30～47	差	中等	较好	中等	深	较差	较好	较大
3Cr2W8V	45～54	较差	较好	中等	较好	中	较好	较差	较小
4Cr5MoSiV	40～54	差	较好	中等	较好	中	较差	较好	中等
35Cr3Mo3W2V	44～54	差	较好	中等	较好	深	较好	较好	中等
3Cr3Mo3V	40～54	差	较好	中等	较好	深	较好	较好	中等
4Cr3W4Mo2VTiNb	48～56	较差	较好	中等	较好	深	较好	较好	中等
5Cr4W5Mo2V	50～56	较差	较好	较差	中等	深	较好	较好	中等
高速工具钢									
W18Cr4V	60～65	好	较好	较差	中等	深	好	较差	小
W12Cr4V4Mo	61～66	好	好	差	中等	深	好	差	小
W6Mo5Cr4V2	60～65	好	较好	中等	中等	深	好	较差	中等
W6Mo5Cr4V3	61～66	好	好	差	中等	深	好	差	较小
W7Mo4Cr4V2Co5	65～70	好	好	较差	中等	深	好	较差	较小
W2Mo9Cr4VCo8	65～70	好	好	较差	中等	深	好	较差	中等
W6Mo5Cr4V2Al	67～69	好	好	较差	中等	深	好	较差	较小
W10Mo4Cr4V3Al	67～69	好	好	较差	中等	深	好	差	较小

表 5.70　高速工具钢的选用

用途和种类	选用钢类	选用钢号
制作高速切削用车刀、刨刀、铣刀、滚刀、拉刀、插齿刀、铰刀、丝锥等	钨高速钢	W18Cr4V
同上；适用于热成型钻头、铣刀、滚刀、铰刀等（要求高耐磨性的选用高钒的钢种）	钼高速钢	W6Mo5Cr4V2、W6Mo5Cr4V3
切速难加工材料，例如超高强度钢、高强不锈钢、高温合金、钛合金等的车刀、刨刀、镗刀、铰刀、铣刀、滚刀、拉刀等	超硬高速钢	W6Mo5Cr4V2Al、W12Cr4V5Co5、W18Cr4V2Co8

(6) 主要技术条件　合金工具钢的主要技术条件如下。

GB 1299—85　合金工具钢技术条件

YB/Z 10—76　合金工具钢推荐钢号技术条件

5.2.15. 高速工具钢

用作高速切削工具的钢类，属工具钢中之一类，是以 W、Mo、Cr、V，有时还有 Co、Al 为主要合金元素的高碳、高合金莱氏体钢，简称高速钢，俗称锋钢。高速钢除要求高硬（一般大于 HRC 63，高的可达 HRC 68～70），高耐磨性和足够韧性外，还要求在高速切削下刀刃不因发热而软化的耐热性。如高速钢用来制造冷作模具，还要求有高的抗压屈服强度，高的耐磨性和高韧性。

(1) 分类　按照合金元素可分为钨系高速钢（9～18%W）；钼系高速钢（5～12%W，2～6%Mo）；高钼系高速钢（5～10%Mo，0～2%W）。各系又可按钒含量高低，分为一般含钒（1～2%V）量和高含钒量（2.5～5.0%V）钢。任何高速钢如含钴（5～10%Co）又称含钴高速钢。高速钢按用途可分为通用型高速钢和特种用途高速钢两大类。

(2) 合金元素的作用　碳：一般含碳量 0.7～1.6%，以保证足够的碳与各种碳化物形成元素相配合。随着钢中碳含量接近平衡碳（0.033W% + 0.063Mo% + 0.060Cr% + 0.200V%），则二次硬化效果（硬度和红硬性）也上升到最高值，而韧性则随之下降。因此，只有超硬高速钢的含碳量才接近平衡碳，而通用型高速钢的含碳量比平衡碳低 0.15～0.30%，而低合金高速钢中的碳含量可能还超过平衡碳。钨和钼：是产生二次硬化最基本的合金元素，钢中主要碳化物 M (Fe, Mo, W)$_6$C 淬火时部分固溶，回火后又以 M_2C 析出，提高钢的硬度和耐磨性，剩下来未溶的 M_6C 则阻止晶粒长大和增加耐磨性。含钼钢铸态下的共晶化合物网较细薄，易于加工破碎，颗粒较小、分布较均匀，热塑性和韧性也较高，但含钼钢易脱碳，淬火过热敏感性较大。而钨钢正与之相反，因之钨和钼适当配合能获得综合性更好的钢种。铬：能形成多种碳化物，提高钢的硬度和耐磨性并可保证钢的淬透性、抗氧化性和抗回火稳定性。钒：能提高钢的耐磨性，增加二次硬化作用，提高红硬性，但降低了可磨削性。高钒钢中如能细化 MC 一次碳化物，可改善可磨削性。钴：增加回火时析出 MC、M_2C 的形核率，减缓其聚集长大速度。钴可提高高速钢晶界熔化温度、因而提高钢的淬火温度，使奥氏体内的合金度增大。这些作用都有效地提高了高速钢的耐热性，但含量过高会降低韧性。铝：提高淬火温度，使碳化物形成元素充分发挥硬化作用，还可以加速氮化过程，细化晶粒、增加硬度。

(3) 高速工具钢的选择　需要了解高速工具钢的性能和被切削材料的性能以及刃具的几何形状和尺寸大小、精度要求等。高速工具钢的选用见表 5.70。

(4) 主要技术条件　高速工具钢的主要技术条件如下。

GB 9943—88　高速钢棒技术条件

GB 9942—88　高速工具钢大断面锻制钢材

YB（T）2—80　高速工具钢技术条件（推荐标准）

YTG—84　高速工具钢临时供货协议

6. 经济概况[6.1～6.6]

主要产钢国家或地区的粗钢产量、1990 年世界主要产钢国家和地区各种炼钢法产量比、1991 年世界主要产钢国及地区的连铸钢产量和连铸比，以及铁钢比、材钢比、特殊钢比、板管比分别见表 6.1、表 6.2、表 6.3、表 6.4。

表 6.1　世界主要产钢国家历年钢产量，10kt

年份	世界	前苏联	美国	日本	前联邦德国	法国	英国	中国
1940	14200	1900	6077	686	1914	441	1318	
1950	18960	2730	8785	484	1212	865	1655	
1960	34120	6529	9007	2214	3410	1730	2500	1866
1965	45970	9100	11926	4116	3682	1960	2744	1223
1970	59640	11589	11931	9332	4504	2377	2831	1779
1975	64730	14133	10582	10231	4042	2153	1978	
1980	71690	14793	10146	11140	4384	2318	1123	3712
1990		15411	8868	11033	3302	1901	1790	6635
1991		13364	7939	10963	4219	1842	1652	7099

表 6.2　1990年世界主要产钢国家和地区各种炼钢法的产量及比例

国别	氧气转炉		电弧炉		平炉		总计 kt
	产量 kt	%	产量 kt	%	产量 kt	%	
前苏联	54355	35.2	20100	13.0	79763	51.7	154216
美国	53028	596	32701	36.8	3171	3.6	88900
日本	75641	68.6	34691	31.4	0	0	110332
前联邦德国	31328	81.5	7106	18.5	0	0	38434
意大利	11200	43.9	14316	56.1	0	0	25510
法国	13592	71.6	5402	28.4	0	0	18994
英国	13169	73.8	4672	26.2	0	0	17841
世界总计	385108	56.9	186188	27.5	104972	15.5	676914①

① 包括其它炼钢工艺冶炼的646kt，约占钢总产量的0.1%。

表 6.3　1991年世界主要产钢国及地区的连铸钢产量和连铸比

国　别	连铸钢产量，Mt	连铸比，%
前苏联	23.5	17.7
美　国	59.9	75.7
日　本	103.5	94.4
前联邦德国	37.8	89.5
意大利	23.9	95.1
法　国	17.5	95.0
英　国	14.1	85.5

表 6.4　各主要产钢国家的铁钢比、材钢比、特殊钢比、板管比

续表

项目	年份	前苏联	美国	日本	前联邦德国	意大利	法国	英国
铁钢比	1980	72.5	61.4	78.1	77.3	46.1	82.7	56.9
	1981	72.6	60.9	78.7	76.6	49.7	81.3	61.8
	1982	72.5	58.1	78.0	77.0	48.3	81.8	61.6
	1983	72.4	57.6	75.1	74.4	47.5	78.3	64.3
	1984	71.8	56.1	76.1	76.7		79.9	63.4
	1985	71.8	57.2	76.5	77.9		82.7	66.5
	1986	70.8	53.8	76.0	78.1		79.1	66.1
	1987	70.6	54.5	74.5	78.7		76.7	69.4
	1988							
材钢比	1980	70.9	75.0	91.4	85.2			
	1981	70.6	72.0	91.7	88.4			
	1982	70.8	82.6	92.5	87.0		94.6	84.9
	1983	69.8	79.9	93.6	87.7		92.4	83.2
	1984	69.6	79.7	93.8	88.2		92.0	83.0
	1985	70.1	81.6	94.9	88.8		92.5	81.3
	1986	71.0		95.0	92.9		93.5	89.9
	1987							
	1988							
特殊钢比	1980		15.3	15.2	19.1	20.1	16.7	14.4
	1981		16.0	16.7	21.7	20.1	17.8	16.6
	1982		14.0	17.2	20.3	20.9	18.6	14.0
	1983		12.0	16.8	20.3	20.2	16.1	12.8
	1984		13.6	18.3	22.0	23.5	18.1	14.1
	1985		13.1	19.2	23.0	22.5	15.9	12.4
	1986		12.5	18.0	23.2	20.9	16.5	11.3
	1987		12.6	18.1	21.7			10.9
	1988		13.1	18.7				
板管比	1980		67.4	62.6	60.6	40.0	61.8	46.1
	1981		67.3	63.4	62.8	43.1	62.9	52.8
	1982		67.3	62.6	65.0	38.6	62.1	52.4
	1983		68.3	60.9	64.5	40.5	62.0	49.8
	1984		67.1	62.3	64.9	38.0	61.7	51.3
	1985		68.4	61.8	65.2	38.5	61.2	49.3
	1986			61.2	64.7	37.0	61.7	48.5
	1987							
	1988							

7. 毒性和安全

炼钢是一项非常复杂的工艺操作系统，它涉及到多种有害物质，直接危害人的健康。炼钢用燃料和高炉副产物中存在一氧化碳，对该区域的操作人员有很大威胁。由于一氧化碳无色无味，可使人不知不觉中毒，严重者可窒息死亡。在炼钢炉、热轧机和均热炉周围辐射热非常高，结果会因出汗过多导致流体散失，甚至脱水。炼钢炉往往衬有含二氧化硅的陶瓷材料，故有产生矽肺病危害，其受害程度主要取决于空气中二氧化硅的含量。在铅淬火、镀铅锡钢板和制造巴氏合金过程中，都要产生铅雾，故对车间的铅含量必须进行认真监测和严格控制。当用酸洗法清除钢表面热轧过程产生的氧化皮时，操作人员要接触硫酸和盐酸，过分接触这些酸类会引起眼睛

和呼吸道发炎。噪声危害是钢厂许多车间的共性问题。产生高水平噪声的主要污染源有轧钢机和炼钢炉。这些噪声有长久性的，有间断性的，也有脉冲式的。长时间、经常接触噪声可使听力下降。

为了确保操作人员的身体健康，必须采取各种措施减低毒性。例如，一氧化碳危害可通过在高炉设置一氧化碳监测和报警装置以及配套呼吸装置来解决。热应力可采用射线防护镜，对控制台、站和起重汽车进行空调，穿防护服等予以降低。通风控制和空气净化可以减小尘埃、烟雾和蒸气造成的危害。人员呼吸保护也是行之有效的措施。噪声可通过调整设备、采用消声器、防声罩和听力保护器来降低。

多年实践表明，在钢厂发生的严重事故中，有一半甚至60%以上事故发生在各种机械设备、起重机、轨道和运输车辆方面。

在炼钢炉表面和滚热的轧钢机上，要接触高温或熔融金属，故易发生严重烧伤，如果熔融金属或熔渣与水接触，则会由于水蒸汽的急剧生成而发生爆炸。

轧辊和修边机也可引起严重伤害事故，因此，必须在所有机器设备上装设保护装置，以使事故降到最低限度。

为确保人员安全，必须采取多种防护措施，如穿戴安全帽、安全鞋、防护镜等，必要时还要穿戴高统靴、手套、阻燃服等。

参考文献

[2.1] К.Г.Трубин,Г.Н.Окс 著,邵象华译,《钢冶金学》,鞍钢编辑委员会,鞍山,1954年。

[2.2] Physical Chemistry of Steelmaking Committee AIME 编,邵象华、朱澄祖译,《碱性平炉炼钢》,东北工业出版社,鞍山,1951年。

[2.3] Clarence E. SIMS.,"Electr. Furn. Steelmaking",Physical Chemistry of Steelmarking Committee,New York,1962.

[2.4] US 1812941.

[2.5] Hilty,D.C.,*Electr. Furn. Proc.*,140(1948).

[2.6] Bergman, K., *Electr. Furn. Confer. Proc.*, 283～288 (1988).

[2.7] 关玉龙等编,《电炉炼钢技术》,科学出版社,北京,1990年。

[2.8] 《特钢冶炼技术发展研讨选编》,北京科技大学冶金系,北京,1992年。

[2.9] 西安电炉研究所,《电炉》,1985年。

[2.10] 王振东、何纪龙,《感应炉冶炼》,1986年。

[2.11] Bakish Winkler,"Vacuum Metallurgy",Elsevier Publishing Corp.,Amsterdam-London-New York,1971.

[2.12] 日本钢铁协会编,上海宝山钢铁总厂译,《新版钢铁技术讲座·第1卷·炼铁与炼钢》,上海科学技术出版社,上海,1981年。

[2.13] 金属,**39**(4),(1969)。

[2.14] *J. of the Iron and Steel Ins.*,**207**(6),(1969)。

[2.15] 金属材料,11(12),33(1971)。

[2.16] *Metal Progress*,**106**(4),39～46(1974).

[2.17] 同[2.16],**106**(3),53～59(1974).

[2.18] "DC Arc Furnace and the Modification of Existing EAF Plant",Proceeding of the Sixth Inter. Iron & Steel Congress,1990.

[2.19] "The Arc Furnace and Its Application in Steelmaking and Ferroalloy Processing",Steelmaking Proceedings,1986.

[2.20] "Дуговая сталеплавильная печь постоянного тока емкостью,25т по《Шкосталь》",*Сталь*,(4),1991.

[2.21] 戴永年、赵忠,《真空冶金》,冶金工业出版社,北京,1988年。

[2.22] M.B.马尔采夫等著,李沐山译,《难熔金属和硬质合金的真空冶金》,冶金工业出版社,北京,1986年。

[2.23] 李正邦等译,《电渣炉》,国防工业出版社,北京,1976年。

[2.24] 李正邦编译,《电渣重熔译文集·2》,1～19页,冶金工业出版社,北京,1990年。

[2.25] 陆锡才等译,《电渣重熔原理与实践》,东北工学院出版社,沈阳,1990年。

[2.26] R.D.佩尔克著,邵象华、楼盛赫等译,《氧气顶吹转炉炼钢》,上、下册,冶金工业出版社,北京,1980年。

[2.27] 赵荣玖等,《国外转炉复合吹炼技术》,上、下册,1985年。

[2.28] 邓开文、牟慧研,《国际氧气转炉炼钢会议文集》,1988年。

[2.29] 朱文佳,《国外转炉顶底复合吹炼技术》,1～4册,1989年。

[2.30] 知水,钢铁,**25**(1),67(1990).

[2.31] IISI,*I & SM*,(July 15),16(1992).

[2.32] 王竞,科技导报,(3),47(1990)。

[2.33] Raul et al.,"Proceedings of the Sixth International Iron and Steel Congress",pp. 111～116,1990.

[2.34] 水谷吉郎,熔融还原技术,(2),36～38(1985).

[2.35] 同[2.34],Julian,S. Kely,87～90.

[2.36] 同[2.34],Julian,S.,91～96.

[2.37] 同[2.34],Serbent,H.,96～98.

[2.38] 上海第五钢铁厂等,《国外连续炼钢动态》,上海科学技术情报研究所,上海,1974年。

[2.39] 《国外连续炼钢译文》,上海科学技术情报研究所,上海,1974年。

[2.40] 日本钢铁协会编,《炼铁与炼钢》,200～201页,上海科学技术出版社,上海,1981年。

[2.41] 冶金工业部规划院,《1989年国际钢铁技术》,137～140页。

[2.42] 钢铁技术,(8),(1986)。

[2.43] "The Consteel Process —— Continuous Steelmaking in the Electric Arc Furnace in the U.S.A.",MPT,1989.

[3.1] 赵志业主编,《金属塑性变形与轧制理论》,冶金工业出版社,北京,1980年。
[3.2] 王廷溥主编,《轧钢工艺学》,冶金工业出版社,北京,1981年。
[3.3] 北京钢铁学院压力加工教研组,《锻造与塑压》,中国工业出版社,北京,1965年。
[3.4] 王珂、王凤翔,《冷拔钢材生产》,冶金工业出版社,北京,1981年。
[3.5] Claud E. Pearson, Redvers N. Parkins, "The Extrusion of Metals", 2nd ed., Chapman and Hall, New York, 1960.
[3.6] 上海交通大学,《冷挤压技术》,上海人民出版社,上海,1976年。
[3.7] 五弓勇雄编,陈天忠、张荣国译,《金属塑性加工技术》,冶金工业出版社,北京,1987年。
[4.1] 《热处理手册》编委会编,《热处理手册》,第1分册,机械工业出版社,北京,1982年。
[4.2] 冶金工业部钢铁研究总院主编,《合金钢手册》,上册·第2分册,冶金工业出版社,北京,1974年。
[4.3] ASM Handbook Committee, "Metals Handbook", 9th ed., vol. 1, ASM, Ohio, 1978.
[4.4] 《机械工程手册》编委会编,《机械工程手册·第44篇·热处理》,机械工业出版社,北京,1979年。
[5.1] 冶金工业部钢铁研究总院主编,《合金钢手册》,冶金工业出版社,北京,1984年。
[5.2] 《中国大百科全书·矿冶》,中国大百科全书出版社,北京,上海,1984年。
[5.3] 同[4.3]。
[5.4] 彭福泉主编,《金属材料实用手册》,机械工业出版社,北京,1987年。
[5.5] 同[4.4],《机械工程手册·第12篇·钢》,1978年。
[6.1] 中国金属学会,钢铁,(5),84~85(1991)。
[6.2] 中国金属学会,钢铁,(7),86(1991)。
[6.3] 中国金属学会,钢铁,(12),84(1991)。
[6.4] 中国金属学会,钢铁,(1),83(1992)。
[6.5] 中国金属学会,钢铁,(7),85~86(1992)。
[6.6] 中国金属学会,中国钢铁工业年鉴,(1985~1991)。

gangzha linfei

钢渣磷肥 Basic Slag

见磷酸、磷酸盐和磷肥。

gaochun wuzhi

高纯物质　High Purity Substances

钟承宪　北京化学试剂研究所

1.　概述…… 591
1.1.　发展过程…… 591
1.2.　纯度级别的划分及使用范围…… 592
1.3.　液体高纯物质的洁净度级别划分及使用范围…… 592
2.　种类…… 593
2.1.　用于核工业方面的高纯物质…… 593
2.2.　用于电子工业的各种高纯物质…… 594
2.3.　用于光导通讯方面的高纯物质…… 596
2.4.　用于精密陶瓷方面的高纯物质…… 597
2.5.　用于科学研究方面的高纯物质…… 598
2.6.　用于其它方面的高纯物质…… 599
3.　生产方法…… 599
3.1.　常用的生产方法…… 599
3.2.　防止沾污的方法…… 599
4.　分析测试方法…… 600
参考文献…… 601

1.　概　述

1.1.　发展过程[1,4,21]

将工业原料用一般提纯方法进行提纯后，所得到纯度较高的物质称为“纯物质”。用特殊提纯方法或综合采用一般提纯方法将“纯物质”进一步提纯一次或多次，从而获得纯度高于“纯物质”一个数量级（即杂质总含量低于“纯物质”一个数量级）的物质称为“高纯物质”；再提纯，使纯度比“高纯物质”又高出一个数量级以上的物质称为“超纯物质”。有的国家把超纯物质称作“特纯物质”，也有的国家把超纯物质统称为“高纯物质”，不另划分出来，而现代科技领域中出现的“高纯物质”实际上多数系指超纯物质。因此，从现实出发，超纯物质或特纯物质均可统称“高纯物质”。

“高纯物质”这一名称，早在30年代即已出现，荧光粉是最早使用的高纯物质。在化学试剂中，个别产品根据特殊订货要求而把纯度提高到试剂最高规格Ⅰ级品（优级纯或保证试剂）以上的高纯度产品，已进入高纯物质的范畴，但毕竟为数甚少。高纯物质的发展一直是非常缓慢的。

第二次世界大战爆发以后，由于战争的迫切需要，把高纯物质的研究提到重要日程。首先是原子能的研究需要一系列的高纯物质。在半导体器件的研究过程中，又发现制造半导体器件的主要材料锗、硅中如含有极其微量的Ⅲ、Ⅴ族元素、重金属、碱金属等有害杂质即可使半导体器件的电性能受到严重影响。因此，必须采取措施尽可能提高其纯度。这些情况随即成为推动高纯物质迅猛向前发展的原始动力，美国和前苏联等国家都投入相当多的人力物力从事高纯物质制备、分析测试以及应用方面的研究工作，使高纯物质的研究有了较大的进展。

1952年高纯物质的研究进入了发展过程中的一个重要转折点，即现代高纯物质真正产生和得以高速发展的起点[1]。不仅有了对高纯物质的迫切需要，同时也具备了研究和生产高纯物质的客观条件。主要包括两方面。一是有了“区域熔融”和“气相色谱”两种崭新的提纯方法，另一是有了“高效微粒空气过滤器”（high effieiency particulate air filter unit——简称HEPA）。前者可把许多物质提高到前所未有的超高纯度，而后者可确保提纯过程中极少受到空气中尘埃等微粒的沾污。这些关键性技术获得解决，使高纯物质的研究和生产飞速向前发展，纯度不断提高，应用范围日趋广泛，美国、前苏联、日本都先后投入很强的力量从事此项研究工作，研究内容已不只局限于锗、硅等半导体材料，而是逐步扩展到许多高纯金属、非金属、难熔金属、稀土、耐热合金、有机化合物、有机金属化合物、高分子材料、品种繁多的各

种高纯试剂等。随着纯度不断提高，进一步揭示出物质的潜在性能，从而开辟出新的应用领域，如光纤通讯、精密陶瓷等都是首先获得超高纯度的原料才得以起步和深入发展的。同时，高纯物质的发展也推动了分析测试技术的发展。需要样品少、高灵敏度、高分辨率、快速的大型精密测试仪器已越来越多地取代了经典的化学分析。

现在，高纯物质的研究和生产经过近40年的努力已取得很大进展，但是，要实现人们长久以来渴望达到的100%的超高纯度，仍然是任重而道远的。

中国高纯物质的研究起始于1958年。同国际上情况一样，也是在半导体研究工作的推动下，开始研究并逐步推向其它科学领域和工业生产中，从而发展起来的，现在正进一步向更高纯度和更广泛的应用领域发展。

1.2. 纯度级别的划分及使用范围[3,21]

不同的使用目的对高纯物质的纯度要求也不尽相同，同样是高纯物质，由于各种起始原料性质不同，提纯后可能达到的纯度高低也不一样。例如：一般无机物质杂质含量低于0.01%，可称高纯物质，杂质含量低于0.001%称超纯物质，而Al_2O_3由于很难达到高纯度，故杂质含量低于0.1%即称高纯物质，低于0.01%即称超纯物质。一般有机物也与此相同，杂质含量达到0.1%即为高纯物质，达到0.01%即为超纯物质。但是，同样是一种高纯物质，纯度上仍有高低之分，在化学试剂这类"纯物质"中，一般可分为优级纯（Ⅰ级）、分析纯（Ⅱ级）和化学纯（Ⅲ级）、而对于高纯物质（包括超纯物质）如何进一步划分纯度高低的级别，至今在国际上也没有一个公认的统一标准。目前采用的纯度级别划分方法大致有如表1所示的几种。

表1 高纯物质（含超纯物质）纯度[3,21]级别表示法

名 称	纯度级别表示方法	适用范围
(1) Melchior法①	用R表示纯度	高纯金属
(2) ИРЕА法②	用特定杂质的数目和浓度表示纯度	各种高纯物质
(3) R.R.R.法③	用残余电阻率数值高低区分不同纯度	高纯金属
(4) 用N表示法	用N表示纯度中几个9（如99.95为3N5）	各种高纯物质

① Melchior——P. Melchior.

② ИРЕА——Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов и особочистых химических веществ.

③ R.R.R.——Residual Relative Resistance.

表1中表示方法的具体内容如下：

(1) R即纯度级（Reinheitgrad），如主体含量的为W，则$R=-[\lg(100-W)]$。例如某金属的纯度为99.999%，则$R=-[\lg(100-99.999)]=3$。

(2) 如分析了10种痕量元素，其总浓度为1×10^{-5}%，则用10^{-5}表示纯度级别。

(3) 室温（298K）下测得的金属电阻值$\rho_{(298K)}$与在液氦气氛中超低温（4.2K）下测得的金属电阻值（通称残余电阻值$\rho_{(4.2K)}$）之比为残余电阻率，即该金属的纯度级别。

$$\text{残余电阻率}=\rho_{(298K)}/\rho_{(4.2K)}$$

通常金属的残余电阻率在几十至几百之间，而如果把铁提高到超高纯度测其残余电阻率可高达10000～20000。

(4) 用N表示几个9，99.9999%为6N，本法较为通用。但应注意用N表示时，常用光谱分析某些特定金属元素，而光谱无法测定的非金属离子，并不包括在内。

1.3. 液体高纯物质的洁净度级别划分及使用范围

液体高纯物质的洁净度系指在单位体积的液体高纯物质或固体高纯物质的溶液中含有尘埃等固体微粒的数量多少，含微粒多的洁净度低，反之则洁净度高。多数液体高纯物质除必须控制纯度外，还须严格控制液体中尘埃等固体微粒的数量。由于微粒有大有小，在划分洁净度级别时，就必须根据不同的使用目的，规定某一粒径或某一粒径范围的微粒或分别几种不同粒径或几种不同粒径范围的微粒的数量最多不得超过多少，有的还规定不同粒径的微粒总和数目的最高允许含量。现在多数高纯物质均要求严格控制液体中的微粒含量，其中最具有代表性的是用于微电子工业的各种高纯试剂，例如，用于大规模集成电路的MOS试剂［MOS即metal-oxide-semiconductor（金属—氧化物—半导体）类型的大规模集成电路］，共有二十几个品种，其微粒分级标准（即洁净度级别）大体有以下几种。

(1) 美国材料和试验学会制订的ASTM微粒分级标准（表2）（ASTM F-25、F—50、F—321）。

美国、英国、德国（原德意志联邦共和国）等国家多采用以上洁净标准，中国从1980年起亦采用这一标准。

(2) 日本关东化学株式会社制订的微粒分级标准（表3）。

表3中的标准除日本采用外，中国从1980年起亦采用同一标准（个别企业），其标准中BV-1级相当于日本ELSS级，BV-Ⅱ级相当于ELSSS级，但未采用ELS级。

日本关东的微粒分级标准（表4）是参照美国宇航局

制订的 NAS 标准而制订的，其中 ELS 级大致与美国 ASTM 标准相接近，但粒径从 5～10μm 降低至 2μm，比 ASTM 标准严格得多，ELSS、ELSSS 主要用于比 MOS 试剂质量更高的超大规模集成电路用的高纯试剂方面。

表 2　ASTM 微粒分级标准①

微粒大小 μm	在 100ml 内最大允许的微粒个数						
	0 级	1 级	2 级	3 级	4 级	5 级	6 级
5～10	2700	4600	9700	24000	32000	87000	28000
10～25	670	1390	2680	5360	10700	21400	4200
25～50	93	210	380	780	1510	3130	6500
50～100	16	28	56	110	225	430	1000
>100	1	3	5	11	21	41	92

① 以上标准未规定各种粒径的微粒总数限制。

表 3　日本关东化学株式会社微粒分级标准

微粒大小 μm	在 100ml 内最大允许的微粒个数		
	ELS 级	ELSS 级	ELSSS 级
2	600	300	100

表 4　NAS 微粒分级标准

微粒大小 μm	在 100ml 内最大允许的微粒个数		
	00 级	0 级	1 级
5～15	125	250	500
15～25	22	44	89
25～50	4	8	16
50～100	1	2	3
>100	0	0	1
总数	152	304	609

以上 NAS 微粒分级标准主要用于航空用润滑油方面。

2. 种　类

高纯物质是现代许多高、新技术的综合产物。它的应用范围极其广泛，很难建立起一个统一的品种、门类的划分方法。现在，多数高纯物质的研究、生产以及商业销售等部门都趋向于按用途分类并分别给以命名。

2.1. 用于核工业方面的高纯物质

核工业需要多种高纯物质，品种、用途和质量要求列于表 5。欧美等国铀的消费量列于表 6。

表 5　核工业用高纯物质[4,24]

品　名	用　途	质量要求
(1)铀（含铀 234，铀 235，二氧化铀）	核燃料	有害杂质含量＜1×10^{-4}～1×10^{-6}%，B＜1×10^{-5}%，个别杂质要求＜10^{-8}～10^{-10}%。对热中子吸收截面大的 Li、Au、Cd、Sm、Gd 及影响 U 物理结构的 SO_4^{2-}、PO_4^{3-}、F^-、Cl^-、碳化物、易生成挥发物的 Si、Mo、V 等，均应尽力降低
(2) 铝合金 镁合金（加入少量 Be、Zr 改善抗氧化性） 锆合金	被覆材料（即核燃料与冷却质之间的材料）	尽力降低热中子吸收截面大的杂质的含量（见表 7），其中锆合金要求加入极少量 Fe、Cr、Ni 增加抗蚀性，并不含 Hg
(3) 反应堆结构材料	用于压力容器及压力管线方面	要求较低，因与核燃料接触少
(4) 减速材料，冷却材料及反射材料，包括氢、重氢（重水）石墨、铍、氦、二氧化碳等	将核燃料产生之热在冷却同时向反应堆传送。其中 D_2O 因减速比大，使用较多，石墨为气体冷却炉的炉心材料	要求尽力降低中子吸收表面大的杂质，石墨球不含有 Au。高纯氧的纯度要求见表 8

表 6[1,2]　世界各资本主义国家铀的消耗量，kt

年份	钚不循环使用				钚循环使用（从 1981 年开始）			
	高		低		高		低	
	年用量	累计	年用量	累计	年用量	累计	年用量	累计
1975	18	18	18	18	18	18	18	18
1980	53	192	48	178	53	192	48	178
1985	101	594	88	532	94	572	82	513
1990	168	1295	141	1129	154	1221	130	1065
2000（预计）	313	3826	244	3162	302	3597	236	2974

预计 2000 年全世界核电站发电量将达到 2.5GkW，相当于 5.5Gt 标准煤，如世界能量总需求为 22.7Gt 煤，即每年递增 4%，则核电提供之能量已达 24%之多。因此，铀的需要量势必逐年递增。

除以上材料外，还有一些材料是用于对放射性辐射进行屏蔽的，如 SiC、Al_2O_3、B_4C 等。用于核电反应堆高温气体冷却的高纯氦的纯度要求列于表 7。

表 7 用于核电反应堆高温气体冷却的高纯氦的纯度要求[25]

有害杂质	杂质最高允许含量(单位 1×10^{-4}%，以体积计)		
	生产电能(与蒸汽循环)	能源装置类型	
		无中间降压的	中间降压的
H_2	7	7～35	3.5
H_2O	0.05	0.17～0.34	0.03
CO	1.3	0.7～3.5	0.7
CO_2	0.03	0.08	0.03
CH_4	0.7	0.7～1.0	0.5
N_2	0.17～3.4	0.17～0.34	0.17～0.34

2.2. 用于电子工业的各种高纯物质[5~8,10~12]

电子工业，其中特别是微电子工业需要许多不同品种的高纯物质（另见电子化工材料）。这些高纯物质也可称为“电子化学品”，它主要用于制造半导体器件和印制线路板以及封装等方面，包括硅片、砷化镓等基本半导体材料、多种高纯化学试剂、光致抗蚀剂（又称光刻胶）、高纯气体（含特种气体）、封装材料等共 100 多个品种，随着微电子工业的迅速发展，这类产品的纯度要求越来越高，产品用量与日俱增。电子工业用各种高纯物质的质量要求列于表 8。

表 8 电子工业用各种高纯物质

品 名	用 途	质量要求
(1) 基本半导体材料		
硅单晶	用于晶体管 LSI①、VLSI②制造	纯度＞10*N*，C≤1×10^{17}个/cm^3。重金属含量低(少数载流子寿命≥50μs)
高纯砷	用于Ⅲ～Ⅴ族化合物半导体	纯度≥7*N*，Au、Ag、Cu、Fe、Al、Co、Ni、、Pb、Mn、Zn、Cd、Ca、Se、Te、Mg、In 总合＜0.1ppm
高纯镓	用于Ⅲ～Ⅴ族化合物半导体	纯度≥7*N*，Cu、Pb、Sn、Fe、Ni、Cd、Zn、Ca、Mg、Al、Cu、Ag、Co 总合≤0.1ppm
高纯铟	用于Ⅲ～Ⅴ族化合物半导体	纯度≥7*N*，Ag、Fe、Ni、In、Mg、Se、Cu、Au、Co、Pb、Cd、Te 总合≤0.1ppm

续表

品 名	用 途	质量要求
高纯白宝石(蓝宝石)即 α-Al_2O_3	用于异质外延基片	纯度≥4*N*
(2) 光致抗蚀剂[11,12]		
正型光致抗蚀剂(邻重氮萘醌类型)	用于制造光刻工艺用的掩膜版，亦用于 LSI、VLSI 的光刻工艺中	纯度，重金属、碱金属等 10 项杂质分别≤1ppm。粘度、感光特性符合使用要求
负型光致抗蚀剂(环化橡胶类型及聚乙烯醇肉桂醛酯类型)	用于分立器件及 LSI、VLSI 光刻工艺中	纯度：重金属、碱金属等 10 项杂质分别≤1ppm。粘度、感光特性符合使用要求
(3) 高纯试剂(包括腐蚀剂、清洗剂、掺杂剂、光致抗蚀剂配套试剂、表面钝化剂等)	用于分立器件、LSI 和 VLSI 生产工艺中	称 EL 试剂(电子纯)、金属及非金属杂质 10 项，单项达到 ppm 数量级，不控制液体中固体微粒 MOS 试剂(中国 BV-1 级)有机产品控制有害杂质 10 余项，无机产品控制有害杂质 30 余项，单项要求达到几十个 ppb，个别项目可高达几百个 ppb。要求产品中固体微粒符合 ASTM0-2 级 VLSI②产品有害杂质因集成度不同分别要求达到单项 1×10^{-9}～1×10^{-12}。固体微粒 0.1μm，粒子≤20 个/ml 以下或更低
(4) 高纯气体	用于 Si 外延、生长多晶 Si、SiO_2、Si_2N_4（SiH_4 及 NH_3、SiH_2Cl_2） 用于掺杂(B_2H_6、PH_3、AsH_3) 用于腐蚀(HCl 气体) 用作保护气体、载气和稀释气体 Ar、He、Ne、H_2、O_2、N_2 等	纯度：要求符合 SEMI③规格标准

续表

品　名	用　途	质量要求
(4) 高纯气体	用于等离子腐蚀的 CF_4 等 用于 GaAs 外延的三甲基镓、三乙基镓等	纯度：要求符合 SEMI③ 规格标准
(5) 高纯金属(以铝为主)	用于 LSI、VLSI 等 IC 中蒸 Al，经蚀刻形成线路	要求纯度达到 6N～7N
(6) 高纯氧化铟	彩色电视摄像管用靶面材料，对图象进行光电转换	纯度：达到 6N 以上，26 项有害杂质总合不大于 1ppm。粒径分布、堆集容度符合要求

① LSI——Large scale integrated circuit(大规模集成电路)。

② VLSI(或 ULSI)——Very(或 Ultra)large scale integrated circuit(超大规模集成电路)。

③ SEMI——Semiconductor Equipment and Material Institute(美国半导体设备及材料协会)所制订的标准(Book of SEMI Standards)。由于 SEMI 标准每年修订出版一次，标准中所列纯度要求不断提高，应用时应予以注意。

由于超大规模集成电路的集成度不断提高，对高纯气体的质量要求也更加严格，表 9 和表 10 列出氢、氩、氦、氮等高纯气体的质量指标。

表 9　高纯氢中的杂质含量[25]

标　准	杂质含量×10^{-4}%(体积)					
	O_2	N_2	CO	CO_2	CH_4	H_2O
美国(CZSTD 30—86)	0.2	2.0	0.2①	—	0.2	0.2
日本(JISKO 510—1974)	0.3	0.2	0.1	0.1	0.3	2.6
中国(GB 7445—87)	0.2	0.4	0.1	0.1	0.2	1.0

① CO 和 CO_2 的合计含量。

除以上各种高纯物质以外，还有一种虽不是产品，但却具有极为重要作用的高纯物质，即高纯水。大规模及超大规模集成电路的整个工艺中，洗净工艺即约占35%，即使目前已采用部分干法工艺，但湿法仍为主流，从进一步发展看，这种情况也不会有太大的改变。因此，如果高纯水的质量达不到工艺要求的高纯度，就会给器件的性能和成品率带来严重影响。通常在生产 LSI、VLSI 的工厂中均用测定水的电阻率的方法检查高纯水（称去离子水）的质量。有的工厂同时还测定水中固体微粒的含量。水的电阻率随测定时的温度不同而变化（见表11）。在室温（25℃）下理论电阻率为 18.3MΩ·cm，即理论上认为绝对纯的水（或称绝对水）。水的电阻率越接近 18.3MΩ·cm 就越纯。

表 10　微电子器件生产中所需高纯气体的质量（前苏联）[25]

气体种类	杂质含量×10^{-4}%（以体积计）				
	N_2	O_2	H_2O	H_2	总有机物（以 CH_4 计）
氩	0.5	0.2	0.5	—	0.4
氮	—	0.1	1.0	0.1	0.1
氦	0.1	0.1	—	0.5	0.1
氢	0.1	<0.1①	0.5①	—	0.1

① 用于生产砷化镓时，对氢中含氧规定低于 3×10^{-6}%（体积），H_2O 低于 1×10^{-6}%，比表 10 中的杂质含量要求更加严格。

表 11　水的电阻率与温度的关系①

温度，℃	电阻率，MΩ·cm
0	87.1
10	43.8
18	26.8
25	18.3
40	8.7
50	5.7
60	4.0
70	2.9
80	2.1
90	1.7
100	1.3

① 测得的结果必须根据测定时的温度换算为 25℃时的电阻率才能进行比较。美国和日本等国家生产的高纯水装置上均安装有自动温度补偿部件。所给出的结果即为 25℃时的数值。

随着 LSI、VLSI 集成度不断提高，对高纯水的质量要求也越来越高。

美国 ASTM 制订了电子工业用高纯水的标准（见表12）以及相应的测试方法[17]。

表 12　ASTM D5127-90 电子工业用高纯水标准[26]

	E-1 型	E-2 型	E-3 型	E-4 型
电阻率① MΩ·cm (25℃)	大于 18 (95%的时间里)，不低于 17.0	17.5 (90%的时间里)，不低于 16.0	12.0	0.5

续表

	E-1型	E-2型	E-3型	E-4型
SiO_2(总含量),最高,μg/L	5	10	50	1000
每ml中微粒计数	1	3	10	100
微粒粒径极限,μm	0.10	0.5	1.0	10
活细菌,最多个数	1/1000ml	10/1000ml	10/1ml	100/1ml
Cu,最高,μg/L	1	1	2	500
Zn,最高,μg/L	0.5	1	5	500
Ni,最高,μg/L	0.1	1	2	500
Na,最高,μg/L	0.5	1	5	1000
K,最高,μg/L	2	2	5	500
Cl,最高,μg/L	1	1	10	1000
NO_3,最高,μg/L	1	1	5	500
PO_4,最高,μg/L	1	1	5	500
SO_4,最高,μg/L	1	1	5	500
总有机碳,最高,μg/L	25	50	300	1000
各种内毒素	0.03EU②	0.25EU②	N/A③	N/A③

① 电阻率亦可用25℃时的 microsiemens·cm 表示。
② 内毒素单位。
③ 不适用。

近年来电子工业对高纯水提出更加严格的要求。1980年高纯水中的微粒控制到0.2μm，微粒不大于200～300个/ml，细菌等微生物不大于1个/ml；1985年控制到0.05～0.1μm，微粒不大于20～50个/ml，细菌等微生物不大于1个/100ml。

对高纯水中的有害杂质离子要求达到以下的水平(以ppb计)。

Na^+	0.2	NO_2^-	<0.05
K^+	<0.3	NO_3^-	<0.1
NH_3	<0.3	PO_4^{3-}	0.2
Cl^-	0.2	SO_4^{2-}	0.3
Br^-	0.1		

而1991年ASTM对电子工业用水的质量标准则更加严格见表11。

16M位的超大规模集成电路所用超纯水纯度要求做到能保证在硅片上粒径0.05μm的粒子不大于0.3个/cm^2，重金属达到10^{10}个原子/cm^2以下，总有机碳达到100ppb以下。由于细菌本身可带来钾、钠、磷有害杂质也必须予以进一步降低。因此，水中杂质的分析测试方法也相应起了很大变化，多数离子已采用离子色谱法分析，有的还利用硅片纯度极高的特点，将硅片浸于高纯水中一定时间(5min)测硅片的载流子寿命，如杂质Fe达0.1ppb，Cu达10ppb即已有影响，因此，必须控制杂质在该含量以下。而这种判断纯度的方法通过实际应用证明是十分方便的。

2.3. 用于光导通讯方面的高纯物质[13,23]

据美国有关专家预测，到2000年光导纤维的销售额将达到18亿美元的规模，而日本通产省预测到2000年光导纤维的生产规模将接近12兆日元。因此，作为光纤主要组分或用于掺杂以调节光的折射率的各种高纯物质也将大幅度增长，其所用品种用途和质量要求列于表13。

表13 用于光导通讯方面的高纯物质

品名	用途	质量要求
$SiCl_4$	单组分光纤主体原料	Cu、Fe、Co、Ni、Mn、Cr、V分别<1×10^{-7}%，OH<5×10^{-7}%
$GeCl_4$	用于光纤掺杂，调节折射率	同上
PCl_3	同上	同上
$POCl_3$	同上	同上
BBr_3	同上	同上
SiO_2	多组分光纤原料	Cu、Fe、Co、Ni、Mn、Cr、V分别<1×10^{-7}%，OH<5×10^{-7}%
KNO_3		同上
$NaNO_3$		同上
H_3BO_3		同上
As_2O_3	用于多组分光纤掺杂	同上
$CsNO_3$		同上
PMMA	有机芯皮型光纤原料	同上
FEP	有机光纤皮层材料	同上

续表

品名	用途	质量要求
CaF_2、ZrF_2、CdF_2、AlF_3、BaF_2、ThF_2、MnF_2	用于红外光纤	同上

前苏联对以上产品提出了更高的纯度要求，以 BBr_3 为例控制有害杂质项已扩展到 Fe、Mg、Mn、Pb、Cr、Sn、Ni、Bi、Ti、Co、Cd、Al、Sb、Ag、Cu、Ca、Zn、Mo、V。要求达到单项 $1\times10^{-7}\sim1\times10^{-8}\%$，用时还要求有机化合物不大于 $1\times10^{-5}\%$，并控制粒径在亚 μm 的尘埃等固体微粒的含量。

2.4. 用于精密陶瓷方面的高纯物质[14]

精密陶瓷的用量近年来增长很快。据日本报道，日本精密陶瓷的生产产值 1982 年为 5000 亿日元，而 1991 年为 1.3 兆日元。18 年间增至 2.6 倍，今后将会有更大的增长。

精密陶瓷的用途及所需高纯物质品种见表 14、15、16。

表 14　用于电子及磁力方面的高技术陶瓷

电功能	绝缘材料（Al_2O_3、BeO、MgO）	用于 IC 基板、封装、线路基板、电阻器基板、电子联线基板
	铁电体材料（$BaTiO_3$、$SrTiO_3$）	用于陶瓷电容器
	压电材料（PZT）	用于振子（vibrator）滤波器等，电功率转送器（transducer）、超声波加湿器、压电火花发生器等
	半导体材料（$BaTiO_3$、SiC、ZnO-Bi_2O_3、V_2O_5）	NTC 热敏电阻（温度传感器、温度补偿器），PTC 热敏电阻（加热器元件、开关、温度补偿器），CTR 热敏电阻（热传感元件），厚膜热敏电阻（红外传感器） 变阻器（消除噪声，起伏电流吸收器、光捕捉器等），多孔 CDS 材料（太阳电池），SiC 加热器（电炉加热器、微电热器）
	导离子材料（β-Al_2O_3、ZrO_2）	钠电池的固体电解质、ZrO_2 陶瓷（氧传感器，pH 计的燃料电池）
磁功能	软铁磁体，硬铁磁体	磁记录头，温度传感器铁磁体等

表 15　用于核技术、光学及机械方面的高技术陶瓷

核功能	核燃料（UO_2、UO_2-PuO_2） 覆盖材料（C、SiC、B_4C） 屏蔽材料（SiC、Al_2O_3、B_4C）	
光功能	半透明 Al_2O_3	高压钠蒸气灯
	半透明 MgO、莫来石瓷器等	发光管、特殊目的的灯、透红外窗材
	半透明 Y_2O_3-ThO_2 陶瓷	激光材料
	PLZT[D]陶瓷	光存贮元件、电视显示存贮系统、光调节元件、遮光器、光阀
机械功能	切削工具（Al_2O_3、TiN、TiC）	切削工具，多孔 SBN
	混合的 SiC 晶须（在 Al_2O_3 中），其它	人造金刚石、氮化物工具
	耐磨损材料（Al_2O_3、ZrO_2）	机械密封，陶瓷衬里，轴承、拉丝模、压力传感器

续表

机械功能	耐热材料(SiC、Al_2O_3)Si_3N_4，复合 SiC 纤维(在玻璃和再结晶玻璃中)复合 Al_2O_3 纤维(在铝中)，复合 SiC 晶须(在 Si_3N_4 中)，其它等	陶瓷引擎、透平机叶片、热交换器、焊枪喷嘴、高频燃烧用坩埚

① PLZT —— Ti(铅镧锆钛)$Pb_{0.96}La_{0.06}Zr_{0.95}Ti_{0.35}O_3$。

表 16　用于生物与化学方面的高技术陶瓷

生物功能	Al_2O_3 陶瓷植入	人造牙根、骨头、关节
	羟基磷灰石生物玻璃	气体泄漏报警、自动通风扇，烃及氟碳化物检出器等
化学功能	气体传感器(ZnO、Fe_2O_3、SnO_2)	
	湿度传感器($MgCr_2O_4$ TiO_2)	微波炉的厨房控制元件
	催化剂载体(堇青石)	催化剂载体，用于控制发射
	有机催化剂	酶载体、沸石
	电极(Ti 酸盐、S、B 化物)	电解制铝，电化学过程，生产氯气

表 14～16 中所列出的高技术陶瓷(精密陶瓷)所用原料的纯度均要求达到 $5N$ 以上。

2.5.　用于科学研究方面的高纯物质

用于科学研究方面的高纯物质包括两大类，第一类是用于现有工业生产的技术提高、产品更新换代、分析测试方法改进、标准化、环境污染治理以及医疗诊断等有关研究工作中的各种高纯物质。第二类是用于物质基本性质研究以及外部(环境)条件(超高温、超高压、超强磁场、超电场、超高洁净度)对物质基本性质的影响等，以及基本理论研究的超高纯度、超高完全度的物质。

第一类高纯物质中最具有代表性的产品就是某些高纯度的化学试剂，列于表 17。

表 17　用于工业生产及其它科学研究方面的高纯试剂

用途	类　别	品　种
分析标准	(1) 光谱分析	$CaCO_3$、KCl、Li_2CO_3、$LiCl$、Na_2CO_3、$NaCl$ 及其它金属盐类及氧化物
	(2) 有机元素分析	(1) C-H：蒽、苯甲酸、二联苯 (2) CH 及 X：氯代苯甲酸、氟代苯甲酸、碘代苯甲酸 (3) N：$NH_4H_2PO_4$、8-羟基喹啉、氨基磺酸、尿素 (4) P：三苯次膦酸 (5) S：二苄化二硫、氨基磺酸
	(3) 滴定	苯甲酸、苯二甲酸二氢钾、氨基磺酸、三个(羟甲基)氨基甲烷缓冲液(商品名 Trisbuffer)、$CaCO_3$、EDTA、Na_2CO_3、$NaCl$
	(4) 临床诊断实验	胆固醇、肌酸、葡萄糖、甘氨酸、二水合葡糖酸镁、尿素、尿酸、$CaCO_3$、$(NH_4)_2SO_4$、$NaCl$、$NaBr$、KCl、KH_2PO_4、Li_2CO_3
	(5) 荧光分析	罗达明 B、9-氨基吖啶、荧光素及其酯化物
	(6) 气相色谱分析	各种有机化合物
分析用各种化学试剂	(1) 酸	HCl、$HClO_4$、HF、HNO_3、$HOAc$、H_2SO_4、P_2O_5
	(2) 碱	$LiCO_3$、Na_2CO_3、NH_4OH
	(3) 助熔剂	$CaCO_3$、Li_2CO_3、Na_2CO_3、P_2O_5
	(4) 缓冲剂	醋酸、苯二甲酸氢钾、柠檬酸钾、Tris.、KH_2PO_4
	(5) 螯合剂	EDTA、8-羟基喹啉
生物化学及营养学研究用化学品	(1) 痕量元素研究	$CaHPO_4$、KH_2PO_4、KCl、KBr、$NaCl$
	(2) 多种研究	胆固醇、酯类、尿素、甘氨酸、EDTA
	(3) 荧光分析	吖啶橙、1.8ANS、荧光素及其酯化物、2.6TNS、罗达明 B
电子学与材料科学	(1) 掺杂剂(表 12)	BBr_3、CrO_3、$POCl_3$、P_2O_5
	(2) 光纤用试剂(表 17)	Al_2O_3、B_2O_3、BaF_2、$CaCO_3$、CaF_2、CeO_2、H_3BO_3、Li_2CO_3、Na_2CO_3、$POCl_3$、SiO_2、ZnO
	(3) 激光与光化学研究	各种染料与苯烃

第二类高纯物质是采用特殊的手段把现有高纯物质提高到超高纯度和更高的超高完全度，从而获得的一些性能独特的新的高纯物质。将这类高纯物质应用于科学研究的目的在于在材料科学方面打开新的突破口，为高技术的延生铺平道路。

许多高纯物质的存在及其广泛应用正是由于几十年前不少国家，如美国、前苏联以及日本等已重视了这一发展远景，及时决断从事许多高纯物质的研究，从而为近代高新技术的发展作出了极为重要的贡献。以日本为例，在其国内经济从高增长转向低增长的困难时期(1966～1975年)仍建立专门从事高纯物质研究的"无机材质研究所"。现在日本在发展微电子技术方面的成就已引起全世界的注目，在精密陶瓷方面的研究与应用更是众所公认的已处于国际领先的地位，而所有这些都与几十年前即已建立起来的高纯物质的研究紧密相关。

现在，高纯物质这一发展规律依然在不断重复。例如：前苏联今天仍在继续进行高纯金属和单晶方面的研究工作，目的是开发新材料，新技术，找到新用途。另外，美国、前苏联、日本和西欧等都已在太空的无重力、无沾污的情况下进行了大量的高纯物质的研究工作，目的同样是为建立太空工厂，研制新一代的高纯物质并开拓新的应用领域[19]。

以上两类不同的用于科学研究方面的高纯物质肩负的任务不同，前者面对现在而后者则着眼于未来。

2.6. 用于其它方面的高纯物质

高纯物质包括的范围是极为广泛的，除上述几类主要的高纯物质外，还有不少用于其它用途的，例如用于军事工业、空间技术方面等。其中多数均可包括在2.1.～2.5.各项中，只是质量要求更加苛刻。

3. 生产方法

在高纯物质生产过程中，无论是工业规模的大批量生产或实验室小量产品的制备都必须把选择合适的生产方法和防止沾污两者紧密地结合起来，否则将难以生产出符合使用要求的各类高纯物质。

3.1. 常用的生产方法[1,2,3,5,9,15,16,17,18,20,22]

高纯物质的生产通常分两个步骤进行，即预纯化(或初步提纯)和超纯化(最终提纯)。它们的方法列于表18和表19。

在以上高纯物质的预纯化和超纯化方法中多数方法都是相转变方法，即利用物质在相转变的过程中欲去除的杂质在两相中分配比例不同而进行提纯的方法。采用这些方法要根据对高纯物质所要求达到的纯度高低而定，有时仅采用预纯化方法已可达到要求，有些还必须再进行超纯化提纯，有时可选用一种方法，有时则需综合使用多种方法。

表18　常用的预纯化(初步提纯)方法

物理方法	蒸馏	包括常压蒸馏、减压蒸馏、蒸汽蒸馏、共沸蒸馏、亚沸蒸馏、精馏、常压升华、真空升华等
	重结晶	包括在水及其它有机溶剂中的重结晶、分步结晶等
	色谱分离	包括气相色谱、液相色谱、薄层色谱、干柱色谱(用活性炭、硅胶、氧化铝、分子筛、硅藻土等作吸附剂的吸附提纯)
	过滤	包括微孔滤膜、超滤膜及其它介质过滤
	萃取	包括有机溶剂萃取、络合萃取、萃取精馏等
	沉淀	包括沉淀、共沉淀、均一沉淀等
	金属置换	包括按照金属活动性顺序K、Ca、Na、Mg、Al、Mn、Zn、Fe、Ni、Sn、Pb、H、Cu、Hg、Ag、Au用前面金属把后面的金属从其盐溶液中置换出来
化学方法	离子交换	包括用离子交换树脂、离子交换纤维、离子交换膜以及沸石的交换
	电化学方法	包括电解、控制电位电解、电渗析以及电泳等
	化合物提纯	包括化学转移反应，先制成化合物并经过提纯，进一步热分解、氢还原、金属热还原、氧化、电解、色谱分离等各种不同方法进行提纯

表19　常用的超纯化(最终提纯)方法

区域熔融法	包括水平区熔和垂直区熔
单晶法	包括使用坩埚的提拉单晶法和无坩埚的悬浮区熔单晶

3.2. 防止沾污的方法

在高纯物质生产过程中，纯化、处理(如干燥、转移、配制等)贮存(如包装时的环境条件、包装方法、容

器材质）和分析有机地结为一体而不可分割的。在这一环节中如何防止沾污是自始至终都必须给以高度重视的问题。沾污包括来自环境、容器材料、人体等方面。

（1）环境沾污防止方法——建立洁净厂房或洁净间、洁净工作台 环境（如生产厂房、分析实验室等）沾污的程度以洁净度来衡量，即在单位体积的空气中尘埃等固体微粒含有数量多少。国际上，现在均采用1963年美国制订的联邦标准209B的洁净度等级标准（表20）。

表20 美国联邦标准209B的洁净度标准

级 别	工作面最大沾污，微粒数/ft³
100	100（≥0.5μm） 0（≥5.0μm）
10000	10000（≥0.5μm） 65（≥5.0μm）
100000	100000（≥0.5μm） 70（≥5.0μm）

注：$1ft^3=28\times10^{-3}m^3$。

以上标准是以0.5μm为测量标准，因小于0.5μm的尘埃微粒测量会引入较大误差，达到上述标准必须采用高效层流过滤器（HEPA）。

高纯物质的生产与分析测试的厂房、实验室一般要求达到100000级或10000级、在厂房、实验室中具体的操作地点可自设立100级的洁净工作台即可满足使用要求。对上述洁净区的温度和湿度也要有一定要求。一般情况下，室温要求控制在22.2±2.5℃，具体操作部位控制在22.2±0.1℃。空气湿度保持在40%以上，但不得大于50%，因如大于50%，设备要生锈、高效层流过滤器的木框会变形，引起泄漏；如低于30%则易于吸尘并产生静电。当工作环境的空气中含有易燃易爆物质时，有引起爆炸的危险。

（2）人员引起的沾污的防止方法——建立严格的管理制度 在管理制度中，首先是对进入洁净工作区的人员进行培训以使之树立起洁净工作的概念，同时制订工作守则。例如：不得把任何与生产无关的物品带入洁净区，禁止吸烟及涂抹化妆品，必须穿着洁净度合乎要求的洁净工作服并定期清洗，认真执行洁净区洁净度的定期监测，洁净区的送风、停风制度，记录本、记录笔必须使用规定的不会带来微粒沾污的等。

关于工作服的洁净度在美国ASTM F-51-65T中明确规定了具体的测定方法。

（3）设备及容器材质引入沾污的防止方法 设备及容器的材质要根据所需制备的高纯物质的不同性质而选择，它包括透明石英、玻璃、陶瓷、铂、聚乙烯、聚丙烯以及氟树脂，如聚四氟乙烯、氟树脂F46等。这些材料所加工成的容器均应采用适当方法清洗，最后用高纯水冲洗、洗后的水应测定其中微粒含量，一直达到要求方可使用。

（4）其它沾污因素及其解决方法

a. 原料 对原料要进行选择，纯度要尽可能高一些，使用前要预先处理，以除去外部带来的灰尘、杂物以及来自金属容器的铁锈等。

b. 化学试剂和高纯水 化学试剂和高纯水是生产过程必不可少的。其中，化学试剂产品一般均标明了纯度等级和有害杂质的最大容许含量，但最好要有实测数据，如商品试剂的纯度达不到参与生产过程所要求的纯度，则需自行提纯精制，然后自用。水在一般情况下，采用微电子工业用的高纯水已可满足纯度要求。

随着工业生产的发展，对高纯物质的纯度要求不断提高，因此，生产条件也应随之改善。例如洁净工作区域的洁净度有可能要求微粒控制到0.1μm的粒度，级别达到0～10级，而水也同样要进一步提高纯度，水中微粒要求粒径会更小，数目也更低。

4. 分析测试方法[1,3]

目前广泛用于高纯物质分析的仪器分析方法有以下几种。

（1）发射光谱分析 在高纯物质分析中，使用最多的方法是“化学光谱法”，即首先将分析样品分离去掉主体并富集杂质，然后进行发射光谱分析。所用仪器包括大中型光栅光谱仪和电感耦合高频等离子发射光谱仪（ICP）。

（2）原子吸收分光光度分析 以使用无火焰原子吸收为最多。

（3）中子活化分析 具有极高的分析灵敏度。如中子通量为10^{12}中子数/$cm^2\cdot s$，使用（n·γ）反应，相当多的元素均可分析至亚μg级，如反应堆的中子通量为10^{13}中子数/$cm^2\cdot s$，则可分析到10^{-9}～10^{-14}g范围内。不足之处是分析周期长，分析费用比较昂贵。

（4）质谱分析 包括无机质谱，有机质谱以及有机质谱与气相色谱联结在一起的色谱-质谱联用仪。采用电感耦合高频等离子质谱（ICP-MS）分析高纯物质中的痕量杂质可达0.1ppb以下，分析灵敏度可达到0.01ppb以下。

（5）X射线荧光光谱分析 用于测定高纯物质中尘埃等微粒引入的痕量金属杂质。

（6）离子色谱分析 多数用于阴离子的测定，个别用于阳离子测定。

（7）核磁共振波谱分析 主要用于有机物质的结构分析。

（8）扫描电镜 用于微观结构分析。

(9) 电子探针　用于超微量元素的微区分析和表面分析。

(10) 液体粒子计数器　用于测定液体高纯物质中各种不同粒径的微粒的含量（包括高纯水）。

目前中国以及其它一些国家一般都采用美国 HIAC/ROYCO 公司生产的光阻挡型液体粒子计数器。这种仪器是利用尘埃粒子随可测液体通过传感器时，使来自光源的激光受到部分阻挡，从而使光电转换系统产生相应的电的脉冲，脉冲高度代表粒子大小脉冲计数即表示所测液体中，粒子的数目。这种仪器优点很多，许多腐蚀性强的液体以及各种溶剂均可进行单独测定或在线分析。日本、德国（联邦德国）均有类似的商品生产。由于这种仪器采用 He-Ne 激光光源，受其波长限制，能够测定的粒子最小粒径为 1μm，粒径在亚 μm 的粒子即无法测定。因此，近年来又已研究成功采用比 He-Ne 激光波长更短的光源并把光阻挡型改为测散射光型，从而生产出可测定粒径在亚 μm 的微粒的粒子计数器。例如，美国微粒测试系统公司 (Particle Measuring Systems Inc.) 生产的液体粒子计数器已可用于测定粒径在亚 μm 的微粒。其灵敏度下限，对去离子水中的微粒可达到 0.05μm，对于工艺过程中使用的化学药品则可达到 0.065μm。

(11) 空气中尘埃微粒测定仪　这种仪器依据的原理与液体粒子计数器大体相同，即利用测定微粒的散射光来测定粒子大小与数目（不用光阻挡类型结构）。它可用于空气，进行环境洁净度监测，亦可用于测定高纯气体中微粒含量和检查洁净工作服的洁净度。

采用以上各种精密仪器分析（包括部分经典的化学分析）方法分析高纯物质时，必须注意不能在产品提纯后即立刻取样进行分析，同时，也不能经过分析质量合格后即进行装瓶并提供使用者使用，因为，这样给出的分析结果并没有把容器在存贮过程中给产品带来的沾污也包括进去，它不能代表使用者使用时产品的真正纯度。因此，高纯物质生产出来后必须先分装，然后经过存贮试验或强化试验（例如提高存贮温度以减少存贮的反应时间）后，再进行分析并给出分析结果。为了降低容器给产品带来的沾污延长使用保质期，有些产品应在 0℃ 以下贮存。

参考文献

[1] Zief, Morris, Speights, Robert et al., "Ultrapurity: Methods and Techniques", pp. 256～289, Marcel Dekker Inc., New York, 1972.

[2] Perkin, D. D., Armarego, W. L. F., Perrin. D. R., "Purification of Laboratory Chemicals", 2nd ed., pp. 5～30, Pergamon Press, Oxford, 1980.

[3] 杰·伍·米切尔等著，《痕量元素分析中的沾污控制》翻译组译，《痕量元素分析中的沾污控制》，5～8 页，上海科学技术文献出版社，上海，1980 年。

[4] Сажин, Н. П., "Вещества высокой чистаты в науке и технике," стр. 10～20, Издателство《ЗНАНИЕ》, Москва, 1969.

[5] 丹羽健二，住友化学，(1) 56～76 (1985).

[6] 丹羽健二，ファインケミカル，新春特集，(1)，48～60 (1985).

[7] 三城侑三，森清人，山下朝朗，電子材料，特集，(8) 39～49 (1986).

[8] 罗运淑译，江南半导体通讯，(2) 20～111 (1984)。

[9] 陈鸿彬著，《高纯试剂提纯与制备》，12～107 页，上海科学技术出版社，上海，1983 年。

[10] Juleff, E. M., McLeod, W. J., Hulse, E. A., Fawcett, S., *Solid State Technology*, **29** (9) 82～86 (1982).

[11] 电子工业部电子新材料编辑组编著，《电子材料知识》I 页，172～202 页，294～316 页，429～444 页，452～475 页，电子工业部北京物资供应办事处，1983 年（内部发行）。

[12] 四机部电子新材料成果编辑组编著，《电子新材料成果选编》，91 页，95～100 页，236～251 页，256 页，271 页，290 页，1982 年（内部发行）。

[13] 太原省尔，木村達也著，"光通信" pp. 53～63，コロナ社，東京，1981 年。

[14] 今中治等编著，"ファインセラミックス利用技術集成"，p. 20，サイエンスフォーラム株式会社，東京，1983 年。

[15] 橋本忠紀等，化学経済，**31** (6)，63～70 (1984).

[16] Степин, Б. Д., Горштейн, И. Г., и др. "Методы получения особочистых неорганических веществъ", СТР. 15～30, 63～45, Изд. Химия, Ленинградское Отделение, Ленинград, 1969.

[17] 津屋英樹，*Semiconductor World* 增刊号 **10** (11)，34～65 (1991).

[18] Brooks, M. S., Kennedy, J. K., "Ultrapurification of Semiconductor Materials", pp. 106～163, 192～204 The Macmillan Co. New York, 1962.

[19] Forester, Tom., "The Materials Revolution-Superconductors, New Materials and the Japanese Challenge", pp. 215～217, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, London, England, 1988.

[20] 足立今也等著，日本化学会编，"新实验化学講座" vol. 8，無機化合物の合成，(Ⅰ) (Ⅲ)，丸善株式会社，東京，1976～1977 年。

[21] 杉森政敏，化学经济，**33** (8)，2～7，(1986).

[22] Howells, E. R. et al., "Technology of Chemicals and Materials for Electronics", pp. 59～71, Ellis Horwood Ltd, England, 1984.

[23] 化工部科技情报研究所，《二〇〇〇年化学工业预测——情报调研 I 15》，1987 年（内部资料）。

[24] 浅田忠一等著，"原子力ハンドブック"，pp. 20，195～232，株式会社オーム社，東京，1976.

[25] Высокочистые вещества, А Н. СССР (СПб), 23～25 (1996). [26] Annual Book of ASTM Standards, 11. 01, pp. 74～77, 1991.

gaodiansuan he gaodiansuanyan

高碘酸和高碘酸盐 Periodic Acid and Periodates

见碘化合物。

gaoji xiting

高级烯烃　Higher Olefins

贺英侃　化学工业部北京化工研究院

1. **概述**…… 603
2. **物理性质**…… 604
3. **化学性质**…… 607
3.1. 烷基化反应…… 607
3.2. 异构化反应…… 607
3.3. 亲电子加成反应…… 608
3.4. 游离基型加成反应…… 608
3.5. 过渡金属络合物…… 608
3.6. 聚合反应…… 608
3.7. 亲核反应…… 608
4. **生产方法**…… 608
4.1. 石蜡热裂解…… 608
4.2. 正构烷烃脱氢…… 610
4.3. 乙烯齐聚…… 611
4.3.1. Chevron/Gulf 一步乙烯齐聚法…… 612
4.3.2. Ethyl 公司两步乙烯齐聚-置换法…… 613
4.3.3. Shell 公司 SHOP 法…… 614
4.4. 丙烯和丁烯齐聚生产高级支链烯烃…… 616
4.4.1. 低级烯烃的二聚和共二聚…… 616
4.4.2. 低级烯烃在酸性催化剂上齐聚…… 617
5. **高级烯烃的规格和分析方法**…… 618
6. **安全、卫生、贮运**…… 620
7. **用途**…… 620
参考文献…… 620

1. 概　述

高级烯烃亦称高碳数烯烃(higher olefins)，系指分子中含有5个以上碳原子和1个碳-碳双键的脂肪族烃，其通式为 C_nH_{2n}。根据碳链结构的不同，高级烯烃分为直链的线型烯烃和支链的异构烯烃两种。根据双键位置的不同，分为 α-烯烃和双键位于"内部"的内烯烃。

由于烯烃中的双键易为其它化学基团所饱和，因此高级烯烃和其它低碳数烯烃一样，在自然界中极少呈游离态存在，仅在植物油、树脂所含萜烯中有少量高级烯烃，但品类复杂，无工业价值。

工业上应用的高级烯烃主要是 C_5～C_{20} 烯烃，特别是线型 α-烯烃，多用于生产共聚高分子材料、合成高碳醇、脂肪胺、高级脂肪酸、润滑油添加剂、表面活性剂、增塑剂、烷基苯以及精细化学品。还有一些内烯烃则应用于合成洗涤剂和歧化产品的原料。

1980年高级烯烃的世界产量约为700kt，1985年约为2300kt。其中线型 α-烯烃的生产能力1989年已达到1425kt[1]，1992年可达到2270kt，其增长速度是可观的。

中国高级烯烃生产是从60年代初发展合成洗涤剂工业开始发展的。生产合成洗涤剂需要烷基苯作原料，为减少进口利用本国的石蜡资源，以软蜡或蜡下油为原料，经高温裂解制取混合高级烯烃，并利用本国开发的技术分别在北京燕山石油化工公司、抚顺石油化工公司、兰州石油化工公司和太原日用化学厂等建设了生产装置，总生产能力处理石蜡量为240kt/a，可得到混合高级烯烃100kt/a。1975年为改变烷基苯原料的供应面貌，南京烷基苯厂从国外引进UOP公司的Pacol工艺，以直链烷烃为原料脱氢生产直链内烯烃，烷基化制得烷基苯，装置规模为50kt/a[2]。

1945年后由于十二烷基苯磺酸钠作为第一个表面活性剂在工业和民用中得到广泛应用，使丙烯四聚物得到迅速发展。但是大量应用它洗涤后，发现其生物化学降解性能差，影响污水的净化。随后发展了石蜡热裂解制取 α-烯烃和正构烷烃催化脱氢制取直链内烯烃的方法。60年代中期开发成功乙烯齐聚生产直链 α-烯烃的方法，该法在产品质量、能耗和原材料消耗方面都优于其它方法，因此，乙烯齐聚已成为当今 α-烯烃工业生产的主要方法。

2. 物理性质

C_5、C_6 烯烃异构体的物理性质见表 1[3,4]。

C_7～C_{25}线型 α-烯烃的主要物理性质见表 2[5]。

C_7～C_{25}线型 α-烯烃的蒸气压可从下式计算：

$$\lg P = A - \frac{B}{t+C}$$

式中 P——蒸气压力，mmHg；

t——温度，℃；

A，B，C——蒸气压常数，见表 3。

C_7～C_{25}线型 α-烯烃的蒸气密度可从下式计算：

$$\lg d_t = A_1 - \frac{B_1}{t+C}$$

式中 d_t——蒸气密度，g/ml；

t——温度，℃；

C——蒸气密度常数，同蒸气压常数 C；

A_1，B_1——蒸气密度常数，见表 3。

C_7～C_{25}线型 α-烯烃的汽化热可从下式计算：

$$\Delta H_v = d - e \cdot t$$

式中 ΔH_v——汽化热，kcal/kg；

t——温度，℃；

d，e——汽化热常数，见表 3。

线型 α-烯烃的临界常数[4]、气体比热容[5]、比热[6]、生成热[7]分别见表 4～表 7。

表 1　C_5 及 C_6 烯烃异构体的物理性质

烯　烃	凝固点 ℃	沸点 ℃	dt/dp ℃	折射率① n_D^{20}	密度② (20℃) g/ml	生成自由能 ΔF_f^0(298.16K) kJ/mol
戊烯						
1-戊烯	−165.220	29.968	0.03801	1.37148	0.64050	79.329
顺 2-戊烯	−151.390	36.942	0.03830	1.3830	0.6556	71.839
反 2-戊烯	−140.244	36.353	0.03824	1.3793	0.6482	70.124
2-甲基-1-丁烯	−137.470	31.163	0.03778	1.3778	0.6504	64.894
3-甲基-1-丁烯	−168.528	20.061	0.03721	1.3643	0.6272	74.768
2-甲基-2-丁烯	−133.768	38.568	0.03844	1.3874	0.6623	59.664
己烯						
1-己烯	−139.819	63.485	0.04149	1.38788	0.67317	87.613
顺 2-己烯	−141.135	68.84	0.041	1.3977	0.6869	80.165
反 2-己烯	−132.970	67.87	0.041	1.3935	0.6784	77.948
顺 3-己烯	−137.820	66.44	0.041	1.3947	0.6796	82.257
反 3-己烯	−113.430	67.08	0.041	1.3943	0.6772	79.663
2-甲基-1-戊烯	−135.760	60.7	0.040	1.3915	0.6817	73.094
3-甲基-1-戊烯	−153.0	54.14	0.040	1.3842	0.6675	85.354
4-甲基-1-戊烯	−153.63	53.88	0.040	1.3828	0.6642	85.563
2-甲基-2-戊烯	−135.070	67.29	0.041	1.4004	0.6863	68.367
3 甲基-顺 2-戊烯	−138.445	70.45	0.041	1.4045	0.6986	71.044
3-甲基-反 2 戊烯	−134.840	67.63	0.041	1.4016	0.6942	70.040
4-甲基-顺 2-戊烯	−134.430	56.30	0.040	1.3880	0.6690	76.986
4-甲基-反 2-戊烯	−140.810	58.55	0.040	1.3889	0.6686	74.350
2 乙基 1- 丁烯	−131.530	64.66	0.041	1.3969	0.6894	77.446
2,3-二甲基-1-丁烯	−157.27	55.67	0.043	1.3904	0.6779	72.927
3,3-二甲基-1-丁烯	−115.20	41.24	0.040	1.3760	0.6529	81.714
2,3-二甲基-2-丁烯	−74.289	73.21	0.042	1.4122	0.7080	69.120

① 本值为该烯烃在大气压下被空气饱和后的测定值。折射率取 5892.6Å 的钠 D 线值，该值为 D_1 及 D_2 波长的平均值。

② 在饱和压力下。

表 2　C_7～C_{25}线型 α-烯烃的主要物理性质

名　称	CAS 登录号	折射率 n_D^{20}	凝固点，℃	沸点，℃	液体密度，g/ml	
					20℃	30℃
1-庚烯	[592-76-7]	1.3998	−119.029	93.643	0.60693	0.68829
1-辛烯	[111-66-0]	1.4086	−101.736	121.280	0.71492	0.70677
1-壬烯	[124-11-8]	1.4157	−81.37	146.868	0.72922	0.72140
1-癸烯	[872-05-9]	1.4215	−66.310	170.570	0.74081	0.73305
1-十一烯	[821-95-4]	1.4261	−49.185	192.671	0.75032	0.74278
1-十二烯	[112-41-4]	1.4300	−35.230	213.357	0.75836	0.75112
1-十三烯	[2437-56-1]	1.4335	−23.070	232.78	0.7653	0.7581
1-十四烯	[1120-36-7]	1.4367	−12.85	251.100	0.7713	0.7641
1-十五烯	[13360-61-7]	1.4389	−3.730	268.17	0.77641	0.7694
1-十六烯	[629-73-2]	1.4412	4.120	284.4	0.78112	0.77406
1-十七烯	[6765-39-5]	1.4436	11.2	299.7	0.7852	0.7782
1-十八烯	[112-88-9]	1.4450	17.6	314.2	0.7888	0.7818
1-十九烯	[18435-45-5]		23.4	328.0	0.7920(过冷液)	0.7852
1-二十烯	[3452-07-1]	1.4440(30°)	28.6	341.2	0.7950(过冷液)	0.7882
1-二十一烯		1.4510	33.3	355	0.7977(过冷液)	0.7909(过冷液)
1-二十二烯			37.8	367	0.8002(过冷液)	0.7934(过冷液)
1-二十三烯			41.6	379	0.8023(过冷液)	0.7958(过冷液)
1-二十四烯			45.3	390	0.8045(过冷液)	0.7977(过冷液)
1-二十五烯			48.7	401	0.8063(过冷液)	0.7998(过冷液)

表 3　C_7～C_{25}线型 α-烯烃蒸气压、蒸气密度、汽化热计算常数表

名　称	蒸气压常数			汽化热(cal/g)及常数			蒸气密度常数	
	A	B	C	25℃	d	e	A_1	B_1
1-庚烯	6.90069	1257.505 (10～128℃)	219.18	87.79	91.10 (10～110℃)	0.1579	1.30572 (10～113℃)	1179.6
1-辛烯	6.93263	1353.5 (0～151℃)	212.760	86.82	90.56 (25～134℃)	0.1473	1.37023 (25～140℃)	1272.1
1-壬烯	6.95387	1435.4 (25～173℃)	205.535	86.83	90.42 (25～170℃)	0.1419	1.42403 (25～165℃)	1352.0
1-癸烯	6.96034	1501.872 (25～233℃)	197.58	86.70	90.27 (25～189℃)	0.1374	1.45987 (76～199℃)	1417.2
1-十一烯	6.96662	1562.47 (25～257℃)	189.74	86.85	90.27 (25～215℃)	0.1346	1.49542 (94～225℃)	1477.5
1-十二烯	6.97522	1619.86 (112～280℃)	182.27	86.74	90.16 (25～238℃)	0.1313	1.52979 (112～248℃)	1534.3
1-十三烯	6.9692	1662.68 (128～300℃)	173.90	86.76	90.36 (25～265℃)	0.1302	1.55088 (128～270℃)	1577.9
1-十四烯	6.9615	1699.76 (144～319℃)	165.53	86.67	90.50 (25～290℃)	0.1288	1.56703 (144～290℃)	1615.5
1-十五烯	6.9503	1730.301 (159～337℃)	157	86.60	90.75 (159～290℃)	0.1280	1.58000 (159～305℃)	1647.3
1-十六烯	6.936	1755.2 (173～352℃)	148	86.45	91.08 (173～310℃)	0.1277	1.59011 (173～325℃)	1674.1
1-十七烯	6.920	1774.6 (186～366℃)	139.7	86.40	91.63 (186～325℃)	0.1287	1.59829 (186～340℃)	1695.7
1-十八烯	6.901	1789.4 (199～380℃)	131	—	91.20 (199～360℃)	0.1246	1.58563 (199～361℃)	1707.4

续表

名　称	蒸气压常数			汽化热(cal/g)及常数			蒸气密度常数	
	A	B	C	25℃	d	e	A_1	B_1
1-十九烯	6.881	1800.3 (271～394℃)	122	86.30	91.62 (211～367℃)	0.1245	1.58837 (211～377℃)	1720.93
1-二十烯	6.859	1807.9 (223～405℃)	113	86.27	92.55 (223～383℃)	0.1266	1.59840 (223～393℃)	1734.6
1-二十一烯	7.54372	2457.3 (233～443℃)	172	—	81.80 (233～393℃)	0.0953	2.31717 (233～403℃)	2377.8
1-二十二烯	7.55128	2505.7 (243～458℃)	169.5	—	80.49 (243～408℃)	0.0919	2.33832 (243～418℃)	2425.4
1-二十三烯	7.56305	2558.84 (254～469℃)	167.5	—	79.22 (254～419℃)	0.0886	2.36314 (254～429℃)	2477.9
1-二十四烯	7.56767	2601.2 (263～481℃)	165	—	78.01 (263～431℃)	0.0859	2.38017 (263～441℃)	2519.5
1-二十五烯	7.58080	2635.1 (272～493℃)	163.5	—	76.74 (272～443℃)	0.0829	2.40531 (272～453℃)	2570.2

注：1. 1cal=4.1868J。

2. 括号内为适用温度范围。

表4　α-烯烃的临界常数

名　称	化学式	临界温度 ℃	临界压力 mmHg①	临界比容 cm^3/g	名　称	化学式	临界温度 ℃	临界压力 mmHg①	临界比容 cm^3/g
1-壬烯	C_9H_{18}	321	18000	4.0	1-十五烯	$C_{15}H_{30}$	431	10918	—
1-癸烯	$C_{10}H_{20}$	343	16209	4.11	1-十六烯	$C_{16}H_{32}$	444	10008	
1-十一烯	$C_{11}H_{22}$	364	14948	—	1-十七烯	$C_{17}H_{34}$	455	9252	—
1-十二烯	$C_{12}H_{24}$	384	13911		1-十八烯	$C_{18}H_{36}$	466	8609	
1-十三烯	$C_{13}H_{26}$	401	12776	—	1-十九烯	$C_{19}H_{38}$	477	8079.4	—
1-十四烯	$C_{14}H_{28}$	416	11740	—	1-二十烯	$C_{20}H_{40}$	486	7425	

① 1mmHg=133.322Pa。

表5　α-烯烃理想气体摩尔热容 C_p^0[cal/(mol·K)]$=a+bT+cT^2+dT^3$

烃　名	$a\times10$	$b\times10^2$	$c\times10^6$	$d\times10^9$	温度范围,K	平均误差,%
1-庚　烯	5.116	14.8988	−82.0958	17.588	298.16～1500	0.10
1-辛　烯	−7.08205	17.1565	−94.9917	20.4479	298.16～1500	0.09
1-壬　烯	−8.88728	19.404	−107.675	23.1829	298.16～1500	0.10
1-癸　烯	−11.1427	21.677	−120.793	26.1358	298.16～1500	0.10
1-十一烯	−13.3381	23.9471	−133.846	29.0535	298.16～1500	0.09
1-十二烯	−15.6324	26.2229	−147.013	32.0307	298.16～1500	0.10
1-十三烯	−17.0036	28.4483	−159.407	34.6619	298.16～1500	0.10
1-十四烯	−19.0266	30.7067	−172.248	37.4767	298.16～1500	0.10
1-十五烯	−21.9839	33.0179	−185.946	40.6657	298.16～1500	0.10
1-十六烯	−23.178	35.2339	−198.192	43.2404	298.16～1500	0.10
1-十七烯	−25.1268	37.4895	−211.024	46.0609	298.16～1500	0.10
1-十八烯	−27.0626	39.7461	−233.912	48.929	298.16～1500	0.10
1-十九烯	−29.4307	42.0246	−237.087	51.8914	298.16～1500	0.10
1-二十烯	−31.1211	44.2665	−249.712	54.6163	298.16～1500	0.10
	a	b	c	d	温度范围,K	n
C_nH_{2n}	−0.325627	0.126473	−6.93176	14.7855		
	−0.19974$1m$	+0.0225892m	−1.28915m	+2.84792m	298.16～1500	$6\leqslant n\leqslant20$

注：m 值为 n 减去下限数字，例如当 $6\leqslant n\leqslant20$ 时 $m=n-6$。

表 6　α-烯烃摩尔热容 C_P[cal/(mol·℃)]

	A	B×10²	C×10⁴	±Δ	温度范围,℃
1-癸烯	69.257101	8.908607	3.4114	0.1	−50～+80
1-十一烯	76.112956	9.359338	5.8750	0.1	−35～+40
1-十二烯	83.337420	9.005504	8.9968	0.1	−25～+30
1-十六烯	113.532020	5.514743	15.1657	0.05	10～+30
1-庚烯	48.482279	8.002969	2.9938	0.05	−100～+25
1-辛烯	55.339203	8.502399	3.2652	0.06	−75～+35

注:根据实验数据并选取文献中的有关材料,得出直链烃类的常压下液体摩尔热容计算式如下:

$C_P=A+Bt+Ct^2+\Delta$

C_P——定压摩尔热容[cal/(mol·℃)]

t——温度(℃)

Δ——所述温度范围内,计算值和选取值之间的平均差额。

表 7　α-烯烃的生成热 ΔH_f^0(101325Pa,kcal/mol)

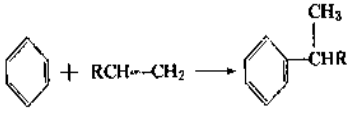
名　称	状　态	温　度，K							
		298	400	500	600	700	800	900	1000
1-辛烯	气	−19.82	−22.56	−24.79	−26.58	−27.95	−28.97	−29.66	−30.05
1-壬烯	气	−24.74	−27.81	−30.29	−32.28	−33.79	−34.90	−35.65	−36.06
1-癸烯	气	−29.67	−33.06	−35.80	−37.98	−39.64	−40.85	−41.66	−42.09
1-十一烯	气	−34.60	−38.32	−41.31	−43.69	−45.49	−46.80	−47.66	−48.11
1-十二烯	气	−39.52	−43.56	−46.82	−49.39	−51.33	−52.74	−53.66	−54.12
1-十三烯	气	−44.45	−48.82	−52.33	−55.10	−57.18	−58.69	−59.66	−60.15
1-十四烯	气	−49.36	−54.05	−57.82	−60.79	−63.01	−64.62	−65.65	−66.15
1-十五烯	气	−54.31	−59.33	−63.35	−66.51	−68.88	−70.59	−71.68	72.20
1-十六烯	气	−59.23	−64.57	−68.85	−72.21	−74.72	−76.53	−77.67	−78.21
1-十七烯	气	−64.15	−69.82	−74.35	−77.91	−80.56	−82.46	−83.67	84.22
1-十八烯	气	−69.08	−75.07	−79.86	83.62	−86.42	−88.42	−89.67	−90.25
1-十九烯	气	−74.00	−80.32	−85.36	−89.32	−92.26	−94.35	−95.67	96.26
1-二十烯	气	−78.93	−85.57	−90.87	−95.03	−98.11	−100.30	−101.68	−102.29

3.　化学性质

高级烯烃与乙烯、丙烯尤其是丁烯的化学性质基本相似，其反应活性是基于分子链中含有的双键。高级烯烃可视作供电子体，故可与亲电子试剂作用。高级烯烃的主要化学反应有加成反应、异构化反应和聚合反应。

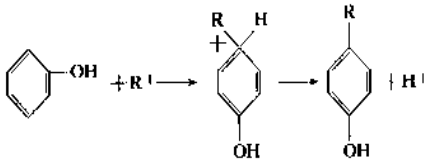
3.1.　烷基化反应

高级烯烃与芳烃的烷基化反应，多在酸性催化剂作用下进行，并服从马尔柯夫尼可夫(Markovnikoff)规则，生成烷基芳烃。



四聚丙烯与苯烷基化合成十二烷基苯，再磺化制成烷基苯磺酸盐是重要的合成洗涤剂原料。石蜡裂解的C_{11}～C_{14}α-烯烃与苯合成的直链烷基苯，正构烷烃脱氢所得的高级内烯烃烷基化制得的烷基苯都是具有重要工业意义的烷基化反应。

在相似的条件下，高级α-烯烃亦可与苯酚烷基化生成烷基酚，作为润滑油添加剂、增塑剂和表面活性剂[8]。



3.2.　异构化反应

烯烃的异构化反应包含顺反异构、双键迁移和骨架重排三种。高级烯烃的顺反异构可在热的作用下或在催化剂作用下进行。

高级烯烃双键迁移反应是在热和催化剂作用下进行的，在高级烯烃化学中有重要的意义。借助氢甲酰化反应可以将高级烯烃双键迁移到α位，制备所需要的伯醇和羰基化物。α-烯烃中双键迁移也可生成内烯。

α-烯烃的骨架异构化反应是在硅酸铝等酸性催化剂及较高温度（300～400℃）条件下进行的，反应的结果生成支链烯烃。如1-己烯通过上述反应，即可生成2-或3-甲基-1-戊烯。

3.3. 亲电子加成反应

高级烯烃的化学性质与低级烯烃基本相似，因此它们能够产生典型的亲电子加成反应。即当各种酸类化合物如硫酸、有机酸、卤化氢和卤素等与高级烯烃反应时，遵循马尔柯夫尼可夫规则，H^+加成到氢原子数较多的碳原子上，氯化氢加成到α-烯烃上是这一类反应的典型。

$$RCH{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow \overset{+}{R}CHCH_3$$

$$\overset{+}{R}CHCH_3 + Cl^- \longrightarrow RCHClCH_3$$

3.4. 游离基型加成反应

在辐射或氧化物的引发下，溴化氢、硫化氢、卤化甲烷、醇类、亚硫酸氢离子等，都可与高级烯烃按游离基反应机理进行加成反应，生成伯碳原子的加成化合物：

$$HBr + R'\cdot \longrightarrow R'H + Br\cdot$$

$$RCH{=}CH_2 + Br\cdot \longrightarrow \dot{R}CHCH_2Br$$

$$\dot{R}CHCH_2Br + HBr \longrightarrow RCH_2CH_2Br + Br\cdot$$

3.5. 过渡金属络合物[9,10]

过渡金属与烯烃可形成许多过渡金属络合物，藉这些络合物作催化剂的烯烃反应包括氢甲酰化、氧化、异构化、二聚、氯化等反应。其中，具有重要工业意义的是高级烯烃与第Ⅷ族金属形成的络合物使CO和H_2加成到烯烃上所产生的氢甲酰化反应。羰基钴与高级烯烃的反应如下：

$$RCH{-}CH_2 + CO + 2H_2 \xrightarrow{185℃,\ 20MPa} RCH_2CH_2CH_2OH + \underset{CH_3}{\overset{|}{RCHCH_2OH}}$$

其反应机理大体上可用以下过程表示：

$$RCH{-}CH_2 + HCo(CO)_4 \longrightarrow \pi\text{-络合物} \xrightarrow{CO} \text{烷基羰基} \xrightarrow{CO} \text{酰基羰基} \xrightarrow{H_2,CO} \text{醛} + HCo(CO)_4 \xrightarrow{H_2} \text{醇} + HCo(CO)_4$$

近年来使用改进的钴-膦、铑-膦络合催化剂，使催化效率和正构产物的含量均有显著提高。

高级烯烃亦可在Pd、Cu络合物作用下进行氧化反应。烯烃在含有少量HCl的$CuCl_2$和$PdCl_2$溶液中反应，生成相应的含氧化合物。

$$RCH{-}CH_2 + H_2O + PdCl_2 \longrightarrow \underset{O}{\overset{\|}{RCCH_3}} + Pd + 2HCl$$

3.6. 聚合反应

线型α-烯烃在Ziegler-Natta催化剂作用下可聚合成高分子量的固态聚合物。但在工业上主要用于与乙烯的共聚合，生产线性低密度聚乙烯（LLDPE），以增加聚乙烯分子中的支链，提高聚乙烯的性能[11,12]。此外，α-烯烃还可均聚生产“小吨位”产品的聚烯烃，如聚4-甲基-1-戊烯、聚3-甲基-1-戊烯，这类聚合物透明度高，介电性能好。

3.7. 亲核反应

α-烯烃可与过氧化氢在碱性溶液中形成环氧化合物，环氧化合物开环后得到的氢过氧化物为亲核试剂，从而发生亲核反应。此外，还有膦化物及格氏试剂与金属离子的络合反应，也属于这类反应。

$$RCH{-}CH_2 \xrightarrow{H_2O_2/NaOH} \underset{O}{\overset{/\backslash}{RCH{-}CH_2}}$$

4. 生产方法

原则上，可以用化学上已知的任何一种不饱和化合物合成方法制取高级烯烃。但是，实际上现在只有三种方法具有重要意义，见图1。这三种方法是：① 低分子烯烃催化齐聚，由乙烯制取直链α-烯烃，由丙烯和丁烯制取支链烯烃或内烯烃（取决于催化剂类型）；② 石蜡热裂解，主要得到直链α-烯烃，但产物中混有双烯烃、芳烃和烷烃，影响产品纯度，致使此法逐步失去工业意义；③ 正构烷烃脱氢，生成具有相当于原料烷烃骨架的内烯烃。

低分子烯烃的共二聚反应，高级烯烃异构化和歧化反应在高级烯烃的合成中也具有一定意义。

4.1. 石蜡热裂解

用石蜡热裂解法生产C_6～C_{20}烯烃时，通常以脱油的C_{20}～C_{30}或C_{20}～C_{40}石蜡作原料，这些石蜡是通过脱蜡从润滑油馏分中分离得到的。润滑油馏分中含有石蜡使其凝固点升高，多数情况下不能直接使用。常用的润滑油馏分脱蜡方法有溶剂脱蜡、冷榨脱蜡、尿素脱蜡、分子筛脱蜡。360～500℃润滑油馏分脱蜡时得到的含油蜡，在脱油时分离出的产品属于固体石蜡。其特征为分子量在270～500（C_{20}～C_{36}）之间，而熔点为28～70℃，是石蜡裂解制α-烯烃的主要原料。此外，也有的装置用含油蜡作原料生产α-烯烃。

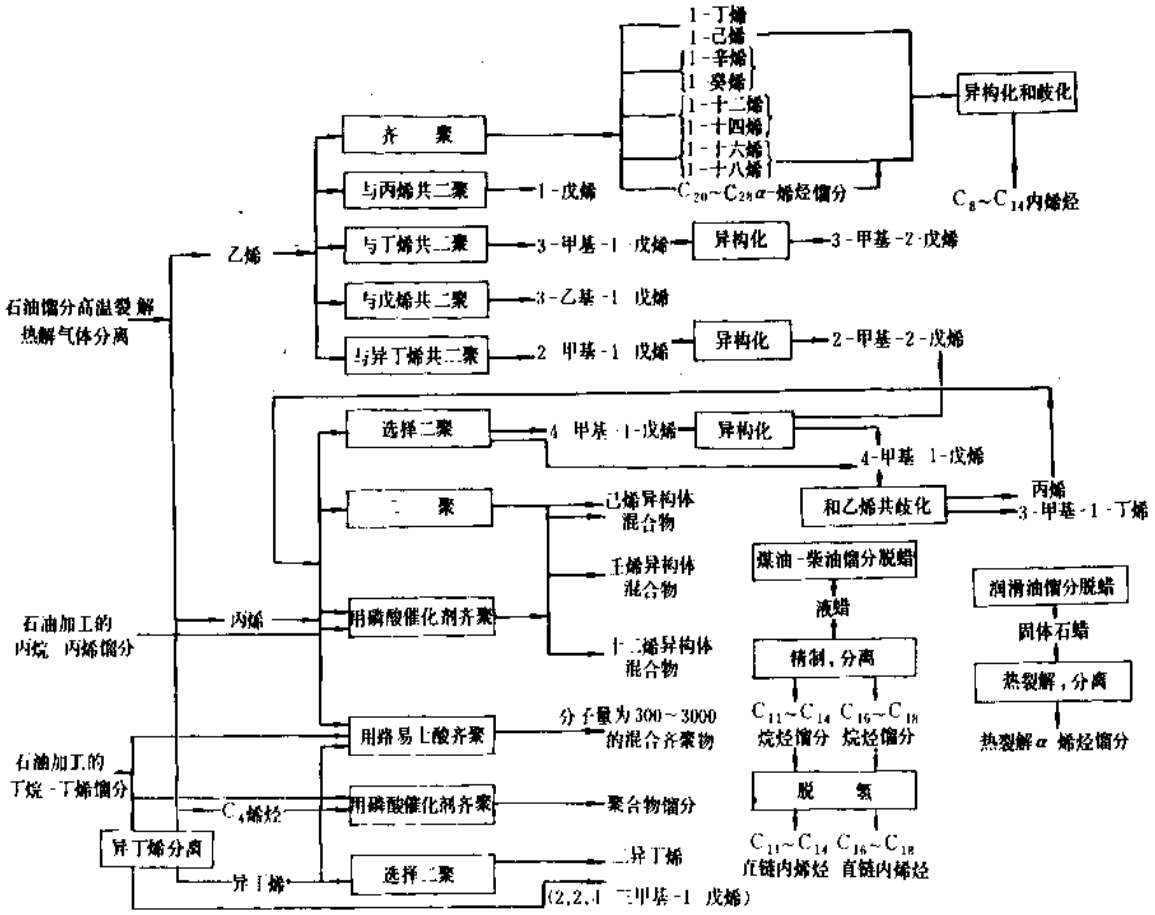


图1　高级烯烃的主要合成方法

石蜡的热裂解是在较温和的条件下进行的。链的引发基本上靠C—C键的断裂，链的延续是依靠生成的自由基与原料烃分子相互作用而进行的。石蜡裂解的主要反应如下：

$$R\text{-}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}R' \xrightarrow{\text{裂解}} R\text{—}CH{=}CH_2 + R'\text{—}CH_2\text{—}CH_3$$

$$R'\text{—}CH_2\text{—}CH_3 \xrightarrow{\text{脱氢}} R'\text{—}CH{=}CH_2 + H_2$$

在裂解过程中还有叠合、缩合、异构化和环化反应，生成双烯烃、芳烃、焦油等副产物。石蜡裂解的动力学在文献[13,14]中有专门报道。

石蜡裂解所得α-烯烃的纯度和质量与所用的石蜡质量有密切的关系，含正构烷烃高的原料蜡在适宜的工艺条件下裂解，可以制得含线型α-烯烃90%（重量）的高级烯烃，其余为内烯和少量的双烯烃、芳烃和烷烃。石蜡裂解不像乙烯齐聚法只生产偶数的烯烃，它的产品中包括奇数和偶数C_6~C_{20}的烯烃，产物分离比较复杂，同时也增加了分离的费用。由于石蜡裂解生成较多的副产物，它们又不易与高级烯烃分离，因此用石蜡裂解的方法不能得到高纯度的高级烯烃，这样就限制了石蜡裂解方法在工业上的进一步发展。

石蜡裂解的原则流程与烃类高温裂解制乙烯相似，原料蜡经过预热后与稀释蒸汽混合，进入汽化炉和裂解炉，在管式裂解炉中石蜡受热裂解，裂解炉出口温度540~565℃，总压200~400kPa，停留时间5~15s，稀释蒸汽用量一般为进料蜡重量的5~8%，石蜡的单程转化率控制在20~40%（重量）以减少芳烃和焦油的生成，循环蜡与新鲜蜡的比例控制在2~3∶1，C_6~C_{20}烯烃的总产率可达到60%（重量）[15,16]。裂解炉出口的裂解气经急冷后进入产物精馏分离系统，分离出循环蜡和残蜡及C_6~C_{20}烯烃馏分，C_{21}以上的循环蜡返回作为裂解的进料，残蜡作为副产品，C_6~C_{20}烯烃则送去进一步精馏分离。根据需要切割成不同用途的高级烯烃馏分。典型的C_6~C_{20}高级烯烃中各种烯烃含量如下：

烯烃	含量，%（重量）
C_6~C_9	33
C_{10}	7
C_{11}~C_{14}	25
C_{15}~C_{20}	35

石蜡裂解制高级烯烃的流程示意图见图2。Chevron

公司 C_6～C_{20}高级烯烃精馏分离原理流程图见图 3。所制得的高级烯烃组成列于表 8 中。

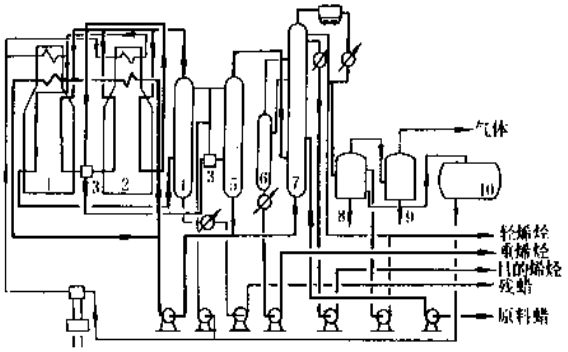


图 2　石蜡裂解制高级烯烃流程示意图

1—汽化炉；2—裂解炉；3—急冷器；4—一蒸发塔；5—二蒸发塔；6—汽提塔；7—分馏塔；8—油水分离罐；9—油气分离罐；10—软化水罐；11—注水泵

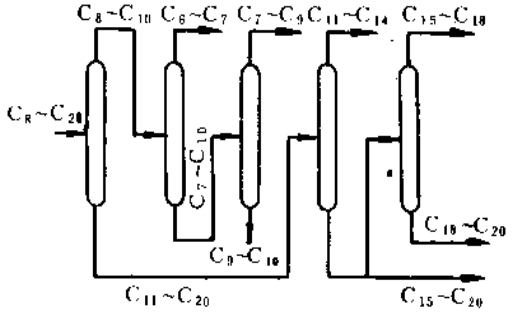


图 3　Chevron 公司 C_6～C_{20}高级烯烃精馏分离原理流程图

表 8　Chevron 公司 C_6～C_{20}高级烯烃馏分组成

馏　分	组成，%（重量）				
	α-烯烃	内烯烃	二烯烃	烷烃	芳烃
C_6～C_7	89	7	2	2	0.3
C_7～C_9	85	11	3	1	0.4
C_9～C_{10}	90	5	4	1	0.1
C_{11}～C_{14}	92	3	4	1	—
C_{15}～C_{18}	89	7	2	2	—
C_{18}～C_{20}	87	5	3	5	—

中小型规模的石蜡裂解装置，常采用较简单的产物分离流程，仅将 C_6～C_{20}烯烃分离成轻烯烃（C_6～C_9）、目的烯烃（C_{10}～C_{15}）、重烯烃（C_{15}～C_{20}）三个馏分。

Chevron 公司是最先采用石蜡裂解法生产 α-烯烃的公司。该公司第一套处理量为 45kt/a 的装置于 1965 年在美国 Richmond 投产[17]，采用从柴油中分离出来的高度精制的无油蜡作原料。1966～1971 年间 Shell 化学公司、碳化物公司在美国、法国、荷兰等国建立了石蜡裂解制 α-烯烃的装置。前苏联 60 年代建设了石蜡裂解制 α-烯烃装置，采用液体石蜡馏分（260～370℃）、宽馏分和窄馏分固体石蜡，以及含油蜡作原料[18,19]。中国目前 α-烯烃的生产方法，仍以石蜡裂解法为主，生产厂家及处理石蜡的能力列于表 9。

表 9　中国石蜡裂解制高级烯烃工厂及装置能力

工厂名称	装置的原料石蜡处理量，kt/a	投产时间	产品用途
燕山石油化工公司化工三厂	90	1971 年	合成润滑油，烷基苯
抚顺石油化工公司一厂	70	1970 年	合成润滑油
抚顺石油化工公司二厂	5	1970 年	合成润滑油，降凝剂
兰州石油化工公司	15	1973 年	添加剂
沈阳油脂化学厂	10	1970 年	合成润滑油
本溪石油化工厂	10	1970 年	合成润滑油
四平化工厂	10		烷基苯
太原日用化学厂	10	1970 年	烷基苯
徐州合成洗衣粉厂	20	1974 年	烷基苯

1980 年世界的石蜡裂解制 α-烯烃装置能力约 300kt/a。

由于石蜡裂解制取高级 α-烯烃的工艺和设备比较简单，单位产品的基本建设费用低，所以在很短的期间内就在许多国家实现了工业化生产。但是石蜡裂解制得的 α-烯烃中含有较多的双烯烃、聚烯烃和芳烃等杂质，产品的颜色和气味不符合洗涤剂的质量要求，更不能用作生产共聚高分子材料。而且石蜡裂解过程原料消耗系数高，每吨总烯烃需用石蜡 2t，换算成每吨合成洗涤剂用 α-烯烃需要消耗 3～4t 石蜡作为裂解原料。因此 70 年代以后新建的 α-烯烃生产装置都不采用石蜡裂解路线，而重点发展乙烯齐聚法。有些公司如 Chevron、Shell 化学公司已在 70 年代后期关闭了他们的石蜡裂解制 α-烯烃装置。

4.2.　正构烷烃脱氢

由于对洗涤剂用线型高级烯烃的需要，在正丁烷脱氢制正丁烯技术实现工业化后，开始注意到高级正构烷烃选择脱氢制取相应烯烃的方法。60 年代中期环球油品公司研究开发成功高级正构烷烃在氢气氛下脱氢生产高级烯烃的方法，称为 Pacol-Olex 法，并于 60 年代末在日本建成工业化生产装置[21,25]。此法所用原料为液体石蜡，是用吸附分离法从直馏煤油-轻柴油馏分中分离出来的直链烷烃，经过加氢精制、硫酸精制除去芳烃、含硫和含氮化合物后作为脱氢的原料。高级正构烷烃脱氢制高级烯烃的原理流程见图 4[22,26]。

进料的新鲜烷烃和循环烷烃混合后再与循环氢混合经过换热和加热炉预热后，进入反应器，反应温度 300～

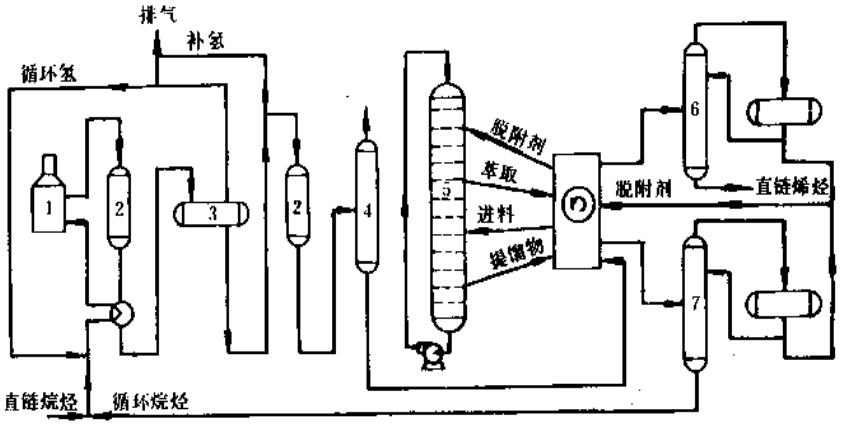


图 4　高级正构烷烃脱氢制高级烯烃的原理流程图

1—加热炉；2—反应器；3—气液分离器；4—汽提塔；5—吸附剂室；6—萃取塔；7—提馏塔

500℃，压力 0.1MPa，氢烃摩尔比为 5～8∶1，单程转化率 10～15%（重量）[23,24]。反应产物经分离、稳定后送到烯烃-烷烃分子筛吸附分离系统分离出产品烯烃和循环烷烃。也可以用烯烃-烷烃混合物与苯直接进行烷基化后再分离，这种方法称为 Pacol—Detergent 法。正构高级烷烃脱氢的产物是线型的内烯烃，过程的烯烃总收率可达 93%（重量），精制后的烯烃纯度可达 96%。正构烷烃脱氢的方法在日本、欧洲、南美均建有生产装置。中国南京也建有采用此法生产 α-烯烃和烷基苯的工业生产装置。据报道，世界上采用此法生产 α-烯烃的装置，包括已建成的和建设中的共有 29 套[22]。正构烷烃脱氢法发展较慢的原因是与齐聚法相比，不能生产高纯度的符合共聚单体要求的高级 α-烯烃，此外，生产过程中单程转化率低，能耗较高，也影响此法的发展。Pacol—Olex 法生产内烯烃的典型组成见表 10。

表 10　Pacol-Olex 法生产内烯烃的典型组成

组　　成	含量，%（重量）
直链单烯烃	95.0
其余单烯烃	2.0
二烯烃	0.5
总烯烃	97.5
芳烃	1.5
烷烃	1.0
总烃	100.0

4.3.　乙烯齐聚

以乙烯为原料的 α-烯烃合成法，主要是在三乙基铝催化剂或变价金属络合催化剂存在下，使乙烯进行齐聚反应，或在齐聚反应之后，再将部分低碳和高碳烯烃异构化和歧化生产高级烯烃。

由于乙烯已实现大规模的工业生产，质纯而价廉，制备 α-烯烃的质量好，因此是目前 α-烯烃的主要生产方法。

50 年代科诺科化学品公司（Conoco Chemicals）首先采用齐格勒的研究成果，研究开发了乙烯生产 α-烯烃的工艺。60 年代以来工业上出现了几种乙烯齐聚生产 α-烯烃的方法，主要有 Chevron/Gulf 的一步法、Ethyl Corp. 的两步法、Shell 公司的 SHOP 法。此外，尚有 Vista 化学公司的阿尔芬法、Exxon 化学公司的 Exxon 法。

采用三乙基铝为催化剂制取 α-烯烃的过程，包括链增长反应和链转移反应[27～29]。

链增长反应是通过乙烯分子插入烷基铝分子的铝原子和烷基之间，使链增长的过程，产物的链长可根据加入的乙烯量加以控制。

$$RAl^{*}+CH_2-CH_2\longrightarrow RAl^{*}\cdots\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{\|}}\longrightarrow Al^{*}CH_2CH_2R$$

Al^{*} 代表 1/3Al。

链转移反应也称链置换反应，即在适当条件下，使上述增长链中的一个烷基转化成一个独立的 α-烯烃分子，而乙烯则转移到该烷基原来的位置上去，形成一个新的烷基铝分子。

$$Al^{*}CH_2CH_2R+CH_2=CH_2\longrightarrow Al^{*}CH_2CH_3+CH_2=CHR$$

上述反应也是一个取代的过程，故亦可称之为取代反应。其中包含两个步骤，其一为单分子分解，这是一

$$Al^{*}CH_2CH_2R\longrightarrow Al^{*}-H+CH_2=CHR$$

个较缓慢的反应。其二是氢化铝与烯烃的加成反应，该反应速度较快。

$$Al^{*}-H+R'CH=CH_2\longrightarrow Al^{*}CH_2CH_2R'$$

较低的温度有利于链的增长，使反应有形成较长链

的趋势，在100℃时几乎很少产生取代反应。此外，增长反应是由乙烯与烷基铝两种分子形成一个新的分子，故加压对反应有利。反应压力一般没有上限，但应使大部分α-烯烃保持液相，并应使液相中乙烯浓度较高，以防止亚乙基型杂质的形成。

较高的温度有利于置换（链转移）反应，例如在300℃时，链转移反应速度很快，不待形成较长的分子链，就转化成烯烃，这时主要生成物是丁烯。

上述反应中生成的α-烯烃，其烷基的分子量呈泊松(Poisson)分布。

$$X_{(P)}=N^{P}e^{-N}/P!$$

式中 $X_{(P)}$——含有P个加上去的乙烯分子链的摩尔分数；

N——每个铝-碳链上所能反应的平均乙烯摩尔数；

P——加成到某一个烷基链上的乙烯摩尔数。

亚乙基型的支化烯烃$CH_2=CRR'$是本反应中的主要杂质，因为在高级烯烃与烷基铝共存链增长与链转移反应同时进行的情况下，在适宜的温度条件时，烯烃可与烷基铝产生下述加成反应[30]。

$$Al^{*}CH_2CH_2R'+RCH=CH_2\longrightarrow Al^{*}CH_2\underset{\underset{R}{|}}{C}HCH_2CH_2R'$$

这种β-型支化烷基铝是不稳定的，迅速分解为氢化铝与乙叉型烯烃。

$$Al^{*}CH_2\underset{\underset{R}{|}}{C}HCH_2CH_2R'\longrightarrow Al^{*}-H+\underset{\underset{R}{|}}{CH_2=C}-CH_2CH_2R'$$

有时反应生成物中还会有一些内烯烃，这是由于生成了少量尾-尾相连的产物$Al^{*}-\underset{\underset{R}{|}}{C}HCH_2CH_2CH_2R'$。这种仲碳烷基铝更不稳定，极易分解生成内烯烃。

$$Al^{*}-\underset{\underset{R}{|}}{C}HCH_2CH_2CH_2R'\longrightarrow Al^{*}-H+RCH=CHCH_2CH_2R'$$

上述这些物质都是α-烯烃中应避免的杂质，故在反应时既要防止烯烃与烷基铝的不必要接触，又要限制乙烯的转化率控制在75%（摩尔）以下。

4.3.1. Chevron/Gulf一步乙烯齐聚法[1]

Chevron公司一步乙烯齐聚法生产线型α-烯烃的技术来自Gulf石油公司[31]，采用该技术于1965年在美国德克萨斯建成了第一套能力为46kt/a的生产装置，此后在日本、荷兰、捷克斯洛伐克均建有生产装置。Chevron一步乙烯齐聚法的工艺流程见图5。Chevron一步乙烯齐聚法的产物分离流程见图6。

Chevron一步乙烯齐聚法采用二乙基铝为催化剂，三乙基铝用C_{20}～C_{28}烯烃配成5%（重量）的溶液加入反应器，反应器中催化剂浓度为总进料量的0.3%（重量）。反应器为带有整体外壳的管式反应器，管内径38.1mm(1.5in)。操作条件为204℃（400℉），20.68MPa(3000psia)。乙烯单程转化率为75%，C_4～C_{28}烯烃的总收率94.9%，产物的分配为：

烯烃	含量，%(重量)	烯烃	含量，%(重量)
丁烯	13.5	十四烯	8.2
己烯	14.3	十六烯	6.6
辛烯	13.3	十八烯	5.3
癸烯	11.9	C_{20}～C_{28}烯烃	12.1
十二烯	9.9	C_{30}和高烯烃	4.9

从反应器流出的粗产物经换热后进入乙烯回收塔，塔顶采用丙烯致冷分离出纯的循环乙烯，塔釜为齐聚产

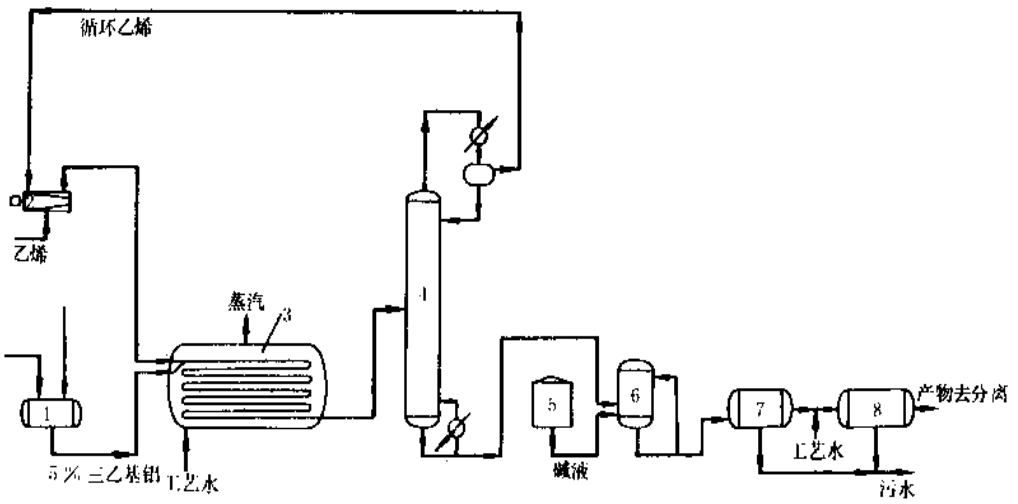


图5 Chevron一步乙烯齐聚法工艺流程

1—三乙基铝溶液罐；2—乙烯循环压缩机；3—齐聚反应器；4—闪蒸塔；5—碱液罐；6—碱中和罐；7，8—水洗罐

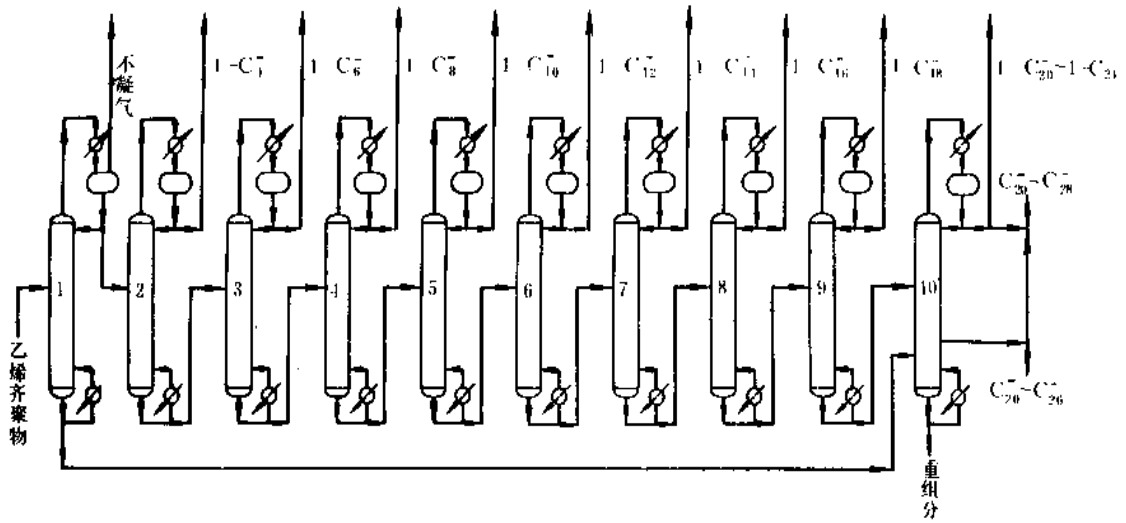


图 6　Chevron 一步乙烯齐聚法产物分离流程
1～10—精馏塔

物和催化剂混合物，送去与NaOH溶液中和、水洗破坏催化剂后作为分离系统的进料。

乙烯齐聚物的精馏分离系统由10座精馏塔组成。第1塔在8kPa(60mmHg)下操作，从塔顶切出C_4～C_{18}烯烃，微量的乙烯和乙烷则在塔顶回流罐作为不凝气体排出。第2至第9塔则依次从塔顶分离出C_4至C_{18}烯烃。第1和第9塔的釜液作为第10塔的进料，从塔顶分离出C_{20}～C_{24}烯烃，塔下部分离出C_{24}～C_{28}烯烃，塔釜为C_{30}^+组分，作为重残液排出。各塔釜采用循环的导热油加热。

Chevron 一步乙烯齐聚法的优点是，产品α-烯烃的质量较高，工艺流程和设备结构较简单，反应热可回收用于生产蒸汽。其缺点是反应中生成约0.2%高分子聚合物，沉积在管式反应器表面，增加阻力影响传热，需要定期清洗；齐聚物需经过碱中和分解烷基铝，生成的烷烃夹带在烯烃馏分中，影响产品的纯度；齐聚产物的分子量分布宽，最有使用价值的C_6～C_{18}烯烃的总产率只有50～55%。所以只有在全部α-烯烃馏分都能有效的应用时，采用 Chevron 一步乙烯齐聚法是有利的。

4.3.2.　Ethyl 公司两步乙烯齐聚-置换法

Ethyl 公司两步乙烯齐聚-置换法的特点是将乙烯齐聚制取α-烯烃的链增长反应和链转移反应分开在两个反应器内进行。第一个反应器在三乙基铝催化剂存在下，保持较低的反应温度，例如在150℃以下，只进行链增长反应，在反应器出口的产物中只有少量的α-烯烃生成。第二个反应器则在较高的温度和较低的压力下操作，这时只发生乙烯置换高级烷基铝的反应生成α-烯烃。用这样的反应方式得到的产物主要是C_6～C_{18}α-烯烃。

1970年 Ethyl 公司在美国德克萨斯建成了能力为91kt/a的两步法工业生产装置[32]。经过四次扩建1987年生产能力达到431kt/a[20,33]。该公司还在西欧新建一座能力为200kt/a的装置，1991年建成。前苏联也采用此法新建一套能力为193kt/a的装置。采用 Ethyl 公司两步法乙烯齐聚-置换法生产线型α-烯烃的装置生产能力，在世界上占第二位，仅次于 Shell 公司的 SHOP 法。

Ethyl 公司两步乙烯齐聚-置换法的工艺流程见图7。产物分离流程见图8。

原料乙烯和循环乙烯经乙烯压缩机1压缩并预热后，与三乙基铝混合进入齐聚反应器2。反应器为管壳式结构，管内径38.1mm (1.5in)，管长3.2m，齐聚反应在列管内进行。反应热在壳程中由沸腾水产生低压蒸汽带出。反应温度127℃，压力20.7MPa (3000psia)，停留时间1h，进料乙烯与三乙基铝的比例为19∶1，乙烯单程转化率为40%，C_4～C_{18}烯烃总收率为99%。产物分布如下：

烯烃	含量,%(重量)	烯烃	含量,%(重量)
丁烯	11.26	十四烯	8.36
己烯	18.92	十六烯	4.40
辛烯	21.67	十八烯	2.06
癸烯	19.01	C_{20}^+烯	0.77
十二烯	13.55		

齐聚反应器的产物通过两级闪蒸，闪蒸的气相为富乙烯气体，送去回收乙烯循环使用。液相作为高级烷基铝置换反应部分的进料。

高级烷基铝置换反应是在置换反应器6中进行，反应器的结构型式见图9。乙烯与烯基基团的比例为8∶1，反应温度293℃，压力1.6MPa(230psia)，反应停留时间0.5s，单程转化率98.8%。从置换反应器出来的反应产物经过闪蒸，气相送去回收乙烯，液相作为己烯塔的进料。

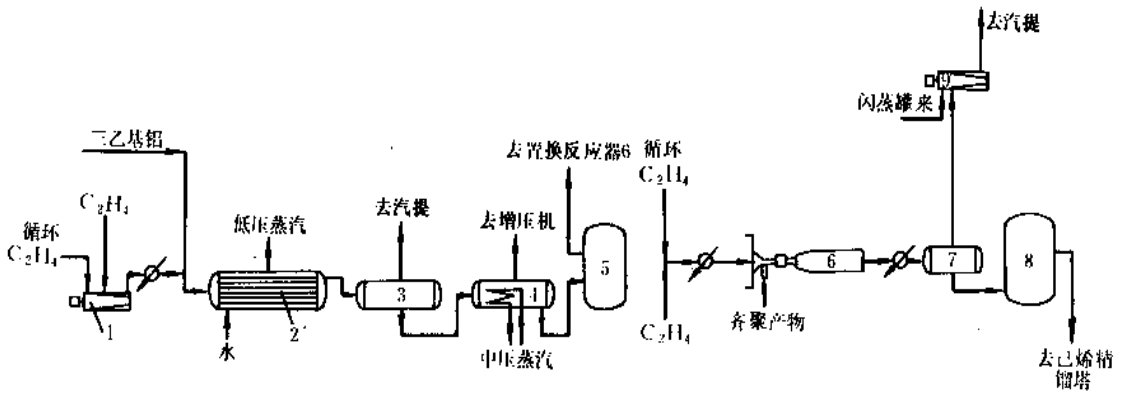


图7 Ethyl公司两步乙烯齐聚 置换法工艺流程

1—乙烯压缩机；2—齐聚反应器；3—一级闪蒸罐；4—二级闪蒸罐；5，8 贮罐
6—置换反应器；7—闪蒸罐；9 增压机

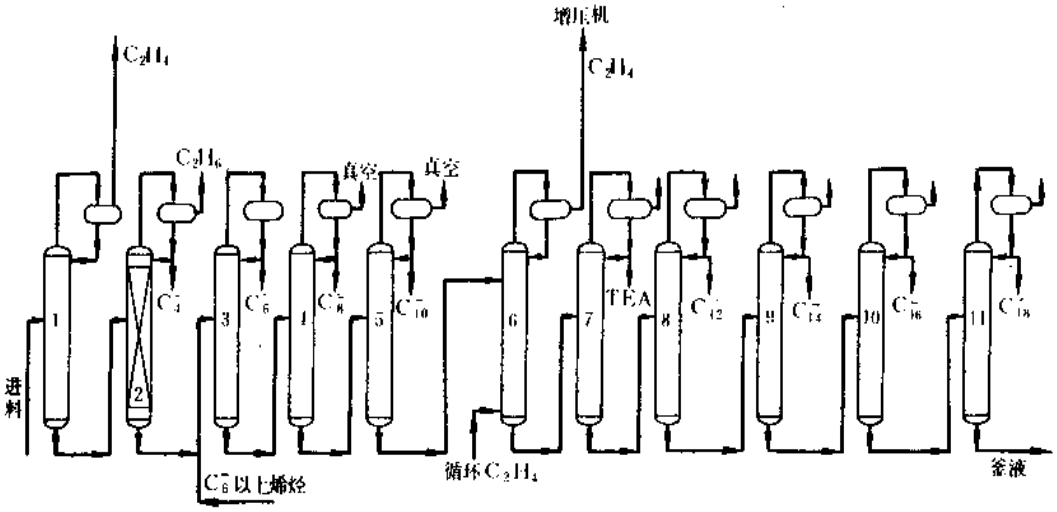


图8 Ethyl公司两步乙烯齐聚-置换法产物分离流程

1—汽提塔；2—丁烯精馏塔；3—己烯精馏塔；4—辛烯精馏塔；5—癸烯精馏塔；6—补充置换塔；
7—三乙基铝回收塔；8—十二烯精馏塔；9—十四烯精馏塔；10—十六烯精馏塔；11—十八烯精馏塔

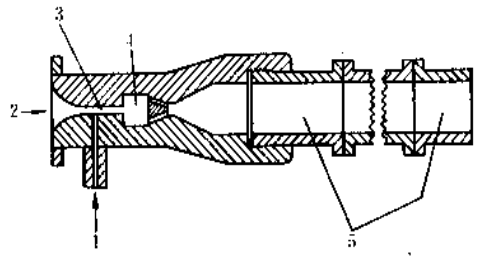


图9 高级烷基铝置换反应器结构简图

1—高级烷基铝入口；2—乙烯入口；3—喉管；
4 混合室；5—反应区

Ethyl公司两步乙烯齐聚-置换法的产品分离部分由11座塔组成。第一塔回收未反应的乙烯，第六塔进行高级烷基铝的补充置换反应，第七塔回收三乙基铝，其余各塔分别蒸出C_4～C_{18}α-烯烃产品。

Ethyl公司两步法的主要优点是C_4～C_{18}烯烃产率高，特别是C_6～C_{14}α-烯烃的收率高，产品适合市场的需要，过程中三乙基铝回收循环使用。主要的缺点是乙烯循环量大，工艺流程较长。

4.3.3. Shell公司SHOP法

Shell公司的乙烯齐聚法与Chevron/Gulf、Ethyl公司的乙烯齐聚法不同，不采用三乙基铝作为催化剂，而是采用非齐格勒体系的催化剂。这类催化剂是烷基、芳基或环烷基磷酸镍盐，或其碱性盐在还原剂碱金属的硼氢化合物存在时相互作用形成的复合物。Shell公司催化剂的特点在于，它们是配制成的含杂原子极性溶剂中的溶

液[34]。制备催化剂时，最好采用醋酸镍或氯化镍。镍盐、膦酸（或其盐类）和还原剂（碱金属的硼氢化物）在极性溶剂中接触。镍盐与配位体的摩尔比为1.5～3∶1，镍与硼的摩尔比为2∶1，反应温度10～30℃，乙烯压力约12MPa，在上述条件下反应5～60min，制成络合催化剂。溶剂中的催化剂浓度为0.01～0.05mol/L（以镍计）。

Shell公司SHOP法包括乙烯齐聚、α-烯烃分离、异构化和歧化三部分，它同时生产C_4～C_{18}α-烯烃和C_{11}～C_{15}内烯烃。Shell公司是唯一实现采用变价金属络合催化剂进行乙烯齐聚生产α-烯烃的公司。第一套采用SHOP法生产高级烯烃的装置能力为104kt/a，1977年在美国路易斯安那州盖斯玛（Geismar）建成投产，第二套装置生产能力为220kt/a，1982年在英国Stanlow建成投产[32,33]。此后Shell公司又在盖斯玛建设了新的SHOP法生产装置，使该公司α-烯烃的生产能力达到780kt/a，约占世界生产能力的一半。

Shell公司SHOP法的乙烯齐聚工艺流程见图10。Shell公司SHOP法的α-烯烃分离工艺流程见图11。Shell公司SHOP法的异构化和歧化工艺流程见图12。

乙烯齐聚是在三台有液体循环的串联反应釜中进

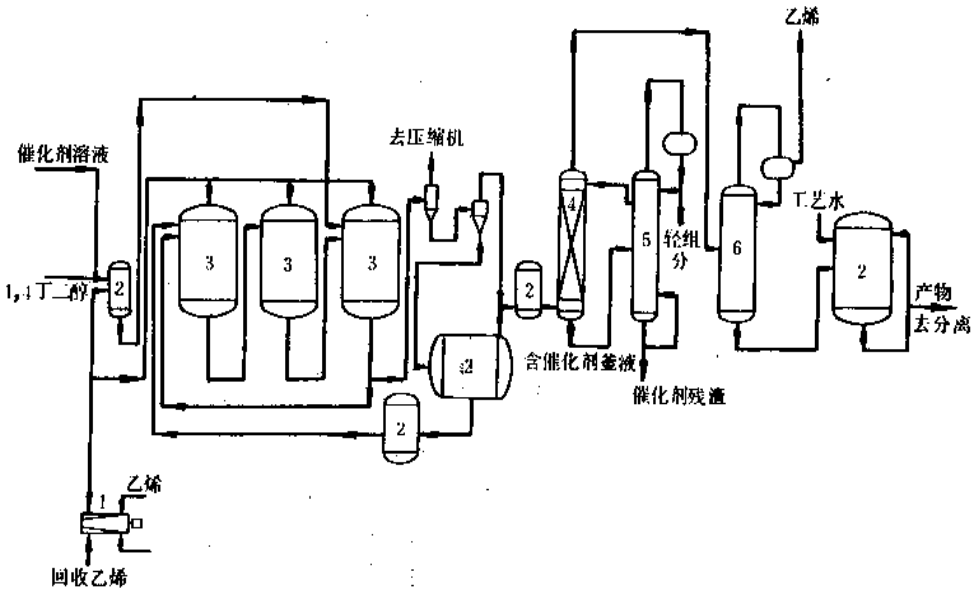


图10　Shell公司SHOP法乙烯齐聚工艺流程

1—乙烯压缩机；2—贮罐；3—齐聚反应器；4—齐聚物蒸出塔；5—脱催化剂残渣塔；6—乙烯回收塔

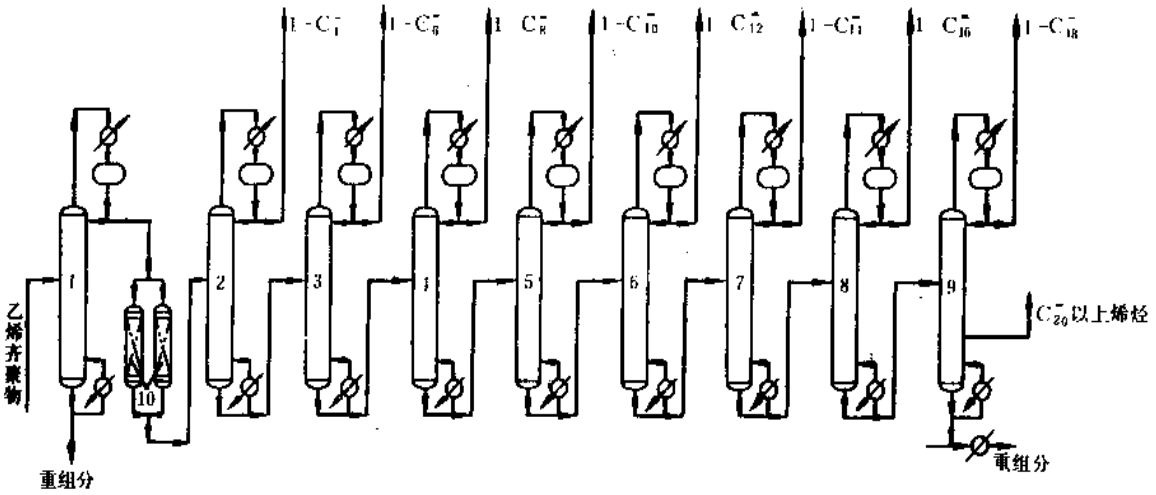


图11　Shell公司SHOP法乙烯齐聚产物分离流程

1—脱重组分塔，干燥塔；2—1-丁烯精馏塔；3—1-己烯精馏塔；4—1-辛烯精馏塔；5—1-癸烯精馏塔；6—1-十二烯精馏塔；7—1-十四烯精馏塔；8—1-十六烯精馏塔；9—1-十八烯精馏塔；10—干燥塔

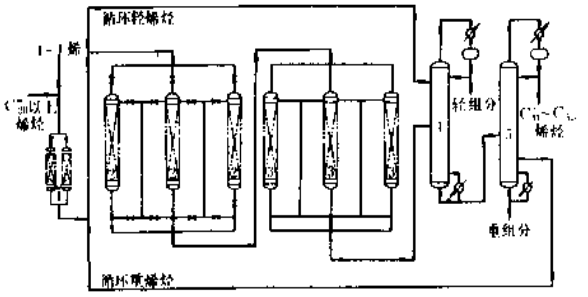


图 12　Shell 公司 SHOP 法乙烯齐聚异构化和歧化流程图
1—干燥塔；2—异构化反应器；3—歧化反应器；
4—脱轻塔；5—脱重塔

行，循环催化剂加入第一釜，新鲜的催化剂加入第三釜，经压缩后的乙烯分别加入三台反应釜中。反应温度 90℃，压力 10.34MPa (1500psia)，停留时间 0.5h。新鲜催化剂按以下比例配制：醋酸镍 1mol、NaOH 2mol、$NaBH_4$ 1.5mol、二苯基膦苯酚 0.714mol。配制的镍络合催化剂溶于 1,4-丁二醇中制成催化剂溶液。齐聚过程中加入 1,4-丁二醇作溶剂，1,4-丁二醇与反应物的比例为 10∶1。反应器中金属镍的浓度为 0.0125%（重量）。催化剂生产能力为 kg 齐聚物/（gNi·h）。齐聚产物的分布如下：

烯烃	含量,%(重量)	烯烃	含量,%(重量)
丁烯	9.85	十四烯	8.29
己烯	11.12	十六烯	7.13
辛烯	11.14	十八烯	6.17
癸烯	10.47	C_{20}+烯	26.38
十二烯	9.45		

齐聚反应器出来的反应产物含有未反应的乙烯和两个液相产物，经过第一旋风分离器分出乙烯返回反应系统，再经过第二旋风分离器，轻液去分离齐聚物和回收溶剂，含催化剂的重液则返回反应器。

Shell 公司 SHOP 法的 α-烯烃分离系统，包括 9 座精馏塔，第一塔脱除重组分，第二塔至第九塔分别从塔顶蒸出 C_4～C_{18}产品 α-烯烃，从第九塔下部分离出 C_{20}+烯烃，塔釜则排出重组分。

乙烯齐聚所得的 α-烯烃有一部分比洗涤剂所需用的烯烃 C_{10}～C_{18}轻，还有一部分较重。Shell 公司 SHOP 法采用异构化和歧化的方法，将轻、重烯烃转化成洗涤剂用的 C_{11}～C_{14}内烯烃。轻重烯烃的异构化在绝热式固定床反应器中进行，轻重烯烃混合后先在吸附塔中除去杂质，然后进入异构化反应器 2，异构化采用硅铝催化剂，操作压力 1.38MPa (200psia)，温度 104～121℃，空速 WHSV 为 1.5。异构化的产物直接进入歧化反应器 3，歧化反应亦在固定床绝热反应器中进行，采用 Mo/Al_2O_3 催化剂，空速 WHSV 为 1.0。异构化和歧化采用的循环比为循环物料：新鲜物料 4.0∶1.0。

Shell 公司 SHOP 法全过程以乙烯计的总 α-烯烃产率%（重量）如下[35]：

1-丁烯	4.91
α-烯烃 (C_6～C_{18})	63.74
内烯烃 (C_{11}～C_{15})	26.35
轻、重馏分	5.0

Shell 公司 SHOP 法 α-烯烃 (C_4～C_{18}) 的质量见表 11[36]。

表 11　Shell 公司 SHOP 法 α-烯烃 (C_4～C_{18}) 产品组成

烃类型	组成,%（重量）						
	C_6	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}
线型 α-烯烃	97.0	96.5	97.5	96.5	96.0	96.0	96.0
支链烯烃	1.0	1.0	1.0	2.0	2.5	3.0	3.0
β 内烯烃	2.2	2.4	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5
石蜡烃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
双烯烃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
芳烃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
单烯烃合计	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9

Shell 公司 SHOP 法的主要优点是齐聚和异构-歧化生产的全部 α-烯烃和内烯烃都是市场需要的产品，而且产品质量高。主要的缺点是工艺复杂，且该公司不愿转让技术使用权。

工业上采用乙烯齐聚生产 α-烯烃的还有科诺科化学公司乙烯齐聚法、三菱公司乙烯齐聚法、三井石油化学公司乙烯齐聚法。

4.4.　丙烯和丁烯齐聚生产高级支链烯烃

由于石油二次加工过程的蓬勃发展，炼油厂出现了大量 C_3～C_4 烃资源。因此，工业上用混合丙烷-丙烯和丁烷-丁烯馏分制取叠合汽油。后来又发展丙烯、丁烯分别齐聚，制取石油化工过程的原料。这一领域包括低级烯烃在络合催化剂和碱金属催化剂上的二聚和共二聚生产高级支链 α-烯烃，和低级烯烃在酸性催化剂上齐聚生产高级支链烯烃。

4.4.1.　低级烯烃的二聚和共二聚

Goodyear 公司和 Scientific Design 公司开发的丙烯二聚制异己烯，进一步再制取异戊二烯的方法[37]，采用含丙烯 60～80%的丙烷-丙烯馏分为原料，在三丙基铝存在下，温度 150～250℃、压力 20MPa 进行丙烯二聚，转化率可达 60～95%，选择性 95%，制得的异己烯馏分中

含 2-甲基-1-戊烯 95%，并于 1962 年建成生产装置投产[38]。

法国石油研究院开发了丙烯二聚和丙烯与丁烯共二聚的 Dimersol 方法[39,40]。采用镍与烷基铝络合物催化剂。丙烯二聚制己烯时，单程转化率 90%，己烯的选择性 95%，产物己烯中主要为 4-甲基-2-戊烯和 2-甲基-2-戊烯。丙烯与丁烯共二聚时生成 25%的己烯，47.5%的庚烯，16.5%的辛烯，还有 11%的壬烯和较高分子的烃类。Dimersol 法制得的丙烯二聚物支链化程度比用磷酸催化剂制得的丙烯二聚物支链化程度低，所以这些产物用于羰基合成过程时，生成的高级醇产率和质量都比磷酸法制得的烯烃高。用丙烯生产己烯的 Dimersol 法原理流程见图 13。

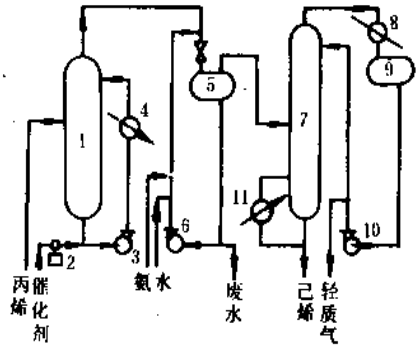


图 13　丙烯二聚制己烯 Dimersol 法原理流程

1—反应器；2—催化剂给料泵；3—取热系统的泵；4—换热器；5—沉降罐；6—混合系统的泵；7—精馏塔；8—分馏塔；9—回流罐；10—回流泵；11—塔底产物预热器

英国石油公司开发了丙烯选择二聚生产 4-甲基-1-戊烯的方法，采用载在碱金属碳酸盐上的碱金属型催化剂，并在日本三井石油化学公司建成生产装置[41]。前苏联也进行了 4-甲基-1-戊烯合成的研究，并建立了试验性工业生产装置[42]。丙烯在有载体的碱金属催化剂上二聚生产 4-甲基-1-戊烯的原理流程见图 14。

低级烯烃二聚和共二聚制取高级烯烃目前在世界上只有较小规模的工业装置。

4.4.2.　低级烯烃在酸性催化剂上齐聚

早在 100 多年前，烯烃在酸性催化剂作用下的齐聚反应已经为人们所共知。工业生产过程中主要采用磷酸催化剂，如磷酸-硅藻土、焦磷酸、磷酸-活性炭、磷酸-石英石和无载体的液体磷酸。

UOP 公司 40 年代就开发成功“固体”磷酸为催化剂的齐聚法，至今仍未失去其意义，还在不断的改进。这一过程中得到的主要产品是丙烯的二聚物、三聚物和四聚物，丁烯或戊烯的二聚物，丙烯与丁烯的共二聚物。用磷酸催化剂制得的齐聚物性质列于表 12。

表 12　用磷酸催化剂制得的齐聚物性质

指　标	丙烯齐聚物（C_6～C_{12} 混合物）	丙烯-丁烯齐聚物	丙　烯四聚物
饱和蒸气压，MPa	0.303	0.633	
密度，g/cm³	740.8	716.1	775.3
恩氏蒸馏（ASTM），℃			
初馏点	58	36	178
10%馏出	109	65	183
50%馏出	136	109	188
90%馏出	170	176	203
终馏点	216	217	232
研究法辛烷值	99.5	100	
（加 0.8ml 四乙基铅/L）			

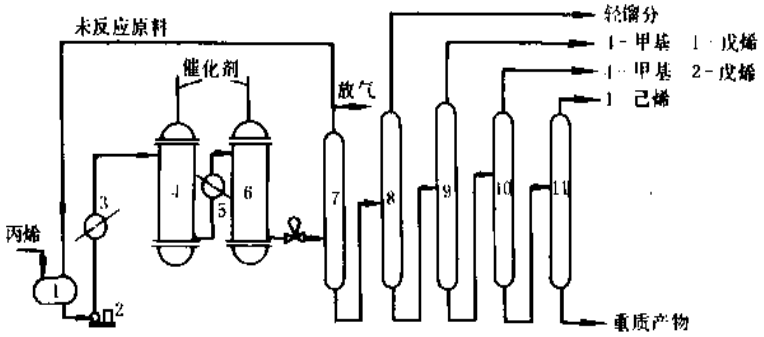


图 14　丙烯在有载体的碱金属催化剂上二聚生产 4-甲基-1-戊烯的原理流程

1—原料罐；2—原料泵；3—蒸发器；4，6—反应器；5—冷却器；7—脱丙烯塔；8—轻馏分蒸出塔；9—聚合纯 4-甲基-1-戊烯分离塔；10—4-甲基-2-戊烯塔；11—聚合纯 1-己烯分离塔

UOP公司采用“固体”磷酸催化剂的丙烯齐聚原理流程见图15。

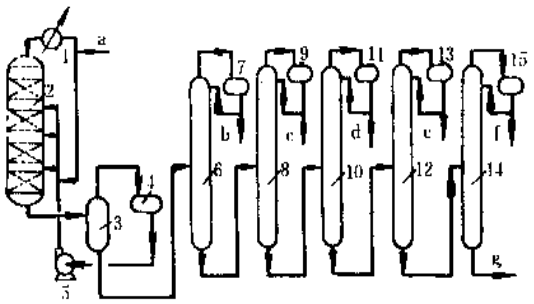


图15 UOP公司丙烯齐聚原理流程

a—丙烯；b—丙烷；c—轻质迭合汽油；d—壬烯；
e—重质聚合馏分；f—丙烯四聚物；g—重质聚合物
1—原料预热器；2—反应器；3—分离器；4—循环液贮罐；
5—循环泵；6—脱丙烷塔；7，9，11，13，15—回流罐；
8—轻质聚合物分馏塔；10—壬烯分离塔；
12—重质聚合馏分分馏塔；14—丙烯四聚物分离塔

Chevron公司的方法采用液体磷酸作催化剂，可使用各种烯烃为原料，烯烃单程转化率95%，可以不再循环，但有设备腐蚀问题，并产生酸性污水，所以这一过程未得到广泛应用。Chevron公司采用液体磷酸催化剂烯烃齐聚原理流程见图16。

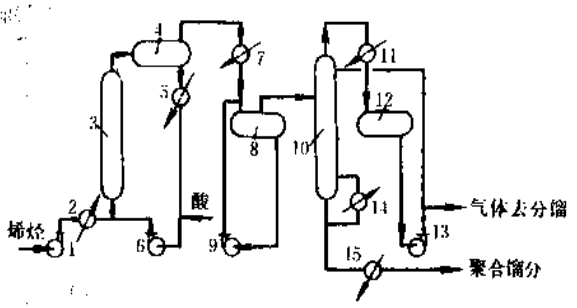


图16 Chevron公司液体磷酸催化剂烯烃齐聚原理流程

1—原料泵；2—原料预热器；3—反应器；4—沉降罐；
5—酸冷却器；6—酸泵；7—反应产物冷却器；8—碱洗罐；
9—碱泵；10—稳定塔；11—分凝器；12—回流罐；
13—回流泵；14—加热器；15—聚合物冷却器

5. 高级烯烃的规格和分析方法

工业生产的高级烯烃因生产方法和用途的不同，而有各种商品规格。一般而言，用作共聚单体或均聚的α-烯烃对产品纯度和质量要求最高。其次是用于羰基合成醇、脂肪胺、脂肪酸等有机合成反应的α-烯烃也对产品的纯度和质量有较高的要求。用于生产烷基苯、烷基酚、烷基磺酸盐、洗涤剂醇则可根据要求使用α-烯烃、混合烯烃或内烯烃作原料。乙烯齐聚法生产的线型α-烯烃规格见表13[4]。石蜡裂解法生产的α-烯烃规格见表14[43]。四聚丙烯的质量指标见表15[44]。

表13 乙烯齐聚法生产的线型α-烯烃规格

项目		1-己烯	1-辛烯	1-癸烯	1-十二烯	1-十四烯	1-十六烯	1-十八烯	1-二十烯
组成									
气相色谱法分析的烃的类别									
正构α-烯烃，%(重量)	≥	96.0	95.5	94.6	93.6	92.6	90.6	88.6	86.6
单烯烃，%(重量)	≥	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5
饱和烃，%(重量)	≤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
气相色谱法分析的碳原子数									
碳原子数		6	8	10	12	14	16	18	20
%(重量)	≥	99	99	98	97	96	95	94	92
色度，Saybolt规格		不大于+30							
外观		清澈无可见杂质							
物理性质									
相对密度，15.5/15.5℃		0.6774	0.7184	0.7443	0.7617	0.7745	0.7842	0.7919①	0.7980①
蒸馏试验，ASTM D1078									
超过5%(重量)时，℃	≥	60	118	164	205	240	270	②	②
超过95%(重量)时，℃	≤	66	128	175	220	255	300	②	②
凝固点，℃	≤						4	18	29

① 低于正常凝固点的过冷液体。

② 超出本试验限度。

表 14　石蜡裂解生产的 α 烯烃规格

项　　目	C_6～C_7	C_7～C_9	C_9～C_{10}	C_{11}～C_{14}	C_{15}～C_{18}	C_{18}～C_{20}	C_{15}～C_{20}
α-烯烃，%(重量)	89	85	90	92	89	87	88
内-烯烃，%(重量)	7	11	5	3	7	5	6
二烯烃，%(重量)	2	3	4	4	2	3	3
饱和烃，%(重量)	2	1	1	1	2	5	3
芳烃，%(重量)	0.3	0.4	<0.1	—	—	—	—
外观	清澈透明无悬浮物						
色度，Saybolt 规格	+30	+20	+12	+12	+3	-9	+1
密度，(20℃)，g/ml	0.688	0.719	0.741	0.763	0.783	0.797	0.787
闪点，℃	-22	+2	+40	+72	+127	+166	+143
倾点，℃				-29	+4	+21	+13
溴值，g 溴/100g	186	150	125	99	73	58	64
水分，ppm	120	140	130	130	80	40	50
硫含量，ppm	8	3	9	15	15	15	15
碳原子数							
重量分布%							
5	2						
6	69	—					
7	28	31					
8	1	45	—				
9		24	30				
10		—	68	2			
11			2	23			
12				23			
13				24			
14				25	1		1
15				3	27		18
16					29		17
17					28	2	16
18					14	22	16
19					1	39	14
20						32	13
21						5	5
22						—	—
平均分子量	88	111	136	176	228	268	244
蒸馏试验(ASTM 法)，℃	按 D_{86}法，大气压下(760mmHg)			按 D1160 法，(10mmHg)			
初馏点	58	103	152	76	141	178	142
5%	69	109	156	81	145	182	146
95%	89	142	176	119	173	202	186
干点	93	149	200	124	177	319	319

高级烯烃纯度的分析一般采用气相色谱分析[45]。色谱柱长 5m，内径 5mm，酸洗 Chromosorb P(60～80 目)上涂 25% 六环聚苯醚。热导检测器，载气氢柱前压 0.2MPa，约 60ml/min，柱温 180℃，气化温度 250℃，检测温度 250℃。

石蜡裂解目的烯烃的检验，馏程测定采用 GB 255—77 标准方法。密度测定采用 GB 1884—80 标准方法。折射率测定采用阿贝折光仪测定。溴值测定在特制溶剂中，以甲基橙为指示剂，用溴酸钾-溴化钾标准溶液滴定至红色消失，用 100g 试样所消耗的溴的克数表示溴值。双烯值采用苹果酸酐法测定。残碳的测定采用 GB 268—64 标准方法。

烷烃脱氢法生产高级烯烃的控制分析，总正构烷烃含量和碳数分布的测定采用色谱法，参照美国 UOP 411。

原料加氢煤油族组成测定采用 ASTM—D 1319。烃类组成分析采用气相色谱法，参照 UOP 621　65T。烷、烯混合物中总正构烯烃含量的测定采用气相色谱法，参照 UOP 688—68T。烃类溴值的测定采用 ASTM—D1159。

表 15　四聚丙烯的质量指标

项　目	日本质量标准	法国质量标准
相对密度 d_4^{20}	0.776±0.002	0.765～0.775
初馏点，℃	180	180～190
50%，℃	(190)①	
干点，℃	220	195～205
硫含量，ppm	<20	<20
水分，ppm	(55.06～64.7)①	<200
过氧化值，ppm	12～13	<20
折射率 n_D^{20}	1.4387～1.4390	1.435～1.439
烯烃含量，%	95	98
溴值，g 溴/100g	(112～118.7)①	
色度	无色透明	

① 括号内为实测值。

6. 安全、卫生、贮运

高级烯烃是碳原子数不同的烯烃，由于物理性质不尽相同，所以在产品的安全分类上也不一样。表 16 中列出了某些 α-烯烃的闪点和爆炸极限[44]。一般常用烃类的闪点来表征其易燃程度，闪点在 45℃以下者为易燃物，45℃以上者为可燃物。在易燃范围内，闪点在 28℃以下称为一级危险品，28～45℃称为二级危险品。易燃易爆程度则用其与空气混合后的爆炸极限来衡量。从表 16 中的数据可以区分如下，癸烯和比癸烯重的高级烯烃属于可燃物，壬烯和比壬烯轻的高级烯烃属于易燃一级危险品。同时也可看出高级烯烃的易燃易爆程度随着其分子中碳原子的增加而降低。

表 16　某些 α-烯烃的闪点和爆炸极限①

名　称	闪点，℃	爆炸极限（烯烃在空气中的含量%）
1-戊烯	−17.78	1.6～8.7
1 己烯	−6.67	下限 1.2
1 庚烯	0	下限 1.0
1-辛烯	21.12	下限 0.9
1-壬烯	24	下限 0.8
1-癸烯	47	下限 0.7
1 十二烯	<100	—

① 取自防火检查手册编委会编，《防火检查手册》，上海科学技术出版社，上海，1982 年。

高级烯烃在安全上还要考虑它们的易挥发性、易产生静电、受热易膨胀、容易流动扩散以及“暴沸”等。在企业内的有关安全事宜，可参照 YHSOI—78“炼油化工企业设计防火规定”进行。

关于高级烯烃的毒性，一般认为与相应的烷烃相似，其在空气中的最大允许量为 500ppm[46,47]。

高级烯烃的贮运器具，可用环氧树脂衬里的桶槽、镀锌铁桶或钢制容器运输，有时还要附加热盘管。沸点低的高级烯烃在贮存运输中应加氮气保护，不宜长期暴露在空气中，以防生成过氧化物。

7. 用　途

高级烯烃的主要用途是用作合成洗涤剂的基本原料、合成增塑剂的原料、聚乙烯的共聚单体以及其它化工产品和精细化学品的原料。近五年来高级烯烃增长的速度较快，美国的年增长率为 4～6%，日本、西欧为 1.5～3%。

高级烯烃与苯和酚烷基化生产高级烷基苯和烷基酚是高级烯烃利用的重要方向。高级烷基苯和烷基酚是制取多种日用和工业用洗涤剂、表面活性剂、润滑油和燃料添加剂的原料。线型 α-烯烃、内烯烃、支链烯烃都可用于生产高级烷基苯，1980 年世界高级烷基苯产量已超过 1200kt/a。世界高级烷基酚的产量约为 300kt/a，美国烷基酚的产量为 100kt/a，其中约有 86kt 为异壬基酚。

由高级烯烃制取高级脂肪醇和脂肪酸，在天然油脂短缺的情况下，日益显得重要。高级烯烃生产脂肪醇采用 α-烯烃羰基合成法和有机铝合成法，生产的 C_6～C_{13}醇主要用作增塑剂原料，C_{12}～C_{20}醇主要用作表面活性剂。以高级烯烃为原料生产高级脂肪酸有醛氧化法和加氢羧化法。但是，目前高级脂肪酸的生产主要靠天然油脂为原料，世界上生产洗涤剂用的脂肪酸 90%（约 3600 kt/a）由天然油脂加工得到。

α-烯烃与硫酸盐反应可制取烷基硫酸盐。α-烯烃与亚硫酸氢盐反应可制取烷基磺酸盐。高级烯烃与 SO_3 直接磺化可制取烯基磺酸盐。这些带正构烃链的烷基硫酸盐以及烷基和烯基磺酸盐都属于性能良好的第二代表面活性剂。

高级线型 α-烯烃的另一主要用途是用作聚乙烯的共聚单体，在高密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯中加入 3%左右的 1-丁烯或 1-己烯，可改进聚乙烯的性能，1988 年美国共聚单体所需要的 α-烯烃量就达到 200kt/a。

参考文献

[1] Satish, C. N., "Linear Alpha Olefins", Process Economics Program Report No. 12C, SRI International, Menlo Park, California 1990.

[2] 王中等，《当代中国的轻工业》，下册，361～375 页，中国

社会科学出版社,北京,1986年。
[3] Rossini. F. D. et al. ,"Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds",API Project 44,Carnegie Press,Pittsburgh,Pa. ,1953.
[4] "Kirk-Othmer",3rd ed. ,vol. 16,p. 481,1981.
[5] Thinh,T. P. ,*Hydrocarbon Processing*,**50**(1),98(1971).
[6] Starling,K. E. ,*Hydrocarbon Processing*,**51**(5),129(1972).
[7] 化工机械研究所,《烃和有关物质的物理性质》,第2期,6页,兰州,1973年。
[8] M·A·达赫娜编,杨怡生译,《高级烯烃生产和应用》,199页,烃加工出版社,北京,1986年。
[9] 黄开辉,万惠霖编著,《催化原理》,327页,科学出版社,北京,1983年。
[10] Henny,P. M. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**86**(16),3246(1964).
[11] Davis,J. C. ,*Chem. Eng.* ,**79**(23),62(1972).
[12] *Chem. Eng.* ,**86**(23),79(1979).
[13] Rumyantsev, A. N. et al. , "Production of High Molecular Weight Alpha Olefins by Thermol Cracking of Paraffin Base Feeds", in "9th World Petroleum Congress Proceedings", vol. 5,Applied Science Publishers Ltd. ,London,1969.
[14] Worrel,G. R. et al. ,*Ind. Eng. Chem.* ,**16**(1),89(1969).
[15] Paulus, B. , "Normal Paraffin Suppl. ", *Eur. Chem. News*, (Dec. 2),33(1966).
[16] Guillemin,A. G. ,"Preparation of Concentrated Olefins from Petroleum", in "Proceedings of the Third World Petroleum Congress",Section Ⅳ,Hague,Netherlands,1951.
[17] *Oil Gas J.* ,**63**(13),102(1965).
[18] Герасицева,З. В. ,Ботников,Я. А. ,Труды ВНИИНП, *Вып* ,9,М. ;Гостоптехиздат,15(1963).
[19] Герасицева,З. В. ,*и др.* ,Труды ВНИИНП,Вып,13,М. ; Химия,157(1970).
[20] *Hydrocarbon Processing*,**61**(1),47(1982).
[21] Broughton,D. B. ,Berg,R. C. ,*Chem. Eng.* ,**77**,86(1970).
[22] Vora, B. V. et al. , *Chemistry & Industry*, (6), 187~191 (1990).
[23] US 4000210(1975), Sensel, E. E. , King,A. W. (Texaco Co.).
[24] US 3391218(1968),Berg,R. C. (Universal Oil Products).
[25] *Hydrocarbon Processing*,**56**(11),177(1977).
[26] Vora,B. V. ,*Hydrocarbon Processing*,**63**(11),86~90(1984).
[27] Ziegler,K. ,*Angew. Chem.* ,**72**,829(1960).
[28] Ziegler,K. ,*Ann. Chem.* ,**629**,1~250(1960).
[29] Ziegler,K. ,*Angew. Chem.* ,(Internat. Ed. Sample Issue),(9), 1~90(1961).
[30] Ziegler,K. ,*Ann. Chem.* ,**629**,121(1960).
[31] US 3510539(1970),Fernald,H. B. et al. (Gulf Research & Development).
[32] *Hydrocarbon Processing*,**49**(11),58(1970).
[33] Lappin, G. R. et al. , "Alpha Olefins Applications Handbook",Marcel Dekker,Inc. ,New York,1989.
[34] US 3676523(1972),Mason,R. F. (Shell Oil Co.).
[35] US 3776974(1973),Gautier,P. A. et al. (Shell Oil Co.).
[36] Turner,A. H. ,"Purity Aspects of Higher Alpha Olefins",*J. Am. Organic Chem. Soc.* ,**60**(3),623~7(1983).
[37] Anhorn,V. J. et al. ,*Chem. Eng. Progr.* ,**57**(5),41(1961).
[38] Anhorn,V. J. ,"Ⅶ th W. P. C. ",Pan. Dise. ,No 22,p. 53, Mexico,1967.
[39] Andrews, J. W. , Bonnitey, P. , *Oil Gas J.* , **71**(23), 78 (1973).
[40] Kohn,P. M. ,*Chem. Age*,**84**(71),114(1977).
[41] *Chem. Eng. News*,**51**(29),4(1973).
[42] Письман,И. И. ,*и др.* ,"Нефтехимические Синтезы",Баку Элм,стр. 50,1976.
[43] "Kirk-Othmer",3rd ed. ,vol. 16,p. 334. 1981.
[44] 轻工业部设计院编,《日用化工理化数据手册》,86页,轻工业出版社,北京,1981年。
[45] 毛培坤,《合成洗涤剂工业分析》,75页,136页,轻工业出版社,北京,1988年。
[46] Sax,N. I. ,"Dangerous Properties of Industrial Materials", 5th ed. ,Van Nostrand-Reinhold Co. ,New York,1979.
[47] "Hazardous Chemical Data",US Department of Transport, Coast Guard,CHRIS CG-446-2,1974.

gaoji zhifangchun

高级脂肪醇　Higher Aliphatic Alcohols

俞福良　轻工业部

1. **概述**…… 623
2. **性质**…… 627
2.1. 物理性质…… 627
2.2. 化学性质…… 627
3. **生产方法**…… 628
3.1. 从天然原料脂肪、油及蜡制备高级醇 …… 628
3.1.1. 高压氢解法…… 628
3.1.2. 蜡脂水解法…… 630
3.1.3. 金属钠还原法…… 630
3.2. 从石油产品合成高级醇…… 631
3.2.1. 有机铝法…… 631
3.2.2. 羰基合成法…… 633
3.2.3. 正构烷烃氧化法…… 639
3.2.4. 其它合成方法…… 640
4. **产品规格和分析方法**…… 640
4.1. 产品规格…… 640
4.2. 分析方法…… 641
5. **毒性**…… 641
6. **用途**…… 641
7. **衍生物**…… 642
参考文献…… 642

1. 概　述

高级脂肪醇是指碳原子数为6和6以上的一元脂肪醇。由于它们最早是从天然脂肪、油脂和蜡加工制成的，因而得名。但以后大部分脂肪醇都来自石油馏分，这个特点已经消失了[1]。

高级脂肪醇是用途极广的化工原料，用作消泡剂、溶剂、润滑剂、发泡剂和浮选剂等，但主要的工业用途是作为增塑剂和洗涤剂的原料。

增塑剂醇一般是C_6～C_{11}醇，包括单一醇和混合醇、直链醇和支链醇。常见的有2-乙基已醇、4-甲基-2-戊醇、异辛醇（混合C_8支链醇）、异癸醇（混合C_{10}支链醇）、已醇（混合C_6支链醇）和C_6～C_{10}混合直链醇等。主要用于生产酯类衍生物，尤以苯二甲酸酯类应用最广，癸二酸酯类和己二酸酯类次之，是塑料、橡胶等高分子材料的增塑剂[1]。

洗涤剂醇分为C_{12}～C_{15}醇和C_{16}～C_{18}醇两类。后者由于衍生物的表面活性剂在水中溶解度小，常用于高温洗涤。习惯上又分为合成醇和天然醇。大部分用于生产洗涤剂，如脂肪醇硫酸盐、聚乙氧基脂肪醇硫酸盐等，其中聚乙氧基脂肪醇硫酸盐是70年代广泛应用的洗涤剂，具有生物降解性好、适宜洗涤合成纤维织物、对硬水较不敏感、可在低温下洗涤以及不损伤衣物等优点，用于纺织印染、日化产品、矿物浮选、农业除莠、工业润滑等[1,2]。

实际上，上述按用途分类的界限不明显，C_8～C_{10}醇也能用作工业清洗用非离子表面活性剂，C_{13}醇也用于制取苯二甲酸类增塑剂[2]。

高级脂肪醇是布维尔（Bouveault）和布朗（Blanc）于1903年在试验室用金属钠还原天然脂肪酸酯首先制成的，产品为直链伯醇，30年代工业化。但由于金属钠价格昂贵，没有很大的发展。不久，阿德金（Adkins）、福克斯（Folkers）和康纳（Connor）等化学家研究油脂催化氢解制脂肪醇获得成功，取代了金属钠法，直到60年代，是生产高级醇的主要方法[1]。进入60年代，石油化工迅猛发展，为合成脂肪醇提供了充足的原料来源，而天然油脂受资源所限，发展受到一定的影响。至70年代初，生产天然脂肪醇较大的公司仅剩下美国普罗格特-甘布（Proctor-Gamble）公司、联邦德国亨克尔（Henkel）公司、英国玛昌（Marchon）公司和日本花王石碱公司等数家，主要以椰子油为原料生产C_8～C_{18}偶碳原子直链伯醇，用于生产洗涤剂。但自1973～1974年世界性石油危机后，从

天然油脂生产脂肪醇又有回升之势，普罗格特-甘布、亨克尔和新日本化学等公司都增加了产量。菲律宾于1984年新建了一座以椰子油为原料生产脂肪醇的工厂[3]，其它一些地方也有意建设新的生产装置。

不饱和醇用于表面活性剂和精细化工，1983年世界总产量估计为30kt左右[4]。

天然饱和脂肪醇大部分作为洗涤剂醇，各种产品的近似组成见表1[1]，其中商品名CO和TA是普罗格特-甘布公司产品，Dehydag为亨克尔公司产品。

表1　天然洗涤剂醇混合物的近似组成

名　称	商品名	原　料	近似组成，%（重量）（以100%醇为基础）				
			C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{20}
十二醇	CO 1214	椰子油	67	26	7		
	Dehydag	椰子油	72	27	1		
十四～十八醇	CO 1418	椰子油	12	43	22	23	
十六醇	CO 1695	椰子油		1	96	3	
十六～十八醇	TA 1618	牛　脂		4	28	67	1
十八醇	CO 1895	椰子油			2	97	1
十八烯醇	Dehydag HD	天然油脂			4	94	2
十八烯醇/十八醇	Dehydag 60/65	天然油脂	1	4	26	68	1

目前，天然油脂氢解、羰基合成、有机铝合成和正烷烃氧化4种方法，是世界各国采用的大规模生产高级醇的方法，主要用于生产洗涤剂醇。

世界各国天然高级醇的生产能力见表2。

随着石油化工的发展，3种合成高级脂肪醇的方法在60年代同时期开发投产，大大促进了脂肪醇的生产，也促进了塑料工业和洗涤剂工业的发展。

(1) 有机铝合成法[1,2,6,7]　有机铝合成法，又称齐格勒（Ziegler）法，是卡尔·齐格勒于1953年在马克斯·普朗克（Max Planck）研究所工作时发明的[1]。此法是用乙烯在三乙基铝催化剂存在下经调节聚合、氧化和水解等步骤制备高级脂肪醇，所得脂肪醇为偶数（主要是C_6～C_{18}）直链醇，与天然脂肪醇相当，用作洗涤剂。1962年美国大陆油（Continental Oil，即CONOCO，现改名VISTA）公司首先工业化，商品名阿尔福尔（Alfol）。1964年，大陆油公司在联邦德国的合营公司康德亚（Condea）公司建成生产能力为65kt/a的工厂。1965年，美国乙基（Ethyl）公司将大陆油公司的一步法生产方法改进成两步法，降低C_{12}以下及C_{18}以上的脂肪醇的产量，建成150kt/a C_6～C_{20}正构醇的工厂，称改良齐格勒法，商品名伊帕（Epal）[2]。

表2　世界各国天然高级醇的生产能力，kt/a

国　别	公　司　名	生　产　能　力	
		1976年[1]	1983年[5]
美　国	普罗格特-甘布	80	100
	谢雷克斯(Sherex)		9
联邦德国	亨克尔	70	100
	鲁奇		30
英　国	玛昌	20	
	阿布赖特-威尔逊(Albright & Wilson)		20
法　国	亨克尔	10	
	希多勃-希诺瓦(Sidobre-Sinnova)		18
日　本	花王石碱	18	13
	新日本化学	7	18
菲律宾	联合椰子化学品		29

有机铝法所得醇质量高，制成的洗涤剂可生物降解，但产品馏分分布宽，需要综合利用，生产过程复杂，技术要求高，因此在70年代生产呈稳定状态，没有发展，目前仅美国、德国和前苏联地区等少数国家生产，生产能力见表3。

表3　有机铝法生产能力，kt/a

国　别	公　司　名	生　产　能　力	
		1976年[1]	1983年[5]
美　国	大陆油（即柯诺科，CONOCO）	107	107
	乙基	110	136
联邦德国	康德亚	65	35
前苏联			48

(2) 羰基合成法[1,2,8～9]　羰基合成（oxo process），又称氢甲酰化反应（hydroformylation）。罗兰（O. Rolen）于1938年在德国鲁尔（Ruhr）化学公司进行费-托（Fischer-Tropsch）合成时，发现乙烯、一氧化碳和氢混合物在150℃和10～20MPa压力下通过钴催化剂可同时生成丙醛和二乙基酮，故称羰基合成。最后将所得的醛加氢即制成醇[8,9]。

1944年，鲁尔建成世界第一座羰基合成工厂，装置

规模10kt/a。本拟以费-托合成的C_{11}～C_{18}烯烃生产洗涤剂醇，但由于战争原因未投产。

1948年，美国恩介（Enj ay）化学公司首先采用鲁尔的技术建成一座以庚烯为原料，年产2700 t异辛醇的羰基合成装置，并顺利投产[8]。

50年代，羰基合成工业在美国发展很快，继恩介公司之后，伊斯曼（Eastman）公司，海湾石油（Gulf Oil）公司和联碳公司等化学品公司相继建厂，到1960年，总生产能力已达120kt/a。西欧各国在50年代亦先后建厂，主要有法国库尔曼（Kuhlmann）公司、英国帝国化学公司（ICI）、意大利蒙特爱迪生（Montedison）公司和联邦德国巴斯夫（BASF）公司，鲁尔公司则在1957年投产。在50年代末，世界总生产能力为250kt/a[8]。

60年代，是羰基合成工业突飞猛进的年代，这是因为一方面大型石油裂解装置提供了廉价优质的丙烯，另一方面聚氯乙烯工业持续增长需要大量增塑剂醇，性能优越的2-乙基己醇成为主要的羰基合成产品。日本于1960年由三菱化成公司用自己的技术建成第一个羰基合成装置，规模7000t/a。其它国家如澳大利亚、印度、加拿大及发展中国家都兴建羰基合成装置，到1969年，建装置的国家有15个，共36个公司，生产能力猛增至2600kt/a。进入70年代以后，羰基合成工业继续发展，1976年，世界生产能力达3600kt/a；1984年，包括正在建设和筹建装置，生产能力达6350kt[8]。见表4所示。

在羰基合成生产能力持续上升的同时，生产技术也不断更新。1944年鲁尔公司开发的费-托合成催化剂，由于磨损设备，在50年代已被淘汰。在60年代，技术逐渐成熟，鲁尔、巴斯夫和库尔曼3家公司形成各自的高压钴法技术，被称为传统的羰基合成工艺。1965年，壳牌（Shell）公司改性钴中压法获得成功，在改变传统钴法反应条件方面前进了一大步。70年代，美国联碳公司低压铑膦催化体系成功地工业化，带来羰基合成方法的巨大变革[8]。

在原料使用和产品品种方面，各年代亦各有其特点。第一座羰基合成厂是以费-托合成汽油中的烯烃馏分为原料生产洗涤剂醇。50年代多用炼油厂裂化装置的烯烃馏分或裂化气迭合而成的烯烃制增塑剂醇，1952年，伊斯曼公司首先以丙烯为原料生产丁醛，然后再加工成2-乙基己醇，至60年代，此法成为羰基合成的主要路线；长链烯烃则来自石蜡裂解的α-烯烃、正构烷烃经氯化和脱氯化氢的内烯烃和乙烯低聚的α-烯烃。70年代，以长链烯烃为原料的方法有所发展，美国UOP公司的正烷烃脱氢-烷烯分离Pacol-Olex法生产内烯烃和壳牌公司的乙烯生产长链烯烃的新工艺（Shop法）均已工业化；Shop法被认为是制造洗涤剂烯烃原料最先进的方法。目前羰基合成的产品除丙醇和丁醇等低分子醇外，高级醇有己醇、异辛醇、2-乙基己醇、异壬醇、异癸醇、十三醇及直链的C_6～C_{10}醇等[8]。

1984年世界各国羰基合成的估计生产能力和各公司所用方法见表4[8]。

表4　世界各国羰基合成生产能力及各公司所用的方法（1984年）

国别	公　司　名	生产能力 kt/a	生产方法	采用技术
美国	道-巴登（Dow Badische）公司	180	钴高压法	巴斯夫
	塞拉尼斯（Celanese）化学公司	185	钴高压法	其它
	伊斯曼-柯达（Eastman Kodak）公司	290	钴高压法	其它
	埃克森（Exxon）化学公司	200	钴高压法	其它
	孟山都（Monsanto）公司	100	钴高压法	库尔曼
	壳牌化学公司	32.5	改性钴中压法	壳牌
	联碳公司	30.0	钴高压法，铑低压法	联碳，其它
	USS化学公司	4.5	钴高压法	其它
	羰基合成化学（Oxochem）公司	23.0	钴高压法	巴斯夫
	盖蒂石油-胡得利（Getty Oil/Houdry）公司	2.0	钴高压法	库尔曼
加拿大	巴斯夫公司加拿大分公司	16.5	钴高压法	巴斯夫
巴西	Ciquine	3.4	钴高压法	三菱
	Unipar Quimica	2.0	钴高压法	库尔曼
智利	Petroquimica Chilena	6.6	钴高压法	鲁尔
英国	帝国化学公司	22.0	钴高压法	其它
	壳牌公司	12.5	改性钴中压法	壳牌
法国	库尔曼公司	16.5	钴高压法	库尔曼
	羰基合成化学公司	20.0	钴高压法	鲁尔
联邦德国	巴斯夫公司	49.0	钴高压法	巴斯夫
	赫尔公司（Hüels）	32.0	改性铑低压法	联碳
	鲁尔化学公司	33.5	钴高压法，改性铑低压法	鲁尔-罗纳
意大利	蒙特爱迪生公司	8.4	钴高压法	其它
	星卡特（Sincat）公司	7.0	钴高压法	其它
	液体化学（Liquichimica）公司	10.0	钴高压法，改性钴中压法	库尔曼，联碳
	SIR	8.5	钴高压法	库尔曼
奥地利	OSW	5.0	钴高压法	巴斯夫

续表

国别	公司名	生产能力 kt/a	生产方法	采用技术
西班牙	巴斯夫	3.8	钴高压法	巴斯夫
瑞典	贝罗尔(Berol)化学公司	8.3	改性铑低压法	联碳
荷兰	科那姆(Konam)公司	5.0	钴高压法	库尔曼
	埃索(Esso)化学公司	11.5	钴高压法	其它
罗马尼亚	里明尼克·维尔西(Rimnicu Vilcea)公司	8.2	钴高压法	巴斯夫，鲁尔
捷克斯洛伐克	CSR	2.5	钴高压法	三菱
前苏联	Салаватский Ангарский	7.6	钴高压法	其它
保加利亚	技术进口(Technomport)公司	1.7	钴高压法	其它
匈牙利	State Owened	16.5		
波兰	Chempol	18.0	改性铑低压法	联碳
南斯拉夫	伊那(INA)公司	8.4		
	Kemicsa	4.2		
日本	三菱化成公司	24.7	钴高压法，改性铑低压法	三菱
	三菱油化公司	2.0	改性钴中压法	壳牌
	窒素公司	5.2	钴高压法	鲁尔
	协和石油化学公司	17.5	钴高压法	鲁尔
	日产石油化学公司	8.0	改性钴中压法	壳牌
	东燃石油化学公司	3.0	改性铑低压法	联碳
	日本丁醇	3.0	钴高压法	其它
印度	Nippon	1.0	钴高压法	库尔曼
	诺西尔(Nocil)公司	2.4	改性钴中压法	壳牌
	Nissan	1.25	钴高压法	
	APIDC	3.0		
伊朗	Iran-Nippon	4.7	钴高压法	三菱
澳大利亚	CSR	2.4	钴高压法	鲁尔
中国	吉林化学工业公司	5.7	钴高压法	巴斯夫
	大庆石油化工公司	7.72	改性铑低压法	联碳
	齐鲁石油化工公司	7.72	改性铑低压法	联碳
总计		635.4		

表4所列为24个国家55个公司羰基合成生产情况，有下列特点：

a. 高压钴生产方法仍占优势，传统的羰基合成工艺仍被广泛采用。

b. 美国有10家公司建有装置，总生产能力约1875kt/a，居世界之首。其中8家公司生产能力在100kt/a以上。产品品种齐全[8]。

c. 联邦德国的巴斯夫公司生产能力最强，最大一套装置每天生产丁醛800t[8]。鲁尔公司也属于世界上最大的公司之一。总生产能力1145kt/a，仅次于美国。产品品种也很齐全[8]。

d. 日本采用引进技术发展羰基合成工业，进展很快，生产方法齐全。三菱化成公司不断开发创新，成绩斐然[8]。总生产能力居世界第3，为594kt/a。

(3) 烷烃氧化法[2,3,6,7,10] 目前从液体石蜡或软蜡等正构烷烃生产洗涤剂醇有两种方法：一是以硼酸为催化剂液相氧化制仲醇；另一是先将烷烃氧化成脂肪酸，或直接还原，或将脂肪酸酯转化成甲酯或丁酯还原，所得为伯醇。

正构烷烃液相氧化制仲醇是前苏联科学院石油化学研究所巴斯凯洛夫研究成功的，1959年投产，装置规模10kt/a，1968年又建成10kt/a装置，商品名Неонол[10]。所得产品为70～90%仲醇。但由于产品中含有二元醇、酮、酮醇等杂质，质量差，有异味，制成的表面活性剂不易生物降解，应用受到限制[2]。后来，美国和日本对仲醇表面活性剂进行了大量研究工作，改进了仲醇的生产工艺，并开发成功了两步法乙氧基化工艺，先将仲醇与3倍量(摩尔)环氧乙烷加成为聚乙氧基醇，然后进一步乙氧基化成表面活性剂。所得聚乙氧基醇的性能和成本可与另一种表面活性剂烷基酚相当，但生物降解性远较后者为好，而且浸透力和泡沫能力超过烷基酚，还具有粘度低、溶解度大、易漂洗、不含游离酚等优点[2]。1964年，美国联碳公司生产聚乙氧基醇和聚乙氧基醇硫酸盐，商品名Tergitol，生产能力45kt/a；1972年，日本触媒化学公司亦建厂，商品名Softanol，产量12kt/a，1981年增加至27kt/a[3,10]。

石蜡(即高馏分的正构烷烃)氧化制成脂肪酸后，截取合适的馏分，可以采用两种不同途径加氢制成脂肪醇：一是脂肪酸直接加氢；另一是脂肪酸先酯化成甲酯和丁酯，然后加氢成脂肪醇[2]。具体操作条件和使用的催化剂，与天然油脂加氢基本相同。由于合成脂肪酸的组成较天然脂肪酸复杂，得到的醇为含偶数和奇数碳原子的直链和支链饱和一元醇，杂质含量较多，产品质量差[6]。目前只有前苏联地区和罗马尼亚等东欧国家生产[10]。前苏联由于石油含蜡量高，石蜡资源丰富，在1975年用合成脂肪酸甲酯加氢方法生产的脂肪醇占C_{10}～C_{20}醇的60%[6]。

此外，苏联还生产另一种高级醇，是从石蜡氧化法合成脂肪酸生产过程中的循环蜡(称为二级可皂化物)中分离出来的副产品，所得醇以C_{10}～C_{18}伯醇为主，但组成复杂，气味大，质量差[2,10]。

这几种生产方法在技术上的比较如下[10]：

羰基合成法：原料来源广，目前高碳烯烃生产路线多，能提供质优价廉的原料；生产适应性强，在一套装置中采用不同的原料就可生产不同的产品。

有机铝法：产品质量优良，不仅可用作洗涤剂，还可用于其它领域；但产品馏分分布广，所得为C_2～C_{24}醇；工艺复杂，技术要求高；催化剂三乙基铝有毒，易燃；生产过程需消耗大量铝和硫酸，例如生产1tC_2～C_{18}醇耗铝约60～100kg。

正构烷烃液相氧化法：原料丰富，从石油馏分中分离正构烷烃已有成熟方法，并有生产；工艺简单，常压操作，投资、设备和成本等费用都低；辅助原料少，催化剂硼酸与碱能循环使用；但产品以仲醇为主，应用受限制，经脂肪酸加氢制醇，则质量较差。

脂肪酸（酯）氢解法：产品质量好；加氢操作费用低；但用高压操作，需要廉价的天然脂肪酸。

世界上高级醇的生产情况如下：

1980年，世界上高级醇年产量超过3000kt，其中增塑剂醇2000kt，洗涤剂醇1000kt，分布情况见表5[11]。洗涤剂醇中4种生产方法相对产量见表6[11]。增塑剂醇产量见表7[11]。

表5　高级醇分布情况

项　目	C_6～C_{11}醇		C_{12}～C_{15}醇		C_{16}～C_{18}醇		合　计	
	产量 kt	%	产量 kt	%	产量 kt	%	产量 kt	%
世界产量	2000	100	615	100	410	100	3025	100
来自石油化工	1980	99	510	83	164	40	2654	88
来自天然油脂	20	1	105	17	246	60	371	12

表6　洗涤剂醇生产方法比较

生产方法	产量,%
羰基合成	41
有机铝	21
石蜡氧化	3
天然油脂	35

表7　增塑剂醇产量

产品名称	生产方法	美国 kt	西欧 kt	日本 kt	总计 kt	%
2-乙基己醇	羰基合成/醇醛缩合	167	602	250	1019	60
支链C_6～C_{13}醇	羰基合成	187	240	40	467	28
其中：己醇		7			7	
庚醇				28	28	
异辛醇		32	105		137	
异壬醇		66	50	3	119	
异癸醇		59	75	6	140	
十三醇		23	10	3	36	
直链C_7～C_{11}醇	羰基合成	73	25	11	109	6
直链C_6～C_{10}醇	有机铝法	52	30		82	5
直链C_6～C_{10}醇	天然脂肪醇		约10	约5	15	1
总　计		479	907	306	1692	100

从表5～表7可见，羰基合成法在世界高级脂肪醇市场上处于主导地位，尤其在增塑剂醇中已占绝对优势；增塑剂醇中，2-乙基己醇产量仍遥遥领先，铑低压法很有前途；洗涤剂醇中，以乙烯为原料的羰基合成法也很有发展前途，其中Shop法更占优势。80年代后期，利用天然油脂生产洗涤剂醇有增长趋势。

2. 性　质

2.1. 物理性质[1,12,13]

重要的单一脂肪醇的物理性质见表8。

2.2. 化学性质[7]

高级醇具有与其它一元伯醇和仲醇相同的化学性质。当增加分子量和支链时，将降低反应速率及在水中和其它溶剂中的溶解度。

高级醇的典型反应如下：

(1) 酯化反应

$$ROH+R'COOH \longrightarrow R'COOR+H_2O$$

(2) 硫酸化反应

$$ROH+ClSO_3H \longrightarrow ROSO_3H+HCl$$

烷基硫酸

$$ROH+SO_3 \longrightarrow ROSO_3H$$

$$ROSO_3H+NaOH \longrightarrow ROSO_3Na+H_2O$$

(3) 醚化反应

$$ROH+ xH_2C\text{—}CH_2 \longrightarrow R(OCH_2CH_2)_xOH$$

聚乙氧基醇

$$ROH+ H_2C\text{—}CHCH_2Cl \longrightarrow ROCH_2CHCH_2Cl$$

烷基氯丙醇醚

表 8　主要单一脂肪醇的物理性质

名　称	CAS 登录号	相对密度 d_{20}^{20}	折射率（20℃）	熔点，℃	沸点，℃ (101.3kPa)	粘　度 mPa·s
1-己醇	[111-27-3]	0.8212	1.4181	−44	157	5.9
1-庚醇	[111-70-6]	0.8238	1.4242	−35	176	7.4
1-辛醇	[111-87-5]	0.8273	1.4296	−15.5	195	8.6
1-壬醇	[143-08-8]	0.8295	1.4338	−5	213	11.7
1-癸醇	[112-30-1]	0.8312	1.4371	7	230	13.8
1-十一烷醇	[112-42-5]	0.8339	1.4402	16	243	17.2
1-十二烷醇	[112-53-8]	$0.8306^{(25)}$	1.4428	24	259	18.8
1-十三烷醇	[112-70-9]	$0.8238^{(31)}$	1.4475	30.5	276	
1-十四烷醇	[112-72-1]	0.8165	$1.4358^{(50)}$	38	$158^{(1.33)}$	
1-十五烷醇	[629-76-5]	$0.8215^{(50)}$	$1.4408^{(50)}$	44	$170^{(1.33)}$	
1-十六烷醇	[124-29-8]	$0.8157^{(60)}$	$1.4392^{(60)}$	49	$177^{(1.33)}$	$53^{(75)}$
1-十七烷醇	[1454-85-9]	$0.8167^{(60)}$	$1.4392^{(60)}$	54		
1-十八烷醇	[112-92-5]	$0.8137^{(60)}$	$1.4388^{(60)}$	58	$203^{(1.33)}$	
2-甲基-1-戊醇	[105-30-6]	0.8254	1.4190		148	6.6
2-乙基-1-丁醇	[97-95-0]	0.8348	1.4224	−114	146.5	5.63
2-乙基-1-己醇	[104-76-7]	0.8340	1.4316	−70	184	9.8
3,5-二甲基-1-己醇	[13501-73-0]	0.8297	1.4250		182.5	
4-甲基-2-戊醇	[108-11-2]	0.8083	1.4112	−90	132	5.2
2-庚醇	[543-49-1]	0.8187	1.4210		160	6.5
3-庚醇	[589-82-2]	0.8224	1.4222	−70	156	7.1
2-辛醇	[123-96-6]	0.8216	1.4260	−38	179	8.2
2,6-二甲基-4-庚醇	[108-82-7]	0.8121	1.4231	−65	178	14.3
2,6,8-三甲基-4-壬醇	[123-17-1]	0.8193	1.4345	−60	225	21

（4）卤化反应

$$3ROH+PCl_3 \longrightarrow 3RCl+P(OH)_3$$

（5）脱水反应

$$RCH_2CH_2OH \longrightarrow RCH=CH_2+H_2O$$

3. 生产方法

3.1. 从天然原料脂肪、油及蜡制备高级醇[1,14]

来自动物、植物和海产的脂肪、油和蜡，都是制备天然高级醇的原料。脂肪和油都是甘油三脂肪酸酯，即3分子脂肪酸与1分子甘油的酯化产物。蜡是高级醇与脂肪酸的酯。将脂肪酸功能团还原即可得到高级醇[1]。

生产不同碳原子数的醇需要选择有类似链长脂肪酸的脂肪或油作原料。例如生产十二醇及十四醇，选用椰子油和棕榈仁油；生产十六醇及十八醇，选用牛脂和棕榈油。生产不饱和醇，除选用不饱和脂肪酸酯外，还需采用合适的还原方法[14]。

从天然原料生产高级醇的主要方法是高压氢解法，氢解产物一般为饱和高级脂肪醇。其它还有皂化法和金属钠还原法。后二者用于生产不饱和醇。如选用合适的催化剂和反应条件，氢解法也能制备不饱和醇[1]。

3.1.1. 高压氢解法

高压氢解法的工艺路线很多。原料的选择可直接用甘油三酯，也可先制成脂肪酸、脂肪酸甲酯或丁酯。氢解工艺可采用悬浮床液相加氢、固定床气相或滴流加氢等。世界上几个主要公司采用的生产方式见表9[14]。

从表9可见，原料醇解成脂肪酸甲酯再氢解的方法使用最广泛。此法的反应式及操作步骤如下[1]：

醇解：

$$\begin{array}{l}CH_2OOCR\\|\\CHOOCR\\|\\CH_2OOCR\end{array} + 3CH_3OH \xrightarrow{CH_3ONa} 3RCOOCH_3 + \begin{array}{l}CH_2OH\\|\\CHOH\\|\\CH_2OH\end{array}$$

氢解主反应：

$$RCOOCH_3+2H_2 \xrightarrow[200\sim300℃]{20\sim30MPa} RCH_2OH+CH_3OH$$

表9　天然高级醇生产方法

操作方式及条件		鲁奇公司	亨克尔公司	普罗格特-甘布公司	日本新理化公司
前处理	方式	水解	醇解	醇解	醇解
	催化剂	无	甲醇钠	甲醇钠	甲醇钠
	操作方法	连续		连续	连续
	温度,℃	250～260	50～70	60	60～70
	压力,MPa	5～5.5	常压	常压	常压
	转化率,%	97～99	98～99	99.5	>98
氢解	方式	悬浮床	固定床	悬浮床	滴流床
	催化剂	亚铬酸铜	铜-锌（饱和醇）锌-铝（不饱和醇）	亚铬酸铜	亚铬酸铜（饱和醇）铝-铬（不饱和醇）
	温度,℃	310	200～250	275	200～300
	压力,MPa	31	20～30	19.6	25～30
	催化剂消耗量,kg/t	5～6	2		

氢解副反应：

$$RCH_2OH+H_2 \longrightarrow RCH_3+H_2O$$

$$RCOOCH_3+R'OH \longrightarrow RCOOR'+CH_3OH$$

（1）油脂精炼　天然脂肪或油首先通过精炼脱除游离脂肪酸及其它杂质，以免干扰醇解反应。脱除游离酸可用氢氧化钠或碳酸钠皂化，也可用水蒸气蒸馏。脱除的脂肪酸回收后能用于动物饲料或工业上[1]。精炼油经干燥后使用，以免水分干扰醇解。

（2）醇解　醇解，又称酯交换，是将甘油三脂肪酸酯转换成脂肪酸甲酯。氢解后生成的甲醇与高级脂肪醇能精馏分离。醇解可采用间歇式或连续式两种方法，目前以连续式为主[1,14]。

连续法是向油脂和甲醇混合物中加入催化剂甲醇钠，从反应器底部进料，在常压和70℃进行酯交换，产物从器顶流出，经初步分离，轻组分进入泡罩塔分离未反应的甲醇，重组分进入分离器静置分出甘油，甲酯精馏提纯[14]。流程见图1。

间歇法是先在碳钢釜中制备甲醇钠。先加入甲醇，再加入金属钠，钠用量为甘油三脂肪酸酯的0.3～1.5%（重量），然后加入油脂，搅拌30～60min，静置分层。下层为相当于80%理论量的甘油，分离回收；甲酯经洗涤及干燥后直接使用[1]。

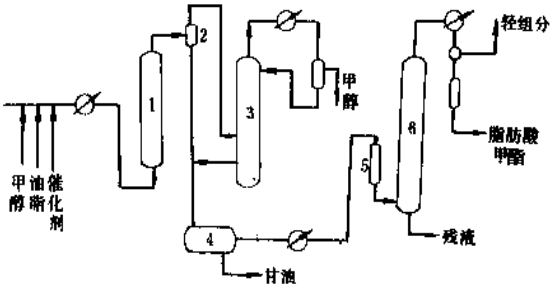


图1　连续法制备脂肪酸甲酯[14]工艺流程
1—反应器；2—分离器；3—泡罩塔；
4—甘油分离罐；5—预热器；6—精馏塔

（3）氢解　高压氢解通常用亚铬酸铜催化剂，又称阿德金催化剂。由于催化剂活性高，即使采用不饱和脂肪酸酯为原料，氢解产品也是饱和醇。氢气应有很高的纯度，以避免催化剂中毒和系统中进入惰性气体。

悬浮床氢解流程见图2。

氢解反应器由3或4个立式管串联组成，以保证足够的停留时间，并减少返混。粉末状的新催化剂与循环催化剂一起悬浮在脂肪醇中，与干燥的脂肪酸甲酯和加热的氢一同进入第一反应器底部。氢气同时起加热和搅拌作用，气量约30molH_2/mol酯。催化剂的量约为酯的5%（重量）。反应温度285～315℃，压力20.7MPa。从终了反应器顶部流出的产物包括脂肪醇、甲醇、氢和催化剂进入重力分离器；粗脂肪醇及催化剂从分离器底部流出，与进料甲醇进行热交换，降压，催化剂经离心分离及过滤后大部分循环使用。气相产物氢、甲醇及夹带的脂肪醇从分离器顶部流出，与进料氢进行热交换，进一步冷却分离氢后，与分离器底部所得除去催化剂以后的物料合并，经常压提馏回收甲醇，供醇解使用；粗脂肪醇经真空蒸馏得最终产品。反应过程控制转化率为90～95%，避免转化率太高导致烷烃生成[1]。

固定床气相加氢法是将脂肪酸甲酯在氢气中气化，在20～30MPa压力下于200～250℃通过催化床层，产物冷却后经气液分离，氢回收循环使用；液相产物闪蒸除甲醇后所得粗脂肪醇经减压精馏成为产品[14]。生产流程见图3。

两种氢解反应器比较：

悬浮床投资低；需要分离催化剂；催化剂消耗量较大，为0.4～0.7%；产品粗醇中含甲酯及烃等杂质较多。固定床反应器体积大；需要大量氢气循环除热；催化剂消耗量较小，为0.2～0.3%；粗醇中基本无甲酯，烃含量极少[14]。能耗大体相同。

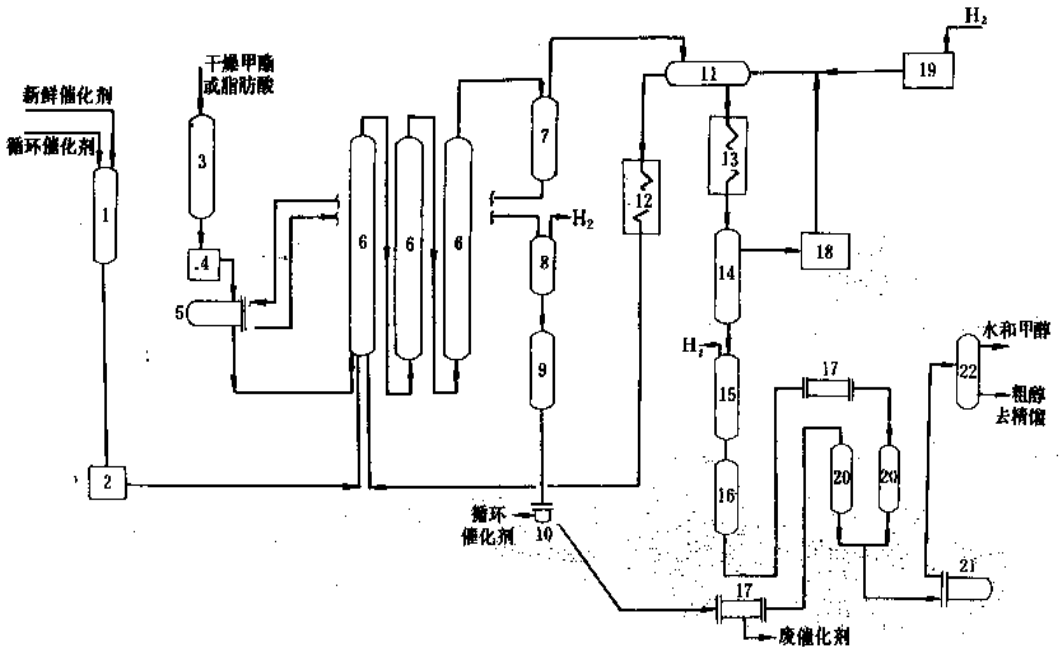


图2 悬浮床脂肪酸酯氢解流程[11]

1—催化剂泥浆槽；2—泥浆泵；3—加料槽；4—加料泵；5—热交换器；6—氢解反应器；7—高压分离器；8—低压分离器；9—离心原料罐；10—离心机；11—热交换器；12—氢加热器；13—冷却器；14—轻组分分离器；15—低压分离器；16—过滤原料罐；17—过滤器；18—氢循环压缩机；19—氢压缩机；20—收集罐；21—原料加热器；22—汽提塔

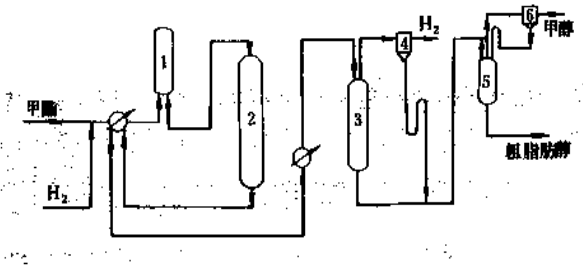


图3 固定床脂肪酸酯氢解生产流程[14]

1—预热器；2—反应器；3—高压分离器；4—低压分离器；5—闪蒸罐；6—分离器

鲁奇公司是用脂肪酸直接加氢制醇，采用内循环悬浮反应器，酯化与还原在同一反应器内进行，是80年代加氢制醇的先进工艺。脂肪酸、催化剂浆和氢一同从底部进入反应器，脂肪酸首先与加氢产物脂肪醇进行酯化反应，脂肪醇通过反应器顶部的泡罩分离系统大量回流，醇酸比达250，使酯化反应迅速且完全。然后在30MPa和280℃下酯与氢进行还原反应，反应速度慢，停留时间长。含有醇、水、氢、催化剂及低沸点脂肪酸的反应产物经冷却、膨胀分离、过滤等步骤回收氢和催化剂，精馏后得纯度很高的高级醇[14]。

不饱和醇的生产采用固定床反应器，催化剂为铝、镉和铬的氧化物，温度270～295℃，压力20MPa，转化率99%，醇的碘值为40～120[1,4,14]。

3.1.2. 蜡脂水解法[1,14]

几十年前，用鲸蜡水解或皂化制不饱和醇的方法很盛行，现在由于抹香鲸已受到保护，这种方法已失去重要性。

鲸蜡与浓氢氧化钠溶液加热皂化，生成醇与脂肪酸钠皂，然后减压蒸馏分离。主要产物为鲸蜡醇、油醇和二十烯醇，碘值为50～60[14]。

3.1.3. 金属钠还原法[1]

用环己醇或4-甲基-2-戊醇与金属钠反应产生氢气，在二甲苯或甲苯溶剂中与脂肪酸酯进行还原反应。这种操作是间歇式的。反应式如下：

$$RCOOR' + 4Na + 2R''OH \longrightarrow RCH_2ONa + R'ONa + 2R''ONa$$

$$\xrightarrow{H_2O} RCH_2OH + R'OH + 2R''OH + NaOH$$

金属钠先分散在少量溶剂中形成浆状物，再加入干燥的脂肪酸酯、还原醇和其余的溶剂。反应是放热的。生成的醇钠加入到冷水中水解，下层碱溶液弃去，上层溶剂、过量的还原醇和生成的脂肪醇经洗涤后精馏回收。所得产品醇保留原有的双键，并且没有烃类杂质[1]。

3.2. 从石油产品合成高级醇

3.2.1. 有机铝法[1,2,6,7,15,16]

VISTA公司一步法生产高级醇共有4步，反应式如下[2]：

(1) 合成三乙基铝

$$Al+\frac{3}{2}H_2+2Al(C_2H_5)_3 \longrightarrow 3Al\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}$$

氢化二乙基铝

$$3Al\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}+3CH_2=CH_2 \longrightarrow 3Al\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$$

三乙基铝

(2) 链增长反应

$$Al\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}+3nCH_2=CH_2 \longrightarrow Al\begin{matrix}CH_2CH_2R_1\\CH_2CH_2R_2\\CH_2CH_2R_3\end{matrix}$$

烷基铝

(3) 氧化反应

$$Al\begin{matrix}CH_2CH_2R_1\\CH_2CH_2R_2\\CH_2CH_2R_3\end{matrix}+\frac{3}{2}O_2 \longrightarrow Al\begin{matrix}OCH_2CH_2R_1\\OCH_2CH_2R_2\\OCH_2CH_2R_3\end{matrix}$$

烷醇铝

(4) 水解反应

$$Al\begin{matrix}OCH_2CH_2R_1\\OCH_2CH_2R_2\\OCH_2CH_2R_3\end{matrix}+\frac{3}{2}H_2SO_4 \longrightarrow R_1CH_2CH_2OH+R_2CH_2CH_2OH$$

$$+R_3CH_2CH_2OH+\frac{1}{2}Al_2(SO_4)_3$$

合成三乙基铝：将铝粉加至循环的三乙基铝中，调成浆状物，在130℃及7.1MPa压力下通入氢气，得氢化二乙基铝；然后在120℃及2MPa压力下通入乙烯，得三乙基铝。取1mol三乙基铝进行链增长反应，2mol循环制氢化二乙基铝。铝粉中加入少量钛可以增加活性[1]。

链增长反应：三乙基铝和乙烯在130℃及24MPa压力下进行控制聚合反应，得到一系列高分子偶碳数烷基铝。链的增长遵循泊松（Poisson）分布，表10为典型的产物分布情况。提高温度和压力可以增加聚合速度，但温度超过130℃，烷基铝将分解，导致生成支链烯烃和支链醇。

$$Al\begin{matrix}R_1\\R_2\\CH_2CH_2R_3\end{matrix} \longrightarrow Al\begin{matrix}R_1\\R_2\\H\end{matrix}+CH_2=CHR'_3$$

$$Al\begin{matrix}R_1\\R_2\\CH_2CH_2R_3\end{matrix}+CH_2=CHR'_3 \longrightarrow Al\begin{matrix}R_1\\R_2\\CH_2CHCH_2CH_2R_3\\|\\R'_3\end{matrix}$$

$$\longrightarrow Al\begin{matrix}R_1\\R_2\\H\end{matrix}+CH_2=CHCH_2CH_2R_3\\|\\R'_3$$

同时，在链增长时还能生成少量聚合物，污染设备；如果加入少量一氧化碳，可减少聚合物生成量[1]。

表10　典型链增长产物的分布

烷基铝	n molC₂H₄/烷基链，%（重量）		
	n=3.0	n=3.5	n=4.0
—C_2H_5	1.6	0.8	0.5
—C_4H_9	8.1	5.1	3.2
—C_6H_{13}	17.3	12.8	9.2
—C_8H_{17}	22.4	19.4	15.9
—$C_{10}H_{21}$	20.7	20.8	19.5
—$C_{12}H_{25}$	14.7	17.3	18.5
—$C_{14}H_{29}$	8.5	11.7	14.3
—$C_{16}H_{33}$	4.1	6.6	9.3
—$C_{18}H_{37}$	1.7	3.2	5.2
—$C_{20}H_{41}$	0.6	1.4	2.6
—$C_{20}H_{41}$以上	0.3	0.9	1.8

氧化反应：在50℃及0.5MPa下将干空气通入烷基铝，得烷醇铝。由于氧化是放热反应，一般加入溶剂以避免局部过热并降低溶液的粘度。生成的副产物有烷烃、烯烃、醛、酯及酸等，水的存在促进烷烃生成[1]。某些催化剂可改进收率，例如用0.12～0.25%四氯化钛作催化剂，在30～60℃下可使烷烃含量从2.6～7.7%降至2.0～4.8%，酯和酸量亦下降[6]。

水解前氧化产物用高温闪蒸或汽提除去溶剂及副产物。

水解反应：VISTA公司采用硫酸水解烷醇铝，条件为90℃，0.1MPa。副产物硫酸铝。水解后用稀苛性钠溶液中和醇中的残余酸，并用热水洗去硫酸钠，然后精馏[1]。

生产流程见图4。

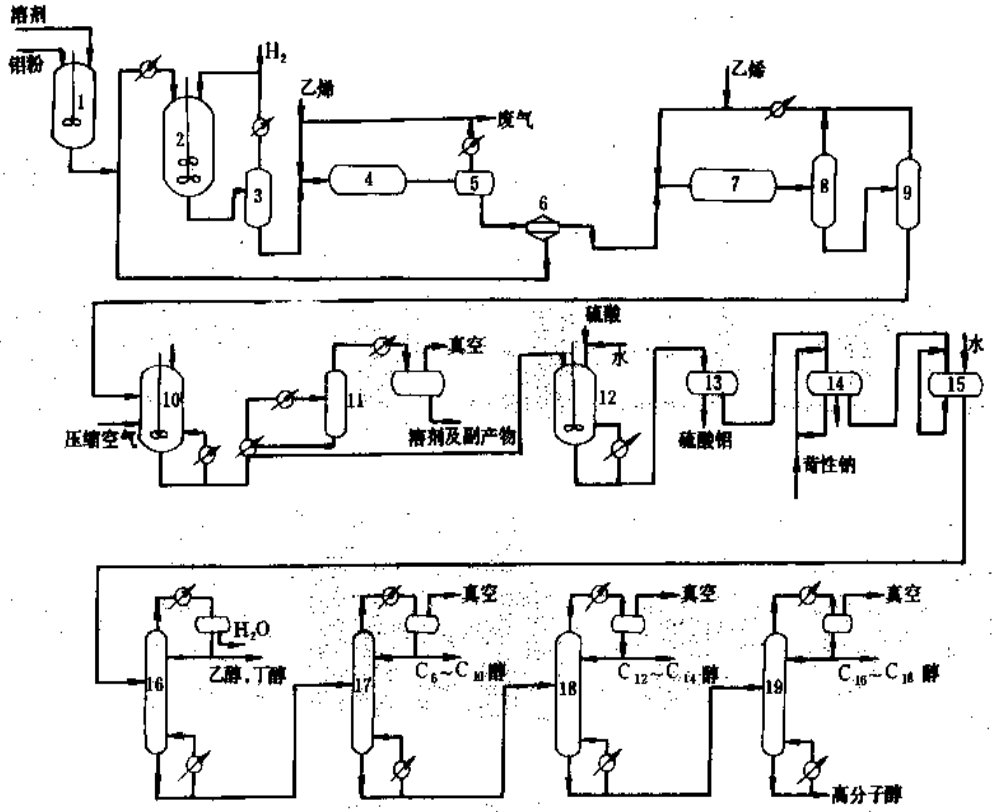


图 4 VISTA 公司有机铝法工艺流程[1]

1—催化剂调制器；2—氢化铝反应器；3—分离器；4—烷基化反应器；5—分离器；6—离心过滤器；7—链增长反应器；8～9—分离器；10—氧化反应器；11—闪蒸罐；12—水解反应器；13—分离器；14—中和罐；15—水洗罐；16—低沸物蒸馏塔；17～19—减压蒸馏塔

两步法中，除链增长反应分为两步进行外，其它步骤如合成三乙基铝、氧化、水解等，都与一步法相同。

链增长反应压力为 10MPa，得到的高分子偶碳数烷基铝用 C_6～C_{10} α-烯烃进行置换，得到 C_{12}～C_{20}烯烃和 C_6～C_{10}烷基铝。将此低级烷基铝与乙烯进行第二次增长反应，得到 C_2～C_{20}烷基铝。将此烷基铝与从 C_{12}～C_{20}烯烃中分出来的 C_{12}～C_{16} α-烯烃进行置换，得到 C_6～C_{10} α-烯烃和 C_{12}～C_{16}烷基铝。此烷基铝经氧化、水解与分馏得 C_{12}～C_{16}醇[2]。

有机铝两步法制高级醇的流程示意图见图 5[1]。

一步法催化剂用量少，消耗量为乙烯量的 0.5%（重量）；流程简单，时空产率高，但馏分分布不集中。两步法馏分分布集中在 C_{12}～C_{18}醇，但流程长，催化剂用量大[2]。

两种方法生产的产品馏分分布见表 11[12]。

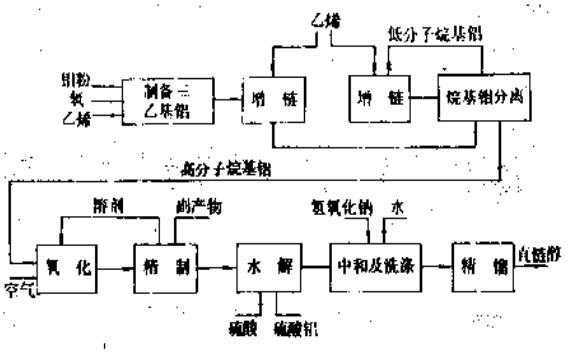


图 5 乙基公司有机铝法流程示意图[1]

表 11　两种方法所得产品馏分分布

馏　分	一步法,%	二步法,%
C_8	9.6	1.4
C_9	16.9	3.2
C_{10}	20.7	7.7
C_{12}	19.4	34.5
C_{14}	15.1	26.3
C_{16}	9.8	16.7
C_{18}	5.3	8.9
C_{20}	3.2	1.3

生产 1t C_{12}～C_{14}醇联产其它化合物的量见表 12[2]。

表 12　生产 1t C_{12}～C_{18}醇联产其它化合物量,kg

产　物	椰子油加氢	有机铝法	
		一步法	两步法
$<C_{12}$醇	24	148	21
C_{16}～C_{18}醇	32	44	42
$>C_{18}$醇	—	14	2
甘油	24	—	—
$Al_2(SO_4)_3$	—	112	48

有机铝法高级醇产品的近似组成见表 13[1]。

表 13　有机铝法醇的近似组成

名　称	商　品　名	近似组成,%（重量）（以 100%醇为基础）				
		C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{20}
C_{12}醇	Alfol 12	99	1			
	Epal 1214	66	27	7		
	Alfol 1216	65	25	10		
	Alfol 1218	40	30	20	10	
C_{14}醇	Alfol 14	1	99			
C_{14}～C_{18}醇	Epal 1418		36	40	23	1
C_{16}～C_{18}醇	Alfol 1618			61	37	2

3.2.2.　羰基合成法[1,2,6,7,8,17,18]

典型的羰基合成包括两步反应：第一步是烯烃和合成气在钴催化剂存在下进行氢甲酰化反应，生成比原来的烯烃多一个碳原子的醛；第二步是醛在镍催化剂存在下加氢。所得为饱和伯醇。反应式如下[1,2,6,8,17,18]：

$$RCH=CH_2+CO+H_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} RCH_2CH_2CHO$$

$$RCHCH_2CHO+H_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} RCH_2CH_2CH_2OH$$

同时有下列副反应：

$$RCH=CH_2+H_2 \longrightarrow RCH_2CH_3$$

$$RCHO+H_2 \longrightarrow RCH_2OH$$

$$RCHO+CO+H_2 \longrightarrow RCH_2COOCH_3$$

$$3RCH_2CHO \longrightarrow RCH_2\text{—}\underset{\displaystyle O\text{—}CH}{\overset{\displaystyle CH_2R}{\overset{|}{CH}}}\!\!\diagup\!\!\diagdown\!\!\underset{\displaystyle O\text{—}CH}{O}\!\!\diagup\!\!\diagdown\!\!\overset{\displaystyle CH_2R}{\overset{|}{CH}}$$

环化物

$$RCH_2CHO+2RCH_2CH_2OH \longrightarrow RCH_2CH(OCH_2CH_2R)_2$$

缩醛

$$2RCH_2CH_2OH \xrightarrow{H_2O} RCH_2CH_2CH(R)CH_2OH$$

$$RCH_2CH_2CHO \longrightarrow \text{缩合物}$$

3.2.2.1.　羰基合成的原料[1,8]　羰基合成的原料为单烯烃和合成气。合成气为一氧化碳和氢的混合气，早期的造气方法是高温焦炭和水蒸气转化；目前用得较多的是天然气、炼厂气或石脑油的水蒸气转化和重油部分氧化等方法。烯烃则来源广泛，而且生产方法不断发展。目前常用的单烯烃有下列几种[1,2]。

(1) 丙烯　丙烯是生产 2-乙基己醇的原料，由于目前 2-乙基己醇仍是羰基合成醇最主要的品种，故仍为主要原料。

(2) 石蜡裂解烯烃　主要为直链 α-烯烃，是将纯净的工业石蜡 (mp. 50～60℃) 与水蒸气一起在约 550℃及 304kPa 裂解，所得为 C_2～C_{20}烯烃。精馏切取 C_6～C_{10}馏分生产增塑剂醇，C_{11}～C_{15}馏分生产洗涤剂醇。采用的公司有库尔曼、巴斯夫、帝国化学、壳牌、三菱及日产等。前苏联亦已有工业化生产[2]。

(3) 聚合汽油烯烃　炼厂的丙烯及丁烯以磷酸为催化剂在 200℃及 3～6MPa 下聚合，得混合支链烯烃，用于生产异辛醇、异壬醇及异癸醇等增塑剂醇。采用的公司有埃克森、库尔曼、巴斯夫、鲁尔、帝国化学、日产、盖蒂石油及美国钢铁公司化学厂等。

(4) 其它二聚烯烃　异丁烯二聚或异丁烯与正丁烯共聚的高支链辛烯，用于生产高支链异辛醇增塑剂。采用的公司有赫尔斯、巴斯夫、鲁尔、帝国化学、日产等。

(5) 以正构烷烃为原料生产烯烃　用分子筛从炼厂液体产物中分离的石蜡，可采用两种方法生产直链烯烃，用作洗涤剂醇。

a. 氯化-脱氯化氢法　是壳牌公司技术。C_{11}～C_{14}正构石蜡用流动床在 300℃氯化，控制低转化率以限制二氯烷烃和多氯烷烃的生成。蒸馏除去未反应石蜡的一氯

烷烃以醋酸镍为催化剂在300℃脱氯化氢，所得为随机的直链内烯烃。

b. Pacol法脱氢 是UOP公司技术，由埃氏化学和三菱油化生产。选择所需链长的石蜡在过量氢存在及低压高温下通过固定床铂催化剂脱氢，产物经吸附法分离，所得也是随机的直链内烯烃。

(6) 乙烯聚合生产烯烃 有两种生产方法。

a. 齐格勒法 乙烯通过催化剂三乙基铝链增长生产高级直链α-烯烃，用作增塑剂醇和洗涤剂醇的原料。由于所得是偶数碳原子直链α-烯烃，生产出奇数碳原子的高级醇。生产公司为海湾和乙基。

b. Shop法 Shop法的名称是"Shell Higher Olefins Process"的缩写，是壳牌公司在1977年工业化的新工艺，一般被认为是制造洗涤剂烯烃最先进的方法[1,2,10]。

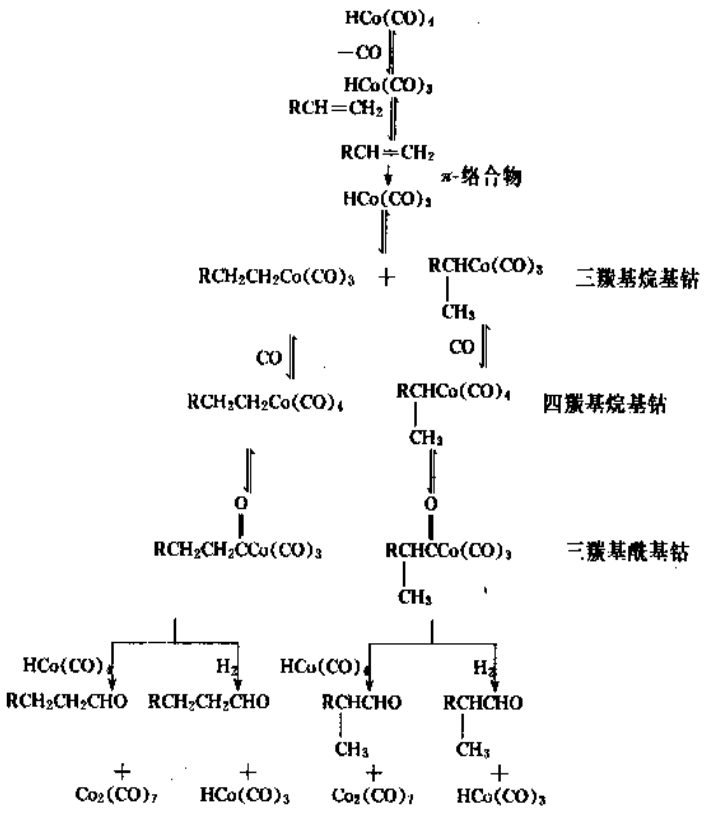
乙烯在溶于溶剂中的镍螯合催化剂存在下进行齐聚反应，得到C_4～C_{30}及更高的α-烯烃，切取C_{12}～C_{18}α-烯烃作为洗涤剂原料，约占总烯烃量的1/4。剩下低分子α-烯烃（小于C_{12}）和高分子α-烯烃（大于C_{18}）除了有其它用途（例如用于生产增塑剂醇）外，可加以混合，经异构化和歧化反应成为平均分子量与原α-烯烃相当的宽馏分内烯烃，从中分离出符合需要的馏分，其余循环。最终可全部成为C_{11}～C_{14}的内烯烃，作为洗涤剂醇原料。因此，Shop法同时提供α-烯烃和内烯烃作为洗涤剂醇原料，乙烯利用率很高[1,10]。α-烯烃纯度99.4%，平均直链率99.8%；内烯烃纯度99.5%，平均直链率96%。目前，在羰基合成法生产的洗涤剂醇中有43%是用Shop法提供的烯烃，世界各国总生产能力约400kt/a[2]。

丙烯和烷基铝催化剂一起送入聚合反应器中，在180～300℃、10.1～25.3MPa下丙烯二聚成以2-甲基-1-戊烯为主的己烯。因为二聚为放热反应，需要移出反应热以控制反应的进行。二聚物进入丙烯回收塔分离出未反应的丙烯，返回聚合反应器循环使用；然后回收聚合催化剂循环使用；最后在己烯精馏塔精馏得纯度为99%的己烯作为羰基合成的原料。

3.2.2.2. 羰基合成工艺过程[1,9,17～19] 虽然目前工业上采用的羰基合成工艺过程已有10余种，但基本操作步骤是共同的，即：(1) 氢甲酰化反应，包括催化剂的形成和醛的合成；(2) 从反应混合物中脱除催化剂及催化剂的回收、再生和循环使用；(3) 醛加氢制醇；(4) 醇的精制。现以应用最广的高压钴法工艺为例介绍操作步骤[1,9]。

(1) 氢甲酰化反应 工业生产通常是在液相中有催化剂存在条件下进行。如果用液相烯烃为原料，催化剂悬浮在原料烃中；如为气相烯烃，则加入溶剂。钴催化剂有金属钴、氧化钴及钴盐，钴浓度通常为烯烃的0.1～1.0%（重量）。

烯烃和催化剂混合物连续加至反应器中，同时通入合成气。合成气中氢与一氧化碳之比为(1.0～1.2)∶1，反应在20～30MPa和130～190℃下进行，LHSV为0.5～1.0。氢甲酰化为放热反应，采用内冷却管除热。



氢甲酰化过程是典型的均相络合催化反应，起催化作用的是氢羰基钴。氢羰基钴是钴、氧化钴或钴盐在氢甲酰化反应器内的高温和高压下与一氧化碳和氢反应、生成八羰基二钴，再转化成的。以环烷酸钴为例，反应式如下：

$$2(RCOO)_2Co+8CO+2H_2 \longrightarrow [Co(CO)_4]_2+4RCOOH$$

$$[Co(CO)_4]_2+H_2 \rightleftharpoons 2HCo(CO)_4$$

不少人对氢甲酰化反应机理进行研究，得到公认的是由黑克（R. F. Heck）和布雷斯罗（D. S. Breslow）于60年代提出的[8,8-17,18]，反应式见634页。

（2）粗醛脱钴和催化剂的回收与再生　在用钴作催化剂的高压羰基合成工艺中，脱钴是个重要步骤。从氢甲酰化反应器出来的产物中溶有羰基钴催化剂。一方面需要回收钴循环再用。另一方面，在粗醛蒸馏时羰基钴将促进醛的缩合反应；在醛加氢时由于羰基钴分解生成一氧化碳，将阻碍加氢反应或使催化剂中毒；羰基钴分解会引起管道和热交换器等堵塞。

脱钴和回收催化剂的方法很多，主要有热分解法、加氢法、氧化剂分解法、稀酸处理法、液-液抽提法、酸碱处理法等。其中热分解法、加氢法和氧化剂分解法是将溶有羰基钴的粗醛或加热，或通氢，或通空气或氧使羰基钴分解成金属钴，过滤回收；而其它几种方法则是用无机酸或有机酸使粗醛中的羰基钴转化成盐，然后用水或溶剂抽提，这样可实现催化剂循环全过程的连续化。

（3）醛加氢制醇　醛加氢大都用固定床反应器，选择气相或液相都可以。常用的催化剂有铬、钴、铜、钼、镍和钨等，往往以金属氧化物的形式装入反应器中，然后用氢还原成金属。加氢条件一般为压力5～30MPa，温度100～350℃，空速0.5～1500h^{-1}。例如海湾石油公司采用有载体的镍催化剂，压力3.5～7.1MPa，温度177～204℃。

醛加氢过程中副产物的生成量很少，仅有少量由于醛脱羰基生成的烃，或醇生成的醚。在醛中添加1～10%水，有利于分解在氢甲酰化反应中生成的缩醛。

（4）醇的精制　产品醇采用精馏法精制，高级醇需要减压精馏以避免热分解。分离装置常用二塔或多塔流程，在第一塔脱除轻组分，在后面的塔中脱除重组分，并得到产品。未被加氢的醛或甲酸酯等不易用精馏法除去，需用化学方法处理。精馏残液为高沸点醇醛缩合物，可通过加氢或碱分解等方法回收部分醇。

3.2.2.3.　工业生产方法简介

（1）高压钴法工艺[8,17~18]

a. 鲁尔公司的方法[8]　鲁尔公司是最早采用羰基合成方法生产化工产品的公司。目前生产2-乙基己醇及其它高级醇。

生产2-乙基己醇，是以纯度不低于90%的丙烯为原料，先经氢甲酰化反应生成丁醛，然后丁醛缩合脱水生成2-乙基己烯醛，再加氢成2-乙基己醇。生产流程见图6。反应式如下：

$$CH_3CH{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CHO + CH_3CHCHO \quad (CH_3)$$

$$2CH_3CH_2CH_2CHO \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH{=}CCHO + H_2O \quad (CH_2CH_3)$$

$$CH_3CH_2CH_2CH{=}CCHO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CHCH_2OH \quad (CH_2CH_3)$$

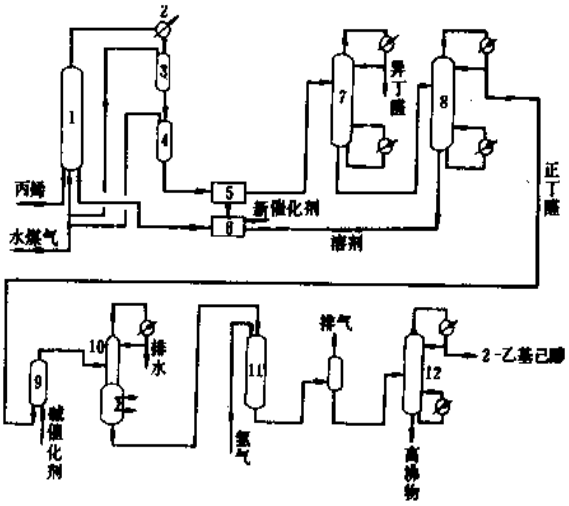


图6　鲁尔公司生产2-乙基己醇工艺流程[8]

1—甲酰化反应器；2—冷却器；3—高压分离器；4—低压分离器；5—脱钴装置；6—催化剂再生装置；7—异丁醛蒸出塔；8—正丁醛蒸出塔；9—醇醛缩合反应器；10—脱水塔；11—加氢反应器；12—精馏塔

丙烯、合成气[$CO/H_2=1:(1.0\sim1.2)$]和催化剂一起加至氢甲酰化反应器，催化剂为悬浮在重馏分中的金属钴浆，钴浓度为丙烯量的0.2～1.0%（重量）。在反应器内，金属钴与合成气反应生成羰基钴和氢羰基钴。反应在100～160℃和20～30MPa下进行，反应热通过内冷却管中的加压水或蒸汽移出。反应产物经冷却、高压分离和低压分离后进入脱钴装置，用蒸汽加热使羰基钴分解成金属钴，脱钴温度180℃，压力2MPa。离心过滤回收钴粉，进入再生装置，加入溶剂和补充新催化剂后返回氢甲酰化反应器循环使用。高压分离和低压分离的气体大部分返回氢甲酰化反应器循环使用，小部分放空。丙烯转化率95～99%，产物中正丁醛占76～80%，其它为异丁醛、丁醇、甲酸酯和缩醛等副产物。正丁醛与异丁醛之比为3：1～4：1。

脱钴后粗产物在异丁醛塔蒸出异丁醛，塔釜液送入丁醛塔，塔顶的正丁醛供醇醛缩合用，塔釜液一部分作为催化剂溶剂，其余部分和异丁醛一起经加氢和蒸馏得到正丁醇和异丁醇。

正丁醛在醇醛缩合反应器中于80～130℃、0.3～1.0MPa及碱存在下缩合成醇醛，然后脱水生成2-乙基己烯醛，最后通过镍催化剂加氢成2-乙基己醇。加氢温度为100～150℃，压力0.3～1.0MPa。粗2-乙基己醇在精馏塔精制后得纯品。1t丙烯（100%）约产正、异丁醛和丁醇1460kg，1t正丁醛可得2-乙基己醇约850kg。

鲁尔公司生产异辛醇的生产流程见图7。

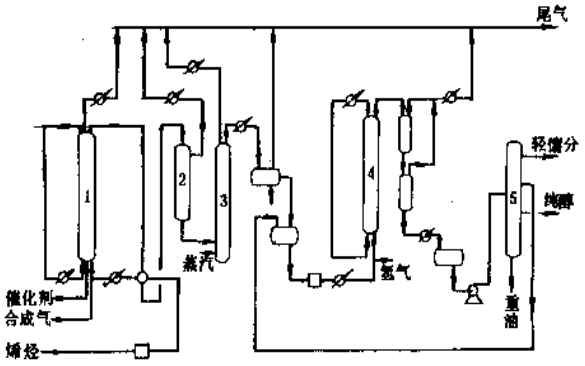


图7 鲁尔公司生产异辛醇工艺流程[8]
1—氢甲酰化反应器；2—分离器；3—脱钴器；4—加氢反应器；5—分馏塔

混合支链庚烯与合成气在钴催化剂存在下进行氢甲酰化，生成粗醛。反应热用内冷却除去。粗产物用蒸汽处理脱钴。脱钴后的粗醛在镍催化剂存在下加氢成醇。粗醇在精馏系统分离。除了高纯度的异辛醇外，还得到副产物轻油和重油。操作条件如下：

合成气中 H_2/CO	(1.0～1.2)∶1
钴消耗量，%（按烯烃重量计）	0.02～0.1
温度，℃	130～175
压力，MPa	20～30
烯烃转化率，%	95～99
脱钴温度，℃	180
脱钴压力，MPa	2.0
加氢温度，℃	100～150
加氢压力，MPa	0.3～1.0和4.0～8.1
异辛醇产量，kg/t庚烯	910

b. 巴斯夫公司的方法[9] 巴斯夫公司以生产2-乙基己醇为主。合成气（H_2/CO为1∶1）、纯度为90～100%的丙烯及醋酸钴水溶液从底部进入氢甲酰化反应器，在27.4～30.4MPa和140～180℃下进行反应，用内冷却除去反应热。原料以5～70m/s的线速通过喷管导入反应器，使器内液体产生环流，从而降低轴向温差。产物从反应器顶导出，先高压分离出未反应气体，送回氢甲酰化反应器循环使用；然后低压分离出不溶解的气体，经水洗回收夹带的氢羰基钴后作燃料。丙烯转化率为95～99%，丁醛产率78～82%，丁醇产率10～12%，甲酸酯产率2%。正丁醛与异丁醛之比约为3∶1。

减压后的氢甲酰化粗产物在120℃下加入含钴1.2%的甲酸或醋酸溶液，并在1.0MPa下通入空气，使羰基钴很快脱除。丁醛的精制、缩合和2-乙基己烯醛的加氢与鲁尔法大同小异。

c. 库尔曼法生产庚醇[8] 图8是日本日产化学公司用库尔曼法生产庚醇的工艺流程。流程包括由丙烯二聚制己烯和己烯羰基合成制庚醇两部分。

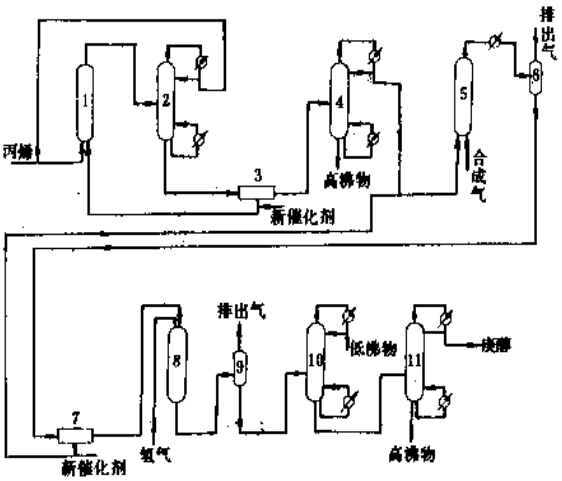


图8 日产公司生产庚醇工艺流程[8]
1—聚合反应器；2—丙烯回收塔；3—聚合催化剂回收装置；4—己烯精馏塔；5—氢甲酰化反应器；6—高压分离器；7—钴催化剂回收装置；8—加氢反应器；9—分离器；10—低沸物精馏塔；11—庚醇精馏塔

己烯和合成气一起进入氢甲酰化反应器，在10.1～30.4MPa和100～200℃下反应，生成庚醛。所用催化剂为氢羰基钴。产物经高压分离后进入钴催化剂回收装置。回收钴的方法是在约10.1MPa和150℃下用碳酸钠水溶液处理产物，使全部氢羰基钴转变成钠盐$NaCo(CO)_4$，由于钠盐溶于水，从而和有机相分开；然后将钠盐水溶液用硫酸酸化，重新得到氢羰基钴。氢羰基钴可用原料烯烃从水相中抽提出来循环使用。

脱钴后的粗庚醛进入加氢反应器，在5.1～20.3MPa、100～250℃和钼、镍、钨系催化剂存在条件下加氢成庚醇。粗庚醇经两次减压精馏得产品。

d. 三种方法比较　鲁尔法氢甲酰化反应条件较温和，原料要求不高；但流程较长，脱钴操作麻烦，钴耗大。巴斯夫法流程短，设备简单，脱钴方便；但氢甲酰化反应温度较高，反应速度快、副产物多，正、异丁醛比不太高。库尔曼法脱钴过程先进，催化剂在处理过程中都保持$[Co(CO)_4]^-$络合物，因而使脱钴和钴回收以及催化剂再生过程成为闭合循环，操作方便，原料价格便宜，钴损失小，而且钴催化剂以氢羰基钴活性组分的形式返回氢甲酰化反应器，能加快反应速度；但由于低碳烯烃不易萃取氢羰基钴，所以仅适用于以高级烯烃为原料。

e. 其它方法[8]　埃索公司曾开发 Aldox 法。此法以丙烯为原料，在脂肪酸钴和脂肪酸锌催化剂存在下，丙烯氢甲酰化和丁醛缩合两个反应同时进行，一步得到 2-乙基己烯醛，然后经脱催化剂、加氢和蒸馏得 2-乙基己醇。由于此法不易抑制羰基合成过程中产生的副反应，精制过程问题多，应用不广泛。

(2) 改性钴中压法工艺[8,17~19]　改性钴中压法是用羰基钴膦催化剂代替高压钴法的氢羰基钴，氢甲酰化反应压力可从 20.3～30.3MPa 降到 10MPa 以下甚至 3.0～4.0MPa；由于这种催化剂也有加氢的功能，氢甲酰化可一步达到以醇为主产物；催化剂可通过蒸馏方法分离后循环使用。但这种方法反应温度比高压法高一些，反应器体积较大，催化剂用量较多，而且有部分烯烃被加氢成烷烃，副产物较多。

羰基钴膦催化剂是用磷化物作羰基钴的配位体取代羰基钴结构中一部分羰基。一般采用三正丁基膦羰基钴，分子式为 $Co_2(CO)_6[(C_4H_9)_3P]_2$，是将乙酰丙酮钴$[Co(C_7H_7O_2)_3]$或八羰基二钴溶于甲苯中，在高压釜内通入氢和一氧化碳，再加入三正丁基膦$(C_4H_9)_3P$，加热至170℃制成的。在氢甲酰化条件下与氢形成催化剂活性组分。

$$Co(CO)_6[(C_4H_9)_3P]_2+H_2 \rightleftharpoons 2HCo(CO)_3(C_4H_9)_3P$$

反应机理与氢羰基钴基本相同。

$$HCo(CO)_3R'_3P \rightleftharpoons HCo(CO)_2R'_3P+CO$$

$$HCo(CO)_2R'_3P+RCH{=}CH_2 \rightleftharpoons RCH{-}CH_2 \quad \pi\text{-络合物}$$

$$\downarrow$$

$$HCo(CO)_2R'_3P$$

$$RCH{=}CH_2+CO \rightleftharpoons RCH_2CH_2Co(CO)_3R'_3P$$

$$\downarrow$$

$$HCo(CO)_2R'_3P$$

$$RCH_2CH_2Co(CO)_3R'_3P+H_2 \longrightarrow$$

$$HCo(CO)_2R'_3P+RCH_2CH_2CHO$$

$$HCo(CO)_3R'_3P+RCH_2CH_2CHO \rightleftharpoons RCH_2CH_2CH{=}O \quad \pi\text{-络合物}$$

$$\downarrow$$

$$HCo(CO)_2R'_3P$$

$$\rightleftharpoons RCH_2CH_2CH_2CoO(CO)_2R'_3P$$

$$RCH_2CH_2CH_2CoO(CO)_2R'_3P+H_2 \longrightarrow$$

$$HCo(CO)_2R'_3P+RCH_2CH_2CH_2OH$$

生产工艺流程见图 9[17,19]。

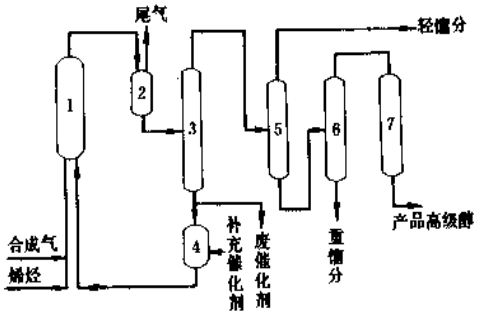


图 9　壳牌公司改性钴中压法工艺流程[17,19]
1—氢甲酰化反应器；2—气体分离器；
3—催化剂蒸馏分离塔；4—催化剂配制槽；
5—轻馏分塔；6—精馏塔；
7—加氢反应器

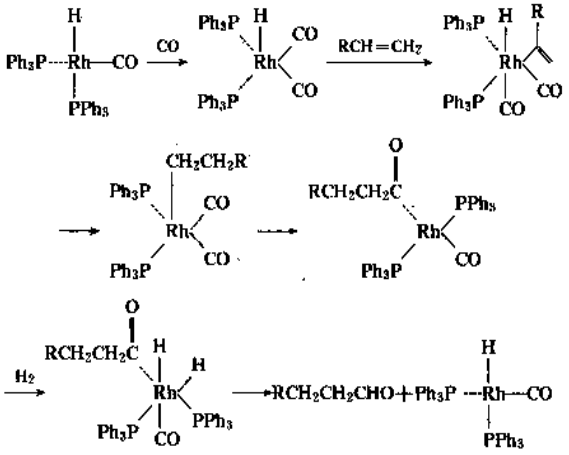
烯烃、合成气 ($H_2/CO=2$)、羰基钴三正丁基膦络合催化剂和助络合剂一起加至氢甲酰化反应器中，催化剂浓度约 0.5%(以烯烃计)，反应条件为：压力 5～10MPa，温度 160～200℃，LHSV 0.1～0.2，所得产物为醇。如采用直链 α-烯烃为原料，则产物含 80%的直链醇。粗产物先分离出气体，然后进入催化剂分离塔。塔顶产物经过碱洗、水洗后送往分馏系统，首先在第 1 塔除去轻馏分(其中主要是由于副反应生成的烷烃)，然后在第 2 塔将产品和重馏分分离。产品中还有少量的醛，要经过加氢精制使羰基值下降，符合商品规格要求，得到最终成品。催化剂分离塔塔底为催化剂及高沸物，送往催化剂制备槽补充钴和膦后送回反应器。

(3) 低压铑法工艺[8,17~20]　低压铑法氢甲酰化工艺反应条件温和，产物中正丁醛与异丁醛之比高，副产物少；而且由于产物由未反应的气体带出，催化剂留在反应器中，可不必分离，连续操作。但目前仅能用于生产丁醛，因为高碳醛沸点高，不易气相出料。

低压铑法采用羰基铑膦络合物催化剂。工业上多用三苯基膦作配位体取代羰基铑中部分羰基，制成三苯膦羰基铑络合物。这种以改性羰基铑为母体的催化剂很多，但起催化作用的是三苯膦羰基氢铑 $HRh(CO)(PPh_3)_3$。

三苯膦羰基氢铑的制备方法有好几种。例如，将溶于乙醇的三苯基膦 PPh_3 加至三氯化铑 $RhCl_3$ 乙醇溶液中，得三苯膦氯铑 $RhCl(PPh_3)_3$，过滤干燥后溶于苯中，通入一氧化碳，得三苯膦羰基氯铑 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$，再加入过量的三苯基膦，在乙醇溶液中用肼还原，即得三苯膦羰基氢铑催化剂 $HRh(CO)(PPh_3)_2$。得到公认的

反应机理如下[9]：



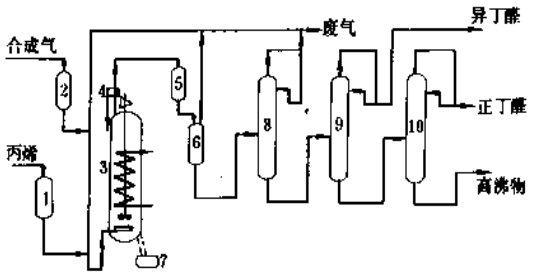


图 10　联碳公司低压铑法工艺流程[8]
1—丙烯净化器；2—合成气净化器；
3—氢甲酰化反应器；4—雾沫分离器；
5—冷凝器；6—分离器；
7—催化剂处理装置；8—汽提塔；
9—异丁醛蒸馏塔；10—正丁醛蒸馏塔

生产工艺流程见图 10[8,19,20]。

丙烯和合成气通过净化催化剂除去微量硫、氯等杂质后进入氢甲酰化反应器底部。反应器中装有溶于氢甲酰化重副产物中的铑膦络合催化剂和过量三苯基膦。反应溶液中铑浓度为 250～400ppm，三苯基膦浓度为 5～15%。丙烯和合成气在 100±10℃和 1.7～1.8MPa 条件下反应。生成物丁醛被大量未反应的丙烯和合成气从催化剂溶液中汽提出来，经过雾沫分离器捕集夹带的铑催化剂。经冷凝分离后，大部分气体回至氢甲酰化反应器，少量排放；凝缩液体进入汽提塔，回收未反应的丙烯循环使用，然后进入异丁醛蒸馏塔回收异丁醛，进入正丁醛蒸馏塔回收正丁醛。正异丁醛之比为 8∶1～6∶1。

催化剂失活后，可以回收和循环使用。回收方法有下列几种：① 将高沸点溶剂减压蒸出，换用新鲜溶剂；② 在氮气或一氧化碳气氛下用含甲醛和盐酸的水溶液处理溶剂，得三苯膦羰基氯铑 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 沉淀，过滤回收，回收率为 96%，滤液中加碳酸钠回收固体三

表 14　丙烯羰基合成工艺的比较

（按生产 1t 丁醛计算，丙烯纯度 94%，合成气纯度 99%）

项　　目	鲁尔公司 巴斯夫公司	壳 牌 公 司	联 碳 公 司
反应条件			
催化剂	$HCo(CO)_4$	$HCo(CO)_3[P(C_4H_9)_3]$	$HRh(CO)[P(C_6H_5)_3]_3$
反应溶液中金属浓度(重量)	约 900ppm	0.6%	200～400ppm
空速，h^{-1}	0.5～1.5	0.1～0.2	约 1.0
反应压力，MPa	24.5～29.4	4.9～9.8	1.7～1.8
反应温度，℃	140～160	170～190	100±10
反应产物			
丁醛，%	78～82	少量	>95
丁醇，%	10～12	大量	少量
丙烷，%	2	10～15	2
高沸物，%	约 10	1	<3
正、异构比	3～4	7～8	10～12
消耗定额			
丙烯，kg	930	—	750
合成气，m^3	1200	—	740
能量消耗	高	—	低
丙烯转化率，%	95～97	95	91～93
催化率失活率	低	低	高

苯基膦；③ 将溶剂在 20～30℃和 27.5MPa 条件下通过碱性离子交换剂回收铑；④ 将溶剂浓缩后用 10%NaCN 和 10%NaOH 水溶液抽提，铑回收率 94%[8]。

三种羰基合成工艺按生产 1t 丁醛计算的比较见表 14[8]。鲁尔公司生产 1t 2-乙基己醇消耗定额见表 15[8]。

表 15　鲁尔公司生产 1t 2-乙基己醇消耗定额

（同时副产 200kg 丁醇）

名　称	消耗量	名　称	消耗量
丙烯(100%),kg	1236	冷却水,t	160
合成气(98%),m^3(标准)	1705	电,kW·h	675
氢气(98%),m^3(标准)	485	蒸汽,kg	6400

羰基合成法生产的商品高级醇都是混合醇，许多异构醇是各种异构体混合醇。有些被称为直链醇，也含少量异构体。

3.2.3.　正构烷烃氧化法[2,3,6,7,10,21]

正构烷烃在一定条件下直接氧化，可得到直链仲醇。反应式如下[3,7]：

$$R_1CH_2CH_2R_2+\frac{1}{2}O_2\xrightarrow{H_3BO_3}R_1\underset{OH}{CHCH_2R_2}+R_1\underset{OH}{CH_2CHR_2}$$

$$R_1\underset{OH}{CHCH_2R_2}+3CH_2\!-\!CH_2\xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{酸性}}R_1\underset{O(CH_2CH_2O)_3H}{CHCH_2R_2}$$

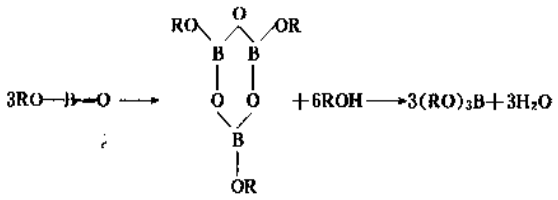
正构烷烃氧化是自由基反应。正构烷烃先在液相下自氧化为自由基，然后与氧分子结合成过氧基团，再与烃分子结合成过氧化物。过氧化物易分解，转化为醇和酮。酮还可以继续氧化成过氧化物，转化成酸和醛[7,10,21]。

$$RH+O_2\longrightarrow R\cdot+\cdot OOH$$
$$R\cdot+O_2\longrightarrow ROO\cdot$$
$$ROO\cdot+RH\longrightarrow ROOH+R\cdot$$

硼酸在氧化反应的温度下以偏硼酸形式存在，与过氧化物反应生成偏硼酸酯，防止过氧化物继续反应。偏硼酸酯转化成环硼氧烷，再转化为正硼酸酯。

$$ROOH+HO\!-\!B\!=\!O\longrightarrow ROO\underset{\underset{O}{|}}{B}\!-\!\overset{+}{O}H_2\longrightarrow$$
$$RO\!-\!B\!=\!O+[O]+H_2O$$

偏硼酸酯



原料正构烷烃是从煤油或轻柴油馏分用分子筛法或尿素包结法分离而得的，纯度约 98%，碳数范围可在 C_{10}～C_{18}范围内选择，一般是 3 个碳原子数的馏分。

日本触媒化学公司生产 Softanol 30 的工艺流程见图 11[22]。流程的特点是将产品立即在酸性催化剂条件下与环氧乙烷反应，成为三乙氧基化物，并将未反应物分出后回入氧化产物，使偏硼酸酯转化为正硼酸酯，然后再经闪蒸脱除未反应的烷烃，这样就显著地改善了仲醇产品的色泽和气味。

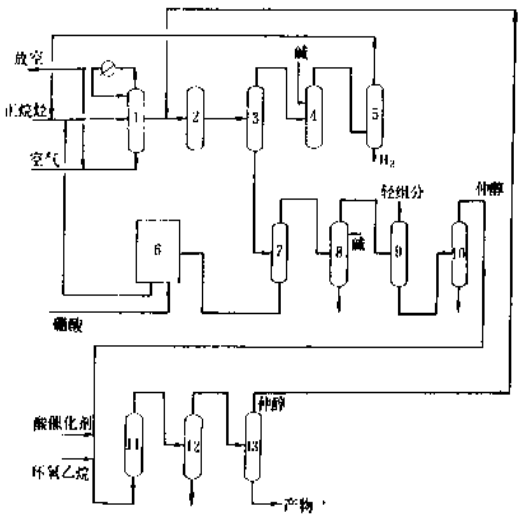


图 11　日本触媒化学公司生产 Softanol 30 工艺流程[22]

1—氧化塔；2—酯化塔；3—闪蒸罐；4—碱洗塔；5—加氢反应器；6—硼酸回收装置；7—水解反应器；8—碱洗塔；9—轻组分分离塔；10—重组分分离塔；11—乙氧基化塔；12—催化剂脱除塔；13—醇回收塔

正烷烃与硼酸的混合物进入氧化塔，在 150～190℃及常压下通入空气进行反应，催化剂硼酸用量为混合物的 4～5%，烷烃转化率保持不超过 20%，选择性 90%。产物与从乙氧基化后回收的仲醇于 150～180℃反应，使混合物中的偏硼酸酯转化为正硼酸酯。混合物在 0.67kPa 和 200℃下闪蒸回收未反应的烷烃，回收烃经碱洗除去酸、酯等杂质，并用氢处理后，循环再用。塔底

硼酸酯加少量水于80～100℃水解，水层为硼酸，分离后蒸发结晶回收；油层为粗醇，碱洗除去醛、酸及酯等杂质后，在轻组分塔除去烃、酮、低分子醇等杂质，在重组分塔除去二元醇。回收的仲醇与原料的碳数相同[10,21,22]。

在酸性催化剂如BF_3存在下，仲醇与3倍量（摩尔）环氧乙烷于50～65℃聚合加成，得聚乙氧基仲醇。产物脱除催化剂后，蒸馏回收醇[3]。此醇即返回到氧化产物中，使其中的偏硼酸酯转化为正硼酸酯。

生产1t C_{12}～C_{14}仲醇及三聚乙氧基C_{12}～C_{14}仲醇消耗定额见表16[22]。

表16　日本触媒化学公司生产1t仲醇和1t Softanol 30三聚乙氧基仲醇消耗定额

（生产规模：30kt/a）

名　　称	消耗定额	
	仲　醇	低聚物
石蜡，kg	1100	660
环氧乙烷，kg	—	440
蒸汽，t	1.8	1.5
电，kW·h	400	300
冷却水，m^3	600	500
工艺用水，m^3	2.5	2.0

3.2.4.　其它合成方法

高级醇生产还有一些独特的方法，举例如下。

（1）以乙醛为原料经过两步缩合和两步加氢制备2-乙基己醇[1,7,8]　反应式如下：

$$2CH_3CHO \xrightarrow{NaOH} CH_3CH(OH)CH_2CHO \xrightarrow{-H_2O}$$

$$CH_3CH{=}CHCHO \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2CH_2CHO$$

巴豆醛　　丁醛

$$2CH_3CH_2CH_2CHO \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH_2CH_2CH{=}CCHO$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_2H_5$$

2-乙基己烯醛

$$\xrightarrow{H_2} CH_3CH_2CH_2CH_2CHCH_2OH$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_2H_5$$

2-乙基己醇

乙醛在稀碱溶液下于常压及20～25℃进行醇醛缩合反应，生成3-羟基丁醛，蒸馏脱水得巴豆醛。巴豆醛用镍催化剂选择加氢得丁醛[23]。丁醛的缩合与加氢制2-乙基己醇与羰基合成法相同。

此法在70年代是许多国家重要的生产方法。1970年，美国约有50%的2-乙基己醇采用此法生产。但因工艺流程长，原料价格高，目前已被羰基合成法取代[7]。

（2）丙酮缩合加氢生产2,6-二甲基-4-庚醇[24]　反应式如下：

$$3CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \longrightarrow CH_3C{-}CH{=}\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH{-}CCH_3$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\qquad\qquad\quad |$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3\qquad\quad CH_3$$

$$\xrightarrow{H_2} CH_3CHCH_2CHCH_2CHCH_3$$

$$\qquad\qquad\quad |\qquad\quad |\qquad\quad |$$

$$\qquad\quad CH_3\quad OH\quad CH_3$$

3分子丙酮进行醇醛缩合反应，得二异丁烯基甲酮，加氢得2,6-二甲基-4-庚醇。

4.　产品规格和分析方法[1]

4.1.　产品规格[1]

某些工业增塑剂醇的典型规格见表17[1]，某些工业直链洗涤剂醇的典型规格见表18[1]。

表17　工业增塑剂醇规格

项　　目	己　醇	2-乙基己醇	异辛醇	异癸醇	C₁₀醇-癸醇(Epal 610)	辛　醇	癸　醇	4-甲基-2-戊醇
醇含量，%	98.9	99.5	99.3	99.1		99.2	99.0	98.5
羟基值，mg KOH/g	543	429	428	351	420	430	351	547
酸值（按醋酸计），mg KOH/g	<0.001	0.001	0.001	0.001	<0.001			0.003
羰基值，mg KOH/g	0.05	0.06	0.07	0.05	<0.15			
相对密度（20/20）	0.820	0.834	0.832	0.838	0.825 (25/25)	0.824 (25/25)	0.829 (25/25)	0.808
沸点，℃	151～157	182～185	184～191	216～221	175～240	190～193	223～229	131～133
色泽（APHA）	<5	<5	<5	<5	5	0	0	5
水分，%	0.03	0.03	0.08	0.06	0.08	0.03	0.04	0.06
闪点（开杯），℃	62	82	82	102	88			41

表 18　工业洗涤剂醇规格

项　目	C_{12}醇（C_{12} 99%）	C_{12}醇（C_{12} 67%）	C_{12}～C_{13}醇	C_{16}醇	C_{16}～C_{18}醇（牛脂）	C_{18}醇	C_{18}烯醇	C_{12}～C_{16}仲醇[25]	C_{12}～C_{16}醇（合成脂肪醇）[25]	C_{14}～C_{18}醇（抹香鲸蜡）[25]
醇，% ≥	98.5	98.5	98.7	98	96	97		90	99	
烃，% ≤		1.0	0.5	1.5	1.5	1.5		8	1	
羟基值，mg KOH/g	295～302	280～290	271～282	225～235	204～215	200～215	200～210	230	265～268	216
皂化值，mg KOH/g ≤	1.0	0.7	0.5	1.0	3.0	2.0	1.0			1.4
酸值，mg KOH/g ≤	0.4	0.1	0.5	0.5	1.0	0.5	0.2	1.0	0.1	0.2
碘值，g/100g 醇 ≤	0.2	1.0	0.4	2.0	3.0	2.0	93～96	9～10	1.0	60～65
相对密度	0.832 (24/25)	0.823 (35/22)	0.834 (25/25)	0.814 (55/25)	0.810 (65/25)	0.811 (65/25)	0.83～0.84 (40/25)			
熔点，℃	24	22	21～23	50	53	58	4			27～28
沸点，℃	255～259	272～299	270～293	311～316	316～332	326～分解				
色泽（APHA） ≤	15	10	25	35	35	35				
水分，% ≤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1				0.2

4.2.　分析方法[1]

工业用醇，包括增塑剂醇和洗涤剂醇，由于原料和制备方法不同，需要了解三种情况，即碳链长度和不饱和度、纯度及杂质含量。

气相色谱法是常用的测定组成和杂质的方法，可测定链长分布、不饱和度、结构形式如直链醇、支链醇、伯醇、仲醇，以及酯和烃等杂质含量。

以下分析项目也是醇的质量指标：羟基值，1g 醇中羟基含量，以 mgKOH 表示；皂化值，1g 醇中酯及酸的总含量，以 mgKOH 表示；酸值，1g 醇中游离脂肪酸含量，以 mgKOH 表示，也可按醋酸含量计算；酯化值，皂化值减去酸值，以 mgKOH 表示；碘值，100g 醇中吸收的碘量，以 g 表示。

另外还测定比重、水分、色泽和沸点范围等项目。

此外，特殊用途的醇还需进行其它项目的分析。例如，增塑剂醇应分析微量有害金属含量和氯根；羰基合成醇应测定羰基值，以 mgKOH/g 表示；用于生产烷基硫酸盐的洗涤剂醇应测定加入浓硫酸后在升温情况下醇的色泽。

5.　毒　性[1]

高级醇属于低毒化合物，毒性随碳链的增长而减弱。表 19 为一些典型的醇的毒性。口服毒性 LD_{50}在 15g/kg 以上即认为是无毒。十六醇和十八醇对人类皮肤无刺激，用作化妆油膏和软膏的原料。

表 19　高级醇的毒性

高　级　醇	口服毒性 LD_{50}（大鼠） g/kg	眼睛刺激（家兔）	皮肤刺激（家兔）
己醇	3.7	严重	中等
4-甲基-2-戊醇	2.6	严重	
2-乙基己醇	3.2～7.1	严重	中等
异辛醇	1.5	严重	中等
癸醇	4.7～9.8	严重	中等
C_{12}醇（来自椰子油）	40	中等	弱
C_{16}醇	20	弱	
C_{18}醇	20		

6.　用　途[1]

增塑剂醇的 80%用于进一步加工成二元酸或三元酸酯类，其中绝大部分用作聚氯乙烯和其它塑料的增塑剂，还用于润滑油添加剂、杀菌剂、除草剂等。醇类本身广泛用作溶剂，如 C_6～C_9醇用作喷漆、清漆、染料等的溶剂，C_8～C_{11}醇用作油脂、橡胶、树脂等的溶剂。另外还用于化学加工时的消泡剂、矿物用泡沫浮选剂、萃取剂、织物用匀染剂。癸醇和 4-甲基-2-戊醇用于农业除

草剂、杀菌剂。高纯度的庚醇、辛醇、壬醇和十一醇用于香料和化妆品。C_9～C_{11}醇用作乳液聚合辅助剂。

洗涤剂醇及其衍生物广泛用于工业和日用消费品。以洗涤剂醇为原料制成的表面活性剂广泛用作乳化剂、分散剂、润湿剂和洗涤剂。醇类本身用作石油钻探泥浆、合成纤维抗静电剂，十六醇及十八醇用作干旱地区抑制水分蒸发剂、化妆品柔软剂、药物油膏及栓剂、香料中间体等。

7. 衍生物[1,6]

以增塑剂醇为原料制成的苯二甲酸二酯、己二酸二酯、壬二酸二酯、癸二酸二酯、磷酸三酯和偏苯三酸三酯等，都是聚氯乙烯和其它树脂的增塑剂，其中苯二甲酸酯类占增塑剂80%，苯二甲酸二（2-乙基己）酯（DOP）和苯二甲酸二异辛酯（DIOP）是最普遍采用的聚氯乙烯增塑剂。己二酸酯、癸二酸酯和壬二酸酯用于食品包装塑料增塑剂。磷酸酯是良好的耐低温增塑剂，并有阻燃作用。偏苯三酸酯用于电缆绝缘。

己二酸酯和壬二酸酯用于合成润滑剂、消压流体、刹车油及润滑脂。磷酸酯用于工业及操作系统工作。辛醇与癸醇是生产一系列除草剂和杀虫剂的中间体。

以洗涤剂醇为原料制成的表面活性剂具有易生物降解、不需添加或少量添加磷酸盐等优点，从70年代末以来发展很快。

洗涤剂醇可制备各种类型的表面活性剂，包括非离子型、阴离子型、阳离子型等。

聚乙氧基醇R $(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$ 是非离子表面活性剂，是1mol醇与5～20mol环氧乙烷缩合而成的，是70年代发展起来的洗涤剂，去污能力强，易生物降解，适宜洗涤化纤织物，易漂洗，抗硬水性好，广泛用于纺织印染、日化产品、化纤油剂、矿物浮选、乳化剂、分散剂、农业除莠、工业润滑等。

烷基硫酸盐，如十二烷基硫酸盐 $C_{12}H_{25}OSO_3Na$，是阴离子表面活性剂，是由C_{12}～C_{13}醇用浓硫酸、氯磺酸、发烟硫酸或三氧化硫等硫酸化后用氢氧化钠中和而成，去污能力强，泡沫多，用于生产牙膏、洗发香波、地毯洗涤剂和轻垢型日用洗涤剂。如用C_{14}～C_{15}直链醇为原料，可用于重垢型日用洗涤剂。

聚乙氧基醇硫酸盐，是聚乙氧基醇经硫酸化及中和制成，是一类用途广泛的阴离子表面活性剂，为日用液体洗涤剂的主要成分。

将洗涤剂醇卤化而得的长链烷基卤化物与叔胺缩合得季铵盐 $\left[\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R-N-R_3 \\ | \\ R_2 \end{array}\right]^+ X^-$（其中$R_1$、$R_2$和$R_3$为短链烷基），是阴离子表面活性剂，有杀菌、乳化、润湿等作用，广泛用于农业杀虫剂、杀菌剂、除莠剂、织物匀染剂、固色剂、抗静电剂和矿物浮选剂。如R_1、R_2和R_3为2个短链烷基和1个长链烷基，则可作为织物调理剂。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 1, pp. 716～753, 1978.

[2] 任家浩，石油化工，13(7)，482～487(1984)。

[3] 禹茂章，《世界精细化工手册(续编)》，225页，681页，化学工业部科学技术情报研究所，北京，1986年。

[4] 魏成选，日用化学工业，(5)，5(1988)。

[5] SRI, PEP, *Linear C_{12}～C_{15} Primary Alcohol*, 12～14(1983).

[6] M. A. 达琳娜著，杨怡生、沈露莎译，《高级烯烃生产和应用》，247～271页，烃加工出版社，北京，1986年。

[7] K. 韦瑟麦尔、H. J. 阿普著，白凤娥、许晓慧、刘荣勋译，《工业有机化学·重要原料和中间体》，48页，131页，化学工业出版社，北京，1978年。

[8] 王锦惠、王蕴林、刘光宏、郭浩然编，《羰基合成》，化学工业出版社，北京，1987年。

[9] E. G. 汉考克编，王杰、施祖培译，《丙烯及其工业衍生物》，353页，化学工业出版社，北京，1982年。

[10] 全国日用化学工业科技情报站编，《脂肪醇译文集》，1～93页，131～138页，轻工业出版社，北京，1982年。

[11] "Ullmann", 5th ed., vol. 1, p. 294, 1985.

[12] "Ullmanns Encyklopädie der technischem Chemie", 4 Aufl., Bd. 7, S. 203～220, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1974.

[13] 程能林、胡声闻编，《溶剂手册》，上册，310～318页，化学工业出版社，北京，1986年。

[14] 常致成，辽宁化工，(1)，31(1989)。

[15] Continental Co., *Hydrocarbon Process.*, **54**(11), 110(1975).

[16] Lobo, P. A., Coldiron, D. C., Vernon, L. N., Ashton, A. T., *Chem. Eng. Prog.*, **58**(5), 85(1962).

[17] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 16, pp. 637～651, 1978.

[18] 久野贤二郎，有机合成化学协会志，**35**(8)，683～688(1977).

[19] 姜汝秦，石油化工，**8**(10)，720～728(1979)；**9**(9)，538～546(1980)。

[20] *Chem. Eng.*, **84**(26), 110～115(1977).

[21] Naoji Kurata, Kazuo Koshida, *Hydrocarbon Process.*, **57**(1), 145(1978).

[22] *Hydrocarbon Process.*, **58**(11), 179(1979); **60**(11), 171(1981); **62**(11), 106(1983); **66**(11), 63～73(1987).

[23] Weber, H., Dimmling, W., Desai, A. M., *Hydrocarbon Process.*, **55**(4), 127～132(1976).

[24] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 1, p. 567, 1963.

[25] 轻工业部设计院编，《日用化工理化数据手册》，451页，469页，轻工业出版社，北京，1981年。

gaoji zhifang suan

高级脂肪酸　Higher Fatty Acids

朱世永　化学工业部西南化工研究院

1. **概述**…… 643
2. **物理性质**…… 646
3. **化学性质**…… 651
4. **天然脂肪酸的生产**…… 653
4.1. 从油脂生产脂肪酸…… 653
4.1.1. 油脂皂化制取脂肪酸…… 653
4.1.2. 油脂水解制取脂肪酸…… 653
4.2. 脂肪酸的分离和精制…… 656
4.2.1. 机械压榨分离法…… 656
4.2.2. 亲水化分离法…… 656
4.2.3. 溶剂分离法…… 657
4.2.4. 蒸馏和分馏法…… 657
4.2.5. 其它分离方法…… 658
4.3. 从妥尔油制取脂肪酸…… 659
4.4. 脂肪酸改性…… 659
4.4.1. 加氢…… 659
4.4.2. 异构化…… 660
4.4.3. 脱水…… 660
5. **合成脂肪酸生产**…… 660
5.1. 石蜡氧化合成脂肪酸…… 660
5.2. 从烯烃制取脂肪酸…… 661
5.3. 其它合成法…… 662
6. **工业生产设备的材质**…… 663
7. **产品规格和分析方法**…… 663
8. **安全、贮运和三废治理**…… 665
9. **主要的天然脂肪酸**…… 666
9.1. 月桂酸…… 666
9.2. 肉豆蔻酸…… 667
9.3. 棕榈酸…… 667
9.4. 硬脂酸…… 667
9.5. 油酸…… 667
9.6. 亚油酸…… 668
9.7. 亚麻酸…… 668
9.8. 芥酸…… 668
9.9. 蓖麻油酸…… 668
9.10. 桐酸…… 669
10. **重要的脂肪酸衍生物**…… 669
10.1. 脂肪酸酯…… 669
10.2. 二元酸…… 670
10.3. 脂肪酸含氮衍生物…… 670
10.4. 二聚酸…… 671
10.5. 脂肪醇…… 671
11. **脂肪酸的用途**…… 671
参考文献…… 672

1. 概　述

高级脂肪酸（也称脂肪酸）是指六个碳原子以上的中、长碳链脂肪族一元酸。它们有时是指纯净的单体酸，例如芥酸 [112-86-7]、油酸 [112-80-1]；有时是指脂肪酸混合物，例如豆油脂肪酸、棉油脂肪酸、妥尔油脂肪酸等。

脂肪酸的分类、通式及简写式见图 1。

高级脂肪酸以甘油三酸酯的形式存在于各种天然动植物油脂中。自然界存在的脂肪酸多以偶数碳原子形式出现，而且碳链多大于 10 个碳原子。奇数碳脂肪酸及短链（6～10 碳链）酸则多由人工合成。目前工业用量最大的是以动植物油为原料制得的中长碳链（12～22 碳链）脂肪酸。

中国是世界上最早种植和利用动植物油脂的国家之一，并且是一些重要油料作物的原产地[1,2]。公元 23～79 年，Pliny 用山羊油和木灰制得了软皂[3]。1811～1825 年间，Chevreul 对油脂的皂化进行了研究，确认了油脂是由甘油与高级脂肪酸构成的，分离并鉴定了一些脂肪酸，包括油酸和硬脂酸 [57-11-4]。1825年，Chevreul 与 Gay-

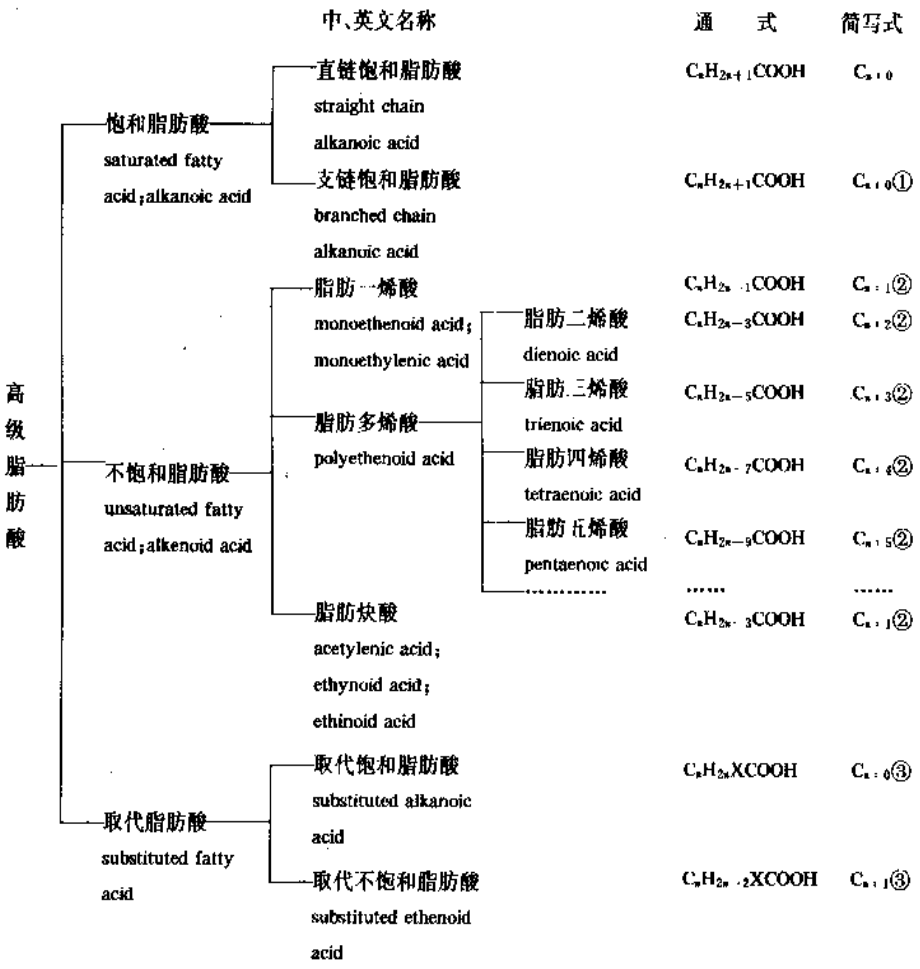


图 1　高级脂肪酸的分类简图

① 标明支链位置；② 标明双（三）键位置和构型；③ 标明取代基（和不饱和键）及位置

Lussac 一起获得了分离脂肪酸并将它们用来制蜡烛的法国专利。1819 年，Poutet 用氮的氧化物处理油酸得到反油酸 [112-79-8]。1829 年，Gusserow 利用脂肪酸铅盐具有不同溶解度的性质，从棕榈酸 [57-10-3] 和硬脂酸中分离出了油酸和其它不饱和脂肪酸。

19 世纪中叶，为改进蜡烛质量，需要硬脂酸代替部分牛油，导致工业上开始从油脂制取硬脂酸。当时所用的方法是用石灰皂化油脂，再将钙皂酸化，然后用压榨法分离得到硬脂酸和油酸。硬脂酸与石蜡一起用于制蜡烛，油酸则用作纺织润滑剂并生产磺化红油。19 世纪后半叶，确立了很多脂肪酸的分析方法，改进了皂化工艺，同时化学合成脂肪酸的方法得到了发展。多数合成法系利用当时已知的醇、醛、腈等化合物的氧化、水解反应。1879 年，Engler 指出可用氧化法从烃制备脂肪酸。1898 年 Twitchell 提出了油脂催化水解制取脂肪酸的方法，此法至今仍用于脂肪酸的工业生产[4]。

进入 20 世纪，随着近代工业的发展，对各种脂肪酸的需要大幅度增加，对甘油的需求也急剧上升，从而促进了油脂水解制脂肪酸并副产甘油工业的发展。Ittner 和 Mills 分别在 1938 年和 1939 年提出了加压、连续水解油脂的工艺[5,6]，此法发展成为现代大规模从油脂生产脂肪酸的最经济方法。1952 年，Martin 等人[7]提出了分析脂肪酸的方法，确立了气相色谱法的首次应用，成为快速测定各种油脂组成和结构的现代分析方法的基础。

因油脂产量不足且不稳定，以及各种脂肪酸需求的增长，诞生和发展了合成脂肪酸工业。本世纪 20 年代至 30 年代德国首先建成空气催化氧化石蜡法制取合成脂肪酸的装置[8]。50 年代至 70 年代这条路线一度得到发展。低压羰基合成脂肪酸是脂肪酸工业的新进展。美国 Celanese 公司的 18kt/a 规模合成脂肪酸厂于 80 年代初建成投产，用 1-己烯或 1-辛烯为原料合成庚酸或壬酸[9]。

中国的脂肪酸工业始于本世纪初。1903 年建设了从油脂生产肥皂的工厂。以后，通过油脂皂化并经酸分解制备了脂肪酸。50 年代建设了油脂加氢、油脂水解以及生产硬脂酸、油酸的工厂。60 年代后，从石蜡烃氧化制

表1　油脂中主要脂肪酸的平均组成，%

油脂名称	饱和脂肪酸的碳原子数										不饱和脂肪酸的碳原子数和结构									
	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	14:1 (9c)	16:1 (9c)	18:1 (9c)	18:2①	18:3②	18:3③	18:3④	18:1⑤	22:1 (13c)	20不饱和	22不饱和
食用油类																					
大豆油					6.5	4.5	0.7		微				35.5	52.5	2.3						
向日葵油					3.5	3.0	0.6		0.4				34.0	58.5							
菜籽油						1.5	0.5		0.5	1.0			23.9	19.8	1.8				51.0		
棉籽油					0.5	21.0	2.0	微					33.0	43.5							
花生油						7.0	5.0	4.0		3.0			60.0	21.0							
橄榄油					微	9.0	2.3	0.2					82.6	6.0							
芝麻油						8.5	4.5	0.6					47.4	39.0							
红花油						6.3	2.8						18.7	72.2	微						
动物油脂																					
牛油					3.0	29.0	18.5						46.5	3.0							
奶油	9.3	1.6		4.5	14.6	30.2	10.5				1.5	5.7	18.7	2.1						0.9	
鲸油				8.0	11.0	2.5					1.5	17.0	34.0	9.0	微					5.0	12.0
猪油					2.0	23.5	11.4						51.5	11.6							
步鱼油				7.0	16.0	1.0					微	17.0	27.0	微						20.0	12.0
沙丁鱼油				5.0	14.0	3.0					微	12.0	10.0	15.0						22.0	19.0
鲱鱼油				7.0	8.0	微					微	18.0	9.0	13.0						20.0	25.0
棕榈油类																					
棕榈油					1.0	42.5	4.0			微			43.0	9.5							
椰子油	0.2	8.0	7.0	48.0	17.5	8.8	2.0						6.0	2.5							
棕榈仁油	微	2.7	7.0	46.9	14.1	8.8	1.3						18.5	0.7							
巴巴苏油	0.1	6.5	2.7	45.8	19.9	6.9	微						18.1								
工业用油类																					
亚麻油			0.2	5.6	3.5	0.6			0.1				21.0	24.0	45.0						
蓖麻油						2.0							8.6	3.5				85.9			
桐油					4.0	1.5							15.0			79.5					
奥气油					6.5	5.5							5.0			5.0	78.0				

① 顺9,顺12-十八碳二烯酸，写作 $C_{18:2}$(9c、12c)c 代表 *cis*-(顺式)。

② 顺9,顺12、顺15-十八碳三烯酸，写作 $C_{18:3}$(9c、12c、15c)。

③ 反9,顺11、反13-十八碳三烯酸，写作 $C_{18:3}$(9t、11c、13t)t 代表 *trans*-(反式)。

④ 9,11,13-十八碳三烯-4-酮酸，写作 $C_{18:3}$(9,11,13)-4 酮。

⑤ 顺式-12-羟基-9-十八碳烯酸，写作 $C_{18:1}$(9c)-12-羟基。

脂肪酸的工业曾得到发展，主要是解决当时国内极为短缺的皂用酸供应。随着油脂供应量的增加，由天然油脂生产脂肪酸及其衍生物的工业获得了较大发展。

各种常见油脂中脂肪酸的一般含量如表1所示[10]，但因产地不同，各种油脂的脂肪酸组成有一定差异。

除表1所示各种常见油脂外，还有大量野生油料，文献[11]给出了中国四川省40多种动植物及野生植物油的脂肪酸组成。

80年代初，为扩大脂肪酸的工业来源，对含长链、羟基、环氧和具有特殊结构（例如共轭、炔属、双键在3，5，6，17等碳原子上的单烯酸等）的植物进行了筛选和培育。例如，通常的高芥酸菜籽油含40～55%芥酸并有高的硫代葡萄糖甙。通过遗传变异研究，获得低硫甙而芥酸含量高达80%或90%的油菜已为期不远[12]，选育出油酸含量达80%甚至90%的高油酸向日葵，作为工业用油源也是完全可能的[13]。表2列出一些新筛选的长链酸含量高的植物油脂肪酸组成[14]。

一些特殊结构的脂肪酸以其特殊性能日益引起人们重视。例如含有20个碳原子的带羟基不饱和脂肪酸的前列腺素，作为人体多种功能调节剂，在临床、生物学和避孕药物制造中作用日趋重要。从沙丁鱼油等油脂中提取的二十碳五烯酸，具有阻止血小板中花生四烯酸转变为凝血致活素 A_2 的功用，现已商业提供，并用于防治血栓，减少血中胆固醇和血脂等。

表 2　长链脂肪酸的新油源

植物名称	籽中含油量，%	脂肪酸组成，%
海甘兰（Crambe）（*C. abyssinica*）	30～45	$C_{18:1}$，17；$C_{18:2}$，9；$C_{18:3}$，6；$C_{20:1}$，5；$C_{22:1}$（13c），55；其它，8
草泡籽（Meadowfoam）（*Limnanthes alba*）	25～35	$C_{20:1}$（5c），60；$C_{22:2}$（5，13c），15；$C_{22:1}$（5c）+$C_{22:1}$（13c），20；其它，5
夜菊菜（Honesty）（*Lunaria annua*）	30～40	$C_{18:1}$（9c），18；$C_{22:1}$（13c），48；$C_{24:1}$，24；其它，10
油菜，0.7%硫甙（*Brassia napus*）	40～45	$C_{18:1}$，13；$C_{18:2}$，11；$C_{18:3}$，5；$C_{20:1}$，10；$C_{22:1}$（13c），55；其它，6

造纸工业的副产物妥尔油也可提供大量的偶数碳脂肪酸。奇数碳及支链或环状酸（如环烷酸）则多来自石油化学工业。对烟煤超临界水萃取所得高极性萃取物中主要含酚类和长链脂肪酸[15]。研究更多的是用生物质通过生物工程方法生成油脂，作为动植物油的未来补充源。例如，用丝状菌（*Mortierella isabellina*）通过温度30℃下19天的培养，可得到含油量达63.3%的干菌体，油中的十八碳三烯酸全都是γ-亚麻酸[16]。这种生物工程的方法，还可用于制取某些有特种性能和用途的脂肪酸，如含氘脂肪酸[17]。用微生物在烷烃中繁殖的方法，也可用来生产有用的脂肪酸。例如，中国目前正用这种方法生产巴西基酸（十三碳二元酸），进而用于制取人造麝香T。通常，巴西基酸是用芥酸经臭氧氧化断链法制备的[18]。

天然脂肪酸及其甲酯因质量好、用途多，对它们特别是对它们衍生物的需求急剧增长。按照美国纽约市的Frost & Sullivan公司的研究预测，油脂化学品衍生物的消费在今后20年内其增长速度将为直接应用增长率的近3倍。1991年衍生物数量共计3593kt，预计2000年将增到4431kt，约跃增24%。在同期内，直接应用量从699kt增加到763kt，约增加9%[19]。1987年美国耗用脂肪酸826kt，日本脂肪酸产量243.5kt为1986年的101%[20]。西欧1986年脂肪酸消费量为663kt，较1985年增加约2%。

西方国家用油脂生产脂肪酸，随着世界上利用天然再生资源的所谓“天然物志向”的发展，各国对利用天然动植物油脂作为工业原料给予了更大的关注，较之合成脂肪酸有了更大发展。前苏联、东欧和中国由于有廉价的石蜡资源，同时还用石蜡氧化法生产合成脂肪酸。但今天合成脂肪酸的产量已较70年代末的年产量500多kt[21]大为降低。

根据Houston & Associates公司《1988～2000年世界高级醇市场》调研报告的预测，1988～2000年世界油脂化学产品产量如表3所示。

表 3　1988～2000年世界油脂化学产品的实际与预测产量，kt

油脂化学品	时间			年增长率%
	1988年	1995年	2000年	
脂肪酸	2230	2575	2860	2.1
脂肪酸甲酯	110	175	232	6.4
脂肪醇	364	581	627	4.6
甘　油	510	600	664	2.2
总　计	3214	3931	4383	2.6

美国和西欧脂肪酸的用途和用量列于表4和表5[20]。文献[22, 23]讨论了美国和西欧油脂化学品的销售和经济概况。

表 4　美国脂肪酸用量，kt

用　途	1987年		1990年（预计）	
	数　量	比例，%	数　量	比例，%
个人用品	157	19.0	166	18.3
肥皂、洗涤剂	122	14.8	133	14.7
涂　料	125	15.1	136	15.0
塑料添加剂	120	14.5	145	16.1
润滑剂	81	9.8	87	9.6
其　它	221	26.8	238	26.3
合　计	826	100.0	905	100.0

表 5　西欧各国脂肪酸的用量，kt

用　途	1986年		1990年（预计）	
	数量	比例，%	数量	比例，%
中间体（脂肪醇、脂肪胺等衍生物）	163	24.6	178	25.0
肥皂、洗涤剂	116	17.5	125	17.6
化妆品	126	19.0	139	19.5
金属皂	69	10.4	72	10.1
涂　料	62	9.3	63	8.9
橡　胶	33	5.0	34	4.8
润滑油	25	3.8	26	3.7
其　它	69	10.4	74	10.4
合　计	663	100.0	711	100.0

2.　物理性质

脂肪酸的物理性质与它们的分子量、结构、有无取代基等因素有关。表6～8列出了直链饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸及一些主要取代脂肪酸的重要物理性质[24～26]。

表 6 饱和直链脂肪酸的物理性质

脂肪酸			分子式	分子量	熔点 C	密度 g/cm³(C)	沸点,C (kPa)	酸值①	折射率 (C)	摩尔生成热 ΔH°_{298},kJ/mol	比热容,J/(g·C)		摩尔熔化热 kJ/mol	摩尔气化热 kJ/mol(C)
系统名称	CAS 登录号	俗名									固体(C)	液体(C)		
己酸	[142-61-1]		$C_6H_{12}O_2$	116.16	−3.4	0.8751(80)	205.8	483	1.4170(20)	−584.0(液)	1.8820 (−33～−10)	2.1324(0～23)	15.20	62.71(135)
庚酸	[111-14-8]		$C_7H_{14}O_2$	130.19	−10.5	0.8670(80)	223.0	431	1.4230(20)	−609.1(液)			14.99	
辛酸	[124-07-2]		$C_8H_{16}O_2$	144.21	16.7	0.8615(80)	239.7	389	1.4280(20)	−635.2(液)	1.9469(0～12)	2.1143(18～46)	21.39	70.00(134)
壬酸	[112-05-1]		$C_9H_{18}O_2$	158.24	12.5	0.8570(80)	255.6	354	1.4322(20)	−658.5(液)			20.30	
癸酸	[334-48-5]		$C_{10}H_{20}O_2$	172.27	31.6	0.8950(30)	270.0	326	1.4169(70)	−685.2(液)	2.0972(0～24)	2.0888(35～65)	28.05	71.36(187)
十一烷酸	[112-37-8]		$C_{11}H_{22}O_2$	186.30	29.3	0.8508(80)	284.0	301	1.4202(70)	−736.7(固)			25.10	
十二烷酸	[143-07-7]	月桂酸	$C_{12}H_{24}O_2$	200.32	44.2	0.8477(80)	298.9	280	1.4230(70)	−775.6(固)	2.1420(19～39)	2.1545(48～78)	36.03	81.30(164)
十三烷酸	[638-53-9]		$C_{13}H_{26}O_2$	214.35	41.5	0.8458(80)	312.4	261	1.4252(70)				33.58	
十四烷酸	[544-63-8]	肉豆蔻酸	$C_{14}H_{28}O_2$	228.38	53.9	0.8439(80)	326.2	245	1.4273(70)	−835.9(固)	2.1809(24～43)	2.1591(至 84)	44.8	83.13(209)
十五烷酸	[1002-84-2]		$C_{15}H_{30}O_2$	242.40	52.3	0.8423(80)	339.1	231	1.4292(70)				43.12	
十六烷酸	[57-10-3]	棕榈酸	$C_{16}H_{32}O_2$	256.43	63.1	0.8414(80)	351.5	218	1.4309(70)	−892.9(固)	2.0637(22～53)	2.2676(至 68)	54.34	90.12(202)
十七烷酸	[506-12-7]		$C_{17}H_{34}O_2$	270.46	61.3	0.8396(80)	363.8	207	1.4324(70)				51.16	
十八烷酸	[57-11-4]	硬脂酸	$C_{18}H_{36}O_2$	284.48	69.6	0.8380(80)	376.1	197	1.4337(70)	−949.4(固)	1.9912(30)	2.3655(80)	62.51	79.75(242)
十九烷酸	[646-30-0]		$C_{19}H_{38}O_2$	298.51	68.6	0.8771(24)	298(13.3)	187	1.4512(25)	−1013.3(固)			57.80	
二十烷酸	[506-30-9]	花生酸	$C_{20}H_{40}O_2$	312.54	75.3	0.8240(100)	294.8(8.0)	179	1.4250(100)	−1063.7(固)	1.9247(20～56)	2.3710(至 100)	70.92	87.78(270)
二十一烷酸	[2363-19-3]		$C_{21}H_{42}O_2$	326.57	74.3		292(3.32)	171						
二十二烷酸	[112-85-6]	山嵛酸	$C_{22}H_{44}O_2$	340.59	79.9	0.8221(100)	306(8.0)	164	1.4270(100)		2.0323(18～71)	2.3262(至 109)	78.59	
二十三烷酸	[2433-96-7]		$C_{23}H_{46}O_2$	354.63	79.1		289(2.66)	158						
二十四烷酸	[557-59-5]	木蜡酸	$C_{24}H_{48}O_2$	368.65	84.2	0.8207(100)	297(2.66)	152	1.4287(100)		1.9494(18～78)	2.4514(至 109)	88.43	
二十五烷酸	[506-38-7]		$C_{25}H_{50}O_2$	382.68	83.0		286(1.33)	146						
二十六烷酸	[506-46-7]	蜡酸	$C_{26}H_{52}O_2$	396.70	87.7	0.8198(100)	294(1.33)	141	1.4301(100)					
二十八烷酸	[506-48-9]	褐煤酸	$C_{28}H_{56}O_2$	424.76	90.9	0.8191(100)	295(0.8)	132	1.4313(100)					
三十烷酸	[506-50-3]	蜂花酸	$C_{30}H_{60}O_2$	452.81	93.6		299(0.53)	123	1.4323(100)					
三十二烷酸	[3625-52-3]		$C_{32}H_{64}O_2$	480.87	96.0			117						
三十四烷酸	[38232-04-1]		$C_{34}H_{68}O_2$	508.92	98.2			110						
三十五烷酸	[38232-05-2]	蜡塑酸	$C_{35}H_{70}O_2$	522.94	98.4			107						
三十八烷酸	[68947-62-6]		$C_{38}H_{76}O_2$	565.03	101.6			99						

① 理论计算值。

表 7 重要的不饱和脂肪酸的物理性质

脂肪酸			分子式	分子量	酸值①	碘价	熔点，℃	沸点 ℃(kPa)	密度 g/cm³(℃)	折射率 (℃)
系统名称	CAS登录号	俗名								
一烯酸										
3-己烯酸	[4219-24-3]	氢化山梨酸	$C_6H_{10}O_2$	114.15	307	279	12	208	0.9640(23)	1.4935(20)
10-十一碳烯酸	[112-38-9]		$C_{11}H_{20}O_2$	184.28	304	138	24.5	275	0.9075(25)	1.4464(20)
4-十二碳烯酸	[1289-45-8]	林德酸	$C_{12}H_{22}O_2$	198.31	283	128	1～1.3	170～172(1.73)	0.9130(15)	1.4535(15)
2-十三碳烯酸	[32466-55-0]		$C_{13}H_{24}O_2$	212.34	264			169～171(0.27)	0.8995(30)	1.4612(20)
9-十四碳烯酸	[544-64-9]	肉豆蔻脑酸	$C_{14}H_{26}O_2$	226.36	248	112	−4.5～−4	183～186(1.86)	0.9018(20)	1.4558(20)
顺 9-十六碳烯酸	[373-49-9]	棕榈油酸	$C_{16}H_{30}O_2$	254.41	221	100	0.5	218～220(2.0)	0.9003(15)	1.4587(20)
顺 6-十八碳烯酸	[593-39-5]	岩芹酸	$C_{18}H_{34}O_2$	282.47	199	90	30	237～238(2.39)	0.8794(40)	1.4533(40)
顺 9-十八碳烯酸	[112-80-1]	油酸	$C_{18}H_{34}O_2$	282.47	199	90	α,13.4 β,16.3	233(1.33)	0.8905(20)	1.4582(20)
反 9-十八碳烯酸	[112-79-8]	反油酸	$C_{18}H_{34}O_2$	282.47	199	90	α,43.7 β,44.8	226～228(1.33)	0.8734(45)	1.4468(50)
顺 11-十八碳烯酸	[506-17-2]		$C_{18}H_{34}O_2$	282.47	199	90	14.5			
反 11-十八碳烯酸	[693-72-1]		$C_{18}H_{34}O_2$	282.47	199	90	44		0.8563(70)	1.4406(70)
顺 13-二十二碳烯酸	[112-86-7]	芥酸	$C_{22}H_{42}O_2$	338.58	166	75	34.7	254.5(1.33)	0.8600(55)	1.4758(20)
反 13-二十二碳烯酸	[506-33-2]	巴西烯酸	$C_{22}H_{42}O_2$	338.58	166	75	61.9	285(4.0)	0.8585(57)	1.4472(64)
二烯酸										
顺 9,顺 12-十八碳二烯酸	[60-33-3]	亚油酸	$C_{18}H_{32}O_2$	280.45	200	181	−5.0	224(1.33)	0.9025(20)	1.4699(20)
反 9,反 12-十八碳二烯酸	[506-21-8]	反亚油酸	$C_{18}H_{32}O_2$	280.45	200	181	28～29	179～183(0.11)		
三烯酸										
顺 9,顺 12,顺 15-十八碳三烯酸	[463-40-1]	亚麻酸	$C_{18}H_{30}O_2$	278.44	202	274	−10～−11.3	224.5(1.33)	0.9157(20)	1.4800(20)
顺 9,反 11,反 13-十八碳三烯酸	[4337-71-7]	α-桐酸	$C_{18}H_{30}O_2$	278.44	202	274	48～49	235(1.6)	0.8980(56)	1.5112(50)
反 9,反 11,反 13-十八碳三烯酸	[544-73-0]	β-桐酸	$C_{18}H_{30}O_2$	278.44	202	274	71.5		0.8839(80)	1.5000(74)
四烯酸										
5,8,11,14-二十碳四烯酸	[7771-44-0]	花生四烯酸	$C_{20}H_{32}O_2$	304.47	184	334	−49.5			1.4824(20)
4,8,12,15-十八碳四烯酸	[67329-10-6]		$C_{18}H_{28}O_2$	276.42	203	367			0.9297(20)	1.4911(20)
五烯酸										
4,8,12,15,19-二十二碳五烯酸	[2548-85-8]	鲸鱼酸	$C_{22}H_{34}O_2$	330.51	170	384	−78	236(0.67)	0.9356(20)	1.5014(20)
炔酸										
6-十八碳炔酸	[544-74-1]	塔日酸	$C_{18}H_{32}O_2$	280.45	200	181	51.6			
9-十八碳炔酸	[506-24-1]	硬脂炔酸	$C_{18}H_{32}O_2$	280.45	200	181	48	260		
17 烯,9,11-十八碳二炔酸	[506-25-2]	衣散酸,赤精酸	$C_{18}H_{26}O_2$	274.41	202	204	39.5		0.9309(45)	1.4915(50)
13-二十二碳炔酸	[506-35-4]	山嵛炔酸	$C_{22}H_{40}O_2$	336.56	167	151	57.5			

① 理论计算值。

表 8　一些取代脂肪酸的物理性质

脂肪酸		分子式	分子量	酸值	熔点 ℃	沸点,℃ (mmHg)	密度 g/cm³(℃)	折射率 ℃
系统名称	俗名							
顺式-12-羟基-9-十八碳烯酸	蓖麻油酸	$C_{18}H_{34}O_3$	298.47	188	5.0;7.0;16.0	226(9.8)	0.9496 (15)	1.4145 (15)
反式-12-羟基-9-十八碳烯酸	反蓖麻油酸	$C_{18}H_{34}O_3$	298.47	188	52～53	240(9.8)		
9,10-二羟基十八碳酸		$C_{18}H_{36}O_4$	316.48	177	90			
dl 12-羟基十八碳酸		$C_{18}H_{36}O_3$	300.48	187	79			
十八碳-12-酮酸		$C_{18}H_{34}O_3$	298.47	188	81.5			
18-羟基十八碳-9,11,13 三烯酸		$C_{18}H_{30}O_3$	294.43	191	77～78			
2-环戊烯十一烷酸	副大风子酸	$C_{16}H_{28}O_2$	252.40	222	60.5			
2-环戊烯十三烷酸	晃模酸	$C_{18}H_{32}O_2$	280.45	200	68.5			
2-辛基环丙烯辛酸	痲婆酸	$C_{19}H_{34}O_2$	294.48	191	19(18.2)			1.4758 (25)
2-己基环丙烯癸酸	乳杆酸	$C_{19}H_{35}O_2$	296.49	189	27.8～28.8			
环戊基丁酸		$C_9H_{17}O_2$	157.24	357		115～118 (2.4)	0.9849 (20)	1.4575 (20)
环己基乙酸		$C_8H_{14}O_2$	142.20	395	20～30	116～117 (4)	1.0020 (38)	1.4537 (38)

脂肪酸的熔点随分子量的增加而升高，而偶数碳酸高于相邻奇数碳脂肪酸。分子中如果存在双键，会使熔点降低，而且顺式比反式脂肪酸降低得更多，可见于图2。

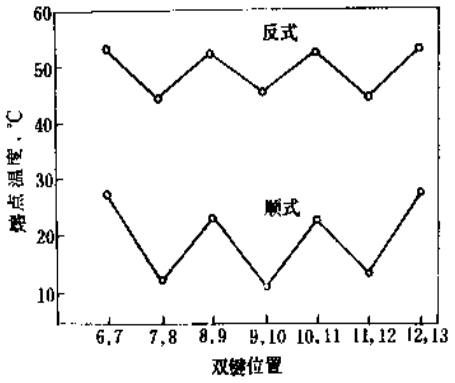


图 2　十八碳烯酸的顺-反异构体熔点变化图

与熔点相似，脂肪酸的沸点也随分子量的增加而上升。酸分子中存在支链，会使沸点降低。脂肪酸的蒸气压曲线在一定程度上偏离理想状态。然而饱和脂肪酸甲酯，甚至不饱和脂肪酸甲酯却具有比较理想的蒸气压曲线，其沸点比相应脂肪酸沸点平均约低 20～30℃，因此常通过蒸馏脂肪酸甲酯的方法来分离提纯脂肪酸。各种饱和脂肪酸在不同压力下的蒸气压数据见表 9。脂肪酸的蒸气压较相应的脂肪酸甲酯低，其蒸气压曲线偏离理想状态，原因在于脂肪酸的羰基和羟基之间凭借氢键形成二聚体，而甲酯不存在氢键，因而不仅有较理想的蒸气压曲线，而且沸点也较低。

脂肪酸的粘度和燃烧热随脂肪酸分子量的增加而增大，但分子的极性和亲水性却随之减弱。

长链脂肪酸几乎不溶于水，而水在脂肪酸中的溶解度却比酸在水中的溶解度高。饱和脂肪酸在有机溶剂中溶解度虽然比在水中高得多，但在低温下溶解度也不高。提高温度可使溶解度显著增高[23]。1987 年 Domanska 在 290～340K 的温度范围内对硬脂酸、山嵛酸在几种纯溶剂和二元溶剂中的溶解度进行了测定[27]。不饱和脂肪酸，特别是顺式异构体，即使在常温下也完全溶解于常见的有机溶剂中，降低温度溶解度迅速降低。工业上已利用脂肪酸在有机溶剂中溶解度的差异，来分离脂肪酸。溶剂的极性，例如从苯（非极性）到丙酮（极性），对脂肪酸溶解度没有明显的影响。偶数碳脂肪酸的溶解度低于与它相邻的奇数碳脂肪酸。

当文献中缺少脂肪酸的性质数据，或遇到新的脂肪酸或其衍生物时，可以通过计算方法估算和预测它们的性质。文献中一般采用基团贡献法。以正常沸点估算为例，刘述尧等人最近提出了一个新模型，用修正的熔点法来估算正常沸点 T_b，K[28]。

$$T_M=(A-0.06N)T_b$$

式中　T_M——脂肪酸的熔点，K；

N——脂肪酸中不饱和键的数目；

A——常数，$A=0.64-0.01N_c+0.0002N_c^2$

N_c——脂肪酸中碳原子数。

表 9　在不同压力下 $C_{1\sim30}$ 饱和正构脂肪酸沸点

压力 Pa(mmHg)	沸点，℃														
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}
13.33(0.1)								57.2	69.7	79.6	88.1	98.3	107.1	115.7	124.0
26.66(0.2)								66.5	77.8	87.9	97.6	106.9	115.9	124.7	133.1
53.33(0.4)								75.5	86.6	96.9	106.7	116.3	125.4	134.3	143.0
79.99(0.6)								80.8	92.0	102.4	112.4	122.1	131.4	140.4	149.1
133.32(1.0)			9.0	29.1	48.2	62.5	75.0	88.0	99.2	109.8	120.0	129.8	139.2	148.4	157.3
266.64(2)			17.9	38.2	57.6	72.0	85.2	98.3	109.7	120.5	130.9	141.0	150.7	160.1	169.2
533.29(4)			27.6	48.1	67.8	82.4	96.2	109.4	121.0	132.2	142.9	153.2	163.2	172.8	182.5
799.92(6)			33.6	54.3	74.2	89.2	103.5	116.3	128.2	139.5	150.4	160.9	171.0	180.8	190.3
1.33×10^3(10)	−1.9	+17.6	41.6	62.7	82.7	99.0	113.2	125.6	137.7	149.3	160.4	171.1	181.4	191.4	201.1
2.67×10^3(20)	+10.2	29.5	53.5	74.6	95.1	112.0	126.1	139.2	151.7	163.6	175.1	186.2	196.8	207.2	217.2
5.33×10^3(40)	23.6	42.7	66.4	87.8	108.7	126.2	140.6	154.2	167.1	179.5	191.3	202.8	213.8	224.5	234.8
7.80×10^3(60)	32.1	51.0	74.7	96.2	117.4	135.1	149.2	163.2	176.9	189.5	201.6	213.3	224.6	235.5	246.0
1.33×10^4(100)	43.6	62.3	85.8	107.5	129.0	147.2	162.2	176.5	190.0	203.0	215.5	227.5	239.1	250.3	261.2
2.67×10^4(200)	60.9	79.1	102.5	124.5	146.4	165.1	180.7	195.6	209.7	223.2	236.2	248.7	260.7	272.4	283.7
5.33×10^4(400)	80.3	98.1	121.3	143.6	165.8	185.1	201.4	216.9	231.7	245.8	259.3	272.4	285.0	297.2	
7.80×10^4(600)	92.8	110.3	133.5	155.9	178.3	197.9	214.7	230.6	245.8	260.3	274.2	287.6	300.6		
1.01×10^5(760)	100.6	117.9	141.0	163.1	186.0	205.8	222.9	239.1	254.5	269.3	283.4	297.1			
1.33×10^5(1000)	110.0	127.1	150.2	172.9	195.5	215.5	232.9	249.4	265.1	280.2	294.6				

压力 Pa(mmHg)	沸点，℃														
	C_{16}	C_{17}	C_{18}	C_{19}	C_{20}	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}	C_{27}	C_{28}	C_{29}	C_{30}
13.33(0.1)	132.0	139.9	147.5	155.0	162.2	169	176	183	190	197	203	209	216	222	228
26.66(0.2)	141.3	149.3	157.1	164.7	172.1	179	186	193	200	207	214	220	226	232	239
53.33(0.4)	151.3	159.5	167.4	175.2	182.8	190	197	205	212	218	225	232	236	244	251
79.99(0.6)	157.6	165.8	173.9	181.7	189.4	197	204	212	218	225	233	239	245	252	258
133.32(1.0)	165.9	174.3	182.5	190.4	198.2	206	213	221	228	235	242	249	255	262	268
266.64(2)	178.0	186.6	195.0	203.2	211.2	219	227	234	242	249	256	263	270	276	283
533.29(4)	191.2	200.0	208.6	217.0	225.2	233	241	249	257	264	271	278	285	292	299
799.92(6)	199.5	208.5	217.2	225.7	234.1	242	250	258	265	273	281	288	295		
1.33×10^3(10)	210.6	219.7	228.7	237.4	245.9	254	263	270	279	286	294				
2.67×10^3(20)	226.9	236.4	245.6	254.6	263.4	272	280	289	297						
5.33×10^3(40)	244.9	254.7	264.2	273.5	282.6	292	300								
7.80×10^3(60)	256.3	266.3	276.0	285.5	294.8										
1.33×10^4(100)	271.7	282.0	292.0												
2.67×10^4(200)	294.7														
5.33×10^4(400)															
7.80×10^4(600)															
1.01×10^5(760)															
1.33×10^5(1000)															

利用上式计算含偶碳原子数的脂肪酸，特别是有相近同系物的熔点数据时，估算的正常沸点有较高的准确度。脂肪腈和脂肪胺的正常沸点用沸点法[29]进行估算，相对误差约3%。对于直链脂肪酸，可利用所有链长无限长的同系物其组成相同[$+CH_2+_\infty$]并因此有相同性质的原理，利用脂肪酸的极限性质，可以计算和预测脂肪酸的冰点、熔点、沸点、密度、摩尔体积、折射率、介电常数、偶极矩、表面张力和溶度参数等物理性质。1988年Fisher按这些性质与链长(碳数)的关系提出了一系列计算各种性质的公式，并用计算和作图法求得了各公式中所需的常数[30]。例如直链脂肪酸的冰点、熔点及标准(正常)沸点用下述公式计算：

$$P=P_\infty+m/(N_c+k)$$

式中　P——脂肪酸性质；

P_∞——极限性质（可通过亚甲基增量计算求得[31a]）；

m——斜率；

N_c——碳数；

k——可调参数。

由作图法求出的各参数见表10。

表10　直链脂肪酸的冰点、熔点、标准沸点与碳数关系计算公式①的系数

性质	碳数范围②	参数 k	P_∞	斜率 m	相关系数 r④	数据来源
$P_{沸}$℃	10～24	5.073	141	−1649.2	0.99996	[31b]
$P_{熔}$℃	11～23	3.488	141	−1635.0	−0.99981	
$P_{冰}$℃	12～24	5.118	141	−1661.1	0.99995	[31c]
$P_{冰}$℃	11～25	3.808	141	−1672.5	−0.99997	
$P_{沸}$℃	6～18	50.89③	1179.1	−55.345	−0.99997	[31d]

① 计算式 $P=P_\infty+m/(N_c+k)$。

② 除在C_∞时的P_∞之外。

③ 可选择参数k以得到最佳结果。

④ 相关系数r指文献和计算值之间的吻合程度，r值越高，吻合度越好。

在已指出专著和资料中，还有计算各种脂肪酸性质(例如粘度等)的公式可供读者参考。

3. 化学性质

脂肪酸具有羧酸的各种特征性质，能进行中和、酰化、酯化、脱羧、还原等反应。脂肪酸的长碳链则可进行烃的一般反应，例如：取代、裂解等。但由于羧基的影响，反应的位置和难易程度等与烃有所不同。不饱和脂肪酸中双键若不与羧基处于共轭位置，则表现出内烯的各种性质，主要包括加成、氧化、聚合和异构化。

(1) 皂化反应　脂肪酸与碱或碱性物质反应生成的盐RCOOM称为皂，M代表各种金属离子或有机碱如乙醇胺、季铵离子等。皂化反应参见肥皂。

(2) 酯化和酯基转移反应　脂肪酸与一元醇或多元醇或其它含羟基化合物如苯酚等在催化剂存在下反应生成酯：

$$RCOOH+R'OH\rightleftharpoons RCOOR'+H_2O$$

另一类可生成酯的物质是环氧乙烷、环氧丙烷、乙炔和醋酸乙烯：

$$RCOOH+n\,\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2}\longrightarrow RCOO{+}CH_2CH_2O{+}_nH$$

$$RCOOH+CH{\equiv}CH\longrightarrow RCOOCH{=}CH_2$$

酯基转移反应是脂肪酸酯与含羟基化合物的反应，脂肪酸根在反应分子之间转移而生成新的脂肪酸酯。脂肪酸工业中，有两类最重要的酯基转移反应，即甲醇与油脂反应，制取脂肪酸甲酯：

$$\begin{array}{l}CH_2OCOR\\|\\CHOCOR\\|\\CH_2OCOR\end{array}+3CH_3OH\longrightarrow 3RCOOCH_3+\begin{array}{l}CH_2OH\\|\\CHOH\\|\\CH_2OH\end{array}$$

和甘油与油脂反应生成甘油部分脂肪酸酯：

$$\begin{array}{l}CH_2COOR\\|\\CHCOOR\\|\\CH_2COOR\end{array}+\begin{array}{l}CH_2OH\\|\\CHOH\\|\\CH_2OH\end{array}\longrightarrow\begin{array}{l}CH_2COOR\\|\\CHOH\\|\\CH_2OH\end{array}+\begin{array}{l}CH_2OH\\|\\CHCOOR\\|\\CH_2COOR\end{array}$$

(3) 断链反应　脂肪酸或它的衍生物如盐、酯等，在受热或在催化剂存在下受热时，产生复杂的裂解反应，因条件不同而有脱羧、脱水、断链和缩合等反应，生成酮、醛、烃等复杂生成物。羟基酸在碱存在下热解时，发生断链反应，生成二元酸盐：

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\underset{OH}{|}}{CH}CH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH+2NaOH\xrightarrow{\triangle}$$

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\underset{OH}{|}}{CH}CH_3+NaOCO(CH_2)_8COONa+H_2$$

不饱和脂肪酸进行氧化裂解反应，是工业上生产二元酸的基础：

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH\xrightarrow{O_3}$$

$$HO{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}(CH_2)_7\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH+CH_3(CH_2)_7\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH$$

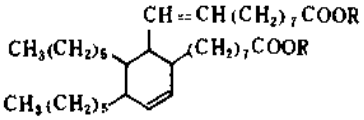
(4) 与氨或胺的反应　脂肪酸或脂肪酸衍生物（如酰氯、酯）与氨或胺反应得到酰胺或取代酰胺：

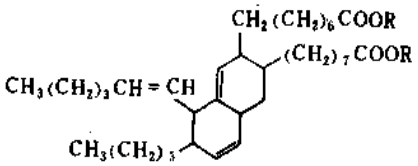
$$RCOOH+NH_3 \longrightarrow RCONH_2+H_2O$$
$$RCOCl+R'NH_2 \longrightarrow RCONHR'+HCl$$
$$RCOOR'+R''NH_2 \longrightarrow RCONHR''+R'OH$$

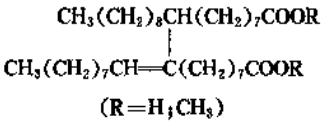
改变脂肪酸与氨反应的条件可不生成酰胺，直接转化为脂肪腈。脂肪腈在镍催化下加氢成脂肪胺：

$$RCOOH+NH_3 \longrightarrow RCN+2H_2O$$
$$RCN+2H_2 \longrightarrow RCH_2NH_2$$

(5) 聚合反应　不饱和脂肪酸及其酯在催化剂存在下受热时发生聚合，生成多元酸或酯。工业上用此反应生产二聚酸（酯）和三聚酸（酯）。例如：由 $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH=CH-CH_2-(CH_2)_7COOR$ 二聚生成：





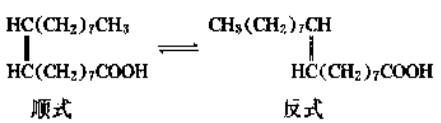


(R=H, CH_3)

(6) 烷基化和烷氧基化反应　脂肪酸烷基化或烷氧基化生成酮、醚、酯等化合物。工业上有价值的反应是脂肪酸与环氧乙烷的反应，它们是在碱催化剂存在下于130～165℃下进行的。反应先生成单酯，继而得到聚乙二醇酯[32]。

$$RCOOH+\underset{O}{CH_2-CH_2} \longrightarrow RCOOC_2H_4OH$$
$$RCOOC_2H_4OH+(n-1)\underset{O}{CH_2-CH_2} \longrightarrow RCOO(C_2H_4O)_nH$$
$$2RCOO(C_2H_4O)_nH \rightleftharpoons RCOO(C_2H_4O)_nOCR+HO(C_2H_4O)_nH$$

(7) 异构化反应　不饱和脂肪酸有几种重要的异构化反应，即顺反异构化、共轭异构化和链异构化。以顺反异构化为例，油酸的顺反异构化反应按下式进行：



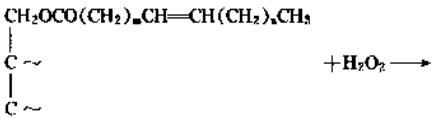
顺式　　反式

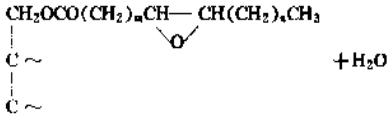
(8) 加氢反应　氢化反应在脂肪酸工业中有重要意义。它包括脂肪酸分子中羧基的还原、碳链中不饱和键的部分或完全加成。

$$R-CH=CH-(CH_2)_nCOOH+H_2 \longrightarrow RCH_2CH_2(CH_2)_nCOOH$$
$$RCOOH+2H_2 \longrightarrow RCH_2OH+H_2O$$

用选择性催化剂，可以选择性地使脂肪酸碳链中的不饱和键或羧基加氢，从而得到不饱和度更低的脂肪酸或不饱和脂肪醇。

(9) 氧化和羟基化反应　饱和脂肪酸在强氧化剂或酶作用下被氧化成羟基酸或过氧酸。不饱和脂肪酸氧化时因氧化剂和条件不同得到不同产物，在不断链条件下除生成羟基酸外，还生成环氧酸、酮酸、脂肪醛等。脂肪酸的氧化是脂肪酸或油脂的哈败变质的主要原因之一，也是工业上合成环氧植物油的基础：





(10) 卤化反应　脂肪酸与卤素的反应分为两类：一类是碳链中双键的加成；另一类是羧基或羟基的取代。在取代反应中最有工业价值的是酰卤的制备，特别是酰氯的生成[33]。

$$RCOOH+PCl_5 \longrightarrow RCOCl+HCl+POCl_3$$
$$R'COOH+\begin{matrix}COCl\\|\\COCl\end{matrix} \longrightarrow R'COCl+CO_2+CO+HCl$$

R 为饱和碳链，R′多为不饱和碳链。

混合卤素，主要是 ICl、IBr，能定量地加成到不饱和脂肪酸的双键上。衡量脂肪酸平均不饱和度的重要指标——碘价的测定，就是基于这个反应。

(11) 与硫化物的反应　脂肪酸与硫化物反应可生成两类在工业上有重要意义的产品。一类是硫通过氧与碳相连接的硫酸化物，一类是硫直接连接到碳链上的磺化物。

长链饱和脂肪酸可溶解在浓硫酸中而不发生反应，不饱和脂肪酸却相反，例如油酸甚至在 0～15℃的低温下也会发生反应生成酸式硫酸酯：

$$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH+H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$CH_3(CH_2)_7CH_2CH(CH_2)_7COOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad|$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad OSO_2OH$$

利用这个性质可从饱和脂肪酸中除去不饱和脂肪酸杂质，得到高纯度饱和脂肪酸。

不饱和脂肪酸的磺化是在无水条件下进行的。常用

的磺化剂有发烟硫酸、三氧化硫、氯磺酸。油酸与发烟硫酸的反应产物水解后可得到羟基磺化脂肪酸：

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH + H_2SO_4 \cdot SO_3 \longrightarrow CH_3(CH_2)_7CHCH(CH_2)_7COOH \quad (HO_3S,\ OSO_2OH)$$

$$CH_3(CH_2)_7CHCH(CH_2)_7COOH \quad (HO_3S,\ OSO_2OH) + H_2O \longrightarrow$$

$$CH_3(CH_2)_7CHCH(CH_2)_7COOH + H_2SO_4 \quad (HO_3S,\ OH)$$

4. 天然脂肪酸的生产

4.1. 从油脂生产脂肪酸

用于脂肪酸生产的油脂主要是牛油、大豆油、椰子油和棕榈油。

4.1.1. 油脂皂化制取脂肪酸

皂化法是制取脂肪酸的最古老方法，是用碱皂化油脂生产脂肪酸皂和甘油的过程。皂化后得到的脂肪酸皂，用无机酸酸化，获得游离脂肪酸。皂化法制取脂肪酸，因劳动强度大、能耗高、酸碱消耗量大，且污染环境，因此仅在制取少量脂肪酸或制备特殊结构脂肪酸如蓖麻油酸时还使用。因为用油脂水解法，羟基与游离羧基将发生酯化反应，但皂化后羧基被封闭，酯化反应便不会发生。用皂脚和油脚生产少量脂肪酸时也仍然采用这种方法。

1987年，生口祐三等人在中国申请了专利[34]，利用油脂精炼时脱酸工段中生成的皂脚和油脂与碱、高压蒸汽一起送到反应管进行皂化，然后皂料与无机酸混合物送入离心机中，在酸分解的同时除去碱和盐。在离心分开的液相中再分离粗脂肪酸和甜水。

4.1.2. 油脂水解制取脂肪酸

目前大量制取脂肪酸时采用油脂催化或非催化高温水解法，其反应方程式如下：

$$\begin{matrix}CH_2OCOR_1\\ CHOCOR_2\\ CH_2OCOR_3\end{matrix} + 3H_2O \rightleftharpoons \begin{matrix}CH_2OH\\ CHOH\\ CH_2OH\end{matrix} + R_1COOH + R_2COOH + R_3COOH$$

实际上，水解反应是分步进行的。反应首先生成甘油的二元或一元酸酯及脂肪酸。这些物质一旦生成就增加了水在反应物相中的溶解度，并促进反应进行。因此，开始时油脂水解速度较慢，反应中期很快，当反应接近平衡时，又逐渐减慢，如图3所示。

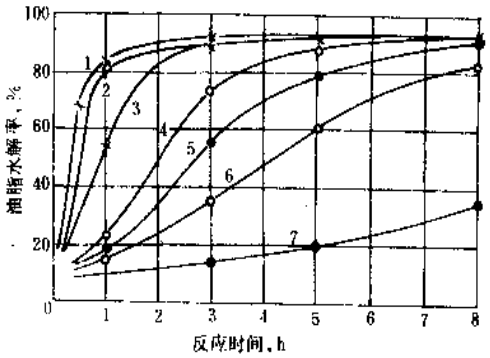


图3　不同条件下牛油水解率

1—用0.5%NaOH，220℃，2.29MPa；
2—0.5%ZnO，185℃，1.05MPa；
3—0.5%NaOH，200℃，1.5MPa；
4—0.5%NaOH，185℃，1.05MPa；
5—无催化剂，185℃，1.05MPa；
6—0.5%NaOH，170℃，0.71MPa；
7—0.5%NaOH，140℃，0.27MPa

为使油脂水解快而完全，采取了如下措施：

① 用过量水水解；

② 选择最佳水解条件，特别是温度和压力，使水在油相中有最大的溶解度；

③ 添加催化剂或乳化剂；

④ 及时从反应体系中移去副产的甘油。

围绕上述措施，已开发出各种从油脂生产脂肪酸的技术。主要有常压催化水解工艺、间歇或连续中压水解工艺以及连续逆流高压水解工艺。

(1) 常压催化水解工艺（Twitchell法）　1898年Twitchell提出了常压催化水解油脂制取脂肪酸的方法[35]，采用磺基脂肪酸或硫酸作催化剂。以后，采用了各种不同磺酸为催化剂，例如，芳烃（如间二甲苯）和油酸制成的磺化物即是适用催化剂，其结构如下：

$$CH_3(CH_2)_x CH(CH_2)_y COOH \quad (CH_3,\ SO_3H,\ CH_3)$$

$(x+y=15)$

后来，工业上用价廉的烷基芳基磺酸代替。这些催化剂的特点是都具有很高的表面活性，可将水乳化，以使水在油相中的溶解度大大增加，从而加速水解反应的进行。

Twitchell法是将原料油脂先用硫酸洗涤，除去使催化剂中毒的蛋白质等杂质后，将油脂与25～50%（重

量）的水和0.75～1.25%的Twitchell催化剂及0.5%硫酸混合，用蒸汽直接加热，温度约100℃，约24h后，排出含甘油的甜水，然后补加含0.5%硫酸的新鲜水，水量为油量的25%（重量），同时继续用蒸汽加热约24h，使反应完成。用水洗去产物中的硫酸和磺酸酯，以免引起下道工序例如蒸馏等设备的腐蚀。

Twitchell法可在3个或4个水解锅中依次连续进行。用3段或4段分段水解时，其总产率、分段产率和所需时间如表11所示[36]。Brandt等给出了用于Twitchell法的多段、连续水解的设备，示于图4[37]，每段由一个混合器和一个沉降室构成。在每一段水解后的脂肪酸和未水解的油脂与甜水分层后，轻重两相分别以相反方向进入另一水解段，最后脂肪酸以轻相、甘油（甜水）以重相分别从末段和首段排出水解系统。

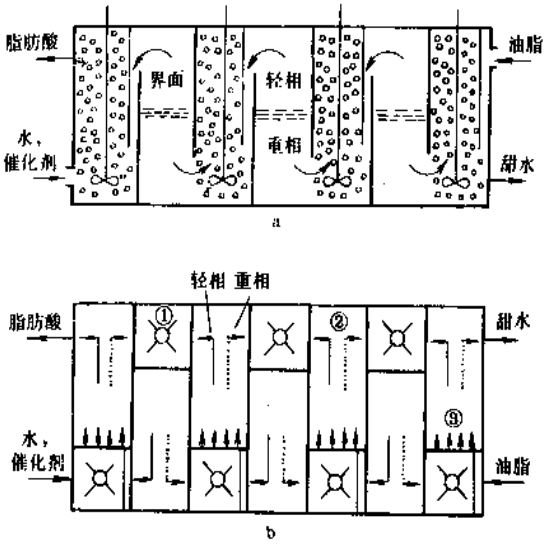


图4　Twitchell法水解装置示意图

a. 侧视图；b. 俯视图

① 混合器；② 沉降室；③ 长眼板

表11　Twitchell法多段水解牛油的时间和产率

段数	第一段		第二段		第三段		第四段		合计	
	时间 h	产率 %	时间 h	产率 %	时间 h	产率 %	时间 h	产率 %	时间 h	产率 %
三段	20～24	75	12	15	4	5			36～40	95
四段	18	60	12	25	6	10	4	5	40	100

如果Twitchell法改在加压或更高温度下进行，可大大提高反应速度。例如，在150℃下水解油脂与在常压下约100℃水解相比，水解速度常数可增加17倍左右[38]。

Twitchell法油脂的水解率通常低于95%，蒸汽耗量高，操作中放出酸和臭气，反应时间长，产品色度较深，甜水中甘油浓度低，但它有工艺简单、设备费用低等优点。

（2）间歇中压水解工艺　本法起始于1854年，在中压1.0～3.5MPa下水解油脂，不需要像Twitchell法那样必须中途排放甜水的操作。反应器是由耐腐金属制成的圆柱形热压釜。一般多用含钼316L不锈钢。不同规模工厂的水解塔尺寸和参数列于表12[39]。

间歇法工厂常用两台或更多台水解塔交替使用。方法是将油脂和30%油量的水及2～4%ZnO催化剂装入水解塔中，通入蒸汽，在温度150～230℃和1.0～3.5MPa表压下，油脂发生水解。水解时间与所用原料有关，通常需要6～10h，油脂水解率95～96%。

表12　间歇法油脂水解塔工艺参数

水解塔直径，mm	水解塔高度，mm	容量 kg	24h操作次数	24h生产能力，kg	操作压力 MPa
620	4000	600	3	1800	3.0
760	5000	1000	3	3000	3.0
960	6000	2000	3	6000	3.0
960	8000	3000	3	9000	3.0

油脂水解过程中所用的催化剂实际上兼有乳化剂的作用。例如ZnO在反应过程中将变为锌皂并溶于油相中，增加了油水乳化度，并加速反应进行。除ZnO外，CaO或MgO也可使用，但效果差。

常压连续水解法和间歇中压水解法均有油脂水解率较低、甜水中甘油浓度较低的缺点。后者导致甘油回收时能耗大幅度增加。图5表示生产1kg甘油所蒸发水量与甜水浓度的关系[39]。

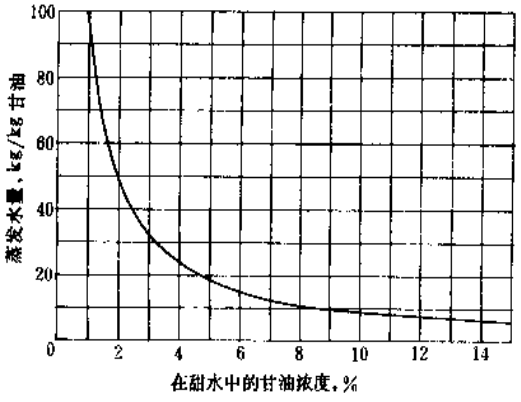


图5　生产甘油蒸发水量与甜水浓度的关系

如果在间歇法中采用类似放出甜水的分步水解工艺，可缩短反应时间、提高水解度并降低水解温度或压力。以菜籽油为例，利用中压两步催化水解法，水解度在95%以上，收率大于87%。最佳工艺条件为温度

185℃，催化剂 ZnO 量为 2%（油重），加水量为油量的 100～140%，反应时间每步 3h，适于中小型油脂化工企业采用[40]。

（3）连续、逆流、高压水解工艺　提高温度和压力时，水在油脂中的溶解度显著增加。在一定温度和压力下，水和油形成均相。若能及时排出反应所生成的甘油，即使没有催化剂或乳化剂存在，水解反应也会很快进行。利用这些性质，本世纪 30～40 年代，Colgate-Palmolive Peet，Procter & Gamble，Emery 等公司开发了连续、逆流、高温、高压水解油脂的工艺，其典型流程如图 6 所示。

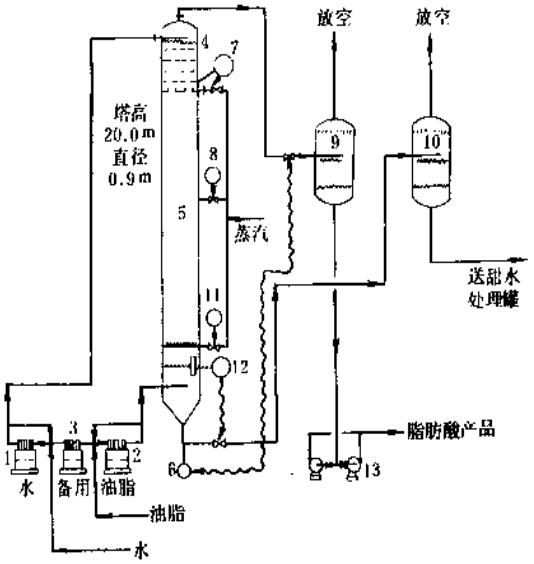


图 6　油脂连续高压水解流程图

1～3—高压泵；4—热交换器；5—水解塔；6—压力控制阀；7—温度控制器；8—热控制阀；9—脂肪酸闪蒸罐；10—甜水闪蒸罐；11—温度控制器；12—液位指示器；13—泵

脱气后的油脂和水分别用高压泵经过热交换器送入水解塔，油脂经分配环变为小滴，通过甜水层向上移动，同时温度升高。油滴经过油/水界面后进入反应区。水从塔顶喷下，在反应区中与油脂逆流接触并进行反应。主要操作条件为：温度 260℃，压力 4.9MPa，油脂/水的重量比约 2∶1，反应时间 2～3h。

高压连续逆流水解法油脂水解率高达 98～99%，产品脂肪酸的色度低，蒸汽利用率高，是饱和脂肪酸及碘值在 120 以下的不饱和脂肪酸的主要工业生产方法。但该法对水解热敏性油脂，例如高不饱和度油脂及含羟基脂肪酸的油脂水解不适用。因为水解中容易引起脂肪酸组成或构型的变化，而且水解时生成聚合产物。蛋白质含量高的油脂（如肉类加工时副产油脂）也不适用，因为这种油脂在水解塔中可能发生乳化，使甜水中油脂和脂肪酸含量增高，并生成甘油部分脂肪酸酯，会使油脂水解率、脂肪酸和甘油收率降低。另外，包装牛油等固体动物油脂原料所用聚乙烯等包装材料如果随油脂混入水解塔中，在水解温度下可能熔化而粘附在塔壁、喷嘴、水或油分配器等部件的表面上，易导致水相、油相逆流接触时产生沟流并使游离甘油夹带在脂肪酸中流出。不仅降低脂肪酸最终产率，也影响脂肪酸质量。利用过滤熔融原料油脂的办法，可以解决混入包装材料的问题。

温度是水解油脂的重要参数。温度低，反应速度慢、水解率低。温度太高，由于油相水相完全混溶从而破坏了逆流操作的条件，也不可取。水解塔应有良好的保温，以减少加热蒸汽的用量，而且如果加入大量的过热蒸汽，可能引起反应系统乳化，使得甘油转移到脂肪酸中、油脂进入甜水中，将使脂肪酸和甘油产率降低。水解后的粗脂肪酸采用沉降、水洗等方法除去混入的甘油或甘油部分脂肪酸酯，因为少量甘油在蒸馏时能发生再酯化作用而损失脂肪酸。例如 0.1%的游离甘油将结合约 1%的脂肪酸成为甘油酯。

在连续高压水解法的工厂中，有些厂已使用 ZnO 来提高装置的生产能力。ZnO 用量可达到油脂总量的 0.5%。但水解后，因氧化锌生成锌皂而减少了脂肪酸得率，同时回收这部分脂肪酸还需要酸化，并带来废水的处理问题。因此，是否采用 ZnO 或其它物质作催化剂，要根据工厂的具体情况及经济衡算来决定。

曾经进行过用过热蒸汽代替中压或高压蒸汽水解油脂的试验。发现可在较低压力下达到快速水解油脂的目的。但这种方法能耗很高，未能实现工业化。

（4）油脂的酶水解法　利用酶来水解油脂的方法，对反应活性高的油脂，例如蓖麻油、鱼油来说，是唯一能使油脂中脂肪酸结构变化最小的方法。这种方法是将油脂如蓖麻油加到衬铅锅中，再加入油重的 30～40%水和约 6%碎蓖麻与水的发酵混合物，用酸将 pH 值调节到 5，并加入约 2%硫酸锰为催化剂。混合物搅拌成乳状，维持温度约 35℃，水解时间 24～48h，油脂的水解率最高可达 90%左右[41]。研究证明，用蓖麻籽脂肪酶水解油脂时，在室温、pH 值为 4.2 时，在油水界面上酶有最高活性。在上述条件下水解大豆油，24h 的水解率可达 100%[42]。但实际上酶水解大豆油的水解率一般都低于 95%。

酶水解法为选择性水解，对反应性强的脂肪酸成分破坏最小，并能节能等优点。因此，该法成了从油脂制备脂肪酸的热门研究课题。针对酶水解法中操作不便、费时、水解率低、间歇式操作且局限于用低熔点油脂的缺点，已从酶品种选择、工艺技术、操作条件、设备等进行了广泛研究[43～45]。Molinari 将脂肪酶动态固定在表面膜上作为催化剂，构成一种酶表面膜反应器，将橄榄油加到这种生物反应器中进行水解，生成的甘油几乎定量地与脂肪酸分离[46]。针对过去酶水解不能用高熔点油脂

的缺点，研究发现，用部分植物油与高熔点油（例如牛油）混合，用无规立构脂肪酶在酸性介质中于温度37℃下水解，同样可达约98%水解率的优异结果[47]。

在实验室中，常用酶水解技术来测定油脂中多个双键的不饱和脂肪酸的结构[48]。酶水解法在测定油脂的甘油酯组成和结构中也得到实际应用。通过酶水解前后脂肪酸组成的分析，就能了解脂肪酸在甘油酯中结合的具体位置，从而测定出甘油酯的结构。

4.2. 脂肪酸的分离和精制

油脂水解后所得的油相中除含有形成的脂肪酸外，还含有油脂及油脂伴生物如甾醇、磷脂等，也可能含聚合脂肪酸、部分甘油酸酯、分解产物等杂质，颜色较深。要得到纯净、无色的脂肪酸必须分离和精制。原则上是利用脂肪酸的蒸气压、溶解度、熔点、与尿素等络合能力等物理化学性质不同来进行精制。对某些个别的指标也可用特定方法处理。例如未蒸馏油酸中添加0.001～2%的苯酚类物质，如4,4′-亚丁基双（3-甲基-6-特丁基酚）和硼酸来净化后，油酸的颜色清亮得多[49]。工业上的分离和精制主要用蒸馏法和溶剂分离法以及亲水化法和压榨法[50,51]。

4.2.1. 机械压榨分离法

本法的原理是利用脂肪酸饱和度不同熔点差异很大的性质，是最古老、最简单的分离方法，可用图7所示的相图加以说明。如果从A点开始，A代表不饱和脂肪酸（U）和饱和脂肪酸（S）的液体混合物，然后降低温度到液体曲线上的B点，最初生成的结晶组成由C点表示，将温度进一步降低到F点，生成由G表示的液体和组成为C—H的晶体的混合物。分离出馏分的组成受冷却/结晶速度的影响。实际上，由于两种以上组分酸和各种杂质的存在，假设的固体完全互溶性不存在，以及生成混合结晶等原因，脂肪酸结晶分离过程要复杂得多。因此为了获得更纯组分，必须重复结晶和分离的过程。

如硬脂酸和油酸的分离是将熔化的动物脂肪酸浇铸在浅的长方形铝盆中，在冷室中缓慢固化，取出凝块用滤布包好，在常温下用水压机压榨，所得滤饼称为一压硬脂酸，油酸通过滤布流出。重复这种过程，只是用更高压榨温度，可得二压和三压硬脂酸。通常一压硬脂酸的碘价为10，二压和三压硬脂酸分别达到5～8和2左右。压榨也可在连续旋转式压榨机中进行。由55%棕榈酸和45%硬脂酸混合物产生的晶体有最佳压榨分离效果。通常用不同批动物脂肪酸料掺混可以得到这种比例。由于大多数植物油脂肪酸混合物不具有棕榈酸和硬脂酸的上述比例，因而不适宜用压榨法分离。

压榨法的缺点是劳动强度大、费用高、不能获得单一纯净的脂肪酸、生产效率低、难于实现机械化和自动化操作。但此法投资小、简单易行，在一些老厂和不发达国家中仍在使用。

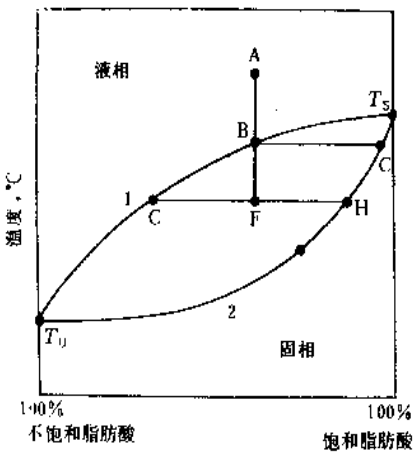


图7 饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸的二元相图
1—液体曲线；2—固体曲线

4.2.2. 亲水化分离法

该法的原理是将含润湿剂的水溶液加入经过冷却的混合脂肪酸中，润湿剂选择性地湿润饱和酸结晶并把晶体周围的液体酸溶解下来，在晶体周围形成一层水膜，使固体酸变成悬浮物，液体酸则在水中变成乳状物。用离心机将这种混合物分离得到轻重两相：一种是轻的液体脂肪酸水相，一种重的带水悬浮固体酸相，从而实现饱和酸与不饱和酸的分离。此法为分离脂肪酸实现自动化开辟了道路。到目前为止已工业应用约20年，有Lanza，Henkel，Lipofrac等不同工艺。Lipofrac工艺流程图示于图8。

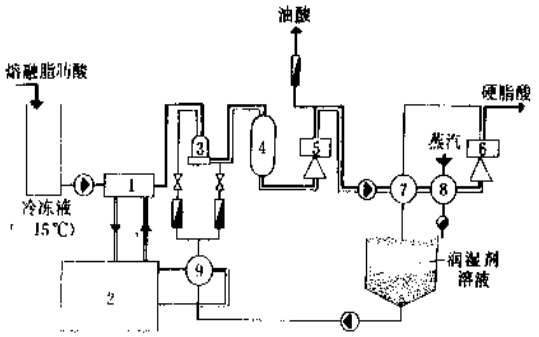


图8 Lipofrac亲水化分离法流程图
1—结晶器；2—致冷装置；3—高剪切混合器；
4—低剪切混合器；5—第一离心分离器；
6—第二离心分离器；7，8，9—热交换器

熔融的脂肪酸用泵送入带表面刮刀的结晶器1，在此被致冷剂冷却，并生成部分结晶。冷却温度的下限是

润湿剂溶液的冻结温度。然后向刮下的结晶糊中加入润湿剂（如癸醇硫酸钠）和电解质（硫酸镁或硫酸钠），在一个小容积的高剪切混合器3中混合，使结晶簇分裂，再在一个大容积的低剪切混合器4中使"相逆转"，并发生凝聚。在第一离心分离器5中分离混合器中产生的悬浮物。轻相是油酸，重相为硬脂酸/润湿剂悬浮物。重相用泵送入预热器，用循环的热润湿剂溶液预热后，在换热器中用蒸汽加热，硬脂酸熔化并生成乳液，在第二离心分离器6中分离，水溶液循环返回过程中去。表13列出该法的分离结果和消耗定额。

表13　Lipofrac法分离脂肪酸结果和消耗定额

脂肪酸	分离温度℃	碘价	熔点℃	产率%	消耗定额(t脂肪酸)	
					消耗项目	消耗定额
牛油脂肪酸		53	42		蒸汽(120℃)	170kg
油酸	12	96		53	工艺水	0.2m³
硬脂酸		22	51	47		
棕榈油脂肪酸		57	41		冷却水(循环)	1m³
油酸	15	103	10	44	电	34kW·h
硬脂酸		23	49	56	癸醇硫酸钠	2～5kg
妥尔油脂肪酸		143	27			
油酸	5	164	浊点－5	77	硫酸钠	1～2kg
硬脂酸		63	50	23		
豆油脂肪酸		136				
油酸	2	154	①	78	仪表空气	5m³/h
硬脂酸		78		22		

① 饱和脂肪酸含量为3.5%。

4.2.3.　溶剂分离法

饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸在有机溶剂中的溶解度差异很大，利用此性质可将它们分离。虽然试验过很多溶剂，如己烷、乙腈、二氯乙烷、甲酸甲酯等，但只有甲醇和丙酮以及糠醛、丙烷等少数溶剂才在工业中使用。最重要的溶剂是甲醇和丙酮，采用这些溶剂的方法分别称为Emersol法和Armour-Texaco法。以Emersol法为例介绍如下，参见图9。

脂肪酸溶解到约90%的甲醇中获得约30%的溶液，向溶液中加入约1%晶种，晶种通常是被分离脂肪酸组分之一的相应中性油脂。这种带晶种的溶液经过流速计连续泵入带刮刀的多管式结晶器中，逐渐冷却到约10℃。用刮刀刮下结晶，在一个密封的旋转式真空过滤器中连续过滤。过滤时保持温度约10℃，防止结晶熔化，并用新鲜溶剂不断洗涤结晶，以除去晶体表面残存的含不饱和脂肪酸的母液。过滤出的滤饼中含30～60%溶剂，将其熔化并闪蒸出甲醇。滤液中溶有不饱和脂肪酸，经热交换回收冷量并使滤液预热后去蒸馏，蒸出的甲醇循环使用。甲醇中约含10%水，目的是避免甲醇与脂肪酸发生酯化反应。采用密封系统有助于解决环境污染问题。

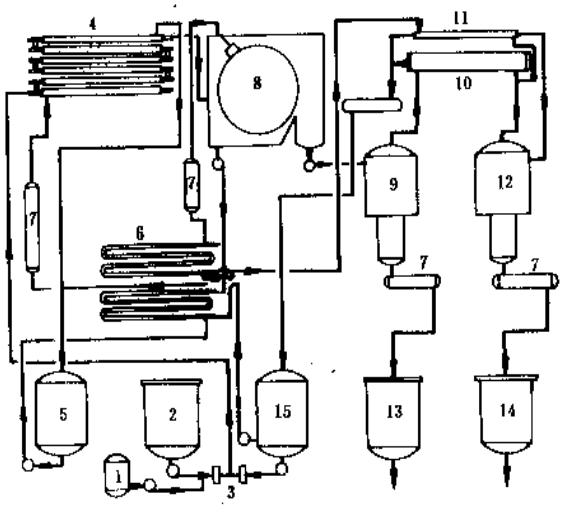


图9　Emersol法分离脂肪酸流程图

1—晶种罐；2—脂肪酸罐；3—流速计；4—结晶器；5—冷甲醇槽；6—热交换器；7—冷却器；8—真空过滤器；9，12—蒸馏塔；10—冷凝器；11—加热器；13—硬脂酸罐；14—油酸罐；15—醇贮罐

4.2.4.　蒸馏和分馏法

这是目前工业上普遍采用的脂肪酸精制和分离方法。过去为了降低蒸发温度以避免热敏性脂肪酸热分解，常使用直接蒸汽，其后果是增加了废水量和废水中有机物的含量。1988年，Stage报道了一种高效、节能直接蒸馏新工艺，以真空下低温脱气、真空高回流比下脱水并蒸出初馏分以及高真空低蒸发温度下蒸出主馏分为特点。用于从大豆油、向日葵油、亚麻子油等植物脂肪酸中直接蒸馏不饱和脂肪酸。不饱和脂肪酸主馏分的脂肪酸产率可超过97.5%，同时生成的废水量很少[52]。

现代油脂化工厂在经济性、环境保护和产品纯度等方面对脂肪酸分馏提出了更高的要求，分馏中不仅普遍使用了膜式蒸发设备，而且开发了多种新型高效塔和新型填料，使之具有很低的塔板压力降，采用了新的蒸发和冷凝辅助系统，从而可以大大减少或完全取消直接蒸汽。

新的分馏工艺使用了高效的、在适当低温度下操作的膜式脱气、高回流比下快速蒸出水和臭气的高效脱水脱臭预切割工序。预切割工序由一台单程降膜式蒸发器作为汽提段以及一个立式薄膜组合型冷却器作为分馏塔浓集段的两部分所构成。在分馏工段之后是残渣分离的膜式蒸馏和抽真空工序。其流程示于图10。

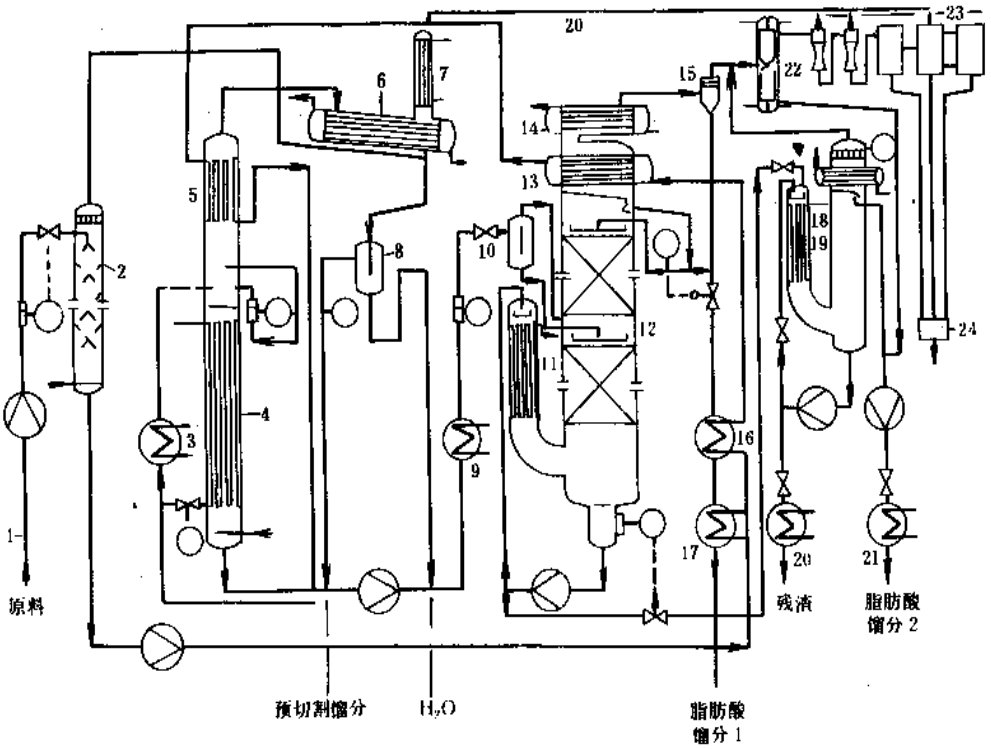


图10 现代脂肪酸分馏工艺流程图

1—进料管；2—膜式脱气器；3—原料最终预热器；4—预切割降膜式汽提塔；
5—原料预热器/预切割分馏冷凝器；6—预切割冷凝器；7—预切割气体冷却器；8—预切割分离器；
9—分馏塔进料预热器；10—闪蒸罐；11—用于强制循环的分馏塔膜式蒸发器；12—分馏塔；
13—原料预热器/分馏塔冷凝器；14—分馏塔最终冷凝器；15—湿气分离器；16—原料预热器/馏出物冷却器；
17—分馏塔最终冷却器；18—残液冷凝器的汽液分离器；19—残液降膜式蒸发器；20—残渣冷却器；
21—残液冷凝器的馏出物冷却器；22—冷却捕集器；23—蒸汽喷射泵；24—热水井

表14 各种工业分离方法的比较

压榨法	亲水化法	溶剂法	分馏法
工艺过程和设备简单，投资少，硬脂酸质量高，原料无分解。操作费用高，设备零乱，自动化程度低，局限用动物油脂	可分离多种原料固体与液体脂肪酸，操作费用低，油酸质量高，成分无分解，工艺较简单。小型装置投资高	可分离多种原料固体与液体脂肪酸，自动化程度高，成分无分解，工艺较简单。投资较高，有溶剂损耗	可分离多种原料脂肪酸，自动化程度高，可获高纯度单体酸，脂肪酸收率高，污染小。投资大，工艺复杂，热敏性脂肪酸分离有困难

采用上述分馏新工艺，用20～25块理论塔板、带降膜蒸发器的分馏塔，塔底压力和温度分别在1.3kPa和230℃以下时，可以完成一般脂肪酸如C_{12}～C_{18}脂肪酸的分离。如果分馏塔板数增加到60块以上，塔底蒸发温度243℃、塔底和塔顶压力分别控制在2.26kPa和0.4kPa，回流比取8～10就能完成相同碳数的饱和脂肪酸和单烯脂肪酸的分离，例如分离油酸和硬脂酸，二者纯度都可以达到98%以上。

但是，迄今为止工业上尚未能实现碳数相同、而不饱和度不同的不饱和脂肪酸，例如油酸、亚油酸和亚麻酸之间的塔式分离过程。

在分馏过程中，如果采用计算机计算相平衡、流速、温度等参数，并加以控制，可获得最佳分馏结果[153]。视处理原料量的多少，分馏法可采用连续或间歇方式操作。

以上工业分离脂肪酸的方法各有优缺点，现将这些方法的比较列于表14。

4.2.5. 其它分离方法

除上述方法外，还研究了各种分离脂肪酸包括脂肪酸皂和酯的方法。这些方法中最重要的是尿素络合分离法。络合物生成的难易与脂肪酸的种类和性质有关：链越长越易生成；直链比支链脂肪酸更易生成；饱和比不饱和脂肪酸更易生成；共轭比隔离型多烯不饱和脂肪酸更易生成；反式比顺式异构体更易生成等。因此，利用这些性质已研究过各种脂肪酸的分离。在分离鱼油脂肪酸的多烯不饱和脂肪酸中，尿素分离法已获得了实际的应用，例如从鱼油脂肪酸中分离回收5,8,11,14,17-二

十碳五烯酸和4,7,10,13,16,19-二十二碳六烯酸。如果结合使用大型高效液体色谱，可获得单个的多烯不饱和脂肪酸，其纯度超过80%[54,55]。

现在已将原用于油脂萃取的二氧化碳超临界提取技术推广到脂肪酸的分离领域。例如用CO_2在19.6MPa表压下提取C_{12}~C_{24}的含多烯键的脂肪酸混合物，萃取液中的二十碳五烯酸和二十二碳六烯酸得到浓集和分离[56]。半渗透膜也是研究脂肪酸分离的一种手段[57]，例如在乙醇中预浸渍3h后的聚砜薄膜，在45℃和约31MPa的氮气压力下用于分离豆油和豆油脂肪酸，渗透过馏分中，脂肪酸含量从分离前的浓度56%提高到89%[58]。Cleary等发现，不同链长的饱和脂肪酸，在硅/铝吸附剂上有不同强度的吸附力，因而能达到肉豆蔻酸和月桂酸等饱和脂肪酸的彼此分离[59]。其它一些分离方法可参见文献[26]。

当前，在固体和液体脂肪酸的工业分离中，多采用溶剂法或亲水化法，但在不发达国家和小生产中仍使用压榨法。在按链长分离单体酸时，多优先采用分馏法。

4.3. 从妥尔油制取脂肪酸

在造纸工业中，松木在加压下用碱煮解时，松木中的脂肪酸和松香酸以钠皂形式溶解到碱液中得到所谓的"黑液皂"，用硫酸处理后得到粗妥尔油。每生产1t纸浆大约可副产32~50kg粗妥尔油，从中可制得约14~23kg妥尔油脂肪酸。世界妥尔油年产量在1000kt以上。妥尔油脂肪酸的组成极复杂，随木材种类和加工条件而变化[60]，主要成分是油酸、亚油酸、松香酸和不皂化物。妥尔油脂肪酸的级别，主要由它所含的松香酸及不皂化物数量、颜色及色泽稳定性决定。妥尔油经分馏得到的优质脂肪酸，其中油酸、亚油酸及其异构体等脂肪酸含量达到97%以上，松香酸和不皂化物含量低于3%。虽然现代分馏技术已经可以把松香酸分离得更干净，但对妥尔油脂肪酸的大多数用途而言，不需要将松香酸含量降到1%以下。妥尔油脂肪酸的分馏过程是在粗妥尔油经脱水和气化、分离焦油后将妥尔油酸蒸气导入分馏塔中，从塔顶稍低处馏出脂肪酸，塔顶放出挥发性臭味初馏物，塔底馏出松香酸。分馏可在一个塔或几个塔中进行或多次操作，以得到高纯度脂肪酸。

第二次世界大战中，大量妥尔油代替干性油和半干性油使用。战后更注重由它分离所得脂肪酸和松香酸的利用。妥尔油脂肪酸中以硬脂酸和棕榈酸为主的饱和酸含量低于10%，油酸和亚油酸为主的不饱和脂肪酸占90%以上，因此70年代以后，妥尔油脂肪酸大量用于二聚酸生产。另外，由于妥尔油脂肪酸来自造纸工业副产，价格低廉，可用于矿物浮选、油漆、肥皂、油田化学品等生产中。

4.4. 脂肪酸改性

4.4.1. 加　氢

脂肪酸加氢是使碳链中不饱和键加氢得到饱和或不饱和度更低的脂肪酸。通常双键完全饱和到碘价小于1，从而得到色泽明亮、热稳定性和抗氧性更好的脂肪酸，脂肪酸的不饱和程度越高，加氢速度也越快。例如，假定油酸的加氢速度为1，则亚油酸和亚麻酸的加氢速度分别达到20和40。因此，亚油酸和亚麻酸之类的多烯不饱和酸的加氢是分步进行的。脂肪酸氢化设备须由耐高温、抗腐蚀的不锈钢制作而成。最重要的加氢催化剂为镍。其它可用的催化剂为铼、铬、钴、铂、钯、铜、锌、铁和铅，有时也用复合催化剂。当在低氢压下加氢时镍易与脂肪酸反应生成镍皂，从而封闭催化剂表面活性中心使催化剂失活，在氧或水存在时皂化反应更易进行。因此，为了减少这种影响，脂肪酸加氢采用较高压力，通常在2.5~3.5MPa下进行。随着温度增加，加氢速度增加，最高温度在180~210℃之间，然后下降。脂肪酸中存在的杂质和各种催化剂毒物，例如硫、磷、氯等将影响催化反应的进行，催化剂毒物对加氢的影响示于图11[61]。

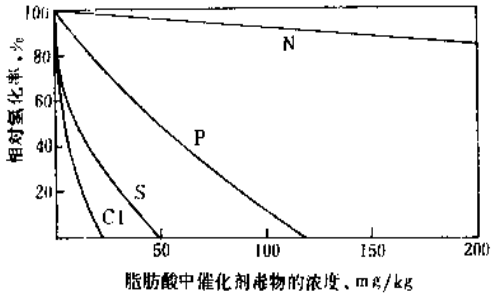


图11　催化剂毒物对相对氢化率的影响

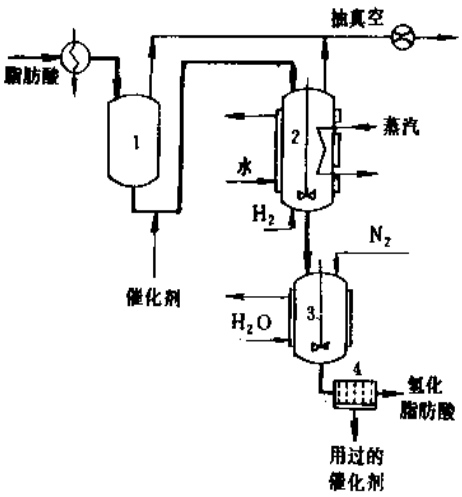


图12　脂肪酸间歇加氢流程图

1—干燥器；2—反应器；3—冷却器；4—催化剂过滤器

脂肪酸加氢为放热反应，在150℃下，每千克C_{18}酸碘价下降1，放出的热量可使物料温度升高1.58℃。因此，工业上利用回收氢化放出热量的方法以节约能源。例如瑞士Buss AG. 通过热交换器用反应热来预热原料。每吨加氢产品可节省160kg蒸汽和2.5m³冷却水。对加氢能力100t/d的装置而言，一年可节约蒸汽4800t，冷却水75000m³，同时还可副产低压蒸汽2000t[62]。

通常，脂肪酸加氢采用间歇式生产工艺，但大规模现代脂肪酸加氢厂已普遍采用了连续加氢工艺。典型的间歇式脂肪酸加氢流程示于图12，反应釜生产能力每釜在50t以下，通常为5～30t。

4.4.2. 异构化

不饱和脂肪酸有几种在工业上有意义的异构化反应，即顺反异构化、共轭异构化和链异构化。

在催化剂如氮氧化物、碘、硒等存在下受热时，顺式不饱和脂肪酸变为反式。在脂肪酸进行加氢反应时，也常伴有顺反异构化反应。例如用5%Pt/Al_2O_3进行催化加氢时，低压高温有利于反式异构体生成，而高压促进位置异构化反应的进行[63]。在油脂加氢生产人造黄油过程中，顺反异构化起着重要的作用，反式异构体的生成可使物料熔点升高，而不需增加油脂的饱和度，从而可节省油脂氢化中氢的用量。

不饱和脂肪酸受热时，碳链中的双键发生移动。工业上利用这个性质将隔离多烯脂肪酸共轭化。现在有几种制备共轭脂肪酸或其甲酯的方法。一种是先将原料酸用过量的碱液皂化，在200～300℃和略高于此温度的水蒸汽压的压力下进行反应，根据反应温度不同，反应时间为几分钟到1～2h。用这种方法，原料中所含的多烯酸约有95%发生共轭化，再经酸化处理就得到共轭脂肪酸。第二种方法是将多烯酸的甲酯在醇溶存在下加热，例如大豆油脂肪酸在无水条件下，与约1%的甲醇钾或叔丁醇钾混合，在100～200℃温度下加热物料数小时，可使原料中97%的多烯酸产生共轭化。第三种方法是在Ⅷ族金属的阳离子络合物存在下，于有机溶剂中回流大豆油脂肪酸甲酯，可使其中亚油酸甲酯的90%发生共轭化[64]。共轭化脂肪酸的反应性能高于非共轭脂肪酸，因此共轭化作用可提高干性油或半干性油的质量。

异硬脂酸的生产是链异构化工业应用的例子。

4.4.3. 脱水

碳链中有羟基的脂肪酸可发生脱水生成多一个双键的脱水脂肪酸。最重要的是蓖麻油酸（12-羟基-9-十八碳烯酸）脱水生成的脱水蓖麻油酸。这种酸是约30%共轭的9,11-亚油酸和约50%非共轭的9,12-亚油酸和原蓖麻油酸中其它组分的混合物，部分双键呈反式构型。通过共轭化处理，可提高脱水蓖麻酸的共轭化程度。脱水蓖麻酸主要用于涂料工业。

5. 合成脂肪酸生产

合成法的重点是生产支链脂肪酸、奇数碳脂肪酸以及主要链长为C_{12}～C_{14}洗涤剂范围的脂肪酸。在C_6～C_9短链酸生产中，合成法也有重要地位。美国用石油化工路线生产的短链酸仅限于C_5、C_7、C_9酸，1980年的产量占直链短链酸总量的20%左右，而世界的比例大约为15%[65]。预计今后合成润滑油对短链酸的需求将会进一步刺激合成脂肪酸的发展。

目前工业中的合成法主要是烯烃的氢甲酰化法和烷烃（石蜡）氧化法。前者主要合成中等链长和短链脂肪酸，并可得到纯品，后者生产各种链长的脂肪酸混合物。

5.1. 石蜡氧化合成脂肪酸

早在1879年Engler就指出可用氧化法从石油烃制备脂肪酸。1926年德国首次在Oppau建成石蜡氧化制脂肪酸实验装置，1937年在Witten的万吨级大型工厂投产。之后，德国又相继建设了一些石蜡氧化厂，作为德国在二次世界大战期间的油脂代用品。二次世界大战后，由于石蜡氧化法的很多缺点，西方工业发达国家放弃了这条路线，改用天然油脂和烯烃氧化法，已建成石蜡法工厂先后停产。前苏联因有丰富的石蜡资源而缺乏油脂，从50年代起，石蜡氧化路线得到迅速发展，先后约建成10座万吨级工厂，其中Шебекин厂年产粗酸80kt，是世界上最大的石蜡氧化厂。此外，罗马尼亚、波兰等国也有少量生产。中国于1961年在上海建成以石蜡氧化制取皂用合成脂肪酸的工厂。以后，陆续在天津、大连等地建设了同类工厂。1980年合成脂肪酸产量曾达到65kt。但是，随着油脂供应的缓和，从石蜡生产合成脂肪酸的产量不断降低。目前产量已经很小。

当前，世界石蜡氧化制合成脂肪酸工厂基本上都采用石蜡空气液相催化氧化工艺。该工艺分为五个步骤，即氧化、皂化分离、管式炉热处理、酸化和精制。典型的工艺流程如图13所示[66]。

预热后的石蜡用泵送入氧化塔，加入约0.2%高锰酸钾溶液作为催化剂，鼓入空气使石蜡氧化。空气用量为50～100m³/（h·t）原料。开始时为了引发反应，需将温度控制在120～140℃。反应一旦开始，为减少副反应将温度控制到105～110℃。总反应时间一般为14～22h，反应产物中约含30～40%游离脂肪酸。未反应石蜡循环使用，脂肪酸总产率可达80%左右。用水洗涤氧化产物以除去水溶性低分子酸和催化剂渣，然后用烧碱皂化，脂肪酸生成钠皂溶于水中成为粗皂液，而不皂化物则浮于粗皂液表面分离出来用去循环。分离后的粗皂液仍含部分不皂化物，在管式炉中进行热处理，使残留不皂化物汽化并分离。分离了不皂化物的皂经酸分解得到

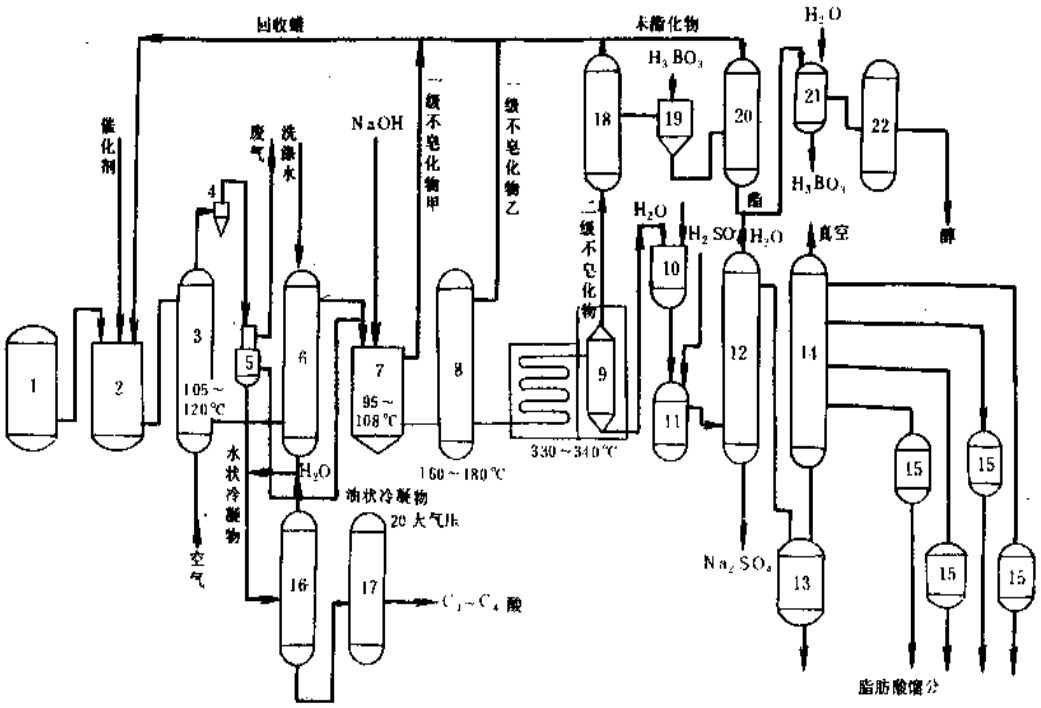


图 13　石蜡氧化法合成脂肪酸流程图

1—新蜡贮罐；2—催化剂溶液、新蜡和回收蜡混配罐；3—氧化塔；4—尾气洗涤器；5—冷凝器；6—水溶性酸洗涤塔；7—分离一级不皂化物甲的皂化罐；8—分离一级不皂化物乙的加压皂化罐；9—带有蒸馏釜的管式炉，用过热蒸汽分离二级不皂化物，并用硼酸酯化法由二级不皂化物中回收高级醇；10—皂胶贮罐；11—硫酸酸化器；12—芒硝及硫酸洗涤塔；13—残渣蒸馏釜；14—粗酸分割馏分的精馏塔；15—酸馏分受器；16—共沸脱水制 C_1～C_4 酸；17—C_1～C_4 酸分馏塔；18—浓缩二级不皂化物醇馏分的分馏塔；19—硼酸酯化器；20—从硼酸酯中分离不皂化物的蒸馏塔；21—回收硼酸分离器；22—脂肪醇分馏塔

粗脂肪酸，再经过蒸馏和分馏，得到各种切割馏分的脂肪酸产品。以 1t 石蜡计，C_{10}～C_{20}脂肪酸馏分约 450kg，粗酸平均合计为 760kg。石蜡催化氧化生产合成脂肪酸的产率和产品质量与所用原料石蜡有关，随着石蜡平均分子量增加，脂肪酸产率和质量都下降[67]。

一些石蜡资源丰富的国家可用廉价的石蜡氧化得到低成本的各种链长的脂肪酸产品。但与天然油脂制得脂肪酸相比，因其含有各种链长的偶数碳和奇数碳饱和脂肪酸，以及支链及其它官能团的脂肪酸、醇、醛、酮等衍生物，有令人讨厌的臭味，产品质量一般低于天然脂肪酸。在生产技术上，也存在工艺流程长、投资高、反应时间长、酸碱耗量大、三废污染严重等缺点。针对石蜡氧化法的这些缺点，几十年来各国进行过不少研究，获得一些改进，但没有取得重大的技术突破。因而许多国家已废弃了这种方法。从石蜡氧化得到的合成脂肪酸主要用途是制肥皂，其次用于制取表面活性剂、增塑剂、粘接剂、润滑剂和涂料等。另外，石油烃如液蜡、柴油等经氧化可以制得羟基酸，用于代替植物油生产油漆[68]。

5.2.　从烯烃制取脂肪酸

(1) 从烯烃制取直链脂肪酸（铑法）　美国 Celanese 公司于 1980 年在美国 Bay 城建成投产了规模 18kt/a 的直链脂肪酸厂。用 α-烯烃（1-己烯或 1-辛烯）为原料，在铑催化剂存在下用合成气进行甲酰化（羰基化）反应。反应压力约 1MPa（150psig），温度 90～150℃（200～300℉）。反应后将醛从催化剂和高沸点反应物中闪蒸出来，催化剂和高沸点物返回羰基化反应器循环。醛则送入氧化反应器中，在过渡金属混合物催化剂存在下催化氧化成酸。由于氧化反应几乎定量进行，因而不需再进行分离和循环。专门设置了催化剂回收系统，以分离反应物中夹带出的微量贵金属铑催化剂。粗酸送入两塔精馏系统，从第二蒸馏塔底得到直链庚酸或壬酸。由于用铑催化剂，反应在低压下进行，直链醛产率高，支链副产物量为直链产量 2.5%以下。庚酸、壬酸等中短链脂肪酸与多元醇反应生成的酯可作为润滑油组分以提高油的热稳定性和降低油的粘度，在航空高级润滑油等工业部门中有重要用途[9]。

(2) 从烯烃制直链和支链脂肪酸（钴法）　α-烯烃为原料，于钴催化剂存在下，在压力15.2～20.7MPa和温度110～190℃条件下，与CO和H_2进行氢甲酰化反应，生成比烯烃多一个碳的醛，醛经氧化或其它转换反应（见图14）得到脂肪酸。因为用非铑催化剂制得的醛或醇中含有大量的支链异构体，因此最终产品是支链和直链脂肪酸的混合物。意大利Liquichimica公司在Saline di Montebello的合成脂肪酸厂，用由烷烃制得的直链烯烃为原料，通过羰基化等步骤制得的最终产品是直链和支链约各占50%的C_{12}～C_{15}脂肪酸以及直链仅占38%的C_{16}～C_{19}酸[69]。

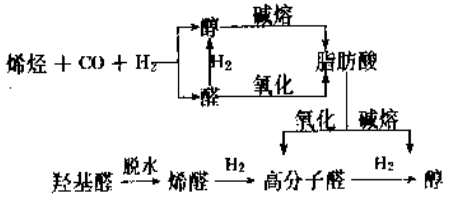
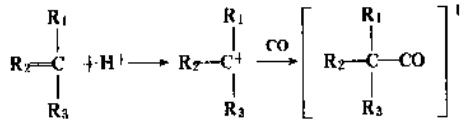
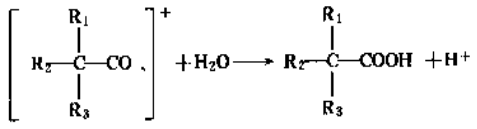


图14　烯烃羰基化法合成脂肪酸的途径

此法与(1)法的主要区别是不用铑催化剂，因而需更高的反应压力，而且直链产品的选择性降低。用这种方法生产优质脂肪酸时，比烷烃氧化法经济[70]。

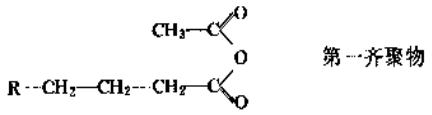
(3) 烯烃生产支链酸　用支链烯烃通过Koch反应制得比原料烯烃多一个碳的脂肪酸。通常羰基加到支链烯烃中含氢最少的碳上。反应式如下：

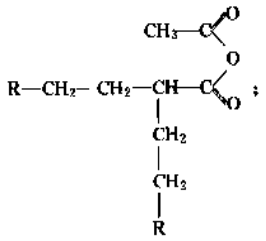




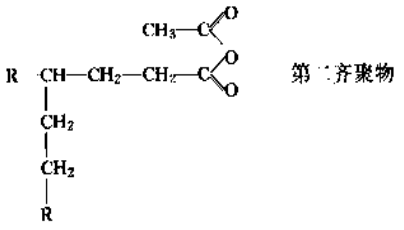
反应分两步进行。第一步是烯烃、CO和适当摩尔比的酸催化剂加到高压络合反应器中，生成稳定的反应中间体，反应器的出口气体和酸络合物在脱气鼓中减压；然后络合物与相应摩尔比的水反应，生成粗酸并使催化剂再生。再生催化剂循环使用。粗酸经过分馏除去少量轻、重组分，即可得产品。此法主要生产新戊酸和新癸酸[71]。与(1)和(2)法不同，它以支链烯烃为原料、产品为叔酸。其反应条件为压力1.96～9.8MPa（20～100kg/cm²）、温度20～80℃，常用H_3PO_4/BF_3为催化剂。Koch酸用作低温聚合引发剂和用于生产树脂和涂料。Koch酸的酯对热、氧、水的分解很稳定。其乙烯基酯用作氯乙烯共聚单体起内增塑剂作用。甘油酯用作醇酸树脂的改性。其金属盐为干燥促进剂。

(4) 烯烃制齐聚酸　α-烯烃经氧化、齐聚等步骤制得直链和支链的脂肪酸。例如当醋酸锰（Ⅲ）加到氮保护下的α-烯烃（$R{-}CH{=}CH_2$，n个碳原子）的醋酐溶液中时，生成以下的齐聚物：

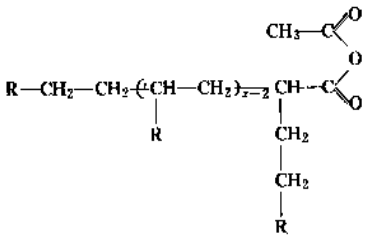




[α-型]



[γ-型]



高齐聚物　[$x=3,4,5\cdots\cdots$]

上面这些齐聚物水解便得到有$n+2$个碳原子数脂肪酸混合物。除第一齐聚物得到直链酸之外，其余齐聚酸都是带α和γ-支链的长链一元酸。齐聚酸具有低熔点等特性，在润滑剂等工业部门有重要的应用[72]。

5.3.　其它合成法

能合成脂肪酸的反应很多，例如醇的氧化便是一例[73]。重要的开发方向是以烯烃、甲醇和一氧化碳为原料进行氢羧甲基化反应，合成中长直链的脂肪酸甲酯，作为制取表面活性剂的原料[74]。甲酸甲酯和烯烃的加成生成更长链的脂肪酸甲酯[75]。而不饱和脂肪酸的热解或氧化裂解，是工业上生产更短碳链脂肪酸的重要合成方法。广泛应用的酸是蓖麻油酸和油酸，前者可制庚酸和十一碳烯酸，后者制壬酸。如前所述，此法也是生产二元酸

的重要方法。

6. 工业生产设备的材质

脂肪酸有一定的腐蚀性，特别是在高温下加工脂肪酸时，设备材料的选择对生产的正常运转和产品质量有重要意义。脂肪酸工业中常用的材料是18-8系列不锈钢，最常用的是304型和316型，前者多用于温度在150℃以下的设备制作，后者则因耐腐蚀性强，多用于150℃以上温度的设备和贮罐制作。

表15　一些高合金钢的腐蚀速度，mm/a

材　料	贮罐①	酯化反应器②	酯化反应器③	蒸馏塔再沸器④
铝2S	0.0991			
Monel 400耐蚀合金	0.0457		0.2794	0.4572
304型不锈钢	<0.0025		1.6002	0.0889
316型不锈钢	<0.0025	0.0432	1.5748	0.0051
Carpenter 20cb合金		0.0432	0.3302	0.0025
Incoloy 825镍铬铁高温合金		0.0330	0.2749	0.0025
Incoloy 625镍铬铁高温合金		0.0127		0.0102
AL 26-1(E-Brite)				0.0051

① 完全干燥，71℃。

② 对甲苯磺酸催化剂，85℃。

③ 0.25%硫酸催化剂，146℃。

④ 240～288℃，额定温度：260℃。

对于需要特别耐腐蚀的设备，如水解塔、酯化反应器、蒸馏塔再沸器等，可用Incoloy 825、Carpenter 20cb和E-Brite等合金钢，它们都有很强的耐腐蚀能力，其年腐蚀速度仅约0.0003～0.0005cm。脂肪酸工业中使用的板式换热器，如果用316型不锈钢制作，使用寿命仅数周，如用钛，则可使用一年以上。表15列出一些耐腐蚀材料在牛油脂肪酸介质中的腐蚀速度[76]。

碳钢在脂肪酸厂中用于不与酸接触的设备，如甘油、甲醇贮罐等的制作。铝只能在绝对无水的条件下用于制作贮罐和管道材料，但因不易创造无水条件已不再使用。铜除了易被腐蚀外，微量铜盐还会引起产品发绿和使产品色泽不稳定等，故不能使用。

非金属材料特别耐酸腐蚀，可作覆盖材料涂衬在碳钢等表面使用。玻璃、玻璃纤维聚酯、酚醛树脂、环氧树脂、橡胶、氟塑料等是常用涂衬材料。多数场合下用它们制作低温下使用的耐酸设备或容器，也用来制作管线和槽车代替昂贵而质重的不锈钢。对从α-烯烃制取合成脂肪酸时的耐腐材料，请参见文献[77]。

7. 产品规格和分析方法

脂肪酸产品以固体或液体形态生产和销售。它们的组成和杂质含量与原料、生产方法和用途有关。美国各类脂肪酸产品的大致规格见表16和表17。多数脂肪酸以混合酸形式在工业中直接应用。在不饱和脂肪酸的商品中，除含不同碳数的脂肪酸之外，还有各种不饱和键位置和几何异构体。

表16　美国商品饱和脂肪酸的规格

脂肪酸	凝固点，℃		碘价		酸值		色泽 Lovibond	水分	热稳定性	不皂化物
	最低	最高	最小	最大	最小	最大	最大	%	Lovibond	%
硬脂酸										
工业纯硬脂酸	65.5	68.0		1.0	195	200	1.0R-5y①	0.2	3.5R 25y	0.5
特殊工业纯硬脂酸	65.5			0.5	195	200	0.5R-1.5y①	0.2	1.5R-5.0y	0.5
一压硬脂酸	53.3	54.2	5.0	10.0	207	210	2.0R 15y①	0.5		0.8
二压硬脂酸	54.0	54.6	4.5	7.0	208	211	0.5R-2y①	0.5	3.0R-20y	0.5
三压硬脂酸	55.0	56.0		0.5	208	211	0.5R 2y①	0.5	1.0R-7y	0.5
氢化牛油脂肪酸	57.0	61.0		1.0	201	206	1.0R 5y①	0.5	2.5R 15y	0.5
橡胶用硬脂酸	55.0	62.0		9.0	195	208	8.0R-40y①	0.5		2.0
硬脂棕榈酸	60.0	64.0		1.0	198	205	1.0R-5y①	0.5	3.5R 25y	0.5
工业纯辛酸	8	12		0.7	387	392	1.0R 5y	0.2	4.0R-40y②	0.2
98%以上辛酸	15			0.5	385	390	0.5R-3y	0.2	2.5R-15y②	0.2
工业纯癸酸	29	32		0.5	325	329	0.8R 3y	0.2	2.5R 10y②	0.2
99%工业级月桂酸	41.5	44.0		0.5	278	282	0.5R-3y	0.2	1.5R-10y②	0.2
工业纯肉豆蔻酸	52.0			0.5	244	249	0.5R 2y	0.2	1.0R-5y②	0.2
经汽提的椰油酸	27.5	29.5	8.0	13.0	252	258	1.0R-7y	0.3	1.5R-8y②	0.5
蒸馏椰油酸	23.0	26.0		10.0	265	275	1.0R 7y	0.3		0.5
工业纯棕榈酸	59.0	61.0		0.5	216	220	0.5R-2y	0.2		0.3
97%工业纯棕榈酸	61.6			0.5	216	220	0.5R-2y	0.2	1.0R-6y②	0.3
80%工业纯棕榈酸	56.0	58.0		1.0	214	218	0.6R-3.5y	0.2	2.0R-12y②	0.4
低共熔棕榈酸	53.0	55.0		0.5	211	213	0.5R-2y	0.2	1.5R-7y②	0.4

① 用13.3cm的比色皿。

② 最大值。

表 17　美国商品不饱和脂肪酸的规格

脂肪酸（工业混合物）	冰点，℃		碘价		酸值		色泽 Lovibond	水分	不皂化物
	最低	最高	最小	最大	最小	最大	最大	%	%
低聚不饱和油酸		7.0	84.0		200	204	1.0R-8y	0.4	1.0
白油酸		5.0		95.0	200	204	1.3R-9y	0.4	1.0
冰点5℃红油		5.0		95.0	199	204	1.0R-7y	0.4	1.0
冰点8～11℃红油	8.0	11.0		95.0	199	204	1.0R-7y	0.4	1.5
蒸馏动物油脂肪酸	40.0	44.0		60.0	201	206	1.5R-10y	0.5	1.5
亚油酸		5	140	145	195	200	3Gardner	0.5	1.0

美国油脂化学家协会(The American Oil Chemists' Society)和美国材料试验协会(The American Society for Testing Materials)对脂肪酸的控制指标都规定了相应的标准测试方法，这些方法常为世界脂肪酸行业所参考。其中虽然规定了20个物化测试项目，但通常需要分析测定的项目只有下述几项：凝固点、酸值、碘价、色泽、水分、皂化值、不皂化物和脂肪酸组成。

前苏联是石蜡氧化生产合成脂肪酸的主要国家。它对合成脂肪酸精馏产品的质量要求列于表18[8]。中国已制定了硬脂酸的国家标准(GB 9103－88)及皂用合成脂肪酸的部颁标准(QB 721－79)，见表19。

根据美国油脂化学家协会制订的标准，美国公职分析家协会(The Association of Official Analytical Chemists)制定了脂肪酸各种指标的测定方法[78]。

对于脂肪酸的测定分析，世界上已普遍采用气相色谱法。通常在色谱分析之前要将脂肪酸先转化成脂肪酸甲酯，以改善分离效果和峰形，并缩短分析时间。典型的色谱分析方法是用聚酯型(聚二甘醇丁二酸酯、聚丁二醇丁二酸酯、聚二甘醇己二酸酯等)或氰基硅氧烷型固定相。在这些固定相上，各种脂肪酸按饱和酸的链长和不饱和酸的双键数目顺序出峰，如图15所示。

表 18　前苏联合成脂肪酸精馏产品的质量规格

馏分	纯度 %	比例 %	酸值	酯值	碘价	不皂化物，%
主产品馏分						
$<C_7$	85	4～6	430～440	2	5	0.3
C_7～C_9	95	8～15	370～400	3	7	0.5
C_{10}～C_{16}	90	20～30	275～290	4	7	1.2
C_{17}～C_{20}	95	15～25	195～210	5	7	2.5
$>C_{21}$	85	8～15	150～180	7	10	5.0
切割馏分						
C_{10}～C_{16}	80	25～35	260～300	4	7	2.0
C_{17}～C_{20}	80	15～25	180～220	5	7	3.0
特殊馏分						
C_9	90	4～6	350	3	7	0.5
C_{10}	90	6～8	330	3	7	1.0
C_{13}	90	6～8	300	5	7	2.5

表 19　中国硬脂酸和皂用合成脂肪酸标准

硬脂酸 GB 9103－88				皂用合成脂肪酸 QB 721－79	
指标名称	200型	400型	800型	项目	指标
碘价，g/100g ≤	2.0	4.0	8.0	感官指标	凝固后为淡黄色固体，色泽不深于标准色板；无联苯-联苯醚和其它杂质的异味
皂化值，mg/g	206～211	203～214	193～220		
酸值，mg/g	205～210	202～212	192～218	馏分组成	
色泽 (Hazen) ≤	200	400	400①	C_5～C_9	≤8%
				C_{10}～C_{20}	≥75%
凝固点，℃	54～57	≥54	≥52	不皂化物	≤4.0%
水分，%≤	0.20	0.20	0.30	酸值	200～240
无机酸，%≤	0.001	0.001	0.001	凝固点	≥34.0℃
				水分	≤1.0%

注：样品配制成15%无水乙醇溶液。

表 20　脂肪酸甲酯在极性和非极性固定相上的保留值

化合物	保留值	
	$I_1$①	$I_2$②
饱和脂肪酸甲酯		
十二烷酸	1513	1790
十四烷酸	1713	1990
十五烷酸	1813	2089
十六烷酸	1913	2189
十七烷酸	2013	2289
十八烷酸	2113	2389
十九烷酸	2214	2488
二十烷酸	2374	2587
二十一烷酸	2414	2686
二十二烷酸	2515	2786
二十四烷酸	2715	2984
饱和异构脂肪酸甲酯		
12-甲基十三烷酸	1678	1948
14-甲基十五烷酸	1877	2149
16-甲基十七烷酸	2077	2348
18-甲基十九烷酸	2227	2546
12-甲基十四烷酸	1786	2061
14-甲基十六烷酸	1985	2263
16-甲基十八烷酸	2184	2460
18-甲基二十烷酸	2385	2659
单双键不饱和脂肪酸(顺式)甲酯		
9-十六烯酸	1888	2222
11-十八烯酸	2089	2410
9-十八烯酸	2081	2414
6-十八烯酸	2081	2409
11-二十烯酸	2279	2610
5-二十烯酸	2281	2598
13-二十二烯酸	2480	2807
9-二十二烯酸	2479	2801
15-二十四烯酸	2680	3003
多双键不饱和脂肪酸(顺式)甲酯		
9,12-十八碳二烯酸	2077	2457
9,12,15-十八碳三烯酸	2079	2510
6,9,12-十八碳三烯酸	2053	2484
11,14-二十碳二烯酸	2279	2653
11,14,17-二十碳三烯酸	2279	2705
8,11,14-二十碳三烯酸	2249	2676
5,8,11,14-二十碳四烯酸	2231	2688
5,8,11,14,17-二十碳五烯酸	2232	2741
7,10,13,16-二十二碳四烯酸	2427	2890
7,10,13,16,19-二十二碳五烯酸	2426	2943
4,7,10,13,16,19-二十二碳六烯酸	2409	2954

① I_1 用 3%SE-30 甲基硅酮固定相，载体 Supelcoport，100～120 目。

② I_2 用 3%SILAR$_5$CP[50%苯基(50%)氰基丙基硅酮]固定相，载体 Chromosorb W，酸洗，二甲基氯硅烷化，80～100 目。

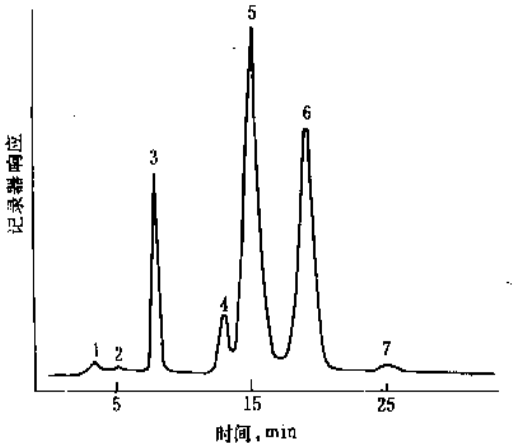


图 15　脂肪酸（甲酯）气相色谱图

1—月桂酸；2—肉豆蔻酸；3—棕榈酸；4—硬脂酸；5—油酸；6—亚油酸；7—亚麻酸

用气相色谱法对脂肪酸（甲酯）进行分析时，在极性和非极性固定相上，对各种脂肪酸甲酯的保留值已经进行过测定。这些数据列于表 20，测定时的色谱条件为：玻璃柱、内径 4mm、柱温 200℃、载气 He 流速 60ml/min，对非极性的硅酮柱长 1.5m，极性的氰基硅酮柱长 2.1m[79]。

表 20 给出的数据有助于预测脂肪酸的分离情况并选择适用的固定相。实际工作中，常选用混合固定相，以改善峰的分离。例如在菜籽油脂肪酸分析中，用 2∶3 的 15%二乙二醇丁二酸酯和 15%二乙二醇季戊四醇己二酸酯，对诸如 $C_{18:0}$和 $C_{18:1}$、$C_{18:3}$和 $C_{20:1}$这些较难分离的物质对，比用单一固定相分离更好[80]。使用有高分辨力的毛细管色谱法将大大提高脂肪酸异构体的分离能力[81]。用反相液体色谱法可实现极长碳链脂肪酸的快速分离[82]。色质联用法可快速测定单烯酸的双键位置，并可用于脂肪酸位置异构体的测定[83]。

8.　安全、贮运和三废治理

脂肪酸是动植物机体中的正常产物，对哺乳动物是无毒的。它们的半致死剂量（LD_{50}）都在无毒范围内。癸酸以上的饱和偶数碳脂肪酸的 LD_{50}都在 10.0g/kg 以上，不饱和脂肪酸如油酸和亚油酸的 LD_{50}为 25.5ml/kg。

与毒性相似，脂肪酸对皮肤的刺激性依链长增长而下降。辛酸在 24h 内使皮肤出现坏死组织和轻度水肿，原发性刺激指数（Primary Irritation Index）计算值为 5.46。癸酸和月桂酸刺激指数分别为 4.60 和 1.12。月桂酸以上的直链饱和脂肪酸的 pH 值均为 0.0。与长链饱和脂肪酸相反，油酸和豆油脂肪酸（含 53%亚油酸）略有刺激性，它们的 pH 计算值分别为 0.50 和 1.64[84]。

按照上述结果，癸酸以下的低分子量脂肪酸划为腐蚀性酸类，其它长链脂肪酸均作非腐蚀性酸处理。

脂肪酸的稳定性与原料、制备方法和贮放条件有关。在空气中氧、潮气和微生物作用下产生氧化等反应使色度变坏，气味变哈，其程度和相对速度依下列顺序减低：亚油酸、油酸、饱和脂肪酸。变质结果使脂肪酸中不皂化物含量增高、酸值和碘价降低、酯值上升。温度升高，变质加快，痕量金属如铁、铜等可起催化剂作用，加快变质。

固体脂肪酸如硬脂酸应贮存在阴凉通风处，贮存温度宜在30℃以下，以防熔化和加速变质，垫高至离地面100mm以上的地方贮放以免受潮，用氮气保护可大大提高贮存时脂肪酸的稳定性。应与碱、氧化剂、自燃和易爆品分开存放，并远离火源。若露天放置脂肪酸时，应用苫布盖好，以免日光曝晒和漏进雨水。常温下为液体的不饱和脂肪酸的商品量，通常占脂肪酸总量的一半以上。一般液体脂肪酸应装在可以加热的衬耐酸涂料或衬里的贮罐中贮运。如果在低温下存放，用碳钢时虽没有明显腐蚀，但微量铁的污染可能引起产品色泽不稳定。液体或半固体脂肪酸的运输可用槽车，量少时也用桶装。对凝固点在40～45℃或更高的固体脂肪酸，常温下可用集装箱运输。固体脂肪酸可加工成片、粉或粒状，用纸袋、塑料或编织袋包装，也可用金属纤维桶包装。在脂肪酸生产厂或加工厂内，大批量固体脂肪酸的运输，可在熔触状态下用管道或大型油槽车运送。

脂肪酸生产或加工过程中排出的废水、废气和固体废料，以多种形式对人类和动植物造成危害和污染，因此美国已对脂肪酸厂规定了相应的环境保护法规[85]。

废水 脂肪酸生产加工的每步操作中，都可能产生废水，例如接收器或贮罐的溢出物或罐底排放物；脂肪酸蒸馏时的冷凝水和冷凝液；甘油蒸发和蒸馏时的冷凝液等都是废水的来源。这些废水若排放入河流，会因废水中有机物的生物降解而消耗水中氧气，废水中的残留油脂等也漂浮于水面形成脏污的油膜，对水中鱼类生物造成危害。在油脂水解或加氢等过程中的重金属催化剂，例如锌、铬等，随废水流入河中，也是人类和水生动物的污染源。油脂化工厂用于三废治理的费用主要是废水处理的费用。

减少废水污染的措施包括：尽量避免工艺过程中的泄漏或流失；加强回收操作，尽可能回收脂肪酸和油脂；在蒸馏塔和蒸发器等设备中配置雾沫分离器；用间接冷凝代替冷却水直接喷淋冷凝；用澄清池分离比水轻的油脂和脂肪酸等。最后，工厂排出的废水可集中用生物法处理或将废水排入城市污水系统一起处理。脂肪酸厂废水处理的基本流程如图16所示。

由于油脂化工厂实际情况各不相同，因此废水处理流程也不一致。1988年Malaszkiewicz以Henkel公司为例，讨论了大型油脂化工厂的废水排放法规、水保护等有关问题[86]。

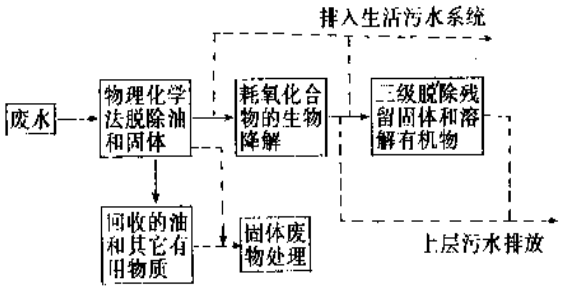


图16 废水处理基本流程

烷烃氧化生产合成脂肪酸工厂存在严重的污染问题，环境污染已经成为该法工业发展的重要障碍之一。这些工厂排出的废水数量大、种类多、成分复杂。特别是锰渣水和氧化蜡洗水等，它们的化学耗氧量大、排出量多，是工厂较难治理的废水。解决办法之一是采用高效洗涤设备，减少废水数量，并用中和等方法处理，废水中的锰可以制成锰催化剂循环使用[87]。文献[88]对合成脂肪酸厂含SO_4^{2-}的废水处理进行了讨论。

废气 脂肪酸厂的气体污染主要来自贮罐放空气、冷凝器减压时的排出气、蒸馏塔放空的不凝气、系统中因细菌繁殖产生的臭味气体等。另外，脂肪酸厂散发到空气中的低分子量酸也是臭味的来源，特别是石蜡氧化厂氧化尾气有很讨厌的臭味，对皮肤、呼吸道粘膜有刺激。应将所有放空废气进行处理，并送入焚烧炉以消除废气污染。

废渣 固体污染物包括油脂加工时用过的白土、活性炭以及蒸馏、精馏后留下的蒸馏残渣、催化剂废料等。因油脂加工厂固体废料通常不多，可用坑埋法处理。加强废弃物的综合利用是三废治理中的理想方式。例如脂肪酸、脂肪胺蒸馏残渣可用作化肥添加剂，减少肥料结块。

9. 主要的天然脂肪酸

9.1. 月桂酸

由表1可知，天然油脂所含的主要脂肪酸中，月桂酸是碳数最少的脂肪酸之一。椰子油和棕榈仁油是月桂酸（lauric acid），$C_{12}H_{24}O_2$，[143-07-7]的主要油源。中国以进口椰子油为生产原料，但也从山苍子核油等国产原料试验提取和生产少量月桂酸。以烯烃和石蜡为原料制取合成脂肪酸时，可获得含月桂酸的混合脂肪酸。1990年对基因生物工程的研究，发现了月桂酰-酯酰载体蛋白硫酯酶在植物合成月桂酸时的重要作用，从而显示出培育富含月桂酸的新油料作物具有可能的前景[89]。

月桂酸为无色针状结晶。它可燃，毒性低，可溶于乙醇、乙醚和苯等有机溶剂，在20℃和60℃的100g水中分别溶解0.0055g和0.0087g月桂酸。相对密度d_4^{50}=0.8679；熔点44℃；沸点225℃（13.3kPa）；折射率n_D^{45}1.4323。

月桂酸广泛用于制取表面活性剂；月桂酸皂例如乙醇胺皂用作洗涤剂和乳化剂；月桂酸酯是增塑剂、乳化剂；月桂酰氯是有机合成中间体，用于制取酯和酰胺；月桂醇是制取洗涤剂和表面活性剂的主要原料；月桂酸的氮衍生物如十二胺用于杀菌剂和表面活性剂生产。

9.2. 肉豆蔻酸

几乎所有动植物油中均或多或少含有肉豆蔻酸（myristic acid），$C_{14}H_{28}O_2$，[544-63-8]，在肉豆蔻籽的脂中含量高达70～80%因而得名。但工业中肉豆蔻酸的来源是乳脂（10%）、鱼油（10～20%）、椰子油（17%）、棕榈仁油等动植物油脂。

肉豆蔻酸是白色叶状结晶，并有蜡状感。它溶于无水乙醇、乙醚、石油醚、苯和氯仿等有机溶剂，不溶于水，20℃和60℃下在100g水中溶解度分别为0.0020g和0.0034g。熔点58℃；沸点250.5℃（13kPa），d_4^{70}=0.8533。

肉豆蔻酸的用途与月桂酸类似，作为制备表面活性剂、化妆品等的原料，用于要求溶解度比月桂酸稍低而熔点又稍高的地方。另外也用于橡胶、涂料和润滑酯工业；在分析中用于测定钙、镁，并用于香料制备和有机合成。

工业上通过分馏可提供90%以上纯度的肉豆蔻酸。

9.3. 棕榈酸

棕榈酸（palmitic acid），$C_{16}H_{32}O_2$，[57-10-3]几乎存在于所有动植物油中，是最丰富的天然饱和脂肪酸之一。棕榈油中棕榈酸含量为35～40%。中国南方所产的乌桕油中含量在50%以上，可达70%左右，是制取棕榈酸的原料。

棕榈酸为白色鳞片状结晶。它溶于热乙醇、丙酮和三氯乙烷、乙醚，微溶于石油醚和冷乙醇，不溶于水（于20℃和60℃在100g水中的溶解度分别为0.72mg和1.2mg）。熔点63～64℃；沸点350℃或215℃（2kPa）；d_{41}^{70}=0.8487；n_D^{70}1.4304。

商业上棕榈酸与硬脂酸以混合物的形式，用商品名"硬脂酸"销售。纯的棕榈酸可用在食品、化妆品、医药、塑料等部门。纯棕榈酸是制取无味氯霉素、无味合霉素及高级化妆品的原料。棕榈酸的主要衍生物是酯、皂、醇以及氮衍生物，主要用于涂料、润滑酯、化妆品、塑料和洗涤剂工业。在分析中用于测定水硬度，沉淀Ca，Mg，Ba，Pb，Hg和Zn离子。

9.4. 硬脂酸

天然油脂中普遍含硬脂酸（stearic acid），$C_{18}H_{36}O_2$，[57-11-4]。动物脂肪中含量较高（20～30%），某些植物油脂如可可脂中也有较高含量（约达34%）。由于硬脂酸是工业中耗量最大的饱和脂肪酸之一，因此除回收分离天然油脂中成分外，大量硬脂酸来自不饱和脂肪酸如油酸的加氢。工业硬脂酸商品中，根据生产原料和产品用途情况，允许含大量棕榈酸，例如可达50%以上。通常生产硬脂酸的原料多用牛油、羊油、猪油、大豆油和棉籽油。

硬脂酸是带有光泽的白色蜡质固体。它可燃，无毒，稍溶于冷乙醇，易溶于热乙醇，易溶于丙酮、苯、乙醚、氯仿、四氯化碳和二氧化硫中。它不溶于水，在20℃和60℃下，100g水中的溶解度分别为0.29mg和0.50mg。硬脂酸的冰点69.41℃，熔点71.5～72℃，沸点361.1℃（分解）或232℃（2kPa），闪点196.1℃，自燃温度243℃，d_4^{80}=0.8390，折射率n_D^{80}1.4299，燃烧热11.35×10⁶J（2711.8kcal）。

硬脂酸可直接在工业中使用。例如用作蜡烛原料、橡胶、金属和塑料加工中助剂，医药和化妆品的添加剂。但是更多的应用是以衍生物的形式利用，特别是金属皂、酯、醇和含氮衍生物，它们广泛用作塑料的耐寒增塑剂、稳定剂，制表面活性剂、脱模剂、橡胶硫化促进剂、抛光剂、矿物浮选剂、高熔点润滑酯、防水剂等。此外硬脂酸还用于纺织、印染、皮革、蜡纸等工业中。

9.5. 油　酸

在所有动植物油脂中均存在高比例的油酸（oleic acid），$C_{18}H_{34}O_2$，[112-80-1]。油酸是资源最为丰富的天然脂肪酸之一。特别在植物油中，油酸的含量通常占1/3以上。橄榄油和杏仁油中油酸含量高达70～85%。近年选育的高油酸向日葵油中，油酸含量达80%左右。制油酸的原料通常为大豆油、棉籽油、牛羊油等动植物油。

工业级油酸是从黄色到红色的油状液体，有猪油气味，曝露于空气中颜色逐渐加深。纯油酸是无色透明液体。油酸无毒，可燃，可溶于乙醇、乙醚、苯、氯仿等有机溶剂，不溶于水。油酸的冰点11.8～12.2℃，相对密度d_4^{20}0.898。油酸有两种晶型（α，β型），熔点分别为13.4℃和16.3℃，沸点286℃（13kPa），折射率n_D^{60}1.4599，酸值198.6mg KOH/g，碘价88.9gI_2/100g，皂化值196～206mg KOH/g，闪点372℃，燃烧热11.23×10⁶J（2682kcal）。

油酸有反式异构体，称为反油酸（Elaidic Acid）[112-79-8]。油酸在约0.3%硒的存在下，于温度150～220℃受热异构化时，约有2/3油酸变成反油酸，可用丙酮进行重结晶精制。反油酸在常温下为固体，与油酸一样有

α-和β-两种晶型，熔点分别为43.7℃和44.8℃，沸点223℃（1.3kPa），相对密度 $d_4^{20}=0.8905$，折射率 n_D^{20} 1.4582。

工业用油酸有几种级别，主要由其中的硬脂酸和饱和脂肪酸含量而定（影响浊点）。常用油酸中含有7～12%饱和脂肪酸和少量亚油酸等多烯不饱和脂肪酸。油酸可制环氧化油酸酯，作塑料增塑剂。油酸氧化断链制壬二酸和壬酸，作聚酰胺树脂及航空润滑剂原料。油酸也用于乳化剂、印染助剂、矿物浮选剂的生产。由油酸制备的软皂用于各种纺织品的洗涤剂和纺织纤维润滑剂。在橡胶、金属加工、油漆涂料、皮革化工等部门油酸也有广泛的应用。少量油酸用来生产复写纸、圆珠笔油、打字蜡纸等文化用品。

9.6. 亚油酸

亚油酸（linoleic acid），顺9-顺12-十八碳二烯酸，$C_{18}H_{32}O_2$，[60-33-3] 与其它长链脂肪酸一起广泛存在于动植物油脂中，是资源最为丰富的天然脂肪酸之一。植物油中含量最高，例如大豆油和向日葵油中，亚油酸含量在50%以上，在红花油中高于70%，它们都是生产亚油酸原料。

纯的亚油酸是无色无臭的液体，工业级亚油酸可带淡黄色。亚油酸无毒、可燃、易被空气氧化，蒸馏时可发生分解。它可溶于无水乙醇、乙醚等多种有机溶剂，不溶于水。亚油酸凝固点－5℃，沸点228℃（1.86kPa），d_4^{18} 0.9026，碘价181.1g I_2/100g，折射率 n_D^{18} 1.4710。

在硒或氮氧化物作用下，亚油酸可转化为它的反式异构体——反亚油酸（linolelaidic acid）反9-，反12-十八碳二烯酸，[506-21-8]。它是一种结晶物质，熔点28～29℃，沸点179～183℃（100Pa）。

亚油酸有降低人体血液中胆固醇和血脂的作用，可用于制造治疗动脉粥样硬化病的药物，如益寿宁、脉通等。工业上亚油酸主要用于涂料、油墨的制造，也用于制取聚酰胺、聚酯树脂，与其它不饱和脂肪酸一起用于加氢硬化，制备硬脂酸及其衍生物。

9.7. 亚麻酸

亚麻酸（linolenic acid），顺9-顺12-顺15-十八碳三烯酸，$C_{18}H_{30}O_2$，[463-40-1] 也广泛存在于植物油中。特别在干性油中，含量最为丰富，如在亚麻籽油中含量50%左右，紫苏籽油中含量约55%。

纯的亚麻酸是无色、无味的液体，工业品通常带淡黄色。它不溶于水，溶于乙醇和乙醚。亚麻酸存在着α-，β-，γ-三种晶型。天然亚麻酸为α-型，熔点－10～－11.3℃，沸点224.5℃（1.3kPa），相对密度 d_4^{20} 0.9157，折射率 n_D^{20} 1.4800。在硒的作用下，亚麻酸可转化为反式异构体——反亚麻酸（linolenelaidic acid），反9-，反12-反15-十八碳三烯酸，[28290-79-1]，熔点29～30℃，不溶于水而溶于一般有机溶剂中。

通常亚麻酸与其它不饱和脂肪酸一起作为干性油组分大量用于油漆和涂料生产，在油墨中也大量使用。试剂纯品可作生化试剂。

9.8. 芥酸

芥酸（erucic acid），顺-13-二十二碳-烯酸，$C_{22}H_{42}O_2$，[112-86-7] 主要存在于高芥酸菜籽油中，是工业上迄今能大量提供的最长碳链天然脂肪酸。近年来为增加长链脂肪酸的原料供应，正在培育高芥酸新作物。中国的菜籽油含芥酸高，是世界上芥酸资源最丰富的国家。芥酸的另一工业来源是鱼油。

芥酸是白色针状结晶。它不溶于水，溶于甲醇、乙醇和乙醚中。芥酸的熔点为33.8℃、沸点241～243℃（665Pa），碘价75，酸值165.7，相对密度 d_4^{70} 0.8532，折射率 n_D^{70} 1.44438。

用稀硝酸、亚硝酸、含亚硝酸钠的稀硝酸、亚硫酸或硫处理，芥酸可转变为反式异构体巴西烯酸（brassidic acid），反13-二十二碳烯酸，[506-33-2]，从乙醇中得片状结晶。巴西烯酸熔点61.9℃，沸点285℃（4kPa），相对密度 d_4^{67} 0.8585，折射率 n_D^{64} 1.4472。

芥酸有很多工业用途，主要用于生产芥酸酰胺作聚乙烯薄膜的润滑剂。芥酸的胺类用于护发品、化妆品等日用化学品。芥酸加氢得到饱和的二十二碳酸（山嵛酸）、高压加氢得山嵛醇（二十二烷醇）或氯化菜醇（二十二碳烯醇）。用于防泡剂、水分蒸发抑制剂、石油和油品降凝剂、保鲜剂的生产。芥酸经臭氧化分解得到巴西基酸（十三碳二酸）和壬酸，用于大环麝香、工程塑料、航空润滑剂的制造[90～92]。最近从芥酸开发出汽车润滑油添加剂[93]，芥酸酯有抑制细菌生长的能力，正考虑将其作为生物抑制剂的可能性[94]。游离芥酸可作为食欲抑制剂。

9.9. 蓖麻油酸

蓖麻油酸（ricinoleic acid），12-羟基-顺9-十八碳烯酸，$C_{18}H_{34}O_3$，[141-22-0] 是最重要的天然取代脂肪酸，主要存在于蓖麻油中，约占蓖麻油脂肪酸的86%。

蓖麻油酸为黄色油状液体，有特殊气味，不溶于水，能以任何比例溶于乙醇、乙醚和丙酮。蓖麻油酸有两种晶型，熔点分别为6～8℃和15～17℃，常压蒸馏发生分解，1.3kPa下沸点245℃，相对密度 $d_{15.5}^{15.5}$ 0.940，折射率 n_D^{20} 1.4716。碘价88.5g I_2/100g，酸值187.9mg KOH/g。由于分子中存在不对称的12-碳原子，因此它具有旋光性，旋光率为＋6.25～＋7.5°。

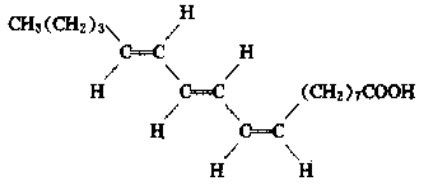
在氮氧化物作用下，蓖麻油酸转化为反蓖麻油酸（elaidoricinoleic acid），12-羟基反9-十八碳烯酸 [540-12-

5]，从石油醚中得针状结晶，熔点 52～53℃，沸点 240～242℃ (1.3kPa) 旋光率+6.67°。

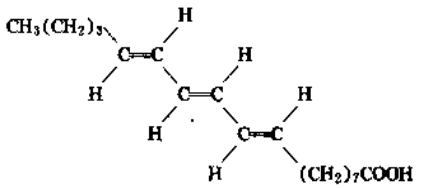
通常工业中使用蓖麻油或混合蓖麻油脂肪酸而不单分离出蓖麻油酸使用。蓖麻油酸的磺化产物类似于磺化蓖麻油，用作乳化剂、分散剂，也用在纺织工业中作助剂。蓖麻油酸的酯可用作纤维素高分子物质的溶剂型增塑剂，化妆品的乳化剂、分散剂等。蓖麻油酸催化加氢，生成羟基硬脂酸，主要用于配制润滑油，也用于化妆品、软膏、合成蜡、脱模剂。蓖麻油酸皂经碱熔制取癸二酸并副产辛醇可用于生产尼龙-1010、辛醛和辛酸。蓖麻油酸甲酯裂解得到十一碳烯酸甲酯并副产庚醛，用于制备十一碳烯酸和庚酸，可作为合成香料、润滑脂的重要原料。

9.10. 桐　酸

桐酸 (Eleostearic Acid, $C_{18}H_{30}O_2$) 有 α-桐酸 (顺 9-反 11-，反 13-十八碳三烯酸) [4337-71-7] 和 β-桐酸 (反 9，反 11，反 13-十八碳三烯酸 [544-73-0] 两种异构体。α-桐酸呈顺-反-反式排列，β-桐酸以反-反-反式排列，它们的结构式如下：



α-桐酸



β-桐酸

天然桐油中的桐酸主要是 α-桐酸。桐酸是重要的共轭多烯酸，主要存在于中国特产的油桐树籽中，占总脂肪酸量的 80%以上。从中国引种到拉丁美洲和非洲去的油桐树，其籽油中 α-桐酸量低，因而工业价值低[95,96]。

α-桐酸是白色结晶，溶于乙醇和大多数有机溶剂而不溶于水，在空气中能快速氧化。α-桐酸的熔点为 48～49℃、沸点 235℃(1.6kPa)、50℃时的粘度为 3.842Pa·s、相对密度 d_4^{56} 0.8980、折射率 n_D^{50} 1.5112。在紫外光、热或催化剂如硫、碘的作用下，α-桐酸转变为 β-桐酸。β-桐酸熔点 71.5℃，75℃时的粘度为 3.104Pa·s，相对密度 d_4^{80} 0.8839，折射率 n_D^{74} 1.5000。

桐酸通常以它的甘油酯(桐油)形式使用和销售而不分离成纯品应用。工业中主要利用它的快干性、可聚合性和共轭多烯的易反应性，用于涂料、不饱和聚酯、共聚高分子，作为油漆，环氧树脂、增塑剂、油墨、树脂的组分。由于桐酸(油)的易聚合性、聚合物(或改性聚合物)的耐水、耐腐蚀、高韧性、电绝缘性等特性，近年在印刷电路层压纸板的制备中得到越来越广泛的利用。另外，桐酸作为氯丁橡胶乳液聚合的乳化剂，可改善橡胶的抗张强度和稳定性。桐酸(油)的用途可参见文献[97～100]。

10. 重要的脂肪酸衍生物

10.1. 脂肪酸酯

脂肪酸甲酯是最重要的脂肪酸酯，世界产量已从 1950 年的 70kt 增加到 1982 年的 390kt[101]。由于脂肪酸甲酯的各种优点，有逐渐取代脂肪酸作为化工基本原料的趋势。

脂肪酸甲酯的物理性质如表 21 所示[102]。脂肪酸甲酯的制备可用甲醇与脂肪酸的酯化法或油脂与甲醇的酯基转移法[103]。例如，硬脂酸甲酯可用甲醇与硬脂酸摩尔比 3～5，酯化回流时间 1.5～2.0h，催化剂为硫酸，用量为硬脂酸的 4～6%等条件来制备。所得产品酸值在 4 以下，收率高于 97%。如果用油脂为原料，脂肪酸利用率高于 98%，精甲酯回收率 95%以上、甘油回收率高于 95%。通常用减压蒸馏等方法精制脂肪酸甲酯。其它的主要低级醇酯是乙醇酯、丙醇酯和异丁醇酯。

表 21　脂肪酸甲酯的物理性质

碳数	脂肪酸甲酯	mp, ℃	bp, ℃(Pa)	d_4^t	n_D^t
6	己酸	−71.0①	151.5	0.88932 (15)	1.40699 (15)
7	庚酸	−55.8①	173.8	0.88459 (15)	1.4113 (20)
8	辛酸	−34	193～194	0.8942 (0/0)	1.4170 (20)
9	壬酸		213～214 (10^5)	0.8765 (17.5)	
10	癸酸	−18	160.6 (1.3×10^4)	0.8558 (40)	1.4256 (20)
11	十一烷酸		123 (666～1333)	0.8545 (40)	
12	月桂酸	5	141 (2000)	0.8533 (40)	1.4318 (20)
13	十三烷酸	20.5		0.8524 (40)	1.4263 (70)
14	肉豆蔻酸	18.5	146.3 (666)	0.8517 (40)	1.4370 (20)
15	十五烷酸	18.5	199 (4000)	0.8615 (25)	1.4390 (20)

续表

碳数	脂肪酸甲酯	mp,℃	bp,℃(Pa)	d_4^t	n_D^t
16	棕榈酸	30.6	168.4 (666)	0.8505 (40)	1.4294 (50)
17	十七烷酸	29.7		0.8499 (40)	
18	硬脂酸	39.1	189.4 (666)	0.8496 (40)	1.4328 (50)
18′	油酸	19.9	212～213 (2000)	0.8596 (40)	1.4522 (20)
18′	反油酸		213.5～215 (2000)	0.87025 (15)	1.4462 (25)
18″	亚油酸		145～150 (6.7)	0.8720 (40)	1.4594 (25)
18‴	亚麻酸			0.8834 (40)	1.4711 (20)
18″	硬脂炔酸	−3	204～206 (2666)		
18′	蓖麻油酸	−4.5	225 (1333)		1.4628 (20)
18′	反蓖麻油酸	28.9～29.8			1.4470 (60)
19	十九烷酸	39.3		0.8493 (40)	
20	花生酸	46.6		0.8488 (40)	1.4352 (50)
21	二十一烷酸	47.6			
22	山嵛酸	53.3			1.4262 (80)
22′	巴西烯酸	34～35			
22′	芥酸		220 (133)	0.8565 (40)	1.4558 (20)
23	二十三烷酸	54.4			
24	巴西棕榈酸	58.4			1.4283 (80)
25	二十五烷酸	60.0			
26	蜡酸	63.45			1.4301 (80)
28	褐煤酸	67.5			1.4320 (80)
29	二十九烷酸	68.8			
30	三十烷酸	71.7			
32	三十二烷酸	74.9			
34	三十四烷酸	77.9			
36	三十六烷酸	80.9			
38	三十八烷酸	83.1			
40	四十六烷酸	91.0			

① 为凝固点。

脂肪酸与中长碳链醇进行酯化反应时，可用甲苯共沸等脱水方法来促使反应完成。近年研究了大网状离子交换树脂、磺化聚苯乙烯酮等用于高级醇酯化的新型催化剂。典型的高级醇酯是霍霍巴（jojoba）酯，它主要由二十碳-烯酸和二十二碳-烯酸与二十碳-烯醇及二十二碳-烯醇的酯的混合物组成。由于它对人体的特殊适应性和长链结构，在化妆品、极压润滑油及其它工业部门中应用日益增多。

脂肪酸与多元醇的酯化反应要求230～300℃的高温和强烈的搅拌；对更大分子的多元醇例如蔗糖，由于反应温度太高，导致原料或产品分解，通常用脂肪酸酯与蔗糖的酯基转移反应来制备蔗糖的多元酯。由甘油与脂肪酸或甘油与油脂反应所得到的甘油部分脂肪酸酯是最重要的脂肪酸多元醇酯。它们常以混合物形式使用，其中甘油单酸酯含量40～48%，二酯30～40%，油脂5～10%，脂肪酸0.2～9%，甘油4～8%。用分子蒸馏法可将甘油单酸酯提纯到90%以上，纯品主要用于医药工业。

脂肪酸酯的性质和生产方法用途参见有机酯和酯化。

10.2. 二元酸

羟基酸热解时在羟基位置断链，工业上利用这一性质从蓖麻油酸制取癸二酸并副产2-辛醇。裂解反应是在催化剂甲酚存在下加碱并加热到260～280℃下进行，生成的钠盐经酸化后得到癸二酸。

利用不饱和脂肪酸的氧化裂解，是工业上生产二元酸的又一重要方法。从油酸制得壬二酸，从芥酸制得巴西基酸，氧化裂解时的氧化剂最初用铬酸和高锰酸钾，从50年代起改用臭氧[104]。以油酸氧化裂解为例，过程分两步进行，第一步在氧化塔中，含臭氧约2%的氧与自上而下的油酸/壬酸（酸配比1∶1）溶液逆流接触，温度约40℃，油酸先生成臭氧化物。第二步将臭氧化物在氧化分解塔中与含微量臭氧的氧气逆流接触，从而使臭氧化物分解成壬酸和壬二酸，温度约100℃。裂解产物在230℃和3.3kPa下蒸出壬酸后，再在270℃和0.1～0.5kPa（3～4mm Hg）下蒸出壬二酸。可以用重结晶法再精制壬二酸。用芥酸代替油酸，用臭氧化-氧化分解法制得巴西基酸并副产壬酸。

二元酸的性质和生产方法的详细内容参见二元羧酸条目。

10.3. 脂肪酸含氮衍生物

工业上最重要的脂肪酸含氮衍生物是脂肪酰胺和脂肪胺。前者包括油酸酰胺、硬脂酸酰胺和芥酸酰胺，后者包括伯、仲、叔胺和季铵盐。

脂肪酸及其衍生物例如脂肪酸酯、脂肪酰氯与氨或尿素反应能制得脂肪酰胺。例如硬脂酸酰胺是在高于200℃温度下用液氨和氯化铵处理硬脂酸制得的[105]。

生产脂肪胺的中间体是脂肪腈。它是脂肪酸在温度280～360℃和低压下与氨反应的产物。酰胺受热时脱水也生成脂肪腈。在非均相催化剂存在下，脂肪腈加氢制得脂肪伯胺，主要的催化剂是Ni、Co、Cu或Cr，阮内镍(Raney nickel)是常用催化剂。改变脂肪腈加氢条件能制得仲胺。伯胺催化脱氢或脂肪醇在连续脱水条件下与氨反应也制得仲胺。伯胺和仲胺用甲醛进行还原烷基化反应或者脂肪醇、脂肪酰氯与胺反应能制得叔胺。仲胺或叔胺与氯甲烷、硫酸二甲酯或氯苄进行烷基化反应而制得季铵盐[106,107]。

德国Hoechst公司已开发了油脂与氨一步法制备脂肪腈的工艺，省去了油脂水解和蒸馏过程，从而达到节约能源、减少投资的目的[108]。

高级脂肪胺的性质、生产方法等参见胺条目。

10.4. 二聚酸

二聚酸是在白土存在下，由不饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸（甲）酯进行高温聚合制得的[109]。常用的原料是妥尔油脂肪酸。工业上常用的二聚酸产品中通常含少量的三聚酸和单体酸。对于二聚酸的制备、性质、用途的详细内容可参见二聚酸条目。

在用不饱和脂肪酸（油酸）通过热聚生产二聚酸时，有部分脂肪酸发生重排作用生成带支链的单体十八碳酸。经分离、氢化等操作后得到异硬脂酸。它是一种带有甲基支链异构体的复杂混合物，在化妆品、润滑剂、塑料、涂料等部门的应用已日益广泛，1990年价格上涨到2500美元/吨左右[110,111]。

10.5. 脂肪醇

在高温、高压和催化剂存在下，脂肪酸或脂肪酸甲酯与氢反应得到脂肪醇[112～114]。有关脂肪醇的性质、生产方法、产品规格和用途的详细说明，可参见脂肪醇条目。

油脂直接加氢也能得到脂肪醇，但不能得到甘油作副产品。Henkel公司已宣布将用新的油脂直接加氢“一步”制取脂肪醇工艺建设一座4万吨/年脂肪醇厂[115]。

11. 脂肪酸的用途

今天，以脂肪酸为原料生产的化工产品达数千种之多，在日用化工、轻工、纺织、金属加工、油田开采等工业部门得到了越来越广泛的利用。

饱和脂肪酸主要是硬脂酸，主要用于乳液聚合和作为橡胶添加剂，又是蜡烛的重要原料。它的盐类（金属皂）在塑料工业中作稳定剂、增塑剂和润滑剂。钠皂大量用于洗涤剂、肥皂和化妆品。酯类在食品工业中用作乳化剂。它的含氮衍生物作为表面活性剂广泛用于纺织、交通、洗涤剂、塑料、化妆品工业。不饱和脂肪酸包括妥尔油脂肪酸用于选矿和制备油田化学品。此外也用于生产在涂料工业中应用的二聚和三聚酸。油酸和芥酸经臭氧化可生产二元酸进而制备尼龙。油酸还用于制备金属加工液和纺织品处理剂及润滑剂。

脂肪酸酯是类重要衍生物。一元醇酯主要用于增塑剂和化妆品工业。长链脂肪醇与长链脂肪酸构成的酯以其特殊性能得到了人们的重视[116]，在化妆品、石油和润滑剂等工业部门有重要应用。脂肪酸甲酯是一种基础油脂化学品，大量用于脂肪醇生产。另外也用它生产其它衍生物，例如生产用于金属加工和作表面活性剂的烷醇酰胺。特别是甲酯直接磺化得到的α-脂肪酸甲酯磺酸钠，用作新型表面活性剂日益得到人们的重视。与相应的脂肪酸相比，甲酯具有熔点低、腐蚀性小的优点，因此加工和运输更为方便；在贮存期间色泽也更为稳定。另外因沸点较相应脂肪酸低，更易通过分馏提纯，因而脂肪酸甲酯有逐渐取代脂肪酸作为油脂化工基本原料的趋势。脂肪酸的多元醇酯，例如蔗糖酯被用作食用脂肪的低热值替代物和血液中胆固醇的降低剂。脂肪酸与甘油反应制得的甘油部分脂肪酸酯是食品和医药工业中广泛使用的乳化剂，常以混合物形式利用，其中甘油单酸酯含量40～48%，二酯30～40%，其余为油脂、脂肪酸和甘油。用分子蒸馏法可将甘油单酸酯提纯到90%以上，纯品主要用于医药工业。

脂肪酸含氮衍生物是脂肪酸最重要衍生物之一。含氮衍生物主要有酰胺、伯胺、仲胺、叔胺和季铵盐。脂肪酰胺如油酸-酰胺、硬脂酸酰胺、芥酸酰胺，它们用作聚乙烯、聚丙烯拉制薄膜时的润滑剂、防粘结剂和抗静电剂。直链烷基二乙醇酰胺是重要的非离子表面剂。二聚酸的酰胺是环氧树脂固化剂，聚酰胺用于热熔性粘结剂。脂肪伯胺用于硬橡胶脱模和再生。伯胺的盐如醋酸盐是浓缩低品位钾矿的浮选剂，也作磷酸盐矿、云母、长石和硅石的富集剂。伯胺或其它脂肪胺生产中遗留下的蒸馏残渣可作肥料组分，也是肥料的抗结块剂，伯胺也用于石油工业作防腐蚀剂。但更大量的伯胺是用作中间体制取季铵盐和羟乙基衍生物。仲胺主要作化学中间体，也作纺织助剂。叔胺用于防腐剂、燃料添加剂、杀虫剂、矿石浮选剂和化妆品工业。季铵盐是纤维柔软剂、杀菌剂、沥青乳化剂和化妆品组分。

多烯酸与邻苯二甲酸酐及多元醇反应生成醇酸树脂，在涂料工业中有非常重要作用。共轭脂肪酸例如有共轭三烯的桐酸也是涂料工业的传统原料。由不饱和脂肪酸或酯制得的二聚酸以及一些短链和饱和脂肪酸也用在涂料工业中。

脂肪酸的乙氧基衍生物是重要的非离子表面活性剂。改变乙氧基的单元数，可得到不同亲水亲油性能的产品，作为乳化剂在诸如医药、农药、皮革化工等部门得到了广泛使用。

脂肪酸加氢主要用于降低脂肪酸的碘价和生产饱和

脂肪酸。氢化后的脂肪酸色泽明亮、颜色稳定、不易变质。氢化脂肪酸的用途，以1978年美国的氢化牛油和豆油脂肪酸为例示于图17中[117]。

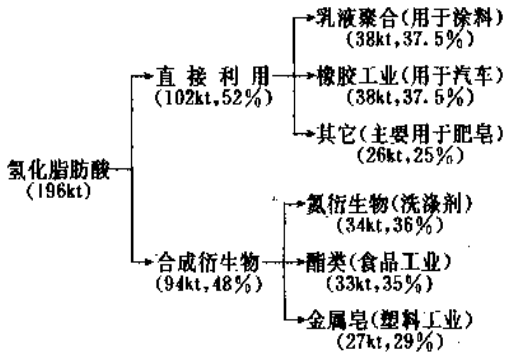


图17 美国氢化牛油脂肪酸的用途和分配

目前大量脂肪酸和脂肪酸甲酯用于生产饱和与不饱和脂肪醇。这些醇是洗涤剂生产的主要原料，也是生产表面活性剂、乳化剂、纺织助剂、油田化学品、增塑剂等的重要原料，在化妆品工业中脂肪醇也有重要作用。

脂肪酸与卤化物反应生成的脂肪酰卤是重要的有机合成中间体，用于生产增湿剂、去垢剂、皮革化工品、油田化学品等。

参考文献

[1] 全国高等农林院校试用教材，《作物栽培学》(南方本)，上册，299页；下册，191页，249页，上海科学技术出版社，上海，1980年。

[2] 潘吉星，《中国古代科技成就》，223页，中国青年出版社，北京，1978年。

[3] Kern, J. C., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 716A(1979).

[4] US 601603(1898), Twitchell, E..

[5] US 2139589(1938), Ittner, M. H..

[6] US 2156863(1939), Mills, V..

[7] James, A, T., Martin, A. J. P., *Analyst*, **77**, 915(1952).

[8] 蔡民伟，天津日化简讯，(2)，1(1979)。

[9] *Chem. Eng.*, **88**, (24), 68(1981).

[10] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 4, p. 835, 1978.

[11] 宋尚贤，油脂科技，(4)，53(1981)。

[12] Pigaen, W. J., "High and low Erucic Acid Rapeseed Oil", p, 48, Academic Press., New York, 1983.

[13] Fick, G. N., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 1252(1983).

[14] Princen, L. H. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 218(1984).

[15] Swanson. M. L. et al., *Preprints Paper-Am. Chem. Soc., Division of Fuel Chemistry*, **31**, 43(1986).

[16] 平野三郎，油化学，**31**，197(1982).

[17] Neihof, R. A. et al., *Preprints-Am. Chem. Soc., Division of Petroleum Chemistry*, **32**, 865(1987).

[18] Carlson, K. D., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **16**, 95 (1977).

[19] *Chem. Marketing Reporter*, 15(March 23, 1992).

[20] "油脂産業年鑑，油脂"1988年8月增刊，p. 85, p. 184，幸書房株式会社，東京，1988.

[21] Fineberg, H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 805A(1979).

[22] Leonard, E. C. et al., *J. Am. Oil Chem Soc.*, **61**, 176(1984).

[23] Richtler, H. J. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 160(1984).

[24] 日本油化学協会編，"油脂化学便覧"，改訂二版，p. 79，丸善株式会社，東京，1985.

[25] Markley, K. S., "Fatty Acids", Interscience Pub. Inc., New York, 1947.

[26] 魏文德主编，《有机化工原料大全》第2卷，551页，化学工业出版社，北京，1989年。

[27] Domonska, V., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1153(1987).

[28] 刘述尧等，化工厂设计(3)，43(1990)。

[29] 章景山等，《流体热物理性质的计算》，化学工业出版社，北京，1982年。

[30] Fisher, C. H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 1647(1988).

[31a] Somayazulu, G. R., "Thermodynamic Research Center (Texas) Bulletin", p. 478, p. 574, Sep. 1984~Mar, 1985.

[31b] Daniel Swern, "Bailey's Ind. Oil and Fat Products", 4th ed., vol. 1, p. 194, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.

[31c] Markley, K. S., "Fatty Acids", part4, p. 2588, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.

[31d] Markley. K. S., "Fatty Acids", part 1, p. 514, Int. Pub., Inc., New. York, 1960.

[32] Stockburger, G. J., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 774A (1979).

[33] Bauer, S. T., *Oil & Soap*, **23**, 1(1946).

[34] CN—GK 85 108182(1987)，生川祐二等(日清制油株式会社).

[35] Barnebey, H. L. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **25**, 95 (1948).

[36] Sonntag, N. O. V., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 729A(1979).

[37] Brandt, H. W. u. a., *Chem-Ing-Tech.*, **50**, 345(1978).

[38] Nieschlag, H. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 723(1971).

[39] 郁仁贻编译，《最新油脂工业大全》，570页，徐氏基金会出版部出版，台北，1984年。

[40] 王志明，四川化工，(1)，45(1989)。

[41] Алабаев, Е. Х., и. др., *Труды института органического катализа и электро-химии АНКазССР*, (20), 113(1980).

[42] Khosta, C, et al., "Proc. DAE Symp. Newer Approaches Biol. Appl. ", p. 93(1985); CA. **105**, 113545(1986).

[43] 特許公報 昭62—278991(1987), Tanaka, Yukihisa (Shokuhin Sangyo Bioreactor System Gijutsu Kenku Kumiai).

[44] 特許公報 成平1—16593(1989), Yamaguchi, Chozo, (Ito Oil Mfg, Co. Ltd.).

[45] Ep 200648(1986), Gancet, C. et al. (Societe Nationale Elf

Aquitaine;CECA S. A.).
[46] Molinari,R. ,*Acqua Aria*,(6),685(1987).
[47] FR 2603900(1988),Tavss,E. A. (Colgate-Palmolive Co.).
[48] IUPAC Applied Chem. Div. , *Pure Appl. Chem.* , **53**, 783 (1981).
[49] 特許公報 昭55—160742(1980),(日本油脂株式会社).
[50] Haraldson,G. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**61**,219(1984).
[51] Stage,H. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**61**,204(1984).
[52] Stage,H. ,*Fett Wissenschaft Techologie*,**90**,358(1988).
[53] Gasser,G. et al. ,*Chem. Tech.* (Leipzig),**40**,333(1988).
[54] Witt, H. J. et al. , *Revue Francaise des Corps Gras*, **34**, 69 (1987).
[55] US 4792418(1988),Rubin,D. et al. (Century Laboratories, Inc.).
[56] 特許公報 昭60—214757(1985), Unno, Hiroshi(JGC Co.).
[57] Keurenties, J. T. F. et al. , *I²-Processtechnologie*(*Neth*) **4**, (6~7),33(1988);CA,**109**,147996(1988).
[58] 特許公報 昭62—289204(1987),Morishita,Mitsugi(Kao Co.).
[59] US 4578223(1986),Cleary,M. T. (UOP. Inc.).
[60] W. 山德尔曼著,王定选等译,《天然树脂,松节油和木浆浮油化学和工艺学》,327页,中国林业出版社,北京,1982年。
[61] Klimmek,H. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**61**,202(1984).
[62] Duveen,R. ,u. a. ,"Der Buss-Schleifenreaktor in der Oel-und Fetthärtungsindustrie-Fetteseifen-Anstrichmittel",1 sonderheft,1982.
[63] Hsu,N. et al. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**66**,232(1989).
[64] EP 160544(1985),Basu,A. et al. (Indian Explosives Ltd.).
[65] Haupt,D. E. et al. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**61**,276(1984).
[66] 海尔曼·斯塔格著,天津日化简讯编辑部译,天津日化简讯,(5),1(1973)。
[67] Перченко,А. А. , *Нефтепер. и нефтехим.* (2),34(1981).
[68] 羟基酸代替植物油协作组,涂料工业(1),20(1977)。
[69] *Chem. Eng.*. **84**,122(1977).
[70] Богданова, Н. А. и др. , *Нефтепер. и нефтехим* , (9), 22 (1988).
[71] *Hydrocarbon Processing*,**58**(11),198(1979).
[72] Van Brederode,H. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**61**,247(1984).
[73] EP 249359(1987),Mirviss,S. B. (Stauffer Chem. Co.).
[74] Hofmann, P. et al. , *Hydrocarbon Processing*, **60**(10), 151 (1981).
[75] Keim,W. et al. ,*J. Mol. Catal.* ,**54**,95(1989).
[76] Rice,E. E. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**56**,754A(1979).
[77] Косменко,Ю. Л. ,и др. , *Нефтепер. и нефтехим.* , (12),43 (1986).
[78] AOAC编,李述信等译,《AOAC分析方法手册》上册,922页,中国光学学会光谱专业委员会出版,1986年。
[79] Golovaya,R. V. et al. ,*Chromatographia*,**10**,546(1977).
[80] 李京民等,色谱,7,100(1989)。
[81] Heckers,H. et al. ,*J. Chromatogr.* ,**136**,311(1977).
[82] Rezanka,T. et al. ,*J. Chromatogr.* ,**472**,290(1989).
[83] 芝原章等,油化学,**34**,618(1985)。
[84] Kabara,J. J. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**56**,754A(1979).
[85] Boyer,M. J. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**61**,297(1984).
[86] Malaszkiewicz, J. , *Fett Wissenschaft Technologie*, **90**, 59 (1988).
[87] 曾昭薰等,天津日化简讯,(1),18(1982)。
[88] Курмашова,С. Я. ,и др. , *Нефтепер. и нефтехим.* , (9),27 (1988).
[89] *Chemical Marketing Reporter*,22(July 30,1990).
[90] 朱世永等,天然气化工,(6),50(1982)。
[91] 朱世永,天然气化工(4),59(1983)。
[92] 朱世永,四川化工,(1),19(1984)。
[93] *Chemical Marketing Reporter*,10(Jan. 15. 1990).
[94] Bailey,A. V. et al. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**66**,932(1989).
[95] 古村幸雄等,油脂,**39**(6),66(1986).
[96] 吉村幸雄等,油脂,**39**(7),60(1986).
[97] 朱世永等,《马来化桐油的制取和应用》,中国粮油学会油脂专业学会第三届年会论文,武汉,1990年。
[98] 朱世永等,《涂料工业中桐油利用的方向》,中国粮油学会油脂专业学会第三届年会论文,武汉,1990年。
[99] 朱世永等,《新型桐油快干印刷油墨》,中国粮油学会油脂专业学会第三届年会论文,武汉,1990年。
[100] 朱世永等,《桐油在印刷电路化工材料中的应用》,载于《四川省桐油及其副产物开发利用对策研究报告汇编》,55页,四川省科学技术情报研究所,成都,1991年。
[101] Richtler,H. J. et al. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**61**,160(1984).
[102] 日本油化学協会編,"油脂化学便覧",改訂二版,p. 91, 丸善株式会社,東京,1985.
[103] 宋逊礼等,日用化学工业,(2),1(1987)。
[104] Kadesch,R. G. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**56**,845A(1979).
[105] McKenna,A. L. ,"Fatty Amides",p. 12,Witco Chem. Co. , Memphis,Tenn. ,1982.
[106] 朱世永,天然气化工,(4),45(1985)。
[107] Billenstein,S. et al. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**61**,353(1984).
[108] US 4234509(1980),Billenstein,S. (Hoechst A. -G.).
[109] Leonard,E. C. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**56**,782A(1979).
[110] Kinsman,D. V. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**56**,823A(1979).
[111] *Chemical Marketing Reporter*,11(March 5,1990).
[112] Kreutzer,U. R. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**61**,342(1984).
[113] Lurgi Gasellschaften-Gas Technology Div. ,"Fatty Alcohol Process",Frankfurt,1986.
[114] 关鹏博主编,《脂肪醇制造与应用》,轻工业出版社,北京,1990年。
[115] *Chemical Marketing Reporter*,21(July 31,1989).
[116] 朱世永,精细化工,(6),1(1989)。
[117] Hastert,R,C. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**56**,732A(1979).

gaomengsuanjia
高锰酸钾 Potassium Permanganate 见锰化合物。

gaowen dianchi
高温电池 Cells, High Temperature 见电池。

gaowen hejin

高温合金　High Temperature Alloys

黄乾尧　冶金工业部钢铁研究总院

1. **概述**…… 676
2. **性能**…… 677
2.1. 蠕变…… 677
2.2. 应力松弛…… 679
2.3. 机械疲劳…… 679
2.4. 热疲劳…… 681
2.5. 抗氧化…… 681
2.6. 热腐蚀…… 682
3. **合金强化**…… 683
3.1. 固溶强化…… 683
3.2. 晶界强化…… 683
3.3. 沉淀强化…… 685
3.4. 氧化物弥散强化…… 686
3.5. 复合强化…… 687
4. **防护涂层**…… 687
4.1. 涂层的要求和分类…… 687
4.2. 扩散涂层…… 687
4.3. 包覆涂层…… 688
4.4. 隔热涂层…… 688
5. **合金**…… 688
5.1. 铁基高温合金…… 688
5.1.1. 发展过程…… 688
5.1.2. 合金元素作用…… 688
5.1.3. 合金分类…… 689
5.1.4. 合金牌号与性能…… 689
5.1.5. 用途…… 689
5.2. 镍基高温合金…… 690
5.2.1. 发展过程…… 690
5.2.2. 合金元素作用…… 692
5.2.3. 合金组织…… 693
5.2.4. 合金分类…… 695
5.2.5. 合金牌号、性能及用途…… 699
5.3. 钴基高温合金…… 699
5.3.1. 发展过程…… 699
5.3.2. 合金元素作用…… 699
5.3.3. 合金组织…… 700
5.3.4. 合金牌号及其性能…… 700
5.3.5. 用途…… 700
5.4. 定向凝固高温合金…… 701
5.4.1. 发展过程…… 702
5.4.2. 合金成分和组织…… 702
5.4.3. 合金牌号与性能…… 702
5.5. 粉末高温合金…… 703
5.5.1. 发展过程…… 703
5.5.2. 合金分类…… 703
5.5.3. 合金牌号及性能…… 703
5.5.4. 用途…… 705
5.6. 金属间化合物…… 705
6. **成型和加工工艺**…… 706
6.1. 熔炼…… 706
6.1.1. 一次熔炼…… 706
6.1.2. 二次重熔…… 707
6.1.3. 合金熔炼特点…… 707
6.2. 热加工工艺…… 708
6.2.1. 高温合金热加工特性…… 708
6.2.2. 锻造、轧制与挤压…… 708
6.2.3. 机械热处理、细晶化及超塑性加工…… 708
6.3. 精密铸造工艺…… 709
6.3.1. 普通精密铸造…… 709
6.3.2. 定向和单晶合金铸造…… 709
6.3.3. 细晶铸造…… 710
6.4. 粉末冶金工艺…… 710
6.4.1. 制粉…… 710
6.4.2. 压实…… 711
6.4.3. 机械合金化…… 712
6.5. 热处理…… 712
6.5.1. 固溶热处理…… 712
6.5.2. 时效热处理…… 712
6.5.3. 特殊弯曲晶界处理…… 712
参考文献…… 713

基本参考文献…… 713

1. 概 述

高温合金是指那些在600～1200℃高温下能承受一定应力并具有相应抗氧化或抗腐蚀能力的合金。它是30年代末期英、德、美等国为着新型航空发动机需要而发展起来的。40年代初，英国首先在80Ni-20Cr合金中加入少量铝和钛，形成γ′相使之强化，研制成第一种有一定高温强度的镍基合金。同期美国用Vitallium钴基合金制成活塞式航空发动机用涡轮增压器叶片，并研制出Inconel镍基合金制作喷气发动机的燃烧室。以后为了进一步提高材料的高温强度，在镍基合金中增加铝、钛含量，同时加入了各种固溶强化元素钨、钼、铌、钽、钴、铼等，研制出一系列牌号的合金，如英国的“Nimonic”，美国的“Mar-M”，“René”和“IN”等；在钴基合金中，加入镍、钨、钼、钽等元素，发展出如WI-52、HA 188、FSX-414和Mar-M509等钴基高温合金。但由于钴资源缺乏，除碳化物外尚未找到合适的高温强化相，故钴基高温合金在70年代以后未得到发展。40年代，特别是第二次世界大战期间，铁基高温合金有了发展，50年代出现了A-286和Incoloy 901等牌号。由于资源条件的限制，中国在60年代先后研制出许多铁基高温合金GH 140、GH 135、K13等牌号。但终因高温稳定性差，70年代以来发展缓慢。前苏联于1950年前后开始生产“ЭN”系列牌号的镍基高温合金，以后又有“ЭП”系列变形高温合金和“ЖС”系列铸造高温合金。中国1956年开始试制高温合金，最先研制成功的是WP-5发动机火焰筒用GH 30合金，以后逐渐形成“GH”系列的变形高温合金和“K”系列的铸造高温合金，80年代后出现“DZ”和“DD”系列的铸造定向高温合金和单晶高温合金。至今，中国研制和生产的高温合金牌号上百种，其中铁基合金32种，钴基合金4种，其余皆为镍基合金。中国航空发动机涡轮叶片、涡轮盘及燃烧室用高温合金的发展情况分别如图1～3所示。为了适应航空发动机涡轮进口温度不断提高的需要，美国采用定向凝固工艺制出铸造定向柱晶高温合金叶片和铸造单晶高温合金叶片，采用粉末冶金工艺制出粉末高温合金涡轮盘和氧化物弥散强化高温合金叶片。

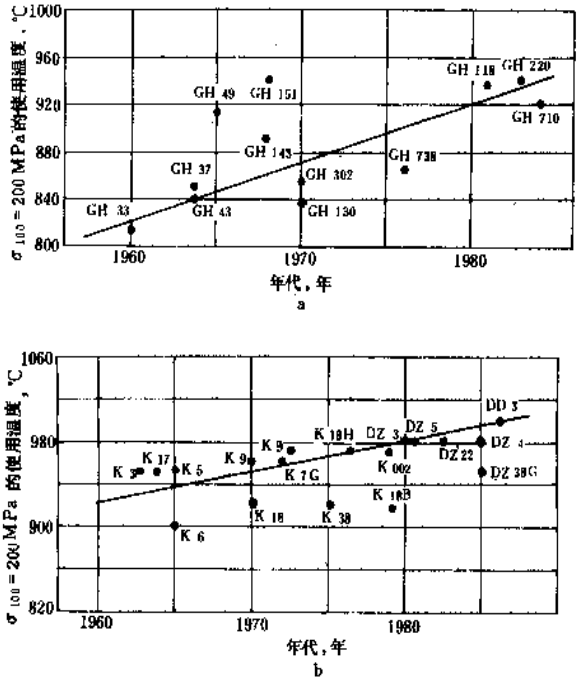


图1 中国涡轮叶片用高温合金的发展

a. 涡轮叶片用变形合金；b. 铸造叶片合金

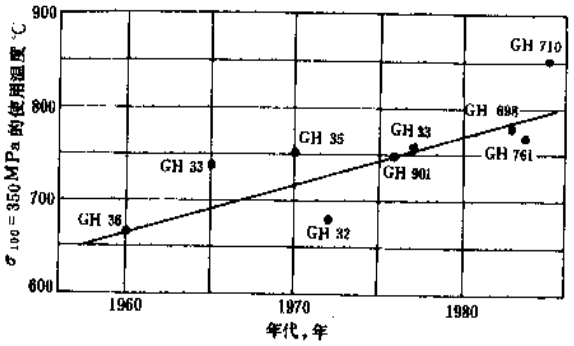


图2 中国涡轮盘用高温合金的发展

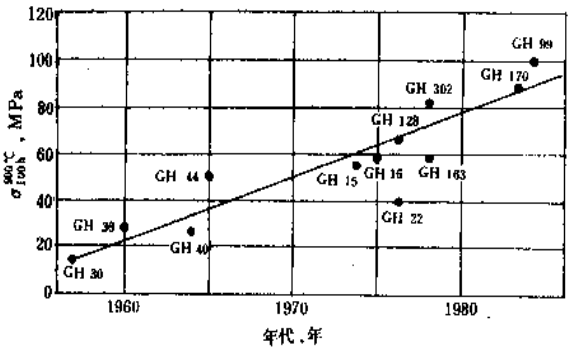


图3 中国燃烧室用高温合金的发展

按其用途高温合金可分为涡轮及导向叶片用高温合金、涡轮及压气机盘用高温合金和燃烧室板材用高温合金；按基体元素则可分为铁基高温合金、镍基高温合金

和钴基高温合金；按制备工艺可分为变形高温合金、铸造高温合金和粉末冶金高温合金；按合金强化方法有固溶强化型、沉淀强化型、氧化物弥散强化型和复合强化型等。

高温合金主要用于制造航空、船舶、机车和工业用燃气涡轮的涡轮叶片、导向叶片、涡轮盘、高压压气机盘和叶片以及燃烧室等高温部件（图4）。当前航空发动机中，高温合金用量占整个发动机总重量的40～60%。高温合金还用于制造航天飞行器、火箭发动机、核反应堆、石油化工和冶金设备及煤的转化等能源转换装置。

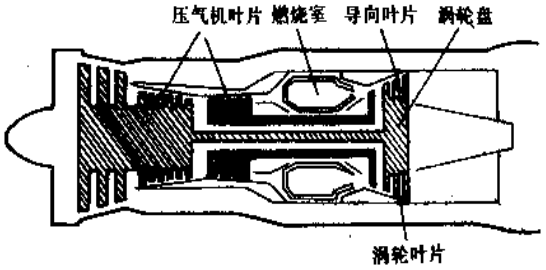


图4　航空燃气涡轮中高温合金部件示意

燃气涡轮等热能转换成机械能或电能的能源转换装置中，提高材料的承温能力，使热过程在更高温度下进行，可提高能量转换效率，降低能耗。因此在高温领域中，高温合金的应用范围愈来愈广，对其承温能力的要求也愈来愈高。近50年来，正是由于高温合金材料的不断改进，以及相应冷却技术的发展，才有今天大推力和高速度的航空发动机。

高温合金的使用具有如下特性：① 工作环境温度可以是恒定的，如连续式加热炉内的支撑件；也可以是周期性剧烈变化的，如燃气涡轮叶片。工作环境气氛可以是还原性的，也可以是大气下的氧化气氛。环境应力则如高温加热炉的结构件几乎不受应力，也可以如燃气涡轮盘应力高达几百MPa。② 通常材料的承温能力与所受应力大小有关。在应力作用下，一般材料的承温能力只有0.3～0.7 $T_{熔}$（$T_{熔}$为材料的熔化温度），而高温合金应力作用下的承温能力已达到0.8 $T_{熔}$以上，超过了任何合金材料。③ 用作高温合金的金属基本物理性能如表1所列。镍的熔点虽然最低，但镍基合金却是目前结构材料中使用温度最高的，可见熔点并不是决定材料使用温度的唯一因素。用作转动件的合金，必须考虑其密度，因为离心力是随着密度而增加的。高温合金中钨、铝、钽等元素含量增加，其高温强度提高，但其密度也跟着增加。高温下使用的配合件，必须考虑其热膨胀系数的匹配性。在温度周期性变化的零件，热应力值大小与其热膨胀系数成正比。尽管铁基、钴基和镍基合金的热膨胀系数大，但热导率也高，使材料内热梯度小，减小其热应力值。

表1　用作高温合金的金属基本物理性能

金属	晶体结构 室温	晶体结构 1000℃	熔点 ℃	密度 g/cm³	膨胀系数 10^6/℃	热导率 W/(m·K)	杨氏模量 GPa
Co	*hcp*	*fcc*	1495	8.85	13.8	69.0	206.8
Ni	*fcc*	*fcc*	1453	8.90	13.3	92.0	206.8
Fe	*bcc*	*fcc*	1537	7.87	11.76	75.3	196.5
Cr	*bcc*	*bcc*	1890	7.2	6.2	66.9	248.2

2. 性　能

2.1. 蠕　变

高温下金属及其合金的力学行为不仅取决于温度，还与时间有关。在低应力长时间作用下，即使应力远低于材料的屈服强度 $\sigma_{0.2}$，仍将产生缓慢的塑性变形，这种在恒定应力作用下材料随着时间延长发生缓慢而连续的变形称为蠕变。随着燃汽涡轮进口温度提高，高温合金涡轮叶片的工作温度更高，承受的应力更大，对其抗蠕变性能的要求更高。

金属的蠕变过程可用蠕变曲线来描述，典型蠕变曲线如图5所示。曲线表示了蠕变过程的三个阶段：第Ⅰ阶段是蠕变减速阶段，在加应力的瞬时产生起始应变之后，随时间的延续蠕变速率逐渐降低，其原因是材料发生形变硬化，即随着蠕变变形量增加，蠕变抗力提高。第Ⅱ阶段是蠕变恒速阶段，蠕变速率几乎不随时间而变，这是由于加工硬化提高蠕变抗力和回复软化降低蠕变抗力两过程达到了平衡，故又称此阶段为稳态蠕变，其平均蠕变速率称为最小蠕变速率或稳态蠕变速率 $\dot{\varepsilon}_s$。第Ⅲ阶段是蠕变加速阶段，随着时间增加蠕变速率显著增加，直至材料断裂。其原因是试样出现缩颈，有效应力增加，或是试样中微裂纹增多并扩展而引起的。

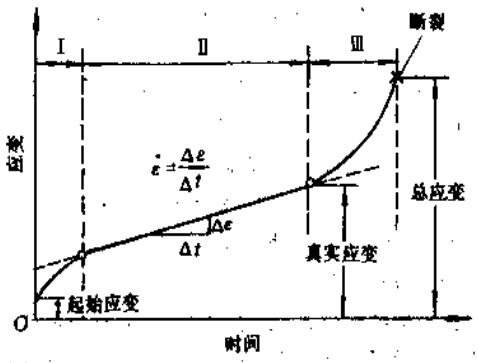


图5　典型蠕变曲线

上述蠕变三阶段的特性与温度、应力有关，低温

($<0.3T_{熔}$)或低应力下，实际上不出现蠕变第Ⅲ阶段，且第Ⅱ阶段的蠕变速率接近于零。在温度很高($>0.8T_{熔}$)及应力很大时，蠕变第Ⅲ阶段是主要的，第Ⅱ阶段几乎不存在。

纯金属的蠕变速率与温度 T 和应力 σ 关系如式(1)所示：

$$\dot{\varepsilon}_s = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q_0}{RT}\right) \tag{1}$$

式中，$\dot{\varepsilon}_s$ 为第Ⅱ阶段蠕变速率，A、n 为与材料有关的常数，R 为气体常数，Q_0 为蠕变激活能。实验测定 Q_0 值与金属中的扩散激活能值相等(图 6)[1]，这表明蠕变与位错的扩散性移动过程密切相关。高温合金是一种多元成分和多相组织的复杂合金体系，蠕变激活能比自扩散激活能高出 2～3 倍，应力指数 n 可高达 75。各类镍基高温合金在 760℃蠕变时，稳态蠕变速率 $\dot{\varepsilon}_s$ 与外加应力 σ 的关系如图 7 所示。

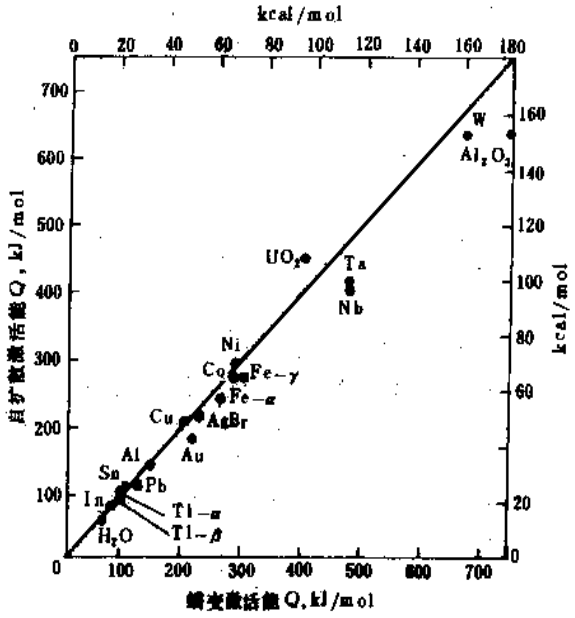


图 6　蠕变激活能与扩散激活能的关系

材料的抗蠕变能力即蠕变强度通常用“蠕变极限”和“持久强度”表示。蠕变极限是材料蠕变抗力判据，其符号表示例如为 $\sigma^{900}_{0.2/100}$，即表示在温度 900℃下，经 100 小时后允许蠕变总量为 0.2%时的蠕变极限。有时也用蠕变断裂寿命，即在一定应力下产生断裂所需的时间，衡量材料抗蠕变能力的大小。

根据一般经验公式，温度不变时第Ⅱ阶段蠕变速率与应力的对数呈线性关系，据此可用内插法和外推法求出蠕变极限。但从短期蠕变极限数据求取长期数据时，一般在时间上只能外推一个数量级。对于持久强度试验有同样类似关系，即当温度不变时，断裂时间与应力两者的

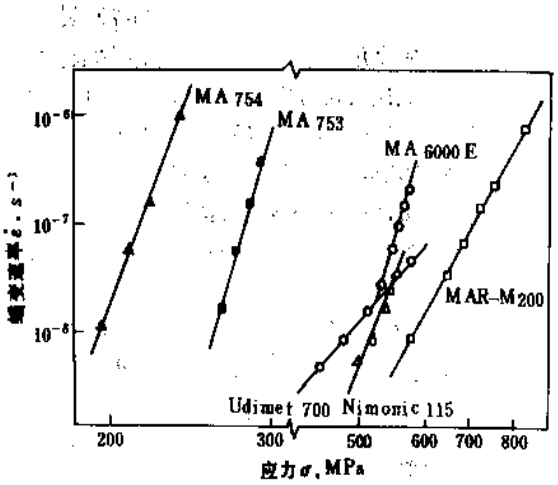


图 7　各类镍基高温合金在 760℃蠕变时，$\dot{\varepsilon}_s$ 与 σ 的关系

对数呈线性关系。据此可用内插法或外推法求出持久强度极限。为了保证外推结果的可靠性，外推时间一般不超过试验时间的 10 倍。在进行温度和时间外推时，最常采用的是 Larson-Miller 公式，如式(2)所示：

$$\sigma = f[T(C + \lg t_r)] \tag{2}$$

式中，σ 为应力，T 为温度，C 为常数，t_r 为持久寿命。

在相同断裂条件下缺口试样与光滑试样两者的持久强度极限的比值表示材料的持久强度缺口敏感性，缺口敏感性过高，材料使用时往往过早脆断。另外材料在断裂后的伸长率和断面收缩率表征其持久塑性，持久塑性过低的材料，使用中会发生脆断，高温合金的蠕变断裂伸长率一般在 10%以下。持久强度缺口敏感性和持久塑性都是高温合金涡轮叶片和涡轮盘的重要性能判据。为了提高高温合金的持久塑性及消除缺口敏感性，而又不损失蠕变强度，改变晶界行为是很有效的，如利用形变或热处理以获得弯曲的晶界，加入硼、锆和稀土等晶界强化元素，使之偏聚于晶界等。

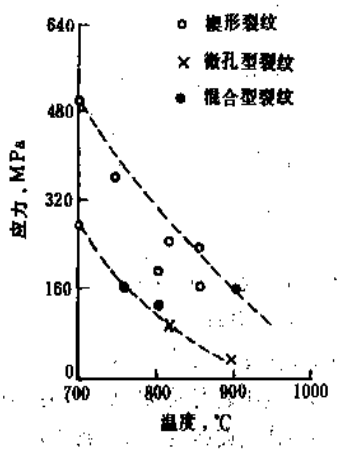


图 8　Nimonic 90 蠕变断裂类型与应力、温度关系

金属和合金的高温蠕变破坏总是沿着晶界断裂，特别择优于垂直拉伸轴方向的横向晶界上。沿晶断裂有两种类型，在低温、高应力和高蠕变速率情况下，出现楔型断裂，裂口集中在三个晶界的交点处，断口呈现出凹凸显著的沿晶断裂；在高温、低应力和低蠕变速率情况下，一般出现微孔型断裂，裂口常分散在晶界各处，因此断口呈现出韧窝状的断裂。高温合金 Nimonic 90 在不同温度和应力条件下蠕变断裂类型如图 8 所示。除此之外，合金的组织对裂纹的形成与形态也有很大影响。例如 Nimonic 90 合金晶界平直没有碳化物存在，呈典型的楔形断裂；晶界有颗粒碳化物均匀分布时，则出现微孔型断裂。

2.2. 应力松弛

高温下受拉或受压的零件，在长期使用过程中，虽然总变形量不变，但零件的内应力却自发下降，称此为应力松弛。应力松弛是在一定变形量下应力随着时间延长而不断减小的过程。产生应力松弛的原因是一部分弹性形变转换成塑性形变，使弹性力减小。应力松弛典型曲线如图 9 所示，在第 I 阶段持续时间较短，应力随时间下降较快，第 II 阶段持续时间较长，并趋于恒定。通常以规定时间后的剩余应力作为材料的应力松弛抗力的判据。

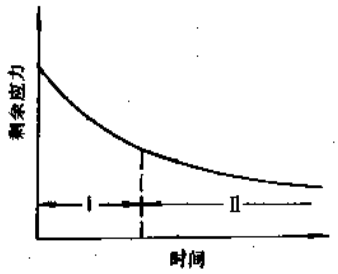


图 9　典型的应力松弛曲线

用作高温紧固件的高温合金需在不同温度和不同初始应力下进行应力松弛试验，以便对其性能有较全面的了解。确定高温下长期使用时保持足够紧固力所需的初始应力，预测密封垫密封度的减小、弹簧弹力的降低等。

一些应变强化的材料在应力松弛下工作时，在应力下降同时还不断产生软化，如果软化速度显著大于应力下降速度，还会造成材料的断裂破坏。

2.3. 机械疲劳

在交变应力反复作用下，金属材料在远低于抗拉强度下产生裂纹，直至失效或断裂的现象称为疲劳。疲劳是显微尺度内的损伤逐步积累而成，无论材料的范性如何，疲劳断裂时不产生明显宏观范性形变，类似脆性断裂。因此这种断裂往往造成灾难性事故。疲劳断裂现象又很普遍，只要某种外部条件的周期性变化造成材料内部的周期非弹性形变，就可导致疲劳断裂。在飞机、发动机发生的失效事故中，零、部件的疲劳损伤是最常见的失效形式，占 80～90%。高温合金制造的涡轮叶片、涡轮盘、高压压气机叶片和盘件是发动机的高速转动部件，在每次飞行中都会受启动，停车这种循环机械应力（离心力、气动力）及温差引起的热应力的交变应力作用，因此疲劳破坏现象显得更加突出和重要。

整个疲劳过程可以分成依次出现但有部分重叠的三个阶段，即疲劳硬化或软化、裂纹萌生和裂纹扩展。① 疲劳的硬化或软化：在循环应力作用下，金属和合金内部结构发生变化，使材料整体硬度或屈服强度升高或下降，并经不多次的循环数后，达到一个稳定值。一般退火材料出现疲劳硬化，冷加工材料出现疲劳软化，时效强化的高温合金则先硬化后软化，高温合金的强化程度愈高，疲劳硬化效应愈大。随着温度升高，疲劳硬化现象减轻，而软化效应加剧。② 裂纹萌生：在疲劳硬化或软化阶段末期，疲劳形变出现不均匀性和不完全可逆性，即少数滑移线集中变宽形成粗滑移带（通常称为驻留滑移带），大部分外加循环塑性形变都集中在这些粗滑移带内进行，而其间较硬的基体没有或很少有变形。驻留滑移带内大量无规和不可逆的循环滑移形变，在表面形成滑移台阶、挤出片或侵入沟，形成严重应力集中区域，有利于裂纹萌生。在金属的自由表面或接近表面下的晶粒间界和夹杂物也能引起循环滑移局部化而导致疲劳裂纹的萌生。③ 裂纹扩展：疲劳裂纹在试样表面成核后，在循环应力下它们彼此联结，并沿着具有最大切应力的滑移面长大，在此过程中，大多数裂纹很快就停止了扩展，只有某一条能够达到几个晶粒长度，并逐渐改变方向，最后沿着垂直于最大正应力的方向扩展直至断裂。

描述交变应力 S（习惯上用 σ）与疲劳寿命（即断裂循环次数）N_f 之间关系的曲线是疲劳曲线或称 S-N 曲线，典型的 S-N 曲线见图 10。随着交变应力振幅值 σ_a 减小，

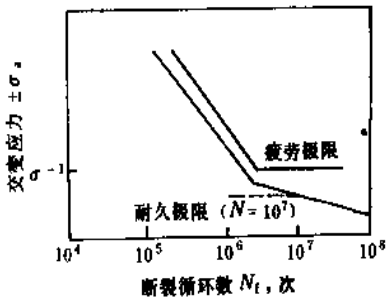


图 10　不同材料类型的疲劳曲线示意

疲劳断裂寿命提高，σ_a 值减小到某一定值后，S-N 曲线逐渐趋向于与 N 轴平行的某一渐近线，即经过无限多次循环应力作用而材料不再发生疲劳断裂，称此 σ_a 值为疲劳

极限 σ_{-1}。然而有的材料观察不到明显的疲劳极限，其 S-N 曲线缓慢而连续下降，工程上规定循环次数 $N=10^7$ 或 10^8 次的 σ_n 值表示材料抗疲劳性能指标，并称为耐久极限或条件疲劳极限 σ_N。

疲劳断口是分析材料失效及事故原因的重要依据，一个典型的疲劳宏观断口由疲劳源、疲劳裂纹扩展和瞬时断裂三个区域组成。疲劳源区色泽光亮，是两个断裂面对磨造成的，通常在材料的表面及其内的缺陷处。裂纹扩展区通常比较平整，其内可看到表征疲劳特征的疲劳弧线及沟线，呈贝纹状或海滩波纹状。由疲劳弧线的形状及分布密度，可确定疲劳裂纹的走向及扩展速率。瞬时破断区具有静载断口的形态。

影响材料疲劳强度的主要因素与改善疲劳性能的途径如下几种：① 表面应力集中因素。材料或构件上的缺口、转角、键槽和表面加工的粗糙部分等应力集中区域都能显著降低疲劳寿命。因此在设计中改进机械零件的几何形状和提高表面加工质量是改善疲劳性能的主要途径。② 晶粒尺寸。大量试验表明，材料的疲劳极限 σ_{-1} 随着晶粒尺寸 d 和亚晶粒尺寸 D 的减小而增高，其关系如式(3)所示：

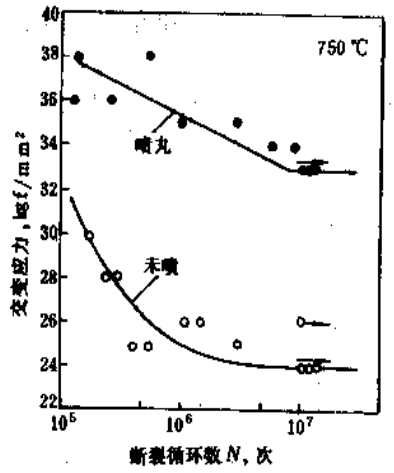
$$\left.\begin{aligned}\sigma_{-1}&=\sigma_0+k\,d^{-1/2}\\ \sigma_{-1}&=\sigma'_0+k'D^{-1/2}\end{aligned}\right\}\qquad(3)$$

式中，σ_0、σ'_0、k、k' 为与材料有关的常数。

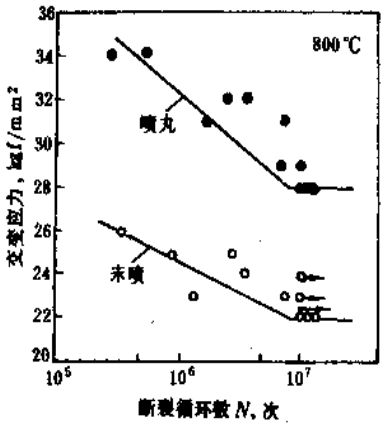
表 2 晶粒度对合金疲劳性能的影响

合金	晶粒度 ASTM	$\sigma_{(10^7)}^{454℃}$		$N_f^{454℃}$	
		σ_{-1} MPa	σ_{-1}/σ_b	σ MPa	N_f
Inconel 901	2	316.5	0.32	206±529	5000
	5	441	0.42		16000
	12	627.2	0.55		137000
Inconel 718	2	379.3	0.33	274±549	14000
	5	550.8	0.45		24000
	12	791.8	0.59		53000

不同晶粒尺寸的 Incoloy 901 和 Inconel 718 合金的疲劳性能如表 2 所示。因此，为提高涡轮盘材料疲劳性能，总要求细晶材料。③ 冶金质量。气孔、疏松、夹杂、大块碳化物、残余大晶粒和树枝晶以及偏析等缺陷的存在，都是疲劳裂纹萌生的起源，可严重影响材料的使用，造成性能降低或波动范围过大。由于碳化物偏析，GH 36 合金涡轮盘 600℃的高周疲劳极限 σ_{-1} 值波动范围达到 313～509 MPa，$N_f=1000$ 次的低周稳定拉应力 σ_{sr} 由 441 MPa 降至 402 MPa。因此改善材料的冶金、加工质量，提高材质的均匀性，是保证材料疲劳性能稳定和优良的先决条件。这也是高温合金向着超纯方向发展的动力。④ 表面应力状态和表层组织结构。表面残余拉应力降低疲劳强



a



b

图 11 喷丸强化对 GH37 合金的 S-N 曲线影响

1kgf/mm²=9.80665 MPa

a. 750℃，b. 800℃

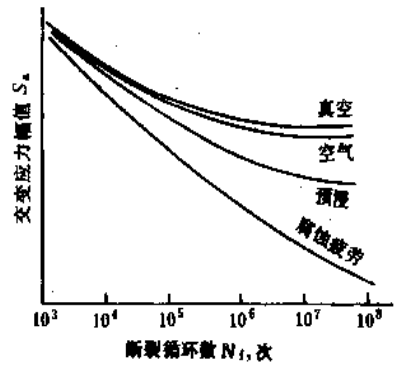


图 12 腐蚀条件对材料疲劳性能的影响

度，而残余压应力提高疲劳强度。表面喷丸强化材料表面层使之获得细晶粒加工组织并保持残余压应力状态，使材料疲劳性能显著提高。GH 37 合金缺口试样喷丸前后的高温旋转弯曲疲劳 *S-N* 曲线如图 11[2]所示。⑤ 温度和环境。通常随着温度升高，材料的疲劳强度下降。在高温下由于蠕变起作用，使高温疲劳强度进一步降低。腐蚀介质及氧化气氛使材料发生氧化或腐蚀，往往大大降低材料的疲劳极限，出现腐蚀疲劳断裂。腐蚀条件对疲劳性能的影响如图 12 所示。

2.4. 热疲劳

温度周期变化导致材料内发生周期性的热应变和热应力而使材料损伤失效或破坏称为热疲劳。涡轮导向器、燃烧室、汽缸、汽车发动机进排气门、锅炉管道、锻模及轧辊等，都常因产生热疲劳裂纹以至断裂失效。

零件内产生热应力，除其热胀冷缩受到固持零件的外加约束应力外，还因导热性能低使零件各部位温度不同而产生不同形变引起的应力。材料的热应力大小其关系如式(4)所示：

$$\sigma = \alpha \cdot E\Delta T \qquad (4)$$

式中　α——热膨胀系数；

E——弹性模量；

ΔT——温度差。

可见材料的热膨胀系数与弹性模量愈大，导热系数愈低，温度周期变化愈大，则热应力愈大。

影响合金热疲劳的因素有如下几种：① 合金中氧化物等非金属夹杂的存在，常导致触发热疲劳裂纹，降低合金的疲劳寿命。真空下熔铸的合金抗热疲劳性能显著高于大气下熔铸的相同合金。② 晶粒细小的合金抗热疲劳性能好，图 13 是钴基高温合金叶片晶粒平均直径与热疲劳寿命之关系。③ 表面有涂层的合金，抗热疲劳性能明显提高。

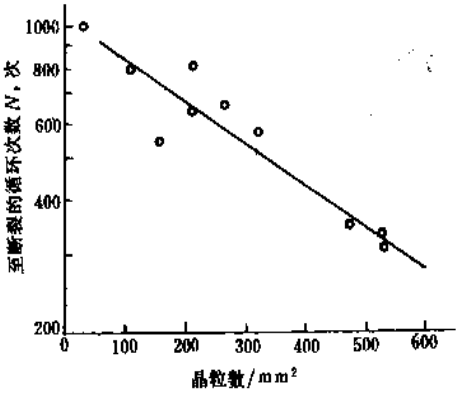


图 13　钴基高温合金叶片的晶粒尺寸和热疲劳寿命的关系

2.5. 抗氧化

金属在高温氧化气氛（O_2、S、卤素及水蒸汽等）中被腐蚀的现象称为高温氧化。氧化是一种化学腐蚀。金属氧化生成氧化物的反应热力学自由能值 ΔG 的大小，表示金属氧化反应的趋向，金属愈活泼，氧化反应的 ΔG 值愈大，则生成的氧化物愈稳定（图 14）。

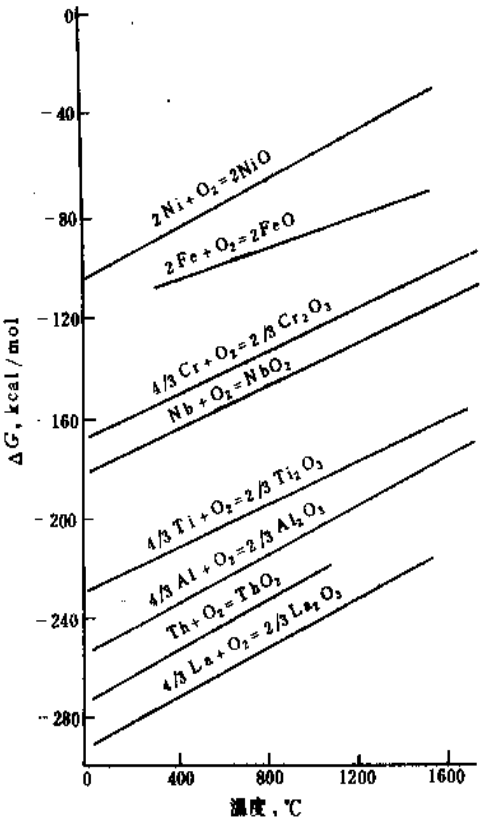


图 14　几种金属的氧化反应自由能值 ΔG

工业用高温合金总是在各种氧化和腐蚀环境下工作，没有足够的抗氧化能力，就会很快氧化腐蚀而失效，因此对高温材料来说，抗氧化腐蚀能力与力学性能同等重要。钨、钼、铌等难熔金属，熔点和高温强度极高，但由于本身抗氧化性能很差，又不能形成保护性的抗氧化膜，故目前仍不能大量用作高温结构材料。

金属的氧化按如下过程进行。① 吸附到金属表面上的气体与金属原子反应生成薄膜氧化物，此阶段化学反应速度起控制作用，氧化速率或氧化膜的增厚与时间成直线规律。② 表面氧化膜形成后，气相中氧分子吸附到膜面上分解并被电离成 O^{2-}，向着膜/金属的界面移动，与此同时金属内的 M^{+}金属正离子向着气/膜界面移动。③ 在金属或氧化膜的界面上正负离子相互作用生成氧化物，使氧化膜继续增厚。因此在金属氧化的全过程中，氧化膜的致密性影响氧离子及金属离子通过气/膜或膜/

金属的界面移动，而控制着整个氧化过程速度。多孔、破裂、挥发性的及易剥落的氧化膜，不能阻挡氧或金属离子扩散通过，此时氧化过程仍取决于氧化反应速度，保持原来的直线规律。膜如果比较致密，具有一定的保护性，氧化受到阻滞，氧化过程呈抛物线规律。当氧化膜非常致密并牢固地粘附在金属表面上，整个氧化取决于氧及金属离子在膜内的相向扩散速率，氧化基本停止，氧化过程呈对数规律（图15）。随着温度升高，化学反应以及金属和氧离子通过膜的扩散均将加速，氧化也随之加速。

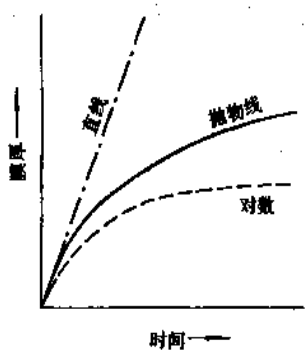


图15 几种主要的氧化动力学规律

氧化膜的致密性由氧化膜体积与被氧化的金属体积之比值来决定，比值小于1为多孔性氧化膜，比值大于1且不挥发者为致密氧化膜。若比值远大于1时，膜中存在的应力会导致膜的开裂而失去完整性，也不能起保护作用。Cr_2O_3、Al_2O_3及SiO_2的金属氧化膜致密且稳定，具有保护作用，Cr_2O_3氧化膜在1000℃以下有较好的保护作用，温度更高时，该氧化膜优先形成挥发性CrO_3。高温合金不以SiO_2为保护膜，因为要使合金表面形成SiO_2膜所需的硅量，将使合金机械性能变得很差而难以使用。Al_2O_3氧化保护膜较为理想，但Fe-Al系中，加入铝量有限，否则机械性能很差。所有这些氧化膜与基体金属的热膨胀系数差别很大，在热循环过程中都易于剥落，抗热冲击性能很差。在850～900℃下在有熔盐存在的氧化性气氛中，其保护膜的作用迅速减退。

2.6. 热腐蚀

热腐蚀是金属材料在高温下与沉积在其表面的盐类（固态或液态的Na_2SO_4、V_2O_5、NaCl及K、Mg、Ca等盐类）及周围氧化气氛综合作用而产生的腐蚀现象。由于高温合金表面总先形成了Cr_2O_3或Al_2O_3型氧化保护膜，因此实际上热腐蚀是指沉积盐类与氧化膜的交互作用而促使氧化加速的过程。采用劣质燃料的工业用燃气涡轮以及海洋和沿海地区的航空燃气涡轮，都严重地存在着这种热腐蚀的危害。

高温合金热腐蚀过程如下。

（1）来自燃料的硫分和空气中的NaCl按下述反应生成Na_2SO_4盐类。

$$2NaCl+SO_2+(1/2)\,O_2+H_2O\longrightarrow Na_2SO_4+2HCl$$

（2）Na_2SO_4熔盐沉积在合金表面按碱性熔融反应或酸性熔融反应与氧化膜（Al_2O_3、Cr_2O_3或NiO等）作用，以Al_2O_3氧化膜为例：

$$Na_2SO_4\rightleftharpoons Na_2O+SO_3$$

$$Al_2O_3+Na_2O\longrightarrow 2NaAlO_2\ （碱性熔融反应）$$

$$Al_2O_3+3SO_3\longrightarrow Al_2(SO_4)_3\ （酸性熔融反应）$$

（3）Al_2O_3或Cr_2O_3的连续完整氧化膜被破坏，代之以疏松的氧化物层。

含铬和铝较高的高温合金往往形成碱性熔融反应，只要Na_2SO_4没有新的补充，则碱性熔融反应必将停止，因而热腐蚀较轻。钼、钨、钒含量较高的高温合金，往往形成酸性熔融反应，这是因为合金氧化生成的WO_3、MoO_3和V_2O_5等与Na_2SO_4反应生成SO_3，使Na_2SO_4中SO_3酸性组元增多，故即使Na_2SO_4量不多，而腐蚀反应将自发进行下去，导致灾难性氧化。

温度对高温腐蚀的影响比较复杂，与合金组成和试验条件有关，一般镍基合金产生热腐蚀的温度限为788～954℃。

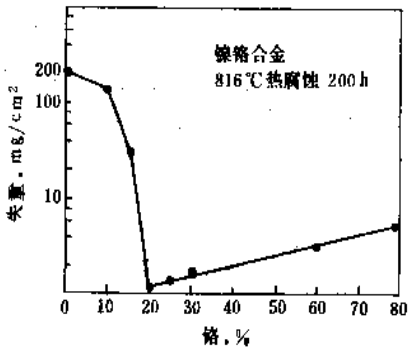


图16 Ni-Cr合金中Cr含量对热腐蚀性能影响

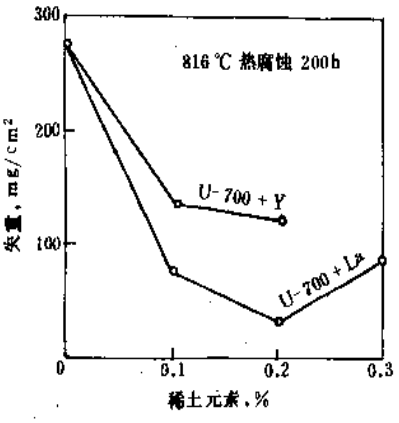


图17 稀土元素对U-700合金热腐蚀的影响

防止或减轻合金的热腐蚀措施主要有：① 调整合金成分，目的是形成致密氧化膜，提高合金的抗氧化能力。一般说来，能提高合金抗氧化性的元素，也能提高抗热腐蚀性能。有利于提高抗热腐蚀能力的元素有铬、钛、钽、稀土元素铈、镧、钇等。图16和17分别为铬和稀土元素对合金热腐蚀性能的影响[3,4]。② 施加表面防护涂层。③ 限制腐蚀环境，如滤去空气中的盐分，在燃气介质中加入防蚀添加剂。

3. 合金强化

3.1. 固溶强化

固溶强化就是将合金元素加入到合金中形成单相固溶体后使合金基体强度提高。合金元素对基体的固溶强化作用决定于溶质原子和溶剂原子在尺寸、弹性性质、电

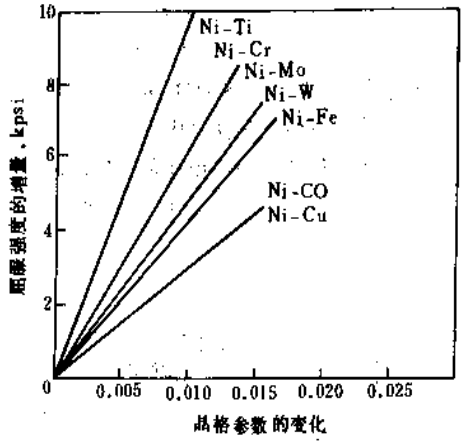


图18 镍基合金 $\sigma_{0.2}$ 与晶格常数的改变

1kpsi=6894.76kPa

表3 高温合金中的固溶强化元素及其含量

元素名称	元素含量，%(重量)		
	铁基合金	镍基合金	钴基合金
W	1.6～8.5	1.0～20	4～15
Mo	1.0～6.5	2.0～10	2～5
Cr	12.0～25	6.0～20	19～29
Ni			3～22
Nb	0.35～1.4		
V	0.1～0.3		
Co		5.0～15.0	
N	0.1～0.4		

学性质和其它物理化学性质上的差异，此外，也和溶质原子的浓度和分布有关。固溶强化的实现主要是通过溶质原子与位错的交互作用。这些交互作用为溶质原子与位错的弹性交互作用，电学交互作用，化学交互作用及几何交互作用四种。低温（$T\leqslant 0.6T_{熔}$）下，固溶强化主要表现在合金抗拉强度 σ_b 和屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 的提高，此时合金元素的作用主要是提高原子结合力，并使基体晶格畸变，造成滑移变形困难。一些镍基二元合金的屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 与晶格常数变化的线性关系示于图18[5]。高温（$T\geqslant 0.6T_{熔}$）下，固溶强化表现在降低蠕变速率，提高合金的高温蠕变强度。合金元素的作用则主要是提高原子结合力，降低元素在固溶体内的扩散能力，提高回复及再结晶温度，阻碍扩散式形变过程进行。通常所加入的合金元素，其熔点及弹性模量高于基体的，都能使基体得到一定高温强化效果，如铬、钼和钨等。另有一些元素如钴等，是通过降低镍基合金的堆垛层错能来阻碍位错滑移的进行。用作高温合金的固溶强化元素及其含量范围见表3。

3.2. 晶界强化

通过晶界状态的改变以获得合金强度提高谓之晶界强化。晶界是多晶体金属材料各晶粒之间的过渡区，其内原子排列杂乱无规则，具有大量空位、位错及杂质原子等缺陷存在。在低温（$T\leqslant 0.6T_{熔}$）下晶界是位错滑移贯穿的障碍，表现出强化效应。在高温（$T\geqslant 0.6T_{熔}$）下，扩散对位错滑移起着重要作用。晶界软化并参与变形，晶界不再对位错滑移构成阻碍，这时晶界表现出弱化效应。随着温度升高，晶界强度低于晶内。对于高温使用的高温合金，晶界强化是提高高温强度的有效途径之一。

提高晶界强度的措施有：① 纯化晶界，尽量降低或严格控制弱化晶界的有害杂质元素和气体杂质含量，如O、S、Bi、Te、Ag、Pb、Sb等近40个元素，由于它们溶解度很低，或是熔点低，或是易于形成低熔点共晶，而偏聚于晶界，大大降低晶界的高温热强性能。图19是某些微量有害元素对 Inconel 718 合金高温持久强度的影响。控制原材料的纯洁度，采用真空熔炼甚至高真空电子束熔炼可以有效控制有害杂质元素的含量。② 适量

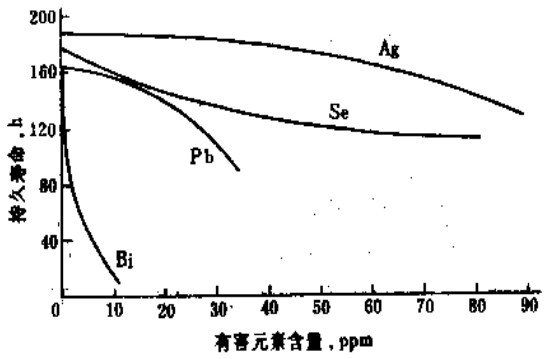


图19 微量有害元素对 Inconel 718 合金在649℃ 690 MPa下持久强度的影响

加入净化或强化晶界的微量元素，如硼、锆、铪、镁、铈、镧等。它们或是偏聚于晶界，改变晶界状态而降低元素在晶界上的扩散过程，或是去气脱硫等纯化晶界，或是改变晶界析出物的分布和形态，提高高温合金的持久寿命和蠕变强度[6]。表4是硼和锆对镍基合金持久性能的影响[7]。一些微量有益元素对镍基合金GH 33的持久强度的影响如图20所示。③ 采用适当的热处理方法使第二相均匀、细小呈颗粒质点析出于晶界或是获得弯曲的晶界，可有效地阻止晶界的滑动，提高蠕变强度。如Nimonic 80合金经950～1000℃的二次固溶处理，使晶界上析出链状分布的Cr_7C_3碳化物；U 500合金经四阶段热处理后，产生理想的γ′宽带包围颗粒状$M_{23}C_6$质点的咬合状晶界，都能显著改善合金的持久寿命和塑性。

表4　B、Zr对镍基合金持久性能的影响

合金成分	持久寿命(940℃，110MPa)，h	延伸率，%
基体①	59.8	5
基体+0.015%B	260	11
基体+0.1%Zr	242	15
基体+0.015%B+0.1%Zr	976	5

① 其基本成分为0.20～0.25%C，11～12.5%Cr，18～20%Co，1.0～1.3%Ti，5.0～5.4%Al，5～6%Mo。

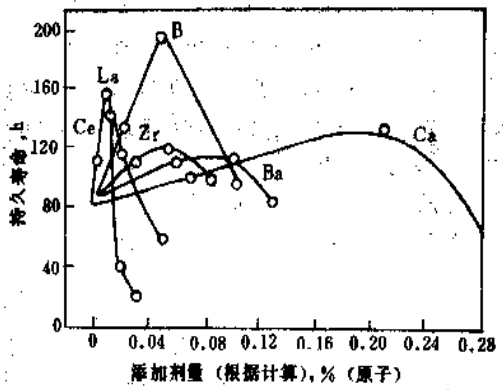


图20　微量有益元素对GH 33合金持久寿命的影响

由于晶界在不同温度下的行为不同，因此应根据使用温度的高低，选择不同晶粒度的材料。高温下选用粗晶材料，低、中温（$T\leqslant 0.6T_{熔}$）下应选用细晶材料。在低、中温下，材料的屈服强度σ_y与晶粒大小服从Hall-Petch关系［见式(5)］。

$$\sigma_y=\sigma_i+k\,d^{1/2} \tag{5}$$

式中　σ_i——晶内屈服强度；

k——位错钉扎效应；

d——晶粒半径。

镍基高温合金René 95晶粒大小与其室温抗拉强度关系列于表5[9]。

采用细晶铸造工艺的高温合金铸件晶粒度可达美国标准ASTM 3～5级，粉末冶金高温合金制件的晶粒度可达ASTM 8～10级或更细。变形高温合金采用机械热处理法，即在高温合金第二相析出时同时进行热加工，使第二相颗粒成为再结晶时晶粒长大的障碍，则可获得超细晶粒ASTM 10～12级。

表5　René 95晶粒大小与抗拉强度(650℃)

热处理制度	晶粒度，μm	$\sigma_{0.2}$，MPa	σ_b，MPa
1120℃空冷+760℃空冷	5	1130	1500
1120℃空冷+1120℃空冷+760℃空冷	150	920	1250

高温下，晶粒愈细，高温持久性能愈差。图21是一种变形镍基高温合金870℃，150MPa的持久寿命与其晶粒大小的关系[9]。

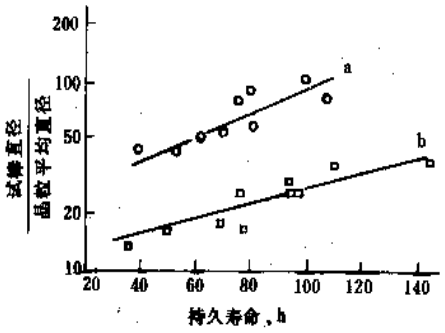


图21　晶粒大小和试样直径对持久寿命的影响
晶粒大小：a—8μm；b—23μm

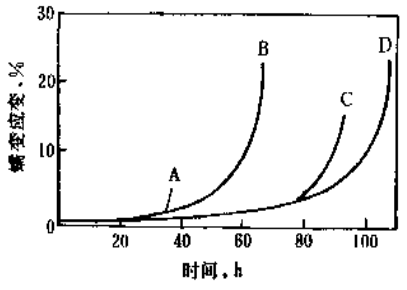


图22　Mar-M200合金的蠕变寿命（206MPa，982℃）
A—普通精密铸造；B—定向凝固（铸态）；
C—定向凝固（热处理态）；D—〈100〉单晶

除去晶界可以完全消除高温下晶界的弱化作用，采用定向凝固工艺制取的定向高温合金涡轮叶片，由于消除了与主应力方向垂直的晶界，持久寿命提高2倍，采用单晶定向凝固工艺制取的单晶涡轮叶片，消除了所有的晶界，持久寿命提高4～5倍[10]，如图22所示。

3.3. 沉淀强化

过饱和固溶体合金在较高温度下时效，或过饱和液溶体合金在凝固时都将发生第二相的沉淀析出。当第二相均匀细小而弥散分布在合金基体上，阻碍位错运动从而对合金基体产生强化效应谓之沉淀强化。沉淀强化效应的程度取决于沉淀析出相的晶体结构与成分，析出相与基体的共格程度，以及析出相的颗粒大小、数量和热稳定性。沉淀强化是高温合金的主要高温强化手段，碳化物（主要是$M_{23}C_6$）相、金属间化合物Ni_3Al型γ'相及Ni_3Nb型γ''相是基本沉淀强化相。钴基合金中的强化相主要是碳化物$M_{23}C_6$或M_6C。由于碳化物的热稳定性较好，因此随着温度上升，钴基合金强度的下降比较缓慢。一部分铁基合金主要也通过碳化物析出强化，如GH 36合金是以时效析出VC和$M_{23}C_6$来进行强化。碳化物颗粒硬、难于变形，且晶格复杂与基体相差异大，一般为非共格析出，更由于碳原子在铁基合金中的易扩散性，致使高温易聚集长大而失去强化效果，故这类铁基合金的使用温度一般在650℃以下。著名的高温合金Inconel 718或中国的GH 169合金是以Ni_3Nb型γ''相作为沉淀强化的合金，由于体心四方共格析出的γ''相与基体的晶格错配度大，所以能造成强烈的共格应力场强化，使合金的室温屈服强度$\sigma_{0.2}$达到1200～1300 MPa。但由于共格应变强化的热稳定性差，故该合金也只能适用于650℃左右温度。镍基合金和一部分铁基合金中的沉淀强化相是金属间化合物Ni_3Al型γ'相，它与基体同属面心立方晶系，点阵常数非常相近，因而能形成共格析出，稳定性高。γ'相颗粒细小为几千至几万nm（几百至几千Å）。此外γ'相在～800℃以下，屈服强度随温度升高而急剧增加的特性对高温合金强化具有特殊意义。

根据位错理论，γ'沉淀析出相的强化是通过如下对位错运动的阻碍来实现的。① 在γ相基体中γ'相颗粒共格析出时，由于点阵常数差异，在γ'相周围形成高的弹性应力场，位错在附近运动时，位错周围的应力场与γ'相周围的应力场发生弹性交互作用，这种弹性交互作用力代表γ'相所提供的阻碍位错运动的力。γ'与γ基体相的点阵错配度越大，γ'相析出所形成的弹性应力场愈强，对位错的弹性交互作用也愈大，因而显示出更大的强化效果。Ni-Al二元系中加入不同元素，其γ-γ'相错配度与高温硬度的线性关系示于图23，其760℃高温拉伸强度列于表6[11]。

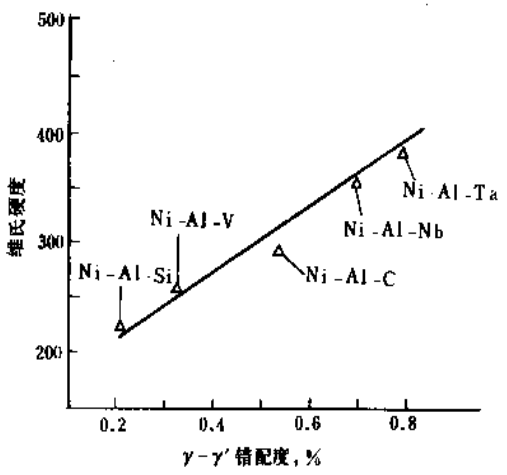


图23　γ-γ'错配度对Ni-Al-X三元合金（870℃时效50 h）高温硬度的影响

表6　Ni-Al-X三元合金760℃的拉伸性能

合　金	错配度	屈服强度$\sigma_{0.2}$ MPa	抗拉强度σ_b MPa
Ni-Al-Ta	高	407	510
Ni-Al-Nb	↑	537.4	607.1
Ni-Al-C		296.2	303.0
Ni-Al-V		441.3	468.8
Ni-Al-Si		309.9	330.5
Ni-Al-Mn		282.4	309.9
Ni-Al-Ga	↓	261.9	330.5
Ni-Al	低	261.9	289.3

但γ-γ'点阵错配度愈大，γ'相在高温下的稳定性愈差，愈易聚集长大而减弱其高温强化效应。故此以Ti、Nb和Ta等元素加入而有较大错配度的GH 33和GH 169等合金，大多用作涡轮盘和高压压气机盘，在650～750℃以下温度使用。而以W、Mo和Co等强化的错配度小的高温合金可用于900℃以上的涡轮叶片。② 当位错靠近γ'相颗粒时，位错在高温下通过扩散机制绕越γ'相，绕越的方式多种多样，位错可以发生弯曲从γ'相颗粒间通过，在γ'相颗粒周围留下位错圈而进一步强化，位错可以滑移进入另外的滑移面，绕过γ'相颗粒；在温度较高时，位错也可以通过攀移绕过γ'相颗粒。位错绕过γ'相颗粒需要作功，因而产生强化。此时强化效应与γ'相颗粒大小及其间距有关。③ 位错靠近γ'相颗粒时，还可以切割γ'相颗粒而通过，此时需要作功，因为：a. γ'相被切割后，基体和γ'相之间的界面增大，增加了表面能；b. γ'相的结构被改变，增加了反相畴界和各种复杂层错；c. γ'相和基体之间切变模量不同。位错切割γ'相的强化效应不仅与γ'相的数量和颗粒尺寸有关，显然还与γ'相本身的组成有关。铌和钽可部分溶入γ'相中，从而增强γ'相强化效应。图24是沉淀强化合金中位错运动（由左

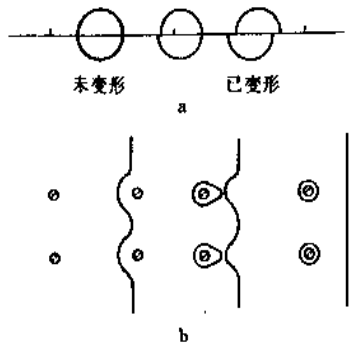


图 24 沉淀强化合金中位错运动（由左向右）示意图
a. 位错切割 γ′相，使基体和 γ′相之间界面增大；
b. 位错绕越过 γ′相而下位错圈

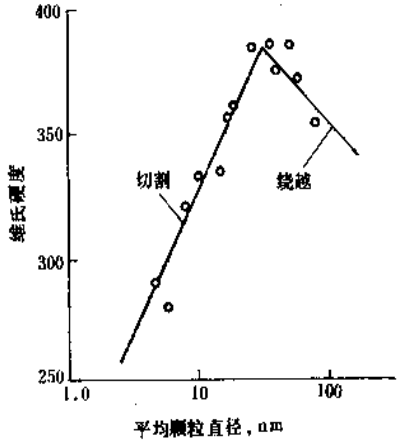


图 25 Ni-22Cr-2.8Ti-3.1 Al 合金（750℃时效硬化）硬度与 γ′尺寸关系

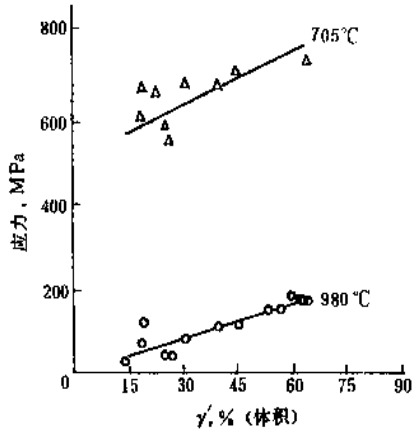


图 26 γ′%（体积）对 Ni 基高温合金蠕变强度（100h）的影响

向右）示意图。图 25 和图 26 是 γ′相颗粒数量与尺寸对 Ni 基合金强化的影响[12,13]。目前镍基高温合金中 γ′相数量高达 60～65%，相宜的 γ′相颗粒尺寸约为 200nm（2000Å），铁基合金中，由于铝、钛不能大量加入，γ′相量只能达到～20%（体积），γ′相的相宜尺寸为 10～50nm（100～500Å）。

3.4. 氧化物弥散强化

通过外界加入的方法，使不固溶于基体的超细氧化物质点均匀分布于金属或合金基体内并使其强化称为氧化物弥散强化。沉淀析出强化的高温合金，其使用温度受沉淀相固溶温度的限制，在接近固溶温度时，析出相颗粒急剧地集聚长大，并大量回溶于基体，使基体合金的高温热强性能剧烈下降。作为高温合金的弥散强化相，通常为 Y_2O_3、ThO_2 和 Al_2O_3 等氧化物。因为它们的熔点高、化合生成热高，在高温下化学与结构稳定，且不溶于基体金属，故其强化温度可大大高于沉淀析出强化。由于 ThO_2 有放射性，Al_2O_3 在 1000℃以上的高温下有 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 晶系结构转变，故目前高温合金采用 Y_2O_3 作为氧化物弥散强化相。制取氧化物弥散强化合金的方法是先通过表面氧化法、内氧化法、化学共沉淀选择还原法和机械合金化法等制取出复合合金粉末，经烧结或直接包套热成型（热挤压、热等静压等）制成坯料，再热塑性加工成材。采用高能机械合金化工艺可以制成既有 γ′相沉淀强化又有氧化物弥散强化的高温合金，工作温度显著提高，能用于制作 1100℃的涡轮叶片。典型的氧化物弥散强化合金 MA 6000 与定后凝固 Mar-M 200+Hf 铸造合金 1000h 持久强度对比如图 27 所示。

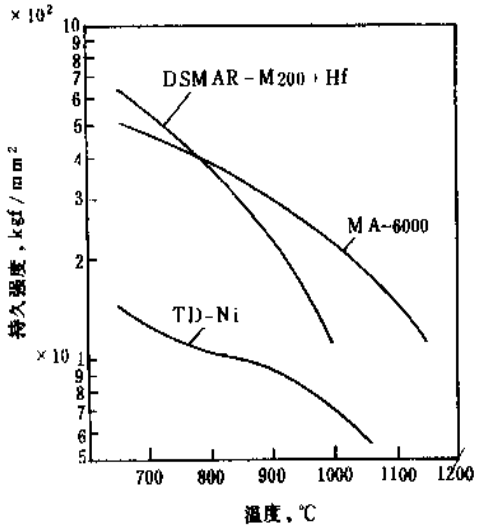


图 27 氧化物弥散强化合金 MA6000 与定向凝固 Mar-M200+Hf 合金 1000h 高温持久强度对比
1kgf/mm²=9806.65kPa

氧化物弥散强化与沉淀强化的机理相同，合金强度取决于弥散相 Y_2O_3 的含量、颗粒大小及其分布。通常为了保持高温强度和一定的塑性，Y_2O_3 含量为 0.5～2.0%，颗粒尺寸一般小于 50nm（500Å），颗粒间距控制在 0.01～0.1 μm 范围内，氧化物弥散强化相与基体不共格，因此其强度与温度的关系较平坦，如图 28 所示。

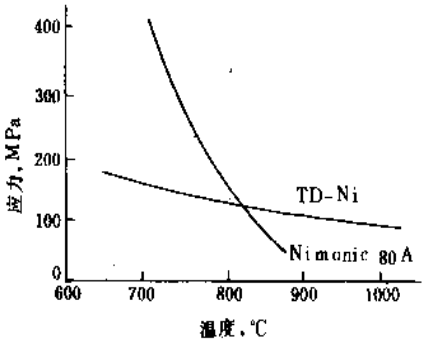


图 28　沉淀强化合金 Nimonic 80A 与弥散强化合金 TD-Ni 的持久强度（100h）

3.5.　复合强化

通常将两部分或几部分材料合成后不改变其各自组成和机械特性的合成材料称之为复合材料。以高强度的颗粒或纤维相加入到塑韧性较好的金属或合金基体中形成复合材料并显著提高原金属或合金基体的强度性能谓之金属基复合材料强化。复合材料的力学性能，如强度和弹性模量等具有加和性，如式（6）所示：

$$m_0 = m_1V_1 + m_2V_2 \qquad (6)$$

式中 m_0、m_1、m_2 分别为复合材料、材料 1 和材料 2 的力学性能，V_1 和 V_2 为材料 1 和材料 2 的体积百分数。

目前制取金属基复合材料的方法有：真空压力铸造、半凝固铸造、粉末冶金、等离子喷涂、熔体金属渗浸和扩散焊接等技术。用作增强相颗粒和纤维的有硼、碳、碳化硅、氧化铝等，基体则有铝、钛、镁等金属或合金。80 年代以来，纤维增强的金属基复合材料得到积极开发和研究，一些金属基复合材料已制成商品。

影响复合材料强度的因素有：① 颗粒或纤维增强相对基体产生有害反应；② 基体金属或合金有疏松、空洞、夹杂物等以及杂质在晶界或两相界面上聚集；③ 增强相和基体之间界面结合很弱；④ 增强相的体积百分比太低，排列不好或分布不均等。

高温下使用的金属基复合材料尚处于研制初期，主要两大障碍是：① 金属基体与颗粒或纤维增强相的热膨胀系数不相适应性；② 金属基体与颗粒或纤维增强相高温下界面化学不稳定性。钨丝纤维增强高温合金[14,15]，碳化硅、硼碳和氧化铝纤维增强的钛-铝及镍-铝金属间化合物[16,17]正在研制过程中。

定向共晶合金也称为原生复合材料（in situ composites），是金属基复合材料的另一种制取方法，其特点是将接近共晶成分的合金，在定向凝固条件下，使合金基体与纤维增强相同时凝固形成。纤维在热力学平衡状态下生长出来，因此热稳性较高。已发现的主要高温定向共晶合金有 γ/γ'-δ 共晶[18]、γ/γ'-TaC（或 NbC）共晶[19]、γ/γ'-αMo共晶[20]等，但尚未成熟，还没有实用。

4.　防护涂层

4.1.　涂层的要求和分类

尽管高温合金含有较高的铬和铝量，而有较好的抗氧化和抗热腐蚀能力，但在 1000℃以上的高温及更严重的热腐蚀环境下，仍要求有含铝、铬更高的涂层保护，为表面氧化保护膜 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 的生长提供铝和铬的供应源泉。另一方面，由于有了表面涂层保护，则可以通过加入大量的 W、Mo、Nb、Ta 等元素来提高高温合金的热强性能，而不需要过分考虑这些元素的加入而显著降低合金的抗氧化及抗热腐蚀能力。

对高温合金的抗氧化腐蚀涂层的要求是：① 涂层表面能形成稳定的氧化物，以减缓或阻止金属离子或腐蚀介质通过表层氧化物；② 渗入元素的氧化物或金属间化合物应具有高熔点；③ 对基体合金性能无不良影响；④ 热稳定性好，并与基体有良好的结合力；⑤ 有一定的强度和延展性。

按涂层与基底的互扩散程度来划分，高温合金的抗氧化腐蚀涂层通常可分为扩散涂层、包覆涂层和隔热涂层三类。此外，按涂层的工艺方法划分则有固渗、热浸、电镀、电泳、覆盖、气相沉积等涂层；按涂层的元素种类划分有单元系（如渗铝、渗铬等）、二元系（如 Al-Cr、Al-Si 等）及多元系（如 M-Cr Al-X）等涂层。

4.2.　扩散涂层

扩散涂层包括渗铝、Al-Cr 共渗、Al-Si 共渗和 Al-Pt 渗涂。其涂渗方法有固渗法、料浆法、热浸、电泳、真空蒸镀-扩散和气相渗涂等。自 60 年代航空发动机涡轮叶片采用渗铝涂层以来，至今仍大量采用。其中固渗法虽然古老，但其应用仍最广泛，它是将工件埋入渗铝粉料（高铝或铬的合金或金属粉料＋作为稀释剂的 Al_2O_3＋作为活化剂的 NH_4Cl 及 NH_4F 等），在保护气氛及 950～1080℃的高温下进行扩散反应，于工件表面形成渗铝层。高温合金渗铝涂层的组织一般分为内外两层，外层为 β-NiAl（CoAl 或 FeAl）区，内层由 β-NiAl（CoAl 或 FeAl）及各种碳化物组成，而在紧靠涂层的合金表层上则形成针状 α 或 μ 相。β 相为体心立方结构的金属间化合物，高温下热力学稳定。β 相区内铝含量的变化范围为 23.5～

36%(重量),熔点较高达1638℃,特别是由于铝含量高,涂层一经氧化,立刻在其表面形成致密的Al_2O_3膜,是一种很好的抗氧化保护涂层。由于涂层是通过扩散反应形成的,故涂层成分受基体材料的影响。此外涂层成分及其厚度取决于渗剂的成分、处理温度及其后的热处理。表面渗铝涂层后,合金抗氧化腐蚀能力显著增加,见表7[21]。

表7 900℃下K17合金渗铝前后的氧化速率

时间,h		100	200	500	1000
氧化速率 g/(m²·h)	基材	0.195	0.136	0.080	0.047
	渗铝	0.069	0.041	0.081	0.0097
时间,h		2000	3000	4000	5000
氧化速率 g/(m²·h)	基材	0.032	0.025		
	渗铝	0.0054	0.0038	0.0031	0.0027

在高温下长期使用过程中,涂层内的铝一方面向表面扩散,以不断补充因生成Al_2O_3膜而消耗减少,同时向着合金基体扩散,而合金基体内的Ni(Fe、Co)等元素向着涂层扩散,使涂层内的铝含量进一步下降,涂层的抗氧化腐蚀作用逐渐退化。这种元素扩散引起的性能退化随温度升高而更加显著,故渗铝涂层使用温度一般不超过900℃。此外这种NiAl或CoAl的渗铝涂层厚度只有约50μm,使用寿命短;脆-塑性转变温度较高,800℃以下有较大脆性;抗热冲击性差,容易剥落。在渗铝层中添加Cr、Si、Ta、Mn等元素,形成Al-Cr Al-Si、Al-Cr-Si等渗层,可提高渗铝层的抗氧化能力,尤其抗热腐蚀性能提高更大。如果渗铝前先镀一薄层铂(<10μm),形成所谓Al-Pt涂层,可进一步提高渗铝涂层的保护能力。

4.3. 包覆涂层

包覆涂层的形成方法有物理气相沉积法、溅射法、离子镀、低压等离子喷涂法等。由于涂层的形成过程不依赖于基体,故可以根据对涂层的性能要求调整涂层组分,并使涂层对基体性能的影响降低至最小。包覆涂层一般以MCrAlX表示,其中M表示基体金属Ni、Fe或Co,铝用来形成Al_2O_3保护膜,铬促进Al_2O_3膜的形成,并提高抗热腐蚀性,X表示Y、Hf、Sc、Ce、La等,Y及稀土元素的加入可显著改善氧化膜的抗剥落性能,生成致密而与基体金属牢固粘着的膜。在这类涂层中,Co-25Cr-2Al-0.1Y及Ni-15Cr-6Al-0.1Y两种成分的涂层使用较多,前者更适于抗热腐蚀条件下使用,后者在抗氧化气氛中更有利。包覆涂层的优点:① 厚度可达100~150μm,因涂层寿命与其厚度平方成正比,故其寿命比渗铝涂层高10余倍;② 有一定塑性,抗热冲击能力强。

4.4. 隔热涂层

隔热涂层(thermal barrier coating)的方法有等离子喷涂法和物理气相沉积法,其主要作用是使合金与高温气氛隔开,从而降低材料的使用温度,提高工件的寿命,同时使合金得到抗氧化保护。隔热涂层已成功地用于燃气涡轮的燃烧室内层,局部温度下降大于50℃,燃烧室寿命提高2倍[22],在内燃机上使用ZrO_2涂层,可使燃烧室热损失减少50~80%,热效率提高30%以上[23]。最常用的隔热涂层材料为ZrO_2-Y_2O_3系氧化物。选用ZrO_2是因其热导率比其它陶瓷小几个数量级,抗环境腐蚀性好,抗热冲击性良,热膨胀系数与金属基体匹配。但ZrO_2不稳定,随着温度变化有晶系转变,加入Y_2O_3作稳定剂,目的是使ZrO_2在整个温度范围内呈立方结构稳定存在。为了减小ZrO_2-Y_2O_3陶瓷隔热涂层与合金之间热膨胀系数差,可采用MAlCrX作为中间过渡层。

在高温下使用的材料,除了抗氧化腐蚀涂层之外,有时为了使表面耐磨蚀磨损和抗冲刷,需要相应涂层保护。对这类涂层的要求是高温硬度、韧性、强度和抗氧化腐蚀。通常用于耐磨蚀的涂层材料有Cr_3C_2-NiCr,WC-Co和钴基高温合金等,涂层的形成方法有火焰喷涂、电镀和堆焊等。

5. 合 金

5.1. 铁基高温合金

铁基高温合金是以铁为基体的用于600~800℃温度下的奥氏体合金。

5.1.1. 发展过程

铁基高温合金是在18Cr8Ni等不锈钢的基础上发展出来的,美、德、日等国自40年代以来,迫于战争需要和镍资源紧缺,先后研制出Fe-Ni-Cr系、Fe-Ni-Co-Cr系、Fe-Cr-Mn系和Fe-Ni-Cr-Mn系合金。中国则根据本国资源条件于60年代先后研制出一系列Fe-Ni-Cr系固溶强化型和沉淀强化型铁基高温合金,如GH 130、GH 140、GH 135和K 13等。著名涡轮盘材料铁基高温合金GH 169(Inconel 718),近年来受到极大关注,这类合金用量已占到全部高温合金的30%。其特点是γ″相(Ni_3Nb)沉淀析出强化,室温屈服强度极高。

5.1.2. 合金元素作用

铬可提高铁基合金高温下的抗氧化腐蚀性能,它在合金中含量≥12%;在低应力使用温度高(700~950℃)的铁基板材高温合金中Cr量可高达约20%。此外Cr还对基体γ相起着固溶强化作用。W和Mo为基体合金中主要固溶强化元素,有一部分W和Mo生成碳化物,通

常合金中W和Mo的总量为4～8%，但W、Mo和Cr都是铁素体稳定化元素，故含量不能太高。镍是形成和稳定奥氏体的主要元素，并形成Ni_3(Ti、Al)沉淀强化相，有利于合金的高温抗氧化腐蚀性能的提高。合金中一般含镍量为25～45%。铝、钛和铌是γ′相(Ni_3Al、Ti)和γ″相(Ni_3Nb)强化所需的元素。由于铁基高温合金的高温稳定性较差，故合金中Al、Ti和Nb的总量不超过7%。碳在合金中含量一般<0.1%，其作用是脱氧，并形成MC(NbC、TiC、ZrC和VC等)碳化物，它在随后热加工变形过程中可阻碍晶粒长大。个别合金如GH 36，是以弥散析出的VC相强化的，含碳量高至0.40%。英、美的HK 40及CRM系列合金属于这类碳化物强化型合金，主要强化相为NbC及$M_{23}C_6$、M_6C等碳化物。硼、锆、铈、镁等微量元素在铁基合金中被广泛用作晶界强化元素，改善合金的热加工性能，提高持久强度或塑性，以及消除持久缺口敏感性等。在变形合金中，B量一般≤0.01%，因为过高B含量易于形成低熔点共晶硼化物，恶化锻造加工性能。在铸造合金中，B含量可提高至0.05～0.15%。微量的氮可以起部分固溶强化和氮化物弥散析出强化作用，但过量后会形成大块夹杂MN或M(CN)而降低合金的机械性能。硅在铁基合金中一般含量不高，因为Si易于形成脆性的硅化物。

5.1.3. 合金分类

根据铁基合金强化途径及显微组织不同，铁基合金可分为三类：① 固溶强化的铁基板材合金；② 碳化物强化的铁基高温合金；③ 金属间化合物强化的铁基高温合金。碳化物晶格复杂，晶格常数与基体差别大，属于非

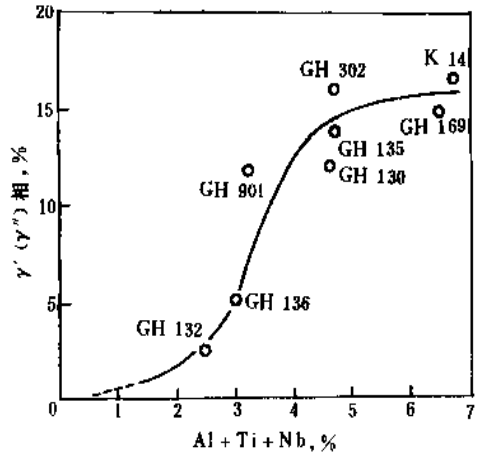


图29　铁基高温合金γ′(或γ″)相量与Al+Ti+Nb总量关系

共格型沉淀析出强化。高温下碳原子容易扩散，碳化物很快聚集长大而失去强化作用。故这类合金使用温度一般不大于650℃。γ′相沉淀强化合金因其Ti/Al比值>1，γ′相与基体错配度大，高温下不稳定，易于转变成稳定的η相和δ相而失去强化效应。Al、Ti含量稍高还会使合金中析出σ、μ和Laves等脆性相，因此铁基合金中γ′或γ″强化相量不超过20%，一般在约750℃下使用。合金中Al+Ti+Nb总量与γ′(或γ″)相数量关系见图29，一些铁基高温合金γ′(或γ″)相量与室温屈服强度$\sigma_{0.2}$的关系见图30。固溶强化型铁基高温合金成分较简单，但强化效应较差，且固溶强化元素含量受限制，一般可在低应力、700～950℃下使用。

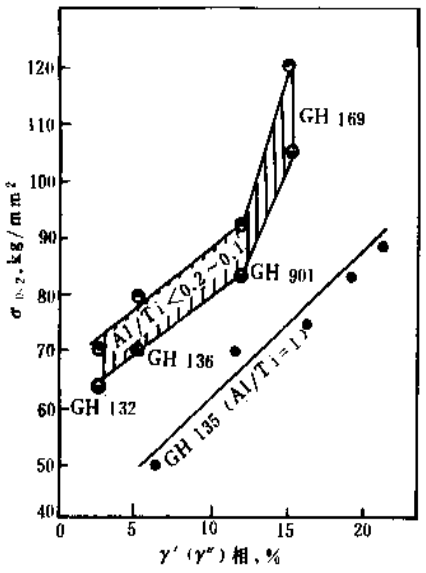


图30　铁基高温合金γ′(或γ″)相量与室温屈服强度$\sigma_{0.2}$关系
1kgf/mm²=9806.65kPa

5.1.4. 合金牌号与性能

中国一些主要铁基高温合金的牌号、化学成分及其使用温度列于表8，表9是这些合金的高温持久性能[21,24]。表10和表11则是美国几种典型铁基高温合金的牌号、化学成分和高温持久性能。

5.1.5. 用　途

在燃气涡轮中，固溶强化型板材铁基合金主要用作燃烧室，最高使用温度可达950℃。碳化物强化型特别是γ′相或γ″相强化型铁基高温合金主要用作涡轮盘和压气机盘材料以及其它承力件、紧固件等。铸造铁基合金如K13，K14则可用于850℃以下的涡轮叶片、导向叶片及柴油机和烟气机的增压涡轮。此外铁基高温合金用于石油化工用高温管件、可作高温气冷反应堆及液体金属冷却的快中子反应堆的候选材料。在高温合金中，铁基合金的成本较低。

表 8　中国一些铁基高温合金牌号及其成分

类别	合金牌号	化学成分，%（重量）																使用温度 ℃
		C	Cr	Ni	W	Mo	Al	Ti	Nb	V	Mn	B	N	Ce	Zr	Mg	Fe	
固溶强化	GH 14	≤0.08	19.0～22.0	28～34	7.5～9.5	1.5～2.5			0.8～1.3		≤1.5	0.01	0.15～0.25	0.05			余	950
	GH 16	≤0.08	19.0～22.0	32～36	5～6	2.6～3.3			0.9～1.4	0.1～0.3	≤1.8	0.01	≤0.25	0.05			余	900
	GH 140	0.06～0.12	20.0～23.0	35～40	1.4～1.8	2.0～2.5	0.2～0.5	0.7～1.05			≤0.7						余	800
碳化物强化	GH 36	0.34～0.40	11.5～13.5	7～9		1.1～1.4		≤0.12	0.25～0.50	1.25～1.55	7.5～8.5						余	650
	GH 40	≤0.12	15.0～17.5	24～27		5.5～7.5					1.0～2.0		0.1～0.2				余	600
沉淀强化	GH 130	≤0.08	12～16	35～40	5.0～6.5		1.4～2.2	2.4～3.2			≤0.5	≤0.02		≤0.02			余	800
	GH 135	≤0.06	14～16	33～36	1.7～2.2	1.7～2.2	2.0～2.8	2.1～2.5			≤0.4	≤0.015		≤0.03			余	750
	GH 169	≤0.08	17～21	50～55		2.8～3.3	0.2～0.8	0.65～1.15	4.75～5.55			≤0.01					17～20	700
	GH 302	≤0.08	12～16	38～42	3.5～4.5	1.5～2.5	1.8～2.3	2.3～2.8			≤0.6	≤0.01		≤0.02	≤0.05		余	800
	GH 901	0.02～0.06	11～14	40～45		5.0～6.5	≤0.3	2.8～3.1			≤0.4	0.001～0.02					余	750
	K 13	≤0.1	14～16	34～38	4～7		1.5～2.0	3～4				0.05～0.1					余	750
	K 14	≤0.1	11～13	40～45	6.5～8.5		1.8～2.4	4.2～5.0			≤0.5	0.05～0.15					余	900

注：K13、K14 为铸造合金，其余为变形合金。

5.2.　镍基高温合金

镍基高温合金是以镍为基体（一般大于 50%）在 650～1100℃温度下具有一定强度和良好抗氧化抗热腐蚀性能的高温合金。

5.2.1.　发展过程

1941 年，英国 Mond 镍公司（即国际镍公司）生产出 Nimonic 75 合金，不久又研制成加入 Al、Ti 产生 γ' 相沉淀强化的 Nimonic 80 合金，此后推出了一系列 Nimonic

表 9　中国一些铁基高温合金 1000h 持久强度

合金牌号	1000h 持久强度，MPa							
	550℃	600℃	650℃	700℃	750℃	800℃	850℃	900℃
GH 14（板材）				200		96		45
GH 16（板材）	629			187	127	87		35
GH 140（板材）		382		157	86	38	22	18
GH 36（盘材）		392	304	216		118		
GH 40（棒材）			196	157	88	69		
GH 130（棒材）		738	528	408	300	185		
GH 135（盘材）	676		452	358				
GH 169								
GH 302（棒材）			570	412	294	196		
GH 901（锻材）	781		495		225			
K13（铸件）		696	588	431	343	235		
K 14（铸件）			480		420	290	200	

表 10　美国典型铁基高温合金牌号及其成分

类别	合金牌号	化学成分，%（重量）													
		C	Cr	Ni	W	Mo	Al	Ti	Nb	V	Mn	B	N	Co	Si	Fe
固溶强化	16-25-6	0.08	16	25		6					1.35		0.15		0.70	余
	N-155	0.10	21	20		3			1		1.5		0.15	20	0.5	余
碳化物强化	CRM6D	1.05	22	5	1	1			1		5.0	0.003			0.5	余
γ′及γ″沉淀强化	CG-27	0.05	13	38		5.5	1.5	2.5	0.6			0.01				余
	Inconel-718	0.04	18.6	余		3.1	0.4	0.9	5.2		≤0.5			≤1.0	≤0.75	18.5
	Incoloy-901	≤0.1	13	43		6	0.2	2.8			≤0.5	0.015		≤1.0	≤0.4	余
	V 57	≤0.08	15	27		1.28	0.25	3.0			≤0.35	0.015			≤0.75	余
	Discaloy	0.04	13.5	26		2.75	0.1	1.75			0.9				0.8	余
	A 286	≤0.08	15	26		1.27	0.2	2.0			≤2.0	≤0.01			≤1.0	余

表 11　美国几种典型铁基合金高温持久性能

类　别	合金牌号	持久强度，MPa						用　途
		649℃		732℃		816℃		
		100h	1000h	100h	1000h	100h	1000h	
固溶强化	16-25-6	310	234	172	117	93	62	涡轮部件
	N-155	358	296	193	152	138	110	板材
碳化物强化	CRM6D	421	338	283	234	207	162	汽车用涡轮部件
γ′及γ″沉淀强化	CG-27	676	531	434	303	241	152	喷气发动机转子
	Inconel 718	703	593					发动机和火箭部件
	Incoloy 901	552	441	338	214	131	76	涡轮转子部件
	V 57	586	483	345	200			喷气发动机转子
	Discaloy	359	283	207	138	104		涡轮部件、螺栓
	A 286	421	317	241	145	90	55	叶片、螺栓

合金，性能更高。美国同期研制的不含铁的镍基变形高温合金是M-252和Waspaloy两个牌号，它们是以Mo为固溶强化和碳化物强化的合金。50年代中发展了Udmit 500和700及René 41合金，它们除了钼固溶强化外，还加入了Al、Ti形成γ′相强化。

合金元素加入量的提高，使变形合金的高温强度提高，也使加工变形更加困难，加之50年代末期真空感应熔炼和真空精密铸造工艺已经成熟，生产出精密铸造镍基高温合金。60年代前后Inconel 713 C、IN 100、B1900、Rene' 77、Mar-M200等合金相继出现，γ′相量约达60%体积。铸造高温合金向着高温高强度方向发展。由于铬含量下降，W、Mo、Nb、Ta等固溶强化元素含量增加，而使合金的抗热腐蚀性能显著下降(图31)，因此铸造高温合金的另一发展途径是改善高温抗热腐蚀性能，以用于地面和船舶用燃气涡轮机。在60年代末研制出In 738、In 739等系列合金，其合金特点是Cr含量提高至12～16%，Ti/Al比值>1。

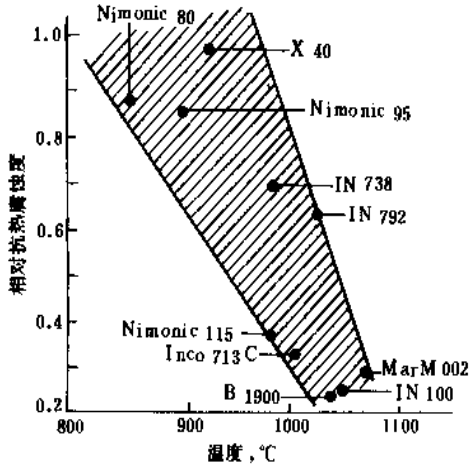


图31 一些镍基合金承温能力(100 h持久强度为110MPa)与抗热腐蚀性能关系

70年代以来，成型工艺对改进高温合金材料性能的作用愈来愈大，合金化的作用降为从属地位。70年代初定向凝固铸造合金DS Mar-M 002得到应用，使涡轮叶片使用温度提高30～50℃，持久寿命提高好几倍。采用同样的定向凝固法，对合金成分稍作改变，70年代末研制出一系列涡轮叶片用单晶合金SRR 99、PWA 1480 NASAIR-100、CMSX 2等，使涡轮叶片材料承温能力再提高30～50℃。目前一些先进的航空发动机不采用单晶合金和定向铸造涡轮叶片。上述高温合金历年发展情况如图32所示。

70年代中，晶粒细小而成分和组织均匀的无宏观偏析的粉末高温合金得到发展，这些合金有René 95，In 100

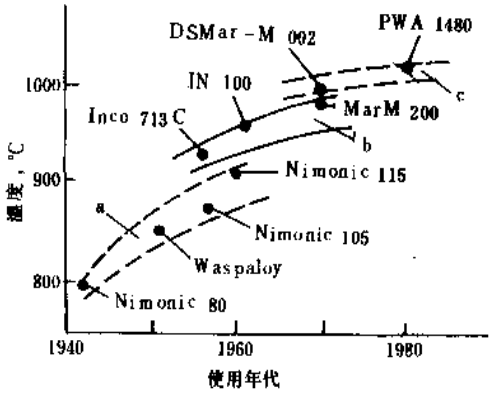


图32 合金承温能力(1000h持久强度为150MPa)的历年提高情况
a—变形合金；b—铸造合金；c—定向凝固和单晶合金

和APR-1等，它们主要用来制造高性能涡轮盘。氧化物弥散强化高温合金(简称ODS合金)在这一时期同时发展，其特点是高温蠕变强度高，某些合金的高温持久强度超过定向凝固和单晶合金。

5.2.2. 合金元素作用

镍基合金是各种金属材料中成分最复杂的合金，含有Cr、Co、W、Mo、Nb、Ta、Al、Ti、Hf、B、Zr、V、C、Ce、Mg等十几种元素。铬在镍基高温合金中必不可少，一般含量为8～20%，主要作用是生成表面Cr_2O_3保护膜，防止合金高温氧化和腐蚀。Cr主要固溶于基体，少量则形成$M_{23}C_6$型碳化物，对合金持久性能有一定影响。钴在合金中降低Ti、Al的溶解度，减少晶界碳化物析出，降低基体的堆垛层错能，起固溶强化作用，镍基合金中一般含Co 10～20%。钨和钼是提高高温强度的主要元素，它们固溶于基体，减慢Al、Ti和Cr的高温扩散速率，增加扩散激活能，提高原子结合力，降低软化速度。此外它们还能进入γ′相中，提高γ′相的固溶温度，降低Al、Ti在基体中的溶解度，增加γ′相数量，改变γ和γ′的晶格错配度。钼的强化效果大于钨，但随着温度升高，钨的强化作用增大。W、Mo促进MoC型碳化物的形成，一般镍基合金中W和Mo总量约为10%。铌和钽与碳的亲和力大，在合金中首先形成稳定的碳化物NbC和TaC。其次进入γ′相，促进γ′相析出，延缓γ′相集聚长大。含Nb合金抗氧化性能下降，Ta却能提高抗氧化和热腐蚀能力，Ta和W一样使合金相对密度明显增加。铝和钛是形成γ′相(Ni_3AlTi)的主要元素，其含量多少决定γ′相析出总量，因而决定了合金高温强度水平。目前高强度铸造镍基合金的Al+Ti≈10%，γ′相量达到60%(体积)，以上。γ′相固溶温度随Al、Ti含量增加而提高(表12)。Al/Ti

=2.0的合金，高温强度和抗热腐蚀性兼有，Al/Ti比值越大，γ′相高温愈稳定，强度也高。Al/Ti比值低，抗热腐蚀性能较好。铁的含量在合金中受到严格限制，一般要求1%以下，因为铁促进有害的σ相形成，使γ′量下降，导致合金强度、塑性及持久性能下降。

表12　镍基合金Al+Ti总量与γ′固溶温度

合　金	Al+Ti,%	γ′固溶温度,℃
Nimonic 80A	3.6	840～880
Nimonic 90	4.0	900～940
Nimonic 105	5.9	1020～1060
Nimonic 115	9.0	1140～1160

微量元素在镍基合金中应用更广，加入适量的B和Zr，可提高合金的塑性和加工性能，增加持久寿命，降低蠕变速率，改善持久缺口敏感性。B和Zr改善晶界的作用如下：① 富集在晶界上的B和Zr原子，填充空位和晶格缺陷，减慢晶界高温扩散和位错攀移速度。② 改变晶界界面能量，使晶界上第二相呈球化颗粒析出。③ 阻碍晶界$M_{23}C_6$过早析出，延迟晶界裂纹的发生。一般镍基高温合金中B含量为0.005～0.015%，Zr含量为0.05～0.10%。镁在镍基合金中的作用有：① 偏聚于晶界，减少晶界碳化物和硼化物的数量，并使碳化物细化和球化。② Mg与S形成高熔点MgS，净化晶界，提高晶间结合力。③ 促进γ+γ′共晶的形成，并进入γ′相及二次碳化物中。④ 提高合金的中、高温塑性和热加工塑性，特别是持久寿命和持久塑性获得显著改善。Mg对镍基合金GH 220的持久寿命的影响如图33所示。一些合金中的Mg含量以0.005～0.015%为宜。

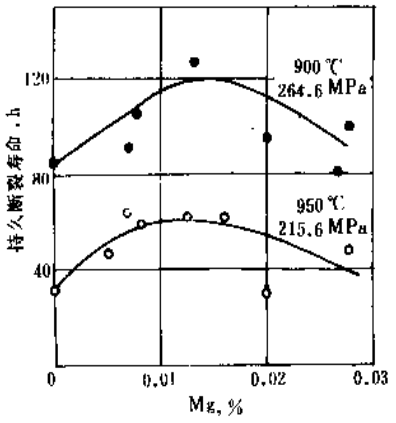


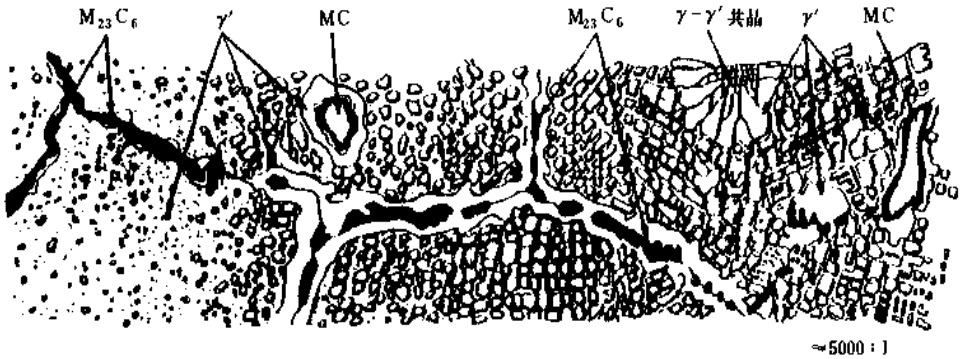
图33　镁对镍基合金GH 220持久寿命影响

5.2.3.　合金组织

镍基高温合金发展过程中显微组织的变化示于图34。典型镍基高温合金的组织由基体γ相、沉淀强化相γ′相和碳化物（MC、$M_{23}C_6$、M_6C、M_7C_3）所组成。一些铸造合金有γ+γ′共晶相，某些合金在高温使用过程中有σ、μ相Laves相析出。此外合金中还有微量硫化物和M_3B_2硼化物，个别合金则有η相（Ni_3Ti）和G相。

（1）γ相、面心立方晶系　这是以镍为主的奥氏体固溶体。它可溶入大量多种合金元素而不出现有害相。合金元素按对其固溶强化效应逆增的顺序为：Co、Fe、Cr、Al、V、Ti、Mo、W、Nb、Ta等。各元素在镍中的溶解度见表13，各溶质元素对镍的点阵常数的影响如图35。

γ相作为镍基合金基体非常稳定，无同素异形转变，具有极好的室温和低温塑性，化学稳定性好，抗湿抗盐类水溶液，耐硫酸和盐酸，500℃以下基本不氧化。



γ′形成元素	2.5 Ti,1.3 Al	2.9 Ti,2.9 Al	3.5 Ti,4.3 Al	4.7 Ti,5.5 Al	1.5 Ti,5.5 Al,1.5 Ta
碳化物形成元素	20 Cr,2.5 Ti	19 Cr,4 Mo,2.9 Ti	15 Cr,5.2 Mo,3.5 Ti	10 Cr,3 Mo,4.7 Ti,1 V	9 Cr,2.5 Mo,10 W,1.5 Ta
合金牌号	Nimonic BOA	U-500	N-115/U-700/R-77	IN-100/R-100	Mar-M246

图34　镍基高温合金发展过程中显微组织的变化

表 13　合金元素在镍中的最大固溶度

合金元素	固溶度		最大固溶度的温度，℃
	%（重量）	%（原子）	
C	0.55	2.7	1318
Cr	47	50	1345
Co	全部	全部	—
Mo	37.5	27	1315
W	40	17.5	1500
Nb	20.5	14	1270
Fe	全部	全部	>910
Ti	12.5	15	1287
Al	11	21	1385
Ta	36	15.4	1360
V	39.6	43	1200

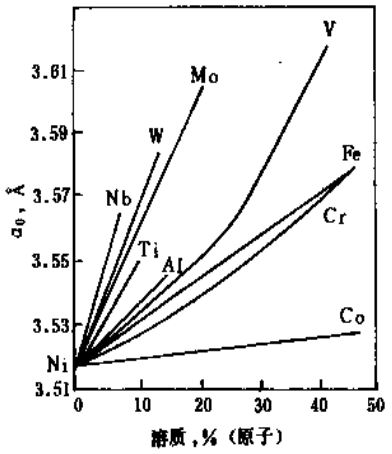


图 35　合金元素对镍点阵常数的影响

1 Å = 0.1nm

(2) γ′相　镍基合金中通常为金属间化合物 $Ni_3(Al、Ti)$，长程有序的面心立方晶体结构，是合金中的主要强化相。γ′相晶格常数与基体 γ 相相近，一般相差小于 1%。它与基体 γ 相共格 $(100)_{\gamma'}//(100)_{\gamma}$，界面能低，高温稳定。γ′相强度随温度上升而提高，700～800℃间达到峰值（图 36）。

纯 γ′相 Ni_3Al 的熔点 1385℃，Ta、Nb、Ti、W 和 Mo 等元素固溶于 γ′相并使 γ′相强化，合金元素在 γ′相和 γ 相中的分配比值如表 14 所示。不同高温合金中 γ′相的组成不同。γ′相量则取决于合金中 Al、Ti 和 Nb 的含量，如图 37 所示[25]。γ′相形态与 γ-γ′晶格错配度大小有关。错配度 0～0.2%时，通常 γ′相呈球状；尺寸为 10～100nm（100～1000Å），错配度大到 0.5～1.0%时，呈立方体；尺寸为 100～800nm（1000～8000Å），错配度更大，如>1.25%时，呈片状。γ′尺寸及 γ′颗粒之间距对合金性能有较大影响。

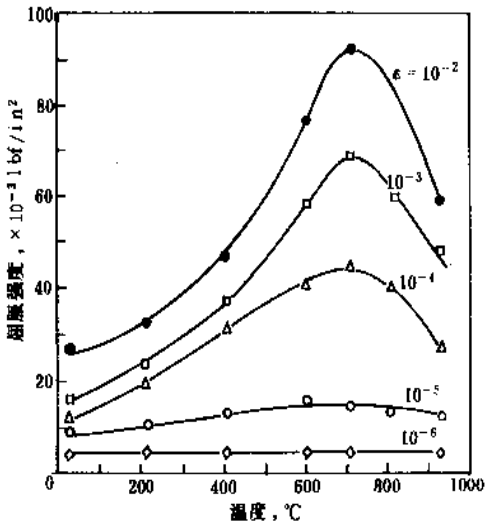


图 36　γ′相（Ni_3Al）屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 与温度关系

1 lbf/in² = 6894.76Pa

表 14　合金元素在 γ′和 γ 相中的分配比

元　素	Al	Ti	Nb	Ta	V
γ′/γ	1/0.33	1/0.17	1/0.12	1/0.06	1/0.06

元　素	Co	Cr	Mo	W
γ′/γ	0.61	0.19	0.34	1.16

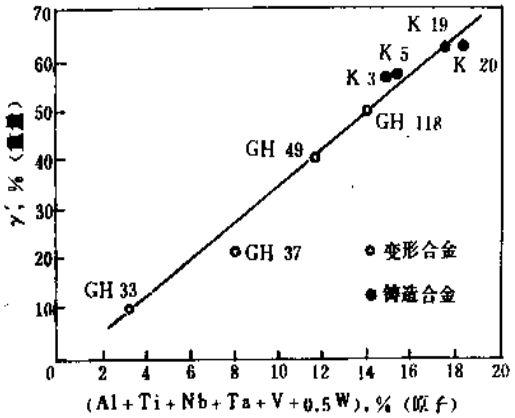


图 37　镍基合金的 γ′总量与其形成元素的关系

镍基合金长期高温下使用时，γ′颗粒长大，且温度愈高，γ′颗粒长大愈快。同时 γ′相形态逐渐由球状→立方状→方向性的条状转变。

（3）碳化物　镍基合金中有四类碳化物即 MC、$M_{23}C_6$、M_6C 和 M_7C_3。MC 型碳化物一般是 TiC，面心立方晶系，在凝固过程中形成，呈点条状或骨架状分布于晶界和枝晶间隙内。根据合金成分不同，Zr、Ta、Nb、Mo、W、Ni、Cr 等元素可置换一部分或全部 TiC 中的 Ti。此外有少量 TiC 中的 C 被部分 N 置换而生成 Ti（CN）。MC 在 760～1150℃内相当稳定，难以溶解于基体，但能发生分解并转变成 $M_{23}C_6$ 和 M_6C。$M_{23}C_6$ 为复杂面心立方结构，晶格常数 1.073～1.087nm（10.73～10.87Å），析出温度为 650～1100℃，870～980℃下析出量最多。当由 MC 分解时，其成分多为 $Cr_{23}C_6$ 或 $Cr_{21}(Mo、W)_2C_6$，它们在晶界呈颗粒状或链状，对高温下晶界滑移起阻碍作用，从而提高合金的持久强度和塑性。但 $M_{23}C_6$ 以胞状析出于晶界，则降低合金的室温和高温塑性，应避免之。M_6C 是 MC 分解的另一产物，为复杂面心立方结构，晶格常数 a_0=1.115～1.125nm（11.15～11.25Å），析出温度范围 850～1210℃，950～1100℃析出量最多。析出形态有针状和颗粒状。镍基合金中 Cr 含量高，倾向于形成 $M_{23}C_6$；W 和 Mo 含量高的合金，倾向于形成 M_6C（图 38）[20]。M_7C_3 碳化物容易在 Al、Ti 含量低而 Cr 量高的镍基合金中出现，属斜方晶系，不稳定，在 600～800℃的使用过程中转变为 $M_{23}C_6$。

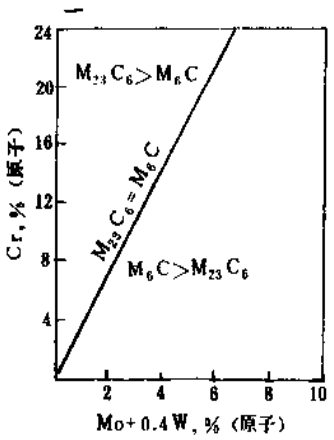


图 38　镍基合金中 Cr、W、Mo 含量对碳化物种类影响

（4）拓扑密排相（TCP）　配位数高于 12、原子排列按正四面体密集堆积的金属化合物谓之 TCP 相，在镍基高温合金中的 TCP 相主要是 σ 和 μ 相。σ 相组成通常以 $(Cr、Mo)_x(Ni、Co)_y$ 表示，x，y=1～7，属体心四方晶系。σ 相硬而脆，呈针片状，是裂纹产生和扩展的通道，同时 σ 相的析出，又减少了基体中 Cr、Mo、Co 等固溶元素，导致合金软化，降低合金的塑韧性和高温持久性能。σ 相在合金中的形成析出温度为 730～980℃，815～870℃析出最快。随着合金中 Fe、Co、Cr、Mo、W、Al、Ti 等元素含量提高，σ 相析出倾向增加。其中 Al、Ti 元素的作用是间接的，它们是通过合金中 γ' 相量增加而使 Cr、Co、W、Mo 等元素在剩余基体中大量富集。另外，合金凝固速度对 σ 相析出倾向也有一定影响。凝固快的部位，σ 相少甚至没有；凝固慢的部位，σ 相析出较严重。控制合金中 TCP 相析出的途径是合金成分的限制，其方法为相分计算法（phacomp），它是半经验半理论的方法，认为 TCP 相是电子化合物，其生成倾向与合金电子空位数有关。该方法的计算要点是从合金中去掉全部硼化物、碳化物及 γ' 相所占有的合金元素之后作为剩余基体的成分，由这些元素的电子空位值相加得出合金的平均电子空位数 $\overline{N}_v$ 值。当 $\overline{N}_v$>2.45～2.50，变形合金可能出现 σ 相。由于 σ 相元素偏聚于枝晶间隙，铸造合金 $\overline{N}_v$ 值>2.32 时就可能在使用或长期时效过程中析出 σ 相。μ 相属菱方晶系，典型分子式为 $(Ni、Co)_7(W、Mo)_6$，因此 W、Mo 高的合金易出现 μ 相。其析出温度范围为 800～1140℃左右，呈薄片状，与基体有一定取向关系，故 μ 相大量析出同样有害于合金的塑韧性和持久寿命。合金成分对 σ 或 μ 相析出种类的影响如表 15 所示。

表 15　铬、钨和钼含量及碳化物类型对 σ/μ 相类型的影响

合金	Cr	(W+Mo)		碳化物类型	σ/μ 类型
	%（重量）	%（重量）	%（原子）		
K3	11	9.4		MC,$M_{23}C_6$,M_6C	σ
K5	10	9.0		MC,$M_{23}C_6$,M_6C	σ
K17	9	3.0	1.7	MC,$M_{23}C_6$	σ
K18	12.5	4.2	2.4	MC,$M_{23}C_6$	σ
K19	6	12.0		MC,M_6C	μ
K19H	6	12.0		MC,M_6C	μ
K20	3	16.0		MC,M_6C	μ
K002	9	10.5		MC,M_6C,$M_{23}C_6$	μ,σ
K9	8	6.0	3.5	MC,M_6C,$M_{23}C_6$	σ
K23A	13.8	6.8		MC,$M_{23}C_6$,M_6C	σ,μ
GH 118	15	3.7	2.3	MC,$M_{23}C_6$	σ
GH 146	16.5	4.0	2.4	MC,$M_{23}C_6$	σ

5.2.4.　合金分类

镍基合金是高温合金中应用最广、牌号最多的一类合金，通常按制备工艺分为变形镍基高温合金、铸造镍基高温合金和粉末冶金高温合金三大类。变形镍基高温合金又可分为固溶强化型合金和沉淀强化型合金。固溶

强化型合金具有一定的高温强度，有良好的塑性、热加工性和焊接性，用于制造工作温度较高、承受应力不大（约几十 MPa）的部件，如燃气涡轮的燃烧室。沉淀强化型合金实际上综合采用固溶强化、沉淀强化和晶界强化三种强化方式，因而具有良好的高温蠕变强度和抗疲劳性能，用于制造高温下承受应力较高（每平方毫米一百

表 16 中国主要变形镍基高温合金化学成分及其用途

序号	合金牌号	化学成分，% C	Cr	Ni	Co	W	Mo	Al	Ti	Fe	Nb	V	B	Zr	其它	主要用途
1	GH 30	≤0.12	19.0～22.0	余				≤0.15	0.15～0.35	≤1.0						用于 800℃以下的燃烧室，加力燃烧室，该合金可用 GH140 替代
2	GH 39	≤0.08	19.0～22.0	余			1.80～2.30	0.35～0.75	0.35～0.37	≤3.0	0.90～1.30					用于 850℃以下的火焰筒及加力燃烧室等材料
3	GH 128	≤0.05	19.0～22.0	余		7.5～9.0	7.5～9.0	0.4～0.8	0.4～0.8	≤1.0			0.005	0.04	Ce 0.05	用于 950℃工作的涡轮发动机的燃烧室，加力燃烧室等零件
4	GH 141	0.06～0.12	18.0～20.0	余	10.0～12.0		9.0～10.5	1.4～2.0	2.9～3.5	≤5.0			0.003～0.01			发动机对流式，或发散冷却式导向叶片和工作叶片的外壳等
5	GH 170	≤0.06	18～22	余	15～22	18～21		≤0.5					0.005	0.1～0.2	La0.1～0.3	用于航空发动机燃烧室和加力燃烧室等高温承力件
6	GH 33A	≤0.07	19～22	余				0.7～1.2	2.5～3.0	≤1.5	1.15～1.65		≤0.01			用作 700～750℃工作的涡轮盘或叶片材料
7	GH 80A	0.04～0.10	18.0～21.0	余	≤2.0			1.0～1.8	1.8～2.7	≤1.5			≤0.008			用于 750℃以下工作的涡轮叶片和 700℃以下工作的涡轮盘等零件
8	GH 37	≤0.10	13.0～16.0	余		5.0～7.0	2.0～4.0	1.7～2.3	1.8～2.3	≤0.5		0.1～0.5	≤0.02		Ce≤0.02	用于 800～850℃涡轮叶片材料
9	GH 49	≤0.07	9.5～11.0	余	14.0～16.0	5.0～6.0	4.5～5.5	3.7～4.4	1.4～1.9	≤1.5		0.2～0.5	0.015～0.025		Ce 0.02	用于 900℃的燃气涡轮工作叶片及其他受力较大的高温部件
10	GH 118	≤0.20	14.0～16.0	余	13.5～15.5		3.0～5.0	4.5～5.0	3.5～4.5	≤1.0			0.01～0.025	≤0.15		用于工作温度 950℃以下的涡轮叶片
11	GH 698	≤0.08	13～16	余			2.8～3.2	1.3～1.7	2.35～2.75	≤2.0	1.8～2.2		≤0.005		Ce≤0.005	用于 550～800℃的涡轮盘
12	GH 220	≤0.08	9.0～12.0	余	14.0～15.0	5.0～6.5	5.0～7.0	3.9～4.8	2.2～2.9	≤3.0		0.2～0.8	≤0.02		Mg 微量	用于 900～950℃的涡轮工作叶片

表17　中国主要铸造镍基高温合金化学成分及其用途

序号	合金牌号	化学成分，%													主要用途
		C	Cr	Ni	Co	W	Mo	Al	Ti	Fe	Nb	V	B	Zr	其它	
1	K 3	0.11～0.13	10.0～12.0	余	4.5～6.0	4.8～5.5	3.8～4.5	5.3～5.9	2.3～2.9	≤2.0			0.01～0.03	0.1	Ce 0.01～0.03	可用作900～1000℃工作的燃气涡轮导向叶片和800℃以下工作的涡轮叶片
2	K 5	0.10～0.18	9.5～11.0	余	9.5～10.5	4.5～5.2	3.5～4.2	5.0～5.8	2.0～2.9	≤1.0			0.015～0.026	0.05～0.10	Ce 0.01	用于制作工作温度950℃以下的燃气涡轮工作叶片
3	K 17	0.13～0.22	8.5～9.5	余	14.0～16.0		2.5～3.5	4.8～5.7	4.7～5.3	≤1.0		0.6～0.9	0.010～0.022	0.05～0.09		用于950℃以下工作的空心涡轮叶片和导向叶片
4	K 18	0.08～0.16	11.5～13.5	余			3.8～4.8	5.5～6.4	0.5～0.1	≤1.0	1.8～2.5		0.005～0.02	0.06～0.15		用于950℃以下的涡轮导向叶片和工作叶片以及整体铸造涡轮和整体导向器
5	K 002	0.13～0.17	8.0～10.0	余	9.0～11.0	9.0～11.0	≤0.5	5.25～5.75	1.25～1.75	≤0.5			0.01～0.02	0.03～0.08	Ta 2.25～2.75 Hf 1.3～1.7	用于800～1040℃工作的燃气涡轮工作叶片，也可用作整铸涡轮
6	K 19	0.09～0.14	5.5～6.5	余	11.0～13.0	9.5～10.7	1.7～2.3	5.2～5.7	1.1～1.5		2.5～3.5		0.05～0.10	0.03～0.08		用于850～1000℃工作的涡轮叶片和1050℃工作的导向叶片
7	K 23A	0.12～0.18	13.0～14.8	余	7.5～8.8		6.2～7.4	3.8～4.5	3.3～3.8	≤0.5			0.009～0.016		N< 0.5	可用于制造1000℃以下使用的燃气涡轮导向叶片
8	K 38	0.1～0.2	15.7～16.3	余	8.0～9.0	2.4～2.8	1.5～2.0	3.2～3.7	3.0～3.5		0.6～1.1		0.005～0.015	0.05～0.15	Ta 1.5～2.0	主要用作工业和海上燃气轮机涡轮叶片及导向叶片等

表18　中国主要镍基高温合金的密度和力学性能

合金牌号	密度 g/cm³	室温拉伸性能			100h 持久强度，MPa							
		σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ %	700℃	750℃	800℃	850℃	900℃	950℃	1000℃	1050℃
GH 30	8.4	756	355	42	103		44		14.7			
GH 39	8.89	785	314	60			108		51	32	24	16
GH 128	8.81	814	363	62	278		133	96	65	42	28	
GH 141	8.27	1422	1063	22.7			300	205	135	85	40	
GH 170	9.34	898	393	59			186		88	67	44	
GH 33A	8.21	1118	808	25	508	356	239					
GH 37	8.4	1130	680	25	500		280	190	127			
GH 49	8.44	1128		10	740		450	330	230			
GH 118	7.86	1225	838	30	750	620	470	360	250	180		
GH 698	8.32	1200	775	25.5	539	421	314					

续表

合金牌号	密度 g/cm³	室温拉伸性能			100h 持久强度，MPa							
		σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ %	700℃	750℃	800℃	850℃	900℃	950℃	1000℃	1050℃
GH 220	8.36	1118	814	13	755	559	471		265	196	88	
K 3	8.10	863		7.0	746	643	521	400	296	213	150	
K 5	8.12	1000		7.5	799	700	574	442	323	225	150	96
K 17	7.8	990	765	11.5	760		570	421	314	210	150	
K 18	8.08	902	760	9.6	725	617	480	372	274	167	118	
K 002	8.50	1036		8.1	885	758	618	494	362	250	161	97
K 19	8.50	951	823	5.8	823		563	470	382	264	186	122
K 23A	8.0	1020	860	9.6		570		360	265			
K38	8.16	1030	878	7.3	726	579	451	353	265			

表 19　美、英主要镍基高温合金牌号、化学成分及用途

类别	牌号	公称成分，%（重量）												用途
		C	Cr	Ni	Co	W	Mo	Al	Ti	B	Zr	Nb	其它	
变形合金	Astroloy	0.06	15	55	17		5.3	4.0	3.5	0.03				高温用锻件
	Hastelloy X	0.10	22	47	1.5	0.6	9.0						18.5 Fe	喷气发动机板材
	Inconel 625	0.05	21.5	61			9.0	0.2	0.2			3.6	2.5 Fe	航空发动机、化工用材料
	Nimonic 75	0.10	19.5	76					0.4				3.0 Fe	
	Nimonic 80A	0.06	19.5	76				1.4	2.4	0.003	0.06			
	Nimonic 90	0.07	19.5	59	16.5			1.4	2.4	0.003	0.06			
	Nimonic 115	0.15	14.3	60	13.2		3.3	4.9	3.7	0.016	0.04			
	René 41	0.09	19	55	11		10	1.5	3.1	0.005				喷气发动机叶片
	René 95	0.15	14	61	8	3.5	3.5	3.5	2.5	0.01	0.05	3.5		涡轮或压气机盘
	Udmit 500	0.08	18	54	18.5		4.0	2.9	2.9	0.006				涡轮部件、板材、螺栓
	Udmit 700	0.08	15	53	18.5		5.2	4.3	3.5	0.03				涡轮部件
	Waspaloy	0.08	19.5	58	13.5		4.3	1.3	3.0	0.006	0.06			涡轮盘、叶片
铸造合金	B 1900	0.1	8	64	10		6	6	1	0.015	0.10		4 Ta	航空发动机叶片
	In 100	0.18	10	60.5	15		3	5.5	5	0.01	0.06		1 V	发动机叶片和涡轮盘
	In 738	0.17	16	61.5	8.5	2.6	1.75	3.4	3.4	0.01	0.1	0.9	1.7 Ta	抗热腐蚀性好
	In 792	0.2	13	60	9	4	2.0	3.2	4.2	0.02	0.1		4 Ta	抗热腐蚀性好，叶片
	Inconel 713C	0.12	12.5	74			4.2	6	0.8	0.012	0.1	2		航空发动机叶片、部件
	Mar-M 200	0.15	9	59	10	12.5		5	2	0.015	0.05	1	1 Fe	喷气发动机叶片
	Mar M 246	0.15	9	60	10	10	2.5	5.5	1.5	0.015	0.05		1.5 Ta	喷气发动机叶片
	René 77	0.07	15	58	15		4.2	4.3	3.3	0.015	0.04			喷气发动机部件
	René 80	0.17	14	60	9.5	4	4	3	5	0.015	0.03			涡轮叶片
	René 125	0.11	9.0	61	10	7	2	4.8	2.5	0.015	0.06		1.5 Hf，3.5 Ta	涡轮叶片
	TA2-8A	0.12	6.0	68		4	4	6.0		0.004	1.0	2.5	8 Ta	抗氧化抗热疲劳性好

表 20　美、英主要镍基高温合金持久性能

类别	牌号	1000h 持久强度,MPa									100h 持久强度,MPa			
		649℃	704℃	760℃	816℃	871℃	927℃	982℃	1038℃	1093℃	649℃	816℃	982℃	1093℃
变形合金	Astroloy(棒)	770	580	430	290	175	110	55				407	103	
	Hastelloy X(板)	215	150	100	69	41	25	14	8	4	330	97	25.5	8.3
	Inconel 625(棒)	270	240	160	90	49		18			441	124	31	12
	Nimonic 75(棒)	170	97	43	28	7	5	3	3	2		44	10	
	Nimonic 80A	420	270	160	83						461	193		
	Nimonic 90(棒)	455	325	205	110	61					549	196		
	Nimonic 115(棒)			420	285	185	110	66				400	110	
	René 41(板)	565	415	275	195	115	75					310	69	
	René 95(棒)	865	525								1035			
	Udmit 500(棒)	760	510	325	205	125	83				930	324		
	Udmit 700(棒)	705	575	430	295	200	110	52				400	117	
	Waspalloy(棒)	615	450	290	180	110					745	276	47	
铸造合金	B 1900				380	255	120	105	61	34		503	179	
	In 100			515	380	255	170	165	59			503	172	62
	In 738			475	335	215	140	83				517	179	
	In 792			545	380	260	170	105				503	152	
	Inconel 713C			458	305	195	125	90				415	145	44
	Mar-M 200			580	415	295	200	130	83			524	186	76
	Mar M 246			595	435	290	185	125				565	186	69
	René 77					215		62						
	René 80					240		105					165	
	René 125												180	
	TaZ 8A	827			421			97			883	551	172	55

多 MPa 力）的部件，如燃气涡轮的叶片和涡轮盘等。根据近年来的发展，铸造镍基高温合金又分为普通铸造合金、定向凝固合金、定向共晶合金和定向单晶合金。由于定向凝固合金，特别是定向单晶合金发展较快，牌号较多，将单独叙述。

5.2.5.　合金牌号、性能及用途

中国主要镍基合金化学成分及其用途列于表 16 和表 17，这些牌号合金的密度和力学性能见表 18，表 19～20 分别列出美、英的典型镍基高温合金牌号、成分、性能及用途等。

5.3.　钴基高温合金

以 Co-Cr-Ni 为基体、含钴量达 40～70%的、用于 700℃以上的奥氏体合金称之为钴基高温合金。

5.3.1.　发展过程

钴基高温合金的前身是用作假牙的 Vitallium (Co-27Cr-5Mo-0.5Ti) 精密铸造合金。第二次世界大战期间，美国将 Vitallium 合金含碳量降至 0.3%，同时添加 2.6%镍而制成第一个钴基高温合金 HS 21，并成功地用于制作活塞式航空发动机的涡轮增压器叶片。1943 年在 HS 21 合金基础上，以 W 代 Mo，提高 Ni 和 C 的含量，即发展成有名的导向叶片用合金 X-40 (HS31)，与此同时出现了用作锻造涡轮叶片的 S-816 变形钴基合金，除 W、Mo 外还加入了 Nb 和 Fe 作固溶强化元素。从 50 年代中到 60 年代末，美国曾广泛使用过 4 种铸造钴基合金：WI-52、X-45、FSX 414 和 Mar-M 509。变形钴基合金有 L-605 和 HS 188，后者由于含镧而改善了高温抗氧化性能。

5.3.2.　合金元素作用

镍在钴基合金中含量为 10～20%，其作用是使钴基高温合金在各种温度下具有稳定的 *fcc* 晶系结构，阻止钴在 400℃以下的 *hcp* 结构转变。铬在钴基合金中含量高达 20～30%，其目的是保证合金的高温抗氧化腐蚀性能。但过量的铬会使合金的结构不稳定和促使 σ 相的形成。钨是钴基合金主要强化元素，既能固溶于基体，又能形成碳化物，其总量一般为 7～15%。此外，一些钴基合金含有百分之几的铁和其它碳化物形成元素 Mo、Nb、Ta、Zr、Ti 和 V 等。碳在钴基合金中含量高于铁基和镍基合金，铸造钴基合金含碳量 0.25～1.0%，变形钴基合

表 21　典型钴基高温合金牌号及其成分

类别	合金牌号	化学成分，%（重量）										其它
		C	Cr	Ni	Co	W	Mo	Nb	Ta	Ti	Fe	
变形合金	S 816	0.38	20	20	余	4.0	4.0	4.0			4.0	
	L 605 (HS25)	0.10	20	10	余	15						
	HS 188	0.10	22	22	余	14						0.04 La
	Mar M 918	0.05	20	20	余				7.5			0.1 Zr
铸造合金	HS 21	0.25	27	3	余		5					
	X 40 (HS 31)	0.50	25	10	余	7.5					1.5	
	FSX 414	0.25	29.5	10.5	余	7					2.0	0.012 B
	Mar-M 302	0.85	21.5		余	10			9.0			0.15 Zr，0.005 B
	Mar-M 509	0.60	21.5	10	余	7			3.5	0.2	1.0	0.5 Zr
	WI 52	0.45	21		余	11		2.0			2.0	
	X-45	0.25	25.5	10.5	余	7					2.0	0.01 B
	NASA Co-W-Re	0.40	3		余	25				1.0		2.0 Re，1.0 Zr
	Airesist 215	0.35	19		余	4.5			7.5		2.5	4.3 Al，0.17 Y，0.13 Zr

表 22　典型钴基高温合金持久性能及其用途

类别	合金牌号	持久强度，MPa								用途
		649℃		816℃		982℃		1093℃		
		100h	1000h	100h	1000h	100h	1000h	100h	1000h	
变形合金	S 816	414	317	172	124					涡轮叶片、螺栓、弹簧
	L 605 (HS25)	483	372	165	117	41	26			发动机部件、板材
	HS 188			159	110	42	24	16	9	抗氧化性好
	Mar-M 918			207	138	41	22	17		高温板材
铸造合金	HS 21									
	X 40 (HS31)	393	338	179	138	76	55	28		导向叶片、涡轮部件
	FSX 414			152	117	55	35	21		导向叶片
	Mar-M 302			276	207	110	76	41	28	
	Mar-M 509			269	228	117	90	55	38	涡轮叶片、导向叶片
	WI-52					79	54			导向叶片、涡轮部件
	X-45		255	131	103	48	31			导向叶片、喷嘴
	NASA Co-W-Re					124	90	67	43	高温宇航用材
	Airesist 215			152	103	55	41	28	23	导向叶片

金含碳量 0.1～0.4%。碳在钴基合金中溶解度较大，对钴的 *fcc* 结构稳定能力较大，并形成各类碳化物，使合金强化。

5.3.3.　合金组织

钴基合金通常只有 γ 奥氏体基体相和碳化物相所组成，合金中最主要的碳化物是 MC、$M_{23}C_6$ 和 M_6C，合金中 Cr/C 比较低时形成 M_3C_2 和 M_7C_3，时效或长期使用过程中 M_7C_3 转变成 $M_{23}C_6$。$M_{23}C_6$ 是钴基合金中最常见的碳化物，细小 $M_{23}C_6$ 颗粒的析出使合金强化，但其大量析出时，合金的塑性急剧下降。当 W、Mo 含量较高时则形成 M_6C。在含 Nb、Ta 和 Zr 等钴基合金中，则形成 MC，这种碳化物颗粒粗大，无直接强化效应，而是通过分解反应生成 $M_{23}C_6$ 后才表现出来。

某些钴基合金中也有 σ、μ 和 Laves 等拓扑密排相析出，使合金变脆。

5.3.4.　合金牌号及其性能

钴的价格昂贵，资源又稀缺，故中国钴基高温合金牌号极少，只有 K 40 和 K 44 等几种，它们的国外相应牌号为 X-40 和 FSX 414。表 21 所列的是目前使用的主要钴基合金牌号和成分，它们的持久性能列于表 22。

5.3.5.　用　途

钴基合金持久性能和抗氧化性能比镍基合金低，但抗热腐蚀性能优于镍基合金，此外，钴基合金还易于焊

表 23　定向合金牌号及其成分

类别	合金牌号	化学成分,%（重量）														
		Ni	Cr	Co	W	Mo	Ta	Nb	Ti	Al	Hf	B	Zr	C	V	Re
柱晶合金	DZ 3	余	10.5	5.2	5.2	4.3			2.8	5.7		0.015	0.1	0.10		
	DZ 4	余	9.5	5.7	5.5	3.8			1.9	6.0		0.02		0.13		
	DZ 5	余	10.2	10	5	3.8			2.5	5.5		0.015		0.12		
	DZ 22	余	9.0	10	12	3.8		1.0	2.0	5.0	1.5	0.015		0.14		
	DSMar-M 200 + Hf	余	9.0	10	12.5			1.0	2.0	5.0	1.8	0.015	0.05	0.15		
	DSMar-M 002	余	9.0	10.0	10.0		2.5		1.5	5.5	1.5	0.015	0.05	0.15		
单晶合金	PWA 1480	余	10.0	5.0	4.0		12.0		1.5	5.0						
	PWA 1484	余	5.0	10	6.0	2.0	8.7			5.6	0.1					3
	CMSX-2	余	8.0	5.0	8.0	0.6	6.0		1.0	5.5				≤0.006		
	CMSX-4	余	6.22	9.54	6.53	0.64	6.52	0.1	0.98	5.45	0.1					2.93
	NASAIR-100	余	9.0		10.5	1.0	3.3		1.2	5.75						
	SRR 99	余	9.0	5.0	9.5		3.0	0.7	1.8	5.5				0.01		
	RR 2000	余	8～15	5～15	0～8	0～8	0～8		2～5	5～7	0.20					
	MXON	余	8.0	5.0	8.0	2.0	6.0			6.1						
	米C-32															
	米C-36															
	DD 3	余	9.5	5.0	5.2	4.2			2.3	5.7				0.006		
共晶合金	NiTaC 13	63	4.4	3.3	3.1		8.1			5.4				0.54	5.6	6.2
	Ni TaC 14 B	62.6	4.2	3.9	4.5		9			5.5				0.27	5.6	6.2
	CoTaC 74	50.5	10	20	10			4.9		4				0.55		
	CoTaC 744	余	4	10	10	2		3.8		6				0.46		
	γ/γ'-α Mo	61.5				29.7				5.9						1.2
	γ/γ'-δ	71.5	6					20		2.5						

表 24　普通铸造、定向柱晶及单晶 Mar M 200 蠕变和持久性能

铸造方法	760℃，689.5 MPa			871℃，345MPa			982℃，209MPa		
	持久寿命 h	δ %	最小蠕变速率 mm/(mm·h)	持久寿命 h	δ %	最小蠕变速率 mm/(mm·h)	持久寿命 h	δ %	最小蠕变速率 mm/(mm·h)
普通精铸	4.9	0.45	70.0×10^{-5}	245.9	2.2	3.4×10^{-5}	35.6	2.6	23.3×10^{-5}
定向柱晶	366	12.5	14.5×10^{-5}	280	35.8	7.7×10^{-5}	67	23.6	25.6×10^{-5}
单　晶	1914	14.5	2.2×10^{-5}	848	18.1	1.4×10^{-5}	107	23.3	16.1×10^{-5}

接补修，故钴基合金主要用作高温低应力长寿命的静止部件，导向叶片、燃烧室、喷嘴、高温加热炉构件。铸造钴基合金 X-40、Mar-M 509、Mar-M 302 及 WI-52 是燃气涡轮导向叶片材料。变形钴基合金 HS 25 大量用于燃气涡轮热端部件、核反应堆零件，人工关节紧固件和抗磨衬垫等。HS 188 是板材合金，用于燃烧室和导向叶片的制作。

5.4.　定向凝固高温合金

定向凝固高温合金包括定向柱晶合金、单晶合金和定向共晶合金三种。定向柱晶合金是在定向凝固炉内铸件的所有晶粒以〈001〉取向沿凝固方向长大成柱状排列的合金，在定向凝固过程中采用选晶装置或籽晶诱导，即可制得单晶高温合金零件。当定向凝固时合金内的强化

相以纤维状或层片状与基体相同时从合金熔体中生成并保持成行规则的排列，则制得定向共晶高温合金（或称原生复合材料 in situ composite）。

5.4.1. 发展过程

60年代初，美国 PWLA 航空公司对高温合金的定向凝固技术进行了研究开发[27,28]。70年代初，Mar-M200+Hf 定向柱晶合金被制成涡轮叶片率先在 JT9D-7 航空发动机上使用，并创了定向柱晶高温合金涡轮叶片的时代。单晶合金的研究与定向柱晶合金同时起步，但单晶叶片实际使用是在80年代初，首先使用的是美国 PWA1480（Alloy 454）合金。近十年来各国都在大力研究发展单晶合金，形成了系列，如美国 PWA 和 CMSX 系列，英国的 RR 系列，法国的 MXON 系列，日本的 TMS 系列，还有中国的 DD 系列。以美国 PWA 1484 合金为代表的第二代单晶合金即将投入使用。按 100h，140MPa 的持久强度极限计算，该合金的承温能力已达到 1100℃。70年代是定向共晶合金的发展高峰期，出现了 Ni_3Al/Ni_3Nb，Ni-TaC，CoTaC 和 γ/γ' αMo 等高性能共晶高温合金。但 80 年代以来，定向共晶合金并无更多发展，原因是生产效率太低，成本太高，像其它复合材料一样，横向机械性能太差。

5.4.2. 合金成分和组织

定向柱晶合金的成分中一般含有 1～2%的铪，以消除合金对定向凝固的热裂倾向。其它合金成分与普通铸造高温合金毫无差别。单晶合金中无需晶界强化元素 B、Zr、C、Hf 等。单晶合金的成分应有利于合金初熔温度的提高，扩大初熔温度与 γ' 固溶温度之温差范围，以提高

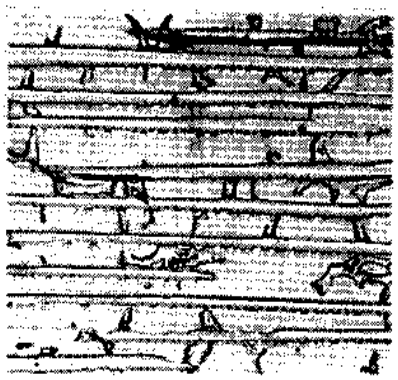


图 39 γ/γ'-αMo 定向共晶合金组织

γ' 相固溶温度。单晶合金为了增强固溶强化效应，含有较高的 W 和 Ta 含量，Ta 还能强化 γ' 相，提高合金的抗蚀能力。定向共晶合金成分与一般高温合金不同，要求具有共晶或接近共晶的成分。含 Hf 的定向柱晶合金内 γ-γ' 共晶体的含量明显增多，此外还有 Ni_5Hf 等新相出现。单晶合金的组织比较简单，由 $\gamma+\gamma'$ 组成，除无晶界存在外，还无碳化物等微量相，γ' 相含量高达 60～65%（重量）。图 39 是一种纤维强化相的共晶合金组织状态，基体为 γ' 相及少量 γ 相。α-Mo 呈纤维状平行排列，α Mo 纤维与基体取向的关系 $\{110\}_{\alpha\text{-Mo}}//\{010\}_{\gamma'}$，$\langle001\rangle_{\alpha\text{-Mo}}//\langle001\rangle_{\gamma'}$[29]。

5.4.3. 合金牌号与性能

几种典型定向柱晶、单晶和共晶合金的牌号及其成分列于表 23。这些定向合金的高温蠕变和持久性能以及热疲劳寿命明显高于普通铸造合金。表 24 是普通铸造、定向柱晶及单晶的 Mar-M 200 蠕变和持久寿命对比。图 40 是相应热疲劳寿命比较。中国的几个定向柱晶合金和单晶合金的持久性能示于表 25。美国两个典型单晶合金的持久性能示于表 26。定向共晶的持久强度和疲劳性能列于表 27[30]。

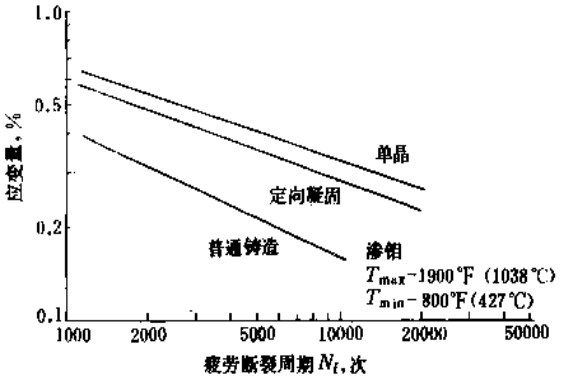


图 40 普通铸造、定向柱晶及单晶合金冷热疲劳寿命对比

表 25 中国典型定向柱晶和单晶合金持久性能

合金牌号	100h 的持久强度，MPa			
	760℃	850℃	980℃	1049℃
DZ 3	765	490	206	137
DZ 4	785	490	201	132
DZ 5	755	510	206	
DZ 22	804	530	206	137
DD 3	804	510	221	162

表 26 美国典型单晶合金蠕变及持久性能

合金牌号	982℃，248MPa		1000℃，248MPa	
	持久寿命 h	到 1%蠕变量的时间 h	持久寿命 h	到 1%蠕变量的时间 h
PWA 1480	90	36	30	12
PWA 1484	350	135	117	45

表 27　一些定向共晶合金持久强度与疲劳性能

牌　号	持久强度			疲劳性能		
	温度 ℃	应力 MPa	持久寿命 h	温度 ℃	疲劳极限 ($10^7\Delta\sigma$) MPa	$\Delta\sigma/\sigma_b$
NiTaC	1093	137.9	162	20	518	0.42
NiTaC14B	1138	138	100	25		~0.76
CoTaC				825	330	0.75
CoTaC744	1100	147	250	20	~1100	0.78
γ/γ'-δ	1000	150	1000	20	966	0.84
γ/γ'-αMo	1100	125	70	20	793	0.57

注：σ_b 为该材料的抗拉强度。

5.5.　粉末高温合金

粉末高温合金是采用粉末冶金工艺制取的高温合金。

5.5.1.　发展过程

60年代初，美国就开始用普通粉末冶金工艺制取高温合金，但未能成功。60年代末，改用惰性气体（或真空）下雾化制粉和粉末处理，并在热成形工艺上采用了热等静压、热挤压和超塑性等温锻造等，制成了粉末高温合金，70年代初，IN100粉末高温合金涡轮盘和压气机盘首次在美国军用发动机F100装机使用。

氧化物弥散强化高温合金是以热稳定性高的超细氧化物质点弥散分布于合金基体内的粉末高温合金，简称ODS（oxide dispersion strengthening）高温合金。其研究开始于50年代，比普通粉末高温合金早，60年代初美国采用化学共沉淀法研制出以ThO_2为弥散强化相的TD-Ni合金，为提高其抗氧化性和中温强度，随后又相继研制出TD-NiCr，TD-NiW、TD-NiMo和TD-NiCrMo等合金，由于这类材料无γ'相沉淀析出强化，故中高温强度未获得根本改善。70年代初美国采用高能机械合金化新工艺制成3 ODS合金，既有γ'相沉淀强化，又有Y_2O_3弥散强化，合金性能显著提高。

5.5.2.　合金分类

通常，粉末高温合金按强化方式分为沉淀强化型高温合金和氧化物弥散强化高温合金两类。粉末高温合金除氧化物弥散强化合金个别牌号为铁基外，其余都为镍基合金，故粉末高温合金一般不以合金基体材料来分类。

（1）沉淀强化粉末高温合金　除含碳量适当减少之外，这些合金的成分与同牌号铸造或变形合金相同，降低含碳量可以避免粉末颗粒边界析出碳化物膜，影响粉末颗粒的结合。MERL 76合金则是在IN100合金成分基础上降低含碳量，并加入了强碳化物形成元素铌和铪，从而消除了粉末颗粒表面碳化物膜等不良问题，提高了合金强度，改善了合金成型性能。

（2）氧化物弥散强化高温合金　该类合金的氧化物弥散质点目前都采用Y_2O_3，合金中Y_2O_3的含量一般为0.5～2.0%之内，过高的Y_2O_3含量，虽然强度提高但塑性显著降低。合金基体则按合金性能和使用要求有Ni-Cr简单固溶体型如MA 754合金，Ni-Cr-Al-Ti低级γ'相沉淀强化型如MA 753合金，Ni-Cr-Al-Ti-W-Mo Ta高级γ'相沉淀强化型如MA 6000合金，γ'相量达到～55%（体积）。还有一种Fe-Cr-Al型的铁基材料如MA 956。

5.5.3.　合金牌号及性能

几种常用沉淀强化粉末高温合金的化学成分和机械性能分别列于表28和29，表30列出的是几种氧化物弥散强化高温合金牌号及其成分。图41是MA 753合金的1000h持久性能曲线，其中曲线2是与其成分相当的Nimonic 80A变形高温合金的持久性能曲线。图42是MA 6000合金的高温1000h比持久强度曲线，图上还有定向DS Mar-M200+Hf和单晶合金PWA 1480的性能曲线对比。

表 28　几种常用沉淀强化粉末高温合金的化学成分

牌　号	化学成分，%（重量）													出产国
	C	Cr	Co	W	Mo	Nb	V	Al	Ti	Hf	Zr	B	Ni	
IN 100	<0.1	10	14		3.5		1.0	5.5	4.5		0.05	0.01	余	美国
René 95	<0.1	14	8	3.5	3.5	3.5		3.5	2.5		0.05	0.01	余	美国
Astroloy	0.05	15	18		5.0			4.0	3.5			0.03	余	美国
MERL 76	0.025	12.5	18.5		3.0	1.4		5.0	4.3	0.4	0.06	0.02	余	美国
APK 1	0.03	15	17		5.0			4.0	3.5		0.04	0.02	余	英国
ЭП 741П	≤0.06	8～10	15～16.5	6.5～7.2	2.2～3.0	1.2～2.6		4.8～5.2	1.3～1.7				余	前苏联
ЭП 741НП	0.045	9	15.8	5.2	3.8	2.6		5.1	1.8	0.3			余	前苏联
ЭП 975П	0.055	8	10	8.5	2.9	2.5		6	2				余	前苏联

表 29　几种沉淀强化粉末高温合金的性能

合金牌号	抗拉性能					持久性能			
	t ℃	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ %	ψ %	t ℃	σ MPa	τ h	δ %
IN 100	20	1344	1049	10		650	1000	37.5	8.4
(热挤压+等温锻造)	650	1295	1000	15					
René 95	20	1687	1246	15	17	650	1030	130	5.3
(热等静压)	650	1569	1177	15	19				
Astroloy	20	1245	823	15	11	732	552	23	8
(热等静压+锻造)	538	1107	755	15	18				
MERL 76	20	1480	1029	15	15	732	666	23	5
(热等静压)	704	1176	1009	12	12				
APK-1	20	1417	1040	23	24	760	578	50	10.8
(热等静压)	650	1304	953	19.6	18.5				
ЭП 741П	20	1225	784	13		650	882	100	
ЭП 741НП	20	1274	833	13		650	931	100	
ЭП 975П	20	1392/1440	941/980	15/18		650	1068	100	

表 30　几种氧化物弥散强化高温合金牌号与成分

牌号	成分，%											
	C	Cr	Al	Ti	W	Mo	Ta	Zr	B	Fe	Ni	Y_2O_3
MA 753	0.05	20	1.5	2.5				0.07	0.007		余	1.3
MA 754	0.05	20	0.3	0.5							余	0.6
MA 6000	0.05	15	4.5	2.5	4.0	2.0	2.0	0.15	0.01		余	1.1
WAZ-D	0.05		7.3		16.6			0.60		4.5	余	2.0
MA 956	0.03	19	4.5	0.5						余		0.5

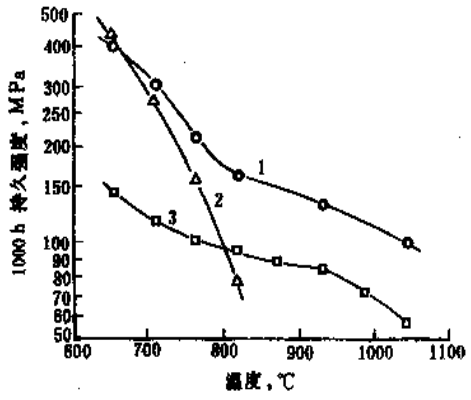


图 41　MA 753 合金的 1000h 持久性能曲线
1—MA 753 合金；2—Nimonic 80A 合金；
3—TD-Ni

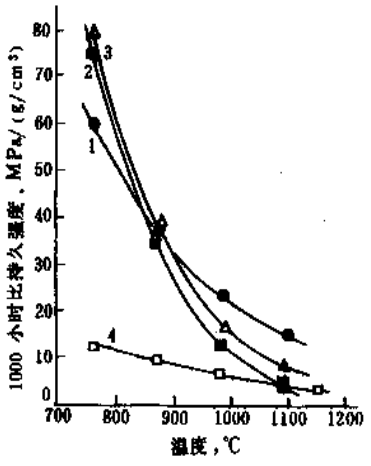


图 42　MA 6000 (1)、定向 DS Mar-M200+Hf (2)、单晶 SC PWA 1480 (3) 以及 TD-Ni (4) 在高温 1000h 比持久强度的比较

5.5.4. 用　途

由于粉末成型凝固速度快(一般为10^2～10^4℃/s，快速冷却则可达到>10^5℃/s)，颗粒细小，因此粉末高温合金件的晶粒细、组织均匀，无宏观偏析，合金的性能稳定，热加工性好并具有超塑性，合金的低温及中温强度高，疲劳性能好。特别适合用作航空发动机高压压气机盘和涡轮盘件材料，成为大气熔炼、真空熔炼之后第三代的盘件生产材料（图43）。

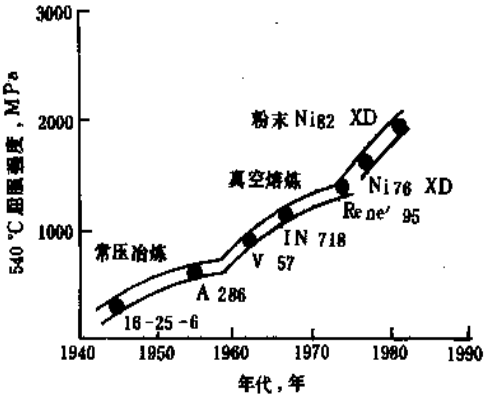


图43　航空发动机用涡轮盘材料的发展

ODS高温合金不仅高温持久强度和疲劳性能优异，且有良好的抗氧化抗热腐蚀性能，可用于制造航空发动机和工业燃气涡轮的高温部件，如燃烧室、导向叶片及涡轮叶片等。

5.6. 金属间化合物

金属间化合物是指以金属元素或类金属元素为主要组成的二元系或多元系中出现的中间相。作为未来高温结构材料而近20年来大力开发研究的金属间化合物如表31所列。

表31　一些金属间化合物的物理性质

合金	晶体结构	杨氏模量 10^6MPa	熔化温度 ℃	密度 g/cm³
TiAl	$L1_0$	1.758	1460	3.91
Ti_3Al	DO_{19}	1.448	1600	4.2
NiAl	B_2	2.944	1640	5.86
Ni_3Al	$L1_2$	1.786	1390	7.50
FeAl	B_2	2.606	1250～1400	5.56
Fe_3Al	DO_3	1.407	1540	6.72

Ni_3Al是镍基高温合金的主要强化相，因此Ni_3Al等金属间化合物作为高温结构材料在50年代就受到关注并开始研究。1978年日本首先发现微量（0.02～0.1%）

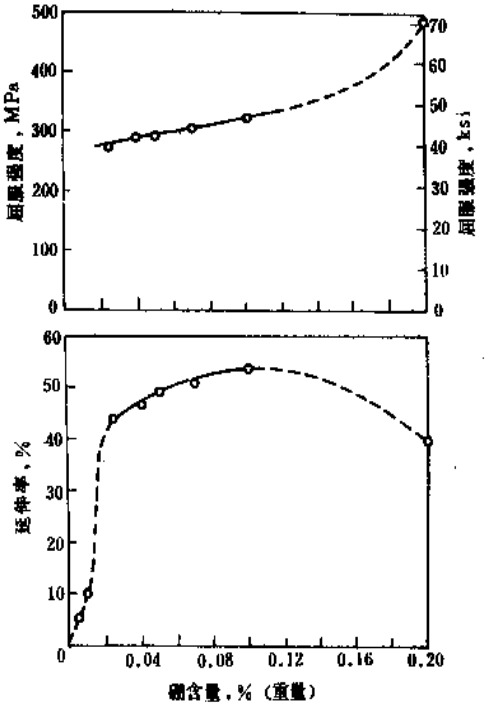


图44　Ni_3Al-B的强度和塑性与B量的关系

硼可改善Ni_3Al多晶材料的晶界脆性（图44）[31]，随后美国等进行了深入广泛的研究，通过B、Hf、Zr等合金元素的加入，开发出一系列Ni_3Al基合金，如IC-50，IC-218等牌号，表32是这些合金的化学成分。此后，高温结构材料用金属间化合物的研究开发进入新时期。一方面采用合金化手段，控制化学计量配比和形成两相组织，来提高金属间化合物的蠕变性能和室温塑性，如NiAl中加入Fe、Co元素，以形成FeAl或CoAl相，Ti_3Al中加入Nb、Mo、V等β稳定性元素，使材料具有β和α_2双相组织。另一方面采用合适的热机械处理和热处理工艺，改善金属间化合物的力学性能。先进的Ni-Al化合物及$(Fe,Ni)_3V$型LRO合金与高温合金Waspelloy和Hastalloy X屈服强度比较如图45[31]所示。

表32　几种Ni_3Al基合金的成分

合金	元素						
	Al	Cr	Fe	Zr	Mo	B	Ni
IC-50	11.3			0.6		0.02	余
IC-218	8.5	7.8		0.8		0.02	余
IC-221	8.5	7.8		1.7		0.02	余
IC-357	9.5	7.0	11.2	0.35	1.3	0.02	余

这些金属间化合物作为高温结构材料具有如下优点：① 它们都是长程有序结构，即使在高温下，弹性模

表 33 真空熔炼和大气熔炼的 Nimonic 80A 合金气体含量与性能对比

熔炼方法	气体含量				100h 持久强度，MPa			20h 抗氧化性能，10^{-6} g/cm²		
	总量 g/m³	H_2 ppm	O_2 ppm	N_2 ppm	650℃	700℃	750℃	650℃	700℃	750℃
大气熔炼	8.22	1	24	47	415.8	303	180.5	2.1	3.4	5.9
真空感应熔炼	4.13	0.5	13	22	441.3	325.6	203	1.7	2.8	3.9

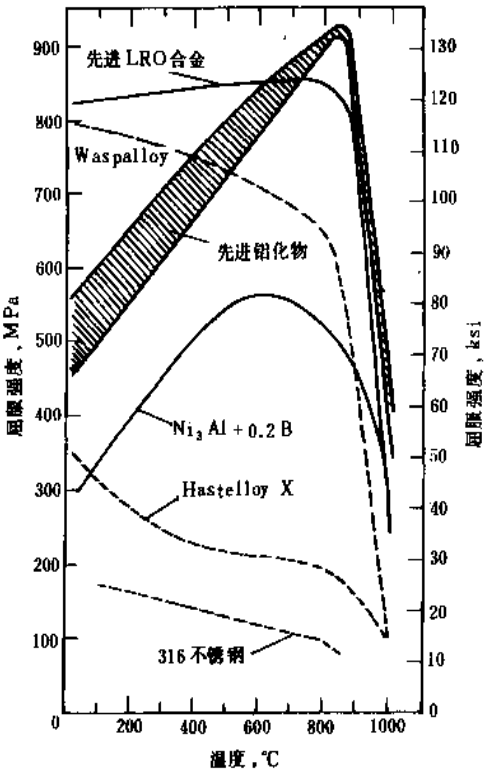


图 45 Ni-Al 及 $(Fe、Ni)_3X$ 型 LRO 合金与高温合金屈服强度对比

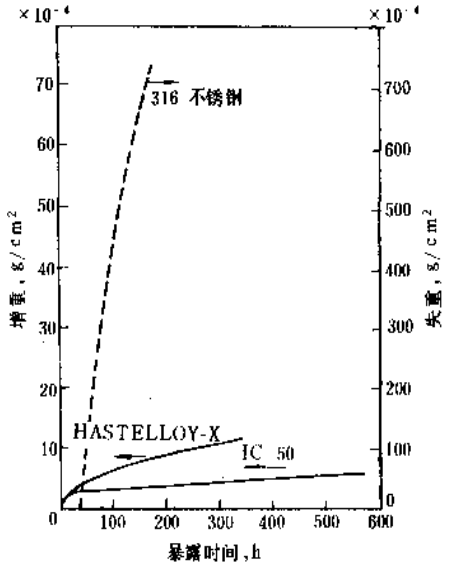


图 46 IC-50 的抗氧化性能

量、扩散激活能和蠕变强度值也较高；② 一般随着温度升高，屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 急剧增加，变形硬化速率值高，因此可通过冷加工变形或热机械处理使其达到较高强度；③ 由于其含铝量高而具有良好的抗氧化腐蚀特性；牌号为 IC-50 的 Ni_3Al 金属间化合物的抗氧化性能如图 46 所示。

上述金属间化合物中 Ni_3Al、Ti_3Al 的发展比较成熟，正处于实用化阶段，已制成各种零件进行试车考核。它们潜在应用领域为燃气涡轮部件、航天航空用紧固件、加热元件、汽车交换器零件等。

6. 成型和加工工艺

6.1. 熔 炼

6.1.1. 一次熔炼

高温合金的冶炼方法有一次熔炼和二次重熔的双联工艺之分。一次熔炼有电弧炉、感应炉的非真空熔炼和真空感应炉熔炼。非真空熔炼的优点是设备经济，浇注的锭型和产量大。其缺点是成分中铝、钛等活泼元素因易烧损而较难控制，非金属夹杂物多，气体含量高，有害微量元素去除困难。因此非真空熔炼的合金性能差，合格率及成材率低。采用非真空熔炼的合金牌号多为合金化程度低的固溶强化为主的板材合金，钛、铝较低的棒材盘材合金，或者二次重熔用的母合金，如铁基合金 GH 36、GH 39、GH 140 等，镍基合金的 GH 33、GH 33 A 等。为保证控制合金成分，往往采用加入中间合金来稳定元素烧损量，此外为提高合金质量，可采用真空精炼或真空除气，以降低气体和夹杂物含量。

真空感应炉熔炼的优点有：气体含量低，低熔点有害元素 Pb、Bi、Te 等在真空下可以挥发去除，合金中 Al、Ti、Mg 等活泼元素的含量范围可严格控制。因此真空熔炼的合金强度与塑性指标高，缺口敏感性低，热加工性能好，合金成材率高。真空熔炼和大气下熔炼的 Nimonic 80A 合金气体含量和性能比较列于表 33。真空下有害元素的去除如图 47[33]所示。真空感应炉熔炼不足之处是钢液与坩埚耐火材料有反应，使合金有一定沾污，钢锭浇注时存在普通锭铸工艺所具有的一些缺陷。铸造高温合金一般都采用真空感应熔炼。

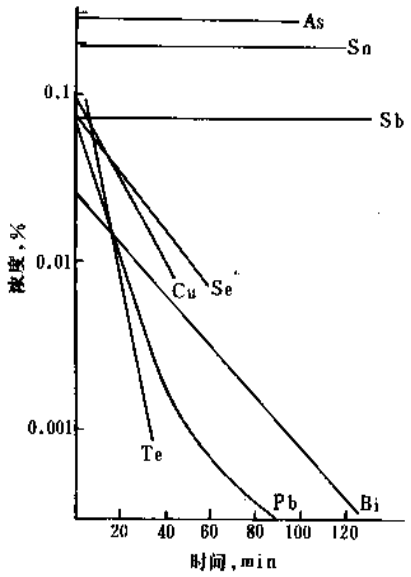


图 47　Ni-20 Cr 合金熔体真空下有害元素含量的变化

6.1.2.　二次重熔

目前高温合金的熔炼大多采用双联工艺，即合金先经上述真空或非真空一次熔炼成母材后，再经真空自耗炉或电渣炉二次重熔。一次熔炼目的是获得所要求的化学成分并进行精炼，二次重熔目的是进一步精炼以降低气体和杂质的含量，并通过特殊凝固方式，获得致密均匀的铸锭组织。表 34 和表 35 分别列出了真空自耗炉重熔和电渣炉重熔后合金中气体含量及有害元素去除的情况。总的来说，真空自耗炉重熔的去气效果更好些，铝、钛含量的控制容易些。电渣炉重熔设备简单、成本低、钢锭的脱硫效果好，夹杂物细小且分布均匀，而且钢锭表面光滑，可不剥皮而直接热加工成材。

表 34　A286 经真空自耗炉重熔后气体含量的变化

熔炼方法	合金中气体含量，ppm		
	N_2	H_2	O_2
电弧炉熔炼	300.0	13.1	13.0
电弧炉＋真空自耗炉	20.0	2.8	5.0
经真空自耗后气体降低率，%	93	79	62

二次重熔还可以采用电子束炉重熔以获得超纯高温合金，且直接得到无柱状晶的细晶锭坯。其去气和降低夹杂物及有害元素含量的效果比真空自耗和电渣重熔更佳[133]。

高温合金熔炼工艺的选择如上所述，按照合金牌号不同而选择不同工艺，但根据零件的使用要求和技术条件的不同，即使同一牌号的合金也可采用不同的熔炼工艺。中国一些典型高温合金的熔炼工艺如表 36 所列。

表 35　3H867 电渣重熔前后气体及有害元素含量的变化

状　态	气体含量，ppm			有害元素含量，ppm			
	O_2	N_2	H_2	Pb	Sb	Bi	Sn
重熔前	13.5	65	9.3	7.5	60	1.6	75
重熔后	6.0	39	3.0	6.5	50	1.2	30

表 36　中国一些典型高温合金的熔炼工艺

熔炼工艺	合　金　牌　号	
	镍基合金	铁基合金
电弧炉	GH 30，GH 33，GH 33A	GH 36，GH 140
电弧炉＋电渣炉	GH 30，GH 33，GH 37，GH 128	GH 14，GH 16，GH 36，GH 132，GH 135，GH 140
电弧炉＋真空自耗炉	GH 33，GH 44	GH 135
感应炉＋电渣炉	GH 33，GH 44，GH 37，GH 128	GH 135
真空感应炉	K 3，K 6，K17，K 19，K 23，K 38	K 13，K 14
真空感应炉＋真空自耗炉	GH 33A，GH 37，GH 49，GH 118，GH 220，GH 698，GH 738	GH 130，GH 169，GH 302，GH 901
真空感应炉＋电渣炉	GH 37，GH 49，GH 118，GH 146，GH 170，GH 80A，GH 698	GH 130，GH 135，GH 302，GH 169

6.1.3.　合金熔炼特点

高温合金熔炼特点如下：① 原材料要求严格，杂质、有害元素，纯洁度有一定要求，真空熔炼的原材料或重熔用的母材棒都需经滚筒或砂轮打磨、喷砂、酸洗或碱洗以清洁表面。② 熔炼炉都采用碱性炉衬，以利于脱硫去磷，防止金属熔体与坩埚耐火材料反应。③ 炉料装入有一定顺序，Ni、Cr、Co、W 等熔点高，与气体元素亲和力小且难挥发的原料先加，Al、Ti、B、Zr 等活性元素在熔化过程中加入。④ 电渣重熔时，为降低氧量，渣料要经过提纯处理，或用优质萤石，以尽量减少SiO_2，FeO 等不稳定氧化物，熔渣中加入较多的TiO_2和铝粉，可减少合金中铝、钛等元素的烧损。

6.2. 热加工工艺

6.2.1. 高温合金热加工特性

高温合金含有大量固溶强化元素和固溶温度较高的γ′相，故合金的热加工塑性低，变形抗力大，比普通结构钢高4～7倍。高温合金熔点低而再结晶温度较高，故合金的热加工温度范围窄，一般加工温度范围只有80～200℃，合金化程度愈高，热加工温度范围愈窄，高温合金热加工温度范围的选择如图48所示。合金导热性差，一般钢的热导率λ约为62.8W/（m·K）［0.15 cal/（cm·s·℃）］左右，高温合金在800～900℃时λ约为20.93W/（m·K）［0.05 cal/（cm·s·℃）］，故合金锭不能在高温下直接装炉，在700～800℃前升温加热要缓慢进行。

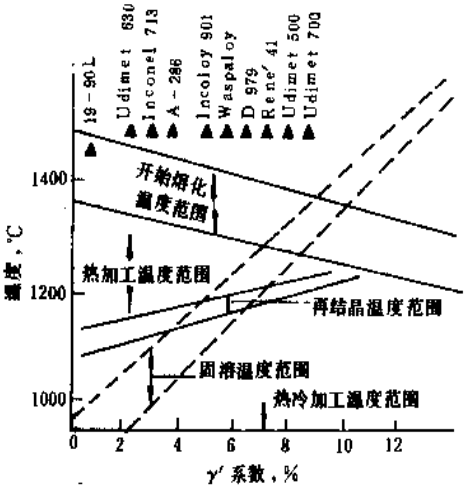


图48 γ′相形成元素含量与热加工温度范围

6.2.2. 锻造、轧制与挤压

锻造用来开坯和制作盘件材料，有自由锻和模锻之分。高温合金的锻造加热温度一般为1120～1200℃，过高则晶粒粗大，降低合金塑性，过低易导致角裂和组织不均匀。

轧制用来制取一定尺寸和形状的板材或棒材，对合金化程度高的难变形合金，也可用轧制来开坯直至最后成材。根据轧制后合金晶粒度大小及其均匀性的要求，选择合适的轧制工艺，一般轧制加热温度1100～1180℃，终轧温度不低于800℃。

挤压主要用于开坯及棒材加工。挤压坯料是在三向压应力状态下变形，因此十分适合于难变形高温合金的塑性加工。为提高加工性能，可采用玻璃润滑剂及包套挤压，高温合金的挤压温度为1060～1170℃，合金的最佳挤压速度为60～150mm/s，视合金而异。

6.2.3. 机械热处理、细晶化及超塑性加工

机械热处理是一种热加工变形和热处理同时进行的热加工工艺，其目的是提高合金的中、低温强度和改善综合性能。通常机械热处理合金的变形是在再结晶温度以下而能发生均匀分散滑移的温度范围内（通常高于927℃），使合金内出现多边形网状位错亚结构，并通过γ′相的补充析出，使该位错亚结构组织稳定而强化。机械热处理工艺过程及其原理如图49[34]所示。以U700合金为例：① 在1177℃，4h固溶处理；② 在1066℃，4hγ′相沉淀析出处理；③ 在1066℃加工变形，应变速率1.5ε，总变形量78%，每次变形量为6%，反复变形和退火；④ 在844℃，4h+760℃，16h正常时效处理。材料经机械热处理后，其使用温度一般为650～700℃以下，温度更高，合金的持久性能急剧下降。

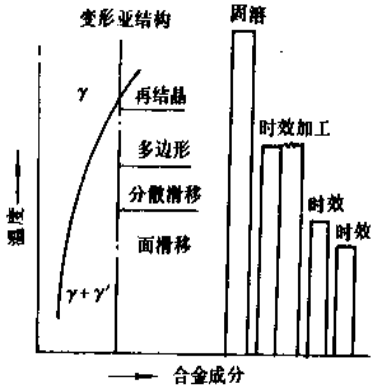


图49 机械热处理工艺示意

细晶化热加工工艺是控制加热温度，使合金在第二相（γ′、η、δ、μ和Laves相等）细小均匀弥散析出的条件下进行热加工，接着进行再结晶处理，利用析出相阻碍晶粒长大，而获得细晶粒组织（ASTM10—13）。细晶组织使合金的瞬时强度σ_b、屈服强度$\sigma_{0.2}$以及疲劳极限σ_{-1}显著提高。Inconel 718合金的细晶化热加工工艺如下：900℃，8h加热，使δ相（Ni_3Nb）呈魏氏体在基体内析出；在略低于再结晶温度下（982℃左右）热加工塑性变形，变形量大于30～40%，使δ相破碎成1～3μm的颗粒均匀分布，而基体仍为变形组织；在δ相溶解温度以下～968℃左右再结晶处理，以形成细晶，晶粒平均直径相当于δ相颗粒间距1～5μm；最后作正常时效处理。

超塑性加工是一种使高温合金在超塑性状态下进行热加工成形的工艺，所谓超塑性是指在一定温度（>0.5$T_{熔}$）、一定应变速率下，细晶粒（1～10μm）组织的高温合金拉伸变形时均匀伸长几倍到几十倍而不断裂的现象。为此应在接近正常再结晶温度下先对合金锭进行压

缩变形，得到细晶粒组织，其后在正常再结晶温度以下，应用预热模具和保护气氛下锻造成形，锻造应变速率 $\dot{\varepsilon}$ 一般小于 0.5/s，最后对锻件进行热处理，使之恢复合金原来的高强度性能。利用超塑性加工可将难变形高强度铸造合金，锻造变形成大尺寸涡轮盘件及尺寸精确形状复杂的零件。合金在超塑性加工时变形抗力低，故加工设备能力可大大减小，例如 Astroloy 盘件，正常模锻 1177℃，加工应力 310 MPa，用超塑性锻造，变形温度降到 1038℃，加工应力只需 8.2 MPa。

6.3. 精密铸造工艺

6.3.1. 普通精密铸造

高温合金铸造成形通常采用精密铸造工艺，其步骤如下：① 设计与制造压型。用该压型压制蜡模件，因此压型型腔尺寸应考虑合金与蜡料的线收缩及最后加工余量，压型型腔的光洁度应高于精密铸件成品约 3 级。压型用中碳钢、铝合金或锡铅锌低熔点合金等金属材料，根据零件的生产批量和表面光洁度的要求来选择。② 制作蜡模。将一定配比成分的蜡料熔化，并在一定温度和压力下注入压型型腔内。③ 蜡模组合。将单个蜡模零件与浇注系统组合并构成整体，以便浇入金属液体并对铸件起补缩作用，浇注系统可分为顶浇、底浇、侧浇及混合浇注等四种方式。④ 制作型壳及型芯。在蜡模组合体外面多次浸涂和撒砂，形成坚固的耐火材料壳层，然后用过热蒸汽将蜡模熔化去除，所得壳型经高温(约 900℃，1～2h) 熔烧即可进行浇注。高温合金用的壳型材料采用硅溶胶或硅酸乙酯水解液作粘结剂，电熔氧化铝、铝钒土、锆英石等耐火材料作挂砂。空心零件如燃气涡轮的空心冷却叶片，还要在型壳内放置陶瓷型芯，浇铸后将铸件放入熔融碱液内以脱除型芯。⑤ 重熔浇注。将母合金料在真空感应炉内熔化并浇注，为了保证铸件质量，应严格控制浇注温度、浇注速度及型壳的加热温度。

精密铸件的尺寸精度高，表面质量好，表面粗糙度 R_a 为 1.6～3.2 。

为了纯净高温合金铸件，80 年代以来，高温合金精密铸件和母合金锭浇铸时使用了陶瓷泡沫过滤器。陶瓷泡沫过滤器由 ZrO_2 和 Al_2O_3 粉末制成，开孔体积为 75～90%，孔隙度为 2～5 孔/cm²，陶瓷泡沫过滤器作成圆柱体，放在烧杯内，金属熔体经过滤后，可去除夹杂物75～99%。

6.3.2. 定向和单晶合金铸造

定向合金铸造叶片和单晶合金铸造叶片采用定向凝固工艺制得，维持定向凝固的条件是：铸件的固液相界面上的热流，在整个凝固过程中定向散热；结晶前沿保持正温度梯度，以阻止一切新晶核形成。为此要严格控制定向凝固速度 R 和 结晶前沿的温度梯度 G，并保持如下关系：

$$R<\frac{KG}{\Delta H}$$

式中　K ——传热系数；

ΔH ——熔化潜热。

目前高温合金定向叶片和单晶叶片大多采用快速凝固法 (HRS 法)，即在真空室内有两个加热用感应圈，一个用来熔化合金料，另一感应圈内放置型壳。型壳底部坐落在上下可移动的水冷铜盘上，型壳被加热到高于合金熔体温度 50～150℃时，即可浇入合金熔体，随后型壳随同冷却铜盘按设定的冷却凝固速度 R 恒速稳定下移，直至型壳全部移出感应圈底部的辐射挡板，型壳内合金熔体全部凝固，定向凝固过程结束。如果在型壳内下部插入籽晶或附加一选晶装置，即可制得单晶合金叶片。所谓选晶装置，实际上就是一弯曲的小直径凝固通道，合金熔体在定向凝固过程中，结晶前沿经过曲折通道后，不

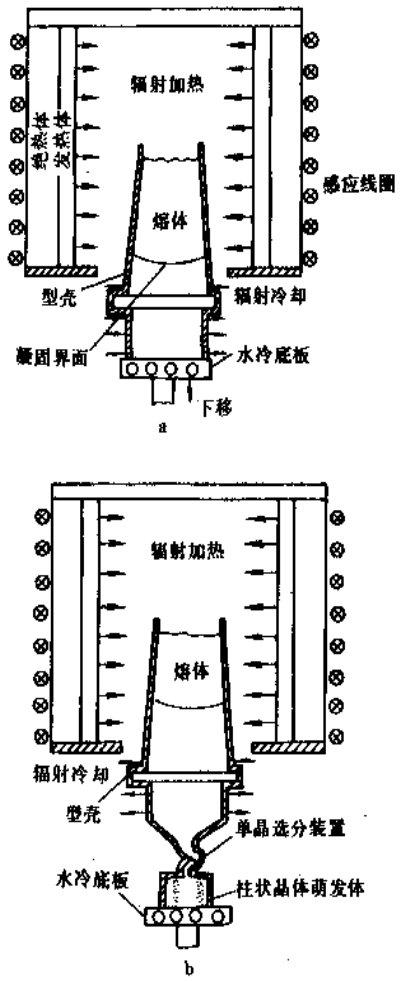


图 50　HRS 法定向凝固过程示意图

a. 定向结晶铸造；b. 单晶铸造

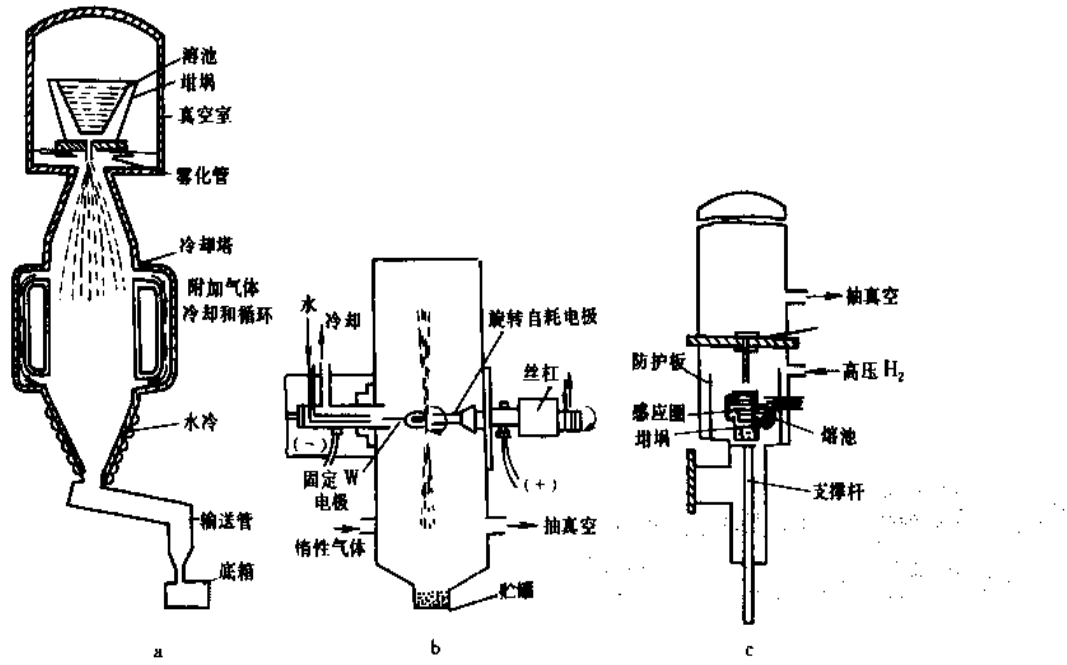


图51 高温合金制粉工艺示意图

a. 惰性气体雾化法；b. 旋转电极法；c. 溶入气体雾化法

同取向的晶粒被堵塞，只允许一个择优取向生长最快的晶粒通过，镍基高温合金的生长择优取向是〈001〉。图50是HRS法定向凝固过程示意图。

6.3.3. 细晶铸造

要获得细晶粒高温合金铸件有三种方法：① 机械振动法是在凝固时枝晶受振动破碎而成晶核，最后凝固获得细晶粒组织。② 化学孕育剂法是往合金中加入高熔点的生核剂，如碳化物、硼化物或难熔元素等，合金凝固时成为结晶核心，得到细晶铸件。③ 热流控制法是降低合金熔化精炼温度和浇注温度，对In 738，In 100，Mar-M 247等合金试验结果表明浇注温度控制在合金凝固温度+20～30℃为宜[35]。几种细晶工艺与普通精密铸造铸件晶粒度对比如表37。采用细晶铸造的整铸涡轮转子的轮毂获得细晶粒组织，而叶片部分仍保持原来粗晶或定向柱晶组织，此外还可以直接铸成涡轮盘坯进行热锻。

表37 细晶铸造与普通精铸件晶粒度对比

铸造工艺	晶粒度等级	晶粒直径
	ASTM	mm
普通铸造		6.35
机械振动法	00	0.50
热流控制法	1～2	0.18

6.4. 粉末冶金工艺

粉末高温合金制件的工艺过程如下：制粉→压实→热加工变形→热处理。

6.4.1. 制 粉

粉末高温合金的预合金粉末为－60目以下的球形细颗粒，气体含量低，一般O_2＜100ppm，N_2＜50ppm，H_2＜10ppm，Ar＜2ppm。制粉工艺有三种：Ar气雾化法、旋转电极法和真空雾化法，如图51所示。

Ar气雾化法是在真空中熔化的合金料经过注出口流出时，受高压Ar气流的喷吹而雾化成粉末。缺点是粉末粒度分布宽，还有空心颗粒及非球状粉末存在。旋转电极法是将原料合金制成棒作为自耗电极（直径φ50～75mm，转速1000～20000 r/min），在真空（或Ar、He气）下通过等离子电弧或钨电极产生的电弧，将自耗电极连续熔化，熔化的电极端部形成熔滴，在高速旋转离心力作用下甩出而成粉末。此法制得的粉末颗粒较粗，粒度分布较窄。由于无坩埚耐火材料的沾污，粉末含气量较低。真空雾化法是在真空熔化过热的合金熔体内，通入高压氢气，使其溶入并达到过饱和状态，然后通过导管将金属液吸入其上的真空室（真空度小于1.33 Pa即10Torr），使溶入的氢气急剧逸出并将金属液体雾化成粉末。此法粉末粒度大，生产批量小。三种方法制得粉末

的气体含量对比见表38[36]。

表38　不同制粉方法对IN 100合金粉末气体含量影响

制粉工艺	粉末气体含量,%（重量）			
	O_2	N_2	H_2	Ar
Ar气雾化法	0.0044	0.0007	<0.0001	0.00006
旋转电极法	0.0031	0.0007	<0.0001	
真空雾化法	0.0067	0.0005	<0.0001	<0.000005
真空感应母材	0.0004	0.0004		

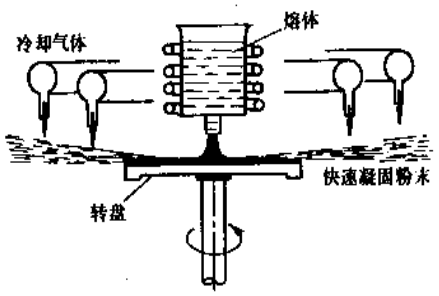


图52　快速凝固离心雾化法示意

近年来快速凝固制粉工艺发展迅速，凝固速度由一般制粉工艺的～10^3℃/s，提高到10^5～10^6℃/s，粉末颗粒度可细小到10～100μm，从而进一步提高合金化程度而不产生偏析，并提高合金的初熔温度约60～100℃。图52是一种快速凝固离心雾化法示意图，即在密闭容器内的合金熔体注入到高速（15000～35000 r/min）转盘上，受离心力作用被甩出，并经高速He气流喷吹而高速冷却。

6.4.2. 压　实

粉末经压实获得一定形状和致密化，压实后制件密度可达到理论密度，压实还使粉末颗粒连接并产生组织变化。由于粉末高温合金颗粒坚硬，不能采用常规的冷压实后烧结成型的粉末冶金工艺，必须采用热压实工艺，热压实主要采用热挤压或热等静压。热压实前，粉末在Ar气保护下进行筛分、混料、去除氧化物夹杂等处理，然后在真空中将粉末装入软钢、不锈钢或玻璃-陶瓷型包套中，在～500℃温度下抽真空和密封。高温合金热挤压一般分两步，如IN 100合金粉末装套先在1010℃热压，再在1080℃挤压，挤压比为4∶1至10.6∶1。由于热挤压时粉末颗粒受剪切和压缩形变，破碎了原来颗粒边界，增强了颗粒间的结合。热等静压则是通过气体介质在高温时对包套粉末施加等静压，一般温度为1000～1250℃，Ar气压力为70～100 MPa。由于热等静压压实过程中，材料流动比挤压或锻造时小，有部分颗粒变形很小或没有变形，故晶粒组织不太均匀。经热压实后的坯料，通常还需经模锻或轧制等热塑性变形加工成材，并经热处理后使用。不同的热压实工艺及其后的热处理，将获得不同晶粒度和机械性能的粉末高温合金（表39）[37]。

表39　粉末合金Astroloy持久性能、低周疲劳性能、晶粒度与热压实工艺的关系

压实工艺	持久性能				低周疲劳循环次数		晶粒度(ASTM)	
	760℃,549 MPa		704℃,1448 MPa		热处理A	热处理B	热处理A	热处理B
	τ,h	δ,%	τ,h	δ,%				
热等静压(1288℃)	40.5 31.1	12.3 10.9	110.1 124.9	27.8 24.2	11000 15400	17000 35700	7.4级	7.3级
热等静压(1232℃)	44.9 37.8	21.4 20.7	127.5 138.7	27.1 9.6	15100 21200	28200 37600	8.5级	8.2级
挤　压	23.1 18.1	17.2 21.4	112.7 125.3	20.0 21.4	60800 36800	98500 148400	10.6级	10.2级
锻　造	52.9 37.1	19.3 19.3	130.4 116.1	15.1 27.8	17100 25100	13400 92000	8.0级	8.5级
真空自耗重熔	37.3 40.6	33.3 33.3	91.5 87.1	30.5 17.2	13700 14500	21200 10100	6.9级	7.5级

注：热处理A为1127℃×4h油淬+时效，热处理B为1080℃×4h油淬+时效。持久性能760℃，549MPa用热处理A的合金，704℃，1448 MPa用热处理B的合金。

6.4.3. 机械合金化

Y_2O_3 弥散强化高温合金需经机械合金化工艺制造，其工艺流程如图 53 所示。将金属粉末中间合成粉和 Y_2O_3 粉装在干式球磨机（125～184r/min）中，在真空或保护性气氛下通过钢球的碾压作用，原料粉末被破碎、挤压、变形、混合和冷焊合而达到合金化。

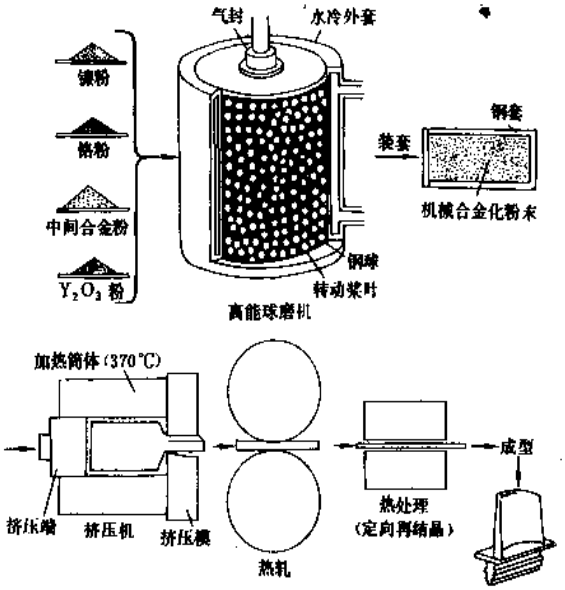


图 53 机械合金化生产工艺流程图

6.5. 热处理

铁基、镍基和钴基高温合金经热塑性加工、铸造和粉末冶金成形后一般都需经热处理后使用。由于高温合金的基体晶格结构在加热过程中不发生变化，因此高温合金热处理目的是改变 γ' 相和碳化物第二相的大小、形态、数量和分布以及控制晶粒度。热处理的基本制度为固溶处理和时效处理两种。

6.5.1. 固溶热处理

固溶热处理是将合金加热到第二相（γ' 相和碳化物等）溶解温度下，使合金处于过饱和固溶体状态，以便时效处理时均匀地析出 γ' 相和碳化物相，其次还为了获得相宜的晶粒度。固溶强化的板材高温合金固溶处理后即可使用，保温时间短，加热温度低于 1200℃，冷却多为空冷。沉淀强化的高温合金则需在固溶处理后接着进行时效处理。为此有一次固溶，二次固溶甚之更多次的固溶处理，第二次低温固溶处理目的是控制晶界碳化物析出或是调整 γ' 相尺寸等。

铁基高温合金固溶处理温度一般为 1080～1180℃，镍基高温合金为 1040～1230℃。固溶温度和保温时间的选择与所要求的合金晶粒度大小有关。因为温度高，保温时间长，则第二相溶解得多，故晶粒长大也快，图 54 是 GH 220 合金晶粒长大与温度及时间的关系。叶片材料要求持久和蠕变强度高，希望晶粒粗些，故选择固溶温度高，保温时间长。盘件材料要求屈服强度、塑性和疲劳性能好，希望晶粒细些，则选择固溶温度低，保温时间长。

固溶处理加热保温后一般要求空冷速度冷却甚至更快，以得到过饱和固溶体，但高合金化的镍基合金，即使采用水冷淬火，也抑制不住 γ' 相的大量析出。

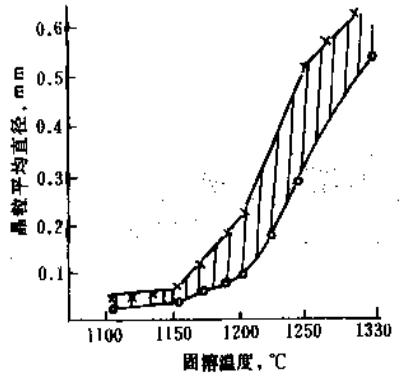


图 54 GH 220 合金固溶处理的晶粒长大曲线（保温 4h）

6.5.2. 时效热处理

时效处理在合金固溶处理后接着进行，目的是使第二相 γ' 相和碳化物按要求的大小、数量、形态分布析出。镍基合金时效温度一般为 700～1000℃，铁基合金为 650～850℃，视合金成分而定。为保证材料在使用过程中组织稳定，最终时效温度应略高于使用温度，时效时间则应在保证获得足够数量的强化相析出而又不发生严重的过时效。合金在不同时效温度下可以获得大小不同形状各异的时效 γ' 相。低温下时效析出的 γ' 相颗粒细小，多呈球状，且与基体 γ 相界面共格；高温下时效析出的 γ' 相颗粒粗大，多呈方形甚至针状析出，并与基体 γ 相部分界面共格。因此镍基高温合金采用多次时效处理可以得到二次碳化物沿晶界呈链状析出或有着两种大小和分散度不同的 γ' 强化相，而使合金的使用性能提高。变形钴基合金时效温度通常选用 870～980℃，目的是控制碳化物的析出，铸造钴基合金一般不进行固溶和时效处理。对于碳化物强化的铁基高温合金，固溶和时效处理目的是控制碳化物的沉淀析出。

6.5.3. 特殊弯曲晶界处理

为了获得锯齿形状的弯曲晶界而进行的特殊热处

理。有三种方法：① 控冷处理是在合金经固溶保温结束后缓慢冷却使之晶界上析出粗大的第二相（γ′相或各种碳化物）而获得弯曲晶界。这种处理的合金塑性有显著提高，但蠕变、持久、疲劳等热强性能往往降低。② 回溶处理是在控冷处理后接着进行一次固溶处理，使基体内粗大的第二相大部分溶解后空冷或低温下时效，使第二相弥散析出。从而使合金的强度与塑性都有提高。③ 等温处理是合金在固溶温度下保温一定时间后空冷到某一温度保温再冷却到室温。由于弯晶的形成温度较低，因而组织细化，使合金强度和塑性都较高。

无论何种弯曲晶界处理，其原理都是首先使晶界析出第二相颗粒，然后在高温下使晶界迁移。由于第二相颗粒的钉扎作用，只有颗粒间无析出物的晶界发生迁移而造成晶界弯曲。Nimonic 118，Nimonic 115，GH 220，ЭИ220-ВД 等镍基合金叶片都采用了弯曲晶界处理以提高合金的抗蠕变和持久性能。

参考文献

[1] Weertman, J., *Trans. ASM Quart*, **61**, 681(1968).

[2] Wang Renzhi et al., "Proceedings of First Inter. Conf. on Shoot-Peening", Paris, 1981.

[3] Viswanathan, R., *Corrosion NACE*, **24**(11), 359(1968).

[4] Seybol, A. V., *Corrosion Science*, **11**(10), 751(1971).

[5] Delloux, R. M. N, Grant, N. T., *Trans. Met. Soc. AIME*, **218**, 232(1960).

[6] 徐志超、马培立主编，《微量元素在高温合金中的控制及作用(论文集)》，冶金工业出版社，北京，1987年。

[7] Корнилов, И. И., "Физико-химические основы ж; жаропрочностних сплавов", стр. 359, Москва, 1961.

[8] Miner, R. V., Grayda, J., *Int. J. Fatigue*, **6**(3), 89(1984).

[9] Richards, E. G., *J. Inst. Met.*, **96**, 365(1968).

[10] Versnyder, F. L., Shank., *Material Science and Engineering*, **6**(1), 213(1970).

[11] Decker, R. F., Mihalism, J. R., *Trans. ASM Quart.*, **62**, 481(1969).

[12] Mitchell, W. I., *Z. Metallkd*, **57**, 586(1966).

[13] White, C. H., in Meetham, G. W. (eds), "The Development of Gas Turbine Materials", p. 89, Applied Science Publishers Ltd., Barking, UK, 1981.

[14] Brentnall, W. D. et al., "NACACR-134664", 1972.

[15] Lee, C. H., "Progress in Science and Engineering of Composites", ICCM-IV, p. 37, Tokyo, Japan, 1982.

[16] Stephens, J. R., Nathal, M., "Superalloys 1988"; The Metallurgical Society, p. 183, 1988.

[17] Yang, J. M. et al., *Trans. Met.*, **20A**(11), 2459(1989).

[18] Thompson, E. B., Lemkey, F. D., *Trans. ASM. Quart*, **62**, 140(1969).

[19] Kran, T. et al., "The Superalloys 1980", p. 531, The Met. Soc., 1980.

[20] Lemkey, F. D., in Kear, B. H. (eds), "Proc. 3rd Inter. Symp. on Superalloys", p. 321, 1976.

[21] 《中国航空材料手册(2)》，中国标准出版社，北京，1989年。

[22] Meetham, G. W., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**(6), 2509(1985).

[23] Robb, S., *Am. Ceram. Soc. Bull*, **62**, 755(1983).

[24] 高温合金手册编写组，《高温合金手册》，1982年。

[25] 蔡卡林、郑运荣编著，《高温合金的金相研究》，国防工业出版社，北京，1986年。

[26] Dreshfield, R. L., *Trans. ASM Quart*, **61**, 352(1968).

[27] Kear, B. H., Piearcy, B. J., *Trans. TMS-AIME*, **239**, 1209 (1967).

[28] Versnyder, F. L. et al, *Modern Casting*, **55**, 68(1967).

[29] 孙家华等，《铸造高温合金论文集》，41页，1986年。

[30] 胡壮麒等，《第七届全国高温合金年会论文集》，25页，1990年。

[31] Liu, C. T., "High Temperature Alloys: Theory and Design", p. 289, TMS-AIME, Warrendale, Pa, 1984.

[32] Holt, R. T., Waltace, W., *Intern. Metallurgical Rev.*, **21**, 1 (1976).

[33] Entrokin, C. H., Clarkson, D. S., *Metal Progress*, (6), 35 (1986).

[34] Oblack, J. W., Owczararski, *Met. Trans.*, (3), 617(1972).

[35] Woulds, M. Benson, H., "The Superalloys 1984", p. 3, the Met. Soc., 1984.

[36] Larson, J. M., "Modern Development in Powder Metallurgy", p. 537, Toronto, Canada, 1973.

[37] Morris, C. A., Smythe, J. W., "Superalloys-Processing Y", MCIC 72 10, AD748159, 1972.

基本参考文献

1. 陈国良主编，《高温合金学》，冶金工业出版社，北京，1988年。
2. 北京航空材料研究所编，《航空材料学》，上海科学技术出版社，上海，1985年。
3. 杨官科等，《金属高温强度及试验》，上海科学技术出版社，上海，1986年。
4. Sims, C. T., Hagel, W. C., "The Superalloys", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972.
5. Donachie, M. J., Jr., "Superalloys Source Book", ASM, Ohio, 1984.

gaowen jiegou taoci

高温结构陶瓷　High Temperature Structural Ceramics

苗赫濯　清华大学材料科学与工程系
关振铎　清华大学材料科学与工程系
崔国文　清华大学材料科学与工程系

1. **性能**…… 716
1.1. 力学性能…… 716
1.1.1. 陶瓷材料的脆性断裂…… 716
1.1.2. 高温蠕变…… 717
1.1.3. 磨耗性及硬度…… 719
1.2. 热学性能…… 719
1.2.1. 热膨胀系数…… 719
1.2.2. 热导率…… 719
1.2.3. 抗热冲击性…… 719
2. **制备工艺**…… 720
2.1. 粉末原料的制备…… 720
2.1.1. 固相合成法…… 720
2.1.2. 液相合成法…… 720
2.1.3. 气相合成法…… 721
2.2. 磨细…… 721
2.2.1. 球磨…… 721
2.2.2. 振动磨…… 721
2.2.3. 行星磨…… 721
2.2.4. 砂磨…… 721
2.2.5. 气流粉碎…… 721
2.3. 成型…… 721
2.3.1. 注浆成型…… 721
2.3.2. 热压铸工艺…… 721
2.3.3. 干压成型…… 721
2.3.4. 等静压成型…… 722
2.3.5. 注射成型…… 722
2.3.6. 挤压成型…… 722
2.4. 烧结…… 722
2.4.1. 常压烧结…… 722
2.4.2. 热压烧结…… 722
2.4.3. 热等静压烧结…… 722
2.4.4. 反应烧结…… 722
2.4.5. 气氛压力烧结…… 722
3. **氧化物陶瓷**…… 722
3.1. 氧化铝陶瓷…… 722
3.1.1. 性能…… 723
3.1.2. 制备…… 723
3.1.3. 应用…… 723
3.2. 氧化锆陶瓷…… 724
3.2.1. 性能…… 724
3.2.2. 制备…… 725
3.2.3. 应用…… 726
4. **氮化物陶瓷**…… 726
4.1. 氮化硅陶瓷…… 726
4.1.1. 性能…… 726
4.1.2. 制备…… 727
4.1.3. 应用…… 727
4.2. 赛隆（Sialon）陶瓷 …… 728
4.2.1. β-Sialon 陶瓷的制备 …… 728
4.2.2. β-Sialon 陶瓷的性能和应用 …… 728
4.3. 氮化硼陶瓷…… 729
4.3.1. 六方氮化硼陶瓷的制备…… 729
4.3.2. 六方氮化硼陶瓷的性能与应用…… 729
5. **碳化物陶瓷**…… 730
5.1. 碳化硅陶瓷…… 730
5.1.1. 性能…… 730
5.1.2. 制备…… 731
5.1.3. 应用…… 732
5.2. 碳化硼陶瓷…… 732
5.2.1. 性能…… 733
5.2.2. 制备…… 733
5.2.3. 应用…… 733
参考文献…… 733
基本参考文献…… 734

高温结构陶瓷是一类具有耐高温、耐磨、耐腐蚀等特殊性能的无机非金属材料，在冶金、化工、机械、石油、汽车、航空航天和原子能等技术领域中，有着广泛的应用前景。高温结构陶瓷主要包括氧化物陶瓷（例如氧化铝瓷、氧化镁瓷、氧化铍瓷、氧化锆瓷等）、氮化物陶瓷（如氮化硼瓷、氮化硅瓷、氮化铝瓷等）、碳化物陶瓷（如碳化硅瓷、碳化硼瓷、碳化钛瓷等）、硼化物陶瓷（如硼化锆瓷、硼化钛瓷等）和硅化物陶瓷（如硅化钼瓷、硅化锆瓷等）等类别。

1. 性 能

1.1. 力学性能

1.1.1. 陶瓷材料的脆性断裂

高温结构陶瓷材料是由非金属材料多晶体和无定型体所组成的不均匀结构。在常温下由于键合结构较金属复杂，微观上不易因受力而产生位错运动，在宏观上很难产生晶面滑移，因而不易产生塑性变形。所以，常温下陶瓷材料多半表现为脆性断裂，断裂前无明显塑性变形，吸收的断裂功较小。

陶瓷在烧成降温过程中，由于生成的晶粒随机取向，晶体各轴向之间，以及各相之间的热膨胀系数有差别，当材料冷却至室温时，在各相、各晶粒之间，由于冷缩不等，产生残余应力。在晶界处、特别在三叉晶界处尤为显著，有时甚至会产生显微裂纹。在陶瓷制品烧成后的冷加工过程中，在零件表面也会生成各种表面加工缺陷。这些内部和表面的缺陷构成陶瓷的脆弱环节，降低了材料强度。

(1) 结构陶瓷的抗弯强度及韦伯模数 脆性材料的直接拉伸试验技术中，试件的夹持与对中问题比较困难，致使所测数据中每每混入较大的次级受力误差。此外，从陶瓷的应用角度来看，零件单纯受拉使用的情况较少。所以目前国内外多半采用三点（或四点）弯曲强度[1]。

由于材料内部和表面存在缺陷的随机性，使得陶瓷材料强度数据具有一定的离散性。针对这类离散性数据的统计学处理，引用韦伯断裂概率方程：

$$\ln\ln\left(\frac{1}{1-P_f}\right)=\ln V+m\ln\ (\sigma_f-\sigma_u)\ -m\ln\sigma_0 \qquad (1)$$

式中，P_f 是材料在断裂强度 σ_f 时的断裂概率；V 是试件经受拉应力部分的有效体积；σ_u 是断裂概率为零时的强度，用统计法求得（有时认为 $\sigma_u=0$，则称为两参数韦伯分布，以简化计算）；σ_0 为归一化参数，无实际物理意义，也是用统计法求得；m 值为韦伯模数，m 大时断裂强度较集中；反之 m 小时数据较分散，故 m 是材料强度的均匀性指标。一种材料通常采用 30～40 个试件，试件数量与所求得的精度有关。将测得的强度数据按大小排队，分别算出在各个强度值下的断裂几率，代入上式，设定 σ_u 值，用渐近法，以直线拟合所得韦伯方程的线性相关系数最大为选定 σ_u 值的标准。并由之得出 m、σ_0 及 σ_u 等三个参数，称为三参数韦伯概率方程，即：

$$P_f=1-exp\left[\frac{-V\ (\sigma_f-\sigma_u)}{\sigma_0}\right]^m \qquad (2)$$

韦伯断裂概率方程指出，在任一断裂强度 σ_f 下的断裂概率值 P_f，可按上式求出。在使用应力下的断裂概率与材料寿命有关。

(2) 结构陶瓷的断裂韧性 无论在低温或高温下，以及在任何环境气氛中，陶瓷材料的破坏方式都是脆性断裂。这一点与金属或高分子材料绝然不同。陶瓷材料对在其表面或内部存在的各种缺陷都有很高的敏感性。因而其破坏的主要原因即在于这些缺陷在外加应力以及自身残余应力作用下，快速或缓慢延伸的结果。

描述材料抵抗裂纹扩展以致断裂的能力，是格里菲斯 (Griffith) 判据[2]。定义为：如果材料上的缺陷尺寸超过一临界值时，其因受力变形而存储的弹性应变能，会因材料开裂而释放。其释放率超过断裂表面能增加的速率时，裂纹将扩展延伸。随着裂纹的延伸，开裂的驱动力也增大，导致灾难性断裂。此外，在张开型裂纹尖端的局部拉应力必须大于离子键或共价键的键合强度时才会发生断裂。奥罗万 (Orowan) 曾估计此应力的大小，他发现对于尖锐裂纹，格里菲斯应力足以使这些键断裂。但近年来的研究表明[3]，抵抗开裂的阻力，除了来自断裂表面能以外，还有在裂纹尖端附近的塑性变形能、裂纹的偏斜及分叉，以及裂纹扩宽时，两开裂面的楔锁及桥联作用。有时，某些具有相变增韧性能的陶瓷材料，会因相变时材料密度变小，产生自发的抗压内应力，从而增大了裂纹扩展阻力。

艾尔文 (Irwin) 在 1957 年用弹性力学方法推导出裂纹尖端附近任一单元所受场应力情况。所得 x、y 向主应力及剪应力中，除去位置因素外，均与一个和外加应力 σ_a，裂纹长度 C，和裂纹种类有关的常数 K_I 有关，K_I 定义为应力场强度因子。

$$K_I=Y\sigma_a\sqrt{C} \quad [\mathrm{MPa}\sqrt{\mathrm{m}}] \qquad (3)$$

式中，Y 为几何形状因子，与裂纹种类、试件几何形状及受力方式有关。在临界应力作用下，上式呈：

$$K_{IC}=Y\sigma_C\sqrt{C} \quad [\mathrm{MPa}\sqrt{\mathrm{m}}] \qquad (4)$$

K_{IC} 称为临界应力场强度因子，亦称材料的断裂韧性。据研究，K_{IC} 值是不受试件尺寸和受力简图影响，只随环境温度影响、反映实际材料缺陷状态的材料本征性能参数。

测定陶瓷材料断裂韧性的方法有多种，常见的方法如单边切口梁（SENB）法、双扭（DT）法、山形切口梁（CNB）法以及压痕弯曲梁法等。

无论哪种方法，其原理都是（4）式的具体体现，不过所采用的 Y 值各有不同。Y 值的经验公式是用柔度标定法求得。原则上说，Y 值系单纯的几何形状因子，与材质无关。所以可选任一种与陶瓷材料开裂行为相似，但仍以脆性断裂为主的典型材料来做柔度标定。在此材料上既能制出与实际陶瓷上的裂纹甚为相似的裂纹，模拟其一步步地开裂行为，而同时又能观测到裂纹的延伸量。在模拟开裂过程的同时，测定整个试件受力后的柔度变化。由此推导出几何形状因子 Y 与试件主要几何尺寸参数的经验关系，以备计算 K_{IC} 值。

单边切口梁法是目前国内外最通用的方法，尽管这种方法对晶粒比较细的结构陶瓷往往得值偏高，但其方法简单易行。试件尺寸的比例为：高度 W 与跨度 L 比为 1∶4，厚度 B 与高度 W 比为 1∶（1.5～2.0），切口深 C 与高度 W 比在 0.4～0.55 范围内。

试件在位移速率为 0.05 mm/min 的数控全能机上，按三点弯曲梁法加载，直到断裂。取极限荷载 P_C 值，则：

$$K_{IC}=\frac{P_C \cdot L}{BW^{3/2}} \cdot f\ (C/W) \tag{5}$$

式中，$f\ (C/W)=2.9\ (C/W)^{1/2}-4.6\ (C/W)^{3/2}+21.8\ (C/W)^{5/2}-37.6\ (C/W)^{7/2}+38.7\ (C/W)^{9/2}$

用 Knoop 压痕法，在三点弯曲试件的受拉面中部，制造一个剖面为半椭圆形表面裂纹，在垂直于裂纹方向上受有弯曲应力 σ_a，裂纹尖端的应力场强度因子为：

$$K_I=M_e\sigma_a\sqrt{\frac{\pi a}{Q}}+K_r \tag{6}$$

式中，M_e 是裂纹表面修正因子，可按裂纹尺寸比例查得[4]；Q 是裂纹形状因子，也可按尺寸比例查得。由于在一系列裂纹深 a_i 与裂纹半长 C_i 之间，M_e 与 Q 值无大差别，因而可视 $M_e\sqrt{\frac{\pi}{Q}}=Y$ 为常数。（6）式中 K_r 为试件表面加工时及压痕时，存在于裂纹尖端的残余应力对应力场强度的贡献。研究证实，K_r 值与 K_{IC} 值无关。

分析（6）式可知，σ_C 与 $\sqrt{1/a}$ 应呈现线性关系。令各个试件上的压痕荷载有大有小，则可得到一系列的 a_i 与 σ_C 对应值。分别代入（6）式，经线性拟合，可知斜率项为 K_{IC}/r。由之求得 K_{IC} 值。此法所得线性相关系数在 0.995 以上，故所得 K_{IC} 值离散性小，与它法得到过验证。

（3）高温受载下陶瓷的裂纹缓慢生长及寿命预测

在低于材料的临界应力场强度因子而长期受力时，其裂纹尖端会缓慢延伸的现象称为“亚临界裂纹生长”（SCG）。对高温受载（静载或动载）下的结构陶瓷材料是个重要的性能，直接与使用寿命有关。在给定温度下，描述材料 SCG 性能的公式如下：

$$v=AK_I^N \tag{7}$$

式中，v 为裂纹生长速率；K_I 为裂纹尖端应力场强度因子；N 值称为应力场强度指数，A 为常数。

据测定，K_I 有一门槛值，K_{th} 低于此值时裂纹不再生长，K_{th} 约为 K_{IC} 值的 0.45～0.60，各种材料、各个温度下不等。超过 K_{th} 后，随着 K_I 值的增加，K_I-v 关系分成三个区域，各区的 N 值和 A 值不等。直到临界值 K_{IC}，发生灾难性脆断。

由上述测得的 K_I-v 规律，结合材料强度的韦伯断裂概率诸参数，可推论出该材料在固定温度环境下，作用应力-寿命-断裂概率（即 STP 图）的相互关系。可据以预测静载下或循环荷载下，长期作用时的寿命。

1.1.2. 高温蠕变

陶瓷材料长期在高温下（超过该材料熔点之半的温度）受有固定荷载时，将发生与时间有关的永久应变，称为蠕变。每以一定时间（例如 100h）内，材料受一定弯曲应力作用时，跨中拉应力表面上的应变量 ε 来衡量大小。应变量随时间的增长速率 $\dot{\varepsilon}$，在整个蠕变发展过程中不是恒定不变的。根据其变化特性，一般可分为三个阶段，其中第二阶段是恒蠕变速率阶段，此时蠕变速率 $\dot{\varepsilon}$ 为一定值，受下列诸因素制约：

$$\dot{\varepsilon}=A\sigma^n d^{-m} e^{-\frac{Q_C}{RT}} \cdot \frac{1}{T} \tag{8}$$

式中，σ 为作用应力，一般用三点弯曲应力（MPa）；d 为材料的平均粒径（μm）；Q 为蠕变激活能；R 为气体常数；T 为热力学温度；A、n、m 为确定材料蠕变性能的三个常数。常见陶瓷的三个常数可通过试验测得，表 1 列出其中的一些数据[5]。

表 1　典型陶瓷材料的蠕变特性常数

材　料	Q，kJ/mol	n	m
Al_2O_3	170～390	0.7～4	0～3
Si_3N_4	850～360	1.1～4.1	1
SiC	145～365	0.9～2	3
Sialon	350～850	0.8～2.4	
ZrO_2	210～750	1～3.2	1～2

表 2 某些结构陶瓷的力学及热学性能[6]

材料	密度 g/cm³	晶粒尺寸 μm	弹性模量 GPa	泊松比	维氏硬度 GPa	弯曲强度 MPa		断裂韧性 MPa·m$^{1/2}$	热胀系数(25～1000℃)，×10^{-6}/K	热导率 λ W/(m·K)	
						25℃	1000℃			20℃	1000℃
Al_2O_3(99.9%) Al_2O_3(99.5%)	3.99 3.87	>30 5～50	392 372	0.23 0.22	18～23	282 379	172	2.7～4.2	8.3	29	9
SiC(烧结) SiC(热压)	3.21		207～483	0.19	20～30	96～520 230～850	250 398～743	20℃ 4.8，4.8～6.1 1000℃ 2.6～5，4.1～5	4.3～5.6	63～155	1100℃下 21～33
SiC(CVD)	3.21		415～441	0.19	28～44	1034～1380	1200℃下 2060～2400	5～7	5.5	121	34.6
Si_3N_4 (烧结) (热压) (反应烧结)	3.18～3.19		304	0.24	8～19	414～615 700～1000 250～345	1400℃下 300	5.3 4.1～6.0 3.6	3.0	9～30	
TiN	5.43		251		16～20					110℃24 1500℃67.8 2300℃56.9	
石墨(粒状)	2.21		1.4～34.5	0.07～0.22		0.48～207		0.5～1.8	0.1～19.4	1.67～518.8	
堇青石瓷	2.3		117	0.21		103			25～1200℃ 2.7		
PSZ	5.70		205	0.23	10～11	600～700		20℃：8～9 450℃：6～6.5 800℃：5	8.0～10.6		1.8～2.2
PSZ (3% MgO)	5.70	30～60			10.99			7.6	10.3	3.2	430℃下 2.4
ZTA ZTA (19% ZrO_3)	4.4 4.2	0.5～2.5 0.3～2.0	330		11.72 19.39	767		6.9 11.1	9.4 8.4		
TZP(含 Y_2O_3，Al_2O_3)	5.4	2～4	200	0.209	11.2	1300		6.6	9.9		
PSZ (5% Y_2O_3)	5.9	0.3	206		12.82	896		7.4	10.1	2.3	800℃下 2.2
PSZ (5.4% Y_2O_3)	5.9	0.3			12.82			8.8	11.0		
CTZP (含 CeO_2，Al_2O_3)	5.7	1～4			8.64			7.0	10.7		

如果仅以作用应力为主变量，则在工作温度下，蠕变速率 $\dot{\varepsilon}$ 等于 $A\sigma_a^n$。倘若该材料的最大容许应变量 ε_C 给定时，蠕变寿命为：

$$t_f=\frac{1}{A}\varepsilon_C\sigma_a^{-n} \tag{9}$$

蠕变量测定是在高温炉内进行，关键在于试件的弯曲形变量的量测。数据中容易混入支座沉陷、变形量测试系统的热变形以及试件受力点及支座处的局部承压变形等。高温蠕变仪应该考虑这些误差的消除。

1.1.3. 磨耗性及硬度

结构陶瓷材料显示出具有很好的抗磨耗性和较低的静、动摩擦系数。因为它结构致密且硬度较高，不容易在常温下发生塑性变形。然而，裂纹扩展阻力也对材料的硬度及抗磨耗性有影响，这是因为脆性材料的硬度测定是在集中的点荷载作用下，材料表面微区脆裂的结果。而磨耗性是指由于尘粒、砂粒或其它类型的集中荷载作用下，材料显微结构上出现许多裂纹，裂纹继续扩展和连通，使晶粒脱落，形成磨耗，使陶瓷材料制品发生重量损耗的现象，因而也和裂纹扩展阻力有关。有些平行于材料表面的裂纹首先形成，然后向表面延伸，导致小片碎屑脱落，使材料表面变糙，以致磨耗加速。提高材料的断裂韧性，会改善材料的抗磨耗性。

表2列出常见的结构陶瓷的各种力学及热学性能的典型数据，可作为比较材性、选用材质时的参考。

1.2. 热学性能

1.2.1. 热膨胀系数

结构陶瓷材料的热膨胀系数与其相对密度有关。同样成分的陶瓷，结构致密的其热膨胀系数较大。作为陶瓷主要相结构的晶体，在 a、b、c 三个轴方向的热膨胀系数 α 也不尽相同，有的相差很大。如石墨晶体，垂直于C轴方向的 α 为 $1.0\times10^{-6}K^{-1}$；平行于 C 轴方向的 α 高达 $27\times10^{-6}K^{-1}$。因此，在高温烧成降温过程中，由于收缩不一，石墨结构即呈片状。反之在高温下，石墨的强度反而高得多。所以，不同轴向的 α 相差较大的晶体，其抗热冲击及热疲劳的能力相对较差。

同一种晶体，在不同温度、压力下呈现同素异构，因而 α 也不同。同样成分，无定型结构的 α 较小。在特定温度下，如发生相变时，其 α 值有较大的起伏。在少数晶体中，由于各向异性，甚至在个别轴向，点阵能曲线向右偏斜，会使该轴向的 α 为负值。在陶瓷材料中，热膨胀系数较低的晶体有堇青石瓷（MAS）、β-锂辉石瓷（LAS）、钡长石瓷及钛酸铝瓷等。

多晶多相的陶瓷材料，其平均体积热膨胀系数为：

$$\bar{\alpha}_V=\frac{\Sigma\alpha_iK_iW_i/\rho_i}{\Sigma K_iW_i/\rho_i} \tag{10}$$

式中，K_i 为各相的体积模量，$K_i=\frac{E_i}{3(1-2\mu)}$；$W_i$ 为各相的重量分数；α_i 为各相的体积热膨胀系数。

如果陶瓷材料内，各相之间的 α 值相差太大时，烧成降温导致的热应力会使其产生沿晶微裂纹，使室温强度及 K_{IC} 降低，尤其是冲击韧性有较大的降低。

1.2.2. 热导率

在陶瓷材料内部，热能从高温区向低温区传递的机制包括声子传输及电子传输这两部分。金属中以电子传导为主。在某些温度范围内，半导体也是如此。但在绝缘体中，声子导热担负起热传导的主要部分。其导热系数 λ 与下列因素有关：

$$\lambda=\rho C_p l C_v \tag{11}$$

式中，ρ 是固体的密度；C_p 是比热容；l 是声子平均自由程；C_v 是声子的传输速率。平均自由程 l 反映声子遇到固定的材料结构缺陷而散热的效应 l_s，以及声子之间相遇而散射的效应 l_i 这两部分，而且呈：

$$\frac{1}{l}=\frac{1}{l_s}+\frac{1}{l_i} \tag{12}$$

在高温下 $1/l_s$ 本质上是常数，但是温度低于 $100K$ 时，$1/l_s$ 随着温度的降低而减小。结构缺陷的数量随温度降低而减少。所以，在结构缺陷之间的平均自由程即随温度降低而增大。

（12）式中的热散射效应 $1/l_i$ 几乎与绝对温度成正比，随着振动频率的增加，$1/l_i$ 也增加，声子之间相互碰撞的平均自由程缩短了。因此，对不同结构类型的陶瓷材料，随着温度的增长，其 λ 值的变化规律不同，对于致密的以晶体为主的陶瓷材料，其 λ 值随温度的增高而减小，其中某些透明或半透明晶体材料，在高温时会因光辐射传热而使 λ 值略有增大。无定型的玻璃体材料，其 λ 值恒小于同成分的晶体，随着温度的增高其 λ 值略微提高。多孔耐火砖及粉状MgO与玻璃的上述规律相似，其 λ 数值分别比玻璃低一个及二个数量级，用于高温隔热材料。典型陶瓷的 λ 值见表2所列。

晶体中存在的各种缺陷以及掺杂所形成的固溶体，均会使导热系数变小。多相陶瓷的热导率主要受其中连续相的影响较大。含气孔的陶瓷，其导热系数显著降低。

1.2.3. 抗热冲击性

抗热冲击性是材料抵抗骤热或骤冷而不断裂的性能。三个主要性能参数能显著改善抗热冲击性：热膨胀

表3 一些陶瓷材料的抗热冲击性能（20℃）

材 料	抗弯强度 σ_f,MPa	泊松比 μ	热膨胀系数 α, $\times10^{-6}$/K	弹性模量 E,GPa	热导率 λ, W/(m·K)	R $\left(=\frac{\sigma_f(1-\mu)}{E\alpha}\right)$	R' $(R'=R\cdot\lambda)$
Al_2O_3	345	0.22	7.4	379	29	96	2784
SiC	414	0.17	3.8	400	60	226	13560
RSSN	311	0.24	2.5	173	20	547	10940
HPSN	690	0.27	3.2	311	20	500	10000
TZP	1300（但500℃时为600）	0.29	10.0	200	3.2	487（但500℃时为230）	1558（但500℃时为736）
LAS	138	0.27	1.0	69		1460	

系数要低、强度要高、导热系数要高。陶瓷材料虽然具有很高的高温强度，但不具备很好的抗热冲击性能。因此抗热冲击性能便成为陶瓷应用中所应具备的重要性能之一。抗热冲击断裂性能包含抵抗降温速率、抵抗降温温差等意义。

抗热冲击性分为三个不同性能要求条件：首先是骤冷时最大温差（材料强度无明显下降的条件下）称为第一热冲击断裂因子：

$$R=\frac{\sigma_f\ (1-\mu)}{E\ \alpha} \tag{13}$$

其次是考虑散热条件的第二热冲击断裂因子：

$$R'=\frac{\sigma_f\lambda\ (1-\mu)}{E\ \alpha} \tag{14}$$

此因子连同材料制品的半厚度 r_m 及表面散热系数 h，可计算考虑散热后的最大温差：（S 为形状系数）

$$\Delta T_{max}=R'\cdot S\cdot\frac{1}{0.31\ r_m\cdot h} \tag{15}$$

第三是考虑冷却速率，导出第三热冲击断裂因子：

$$R''=R'\ \frac{1}{\rho\ C_p} \tag{16}$$

式中，ρ 是材料密度；C_p 是恒压热容。根据第三因子可计算最大降温速率：

$$-\left(\frac{dT}{dt}\right)_{max}=R''\cdot\frac{3}{r_m^2} \tag{17}$$

材料的热冲击因子在许多应用下均有要求，例如厨具瓷、火花塞、陶瓷刀具、砂轮、耐火衬砌等等。应用在热机零件上的陶瓷材料，其抗热冲击性的要求也是较严格的。

抗热冲击性的性能指标，虽然可以如上所述通过推算而得，但不能代替实验直接测定。骤冷实验是将试件加热到一定温度后，骤然投入恒温的水中，然后量测其强度是否降低。在不明显降低强度的条件下，材料所能经受的最大降温温差，即前述之 R 值。不同应用场合对 R 值各有要求。表3中列出典型陶瓷的抗热冲击性能。

由表3可知，碳化硅及锂辉石瓷（LAS）的抗热冲击性均优于氧化铝及TZP瓷。

2. 制备工艺

2.1. 粉末原料的制备[7,8]

对于现代高温结构陶瓷和功能陶瓷，为了获得良好的力学、热学、电学、光学及磁学等方面的性能，采用高纯超细粉末作为原料是完全必要的。这种粉末一般都需要采取人工合成的方法。

2.1.1. 固相合成法

固相合成法是通过固体原料和另一种固体或气体反应而得到所需的陶瓷粉末原料。制得的粉末原料比较粗，还需经过机械或其它方法加以粉碎才能符合要求。

固体热分解而得到粉末原料，也是固相合成法的一种。

2.1.2. 液相合成法

液相合成法首先是分别制备各种金属盐的溶液，然后按照配比要求，将几种溶液混合在一起进行反应而形成复盐，经过干燥、加热、分解而得到陶瓷粉末原料。与固相合成法相比，该法所得的原料要细小、均匀和纯度高。

液相合成法中，生成的固态物质常常是乳浊状或絮

状高度分散于液体中，因而要进行固液分离。方法有溶剂脱除法、沉淀生成法和溶胶凝胶法。

(1) 溶剂脱除法 即用物理方法将溶剂脱除，溶液浓缩而使之析出溶质的方法。浓缩后经加热喷雾干燥法和冷冻干燥法干燥及煅烧分解，得到所需的粉末原料。

(2) 沉淀生成法 即用沉淀的形式将溶剂与溶质分离的方法。有共沉淀法、均匀沉淀法、醇化物加水分解法和电解法。沉淀物经过滤、洗净、干燥、热分解而形成粉末。

(3) 溶胶凝胶法 此法兼有上述两种方法的特点，它是通过将分散的微粒子溶胶进行凝胶化而最后获得粉末[9]。

2.1.3. 气相合成法[10]

气相合成法包括蒸发凝聚法（也叫物理气相沉积PVD）和化学气相沉积法（CVD）。

蒸发凝聚法是用电弧、等离子体将原料在高温下气化、急冷而使其凝缩为超细原料。

化学气相沉积法是通过金属化合物蒸气的化学反应而合成的方法。例如，钛的卤化物和氨反应可获得超细的TiN粉末。

$$2TiCl_4+2NH_3+H_2 \xrightarrow{1500℃} 2TiN+8HCl$$

2.2. 磨 细

陶瓷粉末的粒度和粒度分布对产品的工艺过程和最终成品性能有很大影响。为了达到要求的粒度，原料要进行磨细、筛选。磨细方法有球磨、振动磨、行星磨、砂磨和流能磨。

2.2.1. 球 磨

球磨粉碎在球磨机上进行，依靠磨球对物料的撞击和摩擦滚碾作用。磨球有球形、短柱形两种，通常以直径不超过滚筒直径的1/20为宜，而且大小搭配，以增加研磨接触面。球磨时间通常为24～28h，甚至更长。球磨时既有粉碎作用又有混合作用。湿磨的效率比干磨高，常采用酒精、苯、丙酮等湿磨介质，有时也用水。总的说来，球磨方法费电费时，效率也不高，但混合均匀、粒子形状较好。粉料细度为1～1000μm。

2.2.2. 振动磨

振动磨是利用研磨体（球或圆柱体）在振动球磨机内的高频振动使物料粉碎，依靠的是球与料斗、磨球与磨球之间的抛甩撞击作用力。其参数一般选择：频率为50Hz；振幅为1 mm；时间为1～2h。振动磨的混合效果远不如球磨，但粉碎效率要高得多，最终粒度小，湿磨为0.1～10μm，但所得粒形不好。

2.2.3. 行星磨

此粉碎方法是以圆盘旋转为公转，以置于圆盘上的几个磨罐绕各自中心旋转为自转，使离心力大大超过地心吸引力，克服旧式球磨中所谓临界转速的难题，从而大大提高研磨效率的一种方法。该法的混合效果好。粉料细度介于球磨与振动磨之间。

2.2.4. 砂 磨

又称摩擦磨，在固定的研磨筒体中，装有若干叶片的中轴旋转时，叶片带动2～3mm粒径的磨球运动，对料浆的固体粒子进行高速碰撞与摩擦而起到超细粉碎的作用，由筒底泵入的料浆经研磨后由顶部溢出。中轴的旋转速度为700～1400 r/min。砂磨机进料不宜过粗（≤1mm），研磨粒度下限比振动磨低，具有效率高、粉料粒度细、粒子形状好，混杂少等优点。

2.2.5. 气流粉碎

是利用高速流体（压缩空气或过热蒸汽）作为能源，使物料互相碰撞和摩擦而达到粉碎的目的。该法的效率很高，粉料粒度范围为0.1～100μm。

2.3. 成 型

陶瓷一般都是采用粉料成型形成坯体，然后进行烧结的方法生产的。根据制品形状和要求特性的不同主要有六种成型方法：注浆成型、热压铸成型、干压成型、等静压成型、注射成型和挤压成型。

2.3.1. 注浆成型[11]

注浆成型是一种古老而应用广泛的方法，是在粉料中加入大量水（或甘油、酒精等液体）形成一定浓度的悬浮料浆，将料浆注入石膏模型中，由于石膏微孔吸水，逐渐在石膏模型内壁形成一层稠密层，将多余料浆倾出后，便可得到一个与石膏模型内表面形状相同的陶瓷坯体。此法可制造大型、形状复杂的薄壁产品。为了缩短吸浆时间，提高坯体质量，可采用压力注浆、离心注浆和真空注浆。

2.3.2. 热压铸工艺

利用添加有石蜡的坯体在加热时（65～75℃）成为流体，然后利用0.3～0.5 MPa的压缩空气使之充满金属模型，冷却后凝固，即可脱模取出坯件。坯体在烧结前要进行脱蜡。此法成型效率高，适宜于成型尺寸准确、光洁度较高、形状复杂的中小型产品。

2.3.3. 干压成型

此法是将粉料填入模型内，然后通过上、下压头将

粉料压成一定的形状。常分为单向加压（只有一个压头可与侧模作相对运动）与双向加压（上、下压头均可与侧模作相对运动，因而较为致密）。成型压力一般为50～120MPa。此法效率高，造价便宜，尺寸一致性好，适宜于生产形状简单的中小型制品。

2.3.4. 等静压成型[12]

此法一般是利用水或油等液体作为压力传递介质，利用高压泵把液体打入钢制的密封容器内，使弹性套内的粉料在各个方向上同时受到液体传递的均衡压力，从而获得密度分布均匀和强度较好的压坯。按粉料的装模及其受压形式可分为湿袋模具和干袋模具压制。成型压力一般为70～300MPa。这种方法成型的坯体，密度是最高的，烧成收缩小，产品具有较高的机械强度。适宜于成型复杂、细长的产品。

2.3.5. 注射成型[13]

该法是将陶瓷粉末和热塑性有机粘合剂混合后，用注射成型机把混合料在130～300℃下，通过液压或螺旋挤压，以比热压铸高得多的压力将混合物注射到金属模具的空腔内，经冷却而固化。其周期为10～90s，具有工艺简单、自动化程度高、成本低、坯体密度高且均匀等优点，适合于成型形状复杂，质量和尺寸精度要求高的制品，且注射周期短（10～90s）。但其脱脂时间长（72～96h），此外，金属模具费且设计困难。

2.3.6. 挤压成型

该法是利用液压或螺旋绞刀的推进作用，将塑性坯料从机型口挤出成等截面形状的坯体。该工艺常配合真空进行，以便排除坯料中的空气。常采用糊精、甲基纤维素、亚硫酸纸浆废液等来配制塑性浆料。适合于成型管材、棒材、断面形状规则的产品，可连续生产，效率高。缺点是成型密度比较低，烧成收缩大。

2.4. 烧 结[14]

陶瓷素坯的致密化过程称之为烧结。依烧结机理不同可分为固相烧结、液相烧结和气相烧结。固相烧结的推动力是粉末的表面能。由于扩散、蒸发、凝聚等传质作用，发生颗粒间气孔排除和相邻颗粒联结形成晶粒并长大的效果。所谓液相烧结是高温下在颗粒间产生液相而促进烧结的方法，这对于氮化硅、碳化硅等难于烧结的共价键材料是十分重要的手段。

烧结方法可分为：常压烧结、热压烧结、热等静压烧结、气氛压力烧结和反应烧结。

2.4.1. 常压烧结

常压烧结是指陶瓷坯体在炉内烧结时，所处的气氛压力为1大气压，这是一种应用最广泛的方法。所用窑炉的热源可以是电、油、煤和煤气等。它可以生产形状复杂且体积较大的产品，但常压烧结很难达到理论密度。

2.4.2. 热压烧结

热压法是在高温下对陶瓷坯体施加单轴压力而进行烧结的方法。由于有压力作用，因而可获得密度高、性能好的制品，可以使难烧结物质达到致密化。热压压力一般为15～40MPa。常用石墨作为模型材料，可承受70MPa的压力，1500～2200℃温度。热压法的缺点是生产效率低，成本高，只能生产形状简单的制品。

2.4.3. 热等静压烧结[15]

热等静压的压力传递介质是惰性气体，它是将粉末压坯或装入包套的粉料放入装有发热体的高压容器内，用气体（氩气或氮气）对粉料进行各向相同的均匀加压，在高温下烧结成致密陶瓷件。其设备可以承受300MPa的气体压力和2000℃的加热温度，并获得高密度、高性能产品，适宜于烧结形状复杂的制品。

2.4.4. 反应烧结

该法是通过多孔坯件同气相或液相发生化学反应，使坯体质量增加，孔隙减小，并烧结成具有一定强度和尺寸精度的成品的工艺。例如，先将碳和碳化硅作成坯体，然后在高温下渗硅反应，液态或气态硅通过毛细管进入坯体内，并与碳反应形成新生碳化硅填充空隙并将原有的碳化硅连接在一起而形成致密的陶瓷材料。

2.4.5. 气氛压力烧结

对于象氮化硅这样的易于分解的共价键化合物，烧结温度受到分解的限制，如果提高气氛的压力，就可以提高烧结温度，从而得到更致密的烧结体。这种气氛压力烧结法所采用的压力较低，约为1～10MPa，只起抑制分解的作用，而不象热等静压烧结有100～200MPa的压力来促进材料致密化。

3. 氧化物陶瓷

3.1. 氧化铝陶瓷

在所有的新型陶瓷中，氧化铝（Al_2O_3）陶瓷是一种应用最为广泛、价格最为低廉的材料，至今仍具有巨大的潜在用途。Al_2O_3晶体具有多种晶型，如α、β、γ、δ型等，其中α-Al_2O_3和γ-Al_2O_3是主要的晶型。α-Al_2O_3晶体属菱形晶系，是氧化铝最稳定和最致密的结构形式。α-Al_2O_3粉料不溶于水，仅在强碱和强酸中缓慢溶解，但在氢氟酸和硫酸氢钾溶液中会受到较强的侵蚀。α-Al_2O_3的熔点高达2040℃。

在自然界中，氧化铝原料以刚玉、铝矾土等矿物形式存在。氧化铝粉料大多是采用 Bayer 工艺从铝矾土矿物中制取的。

3.1.1. 性　能

氧化铝陶瓷在现代工业中的应用一直保持着增长的势头，这是由其优良的性能等因素所决定的。表 4 列出了 Al_2O_3 陶瓷及某些高温结构陶瓷在室温时的主要性能[16]。Al_2O_3 陶瓷的高温性能与陶瓷中 Al_2O_3 的含量有密切的关系。含 95% Al_2O_3 以上的陶瓷通常在 1000℃以上仍可保持其室温抗弯强度的 90%以上。Al_2O_3 陶瓷中的 Al_2O_3 含量愈高。其烧结温度也愈高，相应的力学性能也愈好。

表 4　氧化铝陶瓷及某些高温结构陶瓷的室温性能

性　能	Al_2O_3 (99%)	Al_2O_3 (96%)	四方 ZrO_2	ZrO_2 增韧的 Al_2O_3	SiC	Si_3N_4
密度，g/cm³	3.90	3.72	6.04	4.20	3.10	3.20
硬度，kg/mm²	1960	1135	1300	1635	2800	2000
抗弯强度，MPa	345	358	1030	700	500	1000
抗压强度，MPa	1800	2068		3000	3900	3000
弹性模量，GPa	331	303	207	340	410	310
断裂韧性，MPa·m$^{1/2}$	4.3		8.5	6.0	4.6	5.4
热胀系数，10^{-6}/K	8.3	8.2	11.0	7.8～8.7	4.02	3.5
最高使用温度，℃	1850	1750	500	1600	1650	1300
热导率，W/(m·K)	35.4	24.7	2.7	22	126	32

当温度高达 1000℃以上时，Al_2O_3 陶瓷基本上可以保持原有的强度，这是一般金属材料所无法达到的。Al_2O_3 陶瓷在高温下长时间负荷工作时，其蠕变特点（即塑性形变）令人满意，例如在 1300℃、12.4 MPa 负荷时 Al_2O_3 陶瓷的蠕变速率仅为 0.13×10^{-5}。

完全致密的 Al_2O_3 陶瓷片和陶瓷管具有很好的透明性，常常用作透明陶瓷。Al_2O_3 陶瓷中所含的气孔数量及大小对其透明性影响相当大，在制造透明 Al_2O_3 陶瓷时必须充分注意到这一点。

Al_2O_3 陶瓷还具有优异的电绝缘性能，其室温电阻率高达 $10^{13}\Omega\cdot$cm，适合于高绝缘的工业应用。

Al_2O_3 陶瓷制品的硬度是相当高的，切割或研磨必须采用金刚石砂轮或金刚砂，最终加工的精度可达 ±0.0002 cm。

3.1.2. 制　备

氧化铝陶瓷的制备工艺主要包括粉料制备、成型和烧结三个环节。

(1) 粉料制备　主要是高纯超细 Al_2O_3 粉的制备。普通 Al_2O_3 粉料可以采用传统的 Bayer 工艺由铝矾土制取。在一定的压力和温度下，用碱溶液处理铝矾土矿，除去杂质，滤取 Al_2O_3 粉料；也可以用电解炉电解铝矾土矿而获得 Al_2O_3 粉料。采用这类工艺所获得的 Al_2O_3 粉料一般为 γ-Al_2O_3。在制备 Al_2O_3 陶瓷时，首先要把 γ-Al_2O_3 置于 1350～1450℃温度下预烧，使其转相为稳定态的 α-Al_2O_3，进而用球磨的方法磨细。

超纯的 Al_2O_3 粉料一般不采用上述工艺制备，而利用超纯含结晶水的硫酸铝铵分解制备。分解温度为 1000℃左右。所获得的 γ-Al_2O_3 粉料的比表面积高达 100m²/g 以上，再把 γ-Al_2O_3 粉料置于 1250～1350℃温度下转相而成为 α-Al_2O_3 粉料。这类高纯超细 α-Al_2O_3 粉料的技术指标为：纯度大于 99.9%，平均粒径为 0.2μm 左右，比表面为 10m²/g 左右，松装密度为 0.51 g/cm³ 左右，所含杂质为痕量钠、硅、镍、铁、钙和镓。

(2) 成型　采用传统的注浆成型、干压成型或现代化的等静压成型、流延法成型及注射成型等方法[17]。

在采用注浆成型时，Al_2O_3 料浆的流动性和稳定性十分重要，通常可以通过控制料浆的 pH 值及加入甲基纤维素之类的保护胶来控制料浆的性能。现代化的等静压工艺使得 Al_2O_3 素坯的致密度、尺寸的均匀性和一致性均优于注浆成型。Al_2O_3 陶瓷火花塞、灯管、摩擦环等的成型都采用连续式的等静压工艺。

(3) 烧结[18,19]　Al_2O_3 陶瓷的烧结温度高达 1700℃，采用高温油窑、钼丝炉或热压炉等烧结设备。透明 Al_2O_3 陶瓷通常在连续式钼丝炉中于真空或氢气气氛下烧结。

Al_2O_3 陶瓷的热压烧结、高压热压烧结和超高压烧结是新开发的烧结工艺。热压烧结时，一般采用 1600℃的高温和 40MPa 的压力，热压模具由石墨制成。高压热压烧结时采用低于 1600℃的高温和 40～200MPa 的压力，热压模具由陶瓷或碳化钨等制成。超高压热压烧结时采用相对低一些的温度及 200MPa 以上的压力，热压模具由碳化钨制成。

3.1.3. 应　用

主要的用途有如下几个方面。

(1) 耐磨零部件和刀具材料　如各种机械泵的耐磨密封件、各种设备中的耐磨片、磨料、磨球、切削刀具、喷砂嘴、喷雾嘴、轴承、导棍、纺线或电线的导轮、拔丝模或挤压膜等。

耐磨材料和刀具材料的市场相当大。Al_2O_3 陶瓷刀具性能较优越，价格较低廉，使用寿命较长，切削速度易调整，可以取代一般的硬质合金刀具以加工冷硬铸铁等较硬的材料。这类刀具材料通常是在 Al_2O_3 中添加 TiC

而制成的。

近几年美国 Astro Met Associates 公司开发了 99.8% Al_2O_3 的 Am Alox 68 陶瓷热注嘴，在高温金属粘结系统中已经取代标准的金属热注嘴，性能大为改善。

(2) 耐火制品 如熔炼各种金属用的刚玉坩埚、高温炉管、炉衬、高温热电偶的保护套管。这是一类量大面广的普通制品。

(3) 透明灯管 这种灯管由 99.9% Al_2O_3 添加微量的 MgO、La_2O_3 等烧结而成的，可以作为第三代新光源——高压钠灯的灯管。材料致密，不含气孔，能承受1000℃以上的工作温度，并抵御管内高压高温钠蒸汽的腐蚀，还能经受开关钠灯时的急冷急热，强度高，气密性好。灯管的光透过率高达95%以上，发光效率为高压汞灯的两倍以上，大大节省了能源。80年代中期，世界上钠灯灯管的年产量高达1500万只。

(4) 钠硫电池中的 β-Al_2O_3 陶瓷管 钠硫电池是一种高能量密度和无污染的新型蓄电池，β-Al_2O_3 陶瓷管是其核心部件，作为固体电解质之用。钠硫电池在300～380℃运行时，β-Al_2O_3 管内的金属钠和管外的硫呈液态。在一定的电场作用下，钠在阳极放电成为钠离子而通过 β-Al_2O_3 管到达硫电极，二者反应后形成硫化钠，这一过程给出了恒定的开路电压。这类电池的能量密度可达150～200 (W·h)/kg，可用作电气交通工具的电源及电力设备负载的贮存装置。

(5) 用于生物医学领域 在人体或动物体的外科手术中可以采用 Al_2O_3 陶瓷作为患者的人工假体，如人工关节（髋关节、膝关节、肩关节、指关节、踝关节等）、人工牙科移植物、中耳骨移植物等。Al_2O_3 单晶可以作为眼睛角质假体之用。

Al_2O_3 陶瓷在生物体中具备良好的生物相容性、无毒副作用、耐生物流体的腐蚀、抗血栓的形成，它们的物理化学性能（如力学性能、耐磨性能、耐蚀性能等）均比传统的高分子生物材料或金属生物材料优越，它们的成本较优质合金生物材料低廉得多。

3.2. 氧化锆陶瓷

氧化锆 (ZrO_2) 陶瓷在近20年来得到了相当广泛的应用，在1975年被称为“陶瓷钢”的韧性 ZrO_2 陶瓷问世[20]，其后人们不断研究和开发其性能和应用。

ZrO_2 具有多种晶型，在高温、中温和低温分别以立方型、四方型和单斜型的稳定结构存在：

$$\text{立方型} \xrightarrow{2370℃} \text{四方型} \underset{1150℃}{\overset{950℃}{\rightleftharpoons}} \text{单斜型}$$

立方型 ZrO_2 为萤石型结构，四方型和单斜型 ZrO_2 为畸变的萤石型结构。这三种结构的 ZrO_2 之理论密度分别为6.09、6.10和5.56 g/cm³，由此可见当四方 ZrO_2 向单斜 ZrO_2 转变时，伴随着相当大的体积变化，体积膨胀率达3～5%。

纯 ZrO_2 材料是难以被制成致密陶瓷的，因为在烧结过程中升降温时，ZrO_2 要发生上述的相变而产生相当大的体积变化，使得制品破裂。在制备 ZrO_2 陶瓷时必须避免这种情况，使其成为完全稳定或部分稳定的 ZrO_2 陶瓷。在 ZrO_2 原料中加入适量的 CaO、MgO 或 Y_2O_3 等，经过烧结 ZrO_2 便成为稳定的或介稳的立方型固溶体陶瓷。

纯 ZrO_2 的熔点为2700℃，稳定化 ZrO_2 的熔点低于2700℃。

在自然界中 ZrO_2 以斜锆石和锆英石矿物的形式存在。斜锆石中 ZrO_2 的含量高达80%以上，最高者可达99%。锆英石的分子式为 $ZrSiO_4$，其中 ZrO_2 的含量近67%，矿物中含有别的杂质氧化物，如 HfO_2 等。

3.2.1. 性 能

氧化锆陶瓷可以分为两大类，即完全稳定化的 ZrO_2 陶瓷（简称为 FSZ）及相变增韧的 ZrO_2 陶瓷（简称为 TTZ）。

FSZ 陶瓷具有优良的耐高温性和耐热性，熔点一般在2500℃以上，高温蠕变相当小，热导率仅为2 W/(m·K)，不足 Al_2O_3 陶瓷的1/10，特别适于用作高温耐火材料。

FSZ 陶瓷具有较好的韧性，其弹性模量比 Al_2O_3 陶瓷小得多，即其弹性形变比 Al_2O_3 陶瓷为大，FSZ 陶瓷小球如同硬橡皮球一样撞在地板上会反弹而不破碎。由 MgO 稳定的 FSZ 陶瓷 (MgO-FSZ) 之弹性模量在室温时为172 GPa，温度升高时其值降低，如在600～1100℃时约为116GPa；它的抗拉强度在室温时约为150 MPa。

FSZ 陶瓷具有较稳定的化学性质。在常压下，碱金属对 FSZ 陶瓷实际上无还原作用，金属钛及第Ⅴ、Ⅵ、Ⅶ族的金属均不会与其发生化学作用。因此，可用 FSZ 陶瓷坩埚来熔炼这些金属材料。硫化物、磷化物及许多硅化物也不会与 FSZ 陶瓷发生化学作用。

FSZ 陶瓷具有特殊的电性能，虽然纯 ZrO_2 在低温时为典型的绝缘体（电阻率高达 $10^{13}\Omega\cdot cm$ 以上），但是 FSZ 陶瓷则为一种良导体——离子导体。FSZ 陶瓷是通过氧缺位实现离子电导的。例如 MgO-FSZ 陶瓷在100℃时的电阻率为 $10^4\Omega\cdot cm$，在1700℃时则降到 $7\Omega\cdot cm$ 左右；CaO-FSZ 陶瓷和 Y_2O_3-FSZ 陶瓷在1000℃时的电阻率分别低达 $13\ \Omega\cdot cm$ 和 $4\Omega\cdot cm$。

相变增韧的氧化锆陶瓷 (TTZ) 可以分为三类：部分稳定的 ZrO_2 陶瓷 (PSZ)；四方 ZrO_2 多晶体陶瓷 (TZP)；ZrO_2 增韧的陶瓷 (ZTC)，如 ZrO_2 增韧的 Al_2O_3 陶瓷 (ZTA) 等。TTZ 陶瓷的显著特点是使脆性陶瓷材料得以强化和韧化，从而极大地增强了陶瓷材料的断裂韧性。这类陶瓷被增韧的基本机理为：弥散或淀析在陶瓷基体中

的ZrO_2微粒在发生四方→单斜相变时导致体积膨胀，而被利用于材料的增韧。关于相变增韧机理的研究是当今陶瓷学界研究的热点之一。

传统的部分稳定ZrO_2陶瓷（PSZ）通常是在ZrO_2中添加适量的CaO或MgO或Y_2O_3或其它稀土氧化物经过合理的陶瓷工艺而制成的。FSZ的断裂韧性指标K_{IC}约为2～3 MPa·$m^{1/2}$，而PSZ的K_{IC}则在5～10 MPa·$m^{1/2}$，后者的韧性大为改善（表5）[21]。PSZ陶瓷的显微组织一般是由尺寸为50～100μm的立方相晶粒和尺寸为0.2 μm左右的四方相淀析物所构成的。

表5　PSZ陶瓷的断裂韧性和强度

材　料	组　成	四方相 %	K_{IC} MPa·$m^{1/2}$	强度 MPa
Mg-PSZ	3%(重量)MgO	40	9.5	650
Mg-PSZ	9%(摩尔)MgO	40	8.95	600
Ca-PSZ	10%(摩尔)CaO	10	5.6	360
Ca-PSZ	3.7%(重量)CaO	40	6.8	645
Y PSZ	6%(重量)Y_2O_3	30	5.9	600
Y-PSZ	3%(摩尔)Y_2O_3	30	9	1400

表6　TZP陶瓷的有关性能

Y_2O_3含量 %(重量)	密度 g/cm^3	抗弯强度 MPa	K_{IC} MPa·$m^{1/2}$	四方ZrO_2相，%
3.5	5.9	890	9	～100
4.1	6.15	1150	6	100
4.0	6.01	800	11	～85
5.4	5.82	910	11	63
5.9	5.9	1200	5.5	80

表7　ZTA陶瓷的有关性能

母　相	ZrO_2含量 %(体积)	四　方 ZrO_2相 %	K_{IC} MPa·$m^{1/2}$	抗弯强度 MPa
Al_2O_3	15	20	9.6	480
Al_2O_3	16	100	15.0	1200
Al_2O_3	7.5(0.12%(重量)MgO)	95	6.8	600
Al_2O_3	11.5	70	6.5	750
Al_2O_3	29.5(2%(摩尔)Y_2O_3)	100	7.4	950

TZP陶瓷通常是在ZrO_2中添加2～4%（摩尔）Y_2O_3或者9～14%（摩尔）CeO_2而制成的，其显微组织主要是由尺寸为0.2～1μm的四方相晶粒所构成的，有关性能列于表6[22]。

ZTA陶瓷通常是在Al_2O_3中添加约15%（体积）ZrO_2而制成的，其显微组织的特点为四方相的ZrO_2微粒弥散在细晶的Al_2O_3母相中。Al_2O_3晶粒的尺寸仅为0.5 μm左右，而ZrO_2微粒的尺寸更小，仅达0.3 μm左右。ZTA陶瓷的有关性能列于表7[22]。

3.2.2. 制　备

PSZ陶瓷制备的工艺过程如下：在超细ZrO_2粉料中添加适量的稳定剂，如添加10%（重量）CaO或2～7%（重量）CaO、4～6%（重量）MgO。将原料混磨均匀，而后成型为素坯，最后烧结成瓷。烧结温度一般在1600～1800℃左右。

PSZ陶瓷的原料配方选择范围为在ZrO_2中选加16～19%（摩尔）CaO，或者选加16～26 %（摩尔）MgO，或者选加9%（摩尔）以上的Y_2O_3。

PSZ陶瓷的原料配方一般为在ZrO_2中添加8～10%（摩尔）MgO（MgO-PSZ），或者8～10%（摩尔）CaO（CaO-PSZ），或者3%（摩尔）Y_2O_3（Y-PSZ）。烧结温度一般在1650～1850℃之间，烧结体处在立方固溶体的范围。严格控制冷却速率，可以获得较理想的显微组织。烧结后的PSZ在1100～1450℃热处理后，其在应力作用下的相变能力为最佳。PSZ中四方相淀析物的形状和尺寸与稳定剂的种类有关，例如在Mg-PSZ陶瓷中淀析物呈透镜状，在Ca-PSZ陶瓷中呈立方体状，在Y-PSZ陶瓷中则呈片状。

TZP陶瓷的原料配方一般为在ZrO_2中添加2～4%（摩尔）Y_2O_3（Y-TZP）或9～14%（摩尔）CeO_2（Ce-TZP）。Y-TZP的烧结温度为1550～1600℃，热压温度为1400℃，Ce-TZP的烧结温度为1400～1450℃。烧结体平均晶粒尺寸分别为0.2～0.5μm（Y-TZP）和0.5～2.5μm（Ce-TZP）。TZP陶瓷中含有可发生相变的四方相ZrO_2分数相当高。有显著的增韧效应，它们的断裂韧性和抗弯强度与WC相似，耐磨性能优于WC和PSZ陶瓷。但是，它们的高温性能较差，有效使用温度只达500℃。

一般Ce-TZP陶瓷的强度不如Y-TZP陶瓷，但韧性优越，且不存在由于在100～300℃之间Y-TZP中出现的四方ZrO_2→单斜ZrO_2的自发相变而发生的力学性能衰减的现象。

ZTA陶瓷的择优配方为在Al_2O_3中添加15%（体积）ZrO_2，在1550℃左右烧结或在1400～1500℃热压。烧结体的抗弯强度为Al_2O_3陶瓷的1.5倍以上，抗冲击性能为Al_2O_3陶瓷的4倍。目前已开发为商品的ZTA陶瓷不但性能良好，而且成本低廉，其成本仅为PSZ、SiC或

Si_3N_4 等同类产品的 1/7。

3.2.3. 应 用

FSZ 陶瓷可以作为高级耐火材料在 2000℃以上的中性或氧化环境中使用。高温炉的喷嘴或炉墙内衬或熔渣出口均可采用 FSZ 陶瓷。

FSZ 陶瓷坩埚可以用来熔炼各种金属而无污染现象，FSZ 陶瓷中微量的 HfO_2 被除去后可以用作核设施的建筑材料，FSZ 陶瓷还可用作航天设备的骨架材料、风洞的内衬材料。有时，FSZ 陶瓷如同 PSZ 陶瓷在金属挤制设备、粉磨设备及纺织工业设备中应用。

FSZ 陶瓷还是一种优良的氧离子导体（或称固体电解质），其中 CaO、MgO 或 Y_2O_3 添加剂与 ZrO_2 形成了萤石型的固溶体，大量氧空位的迁移大大增强了材料的离子电导。利用这种特性，可以制备 ZrO_2 氧传感器，用于钢铁冶炼、有色金属冶炼、各种高温过程及汽车尾气中氧浓度的探测。利用这种 FSZ 陶瓷还可以制成纯氧生产机，所生产的氧气之纯度高达 99.999%，高纯氧已广泛用于医疗、焊接、半导体生产等方面。

PSZ 陶瓷可以制成金属的冷成型工具，如各种模具、拔丝嘴等，金属被成型后，其表面质量相当高。PSZ 陶瓷还可以制成采矿工业用的制动轴承、干式轴承，其性能良好。在热挤制工艺中，PSZ 陶瓷也得到了应用。PSZ 陶瓷在陶瓷发动机中进行了试验性的应用，如作为缸体内衬、活塞顶等。PSZ 陶瓷也已开始作为生物陶瓷应用，其力学性能和耐磨性能优于 Al_2O_3 陶瓷，与生物体的相容性也不错，且性能不会衰变。此外，PSZ 陶瓷已出现在人们的日常生活中，如 PSZ 剪刀、手术刀、鱼刀、切带器、高尔夫球杆杆头等。

TZP 陶瓷的耐磨特性使其被广泛用作耐磨部件，如泵和阀的部件、磨球、钻头。此外，TZP 陶瓷作为医用刀具也有着广阔的前景。

ZTA 陶瓷成本低、性能好，在诸多领域内得到应用。ZTA 陶瓷已被用作陶瓷发动机中的往复杆、阀导、阀座等材料，比金属耐磨、耐蚀，且结构简单；ZTA 陶瓷还被用作偏心轮销，其惯性重量减小不少。

ZTA 陶瓷在弹道系统中作为陶瓷瓦使用，与 Al_2O_3 陶瓷相比，改善了强度重量比和弹道的性能。ZTA 陶瓷在机械工具行业中也已应用，如用作销夹具，其抗压强度、抗热冲击性均优，且抗氧化。

4. 氮化物陶瓷

4.1. 氮化硅陶瓷

氮化硅陶瓷主要是在 60 年代以后开发的。由于它具有较高的强度、断裂韧性、硬度和热稳定性，使得它在现今发展的工程陶瓷中占有十分重要的地位。

氮化硅有 α-Si_3N_4 和 β-Si_3N_4 两种晶型，都是六方晶系。β-Si_3N_4 的晶胞参数为 $a=0.7606$ nm (7.606 Å)，$c=0.2909$ nm (2.909 Å)，一个晶胞中有六个 Si 原子和 8 个 N 原子。Si 原子处于 N 原子构成的四面体中央，它们之间以很强的共价键结合，四面体顶角相连，构成三维空间网络（见图 1），所以有很高的硬度。α-Si_3N_4 晶胞也是由 [Si-N_4] 四面体构成，由于原子排列的错位，以致晶胞 c 轴方向的重复周期加长。每一个晶胞有 12 个 Si 原子和 16 个 N 原子，晶胞参数为 $a=0.775$ nm (7.75 Å)，$c=0.5618$ nm (5.618 Å)。这种体系的稳定性比较差，当加热至 1500℃以上，原子位置发生调整，转变为较稳定的 β-Si_3N_4。这种转变是不可逆的，因此也可称 α-Si_3N_4 为低温型，是不稳定的；β-Si_3N_4 为高温型，是稳定的。

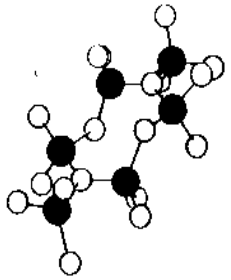


图 1 β-Si_3N_4 的晶体结构

4.1.1. 性 能[23]

在常压下，Si_3N_4 没有熔点，在 1900℃左右直接分解。Si_3N_4 陶瓷的热膨胀系数较小，为 $2.5\sim3.0\times10^{-6}$/℃，所以它具有较好的抗热冲击性能。其热导率约

表 8 几种工艺的 Si_3N_4 陶瓷的性能

性 能	反应烧结 Si_3N_4	无压烧结 Si_3N_4	反应烧结重烧结 Si_3N_4	热压 Si_3N_4
体积密度，g/cm³	2.55～2.73	3.20	3.20～3.26	3.17～3.40
气孔率，%	10～20	4	4	<0.1
抗弯强度，MPa	250～340	828	600～670	750～1200
抗拉强度，MPa	120	400	225	—
断裂韧性，MPa·m$^{1/2}$	2.85	5	7.4	5.5～6.0
硬度 HRA	80～85	91～92	90～92	91～93
弹性模量，GPa	160	300	271～286	300
热膨胀系数，$\times10^{-6}$/℃	2.7	3.2	3.5～3.6	2.95～3.5
热导率，W/(m·K)	8～12			25

为14.66W/(m·K)(0.035 cal/(cm·s·℃))，抗弯强度、断裂韧性和硬度都比较高，作为机械耐磨零件使用，具有一定的潜力。

Si_3N_4陶瓷的常温电导率为10^{-13}～10^{-14}S/cm，是很好的绝缘材料。随着温度的上升，电阻率有所下降。Si_3N_4的化学稳定性很好，耐氢氟酸以外的其它无机酸和某些碱液的腐蚀，也不被铝、铅、锡、银、黄铜、镍等多种熔融金属或合金所浸润或腐蚀。由于氧化时表面形成SiO_2薄膜，阻碍进一步氧化，所以其抗氧化温度可达1300℃。

表8列举了几种工艺的Si_3N_4陶瓷的性能。

4.1.2. 制　备[24]

(1) 氮化硅粉末的制备　为了获得高性能的Si_3N_4陶瓷制品，首先要制备高纯超细的Si_3N_4粉末。制备方法通常有以下几种：

a. 硅粉氮化法

$$3Si+2N_2 \xrightarrow{1100\sim1400℃} Si_3N_4$$

氮化得到的Si_3N_4粉，主要为α相，少量为β相，另外还有游离硅和二氧化硅等杂质。

b. 氧化硅还原氮化法

$$3SiO_2+C+2N_2 \xrightarrow{1300\sim1650℃} Si_3N_4+CO\uparrow$$

这种方法可获得α相含量较高，粒度较细的Si_3N_4粉。

c. 化学气相沉积法(CVD法)　这种方法是用硅的卤化物($SiCl_4$)的蒸气形态与氨(NH_3)反应，然后在冷却端收集下来，得到高纯超细粉末，其粒度为0.01～0.1μm，纯度大于99%，而且多为无定形Si_3N_4，其反应式为：

$$3SiCl_4+4NH_3 \xrightarrow{约1400℃} Si_3N_4+12HCl$$

d. 硅的有机化合物分解　先用$SiCl_4$低温下与NH_3反应，合成$Si(NH)_2$，然后对$Si(NH)_2$进行热分解而获得高纯超细粉末。

$$3Si(NH)_2 \longrightarrow Si_3N_4+2NH_3$$

(2) Si_3N_4陶瓷的成型　根据氮化硅陶瓷制品的形状、用途的不同，注浆成型、热压铸成型、干压成型、等静压成型和注射成型都可能被采用。由于氮化硅陶瓷常用来制作高性能的机器零部件，密度和强度要求高，在这种情况下，往往采用等静压成型和注射成型。等静压成型虽然坯体密度高，但只能制作形状简单一些的制品，而注射成型不但可以获得与等静压成型差不多的坯体密度，同时还可制作形状十分复杂的制品，例如汽车发动机涡轮增压器氮化硅陶瓷转子，就是采用注射成型法。

(3) 氮化硅陶瓷的烧结[25]　Si_3N_4是共价键材料，自扩散系数小，很难烧结。通常采用下列一些方法来制备Si_3N_4陶瓷。

a. 反应烧结法[26]　此法是先将Si粉成型为所需的形状，然后放入氮化炉内进行氮化反应。由于反应生成的Si_3N_4体积较原来的Si体积要大，从而填充了坯体中原有的孔隙，而使素坯致密化并获得机械强度。

反应烧结的Si_3N_4制品强度，密度都较低(相对密度为80～85%)，但生产效率高，成本低，而且烧结过程是内部填充空隙，所以外形尺寸基本不变，因而易于制造形状复杂、尺寸精确的产品。

b. 热压烧结法　此法是在α-Si_3N_4粉末中加入适量的高温下能产生液相的助烧结剂，例如MgO，Y_2O_3，Al_2O_3等，在1700～1850℃和20～30MPa的单向压力下，达到烧结致密化。此法可使制品的气孔率几乎为零，同时具有较高的机械强度。

c. 无压烧结法　此法与热压法相似，仍以α-Si_3N_4粉末为原料，但需加入较多的助烧结剂，原材料混合后预先按所需形状成型，然后在常压(1 atm)N_2气气氛和1700～1850℃温度下进行烧结。在烧结过程中，要防止Si_3N_4的高温分解。

无压烧结Si_3N_4的烧成收缩率约为20%，相对密度可达97%，可以制造复杂形状的制品，生产效率较高。其力学性能比反应烧结Si_3N_4要好。

d. 反应烧结重烧结　此法最早由英国P. Popper提出，是把反应烧结Si_3N_4作为前驱材料，再进行一次高温烧结，以获得致密的Si_3N_4陶瓷，所以叫重烧结。重烧结时同样要求有能产生液相的助烧结剂，可以在Si粉原料中加入或者加到重烧结时所采用的埋粉中。

重烧结工艺本身和无压烧结是一样的，是在1750～1800℃的高温下进行。重烧结可将反应烧结Si_3N_4中15～20%的气孔率减小到5%以下。其烧成收缩率只有6%左右，所以反应烧结重烧结Si_3N_4既有类似于无压烧结Si_3N_4那样的较高密度和强度，又保存了反应烧结法的优点，可制备尺寸精确、形状复杂的制品。

除上述方法以外，还发展了热等静压法和气氛压力烧结法来生产Si_3N_4陶瓷制品。

4.1.3. 应　用

利用氮化硅陶瓷的耐热、耐熔融金属腐蚀的性能，在冶金工业方面可用作非铁金属熔炼和铸造时的测温热电偶套管、铸模、坩埚、燃烧舟、燃烧嘴、炼铝炉炉衬、铝液导管、铝包内衬、铝电解槽衬里，齿轮淬火设备上的心轴等。

利用它的耐腐蚀耐磨性，在化学工业上用作球阀、泵体、密封环、过滤器、热交换器部件、触媒载体、蒸发皿、管道、煤气化的热气阀、燃烧器净化器等。

利用其高强度、高断裂韧性和高硬度，在机械工业上用作金属切削刀具、轴承滚珠、滚柱、滚珠座圈、喷砂嘴，转子发动机刮片，泵柱塞、泵心轴、止推环和密封材料等。

近些年来，在研制燃气轮机和柴油发动机的陶瓷部件过程中，氮化硅成为重要的候选材料。例如燃气轮机转子和涡轮定叶片，柴油发动机的电热塞、涡流室镶块、活塞顶、缸盖板、气门、气门座、挺柱、摇臂镶块、涡轮增压器转子和涡壳等。有些零件已达到实用化，有些零件还在试制考核中。

4.2. 赛隆（Sialon）陶瓷

在 β-Si_3N_4 陶瓷中，部分 Si 和 N 被 Al 和 O 取代而形成固溶体，此时仍保留着六方晶系的 β-Si_3N_4 结构，只不过是晶胞尺寸增大了，形成了由 Si-Al-O-N 元素构成的一系列同结构物质。将这些元素字母排列起来，便是“Sialon”（译音赛隆），也可称 β'-Si_3N_4，β'-Sialon，以 Sialon 作为主晶相的陶瓷称为赛隆（Sialon）陶瓷。

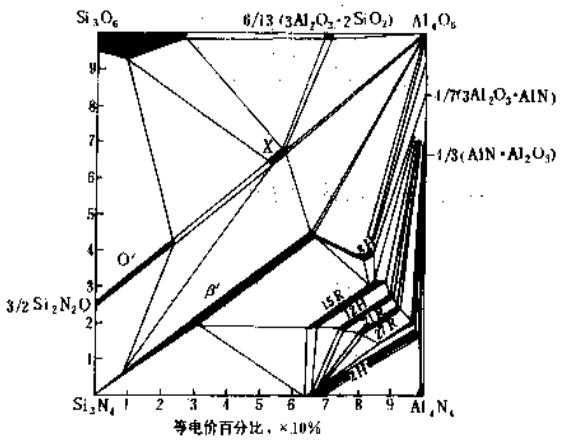


图2　Si-Al-O-N 系统相图

70年代初，日本的 Y. Oyama 和英国的 H. Jack 最先发现了 Si_3N_4-Al_2O_3 系统中存在着 β-Si_3N_4 固溶体。1975年联邦德国 L. J. Gauckler[27]等人发表了以等电价百分数为坐标的 Si-Al-O-N 系统相图，这是在1780℃下使 Si_3N_4-Al_2O_3-AlN-SiO_2 系统（四种成分）进行反应得到的等温相图（见图2）。并指出，β'-Sialon 是在沿 Si_3N_4-Al_2O_3·AlN 连线的一个狭窄区域上（如图2中所示）。这是因为 β-Si_3N_4 是共价键材料，在形成固溶体时，不可能出现空位。因此，不仅要价态平衡，同时还必须保持金属原子（指 Si、Al）与非金属原子（指 O、N）之比为 3∶4。所以只有在这条线上才能满足此条件，才能形成没有组分缺陷的单相固溶体 Sialon。其化学式为：

$$Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$$

当温度为1750℃时，$x=0\sim4.2$。在此范围内均可形成 β'-Sialon 相，晶格常数 a 与 c 随 x 的增大而增大。当 $x>4.2$ 时，由于 Al_2O_3·AlN 过多，不再保留 β-Si_3N_4 的结构，而形成新的相。

4.2.1. β'-Sialon 陶瓷的制备

根据相图，采用 α-Si_3N_4+AlN+Al_2O_3 或 α-Si_3N_4+AlN+SiO_2 作为粉末原料，经过混料、成型、烧结等工艺，均可获得 β'-Sialon 陶瓷，其烧结机理称为“过渡液相烧结”，即烧结初期，组分形成部分液相，促进烧结致密化，而后期液相组分与固相反应，形成固溶体，液相起一种过渡的作用。

Sialon 陶瓷可以采用无压烧结或热压工艺制备。在配料中，加入 Y_2O_3 或 MgO 等外加剂时，可形成数量比烧结氮化硅时多的液相量，因而可以通过无压烧结达到完全致密化。Y_2O_3 等并不溶入 β' 晶格中，而最终以玻璃相或 $3Y_2O_3$·$5Al_2O_3$ 结晶相（YAG）的形式存在晶界上。如果对烧结后的材料进行热处理，会有更多的 YAG 相在晶界上析出。

英国 Luacas 公司是制造 Sialon 陶瓷最早的单位。它生产以 Y_2O_3 为助烧剂的 Sialon 陶瓷，故写为 Syalon。由于 AlN 粉末易水解，故采用较稳定的 AlN 多型体（如21R）作为原料。牌号为 Syalon 101 的赛隆陶瓷[28]，其性能如表9所示。

表9　Syalon 101 性能

性　　能	数　据
抗弯强度，MPa	945
抗拉强度，MPa	450
弹性模量，MPa	3×10^5
断裂韧性，MPa·$m^{1/2}$	7.7
显微硬度（VPN，0.5 kg 载荷），kgf/mm^2	2000
密度，g/cm^3	3.23～3.26
热膨胀系数（0～1000℃），1/℃	3.04×10^{-6}
热导率 W/（m·K）	21.3

注：1kgf/mm^2=9.807 MPa。

4.2.2. β'-Sialon 陶瓷的性能和应用[29]

Sialon 陶瓷具有较高的抗弯强度和断裂韧性。其基

本性能与Si_3N_4陶瓷是相近的。它已被用来制作轴承、刀具、密封件、焊接套筒和定位销。焊接定位销在工作时承受很大的热应力和机械应力。用其它材料制作的定位销的寿命为7000次，而Sialon定位销的寿命达5×10^6次。Sialon陶瓷也被用作连续浇铸的分离环、热电偶保护套管、铜铝合金、管拉拔芯棒、金属挤压模具、坩埚和晶体生长器具等。

由于Sialon具有良好的高温机械性能和耐磨性能，一些发动机零部件也选用Sialon材料。用Sialon制作的汽车发动机挺柱，运行6×10^7m，只磨损0.75μm。

Sialon陶瓷可制成透明陶瓷，用作大功率高压钠灯灯管、高温红外测温仪窗口。Sialon与生物体的相容性好，可用来制作人工关节等。

4.3. 氮化硼陶瓷

氮化硼陶瓷属于六方晶型，具有类似石墨的层状结构，也称为白石墨。每一层由B、N原子相间排列构成六角环状网络。层内B、N原子之间靠很强的共价键和偶极矩力结合，所以结合非常紧密。层与层之间靠范德华力结合，所以结合较弱。图3是氮化硼的晶体结构图。无论是石墨，还是六方氮化硼，由于层间距离较大，因此容易被破坏，硬度较低，有润滑性。但是在层内结合力很强，不易破坏，要到3000℃以上才能分解。所以石墨和六方氮化硼都是很好的高温材料。

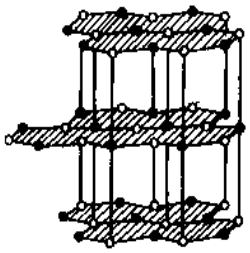


图3　六方B、N的结构

由于B、N在周期表中处于C的两侧，所以原子半径接近、原子含的电子数也接近，因此形成晶体的晶胞参数和密度也接近（见表10）。

表10　石墨与六方氮化硼的晶胞参数和密度

材料	晶胞参数，nm		密度d g/cm³
	a	c	
石　墨	0.2461	0.6708	2.265
六方氮化硼	0.2504	0.6661	2.270

和石墨相似，六方氮化硼在高温高压下，可以建立垂直层方向的共价键，平面晶格发生有规律的扭曲，转变为立方氮化硼结构，具有金刚石的特性，成为第二高硬物质。其晶格常数$a=0.36165$ nm（3.6165Å），密度为3.48 g/cm³，是优良的超硬材料。

4.3.1. 六方氮化硼陶瓷的制备

常用的六方氮化硼粉末的合成方法有下列几种：

（1）硼砂-尿素法

$$Na_2B_4O_7+2CO(NH_2)_2\longrightarrow 4BN+Na_2O+4H_2O+2CO$$

（2）硼砂-氯化铵法

$$Na_2B_4O_7+2NH_4Cl+2NH_3\longrightarrow 4BN+2NaCl+7H_2O$$

（3）硼酐法

$$B_2O_3+2NH_3\longrightarrow 2BN+3H_2O$$

（4）三氯化硼法

$$BCl_3+NH_3\xrightarrow{30℃}\text{胺基络合物}\xrightarrow{900℃}BN$$

（5）电弧等离子体法　该法仍以硼砂和尿素为原料，在N_2的等离子体中于2500～3000℃下反应20～30min，可得到晶型较完整、纯度较高的氮化硼，纯度可达99.7%。

氮化硼是共价键化合物，难以烧结，所以一般采用热压法[30]。此时仍需要在原料中加入B_2O_3或其他氧化物、氮化物作为助烧结剂，混合后在1700～1900℃和25～40MPa的温度与压力下进行烧结，得到密度2.1～2.2 g/cm³，气孔率0～1%的致密六方氮化硼陶瓷。热压制品的性能是各向异性的。表11列出热压氮化硼和冷压后烧结氮化硼陶瓷的性能。

表11　六方氮化硼陶瓷的性能

烧结方法	成型压力 MPa	烧成温度 ℃	体积密度 g/cm³	抗弯强度 MPa
冷压后烧结	50～400	1800～2100	0.93～1.52	<30
热　压	20～35	1600～1900	1.80～2.19	60～80

4.3.2. 六方氮化硼陶瓷的性能与应用

六方氮化硼陶瓷的莫氏硬度为2，因此可进行车、铣、刨、钻等切削加工。它的耐热性非常好。可以在900℃以下的氧化气氛中和2800℃以下的氮气和惰性气氛中使用。六方氮化硼陶瓷无明显的熔点，在1大气压N_2中于3000℃升华。它的热导率与不锈钢相当，在陶瓷材料

中仅次于BeO。由于热导率高，热膨胀系数小和弹性模量低，所以抗热冲击性能非常好。它对酸、碱、金属和熔渣有很好的耐浸蚀性，对大多数金属熔体如铁、铝、铜、钛、硅等以及砷化镓、水晶石和玻璃熔体等不润湿也不发生反应。

利用它的耐热性、耐腐蚀性和热稳定性，可以用作熔炼有色金属、贵重金属和稀有金属的坩埚、器皿、管道、泵的零部件等，以及硼单晶熔制器皿、玻璃成型模具、水平连续铸造分离环及热电偶保护套管等。在电子工业中可用作制造砷化镓、磷化镓、磷化铟等半导体材料的容器、多种半导体封装的散热底板，半导体和集成电路用的p型散热源。

六方氮化硼陶瓷是良好的电绝缘体，高纯度氮化硼陶瓷最大的体积电阻率可达$10^{16}\sim10^{18}\Omega\cdot cm$，即使在1000℃下，仍有$10^4\sim10^6\Omega\cdot cm$，它的击穿电压可达950kV/cm，是$Al_2O_3$的4～5倍，介电常数为4，是$Al_2O_3$的一半。因此可用作电炉加热器的绝缘子、加热器套管、等离子焊接工具的高温绝缘部件、高温、高频、高压绝缘散热部件等。

它对微波和红外线是透明的，可用作透红外线和微波的窗口材料。

六方氮化硼陶瓷的粉末和制品都具有良好的润滑性，将氮化硼粉末填充在氟树脂中用于机械密封、轴的融擦部分，还可以作金属和陶瓷的填料，制成轴承。

在氮化硼陶瓷中，B的含量为43.6%，而硼对中子的吸收截面大，因此氮化硼陶瓷可以同各种塑料、石墨混合作用，作原子反应堆的屏蔽材料。

氮化硼陶瓷在超高压下性能稳定，可以用作压力传递材料和试料容器等。氮化硼比重为2.27 g/cm³，是陶瓷材料中重量最轻的材料，因此用来作为飞机和宇宙飞行器的高温结构材料是非常有利的。

5. 碳化物陶瓷

5.1. 碳化硅陶瓷

碳化硅(SiC)陶瓷是一种十分重要的高温结构陶瓷，用途非常广泛。SiC晶体具有两种主要的晶型，一为类似闪锌矿结构的立方β-SiC、二为类似纤维锌矿结构的六方α-SiC。α-SiC有许多种变体，已发现的有120种，它们之间的区别在于碳层和硅层的交替程序不同。通常在2100℃以下β-SiC是稳定的，在2100℃以上β-SiC转变为α-SiC。这种过程在一般条件下不会逆转。

在自然界中，碳化硅的蕴藏量极少，一般均采用工业方法制备SiC粉料。

5.1.1. 性 能

SiC陶瓷及其它碳化物陶瓷的基本性能示于表12。

由于使用要求的差异所采用不同工艺制备的SiC陶瓷具有不尽相同的性能，表13列出了分别采用热压烧结、无压烧结和反应结合工艺制备成的SiC陶瓷之性能比较[31]。

由表13可见，采用不同工艺制备成的SiC陶瓷致密程度有较大的差异，强度也各不相同，但硬度(HRA)相似。各种SiC陶瓷的强度和断裂韧性指标尚不很高，但其高温力学性能良好，直至1400℃时，力学性能无明显的下降。这种性能对于高温结构部件来讲是十分重要的。

表12 碳化硅等碳化物陶瓷的性能

性 能	立方 β-SiC	B_4C	TiC	WC	ZrC	HfC	TaC
密度，g/cm³	3.21	2.51	4.95	15.8	6.57	12.6	14.3
熔点，℃	2700	2450	3250	2600	3540	3890	3880
显微硬度，kgf/mm²	3350	5000	3200	1800	2600	2900	1800
弹性模量，GPa	470	448	413	710	440		280
抗弯强度，MPa	413	490	850	580	340		
热导率，W/(m·K)	60～170	30	20	20～30	20	22	22

注：1kgf/mm²=9.807MPa。

随着SiC粉料制备工艺和烧结工艺的不断进展，SiC陶瓷的抗弯强度正在逐步接近Si_3N_4陶瓷，但其断裂韧性仍低于Si_3N_4陶瓷。在各种非氧化物陶瓷中，SiC陶瓷的高温力学性能、抗高温蠕变性能是十分突出的。

SiC陶瓷具有较高的热导率和较小的热膨胀系数，因而抗热冲击性能较好，抗热冲击的温差可达300～400℃。在常压、高温下，SiC陶瓷并不熔化，但会分解，分解的起始温度为2050℃。

表13 由不同工艺制备成的SiC陶瓷之性能

项 目	热压烧结		无压烧结	反应结合
外加剂	Al_2O_3	WC、Al_2O_3	B_4C、C	游离Si
密度，g/cm³	3.20	3.21	3.17	3.05～3.10
硬度（HRA）	93～94	92～93	93	92～93
硬度（HV）	2700		2700	1720
室温抗弯强度，MPa	710	465	500	640
1400℃抗弯强度，MPa	640		510	
Weibull 模量	13	8	9	
断裂韧性，MPa·m$^{1/2}$	5.5	5.5	4.5	4.3
热胀系数，10^{-6}/℃	5.0		4.5	4.0～4.5

高纯SiC陶瓷具有优良的绝缘性能，其电阻率达10^{13} Ω·cm以上。当其含有某些杂质时，电阻率便急剧地减小，且具有负的温度系数，即温度愈高，电阻率愈小。SiC陶瓷含有一定数量的特定外加剂（如Cr^{3+}、B^{4-}）时呈现半导体特性。

本世纪80年代初，日立制作所开发成功了高绝缘性和高热导性兼备的SiC陶瓷（SC-101）[32]，其性能与一般SiC结构陶瓷的性能比较列于表14。SC-101陶瓷及相关材料的热导率与温度的关系及热膨胀系数与温度的关系示于图4和图5[33]。

表14　SC-101陶瓷与SiC结构陶瓷的性能比较

材　料	室温热导率 W/(m·K)	室温电阻率 Ω·cm	热胀系数(0～400℃) 10^{-6}/℃	室温介电常数 (1MHz)
SC-101陶瓷	270	4×10^{13}	3.7	40
SiC结构陶瓷	67	$<10^{3}$	4.2	

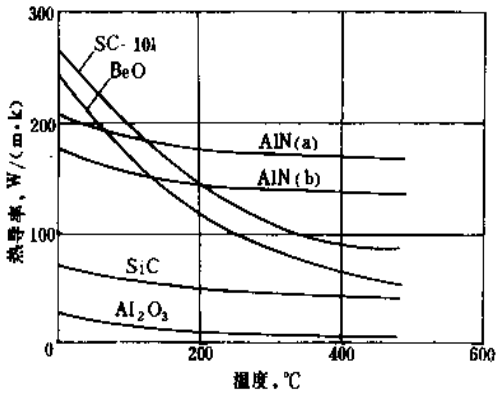


图4　SC-101陶瓷等的热导率

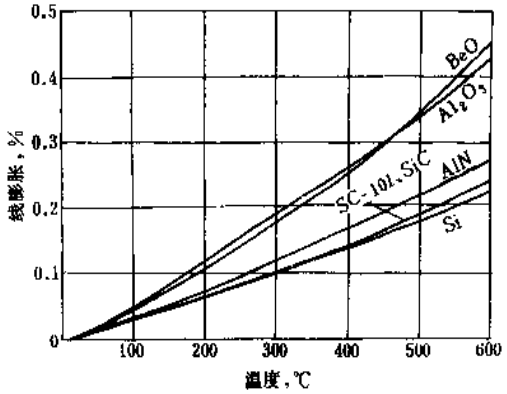


图5　SC-101陶瓷等的热膨胀特点

在室温时，SiC陶瓷在大多数无机酸中不会溶解，但是在硝酸和氢氟酸的混合液中SiC陶瓷会被氧化，所形成的SiO_2进而被溶解。在温度高于600℃时，SiC陶瓷会与氯气发生反应而被分解；在温度高于1400℃，SiC陶瓷会与氮气发生反应而被分解；在1000℃时，SiC陶瓷会被氧化，1300℃以上时氧化加剧，但其表面所形成的SiO_2薄膜阻碍了SiC陶瓷的进一步氧化。在常温或较高温度时，SiC陶瓷不会与氢气、二氧化碳等气体发生反应。在1400℃以上高温时，SiC陶瓷可与水蒸汽发生反应。熔融的苛性碱、碳酸钾、碳酸钠、铁、钴、镍、铬等在高温时均能与SiC陶瓷发生反应，在1300℃以上时硅酸钠亦能与SiC陶瓷发生反应，在氧化气氛中及某些盐类存在时，反应加剧。在高温时，SiC陶瓷还会与一些金属氧化物相互作用，尤其是PbO等。

5.1.2.　制　备

（1）粉料制备　SiC粉料的合成方法可以分为两大类：一类称为传统合成法，如SiO_2的碳热还原、有机高分子物的热解；另一类称为新型合成法，如等离子体热活化合成、激光驱动合成等。

a. SiO_2碳热还原合成SiC粉料　SiO_2碳热还原合成SiC粉料的工艺可以追溯到1893年时的Acheson方法，至今这种方法仍在沿用和发展。该方法系采用石英砂和焦炭或超细SiO_2粉和碳粉作为原料，在电热炉中加热，SiO_2经过碳热还原而成为SiC粉料。在此过程中，SiC粉料形成的机理是复杂的，至今仍有不同的见解[34,35]。

美国高级石墨公司采用这类工艺并利用连续式电热炉大规模地生产β-SiC粉料已有近10年的历史了[34]。β-SiC粉料在1900℃形成时呈微粒状，可用来直接制备耐火材料和磨料等。微粒状的SiC也可再经过除碳处理，而后干磨成细粉以制备高级的耐火材料、细磨料、复合材料或湿磨成超细粉料以制备精密陶瓷、超细磨料等。

采用SiO_2细粉末和碳细粉末合成SiC超细粉时，合成的温度较低，为1450～1550℃。所获得的SiC超细粉粒径为亚微米级。

b. 高分子物热解合作SiC粉料　利用高分子硅化合物的热分解方法亦可合成SiC粉料，例如$Si(CH_3)_4$经过气相热解后可获得SiC粉料[36]。当纯度为99.9%的$Si(CH_3)_4$和高纯氢气通过高温炉时，发生如下的反应：

$$Si(CH_3)_4(g)\longrightarrow 3CH_4(g)+SiC(g)$$
$$SiC(g)\longrightarrow SiC(s)$$

反应温度和气相中$Si(CH_3)_4$的浓度控制了SiC粉料的尺寸。一般反应温度控制在800～1200℃，$Si(CH_3)_4$的压强为2.5×10^{-3}MPa。当反应温度为850、900和1000℃时，所得SiC粉料的粒径分别为0.22、0.10和

0.05μm。

c. 等离子体方法制备SiC粉料 采用这种新技术可以制备超细、高纯且无团聚体的均匀SiC粉料[37,38]，其工艺流程如图6所示。

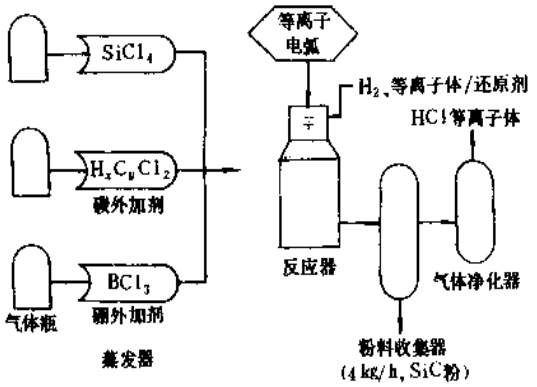


图6 采用等离子体-电弧方法制备SiC粉料

d. 激光驱动合成SiC粉料 利用激光驱动反应可以合成SiC粉料，粉料特点与用等离子体方法制备的相似[39,40]。含SiH_4、CH_4、C_2H_2等气体的混合物在CO_2激光器的驱动下发生反应，最终可获得粒径为0.023～0.025μm的超细SiC粉料。粉粒均不含气孔，含氧量小于0.2%；唯一可检测到的杂质为20ppm的铜。调节激光器的强度、气体的组成、压力及流速可以控制粉料的特点。

(2) 成型工艺 SiC陶瓷素坯一般采用干压成型、等静压成型或注射成型方法获得。成型工艺的选择是由所需素坯的形状及体积密度等因素所决定的。

(3) 烧结工艺 SiC陶瓷的烧结工艺主要有三种：反应烧结（自结合）工艺、无压烧结工艺和热压烧结工艺。

a. 反应烧结工艺 由SiC粉、碳粉和硅粉组成的原料在这种烧结工艺过程中碳和硅发生反应而与SiC粉结合在一起，最终成为性能较好的SiC陶瓷。烧结温度相当高，接近2000℃。在反应烧结过程中，总是含有5～12%的游离硅，否则反应过程无法进行到底。但是这种游离硅将影响SiC陶瓷的高温性能，如果SiC陶瓷使用温度高于硅的熔点（1400℃），则必须把SiC陶瓷置于真空或惰性气氛中于1600～2000℃进行热处理，以排除游离硅。为使反应烧结过程活化，可在原料中添加铁、铬等杂质，原料也不必高纯。

b. 无压烧结工艺 通常采用比表面为5～15 m^2/g的SiC粉料，加入微量的硼、碳或铝、碳，在1900～2100℃完成烧结过程。烧结的气氛为氢气或氮气气氛，烧结的时间为数分钟至1h。

c. 热压烧结工艺 所采用的原料由SiC粉，微量的Al_2O_3粉或B_4C粉组成，在真空或氩气气氛中热压原料素坯，热压的温度为1900～2100℃、压力为20～70MPa、时间为30min左右。热压SiC陶瓷的密度一般可达理论密度的98.5%以上。如果采用2000℃以上的高温、2GPa的高压，SiC陶瓷的密度可达到理论密度的100%而不含任何气孔。

5.1.3. 应 用

SiC陶瓷所具备的高温力学性能、抗氧化性能和抗热冲击性能使其成为一种优良的结构材料，而SiC陶瓷所具有的高硬度和高化学稳定性又使其成为一种耐磨、耐蚀的工业材料。采用特殊方法（热压掺微量BeO的SiC陶瓷）可以获得高热导和高绝缘的SiC陶瓷，其在微电子工业方面的应用已引起人们的重视。至今为止，可以认为SiC陶瓷是一种应用最为广泛的非氧化物陶瓷。

SiC陶瓷制品用作高温窑炉的结构材料、炉管、炉膛、隔焰板和发热体已有较长的历史了。近年来高性能的SiC陶瓷制品已在高技术领域内开始应用，如在汽车发动机和燃气轮机中的应用、在高效热交换器中的应用及在超大规模集成电路中的应用等。

SiC、Si_3N_4等陶瓷在汽车发动机和燃气轮机中的应用，使得燃料的消耗下降，且改善了热机的工作性能。一般情况下，燃料的消耗率可降低10～30%，热机运行时还不需要冷却。由于陶瓷的比重小于金属，因而陶瓷热机的重量可以大大减轻（达40%左右）。此外，陶瓷热机耐磨耐蚀，工作寿命可以延长。

目前，陶瓷发动机开发较为成功的单位有日本的京都陶瓷公司和丰田、日产、日野等汽车公司，美国的Cumins公司，AGT项目研究机构，德国的大众汽车公司等。中国有关单位也正在研制陶瓷发动机。

SiC陶瓷还可以用来制备陶瓷热交换器。一般的金属热交换器只能在900℃以下使用，而SiC陶瓷热交换器则可以在1500℃高温下使用，可以回收温度高得多的工业余热。高温工业余热还常常具有某种腐蚀性，SiC陶瓷完全可以承受，金属则不然。

80年代初，日本日立制作所研制成功了热导性和绝缘性兼优的SiC陶瓷，对微电子工业发展具有较大的影响。这种SiC陶瓷的热导率优于BeO陶瓷和金属铝，电阻率接近BeO或Al_2O_3陶瓷，且热膨胀系数与半导体硅芯片相似。这三种兼备的性能，为开发结构简易、体积小、重量轻、功率大和可靠性高的半导体组件创造了重要的条件。在超大规模集成电路中，硅芯片上布满了大量的晶体管及线路，因而散热及热控制成为确保组件可靠性的十分重要的因素。上述SiC陶瓷易于满足散热及热控制的要求，对超大规模集成电路的进一步发表意义重大。

5.2. 碳化硼陶瓷

碳化硼（B_4C）陶瓷是一种较为常用的碳化物陶瓷。

B_4C 晶体属六方晶系，在其晶胞中碳原子所构成的链位于体对角线上，碳原子易被硼原子取代，因而 B_4C 晶体成为一种置换型固溶体。B_4C 陶瓷的性能与这些结构特点相互关联。

5.2.1. 性 能

碳化硼陶瓷的基本物理性能如表12所示，其显著特点是硬度相当高（5000 kgf/mm²），仅次于金刚石和立方型BN陶瓷。因此，B_4C 陶瓷具有极好的耐磨性，其粉末具有相当高的研磨能力，接近金刚石的70%、超过SiC的50%、为 Al_2O_3 的两倍。B_4C 陶瓷的热膨胀系数相当低，所以其热稳定性相当好；但是 B_4C 陶瓷的韧性差，易脆断。

B_4C 陶瓷在1000℃以下时不易被氧化，不过在1000℃以上的高温时，其容易被氧化。B_4C 陶瓷的抗酸与抗碱性能良好，且不会被许多熔融金属所润湿，与这些熔体相接触时，B_4C 陶瓷具有相当高的稳定性。

5.2.2. 制 备

(1) 粉料制备 B_4C 粉料可由 B_2O_3 和石墨粉料在高温下反应而得，如在2200℃以下加热配料，配料中的石墨粉应过量。B_4C 粉料中含有一定数量的游离碳，有时也含有游离硼。

B_4C 粉料的另一种制备方法为用镁热法还原 B_2O_3，反应过程中有碳参与，所获得的 B_4C 粉末相当细。反应产物中的MgO可用酸洗去。B_4C 粉料中一般含有微量的镁及游离硼。

(2) 成型工艺 B_4C 陶瓷素坯一般采用干压成型或等静压成型。

(3) 烧结工艺 B_4C 陶瓷一般采用热压烧结工艺，在真空或惰气气氛中热压，温度为1600～1800℃，压力为20～50MPa。

5.2.3. 应 用

碳化硼陶瓷可以制成研磨工具，其粉末也可直接用及研磨陶瓷或金属制品。B_4C 陶瓷除了具有良好的力学性能外，还具有吸收热中子的性质，因而可以广泛用作原子反应堆中的控制剂。

参 考 文 献

[1] GB 6569—86。

[2] Griffith, A. A. Philos, *Trans. R. Soc., London*, **A221**163 (1920).

[3] Mai, Y-W., "Crack-Resistance Curve and Cyclic Fatigue in Ceramic Materials", Report on Fifth Intl. Conf. of Fracture Mechanics of Ceramics, Nagoya, Japan, 1991.

[4] Newman, J. C., Jr., Raju, I. S., *Eng. Frac. Mech.*, **15**, 185 (1981).

[5] Cannon, W. R., Langdon, T. G., "Review Creep of Ceramics", *J. Matls. Sci.*, **18**, 1～50(1983).

[6] "Ceramic Source '90", Amer. Ceram. Soc., Inc., pp. 314～342, 1990.

[7] Johnson, D. W., "Ceramic Powder Science", in Messing, G. L. (eds), "Advances in Ceramics", vol. 21, pp. 3～19, The Amer. Cera. Soc., Inc., Westerville, Ohio, 1987.

[8] Kingery, W. D., in Vincenzini, p. (eds), "Ceramic Powder", pp. 3～18, Elsvier, 1983.

[9] Machenzie, J. D., in Hench, L. L. et al. (eds), "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composite", pp. 15～26, John Wiley & Sons, Inc., 1984.

[10] 同[7], Akio Kato, pp. 181～192.

[11] Funk, J. E., "Forming of Ceramics", in Mangels, J. A., Messing, G. L. (eds), "Advances in Ceramics", vol. 9, pp. 76～84, The Amer. Cera. Soc., Inc., Columbus, Ohio, 1984.

[12] Popper, P., "Isostatic Pressing", Heyden and Son, Ltd., 1976.

[13] 同[11]Mangels, J. A. et al., pp. 220～233.

[14] Kingery K. D., *J. Appl. phy.*, **30**, 301～306(1959).

[15] Wills, R. R., Brockway, M. C., "Special Ceramics", vol. 7, pp. 233～247, Proceedings of the British Ceramics Society, 1981.

[16] Alliegro, R. A., *Ceramic Industry*, **S2**～**S16**(Feb), (1988).

[17] Williams, J. C., in Wang, F. F. Y. (eds), "Treatise on Materials Science and Technology", vol. 9, pp. 173～198, Academic Press, New York, 1976.

[18] Kuczynski, G. C., "Sintering and Related Phenomena", Plenum, New York, 1973.

[19] Kuczynski, G. C., "Sintering Process", Plenum, New York, 1980.

[20] Garvie, R. C., Hannink, R. H. J., Pascoe, R. T., *Nature* (London), **258**(5337), 703～704(1975).

[21] Claussen, N., in Krockel, H. et al. (eds), "Ceramics in Advanced Energy Technology", pp. 51～86, Reidel, Dordrecht, 1984.

[22] Rühle, M., Claussen, N., Heuer, A. H., "Science and Technology of Zirconia II", in Claussen, N. et al. (eds), "Advances in Ceramics", vol. 12, p. 353, The Amer. Ceram. Soc., Inc., Columbus, Ohio, 1984.

[23] Tennery, V. J., (eds), "Ceramic Materials and Componerts for Engines", pp. 1480～1494, The Amer. Ceram. Soc. Inc., 1989.

[24] Katsutoshi Komeya, in Shinroku Saito (eds), "Fine Ceramics", pp. 175～197, Elsvier, New York, 1988.

[25] Popper, P., in Riky, F. L. (eds), "Progress in Nitrogen Ceramics", pp. 187～210, Martinus Nijhoff Publisher, Netherland, 1983.

[26] Ritter, J. et al., *Adv. Ceram. Mat.*, **3**(4), 415～417(1988).

[27] Gauckler, L. J. et al., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **58** (7～8), 346

(1975).

[28] SAE Paper, 850521 (1985), Lumby, R. J. et al..

[29] Jack, K. H., in Hampshire, S. (eds), "Non-oxide Technical and Engineering Ceramics", pp. 1～20, Elsevier Applied Science, Barking, England, 1986.

[30] Launay, D., Thévenot, F., in Carlesson, R., Karlesson, S. (eds), "Science of Ceramics", vol. 11, pp. 251～256, The Swedish Ceramic Society, 1981.

[31] Xi, T. G., Yen, D. S. et al., "High Tech. Ceramics", in Vincenzini, P. (eds), "Mater. Sci. Monographs", vol. 38c, pp. 3005～3012, Elsevier, Amsterdam, 1987.

[32] 浦满, 电子材料, 9, 55～79(1981).

[33] Alan Rae, Size, R. J., *Ceramic Industry*, (July), 21～26 (1988).

[34] Goldberger, W. M., Reed, A. K., Morse, R., "Silicon Carbide '87", in Cawley, J. D., Semler, C. E. (eds), "Ceram. Trans.", vol. 2, pp. 93～104, The Amer. Ceram Soc., Inc., Westerville, Ohio, 1989.

[35] Miller, P. D., Lee, J. G., Cutler, I. B., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **62**(3～4), 147～149(1979).

[36] 同[34], Huann Der Wu, Readey, D. W., pp. 35～46.

[37] Vogt, G. J. et al., in Crawford, J. H. (eds), "Mater. Res. Soc. Symp. Proc.", vol, 30, pp. 283～289, North Holland, New York, 1984.

[38] 同[34], Baumgartner, H. R. Rossing, B. R., pp. 3～16.

[39] Haggerty, J. et al., in Steinfeld, J. I. (eds), "Laser-Induced Chemical Processes", pp. 161～241, Plenum, New York, 1981.

[40] Suyama, Y., Marra, R. D. et al., *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **64** (10), 1356～1359(1985).

基本参考文献

1. Richerson, D. W., "Modern Ceramic Engineering", Marcel Dekker, Inc., 1982.
2. Kingery, W. D. et al., "Introduction to Ceramics", 2nd ed., John Widey & Sons, Inc., 1976.
3. Shinroku Saito(eds), "Fine Ceramics", Elsevier, 1988.
4. Vincenzini, P. (eds), "High Tech Ceramics", Mater. Sci. Monographs, vol. 38, Elsevier, Amsterdam, 1987.
5. Gitzen, W. H., "Alumina as a Ceramic Material", The Amer. Ceram. Soc., Inc., Columbus, Ohio, 1970.
6. Onoda, G. Y., Jr., Hench, L. L., "Ceramic Processing Before Firing", John Wiley, New York, 1978.
7. Kingery, W. D., "Structure and Properties of MgO and Al_2O_3 Ceramics", Advances in Ceramics, vol. 10, The Amer. Ceram. Soc., Inc., Columbus, Ohio, 1984.
8. Vincenzini, P., "High Tech. Ceramics", Mater. Sci. Monographs, vol. 38A, Elsevier, Amsterdam, 1987.
9. Heuer, A. H., Hobbs, L. W., "Science and Technology of Zirconia", Advances in Ceramics, vol. 3, The Amer. Ceram. Soc., Inc., Columbus, Ohio, 1981.
10. Claussen, N., Heuer, A. H., "Science and Technology of Zirconia II", Advances in Ceramics, vol. 12, The Amer. Ceram. Soc., Inc., Columbus, Ohio 1984.
11. Ish-Shalom, M., Brandon, D. G., "Engineering Ceramics 1984", Elsevier, London, 1985.
12. Riley, F. L. (eds), "Progress in Nitrogen Ceramics", Martinus Nijhoff Publishers, Netherland, 1983.
13. Tennery, V. J., (eds), "Ceramic Materials and Components for Engines", The Amer. Ceram. Soc., Inc., 1989.
14. Hench, L. L. et al. (eds), "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites", A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984.
15. Hampshire, S. (eds), "Non-oxide Technical and Engineering Ceramics", Elsevier Appplied Science, Barking, England, 1986.
16. Cawley, J. D., Semler, C. E., "Silicon Carbide'87", Ceram. Trans., vol. 2, The Amer. Ceram. Soc., Inc., Westerville, Ohio, 1989.
17. Vincenzini, P., "High Tech. Ceramics", Mater. Sci. Monographs, vol. 38, Elsevier, Amsterdam, 1987.

gaoyajishu

高压技术　High Pressure Technology

柳曾典　华东化工学院化工机械研究所

1. **概述**…… 735
2. **高压容器**…… 736
2.1. 多层式高压容器…… 737
2.2. 绕板式高压容器…… 738
2.3. 型槽绕带式高压容器…… 738
2.4. 扁平绕带式高压容器…… 738
2.5. 螺旋绕板式高压容器…… 739
2.6. 热套式高压容器…… 739
2.7. 厚板卷焊式高压容器…… 740
2.8. 锻焊式高压容器…… 740
3. **超高压容器**…… 741
3.1. 整体锻造式超高压容器…… 741
3.2. 缩套式超高压容器…… 742
3.3. 绕丝式超高压容器…… 742
3.4. 剖分块式超高压容器…… 743
4. **高压与超高压容器的设计**…… 743
4.1. 设计方法与准则…… 743
4.2. 选材…… 745
5. **密封**…… 746
5.1. 高压容器密封…… 746
5.2. 超高压容器的密封…… 748
6. **高压泵与压缩机**…… 749
6.1. 高压泵…… 749
6.1.1. 高压容积泵…… 749
6.1.2. 高压动力泵…… 751
6.2. 高压压缩机…… 752
6.2.1. 性能参数…… 752
6.2.2. 往复活塞压缩机…… 752
6.2.3. 隔膜压缩机…… 753
6.2.4. 离心压缩机…… 753
7. **高压管、管件及阀门**…… 755
7.1. 高压管…… 755
7.2. 高压管件…… 756
7.3. 高压阀门…… 756
8. **高压安全**…… 758
8.1. 设计、制造与检验…… 759
8.2. 高压操作规程…… 759
8.3. 事故破坏分析…… 759
参考文献…… 761
基本参考文献…… 761

1. 概　述

高压和超高压的压力范围没有绝对的界限。工程上习惯将10～100MPa的压力称为高压，将100MPa以上的压力称为超高压。

在石油、化工、原子能及动力等工业中，许多生产过程是在高压和超高压下进行的。合成氨工业是最先以工业规模使用高压技术的化学工业。Le Chatelier 于1901年首先在高压下利用催化剂实现了氢和氮的合成，可是一系列的爆炸毁坏了他的实验装置，从而停止了进一步的研究。以后，Haber 和他的同事们研究出了后来称为 Haber-Bosch 的合成氨工艺，并于1913年建立了年产7000t氨的工厂。1921年C. Claude 做了进一步的发展，把合成压力提高到100MPa。到1991年，世界合成氨年生产能力已达120Mt。合成氨工艺大多使用8～32MPa的合成压力，也有使用接近100MPa的高压力。近来发展的等压合成工艺，不需要合成气压缩机，合成压力将降低到3.5～7MPa[1]。采用高压工艺，设备的尺寸可大幅度减小，但给拆装与维修带来困难；采用较低压力的工艺，将使设备庞大。究竟采用多高的合成压力要由整个工艺过程的经济性决定。

工业上最重要的高压聚合产品是低密度聚乙烯，也是目前最高压力的化工生产过程。1933年 R. O. Gibson 和 E. W. Fawcett 在英国帝国化学公司（ICI）进行高压研

究时无意中发现了聚乙烯。到1937年，人们认识到聚乙烯可用作高频雷达电缆的绝缘的重要性，并于1939年将第一座采用50L反应器，工作压力为150MPa的工业规模工厂建成投产。第二次世界大战后，聚乙烯的应用激增，包括包装用的薄膜、薄板、纸张涂层、注塑成型、管道和电缆绝缘等。工业上生产低密度聚乙烯是采用140～350MPa的超高压工艺流程，在有搅拌的高压反应器或管式反应器中进行。目前所使用高压反应器的最大容量已达2000L。高密度聚乙烯是在0.8～4.0MPa的低压下生产的。

地质学家和矿物学家已利用高温、高压在水中生长材料，这就是所谓热液生长法。实质上，这个过程是将水溶液保持在高温、高压下，以便溶解该系统中的某一部分溶质，同时由于容器中有温度梯度，使溶质被转移到容器的另一部分，并以单晶体的形式沉积下来。此方法已被用于工业化生长大块石英晶体。这一工艺过程采用的压力约143MPa，温度为360～460℃。为了生长光学玻璃用碳酸钙晶体，采用170MPa的压力和430℃的温度。热液生长晶体所使用的压力范围为50～500MPa。

自从人们发现碳和金刚石的化学成分是相同的以后，人们为寻找生产人造金刚石的方法已经进行了大量的研究工作。Rossini和Jessup于1938年已绘制了金刚石与石墨的平衡相图，但直到人们认识到需要采用中间溶媒（如镍）来降低转化所需的活化能后，合成金刚石才成为现实。1953年Von Platen用三向压机首先合成了金刚石，但该压机不适合于工业化生产。同年，美国通用电器公司（General Electric Company）用套合式筒体的设备合成了金刚石。该设备实质上是一个多层式超高压容器，它有碳化钨（或碳化钴）的内筒和碳化钨（或碳化钴）的压紧柱塞。该设备后来发展成完全适合于工业化的工艺。中国于1963年用类似的设备合成了第一批人造金刚石。目前，在全世界范围内已开发了生产砂轮、切割锯、研磨膏和抛光膏用的人造金刚石磨料。金刚石也以聚晶压制品的形式用作加工硬金属的切削工具。到1970年全世界人造金刚石产量已超过天然金刚石。80年代初，工业用金刚石中人造金刚石已达2/3。合成金刚石的压力为1000～5000MPa，温度为1200～2000℃。在合成金刚石时，因内部的反应部分与受压筒体和压头是绝热的，所以筒体并不经受很高的温度。在工业上也采用此种套合式筒体生产氮化硼晶体，其硬度接近于金刚石。

金属的静压挤压成型法是用流体的压力将金属坯料从一个成型模中挤压出来的成型方法。该法优于常用挤压方法之处，是坯料和模体壁没有摩擦，并且坯料和成型模接触面的润滑可由含润滑剂的高压流体来实现。这种方法可用于成型复杂的零件和复合金属（如复合丝），也可用于拉丝，因其每次挤压的直径收缩量较常规挤压方法要大得多。此方法还可对热态金属坯料进行热静压挤压成型，由于热态金属坯料屈服强度的降低，可使用较低的挤压压力。静压挤压成型一般采用的压力为100～500MPa。

等静压压制可认为是目前最重要的高压加工方法，已广泛用于金属、陶瓷材料的成型与工艺处理。对粉末体施加各向均匀静压，使其压结成几乎是最终零件形状的工艺过程称为等静压压制。传递压力的介质有气体、液体或固体粉末颗粒等。一般在常温下进行，称为冷等静压。若是在加热状态下，则称为热等静压。热等静压的温度可高达2200℃。热等静压不仅可提高制品的密度和强度，还可通过热等静压处理消除各种铸件中的缺陷，提高材料的疲劳寿命，延长碳化钨、氮化硅等工具的使用寿命，进行异种金属的扩散焊接与部件表面的耐磨或耐蚀涂层。大多数等静压压制是在低于300MPa下进行的，然而在某些应用场合需要高达500MPa的压力，对研究工作曾采用过高达1500MPa的压力。

利用通过喷嘴的高压力降所产生的脉冲和连续的高速水射流可进行射流切割、破碎脆性材料和喷射清洗。射流切割与机械切割器相结合可用于岩石遂道的挖掘、岩石的钻孔、混凝土的切割和开槽，以及切割某些材料如木头、硬纸板、制鞋的皮革、鞋底和去除塑料压制件的毛边等。射流切割可高达1400MPa的压力，但对大多数的情况400MPa的压力就足够了。

一些工业生产过程的压力范围见表1。有些生产过程，例如立方氮化硼与金刚石的生产，其过程的特点就是必须在一定压力范围以上才能进行。而在其它情况下，则要综合考虑采用更高的压力所能提高的生产率与增加的费用，以选用合适的压力。对于某些气态反应，提高操作压力可以降低设备尺寸与费用。

表1 一些工业生产过程的压力范围

生产过程	压力，MPa
合成氨	3.5～100
低密度聚乙烯	140～350
热液生长晶体	50～500
合成金刚石	1000～5000
金属的静压挤压成型	100～500
冷与热等静压加工	50～500
射流切割、破碎与清洗	100～1400

2. 高压容器

高压容器广泛使用于化工、石油化工和能源等工业，其操作条件随工艺过程而异，情况比较复杂。它不仅承受高压，而且还具有高温（如加氢反应器的设计壁温可高达500℃）和低温（高压液氢贮罐的工作壁温可低达－253℃）[2]，同时还伴有介质（如氢、硫化物、一氧化碳

与酸）的强烈腐蚀。核电站的反应堆高压容器还要受到中子辐照使材料脆化的作用。另外，由于生产向大型化发展的趋势，容器的直径、壁厚、重量越来越大。目前，在制造厂内制造的大型高压容器壁厚可达550mm，单台重量已达1200t，而煤转化、能源等工业部门的发展，需要单台重量达数kt的高压容器[3]。

在具体选择某一高压容器的结构时，还需要根据具体操作条件，综合考虑：（1）工作压力；（2）容积；（3）容器的形状（圆筒形或球形，容器筒体的开孔情况）；（4）温度，包括最高或最低壁温，壁温的变化率，对容器的散热要求等；（5）工作介质的腐蚀性；（6）在役检验要求；（7）制造厂的设备与技术等条件；（8）钢板与锻件等原材料供应情况；（9）供货周期；（10）产品成本等因素。有时一台高压容器可选用数种不同的结构，而在不同的国家或不同的使用者常趋向于选用某一种结构。

高压容器的结构也是随生产与技术的发展而不断发展变化的。在1930年以前，合成氨厂的氨合成塔是采用整体锻造。德国克虏伯公司（Krupp GmbH）用147MN（15000tf）水压机可将300t钢锭锻造成锻造式高压容器，但其制造成本很高。由于焊接技术的发展，以及锻造能力不能满足化学工业对更大型高压容器的要求，1931年美国A·O·史密斯公司（A. O. Smith Co.）发明了多层式高压容器。该公司用这种方法在1931年到1957年间制造出8000多台多层式高压容器，容器最大壁厚达400mm，最大重量达770t。多层式高压容器的造价比锻造式高压容器便宜，因此氨合成塔大量采用多层式高压容器，使整体锻造式容器的使用大为减少。多层式高压容器的制造方法经不断改进，至今仍在工业中广为应用。但多层式高压容器也存在结构上的不足，不适于制造高温高压容器，不便于进行在役检验。20世纪60年代以来，由于核电、石油加氢的发展，需要大型高温高压容器，此类容器的操作条件苛刻，一旦发生事故其危害性极大，因此对在役检验要求极严格。为了满足此类高压容器的要求，广泛采用锻焊式高压容器，使制造锻焊式高压容器的技术有了很大的发展。目前，锻焊式高压容器所用的优质钢锭已重达570t。

2.1. 多层式高压容器

这种结构的高压容器由若干个多层筒节组焊而成。各筒节由内筒和在外面包扎的层板组成。内筒厚度一般为12～25mm，外层层板的厚度一般为6～12mm。德国克虏伯公司采用专用液压虎钳包扎层板，可将层板厚度增加到15～21mm[4]。图1为多层式高压容器主要制造工序和结构示意图。在内筒制成后，将层板同心地包扎在内筒外面，用钢丝绳或钢带将层板捆紧于内筒上，然后焊接层板的纵焊缝，并借助包扎力和纵焊缝的焊接收缩

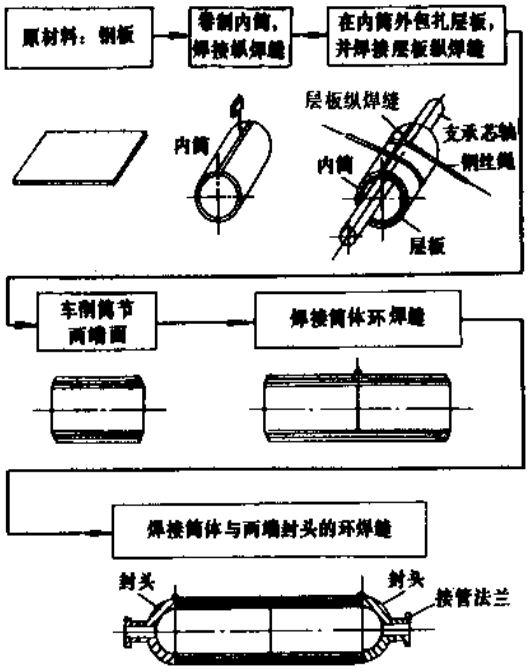


图1　多层式高压容器主要制造工序和结构示意图

力使层板与内筒互相贴紧，并使内筒产生一预加的压缩应力。第一层层板包扎、焊接后，用相同的方法包扎、焊接以后各层层板，直到筒体所需要的厚度为止。目前多层式高压容器的最大壁厚可达533mm[5]。日本神户制钢所、中国南京化学工业（集团）公司化工机械厂等都对层板包扎装置进行了改进，提高了包扎效率，钢板间贴合度好，间隙小。这种结构的优点是制造设备较简单，材料的选用有较大的灵活性，可按介质的腐蚀性选用合适的内筒材料，而层板可选用一般压力容器用钢。多层结构即使在某一层钢板中出现裂纹，裂纹也只能在该层层板中扩展，而不会扩展到其它层板上。在每个筒节的层板上开有通气孔，可用来监测内筒是否泄漏，以防止发生事故。安全性高是这种容器的突出优点。它的缺点是生产工序多，劳动生产率低，一般只适于制造壁温低于300℃的高压容器。表2为中国南京化学工业（集团）公司化工机械厂制造的年产520kt尿素的多层式尿素合成塔的技术参数。

表2　年产520kt尿素的尿素合成塔的技术参数

内径 mm	设计压力 MPa	设计壁温 ℃	壁厚 mm	长度 m	重量 t
2800	16	198	124	36	322

2.2. 绕板式高压容器

这种高压容器是将成卷的3～6mm钢板用专门设备连续地缠绕在内筒外面，直至达到所需要的壁厚，以制造所需要的厚壁高压容器筒体。图2为绕板过程的示意图。图3为绕板式高压容器筒节的截面。

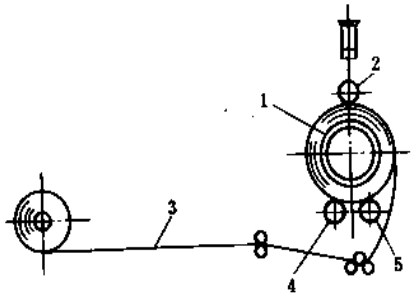


图2 绕板式高压容器的绕板过程
1—内筒；2—加压辊；3—卷钢；4—被动辊；5—驱动辊

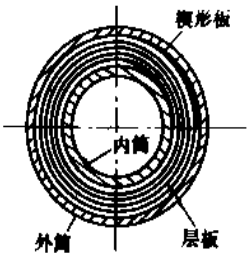


图3 绕板式高压容器筒节的截面

用这种方法制造大型高压容器不需要大型制造设备。与多层式高压容器相比，不必逐层包扎层板和焊接每层层板的纵焊缝。此种高压容器在前苏联[6]与日本使用较多。前苏联乌拉尔化工机械厂(УРАЛХИММАШ)于1963年开始研制绕板式高压容器。现在能制造的绕板式高压容器的规格为：最大内径4000mm；最大壁厚300mm；最高工作压力250MPa；工作壁温为－40～300℃；单台最大重量600t。日本三菱重工公司于1964年研制了第一台绕板式高压容器，到1970年初已制造了135台该种容器[7]。现在能制造的绕板式高压容器规格为：最大外径7000mm；最大单台重量1000t。

2.3. 型槽绕带式高压容器

此种高压容器是在第二次世界大战即将爆发时由德国研制出的，曾在欧洲得到广泛应用。由于绕带层的导热性能比多层与绕板结构有所改善，因此此种结构的壁温可达400℃。图4为型槽绕带式高压容器的主要制造工序。在专用绕带机床上对型槽钢带通电加热到红热状态，再用压辊将钢带压合到内筒表面上预先加工出的螺旋沟槽内，使之相互啮合，每绕完一层钢带后再绕下一层，直到所需的筒体厚度为止。常用的型槽钢带截面规格为80×8mm，型槽绕带式高压容器的最大规格为：最大外径2m，最大长度20m；最高工作压力496MPa[8]。此种容器的最大规格受到专用绕带机床的尺寸限制。

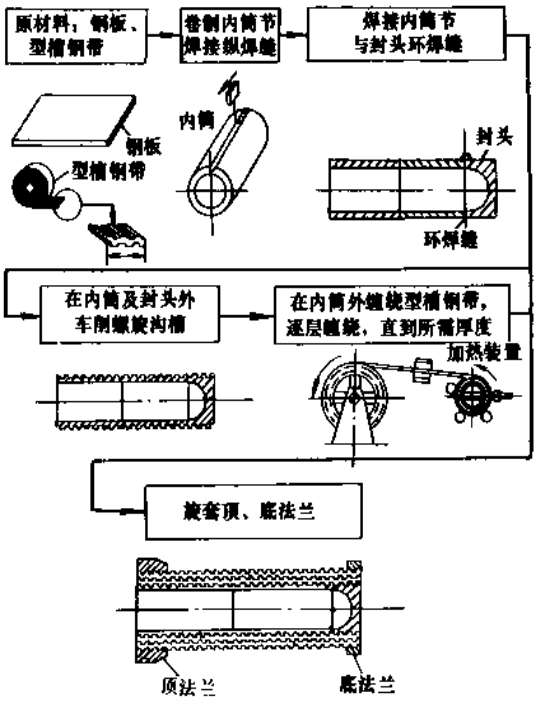


图4 型槽绕带式高压容器主要制造工序

这种结构的特点是：型槽钢带层层啮合，可使钢带层承受容器的一部分轴向力；筒体上没有贯穿整个壁厚的环焊缝，使用安全性高。这种结构的缺点是需要使用特殊轧制的型槽钢带和专用机床，制造工艺比较复杂；内筒的环焊缝所受的轴向力较大。近来型槽绕带式高压容器已较少采用。

2.4. 扁平绕带式高压容器

这是中国研制出的一种高压容器[9]。这种结构不同于传统的型槽绕带式高压容器，采用无槽的扁平钢带，由于缠绕的方法是将钢带以倾角错绕的方式缠绕于内筒上，相邻层钢带交替采用左右旋螺纹方向缠绕，因此筒体上的扁平钢带虽然没有槽相啮合，也能承受轴向力。常用的扁平钢带截面规格为80×4mm，其生产工艺简单，因此一般的钢厂均可生产。扁平绕带式高压容器的内筒厚度可较薄于型槽绕带式高压容器的内筒。此种容器由于原材料与制造成本均较低，因此价格便宜。

曾对多台试验容器进行爆破试验，试验容器的最大内径为1000mm，所有容器均沿切向爆破，证明此种结构具有足够高的轴向强度。

目前中国已有6000多台扁平绕带式高压容器在使用。容器的最大工作压力为32MPa；最大内径为1m；最大钢带层数为28层；最大长度为22m。此种高压容器在中国的小型氮肥厂使用最广泛。

2.5. 螺旋绕板式高压容器

日本三菱重工（公司）在绕板式高压容器的基础上开发了此种螺旋绕板式高压容器。这种容器比绕板式高压容器进一步提高了经济性和安全性。此种结构是用厚度为14～20mm的钢板做内筒，将成卷的钢板（厚4.5～6mm、宽1100mm）呈螺旋形单头绕在内筒上，各层缠绕方向相同，板边侧所形成的螺旋间隙全部焊满，相邻二层钢板螺旋移位150mm，这样逐层绕上去，直到所需的厚度。螺旋绕板式高压容器筒节的结构示意图见图5。三菱重工公司已用该方法生产了大型尿素合成塔[10]。

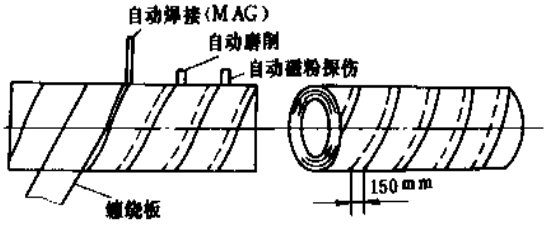


图5　螺旋绕板式高压容器缠绕过程与筒节结构的示意图

三菱重工公司对绕板式高压容器制造了专用的自动连续缠绕装置，其示意图见图6。该装置由成卷钢板供给装置、缠绕装置和送进装置所组成，特别是由于采用计算机进行自动控制，因此可高效地生产螺旋绕板式高压容器。缠绕装置部分配有焊接设备、焊缝磨削设备和探伤设备，能够一边在同一方向上连续缠绕，一边用相同的速度对螺旋板进行焊接（焊缝磨削和焊缝探伤），自动地缠绕并焊接成长的圆筒，这样反复进行操作直至制成所需的多层圆筒筒体。

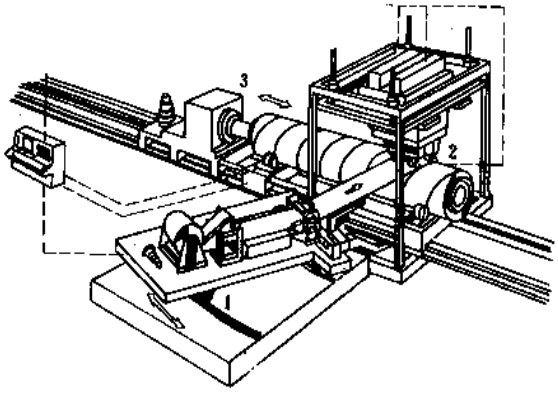


图6　螺旋绕板式高压容器的缠绕装置
1—成卷钢板供给装置；2—缠绕装置；3—送进装置

前苏联曾研制过内径1000mm的螺旋绕板式高压容器，使用时间已达9年。其缠绕方法与三菱重工（公司）略有不同，其相邻两层螺旋板是交叉左右旋错绕的，对板边侧向间隙也进行焊接。

螺旋绕板式高压容器的进一步发展方向是将相邻两层螺旋板交叉左右旋错绕，对相邻两螺旋板边不进行焊接，这样可制造出更加经济的螺旋绕板式高压容器。

2.6. 热套式高压容器

此种结构已有很长的历史，最早是用于超高压容器和大炮炮筒。但是过去的热套式结构要求制造时采用精密的机械加工，以保证强度计算所需的最佳过盈量，而这种过盈量在大尺寸的容器上是很难达到的。所以，多年来，这种结构的高压容器未能得到发展。随着压力容器的大型化，高压容器的壁厚愈来愈厚，以致用传统的单层卷板方式难以加工，促使人们改进多层热套结构，用于制造高压容器。

采用25～50mm厚的钢板，卷焊成内外径相互配合的筒节，对内外层筒节的套合面只作粗加工或只经喷丸处理，然后在内筒外面热套上一至数层外筒，组成筒节，这就大大地简化了制造工艺。通常先将外层筒体加热使其直径增大，以便套在内层筒体上，冷却后的外筒能紧贴在内筒上，同时对内筒产生一定的预加压缩应力。图7为典型热套式高压容器主要制造工序和结构示意图。

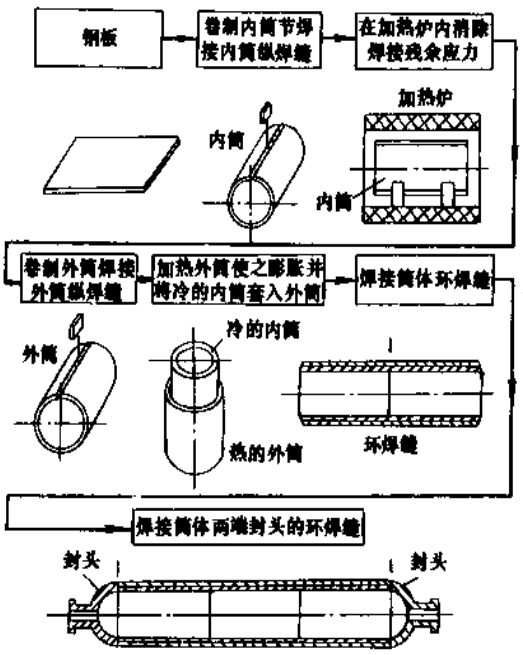


图7　热套式高压容器主要制造工序

热套式高压容器的外筒和内筒的厚度一般均相同，钢板的厚度比多层式高压容器的层板厚，层数少（一般为2~3层，最多为5层），所以生产效率比多层式高压容器高。图8为中国上海锅炉厂制造的年产300kt合成氨厂用的三层热套式氨合成塔的外观照片，其技术参数见表3。



图8 年产300kt合成氨厂用的热套式氨合成塔

表3 年产300kt合成氨厂用热套式氨合成塔的技术参数

内径 mm	设计压力 MPa	设计壁温 ℃	壁厚 mm	材料	重量 t
3200	15.5	200	150	18MnMoNbR	286

2.7. 厚板卷焊式高压容器

钢板卷焊式压力容器是制造和使用最多的一种压力容器结构。近年来，冶金工业部门可生产高强度调质可焊厚钢板，重型机械部门生产了大型卷板机和油压机，使厚板卷焊式高压容器的应用范围有了发展。厚壁筒节可在卷板机上卷制成形，也可采用大吨位油压机压制成形。根据筒体直径大小，筒节可由一条或数条纵焊缝组焊而成，再将若干筒节焊制成筒体。厚板卷焊式高压容器的优点是制造工艺较简单，材料利用率高，生产成本低，制造周期短，可利用调质等热处理方法提高钢板的性能，筒壁传热性能好可用作高温高压容器。其缺点是整台容器的焊接工作量大，厚钢板的综合性能不如薄钢板好。现在，钢厂已能生产400mm厚、重95t的厚钢板，最大的卷板机可热卷380mm厚的钢板，厚板卷焊式高压容器的壁厚可达360mm[1]。表4为中国兰州石油化工机械厂制造的厚板卷焊式加氢反应器的技术参数。

表4 厚板卷焊式加氢反应器的技术参数

内径 mm	设计压力 MPa	设计壁温 ℃	壁厚 mm	长度 m	材料	重量 t
2600	8.9	425	116	20	12Cr2Mo1	140

2.8. 锻焊式高压容器

锻焊式高压容器由锻造的筒节经组焊而成，在结构上只有环焊缝而无纵焊缝，与厚板卷焊式结构相比，容

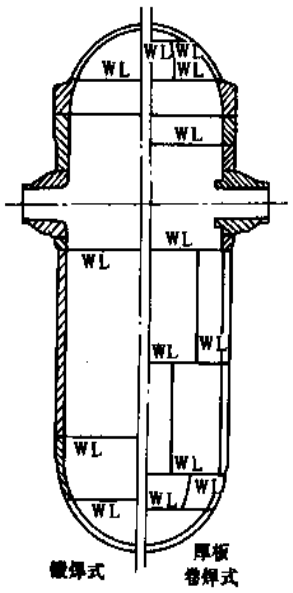


图9 压水堆核电站用反应堆压力容器采用锻焊式与厚板卷焊式的焊缝比较
WL：焊缝

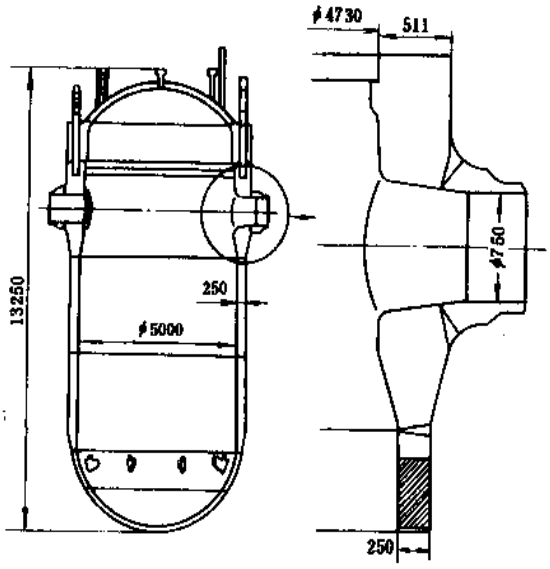


图10 1300MW压水堆核电站用锻焊式反应堆压力容器

器的总焊缝长度可大为减少。图9为压水堆核电站用锻焊式反应堆压力容器比原采用厚板卷焊结构的焊缝减少情况。减少焊缝对核压力容器尤为重要，因为焊缝受中子辐照后较母材更易脆化。采用锻焊式结构后，可使受中子辐照最严重的环形带筒体上没有焊缝。减少焊缝后还可使容器的在役检验比较方便。这些都有利于提高核压力容器的结构完整性。图10为1300MW压水堆核电站用锻焊式反应堆压力容器，其总重约490t。

70年代以来，由于炼钢、锻造和焊接技术的进步，已能生产570t重的大型优质纯净钢锭，并能锻造出最大外径为10m、最大长度为4.5m的筒体锻件，因而大型锻焊式高压容器得到更广泛的应用，成为压水堆核电站反应堆压力容器、加氢反应器和煤转化反应器等大型高温高压容器的主要结构形式。表5为中国第一重型机器厂和中国上海锅炉厂生产的400t和560t锻焊式热壁加氢反应器的技术参数。

表5　锻焊式热壁加氢反应器的技术参数

序号	内径 mm	设计压力 MPa	设计壁温 ℃	壁厚 mm	长度 m	材料	重量 t
1	3000	19	427	200	26	12Cr2Mol	400
2	3216	18.6	427	210	34.4	12Cr2Mol	560

3. 超高压容器

当工作压力大于100MPa时，虽然有时也能采用常用的高压容器，但已不能完全适应。由于超高压容器的工作压力很高，因此需要使用超高强度的钢进行制造，其采用钢的抗拉强度甚至要达到常用压力容器用钢的二倍或更高。这类钢的焊接性很差，因此超高压容器很少采用焊接结构。当超高压容器的工作压力更高时，所选用的钢种已难以承受在工作压力下如此高的拉伸应力，这时必须采用专门的措施，例如对容器进行自增强处理，采用有预紧力的缩套式或绕丝式组合结构等。超高压容器由于所受的应力很高，因此容易因局部的应力集中与应力腐蚀引起破坏，如超高压人造水晶釜曾多次因应力集中与应力腐蚀引起釜体爆破[12]，此点在结构设计时应予以重视。

3.1. 整体锻造式超高压容器

当工作压力低于300MPa时，需通过器壁散热的超高压容器广泛使用锻造式结构。常用的制造方法是先对钢坯穿孔，再将坯料加热后在孔中穿一心轴，在水压机上锻造成所需尺寸的圆筒体，最后进行机械加工。容器的筒体顶、底部可以与筒体一起锻出，也可以采用锻件经机械加工后，用螺纹连接于筒体上。

整体锻造式超高压容器在内压力作用下，沿筒壁厚度方向的应力分布很不均匀。筒体内壁应力很大，而离内壁稍远处（如0.4壁厚处）应力就降低很快，甚至可能在内壁处已发生屈服，而外壁处应力仍很低。内壁在非弹性范围内受交变载荷作用，易于萌生疲劳裂纹，使容器寿命降低。为了降低筒体内壁的应力，也可采用增加筒体壁厚的办法，但这仅在外径与内径之比 K 在3以内是较有效的，如果再进一步增加壁厚，对降低内壁应力所起的作用就很小。例如对一个筒体，在内径保持不变的条件下，若将 K 值从2增加到4，则筒体重量增加了4倍，而能承受的工作压力只增加了25%。而且过大的壁厚，不但给冶炼、制造、加工带来了困难，而且也难以得到细晶粒、无缺陷的优质锻件。

为了保证筒体内壁在弹性范围内工作，必须采用超高强度钢来制造筒体，但厚壁钢锻件随着强度的提高，其塑性与韧性往往下降，使得筒体易于因缺陷而引起破坏，因此对锻件必须提出相应的塑性与韧性要求。例如对超高压聚乙烯反应器用的32CrNi3MoVA钢锻件，其横向夏比（V型缺口）冲击功必须≥34J[13]。曾报道[14]了设计压力为280MPa、40CrNi2MoA钢制高压聚乙烯生产用阻火罐，因在使用的14年期间，容器中的非金属夹杂物萌生微裂纹并逐渐扩展，但容器用钢的韧性不足，导致容器脆断，漏出的乙烯着火引起火灾。

为了提高整体锻造式超高压容器的承载能力，可对筒体进行自增强处理。其具体的做法为：在容器使用前，先对筒体施加一很高的内压，使筒体在近内壁处产生一定的屈服层，然后卸除内压力。由于外层筒壁的弹性收缩，从而使已塑性变形的内层材料在弹性恢复后受到外层的弹性压缩而产生压缩应力。经自增强的超高压容器，在工作时，内壁的预压缩应力可抵消一部分拉伸应力，因而可使内壁的应力状况大为改善。实验证明经自增强处理的筒体与不经自增强处理的筒体相比有以下优点：(1) 若筒体的材料及尺寸相同，可提高工作压力；(2) 若筒体的内压相同时，可降低筒体的壁厚及重量；(3) 自增强处理对筒体是一次超载检验，提高了使用的安全性；(4) 降低筒体内壁的拉伸应力，防止萌生裂纹。

一台750L容积的整体锻造式超高压聚乙烯反应器的技术参数见表6。

表6　750L整体锻造式超高压聚乙烯反应器的技术参数

内径 mm	设计压力 MPa	设计壁温 ℃	壁厚 mm	高度 m	材料	重量 t
459	260	300	240	7	32CrNi3MoVA	43.2

3.2. 缩套式超高压容器

这种结构是用二个或二个以上的同心筒节，加热外筒节套入内筒（也有将内筒节深冷，再将外筒节套入内筒节），冷却后内、外筒节间有过盈，不但保证层间相互紧密贴合，并可使内筒产生高的压缩预应力达到加强的目的。

这种缩套式超高压容器不同于热套式高压容器之点，是筒节的套合面都经过精确的机械加工，以确保在内外筒节间能达到设计的过盈量，使筒体的内壁有足够的预压缩力，在筒体受内压后，筒壁的应力分布比较均匀，保证容器的强度。

缩套式超高压容器需要有精确的套合工艺，套合时的上限温度绝不许超过外筒材料的热处理温度。

根据厚壁筒体壁上应力分布规律，为了充分发挥材料的各自特性，往往尽可能采用强度高的钢制作内筒节，用强度稍低而塑性较好的钢制作外筒节，这是缩套式超高压容器的一个特点。缩套式超高压容器的另一个特点，是可用特殊耐磨的超高强度钢或耐腐蚀材料制成内筒节，以解决筒体的磨损或腐蚀问题。

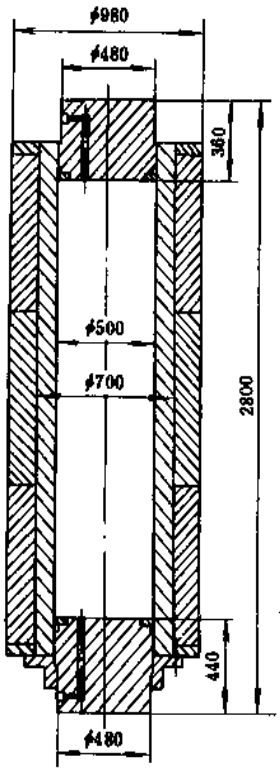


图 11 缩套式超高压容器

对于大而长的超高压容器，进行有过盈的热套是比较困难的，可改用一系列长度较短的短筒或圆环代替外筒节，逐个地套入。采用这种结构时，要求内筒节有足够大的壁厚，使其能承受容器的全部轴向力。

图 11 为中国上海重型机器厂制造的等静压装置用缩套式超高压容器的示意图，其技术参数见表 7。

表 7 等静压装置用缩套式超高压容器的技术参数

等静压装置的总加载力 MN(tf)	内径 mm	外径 mm	工作压力 MPa	总长 m
58.8(6000)	500	980	300	2.8

3.3. 绕丝式超高压容器

绕丝式超高压容器是将高强度的细扁钢丝（例如截面积为 4×1mm 或 6×1.5mm）按照预定的预拉紧力一层层地缠绕在内筒上，直到所需的厚度。在缠绕时由预拉紧力和缠绕层的弹性收缩对内筒施加一外压，使筒体在受压后，沿筒壁的应力分布均匀，以达到提高筒体强度的目的。近来发展了一种超压处理绕丝式筒体的方法，缠绕时不给钢丝很大的拉力，待筒体缠绕好后，对筒体进行超压处理，经处理后钢丝层受拉而内筒则产生压应力，这种方法可省掉复杂的拉紧缠绕装置，也不必担心绕制过程中内筒会发生失稳。

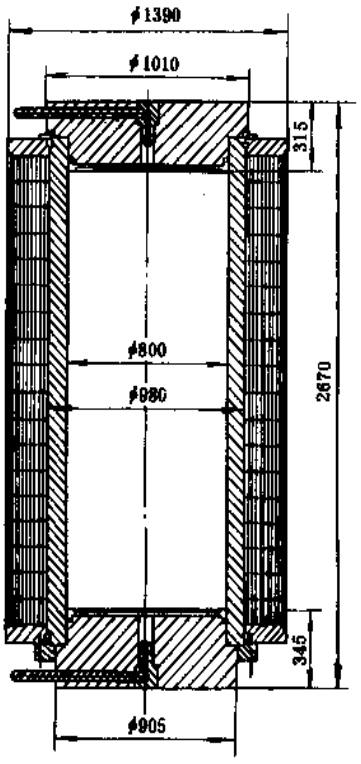


图 12 绕丝式超高压容器

绕丝式超高压容器的钢丝层仅能承受周向与径向应力，而不能承受轴向载荷，因此绕丝式超高压容器的内筒必须有足够的厚度，一方面用于承受内压引起的轴向载荷，另一方面也可在缠绕过程中防止因钢丝对内筒施加的压应力而引起内筒的失稳。有时，在设计时可在钢丝层外加一外筒或框架来承受轴向载荷。

绕丝筒体的优点为：① 易于控制缠绕时的拉力，使容器壁中应力分布均匀；② 由于钢丝层互相错开，即使某一处钢丝断裂，也不致引起同一处所有钢丝断裂，提高了容器的安全性；③ 钢丝的强度很高，材质比较均匀，可大大降低容器的重量。

绕丝式超高压容器广泛地用于等静压装置。图12为中国上海重型机器厂制造的等静压装置用绕丝式超高压容器的示意图，其技术参数见表8。

表8　等静压装置用绕丝式超高压容器的技术参数

等静压装置的总加载力 MN(tf)	内径 mm	外径 mm	工作压力 MPa	总长 m	钢丝材料
147(15000)	800	1334	300	2.67	$\sigma_{0.2}\geqslant$1500MPa

3.4.　剖分块式超高压容器

剖分块式超高压容器是将靠近内壁的一部分筒体做成几块互不相连的剖分块（或者叫径向块，扇形块），而外筒仍为整体筒体，在最内层有一薄壁内套用于防止介质渗漏，内套可用具有良好塑性的材料制成。

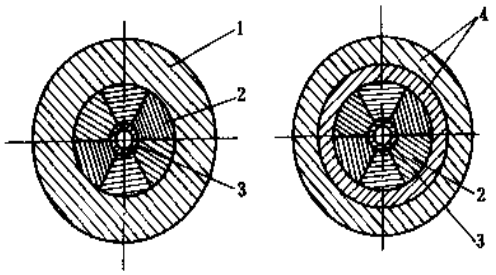


图13　剖分块式筒体示意图
1—外筒；2—剖分块；3—薄壁内套；
4—双层缩套外筒

图13为常用的剖分块式筒体示意图。外筒是单层的也可以是双层缩套的，剖分块之间应紧密接触。当介质的压力传递至剖分块时，由于剖分块是分开的，所以不产生周向应力，只有径向应力。由于剖分块受很高的压缩应力，因此最好采用抗压强度最高的碳化钨制成。剖分块与外筒内壁之间应紧密接触，介质的压力通过剖分块传给外筒，在外筒上产生径向应力与周向应力。由于外筒的直径增大，易使所受的应力相应降低。从能承受高的操作压力角度看，这种剖分块式超高压容器的结构远比缩套式超高压容器与自增强超高压容器优越得多。剖分块式超高压容器的极限设计压力为5000MPa，即为所使用剖分块材料碳化钨的抗压强度。图14为中国研制的剖分块式超高压实验用容器，其最大工作压力为3000MPa。

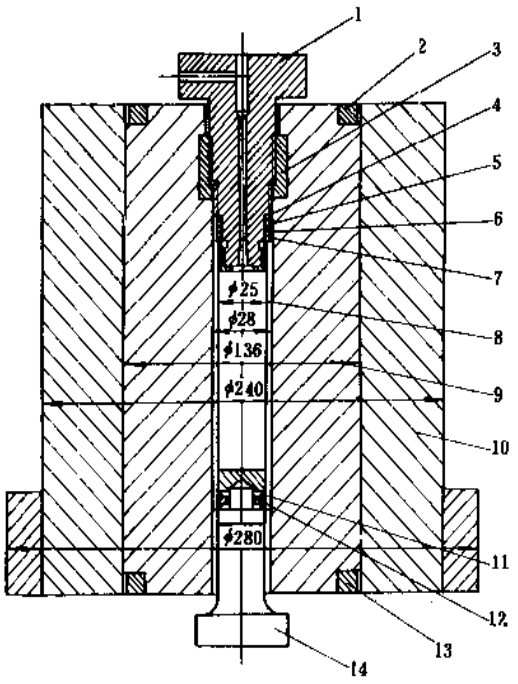


图14　剖分块式超高压容器
1—上塞头；2—上箍；3—螺母；4　“O”形环；
5—垫圈；6—胀圈；7　“O”形环；8—薄壁内套；
9—四瓣剖分块中间筒；10—外筒；11—三角垫；
12　垫片；13—下箍；14—压杆

4.　高压与超高压容器的设计

高压与超高压容器的设计通常应包括：分析容器的使用要求和操作条件，确定合理的结构形式；选择合适的材料，规定对制造工艺和质量的要求；按容器可能发生的失效破坏形式，确定最佳结构尺寸，使容器各部位均能满足所需的强度要求。

4.1.　设计方法与准则

为了保证压力容器的安全运行，保护人身与财产的安全，各国根据长期的使用经验与科研工作，都制订了压力容器的设计 制造与检验规范，如美国的ASME锅炉与压力容器规范，英国的BS 5500标准，德国的AD规

范，法国的 CODAP 规范，日本的 JIS B 8243 标准和中国的国家标准 GB150 等。压力容器必须按标准进行设计，但这些标准中所采用的计算公式、选用的材料、推荐的密封结构等目前还不适用于高达 100MPa 的设计压力，其适用范围只能满足部分高压容器的要求，例如日本的 JIS B 8243 标准一般不适用于压力≥30MPa 的压力容器，中国的 GB 150—89《钢制压力容器》标准只适用于压力≤35MPa 的钢制压力容器。有些国家正在制订能适用于更高压力的压力容器设计标准，但尚未能完成。有些学术团体制订了高压与超高压容器设计指导性文件，如日本高压力技术协会制订了 HPIS-C-103—1989 "超高压圆筒容器设计指导性文件"，其适用压力范围为 98MPa (1000kgf/cm²) 至 980MPa (10000kgf/cm²)，这些都是设计时的重要参考资料。许多专用的高压与超高压容器都有根据其使用经验积累的传统设计方法，这也是重要的参考。还应当注意到要设计一台可靠而又先进的高压与超高压容器，必须充分吸收压力容器领域的最新技术成果。

在 GB—150 中，对设计压力≤35MPa 的压力容器圆筒体的厚度 δ，采用下列计算公式：

在设计压力 $p \leqslant 0.4[\sigma]^t\phi$ 的范围

$$\delta=\frac{pD_i}{2[\sigma]^t\phi-p} \tag{1}$$

在设计压力 $p \leqslant 0.8[\sigma]^t\phi$ 的范围

$$\delta=\frac{pD_i}{4[\sigma]^t\phi-p} \tag{2}$$

式中 δ——圆筒体的计算厚度，mm；

p——设计压力，MPa；

D_i——圆筒体的内直径，mm；

$[\sigma]^t$——设计温度下圆筒体材料的许用应力，MPa；

ϕ——焊缝系数。

以上公式中的许用应力是对材料的抗拉强度取安全系数≥3，对屈服点取安全系数≥1.6，取二者的较小值作为许用应力。

对超高压圆筒体的厚度，常采用福贝尔 (Faupel) 爆破压力的经验公式进行计算：

$$p_b=\frac{2}{\sqrt{3}}\sigma_s\left(2-\frac{\sigma_s}{\sigma_b}\right)\ln K \tag{3}$$

式中 p_b——圆筒体的爆破压力，MPa；

σ_b——材料在常温下的抗拉强度，MPa；

σ_s——材料在常温下的屈服点，MPa；

K——容器的外径与内径比。

圆筒体的厚度 δ 按下式计算：

$$\delta=\frac{D_i}{2}\left\{\exp\left[\frac{\sqrt{3}\,n_b p_b}{2\varphi\left(2-\frac{\sigma_s}{\sigma_b}\right)}-1\right]\right\} \tag{4}$$

式中 φ——设计温度下材料强度的减弱系数；

n_b——对圆筒体爆破压力的安全系数，一般为≥2.5。

然而高压容器与超高压容器各部位的应力状态是很复杂的，例如在圆筒体上开孔边缘的最大应力远高于光滑圆筒体的应力，但由于在设计时采用了较大的安全系数，因此整个容器的应力仍在安全范围之内。为了防止容器在较低应力下发生断裂，设计中除对材料要求有足够的强度（抗拉强度和屈服点）外，还要规定冲击值，甚至断裂韧性值等韧性要求。

在实际使用中，高压与超高压容器的破坏大多是由于腐蚀、疲劳和因缺陷而引起断裂等原因。因此，仅按照一般的常规设计有时还不够严密，还应区别不同的情况进行专门的设计。如对高温的高压与超高压容器，必须按持久强度进行计算，因为在这种情况下温度对材料的强度有重大的影响。对于操作压力或温度频繁变动的高压与超高压容器，压力或温度的反复升降还可能引起疲劳失效，应对这类容器进行疲劳强度设计。图 15 为对不同外径与内径比超高压圆筒体的疲劳试验结果，由图

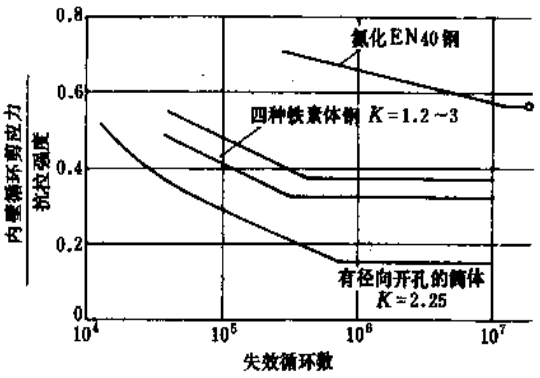


图 15　厚壁筒体的循环压力疲劳试验

可见内壁的应力大小对疲劳失效的循环次数影响很大。对超高压容器进行自增强处理可显著地提高其疲劳寿命。对容器中有缺陷的情况，还应根据疲劳裂纹扩展理论对容器的使用寿命进行估算。对安全性要求极高的核反应堆高压容器，必须用有限元法和其它方法对高压容器进行精确的计算，并从许用应力、极限承载能力、安全条件和疲劳寿命等方面加以限制。此外，在设计中还须考虑介质引起的腐蚀、中子辐照引起的材料脆化、地震和失水事故等引起动载荷等危及容器安全的因素。为

了防止核反应堆高压容器因存在过大的缺陷而引起断裂，在核压力容器中已开始采用断裂力学判据。在设计时即认为容器中有某一尺寸的缺陷，然后采用安全系数来控制设计时的许用应力，其目的在于笼统地估计容器中可能存在的缺陷和一些难以确定的因素。高压与超高压容器采用的高强度合金钢，在有些介质中会出现应力腐蚀开裂，在许多情况下开裂的主要原因是材料吸收了氢，这时用调整钢的成分的方法防止应力腐蚀往往效果不显著，而将容器所受应力降低到足以防止引起开裂的水平常很有效。

4.2. 选　材

极大多数高压与超高压容器都是钢制的，正确的选材对高压容器安全可靠地使用极为重要。很多容器发生事故的主要原因是选材不当。

对于焊接的高压容器（或少数超高压容器）由于容器的壁很厚，必须要求钢的焊接性好，并具有足够的韧性。中国 GB—150 标准采用的中国压力容器低合金钢板见表 9。

表 9　压力容器用低合金钢板

屈服点 ≥MPa	350	400	450	500
钢号	16MnR	15MnVR 13MnNiMoNbR	15MnVNR	18MnMoNbR CF-62

一般压力容器用钢为铁素体钢，用于低温时其韧性会下降，会导致容器的脆性断裂。因此对低温容器，应根据其设计温度，选用相应的低温钢。在中国，压力容器常用的低温钢见表 10。

表 10　压力容器用的低温钢

设计温度 ≥	−40℃	−60℃	−80℃	−100℃	−196℃	−269℃
钢号	16MnDR	09MnNiDR	1.5Ni	3.5Ni	9Ni	奥氏体不锈钢

对于超高压容器的锻件，除要求有很高的强度外，还必须有很高的塑性与韧性。表 11 为一般对超高压容器锻件的力学性能要求。

在实际使用中，为防止超高压容器的断裂，常提高对锻件的韧性要求。

对于有耐腐蚀要求的高压与超高压容器，由于容器的壁很厚，从经济性考虑，对组合式容器，仅内筒用耐蚀材料制成，对整体式容器，常采用内壁堆焊耐蚀材料或衬里，与高温高压氢介质接触的整体式高压容器，由于氢有高度的扩散性，因此必须根据氢的温度与氢分压选用合适的抗氢钢。

表 11　一般超高压容器锻件的力学性能

等级	抗拉强度 MPa	屈服强度 ≥MPa	伸长率（切向）≥%	面缩率（切向）≥%	常温冲击值（A_{kv}）≥J
Ⅰ	685～835	590	14	40	21
Ⅱ	835～980	735	13	30	21
Ⅲ	980～1180	890	12	22	21

近年来对很多重要的高压与超高压容器用钢，提出了断裂韧性的要求，因为断裂韧性越高，容器中可容许存在的缺陷越大。当材料的断裂韧性足够高时，器壁中一旦发生裂纹，此裂纹即使在使用中扩展而穿透了器壁，也只会泄漏，而不致发生爆破，即所谓“只漏不爆”失效。如近来对超高压聚乙烯管式反应器用 40CrNi2MoA (AISI 4340)厚壁钢管所进行的研究[16]，认为只要材料的断裂韧性 $K_{IC}\geqslant 140\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$，即可达到“只漏不爆”。

不同的冶炼方法，对钢的强度影响很小，而对断裂韧性的影响却很大。在空气中冶炼的钢的断裂韧性最低，采用空气中冶炼后再经电渣重熔或真空脱气、双真空熔炼（即真空熔炼后再经真空自耗电极重熔）、真空感应熔炼后再经电渣重熔等特殊熔炼技术，可大大降低钢中硫、磷、氧和氢等有害杂质元素的含量，因而可大大提高钢的断裂韧性。图 16[16]为高压容器用 A533B 钢板与 A508-3 锻件的大型试样（每个试样的厚度均超过 240mm）进行

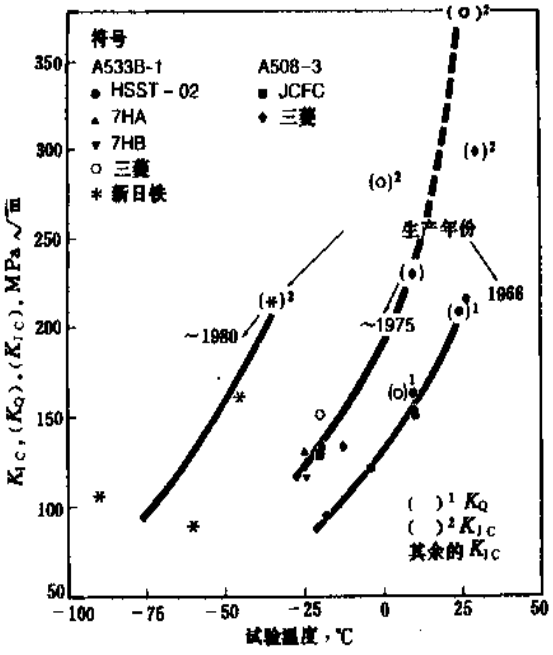


图 16　不同年份生产同一钢种的断裂韧性曲线的比较

断裂韧性试验的结果。由图可见，由于炼钢技术的进步，10多年来同一钢种的 K_{IC} 值有很大提高。

5. 密 封

当压力容器有内件需要取出时，或需对容器内部进行清洗或检验时，压力容器就需要有可拆的端盖，因此在端盖与筒体处就需要采用密封结构。密封对保证压力容器的正常运转极为重要。密封结构由联接件、紧固件和密封元件组成。为使密封元件与筒体、端盖相接触的密封面能起到密封作用，必须在密封面上保持一定的比压力。随着操作压力的增高，同一密封元件所需密封比压力也要相应增大。高压与超高压容器由于工作压力高，有时还在高温下运行并有温度的波动，因此对密封的设计、制造与安装要求很严，才能保证运行时密封可靠。

密封按施加密封力的原理可以分为两类。

(1) 强制式密封　完全依靠紧固件通过联接件对密封元件施加密封压力，以达到密封目的。这种密封是在容器未升压前即对密封元件施加很大的预紧力，其联接件与紧固件尺寸较大。

(2) 自紧式密封　主要依靠容器内介质的压力使密封面产生一定的比压力，以达到密封目的。自紧式密封所需的预紧力小，随着容器的操作压力增高，密封面上的比压力不断增大，表现出优良的密封性能。

较小直径的高压容器才采用强制式密封，直径超过800mm或压力高于20MPa的高压容器大多采用自紧式或半自紧式密封。超高压容器均采用自紧式密封。

高压与超高压容器的密封结构形式很多。一个理想的密封要求能在正常操作和压力、温度有波动的情况下都能密封可靠，并且密封结构简单，装拆和检修方便，加工制造难度不大，密封件可以重复使用，联接件和紧固件的尺寸小以减少锻件尺寸和重量。这些要求往往难以都能满足，因此在选择高压与超高压容器的密封时应根据具体操作工况，在全面分析的基础上选择一较合适的密封结构。在安装高压与超高压容器的密封时，还应注意控制紧固件的预紧力，预紧力不足或预紧力沿周向分布很不均匀时，会导致泄漏。预紧力过大，可能会压坏密封面而导致密封失效。

5.1. 高压容器密封

常用的高压容器密封有以下几种结构。

(1) 平垫密封　其结构形式见图17。它属于强制式密封，在联接表面放有软材料或金属制成的垫片，在螺栓预紧力作用下，接触面的不平处，亦即介质可能漏出的间隙或孔道，可被挤压后塑性变形的垫片材料所填充，因而达到了密封的目的。这种密封结构比较简单，但当容器直径大、压力高、温度高（>200℃）或温度与压力波动较大时，要求有较大的螺栓预紧力，密封的可靠性也较差。此种结构只适用于工作温度低于200℃的中小型高压容器。

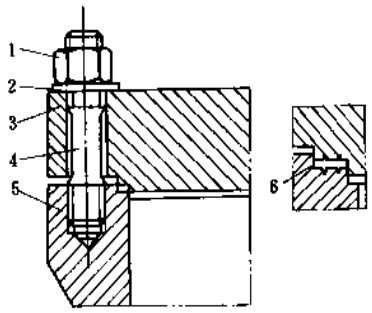


图17　平垫密封结构

1—主螺母；2—垫圈；3—顶盖；4—主螺栓；5—筒体端部；6—平垫片

(2) 双锥密封　其结构形式见图18。这是一种半自紧式密封，在密封锥面上放有厚约1mm的金属软垫片，靠主螺栓压紧，使软垫片产生塑性变形，以达到初始密封。常用的金属软垫材料为铝与铜。双锥密封的优点是：(a) 结构简单，制造容易，加工精度要求不高；(b) 可用于较高的压力、温度和较大的直径范围，由于双锥环的径向自紧作用，故在压力和温度波动不大的情况下，密封性能仍然良好；(c) 主螺栓所需预紧力比平垫密封小。

(3) 伍德密封　其结构形式见图19。这是一种轴向自紧式密封。在容器开始操作时，先拧紧牵制螺栓，使在压垫与顶盖间产生预密封力。当升压后，由于自紧作用，可在压垫上产生更高的工作密封比压。此种密封在压力、温度波动时，仍能保持良好的密封。其缺点是加工精度要求高，筒体顶部受力比较复杂，要选用较高强

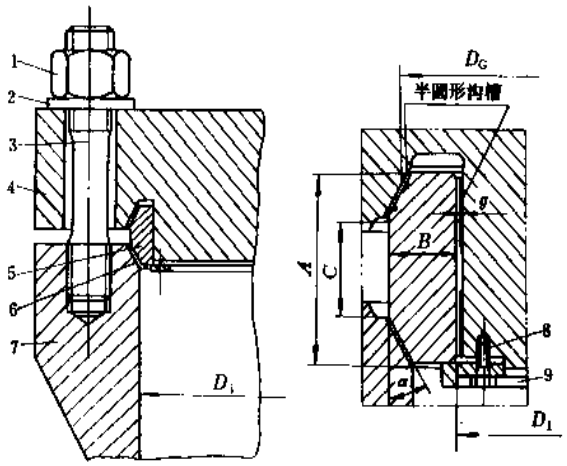


图18　双锥密封结构

1—主螺母；2—垫圈；3—主螺栓；4—平盖；5—双锥环；6　软金属垫片；7—筒体端部；8—螺栓；9—托环

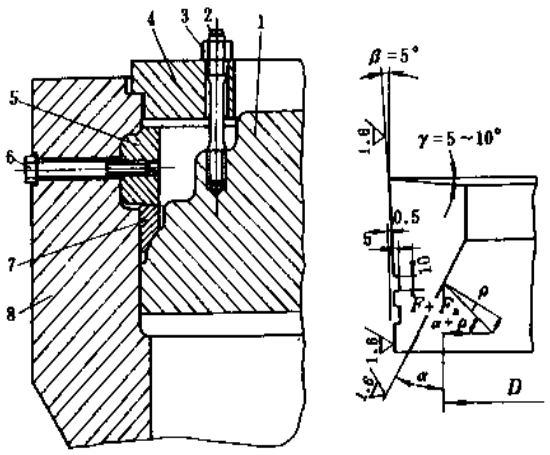


图 19　伍德密封结构

1—顶盖；2—牵制螺栓；3—螺母；4—牵制环；5—四合环；6—拉紧螺栓；7—压垫；8—筒体端部

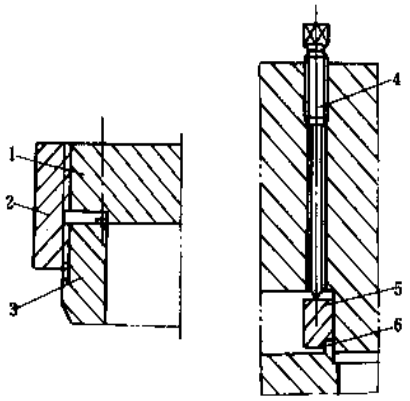


图 20　外螺纹卡扎里密封

1—顶盖；2—螺纹套筒；3—筒体端部；4—预紧螺栓；5—压环；6—密封垫

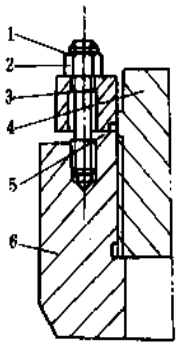


图 21　内螺纹卡扎里密封

1—预紧螺栓；2—螺母；3—压环；4—顶盖；5—密封垫；6—筒体端部

度的材料与进行可靠的计算。

(4) 卡扎里密封　此种密封有三种形式，图 20 为外螺栓卡扎里密封，图 21 为内螺纹卡扎里密封，图 22 为改良卡扎里密封。这三种形式的密封均为强制式密封。它们的共同特点是用压环和预紧螺栓将三角形垫片压紧来保证密封，与平垫密封不同的是对介质作用在顶盖上的轴向力，在外、内螺纹卡扎里密封中是由螺纹承受，而在改良卡扎里密封中仍由大螺栓承受。由预紧螺栓保证密封所需的密封力，在操作过程中，若发现预紧螺栓有松动现象，可以继续上紧，因而可保证密封可靠。卡扎里密封适用于大直径和较高压力的范围。

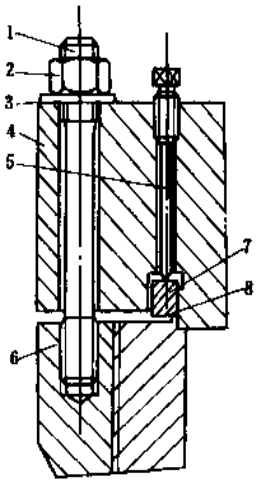


图 22　改良卡扎里密封

1—主螺栓；2—主螺母；3—垫圈；4—平盖；5　预紧螺栓；6—筒体端部法兰；7—压环；8—密封垫

(5) "O" 形环密封　此种密封具有优良的密封性能，可适用于作耐高温、耐腐蚀及密封度要求高的密封，而且可用作大直径高压容器的密封。图 23a 为非自紧式金属 "O" 形环，图 23b 为充气式金属 "O" 形环，图 23c 为自紧式金属 "O" 形环。充气式 "O" 形环在环内充有气体，随着温度的升高，气体压力升高，提高了 "O" 形环的回弹能力，此种密封可用到 400～600℃。自紧式 "O" 形环的内侧，钻有若干孔，压力介质可以通入，因而提高了自紧性能。"O" 形环用低碳钢、不锈钢、蒙乃

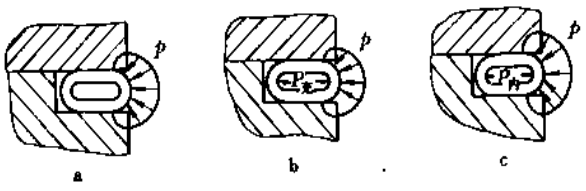


图 23　"O" 形环密封局部结构

尔合金、因科镍合金、钢、铝等材料制成。在密封活泼性介质时，表面再电镀或喷涂高延性的金属或非金属材料，降低密封所需的比压，提高密封性。

(6) 三角垫密封 此种密封属径向自紧式密封，形式类似于双锥密封，其工作原理如图24。三角垫的直径要比顶盖及法兰槽的直径略大，当用螺栓上紧顶盖时，三角垫受到径向的作用而缩小，即和上、下密封槽扣合，并在上、下两端点产生预密封所需的密封力。当压力上升时，三角垫向外弯曲，其两个斜面便贴紧V形槽的两个锥面；压力愈高，径向自紧作用愈强，此时的密封便由线接触转为面接触。当压力下降时，便由面接触转为线接触。因此，这种密封可用于压力、温度有波动的高压容器。

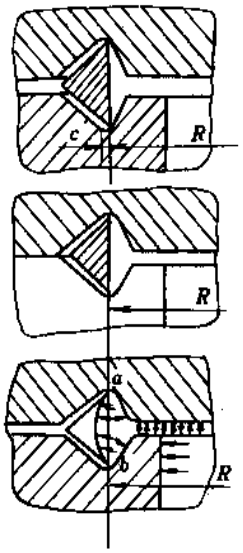


图24 三角垫密封原理图

此种密封的优点是开启方便，预紧力小，尺寸紧凑并节省材料。其缺点是加工的尺寸公差及表面粗糙度要严格控制，安装时要特别仔细。

(7) 八角垫密封 其结构见图25，属于径向半自紧密封。它的密封面是环槽内外锥面（主要是外锥面）与八角垫的接触面，目前进一步的改进仅以外锥面与八角垫接触。此种密封要求对尺寸公差与表面粗糙度严格控制，才能保持密封面接触良好。八角垫可根据接触介质不同选用纯铁、低碳钢、Cr5Mo、不锈钢等材料，八角垫的硬度应比环槽元件的硬度低HB 30～40。此种密封在石油加工工业使用比较广泛，美国石油协会（API）等已制订有八角垫密封的标准。

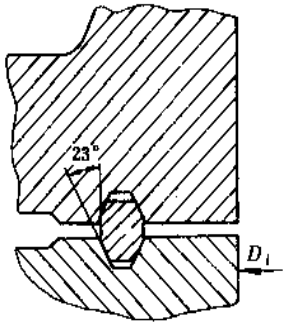


图25 八角垫密封结构

5.2. 超高压容器的密封

超高压容器的密封因容器直径、工作压力与开启频繁程度不同而有很多的形式。常用的有以下几种。

(1) "B" 形环密封 这种密封是一种径向自紧式密封，其结构如图26所示。它依靠"B"形环波峰和筒体、顶盖上密封槽之间的径向过盈来产生密封表面的初比压，以达到密封。当内压升高后，"B"形环向外扩张，密封比压增加。容器直径越大，其密封性也越好。"B"形环对连接结构的刚性要求低，即使顶盖在内压作用下有较大的位移时，也能保证密封，可适用于压力及温度波动较大的场合。这种密封的结构简单，装拆方便，但对加工精度和表面粗糙度要求高，密封环的重复使用性差。"B"形环密封常用于超高压聚乙烯的反应器。

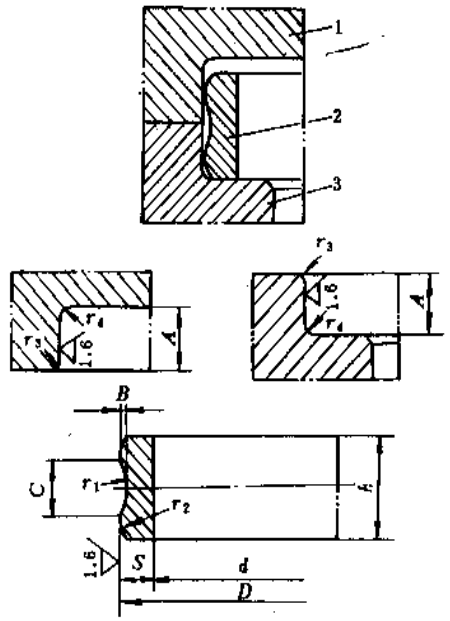


图26 "B"形环密封的局部结构
1—平盖或封头；2—"B"形环；3—筒体端部

(2) 布里奇曼密封 其结构如图27所示，是一种轴向自紧密封。此种密封是在容器的内壁和垫环之间放一垫片，利用作用在凸肩头盖端面上的压力使头盖在轴向作一定范围的自由移动而压紧垫片，形成自紧密封。因

而，密封所需的预紧力只要达到垫片初密封所需的程度就可以了。由于内压作用使垫片塑性变形而达到工作条件下的密封，并且内压越高，密封越可靠。布里奇曼密封结构简单，加工方便，其缺点是密封零件都装在容器筒体内部，占据较多的高压空间。此种密封一般推荐用于直径≤300mm 的较小容器，因在较大直径容器中装拆就很困难。此密封的最高工作压力可达 5000MPa。

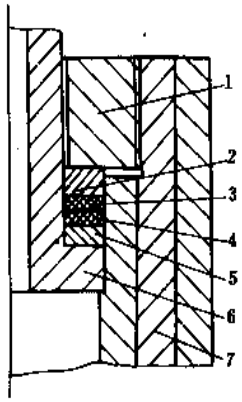


图 27　布里奇曼密封
1—压紧顶盖；2—压环；3—垫环；4—垫片；5—垫环；6—凸肩头盖；7—筒体

(3) "O" 形环加三角垫密封　其结构如图 28 所示。利用 "O" 形环可比较容易地达到初密封，而在高的压力下，则由三角垫起到密封作用，这样相互配合，密封性能良好。"O" 形环可用丁腈橡胶、氟橡胶等材料，三角垫可用紫铜、黄铜、铍青铜等材料。此密封的使用温度一般≤200℃，最高工作压力可达 1000MPa 或更高。

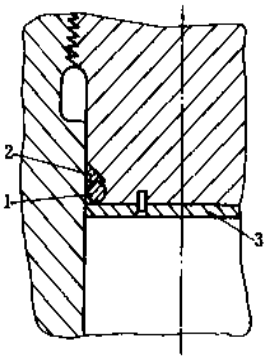


图 28　"O" 形环加三角垫密封
1—"O" 形环；2—三角垫；3—密封元件支承板

6.　高压泵与压缩机

高压泵与压缩机的工作条件极其苛刻，应根据其工作压力、排量、介质特性等主要参数，选择合适的结构形式，并设计与制造好关键的零部件，以保证其达到安全与连续运转的要求。

6.1.　高压泵

在化工、石油钻采、等静压加工等生产中对流体输送、液压加载与液压传动过程中需要各种参数的高压泵。在射流切割、破碎与清洗等高压技术中，也需要使用多种高压泵。这些高压泵的工作压力、流量范围差别很大。除水、油、乳化剂等介质以外，常需要输送腐蚀性介质与含固体颗粒介质，因此对某些高压泵还有耐腐蚀与耐磨损的要求。常用高压泵按其工作原理与结构形式的分类见图 29。

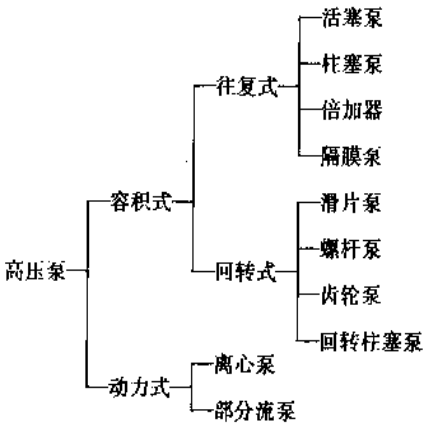


图 29　高压泵的分类

6.1.1.　高压容积泵

(1) 活塞泵、柱塞泵与倍加器　往复活塞泵依靠活塞在泵缸内往复运动使缸内工作容积交替增大和缩小来输送液体或增压，在活塞上装有密封填料以阻止液体向另一侧泄漏。由于活塞上填料的密封性较差，因此活塞泵很少用于>10MPa 的高压过程。在高压下一般均采用密封性较活塞泵好的柱塞泵。柱塞泵与活塞泵的区别在于柱塞是穿过装在泵缸上的固定填料密封在泵体内运动。柱塞泵缸头的基本结构见图 30。

柱塞泵可分为单缸和多缸、单作用和双作用等形式。柱塞泵的流量较小，小的高压柱塞泵流量只有每小时数升，流量大的可达每小时数百立方米。工业生产用柱塞泵的压力可达 400MPa，试验室用柱塞泵可达更高的压力。柱塞泵常采用同一机身，采用改变柱塞直径的方式以得到多种排出压力与流量。如德国 Paul Hammelmann 机械制造公司的 HDP 1500 型高压清洗泵[17]，对同一机身，采用 1120kW 传动功率，使用 40mm 到 150 mm 直径的 23 种柱塞，可使泵的流量在 13～247 m^3/h、压力在 13～255MPa 范围内变化，以得到 23 个规格的高压清洗

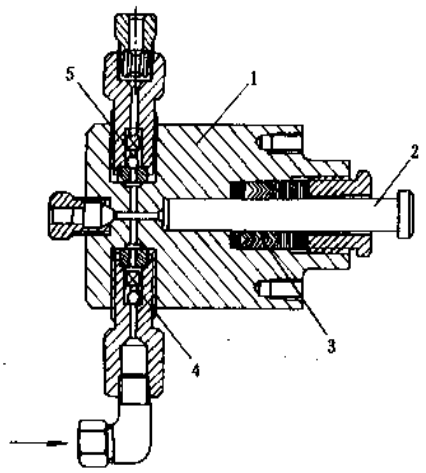


图 30 柱塞泵缸头的基本结构
1—泵缸；2—柱塞；3—填料；4 进口单向阀；
5 出口单向阀

泵，从而满足不同使用需要。表 12 为中国大隆机器厂生产的部分高压柱塞泵的技术参数[18]。由表可见高压柱塞泵的品种与规格是很多的。

表 12 大隆机器厂部分高压柱塞泵的技术参数

型 号	最大排量 m^3/h	出口压力 MPa	介 质	主电机功率 kW
3W-J4 氨基甲酸铵泵	10.5	22	氨基甲酸铵液	115
3W-A4 液氨泵	15	22	液 氨	155
3W 3BT1 铜液泵	27	13	醋酸铜氨液	150
3W-1BZ1 高压泵	57	32	水	630
5D-Z14.2/3.5 增压注水泵	14.2	35	油田污水	110
3WCB-3.5 细射流泵	0.48	350	水	55
WCB 10 超高压泵	0.015	1000	变压器油，煤油各半	11

为达到比柱塞泵更高的压力，常采用倍加器。液压倍加器的原理如图 31 所示，用液压流体驱动面积大的活塞，在活塞上连接一个面积较小的柱塞来压缩高压缸的流体，以达到增高压力。一卧式液压驱动的倍加器，驱动功率为 75kW，采用不同直径的柱塞，其排出压力可达 50～1400MPa。倍加器的缺点是充液和活塞再作用时间长，所供应的高压流体是间断的，流量小。

(2) 隔膜泵 工作原理与活塞泵类似，但它是依靠夹紧在泵缸之间的平隔膜或筒形隔膜，使柱塞在液压油的推动下使泵缸容积交替发生变化，并通过排出阀和吸入阀的启闭来输送液体。隔膜泵靠静密封将输送的液体与外部严密隔开，所以隔膜泵不会泄漏。隔膜泵有单隔膜和双隔膜之分。图 32 为液压驱动双隔膜泵，筒形隔膜用来隔离输送的液体，平隔膜用来隔离液压油，以防止隔膜破裂时输送的液体被油污染。高压隔膜泵的隔膜主要用金属材料制成。隔膜泵的排量比较小，一般为 1～25 m^3/h，排出压力可达 50MPa 或更高。

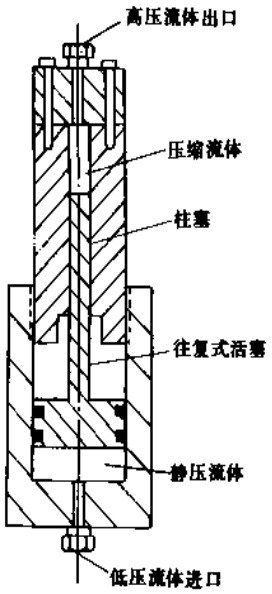


图 31 液压倍加器原理图

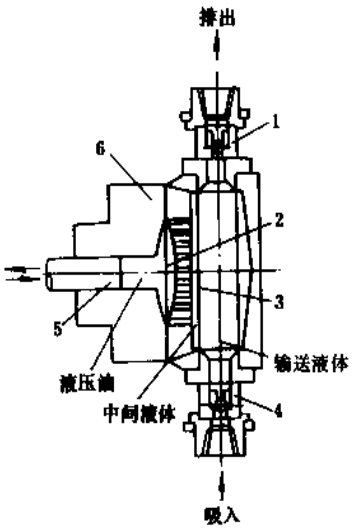


图 32 液压驱动双隔膜泵
1 排出阀；2—平隔膜；3—筒形隔膜；
4—吸入阀；5—柱塞；6 泵缸

(3) 回转式容积泵 回转式容积泵与往复式容积泵相比，输送连续，流量和压力无脉动，使用维修方便，适

宜于中小流量和输送有润滑性的清洁液体和液气混合物，特别适合于输送粘度大的液体。在回转式容积泵中可用于高压的有滑片泵、螺杆泵、齿轮泵与回转活塞泵。

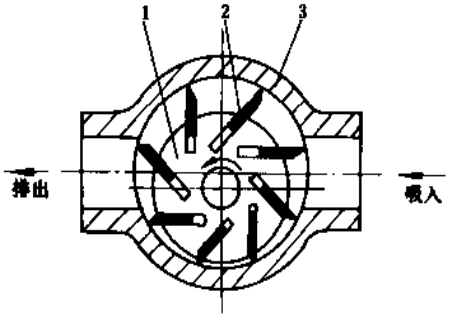


图33　滑片泵的示意图
1—转子；2—叶片；3—泵体

滑片泵是依靠偏心转子回转时泵缸与转子上相邻两叶片间所形成的工作容积的变化来输送液体或使之增压的回转泵。滑片泵的叶片依靠离心力（也可在叶片底部安放弹簧或通以高压液）贴紧于泵缸的内表面，并在转子槽里作往复运动。滑片泵的示意图见图33。滑片泵的流量可达 400 m^3/h，排出压力可达 20 MPa。

螺杆泵是依靠泵体与螺杆所形成的啮合空间容积变化和移动来输送液体的回转泵。螺杆泵按螺杆数目分为单螺杆泵、双螺杆泵和三螺杆泵等。图34为双螺杆泵的简图。单螺杆泵与双螺杆泵不易达到高压力，三螺杆泵可达 20～40 MPa。泵的流量可达 600 m^3/h。

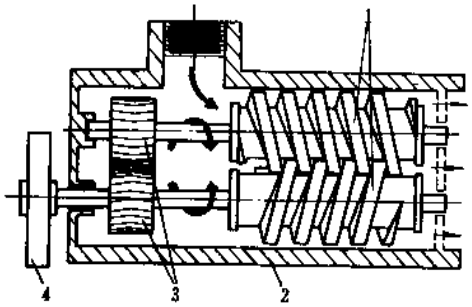


图34　双螺杆泵简图
1—工作蜗杆；2—外壳；3—驱动传动齿轮；
4—驱动轮

齿轮泵一般采用外啮合齿轮泵。在一个机壳内由二个旋转的齿轮组成。也可以采用三个齿轮，使泵的流量加倍，同时这种装置也可用作二级泵。图35为二齿轮泵与三齿轮泵的示意图。二齿轮泵的排出压力可达 20 MPa或更高，三齿轮泵由于泵的内部泄漏比二齿轮泵严重，排出压力仅能达 10 MPa。

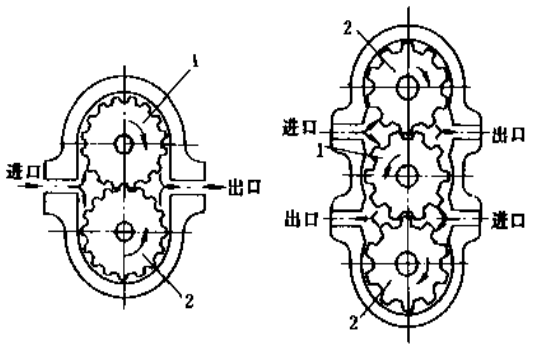


图35　二齿轮泵与三齿轮泵的示意图
1—主动齿轮；2—从动齿轮

回转柱塞泵有径向回转柱塞泵与轴向回转柱塞泵两种，其结构见图36。它们分别依靠径向和轴向配置在转子上的多个柱塞在转子回转过程中各自在泵缸内作往复运动来完成吸排作用。它们可被看作为特殊类型的回转泵，既有回转泵的特点又有柱塞泵的特点。

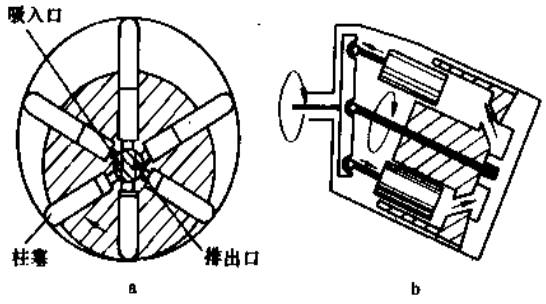


图36　回转柱塞泵的示意图
a. 径向回转柱塞泵；b. 轴向回转柱塞泵

6.1.2.　高压动力泵

(1) 离心泵　离心泵是依靠叶轮回转产生的离心力来输送液体的泵。只有一个叶轮的泵称为单级泵，其扬程通常为 0.1～0.2 MPa，最高可达 10MPa 左右。有两个以上叶轮的泵称为多级泵，其扬程与级数成正比，最高可达 42MPa。高压离心泵适宜于输送粘度低、流量大的液体。随着液体粘度增大，流量减小，扬程增高，离心泵的效率会显著降低。在这些情况下不宜于使用离心泵。高压离心泵广泛用于火力发电厂、化工厂、石油化工厂和油田等工业部门。潜油泵的扬程可达 30MPa。1300MW 发电机组给水泵的性能可达：流量 4908 m^3/h；扬程 33.7MPa；轴功率 49300 kW；效率 88%。

(2) 部分流泵　部分流泵由叶轮、泵壳、锥形扩压

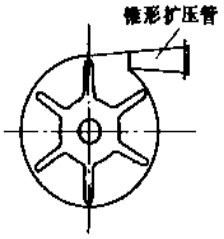


图 37　部分流泵示意图

管、轴封等组成。其示意图见图 37。液体由轴向进入泵内，在高速叶轮带动下高速回转，液体的圆周速度很高。高速流动的液体经过锥形扩压器，将液体的速度能转化为压力能，使输入的液体压力升高后排出。部分流泵内的液体只有一部分经锥形扩压管，沿壳体切向输出，其余大部分流体仍随叶轮在泵内旋转。部分流泵的最显著的优点是其单级叶轮即可达到 17MPa 的扬程。在一般情况下，部分流泵的效率低于离心泵与柱塞泵，但在小流量、高扬程时其效率明显高于离心泵。由于部分流泵体积小，占地面积小，流量与压力无脉动，运转平稳，基建与维修费用低，因而得到越来越广泛的应用。当高压柱塞泵输送腐蚀介质，因载荷脉动而引起泵缸腐蚀疲劳开裂失效时（如尿素生产中高压往复甲胺泵缸体因腐蚀疲劳开裂失效），采用高压部分流泵更有其显著的优点。目前在继续研究提高部分流泵的效率，以更扩大其使用范围。双级高压部分流泵的性能可达：最高扬程 26MPa；泵送温度 −130～260℃；流量 20～115 m^3/h；转速 5000～23000 r/min。

6.2.　高压压缩机

6.2.1.　性能参数

压缩机的主要性能参数是流量、排气压力和效率。流量是指压缩机单位时间内排出的气体体积（m^3/min 或 m^3/h）。效率是指压缩机理论消耗功率与实际消耗功率之比。不同类型的压缩机对气体分别按等温、绝热和多变过程进行压缩循环所消耗的功来计算效率，其所用的基准不同，因此其效率的含义也不同。

压缩机的排气压力一般高于 15 kPa。各类压缩机的使用范围见图 38，由此图可见在高压下使用的压缩机主要是往复压缩机与离心压缩机，而在往复压缩机中主要是往复活塞压缩机与隔膜压缩机。

6.2.2.　往复活塞压缩机

往复活塞压缩机能适应很广的流量与压力范围，因此广泛用于各种高压过程。从大气吸气的单级往复活塞

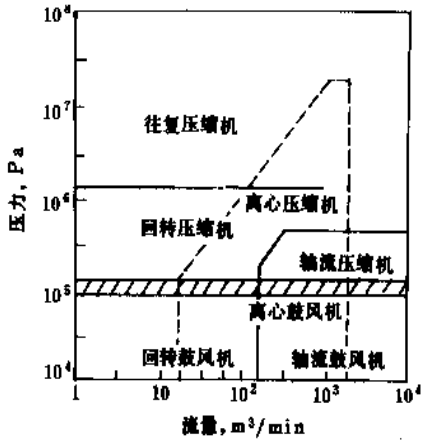


图 38　各类压缩机的使用范围

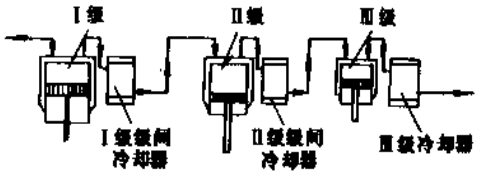


图 39　多级压缩流程图

压缩机的最终压力，因气量不同，一般不超过 0.2～0.8 MPa，因此高压压缩机必须采用多级压缩，每级压力比（排气压力与吸气压力之比）为 2～4。多级压缩是采用一系列带级间冷却器的压缩。如图 39 所示，在一级气缸内压缩后排出的气体通过第一级间冷却器，冷却后引入第二级气缸的吸气侧，在第二级气缸压缩后排出的气体，再通过第二级间冷却器，冷却后引入第三级气缸的吸气侧，依此类推。压缩后的气体通过级间冷却，既可降低排气温度，又可节省压缩功，提高效率。大型超高压往复压缩机由于级数多，常用二台压缩机串联。

为了防止气缸内气体向外泄漏，活塞上设置起密封作用的活塞环。采用活塞环时，气缸内必须用油润滑，防止过大的摩擦、磨损、泄漏和过高的排气温度。采用自润滑材料制造活塞环时，气缸内可不用油润滑。在超高压气缸中，为改善密封与结构强度，采用柱塞代替活塞。柱塞用高强度钢制成，并经表面耐磨处理，高压聚乙烯生产用超高压压缩机的柱塞用整体碳化钨制成。当采用柱塞时，依靠柱塞的金属填料密封组件起到气缸的密封与柱塞的导向作用，因此金属填料密封是超高压压缩机十分重要的组成部分。

大型高压往复压缩机一般为卧式，由电动机通过曲轴传动。为使压缩机结构紧凑与改善机身受力状况，气缸在曲轴两侧对称平衡布置。合成氨生产用中国产 4D45-25/24.5-320 对称平衡活塞式氮氢压缩机，其额定排气压力为 31.4 MPa，轴功率为 3900 kW。

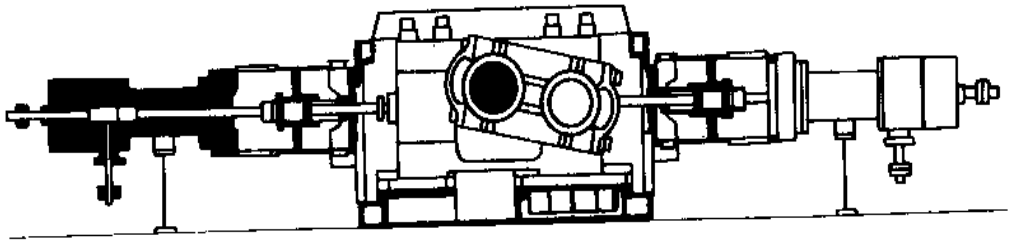


图 40　压缩乙烯的卧式超高压压缩机的剖面图

高压聚乙烯生产用的超高压二次压缩机为目前工业生产中压力最高的大型往复压缩机。此种压缩机的吸气压力为 20～30 MPa，经二级压缩后最高排气压力可达 350 MPa，最大的电机驱动功率已达 15200kW[19]，其剖面示意图见图 40。

当试验室中需要得到比工业更高压力的气体时常采用倍加器。倍加器一般由液力驱动。

6.2.3.　隔膜压缩机

此种压缩机用隔膜代替活塞，在气缸中作往复运动来压缩和输送气体。隔膜沿周边由两个限制板夹紧并组成气缸，隔膜由机械或液压驱动在气缸内往复运动，从而实现气体的压缩和输送，其结构示意图见图 41。隔膜压缩机缸头表面积很大，散热好，气体压缩的过程接近于等温过程，故每级的压缩比可高达 25，易于达到高的压力。膜式压缩机是一种排气量小、压力高的压缩机。目前工业用隔膜压缩机的最高工作压力可达 310MPa，最大排气量约 1000 m^3/h。

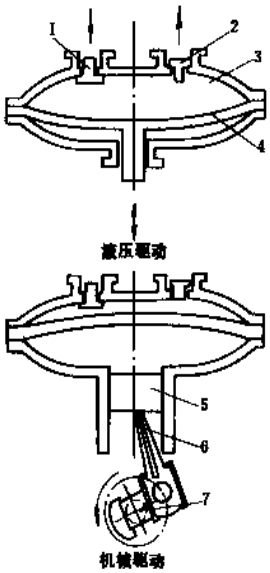


图 41　隔膜压缩机的结构示意图
1—吸气阀；2—排气阀；3—气缸；4—隔膜；5—活塞；6—连杆；7—曲柄

隔膜压缩机由于气缸部分无动密封，密封性好。由于气缸和传动机构的润滑油完全隔绝，压缩气体不会被油污染。此种压缩机适用于压缩腐蚀性气体、易燃气体、毒性气体、有放射性的气体、高纯净气体和贵重气体。

隔膜压缩机最关键的零件是隔膜。高压隔膜压缩机均采用金属隔膜，其材料有合金钢、不锈钢、蒙乃尔合金等。隔膜可采用一片或数片。隔膜在制造过程中常采用双向轧制、喷丸处理等工艺以提高其疲劳强度。有些隔膜压缩机装有隔膜报警装置，一旦隔膜破裂就能及时报警。

图 42 为一台工作压力 100 MPa、功率为 112 kW 的隔膜压缩机的剖面图。

6.2.4.　离心压缩机

离心压缩机的主要性能参数有流量、排气压力、效率、转速和功率。图 43 为描绘同一转速下的排气压力、功率和效率与流量之间关系的性能曲线。离心压缩机的最小流量受喘振工况的限制，当流量减小到某一工况时，压缩机和管路中气体的流量和压力会出现周期性低频率、大振幅的波动，这种不稳定的现象称为喘振。一旦发生喘振，机组就会产生强烈振动，如不及时防止或停车，机组便会毁坏，可见离心压缩机必须有足够大的流量。

离心压缩机与往复压缩机相比，效率比较低，但其单位气量的机器外形尺寸和重量小，结构简单、紧凑，排气均匀，易损件少，可减轻维修工作。60 年代以来，由于石油化工等生产大型化，单元机组的容量增加，再加应用三维流动理论设计 空间扭转叶片，提高了离心压缩机的效率与性能，因而使得离心压缩机越来越得到广泛应用。

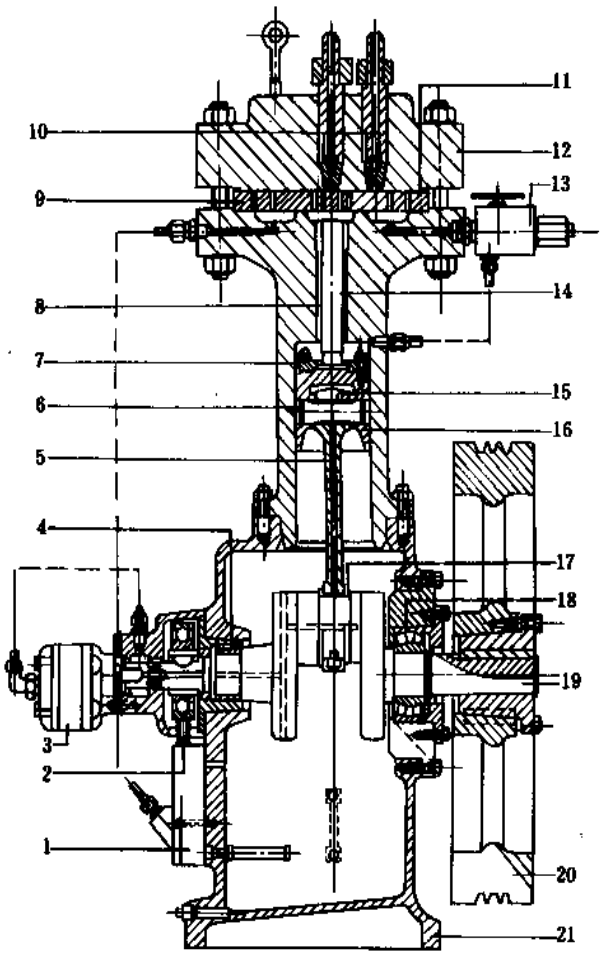


图 42 曲轴驱动 100 MPa 隔膜压缩机的剖面图

1—补偿泵；2—滚珠轴承；3—压缩机驱动的齿轮泵；4—滚针轴承；5—连杆；6—十字头销钉；7—气缸；8—衬套；9—油板；10—盘式气阀；11—隔膜；12—气体端；13—压力限制器；14—活塞；15—十字头轴瓦；16—十字头；17—精密轴承；18—锥形滚柱轴承；19—曲轴；20—飞轮；21—曲轴箱

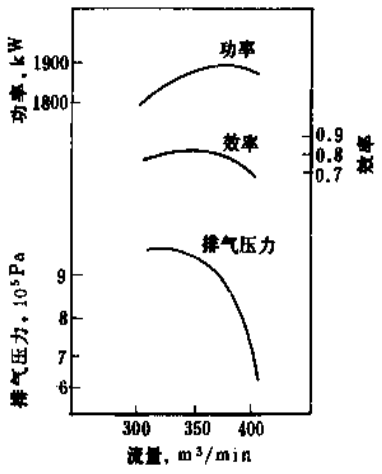


图 43 离心压缩机的性能曲线

高压离心压缩机都是由多个叶轮组成的多级离心压缩机，叶轮布置在一个或二个气缸中，要达到更高压力时可将二台多级离心压缩机组成串联机组。1963 年美国克拉克公司生产出第一台合成氨厂用的 14.7 MPa 高压离心压缩机。它用筒型机壳代替原来的水平剖分机壳，以改善机壳的结构强度。此种压缩机又称筒形压缩机，它能承受 10 MPa 以上的压力。70 年代美国、意大利和联邦德国先后制成 60～70 MPa 高压筒型压缩机，筒体壁厚达 280 mm。80 年代排气压力已达 80MPa 。250 MPa 的超高压离心压缩机也在研制中[20]。高压离心压缩机转速一般为 10000～20000 r/min，最大功率可达 20～30 MW，很多制造厂对高压离心压缩机产品已进行系列化。中国制造年产 300kt 合成氨厂用 GLY 2000-150/25 离心式高压氮氢气压缩机[21]，机壳为水平剖分式，正常工作转速 10140 r/min，设计排气压力 15 MPa，轴功率 16.3 MW。

7. 高压管、管件及阀门

高压管、管件及阀门组成高压过程的管路系统。它们是整个高压装置中的重要部分，高压管路系统任何部位有泄漏，均会影响高压装置的运行与安全，因此对高压管、管件及阀门的设计和制造有很高的技术要求，已发展成为一门独立的技术。

7.1. 高压管

用于高压系统的高压管有各种尺寸和材料，其使用的材料有低碳钢、合金钢、不锈钢、镍基合金、镍、钛等。由于高压管在极其苛刻的条件下工作，因此对其材料的质量有很高的要求，并不低于相应工作条件的容器等主要设备。高压管可以用无缝管或焊接管，但主要是采用无缝管，尤其是在超高压条件下只使用无缝管。高压管不但受高的应力，往往还要承受输送介质的压力脉动等引起的振动，尤其是与泵和压缩机连接的管子，更易直接引起管子疲劳破坏，因此除了对材料的冶炼质量有要求外，对钢管尺寸偏差、钢管内表面粗糙度、管端螺纹加工与对钢管弯曲加工等均有严格的要求。

各国对于高压钢管均有相应的标准，但对压力超过100 MPa的超高压管只有各钢管厂的专用标准。我国主要的高压钢管标准有国家标准GB 5310—85《高压锅炉用无缝钢管》与国家标准GB 6479—86《化肥设备用高压无缝钢管》。其中以化肥设备用高压无缝钢管的使用压力最高，其工作温度为－40～400℃，工作压力为9.8～31.4MPa。

由于单层厚壁大口径超高压无缝钢管的生产有不少困难，近年来开发了复合双层超高压管。双层管能承受更高的压力，较相同规格与材料的单层管有更好的抗疲

表13　超高压管的最高工作压力①

外径 b mm	内径 a mm	b/a	材　料	类型	最高工作压力 MPa
6	1.5	4	A②	单层	700
6	2.25	2.66	A②	单层	450
9.5	3.2	3	A②	单层	500
9.5	3.2	3	镍	单层	250
15	5	3	A②	单层	500
15	8	1.8	A②	单层	200
3.3	0.67	5	半硬化 0Cr17Ni12Mo2 钢	单层	1000
5	0.67	7.5	半硬化 0Cr17Ni12Mo2 钢	单层	1400③
20	1.67	12	半硬化 0Cr17Ni12Mo2 钢	双层	1400③
24	6	4	半硬化 0Cr17Ni12Mo2 钢	双层	700

① 最高工作压力为钢管厂的一般性规定，对用于有温度、腐蚀与疲劳等影响的要相应降低其工作压力。

② A为半硬化0Cr19Ni9、0Cr17Ni12Mo2与0Cr18Ni11Nb不锈钢。

③ 其爆破压力超过2000MPa。

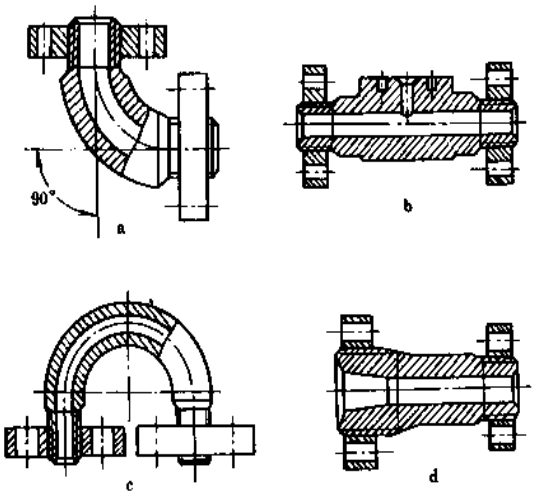


图44　用于高压的法兰连接管件

a. 弯头；b. 三通；c. U形弯头；d. 异径管

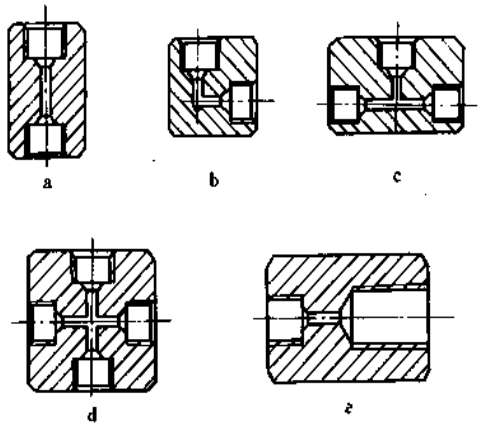


图45　用于超高压的管接头连接管件

a. 直通式接头；b. 弯头；c. 三通；d. 四通；e. 异径管

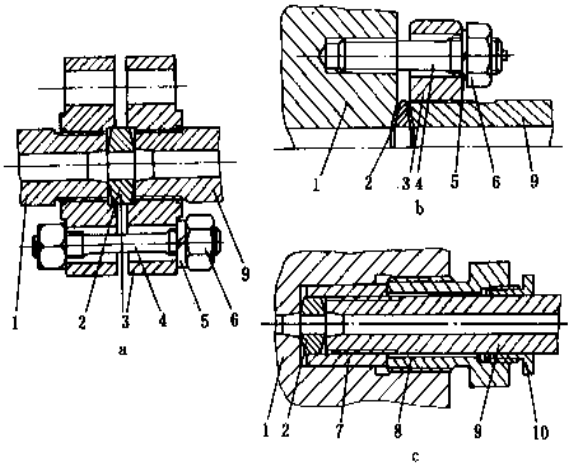


图46　管件的透镜垫密封

a、b. 法兰连接；c. 管接头连接

1—管件；2　透镜垫；3—法兰；4—螺栓；5—垫圈；6—螺母；7－螺套；8—接头螺母；9—管子；10—防松套

劳性能。目前已能制造出长达 12 m 的复合双层管。表 13 为一些钢管厂所生产超高压管的使用压力范围。

高压挠性金属软管的工作压力可达 80MPa。它适用于受疲劳载荷的工作条件，也能很好地适应工作压力的骤增。当挠性管用于较高温度时，其最高工作压力必须适当降低。

7.2. 高压管件

用于高压的法兰连接管件和用于超高压的管接头连接件如图 44、45 所示。

高压管件大多用压力加工方法制成，少数是用铸造与焊接方法制成，超高压管件均由锻件制成。高压管件的连接方式有焊接连接、法兰连接与管接头连接。焊接连接可用于大直径管件，但在石油化工等高压过程中，为便于拆卸与检修，主要采用法兰连接。法兰连接可用到 350 MPa 的压力。管接头连接的工作压力可更高于法兰连接，最高压力可达 1500 MPa，但其公称直径一般不超过 15 mm。

高压管、管件及阀门或设备间的密封主要采用透镜垫或锥形管端密封，其结构见图 46 与图 47。透镜垫或锥形管端密封均可用到 1500 MPa。当采用锥形管端密封时，应如图 48 (a) 所示保证正确的管端与密封面座的角度关系，通常 α_1 角应小于 α_2 角（例如 58°与 60°关系）。图 48 (b) 中的角度是不正确的。

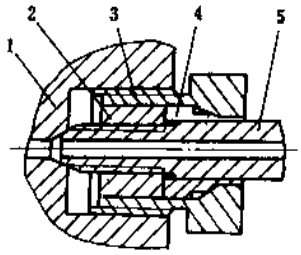


图 47 管件的锥形管端密封

1—管件；2—螺套；3—接头螺母；4—防松套；5—管子

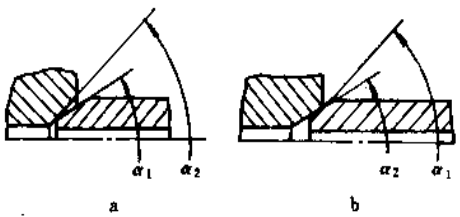


图 48 管端与密封面座的角度关系

a. 正确；b. 不正确

7.3. 高压阀门

阀门通常由阀体、阀盖、阀座、启闭件（阀瓣、塞体、闸板、蝶板和隔膜等）、驱动机构（阀杆和带它运动的阀门驱动装置）、密封件（填料、垫片等）和紧固件组成。阀门的控制功能是依靠驱动机构或流体驱动使启闭件升降。

图 49 为常用六种截断阀的基本结构图。

(1) 截止阀 截止阀开启高度小（一般为阀座通孔直径的 1/4），开关较迅速；启闭过程中密封面间一般无相对运动，不易磨损擦伤；阀瓣和阀座的维修方便。但是，启闭力和流体阻力较大，故口径不能太大。高压截止阀的口径一般不大于 150mm，为了降低启闭力，可采用图 50 所示高压平衡式截止阀。它采用压力平衡式阀瓣。流体从阀瓣下部通过小孔进入阀瓣上部，能抵消流体作用于阀瓣上的大部分轴向力。

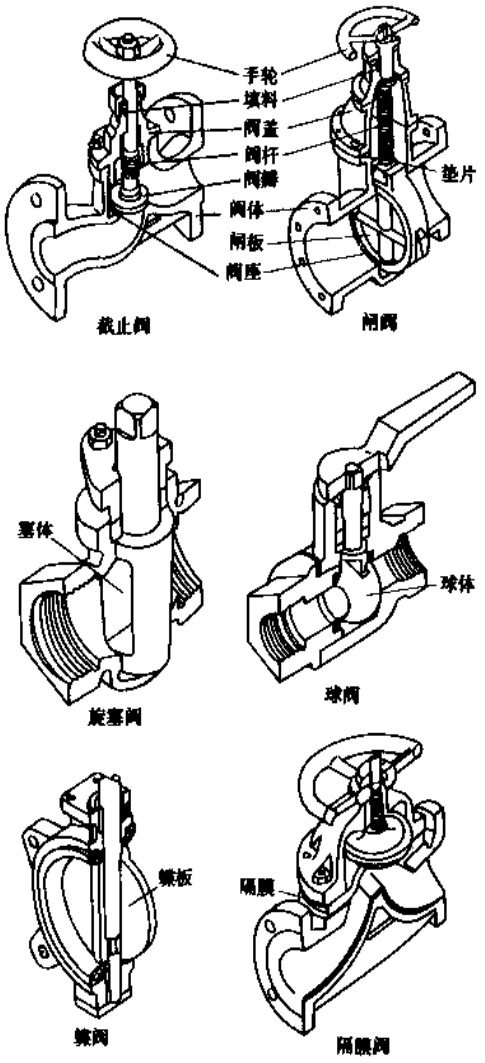


图 49 常用六种截断阀的基本结构

(2) 闸阀 闸阀的主要优点是流道通畅，流体阻力与启闭扭矩小；主要缺点是密封面易擦伤，启闭时间长，体形和重量大。闸阀通常用于截断流体，不宜于调节流

量，因为当闸阀处于半开位置时，闸板会受流体冲蚀和冲击而使密封面破坏，还会产生振动和噪声。闸阀在高压下只能用于较小口径，压力一般可达32MPa，温度可达980℃。

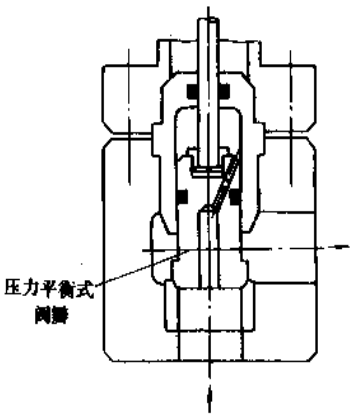


图50　高压平衡式截止阀

(3) 旋塞阀　旋塞阀结构简单，开关迅速，流体阻力小。普通旋塞阀靠精加工的金属塞体与阀体间的直接接触来密封，所以密封性能差，通常只能用于不高于1MPa的低压。为了将旋转阀应用于高压，已研制出许多新型结构。图51为一种高压油润滑旋转阀。特制的润滑脂从塞体顶端注入阀体锥孔和塞体之间，形成油膜以减小启闭力矩，提高密封性和使用寿命。它的工作压力可达64MPa，最高工作温度可达325℃，最大口径可达600mm。

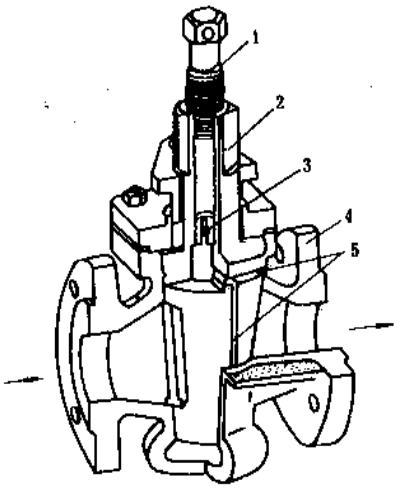


图51　高压油润滑旋塞阀
1—注油螺塞；2—塞体；3—止回阀；
4—阀体；5—储油沟槽

(4) 球阀　球阀的结构与旋塞阀相似，但其密封性与启闭力矩均较旋塞阀有显著改进。在各种阀门中球阀的流体阻力最小，且具有开关迅速，密封性好的优点。球阀的使用限制条件是密封材料的强度和寿命。高压球阀的工作压力可达70 MPa，温度范围从−253～540℃。

(5) 蝶阀　蝶阀结构简单，开关迅速，体积轻和启闭力矩小。按对密封要求不同，蝶阀可分别设计成具有截断、调节或截断兼调节的功能。蝶阀用于高压、高温工况主要受密封的限制。高压蝶阀工作压力可达14MPa。

(6) 隔膜阀　这种阀没有填料，因此不会泄漏，非常适用于悬浮液。隔膜阀的工作压力受到隔膜材料的限制，在高压时常采用金属隔膜。高压隔膜阀的工作压力可达100MPa。

(7) 止回阀　通常，流体在压力作用下使阀门的阀瓣开启，并从进口侧流向出口侧。当进口侧压力低于出口侧时，阀瓣在流体压力和本身重力的作用下自动地将通道关闭，阻止流体逆流。按阀瓣运动方式不同，止回

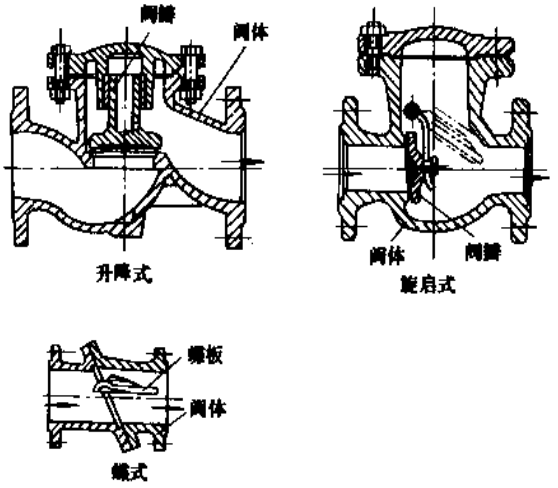


图52　止回阀的结构

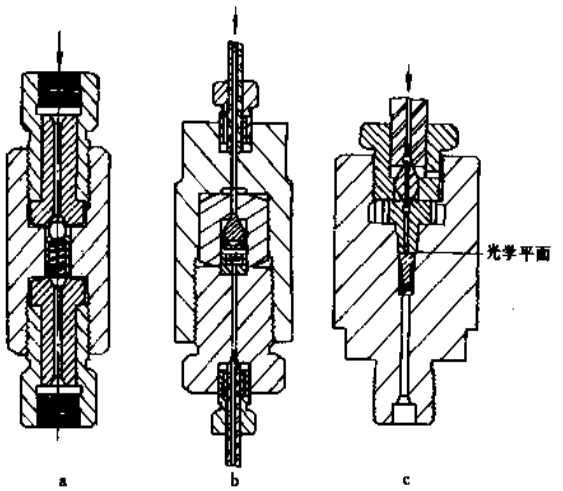


图53　高压止回阀
a. 球形阀瓣；b. 提升阀瓣；c. 平面阀瓣

阀可如图52所示分为升降式、旋启式和螺式三类。为达到更高的压力，如图53所示，采用球形阀瓣、提升阀瓣与平面阀瓣结构，其最高压力可达1500 MPa。

(8) 针形阀 其工作压力一般为100～1500 MPa。针形阀通常用来起启闭作用，也可以用作调节阀。主要的工作零件是在阀座内移动的针或者柱塞。其结构见图54。图54 (a) 为常用的“V”形阀杆端部，用于起启闭作用。图54 (b) 为可调节流量的阀杆。图54 (c) 为可对流量进行微调的阀杆。图54 (d) 用于较大的孔径，并且通常和软阀座配合使用。

(9) 减压阀 图55为简单结构的单级减压阀。其控制精度比较低。当需要更精确地把压力控制在恒定值时，可使用二级减压阀。将减压阀的弹簧改为液压或气压加载时即可对减压阀实现遥控。当阀的压力高于50 MPa时，采用伺服液压系统控制。

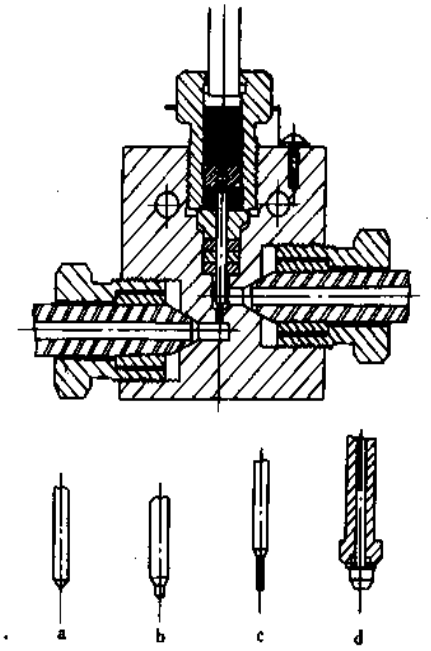


图54 针形阀
a、b、c、d为不同用途的阀杆端部

(10) 超压泄放装置 当被保护体内的流体达到略高于正常工作压力的某一规定值时，装置即自动开启，排放部分流体，使压力下降。图56是常用于高压的超压泄放装置。弹簧式安全阀在工业上使用最广泛。它的结构与止回阀相似，当流体作用于止逆阀瓣的力大于弹簧作用力时，阀门即排放。图56 (a) 是一种高压（约30 MPa）、大流量的弹簧式安全阀。图56 (b) 是一种超高压（约350MPa）、小流量的弹簧式安全阀。图56 (c) 是一种称作为爆破片的超高泄放装置，其最高爆破压力可达500 MPa[22]。爆破片的爆破压力通常选择比预期的最大操作压力约高10%。爆破后应更换新的爆破片。爆破片装置和弹簧式安全阀相比有一个优点，就是可以防止泄漏。而使用弹簧式安全阀，当压力接近释放压力时，易发生泄漏。在使用爆破片装置时应注意确保爆破时释放的流体安全地排放出去。

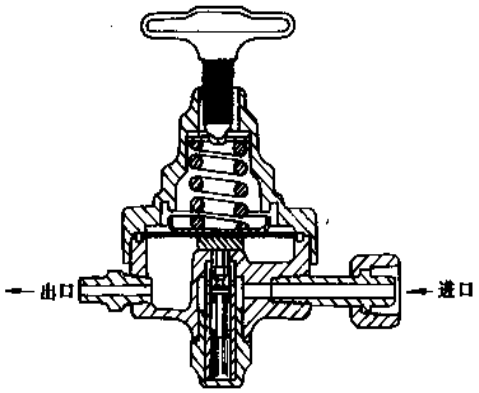


图55 单级减压阀

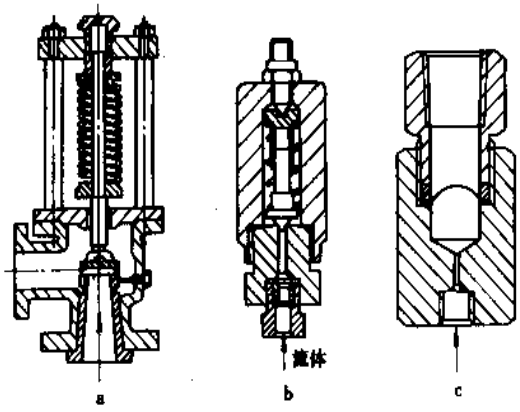


图56 三种用于高压的超压泄放装置
a、b. 弹簧式安全阀；c. 爆破片装置

8. 高压安全

高压系统中的能量随系统压力和容积的增大而增加。当系统发生事故，其贮存的能量突然释放时，会产生危害面极大的冲击波，并将设备及其附件的碎片甚至以超音速弹射出来。以液体（水、油等）为操作介质的高压系统，不如那些以气体为介质的高压系统危险，一旦设备破坏或发生泄漏，压力就会下降。这在一般情况下是如此，但在有些泄漏情况下，液体释放的能量高速推动金属碎片，人身如受到冲击时也会受伤害，甚至人被喷射的流体击中也会受伤害。例如，在进行柴油发动机的燃料喷射器试验时，试验压力只有7～30 MPa，有人却受到严重伤害。高压气体的泄漏也会引起中毒、燃烧

与二次爆炸事故。因此，为保证安全，对高压系统受压设备与部件的设计、制造与检验均应有严格的要求，在高压系统操作时还应严格遵守相应的高压操作规程。

8.1. 设计、制造与检验

在整个高压系统中，最危险的设备是高压容器，因此各国对压力容器的设计、制造与检验均制订有相应的法规、规范与标准。为了确保压力容器的使用安全，中华人民共和国国务院于1982年颁布了《锅炉压力容器安全监察暂行条例》，中华人民共和国劳动部又颁布了贯彻此条例的实施细则，还颁布了《压力容器安全技术监察规程》、《在用压力容器检验规程》与《压力容器产品安全质量监督检验规则》等压力容器安全监察法规。按照这些法规，高压容器的设计必须由经审查批准具备资格的设计单位与人员进行设计；高压容器的制造必须由经审查批准具备资格的制造厂进行制造，在制造时应有完善的质量保证体系，并在独立于制造厂与用户的第三方压力容器检验单位的监督下，确保产品的制造质量能符合设计 的要求；高压容器投入使用后，还应由具备资格的检验单位与检验人员，按照《在用压力容器检验规程》定期进行检验，经检验合格后才能继续使用。

对高压系统的泵体、阀体、管或管件等受压部件也应按相应的标准、规范进行设计、制造与检验，以确保其质量。例如在生产中曾多次发生因管件用错材料，发生爆炸，造成人身伤亡的事故。因此，对高压系统的任一受压部件的质量均不能忽视。

不仅对高压系统的设备与受压部件有严格的质量要求，还应正确进行整个高压系统的设计 、安装与检验。例如高压管系设计不当，在运行中发生管系振动，有可能发生管子疲劳破坏，引起爆炸事故。新安装的高压系统与经检修后的高压系统，在投入运行前，应按照相应的试验规程进行全系统的试验，试验合格后才能投入运行。

8.2. 高压操作规程

很多事故是由于操作不当或缺乏安全操作措施所造成的，因此必须严格遵守有关系统的高压操作规程。

操作规程中不仅要清楚地介绍系统中的设备，并逐一阐述它们的操作方法原理，还要写明操作人员和管理人员以及确定总负责人。责任要分清，人员要落实到各个指定的岗位。有关人员必须经过全面岗位培训。

在操作规程中除对设备的正常操作有规定外，还应包括：① 设备不正常时紧急处理的规定；② 有关设备试验与维修的规定；③ 对可能发生气体泄漏的处理方法规定；④ 对安全连锁、防护等的说明及其在操作时所处位置的规定，⑤ 对不可避免会发生的偶然性系统变化的处理规定。

8.3. 事故破坏分析

对高压设备发生灾难性事故的危害性可预先进行计算分析。如高压容器发生爆炸事故主要是产生冲击波与飞出碎片，可对其产生的冲击波与飞出碎片的危害性进行初步计算分析。这对于设计者选定高压系统的现场位置、建筑物的结构形式和安全防护措施都很有价值。如有必要，还可采用更精确的计算分析方法。

图57为典型冲击波的压力-时间曲线，图中有超压与动压。超压为冲击压力，与气体分子的压缩有关，而动压则是冲击波前沿后面的高速气体的压力。峰值超压 p_0 与峰值动压 q_0 决定于爆炸源，并会因受结构的反射而增大。冲击波所产生的峰值可用以下方法求得。

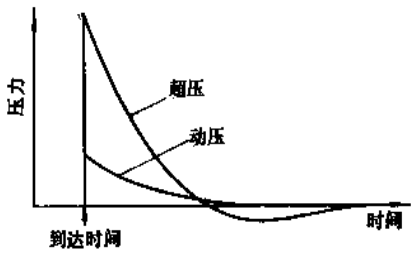


图57　在一次爆炸后，某一位置处超压与动压随时间的变化

若某种高压气体突然泄放，并进行绝热膨胀，假设它是理想气体，且其比热值与温度无关，则其所释放的能量可用下列公式进行计算：

$$E=\frac{P_1V_1}{\gamma-1}\left[1-\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\gamma-1/\gamma}\right] \tag{5}$$

式中　P_1 ——气体泄放前的压力，Pa；

P_2 ——气体泄放后的压力，Pa；

V_1 ——气体泄放前的体积，m^3；

γ ——比热容比；

E ——释放的总能量，J。

如泄放出的气体是一易爆气体混合物、或含氧的易爆气体混合物，则还应再加上化学能。通常认为最多有50%的反应热转化为爆炸能，例如用氧和氢的液体火箭燃料所做的试验证明只有20%的能量转化为爆炸能。

为了计算破坏程度，可将气体爆炸释放出的能量折算为一定重量TNT炸药的爆炸能量。假定在缺氧的环境中每kg TNT释放4257 kJ的能量。图58表示出907 t TNT当量的地面核爆炸时其冲击波的峰值超压与峰值动压对爆炸物距离的对数-对数座标关系。对于重量为 W 当量TNT的爆炸气体，获得某一超压或动压的距离 D，可由下式求得：

$$D=D_1\left(\frac{W}{W_1}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{6}$$

式中 D_1——由图58查得该峰值超压或峰值静压的距离，m；

D——距离，m；

W——重量，kg。

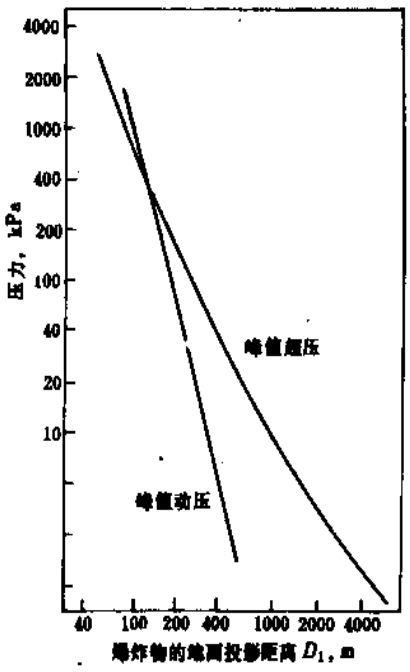


图58 907 t TNT当量的地面核爆炸的峰值超压与峰值动压随距离的变化

由峰值超压用表14可估算出因冲击波所造成的损失。

表14 峰值超压对各种结构的破坏

结构	峰值超压，kPa		
	轻微破坏	中等破坏	严重破坏
窗	1.5		3.5
木框架结构	3.5	5	10
机动车辆	20	70	110
钢筋混凝土框架和墙的多层结构	20	40	60
承重砖墙建筑	7	28	40
钢框架办公楼	14	28	70
波纹钢或铝挡板	3.5	5	7
轻质墙的轻型钢框架工业建筑	7	14	20
承重墙的中型钢框架工业建筑	14	28	55

还应指出，图58所给出的压力是对核爆炸而言。对于常规爆炸，用该图确定某压力下的影响距离可能偏高。这差别在于核爆炸与TNT爆炸的性质不同，TNT爆炸的压力较高，但正的脉冲持续时间比同样当量重量的核爆炸短。

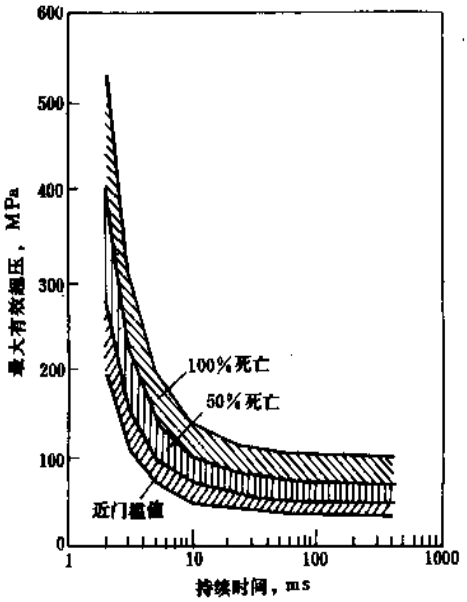


图59 超压与持续时间对青年人死亡的影响

冲击波也会使人身伤亡。图59为冲击波持续时间对青年人死亡的影响。持续时间低于10ms后，致人死亡的最大有效超压迅速增高。

爆炸时，耳膜破裂和中耳损伤的临界过压为30 kPa，而达101 kPa时将使50%曝露的耳膜破裂。

容器破坏（例如器壁的破坏）时，使碎片飞出的能量不超过总能量的20%。当容器为脆性破坏时，该值接近20%。塑性破坏时，此百分数就低得多，这也是设计者尽可能选用韧性材料的另一个理由。当容器的端部产生破坏时，百分数可能高于20%。由估算得的能量与碎片的重量即可用下式算得碎片的速度：

$$\frac{1}{2}mv^2=E' \tag{7}$$

式中 E'——使碎片飞出的能量，J；

m——碎片的重量，kg；

v——碎片飞行的速度，m/s。

碎片打入被冲击物的深度，可用以下经验公式进行计算：

$$d=km^{0.4}v^{1.5} \tag{8}$$

式中 d——打入被冲击物的深度，m；

k——与被冲击材料有关的系数，对混凝土 $k=5.5\times10^{-6}$；

m 与 v——同式（7）。

参考文献

[1] 大连工学院编，袁一、曾宪龙修订，《大型氨厂合成氨生产工艺(烃类蒸汽转化法)》，406页，化学工业出版社，北京，1984年。

[2] Windgassen, K., "The International Conference on Welding Low Temperature Containment Plant", pp. 231～236, The Welding Institute, Cambridge, 1973.

[3] 中国机械工程学会压力容器学会代表团，压力容器，2(3)，2(1985)。

[4] 张立权，化工与通用机械，11(1)，35(1982)。

[5] 压力容器国外技术进展编写组，《压力容器——国外技术进展》，中册，490页，合肥通用机械研究所，合肥，1975年。

[6] Макаров, В. М., Зисельман, Б. Г., "Рулонированные Сосуды Высокого Давления" стр. 28～36, Машиностроение, Москва, 1985.

[7] 同[5]，506～507页。

[8] Karl, E., *Chemical Engineering Progress*, 68(11), 56(1972).

[9] Guohui Zhu et al., in Verband der technischen Überwachungs-Vereine e. V. (eds), "Pressure Vessel Technology", vol. 2, pp. 1076～1087, Verband der Technischen Überwachungs-Vereine e. V., Essen, 1992.

[10] 大江 力等，压力技術，27(2)，2～10(1989).

[11] 陶冶，压力容器，2(5)，62～63(1984)。

[12] 朱振玉等，压力容器，3(1)，48～54(1985)。

[13] Crossland, B., *Int. J. Pres. Ves. and Piping*, 12(3), 125 (1983).

[14] 日本神奈川县高压气体协会编，齐树柏译，《防止高温高压压力容器的破坏》，156～163页，中国石油化工总公司北京设计院，北京，1988年。

[15] Liu, C. et al., in Verband der Technischen Überwachungs-Vereine e. V. (eds), "Pressure Vessel Technology", vol. 2, pp. 947～959, Verband der Technischen Überwachungs-Vereine e. V., Essen, 1992.

[16] Nichols, R. W., in The American Society of Mechanical Engineers (eds), "Pressure Vessel Technology", vol. 3, p. 4, The American Society of Mechanical Engineers, New York, 1985.

[17] "Catalogue: High-and Ultra High-Pressure Plunger Pump", Paul Hammelmann Maschinenfabrik GmbH, Oelde, Germany, 1989.

[18] 《大隆机器厂产品样本》，大隆机器厂，上海，1987年。

[19] 同[13]，12(3)，124(1983).

[20] Sturb, R. A., Matile, C., *Hydrocarbon Processing*, 54(6), 67～72(1975).

[21] 合肥通用机械研究所，《30万吨/年合成氨及24万吨/年尿素装置主要设备试制科研报告选编》，上册，1页，合肥通用机械研究所，1977年(内部资料)。

[22] "Catalogue EG 8908: Burstingdiscs", Rembe® GmbH, Brilon, Germany, 1989.

基本参考文献

1. 伊恩·L·斯佩恩、杰克·波韦编著，陈国理等译，《高压技术》，第1卷，化学工业出版社，北京，1987年。
2. 伊恩·L·斯佩恩、杰克·波韦编著，高家驹主译，《高压技术，第2卷，化学工业出版社，北京，1988年。
3. 机械工程编辑委员会，《中国大百科全书·机械工程》，I，II，中国大百科全书出版社，北京，1987年。
4. 朱秋尔主编，《高压容器设计》，上海科学技术出版社，上海，1986年。
5. 邵国华主编，《超高压容器设计》，上海科学技术出版社，上海，1984年。
6. GB 150—89。
7. 中华人民共和国劳动部，《压力容器安全技术监察规程》，劳动部锅炉压力容器安全杂志社，1990年。
8. 日本高压力技术协会 HPIS-C-103—1989.
9. Liu, C., Nichols, R. W., "Pressure Vessel Technology", vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1989.
10. Nichols, R. W., "Developments in Pressure Vessel Technology-4·Design for Specific Applications", Applied Science Publishers, London, New York, 1983.
11. Хисматулин, Е. Р., Королов, Е. М., Лившиц, В. И. и др., "Сосуды и Трубопроводы Высокого Давления: Справочник", Машиностроение, Москва, 1990.
12. 关醒凡编著，《泵的理论与设计》，机械工业出版社，北京，1987年。
13. Schulz, H., "Die Pumpen", 13 Neubearbeite Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1977.
14. 活塞式压缩机设计编写组，《活塞式压缩机设计》，机械工业出版社，北京，1981年。
15. 邓定国、束鹏程主编，《回转式压缩机》，机械工业出版社，北京，1982年。
16. 西安交通大学透平压缩机教研室编著，《离心压缩机原理》，机械工业出版社，北京，1980年。
17. Kemply, J., "Valve Users Manual", Mechanical Engineering Publ., Ltd., London, 1980.

gao he gaohejin

锆和锆合金　Zirconium and Zirconium Alloys

马　杰　北京有色金属研究总院
吕镇和　北京有色金属研究总院

1. 锆……763
1.1. 概述……763
1.2. 性质……763
1.3. 资源……765
1.4. 采矿和选矿……765
1.5. 冶炼……765
1.5.1. 原子能级海绵锆生产……765
1.5.2. 锆粉生产……768
1.6. 锆的精炼……768
1.6.1. 碘化法……768
1.6.2. 电子束熔炼法……769
2. 锆合金……769
2.1. 类别……769
2.1.1. 核反应堆用锆合金……769
2.1.2. 消气剂用锆合金……769
2.2. 性能……770
2.2.1. 物理性能……770
2.2.2. 力学性能……770
2.2.3. 在水和蒸汽中的腐蚀性能……770
2.2.4. 辐照性能……772
2.2.5. 消气性能……773
2.3. 制备……773
2.3.1. 核反应堆用锆合金……773
2.3.2. 电真空消气剂用锆合金的制备……774
3. 应用……774
3.1. 原子能工业……774
3.2. 电真空及灯泡工业……774
3.3. 化学工业……774
3.4. 其它方面的应用……774
4. 规格与分析方法……774
4.1. 规格与质量标准……774
4.2. 分析方法……774
5. 安全与环境保护……774
6. 经济状况……775
参考文献……775

1. 锆

1.1. 概　述

锆 [7440-67-7]，Zr，原子序数 40，在元素周期表中钛、锆和铪为ⅣB族，锆有五种天然同位素^{90}Zr [13982-15-5]、^{91}Zr [14331-93-2]、^{92}Zr [14392-15-5]、^{94}Zr [14119-12-1] 和^{96}Zr [15691-06-2]，锆的平均原子量为 91.22。

锆在地壳中的丰度约为 0.022%，和铬大致相当，多于常见金属铜、锌、钒及铅[1,2]。

锆是德国人克拉普罗特 (M. H. Klaproth) 于 1789 年在锆 (英) 石 [1490-68-2] 中发现的，1824 年瑞典人贝采利乌斯 (J. J. Berzelius) 用钾还原 K_2ZrF_6 [16923-95-8] 第一次制得金属锆，由于杂质多，所得锆是黑色脆性粉末[3]。1914 年德国人莱利 (D. Lely) 用高纯钠还原纯净的 $ZrCl_4$ [10026-11-6]，始得延性金属锆[4]。1925 年范阿克耳 (A. E. Van Arkel) 和德布尔 (J. H. De Bore) 在电热丝上热解离 ZrI_4 [13986-26-0] 蒸气，制得纯净的结晶锆棒[5]。工业生产可锻性锆的方法，是克劳尔 (W. J. Kroll) 于 1944 年在美国研究成功的用镁还原四氯化锆制锆的方法[6]。

锆的重要用途是以其合金用于核反应堆，这种锆的含铪量要不大于万分之一[7]。

1.2. 性　质

锆是一种坚硬的金属，具有金属光泽，其外观似不

表 1 锆的主要物理性能

项 目	数 值	参考文献
密度(298K),g/cm³	6.52	[8]
晶体结构		
α_{Zr}(密集六方晶格),nm	a=0.361 c=0.5146	[9,10]
β_{Zr}(体心立方晶格),nm	a=0.361	
$\alpha_{Zr}\rightarrow\beta_{Zr}$转变温度,K	1136±5	[11]
熔点,K	2125±10	[12,13]
沸点,K	4577±100	[13]
转化热,kJ/mol	3.89±0.08	[13]
熔化热,kJ/mol	18.8±2.1	[14]
汽化热,kJ/mol	573.2±4.6	[15]
比热容(298～1136K),J/(mol·K)		[11,16]
α_{Zr}	$22.857\pm8.970\times10^{-3}T-0.69\times10^{5}T^{-2}$	
β_{Zr}	$21.493\pm6.586\times10^{-3}T+36.718\times10^{5}T^{-2}$	
线膨胀系数(293～973K),K⁻¹	8.9×10^{-6}	[17]
热导率(273～1900K)W/(m·K)		[18]
0～10K	$1.08189\times10^{-1}T+1.65524\times10^{-3}T^{2}-2.63239\times10^{-4}T^{3}$	
10～25K	$9.48650\times10^{-1}+3.44316\times10^{-1}T-1.79663\times10^{-2}T^{2}+2.2828\times10^{-4}T^{3}$	
25～80K	$1.80754-5.5095\times10^{-2}T-7.61819\times10^{-4}T^{2}-3.720\times10^{-6}T^{3}$	
80～500K	$5.18009\times10^{-1}-2.36738\times10^{-3}T+6.28905\times10^{-6}T^{2}-5.58159\times10^{-9}T^{3}$	
500～1900K	$2.44486\times10^{-1}-2.3982\times10^{-4}T+2.27218\times10^{-7}T^{2}-6.24923\times10^{-11}T^{3}$	
电阻率(298K),Ω·cm		[19,20]
结晶锆	$43.74\pm0.08\times10^{-6}$	
海绵锆铸锭	$50\sim55\times10^{-6}$	
电阻率温度系数(273～473K),K⁻¹	42.5×10^{-4}	[21]
热中子捕截面积,m²	18×10^{-30}	[22]
布氏硬度 HB(海绵锆铸锭)	100～120	[23]

锈钢，物理、化学性能和机械性能类似钛。锆的主要物理性能列入表 1。

锆有 4 个价电子，两两排列在最外和次外电子层，锆的特征价态为 4 价，在水溶液中锆总是呈现 4 价，而在无水锆化合物中，锆可以有 1、2、3 和 4 价价态。锆既可形成碱性化合物，也可生成酸性化合物。锆盐在水溶液中易水解，这也是锆化学的特性之一，其水解历程，先形成锆氧离子（ZrO^{2+}），锆的多聚离子，二锆氧离子（$Zr_2O_3^{2+}$），最后形成氢氧化锆[24]。

锆虽然是像铝一样的高活性金属，但由于在它的表面总形成一层牢固致密的氧化膜，而失去了它应有的活性。

锆能与各种气体发生反应，形成相应的化合物。锆极易与氧反应，生成氧化锆（ZrO_2）[1314-23-4][25]，锆的形态不同与氧反应的活性可表现出很大差异，细微的锆粉在空气中能自燃，粒度的大小不同，着火点在 80～285℃之间。致密锆块很稳定，在空气中要加热至 600℃以上，才与氧发生反应。锆能与一些稳定的气体氧化物反应（如，CO_2、SO_2 及水汽）生成氧化锆。锆与氮反应的活性低于与氧的反应，氮在锆中的溶解度大约为 25%（原子）[25]。由于氮在锆中扩散缓慢，在 700℃下，在氮气中加热 3 分钟仅能生成 0.3μm 的氮化锆层；在 900℃下，加热 3 分钟氮化锆层可达 1.2μm；要充分氮化形成氮化锆（ZrN），需将锆在氮气中加热至 1300℃；如在氮气中含有氧，或锆的表面存在氧，则可加速锆的氮化作用。锆与氢反应生成氢化锆[7704-99-6][25]，反应的起始温度约为 250℃，升高温度可加速反应，最大吸氢量形成相当于 ZrH_2 的氢化锆。锆与氢的反应是可逆的，氢化锆在真空中加热又会放出氢，放氢反应起始温度约为 400℃，要放出全部吸收的氢，需加热至 900～1000℃。在加热的条件下，锆能与卤素反应，生成相应的卤化物[25]。

在温度高于 1000℃的条件下，锆能与碳反应生成碳化锆 ZrC[26]。

锆有优良的耐腐蚀性能，优于钛近似于钽、铌[26,27]，锆能有效地抵抗水、蒸汽、无机酸、有机酸、强碱、盐溶液和熔盐的腐蚀。在低于 100℃的条件下，锆不受任何浓度的盐酸、硝酸和 55%以下硫酸的浸蚀（如硫酸中含有 Cu^{2+}、Fe^{3+}、F^- 和 NO_3^- 时，能强化硫酸对锆的腐蚀作

用)。锆能耐沸腾烧碱的腐蚀，也能很好地抵抗氢溴酸、氢碘酸的腐蚀，锆在室温的王水中稳定，锆能被氢氟酸、磷酸和100℃的浓硫酸溶解。

1.3. 资　源[28,29]

自然界中已知的锆矿有30多种，这些矿物可分为三类，硅酸盐——锆英石 [1490-682]、氧化物——斜锆石 [12036-23-6] 和异性石 [12173-26-1] 等。

锆英石，也叫锆石、风信子石或曲晶石，它是主要的锆矿物，约占锆矿的90%，其主要组成是，ZrO_2 61～67%，SiO_2 33～31%，HfO_2 0.5～3%。其密度为4.2～4.9g/cm³，硬度7.6，折射率1.9～2.0，熔化温度约2430℃，热膨胀系数4.5×10^{-6}。

斜锆石，主要成分为 ZrO_2 96.5～98.6%，HfO_2 约为1～1.8%，因含有不同的其它杂质元素，可以呈现白、红、黑、褐或黄色，密度5.5～6.0 g/cm³，硬度6.5，熔化温度2500～2950℃。

异性石，化学组成一般为12～14%ZrO_2，47.2～51.2%SiO_2，11.6～17.3%Na_2O，3.1～7.1%FeO和0.7～1.6%Cl^-。

锆矿遍及世界各地，据美国矿务局1985年公布的资料，世界锆矿（以 ZrO_2 计）储量为2600多万t，澳大利亚约占总储量的一半，居世界第一位，其次为南非地区、美国和前苏联。中国也有较丰富的储藏，约为530万t，居世界第五位。

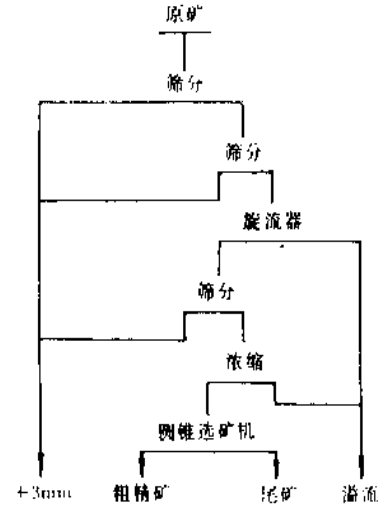
锆矿在自然界的赋存主要是冲积砂矿，约占73%，其余约27%为原生岩矿，现在在采用的矿都是砂矿。

1.4. 采矿和选矿[30,31]

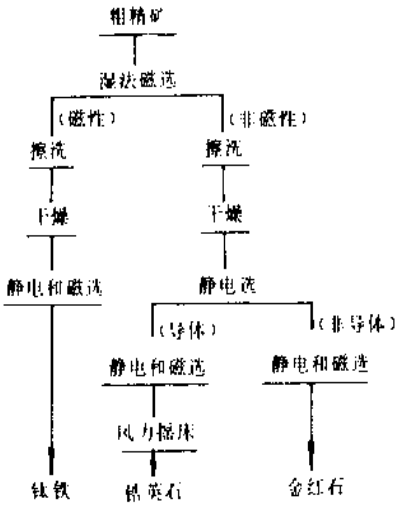
目前使用的锆矿主要是锆英石砂矿，锆英石在冲积砂矿中与钛铁矿、金红石、独居石及蓝晶石共存。锆英石是作为开采钛锆矿副产品与钛铁矿同时获得。

表2　锆英石精矿主要成分，%

国别	级　别		$Zr(Hf)O_2$	TiO_2	Fe_2O_3	P_2O_5
澳大利亚	标准"L"级		65	0.25	0.12	
	粗粒级		66	0.25	0.15	
	O.L级		65.5	0.25	0.10	
	煅烧陶瓷级		66	0.10	0.06	
中国	一级	一类	65	0.5	0.30	0.15
		二类	65	1.0	0.30	0.30
	二　级		63	2.0	0.70	0.50
	三　级		60	3.0	1.00	0.80



a. 粗选



b. 精选

图1　锆英石砂矿选矿原则流程

主要采矿方法有水采和干采两种。水采是用大型绞吸式挖掘船采集，这种方法可以把水面上下的矿同时采掘，适用于水源充足，矿体比较松散，无大块砾石的矿区使用。干采是用大型拖拉铲运机，推土机和装载机采集。

选矿包括粗选和精选，原则选矿流程如图1所示。原矿经粗选得粗精矿，后者再经精选得精矿——锆英石，其主要成分见表2。

1.5. 冶　炼

1.5.1. 原子能级海绵锆生产[32～43]

海绵锆90%用于原子能工业，原子能级海绵锆生产工艺流程示于图2，生产设备流程（萃取法）示于图3。

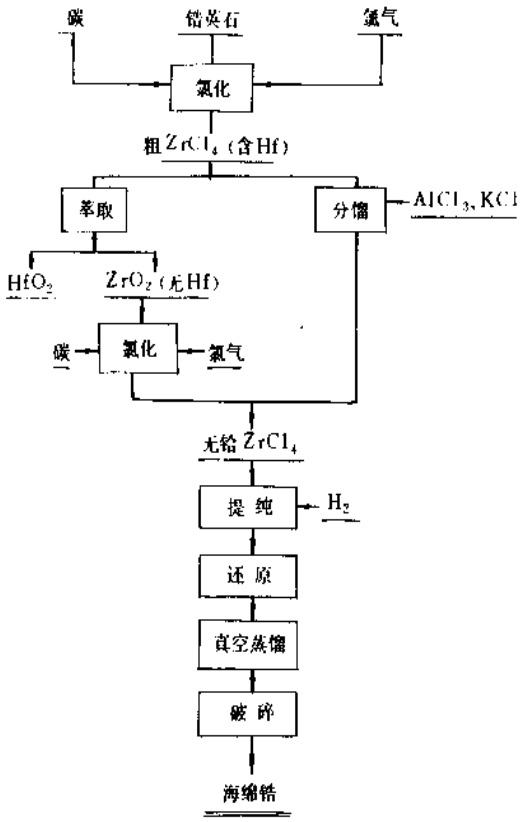


图2　原子能级海绵锆生产工艺流程图

该法的主要工序是锆英石氯化、湿法或火法分离锆铪、提纯、还原和真空蒸馏。因本产品金属锆是多孔物，形似海绵，故称为海绵锆。取消分离锆铪的有关工序，即为工业锆生产流程。

锆英石氯化。锆英石粉和石油焦粉按碳过量25%配料、混匀，在工频加热沸腾氯化炉中，于1000℃下氯化（$ZrSiO_4+4C+4Cl_2 \longrightarrow ZrCl_4+SiCl_4+4CO$），得$ZrCl_4$，并副产$SiCl_4$，两产品沸点不同被分别收集。

锆铪分离参见铪和铪化合物。

无铪氧化锆氯化，使用液-液萃取法分离锆铪，得到的是无铪氧化锆，需再次进行氯化制成$ZrCl_4$（无铪），所用工艺方法与锆英石氯化相似。

$ZrCl_4$提纯。为了确保原子能级锆的质量，氯化所得$ZrCl_4$要进行提纯，提纯是利用$ZrCl_4$与其所含杂质氯化物间沸点的差异进行的，表3列出了各有关氯化物的沸点。

从表3可以看出，如以$ZrCl_4$的升华点331℃作基准，可把$ZrCl_4$中所含各杂质分成三类，第一类可称为低沸物，其沸点低于331℃，如$SiCl_4$、$TiCl_4$和$AlCl_3$等；第二类为高沸物，如$MnCl_2$、$NiCl_2$、$FeCl_2$等；第三类是与$ZrCl_4$有相近沸点的化合物如$FeCl_3$沸点为314℃。对第一、二类杂质只需用简单的控温蒸馏即可与$ZrCl_4$分离除去，对第三类要通过化学处理，再予以除去（$FeCl_3+1/2H_2=FeCl_2+HCl$）。

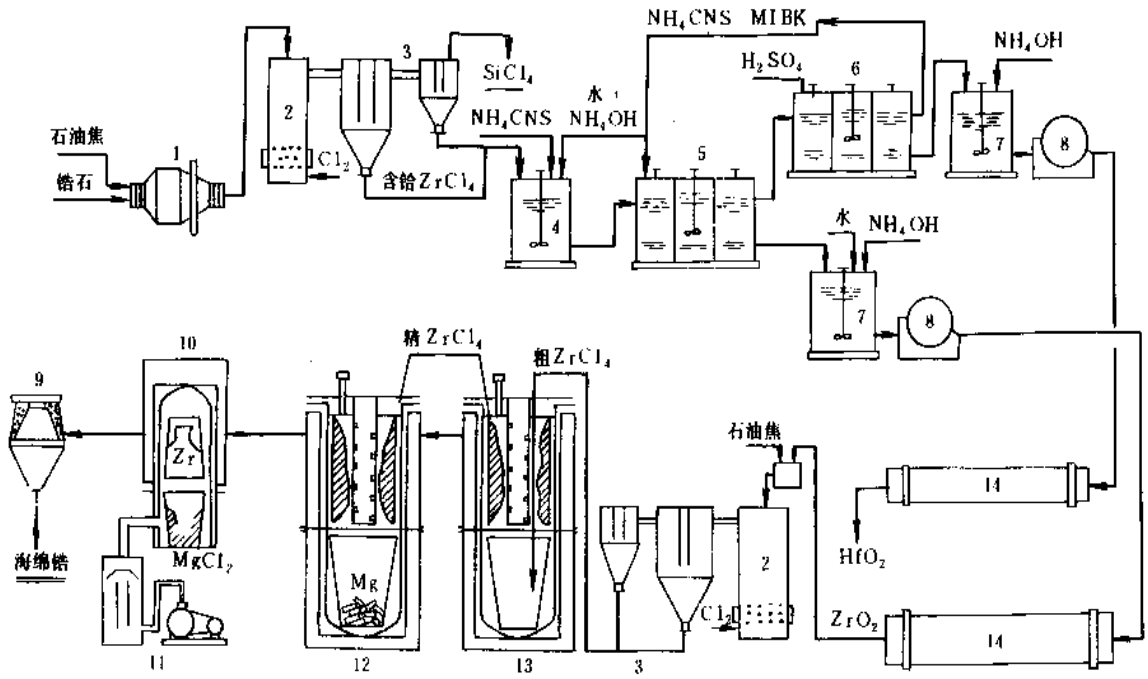


图3　原子能级海绵锆生产（萃取法）设备流程图

1—混料机；2—氯化炉；3—冷凝器，4—配料槽；5—萃取槽；6—反萃取槽；7—沉淀槽；8—过滤机；9—破碎机；10—蒸馏炉；11—真空装置；12—还原炉；13—提纯炉；14—煅烧窑

表3　常见金属氯化物熔点、沸点

化合物名称	分子式	熔点,℃	沸点,℃
氯化硼	BCl_3	−107	12.5
氯化硅	$SiCl_4$	−68	57
氯化钛	$TiCl_4$	−23	136
氯化铌	$NbCl_5$	194	240
氯化钽	$TaCl_5$	216.5	242
氯化铝	$AlCl_3$	192	180.5（升华）
氯化铁	$FeCl_3$	306	315
氯化铪	$HfCl_4$	432	317（升华）
氯化锆	$ZrCl_4$	431	331（升华）
氯化铬	$CrCl_3$		950（升华）
氯化钡	$BaCl_2$	962	1560
氯化亚铁	$FeCl_2$	672	1026
氯化锰	$MnCl_2$	650	1190
氯化铜	$CuCl_2$	430	1359

工业上提纯 $ZrCl_4$ 就是靠各氯化杂质与 $ZrCl_4$ 沸点的差异，用控温分阶段蒸发实现的。所用设备是能上下部两段分别加热的提纯炉。提纯罐下部装待提纯的粗 $ZrCl_4$，提纯罐上部有供冷凝收集精 $ZrCl_4$ 的水冷凝器。在连续抽空的条件下，提纯罐上、下部都加热至250℃，第一类杂质被汽化除去。停止抽空，向罐内充入氩气至微正压，保持上部温度为250℃，逐步升高下部温度，这时 $ZrCl_4$ 被汽化，并同时被水冷凝器冷凝收集。下部最终升温至580℃左右，$ZrCl_4$ 被全部转移至提纯罐的上部，$FeCl_2$ 和其它第二类杂质仍留在提纯罐下部，成为残渣，从而实现了对 $ZrCl_4$ 的提纯。

制取金属锆。$ZrCl_4$ 蒸气与液体镁（镁过量20%）进行还原反应得到金属锆［$ZrCl_4(g)+2Mg(l)=Zr(s)+2MgCl_2(l)$］。对此反应要给予适当的控制，以避免生成低价氯化锆的副反应（$2ZrCl_4+Mg=2ZrCl_3+MgCl_2$，$ZrCl_4+Mg=ZrCl_2+MgCl_2$）发生。因为，生成低价氯化锆，不仅降低了锆的实收率，而且会由于在进行真空蒸馏时，低价氯化锆发生歧化反应（$2ZrCl_3=ZrCl_2+ZrCl_4$，$3ZrCl_2=2ZrCl+ZrCl_4$，$4ZrCl=3Zr+ZrCl_4$）生成易自燃的微细锆粉，这将大大增加在真空蒸馏后，锆出炉时烧毁的危险。从上述反应可知，生成低价氯化锆的条件是镁量不足，在正常的反应条件下，镁是过量的，不应发生生成低价氯化锆的反应，而在实际的生产中，常发生由于还原反应条件的控制不当，镁以蒸气的形式进入还原坩埚以外的反应空间，在此情况下的反应，实际上是镁量相对不足，而生成低价氯化锆。

工业上生产金属锆是在具有上下两段加热的还原炉中进行的，盛镁的还原坩埚装在还原罐的下部，还原罐的上部装 $ZrCl_4$，装配完毕的还原罐，置于还原炉中。抽真空，并升温至250℃，以脱除空气和水汽，停止抽空，充入氩气至正压，上下部配合升温。由于升温罐内压力增大，放出部分气体，随升温应协调放气，以调整罐内氩气（或 $ZrCl_4$）分压，一般应控制氩气分压为总压的1/3左右，这样可以达到使还原反应正常进行，最终下部达800℃，上部达600℃结束反应。反应条件控制得当，几乎可以避免生成锆的低价氯化物。

真空蒸馏，还原反应得到的是锆、氯化镁及过剩镁的混合物，通过真空蒸馏使锆与氯化镁、镁分离，获得海绵金属锆。工业生产中，真空蒸馏是在蒸馏罐中进行的，真空度约为 1×10^{-2}Pa，温度最终达到910℃，温度不可再高，以防局部温度超过934℃时，锆将与坩埚反应形成锆-铁共晶体，污染产品锆。特别值得指出的是，蒸馏完毕、从蒸馏罐中取出海绵锆的操作，首先是要保证反应产物在氩气保护下充分冷却至室温，再经过“钝化”处理，才可以开启蒸馏罐取出海绵锆。否则，常会引起产品自燃烧毁。“钝化”作业是先用经 $CaCl_2$ 干燥的空气分3~4次置换出罐内的氩气，无发热等异常现象，再用泵抽出罐内的干燥空气，充入氩气，用室内空气重复上述操作一遍，使蒸馏罐内的气氛与室内空气相同，无异常，才可小心开启蒸馏罐，取出海绵锆产品。

海绵锆产品在还原坩埚内的分布形状示于图4。A型海绵锆是大块致密产物，约占35%；B型是还原反应开始初期生成物，氮和铁等大多数金属杂质都稍高，约占20%；C型是多孔的海绵体锆，杂质低，约占35%；E型海绵锆，因含杂质高，作为废品处理。

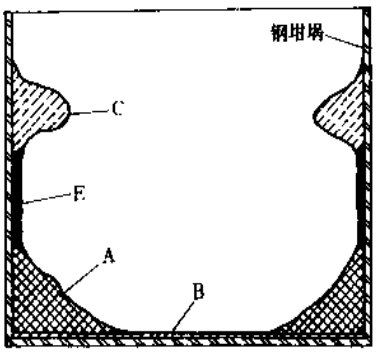


图4　还原坩埚中各类型海绵锆部位

表4给出了各部位海绵锆杂质分析的典型实例。

海绵锆经下述处理即得产品锆：用工具从还原坩埚中取出海绵锆坨，切（或铲）去边皮，用压机切成条块，再用多齿破碎机逐级破碎至3~15mm的小颗粒，人工除去氧化、氮化污染品及夹杂物，配批，混合，取样分析，

按每袋两公斤小包装，装入聚乙烯塑料袋中，再装入密封铁桶内，抽空、充氩保存或出售。

表4　A、B、C型海绵锆杂质含量，%

元　素	A　型	B　型	C　型
Fe	0.035	0.05	0.02
N_2	0.0044	0.0099	0.0027
Cl_2	0.0199	0.0149	0.0667
Mg	0.0194	0.0215	0.0878
Al	0.0028	0.0089	0.0024
Fe	0.0532	0.06	0.0234
Mn	0.0026	0.0046	0.0011
Si	0.0033	0.0137	0.0028
Ti	0.0025	0.0025	0.0025
Mo	<0.002	<0.002	<0.002
Cr	0.0066	0.0078	0.0044
Cu	0.0018	0.0017	0.002
Ni	0.0013	0.0012	0.0012
Pb	0.0039	0.0052	0.0018
Sn	0.001	0.01	0.001
Zn	<0.005	<0.005	<0.005
B	0.00002	0.00002	0.00002
Hf	<0.01	<0.01	<0.01
Cd	<0.00005	<0.00005	<0.00005
As	<0.005	<0.005	<0.005
P	<0.01	<0.01	<0.01
V	<0.002	<0.002	<0.002
Bi	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Co	<0.002	<0.002	<0.002
Sb	<0.005	<0.005	<0.005
Ag	<0.00005	<0.00005	<0.00005
Be	<0.0001	<0.0001	<0.0001

1.5.2.　锆粉生产

(1) 氢化法[44]　以海绵锆或其它金属锆为原料，在铁制氢化罐中用氢气氢化，制得氢化锆（$Zr+H_2=ZrH_2$），利用ZrH_2的脆性，用球磨磨成粉，再在真空下经高温脱氢，获得锆粉（$ZrH_2=Zr+H_2$）。工业生产上，是把锆原料经清洗，烘干，装入氢化罐中，抽空，充入氢气，加热，250℃即开始氢化反应，但反应速度很慢，至400℃就有很快的反应速度。为了充分氢化，要在连续通氢的条件下，升温至900℃，直至能保持氢的正压，即得ZrH_2。冷至室温，放入球磨中研磨，一般要磨10～20h。根据使用要求，得到合适粒度的氢化锆粉，再把氢化锆粉，装入铁制脱氢罐中，在连续抽空的条件下，逐步升温，至900～1000℃，真空度达1×10^{-2}Pa，又得到了锆粉。

(2) 还原法[45,46]　以纯净的ZrO_2细粉为原料，用金属钙屑或氢化钙粉为还原剂，经高温还原反应制得锆粉（$ZrO_2+2Ca=Zr+2CaO$，$ZrO_2+2CaH_2=Zr+2CaO+2H_2$）。工业生产上，是先把$ZrO_2$用球磨磨至所要求的Zr粉的粒度，再把$CaH_2$与细$ZrO_2$粉一起混磨，使之充分混合，以求达到较好的还原效果，混合料要经预压，在铁制还原罐中进行还原反应。由于CaH_2易吸水，所以在操作时应给予注意。还原反应温度为1000℃，还原产物用稀盐酸水除钙，再用纯水洗去氯离子，经湿球磨，烘干，得到锆粉产品。

(3) 电解法[47,48]　以纯净的K_2ZrF_6为原料，加入20～30%的NaCl，以降低电解温度和提高电流效率。一般电解温度为800～850℃，总反应可表达为$K_2ZrF_6+4NaCl=Zr+2Cl_2+2KF+4NaF$，电解产物再经水洗、酸洗、水洗、真空烘干，得到锆粉。

用以上各法制取锆粉，条件不同，产品性能也有差异。一般说来，氢化法产品纯度较高，还原法产品含氧量高，电解法产品粒子较粗，可以根据需要选择方法。要特别注意的是，锆粉为易燃、易爆品，要严格操作条件，确保安全。

1.6.　锆的精炼

1.6.1.　碘化法[49～52]

碘化提纯锆的原理是，锆在300℃左右与碘反应生成碘化锆，在约1400℃碘化锆又分解成锆和碘，将低纯锆精炼成纯锆。此法可制得99.9～99.99%的锆结晶棒。此精炼过程的反应式为：

$$Zr_{(粗料)}+2I_{2(蒸气)}\xrightarrow{\sim 300℃}ZrI_{4(蒸气)}\xrightarrow{\sim 1400℃}Zr_{(纯)}+2I_{2(蒸气)}$$

碘化法精炼锆是在恒温的碘化罐中进行的，待提纯的原料海绵锆均匀地装在罐壁与钼丝网之间，碘经真空处理并封装在硬质玻璃瓶中，置于碘化罐中。供碘化锆蒸气进行热分解的丝是ϕ3mm的锆丝或钼丝，丝成U型，固定在与罐盖绝缘的外电极上，处于罐的中心位置。密封的碘化罐抽真空至0.1Pa，加热至250℃脱气，锆（钼）丝经850℃脱气，用电磁铁打破盛碘瓶口供碘，合成区和分解丝分别升至要求温度，进行碘化精炼。碘化精炼顺利进行的关键是，整个碘化罐要保持一致的恒温，

以保证 ZrI_4 和 I_2 的正常循环；要解决好丝与电极的连接，以防止断丝；准确地控制原料锆的加热温度 250～400℃。温度低会降低生成 ZrI_4 的速度，过高又会引起 ZrI_4 的歧化反应（$3ZrI_4+Zr \xrightarrow{>400℃} 4ZrI_3$，$ZrI_4+Zr \xrightarrow{560℃} 2ZrI_2$），同样降低了 ZrI_4 的供应量。对分解热丝应严格控制在 1350～1450℃。精炼锆结晶棒的典型分析结果见表 5。

表 5　锆结晶棒典型分析结果，%

元　素	含　量	元　素	含　量
Zr	>99.9	Pb	<0.001
Si	0.003	Mo	<0.001
Fe	0.02	Ni	0.003
Al	0.003	Cr	0.003
Hf	0.004	Sn	<0.001
Cu	<0.00005	N	0.001
Ti	0.001	O	0.02
Ca	<0.005	H	0.002
Mn	<0.001	C	0.01
Mg	<0.001	Σ杂质	<0.1

1.6.2.　电子束熔炼法[53～55]

电子束熔炼是在高温下将锆熔融，使其中高蒸气压的金属杂质挥发除去，达到精炼提纯锆的目的，此法较适用于处理各种废锆。

2.　锆合金[56,57]

锆合金是以锆为基再加入其它元素组成的合金。它具有优良的力学性能，好的可加工性，在 300～400℃的高温高压水和蒸汽中具有良好的耐蚀性能，热中子吸收截面低（0.18 靶恩，1 靶恩 $=10^{-28}m^2$）和对核燃料相容性好等特性。另外有些锆合金具有优异的吸活性气体的性能。按照锆合金的这些性能及其应用，一般可分为核反应堆结构材料用锆合金和电真空器件消气剂用锆合金两大类。

2.1.　类　别

2.1.1.　核反应堆用锆合金

该类锆合金主要合金元素的选择原则是不能明显增加锆的热中子吸收截面，以及在提高锆的耐蚀性和强度的同时，不能过多地损害锆的工艺性能。

该类锆合金有两个系列，锆锡系和锆铌系，都已进入工业规模批量生产。它们所用的原料海绵锆占海绵锆全部产量的 90%以上。其典型合金成分见表 6。

在锆锡系合金中，锡、铁、铬、镍等元素的综合加入可提高材料的强度和耐蚀性、耐蚀膜的导热性，降低表面状态对腐蚀的敏感性。Zr-4 合金中不含镍，并适当增加铁的含量，此合金腐蚀过程的吸氢量仅为 Zr-2 合金的一半左右。在锆铌系合金中，铌的添加量达到使用温度下 α-Zr 的固溶极限时，合金的耐蚀性最好。Zr-1Nb 和 Zr-2.5Nb 合金中铌含量高于使用温度下的固溶极限，超过的铌以过饱和状态存在于 α-Zr 中对合金的耐蚀性不利，而以第二相 β-Nb 的形式存在却好得多，这可用热处理工艺来控制。

对核反应堆用锆合金中的杂质含量有严格的要求，其中大部分金属杂质元素（Co、Cu、Mg、Mn、Mo、Ti、V）要求在 50ppm 以下，热中子吸收截面很大的元素（B、Cd）不得超过 0.5ppm，严重损害耐蚀性能的氮不得高于 80ppm，能导致材料变脆的氢不得高于 25ppm。

2.1.2.　消气剂用锆合金[58～60]

该类合金有 Zr-16Al 合金和锆石墨，已进入小规模生产。其吸气原理是通过物理和化学作用有效地吸收真空器件中的活性气体。Zr 16Al 合金主要由 Zr_3Al_2、Zr_5Al_3、Zr_2Al 以及 Zr_4Al_3 等多种金属间化合物相组成，这些相的活性高，扩散活化能低，吸附气体易于向体内扩

表 6　锆合金的主要合金元素

合金名称	主要合金元素，%（重量）							Zr
	Sn	Fe	Cr	Ni	Fe+Ni+Cr	Fe+Cr	Nb	
Zr-2	1.2～1.7	0.07～0.2	0.05～0.15	0.03～0.08	0.18～0.38	—	—	基
Zr 4	1.2～1.7	0.18～0.24	0.07～0.13	—	—	0.28～0.37	—	基
Zr-1Nb	—	—	—	—	—	—	1	基
Zr-2.5Nb	—	—	—	—	—	—	2.5	基

散，因而使合金具有较大的吸气速率和吸气容量。它的最佳吸气温度在400℃，能有效地吸收N_2、H_2、O_2、CO、CO_2和水蒸气，但不吸收惰性气体。吸氢是可逆的。合金粉末颗粒的表面常有一层钝化膜，使用前必须激活，激活的规范为：真空度高于3×10^{-3}Pa，温度850～900℃，时间15s至1min。

锆石墨为锆粉和石墨粉组成的多孔烧结体，其孔隙度高达50%，比表面积大，在室温下能有效吸收N_2、H_2、O_2、CO、CO_2、CH_4、水蒸气和金属铯原子，不吸收惰性气体。吸氢是可逆的。它也必须激活使用，其激活规范为：真空度高于3×10^{-3}Pa，温度850～950℃，时间10min。这种吸气剂可以多次反复激活使用。

2.2. 性 能

2.2.1. 物理性能

Zr-2和Zr-4合金的物理性能列于表7。

表7 Zr-2，Zr-4合金的物理性能

项 目	Zr-2	Zr-4
密度(室温)，g/cm³	6.55	6.55
熔点，℃	1758	
弹性模量，10^4MPa		
20℃	9.87	10.1
100℃	9.36	9.6
200℃	8.70	8.95
300℃	8.05	8.04
400℃	7.40	7.40
500℃	6.75	6.30
热导率，41.868 W/(m·℃)		
100℃	4.27	4.27
200℃	4.29	4.16
300℃	4.69	4.36
400℃	5.43	4.75
500℃		5.23
线膨胀系数，10^{-6}1/℃		
100℃	6.42	5.65
200℃	6.11	5.71
300℃	5.87	5.59
400℃	5.69	5.44
500℃		5.23

续表

项 目	Zr-2	Zr-4
相变点，℃		
$\alpha\rightarrow\alpha+\beta$	810～816	810～830
$\alpha+\beta\rightarrow\beta$	950	980～1000
$\beta\rightarrow\alpha+\beta$	937	960
$\alpha+\beta\rightarrow\alpha$	780	780
切变模量，10^4MPa		
20℃	3.51	
100℃	3.31	
200℃	3.06	
300℃	2.82	
400℃	2.57	
500℃	2.32	
电阻率，$10^{-5}\Omega\cdot$cm		
100℃	8.53	
200℃	9.86	
300℃	11.05	
400℃	11.98	
比热容，41.868 J/(kg·℃)		
100℃	6.68	
200℃	6.85	
300℃	7.03	
400℃	7.22	
泊松比		
20℃	0.41	
100℃	0.41	
200℃	0.42	
300℃	0.41	
400℃	0.44	
500℃	0.46	

2.2.2. 力学性能

锆合金Zr-2，Zr-4，Zr-1Nb和Zr-2.5Nb的各种力学性能分别列于表8～13。

2.2.3. 在水和蒸汽中的腐蚀性能

锆合金主要用作核反应堆的燃料包壳和压力管材料，根据核反应堆的工况条件，对材料进行静水和动水腐

蚀试验。静水腐蚀在高压釜内进行，动水腐蚀在动水回路中进行。静水腐蚀包括水腐蚀和蒸汽腐蚀，水腐蚀采取的制度有 316℃，10.69MPa；336℃，13.7MPa；360℃，18.6MPa 三种。蒸汽腐蚀采取的制度是 400℃，10.3MPa。动水腐蚀常用的制度是 345℃，15.7MPa。腐蚀试验所用的水为二次离子交换水，水质为中性，其电阻率>500kΩ·cm。

表 8　Zr 2、Zr-4 合金管材标准拉伸性能(退火状态)

合　金	试验温度 ℃	抗拉强度 σ_b MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ MPa	伸长率 %
Zr-2	室温	≥420	≥250	≥14
	350	≥230	≥115	≥20
Zr-4	室温	≥420	≥250	>14
	375	250～300	120～160	25～30

表 9　Zr-2、Zr-4 合金的冲击和疲劳性能

合金	试验温度 ℃	冲击韧性 kgf·m/cm² ①	疲劳性能		备注
			最大应力 MPa	循环次数	
Zr 2	17	3.4～3.6			
	200	6.3～6.5			
	375	10.2～11.5			
	400		160	$(0.2\sim0.5)\times10^6$	断
	400		140	1×10^7	停
Zr-4	室温	3.5～3.9			
	400		160～170	$<10^7$	

① 1kgf·m/cm²=9.81J。

表 10　Zr-2 合金的蠕变性能

试验温度 ℃	应　力 MPa	时　间 h	第二阶段蠕变速率 %/h
400	140	65	0.0649
400	140	70	0.0607
400	140	70	0.0598
400	140	75	0.0662
400	160	25	0.2519
400	160	25	0.2987
400	160	30	0.2038
400	160	30	0.2555

表 11　冷加工 Zr-2.5Nb 合金管材轴向拉伸性能

冷加工量 %	试验温度 ℃	抗拉强度 σ_b MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ MPa	均匀伸长率 %均匀	总伸长率 %总
10	20	721	557	9.5	18.5
	300	436	343	6.2	17.2
12	20	760	564	9.3	22.0
	300	516	375	4.4	10.6

表 12　热处理 Zr-2.5Nb 合金的拉伸性能

冶金状态	试验温度 ℃	抗拉强度 σ_b MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ MPa	伸长率 %	断面收缩率 %
800℃淬火，500℃时效 24h	室温	870	780	13	63
	300	580	530	14	75
900～1000℃淬火，500℃时效 24h	室温				
	300	580	480	13	70
800℃慢冷	室温	530	410	27	53
	300	310	210	27	67
700℃快冷后冷加工 20%	室温	730	630	13	51
	300	480	410	15	55

表 13　Zr 1Nb 合金管的拉伸性能

试验温度 ℃	轴　向		
	σ_b,MPa	$\sigma_{0.2}$,MPa	δ,%
20	570～580	430～440	38～41
350～380	220～260	120～160	45～48
试验温度 ℃	横　向		
	σ_b,MPa	$\sigma_{0.2}$,MPa	δ,%
20	530～560	440～500	24～27
350～380	230～240	210～220	30～31

注：合金氧含量 (0.13～0.16)%。

(1) 锆锡系合金的腐蚀性能　Zr-2 合金在 400℃，10.3MPa 的水蒸汽中 3 天的腐蚀增重小于 22mg/dm²，14 天的腐蚀增重小于 38mg/dm²，试样表面生成黑色光亮的致密氧化膜，并无白点白条等瑕疵出现。41 天发生转折。Zr-4 合金的腐蚀性能与 Zr-2 合金基本相同，其在 360℃，18.6MPa 的高温水中 110 天发生转折，转折后的腐蚀速率小于 15mg/(dm²·月)。

(2) 锆铌系合金的腐蚀性能　Zr-Nb 系合金的耐水腐蚀性能和热处理的关系很大。经淬火时效的 Zr-2.5Nb 合金的腐蚀速率比 Zr-2 合金高，但经长期(30 年)腐蚀后和 Zr-2 合金的差别就很小，随着腐蚀温度的提高

(400℃以上)，Zr-2.5Nb合金的耐蚀性比Zr-2合金要好。Zr-1Nb和Zr-2.5Nb合金的腐蚀性能见图5和图6。

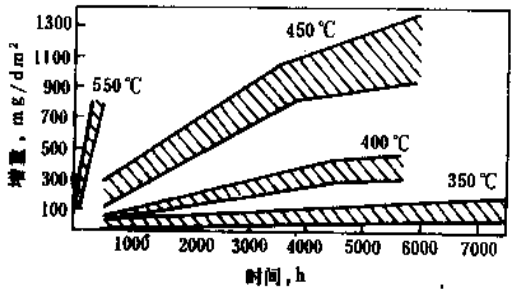


图5　Zr-1Nb合金在水和蒸汽中的腐蚀

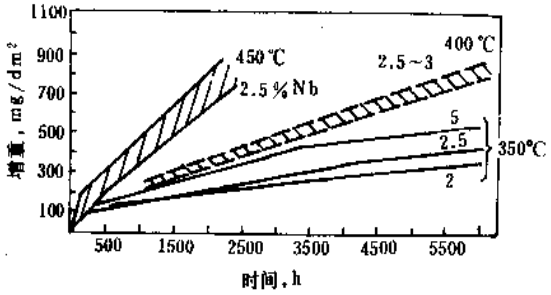


图6　Zr-(2-5)Nb合金在水和蒸汽中的腐蚀

2.2.4.　辐照性能

锆合金在核反应堆中使用将受到强烈的辐照，其中包括中子、β射线、γ射线及裂变碎片的辐照，其中最大量的为中子辐照。Zr-2和Zr-4合金的辐照性能列于表14和图7、图8。Zr-2.5Nb合金的辐照性能列于表15。

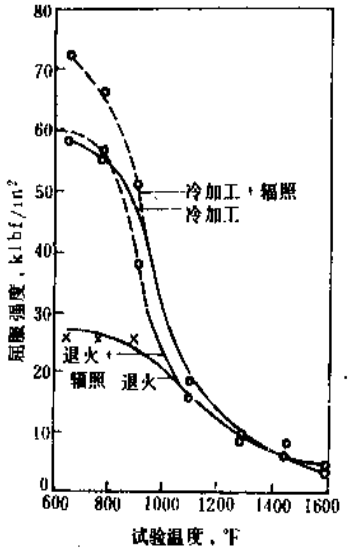


图7　辐照和未辐照的Zr-4屈服强度随试验温度的变化
(1klbf/in²=6.895MPa)

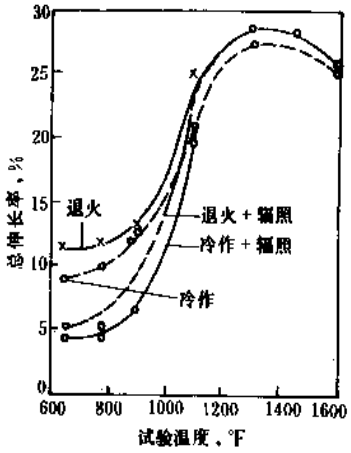


图8　辐照和未辐照的Zr-4总伸长率随试验温度的变化

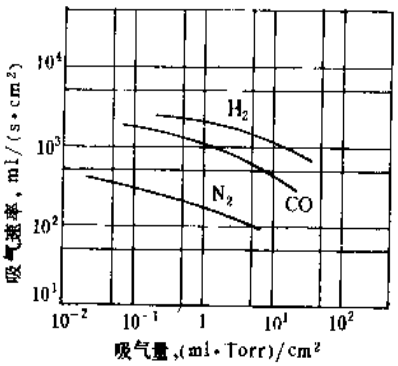


图9　锆铝合金消气剂400℃时吸气特性曲线
激活条件：900℃，1min
恒定吸气室压强：3×10^{-6}Torr(N_2、CO)
6×10^{-6}Torr(H_2)
1Torr=133.322Pa

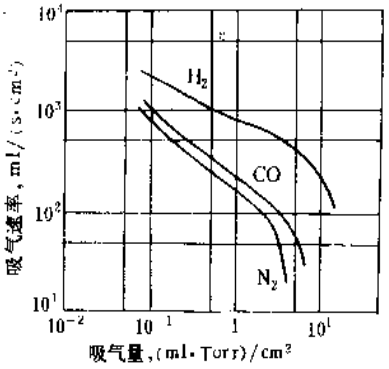


图10　锆石墨消气剂室温吸气特性曲线
激活条件：900℃，10min
恒定吸气室压强：3×10^{-6}Torr(N_2、CO)
6×10^{-6}Torr(H_2)
1Torr=133.322Pa

表 14　辐照和未辐照的 Zr-2 的室温拉伸性能

状　态	辐　照　历　史	比例极限 MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$,MPa	抗拉强度 MPa	均匀伸长率 %均匀	总伸长率 %总
退　火	未辐照	315	360	552	14	24
	未辐照,堆外 280℃	312	347	534	12	20
	未辐照,堆外 380℃	318	354	513	13	19
	9.1×10^{19}中子/cm² 50℃	471	506	613	4	13
	3.6×10^{19}中子/cm² 220℃	428	462	598	7	20
	7.7×10^{19}中子/cm² 280℃	445	468	605	5	16
	2.7×10^{19}中子/cm² 280℃	532	557	642	4	13
	9.5×10^{19}中子/cm² 380℃	347	392	537	9	18
13% 冷加工	未辐照	592	620	653	3	14
	未辐照,堆外 280℃	495	524	592	4	12
	未辐照,堆外 380℃	415	438	547	8	15
	3.6×10^{19}中子/cm² 220℃	603	636	680	2	10
	2.7×10^{19}中子/cm² 280℃	690	717	732	1	9
	9.5×10^{19}中子/cm² 380℃	434	473	582	6	16
25% 冷加工 425℃回火 15min	未辐照	511	542	650	6	16
	未辐照,堆外 280℃	492	534	633	6	13
	未辐照,堆外 380℃	438	462	575	7	11
	3.6×10^{19}中子/cm² 220℃	589	620	696	3	12
	2.7×10^{19}中子/cm² 280℃	669	699	744	3	9
	9.5×10^{19}中子/cm² 380℃	440	476	593	5	15

表 15　辐照对 Zr-2.5Nb 合金拉伸性能的影响(E_n>500eV)

状　态	辐　照　历　史	试验温度 ℃	屈服强度 $\sigma_{0.2}$,MPa	抗拉强度 MPa	伸长率 %	断面收缩率 %
880℃淬火, 500℃时效 24h	未辐照	室温	780	870	13	63
	10^{20}中子/cm² 250℃	室温	960	1000	10	—
	10^{21}中子/cm² 270℃	室温	1080	1100	8	45
	未辐照	300	530	580	14	75
	10^{20}中子/cm² 250℃	300	680	720	13	-
	10^{21}中子/cm² 270℃	300	780	810	9	65
960~1000℃ 淬火,500℃ 时效 24h	未辐照	300	480	580	13	70
	10^{20}中子/cm² 300℃	300	770	810	8	50
	10^{21}中子/cm² 270℃	300	860	860	4	<5

2.2.5.　消气性能

锆铝合金消气剂及锆石墨消气剂的吸气特性曲线列于图 9、图 10。

2.3.　制　备

2.3.1.　核反应堆用锆合金

锆合金的塑性好，可制成管材、板材、棒材和丝材，其中管材为主要产品。生产合金材的主要工序为：配制自耗电极，真空自耗电弧熔铸、锻造，热挤压或热旋锻，冷加工和检验。

制备锆合金的原料为原子能级海绵锆，它经破碎，真空烘干，然后与合金元素在一起压制成单块合金电极，用对焊机把它焊成所需长度的电极，在真空自耗电弧炉上熔炼成铸锭。为了使铸锭中合金元素分布均匀，需进行二次熔炼成铸锭。

铸锭在电炉内加热，加热温度 950~980℃。为减轻

合金的氧化，锭表面采用涂玻璃粉保护。铸锭可根据产品的要求锻造成管坯，板坯和棒料。锻造时每火变形量为70%，终锻温度不低于650℃。然后再进一步加工成管材、板材、棒材和丝材。

管材为核反应堆用锆合金的主要产品，对管材的尺寸精度、力学性能、腐蚀性能和氢化物的取向都有严格的要求，每批产品都要进行检验。除此之外，每根成品管都需通过超声探伤检验。

锻造管坯采用铜包套，加热温度700～780℃，挤压比7～25，挤压速度8～30mm/s。挤出的管坯冷轧大多在LD型多辊式冷轧管机上进行，道次变形率20～50%，两次退火间的总变形率40～70%。轧制锆合金时除考虑变形程度外，还必须考虑管子的减壁量与减径量的比值，因为它影响管材中氢化物的取向。氢化物如呈管子的径向分布，会使管子脆裂。为了避免管子脆裂，氢化物的取向必须大部分都呈管子的周向分布。为此，一般管子最终冷加工的壁厚减薄率与直径收缩率之比值，即减壁率除以减径率必须大于1.6。冷轧管材的中间退火，温度700～750℃，保温1～2.5h；成品管退火，温度475～700℃，保温0.5～1.0h，真空度小于1.33×10^{-2}Pa。

板坯热轧时的道次加工率小于30%，总加工率77～97%，冷轧时的道次加工率一般小于10%，总加工率控制在35～45%范围内。

棒材和丝材的生产常采用冷旋锻和冷拉伸。冷旋锻时道次加工率小于15%，两次退火间总加工率50～55%。冷拉时因锆合金与模具材料有着较大的亲合力，在拉伸过程容易与模具相粘结，这不仅划伤制品表面，而且容易断头，故在冷拉前坯料表面要进行处理。可采用表面氧化，氟磷酸盐处理和包铜皮。处理后，在拉伸时表面还要涂上普通润滑剂。拉伸过程如发现保护层局部破坏，试样表面必须重新处理。为使保护层不被损坏，拉伸时速度要低，道次加工率要小。一般丝径大于ϕ1.0mm时，道次加工率为10～15%，当丝径小于ϕ1.0mm后，道次加工率为5%，两次退火间总加工率25～35%。

2.3.2. 电真空消气剂用锆合金的制备

锆铝合金消气剂的制备工序为：海绵锆加高纯铝、压制电极、真空自耗电弧炉熔炼、破碎、球磨、分筛、轧带、检验。

锆石墨消气剂的制备工序为：锆粉加石墨粉、混料、压制成型、烘干、预结、真空烧结、检验。

3. 应 用

锆矿物，锆化合物和金属都有广泛、重要的应用。其用量分别为锆矿物约占94%，化合物占4～5%，金属占1～2%[61,62]。矿物和化合物的应用参见锆化合物，金属的应用可分为以下几方面。

3.1. 原子能工业

可用作水冷核反应堆的堆芯结构材料，如燃料包套管、压力管、隔架、支架、孔道管、导向管等，这是锆合金的最大用途。

3.2. 电真空及灯泡工业

锆粉及锆铝合金消气剂可用于电子管、特种灯泡，荧光灯及其它真空器件中，还可用它制造消气剂泵、惰性气体净化器、碱金属释放器等。锆石墨消气剂应用于不能或不宜蒸散钡膜的电子管及其它真空器件，特别适用于导弹、卫星、雷达等控制系统中需要长期贮存的电真空器部件。

3.3. 化学工业

这个领域主要是采用纯锆。由于纯锆具有优良的耐酸、碱和其它介质腐蚀的特点，因此在化工、农药、化肥和染料等设备中得到了日益广泛的应用。用锆可以制造反应器、泵、热交换器、阀门、搅拌器、喷嘴、热电偶套管、导管和容器衬里等。

3.4. 其它方面的应用

锆丝可用作空气等离子切割机的电极头，锆粉用于粉末冶金，制作雷管和热电池，焰火发光剂；锆屑是炼钢的添加剂，可用于脱氧、脱氮；也用于铝合金生产，作为合金的晶粒细化剂。

4. 规格与分析方法

4.1. 规格与质量标准

海绵锆，分为工业级和原子能级两种。美国标准，原子能级为ASTM B349，工业级为ASTM B494；中国原子能级标准为YB 652－70，HZr-01和HZr-02，工业级为YB 652－70 HZr-1。

锆合金。中国核能工业用锆及锆合金铸锭GB 8767－88；无缝管GB 8768－88；棒材及线材为GB 8769－88。工业级用锆铝合金粉GB 6452－86；吸气用锆铝合金复合带GB 6453－86；吸气用锆铝合金环件和片件GB 6454－86。

4.2. 分析方法

锆及制品的分析方法包括重量法、容量法和光谱法，中国分析方法为YB 652FJ－70。

5. 安全与环境保护

锆元素和其多数化合物对人体生理是无毒害的。块状锆是安全的，但锆的细粉、薄箔和碎屑是易燃物，在

生产、运输和使用过程中都应严格按照有关规程和规定办理。特别要注意不能撞击、强烈摩擦和接近热源、火源。锆燃烧时，只能用惰性气体、干燥的盐和砂扑火。只有在锆量很少时，才允许用大量水迅速扑灭。锆粉、海绵锆要抽真空、充氩密封包装，要作为危险品运输。

锆的生产过程中产生的三废要按规定处理，酸性和碱性废水要通过中和处理，达标后才能排放，氯化过程排出的含氯尾气要经过处理，排放的尾气氯含量应不大于 1mg/m³。

6. 经济状况

世界主要锆矿生产国和中国的锆精矿产量列入表16，主要海绵锆生产厂（公司）列入表17。

表 16　各主要锆精矿生产国产量

（以 ZrO_2 计），(kt)[61~63]

国家或地区	1980年	1981年	1982年	1983年	1984年	1985年	1986年	1987年	1988年
澳大利亚	492	434	462	416	457	440	450	430	480
南　非	102	119	105	162	153	161	130	115	135
前苏联	73	73	82	82	82	82	90	90	90
美　国	60	50	50	60	60	70	85	90	100
中　国	6	6.6	9	9.4	13.3	14.3	15.3	15.8	17.8

表 17　各主要锆铪生产厂及产品[64]

序号	生产厂	产品	注
1	美国特尼达因-华昌公司	海绵锆铪及加工材	海绵锆 3000t/a
2	美国西方锆公司	海绵锆、铪	海绵锆 1500t/a
3	法国波希尼·于金·库尔曼公司	海绵锆、铪	海绵锆 1350t/a
4	法国赛佐司公司	海绵锆、铪	海绵锆 1600t/a
5	法国迪高沙公司	海绵锆、铪	
6	日本矿业公司	海绵锆、铪及加工材	海绵锆 1000t/a
7	日本石矾/三井公司	海绵锆、铪	
8	加拿大埃尔多拉多核公司	海绵锆、铪	海绵锆 300t/a

参考文献

[1] 《中国大百科全书·矿冶》，197页，中国大百科全书出版社，北京·上海，1984年。

[2] Mason, B., "Principles of Geochemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1952.

[3] Berzelius, J. J., *Ann. Physik*, **4**, 121(1825).

[4] LeLy, D., *Chem.*, **87**, 209~228(1914).

[5] Van Arkel, A. E., "Reine Metalle", p. 1943, Berlin, 1939.

[6] Kroll, W. J., Schlechten, A. W., Yerkes, L. A., *Trans. Electrochem. Soc.*, **89**, 263(1946).

[7] B·勒斯特曼、F·凯尔兹著，薛饶伯、俊友译，《锆》(稀有金属丛书)，4~6页，中国工业出版社，北京，1965年。

[8] Berzelius, J. J., *Ann. Chim. Phys.*, **26**, (2), 43(1824).

[9] Pearson, W. B., "Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, International Series on Metal Physic and Physical Metallurgy", p. 130, Pergamon Press, New York, 1958.

[10] Douglass, D. L., "The Metallurgy of Zirconium", pp. 4~5, International Atomic Energy Agency Vienna, 1971.

[11] Kubaschewski, O. (ed.), "Zirconium: Physico-Chemical Properties of Its Compounds and Alloy", p. 8, International Atomic Energy Agency Vienna, 1976.

[12] Deardorff, D. K., Hayes, E. T., *AIME*, **206**, 506(1956).

[13] 同[11], p. 9.

[14] 同[11], p. 10.

[15] 同[11], p. 11.

[16] Coughlin, J. P., King, E. G., *J. ACS*, **72**, 2262(1950).

[17] A·H·泽列克曼、O·E·克列茵、Φ·B·萨姆索诺夫著，宋晨光等译，《稀有金属冶金学》，272页，冶金工业出版社，北京，1982年。

[18] Touloukian, Y. S., Powell, R. W., Klemens, P. G., "Thermophysical Properties of Mater; vol. I Thermal Conductivity, Metallic, Elements and Alloy", IFI/Plenum, New York, 1970.

[19] Lustmann, B., Kerze, F., Jr., (eds.) "The Metallurgy of Zirconium", p. 365, McGraw-Hill, New York, 1955.

[20] Uay, M. C., Shaw, H. L., Boulger, F. W., "The Properties of Zirconium", BMI 711, 1952.

[21] 同[19], p. 370.

[22] Pomerance, H., *Phys. Rev.*, **83**, 412(1952).

[23] 同[17], 318页。

[24] 同[17], 273~274页。

[25] 同[17], 272~273页。

[26] US2721115(1955)(Zirconium, Corp. of America); 2721117(1955); 2578748(1955)(Sylveter & Co.); 3832441(1974), Schoenlaub, R. A..

[27] US 3109704(1963), Olby, J. K..

[28] Hess, H. D., US 5856, Bureau of Mines, Washington, D. C., 1962.

[29] 同[17]282~284页。

[30] 同[7], 21~22页。

[31] Ralston, O. C., "Zirconium and Zirconium Alloys" (Zirconium ores), ASM, Cleveland, 1953.

[32] US 2940826(1960), John, W..

[33] US 2952513(1960), Henry, F..

[34] GB 885955(1962).

[35] Manieh, A. A., Spink, D. R., *Can. metall Q.*, **12**, 331(1973).
[36] Manieh, A. A., Scott, D. D., Spink, D. R., *Can. J. Chem. Eng.*, **52**, 507(1972).
[37] 干铁汉，国外稀有金属，(8)，15～16(1988)。
[38] Kroll, W. J., Schlechten, A. W., *Trans. Electrochem. Soc.*, **92**, 99(1947).
[39] 同[38]，**89**，263(1976).
[40] Shelton, S. M., Dilling, E. D., "Manufacture of Zirconium", in "Zirconium and Zirconium Alloys", ASM, Cleveland, 1953.
[41] US 4021531.
[42] Nielssn, R. H., Thomas, D. E., Hayes, E. T., "Metallurgy of Hafnium", pp. 49～82, US Atomic Energy Commission, Washington, D. C., 1960.
[43] Sinegribova, O. A., Yagodin, G. A., *At. Energy Rev.*, **4**(1), 93(1966).
[44] 同[26]，pp. 55～57.
[45] Lilliendahl, W. C., Gregory, E. D., Wroughton, J. *Electrochem. Soc.*, **99**, 187(1952).
[46] *Transaction of the Indian Institute of metals*, **12**, (1967).
[47] Raynes, B. C., Thellmann, E. L., Steinbery, M. A., Wainer, E., *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 137(1955).
[48] Steinberg, M. A., *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 67(1955).
[49] Emelyanov, V. S., Bystrov, P. D., Eustyukhin, A. I., *J. Nucl. Energy*, **4**, 253(1957).
[50] Rolston, R. F., "Iodide Metals and Metal Iodides", The Electrochemistry Soc., Inc., New York, 1961.
[51] US 2637297(1953), Shapriro, Z. M..
[52] US 2637298(1953), Shapriro, Z. M..
[53] Aschoff, W. A., Baroch, E. F., *J. metals*, **14**, (3), 204 (1962).
[54] Donala Peckner, M/DE, **52**, (1961).
[55] *Amer. Machinist*, **103**, 23(1959).
[56] Займовский, А. С., и ДР., "Циркониевые Сплавы в Атомной Энергетике", СТР. 13～50, 95～148, Энергоиздат, Москва, 1981.
[57] 稀有金属材料加工手册编写组，《稀有金属材料加工手册》，96～167 页，冶金工业出版社，北京，1983 年。
[58] 北京有色金属研究总院铁石墨消气剂组，稀有金属，**4**，77～82(1981)。
[59] 北京有色金属研究总院铁石墨消气剂组，稀有金属，**5**，83～86(1981)。
[60] 方玉金，《吸气剂》，江苏科技出版社，1983 年。
[61] Rouse, I. M., *Ann. rev. mining*, C_{84}～C_{85}(1989).
[62] Garner, T. E., *Mining Engineering*, **39**, (6), 423(1987).
[63] Gerry Clark, Industrial Minerals, (232), 35～45(1987).
[64] Ruhle, M., 国外稀有金属，**4**，58(1984).

gao huahewu

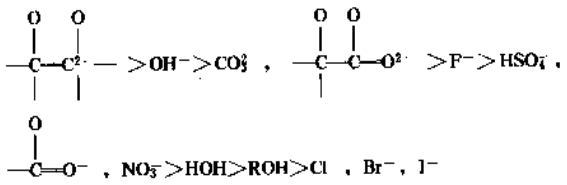
锆化合物　Zirconium Compounds

王善作　北京有色金属研究总院

1. **概述**…… 777
2. **锆无机化合物**…… 778
2.1. 硅酸锆…… 778
2.1.1. 性质…… 778
2.1.2. 生产方法…… 778
2.1.3. 用途…… 779
2.2. 锆卤素化合物…… 779
2.2.1. 四价化合物…… 779
2.2.2. 低价化合物…… 779
2.2.3. 氯氧化锆…… 780
2.2.4. 氟锆酸盐…… 781
2.3. 氧化锆…… 781
2.3.1. 性质…… 781
2.3.2. 生产方法…… 782
2.3.3. 用途…… 782
2.4. 水合氧化锆和氢氧化锆…… 783
2.4.1. 性质…… 783
2.4.2. 生产方法…… 783
2.4.3. 用途…… 783
2.5. 硫酸锆…… 783
2.5.1. 性质…… 783
2.5.2. 生产方法…… 783
2.5.3. 用途…… 783
2.6. 硝酸锆…… 784
2.7. 碳酸锆…… 784
2.8. 磷酸锆…… 784
2.9. 氢化锆…… 784
2.10. 碳化锆…… 784
2.11. 氮化锆…… 785
2.12. 硼化锆…… 785
2.13. 锆酸盐…… 785
3. **锆有机化合物**…… 785
3.1. 醇化物…… 785
3.2. 羧酸盐…… 785
3.3. 锆有机金属化合物…… 785
4. **规格与分析方法**…… 786
5. **毒性与安全**…… 786
6. **经济状况**…… 786
参考文献…… 786

1. 概　述

锆 [7440-67-1]，Zr，位于元素周期表第五周期ⅣB族。价电子构型为 $4d^2 5s^2$。原子半径 0.1600nm，离子半径 0.079nm[1]。在无水化合物中它可呈现+1，+2，+3或+4价，但主要还是+4价。+4价是锆在水溶液中存在的唯一价态。要将它还原成比+4低的价态是十分困难的，这是锆化学性质的重要特点[2]。锆的配位数可为4，5，6，7，8和9，但它倾向于形成高的配位数8[3]。配位数为9，仅存在于MAB型（M=Zr，Hf；A=Si，Ge；B=S，Se，Te）固态物质中[4]。锆常常成为络离子的中心原子，而且都是共价结合，从不失去电子成为真正的正离子。它与其它配位体的配位能力顺序为：



在水溶液中锆易于水解和聚合。运用多种分析技术测定其聚合度，证明多是三聚物或四聚物，可示为 $[Zr_3(OH)_4]^{8+}$，$[Zr_3(OH)_6Cl_3]^{3+}$，和 $[Zr_4(OH)_8]^{8+}$[5,6]。这些化学特性，在锆化合物的制备和应用中都有重大的作用和体现。

锆化合物在自然界中主要以二氧化锆（斜锆石）和硅酸锆（锆英石）形式存在。目前发现的含锆矿物至少已达37种[7]。而人们能够制备的锆化合物已经相当繁多了。除无机盐外，金属间化合物和锆有机化合物的研究和发展也相当迅速和广泛。尤其是近年来，氧化锆在精细陶瓷中有着重要应用。锆化合物的用途不断扩大。世界各国都在为制备高质量、价廉的产品进行广泛深入的综合研究。

2. 锆无机化合物

2.1. 硅酸锆

硅酸锆 [1490-68-2]，$ZrSiO_4$，在自然界中存在的称为锆英石（Zircon），是目前生产金属锆和锆化合物的主要原料。它的分布很广，几乎存在于所有的火成岩和沉积岩中，石英岩中也有锆英石。它主要富集于花岗岩浆，特别是碱性岩浆的伟晶岩中，多累积于冲积矿床，特别是累积于本生岩风化所形成的海滨沙滩中，与钛铁矿、金红石、独居石，钽铁矿和铌铁矿等在一起。世界上最大的矿区是澳大利亚的东西海岸，美国的佛罗里达州，南非的 Richards Bay，印度的克拉拉和斯里兰卡。中国主要产于海南、广东、广西、山东、江苏等省。

2.1.1. 性 质

硅酸锆的理论化学组成为 ZrO_2：67.2%，SiO_2：32.8%。密度为 4.7g/cm³，布氏硬度约 8[9~12]。纯硅酸锆是无色的。但天然存在的硅酸锆却带有各种漂亮颜色，因而成为天然宝石之一。这是由于含有铁、铬、钒等杂质造成的，或由于自然界中各种物理和化学因素或放射性辐射所致。天然硅酸锆（锆英石）往往含有放射性元素铀和钍，其含量由于产地不同而差别甚大。

锆英石属四方晶系。硅和锆是通过氧原子相连，由 SiO_4 和 ZrO_8 交替排列组成的。每单元由四分子 $ZrSiO_4$ 组成，共价结合[8]。因此结构非常稳定，温度高达 1540℃ 才能破坏 SiO_2 和 ZrO_2 的结合。它的化学稳定性很高，许多熔融金属都不与之作用，熔融玻璃和炉渣与其作用也不明显。

在常温下不与任何化学试剂反应。高温下，除氟氢酸外也几乎不为常用酸所分解。高温下可发生下列反应：

$$ZrSiO_4+Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2ZrSiO_5+CO_2\uparrow$$
$$ZrSiO_4+2Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2ZrO_3+Na_2SiO_3+2CO_2\uparrow$$
$$ZrSiO_4+2NaOH \longrightarrow Na_2ZrSiO_5+H_2O$$
$$ZrSiO_4+4NaOH \longrightarrow Na_2ZrO_3+Na_2SiO_3+2H_2O$$
$$ZrSiO_4+CaO \longrightarrow CaZrSiO_5$$
$$ZrSiO_4+2CaO \longrightarrow CaZrO_3+CaSiO_3$$
$$ZrSiO_4+K_2SiF_6 \longrightarrow K_2ZrF_6+2SiO_2$$
$$2ZrSiO_4+5C \rightleftharpoons 2ZrC+2SiO+3CO_2\uparrow$$
$$ZrSiO_4+2C+4Cl_2 \longrightarrow ZrCl_4+SiCl_4+2CO_2\uparrow$$
$$ZrSiO_4+2CCl_4 \longrightarrow ZrCl_4+SiCl_4+2CO_2\uparrow$$

2.1.2. 生产方法

工业上所用锆英石绝大部分是天然矿石。在矿床中锆英石含量约 4%。原矿经各种重力选矿方法处理，可得到含锆英石约 40%的产品。再经摇床重选、弱磁选、强磁选、电选和浮选的相互配合，将锆英石与钛铁矿、金红石、独居石等矿石分开，则可得到纯度为 95%左右的产品。若要得到更高纯度的产品，则必须将矿石磨细，用浓硫酸煮沸处理，除去锆英石中的杂质，再经水洗、过

表 1 世界各地锆英石的典型分析，%

分析项目	斯里兰卡	印度	尼日利亚	南非地区	美国佛罗里达	澳大利亚		前苏联
						东部	西部	
组成								
$(Zr+Hf)O_2$	64.9	64.4	58.2	65.0	65.3	65.7	64.6	≥65
Fe_2O_3	0.16	0.23	0.90	0.18	0.07	0.06	0.28	<0.10
Al_2O_3	0.20	0.60	0.65	0.15	0.17	0.14	0.25	<2.0
TiO_2	0.71	0.16	0.05	0.08	0.10	0.17	0.32	<0.4
P_2O_5	0.18	0.13	0.39	0.13	0.05	0.07	0.08	<0.15
U_3O_8	0.03	0.04	0.11	0.03	0.03	0.03	0.03	
Nb_2O_5	<0.01	<0.01	2.0	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Hf/(Zr+Hf)	2.2	2.3	6.8	2.3	2.2	2.2	2.2	
粒度，μm(目)								
>149(+100)	0.1	41.8	97.2	5.6	0.4	83.8	20.2	
74~<149	40.7	48.6	2.7	92.7	91.7	14.2	77.9	
(−100~200)								
<74(−200)	59.2	9.6	0.1	1.7	7.9	2.0	1.9	

滤、干燥，就可得到纯度高达98～99%的产品[13]。

高纯产品也可采用合成法制备。即将氧化锆和氧化硅混合物加热到1500℃，保温数小时后让其慢慢冷却，则可制得[14]。

世界各地锆英石的典型分析数据列于表1。当然，实际产品中也有ZrO_2含量大于66%的产品。

2.1.3. 用　途

锆英石的主要用户是铸造业，以制造铸模和型心，铸模表面涂抹锆英石粉时，可以得到表面良好的铸件，据1989年统计，其用量约占总产量的35%。其次是用做耐火材料，约占25%。用做研磨料约占10%。其余约30%用于生产锆化合物、金属锆和锆合金。少量用于陶瓷釉和玑琅的生产[15]。

2.2. 锆卤素化合物

锆与卤素的化合物种类繁多，包括四价化合物、低价化合物和加成化合物。四价化合物中有ZrX_4和$ZrOX_2$型化合物。加成化合物中有分子加成物，如$ZrCl_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$和离子加成物，如$NaZrCl_5$。后者的原子排列已发生变化。在卤素化合物中，Zr—F键比锆与其它卤素形成的键强得多。在水中Zr—F键仍能存在，而其它卤素一般都为水所取代。所以水溶液化学差异较大。氟离子体积小，8个氟可直接与锆原子相连。在含氟低于8的化合物中，它总是与邻近分子中的氟形成配位键或加成物使其配位数尽量达到7或8。而其它卤素锆化合物的配位数一般为6。也只有在除氟外的其它卤素化合物中，才能找到低价化合物[16]。

2.2.1. 四价化合物

锆的四价卤素化合物的主要物理性质列于表2。

表2　ZrX_4化合物主要物理性质

性　质	ZrF_4	$ZrCl_4$	$ZrBr_4$	ZrI_4
颜色	白	白	白	橙黄
熔点，℃	932	437	450	499
升华温度，℃ (101.3kPa)	903	331	357	431
密度，g/cm³	4.43	2.80		4.85
临界温度，℃		503.5	532	686
临界压力，MPa		5.7	4.3	4.1
临界密度，g/cm³		0.76	0.97	1.13
蒸气压力 $\lg P_{kPa}=A-B/T$				
A	12.682	10.891	11.393	8.695
B	12430	5400	5945	6700
温度范围，℃	408～640	207～416	216～332	137～307
晶体结构	单斜（B）	单斜	立方	立方

四氟化锆［7783-64-4］与水能形成稳定的水合物$ZrF_4 \cdot xH_2O$。用氟氢酸酸化四氟化锆溶液可析出$ZrF_4 \cdot H_2O$结晶［14956-11-3］。从10～30%（重量）HF可析出$ZrF_4 \cdot 3H_2O$［14517-16-9］，而从30～35%（重量）HF中析出的是$ZrF_4 \cdot 4H_2O$［18129-16-9］。其它卤素化合物遇水则激烈反应而形成卤氧化物。四氯化锆［10026-11-6］不溶于非极性溶剂中，却能溶解于碱金属或碱土金属氯化物而形成六氯锆酸盐[17,18]。四氯化锆还与五氯化磷形成加成化合物$ZrCl_4 \cdot PCl_5$和$ZrCl_4 \cdot 2PCl_5$[19]。四溴化锆［13777-25-8］和四碘化锆［13986-26-0］的化学性质与四氯化锆相似。而四碘化锆的热稳定性最差，在1400℃下离解为金属锆和碘。

工业规模生产四氟化锆的方法是将浓氟氢酸加入浓硝酸锆溶液中得到$ZrF_4 \cdot H_2O$，然后将其干燥，在流化床中用氟化氢气体处理制得。也可以通过氟锆酸盐热离解的方法获得。四氯化锆则是用氯气氯化二氧化锆和碳的混合物或碳化锆而制得。四氯化锆通过升华法，尤其是在还原气氛下进行提纯，可得到高纯产品。而四溴化锆则从溴与金属锆或氧化锆和碳的混合物直接反应制得，也可采用卤素交换法，用四氯化锆与溴化铝反应获得。四碘化锆的制法与四溴化锆相同，但碘不能与氧化锆和碳的混合物反应。

四氯化锆是镁还原法制取金属锆的原料，又是制备其它锆化合物的主要原料，也是有机合成中的一种催化剂。四氟化锆也是生产金属锆和锆合金的原料。近来，它用于制造含ZrF_4玻璃，此种玻璃有良好的化学和力学稳定性，在近红外0.3～6μm区域有良好的连续透光性[20,21]，是一种良好的光纤通讯材料。四碘化锆主要用于高纯金属锆的制取。

2.2.2. 低价化合物

一氯化锆，ZrCl［14989-34-5］，是在锆的电解精炼过程中发现的[22]，为黑色薄片状物，可当润滑剂[23]。高纯一氯化锆和一溴化锆［31483-18-8］可通过ZrX_4与金属锆在加热情况下慢慢反应得到[24]。但该法不能制备一碘化锆［14728-76-8］，它只能由碘化氢与金属锆在2000K下反应得到[25]。

二氯化锆［13762-26-0］可用金属锆在675℃还原三氯化锆制得[26]。它是黑色固体，不溶于醇、醚和无空气的水中，溶解于热浓酸而放出氢。黑色固体的二溴化锆［24621-17-8］由三溴化锆在400℃下热分解制得。二碘化锆［15513-85-6］也采用该法制备，分解温度控制在360～390℃[27]。

三氯化锆［10241-03-9］、三溴化锆［24621-18-9］和三碘化锆［13779-87-8］都可以在密闭的钽管中于500～700℃下用金属锆还原相应的ZrX_4而制得。但反应相当缓慢，数日也不能达到平衡。最近提出使反应温度更低

的方法，即将 ZrX_4 溶解在相应的液态卤化铝中，再用金属锆或金属铝在温度200～300℃还原[28]。许多研究结果表明，ZrX_3 有一系列的非化学计量的化合物存在：$ZrCl_{2.94}$～$ZrCl_{3.03}$，$ZrBr_{2.87}$～$ZrBr_{3.23}$，$ZrI_{2.83}$～$ZrI_{3.43}$[29]。三氯化锆[13814-22-7]不能用上述方法制备，只能在氢气和氯化氢气流中将氢化锆加热到750℃才能制得[30]。

2.2.3. 氯氧化锆

氯氧化锆，$ZrOCl_8 \cdot 8H_2O$ [13520-92-8]，又称氧氯化锆，实际上是一种氯氢氧化锆，分子式可示为 $[Zr_4(OH)_8 \cdot 16H_2O]Cl_8 \cdot 12H_2O$[31]。八水化合物为四方晶系的针状结晶，在150℃失去六分子水，在210℃失去全部结晶水，继续受热，在高温下分解成二氧化锆和四氯化锆，但在潮湿的气流下受热将分解成二氧化锆和氯化氢。氯氧化锆可溶解于水和醇，不溶于碳氢化合物和卤代烷。它在水中的溶解度与其酸度和温度密切相关，见表3和表4[32]。通常利用此性质从溶液中析出和提纯氯氧化锆。假如结晶酸度大于32%HCl，得到的将是一种透明的六方形片状结晶，其分子式为 $ZrOCl_2 \cdot 2HCl \cdot 10H_2O$[33]。

表3 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶解度与盐酸浓度关系（20℃）

HCl浓度，mol/L	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 浓度	
	mol/L	g/L
0.2	2.91	939
1.47	2.14	690
4.97	0.329	106
8.72	0.0546	17.6
10.14	0.1017	32.8
10.94	0.205	66.1
11.61	0.335	108

氯氧化锆的制备有多种方法。将四氯化锆溶解在水中，或将水合氧化锆和锆酸盐溶解在盐酸中所得到的氯氧化锆溶液，经蒸发结晶，则可获得 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$。工业上最常用的生产工艺如图1所示[34]。工业生产中矿石的分解还可采用碳酸钠烧结法和石灰烧结法。该工艺可应用于制备多种锆化合物。

氯氧化锆可用以制备各种氧化锆、水合氧化锆、碳酸锆以及锆有机化合物等。它还可以用做触媒、媒染剂

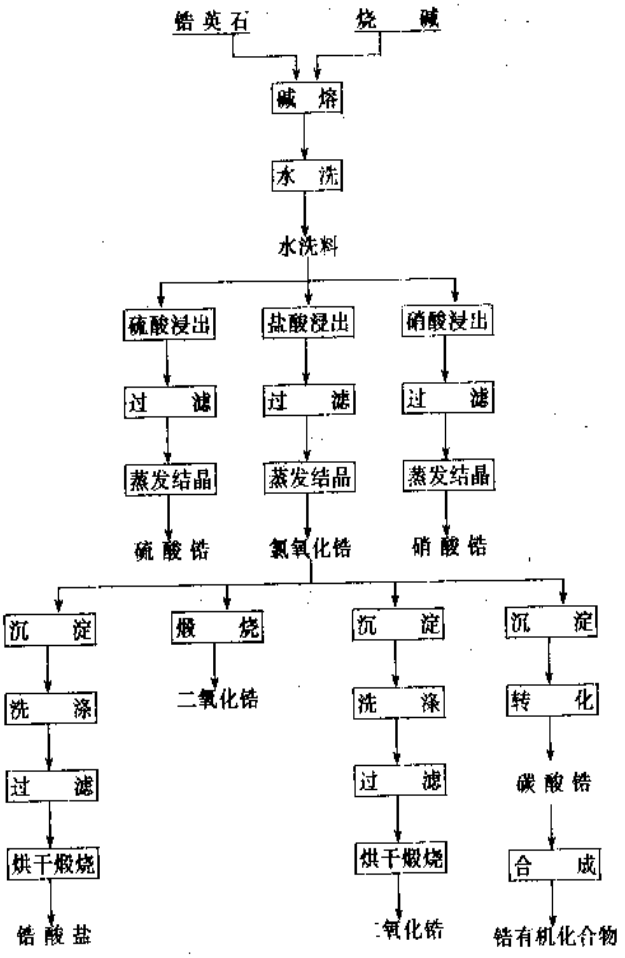


图1 锆化合物制备工艺流程示意图

表4　$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶解度与温度关系（10.16mol HCl）

温度，℃	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶解度 g/100g 溶液
0	2.72
10	3.15
20	4.51
30	6.42
40	9.67
50	14.19
60	20.45
68	23.85

和磁器粘结剂。

2.2.4. 氟锆酸盐

氟与锆的结合力很强，因此在溶液中易于形成多种络合阴离子。氟锆酸盐中有呈 ZrF_4^{-}，ZrF_5^{3-}，ZrF_6^{2-} 和 ZrF_5^{-} 等组成的化合物。但工业上最重要的是氟锆酸钾[16923-95-8]，分子式为 K_2ZrF_6。它是一种无色斜方菱柱体结晶，在空气中稳定，不易潮解，易溶于水，其溶解度受温度影响较大（见表5）。其相应的氟铪酸钾的溶解度比它大。可以利用重结晶方法提纯，并与铪进行分离[35]。

表5　K_2ZrF_6 溶解度与温度的关系[37]

温度，℃	10	20	30	40	50
溶解度 g/100g 水	1.22	1.55	1.92	2.37	2.94
温度，℃	60	70	80	90	100
溶解度 g/100g 水	3.81	5.06	6.90	11.11	23.53

工业上生产氟锆酸钾常用氟硅酸钾烧结法[35,36]。即将锆英石和氟硅酸钾、氯化钾拌匀后在温度650～700℃下烧结。用1%HCl热水浸出，趁热过滤，热溶液冷却结晶则可得到 K_2ZrF_6 结晶。往氯氧化锆溶液中加入过量的氟氢酸和计算量的氟化钾，可以从溶液中结晶出氟锆酸钾。氟锆酸钠也可用同样方法制备。在热的酸性氟锆酸钾溶液中加入氟化钠，可以得到氟锆酸钠沉淀。不同的氟化钠浓度可以得到不同组成的氟锆酸钠。

氟锆酸钾是电解法制取金属锆的原料，又是一种金属表面处理剂，近来还用于羊毛织物的耐火处理。

2.3. 氧化锆

氧化锆是最重要的锆化合物。锆和氧的特殊结合力影响着锆在自然界中的存在、变化和转移以及在工业上的应用。氧化锆有多种，最主要的是二氧化锆[1314-23-4]。在工业上的需求量仅次于硅酸锆。自然界中的二氧化锆称为斜锆石（Baddeltyite）[12036-23-6]。其它低价氧化物只能在高温下存在。据称在太阳光谱中观察到ZrO [12036-01-0] 的存在。当二氧化锆从钨丝表面蒸发出来时也观察到了ZrO谱线[38]。研究证明，其它含氧较低的氧化锆还有 Zr_3O [12059-93-7][39,40]、Zr_5O [53801-45-9] 和 Zr_2O [12412-49-6][41]。

2.3.1. 性　质

二氧化锆的物理性质研究得相当深入[42～45]。分子量123.22，熔点2397℃，沸点4275℃，密度单斜晶体5.85g/cm³，四方晶体6.16g/cm³，立方晶体6.27g/cm³。纯氧化锆为无色固体，一般认为有单斜、四方和立方三种晶体。近来研究表明，在较高压力下，存在一种斜方晶体结构[46]。单斜晶体稳定范围从常温一直到1100℃，当温度升高到1200℃时转变为四方晶体。在转变过程中，四方晶体的比例仅与温度有关而与时间无关[47]。而从四方晶体向单斜晶体转变发生在温度1000～850℃，有相当大的滞后现象。约在温度1047℃，从四方晶体向单斜晶体转变时，将产生约3%的体积膨胀[48]。研究表明，可以由外加压力来抑制，从而增加四方晶体的低温稳定性[49]。四方晶体向立方晶体可逆转变发生在温度2370℃。这已由高温X射线衍射所证明。要想让立方晶体在低温下稳定，可设法在阴离子晶格中产生空穴。实验证明，在 ZrO_{2-x} 型[50～52]和用氮化锆稳定的氧化锆中[53]，立方晶体可稳定到1525℃。但在工业中是采用添加碱土金属氧化物或稀土金属氧化物的方法，使氧化锆的立方晶体稳定。近来研究表明，由氧化钙所稳定的立方晶体结构在常温下也不是稳定的。它们稳定的温度范围为280～1400℃[54]。

稳定氧化锆有两类。一是全稳定氧化锆，需加入足够量的稳定剂，使氧化锆几乎全部呈立方晶体存在。一

表6　某些稳定氧化锆的电阻率，Ω·cm

温度，℃	ZrO_2+2.3%（重量）CaO	ZrO_2+15%（重量）Y_2O_3	ZrO_2+5%（重量）CaO
750	<3300	20	
900	～1000	6	50
1050	～500	3.3	15
1200	77	2	5.8
1350	～6.5	1.3	2.6
1500	～3.5	1.0	
1650	～2	0.75	
1800	1.5	0.6	
1900	1	0.55	

是部分稳定氧化锆，它加入的稳定剂比前者少。它的韧性增强是由于在微裂缝蔓延的应力场中，应力诱导马氏体转变的结果[55]。它的高强度和耐热震使其在工业上的应用越来越广。文献[11, 56, 57]中有 ZrO_2-CaO，ZrO_2-MgO 和 ZrO_2-Y_2O_3 二元相图和有关数据。稳定剂的加入量对氧化锆的电阻率也有明显的影响（见表6）[11,58]。这在实际中是很有用的。

二氧化锆的化学稳定性很高。它不溶于水、盐酸、硝酸和稀硫酸。在加热情况下，能溶于氟氢酸和浓硫酸。在300℃以上可与四氯化碳或光气反应生成四氯化锆。在600℃以上与氯和碳反应也生成四氯化锆。在1400℃以上被碳还原生成碳化锆[59,60]。它是两性氧化物，所以在高温下可与许多金属氧化物，包括氧化钙、氧化钡、氧化镁、氧化锶、氧化稀土和氧化铅等形成固溶体。除镁之外，其它金属的锆酸盐都可以采用熔盐合成工艺制得化学计量准确、粒度均匀的碱土金属锆酸盐细粉。它们是很好的磁器材料[61]。在较高的温度下，易于与碱或碱金属氧化物反应，形成锆酸盐。

2.3.2. 生产方法

氧化锆品种繁多。生产方法根据用途及要求来选用，差别甚大。

(1) 无铪氧化锆　矿石经分解后制备成合适的化合物，经锆铪分离，再将其转化成氧化锆（见铪和铪化合物）。

(2) 单斜氧化锆　一般情况下是用氯氧化锆或四氯化锆溶于水中，经中和沉淀、洗涤、烘干、煅烧制得。需要制备高纯度氧化锆时，可先将氯氧化锆经重结晶精制，四氯化锆经提纯处理则可达到预期目的。水合氧化锆、氯氧化锆、硫酸锆等锆盐在高温下受热分解，也可得到氧化锆。较粗的氧化锆可采用电弧熔炼法或等离子法，除去氧化硅制得，产品含氧化锆95～98%，成本低。

(3) 稳定氧化锆

a. 溶胶-凝胶法　近年来，由于精细陶瓷的高速发展，为了制备高质量的超微细粉，研究人员提出了许多新技术新工艺[62~68]。其中有中和共沉淀法、加水分解法、有机溶媒法和金属有机化合物法等。最为成熟且在工业上应用的是中和共沉淀法，如图2所示，表7列出了该法生产的某些市场产品的特征数据[69]。

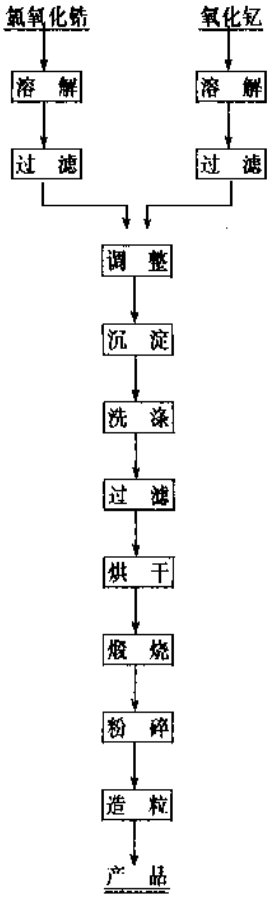


图2　稳定氧化锆超细粉制备工艺流程示意图

b. 电弧熔炼法　在矿石中加入足够量的碳和需要量的稳定剂如氧化钙，放入电弧炉中熔炼，在除去硅的同时，使氧化锆和稳定剂形成固溶体，再经粉碎、整粒，则可得到稳定氧化锆粉末。产品纯度较低，适于耐火材料使用。也有采用氧化锆与稳定剂一起放入电弧炉熔炼制备稳定氧化锆的方法。该法产品纯度较高，成本也较高。

2.3.3. 用　途

(1) 氧化锆是生产金属锆的原料，大量用于耐火材料、研磨材料、陶瓷颜料、玻璃添加剂、触媒以及制备

表7　某些稳定氧化锆细粉的特征数据 [Y_2O_3：3.0%（摩尔）]

生产单位	粒　度，μm				比表面积 m^2/g	物理机械性能		
	中位径	最可几粒径	25%粒径	75%粒径		抗弯强度 MPa	硬度 (HRA)	密度 g/cm^3
日本 TOYO SODA	0.40	0.14	0.15	1.53	16.3	820	90.8	5.98
北京有色金属研究总院	0.44	0.25	0.27	0.68	76.4	1000	91.5	6.00

锆酸盐。纯度高的氧化锆用于光学玻璃纤维、光学镀膜、电子陶瓷和压电陶瓷。又是生产人造宝石的主要原料。也可用于铂钌等的弥散强化。

(2) 稳定氧化锆主要用做耐火材料，金属和非金属的耐高温耐腐蚀涂层，高温隔热纤维，燃料电池的电解质，高温发热体，汽车和锅炉废气中的氧传感元件，钢铁和铜熔炼的氧含量探针，连续铸钢的中间罐水口，滑动水口和浸入式进料管。

(3) 高性能的超微细粉主要用于许多高技术领域，例如拉丝模具、刀具、棒磨材、陶瓷内燃机和空间飞行器的无润滑滚珠轴承[11,68,70]。

2.4. 水合氧化锆和氢氧化锆

将碱加入锆溶液中所获得的白色胶状沉淀，称为水合氧化锆 [12164-98-6]，示为 $ZrO_2 \cdot nH_2O$[71~74]。根据研究表明[45]，新制备的水合氧化锆为 α-氢氧化锆，以 $Zr_4(OH)_8(OH)_8 \cdot nH_2O$ 表示，以Zr(OH)Zr 形式相连形成环状结构，这就是一般意义上的氢氧化锆。由于加热等各种老化原因，它将转变为 γ-氢氧化锆，可以 $Zr_4O_4(OH)_8 \cdot nH_2O$表示，以 Zr—O—Zr 结合。处于中间状态称为 β-氢氧化锆，可示为 $Zr_4O_2(OH)_4(OH)_8 \cdot nH_2O$。

2.4.1. 性　质

新制备的水合氧化锆可溶于乙酸等有机酸，易溶于无机酸中而形成相应酸的锆盐。其化学活性与老化程度有关，化学活性 $\alpha > \beta > \gamma$。在空气中干燥 可成为白色粉末，高温下煅烧变成二氧化锆。新制备的氢氧化锆是无定型胶状物，假如让其在中性或微酸性中回流，将转变为立方和单斜水合氧化锆晶体的混合物；继续回流将全部转变为单斜晶体[75]。假如在碱性溶液中进行回流，则只形成亚稳态立方晶体氧化锆[76]。

2.4.2. 生产方法

用氨水将锆溶液中和到 pH 值=8～9，沉淀经水洗、过滤，则可获得水合氧化锆。实际应用中，可根据要求，适当改变制备条件和烘干方法制得。

2.4.3. 用　途

主要做为制备锆化合物的原料，还可用作催化剂、脱臭剂、离子交换剂及离子交换树脂的填充剂。

2.5. 硫酸锆

硫酸根与锆的结合能力比除氟以外的其它卤素都强。它的行为与氟相近。硫酸根取代水能力较强，取代氢氧根的能力很弱，几乎不能取代氧。硫酸根只能在强酸环境中才能取代与锆结合的氧。

$$Zr(OH)(SO_4)_7^- + SO_4^{2-} = Zr(OH)(SO_4)_3^{3-}$$

$$Zr(OH)(SO_4)_3^{3-} + H^+ = H_2O \cdot Zr(SO_4)_3^{2-}$$

$$H_2O \cdot Zr(SO_4)_3^{2-} + SO_4^{2-} = Zr(SO_4)_4^{4-} + H_2O$$

所以，准确地说，形成的不是硫酸锆，而是锆酰基硫酸。锆在阴离子基团中，而不是以阳离子形式存在。

锆硫酸盐的种类很多[71,72,76~78]，可以 $H_xZr_mO_y(SO_4)_z \cdot rH_2O$ 通式来表示。但在工业上应用和生产的是 $H_2ZrO(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$，通常写为 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [7446-31-3][79]。结晶水含量不同，可以用通式表示为 $Zr(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ [14644-61-2][80]。另外，当硫酸根与锆的摩尔比为 0.5～0.7 时，会析出碱式硫酸锆，其分子式可示为 $5ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot nH_2O$ [84583-91-5]。实际上，碱式硫酸锆的种类也是很多的[81,82]。

2.5.1. 性　质

$H_2ZrO(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 是一种六角板状结晶，在100～120℃失去三分子水，在 380℃变成无水盐。为一种白色粉末，高温下分解成为二氧化锆。$H_2ZrO(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 易溶于水，其溶解度与硫酸浓度密切相关（见表8）。利用此性质可从溶液中析出锆和提纯锆。它与碱金属硫酸盐可形成多种复杂的络合物。

表 8　$H_2[ZrO(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$ 在硫酸溶液中的溶解度 (39.5℃)[84]

H_2SO_4 浓度 %	ZrO_2 g/100g 溶液	H_2SO_4 浓度 %	ZrO_2 g/100g 溶液
31.2	19.50	48.7	0.46
33.1	18.80	51.5	0.33
35.6	16.20	57.4	0.14
39.6	9.60	69.5	0.15
42.5	5.30	70.5	0.50
44.1	3.51	72.9	2.0
46.7	1.03		

2.5.2. 生产方法

硫酸锆的工业生产方法是以锆英石为原料，用碱分解后，经水洗、硫酸浸出，得到硫酸锆溶液。再利用硫酸锆的溶解度规律，提高溶液的酸度，从溶液中析出硫酸锆。溶液酸度的提高可以通过蒸发浓缩或补加浓硫酸的方法来达到。中国也能生产含 $ZrO_2 \geqslant 33\%$ 的硫酸锆[83]。

2.5.3. 用　途

硫酸锆是制备其它锆化合物的中间产品，又可用作皮革鞣剂。

2.6. 硝酸锆

硝酸锆有无水盐 $Zr(NO_3)_4$[12372-57-5][85]、二水盐 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ [20213-65-4][86] 和五水盐 $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ [12372-57-5]。工业上应用的是二水盐。它的性质与氯氧化锆极为相似，可形成共晶。室温下，它在空气中是稳定的。加热时，会逐渐分解形成多种中间产物；300℃下则可生成二氧化锆。工业制法是用氢氧化锆做原料，用硝酸溶解，然后蒸发结晶制得。其结晶的组成和结构与蒸发条件及酸度关系密切。硝酸锆是有机化工中的一种重要催化剂。

2.7. 碳酸锆

锆和碳酸根能形成一系列的化合物。碱式碳酸锆[37356-18-6]是工业上最常用的工业产品，分子式可示为 $2ZrO_2 \cdot CO_2 \cdot xH_2O$。实际中，由于制备方法和工艺条件不同分子中的二氧化锆与二氧化碳的摩尔比在 4∶1～1∶1 之间变化。碱式碳酸锆还与钠或铵的碳酸盐反应而形成可溶性复盐，例如 $NH_4[Zr(OH)_3(CO_3)_3]$。复盐分子中的 CO_3^{2-}∶Zr=1.5，2.5，3，3.5 或 4∶1[87]。

碱式碳酸锆是一种白色粉末状固体，可溶于碳酸铵中，易溶于有机酸形成相应的有机酸锆，更易溶于无机酸，但不溶于水和有机溶剂。受热分解，高温煅烧可转化成氧化锆。

碳酸锆可以从碳酸钠或碳酸铵等盐与锆溶液直接反应制得。但在水溶液中反应所得到的产品含锆低，纯度不高。在有机溶剂中反应，可获得质量较好的产品[88]。碱式碳酸锆也可以采用两步法生产。先从氯氧化锆溶液中析出碱式硫酸锆，然后再将碱式硫酸锆转化为碱式碳酸锆。该法可以得到易于过滤且纯度高的产品[89,90]。中国采用两步法工业生产的碳酸锆含 $ZrO_2 \geqslant 40\%$，Fe＜8ppm。

碱式碳酸锆主要制备各种锆有机化合物。在纺织和造纸工业也有重要用途，也用于化妆品工业等，又是其它锆产品的原料。

2.8. 磷酸锆

磷酸与锆可形成多种化合物，结构也相当复杂。将氯氧化锆溶液加入正磷酸中，生成的胶状物沉淀，经110℃烘干，可得到组成为 $ZrO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$ 化合物，这就是传统上称为磷酸锆的化合物。由于制备条件的不同，可形成不同结构的产品：α-型 $Zr(HPO_4)_2(H_2O)$[13772-31-1]，β-型 $Zr(HPO_4)_2$ 和 γ-型 $Zr(HPO_4)_2(H_2O)$[91,92]。

磷酸锆在 1000～1400℃下灼烧可以得到立方晶体的焦磷酸锆 ZrP_2O_7[33712-62-8]，再在 1550℃以上煅烧则得到 $Zr_2P_2O_9$。但磷酸锆最令人感兴趣的是它的离子交换性能。如果让无定型的磷酸锆与氢氧化钠平衡，一氢离子被钠离子置换而形成 $ZrNaH(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$[13933-56-7]，这是常用的离子交换剂形式[93,94]。

磷酸锆不溶于酸，但在碱性溶液中水解成水合氧化锆。与过量的氯氧化锆可形成可溶性络合物。因此，要从氯氧化锆溶液中除去磷是十分困难的[95]。

为了使用作离子交换剂的磷酸锆获得好的流动性能，一般采用以下制备过程：先用溶胶-凝胶技术生产出所需颗粒大小的水合氧化锆或碱式硫酸锆，再让其与磷酸反应，生成 $Zr(HPO_4)_2$，然后将其转化成应用型的 $ZrNaH(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$。

磷酸锆的离子交换性能可用于处理肾中毒的渗析系统，也可用于核燃料的废物处理。许多复盐如 $Na_{1+x}Y_xZr_{7-x}(PO_4)_3$，硅酸磷酸锆钠等是很有希望的高温电池的固体电解质。

2.9. 氢化锆

氢化锆[7704-99-6]不是具有固定化学组成的真正化合物。随着温度和氢含量的变化，使金属锆产生各种相变。γ 相在 250℃存在，含氢量为 $ZrH_{0.6}$～$ZrH_{1.1}$，δ 相为 $ZrH_{1.5}$～$ZrH_{1.7}$，而 ε 相为 $ZrH_{1.8}$～ZrH_2。工业上的氢化锆含有 δ 相和 ε 相。

氢化锆是外观象金属的脆性物质，容易破碎，室温下在空气中是稳定的。它的物理性质与含氢量密切相关。它吸收氢是可逆的。金属表面清洁，温度在 400℃以上时，吸氢平衡迅速，在温度 250℃以下时平衡很慢。在加热情况下抽真空，可以除去氢化锆中的氢。在 900℃以上，真空度 1Pa 以下时，可使氢含量降到 10ppm[96,97]。

粉状氢化锆是在反应弹中用氢化钙还原二氧化锆制得。但这种方法危险性大。目前广为采用的是用多孔性海绵锆吸收氢气制得。吸氢的生成热是 167.4J/mol。

氢化锆是制备锆粉的中间体。氢化锆又是原子反应堆的减速剂材料。

2.10. 碳化锆

碳化锆[12020-14-3]没有固定的化学组成，一般为 $ZrC_{0.6\sim0.98}$，为暗灰色有金属光泽的立方晶体，性脆，熔点 3175～3570℃，密度 6.4～6.7g/cm³，莫氏硬度 8～9。它不溶于盐酸，可溶于含有硝酸或双氧水的氟氢酸和热浓硫酸。高温下与氯气反应生成四氯化锆。在 700℃以上可氧化成氧化锆。

在电弧炉中用碳还原锆英石可制得碳化锆。在感应加热真空炉中，用碳还原氧化锆也可制得。有人还用四氯化锆与碳氢化合物在氢气氛中，于 900～1400℃反应进行化学气相沉积制得。

碳化锆是一种硬度大的高熔点材料，是极好的高温耐火材料，也是生产金属锆和四氯化锆原料，有前途的精细陶瓷材料[98]。

2.11. 氮化锆

氮化锆[25658-42-8]，ZrN，熔点2980℃，密度7.3g/cm³，为黄色立方晶体，性脆。它溶于浓氟氢酸、浓热硫酸和热碱中。在空气中加热到700℃以上氧化成氧化锆。它可由四氯化锆与氮在氢气气氛下于1000℃以上反应生成[99]。也可用四氯化锆与氨先形成加成物后，再加热到750℃转化成Zr_3N_4，再加热到1200℃则转化成ZrN[100]。它是制备金属锆、氧化锆的重要中间产品。

2.12. 硼化锆

硼化锆有三种：一硼化锆[12045-28-2]，二硼化锆[12045-64-6]和十二硼化锆[12046-91-2]。一硼化锆是面心立方晶体，在3.3K呈超导性。二硼化锆是六方晶体，熔点3245℃[101]，密度6.09g/cm³，是耐火材料中抗氧化性最强的材料。用氧化锆、碳化硼和碳共热而制得。十二硼化物是立方晶体。

硼化锆由于它的耐高温腐蚀性、耐磨性和导电性，在工业上已有广泛的用途。可用做超级耐火材料中的特殊壁面材、衬里和涂层、炼钢过程中连铸用各种部件、测高温温度计套管、耐磨损的机械另部件、轴承等，还可用做电极、发热元件、高频感应加热炉以及耐腐蚀电极等，硼化锆是很有发展前景的产品[123]。

2.13. 锆酸盐

二氧化锆与其它金属氧化物、氢氧化物或碳酸盐在高温下共热可形成一系列称之为偏锆酸盐的化合物。事实上，尚没有证据证明ZrO_3^{2-}的存在。此类化合物一般称为大分子混合氧化物。最重要的是碱金属和碱土金属锆酸盐以及锆酸铅、钛锆酸铅和钛锆酸铅镧等。

锆酸盐都具有高的熔点，一般在2500℃左右。而碱土金属锆酸盐以及铅盐等则具有非常吸引人的介电性和压电性。

锆酸盐的生产方法一般采用氧化锆和所需金属氧化物、氢氧化物或碳酸盐在高温下直接反应制得，也可以采用共沉淀法或熔盐合成法制备。

碱土金属锆酸盐可做为电磁材料。而钛锆酸铅和钛锆酸铅镧等主要利用其压电性能制造各种新型电子器件如压电蜂鸣器等[125]。

3. 锆有机化合物

锆有机化合物的应用始于1955年。由于它在有机合成、纺织、涂料以及化妆品等行业有特殊作用，近十几年来，研究工作十分活跃。最重要的锆有机化合物包括：醇化物、羧酸盐、锆有机金属化合物、酰胺盐和酰亚胺盐等。

3.1. 醇化物[102~104]

锆的醇化物一般通式可写为$ZrX_{4-n}(OR)_n$。因其易于水解，制备时必须在无水条件下进行，可以用四卤化物与醇进行反应。例如

$$ZrCl_4+3C_2H_5OH \longrightarrow ZrCl_2(OC_2H_5)_2\cdot C_2H_5OH([87227\text{-}58\text{-}5])+2HCl\uparrow$$

如果在反应过程中加入无水氨气，四个氯都可以全部被置换而生成$Zr(OC_2H_5)_4$[18267-08-8]。其它醇化物可采用置换反应方法制备。烷氧锆还能与碱金属盐形成稳定的复盐$MZr_2(OR)_9$。锆的醇化物用于超细二氧化锆粉末的制备，效果很好。

3.2. 羧酸盐[105]

锆的羧酸盐也是一类在工业上有重要用途的化合物，例如用做油漆和墨水的催干剂，纺织工业的防水剂等。该类化合物还用于提纯和分析锆，例如苦杏仁酸锆[87227-59-6]常用于锆的重量分析，邻苯二甲酸锆[62313-97-7]常用以提纯锆。

羧酸锆的一般形式可表示为(1)和(2)。假如羧酸的烷基链较长，常把它们称为锆皂。四羧酸锆盐可用四烷氧锆或四氯化锆与无水羧酸反应制得。

$Zr(OH)_3(OCR)$　　$Zr(OH)_2(OCR)_2$

(1)　　(2)

3.3. 锆有机金属化合物

某些锆有机金属化合物对于低分子量的不饱和有机化合物有较高的反应活性。因此，可应用于各种有机合成和聚合、氢化、异构化的催化剂。

简单的锆有机金属化合物，例如四甲基锆[6727-89-5]，是很不稳定的。要使它稳定，必须让锆以π-键与一个以上中等大小的配位基结合。例如C_5H_5(下面以C_p代表C_5H_5)，$C_5(CH_3)_5$(以$C_{p'}$代表$C_5(CH_3)_5$)[106]。

环戊二烯锆有一系列化合物，其中有氢化物$C_{p2}ZrHCl$[37342-97-5]和取代氢的一系列化合物$C_{p2}ZrXCl$($X=RCO_2^-$，R_2CHO-，$RCH=N-$)，$(C_{p2}ZrCl)_2O$[12097-04-0]，$C_{p3}ZrCl$[69005-93-2][107,108]，以及羰基络合物$C_{p2}Zr(CO)_2$[59487-85-3]，$C_{p2}ZrH_2(CO)$[109,110][61396-35-8]。二氮络合物$[C_{p2}Zr(N)_2]_2N_2$，$C_{p2}Zr(N_2H)_2$[86165-22-2][111,112]和$C_{p2}ZrR_2$，$C_{p2}ZrRCl$[$R=CH(C_6H_5)_2$，$CH(Si(CH_3)_3)_2$]等[113]。这是一组很有代表性的化合物。它们的特性在有机合成和有机工业中的聚合、氢化和异构化中具有重要的意义，是当前研究的热点之一。

4. 规格与分析方法

目前尚没有国际性的锆化合物标准。有些国家曾制定过一些试行标准，但都没有正式广为采用。目前，世界各国所采用的锆化合物规格，多属于生产厂家根据用户要求提出的。因用途不同，对规格的要求也不一样，所以，尚不能制定锆化合物的统一标准。

锆含量的分析方法与铪和锆铪合量的分析方法相同。通常采用苯乙醇酸（俗称苦杏仁酸）沉淀的重量分析法[114,115]。有时，尤其是在控制分析时，也可采用EDTA络合滴定法[116]。该法简单，速度快。

对于锆化合物中的杂质分析，一般采用比色法。微量杂质常用发射光谱或原子吸收光谱分析法[117]。锆中铪的分析在含铪<1%范围内常采用光谱分析法。高铪含量也可以采用光谱法，但在有条件的情况下则采用X射线萤光光谱法较为简便迅速[118,119]。中国于1981年制定了氧化锆、氧化铪分析方法的国家标准GB 2590.1～2590.11—81。其它锆化合物的分析都可参照[120]。

5. 毒性与安全

锆本身是无毒的，所以对大多数锆化合物不需特殊防护。但有些化合物，例如氯氧化锆、四氯化锆等在遇水或溶解在水中时，会形成强酸性溶液，有一定的腐蚀作用，应充分重视。对于四氯化锆等易于挥发的化合物，在较高温度下操作时，要注意防止通过呼吸道吸入体内。

6. 经济状况[15,121～124]

一般情况下，锆英石是生产金红石和钛铁矿的副产品，因此价格较低，约150美元/吨。从1974年起，由于炼钢工业大量应用锆英石于铸造和耐火材料工业，使价格迅速提高到500美元/吨。1989年期间，由于需求量超过供应量，全年价格不断上涨。从1988年9月到1989年9月，平均价格上涨64%。1990年由于各国产量大量增加，价格已大幅度回落。

表9　锆英石主要生产国产量（估计），kt[15,121～124]

国　家	1980年	1981年	1987年	1988年	1989年	1990年
澳大利亚	540	470	440	480	545	600
南非地区	88	110	115	135	145	150
前苏联	80	80	85	85	85	85
美　国	70	80	90	100	120	120
印　度	16	17				
中　国	14	15				
巴　西	4	4				
斯里兰卡	3	4				
其　它			60	60	70	45
合　计	815	780	790	860	965	1000

锆矿储量最大的是澳大利亚，约占29%，其次是南非，约占22%左右。其生产量仍以澳大利亚最大，约占世界总产量的57%。南非占22%，前苏联占15%，中国约占3%。世界主要国家锆英石的估计产量列于表9。美国各生产部门使用锆英石的量列于表10。

表10　美国各生产部门应用锆英石量，kt[15,121～123]

生产部门	1972年	1975年	1978年	1980年	1981年
铸造工业	92	46	72	55	75
耐火材料	26	43	39	33	30
研磨材	18	12	17	18	13
合金，<90%Zr	3	3	3	2	5
其　它	30	18	34	32	27
合　计	168	122	164	140	150

斜锆石主要产于南非的碳酸盐岩矿床中，经选矿及化学处理，其ZrO_2含量可达96～99.5%。1989年世界总产量约为18kt。1989年的价格也上涨了10%。做为研磨材的低品位产品价格约1300美元/t。特级品价格在3000美元/t以上。

锆化合物的主要生产厂家是Magnesium Eloktron公司（英国和美国），南非地区的Palabora mining公司，日本的第一稀元素化学工业（株）和法国的SEPR公司。中国以生产氯氧化锆为主，现在逐步开发其它锆化合物品种，其中包括各种品种规格氧化锆、碳酸锆、硫酸锆、醋酸锆、硝酸锆等产品。

日本各工业部门应用氧化锆的量列于表11。1990年，日本市场陶瓷工业用氧化锆（97～99%）价格为610～860日元/kg，电子工业用氧化锆（99～99.6%）约为2800～4000日元/kg，传感器用氧化锆约10000日元/kg，精细陶瓷用氧化锆为8000～10000日元/kg。

表11　日本各部门用氧化锆量，t[123]

用　途	1978年	1979年	1980年	1981年	1982年
耐火材料	1500	2000	2500	2800	3000
研磨材	500	600	600	600	600
电子材料	350	400	400	320	350
陶瓷颜料	240	360	450	450	450
玻璃工业	90	100	120	100	70
其　它	100	120	150	150	150
合　计	2780	3580	4220	4420	4700

参考文献

[1] Lide, D. R., "Handbook of Chem. and Phys.", 71st ed., CRC Press, 1990～1991.

[2] Blumenthal, W. B., "The Chemical Behavior of Zirconium",

pp. 35～39, D. Van Nostrand Co., Princeton, N. J., 1958.
[3] Clark, R. J. H. et al., "The Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium" pp. 450～451, Pergamon Press, Oxford, 1973.
[4] Onken, H. et al., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 333, 267(1964).
[5] Пещкова, В. М., Ж. Неорган. химии, 7(9), 2110(1962).
[6] Пещкова, В. М. Ж, Неорган. химии, 6(5), 1233(1961).
[7] Hess, H. D., "USBMR. I. 5856", US S. Bureau of Mines, Washington, D. C., 1962.
[8] Speer, J. A., in Ribbe, P. A., (eds), "Orthosilicates", Minerological Society of America, Washington, D. C., 1980.
[9] 同[2], p. 214.
[10] 同[3], p. 456.
[11] チタニウム懇話会編, "チタンジルコニウムハフニウム金属とその化合物", p. 389, アグネ, 1965.
[12] Kubaschewski, O. (eds), "Zirconium: Physical-Chemical Properties of Its Compounds and Alloys", International Atomic Energy Agency, Vienna, 1976.
[13] 同[11], pp. 388～389.
[14] Curtis, C. E., Sowman, H. G., *J. Am. Ceram. Soc.*, 36, 190(1953).
[15] Rouse, I. M., *Mining Annual Review*, c84, (1989).
[16] Canterford, J. H., Colton, R., "Halides of the Second and Third Row Transition Metals", Wiley, London, 1968.
[17] Ray, H. S. et al., *Trans. Indian Inst. Met.*, 32, 177(1978).
[18] CA 863258(Feb. 9, 1971), Dutrizag, J. E., Flemgas, S. N..
[19] Chikanova, M. K., *J. Gen. Chem.* (USSR), 46, 2088(1976).
[20] Brassington, M. P. et al., *Mater. Res. Bull.*, 16, 613(1981).
[21] Brown, R. N. et al., *Appl. Opt.*, 21, 361(1982).
[22] Nielsen, R. H., in Thomas, D. E., Hayes, E. T. (eds), "Metallurgy of Hafnium", p. 39, US Atomic Energy Commission, Washington, D. C., 1960.
[23] Dean, R. S., *Ind. Lab.*, 45(1959).
[24] Adolfson, D. G., Corbeet, J. P. *Inorg. Chem.*, 15, 1820 (1976).
[25] Kleinschmidt, P. D. et al: *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1543 (1978).
[26] Swaroop, B., Flengas, S. N., *Can. J. Chem.*, 43, 2115 (1965).
[27] Sate, F. R., Shelton, R. A. J., *J. Less-Common Metals*, 9, 60(1965).
[28] Larson, E. M. et al., *Inorg. Chem.*, 21, 2619(1982).
[29] Corbett, J. D. et al., (eds), "High Temperature Metal Halide Chemistry", the Electrochemical Society, Princeton, N. J., 1978.
[30] Ehrilich, P. et al., *Z. Anorg allg. Chem.*, 333, 209(1964).
[31] Clearfield, A. Vavghan, P. A., *Acta Crystallogr.*, 9, 555 (1956).
[32] 同[2], pp. 125～126.
[33] Качаева, М. Т., Ж. Неорганической Химии, 13(7), 1026 (1968).
[34] 王善作等, 稀有金属, 12(3), 181～185(1988).
[35] Sajin, N. P., Pepelyneva, E. A., in "Proc. Inter. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy", vol. 8, p. 559, United Nations, New York, 1956.
[36] US 2653855(1953), Kaweski, H. C..
[37] 同[2], p. 146.
[38] Rauh, E. G., Garg, S. P., *J. Am. Ceram. Soc.*, 36, 190 (1953).
[39] Douglass, D. L., *At. Energy Rev.*, 1, 75(1963).
[40] Chung, H. M., Yagee, F. L., Paperpresented at the 6th International Conference on Zirconium in the Nuclear Industry, Vancouver, B. C., Canada, 1982.
[41] 同[12], p. 104.
[42] "JANAF Themochemical Tables", Door Chemical Company Midland, Michigan, 1967.
[43] 同[2], p. 159.
[44] 同[11], p. 368.
[45] 同[3], p. 426.
[46] Liu, L. G., *J. Phys. Chem. Solids*, 41, 331(1980).
[47] Grain, C. F., Garvie, R. C., "USBM R. I. 6619", US Bureau of Mines, Washington, D. C., 1965.
[48] Kriven, W. M. et al., "Advances in Ceramics", vol. 3, p. 82, the American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1981.
[49] Whitney, E. D., *J. Electrochem. Soc.*, 112, 91(1965).
[50] Gebhardt, E. et al., *J. Nucl. Mater.*, 4, 255(1961).
[51] Rug, R., Garrett, M., *J. Am Ceram. Soc.*, 50, 257(1967).
[52] Ackermann, R. J. et al., *J. Am Ceram. Soc.*, 61, 275(1978).
[53] Claussen, N. et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 369(1978).
[54] Stubican, U. S., Hellman, J. R., in Hever, A. H., Hobbs, L. W. (eds), "Science and Technology of Zirconia", the American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1981.
[55] Butler, E. P., *Materials Science and Technology*, 1, 417～431 (1985).
[56] Duwez, P., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 35, 109(1952).
[57] Duwez, P., *J. electro. Chem. Soc.*, 98, 360(1931).
[58] Yavorsky, P. J., *Ceram. Age*, 6, 64～69(1962).
[59] 同[2,]pp. 158～179.
[60] Larson, E. M., "Zirconium and Hafnium Chemistry", in Emeleus, H. J., Sharpe, A. F. (eds), "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", pp. 1～1133, Academic Press, N. Y., 1970.
[61] US 4293534, 4293535 (Oct. 6, 1981), Arendt, R. H. (General Electric).
[62] Vincenzin, P. (eds), "Ceramic Powders", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdan, 1983.
[63] Bleier, A., *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, 61, 336(1982).
[64] Meriani, S., Palmonari, C. (eds), "Zirconia'88: Advances in Zirconia Science and Technology", Elsevier Science

Publishers Ltd. ,England,1989.
[65] Woodhead, J. L. , *Journal De Physique*, **47**(2), c1 3～12 (1986).
[66] Shoppord, L. M. , *Materials Engineering*, **98**(5), 19～23 (1983).
[67] Dongate, M. K. et al. , *J. Materials Science*, **18**, 49～56 (1954).
[68] 福田 稔,工業レアメタル,**91**,18～23(1987).
[69] 王善作,《共沉淀法制取超微细二氧化锆粉末的研究》,北京有色金属研究总院,1990年(内部资料)。
[70] Rouse,I. M. ,*Mixing Annual Review*,1989,c84(1989).
[71] Clearfield,A. ,*Inorg. Chem.* ,**3**,146(1964).
[72] Clearfield,A. ,*Rev. Pure Appl. Chem.* ,**14**,91(1964).
[73] Zaitsev,L. M. ,*Russ,J. Inorg,Chem.* ,**11**,900(1966).
[74] Clearfield,A. ,*Inorg. Chem.* ,**3**,146(1964).
[75] US 3334962(Aug. 8,1967),Clearfield,A. (National Lead Co.).
[76] McWhan,D. B. ,Lundgren,G. ,*Inorg. Chem.* ,**5**,284(1986).
[77] McWhan,D. B. ,Lundgren,G. ,*Acta Cryst.* ,**16**,A36(1963).
[78] Ryabchikov,D. I. et al. ,化学学报,27,29(1961).
[79] Singer,J. ,Cromer,D. T. ,*Acta Crystallogr.* ,**12**,719(1959).
[80] Bear,I.J,Mumme,W. G. ,*Rev,Pure Appl. Chem.* ,**21**,189 (1971).
[81] Kolenkova, M. A. et al. , *J. Appl. Chem,USSR*, **50**, 156 (1977).
[82] Farnworth, F. et al. , in Thompson, R. (eds),"Specialty Inorg. Chemicals",the Royal Society of Chemistry,London, 1988.
[83] 王善作,《酸性硫酸锆生产工艺的研究》,北京有色金属研究总院,1990年(内部资料)。
[84] 王善作,《液-液萃取与锆铪分离》,焦作市硫磺矿,1973年(内部资料)。
[85] Field, B. O. , Hardy, C. J. , *Proc. Chem. Soc.* , 76(Feb. , 1962).
[86] 同[2],p. 285.
[87] Поспелова, Л. А. , Зайцев, Л. М. , Ж. Неорган. Химии, 11,1863(1966).
[88] 特許公報 昭51 31240(1976).
[89] US 3510254(May 5, 1970), Belt, R. N. (Stanffer Chem. Co.).
[90] 王善作,《碱式碳酸锆制备工艺的研究》,北京有色金属研究总院,1990年(内部资料)。
[91] Clearfield,A. et al. ,*J. Inorg. Nucl. Chem.* ,**30**,2249(1968).
[92] Clearfield,A. ,Smith,G. D. ,*Inorg. Chem.* ,**8**,431(1969).
[93] Clearfield, A. , "Inorganic Ion Exchange Materials",CRC Press,Boca Raton,Fla. ,1982.
[94] US 4025608(May 24,1977),Tawl,D. S. et al. (Magnesium Elektron Ltd.).
[95] US 4256463(Mar. 17, 1981), Carter, D. P. (Teledyne Industries,Inc.).
[96] Mueller,W. M. et al. ,"Metal Hydrides",Academic press, New York,1968.
[97] Fromm, E. , Gebnardt, E. , "Gase und Kohlenstoff in Metallen",Springer,Berlin,1976.
[98] Storms,E. K. ,"the Refractory Carbides",Academic Press, New York,1967.
[99] Motojima,S. et al. ,*J. Mater. Sci.* ,**14**,1495(1979).
[100] Rudy,E. ,"Compendium of Phase Diagram Material",Air Force Materials Laboratory,Wright-Patternson Air Force Base,Ohio,1969.
[101] US 4293523, 4293535(Oct. 6,1981), Arendt, R. H. (General Electric).
[102] Bradley,D. C. et al. ,"Metal Alkoxides",Academic Press, New York,1978.
[103] Bartley, W. G. , Wardlaw, W. , *J*, *Chem. Soc.* ,1026 (1987).
[104] Mehrotra,R. C. ,*Inorg. Chem. Acta Rev.* ,**1**,99(1967).
[105] Kapoor, R. N. , Mehrotra, R. C. , *J. Chem,Soc.* , 422 (1959).
[106] Razuvauv,G. A. et al. ,*J. Organometal Chem.* ,**141**,313 (1977).
[107] Etievant,P. et al. ,*Acad. Sci. Ser.* ,**C283**,233(1976).
[108] Demerseman, B. et al. , *J. Organometal Chem.* , **107**,c19 (1976).
[109] Manriquez, J. M. et al. ,*J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 230(1976).
[110] Marsella, J. A. et al. , *J. Am. Chem. Soc.* , **102**, 7244 (1980).
[111] Sannet,R. D. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**98**,8351(1976).
[112] Manriquez, J. M. et al. , *J. Am. Chem. Soc.* , **98**, 3024 (1976).
[113] GB 2018267(1979),Lappert,M. F. et al. .
[114] Snell,F. D. ,Ettre,L. S. (eds),"Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", vol. 14, pp. 103～152, Interscience publishers,New York,1971.
[115] Haha,R. B. ,in Kolthoff,I. M. ,Elving,P. J. ,(eds), "Treatise on Analytical Chemistry", vol. 5, part II, pp. 61～138,Interscience Publishers,New York,1961.
[116] Fritz,J. S. ,Johnson,M. ,*Anal. Chem.* ,**27**,1653(1955).
[117] Jaworowski,R. J. et al. ,*Anal Chim. Acta*,**37**,284(1967).
[118] Luke,C. L. ,*Anal. Chim. Acta*,**37**,284(1967).
[119] 北京有色金属研究总院,《锆和铪的冶金分析》,科学出版社,北京,1966年。
[120] GB 2590. 1～2590. 11—81。
[121] 同[15].
[122] RUHLE,M. ,*Metall*,**37**(2),171～175(1983).
[123] 工業レアメタル,**91**,1～27(1987).
[124] Skidmere, C. A. , *Metals & Minerals Annual Review*,87 (1991).

geliya fanying

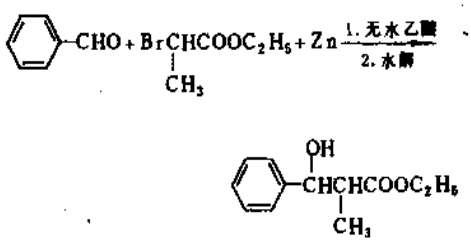
格利雅反应　Grignard Reaction

叶秀林　北京大学

1. 概述…… 789
2. 格利雅试剂…… 790
2.1. 格利雅试剂的制备…… 790
2.1.1. 卤代烃的结构的影响…… 790
2.1.2. 溶剂的影响…… 790
2.1.3. 对金属镁的要求…… 791
2.2. 格利雅试剂的组分…… 791
2.3. 格利雅试剂的间接制备方法…… 791
3. 格利雅反应…… 792
3.1. 格利雅反应的一般原理…… 792
3.2. 格利雅试剂的置换反应…… 792
3.2.1. 格利雅试剂生成烃的反应…… 792
3.2.2. 格利雅试剂置换成含其它元素组成的化合物的反应…… 793
3.3. 格利雅试剂对极性重键的加成反应…… 794
3.3.1. 格利雅试剂对羰基(C=O)的加成反应…… 794
3.3.2. 格利雅试剂对含与羰基共轭的不饱和碳-碳键（C=C）的化合物的加成反应…… 800
3.4. 格利雅试剂的一些其它类型的反应…… 802
3.4.1. 格利雅试剂与张力环醚的反应…… 802
3.4.2. 格利雅试剂与 α,β-不饱和醛的缩醛及类似物的反应…… 803
3.4.3. 格利雅试剂与 N,N-二烷基甲酰胺生成烯胺的反应…… 804
参考文献…… 804

1. 概　述

19世纪，自从 E. Frankland[1]发现金属锌可与卤代烷发生反应而生成二烷基锌，以及 S. Reformatsky[2]发现金属锌可促使 α-溴代酸酯和醛酮发生反应，再经水解即可以获得 β-羟基酸酯，例如：



之后，金属有机化合物在有机化学中的重要性即受到广泛的注意。

最引人注目的是被称为格利雅（Grignard）试剂的镁有机化合物。这一类金属有机化合物是 P. A. Barbier[3]于1899年首先发现的。他注意到由金属锌和碘甲烷生成的甲基碘化锌（CH_3ZnI）遇空气容易燃烧，不便使用，于是他设想以镁代锌，结果表明，在无水乙醚中生成的烷基碘化镁（RMgI）和乙醚的复合物比相应的锌化合物稳定，但具有足够的活泼性，可以与各类含活泼氢的化合物以及与含羰基的各类化合物反应。Barbier 指导他的学生 V. Grignard[4]继续研究烷基卤代镁的各种反应。1901年 Grignard 以此作为他的博士论文，实验证明这类试剂有极广泛的用途。该反应最初被称为 Barbier-Grignard 反应，但 Barbier 坚持认为这一试剂得以有巨大的发展和广泛的应用主要应归功于 Grignard，所以后来便把烷基卤化镁这类试剂的反应统称为格利雅反应。格利雅试剂的重要性使 Grignard 和发现催化氢化镍催化剂的 P. Sabatier分享了1912年的诺贝尔化学奖的荣誉[5]。

格利雅试剂的制备比较容易，所以可以常加使用，但所需的溶剂必需绝对干燥，同时常用的乙醚和四氢呋喃等为易燃易爆的低沸点液体，大量使用容易发生事故，应特别注意安全操作和防范措施。

2. 格利雅试剂

2.1. 格利雅试剂的制备

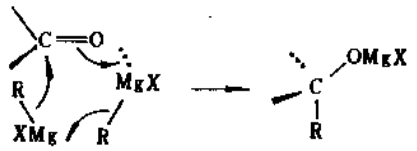
格利雅试剂通常就是按 Grignard 的原始报告制备的[3,4]，即用一种卤代烃在无水乙醚中与金属镁反应，而生成被表示为 RMgX 的格利雅试剂，如下：

$$RX+Mg \xrightarrow{\text{无水乙醚}} RMgX$$

然而，由于所需要的用于反应的格利雅试剂的 R 基的种类越来越多，如饱和的和不饱和的烃基、芳基、含杂原子的基等等，又因为这些 R 基的相应卤化物生成格利雅试剂的活性也有较大的差别，所以常对格利雅试剂的制备步骤作出必要的补充或修改。

2.1.1. 卤代烃的结构的影响

卤代烃 R—X 的活性由 R 和 X 两个部分决定，一般情况下，当 R 基相同时，R—X 与 Mg 反应的快慢同卤原子的可极化性的大小次序一致，即 RI>RBr>RCl，但所生成的格利雅试剂的 RMgX 在对羰基的加成反应中，其收率高低却常呈相反的次序，即 RMgCl>RMgBr>RMgI[6]，这是因为 $\overset{\delta-}{R}\leftarrow\overset{\delta+}{Mg}X$ 中的 $\overset{\delta+}{Mg}X$ 部分能呈 Lewis 酸活化羰基的作用，而 $\overset{\delta+}{Mg}Cl$ 是更强的 Lewis 酸，如下：



其次是因为 R—I 容易发生 Wurtz 类型的缩合反应，如下：

$$RI+Mg \longrightarrow \cdot MgI+R\cdot$$
$$2R\cdot \longrightarrow R—R$$

另一个少用碘化合物的原因是碘的成本太高。在饱和烷基的碘化物中，只有碘甲烷例外，从它可以顺利地、高收率地制成 CH_3MgI 以供应用。因此，在用 RX 制备 RMgX 时，一般常使用 RBr，这是取 RBr 生成 RMgBr 的反应性适中，以及 RMgBr 和 RMgCl 的反应结果，通常其产率相差甚小。

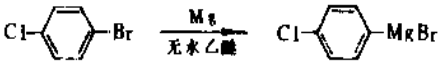
对于多卤代物，链状的二溴脂肪烃中 2 个 Br 至少要为 4 个碳原子所隔开，而距离太近则发生消除反应：

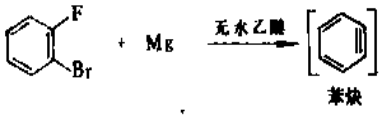
$$BrCH_2CH_2CH_2CH_2Br+2Mg \longrightarrow BrMgCH_2CH_2CH_2CH_2MgBr$$

而
$$BrCH_2CH_2Br+Mg \longrightarrow CH_2{=}CH_2+MgBr_2$$

对于芳香族的二卤代物，情况也相似。例如，邻位的二卤代苯容易生成不稳定的苯炔中间物，而对位的二卤代苯，根据情况的不同，可生成二格利雅试剂或一格利雅试剂，如下：



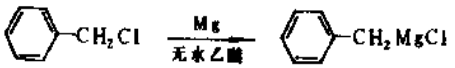




卤素直接结合于烯碳原子上的卤代烃反应性最差，制备相应的格利雅试剂比较困难，在这种情况下可以用四氢呋喃(THF)或多乙二醇二乙醚(PEDE)代替乙醚[7]。例如，大量生产的化工原料氯乙烯在四氢呋喃中能顺利地生成相应的格利雅试剂：

$$CH_2{=}CH—Cl+Mg \xrightarrow[BrCH_2CH_2Br]{\text{无水 THF}} CH_2{=}CH—MgCl$$

在苄位和烯丙位上含卤素的卤代烃反应性最活泼，也最容易生成相应的格利雅试剂：



由于这一类卤代烃和相应的格利雅试剂都非常活泼，相互间容易偶合而生成 R—R 型的产物，所以在制备这一类格利雅试剂时，金属镁可以过量得稍多一些，以便使卤代烃尽快地转变成格利雅试剂，后者在较低温度下，与金属镁不发生进一步的副反应。

从前面的叙述已可以看出 RX 中的 R 对生成格利雅试剂的影响了。通常，正-RX 的反应性是 CH_3X>CH_3CH_2X>正-C_3H_7X>正-C_4H_9X>正-$C_6H_{13}X$，即烷基越大反应性越差。对于异构的烷基，例如：二级-C_4H_9Br>异-C_4H_9Br>正-C_4H_9Br[8]。而不同结构类型的烃基对生成格利雅试剂的活性的影响顺序是：烯丙基和苄基>烷基>环烷基≥单环芳基>多环芳基≥杂环基≥乙烯基。

2.1.2. 溶剂的影响

格利雅试剂的制备，最常用的溶剂是无水乙醚，但乙醚的沸点低(34.5℃)，很容易引起燃烧、爆炸等严重

事故。另外，乙醚对某些卤代烃形成格利雅试剂的促进能力不强，最有名的例子就是卤乙烯在乙醚中不生成格利雅试剂。对于活性偏低的卤代烃，例如芳烃基、杂环烃基、乙烯基型烃基的格利雅试剂的制备，常用四氢呋喃（THF，沸点65.4℃）作为溶剂[7,9,10]。四氢呋喃呈现有较强的促进生成格利雅试剂的能力，它的缺点是与空气接触非常容易生成具有强爆炸性的过氧化物。在蒸馏中，当这种过氧化物积累到一定的浓度时，即容易引起严重的事故，所以在使用四氢呋喃之前，一定要进行过氧化物的检验（用碘化钾-淀粉试纸试验），如呈阳性反应，则可用氢化锂铝去除。其它醚类[11,12]，如正二丁醚（沸点141℃）和二乙二醇二甲醚（沸点161℃）的应用，则是为了便于分离低沸点产物，例如从2-溴戊烷经过其格利雅试剂制备正戊烷（沸点36.1℃）。

在大量制备格利雅试剂时，也经常在醚中加烃类惰性溶剂，如苯等，使醚的用量尽可能降低。这主要是为了节约，因为醚较贵，比较难回收成无水状态，而苯等较便宜，也较容易回收成无水状态。有时可以在溶剂中加一些三乙胺，以提高格利雅试剂的溶解度，因为胺的配位能力比醚强，可使沉淀下来的格利雅试剂重新进入溶液，特别是当混合溶剂中含有较多的烃类时，可以采用这种措施[13]。

还要指出，所有醚类都能形成过氧化物（虽然这种倾向有大小的差别），所以在使用醚类作为格利雅反应的溶剂时，都不要忘记对过氧化物的检测和处理。

2.1.3. 对金属镁的要求

在制备格利雅试剂中所需要的金属镁屑、带条或粉要求有一定的纯度。其它金属杂质的存在容易导致某些副反应的发生。另外，纯净的金属镁可以使格利雅试剂在较低的温度下形成，也有利于不容易形成格利雅试剂的卤代烃发生反应。因此，用于制备格利雅试剂的最活泼金属镁是由电解镁制成的镁粉，其表面积较大。但是金属镁经过长时间放置，表面容易生成一层氧化膜，所以镁粉必须用"新鲜的"。镁屑和带条表面上的氧化膜和油污（从车床上旋削镁棒成屑时带来的），可以用如下的方法净化：先用丙酮浸洗去油污，倾出丙酮，再用1～2%的盐酸浸洗搅拌数分钟，滤出金属后，再用乙醇和乙醚各洗涤1次，使其快干，然后立刻使用。

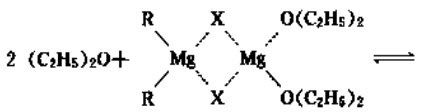
对于某些较难制成格利雅试剂的卤代烃，除更换溶剂（如以四氢呋喃代替乙醚）外，可在反应体系中加入少许元素碘[14]，或加入少量多卤代烷如四氯化碳、1,2-二溴乙烷等[15]，以引发反应，其作用仍是清除金属镁表面的异物。最有效的方法是加少许已经制备好的格利雅试剂[14]，因为格利雅试剂本身具有催化格利雅试剂生成的能力。因此，在连续使用格利雅试剂的情况下，可以保存一些格利雅试剂，供下一次制备时作为引发剂使用，特别是对于那些较难生成的格利雅试剂，这个方法尤其值得采用。

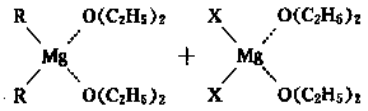
2.2. 格利雅试剂的组分

格利雅试剂经常表示为RMgX，这对于以合成为目的的工艺是适用的，不会有妨碍，所以一直延用着这种式子[4]。但是，从这样的式子看不出：为什么格利雅试剂的制备一定要用醚类化合物作为溶剂？后来发现[16]，在制成的乙基格利雅试剂乙醚溶液中，加1，4-二氧六环，可以使几乎所有的卤素和相当部分的镁沉淀出来。将澄清的上清液在减压条件下或比较高的温度下蒸发，可以制得固体状态的二乙基镁［$(C_2H_5)_2Mg$］，它可再溶于乙醚，并呈现格利雅试剂的反应性。而沉淀物证明是卤化镁和1,4-二氧六环的复合物。因此，格利雅试剂如果不考虑与溶剂乙醚间的络合，它是由

$$2RMgX \rightleftharpoons MgX_2 + R_2Mg$$

组成的平衡体系，而在过量的乙醚中，则呈如下的平衡状态：





乙醚的络合对于格利雅试剂的各所示的组分可以起稳定化作用。这说明了乙醚等醚类溶剂对于格利雅试剂的重要性，以及格利雅试剂和溴化镁、碘化镁等在醚中有较大的溶解度的缘故。

2.3. 格利雅试剂的间接制备方法

除去常用的直接方法之外，还有一些间接的制备格利雅试剂的方法。例如，碱金属的有机化合物与卤化镁之间的金属-金属交换反应，即可形成相应的格利雅试剂[17,18]：

$$RNa + MgCl_2 \longrightarrow RMgCl + NaCl$$
$$RLi + MgBr_2 \longrightarrow RMgBr + LiBr$$

然而，这一方法的用途有限，无法与常用的经典方法相比。

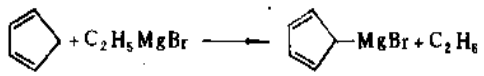
但是，某些含有活泼性较大的氢原子的烃类，却可以通过与低级烷基的格利雅试剂发生氢-金属交换反应的方法进行制备。例如：炔氢原子≡CH的酸性（$pK_a \approx 25$）即足以导致这一反应[19,20]：

$$RC{\equiv}CH+C_2H_5MgBr \longrightarrow RC{\equiv}CMgBr+C_2H_6$$

如果是乙炔，则可以形成二格利雅试剂：

$$HC{\equiv}CH+2C_2H_5MgBr \longrightarrow BrMgC{\equiv}CMgBr+2C_2H_6$$

又例如：环戊二烯的亚甲基$-CH_2$上的氢也是活泼的($pK_a\approx16$)，也可以通过这种方法制备其格利雅试剂，如下：



这种氢-金属交换反应法制备格利雅试剂的操作步骤比较简便，关键的问题是所用的烃应含有足够活泼的氢。

3. 格利雅反应

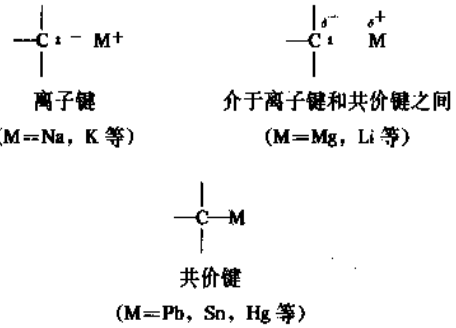
3.1. 格利雅反应的一般原理

格利雅试剂所能发生的反应，可以概括为如下的3类：(a) 置换型反应，例如与含活泼氢的化合物的反应，与电正性较低的金属卤化物的反应，与活泼的卤代烃的反应；(b) 对极性重键的加成反应，例如对羰基和对氰基等极性重键，以及对与羰基或氰基共轭的碳-碳不饱和键的加成反应，包括对醛、酮、羧酸和腈，以及共轭的不饱和醛、酮、羧酸和腈的加成反应；(c) 反常的格氏反应，包括格利雅试剂对受阻碍羰基的还原反应和羰基的α-CH的烯醇化反应。

一些元素的电负性标度[21]

IA	IIA	IIIA	IB	IIB	IVA	VA	VIA	VIIA
H								
2.1								
Li	Be	B			C		O	F
1.0	1.5	2.0			2.5		3.5	4.0
Na	Mg	Al			Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5			1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca		Cu	Zn	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0		1.9	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
				Cd	Sn			I
				1.7	1.8			2.5
				Hg	Pb			
				1.9	1.8			

由于各种金属的电负性强弱不同，它们的给电子能力也有所不同。因此，金属有机化合物中的C和M（金属）之间的状态可有如下的3种情况：

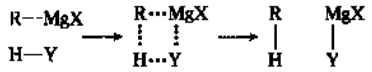


于是金属有机化合物的有机基团部分多呈亲质子(H^+)、亲核(如 $>C{=}O$ 等，C为核)和易被卤代等等的化学性质，即在反应中其金属部分倾向于为电负性大的元素所置换。

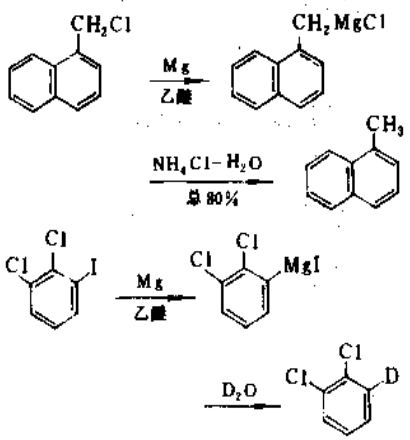
3.2. 格利雅试剂的置换反应

3.2.1. 格利雅试剂生成烃的反应

格利雅试剂遇含活泼氢的化合物，容易发生MgX基团为H置换而生成烃的反应。这实际上是一种卤代烃经过其格利雅试剂被还原成烃的反应。这个反应可以用如下的通式表示：



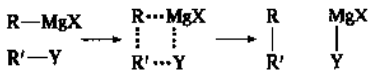
其中X=Cl，Br或I；Y=OH，OR′，NR'_2，C≡CH，OCOR′或NHCOR′等等。但在此反应中，最常用来与格利雅试剂反应的含活泼氢的化合物是水和酸化的水，例如[22,23]：



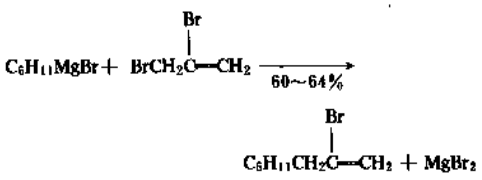
对于各种卤代烃，只要能生成相应的格利雅试剂，该反应都可以应用。应用这个反应于制备氘代烃类是比较方便的。

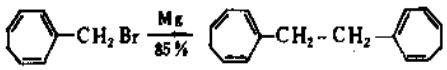
格利雅试剂与比较活泼的卤代烃，或与活性一般和

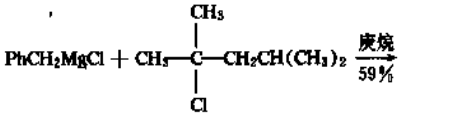
较差的卤代烃在 Li_2CuCl_4 或 $FeCl_3$ 的作用下，可发生两个烃基的偶合反应，而生成烃类或其衍生物。该反应可用通式表示如下：

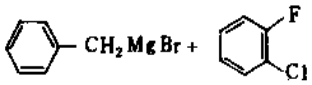


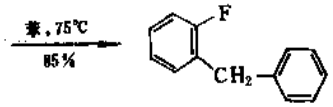
其中 X=Cl，Br，I；Y=Cl，Br，I 或 OTs，OAc 等。例如[24~31]：

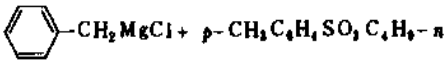


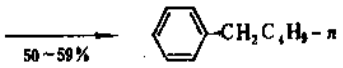


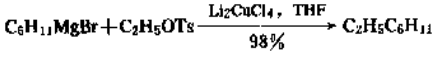


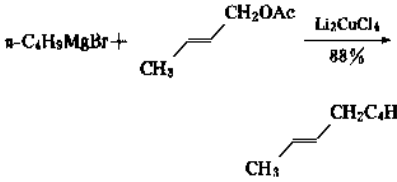




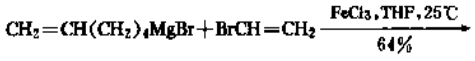


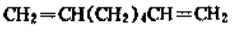


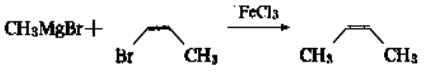


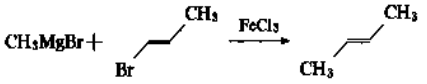


以上磺酸酯和乙酸酯均以伯醇的酯为佳，级数高的醇酯容易导致副反应的发生。

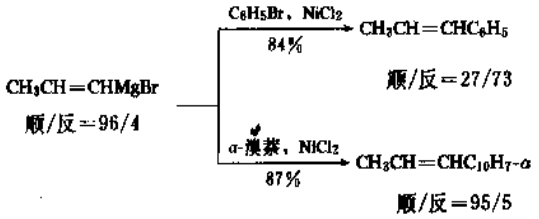






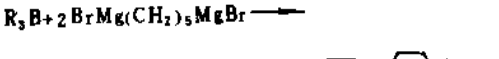


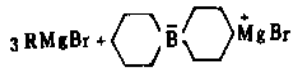
这些含顺式或反式烯键的反应物经过所示的置换反应，形成的产物的构型均具一定的定向性，即以得到保持构型不变的产物为主。但也有些例子却表现为非立体定向的反应性，例如：

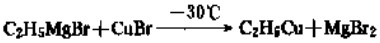


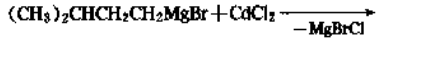
3.2.2. 格利雅试剂置换成含其它元素组成的化合物的反应

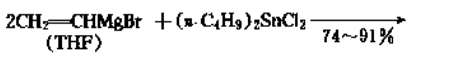
格利雅试剂与各种合适的无机试剂反应，能比较容易地使其 MgX 基团被取代，而形成各种类型的金属有机化合物和元素有机化合物，以及醇、硫醇和卤代烃等等。但是，MgX 基团不被 K，Na，Li 和 Ca 等电负性较低的金属或其盐取代，即只有电负性比 Mg 大的元素基团才能取代 MgX 基团。例如[32~44]：

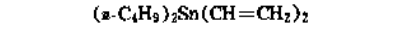


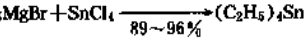


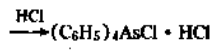


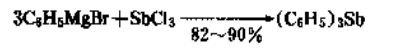


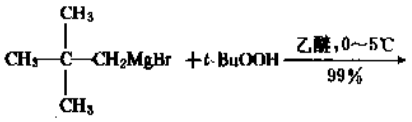


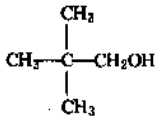


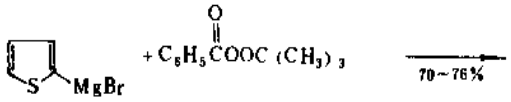


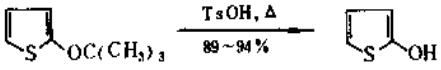


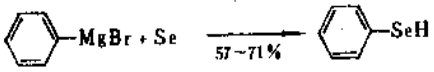


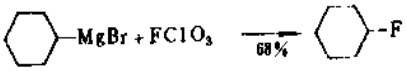


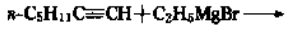


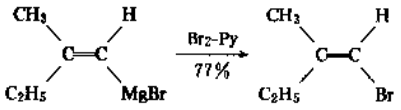








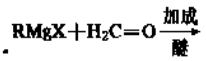




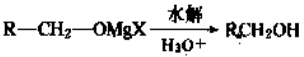
3.3. 格利雅试剂对极性重键的加成反应

3.3.1. 格利雅试剂对羰基$\left(\begin{array}{l}\diagdown\\ \diagup\end{array}C=O\right)$的加成反应

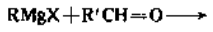
格利雅试剂 RMgX 中的 R 基团以 R^- 离子的形式对羰基发生亲核加成反应，是格利雅试剂最重要和最有价值的一类反应，从一开始就受到重视。这一类反应可简略地表示如下：



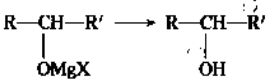
甲醛



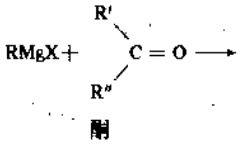
伯醇



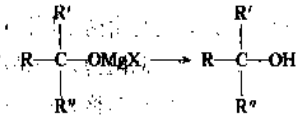
醛



仲醇

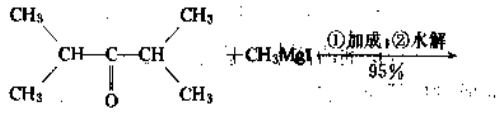


酮

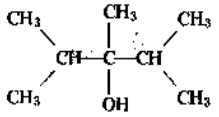


叔醇

在一般正常的情况下，格利雅试剂与醛或酮反应，生成醇的产率是比较高的，常在70%左右。但是，时常有这样的情况出现，某些醛或酮与一些格利雅试剂反应，并不是主要按上面的通式发生反应，而是将醛还原成伯醇，将酮还原成仲醇，格利雅试剂则被分解成相应的烯烃，尤其是，当格利雅试剂的烷基和酮的两个烷基级数比较高时，情况更是这样。例如：2,4-二甲基戊酮（二异丙基酮）与甲基碘化镁反应，能生成正常的加成产物：

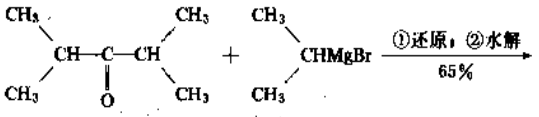


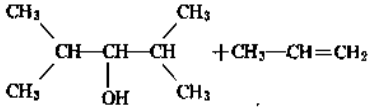
2,4-二甲基-3-戊酮



2,3,4-三甲基-3-戊醇

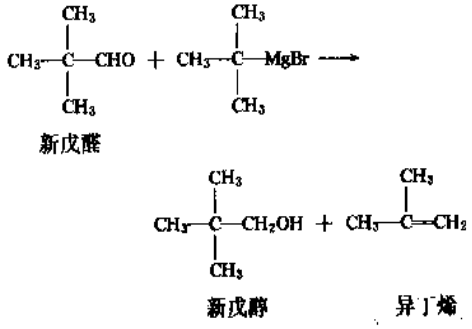
然而，当格利雅试剂是异丙基溴化镁时，则完全不发生正常的加成反应（产率0%），而发生还原反应：



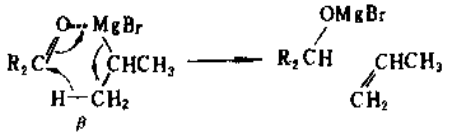


2,4-二甲基-3-戊醇　　丙烯

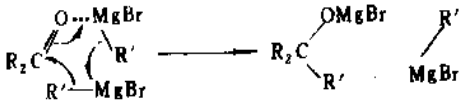
又例如，叔丁基溴化镁甚至可将二甲基丙醛（新戊醛）还原成二甲基丙醇（新戊醇）：



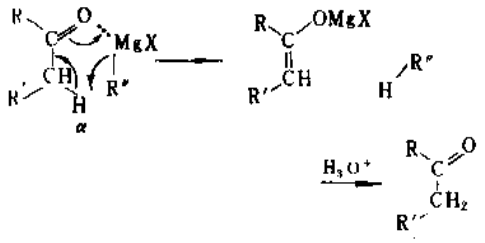
现在知道，这是由两个原因造成的[45,46]：一是由于级数高的烷基的空间阻碍，一是由于格利雅试剂对羰基加成的机理。一般认为格利雅试剂的还原反应机理如下（格利雅还原反应）：



从反应的结果看，格利雅还原反应是格利雅试剂的β-碳原子上的氢原子以H^-的形式对羰基的碳原子进行亲核加成，格利雅试剂的烷基部分则变化成烯。而正常的加成反应，是格利雅试剂在α-碳原子上以R^-的形式对羰基碳原子进行亲核加成。因此在正常的加成反应中，必须有格利雅试剂的两个分子对醛或酮的一个分子发生和完成对羰基的加成反应（格利雅加成反应）：

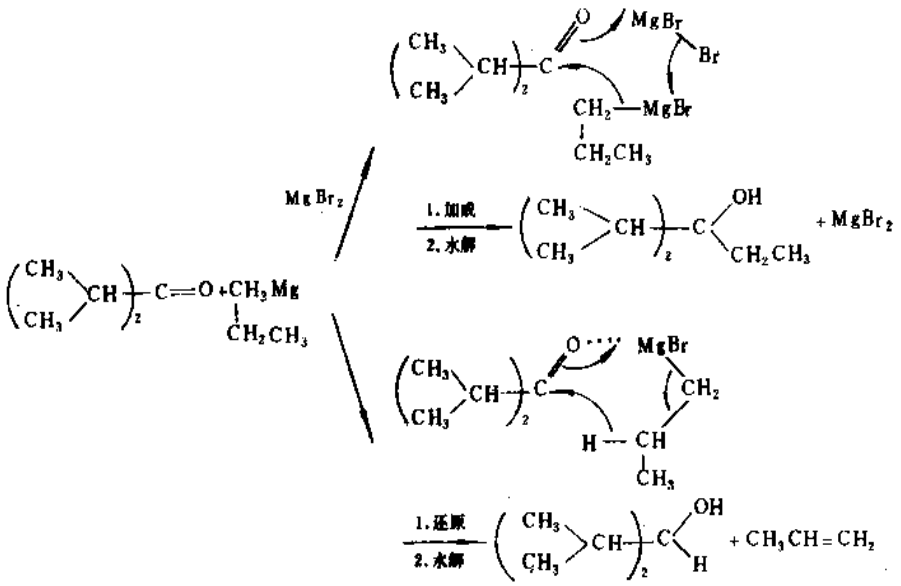


即格利雅试剂的一个分子与羰基氧原子配位缔合，羰基因此得到活化，而由格利雅试剂的另一个分子的R^-对羰基碳原子加成，以完成正常的加成反应。如果醛、酮的烷基或格利雅试剂的烷基具有空间阻碍作用，使格利雅试剂的第2个分子难于与羰基的碳原子接近，同时与羰基氧原子缔合的格利雅试剂的第1个分子在β-碳原子上不存在有氢原子，而醛或酮的α-碳原子上有氢原子，则将导致醛和酮的烯醇化作用和格利雅试剂被分解成烃的反应。如下：



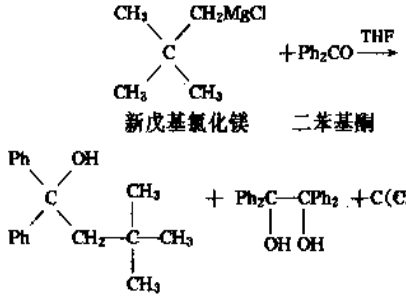
所形成的烯醇化合物，在酸化之后，又变化为原来的羰基化合物，这对正常的加成产物的产率也是有影响的。但是，这可以作为格利雅试剂与羰基发生缔合的证明。

既然格利雅试剂的加成反应，是由格利雅试剂的一个分子对羰基氧原子的缔合作用开始的，那么在反应液中加一个合适的比格利雅试剂更容易与羰基氧原子配位缔合的试剂，岂不是将更能使羰基得到活化，而更有利于格利雅试剂的R^-对羰基碳原子的亲核加成？事实正是如此，在反应液中溶解过量的由金属镁和元素溴在此溶液中直接形成的$MgBr_2$，能使正丙基溴化镁对2，4-二甲基-3-戊酮的加成反应产物的产率自29%增至65%，而还原反应产物的产率自66%降至26%。其反应如下[47,48]：

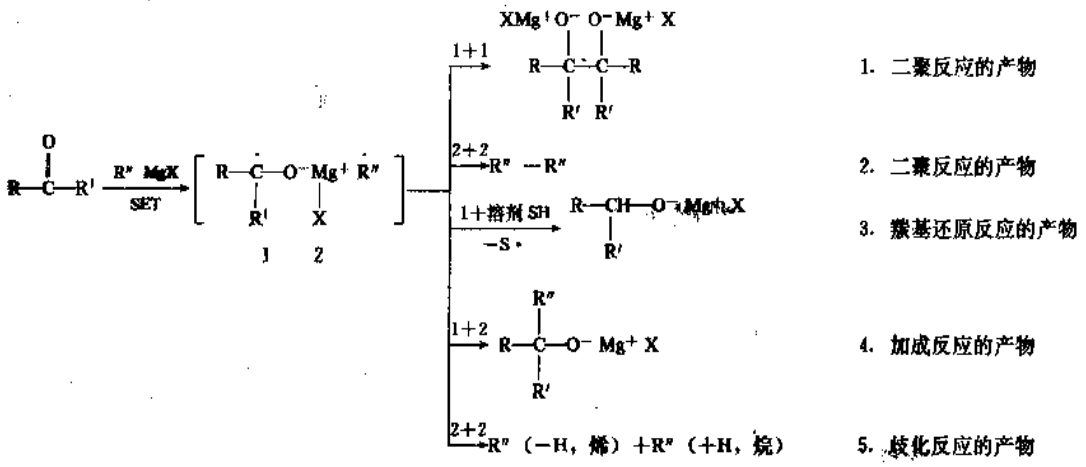


溴化镁 $MgBr_2$ 所以能提高正常的加成产物的产率，除了它具有较强的缔合和活化羰基的能力之外，还因为它的空间阻碍作用小，以致不能导致醛和酮被还原的反应发生。这些结果对格利雅试剂所能发生的反应，包括正常的加成反应、反常的还原反应和烯醇化反应的机理，都能给予合理的解释和阐明[45,46]。

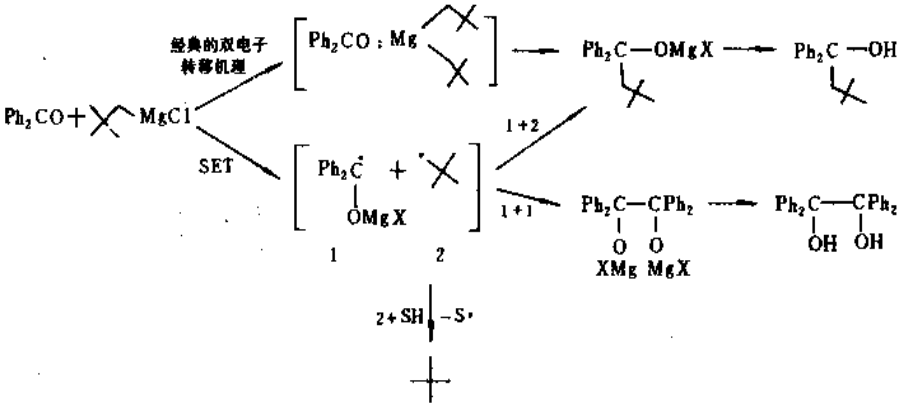
然而，格利雅试剂对羰基的加成反应还有一些其它副反应发生。例如，格利雅试剂新戊基氯化镁与二苯基酮的反应，除生成正常的加成产物新戊基二苯基甲醇之外，还生成四苯基乙二醇和新戊烷等。这种情况很难用前面叙述的双电子转移反应机理予以解释：



于是有人在1982年提出格利雅试剂与羰基化合物按单电子转移（single electron transfer，SET）过程发生反应的机理[49]，如下：

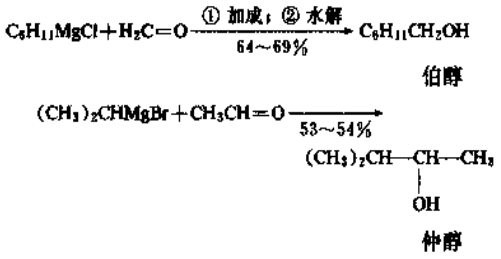


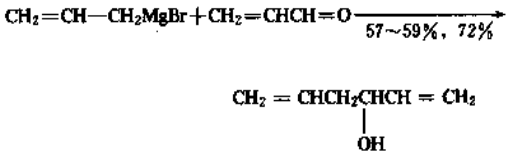
这些产物中，3，4，5也可以按双电子转移反应机理得到。具体到上面的例子，则可以表示为：

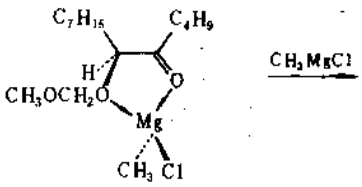


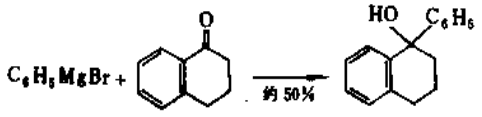
单电子转移反应机理提出以后，许多类似的金属有机化合物的反应和还原反应都可以得到比较顺利的解释[50~56]。尽管如此，格利雅试剂的各种反应并不可能都按SET机理进行，而是对于不同的反应物和不同的反应条件，两种机理各占一定的不同比例，或甚至只按其中的一种机理进行。

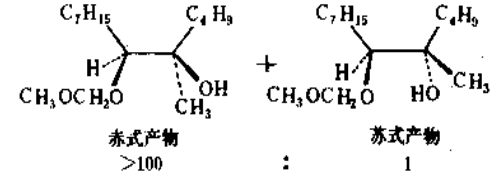
下面举一些由格利雅试剂与醛或酮制备各级醇的例子[57~64]：

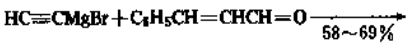


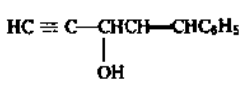


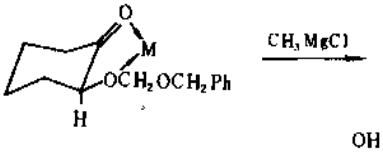


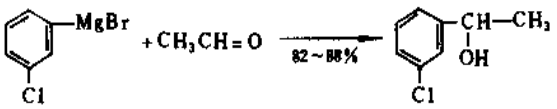


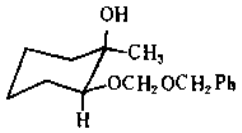




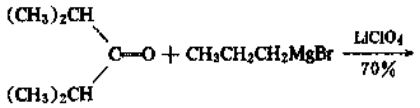


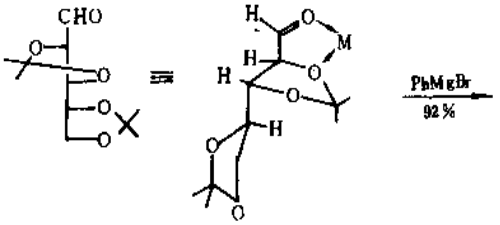


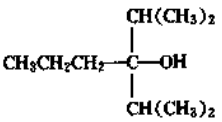




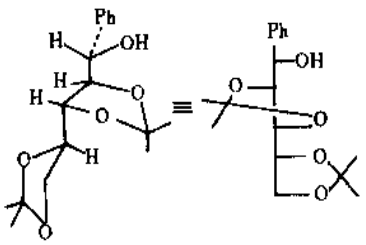
赤式产物
赤式:苏式 (>50:1)

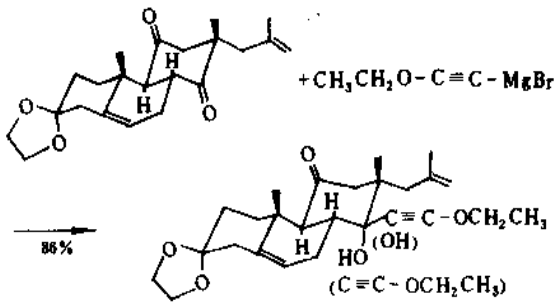


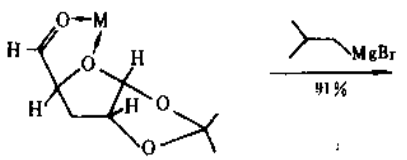


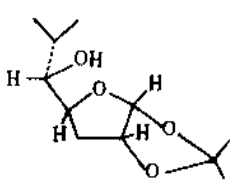


叔 醇

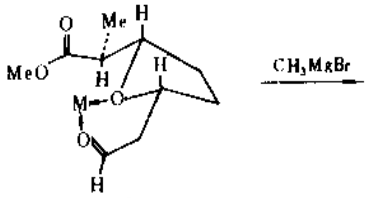


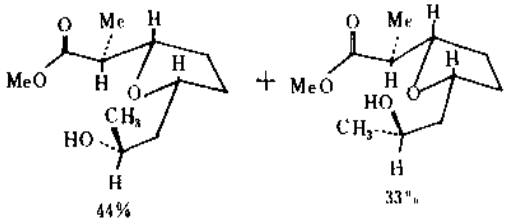


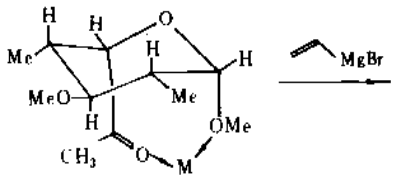


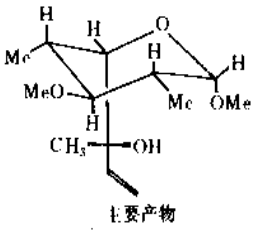


在醛、酮分子的合适位置上含有醚基的情况下，由于这种醚基和羰基可同时与 RMgX 中的 Mg 配位，而生成一种相对刚性的环状构象，则此对羰基加成的格利雅反应将受到这种构象的制约，而呈现出一定的立体选择性[65~69]。例如：



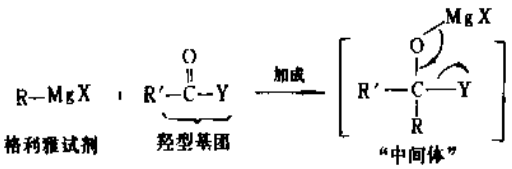




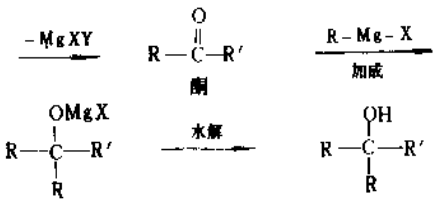


主要产物

格利雅试剂与酰氯、酸酐、酯以及羧酸等含羧型功能团的化合物反应，在一般情况下，都只能生成叔醇。这些反应可以概括地表示为：



格利雅试剂　羟型基团　"中间体"

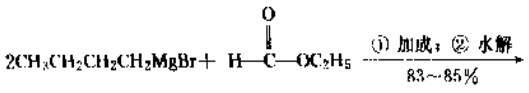


叔醇

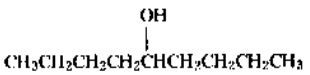
其中 Y=Cl，O—C—R′，OC_2H_5 或OMgX(由OH生成)
等

这是因为在一般的条件下，Y基团均呈吸电子的效应，所以在反应过程中生成的"中间体"是不稳定的，要失去MgXY生成酮，而这个酮又能与格利雅试剂反应，结果就得到了叔醇作为最后的产物。既然如此，若要合成叔醇，便可以根据各方面的条件选择合成的原料。通常是尽可能地用酮作为起始原料，这样可以提高格利雅试剂的利用率，并且有可能合成3个烃基互不相同的叔醇。如果没有合适的酮，则可以按羧酸衍生物的反应性选择原料，比较常用的是酯，其次是酰氯，最后才是羧酸本身，因为酯的反应性比较适中，其它性质如溶解性、气味等也比较好。但是，自羧酸和其酰氯或酯合成出来的叔醇，一般都含有至少两个相同的烃基。

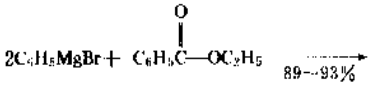
下面举出一些由格利雅试剂与酰氯或酯制备叔醇的一些实例[70-73]：



甲酸乙酯

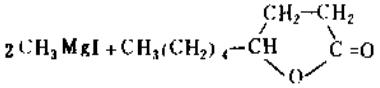


仲醇

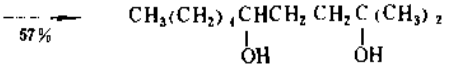


$(C_6H_5)_3C$—OH

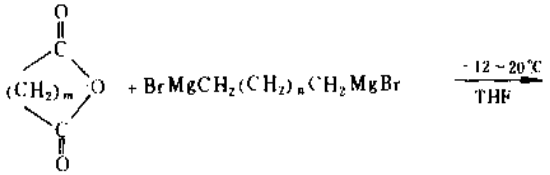
叔醇

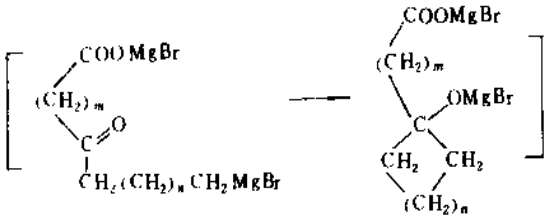


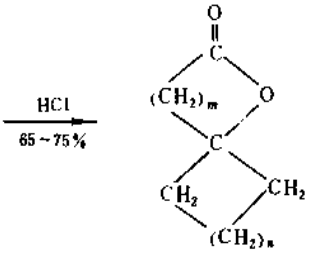
γ-羟基壬酸内酯



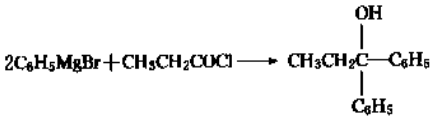
2-甲基-2,5-癸二醇



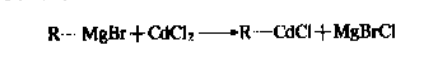


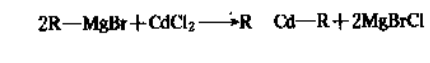


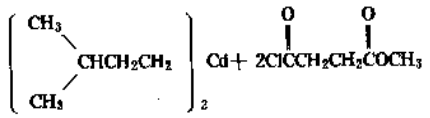
螺环内酯

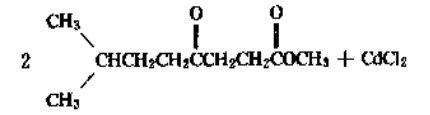


但是，如果先将格利雅试剂转变成镉有机化合物（由格利雅试剂在无水乙醚中与无水氯化镉 $CdCl_2$ 反应制得），再使之与酰氯反应，则可获产率很好的酮[74]。如下：



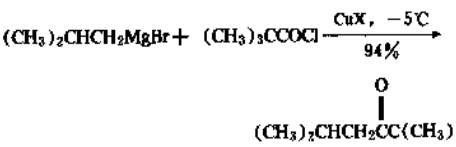




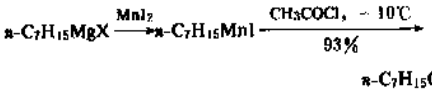


RCdCl 或 R_2Cd 与酰氯反应的结果，一般产率是相近的。从这个合成的例子可以看出，烷基镉化合物基本上只与酰氯反应，与酯基和酮基均难反应。

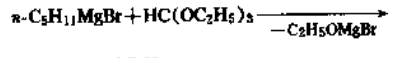
此外，在卤化亚铜的存在下，格利雅试剂与酰氯在低温下反应，也能高产率地得到酮。该法对于位阻酮的合成特别合适[75]。例如：

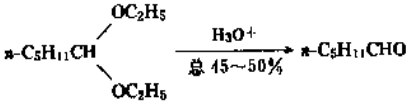


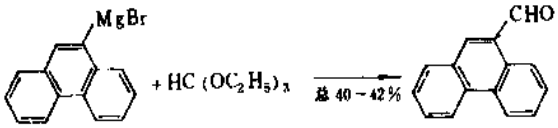
自格利雅试剂与 MnI_2 制得的锰有机试剂与酰卤反应，也能获得产率很好的酮[76]：

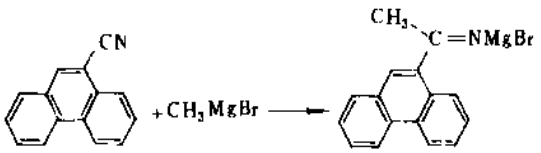


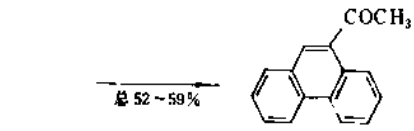
格利雅试剂与原甲酸酯、酰胺或腈等羧酸的衍生物反应，也可以制得相应的醛和酮[77~82]。例如：

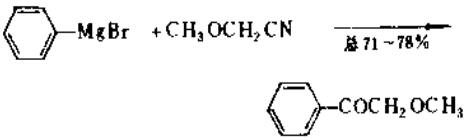


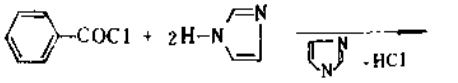


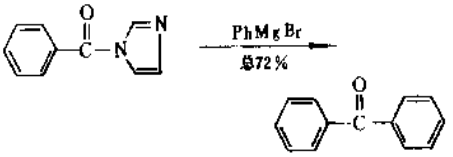


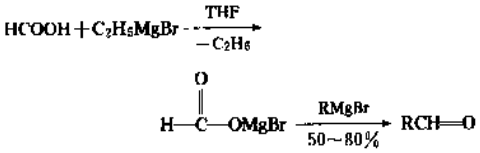




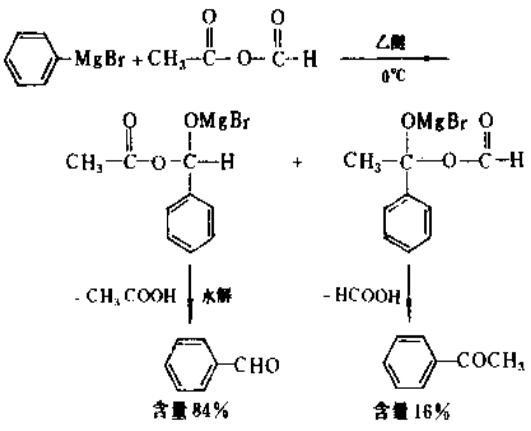


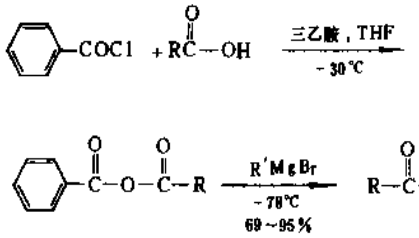






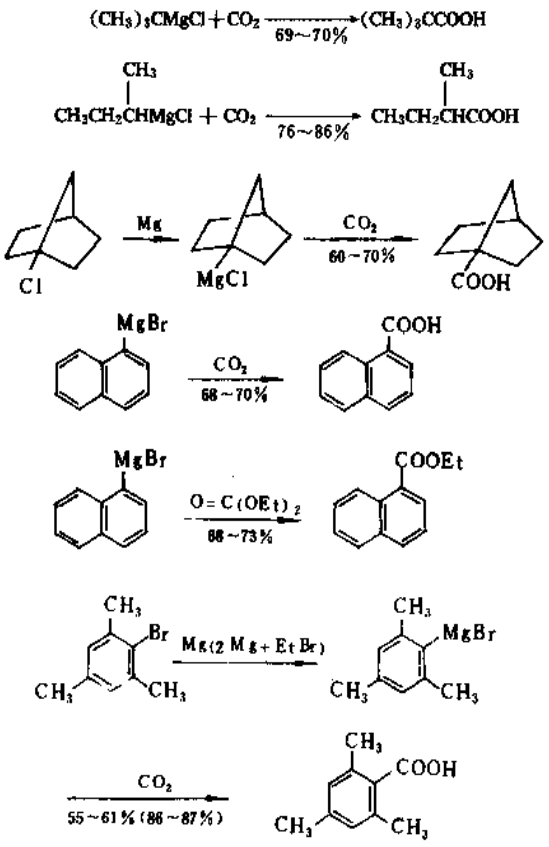
使乙酰氯与甲酸钠反应生成甲乙酐，然后用格利雅试剂与甲乙酐反应，即可主要生成醛和失去乙酸[83]。如果使用苯甲酰氯，在三乙胺存在下，与脂肪酸反应生成混酐，再接着用格利雅试剂与之反应，则主要生成酮和失去苯甲酸[84]。如下：

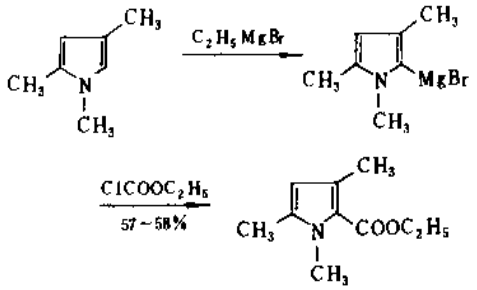




由于羧酸衍生物（RCOY）的羰基的活性强弱差别，格利雅试剂对羧酸衍生物的羰基的加成反应速度快慢很不相同。与酰卤或酯等的反应很快或较快，而与腈或酰胺等的反应则很慢。同时由于基团Y的诱导效应的不同，所生成的中间物的稳定性也有很大的差别。不稳定的中间物（Y呈吸电子效应），要失去MgXY而成为酮，所以要进一步反应生成叔醇，如上所述。稳定的中间物，如缩醛、酮亚胺—MgBr和咪唑—CR_2—OMgBr等，它们或不与格利雅试剂进一步反应，或无MgXY可失，或不失去MgXY，所以没有再与格利雅试剂反应的可能。这些稳定的中间物需要在酸性较强的条件下水解，才能转变成醛或酮，因此可以用作合成醛或酮的方法。

二氧化碳、碳酸酯和氯甲酸酯（碳酸单酯的酰氯）也可以看作是一类特殊的羧酸和衍生物，格利雅试剂与它们也能发生对羰基类型的反应，而生成羧化反应的产物羧酸或羧酸酯[85~91]。例如：

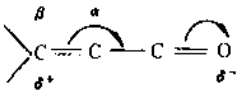


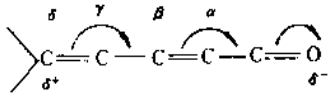


在冷冻下，将二氧化碳（CO_2）气体通入格利雅试剂，或将格利雅试剂加到固体CO_2（即干冰，−78.5℃升华）上，格利雅试剂即对CO_2分子中的一个C═O双键发生加成反应，再经酸化，可得到比原来的格利雅试剂多含一个碳原子的羧酸。如果用碳酸酯或氯甲酸酯替代二氧化碳进行反应，操作更为方便，所得的产物则为相应的羧酸酯。卤代烷经格利雅试剂和羧化反应，或卤代烷经氰化和水解反应，对于一级卤代烷结果是相似的，而对于二级和三级卤代烷则格利雅反应的结果远优于氰化过程的反应结果。这是因为后者副反应比较严重，主要是发生卤代烷消除卤化氢成烯的反应。

3.3.2. 格利雅试剂对含与羰基共轭的不饱和碳-碳键（C═C）的化合物的加成反应

在共轭的不饱和醛、酮及羧酸的分子中，由于碳-碳不饱和键与羰基形成共轭体系的结构，扩大了π-电子的活动范围，羰基碳原子的正电性可以通过π，π-共轭效应的作用，传递到β-或δ-等碳原子上：





因此，许多对羰基能进行亲核加成的试剂，包括格利雅试剂，对于共轭的不饱和醛、酮及羧酸，根据各方面的条件，不仅能发生正常的对羰基的1,2-亲核加成反应，而且也可以发生对共轭体系的1,4-或1,6-加成反应（例子见后）。

一般地说，共轭的不饱和羰基化合物的反应性强弱大致呈如下的顺序：

α，β-不饱和醛>α，β-不饱和酮>α，β-不饱和腈>α，β-不饱和羧酸酯>α，β-不饱和酰胺。

在α-和β-碳原子上取代有烷基或芳基，通常将使反应性下降。至于共轭体系的长度与反应性强弱的关系，一

般是共轭体系短的反应性较强。

根据格利雅试剂和不饱和羰基化合物的组分的不同，可以发生不同程度的对羰基的1,2-加成反应和相应不同程度的对共轭体系的1,4-或1,6-加成反应。一般地说，格利雅试剂和α,β-不饱和醛的反应，几乎全是正常的对羰基的1,2-加成[92]。例如：

$$CH_3CH{=}CHCH{=}O + CH_3MgCl \xrightarrow[81\sim86\%]{}$$

巴豆醛

$$CH_3CH{=}CHCH{=}O + C_2H_5MgBr \xrightarrow[65\%]{} CH_3CH{=}CHCH(CH_3){-}OH \quad (CH_2CH_3)$$

这是一个很好的制备烯丙醇类同系物的方法，反应的产物中几乎完全没有1,4-加成的产物：

$$CH_3{-}CH{-}CH_2{-}CH{=}O \qquad CH_3{-}CH{-}CH_2{-}CH{=}O$$
$$(CH_3) \qquad\qquad (CH_2CH_3)$$

但是，对于α,β-不饱和酮，情况却有所不同。例如，与巴豆醛十分相象的3-戊烯-2-酮和C_2H_5MgBr反应，主要得到1,4-加成的产物：

$$CH_3CH{=}CHCOCH_3 + C_2H_5MgBr \longrightarrow$$

3-戊烯-2-酮

$$CH_3CH(CH_2CH_3)CH_2COCH_3 \quad + \quad CH_3CH{=}CHC(OH)(CH_2CH_3)CH_3$$

产物中占75%　　产物中占25%

如果在β-碳原子上，再增加一个甲基，则在反应中几乎得不到共轭加成的产物：

$$(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3 + C_2H_5MgBr \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)CH(CH_3)CH_2CH_3$$

但是，这些情况不是不可改变的。例如，如果用烃基锂与α,β-不饱和羰基化合物反应，则主要发生正常的对羰基的1,2-加成反应[93]：

$$CH_2{=}C(CH_3){-}COOCH_3 + 2n\text{-}C_4H_9Li \xrightarrow[-CH_3OLi]{}$$

$$CH_2{=}C(CH_3){-}C(C_4H_9\text{-}n)_2{-}OLi \xrightarrow[80\sim86\%]{H^+} CH_2{=}C(CH_3){-}C(C_4H_9\text{-}n)_2{-}OH$$

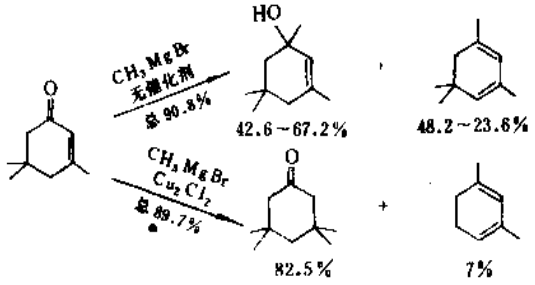
α,β-不饱和羧酸同它们的酯或其它的羰基化合物对比，与格利雅试剂有更大的发生共轭加成反应的倾向。例如：

$$PhCH{=}CHCOOH + Me_3CMgCl \xrightarrow[45\%]{} PhCH(CMe_3)CH_2COOH$$

$$CH_2{=}C(Ph){-}COOH + Me_2CHMgCl \xrightarrow[71\%]{} Me_2CHCH_2CH(Ph)COOH$$

非常有意义的是，Cu_2Cl_2和Cu_2Br_2以及$(CH_3COO)_2Cu$等能提高格利雅试剂对α,β-不饱和酮及α,β-不饱和羧酸酯的共轭加成产物的产率[94~96]。例如：

$$CH_3CH{=}CHCOOCH(C_2H_5)CH_3 + n\text{-}C_4H_9MgBr \xrightarrow[\text{加}Cu_2Cl_2,80\sim85\%]{\text{无催化剂，}68\sim78\%} n\text{-}C_4H_9CH(CH_3)CH_2COOCH(C_2H_5)CH_3$$



$$CH_3CH{=}CHCH{=}CHCOOCH(C_2H_5)CH_3 + n\text{-}C_4H_9MgBr$$

无催化剂，总60%：

$CH_3CH{=}CHCH{=}CHC(OH)(C_4H_9\text{-}n)_2$ + $CH_3CH{=}CHCH(C_4H_9\text{-}n)CH_2COOCH(C_2H_5)CH_3$

1,2-加成产物　约30%　　1,4-加成产物　约30%

Cu_2Cl_2，总74%：

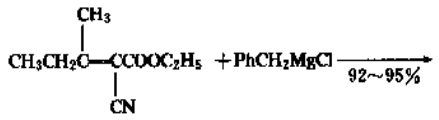
$CH_3CH{=}CHCH(C_4H_9\text{-}n)CH(C_2H_5)COOCH(C_2H_5)CH_3$ + $CH_3CH(C_4H_9\text{-}n)CH{=}CHCH(C_2H_5)COOCH(C_2H_5)CH_3$

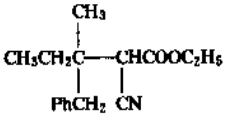
1,6 (γ, δ)-加成产物　约53%　　1,6 (α, δ)-加成产物　约7%

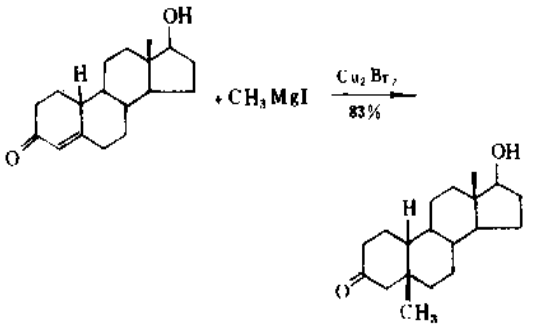
+ $CH_3CH(C_4H_9\text{-}n)CH{=}CHCH(C_2H_5)COOCH(C_2H_5)CH_3$

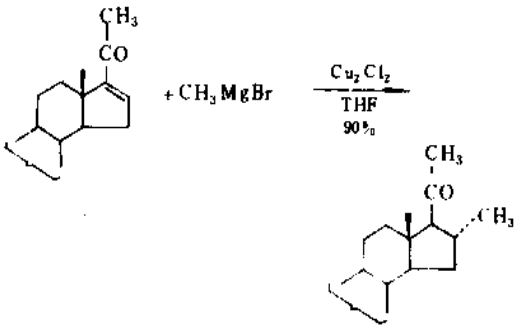
1,4-加成产物　约2%

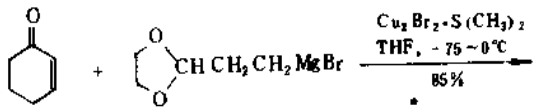
下面再举几个有关格利雅试剂进行共轭加成反应的例子[97~100]：

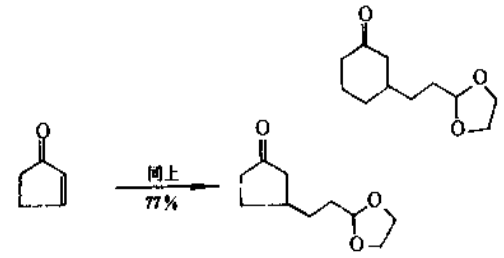








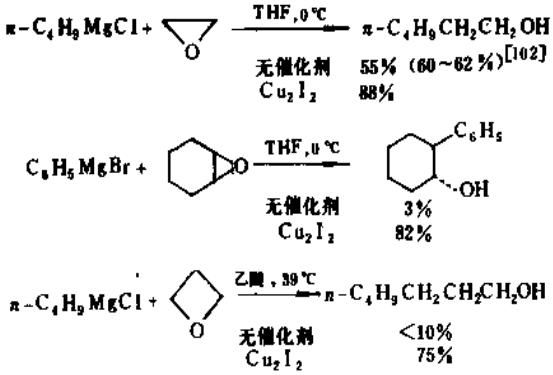




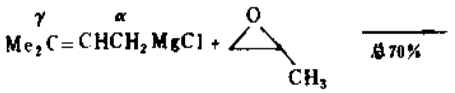
3.4. 格利雅试剂的一些其它类型的反应

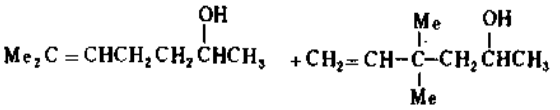
3.4.1. 格利雅试剂与张力环醚的反应

格利雅试剂能使具有张力的环氧化合物（环醚）按如下的方式开环，而生成增长碳链的醇，如果开环是在存在碘化亚铜的情况下发生，则要求的条件较为温和，而产率较高[101]。例如：

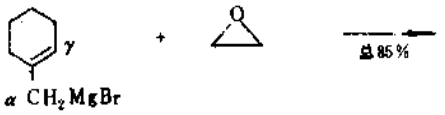


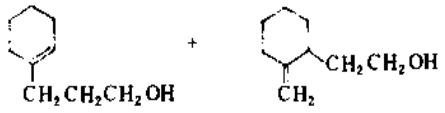
烯丙型的格利雅试剂，在有或没有 Cu_2I_2 的催化作用下，开环反应将对这类格利雅试剂呈现明显不同的区位选择性[103]。如下：





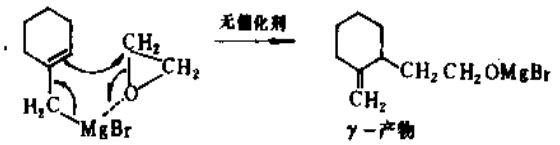
	α-产物	γ-产物
无催化剂	6.3%	63.7%
Cu_2I_2(10%)	69.3%	0.7%

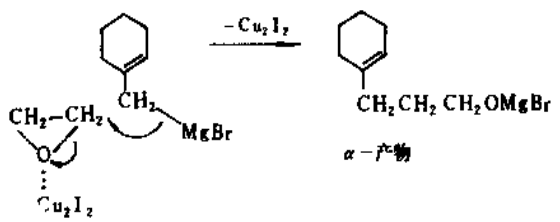




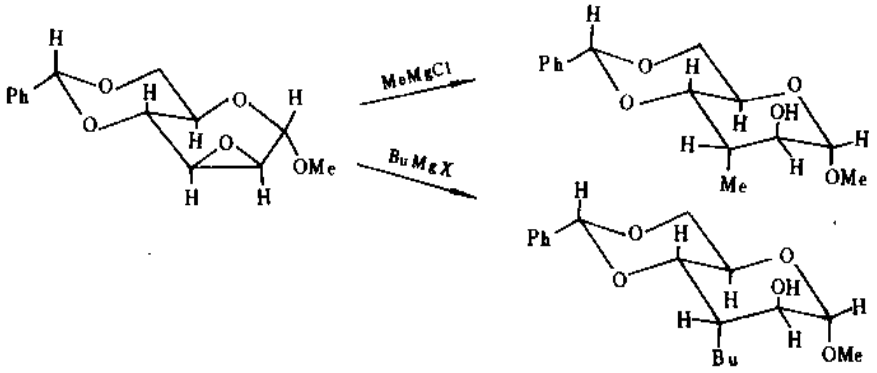
	α-产物	γ-产物
无催化剂	0.9%	84.1%
Cu_2I_2(10%)	82.5%	2.5%

即 Cu_2I_2 的催化作用有利于 α-产物的形成，其机理可能是：





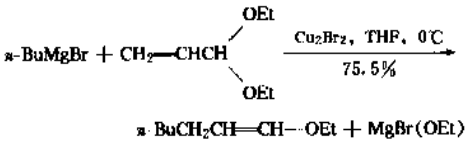
格利雅试剂对含环氧乙烷型结构的糖类衍生物的开环反应，在支链糖的合成中有重要的意义，该反应具有很强的立体专一性[104~105]。例如：



这是因为该反应保持反应物分子的构象变化遵循构象最少改变原理[106]。

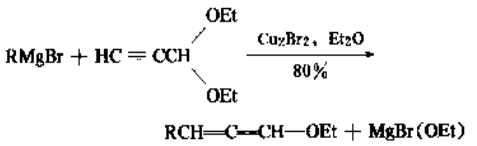
3.4.2. 格利雅试剂与 α，β-不饱的醛的缩醛及类似物的反应

格利雅试剂对 α，β-不饱和醛的反应，基本上是只在羰基处发生正常的 1,2-加成反应，而生成烯丙醇类型的同系物，已如前述。但是，格利雅试剂与 α，β-不饱和烯醛或炔醛的缩醛，则发生相当于 1,4-共轭加成的反应，并消除去缩醛基中的一个烷氧基，而生成不同类型的产物[107~109]。如下：



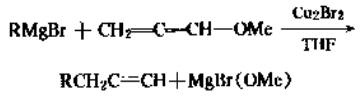
该产物是一个醛的烯醇醚，经水解即得其母体醛 n-$BuCH_2CH_2CH$=O，产率 85~90%。

如果格利雅试剂与炔醛的缩醛反应，得到的产物则是丙二烯醇醚：

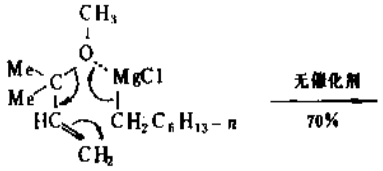


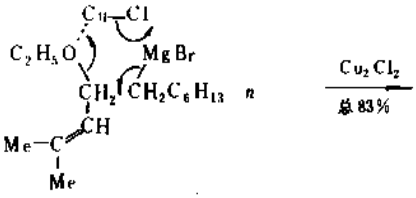
后者经水解得到的产物为 α，β-不饱和烯醛——RCH=CH—CH=O。

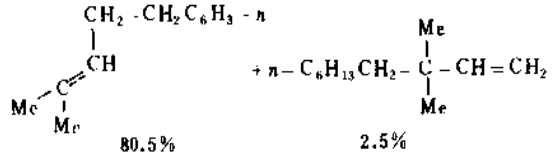
过量的格利雅试剂可以与所生成的丙二烯醇醚进一步反应，并再失去剩下的一个烷氧基，结果得到的产物是一取代的烷基乙炔。如下：

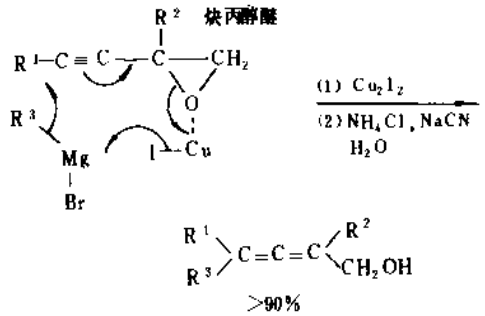


以上叙述的是格利雅试剂与共轭的不饱和醛有关的衍生物——缩醛或烯醇醚等——的反应。下面简单介绍一下格利雅试剂与烯丙醇醚和炔丙醇醚的有关反应[110~111]。如下：





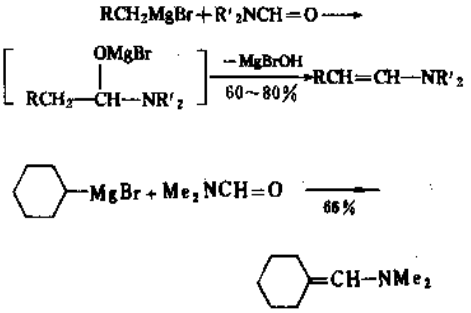




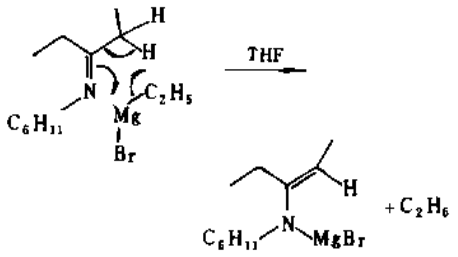
3.4.3 格利雅试剂与 *N*,*N*-二烷基甲酰胺生成烯胺的反应

烯胺是在50年代发现的在有机合成中具有很大重要性的一类试剂，通常是从醛或酮与合适的仲胺制备的。自醛制备相应的烯胺比较难以控制，因为所用的醛必须含 α-H，而含 α-H 的醛在酸或碱的作用下容易发生缩合反应。

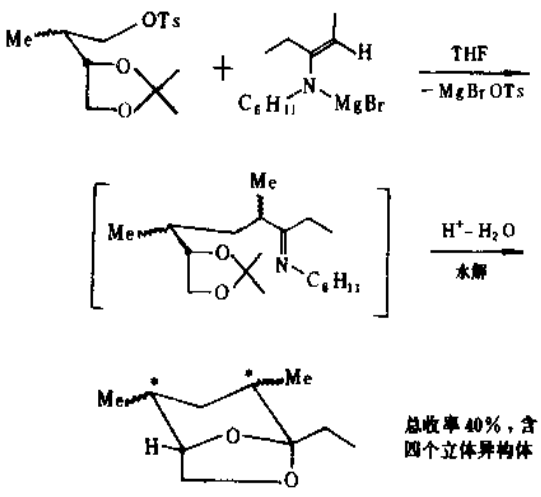
然而，自卤代烷经过格利雅试剂与 *N*,*N*-二烷基甲酰胺反应制备烯胺则比较方便和顺利，得到的是相当于比卤代烷中的烷基多一个碳原子的醛的烯胺[112]。如下：



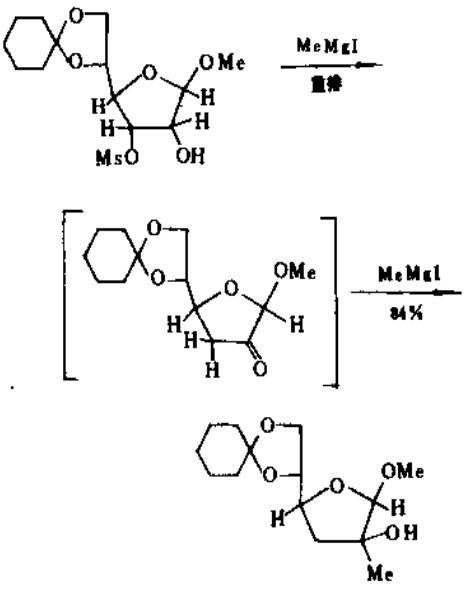
格利雅试剂也可以用于酮类烯胺的制备，这是以格利雅试剂作为碱试剂将酮-亚胺转变成烯胺型的 *N*-金属化合物[113]。例如：



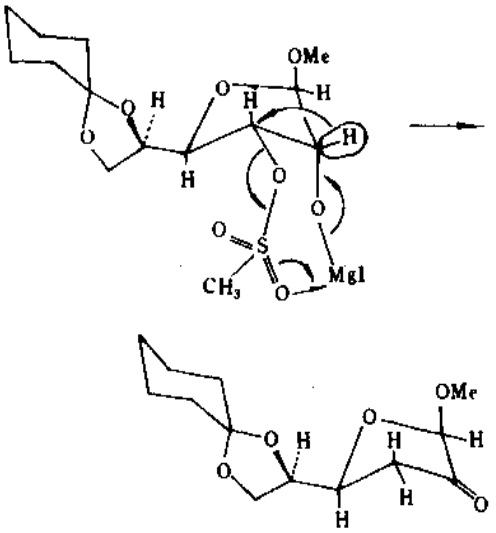
这种烯胺的 *N*-金属衍生物的反应类似于烯醇的 *O*-金属衍生物，同样能够发生 *C*-烷基化反应。例如：



格利雅试剂可以起碱的作用，其另一个令人感兴趣的例子是[114]：



该反应中的重排机理如下：



参考文献

[1] Frankland,E. ,*Ann.* ,71(171),213(1849).

[2] Reformatsky,S. ,*Ber.* ,**20**,1210(1887).

[3] Barbier,P. A. ,*Comp. Rend.* ,**128**,110(1899).

[4] Grignard,V. ,*Comp. Rend.* ,**130**,1322(1900).

[5] 赵匡华，《化学通史》，213页，高等教育出版社，1990年。

[6] Hazzard, B. J. , "Organicum", p. 525, Pergamon Press, Oxford,1973.

[7] FR 1137707(1959),Normant,H. .

[8] Gilman,H. and Vander Wal,R. ,*Bull. Soc. Chim. Fr.* ,**45**, 344(1929).

[9] US 2881225(1959), Kaiser, E. et al.; US 2959596(1960), Ramsden, H. E..
[10] BR 829243(1960), Ramsden, H. E..
[11] US 2552676(1951), Hill, J. S..
[12] US 2838508(1958), Ramsden, H. E..
[13] Ashby, E. C. and Reed, R., *J. Org. Chem.*, **31**, 971(1966).
[14] Gilman, H. and Kirby, R., *Trav. Chim. Pays-bas*, **54**, 577 (1935).
[15] Coates, G. E. and Wade, K., in Coates, G. E. et al. (eds), "Organometallic Compounds", 3rd ed., vol. 1, p. 77, Methuen and Co., Ltd., London, 1967.
[16] Schlenk, W. and Schlenk, W., Jr., *Ber.*, **62B**, 920(1929).
[17] US 2795624, 2795626(1957), Nobis, J. F. and Robinson, R. E..
[18] Gilman, H. and Swiss, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1847 (1940).
[19] Coates, G. H. et al., "Principles of Organometallic Chemistry", Chapman & Hall, London, 1977.
[20] Houghton, R. P., "Metal Complexes in Organic Chemistry", Cambridge Univ. Press, 1979.
[21] Pauling, L., "The Nature of the Chemical Bond"; 卢嘉锡等译,《化学键的本质》,84页,上海科学技术出版社,上海,1966年。
[22] Grummitt, O. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 295(1943).
[23] Zoltewicz, J. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2640(1965).
[24] Lespieau, R. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **1**, 186(1941).
[25] Kuroda, S. et al. *Angew. Chem.*, (Internat. Ed.), **12**, 76 (1973).
[26] Petrov, A. D. et al., *J. Gen. Chem.*, USSR, **28**, 49(1959).
[27] Vingiello, F. A. et al., *J. Org. Chem.*, **26**, 3262(1961).
[28] Robinson, J., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **2**, 47(1943).
[29] Fouquest, G. et al., *Angew. Chem.* (Internat. Ed.), **13**, 82 (1974).
[30] Tamura, M. et al., *Synthesis*, 303(1971); *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1487(1971).
[31] Zembayashi, M. et al., *Tetra. Lett.*, 1719(1975).
[32] Kondo, K. et al., *Tetra. Lett.*, 1237(1979).
[33] Normant, J. F., *Tetra. Lett.*, 2583(1971).
[34] Cason, J. and Prout, F. S., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **3**, 601 (1955).
[35] Seyferth, D., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **4**, 258(1963).
[36] Van der Kerk, G. J. M. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **4**, 881 (1963).
[37] Shriner, R. L. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **4**, 910(1963).
[38] Hiers, G. S., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **1**, 550(1941).
[39] Lawesson, S. O. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4230(1959).
[40] Frisell, C. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **5**, 642(1973).
[41] Foster, D. G., *Org. Syn.*, (Coll. Vol.) **3**, 771(1955).
[42] Shlosser et al., *Ber.*, **102**, 1944(1969).
[43] Gasteiger, J. et al., *Ber.*, **104**, 2412(1971); Whitmore, F. C. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **1**, 325~326(1941).
[44] Normant, J. F. et al., *Synthesis*, 803(1973).
[45] Ingold, C. K., "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", 2nd ed., pp. 1027~1029, G. Bell & Sons Ltd., London, 1969.
[46] Gould, E. S., "Mechanism and Structure in Organic Chemistry", pp. 403~404, Henry Holt & Co., New York, 1959.
[47] Dunn, G. E. and Warkentin, J., *Can. J. Chem.*, **34**, 75 (1956).
[48] Swain, C. G. and Boyles, H. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 870 (1951).
[49] Dagonneau, M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **2**, 269(1982).
[50] Kaim, M., *Acc. Chem. Res.*, **18**, 160(1985).
[51] Ashby, E. C. and Argyropoulos, J. N., *J. Org. Chem.*, **51**, 3593(1986).
[52] Bartoli, G., *Acc. Chem. Res.*, **17**, 109(1984).
[53] Bartoli, G., *J. Chem. Soc.* (Perkin Trans.), **II**, 773(1985).
[54] Yoshida, M. et al., *Chem. Lett.*, 433(1987).
[55] Bailey, W. F., *J. Org. Chem.*, **49**, 2098(1984).
[56] Ashby, E. C. et al., *J. Org. Chem.*, **49**, 3545(1984).
[57] Gilman, H. and Catlin, W. E., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), 1, 188 (1941).
[58] Whitmore, F. C. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **2**, 406 (1943).
[59] Hwa, J. C. H. et al., *Org Syn.* (Coll. Vol.), **5**, 608(1973); Dreyfuss, M. P., *J. Org. Chem.*, **28**, 3269(1963).
[60] Weiss, R., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **3**, 729(1955).
[61] Skattebol, L. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **4**, 792(1963).
[62] Overberger, C. G. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **3**, 200 (1955).
[63] Chastrette, M. et al., *Chem. Comm.*, 470(1970).
[64] Sarett, L. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1715(1954).
[65] Still, W. C. and McDonald, III, *Tetra. Lett.*, **21**, 1031(1980).
[66] Bonner, W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3126(1951).
[67] Kinoshita, M. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 570(1975).
[68] Ireland, R. E. et al., *J. Org. Chem.*, **45**, 4259(1980).
[69] Hanessian, S., *Can. J. Chem.*, **55**, 1111(1977).
[70] Coleman, G. H. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **2**, 179(1943).
[71] Bachmann, W. E. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **3**, 839 (1955).
[72] Colonge, J. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **4**, 601(1963).
[73] Canorme, P. et al., *J. Chem. Soc.*, Chem. Comm., 125 (1980).
[74] Cason, J. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **3**, 601(1955).
[75] Dubois, J. E. et al., *Tetra. Lett.*, 829(1971); 2113(1971).
[76] Cahiez, G. et al., *Synthesis*, 130(1977); *Tetra. lett.*, 3155 (1976).
[77] Bachman, G. B., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **2**, 323(1943).
[78] Dornfeld, C. A. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **3**, 701(1955).

[79] Callen, J. E. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **3**, 26(1955).
[80] Moffett, R. B. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **3**, 562(1955).
[81] Staab, H. A. et al., *Ann.*, **655**, 90(1962); *Angew. Chem.* (Internat. Ed.), **1**, 351(1962).
[82] Sato, F. et al., *Tetra. Lett.*, **21**, 2869(1980).
[83] Edwards, W. R., Jr. et al., *J. Org. Chem.*, **29**, 913(1964).
[84] Araki, M. et al., *Chem. Lett.*, 663(1974).
[85] Puntambeker, S. V. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **1**, 524 (1941).
[86] Gilman, H. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **1**, 361(1941).
[87] Rieke, R. D. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **6**, 845(1988).
[88] Gilman, H. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **2**, 425(1943).
[89] Whitmore, F. C. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **2**, 282 (1943).
[90] Bowen, D. M. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **3**, 553～555(1955).
[91] Fischer, H., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **2**, 198(1943).
[92] Coburn, E. R., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **3**, 696(1955).
[93] Pearce, P. J. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **6**, 240(1988).
[94] Munch-Peterson, J., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **5**, 762～765 (1973).
[95] Kharasch, M. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2308(1941).
[96] Munch-Peterson, J. et al., *Chem. Scand.*, **15**, 277(1961).
[97] Prout, F. S. et al., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **4**, 93(1963).
[98] Birch, A. J. et al., *Proc. Chem. Soc.*, 356(1962); Marshall, J. A. et al., *J. Org. Chem.*, **31**, 1016(1966).
[99] Heusler, K. et al., *Helv.*, **42**, 2043(1959).
[100] Marfat, A. et al., *Tetra. Lett.*, 4217(1978).
[101] Huynh, C. et al., *Tetra. Lett.*, 1503(1979).
[102] Dreger, E. E., *Org. Syn.* (Coll. Vol.), **1**, 306(1941).
[103] Linstrumelle, G. et al., *Tetra. Lett.*, 4069(1978).
[104] Pougny, J. R. and Sinaÿ, P., *J. Chem. Res.*, (S), 1(1982).
[105] Wiggins, L. F., *Methods Carbohydr. Chem.*, **2**, 188(1963).
[106] 叶秀林,有机化学,(1),60～70(1985);化学通报,(4),1～11(1986)。
[107] Normant, J. F. et al., *Tetra. Lett.*, 3833(1975).
[108] Vermeer, P. et al., *Rec. Trav.*, **95**, 25(1976).
[109] Meijer, J. and Vermeer, P., *Rec. Trav.*, **93**, 183(1974).
[110] Commercon, A. et al., *Tetra. Lett.*, 3837(1975).
[111] Vermeer, P. et al., *Rec. Trav.*, **93**, 46(1974).
[112] Hansson, C. and Wickberg, B., *J. Org. Chem.*, **38**, 3074 (1973).
[113] Mori, K., *Tetrahedron*, **32**, 1979(1976).
[114] Kawana, M. and Emoto, S., *Tetra. Lett.*, 3395(1975).

gere

隔　热　Thermal Insulation

方肇洪　山东建材学院

1. **隔热材料中的传热机理**…… 808
1.1. 气体导热…… 808
1.2. 气体对流…… 808
1.3. 固体导热…… 808
1.4. 热辐射…… 808
1.5. 质迁移…… 808
1.6. 表观热导率…… 809
2. **材料**…… 809
2.1. 常用隔热材料…… 809
2.1.1. 纤维型隔热材料…… 810
2.1.2. 颗粒型隔热材料…… 810
2.1.3. 发泡型隔热材料…… 811
2.1.4. 反射型隔热材料…… 811
2.2. 不同温度范围内隔热材料的选择…… 811
2.2.1. 低于室温…… 811
2.2.2. 室温～650℃ …… 812
2.2.3. 650℃以上 …… 812
2.2.4. 热防护系统…… 813
3. **隔热设计的热力计算**…… 813
4. **隔热测试**…… 813
4.1. 热导率的测试方法…… 813
4.2. 隔热的现场测试检查…… 814
参考文献…… 814

隔热的主要目的是要减少设备和管道等在工作过程中的散热（或得热）损失，以节约能耗，有利于工艺过程中的温度控制，减少介质在输送过程中的温度降低或贮存中的蒸发损失，防止介质凝结等。隔热的另一个目的是控制所隔热空间的表面温度，以改善劳动条件，防止操作人员烫伤、火灾和设备表面结露，或保护结构免受高温的损害。在不同的工业和技术部门中隔热又常被称作保温、绝热或热绝缘。

隔热结构一般由隔热层和保护层组成。保护层起到保护隔热层、延长隔热结构使用年限的作用，并使隔热结构外形整洁美观。在某些情况下，隔热结构还应包括防腐层和隔汽层等。

在工程计算中，通过隔热层的传热量通常按导热过程计算。描述导热过程的基本定律是傅立叶（Fourier）定律[1]：

$$q=-\lambda \operatorname{grad} t$$

傅立叶定律可以表述为：在各向同性材料的导热过程中，热流密度 q（W/m²）与温度梯度成正比，且方向相反。其中的比例系数 λ［W/(m·K)］是材料的热导率。它表征材料导热能力的大小，与温度有关。材料的热导率通常由实验测定，与温度的关系可用图线或表格表示，在一定的温度范围内也常用简化的线性关系式来表示。

$$\lambda=\lambda_0+b\,t_p$$

式中　t_p——材料的工作平均温度，℃；

λ_0——0℃时的热导率。

隔热层两侧的平均温差与穿过隔热层的稳定热流密度之比称为隔热层的热阻；平壁隔热层的热阻等于隔热层的厚度与其热导率之比。

隔热层的最基本的特点是具有高的热阻，因此隔热层应选用热导率低的材料组成，并应有足够的厚度。此外，隔热材料的性能还包括容重、比热容、耐热性和耐冷性、阻燃性、腐蚀性和耐腐蚀性、压缩性、受热或吸湿时的膨胀系数以及蒸气的渗透性等。对硬质隔热材料或成型制品还要求一定的机械强度和硬度。在选择隔热材料时，价格也是一个重要的考虑因素。为某一特定的目的选择一种隔热材料时，需要综合考虑各种要求并加以必要的折衷。例如，直接暴露在温度很高的火焰中的窑炉内壁的耐火隔热材料，只能在一定程度上降低对其低热导率的要求，以满足必需的强度和耐高温性质。

对用于350℃以下的隔热材料，要求其热导率不得大于0.14W/(m·K)[2]。用于低温技术中的真空隔热的

有效热导率可低至10^{-4}W/(m·K)[3]。而用于1500℃以上的高温耐火材料，如石墨、碳化硅等，其热导率可在10W/(m·K)以上。常用隔热材料的热导率可在手册和专著[4-6]中查到，不过这些发表的资料仅是典型的数据。由于材料的热导率与它的结构、容重、组成成分以及吸湿率等多种因素有关，不同厂家生产的甚至不同批号的同一种材料的热导率都会有较大的差异。因此，在设计时，应采用可信赖的生产厂的出厂检验数据，最好进行专门测试。

1. 隔热材料中的传热机理[7]

传热的基本方式包括导热、对流和热辐射（见热量传递）。热量通过隔热层传递的机理包括固体导热、气体导热、气体对流和热辐射。各种机理都遵循它们各自的规律，它们对总传热量的贡献的大小取决于隔热材料的结构以及温度等环境条件。在隔热材料受潮的情况下，湿分的相变和迁移也会引起附加热流，使隔热性能降低。在实际计算中，通过隔热层的传热都按纯导热来处理，而用表观热导率来综合反映各种传热机理的共同作用。表观热导率也常简称为热导率。

1.1. 气体导热

隔热材料中的气体导热是材料所含孔隙中气体分子的运动和碰撞所产生的热量传递。通过气体层的导热与气体分子的平均自由程和气体密度的乘积成正比。因为气体分子的平均自由程与压力成反比而气体密度与压力成正比，所以气体的热导率通常与压力无关。但是当气体的压力减小到某一临界值时，气体分子的平均自由程大于隔热材料中孔隙的平均尺寸，则气体导热将随压力的降低而减弱。当真空度小于13mPa(10^{-4}mmHg)时，气体导热的贡献可以忽略不计。另一方面，如果把隔热材料中孔隙的平均尺度减小到自由气体分子的平均自由程以下，那么即使在常压下也可大大降低隔热材料中气体的导热能力。Johns-Manville研究和工程中心根据这一原理研制成功的Min-K材料在常压下的热导率低于空气的热导率[8]。

气体热导率的大小与气体分子量的平方根成正比，因此用密度大的气体（如氩里昂）代替隔热材料孔隙中的空气，也可降低隔热材料中的气体导热。但是由于气体的渗透，这类材料的隔热性能将随时间的推移而退化。

1.2. 气体对流

隔热层中的温度梯度可以引起孔隙中气体的流动而传递热量。这种对流换热取决于孔隙两侧的温差以及孔隙的尺度和连通情况。在由封闭小孔组成的隔热材料中，气体对流的影响通常可忽略不计。在大多数隔热材料中气体对流在总传热量中所占的比重较小，而且对温度的变化不敏感。但在低密度的纤维状隔热材料中，气体对流的传热量可达总传热量的20%。

1.3. 固体导热

隔热材料中的固体导热是指通过材料的固体单元（纤维、颗粒等分散物质或泡沫材料的固体骨架）并穿过单元体间的接触点或面所传递的热量。隔热材料的表观热导率与组成它的固体材料的热导率之比称为接触系数，主要取决于孔隙率，固体单元的形状和取向以及加在隔热结构上的压力。已提出许多简化的模型来计算不同体系的接触系数，但迄今为止只有对泡沫状体系的模型得到的结果与实际符合得较好[9,10]。在这种体系中热量是沿着一个三维的连续网络传导的，而没有被固体单元体间的接触热阻所阻断。

1.4. 热辐射[1]

任何物体都在不停地以电磁波（在工程所涉及的温度范围内主要是红外线）的形式向外辐射能量，同时也能吸收辐射能。物体的辐射力E(W/m²)与它的温度T(K)的关系是

$$E=\varepsilon\sigma T^4$$

式中　$\sigma=5.67\times10^{-8}$W/(m²·K⁴)，是Stefan-Boltzmann常数；

ε——物体的辐射率（黑度）。

投射到物体表面的辐射能，一部分被反射，一部分可能透射而穿过物体，其余的被物体吸收。

由透明介质隔开的两个平行大平壁间的辐射换热量Q为：

$$Q=\frac{\sigma A\ (T_1^4-T_2^4)}{\frac{1}{\varepsilon_1}+\frac{1}{\varepsilon_2}-1}$$

式中　A——平行平壁之一的面积；

下标1、2分别表示两个换热面。

隔热材料中的辐射传热可有三种不同的方式：通过材料中的气孔或空隙；透过隔热材料中固体单元；纤维与固体颗粒吸收辐射能后的再辐射或固体颗粒与纤维的散射。显然，热辐射在隔热材料总传热中所占的比重将随温度的升高而急剧增加。此外，孔隙率的增加也将使热辐射更加有效。因此，材料密度的增加有利于减弱其中的辐射传热。利用低辐射率的表面来隔断辐射换热的通道也是降低辐射换热的有效手段。

1.5. 质迁移

大多数隔热材料都有许多连通的细小孔隙，属于毛细多孔介质，具有吸湿性。特别是当隔热材料用于低温时，由于水蒸汽的渗透及凝结甚至冻结，使材料的含湿率大大增加[11]。当然除水蒸汽之外的其它可凝气体在足

够低的温度下也会发生同样的过程。非饱和多孔介质在温度梯度和含湿率梯度的共同作用下的传热与传质是一种相互交联的复杂现象[12~13]。引起湿分迁移的主要机理有毛细力的作用以及蒸发-凝结作用。这种湿分的迁移将引起很大的附加的热量传递，使材料的表观热导率大大增加。例如，干砖的热导率约为 0.35W/(m·K)，水在20℃时的热导率为 0.60W/(m·K)，而湿砖的表观热导率可超过 1.0W/(m·K)，远大于干砖和水的热导率。这就反映了在含湿多孔介质中湿迁移对传热的作用。因此，对敷设在露天设备和管道上的隔热层应采取措施防止雨、露等水分的渗入；对用于低温设备和寒冷地区建筑围护结构的隔热层要采用隔汽层防止水蒸汽的渗入和凝结。

1.6 表观热导率

如上所述，隔热材料中的传热过程是一个包括通过固体和气体的导热、气体对流和热辐射的复杂过程，在材料含湿时还有湿迁移的贡献。但在工程上通常用单一的表观热导率（或称有效热导率）来表征这种多相和复合材料的传热特性。

对于一种给定的隔热材料来说，其成分和结构已经确定，它的热导率主要受容重和温度的影响。随着容重的增加，固体导热的作用略有增加，气体导热的作用几乎保持不变，但对流和热辐射的作用都减小了[8]。因此在容重较小的范围内，特别在高温条件下，隔热材料的热导率随容重的增加而减小。如果容重的增加超过了某一定的值，使得固体导热成为影响总传热量的主要因素，则热导率将随容重的增加而增加。因此对于每一种隔热材料和对应于每一确定的温度，都有一个具有最小热导率的"最佳容重"。温度对隔热材料的热导率有很大的影响。这是因为气体导热与绝对温度的平方根近似地成正比，而且随着温度的升高，由热辐射传递的热量大大增加。

在真空条件下（此时气体导热已降至最低限度）或在高温条件下，热辐射成为隔热材料中最主要的传热方式。此时设法减小辐射传热是改善隔热的最重要的手段。除增加材料的容重外，还可在隔热材料中添加挡光剂，如对辐射有强烈反射作用的金属粉末等。对热辐射有很高反射性能的钛酸钾纤维[14]或在隔热颗粒、纤维上蒸镀金属膜[3]，都能有效地减小辐射传热。材料对热辐射的吸收有一定的选择性，即对热辐射的吸收与辐射光谱中的能量分布有关。在高温隔热层中通常有很大的温度降，其中的热辐射涉及较大的波长范围。而单一材料组成的隔热层可能对某一波长范围是透明的，因而使辐射传热量增加。此时可采用两种或多种材料组成的隔热层，使它们的吸收光谱相互覆盖，或在隔热材料中加入能吸收热辐射的 Cr_2O_3、炭黑等微粒，以阻断透射的热辐射。

由于对辐射传热的阻力并不完全与材料层的厚度成正比，因此对容重和厚度都很小的隔热层来说，热导率的概念已不能完全成立[15]，此时有必要逐步增加试样的厚度并分别测定其热阻，以考察所增加的厚度是否增加了同样比例的热阻。

2. 材　料

2.1. 常用隔热材料

隔热材料一般是轻质、疏松的多孔材料。按其结构特点可分为纤维型、颗粒型和发泡型等几大类。这些材料又常被进一步加工成各种形状和规格的成形制品，如板、砖、管壳、毡、带、绳等，以便于应用。除此之外，还有由低发射率的金属（铝、不锈钢等）的箔或薄板制成的反射型隔热材料。它们常与空气夹层或真空层一起使用，也可与上述传统的隔热材料结合起来，制成复合隔热材料制品。一些典型的隔热材料及其制品的性能列于表1。由于不同厂家生产的产品的容重、热导率等性能可能有较大的差异，表中的某些数据只给出了一个范围或给出典型的值。更详细的资料可从文献［4~6，16~18］中查到。

表1　常用隔热材料的性能[5,16,17,18]

材料名称	容重 kg/m³	适用温度 ℃	热导率 W/(m·K)	抗压强度 MPa
岩棉				
原棉	<80	268~700	0.030~0.041 (30℃)	—
缝毡	80~120	<400	0.040+0.00019t,	—
板、管壳	80~120	<700	0.031+0.00020t,	—
矿渣棉				
原棉	70~130	<650	0.035~0.046 (30℃)	—
板、管壳	200~300	−20~450	0.050+0.00020t,	—
玻璃棉				
酚醛玻璃棉制品	120~150	−20~250	0.043+0.00017t,	—
淀粉玻璃棉制品	100~120	−100~350	0.047+0.00015t,	—
缝毡	<85	−20~250	0.043+0.00017t,	—
有碱超细玻璃棉制品	18~60	−100~450	0.033+0.00023t,	—
硅酸铝纤维及毡	140~250	<1400	0.128~0.238 (1200℃)	—
膨胀珍珠岩				
散料	40~250	−256~800	0.035~0.076 (30℃)	—

续表

材料名称	容重 kg/m³	适用温度 ℃	热导率 W/(m·K)	抗压强度 MPa
水泥珍珠岩制品	250～400	＜600	0.052+0.00036t_p	0.5～1.2
沥青珍珠岩制品	280～320	−40～250	0.070～0.081 (30℃)	0.3～0.5
磷酸盐珍珠岩制品	200～500	＜1000	0.053+0.00027t_p	0.5～1.2
膨胀蛭石散料	80～280	−20～1000	0.052～0.070 (30℃)	
水泥蛭石制品	430～500	＜600	0.093+0.00025t_p	＞0.25
聚氨酯泡沫塑料				
硬质	40～300	−60～120	0.017～0.035 (30℃)	0.2～4.0
软质	32～45	−50～100	0.025～0.042 (30℃)	—
聚苯乙烯泡沫塑料	15～50	−80～75	0.023～0.044 (30℃)	—
微孔硅酸钙	200～250	＜650	0.051+0.00016t_p	0.5～1.0
水泥泡沫混凝土	400～450	＜250	0.093+0.00020t_p	2.2～4.2
泡沫玻璃	150～170	−268～500	0.050+0.00023t_p	—
泡沫石棉制品	50～70	＜570	0.038+0.00023t_p	—
硅藻土石棉灰	280～380	＜900	0.066+0.00015t_p	—
硅藻土砖	550～750	＜900	0.099+0.00023t_p	0.6～2.0
轻质粘土砖	800～1300	＜1100	0.29+0.00026t_p	3.5～7.0
硅砖	1800～1950	＜1600	0.81+0.00073t_p	1.7～3.5

2.1.1. 纤维型隔热材料

按其基础原料可分为有机和无机纤维两大类。有机纤维使用温度低，易燃易霉烂，已很少在工业上应用。无机纤维类材料又称矿物棉或矿物纤维，它们具有容重小、热导率低、化学稳定性好、耐腐蚀、不燃烧以及吸声性能好等优点，已被广泛应用于石油、化工、热力、冷冻和建筑等部门。

(1) 矿渣棉　又称矿棉，是利用工业废料矿渣为主要原料，经熔化，并由高速离心法或喷吹法等工序制成的棉丝状无机纤维。在矿渣棉纤维中加入胶粘剂，可制成矿渣棉制品。它的原料来源广，价格低，但原棉在施工中对人体有刺激感，吸水吸湿性较大。由于矿渣棉中含有少量硫的成分，因此处于潮湿状态时可能对金属产生腐蚀作用。

(2) 岩棉　是以玄武岩或辉绿岩等为主要原料，经高温熔融制成的无机纤维是一种新型的隔热吸声材料。它的性能优于矿渣棉，但也有吸湿性较大的缺点。在岩棉纤维中加入一定量的胶粘剂、憎水剂，可加工成各种岩棉制品。

(3) 玻璃棉　是玻璃纤维的一种。是由熔化的玻璃为原料，用蒸汽喷吹、火焰喷吹或离心喷吹等方法生产的无机纤维。它的纤维长度一般在150mm以下。单纤维直径在12μm左右的称为玻璃短棉或普通玻璃棉。普通玻璃棉对皮肤有刺激作用。单纤维直径在4μm以下的称为超细玻璃棉，且按其碱金属氧化物的含量又可分为有碱和无碱两种。其中无碱超细玻璃棉的容重仅为4～15kg/m³，适用于−120～600℃的温度范围，但价格较贵。另有一种高硅氧超细玻璃棉可耐1000℃的高温。玻璃棉是优良的隔热、吸声和过滤材料，常制成毡状或带状制品，或用胶粘剂制成硬质或半硬质制品。

(4) 石棉　是天然矿物材料(见石棉)，按其化学成分不同可分为蛇纹石类石棉(温石棉)和角闪石类石棉两大类。工程中使用的多为温石棉。石棉具有较高的耐热性能，耐碱，绝缘，在常温下的热导率约为0.08W/(m·K)。石棉的用途广泛，根据其不同的特性，经过适当的加工可用作纺织材料、电工绝缘材料、隔热材料以及耐高温高压的衬垫材料等。因为它价格昂贵，成型也较困难，工程上很少直接采用石棉作隔热材料，而是将它与其他轻质材料混合加工成各种隔热材料，如硅藻土石棉粉、碳酸镁石棉制品等。最近十多年中发展起来的泡沫石棉制品是用石棉纤维经浸泡、打浆、发泡和成型等工序制成的海绵状多孔软性材料。它的弹性大，有一定的抗拉强度，在运输和施工中不易破损，且耐热性较好，是很好的隔热材料。

(5) 硅酸铝纤维　是一种新型的耐高温无机纤维。它是以焦宝石为主要原料，经2100℃的高温熔化，用高速离心法或喷吹法制成的。它的最高使用温度可达1260～1400℃，而且热稳定性好，抗急冷急热，是高温窑炉理想的隔热材料。

2.1.2. 颗粒型隔热材料

(1) 膨胀珍珠岩　是以珍珠岩、黑曜岩或松脂岩矿石经过破碎、筛分、预热、焙烧，使矿物颗粒急剧膨胀而成的白色颗粒状物质。膨胀珍珠岩的吸湿性小，无毒、无味、不燃，化学性质稳定，但耐碱性较差。它的使用温度广。散料颗粒可在−256～800℃的温度范围内使用。膨胀珍珠岩散料加水泥、沥青、水玻璃等胶结剂制成的成型制品，因受粘结剂的限制，最高使用温度通常为600

~650℃。但采用新型粘结剂并掺入适当填料而制成的耐高温膨胀珍珠岩制品可用于高达1000℃的高温。膨胀珍珠岩散料可直接用于填充设备夹层起隔热作用，也可用作轻质混凝土的骨料或代替砂子配制成粉刷灰浆用于建筑物的抹面。

(2) 膨胀蛭石　是以蛭石为原料，经烘干、破碎、焙烧，使其体积急剧膨胀而成的金黄色或灰白色的松散颗粒。它无毒、无味、不燃，吸湿率低，耐碱不耐酸。膨胀蛭石可直接用于松散填充的隔热结构，也可配合适当的胶粘剂制成各种成型制品。

2.1.3. 发泡型隔热材料

(1) 硅藻土是水中单细胞藻类遗骸沉积而成的矿层，为多孔结构，孔隙率可达85%。硅藻土机械强度高，耐高温，使用温度可达900~1000℃。其缺点是容重大、热导率较高。硅藻土常被用作耐火材料和高温隔热材料(另见硅藻土)。

(2) 泡沫塑料　是以各种树脂为基料，加入一定剂量的发泡剂、催化剂、稳定剂等辅助材料，经加热发泡而成的新型隔热、吸声、防震材料。在隔热工程中应用较多的有聚氨酯、聚苯乙烯。此外还有聚乙烯、聚氯乙烯和酚醛、脲醛等。

a. 聚氨酯泡沫塑料　按其主要成分原料不同有聚醚型和聚酯型，分别可制成软质、硬质两种不同的产品。聚氨酯泡沫塑料质轻、热导率低，但不耐热。除可制成各种成型制品外，它还可用于现场发泡喷涂、灌注施工，它与金属、木材、水泥等多种材料粘合良好。聚氨酯塑料本身是可燃的，应添加阻燃剂增强其防火性能。它的缺点还包括发泡过程中放出少量有毒气体，对呼吸道、眼睛和皮肤有强烈的刺激作用，在室内喷涂时必需有完善的通风设施，以保护施工人员的安全。

b. 聚苯乙烯泡沫塑料　是在聚苯乙烯树脂中添加发泡剂、阻燃剂等而制成的。它的容重小，热导率低，但不耐热，多用于冷冻冷藏的隔热。它本身可燃，但有自熄性较好的自熄型以及硬度和耐热性较好的硬质PB型等不同的品种。

(3) 微孔硅酸钙　是由二氧化硅(硅藻土)粉末、石灰膏、纤维增强材料和大量的水经混合搅拌、加热、凝胶化、成型、蒸压硬化和烘干等工序制作而成的。氧化钙和二氧化硅在高温高压下能生成水热硅酸钙，加热后水分逸出而产生均匀的微孔，孔隙率高达90%以上。微孔硅酸钙容重小，热导率低，机械强度较高，使用温度可达650℃，个别品种可达1000℃，是目前硬质隔热材料中比较理想的一种。

(4) 泡沫玻璃　是在颗粒直径为50μm左右的玻璃粉末中加入炭粉，混合后放在型箱内分段加热、发泡，再经冷却制成的。它是具有许多封闭气孔的连续结构，不透水、不透湿，耐酸耐碱，不燃，质轻，抗压强度大，容易进行机械加工，是适用于中温和冷冻设备的新型隔热材料。

2.1.4. 反射型隔热材料

抛光的铝、不锈钢等金属表面具有很小的发射率，因此对辐射换热有阻滞作用。隔热工程中常采用多层铝箔、薄板或镀铝涤纶薄膜等反射屏作为隔热材料。各层之间可以是空气夹层，或抽成真空，或采用具有低热导率的间隔物。这类隔热结构的整体容重小，热导率很小，尤其在低温工程中得到广泛应用。不过，在应用于形状复杂的设备时这种隔热结构的加工会有一定的困难。除上述的反射型隔热结构以外，现在也有以玻璃棉、岩棉或波纹纸板为基材，外表包覆铝箔牛皮纸、铝箔玻璃布等的复合隔热制品。这种反射材料层在减少辐射传热的同时还具有一定的隔汽性能。

2.2. 不同温度范围内隔热材料的选择

在现代工程技术中，从-250℃的低温直至2000℃以上的高温中都广泛应用隔热技术。不同温度范围内的隔热各有其不同的特点。

2.2.1. 低于室温

低温隔热不仅在冷冻冷藏方面得到大量的应用，随着低温工程的发展，要求实施隔热措施的温度限不断降低。空气分离装置中要求低于-150℃的工作温度。液氢作为一种优良的火箭推进燃料，需要量有很大的增长。液氢的工业化生产需要低于30K的低温。只有高性能的隔热技术才能使诸如液氢的生产、贮存和运输成为可能。低温隔热技术可分为普通隔热和真空隔热两大类[21~22]。

普通隔热的隔热材料的孔隙中充满了大气压力下的空气或其它气体。它的结构简单，造价较低，在冷冻冷藏、空气分离装置以及大容量的液化天然气贮槽中多采用这种隔热方法。当隔热结构的冷面温度低于蒸气凝结温度时，在隔热层的热面必须设置防止蒸气渗透的装置。在大多数情况下这个问题是对水蒸汽而言的，但是在很低温度的应用中，二氧化碳，甚至氧气，也可能在冷表面或隔热层中凝结。而液氧与许多有机材料相遇时可能引起爆炸。对蒸气渗透来说，表面两侧的总压差并不很重要，只要存在蒸气分压差就可能产生渗透。有些材料对空气的渗透阻很大，但对水蒸汽的渗透只有较低的阻力，因此在选择隔汽层的材料时有必要区别材料对空气和水蒸汽的不同的渗透系数。金属薄板制成的外壳对于防止各种气体和蒸气的渗透是有效的，但焊缝和其它接合处必须严密，而且这种隔汽方法由于价格太贵而不常采用。对于大型装置，金属外壳的密封性难以保证，则可采用充气法，即从换热器出口处向隔汽外壳中的隔热

层中引入少量低温气体，使隔汽层内保持正压，以防止空气和蒸汽的渗入。在要求不那么严格的场合，通常采用对蒸汽有低渗透系数的材料，如改性沥青玻璃布、石油沥青玛瑞脂玻璃布等，包覆在隔热层上以尽量减少气体的渗透。隔汽层应设置在隔热层的高温一侧。在那些蒸汽不能离开隔热层冷表面的场合中，需要采用特别好的隔汽层。严寒地区的外墙和天花板也应在热面设置隔汽层。建筑围护结构中防结露的校核计算可参见有关手册[20]。用于低温普通隔热的材料主要有硬质闭孔型自熄性泡沫塑料、泡沫玻璃、炭化软木和膨胀珍珠岩等。对大型设备和容器以及管件、阀门等异形部件常采用聚氨酯泡沫塑料为原料进行现场发泡成型或喷涂。

真空隔热是将隔热结构制成密闭的夹层，内部空间抽至一定的真空度。真空隔热又可分为三类[23]。

(1) 高真空隔热是由铜或镀银玻璃制成的夹层壁，夹层中保持 1.33mPa (10^{-5}mmHg) 以下的压力。它构造简单，重量轻，但辐射传热量仍较大，仅用于小型低温液体的贮存和运输设备中。

(2) 真空多孔隔热是在夹层中填充多孔隔热材料，然后抽至 1Pa 左右 (10^{-2}mmHg) 的真空。真空夹层中的粉末或纤维材料削弱了壁面间的辐射换热而且降低了对真空度的要求。如果在隔热材料中加入一定比例的阻光剂（如铝粉），或采用镀铝膜的空心微珠作填充的隔热材料，则可进一步减弱辐射换热。真空多孔隔热的性能优于高真空隔热，表观热导率可低于 10^{-3}W/(m·K)。

(3) 真空多层隔热是在真空夹层中装入若干层金属箔或单面镀铝的涤纶薄膜作为辐射屏。辐射屏可压制成波纹形以减少屏间的接触传热；或在屏间填充导热性能差的间隔材料，如玻璃丝布、尼龙网等。真空多层隔热是当前隔热性能最好的方法。它的当量热导率可低于 10^{-4}W/(m·K)，缺点是加工困难，造价较高。

2.2.2. 室温～650℃

大量的工业用热设备，包括高、低压蒸汽设备及管道，热水加热器及管道，许多反应罐、蒸馏设备、换热器和工艺管道以及工业窑、炉的外层隔热都在此温度范围内工作。在此温度范围内（应考虑环境温度）常采用各种无机纤维（岩棉、玻璃棉、矿渣棉），膨胀珍珠岩和膨胀蛭石以及微孔硅酸钙等隔热材料。为方便施工，这些材料大多制成板、管壳、毡等成形制品。在施工时，板、毡等所有的接头应对接紧密；多层结构中各层的接缝要错开，以避免形成热桥。对于毡、带类的隔热材料，需要用铁丝、铁丝网、打包铁皮、麻布条等绑扎。对于大直径或平面的隔热结构，温度超过 200℃时需要加保温钉；对于垂直设置的隔热层且高度较大时，应设定位销或支承环，以防震动时隔热层向下滑动。对于板、块、管壳等硬质制品，可用水泥、石灰膏或其它粘结剂与隔热材料的散料拌成的灰浆粘结、勾缝和抹平。

民用建筑的采暖、空调能耗在社会总能耗中占有相当大的比重。自 70 年代石油危机开始，各国相继制定或补充了建筑节能规范，限制建筑物单位面积的能耗。这就使新建筑不得不采用隔热层，同时鼓励对旧建筑进行以节能为主要目的的改建或维修。美国生产的全部隔热材料中约有一半是用于民用建筑的保温。中国在 1986 年也对建筑物的隔热性能作了规定[24~25]。目前中国广泛存在的单一砖墙或用单一材料制成的外墙板，其热阻值都远低于节能设计标准的规定。这样的建筑物浪费了大量的采暖能耗，而且冬天室内温度低，某些部位甚至出现结露，影响居民的生活和健康。要达到节能设计标准的要求，采暖地区的外墙和屋顶都必须采用隔热层。这样，虽然建筑物的造价有所提高，但可在 4～10 年内从节约能耗的费用中得到补偿；此外也可使墙体减薄，节约建筑面积。中国的采暖地区正在发展各种砖砌体与隔热层组成的复合墙体以及采用高效隔热材料与钢筋混凝土相结合制成的既能承重又能隔热的复合墙板。矿棉、膨胀珍珠岩等隔热材料也已被应用于屋顶的隔热结构中。可以预料，中国的民用建筑对隔热材料的需求将会有很大的增长。

2.2.3. 650℃以上

在 650℃以上的高温范围内，对隔热材料的要求更加苛刻。许多隔热材料在高温下会由于结构分解和收缩产生烧结作用，影响材料的隔热性能和尺寸稳定性。因此，在高温下对材料的化学稳定性的考虑变得很重要。在高温下使用的粉末材料必须装在分隔的空间中，以免发生沉降或在机械力作用下的重新分布。纤维材料较能抗沉降，也有较好的尺寸稳定性，但随着温度的升高，纤维也会由玻璃态变为结晶态而失去强度，并逐渐烧结而降低隔热性能。

用合适的粘结剂粘结的硅藻土砖和管壳等具有较高的抗压强度，可用于 900～1000℃的高温。但它们不适合于直接暴露在火焰中，因此常用来衬砌耐火材料。硅酸铝纤维是优良的高温隔热材料，热导率低。用它制作的隔热层可大大降低高温窑炉等设备的热损失。

在高于 1100℃的温度下使用的耐火材料主要有各种氧化物，如 Al_2O_3、SiO_2、MgO，以及石墨等[16]。其中轻质粘土砖是在耐火粘土中加入木屑、焦炭或其它气体生成物，经焙烧后形成多孔结构，因此热导率较小。它可用于 1250～1350℃的高温，但抗温度急变的性能差，抗压强度低于其它耐火砖。此外，高熔点的金属如铂、锆，以及碳化硅、氮化硼等碳化物、氮化物也可用作特殊的耐火材料。

2.2.4. 热防护系统

现代技术的发展对隔热问题不断提出新的要求。例如，空间飞行器再入大气层时表面附近的气体边界层在气动加热下可产生约5000℃的高温；火箭发动机的燃烧室和尾喷管也必须在极高的温度下工作。在这些情况下常规的隔热材料将被破坏，因此需要采用热防护系统，以保护下面的隔热层和结构层，使其温度不致过高。

再辐射壁的壁面在受到强热流加热时壁面温度升得很高，把热负荷中相当大的一部分又再辐射到周围空间中，因此大大减低了输入热量。再辐射壁应采用高发射率、低热导率的材料制成。表面的最高工作温度取决于所采用的材料，通常可达1200～1400℃。例如，喷涂或粘结在金属表面的氧化铝和氧化锆既可防止金属氧化又可起再辐射作用。某些再辐射系统使用金属外壳把耐高温隔热材料，如硅酸铝纤维、超细硅酸盐粉末等，包覆在其中，已在空间技术中得到广泛的应用。

吸收式热防护系统包括烧蚀、流逸冷却和热汇等几种方法。

a. 流逸冷却（transpiration cooling） 是在具有连通孔隙的多孔壁上实现的。温度较低的流体在压力下流过多孔壁使壁面保持比较低的温度。这一方面是因为壁的孔隙中充满了低温的流体冷却剂，另一方面也是由于在冷却剂出口表面的质量引射作用，在承受热负荷的壁面上形成保护薄膜[28]。如果冷却流体是液体，则还产生相变吸热。流逸冷却是对付高热流密度的最有效的方法。但是由于所需要的管路系统带来很大的附加重量，因此较少被采用。

b. 烧蚀冷却（ablation cooling） 是利用防护层的材料在受热时产生的升华、分解或熔化来吸收加热的热量。在烧蚀过程中产生的挥发物起到了相当于流逸冷却的作用。与流逸冷却不同，烧蚀冷却是自调节的，且烧蚀壁的厚度在工作过程中不断减小。烧蚀体的高温壁面同时也产生再辐射作用。烧蚀材料是在酚醛、环氧等合成树脂中埋入碳、玻璃、尼龙等增强纤维，经加热和压力处理而制成的。

c. 热汇系统 是利用防护层本身的热容量来吸收短期热流的加热，以阻止热流进入被防护的部分。因此热汇防护层需采用低热导率、高比热容（低热扩散率）的耐火材料，如氧化锆、氧化铝、二氧化硅等组成。在其它几种热防护系统中，由热容量产生的吸热效应也都是存在的。

3. 隔热设计的热力计算

在设计隔热层厚度时，可根据工程中采用隔热结构的不同目的采用不同的热力计算方法。

对大多数设备及管道进行隔热的主要目的是要减少热损失以降低运行费用。增大隔热层厚度可以减少散热损失，但较厚的隔热层需要较多的初投资。为获得最佳的经济效果，应合理选取隔热层的厚度，使采用隔热后的年散热损失费用与隔热工程投资的年分摊费用之和为最小，这样选取的隔热层厚度称为隔热的经济厚度。《设备及管道保温技术通则》规定[2]，为减少保温结构散热损失的保温层厚度应按“经济厚度”的方法计算。因为投资是要计息的，经济评价应采用动态法，即考虑货币的时间价值。隔热经济厚度的具体计算公式可参见有关手册[20]。按隔热经济厚度设计的隔热结构还应按允许最大散热损失进行校核[2]。最大散热损失既是隔热设计的控制指标，又是监测隔热工程效果的评定基准。

以防止烫伤、防火为主要目的的隔热结构应按要求的外表面温度计算隔热层的厚度，隔热层外表面温度不得超过60℃。设备或管道内介质在允许或指定温度降条件下输送时，隔热层厚度应按热平衡方法计算。

对于低温管道和设备，一般应保证隔热层外表面不结露。按防结露条件确定的隔热层厚度通常大于按隔热经济厚度确定的厚度，因此对于低温设备应按防结露要求计算隔热层的厚度。但对于在相对湿度高于90%的环境中工作的隔热结构，要保证不结露将要求很厚的隔热层，往往很不经济。此时可根据使用要求适当放宽防结露的要求。

4. 隔热测试

4.1. 热导率的测试方法

隔热材料的表观热导率或隔热层的热阻是评价隔热性能的最重要的指标。测定材料热导率的方法可分为稳态和非稳态两大类[7,15,27]。在稳态的测试方法中，试样内的温度分布不随时间变化，测出试样中的温度梯度和热流密度，就可以按傅立叶定律计算试样的导热率。一般来说，稳态的测试方法精度较高，但测试时间长，一次测试通常需几小时，因此不宜用于含湿材料的测试。在非稳态的测试方法中，试样中的温度分布是随时间而变化的。借助于测量试样中温度变化的速率，可以求得试样的热扩散率，而试样的导热率等于它的热扩散率、密度和比热容的乘积。一些非稳态的方法还可同时确定试样的导热率和热扩散率[28]。它们的测试时间短，通常为几秒钟至十几分钟，因此可以用于测定含湿材料的表观导热率。

不同的温度范围内各种材料的热导率需要采用不同的测试方法。对于隔热材料，最基本的方法是稳态的防护热板法。它采用圆形或方形的平板形试样，试验的平均温度可达1200℃。这一方法可用于各种板、块、毡等成型隔热制品，也可用于松散的隔热材料。稳态的防护热板法已在美国的ASTM C177中加以标准化。为了避免

精确测定热流量的困难，由防护热板法产生了一个变种，称为热流计法。它采用热流计来测定通过试样的热流密度，因此操作方便，测试时间缩短，但测试误差稍有增加。热流计法的标准在 ASTM C518 中作了规定。管状隔热结构的热阻或热导率可用稳态圆管法来测定。ASTM C335 对这一方法及其装置进行了标准化。国际标准化组织 (ISO) 和中国国家标准局也正在对以上几种方法制定相应的标准。对于粉末、颗粒或纤维等松散材料，用同心圆球法来测定其热导率是方便的[27]。这种方法的特点是不需要任何防止散热损失的辅助加热器，因此设备的结构最简单。

用于测定材料热导率的非稳态方法很多。对于隔热材料，常用的有线热源法[27]和常功率平面热源法[26]等。

4.2. 隔热的现场测试检查

隔热结构是根据在实验室条件下测定的材料的热导率进行设计的。但是，由于施工中可能造成的缺陷、机械损伤、隔汽层的破损或长期使用后材料性能的退化，实际工作中的隔热结构的热性能会偏离设计的工作状况，因此现场测定隔热结构的隔热性能是必要的。目前还没有非破坏性的现场测定隔热结构热阻或热导率的装置，只能通过测定隔热结构的表面温度或散热量来评价其隔热效果。隔热结构中的缺陷或局部损坏会引起该局部区域热流密度的增加，因而使表面与环境的温差增大。这样，由表面温度常可推断隔热结构的有效性。但是，应当注意，表面温度并不是仅取决于隔热层的热阻，还与表面的对流换热系数（与风速有关）和表面的发射率有关。隔热结构表面温度的现场测定一般采用表面温度计或红外辐射温度计[19]；也可用红外热象仪来普查并确定大面积隔热结构中的缺陷。隔热结构中的热流密度可以用热流计进行测量。热流计测头可以敷贴或埋设在隔热结构中。当热流计测头敷贴在隔热结构表面时，应使测头与被测表面的发射率尽量一致，并尽量减少各种非稳态因素（如风速和日照的变化等）的影响。由测得的热流密度可以计算总的散热损失。

参考文献

[1] 王补宣著，《工程传热传质学》，8～15 页，227～272 页，科学出版社，北京，1982 年。

[2] 《设备及管道保温技术通则》，GB 4272—84，1984 年。

[3] 舒声泉等编著，《低温技术与应用》，255～272 页。科学出版社，北京，1983 年。

[4] Tye, R. P., "Thermal Conductivity", vol. 1, Academic Press, New York, 1969.

[5] 中国新型建筑材料公司等编著，《新型建筑材料实用手册》，397～462 页，中国建筑工业出版社，北京，1987 年。

[6] "ASHRAE Handbook and Product Directory, 1977 Fundamentals", American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineerers, New York, 1977.

[7] 吴同康编著，《无机材料热物性学》，8～122 页，上海科学技术出版社，上海，1981 年。

[8] Speil, S., *Appl Materials Research*, **3** (4), 238 (1964).

[9] Loeb, A. L., *J. Am. Ceram Soc.*, **37**(2), 96(1954).

[10] Skochdopole, R. E., *Chem Eng Prog.*, **57** (5), (1961).

[11] Ogniewicz, Y., Tien, C. L., *Int J. Heat Mass Transfer*, **24** (3), 421～429 (1981).

[12] A. B. 雷柯夫著，任兴季、张志清译，《建筑热物理理论基础》，科学出版社，北京，1965 年。

[13] Wang B. X., Fang, Z. H., *Heat and Technology*, **2** (1), 29～43 (1984).

[14] U. S. 3476601 (1969).

[15] "Thermal Transmission Measurements of Insulation," ASTMSTP 660, Philadelphia, Pa., 1978.

[16] 第一汽车制造厂设备修造分厂编写组编著，《机械工程材料手册（下册）》，修订第三版，3-284～3 287页，机械工业出版社，北京，1982年。

[17] 石油化学工业部化工设计院编著，《化工管路手册（下册）》273～277页，化学工业出版社，北京，1979年。

[18] 农机部第二设计院编辑出版，《采暖通风空气调节制冷净化设备材料手册》，1980年。

[19] 中国科学院、燕山石化总公司热网管道保温技术改造攻关协作组，《管道保温技术文集》，123页，181～200页，能源出版社，北京，1984年。

[20] 陆耀庆主编，《供暖通风设计手册》，173～175页，中国建筑工业出版社，北京，1987年。

[21] Tien, C. L., Cunnington, G. R., "Advances in Heat Transfer," vol. 9, pp. 349～414, 1973.

[22] Kropschot, "Adv. in Cry. Eng.", vol. 16, pp. 104～108, 1970.

[23] 张祉祐、石秉三主编，《低温技术原理与装置（下册）》209～225页，机械工业出版社，北京，1987年。

[24] 《民用建筑热工设计规程（试行）》，JGJ 24—86，北京，1986年。

[25] 《民用建筑节能设计标准（试行）》，JGJ 26—86，北京，1986年。

[26] E. R. G. 埃克尔特，R. M. 德雷克著，航青译，《传热与传质分析》，472～492页，科学出版社，北京，1983年。

[27] Touloukian, Y. S. et al., "Thermophysical Properties of Matter · vol. 2 · Thermal Conductivity Nonmetallic Solids", IFI/PLENUM, New York, 13a～15a, 1970.

[28] 王补宣等，工程热物理学报，1 (1)，80～87 (1980)。

ge he gehejin

镉和镉合金　Cadmium and Cadmium Alloys

龙秀全　湖南株洲冶炼厂
傅作健　湖南株洲冶炼厂

1.　**镉**…… 815
1.1.　赋存…… 815
1.2.　性质…… 815
1.2.1.　物理性质…… 815
1.2.2.　化学性质…… 816
1.3.　提取…… 816
1.3.1.　从湿法炼锌所产的镉渣中提取镉…… 816
1.3.2.　从含镉烟尘中提取镉…… 818
1.3.3.　从高镉锌（Zn-Cd合金）中提取镉…… 819
1.3.4.　从Ni-Cd电池废料中提取镉…… 819
2.　**镉合金**…… 819
2.1.　易熔合金…… 819
2.2.　焊接合金…… 819
2.3.　镉基合金…… 819
3.　**规格与分析方法**…… 820
3.1.　产品规格…… 820
3.2.　分析方法…… 820
4.　**毒性、安全和环境保护**…… 820
5.　**经济状况**…… 820
5.1.　产量…… 820
5.2.　消费…… 821
5.3.　价格…… 822
6.　**用途**…… 822
6.1.　防腐涂层…… 822
6.2.　合金添加剂…… 822
6.3.　低熔点合金…… 822
6.4.　电池…… 822
6.5.　稳定剂…… 822
6.6.　颜料…… 822
6.7.　其它用途…… 822
参考文献…… 823

1.　镉

镉[7440-43-9]，Cd，在元素周期表中属于第五周期第Ⅱ类副族元素，原子序数为48，位于锌和汞之间，原子量112.40，原子半径0.148nm。它是一种柔软富延展性、银白并带蓝色光泽的金属，六方棱锥晶体，且具有六方密排畸变晶格结构（晶格常数a=0.29793nm，b=0.56181nm）。镉是1817年F·Stromeyer从碳酸锌的杂质中发现的。镉的生产发展缓慢，到1900年世界镉的年产量仅达13.5t。自1920年以来，随着湿法炼锌生产的发展和镉应用领域的扩大，使镉的产量有了较大幅度的增长。

1.1.　赋　存

镉是一种较稀有的元素，在地壳中的丰度约为0.1～0.5ppm。

在自然界中，镉的常见矿物是辉镉矿（含CdS）。镉没有单独的矿床，通常与闪锌矿共生，含量波动在0.01～0.7%之间。在硫化锌矿物中，镉通常作为一种类质同晶杂质。因此目前绝大多数的金属镉是从锌冶炼中的中间物料中回收的。含锌的铅和铜矿也含有一定量的镉，常可附带回收。

1.2.　性　质

1.2.1.　物理性质

镉原子的电子层结构为：$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^2$，电子的排列顺序为：2、8、18、2，因此没有与电子结合的能力，在所有的化合物中几乎均呈+2价，只在很少数的几种镉的化合物中呈+1价[1]。镉有8

种天然同位素。

质量数	相对丰度,%
106	1.22
108	0.88
110	12.39
111	12.75
112	24.07
113	12.26
114	28.86
116	7.58

镉蒸气呈灰黄色，有毒。和锌比较，镉具有较大的蒸气压。现将镉的物理性质列于表1。

表1　镉的物理性质

性　质	数　值
熔点,℃	321.1
沸点,℃	767
熔化潜热,kJ/mol	6.2
汽化潜热,kJ/mol	99.7
液体镉的摩尔热容 cal/(mol·K)	7.13
固体镉的摩尔热容,C_p	$C_p=5.46+2.446\times10^{-3}T$, cal/(mol·K)
线膨胀系数(20℃) 10^{-6}cm/(cm·℃)	31.3
电阻率,μΩ·cm(℃)	7.27(22)　34.1(400)　34.8(600)　35.8(700)
电导率,%IACS①	25
密度,kg/m³(℃)	8642(26)　8020(330液态)　7930(400)　7720(600)
熔化时体积膨胀,%	4.74
热导率,W/(m·K)(℃)	98(0)　95(100)　89(300)
表面张力,mN/m(℃)	564(330)　598(420)　611(450)
粘度,mPa·s(℃)	2.37(340)　2.16(400)　1.54(600)　1.84(500)
摩尔磁化率,cm³/mol	-19.8×10^{-6}
布氏硬度,kgf/mm²	16～23
抗拉强度,MPa	71
伸长率,%	50
弹性模量,GPa	49.9
剪切弹性模量,GPa	19.2
泊松比	0.33
热中子俘获截面 (2200m/s),m²/atom	$(2450\pm50)\times10^{-28}$

① 相对标准退火铜线电导率的百分比。

1.2.2.　化学性质

镉的化学性质接近于锌。常温下镉在潮湿的空气中缓慢氧化，而干燥的空气对它实际上却不起什么作用，因为镉被表面的氧化物薄膜所覆盖，阻止了内层镉的氧化。镉的这种化学性质广泛用于镀镉。镉在空气中加热形成红色火焰，氧化成棕褐色的氧化镉尘。镉易于与卤素、磷、硒、硫和碲反应生成相应的化合物。镉的标准还原电位($Cd^{2+}+2e\longrightarrow Cd$)为0.402V(25℃)[2]。因此它在温热的稀盐酸和硫酸中溶解较缓慢。但在热的稀硝酸中却快速氧化，同时析出各种氮的氧化物。根据镉在元素电位序的位置，可以用电位更负的金属如锌或铝从镉的溶液中置换出镉。镉的氢氧化物的组成及结构到目前为止尚未确定，其分子式根据制备条件不同可为$CdO\cdot H_2O$或$Cd(OH)_2\cdot H_2O$。镉的氢氧化物不具有两性，仅呈碱性。它易溶于酸、氨及碱金属的氰化物溶液中。已知镉的中间氧化物还有Cd_2O，Cd_3O_5，CdO_4。镉的氧化物不溶于水，但易溶于酸及硫酸锌溶液中，并且可被氢、碳及一氧化碳还原。用碳还原氧化镉始于600℃。加热时氧化镉和铁、铝、硅的氧化物作用形成相应的铁酸盐、铝酸盐、硅酸盐。硫化镉溶于浓盐酸、浓硫酸、沸腾的稀硝酸及三价铁盐溶液中，不溶于稀硫酸中。镉的硫酸盐是白色结晶粉末，易溶于水而不溶于酒精。

1.3.　提　取

工业上提取镉的原料都是冶金工厂的中间物料，其中95%的镉来自锌生产的中间物料。提镉的原料主要有锌湿法冶金净化工序产生的含镉渣(Cd4.5～40%)，锌蒸馏工厂的富镉兰粉(Cd0.5～10%)，炼铜与炼铅工厂的烟尘(Cd2.0～5.0%)以及锌熔烧烟尘，锌钡白工厂及颜料厂的废渣等。

1.3.1.　从湿法炼锌所产的镉渣中提取镉

1.3.1.1.　镉渣的成分　湿法冶炼硫化锌精矿时，镉富集在浸出液净化过程的残渣中。由于锌精矿成分的差异及净化的程度和方法的不同，所得的净化渣的成分也有所不同。这种含镉渣的主要成分是锌、镉和铜，其形态为金属和氧化物，此外还有少量的砷、锑、钴、镍、铊、铟、铅和二氧化硅等杂质。表2列出几种镉渣的成分。

表2　几种镉渣成分,%

厂　家		Cd	Zn	Cu
湖南株洲冶炼厂		5～10	35～50	1.5～4.5
Outo Kuop公司的Kokkola电锌厂		30～40	30	1～1.5
加拿大Texas Gulf公司的Timins电锌厂	一次净化渣	2.0	20	20
	二次净化渣	15	60	0.75

1.3.1.2.　电积法生产镉　电积法生产镉的工艺流

程如图1所示。

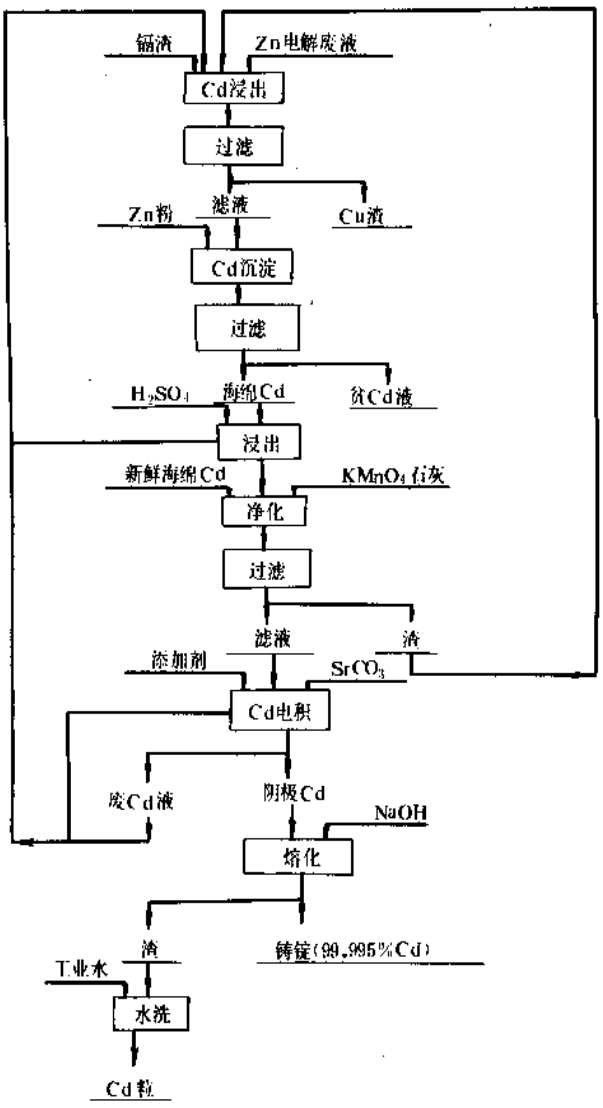


图1　电积法生产镉工艺流程图

镉渣经球磨后用硫酸或锌电解废液直接浸出。浸出在空气搅拌槽或机械搅拌槽内进行。为了加速浸出，浸出过程温度控制在85～90℃，搅拌到酸度在2～3g/L(pH2.5～3.0)，并稳定半小时，酸度不再下降时，加入二氧化锰粉，并适当搅拌，以使镉浸出完全，并使二价铁氧化。然后加入适量石灰乳中和残酸，使pH达到5.2～5.4，以除去浸出液中部分杂质。由于浸出过程中有砷化氢逸出，因此浸出槽必须装有强制排风的密封罩。浸出后进行液固分离，得到的浸出液在机械搅拌槽内，在50～55℃的温度下，用锌粉置换镉。准确掌握置换终点，一般要求置换后液残镉在150mg/L以下。压滤后的海绵镉经自然氧化或在干燥炉内加热氧化后，用镉电解废液和硫酸溶解(又称造液)，控制温度在85℃左右，搅拌浸出2～3小时。当溶液酸含量降到0.5～1g/L，并保持半小时不降酸时，加入适量的高锰酸钾，然后加入石灰乳中和到pH5.2～5.4，以除去Fe、As、Sb等杂质。再加入新鲜海绵镉除铜。净化后的溶液定性铜、锑合格后，方可进行电解。电解过程中，添加碳酸锶或碳酸钡；以控制阴极镉含铅量。电流密度50～75A/m²，槽温30～40℃，电解沉积周期24小时，同极距100mm，采用铅银阳极和铝阴极。电解沉积时倾向于形成粗大的树枝状镉，为此可往电解液中添加动物胶来抑制。析出镉在铁锅内熔化铸锭，熔化温度控制在500～550℃。为了防止镉的氧化，熔融镉表面要覆盖一层苛性钠，它还可以除去镉中少量杂质锌。如果析出镉中含有杂质铊时，还应加入适量氯化铵。温度在480～520℃时用新鲜木板还原搅拌至渣中无明显的粉末镉珠，且镉熔体金属光泽明亮，然后铸锭。

目前中国均采用此法从Cu-Cd渣中回收镉。它的主要优点是能生产出质量高的产品镉，但流程长，工艺复杂，所需设备多，基本建设投资大，能耗高，生产成本高；过程的监测和控制要求较高；工人劳动强度大。因此世界各湿法炼锌厂近年来都力图用其它方法取代此法，并取得了显著成效。

1.3.1.3.　置换法生产镉　置换法生产镉的工艺流程见图2。

Outokunp公司的Kokkola电锌厂所产高镉渣用锌电解废液浸出，大部分铜不溶解，少量溶解的铜可用锌粉除去。添加碳酸锶或碳酸钡沉淀铅。用这种简单的方法脱除杂质，特别是铜、镍和铊是不完全的，产品含镉仅99.95%。

欲生产含镉99.99%的产品，必须进一步净化溶液。为此必须将铜、镍和铊的含量除至1mg/L以下。铜和镍可在添加As_2O_3时用锌粉置换除去。如果镍不难脱除，则可用硫化物沉淀铜。添加重铬酸钾，使铊成重铬酸铊而除去。

净化固液分离后，加入低于化学计算量的锌粉，沉淀析出镉，其中含锌0.5～2%。粗镉经洗涤压团后，装入钢锅内在氢氧化钠层覆盖下进行碱性精炼，并通入空气搅拌除锌。为了形成适当厚度的覆盖层，每公斤海绵镉大约消耗0.15kg氢氧化钠。熔化时还加入氯化铵以除去铊，1kg镉约需0.1kg氯化铵。熔炼温度390～500℃、碱性精炼后浇铸成锭。

加拿大Texas Gulf公司的Timins电锌厂用硫酸锌液一段净化渣(成分为Cu20%、Cd2.0%、As0.25%、Co0.8%、Zn20%)的浸出液来浸出硫酸锌液的二段净化渣(成分为Cu0.75%、Cd15%、Co0.05%、Zn60%)，得到的浸出渣再用硫酸浸出，浸出液进行净化除Tl、Co、Fe和Pb等，并在pH2.5的条件下用高纯锌粉置换镉，经洗涤压团、碱性精炼后而得纯度为99.995%的成品镉。另外象美国的Corpus Christi电锌厂、日本Hikoshima电锌厂和Kamioka电锌厂等厂家也用该法生产出了商品镉。

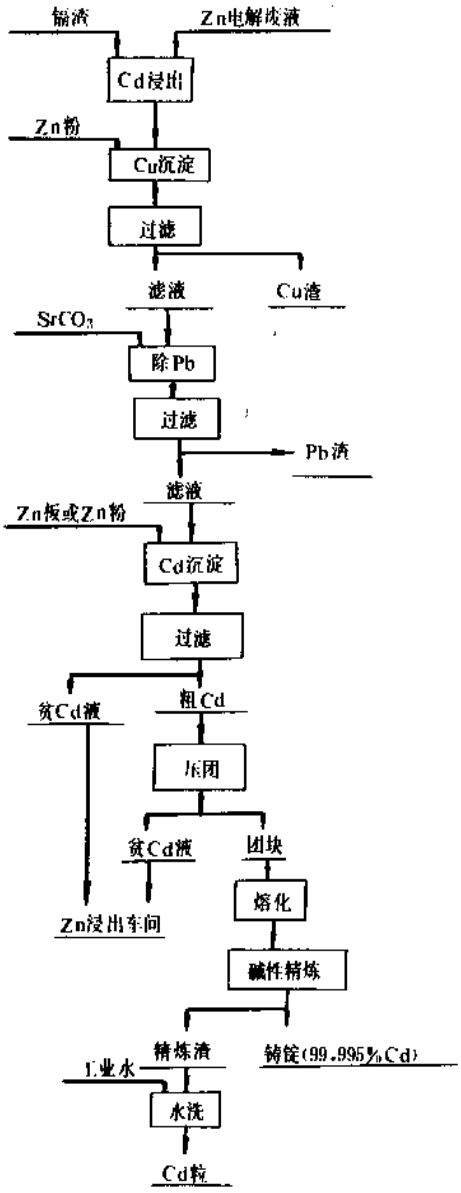


图 2 置换法生产镉工艺流程图

本法生产过程简单，所需设备少，且维修费用低，能耗低。生产环境得到了改善。但本法对过程的监测与控制要求较严，操作技术水平要求较高。

1.3.1.4. 蒸馏法生产镉 蒸馏法生产镉的工艺流程见图3。

镉渣经浸出，浸出液经锌粉沉淀镉而得到粗镉。为了避免沉淀物含锌高，置换时添加低于化学计算量的锌粉。得到的海绵镉通过压团而制得脱水的球团。

其它杂质的脱除一般并非特别必需。真空蒸馏对粗镉的纯度没有特殊要求，铅和铊的含量即使达到1%，对蒸馏过程不会造成有害影响，甚至较高的铜和镍也是允许的。

真空蒸馏原理是基于大多数杂质的沸点比镉高，但镉和锌的蒸气压力的差异较小，因此蒸馏前必须预先用苛性钠－浮渣法除去锌。

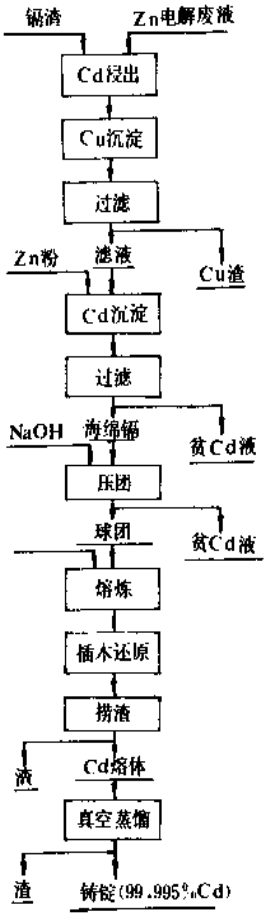


图 3 蒸馏法生产镉工艺流程图

通过真空蒸馏，镉在蒸发器内连续蒸发进入回流冷却器内。镉蒸气的冷凝是在装有加热套的冷凝器内进行的。冷凝的精镉直接从贮槽放出铸锭。真空蒸馏在450～500℃进行。

1.3.2. 从含镉烟尘中提取镉

在铅、锌、铜火法熔炼过程中产出的烟尘一般含有较多的镉、砷、锑、氯和少量稀散元素，因此在回收镉时，还应考虑综合回收全部有价值的金属。从烟尘中回收镉的方法视烟尘的成分而定，与湿法炼锌得到的含镉渣的处理不同之处在于烟尘需经富集，然后使镉转入溶液。

烟尘的富集及使镉转入溶液主要采用下列方法。

(1) 如果最初得到的烟尘含镉在1.0%以下时则需进行

表3　几种含镉烟尘的成分，%

烟尘来源	Cd	Zn	Pb	As	Sb	Cl	S	Cu	Fe	Tl	In
锌精矿焙烧烟尘	0.8	37.5	20	0.4	—	2.0	1.4	5.2	—	—	-
铅烧结烟尘	0.36	2.85	58.3	0.34	—	1.4	6.2	0.38	5.6	0.004	—
铅鼓风炉烟尘	2.3	21.7	49.1	4.0	0.12	1.5	7.2	0.1	—	0.028	0.0006
炼铜厂鼓风炉烟尘	0.03	5.77	0.14	0.06	—		6.8	5.21	41.9	—	0.002
炼铜厂转炉烟尘	0.06	3.71	1.63	0.17	—	—	6.0	21.6	16.5	—	—

二段火法富集。常将烟尘多次返回烧结（焙烧），以提高其中镉含量达10～12%。其次是在鼓风炉或反射炉中加入石英熔剂和焦炭屑进行二段富集熔炼。得到的富集镉尘中镉含量可达25～30%。(2) 因为烟尘中的镉大部分是呈硫化物状态存在，为了使镉转变为可溶状态，需进行氧化焙烧或硫酸化焙烧。

通过富集处理后的镉烟尘用硫酸进行浸出，所得浸出液的后续处理方法基本上与处理湿法炼锌含镉渣的方法相同。

1.3.2.1.　含镉烟尘的成分　表3列出了几种含镉烟尘的成分。

1.3.2.2.　直接浸出－精馏（真空蒸馏）联合流程　为了提高镉的回收率，较先进的方法是硫酸化沸腾焙烧。先将烟尘和浓硫酸混合制粒，然后在300℃下进行硫酸化沸腾焙烧。94%的镉变为硫酸镉，大部分的砷、氯和氟挥发除去。而除硒以外的其它稀有金属留在硫酸化焙烧产品中。镉的浸出率可达96%。

浸出可采用稀硫酸两段逆流浸出。酸浸终止酸度为60g/L左右，溢流返回中性浸出。酸浸渣含铅高，可作为炼铅的原料。中性浸出终止pH值为4.8～5.2。

浸出液经净化处理，锌粉沉淀镉后得到粗镉，粗镉进行精馏（真空蒸馏）而得成品镉。

1.3.3.　从高镉锌（Zn-Cd合金）中提取镉

密闭鼓风炉炼铅锌，其中产出高镉锌，如采用湿法或湿法与火法联用，则流程长，加工费高，而采用小型精馏塔一次精馏得粗镉，然后用氢氧化钠和硝酸钠作为添加剂进行火法精炼，可得到一级以上的精镉。

1.3.4.　从Ni-Cd电池废料中提取镉

日本Hosokura锌冶炼厂将镉-镍电池泥渣（Cd5～7%，Ni5～7%）作为提镉的原料之一。与Cu-Cd渣一道浸出，采用电积法生产镉。只是海绵镉置换尾液需经净化除镍后，才能送到锌系统以回收其中的锌。从尾液中用锌粉除镍，必须使溶液含铜量达500mg/L，并在温度高于70℃的条件下进行，锌粉用量须为尾液中Cd、Cu、Ni含量的1.2～1.5倍。净化时间30分钟，溶液中的镍、铜、镉均可达到微量。

2.　镉合金

铅、锡、铋、铟、锌、银和铜等金属易与镉形成各种用途的合金。

2.1.　易熔合金

一般将熔点在200℃以下的合金称为易熔合金，又称低熔点合金（另见铋和铋合金）。易熔合金有两个特点：一是熔点低；二是凝固时体积变化可控制。常见的含镉易熔合金[4,5]列于表4。

表4　含镉的易熔合金

合金系	合金组成，%					熔点℃
	Cd	Bi	In	Sn	Pb	
Sn-Pb-Cd	18			51	31	145
Bi-Cd	40	60				144
Cd-In	25		75			123
Bi-Cd-Sn	20	54		26		103
In-Cd-Sn	14		44	42		93
Bi-Cd-Pb	8	52			40	92
In-Bi-Cd	8	30	62			62
Bi-Pb-Sn-Cd	10	50		13.3	26.7	70
	8.5	42.5		11.3	37.7	70～87
Bi-Pb-Sn-Cd-In	5.3	44.7	19.1	8.3	22.6	47

2.2.　焊接合金

含镉的焊接合金主要有20%Ag-45%Cu-30%Zn-5%Cd合金，它的熔点为615℃、流点为815℃。ASTM Ag2合金，其成分为35%Ag-26%Cu-21%Zn-18%Cd，它的熔点为607℃、流点为702℃。含镉合金广泛应用于焊接铝构件，其中效果最佳的是60%Cd-40%Zn合金。另外还有95%Cd-5%Ag合金等焊料[6,7]。

2.3.　镉基合金

当轴承处于高温及高速运转的工作状态下，镉基及铅基合金轴承难于适应这种苛刻的工作条件，而采用SAE18（1%Ni-99%Cd），及SAE180（0.7%Ag-0.6%Cu-

表5　镉锭的中国国家标准 UDC669.73

品　号	代　号	化学成分，%								
		镉，≥	杂　质，≤							
			铅	锌	铁	铜	铊	砷	锑	锡	总和
零号镉	Cd-0	99.995	0.002	0.001	0.001	0.0005	0.002	0.002	0.0002	0.0002	0.0050
一号镉	Cd-1	99.99	0.004	0.002	0.002	0.001	0.003	0.002	0.002	0.002	0.010
二号镉	Cd-2	99.95	0.02	0.005	0.003	0.01	0.003	0.002	0.002	0.002	0.050
三号镉	Cd-3	99.90	0.05	0.02	0.004	0.02	0.004	0.002	0.002	0.002	0.100

98.7%Cd）镉基合金。

3.　规格与分析方法

3.1.　产品规格

镉锭应符合中华人民共和国国家标准 GB 914—84，和前苏联的ГОСТ1467—77(84)。按化学成分，镉锭品号规定如表5所示。

对镉锭而言，表面光洁，有较粗的结晶花纹，无飞边毛刺、缩孔及夹渣，每块重5～8kg，其形状为长方梯形，两端厚度尺寸差不大于5mm。对镉棒而言，重量为1±0.1kg，表面要光滑无夹渣，无缩孔，两头平整。

3.2.　分析方法

镉的分析按中华人民共和国国家标准 GB 2129—2136—80 进行。

镉锭中杂质的分析方法是：铜的分析采用铜试剂比色法；铁的分析采用磺基水杨酸比色法或硫氰酸铵-甲基异丁酮萃取比色法；铅的分析采用双硫腙比色法；锌的分析采用双硫腙比色法，也可采用钼蓝比色法；锑的测定采用灿烂绿比色法；锡则采用苯芴酮比色法；铊的测定采用灿烂绿比色法。

4.　毒性、安全和环境保护

镉是一种毒性金属。

有色金属工业、再生金属工业和钢铁工业是空气镉污染的主要污染源，特别是钢铁工业占该项的67%。有色金属的湿法冶金、中间产品及废料的湿法处理以及地下水、地面水对这些物料的浸出过程中形成了镉对水的污染。此外，石化燃料的燃烧、阴沟污泥垃圾处理和磷酸盐肥料的使用过程，都可能造成镉的污染。

为了减少钢铁、有色金属生产时镉对空气的污染和对职工健康的影响，应加强现场的通风收尘设施，提高空气的净化程度。特别是在镉的熔炼、精炼和熔化铸造过程中，敞开的金属流槽或熔池表面积应尽可能小。在操作孔、出口和流槽处安装大的排风罩。为了减少镉的蒸气，所有的熔池表面要用苛性钠覆盖，并安装高效吸尘器。

镉渣及镉尘的酸浸和从浸出液锌粉置换沉淀镉的过程中，不可避免要生成砷化氢。一方面要加强现场的通风措施，另一方面要安装现场安全警报装置，同时操作工人要严格按安全操作规程进行操作。含镉废水应进行净化处理，使其镉含量达到排放标准。中国国家标准规定的外排水的镉含量为0.1mg/L。

关于工业排放物，许多国家对可能排放到大气的排放物中的镉量进行限制，但其限制的严格程度上有很大的差别。如美国职业安全和健康协会已订出工人接触镉的浓度极限是200μg/m³空气[8]（于指定时间的重量平均值）和600μg/m³空气作为最高限度[8]。1990年1月份又颁布一项新的法规，实际上要求从目前含镉50μg/m³空气（通常欧洲国家也是这个标准）降至5μg/m³空气甚至1μg/m³空气。中国国家标准 GBJ 4—73 限制在0.1mg/m³空气。

职业性镉中毒主要是吸入镉的化合物烟尘所致的疾病。镉的急性中毒是由于吸入高浓度镉尘后1至数小时有咽喉刺激感、头痛、头晕，以后出现恶心呕吐腹泻发烧，24～36小时后有胸痛和呼吸困难。严重时出现肺水肿，继而引起急性肺心病，重症者可死亡。而长期接触低浓度的镉烟尘可引起镉慢性中毒，临床表现除头痛头昏、上下肢和骨关节疼痛、恶心、食欲减退、体重减轻易疲劳等一般症状外，还会出现肾障碍。肾小球过滤机能系正常，而肾小管的重吸收机能下降，使在正常生理机能条件下，能再吸收的物质在尿中出现，尿中低分子蛋白增加，除出现蛋白尿外，还可出现糖尿和氨基酸尿，钙排出亦增加。

5.　经济状况

5.1.　产　量

镉的产量与锌的生产水平一致，每生产一吨锌可产镉3kg多。80年代世界镉产量先出现下降的趋势，1986年产量为最低点，而后上升，到1988年达到了新的最高

产量，尔后镉产量又有所降低。前苏联和日本是两大镉生产国。

现将1986～1990年世界产镉国的年产量列于表6。

表6　1986～1990年世界主要产镉国的年产量[9]，t

国　别	1986年	1987年	1988年	1989年	1990年
比利时	1 374.0	1 291.0	1 757.0	1 754.0	1 957.7
芬　兰	523.0	687.0	703.0	612.0	568.0
法　国	443.7	293.0	355.0	170.0	209.1
原联邦德国	1 217.9	1 125.0	1 159.4	1 208.3	972.7
意大利	300.0	320.0	686.0	776.0	668.3
荷　兰	565.4	517.1	563.1	505.0	589.7
英　国	378.8	497.8	399.2	394.5	437.9
南斯拉夫	259.0	284.0	284.0	476.0	476.0
日　本	2 542.0	2 373.6	2 453.6	2 700.0	2 491.5
韩　国	455.0	460.0	460.0	470.0	470.0
加拿大	1 553.8	1 578.7	1 690.0	1 569.8	1 457.5
美　国	2 351.5	2 176.1	2 393.8	2 105.9	1 911.5
巴　西	222.7	214.0	283.2	283.2	283.2
墨西哥	1 016.3	1 134.0	1 258.0	1 207.0	1 213.0
秘　鲁	387.0	461.0	368.0	472.0	359.0
澳大利亚	870.0	893.5	807.2	696.3	638.1
原民主德国	18.0	18.0	20.0	20.0	
波　兰	600.0	590.0	600.0	555.0	
前苏联	2 700.0	2 660.0	2 650.0	2 600.0	
中　国	650.0	680.0	840.0	874.0	
朝　鲜	350.0	386.0	380.0	350.0	
合　计	20 233.1	20 039.8	21 669.5	21 277.1	

5.2. 消　费

从1986年起，镉的消费量连续增长。消耗量的增加主要反映在电池需求量的增长。日本、美国、法国是世界上最大的镍镉电池生产国。镉消费的主要国家是日本、美国、比利时、法国、英国和原联邦德国。1981～1988年世界镉消费量列于表7。

表7　1981～1988年世界某些国家的镉消费量[10]，t

国　别	1981年	1982年	1983年	1984年	1985年	1986年	1987年	1988年
原联邦德国	1 326.0	1 458.0	1 492.0	1 289.0	1 202.0	1 153.0	1 075.0	1 022.0
比利时	1 732.0	1 652.0	2 323.0	1 936.0	1 624.0	2 255.0	2 313.0	2 721.0
法　国	912.0	1 012.0	1 010.0	1 036.0	1 085.0	1 215.0	1 440.0	1 210.0
意大利	300.0	340.0	370.0	390.0	400.0	350.0	340.0	380.0
英　国	1 217.0	1 212.0	1 375.0	1 283.0	1 391.0	1 450.0	1 625.0	1 484.0
瑞　典	196.0	150.0	218.0	226.0	245.0	155.0	122.0	161.0
南斯拉夫	100.0	90.0	90.0	80.0	80.0	90.0	80.0	120.0
巴　西	184.0	179.0	334.0	176.0	246.0	229.0	397.0	350.0
加拿大	50.0	34.0	33.0	91.0	138.0	240.0	160.0	118.0
美　国	4 543.0	4 127.0	3 763.0	3 300.0	3 720.0	4 385.0	4 178.0	3 621.0
墨西哥	371.0	352.0	375.0	199.0	446.0	251.0	306.0	100.0
韩　国	150.0	170.0	63.0	39.0	305.0	355.0	370.0	400.0
印　度	113.0	216.0	117.0	174.0	284.0	200.0	304.0	223.0
日　本	1 206.0	1 143.0	1 939.0	2 033.0	1 930.0	1 978.0	2 688.0	3 700.0
原民主德国	400.0	410.0	410.0	400.0	420.0	400.0	380.0	390.0
波　兰	200.0	180.0	190.0	200.0	210.0	200.0	230.0	210.0
捷克斯洛伐克	228.0	220.0	201.0	303.0	164.0	170.0	146.0	180.0
前苏联	2 200.0	2 300.0	2 500.0	2 800.0	2 900.0	2 700.0	2 500.0	2 550.0
中　国	270.0	300.0	300.0	320.0	350.0	380.0	400.0	400.0
总　计	16 435.0	16 347.0	17 849.0	16 974.0	17 840.0	18 885.0	19 919.0	20 227.0

镉的各种应用领域消费量的大致市场份额列于表8。

表8 镉的主要应用领域消费量和市场份额[11]

应用领域	1979～1980年		1980～1990年	
	%	t	%	t
电 池	23	3450	55	10175
颜 料	27	4050	20	3700
电 镀	34	5100	10	1850
稳定剂	12	1800	10	1850
合金/其它	4	600	5	925

5.3. 价 格

欧洲自由市场镉的价格变化幅度很大。二次世界大战以后，“具有代表性”的镉价一般为5美元/磅。70年代后期，“具有代表性”的镉价约为3美元/磅。1982年后，形成了较长时期的低价记录0.5美元/磅。1987年才开始缓慢而稳步地上升，年末达到了3美元/磅，即十多年来的最高水平。到1988年，镉价出现了飞速上升的局面，最高价达到了9美元/磅。1989年又出现了镉价下跌的趋势，年末镉价仅4.75～5.2美元/磅。1990年下跌到3.196～3.446美元/磅。1991年继续下跌。

6. 用 途

镉和镉合金主要用于防腐涂层、合金添加剂、低熔点合金、电池、稳定剂、颜料、其它化合物(见镉化合物)等方面。

6.1. 防腐涂层

元素镉主要用作结构钢和铸铁件的耐腐蚀电镀保护层的材料。这是因为金属镉易于电镀，具有高的电镀速率，因而它能均匀沉积在外形复杂的构件上；它对碱和盐水具有强耐腐蚀能力，具有良好的延展性，并能在很长的时间内保持银白色的金属光泽。

镉的防腐涂层也可以采用其它的加工方式来获得，如真空镀、浸镀或镉粉的喷镀及机械镀。

6.2. 合金添加剂

在铜中加入0.05～1.3%Cd，能提高铜的再结晶温度，并细化晶粒，从而改善铜的机械性能，特别是冷加工的机械性能，且电导率只有微小的降低。含有0.07%Cd的铜基合金用作汽车的冷却叶片、重负荷下的辐射器、电机整流子及电器接头材料。

成分为80%Ag-15%In-5%Cd的合金，由于它具有较大的热中子俘获截面和好的机械强度，常用作核反应堆控制棒材质。

含镉2.5～1.5%的银基合金很广泛地用作电器接触材料。含1%Cd的Pb-Ca-Sn合金作铅-酸蓄电池板栅材质，可以延长使用寿命，将充放电周期由50次提高到90次。

6.3. 低熔点合金

镉是低熔点合金的一个重要组分，因为它能细化合金晶粒，提高强度。

含镉的低熔点合金用途广泛，如作模具合金(见铋和铋合金)、还可作易熔元件、玻璃和塑料透镜研磨块、防火装置及密封料、定位装置材料及焊料。

6.4. 电 池

镉主要用作可充电的镍-镉电池和银-镉电池的负极材质。这些含镉电池具有放电电压平稳，比能量大、机械强度高、寿命长、能高倍率放电、使用方便等特点。广泛用于通讯、电子计算机、电子仪器仪表、光学仪器、照相机、激光器、计算器等方面作直流电源，也可作备用直流电源，以及与太阳能电池及风力发电机配套使用。用于镍-镉电池的镉现在国际上至少占镉消耗量的50%。在过去的十年中，镍-镉电池工业发展迅速，特别是较小的密闭型电池的发展，使镍-镉电池工业又有了新的发展。

6.5. 稳定剂[8]

镉稳定剂主要有钡镉稳定剂和钡锌镉稳定剂两种。它们又具有液体和粉末两种物理形态，液体占稳定剂总量的80%，各种粉末占20%。它主要用于塑料加工过程中，同时在聚氯乙烯最终产品中具有润滑和光稳定性，能减轻气候和低温老化的有害影响。

一种含有45.7%CdO的镉玻璃体可作为无机红和黄色釉的稳定剂，这种釉镉的溶解度很小。

6.6. 颜 料[8]

含有75%CdS和25%$CdSO_4$的黄色颜料应用于皮革和塑料工业中。将镉加入硅酸锆中可制得桔红色和红色颜料。由于镉颜料具有很好的高温和紫外线光源下的稳定性，因此广泛用于塑料、玻璃、陶瓷和搪瓷业。将$CdSO_4$加到含钴和锌的硫酸盐溶液中，再行转化为碳酸盐，然后将得到的碳酸盐沉淀进行煅烧，可制得亮深绿色颜料。由于镉颜料的杰出颜色和技术性质，很难找到它的代用品。

6.7. 其它用途[8]

用含CdO的原料来生产具有介电常数为845的低温烧结陶瓷电容器。银-氧化镉电触头材料具有好的机械强度，能适用高温和重动力负荷的工作条件。二氯化镉可

以用来制备一种低辛烷值汽油的超级催化剂。硅酸铝护套中的碲化镉芯可作为红外导电的光电纤维。由于镉与周期表中第Ⅵ族元素形成互化物，包括 CdS、CdSe 和 CdTe，它们具有很有益的半导体性质，可作为光敏电阻、光生伏打电池及电视显象管的材料。

参考文献

[1] Kolthoff, I. M., Elving, P. J., "Treatise on Analytical Chemistry", Part Ⅱ, vol. 3, p. 178, Interscience Publishers, New York, 1961.

[2] 同[1], p. 177.

[3] Rainer Menge, Gernat Schenker, "Raffination Sverfahren in der Metallurgie", pp. 139～156, Hamburg, 1983.

[4] Lyman, T. et al., "Metals Handbook", 8th ed., vol. 1, p. 864, American Society for Metals Park, Ohio, 1976.

[5] Г. Н. 包哥金-阿列克谢耶夫著，杜明等译，《苏联有色金属及其合金手册》，384～388 页，中国工业出版社，北京，1963 年。

[6] Butts, A., Coxe C. D. (eds), "Silver Economics, Metallurgy and Use", p. 387, D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, N. J., 1967.

[7] "Brazing Alloy Handbook", ASARCO Incorporated, New York, 1968.

[8] Mcalee, G. M., "Cadmium 81' Proceedings of the Third Int. Cadmium Conf.", Miami Published by Cadmium Association, London Cadmium Councie New York, International Lead Zinc Research Organization, New York, 1981.

[9] 《金属出》, No. 8, 1991.

[10] METAEUROP, "Statistical Yearbook 1988", Edition 1989.

[11] 黄奕清译，有色冶炼，20，(1)，55～58(1991)。

gehuahewu

镉化合物　Cadminm Compounds

林鸿权　湖南省湘潭市化工研究设计院
傅华新　湖南省湘潭市化工研究设计院

1. 概述 …… 825
2. 无机镉化合物 …… 827
2.1. 砷化镉 …… 827
2.2. 砷化汞镉 …… 827
2.3. 高氯酸镉 …… 828
2.4. 铬酸镉 …… 828
2.5. 硅酸镉 …… 829
2.6. 磷化镉、砷化镉、锑化镉 …… 829
2.6.1. 磷化镉 …… 829
2.6.2. 砷化镉 …… 829
2.6.3. 锑化镉 …… 829
2.7. 硫化镉 …… 829
2.7.1. 镉黄 …… 830
2.7.2. 镉红 …… 830
2.8. 硫酸镉 …… 832
2.9. 镉的卤化物 …… 832
2.9.1. 氟化镉 …… 833
2.9.2. 氯化镉 …… 833
2.9.3. 溴化镉 …… 834
2.9.4. 碘化镉 …… 834
2.10. 镉的配位化合物 …… 835
2.11. 硼酸镉 …… 835
2.12. 氰化镉 …… 836
2.13. 氢氧化镉 …… 836
2.14. 碳酸镉 …… 836
2.15. 钨酸镉 …… 837
2.16. 硒化镉 …… 837
2.17. 硝酸镉 …… 837
2.18. 氧化镉 …… 838
3. 有机镉化合物 …… 839
3.1. 醋酸镉 …… 839
3.2. 二苯基镉 …… 839
3.3. 二甲基镉 …… 840
3.4. 二乙基镉 …… 840
3.5. 镉皂 …… 840
3.5.1. 硬脂酸镉 …… 841
3.5.2. 月桂酸镉 …… 841
3.5.3. 有机锡镉复合物 …… 841
3.6. 琥珀酸镉 …… 842
3.7. 水杨酸镉 …… 842
4. 分析方法 …… 842
5. 毒性 …… 843
6. 含镉废水治理 …… 843
7. 包装、贮存和运输 …… 844
参考文献 …… 844
基本参考文献 …… 847

1. 概　述

德国 F. Stromeyer 于 1817 年从闪锌矿中分离出金属元素镉，1818 年 Gay-Lussac 合成制得硫化镉。但天然硫化镉（硫镉矿）的利用却要早得多，远在两千年前即被画家用作黄色颜料。其它镉化合物从本世纪 20 年代左右才得到利用。

镉化合物的主要用途是镀镉，用作颜料、塑料稳定剂和制备镍-镉电池等。表 1 为一些国家按用途分配的镉化合物（以镉计）的消耗量及市场分配额[1~3]。

由于镀镉具有镀镍、镀锡及镀锌等所不能取代的许多良好性能。1919 年镉化合物开始用作钢铁防锈的电镀层后，即引起人们的极大兴趣。到 40 年代电镀就成为镉化合物的最主要用途。从表 1 可见，60 年代中期世界上生产的镉有一半是用于镀镉，美国迄至 1979 年仍有 51%的镉用于电镀。但由于镉化合物的成本、毒性和废

物处理等问题，到1990年用于电镀的镉下降到只占总耗量的8%。在日本，现在实际上已停止了镀镉作业。

表1 1960～1990年一些国家按用途分配的镉消耗量①

用途	1960年		1965年		1970年		1980年		1982年		1990年	
	%	t	%	t	%	t	%	t	%	t	%	t
电镀	53	4100	50	4000	43	3600	34	5100	29	2205	8	1480
颜料	25	1900	25	2000	22	1900	27	4050	24	1819	20	3700
稳定剂	10	800	10	800	20	1700	12	1800	12	947	10	1850
电池	6	450	7	550	8	650	23	3450	29	2180	55	10175
合金	6	450	8	650	7	600	4	600	6	488	7	1295
合计	100	7700	100	8000	100	8450	100	15000	100	7639	100	18500

① 以上数据为原联邦德国、日本、英国及美国的统计数，合计数约占世界镉总消耗量的75%。

随着塑料工业的发展，需要能耐加工温度、分散性和耐迁移性良好和色泽鲜艳的着色剂，镉颜料引起了人们的重视。目前镉颜料主要用于塑料工业。1988年，美国用作塑料着色剂的，占镉颜料总量的87%，西欧用在塑料方面的，也占84%。

镍-镉电池在本世纪20年代开始应用，至60年代以后产量大增，消耗量日益增多，如1960年一些国家生产的镉仅6%用于镍-镉电池，而1990年耗镉竟占总量的55%。日本在这方面的发展最引人注目，如1960年镍-镉电池的耗量只占总耗镉量4%，而到1989年耗镉竟占总量的90%以上。

预计密封电池需求量每年将增长20～40%。尤其是小型计算机，手提式电池工具和携带式电话机等等，目前虽处于发展初期，但显出很好的前景。大型工业镍-镉电池市场在1990年保持正常，在铁路和备用电源应用上亦在稳定发展。而镍-镉电池作为各种类型电动机车的合适能源，将会使电动机车可能成为镉化合物的重要应用领域。

尽管人们作出很大的努力寻找和开发镉的代用品，并已取得一定成效，但由于镉化合物应用的多样性和本身具有独特的性能，随着科学技术的发展，它的用途还将日益扩大。

催化剂：二烷基镉及许多有机、无机镉化合物都广泛地用作催化剂，尤其是在有机聚合反应上。

太阳能电池：以硫化镉为基础的太阳能电池正在迅速发展。目前硫化镉电池太阳能转化率已达到10%左右，进一步改进后，估计转化率可能达到15%。碲化镉太阳能电池在1990年显出特别有发展的前途，并可与广泛用于工业太阳能动力装置的硅竞争。其它如硒化镉及硫化镉/磷化铟太阳能电池亦都已试验成功[3]。

光化学方面：镉化合物有独特的光化学性能而使其获得诸如烟雾信号等非常有价值的特殊应用[4]。

电子器件上的应用：银和氧化镉可构成最佳的触点材料。硫化镉、硒化镉是可见光区用得较为广泛的一种光敏电阻[5]。无机镉化合物可作为电子照相用的光导电材料，特别是碲化汞镉化合物，作为一种红外探测器材料，自英国Lawson等于1958年发现以来，已有30多年历史。它在军事红外探测系统中仍在继续使用。有资料估计这个市场将稳定增长，然而需要降低生产成本以吸引大量非军事应用的开发。

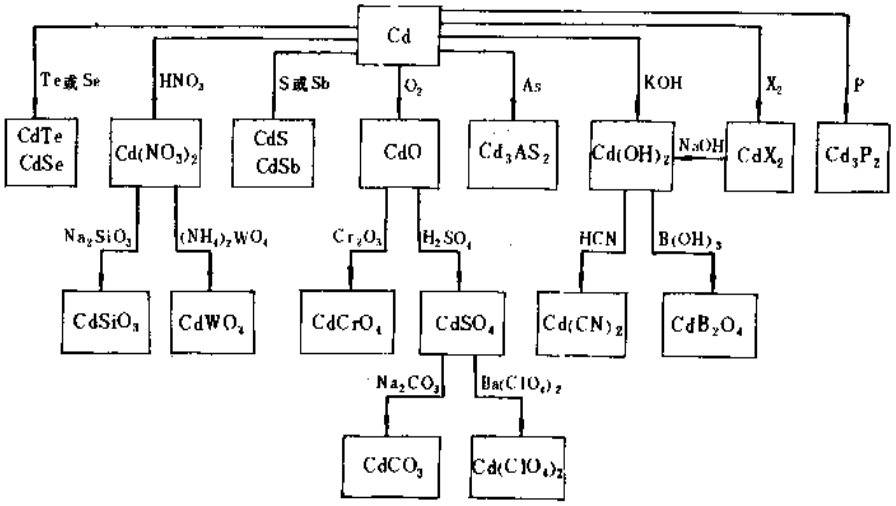


图1 主要无机镉化合物衍生关系图

X=F, Cl, Br, I

2. 无机镉化合物

由于镉没有可变的化合价，并且具有 d^{10} 的构型，不会产生 d-d 光谱，因而大多数化合物是白色的。一般地说，镉的化合物基本上都是离子化合物，与锌的离子性差不多，并且容易和含氧离子、碘离子、硫或磷的化合物结合。许多镉化合物都有光电性能，有些还能发磷光或发荧光。镉形成配位化合物的倾向很显著，与氨、卤素、氰化物及胺类等都能形成配位化合物，Cd^{2+} 的配位数多为 4（最高达 6）。重要的无机镉化合物衍生关系见图 1。

2.1. 碲化镉

碲化镉[1306-25-8]CdTe 为黑色晶体。晶体有两种：一种为立方晶系，晶格常数 $a=0.6480$nm，密度 6.20 g/cm³，熔点 1042℃（1045℃）[6]；另一种属六角晶系，晶格常数：$a=0.457$nm，$c=0.747$nm。

不溶于水及其它酸类，溶于硝酸并同时分解。在氢气中升华。与潮湿空气长期接触，被氧化。

碲化镉制法：(1) 碲化氢与氯化镉溶液反应。(2) 由金属镉与碲熔融合成。(3) 碲化铝与镉盐反应。目前尚有较多的制备高纯碲化镉的方法[7]。日本矿业和佳友金属矿山株式会社采用垂直布里奇曼法（vertical Bridgmann's method）制造碲化镉单晶的工艺[8]。图 2 为碲化镉单晶生长工艺示意图。

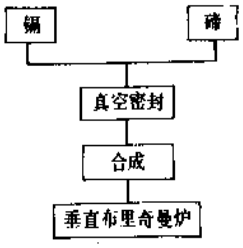


图 2　碲化镉单晶生长工艺

单晶的生长条件：石英管直径 30～50mm；加料量 400～1000g；组成（CdTe）0.99～1.001；生长速率 0.5～7.5mm/h；温度 1150℃左右，温度梯度 7.5～25℃/cm；无籽晶。

碲化镉由于具有直接带结构，其二元化合物及多元固溶体，广泛用作制造激光器、光电检测器、太阳能电池、从红外到可见光的发光器件。

碲化镉主要用于发光二极管磷光体，光谱分析。以少量碲化镉，硒化镉熔于硼硅盐玻璃制得硒碲化镉着色玻璃，应用于光学仪器及红外夜视等技术。又可用作碲化镉透红外陶瓷以供 8～30μm 波段内工作的红外系统使用[9]，也可用于制碲化镉颜料（见颜料）。

由于太阳光线的谱带和碲化镉的禁带密度一致，因而碲化镉用作半导体，其光电转换效率较其它半导体具有较大的潜力[10]。它还可作为宇航尤其是人造卫星仪器能源用的光生伏打电池的材料[11]。碲化镉晶体用作有效的 α、β、γ 及热中子辐射检测器的器件材料[12]。

2.2. 碲化汞镉

碲化汞镉[29870-72-2]　(Cd, Hg) Te。该化合物是由单晶结构相同而禁带宽度不同的碲化汞（HgTe）与碲化镉（CdTe）按适当配比组成的取代型固溶体[5]，为一种本征半导体晶体，亦有人称这种化合物为混晶或合金系[13]。其通式为 $Cd_xHg_{1-x}Te$，一般简写为 MCT。

MCT 是目前光电子器件中最重要的材料之一，为使用途多样化，可改变固溶体组分中 x 值和 MCT 的禁带宽度，随着禁带宽度的改变可得到不同的截止波长。碲化镉的禁带宽度约为 25.6×10^{-20}J(1.6eV)，碲化汞的禁带宽度约为 4.8×10^{-20}J（0.3eV）。MCT 禁带宽度 E_g 随固溶体组分中的 x 值的温度 T 而变化。经验公式为[5]

$$E_g=1.342+5.33\times10^{-6}T\ (1-2.08x)$$

到目前为止，几乎所有研究 MCT 作为本征光导材料者，所讨论的大多是在 $0.18\leqslant x\leqslant 0.4$ 成分范围内，相应的截止波长为 $3\mu m\leqslant\lambda_{co}\leqslant 30\mu m$，着重研究的是 $x\simeq0.2$ 的化合物，因为这种化合物是重要的 8～14μm 波段的检测器材料[13]。

各种组分 MCT 的性质见表 2[14]。

表 2　各种组分 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的性质

组　分	禁带宽度(77K 时) 10^{-20}J(eV)	扩散温度 ℃	扩散系数 D $10^{-12}cm^2/s$
$Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$	1.4(0.09)	270	20.3
$Hg_{0.7}Cd_{0.3}Te$	4.2(0.27)	270	6.7
$Hg_{0.6}Cd_{0.4}Te$	6.9(0.43)	270	1.5

为了制取大面积、组分均匀和缺陷少的 MCT 单晶薄膜，1975 年前后开始研究液相外延法（LPE），这是一种获得高质量半导体单晶薄膜的重要方法，也是目前比较成熟的一种工艺。日本 Fujitsu Laboratories 公司曾采用液相外延法制取了高纯的 MCT 晶体[8]。其制法的要点：在过程中用王水和去离子水彻底清洗坩埚，排尽氧气；为了避免氧化和沾污，装料或加熔体时都要有惰性气体保护；坩埚衬底为未掺杂的 CdTe (111) A；严格控制处延的冷却速率，一般为 0.1℃/min（最好为 0.02℃/min）；最后，在汞蒸气中，260℃温度下，经历 100h，使其缓慢地从 p 型转变为 n 型晶体。

HgCdTe（液相外延法）晶体的性能见表3[8]。

表3 HgCdTe（液相外延法）晶体的性能

项 目	数 据
晶体大小，mm	15×22
厚 度，μm	50
组 分	0.3±0.001
载流子浓度，cm^{-3}	
未掺杂（77K时）	5×10^{13}
掺杂（77K时）	$5\pm1\times10^{14}$
电子迁移率（20K时），$cm^2/(V\cdot s)$	1.5×10^5
寿命（200K时），μs	74

金属有机化合物气相外延法（MOVPE）和分子束外延法（MBE）是适于制造多种半导体异质结、超薄层及超晶格材料的新技术。分子束外延法虽可制取几微米的薄层，但生长慢、设备价格昂贵。据不完全统计，国际上用于生产MCT材料的MBE设备有40台左右[15]，其中美、日两国为最多。

MOVPE制造MCT薄膜，近几年发展很快。它是利用二甲基镉（Me_2Cd）和二乙基碲（Et_2Te）加热分解产生的镉和碲蒸气，在420℃的热壁反应器里与汞蒸气相作用在衬底上生成MCT薄膜。为了改进MCT薄膜组分的均匀性及其它性能，一些研究工作者提出了各种解决方法。英国Irvine等人提出互扩散法（interdiffused mulfiayer process缩写为IMP）[15]，还有采用不同的烷基碲以降低有机金属物的裂解温度以实现在较低温度下生成MCT薄膜[16~17]。1989年日本丸山研二提出一种制备碲化汞镉薄膜的方法，即以HCl处理有机金属化合物$(C_2H_5)_2Te$及$(CH_3)_2Cd$，生成$TeCl_4$及$CdCl_2$。另外，由汞蒸气与HCl反应生成$HgCl_2$。再在氢的存在下，$TeCl_4$与$CdCl_2$及$HgCl_2$作用，分别生成CdTe和HgTe，两者在垫片上气相生长，形成CdHgTe薄膜，该薄膜组成均匀，晶体缺陷较少，并可应用于集成电路生产[18]。

中国科学院上海冶金研究所为制取大面积高质量、低成本的MCT材料，曾采用有机金属化合物气相沉积法研制成HgCdTe-CdTe-GaAs材料，其表面为镜面，均匀性好。

由于MCT具有大的光学吸收系数，合适的禁带结构（禁带宽度可随组分而变化）及完全的混溶性，极适于制造波长为8～14μm的红外检测器。还适于制造高速度、性能好的光电二极管。已制成电阻率为25Ω·cm的Hg0.42Cd0.58Te晶体光生伏打检测器[10]。

各种型号的MCT可用于光导型（PC）、光伏型（PV）及MIS型的红外传感器。也可用作光伏型多元件检测器、光伏型高速检测器、HgCdTe-CCD检测器，以及用于光通讯的雪崩光电二极管[8]。

在硅电荷耦合器件（CCD）和红外检测器阵列技术基础上发展而成的一种新一代红外固体摄象阵列，即红外聚焦平面器件——SBIRCCD（IRCCD），已用于导弹制导与跟踪、红外侦察、预警等领域[19]。美国“星球大战（SDI）”计划中的预警卫星主要采用的就是红外聚焦平面技术。上述HgCdTe-CCD检测器为2.0～2.5μm和3～5μm波段、16元光伏HgCdTe二极管阵列CCD检测器，在红外聚焦平面技术发展中十分引人注目[20~22]。

2.3. 高氯酸镉

高氯酸镉[13760-37-7]，$Cd(ClO_4)_2$。低温时为立方晶体，晶格常数$a=0.8381nm$，$d_{(计算)}=3.51g/cm^3$，$d_{(实测)}=3.49g/cm^3$[23]。六水合高氯酸镉[10326-28-0]，$Cd(ClO_4)_2\cdot6H_2O$，为无色的细小结晶，属六方晶系，晶格常数$a=1.559nm$，$c=0.53nm$，熔点105℃，经熔融后冷却，即脱水变成4水合物，溶于乙醇和水。六水合物经第一步脱水成为$Cd(ClO_4)_2\cdot\sim4H_2O$，第二步脱水成为$Cd(ClO_4)_2\cdot2H_2O$，第三步脱水成为无水物$Cd(ClO_4)_2$[23]。

制法：将碳酸镉与高氯酸微热溶解，过滤，或者用硫酸镉和高氯酸钡的水溶液进行复分解反应，然后过滤。把所得滤液蒸发、浓缩即得六水合物的结晶。

高氯酸镉主要用于电池生产[24]，亦可用以制备硫化镉。F. Solymosi指出，$Cd(ClO_4)_2$可作为NH_4NO_3分解和爆炸的有效催化剂和起爆药[25]。

2.4. 铬酸镉

铬酸镉[14312-00-6] $CdCrO_4$。浅橙色的斜方棱晶。它在563℃转变为$CdCrO_3$。$CdCrO_3$属斜方晶系，晶格常数$a=1.125nm$，$b=0.989nm$，$c=0.895nm$，密度为$5.61g/cm^3$[26]。已知铬酸镉有1水合物和2水合物。

铬酸镉的制法：（1）在压力下，将氧化镉，三氧化铬及水加热到200℃反应制得。（2）将铬酸钠配成水溶液，再将该溶液在冷处加到用碳酸镉溶于含有三氧化铬（CrO_3）的水溶液中。滤去沉淀，用冷水洗涤、干燥即得一水合物$CdCrO_4\cdot H_2O$。

铬酸镉可用作防锈颜料及防污剂。有一种含有铬酸镉颜料的涂料能防止钢的氢脆[27]。

铬酸镉还可用作催化剂。Fragina等研究指出，添加5%铬酸镉等铬酸盐在205～220℃下就可使NH_4ClO_4发生剧烈的催化分解[28]。它也可作为硝基化合物、硝酸铵等炸药快速燃烧的催化剂。铬酸镉用作乙醛合成反应的催化剂具有很高的选择性能[29]。

2.5. 硅酸镉

硅酸镉 [13477-19-5]　$CdSiO_3$。属单斜晶系，晶格常数 $a=1.504nm$，$b=0.710nm$，$c=0.696nm$，密度为 $4.93g/cm^3$，熔点 1155℃ (1252℃)[6]。原硅酸镉 [15857-54-2]，Cd_2SiO_4，密度 $5.83g/cm^3$，熔点 1246℃。

硅酸镉在沸腾的 10%硫酸中完全溶解。室温下、2h 内，在 0.5%的硫酸中可溶解 87.5%，在 10%硫酸中为 89.3%。

制法：(1) 将 Na_2SiO_3、$Cd(NO_3)_2$ 和水的混合物在较高压力 (0.8MPa 以上) 及 160～220℃的条件下加热反应，即可制取 $CdSiO_3$ 的水合物。(2) 在氧的存在下，将 $CdCl_2$、KCl 与 $SiCl_4$ 在 900～1000℃的温度下反应，可制得粉末状硅酸镉，其能耗较低。(3) 氯化镉蒸气同无定形硅在 365～390℃和压力为 20.3～30.4MPa (200～300atm) 的条件下进行反应可制得原硅酸镉 (Cd_2SiO_4)。

硅酸镉具有发荧光及磷光的特性，可用作磷光体，用作各种耐温、耐化学性的陶瓷颜料[30]及橡胶中的填充料[31]。亦可用于诸如乙苯氧化脱氢制苯乙烯，对苯二甲酸酯化反应等有机合成的催化剂[32]，也可作为核反应堆中燃料球芯块釉料的一种主要组分[33]。

2.6. 磷化镉、砷化镉、锑化镉

2.6.1. 磷化镉

常见的有三种不同的磷化镉：二磷化三镉 Cd_3P_2 [12014-28-7]，二磷化镉 CdP_2 [12133-44-7]，及四磷化镉 CdP_4[12050-26-9]。Cd_3P_2 为铁灰色晶体，属四方晶系，晶格常数 $a=0.8746nm$，$c=1.228nm$，密度为 $5.6g/cm^3$。CdP_2 为橙红色，有四方晶系及假立方晶系两种。晶格常数 $a=0.528nm$，$C=1.970nm$，密度为 $4.19g/cm^3$。Cd_3P_2 和 CdP_2 均不与水反应，Cd_3P_2 与稀盐酸反应产生磷化氢。CdP_4 为黑色晶体，属单斜晶系，密度为 $3.90g/cm^3$，反射率高。

制法：(1) 可以将金属镉与化学计算量过量的红磷在密封石英管中直接加热反应而制取 Cd_3P_2 及 CdP_2。(2) 将磷化氢作用于二价镉盐的水溶液可以制得 Cd_3P_2。(3) 取红磷和 Pb-Cd 合金 (含 Cd5%)，加热并使之缓慢反应可制取 CdP_4。

二磷化三镉 Cd_3P_2 是一种 n 型半导体，是元素周期表中 A_3 (Ⅱ) B_2 (Ⅴ) 族中第一个观察有激光作用的化合物 (见激光)。磷化镉可用作记录脉冲激光辐射的光敏电阻[34]。

2.6.2. 砷化镉

与 Cd_3P_2 及 CdP_2 相似，砷化镉有 Cd_3As_2 [12006-15-4]，及 $CdAs_2$ [12044-40-5] 两种。Cd_3As_2 为灰色的四方晶体，晶格常数为 $a=0.8945nm$，$c=1.265nm$，密度为 $6.21g/cm^3$，熔点为 721℃。$CdAs_2$ 色较深，质较硬，亦属四方晶系，晶格常数 $a=0.465nm$，$c=0.793nm$，熔点为 621℃。加热 $CdAs_2$ 按下式发生离解反应：

$$3CdAs_2 \rightleftharpoons Cd_3As_2 + As_4$$

Cd_3As_2 为 n 型半导体，有非常高的电子迁移率 (见半导体)。电子浓度为 $3\times10^{18}cm^{-3}$，298K 时的活化能为 0.21aJ (0.13eV)。

在惰性气氛中将化学计算量的镉和砷在密闭容器内加热或将砷加入硫酸镉的氨溶液中进行反应等方法制备砷化镉。

以玻璃、云母或盐类作衬底的 n 型 Cd_3As_2 薄膜可用作超声倍增器，光探测器，热探测器以及薄膜的霍尔效应发生器等。$CdAs_2$ 温差电动势的各向异性大于 CdSb，所以它可作为各向异性热电池的一种材料[35]。

2.6.3. 锑化镉

锑化镉 CdSb [12050-27-0]。属斜方晶系，晶格常数 $a=0.6471nm$，$b=0.8253nm$，$c=0.8526nm$，密度 6.92 g/cm^3，($a=0.6469nm$，$b=0.8251nm$，$c=0.8522nm$，密度$_{(计算)}$为 $6.84g/cm^3$)，熔点为 456℃。Cd_3Sb_2 的熔点为 421℃。

加热 CdSb 按下式发生离解反应：

$$CdSb \rightleftharpoons Cd + Sb$$

锑化镉可以由镉与锑两元素直接化合而制得。采用区域熔炼及布里奇曼法可制得 CdSb、Cd_3Sb_2 及 Cd_4Sb_3 等单晶。

CdSb 单晶有空穴导电性，其载流子浓度为 $1\times10^{16}cm^{-3}$。

锑化镉可用于光学仪器部件、各向异性的热电元件[36]及热电红外辐射接受器。还可用于甲酸分解反应的催化剂[37]。

2.7. 硫化镉

硫化镉 CdS [1306-23-6]　为淡黄色到橙黄色的粉末。已知有两种晶型：一种为低温稳定型，属立方晶系 (β-CdS)，晶格常数 $a=0.5818nm$，密度为 $4.5g/cm^3$；一种为高温稳定型，属六方晶系 (α-CdS)，晶格常数 $a=0.41348nm$，$c=0.6749nm$，密度为 $4.82g/cm^3$，熔点为 1405℃ (980℃)[6]。在硫的气氛中加热到 750℃，β-CdS 可转变为 α-CdS。硫化镉微溶于水，在水中的溶解度为 $1.3\times10^{-4}g/100g$ (18℃)。不溶于碱，在稀盐酸中甚至加热也不易溶解，但溶于浓盐酸及硝酸中，与稀硝酸共热时，S^{2-} 被氧化为 S[38]：

$$3CdS+2NO_3^-+8H^+=3Cd^{2+}+2NO+3S+4H_2O$$

硫化镉的颜色与晶型取决于沉淀的条件。当硫化氢通入用硫酸酸化的硫酸镉溶液时，生成立方晶系的 CdS 沉淀。

$$CdSO_4+H_2S=CdS+H_2SO_4$$

如用卤化镉溶液则沉淀析出 CdS 的六方晶体，其中含有少量难以洗涤的卤离子杂质。

硫化镉的制法：(1) 将镉或氧化镉与硫粉末的混合物加热。(2) 在 800℃下使 H_2S 与镉蒸气进行反应。(3) 往镉盐的水溶液中通入 H_2S 或加入 Na_2S 而沉淀析出 CdS。还有制取高纯 CdS 的方法：采用高纯 (5个"9") 镉与光谱纯硫在抽真空密封的石英管中直接反应制取，或往 $CdSO_4$ 去离子水溶液中通入 H_2S 以制取荧光级 CdS[38]。

硫化镉是镉化合物中应用最为广泛的产品。它的主要用途是制造镉黄、镉红或立德粉型镉颜料 (Cadmium lithopones)(见颜料)。CdS 为本征 n 型半导体，可用作太阳能电池。CdS/Cu_2S，(CdZn) S/Cu_2S，InP/CdS 及 CdS/CdTe 等薄膜电池已相继研究开发[40~41]。CdS 还可作为色粉转印法电子照相的光导电性粉体及光导电材料[42]。如 B-4 型结构的硫化镉已由日本 Canon 公司用于复印机[43] 和半导体激光的 Canon 打印机 LBP-10 上(见静电复印)。掺有铜或银的 ZnS/CdS 是镉化合物中最重要的磷光体(见发光材料)。可用作阴极射线管，电视及雷达的荧光屏。掺硒和硫化镉的玻璃，透红性极好，可用于制造铁路和航标信号灯[44]。

2.7.1. 镉 黄

硫化镉 颜料黄 37 (CI77199) [1306-23-6]，CdS。

硫化镉 (立德粉型) 颜料黄 35 (CI77117) [8048-07-5]，CdS/ZnS/$BaSO_4$，CdS/$BaSO_4$。

工业生产的镉黄包括浅黄 (樱草黄、柠檬黄)，正黄 (金黄) 及深黄 (深金黄) 等品种。镉黄的化学组成为硫化镉，或硫化镉与硫化锌的固溶体，或两种镉黄与硫酸钡等体质颜料组成的立德粉型颜料。

镉黄的色相随着硫化锌固溶量的增加，从硫化镉的正黄色逐渐向浅黄色变化。一般只含着色成分的产品称为纯品型镉黄，含有硫酸钡等体质颜料的叫立德粉型镉黄，亦有称为镉钡黄型的。美国主要使用立德粉型而日本使用的主要为纯品型[43]。

镉黄不溶于有机溶剂和油类，β-型比 α-型的亲油性强。立德粉型镉黄比纯品型的吸油量低，成本较低，比较容易分散到塑料体系中去，分散性，着色力，遮盖力及光学性能也有所提高[45]。

镉黄的组成与色相的关系列于表 4[44]。

表 4 镉黄的色相与组成

名 称	CdS,%	ZnS,%
樱草黄	79.5	20.5
柠檬黄	90.9	9.1
金 黄	93.4	6.6
深金黄	98.1	1.9

镉黄的制法有煅烧法 (干法) 和沉淀-煅烧法 (湿法) 两种。干法，工艺路线短，但镉黄的色泽，粒径等质量难以控制，且易产生氧化镉和硫酸镉等杂质。湿法，工艺路线较长，但生产过程和产品质量容易控制，可以制得稳定而且性能优良的颜料。因此，自 1919 年拜耳公司发明沉淀 煅烧法以来，该法已成为国内外各厂家通用的生产方法。

湿法制镉黄包括两个主要过程：(1) 镉盐与硫化物在液相中反应，生成硫化镉沉淀 (生料)。(2) 然后将硫化镉在高温 500～600℃煅烧制成稳定的六方晶系的硫化镉 (熟料)。制造立德粉型镉黄是用硫化钡代替硫化钠[46]。

湿法生产镉黄工艺流程见图 3。

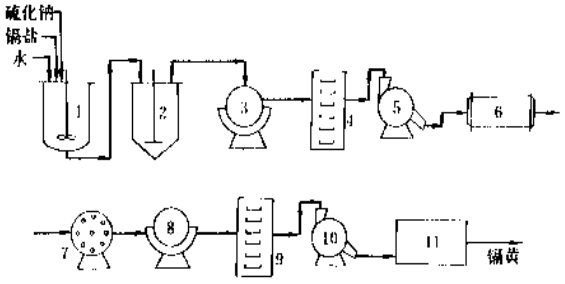


图 3 湿法生产镉黄工艺流程

1—合成槽；2—漂洗槽；3，8—过滤器；4，9—干燥器；5，10—粉碎机；6—煅烧炉；7—球磨机；11—包装机

在欧美、日本、镉黄特别是立德粉型的镉黄主要用于塑料着色。中国则大部分应用于搪瓷、玻璃及建筑装饰材料等行业。

2.7.2. 镉 红

镉橙 (纯品及立德粉型) 颜料橙 20 (CI 77196) [12656-57-4] CdS/CdSe，CdS/CdSe/$BaSO_4$。

镉红 (纯品及立德粉型) 颜料红 108 (CI 77202) [58339-34-7] CdS/CdSe，CdS/CdSe/$BaSO_4$。

镉红也叫硒红，德国在 1919 年研制成功。它的色泽鲜艳、遮盖力强、耐热性、耐候性和分散性等都很好。

工业生产的镉红包括镉橙 (桔红)，镉红和镉紫等品

种。由硫化镉和硒化镉组成的镉红，是一种可相互取代的连续固溶体，溶剂与溶质之间有线性函数关系。其化学组成可用通式 nCdS、CdSe 或 Cd (S_xSe_{1-x}) 表示。镉红中 CdSe 含量越高，红光越强、颜色越深。也可以说硫化镉中的硫离子被硒离子所取代，取代得越多，颜色越向紫红色偏移[46]。镉红也可与硫酸钡等体质颜料组成立德粉颜料。

镉红的结晶有高温稳定的 α 型和低温稳定的 β 型。市场上出售的大部分是 α 型，也有关于 β 型的报道。它的相对密度为 4.8～5.2。初级粒子的平均粒径为 0.2～0.3μm。遮盖力为镉黄的 7～10 倍。

镉红的色相与组成的关系列于表 5[14]。

表 5　镉红的色相与组成

	CdS,%	CdSe,%
镉　橙	85.0	15
壳　红	67.5	32.5
中壳红	58.8	41.2
中镉红	51.5	48.5
深　红	44.8	55.2
镉　紫	35.0	65.0

还有一种汞镉红。这是当时由于硒的短缺，于 1955 年由美国 Hercules 公司研制成功的。汞镉红是由硫化镉与硫化汞组成的固溶体。随着 HgS 的增加可以同硒红一样而有橙红、中红及紫红等品种。1988 年美国 Ciba Geigy 公司已停止生产，现在世界上只有西班牙 General Quimica 公司生产少量的汞镉橙 (PO-113)。

镉颜料的用途：镉颜料主要用于塑料，其次是用于陶瓷玻璃及涂料方面。1988 年美国及欧洲的镉颜料用途分配列于表 6。

表 6　1988 年美国及欧洲镉颜料用途分配表

美国	消耗量 t	%	欧洲	消耗量 t	%
塑料①	2050	87	塑料	1406	84
陶瓷材料	122	5	陶瓷材料	136	8
涂料	118	5	涂料	91	5
其它	68	3	其它	45	3
合计	2358	100	合计	1678	100

① 塑料用的大部分是立德粉型的镉颜料。

在镉红的制法中，一般多采用能获得良好颜料性能的沉淀-煅烧法（湿法）。即将硒用硫化钠溶液溶解，配制成硫硒化钠溶液。加镉盐使其反应，将反应生成的硫硒化镉沉淀，洗涤，过滤，干燥，煅烧，球磨，再干燥，粉碎而成成品，包装。

为了获得色光鲜艳质量优异的镉红产品，特别是如何使产品能满足卫生，环境要求，可参见有关参考文献[14,47～50]。如在煅烧时避免生成 CdO 可添加还原剂；为了避免色素分解和硒挥发，可在惰性气氛或还原气氛中煅烧。煅烧工艺是关键。有人认为，煅烧的时间和温度都直接影响颜料的颗粒大小。煅烧时间越长或温度越高颗粒越大，但颗粒大了就会降低着色强度并使色光发暗。欧美一些国家的厂家为了尽量减少产品中的可溶性镉，在煅烧后增加了稀盐酸的洗涤过程。

欧美在 1988 年镉颜料在各种不同树脂中的消耗分配比例列于表 7。

表 7　1988 年美国及欧洲树脂消耗镉颜料

树脂名称	美国,%	欧洲,%
ABS 树脂	35	35
高密度聚乙烯 (HDPE)	25	26
聚丙烯 (PP)	15	13
低密度聚乙烯 (LDPE)	10	10
聚苯乙烯 (PS)	10	10
其它	5	6
合计	100	100

镉颜料除了主要应用于塑料、搪瓷、玻璃及涂料方面外；尚可用作美术颜料，印刷油墨、橡胶、合成纤维、纸张、皮革、彩色砂石和建筑材料的着色。

镉颜料的中国、德国及 ISO 标准见表 8。

表 8　镉颜料的中国、德国及 ISO 标准

项　　目	指　　标		
总量 (Cd+Zn+Se+S),%	中国国标（草案）	DIN 55974—1977	ISO 4620—1986
Ⅰ型 ≥	70	70	70
Ⅱ型 ≥	30	30	30
Ⅲ型 ≥	98	95	98
105℃挥发分,% ≤	0.5	0.5	0.5
水可溶物,% ≤	0.3	0.5	0.3
在 0.07mol/L 盐酸中可溶物			
锑 (Sb),% ≤	0.05	0.2	0.05
砷 (As),% ≤	0.01	0.005	0.01
钡 (Ba),% ≤	0.01	0.01	0.01
镉 (Cd),% ≤	0.1	0.2	0.1
铬 (Cr),% ≤	0.1	0.1	0.1
铅 (Pb),% ≤	0.01	0.01	0.01
汞 (Hg),% ≤	--	0.005	0.005
硒 (Se),% ≤	0.01	0.01	0.01
水悬浮物 pH 值	5～8	5～8	5～8
筛余物 (45μm),% ≤	0.1	0.1	0.1

2.8. 硫酸镉

硫酸镉 [10124-36-4]，$CdSO_4$。为白色斜方晶系，晶格常数 $a=0.4717$，$b=0.6559$，$c=0.4701$，密度为 4.691g/cm³，熔点 1000℃。最常见的硫酸镉为 8/3 水合物 [7790-84-3] $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$，为无色无臭的单斜晶系柱状结晶，晶格常数 $a=0.947$，$b=1.184$，$c=1.635$，密度为 3.09g/cm³，加热至 41.5℃开始失水。75℃以上转变为 1 水合物 [13477-20-8] $CdSO_4 \cdot H_2O$ 亦为单斜晶体，$a=7.607$，$b=7.541$，$c=8.186$，密度 3.74g/cm³，转变点为 105℃。水合物的转变和转变温度如下式[38]：

$$CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O \xrightleftharpoons{-\frac{5}{3}H_2O\ (75℃)} CdSO_4 \cdot H_2O \xrightleftharpoons{-H_2O\ (105℃)} CdSO_4$$

硫酸镉易溶于水，不溶于乙醇、醋酸和乙醚。在水中的溶解度（20℃）为 76.7g/100g，61g/100g（100℃）。

试剂纯硫酸镉的制法[54]：将金属镉溶于硫酸与硝酸混合物中，紧接着在硫酸存在下蒸出硝酸，便可制得硫酸镉。

$$2HNO_3+3Cd+3H_2SO_4 \longrightarrow 3CdSO_4+4H_2O+2NO\uparrow$$

金属镉与硫酸铜相互作用也可制得硫酸镉。

$$Cd+CuSO_4 \longrightarrow CdSO_4+Cu\downarrow$$

工业上一般采用氧化镉法及金属镉法。金属镉法的生产流程见图 4。

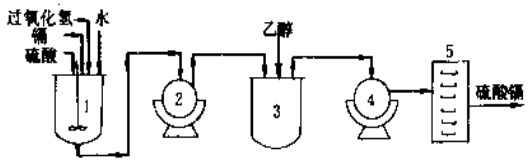


图 4 金属镉法生产流程
1—合成槽；2—过滤器；3—结晶槽；
4—离心分离机；5—干燥器

将金属镉片置于反应器内，加蒸馏水及硫酸，然后缓缓加入过氧化氢（含 H_2O_2 30%），防止反应过于剧烈。其反应如下：

$$Cd+H_2SO_4+H_2O_2 \longrightarrow CdSO_4+2H_2O$$

反应时间约 2h，反应液相对密度控制在 1.5 左右，溶液浓度过低时须进行蒸发。

反应液经澄清后过滤，滤液中加入硫酸，用此调整溶液的 pH 值至 2～3，防止生成碱性盐。然后在不断搅拌下加入乙醇，待硫酸镉结晶析出后，分离出乙醇，结晶经离心分离脱水后，于 50℃以下低温干燥，即得成品。

金属镉法的技术经济指标（以 1t 产品计）为：

金属镉	500kg
硫　酸（100%）	450kg
过氧化氢（30%）	450kg
乙　醇（95%）	1500kg

硫酸镉适于用作记录 X 射线像的热致发光材料[52]。也在电子照相用光导体 CdS 的制造中应用[53]。在医药上用作洗眼水中的防腐剂及收敛剂，通常还用于治疗淋病、梅毒和风湿症的药物。分析上用作测定硫化氢和检定富马酸。含有 $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ 的溶液可用在惠斯登或其它标准电池里作电解质[54]。

此外，硫酸镉还用于铬、铜、镍的电解沉积，制备标准镉元素和颜料以及陶瓷釉彩。更多的是作为有机合成的催化剂[55～57]。

中国生产的硫酸镉规格列于表 9。

表 9 中国硫酸镉规格（GB 1286—77）

名　称	分析纯	化学纯
澄清度试验	合格	合格
水不溶物	0.003	0.005
氯化物（Cl）	0.001	0.003
氮化物（N）	0.002	0.006
铝（Al）	0.005	0.01
铁（Fe）	0.0002	0.0006
铜（Cu）	0.001	0.002
锌（Zn）	0.002	0.005
砷（As）	0.00005	0.0001
铅（Pb）	0.01	0.02
硫化铵不沉淀物（以硫酸盐计）	0.1	0.2

硫酸镉日本标准见 JISK 8961—85。前苏联标准见 ГОСТ 4456—75。

2.9. 镉的卤化物

镉的四种卤化物的晶体结构及一些物理性质，列于表 10。

镉的卤化物均易溶于乙醇、丙酮和类似的给予体溶

剂中。在某些情况下可得到它们的加合物。镉的卤化物除氟化镉微溶于水外，其它卤化物都易溶于水，溶解度随 Cl→I 的顺序递降。

表 10　镉的卤化物晶体结构及某些物理性质

化学式	晶系结构	晶格常数,nm		密度 g/cm³	在水中溶解度 g/100gH₂O	熔点 ℃	沸点 ℃
		a	c				
CdF_2	立方	0.5388		6.64	4.35/25℃	1100	1758
$CdCl_2$	六方	0.3854	1.746	4.047	128.6/30℃	568	960
$CdBr_2$	六方	0.395	1.867	5.192	95/18℃	567	863
CdI_2	六方	0.424	0.684	5.67	86/25℃	387	796

电导实验证明，卤化镉在水溶液中电离不完全：

$$CdX_2 \rightleftharpoons CdX^- + X^-$$

在浓溶液中有明显的自配合倾向[38]：

$$2CdX_2 \rightleftharpoons Cd^{2+} + [CdX_4]^{2}$$

因此，CdI_2 在溶液中可生成一种混合物包括水合的 Cd^{2+}、CdI^+、CdI_2、CdI_3^- 和 CdI_4^{2-}，其混合的比例决定于其浓度[58]。

卤化镉与碱金属卤化物在溶液中能形成配位化合物，主要是 $M[CdX_3]$型(M 代表碱金属)，还有 $M_2[CdX_4]$ 和 $M_4[CdX_6]$型。

氟化镉和碘化镉是无水化合物，氯化镉和溴化镉在不同的结晶条件下形成多种水合物，最常见的有 $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ 和 $CdBr_2 \cdot 4H_2O$。

2.9.1. 氟化镉

氟化镉 CdF_2 [7790-96-6]。为白色立方晶体。具有高的熔点和沸点，微溶于水。这主要是由于它有较高的晶格能以及它在溶液中不生成卤素配位化合物之故。CdF_2 易溶于氢氟酸及其它无机酸，不溶于乙醇及液氨。

氟化镉可在镉盐溶液中加入氟化铵或碳酸镉与氟化氢反应制得。将碳酸镉加入过量的氢氟酸（40%）中制得 CdF_2 溶液，再将溶液蒸发至干，然后在 150℃进行真空干燥，即可制得纯的氟化镉。

氟化镉晶体可用作磷光体、作为荧光粉的材料[12]。用作激光晶体的起始原料[59]和用于核反应堆中的中子吸收剂[60]，也可作为 NH_4ClO_4 的分解抑制剂。另外，还用于有机合成及脱蜡的催化剂[61~62]。

2.9.2. 氯化镉

氯化镉 $CdCl_2$ [10108-64-2]。为无色晶体，属六方晶系，具有吸湿性，极易溶于水，溶于丙酮，微溶于醇，不溶于醚。

氯化镉除无水物外，还有四种水合物，即 1，2，2.5 及 4 水合物。而在正常温度与湿度下，常见的为 2.5 水合物 $2CdCl_2 \cdot 5H_2O$ [34330-64-0]，它为稳定的无色单斜晶体，密度为 3.327g/cm³。4 水合物 $CdCl_2 \cdot 4H_2O$ 在低于−5.6℃时是稳定的。

$2CdCl_2 \cdot 5H_2O$ 加热到 130℃左右即进行脱水，得到无水物。从水溶液结晶，低于 34℃时析出 2.5 水合物，高于 34℃则析出 $CdCl_2 \cdot H_2O$ 的结晶。

氯化镉的制法：(1) 海绵镉与盐酸作用。(2) 氧化镉或碳酸镉与盐酸反应。(3) 醋酸镉与乙酰氯反应。(4) 金属镉在干燥的氯化氢气体中加热到 450℃。(5) 煅烧氯化镉和氯化铵复盐[51]：

$$CdCl_2 \cdot NH_4Cl \longrightarrow CdCl_2 + NH_3\uparrow + HCl\uparrow$$

上述 (3) ～ (5) 法可制得无水 $CdCl_2$。

工业上生产一般采用海绵镉法。其工艺流程见图 5。

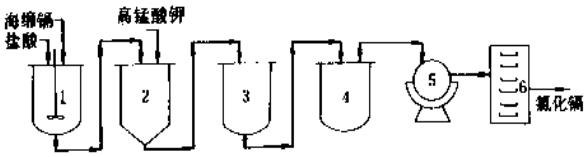


图 5　海绵镉生产氯化镉流程

1　合成槽；2—氧化槽；3—浓缩槽；4—结晶槽；5—离心分离机；6　干燥器

将海绵镉加热熔化，浇入冷水，制成“镉花”，然后与盐酸反应。反应式如下：

$$Cd + 2HCl \rightleftharpoons CdCl_2 + H_2\uparrow$$

在反应液中，加高锰酸钾或双氧水氧化除去溶液中铁等杂质，然后澄清，清液经浓缩、冷却、结晶、离心分离，即得成品。

氯化镉可用于照相复印和印染，作生产颜料的原料，分析硫化物时吸收 H_2S，检定吡啶基。在 CdS/CdTe 太阳能电池制造中用作烧结助剂，并用于以电解显影成像的电子照相[63]。

此外，还用作咪唑啉系列产品生产及其它烷基化和酰化等反应的催化剂[64~65]。

日本试剂氯化镉的标准为JISK 8120—84。中国的规格见表11。

表11 氯化镉规格（GB 1285—77）

名　　称	优级纯	分析纯	化学纯
澄清度试验	合格	合格	合格
水不溶物	0.003	0.005	0.01
硫酸盐（SO_4）	0.005	0.01	0.02
氮化合物（N）	0.001	0.002	0.005
铝（Al）	0.005	0.01	0.02
铁（Fe）	0.0001	0.0002	0.001
铜（Cu）	0.001	0.002	0.005
锌（Zn）	0.001	0.002	0.01
砷（As）	0.00005	0.0001	0.0002
铅（Pb）	0.005	0.01	0.02
硫化铵不沉淀物（以硫酸盐计）	0.05	0.10	0.20

2.9.3. 溴化镉

溴化镉 $CdBr_2$ [7789-42-6]。为无色具有珍珠光泽的片状结晶，无气味有潮解性，在空气中易风化。日久渐变黄色。能溶于水、乙醇及丙酮，微溶于乙醚。

溴化镉除无水物外，还有1水合物和4水合物 $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ [13464-92-1]。从36℃以下的 $CdBr_2$ 水溶液中结晶，则析出4水合物，为白色风化的针状晶体。高于36℃则得1水合物 $CdBr_2 \cdot H_2O$，具有光泽的针状结晶。100℃以上则为无水物。

溴化镉可采用下法制得：(1) 镉置于溴蒸气中，加热至红色。(2) 醋酸镉、冰醋酸和溴化乙酰反应。(3) 碳酸镉与热的氢溴酸反应（工业制法），其工艺流程见图6。

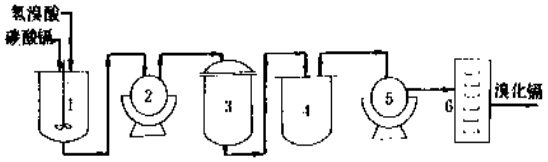


图6 溴化镉生产工艺流程

1—合成槽；2—过滤器；3—蒸发器；4—结晶槽；5—离心分离机；6—干燥器

将氢溴酸注入反应器中，用蒸汽加热，温度保持在75～85℃。然后在不断搅拌下缓慢地加入碳酸镉。当氢溴酸完全中和后，过滤，蒸发浓缩，冷却结晶。经分离后，结晶可以再精制，最后在110℃干燥，制得成品[66]。

原料消耗为氢溴酸（≥50%）600kg/t，碳酸镉640kg/t。

质量标准：外观为白色结晶，溴化镉含量≥98%，铁≤0.001%。

溴化镉用于橡胶填充剂和补强剂，以及照相用化学助剂[66]。用作荧光灯材料及温室窗玻璃用锡酸镉的主要原料[67]。此外，还用作合成吲哚及其衍生物的催化剂组分[68]。

2.9.4. 碘化镉

碘化镉 CdI_2 [7790-80-9]。为无色无臭有光泽的片状结晶，在空气中稳定。除正常的 α-型外，还有 β-型同素体。β-型 CdI_2 为棕色晶体，亦属六方晶系，晶格常数 $a=0.424nm$，$c=1.367nm$；密度为5.30g/cm³，熔点为404℃。碘化镉长期在空气中受光照射则变黄。易溶于水、醇、乙醚、丙酮及氨，微溶于醋酸。

碘化镉的制法：(1) 在无空气的情况下，将金属镉与干燥的碘加热。(2) 碘化钾与硫酸镉溶于水中，再将溶液蒸发至干，用脱水乙醇萃取，再将萃取液浓缩，结晶。(3) 碳酸镉与热氢碘酸反应（工业制法）。其反应如下：

$$CdCO_3 + 2HI = CdI_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

工艺流程与生产溴化镉相似[66]。

原料消耗定额为氢碘酸（≥40～45%）720kg/t，碳酸镉480kg/t。

中国生产碘化镉的规格列于表12。

表12 碘化镉规格（HG 3—954—76）

名　　称	分析纯	化学纯
澄清度试验	合格	合格
水不溶物	0.005	0.01
氯化物及溴化物（以Cl计）	0.01	0.01
硫酸盐（SO_4）	0.005	0.008
铁（Fe）	0.001	0.002
锌（Zn）	0.005	0.02
铅（Pb）	0.002	0.005
硫化铵不沉淀物（以硫酸盐计）	0.1	0.25

碘化镉日本试剂标准见JISK 8921—88。前苏联标准见ГОСТ 8421—79。

碘化镉可用于照相、热敏成像材料，用于分析试剂、润滑剂及药品的生产中。用作制备纯的二烷基镉或二烷基锌[69~70]，也可作为合成吲哚衍生物及芳烃羧酸或羧化物等的催化剂组分[71]。Strnad等曾进行了不少研究实验，确认 CdI_2、$CdBr_2$、$CdCl_2$ 等离子型晶体可作为测量核反应堆堆芯温度的离子温度计[72]。

2.10. 镉的配位化合物

作为中心离子的镉元素处于稳定的一般配位化合物区内。镉很容易与氰离子、氨、卤离子、乙二胺、乙二胺四乙酸、甲胺等有机胺、硫脲、吡啶和一些有机酸等许多配体生成配位化合物。现在世界各国对镉配位化合物的研究工作极为活跃。镉配位化合物的制备。性能和应用等，可参阅文献[73]。

已知有许多4配位的配位化合物如$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$和$[Cd(吡啶)_2Cl_2]$等，它都是四面体状的。镉的2配位化合物很少见，5配位化合物亦不常见，实例有$[CdCl_5]^{3-}$是具有三角双锥的形状。镉还能生成许多6配位八面体配位化合物如$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$和$[Cd(邻二氮菲)_3]^{2+}$等[68]。

镉能与卤化物生成配位阴离子，而氟的配位化合物难于形成，亦从未分出过它们的固体。

镉配位化合物的水溶液一般为无色溶液。一些较重要的镉配位化合物在溶液中的热力学数据和稳定常数数据列于表13[6]。

表13　某些镉配位化合物在溶液中的热力学和稳定常数数据

配位离子	CAS登录号	$\Delta H°_f$ (298K) kJ/mol	$\Delta G°_f$ (298K) kJ/mol	稳定常数
$CdCl^+$	[14457-58-0]	−240.5	−224.4	$\lg K_1$ =1.32
$CdCl_3^-$	[21439-35-0]	−561.0	−487.0	$\lg K_3$ =0.09
$Cd(CN)_4^{2-}$	[16041 14 8]	428.0	507.5	$\lg K_4$ =3.58
$Cd(NH_3)_2^{2+}$	[47942-20-1]	−266.1	−159.0	$\lg K_2$ =2.24
$Cd(NH_3)_4^{2+}$	[18373-05-2]	−450.2	−226.4	$\lg K_4$ =1.18
$CdBr^+$	[15691-37-9]	−200.8	−193.9	$\lg K_1$ =1.97
$CdBr_3^-$	[21439-36-1]		−407.5	$\lg K_3$ =0.24
CdI^+	[15691-38-0]	−141.0	−141.4	$\lg K_1$ =2.08
CdI_3	[15691 42 6]		−259.4	$\lg K_3$ =2.09
CdI_4^{2-}	[15975-72-1]	−341.8	−315.9	$\lg K_4$ =1.59
$CdSCN^+$	[18194 99-5]		7.5	$\lg K_1$ =1.90
$Cd(SCN)_4^{2-}$	[19438-35-8]			$\lg K_4$ =Ca0.1
$Cd(N_3)_4^{2-}$	[16408-27-8]		1295.0	$\lg K_4$ =0.76

其它无机的镉配位离子还有：$Cd(SeCN)_4^{2-}$[4701-28-4]，$\lg K_4=0.24$；$Cd(N_2H_4)_4^{2-}$[302-01-2]，$\lg K_4=1.11$；$CdNO_3^+$[7790-83-2]，$\lg K_1=1.80$；$CdP_2O_7^{2-}$[15600-62-1]，$\lg K_1=8.7$；$CdClO_3^+$[22750-54-5]，$\lg K_1=-0.30$；及$CdBrO_3^+$[14518-94-6]，$\lg K_1=0.06$。

配位化合物在分析上应用很普遍。在镉的分析中，就是利用镉能组成配位化合物的特点。如利用Cd^{2+}与β-萘喹啉生成复杂组成的$(C_{13}H_9N_2)_2CdI_4$配位化合物沉淀，从而可与Zn、Co、Ni、Mn、Fe、Cr、Al、Mg及Sn和Sb分离。又如在pH2.5～3.5的热沸溶液中，Cd^{2+}与1，10-菲罗啉和碘化钾会生成$Cd(C_{12}H_8N_2)_2I_2$配位化合物沉淀，这样就可与大量锌分离[74]。

在工业上，镉配位化合物主要应用在金属表面的精整。含有配位化合镉的电镀浴有较好的电镀本领并能得到非常细腻的镀层。氰化镉浴（镉生成$Cd(CN_4)^{2-}$配位离子）还是占主要地位，但是镀镉也有缺点，即容易使高强度钢产生氢脆和氰化废水对环境的污染。而采用包括硫酸镉、氯化镉及氟硼酸镉等电解质浴则可以避免高强度钢的氢脆。

2.11. 硼酸镉

已知硼酸镉有很多种，其通式为$nCdO \cdot mB_2O_3$或$xCdO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$。一般常见的有硼酸镉[20571-45-3]$CdB_2O_4$（$CdO \cdot B_2O_3$），为四方晶系，$a=0.6206nm$，$c=0.6288nm$[75]。$Cd_2B_2O_5$（$2CdO \cdot B_2O_3$）[13701-65-0]。为三斜晶系，$a=0.636nm$，$b=0.995nm$，$c=0.345nm$，$\alpha=90.83°$，$\beta=91.96°$，$\gamma=105.47°$[76]。其它还有$CdB_4O_7$（$CdO,2B_2O_3$），$Cd_3B_2O_6$（$3CdO \cdot B_2O_3$），$Cd_2B_6O_{11}$（$2CdO \cdot 3B_2O_3$）及$CdB_6O_{10}$（$CdO \cdot 3B_2O_3$）等。

CdB_2O_4，CdB_4O_7，$Cd_2B_2O_5$及$Cd_3B_2O_6$的制法：将$Cd(OH)_2$和$B(OH)_3$分别按1∶2，1∶4，1∶1及3∶2的摩尔比配合，于负压250～350℃下加热制得[75]。将$Na_2B_4O_7$和$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$在水溶液中反应，经沉淀析出$Cd_2B_2O_5$。

硼酸镉可用于制造玻璃[77]，也可作为乙烯基酯类化合物制备的催化剂及对苯二甲酸与乙二醇直接酯化反应的添加剂[78]。

硼酸镉可用作磷光体，$2CdO \cdot B_2O_3$在电磁幅射作用下，经少量锰离子活化就可发生强烈的橙色荧光。$CdO \cdot 3B_2O$与$2CdO \cdot 3B_2O_3$及$3CdO \cdot B_2O_3$一样可显示绿色的阴极光。

氟硼酸镉$Cd(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$[14486-19-2]，为三方晶系。密度2.292g/cm³，易溶于水及乙醇，于70℃分解。

氟硼酸镉是由HF与B_2O_3反应，先制得氟硼酸，然后再与碳酸镉，氧化镉，氢氧化镉或金属镉反应，即可制得氟硼酸镉。

氟硼酸镉可用于电镀及有色金属焊剂。以氟硼酸镉为电解质的浴可避免氰电镀时高强度钢产生的氢脆问题。

2.12. 氰化镉

氰化镉 $Cd(CN)_2$ [542-83-6]。在空气中为稳定的白色粉末或结晶。属立方晶系，晶格常数 $a=0.632nm$；密度为 $2.226g/cm^3$。略溶于水及乙醇，在水中的溶解度(25℃)为 $1.7g/100gH_2O$。溶于碱金属的氢氧化物，亦易溶于碱金属的氰化物溶液中，其溶解度较大，因为生成了 $Cd(CN)_4^{2-}$ 配位离子。$Cd(CN)_2$ 不易与有机酸作用，但与无机酸接触时迅速分解并生成 HCN 气体。加热则变为棕色，达 200℃以上分解。剧毒！

氰化镉的制法：(1) 将氢氧化镉溶于氢氰酸溶液中，经蒸发浓缩而得结晶，过滤，将结晶在 110℃下干燥。(2) 将 KCN 或 NaCN 加入镉盐的浓溶液中，就可析出白色的 $Cd(CN)_2$ 沉淀[79]。

氰化镉及其与碱金属的氰化物混合物都用于电镀。镀镉用的氰化镉浴有易于操作的优点[3]。

2.13. 氢氧化镉

氢氧化镉 $Cd(OH)_2$ [21041-95-2]。为白色无定形粉末或无色片状结晶，属六方晶系，晶格常数 $a=0.3475nm$，$c=0.467nm$，密度为 $4.79g/cm^3$，熔点 150℃(开始分解)。六方晶系氢氧化镉有时为 β-型。根据文献报道还有 α-型及 γ-型。α-$Cd(OH)_2$ 是在葡萄糖存在下硝酸镉的水解产物，具有双层结构。γ-$Cd(OH)_2$ 是烷基镉的水解产物。纯 γ-$Cd(OH)_2$ 亦可以由 CdO 与 NaOH 的水溶液反应制得。它属单斜晶系，晶格常数 $a=0.5688nm$，$b=1.0281nm$，$c=0.3420nm$，$\beta=91.4°$。$Cd(OH)_2$ 几乎不溶于水 [$2.6\times10^{-4}g/100g$ (25℃)]。$Cd(OH)_2$ 基本为碱性，酸性很弱，仅稍溶于热的浓强碱中生成 $[Cd(OH)_4]^{2-}$ [26214-93-7]，能溶于氨水中并生成氨配合离子[80]：

$$Cd(OH)_{2(s)}+4NH_{3(aq)}\longrightarrow[Cd(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)}+2OH^-_{(aq)}$$

氢氧化镉易吸收二氧化碳形成碳酸镉。因为 Cd^{2+} 离子的极化作用，所以 $Cd(OH)_2$ 在加热时易于脱水生成 CdO：

$$Cd(OH)_2\xrightarrow{\sim523K}CdO(棕色)+H_2O$$

氢氧化镉的制备方法：(1) 加硝酸镉溶液到沸腾的氢氧化钾(或氢氧化钠)溶液中，则可制得细小的 $Cd(OH)_2$ 结晶。$Cd(OH)_2$ 容易吸收 CO_2，如欲制纯 $Cd(OH)_2$，必须在无 CO_2 的情况下进行。(2) 电解法：以 21%KOH 为电解质，镉为阳极，铁作阴极进行电解，$Cd(OH)_2$ 则在阳极生成。(3) 5～20%浓的硝酸钾或醋酸镉中加入三乙基氮 (Et_3N)，温度为 10～50℃，然后充分水洗，干燥制得产率为 80～95%的高纯氢氧化镉。

氢氧化镉最主要的用途是制造镍-镉电池[81~83]。也用于机械加工及金属表面处理电镀液及硅橡胶二次硫化处理中作示温颜料[84]。

氢氧化镉还可用作气相色谱分析中的有效吸附剂。氢氧化镉的低温造粒及其离子交换性能以及利用这种产物对铀 (Ⅵ) 进行吸附的研究结果可参阅文献 [85]。

氢氧化镉也用作催化剂，如由它和二氧化锰制成的催化剂，可应用于甲烷的提级改性过程[86]。

2.14. 碳酸镉

碳酸镉 $CdCO_3$ [513-78-0]。为白色细粉状固体，结晶属三方晶系，晶格常数 $a=0.61306nm$，$\alpha=47°19'$，密度为 $4.26g/cm^3$。它不溶于水和有机溶剂，易溶于酸、氨水及氰化物溶液。

干的或湿的碳酸镉在空气中稳定，在水中较长期地煮沸，也不分解。在 310℃下，其颜色发生变化，由白色转黄，再变为棕色。用 $\lambda=0.3\sim0.4\mu m$ (3000～4000Å) 光照射，发生紫外荧光现象。灼烧到 500℃时，放出 CO_2，转变为 CdO。

碳酸镉的制法：(1) 碱金属碳酸盐与镉盐溶液进行复分解反应。亦有将镉与硝酸反应，生成硝酸镉，然后与纯碱反应生成 $CdCO_3$。(2) 碳化法：以氢氧化镉吸收 CO_2 或以碳化钠为催化剂，用二氧化碳碳化，即可制得。(3) 无废水法：将 CO_2 通入 $CdO-H_2O$ 悬浮液中反应制取 $CdCO_3$[87]。

工业上一般采用复分解法，所得产品纯度较高。其工艺流程见图 7。

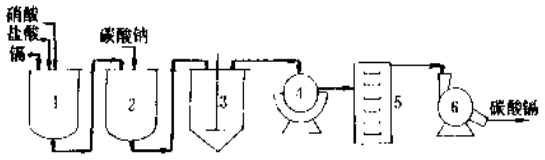


图 7 复分解法生产碳酸镉工艺流程
1—镉盐槽；2—复分解槽；3 漂洗槽；
4 离心分离机；5—干燥器；6—粉碎机

将金属镉和盐酸，少量硝酸放入反应器中，先制取氯化镉，其反应式如下：

$$Cd+2HCl\xrightarrow{HNO_3}CdCl_2+H_2\uparrow$$

镉盐制好后加氨水调节 pH 为 5～6，然后在复分解槽中加入 15°Be′的碳酸钠溶液，直至 pH 达到 9～10 为

止。反应式如下：

$$CdCl_2 + Na_2CO_3 = CdCO_3\downarrow + 2NaCl$$

生成的碳酸镉经漂洗、离心、干燥、粉碎、即得成品。

复分解法生产碳酸镉的原料消耗指标(单位为kg/t)为：

镉（96%以上）	640
盐酸（19°Be'）	1600
碳酸钠（≥98%）	860
硝酸（36°Be'）	160
氨水（10%）	15

碳酸镉日本标准见JIS K9518－76，中国标准见粤Q/HG 3—128—85，前苏联标准见ГОСТ 6261—78。

碳酸镉用作生产镉盐及颜料的原料，也用于玻璃制造，聚氯乙烯或氯化聚氯乙烯的热稳定剂，还可作为在高温具有高耐摩性的磨擦材料的组分[88]。

此外，用$CdCO_3$与H_3PO_4反应可制得环四磷酸镉$Cd_2P_4O_{12}$。该品用作耐高温、化学稳定的颜料，还可作微量元素肥料使用[89]。

2.15. 钨酸镉

钨酸镉$CdWO_4$[7790-85-4]。为白色或微黄色粉末或结晶，属单斜晶系，$a=0.5013nm$，$b=0.5090nm$，$c=0.5866nm$，$\beta=91.46°$，密度为7.83g/cm³[90]，钨酸镉还有1.5和0.5水合物。$CdWO_4 \cdot 1.5H_2O$[61709-23-7]在111～250℃脱去1摩尔水，在260～860℃又脱去0.5摩尔水成为无水$CdWO_4$[91]。

钨酸镉的制法：(1) 硝酸镉与钨酸铵加热。(2) 将氧化钨溶于氨水，然后加热并加入氯化镉。(3) 将含有$CdSO_4 \cdot 8H_2O$的饱和溶液加到$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$的饱和溶液中，于70～80℃反应，可制得$CdWO_4 \cdot 1.5H_2O$[91]。(4) $CdWO_4$的晶体生长一般采用丘克拉斯基(Czochralski)法[92]。

钨酸镉主要用作各种闪烁探测器或计数器[93～94]，如其单晶磷光体可用作辐射计数器，用于测井用闪烁器及多种能源闪烁探测器并作为陶瓷、玻璃及荧光涂料的颜料(C. I. 77208)。此外，还可用于乙醛合成及甲醇氧化等有机反应的催化剂[30,95]。

2.16. 硒化镉

硒化镉CdSe[1306-24-7]。为白色到棕色立方体或六方晶体，在日光下变为红色。α-型为六方晶系，晶格常数$a=0.4309nm$，$c=0.7021nm$，密度为5.81g/cm³，熔点1350℃，β-型为立方晶系，$a=0.605nm$。在空气或酸中分解，几乎不溶于水。剧毒，遇高温，明火或与酸接触则会放出有毒并易燃烧、爆炸的硒化氢气体[96]。

硒化镉的制法：(1) 在高温下将金属镉与硒直接反应。(2) 在镉盐溶液中通硒化氢进行反应。(3) 氧化镉与硒在草酸二水合物（湿法）或无水草酸（干法）存在下反应。

硒化镉的主要用途是制造颜料，它与硫化镉形成硫硒化镉，用于塑料、陶瓷、搪瓷，油漆和发光涂料，并作合成纤维原液着色用颜料。也可用于半导体工业、发光材料（见发光材料），及制造光学多晶体物质，在电子照相中作为光导体。高纯CdSe等多晶，用于制作光电器件、太阳能电池、二氧化碳激光口与红外探测器的窗口材料[97]。可作光学仪器、红外夜视等技术用的硒硫化镉着色玻璃的添加剂。也是半导体玻璃、透红外玻璃的主要组分[9]（见玻璃）。此外，还可作吲哚衍生物环化缩合催化剂等[98]。

2.17. 硝酸镉

硝酸镉$Cd(NO_3)_2$[10325-94-7]。为无色立方晶体，晶格常数$a=0.756nm$，熔点为350℃，易溶于水（109g/100g H_2O (0℃)）。有二水合物和四水合物等，常见的为$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$[10022-68-1]，它为白色吸湿性斜方晶体，晶格常数$a=0.583nm$，$b=2.575nm$，$c=1.099nm$，密度为2.455g/cm³，熔点59.4℃，沸点132℃。易溶于水[132g/100g H_2O (0℃)]。水溶液呈酸性（pH=4.5），并溶于乙醇、丙酮、乙酸乙酯及液氨而不溶于浓硝酸。在空气中潮解，属于二级无机氧化剂，与有机物和易氧化物品接触即迅速反应，立即着火燃烧或爆炸[96]。

硝酸镉在不同温度下与饱和溶液成平衡的固相是：3.5℃以下为九水合物，48.7～45.8℃为二水合物，56.8℃以上为无水物。将四水合物在100℃连续加热即失去结晶水而成无水物。

硝酸镉的主要生产方法有：(1) 金属镉法。系用金属镉与硝酸反应而得4水合物。(2) CdO、$Cd(OH)_2$或$CdCO_3$在加热之下溶于稀硝酸中，然后蒸发、浓缩、结晶即制得4水合物。

工业上一般采用金属镉法，其工艺流程见图8。

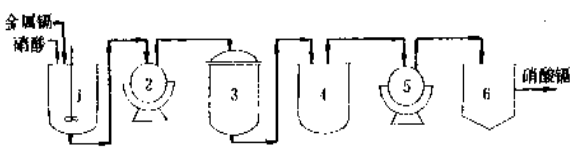


图8　金属镉法生产硝酸镉流程

1—合成槽；2—过滤器；3—蒸发器；4—结晶槽；5—离心分离机；6—洗涤器

将金属镉放入耐酸反应器中，逐渐加入30～35%稀硝酸，反应6～8h，反应式如下：

$$Cd+4HNO_3 \longrightarrow Cd(NO_3)_2+2NO\uparrow+2H_2O$$

开始时反应激烈，当反应趋向缓慢时，逐渐加热到70～80℃。反应终了，使反应液呈中性，此时金属镉中含有的铁以氢氧化铁形式析出。溶液经过滤后，送入蒸发器浓缩至溶液表面生成薄膜为止。然后，在结晶器中自然冷却结晶30～40h，再经离心分离，并用少量水洗涤，甩干后在空气中风干2～3h，即得成品。

金属镉法的原料消耗定额如下：

镉（GB 914—84）	400kg/t
硝酸（GB 337—84）	800kg/t
去离子水	2000kg/t

中国生产硝酸镉的规格列于表14。

表14　硝酸镉的规格（GB 1284—77）

名　　称	分析纯	化学纯
澄清度试验	合格	合格
水不溶物	0.003	0.01
氯化物（Cl）	0.0005	0.001
硫酸盐（SO_4）	0.003	0.003
铁（Fe）	0.0001	0.0005
铜（Cu）	0.001	0.003
锌（Zn）	0.002	0.005
铅（Pb）	0.005	0.01
硫化铵不沉淀物（以硫酸盐计）	0.1	0.2

硝酸镉一般作为制备氧化镉、氢氧化镉及其它镉盐的原料，四水合物可作为陶瓷、玻璃等的着色剂（C. I. 77192）。还可用于碱性电池[99]及提高水泥的抗水性[100]。更主要的是用于制取吲哚及醇类氧化等有机反应的催化剂[101～102]。

2.18. 氧化镉

氧化镉CdO[1306-19-0]。在自然界以非常稀有的方镉矿（CdO）的形式存在。常温时，为棕色无定形粉末或立方晶体。晶格常数$a=0.46953nm$，密度为8.15 g/cm³。加热不熔融，常压下1559℃升华。常温下为褐色无定形粉末，密度为6.95g/cm³，熔点1426℃以上。

氧化镉具有碱性，能溶于稀酸、氨水和铵盐溶液，几乎不溶于水（9.6×10^{-4}g/100g H_2O）。在空气中由于吸收CO_2转变为碳酸镉，其色逐渐变白。

由于制造过程中加热情况不同，在室温下，氧化镉可以是黄色、绿色或棕褐色，但在液态空气温度下，为白色，具有完整的d电子层，其颜色是由于固体结构中的缺陷所引起，而缺陷的数目则随温度的升高而增多，在绝对零度时没有缺陷[58]。

氧化镉的生产方法：（1）金属镉氧化法，将海绵镉加热与空气进行氧化反应。该法可综合利用锌钡白下脚料（镉渣），是其重要的优点。（2）镉盐分解法，即将碳酸镉或硝酸镉加热分解制得。

以镉渣为原料制取海绵镉，再氧化生产氧化镉的工艺流程见图9。

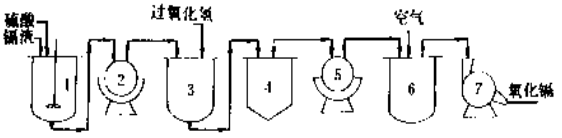


图9　镉渣生产氧化镉工艺流程
1--合成槽；2，5—过滤器；3，6—氧化槽；
4—置换槽；7—粉碎机

将镉渣送至粗制槽中，加入水和硫酸进行搅拌合成。制得硫酸镉和硫酸锌，反应式如下：

$$ZnO+H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4+H_2O$$
$$CdO+H_2SO_4 \longrightarrow CdSO_4+H_2O$$

粗制浸出的硫酸锌溶液浓度控制在20～25°Be′，pH2～4左右。

从粗制槽中出来的粗制液，过滤后，滤液送至氧化槽，在80～90℃下，加过氧化氢或高锰酸钾氧化除铁（pH保持在5.4）。氧化后的溶液，在70～80℃下，用锌皮置换镉，使镉以海绵镉形态沉淀析出；

分离出的海绵镉，用水洗、酸洗并过滤。将海绵镉放入氧化炉内经空气氧化（温度为300～400℃）制得氧化镉。

中国生产氧化镉的规格列于表15。

氧化镉的前苏联标准见ГОСТ 1120—75。

氧化镉用于制造各种合金及颜料，也是制造其它镉盐的原料。它用于电镀及镍-镉碱性电池电极的制造[81,83,103]。在碱土金属氧化物中，氧化镉的折射率和色散较高而对中子俘获截面又最高，可用于制造光学玻璃、颜色玻璃、吸收中子玻璃及反应堆控制棒等[9]。用于无线电传真的光电管，γ-射线照相及晶体光学。也用作CMDB推进剂安定剂的组分以提高贮存期限[104]。此外，它还广泛用作下列合成反应的催化剂，如氧化-还原、脱氢、裂

解和聚合反应以及不饱和脂肪酸的加氢作用[3]。

表 15　氯化镉的规格（HG 3—1088 -77）

名　　称	分析纯	化学纯
澄清度试验	合格	合格
盐酸不溶物	0.01	0.02
氯化物（Cl）	0.01	0.02
硫酸盐（SO_4）	0.01	0.02
铁（Fe）	0.005	0.01
锌（Zn）	0.005	0.01
硫化铵不沉淀物（以硫酸盐计）	0.4	0.6

3. 有机镉化合物

从1856年Wanklyn首次分离出二乙基镉以来，已合成了种类繁多的有机镉化合物。但是直到最近，才发现在工业应用上有一定的重要性（见金属有机化合物）。烷基镉和芳基镉现已用作聚合反应的催化剂。有机酸的镉盐可用作塑料的热稳定剂和光稳定剂（见热稳定剂；光稳定剂）。

由于有机镉化合物对于某种有机官能团的温和反应活性使它们具有独特的合成能力。R_2Cd是非极性液体或低熔点固体，可溶于大多数有机化合物溶液中。它们与氧或水强烈反应，而它对氧的敏感性比R_2Zn较差，稳定性也低。

制备R_2Cd的方法是用RLi或RMgX（格利雅试剂）处理无水卤化镉。同RLi或RMgX的反应大致相似，尽管它们的较低反应活性不可能允许和更多的标准试剂发生选择性的烷基化作用。一个重要的例子就是利用有机镉化合物从酰氯合成各种酮：

$$2RCOCl+R'_2Cd\longrightarrow 2RCOR'+CdCl_2$$

3.1. 醋酸镉

醋酸镉亦称乙酸镉。因水合物不同，有多种醋酸镉，其通式为$Cd(CH_3COO)_2\cdot nH_2O$（$n=0$，1，2，3）。无水醋酸镉[543-90-8]$Cd(CH_3COO)_2$，密度为2.34g/cm³，熔点为256℃。常见的二水合物$Cd(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$[5743-04-4]为透明的大粒单斜系结晶，密度为2.01g/cm³。而有文献报道，经测定属斜方晶系，晶格常数为$a=0.8690$nm，$b=1.1920$nm，$c=0.8100$nm，密度为2.12g/cm³[105]。二水合物在75～100℃失去$0.5H_2O$，在140～200℃失去$1.5H_2O$。Balarew等认为在≤220℃，二水合物失去结晶水而转为无水盐。无水醋酸镉在250℃左右开始分解[106]。三水合物[22429-86-3]$Cd(CH_3COO)_2\cdot 3H_2O$为无色有醋酸味的单斜晶体，密度2.01g/cm³，130℃失去结晶水[59]。

醋酸镉及其水合物在潮湿空气中易潮解，易溶于水和醇类而不溶于乙醚。

醋酸镉的制法：

（1）将氧化镉（纯级品）溶入醋酸（化学纯），便可制得分析纯的醋酸镉，产率为70～90%，其反应式为：

$$CdO+2CH_3COOH\longrightarrow Cd(CH_3COO)_2+H_2O$$

（2）硝酸镉4水合物与醋酐反应制得无水醋酸镉：

$$Cd(NO_3)_2\cdot 4H_2O+(CH_3CO)_2O\longrightarrow Cd(CH_3COO)_2+2HNO_3+3H_2O$$

（3）金属镉（纯级品）与化学纯的醋酸铅作用时，可制得纯度较低的制品[51]，其反应式为：

$$Cd+Pb(CH_3COO)_2\longrightarrow Cd(CH_3COO)_2+Pb\downarrow$$

醋酸镉是制卤化镉的起始原料。它可用于玻璃、陶瓷着色，其三水合物用作陶瓷白色颜料（C. I. 77185）（虹彩釉）（见颜料）。作测定硫、硒及碲等的试剂。此外，还用于有机反应的催化剂和助催化剂[107～108]，如在苯甲腈加氢制苯甲醛的过程中，加醋酸镉为助催化剂可使转化率从78.8%提高到99.6%。

中国生产醋酸镉的规格见表16。

表 16　醋酸镉规格（HG 3—997—76）

名　　称	分析纯	化学纯
澄清度试验	合格	合格
水不溶物	0.003	0.005
氯化物（Cl）	0.002	0.005
硫酸盐（SO_4）	0.005	0.01
氮化合物（N）	0.002	0.004
铝（Al）	0.005	0.01
铁（Fe）	0.0005	0.001
铜（Cu）	0.0005	0.001
锌（Zn）	0.002	0.005
铅（Pb）	0.003	0.006
硫化铵不沉淀物（以硫酸盐计）	0.05	0.20

醋酸镉（二水合物）日本试剂标准见JISK 8362－78。

3.2. 二苯基镉

二苯基镉$(C_6H_5)_2Cd$[2674-04-6]。为无色晶体，熔点为174℃。

二苯基镉的制备方法：

(1) 直接以金属镉取代，其反应式为：

$$(C_6H_5)_2Hg + Cd \longrightarrow (C_6H_5)_2Cd + Hg$$

(2) 较普遍的制法是在 THF 或乙醚-二氧六环溶剂中，采用格利雅反应合成，其反应式为：

$$2C_6H_5MgBr + CdBr_2 \xrightarrow{\text{乙醚-二氧六环}} (C_6H_5)_2Cd + 2MgBr_2$$

即将镁与溴苯于乙醚中制备格利雅试剂。然后分次小量加入粉碎的干燥溴化镉，再加入纯化的二氧六环，析出少量游离的镉。将粘稠的混合物冷却后离心分离，上层清液移到分液器（如分液漏斗等），再移入双支管中。见图 10。

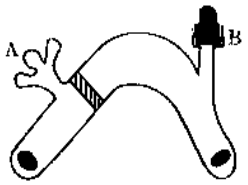


图 10 双支管图

A—安瓿瓶；B—接真空系统

将此溶液过滤到与高真空系统相接的左管中，蒸去溶剂，再于高真空下加热到 80℃除去痕量的溶剂。凝缩入乙醚中，搅拌析出粗产物。将结晶的母液再过滤到右管，乙醚蒸入左管，再次洗涤结晶，然后过滤。由双支管蒸去乙醚，左管的产物在 80℃真空干燥。在充氮情况下，用电磁搅拌将壁上的白色产物抖落，移入安瓿 A 中。由此得到的产物在高真空下，于 125℃升华（升华过程需包上黑纸，避免日光直接照射而分解）。升华得到的产物为纯净的无色结晶，将其在氮气氛中移入安瓿，在暗处保存[109]。

二苯基镉主要用于聚合反应作催化剂及有机合成方面的研究。Khodair 等详细地研究了二苯基镉与磺酰氯的各种反应[110]。

3.3. 二甲基镉

二甲基镉 $(CH_3)_2Cd$ [506-82-1]。为有催泪性强烈窒息和特殊臭味的无色油状液体。密度为 1.9846g/cm³，熔点 −4.5℃，沸点 105.5℃。能溶解于烃类溶剂。与其它烷基镉比较，$(CH_3)_2Cd$ 是比较稳定的，但加热超过 150℃即猛烈爆炸，遇水分解。

二甲基镉的制备：可以方便地用格氏试剂与溴化镉作用制得，其反应式为：

$$2CH_3MgBr + CdBr_2 \xrightarrow{\text{乙醚}} (CH_3)_2Cd + 2MgBr_2$$

即先在氮气流下，于无水乙醚中，将镁与溴甲烷反应制成格利雅试剂。然后在强烈搅拌下，将充分干燥和仔细粉碎的溴化镉分次小量加入。乙醚激烈沸腾，镉盐迅速溶解。添加完后，控制温度不超过 80℃，在氮气流下用分馏柱蒸去大部分乙醚，再在氮气氛中减压至 1.73kPa (13mmHg)，用油浴蒸馏。蒸出的二甲基镉-乙醚混合物在用液氨或干冰-乙醚冷却的接受器接收。再用分馏柱小心地从其中除产物以外仅含乙醚的无色馏分中蒸去乙醚。剩余物在常压用油浴蒸馏，除去初馏分后，温度升至 105.2℃，收集到 105.6℃。收率为 85%[109]。

二甲基镉主要用于烷基化等有机合成及聚合催化剂[111]。$(CH_3)_2Cd$ 为用作金属有机化学沉积法 (MOCVD) 技术制造半导体异质结构材料或可用作沉积 CdS，CdTe 及 CdHgTe 等半导体薄膜的金属有机化合物[18,112]。此外，还可以作为矿物油的添加剂以提高耐磨性[12]。

3.4. 二乙基镉

二乙基镉 $(C_2H_5)_2Cd$ [592-02-9] 为无色能自燃的油状液体，密度为 1.6564g/cm³，熔点 −21℃，沸点 64℃ (2.6kPa)。

二乙基镉的制备：先以镁与溴乙烷反应制得格利雅试剂：

$$C_2H_5Br + Mg \longrightarrow C_2H_5MgBr$$

格利雅试剂再与溴化镉反应即可制得二乙基镉，其反应式为：

$$2C_2H_5MgBr + CdBr_2 \xrightarrow{\text{乙醚}} (C_2H_5)_2Cd + 2MgBr_2$$

其操作步骤与二甲基镉相类似。

二乙基镉应用于有机合成反应也可用作 MOCVD 法 CdTe 及 HgCdTe 晶体生长的新镉源母体[113]，而更主要的是用作聚合反应的催化剂[114]，如醋酸乙烯及甲基丙烯酸的聚合，聚乙烯及高结晶度聚丙烯的聚合或丁二烯的聚合。

3.5. 镉皂

镉皂主要是指 C_8～C_{18} 脂肪酸的镉盐。市场上出售的镉皂有固体的，亦有液体的。前者有月桂酸镉，硬脂酸镉，肉豆蔻酸镉和棕榈酸镉。它们主要采用复分解法制备。后者有辛酸镉 [2191-10-8]，酚镉 [18991-05-4]，癸酸镉 [2847-16-7]，环烷酸镉和苯甲酸镉 [3026-22-0] 等。它们往往是将氧化镉悬浮在有机酸和惰性有机溶剂中进行酸碱反应（加热除去水分），制得含有机溶剂的镉皂清液。镉皂曾广泛应用于聚氯乙烯等塑料中作为热稳定剂和光稳定剂。

由于镉金属的皂类初期稳定作用大，而长期耐热性差，因此，镉皂类稳定剂一般不单独使用，通常都是几种稳定剂混合使用，混合使用时的稳定剂，具有协同效应，其稳定性能及其它各方面的综合性能都优于单一品种的稳定剂。70年代中期以来，液体、固体金属皂类共沉淀的复合稳定剂发展很快，其中Ba-Cd或Ba-Cd-Zn型复合稳定剂已成为欧美最主要的品种。相对而言，其产量也最大。

由于镉、铅等重金属稳定剂毒性强，各生产国家均限制其发展。但镉类稳定剂有良好的抗紫外光和抗变形性能，是户外用异型材的理想稳定剂。因此，尽管限制镉系列稳定剂的发展，但目前仍占稳定剂总消耗量的35～40%。

3.5.1. 硬脂酸镉

硬脂酸镉 $(C_{17}H_{35}COO)_2Cd$ [2223-93-0]，别名十八酸镉。为白色细微粉末或粒状物，密度1.28g/cm³，熔点103～110℃。具有良好的耐光和耐热性，不溶于水，溶于热的乙醇、吡啶、松节油。在有机溶剂中加热溶解后经冷却成为胶状物，遇强酸分解成硬脂酸和相应的镉盐。

硬脂酸镉的生产方法是先将硬脂酸与氢氧化钠溶液反应制得稀皂液，继而以硫酸和硝酸溶解金属镉制备硫酸镉溶液，再将此镉盐溶液加到皂液中生成硬脂酸镉沉淀物，然后经水洗、干燥、粉碎、即为成品[68]。化学反应式如下：

$$Cd+H_2SO_4 \xrightarrow{HNO_3} CdSO_4+H_2\uparrow$$

$$C_{17}H_{35}COOH+NaOH \xrightarrow{皂化} C_{17}H_{35}COONa+H_2O$$

$$2C_{17}H_{35}COONa+CdSO_4 \xrightarrow[92\sim95℃]{复分解} (C_{17}H_{35}COO)_2Cd\downarrow+Na_2SO_4$$

硬脂酸镉生产工艺流程见图11。

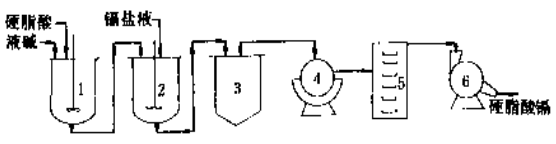


图11　硬脂酸镉生产工艺流程
1—皂化槽；2—复分解槽；3—水洗槽；
4—甩水器；5—干燥器；6—粉碎机

硬脂酸镉可用作为聚氯乙烯的热稳定剂和润滑剂，具有优良的透明性，光稳定性，耐水性和电绝缘性。初期着色性极小，热稳定效能高，制品的耐候性好。本品可单独使用，也可与钡皂、有机锡化合物、环氧化合物或亚磷酸酯并用，有显著的协同效应。本品常与钡皂，钡-锌皂或钡-铅皂配合用于薄膜、薄片、人造革等聚氯乙烯软质制品。但本品的加工操作性能不太好，加工温度低时，塑化不完全，温度过高时易焦化[115]。

3.5.2. 月桂酸镉

月桂酸镉 $(C_{11}H_{23}COO)_2Cd$ [2605-44-9]，为白色细微粉末，熔点约100℃，密度2.44g/cm³。

月桂酸镉的制法是将月桂酸的钠盐加到氯化镉溶液中，然后过滤、洗涤、干燥。

月桂酸镉主要作为聚氯乙烯热稳定剂，效能与硬脂酸镉类似，但印刷性、热合性和喷霜性均优于硬脂酸镉。此外，透明性、耐候性和加工性能良好，初期着色性小。本品与钡皂并用有优良的协同效应。用本品代替硬脂酸镉时，仅需使用硬脂酸镉重量的80%即可[115]。

由镉盐等与月桂酸制成的无粉尘颗粒金属皂可用作热塑性塑料的稳定剂、润滑剂及脱模剂[116]。

3.5.3. 有机钡镉复合物

有机钡镉复合物亦称钡镉复合稳定剂。钡镉复合物主要是以金属皂类或盐类为基础的复合物，这种复合物分为液体和固体两类。其中液体约占80%，固体占20%左右，所以液体钡镉复合物是现今稳定剂产量最大、应用最广的一类。此类稳定剂由于品种很多，组成不一，而性质各异。固体粉末复合物一般最高含镉15%，液体的约含3%。液体钡镉复合物一般是浅黄色至黄色清澈液体，相对密度为0.95～1.02，常温下粘度小于100 mPa·s (100cP)，凝固点为－15℃左右。它由下列基本组分构成：(1) 金属皂类或盐类，可以是2-乙基已酸、月桂酸、油酸、苯甲酸、环烷酸等金属皂或盐类。其中镉盐在复合物中约占3～4%（以金属计，重量百分数）。钡盐约占6～7%，即与镉盐的比例大约为2∶1～3∶2。(2) 亚磷酸盐作为螯合剂。在复合物中约占15～20%。(3) 其它有机辅助稳定剂，包括少量的2，6-二特丁基甲酚、双酚A，壬基苯酚等酚类抗氧剂以及紫外线吸收剂。(4) 溶剂及其它，溶剂多采用矿物油，另外加入少量消泡剂。

液体钡镉复合物的生产方法很多，举例如下：

烷基酚钡-脂肪酸镉液体复合物的生产，其工艺示意流程[117]如图12所示。

液体钡镉复合物主要用于软质制品，如农用薄膜、透明薄膜、人造革等[117]。固体钡镉复合物可用于聚氯乙烯地板革材料、异型材、板材、管材等。

Ba/Cd稳定剂能延长聚氯乙烯制品的户外使用寿命，并有非常良好的热稳定性和初期色调[118]。加入了Ba/Cd稳定剂的硬塑料主要用于制造窗框、壁板等。塑化

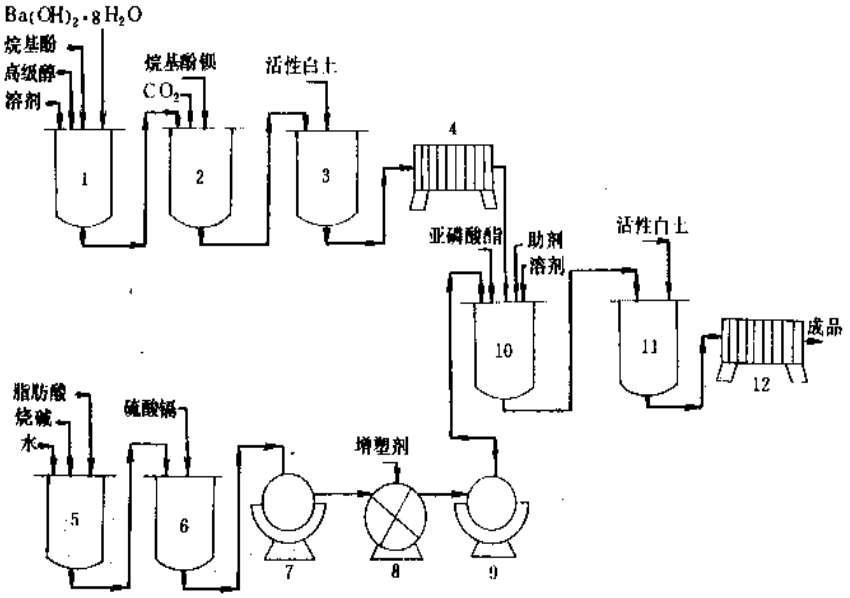


图 12 液体钡镉复合物生产工艺流程

1—反应槽；2—通气槽；3，11—脱色槽；4，12—压滤机；5—皂化槽；6—复分解槽；7—洗涤脱水器；8—捏合机；9—真空脱水器；10—配制槽

聚氯乙烯（加了 Ba/Cd 稳定剂）可用作屋面材料、游泳池的屋面和农用薄膜等。

另外还有有机钡镉锌复合物，其性能与液体钡镉复合物相似，但初期着色性更小，缺乏润滑性，主要用途与液体钡镉复合物相同。

3.6. 琥珀酸镉

琥珀酸镉 $Cd(CH_2COO)_2$[141-00-4]。亦称丁二酸镉，为白色针状或片状结晶，略溶于水，在 40℃时，0.367g 溶解于 100ml 水中。几乎不溶于乙醇。

琥珀酸镉可由碳酸镉与琥珀酸反应而制得。

琥珀酸镉用作植物除霉剂、植物杀菌剂，特别是用于草皮的杀菌剂。商品“Cadminate”就是由 60%琥珀酸和 40%惰性物质配制的草皮杀菌剂[79]，专门用来防治硬币状斑病、铜色斑病及红线病[119]。

3.7. 水杨酸镉

水杨酸镉 $Cd(OH \cdot C_6H_4COO)_2$[19010-79-8] 亦称邻羟基苯甲酸镉，常见为一水合物[101069-78-7] $Cd(OH \cdot C_6H_4COO)_2 \cdot H_2O$，为无色细针状或片状结晶。熔点 242℃（分解），微溶于冷水，易溶于沸水，极微溶于甲醇和乙醇，能溶于酸和氨水。

水杨酸镉一般可由水杨酸与氧化镉反应而制得。

水杨酸镉主要用作杀菌剂、消毒剂、防腐剂及眼科上用作收敛剂[120]，也有用作醇酸树脂涂层的交联催化剂[121]。

4. 分析方法

镉化合物的分析主要是在于测定化合物中镉的含量。而镉的分析有常量分析和微量分析。

镉的常量分析可用硫酸盐法，β-萘酿络合物沉淀法，EDTA-KI 法；EDTA-DDTC 法；或从微碱性氰化物溶液中电沉积等方法进行重量分析。镉也易于用示波极谱法测定，当锌存在时这种方法特别适用[122]。

镉在酸性、中性、碱性及铵盐，酒石酸盐溶液中均产生良好的极谱波。在氯化物及硫酸盐溶液中无极大现象，在其它溶液中产生的极大现象也很易加以抑制。

由于环境保护及毒理学等研究上的严格要求，镉的微量分析更显重要。分析方法主要有比色法（双硫腙法）、发射光谱法、原子吸收分光光度法（火焰和无焰）、电化学方法（阳极溶出伏安法、极谱法）、x 射线荧光法、中子活化分析法、同位素稀释法、火花源质谱法和荧光计法。目前，原子吸收光谱法是最广泛使用的镉微量分析法。中子活化分析法可用于活体内器官（主要是肝脏）中镉的测定[123~125]。

对水体及废水中镉的分析，采用极谱法，检测灵敏度为 0.01mg/L。比色法检测灵敏度为 0.01mg/L。双硫腙法为 0.01mg/L。原子吸收分光光度法为 0.005～0.001mg/L。光谱法为 0.005mg/L。萤光分析法为 0.02mg/L。络合物形成色层（分离）法为 0.0002

mg/L[124]。

5. 毒　性

镉化合物是属于有毒的物质。尽管还没有环境中痕量金属严格的毒性顺序，而1974年联合国环境规划局(UNEP)按优先顺序规定的重点污染物共分八类，而将镉及其化合物列入第三类[126]。

镉化合物的吸入和摄食方面的急性毒性早在100年前已被认识，但对于暴露于其粉尘和蒸气中的工作人员的慢性中毒却直到1948年经Frihery调查之后，才被人们所了解[123]。特别是60年代日本由于环境污染而在居民中发生的"痛痛病"，而经大量研究后于1968年证实该病是由慢性镉中毒所引起的[123]。由此，世界各国对镉的毒性及对环境的污染等问题给予高度的重视。

镉化合物的毒性依其品种而异，金属镉属于微毒类；硫化镉、硒磺酸镉属低毒类；氧化镉、硫酸镉、氯化镉及硝酸镉等属中等毒类[127]；氰化镉及砷酸镉属剧毒类[128]。

镉化合物对小鼠的急性毒性列于表17。

表17　镉化合物对小鼠的急性毒性（经口）

镉化合物	LD_{50} mg/kg	文献	镉化合物	LD_{50} mg/kg	文献
氧化镉	72	[126,127]	硫硒化镉	1623	[129]
硫酸镉	88	[126,127]	硒磺酸镉	2415	[126,127]
硝酸镉	100	[126,127]	水杨酸镉	46～47	[129]
氯化镉	150	[126,127]	月桂酸镉	233	[129]
碘化镉	166	[126,127]	月桂酸钡镉	<100	[129]
碳酸镉	202	[129]	硬脂酸镉	590	[126,127]
硫化镉	1160	[126,127]	硬脂酸钡镉	161	[129]

氧化镉烟急性吸入毒性[以LCt值(mg/m³·min)表示]：小鼠700；大鼠500；豚鼠3500；兔2500；狗4000；猴子1500。对二例死于镉中毒病人的LCt值估计为2500～2900mg/(m³·min)[127]。

吸入毒性比经口大60倍，死因主要是肺炎和肺水肿。镉化合物对人体急性和短期暴露的两个主要靶器官，摄食之后是胃肠道，吸入之后是肺。长期暴露主要影响这两个器官，关键器官是肾[123]。

镉化合物的慢性毒性：大鼠吸入CdO15～20mg/m³，2h/d，历时1～6个月，见血红蛋白和红细胞数减少，白细胞增加，血清蛋白下降。出现肺间质性肺炎和局灶性肺气肿。肾的慢性损害主要在近曲小管，肾小球亦可受累[127]。

镉化合物还可对动物产生下列慢性损害：(1) 高血压。动物食入含镉饲料或腹腔内注入醋酸镉，可引起高血压，而使用配位化合物$ZnNa_2EDTA$排镉后，血压可恢复正常。(2) 睾丸损害。睾丸组织对镉很敏感，小鼠皮下注入氯化镉可引起精原上皮细胞和间质的破坏，出现去睾丸现象，睾丸酮合成明显减少，动物生育率下降[127]。(3) 致癌、致变和致畸效应[123,130～135]。镉化合物在动物的注射部位诱发肉瘤，而口服则可能不成为致癌剂。根据实验，大鼠长期与低浓度(1.25～50μg/m³)，氯化镉气溶胶接触(23h/d)而致肺癌，原联邦德国已将氯化镉列为致癌剂。国际肿瘤研究机构认为，职业接触某些形式的镉化合物可增加人患癌的危险性。可疑致癌物序号(镉及镉化合物)7329，可疑致畸物序号为4305。氧化镉没有对人体诱发肺癌的结论，镉诱发前列腺癌的证据也不足。

镉化合物对人体的影响。(1) 急性中毒。吸入高浓度氧化镉烟，可引起呼吸道明显损害，发生化学性肺炎和肺水肿。病人出现流涕，干咳，胸闷、呼吸困难，还有头晕、乏力，关节酸痛，寒战发热等类似流感表现。一般无肾脏损伤。(2) 慢性中毒有下列表现：肺水肿，肾损伤，嗅觉损伤，低色素性贫血。此外，接触氧化镉粉尘的工人常在牙齿釉质处出现"镉环"。

中国职业性镉中毒的诊断按国家标准GB 7803—87执行。

由于镉化合物的毒性，因而生产过程中应注意镉烟尘的排除，生产的密闭化，处理好"三废"，以尽量减少镉化合物对环境的污染，以及定期进行体检等。

文献[126]刊载了各工业国家有关镉及镉化合物排放标准，含镉的饮用水标准，以及日用品中镉的允许浓度等。

6. 含镉废水治理

自从镉的危害被认识后，世界各国都先后开展了对含镉废水治理的研究，找到了多种处理方法[134]。

(1) 中和沉淀法　利用在pH值呈碱性时，镉能形成难溶而又稳定的氢氧化物这一性质。向废水中投加NaOH或石灰等中和剂，使Cd^{2+}生成$Cd(OH)_2$沉淀，经凝聚脱水而除去。

(2) 氧化法　电镀行业产生的含镉废水中的镉多以配合离子形态存在，采用中和沉淀法难以奏效。因此，先采用氧化剂(如漂白粉)除去氰离子，然后再中和处理。

(3) 铁氧体法　铁氧体法是处理电镀行业产生的含有多种金属离子废水的一种有效方法。其实质是使废水中各种金属离子形成铁氧体晶粒而沉淀析出。

(4) 吸附及离子交换法　利用吸附剂或离子交换剂回收净化含镉废水，常用的吸附剂有活性炭，硫氢基的高分子化合物。

(5) 不溶性淀粉黄原酸酯法　将淀粉与交联剂(如甲醛、乙二醛、三氯偏磷酸钠及环氧氯丙烷等)反应，交

联成有三维空间的网状结构且不溶于水的大分子，再在碱性环境下与 CS_2 进行黄原酸反应，生成沉淀而将 Cd^{2+} 从废水中去除。

中国各有关科研单位也积极进行了含镉废水的治理研究工作，湖南省湘潭市化工研究设计院用中和沉淀法处理含镉废水，效果较好。

《日本电气》公司设计的用于回收废水中金属的专用装置，可将废水中镉的浓度由 15.0mg/l 降到 0.01mg/l 或 0.01mg/l 以下。美国计划采用离子交换法去除废水中的镉。据文献报道，反渗透法的净化效率为98～99%；活性炭吸附法为99.7%。用沉淀法，澄清法以及砂芯滤法可将废水中镉的含量由 0.7mg/l 降至 0.08mg/l[124]。

7. 包装、贮存和运输

镉化合物的包装多采用木桶（或铁桶）内衬塑料袋，且要求包装完整，有些易吸潮的还要保证密封包装。放置容器时，要防止破损。须存放在阴凉干燥通风良好的地方，隔绝热源、火种，装卸搬运应小心轻放，防止碰撞，不能露存库外，不可在烈日下曝晒，不可与食品原料和强酸，强碱共储混运。

镉化合物溢出时先用湿沙土混合，扫起倒至废料箱内，然后进行综合处理利用。对溢出的可溶性镉盐，可用水冲洗，稀释后洗水放入废水系统进行处理。操作时须戴防毒面具和手套[135]。

在《危险货物运输——联合国经济及社会理事会认可的专家委员会建议书》中，规定镉化合物的危险性属于6.1类项，即有毒（毒性）物质，编号为2570。运输时应按有毒物质的运输规定[136～138]。

参考文献

[1] Stubbs, R. L., in Wilson, D., Volpe, R. A. (eds), "Edited Proceedings-International Cadmium Conference, 3rd, Miami, 1981", pp. 3～7, Cadmium Association, London, 1982.

[2] M. E. Cook 著，黄奕清译，有色冶炼，(1)，51～54(1992)。

[3] "Ullmann", 5th ed., vol. A4, pp. 499～508, 1985.

[4] Radtke, S. F., "Edited Proceedings-International Cadmium Conference, 1st, San Francisco, 1977", pp. 37～43, Metal Bulletin Ltd., Worcester Park, 1978.

[5] 刘振玉编，《光电技术》，111页，120页，北京理工大学出版社，北京，1990年。

[6] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 4, pp. 398～399, p. 403, 1978.

[7] US 4911905(1990), Weirauch, D. F. (Texas Instruments Inc).

[8] Noriyuki Kamada, "New Materials Developed in Japan", pp. 263～270, Toray Research Center, Inc., Tokyo, 1987.

[9] 中国硅酸盐学会等编，《硅酸盐辞典》，468页，476页，514页，789页，中国建筑工业出版社，北京，1986年。

[10] 《稀有金属应用》编写组编，《稀有金属应用》，下册，216～217页，冶金工业出版社，北京，1974年。

[11] Considine, Douglas M., "Encyclopedia of Chemistry", 4th ed., p. 720, Van Nostrand Reinhold Co., 1984.

[12] Radtke, S. F., Carr, D. S., "Edited Proceedings-International Cadmium Conference, 2nd. Cannes, 1979", pp. 25～32, Metal Bulletin Ltd., Worcester Park, 1980.

[13] Keys, R. J., "Optical and Infrared Detectors", 2nd ed. 125, pp. 138～139, Springer-Verlag, Berlin, 1980.

[14] 同[6], vol. 17, p. 578, pp. 824～826, 1982.

[15] 周茂树，红外与激光技术，(1)，1～5(1990)。

[16] Shenai-Khatkhate, D. V., Webb, p., *J. Cryst. Growth*, **93**, (1～4), 744～746(1988).

[17] Desjonqueres, F. et al., *J. Cryst. Growth*, **107**(1～4), 626～631(1991).

[18] 公開特許公報 平1－158739(1989)，丸山 研二(富士通株式会社)。

[19] 张桂成，上海金属(有色分册)，11(2)，50(1990)。

[20] 周进，光电子学技术，(1)，183(1989)。

[21] Stahl, K. J., *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, (1038), 14～20(1989).

[22] Zanio, K., Been, R., *Appl. Phys. Lett.*, **56**(13), 1207～1209(1990).

[23] Никитина, З. К. Россовский В. Я., Журнал Неорганической химии, **31**(6), 1447～52(1986).

[24] 方贤达编著，《氯酸盐生产工艺》，240页，化学工业出版社，北京，1988年。

[25] Solymosi, F., *Magyar Kemiai Folyoirat*, **73**(8), 366～372(1967); *CA*, 68: 6735u(1968).

[26] Kohlmuller, R., Omaly, J., *Comptes Rendus des Seances de l' Academie des Sciences. Serie C, Sciences Chimques*, **268**(6), 505～508(1969).

[27] JP-Kokai 87-39671(1987), Yamamoto, T. et al. (Nippon Paint Co.).

[28] Fragina, A. R. et al., *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimyakhimicheskaya Tekhnologiya*, **9**(3), 358～361(1966); *CA*, 66: 14366y(1967).

[29] Siedlewski, J. et al., *Chemia Stosowana*, **22**(2), 299～310(1978); *CA*, 89: 163004t(1978).

[30] Сираждинов, Н. А. ИДР., Узб. химияж., (6), 10～12(1979); *CA*, 93: 119033y(1980).

[31] DE-OS 2524863 (1975), DE-OS 2559639 (1977), Williams, T. C. (Union Carbide Corp.).

[32] US 3451970(1969), Carter, M. E., Price, J. A. (FMC Corp.).

[33] EP-A 150708(1985), Chubb, W. (Westing house Electric Corp.).

[34] Борц, В. В. ИДР., Квант. Электрон(Киев), (22), 55～57(1982); *CA*, 98: 99595t(1983).

[35] Лазарев, В. Б. И ДР., Изв. АН СССР Неорган. Материалы, **14**(11), 1981～1982(1978); *CA*, **90**: 57902h(1979).

[36] Ацеулов, А. А. ИДР., Изв. АН СССР Неорган. Материалы, **25**(10), 1614～1617(1989).

[37] Mazurkevich, Ya. S. et al., in Yatsimirskii, K. B. (eds), "Tezisy Dokladov-Ukrainskaya Respubilikanskaya Konferentsiya po Fizicheskoi Khimii, 12th, Kiev, 1977", p. 143. Izdatel'stvo Naukora Dumka, Kiev, 1977; *CA*, 93: 7627$_p$(1980).

[38] 戴安邦、张青莲等编著,《无机化学教程》,下册,669～671页,人民教育出版社,北京,1972年。

[39] Berak, J. et al., *Zeszyty Naukowe Politechniki Slaskiej, Chemia*, (88), 152～153(1979); CA, **92**: 190481$_c$(1980).

[40] Meakin, J. D., "Edited Proceedings-International Cadmium Conference, 2nd Cannes, 1979", pp. 40～44, Metal Bulletin *Ltd.*, Worcester Park, *1980*.

[41] Albright, S. P. et al., *Sol Cells*, **27**(1～4), 77～90(1989).

[42] JP—Kokai 83—193551 (1983), 83—193552 (1983), 83—194716(1983), 83—194739(1983), (Canon K. K.); JP—Kokai 85—210526(1985), Suzuki, K. (Canon K. K.).

[43] "ファインケミカル事典"編集委員会編, "ファインケミカル事典", p. 236, p. 830, p. 863, 株式会社シーエムシー, 昭和57年.

[44] 张青莲等编著,《无机化学丛书》,第5卷,"硒分族",297页,科学出版社,北京,1990年。

[45] 李均来,涂料工业,(1),**40**(1988)。

[46] 马骥良,朱申年,《颜料工艺学》,177～178页,199页,化学工业出版社,北京,1989年。

[47] PB 81-124109(1981), Mirchandani, G. K.

[48] Калинская, т. в., Подьячева, т. и. Лакокрасочные Материалы и их применение(1), 69～71(1986).

[49] Kulkarni, V. G., Garn, P. D., *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **69**(7), 185～188(1986).

[50] 公開特許公報 平1—161064 (1989), 内原 明, 綱島 (三菱金属株式会社).

[51] Карякин, Ю. В., Ангелов, И. И., "Чистые Химические Вещества" с. 115～120, Издательство "ХИМИЯ", Москва, 1974.

[52] GB 1347672(1974), 1354149(1974), 1462769(1977), Newman, G. A. (Kodak Ltd.).

[53] DE—OS 3034485(1981), Suzuki, K., Kawashima, H. (Canon K. K.).

[54] 化学工业部天津化工研究院等编,《化工产品手册·无机化工产品》,420页,化学工业出版社,北京,1982年。

[55] Fr 2594436(1987), Forquy, C., Hardy, C. et al. (Societe Nationale Elf Aquitaine, SNEA).

[56] GB 2215722(1989), Segal, J., Shorr, L. M. (Bromine Compounds Ltd.).

[57] JP—Kokai 89—25742(1989), Ono, H. et al. (Mitsui Toatsu Chemical Inc.)

[58] Lee, J. D., "A New Concise Inorganic Chemistry", 3rd. ed., pp. 382～386, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1977.

[59] Parker, Sybil P., "Dictionary of Chemical Terms", p. 67, McGraw Hill Book Co., New York, 1984.

[60] 柯清水编著,《化学化工大辞典》,145页,正文書局有限公司,台北,1988年。

[61] JP—Kokai 86—268634(1986), Ushio, M. et al(New Fuel Oil Development Technology Research Assoc.).

[62] US 4898661(1990), Ushio, M., Okazaki, H. (Nippon Oil Co. Ltd.).

[63] DD235444(1986), Hempel, H..

[64] US 4014880(1977), Dowd, W., Owen, P. W. (Dow Chemical Co).

[65] EP—A 352878(1990), Brown, C. M. et al. [Contract Chemicals(Knowsley)Ltd.].

[66] 石得中、黄洪周主编,《世界精细化工产品技术经济手册》,217～218页,654页,657～658页,764页,化学工业部科学技术情报研究所,北京,1988年。

[67] US 3957029(1976), Nozik, A. J., Haacke, G(American Cyanamide Co.).

[68] EP—A 169436(1986), Imanari, M., Iwane, H. et al. (Research Assoc. for Utilization of Light Oil).

[69] WO 89 05293(1989), Mullin, J. B. et al. (United Kingdom Secretary of State for Defence, London.).

[70] DD 257261(1988), Thiele, K. H., Duemichen, U. (Technische Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg).

[71] EP—A 346029(1989), Mitamura, S. et al. (Nippon Steel Corp.; Nippon Steel Chemical Co.).

[72] Strned, M. et al., in Striker, Gy. et al. (eds), "Measurement for Progress in Science and Technology, Proceedings of the IMEKO Congress of the International Measurement Confederation, 8th, Moscow, 1979", vol. 2, pp. 63～72, North-Holland, Amsterdan, 1980.

[73] Constable, E. C., *Coordination Chemistry Reviews*, **45**, 329～366 (1982); **50**, 1～51(1984). Dakternieks, D., *Coordination Chemistry Reviews*, **62**, 1～35(1985); **98**, 279～294(1990).

[74] 株州冶炼厂等编,《有色冶金中元素分离与测定》,49页,59页,冶金工业出版社,北京,1979年。

[75] Laureiro, Y. et al., *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **18**, (2), 119～126(1988).

[76] Соколова, Е. В. ИДР., Докл. АН СССР, **247**, (3), 603～606 (1979); *CA*, **91**: 166725$_a$(1979).

[77] Kozhukharov, V. et al., *J. Mater. Sci.*, **18**, (5), 155～163 (1983).

[78] US 3631153 (1971), Carter, M. E., Price, J. A. (FMC Corp.).

[79] Sax, N Irving. D. Lewis, Richard J., "Hawley's Condensed Chemical Dictionary", 11th ed., pp. 195～197, Van Nostrand Reinhold Co., New York.

[80] Liptrot, G. F., "Modern Inorganic Chemistry", 4th ed., p. 426, London, 1984.

[81] JP—Kokai 90—65059(1990), Isawa, K. (Toshiba Battery

Co).
[82] EP—A 303793(1989), Glaser, H. (VARTA Batterie A.—G.).
[83] JP—Kokai 90—278660(1990), Funada, A. et al.
[84] JP—Kokai 89—271433(1989), Iwata, Y. et al. (Nishikawa Rubber Co. Ltd.).
[85] Пахолков, В. С., Зеленин, В. И., Радиохимия30, (4), 508～518(1988); 30(5), 655～659(1988). CA, 109: 221299$_x$ (1988); 110, 29440$_u$, 45594$_q$(1989).
[86] US 5004856(1991), De Caul, L. C. et al. (Mobil oil).
[87] Niecko, J. Z., *Studies in Environmental Science*, **23**, (Chem Prot. Environ.), 485～490(1984).
[88] JP-Kokai 84—24778(1984), (Nishin Spinning Co. Ltd.).
[89] US 256885(1989), Trojan, M., Brandov, D.; *CA*, **111**,: 117772$_e$(1989).
[90] Morell, D. J. et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, (5～6), 261～264(1980).
[91] Sinhamahapatra, P. K., Bhattacheryya, S. K., *J. Indian Chem. Soc.*, **53**, (7), 722～723(1976).
[92] JP—Kokai 90—18396(1990), Watanabe, Y. et al (Toshiba Corp.).
[93] EP—A 311503(1989), Roziere, G. (Thomson-CSF S. A.).
[94] JP-Kokai 89—09284(1989), Shirakawa, Y. (Toshiba Corp.).
[95] Bliznakov, G. et al., in Phillips, M. J. et al. (eds), "Proceedings-International Congress on Catalysis, 9th, Calgary, Alberta, 1988", vol. 4, pp. 1664～1671, Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1988.
[96] 杨胜璧等编,《化学危险品安全实用手册》,97～98 页,526 页,四川科学技术出版社,成都,1987 年。
[97] 黄旌理,有色冶炼,(6),45(1989)。
[98] JP—Kokai 89—38064(1989), Matsuda, F. et al. (Mitui Toatsu Chemicals Inc.).
[99] 公開特許公報 平 1—120764,小西 真(新神戸電機株式会社).
[100] SU 1085950(1984), Batalin, B. S. et al. (Perm. Polytechnic Institute); *CA*, **101**,: 59236$_p$(1984).
[101] JP—Kokai 89—38064(1989), Matsuda, F. et al. (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.,).
[102] Nishiguchi, T., *J. Org Chem.*, **54**(7), 1531～1535(1989).
[103] DE 3817828(1989), Berger, G. (Deutsche Automobilgesellschaft m. b. H.).
[104] Asthana, S. N. et al., *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **14** (4), 170～175(1989).
[105] Harrison, W. et al. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions: Inorganic Chemistry*, (8/9), 956～960(1972).
[106] Balarew, Chr., Stoilova, D., *J. Therm. Anal.* 7(3), 561～570 (1975).
[107] US 4879352(1989), Fulton, J. B., Edwards, P. D. (Polysar Ltd.).
[108] HU 45958(1988), Mallat, T. et al. (Egis Gyogyszergyar), *CA*, **110**: 192433$_t$(1989).
[109] 日本化学会編,"有機金属化学",pp. 275～276,丸善株式会社,東京,昭和 51 年.
[110] Khodair, A. I. et al., *Phosphorus Sulfur* (and the Related Elements), **21**(3), 321～325(1985).
[111] DD 226569(1985), Peseke, K., Heide, G. (Wilhelm-Pieck-Universitaet Rostock).
[112] 王贤仁等著,《光电子材料及应用的某些进展》,83 页,吉林大学出版社,长春,1989 年。
[113] Smith, L. M. et al., *Materials Letters*, 7(1～2), 22～24 (1988).
[114] Harwood, J. H., "Industrial Applications of Organometallic Compounds", p. 59, Reinhold Publishing Co., New York, 1963.
[115] 吕世光编,《塑料助剂手册》,303～315 页,轻工业出版社,北京,1986 年。
[116] DE—OS 2823002(1979), Rieber, G., Miller, T. H. (Chemiche Werke AG.).
[117] 《合成材料助剂手册》编写组编,《合成材料助剂手册》,第 2 版,369～370 页,化学工业出版社,北京,1985 年。
[118] Brederick, P., "Edited Proceedings-International Cadmium Conference 2nd. Cannes, 1979", pp. 63～65, Metal Bulletin Ltd., Worcester Park, 1980.
[119] Rose, Arthur, "Condensed Chemical Dictionary", 5th ed., p. 196, Van Nosttand Reinhold Co., Newyork, 1956.
[120] 薛德炯译订,《英汉化学辞典》,209 页,中国工业出版社,北京,1964 年。
[121] Gershanova, E. L. et al., *Laboratornaya Mater. Bik Primen.*, (6), 15～20(1989).
[122] Parker, Sybil, P., "Encyclopedia of Chemistry", pp. 107～108, McGraw-Hill Book Co., New York, 1983.
[123] U. 福斯特纳著,许征帆译,《环境化学手册》,第 5 分册,人类起源的化合物(一),80～91 页,124～126 页,中国环境科学出版社,北京,1987 年。
[124] Я. М. 格鲁什科著,黄炯秋等译,《工业废水中有害无机化合物》,65～70 页,化学工业出版社,北京,1984 年。
[125] Gustafson, P. E. et al., *Health Phys.*, **16**, 167(1969).
[126] 岳麟,环境科学,(8/9),52～85(1979)。
[127] 夏元洵主编,《化学物质毒性全书》,100～103 页,上海科学技术文献出版社,上海,1991 年。
[128] 堀口 博著,安家驹译,《公害与毒物、危险物》(无机篇),72～75 页,化学工业出版社,北京,1981 年。
[129] Vorob'eva, R. S. et al., in Tarasenko, N. Yu. (eds), "Aktual'nye Problemy Gigieny Trude", pp. 14～19, Pervyi Moskovskii Medilsinskii Institute, Moscow, 1978, *CA*, **91**: 118209$_g$(1979).
[130] 刚森琪主编,《实用工业卫生工作手册》,108～109 页,人民卫生出版社,北京,1990 年。

[131] Piscator, M., *EHP, Environment Health Perspectives*, **40**, 107～120(1981).

[132] Piscator, M., in Wilson, D., Volpe, R. A. (eds), "Edited Proceedings-International Cadmium Conference 3rd. Mia-Mi, 1981", pp. 135～137, Cadmium Association, London, 1982.

[133] 汪晶等编译,《环境评价数据手册——有毒物质鉴定值》,328～329页,化学工业出版社,北京,1988年。

[134] 肖树华,金属世界,(1),21～22(1989)。

[135] 余孟杰编译,《化学危险品安全保管》,384页,化学工业出版社,北京,1983年。

[136] 吴育俭等译,《危险货物运输——联合国经社理事会认可的专家委员会建议书》(1988年第5次修订本),9页,96页,172页,中国对外翻译出版公司,北京,1989年。

[137] "International Maritime Dangerous Goods Code (IMDG-Code) Amendment", pp. 20～82, International Maritime Organization, London.

[138] "Technical Instructions for the Safe Transport of Dangerous Goods by Air. Addition", International Civil Aviation Organization (ICAO), 1984.

基本参考文献

1. Chizhikov, D. M., trans Hayler, D. E., "Cadmium", Pergamon Press, Oxford, 1966.
2. Weast, Robert C., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 69th ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, Floride, 1988～1989.
3. Aylett, B. J., "The Chemistry of Zinc, Cadmium and Mercury", Pergamon Press, Oxford, 1975.
4. 日本化学会編,"新実験化学講座8・無機化合物の合成", Ⅰ, Ⅱ, 丸善株式会社, 東京, 1976～1977.
5. Martha Windholz, "The Merck Index" (An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals), 10th ed., Merck & Co., Inc., Rahway, N. J., 1983.
6. 天津化工研究院等编,《无机盐工业手册》,上、下册,化学工业出版社,北京,1979～1981年。

ge he gehejin

铬和铬合金　Chromium and Chromium Alloys

柳国启　冶金工业部北京钢铁设计研究总院

1. **铬**…… 849
1.1. 概述…… 849
1.2. 资源…… 849
1.3. 性质…… 850
1.3.1. 物理性质…… 850
1.3.2. 化学性质…… 850
1.4. 生产方法…… 850
1.4.1. 金属热法…… 850
1.4.2. 电解法…… 851
1.4.3. 金属铬提纯…… 853
2. **铬合金**…… 853
2.1. 铬铁合金…… 853
2.2. 铬基合金…… 854
3. **用途**…… 854
4. **规格与分析方法**…… 854
4.1. 质量标准与规格…… 854
4.2. 分析方法…… 854
5. **安全与防护**…… 854
6. **经济状况**…… 855
参考文献…… 855

1. 铬

1.1. 概　述

铬[7440-47-3]，元素符号Cr，银白色金属，在元素周期表中属ⅥB族，原子序数24，原子量51.996，铬由四个天然稳定同位素组成：Cr^{50}（4.31%），Cr^{52}（83.76%），Cr^{53}（9.55%）及Cr^{54}（2.38%）。各同位素的总电子数是：Cr^{50}—26，Cr^{52}—28，Cr^{53}—29及Cr^{54}—30。用人工可以获得具有不同半衰期的铬的放射性同位素。铬为体心立方晶体，常见化合价为三价，六价和二价。铬在地壳中含量为第21位，较为丰富，与它在同一族的有Mo和W，与它相邻的元素V和Mn。

1797年法国化学家沃克兰（L. N. Vauquelin）在西伯利亚红铬铅矿[4654-05-8]($PbCrO_4$)中发现一种新元素，1798年用炭还原氧化物得金属铬。因为铬能生成美丽多色的化合物，按希腊字Chroma（颜色）命名为Chromium。铬的化合物早在19世纪初在前苏联、英国、德国、比利时就开始生产，而且得到迅速发展。20世纪50年代末期，中国开始研制、试生产金属铬，60年代初期开始工业规模生产。

1.2. 资　源[1]

铬在地壳中平均含量0.035%，约99.9%是以尖晶石类的氧化物（$MgO \cdot Al_2O_3$）存在，部分是磁铁矿($FeO \cdot Fe_2O_3$)类，铬矿石除含铬尖晶石外，还含有硅酸物，主要是蛇纹石，橄榄石少，辉长岩更少，其它矿物不多。其化学通式是$(Fe \cdot Mg)O \cdot (Cr, Fe, Al)_2O_3$，铬尖晶石$Cr_2O_3$不超过62%，其余部分是异质同晶的杂质$Al_2O_3$、$Fe_2O_3$、MgO、MnO，有的是$TiO_2$、ZnO、NiO、CoO等，含氧化铬68%的纯铬铁矿极为少见，由于二价元素（Mg^{2+}、Fe^{2+}、Zn^{2+}）和三价元素（Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}）相互置换，可以出现各种不同成分的矿石，故在矿床中遇到的含Cr_2O_3达45～50%，工业上最有用的矿物有四种：镁铬铁矿[(Mg, Fe) Cr_2O_4]，含Cr_2O_3 50～65%，铝铬铁矿[(Mg, Fe) $(Cr, Al)_2O_4$]，含Cr_2O_3 35～55%，富铬尖晶石[Fe $(Cr, Al)_2O_4$]，含Cr_2O_3 35～50%，铬铁矿[$FeCr_2O_4$]，含Cr_2O_3 47～60%。这些矿物由于部分氧化铁被异质同晶物主要是MgO所代替，这样就出现了Cr_2O_3：FeO比值大于2.5的铬矿石。对于Cr：Fe比值大于3，氧化铬含量40～50%的块矿，经过造球、球团矿预还原、压块的精矿和粉矿，用于冶金工业；化学工业一般使用含氧化铬大于45%的精矿或粉矿；而含氧化铬

表1 主要国家和地区铬矿储量和近年生产量，万吨[2]

国家和地区	贮量	生产量					
		1985年	1986年	1987年	1988年	1989年	1990年
巴西	1140	18.95	22.3	22.5	23.02	22.5	22.0
印度	1320	56.0	62.97	62.36	70.0	80.0	75.0
芬兰	1510	50.62	67.81	54.3	70.0	75.0	70.0
马尔加什	1000	12.74	8.29	10.66	11.0	10.7	10.0
菲律宾	750	27.2	17.42	18.72	19.0	19.0	17.0
津巴布韦	107200	53.65	53.31	57.0	60.0	57.0	55.0
南非	309500	369.85	390.7	378.9	420.0	380.0	380.0
土耳其	1000	58.86	54.32	60.0	62.5	65.0	65.0
前苏联	400	294.0	318.5	315.0	324.0	380.0	380.0
其它国家	2650	109.74	113.77	112.21	107.05	100.9	98.0
总计	426476	1051.61	1109.39	1091.65	1166.57	1190.1	1172.0

小于35%的铬铁矿用于耐火材料工业。除上述主要工业矿物外，还有铬绿泥石、铬石榴石（钙铬榴石）、铬云母、铬透辉石、铬电气石和铬金红石等含铬硅酸盐矿物，但由于含铬量低，分布少，并无工业价值。

虽然地球上铬矿分布很广，但有工业价值的却只是有限数量的矿山。大部分集中在工业不发达国家，如南非、津巴布韦、印度、芬兰等。然而像英国、法国、德国、意大利、瑞典、挪威等则完全没有铬矿产地，美国和加拿大仅有贫铬矿，而中国仅有少量铬矿。

南非年产铬矿石约300～400万吨，津巴布韦约产50万吨，大部分铬矿石外销。随着对铬矿石的不断采掘，块矿石数量逐渐减少，粉矿石越来越多。主要国家铬矿的储量和近年来的生产量如表1。

1.3. 性 质

1.3.1. 物理性质

铬的主要物理性质如表2，主要力学性能见表3。

表2 铬的主要物理性质

名 称	数 值
密度（20℃），g/cm³	7.19
熔点，℃	1857
沸点，℃	2672
比热容（25°），J/（mol·K）	23.25
汽化热（沸点），kJ/mol	344.3
熔化热，kJ/mol	16.93
摩尔熵，J/（mol·K）	23.64
线胀系数（20℃），1/K	6.2×10^{-6}
热导率（20℃），W/（m·K）	67
电阻率（20℃），Ω·m	12.9×10^{-8}

表3 铬的主要力学性能

状 态	屈服强度（0.02%永久变形）MPa	强度极限 MPa	延伸率 %	面积收缩率 %
处理过的	362	413	44	78
再结晶		282	0	0

1.3.2. 化学性质[3]

铬为不活泼性金属，在常温下对氧和湿气都是稳定的，在一定温度下，铬与氧生成三种氧化物：碱性的CrO，中性的Cr_2O_3，酸性的CrO_3。Cr_2O_3在高温下是稳定的，其余的氧化物在空气中加热时容易转变为Cr_2O_3。铬与氧反应时开始较快，当表面生成氧化薄膜之后速度急剧减慢；加热到1200℃时，破坏了氧化薄膜，氧化速度重新加快，至2000℃时，铬在氧气中燃烧生成Cr_2O_3。铬与氟反应生成CrF_3，与氮生成Cr_2N和CrN，与硫生成CrS，Cr_2S_3，与碳生成Cr_7C_3，Cr_3C_2，铬很容易与稀盐酸或稀硫酸反应，生成氯化物或硫酸盐。

1.4. 生产方法[4]

铬的生产包括从铬铁矿制取氧化铬，由氧化铬还原制取金属铬以及铬铵矾电解制取金属铬两种方法。

1.4.1. 金属热法

1.4.1.1. 氧化铬制取 Cr_2O_3制取主要是通过铬铁矿的氧化焙烧，使铬铁矿中的氧化铬在纯碱的作用下

生成铬酸钠，经过水浸除去残渣获得铬酸钠溶液，加酸处理铬酸钠溶液，使铬酸钠转变为重铬酸钠，用获得的重铬酸钠再生产 Cr_2O_3。

(1) 氯化铵还原法　在重铬酸钠晶体中配入氯化铵，氯化铵用量为理论量的95%，可使重铬酸钠得到充分还原，重铬酸钠晶体和氯化铵在不锈钢混料机中混均，在还原炉中于700～800℃还原，然后用清水洗涤还原物，洗去NaCl，过滤获得 Cr_2O_3 滤饼，经干燥、破碎、在回转窑中于1150～1200℃煅烧，去除铅、砷、锡、锑、铋等金属。煅烧后的 Cr_2O_3 呈墨绿色，颗粒较大，纯度高达98%以上，但生产工序多，并产生有害气体氯化氢。

(2) 煅烧铬酸酐法　把重铬酸钠加入反应锅中，注入浓硫酸，在200℃下重铬酸钠与硫酸反应生成铬酸酐：

$$Na_2Cr_2O_7+2H_2SO_4 \longrightarrow 2CrO_3+2NaHSO_4+H_2O$$

静置后铬酸酐和硫酸氢钠沉积分层，取出上部硫酸氢钠，留在反应锅中的铬酸酐再加热，用清水洗去残留的硫酸氢钠，从底部放出铬酸酐。铬酸酐在回转窑中于1150～1200℃分解与煅烧，获得 Cr_2O_3 用清水洗涤，除去未分解的铬酸酐，过滤获得 Cr_2O_3 滤饼，经干燥、破碎成细小颗粒，用此法工序少，铬回收率最大为90%。

(3) 煅烧氢氧化铬法　将含 Na_2CrO_4 大于200 g/L的溶液加温至95℃以上，加入硫化钠溶液，搅拌后生成大颗粒的氢氧化铬 $Cr(OH)_3$ 沉淀。过滤获得氢氧化铬滤饼，经干燥，破碎成细小颗粒，在回转窑中于1300℃煅烧分解为 Cr_2O_3。此法工序少，产品成本低，含 Cr_2O_3 高达98%以上。

(4) 煅烧重铬酸铵法　将重铬酸铵加入回转窑中于1150～1200℃下煅烧分解，获得 Cr_2O_3。此法工序短，颗粒细，回收率低，产品含杂质高，一般不被采用。

1.4.1.2.　氧化铬还原制取金属铬[5]

(1) 铝热还原法　以含 Cr_2O_3 大于99%，含硫低于0.02%，含铅、砷、锡、锑、铋各低于0.001%的氧化铬为原料，粒度小于0.5mm的铝粒作还原剂，用硝石、镁屑和铝粒为引火剂，在竖炉中冶炼的工艺见图1。用铝量应不大于理论量的98%，反应为：

$$\frac{1}{2}Cr_2O_3+Al \longrightarrow \frac{1}{2}Al_2O_3+Cr$$

反应焓 $\Delta H^0_{298}=-15739.9$ J/mol (铝)。为了保持自身反应过程并使金属粒顺利从渣中沉降出，ΔH^0_{298} 至少应为−17196.9 J/mol (铝)，生产1500 kg金属铬锭时，用2500kg氧化铬，750 kg铝粒，要添加220 kg硝酸钠，100 kg氯化钾、铬酸酐等供氧剂补充热量；也可将混合料预热到350～400℃再进行入炉，如将混合料过热，将会发生混合料在炉外反应，引起事故。还原反应在竖炉内进行，内砌镁砖的圆锥形内衬，炉底用镁砂铺成锅底形，压实。先在竖炉内加入30～40%混合料，在料面中心加镁屑引火剂，点燃后，在炉料开始反应时，用流槽缓慢连续加入其余炉料，在加料过程中，视其反应剧烈程度，减缓或加快加料速度。反应终止，冷却至室温，拆开炉筒取出金属锭，喷水冷却，清除炉渣，喷砂清除金属锭表面夹渣和氧化膜，破碎成小块。生产大于1t的金属锭，渣的温度高，流动性好，渣中夹杂金属粒少，能提高铬的回收率。铝热还原法获得纯度大于98.5%的金属铬，含铝量不大于0.5%。渣中含 Al_2O_3 高达90%，可作为高级耐火材料的原料和研磨材料。

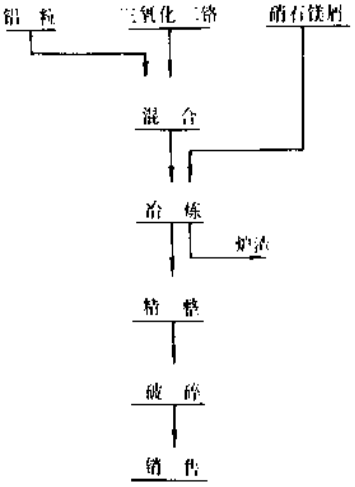


图1　铝热还原法生产铬流程

(2) 硅还原法　金属铬也可在电炉中用硅还原氧化铬获得，其反应：$2Cr_2O_3+3Si \longrightarrow 4Cr+3SiO_2$，在冶炼过程中，粉状原料在弧光作用下 Cr_2O_3 损失较大，铬回收率低，电耗高，得到的产品含硅高达0.8%，含铝较低，没有得到发展。

(3) 碳还原法　氧化铬可在真空状态下用碳还原，其反应：$Cr_2O_3+3C \longrightarrow 2Cr+3CO$，将氧化铬和碳粉在回转混料筒中混匀，然后在压块机中成型，将压块放入带有耐火材料内衬的真空电阻炉中进行冶炼，还原温度1300～1400℃，负压为40Pa，更高的温度和更低的压力，将导致铬的挥发。得到的产品含碳量为0.005%，还含有硅、铁等杂质。

1.4.2.　电解法

铬铵矾电解，一般采用粒度小于0.8mm的高碳铬铁作原料，以硫酸作溶剂，制取铬铵矾溶液进行电解获得金属铬，采用的流程如(图2)。用高碳铬铁细粉，加入还原后的阳极液、铬矾母液和补充硫酸的混合液，将混

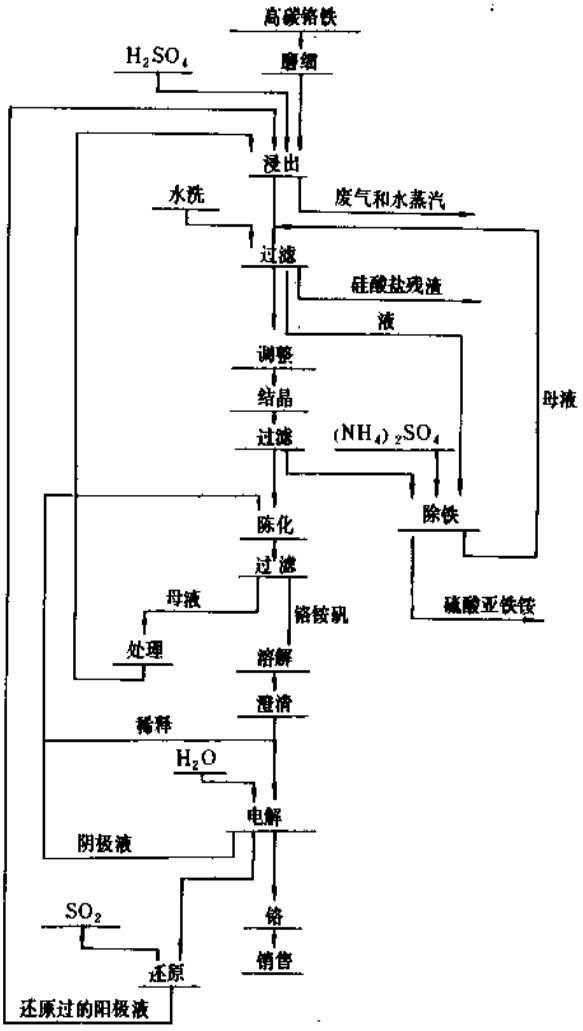


图2 铬铵矾电解法生产铬流程

合液加热接近沸点，进行处理。浸出后把浆液再配入从硫酸亚铁铵结晶过滤的冷却母液，使溶液冷却到80℃或更低些。过滤除去不溶物硅酸盐，溶液中的铬在较高温度下保持几个小时转变为非铬矾的状态。铬铵矾存在于紫色和绿色的调解液中，它们的性质，诸如导电率、溶解度和离子化，大不相同，在50℃以上绿色混合液更加稳定，在室温下它将缓慢转变为紫色，pH值也相应变化。在铬铵矾溶液中，铬离子可以多种形式存在，取决于时间、温度和所处的条件，温度升高，形成各种非硫酸离子如：$[Cr(H_2O)_5SO_4]^+$，$[Cr(H_2O)(OH)]^{2+}$，低温时在中高等酸度的稀溶液中紫色六水离子 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 占多数，只有紫色六水离子才可以进行铬铵矾的结晶。调整后的溶液放入结晶器中，将温度降低到5℃，以便使硫酸亚铁铵进行结晶，分离后澄清的母液返回到陈化工序，陈化（30～35℃时，静置15天）过程可认为是调整处理阶段的逆过程，并发生水合反应，提高pH值，与此同时，硫离子将从混合物中释放出来，铬将大量转变成六水离子，约80%的铬将作为纯铬铵矾 $Cr_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ 结晶出来。过滤分离出结晶，用水清洗，滤液返回至浸出工序，洗净的铬铵矾结晶用热水制成电解溶液，供电解用。

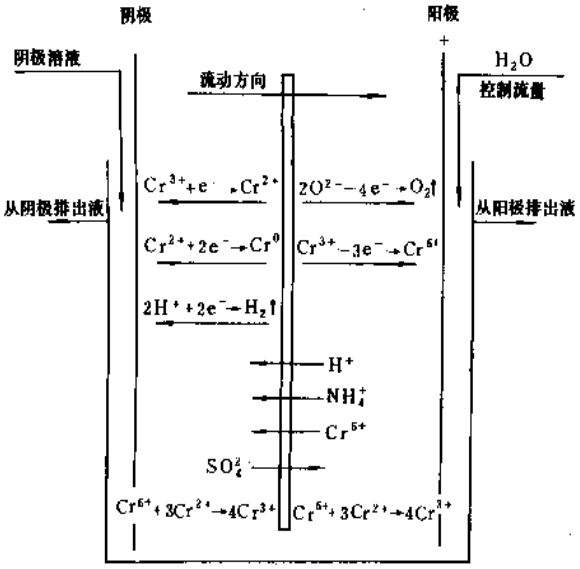


图3 电解槽反应原理图

电解槽的反应原理（图3）。用不锈钢作阴极，铅银合金作阳极，电流密度753 A/m²，槽电压4.2V，电解温度52～54℃，电解隔膜防止阴极液和二价铬氧化物与阳极液混合物形成硫酸和铬酸，连续供给电解液到电解槽以保证正常的铬富集，控制每个阴极pH值，是通过调整阳极室的电流来完成的，控制pH值2.1～2.4范围，将能得到理想厚度的电解铬，这样电流效率虽然低(45%)，但操作却很安全。当生产周期结束时，从电解槽中取出阴极，用热水洗涤沉积在阴极上的金属铬（厚度3～6mm），而后用空气锤敲打剥下金属铬，电耗约18.5 (kW·h) /kg，纯度为99.2～99.4%片状金属铬，含氧0.3～0.5%，呈脆性。

铬酸酐电解 CrO_3 是由重铬酸钠加硫酸处理而获得的。电解槽内操作数据如下：电解槽内铬酸300 g/L；温度84～87℃；电流密度9500 A/m²；电流效率6～7%。当每周操作为80～90 h时，可获得1000g电解金属铬。全过程电流效率很低，是因为在阴极上析出氢气，从而提高了阴极液的pH值，当pH值在4以上时，析出 $Cr(OH)_3$ 和 $Cr(OH)_2$，引起阴极局部钝化，因为有六价离子变成金属铬需要六个电子，所以更降低了电流效率。由于控制 CrO_3：SO_4 的比值低于100，才能获得含氧量为0.01%的金属铬。

用铬酸酐和铬铵矾电解获得的金属铬含铁量和含氧

量相当，含氧量为0.02%，氮含量为0.0025%，氢含量为0.009%。

1.4.3. 金属铬提纯

电解法获得的金属铬含有相当高的氧，在室温下呈脆性，可满足生产不锈钢、耐蚀铝合金、焊条要求。但对要求韧性时，可用氢还原法、碘化法、钙精炼法去氧。

1.4.3.1. 氢还原法　电解金属铬碎片放入封闭式的电炉中加热，通入干净的氢，加热到1200～1500℃，金属铬中的氧大幅度降低了，且氮含量也有所下降，但对其它杂质没有什么影响。经过氢处理的金属铬含氧量0.005%，含氮量0.001%。

1.4.3.2. 碘化法　将电解金属铬和碘放入真空管中，加热真空管中的电阻丝，可生成碘化亚铬，并使其扩散到电阻丝上，分解为铬并沉积形成铬，释放出来的自由碘再形成碘化亚铬，这样不断循环完成碘化过程为循环法，这个方法的缺点是一些气体及金属杂质也带了过去并与铬同时析出，由于这个原因，循环法经过改进而成为直流法，这个方法的特点是碘化和析出是分开进行的，碘化亚铬将与残余杂质及未起反应的铬分离开。净化的碘化亚铬再汽化并通过热的电阻丝，铬就析出而碘被放出。生成碘化亚铬的温度约在900℃，此时电阻丝的温度应在1000～1300℃范围内。直流法的效率相当低，铬的回收率仅有10%，得到的金属铬含氧量0.0044%，氮含量0.0013%，氢含量0.00008%，碳含量0.002%，其它杂质也很低。

1.4.3.3. 钙精炼法　铬与钙在衬钛的钢罐中于1000℃进行还原反应，金属钙的加入量约为总料量的3%，放入钢罐的一端，并把金属铬粉放在钙的上面，钢罐封闭后抽真空并加热到反应温度，当压力保持在2.7Pa左右，直到汽化的钙从钢罐中冲出，进到冷管内立即冷凝，这样实际上就封断了真空系统，并让钢罐中钙汽的压力上升，直至达到反应温度，反应的全部时间约为14h。金属铬的典型成分：氧、氮、碳、硫、铁分别为0.027%，0.0018%，0.008%，0.012%，0.015%。

碘化法和钙精炼法获得的金属铬价格昂贵，产量低，仅用于实验室等，在工业生产中不能广泛推广和应用。

2. 铬合金

2.1. 铬铁合金[5,6]

直至20世纪60年代高碳铬铁还是在间歇式操作的还原电炉中冶炼，封闭式电炉问世后，才逐渐改为在该类型电炉中进行冶炼，采用自焙电极，镁砖炉衬，容量为9000～10500kVA的三相电炉。用铬铁矿、硅石、焦炭作原料，混均后连续不断的加入炉内，在电极周围均匀下降，CO在炉料表面均匀的逸出，封闭式电炉可回收煤气再利用。有规则地每间隔一段时间从出铁口放出液态高碳铬铁和熔渣，将铁水浇注成锭，熔渣弃掉。冶炼1吨高碳铬铁消耗铬铁矿1950 kg，硅石130kg，焦炭500kg，用电量约为3400kW·h，Cr回收率91%。

冶炼硅铬合金是在半封闭式三相还原电炉内进行，炉子容量为12500kVA～20000kVA，冶炼方法有一步法和二步法两种，一步法也叫有渣法，用铬铁矿、硅石、焦炭配入熔剂冶炼。铬的回收率高达98%，合金中含碳量也较低，由于炉渣过于粘稠，不易控制，用此法不多。二步法也叫无渣法，生产硅铬合金使用的主要原料有硅石、焦炭、再制铬铁和钢屑，铬的回收率达94%，含碳量小于0.05%。二步法冶炼一吨硅铬合金用电量约为5000kW·h，消耗650kg再制铬铁、1100kg硅石，600kg焦炭，100kg钢屑。

中、低碳铬铁至今仍在酸口式精炼电炉中冶炼，采用炭素电极，镁砖炉衬，容量为3500kVA～5000kVA三相电炉，用铬铁矿、硅铬合金、石灰作原料，主要靠电能熔化炉料，依靠硅铬合金中的硅还原铬铁矿中三氧化二铬。出炉时，液态铬铁和熔渣同时流入铁水罐中，然后进行渣铁分离，铁水注锭，渣抛弃。得到产品含碳量为0.15%。每冶炼1吨中、低碳铬铁耗电量约800kW·h，Cr回收率80%，消耗铬铁矿1600kg，硅铬合金600kg，石灰1200kg。中、低碳铬铁用于生产低碳合金钢，由于氩氧炼钢(AOD)法的诞生，不严格控制铬合金的含碳量，一般都用装料级铬铁取代中、低碳铬铁。中、低碳铬铁也可用吹氧法冶炼，将氧气直接吹入液态高碳铬铁中，使其脱碳得中、低铬铁，使用的设备是转炉，吹氧方式有侧吹、底吹、顶吹和顶底复吹。此法的优点是铬的总回收率可提高10%以上，简化了生产过程。

生产微碳铬铁有三种方法。其一，电硅热法，即在电炉中用硅铬合金中的硅还原铬矿中的Cr_2O_3，而得到含碳量低于0.06%的微碳铬铁。其二，波伦法，仅在铁水包中以液态硅质还原剂还原融熔铬矿中Cr_2O_3，得到含碳量为0.009%的微碳铬铁。其三，真空固体脱碳法，是将磨细的高碳铬铁粉进行氧化焙烧，焙烧后的冷料再次磨细，配入未焙烧的高碳铬铁粉和粘结剂压制成砖坯，放入卧式真空炉，在真空状态下加热进行脱碳反应。可生产出含碳0.01～0.03%的微碳铬铁。

铬铁主要用于冶金工业，在钢中加入铬可在不同程度上增强钢的性能，含10～14%Cr，小于0.15%C的钢用于制造透平机轮叶、气门座、连杆及气门阀等，含15～18%Cr的钢，在常温和高温下抗浓硝酸能力很强，用以制造化学设备，含20～30%Cr的钢用于铸造。而炼制不锈钢、耐热钢、电阻合金则使用微碳铬铁。

根据中华人民共和国国家标准（GB 5683—87)、(GB 4009—83)，含碳量不同的铬铁合金代表牌号的成分如表4。

表4 铬铁合金的国家标准，%

铬铁	微碳	低碳	中碳	高碳	硅铬
牌号	FeCr69C 0.10	FeCr55C25	FeCr69C2.0	FeCr67C9.5	Cr30Si40
Cr	63.0～75.0	63.0～75.0	63.0～75.0	62.0～72.0	30
C	0.10	0.25	2.0	9.5	0.05
Si	1.0	2.0～3.0	1.5	3.0	40
P	0.03	0.04～0.06	0.03	0.03	0.02～0.04
S	0.025	0.03～0.05	0.025	0.04～0.06	0.01

2.2. 铬基合金[7]

20世纪50年代中国开始了铬合金高温材料的研究。由于铬合金的塑性-脆性转变温度高于室温，特别是高温时暴露在空气中，由于氮的渗入，使合金塑性变坏，冲击韧性也达不到使用要求，使其在喷气发动机的涡轮叶片和导向叶片等方面未能得到应用。60年代初，美国斯克拉格斯(D. V. Scruggs)等研制出弥散强化型Cr-MgO合金（Chrome-30）有较好的室温塑性，在1000℃～1200℃温度，材料表面形成$MgO \cdot Cr_2O_3$尖晶石结构，因此合金具有抗高温氧化和抗熔蚀性。这种合金已用作制造燃气机的火焰稳定器、高温热电偶套管等零件。氮、氧和碳这种间隙元素能提高铬合金室温塑性，添加可净化杂质的合金元素（如钇、镧）也能提高铬合金的室温塑性。

铬合金的固溶强化元素有铌、钽、钨、钼等，ⅣA族和ⅤA族元素的硼化物、碳化物和氧化物可作为合金沉淀强化相，有的合金采用固溶强化和沉淀强化相结合的方法来提高它们的强度，如C-207和Cl-41［Cr-7.1Mo-2Ta-0.09C-0.1(Y+La)］是用钨或钼固溶强化的，同时也有用碳化物沉淀强化，并用钇和镧作净化剂，以提高抗氧化性能。这两种合金在1093～1149℃范围内，都有较高的抗拉强度100～150MPa（10～15 kgf/mm²）。Bx-4合金是铸造合金，塑性较差。

表5 典型铬合金成分和塑性-脆性转变温度

牌号	化学成分(%)	塑性-脆性转变温度℃	生产方法
Chrome-30	Cr-6MgO-0.5Ti	−12	粉末冶金
C-207	Cr-7.5W-0.8Zr-0.2Ti-0.1C-0.15Y	121	熔炼-变形加工
Alloy E	Cr-2Ta-0.5Si-0.1Ti	24	熔炼-变形加工
Bx-4	Cr-32Ni-1.5W-0.3V-0.2Ti-0.08C	差	铸造

生产铬合金锭，主要采用自耗炉熔炼，也可用感应炉熔炼、熔炼时用惰性气体保护。铬合金锭约在1200℃下挤压开坯，然后在800～900℃下锻造和轧制成材，丝材生产是将开坯的棒材在旋锻机上继续变形加工，加工过程中的中间退火温度随加工变形量的增大而递减，在200～250℃下拉拔成直径0.1～0.5mm的丝材。生产弥散型Cr-MgO型合金系是将电解铬粉末、MgO粉末和其它元素粉末混合，压制成型，用粉末冶金工艺制作。

几种典型铬合金的成分和塑性-脆性转变温度见表5。

3. 用途

铬在冶金工业中用来生产耐热合金，即超耐热、耐磨、耐腐蚀合金，也就是镍基合金中的铬镍合金，耐盐酸镍基合金，镍铬钛耐热合金等。也用于生产可焊接的不锈钢、高级不锈钢，这些合金用于原子发电站的加热炉，气体涡轮机，飞机发动机，化学装置等。铬用于生产耐蚀铝合金和高强度铝合金等，主要用在汽车部件、容器、飞机、车辆、船舶的结构材料等。粉状铬用于特殊钢的焊条涂料。铬在化学工业中用来生产化合物，用于染料、鞣革和催化剂等。

4. 规格与分析方法

4.1. 质量标准与规格

由于金属铬的生产方法不同，而质量指标也各异，但对其有害杂质的控制是非常严格的，例如对Sn、Sb、Bi、As的含量要求不大于0.001%，而Pb的含量要求不大于0.0005%。几个典型的质量标准如表6。

金属铬表面无夹杂及氧化膜，呈块状。

4.2. 分析方法

根据中华人民共和国国家标准GB 4702化学分析标准。对于金属铬锭所含铬分析用容量法，对Pb、Sn、Sb、Bi、As等杂质，可采用比色法，硫用燃烧法。

5. 安全与防护

生产金属铬主要有铝热法和电解法两种。用铝热法

表6 金属铬质量标准

标准	牌号	成分，%										
		Cr≥	Fe	Si	Al	Cu	C	S	P	N	H	O
GB 3211—87	JCr99-A	99.0	0.35	0.25	0.30	0.02	0.02	0.02	0.01	0.05	0.01	0.50
	JCr99-B	99.0	0.40	0.30	0.30	0.04	0.02	0.02	0.01	0.05	0.01	0.50
	JCr98.5 A	98.5	0.45	0.35	0.50	0.04	0.03	0.02	0.01	0.05	0.01	0.50
	JCr98.5-B	98.5	0.50	0.40	0.50	0.06	0.03	0.02	0.01	0.05	0.01	0.50
	JCr98	98	0.80	0.4	0.80	0.06	0.05	0.03	0.01	0.05	0.01	0.50
ASTM A 481—73	A	98.0	0.35	0.15	0.003	0.050	0.050	0.030	0.01	0.05	0.01	0.01
	B	99.0	0.35	0.10	0.001	0.050	0.050	0.010	0.01	0.020	0.003	0.1
ГОСТ 5905—79	99A	99.0	0.6	0.3	0.2	0.01	0.03	0.02	0.02	0.04	—	—
	99Б	99.0	0.6	0.3	0.5	0.01	0.03	0.02	0.02	0.05	—	—
	98.5	98.5	0.6	0.4	0.5	0.02	0.03	0.02	0.02	—	—	—
	98.0	98.0	0.8	0.5	0.7	0.04	0.04	0.03	0.03	—	—	—

生产时，由于炉料要预热，注意预热温度不能过高，否则将发生事故，在冶炼过程中产生蘑菇云状的烟气，其中含有铅、砷及二氧化硫，对人身、大气层有污染，要治理防护。

表7 1990年主要国家金属铬生产能力

国家	生产方法	生产能力,t	备注
日本	电解法	3600	
	铝热法	1200	
美国	电解法	3000	
	铝热法	(6000)	停止生产
英国	铝热法	1500	
		(500)	停止生产
德国	铝热法	(700)	停止生产
法国	铝热法	(700)	停止生产
中国	铝热法	1500	
合计	电解法	6600	
	铝热法	4200	

相应的环境保护措施，一般用袋式过滤器对烟气净化除尘。

电解法生产时，在制备溶液和电解过程中产生六价铬（见铬化合物）污水，对这些污水要进行处理，车间要加强通风措施。

根据国家标准GB 4911—85钢铁工业污染物排放标准与TJ 36—79工业企业设计卫生标准执行。

六价铬化合物的污水排出口规定小于0.5mg/L，废气含尘量的最高容许排放浓度150 mg/m³。

6. 经济状况[2]

近十年来金属铬的装备能力基本上没有变化，这是因为金属热法的设备简单，生产能力伸缩性大，在不增加能力的情况下，即可生产出大量的产品。主要国家金属铬生产能力如表7。

近十年金属铬的生产量比较平稳，约在11000～12000 t水准，没有出现高峰和低谷。

金属铬的价格[8]视其主要成分和杂质含量而定，1992年3月金属通报公布的价格：电解法产品2.80～3.10美元/磅。铝热法产品含Cr99%，2.25～2.35美元/磅，含Cr 99.4%，4.5～4.7美元/磅。

参考文献

[1] C.C. 戈尔拉诺夫著，傅茵平译，《铬铁矿》，中国工业出版社，北京，1965。

[2] "合金铁年鉴"，1991(日文)。

[3] [西德]G·福尔克特，K.D. 弗兰主编，俞辉、顾镜清译，许广湘校，《铁合金冶金学》，上海，科学技术出版社，上海，1978。

[4] 周进华主编，《铁合金生产技术》，冶金工业出版社，北京，1991年。

[5] 李春德主编，《铁合金冶金学》，冶金工业出版社，北京，1991。

[6] 袁考惇，朱觉译，《铁合金》，冶金工业出版社，北京，1957年。

[7] Wain, H. L., "Ductile Chromium and its Alloys", p27, Am. Soc. for Metals, Cleveland, 1957.

[8] *Metal Bulletin*, 1992. 3.

gehuahewu

铬化合物 Chromium Compounds

丁　翼　上海无机化工研究所
纪　柱　天津化工研究院

1. **综述**…… 858
1.1. 历史沿革…… 858
1.2. 资源概况…… 858
1.3. 铬化合物的产品系列…… 860
1.4. 性质…… 860
1.4.1. 物理性质…… 860
1.4.2. 一般化学性质…… 860
1.4.3. 络合性能…… 861
1.4.4. 钝化作用…… 861
1.5. 毒性…… 861
2. **铬酸钠**…… 861
2.1. 性质…… 861
2.2. 制法…… 862
2.2.1. 有钙焙烧法…… 862
2.2.2. 无钙焙烧法…… 863
2.2.3. 其它制法…… 863
2.3. 用途…… 863
2.4. 经济性…… 864
2.5. 产品规格…… 864
2.6. 安全与贮运…… 864
2.6.1. 安全…… 864
2.6.2. 贮运…… 864
2.7. 三废治理…… 864
2.7.1. 铬渣治理…… 864
2.7.2. 含铬铝泥的治理…… 865
2.7.3. 含铬废水处理…… 866
2.7.4. 含铬废气处理…… 866
3. **重铬酸钠**…… 867
3.1. 性质…… 867
3.2. 制法…… 867
3.2.1. 硫酸法…… 867
3.2.2. 硫酸氢钠法…… 868
3.2.3. 碳化法…… 869
3.3. 用途…… 869
3.3.1. 铬酸盐颜料…… 869
3.3.2. 印染…… 869
3.3.3. 木质素磺酸盐…… 869
3.3.4. 金属缓蚀…… 869
3.4. 产量及消耗…… 870
3.5. 产品规格…… 870
3.6. 安全、贮运…… 870
3.6.1. 安全…… 870
3.6.2. 贮运…… 870
4. **铬酸酐**…… 870
4.1. 性质…… 870
4.2. 制法…… 870
4.2.1. 间歇法…… 870
4.2.2. 连续法…… 872
4.2.3. 离心法…… 872
4.3. 用途…… 872
4.3.1. 木材防腐与阻燃…… 872
4.3.2. 镀铬…… 873
4.3.3. 催化剂…… 873
4.4. 产量…… 873
4.5. 产品规格…… 873
4.6. 安全、贮运…… 873
4.6.1. 安全…… 873
4.6.2. 贮运…… 874
5. **重铬酸钾**…… 874
5.1. 性质…… 874
5.2. 制法…… 874
5.3. 用途…… 875
5.4. 经济性…… 875
5.5. 产品规格…… 875
5.6. 安全、贮运…… 875
6. **碱式硫酸铬**…… 875
6.1. 性质…… 875
6.2. 制法…… 875

6.2.1. 糖还原法…… 875
6.2.2. 二氧化硫还原法…… 875
6.3. 用途…… 876
6.4. 经济性…… 876
6.5. 产品规格…… 876
6.6. 安全、贮运…… 876
6.6.1. 安全…… 876
6.6.2. 贮运…… 876
7. 三氧化二铬…… 876
7.1. 性质…… 876
7.2. 制法…… 876
7.2.1. 铬酐热分解法…… 876
7.2.2. 重铬酸钾硫黄还原法…… 876
7.2.3. 铬酸钠还原法…… 877
7.2.4. 重铬酸钠用硫酸铵分解法…… 877
7.3. 用途…… 877
7.3.1. 颜料…… 877
7.3.2. 研磨剂…… 877
7.3.3. 耐火材料…… 877
7.3.4. 制金属铬及含铬合金…… 877
7.4. 经济性…… 877
7.5. 产品规格与分析方法…… 877
7.6. 安全、贮运…… 877
8. 其它铬化合物…… 877
参考文献…… 879

1. 综 述

1.1. 历史沿革[1~2]

1766年俄国列曼在乌拉尔发现一种具有鲜艳红橙色的未知矿物，1797年法国沃奎林将此矿物依次用碳酸钾分解，酸处理及碳还原，得到银白色金属，并确定该金属为一种新元素，命名为铬。铬的希腊词原意为色，因该元素的化合物均有色。列曼发现的红橙色矿物即为铬酸的铅盐，为铬铅矿。此后，铬化学得以迅速发展。1798年确定铬是铬铁矿的基本成分，而铬铁矿是铬及其化合物的唯一工业原料。铬元素认定后不久就发现了用铬铁矿、纯碱及石灰焙烧制铬酸钠的方法。1816年英国库兹即由此制得铬酸铅等颜料。1840年法国冉克棱由铬铁矿与石灰焙烧制成铬酸钙，再用硫酸酸化成重铬酸钙，经复分解制得重铬酸钠及重铬酸钾。

1820年铬用于媒染，1858年发现铬适于鞣革并于1884年用于皮革工业，两者都是铬配位化学的重要发现。1926年6价铬用于电镀，1978年左右三价铬电镀实现工业化。

中国1958年开始生产重铬酸钠，以前靠进口重铬酸钠制取铬鞣剂及铬颜料。此后又陆续建立金属铬、重铬酸钾、铬酐、碱式硫酸铬等的生产。

1.2. 资源概况[1~4]

铬是地壳中分布较广的元素，其含量约占地壳的0.006%，其丰度在29个生物要素中排第4位，在非气态元素中排第17位，比人们熟悉的铜、锌、铅、镍都要多。

自然界发现的含铬矿物近30种，但仅铬铁矿有开采价值。其化学式为 $(Fe^{2+}, Mg)(Cr, Al, Fe^{3+})_2O_4$，晶体结构为立方晶系的尖晶石型，故又称铬尖晶石。

世界铬铁矿矿藏集中分布于非洲南部。1986年美国资料确认世界总贮量为3.4Gt。其中南非地区2.3Gt占67.6%；津巴布韦1Gt，占29.7%；芬兰贮量超过10Mt；不足10Mt的依次为印度、土耳其、古巴、菲律宾、阿尔巴尼亚、巴西、伊朗、乌达加斯加。前苏联曾报道其铬铁矿的贮量占世界第一位，但未见具体数据公布[1]。

中国铬矿资源不多，主要分布在西藏，其贮量约4.5Mt，其次在新疆、内蒙古、青海、甘肃、陕西、河北等省区。

世界铬铁矿开采量1973年为6.36Mt，年产100kt以上的国家和地区有9个，500kt以上的有前苏联、南非、土耳其、阿尔巴尼亚和菲律宾。1981年世界总产量约9.3Mt，其中南非地区2.87Mt占31%；前苏联2.4Mt，占28%；阿尔巴尼亚1.14Mt，占12%。

表1 商品铬矿分类

成分	美国矿业局			前苏联 ГМТУ 9—58—70		
	冶金	耐火材料	化工	冶金	耐火材料	化工
Cr/Fe，比值≥	3			3		
Cr_2O_3，%≥	48	34	44	50	45	50
$Cr_2O_3+Al_2O_3$，%≥		58				
Fe_2O_3，总%≤		17				
SiO_2，%≤	8	6	5	7	8	8
S，%≤	0.08					
P，%≤	0.04			0.008		
CaO，%≤		1			1.3	

表2　铬矿组成①　　%(重量)

产地＼成分	Cr_2O_3	Fe_2O_3总	Al_2O_3	MgO	CaO	SiO_2
中国,西藏	52.63	13.31	9.66	17.59	0.38	4.66
新疆(富)	37.41	15.24	24.24	19.69	0.33	4.66
甘肃(富)	33.73	17.67	11.52	19.89	0.66	11.98
内蒙	21.28	11.83	13.27	25.92	0.57	16.52
前苏联	52.7	13.1	9.7	14.4	1.0	4.7
南非地区,化工用	44.51	27.56	15.36	10.68	—	3.24
土耳其	43	16.2	18.7	17.1	0.6	4.5
印度②	49.31	15.29	9.79	15.54	0.98	6.38
阿尔巴尼亚②	35.64	13.85	6.11	25.78	1.22	11.8

① 除表中所列主要成分外,一般铬矿尚含 TiO_2、MnO_2,南非地区铬矿含 V_2O_5,前苏联铬矿含 NiO,这些成分含量一般<0.5%,一般铬矿含约 ppb 级的铂系金属。

② 作者参与分析的化验结果。

世界铬铁矿主要出口国为前苏联,南非地区,菲律宾、土耳其和阿尔巴尼亚,1973年前4国出口量占世界总出口量的90%。其中前苏联和南非地区分别占34.1%及31.7%。主要进口国为日本、美国、西德和法国,1973年四国进口占世界总进口量的72.1%,日本和美国的进口量分别为世界总进口量的29.7%及23.2%。

按用途分类,商品铬矿分为冶金、耐火材料及化工三类。美国和前苏联对三类组成情况如表1所示。

表1说明化工用铬铁矿要求品位高,硅含量低,以降低碱性氧化焙烧时的纯碱与石灰消耗。

按用途分的铬矿消费比例中,冶金工业最大占一半以上。80年代初美国冶金用铬矿占54%,化工占32%,耐火材料占14%。日本70年代末冶金用铬矿占91.5%,耐火材料占5.6%,化工占1.4%。

中国80年代以前开采的铬铁矿很少,自西藏探明有高品位矿藏后,产量逐渐上升,目前藏南铬铁矿的生产

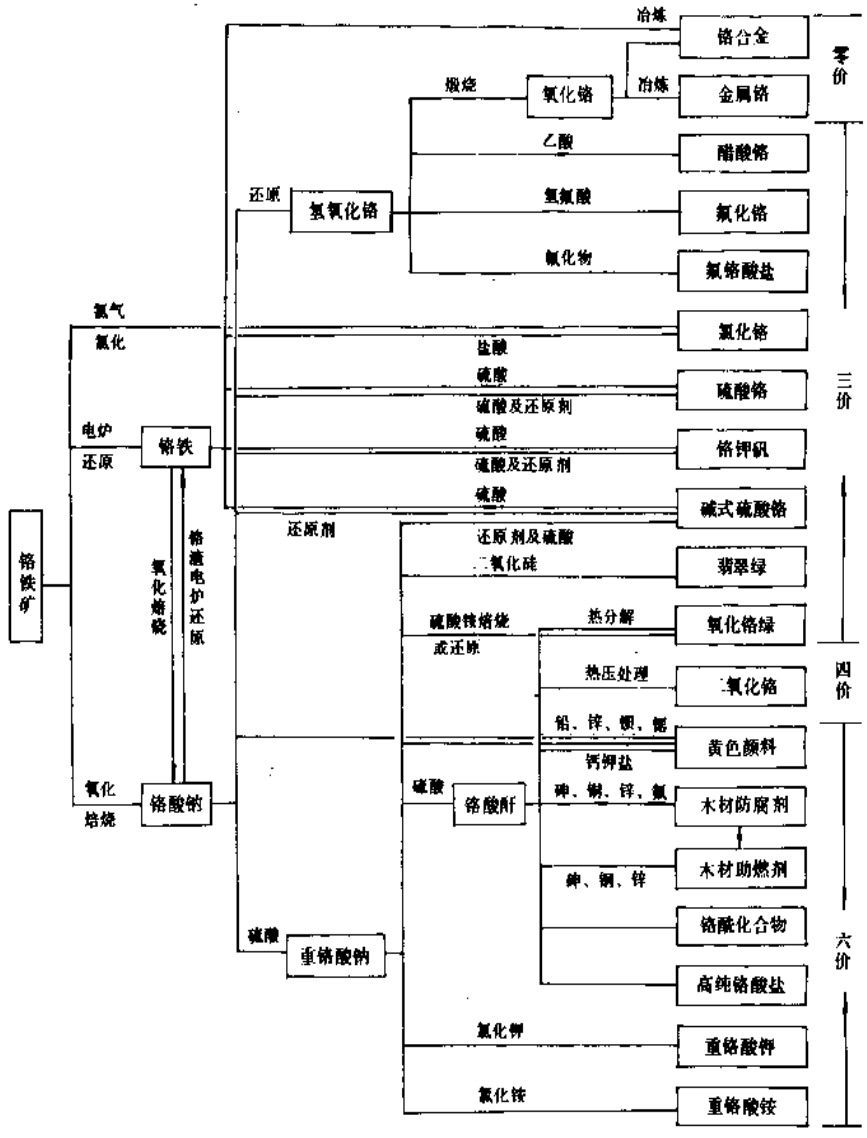


图1　铬化合物产品系列

能力约100kt，此外，新疆生产并出口少量耐火材料用铬铁矿，其它地区零星生产少量低品位铬矿。中国工业用铬矿主要靠进口，早期来自前苏联、越南、阿尔巴尼亚，其后为印度、土耳其、菲律宾，近年进口南非地区铬铁矿。

各地铬铁矿组成见表2。

1.3. 铬化合物的产品系列

各种铬化合物的产品系列见图1。

1.4. 性　质[1~2,4,5]

1.4.1. 物理性质

铬是元素周期表第Ⅵ族副族元素，原子序数24。外层电子为$3d^5$，$4s^1$，这6个电子易于脱离，从而显示金属特性，最大化合价为+6。尽管有资料提出羰基铬化合物$Na_2[Cr(CO)_5]$及$Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$中Cr显示-1及-2价，但仍有待详细证实。

元素铬为银白色的金属，莫氏硬度为9，是所有金属中最硬的。铬的熔点1930℃，沸点2480℃。

氧化铬Cr_2O_3的摩氏硬度也是9，仅次于金刚石，与刚玉（α-Al_2O_3）相同，用作研磨剂及光学玻璃的抛光剂。氧化铬熔点高达2266±25℃，是高级耐火材料。

几乎所有铬化合物均有鲜艳的颜色，铬化合物是最重要的无机颜料。

Cr(Ⅲ)化合物大都为绿色或紫色，典型的绿色颜料是氧化铬绿Cr_2O_3，铬翠绿$Cr(OH)_3$，磷酸铬$CrPO_4\cdot 4H_2O$，翡翠绿$NaCrSi_2O_6$。

Cr(Ⅵ)化合物为黄色及橙色。黄色颜料有铅铬黄$PbCrO_4$，锌铬黄$ZnCrO_4$，钡铬黄$BaCrO_4$，锶铬黄$SrCrO_4$及铬酸钡钾$K_2Ba(CrO_4)_2$。Cr(Ⅲ)及Cr(Ⅵ)颜料除具有一般颜料的优良性能外，大都还有良好的防锈功能。

其它价态的铬化合物亦有特殊的颜色，如Cr(Ⅴ)的$Ba_3(CrO_4)_3$为墨绿色，CrO_2为暗棕色或黑色，Cr(Ⅱ)的硫酸亚铬铵$CrSO_4\cdot(NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O$为蓝色，Cr(Ⅰ)的$(C_6H_5C_6H_5)_2Cr_2I$为橙色，零价的$(C_6H_5)_2Cr$为棕色。

1.4.2. 一般化学性质

下面为各种价态铬的标准氧化还原电位。

$$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e\longrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O \qquad +1.33V$$
$$Cr_2O_7^{2-}+14H^++8e^-\longrightarrow 2Cr^{2+}+7H_2O \qquad +0.9V$$
$$Cr_2O_7^{2-}+14H^++12e^-\longrightarrow 2Cr+7H_2O \qquad +0.4V$$
$$CrO_4^{2-}+4H_2O+3e\longrightarrow Cr(OH)_3+5OH^- \qquad -0.13V$$
$$Cr^{3+}+3e^-\longrightarrow Cr \qquad -0.91V$$
$$CrO_2^-+2H_2O+3e^-\longrightarrow Cr+4OH^- \qquad -1.2V$$
$$Cr(OH)_3+3e^-\longrightarrow Cr+3HO^- \qquad -1.3V$$
$$Cr^{3+}+e^-\longrightarrow Cr^{2+} \qquad -0.41V$$
$$Cr^{2+}+2e^-\longrightarrow Cr \qquad -0.5V$$

氧化还原电位说明Cr(Ⅵ)有强氧化性，特别是在酸性介质中。重铬酸钾及铬酐是应用最广泛的氧化剂，用于火柴，焰火工业，在有机合成中用于制取香料、医药。

用Na_2S、S、SO_2、甲醛等还原铬酸盐或重铬酸盐是制取硫酸铬，铬钾钒及碱式硫酸铬等鞣革剂，以及制取$Cr(OH)_3$进而生产多种铬盐的主要方法。由于Cr(Ⅵ)的强氧化性，有些还原反应可以使用廉价原料在碱性条件完成，例如铬矿焙烧浸取后含有过量碱的铬酸钠溶液可用Na_2S或S还原成$Cr(OH)_3$，铬酸钠或重铬酸钠不必加酸即可用SO_2还原制铬鞣剂。

Cr(Ⅵ)的强氧化性是引起铬中毒的主要原因，也是用于杀菌灭藻、木材防腐的重要依据。重铬酸钾与硫酸配制的铬酸洗液正是利用Cr(Ⅵ)强氧化性彻底破坏器皿上的有机物，是Cr(Ⅵ)用于有机物氧化的特例。

Cr(Ⅵ)化合物的热稳定性小。遇热能不同程度地分解，CrO_3将分解成Cr_2O_3，这是制颜料级氧化铬绿最简捷的方法。$(NH_4)_2Cr_2O_7$受热发生自氧化还原，生成的微细Cr_2O_3是光学玻璃的抛光剂。

Cr(Ⅲ)是稳定的。室温下要使其氧化必须用比重铬酸钾更强的氧化剂，如过氧化钠，过硫酸铵，高锰酸钾，高氯酸等。但在强碱性条件下加热，Cr(Ⅲ)包括极稳定的铬铁矿也可在NaOH（>400℃）或Na_2CO_3（>800℃）存在下用空气氧化，这就是工业上制造铬酸钠的方法。

Cr(Ⅱ)不稳定有强烈的还原作用，易被空气氧化成Cr(Ⅲ)。Cr(Ⅲ)亦可用强还原剂如金属镁、铝，次磷酸还原为Cr(Ⅱ)。Cr(Ⅳ)及Cr(Ⅴ)化合物均有氧化性，不够稳定；唯CrO_2较稳定，是高级磁性材料。

一般说来，低价铬为碱性，高价铬具有酸性。但仅两价的$Cr(OH)_2$为典型碱性化合物。三价$Cr(OH)_3$具有两性，高pH时它显示酸性，H_3CrO_3或$HCrO_2$称亚铬酸，铬矿碱性焙烧时生成的中间物$NaCrO_2$及$CaCr_2O_4$就是亚铬酸的盐，$Cr(OH)_3$在NaOH或KOH中溶解生成$NaCrO_2$及$KCrO_2$。在低pH时，$Cr(OH)_3$与各种酸形成相应的铬盐，如$CrCl_3$、$CrPO_4$、$Cr_2(SO_4)_3$等，在中等pH，$Cr(OH)_3$以絮状沉淀析出。

Cr(Ⅵ)呈现酸性，铬酐CrO_3就是铬酸H_2CrO_4的酐，Ⅵ副族的铬酸及其盐同主族H_2SO_4及其盐相似，两者的铅盐及碱土金属Ca、Sr、Ba盐均难溶于水，两者均易二聚形成焦硫酸$H_2S_2O_7$及重铬酸$H_2Cr_2O_7$，只是铬酸的酸性较硫酸弱。铬酸的一级离解常数$H_2CrO_4\rightleftharpoons H^++HCrO_4^-$　$K_1=0.18$，属于中强酸，但二级离解常数$HCrO_4^-\rightleftharpoons H^++CrO_4^{2-}$　$K_2=3\times10^{-7}$非常小，当高浓度时$HCrO_4^-$难以离解而发生二聚，$2HCrO_4^-\rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}+H_2O$的平衡常数$K=43.5$。

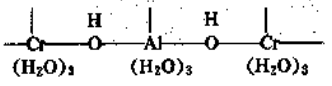
Cr (Ⅵ) 与更强的酸性阴离子生成铬酰化合物，例如 CrO_2Cl_2 是铬酐生产中副产的剧毒物。CrO_3 还可与卤化物生成 $K(CrO_3Cl)$，$NH_4(CrO_3F)$。

Cr (Ⅲ) 与 Cr (Ⅵ) 可彼此结合生成多种化合物，如具有致癌作用的铬酸铬 $2Cr_2O_3 \cdot CrO_3 \cdot xH_2O$，铬矿焙烧的中间物铬酸亚铬酸钙 $9CaO \cdot 4CrO_3 \cdot Cr_2O_3$。

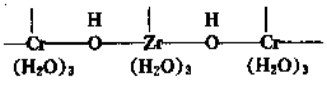
1.4.3. 络合性能

铬与有自由电子对的分子、有机基团、多种离子形成配价键，构成稳定络合物。

皮革工业中使用最广泛的铬鞣剂，在制备及水溶液陈化时，碱式硫酸铬形成 $(H_2O)_3—Cr(H)—O—Cr(H)(H_2O)_3$ 型多核络合物。后者鞣革时同皮中的胶原生成多个交联键，从而使皮变成革，并赋予形成的革以弹性、柔软、光滑等优良性能。不仅如此，通过 Cr 的桥梁作用，还可以使 Zr、Al 等经多核络合物 (1)、(2) 而同皮中胶原络合。这就是 Cr-Al，Cr-Zr 等复合鞣剂，有铬鞣剂同样鞣制效果，但可减少铬的消耗并降低铬的污染。



(1)



(2)

CrO_4^{2-} 及 Cr^{3+} 可同木材中的纤维素、木质素以及多种二糖，邻甲氧苯基形成配位络合物（也生成某些共价化合物），并通过 Cr 的桥梁作用将难以同木材结合的 As^{5+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、F^- 等一起牢固地固定在木材内，使处理过的木材具有防虫灭菌及阻燃等优良性能，这就是含铬水性木材防腐剂及阻燃剂的工作原理。

络合作用使乙酸铬、氯化铬、氟铬酸盐用于媒染。Cr^{3+} 与木质素磺酸盐形成的络合物用作钻井泥浆稀释剂与稳定剂。

$Cr_2(SO_4)_3$ 难溶于水，但形成碱式硫酸铬 $Cr(O) \cdot SO_4(H_2O)_6$，铬钾矾 $KCr(SO_4)_2(H_2O)_{12}$ 及铬铵矾 $(NH_4)Cr \cdot (SO_4)_2(H_2O)_{12}$ 后，由于存在 $Cr(H_2O)_5(OH)^{2+}$，$Cr(H_2O)_5SO_4^+$ 等络离子而使溶解度大增，从而可用于鞣革。

1.4.4. 钝化作用

铬的氧化还原电位处在 Zn 和 Fe 之间，似乎应当被稀酸溶解，且将在空气和水中像 Fe 那样生锈。实际上铬在这些介质中均极稳定，仅在较高温度才与氧及其他非金属化合。这是因为金属铬遇空气迅速氧化形成了一层极薄而致密的 Cr_2O_3 膜，将内部金属与外部介质隔绝，从而保护内部金属不再氧化，这就是铬的钝化作用。

镀铬就是利用电解将铬沉积在阴极的金属表面，形成一层光亮、致密的高硬度铬保护层。

另一种金属保护法是用铬酸盐或重铬酸盐溶液处理金属表面。此时 Cr^{6+} 同金属表面作用，在后者表面形成坚硬致密的氧化物保护膜，这就是冷却用循环水中铬系水质稳定剂的阻蚀原理，是许多铬酸盐生产装置可用碳钢制作的缘故，也是铬酸盐类颜料具有防锈功能的原因。

1.5. 毒　性[1,2,4,5]

铬是生物体内必需的微量元素之一，其含量植物为 0.23～1ppm，动物为 0.075～1ppm，正常人的肺、肾、肝、脾、胃含铬的最大值 50～980ppm。动植物直接、间接从土壤及水吸取铬，土壤含铬约 100ppm，水含 0.18ppb。人体每天需铬约 700μg，从食物和水中摄取。

但过量铬对人类及动植物均有害。铬化合物对人体的危害与价态及水溶性有关。金属铬及其合金以及三价铬化合物对人体无害（但高浓度粉尘和雾滴例外）。可溶性六价铬引起粘膜发炎、溃疡，甚至鼻穿孔；引起皮肤湿疹，形成难以愈合的“铬疮”；引起喘息性支气管炎；误服将引起胃粘膜充血，甚至内脏出血，其成人致死量为 3～5g。

6 价铬中微溶于水的盐有致癌作用，易溶及极难溶的盐无致癌性。几个国家的统计均证明：60 年代以前铬盐厂及铬黄颜料厂工人的肺癌发病率是平均值的 3～5 倍甚至 19 倍。在大量试验及统计的基础上，美国国家职业安全与健康学会 (NIOSH) 1975 年，西德研究委员会 (DFG)，1984 年先后宣布铬酸钙、铬酸铬（均为铬盐厂副产物）、铬酸锌及铬酸锶（铬黄颜料厂产品）当致癌物。

铬致癌潜伏期较长。人在含铬 0.5～1mg/m³ 的空气中工作 6～9 年有可能发生肺癌。其潜伏期可能长达 20～30 年。死于肺癌的铬盐工人，其肺含铬 1300～98870ppm，而正常人为 0～330ppm。

2. 铬酸钠[1,2,4]

2.1. 性　质

铬酸钠 [7775-11-3]，Na_2CrO_4，分子量 162，是铬化合物的母体产品。常以溶液形式出售或用以生产其它铬化合物。工业产品为四水结晶 $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$，系黄色棱状晶体，加热于 68℃失水生成 α-型无水铬酸钠，413℃转变为 β-型，792℃熔融。

铬酸钠易溶于水，20℃溶解度为 44.3%。其水合物除四水外，还有六水及十水物。

铬酸钠具氧化性，易为常用还原剂还原为三价铬。

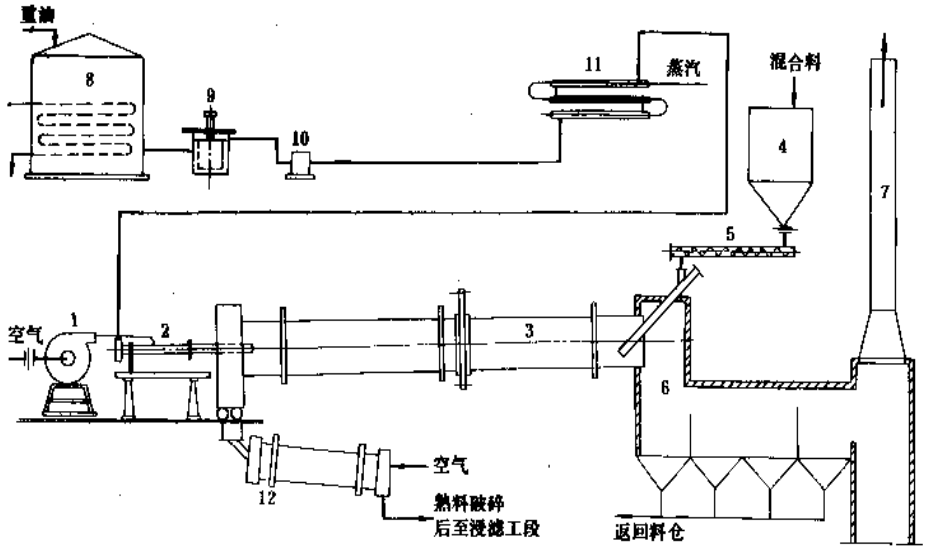


图2 有钙焙烧法制铬酸钠流程图（焙烧部分）

1—鼓风机；2—雾化器；3—回转窑；4—料仓；5—给料机；6—除尘室；7—烟囱；8—重油贮罐；9—油过滤器；10—油泵；11—油加热器；12—冷却筒

2.2. 制 法

传统制法为钙质填料碱性氧化焙烧法，简称有钙焙烧。60年代后，德国、美国陆续转用无钙焙烧法，前苏联也部分转轨，中国目前仍采用有钙焙烧法。

2.2.1. 有钙焙烧法[1,2,4]

铬铁矿同纯碱和钙质填料混匀后于空气中焙烧，然后水浸，浸出液除铝，蒸发，结晶得到铬酸钠。工艺流程如图2所示。

如表1化工用铬铁矿磨细至200目（筛余量<2%）。纯碱应符合工业碳酸钠标准。钙质填料为粉细的石灰石，白云石及烘干磨细后的返渣。纯碱用量为按下式使铬转变为铬酸钠所需理论

$$4FeCr_2O_4+8Na_2CO_3+7O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3+8Na_2CrO_4+8CO_2 \quad (1)$$

或

$$2MgCrO_4+4Na_2CO_3+3O_2 \longrightarrow 2MgO+4Na_2CrO_4+4CO_2$$

量的92～95%。石灰石及白云石的用量应使投入的CaO符合下式要求：

$$CaO=1.88SiO_2+1.10Al_2O_3+0.70Fe_2O_3+0.26Cr_2O_3 \quad (2)$$

上式为100kg铬铁矿所需的CaO kg值，式中SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3及Cr_2O_3为该成分在铬矿中的百分含量。此式适于全部用白云石为填料且矿中Al_2O_3与Fe_2O_3重量比小于0.64的铬矿；对于使用石灰石为填料，Al_2O_3/Fe_2O_3比大于0.64时，计算式略有不同。钙质填料的作用有二：一是同砂中杂质SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3生成熔点>1200℃的硅酸钙、铁铝酸钙，减少水溶性$NaAlO_2$及Na_2SiO_3生成，并通过生成中间相$CaCrO_4$促进铬铁矿氧化；二是起填料作用，将高温熔融物Na_2CO_3-Na_2CrO_4稀释至≤30%，防止炉料严重烧结或在窑壁结瘤。当铬矿品位较高时，按上式加入的白云石、石灰石量往往不足以使熔液稀至≤30%，可加入浸取后的渣即返渣，其量应使炉料熔液≤30%。加入返渣还有利于提高铬收率。

焙烧用回转窑，中国多数回转窑直径2.3m，长32m。一般烧重油，少数用天然气。高温区窑壁温度1100～1150℃，尾气温度500～600℃，炉料在窑内与热气流逆向而行，经预热、分解、反应、冷却四个段区约120min后出窑，出窑熟料温度约900℃。

物料在窑内除了式(1)的主反应外，还有白云石及石灰石热分解生成MgO及CaO：

$$MgCO_3 \cdot CaCO_3 \longrightarrow MgO+CaO+2CO_2 \quad (3)$$
（白云石）

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO+CO_2 \quad (4)$$
（石灰石）

MgO及铬尖晶石依式(1)反应后形成的MgO均以游离状态存在于熟料中，称为方镁石。而CaO则与炉料中其它成分发生多种反应。生成铬酸钙$CaCrO_4$、硅酸钙（主要是β-Ca_2SiO_4）、铁铝酸钙$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$，当$Al_2O_3$与$Fe_2O_3$摩尔比不等于1时，还会生成$5CaO \cdot 3Al_2O_3$型铝酸钙及$2CaO \cdot Fe_2O_3$型铁酸钙。铬酸钙除了同未反应的$Na_2CO_3$复分解形成$Na_2CrO_4$[见式(5)]外，还将同硅酸钙或铁铝酸钙生成固溶体。少量Na_2CO_3与SiO_2、

Al_2O_3 生成偏硅酸钠 Na_2SiO_3，偏铝酸钠 $NaAlO_2$。熟料含 Na_2CrO_4 形式的水溶铬约占总铬的85%，以 $CaCrO_4$ 表示的酸溶铬约占5～10%。直径2.3m的回转窑年产铬酸钠约5000t。

熟料冷却后在假底吊篮铁槽中浸泡和滤洗。此时铬酸钠溶出，一部分游离铬酸钙同游离 Na_2CO_3 依下式复分解：

$$CaCrO_4+Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2CrO_4+CaCO_3 \qquad (5)$$

式(5)的复分解在回转窑中亦存在，只是形成的 $CaCO_3$ 立即分解为CaO及 CO_2。熟料中的 Na_2SiO_3 及 $NaAlO_2$ 亦溶出。游离CaO则与游离 Na_2CO_3 在溶液中形成NaOH及 $CaCO_3$。洗涤采用逆流增浓式泡洗。浸出液含 Na_2CrO_4 约300g/l，总碱（包括 Na_2CO_3，NaOH及 $NaAlO_2$）约30g/l，Al_2O_3<3g/L，pH约12，称为碱性液。水溶铬的浸出率约90～95%。洗后铬渣一部分烘干磨细后作返渣循环配料，其余留待处理。

碱性液用硫酸或重铬酸钠结晶后的母液或硫酸氢钠中和至pH值7，同时析出 $Al(OH)_3$ 沉淀。中和温度控制到接近沸点，并在此温熟化0.5h以上，可使氢氧化铝形成易于过滤的较大颗粒，并使少量硅以水合铝硅酸钠形式共同沉淀。沉淀用板框压滤机于0.2～0.3MPa过滤，用水打浆洗涤后再滤，洗后沉淀含铬酸钠约1%。滤液称为中性液，沉淀称铝泥，留待处理。

中性液蒸发浓缩，冷却结晶析出 $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$。中性液亦可作为制重铬酸钠及各种铬酸盐（特别是黄色颜料）的原料出售。

有钙焙烧法的最大缺点是吞吐量大，原料消耗约5t/t重铬酸钠；排渣高达2.5t/t重铬酸钠，渣含 Cr^{6+} 高（以 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 计约4～5%），特别是含致癌物 $CaCrO_4$（约占渣重的2～3%）。国外少数铬盐厂采用造粒焙烧，可以使配钙减少10～20%，使用生石灰或熟石灰代替白云石，从而使排渣量有所下降。但渣含 Cr^{6+} 高及含致癌物 $CaCrO_4$ 仍不能摆脱。

2.2.2. 无钙焙烧法

已工业化的无钙焙烧法[7～13]与有钙焙烧的工艺流程大体相同，差别如下。

无钙焙烧法不用局外填料，将浸洗后的渣进行分选（水力旋流器分离）所得粗渣[含未反应的铬铁矿及镁铁矿 $Mg(Fe, Al)_2O_4$] 作填料返回焙烧，而将含硅、铝高的细渣排出。铬矿利用率较有钙焙烧法高约10%。

使用富矿、精矿，矿中杂质 SiO_2 及 Al_2O_3 同少量碱形成水不溶的 $Na_4MgAl_2Si_3O_{12}$ 及 $Mg(Fe, Al)_2O_4$，碱耗比有钙焙烧法高约10%。

炉料开始出现液相的温度约900℃，比有钙焙烧法炉料低100℃（均为高温显微镜测定值，比差热分析值高，能反映炉料烧结性能），宜采用粒料焙烧，需增加造粒、烘粒设备。

为了提高铬氧化率并抑制 $NaAlO_2$ 及 Na_2SiO_3 生成，焙烧温度较高，约1100～1200℃，焙烧时间较长约3～4h，能耗稍高。

吞吐量大为减少，原料消耗仅及有钙焙烧法的一半，铬渣排出量可降至接近极限值0.7t/t重铬酸钠。

杜绝了致癌物 $CaCrO_4$，渣含6价铬以 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 计<0.2%，每吨产品由渣带损的6价铬仅为有钙焙烧法的1～2%。环境效益极好。

为了防止含钒高的铬矿因 V_2O_5 溶出危害产品质量，可在焙烧时加入铬矿重量4%的CaO结合中性浸取将 $Ca(VO_3)_2$ 留在渣中，或者用石膏处理浸出液。

2.2.3. 其它制法

按原计划，俄罗斯将有一座铬盐厂于1993年改为冶金-化工法生产铬酸钠[13,14]。铬铁矿经电炉还原成碳素铬铁，然后用纯碱氧化焙烧制成铬酸钠。电炉渣丝还原渣，无公害；焙烧渣少[0.188t（渣）/t（重铬酸钠）]，渣含NiO、CoO富集至1%左右，可用于提取镍、钴。

将铬铁矿悬浮在过量烧碱于400℃形成的液体中，用硝酸钠或空气氧化制铬酸钠的方法在许多国家研究过[15]，因过量NaOH同 Na_2CrO_4 分离复杂，尚未工业化。

用铬矿及含有硫的燃料加热焙烧得到的铬酸钠，特别是用硫酸中和碱性液后浓缩结晶制成的铬酸钠，因硫酸钠与铬酸钠类质同晶将进入成品中，难以制成纯度高的晶体铬酸钠。要制取高纯铬酸钠，可用 Na_2CO_3 同重铬酸钠溶液反应，然后喷雾干燥成无水 Na_2CrO_4。

2.3. 用　途

铬酸钠很少直接应用。大部分以中性液形式加工成重铬酸钠，少部分以浓缩液或四水物售出用于经复分解制造黄色铬系颜料。

表3　铬酸钠产品规格与典型分型值

项目 \ 类别	规格	典型分析
Na_2CrO_4	≥98.5%	99.5%
Na_2SO_4	≤1.0%	0.4%
NaCl	≤0.10%	0.02%
V	≤0.005%	<0.001%
水不溶物	≤0.05%	0.01%
25℃ 100g/L溶液的pH值	8.0～9.4	8.5

2.4. 经济性

铬酸钠主要用于制重铬酸钠，商品很少，其经济性参见3.4. 重铬酸钠的经济性。

2.5. 产品规格[2,16]

美国无水铬酸钠规格及典型分析见表3。

中国台湾省标准列于表4。

表4 中国台湾省工业铬酸钠规格

外观	水分，%	Na_2CrO_4 %	氯含量 %	硫酸根 %
无水粉状物	≤0.5	≥98.5	≤0.1	≤1

2.6. 安全与贮运

2.6.1. 安 全

铬酸钠生产的安全防护重点是杜绝致癌物铬酸钙及防止铬（尤其是Cr^{6+}）经粉尘、雾滴或直接触及进入人体。前者要求尽快淘汰传统的有钙焙烧法，采用无钙焙烧工艺。后者要求从烘干、粉碎、混配料、焙烧、冷却、浸滤洗、中和，均采用密闭及自动化装置，负压操作。

含铬粉尘主要发生在研磨和混配料及粉料输送等部位，烟尘主要来自烘渣及焙烧烟囱，雾滴出自热熟料浸泡，均应设置抽风、除尘、除雾装置，回收尘埃汽雾，防止进入大气。

车间废水应清浊分流，含Cr^{6+}高的废水应用于浸泡熟料或泡洗铬渣；低浓度废水解毒后排放。车间地面及沟渠均应防渗，以免含铬废水渗入地下污染地下水。

铬渣及铝泥在未治理前应集中存放在防渗、防风的堆场内。车间用作填料的返渣，其堆存、烘干、粉细均应采取防淋、防尘、防渗及负压操作等措施。

车间应通风良好，保持清洁，车间空气含Cr^{6+}量（以Cr_2O_3计）应低于0.05mg/m³。设置应急冲洗装置。设置监测点，定期检测空气及排放废水中Cr浓度。操作人员应避免直接接触Cr^{6+}，穿戴防护用品，采用必要的药物防护，工作结束后应淋浴，洗鼻腔。定期体检，及时进行治疗及隔离。

2.6.2. 贮 运

铬酸钠溶液贮槽应装设溢流管。管道及设备泄漏率应低于0.25%。严寒地区管道应保温，防止$Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$结晶堵塞管道（浓度稍高的碱性液及中性液于+5℃析出$Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$）。

2.7. 三废治理[17]

铬酸钠生产的三废，含有不同量的Cr^{6+}，而传统的有钙焙烧工艺的粉尘、烟尘及铬渣中更含有致癌物铬酸钙，必须有效治理。

中国国家标准GB 4280—84对铬盐工业废渣、废水的排放总量和浓度均有明确规定，见表5。

对于烟道排气可参考中国国家标准GB J1—72的规定，空气中含铬最高允许浓度为：

居住区大气中（以Cr^{6+}计）0.0015mg/m³；

车间空气中（Cr^{6+}以Cr_2O_3计）0.05mg/m³。

表5 铬盐工业污染物排放标准（GB 4280—84）

项 目	单位	新建企业	现有企业
每吨铬盐污染物最高容许排放量			
废渣排出量	t/t产品	2.5～3	2.5～3
排出水溶性6价铬	t/t产品	0.015	0.024
废水排出量	m³/t产品	5	20
排出水溶性6价铬	kg/t产品	0.0015	0.01
铬盐工业废水最高容许排放浓度			
pH		6.0～9.0	6.0～9.0
悬浮物	mg/L	200	300
水溶性6价铬	mg/L	0.3	0.5
投海、填坑铬渣最高容许浓度			
水溶性6价铬	mg/kg废渣	5	8

三废治理分述如下。

2.7.1. 铬渣治理

无钙焙烧法的铬渣不含酸溶性Cr^{6+}，水溶性六价铬按$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$计小于0.2%，按元素Cr计不足700ppm，容易用一般还原剂如硫酸亚铁或其他含Fe^{2+}的废酸处理，即可将水溶性6价铬还原为3价铬，达到解毒和无害排放。

有钙焙烧法的铬渣则不同，其物相组成复杂，Cr^{6+}的形态有多种，表6～8分别列出其化学成分，物相组成及6价铬的存在形式[18,19]。表6说明铬渣的元素组成很普通又分散。表7说明存在两类互相矛盾的利用可能：耐火而易水化膨胀的方镁石，有胶凝活性（水泥主要组成）的硅酸钙和铁铝酸钙，但不耐火。表8说明残存渣中的Cr^{6+}水溶性及解毒难易程度相去甚远，给回收6价铬或综合利用增加了许多困难。

表6　有钙焙烧法铬渣的元素组成，%（重量）
（根据4个工厂铬渣分析的平均值）

CaO	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	三价铬	六价铬 CrO_3		
					Cr_2O_3	总计	水溶	酸溶
31.12	26.83	10.26	9.40	5.37	2.05	3.57	2.38	1.19

表7　有钙焙烧法铬渣的主要物相组成

名　称	分　子　式	%（重量）
方镁石	MgO	24～30
铁铝酸钙	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	23～32
硅酸二钙	β-Ca_2SiO_4	20～30
铬铁矿	$(Mg, Fe)Cr_2O_4$	3～6

表8　有钙焙烧法铬渣的含 Cr^{6+} 相
（Cr^{6+} 在铬渣中的存在形式）

物　相	六价铬在干渣中含量，%（重量）			水溶性
	Cr_2O_3 计	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 计	相对%	
四水铬酸钠	1.11	2.18	41	易
游离铬酸钙	0.63	1.24	23	稍
铬铝酸钙 碱式铬酸铁 化学吸收的 CrO_4^{2-}	0.34	0.67	13	微
硅酸钙-铬酸钙固溶体	0.48	0.94	18	难
铁铝酸钙-铬酸钙固溶体	0.13	0.25	5	难
合计	2.69	5.28	100	

中国在铬渣治理方面进行了大量工作，提出了近20种治理方法，根据解毒原理及治理效果可分类如下。

（1）高温熔融还原　铬渣同酸性氧化物为主体的物料混合，于1400℃以上高温及含CO的还原气氛中反应，如制玻璃着色剂、铸石[20]、矿渣棉、钙镁磷肥、高炉炼铁等。在>1400℃，炉料全部熔化成均匀液相，铬渣中含 CrO_4^{2-} 化合物得以充分地以离子状态分散，而 SiO_2、P_2O_5、Al_2O_3 等酸性成分使炉料碱度系数大为减小，CrO_4^{2-} 在酸性更强的离子作用在高温及CO作用下迅速分解还原成 Cr^{3+} 甚至金属铬（形成铬铁，或含铬磷铁）。这类方法解毒彻底可靠，其中玻璃着色剂年耗铬渣约4～5万吨，铸石及钙镁磷肥耗用少量铬渣，炼铁及矿渣棉尚待开发。

（2）在烧结温度及酸性条件反应　包括铬渣制炻器[21]，人工骨料（陶粒）[22,23]，青砖与红砖[24]。与前一类方法相似，只是温度仅1000～1250℃，液相不到50%，物料得以烧结成型，还原气氛不浓，如果铬渣及其它原料粉碎很细，混料均匀，降温过程隔绝空气，则 Cr^{6+} 可以降至中国标准容许的5ppm之内。青红砖法一度工业化，炻器及陶粒尚待开发。

上述两类方法投资大（有的甚至超过铬盐厂本身投资）难以为铬盐厂胜任，必须仰赖专业外厂，而铬渣运输、粉碎、混料、造粒、烧结及反应（熔炼）等均存在严重二次污染和劳动保护，常被外厂视为转嫁污染而难以长期接受，故尚未普遍推广。

（3）干法还原[25]　铬渣与煤碎至<4mm，混匀送入回转窑，喷煤粉加热于800℃左右将 CrO_4^{2-} 还原，然后隔绝空气（水淬）冷却，可使6价铬降至5ppm以下，存放1年后不见回升，解毒较为可靠。此法装置简单，投资少，铬盐厂可自行解决。解毒后的渣由于保留了硅酸二钙及铁铝酸钙（占渣重量的50～60%）两种水泥中有胶凝污性的成分，可以代替高炉水淬渣和火山灰用作水泥混合材，同水泥熟料及石膏一起磨制水泥，已在中国山东应用。

铬渣与煤混合送入发电厂旋风炉，炉渣水淬后 Cr^{6+} 亦低。其解毒原理类似干法解毒。

铬渣制水泥熟料虽然研究报告不少，只因炉料呈强碱性，反应气氛为氧化气氛，熟料含 Cr^{6+} 仍达数千ppm（包括铬酸钙固溶体）。不宜用于铬渣处理。

（4）湿法解毒[26,27]　铬渣湿磨后加热用硫化钠将 CrO_4^{2-} 还原，用 $FeSO_4$ 除去过量 S^{2-}。由于反应温度不高，还原时间有限，仅表8中前5种六价铬全部还原。后两种六价铬因固溶体未来得及全部水化，仍有一部分 $CaCrO_4$ 留在处理后的渣中。当在室外堆存时，空气中的 CO_2 及水使固溶体继续分解，将 $CaCrO_4$ 释出，并沿毛细管升至表面，使处理后的渣"返黄"——六价铬回升。因此常压下的湿法解毒不彻底，难以推广。

前苏联采用加压升温（120～160℃）进行湿法解毒[27]，模拟水泥的蒸养试验，使固溶体充分水解，将 $CaCrO_4$ 全部转移至 Na_2S 溶液中，铬渣得以彻底解毒。

2.7.2.　含铬铝泥的治理

铬酸钠碱性液中和时形成的氢氧化铝为淤泥状，俗称铝泥。板框压滤机压滤后的滤饼，未洗前一般含6价铬以 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 计约25%，排出的铬泥为50～60kg/t铬酸钠，因此铝泥损失相当可观，必须洗涤。

洗涤方式除向板框压滤机内压入热水（可将损失降至5%左右）外，还有卸框后浆洗，或煅烧后泡洗。洗后的铝泥仍含 Cr^{6+}，一般采用同铬渣一起堆存或治理。

日本曾提出用含铬铝渣同硫酸煅烧，在酸性条件下 Cr^{6+} 受热分解为 Cr_2O_3，然后洗涤除去硫酸钠，得到 Al_2O_3-Cr_2O_3 复合耐火材料[28]。

前苏联则用铝泥制磷酸铬铝粘合剂[12]。

2.7.3. 含铬废水处理

中国原国家标准GB J4—73规定含铬废水最高允许浓度以Cr计，Cr^{6+}为0.5mg/L，Cr^{3+}为50mg/L。表4所示的新标准规定水溶Cr^{6+}老企业<0.5mg/L，新企业<0.3mg/L。新标准对铬盐厂废水Cr^{3+}没有规定，但限制pH值必须为6.0～9.0，悬浮物200～300mg/L。

根据室温下$Cr(OH)_3$溶度积7×10^{-31}可知，在pH6.0～9.0范围内，不产生$Cr(OH)_3$沉淀的最高Cr^{3+}浓度为36mg/L。一般絮状$Cr(OH)_3$悬浮物，含$Cr(OH)_3\leqslant10\%$，因此即使产生200～300mg/L的$Cr(OH)_3$悬浮物，其总Cr^{3+}（悬浮物及溶液中Cr^{3+}之和）浓度亦小于50mg/L，与旧标准基本一致。

铬盐厂含铬废水来源有三：(a)成品、半成品、副产物（如含铬芒硝）、废渣（铬渣、铝泥及含铬硫酸氢钠）等流失后人为冲刷或雨水淋洗形成的废水；(b)部分工厂将铬酸钠再加工制铬酸酐后，将含铬硫酸氢钠（或其不溶物——酸泥）部分或全部用水稀释排放；(c)各种设备泄漏、蒸发引起而又未回收的雾沫，设备及容器洗刷水等等。

废水治理首先应控制物料及废渣流失，防止雨水淋洗冲刷，含铬芒硝及硫酸氢钠应全部回收利用。其次建立废水闭路循环系统，清浊分流，浓度高的废水泵回浸取车间泡洗熟料，或溶解稀释硫酸氢钠后返回中和及酸化，或者溶解含铬芒硝制元明粉。多余的废水则用亚铁法或SO_2法还原解毒，或者用离子交换或活性炭吸附法处理。

(1) 硫酸亚铁法　在pH3～4，废水中的Cr^{6+}易为Fe^{2+}还原：

$$Na_2Cr_2O_7+6FeSO_4+7H_2SO_4\longrightarrow Cr_2(SO_4)_3+3Fe_2(SO_4)_3+Na_2SO_4+7H_2O$$

然后用石灰中和至pH7～8，使Cr^{3+}及Fe^{3+}形成氢氧化物沉淀。

反应在地槽或专用解毒池中进行，使用空气鼓泡或机械搅拌。硫酸亚铁$FeSO_4\cdot7H_2O$用量为6价铬离子Cr^{6+}质量的20～23倍（为理论量的120～140%）；石灰质量为Cr^{6+}的8～15倍。中和后的废液在沉降池澄清后排放，淤泥与铬渣一起堆存。

硫酸亚铁法解毒可靠，排放水Cr^{6+}<0.5mg/L，悬浮物可≤200mg/L，对不同浓度的含铬废水均适用，装置简单，操作方便，处理费用低廉，为多数铬盐厂广泛采用[29]。

(2) SO_2或其它还原法　利用SO_2气体或本厂、邻厂排放的有还原物（如Na_2S，Na_2SO_3，造纸或其它有机厂）废液亦可将含铬废水解毒，中国及其它国家均有采用。除SO_2法需要SO_2气体来源外（可由硫黄燃烧制得），一般不需要特殊装置。

(3) 离子交换法　6价铬在溶液中依pH及浓度不同以阴离子CrO_4^{2-}，$HCrO_4^-$，$Cr_2O_7^{2-}$等形式存在，与阴离子交换树脂RN-Cl，RN-OH，$(RN)_2SO_4$作用时，同树脂中的Cl^-，OH^-，SO_4^{2-}发生交换，而为树脂吸附。当用NaOH或NaOH+NaCl溶液洗脱时，铬酸盐即富集在洗脱液内得以回收，同时树脂得到再生可重复使用。中国目前使用的有D231强碱性阴离子树脂及#710-B弱碱性阴离子树脂，前者用1%NaOH及9%NaCl混合液作洗脱液，后者仅用NaOH溶液作洗脱液。

双柱式D231强碱性阴离子树脂处理含铬废水的工艺流程见图3。处理条件为pH4～5，废水含Cr^{6+}约100mg/L，废水先经过滤除去悬浮物及油污。

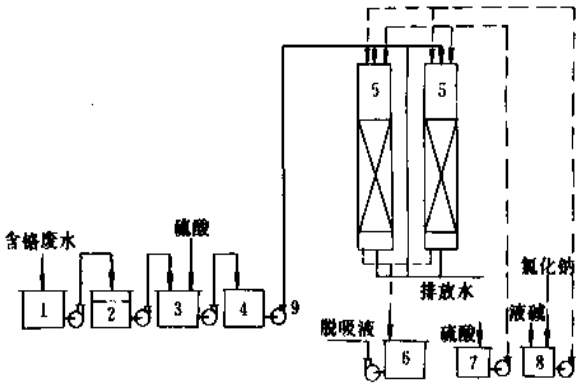


图3　双柱型离子交换法处理含铬废水流程图
1—废水池；2—过滤池；3—pH调节池；4—贮水池；5—交换柱；6—洗脱液池；7—配酸池；8—再生液池；9—泵

离子交换法处理后，排出水含Cr^{6+}可以达到排放标准≤0.3mg/L，且可回收Cr^{6+}。由于装置较复杂，投资及处理费用大，中国只有个别铬盐厂用于浓度中等的含铬废水处理，有些电镀废水治理采用此法。

(4) 活性炭吸附法　粒状多孔活性炭，比表面极大，一般>1000m²/g，有良好的吸附性及适宜的还原活性。当pH4～6.5的含铬废水通过由20～60目粒状活性炭层时，$HCrO_4^-$及CrO_4^{2-}即被活性炭吸附，随即为活性炭还原为Cr^{3+}而脱附，出水经中和清除氢氧化铬后排放，可符合排放标准。

此法废水处理量不高，费用较大，只有个别铬盐厂部分使用。

2.7.4. 含铬废气处理[30]

铬矿焙烧，铬渣（返渣）烘干均产生含尘量相当高

的尾气，其中不仅有 Cr^{6+}，还有致癌物铬酸钙。用铬酸钠进一步加工制作铬酐时，反应及蒸发的雾气中含有毒性极强的 CrO_2Cl_2。后者用水在吸收塔中吸收后与废水一起解毒排放，前者则采用三级除尘，使烟囱排气含尘量低于 120mg/m³，符合国家标准。

三级除法指惯性除尘—旋流除尘—静电除尘，其流程见图 4。由回转窑出来的窑气含尘量约 4000～6000mg/m³，温度 450～550℃，先经箱式除尘器（大颗粒受重力沉降）及旋流除尘器（旋风分离）使含尘量降至 1600～2000mg/m³，气体冷至 200～250℃。然后用引风机送至电除尘室，使含尘量进一步降至 60～80mg/m³，温度降至 80～120℃，经烟囱排入大气。

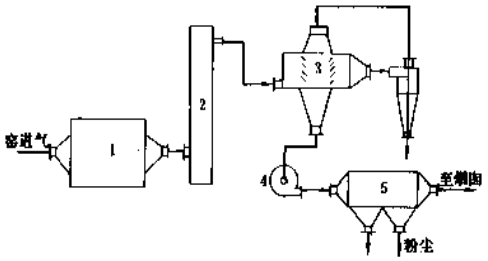


图 4　三级除尘工艺流程图

1—箱式除尘器；2—筒式除尘器；3—旋流除尘器；4—引风机；5—电除尘器

三级除尘的收尘率达 98%以上，中国新城化工厂产重铬酸钠 4000t/a，回收粉尘 700～900t/a，重新送至回转窑进料口，产品消耗的铬矿减少 40～50kg/t，纯碱减少 27～29kg/t，白云石及石灰石减少 55kg/t，由于三级除尘不仅降低了排入大气的粉尘量，符合国家标准（< 120mg/m³），而且大大减少了含 Cr^{6+} 返渣尘埃的排出量，环境效益非常显著。

3.　重铬酸钠

3.1.　性　质

重铬酸钠 [7789-12-0] 有二水物及无水物两种。目前中国只生产二水物。$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 为橙红色晶体，密度 2.348g/cm³，易溶于水，室温溶解度约 75%。加热时，二水物于 84.6℃脱水转变为无水物；在 240，295 及 330℃发生多晶转变；356.7℃熔融；约 400℃分解为 Na_2CrO_4 及 CrO_3。重铬酸钠具有强氧化性，是常用的氧化剂。

$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 易潮解、粉化，贮运时易结块、架桥，与其它物料干混时因析出结晶水不易混匀，结晶水的存在浪费了 11%的包装运输费。无水 $Na_2Cr_2O_7$ 就没有这些缺点，在国际贸易中受到重视。

3.2.　制　法

重铬酸钠由铬酸钠经酸化或电解制得。已工业化的方法是硫酸法，二氧化碳法，正在开发的有电解法。中国普遍采用硫酸法。

3.2.1.　硫酸法[1,4]

硫酸法的原理是用硫酸将铬酸钠依下式转变为重铬酸钠，其工艺流程如图 5 所示。

$$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O$$

除去铝泥后的铬酸钠中性液在酸化器 4 内搅拌下加入浓硫酸，硫酸量为上述反应式所示理论量（俗称酸化率）的 102±1%，使 Na_2CrO_4 完全转变为 $Na_2Cr_2O_7$。酸化率<100%时，残余 Na_2CrO_4 与 Na_2SO_4 形成固溶体同重铬酸钠一起结晶而使产品含 SO_4^{2-} 过高；酸化率过高，将生成铬酸 H_2CrO_4 使产品更易潮解，并加剧设备腐蚀。

早期酸化前，中性液先蒸发至 50°Be′，（含 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 约 700g/L）并用洗硫酸钠后的洗液稀至约 40°Be′（含 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 约 550g/L）再进行酸化，此时 Na_2SO_4 处于过饱和，大约 55～60%Na_2SO_4 晶体析出，用过滤器 5 真空抽滤，洗涤。滤饼含 $Na_2SO_4$80～85%，含 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$<0.2%，中国用于制硫化碱（Na_2S）或 NC 早强剂（混凝土外加剂），其它国家一般经除铬后制元明粉（无水硫酸钠）[31]。滤液称为酸性液，进入一次蒸发器进行蒸发。

采用（铬酐副产物）含铬硫酸氢钠代替硫酸进行碱性液中和及部分酸化，其滤液酸化率达 50～90%，中性蒸发已无必要。这种溶液在酸化器中用浓硫酸进一步酸化至酸化率为 102±1%后，直接进入一次蒸发器。

一次蒸发器将酸性液浓缩至 60°Be′左右，此时绝大部分 Na_2SO_4 结晶析出。过滤后，滤液含 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$1000～1100g/L，含 $Na_2SO_4$10～20g/L，继续进行二次蒸发。二次蒸发器将溶液浓缩至 70°Be′，含 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 约 1700g/L。

二次蒸发后的溶液转移至澄清槽 15 中，使悬浮的 Na_2SO_4 及 NaCl 从粘度较高的浓溶液中沉积下来。沉清槽保持 80～85℃时，Na_2SO_4 及 NaCl 在饱和 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 溶液中的溶解度最小。

澄清后的溶液送至结晶器 16，冷却析出二水物 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 结晶，温度降至 40℃以下，大约 40%重铬酸钠析出后，送往离心机 17 进行分离。滤饼即为重铬酸钠成品，含 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$98%以上，$SO_4 \leqslant 0.3\%$，$Cl \leqslant 0.1\%$。

离心分离后的母液含 Na_2SO_4 约 18g/L，NaCl 12g/L，$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$1200g/L。少部分用于澄清液稀释，使其浓度及粘度稍降，便于制得优质结晶 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$。

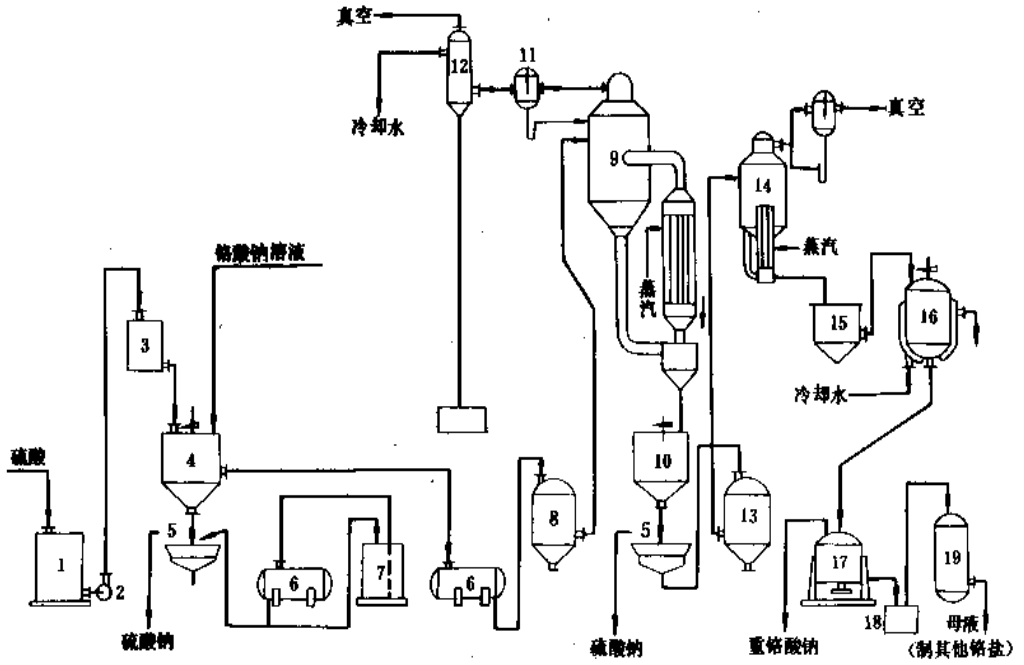


图5 制重铬酸钠的硫酸法工艺流程图

1—硫酸槽；2—酸泵；3—高位酸槽；4—酸化器；5—过滤器；6—扬液器；7—洗液槽；8—酸性液槽；9——次蒸发器；10—硫酸钠料浆槽；11—除沫器；12—冷凝器；13—酸性液槽；14—二次蒸发器；15—澄清槽；16—结晶器；17—离心机；18—地下槽；19—母液槽

大部分母液用于制取铬酐、重铬酸钾。母液不适合全部返回中和或本流程其它工序，以防NaCl积累影响成品质量。

为了制取无水重铬酸钠，可将澄清液继续加热熔融制片、造粒或喷雾干燥，但这样得到的成品含有澄清液中全部SO_4^{2-}及Cl^-，产品质量不高。前苏联这类产品容许的SO_4^{2-}及Cl^-分别为≤0.7%。

要得到高质量的无水重铬酸钠有多种方法。将前述澄清液加热蒸发至含$Na_2Cr_2O_7$约91%，于120～143℃结晶，得到粒度不同的结晶，粗晶纯度高，<0.2mm的细晶含SO_4^{2-}，Cl^-等杂质是粗晶的数倍但易溶于水。往悬浮液中加入98℃热水，搅25秒种使细晶溶解，立即离心过滤，即得到含$Na_2Cr_2O_7$ 99.4%，含Cl^- 0.06%，SO_4^{2-} 0.03%的无水物[32]。

将合格的二水物$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$迅速通过外热式回转管式蒸发器，管外喷淋熔盐载热体，使管内重铬酸钠保持≤380℃（介于熔点356.7℃及分解温度400℃之间）而脱水和熔融，然后经制片机制成片状$Na_2Cr_2O_7$[33]。

3.2.2. 硫酸氢钠法

硫酸氢钠法是利用铬盐厂生产铬酸酐的废渣（含Cr^{6+}及Cr^{3+}的硫酸氢钠）代替部分硫酸用于重铬酸钠的中和及酸化工序，同时回收硫酸氢钠所含的Cr^{6+}，甚至回收水溶性Cr^{3+}。利用方式有多种，其中重要的，业已工业化的有：

电解氧化法，美国将硫酸氢钠水溶澄清后的清液一部分直接电解氧化成过硫酸钠，然后同其余清液混合，用过硫酸钠将Cr^{3+}氧化为Cr^{6+}后，用于铬酸钠中性液酸化：

$$2Na_2CrO_4+2NaHSO_4 \longrightarrow Na_2Cr_2O_7+2Na_2SO_4+H_2O$$

中国则将澄清液中的Cr^{3+}电解氧化为Cr^{6+}（不氧化成过硫酸钠）后用于酸化。

德国和前苏联将澄清液同中性液加热，析出3价铬与6价铬的盐铬酸铬沉淀，即利用了硫酸氢钠，又除去了Cr^{3+}[35,36]。

中国将澄清液用于铬酸钠碱性液的中和及部分酸化（pH6～6.5），发生下式反应，使$Al(OH)_3$与$Cr(OH)_3$共同沉淀而去除[34,37]。

$$Cr_2(SO_4)_3+6NaAlO_2+12H_2O \longrightarrow 2Cr(OH)_3+6Al(OH)_3+3Na_2SO_4$$

电解法因耗电高，沉淀法因滤洗困难，Cr^{6+}损失大，均未能普遍推行。

近年提出的含铬硫酸氢钠同少量磷酸用于中性液部分酸化，使 Cr^{3+} 以 $CrPO_4$ 形式沉淀，易过滤[38]，但却增加了新工序，使流程复杂化。新提出的技术将硫酸氢钠同磷酸用于碱性液中和及部分酸化，使碱性液中的 Al 和硫酸氢钠中的 Cr^{3+} 同时生成 $AlPO_4$-$CrPO_4$ 结晶，一并过滤，不增加新工序，铬酐废渣得以全部利用[39]。

硫酸氢钠法与硫酸法的流程，设备基本相同。

3.2.3. 碳化法[1,4]

加压下，CO_2 依下式将铬酸钠转变为重铬酸钠，反应可逆。碳化率随 p_{CO_2} 增加及碳化温度的降低而提高；增加溶液浓度，及时滤除溶解度较小的 $NaHCO_3$ 均有利提高碳化率。碳化率高的二次碳化法流程见图 6。

$$2Na_2CrO_4+2CO_2+H_2O \rightleftharpoons Na_2Cr_2O_7+2NaHCO_3$$

浓度为 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 700g/L 的铬酸钠中性液在辅塔于 60～70℃用主塔出来的 CO_2 浓度 50～60%压力为 0.8～1.0MPa 的尾气进行预碳化 6h，碳化率约 65%。出塔后分离 $NaHCO_3$。溶液浓缩至 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 约 1000g/L，于 50～60℃用含 CO_2 为 70%，压力为 1.0～1.2MPa 的气体碳化 12h，碳化率约 90%。出塔悬浮液分离 $NaHCO_3$，然后蒸发浓缩至 70°Be′，即含 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 约 1700g/L，澄清，将 Na_2CrO_4 分离，溶液碳化率则增至约 95%。冷却结晶即得到 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$。

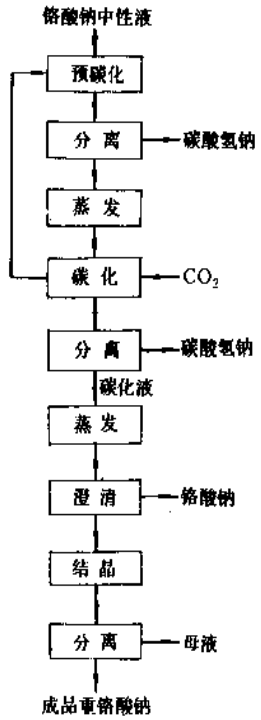


图 6　二次碳化法制重铬酸钠流程图

分离的 $NaHCO_3$ 经洗至含 Na_2CrO_4 约 1%后，返回焙烧工序代替 Na_2CO_3。

碳化法不耗硫酸，又能回收近一半的纯碱，产品质量高。但工艺复杂，能耗大，需要浓度高且纯净的 CO_2 源，中国仅个别工厂一度采用。

3.3. 用　途

重铬酸钠除进一步制取铬酸酐，重铬酸钾，碱式硫酸铬，铬黄、木质素磺酸盐外，还用于印染、医药、金属保护，用作氧化剂、催化剂等。80 年代初中国商品重铬酸钠消费比例为：铬黄颜料 32～36%，鞣革 35～37%，印染 15～16%，铁铬木质素磺酸盐 8～11%，医药 2.1～2.9%，试剂 1.2～1.4%，金属钝化 0.5～1.5%。

3.3.1. 铬酸盐颜料

这些颜料既可以由铬酸钠制得，亦可由重铬酸钠制得。中国由于传统习惯，尚未形成商品铬酸钠，而重铬酸钠又因质量好，是黄色颜料的基本原料。这些颜料的成分及用途如下。

铅铬黄基本成分为 $PbCrO_4$，含不同量的 $PbSO_4$ 或 PbO，依 $PbSO_4$ 量的减少及 PbO 量的增加，其颜色由黄至橙。用于油漆涂料，油墨，在橡胶、塑料及陶瓷中作着色剂。

锌铬黄 $ZnCrO_4$，钡铬黄 $BaCrO_4$，锶铬黄 $SrCrO_4$，钙铬黄 $CaCrO_4$，铬酸钡钾 $BaK_2(CrO_4)_2$，均用作防锈颜料。

3.3.2. 印　染

重铬酸钠广泛用于纺织印染，如作苯胺黑染料显色氧化剂，还原染料及硫化染料发色剂，酸性媒染染料媒染剂，快色素冰染染料氧化剂等。

3.3.3. 木质素磺酸盐

铬与木质素磺酸盐生成铬合物（后者为造纸废液的提取物），铁有同样作用。重铬酸钠与硫酸亚铁、硫酸同木质素磺酸钙反应制得的铁铬木质素磺酸盐大量用于钻井，作泥浆稀释剂及稳定剂；还可用于混凝土作外加剂，有减水早强作用。

3.3.4. 金属缓蚀

重铬酸盐是最早使用的冷却水系统的缓蚀剂，对换热器等有良好的防锈缓蚀作用，并对循环水有杀菌灭藻作用。在循环冷却水缓蚀剂配方中，有一类含铬酸盐、聚磷酸盐、锌盐的复合缓蚀剂。

铬酸盐为一种阳极抑制剂，当与合适的阴极抑制剂组合使用时，能获得良好的防腐蚀效果，广泛用于石油、化工、电力、交通部门作金属缓蚀剂。

3.4. 产量及消耗[2,3,13]

世界铬盐产量折合重铬酸钠1986年约1Mt。其中前苏联280kt，美国180kt，德国11kt，英国70kt，日本65kt，意大利45kt，中国42kt。波兰、罗马尼亚、西班牙、法国、印度、巴西、墨西哥等国产量都在10kt以上。

中国1987年15家铬盐厂生产能力折合 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 为47.9kt，1988年为51kt；需求分别为65和70kt，主要从前苏联进口。

有钙焙烧法的 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 原料消耗，中国11家主要铬盐厂1990年的平均值 t/t $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 为：标准铬矿（$Cr_2O_3$50%）1.448，纯碱1.128，硫酸0.498白云石1.737，石灰石0.81。

无钙焙烧的原料消耗美国是：标准铬矿1.14，纯碱1.12[8]；前苏联是标准铬矿1.10，纯碱0.985t/t $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$[12]（硫酸消耗与有钙焙烧法大体相同）。

3.5. 产品规格

重铬酸钠的中国标准GB 1611—92（1973年7月1日实行）见表9。

表9 重铬酸钠规格（GB 1611—92）

指标名称	指标		
	优等品	一等品	合格品
重铬酸钠（$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$计），%≥	99.3	98.3	98.0
硫酸盐（SO_4计），%≤	0.20	0.30	0.40
氯化物（Cl计）%≤	0.10	0.10	0.20

主含量采用氧化还原滴定法测定，硫酸盐用硫酸钡浊度法测定，氯化物用氯化银比浊法测定。

3.6. 安全、贮运

3.6.1. 安　全

重铬酸钠生产的安全除参照铬酸钠（2.6.1）外，还应注意酸化、蒸发、芒硝热过滤等操作应在通风良好的装置及环境中进行，及时将酸化，放料、过滤时的含铬蒸汽排出，排放前应经筒式静电除雾器净化处理。蒸发采用负压操作，用高效除沫器回收雾沫，宜用间隔式冷凝器回收含铬冷凝液。

3.6.2. 贮　运

重铬酸钠用内衬塑料袋的铁桶或编织袋包装，国际贸易中也有用衬塑料袋的纸袋包装。包装上应标记氧化剂的标志，按危险品运输及仓贮，并与有机物质隔离。

4. 铬酸酐[1,4]

4.1. 性　质

铬酸酐［1333-82-0］，又称三氧化铬 CrO_3，分子量100，为暗红色针状结晶，属斜方晶系、密度2.7g/cm³。熔点197℃，受热易分解，约170℃开始分解，致使熔点波动于180～202℃之间，>220℃分解加剧，依温度不同生成各种 $CrO_3-Cr_2O_3$ 的过渡氧化物（四价、五价），465℃形成仅含4%过量氧的 Cr_2O_3，>800℃生成不含过量氧的 Cr_2O_3。CrO_3 热至高于熔点时能缓慢挥发。

CrO_3 易吸湿潮解，极易水溶，室温水中溶解度为62.5%。依 CrO_3 及 H_2O 量不同，铬酐在水中将形成铬酸 H_2CrO_4、重铬酸 $H_2Cr_2O_7$，三聚铬酸 $H_2Cr_3O_{10}$ 及四聚铬酸 $H_2Cr_4O_{13}$。铬酸及重铬酸在水中均离解，一级离解常数均较大，故水溶液导电，但熔融的无水铬酸酐不导电。

CrO_3 有强氧化性及腐蚀性，有毒。与氯化氢形成更毒的 CrO_2Cl_2。溶于冰醋酸、吡啶形成有机合成的强氧化剂。

4.2. 制　法

铬酸酐的最新制法是电解法，美国大祥公司及德国拜耳公司均在开发，公布了不少专利。电解法以 $Na_2Cr_2O_7$ 溶液甚至 Na_2CrO_4 溶液为原料，利用聚四氟乙烯的离子膜将阴阳极隔开。其优点是不耗硫酸，收率高，质量好。有报道德国已建成年产6000t的装置。

工业生产铬酸酐主要方法为硫酸法，反应如下式所示：

$$Na_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2CrO_3 + 2NaHSO_4 + H_2O$$

反应速度很快，只因 CrO_3 易溶于水，难以同水中的 $NaHSO_4$ 分离。必须采用结晶法或驱水熔融分层法进行分离。

新近的结晶法将过量≤20%的 H_2SO_4 同 $Na_2Cr_2O_7$ 溶液混合，于≤140℃减压蒸发，析出晶体 CrO_3，于>110℃离心分离得到含 CrO_3 99.8%，$NaHSO_4$ 低于0.15%的铬酸酐，滤液于60℃结晶出无水 $NaHSO_4$[41]。

熔融分层法是各国普遍使用的生产方法，依反应装置及原料不同又分为间歇法，连续法及离心法。熔融分层法的控制步骤是水分的蒸发，而水分多寡取决于所用原料的含水量，表10为按理论量算出的结果。

4.2.1. 间歇法

间歇法工艺流程如图7。

重铬酸钠生产中的二次蒸发液（含 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ ≥1700g/L）或固体重铬酸钠同硫酸经计量后同时投入反应罐，反应罐用重油、天然气或煤加热。CrO_3 及 $NaHSO_4$

的生成反应极快，且因水分蒸发而不可逆。罐内温度随水蒸发而升高，使 $NaHSO_4$（m. p. 186℃）及 CrO_3（m. p. 197℃）相继熔化，200～205℃到达反应终点。由于200℃时 $NaHSO_4$ 密度 1.99g/cm³ 明显小于 CrO_3 的 2.25～2.30g/cm³，停止搅拌后物料即分层，下层为含 $NaHSO_4$ 极少的铬酸酐，经制片机制成1mm薄片；上层为 $NaHSO_4$。

表10　原料对制铬酸酐时蒸发水量的影响

硫酸		重铬酸钠		蒸发水量
浓度%	近似分子式	名称	近似分子式	水 kg/t 铬酐
91.5	$H_2SO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	二次酸蒸滤液	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 9H_2O$	990
91.5	$H_2SO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	二次酸蒸液	$Na_2Cr_2O_7 \cdot \frac{9}{2}H_2O$	585
100	H_2SO_4			495
91.5	$H_2SO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	二水重铬酸钠	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	360
100	H_2SO_4			270
91.5	$H_2SO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	无水重铬酸钠	$Na_2Cr_2O_7$	180
100	H_2SO_4			90
发烟硫酸	$H_2SO_4 \cdot \frac{1}{3}SO_3$	无水重铬酸钠	$Na_2Cr_2O_7$	45

除了主反应外，还有两个重要的副反应消耗硫酸并使 CrO_3 分解：

$$2CrO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + \frac{3}{2}O_2 + 3H_2O$$

$$2NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

$$2HCl + CrO_3 \longrightarrow CrO_2Cl_2 + H_2O$$

NaCl 来自重铬酸钠，如果使用重铬酸钠结晶后的母液其浓度约 10g/L。生成的 HCl 和 CrO_2Cl_2 随水蒸汽逸出。$Cr_2(SO_4)_3$ 则留在 $NaHSO_4$ 熔体内，熔体水溶时，以可溶的酸式硫酸铬和难溶的 $Na_3Cr(SO_4)_3$ 分别分布在澄清液和不溶渣（酸泥）中。

此外，CrO_3 在反应、分层、制片期间还发生热分解，且随温度升高及时间延长，分解率迅速增大。例如 200℃ 30min CrO_3 分解率可忽略，60min 为 0.07%；210℃30min 分解率 0.06%，60min0.17%。因此，同一罐铬酸酐会出现制片机先出料的水不溶物（主要是 Cr_2O_3）指标合格，而最后所出薄片水不溶物指标超标。

为了提高 CrO_3 收率，硫酸用量应略高于理论量，即102%；但不宜过多，否则加剧 CrO_3 分解，例如硫酸用量由理论量100%增至105%时，分解形成的 Cr_2O_3 增加近1倍。此外，下列措施均有助于降低 CrO_3 分解：控制投料方式（如三步投料法[42]），使用含水少的原料（见表10），缩短反应时间，到达反应终点迅即隔绝热源（如将混合物快速注入另一隔热澄清分层罐[1]），加快制片速度。

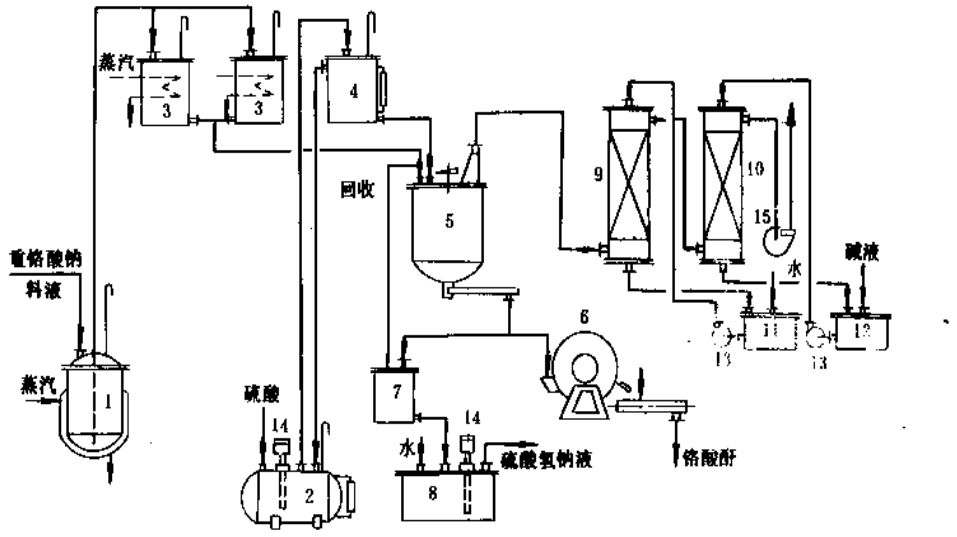


图7　间歇法生产铬酐的工艺流程图

1—料液扬液器；2—硫酸贮槽；3—料液计量槽；4—硫酸计量槽；5—反应罐；6—制片机；7—回收槽；8—硫酸氢钠溶解槽；9—水吸收塔；10—碱吸收塔；11—水槽；12—碱槽；13—泵；14—液下泵；15—风机

熔融 $NaHSO_4$ 用少量水在回收槽中溶解，可使一部分 CrO_3 聚集析出，这种 CrO_3 含水及硫酸氢钠，分离后返回反应罐回收 CrO_3。其余溶液稀释至 35～40°Be′澄清 24h 后用于重铬酸钠生产的中和及酸化，以回收所含 H_2SO_4、Na_2SO_4 及 Cr^{6+}。

4.2.2. 连续法

连续法的工艺流程见图 8[43]。

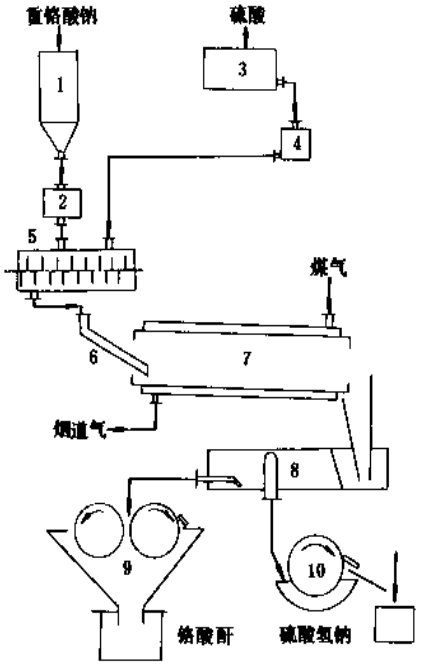


图 8 连续法制铬酸酐工艺流程图

1—重铬酸钠贮槽；2—计量器；3—硫酸贮槽；4—配料器；5—桨式螺旋机；6—振动槽；7—反应转筒；8—分离槽；9—双辊结片机；10—硫酸氢钠结片机

二水重铬酸钠及 96%硫酸按比例送入桨式螺旋机，反应自热至 80℃，然后进入外部用煤气加热的反应转筒，继续反应并蒸发、熔融，出筒后在分离槽分层，铬酸酐用双辊结片机制片，硫酸氢钠从溢流管流出后添加 10%水稀释制片。

亦可采用内热式煤气加热转筒。为了防止未熔团体出筒，在转筒后端 1/3 处配置带槽孔的螺圈形挡板。使用带起泡器的沉降器（起泡室鼓进热空气或水蒸汽）可使 $NaHSO_4$ 及 CrO_3 熔滴完全分离，分层效果更佳，得到含 CrO_3 99.9%，SO_4^{2-} ≤0.05%，不溶物 0.005%的铬酸酐[44]。

连续法已在前苏联实现工业化[13]。

4.2.3. 离心法

如表 10 所示，无水重铬酸钠同含 20%SO_3 的发烟硫酸反应，1t 铬酸仅蒸发 45kg 水，反应热不仅可将这部分水蒸发干净，而且足以使混合物熔融并升温至 204℃以上。将反应物连续送入反应器及串联的两个中间槽后进入离心分离器分成铬酸酐及硫酸氢钠。

离心法无需热源，反应及分离过程极短，CrO_3 分解率低，30 年代即在美国投入生产[45]。

4.3. 用 途

美国铬酸酐一半以上用于制木材防腐剂[46]。日本铬酸酐 90%用于金属表面处理（1987～1991 年）[47]。80 年代中国铬酸酐消费比例为电镀 83～90%，催化剂 10～17%。在颜料、医药、试剂等也有少量应用。

4.3.1. 木材防腐与阻燃

木材防腐剂分为油溶及水溶两大类。水溶性木材防腐剂不仅可使木材免除虫蚁蛀蚀及霉菌的腐烂，大大延长木材的服务年限，而且能避免油溶防腐剂的缺点，使处理后木材颜色浅，保持纹理，可漆刷加工，对人畜无毒，并可阻燃。水性木材防腐剂及阻燃剂的主要成分是铬，利用铬同木材中的木质素及纤维素形成的共价键与配位键的桥梁作用，将对虫蚁菌类有强烈毒杀作用的砷、铜、锌等牢固地附着在木材上。

表 11 AWPA 木材防腐剂标准配方 P5-71，%（重量）

名 称	缩写	CrO_3	CuO	As_2O_5	其他
氨性亚砷酸铜	ACA		49.8	50.2	
酸性铬酸铜	ACC	68.2	31.8		
铬砷酸铜 A	CCA-A	65.5	18.1	16.4	
铬砷酸铜 B	CCA-B	35.3	19.6	45.1	
铬砷酸铜 C	CCA C	47.5	18.5	34.0	
铬酸氯化锌	CZC	20			氯化锌 80 氟 22，二硝基酚 16
氟铬砷酚	FCAP	37		25	

美国木材防护局 AWPB 规定木材处理后所含活性成分以氧化物计应为 3.8～6.4kg/m^3 木材[48]，其中 CrO_3 约 1.5～2.5kg/m^3 木材。美国木材防腐协会 AWPA 制订的水性木材防腐剂及阻燃剂标准配方见表 11 及表 12。其中 CrO_3 标准中规定可以用钾或钠的铬酸盐或重铬酸盐，亦可用铬酸酐。但为了提高木材的绝缘性，配制高浓度防腐剂以利贮运，近年均改用铬酸酐，而阻燃剂中 A、B、D 三种均含 CrO_3。因此，美国木材防腐用铬酸酐

增长迅速，1987年达31.6kt，占铬酸酐消费量的55%，1988已达39.4kt占63%，预计此后几年的年增长率为5%[48]。

表12　AWPA木材阻燃剂标准配方P10-88，%(重量)

型号	含铬组分	$(NH_4)_2SO_4$ 或/和 $(NH_4)_2HPO_4$	H_3BO_3 或/和 $Na_2B_2O_7$	$ZnCl_2$
A	防腐剂 CCA-C 100			
B	防腐剂 CZC 80	10	10	
C		70	30	
D	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 5	35	25	35

中国水性木材防腐剂处于研究开发阶段，鹰潭枕木防腐厂有少量生产，以铬酸酐等为原料。台湾省制订有木材防腐剂及阻燃剂标准。

4.3.2. 镀　铬

镀铬是铬酸酐另一重要用途。长期以来，电镀均用铬酸酐为基本原料，但自14年前三价铬的电镀商业化后，正以其价廉、节电、无污染、镀层同样好而受到关注[49]。中国目前普遍用铬酸酐为电镀原料。

各种镀铬层对电镀液组成有不同的要求。CrO_3浓度对镀液的电导率、电流效率及镀液分散能力有较大影响。约占CrO_3质量1%的阴离子添加剂如硫酸、氟硅酸、氟硅酸钾对镀铬有催化作用。浓度为1～3g/L的三价铬有利于低电流密度下铬的沉积。各种镀铬液组成及电镀条件见表13。

在铁、锌等基体上镀铬前，应镀上一层铜或镍的中间层。

表中装饰及保护镀铬层厚度0.25～2μm，用于自行车及汽车零件，日用五金的镀铬。硬铬镀层厚5～80μm，用于提高活塞环、轴承等耐磨性。松孔镀铬要求有粗的裂纹，镀层需进行阳极腐蚀，使沟纹具有一定的容油量。镀黑铬用于照相机、仪器及武器等零件，以防止光线漫反射，并起装饰及防护作用，用硝酸钠作发黑剂。镀薄层铬厚度0.05μm，用于铁罐镀铬。

4.3.3. 催 化 剂

含铬催化剂广泛用于合成氨、合成纤维、合成橡胶、合成树脂及其它有机合成工业，分为活性氧化铬催化剂及含铬催化剂。其中应用于合成氨工业的将CO和H_2O转变为CO_2和H_2的变换催化剂，是以Fe_3O_4—Cr_2O_3为基本成分，含少量K_2CO_3等助促剂的催化剂，是中国铬酐的重要消费者。

4.4. 产　量

世界铬酸酐产量约占铬盐总产量的1/3。估计90年代初世界铬酸酐的产量为300kt/a。1987年，美国产量为57kt/a[46]，日本为14.7kt/a[47]，中国1986年为14.6kt/a[46]，并有一部分产品出口。

1990年中国10个主要铬盐厂铬酸酐的原料消耗(t/t铬酸酐)为：二水重铬酸钠1.638，硫酸1.074。

4.5. 产品规格

工业铬酸酐为紫红色片状，质量标准见表14。

4.6. 安全、贮运

4.6.1. 安　全

除2.6.1.节外，还有两项安全措施必须实施。在用间歇法由重铬酸钠溶液及浓硫酸在加热条件下反应时，物料同时受三种热效应作用(外部加热、浓硫酸稀释热、反应热)使水迅速大量蒸发，如果加料速度与加料方式不当，将发生物料飞溅甚至溢出罐外，危及工人，损坏

表13　镀液组成及电镀条件(浓度:g/L)

镀铬类别 / 成分及条件	装饰性 一般(标准浓度)	装饰性 复合(标准浓度)	装饰性 自动调节	装饰性 滚镀	镀硬铬	松孔镀铬	镀黑铬	薄层
CrO_3	250	250	250～300	300～350	200～250	200～250	250～300	50
H_2SO_4	2.5	1.25		0.3～0.6	2～2.75	1.8～2.3		
H_2SiF_6		5		3～4.5			0.0001	
其它			氟硅酸钾 20 硫酸锶 6			三价铬折合 Cr_2O_3 3～5	硼酸 20～25 硝酸钠 7～11	
温度，℃	40～50	45～55	50～70	25～35	50～55	58～65	18～35	
电流密度，A/dm²	10～20		40～100	200～250A/桶	40～50	40～60	35～60	

表 14 工业铬酸酐质量标准 (GB 1610—89)

指标名称	指标		
	优等品	一等品	合格品
铬酸酐 (CrO_3 计),%≥	99.7	99.5	99.0
水不溶物,%≤	0.02	0.03	0.10
硫酸盐 (SO_4 计),%≤	0.06	0.15	0.20
钠 (Na 计),%≤	0.05		

设备。比较好的加料方式是三步投料法[42]，此法在大部分反应期间硫酸不过量，既可减少 CrO_3 的分解，又使反应不致过于激烈。

此外，反应期间形成有毒的 CrO_2Cl_2，以及 HCl 和挥发的 CrO_3，随同水蒸汽一起逸出，应采取负压抽吸并用水及碱液吸收净化，使车间空气含氯浓度<1mg/m³，含 Cr^{6+}<0.05mg/m³。

4.6.2. 贮 运

铬酸酐为强氧化剂，与有机物接触，摩擦碰撞能引起燃烧。又易潮解，有毒。应当用铁桶密封贮运，严禁接触有机物。

5. 重铬酸钾[1,4]

5.1. 性 质

重铬酸钾 [7778-50-9]，$K_2Cr_2O_7$，分子量 294 为橙红色晶体，室温下为三斜晶系的 α 型，密度 2.676g/cm³，加热时发生多晶转变，熔点 393℃，约 500℃开始分解。不吸湿潮解，溶于水，在室温水中的溶解度约 14%。有毒，为强氧化剂。

5.2. 制 法

尽管有铬铁矿同 K_2CO_3 或 KOH，铬铁矿同钾霞石 $KAlSiO_4$ 直接制 $K_2Cr_2O_7$ 的论文和专利发表，目前工业生产重铬酸钾仍采用重铬酸钠与氯化钾复分解法，其反应式如下，工艺流程见图 9。

$$Na_2Cr_2O_7+2KCl \longrightarrow K_2Cr_2O_7+2NaCl$$

原料用工业氯化钾 (KCl≥90%) 及重铬酸钠二水物或母液 (含 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$≥900g/L)。后者依理论量 102%配料，并用重铬酸钾母液及洗液稀释，加热至沸，再加入氯化钾进行反应。混合液控制 32～38°Be′ (折合 $K_2Cr_2O_7$ 约 400g/L)，加入重铬酸钠质量 0.1%的氯酸钠将溶液中少量 Cr^{3+} 氧化为 Cr^{6+}，然后用液碱 (NaOH 液) 调 pH~4，使杂质 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 形成氢氧化物沉淀，再加入重铬酸钠质量 0.1%的絮凝剂——硫酸铝 $Al_2(SO_4)_3$·

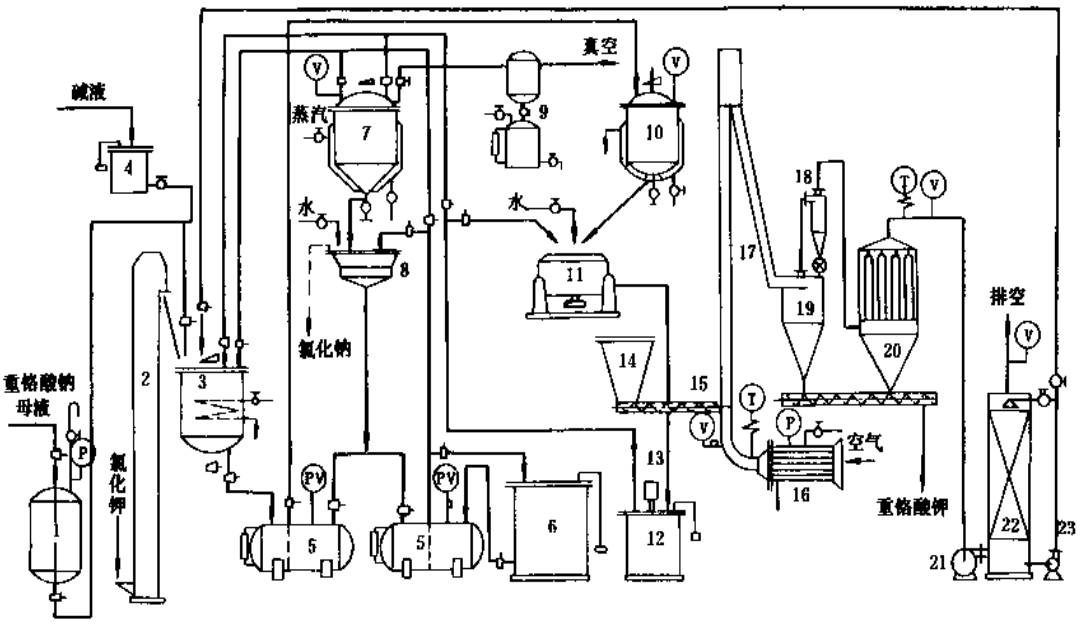


图 9 制重铬酸钾工艺流程图

1—重铬酸钠母液槽；2—提升机；3—反应器；4—液碱槽；5—扬液器；6—洗液槽；7—蒸发器；8—过滤器；9—除沫器；10—结晶器；11—离心机；12—重铬酸钾母液槽；13—液下泵；14—料斗；15—喂料机；16—加热器；17—干燥器；18 及 19—分离器；20—袋式过滤器；21—风机；22—洗涤塔；23—泵

$18H_2O$，保温熟化，澄清，将氢氧化铝及氢氧化铁分离。清液送结晶器冷却析出 $K_2Cr_2O_7$ 结晶，过滤，用冷水洗去晶体附着的氯化物，干燥后即得重铬酸钾成品。

滤液即重铬酸钾母液进行蒸发时析出NaCl结晶，过滤洗涤得到氯化钠，含NaCl85%，$K_2Cr_2O_7$<0.5%。滤液返回用于稀释重铬酸钠母液。

5.3. 用　途

重铬酸钾由于不吸潮、不水化，可代替重铬酸钠用于怕潮解的场合，例如火柴、炸药、试剂、氧化剂。用于制氧化铬绿、铬钾矾、铬黄。

5.4. 经济性[3,47]

1986年中国生产重铬酸钾1680t，日本5400t。1989年中国两个工厂共产1209t，每吨消耗二水重铬酸钠1.056t，氯化钾0.516t。

5.5. 产品规格

重铬酸钾的质量标准见表15。

表15　重铬酸钾质量标准（GB 1609—79）

指标名称	指标	
	一级	二级
重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$），%≥	99.5	99.0
氯化物（Cl），%≤	0.05	0.08
水不溶物，%≤	0.02	0.05

5.6. 安全、贮运

参见3.6.。

6. 碱式硫酸铬

6.1. 性　质

碱式硫酸铬［12336-95-7］俗称铬盐精，是碱度33.3%的产品，分子式可用 $Cr(OH)SO_4$ 表示，通式则为 $Cr(OH)_{3-2n}(SO_4)_n \cdot xH_2O$，其中 $0.5<n<1.5$。商品均含不同量的 Na_2SO_4。为墨绿色无定形粉末，吸湿性强，易水溶，其水溶性与制法（特别是干燥温度及干燥方式）密切相关。

碱式硫酸铬的“碱度”指分子中 OH^- 的当量数占阴离子当量数的百分值，碱式硫酸铬的碱度介于33.3～66.7%，相当于 $Cr(OH)SO_4$ 和 $Cr(OH)_2(SO_4)_{0.5}$ 之间，常用碱度38～42%的产品。

碱式硫酸铬可看成是硫酸铬 $Cr_2(SO_4)_3$ 的水解产物。但无水硫酸铬不溶于水，十五水或十八水硫酸铬可溶于水，形成水合三价铬离子并水解：$[(H_2O)_6Cr]^{3+} \rightleftharpoons [(H_2O)_5Cr(OH)]^{2+} + H^+ \rightleftharpoons 2H^+ + [(H_2O)_4Cr(OH)_2]^+ \rightleftharpoons 3H^+ + Cr(OH)_3(H_2O)_3$，水解的最终产物为碱度100%的氢氧化铬。

碱式硫酸铬在水中之所以稳定而不继续水解，是由于 Cr^{3+} 不仅同 H_2O 形成上述铬离子，而且溶液陈化时发生羟基配聚，即 Cr^{3+} 通过一、二或三个 OH^- 聚合成多核络合物，后者还可同 SO_4^{2-} 及其它称为蒙囿剂的有机物生成配位络合物。Cr^{3+} 也可经 OH^- 同 Al^{3+}，Ti^{4+}，Zr^{4+} 等离子连接形成稳定的复合鞣革剂。

6.2. 制　法

依铬原料不同，碱式硫酸铬可由重铬酸钠或碳素铬铁制成。碳素铬铁为铬铁矿用电弧炉还原得到的含碳铬铁合金，用硫酸溶解并除去铁可得到碱式硫酸铬，目前正在开发中。以重铬酸钠为原料时，因还原剂不同，制法也不一，主要还原剂有糖类、甲醛和二氧化硫，中国目前均采用重铬酸钠糖还原法。

6.2.1. 糖还原法[1,5,50]

中国使用的碱式硫酸铬一度主要由皮革厂自产自用，以重铬酸钠固体、浓硫酸及糖（蒸糖或粗葡萄糖）为原料；铬盐厂则以重铬酸钠母液、含铬硫酸氢钠（制铬酐的副产物）及糖为原料。反应依下式进行：

$$8Na_2Cr_2O_7 + 24H_2SO_4 + C_{12}H_{22}O_{11} \longrightarrow 16Cr(OH)SO_4 + 8Na_2SO_4 + 12CO_2 + 27H_2O$$

反应为放热反应。先将重铬酸钠（或母液）同硫酸（或硫酸氢钠）混合，搅拌下慢慢加入糖，反应开始后，由于自热、温度升高至沸，反应加快，放出大量 CO_2 及一部分水汽（若加糖速度过快，将引起溢锅）。每kg $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 应加入的糖量视产品所需碱度而定，碱度高时应增加糖量，一般为0.2～0.25kg。反应过程中有一部分糖形成有机酸（甲酸、乙酸、草酸）及醛，即有利（生成蒙囿剂）亦有弊（降低碱度），不过其量不多，影响不大。

当用硫酸氢钠代替硫酸时，液体产物中含硫酸钠太多，应冷至20℃以下，使过多硫酸钠以 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 形式结晶分离。

反应完成液经调整碱度至所需值（补加 H_2SO_4 或 Na_2CO_3）并浓缩后即可作液体产品，经干燥后可制成固体产品。干燥方式有滚筒干燥和喷雾干燥，后者所得产品的水溶性更好。

6.2.2. 二氧化硫还原法[1,51]

糖还原法的优点是反应装置简单，在皮革厂自产自

用时，仅需一只不锈钢反应罐。二氧化硫还原法工艺流程复杂得多，需用重铬酸钠溶液贮罐（或溶解槽）、高位槽、二氧化硫产生装置、吸收（还原）塔，蒸发浓缩罐及干燥装置。但二氧化硫法不需用酸，反应缓和，无付反应，成品质量好，如果在铬盐厂生产，可以使用重铬酸钠的一次酸蒸液及中性液，成本低。SO_2 同重铬酸钠或铬酸钠分别生成碱度为 33.3%及 66.7%的碱式硫酸铬，方程如下：

$$Na_2Cr_2O_7+3SO_2+H_2O\longrightarrow 2Cr(OH)SO_4+Na_2SO_4$$

$$2Na_2CrO_4+3SO_2+2H_2O\longrightarrow 2Cr(OH)_2(SO_4)_{0.5}+2Na_2SO_4$$

使用重铬酸钠及铬酸钠的混合物，可制成碱度介于 33.3%和 66.7%之间的产品。

6.3. 用 途[4,60]

碱式硫酸铬主要用于鞣革，亦用于印染、陶瓷、油墨工业。碱式硫酸铬水溶液同生皮鞣制时，含羟基的水合铬离子同皮中胶元形成配位络合物，使皮发生质变形成革，并具有一些优良性能，如柔软，富弹性，丰满，多孔，耐蛋白酶分解。裸皮鞣制时所用碱式硫酸铬的碱度通常为 38～42%，消耗量按 Cr_2O_3 计为裸皮重量的 2～3.5%。

碱式硫酸铬在染料工业中用于制酸性络合染料、中性金属络合染料及某些活性染料。在印染业中作媒染剂。

6.4. 经济性[47]

中国商品碱式硫酸铬只占皮革工业需用量的一部分，皮革厂由重铬酸钠为原料自产自用的碱式硫酸铬数量没有统计。根据中国 1987～1988 重铬酸钠生产能力扣除铬酸酐等的消耗，用于鞣革的重铬酸钠估计约 6.5kt，折合含 $Cr_2O_3$25%的碱式硫酸铬约 13kt。日本 1989～1991 年用于皮革行业的重铬酸钠平均 7.3kt/a，折合碱式硫酸铬 14.6kt/a。

表 16 碱式硫酸铬质量标准

（沪 Q/HG 11—151—79）

指标名称	指标	
	固体	液体
含量 (Cr_2O_3)，%	21～23	8～11
碱度，%	38～42	38～42
铁 (Fe)，%≤	0.1	0.1

6.5. 产品规格

表 16 为碱式硫酸铬的中国上海地方标准。

碱式硫酸铬中 Cr_2O_3 测定采用过氧化钠将 Cr^{3+} 氧化为 Cr^{6+}，然后用氧化还原法滴定。碱度用酸碱滴定。铁用硫氰化铁比色法测定。

6.6. 安全、贮运

6.6.1. 安 全

糖还原法的安全重点是控制加料速度，防止反应因过于激烈而飞溅、外溢。二氧化硫法应防止 SO_2 泄漏，尾气应吸收净化。

含三价铬废水的最高允许排放标准为 50mg/L（以 Cr 计）。

6.6.2. 贮 运

液体产品用槽罐密封装运。固体产品用内衬塑料袋的编织袋包装，防止破裂使产品潮解。

7. 三氧化二铬[1,4]

7.1. 性 质

三氧化二铬 [1308-38-9]，又称氧化铬及氧化铬绿，Cr_2O_3；分子量 152，为六方晶系，深绿色；密度 5.21 g/cm³，摩氏硬度为 9，仅次于金刚石，而与刚玉、碳化硅相近。加热时稳定，2266±25℃熔化，沸点约 4000℃。折射率为 2.5，故颜料的遮盖率高。

化学性质稳定，不溶于水及有机溶剂，耐酸耐碱，对光、大气及腐蚀性气体 SO_2，H_2S 等极稳定，即有良好的耐气候性。

7.2. 制 法

根据用途不同，氧化铬的制法有多种，下面四种在中国均有工业生产。

7.2.1. 铬酐热分解法

铬酸酐在焙烧炉中热至 900～1150℃保温 1～2 小时，即按下式分解为氧化铬绿，粉碎后即得

$$4CrO_3\longrightarrow 2Cr_2O_3+3O_2$$

产品，适于作颜料、研磨剂。

此法工艺简单，规模可大可小，可连续生产亦可间歇生产，是中国应用最普遍的方法。

7.2.2. 重铬酸钾硫黄还原法

重铬酸钾与硫黄依质量比 100∶14（硫黄过量 30%）混匀，置于炉内点燃，反应因自热升温至 600～700℃，反应方程如下：

$$K_2Cr_2O_7+S \longrightarrow Cr_2O_3+K_2SO_4$$

加入少量NH_4Cl、淀粉可改善产品色泽、提高收率。炉料冷后经湿磨、洗涤、压滤、干燥、粉碎即得成品。

可用二水重铬酸钠代替重铬酸钾，但硫黄量应为理论量的165%。

此法制得的氧化铬绿颜料及研磨性能好，但工艺流程长，废水需处理。

7.2.3. 铬酸钠还原法

利用铬酸钠生产的中间产品－碱性液为原料，同硫黄或Na_2S反应形成氢氧化铬，过滤洗涤后，在煅烧炉烧成Cr_2O_3。此法所得氧化铬为粒度较大的暗绿黑色，用于冶金。反应式如下：

$$4Na_2CrO_4+8S+6H_2O \longrightarrow 4Cr(OH)_3+4Na_2S_2O_3+H_2\uparrow$$

$$8Na_2CrO_4+3Na_2S+20H_2O \longrightarrow 8Cr(OH)_3+3Na_2SO_4+16NaOH+H_2\uparrow$$

硫黄还原法可回收硫代硫酸钠。

7.2.4. 重铬酸钠用硫酸铵分解法[52]

二水重铬酸钠与硫酸铵及少量淀粉混合后，送入1000℃炉中焙烧，即按下式生成Cr_2O_3：

$$Na_2Cr_2O_7\cdot 2H_2O+(NH_4)_2SO_4 \longrightarrow Cr_2O_3+Na_2SO_4+N_2+6H_2O$$

经水溶，过滤、洗涤、干燥、粉碎即得成品。添加少量硼酸或/和减少硫酸铵配料量可提高成品色光性能。此法产品适于作颜料、研磨剂及冶金。

7.3. 用　途

7.3.1. 颜　料

氧化铬绿对酸、碱、有机溶剂、水、SO_2、H_2S、CO_2以及高温、紫外线等均有极高的稳定性，折射率大，遮盖力高，是高级绿色颜料，用于油墨及油漆行业，制作耐酸碱及耐热、耐候涂料，用于陶瓷，搪瓷及玻璃工业作着色剂。

7.3.2. 研磨剂

Cr_2O_3易制成粒度小、堆密度小的微细晶体而又具有高硬度（摩氏硬度计9度），是良好的研磨剂，制成抛光膏用于电镀件的打磨抛光，细粉用于光学玻璃、滚珠轴承、钟表机件等的研磨抛光。

7.3.3. 耐火材料

Cr_2O_3的熔点高达2266℃，高温下化学性质稳定，可直接作耐火材料，亦可同MgO或Al_2O_3等作复合耐火材料。

7.3.4. 制金属铬及含铬合金

氧化铬大多以半成品形式用于制金属铬。冶金工业以Cr_2O_3为原料，用铝热法制成金属铬，并由金属铬或Cr_2O_3制取含铬合金。

7.4. 经济性[47]

日本1990年三氧化二铬产量为7515吨，其中31.6%出口。内销部分用于颜料、耐火材料、研磨剂分别占内销量的39.5%、38.6%及8.7%。

中国Cr_2O_3产量没有统计。大部分以半成品形式在铁合金厂内炼制金属铬。其余主要用作颜料及研磨剂。有部分出口。

7.5. 产品规格与分析方法

油漆颜料用三氧化二铬规格见表17。

表17　油漆颜料用三氧化二铬规格(HG 2—67)

指标名称		指标	
		一级	二级
含量(Cr_2O_3)，%	≥	98	97
色光(与标准样比)		符合标准	符合标准
着色力，%	≥	95	—
遮盖力，g/m²	≤	15	—
吸油量，%	≤	25	—
筛余物，%	≤	0.5(300目)	0.5(200目)
水溶盐，%	≤	0.3	0.5
水分，%	≤	0.3	0.5

Cr_2O_3用过氧化钠熔融氧化后氧化还原滴定法测定。

7.6. 安全、贮运

硫黄还原焙烧时将逸出SO_2气体，铬酐分解法及重铬酸钠与硫酸铵热分解法尾气中均含铬，都应保持窑炉负压，尾气净化后排放。

硫黄还原铬酸钠溶液的滤液应回收硫化硫酸钠。

废液应处理符合排放标准。

8. 其它铬化合物[1,4]

铬化合物的商品品种已超过100种，一些生产部门自制的含铬中间体以及正在研制开发中的新化合物尚未计算在内。除以上各节讨论的主要铬化合物外，表18列出一部分常用的其它铬化合物的性质与用途。这些基本上属于无机化合物，铬的有机化合物，含铬的络合物，以及合金中铬间合金元素的化合物远未包括在表内。

表 18 其它铬化合物的性质与用途

名 称	分子式	CAS 登录号	性 质	用 途
羰基铬	$Cr(CO)_6$	[13007-92-6]	无色结晶，110℃分解，稍溶于 CCl_4	有机合成，催化剂
氯化亚铬	$CrCl_2$	[10049-05-5]	白色结晶，易潮解，溶于水，吸收氧易氧化	渗铬，电解制铬，催化剂，氧吸收剂
氢氧化铬	$Cr(OH)_3$	[1038-14-1]	绿色无定形粉末，不溶于水，溶于酸，碱	颜料，制 Cr^{3+} 盐及亚铬酸盐
氯化铬	$CrCl_3$	[10025-73-7]	红紫色结晶，水不溶，但六水物溶于水	渗铬，镀铬，电解制铬，催化剂，媒染、鞣革
氟化铬	CrF_3	[7788-97-8]	绿色结晶，水不溶，溶于氢氟酸	媒染，催化剂，制氟铬络合物，木材防腐
氟铬酸铵	$(NH_4)_3CrF_6$		绿色结晶，不溶于水，溶于 NH_4F	媒染，木材防腐
氟铬酸钾	K_3CrF_6		绿色结晶，不溶于水，溶于氢氟酸	媒染，木材防腐
氟硼酸铬	$Cr(BF_4)_3 \cdot 6H_2O$	[27519 39 7]	为水溶液	镀络，催化剂，木材防腐
硝酸铬	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	[7789-02-8]	紫色结晶，溶于水及醇	催化剂
硫酸铬	$Cr_2(SO_4)_3$		桃红色微晶，水不溶，但水合物溶于水	电解制铬，印染，涂料，陶瓷
硫酸铬钾	$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	[7788-99-0]	紫红结晶，受热失水，易水溶	鞣革、印染
硫酸铬铵	$NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	[10022-47-6]	蓝紫色结晶，溶于水	鞣革、印染
硫氰化铬	$Cr(SCN)_3$		灰色粉末，吸潮，溶于水及有机溶剂	电镀
磷酸铬	$CrPO_4 \cdot xH_2O$	[27096-04-4]	绿色晶体，不溶于水	防锈颜料
磷酸铬铝	$CrPO_4 \cdot xAlPO_4$		灰绿色粉末，不溶于水	防锈颜料，粘合剂
硅酸铬钠	$NaCrSi_2O_6$		翠绿色结晶，不溶于水、酸、碱、耐热、耐光	颜料，陶瓷着色剂
甲酸铬	$Cr(HCO_2)_3 \cdot 6H_2O$		绿色结晶，溶于水	媒染，鞣革
乙酸铬	$Cr(C_2H_3O_2)_3 \cdot H_2O$		灰绿色粉末，溶于水	媒染、鞣革
草酸铬	$Cr_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$		红色无定形物，120℃失水溶于水	印染
乳酸铬	$Cr(C_2H_5OCO_2)_3 \cdot xH_2O$	[19751-95-2]	制成水溶液	媒染
二氨合四硫氰酸铬铵	$NH_4(NH_3)_2Cr(SCN)_4$	[13573-16-5]	结色结晶	鉴定胺及生物碱
乙酰丙酮酸铬	$Cr(C_5H_7O_2)_3$	[13681 82 8]	红紫色结晶，溶于有机溶剂	催化剂，抗震剂
亚铬酸镁	$MgCr_2O_4$	[12053-26-8]	暗绿色晶体，不溶于酸碱，耐火	耐火材料，催化剂
亚铬酸锌	$ZnCr_2O_4$	[12018-19-8]	绿色结晶，不溶于酸碱	催化剂，湿敏元件
亚铬酸铜	$CuCr_2O_4$	[12018-10-9]	蓝黑色粉末	催化剂

续表

名　称	分子式	CAS登录号	性　质	用　途
亚铬酸钴	$CoCr_2O_4$	[12016-19-2]	亮绿蓝色粉末	催化剂，颜料
二氧化铬	CrO_2	[12018-01-8]	棕-黑色粉末，铁磁性，溶于硝酸	磁性材料
氯化铬酰	CrO_2Cl_2	[14977-61-8]	暗红色液体，冰点－96.5℃，水中分解	有机合成氧化剂
铬酸铵	$(NH_4)_2CrO_4$	[7788-98-9]	黄色结晶，180℃分解，水溶	印刷
四氨合铬酸铜	$Cu(NH_3)_4CrO_4$	[13870 96 7]	深绿色针状结晶	催化剂，木材防腐
铬酸铬	$Cr_2O_3 \cdot xCrO_3 \cdot yH_2O$		棕色无定物，铬盐生产副产物，致癌性	制取鞣剂，颜料
铬酸钙	$CaCrO_4$	[13765-19-0]	黄色结晶，铬盐生产副产物，致癌性	防锈颜料，热电池
铬酸锶	$SrCrO_4$	[7789-06-2]	黄色结晶，微溶于水，致癌性	防锈颜料，镀铬添加剂
铬酸锌	$ZnCrO_4$		黄色粉末，致癌性	防锈颜料
铬酸钡	$BaCrO_4$	[10294 40 3]	黄色结晶，不溶于水	防锈颜料，焰火，热电池
铬酸铅	$PbCrO_4$	[7758-97-63]	黄至橙色粉末，不溶于水	颜料
铬酸锌钾	$K_2Zn(CrO_4)_2$		黄色粉末	防锈颜料
铬酸吡啶	$CrO_3 \cdot 2C_5H_5N$		深红色结晶，受热爆炸	氧化剂
重铬酸铵	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	[7789 09 5]	橙色结晶，170℃分解，易燃，溶于水、醇	照相制版，全息摄影
重铬酸钙	$CaCr_2O_7 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$	[14307-33-6]	橙色结晶，水溶	金属表面处理
重铬酸镉	$CdCr_2O_7 \cdot H_2O$	[69239-51-6]	橙色结晶，水溶	金属表面处理

参考文献

[1] Аверухх Т. д., "Технология соединений хрома", Ленинград СССР. 1973.

[2] Meketta, John J., "Encyclopedia of Chemical Processing and Design", Vol. 8, pp. 303～323., Marcel Dekker Inc., New york, 1979.

[3] 刘漠珊，无机盐工业，(2)，8～12 (1989)。

[4] 成思危，丁翼，杨春荣，"铬盐生产工艺"23页，127页，224页，259页，282页，327页，374页，390页，406页，化学工业出版社，北京，1988年。

[5] Korallus, U., "Toxicological & Environmental Chemistry", vol. 22, pp. 47～59. 1986.

[6] 古川博，化学と工業，29 (7)，(1976).

[7] DE 2935718 (1981), Rademachers, J. (Bayer. A.G).

[8] US 3819800 (1974), shaffer K.F. (Diamod Shamrock co.).

[9] CN 1003009B (1989)，纪柱（天津化工研究院）。

[10] 纪柱，无机盐工业，(6) 31～32 (1984)；(2)，8～11 (1987)。

[11] GB 1454125 (1976), US 3816094 (1974), 3816095 (1974), 3852059 (1974), Bruen, C.P. (Allied Chem. Co).

[12] 前苏联铬盐技术出口资料，1988年（内部资料）。

[13] 李山高，无机盐工业，(4) 39～40 (1989)。

[14] SU 1142448 (1985), 1235823 (1986), 1527168 (1989), Мазалечкий Г.Л.

[15] 柏濑弘之，日本化学会誌，(1)54～59(1974)；(3)469～473(1974)；(7)，1224～1229(1974)，(9)，1491～1495(1975)，(8) 1205～1210 (1976)，(8)，1211～1215(1976)；公開特許公報 31599 (1974)，72200 (1974)，107000 (1974)，16699 (1975)，37100 (1976)，45599 (1977).

[16] 中国台湾省标准，3720 (1974)。

[17] 铬盐顾问组，无机盐工业，(2)，2～7 (1987)。

[18] 纪柱，无机盐工业，(6)，51～56 (1981)。

[19] 纪柱，化工环保，(1) 37～41 (1984)。
[20] 公開特許公報，138411 (1978) Takazawa (Nippon Chem Indu, Co Ltd).
[21] 公開特許公報，41009 (1976) 高沢演治 (日本化学工業株式会社).
[22] CN 85102459 (1985)，曹樹梁 (山東新材料研究所)。
[23] 特許公報，10094 (1977)，津山滋 (日本化学工業株式会社).
[24] 公開特許公報，53157 (1986) Sekija (Nippon Chem Indu, Co Ltd).
[25] 公開特許公報，17677 (1981)；124871 (1979)，小野滋美 (Hitachi Metals, Ltd.).
[26] 温志权，无机盐工业，(2) 19～21 (1987)。
[27] SU 969674 (1982) Середа, Б. П.,
[28] 特許公報，39370 (1984)，柏瀬弘之 (日本化学工業株式会社).
[29] 公開特許公報，81024 (1985) Meidensha Electric Mfg Co, Ltd.
[30] 马贵宦，无机盐工业，(2)，16～18 (1987)。
[31] SU 850585 (1981). Середа, Б. П.
[32] SU 1010015 (1983). Охотникова.
[33] DE 3536668 (1986) Perrone Diego (Stoppani, Luigi, S. P. A.)
[34] 化学工业部铬酐生产技术攻关会战组，“铬酸酐生产技术改进攻关会战成果汇编”1980年 (内部资料)。
[35] DE 2633570 (1977). Perrone (Stoppani, Luigi, di P).
[36] SU 630226 (1978) Ваулина.
[37] 张志华，无机盐工业 (2)，12～15 (1987)。
[38] CN 1037495A (1989) 艾伯特 (拜耳公司)。
[39] CN 1070892A (1993) 纪柱。
[40] 刘漠雄，无机盐工业，(3)，8～12 (1989)。
[41] GB 2041347 (1980)；EP45590 (1982) Swales (Brit Chrome & Chem).
[42] SU 1161470 (1985) Ваулина.
[43] GB 959745 (1964) Farbenfabriken (Bayer. A. G.).
[44] SU 1084061 (1984)；1168511 (1985)；1308561 (1987) Дейнеженко.
[45] GB 338938 (1929)；CA 314226 (1931)；US1873889 (1932) Paul R. Hines (The Harshaw Chem. Co).
[46] Chem. Mark. Rep, Oct. 4 (1988).
[47] 刘漠雄，铬盐技术通讯，(总32) 77 (1991) (内部资料)。
[48] 西方化工美华有限公司，铬盐技术通讯，(总24) 25 (1989) (内部资料)。
[49] Synder, Prod. Finish (Cincinnati) 52 (6), 56～65 (1988).
[50] 魏庆元，“皮革鞣制化学”，82页，轻工业出版社，北京，1979年。
[51] SU 833537 (1981) Пономарева.
[52] US 4040860 (1977), Mansmann, Manfred (Bayer, A. G.).

gongchang anquan

工厂安全 Plant Safety

黄崇艺　北京市劳动保护科学研究所
王树藩　吉林化学工业公司

1. **概述**…… 881
2. **化学物质危害**…… 882
2.1. 燃烧与爆炸…… 882
2.1.1. 点火源…… 882
2.1.2. 燃烧…… 882
2.1.3. 爆炸…… 883
2.2. 中毒…… 884
2.3. 腐蚀…… 885
3. **化学反应危害**…… 885
3.1. 氧化…… 886
3.2. 硝化…… 886
3.3. 卤化…… 886
3.4. 加氢…… 886
3.5. 聚合…… 886
4. **化工单元操作危害**…… 886
4.1. 传热…… 886
4.2. 粉碎…… 887
4.3. 混合…… 888
4.3.1. 气-液混合 …… 888
4.3.2. 液-液混合 …… 888
4.4. 动量传递…… 888
5. **安全措施**…… 888
5.1. 设计…… 889
5.1.1. 工厂选址和布置…… 889
5.1.2. 厂房建筑和构筑物…… 889
5.2. 开车和停车…… 889
5.3. 工艺和设备…… 889
5.4. 压力容器和管道…… 890
5.5. 公用工程及辅助设施…… 891
5.5.1. 电气…… 891
5.5.2. 供水…… 891
5.5.3. 通风…… 891
5.5.4. 仪表及其它…… 891
5.6. 个人防护…… 891
5.7. 化学危险品的贮运…… 892
5.8. 化学危险品的处置…… 892
5.9. 联锁和信号…… 893
5.10. 标志和采样…… 893
6. **安全管理**…… 893
6.1. 人员培训…… 893
6.2. 规章制度…… 894
6.3. 系统安全分析…… 894
参考文献…… 894
基本参考文献…… 895

1. 概　述

化工生产中使用的原料、中间体和成品，大部分具有易燃、易爆，有毒害的特性，化工生产又常在高温、高压、深冷或有腐蚀的条件下进行，需要极严格地加以控制。因此，与其他行业相比，化工生产具有较大的危险性，一旦失控，就会发生燃烧、爆炸、中毒、腐蚀、灼伤等事故，不仅威胁着工厂的正常生产，还影响着工厂职工和周围居民的生命和生活。1973年南非波切夫斯特龙（Potchefstroom）发生的液氨贮罐爆炸，38t液氨外泄，氨气云波及范围直径达150m，高20m，造成18人死亡，65人受伤[1]。1984年印度博帕尔（Bhopal）发生的甲基异氰酸酯泄漏事故，致使5000人死亡，1万人终身残废，受影响的人达到50万，震惊了全世界[1]。

随着人们对安全生产重要性认识的加深，安全生产技术日益得到重视和加强。从十九世纪开始，美、英、日、苏等国就相继颁布了职业安全法规[2]。中国安全生产的方针是“安全第一，预防为主”，化工安全生产也是“重

在预防”，在这方面已制定了一系列职业安全卫生的规程和标准。

除了化工厂的特殊性外，诸如物体打击、车辆伤害、机械伤害、高处坠落、灼烫等一般工厂常见的事故在化工厂也屡有发生。对这些事故也应注意防范。

化工安全生产的保证，首先是严格控制化学危险品造成灾害的条件，包括防止化学危险品的泄漏，避免易燃易爆物质与火源和空气的接触，慎重选择设备的结构和材料，力求避免或减缓腐蚀的发生。对于容易发生危害的化学反应和化工单元操作，要在设计和生产中采取措施，防范事故的发生。对危险品的贮存，运输和装卸，要有切实有效的防护措施。要加强安全管理，进行有效的安全培训，要求操作人员严格遵循各项规范，一旦发生危险时有处理异常情况的能力。定期进行设备维护与检修等。此外，在选择厂址、工厂布置、厂房建筑和安全设施等方面都必须在建厂开始就予以妥善考虑，以减少可能发生的灾害，增强工厂应急处理事故的能力。

2. 化学物质危害

化学工业的危险，归根结底是由于在生产过程中所使用的原料、中间体和产品大多具有不同程度的可燃、可爆、有毒及腐蚀性的危险，当其受到摩擦、撞击、震动、接触火源、日光曝晒、遇水受潮、温度变化等外界因素影响时，可能发生燃烧、爆炸、中毒、灼伤等事故。另外，在生产过程中进行的各种化学反应，有的非常强烈，控制失当也会造成重大事故。因此弄清化学危险物质造成燃烧、爆炸、中毒和灼伤的机理和原因，以及其反应特点，避免发生各种事故的条件是极为重要的。

化学危险物品按其主要特性可划分为十大类，每类又根据其危险程度再分为不同的等级。这十类是：

（1）爆炸品
（2）压缩气体和液化气体
（3）自燃物品
（4）遇水燃烧物品
（5）易燃液体
（6）易燃固体
（7）氧化剂
（8）剧毒品和毒害品
（9）腐蚀物品
（10）放射性同位素

2.1. 燃烧与爆炸

2.1.1. 点火源

点火源是物质燃烧与爆炸的必要条件之一，当危险物质从点火源得到超过某一阈值的能量时，物质就开始点燃。如不能加以控制，往往造成爆炸或火灾事故。

为了防止此类事故的发生，在易燃易爆场所，必须采取措施以控制和消除点火源。常见的点火源有：明火，主要是指生产过程中的加热用火、维修用火等；摩擦与撞击起火，如机器轴承转动摩擦发热起火、铁器与机件撞击起火等；高热物体和高温表面；电气火花，包括电器线路短路或接触不良产生的电弧和火花以及静电火花等。

有关各种点火源及其控制、管理方法参见文献[3]。

2.1.2. 燃 烧

燃烧是同时伴有发光和发热的剧烈氧化反应，化工过程中经常处理可燃性物质。只有在可燃性物质、助燃物质（通常为氧气）和点火源在同一地点和同一时间相结合，才可能燃烧。消除其中的一个因素，燃烧就不可能发生。

可燃性液体处于闪点时，其表面蒸气与空气形成可燃混合物的浓度足以传播火焰，发生闪燃。液体的闪点越低，其着火危险性越大。

自燃点（自动着火温度）是可燃混合物在无外部火源如火花或火焰点火的情况下能自动引燃并持续燃烧的最低温度。自燃点受多种因素影响：压力越高、自燃点越低；混合气体中氧浓度增高将使自燃点降低；液体比重越大、闪点越高、自燃点就越低等等。

大多数可燃物质的燃烧是在蒸气或气体状态下进行的，燃烧过程如图1所示。从图可见任何可燃物质的燃烧必须经过氧化、分解和燃烧几个阶段。

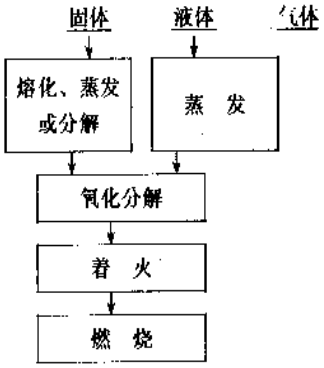


图1 物质燃烧过程

物质燃烧的温度变化如图2所示，T_1为可燃物开始加热的温度，最初一段时间，加热的大部分热量用于熔化或分解，故可燃物温度上升缓慢，到T_2时可燃物开始氧化，由于温度不高，氧化反应速度不快，氧化产生的热量尚不足以满足系统向外散热，若此时停止加热，仍不能引起燃烧。如继续加热，则温度上升很快，到T_3时氧化产生的热量和系统向外散失的热量相等。若温度再稍升高，超过这种平衡状态，即使停止加热，温度亦能

自行升高，到T_4时就出现火焰并燃烧起来。因此T_3为理论上的自燃点，T_4为实际的自燃点，T_5为物质的燃烧温度。T_3到T_4这一段时间（τ）称诱导期，诱导期对保证安全有重要意义。

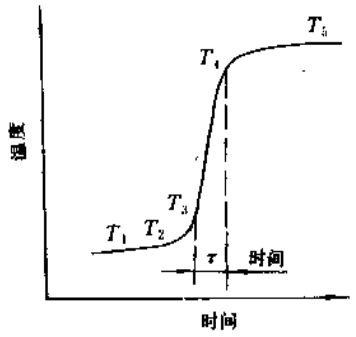


图2　物质燃烧时的温度变化

T_1—加热温度；T_2—氧化温度；T_3、T_4—自燃点；T_5—燃烧温度；τ—诱导期

2.1.3. 爆　炸

物质自一种状态迅速转变为另一种状态，同时放出大量能量和巨大声响的现象称为爆炸，其实质为气体（蒸气）瞬间剧裂膨胀的现象。它可分为物理性爆炸（破裂）和化学性爆炸两类。物理性爆炸是由物理变化引起，是物质状态或压力产生突变而形成的一种爆炸现象。例如容器内液体过热、气化膨胀引起的爆炸，锅炉爆炸，压缩气体、液化气体超压引起的爆炸均是。化学性爆炸是指物质发生极迅速的化学反应并产生高温、高压而引起的爆炸。爆炸前后物质的性质、成分均发生了根本性改变。表1和表2分别列出了爆炸的原因和爆炸的种类。

可燃性气体或蒸气与空气组成的混合物可以爆炸的最低浓度和最高浓度，称为爆炸极限。在此浓度范围内，当存在外部点火源时即可发生爆炸。可以爆炸的最低浓度称为爆炸下限（LEL），而最高浓度称为爆炸上限（UEL）。爆炸极限受多种因素影响、随温度、压力、惰性气体、容器情况而不同。气体或蒸气混合物的温度增高，其爆炸极限扩大，即下限降低而上限增高。压力降低，爆炸极限缩小，当压力降至某一定值时，上下限重合，该压力即为爆炸临界压力。低于临界压力，系统不会爆炸；增加压力，爆炸极限扩大。增加混合物中惰性气体含量可缩小爆炸极限，当惰性气体达到一定含量时，混合物不爆炸。其它如管道直径、火花能量、受热表面积、火源与混合物接触时间以及光照等，对爆炸极限均有影响。

当可燃性液体大量泄漏或喷出时，在空气中滞留而形成蒸气云。比空气轻的气体积蓄于工厂上空，重的则沉积于地面、滞留于低洼之处。这种蒸气云可随风飘移，形成数百米长的气带，在空气中扩散、混合达到爆炸极限，遇火源即可产生恶性爆炸，称为蒸气云爆炸。1974年6月英国Flixberough发生的数十吨已加热至沸点以上的环己烷液体从破裂的管线中泄漏出来，由于加热炉点火，引起强烈的爆炸，摧毁了整个工厂，破坏了周围许多建筑物和住宅。

在化学反应器、大型贮罐中由于过热液体的物理膨胀引起容器猛烈破裂而发生的爆炸称为沸腾液体-膨胀蒸气爆炸（BLEVE），其损伤力极大，如其中的液体属可燃性液体，不仅产生碎片，还会产生极危险的大球，甚至导致蒸气云爆炸。

粉尘爆炸也具有相当大的危险性，当生产过程中产生的可燃性粉尘，呈悬浮状态分散于空气中，经混合达到爆炸极限遇火源即可产生粉尘爆炸。可燃性粉尘燃烧热越大、氧化速度越大、含水越少、颗粒越小及越容易飘浮于空气中且停留时间较长者，其爆炸危险性越大。

表1　各种爆炸的原因

原　　因	特　　征
有点火源—点火破坏	容器内危险性物质由点火源引起着火、燃烧、分解等化学反应，压力急剧上升，伴随着容器破坏的爆炸
有点火源—泄漏着火	容器内危险性物质由于泄漏与点火源接触而着火，引起爆炸
无点火源—化学反应热蓄积—自然点火	由于化学反应热使温度上升达到自然起火并引起爆炸
无点火源—化学反应热蓄积—反应失控	由于反应热蓄积使温度和压力上升，引起容器爆炸和破坏
无点火源—过热液体蒸发—传热型蒸气爆炸	液体与其他高温物质接触，发生快速传热，使液体暂时处于过热状态，引起伴随急剧气化的蒸气爆炸
无点火源—过热液体蒸发—平衡破坏型蒸气爆炸	容器内的液体和蒸气由于容器破坏、蒸气喷出、内压急剧下降而失去平衡。使液体处于不稳定的过热状态，造成急剧气化和液体冲撞器壁，使容器再次破坏和激烈的蒸气爆炸

表 2 爆炸的种类[4]

一、气相爆炸			二、固相、液相爆炸		
混合气体爆炸	可燃性气体和助燃气体以适当的浓度混合，由于燃烧波或爆炸波的传播而引起的爆炸	例如，空气和氢气，丙烷乙醚蒸气等混合气的爆炸	混合的危险物品的爆炸	氧化性和还原性与其它组分混合时引起的爆炸	例如，硝铵和油脂，液氧和煤粉，高锰酸钾和浓硝酸 无水顺丁烯二酸和烧碱等混合时引起的爆炸
气体的分解爆炸	单一气体由于分解反应产生大量的反应热引起的爆炸	例如，乙炔、乙烯、氯化乙烯等在分解时引起的气体爆炸	易爆化合物的爆炸	有机过氧化物，硝基化合物，硝酸酯等的分子燃烧引起的爆炸和吸热化合物的分解反应引起的爆炸	例如，丁酮过氧化物，三硝基甲苯，硝酸甘油等的爆炸，偶氮化铅，乙炔铜等的爆炸
粉尘爆炸	空气中飞散的易燃性粉尘，由于高温、摩擦、振动、碰撞以及放电火花等作用引起的爆炸	例如，空气中飞散的硫磺粉、面麦粉、铝粉等粉尘爆炸	蒸汽爆炸	由于生成过热液体，发生快速蒸发时而引起的爆炸	例如，由于熔解的矿渣与水接触，高分子单体的异常聚合，在容器破裂后而引起的蒸汽爆炸
			导线爆炸	在有大电流流过时导线的金属迅速气化而引起的爆炸	例如，由铝导线的电流过大造成爆炸
喷雾爆炸	空气中易燃液体被喷成雾状物在剧烈燃烧时引起的爆炸	例如，油压机喷出的油珠引起的爆炸	固相转化时造成的爆炸	固相相互转化时放出热量，而造成空气急速膨胀而引起爆炸	例如，无定形锑转化成结晶形锑时由于放热而造成的爆炸现象

2.2. 中 毒

化学物质进入人的机体、累积到一定数量就会与体液、组织发生生物化学作用或生物物理学变化，扰乱或破坏机体的正常生理功能，进而引起暂时性或持久性的病理状态，甚至危及生命。这些物质称为毒物，毒物侵入人体所导致的病理状态称为中毒。

有毒物质侵入人体的途径有三个，即呼吸道、皮肤和消化道。在生产条件下，最主要的是经呼吸道进入，其次是皮肤，经消化道进入的较少。

刺激性气体、有害蒸气、粉尘、烟或雾形态的毒物，都可以通过呼吸道进入人体。毒物进入人体后，它的危害性与挥发性、溶解度、颗粒大小和化学结构等物理化学性质有关。即毒物的挥发性越大、溶解度越大、颗粒越小则它对人体的危害越大，进入人体后引起中毒的可能性也越大。

呼吸器官是毒物进入人体最主要、最危险的途径，由于整个呼吸系统的粘膜都具有相当大的吸收能力，所以进入的毒物很快被吸收，特别是肺泡，由于其壁极薄，周围毛细血管丰富，便成了吸收毒物的主要地点。毒物被肺泡吸收后，不经肝脏的解毒作用而直接进入血液循环，分布到全身，发生中毒作用。

毒物经不同途径进入人体可以造成呼吸器官、皮肤、消化器官、循环系统、神经系统和血液系统等多种症状：如缺氧窒息、支气管哮喘、肺水肿、硅肺和各种尘肺，皮炎和湿疹，急性或慢性中毒性肝炎，心肌损害、心律失常和急性肺原性心脏病，头晕、恶心、视力模糊、幻视及不同程度的意识障碍、类神经分裂或癔病发作，高铁血红蛋白血症、急性贫血、白细胞减少等，严重者造成死亡（见职业卫生）。

有毒物质的种类很多，职业性接触毒物的名称和危害程度见文献[5]，《工业企业设计卫生标准》对111种工业毒物和9种生产性粉尘的最高允许浓度作了规定[6]。

工业毒物毒性的评价指标有以下几种：

（1）绝对致死剂量或浓度（LD_{100}或LC_{100}） 指全组染毒动物全部死亡的最小剂量或浓度。

（2）半数致死剂量或浓度（LD_{50}或LC_{50}） 指染毒动物半数死亡的剂量或浓度。它是将动物实验所得数据经统计处理而得的。

(3) 最小致死剂量或浓度 (MLD 或 MLC)　指全组染毒动物中有个别动物死亡的剂量或浓度。

(4) 最大耐受量或浓度 (LD_0 或 LC_0)　指全组染毒动物全部存活的最大剂量或浓度。

毒物的毒性随不同的环境而变化，一般说它与环境中毒物浓度、接触时间及环境中的温度、湿度等条件有关。毒物浓度越高、接触时间越长就越易中毒；生产环境中温度越高，毒物的挥发越多，增高了毒物的浓度，也就增加了对人体的危害；环境中湿度的增加也会提高毒物的作用强度，如氯化氢、氟化氢在高湿环境中对人体的刺激性更为明显。

2.3. 腐　蚀

在化工企业的生产环境中，有腐蚀性很强的酸、碱、盐溶液和气体等，且经常伴有高温、高湿的影响，因此设备常遭受介质的腐蚀作用。腐蚀既引起化工材料损耗，设备报废等直接损失，也会由于设备泄漏，物料流失，造成污染，着火、爆炸等事故，引起停工减产等间接损失。化工企业一般的间接损失比材料和设备的直接损失更为严重。

腐蚀所造成的主要危险是：

(1) 减少管道及设备器壁的厚度，致使管道及设备可能破裂引起爆炸(特别是当其操作压力高于大气压时，爆炸危险性更大)；

(2) 设备内的介质与设备材料发生化学反应生成有爆炸危险的物质（当酸腐蚀金属时生成氢；乙炔与铜反应生成乙炔铜等)；

(3) 生成有毒的铜、铅和其他化合物。

从安全观点要求，为化工设备选择具有高度耐腐蚀性的材料在化工生产中具有很大意义。耐腐蚀性就是抵抗腐蚀性介质毁坏作用的能力（见腐蚀和防腐蚀)。

在选择化工设备的材料时，必须注意以下两条：

(1) 所选择的材料在腐蚀作用下不会毁坏；

(2) 当设备的材料与在设备中反应生成的产品相互作用时，不会生成有毒及有爆炸危险的气体或蒸气。

3. 化学反应危害

化学工业生产的原理是通过化学反应把某些物质转化成另一些有用的物质。在某些情况下，当反应的温度、压力或组份上有波动可能会发生危险。

影响反应速度最常见原因是温度，一般情况下，反应温度每增加 10℃，反应速率增长 2~4 倍。在工业反应器中，反应速率在不同部位可能是不同的，特别是当反应器中存在着温度梯度时更是如此。

Arrhenius 方程式更精确地表现了温度与反应速率之间的关系。

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \qquad (1)$$

式中　k——反应速率常数；

A——常数；

E——反应活化能；J/mol；

R——气体常数，J/(mol·K)；

T——热力学温度，K。

图 3 表示了温度与反应速率关系的几种情况。

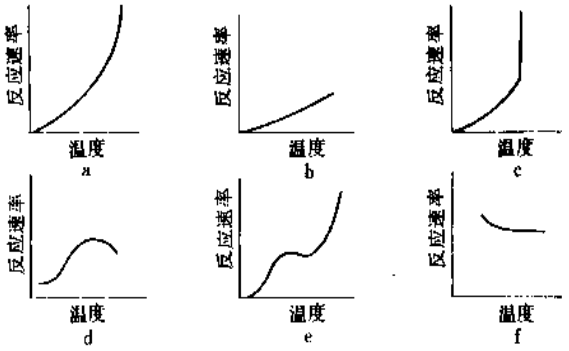


图 3　温度对反应速率的影响

a. 正常状态。温度上升，反应速率迅速上升；b. 由于相间扩散阻力造成一定的多相反应行为，温度上升仅造成反应速率微弱上升；c. 爆炸型；在燃点上反应速率迅速升高；d. 由吸附速率控制的催化反应和高温破坏了酶的酶反应；e. 某些反应（如碳的燃烧）当温度上升时产生重要的副反应使得情况复杂；f. 温度上升反应速率反而下降，如氧和氧化氮的反应，在较低温度下更有利于进行，反应速率取决于从平衡中置换生成物

其中，除 a 是简单反应外，其他均属复杂反应，并受过程的外部物理速率所控制。

工业生产应小心地检查可能发生的副反应，图 3 所示的 c 和 e 表示各种类型反应的存在是通常出现问题的原因。

特别困难的是对一定类型爆炸性物质生产的控制。化合物在反应器中部分分解可能生成热点，同时这些分解产物对分解反应发生催化反应因而引起更热的热点和更快的反应速度，从而造成反应失控。典型的失控反应是自动催化，控制办法是移去催化剂或当其生成时尽快地予以破坏以避免“热点”的产生。

失控反应还可采取将物料注入大量水中、加速稀释或限制反应物进入生产过程的数量等办法来控制。随着更快速的敏感检测元件出现，有可能采用爆炸抑制器使已开始爆炸的反应得到抑制。这些元件可对迅速提高的温度和压力加以控制，并予以排空、隔离、自动切换和骤冷等技术手段来抑制爆炸。

NFPA（美国全国防火协会）发行的《危险化学反应

指南》可帮助我们避免一些可能出现的问题[7]。

下面列出的几个反应均是比较危险的反应类型。

3.1. 氧 化

氧化反应的安全，取决于氧化介质或氧化剂的极限浓度和反应温度条件。氧化反应需加热，反应过程又会放热，特别是催化气相氧化反应一般均在250～600℃高温下进行[8,9]，而有些物质如氨，甲醇蒸气在空气中的氧化，其物料配比接近于爆炸下限，如果配比失调或温度失控，极易爆炸起火。

某些氧化过程还可能生成危险性较大的过氧化物，如乙醛氧化制醋酸过程中，生成过氧醋酸，其性质极不稳定，受高温、摩擦、撞击便会分解或燃烧。

某些强氧化剂，如高锰酸钾、氯酸钾、铬酸酐等，具有很强的助燃性，遇高温或受撞击、摩擦或与有机物、酸类接触均能引起燃烧或爆炸。

3.2. 硝 化

硝化反应危险来自反应产物的爆炸危险性（特别是多硝基化合物，在加热、摩擦、碰撞下均可引起爆炸）及硝化剂（混酸）的强氧化特性。此外，硝化反应还是剧烈的放热反应，反应速度极快以致无法控制。

硝化过程最危险的是硝基物的氧化，其特点是放出大量褐色蒸气态的氧化氮气体，使混合物温度迅速升高，导致硝化混合物由设备中喷出而引起爆炸。

3.3. 卤 化

氟、氯、溴、碘是工业上重要的卤素。卤化反应是强放热反应。特别是氯化反应，浓度过高会产生爆炸，同时还具有强烈的腐蚀危险性。氯化反应危险取决于被氯化物质的性质和反应过程条件的控制，被氯化物质多为易燃、易爆的有机物，同时氯化反应又是放热反应，它能促使反应温度升高造成更为激烈的反应。同时，氯气的毒性较大，贮存压力较高，一旦泄漏也是很危险的。如环氧氯丙烷的生产，丙烯需预热至300℃左右开始氯化反应，但由于反应放出的热量可使反应温度升至500℃，此时如物料泄漏就会发生燃烧或爆炸。

3.4. 加 氢

加氢反应大都在高温、高压下进行，原料及成品（如氢、氨、一氧化碳）大都易燃易爆或具有毒性，高压反应设备和管道易受腐蚀，氢气在高压下爆炸浓度范围加宽、燃点降低，这些都增加了反应的危险性。此外，高压氢气扩散极快，一旦泄漏，将立即充满室内，可因静电火花引起爆炸。因此，压缩部分的安全极为重要。

高压下钢与氢气接触会产生氢脆、设备强度急剧降低，容易发生设备管道泄漏而导致事故危害。因此，应加强检查，定期更换管道、设备。

3.5. 聚 合

聚合反应的单体大多是易燃、易爆物质，反应大多在高压下进行，又是放热反应，如果反应条件控制不当，很容易发生事故。

聚合反应在链引发阶段速度是平缓的，但随着链的增长和瞬间放热产生的热效应，反应速度增长很快，尤其是在催化剂的作用下，反应有可能无法控制而导致事故的产生。

高压聚乙烯的聚合温度是150～300℃，压力是152～304MPa。在此条件下，乙烯性质不稳定，如控制不当就会发生裂解从而产生大量的热，促使裂解过程加速直至发生爆炸。

氯乙烯的聚合过程需要加入引发剂，如过氧化二苯甲酰、偶氮二异庚腈、过氧化二碳酸二乙丙酯等。它们均属危险物质，使用过程中如温度控制不当，也会造成严重的后果。

采用单体聚合制造各种合成橡胶时，需要采用单体、溶剂和催化剂，它们常常是易燃、易爆的危险物质，处理不当会发生燃烧和爆炸，特别是制造丁钠橡胶时采用的金属钠更为危险，如反应中与水接触，将发生重大爆炸事故。

4. 化工单元操作危害

化工生产中的“单元操作”，是生产中的物理过程。化工生产系统中存在的危害不仅限于原料和产品的有毒、腐蚀、燃烧和爆炸及其它影响健康和安全的问题，还涉及到单元操作本身的问题。每个单元操作应作为一个安全问题来考虑，不仅要考虑正常运转，特别应对开车、停车、紧急的突发变化和特殊情况下的异常予以考虑。

在选择各种设备时，必须遵照各种法规，包括防火、防爆规程、卫生标准和规范等[7,10～12]。

设计者在设计时必须考虑到每个环节可能发生的故障及它们并存的情况，并采取措施予以制止、控制或排除，使单元操作保持在安全状态。通常可采取停车、迅速降温、停止反应物的供料或紧急排放等措施。还要提供防止燃烧和爆炸的措施，如自动提供惰性气体或水蒸气的安全装置。

下面对几个较容易出现危害的单元操作的问题和机理进行分析。

4.1. 传 热

几乎所有的化工过程都离不开传热。化工生产中的传热可通过热交换的方法来实现。在传热中出现的问题是：热交换器（冷却器）表面污垢造成传热效率的降低；高温反应炉的辐射段管道受到污染使管道出现热点、软

化乃至损坏；压力容器的夹套，内、外加热冷却器污垢降低设备能力甚至使反应失控等。

大型反应设备的传热问题更为复杂，由于反应器的体积随设备尺寸的立方增加，而夹套式热交换器只随设备尺寸的平方而增加，因此大型反应器必须有管道等设施以提供比夹套更大的热交换面积。此外，由于反应器内搅拌的局限性、反应介质因粘度造成的传热阻力和冷却面上的温差在反应器内常存在着一个温度梯度，如果从反应器中心到外壁的温差达到10℃，那么设备中心处和沿设备外壁处的反应速率在一般情况下也就相差一倍。温度计通常是安装在某一固定位置上的，因此热梯度的存在是观察不到的，所指示的温度也常不能代表整个容器内的平均值。

通常用温度来控制或平衡某一反应过程时常采用热交换器。对于一个稳定的操作，所移去的热量应该准确地与生成热量平衡。放热反应中热量的产生率和温度呈指数关系，但传热效率则和冷却夹套对反应物的温度呈线性关系，这样就造成了失控条件，Perlmutter[13]曾讨论了一些导致反应不稳定的因素。

反应产生热速率如公式（2），反应热移去速率见公式（3）

$$\frac{dQ}{dt}=A'e^{-E/RT} \tag{2}$$

$$\frac{dQ}{dt}=B(T-T_0) \tag{3}$$

式中　Q——反应热，J；

t——时间，s；

E——活化能，J/mol；

R——气体常数，J/(mol·K)；

B——即UA，传热系数×传热面积，J/(K·s)；

T，T_0——反应物和冷却水温度，K。

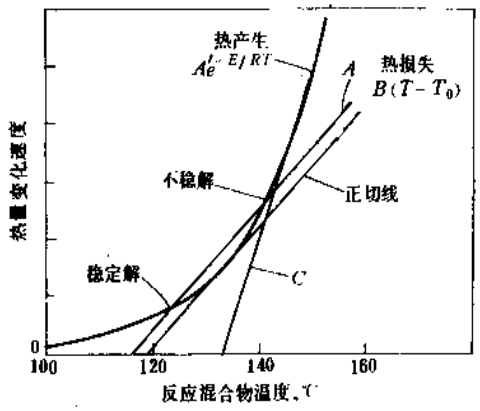


图4　反应生成热曲线与移出热的关系

图4表示了式（2）和式（3）的一个典型例子，在一个给定的冷却水流速下，A线表示移出热量和反应温度的关系。当T为120℃，E为96.2kJ/mol时，它和反应产生热的曲线相交在123℃和143℃两点。在123℃时反应是稳定的，因为若有微小偏差，仍可趋向恢复原来温度，143℃则是不稳的，如果向下偏离，则整个系统将下降到123℃，而一旦超出，温度将不断上升直到反应物由反应、爆炸、起火或挥发而耗尽。如果采用冷却水温与反应温度温差为7℃，并小心控制操作即可稳定生产。

如果把温差从7℃提高到14℃，则这条散热线将成为放热曲线的切线，其切点在130℃，这是最高的稳定操作温度，如操作时温度偏高，操作将不稳定。

在反应器容积不变的前提下，增加一些传热面积又可获得C线，它与放热曲线的切点为154℃，这是一个较高的允许温度。其稳定操作的最大温差仍为14℃。

控制放热反应有以下一些方法：

（1）采用稀溶液或悬浮液；

（2）将一种原料缓慢加入反应器中以防温度急剧上升到危险状态；

（3）加入10%的挥发溶剂，当反应温度骤然上升时，通过挥发溶剂的蒸发而吸收、带走大量的反应热；

（4）采用自动控制装置，当反应突然升温时能自动切换改变操作条件而达到控制反应升温的目的；

（5）重新设计使反应能在较低且安全的温差下进行传热而保证反应的安全运转。

还有，热物料在容器中储存常会带来不良后果，容器中贮存粉料在一定的温度条件下会与氧反应导致温度急剧上升。这些情况均应在设计和操作中尽量避免或减少到最近水平。

对管壳式换热器由于流动引起振动带来的噪声和破坏，Barrington介绍了一些控制方法[14]。

4.2. 粉　碎

粉碎可燃性物质存在着起火和爆炸的危险。对进入高速研磨机的物料，必须首先通过磁选除去零散的铁屑以保证粉碎过程不致出现火星。设备和管道为消除静电的接地装置和安全阀都是十分重要的，采用高温度和低含氧量的气流可以降低粉碎操作的危险性。Stern[15]报道了一个利用冷却烟道气（含氧量不足空气中氧量的一半）研磨硫黄的装置，数年内从未起火。

空气与固体的爆炸混合物和空气-蒸气混合物一样，具有高、低两个爆炸极限。在同一单元操作中，高、低两个极限都有可能超过。美国的国家防火法规中对工业粉尘提出了许多数据[10]。此外对易燃物质粉碎车间的照明、通风也都应考虑防爆措施。对粉尘数量应严加控制以防止对操作工人的危害。

4.3. 混 合

工业过程中常须进行气态、液态和固态的各种物质的混合。其中对气-液混合和液-液混合的安全问题应给予更多的关注。

4.3.1. 气-液混合

当气-液混合时，闪点常会有变化。为此必须消除可能点火的因素并将所有的设备接地。

气-液混合时经常产生可燃性泡沫，它将会覆盖在反应物料上形成一个危险的易燃层并有可能延伸到可能燃烧的物料处。通常可采取充入惰性气体等办法防止不安全因素。

如果气体是分散引入液体的，那么当供气中断时许多搅拌器都将超负荷。因此供气和电机之间要有联锁，最主要的是要有超载保护装置，如在无气流进入仍需搅拌时则应采用双速电机使操作中不致超载。

4.3.2. 液-液混合

对于粘度很低的液体，可采用非转动式混合器或某些高速混合器。如果搅拌叶片是部分浸没在液体中，对大容器中的搅拌不能用侧面插入搅拌叶片的方式，因为叶片部分浸没在液体中操作，常会发生过度的振动而引起轴、轴密封和电机的损坏。对于采用揉合机或滚筒来混合粘度很大的液体时，必须防止外界固体的侵入，否则将对操作工人和设备造成危害。

在操作易爆混合物时，应采用薄壁容器并进行遥控、建立防护墙和采取某些灭火措施。

此外，在固-固混合时为防止粉尘爆炸应采用惰性气体保护，除去铁屑或其他导致火花的杂物等安全措施。

4.4. 动量传递

化工厂中离不开泵、压缩机、鼓风机等动量传递机械，这些运转机械的安全运转不仅关系到这些机械本身而且关系到工厂的其他反应装置。J. R. Caddell[16]对于流体设备的操作与维护进行了讨论，其中对离心泵启动时的危害特别值得注意。J. E. Troyan[17~19]提供了一份技术报告，对装置开车、训练工人、制定规程、排除故障等有重要的参考价值。

泵和管道联结的阀门突然关闭或管道中液体突然停止运动时，常发生所谓“水锤效应”，其释放的动能为：

$$h=\frac{cv}{g} \tag{4}$$

式中 h——水压头，mH_2O；

c——压力波对管壁的扰动速度 m/s；

v——速度下降量 m/s；

g——重力常数 m/s^2。

波传播速度 c 可用 Jonkowsky 公式估算

$$c=4660/1+KB \tag{5}$$

式中 K——水对管壁材料的弹性模量比（对钢管为0.01）；

B——管直径与管壁厚之比。

水锤效应具有一定的破坏性，特别是对于混凝土或其他脆性管道和大型铸铁泵。可采取提供气垫或使阀门不能很快关死的方法予以防范。

当流体在叶片周围的压力下降到液体的蒸气压以下时，流体中将产生空洞，当这些空洞流向高压区时就突然破裂，气泡破裂处的流体即以高速和高压相遇，如果破裂点发生在金属表面，将使金属受到超过屈服极限的应力乃至损坏，这种现象称为“空化”。一般通过提供适当的正吸引压力来避免产生这种现象。

由于管道安装不良造成的压力常使泵轴的密封很快磨损，严重时还使叶片摩擦或壳体破裂。

离心泵在启动和停车时特别容易出现故障。当启动离心泵时，为减轻电机启动的负载，一般常采取关闭出口阀以保证电机达到稳定转速，但如延长关闭时间将使泵内液体受压而沸腾以致挥发造成故障。

停机以后再启动同样必须先关闭出口阀。

化工厂的单元操作还有很多，如干燥、蒸发、结晶、过滤等等，它们也都存在着各自在安全方面要注意的问题。但只要在设计和运转中防止各种不安全因素的产生，并在万一发生异常情况下有相应的处理措施就可以达到安全生产的目的。需要指出的是，对于各种预防措施要经常检查是否处于可以正常运转的状态。博帕尔事件之所以造成震惊世界的灾害，其中一个原因就是几项应急措施（中和、解毒和排空）全部失灵，这种情况必须避免。

5. 安全措施

工厂安全的前提是由建设者交付使用的工厂是否具备足够的安全因素，这要由设计、设备制造和施工单位的通力协作才能实现。首先是厂址的选择和工厂布置是否妥善，其次是厂房建筑、工艺流程和设备选择是否充分考虑了安全生产的需要，还有仪表、供水、供电、仓储等都是十分重要的保证安全生产和防止事故的重要方面。此外操作者和管理人员必须熟悉生产的各个环节，严格遵循各项规程。如一旦出现异常情况，必须迅速判断并采取相应的对策措施，以防止事故的发生或减少灾害的危害程度。

5.1. 设 计

5.1.1. 工厂选址和布置

正确选择厂址是保障化工生产安全的重要前提。化工厂的厂址应根据城市规划和工业区规划的要求、自然条件和技术经济状况，经过综合分析进行选择。

从安全角度看，厂址选择的基本要求是：厂址具有良好的工程地质条件，不应设置在滑坡、断层、泥石流、溶洞以及地基土承载力差的地区；具有良好的气象条件，即避开窝风积雪区，布置在排放有毒物质及可燃物质的上风侧并减少对下风居民区的影响；要有充足的水源以保证生产和消防的需要；要有安全的供电、交通运输、排水排洪设施等等（见厂址选择）。

工厂布置除考虑生产的需求外，还要满足安全、防火、卫生等设计规范的要求[6,20,21]，确定适当的间距、朝向和方位，同时安排好交通运输线路、管网系统和环保措施。在生产区域的布置中应把产生危害可能性大的区域与一般区域分开，以减少一旦发生事故造成的损失。特别要考虑安全防火间距，在发生火灾时不致使邻近装置、设施受火源的热辐射而着火；不使火灾地点流淌、喷射或飞溅的燃烧物质、火焰和火星点燃邻近的可燃物质及有关装置和设施；以便在发生火灾时，得以进行人员的疏散、物资的抢运以及消防车辆的通行。有关防火间距可见文献 [22]。

5.1.2. 厂房建筑和构筑物

由于化工生产的特点，对厂房设计除一般的建筑要求外，必须考虑防火、防爆、防腐蚀以及安全疏散的要求。

在建筑设计时，根据生产中火灾危险性类别，确定建筑物的耐火等级，一旦着火能承受一定时间的燃烧而不致倒塌。建筑物的耐火等级分为四级，主要依据是楼板的耐火极限，例如一级建筑物楼板的耐火极限为1.5h，二级为1h。

建筑物构件的耐火极限取决于构件材料的可燃性。天然或人工无机矿物材料，如钢筋、砖石、水泥等属非燃烧材料，其耐火极限不低于1.5h。沥青混凝土、经防火处理的木材等属于难燃烧材料，其耐火极限不低于0.75h。用非燃烧和难燃烧材料制作的建筑构件，有较好的防火效果。

有爆炸危险的厂房、尽可能采用敞开式或半敞开式建筑，以防可燃气体的积聚。在结构上，现场捣制钢筋混凝土框架要比装配式混凝土框架好，其耐火性能、整体刚性和抗爆能力均较强。

采用钢结构的建筑物和构筑物，虽然其抗爆强度很高，但耐火极限不佳，在高温作用下结构强度下降，极易变形、倒塌。钢结构表面增加耐火覆被，可增加其耐火极限。

为了迅速排除爆炸压力，对有爆炸危险的厂房设计，应采用轻质泄压屋顶、轻质泄压外墙、防爆门窗以及不发火地面等泄压、防爆和防火的结构和设施。

建筑设计还要考虑发生紧急事故时便于人员的安全疏散。安全出口应有足够的宽度，并设置排烟装置，应急照明，通道标志等。

此外，对于有酸、碱等腐蚀性物质的建筑物和构筑物，均应采取有效的防腐蚀措施。

5.2. 开车和停车

化学工业绝大多数是连续生产，在生产过程中，只要维持正常的操作条件，就可以保证安全生产。但是化工装置的开车、停车则是最易发生事故的场合。因此，对开车、停车应予以极大的关注。

开车前首先要进行设备、管道的检查、清洗、吹扫、置换、气密性试验和设备的单机试车、联动试车，确信设备的危险因素已经排除，机电设备和仪表已具备正常运转的条件，报警及联锁已调试准确，所有的安全、消防设施和事故急救措施均已具备使用条件才能进行化工投料试车。

参加开车的工程技术人员、操作人员和维修人员必须进行专门培训，熟练掌握有关规程及开车方案并进行模拟操作和事故处理演习，经考核合格才能准予参加开车。

生产装置检修后的开车，要确认拆卸、解体的部位已经复位，所加盲板全部拆除，设备、管道中没有混入杂物，并通过合格的气密试验，清洗和置换，同时为保证生产的一切安全设施均已具备工作条件时，才能按规定的程序开车。

对于化工装置的停车，不论是化工检修停车还是事故停车，均应按事先编制好的停车方案或停车程序进行。停车时要注意使系统温度、压力逐渐降低并要妥善处理系统中的可燃气体及物料的转移，切忌带压、带料拆卸设备、管道，对于贮存、输送可燃气体，易燃液体的容器、设备及管道，如需进行焊割作业，首先要切断物料来源，加堵盲板，经清洗、置换后，分析其中可燃气体浓度在安全动火浓度范围内才能签署动火证，允许作业。

检修人员进入设备内作业前，首先必须切断来料和水、电、汽源，入设备前30分钟应从设备内取样分析，在有害物质含量低于国家卫生允许浓度、氧含量高于18%，才能进入设备作业。设备内要保证空气新鲜、通风良好，在检修时要在设备外设监护人以确保检修人员的生命安全。

5.3. 工艺和设备

化工生产是按照给定的生产流程和在选定的设备装

置中进行的，要保证生产安全，必须对工艺和设备采取必要的安全措施。

(1) 密闭 在化工生产中，密闭是防火、防爆、防中毒等安全重要措施之一。

设备密闭可防止易燃气体、蒸气和可燃性粉尘与空气构成爆炸性混合物。当设备及管道密闭不良时，在负压下操作的设备，可因空气进入而达到物质的爆炸上限；带压的设备，可燃物会因泄漏使附近空气达到爆炸下限，因此对正负压下工作的设备更应注意其密闭性。

对开口容器、破损的铁桶和容积较大、没有保护的玻璃瓶不得储存易燃液体。不耐压的容器不得储存压缩气体和加压液体，以防容器破裂造成事故。

为了保证设备的密闭，对危险设备及系统，在保证安装检修方便的条件下，应尽量少用法兰连接。输送危险气体、液体管道应采用无缝管。盛装腐蚀介质的容器底部尽可能不装开关和阀门，腐蚀性液体应从顶部抽吸排出。

设备本身如不可能密闭，可采用液封。负压操作可防止系统中有毒或爆炸危险性气体逸出并散布于生产厂房。

在负压下操作，特别是在清理，打开阀门的时候，注意不要使大量空气吸入，导致达到爆炸上限。

(2) 点火源的管理 当容器内有空气和可燃性物质共存时，如遇点火源，就能直接发生爆炸或火灾。因此，必须严格管理，以控制和消除点火源。

从外部携带进容器内的照明、动力或测量用的电器等，必须采用防爆结构。此外，冲击时容易产生火花点火源的轻金属合金制品，也不能带入容器内。

在盛有可燃性物质的罐内，落入焊接切割火星是非常危险的。开始焊接作业前，必须进行可燃性气体检测。

用喷灯火焰或焊接用喷嘴火焰，从外部加热容器时，高温的容器壁可成为点火源。如果从外部向容器内投入固体物体，产生的冲击火花，也有成为点火源的危险。

在容器内部生成的点火源，还有静电火花和高温结垢。

非导电性液体或粉尘在管道中流动、金属的试样采集器之类的设施在罐内非导电性液体中移动或者强力水流冲击罐壁时，均可产生静电。当产生静电蓄积在处于绝缘态的金属或人体等导电体上时，放电能量大，这是最危险的。所以导体必须设置接地设施。

另外，通氧气的铁制管道中生成的管垢被剥离后，在气流作用下流动，与管道摩擦着火，形成灼热粒子，也能成为点火源。因此，氧气管道内壁要保持不生锈垢。

(3) 防止敏感物质的生成 某些有机不饱和化合物吸收空气中或工业气体中的氧，形成过氧化物，或吸收二氧化氮，形成硝基和亚硝基化合物。这些东西一旦蓄积在反应罐、热交换器、管道等的内部，只要有少许的冲击或温度上升，就会引起猛烈的爆炸。因此，必须经常进行监视和清扫，不使这种敏感物质形成。

(4) 惰性气体保护 为了杜绝设备的泄漏，对一些有危险性的反应或贮存设备应以惰性气体进行保护（一般采用氮气），化工企业应备有氮气系统以保证安全生产。

化工生产中常用的惰性气体除氮气外，还有二氧化碳、水蒸气及烟道气。

向有爆炸危险的气体及蒸气中添加保护气体时，应注意保护气体的漏失及空气的混入。

使用惰性气体时，要有固定贮存输送装置，根据生产情况，物料危险特性，采用不同的惰性气体和不同的装置。例如氢气的充填系统最好备有高压氮气；地下苯贮罐周围应配有高压蒸气管线等。

(5) 防爆泄压装置和火焰隔断装置 防爆泄压装置包括安全阀、爆破片、防爆门和放空管等。安全阀主要用于防止物理爆炸，爆破片主要用于防止化学性爆炸，防爆门主要用在燃油、燃气或燃烧煤粉的加热炉上，放空管是用来紧急排泄有超温、超压、爆聚和分解爆炸危险的物料。对于有爆炸危险的化学反应设备，应根据需要设置单一的或组合的防爆泄压装置。

火焰隔断装置包括安全液封、水封井、阻火器、单向阀等，其作用是防止外部火焰窜入有燃烧爆炸危险的设备、管道、容器内或阻止火焰在设备和管道间的扩展。

此外，以带压气体作为原料时，不能直接用钢瓶、槽车做为原料贮罐，必须经过缓冲装置，以防反应物倒流入钢瓶或槽车而引起爆炸。

对于释放热量大、温度控制又要求严格的反应，必须保证设备有足够的冷却面积和快速移走反应热的能力，必要时可以采取利用反应物或溶剂蒸发的方式来移出反应热，以后再冷凝回流的办法来保证生产安全。

为防止设备发热而引起的化学品爆炸，对易燃、易爆化学品生产所采用的设备应采用合适的轴承，并要注意维修和良好的润滑，防止摩擦生热而造成的不良后果。

5.4. 压力容器和管道

化学反应常在加压状态下进行，它可加速反应速度，减少反应设备容积和建设投资，这就需要采用压力容器及管道。近代化学工业的生产，有的反应压力高达101.3MPa以上，它给安全生产带来了不少问题。

压力容器包括反应容器（反应釜、聚合釜、合成塔等）、换热器（热交换器、冷却器、加热器、废热锅炉）、分离容器和贮运容器。为了保证压力容器的正常操作，还必需配备必要的配件，包括安全阀、爆破片、紧急放空阀、切断阀、压力表等。

金属材料的强度和性质在高压和常压下是有区别的，特别是对于某些特定的化学物质就更为复杂。比如

一般的加氢反应均在压力下进行而氢气在高压下会使钢发生氢脆现象而使设备强度骤然降低。

压力容器常因超压、使用不当、腐蚀等原因造成破坏，致使易燃、有毒物质外流导致着火、爆炸、中毒等事故发生。在高压、高温下的化学物质，其扩散速度更快因而造成的危害也更为严重。有关压力容器的规范见文献[23]。

管道事故发生最多的是泄漏，主要原因是腐蚀、焊接缺陷、对温度引起的伸缩性考虑不周以及振动等。所有这些都应在设计中考虑防范和处理措施，在操作中严格按照规程，并执行定期维护检修制度。

5.5. 公用工程及辅助设施

化学工业生产所用的水、电、蒸汽、压缩空气、氮气等，不仅是保证生产的必要手段，而且是安全生产的基础。一旦突然停水、停电、停汽，或者改变了供应参数（如供水压力降低、蒸汽或压缩空气压力不足等）都可能对化工生产造成极大危害、甚至发生重大事故。因此在设计和生产中必须切实考虑安全要求。

5.5.1. 电 气

对于一级负荷的供电设备，必需要有备用电源和自动切换装置，防止由于瞬间停电造成聚爆（聚合操作停止搅拌造成局部升温而产生的）、物料泄漏、冲溢（压缩机、鼓风机、排风机停止运行使物料在设备中流通不畅）和爆炸（电解槽或其他设备由于断电造成物料浓度达到爆炸极限范围）等等危险。

有燃烧、爆炸危险的场所，所有电气设备和照明装置，必须符合防火防爆要求。电线应绝缘，电动设备、电气开关和照明灯具均应按规定采用防爆式或封闭式，以便万一发生可燃性液体或气体泄漏时不致引起燃烧、爆炸事故[20,22]。

化工厂还要特别注意由于静电放电而引起的燃烧爆炸事故。所有的金属构筑物以及生产、处理、贮存、输送可燃性液体、气体和固体粉末的生产设备、贮罐、管道、槽车等都应可靠地接地以消除静电[24,25]。特别是活动设备的接地，更要注意其安全可靠性。接地装置最好采用环形接地网，管形接地极应打桩埋入地下，各连接处应牢固，使总电阻减小。不允许将接地线接至电线导管、物料或蒸汽管道上。为避免雷击危害，对于易遭受雷击的建筑物和设备，要安装避雷器，防雷接地导线要有足够大的容量。

5.5.2. 供 水

为严格控制操作温度，反应系统的冷却水源必须切实保证，对操作控制温度要求严格又易发生危险的设备，必须设置备用水源。

热交换器和冷却器的传热效率对其是否能达到设计和操作规程的要求十分关键，要经常检查出口与入口水的温差，如温差降低要采取除垢或其他措施以保证生产。

与水接触会发生危险的某些化学物质，最好不要采用水作为冷却介质，如万不得已时一定要有不使设备泄漏和防止水与反应物接触的措施。

化工厂的消防用水属于一级供水，任何时候都必须保证消防用水的水量和水压。消防用水应与生产用水分为两个独立的系统，以防止彼此之间的干扰。

5.5.3. 通 风

化工车间通风的目的，在于排除车间的有毒气体、余热（防暑降温）、余湿（除湿）、蒸气以及粉尘等。使车间内作业地带的空气保持适宜的温度、湿度和卫生要求，以保证工人的正常环境卫生条件。

（1）通风换气 主要为车间工人提供新鲜的空气，创造一个舒适的环境。

（2）通风降温 化工车间有各种高温设备及热表面，如各种窑炉、干燥器、加热器等，致使操作环境温度上升。为此，需要采取通风降温的方法以保持适宜的温度。

（3）通风排毒 对有毒物质的生产，必须加强通风排气以防止有毒物质的积聚或采取隔离操作，避免操作工人与有毒物质的接触。

（4）通风除湿 作业场所的环境湿度，对人体散热有很大影响。当空气中水蒸汽达到饱和时，人体蒸发散热困难，尤其是在高温、高湿作用下，体温调节更无法进行。既要防止湿度太高，但过低的湿度也同样对人体不利。

局部排风是排除可燃和有毒物质最好的方法，这样从厂房中排出的空气量小，而工人受污染的危害可保持较低水平。污染物可根据其排放量按一定高度排入大气，必要时应在排入大气前通过净化装置处理以免造成环境污染。

5.5.4. 仪表及其它

仪表是工业生产的眼睛，一旦仪表失灵，就可能造成生产失控，甚至酿成危害事故。要采取措施保证仪表的准确性和安全运转。

压缩空气是安全生产的必要手段和大多数化工仪表的动力源，通常由多级压缩机供给。要经常对压缩机进行维修保养，采用非油类润滑剂，避免由于高压管道中油类的沉积而造成的燃烧、爆炸事故。

5.6. 个人防护

为确保工厂操作人员的健康和安全，个人防护也是十分重要的。主要的是：高空作业应佩带安全带；有坠

落物危险的场所应戴安全帽；在可燃气体或蒸气存在的场所应穿着静电防护服，以防静电引发爆炸事故；在粉尘浓度较高或有毒气体存在的场所，应使用防尘口罩或防毒面具等呼吸保护器。在封闭空间作业，除注意防爆、防毒外，还需使用氧气呼吸器或长管呼吸面具，以防缺氧事故发生[26]。

5.7. 化学危险品的贮运

十九世纪下半叶，为保护工人、公众和财产在危险品运输过程中免遭损害，1890年10月14日公布了第一个国际安全运输条例，即现在《国际危险品铁路运输规则》的前身。第二次世界大战后，社会主义国家的铁路管理机构缔结了类似的协定。公路、海运也陆续执行了有关的协定。这些条例的主要内容是规定危险品的分类和等级，限定其运输时采用的包装器材，规定在运输时必须保证安全的必要条件（如防火、防水、防震等）[27]。

化工厂内物料的输送，根据物料的形态采用管道、皮带输送机、螺旋输送机、车、桶等各种运输机械和包装容器。其安全措施主要是严防泄漏、杜绝与火源接触等。

对可燃粉尘的输送应该采用惰性气体正压输送，以防空气进入系统发生燃烧、爆炸事故。对有害、有毒物料的输送，应有尾气全循环的装置以免有害物料进入大气造成污染。

为了保证工厂的正常运转，厂内需设置化学危险品库，大量生产的化学危险品应按规范及时移出厂外贮存或运至用户。

危险品应分类贮存，化学性质或防护、灭火方法相抵触的化学危险物品，不得在同一仓库或同一贮存室内存放。贮存化学危险品的仓库，应当符合有关安全防火规定，并根据物品种类、性质，设置相应的通风、防爆、泄压、防火、防雷、防静电、防晒、调温、防护围堤以及报警、灭火等安全设施。化学危险品分类贮存原则见表3。

表3 化学危险物品分类贮存原则

类别	物质名称	不准共贮的物质	备注
爆炸品	苦味酸、三硝基甲苯、硝铵炸药等	其它任何物质	必须单独隔离贮存
易燃和可燃液体	汽油、苯、二硫化碳、丙酮、甲苯、乙醇、甲醇、环氧乙烷、甲酸甲酯等	其它物质	如数量很少，允许与固体易燃物质隔开共存
压缩气体和液化气体	可燃气体（氢、甲烷、乙烯、丙烯、一氧化碳、硫化氢、氨等）	除不燃气体外的其它物质	氯气有毒性
	不燃气体（氮、二氧化碳、氟利昂等）	除可燃气体、助燃气体、氧化剂和有毒物质的其它物质	
	助燃气体（氧、氯等）	除不燃气体和有毒物质外的其它物质	
遇水或空气能自燃的物质	钾、钠、黄磷等	其它物质	钾、钠须浸入石油中，黄磷浸入水中贮存
易燃固体	赤磷、萘、硫黄、二硝基苯、赛璐珞等	其它物质	赛璐珞须单独隔离贮存
氧化剂	能形成爆炸混合物的氧化剂（氯酸钾、氯酸钠、硝酸钾、硝酸钠、次氯酸钙、亚硝酸钠、过氧化钠等）能引起燃烧的氧化剂（硝酸、铬酸、硫酸、高锰酸钾等）	除惰性气体外的其它物质	过氧化物有分解爆炸的危险，应单独贮存。过氧化氢应贮存在阴凉处。两类氧化剂应隔离贮存
毒害物质	氯化苦、光气、五氧化二砷、氰化钾、氰化钠等	除不燃气体和助燃气体外的其它物质	

用贮罐贮存可燃液体或有毒液体和气体时，主要危险来自内贮物的泄漏所造成的火灾、爆炸及中毒。为此，贮罐与贮罐之间、贮罐区与贮罐区之间应保持足够的安全间距。贮罐周围应设防液堤，以防贮罐破裂后物料溢出造成的灾害蔓延。

贮罐应根据贮存物的性质设置排出管、阻火器、安全阀、呼吸阀、喷淋冷却、泡沫灭火和防雷、静电接地等安全设施。

5.8. 化学危险品的处置

在生产、使用化学危险品时，其废弃物必须妥善处

置，以确保安全。

生产中用水直接冷却和洗涤的含有大量可燃液体的废水未经处理，不得直接排入工业下水，尤其不得将相互产生化学反应，具有火灾或爆炸危险的两种物质混合排入下水。实验室中危险品废弃物应收集在安全的容器中，集中处理后再行排放。工业含油污水应设置集中或分散的隔油池及相应的污油回收设施。为防止上、下水管道、水封井发生着火、爆炸，应定期进行可燃气体检测，加强管理。

5.9. 联锁和信号

在化工装置中采用安全联锁及信号装置以确保生产的安全。一旦装置或设备出现了异常，如温度超过控制值、液位下降等等，安全信号报警装置就可以发出声音、闪光或颜色信号，提醒操作者注意。这些信号通常都和监测仪表相联系。例如，在硝化过程中，硝化器冷却水压力低于物料压力。为防止器壁泄漏造成事故，在冷却水排出位置装有带铃的导电性测量仪。当器壁泄漏时则水中含酸，导电率提高，电铃回路导通，即发出声响。又如反应塔温度上升的自动报警系统可分两级报警，急剧升温的检测系统及与进出口流量相对应的温差检测系统。

信号只能提醒人们注意事故正在形成或即将发生，不能自动排除故障。将信号同控制系统联系起来即成为联锁系统。联锁装置就是利用机械或电气控制，依次联接各仪器和设备，当操作过程发生异常时，在报警的同时，对过程加以控制，以避免事故的发生或将事故造成的损失减至最小。

在化工生产中，以下几种情况常用安全联锁装置：依次加入物料；预先解除压力或降温方可开启设备；设备或机器的开车或停车需按一定顺序；工艺控制参数达到极限采取应急措施或危险区域、部位禁止人员接触等。

5.10. 标志和采样

安全标志是由安全色、几何图形、图形符号以及说明文字所组成，用于工厂各种场所以提醒人们注意安全。

国际标准化组织(ISO)于1952年设立了TC80机构(安全色标技术委员会)，专门研究制定国际上统一的安全色和安全标志。1964和1967年先后公布了安全色和安全标志的国际标准。此后，又经过讨论修改，1979年公布了安全色与安全标志的国际标准草案[25]。

国际标准草案要求各国的安全色标在以下三方面必须统一。第一，安全色必须统一，第二，安全标志的几何图形必须统一，第三，制订了19个安全标志，供各国统一采用。中国于1982年制订了安全色和安全标志两个国家标准，根据ISO的要求，结合本国的具体情况，规定了56个安全标志。

安全标志国家标准对几何图形的含义作了明确规定、圆环带斜杠表示禁止，等边三角形表示警告，圆形表示必须遵守，矩形表示提示。

安全色国家标准规定所用材料应有稳定的色度，标志应保持洁净，红色表示禁止、停止，表明即刻危害及消防设施；蓝色表示指令和必须遵守，用于劳动保护用品的佩戴及人车行驶方向；黄色表示警告、注意，绿色有提示、通行、安全状态的含意，显著的黑、黄相间条纹用以指示特殊的危险源[25]。

化工生产装置如塔、罐、槽，以及装运化学危险品的汽车槽车、铁路槽车等均应以醒目的标志，标志出其着火、爆炸、中毒及腐蚀等特性，提请人们注意。危险货物包装标志国家标准规定了16种标志，并对标志的尺寸、颜色及使用方法等作了详细的规定[27]。

此外，在化工产品的外包装上应贴有标签。用恰当词句提请用户注意，并注明物品的主要危险、预防措施、解毒剂和急救方法等，避免接触带来危害性后果和提供解救措施。

在化工生产中，对于原材料、工艺过程中间产品或成品，均需进行采样分析。采样地点要有出入安全的通道和符合要求的照明、通风条件。在贮罐、槽车上采样要防止坠落。液体和气体采样，必须设置限制流速、流量的装置。要设置液体受槽和气体回收装置，用于清洗采样容器的液样，要倒入受槽；气样要通过管网回收或安全排空。

采样应有人监护，采样人和监护人都应熟悉所采样品的危险性及预防措施，并曾受过使用安全装备的训练。监护人要负责采样人的安全，发生异常首先要发出警报，立即组织营救，除极特殊情况外，不要单独一人营救。

对于易爆和不稳定物质、氧化性物质、可燃性物质、毒物、腐蚀性和刺激性物质、以及放射性物质的采样，工业用化学产品采样安全通则国家标准作了具体规定[28]。

6. 安全管理

6.1. 人员培训

工人素质直接关系到化工生产安全，因此就业前必须进行体格特征、感觉特征及功能试验检查。根据职业禁忌症的要求，分配合适的工作岗位。

作为一名合格操作者，除具有好的身体素质，还需具备一定安全技术素质。通过安全教育、培训，使其强化安全意识、增长安全知识与安全技能，能够辨识本岗位所存在的危险，并熟练掌握各种防范措施，及自救与互救技能。

新工人入厂要经过厂、车间和班组三级安全教育，经过技术培训考试合格，方能取得安全作业资格。工作中还要开展特种作业、违章作业、复工和施工前安全教育，

以及节假日安全教育、日常安全宣传教育以及全员安全教育等。

安全教育培训可采取讲课、看安全电影、录像、展览、幻灯、观摩、讨论、提问及实际操作表演等方式进行。进行这项工作，必须制订详细计划，编制系统教材，改进教学方法，加强考核管理，不断提高安全教育培训的质量。

中国现有北京经济学院、东北工学院等四十余所高等院校开设安全工程系或安全工程专业，冶金部武汉安全环境技术研究院、北京市劳动保护科学研究所等研究机构开设安全工程专业，培养大专和研究生等专业人才。这是安全教育系统中的一个重要环节，这些专业人才进入管理部门和工业企业，提高了各级安全管理的水平。

6.2. 规章制度

化工厂的安全管理需要制定一系列规章制度并保证其实施。这些规章制度要根据国家有关的法律、国家或行政主管部门发布的行政法规和安全技术法规并结合本企业的具体情况来制定。

1956年，国务院制定颁布了《工厂安全卫生规程》、《建筑安装工程安全技术规程》和《工人职员伤亡事故报告规程》。这三大规程对厂院、工作场所、机械设备、电气设备、锅炉和气瓶、气体、粉尘和危险物品、供水、生产辅助设施、个人防护用品的安全管理，以及施工现场安全要求、职工伤亡事故报告程序等都作了较为详尽的规定。此后，国家还颁布了一系列单项有关生产安全的规程、条例和标准。

工厂必须根据国家有关的规程、条例和标准，结合本企业的具体情况，制定规章制度，以便本企业人员遵照执行。根据1963年颁布实施的《国务院关于加强企业生产中安全工作的几项规定》，要求企业从五个方面加强生产安全和劳动保护的组织管理：(1) 安全生产责任制，要求企业建立从领导到职工一整套安全生产责任制，并提出领导、职能部门、安全部门、班组长、职工安全生产的责任要求。(2) 安全技术措施计划，要求每年编制改善劳动条件的计划，并组织实施。(3) 安全生产教育，对不同人员分别进行安全教育，明确要求、确定教育内容和教育方法。(4) 安全生产检查，规定检查的频次、形式和特点，要定期组织检查，对检查出的问题要落实改进措施。(5) 伤亡事故调查处理，要求弄清原因、分析事故发生的规律、分清责任，采取措施，防止事故再发生。

6.3. 系统安全分析

系统安全分析的目的在于，分析找出构成本系统事故的基本原因事件，他们之间的逻辑关系，以及各原因事件发生概率对事故发生概率的影响，最后制定预防措施降低事故发生的概率。

上述问题可分为两个主要方面：

(1) 识别和判明功能故障或失调的类型；

(2) 识别各种功能故障本身之间的发生顺序或组合；或者同其他正常事件相组合造成事故的发生。

一经查明各种功能故障及其后果之后，就应将注意力放到预防措施的制定上，要立足于早期发现危险，据此作出评价，制定对策，做到早期预防事故的发生。

系统安全分析可以由原因推导结果，也可以由结果追溯原因。即可在事故发生前或发生后进行分析。

由原因推导结果的分析，是在事故发生前进行分析。分析人员先收集一些此类事故，然后进行分析，揭示出导致事故的各个阶段。

由结果推导原因的分析与此相反，是在事故发生之后进行。其目的是为将来预防重复性事故的发生提出指导。

虽然，从原因推导结果的分析先于事故进行，似乎比由结果推导原因的分析更有价值。但实际上二者可互为补充。究竟采用哪种方法为宜，则要取决于系统的复杂性以及对有关情况的掌握程度。

常用的系统安全分析方法有，故障类型及影响 (Failure mode and effect) 分析、事故树 (Fault tree) 分析、人为失误预测 (Human-error prediction) 和成本-效果 (cost-effectiveness) 分析法等四种。其中事故树分析方法在分析化工过程中事故发生的可能性、频繁性方面是最有用的。

参考文献

[1] Marshall, Y. C., "Major Chemical Hazards", p. 335, 373, Ellis Horwood, Ltd., Chichester, 1987.

[2] 劳动部职业安全卫生监察局编，《国内外职业安全卫生法规及监察体制研究资料汇编》，7～12页，北京科学技术出版社，1989年。

[3] 北川徹三著，黄九华、刘培德译，《爆炸事故分析》，9页，化学工业出版社，北京，1984年。

[4] 谭俊杰，劳动保护情报（北京市劳动保护科学研究所情报组）(7)，22～26 (1979)。

[5] GB 5044—85，《职业性接触毒物危害程度分级》。

[6] TJ 36--79，《工业企业设计卫生标准》。

[7] National Fire Protection Association, Boston, Mass. Committee on Chemicals and Explosives, "Manual of Hazardous Chemical Reactions", NFPA 491M-51～491M-89, 491M-165～491M-182, 491M-182～491M-189, 1971.

[8] 田兰、蒋永明等编著，《化工安全技术》，421页，化学工业出版社，北京，1984年。

[9] Talmage, W. P., *Chem Tech*, 1 (2), 117 (1971).

[10] "National Fire Codes" (15 v.), National Protection Association. Quincy, Mass., 1975.

[11] "Federal Register 37," Part 2 (Oct. 18, 1972).

[12] Cralley, L. J., Cralley, L. V., "Patty's Industrial Hygine and Toxicology", vol. ⅡB, 2nd ed., pp. 333~374, Wiley-Interscience, New York, 1985.

[13] Perlmutter, D. D., "Stability of Chemical Reactors" pp. 93~126, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1972.

[14] Barrington, T. A., *Chem. Eng. Prog.*, , **69** (7), 62 (1973).

[15] Stern, A. B., *Chem. Eng.*, **69** (25), 129 (1962).

[16] Caddell, J. R., "Fluid Flow in Practice", Chapman and Hall, London, 1956.

[17] Troyan, J. E., *Chem. Eng.*, **67** (18), 107 (1960).

[18] Troyan, J. E., *Chem. Eng.*, **67** (23), 223 (1960).

[19] Troyan, T. E. Chem. Eng. 68 (9), 91 (1961).

[20] GB 3836.1—83,《工业企业噪声卫生标准》;《爆炸性环境用防爆电气设备通用要求》;GB 8196—87,《机械设备防护罩安全要求》;GB 5083—85,《生产设备安全卫生设计总则》;GB 4584—84,《工业企业厂内运输安全规程》。

[21] T. J. 16—74,《建筑设计防火规范》;公安部,《关于工业企业防火基本措施》(1959)。

[22] GB 4064—83,《电气设备安全设计导则》;GB 4942.1—85,《电机外壳防护分级》;GB 5959.1—86,《电热设备的安全》。

[23] 国家劳动总局,《气瓶安全监察规程》(1979);国家劳动总局,《蒸汽锅炉安全监察规程》(1980);国务院常务会议通过,《锅炉压力容器安全监察条例》(1982)。

[24] 公安部,《爆炸物品管理规则》(1957);交通部,《危险货物运输规则》(1972)。

[25] ISO/R408—64,《安全色》;ISO/R557—67,《安全标志的符号,尺寸和图形》;ISO/DIS 3864.3,《安全色与安全标志》;GB 2893—82,《安全色》;GB 2894—82,《安全标志》。

[26] GB/T 11651—89《劳动防护用品选用规则》;GB 2626—81,《自吸过滤式防尘口罩》;GB 2890—82,《过滤式防毒面具》;GB 8985—88,《缺氧危险作业安全规程》;GB 12624—90,《劳动保护手套通用技术条件》;GB 2811—81,《安全帽》;GB 6095—85,《安全带》。

[27] GB190—85,《危险货物包装标志》。

[28] GB 3723—83,《工业用化学产品采样安全通则》。

基本参考文献

1. Fawcett, H. H., Wood, W. S., "Safety and Accident Prevention in Chemical Operations", 2nd ed., John & Sons, 1982.
2. Kletz, T. A. "What Went Wrong? Case Histories of Process Plant Disasters" Gulf Publishing Company, Book Division, Houston, 1985.
3. Gow, H. B. F. (ed.), "Emergency Planning for Industrial Hazards", London, 1988.
4. O'Reilly, I. T., "Emergency Response to Chemical Accidents; Planning and Coordinating Solutions", New York, 1987.
5. Kharbanda, O. P., "Safety in the Chemical Industry", Heinemann Proffesional Pub., London, 1988.
6. Lepton, S., "Health Hazard Control in the Chemical Process Industry", Wiley, New York, 1987.
7. Sax, N. I. (ed.), "Rapid Guide to Hazardous Chemicals in the Workplaces", Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1986.
8. Theodore, L., Reynolds, J. P., Taylor, F. B., "Accident and Emergency Management", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.
9. Kelly, R. B., "Industrial Emergency Preparedness", Van Nostrand Reinhold, 1989.
10. 余关棋、楼作相编著,《企业安全管理基础》,浙江大学出版社,1990。
11. 陆庆武编著,《事故预测预防技术》,机械工业出版社,1990。

gongchang buzhi

工厂布置　Plant Layout

胡兆玲　中国寰球化学工程公司

1. **基本概念**…… 897
1.1. 定义…… 897
1.2. 工厂布置内容…… 897
1.2.1. 厂区布置…… 897
1.2.2. 装置布置…… 898
1.3. 厂区布置与装置布置的关系…… 898
1.4. 工厂布置的基本方法…… 898
2. **布置的原则及技术要求**…… 899
2.1. 厂区布置的原则及技术要求…… 899
2.1.1. 厂区布置的基本原则…… 899
2.1.2. 厂区布置的技术要求…… 899
2.2. 装置布置的原则及技术要求…… 900
2.2.1. 生产装置布置的原则及技术要求…… 900
2.2.2. 辅助生产设施布置的原则及技术要求…… 901
2.2.3. 公用工程设施布置的原则及技术要求…… 903
2.2.4. 贮运设施布置的原则及技术要求…… 904
2.2.5. 管线布置的原则及技术要求…… 905
2.2.6. 维修设施布置的原则及技术要求…… 905
2.2.7. 管理、生活福利和其它设施布置的原则及技术要求…… 906
3. **工厂布置图**…… 906
3.1. 工厂平面布置图…… 906
3.1.1. 厂区总平面布置图…… 906
3.1.2. 装置平面布置图…… 907
3.2. 竖向布置图…… 907
4. **中国化工厂布置工作**…… 908
参考文献…… 909
基本参考文献…… 910

1. 基本概念

1.1. 定　义

工厂布置系指在厂区范围内，将构成工厂的所有建筑物与构筑物、设备（静设备与动设备）、道路与铁路、管道与线路、美化小品与绿化地等全部实体按照一定的原则，在平面上和竖向上予以布置，形成一有机联系的整体布局。该布置应在满足安全生产、便利操作维修、有利安装施工、方便经营管理、保护环境等条件下，达到减少投资、降低成本、节约用地而取得总体的最佳社会和经济效果。在工厂设计中，工厂布置是一项多约束、多目标、多层次的综合性设计工作。

工厂布置在新建、改建和扩建的工程项目中，在基本建设的前期阶段和设计阶段，均是必不可少的研究和设计内容。在工厂投产后，工厂布置图仍是工厂管理的基础资料。

1.2. 工厂布置内容

根据拟布置的场地范围，有不同层次的工厂布置内容。上层次为厂区布置，下层次为街区布置或装置（包括生产装置与辅助设施等等，下同）布置。

1.2.1. 厂区布置

厂区布置指在一个工厂厂区地界范围内的布置。一般工厂厂区由主干道与次干道划分成若干街区。位于厂区中部的街区外形多呈矩形；厂区周边的街区外形随厂界和地形而异，但也多呈规整状，以便于有效地利用土地。街区划分要考虑多种因素，但不宜划分过小。主干道与铁路要既能与厂外道路、铁路专用线顺利衔接，又能适应厂内各生产装置与辅助设施的布置要求。主要布置的内容有以下几方面。

(1) 生产装置　指与生产产品直接相关而具相对独立性的各生产过程的整套设施。布置的单体是构筑物、关键和大型设备（或由构筑物与设备组成的生产单元）、建

筑物以及管廊和道路。

(2) 辅助生产设施 指直接服务于生产装置中特定需要的设施。如空分站、空压站、冷冻站等。布置的单体是各设施的厂房和室外设备、管线带和道路。

(3) 公用工程设施 指为全厂服务的供排水、供电、供热设施及相应的管线系统。如净水站、循环水站、除盐水站、消防设施、污水处理场、锅炉房、总变配电站(或自备热电站)等。布置的单体是各设施的厂房建筑、构筑物、室外设备、露天作业场和堆场以及管线带和道路等。

(4) 贮运设施 指全厂性的，用于贮存、装卸和运输物料的设施。布置在街区内的有原料罐区、成品罐区、各种仓库及露天堆场、装卸设施、槽车洗涤站、汽车库和存车场等，以及码头及其附属设施、铁路运输设施。布置单体主要是：建筑物、构筑物、铺砌场地和专用设备等。布置在街区以外、通道范围中的有：主要及次要干道及其附属物、铁路线路及其附属物、地下管线带、管廊。另外尚有照明设施和绿化地带等。

(5) 维修设施 指用来修理、维护和检测全厂设备、电气、仪表等的设施。如机修车间、电修车间、仪修车间及土木防腐车间等。布置的单体主要是：建筑物、露天作业场、堆场和道路等。

(6) 经营管理和生活福利设施 指全厂行政、经营、生产与技术管理以及生活用的设施。如综合管理楼(行政、经营、技术管理部门)、技术开发和设计部门、中心化验部门、通讯、环境监测和医疗部门以及食堂、浴室、传达警卫和自行车棚等。一般集中布置在厂区前部、形成一独立的厂前管理区。布置的单体是建筑物、室外休息用地、道路等。

(7) 绿化美化设施 指净化环境、改善环境质量、美化厂容的花卉、草地、树木及美化小品等。重点布置街区为厂前区、污水处理场、净水站地段及主干道、次干道两侧。

全厂厂区各类地面标高及道路、铁路标高的确定亦属全厂布置的内容。

1.2.2. 装置布置

装置布置在工厂布置确定了的街区内进行。它服从工厂布置的总布局，配合街区外部条件，与外部道路、地下管线、管廊有良好的衔接，与邻街区布置相协调、适应。其内容随设计阶段而逐步加深和详尽。

装置布置首先在街区红线范围内，对装置界区线予以确定。一个街区可以布置一个装置，也可以布置两个或三个装置，视装置大小、生产性质、相互关系、地形和工程地质条件等，在工厂布置中确定。

装置布置要满足该装置的工艺流程、生产操作、维修、施工安装及消防作业等要求，并在符合防火、防爆、工业卫生、环境保护、总图设计等各种规范标准的条件下，布置和确定下述内容。

(1) 建筑物、构筑物、设备等的位置和标高。

(2) 管廊、地下管线的位置及进、出装置的方位和走向。

(3) 道路型式、位置、坡度和技术条件，以及与厂区干道接点的位置和标高。当铁路进入街区时，尚需确定铁路线位置、轨顶标高、上部构造型式及技术条件。

(4) 装置场地的坡度、排水方式及场地排水与道路排水的联接。

(5) 装置场地铺砌范围、标高、坡向。

(6) 吊装、检修、维护用地的范围和空间。

1.3. 厂区布置与装置布置的关系

厂区布置与装置布置在工厂布置中是总体与局部的关系，又是两个层次的布置。装置布置要服从厂区布置，又与厂区布置相辅相成，因此均不得各自孤立进行。厂区布置时要掌握各装置的生产流程、操作条件、参与的物料性质等内容和特点，考虑各装置之间的关系和相互要求，以及对总布局的要求。装置布置时要注意厂区布置的总布局，并必须受厂区布置的约束，又要反馈出装置内部的特定要求，使之综合反映于厂区布置之中，达到既能满足各自的具体要求，又能成为统一整体的目的。

1.4. 工厂布置的基本方法

工厂布置的工作方法与工厂布置工作性质有关。它与传统纵向分工所形成的专业设计工作不同，而是一项横向的、多目标的和多约束的综合性工程设计工作。

工厂布置必须解决众多复杂约束条件之间的矛盾，从而满足这些约束条件以及各有关专业的要求。工作过程是解决矛盾、取得整体最佳经济效益的综合设计过程。因此，工厂布置的基本方法应基于以下原则。

(1) 先全局再局部 先进行全局性的厂区布置，再进行装置布置。它是达到总体布局合理、取得最佳整体效益的重要途径。

(2) 反复调整、重视反馈 工厂布置工作中，装置布置既要受厂区布置的约束，又要对厂区布置提出要求。要考虑装置布置自身的特点和受厂区布置约束后的反馈。约束的条件和要求的内容往往随布置工作的深化和详细而有所变化，形成有新内涵的约束条件和要求。因此，在工厂布置与装置布置过程中，必须经过反复调整，充分考虑必然产生的变化。这是取得良好工厂布置的必经之路。

(3) 多方案比较 工厂布置具有多目标性，必须进行多方案全面比较。一般不少于三个方案，从定性和定量两方面进行。在定量比较中，除比较由工厂布置直接涉及的工程量和投资外，还包括布置方案对其它所有专

业在投资和运营费上带来的变化。定性比较必须在符合各种有关规范的基础上进行。经全面、详细地比较后，提出工厂布置的推荐方案，并阐明理由和优缺点。

2. 布置的原则及技术要求

2.1. 厂区布置的原则及技术要求

2.1.1. 厂区布置的基本原则

(1) 厂区布置必须贯彻“十分珍惜和合理利用每寸土地，切实保护耕地”的基本国策，力求紧凑合理，节约使用土地。

(2) 厂区布置应符合城市总体规划的要求。要适应厂外条件，并与邻区的用地现状与发展相协调。

(3) 厂区布置应因地制宜，充分利用和适应自然条件。

① 结合地形和附近水域的水文条件，正确确定场地标高，合理调配填挖区段，减少土石方量。

② 结合工程地质及水文地质条件，减少基础和地基的处理费用。

③ 适应当地的气象条件。

(4) 厂区布置应根据生产工艺流程进行，以方便生产、降低运营费用和生产成本。

(5) 公用工程设施尽量布置在用户的负荷中心，以减少投资、降低能耗。

(6) 厂区布置应满足安全生产、卫生及环境保护的要求。

(7) 合理组织人流、货流路线。

(8) 预测工厂未来的变化趋向。良好的厂区布置应具有较大的弹性，以适应技术发展、产品及规模的变化，甚至转产的要求。

(9) 尽量将生产、辅助生产、公用工程、贮运、管理经营各类设施各自集中，或大分散、小集中，形成功能区，以利于工厂管理与经营。厂区外形尽量规整，以利土地的有效利用。

(10) 厂区布置应注意景观。平面布置与空间造型相协调，形成整洁、优美、具有吸引力的厂容，为职工生产与生活创造良好的环境，以提高生产率。

2.1.2. 厂区布置的技术要求

(1) 合理并节约用地的要求 厂区的布置直接控制工厂用地，是贯彻节约用地的关键。生产装置应尽可能联合布置，并露天化。建筑物应尽量大体量化，采用综合建筑，如综合仓库、综合楼等。一般未经批准的扩建计划在厂区内不留发展用地。

厂区布置中，“土地利用系数”指标可直接反映土地利用的合理性和效率，是厂区布置的主要技术经济指标之一。它与工厂类别、生产技术及特点、物料性质、装置露天化程度、合并厂房的可能性等因素有关。利用系数过小反映土地利用效率不高，节约土地不够。但不能在影响工厂防火、防爆、卫生、环保及操作和管理的情况下提高利用系数。

中国现行的化工企业总图运输设计规范[2]中，对土地利用系数作如下规定：

氮肥厂	50～58%
石油化工厂	54～62%
硫酸厂、磷肥厂	50～58%
氯碱厂	50～58%
橡胶加工厂	52～60%

(2) 对防火、防爆的安全要求 厂区布置与发生、控制和扑灭火灾有直接的关系。它不仅应遵守有关的规范与规定，并应满足下述要求。

a. 可能散发可燃气体或蒸气的装置和设施应远离有明火的、可能散发火花的装置和设施，并位于其下风或侧风方向，但只能布置在有飞火烟囱的侧风方向。

b. 易燃、可燃液体（包括液化气体）罐区均不宜布置在坡地高处，除非采取防止液体流散的措施。不同的物料可根据其性质、数量、灭火剂类型等组成罐区、罐组，或分隔布置。易燃、可燃液体贮罐和液化石油气贮罐不宜布置在一个罐组内。

c. 装置或设施相互之间应留有防火安全距离。安全距离的大小除应符合国家规范外，还应考虑以下各因素：

① 装置或设施本身产生火灾的危险性；

② 装置或设施所贮存物品引起火灾的危险性；

③ 贮存物品数量、贮存方式和容器类型；

④ 建筑物的耐火等级和面积大小；

⑤ 消防设施的有效性、可靠性和产生灭火效果的迅速程度。

火灾危险性、灾害性及扩大可能性越大，安全距离应越大；反之，则可以较小。

d. 有爆炸危险的厂房或构筑物的泄压面不能朝向人员集中的场所和主要道路。

e. 因地制宜，利用地形防止火灾蔓延。

(3) 环境保护与工业卫生要求 化工生产是主要的环境污染源之一。化工厂布置直接关系到污染源的位置、污染物的扩散与自净条件以及对所在地区环境质量的影响，所以工厂布置必须考虑环境因素，满足环境保护与工业卫生的要求。

a. 凡在生产、装卸、贮运等过程中散发粉尘、有害气体（蒸气）的装置或设施，要求布置在地势开阔、利于大气扩散的地段，且在厂区的下风或侧风方向。对环境洁净度要求高的装置或设施和人员集中的场所，在布

置中尤应注意环境对其造成的有害影响。

凡产生有腐蚀性污水者，要布置在厂区地下水流的下游地段。

b. 振源设备远离忌振装置或设施。间距大小一般根据振动强度、土壤对振动能量的吸收、忌振设备和仪器工作的允许振幅等条件确定。

c. 产生高噪声的设备尽量相对集中并低位布置。尽量利用地形地物消减噪声。

d. 对防潮、防水雾有要求的装置或设施，要布置在地势较高、地下水位较深、远离散发水汽或水雾的地段，并在其上风方向。

e. 厂房位置及方位要有利于自然采光和通风。忌高温和人员多的厂房要避免西晒。

(4) 平面及竖向上的要求

a. 厂区平面布置是按照工厂布置原则来确定厂区各装置及设施的相对位置，而满足生产流程这一主要原则的要求，是获得经济、合理工厂布置的基础。从经济和管理角度要求，一个生产装置或几个联系紧密的生产装置宜布置在一个街区内或一个阶梯上。

b. 毗邻装置、设施之间要留有适当的距离。该距离除满足防火、防爆、防振和工业卫生的间距要求外，还应考虑以下四方面的要求：

(a) 地上、地下管线的施工、检修及其发展余地的要求；

(b) 装置内设备的施工、安装、维修所需空间的要求；

(c) 交通、运输及消防作业的要求；

(d) 为环境保护和壮观厂容而进行绿化和美化的要求。

c. 生产设备基础密集、荷载集中的装置布置在地基承载力高、土质均匀、填方少的地段。

d. 职工人数多的装置和设施布置在靠近工厂人流出入口地段。运输量大的装置和设施靠近工厂货流出入口地段。

e. 需要铁路运输的固体物料和小包装货场、仓库或堆场沿铁路装卸线布置，尽量避免二次倒运。

f. 厂区的竖向布置要满足以下要求：

(a) 充分利用并合理改造自然地形，避免深挖高填，减少土石方量及维护结构；

(b) 厂区场地的高程要充分考虑洪水、潮水和内涝等因素，必要时要考虑防止灾害的措施；

(c) 厂区的高程要满足厂内和厂外铁路和道路的衔接要求，要有利于各车间之间货物搬运、管线敷设等；

(d) 厂区地面坡度应有利于场地排水，且不受雨水冲刷。

2.2 装置布置的原则及技术要求

2.2.1. 生产装置布置的原则及技术要求

(1) 生产装置布置要满足工厂总布置的要求 无论是单一布置还是联合集中布置的生产装置，设备的安排应满足工艺流程、生产操作、物料运送及一般布置的要求。装置布置要紧凑合理、节约用地、缩短物料及公用工程管线长度，减少货运距离。

(2) 生产装置内的管廊是构成装置布置形式的骨架根据流程长短、设备多少、自控水平和要求，有多种布置形式，一般采用的有："一"字形、"T"字形、"L"字型和"Π"字形等。任何形式均应缩短长度，有效地利用管廊空间。图1～图4为几种管廊的布置形式。

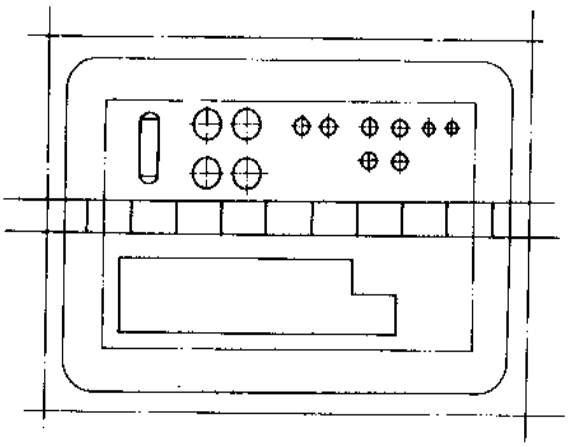


图1 "一"字形管廊

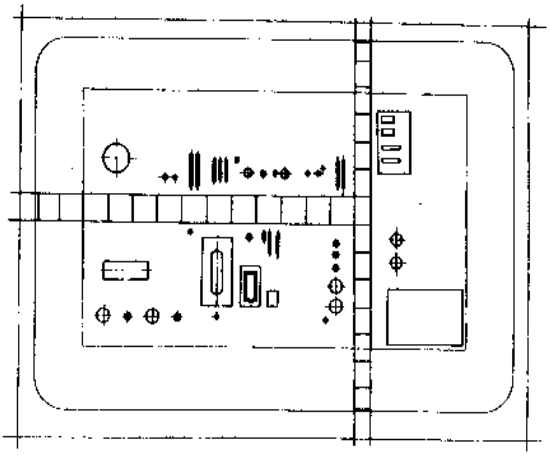


图2 "T"字形管廊

(3) 装置内建筑物、设备、管廊及道路之间的距离和空间大小，通常按下述三方面要求考虑。

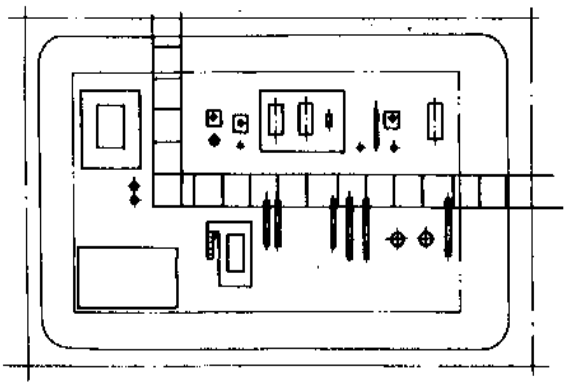


图3　“L”字形管廊

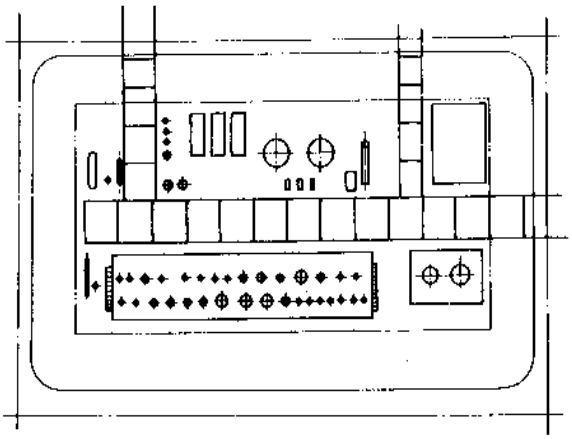


图4　“Π”字形管廊

a. 设备安装和土建施工的间距和空间要求，尤其对大型设备和整体吊装就位设备的体形、体积及吊装方式和作业要求的考虑。

b. 检查维修的间距和空间要求，尤其对需使用起重机进行检修、重量大和需整体检修的设备，检修所需的间距和空间要求较严格。

c. 防火安全间距要求

影响装置布置的防火间距因素有：

(a) 生产单元的生产火灾危险性类别；

(b) 生产装置露天化的程度；

(c) 厂房、库房的占地面积和高度；

(d) 贮存物料的火灾危险性类别和数量；

(e) 火源和可能散发可燃气体（蒸气）的设备的相对位置以及气体（蒸气）的比重；

(f) 防火监测设备的布置及灭火设备配备状况。

布置中防火间距必须按有关规范、规定执行。表1为我国现行的石油化工工艺露天装置内部最小防火间距要求[14]。

(4) 设备布置尚需取齐设备线，使之整齐美观；留出辅助操作作业空间，如用于更换催化剂、清洗设备等的空间；结合工程地质条件选择重型设备位置；结合地形以利用地势位差，减少能耗。

(5) 控制室的位置在装置布置中极其重要，一般要满足以下要求。

a. 其上风向不宜布置散发可燃气体（蒸气）、有毒气体（蒸气）、腐蚀性气体（蒸气）及粉尘的设备。

b. 与易燃、易爆设备之间留有安全间距。当用地紧张、难以满足时，面临易燃、易爆设备一面的墙体要具有抗爆能力，且不允许开孔洞。

c. 远离有强烈振动的设备。

(6) 装置的变配电间位置布置在方便进、出电力线的地段，其上风向不能布置散发可燃和腐蚀性气体（蒸气）及粉尘的设备。

(7) 管理和生活用房及车间分析化验所在的建筑物位置布置在远离潜在危险性大的设备，靠近便于人流疏散、面向工厂大门的方位。

(8) 装置内道路的布置要满足人员进出、货物运输、检修及消防作业要求。一般设置贯穿式道路。当情况不允许而设置尽头式时，一般设置回车场。

(9) 高噪声设备要相对集中，尽量布置在装置的一隅。

2.2.2. 辅助生产设施布置的原则及技术要求

2.2.2.1. 压缩空气站　指为全厂各装置和设施提供压缩空气（生产用气及仪表用气）的设施。一般一个工厂设置一个站。当厂区范围过大、输送压力损失太大，或在旧厂改、扩建工程中因受具体条件限制，也可设两个站。其布置原则和技术要求如下：

① 靠近用气量大的用户；

② 位于空气较清洁的地段，在有害气体和粉尘污染源的上风向；

③ 远离要求防振、防噪声的设施；

④ 厂房朝向要有利于通风，尽量避免西晒；

⑤ 压缩空气站厂房与其它设施厂房相联时，应用实体墙分隔开，并有独立的出入口，贮气罐一般布置在室外，并在建筑物的阴面；

⑥ 布置上一般宜留有发展端。

2.2.2.2. 空气分离站　为全厂提供氧气或氮气的空气分离站，布置要满足下列原则和要求。

a. 布置在空气清洁地段，上风向不应有散发有害气体、粉尘的污染源。尤其应远离散发乙炔及烃类等有害气体的设施（如乙炔站、电石渣堆场、液化气罐），至少

表1 设备、建筑物平面布置的防火间距，m

项目				控制室、变配电室、化验室、办公室、生活间	明火设备	介质温度低于自燃点的工艺设备									介质温度等于或高于自燃点的工艺设备	
						可燃气体压缩机或压缩机房		中间储罐电脱盐脱水罐			其它工艺设备或房间				内隔热衬里反应设备	其它工艺设备或其房间
液化烃和可燃液体类别				—	…	—	—	甲A	甲B、乙A	乙B、丙A	甲A	甲B、乙A	乙B、丙A		—	—
可燃气体类别 / 液化烃和可燃液体类别				—	—	甲	乙	—	甲	乙	—	甲	乙		—	—
控制室、变配电室、化验室、办公室、生活间		—	—	—												
明火设备		—	—	15	—											
介质温度低于自燃点的工艺设备①	可燃气体压缩机或压缩机房②	—	甲	15	22.5											
		—	乙	9	9	—	—									
	中间储罐、电脱盐脱水罐③	甲A	—	22.5	22.5	15	9	—	—	—						
		甲B、乙A	甲	15	15	9	7.5	—	—	—						
		乙B、丙A	乙	9	9	7.5	7.5	—	—	—						
	其它工艺设备或其房间	甲A	—	15	22.5	9	7.5	9	9	7.5	—	—	—			
		甲B、乙A	甲	15	15	9	—	9	9	7.5	—	—	-			
		乙B、丙A	乙	9	9	7.5	—	7.5	7.5	—	—	—	--			
介质温度等于或高于自燃点的工艺设备	内隔热衬里反应设备	—	—	15	4.5	9	7.5	22.5	15	9	9	7.5	4.5		—	
	其它工艺设备或其房间	—	—	15	4.5	9	4.5	15	9	9	7.5	4.5	—		7.5	—

① 查不到自燃点时，可取250℃。

② 单机驱动功率小于150kW的可燃气体压缩机可按介质温度低于自燃点的“其它工艺设备”确定其防火间距。

③ 中间储罐的最大容积应符合本规范第4·2·28条的规定。当单个液化烃储罐的容积小于50m³、可燃液体储罐小于100m³、可燃气体储罐小于200m³时，可按介质温度低于自燃点的“其它工艺设备”确定其防火间距。中间储罐与电脱盐脱水罐之间的防火距离不应小于9m。中间储罐之间的防火距离应符合本规范第五章的有关规定。

注：1. 含可燃液体的水池、隔油池等可按介质温度低于自燃点的“其它工艺设备”确定其防火间距。

2. 对丙B类液体设备的防火间距不限。

3. 设备的火灾危险类别按其处理、储存或输送物质的火灾危险性类别确定；房间的火灾危险性类别按房间内火灾危险性类别最高的设备确定。

其吸风口的位置要满足上述要求，且吸风口的高度不小于10米。距污染源的距离与污染源有害气体的性质、数量、排放高度和型式、当地气象和地形以及空气分离设备的净化能力有关。吸风口至乙炔站和电石渣堆场的最小距离在有关设计规范[15]中有相应的规定（见表2）。

石化厂中大型空气分离站的吸风口位置常由实测的大气中乙炔含量来确定。采用硅胶、铝胶吸附时，吸入大气中的乙炔含量允许值为0.5mg·C/标m³，采用分子

表 2　吸风口至乙炔站和电石渣堆场最小距离

乙炔发生器型式	乙炔站规模 标 m^3/h	制氧工艺：空气分离塔具有乙炔净化设施制氧流程具有硅胶、铝胶、吸附干燥设备，m	制氧工艺：制氧流程内具有分子筛吸附净化装置，m
水入电石式	≤10	100	50
	>10 并<30	200	50
	≥30	300	50
电石入水式	≤30	100	50
	>30 并<90	200	50
	≥90	300	50

筛吸附净化时为 5mg·C/标 m^3。

b. 靠近主要用户或负荷中心。

c. 空分站内的制氧间及氧灌装间要用实体墙单独间隔开，并远离有明火的设施。空氧瓶与实氧瓶存放地要分开布置。当氧气有外供要求时，应考虑车辆回转场地。

d. 氧气贮罐设于室外。贮罐的布置要满足防火要求，罐体周围 5 米范围内不应有可燃物。

中国现行的防火规范[5]对氧气贮罐与有关建筑物、构筑物的距离有相应的规定：

① 氧气罐相互间的最小间距不小于相邻贮罐中较大罐的半径；

② 湿式氧气罐至建筑物等的最小距离见表 3。

表 3　湿式氧气罐至建筑物的最小距离

防火间距，m / 贮罐总容积 m^3 / 名称			≤1000	1001～50000	>50000
民用建筑 甲、乙、丙类液体贮罐 易燃材料堆场 甲类物品库房			25	30	35
其它建筑物	耐火等级	一、二级	10	12	14
		三　级	12	14	16
		四　级	14	16	18

2.2.2.3.　冷冻站　根据冷冻站制冷温度、规模、用户数量的不同，在工厂布置中的要求也不尽相同。其要点简述如下：

a. 制冷温度低（如低于－30℃）时，尽量紧靠用户，或将制冷设备置于用户装置之内。

制冷温度比较高且有多用户时，应布置于负荷中心、管线总冷损最小的地段。

制冷量小的冷冻设施尽量附设在用户装置之内。

b. 冷冻站应尽量靠近总变电站或其它分变配电室，或自设变配电设备。

c. 尽量靠近循环冷却水站。

d. 使用有火灾、爆炸危险和有毒性的制冷剂时，其贮罐位置除应满足安全距离要求外，还应远离人员集中的场所，并在其下风向。

e. 冷冻站一般宜南北向布置，制冷设备不应西晒。

2.2.2.4.　除盐水站　工厂锅炉房或自备热电站已设有除盐水设施时，不宜另设工艺生产用的除盐水站。必须独立设置时，应布置在负荷中心，或附设在最大用户的装置内。

2.2.2.5.　中心化验室　指为全厂服务的中心化验室，它与全厂各装置、设施均有密切的联系。布置主要要求如下。

a. 远离散发腐蚀性、有毒及易燃易爆气体（蒸气）和飘尘等污染源，且在其上风方向。

b. 远离振源（如锻锤、压缩机、铁路等），避免振动对试验工作的影响。

c. 附近和上风方向不宜有经常产生水雾、水汽的设施，以避免水、汽对仪器的影响。

d. 建筑物宜南北向布置。

e. 位于环境较安静、受干扰小的地段。不宜距生产装置太远，又要便于和管理机构联系，一般设在管理区（厂前区）之内而又接近生产区出入口之处。

2.2.3.　公用工程设施布置的原则及技术要求

2.2.3.1.　总变电所　总变电所为化工厂全厂性的关键性动力设施，布置上必须有利于安全运转和供电。主要要求有。

a. 便于引入和引出电力线。一般布置在厂区边缘街区、朝向高压电力线进厂的方位。

b. 尽量不布置在散发易燃、易爆和腐蚀性等有害气体（蒸气）及粉尘等污染源的下风方向，且一般保持 60 米以上的间距，以减少潜在的危险。

c. 宜布置在产生水雾、水汽设施冬季主导风向的上风向，且留有一定的保护距离。

d. 不宜布置在有强烈振动设备的附近地段。

e. 尽量靠近电力负荷中心。

f. 我国现行防火规范[15]中对总变电所至生产装置、罐区及其它设施间的防火间距有具体要求。现将对主要

设施的防火间距要求介绍如下：

化工生产装置	25～35m●
液化石油气贮罐	45～70m●
易燃、可燃气体贮罐	20～50m●
水槽式可燃气体贮罐	30m
易燃、可燃液体、液化石油气的码头装卸点	40m
易燃、可燃液体、液化石油气的汽车装卸点	30m
易燃、可燃液体、液化石油气的铁路装卸线	35m
散发可燃气体（蒸气）的全厂性污水处理设施	35m

2.2.3.2. 锅炉房　锅炉房既是全厂主要的动力及热源设施，当以煤为燃料时，又是噪声、煤尘和灰尘的污染源，且有明火。在布置锅炉房位置时，应综合考虑各方面因素。一般布置要求如下。

a. 布置在热负荷中心，使输热管线热损失降至最小。

b. （燃煤）锅炉房应靠近运输方便的地段或厂区边缘，以利于煤的运输、堆放和灰渣的排出。

c. 位于厂区全年主导风向的下风或侧风向，减少煤尘和灰尘对厂区的影响。但不宜布置在散发易燃、易爆气体（蒸气）装置的下风向。

d. 在工程地质较好、土壤承载力较大的地段，所在地点应有利于回收凝结水。

e. 司炉操作应避免西晒。

f. 布置应使内部流程顺、管线短。

2.2.3.3. 给水净水站　厂内的给水净水设施应布置在厂外给水管线进厂的沿线，并力求至用户的管线工程量最小。

布置时尚应注意附近设施产生的粉尘、污水对给水水质的影响。

2.2.3.4. 循环水冷却站　循环水冷却站一般由冷却塔、水池、泵房和有关建筑物组成。根据循环水量、厂区大小及用户分布情况并根据技术经济比较，设一座或多于一座循环水冷却站。其布置要求如下。

a. 循环水冷却塔宜布置在通风良好、场地开阔、少粉尘的地段。

b. 工程地质条件适于建设地下水工构筑物的地段。

c. 由三座以上冷却塔组成的塔组成一排时，塔组的长边宜与夏季主导风向成一角度。

d. 应注意冷却塔散发的水雾对周围环境的影响，尤其在高纬度地区。冷却塔与怕水雾的设施之间应设保护距离。我国现行的有关规范中有如下规定（表4）。

e. 循环水冷却站的布置应使内部流程顺、管线短、操作方便。

2.2.3.5. 污水处理场　工厂综合性污水处理场的布置要求如下。

a. 布置在厂区全年主导风向的下风方向和地下水流的下游方向。

b. 所在场地的地形应有利于工厂各装置和设施的污水流入、处理后的污水排出及污泥处理。

表4　冷却塔与一些设施间的保护距离[2]，m

名称 \ 冷却塔型式		风筒式冷却塔	机械通风冷却塔
生产及辅助生产建筑物		20	25
中央试（化）验室、生产控制室		30	40
生产装置		25	30
总变、配电所	在冷却塔冬季主导风向上风侧	30	40
	在冷却塔冬季主导风向下风侧	50	60
电石库	在冷却塔冬季主导风向上风侧	30	50
	在冷却塔冬季主导风向下风侧	60	100
危险品库		20	25
散发粉尘的原料、燃料、材料堆场		25	40
工业企业铁路	厂外铁路（钢轨外侧）	25	45
	厂内铁路（钢轨外侧）	15	25
工业企业道路	厂外公路①	25	45
	厂内主次干道①	15	25
工厂围墙（中心线）		10	15

① 城市型道路从路面侧石内沿算起，公路型道路从排水沟外沿算起。

c. 污水处理场内的布置应顺污水处理的流程、结合自然条件紧凑布置。应充分利用地形，使排水通畅、降低能耗、减少土方。

d. 尽量选择工程地质条件适于建造地下水工构筑物的地段。

2.2.4. 贮运设施布置的原则及技术要求

2.2.4.1. 贮罐区　根据贮罐的功能，贮罐区可分为原料罐区、成品罐区和中间罐区。中间罐区大多布置在生产该中间产品或使用该中间物料的装置内或附近。原料和成品罐区是为全厂各装置或设施服务的，需按全厂性设施的要求布置，并要综合考虑以下因素：

① 进出工厂的物料流向和运输方式；

② 厂内用户及生产户的位置和运送方式；

③ 贮存物料的性质和数量。

布置原则：

● 随生产的火灾危险性而不同。

● 随贮存物料的危险性及贮罐型式和容量而异。

① 靠近大用户或产出量大的生产户；

② 避免物料流向的折返、绕道，力求物料管线短；

③ 方便运输和管理；

④ 有利于消防作业。

贮罐区的具体布置要根据物料的性质、贮罐类型和数量以及防火、灭火作业的要求进行，并满足以下要求。

a. 同类性质物料的贮罐尽量集中布置。

b. 不同性质物料的贮罐要根据其性质、数量和容器类型以及所需灭火剂的种类分区或分组布置。贮罐区、组及各贮罐之间要满足防火、灭火、生产操作、通行和管理要求。

c. 潜在火灾危险性大的易燃液体、液化石油气、乙烯等贮罐区应远离明火和产生火花的设备，且应在其下风或侧风方向。

易燃、可燃液体贮罐区不宜布置在山坡上。

液化石油气贮罐区不宜布置在容易窝风、大气不易扩散的地段。

d. 具有腐蚀性的酸、碱贮罐区应布置在地下水流下游、水位较低的地段，并应注意对周围设施的影响。酸、碱物料的装卸设施应远离有室外电气设备的设施，并在其下或侧风方向。

2.2.4.2. 仓库区　仓库应尽量集中布置，形成仓库区。布置要求主要有以下几点。

a. 为生产装置服务的专用成品和中间库要靠近该生产装置，并布置在铁路装卸线或道路的一侧，以缩短运输路线、方便装卸。

b. 有物料运入或运出的全厂性公用仓库布置在运输线路的两侧、靠近厂区运输入口或主要用户的地段。

c. 露天贮存场地要有良好的排水条件和回车条件。

贮存和灌装腐蚀性物料的小包装容器露天场地要布置在地下水流下游、水位较低、远离有室外电气设备的地段。

d. 仓库之间及仓库与其它设施之间的距离要根据其贮存物料的品种、性质、数量和建筑物的耐火等级决定，满足防火间距要求。

e. 仓库区内要有足够的回车场及消防车道。

2.2.4.3. 交通运输系统　主要指交通运输设施和路线在厂区中的布置。

a. 汽车库的位置随车辆的用途不同而有不同的要求。供经营、管理用的交通车、救护车等车库布置在管理区或厂前区，并靠近工厂人流出入口。运送货物的载重运输车车库或车场要靠近工厂货流出入口或仓库区，以方便使用和管理。

b. 地下衡设施布置在货流途径道路的一侧或支线上，并顺货流运输路线布置。

c. 厂内铁路线路力求采取集中布置的形式，并靠近厂区进线地段，具体布置尚需满足以下要求：

① 厂外运入的大宗物料能最大限度地组织直达运输，避免货物倒运，减少运输作业环节；

② 有利于与厂外铁路接轨；

③ 能方便与车站之间的运输作业；

④ 尽量避免与道路交叉，尤其避免与工厂主干道交叉；

⑤ 易燃、可燃液体、液化石油气及其它具有危险性或毒性物料的各铁道装卸线，要集中布置在厂区主导风向下风或侧风方向，且在厂区边缘。该装卸线一般采取尽头式布置。

d. 厂内道路的布置要方便生产，满足交通、运输、检修、消防及施工安装要求，并与厂外道路方便相接。

火灾危险性较大的生产装置、贮罐区及仓库区四周一般要求设环状道路，以利于消防作业。

2.2.5. 管线布置的原则及技术要求

对输送生产物料及公用工程管线的布置有以下要求。

a. 满足工艺生产流程的要求。

b. 尽量与道路、街区建筑红线平行敷设。

c. 干管靠近主要用户或支管多的一侧布置。

d. 减少与铁路、主干道交叉。

e. 满足管线综合布置中对管线之间、管线与其它建筑物、构筑物之间的净距要求。

2.2.6. 维修设施布置的原则及技术要求

维修设施是为全厂服务的，其布置根据所承担的任务、组成的工种及规模进行。

2.2.6.1. 机修设施

a. 机修设施尽量布置在工厂的一侧、靠近人流出入口地段，并有较好的运输条件。

b. 机修设施内部各工段的布置应使生产作业线最短，避免交叉与往返搬运。同时，根据其组成考虑以下各点：

① 铸造部分应在机修设施的下风方向一端，其中砂型工序要远离锻锤，其间距离要满足防振要求；

② 锻造应位于金工、木模等的下风或侧风方向，其厂房应避免西晒，并有较好的通风环境；

③ 金工一般布置在机修设施的上风向一端，厂房有良好的自然采光条件，并避免西晒；

④ 木模不宜离铸造太远，但要避免铸造、锻造的明火影响；

⑤ 防腐部分应在下风方向，避免喷砂工序对其它工序的不良影响。

2.2.6.2. 电修设施

a. 电修设施可布置在机修设施或电气设备较集中的设施附近，并有方便的运输条件。

b. 在散发腐蚀性气体（蒸气）设施的上风或侧风方向。

c. 有较好的朝向，避免西晒。

2.2.6.3. 仪修设施

a. 仪修设施尽量布置在环境较洁净的地段，且应远离振源。

b. 布置在散发腐蚀性气体（蒸气）装置的上风或侧风方向，且有一定距离。

c. 有较好的朝向及自然采光条件。

2.2.7. 管理、生活福利和其它设施布置的原则及技术要求

2.2.7.1. 管理及生活福利设施 全厂性的管理及生活福利设施尽量集中布置成为厂前区。厂前区的位置有以下要求。

a. 在工厂通向职工居住区和城镇的人流出入口地段，能与城市道路直接相联，使厂前区形成工厂对内管理和对外经营的枢纽，且便于职工上下班。

b. 位于厂区主导风向的上风或侧风向，与散发有害气体（蒸气）、粉尘、噪声、恶臭等的污染源保持一定距离，使厂前区处于环境质量较好的范围内。

c. 厂前区内的生活福利设施如食堂、浴室、哺乳室等的布置要便于职工使用。

d. 厂前区的平面布置与空间处理应有吸引人的景观，并与城市总体规划要求相一致。

2.2.7.2. 消防站 消防站为全厂性灭火设施。一般由消防车车库、训练场地及油库、管理、生活建筑物组成。消防站的布置要满足消防人员日常训练及消防作业要求，并按群体布置的原则考虑，还要考虑以下要求。

a. 位置及方位有利于向潜在危险性大及主要保护对象出车。其服务半径应满足有关规定要求，一般要求接警报起五分钟内消防车能到达责任区的最远点。

b. 为便于消防车迅速出车，车库大门面向道路。与道路之间布置有便于转车的场地，场地地面设倾向道路的坡度。

c. 在确定工厂消防站位置时，也要考虑附近地区或其它工厂的消防站位置，以及互相协作的可能性，为地区消防车联防创造条件。

2.2.7.3. 火炬 火炬设施是石油化工厂的重要安全设施。从布置角度看，它既是明火，又是噪声源、热辐射源和烟尘污染源，在某些条件下还可能产生火雨。因此确定火炬设施位置时，应首先满足总体布置要求，并综合考虑各方面的因素。

a. 防火安全距离应满足允许的热辐射强度要求（保护人身安全的热辐射强度不得大于1200kcal/m² · h）。

b. 距人员集中及卫生要求高的场所如工厂急救站、哺乳室以及经营、行政和技术管理建筑物应满足防护距离的规定，一般不得少于500m，并应布置在其下风或侧风方向。

c. 与排放火炬气设备之间的距离应考虑生产装置内部工艺参数条件（如背压），不宜相距过远。

d. 根据火炬设施地物状况、火炬气排放量及火炬高度，统一考虑、确定安全间距。

3. 工厂布置图

工厂建成以前，工厂布置状况仅由工厂布置（设计）图显示。工厂建成之后，既有建成的实物显示，又有工厂布置（竣工）图显示。

工厂布置以水平及高程两方向示出。前者称工厂平面布置图，后者称工厂竖向布置图。两者相互依存、相互约束，组成工厂布置。

3.1. 工厂平面布置图

工厂平面布置图根据其占用的范围不同有不同的名称、内容和深度。表示全厂区范围内布置状况的，称工厂厂区总平面布置图；表示一个街区或装置占地范围内的，称街区平面布置图或某某装置平面布置图。对大型石油化工联合企业，则可以有三个层次的布置图，即联合企业总平面布置图、厂区总平面布置图及街区（或装置）平面布置图。总之工厂布置可以用多层次的平面布置图表示。

3.1.1. 厂区总平面布置图

厂区总平面布置图通常简称为工厂总平面图。在基本建设的各个阶段，即从设计前期阶段的可行性研究、厂址选择，到设计阶段的总体设计、初步设计和施工图均需进行工厂布置工作，提出内容详略与深度不同的总平面图。至工程竣工后，则应有工厂总平面布置竣工图。该图是生产阶段通过总图进行企业全面管理的重要基础资料之一。

在基本建设阶段，工厂总平面图是开展各装置、设施、绿化、竖向及水、电、汽和物料管线、道路、铁路线路等布置的依据之一，它直接涉及参与工程设计的所有专业。

工厂总平面图图面是以惯用的总平面图布置单体表现所有拟建的实体。一般以生产单元或生产工序、建筑物、构筑物、大型设备以及道路、铁路、管廊等为总图布置单体，并示出厂界、方位、座标网、原有地形和风玫瑰等。各阶段所示单位的内容和深度不尽相同，采用的比例尺亦不同。可行性研究及总体设计阶段采用1/5000～1/2000；初步设计阶段采用1/2000～1/1000；施工图阶段采用1/500。

为了便于施工，图纸需清晰地表示出实体的座标、标高和有关参数。因此，在施工图阶段，各类实体的布置

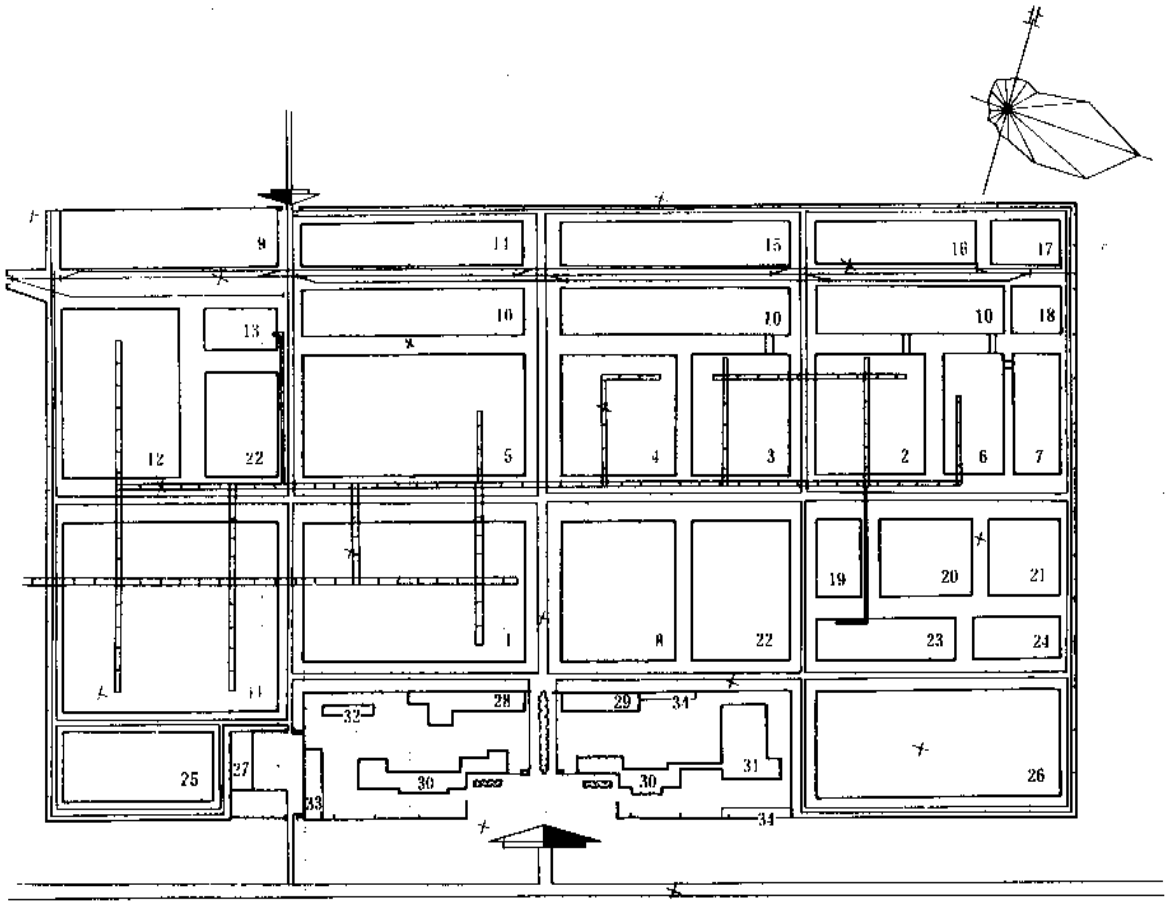


图 5　可行性研究阶段工厂厂区总平面布置图

1—轻烃裂解装置（包括丁二烯抽提）；2—聚乙烯装置；3—聚丙烯装置；4—丙烯腈装置；5—腈纶与毛绦；6—乙丙橡胶装置；7—橡胶后加工车间；8—塑料后加工车间；9—氯化钠车间及其仓库；10—成品仓库；11—原料与中间罐罐区；12—成品罐区；13—酸碱站；14—材料综合库；15—电气、仪表、备品备件库；16—杂品综合库；17—化学药品库；18—杂品堆场；19—空气压缩站；20—空气分离站；21—总变电所；22—循环水站；23—除盐水站；24—给水泵站；25—污水处理场；26—维修站；27—消防站；28—中央化验室；29—仪修车间；30—综合楼；31—食堂；32—倒班宿舍；33—汽车库；34—自行车棚

尚需分别另用图纸表示。除总平面图及公用工程各专业的全厂线路图外，尚有厂区铁路和道路图、管线综合图、绿化布置图等。

图 5 为可行性研究阶段的工厂厂区总平面布置图示例。

3.1.2.　装置平面布置图

装置平面布置图主要在初步设计阶段及施工图阶段提出。可行性研究及总体设计阶段不单独提出，但其内容必须综合在工厂总平面图中统一考虑，进行初步布置。装置平面布置图的比例尺为 1/500～1/200。装置平面图表示出建筑物、构筑物、主要露天设备、贮罐、管廊和道路的位置、装置铺砌地的范围、装置的界线及界线角点的座标、街区的建筑红线、街区周边的道路及方位等。

3.2.　竖向布置图

竖向布置是从竖的方向对厂区进行布置，具体表现在高程上。它要在厂区总平面图的基础上，与平面布置相结合进行。图面上示出各布置单体的标高（如建筑的室内外标高）、道路中心线交叉点及变坡点的标高、铁路纵断面变坡点的轨顶标高、场地地面标高、排水沟沟底标高等。表示的方法通常有两种，即场地标高点箭头法

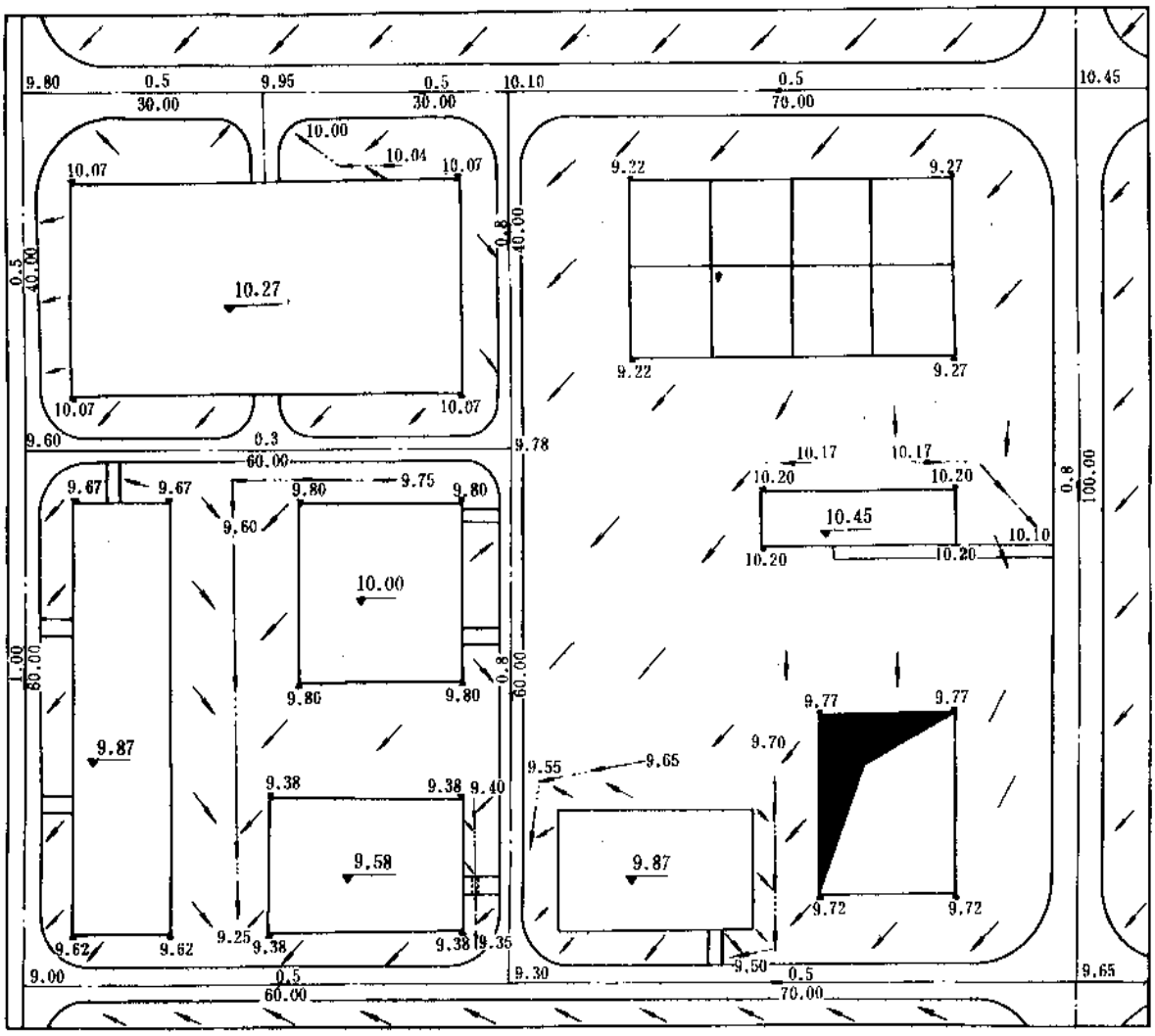


图 6 标高点箭头法竖向布置图

和场地设计等高线法。

图 6 为标高点箭头法示例，图 7 为设计等高线法示例。

4. 中国化工厂布置工作

自 1953 年上半年开始，中国化工厂工程设计中的工厂布置工作由专门人员承担。承担这项工作的专业称为总图运输专业。它主要承担化工厂、化工联合企业或化工工业区各自地界范围内的总布置设计工作，并和工艺、配管等专业共同承担生产装界区范围内的装置布置工作。

数十年来，化工厂布置工作的内容、深度和形式随化工技术的发展、原料路线的变化、新产品的开发以及计算机的应用而不断发展和改变。大体上 60 年代以前，中国化工厂生产设施大多安装在厂房内部，厂房外部的设备作为厂房附属设备对待。进行布置工作时，厂房为主要布置单体，构成工厂布置骨架的是道路。联接厂房的管架沿道路布置，厂内铁路线通过梯形布置分散到各用户的一侧。60 年代以后，化工厂工艺技术迅速发展，联合企业的规模不断扩大，生产装置不仅露天布置，还部分采用联合布置，生产高度自动集中控制，非生产建筑大体量化，以及运输方式多样化等，这些反映在工厂布置形式上亦有了较大的变化。主要有以下几个方面。

a. 工厂布置单体主要为露天生产单元和建筑物。

b. 构成工厂布置骨架的不仅是道路网，还有在装置内通过、联系各生产单元的管廊。从而能进一步减少能耗，节约用地。

c. 厂内物料运输多样化。厂内铁路采取集中布置形式，避免在厂区内形成梯形布置，减少了土地的浪费。

d. 随着全世界环境保护意识的加强，要求布置时必

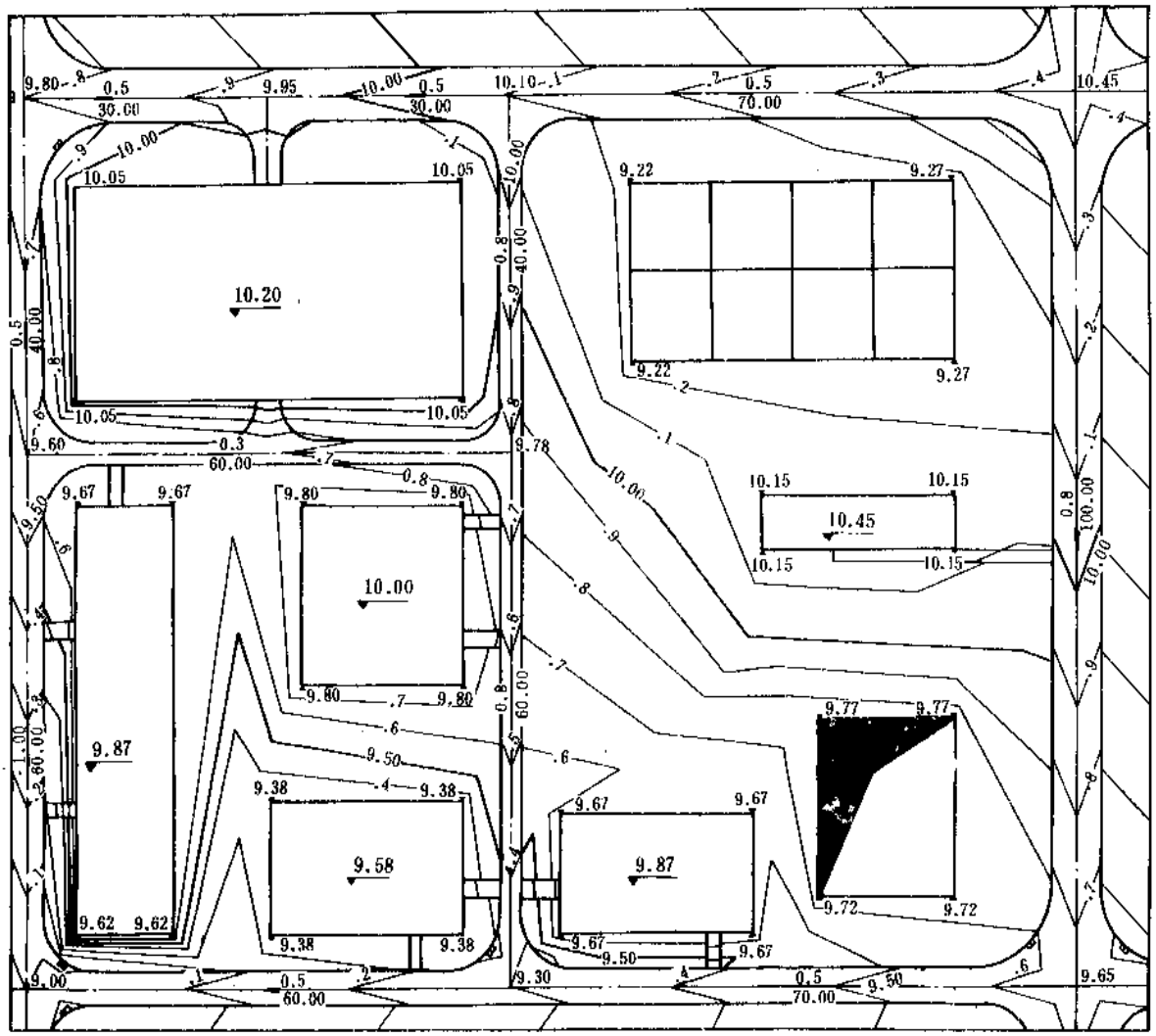


图 7　设计等高线法竖向布置图

须考虑环保因素，对自然条件要求了解得更深、更广。例如，对小区气候、逆温层现象等。并要对该工厂布置实施后对环境可能产生的影响有所预计，使工厂布置有利于环境保护。

e. 近 20 年来，化工技术发展快、变化大、更要求工厂布置能有较大的弹性，提高工厂适应生产技术、规模、产品品种等变化的潜在能力。

f. 随着工业占地日愈扩大，从而更要求在总图布置中贯彻节约用地的方针。

工厂布置发展至今，已体现出其综合价值。它不仅直接影响生产流程顺捷与否、能耗大小、用地多少、产品成本高低，并影响环境质量、生产安全及工厂生存的适应能力。所以工厂布置工作无论在国内还是国外，都日益得到重视。但工厂布置是多因素、多目标、多层次和动态的综合性工作，所以至今工厂布置方案的定量评价和优化工作仍处于发展阶段。

参考文献

[1] James M. Moore, "Plant Layout and Design", The Macmillan Company, New York, 1962.
[2] HG J1—85.
[3] YHS 01—78.
[4] TJ 38—79.
[5] GB J 16—87.
[6] GB J 12—87.
[7] GB J 22—87.
[8] James M. Apple, "Plant Layout and Materials Handling", 2nd ed., The Ronald Press Company, New York.
[9] Richard Muther, "Systematic Layout Planning", 2nd ed.,

CBI Publishing Company. Inc., Boston.

[10] J. C. 麦克兰保著，陈信芳、李全熙译，《工厂布置》，第1版，化学工业出版社，北京，1982年。

[11] 张照旺编著，《工厂布置与物料运输》，新光图书公司，1979年。

[12] B. И. 卢克雅诺夫编，中山大学地理系译，《城市工业区》，第1版，中国工业出版社，北京，1980年。

[13] Mecklenburgh, J. C., "Plant Layout: A Guide to the Layout of Process Plant and Site", International Textbook Company Limited, Philadelphia, 1973.

[14] GB 50160—92.

[15] TJ 30—78.

基本参考文献

1. 同济大学等合编，《城市规划原理》，第1版，中国建筑工业出版社，北京，1981年。

2. Н. Я. 杰尼索夫著，钱家欢译，《工程地质学》，第1版，中国工业出版社，北京，1965年。

3. 化学工业部化工设计公司编著，《化工企业绿化》，化学工业出版社，北京，1981年。

4. 刘培桐、陈益秋主编，《环境科学概论》，第1版，水利电力出版社，北京，1981年。

5. 蔡尔辅编，《石油化工管线设计》，第1版，化学工业出版社，北京，1986年。

6. 张仲敏主编，《城市建设经济学》，第1版，中国财政经济出版社，北京，1990年。

7. Gavriel Salvendy (eds), "Handbook of Industrial Engineering", John Wiley & Sons, Inc., New York.

gongcheng shipin

工程食品 Engineering Foods

见非常规食品。

gongcheng suliao

工程塑料　Engineering Plastics

吕亚非　北京化工学院碳纤维及复合材料研究所
贺飞峰　上海市合成树脂研究所

1. **概论**…… 911
2. **合成与结构**…… 913
2.1. 聚芳醚酮…… 913
2.1.1. 聚醚醚酮(PEEK) …… 914
2.1.2. 聚醚酮酮(PEKK) …… 914
2.1.3. 酚酞型聚醚醚酮(PEK-C) …… 914
2.2. 聚芳硫醚…… 914
2.2.1. 聚苯硫醚(PPS) …… 914
2.3. 聚芳醚砜…… 915
2.3.1. 聚砜(PSF) …… 915
2.3.2. 聚醚砜(PES) …… 916
2.3.3. 酚酞型聚醚砜(PES-C) …… 916
2.4. 芳香族聚酯…… 916
2.4.1. 聚芳酯(PAR) …… 916
2.4.2. 聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯(PEN) …… 916
2.4.3. 液晶聚酯(LCP) …… 917
2.5. 热塑性聚酰亚胺…… 917
2.5.1. Larc热塑性聚酰亚胺(Larc-TPI) …… 918
2.5.2. 聚醚酰亚胺(EPI) …… 918
2.5.3. 聚酰胺酰亚胺(PAI) …… 918
3. **性能**…… 918
3.1. 力学性能…… 920
3.2. 耐热性…… 920
3.3. 成型加工性…… 920
4. **改性**…… 921
4.1. 共混改性技术…… 921
4.1.1. 弹性体和非弹性体增韧工程塑料…… 921
4.1.2. 高分子液晶增强工程塑料…… 922
4.1.3. 工程塑料共混体系的反应增容…… 923
4.2. 复合改性技术…… 923
4.2.1. 微粒填充工程塑料…… 924
4.2.2. 纤维增强工程塑料…… 924
5. **经济与市场**…… 925
参考文献…… 926

1. 概　论

塑料按其使用范围和性能来分，一般可分为通用塑料(General plastics)和工程塑料(Enginee ring plastics)两大类。但若明确地进行分类，至今尚无严格的定义。

"工程塑料"一词最早是由美国Du pont公司于1958年介绍均聚甲醛产品时使用，意为向金属挑战的塑料。M. Bakker指出：工程塑料应从物理机械性能和市场价格两个方面定义[1]：根据性能，工程塑料具有优异的综合性能如高拉伸强度、刚性、压缩和剪切强度、冲击强度和易成型加工性，在热、寒、化学等环境条件下可保持其物理和电性能，并具有长期耐久性。根据市场价格，与高产量、低价格的通用塑料比较，工程塑料具有低产量、高价格的特点，如表1所示。D. C. Clagett在"聚合物科学与工程大全"中认为[5]：工程塑料是一类能在高于100℃和低于0℃保持尺寸稳定性和力学性能的热塑性塑料。日本的松岛哲也定义工程塑料为[6,7]：工程塑料是作为汽车、机械、电气、电子等工业领域使用的塑料，其拉伸强度≥49MPa、弯曲模量≥2GPa。通用工程塑料的长期耐热性≥100℃、特种工程塑料的长期耐热性≥150℃。松岛哲也对工程塑料的定义比较明确，不仅指出了工程塑料的应用领域，而且说明了工程塑料的性能指标和分类标准。

工程塑料可分为通用工程塑料和特种工程塑料两大类（图1）[8]，其区别在长期耐热性不同。

工程塑料工业始于1952年尼龙66作为工程塑料的应用。聚酰胺、聚甲醛、聚酯、聚碳酸酯、聚苯醚五大通用工程塑料一直是工程塑料工业的主体，为了满足高新技术和先进复合材料的需求，特种工程塑料新品种不断涌现，成为当前塑料工业研究与开发最活跃的领域之

一。工程塑料的发展简史见表 2[6,9]。

表 1 塑料的消费量和价格的比较

塑 料	简称	CAS①	1988 年平均市场价格[2] 美元/kg	1988 年美国消费量[3] kt
通用塑料				
低密度聚乙烯	LDPE	[9002-88-4]	1.04	4489
高密度聚乙烯	HDPE	[9002-88-4]	1.04	3751
聚丙烯	PP	[9003-07-0]	1.09	3323
聚苯乙烯	PS	[9003-53-6]	1.30	2335
聚氯乙烯	PVC	[9002-86-2]	0.95	3787
ABS		[9003-56-9]	1.83	563
工程塑料				
聚酰胺尼龙 6	PA	[25038-54-4]	3.45	>254
尼龙66	PA	[32131-17-2]	4.12	
聚甲醛	POM	[9002-81-7]	3.46	58
聚酯模塑料	PBT	[24968-12-5]	3.64	>71
	PET	[25038-59-9]	2.95	
改性聚苯醚	MPPO	[24938-67-8]	2.75	80
聚碳酸酯	PC	[24936-68-3]	3.56	196
特种工程塑料				
聚苯硫醚	PPS	[25212-74-2]	7.02	4.5②
聚砜	PSF	[25135-51-7]	8.41	>7.0②
聚醚砜	PES	[25667-42-9]	9.36	
聚芳酯		[26590-50-1]	5.28	0.1②
聚酰胺酰亚胺	PAI	[42955-03-3]	32.98	0.2②
聚醚亚胺	PEI	[61128-24-3]	9.82	0.3②
聚醚醚酮	PEEK	[31694-16-3]	50.66	0.1②
热致液晶高分子	LCP		19.38	

① CAS 为美国 CA 杂志中产品登录号。

② 1985 年美国消费量。

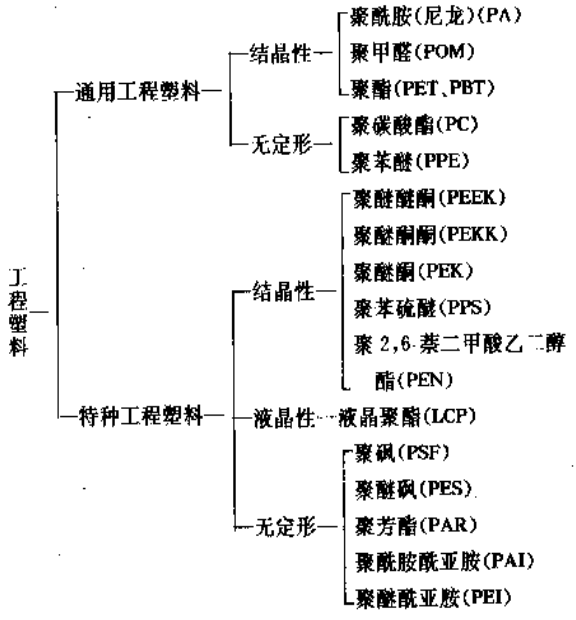


图 1 工程塑料分类

表 2 工程塑料发展简史

开发年代	工程塑料	缩写	开发公司	商品名
1938	(尼龙 66 纤维)	PA66	Du Pont	nylon
	(尼龙 6 纤维)	PA6	IG	nylon
1948	(聚对苯二甲酸乙二酯纤维)	PET	ICI	
1950	聚四氟乙烯	PTFE	Du Pont	taflon
1952	尼龙 66	PA66	Du Pont	nylon
1955	尼龙 11	PA11	Organico	
1956	聚甲醛均聚物	POM	Du Pont	Delrin
1958	聚碳酸酯	PC	Bayer,GE	Makrolon, Lexan
1961	聚甲醛共聚物	POM	Celanese	Celcon
1964	聚酰亚胺	PI	Du pont	Kapton, Vespel
1965	聚苯醚	PPE	GE	
	玻璃纤维增强 PET	GF-PET	帝人	FR-PET
1966	聚砜	PSF	UCC	Udel
	尼龙 12	PA12	Huls,Emser	
1967	改性聚苯醚	M-PPE	GE	Noryl
1968	聚苯硫醚	PPS	Philips	Ryton
1969	聚氨基双马来酰亚胺		Rhone Poulenc	Kerimid
1971	聚对苯二甲酸丁二酯	PBT	Celanese	Dulanex
	聚酰胺酰亚胺	PAI	Amoco	Torlon
	聚苯酯		Carborundom	Ekonol101
	聚酯弹性体		Du pont	Hytrel
1972	聚醚砜	PES	ICI	Victrex
	液晶聚酯 I 型	LCP-1	Carborundun	Ekonol
	聚对萘二甲酸乙二酯	PEN	帝人	
	聚酰胺/无机填料		Du pont	Vinlon
			Monsanto	Vydene
	三氟乙烯-乙烯共聚物		Du pont	Tefzel 200
1973	聚芳酯	PAR	ユニチカ	U-Polymer
	聚芳酰胺		Du pont	Vespel KS
1976	液晶聚酯 II 型	LCP-II	Eastman	X7G
	高抗冲聚酰胺		Du pont	Zytel ST-806
	聚酰胺-反应注射成型		Monsanto	
1979	聚醚醚酮	PEEK	ICI	Victrex
1980	聚酰胺弹性体		Huls,Emser Werke	Pebax
	高抗冲聚对苯二甲酸丁二醇酯		GE,GAF, Celanese	
1981	聚醚酰亚胺	PEI	GE	Ultem
1982	聚酰胺 MXD-6	PAMXD-6	三菱瓦斯化学	
1983	聚酰胺互穿网络聚合物	PA IPN	Petrarch	Rimplast

续表

开发年代	工程塑料	缩写	开发公司	商品名
1984	尼龙46	PA46	DSM	Stanyl
	热致液晶聚芳酯		Dartco	Xydar
1985	液晶聚酯Ⅰ型	LCP-Ⅱ	Hoechst Celanese	Vectra
	无定形聚芳酯		Du Pont	Arylon
	聚砜		BASF	UltrasonS
1986	聚醚酮	PEK	Hoechst	Hostatec PEK
			ICI	Victrex PEK
			BASF	Ultra PEK
	聚醚酮酮	PEKK	Du pont	
	聚醚酮醚酮酮	PEKEKK	BASF	Ultrapek
1987	聚苯硫醚酮	PPSK	吴羽化学	PKS
	聚醚亚胺		GE	Ultem Ⅱ
	聚硫醚酮	PSK	吴羽化学	PSK 树脂
	聚对苯二甲酸(1,4-环己基二甲醇)酯	PCT	Eastman	Eksar PCT
	聚醚芳酮		Amoco	Kadel PEAK
	热塑性聚酰亚胺	TPI	三井东压化学	New TPI

续表

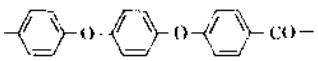
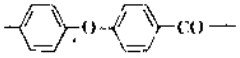
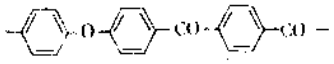
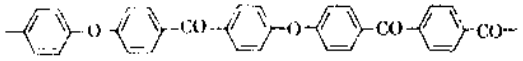
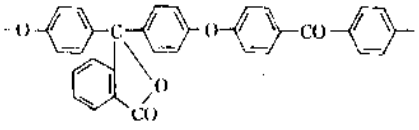
开发年代	工程塑料	缩写	开发公司	商品名
1988	聚苯硫醚砜	PPSS	大日本インキ化学	Amorvon Ryton S
			phillips	
	聚硫醚砜-聚苯硫醚	PTES	大日本インキ化学	Amorvon
	聚酰亚胺砜		Hoechst Celanese	PIS
	聚苯并咪唑	PBI	Hoechst Celanese	ID-300
	聚萘二酸乙二醇酯	PEN	帝人	
	聚醚腈		出光興产	ID-300
	聚酰胺6T/6I		三井石油化学	MCX A
1989	聚酰胺6T/6		BASF	Ultramid T
	聚碳酸酯反应注射成型		GE	
1990	聚酰胺1212	PA1212	Du pont	
	聚酯碳酸酯		Bayer,Dow	APEC

2. 合成与结构

2.1. 聚芳醚酮

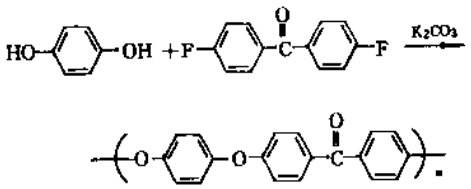
已工业化生产的聚芳醚酮见表3。

表3　聚芳醚酮

名称		化学结构	T_g,℃	T_m,℃
聚醚醚酮	PEEK		145	33
聚醚酮	PEK		165	36
聚醚酮酮	PEKK		156	33
聚醚酮醚酮酮	PEKEKK		170	37
酚酞型聚醚醚酮	PEK-C		221	—

2.1.1. 聚醚醚酮（PEEK）

PEEK是结晶性树脂，合成路线采用亲核取代反应[2,10]：



PEEK的晶体结构见图2，属简单正交晶系，Pbcn空间群，晶胞参数为$a=7.76\pm0.15$Å，$b=5.89\pm0.1$Å，$c=9.95\pm0.1$Å，$\alpha=\beta=\gamma=90°$，$\rho_c=1.374$，$\rho_a=1.264$。

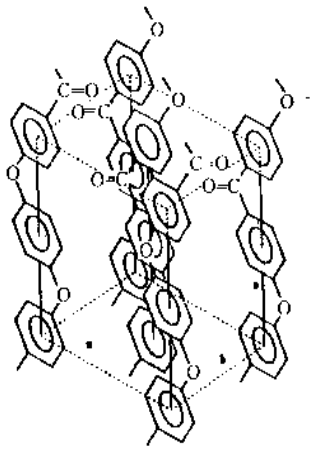
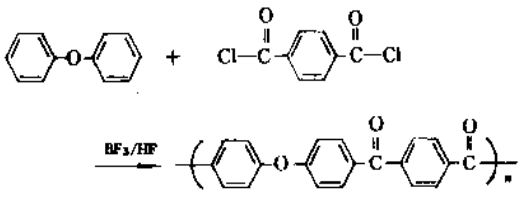


图2 PEEK的晶胞示意图

PEEK主链由柔性的醚基和刚性的对苯酮基组成，具有优异的综合力学性能如高强度和高韧性以及耐热性、耐化学药品性、耐热水性、耐放射线性和耐磨耗性，但价格较贵，需高温成型加工[8,13]。

2.1.2. 聚醚酮酮（PEKK）

PEKK是结晶性树脂，合成路线为亲电取代反应[14]：

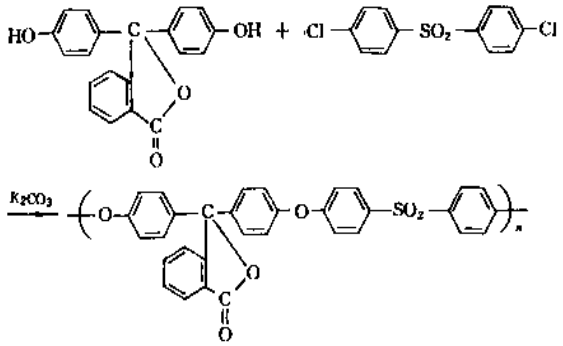


PEKK属简单正交晶系，Pbcn空间群。晶胞参数为$a=4.17\pm0.15$Å，$b=11.34\pm0.1$Å，$c=10.08\pm0.1$Å，$\alpha=\beta=\gamma=90$℃，$\rho_c=1.395$[11]。

与PEEK比较，PEKK分子链的酮/醚比提高，因而具有更高的模量[15]。

2.1.3. 酚酞型聚醚醚酮（PEK-C）

PEK-C是无定形树脂，合成路线为亲核取代反应：



由于该合成方法所用带有酞基团的双酚单体，酞基团在反应中具有自催化作用，从而可用反应活性较低的二氯二苯酮取代昂贵的二氟二苯酮，降低了反应温度和生产成本[16]。

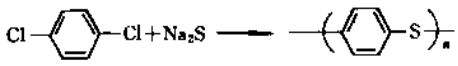
PEK-C主链存在庞大的酚酞侧基使其不能结晶，因而可溶解于三氯甲烷、二氯乙烷、环己酮等极性有机溶剂。

2.2. 聚芳硫醚

已开发成功的聚芳硫醚见表4[17]。

2.2.1. 聚苯硫醚（PPS）

PPS [25212-74-2] 是结晶性树脂，合成为亲核取代反应[18~20]：



用一般方法合成的PPS分子量较低，作为工程塑料使用还需进行固相或熔体热氧化处理。一般在远低于熔点进行处理，PPS为线型结构；在低于熔点附近进行处理，PPS为支化结构；在高于熔点进行处理，PPS为交联结构[21,22]。近来又开发成功了直接合成高分子量的PPS或加入具有3~4个功能团的共聚单体合成具有长链支化的高分子量PPS，使其性能尤其是冲击韧性大幅度提高[18,23,24]。

PPS的晶体结构见图3[25,26]，属简单正交晶系、Pbcn空间群，晶胞参数为$a=8.67$Å，$b=5.61$Å，$c=10.26$Å，$\alpha=\beta=\gamma=90°$，$\rho_c=1.43$，$\rho_a=1.32$。

表4　聚芳硫醚

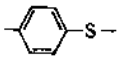
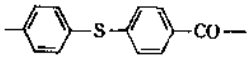
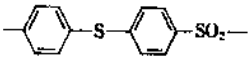
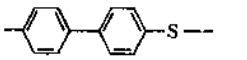
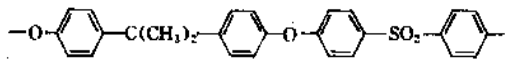
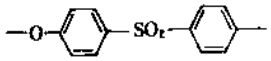
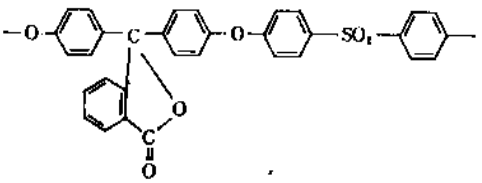
名　称		化学结构	T_g,℃	T_m,℃
聚苯硫醚	PPS		85	285
聚苯硫醚酮	PPSK		140	355
聚苯硫醚砜	PPSS		215	—
聚联苯硫醚	PBPS		>150	430
聚苯硫醚硫醚砜	PTES		200，125	287

表5　聚芳醚砜

名　称		化学结构	T_g,℃
聚砜	PSF		190
聚醚砜	PES		225
酚酞型聚醚砜	PES-C		260

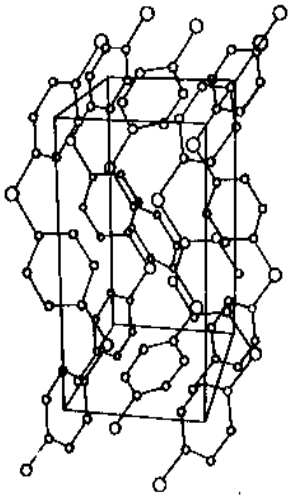


图3　PPS晶胞示意图

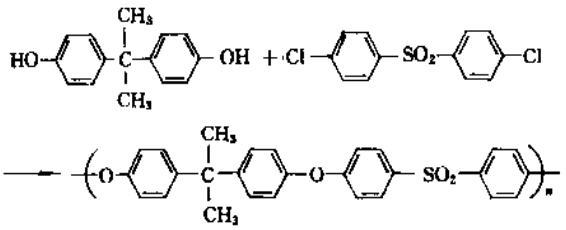
PPS主链含硫原子，因而对金属和无机材料有良好的粘接性。耐化学腐蚀，难燃，耐焊锡，热稳定性，抗蠕变性能和电绝缘性能优良、尺寸稳定性好、吸水率低、熔融流动性好[27]。

2.3.　聚芳醚砜

已投入市场的聚芳醚砜见表5。

2.3.1.　聚砜（PSF）

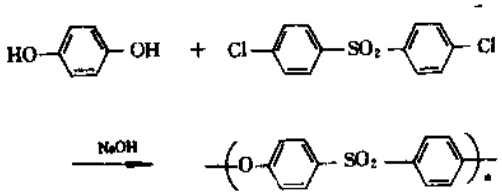
PSF为无定形树脂，合成路线为亲核取代反应[2,28]：



PSF分子链中对苯砜基的硫原子已处于最高氧化态，砜基可与苯环上电子共轭，因此PSF具有优异的耐热氧性。醚基为PSF提供了柔顺性、加工性和耐热性。异丙基为PSF提供了柔顺性和加工性，但对耐热性不利[28]。PSF具有化学稳定性、介电性能好、抗蠕变性优良、耐离子辐射和自熄性[29]。

2.3.2. 聚醚砜 (PES)

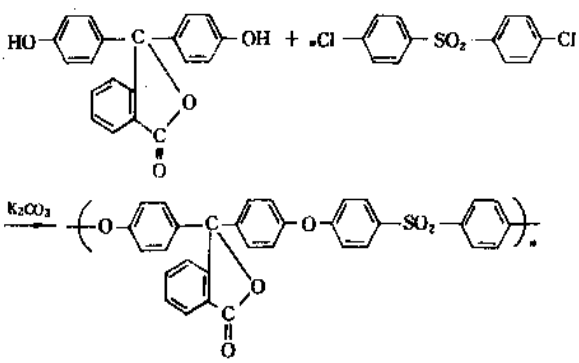
PES是无定形树脂，合成路线为亲核取代反应[30]：



与PSF比较，PES链结构中只有对苯砜基和醚基，耐热性更好。PES具有优良的电绝缘性能和力学、高温抗蠕变性能、阻燃性、耐化学药品性、尺寸稳定性好[31]。

2.3.3. 酚酞型聚醚砜 (PES-C)

PES-C是无定形树脂，合成路线为亲核取代反应[32]：



PES-C主链含庞大的侧基，具有较高的耐热性，但熔融流动性较差[33]。PES-C可溶解于多种极性有机溶剂，具有耐高温水解性、高模量的特点。

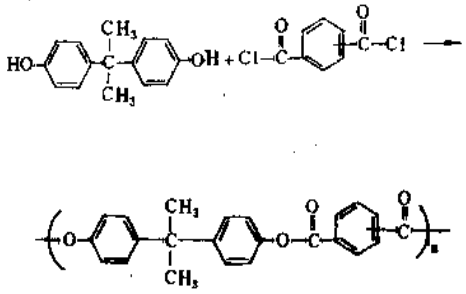
2.4. 芳香族聚酯

已商品化的芳香族聚酯见表6[17,34]。

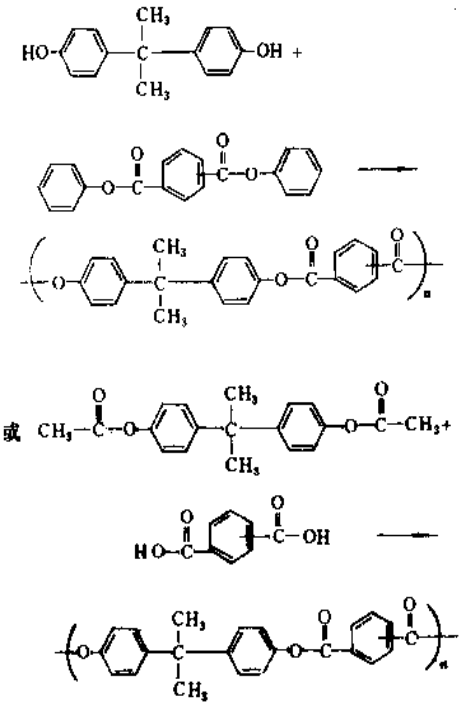
2.4.1. 聚芳酯 (PAR)

PAR是无定形树脂，合成路线分两种[35,36]。

(1) 酰氯溶液法



(2) 无酰氯熔融法

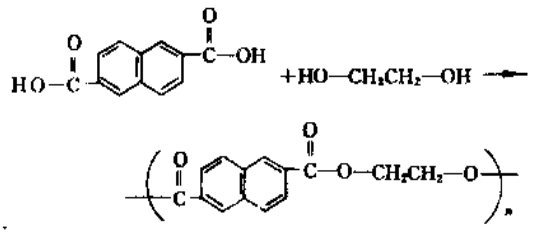


由于PAR合成过程所用单体是对苯二甲酰氧(对苯二甲酸或酯)和间苯二甲酰氯(间苯二甲酸或酯)的混合物，PAR主链结构也是对或间位的混合物。

PAR具有透明性、耐候性好和冲击强度的厚度依赖性小的特点，但耐溶剂性、耐酸、碱性差。

2.4.2. 聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯 (PEN)

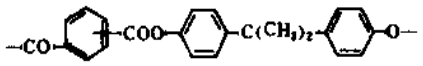
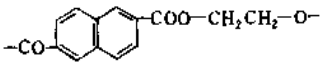
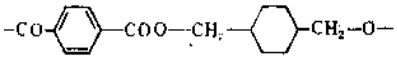
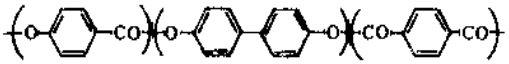
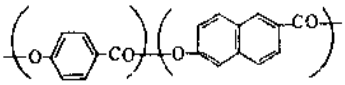
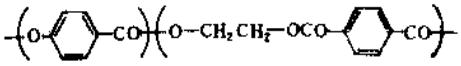
PEN为结晶性树脂，合成方法为[37]：



根据不同的热历史，PEN可以α或β晶型存在，均属三斜晶系、PT空间群。α晶型的晶胞参数为$a=6.57$ Å，$b=5.75$ Å，$c=13.2$ Å，$\alpha=81°21'$，$\beta=144°$，$\gamma=100°$，$\rho_c=1.407$，$\rho_a=1.325$[37~39]。β晶型的晶胞参数为$a=9.26$ Å，$b=15.59$ Å，$c=12.73$ Å，$\alpha=121°6'$，$\beta=95°57'$，$\gamma=122°52'$，$\rho_c=1.439$[40]。

PEN主链萘环上有10个P轨道，与两个酯基的π键可形成较大的π键共轭体系，π电子流动性大，易于激发，因此PEN具有光导、电导特性[37,41]。PEN的分子结构平面性好，所以具有刚性。PEN还具有优良的力学性能、电性能、耐热性、耐化学药品性、耐湿热性和尺寸稳定性[39]。

表 6　芳香族聚酯

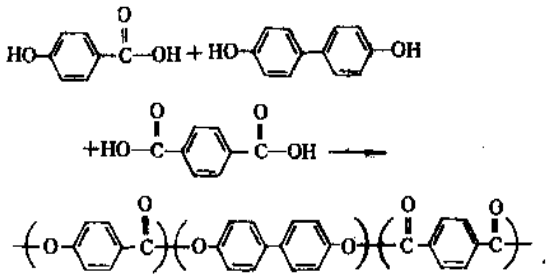
名　称		化学结构	T_g，℃　T_m，℃
聚芳酯	PAR		193　—
聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯	PEN		124　266
聚对苯二甲酸(1,4-环己基二甲醇)酯	PCT		95　280
液晶聚酯Ⅰ型	LCP		250～350①
Ⅰ型			180～240①
Ⅲ型			64～230①

① 热变形温度（HDT），℃。

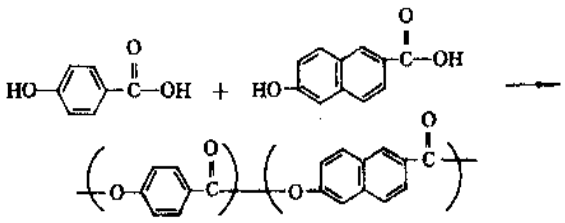
2.4.3. 液晶聚酯（LCP）

已商品化的LCP有三种类型，合成路线分别为[34]：

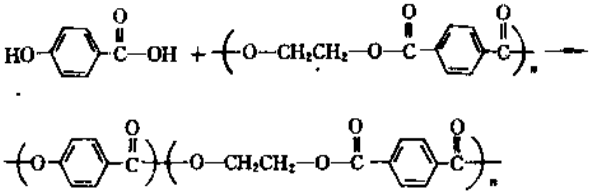
(1) Ⅰ型



(2) Ⅱ型



(3) Ⅲ型

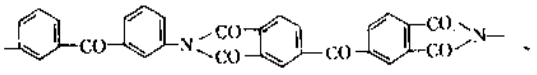
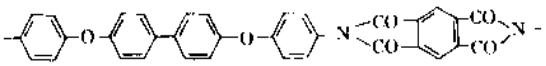
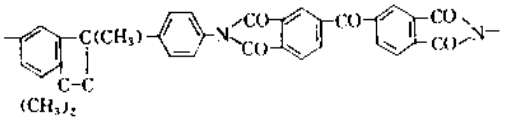
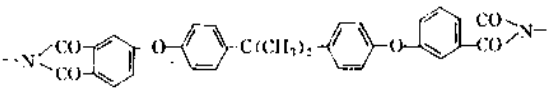
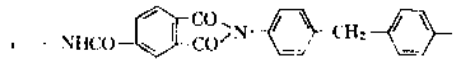


三种液晶聚酯中Ⅰ型耐热性最高、Ⅱ型力学性能最好、Ⅲ型价格最低。液晶聚酯的主要特点有：① 高强度、高模量、高冲击韧性，这是液晶聚酯具有自增强效应的结果；② 加工性好，由于液晶聚酯刚性链的取向，分子链不易缠结，故熔体粘度低；③ 可精密成型，液晶聚酯的线膨胀系数比其它塑料低一个数量级，与金属相当且成型收缩率、吸湿率低，有很好的尺寸稳定性[42]。

2.5. 热塑性聚酰亚胺

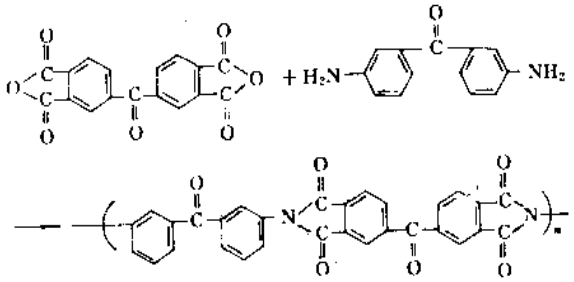
部分重要的热塑性聚酰亚胺见表7。

表7 热塑性聚酰亚胺

名称		化学结构	T_g,℃	T_m,℃
Larc热塑性聚酰亚胺	Larc-TPI		275	—
New热塑性聚酰亚胺	New-TPI		250	388
XU218热塑性聚酰亚胺	XU218PI		325	—
聚醚酰亚胺	PEI		217	—
聚酰胺酰亚胺	PAI		280	—

2.5.1. Larc热塑性聚酰亚胺（Larc-TPI）

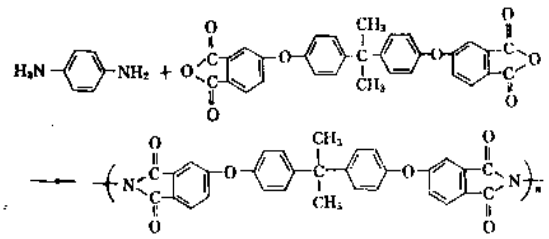
Larc-TPI的合成方法为[43]：



热塑性聚酰亚胺可以不经过任何化学反应而成型加工成最终制品，与热固性聚酰亚胺比较，加工性得到了很大改善，但耐热性有所降低。

2.5.2. 聚醚酰亚胺（PEI）

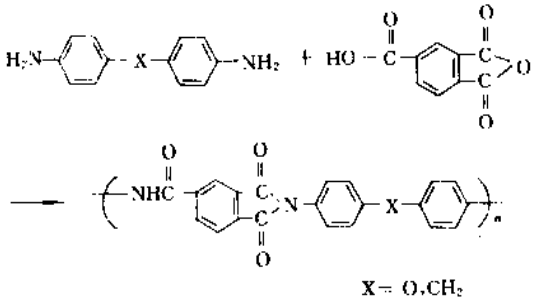
PEI是无定形树脂，合成路线为[2,18]：



在PEI分子链中，芳酰亚胺基团提供刚性，醚基提供了热熔加工特性。PEI具有优良的力学、介电、耐辐射、耐低温和耐磨性，阻燃和发烟量小[44,45]，但耐碱性差，有吸湿性，需高温成型加工。

2.5.3. 聚酰胺酰亚胺（PAI）

PAI为无定形树脂，合成路线为[2,19]：



X= O,CH_2

PAI具有较高的熔体粘度并在熔体可发生化学反应，因此限制了其利用提高温度减小粘度进行成型加工的可能性，PAI必须使用高速注射成型机进行成型加工。PAI熔体具有剪切敏感性，可使用低压缩比的螺杆挤出机制造棒状、膜或管状制品。PAI还可以进行固态后固化处理进一步提高强度和耐热性[46]。

3. 性 能

图4显示了部分通用塑料和工程塑料在力学性能（拉伸强度、冲击强度、弯曲模量、伸长率）、耐热性（熔点、玻璃化转变温度、热变形温度、UL长期使用温度）、加工性、价格等方面的相对位置[47]，工程塑料的物理机械性能数据见表8[6,8]。

工程塑料的聚集态结构有结晶性、液晶性和无定形三种，聚集态结构对性能影响的一般规律见表9[2,48,49]。

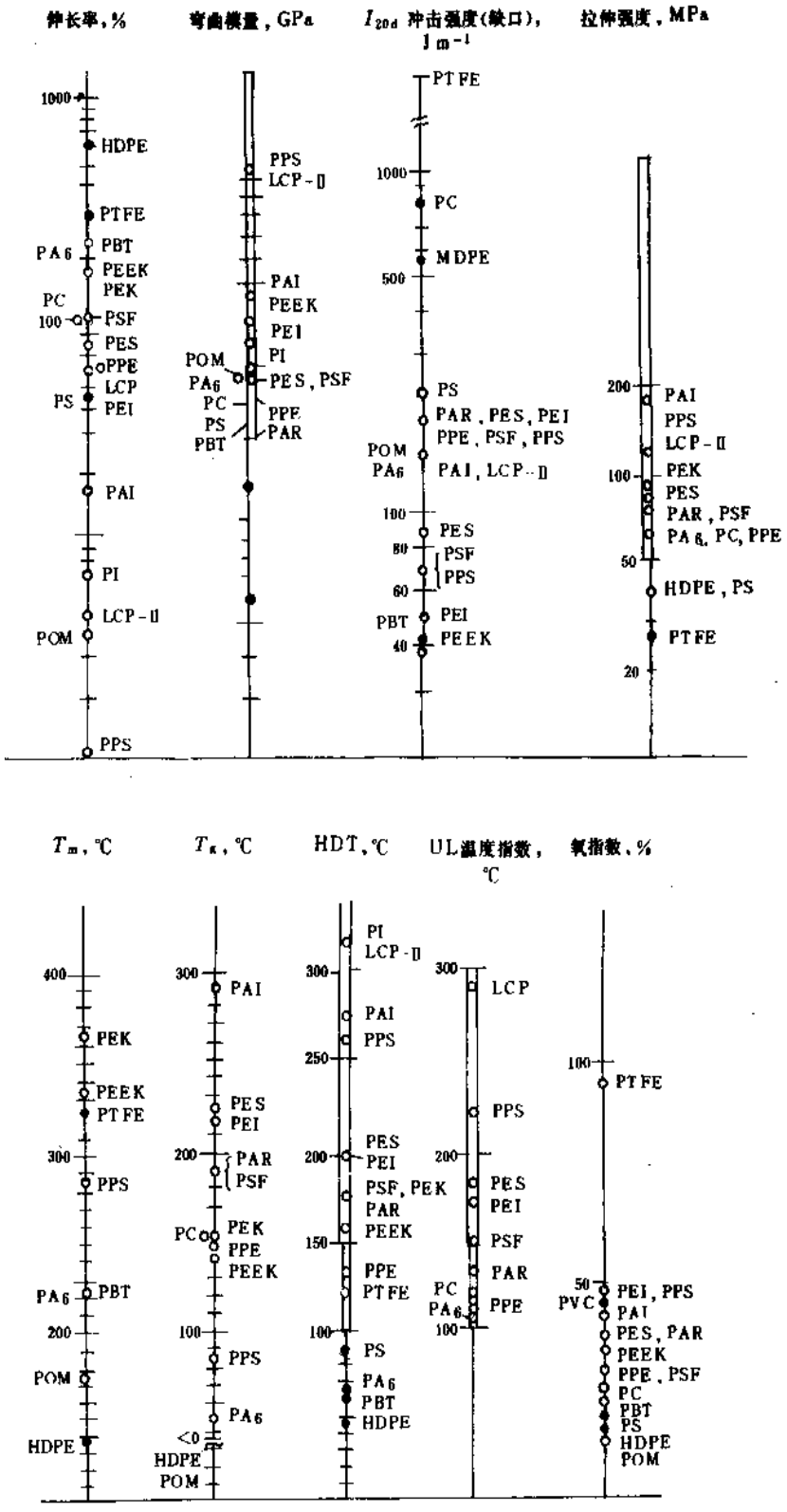


图 4　部分通用和工程塑料性能图示

一般来说，工程塑料的性能有4个特征[50]：① 在较宽的温度范围内有优良的机械强度；② 耐化学药品性、耐候性、长期耐热性能好；③ 加工性、尺寸稳定性好，可以制造高精度制品；④ 电绝缘性好。

表 8 部分工程塑料的物理机械性能

性能	PA6	PA66	PBT	POM	PC	改性PPE	PSF	PES	PAR	PPS	PEEK	PAI	PEI
拉伸强度，MPa	82	83	55	65	61	65	72	86	71.5	67	94	190	107
断裂伸长率，%	140	60	7200	50	110	60	70	60	60	1.6	50	12	60
弯曲强度，MPa	105	115	81	91	92	90	100	132	80	98	173	216	148
弯曲模量，GPa	2.65	2.95	2.4	2.7	2.25	2.5	2.7	2.7	1.9	3.9	3.7	4.67	3.37
Izod 冲击强度（缺口），J/m	44.1	53.9	44.1	68.6	931	264.6	68.6	84.3	196	24.5	83.3	135.2	49
洛氏硬度	R120	R120	R119	R115	R120	R118	R120	M88	R125	R123	M99	E91	M109
Tabor 磨耗，mg/10^3转	7	7	8	14	13	20	—	20	—	—	7	12	10
摩擦系数（对钢）	0.14	0.14	0.13	0.15	0.33	0.33	—	-	—	—	—	—	0.20
线膨胀系数，10^{-5}/℃	9	9	9	10	5.6	6.0	—	5.5	—	2.5	4.7	4.0	5.6
体积电阻，Ω	10^{15}	10^{15}	10^{16}	10^{14}	4×10^{16}	10^{16}	10^{16}	10^{17}	10^{16}	10^{16}	10^{16}	10^{16}	10^{17}
介电强度，kV/mm	20	23	17	20	16	20	17	16	34	15	19	23.6	33
介电常数（10^6Hz）	4	3.1	3.2	4	2.85	3	3.1	3.7	3.0	3.1	3.3	3.4	3.2
耐弧性，s	180	180	180	240	120	75	39	70	130	—	—	0.006	128
相对密度	1.14	1.14	1.31	1.41	1.20	1.05	1.24	1.37	1.21	1.34	1.32	1.40	1.27
吸水率，%			0.1	0.22	0.15	0.07	0.3	0.43	0.25	0.02	0.14	0.19	0.25
燃烧性（UL94）	V-2	V-2	HB	—	V-2	—	HB	V-0	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0

3.1. 力学性能

评价有机高分子材料性能高低的指标见表10[51]，工程塑料属于高强度、高模量的材料，可以广泛应用于工业领域。

表 9 聚集态结构对性能的影响

性能	结晶性	液晶性	无定形
耐化学药品性	优	优	劣
透光率	劣	劣	优
尺寸稳定性	劣	优	好
熔体流动性	好	优	劣
成型收缩率	高	低	低
抗冲击性	好	优	优
耐疲劳性	优	优	好
刚性	优	优	好

表 10 有机高分子材料性能高低的评价指标

性能	高	中	低
拉伸强度，MPa	>50	50～20	<20
拉伸模量，GPa	>1.8	1.8～0.7	<0.7
断裂伸长率，%	>70	70～5	<5

3.2. 耐热性

工程塑料的热性能可用 T_g、T_m 表示，而长期耐热性可用1.86MPa 荷重下的热变形温度(HDT)和在静态条件下暴露11000h 时性能保持50%的 UL 长期使用温度(T_{UL})表示。工程塑料及其玻璃纤维复合材料的长期耐热性见表11[51]。

3.3. 成型加工性

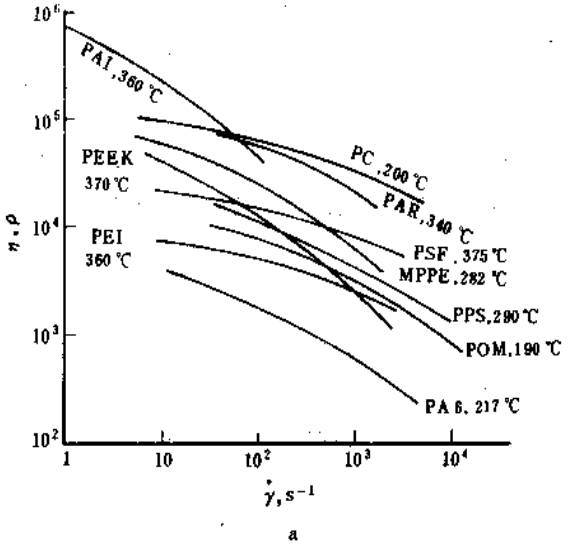
工程塑料可用注射、挤出、吹塑、模压等方法成型加工成有立体形状或管、棒、膜状制品。图5为部分工程塑料的流变行为[52]，表12为工程塑料的注射成型工艺条件[6,8]。

表 11 工程塑料及玻璃纤维复合材料的耐热性

树脂名称	HDT，℃		T_{UL}，℃	
	工程塑料	复合材料	工程塑料	复合材料
PA6	63	190	105	115
PA66	70	240	105	125
POM	123	163	80	100
PBT	58	210	120	140
PET	—	235	—	150
改性 PPE	130	140	100	110
PC	135	145	110	130
PAR	164	167	150	160
PSF	175	185	150	160
PPS	138	260	180	200
PEI	200	210	170	180
PES	210	216	180	190
PAI	274	275	220	230
PEEK	150	300	240	240

表 12　部分工程塑料的注射成型工艺条件

工　艺	PA6	PA66	PBT	POM	PC	改性PPE	PSF	PES	PAR	PPS	PEEK	PAI	PEI
成型收缩率，%	1.6	—	0.8	2.0	0.7	0.7	0.5	0.6	0.8	—	1.0	0.5	1.6
树脂温度，℃	240	250	250	190	280	260	350	370	370	320	400	360	410
模具温度，℃	50	60	50	60	70	100	130	160	130	150	180	>200	200
注射压力，MPa	80	—	100	90	—	120	90	90	100	60	100	200	80
注射速度	—	—	—	—	—	—	中	中	快	快	快	快	中
成型周期	—	—	—	—	—	—	中	中	中	短	长	中	中
预干燥，℃×h	75×6	75×6	150×4	100×3	120×3	—	150×3	150×3	140×6	140×3	150×3	120×8	200×6



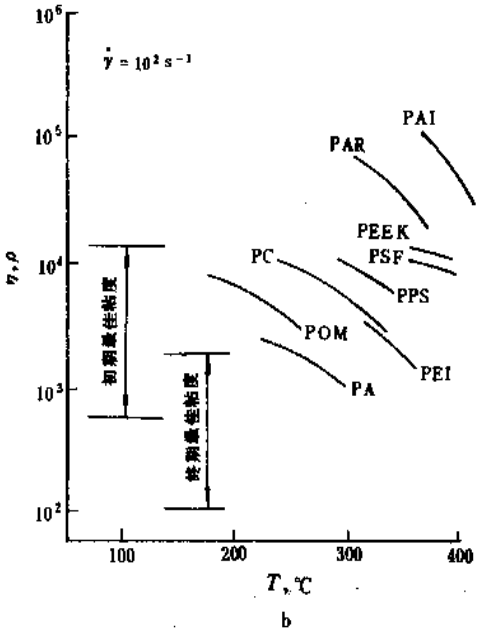


图 5　部分工程塑料的粘度特征

a. 与剪切速率的关系；b. 与温度的关系

4. 改　性

一般来说，工程塑料的耐热性和成型加工性、冲击韧性和刚性是相互矛盾的性能，不易兼得[53,54]。设计和开发一个综合性能优异的工程塑料新品种，需要消耗大量人力、物力和时间。为了满足市场多样化需求、提高投资效率，充分利用现有材料制备新的共混或复合材料所需开发费用少、所需时间亦短。工程塑料共混和复合材料是含工程塑料的多组分多相材料，由于它取各个单一材料的长处，从而具有较优良的综合性能，日益受到重视[55]。共混和复合是工程塑料改性的两个最重要的技术手段。

4.1. 共混改性技术

高分子共混材料的设计与技术见图6[56]。作为工业用途使用的工程塑料共混材料，要求共混组分能对性能产生如图7所示的协同效应或称物性相乘效应[54]。协同效应的产生主要取决于组分间的相容性，改善或提高共混体系相容性的5种方法见图8[57]，目前应用最多的是利用增容剂可以降低组分间界面张力、促进或增强相间粘合性、稳定分散相结构和控制分散相尺寸的作用[58]。已经商品化的工程塑料共混材料见表13[58]。

4.1.1. 弹性体和非弹性体增韧工程塑料

用橡胶类弹性体作为增韧剂改性工程塑料已在工业化方面取得了很大成功，橡胶增韧的机理不在于橡胶粒子本身吸收能量，而是橡胶粒子在塑料基体中作为应力集中体引发基体的剪切屈服和银纹化，促使基体发生脆-韧性转变，从而因基体本身的塑性能吸收而使材料的韧性提高[60]。

橡胶增韧工程塑料还存在一些缺点，如刚性、强度、耐热性和加工性都有不同程度的降低。为了解决这些缺

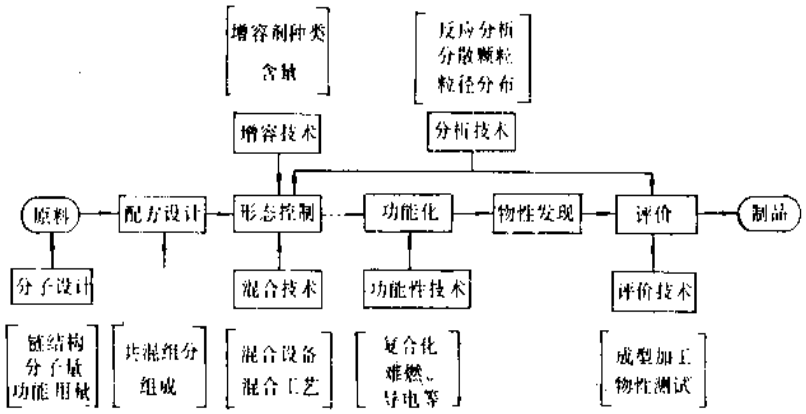


图 6 共混材料的设计与技术

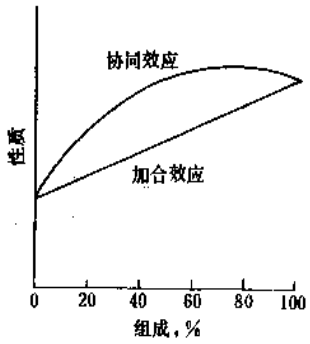


图 7 共混体系协同效应示意图

点，出现了用非弹性体（称为有机刚性填料）增韧的新概念，即利用脆性塑料如 PS、PMMA、SAN 增韧 PC、PA 等[60~62]。增韧机理为非弹性体在塑料基体应力的作用下发生塑性形变吸收塑性能。这种增韧技术可以在增韧的同时提高材料的强度、刚性和耐热性，且不降低加工性。

4.1.2. 高分子液晶增强工程塑料

有两类方法可利用刚性棒状具有自增强效应的高分子液晶增强工程塑料，一类是热致性高分子液晶增强工程塑料，称为“原位”复合材料，即利用高分子液晶的易成纤性，在与工程塑料的混合过程中高分子液晶能形成微纤存在于工程塑料中达到增强的目的[63~65]。另一类是溶致性高分子液晶增强工程塑料，称为“分子”复合材料，即利用溶剂使组分尽可能达到分子级分散水平[66~68]。高分子液晶增强工程塑料的界面粘合性优于纤维增强体系，组分间的膨胀系数的差别小且高分子液晶尽可能细密的分散仍可保持其刚性又可有效阻止基体裂纹的发展，因而有较好的增强效果[69]。单轴取向的聚对亚苯基苯并二噻唑（PBT）/聚苯并咪唑（ABPBI）分子复合材料（30/70）的模量为65GPa，已达连续碳纤维增强树脂基复合材料和铝材的水平[70,71]。

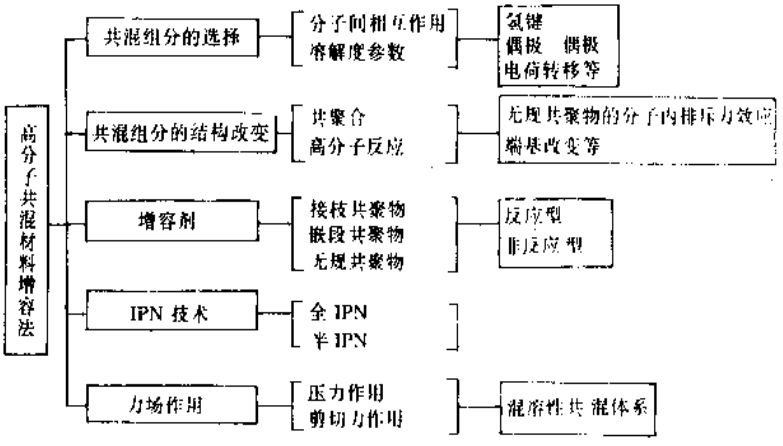


图 8 高分子共混材料增容方法

表 13　工程塑料共混材料

共混材料	生产公司	商品名	主要性能
PPO/PS	GE	Noryl	耐热性、韧性、加工性、低成本
PPO/PA	GE	Noryl GTX	耐热性、耐化学药品、低吸湿、尺寸稳定性
PPO/PBT	GE	Gemax	耐热性、加工性、尺寸稳定性、A级表面
PA/弹性体	Du pont	Zytel ST	韧性、耐疲劳性、耐化学药品、耐热性
	Hoechst Celanese	Nylon 7000	
	Allied	Capron	
	EMS-American	Grilon	
PA/ABS	Monsanto	Triax 1000	耐热性、耐化学药品、加工性、低温冲击性、低成本
PA/PE	Du pont	Selar RB	耐热性、耐化学药品、耐磨耗性、气体阻隔性
PC/ABS	Monsanto	Triax 2000	耐热性、加工性、低温冲击性
	Dow	Pulse	
	Mobay	Bayblend	
PC/PBT	GE	Xenoy	韧性、刚性、耐化学药品
PC/PET	Mobay	Makroblend	低温冲击性、耐化学药品、耐紫外线
PC/热塑性聚氨脂	Mobay	Texin	刚性、耐磨耗性、低温冲击性
PET/弹性体	Du pont	Rynite SST	刚性、韧性、耐热性、耐化学药品
	GE	Valox VCT	
	Hoechst Celanese	Duraloy	
	Mobay	Pocan	
PET/PBT	GE	Valox	耐热性、快速模压成型、低成本
POM/弹性体	Du pont	Delrin	刚性、韧性、耐疲劳性、耐磨耗性
	Hoechst Celanese	Duraloy	
PSF/ABS	Amoco	Mindel	加工性、耐热性、低成本、可电镀
PEEK/PES	ICI	Victrex	耐热性、加工性、低价格、韧性

4.1.3.　工程塑料共混体系的反应增容

反应增容是在加工过程中使共混体系组分间发生化学反应[72]，“原位”生成接枝或嵌段共聚物作为增容剂，有效地提高共混体系的相容性，从而制备出性能优异的工程塑料共混材料。有三种可利用反应增容技术制备工程塑料共混材料的方法[73]：① 利用具有反应基团的共混组分，如PC/PAR间的酯交换反应、马来酸酐接枝聚烯烃/尼龙间的化学反应；② 填加高分子反应性增容剂，如在PC/PA共混体系中加入马来酸酐-烷氧共聚物[74]；③ 通过低分子量反应性化合物促进共混组分间生成共聚物或发生交联反应，如在PPE/PA共混体系中加入含反应性基团的有机硅。利用反应增容技术已经工业化生产了系列超韧尼龙产品[75~76]。目前反应性增容剂的分子设计、合成、工业化生产和应用取得了很大进展，已经形成了新的产业，可以根据不同共混体系的要求提供不同品种、型号的反应性增容剂[67,77~79]。

4.2.　复合改性技术

工程塑料可用微粒（无机填料等）或纤维（玻璃纤维、碳纤维等）作为增强剂进行复合改性，增强剂对工程塑料改性的一般效果见表14[53]。复合材料的特点是[55]：① 增强剂具有较高的强度和模量，基体可以起传递应力的作用，通过复合可以获得结构密实、高强度、高模量、轻型化材料；② 基体有许多优异的物理、化学和加工性能，增强剂可以起到增进基体其它性能如抗张、抗蠕变、抗撕裂的作用；③ 降低成本。

表 14　增强剂的作用

性　能	无机填料	玻璃纤维	碳纤维
力学性能			
拉伸强度	增加	增加	大幅度增加
断裂伸长率	减少	减少	减少
弯曲模量	增加	增加	大幅度增加
冲击强度	减少	增加	增加
Tabor 磨耗	增加	增加	增加
耐热性			
热变形温度	增加	增加	增加
线膨胀系数	减少	减少	减少
其它性能			
相对密度	增加	增加	增加
吸水率	减少	减少	减少
成型收缩率	减少	减少	减少
各向异性	减少	增加	增加
价格	减少或增加	增加	增加

4.2.1. 微粒填充工程塑料

许多无机或有机填料如碳酸钙、云母、高岭土、钛白粉、炭黑、玻璃珠可填充工程塑料以提高刚性、耐热性和降低成本[80]。还有一些填料如磁石、金属粉可填充并赋予工程塑料以导磁、导电等特殊功能[81,82]。在复合材料制备工艺中，为了增进填料与工程塑料间的界面粘合性，需要对填料进行表面处理，方法有[83~86]：低温等离子体处理、偶联剂处理、聚合物涂层、"原位"聚合或增强反应注射成型、填充母料技术。

4.2.2. 纤维增强工程塑料

许多纤维如玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维、超高分子量聚乙烯纤维、陶瓷纤维、铝纤维、晶须可作为工程塑料的增强剂[87]，增强效果除了取决于纤维种类、含量、长度分布、取向分布、纤维与基体的界面粘合性外，还取决于工程塑料的聚集态结构[88~90]。例如纤维对结晶性工程塑料的热变形温度可提高近100℃，而对无定形工程塑料只能提高约10℃（见表11）；纤维对结晶性工程塑料拉伸强度的提高程度大于对无定形工程塑料的，而对抗蠕变性能，纤维对无定形工程塑料的提高效果优于对结晶性工程塑料的。一般碳纤维的增强效果比玻璃纤维高30~80%。按照纤维形态，可分为非连续纤维（包括短切和长纤维）和连续纤维（包括单向和编织物）增强工程塑料复合材料，纤维长度与复合材料性能的关系见表15[91]。

表15 纤维长度对复合材料性能的影响

性能	短纤维	非连续长纤维	连续纤维
机械强度	相同		
耐冲击性	劣		优
长期耐久性	一般		优
外观	良		劣
加工成型性	一般		优
纤维流动性	优		劣
纤维取向性	易		难

短纤维增强工程塑料注射成型制品中纤维长度小于2mm，平均长度约0.4~0.5mm[92]，以玻璃纤维增强为主，其性能见表16[6,8]。80年代开发了非连续长纤维（10~13mm）增强工程塑料复合材料，可明显提高刚性、压缩强度、弯曲强度、耐蠕变性，尤其是可大幅度提高冲击强度[93~95]。由于非连续长纤维技术能更好发挥增强剂的效率，代表了注射成型纤维复合材料的发展方向。

连续纤维增强工程塑料复合材料中纤维为直接承载体，决定了材料的性能、成本。基体起粘合纤维的作用，传递应力，决定了材料的承受温度和使用的化学环境[96]。以碳纤维、芳纶纤维等高级增强剂增强的特种工程塑料属先进复合材料，是当前新材料高技术领域研究与开发的重点[97,98]。

表16 玻璃纤维增强工程塑料复合材料的物理机械性能

性　能	PA6	PA66	PBT	POM	PC	改性PPE	PSF	PAR	PPS	PEEK	PAI	PEI
玻纤含量，%	30	30	30	25	30	30	30	15	30	30	30	30
拉伸强度，MPa	155	175	135	130	130	115	110	105	155	160	199	163
断裂伸长率，%	4	7	5.5	3	5.5	5	2	10	3	2.2	5	3
弯曲强度，MPa	225	250	180	200	180	140	160	110	239	238	325	235
弯曲模量，GPa	8.2	8.3	8.0	7.7	7.0	7.7	7.7	3.9	10.6	10.5	11.3	8.47
Izod冲击强度（缺口），J/m	88.2	93.1	88.2	88.2	156.8	117.2	78.4	127.4	745	96	105.8	98
洛氏硬度	R121	R120	R120	M75	R120	M93	M85	R122	R122	M103	E94	M125
Tabor磨耗，mg/10^3转	14	24	25	40	33	35	—	—	—	—	—	—
摩擦系数（对钢）	0.35	0.4	0.15	0.15	0.4	0.3	—	—	—	—	—	0.29
线膨胀系数，10^{-5}/℃	3	3	3	6	1.9	2.5	2.5	4.0	—	2.2	1.6	2.0
体积电阻，Ω	10^{15}	10^{15}	10^{16}	10^{14}	4×10^{16}	10^{17}	10^{17}	10^{16}	10^{16}		10^{16}	0
介电强度，kV/mm	4	18	20	22	24	21	19	36	15	—	—	30
介电常数（10^5Hz）	0.02	0.02	3.4	5	3.3	3	3.7	—	3.4	—	—	—
耐弧性，s	130	110	130	136	120	107	120	100	0.001	—	—	85
相对密度	1.48	1.37	1.52	1.61	1.48	1.27	1.49	1.32	1.55	1.49	1.57	1.51
吸水率，%			0.07	0.15	0.15	0.06	0.2	0.21	0.01	0.06	0.22	0.18
燃烧性（UL94）	HB	HB	HB	—	V-0	—	V-0	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0

5. 经济与市场

工程塑料的经济与市场以五大通用工程塑料为主体体现。1988年五大通用工程塑料在美国、欧洲、日本等的生产能力和产量见表17[99]，平均年增长率为8%[100]。特种工程塑料1987年的世界产量及1985～1995年增长率预测见表18[100,101]。

工程塑料的价格主要取决于耐热性和市场规模，其关系见图9（市场规模系日本市场）[102]。一般来说，价格与耐热性成正比，与市场规模成反比[103,104]。

表17　通用工程塑料1988年的生产能力和产量（万吨）

名称＼国别		美国	欧洲	日本	其它国家	合计
PA	生产能力	29.1	43.3	14.9	—	90.3
	产量	26.8	33.2	15.1	—	75.1
POM	生产能力	12.5	11.5	12.7	2.1	38.8
	产量	11.8	10.0	11.0	1.1	33.9
PC	生产能力	30.8	18.5	8.5	—	57.8
	产量	28.3	17.0	8.6	—	53.9
PPE	生产能力	14.1	7.8	9.7	—	31.6
	产量	11.1	5.8	5.7	—	22.6
聚酯	生产能力	10.0	—	—	—	10.0
	产量	—	—	—	—	—

表18　特种工程塑料1987年的产量和1985～1995年增长率预测

名　称	产量，万吨	年增长率，%
PSF	0.9	11.5
PES	0.35	18
PEI	0.15	40
PAI	0.05	
PAR	0.2	22
PPS	1.1	15
PEEK	0.04	26
PEK	0.01	—
合计	2.8	

工程塑料主要应用于汽车、电气、电子、机械、精密仪器仪表、航空航天、建筑等工业领域和日用制品[105～108]，在节能、代替金属、陶瓷、玻璃、木材等传统材料、降低成本和轻量化方面具有广阔的市场，在耐温、防腐、减摩及高新技术领域的应用发挥着重要作用（见表19）[13,28,36,44,46,49,109,110]。

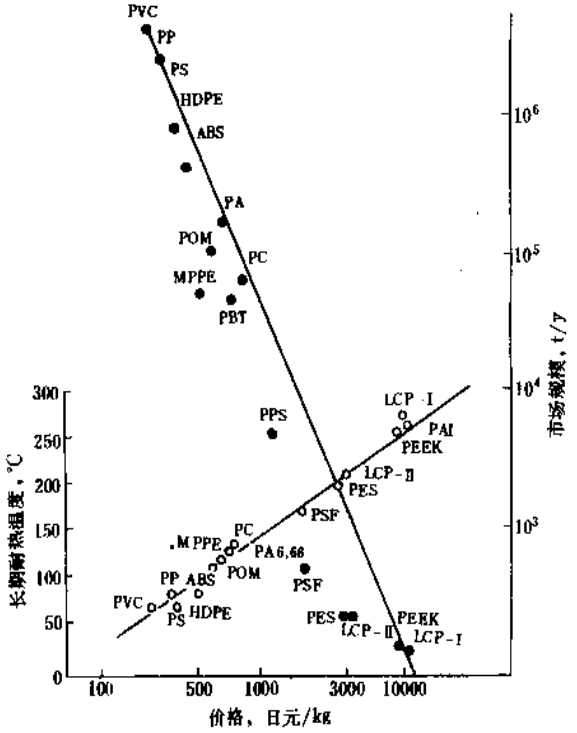


图9　一些塑料的价格与耐热性、市场规模的关系

表19　部分工程塑料的应用例

品种	应用领域	制　品	要求性能
PSF	轻工	饮料配料器	耐热性、耐水解性
	电子	印刷线路板	介电性
	医用	外科手术盘	可消毒性
	机械	泵壳	耐腐蚀性、机械强度
	化工	气体分离膜	气体渗透性和选择性
PES	医用	超滤膜	可消毒性、耐化学药品
	电子	印刷线路板	尺寸稳定性、耐热性
	汽车	轴承箱	力学性能
	机械	齿轮	力学性能
PEEK	汽车	轴套	力学性能
	机械	热水泵体、齿轮	力学性能、耐热性
	电子	电线涂覆	耐辐射性、耐化学药品
PAR	电子	联结器	耐热性
	能源	太阳能收集器	耐紫外光线
LCP	通信	光纤包覆	低线膨胀率、低热收缩率
	电子	集成电路封装	易加工性
	机械	办公机器配件	耐蠕变性
PPS	电子	联结器	耐热性、阻燃性
	机械	泵体、阀片	耐腐蚀性、力学性能
	汽车	柴油机活塞冷却嘴	耐高温、耐腐蚀性
PEI	汽车	热交换器元件	耐热性、耐蠕变性
	电子	印刷线路板	尺寸稳定性
PAI	电子	联结器	耐热性
	机械	泵壳	力学性能

工程塑料已经发展了40年，取得了巨大进展，主要表现在[9,53,111~113]：① 五大通用工程塑料持续稳定地发展，市场前景广阔；② 特种工程塑料品种形成了多样化竞争的局面，满足了高新技术的特殊需求；③ 成型加工技术不断创新，开发了大型和立体化吹塑成型、控制内压、注射-压缩、复层、气体支援、低压、精密注射成型、反应加工、计算机辅助设计、超拉伸成型等；④ 共混和复合材料的开发引人注目，工业化了一大批超韧性、高刚性、高强度和功能性新材料。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 9, pp. 118~137, 1980.

[2] *Plastics Technology*, **34**(6), 213~217(1988).

[3] *Modern Plastics International*, **20**(1), 35~45(1989).

[4] 威文定，合成树脂及塑料，2，48~52(1989)。

[5] Clagett, D. C., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 6, pp 94~131, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1986.

[6] 安田武夫，工業材料，**36**(14)，85~99(1988).

[7] 座談会，工業材料，**37**(6)，1~11(1989).

[8] 歲田重厚，プラスチックス，**39**(12)，18~29(1988).

[9] 座談会，プラスチックスエージ，**37**(1)，147~172(1991).

[10] Staniland, P. A. in Allen, S. G. and Bevington, J. C. (eds), "Comprehensive Polymer Science: Step Polymerization", vol. 5, pp. 483~497, Pergamon Press, Oxford, 1989.

[11] Blundell, D. J. and Newton, A. B., *Polym.*, **32**(2), 308~313(1991).

[12] Medellin-Rodriguez, F. J. and Philips, P. J., *Polym. Eng. Sci.*, **30**(14), 860~869(1990).

[13] Rigby, R. B., in Margolis, J. M. (ed.), "Engineering Thermoplastics: Properties and Applications", pp. 299~314, Mercel Dekker Inc., New York, 1985.

[14] 綾敏彦，機能材料，**8**(3)，53~59(1988).

[15] Chang, I. Y., *SAMPE Q.*, **19**(4), 29~34(1988).

[16] CN-GK 851-08751(1987年6月3日)，张海春、陈天禄、袁雅桂(中国科学院长春应用化学研究所)。

[17] 高野菊雄，合成树脂，**36**(11)，8~14(1990).

[18] Geibel, J. F. and Campbell, R. W., in Allen, S. G. and Bevington, J. C. (eds), "Comprehensive Polymer Science: Step Polymerization", vol. 5, pp. 543~560, Pergamon Press, Oxford, 1989.

[19] 今井淑夫，機能材料，**9**(3)，14~23(1989).

[20] 西崎克己，工業材料，**36**(6)，18~25(1988).

[21] 吕亚非、李瑞珊、何一飞，高分子材料科学与工程，(5)，87~89(1990)。

[22] 曾汉民、何国仁，中国科学，**B**(4)，289~294(1983)。

[23] Shue, R. S., "Materials-Pathway to the Future", Science of Advanced Materials and Process Engineering Series, vol. 33, pp. 626~633, Society for Advanced Matenals and Process Engineering, 1988.

[24] Shue, R. S., Walker, J. H., Dix, J. S. and Brady, D. G., *Plast. Eng.*, **39**(4), 37~39(1983).

[25] Gomez, M. A. and Tonelli, A. E., *Polym.*, **32**(5), 796~801(1991).

[26] Tabor, B. J., Mayer, E. P. and Boon, J., *Eur. Polym J.*, 7(8), 1127~1133(1971).

[27] 工程材料实用手册编辑委员会，《工程材料实用手册》，第5卷，169~173页，中国标准出版社，北京，1989年。

[28] Harris, J. E., in Margolis, J. M. (ed.), "Engineering Thermoplastics: Properties and Applications", pp. 177~200, Mercel Dekker Inc., New York, 1985.

[29] 工程材料实用手册编辑委员会，《工程材料实用手册》，第5卷，163~166页，中国标准出版社，1989年。

[30] 吴忠文、于洪洋、那辉、陈风琴，工程塑料应用，(3)，23~29(1986)。

[31] 工程材料实用手册编辑委员会，《工程材料实用手册》，第5卷，166~168页，中国标准出版社，北京，1989年。

[32] CN-GK 851-01721(1986年9月24日)，刘克静、张海春、陈天禄(中国科学院长春应用化学研究所)。

[33] 范广宇、刘克静，高分子材料科学与工程，(2)，103~107(1992)。

[34] 安田武夫，工業材料，**38**(6)，109~117(1990).

[35] Dean, B. D., Matzner, M. and Tibitt, J. M., in Allen, S. G. and Bevington, J. C. (eds), "Comprehensive Polymer Science: Step Polymerization", vol. 5, pp. 317~329, Pergamon Press, Oxford, 1989.

[36] Maresca, L. M. and Robeson, L. M., in Margolis, J. M. (ed.), "Engineering Thermoplastics: Properties and Applications", pp. 255~281, Mercel Dekker Inc., New York, 1985.

[37] 陈力生、刘同明、漆宗能，高分子通报，(1)，40~43(1989)。

[38] Cakmak, M., Wang, Y. D. and Simhambhatla, M., *Polym. Eng Sci.*, **30**(12), 721~733(1990).

[39] 钱诗杰、周贵恩、周衡琴，高分子材料科学与工程，(5)，32~36(1989)。

[40] Buchner, S., Wiswe, D. and Zachmann, H. G., *Polym.*, **30**(3), 480~488(1989).

[41] Ishiharada, M., Hayashi, S. and Saito, S., *Polym.*, **27**(3), 349~352(1986).

[42] 吕亚非，新型碳材料，(3~4)，59~63(1991)。

[43] Bystry-King, F. A. and King, J. J., in Margolis, J. M. (ed.), "Engineerikg Thermoplastics: Properties and Applications", pp. 315~333, Marcel Dekker Inc., New York, 1985.

[44] Serfaty, I. W., in Margolis, J. M. (ed.), "Engineering Thermoplastics: Properties and Applications", pp. 283~297, Marcel Dekker Inc., New York, 1985.

[45] 工程材料实用手册编辑委员会，《工程材料实用手册》，第5卷，180~182页，中国标准出版社，北京，1989年。

[46] Billerbeck, C. J. and Henke, S. J., in Margolis, J. M. (ed.), "Engineering Thermoplastics: Properties and Applications", pp. 373～381, Marcel Dekker Inc., New York, 1985.
[47] 坂本国輔, 機能材料, 10(2), 5～11(1990).
[48] 藤原健一, プラスチックス, 41(1), 145～150(1990).
[49] Rigby, R. B., in Margolis, J. M. (ed.), "Engineering Thermoplastics: Properties and Applications", pp. 235～253, Marcel Dekker Inc, New York, 1985.
[50] 神谷俊児, Japan Energy & Technology Intelligence, 36(7), 94～99(1988).
[51] 田中千秋, プラスチックスエージ, 35(4), 146～151(1989).
[52] 日本塑料加工学会, 工業材料, 35(7), 4～199(1987).
[53] 編集部, プラスチックス, 41(11), 8～13(1990).
[54] 井手文雄, 高分子, 38(9), 886～889(1989).
[55] 徐僖, 大自然探索, 4(11), 3～9(1985)。
[56] 長岡健二, 御旅屋瑛一, 上野捷二, プラスチックス, 42(7), 89～99(1991).
[57] 秋山三郎, 表面, 29(1), 35～45(1991).
[58] 田中千秋, 渡辺昭彦, 繊維学会誌, 47(5), 251～255(1991).
[59] Uihlein, J., *Mod Plast.*, 68(11), 15～17(1991).
[60] 李东明, 漆宗能, 高分子通报, (5), 1～8(1990)。
[61] Kurauchi, T. and Ohta, T., *J. Mater. Sci.*, 19(5), 1699～1709(1984).
[62] 藤田祐二, Koo, K. K., Angola, J. C., 井上隆, 酒井哲也, 高分子论文集, 43(3), 119～131(1986).
[63] 谢萍, 何嘉松, 高分子通报, (2), 21～25(1988)。
[64] Kiss, G., *Polym Eng Sci.*, 27(6), 410～423(1987).
[65] Bassett, B. R. and Yee, A. F., *Polym Compos*, 11(1), 10～18(1990).
[66] 陈雨萍, 漆宗能, 化学通报, (5), 1～8(1990)。
[67] Takayanagi, M., in Sedlacek, B. (ed.), "Polymer Composites" pp. 3～18, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1986.
[68] Hwang, W. F., Wiff, D. R., Benner, C. L. and Helminiak, T. E., *J. Macromol Sci. Phys. Ed.*, B22 (2), 231～257 (1983).
[69] 吕亚非, 廖卓然, 柳百坚, 朱震宇, 李相魁, 北京化工学院学报, 18(2), 12～17(1991)。
[70] 高柳素夫, 高分子, 38(9), 877(1989).
[71] 吴大诚, 谢新光, 徐建军著, 《高分子液晶》, 325页, 四川教育出版社, 1988年。
[72] 井上公雄, 高分子, 38(9), 900(1989).
[73] Xanthos, M. and Dagli, S. S., *Polym. Eng. Sci.*, 31(13), 929～935(1991).
[74] 佐藤二喜, 秋山三郎, 本多進, 高分子論文集, 47(4), 435～440(1989).
[75] Gaylord, N. G., *CHEMTECH*, 19(7), 435～440(1989).
[76] 千葉一正, プラスチックスエージ, 34(2), 128～133 (1988).
[77] 小林力夫, プラスチックス, 40(12), 98～107(1989).
[78] 東貴四郎, プラスチックス, 41(2), 90～97(1990).
[79] 村井六郎, 合成樹脂, 37(2), 2～8(1991).
[80] Ferrigno, T. H., in Katz, H. S. and Milewski, J. V. (eds), "Handbook of Fillers for Plastics", pp. 8～61, Van Nostrand Reinhold Inc., New York, 1987.
[81] Sussman, V., in Katz, H. S. and Milewski, J. V. (eds), "Handbook of Fillers for Plastics", pp. 245～270, Van Nostrand Reinhold Inc., New York, 1987.
[82] 岩井功, プラスチックスエージ, 34(5), 131～134 (1988).
[83] 宫晓颐, 徐僖, 粘接, 7(5), 1～8(1986)。
[84] 岳名正, 塑料, (4), 3～9(1989)。
[85] 中條澄, プラスチックスエージ, 38(1), 184～192 (1992).
[86] Collyer, A. A. and Clegg, D. W., in Clegg, D. W. and Collyer, A. A. (eds), "Mechanical Properties of Reinforced Thermoplastics", pp. 1～27, Elsevier Applied Science Publicashers Ltd., 1986.
[87] Rayson, H. W., McGrath, G. C. and Collyer, A. A., in Clegg, D. W. and Collyer, A. A. (eds). "Mechanical Properties of Reinforced Thermoplastics", pp. 30～64, Elsevier Applied Science Publicashers Ltd., 1986.
[88] Goettler, L. A., in Clegg, D. W. and Collyer, A. A. (eds), "Mechanical Properties of Reinforced Thermoplastics", pp. 151～204, Elsevier Applied Science Publicashers Ltd., 1986.
[89] Keurleber, R. H., Klein, H. G. and Wimmer, H. W., *Kunstst.*, 79(12), 1311～1316(1989).
[90] Carling, M. J. and Williams, J. G., *Polym. Compos*, 11 (6), 307～313(1990).
[91] 佐橋章, プラスチックス, 40(3), 18～25(1989).
[92] 越本勝, プラスチックス, 40(3), 44～50(1989).
[93] Crosby, J. M., "Materials-Pathway to the Future", Science of Advanced Materials and Process Engineering Series, vol. 33, pp. 1295～1306, Society for Advanced Materials and Process Engineering, 1988.
[94] 吕亚非, 张凤英, 纤维复合材料, 9(2)49～52(1992)。
[95] Zettler, M. and Doring, E., *Kunstst.*, 79(9), 797～803 (1989).
[96] 科技导报, (3), 81～86(1986)。
[97] 沈曾民, 吕亚非, 王惠琼, 李瑞珊, 玻璃钢/复合材料, (5), 39～46(1989)。
[98] 孔庆宝, 纤维复合材料, 9(1), 1～8(1992)。
[99] 内山輝幸, 化学経済, 38(4), 123～128(1991).
[100] Bussink, J., in Lemstra, P. J. and Kleintjens, L. A. (eds), "Integration of Fundamental Polymer Science and Technology 3", pp. 43～52, Elsevier Science Publishers Ltd., London, 1989.

[101] 編集部,プラスチックスエージ,37(12),219(1991).
[102] 杉江敏典,プラスチックス,42(1),123～133(1991).
[103] 中條澄,プラスチックスエージ,34(2),167～174(1988).
[104] 中條澄,プラスチックスエージ,34(3),180～188(1988).
[105] 編集部,化学経済,37(5),42～47(1990).
[106] 編集部,化学経済,37(7),84～89(1990).
[107] 編集部,化学経済,37(8),81～84(1990).
[108] 編集部,化学経済,37(10),84～93(1990).
[109] Brady,D. G. and Hill,H. W. ,in Margolis,J. M. (ed.), "Engineering Thermoplastics:Properties and Applications", pp. 201～234,Marcel Dekker Inc. ,New York,1985.
[110] 大薬幸徳,プラスチックス,43(1),128～131(1992).
[111] 高野菊雄,合成樹脂,37(11),2～8(1991).
[112] 安田武夫,工業材料,35(6),41～55(1987).
[113] 大柳康,繊維学会誌,47(5),244～250(1991).

gongye fangmeiji

工业防霉剂　Industrial Antimicrobal Agents

徐炳祥　中国人民解放军第二军医大学药学院

1. **工业防霉剂与微生物灾害**…… 930
2. **防霉剂的作用原理**…… 930
2.1. 破坏细胞结构…… 930
2.1.1. 损伤细胞壁…… 930
2.1.2. 破坏细胞膜…… 930
2.1.3. 破坏蛋白质的结构…… 930
2.2. 影响代谢作用…… 930
2.2.1. 抑制酶的活力…… 930
2.2.2. 抑制呼吸作用…… 930
2.3. 破坏核酸结构…… 931
3. **对防霉剂的一般要求**…… 931
4. **影响防霉剂作用的因素**…… 931
5. **防霉剂的使用方法**…… 931
5.1. 添加法…… 931
5.2. 浸渍法…… 931
5.3. 涂布法…… 931
5.4. 喷雾法…… 931
5.5. 薰蒸法…… 931
6. **防霉剂抗菌效力的表示和测定方法**…… 931
6.1. 滤纸抑菌圈法…… 932
6.1.1. 试验过程…… 932
6.1.2. 注意事项…… 932
6.2. 最低抑制浓度法…… 932
6.2.1. 试验过程…… 932
6.2.2. 注意事项…… 932
6.3. 液体振荡培养法…… 932
6.3.1. 试验过程…… 932
6.3.2. 注意事项…… 933
7. **物品防霉力的判断**…… 933
7.1. 圆片培养皿法…… 933
7.1.1. 测试过程…… 933
7.1.2. 注意事项…… 933
7.2. 湿室挂片法…… 933
7.2.1. 测试过程…… 933
7.2.2. 注意事项…… 934
7.3. 土壤埋没法…… 934
7.3.1. 测试过程…… 934
7.3.2. 注意事项…… 934
8. **防霉剂的分类和常用工业防霉剂**…… 934
8.1. 酚及卤代酚类防霉剂…… 934
8.2. 有机酸及其酯类防霉剂…… 937
8.3. 卤素类防霉剂…… 938
8.4. 胺和含氮类防霉剂…… 941
8.5. *N*-酰苯胺和酰亚胺类防霉剂 …… 942
8.6. 季铵盐类防霉剂…… 944
8.7. 有机硫和硫氮类防霉剂…… 946
8.8. 无机化合物与重金属类防霉剂…… 949
8.9. 杂类防霉剂…… 951
9. **防霉剂的应用**…… 953
9.1. 在食品上的应用…… 953
9.2. 在化妆品上的应用…… 953
9.3. 在皮革上的应用…… 954
9.4. 在塑料制品上的应用…… 954
9.5. 在涂料上的应用…… 954
9.6. 在纺织品上的应用…… 954
9.7. 在鞋类上的应用…… 955
9.8. 在铜板纸上的应用…… 955
9.9. 在胶粘剂上的应用…… 955
9.10. 在包装材料上的应用…… 955
9.11. 在感光材料上的应用…… 955
9.12. 在电工材料上的应用…… 955
9.13. 在光学仪器上的应用…… 956
9.14. 在航空燃料油上的应用…… 956
9.15. 在金属加工液上的应用…… 956
参考文献…… 956
基本参考文献…… 958

1. 工业防霉剂与微生物灾害

工业防霉剂（或称工业防霉防腐剂）是抑制工业微生物生长、繁殖或破坏、杀灭工业微生物的化学药品。目前，国内外正在使用的工业防霉剂已达150多种，但符合高效、广谱、低毒、相溶性好等要求的药品不多，所以国内外都十分重视新型工业防霉剂的研究与开发。

由于某些微生物在适宜环境下生长、繁殖，并代谢产生出各种水解酶、有机酸及有害毒素，从而致使工业材料及其制品等霉变、腐败和腐蚀。这种由微生物对物品造成的破坏作用，通称微生物灾害。

微生物灾害的研究是一门新兴的边缘科学，近10年来已引起世界各国的普遍重视。随着科学的进步和工业的发展以及人民生活水平的提高，人们对各种材料及其制品的质量和精密度要求越来越高，因此，积极开展防霉防腐工作有着十分重要的意义。首先，可以有效地堵塞物品霉腐造成的浪费；其次，可以维护产品的市场信誉；第三，可以保证仪表的精密度和可靠性及产品质量的需要；第四，有利环境保护，有利于人们的身体健康。

采用防霉防腐剂是防止微生物灾害的重要手段之一。应用范围极为广泛，包括皮革及其制品、木材及其制品、石油燃料、化妆品、纤维织物、塑料、涂料、仪器、档案等25大类。

2. 防霉剂的作用原理[1]

化学物质的抗菌活性决定于化学物质和微生物之间的有效接触，尔后微生物的很多特性都会发生变化，例如，生长、繁殖、形态、孢子形成、孢子萌发、孢子膨胀、细胞的有丝分裂、细胞的透性、孢子的颜色及其它生理、生化反应和代谢活动等都会受到影响，最终表现为抑制微生物的生长、繁殖、甚至杀死微生物。其作用机理有破坏细胞结构，影响代谢作用和破坏核酸结构。

2.1. 破坏细胞结构

2.1.1. 损伤细胞壁

微生物细胞壁是由糖肽、纤维素和胞壁质等构成，某些抗菌物质能竞争性抑制合成细胞壁构成物质的酶反应，从而抑制微生物细胞壁的合成。季铵盐是对细菌、真菌具有广谱抗菌活性的工业用抗菌剂的代表之一，这类物质使微生物菌体表层损伤，引起280nm吸收物质等细胞内含物的漏出。

2.1.2. 破坏细胞膜

细胞膜是一层具有高度选择性的半透膜，具渗透屏障作用，它可控制细菌细胞内外环境的物质自由扩散，也可排出菌体的代谢物及输入养料。细胞膜主要由蛋白质和脂质（主要是磷脂）构成。脂质双层是由两排脂质分子排列构成膜的基本骨架，在脂质双层中镶嵌或附着膜蛋白。细胞膜上的各种蛋白质，特别是酶，对于多种物质出入细胞质膜起着关键性作用。如果微生物的胞膜被破坏，就会使细胞内大量水分损失，细胞内各种离子、酶、辅酶以及中间产物等就会渗出到细胞外，使细胞自溶，从而抑制微生物的生长繁殖。一些防霉剂就是通过破坏霉腐微生物的细胞膜，达到抑制或杀死微生物的目的。

2.1.3. 破坏蛋白质的结构

蛋白质是构成微生物细胞的重要组成部分，在微生物体内的生理功能是多种多样。酶是一种具有特殊催化功能的蛋白质，它几乎催化微生物体内的一切生物化学反应；核蛋白与微生物的遗传变异紧密相关；微生物氧化中，电子的传递，能量的获得也靠某些色素蛋白质来完成；细胞膜是蛋白质和脂质的复合物。当蛋白质结构受到破坏，微生物的生命活动就会受到抑制，微生物细胞甚至会死亡。

2.2. 影响代谢作用

2.2.1. 抑制酶的活力

酶是生物体内产生的一类具有催化作用的蛋白质，它能加快微生物体内的化学反应速度，并使反应以一定顺序转换。许多防霉剂能影响酶的活性，但不同防霉剂对酶的作用不同。甲醛、苯酚等防霉剂是蛋白质凝固剂，能与蛋白质的巯基和氨基相互作用，破坏酶蛋白的立体构型，使酶变性失活；醌类及α、β-不饱和酮也能与蛋白质的巯基或氨基结合，使蛋白质变性；含有金属离子Ag^{+}、Pb^{2+}、Hg^{2+}、Cu^{2+}等的防霉剂可与酶活力中心上的巯基反应而抑制酶的活力；硫化氢、8-羟基喹啉、PT、PM和吡硫霉净等防霉剂能与酶的激活剂金属离子络合而抑制酶的活力；季铵盐类防霉剂可分解蛋白质，破坏蛋白质链间的亲脂键。

2.2.2. 抑制呼吸作用

大部分微生物的呼吸作用是吸收氧气和放出二氧化碳，同时释放出生命活动所需要的能量，微生物通过三个环节从营养物质获得能量。首先，通过糖酵解，三羧酸循环等代谢途径在分解营养物质时，使营养物质脱氢；其次，还原型辅酶通过电子传递系统（包括细胞色素），最终把氢传递给氧或其它物质，同时释放出能量；第三，释放出的能量，通过磷酸化作用，固定在ATP (adenosine triphosphate，三磷酸腺苷、腺三磷）等高能化合物中。如果防霉剂能抑制能量代谢中某一个环节，就能抑制微生物的生长繁殖。如四氧对醌防霉剂可以抑制酵母菌的琥

珀酸脱氢及乙醇的脱氢作用；山梨酸抑制碳水化合物代谢系的酶及TCA循环中的脱氢酶和延胡索酸酶等；酰胺类防霉剂抑制琥珀酸的代谢；2,4-二硝基苯酚抑制微生物的磷酸化作用。

2.3. 破坏核酸结构

染色体是细胞核的主要成分之一，它主要有DNA (desoxyribonucloic acid，脱氧核糖核酸)和蛋白质组成，每一染色体单体的基本结构是一个连续的DNA大分子，许多蛋白质分子结合在DNA上，成DNA·蛋白质纤丝。防霉剂对染色体、DNA的主要作用是产生突变和抑制染色体的分裂，影响有丝分裂，从而达到抑制微生物生长繁殖的目的。如酮类、酚类和氨基类等防霉剂可能和染色体上的DNA分子的羟基或氨基反应，抑制染色体分裂；苯并咪唑类防霉剂抑制真菌的DNA合成，抑制有丝分裂时纺锤体的形成，低浓度时使有丝分裂不稳定；高浓度时抑制染色体分裂。

3. 对防霉剂的一般要求

作为一种理想的防霉剂，它必须符合下列条件。

(1) 高效 即抗菌效果优良。在工业材料及其制品中，常用浓度为0.05～0.5%。

(2) 广谱 即对多种微生物有抑制或杀死作用。它不但对霉菌有效，而且对细菌、酵母菌以及放线菌等各种微生物均有效。

(3) 低毒 即安全性好。使用时，不影响人畜健康，不污染环境和水质。对抗菌剂必须进行动物急性口服LD_{50}、急性皮肤LD_{50}、皮肤刺激、眼刺激以及在某些情况下的急性吸入和阈值试验。另外，根据应用情况、人体暴露程度及其它因素，还必须进行亚急性、慢性、长期毒性和三致试验。在上述试验符合规定要求后方可使用。

(4) 长效 即防霉剂的有效期长。能在一年甚至更长时间内不分解，失效。

(5) 相溶性好 即根据不同使用对象，有的要求水溶性，有的要求油溶性，还有的希望能在醇类或其它有机溶剂中溶解。

(6) 稳定 即对光、热、酸、碱等物理化学因素不致发生分解反应而改变防霉剂性能或降低杀菌效力。

(7) 能与材料或制品很好结合，均匀分布，但无腐蚀性，不影响材料或制品的性能和质量。

(8) 挥发性低 这是通常场合使用时所要求的，但也有利用其挥发性的特点来达到防霉的目的。

(9) 价格便宜，货源充足，便于用户推广使用。

(10) pH值适应范围广。

当然，要研制开发出完全满足上述要求的防霉剂是困难的，有时甚至是不可能的。每种防霉剂本身都有自己的特点，可能在某些方面表现出长处，而在另一些方面显示出不足，实际选用时，可发挥两种或两种以上防霉剂的协同效应，配制成复方使用。

4. 影响防霉剂作用的因素

为了有效地使用防霉剂，尽可能做到添加量少、杀菌效果好，就要充分考虑影响防霉剂作用的因素。影响防霉剂抗菌效果主要有以下三种因素。影响污染微生物的种类及程度；防霉剂的化学结构、物理化学性质以及防霉剂的浓度、溶解度；包括物品在内的温度、pH值及各种存在的物质等。

5. 防霉剂的使用方法

防霉剂的使用方法包括添加法、浸渍法、涂布法、喷雾法和薰蒸法。

5.1. 添加法

添加法或叫调入法，就是将一定比例的防霉剂添加到材料或制品中去。它可以与原料同时加入，也可以在生产的某环节加入，甚至在成品中加入。

5.2. 浸渍法

将材料或制品在一定浓度的防霉剂中浸渍一定的时间，使材料或制品的表面及内部都能吸附到防霉剂，然后取出晾干或烘干。根据处理对象的不同，需要掌握浸渍的时间和温度。

5.3. 涂布法

将一定浓度的防霉剂用涂刷工具（毛笔、排笔、毛刷等）涂布在材料或制品的表面，其涂布部位不仅是外表面，最好也涉及到内表面。

5.4. 喷雾法

将一定浓度的防霉剂，用喷雾器喷洒在材料或制品的表面，喷雾尽量注意均匀，雾滴不宜太大。

5.5. 薰蒸法

将挥发性防霉剂的粉末、液体或其片剂置于仓库、书库、产品或容器的空间部位，任其挥发，逐渐散发出防霉剂气体分子，弥布于密闭空间内，起到防霉作用。

6. 防霉剂抗菌效力的表示和测定方法

防霉剂的效力是指防霉剂抑制或杀死霉菌、细菌、酵母菌以及其它必要微生物的能力。一般用抑菌圈或对微生物的最低抑制浓度（MIC）或最低杀死浓度（MLC）来表示。测定方法有滤纸抑菌圈法，最低抑制浓度法和液体振荡培养法。

6.1. 滤纸抑菌圈法

6.1.1. 试验过程

(1) 用接种环挑取各试管斜面的菌种于带玻璃珠的无菌水中，用手振荡数分钟，使孢子分散，制成混合孢子悬浮液。

(2) 用无菌吸管(或针筒)向各培养皿中注入一定量的混合孢子悬浮液。

(3) 向各培养皿内注入15～20ml的溶化状琼脂培养基(约45℃)，将菌液与培养基混合均匀，待其冷却。

(4) 用镊子将圆片滤纸在不同浓度的防霉剂中浸渍片刻，取出晾干(或将浸湿药剂的滤纸在容器壁上接触一下，以去掉多余的药剂)，然后置于带菌培养基平板的中央、盖上盖子。

(5) 置适宜温度下，培养2～3天，观察滤纸圆片周围抑菌圈的有无及大小。

由于滤纸圆片所吸附的药液慢慢向四周扩散，因此在滤纸片的周围就出现清晰的抑菌圈(假如该防霉剂对供试菌有抑制效果的话)。抑菌圈的大小便代表药剂抗菌力的高低。在一定的药剂浓度范围内，药剂的浓度与抑菌圈的直径成比例关系。当然，此法同样适合于测定单个菌的抗菌效果。

6.1.2. 注意事项

(1) 所用的操作用具和材料都要事先做灭菌处理，操作必须在无菌室(或无菌箱)内于火焰旁进行。

(2) 霉菌、细菌、酵母菌等各种微生物都必须分开配制混合菌液，即这里指的混合菌液是霉菌或细菌或酵母菌等诸种菌的混合液，并非霉菌、细菌和酵母菌的混合液。

(3) 混合菌液的浓度一般为10^6～10^7个/ml，每个培养皿内各放0.2～0.5ml，但每批试验的菌数最好恒量。

(4) 倒入带菌培养皿的琼脂培养基温度不能太高(一般为45℃左右)，否则会引起微生物的死亡。也不能太低，因为琼脂会很快凝结，以致搅拌不均匀，影响试验结果。

(5) 各种微生物的最适生长温度不一样(例如：霉菌一般为25～30℃，细菌一般为32～37℃等)，恒温培养时宜分开放置。

另外，可以对此方法进行改良，不要求45℃左右的溶化状琼脂培养基，即使刚煮沸的热培养基也可倒制平板使用。方法如下。

(1) 向各培养皿中倒入15～20ml的溶化状琼脂培养基(培养皿必须预先消毒)，自然冷却后备用。

(2) 同上法，制备混合菌悬浮液。

(3) 用无菌吸管或针筒向各凝固培养基平板表面注入一定量的混合菌液。

(4) 用无菌玻璃刮棒将菌液均匀涂布。

(5) 同上法，将浸渍过不同浓度药剂的滤纸圆片置于上述带菌平板的中央，盖上盖子。

(6) 置适宜温度下(例如：霉菌28℃左右，细菌35℃左右)，恒温培养一定的时间(例如，霉菌3～7天，细菌1～2天)，观察结果。

6.2. 最低抑制浓度法

6.2.1. 试验过程

(1) 无菌吸取不同浓度的药剂1ml，依次放到灭过菌的培养皿中。

(2) 用无菌吸管(或针筒)吸取各种供试菌液，依次放到上述培养皿中。

(3) 立即在各培养皿中注入15或20ml琼脂培养基(注入的量要恒定)，摇匀，盖上盖子。

(4) 凝固后，置适宜温度下培养一定的时间，观察其生长情况。

6.2.2. 注意事项

(1) 各培养皿中注入的培养基数量要恒定(如：15或20ml等)，否则会影响培养基中药剂的浓度。

(2) 加入的药剂量各1ml，宜预先计算好浓度。

(3) 每种菌都要做不同的药剂浓度试验，假如有10个不同的药剂浓度，使用17株菌的话，就得做170个试样，若一次完成，工作量太大，可分批进行。

(4) 药剂、菌液与培养基要搅拌均匀，否则影响试验结果。另外，要及时摇匀，以免培养基凝固。

6.3. 液体振荡培养法

6.3.1. 试验过程

(1) 在18×260mm的试管内分别装入9ml的微生物培养基，塞上棉塞，置高压灭菌器内，1kg压力下消毒20min，备用。

(2) 用刻度吸管或针筒吸取1ml不同浓度的药剂，分别注入各试管培养基中。

(3) 用无菌吸管或针筒吸取孢子或细菌的悬浮液，分别向上述试管培养基中注入0.2ml。

(4) 置适宜温度下，振荡培养一定的时间，观察各试管的长菌情况。

培养一定时间后(例如：霉菌2～3d，细菌24～36h)，可用肉眼检查各试管培养基的混浊度(细菌和酵母菌等)或菌丝与孢子的生长情况(霉菌等)。如果试管内的培养液仍旧透明，则说明该药剂浓度对某种微生物有抑制作用。相反，如果试管内的培养液出现混浊或生长

菌丝和孢子，则说明该药剂浓度对某种微生物无抑制作用。将各试管培养液逐个检查以后，就可以知道该药对某种菌的最低抑制浓度（MIC）。此法既适用于试验单个菌，也适用于试验混合菌。

6.3.2. 注意事项

（1）加入试管内的培养液和药剂的量要恒定（例如：9ml+1ml），否则将影响试管培养液内药剂的含量（即ppm数）。

（2）对于10ml（9ml+1ml）培养液的药剂浓度须事前计算好，例如：要使试管内培养液的浓度成为10ppm，则加入的药剂浓度须为100ppm，因为1ml的药剂添加到9ml的培养液内以后，稀释10倍。

（3）加到各试管培养液内的悬浮菌液数量要恒定，例如：各加入0.2ml（菌液浓度一般为10^6～10^7个/ml），否则也会影响测定结果。

（4）培养时间及温度，视微生物种类不同而异，例如：细菌于35℃培养24～36h，霉菌于28℃培养2～3d。

7. 物品防霉力的判断

材料或制品是否防霉？或添加过防霉剂的材料或制品是否能有效地阻止微生物的生长和繁殖？必须采用适当的方法对材料或制品进行防霉力的测定。鉴于各种材料或制品的构成、形状、大小、硬度和用途等不同，测定方法亦不尽一样，常用的判断方法是：圆片培养皿法、湿室挂片法和土壤埋没法等。

7.1. 圆片培养皿法

圆片培养皿法适宜于测定质地比较柔软，厚度比较小的材料或制品，例如：纸张、纺织品、皮革、塑料、感光材料等。有些材料或制品虽然体积较大，但可采用裁剪工具适当剪薄或剪小，做成所要求的规格。有些液状材料或制品，例如：合成洗涤剂、乳胶涂料、轧制乳化液以及胶粘剂等，可借用滤纸做载体。各种材料或制品做成一定直径大小圆片的目的，主要是为了观察抑菌圈。一般地说，抑菌圈的大小即代表材料或制品防霉力的高低。

7.1.1. 测试过程

（1）将材料或制品裁剪成直径为2cm的圆片。

（2）用接种针或环挑取各供试菌株于带玻璃的无菌水中，用手振荡数分钟，制成孢子悬浮液。

（3）用刻度吸管或针筒向各灭菌培养皿中注入一定量的孢子悬浮液。

（4）向上述培养皿内倒入15ml左右的溶化状琼脂培养基（45℃左右），摇匀，放置，凝固。

（5）用镊子将直径为2cm的试样置于上述带菌培养基平板的中央，盖上盖子。

（6）置适宜温度下，培养一定的时间，观察结果并记录。

7.1.2. 注意事项

（1）假如供试材料或制品体积小，硬度大，形状不规则等，无法裁剪时，则可采用其它方法进行测试。

（2）此法既可采用单个菌测试，亦可采用混合菌测试；既可采用霉菌测试，亦可采用细菌或其它菌测定。

（3）必须在同样条件下，作空白对照试验（即使用未添加过防霉剂的材料或制品作对照）。

（4）观察时间一般为7d、14d、21d、28d，应注意保持培养皿内的湿度。

（5）制作带菌培养基平板时，应控制培养基的温度在45℃左右。否则，温度太高，会杀死微生物；太低了，会迅速凝固。

（6）操作均需在无菌室内火焰旁进行。

由于材料或制品添加过防霉剂，当试样圆片置于培养基平板的中央时，其防霉剂就逐渐向四周扩散，渗透。假如该防霉剂的抗菌效果较佳的话，则试样的周围就呈现出明显的抑菌圈，无疑，试样上面亦不长菌。一般地说，抑菌圈的大小即代表材料或制品防霉力的高低。同样也可以对没有添加过防霉剂的材料或制品进行防霉力的判断。

我们可以对此法进行改良，先配制成不带菌的琼脂培养基平板，即在培养基倒入培养皿之前不先加入孢子悬浮液。此时，培养基的温度就不一定控制在45℃左右，温度高一点亦无妨。待培养基凝固后，灭菌刻度吸管（或针筒）向各培养基平板内注入一定量的供试菌孢子悬浮液，接着用灭菌玻璃涂棒将菌液涂布均匀。再在带菌培养基平板的中央放置一片直径为2cm的样品，置适宜温度下，培养一定的时间，观察结果。

也可以先将一定量的孢子悬浮液注入45℃左右的溶化琼脂培养基中，充分混合，立即向各灭菌培养皿内倒入15ml左右的带菌培养基。凝固后，再将直径2cm的供试样品置于带菌培养基平板的中央，置适宜温度下，培养一定的时间，观察结果。

7.2. 湿室挂片法

所谓湿室挂片法就是在保持一定温度和湿度的空间内，悬挂一系列喷洒上孢子悬浮液的供试样品，定期观察其霉变情况。

7.2.1. 测试过程

（1）将添加过防霉剂的材料或制品裁剪成一定大小的试样（例如：20×200mm或40×100mm等）。

（2）将裁剪好的试样悬挂在密闭的玻璃柜内，均匀

地喷洒上孢子悬浮液。

(3) 将喷洒上菌液的试样移至调温调湿箱(或室)内，依次悬挂。

(4) 调节所需要的温度和湿度(例如：温度28℃，相对湿度98%等)，定时观察结果并记录之。

7.2.2. 注意事项

(1) 试样的大小视情况而定，不求一律。有些材料或制品本身体积小或硬度大，就不必裁剪。

(2) 喷洒孢子悬浮液的浓度一般为10^6～10^7个/ml，以洒湿试样表面为宜。

(3) 试样必须依次悬挂，并保持一定的距离，且不要贴住箱壁。

(4) 观察时间一般为7d、14d、21d、28d。

(5) 此法同样适宜于判断没有添加过防霉剂的材料或制品的防霉力。

试样在调温调湿箱(或室)内悬挂一定时间以后，即用肉眼观察其表面菌的生长情况。假如某种材料或制品具有防霉力的话，则在试样的表面就看不到菌丝的生长。反之，不具防霉力的材料或制品，就能在试样的表面看到菌丝的生长。一般来说，由试样表面菌丝生长繁殖的程度可以判断材料或制品防霉力的高低。经过28天恒温恒湿喷菌考验后，观察，假如试样的表面看不到菌丝的生长，或者试样的表面菌丝生长面积不超过全面积的三分之一，则材料或制品的防霉力合格，否则为不合格。

7.3. 土壤埋没法

所谓土壤埋没法就是将裁剪成一定大小的试样，埋没于土壤中，利用自然土壤菌的作用来判断材料或制品防霉力的高低。此法适用于测定线带、帆布、缆绳、皮革、塑料等材料或制品的防霉力。

7.3.1. 测试过程

(1) 将材料或制品裁剪成一定大小的试样(例如：直径为4～6cm的圆片，或4×4～6×6cm的方块等)。

(2) 将试样埋没于人工制造的土壤培养床中，深度约为2～4cm。

(3) 保持适宜的温度和湿度，定时观察结果。

7.3.2. 注意事项

(1) 材料或制品试样的大小不求一律，需根据培养盘的大小灵活掌握。

(2) 试样依次埋没，互相分隔，不要重叠。

(3) 土壤采用含较多腐殖质和少量砂粒的园艺土，用筛网筛过，pH为7左右，这样的土壤适合于微生物的繁殖和活动。

(4) 可将培养盘置恒温室中保温，同时经常在土壤表面浇水，设法保持土壤中的平均湿度为25～30%。为此，要经常检查土壤水分的含量，不断补充蒸发掉的水分。

(5) 埋没时间一般为1～3个月，需要时适当延长。

(6) 可将未经防霉剂处理的样品，用同样的方法作对照试验，以便比较。

假如没有恒温设备，也可在室外进行，但受季节气候的影响。可选择一块肥沃的，有团粒构造的园艺土，同上法进行。夏天，室外气温高，试验时间仍为1～3个月。春季秋季气温偏低，微生物的活动能力减弱，埋没时间可适当延长。冬季天气更冷，一般不宜在室外进行试验。

一般情况下，试样经过埋没试验后，应保持原来强度的80～90%方为合格，否则就不合格。

8. 防霉剂的分类和常用工业防霉剂

防霉剂的种类很多，至今尚无满意的分类方法，现按其化学结构分为下列9类：酚及卤代酚类、有机酸及其酯类、卤素类、胺和含氮类，*N*-酰苯胺和酰亚胺类、季铵盐类、有机硫和硫氮类、无机化合物与重金属类和杂类。

8.1. 酚及卤代酚类防霉剂[3～21]

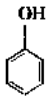
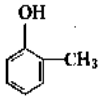
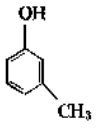
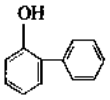
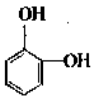
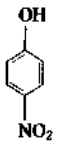
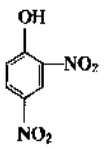
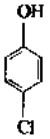
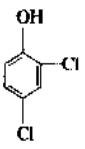
酚及卤代酚类防霉剂是防霉剂中应用量最大的一类(见表1)。虽然每个酚类化合物的抗菌活性强弱与取代基的变化有关，但通常酚类化合物抗菌谱广、对革蓝氏阳性、革蓝氏阴性菌及霉菌均有效。

酚及卤代酚类防霉剂大都具中等毒性。氯酚能通过皮肤吸收而中毒，其粉末对皮肤、眼和呼吸道刺激作用大。苯酚气体可使人头痛、疲倦和破坏血液的正常成分，从而使人慢性中毒。文献报道在各种氯酚生产过程中会形成高毒性四氯代双苯并-对二氧噁烷(chlorinated dibenzo-p-dioxins)杂质。从环境和人体安全考虑，近年来美国从市场上停销了下列6种卤代酚化合物：2,4,6-三氯酚，2-氯-4-苯基酚，2,3,4,6-四氯酚，含杂质的五氯酚，4-氯-2-环戊基酚及4-和6-氯-2-苯基酚的混合物。

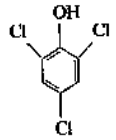
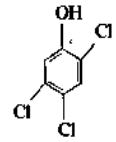
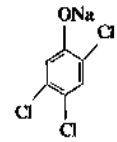
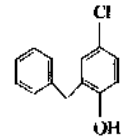
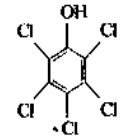
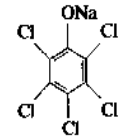
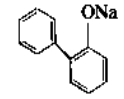
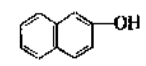
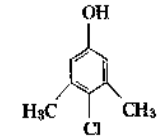
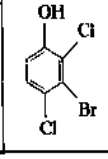
邻甲苯酚　本品和其钠盐应用范围极广。可用于水果及工业品防霉，效果良好。例如美国出口的柑桔、柠檬、葡萄等水果均使用本品防霉防腐。其它国家和中国也有用本品作水果防腐的。另外，本品也可用作粘合剂、纺织品、涂料和塑料薄膜等的防霉。

五氯酚　本品在氯酚防霉剂中需求量最大。主要用于木材的防腐。由于木材中半纤维素、木质素、戊聚糖(大多为木聚糖)等成分都是微生物的营养剂，一般的使用和贮藏为微生物繁殖提供了条件，因此，木材易受霉菌，细菌和昆虫的侵蚀而分解，还原，直至腐烂。本品用于木材防腐，通常配成7%有机溶液或乳液浸渍或喷洒。用量4.8～8.0kg/m³。本品也可用于皮革和纺织品等

表1　酚及卤代酚类工业防霉剂

名　　称	结 构 式	CAS登录号	商品名	货　　源	应　　用	参考文献
苯酚 Phenol		[108-95-2]	石炭酸	上海高桥化工厂 北京燕山石化总公司	感光材料 浆糊 墨水 印泥	[3]
邻甲苯酚 *o*-Methylphenol		[95-48-7]		首都钢铁公司焦化厂 上海焦化厂	纺织品 皮革及其制品 木材及其制品 竹制品	[4]
间甲苯酚 *m*-Methylphenol		[108-39-4]		上海农药研究所 山东梁山油漆厂	同邻甲 苯酚	[5]
邻苯基苯酚 *o*-Phenylphenol		[90-43-7]	OPP	市售	粘合剂 纺织品 涂料 塑料薄膜 皮革 金属加工液 硬表面清洁剂 水果	
邻苯二酚 *o*-Hydroxyphenol		[108-46-3]	焦儿茶酚	杭州制药厂 上海香料厂	纺织品 纸张 木材 包装材料	[7]
对硝基酚 *p*-Nitrophenol		[100-02-7]		市售	皮革 纺织	[8]
2,4-二硝基苯酚 2,4-Dinitrophenol		[51-28-5]		市售	塑料 橡胶 油漆	[9]
对氯苯酚 *p*-Chlorophenol		[106-48-9]		杭州第二制药厂 上海中利化工厂	木材 竹制品 皮革 粘合剂 感光材料	[10]
2,4-二氯苯酚 2,4-Dichlorophenol		[120-83-2]		江苏丰县制药厂 上海香料厂	木材 竹制品 皮革 粘合剂	[11]

续表

名　称	结 构 式	CAS登录号	商品名	货　源	应　用	参考文献
2,4,6-三氯苯酚 2,4,6-Trichlorophenol		[88-06-2]		市售	皮革 木材 竹制品 粘合剂	[12]
2,4,-5-三氯苯酚 2,4,5-Trichlorophenol		[95-95-4]	Dowicide	市售	纺织 涂料	[13]
2,4,5-三氯酚钠 Sodium 2,4,5-trichlorophenoxide		[136-32-3]	Dowicide B	市售	胶粘剂 皮革	[14]
邻苄基-对-氯苯酚 *o* Benzyl-*p*-chlorophenol		[120-32-1]	Santophon 1	市售	消毒剂 硬表面清洁剂	[15]
五氯苯酚 Pentachlorophenol		[87-86-5]	PCP	市售	木材 建筑材料	[16]
五氯酚钠 Sodium pentachlorophenoxide		[131-52-2]	Dowicide G-ST	沈阳化工厂 广州化工厂	纺织 皮革 涂料 纸浆	[17]
邻苯基苯酚钠 Sodium *o*-phenol phenoxide		[132-27-4]	Dowicide A	市售	胶粘剂 陶瓷釉 化妆品 建筑材料 涂料 纺织 皮革	[18]
β-萘酚 β-Naphthol		[135-19-3]	乙萘酚	各试剂商店及有关农药厂	皮革及其制品	[19]
对氯-间-二甲酚 *p*-Chloro-*m*-dimethylphenol		[59-50-7]	PC	江苏启东农药厂 江苏昆山日化厂	皮革及其制品 涂料 化妆品 浆糊	[20]
3-溴-2,4-二氯苯酚 3-Bromo-2,4-dichlorophenol		[13659-21-7]	DP	江苏泰州化工研究所	橡胶 皮革 竹木制品	[21]

的防霉防腐。用量为0.1～0.5%。

五氯酚钠　本品为水溶性五氯酚钠盐。常与五氯酚或2,4,5-三氯酚钠结合应用。本品为价格最便宜的皮革防霉剂。用量大约0.5%。其它方面的应用有石油开采，工业循环冷却水和粘合剂的防霉等。

2,4,5-三氯酚　本品及其钠盐的应用范围、方法和用量相似于五氯酚及其钠盐。本品毒性强，目前已发现2,4,5-三氯酚中混杂有少量高毒性的2,3,7,8-四氯双苯并-对二氧噁烷。

邻苄基-对-氯酚和邻苯基酚　邻苄基-对-氯酚和邻苯基酚主要用于医院和家庭等的清洗消毒。虽然用量和价格高于季铵盐类等防霉剂，但由于两者对结核病菌、其它革蓝氏阳性和革蓝氏阴性菌、霉菌和某些病毒有效，且性质稳定，并能控制异味和不影响环境，因此，用户一般还是能承受的。

对氯间二甲酚　本品难溶于水，为便于使用，常制成乳剂销售。它能有效地抑制霉菌、细菌和酵母菌等各种微生物的生长。本品毒性低，小鼠急性口服LD_{50}为3000mg/kg以上。对皮肤无刺激性。可用作化妆品、皮革、涂料、浆糊等的防霉剂。在洗发精中使用量为0.05～0.075%；在皮革中的使用量为0.1%；在胶粘剂、纺织品及水性乳胶涂料中的用量为0.5～2%。

8.2.　有机酸及其酯类防霉剂[22～30]

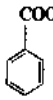
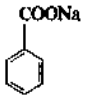
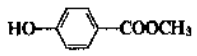
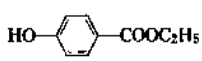
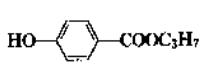
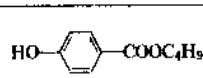
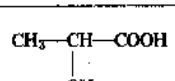
本类各防霉剂多有不同程度的抗菌作用，毒性小，大都作为化妆品、食品和药剂的防腐剂（见表2）。

苯甲酸属酸性防腐剂，其抑菌的最适pH值为2.5～4.0。实际使用苯甲酸时，以pH值低于4.5～5.0为宜。本品是药剂和食品的有效防腐剂。

苯甲酸钠又名安息香酸钠，在使用过程中，它转化为有效形式的苯甲酸，本品用途同苯甲酸。按国家食品添加剂卫生标准规定，本品在酱油、食醋、果汁、罐头等的最大使用量为0.1%；汽酒、汽水等，其最大使用量为0.02%；浓缩果汁、其最大使用量为0.2%。

山梨酸及其钾盐　山梨酸属酸型防腐剂，其防腐效果随pH值的升高而降低，但山梨酸及其钾盐适宜的pH值范围比苯甲酸广，一般控制在5.0～6.0以下。本品毒性低，大鼠口服LD_{50}为10500mg/kg。主要用作食品防

表2　有机酸及其酯类工业防霉剂

名　称	结构式	CAS登录号	商品名	货　源	应　用	参考文献
苯甲酸 Benzoic acid		[65-80-0]	安息香酸	上海吴淞化工厂	食品及药剂	[22]
苯甲酸钠 Sodium benzoate		[532-35-1]		同苯甲酸	食品防腐	[23]
山梨酸 Sorbic acid	$CH_3CH{=}CHCH{=}CHCOOH$	[110-44-1]	花椒酸	上海试剂一厂	食品	[24]
山梨酸钾 Potassium sorbate	$CH_3CH{=}CHCH{=}CHCOOK$	[24634-61-5]	BB粉	上海试剂一厂	食品	[25]
对羟基苯甲酸甲酯 Methylparaben		[99-76-3]	尼泊金甲酯	上海凌桥化工厂	化妆品	[26]
对羟基苯甲酸乙酯 Ethylparaben		[120-47-8]	尼泊金乙酯	上海联合香料厂	化妆品 药剂	[27]
对羟基苯甲酸丙酯 Propylparaben		[94-13-3]	尼泊金丙酯	上海试剂一厂	化妆品	[28]
对羟基苯甲酸丁酯 Butylparaben		[94-26-8]	尼泊金丁酯	上海试剂一厂	化妆品	[29]
2-羟基丙酸 2-Hydroxypropanoic acid		[598-82-3]	乳酸	市售	消毒剂	[30]

腐剂。使用量为0.02～0.2%。

尼泊金酯 尼泊金酯包括尼泊金甲酯、尼泊金乙酯、尼泊金丙酯和尼泊金丁酯。它们对霉菌、细菌和酵母菌均有一定的抑制作用，相比较而言，对霉菌和酵母菌的抑制作用较强，而对细菌特别是对革蓝氏阴性杆菌及乳酸菌的作用较差。尼泊金酯类抗菌效果与其烷链长短有关。其烷链愈长，抗菌效果越强。所以，尼泊金酯类的抗菌力次序如下：尼泊金丁酯＞尼泊金丙酯＞尼泊金乙酯＞尼泊金甲酯。其作用机制是抑制微生物细胞的呼吸酶系与电子传递酶系的活力，以及破坏微生物的细胞结构。

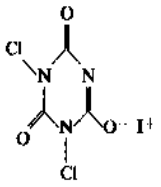
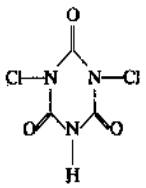
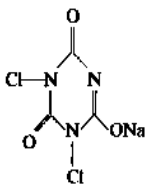
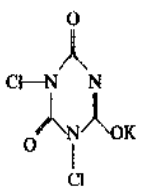
α-羟基丙酸 本品为无色或淡黄色糖浆状澄明液体，味酸，有引湿性，能与水、乙醇和乙醚任意混合，不溶于氯仿。本品杀菌作用强。用于空气消毒，用量12ml/100m³，加水20ml，加热蒸发。如与甲醛合用，则效果更好。每100m³用本品3ml，甲醛溶液80ml，加热蒸发，可保持灭菌效力6～12h。

8.3. 卤素类防霉剂[31～51]

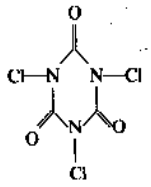
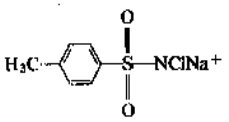
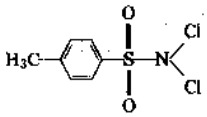
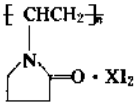
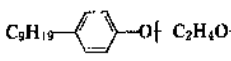
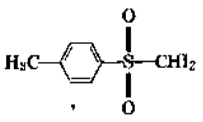
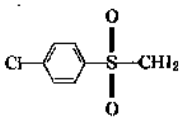
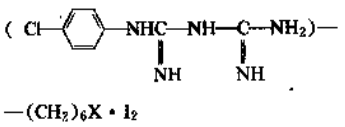
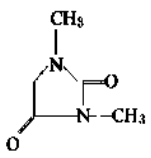
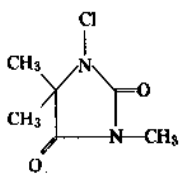
卤素类中能用作防霉防腐药的主要是氯、碘以及能释放出二者的化合物。氯和碘为已知最有效的杀菌剂之一，对许多微生物的芽孢和生殖型微生物均有杀灭作用。它们能氧化微生物原浆蛋白活动基因；并和蛋白质的氨基结合而使其变性。近10年来发展了一些碘和载体的复合物（碘递体），如吡咯烷酮碘、烷吡啶碘和PVP-I等，它们的刺激性较小。

由于正价卤素的氧化力或在复杂结构中的共价取代，使卤化合物具抗菌活性。市售卤化物有元素、次卤酸盐及复杂的卤取代有机成分碘递体，前两者为熟知的抗菌活性成分；后者因其在水溶液中能产生次卤酸盐，因而亦有抗菌活性。一些常用的有机卤抗菌剂见表3。

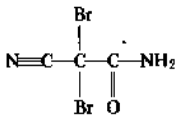
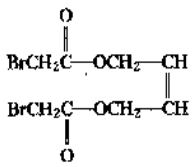
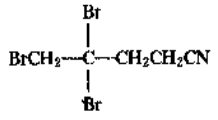
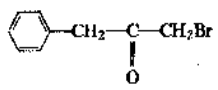
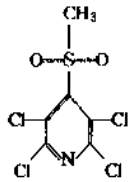
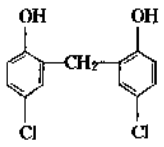
表3 卤素类工业防霉剂

名 称	结 构 式	CAS登录号	商品名	货 源	应 用	参考文献
溴甲烷 Methyl bromide	CH_3Br	[74-83-9]	Embafume	南京中山化工厂 自贡市东风化工厂	粮食熏蒸剂	[31]
二氯乙烷 Ethylene dichloride	$Cl{-}CH_2CH_2Cl$	[107-06-2]		市售	粮食熏蒸剂	[32]
二氯一碘异氰尿酸 Dichloroiodoisocyanurate				第二军医大学	消毒剂	[33]
二氯异氰尿酸 Dichloroisocyanurate			防消散	第二军医大学	消毒剂	[34]
二氯异氰尿酸钠 Sodium dichloroisocyanurate		[2893-78-9]	优氯净	武汉市葛店化工厂	消毒剂	[35]
二氯异氰尿酸钾 Potassium dichloroisocyanurate		[2244-21-5]	ACI-59	武汉市葛店化工厂	消毒剂	[36]

续表

名　称	结 构 式	CAS登录号	商品名	货　源	应　用	参考文献
三氯异氰尿酸 Trichloroisocyanurate		[87-90-1]	Acl-85	武汉葛店化工厂	消毒剂	[37]
对甲苯磺酰氯胺钠 Sodium *p*-toluenesulfonchloramide		[127-65-1]	氯胺一丁	市售	杀菌剂	[38]
对甲苯磺酰二氯胺 *p*-Toluenesulfondichloramide		[473-34-7]	二氯胺一丁	市售	杀菌剂	[39]
聚乙烯吡咯烷酮碘复合物 Iodine-poly(vinylpyrrolidinone) complex		[25655-41-8]	PVP-碘	市售	杀菌剂	[40]
聚乙烯乙二醇(壬苯基)醚碘复合物 Iodine-polyethene glycol-mono(nonylphenyl) ether complex		[11096-42-7]	Iosan	West Chemical GAF	洗涤剂 消毒剂	[41]
对甲苯基二碘甲砜 *p*-Tolydiiodomethyl sulfone		[20018-09-1]	Amical 48	Abbott	涂料 粘合剂	
对氯苯基二碘甲砜 *p*-Chlorophenyldiiodomethyl sulfone		[20018-12-6]	Amical 77	Abbott	涂料	
洗必泰碘络盐 Chlorhexidineiodine-complex		[15943-16-5]	点尔康	第二军医大学	消毒剂	[42]
1,3-二甲基乙内酰脲 1,3-Dimethylhydantoin				市售	防腐剂	[43]
二氯代二甲基乙内酰脲 Dichlorodimethylhydantoin		[118-52-5]	Halane	BASF Wyandotte	清洁剂	[44]

续表

名　称	结 构 式	CAS登录号	商品名	货　源	应　用	参考文献
2,2-二溴-3-氮基丙酰胺 2,2-Dibromo-3-nitrilo-propionamide		[10222-01-2]	X 7287L	DOW	工业冷却水 金属加工液 杀粘菌剂	[45]
双(1,4-溴乙酰氧)-丁烯-2 Bis(1,4-bromoacetoxy)-2-butene		[20679-58-7]	Slimacide V-10	Vineland	杀粘菌剂	[46]
1,2-二溴-2,4-二氰基丁烷 1,2-Dibromo-2,4-dicyanobutane		[35691-65-7]	休菌清	上海农药研究所	涂料 粘合剂 乳胶 水泥粘结剂	[47]
溴乙酸苄酯 Benzyl bromoacetate		[5437-45-6]	迈尔巴库	Merck 第二军医大学药学院	乳胶 涂料 橡胶	[48～49]
2,3,5,6-四氯-4-(甲磺酰)吡啶 2,3,5,6-Tetrachloro-(methylsulfonyl)-pyridine		[1308-52-6]	道维希尔 S-13	DOW	乳胶 涂料 粘结剂 浆糊	[50]
5,5'-二氯-2,2'-二羟基二苯甲烷 Bis(p-chlorophenoxy)-methane		[55-89-5]	齿霉净	南京大学化学系 江苏太仓化工厂	木材 纺织 浆糊 工业冷却水	[51]

氯代化合物　液氯可作为饮用水和游泳池的消毒，但其最大用途是制成次氯酸盐、氯胺类和其它能释放氯的氧化剂。次氯酸盐是一种应用最广的活性氯化合物消毒剂，主要产品有次氯酸钠、次氯酸钙、次氯酸锂和氯化TSP（为氯酸钠和三磷酸钠1.4加成物）。次氯酸钠通常配成50%水溶液供应市场，其它均以固体粉末销售。

二氧化氯　二氧化氯是一种唯一可作为饮用水消除异味的抗菌剂。由于气态二氧化氯不宜贮藏，因此，都是根据需要由次氯酸钠或氯酸钠临时产生。本品亦用于造纸工业阻止粘泥形成及木材纸浆的漂白。

氯代异氰尿酸　各种工业应用的有机氯衍生物中，氯代异氰尿酸销量最大。表3中所列几种氯代异氰尿酸都为结晶，或结晶性粉末。有效氯达59～90%。连接在三氮环上的氯都具氯气味。国外，浓度86%的氯代异氰尿酸用于游泳池的消毒。有机氯衍生物中，除了氯代异氰尿酸外，还有氯胺类化合物，包括氯胺-T、氯胺-B、双氯胺-T和1,3-二氯-5,5-二甲基乙内酰脲。

碘化合物　元素碘1839年就用作消毒剂。它与某些载体结合成一类称作碘递体的复合物。碘递体对霉菌、细菌、病毒和原虫均有效。本品通常无毒，无刺激性和过敏反应，而且对大多数金属无腐蚀性。碘用于饮用水和游泳池的消毒，已引起了人们的重视。某些碘递体虽可用于工业环境保护、建筑物维修及食品加工业等的消毒、防腐，但主要是医疗方面的应用。两种其它的含碘化合物对甲苯二碘甲基砜和对氯苯基二碘甲基砜已被推荐作为防腐剂。

溴化合物　虽然实验证明溴元素和氯、碘元素一样有抗菌活性，但尚未正式应用。表中所列有机溴衍生物均可用于游泳池、纸浆和冷却循环水的消毒、防腐。有时也用于乳胶、涂料和化妆品的防霉、防腐。有机溴化合物水溶性好、性质稳定，但对皮肤有一定的刺激性。

溴、氯代二甲基乙内酰胺在有机溴抗菌剂中所占比例最大。其中2,2'-二溴-3-次氮基丙酰胺，抗菌谱广，主要用于工业冷却水的防霉、防腐。

8.4. 胺和含氮类防霉剂[52~60]

氮原子要影响卤素类、季铵类、*N*-酰苯胺和硫-氮类等许多有机氮成分的生物活性。常用的胺和含氮类防霉剂见表4。

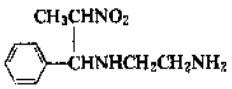
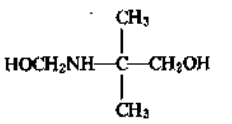
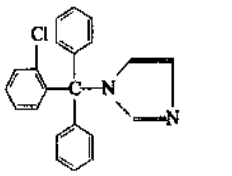
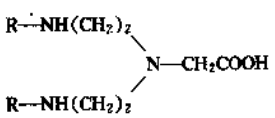
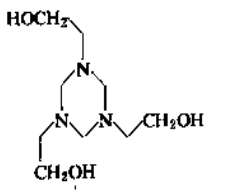
N-[(α)-(1-硝基乙基)苯基]乙二胺　本品为新研制开发的抗菌剂，在2～2.5ppm时，能抑制纸浆中粘泥菌和霉菌的生长。并可用于食品包装材料纸的防霉。

2-羟甲基氨基乙醇和2-甲基-2-羟甲基氨基丙醇，两者为同一系列化合物，水溶性好，主要用于乳胶涂料，粘合剂和墙用水泥的防霉。使用浓度为0.05～0.2%。因价格便宜，较受用户欢迎。

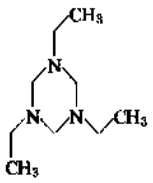
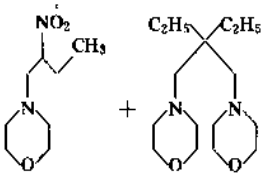
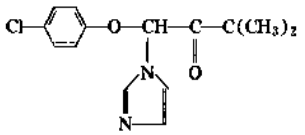
六氢-1,3,5-三乙基三嗪和六氢-1,3,5-三(2-羟乙基)-S-三嗪，六氢-1,3,5-三乙基三嗪和六氢-1,3,5-(2-羟乙基)-S-三嗪两者用量占胺和含氮类防霉剂用量的一半。六氢-1,3,5-三乙基三嗪类以95%浓度销售，用于乳胶涂料和金属加工液的防霉，其最大用途是纸浆的防腐；六氢-1,3,5-三(2-羟乙基)-S-三嗪衍生物通常以78.5%浓度销售，主要用于金属工作液的防腐。

Bioban P-1487　本品由两种硝基取代的吗啉衍生物混合而成。通常以90%浓度销售。使用浓度0.05～0.10%。主要用于金属工作液的防腐。

表4　胺和含氮类工业防霉剂

名　称	结　构　式	CAS登录号	商品名	货　源	应　用	参考文献
N-柯柯烷基丙二胺 *N*-Coco-trimethylene diamine	$RNHCH_2CH_2CH_2NH_2$ $R=C_4—C_{25}$	[61791-63-7] [61791-64-8]	Diam 21	Armak	二次采油 工业冷却水	[52]
N-[α-(1-硝基乙基)-苄基]乙二胺 *N*-[α-(1-Nitroethyl) benzyl ethylene diamine]		[14762-38-0]	Metasol J-26	Merck	纸浆 纸张	[53]
2-羟甲氨基乙醇 2-(Hydroxymethyl)-aminoethanol	$HOCH_2NHCH_2CH_2OH$	[34375-28-5]	Troysan 174	市售	乳胶 涂料	[54]
2-甲基-2-羟甲氨基丙醇 2-(Hydroxymethyl)-amino-2-methyl propanol		[52299-20-4]	Troysan 192	Troy	粘合剂 涂墙水泥	[55]
十二烷基胍 Dodecyl guanidine	$C_{12}H_{25}—NH—C(=NH)—NH_2$	[112-65-2]	生物抑制剂60	Merck	纤维织物 纸张 消毒剂	[56]
双苯基-(2'-氯苯基)-1-咪唑甲烷 Clotrimazole		[23593-75-1]	克霉唑	上海第二制药厂	纺织 手工艺品	[57]
N,*N*-二亚乙基烷基氨基甘氨酸 *N*,*N*-diethylenealky-laminoglycine			敌抗-15DL 敌抗-51 敌抗103G	Goldschmidt	食品 饮料 除臭剂	[58]
六氢-1,3,5-三(2-羟乙基)-S-三氮嗪 Hexahydro-1,3,5-tris(2-hydroxyethyl)-s-triazine		[4719-04]	上海农药研究所		金属加工液	[59]

续表

名　称	结 构 式	CAS登录号	商品名	货　源	应　用	参考文献
六氢-1,3,5-三乙基三氮嗪 Hexahydro-1,3,5-triethyl s-triazine		[7779-27-3]	Vancide TH	Vanderbilt	涂料 橡胶 粘合剂	
4-(2-硝基丁基吗啉)4,4'-(2-乙基-2-硝基-1,3-亚丙基)双吗啉 4-(2-Nitrobutyl)-morpholine and 4,4'-(2-ethyl-2-nitrotrimethylene)-dimorpholine		[37304 88 4]	Bioban p-1487	IMC	金属加工液	
1-(4-氯苯氧基)-1-(1H-咪唑基-1)-3,3-二甲基丙酮 1-(4-Chlorophenoxy)-1-(1H-imidazol-1-yl)-3,3-dimethylpropanone			活性干宝素	上海轻工研究所	化妆品	[60]

1,3-二羟甲基-5,5-乙内酰脲[6440-58-0]和 *N*,*N*''-亚甲基二[*N*'-(1-羟甲基)2,5-二氧代-4-咪唑啉]脲[39236-46-9]两种含氮抗菌剂，主要用于化妆品防腐。

十二烷基胍　本品多为淡黄色液体，溶于水，含量为24.7%。十二烷基胍抗菌效果较好，抗菌谱广。本品低毒、无刺激性。可作为纤维织物、纸浆、纸张等的杀菌剂，也可用于医院、药厂、食品厂等的消毒。还可用于衣着品及婴儿用品的卫生处理剂。

4,4-二甲基-1,3-噁唑烷　本品为白色结晶，溶于水。对常见霉菌和细菌均有效。它的小鼠急性口服 LD_{50} 为950mg/kg。对鼠的喷雾吸入毒性 LD_{50} 为11.7mg/L，对兔的皮下注射 LD_{50} 为1400mg/kg。由于本品毒性低，对皮肤无刺激性，价格适中，而且能和一般化妆品原料配伍，所以它是一种很有前途的化妆品防腐剂。

中国第二军医大学药学院与中国农科院蚕研所新近研制的咪唑类防霉剂SM-1，用于养蚕业，不仅有很好的抗菌作用，而且能提高蚕茧的质量。在蚕幼虫期，以一定浓度的SM-1添食，可使普通四眠蚕百分之百诱变为三眠蚕，生产出蚕丝纤度0.9～2.0D的超纤度原料蚕茧。该项技术与传统四眠蚕饲养技术比较，具有缩短周期，增强体质，稳定蚕作丝质优异的特点。

8.5. *N*-酰苯胺和酰亚胺类防霉剂[61～72]

常用 *N*-酰苯胺和酰亚胺类工业防霉剂见表5。

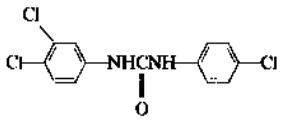
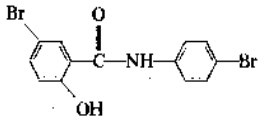
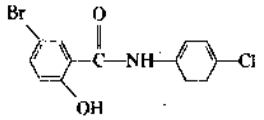
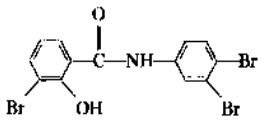
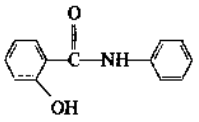
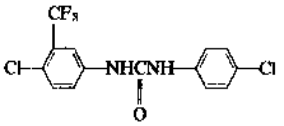
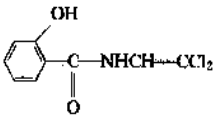
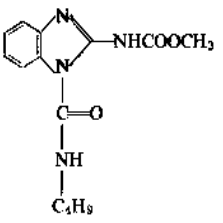
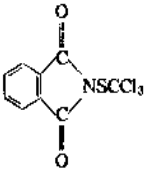
水相酰苯胺　本品是常用的工业防霉剂之一，能杀死或抑制常见霉菌和细菌，抗菌力一般，主要用于包装材料、布胶鞋、皮革制品和电气材料等的防霉。使用剂量较高，约在0.3%以上。常与多菌灵等合用，使用浓度一般为0.1～0.5%。

三氯 *N*-碳酰苯胺　本品为白色或无色粉末，纯度在97%以上，不溶于水，能溶于有机溶剂。对革蓝氏阳性菌抗菌效果好，但对革蓝氏阴性菌和真菌无效。三氯 *N*-碳酰苯胺主要用作肥皂杀菌剂。

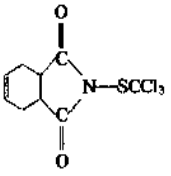
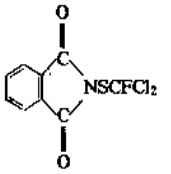
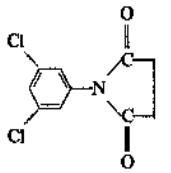
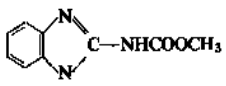
二溴水相酰苯胺和三溴水相酰苯胺对常见微生物的有效剂量为1500～2000ppm。两者毒性很低，对皮肤无刺激性。能溶于乙醇、丙酮、二甲基甲酰胺和氢氧化钠水溶液等。水中溶解度小，常与表面活性剂等配制成胶悬剂使用。本品抗菌谱广，作用强，对黑曲霉、变色曲霉、桔青霉、拟青霉、枯草杆菌、金黄色葡萄球菌和啤酒酵母菌等18种常见微生物的最低抑制浓度为50～500ppm。本品毒性小，小鼠口服 LD_{50} 为6000mg/kg。可用于皮革、纸张、线带、木材等的防霉，用量一般为0.05～0.4%。

1-正丁氨基甲酰-2-苯并咪唑氨基甲酸甲酯热稳定性好，挥发性小。不溶于水，能溶于氯仿、丙酮、丁酮等有机溶剂。本品对多种微生物显示抗菌效果，对霉菌效果尤佳，其抗菌力与多菌灵相似。本品系内吸高效杀菌剂，毒性低，小鼠急性口服 LD_{50} 为5000mg/kg以上，大鼠经皮急性毒性 LD_{50} 为10000mg/kg以上。本品可作为工业材料及其制品的防霉剂，用途广。还可用于果树和农作物病害的防治。

表 5 *N*-酰苯胺和酰亚胺类工业防霉剂

名　　称	结 构 式	CAS登录号	商品名	货　　源	应　　用	参考文献
三氯-*N*-碳酰苯胺 Trichlorocarbanilide		[101-20-2]	TCC	Monsanto	肥皂杀菌剂	[61]
5,4′-二溴水杨酰苯胺 5,4′ Dibromo salicylanilide		[87 12 7]		市售	化妆品 洗涤剂 塑料	[62]
5 溴 4′ 一氯水杨酰苯胺 5-Bromo-4′-chlorosali cylanilide		[3679 64 9]		市售	化妆品 塑料	[63]
3,5,4′-三溴水杨酰苯胺 3,5,4′ tribromosalicyl-anilide		[38848-67-8]	Temasept Bromophene	Hexcel	化妆品 香皂 洗涤剂	[64]
水杨酰苯胺 Salicylanilide		[87-17-2]	Shirlan	常熟支塘窑镇化工厂	纺织 皮革 包装材料	[65]
三氟甲基二氯碳酰苯胺 Trifluoromethyl-dichlorocarbanilide		[369-77-7]	Iragasan CF3	Ciba-Geigy	肥皂杀菌剂	[66]
N-(β,β-二氯乙烯基)-水杨酰苯胺 *N*-(β,β-dichloroethene) salicylanilide			防霉剂 A_{26}	广东化工研究所	木材 纸张 线带	[67]
1-正丁氨基甲酰-2-苯并咪唑氨基甲酸甲酯 Carbamic acid,[1-(butylaminocarbonyl)-1H-benzidazole-2-yl], methyl ester		[17804 35-2]	苯菌灵	上海农药研究所	工业材料	[68]
N-(三氯甲基硫)-邻苯二甲酰亚胺 *N* (Trichloromethylthio)-phtalimide		[133 07-3]	灭菌丹 Folpet	徐州农药厂	涂料 树脂 塑料	[69]

续表

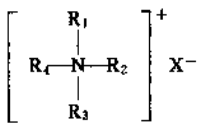
名　称	结　构　式	CAS登录号	商品名	货　源	应　用	参考文献
N-(三氯甲基硫)-4-环己烯-1,2-二羧酰胺 *N*-(Trichloromethylthio)-4-cyclohexanene-1,2-dicarboximide		[133-06-2]	Vancide 89RE	江苏丹阳化工厂 R.T. Vanderbilit	化妆品 涂料 树脂	[70]
N-(氟二氯甲基硫)-邻苯二甲酰亚胺 *N*-(Fluorodichloromethyl-thio)phtalimide			防霉剂 A_3	Bayer	塑料	[71]
N-(3,5-二氯苯基)-丁二酰亚胺 *N*-(3,5-dichlorophenyl)-butylrolactam			纹枯利	上海红卫农药厂	皮革	[72]
N-(2-苯并咪唑基)-氨基甲酸甲酯 Carbamic acid,*N*-(benzimidazole-2-yl),methyl ester			BCM	武汉鄂南化工厂 北京双桥农药厂	皮革 木材 涂料 漆布 蜡线	

N-三氯甲基硫邻苯二甲酰亚胺　本品不溶于水，微溶于有机溶剂。在碱性条件下会迅速分解而失效。抗菌效果一般。本品在工业材料与制品的防霉效果尚需作进一步的试验。

N-(3,5-二氯苯基)丁二酰亚胺　本品对霉菌的抑制效果较好，特别是对在相对湿度大的情况下生长的毛霉、根霉、交链孢霉等有较好的抑制作用。主要用于皮革及轮带革防霉，其用量为1%。用于武器包装材料防霉，其用量为0.1～0.5%。

8.6. 季铵盐类防霉剂[73～81]

季铵盐类防霉剂是目前使用量最大，品种最多的抗菌剂，化学结构通式如下：



氮原子连有四个共价取代基使其带正电。R几乎可以是任何有机取代基，R可以相同，也可不同；*N*原子也可以是杂环或芳香结构的一部分；负离子大都为氯，只有少数商业用季铵盐类化合物含其它阴离子，如溴、磺酰氨基、苯甲酰亚胺基等。

如表6所示，常用季铵盐类化合物可归结为下列几种：单烷基三甲基-、二烷基二甲基-、单烷基二甲苯基-、烷基-、杂环-、芳基-、双季铵盐和聚季铵盐等。取代烷通常是长链碳氢化合物（C_{12}～C_{18}），大多是C_{12}、C_{14}、C_{16}和C_{18}，或其混合物。

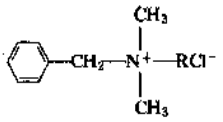
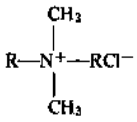
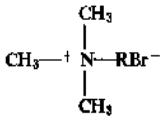
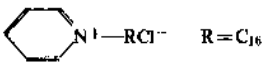
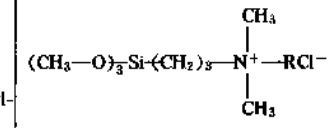
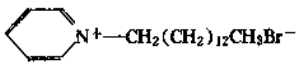
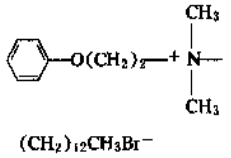
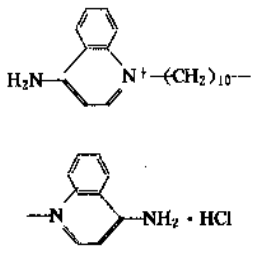
季铵盐类化合物能吸附于细菌的表面，改变细菌细胞壁和细胞膜的通透性，使菌体内的酶，辅酶和代谢中间产物外漏，妨碍细菌的呼吸及糖酵解过程，并使菌体蛋白质变性，因而起杀菌作用。

这类化合物具有杀菌作用快、效力强等特点、低浓度的季铵类化合物对细菌、真菌、芽孢、结核菌及藻类有抑制作用；中等浓度时，对真菌、细菌、藻类及亲脂性病毒有杀灭作用，但即使在高浓度时，也不能杀死结核菌、芽孢和亲水性病毒。

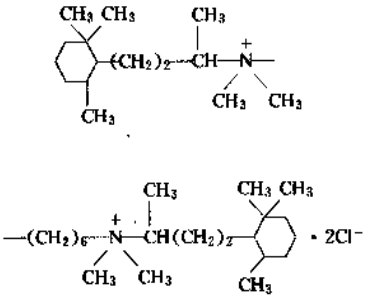
季铵盐类化合物的另一特性是毒性低、无刺激性。尽管浓度在10%以上时可刺激皮肤、粘膜和眼睛，且其口服有毒，但有效使用浓度远低于毒害浓度。动物急性口服LD_{50}为230～730mg/kg。慢性毒性试验结果未见有任何毒性或蓄积作用。

季铵盐类作为清洁剂，具清洁和杀菌的双重作用，对金属无腐蚀性，对织物无漂白作用。主要应用于地板、墙壁、卫生设备等公共设施硬表面的清洁和杀菌。也用于食品、饮料制造设备和医疗器械的洗涤和杀菌；还可用于工业冷却水、游泳池、纸浆等的抗菌和抑制藻类的生长。硅取代的季铵类化合物专门用于纺织品的长期保存。

表 6 季铵类工业防霉剂

名 称	结 构 式	CAS登录号	商品名	货 源	应 用	参考文献
氯化苄烷铵 Benzalkonium chloride	 R C_{12}～C_{18}	[68391-01-5]	洁尔灭	市售	杀菌剂 洗涤剂	[73]
	C_{12}～C_{15}	[68424-85-1]	Hyamine-3500	市售	灭藻剂	
	C_{12}～C_{16}	[139-08-2]	Dibactol	Hexcel	纸浆和纸	
双烷基二甲基氯化铵 Dialkyldimethyl-ammonnium chloride	 R=C_8	[5538-94-3]	Bardac LF	Lonza	工业冷却水 二次采油 洗涤剂 游泳池灭藻剂	[74]
十六烷基三甲基溴化铵 Cetyltrimethyl-ammonium bromide	 R C_{10}	[7173-51-5]	新洁尔灭	市售	消毒剂 洗涤剂 防腐剂	[75]
	C_{16}	[57-09-0]				
氯化十六烷基吡啶铵 Cetylpyridinium chloride		[123-03-5]	西白林	市售	消毒剂	[76]
3-(三甲氧硅基)-亚丙基二甲基十八烷基氯化铵 3-(Trimethoxysilyl)-trimethylene-dimethyl-octadecyl-ammonium chloride		[27668-52-6]	Q5700	DOW	纺织	[77]
十四烷基-2-甲基吡啶溴化铵 Tetradecyl-2-methyl pyridinium bromide			消毒净	市售	消毒剂	[78]
N-十二烷基-*N*,*N*-二甲基-(2-苯氧乙基)溴化铵 *N*-Dodecyl-*N*,*N*-dimethyl-(2-phenoxyethyl)ammonium bromide		[538-71-6]	度米芬	市售	杀菌剂	[79]
克菌定 Dequadin chloride		[522-21-0]	特快灵	市售	杀菌剂	[80]

续表

名　称	结 构 式	CAS登录号	商品名	货　源	应　用	参考文献
创必龙 Triburon		[79-90-3]		市售	杀菌剂	[81]

8.7. 有机硫和硫氮类防霉剂[81~111]

最近有人综述报道了硫-氮类防霉剂用作谷物贮存的研究发展。这些防霉剂亦具有含氮类防霉剂的功效。一些重要的常用防霉剂见表7。

二硫氰基甲烷　本品为表7中组成最简单的化合物。二硫氰基甲烷难溶于水，能溶于*N*，*N*-二甲基甲酰胺，微溶于其它有机溶剂。本品有一定的刺激性。致畸试验表明，本品在动物器官形成期间，及骨髓发育过程中有损害作用，必须慎用。可用于包装纸、循环冷却水防腐，及远洋海轮船体外壳海生物的防除等。国内已在电器材料，竹木制品、涂料、橡胶等方面应用。使用浓度一般为0.03~0.05%。

其它两种硫氰化合物，二硫氰基乙烯和氯代二硫氰基乙烷的抗菌谱均较广，对细菌、霉菌、酵母菌和藻类均有效。

二甲氨基二硫代甲酸钠和二乙氨基二硫代甲酸钠　二甲氨基二硫代甲酸钠和二乙氨基二硫代甲酸钠等组成了一大类有机硫-氮类抗菌剂。二甲氨基二硫代甲酸钠用作橡胶促进剂的防腐；次乙基双二硫代氨基甲酸二钠及二甲氨基二硫代甲酸锌用于纸浆、工业冷却水、橡胶、乳胶涂料、纺织品等的防腐。结构较简单的二个氨基二硫代甲酸锌与2-硫基苯并噻唑锌混合后用作纺织品等的防腐。

双三氯甲砜　本品与二甲氨基二硫代甲酸钠等有机硫衍生物用作纸浆和工业冷却水的防霉。反1,2-双(正-丙磺酰基)乙烯用于以油为基质及醇酸树脂涂料防腐。使用量为0.5~1.0%。2,3,5,6-四氯-4-甲砜吡啶对霉菌及革蓝氏阳性菌抗菌效果比对革蓝氏阴性菌更有效。其同系列化合物2,3,5-三氯-4-丙砜吡啶以15~30kg/m³的浓度，用于丙烯酸涂料的防腐。四氢-3,5-二甲基-二氢-1,3,5-噻二嗪-2-硫(DMTT)广泛用于纸浆和颜料浆的防腐。

2-硫基吡啶-*N*-氧化物　本品及衍生物为硫-氮类防霉剂中品种最多，耗量最大的一类。其中2-硫基吡啶-*N*-氧化钠和2-硫基吡啶-*N*-氧化锌50年代国外即用作防霉剂，前者以40%水液用于金属加工液及化妆品防腐；后者配成48%浮悬液或固体粉末出售。本品主要用于化妆品防腐及止痒、去头屑。本品毒性较大，对粘膜有一定刺激性，因此，用于洗发香波和护发素应避免接触眼部。

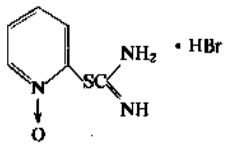
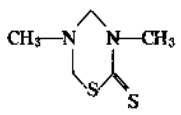
双吡硫酮　双吡硫酮为吡硫酮(2-硫基吡啶-*N*-氧化物)的氧化产物。水溶性好，通常制成50%水溶液出售，用于化妆品不仅防腐，而且有止痒、去头屑作用。但存在加入后使化妆品颜色不稳和价格较高的缺点。

2-吡啶-*N*-氧化物异硫脲氢溴酸盐　本品为国内新近研制开发的具国际先进水平的新型防霉防腐剂。在硫-氮类防霉剂中用途最广，销量最大。本品具有高效、广谱、低毒、水溶、稳定、适应pH值范围广和使用方便等特点。对常见霉菌、细菌和酵母菌等20多种工业污染菌，在浓度为0.5~50ppm时，即有抑制或杀灭作用。本品毒性低，不污染环境和毒害人体。小鼠口服LD_{50}为970mg/kg，经皮LD_{50}为2000mg/kg，无刺激性和过敏反应，致突变试验阴性。以高达$\frac{1}{10}LD_{50}$的剂量进行亚急性毒性试验，未见有动物脏器和功能方面的毒理反应。本品适用于各种工业品、化妆品、皮革及其制品、乳胶涂料、纺织品、纸浆、工艺美术品、工业冷却水、餐巾纸、水果、文物、档案、图书等防霉防腐。使用浓度为0.01~0.5%。用于洗发香波不仅防腐效果好，而且止痒、去头屑有特效。经上海市皮肤病防治研究所等五家医院250例临床使用，止痒、去头屑总有效率分别达90%和97%。且无任何不良反应。

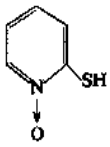
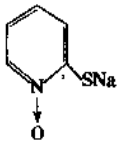
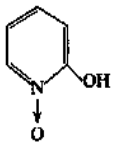
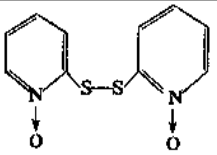
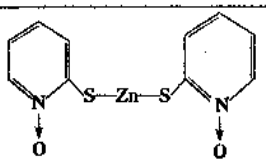
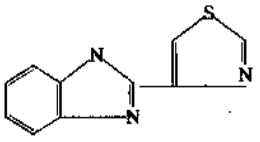
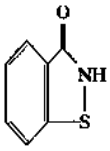
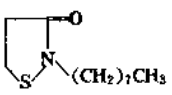
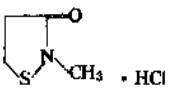
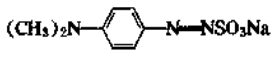
1,2-苯并异噻唑啉3-酮　本品为灰白色粉末。对热稳定，毒性低。主要用作乳胶和乳胶涂料的防腐。在颜料浆、粘合剂和金属加液中应用较少。

2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮几乎全用于乳胶涂料的防腐。2-(4-噻唑基)苯并咪唑限制地应用于乳胶涂料，肥

表7　有机硫和硫—氮类工业防霉剂

名　称	结　构　式	CAS登录号	商品名	货　源	应　用	参考文献
二硫氰基甲烷 Methylenebisthiocyanate	$NCSCH_2SCN$	[6317-18-6]	Cytox 3522 MBT	广东化工研究所	包装纸 电器材料 涂料	[82]
二硫氰基乙烯 Vinylenebisthiocyanate	$NCSCH{=}CHSCN$	[14150-71-1]	Cytox 3711	American Cyanamid	工业冷却水	[83]
二硫氰基乙烷 Chloroethylenebis-thiocyanate	$NCSCH(Cl)CH_2SCN$	[24689-89-2]	Cytox 3810	American Cyanamid	二次采油	
二甲基二硫代氨基甲酸钠 Sodium *N*,*N*-dimethyldi thiocarbamate	$(CH_3)_2N{-}C(=S){-}S{-}Na$	[128-04-7]	Sodam	第二军医大学药学院 Uniroyal	涂料 杀粘液菌	[84～85]
二乙基二硫代氨基甲酸钠 Sodium *N*,*N*-di-ethyldithiocarbamate	$(C_2H_5)_2N{-}C(=O){-}S{-}Na$	[148-18-5]	DDTC	第二军医大学药学院	涂料 化妆品 工业冷却水	[86～87]
亚乙基双二硫代氨基甲酸二钠 Disodium ethylenebisthio carbamate	$CH_2(NHC(=S){-}S{-}Na)_2$	[142-59-6]	Nabam	Rohm and Hass	工业冷却水	[88]
二甲基二硫代氨基甲酸锌 Zinc dimethyldithio carbamate	$[(CH_3)_2N{-}C(=S){-}S]_2{-}Zn$	[137-30-4]	Ziram	R. T. Vanderbit	纸浆杀粘液菌	[89～90]
双-三氯甲基砜 Bis(trichloromethyl) sulfone	$Cl_3C{-}SO_2{-}CCl_3$	[3064 70 8]	Biocide N-1386	Stauffer	纸浆 工业冷却水 二次采油	
2-吡啶基-*N*-氧化物异硫脲氢溴酸盐 2-Pyridyl-*N*-oxide isothiourea hydrobromide			PM	第二军医大学药学院	化妆品 皮革 纺织 涂料 工艺品 文物	[91～93]
反式-1,2-双(正丙基砜)乙烯 Trans-1,2-bis(n-propylsulfonyl)-ethylene	$C_3H_7{-}SO_2{-}CH{=}CH{-}SO_2{-}C_3H_7$	[1113-14-0]	Vancide PA	R. T. Vanderbit	涂料 杀粘液菌	[94]
福美双 Thiram	$(CH_3)_2N{-}C(=S){-}S{-}S{-}C(=S){-}N(CH_3)_2$	[137-26-8]	福美双	杭州农药厂	喷布	[95]
四氢-3,5-二甲基-2H-1,3,5-噻二嗪-2-硫酮 Tetrahydro-3,5-dimethyl-2H-1,3,5-thiadiazine-2-thione		[533-74-4]	Biocide N-521	Merck	纸浆 涂料 粘合剂	[96]

续表

名 称	结 构 式	CAS登录号	商品名	货 源	应 用	参考文献
2-巯基吡啶-*N*-氧化物 2-Mercaptopyridine-*N*-oxide		[1121-30-8]	PT	第二军医大学药学院	仓库 纺织品 文物	[97~98]
吡硫酮钠 Sodium pyridinethione		[3811-73-2]	吡硫霉净	第二军医大学药学院	化妆品 涂料 纺织 纸浆	[99~100]
2-羟基吡啶-*N*-氧化物 2-Hydroxypyridine-*N*-oxide		[13631-30-3]		第二军医大学药学院	涂料 纸浆 化妆品	[101]
双吡硫酮 Bispyrithione		[3696-28-4]		第二军医大学药学院	化妆品	[102]
锌吡硫酮 Zinc pyridinethione		[13463-41-7]	吡啉旺锌 Zinc Omadine	第二军医大学药学院	化妆品 皮革	[103~105]
2-(4-噻唑基)-苯并咪唑 Thiabendazole		[148-79-8]	TBZ 噻苯咪唑	上海十四制药厂	水果 涂料 文物 档案	[106~108]
1,2-苯并异噻唑 1,2-Benzisothiazole-3(2H)-one		[934-34-9]	Proxcel CRL	ICI America	乳胶 粘合剂 金属加工液	
2-正辛基-4-噻唑啉-3-酮 2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-one		[26530-20-1]	Skane M-8	Rohm and Hass	乳胶 涂料 皮革	
2-甲基异噻唑啉-3-酮盐酸盐 2-Methylisothiazolin-3-one hydrochloride				上海第一医学院 江苏昆山日化厂	化妆品	[110]
对-二甲氨基重氮磺酸钠 Sodium p-dimethylaminodiazobenzene sulfamate			敌克松	吉林省第四化工厂	木材及其制品	[111]

皂包装纸及水果防腐。新产品 Groton K〔55965-84-9〕为5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮和2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮的盐酸盐混合物，用于金属加工液防腐。

8.8. 无机化合物与重金属类防霉剂[112~126]

汞、砷、锡、铜、银、铬和硒的无机及有机化合物被认为是典型的工业防霉剂，其组成可以是简单的无机盐，或复杂的有机化合物。有关化合物的化学结构见表8。

高浓度的重金属离子能与细菌蛋白质结合产生蛋白盐沉淀只限于表面，则叫收敛作用，如若延伸到深部，就叫腐蚀作用。低浓度的重金属盐对蛋白质无沉淀作用，但能与细菌的巯基酶结合而呈抑制作用。

在重金属盐中，杀菌和防腐作用最强的是汞盐，其余依次为银盐、锌盐、铜盐、铁盐，最弱者为铅盐，仅产生收敛作用。在各种重金属盐中，其杀菌作用的强弱又与其浓度和离解度有关，这两者越大则杀菌作用越强，重金属盐的杀菌谱主要是细菌和真菌，对芽孢、病毒效力差，甚至无效。

汞制剂 1977年 Grien N. 等曾报道了汞化合物用作工业抗菌剂的历史及抗菌活性。在美国汞制剂大都是醋酸苯汞和十二烷基琥珀酸汞两种化合物。其中99%用于罐装涂料，仅少量用于皮革及纺织品的防霉。醋酸苯汞可以是100%的粉末（含汞60%）或30%的溶液制剂（含汞18%），前者不溶于水，溶于有机溶剂，后者溶于水，微溶于有机溶剂。

低浓度的汞制剂具有抗细菌和真菌活性。因其无色、无味及成本低，所以在过去几十年里，罐装涂料及一般防霉涂料大都应用本品，使用浓度一般为0.01～1.5%。

国内醋酸苯汞主要被用作船体或船底漆防霉、防菌、防藻、防软体动物，其用量为0.1～0.2%。铜版纸防霉，其用量为0.1%。由于本品毒性高（大白鼠口服 LD_{50}为40mg/kg、剧毒，0.5ppm 对肾脏就有损害作用），不少原来使用该药的单位已改用其它低毒防霉剂。

砷制剂 10,10′-氧代二酚噁嗪砷是唯一重要的有机砷工业抗菌剂。本品为微晶形粉末，其 Viyzene(6-溴-5-氯-2(3H)-苯噁唑酮)溶液，早先用于塑料工业，在环氧亚油及邻苯二甲酸酯等各种增塑剂中，本品浓度为1～2%；在聚氨基甲酸酯中使用1%的1,4-丁二醇溶液；在用于纺织的 Durotex 溶液中，本品含量为2%，其余为非离子、阳离子或阴离子乳化剂。尽管许多砷制剂通常被认为有毒，但10,10′-氧代二酚噁嗪砷因砷为有机键结合，毒性低，本品浓度高时毒性表现为对皮肤和眼的刺激。为减少毒性，通常配成稀溶液出售，所以使用是安全的。

近年来，国内也开始使用本品，主要用于工业品防霉，一般使用浓度为0.05～0.2%。如：聚氯乙烯、聚醋酸乙烯、酚醛树脂等加工过程中，添加0.05～0.1%的量，即可制成防霉制品。皮鞋油中添加0.2%的量，即可做成防霉皮鞋油。本品还可用于船底漆、涂料、冷却器内壁、贮水池衬里、墙壁纸、窗帘、帐蓬、电缆、电线、颜料、软木等的防霉。

锡制剂 R_3SnX 类锡制剂是非常有效的一类工业防霉剂（R为烷基或芳香基，X为卤素、羟基或通过氧连接的有机基团）。用途最广的锡类防霉剂为三丁酸甘油酯氧化物（TBTO）和三丁酸甘油脂氟化物（TBTF）。

TBTO为透明的琥珀色液体，不溶于水，溶于大多数有机溶剂，它可以被乳化。一般市售品含量为12～100%；微溶于有机溶剂，两者都是有效的防霉剂，在10ppm以下时即能防止冷却水形成粘泥，堵塞管道。因两者对藤壶、海藻、凿船虫和螅体等软体动物有效，通常用作船舶涂料的防腐剂，但因其使用浓度较大（5～20%），相比较而言，成本较高。其它锡类化合物用于塑料等防腐。1976年 Steele M. D. 等发明了包括锡化合物在内的控释防霉剂，并得到了发展。锡制剂具中等毒性，对皮肤和眼有中等刺激作用。

铜化合物 8-羟基喹啉铜和环烷酸铜几乎是唯一用于坦克、军用帆布、沙袋、电缆等军事方面的防霉、防腐剂。由于其强烈的绿色及使用浓度偏高，因而应用受到限制。如用于塑料局限于聚氯乙烯（PVC）。另外本品也用于木材的防腐。铜络合物系列化合物，例如：柠檬酸铜和乙二胺四乙酸二铜几乎都用作游泳池的杀藻剂。但量不大。大多数铜皂，如：油酸铜和铜胺衍生物，多年来一直用于纺织品、木材和纤维素的防霉、防腐。

8-羟基喹啉铜难溶于水，能与水以任何比例相混溶。它能耐200℃以上的高温。环烷酸铜为蜡状蓝绿色固体，由铜盐和环烷酸混合组成，溶于有机溶剂，但不溶于水。

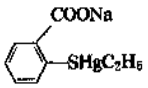
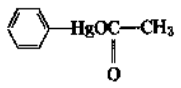
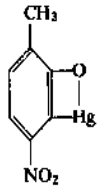
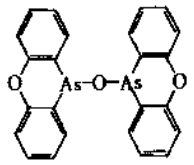
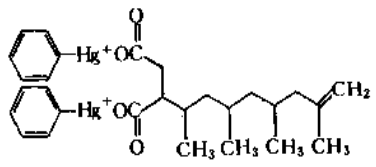
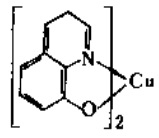
8-羟基喹啉铜及环烷酸铜对人类的毒性低，对皮肤无刺激性。但前者与三氯化铬络合后，具有一定的毒性，操作时需注意安全。

两种无机铜盐仅在某一方面大量应用，砷酸铜用于木材防腐，氧化亚铜用于船舶漆防腐。砷酸铜有铬酸盐和胺盐两种形式（见表8）。两者浸渍木材，能长期抗霉菌、海生有机体、白蚁及其它昆虫，一般用铬酸盐，使用浓度4～40kg/m³。

氧化亚铜大量用于船舶防霉，使用成本低，尤其适用于军用防霉涂料，使用量为涂料总重量的30～70%。用该涂料涂刷后，能通过涂层表面缓慢释放抗菌活性成分，防止海生蠕体动物在船舶外壳表面的生长。本品有时也和三丁基锡氧化物防霉剂合用。

偏硼酸钡 本品主要用于水性乳胶涂料的防霉。一般用量为2.4～12kg/m³。硫化硒主要用于香波的防腐及止痒，去头屑，使用浓度为1%。本品为水溶性的黄棕色粉末，含量可达100%。氧化锌多年来主要用作颜料的防腐，使用浓度为30～50%。

表 8 无机化合物与重金属类工业防霉剂

名 称	结 构 式	CAS 登录号	商品名	货 源	应用	参考文献
硫代水杨酸钠乙基汞 Merthiolate sodium		[54-64-8]	硫柳汞	市售	消毒剂 油漆 塑料 橡胶	[112]
甲基氯化汞 Methylmercuric chloride	CH_3HgCl	[676-58-4]		市售	涂料 橡胶 塑料	[113]
醋酸苯汞 Phenylmercuric acetate		[62-38-4]	PMA-100	市售	皮革 油漆 杀藻剂	[114]
硝甲酚汞 Metaphen			米他芬	市售	消毒剂	[115]
三丁基氧化锡 Tributyltin oxide	$(n\text{—}C_4H_9)_3\text{—}Sn\ \ O\text{—}Sn\text{—}(C_4H_9\cdot n)_3$	[56-35-9]	Cotin 300	市售	乳胶 涂料 塑料 防污剂	[116]
三丁基氟化锡 Tributyltin fluoride	$(n\text{—}C_4H_9)_3\cdot\cdot SnF$	[1983-10-4]	Biomet 204		涂料 防污剂	[117]
10,10-氧代双苯氧胂 10,10'-Oxybisphenoxyarsine		[58-36-6]	维尼净 防霉剂 75	上海农药研究所	塑料 纺织 皮革 电料	[118]
双(苯基汞)-十二碳烯基琥珀酸盐 Di-(phenylmercury)dodecenyl succinate		[27236-65-3]	Super Ad-It	Tenneco	纺织 涂料	
8 羟基喹啉铜 Copper 8 hydroxyquinoline		[10380-28-6]	Cumilate	Kocide		[119]
环烷酸铜 Copper naphthenate	$(C_9H_{11}\text{—}C(=O)\text{—}O\text{—}C(=O)\text{—}O)\text{—}Cu$	[1338-02-9]	Nuodex	Tenneco	纺织 木材	[120]
砷酸铜铬酸钠 Chromated copper arsenate	$Cu_2(AsO_4)_2\cdot NaCr_2O_7$	[37337-13-6]		Koppers	木材	[121]

续表

名　称	结 构 式	CAS登录号	商品名	货　源	应用	参考文献
砷酸锌铬酸钠 Chromated zinc arsenate	$Zn_2(ASO_4)_2 \cdot NaCr_2O_7$	[1332-26-9]			木材	
砷酸铜铵 Ammoniacal copper arsenate	$CuNH_4ASO_4$	[32680-29-8]	All Weather	Osmose	木材	
氧化亚铜 Cuprous oxide	Cu_2O	[1317-39-1]		市售	涂料	[122～123]
偏硼酸钡 Barium metaborate	$BaOB_2O_7$	[13701-53-2]	Busan 11-M1	市售	杀菌剂 涂料	[124]
二硫化硒 Selenium sulfide	SeS_2	[7488-56-4]	Selsun	市售	化妆品	[125]
氧化锌 Zinc oxide	ZnO	[1314-13-2]		市售	涂料	[126]

8.9. 杂类防霉剂[127～144]

此类化合物化学结构多不相同，其防霉、防腐作用的强弱亦不尽相同。但作用机理大体包括：使细菌原生质凝聚或变性；使细胞壁溶解，导致原生质或酶的溢出；使与代谢有关的酶系统变性。一些工业上应用意义较大的防霉剂见表9。

甲醛　本品是一种强烈杀菌剂。不仅对细菌和霉菌有杀灭作用，对芽孢和病毒亦有效。本品是常用的表面消毒剂和环境消毒剂。也可用作工业材料与制品的防霉、防腐剂。配成20%本品和50%乙醇的混合水溶液使用效果更佳。

聚甲醛　本品为白色固体，有甲醛气味，在常温下能慢慢解聚。它的抗菌作用与甲醛相同。本品可用于密闭系统中物品的防霉。但不能用于金属制品或有金属附件的物品的防腐。

丙烯醛　本品为强烈刺激性、高毒性的挥发性液体，使用必须特别小心。工业上仅用作造纸和二次采油中杀粘液菌。

戊二醛　本品为无色或淡黄色油状液体，有水果香味。目前使用的戊二醛通常是指碱性戊二醛（2%戊二醛水溶液中加入0.3%碳酸氢钠）和强化戊二醛（2%戊二醛水溶液中加入0.25%聚氧乙烯脂肪醇醚）。本品为广谱、高效、速效、低毒的消毒灭菌剂。

对硝基苯甲醛　对硝基苯甲醛为国内首先研制开发的挥发性防霉剂，主要用于光学精密仪器的防霉。本品价格较高。

α-溴代肉桂醛　市售α-溴代肉桂醛为奶黄色固体，略有肉桂醛香味。在日本作为挥发性防霉剂，主要用于密封容器或口袋内空间的杀菌，例如：存放录音磁带的箱子，电视机或缩微胶卷的容器，唱片盒子等。实验证明，用这种方法可以保持物品10月不发霉。本品毒性较低，小鼠急性口服LD_{50}为1795mg/kg，皮肤接触毒性为2220mg/kg。国内最近研制成含本品15%的双克片，广泛用于仪表、纺织、服装、鞋帽、皮革、工艺品、文物、档案等防霉防蛀，效果显著，药效可达两年。

2,4,5,6-四氯-1,3-苯二甲腈　本品为灰色粉末，略有刺激性臭味，含量在94%以上。对热和紫外光稳定。抗菌谱广，它对许多微生物显示出良好的抗菌效果。

2,6-二氯-4-硝基苯胺　本品对真菌、细菌均有效，对真菌的效果比对细菌好。该药用于防治农作物和水果、蔬菜的病害，效果较好。

三氯硝基甲烷　本品对霉菌、细菌、酵母菌等多种微生物以及昆虫均有杀死作用。渗透性强。本品毒性大，有强烈的催泪作用和刺激气味。它作为防霉剂和杀虫剂用于粮食贮藏，其用量一般为20～40g/m³。

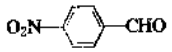
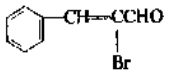
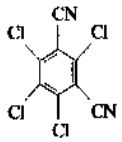
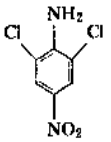
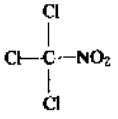
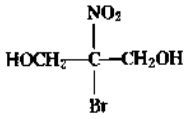
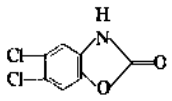
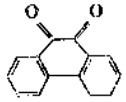
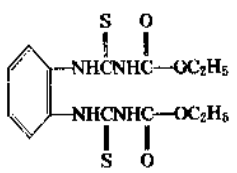
2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇　本品为白色粉末或结晶，其水溶液在碱性条件下会缓慢分解。本品抗菌谱广，对革蓝氏阴性菌的效果较好。它对细菌比对霉菌和酵母菌更有效。在国外，早已作为化妆品防霉剂。近年来，国内也开始在营养性化妆品中试用。其用量一般为0.01～0.02%。

5,6-二氯苯并噁唑酮　本品为米黄色粉末。含氯量95%以上。噁唑酮抗菌作用较强。本品主要用于电工材料及其产品的防霉。其用量为1～1.5%。

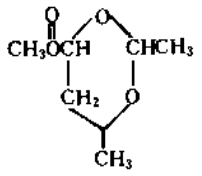
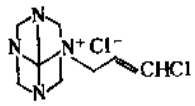
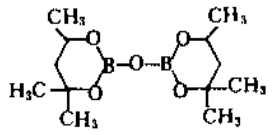
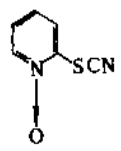
菲醌　本品对霉菌和细菌均起抑制作用，对霉菌效果更好。菲醌毒性较低，但对皮肤有轻度的刺激作用。主要用于工业材料及其制品防霉。

1,2-双(乙氧基羰基硫脲基)苯　本品是一种内吸杀菌剂，抗菌谱广，对霉菌，细菌等多种微生物有抑制效

表 1 杂类工业防霉剂

名 称	结 构 式	CAS登录号	商品名	货 源	应 用	参考文献
甲醛 Formaldehyde	HCHO	[50-00-0]	福尔马林	市售	消毒剂 木材及其制品	[127]
聚甲醛 Paraformaldehyde	$(HCHO)_n$	[30525-89-4]	Parafarm	市售	消毒剂	[128]
丙烯醛 Acrolein	$CH_2=CHCHO$	[107-02-8]	Aqualin	市售	纸浆 二次采油	[129]
对硝基苯甲醛 p-Nitrobenzaldehyde		[55-16-8]	H-50	北京化工厂	精密仪器	[130]
α-溴代肉桂醛 α Bromo cinnamicaldehyde		[5443-49-2]	BCA	江苏武进邹区精细化工厂	仪表 纺织 服装 皮革 鞋帽 工艺品 文物	[131～133]
2,4,5,6-四氯-1,3-苯二甲腈 Tetrachloroisophthalonitrile		[1897-45-6]	百菌清	云南化工研究所	皮革 涂料 木材 农作物	[134]
2,6-二氯-4-硝基苯胺 2,6 Dichloro-4-nitroaniline		[54381-76-9]	氯硝胺	四川化工研究所	工业材料 农作物 水果	[135]
三氯硝基甲烷 Trichloronitromethane		[517-25-9]	氯化苦	大连染料厂	粮食 农作物	[136～137]
2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇 2-Bromo-2-nitropropane-1,3-diol		[52-51-7]	布罗波尔	上海轻工研究所	化妆品	
5,6-二氯苯并噁唑酮 5,6 Dichloro-2(3H)-benzoxazolone		[52825-41-6]	噁唑酮	上海试剂三厂	电工材料	[138]
菲醌 Phenanthrene dione		[84-11-7]		山东博山农药厂	工业材料	[139]
1,2-双(乙氧基羰基硫脲基)苯 1,2-Bis(ethoxycarbonylthioureido)benzene			托布津	陕西省化工设计研究院	纺织品 纸张 木材	

续表

名　称	结 构 式	CAS登录号	商品名	货　源	应　用	参考文献
6-醋酰基-2,4-二甲基-间-二噁烷 6-Acetoxy-2,4-dimethyl-m-dioxane		[828 00-2]	敌克新 Dimethoxane	Givaudan	金属加工液 化妆品	[141]
氯化1-(3-氯乙烯基)-3,5,7-三氮基-1-金刚烷 1-(3-Chloroallyl)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantane chloride		[4080-31-3]	Dowicil 100	DOW	粘合剂 涂料 地板蜡	[142]
混合二氧杂硼烷 Mixed diaxaborinanes			Biobor JF	U. S. Borax	飞机燃料油	[143]
2-硫氰基-吡啶-*N*-氧化物 2-Thiocyano-pyridin-*N*-oxide				第二军医大学	纺织 涂料	[144]

果。本品作为纺织品、木材、纸张等的防霉剂，其用量为0.1～0.5%。

双氧杂硼烷　为了防止由于微生物引起燃料系的金属腐蚀及高分子材料油的老化，需要在航空透平油中加入防霉剂。双氧杂硼烷，如：2,2'-氧代双（4,4,6-三甲基-1,3,2-二氧杂硼烷[14697-50-8]和2,2'-(1-甲基三亚甲基二氧)-双(4-甲基)-1,3,2-二氧杂硼烷[2665-13-6]已成功地用于飞机燃料油的防霉。其双氧杂硼烷混合物对燃料油贮存中的主要微生物分枝芽孢菌特别有效，通常使用浓度为0.014～0.027%。

氯化1-(3-氯烯丙基)-3,5,7-三氮杂-1-金刚烷　本品主要用于粘合剂、地板蜡、乳胶、金属加液和涂料的防霉。作用时逐渐释放出福尔马林。

9.　防霉剂的应用

防止微生物灾害方法很多，如控制霉腐微生物繁殖的环境条件（低温气调、去湿降潮、除氧封存、清洁卫生等），辐照防霉防腐、紫外、红外线等电磁波灭菌及国外正在试验采用的超声波、电、压力和酶等。但采用防霉剂更是常用的和比较方便的方法。

9.1.　在食品上的应用

各种食品易被霉菌、细菌、酵母菌等微生物污染，使食品霉变腐败。由于食品种类不同，引起霉变的微生物也不尽相同。常见的微生物有镰刀霉、交链孢霉、圆弧青霉、黑曲霉、青霉、拟青霉、木霉、黄曲霉、芽枝霉、黑根霉、毛霉、桔青霉、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草杆菌、巨大芽孢杆菌、沙门氏菌、普通变形杆菌、乳酸杆菌、酒精酵母和啤酒酵母菌等。常用的食品防霉防腐剂有苯甲酸及其钠盐、山梨酸及其钾盐、脱氢醋酸和维生素K_3，K_4等。苯甲酸及其钠盐的用量为0.1～0.2%。山梨酸及其钾盐的最大使用量为0.05～0.06%。脱氢醋酸宜在酸性条件下使用。最大加入量为0.1%。维生素K_3和K_4对人体无毒，可用作食品防霉、防腐剂，使用量一般为0.0005%。

9.2.　在化妆品上的应用

由于化妆品中含有一定的营养物质，在适宜条件下易生长繁殖微生物导致物品的霉腐。经分离、鉴定化妆品中的微生物有芽枝霉、黑曲霉、白曲霉、黄曲霉、毛霉、交链孢霉、杂色曲霉、宛氏拟青霉、马昆德拟青霉、根霉、拟青霉、烟曲霉、球毛壳霉、木霉、金黄色葡萄

球菌、产气杆菌、塞氏杆菌、枯草杆菌、梭状芽孢杆菌、铜绿色假单孢菌、大肠杆菌、柠檬酸细菌、摩氏杆菌、链球菌、酵母菌等近百种。

选择化妆品防霉剂时，除了考虑抗菌范围、抗菌活性和毒性外，还要考虑与表面活性剂和其它组分匹配时的互溶性及对乳化体粘稠度的影响等。此外，用于香波最好时还应具有止痒、去头屑作用。

化妆品常用的防霉剂有尼泊金甲脂、尼泊金乙酯、尼泊金丁酯或其混合物，苯甲醇、烷基二甲基苄基铵氧化物、苯甲酸、氯甲酚、苯氧基乙醇、CY-1、吡塞旺锌(zinc pyrithione)、布罗波尔、道维希尔200、杰马尔-115、PM、吡硫霉净、Onyxide500、双吡硫酮、Bronidoxi、Glydant、MDMH、Myacide SP、Oxadine A、Ottasept 和 Climbazole 等。其中 PM 防腐剂的抗菌效果、毒性、特别是止痒、去头屑作用优于国内外从 50 年代一直沿用至今的非水溶性吡塞旺锌。

防腐剂在国内日化行业已普遍采用，效果显著。

9.3. 在皮革上的应用

皮革及其制品如保存不当，易引起霉变，而使皮革及其制品失去光泽、皱裂、老化，给外观和质量带来严重损坏。

从底革工场分离到的微生物中，青霉属占 60%，曲霉属占 17%，拟青霉属占 12%，根霉属占 6%，木霉属占 4%，其它菌占 1%。

从皮革上分离到的霉菌有枝顶孢霉、交链孢霉、白曲霉、谢瓦曲霉、铁锈曲霉、黄曲霉、烟曲霉、灰绿曲霉、黑曲霉、米曲霉、芽枝霉、镰孢霉、粘帚霉、拟青霉、桔青霉、瓶霉、短柄菌霉和爪孢葡萄束霉等。

采用防霉剂防止皮革及其制品霉变是常用的方法，常用的防霉剂有对硝基苯酚、三氯苯酚、邻苯基苯酚及其钠盐、4-硫氰基苯酚、2-氯-4-硝基苯酚、对氯酚盐、五氯酚钠、β-萘酚、甲酚、对氯间甲酚、氟硅酸钠、双-(4-硝基苯酚)-碳酸盐、双-(2-氯-4-硝基苯酚)-碳酸盐，3,4-二氯苯硫酰胺，3,4-二氯苄胺、对氯-3,5-二甲酚、二氯乙烯基水相酰胺。

其中常用的有：

β-萘酚，用于制革加脂工艺，加入量为 0.3～2.5%。

对氯-间二甲酚，用于同上工艺过程中，加入量为 0.1～0.3%。

二氯乙烯水相酰胺，加脂工艺中添加 0.2～0.3%。用于涂饰剂为 0.3～0.4%。

2,5-二氯-3-溴酚，在加脂工艺中加入量为 0.1～0.2%，用于涂饰剂为 0.3%。

9.4. 在塑料制品上的应用

塑料及其制品与其它工业品一样易受微生物的腐蚀。腐蚀塑料的微生物主要菌种有萨氏曲霉、棒曲霉、溜曲霉、拟青霉、桔青霉、黄青霉、棒形青霉、球毛壳霉、绿色木霉、蜡叶芽枝霉、杂色曲霉、土生曲霉、灰绿曲霉等。

经研究发现塑料被微生物腐蚀的主要原因在于使用的增塑剂、纤维素、湿润剂、稳定剂和色素之类营养物为微生物利用所致。

已经使用的防霉剂有：

2-(4-噻唑基)-苯并咪唑　本品在酸性或碱性条件下不会被分解，又能耐热 300℃，因此在一般的塑料加工工艺中适用，用量一般为 0.05～0.1%。

10,10'-氧代双吩噁嗪胂　本品热稳定性为 200℃，用量一般为 0.05～0.1%。

2,4,5,6-四氯间苯二甲腈　本品精品为白色结晶，无臭无味，对热和紫外线的稳定性好。用量一般为 0.05～0.1%。

9.5. 在涂料上的应用

涂料，一般是泛指油漆类成膜物质，它不仅是装饰材料，而且还用作防腐防蛀材料，但不论是磁漆、氯化橡胶和水溶性乳胶型涂料，它们本身也会在涂膜上生长繁殖霉菌，造成涂膜色变、发粘、穿孔、破坏和剥落。究其原因，是因为组成涂料的基料聚醋酸乙烯、聚乙烯醇、过氯乙烯、偏氯乙烯等都可成为微生物生长繁殖所需要的条件，微生物分泌的酶系能把这些物质分解，然后当作微生物的营养料。

经分离研究，主要微生物有萨氏曲菌、黄曲霉、黑曲霉、白曲霉、构巢曲霉、紫色青霉、扩展青霉、错乱青霉、拟青霉、木霉、头孢霉、芽枝霉、输枝霉、葡柄孢霉、出芽茁霉等。

在水性乳胶涂料中，还有铜绿色极毛杆菌、海生黄杆菌、黄色八叠球菌和念珠小球菌等。

涂料的防霉措施主要是在涂料中添加防霉剂。常用防霉剂有多菌灵，百菌清和防霉剂 A_{35} 等，用量一般为 0.5～2%。

加入方法是按一定需要量把一种或几种复配防霉剂加入涂料混和或研磨混和。

9.6. 在纺织品上的应用

纺织品的种类繁多，不论是以碳源为主的纤维（如棉、麻、合成纤维），还是以蛋白质为主的纤维（如丝、毛织品），在适宜于微生物生长的条件下，都可成为微生物的营养源，从而使织物发生色变、霉斑、甚至腐烂。

使纺织品霉变的主要微生物有纤维杆菌、棒状杆菌、绿色木霉、烟曲霉、土曲霉、球毛壳霉、淡黄青霉、蜡叶芽枝霉、木霉、黑曲霉、黄曲霉、铜绿色极毛杆菌、普通变形杆菌、产碱杆菌、变色曲霉、出芽短柄霉、红曲

霉、金黄色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌等。

常用的防霉剂有多菌灵、水杨酰苯胺、脱氢醋酸和五氯酚钠等。多菌灵用量一般为0.1～0.5%，用法依纺织品的种类而异，有的用于染织过程中，有的采用浸渍法，有的用于浆料中。脱氢醋酸一般用于浆料中，适宜于碱性条件下应用，用量为0.05～0.2%。

9.7. 在鞋类上的应用

雨鞋、球鞋、模压低皮鞋等透气性较差，容易积聚水气（脚汗）；皮鞋和布鞋透气性比较好，但穿着过程中同样有水气和代谢废物而引起微生物的生长繁殖而使鞋类发霉。

鞋底线被微生物腐蚀引起鞋底脱落，英国制鞋及研究协会对此进行了研究，经分离，侵蚀鞋底线的微生物有短柄帚霉、轮枝霉、球毛壳霉和小镰孢霉等。

鞋类防霉常用的方法之一是对制鞋材料进行防霉处理，如用浸渍法、喷涂法、混入法（如浆料、涂饰料、鞋油等）。防霉剂一般采用多菌灵或水杨酰苯胺。前者用量为0.15%，后者为0.25%。这两种防霉剂经136～140℃硫化处理后，仍有好的防霉效果，且不影响布胶鞋质量，不刺激皮肤。

9.8. 在铜板纸上的应用

铜板纸是一种高级印刷用纸，用于印刷高级画册、画报、钟面纸和高级包装品用纸等。铜板纸是由原纸和涂料两部分组成，加工时将涂料均匀地涂于原纸上面干燥而成。其中涂料是奶酪素、白色颜料膏、助剂等组成。奶酪素是微生物的良好营养基，所以铜板纸很易长霉。过去用乙酸苯汞作防霉剂，由于毒性大，已被新的低毒、高效防霉剂代替。

目前中国一般使用多菌灵中性粉防霉剂。使用方法是先把防霉剂磨成一定细度，在研磨时加入少量分散剂和水，制成一定浓度的胶悬剂，备用。使用时，将防霉胶悬剂配入涂料，配成0.2%的浓度照原工艺涂刷即可。

也可将多菌灵与对氯-间二甲酚复配使用，效果更佳，其用量是0.1%的多菌灵加0.1%的对氯-间二甲酚，或使用0.1%的维尼净。

9.9. 在胶粘剂上的应用

胶粘剂种类很多，其中最易发霉的是淀粉浆糊、羧甲基纤维素和聚乙烯醇胶粘剂。

浆糊的防霉措施是添加防霉剂，以前常用苯酚，用量0.5～1.0%。苯酚气味大，腐蚀性严重，目前已改用A_{26}，用量为0.1～0.5%；或用多菌灵，其用量为0.1～0.3%，或用对氯-间二甲酚，其用量为0.4～0.8%。聚乙烯醇胶粘剂，也可加入百菌清。

9.10. 在包装材料上的应用

文中所述的包装材料，主要是指木箱、纸盒等外包装材料，由于内藏物不同，木箱、纸盒的质量要求也不同。同为木箱，由于木材种类不同其化学组成也有差别，因此霉变程度也不尽相同。

包装材料主要微生物有青霉、拟青霉、木霉、芽枝霉、黄曲霉、黑曲霉、毛霉、白腐菌等。

防霉剂多采用多菌灵、百菌清、水杨酰苯胺。一般浓度为0.5%，单用或复配。这几种防霉剂水溶性差，使用前可在球磨机械或其它机器中粉碎，并制成一定浓度（如10%，20%，30%）的胶悬剂，使用时再稀释成需要的浓度；也可把防霉剂溶于乙醇或丙酮等有机溶剂，然后用水调配成使用所需求的浓度。

用法：涂刷或喷雾于包装箱的内、外面。若已长霉，必须刮去霉斑，然后涂刷或喷涂。

9.11. 在感光材料上的应用

感光材料，包括照相胶卷、电影拷贝以及医院用的X光片等。这些材料如果保管不当，或不采取防范措施，都会发霉。

感光材料由片基和涂膜组成，涂膜成分主要是明胶和卤化物，其中明胶是微生物的营养基，所以感光材料非常容易霉变。

防止感光材料生霉的有效措施之一是在涂膜中添加防霉剂。过去曾采用苯酚，但效果不理想，现在改用DP防霉剂，或PC防霉剂，前者用量一般为0.4～0.8%，后者一般为0.5～1.0%。使用方法是把防霉剂添加到涂布料中，充分混合，然后涂布。

9.12. 在电工材料上的应用

这里所述的电工材料，主要涉及漆布、橡胶、塑料、树脂及各种绝缘材料。这些有机物质或高分子聚合物都会遭到微生物的侵害。经鉴定，主要微生物有土曲霉、焦曲霉、黑曲霉、萨氏曲霉、变色曲霉、灰绿曲霉、黄曲霉、黄青霉、拟青霉、芽枝霉、木霉、球毛壳霉、交链孢霉、根霉、毛霉、共头霉和放线菌等。

防霉方法

（1）绝缘漆布　过去用二氯化汞或醋酸苯汞，用量0.05～0.2%，两者毒性大，现改用福美双。将福美双粉末与蓖麻油混合，经用二辊机研磨数小时使成浆状，然后与漆布涂料硝化棉清胶及增塑剂等混合，用于涂布。福美双用量一般为硝化棉的1%。

（2）绝缘漆防霉　采用绝缘浸渍覆盖漆，如使用酸性硫柳汞，用量为0.5～0.8%；或用三乙基硫酸锡，用量0.5%；用对硝基苯酚，用量为5%。采用环氧浸渍漆，如用噁唑酮，用量为1.0～1.5%。将噁唑酮先溶于少量

香蕉水中，然后与漆一起充分搅拌均匀。

(3) 蜡克电线防霉 蜡克线是棉纱编织层涂蜡克清漆而成的电线。一般采用1%的噻唑酮防霉，先用丁醇或香蕉水溶解，然后掺入蜡克清漆内搅拌均匀。

(4) 棉纱编织沥青涂蜡橡皮线防霉 本物采用0.1%的醋酸苯汞，亦可用1%的噻唑酮防霉。

(5) 电机槽楔的防霉 用竹片做电机槽楔，外面涂清漆，常会发霉影响电机性能。防霉措施一般是在清漆中添加0.5～1.0%的多菌灵，或采用0.5%噻唑酮与0.5%PC防霉剂复配。

9.13. 在光学仪器上的应用

光学仪器生霉是长期未解决的难题，望远镜、显微镜、照相机、测定仪以及其它各种光学仪器的透镜、棱镜、反光镜等上面，有时会见到一种蜘蛛丝状物或者毛状物，这就是光学仪器生霉现象。

经研究表明，光学仪器生霉是霉菌菌丝和孢子侵入光学仪器内部生长繁殖而引起的，当霉菌孢子浸入或落到光学仪器内部时，在适宜的温度和湿度及有氧条件下，便开始萌发，待孢子萌发完成长成菌丝，如内部营养耗尽，又无外界营养补给，则到此停止生长，如有营养补给，则继续生长繁殖损害仪器。

污染光学仪器的主要微生物有灰绿曲霉、萨氏曲霉、杂色曲霉、文氏曲霉、日本曲霉、黄曲霉、土曲霉、黑曲霉、桔青霉、牵连青霉、淡紫青霉、变幻青霉、根霉、毛霉、交链孢霉、球毛壳霉、芽枝霉、毛格霉和放线菌等。

一般采用化学防霉熏蒸剂，让气体产生防霉效果。如将对硝基苯甲醛(H_{50})压成直径为2～5mm大小的片剂，使用时，把圆片嵌入仪器内部适当位置，片剂逐渐散发出杀菌气体而引起防霉作用。

对光学仪器的辅助材料（填料、皮革、橡胶、油漆、粘合剂、润滑油和密封蜡等）多采用多菌灵、百菌清、PC等防霉剂或喷涂方法达到防霉目的。

9.14. 在航空燃料油上的应用

在航空燃料系统中，由于微生物的生长和繁殖有时可能引起故障，例如燃料过滤器和燃料泵被阻塞、燃料含量表的探头失灵、燃料排水点被沉淀物阻塞、铝合金油箱和涂层被腐蚀剥落等。

由于航空燃料油中含有微生物生长繁殖所必须的营养物质，如水分、碳源、氮源和微量元素，因此微生物易在燃料油中生长和繁殖，从而引起故障。

燃料系统中的微生物有树脂枝孢霉、拟青霉、烟曲霉、假丝酵母、球拟酵母等。

防止微生物污染的重要措施是使用安全有效的防霉剂。目前主要使用二噁硼化合物的混合物和乙二醇单甲醚及乙二醇乙基醚。可以直接添加到燃料或燃料的水相中，也可混合于密封剂中，添加量一般为0.07%。

9.15. 在金属加工液上的应用

近年来，国外陆续开展了金属轧制乳化液的防腐研究，我国也已进行研究，并进入了工业性试验和部分应用。

据报道，在金属切削液、研磨液和轧制液中主要是一些生命力很强的细菌、霉菌和酵母菌。如大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、去硫弧菌、枯草杆菌、类弧菌、曲霉、青霉、刺状毛霉、普通变形杆菌、铜绿假单孢杆菌、食油假单孢杆菌、红酵母、啤酒酵母等。

金属轧制乳化液被微生物污染后，对轧制过程和产品质量产生不良影响，如：润滑性下降，摩擦系数增加；腐蚀性加剧，防锈性下降；pH值下降，安定性下降等。

金属轧制乳化液的防霉措施除了注意工艺卫生，控制微生物污染外，还必须采用化学防霉剂。目前国内一般选用三丹油。在轧制液、切削液、研磨液中的使用量为0.1～0.2%。此外还有Proxcel CRL吡硫霉净、PM Biobim P1487和X-7287L等防霉剂。

参考文献

[1] 倪根珊编著，《药物分类及药物学概要》，753页，解放军出版社，北京，1985年。

[2] 马加谋编著，《抗生素及抗感染药物药品集》第二分册，439页，上海科学技术出版社，上海，1987年。

[3] 翁世伟等编著，《化工产品实用手册》，552页，上海交通大学出版社，上海，1982年。

[4] Deichman et al., *J. pharmacol. Exp. Ther.*, **80**, 233, (1944).

[5] 同[4].

[6] Buchenauer, H. et al., "Modern selective Fungicides," p. 70, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1987.

[7] 化学工业部科学技术情报所编，《化工产品手册——有机化工原料》下册，60页，化学工业出版社，北京，1985年。

[8] "Merk Index", 9th ed., No. 6443, 1976.

[9] Bretherick, L., "Handbook of Reactive Chemical Hazark", 2nd ed., p. 566, Butherworths, London and Boston, 1979.

[10] kosowen, E. M., *J. Org, Chem.*, **28**, 630(1963).

[11] Rowbotham, B. J. et al., *Can. J. Chem.*, **43**, 87(1978).

[12] Nekvasova, V. A. et al., *Zh. Prickl. Khim.*, **38**, 1407(1965).

[13] Galat, A. T., *Am. Chem. Soc.*, **74**, 3890(1952).

[14] US 1991329(1935), Flakes(Dow).

[15] Klarmann, W. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3315(1932).

[16] Bretherick, L. (eds), "Hazards in the Chemical Laboratory", 3rd ed. p. 427, London, (1981).

[17] 同[8], No. 6901.

[18] 同[6], p. 71.

[19] Lawesson, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 423(1959).

[20] US 2350677(1944), Gladden, C.

[21] Tashiro,M. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**43**,(2),169(1978).
[22] Schwab,W. J. ,*Res. Natbur Standards.* ,**25**,747(1940).
[23] Smyth,*J. Ind. Hyg. Toxicol.* ,**30**,63(1948).
[24] Lombardo,L. et al. ,*Synthsis*,**131**,(1978).
[25] 黄天守编著,《化学化工药学大辞典》,866页,大学图书公司,中国台北,1981年。
[26] Luigi,N. ,*Guzn. farm. Clin.* ,**84**,168(1935).
[27] 同[26].
[28] US 2921090(1960),Parker,M. (Celanese).
[29] 同[8],No. 1572.
[30] Prescatt,C. G. ,"Industrial Microbiology"3rd ed. ,p. 304, McGraw Hill,New York,1959.
[31] Jung,M. E. et al. ,*Tetrahedren lell.* ,4483(1978).
[32] Smyth et al. ,*Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* ,**30**,470(1969).
[33] 迟秋阳等,第二军医大学学报,**10**(2),129(1989)。
[34] 同[1],768页。
[35] 同[1],768页。
[36] Petterson et al. ,*J. Org. Chem.* ,**25**,1595(1960).
[37] Hands et al. ,*J. Soc. Chem. Ind.* ,**67**,66(1948)
[38] Chattaway,*J. Chem. Soc.* ,**87**,145(1905).
[39] US 2495489(1950),Van Andel.
[40] Shelanski et al. ,*J. Int Coll Surgeons*,**25**,727(1956).
[41] US 2710277(1955),Shelanski,W. (West Labs).
[42] 同[1],776页。
[43] 安家驹等,《实用精细化工辞典》,47页,轻工业出版社,北京,1988年。
[44] 同[8],No. 3039.
[45] "Kirk-othmer",3rd ed. ,vol. 5,p. 231,1980.
[46] US 3481686(1969),Ivanas,L. et al.
[47] BE 890823(1982),Mastrianni,V..
[48] 马振瀛编,《防霉剂手册》,155页,轻工业出版社,北京,1988年。
[49] Ronca,G. et al. ,*Biochem. Biophys. Acta*,**206**(3),414(1970).
[50] 同[48]。95页。
[51] Nishinchi,Y. ,*Seitac Kagaku*,**4**(2),31(1981).
[52] Largade,E. ,*Ann. Inst. Pasteur*,368(1961).
[53] 同[45],p. 242.
[54] 同[45],p. 242.
[55] 同[45],p. 242.
[56] Pressmon,B. C. ,*J. Biol. Chem.* ,**238**,401(1963).
[57] ZA 6805392(1969),Buechel et al. (Bayer).
[58] 同[48],89页。
[59] 同[48],150页。
[60] Lyr,H. ,"Modern Selectioe fungicides",p. 197,John Wiley & Sons,Inc. ,New York,1987.
[61] Beaver et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**79**,1236(1957).
[62] 同[48],169页。
[63] US 35013196(1970),Majeweski,T. (Dow chemical Co.); **CA**,**73**,35081m.
[64] 同[48],170页。
[65] 同[48],p. 167.
[66] BP 774802(1957),Geigy,A. G. ;*CA*,**51**. 12139a.
[67] 同[48],62页。
[68] US 3631176(1966);*CA*,**72**,21692d.
[69] US 2553770(1951),Kittleson,A. R. (Standard Oil Development CO.).
[70] 俞志明等编著,《中国化工商品大全》,下册,859页,中国物资出版社,北京,1991年。
[71] 同[48],57页。
[72] 同[48],135页。
[73] Rahn,O. et al. ,*Ann. Rev. Microbiol*,1,173(1947).
[74] Puhle,R. G. ,*Soap Sanit,Chem.* ,**26**(12),133(1950).
[75] Shelton et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**68**,753(1946).
[76] 同[8],No. 1980.
[77] US 3231509(1966),Shema,B. F. .
[78] 同[1],775页。
[79] US 2581336(1952),Hartmann,M. (Ciba Pharma. Produsts,Inc.).
[80] Austin et al. ,*J. Chem. Soc.* ,1489(1958).
[81] US 3064052(1962),Goldberg,T. (Hoffmann la Roche).
[82] US 3996378(1974),Payton,J. H. (Nalco Chemical Co.).
[83] Hull, R. et al. , *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* , 1, 2177, (1980).
[84] 同[43],54页。
[85] Hodge, H. C. et al. , *Toxicol. and Appl. Pharmacol.* , 174 (1956).
[86] Nachtom,E. ,*Toxicol. and Appl. Pharmacol.* ,**57**,247(1981).
[87] Tandon, G. et al. , *Toxicol. and Appl. Pharmacol.* , **80**, 467 (1985).
[88] Collins, A. P. et al. , *J. Am. Pharmacol. Assoc.* , **44**, 310 (1955).
[89] 同[43],54页。
[90] US 2492314(1949),Olin,D. (Sharples Chemicals).
[91] 徐炳祥等,化学世界,**4**,167(1990)。
[92] 公開特許公報 昭53－109903(1978),西本孝一(田辺制薬株式会社).
[93] 公開特許公報 昭50－56920(1975),山口泰一(日騰工業株式会社).
[94] Hart,S. ,*Am. Paint J.* ,**55**,21(1971).
[95] 石川延男著,禹茂章等校译,《精细化学品辞典》,625页,化学工业出版社,北京,1989年。
[96] Drescher,N. et al. ,*Residue Rev.* ,**23**,49(1968).
[97] 徐炳祥等,工业微生物,**17**(5),8(1987)。
[98] US 2745826(1956),Dolliver(Olin Mathieson).
[99] 徐炳祥等,第二军医大学学报,**5**(3),186(1984)。
[100] 徐炳祥等,药学情报通讯,(4),70(1985)。
[101] Maestrone,G. et al. ,*Nalugoissenschaften*,**55**(2),87(1968).
[102] Inone,K. ,*Oyo Yakugi*,**16**(1),131(1978);**CA**;**90**,80900q.
[103] 徐炳祥等,科学通报(外文版),**25**(5),442(1980)。
[104] 徐炳祥等,化学世界,**39**(5),433(1981)。

[105] 徐炳祥等,药学通报,17(5),46(1982)。
[106] Toccoetal,D.,*J. Med. Chem.*,7,399(1964).
[107] Trus, B. L. et al., *Acta Crystallogr.*, Sect. B(29), 2298 (1973).
[108] Brown,H. D. et al.,*J. Am. Chem. Soc.*,**83**,1764(1961).
[109] Fife,T. H. et al.,*J. Am. Chem. Soc.*,**97**,5878(1975).
[110] US 4292430(1981),Rokach,J. et al. (Merck and Co., Inc.);*CA*,**96**,35236r.
[111] 同[48],134 页。
[112] US 1672615(1928),Kharasch.
[113] Gowenlock,B. G.,*J. Chem. Soc.*,2114(1957).
[114] Goggin,P. L. et al.,*J. Chem. Soc. Res.*,(5),171(1978).
[115] 同[1],779 页。
[116] Mitchell,T. N.,*J. Organmet. Chem.*,**59**,189(1973).
[117] Van der Verk, G. J. M. et al., *J. Appl. Chem.*, **4**, 1314 (1954).
[118] 同[48],84 页。
[119] US 1443602(1923),Weber,M. G..
[120] US 1482416(1924),Snelling,W. O..
[121] Sandström,R.,*Proc. Am. Wood-preservers Assoc.*,**45**,76 (1949);*CA*,**44**,4621e(1950).
[122] US 2758014(1956),Drapeau,J. (Glinden).
[123] US 2665192(1954),Rowe(Mountain Chemical).
[124] US 2818344(1957),Buckman,S. J. (Buckman Laboratories,Inc.).
[125] Matson,J. S.,*J. Soc. Cosmet. Chem.*,**7**,459(1956).
[126] US 2372367(1945),Depew(America Zinc,Lead & Smelting).
[127] 同[1],754 页。
[128] 同[1],754 页。
[129] Bretherick,L. (eds),"Hazards in the Chemical Laborary", 3rd ed.,p. 164,Royal Society of Chemistry,London,1981.
[130] 同[8],No. 6408.
[131] 徐炳祥等,中国医药工业杂志,**21**(9),390(1990)。
[132] Lespagnol,R. H. et al.,*J. Pharm. Chim.*,**29**,447(1939).
[133] 公開特許公報 昭62 123085(1985),島田孝(大建工業株式会社).
[134] US 3290353(1963);*CA*,**63**,4212a.
[135] US 4130645(1978),Cross,B. (American Cyanimid Co.);*CA*,**90**,p151785u.
[136] Chattaway,F. D.,*J. Chem. Soc.*,**109**,171(1916).
[137] 同[9],p. 291.
[138] 同[48],146 页。
[139] US 2956065(1960),Curtis et al. (steel).
[140] 同[48],129 页。
[141] Anon.,*Am. perfumer cosmet.*,**77**,12132(1962);*CA*,**58**,8848c.
[142] 同[45],p. 248.
[143] 同[95],599 页。
[144] Kato,K.,*Kami—Pa,Gikyoshi*,**22**(9),478(1968);*CA*,**70**,5311g.

基本参考文献

1. 马振瀛等编著,《防霉学》,云南科技出版社,昆明,1990 年。
2. Lyr,H.,"Modern Selective Fungicides",John Wiley & Sons, Inc.,New York,1987.

gongyelu

工业炉 Industrial Furnaces

见燃烧炉;废物焚烧。

gongye rongji

工业溶剂　Industrial Solvents

程能林　湖南大学

1. **溶解度** …… 960
1.1. 单组分溶度参数 …… 960
1.2. 双组分溶度参数 …… 960
1.3. 三组分溶度参数 …… 960
2. **溶剂的纯度与精制** …… 970
2.1. 溶剂的纯度 …… 970
2.2. 溶剂的精制 …… 970
3. **溶剂的安全使用与处理** …… 971
3.1. 溶剂的危害性 …… 971
3.1.1. 溶剂的特性 …… 971
3.1.2. 个人对溶剂的感受差异 …… 971
3.1.3. 人与溶剂的关系 …… 971
3.2. 溶剂的毒性分类和毒性表示方法 …… 971
3.2.1. 溶剂的毒性 …… 971
3.2.2. 溶剂的毒性分类 …… 971
3.2.3. 溶剂的主要毒性表现 …… 971
3.3. 溶剂着火的危险性 …… 972
3.3.1. 溶剂着火条件 …… 972
3.3.2. 溶剂着火的爆炸性 …… 974
3.4. 溶剂的腐蚀性 …… 977
3.4.1. 腐蚀性溶剂 …… 977
3.4.2. 在溶剂中混入腐蚀性杂质 …… 977
3.4.3. 溶剂的容器及使用装置的材料选用 …… 977
4. **溶剂的回收与废弃** …… 978
4.1. 溶剂的回收 …… 978
4.2. 废溶剂的处理 …… 978
5. **溶剂的应用** …… 978
5.1. 涂料工业 …… 978
5.1.1. 涂料用溶剂的分类 …… 978
5.1.2. 天然油性涂料 …… 978
5.1.3. 合成树脂涂料 …… 978
5.1.4. 纤维素类涂料 …… 978
5.1.5. 脱漆剂 …… 979
5.2. 油脂、医药工业 …… 980
5.2.1. 油脂工业用溶剂 …… 980
5.2.2. 医药工业用溶剂 …… 980
5.3. 石油工业 …… 981
5.4. 纤维工业 …… 981
5.5. 重结晶用溶剂 …… 982
5.5.1. 溶剂的选择依据 …… 982
5.5.2. 选择溶剂时的注意事项 …… 982
5.6. 洗涤用溶剂 …… 982
5.6.1. 干洗 …… 982
5.6.2. 金属表面的处理 …… 982
5.7. 其它方面的应用 …… 983
5.7.1. 波谱分析用溶剂 …… 983
5.7.2. 化学反应的载体 …… 983
5.7.3. 胶粘剂 …… 983
参考文献 …… 984

溶剂(Solvent)可以定义为在两种或两种以上物质组成的完全均匀的物系含量最大的组分；或者说是能溶解其它物质（一般指固体）而在化学组成上不发生变化的液体；或与物质发生化学反应并将物质溶解的液体。溶解生成具有完全均匀的物理和化学性质的混合物体系称为溶液。在溶液中量多的组分为溶剂，量少的组分为溶质。溶剂也称为溶媒。

工业溶剂一般是在工业规模下能够溶解油脂、蜡、树脂等物质（这一类物质多数在水中不溶解），将其转变成适合某种特定用途的片形成均匀溶液的单一化合物或两种以上组成的混合物。工业溶剂主要应用在涂料工业，油脂、医药工业，橡胶工业，石油工业等方面，也可作重结晶用溶剂，洗涤用溶剂（干洗或表面处理）等使用。工业溶剂的种类主要有烃类溶剂，卤代烃类溶剂，醇、酚、

醛、酮类溶剂，醚类和酯类溶剂等，沸点范围在75～220℃之间。

溶解过程比较复杂，有的物质在溶剂中以任何比例进行溶解，有的部分溶解，有的则不溶。化学组成类似的物质相互容易溶解，极性溶剂容易溶解极性物质，非极性溶剂容易溶解非极性物质。这些现象的发生，其影响的因素很多。一般认为与溶解作用有关的因素大致有：相同分子或原子间的引力与不同分子或原子间的引力的相互关系（主要是范德华力）；分子的极性引起的分子缔合程度；分子复合物的生成；溶剂效应；溶解活性基团的种类和数目等。总之，溶解过程能够发生，其物质分子间的内聚力应低于物质分子与溶剂分子之间的吸引力才有可能实现。

1. 溶解度

溶剂的溶解能力简单地说是指溶解物质的能力，即溶质被分散和被溶解的能力。如将物质分散成小颗粒的能力；溶解物质的速度；将物质溶解至某一种浓度的能力；与稀释剂混合组成混合溶剂的能力。在溶液中一般用溶解度来衡量，解释为在一定的温度和压力下，物质在一定量的给定溶剂中达饱和时溶解的最大量称为该物质的溶解度。但这只适用于溶解低分子结晶化合物，对于有机溶剂的溶液，大多数溶质是高分子物质，溶解能力往往表现在一定浓度溶液形成的速度和一定浓度溶液的粘度，无法明确地用溶解度表示。

溶质在溶剂中的溶解过程必须是一个自发过程，这一概念可以用混合自由能方程式表示：

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$$

式中 ΔG——混合自由能；

ΔH——混合焓；

ΔS——混合熵。

工业应用时，通常认为溶解过程中的 ΔS 是增加的（为正值），对于溶解中的自发过程起决定作用的是混合焓 ΔH 的大小。如果 ΔH 是负值或是很小的正值，那么可以认为溶解过程是能够自发进行的。

1.1. 单组分溶度参数[1]

在溶解过程中溶质在溶剂中溶解的混合热 ΔH_m 表示如下：

$$\Delta H_m=\frac{x_1x_2V_1V_2}{x_1V_1+x_2V_2}\left[\frac{a_1^{1/2}}{V_1}-\frac{a_2^{1/2}}{V_2}\right]^2$$

式中，x_1 和 x_2 为摩尔分数；a_1 和 a_2 为相互作用常数；V_1 和 V_2 为体积。此外该液体混合物摩尔内聚能 ΔE_m 表示为：

$$\Delta E_m=(x_1V_1+x_2V_2)\left[\left(\frac{\Delta E_1^v}{V_1}\right)^{1/2}-\left(\frac{\Delta E_2^v}{V_2}\right)^{1/2}\right]^2\phi_1\phi_2$$

式中的 ΔE^v 为蒸发能，ϕ_1 和 ϕ_2 为体积分数。上述的混合热 ΔH_m 可以改写为：

$$\Delta H_m=V_1\left[\left(\frac{\Delta E_1^v}{V_1}\right)^{1/2}-\left(\frac{\Delta E_2^v}{V_2}\right)^{1/2}\right]^2\phi_1\phi_2$$

式中，$\Delta E^v/V$ 称为单位体积的蒸发能，可作为内压力的量度。$\Delta E^v/V$ 通常又称为溶度参数 δ。

$$\left(\frac{\Delta E^v}{V}\right)^{1/2}=\delta=\frac{a^{1/2}}{V}$$

上式为溶度参数最通用的表达式，δ 的单位为 $(J/m^3)^{1/2}$ $[=4.1840\times10^{-4}(cal/cm^3)^{1/2}]$。因此，混合自由能的表达方式可以等于：

$$\Delta G=V_1[\delta_1-\delta_2]\phi_1\phi_2+RT[x_1\ln x_1+x_2\ln x_2]$$

当 δ_1 与 δ_2 接近时，溶解就会发生。根据这种理论，当两种物质的溶度参数相等时，它们则彼此混溶。虽然这一理论对若干重要因素的影响作了过于简化的处理，但是仍作为一个系统阐述的公式而得到广泛的应用。对于混合物的溶度参数可以表示为：

$$\delta_{混合物}=\delta_1\phi_1+\delta_2\phi_2+\delta_3\phi_3+\cdots+\delta_n\phi_n$$

式中的 ϕ 代表体积分数。

普通工业溶剂的单组分溶度参数及其它一些物理性能见表1。

1.2. 双组分溶度参数

上述理论的主要问题之一是局限于非极性化合物。由于极性分子或含氢键分子的相互作用会影响到焓和熵值，因此，混合热需就极性效应进行校正，为此另引入以下一项：

$$\frac{\Delta E^v}{V}=\delta^2+\omega^2$$

式中，δ 表示色散力，ω 表示偶极力。引入 g 因素是考虑偶极矩对最邻近分子的影响[2]：

$$g=1+Z\int\cos\gamma\cdot\exp(-W/kt)d\omega$$

式中，γ 为偶极矩之间的夹角，W 为阻止极性分子转动的平均扭矩势。稀溶液的 g 值近似于1；高浓度溶液的 g 值接近于纯极性溶剂。除极性大的分子或氢键分子外，对内聚能的影响将是很小的。表2为普通工业溶剂的溶剂特性。

1.3. 三组分溶度参数

三组分参数的提出是为了把溶度参数的概念推广用于极性分子和含氢键分子的体系。这里，假定每单位体积的内聚能 $-E$ 为：

表 1 普通工业溶剂的物理性能[6]

溶剂	CAS登录号	通用名(商用名)	经验式	KB值[1]	溶度参数 δ $(J/m^3)^{1/2}\times10^{-3}$	水溶性[2](除另有注明,均为25℃),%(重量)		共沸混合物[3] %(重量)/℃	沸程(101.3kPa)℃	蒸气压[4](除另有注明,均为25℃),kPa	相对密度[5](除另有注明,均为20℃)	折射率[6](除另有注明,均为20℃)	冰点[7]℃
						水中	水在溶剂中						
醇类													
甲醇	67-56-1	甲醇,木醇	CH_4O		7.07	∞	∞	无	64～65	16.7	0.79129	1.32840	−98
乙醇	64-17-5	乙醇,酒精	C_2H_6O		6.20	∞	∞	96/78	75～78	8	0.78939	1.36143	−114
1-丙醇	71-23-8	正丙醇	C_3H_8O		5.80	∞	∞	72/87	96～96	2.8	0.80375	1.38556	−126
2-丙醇	67-63-0	异丙醇 IPA	C_3H_8O		5.61	∞	∞	88/80	81～84	6	0.78545	1.37720	−88
1-丁醇	71-36-3	丁醇,正丁醇	$C_4H_{10}O$		5.56	7.5	20.5	57/93	116～118	0.83	0.8097	1.3993	−89
2-丁醇	78-92-2	仲丁醇	$C_4H_{10}O$		5.27	12.5	44.1	73.2/87	97～100	2.4	0.8069	1.3972	−115
2-甲基-1-丙醇	78-83-1	异丁醇 IBA	$C_4H_{10}O$		5.12	10.0	16.9	67/90	107～110	1.3	0.8016	1.3959	−108
2-甲基-2-丙醇	75-65-0	叔丁醇	$C_4H_{10}O$		5.17	∞	∞	88/80	82	5.6	0.7812_{25}	1.3877	26
糠醇	98-00-0	2-羟甲基呋喃	$C_5H_7O_2$		6.10	∞	∞	20/98	170	0.08	1.1285	1.4868	−14
四氢糠醇(THFA)	97-99-4	(2-四氢化糠基)甲醇	$C_5H_{11}O_2$			∞	∞		178	0.1	1.0524	1.4520	80
1-戊醇	71-41-0	戊醇	$C_5H_{12}O$		5.32	2.2	7.5	46/96	119～138	0.32	0.8151	1.4100	−78
3-甲基-1-丁醇	123-51-3	异戊醇	$C_5H_{12}O$		4.88	2.7	9.6	50/95	131	0.32	0.8104	1.4071	−117
烯丙醇	107-18-6	2-丙烯醇,乙烯基甲醇	C_3H_6O		5.76	∞	∞	72/89	97	3.7	0.8551_{15}	1.4135	−129
环己醇	108-93-0	环己醇	$C_6H_{12}O$		5.56	3.8	11.8	31/98	160～162	0.13	0.9684_{25}	1.46477_{25}	25
1-己醇	111-27-3	正己醇	$C_6H_{14}O$		5.22	0.7	7.4	33/98	157	0.1	0.8196	1.4181	−45
4-甲基-2-戊醇	54972-97-3	4-甲基-2-戊醇	$C_6H_{14}O$			1.6	6.4	57/94	128～134	1.1	0.8080	1.4112	−90
己醇(混合物)	111-27-3	工业用己醇	$C_6H_{14}O$										
苄醇	100-51-6	α-羟基甲苯,苯甲醇	C_7H_8O		5.90	0.08	8.4	9/100	205	0.013	1.04127_{25}	1.54035	−15
2-辛醇	123-96-6		$C_8H_{18}O$						179		0.8193		−39
2-乙基己醇	104-76-7		$C_8H_{18}O$		4.63	0.07	2.6	20/99	184	0.013	0.8332	1.42305	−76
2-乙基-4-甲基-1-戊醇	106-67-2		$C_8H_{18}O$										
脂族烃类													
戊烷	109-66-0	正戊烷	C_5H_{12}	28	3.4	0.0038	0.012	98/35	35～39	68.2	0.62624	1.35748	−129
环己烷	110-82-7	苯氢化物	C_6H_{12}	50	4.0	0.0055	0.01	91/69	79～81	13	0.77855	1.42623	6
己烷	110-54-3	正己烷	C_6H_{14}	30.2	3.6	0.00095	0.011	94.4/62	64～67	20.1	0.65937	1.37486	−95
庚烷	142-82-5	正庚烷	C_7H_{16}	30.8	3.6	0.00029	0.0091	87.1/79.2	91～96	6.1	0.68376	1.38764	−91
辛烷	111-65-9	正辛烷	C_8H_{18}		3.7	66×10^{-6}	0.0095	74.5/90	126	1.9	0.70252	1.39743	−57
α-蒎烯	80-56-8	2-蒎烯,混合异构体	$C_{10}H_{16}$						159	0.5	0.8582	1.4658	−64
β-蒎烯	127-91-3	2(10)-蒎烯(诺品烯)	$C_{10}H_{16}$						166	0.61	0.8667	1.4768_{25}	−62

续表

溶剂	CAS登录号	通用名(商用名)	经验式	KB值[1]	溶度参数δ $(J/m^3)^{1/2}\times10^{-3}$	水溶性[2](除另有注明，均为25℃)，%(重量) 水中	水在溶剂中	共沸混合物[3] %(重量)/℃	沸程(101.3kPa)℃	蒸气压[4](除另有注明，均为25℃)，kPa	相对密度[5](除另有注明，均为20℃)	折射率[6](除另有注明，均为20℃)	冰点[7]℃
橡胶溶剂				33.0	3.6				41～96	65_{38}	0.691_{15}	1.3850	<－80
VM & P溶剂		石油醚		39.0	3.7				119～137	3.5_{38}	0.735_{15}	1.4233	<－80
(清漆与油漆用)		石脑油											
高闪点VM & P溶剂		石油醚		33.0	3.6				141～160	0.77_{20}	0.771_{15}		
短程溶剂油		(快干溶剂油)		33.0	3.7				157～179	1_{38}	0.776_{15}	1.4294	<－80
规则66号溶剂油		(干洗溶剂汽油)		35.7	3.7				157～196	0.8_{38}	0.787_{15}	1.4339	－70
140号溶剂		干洗溶剂		32.0	3.8				182～199	0.07_{38}	0.786_{15}	1.4345	－53
低气味140号溶剂				30.7	3.6				183～206	0.07_{38}	0.783_{15}	1.4359	－53
重质灯油		(535溶剂)		22.0	3.5				254～321		0.816_{15}		
烷基卤化物类													
二氯甲烷	[75-09-2]		CH_2Cl_2	136	4.7	1.30	0.20	98.5/38	39～43	58.1	1.326	1.42416_{20}	－95
氯仿	[67-66-3]	三氯甲烷	$CHCl_3$		4.5	0.82	0.072	97.8/56.1	60～62	26	1.47988_{25}	1.44293_{25}	－63
四氯化碳	[56-23-5]		CCl_4	104	4.2	0.077	0.010	95.5/66	75～76	15.3	1.58439_{25}	1.45739_{25}	－23
全氯乙烯	[127-18-4]	四氯乙烯	C_2Cl_4	90	4.5	0.015	0.0105	84/87.7	121～123	2.4	1.6063_{30}	1.50566	－22
1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷(TTE)	[76-13-1]	(卤化碳113)	$C_2Cl_3F_3$		3.6	0.017	0.011	99/44.5	46	44	1.56354_{25}	1.35572_{25}	－36
三氯乙烯	[79-01-6]	(Triclene)	C_2HCl_3	130	4.5	0.11	0.32	94/73.6	84～86	6.8	1.4514_{30}	1.4767	－86
1,1,2,2-四氯乙烷	[79-34-5]	四氯化乙炔	$C_2H_2Cl_4$		4.7	0.287[3]		66/94.3	134～146	0.8	1.60	1.4910_{25}	－44
1,1,1-三氯乙烷	[71-55-6]	甲基氯仿	$C_2H_3Cl_3$	124	4.1	0.13_{20}	0.034	92/65	72～78	16.1	1.3376	1.4379	－30
1,1,2-三氯乙烷	[79-00-5]	1,1,2-三氯乙烷	$C_2H_3Cl_3$		4.7	0.45	0.12	83.6/86	114	5_{38}	1.4416	1.4711	－35
1,2-二氯乙烷	[107-06-2]	二氯化乙烯	$C_2H_4Cl_2$			0.81	0.15	92/72	83～84	11	1.2531	1.4448	－36
1,2-二溴乙烷	[106-93-4]	二溴化乙烯	$C_2H_4Br_2$		5.07	0.429	0.071	73.7/91	131	1	2.1791	1.5387	10
乙基氯	[75-00-3]		C_2H_5Cl		4.5	0.44			12	217.7_{0}	0.9028_{15}	1.3738_{10}	－136
乙基溴	[74-96-4]		C_2H_5Br		4.7	0.91		99.1/37	38	62.4	1.451	1.4239	－118
二氯(化)丙烯	[78-87-5]	1,2-二氯丙烷	$C_3H_6Cl_2$		4.4	0.04	0.27	88/78	97	$5_{19.4}$	1.1593	1.4345	17
1,2,4-三氯苯	[120-82-1]		$C_6H_3Cl_3$		4.8	<0.1			213	0.13_{38}	1.454_{25}		
邻二氯苯	[95-50-1]	1,2-二氯苯	$C_6H_4Cl_2$		4.88	0.026	0.309	33/98	180	0.17	1.30589	1.55145	－17
氯苯	[108-90-7]	苯基氯,MCB	C_6H_5Cl	90	4.6	0.0488	0.0327	71.6/90.2	132	1.57	1.1063	1.52481	－16
对氯甲苯	[106-43-4]		C_7H_7Cl		4.3				162	1.3_{41}	$1.0695_{24.1}$		7.3
胺类													
正丙胺	[107-10-8]		C_3H_9N			∞			48	40.9	0.7173	1.3882	－83

续表

溶剂	CAS登录号	通用名(商用名)	经验式	KB值	溶度参数δ $(J/m^3)^{1/2}\times10^{-3}$	水溶性[3] (除另有注明,均为25℃),%(重量) 水中	水在溶剂中	共沸混合物[3] %(重量)/℃	沸程(101.3kPa)℃	蒸气压[4] (除另有注明,均为25℃),kPa	相对密度[5] (除另有注明,均为20℃)	折射率[6] (除另有注明,均为20℃)	冰点[7] ℃
异丙胺	75-31-0	2-氨基丙烷	C_3H_9N			∞			32	76.6	0.6875	1.3742	−95.2
丁胺(混合物)	109-73-9		$C_4H_{11}N$		4.2				77		0.74～0.76		−50
叔丁胺	75-64-9		$C_4H_{11}N$			∞			44	48.3	0.6958	1.3788	−73
二乙基胺	109-89-7		$C_4H_{11}N$		3.9	∞			55	31.1	0.7070	1.3854	−50
二亚乙基三胺	111-40-0		$C_4H_{13}N_3$						207	0.029_{20}	0.9586		−39
环己胺	108-91-8		$C_6H_{13}N$			∞			135	1.2	0.87128_{15}	1.45926	−18
三乙基胺	121-44-8		$C_6H_{15}N$			5.5	4.6	90/75	90	7.6	0.7276	1.4010	−115
二异丙基胺	108-18-9		$C_6H_{15}N$			11	40	90.8/74	84	8	0.7153	1.39236	−96
甲苯胺(混合物)	26915-12-8		C_7H_9N						199	<0.13	1.004		−16
二丁基胺	111-92-2		$C_8H_{19}N$		4.0	0.47_{25}	6.2_{20}	49.5/97	159	0.31	0.7619	1.4177	−62
乙醇胺	141-43-5	氨基乙醇	C_2H_7ON			∞			171	0.048	1.0195_{15}	1.4539	10.5
吗啉	110-91-8		C_4H_9ON	10.8		∞			129	1.35_{25}	1.0049_{15}	1.4542	−3
乙氨基乙醇	110-73-6		$C_4H_{11}ON$						161		0.92		
二甲基乙醇胺	108-01-0		$C_4H_{11}ON$						131		0.8866		
二乙醇胺	111-42-2		$C_4H_{11}O_2N$			96.4		无	268	3×10^{-5}	1.0899_{30}	1.4747_{30}	28
二异丙醇胺	110-97-4		$C_6H_{15}O_2N$						83～84		0.722		
三乙醇胺	102-71-6		$C_6H_{15}O_3N$			∞			335	$<1\times10^{-4}$	1.1196_{25}	1.4835_{25}	22
芳烃类													
苯	71-43-2		C_6H_6	112	4.5	0.18	0.063	91.2/69	80	13	0.87901	1.50112	5.5
甲苯	108-88-3		C_7H_8	105	4.3	0.052	0.033	79.8/85	110	3.7	0.86696	1.49693	−95
乙苯	100-41-4		C_8H_{10}		4.3	0.015	0.043	67/92	136	1.3	0.86702	1.49588	−95
二甲苯(混合物)	1330-20-7	混合二甲苯	C_8H_{10}	98	4.3				138～144	0.8～1	0.8702	1.4983	−45
邻二甲苯	95-47-6	1,2-二甲苯	C_8H_{10}	104	4.3	0.018		50.1/94	144	0.88	0.8802	1.50545	−25
间二甲苯	108-38-3	1,3-二甲苯	C_8H_{10}		4.3	0.02	0.04	54.5/93	139	1.1	0.86417	1.49722	−48
对二甲苯	106-42-3	1,4-二甲苯	C_8H_{10}	93	4.3	0.19		54.9/93	138	1.2	0.86105	1.49582	13.2
芳烃100号溶剂		(芳烃10,1号溶剂)		94	4.2				316～342	0.07_{38}	0.8756	1.4998	<−90
芳烃150号溶剂		(芳烃15,2号溶剂)		92	4.1				361～405	0.07_{38}	0.8956	1.5107	−35
酯类溶剂													
乙酸乙酯	141-78-6	乙酸酯	$C_4H_8O_2$		4.4	8.08	2.94	91.5/70.3	77	12	0.90063	1.37239	−84
乙酸正丙酯	109-60-4	乙酸丙酯	$C_5H_{10}O_2$		4.3	2.3	2.9	86/82.2	101	4.3	0.89377_{15}	1.38442	−93
乙酸异丙酯	108-21-4	乙酸仲丙酯	$C_5H_{10}O_2$		4.1	2.9	1.8	89.4/17.6	88	8.1	0.8718	1.3773	−73

续表

溶　　剂	CAS 登录号	通用名(商用名)	经验式	KB 值①	溶度参数 δ $(J/m^3)^{1/2}\times10^{-3}$	水溶性②(除另有注明,均为25℃),%(重量)		共沸混合物③ %(重量)/℃	沸　程 (101.3kPa) ℃	蒸气压④(除另有注明,均为25℃),kPa	相对密度⑤(除另有注明,均为20℃)	折射率⑥(除另有注明,均为20℃)	冰点⑦ ℃
						水中	水在溶剂中						
乙酰乙酸甲酯	[105-45-3]		$C_5H_8O_3$						172	0.8	1.0747	1.4186	−80
乙酰乙酸乙酯	[141-97-9]		$C_6H_{10}O_3$			12	4.9	无	181	0.3	1.0213_{25}	1.4192	−39
乙酸正丁酯	[123-86-4]		$C_6H_{12}O_2$		4.1	0.43	1.86	71.3/90.2	126	1.7	0.87636_{25}	1.3827_{20}	−74
乙酸仲丁酯	[105-46-4]	乙酸-1-甲基丙酯	$C_6H_{12}O_2$		4.0	0.62_{20}	1.65_{20}	77.5/87	112	3.2	0.8720	1.38941	
乙酸异丁酯	[110-19-0]	乙酸-2-甲基丙酯	$C_6H_{12}O_2$		4.0	0.67_{20}	1.64_{20}	83.4/87.4	118	2.6	0.8745	1.39018	−99
乙酸戊酯	[628-63-7]	乙酸-1-戊酯	$C_7H_{14}O_2$		4.1	0.17_{20}	1.15_{20}	59/95.2	149	0.8	0.8752	1.4028	<−100
乙酸异戊酯	[123-92-2]	乙酸-3-甲基-1-丁酯	$C_7H_{14}O_2$		3.8	2.0	1.6	63.7/93.6	143	0.6	0.8719	1.4007	−78
乙酸-4-甲基-2-戊酯	[108-84-9]		$C_8H_{16}O_2$		3.9	0.5		60.6/95.5	146	0.51_{20}	0.8598		−64
异丁酸异丁酯	[97-85-8]		$C_8H_{16}O_2$		3.9				148	0.64	0.8542	$1.3986_{18.2}$	−81
乙酸苄酯	[140-11-4]		$C_9H_{10}O_2$			稍溶		12.5/99.6	215	0.189	1.0515_{25}	1.5232	−52
乙二醇醚类													
乙二醇一甲醚	[109-86-4]	2-甲氧基乙醇(甲基溶纤剂)	$C_3H_8O_2$		5.56	∞		15.3/100	124	1.3	0.97459	1.4021	−85
乙二醇一乙醚	[110-80-5]	2-乙氧基乙醇(溶纤剂)	$C_4H_{10}O_2$		5.12	∞		28.8/99.4	136	0.71	0.92945	1.4077	<−90
									120		0.919_{25}		−97
乙二醇一甲醚乙酸酯	[110-49-6]	2-甲氧基乙醇乙酸酯(甲基溶纤剂乙酸酯)	$C_5H_{10}O_3$		4.5	∞		48.5/97	145	0.7	1.0049	1.4022	−65
二甘醇一甲醚	[111-77-3]	(甲基卡必醇)	$C_5H_{12}O_3$		4.1	∞		无	194	0.024	1.021	1.4264	−76
乙二醇一乙醚乙酸酯	[111-15-9]	2-乙氧基乙醇乙酸酯(溶纤剂乙酸酯)	$C_6H_{12}O_3$		4.2	22.9	6.5	44.4/97.5	156	0.145	0.9730	1.4023_{25}	−62
乙二醇二甲醚	[110-71-4]	(二甲基溶纤剂)	$C_6H_{14}O_2$						83	6.4_{20}	0.8692		−60
乙二醇一丁醚	[111-76-2]	2-丁氧基乙醇(丁基溶纤剂)	$C_6H_{14}O_2$		4.6	∞		20.8/98.8	170	0.11	0.90075	1.4198	
二甘醇一乙醚	[111-90-0]	(卡必醇)	$C_6H_{14}O_3$		4.98	∞		无	202	0.017	0.9885	1.4273	
乙二醇一苯醚	[122-99-6]	(苯基溶纤剂)	$C_8H_{10}O_2$			2.2			215		1.03		
乙二醇一丁醚乙酸酯	[112-07-2]	(丁基溶纤剂乙酸酯)	$C_8H_{16}O_3$		4.1	1.1	1.6		192		0.9424		−64
二甘醇一乙基醚乙酸酯	[112-15-2]	(卡必醇乙酸酯)	$C_8H_{16}O_4$		4.1	∞		无	217	0.013	1.0096	1.4213	−25
二甘醇一丁醚	[112-34-5]	(丁基卡必醇)	$C_8H_{18}O_3$		4.6	∞			231	0.003	0.9553		−68
丙二醇一苯醚	[770-35-4]	(Polysolve PM)	$C_9H_{12}O_2$		4.93								
二甘醇一仲丁醚乙酸酯	[124-17-4]	丁基卡必醇乙酸酯	$C_{10}H_{20}O_4$		4.1	6.5	3.7		247	0.0013	0.981		−32
酮类													

续表

溶剂	CAS登录号	通用名(俗用名)	经验式	kB值[1]	溶度参数δ (J/m³)^1/2 ×10⁻³	水溶性[2] (除另有注明,均为25℃),%(重量) 水中	水在溶剂中	共沸混合物[3] %(重量)/℃	沸程(101.3kPa)℃	蒸气压[4](除另有注明,均为25℃),kPa	相对密度[5](除另有注明,均为20℃)	折射率[6](除另有注明,均为20℃)	冰点[7]℃
丙酮	[67-64-1]	2-丙酮,二甲基酮	C_3H_6O		4.8	∞		无	56	24.3	0.78998	1.35868	−95
甲基乙基酮(MEK)	[78-93-3]	2-丁酮	C_4H_8O		4.5	24_{20}	10_{20}	88.7/73	79	12	0.8049	1.3788	−87
异亚丙基丙酮	[141-79-7]	4-甲基-3-戊烯-2-酮	$C_6H_{10}O$		4.4				130	1.3	0.8539		−59
环己酮	[108-94-1]		$C_6H_{10}O$		4.8	2.3_{20}	8.0_{20}	45/96	156	0.61	0.95099_{15}	1.45097	−32
甲基正丁基酮(MBK)	[591-78-6?]	2-己酮	$C_6H_{12}O$		4.0	1.4			127	1.3_{39}	0.830_6		−57
甲基异丁基酮(MIBK)	[108-10-1]		$C_6H_{12}O$		4.1	1.7	1.9	75.7/87.9	116	2.7	0.8008	1.3957	−87
双丙酮醇	[123-42-2]		$C_6H_{12}O_2$		4.5	∞		15.7/99.5	168	0.23	0.9387	1.4235	−44
甲基戊基酮	[110-43-0]	2-庚酮	$C_7H_{14}O$		4.1	0.4	1.5		150	1.3_{38}	0.817	1.4110	
甲基异戊基酮	[110-12-3]		$C_7H_{14}O$		4.1	6.5	1.2		144		0.8132		−74
二异丁基酮	[108-83-8]		$C_9H_{18}O$		3.8	0.05	0.8		166		0.81	1.4230	−47
异佛尔酮	[78-59-1]	3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮	$C_9H_{14}O$		4.4	1.2	4.3		215～220		0.922		
其它													
乙二醇	[107-21-1]		$C_2H_6O_2$		7.12	∞		无	197	0.016	1.1135	1.4318	−13
丙二醇	[57-55-6]		$C_3H_8O_2$		6.15	∞		无	187	0.017	1.0362	1.4329	−60
二甘醇	[111-46-6]		$C_4H_{10}O_3$		5.90	∞		无	244	<0.0013	1.1164	1.4475	−6.5
乙腈	[75-05-8]	甲基氰	C_2H_3N		5.80	∞		84.2/76.7	82	11.8	0.7822	1.34411	−44
丁腈	[109-74-0]	正丁腈	C_4H_7N		5.12	3.3	微溶	67.5/88.7	118	2.55	0.7911	1.3838	−112
N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)	[872-50-4]	(M-Pyrol)	C_5H_9NO		5.51	∞			202		1.027_{25}		−24
硝基甲烷	[75-52-5]		CH_3O_2N	6.20		11.1	2.09	76.4/23.6	101	4.88	1.13816	1.38118	−28.5
2-硝基丙烷	[79-46-9]	仲硝基丙烷(Ni Par)	$C_3H_7O_2N$		4.8	1.71	0.53	70.6/88.5	120	2.4	0.98839	1.39439	−91
硝基苯	[98-95-3]		$C_6H_5O_2N$		4.88	0.19_{20}	0.24_{20}	12.0/98.6	211	0.037	1.20824_{15}	1.55457_{15}	5.8
间硝基甲苯	[99-08-1]		$C_7H_7O_2N$						232	0.13_{50}	1.163_{15}		15.1

续表

溶剂	CAS 登录号	通用名(商用名)	经验式	KB 值[1]	溶度参数 δ $(J/m^3)^{1/2}\times10^{-3}$	水溶性[2](除另有注明,均为 25℃),%(重量)		共沸混合物[3] %(重量)/℃	沸程(101.3kPa)℃	蒸气压[4](除另有注明,均为 25℃),kPa	相对密度[5](除另有注明,均为 20℃)	折射率[6](除另有注明,均为 20℃)	冰点[7]℃
						水中	水在溶剂中						
N,N-二甲基甲酰胺(DMF)	[68-12-2]		C_3H_7ON		5.90	∞		无	153	0.49	0.94873	1.43047	−60
乙醚	[60-29-7]		$C_4H_{10}O$		3.6	6.04	1.47	98.7/34.2	34	71.2	0.71337	1.35243	−116
异丙醚	[108-20-3]		$C_6H_{14}O$			1.2_{20}	0.57	95.5/62.2	68	19.7	0.7235	1.3681	−86
正丁醚	[142-96-1]		$C_8H_{18}O$			0.03_{20}	0.19_{20}	67/92.9	142	1.67	0.7684	1.3992	−95
(二)苯醚	[101-84-8]		$C_{12}H_{10}O$			0.39		3.25/99.3	258	0.003	1.066_{30}	1.57625_{30}	27
1,2-环氧丙烷	[75-56-9]		C_3H_6O		4.5	40.5_{20}	12.2_{20}	无	34	59.3	0.8287	1.36603	−112
四氢呋喃	[109-99-9]		C_4H_8O		4.4	∞		93.3/63.4	66	26.3	0.8892	1.40716	−109
1,4-二噁烷	[123-91-1]	二乙烯化(二)氧	$C_4H_8O_2$		4.88	∞		82/87.8	101	4.9	1.0336	1.4224	11.8
γ-丁内酯	[96-48-0]		$C_4H_6O_2$		6.51	∞		无	204	1.3	1.1251_{25}	1.4348_{25}	−43
糠醛	[98-01-1]		$C_5H_4O_2$		5.46	1.02	0.1	34.5/98	162	0.33	1.1598	1.5261	−37
松油	[8002-09-3]			>500	4.2				200～220		0.86	1.481	
松节油	[8006-64-2]		$C_{10}H_{16}$	56	4.0				154～170		$0.8454\sim0.868_{25}$	1.465	−40
甲酚(邻、间、对甲酚的混合物)	[1319-77-3]		C_7H_8O						191～203	$0.13_{38\sim53}$	$1.03\sim1.038_{25}$		11～35
间甲酚	[108-39-4]	3-甲基酚	C_7H_8O		4.98	2.5		无	202	0.019	1.0341	1.5414	12

① KB 值为贝壳松脂丁醇〔溶液溶解〕试验值，按 ASTM D1133 测定。用以表示烃类的相对溶解能力，并可用作表示其相对芳烃含量的指标。

② 表中∞表示无限溶解，按 ASTM D890，ASTM D1364，ASTM D1744，ASTM D3401，ASTM E123，ASTM E203 测定。

③ 按 ASTM D1078—70 测定。

④ 按 ASTM D2984，ASTM D2551，ASTM D233 测定。

⑤ 按 ASTM D1217，ASTM D941，ASTM D1298，ASTM D211，ASTM D891 测定。

⑥ 按 ASTM D1218 测定。

⑦ 按 ASTM D1015，ASTM D1016 测定。

⑧ 本表摘自 "Kirk-Othmer"，3rd ed.，vol. 21，p. 378，1980.

表 2　普通工业溶剂的溶剂特性[4]

溶剂名称	粘度[1] mPa·s(℃)	表面张力 m N/m(℃)	抗发白性(27℃)相对湿度,%	稀释比[2] 甲苯	稀释比[2] 脂族石脑油	膨胀系数[3] cm³/℃
醇类						
甲醇	0.5506 (20)	22.55 (20)		2.2	0.5	0.0012
乙醇	1.078 (25)	22.32 (20)		潜溶剂	潜溶剂	0.0011
1-丙醇	1.722 (20)	23.7 (20)		潜溶剂	潜溶剂	0.00096
2 丙醇	1.765 (30)	20.9 (30)		潜溶剂	潜溶剂	0.00105
1-丁醇	2.271 (30)	23.7 (30)		潜溶剂	潜溶剂	0.00094
2-丁醇	3.180 (30)	22.6 (30)		潜溶剂	潜溶剂	0.00091
2-甲基-1-丙醇	3.91 (25)	22.1 (30)		潜溶剂	潜溶剂	0.00095
2-甲基-2-丙醇	3.316 (30)	20.0 (26)		潜溶剂	潜溶剂	0.0013
糠醇	4.62 (25)	38 (20)		潜溶剂	潜溶剂	
四氢糠醇	6.24 (25)	37 (25)		潜溶剂	潜溶剂	0.00052
1 戊醇	3.35 (25)	25.6 (20)		潜溶剂	潜溶剂	0.00092
3-甲基-1 丁醇	2.96 (30)	23.44 (30)		潜溶剂	潜溶剂	0.00092
烯丙醇	1.072 (30)	25.68 (20)		潜溶剂	潜溶剂	
环己醇	41.06 (30)	33.47 (30)		潜溶剂	潜溶剂	0.00077
1-己醇	4.592 (25)	24.48 (20)		潜溶剂	潜溶剂	0.00087
4-甲基-2-戊醇	4.074 (25)	22.63 (25)		潜溶剂	潜溶剂	0.00101
2-乙基丁醇	5.892 (25)	24.32 (25)		潜溶剂	潜溶剂	0.00089
苄醇	4.650 (30)	39.96 (20)		潜溶剂	潜溶剂	0.00075
2-乙基己醇	9.8 (20)			潜溶剂	潜溶剂	0.00087
脂族烃类						
戊烷	0.235 (20)	15.48 (25)				
环己烷	0.980 (20)	24.98 (20)				0.0012
己烷	0.3126 (20)	17.9 (25)		12.1		0.0013
庚烷	0.4181 (20)	20.3 (20)		12.2		
正辛烷	0.5466 (20)	21.14 (25)				
α-蒎烯	1.40 (20)	15.8 (30)				
β-蒎烯	1.70 (20)					
橡胶溶剂	0.52 (20)	19.0 (20)		14.0		0.0013
NM & P 溶剂	0.83 (20)	23.3 (20)		14.7		0.0010
短程溶剂油	1.14 (20)	24.2 (20)		12.3		0.0010
规则 66 号溶剂油	1.20 (20)	25.0 (20)		12.7		0.0010
140 号溶剂	1.63 (20)	25.7 (20)		11.3		0.0009
低气味 140 号溶剂	1.66 (20)	25.3 (20)		10.7		0.0009
重质灯油		25.7 (20)				0.0005
烷基卤化物类						
二氯甲烷	0.393 (30)	28.12 (20)				0.00137
氯仿	0.514 (30)	27.16 (20)				0.00126
四氯化碳	1.038 (15)	26.15 (25)				0.00127
全氯乙烯	0.798 (30)	31.27 (30)				0.00102
1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	0.771 (20)	17.75 (20)				
三氯乙烯	0.566 (20)	29.5 (20)				0.00117
1,1,2,2-四氯乙烷	1.844 (15)	36.04 (20)				0.00099
1,1,1-三氯乙烷	0.903 (15)	25.56 (20)				
1,2-二氯乙烷	0.887 (15)	32.23 (20)				0.00121
1,2-二溴乙烷	1.88 (15)	38.91 (20)				0.0021
乙基氯	0.292 (20)	20.64 (10)				
乙基溴	0.379 (25)	24.15 (20)				

续表

溶剂名称	粘度[1] mPa·s(℃)	表面张力 m N/m(℃)	抗发白性(27℃)相对湿度,%	稀释比[2]		膨胀系数[3] cm³/℃
				甲苯	脂族石脑油	
二氯(化)丙烯		32.9 (20)				0.0011
邻二氯苯	1.324 (25)	26.84 (20)				0.00085
氯苯	0.79 (20)	33.28 (20)				0.00098
胺类						
正丙胺	0.353 (25)	22.21 (19.2)				
异丙胺	0.36 (25)	19.53 (20)				
二乙基胺	0.3878(10.2)	20.63 (15)				
环己胺	1.662 (20)	31.51 (20)				0.001164
三乙基胺	0.363 (25)	20.66 (20)				0.00126
二异丙基胺		20.04 (16)				
二丁基胺	0.95 (20)	24.75 (20)				0.00079
乙醇胺	30.855 (15)	48.89 (20)				
吗啉	2.534 (15)	37.63 (20)				
二乙醇胺	380 (30)					
三乙醇胺	613 (25)					
芳烃类						
苯	0.6487 (20)	28.88 (20)			29.4	0.00138
甲苯	0.5866 (20)	28.53 (20)			28.4	0.0011
乙苯	0.6783 (20)	29.04 (20)				
二甲苯(混合物)		28.7 (20)			27.3	0.001
邻二甲苯	0.809 (20)	30.03 (20)				
间二甲苯	0.617 (20)	28.63 (20)				
对二甲苯	0.644 (20)	28.31 (20)				
芳族100号溶剂		29.7 (20)			27.0	0.0009
芳族150号溶剂		30.6 (20)			26.3	0.0008
酯类						
乙酸乙酯	0.426 (25)	23.75 (20)	44	3.2	1.2	0.00139
乙酸正丙酯	0.585 (20)	24.28 (20)	76	3.2	1.4	0.00131
乙酸异丙酯	0.569 (20)	22.1 (20)	69	2.7	1.2	
乙酰乙酸甲酯	1.704 (20)					
乙酰乙酸乙酯	1.5081 (25)	32.47 (14.8)				
乙酸正丁酯	0.770 (15)	25.09 (20)	83	2.9	1.3	0.00121
乙酸仲丁酯		23.33 (21.1)	76	2.4	1.2	0.00118
乙酸异丁酯	0.697 (20)	23.7 (20)	80	2.7	1.1	0.00126
乙酸戊酯	0.924 (20)	25.68 (20)	91	2.3	1.3	0.00115
乙酸异戊酯	0.872 (19.9)	24.62 (21.1)				0.00119
乙酸-4-甲基-2-戊酯		22.6 (20)	91	1.7	1.0	0.0011
异丁酸异丁酯		33.8 (-76)		1.3	0.8	
乙酸苄酯	1.399 (45)					
乙二醇醚类						
乙二醇一甲醚	1.72 (20)	31.82 (14.9)	42	4.0	0	0.00095
乙二醇一乙醚	2.05 (20)	28.2 (25)	59	4.9	1.1	0.00097
乙二醇一甲醚乙酸酯			80	2.3	0.6	0.0011
二甘醇一甲醚	3.48 (25)	34.8 (25)	76	2.3	0	0.00086
乙二醇一乙醚乙酸酯	1.025 (25)	31.8 (25)	94	2.5	0.9	
乙二醇一丁醚	3.15 (25)	27.4 (25)	96	3.5	2.3	0.00092
二甘醇一乙醚	3.85 (25)	31.8 (25)	76	1.9	9.2	
乙二醇一丁醚乙酸酯			96	1.8	1.2	

续表

溶剂名称	粘度[①] mPa·s(℃)	表面张力 m N/m(℃)	抗发白性(27℃)相对湿度,%	稀释比[②] 甲苯	稀释比[②] 脂族石脑油	膨胀系数[③] cm³/℃
二甘醇一乙醚乙酸酯	2.8 (20)		92	2.2	0.6	0.00101
二甘醇一丁醚				3.9	1.9	
二甘醇一丁醚乙酸酯			92	2.2	0.6	
酮类						
丙酮	0.3371 (15)	23.32 (20)	20	4.5	0.7	0.00144
甲基乙基酮	0.423 (15)	23.97 (24.8)	51	4.3	0.9	0.00076
异亚丙基丙酮			83	4.0	1.1	
环己酮	2.453 (15)	34.5 (20)	92	5.7	1.1	0.00094
甲基正丁基酮			80	4.0	1.1	
甲基异丁基酮	0.542 (25)	23.64 (20)	78	3.6	1.0	0.00116
双丙酮醇	2.9 (20)	31.0 (20)	76	3	0.5	0.00099
甲基戊基酮	0.77 (20)		92	3.9	1.2	0.00114
甲基异戊基酮	0.73 (20)		89	4.1	1.2	0.00107
二异丁基酮	0.95 (20)	22.5 (20)	95	1.5	0.7	0.00102
异佛尔酮	2.3 (20)		97	6.2	0.3	
其它						
乙二醇	26.09 (15)	46.49 (20)				0.00064
丙二醇	56.0 (20)	72 (25)				0.00072
二甘醇	35.7 (20)	48.5 (20)				0.000635
乙腈	0.375 (20)	19.1 (20)				0.00137
正丁腈	0.624 (15)	27.33 (20)				
N-甲基-2-吡咯烷酮	1.65 (25)	40.7 (20)				
硝基甲烷	0.647 (20)	37.48 (20)		1.2		0.00115
2-硝基丙烷	0.770 (20)	29.87 (20)	82	1.2	0.4	0.00104
硝基苯	2.165 (15)	43.35 (20)				
N,*N*-二甲基甲酰胺	0.9243 (20)	36.76 (20)		7.7	0.2	
乙醚	0.242 (20)	17.06 (20)				
异丙醚	0.329 (20)	17.34 (245)				
正丁醚	0.741 (15)	23.4 (15)				
(二)苯醚	2.459 (40)	38.8 (30)				
氧化丙烯	0.327 (20)					0.00151
四氢呋喃	0.55 (20)	26.4 (25)	50	2.8	1.0	
1,4-二噁烷	1.439 (15)	34.45 (15)				
γ-丁内酯	1.7 (25)					
糠醛	2.41 (20)	37.6 (20)				0.00097
松油						0.00090
间甲酚	24.6 (15)	38.01 (15)				

① 按 ASTM D83，ASTM D341，ASTM D445 测定。

② 稀释比是烃类稀释剂与真溶剂之比，用来表示溶解硝化纤维素的溶剂的溶解能力。先配制成含量一定的硝化纤维素溶液，再用稀释剂滴定到开始出现浑浊为止。按 ASTM D1720—62 测定。

③ 按 ASTM D1903 测定。

④ 本表摘自 "Kirk—Othrner"，3rd ed.，vol. 21，p. 388，1980.

$$\frac{E}{V}=\frac{E_d}{V}+\frac{E_p}{V}+\frac{E_h}{V}$$

式中的$-E_d$为色散相互作用；$-E_p$为极性相互作用；$-E_h$为氢键相互作用。由此得出总的溶度参数：

$$\delta_o^2=\delta_d^2+\delta_p^2+\delta_h^2$$

δ_o^2为三组分体系的总溶度参数。有关三组分体系的溶度参数以及工业用聚合物的三组分溶度参数见参考文献[3]。

2. 溶剂的纯度与精制

2.1. 溶剂的纯度

市售的工业溶剂，其纯度无论如何达不到纯品的要求，这是由于在溶剂中其它分子的混入而使纯度降低，这些分子称为杂质。杂质的混入方式是多方面的，有的是制备溶剂的原料有可能原封不动地残留下来（包括操作和后处理使用的试剂）；有的是由副反应生成的副产物（包括后处理时的副产物）；有的是混入的杂质或者由于光的影响、吸收或分解生成的物质；有的则由于添加了稳定剂等。由于如此众多的因素而使杂质混入，所以在使用溶剂之前必须弄清楚，至少应该除去对使用有影响的那一部分杂质。

物质有各种各样的特有性质，如外观、气味、沸点、熔点、凝固点、溶解度、相对密度、折射率、旋光度等，这些性质都是表示和测定溶剂纯度的主要指标。世界各国都规定有测定溶剂纯度的方法，并将每一种溶剂的纯度规格化。如美国材料试验标准 ASTM（American Standards for Testing Materials）、日本工业标准 JIS（Japanese Industrial Standard）、英国标准 BS（British Standard）、德国工业标准 DIN（Deutsche Industrie-Norm）、中国的国标 GB（Guo Biao）即中国的国家标准（Chinese Standards）和专业（部颁）标准等。

2.2. 溶剂的精制

杂质如果对溶剂的使用目的没有明显影响则可以直接使用，原则上至少应该将杂质减少到对使用目的没有妨碍的限度。水是溶剂中含量最多的杂质，水的存在不仅对许多化学反应，就是对重结晶、萃取、洗涤等一系列的化学实验操作都会带来不良的影响。因此在使用前溶剂常预先进行脱水和干燥，然后再除去其它杂质。

液体溶剂在常温下脱水常使用干燥剂。干燥剂有固体、液体和气体，分为酸性物质、碱性物质、中性物质以及金属和金属氢化物等。干燥剂的性质各不相同，使用时要充分考虑干燥剂的特性和欲干燥的溶剂性质，才能有效地达到干燥的目的。在选择干燥剂时首先要确保进行干燥的物质与干燥剂不发生任何反应，此外还要考虑干燥速度、干燥效果和干燥剂的吸水量。在具体使用时，酸性物质的干燥最好选用酸性物质干燥剂；碱性物质的干燥用碱性物质干燥剂；中性物质的干燥用中性物质干燥剂。溶剂与干燥剂的分离一般采用倾析法，将残留物进行过滤。过滤时间太长或周围湿度过大会造成再次吸湿使水分混入，此时可采用与大气隔离的特殊过滤装置；有的干燥操作具有危险性，可在安全箱内进行；安全箱内置有干燥剂，使箱内充分干燥，或者吹入干燥空气或氮气。使用分子筛或活性氧化铝等干燥时应装填在玻璃管内，溶剂自上向下流动或自下向上流动进行脱水，不与外界接触效果较好。大多数溶剂都可以用这种方法脱水，干燥剂可以回收再用。

除干燥剂脱水外，还可使用分馏脱水、共沸蒸馏脱水、蒸发、蒸馏干燥等方法进行脱水干燥。沸点与水的沸点相差较大的溶剂采用分馏效率高的蒸馏塔（精馏塔）进行脱水，但与水形成共沸物的溶剂不能采用分馏脱水的方法。对含有极微量水分的溶剂可用共沸蒸馏，溶剂虽有少量损失，但能除去大部分水。对很难挥发而又不能与水组成共沸混合物的溶剂，可采用加热或减压蒸馏方法使水分优先除去。一般通过蒸馏或精馏塔进行分馏的方法得到几乎纯品的溶剂。

然而对于一些用精馏塔仍难以将杂质分离的溶剂，必须将这些杂质预先除去，方法之一是分子筛法。表3为各种分子筛吸附的主要分子，使用方法与干燥剂脱水法相同，使用填充装置较好。溶剂进行精制时，其装置、器皿等材料的选择对溶剂的纯度会有影响，通常均使用玻璃仪器。

表3　各种分子筛所吸附的主要分子

3A	4A	5A	10X		13X
H_2	CH_4	C_3H_8	$CHCl_3$	C_6H_6	1,3,5-三甲苯
O_2	C_2H_6	C_4H_{10}	$CHBr_3$	$C_6H_5CH_3$	
N_2	CH_3OH	C_2H_5Cl	$(CH_3)_2CHOH$	$C_6H_4(CH_3)_2$	
CO	CH_3CN	C_2H_5Br	$(CH_3)_2CHCl$	环己烷	
CO_2	CH_3NH_2	C_2H_5OH	iso-C_4H_{10}	噻吩	
NH_3	CH_3Cl	$C_2H_5NH_2$	$(CH_3)_3N$	呋喃	
H_2O	CH_3Br	CH_2Cl_2	$(C_2H_5)_2N$	吡啶	
	C_2H_2	CH_2Br_2	$C(CH_3)_4$	1,4-二噁烷	
	CS_2	$(CH_3)_2NH$	$C(CH_3)_3Cl$	萘	
		CH_3I	$C(CH_3)_3OH$	喹啉	
			CCl_4		

3. 溶剂的安全使用与处理

3.1. 溶剂的危害性

近代工业中经常是大量和多方面地使用各种溶剂，但是人们至今尚未发现一类不燃烧、不爆炸、无毒、对皮肤无伤害的理想的工业溶剂。无着火爆炸危险的溶剂往往对生理有毒害；对生理无毒害的却很容易着火，并且大多数有机溶剂都有着火爆炸的危险以及大小程度不等的毒性。因此应该把溶剂看成是和一般的化学药品一样是有毒、有害的。特别是挥发性溶剂，其蒸气带来的毒性、易燃性、爆炸性更是不可忽视，即使是挥发性很小的溶剂，直接与之接触也是有害的。

有机溶剂的危害性一般是指溶剂与人之间的关系而言的。也就是说，必须从溶剂自身的特性、个人对溶剂的感受差异、人与溶剂的关系三方面加以认真考虑，才能对溶剂的危害性有比较全面的认识。

3.1.1. 溶剂的特性

溶剂本身的物理、化学性质与危害性有着密切的关系。例如沸点、蒸气压、蒸气密度的高低以及溶剂的蒸发速度都决定着溶剂侵入人体的难易，溶剂对水和脂肪的溶解性能或分配系数则决定了溶剂通过吸入或皮肤吸收的难易程度。总之，溶剂被人体摄取的难易是判断溶剂危害性的一个重要参考因素。

3.1.2. 个人对溶剂的感受差异

溶剂进入体内时发生的反应严格地说因各人对毒物的敏感程度不同而不尽相同。有些人对某些溶剂作用有过敏现象，而这些溶剂对大多数人却毫无影响。这种不同表现在于溶剂被体内吸入，在体内的分配和代谢情况以及向体外排泄程度三方面。有机溶剂从肺细胞流入血液的量和速度因呼吸，血液循环量，血液、肺细胞膜的性质而异，进入体内的溶剂在代谢以及与代谢有关的酶的分布与活性也因人的体质不同差异很大，分配排泄更是如此。所以人的年龄、性别、营养程度、体质、病历史、遗传、习惯等都是人对溶剂毒性感受程度的重要参考因素。溶剂的毒性是根据对大多数人的作用而确定的，侵入体内并能引起死亡的毒物剂量称为致死量。

3.1.3. 人与溶剂的关系

溶剂可以通过皮肤、消化道或呼吸道被人体吸收而引起毒害。大多数有机溶剂对人体的共同毒性是在与高浓度蒸气接触时表现的麻醉作用。吸入蒸气时出现困倦、昏睡状态，血压体温下降而导致死亡。如果是少量轻度吸入中毒，则出现精神兴奋，头痛、眩晕、恶心、心跳、呼吸困难等症状。这些症状的出现可能是由于溶剂使中枢神经系统和激素的调节系统发生障碍的结果。溶剂除引起麻醉作用外，尚可引起皮肤、角膜、结膜的变化，其中脱脂性强的溶剂更应特别注意。

3.2. 溶剂的毒性分类和毒性表示方法

3.2.1. 溶剂的毒性

溶剂的毒性表现在溶剂与人体接触或被人体吸收所引起的局部麻醉或整个机体功能发生的障碍。一切有挥发性的物质，其蒸气长时间、高浓度与人体接触总是有毒的。急性中毒是在高浓度、短时间的暴露情况下发生的，并表现出全身中毒之症状。慢性中毒也可在同一条件下发生，但通常是在较低浓度、长时间暴露情况下发生的，毒性侵入人体后发生累积性中毒。急性中毒除造成致命的危险外，一般危险性较小，中毒症状明显、急迫，容易辨认，比慢性中毒容易得到恢复。无论是急性中毒或是慢性中毒对人体都是不利的。

3.2.2. 溶剂的毒性分类

根据溶剂对生理作用产生的毒性分类为神经损害中毒的溶剂（如醇类、醚类、醛类、酮类、部分酯类、苄醇类等），肺中毒的溶剂（如羧酸甲酯类、甲酸酯类等），血液中毒的溶剂（如苯及其衍生物、乙二醇类等），肝脏及新陈代谢中毒的溶剂（如卤代烃类等），肾脏中毒的溶剂（如四氯乙烷及乙二醇类等）。根据溶剂对健康的损害分类：第1类无害溶剂，包括基本上无毒害，长时间使用对健康没有什么影响的溶剂（如戊烷、石油醚、轻质汽油、乙醇、氯乙烷、乙酸、乙酸乙酯等）；稍有毒性、但挥发性低、在普通条件下使用基本上无危险的溶剂（如乙二醇、丁二醇、邻苯二甲酸二丁酯等）。第2类在一定程度上是有害或稍有毒害的溶剂，但在短时间最大容许浓度下没有重大的危害（如甲苯、二甲苯、环己烷、戊醇、乙酸戊酯、四氯乙烯、石脑油等）。第3类有害溶剂，除在极低浓度下无危害外，即使是短时间接触也是有害的（如苯、四氯化碳、甲醇、四氯乙烷、苯酚、硝基苯等）。溶剂的毒性还可根据在工厂使用条件下的危险程度将溶剂分为第1类弱毒性溶剂（如200"溶剂汽油、松节油、乙醇、溶纤剂、环己烷、丙酮、乙酸乙酯、糠醇等），第2类中毒性溶剂（如甲苯、甲醇、二氯甲烷、1,2-二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯等），第3类强毒性溶剂（如苯、二噁烷、氯仿、四氯化碳等）。

3.2.3. 溶剂的主要毒性表现

3.2.3.1. 脂族烃的毒性　多属于低毒和微毒类，其毒性随碳原子数的增加而增强。烷烃类溶剂主要经呼吸道吸入，液态烷烃可经皮肤吸收，但吸收量很小，不会造成全身性中毒。吸入高浓度烷烃时，由于窒息和麻醉作用可以引起人或动物在短期内死亡。长期接触辛烷以下

的烷烃可发生多发性神经炎，与皮肤接触发生接触性皮炎。脂环烃的毒性大于相应的直链烷烃，为麻醉剂和中枢神经系统抑制剂，但急性毒性低，能完全由肌体排出而不在体内积累。脂环烃一般没有慢性中毒危险，液态脂环烃对皮肤有刺激性，造成皮肤脱水、脱脂，引起皮炎。吸入时引起肺炎及肺出血，但对造血组织无损害作用。

3.2.3.2. 芳烃的毒性 具有麻醉、刺激作用，一般是由吸入蒸气造成中毒。毒性表现在极大多数对神经系统有毒害作用，少数可使造血系统损害。长时间与皮肤接触会造成皮炎，对呼吸道有较强的刺激作用。在芳烃的毒性中以苯的毒性较为特殊。在高浓度时，苯及其衍生物都具有麻醉和刺激作用，但苯能在神经系统和骨髓内蓄积，使神经系统和造血组织受到损害，引起血液中白血球、血小板数减少，红血球数也逐渐减少。甲苯、二甲苯等虽没有象苯那样使造血系统发生毒害，但刺激作用强，具有麻醉作用，对心脏、肾脏等均有害。表4为苯及其衍生物的毒性。

表4 苯及其衍生物的毒性

溶剂名称	小鼠2h吸入浓度，g/m³	
	倒	死亡
苯	15	45
甲苯	10～12	30～35
二甲苯(异构体混合物)	15	50
邻二甲苯	15～20	30
间二甲苯	10～15	50
对二甲苯	10	15～35
乙苯	15	45
丙苯	10～15	20
异丙苯	20	—
1,3,5-三甲苯	25～35	—
对二乙苯	30	—

3.2.3.3. 卤代烃的毒性 卤代烃的毒性相差较大，有的在短期内大量吸入时具有强烈的麻醉作用，抑制中枢神经，并造成肝、肾的损害。在同一类卤代烃中，毒性随碳原子数增加而减小，随卤素原子数目增加而增强。卤代烃具有刺激粘膜、皮肤及其它全身中毒作用。其中碘代烃、溴代烃的毒性较大。对肝脏有毒害的物质有四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、氯乙烷、二氯乙烷、三氯乙烯等。卤代烃造成的中毒主要是由呼吸道吸入其蒸气引起的，有的可经皮肤吸收。

3.2.3.4. 醇的毒性 具有较弱的麻醉和刺激作用，其麻醉作用随碳原子数增多而增强，这是由于在体内代谢、排泄速度减慢的原因。醇类毒性对不同的动物表现相差较大，主要表现在对视神经有特殊的选择作用。例如甲醇在醇脱氢酶的作用下转化成甲醛、甲酸，使视神经萎缩，严重者导致失明。醇类可经皮肤吸收，一般中毒症状表现在头痛、眩晕、乏力、恶心、呕吐和粘膜刺激等。

3.2.3.5. 酮的毒性 酮的化学性质稳定，其饱和蒸气一般具有麻醉作用，对呼吸道、皮肤、眼有刺激，其刺激性和麻醉作用随分子量增加而增大。长期反复地与皮肤接触可造成皮炎，与酮类蒸气接触出现头痛、恶心、呕吐、眩晕、嗜睡、感觉迟钝和情绪急燥。

3.2.3.6. 醚的毒性 醚类一般对中枢神经具有麻醉作用，但毒性不大，故可用作麻醉剂。醚类对皮肤和粘膜也有一定的刺激作用，大多数醚类中存在的过氧化物对人体也会造成毒性。

3.2.3.7. 酯的毒性 大多数酯类溶剂的毒性都比较小，属微毒至中等毒类。具有麻醉性。从甲酸甲酯起，随碳原子数增多麻醉性增强。对眼、呼吸道粘膜和皮肤都有不同程度的刺激作用。但对生理作用不显著，长期吸入蒸气或与之接触虽有轻度刺激，但未发现过敏现象。

3.2.3.8. 含氮化合物的毒性 脂肪族胺具有强烈的局部刺激作用，与其蒸气接触引起结膜炎、角膜水肿，液体溅入眼内出现灼伤，局部组织坏死，对皮肤有腐蚀作用。芳香族氨基和硝基化合物多数能够氧化血红蛋白为高铁血红蛋白，并具有溶血作用，损害肝脏、肾脏和膀胱。含腈化合物能使呼吸停止。因此使用各类含氮化合物必须非常小心，表5为主要溶剂的浓度与毒性。

3.3. 溶剂着火的危险性

3.3.1. 溶剂着火条件

燃烧必须是可燃性物质与氧化剂以适当的比例混合，并且要获得一定的能量才能进行。如果不能同时满足这3个条件就不能发生着火。溶剂的着火危险性受以下几个因素决定。

3.3.1.1. 燃烧极限 易燃性溶剂在一定的温度、压力下其蒸气与空气或氧组成可燃性的混合物(爆炸混合物)，如果混合物的组成不在一定的范围内，供给的能量再大也不会着火，这种着火可能的组成(浓度)范围称为燃烧范围或爆炸范围，其组成极限称为燃烧极限(inflammable limits)或爆炸极限(explosive limits)。溶剂蒸气与空气混合并达到一定的浓度范围，遇到火源就会燃烧或爆炸的最低浓度称下限；最高浓度称上限。浓度用溶剂蒸气在混合物的体积百分数即%(体积)表示。浓度低于或高于这一范围都不会发生爆炸。易燃性溶剂都有一定的爆炸范围，爆炸范围愈宽，危险性愈大。

3.3.1.2. 闪点与燃点 闪点表示可燃性液体加热到其液体表面上的蒸气与空气的混合物在与火焰接触发生闪火时的最低温度。闪点测定有开口杯法和闭口杯法

表 5 主要溶剂的浓度与毒性

溶剂蒸气	在暴露时间内对人体产生剧毒时的浓度			短时间暴露下出现病态的浓度		在此浓度以上，出现不愉快的感觉	
	ppm	mg/m³ (20℃)	暴露时间，min	ppm	mg/m³ (20℃)	ppm	mg/m³ (20℃)
乙醛	1000	1830	60	500	915	200	366
乙酰乙酸乙酯	200	1080	60	100	540	50	270
2,5-己二酮	300	1424	60	150	712	75	356
丙酮	4000	9650	60	800	1930	400	965
苯胺	80	312	60	20	78	10	39
烯丙醇	40	96	1	20	48	5	12
异戊醇	400	1404	60	200	732	100	366
异丙醇	2000	4995	60	800	1998	400	999
异佛尔酮	40	228	60	20	114	10	57
乙醇	8000	15312	60	2000	3828	1000	1914
2-氯乙醇	20	68	60	10	34	2	7
烯丙基氯	200	635	60	100	318	50	159
氯乙烷	10000	26830	60	5000	13415	2000	5366
苄基氯	20	100	1	10	50	5	25
二氯甲烷	2000	7072	60	1000	3536	500	1768
二甲苯	1000	4410	60	300	1323	100	441
甲酸乙酯	1000	3080	60	400	1232	200	616
甲酸甲酯	1000	2495	60	400	998	200	499
氯苯	400	1872	60	200	936	75	351
氯仿	2000	9960	60	500	2490	50	249
乙酸	200	500	60	40	100	20	50
乙酸异戊酯	1000	5410	60	300	1623	100	541
乙酸乙酯	2000	7326	60	800	2928	400	1464
乙酸丁酯	2000	9650	60	500	2412	200	965
乙酸甲酯	500	1540	60	200	616	100	308
乙醚	8000	24624	60	2000	6156	500	1539
四氯化碳	2000	12800	60	500	3200	50	320
1,4 二噁烷	500	1830	60	300	1098	200	732
二氯乙烯	2000	8072	60	1000	4036	500	2018
环己醇	1000	4160	60	400	1664	100	416
环己酮	1000	4080	60	200	816	75	306
环己烷	2000	6990	60	800	2796	400	1396
四氯乙烷	50	350	60	20	140	10	70
四氯乙烯	1000	6905	60	400	2762	200	1381
三氯乙烯	2000	10940	60	800	4376	400	2188
甲苯	1000	3830	60	300	1149	100	383
1,1-二氯乙烷	400	1648	60	200	824	50	206
1,2-二氯乙烷	500	2050	60	100	410	50	205
丁醇	1000	3080	60	100	308	50	154
苯	1500	4800	60	500	1600	50	160
异亚丙基丙酮	200	816	1	100	408	50	204
甲醇	2000	2500	60	500	640	200	250
甲基异丁基(甲)酮	1000	4160	60	400	1004	200	832
丁酮	2000	5990	60	500	1498	200	599
甲基环己酮	300	1400	60	150	700	75	350

两种，前者一般用于测定高闪点液体，后者用于测定低闪点液体。燃点又称着火点，是指可燃性液体加热到其表面上的蒸气与空气的混合物在与火焰接触立即着火并能继续燃烧时的最低温度。

3.3.2. 溶剂着火的爆炸性

有的溶剂容易着火，有的在常温常压下容易爆炸或发生爆炸性分解，有的需要在强火源下才能爆炸。溶剂的着火爆炸性通常必须满足的条件是：沸点低，挥发性大，在常温常压下容易蒸发，溶剂蒸气的密度大于空气的密度；溶剂的闪点低，蒸气与空气能形成爆炸性的混合气体。溶剂的闪点低表示着火的危险性大，但不是指溶剂继续燃烧的温度，仅仅表示液面的蒸气可燃。要能够不断地燃烧，必须连续地产生蒸气，燃烧继续发生的温度比闪点通常高出10℃左右。一般情况下闪点低的溶剂是易燃的溶剂。

在用闪点、燃点和爆炸极限表示溶剂的着火危险性要注意醚类溶剂能够生成爆炸性的过氧化物；不易燃烧的溶剂或四氯化碳与钠、钾、钙、镁、钡等金属接触能发生爆炸性的反应；三氯乙烯与氢氧化钠、氢氧化钾接触生成二氯乙炔，二氯乙炔因自氧化而爆炸；硝基化合物(即使是低价硝化物)具有爆炸性。

易燃性溶剂由于具有着火、燃烧、爆炸的危险，因此在使用时对溶剂和溶剂蒸气须用密闭式容器贮存。溶剂和溶剂蒸气不要靠近火源，对于溶剂蒸气比空气重，低处容易达到爆炸极限的更应远离火源。在使用溶剂的工作场所注意换气通风，容器避免日光照射，贮存时不要置于高处，装置设备应接地线，因为溶剂流动时易发生静电积蓄而具有爆炸的危险性。表6为工业溶剂使用时的安全因素。

表6 工业溶剂使用时的安全因素

溶剂名称	PEL①[4] ppm	IDLH② ppm	闪点③ ℃	爆炸下限 %(体积)	爆炸上限 %(体积)	蒸发率 (乙醚=1)	自燃温度④ ℃	蒸气密度 g/L
醇类								
甲醇	200	25000	11,CC	6.7	36	4.8	385	1.11
乙醇			13,CC	3.3	19.0	6.3	423	1.59
1-丙醇	200	4000	25,CC	2.1	13.5	9.0	440	2.07
2-丙醇	400	20000	12,CC	2.0	12.0	7.4	399	2.07
1-丁醇	100	8000	35,CC	1.4	11.2	20.5	365	2.55
2-丁醇	150	10000	31,OC	1.7	9.8	13.0	406	2.55
2-甲基-1-丙醇	100	8000	28,CC	1.2	10.9	17.3	427	2.55
2-甲基-2-丙醇	100	8000	11,CC	2.4	8.0		480	2.55
糠醇	50	250	65,CC	1.8	16.3		491	3.37
四氢糠醇			84,CC	1.5	9.7		282	3.5
1-戊醇			33,CC	1.2	10.0	28.0	300	3.04
3-甲基-1-丁醇	100	8000	43,CC	1.2	9.0		350	3.04
烯丙醇	2	150	21,CC	2.5	18.0		378	2.00
环己醇	50	3500	68,CC			146.8	300	3.45
1-己醇			63,CC					3.52
4-甲基-2-戊醇			46,TCC	1.0	5.5	33.1		3.53
2-乙基丁醇			63,CC					
苄醇			101,CC				436	3.72
2-辛醇			88,CC					4.88
2-乙基己醇			81,CC			高于150		4.49
2-乙基异己醇			77,CC			高于150		
脂族烃类								
戊烷	1000	5000	−40,TOC	1.5	7.8		260	2.48
环己烷	300	10000	−17,TCC	1.3	8.4	1.5	245	2.90
己烷	500	5000	−22,TCC	1.2	7.5	1.3	225	2.97
庚烷	500	4250	4,CC	1.05	6.7	2.3	215	3.45
正辛烷	500	3750	13,CC	1.0	6.5		220	3.86
α-蒎烯			33,CC				255	4.7
橡胶溶剂			−40,CC	1.2	7.5	1.5	316	

续表

溶剂名称	PEL[1][4] ppm	IDLH[2] ppm	闪点[3] ℃	爆炸下限 %(体积)	爆炸上限 %(体积)	蒸发率 (乙醚=1)	自燃温度[4] ℃	蒸气密度 g/L
VM & P	500	10000	12,CC	1.2	6.3	8.3	287	4.1
高闪点VM & P溶剂	500	10000	32,CC	1.0	6.0	13.0		
短程溶剂油	500	10000	39,CC	1.0	6.2	30.0	278	
规则66号溶剂油	500	10000	39,CC	0.9	6.1	41.4	276	
140号溶剂	500	10000	61,CC	0.9	6.0	90.6	257	
低气味140号溶剂	500	10000	61,CC	0.9	6.0	91.4	257	
重质灯油	500	10000	129,CC	0.9	6.0	<2000.0	254	
烷基卤化物类								
二氯甲烷	500	5000	无	14.8	22.0	1.4	662	2.93
氯仿	50	1000	无			1.9	>982	4.12
四氯化碳	10	300	无			1.8	>982	5.32
全氯乙烯	100	500	无	无	无	6.0	无	5.83
1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	1000	4500	无				680	
三氯乙烯	100	1000	无	8.0	10.5	2.5	420	4.53
1,1,2,2-四氯乙烷	5	150	无			17.0		4.88
1,1,1-三氯乙烷	350	1000	无	8.0	10.5	1.9	537	4.55
1,1,2-三氯乙烷	10	500	无	8.4	13.3		460	4.55
1,2-二氯乙烷	50	1000	13,CC	6.2	15.9	3.0	413	3.35
1,2-二溴乙烷	20	400	无					6.48
乙基氯	1000	20000	−50,TCC	3.8	15.4		519	2.22
乙基溴	200	3500	−20,CC	6.7	11.3		511	3.76
二氯(化)丙烯	75	2000	16,CC	3.4	14.5	4.1	557	3.9
1,2,4-三氯苯			110,CC					6.26
邻二氯苯	50	1700	66,CC	2.2	9.2	65.0	648	5.05
氯苯	75	2400	30,CC	1.3	7.1	10.0	638	3.88
对氯甲苯			52,OC					
胺类								
正丙胺			−37,CC	2.0	10.4		318	
异丙胺	5	4000	−26,CC				402	
丁胺(混合物)	5	2000	−12,OC	1.7	9.8		312	2.52
叔丁胺			−9,CC	100℃时1.7	100℃时8.9		380	2.5
二乙基胺	25	2000	−26,CC	1.8	10.1		312	2.53
二乙烯三胺			102,OC				399	3.48
环己胺			32,OC				293	3.42
三乙基胺	25	2000	−7,CC	1.2	8.0			3.48
二异丙基胺	5	1000	−6,CC					3.5
甲苯胺(混合物)	5	100	85,CC				482	3.69
二丁基胺			52,OC					4.46
乙醇胺	200	6000	85,CC					2.11
吗啉	20	8000	38,OC				310	3.00
乙氨基乙醇			71,OC					3.06
二甲(基)胆胺			41,OC					3.03
二乙醇胺			137,OC				662	3.65
二异丙醇胺			−1,OC					4.59
二乙醇胺			179,OC					5.14
芳烃类								
苯	1	2000	−11,TCC	1.3	7.1	2.6	562	2.77
甲苯	200	2000	4,TCC	1.27	7.0	4.6	480	3.14

续表

溶剂名称	PEL①[4] ppm	IDLH② ppm	闪点③ ℃	爆炸下限 %(体积)	爆炸上限 %(体积)	蒸发率 (乙醚=1)	自燃温度④ ℃	蒸气密度 g/L
乙苯	100	2000	15,TCC	1.0	6.7		432	3.66
二甲苯(混合物)	100	10000	28,TCC	1.1	7.0	11.5	529	3.66
邻二甲苯	100	10000	32,TCC	1.0	6.0		465	3.66
间二甲苯	100	10000	29,TCC	1.1	7.0		530	3.66
对二甲苯	100	10000	27,TCC	1.1	7.0		530	3.66
芳族100号溶剂			44,CC	1.0	6.0	28	462	
芳族150号溶剂			63,CC	1.0	6.0	94.5	486	
酯类								
乙酸乙酯	400	10000	−4,TCC	2.2	11.0	2.4	427	3.04
乙酸正丙酯	200	8000	14,TCC	2.0	8.0	4.3	450	3.52
乙酸异丙酯	250	16000	4,CC	1.8	7.8	2.5	460	3.52
乙酰乙酸甲酯			77,CC	1.8	8.0		280	4.0
乙酰乙酸乙酯			84,CC				295	4.48
乙酸正丁酯	150	10000	22,CC	1.7	7.6	9.1	425	
乙酸仲丁酯	200	10000	31,OC	1.7		5.0		4.00
乙酸异丁酯	150	7500	18,CC	1.7	10.5	6.1	423	
乙酸戊酯	100	4000	25,TCC	1.1	7.5	16.2	379	4.5
乙酸异戊酯	100	3000	25,CC	99℃时1.0	7.5		360	4.49
乙酸-4-甲基-2-戊酯			45,COC		18.7			4.97
异丁酸异丁酯			49,CC				461	5.1
乙酸苄酯			102,CC					
乙二醇醚类								
乙二醇一甲醚	25	4500	42,CC	2.5	14	18.7	285	2.62
乙二醇一乙醚	200	6000	44,CC	1.8	14	24.4	235	3.10
丙二醇一苯醚			38,CC					
乙二醇一甲醚乙酸酯	25	4500	56,CC	1.7	8.2	25.2		4.07
二甘醇一甲醚			93,CC			345.0		4.14
乙二醇一乙醚乙酸酯	100	2500	57,134,TOC	1.7		37.4	379	4.72
乙二醇二甲醚			40,CC					3.11
乙二醇一丁醚	50	700	61,CC	1.1	10.6	88.5		
二甘醇一乙醚			96,OC			518		4.62
乙二醇一丁醚乙酸酯			88,CC			246		
二甘醇一乙醚乙酸酯			110,COC			1444		6.07
二甘醇一丁醚			78,CC			18000	228	5.58
二甘醇一丁醚乙酸酯			115,OC			6500	299	
酮类								
丙酮	1000	20000	−18,TCC	2.6	12.8	1.8	465	2.0
甲基乙基酮	200	3000	−1,TCC	1.8	10.0	2.5	516	2.42
异亚丙基丙酮	25	5000	31,CC				344	3.38
环己酮	50	5000	44,TCC	38℃时1.1		30.2	420	3.4
甲基正丁基酮			35,OC	1.22	8.0		533	3.45
甲基异丁基酮			23,TCC	1.4	7.5	5.6	459	3.45
双丙酮醇	50	2100	64,CC	1.8	6.9	68	603	4.0
甲基戊基酮	100	4000	49,OC			2.61	533	3.94
甲基异戊基酮			43,OC			17.3		
二异丁基酮			60,CC	100℃时0.8	100℃时6.2	40.5		4.9
异佛尔酮	25	800	96,CC			364		
其它								

续表

溶剂名称	PEL①[4] ppm	IDLH② ppm	闪点③ ℃	爆炸下限 %(体积)	爆炸上限 %(体积)	蒸发率 (乙醚=1)	自燃温度④ ℃	蒸气密度 g/L
乙二醇			116,OC	3.2		1550	400	2.14
丙二醇			99,COC	2.6	12.6	907	371	2.62
二甘醇			124,OC			>2000	229	3.66
乙腈	40	4000	6,OC	4.4	16		524	1.42
正丁腈			29,TOC					
N-甲基-2-吡咯烷酮			96,OC	2.18	12.24		346	3.4
硝基甲烷	100	1000	44,TOC	7.3		6.5	418	2.11
2-硝基丙烷	25	2300	39,TOC	2.6		7.9	428	3.06
硝基苯			88,CC	93℃时 1.8			482	4.25
间硝基甲苯	5	200	112,CC	2.2				4.72
N,*N*-二甲基甲酰胺	10	3500	67,TOC	38℃时 2.2	38℃时 15.2		445	2.51
乙醚			−45,CC	1.85	36	1.0	160	2.56
异丙醚			−28,CC	1.4	7.9		443	3.52
正丁醚			25,CC	1.5	7.6		194	4.48
(二)苯醚			115,CC	0.8	1.5		620	5.86
氧化丙烯			−35,CC	2.8	37			2.0
四氢呋喃			−14,CC	2.3	11.8		321	2.5
1,4-二噁烷	100	200	12,CC	2.0	22.2		180	3.03
γ-丁内酯			98,OC					3.0
糠醛			60,CC	2.1	19.3		316	3.31
松油			78,CC			1036		
松节油	100	1900	35,CC	0.8		21.6	249	4.84
甲苯基酸(混合物)	5	250	81,CC	149℃时 1.35				3.72
间甲酚	5	250	94,CC	150℃时 1.1			559	3.72

① PEL 表示允许曝露极限,取 8h 工作的平均水平值。

② IDLH 表示对生命或健康直接构成危害的浓度,在 30min 内避免有任何危害症状或健康影响的最大值。

③ CC 表示闭杯,按 ASTM D3278 测定;OC 表示开杯;TCC 表示泰格闭杯,按 ASTM D56−64 测定;TOC 表示泰格开杯,按 ASTM D1310−63 测定;COC 表示克利弗兰开杯闪点测定器,按 ASTM D92−66 测定。

④ ASTM D2155。

3.4. 溶剂的腐蚀性

3.4.1. 腐蚀性溶剂

有机溶剂中除有机酸、卤化物、硫化物外,对金属的腐蚀性一般很小,对无机非金属材料如玻璃、陶瓷、搪瓷、水泥等也不腐蚀。对有机材料按其种类不同,具有一定的腐蚀作用。卤化物如四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯等置于密闭阴凉处贮存或加入稳定剂时一般不侵蚀工业用金属材料。可是这些卤化物长时期与空气和水接触或经光照和热的作用而发生分解,生成的卤素或卤化氢对金属则有一定的腐蚀作用。有机酸中的乙酸虽为弱酸,仍然能腐蚀金属(对电离倾向小的金属不易侵蚀)。其它如苯甲酸等焦油酸对金属也有一定的腐蚀作用。乙醇等虽在普通情况下不侵蚀金属,但长时间与之接触可以逐渐侵蚀铅和铝。

3.4.2. 在溶剂中混入腐蚀性杂质

含有水分的溶剂是腐蚀金属的重要因素。虽然水本身并无腐蚀性,可是水能溶解腐蚀性的酸雾和盐类而造成对金属的腐蚀。溶剂中的水分是由于制备时或水洗后脱水不彻底等因素带入的,因此使用溶剂时必须防止水的混入,容器应密闭并置阴凉处保存,温差范围要小。其次在车间或贮存场所,酸雾同水一样也可能混入溶剂中。无机酸的混入是由于酸洗后脱酸不充分造成的;有机酸的混入是由于天然或合成溶剂中存在的有机酸在洗涤或蒸馏时未能彻底除去的缘故。此外石油及煤焦油的各馏分作溶剂使用时,也常混有有腐蚀性的硫及含硫化合物。

3.4.3. 溶剂的容器及使用装置的材料选用

溶剂的容器及使用溶剂的装置通常选用各种金属和非金属材料,这些材料如果因某些原因(如容器出现小孔

或受酸雾的侵蚀)损耗和破损,则溶剂发生泄漏而容易造成灾害事故。因此溶剂的容器和装置材料必须是耐腐蚀和不易破损的,要求有一定的硬度、机械强度、耐磨耗性和加工性能。

4. 溶剂的回收与废弃

4.1. 溶剂的回收

在近代化学工业的制造过程中,大量使用着各种溶剂用以完成溶解、萃取和洗涤等操作。由于在最终的产品中并不含有这些溶剂,溶剂蒸发扩散到大气中造成对环境的污染,经济上也带来损失。而且大部分溶剂沸点低,具有可燃性,其蒸气散发到空气中容易燃烧和爆炸,造成灾害事故。溶剂对人体也有一定的毒性。由此可知,在使用溶剂时,从溶剂的经济损失、环境污染、着火爆炸危险、损害健康等各方面都说明溶剂的回收、精制和再使用是完全必要的,也是可能的。溶剂回收的方法有冷凝法、压缩法、吸收法、吸附法和蒸馏法。

冷凝法和压缩法的共同特点是回收溶剂的操作简单,不需要特殊的分离设备,回收的溶剂纯度高。但这两种方法都要求溶剂的蒸气浓度高,如果达不到一定的要求,则回收效果差。吸收法指用吸收液从溶剂蒸气和空气的混合物中溶解溶剂达到回收溶剂的一种方法。吸收液的选择要求对溶剂的溶解度要大,与溶剂不发生任何化学反应,吸收液的沸点至少比溶剂要高出 20℃以上,并且吸收后的吸收液与溶剂容易分离。吸附法指用活性炭、硅胶等固体吸附剂对溶剂蒸气混合物进行选择性的吸附回收的方法。用吸附法回收溶剂包括溶剂被固体吸附和从吸附剂当中将溶剂萃取两步。吸附剂的选择要求对溶剂蒸气的吸附效果好,对其余的混合气体不易吸附,同时被吸附的溶剂蒸气容易放出,吸附剂容易再生(其吸附能力并不降低)。一般广泛采用活性炭作吸附剂,活性炭还适用于从气体混合物中回收挥发性、易燃性的溶剂。

4.2. 废溶剂的处理

废溶剂应尽可能回收、精制和再使用,实在无法使用的,废弃时也应该考虑安全和污染环境,处理要慎重。废溶剂在处理前首先应将溶剂进行分类、保管,提出废弃处理的具体办法,然后再按照废溶剂的不同性质特点进行废弃处理。其中最普遍采用的是焚烧处理,其次是大气散放、下水道流放、地下埋设等方法。注意在处理这些废溶剂时,尽量不要对大气、水质、地下水带来污染。散放到大气中的气体和蒸气应该是无害的,埋设在地下的废溶剂希望能被土壤中的微生物作用而分解。具有各种危险性的废溶剂在废弃处理前应先用化学方法如中和、水解、氧化、还原、或稀释处理,使其转变成无害物,并确认其对环境不再造成污染之后再进行废弃处理。

5. 溶剂的应用

5.1. 涂料工业

5.1.1. 涂料用溶剂的分类

溶剂在涂料工业中仍然起着很重要的作用,大约占涂料用材料的 47%。涂料所使用的溶剂根据涂料的种类不同而选择。溶剂在涂装过程中使涂膜形成材料溶解分散并获得流动性,以适用于表面涂装,溶剂在涂膜形成后便被蒸发掉。虽然溶剂不是涂膜的组成部分,但对涂膜的性能质量(如光泽、流展性、附着力等)影响很大。

涂料用溶剂的分类方法很多,常用的是按溶剂的溶解能力分为溶剂、助溶剂和稀释剂 3 类。溶剂指能单独溶解溶质,一般不包含有助溶剂和稀释剂。助溶剂又称潜伏性溶剂,单独不能溶解溶质,要和其它成分混合使用时才能表现出溶解能力,例如醇类对硝化纤维素的溶解。稀释剂是对溶质没有溶解性,只稀释溶液并不使溶质析出或沉淀的溶剂,有时也称非溶剂,例如甲苯、二甲苯、庚烷等烃类都可作为硝化纤维素的稀释剂。

5.1.2. 天然油性涂料

属于这一类涂料的有油漆、清漆和磁漆。要求溶剂具有对干性油、树脂的溶解能力大,无色或浅色,具有适当的挥发速度,而且蒸气挥发无恶臭和毒性,不含硫分等特性。一般干性油易溶于烃类溶剂,这类溶剂包括石油系烃类,煤焦油系烃类和植物性烃类(如松节油等)。其中煤焦油系烃类溶剂的溶解能力最强,植物性溶剂次之,石油系烃类溶剂最弱。由于石油系烃类溶剂原料丰富,价廉,故一般干性油和天然树脂大多数仍然以石油系烃类溶剂为主。

5.1.3. 合成树脂涂料

分为热塑性树脂和热固性树脂涂料两大类。属于热塑性树脂涂料有乙烯类树脂,丙烯酸类树脂和分散性涂料等。聚乙酸乙烯类树脂溶于酯类、卤代烃类、硝基丙烷、低沸点芳烃中,不溶于无水乙醇和石油系烃类。氯乙烯、乙酸乙烯共聚树脂溶于酮类、硝基丙烷等溶剂。能溶解丙烯酸类树脂的单体和聚合物的溶剂有芳烃类、酯类、酮类和溶纤剂溶剂。属于热固性树脂的有醇酸树脂、尿素树脂、酚醛树脂和环氧树脂等,这类树脂在使用前分子量低,涂覆后由空气或加热作用才转变为巨大的体型分子。因此从溶解性能考虑,可以参照油性涂料、清漆对溶剂要求的指标。

5.1.4. 纤维素类涂料

纤维素类涂料所用的溶剂应能将形成涂膜的纤维素

表 7　硝化纤维素喷漆用溶剂、助溶剂、稀释剂

种类		沸点	特性	物质名称
溶剂	低沸点	100℃以下	大多数具有愉快的香味，能使喷漆粘度降低、快干，价格便宜	乙酸乙酯，丁酮，丙酮，乙酸异丙酯
	中沸点	100～145℃	喷漆流展性好，能抑制漆膜发白	乙酸丁酯，甲基异丁基(甲)酮，乙酸戊酯
	高沸点	145～170℃	长时间留在漆膜内，使漆膜光泽流展性好，同时具有一定的致密性与耐候性	乳酸乙酯，丙酸丁酯，双丙酮醇，环己烷，乙二醇一乙醚
	特别高沸点	170℃以上	蒸发速度慢，刷涂用漆时用以抑制高湿度环境中的漆膜发白	乙二醇一丁醚，乳酸丁酯，乙酸辛酯
助溶剂	低沸点	100℃以下	吸湿性显著，漆膜易发白，不宜大量使用，乙醇比甲醇吸湿性小，能降低溶液粘度	乙醇，甲醇
	中沸点	100～145℃	挥发速度慢，有流展性，吸湿性，能降低溶液粘度	丁醇，戊醇
	高沸点	145℃以上		辛醇，辛醇，环己醇
稀释剂	低沸点	100℃以下	芳烃对硝化纤维素的稀释能力大，对配合的树脂也有优良的溶解能力，大量使用时，喷涂不发生凝胶化，石油烃的稀释能力小	苯
	中沸点	110～145℃		甲苯，二甲苯
	高沸点	145℃以上		200#溶剂汽油，高沸点溶剂汽油

表 8　乙酸纤维素涂料用溶剂

溶剂	溶解能力强的溶剂	溶解能力差的溶剂	加入助溶剂(醇类)后表现出溶解能力的溶剂
低沸点溶剂	丙酮	丁酮 甲酸甲酯 甲酸乙酯 乙酸甲酯 乙二醇二甲醚	苯 二氯甲烷 二氯乙烯 乙酸乙酯
中沸点溶剂	1,4-二噁烷 氯代乙酸乙酯	乙二醇一甲醚 乙二醇一甲醚乙酸酯 2 氯乙醇 碳酸二乙酯	甲苯 二甲苯
高沸点溶剂		双丙酮醇 环己酮 甲基环己酮	二氯乙醚
高沸点溶剂		辛醇 乙二醇一乙酸酯 乙酸辛酯 乙酸环己酯 乳酸丁酯	

衍生物、增塑剂、树脂三种主要成分溶解，得到适合于涂装的低粘度溶液。溶剂在涂装后自行挥发，不参与涂膜的形成。选用纤维素涂料所用溶剂比油性涂料、清漆、合成树脂要复杂些，要求对纤维素衍生物、树脂都有一定的溶解力(尽可能用少量溶剂即可配制成低粘度的溶液)，溶剂为中性，无吸水性、吸湿性，蒸气无毒害，无刺激性臭味，要求溶剂挥发速度适中，在挥发完毕之前对所溶解成分仍不失去其溶解能力。表 7 为硝化纤维素喷漆用溶剂、助溶剂、稀释剂，表 8 为乙酸纤维素涂料用溶剂。

5.1.5.　脱漆剂

脱漆剂分为有机可燃性脱漆剂和有机阻燃性脱漆剂二类，有机可燃性脱漆剂的脱漆能力不强，对烘烤型涂料的漆膜不易剥落，易燃，而且作蒸发抑制剂使用的石蜡在脱漆后处理困难。有机阻燃性脱漆剂主要是氯代烃(二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、三氯乙烯、氯苯等)一类溶剂，对漆膜有很大的溶解性与良好的渗透剥离性能。特别是二氯甲烷在单独使用或加入 20%的醇类、酯类混合使用时，对烘烤的三聚氰胺漆膜剥离效果好，其特点是脱漆能力强，水洗容易，不易燃烧，但这类溶剂对尿素树脂的漆膜剥离效果差。表 9 为有机阻燃性脱漆剂。

表 9　有机阻燃性脱漆剂

配方 1	%(重量)
二氯甲烷	72
甲醇	6
溶纤剂	4
水	3
石蜡	3

续表

配　方　1	%（重量）
甲基纤维素	2
胺	5
合成洗涤剂	5
配　方　2	%（重量）
二氯甲烷	68
甲醇	12
乙酸甲酯	6
水	3
石蜡	2.5
合成洗涤剂	7
甲基纤维素	1.5
配　方　3	%（重量）
二氯甲烷	76.5
甲醇	6.5
溶纤剂	4.0
甲基纤维素	2.0
石油磺酸钠盐	5.0
石蜡	4.0
水	3.0

5.2. 油脂、医药工业

5.2.1. 油脂工业用溶剂

在油脂工业中利用溶剂从油脂原料中将油脂萃取、精制，以促使油脂成分的高度利用。油脂可以溶解在多种有机溶剂中，将油脂原料用溶剂处理，使油分浸析出来的方法称溶剂萃取法。这是油脂加工中最有效的方法，特别应用在含油量低的大豆油，蓖麻油、橄榄油，其萃取效果好。例如大豆经压榨法榨油时，大豆油饼中尚残留有20～25%的大豆油，而用溶剂萃取法可使大豆油饼中的残油量控制在1%以下。选择油脂萃取所用的溶剂要求浸透性强，速度快，对应萃取的油分能选择性地萃取。溶剂中性、无毒、不易燃烧，而且在油脂、油饼中不残留恶臭，可以回收（溶剂损失一般为0.3～0.1%）。油脂萃取时用的溶剂要全部满足上述要求比较困难，目前大量使用的仍然是石油醚，其次是苯。表10为油脂萃取的主要溶剂。

5.2.2. 医药工业用溶剂

在医药工业中常使用大量的有机溶剂通过萃取、浸析、洗涤等方法对药物进行精制。如乙醇、乙醚和丙酮在维生素、激素、抗生素等的浓缩、精制过程中是传统的常用溶剂。此外高级醇、酮类，氯代烃溶剂、高级醚，酯等也常被使用。表11为医药品的萃取和精制。

表10　萃取用溶剂

溶　剂	优　　点	缺　　点
石油醚	不引起油脂、油饼变质，不萃取色素及其它杂质，可以从油中完全回收。特别适用于食油油的萃取，溶解性、稳定性好，渗透力强，无腐蚀作用。适用于沸点范围在70～80℃的油脂	易燃，其蒸气带有一定的麻醉性
苯	溶解能力强，沸点恒定	有毒，易燃
三氯乙烯	不易燃，溶解性、稳定性好，无溶剂损失	有水分存在时腐蚀设备，在油中残留时对还原性催化剂有毒
四氯化碳		
戊烷	沸点30～35℃，用于对热不稳定的油脂萃取	
己烷	沸点63～69.4℃	
庚烷	沸点88～92℃	
辛烷	沸点100～140℃，适用于与烃类不能充分混合的蓖麻油的萃取	
环烷烃	沸点68～85℃，主要是环己烷	
二硫化碳	溶解能力强，曾用于橄榄油的萃取	易燃，毒性大
乙醇	常温下对油脂溶解能力小，温度提高，溶解能力增大，可在加压下于120℃进行萃取，冷却下将醇与油的混合物分离，但色素及其它成分也可被醇萃取	原料含水分时，溶解能力降低

表11　医药品的萃取和精制

物质名称	方　　法	溶　　剂
吗啡	植物萃取	甲醇，乙醇，异丙醇，乙醚，异丙醚，丙酮，二氯乙烷，苯，石油醚
咖啡因	茶中萃取	二氯乙烷，三氯乙烯
芦荟	荞麦中萃取，精制	甲醇，异丙醇
胰岛素	牛的消化腺中萃取	乙醇
甲状腺分泌的激素	动物甲状腺中萃取	醇类
孕甾酮	牝马尿中萃取	丁醚，1,2-二氯乙烷，乙醚，丁醇，己醇
维生素A,D	鱼的肝脏中萃取	1,2-二氯乙烷，二氯甲烷
维生素A,D	沉淀剂	乙醇，异丙醇
维生素B	谷物萃取	丙酮，异丙醇
维生素B	酵母中萃取	乙酸乙酯(98%)
维生素B_{12}	精制	丁醇，煤焦油烃类

续表

物质名称	方　法	溶　剂
维生素C	从合成的水溶液中沉淀	丙酮，甲醇混合溶液
青霉素	活性炭吸附后萃取	丙酮
青霉素	酸性水溶液中萃取	氯仿，氯苯，乙醚
青霉素	Na盐萃取	丁酮，丁醇，仲丁醇
青霉素	发酵液中萃取	乙酸戊酸，乙酸甲基戊酯，甲基仲丁基(甲)酮
青霉素	精制	丁酮，丁醇，仲丁醇
氯霉素	发酵液中萃取精制	乙酸乙酯，乙酸异丙酯，乙酸戊酯
金霉素	萃取	丙酮，丁醇，乙二醇一乙醚

5.3. 石油工业

溶剂在石油工业中主要用于石油烃的精制，如润滑油的精制，柴油机燃料油、煤油及其它特殊油的精制，还可用于芳烃的萃取精制。一般选择进行萃取的溶剂其溶解性好，对萃取成分溶解度大，回收容易，而且要求被萃取液和溶剂之间的相对密度相差大，分离容易，无毒，无腐蚀性，热稳定性好等。表12为石油工业中常用的溶剂。

表12　石油工业中常用的溶剂

溶　剂	优　点	缺　点	用　途
苯胺	选择性、溶解度好	毒性大	润滑油的精制
苯酚	化学性质稳定，回收容易，根据水分的含量，其选择性与溶解度可以调节，使用量为原料油的1～2倍	毒性大，凝固点高，芳烃含量多的原料油不宜使用	润滑油的精制
硝基苯	对芳烃溶解度大，可以将烷烃、环烷烃精确地分离	沸点高，回收困难，由于溶解度大，要求在低温萃取	润滑油的精制
糠醛	在32～138℃之间具有优良的选择性，可用于高粘度、高蜡分的原料油，能除去沥青、硫化物及有色物质	稍有毒性	润滑油精制，轻油，催化裂解原料油的改性
二氯乙醚	对热稳定，不易水解，选择性、溶解度好，与精制油分离容易，萃取时用量为原料油的1/2～3/4，温度75～100℃	回收时生成酸	润滑油精制，轻油，催化裂解原料油的改性
丙烷-甲酚	甲酚溶解芳烃、环烷烃，丙烷稀释原料油，使沥青沉淀		精制润滑油，脱沥青
乙二醇-水的混合物	对芳烃具有优良的选择性和溶解性，其混合比可以调节，无腐蚀性		在石油馏分中萃取芳烃组分

5.4. 纤维工业

溶剂在纤维工业中的应用十分广泛。例如纤维原料精制时，用肥皂-溶剂-水作分散液除去棉织品、毛织品、丝织品中的油脂和树胶质；纺丝、纺织时的润滑、湿润及软化剂；染色、印刷时的染料分散剂；精制过程中的特殊加工溶剂；以及合成纤维及薄膜制造的溶剂。表13为纤维工业用的主要溶剂。

表13　纤维工业用的主要溶剂

用　途	溶　剂	适用对象
脱脂、脱蜡、脱树胶	丁醇，松油，乙二醇一丁醚，二氯乙醚	与稀碱一起用于棉织品脱蜡
	二氯乙烷，三氯乙烯，二氯乙醚，四氯化碳，己烷，溶剂汽油，四氯乙烯	与碱一起用于毛织品的脱脂
	乙二醇一丁醚，松油	与有机皂一起用于丝织品的脱树胶
润滑剂	异丙醇，丁醇	矿物油，植物油和乳化剂之间的偶合剂
湿润剂	乙二醇一丁醚，卡必醇，二甘醇，2-甲基-2,4-戊二醇，甘油二甘醇	毛织品的润滑剂
	聚（亚烷基）二醇	毛织品，锦纶，醋酸纤维的润滑剂
软化剂，增塑剂	二甘醇，甘油，山梨糖醇，乙二醇，卡必醇	织物涂覆的软化剂

续表

用途	溶剂	适用对象
染色，印刷	变性乙醇，甲醇，异丙醇	重氮染料的胶糊，浓厚液的偶合剂，分散剂
	乙酸，甲酸，乳酸	酸性染料的中和剂，重氮染料的显色剂，碱性染料的缓染剂
	3-壬醇，二甘醇二异丁醚，十二醇等酯肪醇	染缸的消泡剂
	硫二甘醇	印刷胶糊的染料，浓厚胶糊的制造
	溶纤剂，卡必醇	碱性铬，重氮染料的分散剂
	乙二醇，山梨糖醇，二甘醇	防止印刷油墨的干燥
精加工	异丙醇	作防锈剂用于溶解环烷酸酮，乙基己酮酸酯
	双丙酮醇，乙二醇一丁醚，石油烃，煤焦油烃	作防水剂，溶解脂肪胺化合物
	聚乙二醇	人造丝的软化剂
	各种溶剂	树脂加工（尿素树脂，硝化纤维素，乙烯类化合物）的溶剂
	石脑油，乙醚，丙醚，氯代烃溶剂	去污剂

5.5. 重结晶用溶剂

5.5.1. 溶剂的选择依据

重结晶使用的溶剂原则，沸点应比进行重结晶物质的熔点低，但熔点在40～50℃的物质也可以用己烷、乙醇进行重结晶。在进行重结晶时，所选择的溶剂最好和进行重结晶的化合物在结构上不完全相似，而且对于几乎在所有的溶剂中都能溶解的物质，最好选用含水的有机溶剂或用水作溶剂进行重结晶。最后进行重结晶时最好选用普通的单一溶剂（也可使用混合溶剂），对一些在普通有机溶剂中难溶解的物质可用乙酸、吡啶和硝基苯等进行重结晶，结晶后再用适当的溶剂洗涤、干燥。对于用己烷、环己烷等脂族烃和甲醇、乙醇等醇类都可以重结晶的化合物，选用醇类溶剂所得制品的纯度高。

5.5.2. 选择溶剂时的注意事项

首先要注意重结晶物质和溶剂之间是否有可能发生化学反应。例如羧酸类化合物不能用醇类溶剂进行重结晶，防止部分酯化。由于重结晶用的溶剂要求纯度高，对于如氯仿中含有1%的乙醇作稳定剂的溶剂，由于能够与含活泼氢化合物发生反应的物质（如酸酐等），则不宜用氯仿进行重结晶。使用石油醚、轻汽油等进行重结晶时，注意这类溶剂中由于低沸点成分的蒸发，高沸点成分不断增多，结果会导致溶解度的变化。其次对吸湿性的物质进行重结晶时，最好不使用乙醚、二氯甲烷等沸点较低的溶剂。因为这类溶剂的蒸发速度快，在结晶过滤时，水分有可能在晶体表面上被冷凝下来。

5.6. 洗涤用溶剂

5.6.1. 干洗

干洗的过程是将织物在溶剂中搅动，利用溶剂将织物中的油脂萃取，萃取后用离心分离机将萃取液（溶剂）与织物分离，萃取液经蒸馏、脱色后重新使用。干洗用的溶剂要求有对织物、染料无影响，化学性质稳定，无毒，与水不混溶，蒸馏范围小，闪点高，不易燃等特性，而且价廉。目前干洗用的溶剂主要是石油系溶剂和氯代烃类溶剂（见表14）。氯代烃类溶剂能够溶解润滑脂、油脂、树脂、色素，是最理想的溶剂。汽油、苯、石脑油也广泛用作干洗用溶剂，但易燃，易挥发，苯还有毒，使用时须加注意。

表14 干洗用溶剂的特征

	石油系溶剂	合成溶剂
特征	价格便宜 化学性质稳定，无腐蚀性 去污能力强 无毒害	不易燃，使用简便 短时间内去污能力强，节省劳力 回收时热源消耗小 脱润滑脂能力强，约为石油系溶剂的10倍
溶剂	工业用汽油 200#溶剂汽油	四氯化碳，三氯乙烯，六氯乙烷

5.6.2. 金属表面的处理

金属在进行涂装、电镀及其它处理时，均要求表面清洁无污垢。金属表面的前处理即脱脂和去锈如果不充分，则对涂膜和镀膜的致密性、附着力都有一定的影响。因此，使用溶剂进行脱脂处理是金属表面加工前处理的一个不可缺少的环节。脱脂的方法很多，其中碱脱脂法只能适用于可皂化性油脂，对于非皂化性油脂即矿物油等油脂则采用有机溶剂脱脂效果较好。

金属表面洗涤用的溶剂有挥发油、煤油、醇、苯、甲苯，以及三氯乙烯、四氯乙烯等。洗涤方法有擦洗、浸渍洗涤、蒸气脱脂和乳化液洗涤等。擦洗法是用布蘸浸价廉的溶剂在金属表面擦拭，此法方便，毒性小，但对一些形状复杂的制品处理困难。浸渍洗涤法是将物件浸

渍在溶剂槽中将油脂、润滑油溶解达到去污的目的，一般使用不易燃的三氯乙烯、四氯乙烯作溶剂。蒸气脱脂法是在备有加热器的槽中将三氯乙烯或四氯乙烯加热成蒸气，金属物件在与溶剂蒸气不断地接触过程中达到完全脱脂的目的。

5.7. 其它方面的应用

5.7.1. 波谱分析用溶剂

在进行各种光谱测定时，有效地选用溶剂是一个重要的问题。如果选择有误，与测定的目的不相适应，造成由波谱得出的数据资料不准确，甚致会导致出错误的结论。波谱分析用的溶剂要求对各种试样具有广泛的溶解能力，同时溶质与溶剂之间不发生任何化学反应，溶剂效应小，而且还要求溶剂本身尽可能不显示光谱特征，对光谱测定用的容器无侵蚀作用。例如紫外及可见光谱测定时选用的溶剂主要取决于溶剂在整个选用的波长范围内是否完全“透明”，样品能否充分溶解。因此一般选用饱和烃、醇、醚等在近紫外区域内不产生吸收的“光谱纯”的溶剂。红外光谱测定时，由于各种溶剂在红外区域内都表现出吸收，因此利用作红外光谱用的溶剂非常有限，最常使用的是非极性的、吸收峰少的二硫化碳、四氯化碳，其次是极性小的氯仿。核磁共振谱在测定时可以直接使用液体有机化合物，或者溶解在适当的溶剂中进行。在使用氢核磁共振谱时，最好使用不含质子的溶剂。拉曼光谱与红外光谱同样都是振动光谱，因此可以使用相同的溶剂。但要注意不能使用与激光光源波长一致、具有可见吸收光谱的溶剂，或者含有荧光的溶剂。

5.7.2. 化学反应的载体

有机化合物进行的有机反应多数是在有机溶剂中进行的。有机溶剂不参与反应，但能与有机原料互溶成均匀溶液，并且有助于生成物形成沉淀。经溶剂稀释的有机物粘度降低，反应容易控制。表15为有机反应类型与使用的溶剂。

表15　有机反应类型与使用的溶剂

反应类型	溶　剂
加氢	低级醇，乙酸，烃类，1,4-二噁烷
氧化	乙酸，吡啶，硝基苯
卤化	四氯化碳，乙酸，四氯乙烷，二氯代苯，三氯代苯，硝基苯
硝化	乙酸，二氯代苯，硝基苯
重氮化合物	乙醇，乙酸，吡啶，甲醇
偶联反应	
格利雅反应	乙醚，高级醚
弗瑞德-克莱福特反应(Friedel-Crafts)	硝基苯，苯，二硫化碳，四氯化碳，四氯乙烷，二氯乙烷
乙烯醚缩合	乙醚，苯，甲苯
脱水	苯，甲苯，二甲苯，三氯乙烯
磺化	硝基苯，1,4-二噁烷
脱氢	喹啉，己二胺
缩醛化	苯，己烷
酮缩合	乙醚，苯，二甲苯，丙酮

5.7.3. 胶粘剂

胶粘剂的种类繁多，这里所指的是利用溶剂进行粘接的方法。即在塑料的表面上涂布适当的溶剂，利用溶剂的溶解作用使表面发生溶胀、软化，将两个表面合在一起，轻轻加压使两个面接合的方法。要求溶剂的化学性质活泼，能使接合表面迅速均匀地软化，同时又能迅速蒸发，促使接合部分固化。表16为主要的胶粘树脂及溶剂。

表16　主要的胶粘树脂及溶剂

胶粘剂树脂	溶　剂
丁基橡胶	环己烷，氯代烃，己烷，庚烷，石脑油，芳烃
丁腈橡胶	酮类，硝基烷，芳烃，氯代烃，硝基乙烷，苯，氯苯，丁酮
苯乙烯-丁二烯橡胶	芳烃，脂族烃，氯代烃，酮类
丙烯酸-丁二烯橡胶	酮类(如丁酮)，芳烃
氯丁橡胶	芳烃(含脂族烃，脂环烃，酯类)，氯代烃，丁酮，甲基异丁基(甲)酮
酚醛树脂	水，醇类，酮类
间苯二酚树脂	水，醇类，酮类
氨基树脂①	水，醇类
聚乙烯缩醛②	环己烷，双丙酮醇，1,4-二噁烷，二氯乙烷，甲基溶纤剂，甲基-1-丁醇，甲基-1-戊醇，甲苯-乙醇(60∶40)
聚乙烯醚	醇类，酮类，脂肪酸酯，芳烃，脂族烃
硝化纤维素	脂肪酸酯，酮类，醇类，酮类混合物，芳烃混合物
乙酸纤维素	氯代烃，脂肪酸酯，酮类
乙酸丁酸纤维素	醇类，芳烃混合物，氯代烃，硝基烃，酮类
乙基纤维素	醇类，酯类，芳烃，酮类
甲基纤维素	水

续表

胶粘剂树脂	溶剂
羟乙基纤维素	水
异氰酸酯树脂	氯代烃,烃类
乙酸乙烯③	醇类,氯代烃,脂肪酸酯,芳烃,酮类,水
骨胶,酪朊,淀粉	水
糊精	
松香,虫胶	醇类

① 包括尿素-甲醛树脂、三聚氰胺树脂、甲醛树脂、尿素-三聚氰胺-甲醛树脂。

② 包括聚乙烯缩甲醛、聚乙烯缩丁醛。

③ 包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、氯乙烯等共聚物。

参考文献

[1] Hildebrand, J. H., Scott, R. L., "The Solubility of Nonelectrolytes", 3rd ed., Dover Publications, Inc., New York, 1964.

[2] Kirkwood, J. G., *J. Chem. Phys.*, (7), 911(1939).

[3] Burrell, H., "Polymer Handbook", 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1975.

[4] 29CFR 1910.1000(1977).

[5] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 21, 1983.

[6] 程能林、胡声闻编,《溶剂手册》,上、下册,化学工业出版社,北京,1986~1987年。

[7] 艾伯特·梅兰著,孔德琨、陈志武、徐辉远译,《工业溶剂手册》,冶金工业出版社,北京,1984年。

gongneng liuti

功能流体 Functional Fluids

见液压流体。

凡　例

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

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

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

例如：金属离子与生物大分子生成的螯合物起着重要作用（见配位化合物）。

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

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

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

染料条目涉及染料名称时注出染料索引号 CI，用圆括号标出。

例如：硫化橙 1 (CI 53050) [1326-49-4]

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

用于构成十进倍数和分数单位的词头

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

常见非法定计量单位和换算系数

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
长度			
英寸	in	0.025 4m	
英尺	ft	0.304 8m	12in
英里	mile	1 609.344m	1.609km
密耳	(mil)	25.4×10^{-6}m	10^{-3}in
埃	Å	10^{-10}m	0.1nm
面积			
平方英寸	in^2	$6.451\ 6\times10^{-4}m^2$	$144in^2$
平方英尺	ft^2	$0.092\ 903m^2$	
平方英里	$mile^2$	$2.589\ 99\times10^{6}m^2$	$2.590km^2$
体积			
立方英寸	in^3	$1.638\ 71\times10^{-5}m^3$	
立方英尺	ft^3	$0.028\ 316\ 8m^3$	$1\ 728in^3$
英加仑	UK gal	$4.546\ 09dm^3$	
美加仑	US gal	$3.785\ 41dm^3$	
石油桶	bbl	$158.987dm^3$	42US gal
温度			
华氏度	°F	$x°F=\frac{5}{9}(x-32)℃$	
质量、重量			
磅	lb	0.453 592 37kg	
短吨		907.185kg	2000 lb
长吨		1016.05kg	2240 lb
线密度			
旦尼尔，旦	(den)	1/9 tex	1 tex=1g/km
力、重力			
达因	dyn	10^{-5}N	$1\ g\cdot cm/s^2$

续表

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

续表

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

常见缩略语

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

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

专利文献中的国家、地区和组织缩写

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

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

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

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