化工百科全书

第 6 卷

功能性色素—合成气化学

gong — he

化学工业出版社
·北　京·

目　　录

主 词 条

G

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

H

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

参 见 条

G

汞合金　见汞
汞齐　见汞
汞齐法　见汞；金和金化合物
共混　见混合；聚合物掺混
共聚物　见聚合物
古马隆-茚树脂　见烃类树脂
谷氨酸　见氨基酸
谷氨酸一钠　见氨基酸
固体废弃物污染及防治　见污染防治
寡糖　见碳水化合物
冠醚　见螯合剂；醚
光电化学　见太阳能
光电化学电池　见太阳能
光卤石　见钾化合物
光敏材料　见敏感材料
光能转换　见太阳能
光声光谱法　见分析方法
光致变色现象　见生色物质
硅树脂　见聚硅氧烷
硅酸盐　见硅化合物　1. 无机硅化合物
硅烷　见硅化合物　2. 有机硅化合物
硅烷醇　见硅化合物　2. 有机硅化合物
硅线石　见耐火材料
硅橡胶　见聚硅氧烷
硅油　见聚硅氧烷
硅砖　见耐火材料
癸酸　见羧酸
过硫酸盐　见无机过氧化物和过氧化合物
过滤　见气固分离；液固分离
过敏介质阻释药　见平喘药
过氧化苯甲酰　见有机过氧化物和过氧化合物
过氧化乙酰　见有机过氧化物和过氧化合物

H

焊条与焊剂　见焊接
航空煤油　见喷气燃料
核磁共振　见分析方法
核反应堆　见核能技术
核黄素　见维生素

gongnengxing sesu

功能性色素　Functional Colors

陈孔常　华东化工学院（1.，8.，9.）
杨锦宗　大连理工大学化工学院（2.）
任国度　大连理工大学化工学院（3.）
高崑玉　大连理工大学化工学院（4.，5.）
林立群　天津大学（6.）
程侣伯　大连理工大学化工学院（7.）
姚祖光　华东化工学院（10.，11.）
田　禾　华东化工学院（12.）
陈淑林　华东化工学院（12.）
董黎雾　华东化工学院（13.）

1. **概况** …… 3
2. **压敏及热敏色素** …… 4
2.1. 概述 …… 4
2.2. 压敏及热敏材料的种类及构造 …… 4
2.2.1. 压敏复写材料的种类及构造 …… 4
2.2.2. 热敏记录材料的构造 …… 4
2.3. 压敏及热敏材料的成色剂 …… 5
2.3.1. 压敏复写材料用成色剂 …… 5
2.3.2. 用于热敏记录材料的成色剂 …… 7
2.4. 压敏材料的显色剂和溶剂 …… 7
2.4.1. 显色剂 …… 7
2.4.2. 溶剂 …… 7
2.5. 热敏材料的显色剂和增感剂 …… 8
2.5.1. 显色剂 …… 8
2.5.2. 增感剂 …… 8
2.6. 压敏及热敏材料的实际应用 …… 8
2.6.1. 压敏复写材料的关键——微囊技术 …… 8
2.6.2. 高速感热记录纸 …… 8
3. **液晶显示用色素** …… 9
3.1. 概述 …… 9
3.2. 二向色性染料 …… 9
3.2.1. 宾-主（G-H）效应 …… 9
3.2.2. 二向性染料的有序参数 …… 10
3.3. 正二向色性染料 …… 10
3.3.1. 正二向色性染料的分类 …… 10
3.3.2. 正二向色性染料结构与性能的关系 …… 11
3.3.3. 正二向色性染料的应用 …… 12
3.4. 负二向色性染料 …… 12
3.4.1. 负二向色性染料的分类 …… 13
3.4.2. 负二向色性染料的结构与性能的关系 …… 13
3.5. 正、负二向色性染料 …… 13
3.6. 膜用色素 …… 14
4. **医用色素** …… 14
4.1. 概述 …… 14
4.2. 有杀菌作用的色素 …… 14
4.2.1. 偶氮染料 …… 14
4.2.2. 阳离子染料 …… 15
4.2.3. 吖啶染料 …… 15
4.3. 抗癌药物 …… 15
4.4. 光敏色素 …… 16
4.4.1. 卟啉类衍生物 …… 16
4.4.2. 酞菁衍生物 …… 16
5. **生物学用色素** …… 17
5.1. 生物着色用染料 …… 17
5.2. 酶转化过程中作指示剂的染料 …… 19
5.3. 亲和色谱用染料配基 …… 19
6. **光变色素** …… 20
6.1. 概述 …… 20
6.2. 光变色反应 …… 21
6.3. 光变色素的化学分类 …… 23

6.3.1. 螺环化合物 …… 23
6.3.2. 俘精酸酐衍生物 …… 25
6.3.3. 多环芳烃及多环酮类 …… 25
6.3.4. 其它类型 …… 26
6.4. 光变色素的应用 …… 27
6.4.1. 光量调节和计量 …… 27
6.4.2. 光变色材料 …… 27
6.4.3. 记录材料 …… 27
6.4.4. 光控功能材料 …… 27
6.4.5. 其它可能的应用 …… 28
7. 热变色色素 …… 28
7.1. 概述 …… 28
7.2. 热变色色素示温原理 …… 29
7.2.1. 无机色素的示温变色 …… 29
7.2.2. 有机色素的示温变色 …… 29
7.3. 无机热变色色素 …… 29
7.4. 有机热变色色素 …… 30
7.5. 热变色色素的应用 …… 30
7.5.1. 示温涂料 …… 30
7.5.2. 示温油墨 …… 31
7.5.3. 热变色纺织品着色剂 …… 31
7.5.4. 热变色色素的其它应用 …… 31
8. 有机光导电材料用色素 …… 31
8.1. 概述 …… 31
8.1.1. 电子照相的工作原理 …… 31
8.1.2. 有机光导电感光体的构成 …… 32
8.2. 有机光导电材料中的色素 …… 33
8.2.1. 电荷载流子产生层中的色素 …… 33
8.2.2. 电荷载流子传递层中的有机化合物 …… 35
8.3. 有机光导电材料的性能 …… 36
8.3.1. 感光性能 …… 36
8.3.2. 感光体寿命 …… 37
9. 用于静电显像剂中的色素 …… 37
9.1. 概述 …… 37
9.2. 静电显像剂的工作原理 …… 37
9.3. 电荷控制剂 …… 37
9.3.1. 负电荷控制剂 …… 37
9.3.2. 正电荷控制剂 …… 38
9.4. 着色剂 …… 39
9.5. 结束语 …… 39
10. 激光染料 …… 40
10.1. 概述 …… 40
10.2. 染料激光原理 …… 40
10.2.1. 激光染料分子结构 …… 40
10.2.2. 染料分子吸收及发射 …… 40
10.2.3. 染料激光器 …… 41
10.3. 对激光染料的要求 …… 41
10.4. 激光染料种类 …… 41
10.4.1. 联苯类 …… 41
10.4.2. 噁唑、噁二唑类 …… 42
10.4.3. 二苯乙烯类 …… 42
10.4.4. 香豆素类 …… 42
10.4.5. 呫吨类 …… 42
10.4.6. 噁嗪类 …… 42
10.4.7. 多甲川染料 …… 43
10.5. 影响染料激光特性的因素 …… 44
10.5.1. 染料分子结构 …… 44
10.5.2. 溶剂 …… 44
10.5.3. 溶液 pH …… 45
10.5.4. 染料分子的阴离子 …… 45
10.5.5. 温度 …… 45
10.5.6. 三重态猝灭剂 …… 45
10.5.7. 泵浦光源 …… 45
10.6. 应用 …… 46
11. 光盘存储材料用色素 …… 46
11.1. 概述 …… 46
11.2. 光盘工作原理 …… 46
11.3. 一次写入(DRAW)型光盘记录介质用色素 …… 47
11.3.1. 多甲川染料 …… 47
11.3.2. 酞菁 …… 48
11.3.3. 萘醌、蒽醌类染料 …… 48
11.3.4. 其它 …… 48
11.4. 可擦除重复写入式(E-DRAW)光盘用有机介质 …… 49
12. 能量储存和转换用色素 …… 50
12.1. 概述 …… 50
12.2. 光能储存及转换用色素 …… 50
12.2.1. 太阳能电池用色素 …… 50
12.2.2. 光能转换为化学能 …… 52
12.3. 太阳热能利用系统中的色素 …… 52
12.4. 电能储存和转换用色素 …… 53
13. 非线性光学用有机色素 …… 53
13.1. 概述 …… 53
13.2. 共轭链状色素 …… 54
13.2.1. 偶氮染料 …… 54
13.2.2. 多甲川染料 …… 54
13.2.3. 氮甲川染料 …… 54
13.3. 给-受体型色素 …… 55
13.3.1. 硝基及亚硝基色素 …… 55
13.3.2. 氮杂环色素 …… 55
13.4. 杂环、杂原子类 …… 55
13.4.1. 羰基色素 …… 55
13.4.2. 三氮苯型活性染料 …… 56

13.4.3. 酞菁染料…… 56
13.5. 不对称类色素…… 56
14. **测试检验用色素**…… 56
14.1. 概述…… 56
14.2. 酸碱指示剂…… 57
14.3. 氧化还原指示剂…… 57
14.4. 金属指示剂…… 57
14.5. 吸附指示剂…… 58
14.6. 荧光指示剂…… 58
14.7. 环境测试用指示剂…… 58
参考文献 …… 59
基本参考文献 …… 65

1. 概 况[1.1~1.4]

具有特异功能性的色素统称为“功能性色素”，这些特异功能性通常指的是在受到光、热、电、压力、磁场、酸碱性、氧化还原性等的刺激之下发生某些特殊变化的性能，由这些性能可以开发许多特殊的用途。“色素”是染料、颜料及其它有色物质的统称。

功能性色素这一名称是1970年末期提出来的，当时“功能性高分子”、“功能材料”的名称已经很流行了。色素具有的特殊功能很早之前就有所发现。1873年Vogel发现色素染色溴化银乳剂，有扩大增感波长范围的现象。后来，曙红、赤藓红钠盐、菁染料等都曾被用作增感剂，直到现在，卤化银照相乳剂中菁染料仍在增感剂中起重要作用。1887年发现了某些染料具有抑制细菌繁殖的作用。于是Charchman等研究了染料的杀菌性，发现三苯甲烷类染料的杀菌作用很强。1891年Ehrlich等用甲基蓝治疗热带回归热，后来又发现六〇六(3,3′-二氨基-4,4′-二羟基偶砷苯)对梅毒有很好的治疗效果，1935年Domagk发现偶氮磺胺（百波多息）对细菌和病毒等微生物引起的传染病有很强的疗效，导致磺胺制剂的开发。此外，许多色素还用于生物体的染色作为临床检查，应用至今。1912年出现萘酚AS之后，发现萘酚染料和偶氮颜料的密切关系，由于其特殊的显色体系，促使重氮感光色素的实用化。

对于染料、颜料来说，各种坚牢度是非常重要的性能指标，如日晒、水洗、升华、摩擦、汗渍、烟薰等，都要求有一定的耐退色和变色的牢度。可是，人们渐渐发现，利用某些染料容易退色或变色的特点可以开发出新的用途来。pH指示剂就是从耐酸、碱牢度很差的染料中挑选出来的。1871年Bayer开发出酚酞染料，由于这个化合物在一定的pH条件很容易得失质子而发生化学结构的变化，导致明显的颜色变化。用二甲氨基代替羟基就变成孔雀绿内酯（1891年），进而开发出结晶紫内酯(1950年)，后者成为感压和感热记录纸的主要成分。这种内酯型功能性色素在感压复写纸微胶囊中，受外部压力作用挤出来，和显色剂接触生成颜色，称为无碳复写纸。这种复写纸是圆珠笔、打字机、撞击式的计算机打印机等场合下的复写用纸。同样，这类色素还能用于感热记录纸上，在纸的表面上给以一些热能就能得到由化学反应生成的图像记录。应用半导体技术制成的小型发热元件扩大了感热记录纸的应用范围，使其用于传真、台式计算器等的打印纸；电传、心电图、分析仪器等的记录纸；自动售票机的车票；售货点用的标签；电视画面的复印等等。1923年开发出分散染料用于各种合成纤维的染色，由于某些染料的耐升华牢度差，不适合高温下染色。正是利用这一特点开发出了升华转印型感热记录用色素。它是通过三色彩带和白纸接触，由一排热头进行选择性受热把染料从彩带上转移到接受纸上，通过3次套印可得全色图象。

目前，功能性色素的开发一般通过两种途径：一是从现有的染、颜料中挖掘其潜在的功能；另一个是参照现有的数以千计的有机色素的骨架，进行结构上的改造以发现新的功能。例如，利用某些色素（酞菁类、花系、稠环系等）的半导体性能作为电子照相感光体的色素或有机太阳能电池用色素；利用色素墨水粒子的导电性作为喷墨打印用色素；利用色素的二色性作为液晶显示用色素；利用重氮盐热显像作用制成重氮感热记录纸，这是使加热印字部分有选择性的在碱性情况中发生偶合反应显色，然后用紫外光将残余的重氮盐分解，提供了稳定的图象可防止涂改；改造色素的结构，使它达到近紫外吸收的范围，用作半导体激光记录用的色素；利用某些色素受光变色，在暗处复原的性能，用于变色服装或防伪油墨，利用色素对蛋白质、酶等生物体质的选择性吸附性能，用于亲和层析配基提纯分离生物分子等等。基于量子化学、分子力学理论的发展和应用，近代分析测试仪器的发展以及现有大量色素的理化数据，借助电子计算机技术可以对功能性色素进行分子设计。其开发的步骤是：由企业提出对色素的性能要求，通过现有色素特性的数据库检索出接近于性能要求的发色体系，应用理论计算进行分子设计，合成新的结构，通过功能性评价，制成功能性色素材料，在尖端技术中试用，反馈性能改进意见，进一步分子设计。如此反复，直至符合企业的要求。

功能性色素的开发与应用如表1.1所示。

表中未列入银盐感光材料、重氮晒图纸、荧光增白剂、荧光染料颜料、食品色素、化学发光材料等，因为

表 1.1 功能性色素的功能与应用

分类	色素的功能性	作用对象	应用领域举例
信息记录用色素	光导电性	可见光	电子照相
	光导电性/半导体激光感受性	激光	激光打印
	半导体激光感受性	激光	高密度记录(一次写入式光盘)
	半导体激光感受性/光变色性	激光	高密度记录(可擦式光盘)
	酸显色性	压力/微胶囊	感压复写纸
	酸显色性	发热元件/热头	感压记录纸
	升华性	发热元件/热头	感热转印记录
	带电性	电荷	喷墨打印
	带电性	电荷	静电复印粉
	重氮盐显色性	发热元件,紫外光	感热记录
信息显示用色素	光致变色性	紫外、可见光	光变色材料
	电致变色性	电荷	电致变色材料
	温度变色性	热量	温变色材料
	介质变色性	溶液、介质	指示剂
	二色性	电荷、液晶	液晶颜料显示
	二色性	高分子膜	偏振光片
能量转换用色素	光电转换性	可见光	太阳能电池
	光热转换性	太阳光	太阳能利用
	荧光性	激光	染料激光
	非线性	激光	光倍频、混频
医疗与生化用色素	生物体染色性	生物体成分	医疗诊断
	生物体染色性	激光	癌的治疗
	生物体亲和性	生物体成分	亲和层析

它们已在相应的学科（如感光化学、染料化学）中讨论了。

功能性色素的研究和开发是和近代先进技术的发展紧密相关的，随着小型发热元件、静电照相技术、激光技术、压电元件、液晶元件等的发展和需求，开发出了相应的功能性色素。同时，功能性色素的研究和开发又促进了高新技术的推广应用。日本在功能性色素的开发研究以及转为产业化生产方面成效最为突出，目前日本约有 40 多家厂商、生产 20 多类功能性色素，其市场规模约达 300 亿日元/a，相当于日本合成染料市场规模的 5%左右，而且发展趋势方兴未艾。中国在这方面的起步较晚，但近几年来功能性色素已成为相当活跃的研究领域。可以预见，功能性色素作为一个和近代科学理论与近代高新技术紧密相关的新兴领域，将有着科研和工业化应用的美好前景。

2. 压敏及热敏色素

2.1. 概 述

早在 1871 年拜耳公司开发了作为 pH 指示剂的酚酞染料，可以算是最早的能使酸碱变色的色素。压敏和热敏色素（Press and Heat Sensitive Colourants）主要以无色成色剂形式用于制造压敏复写纸及热敏记录纸，它们的共同特点是在酸作用下显色，遇碱褪色。

压敏复写纸（无碳复写纸）于本世纪 50 年代初首先由美国 NCR 公司启用，纸的正反面均涂有呈白色的成色剂，凭借笔或打印的压力而发色，同时可得到与原稿相同的复写件。无论电子计算机使用的连续传票复写纸或一般传票的复写纸，已大量使用压敏复写纸，因而已成为不可缺少的办公用品。1986 年，世界压敏复写纸产量约 126×10^4t，压敏色素约 2800t[2.1~2.3]。

热敏记录纸与压敏复写纸类同，也首先由美国 NCR 公司使用，用热记录头加热即可发色，不需要显影和定影，是一种无冲击记录纸。热敏记录纸一直用于仪器、仪表、印刷机械等。近年来，低、中速复印已成为热记录方式的主流，特别是在日本 NTT 公司决定把热敏记录方式用于微型复印以后，热敏记录纸及装置有了很大发展，目前世界市场需要热敏色素 1800～2000t/a，并且继续以 20%的速度增长[2.1~2.3]。

用于压敏复写纸的发色剂是压敏色素，用于热敏记录纸的发色剂是热敏色素。压敏和热敏色素具有基本相同的功能，通常情况下为无色。由酸性显色剂与之偶合发色，且耐光、耐药物；不升华，对记录纸有适应性。

2.2. 压敏及热敏材料的种类及构造[2.4~2.7]

2.2.1. 压敏复写材料的种类及构造

根据不同用途，压敏纸可分为上页纸、中页纸和自行发色纸以及自行发色上页纸等，见图 2.1。

在上页纸和中页纸的背面涂上微胶囊，在中页纸和下页纸的表面涂显色剂，用笔压或打字机打压时，部分胶囊破坏，成色剂转移到显色剂上发色，从而得到记录图象。自行发色纸是在原纸表面将微胶囊和显色剂进行重叠涂布，在纸的背面再涂上微胶囊，称自行发色上页纸，可与中、下页纸组合使用。

2.2.2. 热敏记录材料的构造

热敏纸是一种局部受热时即显色的特种材料，由热敏成色剂、显色剂、胶粘剂及原纸构成，见图 2.2。

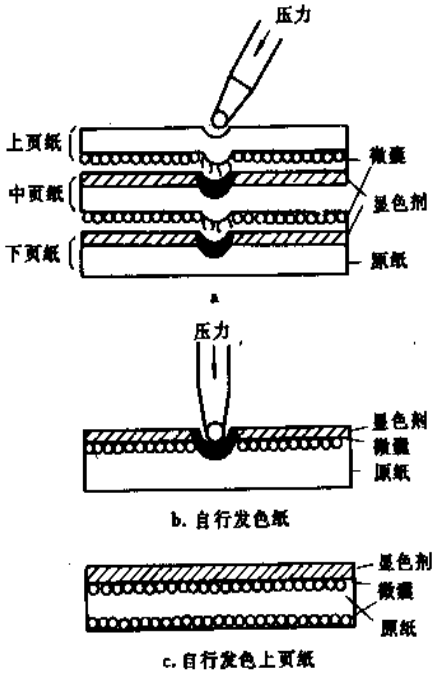


图 2.1　压敏复写纸的构造

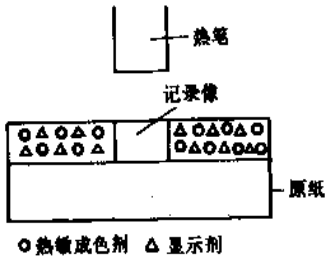


图 2.2　热敏纸的构造

热敏成色剂和固体显色剂在水溶性胶粘剂中分散成几 μm 的粒子状涂于纸表面，与压敏纸的区别在于不用微囊而直接用粉末。其发色过程是热笔将固体酸性显色剂和热敏成色剂熔化，二者接触显出印迹。

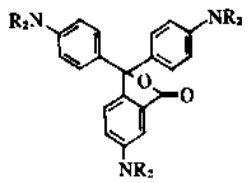
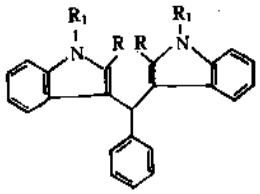
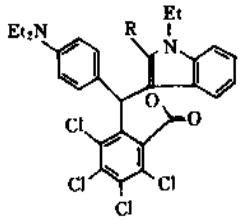
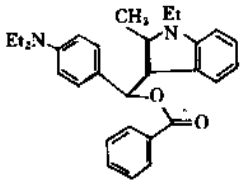
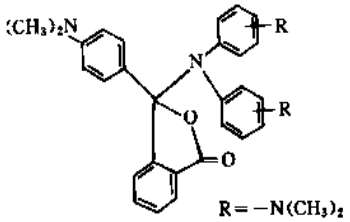
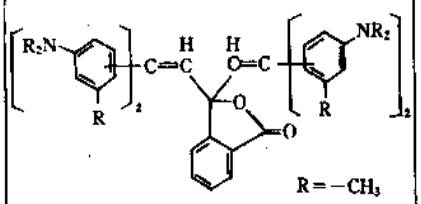
2.3.　压敏及热敏材料的成色剂[2.4~2.6]

2.3.1.　压敏复写材料用成色剂

迄今已公布的压敏材料成色剂或称压敏色素有 3000 多种，涉及 60 多个体系，但实际应用的主要是苯酞系、荧烷系等 20 多种化合物。

(1) 苯酞系压敏成色剂　表 2.1 中 P-1 为结晶紫内酯 (Crystal Violet Leuco)，简称 CVL，是苯酞系压敏成色剂的代表，也是目前应用最多的一种压敏成色剂。其优点是发色速度快、油溶性好、无升华现象等。缺点是使用活性白土类显色剂发色后的耐光牢度差，并难于进行静电复制等的再复写，但其发色浓度高和价廉是首要的，自发现并应用至今受到重视。P-2 是世界上用量最大的红色压敏色素。其优点是发色速度快，浓度高，耐光性能好，缺点是对酸较敏感，主要用于中性纸。

表 2.1　苯酞系压敏成色剂

编号	结　构	色调	文献
P-1	 R=—CH_3, —C_2H_5	蓝	[2.8]
P-2	 R=—H, —CH_3; R_1=—$C_{1\sim4}$	红	[2.9]
P-3	 R=—CH_3	绿	[2.6]
P-4		蓝	[2.10]
P-5	 R=—$N(CH_3)_2$	橙	[2.11]
P-6	 R=—CH_3	绿	[2.12]

为了改善压敏材料的耐光性能，先后提出了P-3、P-4等吲哚酞系压敏成色剂。引入4个氯原子到苯环上后，耐光性能有所提高。

P-4是蓝色成色剂，在使用树脂显色剂时，发色速度快，发色浓度高，吡啶环的引入，使耐光牢度显著提高，成为可代替CVL的品种而引起人们的注意。另外，还有通过其它途径来实现提高耐晒牢度的，如近年来采用嘧啶环代替苯环的研究十分活跃。

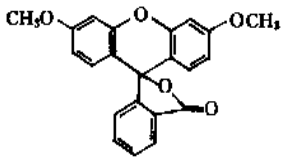
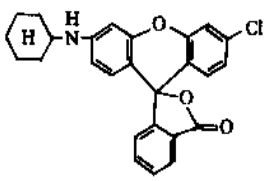
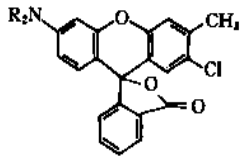
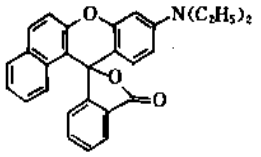
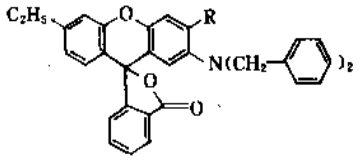
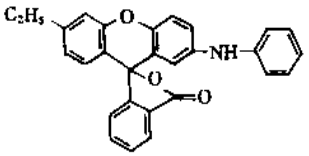
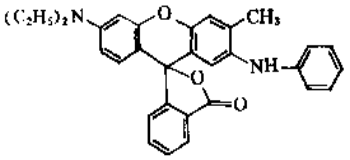
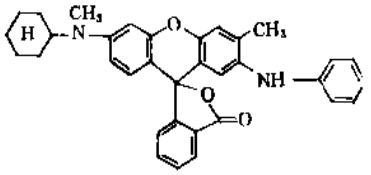
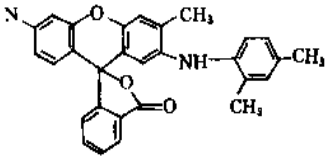
P-5为显示橙色的成色剂。近年来，光学文字读取机(OCR)多用于电子计算机的输出，使用半导体激光等近红外光线，可提高OCR的读取速度，因此，感压记录图像也希望能吸收近红外光线。P-7即因此发现的，其显色图像能吸收700～900nm的近红外光线，可用作近红外吸收压敏材料。

苯酞系成色剂的发色原理，是在酸性显色剂存在下，由内酯转变为酸结构而显色。

(2) 荧烷系压敏成色剂　荧烷系压敏成色剂是最新发展的一个系统，从黄到黑色谱齐全，具有较好的耐光、耐水和耐药品腐蚀等优点。发色浓度虽不如P-1，但有实用价值的品种很多，特别是开创出黑色的荧烷色素，具有其它系列所不具备的独特之处，见表2.2。

F-7是黑色品种中发现和实际应用最早，也是当前世界上用量最多的黑色成色剂。在用有机树脂类显色剂时，可得到稳定而耐光牢度高的黑色图像。

表2.2　荧烷系压敏成色剂

编号	结　构	色调	文献
F-1		黄	[2.13]
F-2		橙红	[2.14]
F-3		朱红	[2.14]
F-4		粉红	[2.15]
F-5		暗绿	[2.16]
F-6		绿	[2.17]
F-7		黑	[2.18]
F-8		黑	[2.18]
F-9		黑	[2.18]

F-8和F-9是F-7的改性品种，尤其是F-9，在有机溶剂中的溶解度极高，并可用廉价的有机溶剂。

黑色荧烷系化合物有在活性白土显色剂上容易变色的缺点，因此，当用活性白土系显色剂时，主要以绿色和红色为主拼成黑色。

自F-7单一的黑色荧烷化合物研究成功以后，相继发展了许多黑色化合物。由于黑色色调各异，而且艳度和乌黑度也有所不同，目前虽有大量专利发表，但大都集中在黑色荧烷系统，如绿光黑、红光黑等，还有关于提高耐光性、贮藏稳定性等方面的成果。

荧烷系成色剂的发色原理如同苯酞系成色剂一样，也是由于酸显色剂的作用，内酯环开环而显现颜色。

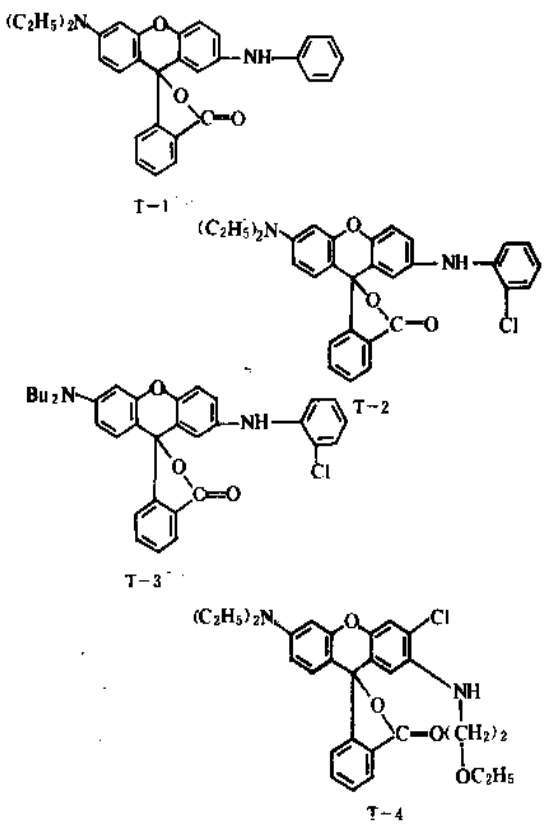
从吸收光谱观点看来，单一荧烷系化合物能够显示黑色是一个很有意义的问题，由于分子结构内部存在两个具有吸电子-供电子系统，对可见光有两个特征吸收峰，这两个特征吸收峰的叠加是成为单一化合物呈现黑色的原因。

(3) 其它类型成色剂　除上述应用较多、开发较早的苯酞类、荧烷类外，吩噻嗪类、吩噁嗪类、二芳甲烷类及螺吡喃类等的研究工作也已有实际应用。苯甲酰蓝隐色体(简称BLMB)是吩噻嗪系的代表，它与CVL拼混使用改进了记录图像质量。三苯甲烷类是价格低廉的压敏成色剂，美国已使用。螺吡喃系蓝色压敏成色剂不仅在酸存在下能显示出颜色，在光热条件下也能发色，欧洲已有应用。

近几年压敏成色剂的新动向是注意浅色色谱的研究，如吡唑酮系、取代的吲哚系等都是浅色的压敏成色剂结构。

2.3.2. 用于热敏记录材料的成色剂

用于热敏记录材料的成色剂有两部分，其一是上述某些压敏成色剂，如P-1、F-7、F-8、F-6、F-3等，另一部分是专为热敏成色剂而研究的。专用作黑色感热色素的化合物结构如下[2.6]：



对热敏成色剂的要求是：① 无色或接近无色；② 在常温下稳定，不致被空气氧化；耐光、易保存、耐药品性良好；③ 用显色剂能快速显色，浓度高；④ 不溶于水，不升华；⑤ 在工业上合成经济。

最早发现和实际应用的热敏成色剂是孔雀绿内酯和结晶紫内酯等化合物，最近几年才集中研究荧烷系统，而且大部分是研究黑色产品。今后的方向是：(1) 探索新型荧烷化合物；(2) 通过新型或现有荧烷化合物与显色剂或其它药品之间组合进行改性；(3) 探索荧烷系以外的新型化合物。目前实用的以黑色居多。

2.4. 压敏材料的显色剂和溶剂[2.4]

2.4.1. 显色剂

显色剂是压敏、热敏材料中不可缺少的组成部分，包于微囊中的成色剂只有当其与显色剂反应时才能显示出图象。

(1) 活性白土　活性白土是最早发现和应用的，具有吸附能力的显色材料。它是由蒙脱石族粘土经无机酸活化处理后的产物，在酸处理过程中，粘土中的铝盐及其它盐成分被溶解，提高了阳离子交换能力，因而提高了其吸附能力，即所谓提高了活性白土的活性。

(2) 树脂系显色材料　美国NCR公司首先发明了用于压、热敏材料酚醛树脂系的显色材料，用有机酸代替了活性白土等无机酸系显色材料，其类型有对烷基苯酚、对丙烯基苯酚等的苯酚类和乙醛类生成的线型酚醛树脂。

理论上，显色剂应具有下列特性：① 较高的显色能力，显色后有较好的耐光性和耐湿性；② 对成色剂的无选择性；③ 显色活性持久稳定；④ 水中不溶解或溶解度很小，且配成涂料有良好的流动性。事实上单从显色剂满足这些条件是很困难的，因此，添加助剂是必须的。少量助剂能使某些性能得到显著改善。例如加入耐水剂、耐增塑剂、耐油剂、耐光剂和粘合剂等。

2.4.2. 溶　剂

溶剂亦称胶囊油，是一种将成色剂转移到显色层上而进行发色反应的媒介。制造过程是将成色剂溶解在溶剂中，进而包于微胶囊内部，因此，首先遇到的问题是选择什么样的溶剂。一般来说，压、热敏材料所采用的溶剂应具有以下特点：① 高沸点，低蒸汽压，引火点高，不与无色染料反应且溶解性好；② 无色或淡色，无味；③ 低粘度，低温流动性好，不产生结晶；④ 易乳化，不溶于水；⑤ 无毒，价廉。具有代表性的溶剂为二烯丙基乙烷、烷基萘、异丙基联苯及部分氢化的多环芳烃。

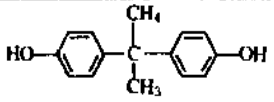
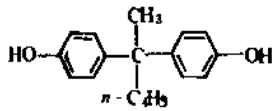
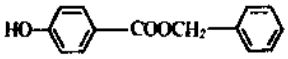
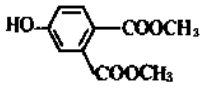
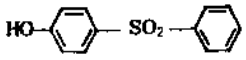
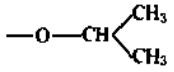
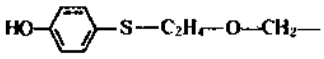
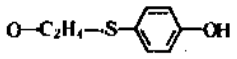
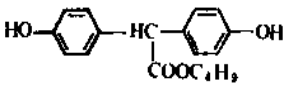
2.5. 热敏材料的显色剂和增感剂[4.20]

2.5.1. 显色剂

一般使用常温下为固态的苯酚类化合物。欲提高灵敏度须寻求低熔点化合物，如双酚A（表2.3）。

另外，显色剂对所印的字和白纸的保存性有较大影响，使用时应注意其水溶性、升华性和结晶性等。

表2.3 显色剂

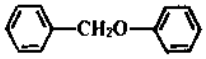
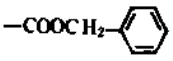
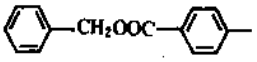
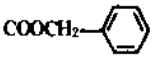
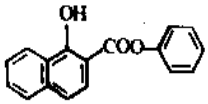
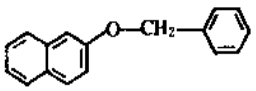
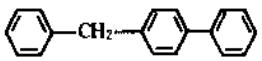
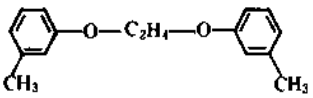
结构式	熔点，℃
	156
	101
	110
	107
	130
	
	109
	
	128

2.5.2. 增感剂

仅有染料和显色剂还不能充分地达到高灵敏度，通常还要使用低熔点的增感剂，而且常用两种以上，长期相互取长补短。增感剂同色素及显色剂的相溶性应好，不同的色素和显色剂所产生的效果也不同。随着灵敏度的提高，增感剂的用量也增多。此外，增感剂同机械的配套性也很重要。

表2.4列出了部分有应用价值的增感剂。除熔点以外，极性、分子量及价格等也是选择时要考虑的重点。

表2.4 增感剂

结构式	熔点，℃
$CH_3(CH_2)_{16}CONH_2$ 硬脂酰胺	109
	116
	
	96
	
	94
$CH_3(CH_2)_{16}CONHCO\ NH_2$	98
	101
	86
	98

2.6. 压敏及热敏材料的实际应用

2.6.1. 压敏复写材料的关键——微囊技术[2.4,2.21]

微囊技术是一种将几微米到几百微米的气体、液体、固体颗粒包以很薄的皮膜的技术。压敏材料是利用成色剂与显色剂两种成分相接触反应而显色的材料。为使发色反应瞬间完成，需将成色剂溶解在溶剂中，然后再以高分子材料膜将其包覆，使其稳定，并与显色剂隔离，待需显色时压裂微囊。若微囊不完善，在保存过程中，可能引起芯内溶剂渗出、挥发，从而降低发色能力。微囊太薄，容易破坏，造成纸面污染。可见，压敏复写材料对微囊质量的依赖性是很大的。

制压敏纸的微囊必须满足以下条件：① 在成色剂溶液表面包覆薄膜；② 防止溶剂挥发和渗入原纸；③ 长时间稳定地保护成色剂，防止变质；④ 使成色剂与显色剂隔离，只有在受压时才开始与显色剂作用，久置而不失去显色能力和纸本身不发色等。

微囊技术不仅用于压敏复写材料，而且在香料、医药、农药、液晶、人工血液等方面广泛应用。有关制取微囊技术及其性能比较，可见参考文献[4.21]。

2.6.2. 高速感热记录纸

早先的感热记录纸是用发色速度快、耐光性弱的CVL和发色慢、耐久性强的BLMB苯酰无色甲叉蓝(即亚甲基蓝）配合的发钴蓝色制品，记录色调不是黑色，反差小，用硒静电法和重氮方式复制就有困难。黑色记录

纸则能满足这方面的要求，在没有单独发黑色的色素时，可利用混合色素发黑色。当制成单独发黑色的黑色素后，就能制得显黑色的感热记录纸。

(1) 胶粘剂的选择　可参考表2.5。

表2.5　胶粘剂的选择

胶粘剂	分散性	发泡性	纸面白度	发色浓度	饱和发色温度	涂层表面强度	对记录头的粘着性
羟乙基纤维素	○	○	◎	○	135℃	○	△～○
聚乙烯醇(PVA)	◎	×	◎	○	145℃	○	△～○
氧化淀粉	△	△	△	△	150℃	△	△
苯乙烯无水马来酸共聚体	○	△	◎	△	170℃	○	△～○

◎非常好　○好　△一般　×不良

上组试验表明使用聚乙烯醇作为胶粘剂时只要解决涂料发生泡沫多这一问题，对感热记录纸还是合适的胶粘剂。

(2) 无色热敏染料和双酚A比例的调节　根据不同记录温度、记录速度的记录仪器，色素和双酚A的配比可选择于1∶4～7之间为佳。

(3) 几个试验性的配方

配方1

色素	0.5 g	A液
硬脂酰胺	0.4 g	
2%羟乙基纤维素	10 g	
双酚A	10 g	B液
硬脂酰胺	2 g	
2%羟乙基纤维素	50 g	
A液	11 g	
B液	22 g	
二氧化硅	5 g	
硬脂酸锌	1 g	
10%氧化淀粉	35 g	
水	20 g	

配方2

色素	3 g	A液
硬脂酰胺	8 g	
10%PVA	60 g	
双酚A	15 g	B液
硬脂酰胺	4 g	
滑石粉	8 g	
硬脂酸锌	4 g	
10%PVA	80 g	

A液、B液经分散均匀后混合即可使用。

3. 液晶显示用色素

3.1. 概　述

液晶显示广泛用于电子表、计算器、汽车及飞机仪表盘、计算机终端显示屏、公共场所大型信息板及液晶平板彩电等领域，液晶显示由于耗能少、驱动电压低、显示图形稳定、灵敏、安全、易于微型化和大型化等突出优点，已成为新兴的快速发展的高技术产业。液晶显示是利用液晶物质的特性——液体的流动性和晶体排列的有序性以及它对外场如光、电、磁、机械力的各向异性，使它在电场作用下发生分子排列的旋转。液晶显示分为黑白显示、单色显示和多色显示，后者显示效果最好。实现液晶彩色显示有多种方式，因此色素在各种液晶显示方式中有不同的用途，其中主要是：宾-主效应用二向色性；彩色膜用色素和偏振膜用色素。

3.2. 二向色性染料

3.2.1. 宾-主 (G-H) 效应

宾-主效应中的宾 (guest) 指的是染料，主 (host) 指的是液晶。液晶具有液体的流动性，同时具有晶体的光学特性，是非导电的各向异性物质。液晶本身具有正、负二向性之分，并有特殊的定位方向，称之为主轴或光轴。

绝大部分染料是具有光学各向异性的物质，这种性质称为二向色性或称为二向性 (dichroism)。染料分子共轭体系的电子云接受光能将产生电子跃迁，这种跃迁是有方向性的，染料分子的跃迁矩是个矢量，只有与跃迁矩平行的光才能使它产生跃迁。在一般情况下，由于染料分子处于杂乱无章分布，不是有序排列，而且自然光是非偏振光，因此宏观上看不出染料的二向性。染料分子溶解在液晶中，当液晶在显示器中形成有序排列时，染料分子在液晶分子的作用下也形成有序排列，而且排列方向随液晶分子的转动而转动，在这种有序排列状态下用偏振光照射，染料就会显示出二向性。

按染料分子几何长轴与跃迁矩方向之间的夹角大小、二向色性分为正二向性和负二向性，正二向性染料的几何长轴与跃迁矩的夹角接近于零，即二者处于平行或接近平行，通常的染料都属于这一类，这是由于染料分子几何长轴与共轭体系接近于平行。负二向性染料的跃迁矩与分子几何长轴的夹角接近90°。即二者处于垂直或接近垂直，只有特殊结构的少数染料才有负二向性。

宾-主效应显示用染料应该是：非导电的、具有高的有序参数，在液晶中溶解性能好。有足够的摩尔消光值

及良好的光、电和化学稳定性。

液晶彩色显示分为正型和负型。

负型彩色显示是最先采用的方法，显示器中用的是正二向性染料和正二向性液晶，当外加电场为断路时，染料和液晶分子的排列与光轴趋于平行，染料对偏振光的吸收曲线上在可见光区观测到吸收光密度的最大值，显示器呈有色；外加电场为通路时，电场作用部位的液晶与染料分子同时转向与光轴垂直方向，从吸收曲线上可观测到光密度的最小值，显示出无色或接近无色的图形，如图 3.1 所示。正型显示与负型显示刚好相反如图 3.2 所示。

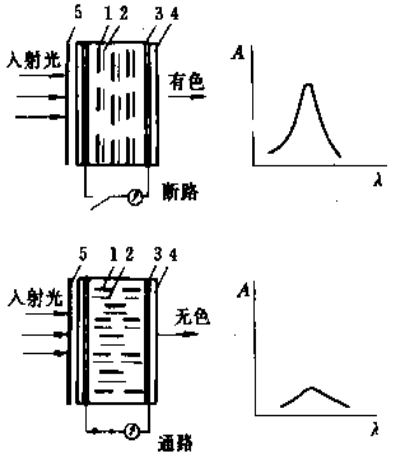


图 3.1　负型显示示意图

1—正二向性染料分子；2—正二向性液晶分子；3—透明电极；4—透明玻璃；5—偏振片

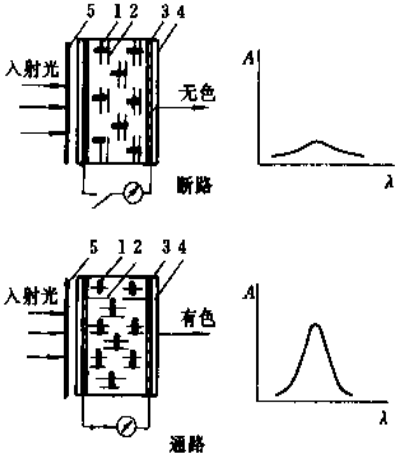


图 3.2　正型显示示意图

1—负二向性染料分子；2—正二向性液晶分子；3—透明电极；4—透明玻璃；5—偏振片

正型显示使用的是正二向性液晶和负二向性染料。

3.2.2.　二向性染料的有序参数

有序参数 S 表示二向性染料在液晶中分子排列的有序程度。是二向性染料应用性能的最重要参数。它可以根据实验测得的光密度值按下列公式求得：

$$S=\frac{A_{/\!/}-A_{\perp}}{2A_{\perp}+A_{/\!/}}$$

式中　$A_{/\!/}$——平行于液晶晶轴方向测得的最大吸收波长处的光密度；

$A_{\perp}$——垂直于液晶晶轴方向测得的最大吸收波长处的光密度。

正二向性染料 S 为正值，负二向性染料 S 为负值，S 值的绝对值越大，则电光效应的彩色对比度越高，染料在液晶中的有序程度也可以用二向性比，$A_{/\!/}/A_{\perp}$ 来衡量。在染料长轴近似平行于液晶晶轴的情况下，染料的有序参数 S 还可以用下列公式描述。

$$S=\frac{1}{2}(3\cos^2\theta-1)$$

θ 代表染料几何长轴和染料最大吸收波长振子方向之间的夹角。当 $\theta=0°$ 时，$S=1$，为正二向性染料有序参数的最大值；当 $\theta=90°$ 时，$S=-0.5$，为负二向性染料有序参数的最小值；当 $\theta=54°44'8''$ 时，$S=0$，染料的二向性为零，即染料为各向同性。在实际情况中正二向性染料的有序参数经常是<1；而负二向性染料的有序参数经常>-0.5。

3.3.　正二向色性染料

3.3.1.　正二向色性染料的分类

正二向性染料按分子结构分为偶氮型、蒽醌型及其它类型。

偶氮型由于色谱齐全，以及它们的大部分结构近于液晶的线型结构，容易得到较高的有序参数，是最早开发的一类宾-主效应型染料，对这类染料的研究比较充分，它们的缺点是在液晶显示器中的光稳定性不理想[3.1]。

蒽醌型二向性染料具有高的光电稳定性。用作显示材料是有前途的一类染料。

其它类型中已研究过的二向性染料还有喹酞酮型[3.2,3.3]、次甲基（即甲川）型、1，4-苯醌型[3.4]、萘醌型[3.5]、靛族[3.6]及其它含氮稠环化合物[3.7,3.8]，由于它们大部分在液晶中的光稳定性及溶解性能较差，实际上还

表 3.1　偶氮染料的有序参数

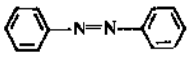
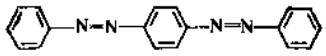
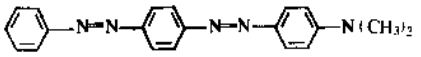
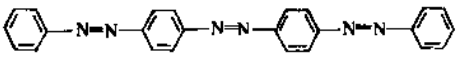
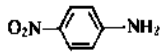
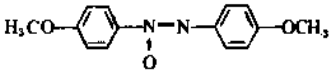
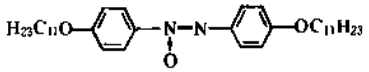
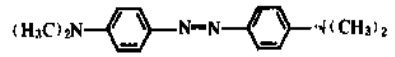
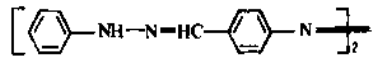
编号	染料结构	λ_{max}，nm（在同一液晶中）	S
1		350	0.37
2		359	0.62
3		500	0.66
4		<400	0.64

表 3.2　分子长度与有序参数

编号	结构式	分子长度，nm	λ_{max}，nm	S
1		0.34	370	0.39
2		1.73	365	0.64
3		3.80	360	0.73
4		1.83	415	0.62
5		2.57	475	0.69

没有应用。

3.3.2.　正二向色性染料结构与性能的关系

作为宾-主效应型二向性染料其主要性能指标是有序参数，在液晶中的溶解度及电、光稳定性。

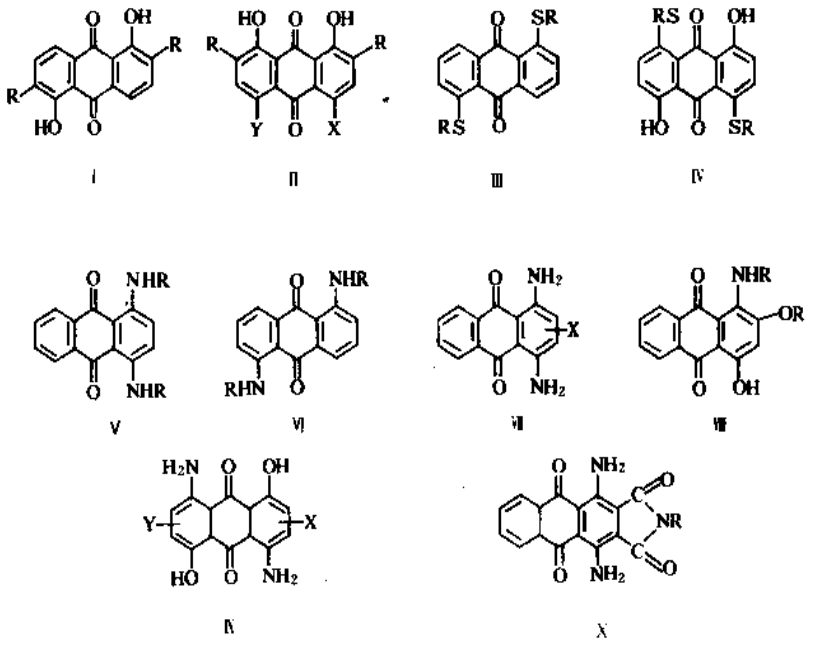
偶氮染料的有序参数很大程度上取决于染料的几何因素，特别是分子的线性，单偶氮染料由于线性长度不够，有序参数偏低[3.9]。

从单偶氮染料过渡到双及三偶氮染料，增加了分子的线性长度，染料的有序参数和最大吸收都有明显增加，如表 3.1 和表 3.2。

蒽醌型二向性染料具有光稳定好的优点，但由于它们的分子结构与常用液晶分子的线性结构相差悬殊。因此它们在液晶中的溶解性能和有序参数就成为研究的主要目标。液晶染料与一般染料在结构上的区别主要是前者分子中常含有长碳链烷基，以提高有序参数和改善溶解性能。它们的结构现在尚未编入染料索引，但有些发色体系与一般染料有相似之处，如下面介绍的Ⅴ型染料与 C. I. 分散蓝 14（61500）的结构相似；Ⅸ型与 C. I. 分散蓝 73、Ⅹ型与 C. I. 分散蓝 60 相似。

在蒽醌分子中引入取代基可使分子骨架变形，改变分子轴向，并影响端部的极性[3.10]，还可能引起两侧芳环发生扭曲，破坏平面性[3.11]。α-位的氨基比相应位置的羟基、硝基和氯原子取代物有较高的有序参数[3.12]，氨基的个数增加[3.13]，氨基侧链的苯环换成联苯都可能提高有序参数[3.14]，β-位取代基的结构[3.15]和取代基的相对位置[3.16]也都有影响。

蒽醌型正二向性染料的主要类型有：Ⅰ. 2,6-二烷基取代的 1,5-二羟基蒽醌类；Ⅱ. 2,7-二烷基取代的 1,8-二羟基蒽醌衍生物类；Ⅲ. 蒽醌 1,5-二芳硫醚类；Ⅳ. 1,5 二羟基-4,8-二芳硫醚类；Ⅴ. *N*-烷基取代的 1,4-二氨基蒽醌类；Ⅵ. *N*-烷基取代的 1,5-二氨基蒽醌类；Ⅶ. 2-位取代的 1,4-二氨基蒽醌类；Ⅷ. *N*,*O*-烷基取代的 1-氨基-2,4-二羟基蒽醌类；Ⅸ. β-位芳基取代的 1,5-二羟基-4,8-二氨基蒽醌类；Ⅹ. 1,4-二氨基蒽醌-2,3-二羧酰亚胺类。它们的结构通式表示如下。



R——H、长碳链烷基、取代的苯基

X，Y——H、SR、NHR、OR、COOR、COR 等

蒽醌染料的线性长度也是一个重要因素，因此侧链烷基碳原子数在一定范围内增加常常可以提高有序参数[3.17]，图 3.3 给出Ⅸ类染料取代基的位置和碳链长度对有序参数的影响。有时随碳链长度的增加，有序参数会发生奇偶变化，如图 3.4 中的 b 系列染料[3.18]。碳链长度并不一定对所有类型的染料都有明显影响，如Ⅵ类染料当 R 为烷基时，烷基碳原子由 1 变至 5，有序参数均在 0.65～0.68 范围内，变化不大。

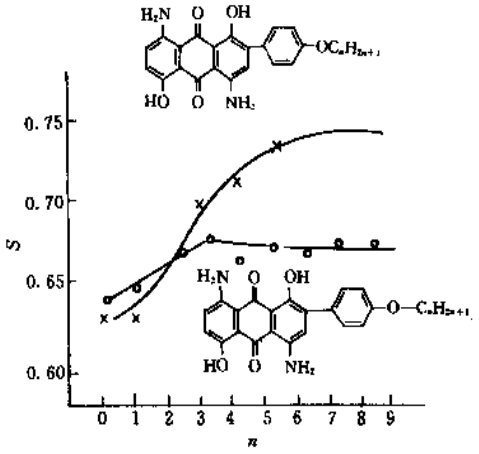


图 3.3 有序参数与取代基位置及碳链长度的关系

3.3.3. 正二向色性染料的应用

液晶显示器是由偏振片、带图案的透明导电玻璃、取向膜、染料的液晶溶液（彩色液晶）、透明导电玻璃组成。

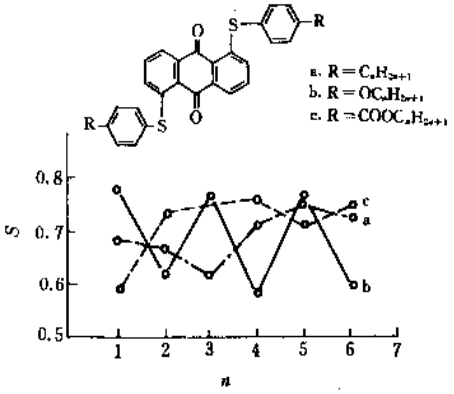
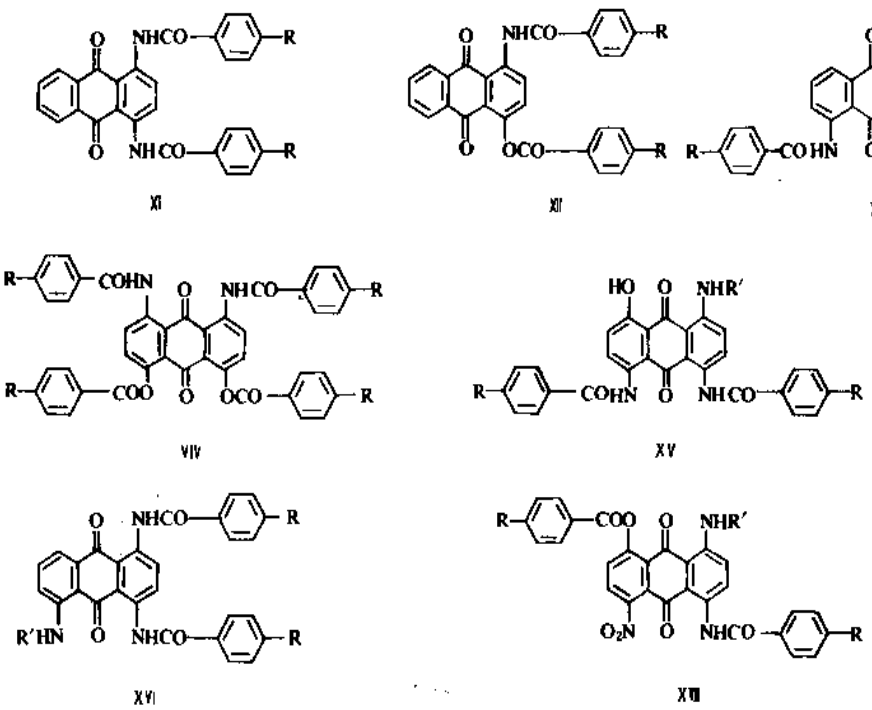


图 3.4 硫醚系列染料有序参数的变化规律

在显示器中液晶和染料受取向膜的作用形成定向排列，当外加电场断路时，显示器显示彩色，当外加电场接通时透明电极图案部分的彩色液晶发生旋转，彩色消失，形成负性显示。用多种染料配成的黑色液晶显示器在背面附有彩色板时，则可以形成黑地彩色图案。

3.4. 负二向色性染料

负二向性染料的跃迁矩垂直于分子长轴，因此可吸收垂直偏振光。



(1)

3.4.1. 负二向色性染料的分类

负二向染料按其结构可分为均四嗪衍生物和蒽醌衍生物。

均四嗪衍生物的有序参数可达－0.38[3.19,3.25]，但由于下面两个基本缺点，它的实际应用受到限制：第一，n-π^* 跃迁的摩尔消光值低，约 500 左右；第二，这类染料的最大吸收波长都在 550～555nm 范围，而且半波宽度较窄。

业已发现[3.21]，蒽醌环的 α 位引入取代的苯甲酰氨基或苯甲酸酯基可使染料的跃迁矩与分子长轴垂直，呈现负二向性显示功能，这类染料可得到各种色谱，有序参数可达－0.36，是一类较有前途的染料。它们的主要类型有[3.22～3.25]：XI. 1,4-二芳甲酰氨基蒽醌类；XII. 1-芳甲酰氨基-4-芳甲酸酯基蒽醌类；XIII. 1,5-二芳甲酰氨基蒽醌类；XIV. 1,8-二芳甲酰氨基-4,5-二芳甲酸酯基蒽醌类；XV. 1-烷氨基-4,5-二芳甲酰氨基-8-羟基蒽醌类；XVI. 1,4-二芳甲酰氨基-5-烷氨基蒽醌类；XVII. 1-烷氨基-4-芳甲酰氨基-5-硝基-8-芳甲酸酯基蒽醌类。它们的结构通式表示如式（1）所示。

3.4.2. 负二向色性染料的结构与性能的关系

染料类型与侧链取代基 R 对染料的显示性能影响较大。蒽醌环上氨基或羟基被酰化的个数越多，有序参数越大[4.23,4.25]。但染料在液晶中的溶解度将下降。如XVII类染料的有序参数为－0.37～－0.38，溶解度为 0.8～1%（重量）。如 8 位的羟基不被酯化，则有序参数降为 0.27～0.29，溶解度增至 4%（重量）以上。

对于多数系列染料，侧链烷基碳链长度增加，有序参数略有增加，并有最大值；有些系列的染料侧链烷基用相应的烷氧基取代，对有序参数影响不大，如XI系列染料的有序参数与碳原子个数的关系可参阅图 3.5。

3.5. 正、负二向色性染料

文献[3.26]提出一组 2,2′-偶氮咪唑类具有两个互相垂直方向最大吸收的染料，其示意图如图 3.6。

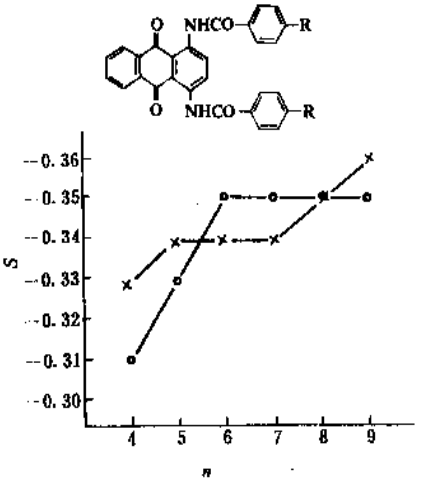


图 3.5　XI系列染料有序参数

○—R＝C_nH_{2n+1}；×—R＝OC_nH_{2n+1}

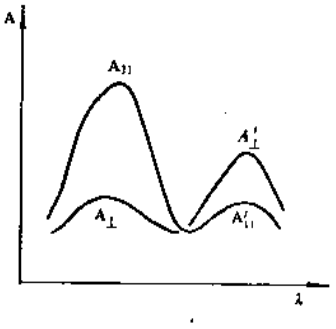


图 3.6 双波长染料吸收曲线

这类染料在 530～560nm 处呈负二向性，有序参数为－0.13～－0.28 在 395～440nm 处呈正二向性，有序参数为 0.47～0.66，显示过程从一种颜色到另一种颜色，彩色在变化。

3.6. 膜用色素

在不同方式的液晶彩色显示中需要使用不同的彩色膜。按用途可分为滤光膜及偏振膜，随用途和膜材料的不同，膜用色素的种类也不同，对膜用色素的一般要求是：在膜材料中有足够的溶解性能；有良好的耐光稳定性。

传统的偏振膜材料使用的聚乙烯醇树脂，将它用碘或染料着色后经过拉伸形成偏振膜，这里使用的是酸性染料或直接染料。

由于聚乙烯醇膜耐湿性和耐热性不好，机械强度低等缺点，近期专利提出用聚酯或聚酰胺树脂代替聚乙烯醇，作偏振膜基质，使用的色素为疏水性二向性染料[3.27～3.32]。

滤光膜片基材料有聚酯、聚苯乙烯、聚酰胺等树脂，所用滤光染料多用蒽醌型疏水性染料[3.33～3.36]。

薄膜晶体管(TFT)液晶平板彩电用晶体管像素表面可用聚酰亚胺彩色膜，其中的染料为酸性或溶剂染料。

4. 医用色素

4.1. 概 述

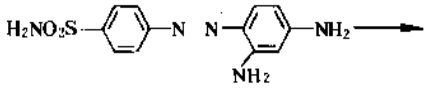
追溯历史，古代埃及人就用从植物中提取的光敏色素治病，如用补骨脂素(psoralens)在光照下治疗白斑病。19 世纪人们认为药物如有颜色，则治疗效果更好，在此假设基础上发现了胂凡纳明(salvasan)；由此开始了化学合成药物的新纪元。

具有治疗作用的色素分属下面 3 类：其一是某些色素和药用无色化合物一样具有杀菌作用，它们可以用来消炎、消毒和防腐；其二是某些色素的构型适宜于插入动物体内脱氧核糖核酸的螺旋分子结构中，从而产生疗效；其三是某些色素在一定光谱范围内的特征吸收，促使其在特定光源照射下产生治疗作用。

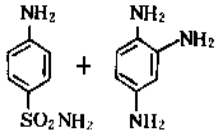
4.2. 有杀菌作用的色素

4.2.1. 偶氮染料

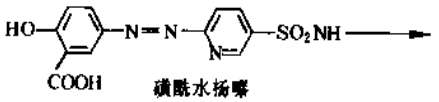
本世纪 30 年代里在试验了上千种偶氮染料的基础上，发现百浪多息紫酱 (prontosil rubrnm) 具有杀菌作用[4.1,4.2]，但对它的药理研究表明，具有杀菌能力的并不是染料本身，而是它在人体内（在体外无效）还原后生成的对氨基苯磺酰胺具有消炎作用，对链球菌极为有效。



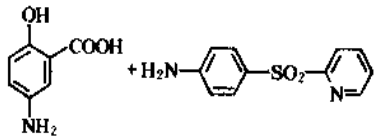
百浪多息紫酱



上述药理的发现，导致对磺胺药物的进一步开发，为化学疗法奠定了基础。譬如 5-氨基水杨酸具有强杀菌作用[4.3,4.4]，但毒性很大，不宜口服，因此先做成毒性不大的磺酰水杨嗪 (sulphasalazine)，将它输送到感染部位，再在体内催化还原而产生治疗作用，在这里，染料被称为“药原体”。

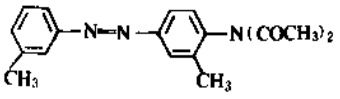


磺酰水杨嗪



5－氨基水杨酸

Diamazon (二乙酰氨基偶氮甲苯) 为猩红色，用它可以做成油膏或呈粉状，涂在裸露的面上，以检测细菌繁殖和刺激表皮生长[4.5]。



二乙酰氨基偶氮甲苯

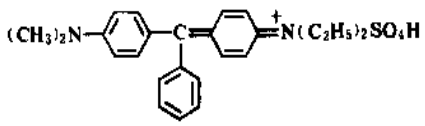
2,6-二氨基-3-苯基偶氮吡啶盐酸盐，对嗜酸及嗜碱性尿均有杀菌能力，所以曾用作尿用杀菌剂。它还可抑制葡萄球菌、链球菌、淋球菌和大肠杆菌的生长。

4.2.2. 阳离子染料[4.5]

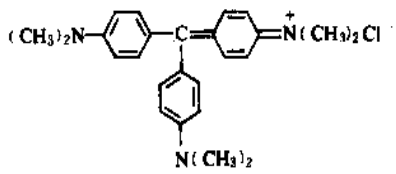
阳离子染料不仅能使细菌着色，而且可作为抗菌剂和防腐剂。阳离子染料，诸如三苯甲烷和吖啶衍生物等具有杀菌作用是由于它们能和细菌细胞组成中的某些阴离子基团（可能为细胞骨架中的核蛋白）结合形成非（弱）离子化的络合物。所以，染料的离子化能力愈强，和活性细胞组成形成的络合物愈不易水解。曾经用电位滴定法测定了氨基吖啶染料异构体的碱性强度，由1-氨基或1,9-二氨基吖啶到5-氨基或5-氨基-1-甲基吖啶，随着碱性的增强，对某些有机体的抗菌也能力增强。在其它杂环染料，如苯并吖啶、苯并喹啉及菲啶中亦是如此。

某些三苯甲烷，和吖啶类等阳离子染料曾一度用于治疗一些传染性疾病，列举如下：

阳离子绿　用半微量法测定的结果是20ppm的溶液对金黄色葡萄球菌有杀菌作用；当用血肉汁做基质时，即使用500ppm浓度亦无杀菌能力。



阳离子绿（C.I.碱性绿#1）



结晶紫（C.I.碱性紫#3）

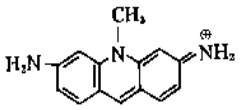
结晶紫的杀菌能力很强，用1ppm或更稀的染料溶液就可以抑制嗜酸乳杆菌和柠檬酸微球菌的生长。它用来防止伤口和灼伤的二次感染，但作药物使用时，其紫色不受人们欢迎。

亚甲基蓝对包括结核分枝菌在内的某些病原体有抑制作用。

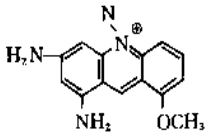
4.2.3. 吖啶染料[4.6,4.7]

吖啶黄起初用来治疗锥虫病，但对人体的疗效不明显。与茜素黄相比，2-乙氧基-6,9-二氨基吖啶乳酸盐则在体内有杀菌作用。

盐酸吖啶黄（8-氨基-2-二甲氨基-3,7,10-三甲基吖啶盐酸盐）用作创伤外科的杀菌剂，也可用于淋病。



吖啶黄

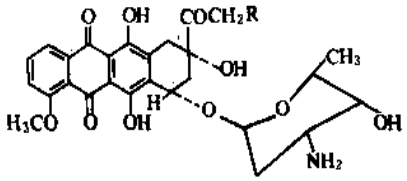


2-乙氧基-6,9 二氨基吖啶

除此之外，某些细菌能产生具有抑制作用的染色体。例如，绿脓菌呈铜绿色，是吩嗪衍生物[5]，对金色葡萄球菌的杀菌能力强，用1/1000或1/10000的溶液即可，而对大肠杆菌用5%浓度的溶液才有抑制作用。

4.3. 抗癌药物

4000多年前古代埃及人就用下列两种天然蒽醌衍生物作为药物使用，其结构与四环素类似[4.3,4.8]。



R=H　正定霉素(Daunovubicin)
R=OH　阿霉素(Dariamycin)

这些蒽醌衍生物系由某些微生物产生，它又能抑制其它一些微生物的生长，从而作为抗肿瘤药物使用。中国河北省正定县土壤中获得的放线菌菌株，从中可提出正定霉素，从而得名[4.9]。正定霉素在188～190℃分解，其水溶液稳定，可在0～37℃保持3周活力不变。阿霉素熔点为204～205℃。

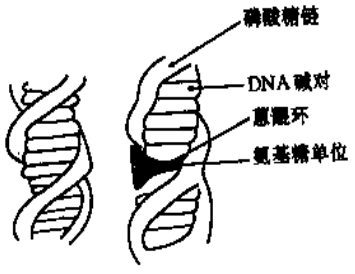
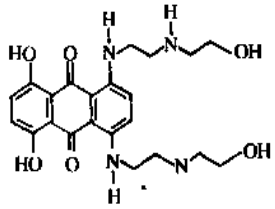


图4.1　蒽醌药物和DNA的结合示意图

上述蒽醌衍生物的抗癌药理被认为是蒽醌环插入到脱氧核糖核酸（DNA）的螺旋分子结构相邻的碱基对中，犹如DNA和RNA合成中的模板，干扰了DNA的活性作用。图4.1表示蒽醌环通过与DNA螺旋结构滑中的氨基糖结合（实际上是与DNA中的磷酸基团发生静电结合）插入而起药物作用[4.10]。

正定霉素和阿霉素的缺点是对心脏不利。在它们的基础上，模拟蒽醌环和DNA的作用研究合成了蓝色蒽醌染料*N*-取代的1，4-二亚氨基5，8-二羟基蒽醌，其结构式如下[4.3]：



该蒽醌染料已经作为抗癌药物做临床试验，表明它具有较高的活性，但是对心脏的毒性较比阿霉素小。类似结构药物的研究工作尚在进行之中。

4.4. 光敏色素

光敏色素是指在近红外区有吸收而对某些疾病有疗效的染料，可以用来治疗肿瘤。适用于作药物能产生有效光毒素的色 素必须满足下列要求[4.11]：

① 在人体组织不吸收的波长范围内有强吸收峰，一般为650～850nm，并与半导体激光器提供的光源相匹配；

② 应优先被肿瘤组织吸收，而又很容易从人体上洗去；

③ 在肿瘤组织内有强荧光，便于诊断；

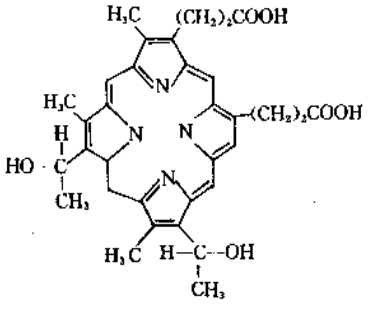
④ 在光照下有毒性，而在暗处无毒；

⑤ 为天然或合成的单一物质。

试验治疗用的光敏色素有卟啉类衍生物，二氯卟酚及含各种不同金属原子的酞菁衍生物。

4.4.1. 卟啉类衍生物

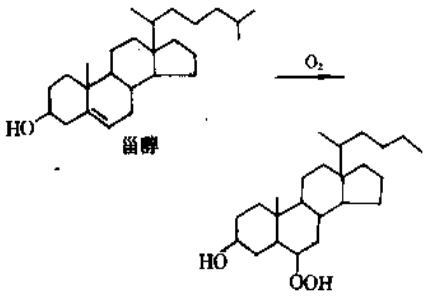
血卟啉是从动物血液中提取出的一种天然产物，是由血卟啉、羟乙基乙烯基次卟啉、原卟啉，以及醚、酯等联结的大分子卟啉组成。血卟啉经提纯之后制成药物，是一种有效的治肿瘤用光敏色素[4.12,4.13]，商品名为Photofrin Ⅱ。目前在欧洲、美国及亚洲等国家都在试用，并作疗效评价。



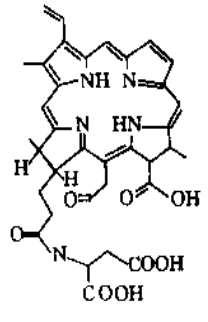
血卟啉

血卟啉(HPD)在肿瘤组织内有荧光，并能积聚一定量，在光照射下有较好的疗效。缺点是渗透在肿瘤内的药物吸收强度不高，从血清中制备不易，在肝脏中积聚太甚，对人体表皮有光毒反应，以及在紫外区(405nm)有强吸收带等。

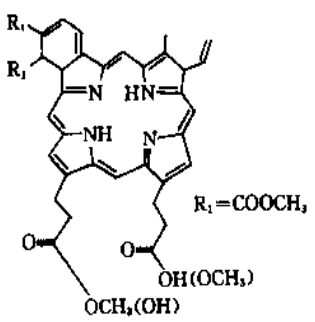
血卟啉产生疗效的机理可能是在光照射下，它能产生单线态氧，后者与生物分子中的一些单元结构分子，如胍、蛋氨酸、甾醇等发生反应，从而促使病变细胞死亡[4.14]。



甾醇



二氢卟酚



苯并卟啉

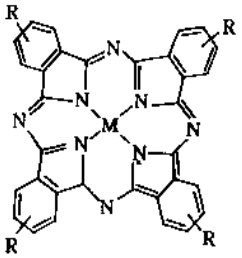
二氢卟酚是卟啉的一种衍生物，只是结构中在环边上的1到2个双键被氢或碳所饱和。其中单天冬酰氨二氢卟酚c_6具有水溶性，最高吸收波长为664nm，摩尔消光系数达25000。动物试验表明，对肿瘤有较好的疗效，而且在光照下没有发现类似血卟啉那样的皮肤坏死现象[4.11]。

苯并卟啉(BPD)的最高吸收波长为690nm，摩尔消光系数可达33000。从动物试验结果来看，BPD系列产物的剂量是血卟啉的1/10～1/100，所以是一种有前途的药用光敏染料。

4.4.2. 酞菁衍生物

酞菁衍生物作为药用光敏色素，潜在能力很大，因为它的最高吸收可达690nm，而摩尔消光系数则高达30000，它将三线态氧转化为具有疗效的单线态氧的量子产率约为0.5。此外，酞菁的光毒性可能不全来自单线态氧，因为它的激发态也具有转移电子的能力[4.11]。

将酞菁染料作为新光敏剂的研究系从 1985 年开始，在中国仓鼠细胞实验中确认它具有有效的光敏杀伤作用。它们与传统的铜酞菁不同，其中心金属原子为锌、铝或硅[4.15]。



R=OH，SO_3H，$(CH_3)_3N^+$ 等

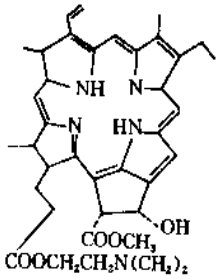
M=Zn、Al 或 Si

已经发现锌酞菁中四羟基衍生物的疗效好，即 R=OH 时比 $R=SO_3H$ 或 $R=(CH_3)_3N^{\oplus}(Et)_2Me$ 为好。同时，锌酞菁二磺酸又比四磺酸好[4.16,4.17]。

铝酞菁磺酸的主吸收峰在 675nm。实验证明它对人体肝癌细胞有较强的杀伤作用。而且在没有光激活的条件下对细胞无毒害作用。带有两个磺酸钠盐的铝酞菁比带有 4 个的好。

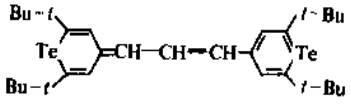
萘酞菁的最高吸收可红移到 790nm，已到达二极管激光光源的有效区。

药用光敏色素的研究正在不断深入。研究对象有天然物质和合成化学品两类。例如，脱镁叶绿酸衍生物由天然叶绿素制得，其最高吸收波长为 664nm，摩尔消光系数比血卟啉高。用光气将其转化成酰氯，再与羟基二甲基乙胺作用，经还原可制得 PH-1126。它由两种异构体组成，动物试验表明以 50mg/kg 口服剂量治疗，2 天后肿瘤表面即出现坏死 17 天后肿瘤块消失。



脱镁叶绿酸

此外，碲络合物（chalcogenapylion）亦是一种光毒素。它的最大吸收已红移到 820nm，摩尔消光系数为300000，其吸收峰与中心取代原子（Te、Se 或 S）有关[4.18]。实验证明，它可在无氧存在下作毒素使用。



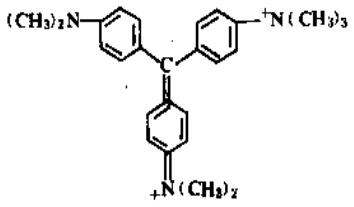
5. 生物学用色素

染料在生物学中用于细胞的选择性染色始于 18 世纪初和天然染料时代。合成染料发现之后也很快用于显微镜检。这些古老的方法一直成功地沿用至今。

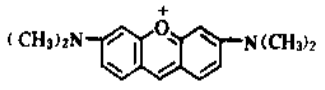
染料在生物学中的应用有 3 方面：① 是基于染料的颜色，使组织结构着色后能用肉眼或显微镜直接进行定性或定量观测；② 是基于染料的化学活泼性，在特定条件下通过染料结构的变化颜色随之发生改变，借此测定生物活性物质的量；③ 是基于染料的构型，一些活性染料作为配基用于分离技术中。

5.1. 生物着色用染料

关于生物着色的原理，被认为与织物染色相似[5.1]。由于生物组织由形态不同的单位组成，因而染色具有选择性，如阳离子染料可用于阴离子富集的组织染色。带有 $-\overset{+}{N}(CH_3)_3$ 的甲基绿，可使 DNA 着色；而焦宁红 G（pyronine G）则可使 RNA 着色。



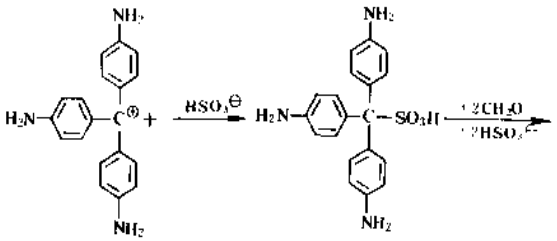
甲基绿

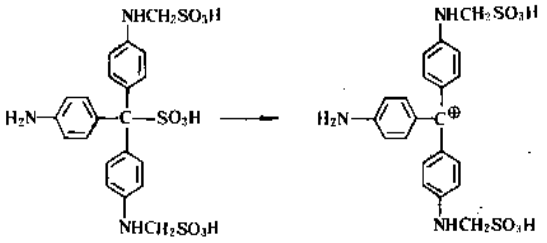


焦宁红G

这种选择着色的方法用于肿瘤组织的检测。

最早用于生物着色的试剂是碱性品红-亚硫酸加成物，是 1867 年发现的，又称 Schiff 试剂[5.2]。它可在醛作用下生成红色，用来检测微生物中的醛基，如用于核细胞中 DNA 的组织化学鉴定。它的作用原理直到 1958 年才弄清楚。





结晶紫是另一个广泛用于生物着色的染料[5.3]。1884年丹麦微生物家 Gram 发现，结晶紫可使某些细菌不可逆地着色，而另一些则由于外面一层肽聚糖的阻碍而不能着色，从此可着色的革蓝氏阳性细菌得以和不能着色的革蓝氏阴性细菌区分（图 5.1）。

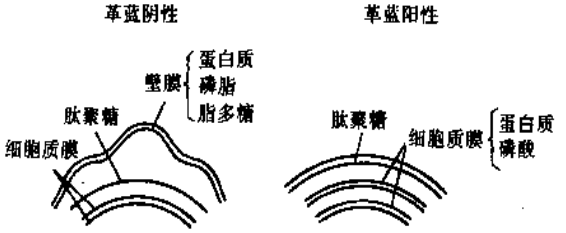
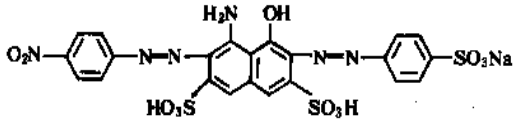


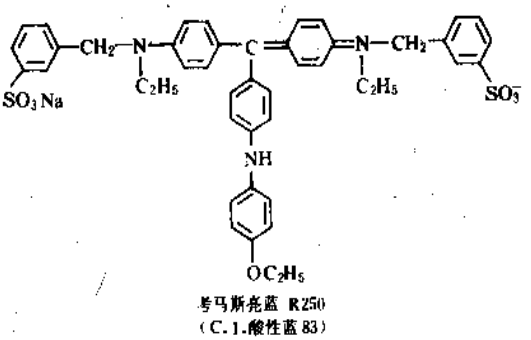
图 5.1 革蓝氏阴性细菌和革蓝氏阳性细菌的细胞壁结构

在生物化学实验中用聚丙烯酰胺凝胶电泳分离蛋白质时也是用染料进行着色区分的[5.4]。氨基黑的 λ_{max} 为 620～630nm，但应用效果不好，因为它的着色度不等，色调不一（有蓝、黑、棕等），影响扫描定量结果。氨基黑的结构如下：



氨基黑（C.I.酸性黑 41）

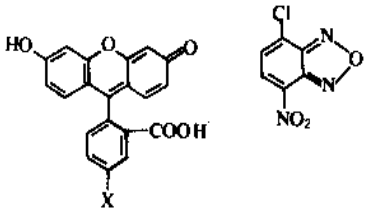
三苯甲烷染料考马斯亮蓝 R250（Coomassie Brilliaut Blue R 250）的 λ_{max} 为 560～590nm，它的染色灵敏度比氨基黑高 5 倍。比考马斯亮蓝 R250 多两个甲基的考马斯亮蓝 G250（Xylene Brilliant Cyanin G）λ_{max} 为 590～610nm，它的染色灵敏度虽次于前者，但比氨基黑高 3 倍。优点是在三氯乙酸中不溶，能选择地染色蛋白，重复性好，适于作定量分析。



考马斯亮蓝 R250
（C.I.酸性蓝 83）

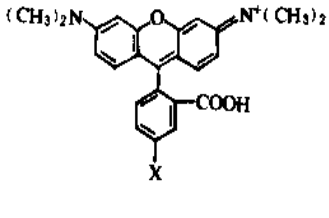
此外，苯基迫位酸本身虽然无色，但与蛋白质结合后在紫外灯照射下产生黄色荧光，可显示 100μg 量的蛋白质。

荧光染料[5.5]对微生物着色后可产生强烈荧光，灵敏度很高，近 20 年来开始采用此法。下面 4 个荧光染料用于 DNA 的连续分析中：

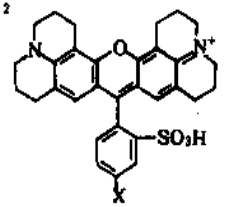


λ_{max} ~490
荧光素

λ_{max} ~486
4-硝基-7-氯-苯并氧二氮杂
(NBD)

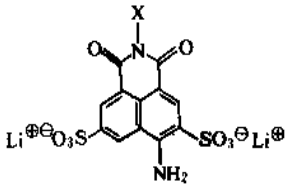


λ_{max} ~550
四甲基苦丹明

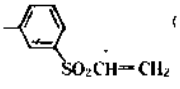


λ_{max} =604
德克萨斯红

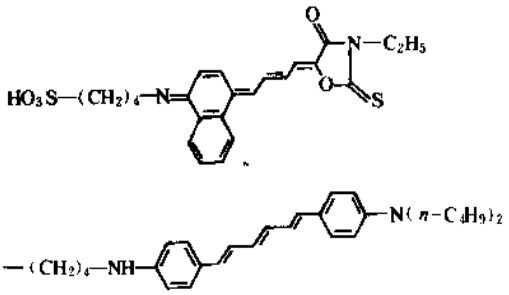
选择适当的应用条件，如 pH 及温度等，某些带荧光的活性染料对微生物着色有专一的选择性。早期曾用普施安黄 MX4R（C. I. 活性黄 14）。自 1978 年开始，带有乙烯砜活性基的 Lucifer 黄 CH 及 Lucifer 黄 VS 由于它们的荧光量子产率要比黄 MX4R 大数百倍[5.6]，所以已取代了后者，这两个染料无毒，还可用于活细胞的胞内染色，尤其是神经细胞。

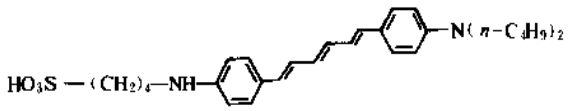


a: X= —NHCONH NH$_2$（Lucifer yellow CH）

b: X=  （Lucifer yellow V.S）

下面介绍的半菁染料及二苯多烯染料可对神经元中的神经细胞膜进行染色，当细胞膜的电位发生变化时，染料的光学性质（吸收强度）也会有较大变化，而荧光对电位变化有很高的灵敏度。

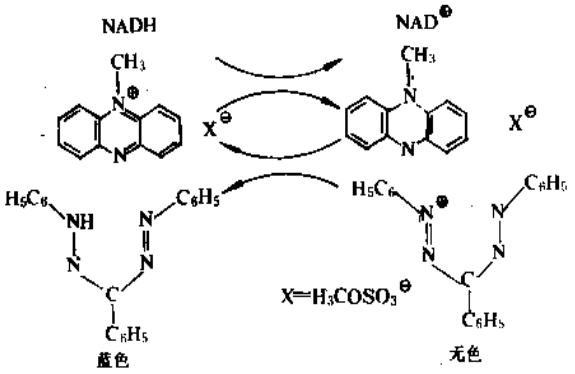




5.2. 酶转化过程中作指示剂的染料

将染料用于测定酶的转化过程及其活性，实际上是一种染料的颜色反应。最终形成的发色体可以是酶反应的直接产物，或是一系列复杂反应的结果，颜色的变化一般是由于酶催化反应，pH 变化引起的水解或与重氮盐偶合等原因所致，这些方法具有灵敏度高，设备简单等优点。

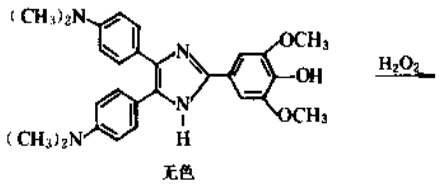
脱氢酶（NADH）在生成还原态辅酶（NAD^+）的反应中，可用 5-甲基吩嗪的硫酸甲酯盐作为氧缚酸剂，然后将四唑盐还原成相应的甲臜染料，再通过比色法测定酶的活性[5.1]。例如：

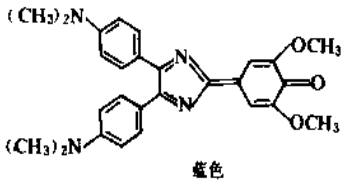


黄嘌呤氧化酶原来用亚甲基蓝在无氧条件下还原后进行比色测定酶的活力[5.7]。如果用四唑盐则无需排除空气，在 530～580nm 处测定生成甲臜的量，即为该酶的活性量度。

四唑盐的结构可以是多种多样的，不仅苯环上可带取代基，而且苯环也可用杂环取代。如通过 4，4′-二苯基桥可将两个四唑盐联接起来，这时它们的氧化还原电位可在＋50mV 至＋460mV 之间，有较高的选择性。

氧化型酶还可以使咪唑衍生物的隐色体氧化转化成强度很高的蓝色染料[5.8]。氧化酶与底物作用生成过氧化氢，然后使隐色体氧化。该法可用于临床测定。





此外，联大茴香胺在过氧化氢作用下生成氧化型胺而在 436nm 处有吸收，此法在测定氧化酶类的活性时应用较广。同理 2，6-二氯靛酚亦可作氢供体，在过氧化物存在时呈现蓝色[5.7]。

L-天冬氨酸在谷一草转氨酶的作用下可产生能进行偶联的化合物草酰乙酸[5.7]，例如：

$$\text{L-天冬氨酸}+\alpha\text{-酮戊二酸}\xrightarrow{\text{酶}}\text{草酰乙酸}+\text{L-谷氨酸}$$

$$\text{草酰乙酸}+2,4\text{-二硝基苯肼}\xrightarrow{37^\circ C}\text{染料}(500\sim550\text{nm})$$

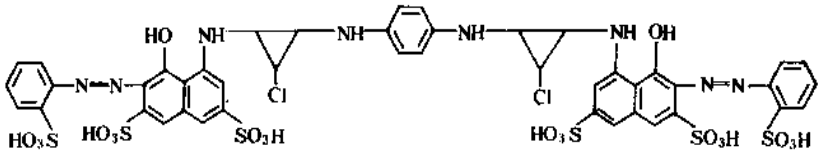
用 β-萘酚磷酸酯钠盐作碱性磷酸酶的底物，催化水解之后生成游离酚，再与重氮离子偶合生成染料用于检测磷酸酶的活性[5.7]。

除上述有色染料之外，借助酶的催化作用可生成具有荧光的物质，然后在一定波长下测定荧光从而测得酶活性。这类方法有较高的灵敏度。在生化中应用也十分广泛。

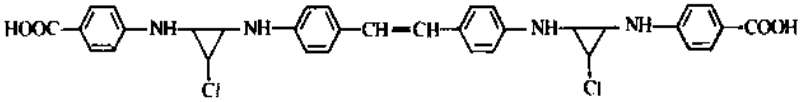
5.3. 亲和色谱用染料配基[5.9～5.11]

亲和色谱是利用生物大分子的生物特异性和生物配基之间所具有的专一亲和力而进行的层析技术。传统的生物配基一般为蛋白质及酶等生物物质、价格比较昂贵，它们是通过桥基与已经用溴化氰活化的载体联结的。

染料配基亲和色谱技术始于 70 年代，人们偶然发现很多蛋白质在蓝色葡聚糖色谱柱上的性能特异，推测其原因可能是因为染料与蛋白质之间发生了相互作用，这种作用类似于生物大分子与相应的生物配基间的亲和作用。以后的实验表明，一些活性染料能与亲和色谱用的载体，如琼脂糖等发生共价结合，得到的染料配基层析介质可用来分离多种蛋白质和酶，由此染料配基亲和色



(2)



(3)

谱的研究得到迅速发展，并实现了中试规模的生产，用来分离用于检测 DNA 的 35 种限制性内切酶。中国在合成新型无色合成配基方面有新的突破[5,12,5,13]。

与传统的生物配基相比，染料配基具有以下优点：

① 取材广泛、价格低廉；

② 对蛋白质分子的结合容量大，比天然生物配基高 10～100 倍；

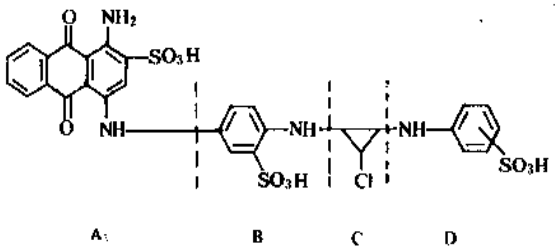
③ 结构稳定，能抵抗化学和酶的降解，不易受外界 pH 值及温度等改变的影响而变性。

④ 容易再生，可多次反复使用，成本低。

⑤ 与载体偶联容易，可直接连到载体上不需通过手臂、操作简便；

⑥ 适用范围广，通用性好。

作为配基常用的染料有 Cibacron F3GA (C. I. 活性蓝 2)，其结构如下：



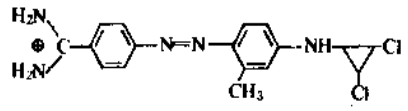
A B C D

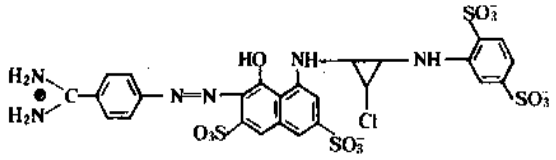
染料结构分成 4 部分：蒽醌环 (A 部分)，苯二胺磺酸 (B 部分)，三聚氯氰环 (C 部分)，尾基氨基苯磺酸 (D 部分)。据报道，这种染料配基可分离脱氢酶、水解酶、激酶及血清蛋白等 60 余种蛋白质及酶。

C. I. 活性红 120 也是常用的配基，其结构如式(2)。它可以用来分离水解酶及氧化还原酶等。

此外，46 种一氯及二氯三嗪型活性染料，其中包括偶氮、蒽醌及酞菁等母体结构，都曾用来试验分离碱性磷酸单酯酶的效果。结果是不同结构的染料配基对酶的选择性互不相同，尤其是对洗脱下来的酶的活性影响很大。

阳离子及两性活性染料与一般活性染料相比，前者具有显著不同的性质。它们很容易与含有正电荷的精氨酰和软氨酰肽链的酶结合，如胰蛋白酶、凝血酶和羧肽酶。阳离子及两性活性染料结构举例如下[5,14]：





最近出现了结构简单、合成容易、成本低的无色合成配基，其结构如式 (3)[5,13]。

用它试分碱性磷酸酶的回收率可达 85%以上，纯酶的比活可与高纯度商品酶相比。无色配基的出现为进一步研究染料配基的理论和应用开辟了新的途径。

活性染料与载体的偶联与活性染料的染色原理相似，只是反应温度与载体的性质有关，如一般的琼脂糖 (sepharose) 在高温下会熔化，所以在 40～45℃长时间进行反应。如果用三亚乙基二胺 (DABCO) 作催化剂或用更活泼的活性基团 (如季铵盐)，则时间可大为缩短。

6. 光变色素

6.1. 概 述

在特定波长的光照射下发生颜色变化、在黑暗中或在另一种波长的光照射下或受热后恢复原有颜色的化合物被称为光变色素。这种由光引起色素颜色变化的现象被称为光变色现象。

光变色素的基本特征是分子在光照射下发生状态或化学结构的可逆变化，变化前后的两种状态或两种结构

具有不同的电子吸收光谱。通常分子以稳定的结构形式存在。当受到特定波长的光照射后，分子吸收光能或者由基态跃迁到三重态、或者转变为能量较高的化学结构。在分子的状态或结构发生变化后，使处于黑暗中或用另一种波长的光照射，或者加热，分子便回复到原来的状态或结构。光变色素的这种可逆变化可用下式表示：

$$A(\lambda_1)\underset{h\nu',\text{热或暗中}}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}}B(\lambda_2)$$

式中（λ）表示电子吸收光谱中的最大吸收波长。

图 6.1[6.1]给出一个光变色素（吲哚螺吡喃衍生物）在乙醇溶液中受紫外光照射前后的电子吸收光谱（由于在测量过程中光谱的紫外部分有微小变化，图中光照后的吸收光谱紫外部分的精度稍差）。由图可知这个光变色素在光照前是无色的化合物，光照后分子结构发生变化成为具有鲜明的紫红色化合物。

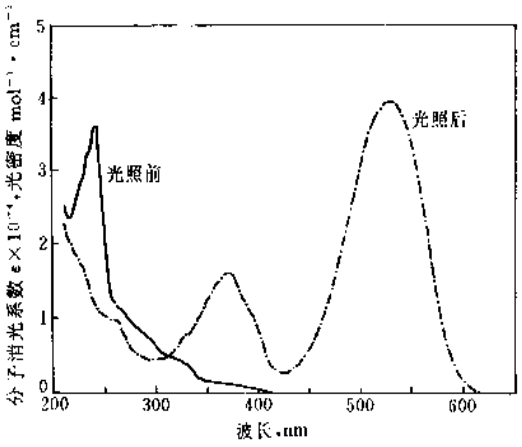


图 6.1　5,7-二氯-6-硝基螺[2H-1-苯并吡喃-2,2'-(1',3',3'-三甲基吲哚啉)]在乙醇溶液(20℃)受紫外光照射前后的电子吸收光谱

作为光变色素需具备如下性能：颜色变化鲜明、对光的敏感度高、两种状态或结构的稳定性都好、变色速度及褪色速度都快、使用寿命长，即达到光疲劳时所经历的变色-褪色循环次数很高。

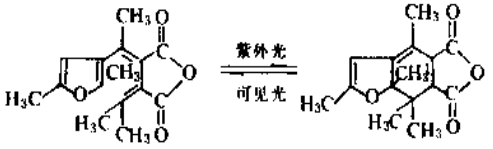
光变色现象在 1876 年就已被发现[6.2]，1899 年，Marckwald[6.3]首先提出“光变色”这一术语。此后人们对光变色现象和光变色素开展了大量的研究工作。1971 年出版的 Brown 的著作[6.1]系统地总结了前人的研究成果。本世纪 70 年代以来，随着信息贮存技术、控制技术、显示技术、激光技术等的发展，光变色素更加受到重视。新型的光变色素不断出现，应用的开拓工作也蓬勃展开。

6.2.　光变色反应

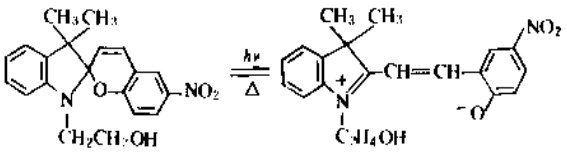
光变色素在光变色过程中发生的变化只有极少数是物理变化。例如荧光黄（C. I. 酸性黄 73）分子在硼酸基料中由基态跃迁到三重态[6.4]的光变色过程、晕苯（coronene $C_{24}H_{12}$）三重态-三重态跃迁[6.5]的光变色过程都是物理变化。

光变色过程所发生的变化绝大多数是化学变化，主要有下述几种反应。

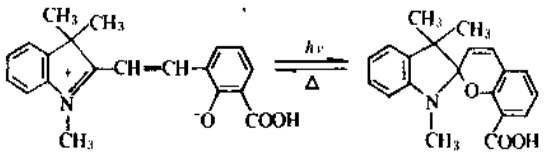
（1）电环化反应及其逆反应　俘精酸酐衍生物是无色的，当受到紫外光照射后分子按照 Woodward-Hoffmann❶ 规则发生电环化反应转变为有颜色的结构。后者在可见光作用下发生开环反应——电环化反应的逆反应而转变为原来的结构[5.6]，例如：



大多数螺环化合物光变色过程的化学反应和俘精酸酐衍生物相反，在紫外光照射下螺环分子发生开环反应转变为有颜色的部花菁结构。后者受热后发生电环化反应转变为无色的螺环结构，例如[6.7]：



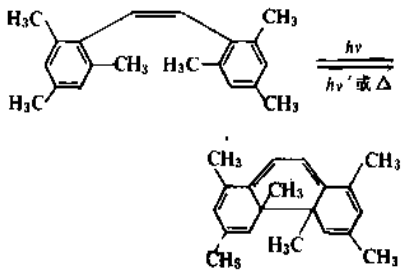
有少数螺环化合物的光变色过程与此相反，这些分子的部花菁结构比螺环结构更稳定，在正常状态下分子以有色的部花菁结构存在。当受光照射后发生电环化反应转变为无色的螺环结构。受热后发生开环反应又转变为部花菁，例如：



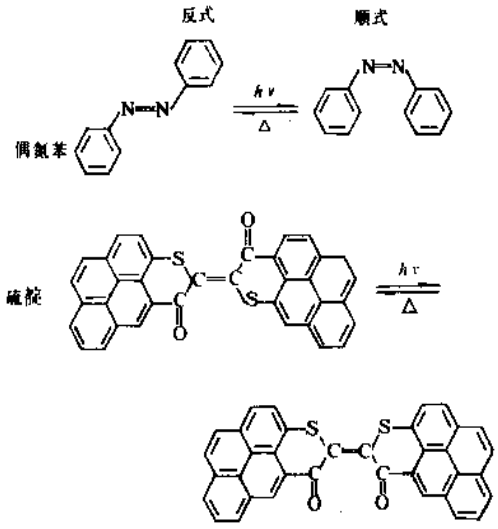
❶ Marckwald 采用“phototropism”一词。后来在文献中采用了更确切的词“photochromism”。

文献中将这种化合物光变色过程相反的情形称为逆光变色现象[6.8]。

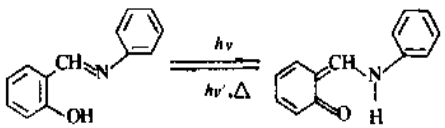
在光变色过程中发生电环化反应及其逆反应的还有其它一些光变色素，例如[6.9]：



(2) 顺-反异构反应 偶氮苯[6.10]、二苯乙烯[6.11]、亚苄基苯胺[6.12]及腙类[6.13]都存在着顺式和反式两种异构体。反式异构体的稳定性比顺式高。这些化合物通常都以反式结构存在。经光照后转变为顺式结构。由于反式和顺式异构体的电子吸收光谱不同，产生光变色现象。这些分子的顺式结构受热后便转变为反式异构体。例如：

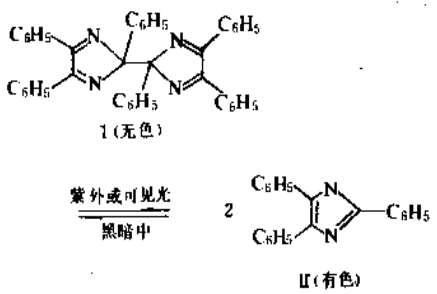


(3) 质子迁移互变异构反应 属于这类光变色反应的典型例子是邻羟基亚苄基苯胺[6.14,6.15]。

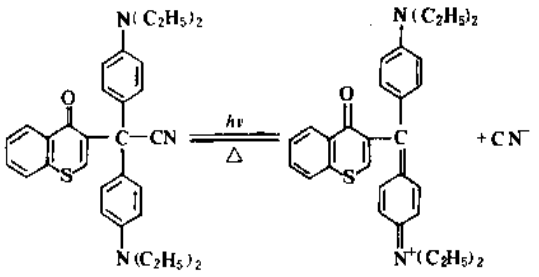


(4) 离解反应 离解反应又分为均裂反应和异裂反应。

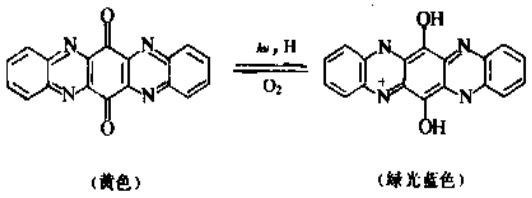
a. 均裂反应 在这个反应中，光变色素分子离解为两个游离基。例如[6.16]：



b. 异裂反应 在这个反应中光变色素分子离解为一个阳离子和一个阴离子。例如[6.17]：

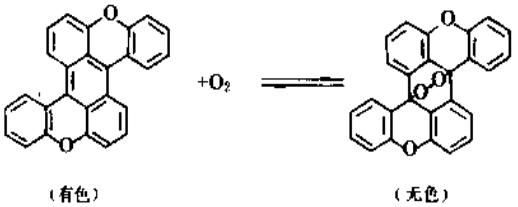


(5) 氧化还原反应 喹喔啉并吩嗪二酮的光变色过程便是发生氧化还原反应[6.18]。



这个反应已不是单分子反应，光变色过程中需要有还原剂和氧化剂存在。

(6) 光氧化加成反应 一些有色的稠环化合物在可见光引发下可与氧分子发生光氧化加成反应生成无色的过氧化物。后者在紫外光照射下释放出氧分子，恢复原来的颜色，例如[6.19]：



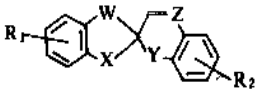
在上述6种反应中电环化反应和它的逆反应最重要。

6.3. 光变色素的化学分类

按照化学结构可将光变色素分为下述几大类。

6.3.1. 螺环化合物

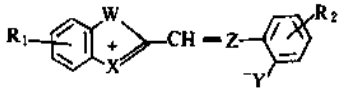
螺环化合物（spirocyclic compounds）是光变色素中首先获得实际应用的一类，也是品种最多的一类。它们的化学结构可用下述通式表示：



（Ⅰ）

式中，W是C $(CH_3)_2$、S、O或Se；X是NR或S；Y是O或S；Z是CH或N，R_1及R_2为各种取代基。

螺环化合物无色，受到紫外光照射后转变为具有鲜明颜色的部花菁（Ⅱ）



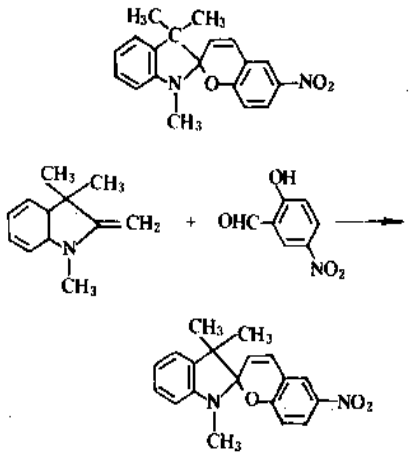
（Ⅱ）

根据Y和Z的不同，螺环化合物又可分为如下几类。

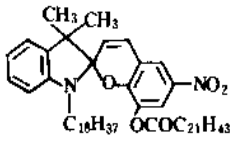
（1）螺吡喃衍生物（spiropyrans）　当（Ⅰ）式中的Y为O、Z为CH时，（Ⅰ）式即为螺吡喃衍生物的通式。

螺吡喃衍生物的光变色性质是Fischer和Hirshberg在1952年发现[6.20]。从那以后已有几百种螺吡喃衍生物被合成出来。有的已进入实际应用阶段[6.21]。

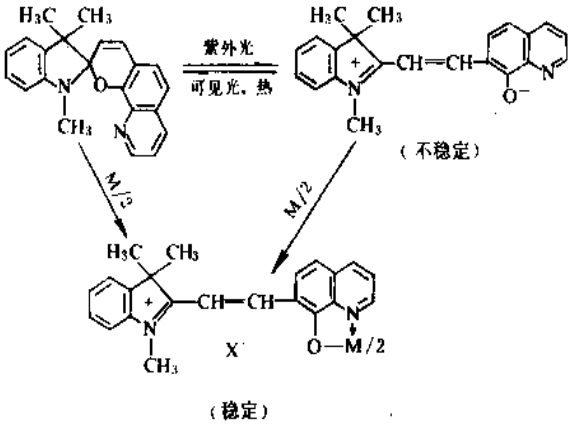
在螺吡喃衍生物中最早受到重视的是吲哚啉螺吡喃，代表性的产品是6-硝基-1′,3′,3′-三甲基螺-［2*H*-1-苯并吡喃-2,2′-吲哚啉］。它是由1,3,3-三甲基-2-亚甲基吲哚与5-硝基水杨醛缩合得到。



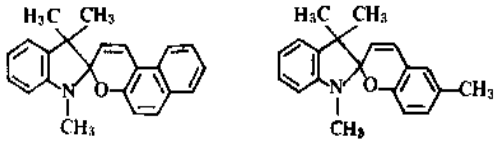
吲哚啉螺吡喃衍生物在紫外光照射下由无色转变为鲜明的紫色；它们的感度高，光照瞬时即改变颜色，热和可见光都能引发电环化反应而使颜色消失。这类分子变色后的结构（部花菁）的热稳定性不够高。为了提高它们的稳定性，可以在分子中引入长碳链，例如：



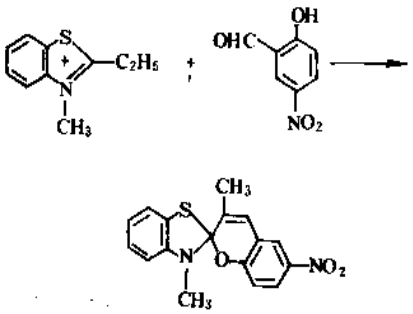
使开环分子以聚集体形式存在，从而提高了热稳定性[6.22]。往分子中引入可生成金属螯合物的结构，也可以通过螯合物的形成而提高部花菁的热稳定性[6.23]，例如：



吲哚啉螺吡喃衍生物的主要缺点是容易光疲劳，它们在高分子材料中变色-退色循环次数一般仅为10～200次。只有很少几个品种达到17000次，例如：



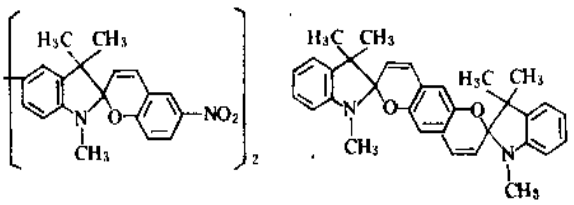
使2-烷基-3-甲基苯并噻唑季铵盐与水杨醛衍生物反应可以得到苯并噻唑螺吡喃衍生物[6.24]。例如：



苯并噻唑螺吡喃衍生物的发色状态的热稳定性比吲

哚啉螺吡喃高，颜色也更加鲜明。它们的光变色性能在很大程度上决定于分子中的取代基的性质和位置[6.26]。

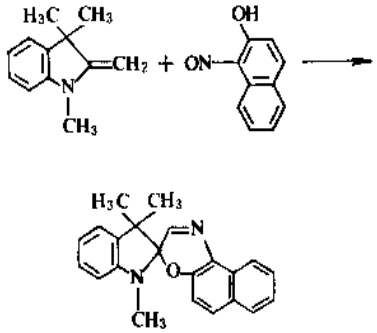
据文献［6.26，6.27］报道，含有两个螺吡喃结构的光变色素如下式。



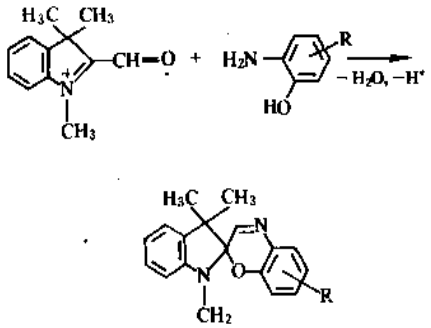
这种光变色素的热稳定性比一般的螺吡喃衍生物高，发色状态的自然褪色的半衰期也增长。

(2) 螺噁嗪衍生物 (spirooxazines) 当（Ⅰ）式中的Y为O、Z为N时，（Ⅰ）式即为螺噁嗪衍生物的通式。

1,3,3-三甲基-2-亚甲基吲哚与邻亚硝基萘酚反应便生成相应的螺噁嗪衍生物。

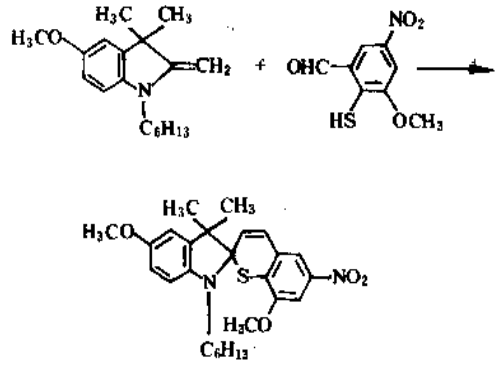


但1,3,3-三甲基-2-亚甲基吲哚与邻亚硝基苯酚很难发生反应。为了合成苯并噁嗪螺环化合物，需以1,3,3-三甲基-2-甲酰基吲哚季铵盐与邻氨基苯酚的衍生物反应。

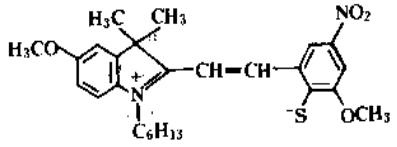


螺噁嗪衍生物具有良好的光变色性能，它们对光照的稳定性好[6.28]，发色状态在紫外光移除后褪色速度快[6.29]。此外，它们的无色状态具有很好的透明性。由于这些特点，它们已被应用于太阳镜、窗玻璃、挡风板[6.30,6.31]和纺织纤维[6.29]中。

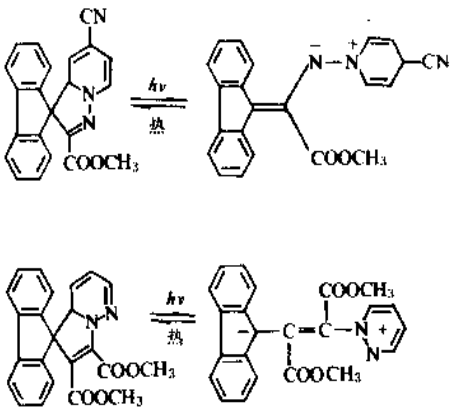
(3) 新型的螺环化合物 以硫原子取代螺吡喃分子中的氧原子则得到螺噻喃衍生物[6.32]。它们的合成可参看下例。



螺噻喃开环结构电子吸收光谱的 $\lambda_{最大}$ 在700nm附近，谱线延伸到900nm区域，覆盖了半导体激光的波长范围，因此它可与半导体激光器联用。这类化合物的缺点是热稳定性不够。



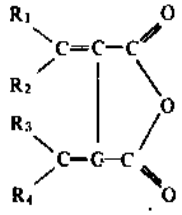
最近在文献中还报道了另一类新螺环化合物[6.28]，下面是两个例子。



这类螺环化合物的化学结构和性质可以在相当大的范围内变化，很可能在其中找到稳定性好、感光度高、可与半导体激光器联用的优良的光变色素。

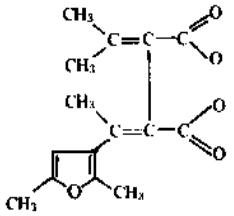
6.3.2. 俘精酸酐衍生物

俘精酸酐（fulgide）是双亚烃基丁二酸酐的衍生物。它们的化学结构可用下述通式表示：



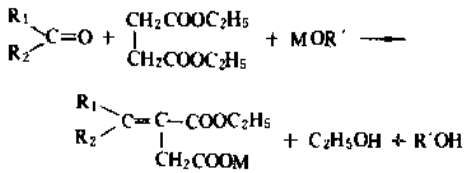
这类光变色素首先由 Stobbe[6.33]合成。他发现如果俘精酸酐分子中的4个取代基中有芳环，便具有光变色性质。如果分子中只有脂肪族取代基，便没有这个性质。1975年 Heller[6.34]等证实俘精酸酐衍生物的光变色反应属于电环化反应和开环反应。80年代初市场上出现了这类光变色素的商品 Aberchrome 540[6.35]，被应用于辐射强度的测量。

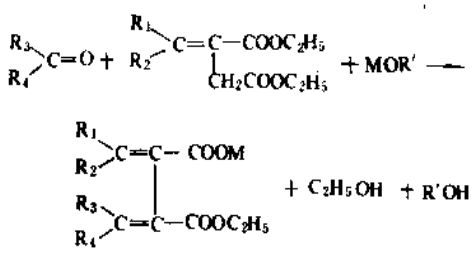
Aberchrome 540 的化学结构式为：

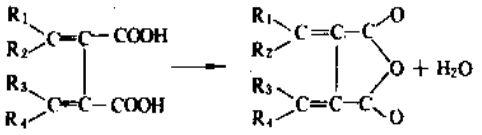


它的发色状态（参看 6.2.1）对光的感度高、热稳定性好、变色-褪色循环高达 10^4 次以上才出现光疲劳，电子吸收光谱的最大吸收波长在氩离子激光的波长附近，对氦-氖激光的吸收很小[6.36]。这些特性使它可能应用于照相、数据显示和光信息储存材料。

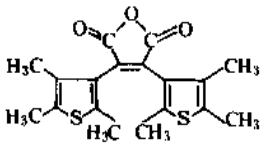
俘精酸酐衍生物由丁二酸酯和醛或酮经两步缩合反应制备得到。合成路线如下：





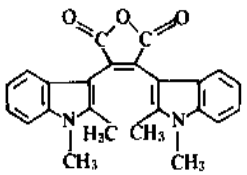


一般的俘精酸酐衍生物的光变色性能不如 Aberchrome 540，当温度达到120℃时，它们变得不稳定了。为了进一步提高热稳定性，可以往分子中引入含硫杂环，例如[6.3]：



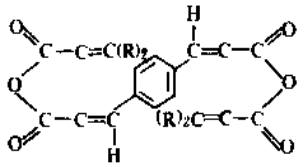
这个化合物和它的发色状态都有很高的热稳定性，反复操作的寿命也很长，是有希望得到实际应用的光变色素。

如果将吲哚环引入俘精酸酐分子中，例如[6.37]：



分子吸收光谱的 λ_{max} 将向红外区移动，达到810nm。这个波长位于半导体激光的波长范围内。因此这个化合物可以和半导体激光器联用。不足的是这个化合物及其发色状态的热稳定性不如有含硫杂环的分子。

以芳环为中间桥可以把两个俘精酸酐分子连接起来，例如：

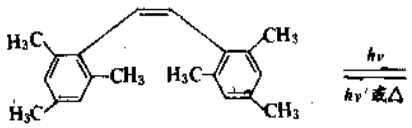


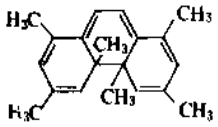
它和含有两个螺环的光变色素有相似的性能，它的热稳定性和寿命比一般的俘精酸酐衍生物要好一些。

6.3.3. 多环芳烃及多环酮类

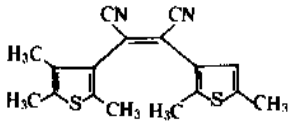
这一类光变色素的化学结构互相间差异很大，但它们的变色过程的反应都属于电环化反应和开环反应，其中有与氧分子发生电环加成反应和开环反应。根据它们的化学结构可分为几个小类。

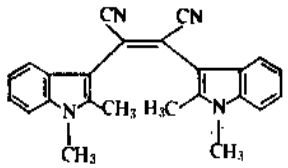
(1) 二芳乙烯衍生物 顺式1,1′,3,3′,5,5′-六甲基二苯乙烯在紫外光照射下发生电环化反应，转变为二氢菲的衍生物[6.9]，当另一波长的光照射或加热时，后者便发生开环反应，转变为顺式1,1′,3,3′,5,5′-六甲基二苯乙烯。





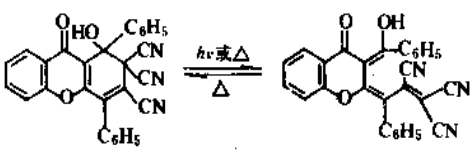
这类化合物中比较重要的品种有下述两种[6.37]：





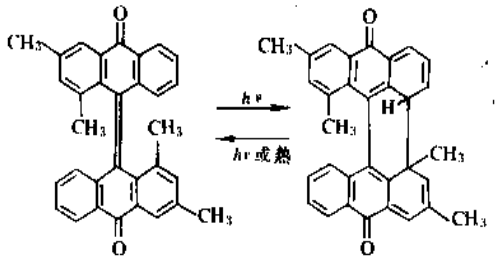
这两种化合物的发色状态的热稳定性很好，反复操作的特性也很好，是有应用前景的光变色素。

(2) 呫吨酮衍生物 1,2-二氢-1,4-二苯基-1-羟基-2,2,3-三氰基-9-呫吨酮是这类化合物中较重要的一个，它在光照射下发生开环反应，分子由浅桃红色变为

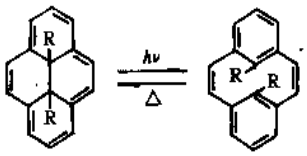


红色。开环产物受热后发生电环化反应转变为呫吨酮结构[6.38]，这个化合物是光照后颜色变浅的例子。

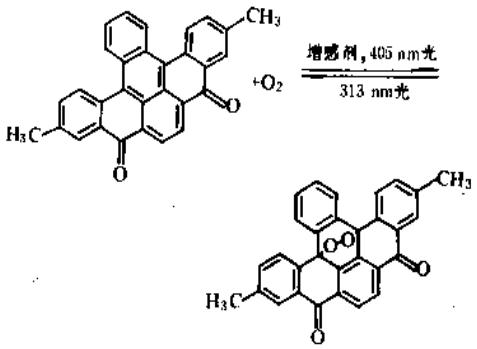
(3) 双蒽酮衍生物 2,2′,4,4′-四甲基双蒽酮在紫外光照射下发生电环化反应[6.39]，这个化合物的光变色性能良好，可望获得实际应用。



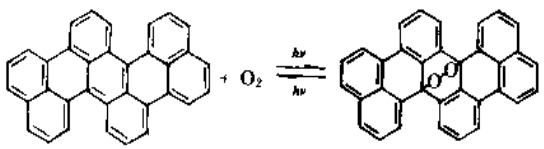
(4) 二氢芘衍生物 反式15,16-二甲基二氢芘具有逆光变色性质，它是紫红色化合物，可见光照射后发生开环反应而变为无色。开环产物在热的作用下发生电环化反应而转变为二氢化芘结构[6.40]。



(5) 稠环化合物 这类化合物在紫外光照射下与氧分子发生电环加成反应，生成稳定的过氧化物。在波长更短的光作用下过氧化物释放出氧分子而转变为原分子。例如[6.41]：



另一个例子是[6.42]：



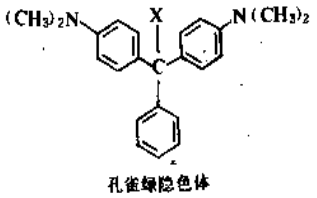
这两个光变色素都曾被研究用于光信息储存材料。

6.3.4. 其它类型

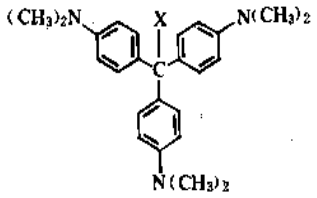
(1) 偶氮苯衍生物 这类光变色素都是偶氮苯的简单衍生物。由于它们的反式和顺式异构体的颜色差异不明显，所以很少单独使用。它们主要用于制备光变性高

分子材料[6.43,6.44]。

(2) 三芳甲烷类　这类光变色素中比较重要的是孔雀绿 (C.I. 碱性绿 4) 和碱性紫 (C.I. 碱性紫 3) 的隐色体。它们也主要用于制备光变性高分子[6.43,6.44]。

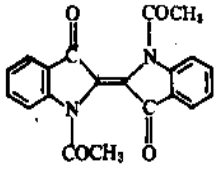


孔雀绿隐色体



碱性紫隐色体

(3) 靛类　这类光变色素可以举出下述例子：

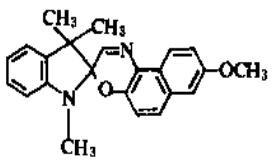


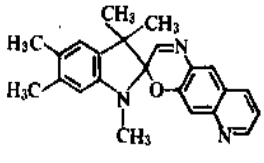
这个化合物曾被设想用于太阳能储存和转化的联合系统[6.45]。

6.4. 光变色素的应用

6.4.1. 光量调节和计量

6-硝基-1′,3′,3′-三甲基螺 [2*H*-1-苯并吡喃-2,2′-吲哚啉][6.46]和下述两个螺噁嗪衍生物[6.30]都被用于制造防紫外线的透明材料，如太阳镜、玻璃窗和玻璃墙、挡

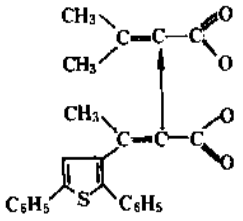




风板等。由于螺噁嗪衍生物使用寿命长，所以得到实际应用。

上述用途的原理是：在透明材料中的光变色素在紫外光照射下颜色变深，使透明材料变为滤光材料，对于透过的光量发挥调节作用。

应用光变色素的光变色特性可以对辐射光的强度进行测量，市场上已有采用光变色素制造的辐射强度测量仪。使用的光变色素有 Aberchrome 540、Aberchrome 999 等[6.28]。



Aberchrome 999

6.4.2. 光变色材料

日本生产出一种变色纤维。它首先使螺噁嗪衍生物微胶囊化，利用微胶囊进行织物印花或染色。光变色素对波长为 350～400nm 的光感应，使织物由无色（白色）变为绿光蓝色。

变色口红等化妆品早已出现在市场上，它们也是用光变色素制得的。

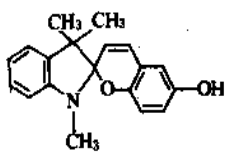
用光变色素还可以制作室内装饰材料和军事上使用的伪装材料或隐形材料。

6.4.3. 记录材料

光变色素很早便用于照相材料-记录材料的一种，在日本商品“Dry Chrome”的中间制版过程中就使用了吲哚啉螺吡喃[6.21]；英国 Nation Cash Reaister 公司开发了光变色缩微照相技术[6.47]；Heller 和 Goodman 等人将俘精酸酐衍生物应用于全息照相[6.48]。

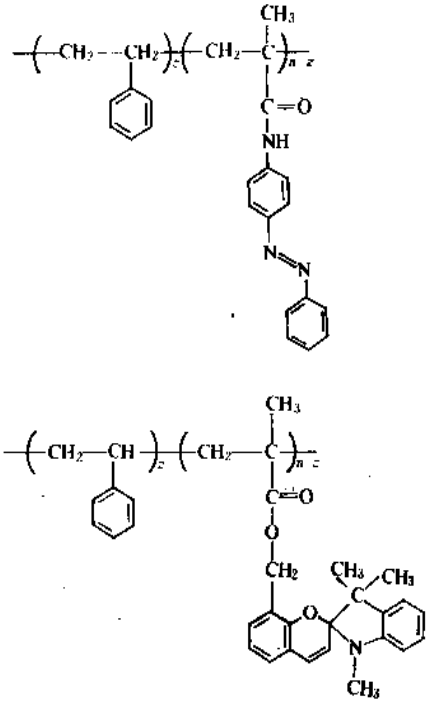
光变色色素如偶氮苯[6.49]、螺吡喃[6.50]或俘精酸酐衍生物[6.49]与高分子或液晶高分子相结合，可用于全息照相和无损光学读出系统[6.49]。

NNT 电气通信研究所用蒸着法在石英板及聚甲基丙烯酸甲酯得到 1,3,3-三甲基-6′-羟基吲哚啉螺吡喃的薄膜。在上面涂以铝后用氦氖激光器可以进行书写，通过紫外光照射可以消除[6.53]。



6.4.4. 光控功能材料

将光变色素引入高分子的结构中，可以使高分子化合物的物理性质受到光的控制。



上述两种高分子化合物分子分别含有偶氮苯和螺吡喃衍生物，在正常情况下这两个高分子化合物的亲水性很小。当受到紫外光照射后，高分子内的光变色色素发生变化，偶氮苯由反式变为顺式，偶极矩增大，由反式结构的 0.5D 变为顺式的 3.1D，从而使高分子的亲水性增大。同样，螺吡喃分子受紫外光作用发生开环反应转变为部花青，由于菁分子是双极子，有强的亲水性，从而改变了高分子化合物的亲水性质。高分子亲水性强弱决定于光照强度，因此可以通过光照控制高分子化合物的亲水性并可使之反复变化[6.44]。

根据相似的原理可以应用光变色素制作成功能高分子，用光控制它的体积、润湿性、pH 值、溶解性等[6.53]。

6.4.5. 其它可能的应用

首先，有可能在光信息储存材料方面取得关键性突破，使应用光变色素实现光多重记忆成为现实[6.51]。据估计，利用光变色色素的光多重记忆与现有的光磁记忆材料相比较，速度比后者快 10 倍以上；记忆密度比后者大 3～10 倍；数据输送速度比后者快 40～120 倍。光多重记忆材料的成功必将引起现有光信息贮存材料（光盘）更新换代。

其次，应用于分子电子元件。例如以光变色素邻羟基亚苄基苯胺制作分子开关，与分子电路结合可以制成分子微芯片，分子微芯片的容量是现有微芯片容量的 10^6 倍。用它制作的记忆元件的大小仅是 nm 级。可以制成高分辨率、容量极大的计算机[6.28]。

7. 热变色色素

7.1. 概 述

热变色色素（thermochromic colourants）是指在一定的温度范围内能发生明显颜色变化的色素。按变色的性质可将热变色色素分为可逆变色及不可逆变色两大类。可逆变色色素在加热时发生色变，冷却后又复原，即可利用色变来指示温度变化。而不可逆变色色素则在加热时发生的色变在冷却后不能回复原状。即在所在位置留下温度超过某一极限值的记录。

热变色色素是各种示温材料的主要组分，近年来，新型示温材料可用涂层的形式以颜色的变化来指示周围环境的温度变化，其最大特点是测温快速、安全可靠，方式简便。特别在不宜用常用的温度计或毫伏计测温的场合下，如发动机内部的测温，更显示出它独特的优越性。尽管示温材料总体来说其测温精确度不如普通温度计，但确实可解决温度计不能解决的测温问题，因此，在 80 年代中以热变色色素为测温元的示温材料发展极为迅速。

按热变色色素的性质可以分为无机色素及有机色素两类。除色素外，示温材料中的测温元也还有各种其它类型的化合物，其中最常见的是液晶及其复配物。无机色素、有机色素及液晶的示温特性各有不同。表 7.1 给出了它们的相互比较[7.1]。

表 7.1 热变色色素及液晶的性能比较

项 目	无机色素	有机色素	液 晶
变色温度范围，℃			
−50～0	低劣	良好	可用
0～+50	可用	良好	良好
+50～+100	可用	良好	良好
变色形态			
有色⟷无色	低劣	良好	低劣
有色 A⟷有色 B	良好	良好	良好
温度及颜色的选择性	低劣	优异	可用
色彩鲜艳性	可用	优异	良好
变色灵敏度	可用	良好	优异
耐光性	优异	可用	良好
二次加工性	低劣	良好	可用
安全性	低劣	优异	良好

由表 7.1 对比可见，液晶的示温灵敏度最佳。但综合各种性能，有机热变色色素的适用性最好，是当前的重点发展领域。

7.2. 热变色色素示温原理

某些色素在一定的温度下会发生物理或化学变化从而引起色变。随着化合物不同，变色的原理也不一样，一般来说，无机色素以物理变化产生色变为主。而有机色素则以化学变化产生色变为主。

7.2.1. 无机色素的示温变色

某些过渡金属元素，如 Cu^{2+} 或 Ni^{2+} 的金属盐与有机化合物生成的金属络合物产生热变色的原因是由于络合物的构型发生变化或配位体的个数及种类发生变化。此外，金属络合物中的负离子，如 ClO_4^- 或 BF_4^- 以及溶剂对变色也有一定的影响。可以用二乙铵四氯化铜的络合物为例来说明示温变色现象。

二乙铵四氯化铜络合物是由二乙胺盐酸盐与氯化铜作用而生成的金属络合物。在生成的络合物中，铜为正二价，它与四个氯原子及二个二乙铵正离子形成平面配位体结构，当温度升高时，由于二乙铵正离子的热运动使 N—H···Cl 中的氢键发生变化，这样能促使平面配位体构形转变为一种较紧凑的正四面体立体构形，随之络合物的颜色也由低温下的绿色变为高温下的黄色。由此可见，二乙铵四氯化铜的热变色是一种固体相转变的物理发色原理。图 7.1 即说明了这种相变化引起的变色。

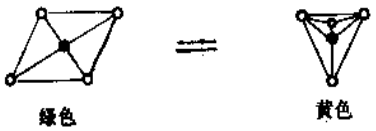
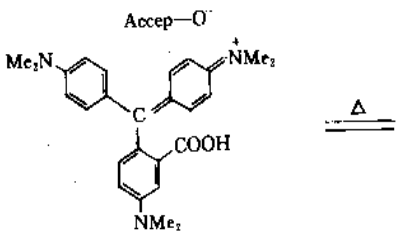


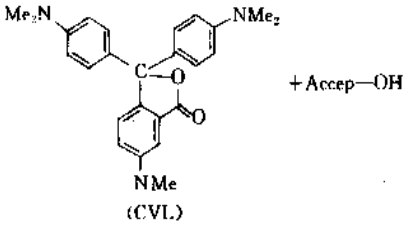
图 7.1　二乙铵四氯化铜热变色原理

上述热变色的相变温度范围为 52～53℃。将络合物晶体放在热台显微镜下即可清楚地观察到这种热变色现象[7.2]。

7.2.2. 有机色素的示温变色

与无机色素不同，有机色素在热变色时通常都发生分子化学结构的变化。它们的有色体一般都是离子化结构，而无色体则是中性分子结构，目前最常用的有机热变色色素多数是压、热敏色素中的三芳甲烷内酯或荧烷内酯，以结晶结紫内酯（CVL）为例：



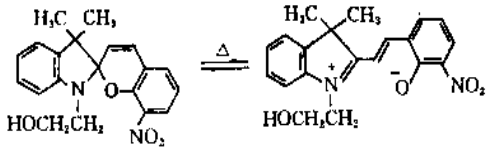


(CVL)

式中，Accep-OH 为受电子体。

在上述热变色原理中的示温材料是一个多组分的复合体系。主要组分有：给电子体，在上述例子中即是 CVL；受电子体，它们都是弱酸性酚类衍生物，如双酚 A；溶剂，如醇类，有机酸类或酯类。CVL 由于中心碳原子形成内酯，切断了芳环中的共轭体系，因此是无色体。当冷却后由于 OH 在溶剂中的解离，使 CVL 发生中心碳原子内酯环的破裂，即形成蓝色的结晶紫羧酸染料而发色。在这种热变色体系中，变色温度可通过调节受电子体化合物及溶剂来变化。通常高于变色温度时，体系为无色，低于变色温度时，体系为有色。

另一类可用作有机热变色色素的化合物是螺吡喃的衍生物。它也是光变色色素（见 7.）。例如，下列螺吡喃衍生物在加热前后由于螺碳原子在闭环时为 sp^3 杂化，加热后开环成离子化结构，螺碳原子即为 sp^2 杂化，使整个分子均处于共轭体系，而造成吸收光谱红移，使颜色加深[7.3]。



浅色　　深色

当将上述闭环螺吡喃衍生物固体在 100℃ 加热 10min，颜色即由蛋黄色变成紫色。若在乙醇溶液中在 100℃ 加热 5min，颜色则由黄色变为棕红色。

7.3. 无机热变色色素

某些无机盐本身就有热变色现象，例如双金属离子盐 Ag_2HgI_4 及 Cu_2HgI_4。银盐在较大的温度范围内有变色现象，当在低于变色温度点附近加热时就有明显的色变。Cu_2HgI_4 在 70℃ 附近会发生由红到黑的明显色变。草酸钴、铬酸锶、硫化镉等作为 300℃ 以上的无机热变色色素。近年来，对钒酸铋与氧化钙或氧化镁复合体系的热变色作了较多的研究，发现它们在>110℃时会发生由黄至橙或红的热变色。无机盐的另一个变色应用领域是控制薄膜的透明度。例如，用渗钨的氧化钒薄膜，其厚度

为100nm，可用于阳光温度控制中改善透明度及温度的灵敏度。

无机热变色色素中最常用的是无机盐与有机正离子生成的金属络合物。它们的热变色温度较低，制备方便。一些典型的金属络合物热变色性质见表7.2。

表7.2 不同金属络合物的热变色性质

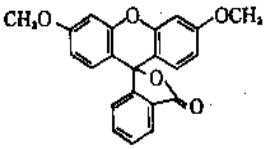
化合物	室温颜色	变色温度℃	颜色
$[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$	绿	43	黄
$[(CH_3)_3CNNH_3]_2CuCl_4$	绿	60	黄
$[(C_2H_5)_2NCH_2CH_2NH_2]_2Cu(BF_4)_2$	红	15	紫红
$[(C_2H_5)_2NCH_2CH_2NH_2]_2Cu(NO_3)_2$	红	160	紫红
$Sn[(CH_3)_2NCS_2]_2$	橙	−55	金色
$CoCl_2+(NH_2)_2C=NH\cdot HCl$	蓝	>30	桃红
$[(C_2H_5)_4N]VCl_4\cdot 2CH_3CN\cdot 2CH_3CN$	红棕	−190	黄

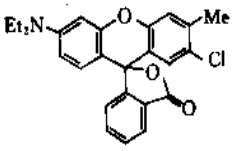
无机热变色色素的优点是耐久性好，如耐光、耐热等。因此，在需要在高温下示温时可用无机色素。但它们的缺点在于无机色素的发色强度低、不够鲜艳。特别是有些无机色素如含镉、汞、铅等金属盐，对人体有毒，限制了它的应用。

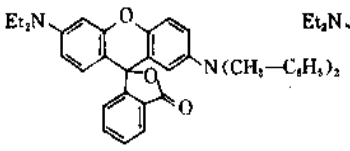
7.4. 有机热变色色素

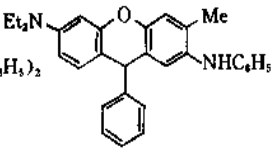
商品化的有机热变色色素是一种多组分复配物。

最常用的给电子体是结晶紫内酯（CVL）[7.4~7.6]，它可作为有机热变色色素中的蓝色组分。其它一些基本色的给电体的有机热变色色素均为荧烷的衍生物。


黄


红


绿


黑

受电子体则多数为含活泼氢的化合物[7.7]，其中最常用的是酚类，如双酚A，对羟基苯甲酸苄酯、棓酸酯、糖精的衍生物。80年代后期，也开发了一些杂环化合物作为热变色色素中的受电子体，如2-巯基苯并噁唑[7.8]，2-巯基苯并噻唑[7.9]，1-羟基苯并三氮唑[7.10]等。受电子体在热变色复配物中，也可适当地调节变色温度。

常用的溶剂是高碳醇，脂肪酸及其酯。有时也可用脂肪胺[7.11]。此外，也有采用氢化蓖麻油[7.12]，由于蓖麻油分子结构中有羟基，它可同时起到溶剂及受电子体两种组分的作用。溶剂除对给电子体及受电子体起溶解作用以保持热变色体系为均相外，还可起控制变色温度的作用。例如，1份CVL，1份双酚A及25份高碳醇复配而成的可逆有机热变色材料，在低于变色温度时为蓝色，高于变色温度时为无色。随高碳醇的结构不同，变色温度不同。用正十二醇（月桂醇）时变色温度为15℃，用正十四醇时为30℃，而正十六醇时则为40℃。

热变色色素除以复配物的形式应用外，作为商品化形态，经常制成微胶囊以便于应用。其基本原理是在复配物的微滴外层包上一层有一定机械强度的包膜使之形成微胶囊，薄膜既可透光、又能导热。在应用中可用这种微胶囊化的热变色色素与各种材料复配成涂料或涂层材料，使用十分方便。

形成包膜的材料多为高分子树脂，如聚氨酯树脂、环氧树脂等。可先将色素、酚类、溶剂加入少量交链剂加热到一定温度，形成均相溶液后，滴加入混有胶质、树脂单体、分散剂的水溶液中，在高速搅拌下生成微胶囊[7.13]。微胶囊的颗粒度对变色性能有较大的影响[7.14]。

7.5. 热变色色素的应用

热变色色素可用于报警，测量温度以及指示温度变化等方面。目前已在航空、宇航、化工、机械、交通、医疗及能源利用等工业领域中得到广泛的应用。除工业用途外，热变色色素在民用商品中也开发了广阔的市场，诸如可显示温度变化的织物，各种穿着用品、玩具、文具、日用百货等。

热变色色素在应用中均制成各种复配物，大致可分为示温涂料、示温油墨、热变色织物着色浆以及各种示温装置用的复合材料，如薄膜等。

7.5.1. 示温涂料[7.15,7.16]

示温涂料的组成主要有：热变色色素、填料、漆基和溶剂。

在示温涂料中所用的热变色色素可分为无机色素与有机色素。要求色素变色温度间隔小，变色时间短、色差大，受外界环境的影响小。无机色素常用于变色温度高的场合，特别是在不可逆变色时，多数采用无机色素、它可由于色素升华、熔融、分解、化合、氧化、还原反应而引起不可逆变色。如粉红色的草酸钴，在300℃左右氧化分解而生成黑色氧化钴，当温度下降后，仍保留黑色。而有机热变色色素则主要用于指示较低的温度，且多数属于可逆变色。

填料在示温涂料中作为一种辅助材料，起着提高涂料的附着力、发色力和耐湿性等作用，常用的填料有二氧化硅、钛白粉、氧化锌、氧化镁、硫酸钡、碳酸钡等。

漆基是示温涂料的重要组分，其作用在于粘合色素，均匀展色，牢固附着在材料表面。常用的漆基有丙烯酸树脂，环氧树脂，聚甲基丙烯酸酯树脂和有机硅树脂等。

溶剂的作用是在于配制涂料时调节粘度，以利于施工中获得均匀的涂层。选择溶剂时应考虑它对漆基的溶解度、安全性、挥发速度及价格等。

在热变色色素中示温涂料的应用最为广泛。它可用于高速飞行器、转动轴承、发动机叶片、涡轮等以指示测件的表面温度；用于在连续焊接[7.17]、烘烤[7.18]、消毒等自动生产线传送带上指示物件表面温度；用于电器设备、化工装置的超温报警；用于测量物体大面积的表面温度分布等。

7.5.2. 示温油墨

示温油墨的基本组成与示温涂料类似，但由于示温油墨主要用于印刷，因此要求选用快速干燥的溶剂。除作为示温材料的热变色色素复配物(即包括荧烷色基、酚类及高碳醇）外，还加入填料、粘合剂及溶剂，而溶剂则选择挥发度高的醇类，如甲醇及异丁醇[7.19]。若选用黄、红、蓝三原色的热变色色素，印刷成彩色图案，即可在变色温度前后由有色变成无色。目前示温油墨在印制保密文件、商标、各种类型的包装材料、文具、玩具等方面已实现商品化。

7.5.3. 热变色纺织品着色剂

纺织品采用热变色色素着色的工艺与传统染料对纺织品的着色类似，基本上有三种方式，即原浆着色[7.20]、纤维着色[7.21,7.22]及织物的印染[7.23,7.24]。所用热变色色素均为已商品化的复配物微胶囊。微胶囊的粒度对着色效果有较大的影响，常用的粒度为8μm。原浆着色工艺较简单，可直接用热变色色素微胶囊与树脂混合后进行纺丝。纤维着色或织物着色时则需将热变色色素微胶囊与粘合剂等配制成类似涂料印花浆用的色浆，再进行着色处理。这样制成的纺织品就可用于制取各种不同的热变色服装。

7.5.4. 热变色色素的其它应用

在聚氨酯泡沫塑料的发泡过程中加入热变色色素微胶囊可用于制造热变色玩具、装饰品、厨房用具、澡具等[7.25]。将这种微胶囊与树脂，增塑剂等混合后可用于涂布在电缆接头用胶布的表面[7.26]或电线的表面[7.27]以显示环境温度的变化。

80年代已开始研究热变色色素在信息记录方面的应用，特别是在激光光盘信息记录中，可使用红外激光在热量的作用下产生在室温下稳定的有色信息记录，而在再次加热到变色温度并缓慢降温时记录消失[7.28,7.29]。为加强吸收近红外线的效果，可在配方中加入近红外吸收剂，如钒酞菁[7.30]。

8. 有机光导电材料用色素

8.1. 概　述

关于有机光导电体（organic photoconductor，OPC），1938年C. F. Carlson在他的电子照相的发明里已有所记载[8.1]但由于当时所用的材料感光度很低而未能实用化，最早被实际应用的电子照相材料是无机感光体硒，以后还用了氧化锌、硫化镉等。后来又发展了硒碲合金，硒砷合金等材料。这些材料目前仍在电子照相技术中占重要地位。

70年代初，IBM公司开始将有机光导电材料用于普通纸的复印机中。此后，各国相继发展了这一技术，至80年代中期有机光导电材料的产量已超过了无机光导电材料。最初应用的是聚乙烯咔唑和2,4,7-三硝基芴酮组成的电荷转移络合物，虽然后来很多人做了这种类型电荷转移络合物的研究工作，但并没有得到很好的开发利用，随着所谓“功能分离型”感光体的出现，有机光导电材料得以快速发展，近年来关于这方面的新专利每年有近千个出现。

功能分离型感光体是将具有吸收光之后能产生电荷载流子的材料和具有转移载流子功能的材料，分别做成感光层，这样就有可能分别挑选产生电荷载流子效率高的和转移效率高的材料来组成感光度高的感光体。材料的选择范围广泛，易于实际应用。70年代下半叶开始，IBM公司开发了以偶氮颜料为电荷产生材料，吡唑啉为电荷转移材料的感光体。此后，日本的许多公司，如三菱化成、理光、佳能等的产品也相继出现。到80年代后期，在复印机生产中，有机光导电材料的产量已占总量的70%左右。可以预见，今后这种材料的市场会更加扩大。

8.1.1. 电子照相的工作原理

在导电性的支撑体上涂以光导电性材料，组成感光体，在暗处通过电晕放电使感光体表面带有均匀的电荷，经影像曝光，受光照部分发生导电使表面电荷消失，未受光部分留下静电潜影。和表面电荷极性相反的静电显像剂（含有着色剂及其它添加剂的树脂微粒，通常称为toner）接触，静电潜影形成了可见影像，再将这由静电色粉组成的影像转移到纸上通过热辊或烘烤，使色粉中的树脂熔融固定在纸上。感光体上残留的显像剂和电荷经静电清除，继续充电、曝光等循环操作，工作过程示意图如图8.1。

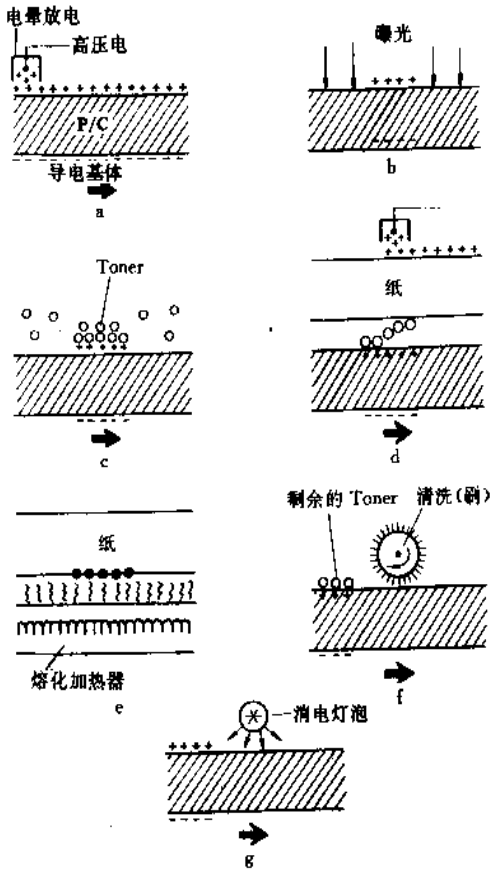


图 8.1 电子照相工作过程示意图

分层型有机光导电材料主要由电荷载流子产生层(charge carrier generation layer，CGL)和电荷载流子转移层(charge carrier transport layer，CTL)组成。在CGL中含有受光照能产生电荷载流子的材料(charge carrier generation material，CGM)，如偶氮色素；在CTL中含有能传递电荷载流子的材料(charge carrier transport material，CTM)，如吡唑啉化合物。当感光体受到光照时，CGM发生电子跃迁，产生激发态电子和空穴，这些电子或空穴(电荷载流子)通过CTM发生传递，见图8.2。正穴传递的场合，CGL和CTL之间最高占有轨道(HOMO)能级相近；电子传递的场合，CGL和CTL之间最低空轨道(LUMO)的能级相接近。

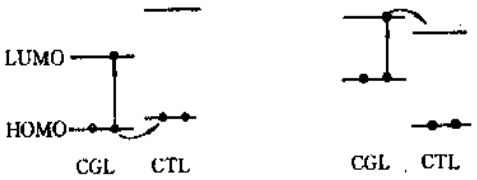


图 8.2 电子或空穴的传递

当电荷传递到感光体的表面就能发生电荷中和作用，使表面电荷消失，示意如图8.3。

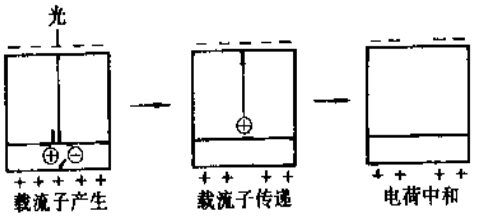


图 8.3 光致电荷中和示意图

8.1.2. 有机光导电感光体的构成

分层型感光体是在导电体基板上涂一层0.1～1μm厚的CGL，然后再涂一层10～25μm厚的CTL。各层分别起到相应的作用，以理光OPC 60R为例，见图8.4。

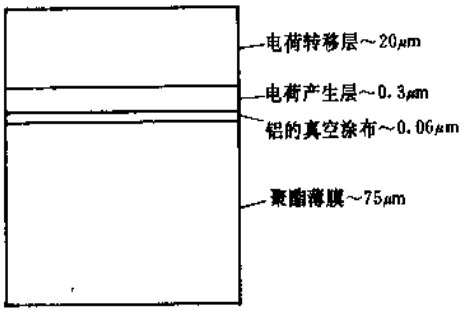
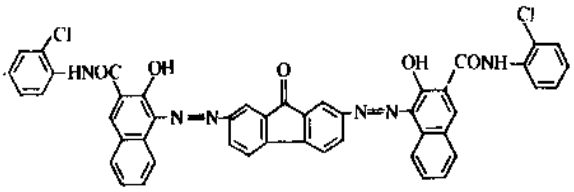
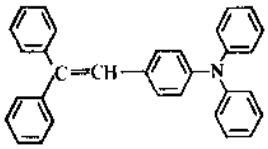


图 8.4 有机光导电感光体构成

电荷产生材料用的是芴酮类的双偶氮颜料，如：



电荷传递材料用的是α-苯基苯乙烯化合物，如：



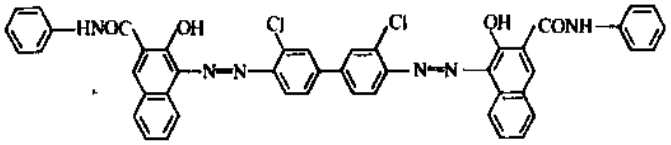
电荷产生层是由颜料：聚乙烯醇缩丁醛＝2.5：1(重量比)的四氢呋喃溶液，在球磨机中混合，然后涂布在预先经真空涂铝的聚酯薄膜的铝层上，经干燥形成了CGL再在CGL上涂布苯乙烯化合物：聚碳酸酯树脂＝9：10(重量比)的四氢呋喃溶液，经热风干燥形成CTL。

其它公司的产品也都是类似的结构，主要的区别在于组成CGL和CTL的材料。上述的例子中发生传递的电荷载流子是空穴转移，感光体表面带负电荷，也有用电子传递使感光体表面带正电荷。但目前以前者较为多见。

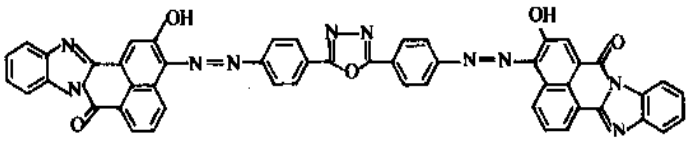
8.2. 有机光导电材料中的色素

8.2.1. 电荷载流子产生层中的色素

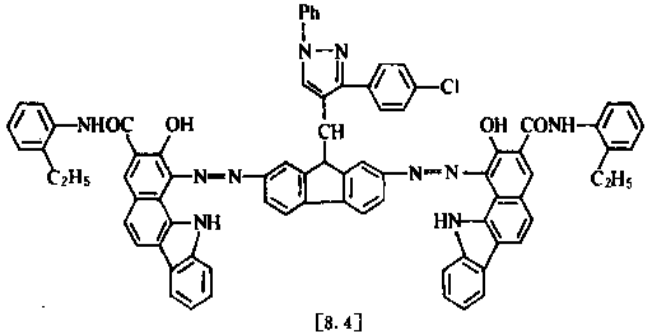
8.2.1.1. 偶氮类色素　这是目前应用得最多，发展也最快的一类CGM。其中主要是双偶氮类，也有一些三偶氮化合物得以实用的。例如文献［8.2～8.8］所介绍的化合物。



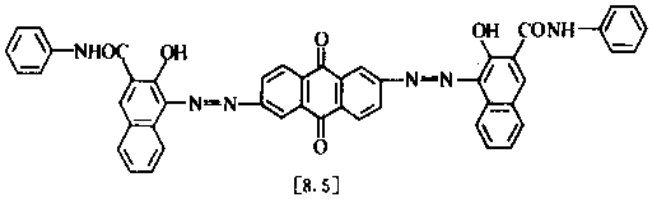
［8.2］



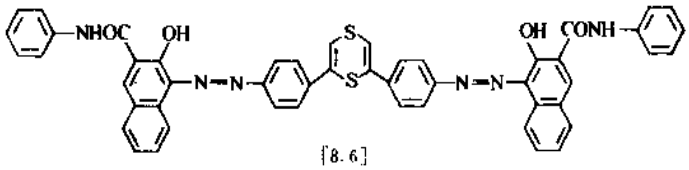
［8.3］



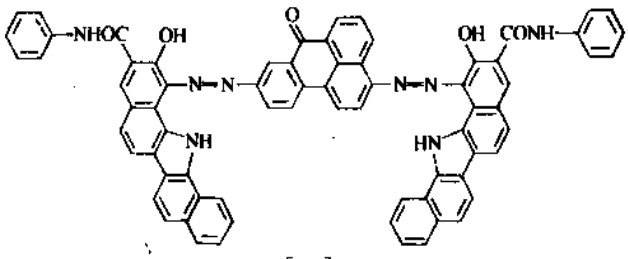
［8.4］



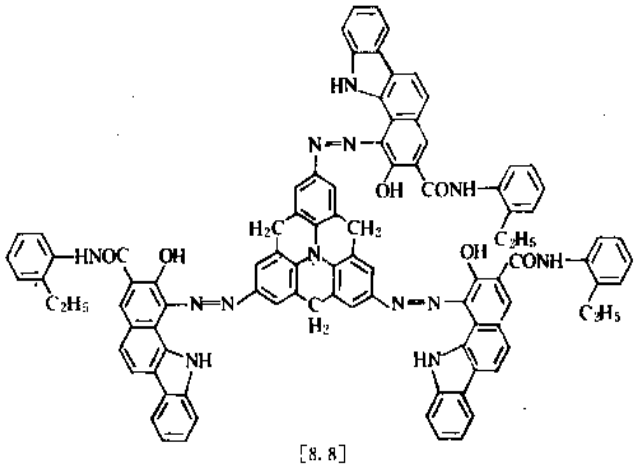
［8.5］



［8.6］



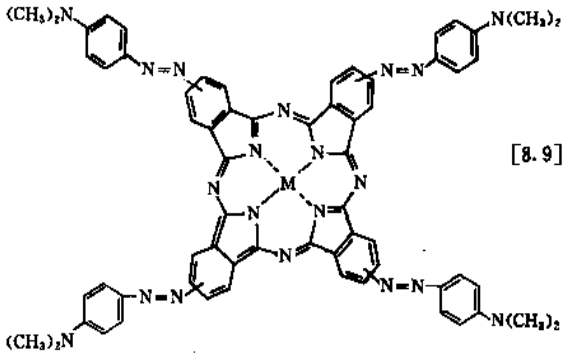
［8.7］



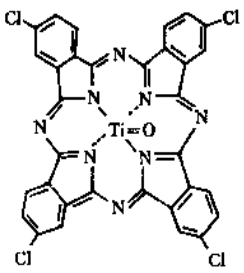
[8.8]

由于重氮组分和偶合组分可以组成各种各样的偶氮色素，因此选择具有高性能CGM的范围较大，实际上有的组分用于复印机的感光体中，经10万次循环充电曝光，表面残留电位几乎不变，具有非常稳定的性能。

8.2.1.2. 酞菁类色素 酞菁类吸收波长较长，各种不同的中心金属和结晶形态的酞菁性能不同。在780～830nm范围内的感光度比无机光导电材料高，适用于半导体激光为光源的电子照相技术，激光打印机等，如文献［8.9，8.10］介绍的化合物。



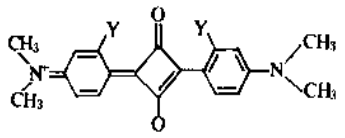
[8.9]



[8.10]

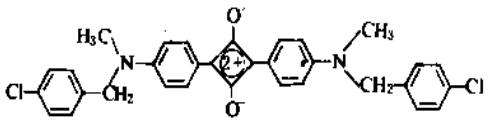
已经实际应用的还有X型、τ型无金属酞菁，ε型铜酞菁，VO-PC，AlCl-PcCl，InCl-PcCl，β型InCl-Pc等。

8.2.1.3. 方酸类色素 以方酸类色素为CGM的如IBM公司、富士公司以及文献［8.11，8.12］介绍的化合物。

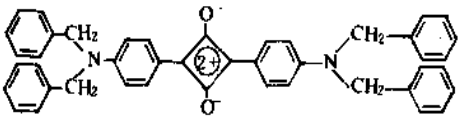


IBM公司

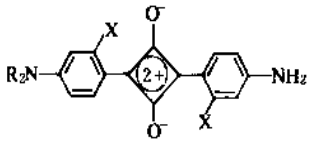
Y=H, OH, CH_3



富士公司



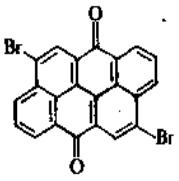
[8.11]



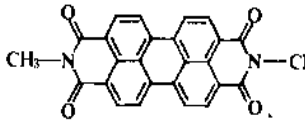
[8.12]

R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_9H_{17}, $CH_2CH=CH_2$, CH_2CH_2OH; X=H, OH

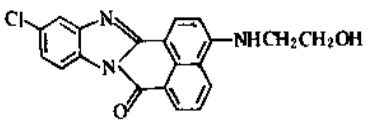
8.2.1.4. 稠环类色素 这类色素的耐光性能好，但有的灵敏度不够高。主要有文献［8.13～8.15］介绍的化合物。



[8.13]　C.I. 59300

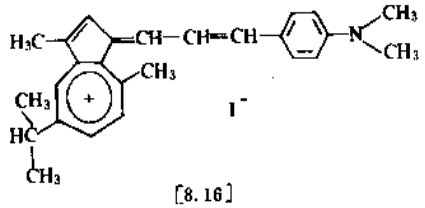


[8.14]　C.I. 71130

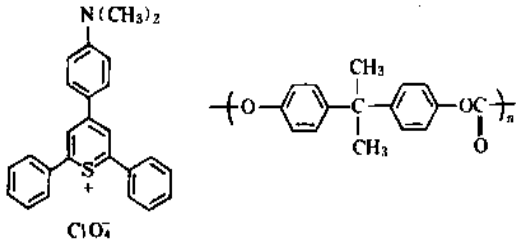


[8.15]

8.2.1.5.　其它类型色素　用于CGM的色素还有菁类、吡喃鎓类、硫杂吡喃鎓类、奠类等，离子型色素。其中有的性能也很好。例如文献[8.16，8.17]介绍的化合物。



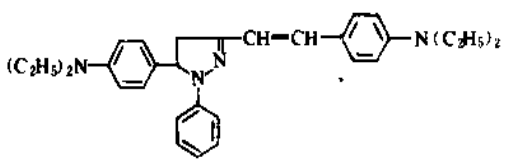
[8.16]



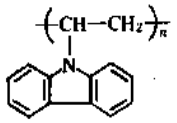
[8.17]

8.2.2.　电荷载流子传递层中的有机化合物

8.2.2.1.　吡唑啉类　这类化合物是IBM公司早期使用的。如：

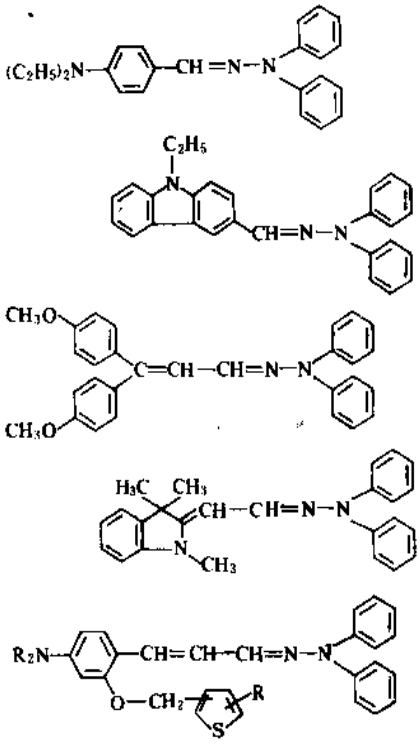


8.2.2.2.　聚乙烯咔唑



最初用于单层有机感光体中，后来也被用于分层有机感光体中作为CTM。

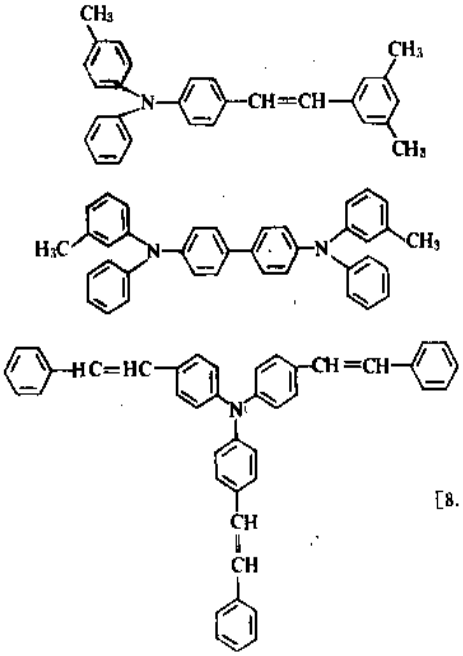
8.2.2.3.　腙类化合物　这类化合物用作CTM的种类很多。如文献[8.18]介绍的几种化合物。



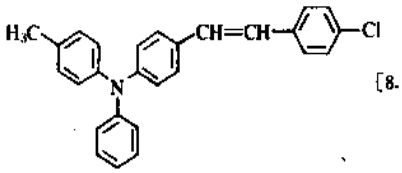
[8.18]

[8.18]

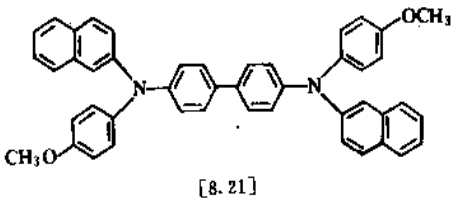
8.2.2.4.　三芳胺化合物　如文献[8.19～8.22]介绍的化合物。



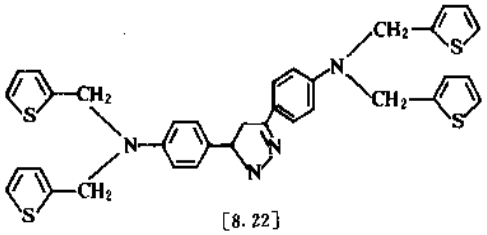
[8.19]



[8.20]

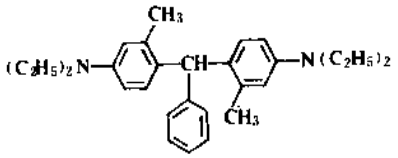


[8.21]

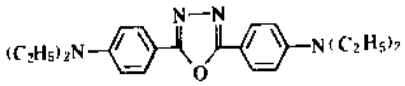


[8.22]

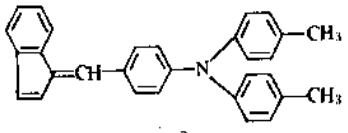
8.2.2.5. 其它类型　用作CTM的材料常见的还有三芳甲烷型、噁二唑型、苯叉茚型、丁二烯型等，如文献[8.14, 8.17, 8.23, 8.24]介绍的化合物。



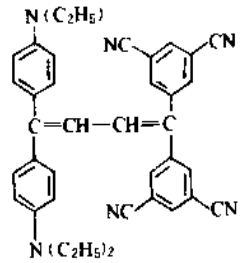
[8.17]



[8.14]



[8.23]



[8.24]

8.3. 有机光导电材料的性能

一个好的有机光导电材料必须对各种波长或特定波长光的感光性好，感光速度快，解像力好，还要求在曝光之后表面残留电位低，此外还要机械强度高，在连续操作过程中稳定性好，使用寿命长，对温度、湿度等环境因素的影响小。当然，最好还要价格便宜，无公害。

8.3.1 感光性能

有机光导电材料的感光性能可以由各种波长的光照射到感光体表面后，使预先经过充电达到一定电位（如800V）的感光体表面电位降到一个定值（如100V）时所需要的曝光量来判定。所需要的曝光量越小，感光体的感光度越高。如图8.5。

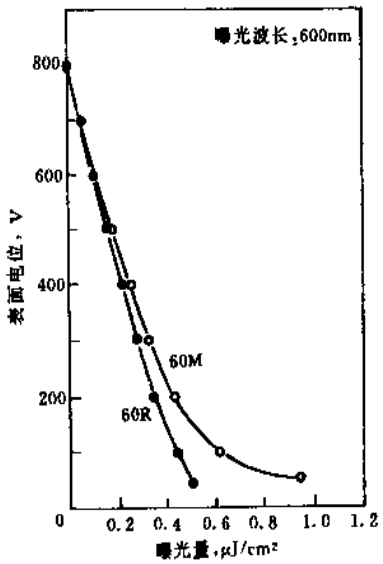


图8.5　有机光导电材料的感光性能

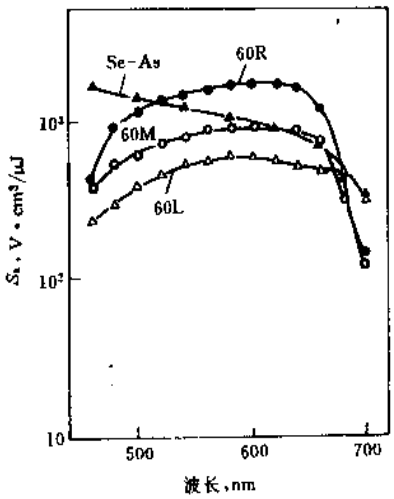


图8.6　几种材料的感光度

从图中可以看出，用600nm的光照射时，60R的表面电位由800V降到100V所需的曝光量是0.45μJ/cm²，而60M是0.61μJ/cm²，因此，60R比60M的感光度高，各波长的分光感光度 S_λ 可由下式求得：

$$S_\lambda = 700/E$$

式中　E 为曝光量。

用各种波长的光测定各种材料的感光度，可以得到图8.6。图中60L、60M和60R是3种不同的有机光导电材料，Se-As是无机光导电材料。从图中可以看出，有机光导电材料在可见光范围内的感光度较高，对小于500nm波长感光度很快下降，而Se-As在短波长处感光高，在可见光范围感光度比60R明显低。

8.3.2.　感光体寿命

感光体的寿命是由解像力降低、影像浓度减少，白底上灰雾增加等图像品质降低的程度来决定的。图像品质下降的原因是由于长期循环使用，受到光、热、电流以及电晕放电产生臭氧和 NO_X 等物质对感光体产生损伤，使感光体带电能力下降，表面电荷暗衰减程度增加，感光度降低，残留电位升高等造成的。同时，还由于感光体表面受摩擦损伤，受色粉、纸粉末等异物的机械损伤引起的。因此，选择品质优良的有机光导电材料，适当改进装置，使用耐磨性好的树脂，添加抗老化助剂等都是提高使用寿命所必须考虑的。一般来说，能够正常使用5～10万次的感光体就有实用价值，提高使用寿命是研究有机光导电材料的主要方向。

9.　用于静电显像剂中的色素

9.1.　概　述

在电子照相、静电记录中能附着于静电潜影上使之显像的电荷控制显像剂俗称静电色粉（toner）。

常见的静电色粉是热固着型的，由色素、电荷控制剂、热塑性树脂、以及其它添加剂组成的粒径为5～20μm的微粒。

静电显像剂分为两种：单组分和双组分。单组分静电显像剂是一种具有电荷载体功能的静电色粉；双组分静电显像剂是分别由静电色粉和电荷载体组成的。静电色粉中的着色剂和电荷控制剂，除用炭黑之外，一般都由有机功能色素所担任的。

电荷控制显像剂附着于静电潜影上的作用是由相互间的静电引力所支配的。在显像过程中显像剂必须带有一定的电量使之适量地附着在潜影上，这就是电荷控制剂的作用。显像剂由80～90%的热塑性聚合物（粘着剂），5～10%的色素（着色剂），及适量电荷控制剂、流动剂、清洗剂等添加剂组成的。粘着剂一般用低分子量聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯共聚物、聚乙烯、醇酸树脂等。着色剂，黑色以炭黑为主，彩色则用有机颜料。电荷控制剂，带正电的用苯胺黑等，带负电的用含铬偶氮化合物等。一般来说，含碱性氮原子等给电子基团的材料带正电荷，含强吸电子基团的材料带负电荷，但也受到载体和环境的影响。磁性静电显像剂中混有四氧化三铁，γ-氧化铁（Ⅲ），长霓岩粉等粉末载体，而以四氧化三铁最常见。

9.2.　静电显像剂的工作原理[9.1]

在整个静电复印或电子照相过程中，显像剂参与了显像、转印、固着和清洗4个步骤。显影过程，带有对感光体静电潜影相反电荷的显像剂吸附在潜影上，形成可见的影像，双组分显像剂依靠和载体之间的摩擦产生静电荷。显像剂组分中的电荷控制剂起着控制带电性（正或负）和带电量的作用。单组分显像剂则通过静电感应带电的。转印过程，利用压力和电场作用使成像的静电色粉转移到保存影像的底物（通常是纸张）上。固着过程，用烘烤或热辊使显像剂中的低分子量聚合物熔融，连带着色剂一起粘着在纸上，形成永久性影像。清洗过程，用机械刷除和消除静电的方法把残留在感光体上的显像剂清除掉。

9.3.　电荷控制剂

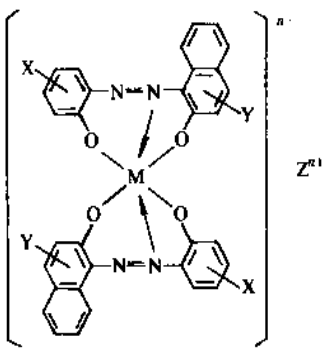
电荷控制剂（charge control agent；CCA）是静电显像剂中的重要添加剂。要求在和载体摩擦时短时间内获取必要的带电量，所带电荷具有时间稳定性、环境稳定性；具有带电分布均匀性。要求和粘着剂树脂有相容性（均匀分散混和性）；耐热性；耐湿性；可制成微细粒子；安全性等。

电荷控制剂可以是有色化合物也可以是无色化合物。但从化学结构和制造工艺来看都和色素化学有密切关系。

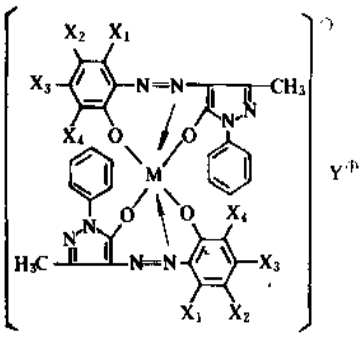
9.3.1.　负电荷控制剂

用于在电晕放电时感光体表面产生正电荷的场合。

较多的是用金属络合物，以1∶2型金属偶氮色素为主。典型的结构通式为：



近年来发表了许多这种类型的电荷控制剂专利（主要是日本专利），如文献［9.2，9.3］介绍的化合物。

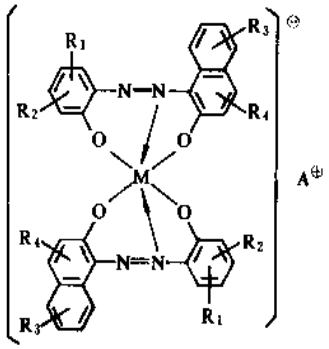


X_1=H，X_2=NO_2，SO_2NH_2，SO_3Na

X_3=N，NO_2，X_4=NO_2，SO_3Na

M＝配位金属

［9.2］



R_1，R_2，R_3=H，NO_2，卤素，SO_2CH_3

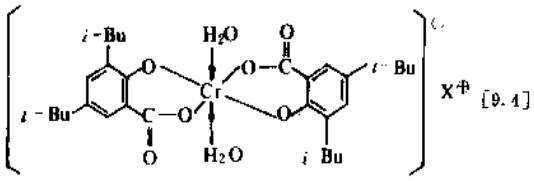
R_4=H，烷基，COOH，OH

M=Cr，Co，Fe

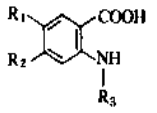
A=H，Na，K，NH_4，季铵盐

［9.3］

此外，有些无色金属络合物和其它化合物也被用作电荷控制剂，如文献［9.4～9.7］介绍的化合物。



［9.4］

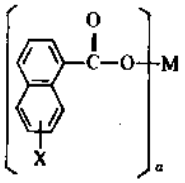


的金属络合物　　［9.5］

R_1，R_2＝H，卤素，NO_2，NH_2，烷基，SO_2NH_2

R_3=H，烷基，CH_2-苯环

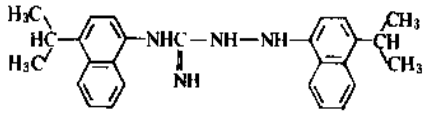
以及



X＝H，卤素，NO_2，烷基，OH，CONH-苯环 等

M＝1～4 价金属　a＝1～4

［9.6］

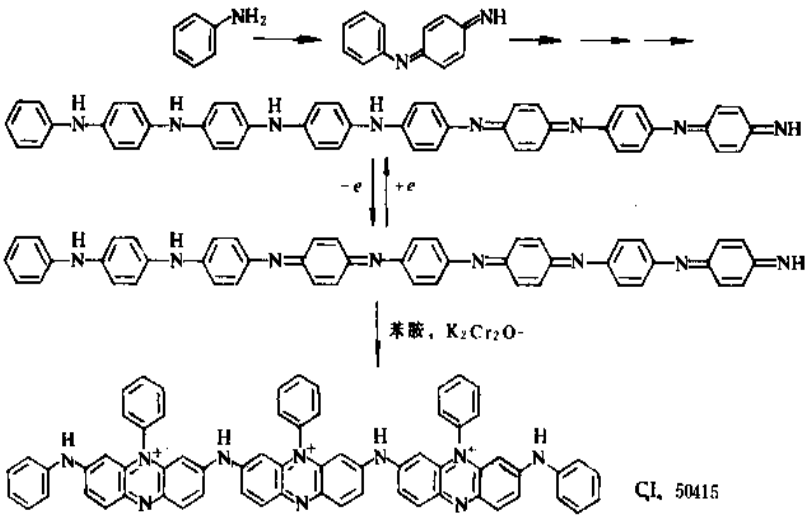


［9.7］

9.3.2. 正电荷控制剂

用于在电晕放电时感光体表面产生负电荷的场合。

通常是含氮的阳离子化合物，在黑色静电色粉中用的电荷控制剂（正电荷），一般都是苯胺黑。它是由苯胺氧化制得的。随着氧化剂和氧化条件的不同，所生成的结构也不一样。



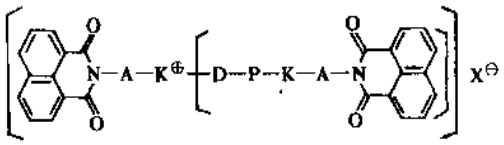
CI. 50415

它是高芳烃化的二氮杂蒽混合物。

在彩色静电色粉中不能用苯胺黑。而是用季铵盐、高级脂肪酸盐等化合物，如文献[9.8～9.12]介绍的化合物。

$[D\text{-}NH_3]^{\oplus}RCOO^{\ominus}$　　[9.8]

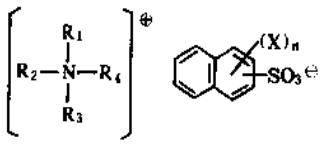
D＝带氨基的色素
R＝C_5以上的脂肪酸残基



A＝$C_{1\sim5}$亚烷基，K＝$N^+R^1R^2R^3$（R^1＝$C_{1\sim18}$烷基，R^2＝$C_{1\sim4}$烷基，R^3＝$C_{1\sim4}$烷基）

D＝$-CH_2-$　　P＝亚苯基

[9.9]



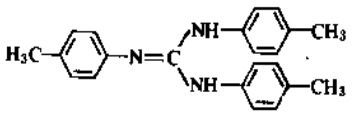
X＝OH，NH_2　　n＝1～2

R_1＝$C_{1\sim5}$烷基，$-CH_2-$

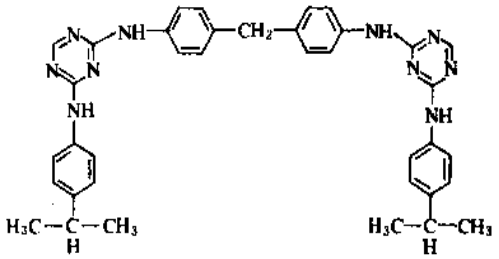
R_2，R_3－$C_{1\sim18}$烷基

R_4＝$C_{1\sim18}$烷基，$-CH_2-$

[9.10]



[9.11]



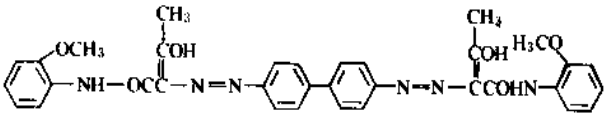
[9.12]

静电色粉和载体（四氧化三铁等）摩擦所发生电荷的种类和量是由电荷控制剂调节的，关于摩擦带电的种类和带电量与结构之间的关系问题目前还不很明确。有人研究了取代基的哈密特 σ 常数与电荷控制剂的摩擦带电量关系[9.13]，但其实用性还不明显。因此，电荷控制剂的选定基本上还是凭经验。不过，电荷控制剂所带的电荷（无论是正电还是负电）应该是离域于整个 π 体系中而不是定域于某个部位上，这样才有利于电荷分布的均匀性。

9.4. 着色剂

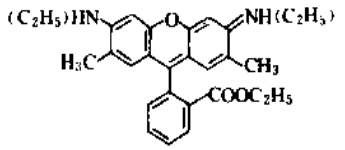
静电色粉的基本色调是由着色剂决定的，目前，在黑色静电色粉中用的着色剂大多是炭黑。而彩色静电色粉却有黄、品红、青三原色，通常用的是各种有机颜料。

黄色着色剂常用 3,3′-二氯联苯胺系列的有机颜料，如，C.I. 颜料黄 17（C.I. 21105）。



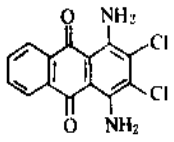
或者用 C.I. 颜料黄 12（C.I. 21090），颜料黄 13（C.I. 21100），颜料黄 14（C.I. 21095），颜料黄 97（C.I. 11767）等。最近，也有用 C.I. 溶剂黄 112[9.13]和 C.I. 颜料黄 122[9.14]作为静电色粉着色剂的专利。

品红色着色剂用得较多的是若丹明 B 色淀（C.I. 45170）。也有用 C.I. 颜料红 81 的[9.15]：



C.I.45160

也可用 C.I. 分散紫 28（C.I. 61102）[9.16]和颜料红 122（C.I. 73915）[9.14]如：



青色着色剂以铜酞菁或有取代基的铜酞菁为主。也有用 C.I. 颜料蓝 68 的[9.14]。

9.5. 结束语

静电显像剂（静电色粉）的基本配方如表 9.1 所示。

从组分中可以看出有机色素在静电色粉中起到重要的作用。1985 年日本静电色粉产量 22000t 左右。其中需着色剂 2000～3000t，电荷控制剂 300～400t。仅电荷控制剂的市场规模约 20～30 亿日元[9.17]。近年来，随着静电复印机的普及和其它电子照相技术的发展，静电色粉中的色素已形成专门的产业，并将大有发展前途。

表 9.1 静电显像剂的基本配方

热塑性树脂	80～90%	聚乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚酯、聚乙烯醇缩丁醛、环氧树脂等
着色剂	5～15%	炭黑、有机颜料等
电荷控制剂	1～5%	
清洗剂	0.1～1%	脂肪酸金属盐、含氟表面活性剂等
流动剂	0.1～2%	二氧化硅类、金属皂、非离子表面活性剂等
填充剂	1～5%	碳酸钙、白土、滑石等

10. 激光染料

10.1. 概 述

激光染料是用在染料激光器中的工作物质。第一台染料激光器是在1966年制成的[10.1]，它的工作物质是溶解在乙醇中的氯化铝酞菁染料，用脉冲红宝石激光器作泵浦，发射出来的激光（波长694.3nm）照射酞菁的乙醇溶液时，酞菁分子便发射出755nm的激光束。此后，染料激光器与激光染料便获得了迅速发展[10.2～10.6]。

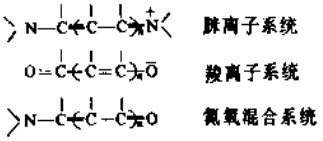
红宝石激光器、半导体激光器等固体激光器或二氧化碳激光器、氮气激光器等气体激光器一般只能在某一波长输出激光，而染料激光器最突出优点是其输出波长在较大范围内连续可调，使用一台染料激光器，便可获得多种波长激光。由于其激活粒子密度较大，因而增益较大，输出功率可与固体激光器相比，又由于染料激光器工作介质一般为液体，所以具有均匀性好的优良光学质量，染料溶液也容易实现循环冷却。染料的价格较便宜。

染料激光器属液体激光器，通过更换染料的类型，改变染料的浓度、溶剂种类、泵浦光源以及各种非线性效应的变频技术，使染料激光器输出波长范围不断扩大，目前染料激光调谐从312～1500nm，染料品种已有600多种[10.7]。染料激光在光生物学、光谱学、光化学、化学动力学、同位素分离、大气和电离层光化学、全息照相和光通讯等方面正在获得日益广泛的应用。

10.2. 染料激光原理

10.2.1. 激光染料分子结构

从已知具有激光发射性能的染料发现，一般都有共轭链构成的发色系统，其发色系统有如下3种：



染料分子的荧光波长主要取决于链的长度，共轭链越长的染料，吸收波长及荧光发射波长也越长。共轭链的电子态比原子或离子的电子态有宽得多的能带，这是链的振动对电子能级产生微扰以及分子与溶剂相互作用的结果，由于这种能带加宽使染料激光器成为可调谐。各种染料的可调谐范围见图10.1[10.8]。

10.2.2. 染料分子吸收及发射[10.9,10.10]

图10.2中S_0、S_1、S_2分别代表基态、第一激发态、第二激发态的各个能级，它们属于单重态系统。T_1、T_2代表三重态和激发三重态，它们属三重态系统。当光照射染料溶液时，处于基态S_0的最低振动态的分子吸收入射光能量，跃迁到激发态S_1中的较高振动态上去，由于周围溶剂分子与染料分子相互碰撞的影响，振动分子在这些较高振动能级上寿命为10^{-12}s，很快把能量传递给周围的溶剂分子，无辐射地弛豫到S_1的最低振动能级上，当再跃迁到S_0的较高能级时就发射出荧光，并从S_0的较高振动能级迅速无辐射跃迁回到S_0最低振动态上。由此可知，染料分子的吸收和发射过程是一种四能级系统，这种工作物质的增益高，因此染料激光器阈值低，转换

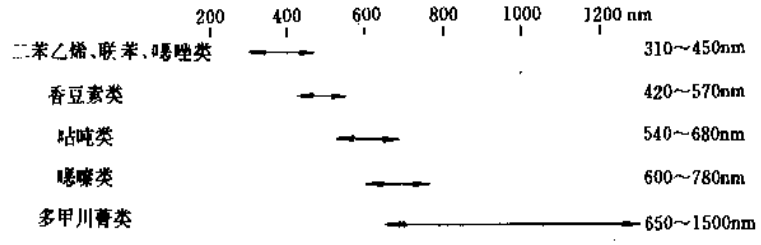


图10.1 各类染料的激光发射波长范围

效率高。

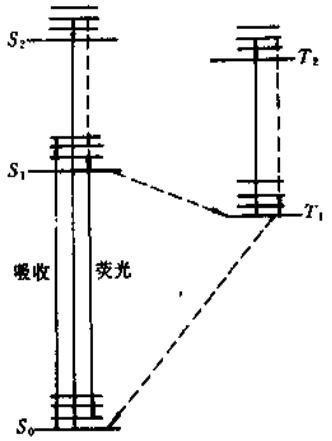


图 10.2　染料分子能级和辐射（实线）及非辐射（虚线）跃迁

由于 S_1 的高振动能级无辐射跃迁到 S_1 的最低能级时放出部分能量，发射荧光波长较之吸收波长有一个向长波的移动，称为斯托克斯位移（Stokes 位移），图 10.3 是若丹明 6G 的吸收、荧光及激光发射光谱[10.11]。

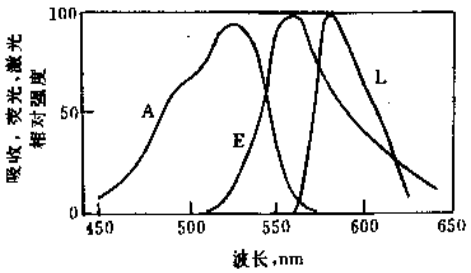


图 10.3　rhodamine 6G 的吸收（A）荧光发射（E）及激光输出曲线（L）

染料分子荧光寿命一般为 5×10^{-9}s，处于 S_1 态的分子可能无辐射跃迁到比其能量稍低的三重态的第一激发态 T_1 上去，S_1 到 T_1 的跃迁称为系际交叉，由于 T_1-S_0 的跃迁是自旋禁戒跃迁，故 T_1 有较长的寿命约为 10^{-4}～10^{-3}s，T_1 起了一个“陷井”作用，一方面 T_1 夺走了处于 S_1 态的分子数目，从而减少了 S_1-S_0 的粒子反转数，另一方面，T_1 上能积累大量粒子数，T_1 到三重态 T_2 跃迁又将吸收能量，T_1-T_2 吸收带中的某些波长恰与 S_1-S_0 单重态跃迁荧光重叠，从而降低荧光效应，导致荧光猝灭，不发生激光。

10.2.3.　染料激光器[10.10,10.12]

由于荧光是通过自发辐射向外发出光而形成的，这种辐射是各自独立的，随机的，所发出的光子总是沿四面八方传播，光能分散，光强度也不可能很强，又由于各光子之间没有固定联系，相干性很差。要实现激光作用还必须产生振荡，在工作物质的两侧，放置两块反射镜，两块反射镜互相平行，其中一块是全反射镜，另一块是部分反射镜，组成光学谐振腔，受激辐射的光在其间来回不断地被反射，每经过一次工作物质，就得到一次放大，当光放大到超过光损耗时，就产生了光的振荡，即有激光从谐振腔部分反射镜端发射出。

按染料激光器的工作方式可分为连续波式染料激光器，脉冲式染料激光器两类。染料激光器的泵浦源有闪光灯泵浦及氮分子激光、红宝石激光、Nd：YAG 激光、准分子激光、氩离子激光、氪离子激光等泵浦。泵浦方式有纵向、横向、斜向 3 种。图 10.4 是氮分子激光器泵浦的染料激光器装置图，转动光栅时，便可获得在一定波长范围内连续变化的染料激光输出。

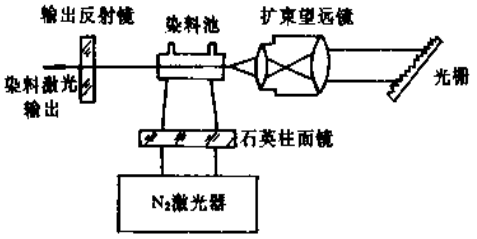


图 10.4　氮激光器泵浦的染料激光器

10.3.　对激光染料的要求[10.13]

能够产生激光的染料须符合以下要求。

（1）染料的荧光量子效率高，它由染料分子的结构、离子等种类决定，与使用的溶剂也有关。

（2）在激光发射波长处，染料没有吸收，或者很小。染料分子应具有较大的 stokes 位移。

（3）染料分子荧光光谱与三重态吸收光谱不发生重叠。

（4）在溶剂中有足够的溶解度。

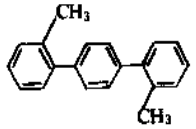
（5）稳定性好，特别是光化学稳定性。

10.4.　激光染料种类[10.7,10.10,10.14]

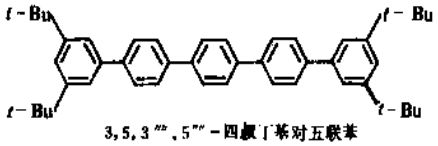
具有发射激光的有机化合物根据其化学结构可以分为联苯、噁唑、二苯乙烯、香豆素、呫吨、噁嗪、多甲川染料等。

10.4.1.　联 苯 类[10.15,10.16]

联苯类是产生紫外区域的激光染料，激光调谐范围在 312～390nm。例如 2,2″-二甲基对三联苯调谐波长在 312～352nm，是发射最短波长的激光染料。三联苯是性能较好的短波长激光染料。3,5,3‴,5‴-四叔丁基对五联苯的激光输出是很稳定的。



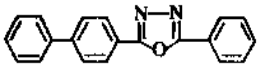
2,2″-二甲基对三联苯



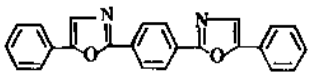
3,5,3‴,5‴-四叔丁基对五联苯

10.4.2. 噁唑、噁二唑类[10.17~10.19]

激光调谐范围从紫外到460nm，其中较短的有2-(4-联苯基)-5-苯基-1,3,4-噁二唑(PBO)系列，调谐范围为350～390nm。此类中还有1,4-二{2-(5-苯基噁唑基)}苯(POPOP)也是非常有用的激光染料。



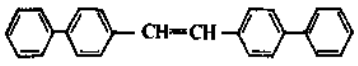
PBO



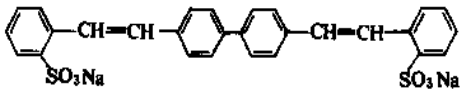
POPOP[1806-34-4]

10.4.3. 二苯乙烯类[10.20,10.21]

此类染料有较好的稳定性，调谐范围为395～470nm，如4,4′-二苯基二苯乙烯(DPS)及二苯乙烯3都是常用蓝区域的激光染料。



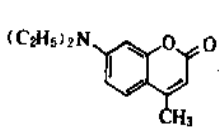
4,4′-二苯基二苯乙烯[26569-48-2]



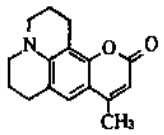
二苯乙烯3

10.4.4. 香豆素类[10.22~10.24]

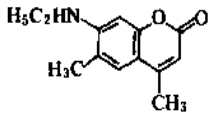
这类染料有很好的荧光量子效率，输出激光范围为蓝绿色区域的可见光部分(420～570nm)。改变染料溶液的pH值可以引起荧光发射波长的变化。香豆素类是一类使用较广的激光染料。常用的有7-二乙氨基-4-甲基香豆素(香豆素47)，2,3,5,6-1*H*,4*H*-四氢-8-甲基喹嗪并(9,9*a*,1-*gh*)香豆素(香豆素102)及7-乙氨基-6-甲基-4-三氟甲基香豆素(香豆素307)。



香豆素47[99-44-1]



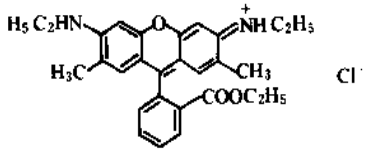
香豆素102[41267-76-9]



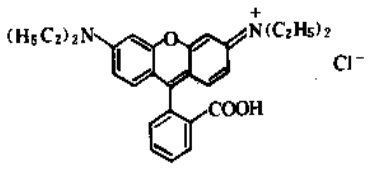
香豆素307[55804-66-5]

10.4.5. 呫吨类[10.18,10.25,10.26]

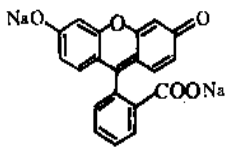
此类染料也是一种使用较广的激光染料，染料的稳定性非常高，激光调谐范围由绿到橙色(540～680nm)，如若丹明6G，若丹明B及荧光素钠都是非常有用的激光染料。



若丹明6G
(C.I.45160)[989-38-8]



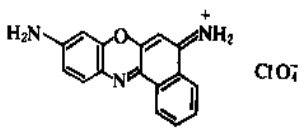
若丹明B
(C.I.45170)[81-88-9]



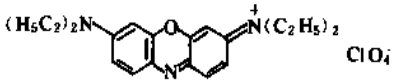
荧光素钠
(C.I.45350)[518-47-8]

10.4.6. 噁嗪类[10.16,10.18,10.23]

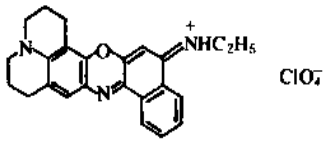
噁嗪类是红及近红外区域激光染料，调谐范围为600～780nm。有较好的稳定性。常用的有甲酚紫，噁嗪1及噁嗪750。



甲酚紫
[41830-80-2]



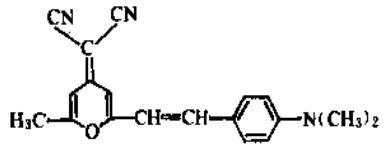
噁嗪 I
[24796－94－8]



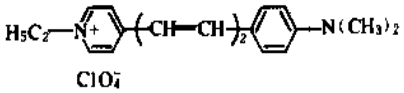
噁嗪 750

10.4.7. 多甲川染料[10.25,10.27~10.30]

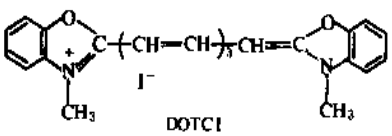
此类染料能产生红到红外区域激光，调谐范围从650～1520nm，增多甲川链，激发波长也增大，甲川链过长，染料不稳定。此类染料中苯乙烯染料具有激光输出效率高，调谐范围宽等优点，染料的 Stokes 位移大，用可见光区域的光激发，可得到近红外区的激光。常用的有4-二氰亚甲基-2-甲基-6-（对二甲氨基苯乙烯基）-4*H*-吡喃（DCM），1-乙基-4-｛4（对二甲氨基苯基）-1，3-丁二烯｝吡啶高氯酸盐（pyridin 2），3，3′-二甲基噁三碳菁碘盐（DOTCI），3，3′-二乙基-5，5′-二氯-11-二苯氨基-10，12-亚乙噻三碳菁高氯酸盐（IR140）及 IR26。



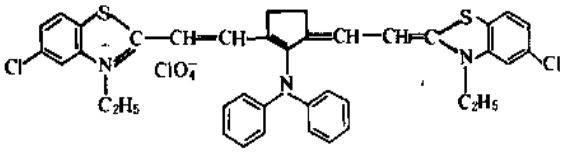
DCM[51325－91－8]



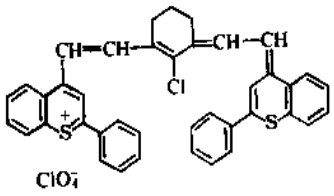
Pyridin 2



DOTCI



IR140[53655－17－7]

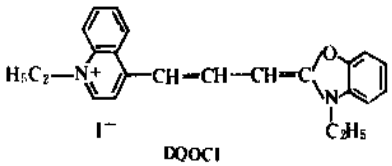


IR26 [7687－75－5]

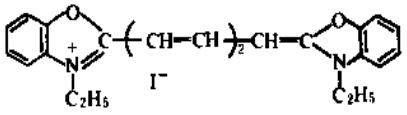
最长波长的激光染料激光峰值达 1800nm[10.31]，但激光转换效率很低，结构如式（4）。

多甲川染料还可以用作可饱和吸收体[10.32~10.34]，利用可饱和染料的非线性吸收特性，在激光器内实现 Q 突变，获得窄脉宽，高功率的激光脉冲，比起用电光或转镜 Q 开关来具有结构简单，使用方便，无电干扰等优点。在染料激光器里进行被动锁模，可获得皮秒级超短脉冲激光。

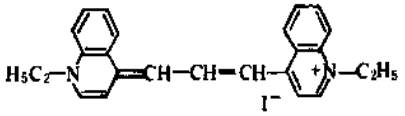
用作饱和吸收体的染料有 DODCI、DQDCI、隐花菁、柯达 9740 及 IR5 等。



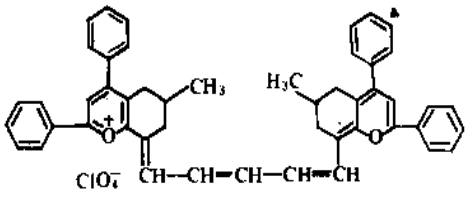
DQOCI



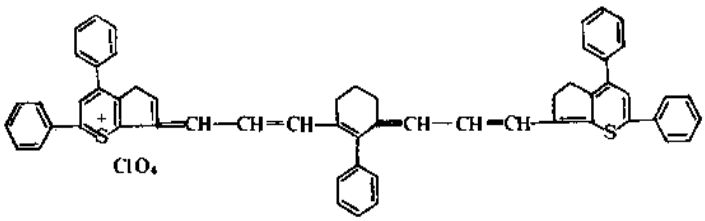
DODCI



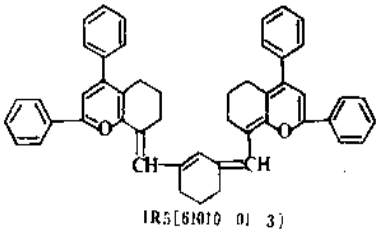
隐花菁[4727－50－8]



柯达 9740



(4)



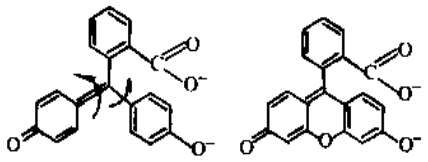
IR5[61010 01 3]

10.5. 影响染料激光特性的因素

除了染料的分子结构外，影响激光染料输出特性的还包括选用的溶剂，溶液的 pH 值以及所处环境等。

10.5.1. 染料分子结构[10.10]

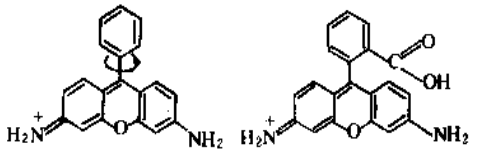
刚性、平面性的分子结构是作为激光染料的基本要求，能产生高的荧光量子效率的染料都是具有刚性及平面性，例如酚酞与荧光素分子结构如下：



酚酞　　荧光素

酚酞在碱性溶液中基本上不发射荧光，而荧光素分子中因引入了氧桥使荧光量子效率达到 90%，这是由于整个分子平面性的缘故。

在若萨明 4 与若丹明 110 两个染料中，若丹明 110 分子因笨重的羧基取代，使羧芳基保持在近乎于垂直于呫吨生色团的位置，没有活动性，但在若萨明 4 情况下，苯基取代使得产生某种程度旋转，因此 25℃时，若丹明 110 的荧光量子效率为 85%，而若萨明 4 下降为 60%。



若萨明 1　　若丹明 110

红外激光染料一个重要的问题是稳定性较差，一般在共轭链上引入桥链，增加其稳定性[10.33]，延长染料的使用寿命，如表 10.1 所示。

10.5.2. 溶 剂

须选择使染料充分溶解的溶剂，如甲醇、乙醇、二氧六环、二甲亚砜或 1,2-二氯乙烷等。如果溶解度小，在溶剂中会形成二聚体或多聚体，使荧光量子效率下降。染料的浓度一般在 $10^{-2}\sim10^{-5}$mol/L，有一个最佳浓度值[10.11]，见图 10.5。

表 10.1 桥链对染料稳定性影响

结构式	相对稳定性	λ_{max}, nm
A—CH—CH—CH—CH—CH—A′	1	1040
A—CH—⟨环⟩—CH—A′	76	1090
A—CH—⟨环⟩—CH—A′	37	1138
A—CH—⟨环(Cl)⟩—CH—A′	128	1120
A—CH—⟨环(Br)⟩—CH—A′	201	1125
A: ⟨Ph, Ph, O⁺, ClO_4^-⟩　A′: ⟨Ph, Ph, O⟩		

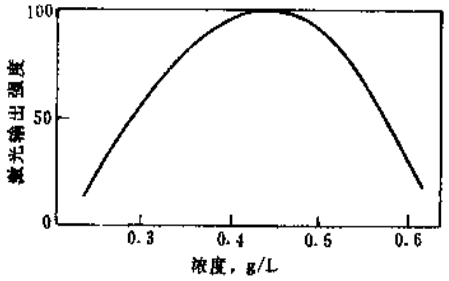
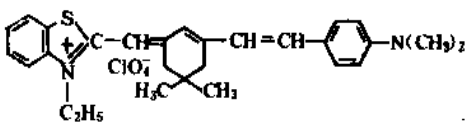


图 10.5 Styryl 9 激光输出与浓度关系



Styryl 9

溶剂种类影响荧光发射波长，溶剂极性大小会引起溶剂效应，发生蓝移或红移，这与溶质、溶剂分子之间作用有关。

溶剂还影响激光转换效率，见表 10.2。当激光染料溶解在含有重原子取代的溶剂（如碘甲烷、碘苯等）中，会提高系际交叉速率，从而增加三重态产率，降低荧光量子效率[10.10]。

表 10.2　DTTCI 在各种溶剂中的激光转换效率

溶　剂	转换效率,%	溶　剂	转换效率,%
甲醇	9.0	DMF	15.5
乙醇	7.0	甘油	15.5
丙酮	6.5	丁醇	9.0
1-丙醇	11.5	DMSO	25.0
乙二醇	14.0		

10.5.3.　溶液 pH

香豆素类染料随溶液 pH 变化，可见吸收及荧光光谱会发生变化[10.10]，见图 10.6。香豆素 2 在酸性溶液中量子产率为中性溶液中的 2 倍。

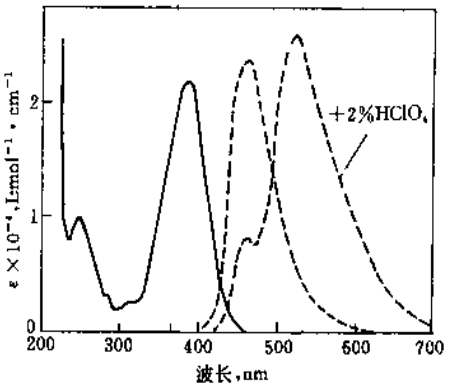


图 10.6　香豆素 2 在乙醇中，——吸收光谱
------ 在中性和酸性溶液中荧光光谱（任意单位）

呫吨类的荧光素钠的激光输出性能与溶液的 pH 值有如表 10.3 的关系。这是由于在不同 pH 下荧光素钠存在 6 种构型，具有不同的输出特性[10.35]。

表 10.3　荧光素钠激光输出与溶液 pH 关系

pH 值	8.2	8.6	9.0	9.4	9.8	10.2
η,%	12	20	23	24	25	25
λ_{max}^{laser}	548	551	554	555	555	555

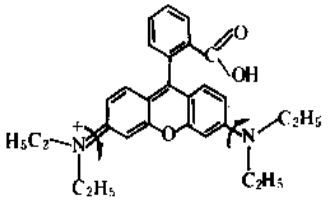
10.5.4.　染料分子的阴离子

染料的荧光可以被某些阴离子所猝灭，猝灭能力以碘离子（I^-）最强，并按下列顺序降低，碘离子（I^-）、硫氰酸根（SCN^-）、溴离子（Br^-）、氯离子（Cl^-）、高氯酸根（ClO_4^-），含 ClO_4^- 的染料系际交叉速率减小，所以激光输出效率高。

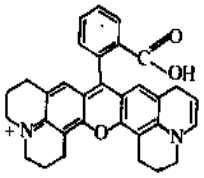
10.5.5.　温　度

一般来说，染料溶液随着温度的上升，激光发射波长向长波移动，激光输出效率下降，因此染料激光器使用时，染料池要有冷却装置，保持恒温，才能得到稳定的输出波长及稳定的输出功率。

例如 25℃时若丹明 B 乙醇溶液的荧光量子效率为 40%，降低温度时量子效率可到 100%，但沸腾时，量子效率只有百分之几，这是由于二乙氨基团的活动性随温度升高而增强。具有刚性平面的若丹明 101 量子产率接近 100%，与温度基本无关。



若丹明 B



若丹明 101

10.5.6.　三重态猝灭剂

系际交叉的存在对染料产生受激辐射极不利，要提高激光发射效率必须设法减少三重态的影响，减少三重态影响的办法之一是在染料溶液中加入三重态猝灭剂[10.36]，以缩短 T_1 的寿命，如 DTTCI 等染料用 DMSO 作溶剂，加入三重态猝灭剂环辛四烯（COT），可以使激光输出功率增加一倍，染料的三重态被环辛四烯所猝灭是由于这些分子有低能位三重态能级。

10.5.7.　泵浦光源

要有高的激光输出，首先染料溶液要吸收一定能量的光，如果染料溶液的消光系数高，并且吸收峰与泵浦光源的峰一致，有可能较高的激光输出。

常用的泵浦光源有闪光灯泵浦（445～700nm），红宝石激光（632.8nm）、YAG 或钕玻璃激光（1.06μm，530nm，265nm），氮分子激光（337.1nm），XeCl 准分子激光（308nm），氩离子激光（488nm），铜蒸汽激光（510nm）等。

同一个染料溶液使用不同的泵浦源，输出的激光波长及激光效率也有所不同，表 10.4 是罗丹明 6G 在不同泵浦源下的激光输出。

表 10.4 罗丹明 6G 在不同泵浦源下激光输出特性

泵浦源	激光峰范围 nm		效率 %	浓度 g/L	溶剂
Xecl 准分子激光	581	569～608	16	1.2	甲醇
N_2 激光	581	573～618		1.63	甲醇
Nd：YAG 2nd (532)	480	460～510	12	0.18	甲醇
Cu 蒸汽激光	585	563～607	20	0.19	甲醇
闪光灯	600	555～620		1.20	乙醇
氩离子激光	590	560～650	25	0.59	甲醇、乙二醇

10.6. 应 用

染料激光器是当今最实用最广泛使用的可调谐激光器[10.37]，由于染料激光器的波长可调，而且覆盖范围广，输出激光是连续或脉冲式的，所以主要应用在激光光谱学、光化学、同位素分离、医学和生物等领域，其它如全息术、光通讯、军事等方面也已应用染料激光器[10.38]。

染料激光是波长可调谐单色光源，是光谱学研究理想的光源，光谱学是染料激光应用最重要领域之一，主要有吸收与荧光光谱学、非线性光谱学、相干反斯托克斯喇曼光谱学、皮秒脉冲光谱学、光-声探测光谱学。

染料激光器已经分离出许多种元素的几十种同位素来，并取得较好的效果。

染料激光不仅用于显微术、眼科治疗等方面，并在遗传工程、癌症防治及人体皮肤研究等方面向生物医疗的纵深发展。

为了使染料激光发挥更大作用，对激光染料有以下两点要求[10.13,10.38]：

(1) 提高染料的稳定性，延长染料在使用过程中的寿命，保证激光输出特性的稳定，需研制耐光、耐热稳定性好的激光染料；

(2) 开发短波长（200nm 以下）及长波长（1000nm 以上）的调谐范围宽、转换效率高的激光染料。

11. 光盘存储材料用色素

11.1. 概 述

光盘存储技术是 70 年代发展起来的光学信息存储新技术。60 年代中期，即激光问世不久便开始了高密度光学数据存储的研究和开发工作。70 年代，激光电视录象盘及激光声频唱片已商品化。80 年代中期，光盘在存档系统得到很大发展[11.1]。

光盘存储材料兼有缩微胶片及磁盘的优点。它能提供高的信息存储密度和大容量的记录功能，记录密度高达 10^7～10^8 位/cm^2，比磁盘记录密度要高数 10～100 倍。光盘可长期保存信息，存储寿命可达 10 年以上。光盘存储每位信息的价格低廉[11.2]。

光盘记录介质使用较多的是碲的合金，与无机材料相比，有机色素具有选择范围大，成本低、毒性小等优点，灵敏度及记录密度都达到无机材料的水平，光和热的稳定性尚差。

11.2. 光盘工作原理

利用光盘进行光记录是把激光聚焦在光盘的记录介质膜上，光点为 1μm^2 以下，在记录膜上通过热或光引起的变化，给于形状改变或结构变化，使反射率、透射率或折射率变化进行记录。记录的信号的读出通过记录膜的物性参数变化，以光信号或磁信号检出。

按性能和用途不同光盘大致可分为 3 种[11.3]：

(1) 只读式 (Read Only Memory 简称为 ROM)；

(2) 一次写入式 (Direct Read After Write 简称 DRAW)；

(3) 可擦式 (Erasable-DRAW 简称 E-DRAW)。

采用有机色素的记录介质一般通过热效应形成凹坑的方式，当有机色素吸收光变换成热能，将记录膜熔化或升华，形成凹坑，进行记录，激光在介质膜上扫描时，根据反射光强度的变化，读出记录的数据[11.3]。

有机色素光盘的结构如图 11.1 所示[11.3,11.5]，有单层型及含铝反射层的双层型，单层型一般用反射率高的有机色素[11.4]。

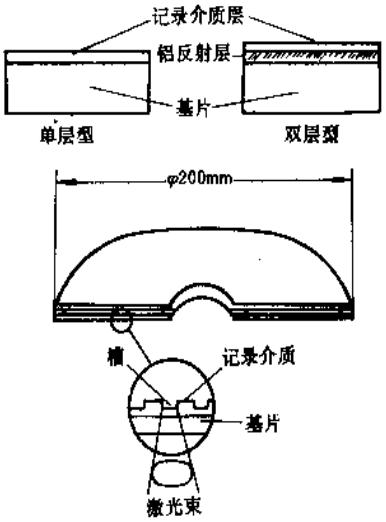


图 11.1 光盘结构示意图

光盘存储器光源目前研究较多是 Ga-As 半导体二极管激光，波长在 780～830nm，选择有机色素时需考虑其最大吸收波长与之相匹配[11.6]。

11.3. 一次写入（DRAW）型光盘记录介质用色素

这类色素主要通过热作用方式进行记录，它具有以下特性：

（1）色素制成的膜能强烈吸收780～830nm的半导体激光，要求色素有高的摩尔消光系数 ε；

（2）记录膜的反射率高，要求20%以上；

（3）热传导率要低，记录时能形成较陡的凹坑；

（4）能制成均匀的薄膜。制膜方法有两种。一种是真空淀积法，用色素升华制膜，要求染料分解温度高。另一种是旋涂法，色素溶解在溶剂中，要求色素的溶解度高；

（5）耐光、热及湿，保存稳定性好；

（6）毒性低。

适合于DRAW型光盘的色素有多甲川菁、酞菁、萘醌、蒽醌等[11.2,11.3,11.7,11.8]。

11.3.1. 多甲川染料

多甲川染料作为DRAW型光盘记录介质有下列特点：（1）易溶于有机溶剂，可采用简单便宜的旋涂法制成记录层；（2）摩尔消光系数 ε 高，一般为 $10^5 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ 以上，当信号写入记录膜时只需用较小的能量（0.5nJ/pit），形成的凹坑也较陡；（3）膜的反射率高（30%以上）见图11.2，读出时可得到比较高的信噪比；（4）光照产生单线态氧，使染料分解，耐光性较差。

多甲川染料在基片上形成膜之后，吸收光谱曲线会变化，一般半波峰宽度增大，最大吸收波长向长波方向移动[11.5]，见图11.2。

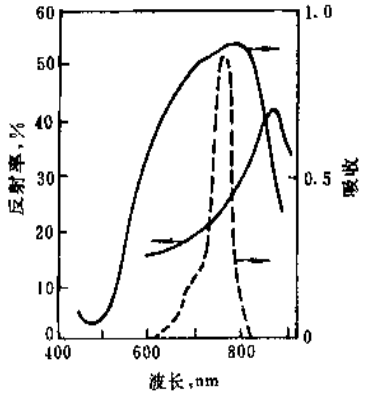
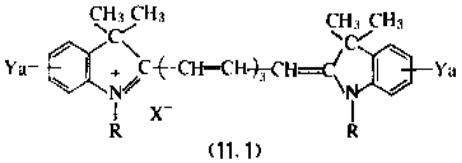


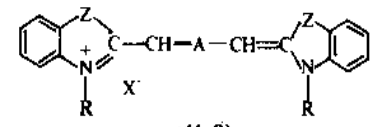
图11.2　多甲川染料吸收及反射光谱
——染料膜；…… 染料溶液

以对称的菁染料用作光盘记录介质时，大多数采用稳定性较好的吲哚环七甲川菁。在苯环上引入卤素[11.9]或共轭链上引入桥环[11.10]，使染料结构更稳定，其它有含苯并噻唑或喹啉环的七甲川菁，如染料（11.1）和（11.2）。



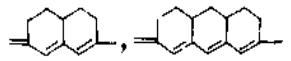
(11.1)

R：烷基　Y：卤素　a：1　+　X：阴离子



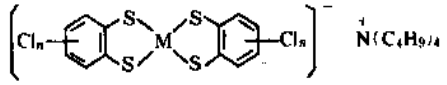
(11.2)

Z：C(CH₃)₂、S、O　R：烷基　X：阴离子

A： 

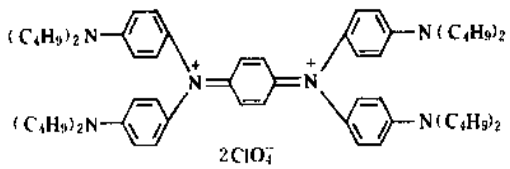
含吲哚环的染料有较好的溶解性，在记录灵敏度、反射率及保存性方面均较好。为提高多甲川菁的耐光、耐热性能，可以在杂环核的氮原子上引入烷氧基与甲川链成环，使结构刚性化，提高了稳定性同时，也可以防止记录介质层在保存过程中染料结晶析出，影响读写质量[11.11]。

采用单线态氧的猝灭剂与多甲川菁共同使用作为记录介质，大大提高对光的稳定性，它们可以是过渡金属络合物（11.3）[11.12～11.14]与季胺盐（11.4）[11.15]。



(11.3)

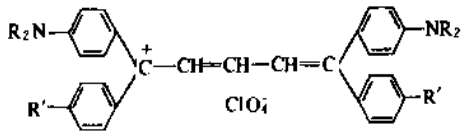
M：过渡金属（如Ni）　　$n=1\sim4$



(11.4)

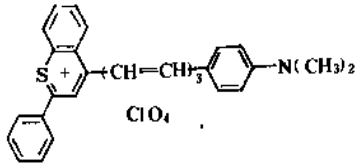
与菁结构相似的四苯基多甲川染料（11.5）具有良好的溶解性能，但消光系数及反射率低，对光较稳定[11.16]。

噻喃鎓染料（11.6）有良好的溶解度[11.17]，可以作为二极管激光的DRAW光盘记录介质。



(11.5)

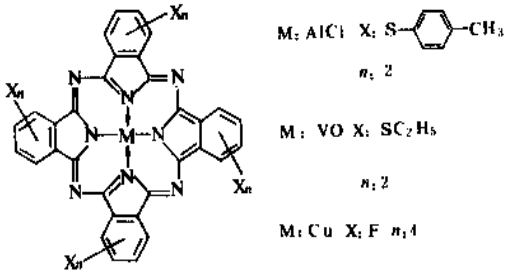
R：烷基　R′：NR_2、H、Cl



(11.6)

11.3.2. 酞 菁

酞菁作为光盘记录介质的研究工作仅次于多甲川染料，已有部分进入实用化阶段。酞菁具有下列特点：(1) 摩尔消光系数大；(2) 耐热稳定性好；(3) 具有升华特性，采用真空淀积法制膜；(4) 一般酞菁吸收波长略低于半导体二极管激光波长。



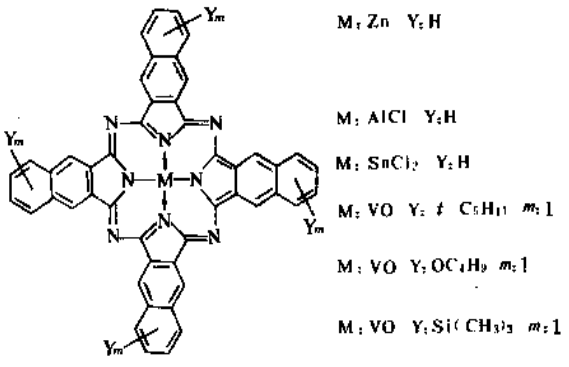
M：AlCl　X：S-⟨⟩-CH_3　n：2

M：VO　X：SC_2H_5　n：2

M：Cu　X：F　n：4

(11.7)

酞菁类结构如 (11.7) 和 (11.8)[11.18~11.20]，当酞菁与不同金属配位时，其最大吸收波长有很大差异，不同金属酞菁介质膜的 λ_{max} 数据如下：AlClPc740nm，GaClPc749nm，$SiCl_2$Pc740nm，$SnCl_2$Pc730nm，VoPc730nm，CuPc621nm，CoPc606nm[11.21]。



M：Zn　Y：H

M：AlCl　Y：H

M：$SnCl_2$　Y：H

M：VO　Y：t-C_5H_{11}　m：1

M：VO　Y：OC_4H_9　m：1

M：VO　Y：$Si(CH_3)_3$　m：1

(11.8)

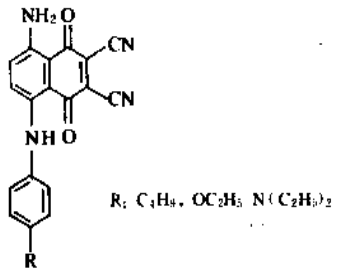
酞菁 (11.8) 由于用萘环取代苯环，增大共轭系统，引起红移。在芳香环上引入取代基，如烷基、烷氧基可以提高其溶解度，引入氟使最大吸收波长红移，苯环上引入氟的铜酞菁最大吸收波长为 821nm[11.22]。

酞菁还可以通过有机溶剂或热处理，改变晶型，使最大吸收波长向长波移动，如 MgPc、TiClPc 用溶剂蒸气处理，向长波移动 100nm，达到 780nm 半导体激光波长要求[11.23]。

11.3.3. 萘醌、蒽醌类染料

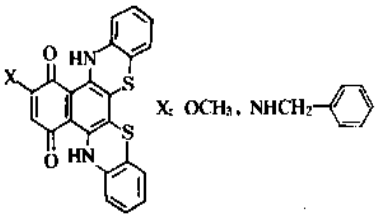
此类染料与酞菁一样难溶于溶剂，采用真空淀积制成记录膜。萘醌与多甲川菁染料相比，成膜后反射率及记录灵敏度稍差，化学稳定性，保存性均较好。

染料 (11.9)[11.24]制成的膜具有较高的记录灵敏度，化学稳定性也好。萘醌染料 (11.10)[11.25]，蒽醌染料 (11.11)[11.26]都具有良好的光盘性能。



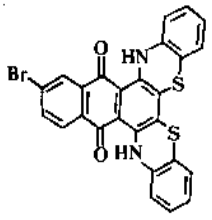
R：C_4H_9、OC_2H_5、$N(C_2H_5)_2$

(11.9)



X：OCH_3、$NHCH_2$-⟨⟩

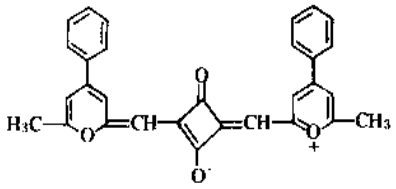
(11.10)



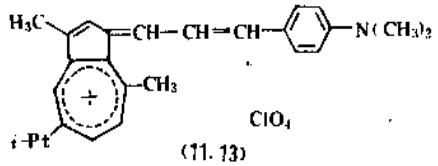
(11.11)

11.3.4. 其 它

方酸及奠衍生的色素吸收波长接近二极管激光波长。在多甲川链上引入方酸环后[11.27,11.28]，如染料 (11.12) 提高了耐光及耐热性能，但溶解度有所下降。奠环衍生的苯乙烯染料 (11.13)[11.29]具有较好的性能。



(11.12)



(11.13)

适全于氩离子激光(488.5nm)的记录介质有偶氮染料、蒽醌染料及荧光素等。对于氦氖激光(632.8nm)可以选用金属酞菁、萘醌及三芳甲烷染料。

11.4. 可擦除重复写入式(E-DRAW)光盘用有机介质

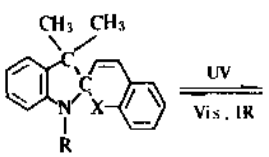
有机材料作可擦除式光盘记录介质一般有几种方式，用酞菁或蒽醌混和在热塑性的聚合物中，有较低的软化点和流动性，当用激光照射后，形成凹坑进行记录，加热填补凹坑，回复原状进行擦除。也有用有机相变材料，利用结晶与非晶态的相互转化。

研究最多的是某些有机光变色化合物(见6. 光变色色素)。

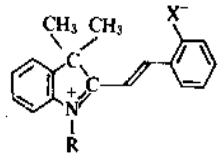
作为光盘记录介质的光变色化合物应符合下列要求：(1) 有色态容易消色，再发色，光敏性高；(2) 有色态对半导体激光(780～830nm)具有较高的吸收；(3) 具有反复写入及擦除的功能，重复使用寿命长；(4) 有色态对热要稳定，不易受热回到无色态或其它产物。

作为光盘记录介质的光变色化合物有以下几类。

(1) 螺吡喃、螺噻喃类　在光变色化合物中研究最多的是吲哚啉螺苯并吡喃[11.30,11.31] (11.14) A (X=O)，紫外线照射后开环，变成份菁染料，最大吸收波长在600nm左右，光源用氦氖激光。吲哚啉螺苯并噻喃[11.32,11.33] (11.14) B (X=S) 发色态最大吸收波长可达700nm，见图11.3。



(11.14)A 无色



(11.14)B 有色

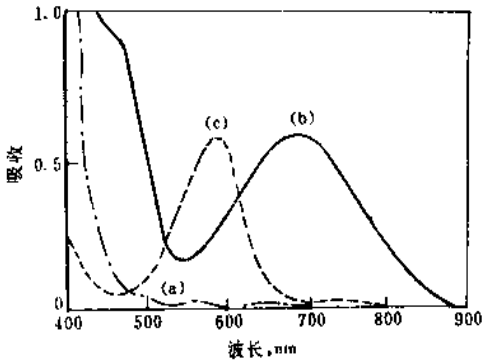
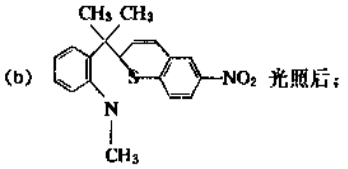
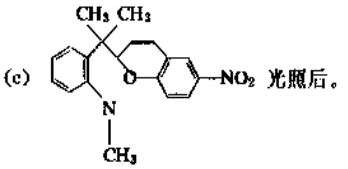


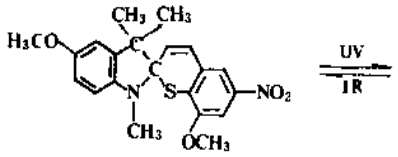
图 11.3　在聚氯乙烯树脂中光变色化合物用UV光照射后成为份菁型染料的吸收光谱

(a) 光照前；

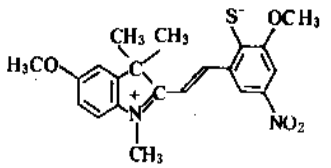
(b)  光照后；

(c)  光照后。

螺噻喃化合物 (11.15) 开环后有色态 (11.15) B吸收可达900nm，当吸收半导体激光后，回到无色态 (11.15) A。将 (11.15) 溶解在聚氯乙烯树脂中涂成膜，具有较高的记录灵敏度及信噪比。但记录擦除重复寿命还需提高[11.34]。



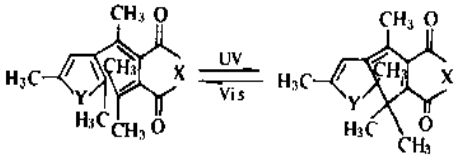
(11.15)A 无色



(11.15)B 绿色

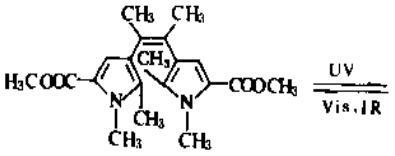
(2) 俘精酸酐和俘精酰亚胺类[11.35]　俘精酸酐类化合物 (11.16) A (X=O)、俘精酰亚胺 (11.16) A (X=NR) 经紫外线照射后闭环为 (11.16) B，吸收为500～600nm，当用氩离子或氦氖激光照射回到 (11.16) A。此类化合物有色态对热相当稳定，重复使用性能优良。改变取代基使它最大吸收达700nm，有可能用作半导体激

光可擦式记录介质。

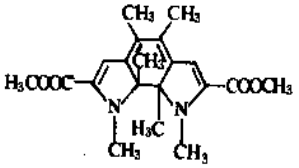


(11.16)A 无色　　(11.16)B 红色
X: O, NR　　Y: O, S或NR

(3) 1,2-二芳基乙烯衍生物类[11.36~11.37]　当(11.17) A被紫外线照射闭环成(11.17) B，具有650nm的最大吸收。此类化合物具有良好的光敏性，重复使用性优良，对热稳定性好。



(11.17)A 无色



(11.17)B 蓝色

使用有机色素的DRAW型光盘已进入实用阶段，E-DRAW型光盘仍在研究开发过程中，有机色素在这方面将起重要作用。

12. 能量储存和转换用色素[12.1~12.5]

12.1. 概　述

能量主要包括：光、声、热、磁、电、力等方面，由于不同需要和不同的输送方式及使用条件和产能成本等等，使得人们开始注重于来源广泛，低成本，无污染，使用安全的能源开发和储存以及它们与其它能量形式之间的转换方面的研究，并已在这方面取得了巨大的成果。近年来，世界各国已将研究焦点转移到有机材料，尤其是在太阳能的利用方面，广泛采用有机材料制成光电转换、光磁转换等应用器件。在有机材料中，有机色素特别引人注目，因为有机色素分子在紫外，可见甚至红外区域对光具有强烈的吸收作用，这是进行光能储存和转换的前提。加上有机色素分子结构的可调整性从而容易改善其光谱特性，在有机溶剂中的溶解性以及成膜特性等，因而吸引了大批研究者去研究光能储存和转换用的有机色素。

作为能量储存的方式之一，当今发达国家已在利用电解水产生氢气而储存之，需要时将氢气燃烧放出大量热能及生成水，这种能源不产生任何污染。在光电转换和电解水的过程中，有机色素的加入可以提高转换效率。

12.2. 光能储存及转换用色素

地球每年吸收的太阳能为5.4×10^{24}J左右，这数字相当于目前世界上所有使用能源的30000倍，因而如何利用这种能源是摆在当今人类面前的现实问题。太阳能的利用主要包括：太阳能转换为电能——太阳能电池；太阳能转换为化学能；太阳能的储存与利用等等。

12.2.1. 太阳能电池用色素

太阳能电池的应用研究是考虑到太阳能取之不尽，其成本与大规模传统的燃料发电相比要经济得多，而且对于动植物生态环境的保护有着深远的意义。太阳能电池在太空中应用的成功是众所周知的，近几年，这项技术的应用愈加普及化、商品化，然而，伴随出现的问题是这些由无机材料制成的太阳能电池成本较高。对于有机材料光电性质的研究开始于50年代，发展至今，有机光伏电池的太阳能转换效率已从10^{-6}%提高到1%左右。由于有机分子结构的可调整性，使得改善光电流等参数及制备低成本光伏电池成为可能。关于有机物的研究对象，近年来人们较为集中在斑岩晶状型材料，这是因为：

(1) 这些化合物易制备和提纯，且较为稳定；

(2) 它们一般具有较深的色彩（酞菁为特殊情况）；

(3) 多晶薄膜易于真空喷镀，并在空气中稳定，分子环的平面性使固态结构具有自我取向的趋势；

(4) 这些分子固体的半导体性能显著；

(5) 其基态和激发态易与适当试剂发生氧化还原反应，这不仅是通过有机环的π体系，而且还要通过中心络合物金属的氧化态的变化来进行。

许多半菁（merocyanine）染料，份菁、酞菁染料及方酸染料等都具备以上特点，是人们经常研究太阳能转换为电能所用的色素分子。图12.1是典型的有机色素太阳能电池器件的剖面图[12.3,12.4]。

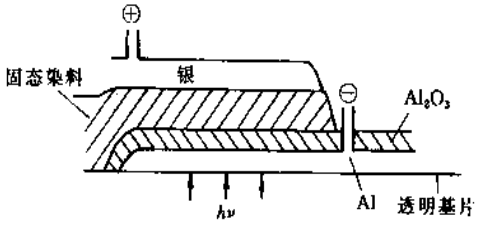


图12.1　有机色素太阳能电池器件剖面图

利用有机色素制作的光电化学电池的典型剖面图见图 12.2。

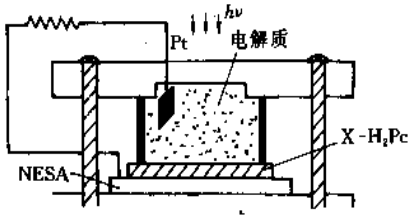
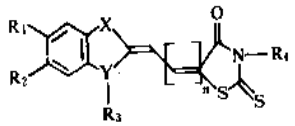


图 12.2　电化学电池典型剖面图

已研究过的有机色素分子大致有以下几种。

(1) 部花青类色素 (merocyanine colours)　见表 12.1。

表 12.1　部花青类色素

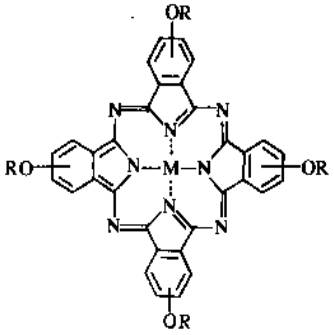


R_1	R_2	R_3	R_4	X	Y	n	CAS 登录号
H	H	Et	Et	S	N	0	[3377-05-7]
H	H	Et	Et	S	N	1	[3568-36-3]
H	H	Et	Et	S	N	2	[20185-07-3]
H	H	Et	Et	S	N	3	[36652-36-5]
H	H	Et	Et	O	N	1	[25962-05-4]
H	H	Et	Et	Se	N	1	[36591-13-6]
H	H	Et	H	S	N	1	[13416-14-3]
H	H	Et	NH_2	S	N	1	[88454-35-7]
H	H	Et	CH_2CH_2OH	S	N	1	[88454-24-4]
H	H	Et	CH_2CO_2H	S	N	1	[25962-03-2]
H	H	Et	$CH_2CH_2CO_2H$	S	N	1	[74833-88-8]
H	Cl	Et	CH_2CO_2H	S	N	1	[88454-34-6]
Cl	H	Et	CH_2CO_2H	S	N	1	[88454-29-9]
H	NO_2	Et	Et	S	N	1	[16368-56-2]
OCH_3	OCH_3	Et	CH_2CO_2H	S	N	1	[88454-19-7]

(2) 酞菁色素 (phthalocyanine colours)　见表 12.2。

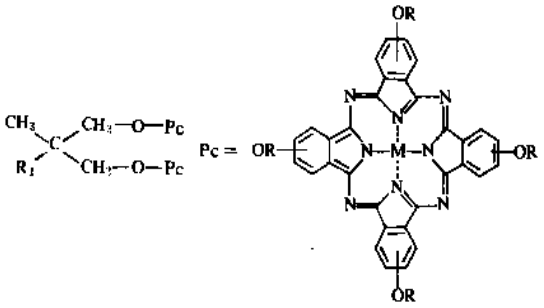
(3) 双核酞菁色素 (binuclear phthalocyanine colours) 见表 12.3。

表 12.2　酞菁色素

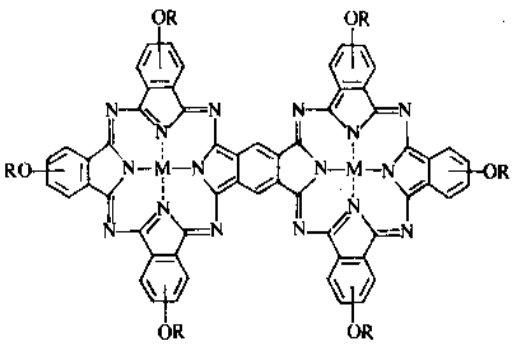


R	M	CAS 登录号
$(CH_3)_3CCH_2$—	H_2	[93673-00-8]
$(CH_3)_3CCH_2$—	Co	[93581-77-2]
$(CH_3)_3CCH_2$—	Zn	[93581-78-3]
$(CH_3)_3CCH_2$—	Cu	[93581-76-1]
$(CH_3)_2CHCH_2$—	H_2	[96917-82-7]
$(CH_3)_2CHCH_2$—	Cu	[97093-82-8]
$(CH_3)_2CH$—	Co	[97093-80-6]
$(CH_3)_2CH$—	Zn	[97093-81-7]
$(CH_3)_2CH$—	Cu	[97093-79-3]

表 12.3　双核酞菁色素



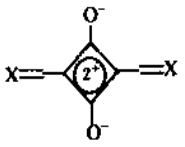
R	R_1	M	CAS 登录号
$(CH_3)_3CCH_2$—	CH_3	H_2	[93673-05-3]
$(CH_3)_3CCH_2$—	CH_3	Co	[93581-80-7]
$(CH_3)_3C-CH_2$—	CH_3	Cu	[93581-79-4]
$(CH_3)_3C-CH_2$—	CH_3CH_2	H_2	[93673-06-4]
$(CH_3)_3CCH_2$—	CH_3CH_2	Co	[97251-73-5]

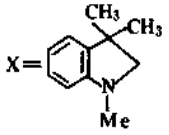


R=$(CH_3)_3CCH_2$—, M=H_2, [112344-50-0]

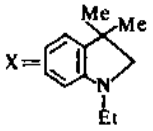
R=$(CH_3)_3CCH_2$—, M=Co, [112360-35-7]

(4) 方酸色素 (squarylium Colours)

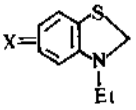




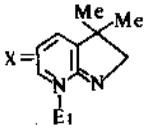
[12243-46-8]



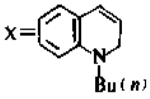
[88475-75-6]



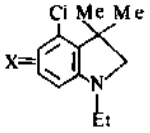
[43134-05-0]



[88475-79-0]



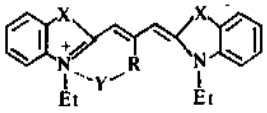
[88475-77-8]



[88475-80-3]

(5) 菁类色素 (cyanine colours)　见表 12.4。

表 12.4 菁类色素

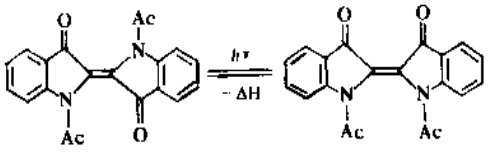


R	Z	Y	CAS 登录号
Me	S	Br	[1745-32-0]
Me	S	I	[3065-79-0]
SMe	S	I	[85758-88-9]
Me	Se	Br	[24687-31-8]
Me	Se	I	[7310-87-4]

在所研究的给电子+受电子体发色团染料中，光伏效应有显著的取代基效应，通常给电子基代入到给电子体上有利于光伏效应，而吸电子基则相反，光电量子效率随给电子杂环的碱性减弱或受电子体杂环的受电子强度减弱而提高，且随分子的离子势减小而光电量子效率增大。方酸染料的量子效率也是随杂环碱性降低而增大。酞菁类色素是一类特殊的化合物，尤其是双核酞菁 (3) 在太阳能光电转换方面有一定的研究意义，因为这些多核化合物会发生分子内的电荷转移或能量转移，其光谱性能、光电异性能及在能量存贮方面与单核化合物有很大差异，这类化合物应用于信息存贮、记录材料方面的情况请参阅有关章节。另外，以叶绿素(chlorophyll)的各种形态制成不同的器件，也产生较高的光电转换效率，双游离基(叶啉)$^{-}$-(醌)$^{+}$的光能存贮与转换性能也已研究。

12.2.2. 光能转换为化学能

化学反应作为一种储能，换能的途径是有一定限制的，首先化学反应必须是可逆的，反应速度快，放出大量的反应热，其次是化学安定性好，安全无毒，无污染，成本低廉。大部分储能的光化学反应是利用分子结构的顺反异构体这一特征的，比如：



反式　　顺式

[2533-03-1]　　[2533-01-9]

从反式转化为顺式的过程需要光辐射，因而是个光能储存过程，在一定条件下，顺式转化为反式而放出热能。

12.3. 太阳热能利用系统中的色素

工业上大多直接利用热能，然而太阳热能必须经过储存和转换而加以利用，主要原因有以下几个方面：

(1) 太阳热能较为分散，须集中化才能够被利用；

(2) 人们需要利用时间差调节太阳热能的使用。比如冬季和夜间所需热能要依据夏季和白昼所储存的太阳热能而调节使用。

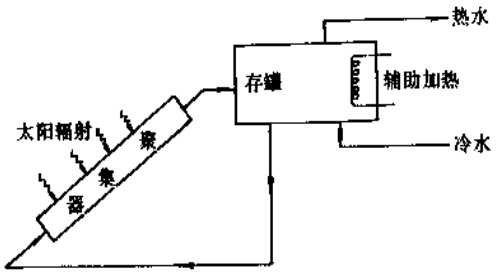


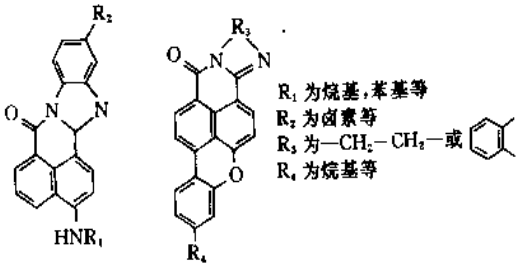
图 12.3 太阳能热水系统

(3) 必须将不均匀的太阳热能转换成均匀而稳定的一种能源。太阳热能随时间季节和气候的变化而成为非均匀的形式，储存与转换将解决这个问题。

(4) 在能源短缺、超负荷运行时，今储藏的太阳热能可作为一种应急能源。

在日照时间长的地区，利用太阳热能的系统很多，较典型的是热水系统，如图 12.3 所示。

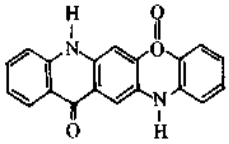
在太阳光聚集器的材料选择方面必须利用色素，以增加太阳热能的聚集效率。为使热水系统中的水不受污染，一般采用高聚物为热水系统的热水管（器）材，而在高聚物中掺杂色素，如：



制成荧光太阳能聚集器，它利用色素分子的荧光辐射，将以各个方向入射的太阳光聚集到一个特定的方向上，最大限度方便地利用太阳能（不必随时间变化而不断地正对着太阳），这类聚集器也是太阳光电转换装置的辅助设备。

12.4. 电能储存和转换用色素

这方面主要指利用电能电解水溶液而产生氢气，压缩氢做为一种化学能输运、储存，需要时燃烧氢放出大量热能和水。这种能源利用具有无污染的特点。色素在这种系统中的作用是作为一种敏化剂，与电解氢的化学池另一溶液组成电子给体-受体或者称为氧化还原体系，提高产生氢的效率。比如吖啶橙：



[C.I. 颜料紫 19]
CAS [1047-16-1]

与 EDTA（乙二胺四乙酸）溶液组成一个化学池，可以大大提高氢的光生成效率，因为色素作为敏化剂，其主要作用是调节电化学池的电极电位，有利于电解而产生氢。也可用吖啶黄/EDTA 系统。大多数碱性染料都曾作为这方面研究的对象。

13. 非线性光学用有机色素

13.1. 概　述

1961 年，P. A. Franken 等人[13.1]所做的关于光学二次谐波产生的实验工作标志了非线性光学这个领域的诞生。*他们当时使用红宝石激光束 (694.2nm) 通过石英晶*体，观察到从晶体辐射出紫外光束（3471nm）即倍频效应（辐射光波长是光源波长的二分之一）。实际上，低频电磁波的谐波现象早已被人所了解，按理光学谐波产生也应被察觉，然而一般光源太弱不产生显著的现象。Franken 等人就是采用了激光束解决了这个问题。在这之后，人们发现了大量的非线性光学现象，如光的高次谐波，混频和差频的产生以及光参量振荡等等，这些不仅大大增长了人们有关光与物质相互作用的知识，而且也使光学技术产生了革命性的变化。

每个非线性光学过程都包含两个部分：强光诱导介质的非线性响应，介质以非线性方式调谐光学场。人们不仅要问：是否所有介质都是非线性的？回答是肯定，即使在真空情况下，光子也可通过真空极化而相互作用，只不过在通常的光源下，考虑到光子-光子间散射及真空中其它非线性效应，这种非线性特性极小，很难观察到[13.2]。因此，真空可被认为是线性的。

早期研制的非线性光学材料主要是无机化合物，如铌酸锂 $LiNbO_3$ 等。中国在这方面也取得一定成果，如福建物质结构所研制的偏硼酸钡已达到较高水平。随着光通信技术的发展，无机材料已不能满足新技术的要求，主要原因是其非线性光学活性不够，尤其是常用的低阶次的非线性光学效应不显著。

非线性极化强度和非线性极化率表征了一个介质的稳态非线性光学响应，并支配着波在介质中的非线性传播。在外电场 E 的作用下（E 也可指电磁辐射中的电矢量），介质分子基态偶极矩 μ_g 与激发态偶极矩 μ_e 之差为：

$$\Delta\mu=\mu_e-\mu_g=\alpha E+\beta E^2+\gamma E^3+\cdots \qquad (13.1)$$

其中　α——通常熟悉的线性极化率；

β——平方超极化率，代表二次谐波（SHG）的特性；

γ——三次方超极化率。

对于分子晶体，其宏观非线极化强度 P 可表示成为[13.3]：

$$P=\varepsilon_0\chi^{(1)}E+\varepsilon_0\chi^{(2)}E^2+\varepsilon_0\chi^{(3)}E^3+\cdots \qquad (13.2)$$

式中，ε_0 是自由空间的介电常数，$\chi^{(1)}$，$\chi^{(2)}$和 $\chi^{(3)}$分别为线性、二次和三次非线性极化率。二次谐波产生（second harmonic generation，SHG）是评价光学材料性能的重要参数。

产生二次谐波（SHG）的有机晶体应具备以下特性：(1) 化合物具有高度的共轭体系；(2) 化合物分子结构具有非中心对称性；(3) 化合物分子内部存在着电荷的转移。

与无机材料相比，有机化合物具有较高的非线性光学活性、快速的响应时间以及分子结构可调性等优点，加之半导体激光器的研制成功，代替了体积大，价格贵的 *YAG 激光器，从 80 年代初开始，国际上将有机化合物作*为非线性光学材料的应用研究突飞猛进，比如利用倍频

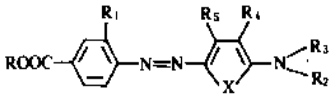
效应将1064nm的红外图象转换成532nm的可视图象。随着激光通信、信息储存、光学图象等方面高科技领域的发展，具有非线性光学特性的有机材料越来越受到广泛的重视。

有机色素以其分子的共轭效应好、分子极性大，尤其是具有给电子-受电子型发色体系的有机色素分子，在非线性光学材料领域中是很有前途的。非线性极化率的测量无论从实验装置还是数据处理都是很复杂的。目前主要有晶体法[13.4]、Kurtz粉末法[13.5]、液体法[13.6]、表面SHG[13.7]法等，各有特点，还没有统一的标准。

13.2. 共轭链状色素

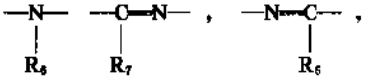
13.2.1. 偶氮染料

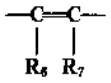
这类染料的化学结构中都有—N=N—，是一类研究较早、较多的非线性光学活性的有机色素，比如1987年，英国ICI公司发表了通式为（13.1）的染料分子[13.8]：



(13.1)

其中，R=H，氨基等；R_1=NO_2，CN，COOY；Y=H，C_1—C_4烷基等；

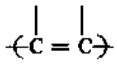
X=S，O， 

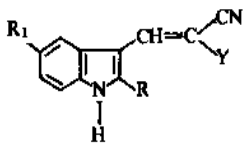


R_2—R_7为H或C_1—C_{30}的直链烷基。

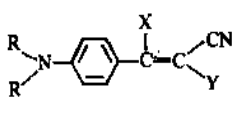
然后，通过染料分子两端亲水性基团—COOR和疏水性基团长碳链烷基的作用，使分子间形成纵向排列，以成膜方式应用。

13.2.2. 多甲川染料

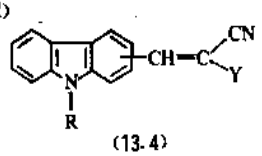
这类染料的结构特点是含有  共轭桥链（甲川链），例如（13.2）、（13.3）、（13.4）[13.9]。



(13.2)



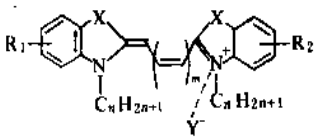
(13.3)



(13.4)

X=H，CN；Y=CN，COOR；R，R_1=烷基，芳基。

其中，有些化合物的SHG达到尿素的25倍，很可能发展成为有应用价值的光学材料。此外，含有多甲川链的菁染料也常常通过接长碳链烷基的改性，被制成薄膜而呈现较高的非线性光学活性，如（13.5）。



(13.5)

X=O，S，Se，—C=N—等；

m=0，1，2，……

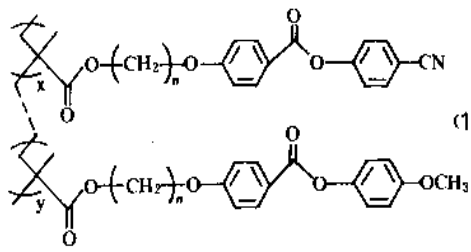
a≥12

Y^-=Cl^-，Br^-，I^-，ClO_4^-等；

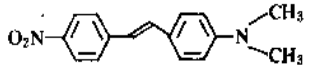
R_1=电子给体，如烷基，卤素，NH_2等；

R_2=电子受体，如NO_2等。

为了进一步提高色素分子的非线性光学活性，人们常常利用液晶高分子在电场下的有方向排列方式，将色素掺入液晶高分子，制成薄膜器件，例如在液晶高分子（13.6）中加入色素分子（13.7）制成的薄膜其SHG活性$X^{(2)}$为3×10^{-9}esu[13.10]。



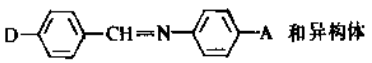
(13.6)



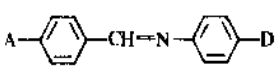
(13.7)

13.2.3. 氮甲川染料

这是一类具有—C=N—结构特征的染料，这种在共轭链上不对称的原子排布，使得这类化合物的非线性光学活性与前两类（13.2.1，13.2.2）不大相同，它们较简单的结构通式为（13.8）和（13.8′）。



(13.8)



(13.8′)

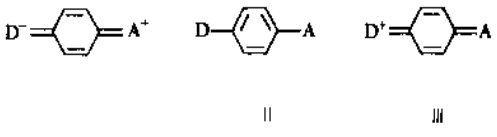
式中D，A分别为电子给体和电子受体基团。

研究表明[13.10]，异构体的非线性光学性质可以有很

大差别，往往是其中一个有很强的倍频效应，而另一个却无。化合物有无SHG，与电子给体（或受体）是连在亚苄基残基上或是连在苯胺残基上并无必然的联系。

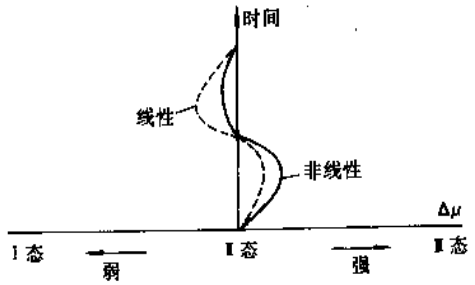
13.3. 给-受体型色素

为了增加非线性光学活性，从结构上就要增加整个分子的极性，在共轭体系上取代电子给体（D）与受体（A）是个很有效的方法，比如（13.9）有以下Mulliken共振态：



(13.9)

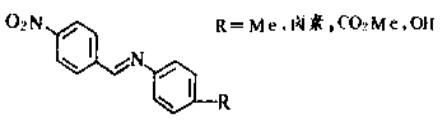
它们的π-电子极化率 $\Delta\mu=\mu_e-\mu_0$ 的分布如下图所示：



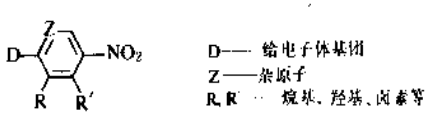
由上可见，非线性的分布是非对称的（线性时为对称分布），因此介质的非线性极化率越大，则光电效应越显著，作为非线性光学材料其性能越优异。

13.3.1. 硝基及亚硝基色素

硝基及亚硝基是很强的受电子体基团，在色素分子共轭体系上取代有NO_2和NO时，使其分子极化率大为提高，增加了非线性光学活性，比如（13.10），其中



(13.10)

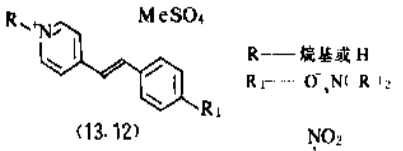


(13.11)

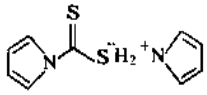
当R是卤素原子时，化合物的SHG信号强度是磷酸二氢钾（KDP）的100倍左右[13.11]。较简单的分子通式如（13.11）。

13.3.2. 氮杂环色素

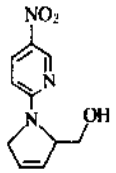
有机色素分子中大多含有N原子，当芳香环上杂原子为N原子时，大多数这类化合物都具有较强的非线性光学活性，比如（13.12）～（13.16）。



(13.12)

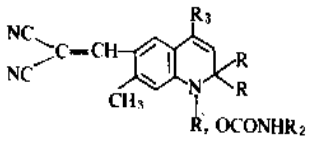


(13.13)

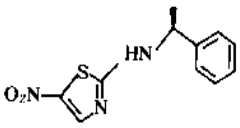


(13.14)

R，R_1，R_2，R_3为烷基等



(13.15)



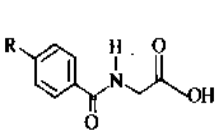
(13.16)

其中（13.15）化合物的SHG系数为10^{-28}esu数量级，倍频效应较强，当化合物（13.12）中R=Me，$R_1=O^-$（没有$MeSO_4^-$）时，倍频系数β可达10^{-27}esu数量级。

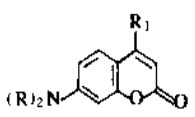
13.4. 杂环、杂原子类

13.4.1. 羰基色素

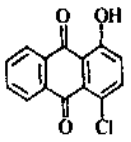
以下是几个典型的用于非线性光学材料的羰基色素（13.17）～（13.20）：



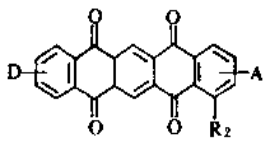
(13.17)



(13.18)



(13.19)



(13.20)

R R₁ 为烷基

R₂ 为长碳链或H

这类色素的基态与激发态偶极矩会有很大差别，使得非线性光学特性更为显著。尤其是（13.20）化合物系列，可通过化学修饰调节其吸收光谱范围及亲水性，使分子定向排列之后，可能呈现出较特别的非线性光学特性及光电转换，磁转换等性能[13.12]。

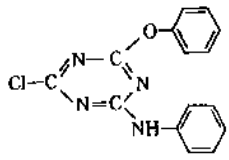
13.4.2. 三氮苯型活性染料

对称三氮苯的结构式（13.21）因核上氮原子的电子



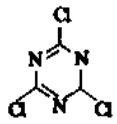
(13.21)

密度较大，为分子的负电荷中心，而相邻碳原子具有较低的电子密度，是分子的正电荷中心，所以当碳原子上联接有其它基团时，会大为改变分子的极化率。三氮苯型活性染料是最早发现的，色谱齐全，种类较多，比如（13.22）：

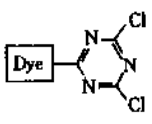


(13.22)

由于三聚氯氰（13.23）上氯原子较活泼，可通过反应联接其它基团或染料（13.24）为非线性光学材料的分子设计及合成提供了一条方便的途径。



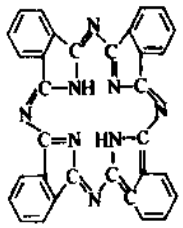
(13.23)



(13.24)

13.4.3. 酞菁染料

由四个吡咯核组成而且有甾状结构的染料，一般分为不含有金属和含有铜、镍、钴等金属两类，母体结构式（13.25）。



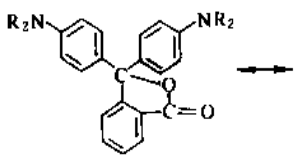
C.I.74100

(13.25)

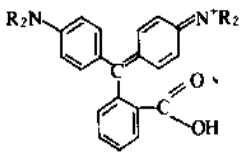
由酞菁衍生可生成各种性能的染料，尤其重要的一点是它们的结构母体与植物中叶绿素母体相似，是一类光敏材料，且光稳定性好。由于这种骨骼大π体系及与金属络合后的特性，可能使这类化合物形成晶体时排列有序，提高非线性光学活性。

13.5. 不对称类色素

这里的不对称类色素主要是指芳甲烷类染料，比如三芳甲烷类（13.26）和（13.27）。其中（13.26）化合



(13.26)



(13.27)

物是一类隐色体，在一定条件下可转变成一类有色化合物，当这些化合物应用于非线性光学领域时，常常利用这一特殊性质，将它们制备成在特殊条件下产生非线性光学活性的材料，比如，（13.26）化合物在一定有机介质（溶剂）中一定温度下转化成另一种非线性光学性能不同的化合物（13.27）。

14. 测试检验用色素

14.1. 概 述

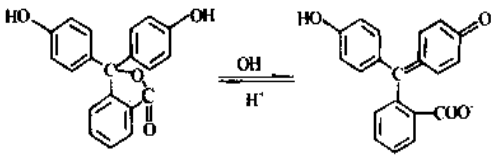
测试检验用色素（见试剂）通称指示剂，是化学试剂中一类别。主要用在容量分析中作为指示终点，也用于直接检测溶液的pH值或气体中某种有毒、有害物质的存在。

指示剂的类别和品种繁多，根据被测物质的要求和分析方法原理不同，指示剂可分为酸碱指示剂、氧化还原指示剂、金属指示剂、吸附指示剂及荧光指示剂等多种。

14.2.　酸碱指示剂

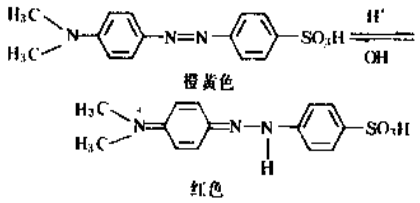
酸碱指示剂（acid-base indicator）一般是弱的有机酸或有机碱，或是它们的盐类。随着介质的 pH 值改变，酸碱指示剂结构发生变化，于是引起颜色的变化，故又称 pH 指示剂。这类物质在结构上具有互变异构体，有共轭酸碱对的性质，彼此处于平衡状态。当介质 pH 值变化时，平衡发生移动，指示剂或失去质子由酸式转化为碱式；或得到质子由碱式转化为酸式，从而发生颜色变化。常用酸碱指示剂见表 14.1。

（1）酚酞



无色（中性和酸性溶液）　　红色（弱碱性溶液 pH=8.0～10.0）

（2）甲基橙



橙黄色

红色

表 14.1　常用酸碱指示剂

指示剂	变色范围 pH	颜　色	
		酸　色	碱　色
百里酚蓝	1.2～2.8	红	黄
甲基红	4.4～6.2	红	黄
中性红	6.8～8.0	红	黄橙
百里酚酞	9.4～10.6	无	蓝

14.3.　氧化还原指示剂

在氧化还原滴定过程中，到达等当点附近时，溶液电位产生突跃。利用某种物质在等当点附近能发生颜色变化，来指示滴定终点，这种物质称为氧化还原指示剂（oxidation-reduction indicator）。表 14.2 为常用氧化还原指示剂。

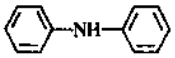
作为氧化还原指示剂的化合物，其本身具有氧化还原性质，多数情况下是可逆的。它们的氧化型和还原型具有不同的颜色。当用氧化剂作标准溶液时，应选用还原型指示剂，而用还原剂作标准溶液时，则选用氧化型指示剂。在氧化还原滴定过程中，指示剂本身以如下电对形式存在：

$$\underset{(\text{I})}{\text{Ind}^{+}} + e \rightleftharpoons \underset{(\text{II})}{\text{Ind}}$$

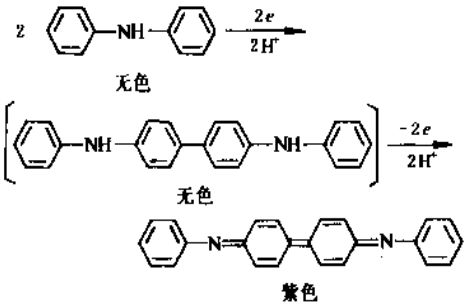
（Ⅰ）和（Ⅱ）具有不同的颜色。

例如：

二苯胺



指示剂作用[14.1]：



无色

无色

紫色

表 14.2　常用氧化还原指示剂

指示剂	$E^{\ominus}$, V（在$[H^+]=1$mol/L 时）	颜　色	
		氧化型	还原型
二苯胺磺酸钠	0.84	紫红	无色
次甲基蓝	0.52	蓝色	无色
邻菲罗啉	1.14	蓝色	红色
靛蓝二磺酸	0.29	蓝色	无色

14.4.　金属指示剂

金属指示剂是络合滴定中测定终点用的指示剂。一般是有机染料，在一定的 pH 值下，可与被测的金属离子生成有色络合物。络合物的颜色与原有机染料颜色不同。此络合物的稳定性较该金属离子与 EDTA 形成的络合物稳定性低。表 14.3 为常用金属指示剂。

在络合滴定过程中，开始滴定时，溶液中大量的金属离子（M）与指示剂（Ind）作用生成有色络合物。随着 EDTA 的滴入，EDTA 逐渐夺取染料金属络合物中的金属离子。到终点时，EDTA 完全夺取原来与指示剂形成络合物的金属离子，释放出指示剂，致使溶液颜色发生变化。

络合滴定过程示意如下：

$$\text{M} + \text{Ind} \rightleftharpoons \text{MInd}$$

$$\text{MInd} + \text{EDTA} \rightleftharpoons \text{M-EDTA} + \text{Ind}$$

例如：

铬黑T (Eriochrome Black T) 是最早用于EDTA滴定中的金属指示剂，直至今天仍是主要的指示剂[14.2]。结构如下：

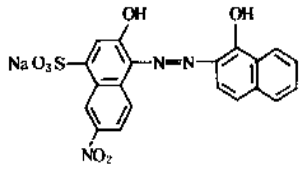


表 14.3 常用金属指示剂

指示剂	离解		
	产物（颜色）		pK
邻苯三酚红	H_4In	（黄色）	3.0
	H_3In	（橙色）	6.5
	H_2In	（红色）	10.0
	HIn	（紫色）	约14
	In	（蓝色）	—
茜素S	H_2In	（黄色）	5.5
	HIn	（红色）	11.0
	In	（紫色）	—
邻苯二酚紫	H_4In	（红色）	0.3
	H_3In	（黄色）	7.83
	H_2In	（紫色）	9.76
	HIn	（红紫色）	12.5
	In	（蓝色）	—

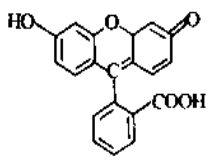
14.5. 吸附指示剂

吸附指示剂又称沉淀滴定指示剂，是一种有机染料，在沉淀滴定过程中，这种有色化合物被沉淀固体粒子表面吸附（或解吸）时，引起该物质物理化学特性的改变，导致颜色的改变[14.3]。常用吸附指示剂见表14.4。

吸附指示剂的概念最早由K. Fajans[14.4]提出，近年来E. Singh在这方面做了许多工作[14.5]。

例如：

荧光黄（fluorescein）



用硝酸银标准溶液滴定Cl^-离子时，用荧光黄作指示剂。在等当点以前，溶液中有过量的Cl^-离子存在，AgCl粒子表面吸附Cl^-而带负电，指示剂的阴离子不被吸附，此时溶液是黄色的。等当点后，AgCl粒子表面吸附Ag^+而带正电，这时荧光黄阴离子就被吸附，溶液由黄色转变为红色，即为滴定终点。

表 14.4 常用吸附指示剂

指示剂	颜色变化	pH范围	被测定离子
溴酚蓝	黄绿→蓝	乙酸性	Cl^-, I^-
二氯荧光黄	黄绿→红	4～10	Cl^-
曙　红	黄红→深红	2～10	Br^-, I^-, CNS^-
二甲基二碘荧光黄	黄红→深红	中性	I^-

14.6. 荧光指示剂

荧光指示剂(fluorescent indicator)是一类在紫外光下可以产生荧光的物质，随溶液pH值的变化会发生荧光消失或发生颜色变化。在容量分析中利用这一特性指示滴定终点。使用这类指示剂的优点是被滴定的溶液可以是浑浊或是有色的[14.6]。方法简便，快速。常用荧光指示剂见表14.5。

荧光指示剂按化学结构和滴定方法原理不同，可应用于酸碱滴定、氧化还原滴定及沉淀络合滴定等定量分析中。

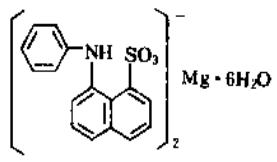
表 14.5 常用荧光指示剂

指示剂	变色范围	荧光变化
曙　红	0～3.0	无荧光－蓝色
二氯荧光素	4.4～6.6	蓝绿－绿色
鲁米诺	6～7	无荧光－蓝色
若丹明6G	酸性介质还原型－氧化型	绿色－无荧光

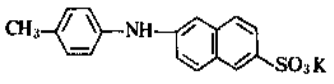
14.7. 环境测试用指示剂

利用某些荧光物质的荧光性能随环境变化而变化的敏感性，用作环境测试指示剂[14.7]。例如下列结构物质：

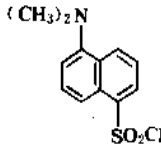
ANS



TNS

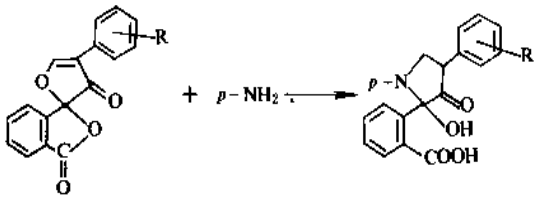


DANS



由于与蛋白质之类的生物高分子化合之间的非共有作用而发生荧光变化，可在水溶性介质中使用。

另一种指示剂本身无荧光，但与蛋白质、氨基酸、多肽等含伯胺化合物作用可产生强烈的荧光。例如荧光胺(Fluorescamine)，作为微量分析用指示剂，测试灵敏度高达 10^{-12}mol 水平[14.8]。其作用原理为：



荧光胺(无荧光)　　蛋白质化合物　　荧光产物

参考文献

[1.1] 大河原信，松岡賢，平嶋恒亮，北尾悌次郎，“機能性色素”，pp. 1～6，pp. 122～124，講談社，1992.

[1.2] 大河原信，北尾悌次郎，平嶋恒亮，松岡賢，“色素ハンドブック”，pp. 3～10，講談社，1986.

[1.3] 程侣柏，《功能染料》，1～2 页，中国化工学会染料学会，1990 年（内部资料）。

[1.4] 陈孔常，染料工业，(4)，13 (1990)。

[2.1] 前田繁雄，精细化学品，**19** (8)，40 (1990).

[2.2] 左藤裕等，染料と薬品，**35** (7)，4 (1990).

[2.3] ファインケシカル，**5**，1/15 (1990).

[2.4] 辛忠、李金诚、杨锦宗，化工进展，(2)，34(1987)。

[2.5] 谢兰景，染料工业，(6)，5 (1988)。

[2.6] 波多野，吉祥，科学と工業，**57** (1)，10 (1983).

[2.7] 杨锦宗，国外学术动态，(6)，77 (1987)。

[2.8] 闫福成、杨锦宗，化工进展，(3)，23 (1988)；JP-Kokai 75124932(1975)，Takao，K. et al. (Japan Ester Co.，Ltd.).

[2.9] ZA 6800323 (1968)，Lin，C.H. (National Cash Register Co.).

[2.10] DE 3008475 (1980)，Hoover，T. E. et al. (Appleton Papers Inc.).

[2.11] 山本謙二，色材協会誌，**54** (6)，355 (1981).

[2.12] DE 2614944 (1976)，Sheldon，F. (NCR Corp.).

[2.13] 公開特許公報　昭 45—4698 (1970)，小林輝雄（富士写真フィルム株式会社).

[2.14] 公開特許公報　昭 43—21199 (1968)，折田道夫（日曹化学工業株式会社).

[2.15] DE 2039848 (1972)，Rehberg，R. et al. (Farbwerke Hoechst AG).

[2.16] 公開特許公報　昭 46—4616 (1971)，飯塚雅夫（保土谷化学工業株式会社).

[2.17] DE 2001864 (1970)，Lin，C. H. et al. (National Cash Register Co.).

[2.18] 公開特許公報　昭 51—23204 (1976)，矢作政吉（新日曹化学工業株式会社).

[2.19] 闫福成、杨锦宗，精细化工，(3)，46 (1990)；傅立民，辽宁化工，(3)，13 (1991)。

[2.20] 孙俭（译），化工新型材料，**15** (11)，33 (1987)。

[2.21] 闫福成、杨锦宗，大连化工，(3)，9 (1988)。

[3.1] 任国度，染料工业，**22** (1)，17 (1985)。

[3.2] GB 2064572 (1981)，Imahori，S. et al. (Mitsubishi Chemical Industries)；*CA*，**95**，124106 (1981).

[3.3] JP 8653361 (1986)，Kato，K. et al. (Mitsui Toatsu Chemical Inc.)；*CA*，**106**，34652 (1987).

[3.4] GB 2041962 (1980)，Koch，G.C. (Timex Corp.).

[3.5] Blackburn，C.，Griffiths，J，*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*，**101**，341 (1983).

[3.6] 公開特許公報　昭 62—138584 (1987)，分元博文等（松下電器産業株式会社).

[3.7] Иващенко，А. В. И др.，Химия Гетероциклических соединении (2)，236 (1982).

[3.8] Иващенко，А. В，и др.，Химия Гетероциклических соединении，(2)，242 (1982).

[3.9] Hung，P. L. K. et al.，*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*，**59**，1 (1980).

[3.10] Inoue，H. et al.，*Bull. Chem. Soc. Jap.*，**45**，1018 (1972).

[3.11] Sharma，B. B. et al.，*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*，**95**，359 (1983).

[3.12] EP 56492(1982)，Ditter，W. et al. (BASF AG).

[3.13] Jones，F. et al.，*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*，**60**，99 (1980).

[3.14] Imazeki，S.，*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*，**140**，119 (1986).

[3.15] EP 54217 (1982)，Blunck，M. et al. (Bayer AG)；*CA*，**97**，218028 (1982).

[3.16] Kumar，A. et al.，*J. Chem. Soc. Perkin Trans.*，**1**，445 (1987).

[3.17] Cognard，J. et al.，*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*，**91**，327 (1983).

[3.18] 王晓丽、王家儒，大连工学院学报，**27** (增刊)，76 (1988)。

[3.19] 孙喜成、任国度，有机化学，**8**，365 (1988)。

[3.20] 孙喜成、任国度，大连工学院学报，**27** (增刊)，87 (1988)。

[3.21] Ivashchenko，A. V. et al.，*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*，**129**，259 (1985).

[3.22] 吴伟、任国度、王家儒，大连理工大学学报，**29**，645 (1989)。

[3.23] Ren，G. D.，Wu，W.，Wang，J. R.，in Yoshida，Z. (eds)，“Chemistry of Functional Dyes”，p. 496，Mita Press，Japan，1989.

[3.24] 吴伟、王家儒、任国度，染料工业，**27** (5)，26

(1990)。
[3.25] Ren, G. D., Yang, X. Q., Wang, J. R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **199**, 1 (1991).
[3.26] Rumyantsev, V. G. et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **94**, 205 (1983).
[3.27] JP 86285259 (1986), Nakamura, K. et al. (Mitsui Toatsu Chemical Inc.); *CA*, **107**, 79479 (1987).
[3.28] JP 87275163 (1987), Nakamura, K. et al. (Mitsui Toatsu Chemical Inc.); *CA*, **108**, 169169 (1988).
[3.29] JP 8830563 (1988), Miura, K. et al. (Mitsubishi Chemical Industies Co., Ltd.); *CA*, **109**, 8031 (1988).
[3.30] JP 8864004 (1988), Miura, K. et al. (Mitsubishi Chemical Industies Co., Ltd.); *CA*, **109**, 130814 (1988).
[3.31] EP 275007(1988), Miura, K. et al. (Mitsubishi Kasei Corp.); *CA*, **109**, 192167 (1988).
[3.32] US 4842781 (1989), Nishizawa, T. et al. (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.); *CA*, **112**, 66884 (1990).
[3.33] JP 8715260 (1987), Ito, N. et al. (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.); *CA*, **107**, 79480 (1987).
[3.34] JP 87197459 (1987), Ito, N. et al. (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.); *CA*, **108**, 114210 (1988).
[3.35] JP 88139948 (1988), Karasawa, A. et al. (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.); *CA*, **109**, 212372 (1988).
[3.36] JP 87—235366 (1987), Ito, N. et al. (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.); *CA*, **108**, 114212 (1988).
[4.1] Albert, A., "Selective Toxicity: The Physico-Chemical Basis of Therapy", 5th ed., pp. 139~141, Chapman & Hall, London, 1973.
[4.2] Zollinger, H., "Colour Chemistry", p. 305, VCH, New York, 1987.
[4.3] Griffiths, J., "Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes", p. 90, Butter & Tanner Ltd., London, 1984.
[4.4] US 2396145 (1946), Askelof, E. E. A. (Aktiebolaget Pharmacia).
[4.5] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 7, p. 822, 1978.
[4.6] Venkataraman, K., "The Chemistry of Synthetic Dyes", vol. Ⅰ, pp. 756~758, Academic Press, New York, 1952.
[4.7] 同 [4.6], vol. Ⅶ, pp. 340~347, 1974.
[4.8] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 5, p. 476, 1978.
[4.9] 四川医学院编,《药物化学》, 294页, 人民卫生出版社, 北京, 1983年。
[4.10] Gordon, P. F., Gregory, "Organic Chemistry in Colour", p. 20, p. 22, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
[4.11] Yoshidaz Kitao, "The Chemistry of Functional Dyes", p. 587, Mita Press, Tokyo, 1989.
[4.12] Dougherty, D. T. J., *Photochem. and Photobiol.*, **46** (4), 569 (1987).
[4.13] Zhou, C., Mitanesi, Jorl, G., *Photochem. and Photobiol.*, **48** (3), 487 (1988).
[4.14] Valdes-Aguileri, P., Cincatta, L. et al., *Photochem. and Photobiol.*, **45** (2), 337 (1987).
[4.15] 蔡怀新、陈暨耀等, 生物化学及生物物理学报, **20** (6), 562 (1988)。
[4.16] Lenzoff, C. C. et al., *Photochem. and Photobiol.*, **46** (2), 279 (1987).
[4.17] Ali, H. et al., *Photochem. and Photobiol.*, **47** (5), 705 (1988).
[4.18] Pawers, S. V., in "Proceeding of the SPIE: New Directions in Photodynamic Therapy", vol. 847, p. 74, 1987.
[5.1] Horobin, R. W., "Histochemistry —— An Explanatory Outline of Histochemistry and Biophysical Staining", p. 42, Guatav Fischer, Stuttgart and Butte Worths, London, 1982.
[5.2] Zollinger, H., "Colour Chemistry", p. 306, VCH, New York, 1987.
[5.3] Hugo, W. B., Rusell, A. D., "Pharmaceutical Microbiology", p. 5, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1977.
[5.4] 张龙翔、张庭芳、李令媛,《生化实验方法和技术》, 101页, 高等教育出版社, 北京, 1985年。
[5.5] Smith, L. M., *Nature*, **321** (6071), 674 (1988).
[5.6] Stewart, W., *Nature*, **292** (5818), 17 (1981).
[5.7] G. G. 吉尔鲍特著, 缪辉南、陈石根译,《酶法分析手册》, 94页, 106页, 143页, 157页, 上海科学技术出版社, 上海, 1983年。
[5.8] Griffiths, J., *J. S. D. C.*, **104** (11), 416 (1988).
[5.9] Cloins, Y. D., Atkinson, T., Bruton, C. J., Lowe, C. R., "Reactive Dyes in Protein and Ensyme Technology", p. 33, Stockton Press, New York, 1987.
[5.10] Koppevschlager, G. et al., *Adv. Biochem.*, **25** (2), 101 (1982).
[5.11] 杨利、高昆玉, 染料工业, (5), 1 (1989)。
[5.12] 郑榕岚等, 生物化学及生物物理进展, **15** (1), 45 (1988)。
[5.13] Gao Kunyu, Yan Li, et al., *Biotechnology Technique*, **5** (4), 259 (1991).
[5.14] Lowe, C. R., *Biotech. Bioeng.*, **30** (10), 621 (1987).
[6.1] Brown, G. H., "Photochromism", Wiley-Interscience, New York, 1971.
[6.2] Meer, E. T., *Ann. Chem.*, **181**, 1 (1876).
[6.3] Marckwald, W., *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **30**, 140 (1899).
[6.4] Lewis, C. N., Lipkin, D., Magel, T. T., *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 3005 (1941).
[6.5] *Chem. Abstr.*, **70**, 72511 (1968).

[6.6] Hart, R. J., Heller, H. G., *J. Chem. Soc. Perkin* I, 2227 (1975).
[6.7] Вешенко, С. И. и др., Изв. Акад. Наук СССР Сер. Хим., 646 (1978).
[6.8] 富岡秀雄，染料と薬品，**33**，294 (1988).
[6.9] Muszkat, K. A., Fischer, E., *J. Chem. Soc.*, 662 (1967).
[6.10] Shinkai, S. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 1960 (1982).
[6.11] Gegiou, D., Muszkat, K. A., Fischer, E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 3907 (1968).
[6.12] Bail, P., Nicholls, C. H., *Dyes, Pigm.*, **6**, 13 (1985).
[6.13] Wyman, G. M., Brode, W. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1487 (1951).
[6.14] Jacques, P., *Dyes Pigm.*, **5**, 351 (1984).
[6.15] Santiago, A., Becker, R. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 3654 (1968).
[6.16] Hayashi, T., Maeda, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 2990 (1967).
[6.17] 中澄博行，染料と薬品，**34**，319 (1989).
[6.18] Fox, M. A., Voynict, T. A., *J. Org. Chem.*, **46**, 1235 (1981).
[6.19] Schmidt, R., Drews, W., Brauer, H. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 2791 (1980).
[6.20] Fischer, E., Hirshberg, Y., *J. Chem. Soc.*, 4522 (1952).
[6.21] 市村国宏，工業材料，**31** (9)，27 (1983).
[6.22] 安藤栄司，高分子，**38**，290 (1987).
[6.23] Phillips, J. P., Muller, A., Przystal, F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4020 (1965).
[6.24] Guglielmetti, R., Pretelli, E., Metzger, J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2812 (1967).
[6.25] Guglielmetti, R. et al., *J. Chim. Phys. Phys. -Chim. Biol.*, **65**, 454 (1968).
[6.26] FR 1450583 (1966).
[6.27] FR 1451332 (1966).
[6.28] Dürr, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 413 (1989).
[6.29] 鴨川博美，染料と薬品，**34**，100 (1989).
[6.30] US 4215010 (1980); 4342668 (1982).
[6.31] EP 134633 (1984).
[6.32] EP 115201 (1984).
[6.33] Stobbe, H., *Chem. Ber.*, **37**, 2236 (1904).
[6.34] Hart, R, J., Heller, H. G., *J. Chem. Soc. Perkin* I, 2227 (1975).
[6.35] GB 1600615 (1981).
[6.36] 入江正浩，工業材料，**31**，65 (1983).
[6.37] 入江正浩，化学と工業，**41**，49 (1988).
[6.38] Huffman, K. R. et al., *J. Org. Chem.*, **33**, 3469 (1968).
[6.39] Huber, J. R., Wild, U., Günthard, H. H., *Helv. Chim. Acta.*, **50**, 589 (1967).
[6.40] Boekelheide, V. et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1695, 1704, 1709 (1967).
[6.41] Brauer, H. D., Drews, W., Schmidt, R., *J. Photochem.*, **12**, 293 (1980).
[6.42] 井口洋夫，機能材料，(8)，59 (1983).
[6.43] 入江正浩，高分子，**33**，566 (1984).
[6.44] 入江正浩，高分子，**36**，342 (1987).
[6.45] Scharf, H. D. et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 652 (1979).
[6.46] JP Kokai 8478721 (1984), 8478722 (1984).
[6.47] King, D. E., *Chem. Brit.*, **4**, 107 (1968).
[6.48] GB 2104539 (1983), 2142011 (1985).
[6.49] Eich, M., et al., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **8**, 59 (1987).
[6.50] Cabrera, I., Krongauz, V., Ringsdorf, H., *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **26**, 1178 (1987).
[6.51] 入江正浩，機能材料，(9)，11 (1987).
[6.52] 森本和久，安藤栄司，高分子，**38**，354 (1989).
[6.53] 森中 彰，吉田卓史，舩越宣博，染料と薬品，**32**，283 (1987).
[6.54] 市村国宏，繊維と工業，**40**，97 (1984).
[7.1] 谢兰景，染料工业，(6)，5 (1988)。
[7.2] Van Ocrty, M. J. M., *J. Chem. Education*, **65** (1), 84 (1988).
[7.3] 刘瑞蓝、王答琪等，有机化学，**2**，132 (1987)。
[7.4] JP-Kokai 85152586(1985), Yoshikawa, K., Fukuo, H., Kuroda, J. (Sakura Color Products Corp.).
[7.5] JP-Kokai 85173028 (1985), Shibahashi, Y. et al. (Pilot Ink Co.).
[7.6] JP-Kokai 87156355 (1987), Kito, T. et al. (Pilot Ink Co,).
[7.7] JP-Kokai 8616980 (1986), Kuroda, Y. (Sakura Color Products Corp.).
[7.8] JP-Kokai 8602786 (1986), Shilakashi, Y. et al. (Pilot Inle Co.).
[7.9] JP-Kokai 85184586(1985), Yoshikawa, K., Fukuo, H., Kuroda, Y. (Sakuna Color Products Corp.).
[7.10] JP-Kokai 8833491 (1988), Kito, T., Nakasuji, K. (Pilot Ink Co.).
[7.11] JP-Kokai 8558481 (1985), Shimizu, G., Kamata, K., Suefuku, S. (Matsui Shikiso Kagaku Kogyosho Co.).
[7.12] JP-Kokai 8773992 (1987), Takasaki, S. (Tanaka Chem. Ind. Co.).
[7.13] CA 1025200(1978), Norikazu, N. et al. (Pilot Ink Co.).
[7.14] 田中真人，細貝和彦，山田知顕，色材協会誌，**61** (10)，543 (1988).
[7.15] 银波，涂料工业，(63)，55 (1981)。

[7.16] 刘秀芳，涂料工业，(87)，54 (1985)。
[7.17] US 4667869 (1987)，Cydzik，E. A. (Raychem. Corp.)。
[7.18] PL 121412 (1982)，Silezin，W. et al. (Komfinat Opakowan Blaszanych Lekkich "Opakomet")。
[7.19] JP-Kokai 8276072 (1982)，(Matsui Shikiso Kagaku Kogyoshi Co.)。
[7.20] JP-Kokai 87184114 (1987)，Kanbara，Y. et al. (Kanegafuchi Chem. Ind. Co.，Matsui Shikiso Chemical Co.)。
[7.21] DE 3602805 (1986)，Shilahashi，Y. et al. (Pilot Ink Co.)。
[7.22] JP-Kokai 87117879 (1987)，Nozaki，S.，Fujikashi，S. (Nippon Canlide Industries Co.)。
[7.23] JP-Kokai 87122750 (1987)，Kusufuji，Y.，Kuyama，S. (Toray Industries Inc.)。
[7.24] JP-Kokai 87122751 (1987)，Kusufuji，Y.，Kuyama，S. (Toray Industries Inc.)。
[7.25] US 4666949 (1987)，Shimizu，G. et al. (Matsui Shikiso Chemical Co.)。
[7.26] EP 42285 (1981)，N. V. Raychem，S. A. (De Blauwa，Francies J. A. M. C.)。
[7.27] JP-Kokai 87206082 (1987)，Shimizu G. et al. (Matsui Shikiso Chemical Co.)。
[7.28] JP-Kokai 86237684 (1986)，Morinaka，A. et al. (Nippon Telegraph and Telephone Public Corp.)。
[7.29] JP-Kokai 86237685 (1986)，Morinak，A. et al. (Nippon Telegraph and Telephone Public Corp.)。
[7.30] JP-Kokai 86239444 (1986)，Morinak，A. et al. (Nippon Telegraph and Telephone Public Corp.)。
[8.1] US 2297691 (1941)，Carlson，C. F.；US 2357809 (1944)，Carlson，C. F.。
[8.2] 特許公報 昭55—42380 (1980)。
[8.3] 村山徹郎，色材協会誌，61 (5)，287 (1988)。
[8.4] DE 3901099 (1990)，Emoto，Kazuhiro，Haino，Kozo (Mitsubishi Paper Mills，Ltd.)。
[8.5] JP-Kokai 89164954 (1989)，Tamura，Hiroshi et al. (Ricon Co.，Ltd.)。
[8.6] DE 3841207 (1989)，Kuroda，Masami et al. (Fuji Electric Co.，Ltd.)。
[8.7] FR 2626089 (1989)，Miyazaki，Hajime et al. (Canon K. K.)。
[8.8] JP-Kokai 8976061 (1989)，Miyazaki，Hajime et al. (Canon K. K.)。
[8.9] Sakamoto，M.，Miyazaki，S.，Sato，T.，Ehashi，S.，"Chemistry of Fuctional Dyes"，p. 211，Mita，Japan，1989.
[8.10] JP-Kokai 9093471 (1990)，Shimizu，Hideko (NEC Corp.)。
[8.11] JP-Kokai 9023360 (1990)，Hirose，Hisahiro et al. (Konica Co.)。
[8.12] 范如霖、蒋松春、米正华，华东化工学院学报，11 (4)，337 (1985)。
[8.13] 公開特許公報 平2—109054 (1990)。
[8.14] Schlosser，E. G.，*J. Appl. Photo. Eng.*，4，118 (1978)。
[8.15] Qian，X. H.，Zhu，Z. H.，Chem，K. C.，*Dyes and Pigments*，11，13 (1989)。
[8.16] 片桐一春，小口芳弘，高須義雄，日本化学会誌，387 (1986)。
[8.17] Borsenberger，P. M.，Hoesterey，D. C.，*J. Appl. Phys*，51，4248 (1980)。
[8.18] DE 3908689 (1989)，Kuroda，Masami et al. (Fuji Electric Co. Ltd.)。
[8.19] JP-Kokai 89106070 (1989)，Sakai，Eiichi et al. (Konica Co.)。
[8.20] JP-Kokai 89147550 (1989)，Suzuki，Shinichi et al. (Konica Co.)。
[8.21] JP-Kokai 89142641 (1989)，Kamisaka，Tomosumi et al. (Fujitsu Ltd.)。
[8.22] JP-Kokai 89170945 (1989)，Kuroda，Masami et al. (Fuji Electric Co.，Ltd.)。
[8.23] JP-Kokai 89226869 (1989)，Takashita，Katsushige (Sanshin Chemical Industry Co.，Ltd.)。
[8.24] JP-Kokai 89118845 (1989)，Fukazawa，Masato et al. (Hitachi Chemical Co.，Ltd.)。
[9.1] Vincett，P. S.，in Meyers，Robert，A. (eds)，"Encyclopedia of Physical Science and Technology"，vol. 10，pp. 485～495，Academic Press，Inc. Orlando，1987.
[9.2] JP-Kokai 8771966 (1987)，Ide，Noriaki et al. (Ricon Co.，Ltd.)。
[9.3] JP-Kokai 87255958 (1987)，Oshima，Tetsuya et al. (Nippon Synthetic Chemical Industry Co.，Ltd.)。
[9.4] JP-Kokai 8715560(1987)，Ochida，Mitsuru et al. (Canon K. K.)。
[9.5] JP-Kokai 8794856(1987)，Kawagishi，Yoji et al. (Orient Chemical Industries，Ltd.)。
[9.6] JP-Kokai 87163061(1987)，Otsuka，Kyoto et al. (Kuraray Co.，Ltd.)。
[9.7] JP-Kokai 87218968 (1987)，Tanaka，Katsuhiko (Canon K. K.)。
[9.8] JP-Kokai 8710656 (1987)，Yamada，Jun et al. (Mitsubishi Paper Mills，Ltd.)。
[9.9] DE 3604827(1987)，Harmisch，Horst，Raue，Roderich (Bayer AG)。
[9.10] JP-Kokai 873259(1987)，Kawagishi，Yoji et al. (Orient Chemical Industries，Ltd.)。
[9.11] JP-Kokai 8762370 (1987)，Tanaka，Katsuhiko et al. (Canon K. K.)。
[9.12] JP-Kokai 8766266 (1987)，Tanaka，Katsuhiko

(Canon K. K.).
[9.13] JP Kokai 90207273(1990), Yushina, Heihachi et al. (Mitsubishi Kasei Corp.).
[9.14] JP Kokai 9005073(1990), Iwanari, Yoshikazu et al. (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.).
[9.15] JP-Kokai 90264966(1990), Yushina, Heihachi et al. (Mitsubishi Kasei Corp.).
[9.16] JP-Kokai 90207272(1990), Yushina, Heihachi et al. (Mitsubishi Kasei Corp.).
[9.17] ファインケミカル, (12.15), 28～29 (1985).
[10.1] Sorokin, P. P. et al., *IBM J. Res. Develop.*, **10**, 162 (1966).
[10.2] Schafer, F. P. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **9**, 306 (1966).
[10.3] Spaeth, M. L. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **24A**, 280 (1967).
[10.4] Stepanov, B. I. et al., *J. Appl. Spect.*, **7**, 116 (1967).
[10.5] Schafer, F. P. et al., *Phys. Lett.*, **24**, 280 (1967).
[10.6] Kotzubanov. V. D. et al., *Opt. Spectrosc.*, **25**, 406 (1968).
[10.7] Maeda, M., "Laser Dyes", Academic Press Inc., 1984.
[10.8] 片山幹郎, "レーザー化学 (I)", p. 197, 裳华房.
[10.9] 前田三男, レーザー研究, **17** (11), 759 (1989).
[10.10] Schafer, F. P., "Dye Lasers", 2nd ed., Springer Verlag, 1978.
[10.11] Mulders, J. J. L. et al., *Optics Commun.*, **54** (5), 295 (1985).
[10.12] F. T. 阿雷克、E. D. 舒尔茨—杜波依斯著;《激光手册》翻译组译,《激光手册》, 第2分册, 366页, 科学出版社, 北京, 1980年。
[10.13] 森川茂, 色材, **61** (6), 331 (1988).
[10.14] Nair, L. G., *Prog. Quant. Electron.*, **7**, 153 (1982).
[10.15] Zhang, F. G. et al., *Appl. Phys.*, **B26**, 211 (1981).
[10.16] Antonov, V. S. et al., *Appl. Phys.*, **B32**, 9 (1983).
[10.17] 邵子文、岳传华、潘家杏、周一民等, 光学学报, **6** (1), 82 (1986)。
[10.18] Bos, F., *Appl. Optics*, **20** (20), 3553 (1981).
[10.19] Furumoto, H. W., *IEEE J. Quant. Electron*, **QE-6**, 262 (1970).
[10.20] Telle, H. et al., *Opt. Commun.*, **38** (5～6), 402 (1981).
[10.21] Johnston, T. F. et al., *Appl. Optics*, **21** (13), 2307 (1982).
[10.22] Telle, H. et al., *Opt. Commun.*, **38** (5～6), 403 (1981).
[10.23] Marling, J. B. et al., *Appl. Optics*, **13** (10), 2317 (1974).
[10.24] Kato, K., *IEEE J. Quant. Electron*, **QE 11**, 373 (1975).
[10.25] Hammond, P. R., *Opt. Commun*, **29** (3), 331 (1979).
[10.26] Dienes, A., *Appl. Phys.*, **7**, 135 (1975).
[10.27] Webb, J. P. et al., *IEEE J. Quant. Electron*, **QE-11**, 114 (1975).
[10.28] Seilmeier, A., *Opt. Quantum Electr.*, **16**, 89 (1984).
[10.29] Luo, W. M. et al., *Laser Chem.*, **10**, 289 (1990).
[10.30] Kranitzky, W. et al., *Opt. Commun.*, **36** (2), 149 (1981).
[10.31] Pliand, H. J., *Appl. Phys.*, **B32**, 53 (1983).
[10.32] 佐佐木孝友, 小河秦輔, レーザー研究, **3**, 104 (1975).
[10.33] Reynolds, G. A. et al., *J. Org. Chem.*, **42**, 885 (1977).
[10.34] Ruddock, I. S. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **29**. 296 (1976).
[10.35] 陈文驹、张桂蓝、徐晨, 物理化学学报, **2**(5), 400 (1986)。
[10.36] 白国强编著,《染料激光技术现状》, 北京光电技术研究所, 北京, 1980年。
[10.37] 前田三男, レーザー研究, **17** (11), 2 (1989).
[10.38] Schafer, F. P., *Laser Chem.*, **3**, **265** (1983).
[11.1] 侯印春、王福熹、中国激光, **12** (2), 705 (1985)。
[11.2] Kuder, J. E., *J. Imaging Technology*, **12** (3), 140 (1986).
[11.3] 藤木昌樹, 佐藤義一, 色材, **61** (4), 215 (1988).
[11.4] 梅原正彬, 安倍通治, 大庭秀章, 有機合成化学, **43** (4), 334 (1985).
[11.5] Oba, H. et al., *Appl. Optics*, **25**(22), 4023(1986).
[11.6] Nakazumi, H., *J. Soc. Dyers Colour*, **104**, 121(1988).
[11.7] Kuder, J. E., *J. Imaging Sci.*, **32**, 51 (1988).
[11.8] 国兼真, 梅原正彬, 安倍通治, 表面科学, **8** (4), 33 (1987).
[11.9] 公開特許公報 昭59—202892 (1984), 大庭秀章, 安倍通治 (リコー株式会社).
[11.10] 公開特許公報 昭60—78787 (1985), 佐藤勉, 大庭秀章 (リコー株式会社).
[11.11] 公開特許公報 昭62—36469 (1987), 佐藤義一, 住谷光圀 (日本化薬株式会社).
[11.12] Nakazumi, H. et al., *J. Soc. Dyers Colour*, **105**, 26 (1989).
[11.13] Shiozaki, H., Nakazumi, H., *J. Soc. Dyers Colour*, **104**, 173 (1988).
[11.14] Kuramoto, N., Asao, K., *Dyes and Pigments*, **12**, 65 (1990).
[11.15] 公開特許公報 昭62—50187 (1987), 佐藤義一,

進藤成人（日本化薬株式会社）.
[11.16] Tuemmler, W. B., Wifdi, B. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3772 (1957).
[11.17] Nakazumi, H., Watanabe, S., Chem. Lett. 16, 1039 (1989).
[11.18] 公開特許公報 昭61—152685 (1986)，黒岩顕彦，南波憲良（テイーデイーケイ株式会社）.
[11.19] US 4458004(1983), Tanikawa, K. et al. (Ricoh Co., Ltd.).
[11.20] 公開特許公報 昭61—25886 (1986)，江田恒人（日本化学合成株式会社）.
[11.21] 片山祐三，日本学術振興会第142委員会C部第12回研究会資料，1982.
[11.22] 公開特許公報 昭58—56892 (1983)，谷川清（リコー株式会社）.
[11.23] Hor, A. M., *Thin Solid Films*, **106**, 291 (1983).
[11.24] 公開特許公報 昭59—76296 (1984)，絵所壮太郎（日本電気株式会社）.
[11.25] 公開特許公報 昭60—152566 (1985)，絵所壮太郎（日本電気株式会社）.
[11.26] 公開特許公報 昭62—105690 (1987)，植本和弘，伊藤章（三菱製紙株式会社）.
[11.27] Kuramoto, N., Natsukawa, K., *Dyes and Pigments*, **11**, 21 (1989).
[11.28] 公開特許公報 昭61—167680 (1986)，三浦近衛，尾沢鉄男（三菱化成工業株式会社）.
[11.29] 公開特許公報 昭59—129954 (1984)，片桐一春，小芳弘（キャノン株式会社）.
[11.30] 公開特許公報 昭62—54250 (1987)，吉田卓史，森中彰（日本電信電話株式会社）.
[11.31] 公開特許公報 昭63—268786 (1988)，北口博司，宮坂力（富士写真フイルム株式会社）.
[11.32] Arakawa, S., Kondo, H., Seto, J., *Chem. Lett.*, **12**, 1805 (1985).
[11.33] 公開特許公報 昭60—54388 (1985)，荒川清一，近藤洋文（ソニー株式会社）.
[11.34] 公開特許公報 昭59—122577 (1984)，荒川清一，近藤洋文（ソニー株式会社）.
[11.35] Heller, H. G., *IEE Proc.*, **130**, 1 (1983).
[11.36] 市村国宏，細木明，日本化学会第53回秋季年会講演予稿集Ⅱ，p，621，1986.
[11.37] 公開特許公報 昭63—77876 (1988)，市村国宏，森井尚之（日本檔案技術学院）.
[12.1] Morel, D. L. Stogryn, E. L., Ghosh, A. K. Feng, T., Purwin, D. E., Shaw, R. F., Fishman, C., Bird, G. R., Piechowski, A. P., *J. Phys. Chem.*, **88**, 923 (1984); Piechowski, A. P. Bird, G. R., Morel, D. L., Stogryn, E. L., *J. Phys. Chem.*, **88**, 934 (1984).
[12.2] Leznoff, C. C., Marcuccio, S. M., Greenberg, S., Lever, A. B. P., Tomer, K. B., *Can J. Chem.*, **63**, 623 (1985).
[12.3] Leznoff, C. C., Lam, H., Marcuccio, S. M., Nevin, W. A., Janda, P., Kobayashi, N., Lever, A. B. P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 699 (1987).
[12.4] Inganas, O., Lundstrom, I., *Thin Solid Films*, **85**, 129 (1981); *J. Appl. Phys.*, **54**, 4185 (1983).
[12.5] Qian, X. H. Zhu, Z. H., Chem, K. C., Yin, Q. J., Zhu, G. H., *Material of Physics and Chemistry*, (23), 335 (1989).
[13.1] Franken, P. A., Hill, A. E., Peters C. W., Weinreich G., *Phys. Rev. Lett.*, (7), 118 (1961).
[13.2] Rosen G., Whitmore, F. C., *Phys. Rev.*, **137B**, 1357 (1965).
[13.3] Chemla, D. S., Zyss, J. (eds), "Nonlinear-Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", vol. 1～2, Academic NY, 1987.
[13.4] Francois, G. E., *Phys. Rev.*, **143**, 597 (1966).
[13.5] Kurtz, S. K., Rerry, T. T., *J. Appl. Phys.*, **39**, 3798 (1968).
[13.6] Singer, K. D., Garito, A. F., *J. Chem. Phys.*, **75**, 3572 (1981).
[13.7] Khanarian, G., *Thin Solid Films*, **152**, 165 (1987).
[13.8] EP 220042(1987)Simon Allen, Paul Francis Gordon, Richard Anthony Hann(Imperial Chemical Industries PLC).
[13.9] Uemiya, T., Uenishi, N., Shimizu, Y., Matsuoka, M., "Chem. of Functional Dyes", p. 550, First Intern. Sympo. on Chem. Functional Dyes, Osaka, Japan, 1989.
[13.10] Feichner, J. D., et al., *Appl. Opt.*, **9**, 1716(1970).
[13.11] 秦金贵、戴朝阳、龚晓萍、刘道玉、陈创天、吴柏昌，化学物理学报，**4**，30 (1991)。
[13.12] Almlof, J. E., Feyereisen, M. W., Jozefiak, T. H., Miller, L. L., *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 1206 (1990)；田禾、陈孔常、何月华、庞孝秩，自然杂志，**14**，(10)，797 (1991)。
[14.1] Douglas A. Skoog, Donald M. West, "Fundamentals of Analytical Chemistry".
[14.2] Schwarzenbach, G., *Helv. Chim. Acta.*, (29), 1338 (1946).
[14.3] Douglas, A. Skoog, Donald, M. West, *Analytical Chemistry: an introduction*, 157(1985).
[14.4] Fajans, K., Hassel, O., *Z. Elektrochem.*, (29), 495 (1923).
[14.5] Singh, E., *Z. anal. Chem.*, **283**, 299 (1977).
[14.6] Belcher, R., Nutten, A., "Quantitative Inorganic Analysis", Bullernorth, London, 1955.
[14.7] ファインケシカル，**14** (21)，22 (1985).
[14.8] Stein, S., Boehlen, P. et al., *Biochem. Biophys.*, **155** (1), 203 (1973).

基本参考文献

1. Chamberlain, G. A., *Solar Cells*, **8** 47, (1983).
2. 田禾、黄颂羽、周昌寿，物理化学学报，**4**(3), 314(1988)。
3. 田禾等，华东化工学院学报，**13**(2), 261(1987)。
4. 西田健三，染料と薬品，**28**(3), 2(1983).
5. Morel, D. L. et al., *J. Phys. Chem.*, **88**, 923, 934(1984).
6. Leznoff, C. C. et al., *Can. J. Chem.*, **63**, 623(1985).
7. Leznoff, C. C. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 699 (1987).
8. Inganäs, O. et al., *Thin Solid Films*, **85**, 129(1981); *J. Appl. Phys.*, **54** 4185(1983).
9. Bolton, J. R., *Nature(London)*, **286**, 254(1980).
10. CHEN, K. C. et al., *Materi. Chem. & Phys.*, **23**, 335(1989).
11. Bi, Z. C., *Int. J. Hydrogen Energy*, **9**(8), 717(1984).

gong
汞 Mercury

周子离 长沙有色冶金设计研究院

1. **汞** …… 67
1.1. 概述 …… 67
1.2. 性质 …… 68
1.2.1. 物理性质 …… 68
1.2.2. 化学性质 …… 68
1.3. 汞资源 …… 68
1.4. 生产方法 …… 68
1.4.1. 汞矿石的焙烧（或蒸馏） …… 69
1.4.2. 汞蒸气的冷凝 …… 70
1.4.3. 汞负处理 …… 70
1.4.4. 废气净化 …… 71
1.4.5. 含汞废料的回收 …… 72
1.5. 精炼 …… 72
1.5.1. 粗汞精炼 …… 72
1.5.2. 高纯汞 …… 72
2. **汞齐合金** …… 72
2.1. 钛汞齐 …… 72
2.2. 锌汞齐 …… 73
3. **用途** …… 73
3.1. 医药、颜料行业 …… 73
3.2. 电气、仪器仪表行业 …… 73
3.3. 化工、机械行业 …… 73
3.4. 其它用途 …… 74
4. **规格与分析方法** …… 74
4.1. 质量标准与规格 …… 74
4.2. 分析方法 …… 74
5. **毒性与安全** …… 74
6. **经济状况** …… 75
6.1. 产量 …… 75
6.2. 消费 …… 75
参考文献 …… 76
基本参考文献 …… 76

1. 汞

1.1. 概 述

汞 [7439-97-6]，Hg，在元素周期表中属ⅡB族，是一种银白色的重金属，在常温下呈液态，温度低于熔点时为白色固体，高于沸点时为无色气体。Hg源于拉丁文 *hydrargyrum*，意思是液态银。在自然界中，汞主要以硫化物的形式出现，其种类不少于12种，其中工业价值最高的是硫化汞 [1344-48-5]（含汞86.2%，硫13.8%），呈红色。开采矿石提炼出来的汞金属，称为原生汞，纯度通常大于99.9%，且具有纯净而明亮的外观，在工业上有众多的用途。某些用途需要更纯的汞，可通过蒸馏或电解法制取。

汞和硫化汞很早就被发现并应用于鎏金和炼丹术。在中国战国时，已用汞制作汞齐，用朱砂（丹朱即硫化汞）作为高贵的红色颜料。在《神农本草》、《天工开物》、《名医别录》、《许氏说文》等古代名著中，对水银都有详细的论述，并记述了炼汞技术及设备，俗称“天锅地灶”。

地中海沿岸国家使用汞的历史也比较长久。最早由公元前14世纪希腊哲学家Aristotle记述过，称汞为“液银”。硫化汞也早为人们所知，并用作颜料和装饰品。之后，希腊人Dioscorides介绍了包括蒸馏法在内的提取汞的某些方法。到10世纪末期，混汞法提取金和银已得到普遍应用。

1643年发明了气压表。1720年发明了水银温度计。1799年用雷汞制成了引爆炸药的雷管。1900年以后，人们对汞的物理、化学性质的深入研究，使它在化工、农药、医药、颜料、电器仪表、机械等行业中的用途迅速扩大，特别是1944年汞电池的出现和水银法生产氯碱在工业上的应用，导致了汞消费的大量增加。

1850年以前，世界汞的主要生产国是西班牙、南斯拉夫和秘鲁。以后，意大利和美国迅速发展。19世纪中叶，前苏联、中国和阿尔及利亚为重要生产国。多年来，这些国家汞产量占世界总产量的70%以上。

1.2. 性 质

汞具有许多独特的物理、化学性质，在工业和经济上起着重要的作用。

1.2.1. 物理性质

在各种金属中，汞具有最低的熔点（-38.87℃）和沸点（356.95℃），汽化热也最小，为59149J/a。因此它挥发性很强，20℃时蒸气压达0.1733Pa。但其蒸气压力随温度的变化是不规则的，在0～150℃时的计算公式为：$\lg P=(-3212.5/T)+7.150$；在150～400℃时为：$\lg P=(-3141.33/T)+7.879-0.00019t$；其中$P$为1kPa。汞蒸气有剧毒，在使用时需注意安全与防护。

在0～200℃之间，汞的体积膨胀系数很均匀，又不润湿玻璃，加之密度大，20℃时为13.456kg/m³，故用来制造温度计、气压表及其它测量装置。在液态时，汞的体积膨胀随温度的变化，可由下式计算：

$$V_t=V_0(1+0.18182\times10^{-3}+0.0078\times10^{-6}t^2)$$

汞的原子量很大（200.59），因此比热容极低，为0.1377J/(g·℃)。比热容随温度的变化并不均匀，固态时增加，液态时下降，除了实例外，可用下列方程来确定[1]：

在0～55℃时，$C_p=0.03346-0.000008t$；

在55℃以上时，$C_p=0.033+0.0000005t$

除钒、铁、铌、钽、钨和铬外，汞能溶解许多金属，如钠、钾、银、金、镉、铋、铅等，而形成汞齐合金。这一特性使它在工业上得到很多重要应用。也正因此，盛汞容器需采用钢铁制作。

汞的另一个特性是它具有很高的表面张力，在0℃时为480.3×10⁻⁵N/cm，与水（75.6×10⁻⁵N/cm）相比，要大得多，虽然它的相对密度大，却仍经常保持球形。但许多杂质会强烈地影响汞的表面张力，因此，它的表面状态明显地反映出它的纯度。纯净的汞不润湿和污染玻璃，具有明亮的光泽，在毛细管中，可见到凸形的弯曲面，在这种情况下，汞含有的其它金属杂质一般为0.0001%。

与别的金属相比，汞具有最大的电阻率（95.8×10⁻⁶Ω·cm）和最小的温度系数（0.9×10⁻³）。但汞蒸气是导电的，并放出富有紫外线的光，多种用途的石英灯、水银整流器，便是利用汞的这个性质制造的。

在高温下，汞原子具有一个中子捕集横断面（360×10⁻²⁸m²），可用汞来吸收中子，形成对原子能装置的屏障保护。

1.2.2. 化学性质

汞的蒸气是单原子分子，它的两个价电子很稳定，故与惰性气体的性质有相似之处。与其它元素相比，汞是比较稳定的金属，常温下，不与空气、氮、二氧化碳、一氧化氮、氧气发生化学反应。汞在电位序中是在氢气之后，故不与盐酸或稀硫酸作用，仅与浓硫酸或硝酸反应。在不加热和汞过量的情况下生成亚汞盐，而在加热和酸过量时生成汞盐。汞易与硫作用生成HgS，与氯作用生成$HgCl_2$（升汞）和Hg_2Cl_2（甘汞）。汞一般不与各种碱溶液发生作用。大部分汞化合物有剧毒。

汞的电极电位为0.85V（Hg/Hg^{+2}），除铂和金外，比其它金属都高，因此汞易从它的化合物中被还原出来，或从溶液中被许多别的金属所置换。汞的化合价为+1和+2。

1.3. 汞 资 源

汞在地壳中多呈分散状态，富集为汞矿床的汞，仅占总量的0.02%，且品位很低，一般在1%以下，平均品位为0.5%左右。在自然界中，已知含汞矿物约30种，重要的有12种，通常以硫化物、氯化物和氧化物状态出现，但有工业价值的只有辰砂（δ-HgS）、黑辰砂（α-HgS）、天然汞、硫汞锑矿（$HgS\cdot2Sb_2S_3$）和汞黝铜矿（$Cu_2S\cdot HgS\cdot Sb_2S_3$）等，其中辰砂分布较广。铅锌硫化矿和贵金属矿中也常伴生汞矿物。

世界汞资源分布遍及六大洲20多个国家，但主要集中在地中海沿岸、前苏联、美洲西海岸及中国西南等地区。世界汞资源约有580kt，但具有工业价值可供开采的资源约为155kt。其中欧洲占总储量的74%，主要是西班牙、前苏联、意大利和南斯拉夫，而西班牙的储量占世界总储量的1/3（见表1）。世界较著名的汞矿有50多个，如西班牙的Almaden、意大利的Monte-Amiate、南斯拉夫的Idria、加拿大的Pinchi湖，美国的Mc Demitt、前苏联的Хайдаркон和Никитовка等。

中国汞资源丰富，储量仅次于西班牙、前苏联、意大利和南斯拉夫，主要分布在黔、湘、陕、青、川、滇等省，其中贵州省汞储量占全国的一半以上。著名的汞矿山有万山、铜仁、丹寨、新晃和务川汞矿，其中万山汞矿闻名于世。

1.4. 生产方法

汞矿有露天开采和地下开采两种方式，后者提供的产量约占世界总产量的90%。世界上主要产汞国家，除墨西哥有许多小型汞企业外，其它国家几乎产自一个或两个大型汞矿区。世界最大的、产汞历史悠久的西班牙

Almaden 汞矿，年产能力 6 万瓶汞（2070t）。由于矿体厚大，地下采矿（另有一座露天矿）自 1981 年已改用 VCR 法，取代了人工分层充填法，从而降低了生产成本，也减少了汞毒的危害（含自然汞）。

表 1　世界汞资源[2]

国家或地区	储量,t	其它资源,t	合计,t	百分比,%
北美洲				
美　国	12066	15513	27579	4.8
加拿大	4137	7929	12066	2.1
墨西哥	8618	16375	24993	4.3
小　计	24821	39817	64638	11.2
南美洲	1034	9308	10342	1.8
欧　洲				
意大利	12066	56881	68947	11.9
西班牙	49986	137895	187881	32.5
前苏联	17237	86184	103421	17.9
南斯拉夫	17237	51710	68947	11.9
其它国家	1034	1034	2068	0.3
小　计	97560	333704	431264	74.2
非　洲	12066	1034	13100	2.3
亚　洲				
中　国①	17237	34474	51711	8.9
土耳其	2068	5171	7239	1.3
小　计	19305	39645	58950	10.2
世界总计	154786	423508	578294	100

① 中国资源为估计数。

中国汞矿物均为地下开采，埋藏深度一般在 200～500m 左右。但矿体复杂、规模小，各主要产汞企业一般都拥有几个生产坑口，其开拓方式是平硐、斜井、竖井兼而有之。因汞矿床的围岩大多稳定，采矿大都采用留不规则矿柱的房柱空场法，而采空区一般是用机选尾砂或冶炼矿渣充填。

汞矿石通常是在矿山就地进行处理，高品位的汞矿石破碎后可直接冶炼，低品位矿石需经选矿富集再冶炼。选矿可抛弃 90%以上的尾矿。选矿方法有手选、重选和浮选，其中以浮选应用最广泛、最有效，可以产出高品位精矿，汞回收率在 90%以上。美国的 McDemitt 汞矿露天开采，汞矿品位为 0.5～1%，浮选精矿品位高达 70～75%。中国汞矿选厂处理的基本都是单汞型矿石，浮选精矿品位为 9～25%，回收率为 90～97%。

汞冶炼有火法与湿法两种。火法炼汞是在不太高的温度下焙烧汞矿石或精矿，直接将汞还原呈气态分离出来，而后冷凝成液态汞。此法工艺较简单，技术经济指标较高，为传统的炼汞方法。其原则流程见图 1。

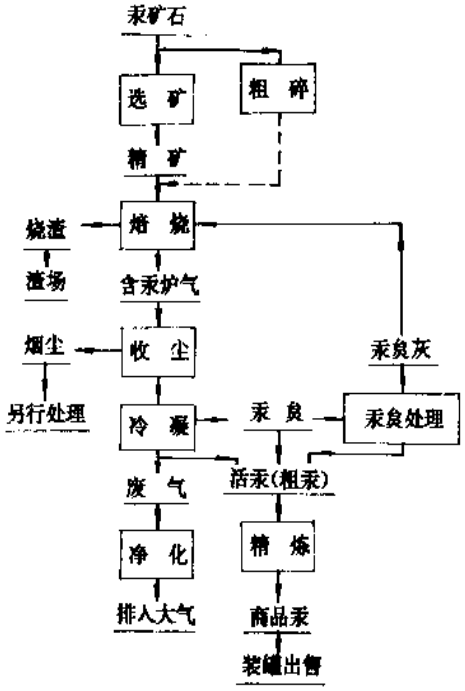


图 1　火法炼汞生产流程图

湿法炼汞是用硫化钠或次氯酸盐溶液浸出汞精矿，浸出液净化后用电解或置换等方法获得金属汞。湿法虽然能减少汞的污染，但流程复杂，技术经济指标不如火法，而未被广泛应用。美国还研究了一种从辰砂矿中提取汞的电氧化法，汞的回收率为 90～99%，但未见有生产报道。

1.4.1.　汞矿石的焙烧（或蒸馏）

硫化汞矿石的焙烧是在氧化气氛中进行的。反应温度为 450～900℃，但在 360℃以上，这一反应已很明显。

反应式如下：

$$HgS+O_2 \rightleftharpoons Hg+SO_2-251.21J\ (60kcal)$$

生成的汞在高温下呈气态，随炉气一道进入冷凝系统。也可在有限空气或密闭的隔焰炉中进行蒸馏，此时汞蒸气不是随炉气，而是单独进入冷凝系统。焙烧后的烧渣含汞一般为十万分之几。

生产中常用的焙烧设备有回转窑、多膛炉、沸腾炉、机械蒸馏炉等。目前世界上多数国家的汞矿石品位在 0.3～1%或更高，普遍采用回转窑焙烧原矿的工艺，其

表2 炼汞焙烧炉主要数据和特点[3]

炉型	规格，m	炉料粒度 mm	处理能力 t矿/(炉·日)	燃料消耗 %	炉料含汞 %	汞冶炼回收率，%	特点
直井炉	φ2.22～3.16	块矿 <100	30～70	焦3.5～5或白煤	0.15	～92	结构简单，易建设，投资少，水电消耗少，机械化水平低，适于小型矿山生产
沸腾炉	双层锥形床 φ1.33 φ1.46	粉碎矿 <13	300 400	粉煤 7～9	0.06	>91	生产能力大，焙烧完全，烟尘量大，污染防治工作量大，能处理低品位汞矿石
回转蒸馏炉	φ0.3～1.0 长3.0～8.0	精矿或返回品	2～20	电、重油或煤气	>10	>99	隔焰加热，有利于汞的冷凝和污染防治，能耗高
回转窑	φ0.9～2.5 长12.0～36.0	块矿 <75	30～400	重油2.5～3.0或煤气	>0.1	90～95	处理量大，能处理低品位汞矿，污染防治工作量大
多膛炉	φ3.0～8.0 6～13层	碎矿<30或精矿	100～400	重油2.5～4.7或煤气	约2.2～3.4	94～98	可处理含水较高的汞矿或精矿，燃料种类无限制，焙烧精矿有利于污染防治工作

次是多膛炉。多膛炉焙烧精矿可大幅度减少处理量，有利于防治环境污染。

中国炼汞目前多采用浮选精矿-蒸馏炉工艺。贵州万山汞矿还建有双层单稀相沸腾焙烧炉用来处理0.1%以下的低品位粉碎矿，有些边远小矿使用老式原矿高炉(即直井炉)冶炼。表2介绍了各种类型焙烧炉的主要数据及特点。

1.4.2. 汞蒸气的冷凝

出炉后的含汞炉气常夹带大量烟尘，为防止生成大量汞炭，增加活汞的产出，需经除尘净化后，才能进入冷凝系统凝聚成液态汞。常用的除尘设备有除尘室和旋涡除尘器，需强化除尘时，还需增设静电除尘器。除尘时，气流温度应保持在汞蒸气的露点以上，以防汞蒸气进入冷凝器前过早凝结，造成汞的损失，汞的饱和蒸气压和温度的关系见物理性质。

在焙烧时，视矿石品位和炉气量的大小，通常每m^3炉气含汞从数克到数十克。从理论上计算，炉气中汞的凝结温度约为100～160℃，但实际上，进入冷凝器的炉气温度，一般控制在200℃左右。而冷凝器出口尾气温度为20～40℃，以使汞蒸气尽量冷凝。

冷凝设备通常采用外部空气-水冷却的多级管式冷却器，管材可选用陶瓷、铸铁或不锈钢等材料制作。管径200～450mm，长6～12m，为避免雾状汞随气流所携带，管内气流以不超过4～6m/s为宜。整个除尘冷凝系统应保持负压操作，以免汞蒸气逸出，造成环境污染。冷凝后废气含汞25～80mg/m^3，汞的冷凝效率97～99.7%，炉气所需冷凝面积为0.1～0.2m^2/(h·m^3)。

1.4.3. 汞炭处理

视除尘效果，炉气中带有少量烟尘伴随汞蒸气进入冷凝器与汞一同凝结沉积，一部分为活汞，一部分形成汞炭。汞炭是一种由金属汞与硫化物、硫酸盐、砷、锑及氧化物、碳氢化物、炭黑、矿尘和水分等组成的极复杂的细粒级汞混合物。其中微小的汞珠因表面已形成一种致密坚韧的固相薄膜，需进一步处理，使汞珠聚合与烟尘分离，得出活汞。汞炭是火法炼汞难以避免的半成品，数量及含汞高低随矿石品位、冷凝除尘工艺而异，一般汞炭含汞20～80%。

处理汞炭的方法有添加适量生石灰，采用人工或机械混合搅拌和挤压法，但该法劳动卫生条件差。使用较多的方法有两种。一是将汞炭加水浆化，用泵送入水力旋流器，闭路循环，反复处理，通常可分离出87～90%的金属汞，泥浆过滤后回炉。该法是在常温下作业，劳动卫生条件较好，处理含汞高或含汞较低的汞炭都适用。二是用硫化钠溶液加热浸出汞炭，破坏汞珠表面薄膜，使汞珠聚合分离。而化合物状态的汞进入溶液，然后用铝或铁置换回收其中的汞。当汞炭含汞80%时(干量)，汞直收率可达97%以上[4]。

中国多数汞矿已采用水力旋流器取代人工锅炒处理

汞良，汞直收率达 95%左右。

1.4.4. 废气净化

废气净化包括炼汞废气净化和有色冶炼厂烟气的脱汞。

(1) 炼汞废气净化　火法炼汞每天要排放大量的炼汞尾气，通常含汞 25～65mg/m³。据统计，由此而直接排放在大气中的汞约占金属汞总量的 4～5%，既浪费了资源，又严重地污染了环境，必须进一步净化。

增设某种物理净化装置，可将废气含汞降到 5～10mg/m³。净化含汞废气方法很多[5]，但普遍存在药剂回收困难，当废气含有碳和硫的氧化物时，会使净化汞效果降低，且一些药剂还有强的腐蚀性和毒性等缺点。目前，炼汞废气的净化用于生产较成功的方法有：前苏联的软锰矿法和西班牙的硫氰酸盐法[4]。

软锰矿法是基于活性二氧化锰对汞蒸气有良好的吸附能力。吸附反应为：

$$MnO_2+2Hg \rightleftharpoons Hg_2MnO_2$$

在硫酸存在条件下，软锰矿的吸汞活性更高：

$$Hg_2MnO_2+4H_2SO_4+MnO_2 \longrightarrow 2HgSO_4+2MnSO_4+4H_2O$$

生产中是将磨细的软锰矿与稀硫酸制成悬浮液，淋洒尾气或使尾气在悬浮液中鼓泡，当悬浮液含 $HgSO_4$ 达到一定浓度（约 0.2kg/m³）时，抽取部分清液加铁或铜置换脱汞，也可以用碱中和或硫化氢沉淀脱汞。该法净化效率达 95～99%。

硫氰酸盐法是用硫氰酸盐与硫酸水溶液淋洒含汞废气，在有 SO_2 存在下吸收汞：

$$3Hg+8NaSCN+2H_2SO_4+SO_2 \longrightarrow 2Na_2[Hg(SCN)_4]+HgS+2Na_2SO_4+2H_2O$$

然后加 Na_2S 溶液使进入溶液的汞呈 HgS 形态而沉淀分离，同时可使净化液再生返回使用：

$$Na_2[Hg(SCN)_4]+2Na_2S \longrightarrow HgS+4NaSCN$$

净化液中因钠盐富集，可定期抽出部分溶液进行结晶分离。

另一种净化方法，是用硫酸汞、硫酸、锰矿粉和水的混合液处理炼汞尾气[6]。既利用净化液中的二价汞把尾气中的汞蒸气氧化成一价汞而进入净化液中，继而一价汞又被二氧化锰氧化成二价汞后，再与尾气中的汞蒸气作用，周而复始，不断循环。过程反应如下：

$$Hg(气)+HgSO_4(液) \longrightarrow Hg_2SO_4(液)$$

$$Hg_2SO_4(液)+2H_2SO_4+MnO_2(固) \longrightarrow 2HgSO_4(液)+MnSO_4(液)+2H_2O$$

该法平均除汞效率 93.83%，尾气平均含汞浓度可降到 2mg/m³ 以下。

表 3　脱汞方法的种类和特点[7]

方法名称和要点	物料名称	使用试剂	脱汞物质	除汞形态	除汞效果
奥托昆普(Outukumpu)法：热浓硫酸洗涤脱汞	锌精矿含 Hg 0.01～0.12%	85～90% H_2SO_4	焙烧烟气标准状况下含汞约 40mg/m³	$HgSO_4$	汞硫酸化率 99.5%，成品酸含汞<1×10^{-6}，Hg 回收率 96～99%
东邦(Toho)法：烟气脱汞用奥托昆普法，酸中汞用 KI 沉淀	铅精矿 锌精矿	KI CuI	焙烧烟气，硫酸	$HgSO_4$，HgI_2 Cu_2HgI_4	成品酸含汞<1×10^{-6}
圣·约瑟夫(St. Joe)法：用 H_2S 及 KI 联合除汞	锌精矿含 Hg 123g/t	H_2S KI	多膛炉烟气	HgS HgI_2	成品酸含汞≤0.43×10^{-6}，脱汞率 90%
森尼姆(Cenim)法：先用 NaSCN 洗涤，再用 Na_2S 沉淀汞	汞精矿 锌精矿	NaSCN Na_2S	焙烧烟气，炼汞废气，含汞 70×10^{-6}	HgS	
奥达(Odda)法：用 $HgCl_2$ 溶液洗涤烟气中汞	锌精矿 100～350×10^{-6}	$HgCl_2$	焙烧烟气含汞 50×10^{-6}	Hg_2Cl_2	除汞率 99.6%，成品酸含汞 0.3×10^{-6}
碘络合法：用 KI 溶液吸收烟气中的汞，电解法回收汞和再生碘	铅-锌混合精矿	KI	焙烧烟气含汞 $40\sim60\times10^{-6}$	HgI_4^{-2}	除汞率 99.5%，成品酸含汞 0.3×10^{-6}

(2) 有色冶炼厂烟气的脱汞 汞在很多金属如铜、铅、锌的硫化矿中，常以微量元素出现，但选矿时富集于精矿，含汞一般达0.01～0.03%。在精矿焙烧时它随之被挥发，以汞蒸气和化合物形态进入含SO_2的烟气中，其浓度达40～80mg/m³。烟气制酸时有近半数的汞进入硫酸，影响酸的质量。从防治污染和综合回收考虑，各国有色冶炼厂曾作过种种试验，至70年代已有不少方法用于生产。表3列举了各国已用于生产中的烟气脱汞方法的种类和特点。

1.4.5. 含汞废料的回收

含汞废料是指用汞作原料的部门报废的产品、废料和含汞渣等，由此而回收的汞叫再生汞。如废弃的镶牙汞齐合金、电池、灯管、测量和控制仪表，以及用水银电解法生产氯碱中的盐泥和聚氯乙烯生产中的废汞触媒等。废料中含汞品位不等，成分不定，若长期堆放，因汞毒的危害会造成环境污染。美国、日本、德国等从处理含汞废料中每年得到的再生汞占国内耗汞量的10～30%，再生汞量逐年增加。

中国含汞废料的回收始于70年代。一般对含金属汞或易加热分解的汞盐和汞合金等较富的废料，因量小，由生产厂就地用蒸馏法处理。聚氯乙烯工业产生的废氯化汞触媒，量多，含汞为2～5%，送有关炼汞企业处理[4]。

国外较成功的废汞触媒回收方法是氯氧化挥发焙烧以$HgCl_2$形式回收汞[5]。即在100～300℃的温度下，以氯气氧化除去废触媒中的有机化合物，并将其中的金属汞、氯化亚汞氧化成氯化汞。然后在300～400℃温度下焙烧，挥发分离出氯化汞。汞的回收率达97～98%，处理后的废触媒含氯化汞为0.05%左右。

中国采用的回收工艺，是在浸泡池中加15～20%的碱液浸泡，使废触媒中的氯化汞转化成氧化汞，然后在600℃的温度下，焙烧分解出汞。其反应为：

$$HgCl_2+2NaOH \longrightarrow HgO+2NaCl+H_2O$$

$$2HgO \xrightarrow{\triangle} 2Hg+O_2$$

该法汞回收率为90～91%，处理后渣含汞0.03%左右。

1.5. 精 炼

1.5.1. 粗汞精炼

冶炼产出的汞一般纯度在99.9%左右，称为粗汞，还需加工提纯才可销售。粗汞提纯方法因粗汞中所含杂质不同而异。在生产中常用麂皮或毛呢过滤，除去机械夹带的灰尘和浮渣，必要时再用酸、碱液洗涤，除去油类及可溶性贱金属氧化物。由此所得汞称为精汞，纯度可达99.99%，亦即普通商品汞。对于多数工业用途来说，这种汞已足够适用。中国生产的汞纯度通常在99.99%以上。

1.5.2. 高纯汞

因某些特殊用途(如电子技术上)要求汞的纯度在99.9999%以上，称之为高纯汞。常用的方法是将精汞在真空或充满惰性气体的气氛下进行蒸馏或电解来制取。

存在于汞中的各种金属杂质，都具有比汞高得多的沸点，将精汞在真空下进行多次重蒸馏，使杂质以固态的形式遗留下来，汞则呈蒸气状态挥发逸出，然后在冷凝器中凝聚，而得到高纯汞。为防止或减少杂质的挥发，可同时向液态汞中鼓入空气，使它们氧化成难于挥发、具有高沸点的金属氧化物。蒸馏过程通常在180～200℃下进行。

对于含金、铂、铱、铑等贵金属杂质极少的汞来说，在工业上还可采用电解法来提纯。阴阳两极隔开而位于同一电解槽，且浸没于电解液为5%的硝酸溶液中。阳极是要提纯的精汞，并装有搅拌装置进行搅拌，阴极汞装于杯中。电解时，金属杂质从精汞溶于电解液中，并使溶液颜色变深，多次更换电解液直至不改变颜色为止。电压为5～6V，电流强度5～8A。

2. 汞齐合金

汞齐是汞与其它金属所组成的一种合金的总称，可以是液态，也可以是固态或膏状。各种金属与汞生成汞齐的难易是不相同的。一般来说，凡是与汞的化学性质相同，或在周期表中与汞的位置相近的金属，如金、银、锡等很容易和汞生成合金，如自矿石中提取金和银的混汞法；另一些金属如铜等，只有在粉碎得很细的状态下，或加热时才能和汞生成合金；多数金属可用电解法，使相应的金属析出在用汞做的阴极上来制备汞齐，如电解食盐水溶液，制取钠汞齐；还有许多金属如锰、铁、镍等，则几乎不与汞生成汞齐。汞齐在工业上有着各种各样的用途，其中工业价值较高的有钛汞齐和锌汞齐。

2.1. 钛汞齐

主要作为汞释放器代替液态汞用于汞灯及荧光灯的生产。

荧光灯的发光原理是利用汞蒸气放电产生波长为253.7nm(2537Å)的紫外线来激发荧光粉，使之产生可见光。传统的充汞方法是在排气机下滴入液汞，灯管质量难于控制，汞毒污染也严重。而采用钛汞合金消气剂带，可提供既可靠又安全的汞源。

钛和汞可生成一系列固态金属间化合物，如TiHg、Ti_3Hg、Ti_4Hg、Ti_5Hg、Ti_6Hg，其中用于制灯行业，具有高热稳定性的是Ti_3Hg。当温度低于500℃时，在Ti_3Hg中汞的分解量很少，因此在制灯过程中，避免了汞的污染。它有

两种同素异形体：γ-Ti_3Hg 和 δ-Ti_3Hg，含汞量为58%。

钛汞齐(Ti_3Hg)的合成温度为800℃，反应式为：

$$3Ti_{(固)}+Hg_{(气)}\rightleftharpoons Ti_3Hg_{(固)}$$

Ti_3Hg 的汞蒸气压比金属汞低，因此在反应釜内，控制汞蒸气压力大于 Ti_3Hg 的分解压力，就能生成 Ti_3Hg。中国工业生产中，是采用“分段温控合成法”来制取 Ti_3Hg[9]。

该法包括合成、制粉和除去游离汞三个部分。合成过程是将<400目的钛粉和高纯汞按 Ti_3Hg 原子比计算(汞略过量)，装入不锈钢反应釜内，在合成炉中加热至800℃，恒温3h。合成炉为上、下两个功率不同的高温电阻炉，炉温可分上、中、下三段进行控制。

合成钛汞齐冷却后，钠汞率小于50%，或大于58%的不合格产品，重新返回反应釜合成。而钠汞率为50～58%的合格产品，用鄂式破碎机反复破碎至粒度达到要求为止。制粉后的产品，其中除 Ti_3Hg 外，还有1%左右的游离汞和少量未反应完的钛，需经除汞后，再研磨。

游离汞的除去是采用真空蒸发法。即将制粉后的钛汞齐装入除汞器，在真空状态下于电阻炉中加热至450℃，恒温5h。冷却后再反复进行棒磨、筛分、直至完全通过150目筛为止。

产品要求：释汞率不小于48%，游离汞不大于0.05%，粒度根据用户需要而定。

2.2. 锌汞齐

主要用于碱性高能电池、锌银扣式电池和锌空气电池的生产中，作电池负极活性材料。

锌汞齐化的方法很多，可分为湿法和干法两类。湿法是指在液相中进行的汞齐化过程，有电解法、盐酸氯化汞法、醋酸法和碱法等。由于使用的是酸、碱溶液，能溶解锌粉表面上的氧化锌，有利于汞齐化过程的均匀进行，反应较快。但废水处理量大，金属损失较多，操作复杂，质量也不稳定。

干法是基于气态汞与固态锌粉表面形成汞齐，进而不断渗透完成汞齐化过程。该法因产品质量好，操作简便，易工业化，污染少，国外发展多采用此法，且有专业化工厂生产。

工业生产中，是将氧化度较少（1～2%）的喷雾锌粉作原料，在30%KOH溶液中浸泡预处理并干燥后，置于真空度为1.33Pa(1×10^{-2}mmHg)的密闭反应器中，按比例加入金属汞，加热搅拌约18h后，冷却至室温，即可制取汞齐锌粉。

中国锌汞齐多为各电池厂自制，其工艺采用汞蒸发法、氧化汞法、氯化汞法。不同类型电池对锌汞齐质量要求如表4所示。

表4 锌汞齐产品质量要求[4]

项目名称	含汞量,%	粒度，目
碱锰电池	4	40～150
锌银扣式电池	10	100～250
锌空气电池	2～15	40～250

3. 用 途

汞及其化合物在军工、化工、电气、仪器仪表、制药及科学实验中均有很大用途。其中，约有30%是以金属状态、70%是呈化合状态应用于这些部门。

3.1. 医药、颜料行业

汞在医药上，主要用于消毒药物和补牙材料，其中有红汞用于西药，朱砂用于中成药。

红汞又名红溴汞，为西医日常用药，在外科上作杀菌消毒剂，即红药水。升汞($HgCl_2$)曾用于治疗梅毒性病，甘汞(Hg_2Cl_2)用作泻盐，硝酸汞[$Hg(NO_3)_2$]可以治疗皮肤病。由银和镉所组成的汞齐合金是填补牙齿的材料。

氧化汞除在医疗和化工上用作氧化剂之外，还用在船舶工业作颜料。在海水中，HgO能与NaCl反应生成Hg_2Cl_2，以消除和防止海水对船壳所产生的侵蚀作用。

朱砂是一种贵重的中药，具有安神、镇惊、解毒的功能，还可作工业原料及其它特殊用途。如作高贵的颜料，不仅颜色艳，而且色泽经久不变。很早就用于书画、油泥和油漆，还可作防腐剂。铬酸亚汞可作陶瓷绿色颜料。

3.2. 电气、仪器仪表行业

汞金属常被用来制造汞弧整流器、水银开关、真空管、继电器、体温计、一般温度计、流量计、血压计、气压计、水平仪和反射镜等许多测量和控制仪器。

钛汞齐、钠汞齐是制造石英水银灯、荧光灯和钠灯的材料。

氧化汞、锌汞齐和氯化汞是制造干电池、钮扣电池和高能电池的原料。

3.3. 化工、机械行业

汞在化工行业中，主要是用于水银法生产氯碱。即在食盐水溶液的电解过程中，用汞作阴极，钠离子在阴极放电后，生成钠汞齐，再与水作用而制取苛性钠。在生产过程中，金属汞可以循环使用。

汞的化合物如氯化汞是制造聚氯乙烯塑料的触媒原料。硫酸汞是生产冰醋酸和丁辛醇等的触媒。

在机械行业，用金属汞可制造水银真空泵，能建立亿分之几毫米汞柱的真空。因汞蒸气的热容比水蒸气低40%，用汞作透平机，可节省能源。

汞还用于化学试剂，其种类多达数十种，如高纯汞、氯化（亚）汞、溴化（亚）汞、醋酸汞、硝酸汞等等。

3.4. 其它用途

很早，人们就知道用混汞法来提取金和银，也可用混汞法从铅烟尘中提取铊。

在采矿和军事上，雷汞 $Hg(CNO)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$，多年来作为最重要的起爆剂，用来生产雷管和引火帽。

汞和铊、铋、铅、锡、镉等可以形成低熔点合金，如含铊8.5%的铊汞齐凝固温度－60℃，可用来制造低温温度计。

汞还用于精密铸件的铸模，钚原子反应堆的冷却剂、镉基轴承合金等。

汞的化合物可用于农业作杀虫药剂的原料。甘汞还用于实验室作标准电极等。

4. 规格与分析方法

4.1. 质量标准与规格

汞的质量标准分三个等级，其化学成分按GB 913—85规定如表5所示。

表5 汞的质量标准[10]

品级	代号	化学成分			
		汞不小于,%	杂质不大于,%		
			灼烧残渣总量	其中	
				铁	其它重金属(以铅计)
高纯汞	Hg-06	99.9999	0.0001	0.00004	0.00004
零号汞	Hg-0	99.9995	0.0005	0.0001	0.0002
一号汞	Hg-1	99.999	0.001	0.0002	0.0004

所有品级的汞均应具有银白色光泽，不含机械夹杂（灰渣等）；零号汞应具有明显的镜面光泽；高纯汞表面不应有任何薄膜。

普通商品汞（零号或一号汞）装入内衬搪瓷的钢瓶（即汞罐）出售，每瓶净重34.5kg（76lb）。高纯汞装入特制的瓷瓶或塑料瓶，充入氮气，每瓶汞净重1kg、3kg、5kg出售。

朱砂的质量标准按化学成分分三个等级，根据YB 748—70规定如表6所示。

表6 朱砂质量标准[10]

等级	硫化汞不小于,%	杂质硒不大于,%
特级	98	0.1
1级	97	0.2
2级	96	0.4

杂质铁不超过0.1%。特级朱砂粒度规定在5mm以上。

朱砂是中国传统产品之一，是从井下采出的含HgS品位较高、有明显朱砂结晶体的矿石，经粉碎，用重选法将朱砂与脉石分离，再经强磁场磁选除去铁屑后，经水飞、烘干而成。朱砂为粒状或块状集合体，呈颗粒状或块片状，鲜红色或暗红色、条痕红色至暗红色，具金刚光泽，无臭无味。表面应保持清洁，不得混入外来夹杂物。除宝砂采用特殊包装之外，均采用塑料袋包装，每袋净重5kg。

湿法朱砂按化学成分分为两个品级，根据GB 3631—83规定，如表7所示。

表7 湿法朱砂质量标准[10]

品级	硫化汞不少于,%	杂质不大于,%	
		Se	Fe
一级品	99.00	0.05	0.10
二级品	98.00	0.100	0.10

朱砂洗涤液静置后应清澈透明，其pH值与当地天然水pH值之差应小于0.5。

4.2. 分析方法

汞的纯度是根据GB 913－85附录A，采用蒸馏法测定灼烧残渣，按减差法计算。即将汞试样置于带有回收净化装置的设备中，在氮气或洁净的空气流下加热，使汞慢慢蒸发，至灼烧残渣恒重为止，然后以100%与灼烧残渣含量的百分数之差来表示。

汞中铁及其它重金属（以铅计）杂质是按比色分析法进行测定。

朱砂是采用固体取样法，按等级分别取样。分析方法按YB 749—70规定测定汞和硒。汞的测定是用硫氰化钾标准液滴定，再换算成硫化汞量。硒是采用标准色阶比色法测定。

5. 毒性与安全

汞分无机汞和有机汞。一般无机汞和能转变为无机汞的有机汞毒性较少，人体摄入微量无机汞，基本上能

等量地通过粪便等渠道排出。但有机汞中的甲基汞和乙基汞等毒性较大，进入人体后会转入血液及各器官，损害细胞内酶蛋白质的巯基，或粘附于脑或神经细胞的膜结构上，导致核糖及核酸减少，从而使细胞破裂死亡，引起人的中枢神经失调。另外，汞蒸气从呼吸道进入人体，会破坏血液中的红血球，使之失去输氧能力，从而产生中毒病症。甲基汞的毒害是有遗传性的。

汞中毒分慢性和急性两种情况。慢性汞中毒症就是头晕、神经过敏、齿龈炎和肌肉颤动等；急性汞中毒可以致命或造成神经系统永久性损伤。当空气中含汞超过0.03～0.05mg/m³时，呼吸后即能使人慢性中毒；当空气中含汞超过0.1mg/m³时，呼吸后就能使人急性中毒。汞对人的致命剂量为每天75～300mg。一般当检出血汞大于0.1mg/L或发汞大于20mg/kg，即为汞中毒。在1971年的国际环境会议上，汞被列为环境污染最危险的五大害之首[4,11]。

炼汞企业的含汞废气、废水、废渣是主要的汞污染源。60年代末以来，由于汞污染的严重危害，各国相继颁布了环境保护法和实施环境卫生条例等，以控制汞毒的危害。1973年中国颁布的工业“三废”排放试行标准及卫生标准（GB J4 73）对汞及其化合物的最高容许排放浓度，已作了严格而详细的规定。

工业生产中“三废”的处理，其中含汞废气常采用硫氰酸盐法和软锰矿法等来净化，标准状况下可使其含汞量降到了3～0.1mg/m³。含汞废水，主要是离子汞及从离子汞还原出来的胶体汞严重地污染水，可采取闭路循环、中和沉淀、硫化法、置换法及吸附法等来净化[12]，含汞量可降到0.5～0.05mg/L。废渣的含汞量一般很低，但刚出炉的热渣，残汞及二氧化硫有害气体继续蒸发，会造成对大气的污染；其次是堆积渣场无安全措施，受雨水冲刷，会造成对水系的污染。为此，可将高温炉渣送入密闭的冷却器，冷却回收残汞及余热后，再充填采空矿井。

汞毒的防护，除采取措施治理“三废”污染之外，更重要的是改革工艺和设备，提高机械化、自动化水平，消灭有害作业。在工作区加强安全技术措施，如搞好设备的密封和负压作业，加强通风，用活性物质如硫黄喷洒污染地面。工作人员戴防毒面具，定期检查身体、化验尿、血中的含汞量等，汞中毒人员应立即调离工作岗位，直至恢复健康。厂区还应设立监测站等。

6. 经济状况

6.1. 产 量

世界汞的产量在1971年以前逐年增加。1800～1900年年平均产量约为3kt，1900～1980年年平均产量为6kt左右，其中1969～1971年连续三年超过10kt，且在1971年创历史纪录，达10.35kt。后因汞价下跌，产量逐年下降，意大利、墨西哥、加拿大、南斯拉夫、日本和美国等国的许多汞矿纷纷减产或停产，使世界汞的产量下降到1983年的6kt左右，直至现在。表8为1980年以来世界主要汞生产国汞产量。

6.2. 消 费

世界汞的消费，主要是工业发达的美国、前苏联、比利时、荷兰、卢森堡、德国、法国、英国和日本等。其中前苏联、美国的消耗量约占世界的一半以上。除前苏联之外，这些国家都需靠从西班牙、阿尔及利亚、墨西哥、土耳其和中国等进口汞来弥补国内供应的不足。

表8 80年代世界主要生产国汞产量[2,13]，t

国家或地区	1980年	1981年	1982年	1983年	1984年	1985年	1986年	1987年	1988年	1989年
西班牙	1656	1560	1725	1405.8	1519.9	1538.8	1449	1483.5	1552.5	1500
前南斯拉夫				46	75	75	69			
阿尔及利亚	841	877	450	400	377	400	792.9	689.5	689	690
土耳其	154	204	246	161.1	182.2	291.5	206.8	207.0	97	100
美 国	1057	962	888	862	655.5	551.6	414			
墨西哥	145	240	295	221	384	372	344.7	344.7	103	100
前苏联①	2150	2175	2200	2200	2200		2275.2	2311.5	2308	2308
中 国②	985	946	476	496	500	2240.7	689.5			
世界总量	7284	7513	6715	6003.9	6123.6	6766	6061.0	5998.3	5809	5759.8

① 估计数。

② 仅为出口量。

世界汞的消费量，在1965年高达10kt，之后逐年减少，至1981年下降到7.6kt，下降约24%，平均年递减1.9%。消费量下降的根本原因是美、日等耗汞大国于1972年和1973年间发生严重的汞污染，引起世界性的水银恐慌，导致许多国家，特别是日、美等国的氯碱生产工艺进行改革，以及其它汞的用途被代用品替代的结果。近几年来，世界汞的消费量基本稳定在7kt左右，其中原生汞约占85%，再生汞占15%。

美国是西方国家耗汞最多的国家，1989年的消费结构是：电气35%，氯碱生产33%，涂料15%，仪器仪表7%，其它10%。表9是美国近6年来汞的消费情况。

表9 近几年美国各部门汞的消费量[14]，t

项目名称	1984年	1985年	1986年	1987年	1988年	1989年
氯碱生产	254.5	234.7	259.2	311	455.4	419.4
涂料	160.5	168.8	175.5	198.5	197.2	190.6
电池	1024.7	953.0	752.8	533.4	448.4	193.2
照明、开关、仪表	145.2	134.9	144	176.3	207.1	136.1
其它	299.9	228.4	344.4	227.6	286.2	331.6
总计	1883.8	1719.7	1675.9	1446.9	1594.2	1271.0

参考文献

[1] 徐采栋著，《汞冶金的理论基础》，上海科学技术出版社，上海，1964年。

[2] 中国有色金属工业总公司情报所编，《世界有色金属统计手册》，20页，77页，1986年。

[3] 赵天从等主编，《中国大百科全书·采矿冶金学》，23页，中国大百科全书出版社，北京，1982年。

[4] 中国有色金属工业总公司汞科技协作组编，《有色金属进展》，下篇，24分册，1984年(内部资料)。

[5] 唐德保，有色金属(冶炼部分)，(4)，14(1981)。

[6] 傅绍康等，环境化学，3(6)，1(1984)。

[7] 黄正中，《有色冶金厂烟气脱汞方法述评》，中国金属学会锡锑汞学术会议论文，1981年(内部资料)。

[8] 徐永钜等，贵汞信息，(4)，9(1990)。

[9] 贵州汞矿，《钛汞齐的半工业性试制》，1980年(内部资料)。

[10] 中国有色金属工业总公司南宁公司编，《有色金属产品标准汇编》，29～31页，147页，1988年(内部资料)。

[11] 刘学新等主编，《新中国有色金属·锑汞工业》，"当代中国有色金属工业"编委会，1986年(内部资料)。

[12] 国家有色金属总局汞科技协作组编，《汞译文集》，1983年(内部发行)。

[13] 中国有色金属工业总公司编，《世界有色金属统计手册》，48页，303页，中国有色金属工业总公司技术经济中心，北京，1990年。

[14] 中国有色金属工业总公司编，《世界有色金属现状与展望》，110页，232页，中国有色金属工业总公司技术经济中心，北京，1990年。

基本参考文献

1. Требухин, Е.И., "Печи ртутной промышленности", Металлургия Москва, 1980.

gonghejin

汞合金 Mercury Alloys

见汞。

gonghuahewu

汞化合物　Mercury Compounds

苏徽先　北京化工厂

1. **概述** …… 78
2. **汞的无机化合物** …… 79
2.1. 汞的碘化物 …… 79
2.1.1. 碘化汞 …… 79
2.1.2. 碘化亚汞 …… 79
2.2. 汞的氟化物（氟化汞） …… 80
2.2.1. 性质 …… 80
2.2.2. 生产方法 …… 80
2.2.3. 包装贮存方法 …… 80
2.2.4. 用途 …… 80
2.3. 汞的雷酸盐（雷酸汞） …… 80
2.3.1. 性质 …… 80
2.3.2. 生产方法 …… 80
2.3.3. 用途 …… 80
2.4. 汞的氯化物 …… 80
2.4.1. 氯化汞 …… 80
2.4.2. 氯化亚汞 …… 81
2.5. 汞的硫酸盐 …… 82
2.5.1. 硫酸汞 …… 82
2.5.2. 硫酸亚汞 …… 83
2.6. 汞的硫化物 …… 83
2.6.1. 硫化汞 …… 83
2.6.2. 硫化亚汞 …… 84
2.7. 汞的硫氰酸盐 …… 84
2.7.1. 硫氰酸汞 …… 84
2.7.2. 硫氰酸亚汞 …… 84
2.8. 汞的络合物 …… 84
2.8.1. 碘汞络合物 …… 84
2.8.2. 氯汞络合物 …… 85
2.8.3. 硫氰酸汞络合物 …… 85
2.8.4. 氰化汞络合物 …… 85
2.8.5. 溴汞络合物 …… 85
2.9. 汞的氰化物（氰化汞） …… 85
2.9.1. 性质 …… 85
2.9.2. 生产方法 …… 85
2.9.3. 用途 …… 85
2.10. 汞的碳酸盐 …… 85
2.10.1. 碳酸汞 …… 85
2.10.2. 碳酸亚汞 …… 85
2.11. 汞的溴化物 …… 86
2.11.1. 溴化汞 …… 86
2.11.2. 溴化亚汞 …… 86
2.12. 汞的硝酸盐 …… 86
2.12.1. 硝酸汞 …… 86
2.12.2. 硝酸亚汞 …… 87
2.13. 汞的氧化物 …… 87
2.13.1. 氧化汞 …… 87
2.13.2. 氧化亚汞 …… 88
3. **汞的有机化合物** …… 88
3.1. 氨基汞 …… 88
3.2. 苯甲酸汞 …… 88
3.3. 丁二酰亚胺汞 …… 88
3.4. 汞因 …… 88
3.5. 水杨酸汞 …… 88
3.6. 红溴汞钠盐 …… 88
3.7. 硫柳汞 …… 88
3.8. 巯汞钠 …… 89
3.9. 4-氢氧化汞邻硝基酚钠盐 …… 89
3.10. 汞撒利 …… 89
3.11. 乙酸苯汞 …… 89
3.12. 汞的乙酸盐 …… 89
3.12.1. 乙酸汞 …… 89
3.12.2. 乙酸亚汞 …… 89
4. **毒性与环境保护** …… 89
参考文献 …… 91

1. 概 述[1~20]

汞及其化合物从15世纪开始就被人们认识并广泛使用[1,2]，中国早在3000多年前已开始生产汞，当时已知道汞能治病和溶解金、银等，而朱砂用作贵重的红色颜料和治病[3]。公元1世纪罗马人普里尼(Pliny)就曾指出朱砂在医药和化妆上的用途，但希腊人可能早在亚里斯多德时代就已知道了[4]。13世纪前后，西欧人才使用汞制剂来治疗慢性皮肤病。

汞化合物有一价汞和二价汞，分别称为亚汞盐和高汞盐。汞化合物大多可挥发，故常用升华法提纯。汞化合物见光、受热或遇还原剂时都能分解成低价的、甚至还原为金属汞。人们利用汞化合物这种不稳定的特性从含汞的工业三废中回收汞。汞化合物除少数外多是无色的，但遇水水解时，则生成黄色或橙色碱式盐。高汞盐通常易溶于水、醇和乙酸酯类，但生成碱式盐后溶解度显著变小[5]；多数亚汞盐难溶于水，只有硝酸盐、氯酸盐等少数几种可溶于水。不论在气、液或固相中，亚汞盐都以双分子结构存在，此结论可从电导仪或X光分析结果得到证实。在25℃时亚汞盐标准电极电位是：

$$2Hg \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2e \qquad -0.7961V$$

$$(Hg_2)^{2+} \rightleftharpoons 2Hg^{2+} + 2e \qquad -0.905V$$

$$Hg \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2e \qquad 0.851V$$

亚汞盐的性质和银盐很相似，见光分解。高汞盐比亚汞盐更容易形成络合物。汞化合物都应储存于棕色瓶中或避光保存。

汞及其化合物在国民经济的各个领域有（或曾有过）重要的作用，例如[7~11]：20世纪前半期氯化汞、氯氧化汞、氧化汞等常用作杀菌剂，芳香族的卤化汞等用作利尿剂，1970年以前美国一直用烷基汞作种子消毒剂。但是，1972年美国环保局几乎明令禁止了汞化合物在农业上的一切使用[12]。

在化工上：汞电极用于氯碱工业和汞盐制造；氯化汞用作聚氯乙烯(PVC)生产的催化剂，硫酸汞曾用于冰醋酸和丁醇、辛醇生产的催化剂。

在军工上：起爆剂雷汞和化学武器。

在电器仪表工业上：用于制造水银灯及汞盐干电池及其它物理仪器。

在矿冶上：汞曾经用于提取黄金、白银和从炼铅的烟尘中提取钍。

在新技术方面：汞用于精密铸件铸模、钚原子反应堆冷却剂和镉基轴承合金等。

但是，近年来由于世界各国相继颁布的环境保护法的限制，已大大减少了汞化合物的用途，例如：在农业上仅允许用于草皮除菌，而不得用于植物种子处理；在20多年前用氧化汞作防腐涂料曾风靡一时，但现在已不准使用；造纸工业中也不准用汞化合物作纸浆杀菌剂；在医药方面，现仅准许少数汞化合物用在防腐、利尿、抗梅毒、杀菌等方面。因此，近十几年来各国都面临着汞化合物产品结构改革问题。1971年和1981年美国的汞消耗方式变化如表1所示。

表1 美国汞消耗方式的变化，t

年代	氯碱	仪器仪表	涂料	农业	医药	催化剂
1971年	419.3	168.0	296.9	51.0	23.5	34.9
1981年	252.6	195.6	243.2	2.7		28.1

日本1970年和1980年汞消耗方式的变化如表2所示。

表2 日本汞消耗方式的变化，t

年代	氯碱	无机药品	仪表	涂料	催化剂	医药	农业
1970年	915.5	189.5	52.9	4.4	1.1	8.4	2.3
1980年	1.6	173.1	38.9				

在中国也有同样的趋势，中国汞行业也在采取措施，把只生产汞和朱砂这种单一产品结构改变为直接生产用户需要的汞化合物和汞合金，从而避免重复加工、浪费资源能源和扩大污染范围等弊病。中国1975年和1983年汞消耗方式的变化如表3所示。

表3 中国汞消耗方式的变化，t

年代	氯碱	催化剂	医药	军工	试剂	电池
1975年	65	35.6	150	64	20	
1983年	52	66		21	21	27

综上所述，汞及其化合物因毒性大，从70年代开始，汞的耗用量以每年10%的速度递减，据认为，在未开发新用途之前，汞及其化合物的年耗用量不会有大的回升。但是，由于汞及其化合物有其它材料难以替代的独特性能，因此，据美国矿业局预测，某些行业用汞量不仅不会减少，还会有所增加，在2000年以前，世界耗汞量可能每年会按1~2.1%递增，2000年时全世界耗汞量可达10180t，是目前的127%。

2. 汞的无机化合物

2.1. 汞的碘化物

2.1.1. 碘化汞

2.1.1.1. 性质[21~25]　碘化汞[7774-29-0]，HgI_2，分子量454.45，无嗅无味粉末，有两种晶型：a. 亮红或猩红色正方晶系结晶，相对密度6.283，稳定；b. 黄色斜方晶系结晶，相对密度6.271，不太稳定。另有报道，HgI_2蒸气负压冷却可得第三种晶型无色雪片状粉末，极不稳定，几分钟就变成红色的了，也有报道说HgI_2在液态氢的温度下为白色，常温又恢复红色。红色结晶于130℃变黄，转化热为2.68kJ/mol，冷后恢复红色，逆变温度为126.5℃（一说128℃）。红色的受热到逆变点以上立即变黄，但冷却时黄色的都可存在几小时后才变红，这说明红色的不能承受过量的热，而黄色的却能承受适度过量的冷却。熔点259℃，沸点354℃（升华），比热容（18～99℃）0.0420，生成热（Hg，I_2）143.42kJ；几乎不溶于水，25℃时对水溶解度为47.7±2.5mg/L，25℃时1gHgI_2可溶于：115ml冷乙醇、20ml沸乙醇、约120ml乙醚、60ml丙酮、910ml氯仿、7.5ml乙酸乙酯、260ml二硫化碳中，或50ml蓖麻油、230ml橄榄油中，易溶于碱金属碘化物（由于生成络离子）、氯化汞、海波等溶液。常温就微量挥发，在5h的条件下80℃失重0.06%、103℃0.07%、130℃4.2%，不同温度时碘化汞的蒸气分压如表4所示。

表4　不同温度下碘化汞的蒸气分压

温度，℃	100	150	177	253	266	301	318	341
蒸气分压 kPa	0.00299	0.1027	0.39	9.49	14.04	33.8	50.7	81.12

碘化汞见光分解，长期置于日光下会变棕，对蓝光尤其灵敏，但在密封玻璃管中的纯品在日光下放置1个月也不分解，所以有人认为分解是因存在还原物而引起的。本品有毒，大鼠口服半致死量LD_{50}为0.04g/kg。

2.1.1.2. 生产方法　碘化汞一般用液相法生产，即通过可溶性汞盐与碘化物复分解析出碘化汞来获得产品。反应式如下：

$$HgCl_2+2KI=\!=\!=HgI_2\downarrow+2KCl$$

6份氯化汞加热溶于100份水中（溶液Ⅰ），另取7.5份碘化钾溶于100份水中（溶液Ⅱ），在一大槽中加300份水，在猛烈搅拌下将溶液Ⅰ，Ⅱ缓慢等速加到槽中，俟生成的红色沉淀沉清后，用倾泻法从冷水洗至洗液无Cl^-，沉淀分离，70℃干燥。注意：反应时应避免任一种溶液过量，以防分别生成可溶性的$HgI_2\cdot HgCl_2$或K_2HgI_4和$KHgI_3$，从而造成损失和污染。

2.1.1.3. 产品规格和分析方法　可参见中国化工部部颁标准HG 3-1067－77[28]和日本JISK 8916－79[29]。

2.1.1.4. 包装贮存方法　棕色玻璃瓶装，避光密封保存。

2.1.1.5. 用途　制备纳氏试剂（Nessler's reagent）及梅耶（Mayer's）生物碱试剂。

2.1.2. 碘化亚汞

2.1.2.1. 性质[21~26]　碘化亚汞[7783-30-4]，Hg_2I_2，分子量655.06，亮黄色重质无定型粉末，有时因微量金属汞的存在而有蓝色色泽。无味无嗅，140℃升华，快速加热时，熔点290℃（部分分解成Hg和HgI_2），沸点310℃（分解）。相对密度7.70。受热变红，冷却后恢复黄色。生成热（Hg，I）99.48kJ。不溶于水、醇和醚，溶度积$K_{sp}=4.95\times10^{-30}$，可溶于$Hg^+$或$Hg^{++}$的硝酸盐溶液，遇冷的氨或碱金属碘化物溶液分解为$HgI_2$和Hg。见光分解成$HgI_2$和Hg而变暗或浅绿、最终变黑，纯品避光保存无变化。有毒，口服LD_{50}（鼠）为0.11g/kg。

2.1.2.2. 生产方法[5,21,23,24]　硝酸亚汞与碱金属碘化物液相复分解：

$$Hg_2(NO_3)_2+2KI=\!=\!=Hg_2I_2\downarrow+2KNO_3$$

125份$Hg_2(NO_3)_2\cdot2H_2O$溶于经20份硝酸酸化的2000份水中，在搅拌下缓慢加入由50份KI溶于100份水的溶液，沉淀放置过夜，以倾泻法用冷水洗至洗液无NO_3^-反应，分离后沉淀物在暗处于40℃以下干燥。注意：① 应防止$Hg(NO_3)_2$存在，以免同时生成不溶于水但毒性较高的HgI_2；② 合成时如加入KI过量，则会生成可溶性化合物。

$$Hg_2(NO_3)_2+6KI=\!=\!=2K_2HgI_3+2KNO_3$$

即带来损失又造成污染。

2.1.2.3. 包装贮存方法　多为100g、250g或500g装，用棕色瓶避光密封保存，避免与酸、碱或氧化性物质接触。

2.1.2.4. 用途　历史上曾用作治疗梅毒、杀虫剂；目前仅用作分析试剂和电极材料。

2.2. 汞的氟化物（氟化汞）

2.2.1. 性 质[23~25,30]

氟化汞 [7783-39-3]，$HgF_2 \cdot 2H_2O$，分子量 274.6，无色或白色透明立方晶系结晶或粉末，相对密度（15℃）8.95，熔点 645℃，沸点 650℃以上，遇潮湿则水解变黄：

$$HgF_2 + H_2O \longrightarrow HgO + 2HF$$

长期置于空气中表面变黄、橙、粉红最后变红并释出 HF 来，可溶于醇，有毒。

2.2.2. 生产方法[27,31]

由 HgO 与过量的 HF（50%）反应而得。

$$HgO + 2HF \xrightarrow{2H_2O} HgF_2 \cdot 2H_2O$$

2.2.3. 包装贮存方法

塑料瓶密封包装并存放于干燥器中。

2.2.4. 用 途

有机化合物的氟化剂。

2.3. 汞的雷酸盐（雷酸汞）

2.3.1. 性 质

雷酸汞 [20820-45-5]，$Hg(ONC)_2$，分子量 284.62，白色立方晶系，相对密度 4.42，熔点爆炸。微溶于冷水，可溶于热水、醇、氨水等。遇火、撞击、摩擦时均易爆炸，发火点约 190℃（随加热条件和结晶状况而异）。在 20℃下可长期保存，35℃可保存 2~3 年，50℃可保存一年。产品的纯度也影响保存期，纯度 99%的本品在 50℃下可保存 50 个月。

2.3.2. 生产方法

由雷酸银与氯化汞的甲醇饱和溶液在通风良好处反应而得。

2.3.3. 用 途

是高灵敏度的引爆剂，常用于雷管式引火帽，但多年前已有被硝酸铅取代之势。也用作由苯制取硝基苯酚的催化剂。

2.4. 汞的氯化物

2.4.1. 氯 化 汞

2.4.1.1. 性质[32~36] 氯化汞 [7487-94-7]，又称升汞、猛汞或二氯化汞，$HgCl_2$，分子量 271.52，白色菱形结晶颗粒或粉末，有金属味；相对密度 5.44，蒸气相对密度 9.44。熔点 277℃，沸点 302.5℃，300℃升华，常温下部分挥发，80℃60h 失重 4%，101.5℃时 6.3%，负压下挥发加快，不同温度时 $HgCl_2$ 的蒸气分压如表 5 所示。

表 5 不同温度下氯化汞的蒸气分压

温度 ℃	60	100	140	152	195	231	278	302
蒸气分压 kPa	0.0004	0.013	0.1755	0.39	2.6	10.66	54.73	98.02

生成热 (Hg, Cl_2) 264.0kJ（另有报道 222.8kJ），易溶于水，遇大量水则水解：

$$2HgCl_2 + H_2O \longrightarrow (HgCl)_2O + 2H^+ + 2Cl$$

不同温度时对水溶解度如表 6 所示。

表 6 氯化汞的溶解度

温度 ℃	10	20	25	30	40	50	60	70	80	90
溶解度 ($HgCl_2$%)	5.3	6.3	6.8	7.8	8.8	10.2	12.2	14.4	19.5	27.1

与盐酸或碱金属氯化物生成络合物使溶解度增大。水溶液呈酸性（pH≈4.7），几乎不解离：

$$\frac{[Hg^{2+}][Cl^-]^2}{[HgCl_2]} = K \qquad K = 1.0 \times 10^{-4} \text{左右}$$

在其它溶剂中的溶解度：甲醇 53%（36℃），乙醇 34%（31℃），戊醇 10%（30℃），丙酮 58.9%（10℃），氯仿 0.106%（18~20℃），溶于甲酸、乙酸及低碳乙酸酯中，可溶于苯、乙醚、甘油，微溶于二硫化碳、吡啶、四氯化碳中。遇碱液生成氧化汞或氧氯化汞黄色沉淀，与 NH_4OH 生成氯化氨基汞。若产品不纯，见光或在空气中易分解成氯化亚汞、盐酸和氧，但密封的纯品见光数月也不分解。本品剧毒，且因其蒸气分压高、相对密度大、扩散慢，故危害更大。它腐蚀人体粘膜，被吞服后引起严重恶心、呕吐、吐血、腹疼、腹泻、黑粪症、肾伤害和虚脱衰竭，0.2~1g 就可致死，对鼠的半致死量 LD_{50} 为 37mg/kg。

解毒方法采用洗胃及饮蛋白质、牛奶、麦粉等解毒剂。2，3-二巯基丙醇或二巯基丙烷磺酸钠是目前最有效的解毒药。慢性中毒患者可中止作业加强营养，并用发汗疗法。

2.4.1.2.　生产方法[37]

(1) 氯化法（气相合成法）　汞与氯高温下直接气相反应而成，生产工艺流程如图1所示。

先将石英瓶加热到360℃左右，并连续以小流量通入干燥氯气，温度升至500℃时，加入汞并控制一定的氯流量，此时汞与氯激烈反应，温度达900～1000℃：

$$Hg+Cl_2 \xrightarrow{\triangle} HgCl_2+Q$$

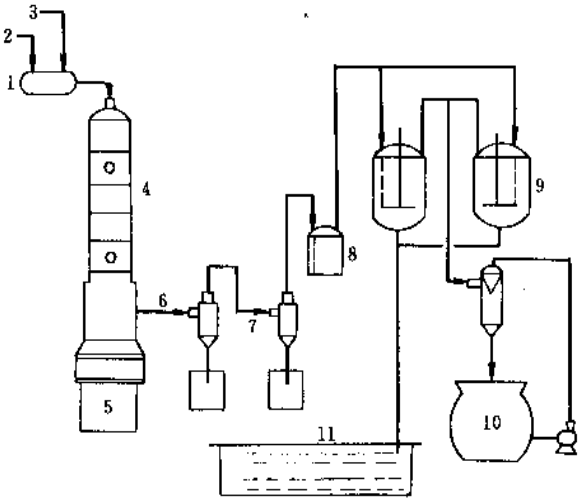


图1　氯化汞气相合成工艺流程图

1—石英瓶；2—汞；3—氯气；4—冷却沉降塔；5—成品桶；6—尾气；7—旋风分离器；8—过滤设备；9—碱液吸收器；10—循环水；11—废水处理池

反应过程中氯必须过量(比理论量多70～80%)，否则会有氯化亚汞生成。预热氯气可提高反应速度，减少氯用量。反应生成的$HgCl_2$气体经冷却沉降塔形成晶体沉降到塔底，由出料口放出，计量分装。尾气经旋风分离器后用碱液吸收，可得副产品NaClO漂液。$HgCl_2$和Cl_2对金属腐蚀性极强，故设备应定期检修。目前工业生产多用此法。此方法又分间断法和连续法，连续法是利用控制手段定量、连续地加汞，从而使氯化反应可以长时间(从数日到数月)连续进行。显然此法在质量、产量、效率、环保等方面都较优越。气相合成法的关键是氯要充分过量，反应火焰应为杏黄色。此法要求冷却沉降塔的体积要足够大，并有足够的高度，以保证高温度的气相$HgCl_2$有足够的冷却行程。塔的截面积也应足够大，以防生成熔块堵塔。

(2) 复分解法（干法）　产品$HgSO_4$与NaCl按2∶1(重量)混合加热复分解而得：

$$HgSO_4+2NaCl \xrightarrow{\triangle} HgCl_2+Na_2SO_4$$

混料时加入少量氧化剂（MnO_2或KNO_3）以防生成Hg_2Cl_2，此法目前已不采用。

(3) 混酸法（湿法）　2份汞与3、4份盐酸及1、2份硝酸反应，生成氯化汞结晶：

$$3Hg+6HCl+2HNO_3 \xrightarrow{2[O]} 3HgCl_2+2NO\uparrow+4H_2O$$

(因含NO_3^-较多，需经重结晶提纯)。此法公害和污染较大，现都不采用。

(4) 氧化汞与盐酸合成法：

$$HgO+2HCl \longrightarrow HgCl_2+H_2O$$

10份HgO加热溶于12份$d=1.15$的盐酸和25份水中，冷却结晶即成。此法只适于实验室小量制备。

2.4.1.3　产品规格和分析方法[36]　常见的产品规格和分析方法如德国E. Merck、日本JISK 8139—76等之外，尚有国际标准（ISO 6353--3）和中国化工部部颁标准（HG 3-1068--77），如表7所示。

表7　氯化汞的国际标准和部颁标准

项　目	ISO 6353—3 %计（1987）	HG3-1068-77 %计	
		二级	三级
含量	99.8	99.5	99.0
水不溶物	0.01	0.01	0.03
亚汞盐	0.05		
总氮量	0.002		
铁（Fe）	0.002	0.0003	0.001
铅（Pb）	0.001		
还原后残渣	0.02		
澄清度		合格	合格
残渣		0.02	0.04

2.4.1.4.　包装贮存方法[36]　瓶装25g、50g，大包装15、25、45kg工业用，用双层塑料袋包扎紧，外加金属桶并用铅封。应有剧毒品的标志。贮存时远离食品、饲料。

2.4.1.5.　用途　广泛用于制备氧化汞、碘化汞、氯化亚汞和氯化氨基汞；用于有机合成的催化剂；在照相工业、干电池去极剂、杀菌防腐剂、媒染剂等方面也有(或曾有)一定用途。用于聚氯乙烯(PVC)生产的催化剂。

2.4.2.　氯化亚汞

2.4.2.1.　性质[23--26]　氯化亚汞[10112-91-1]，又名甘汞，Hg_2Cl_2，分子量472.09，白色斜方晶系针状或菱形结晶及粉末，质重。升华法制得的为致密结晶块，沉淀法制得的为粉末。相对密度6.993～7.18；熔点543℃，

400～500℃不经熔融而升华。生成热（2Hg，Cl_2）261.88kJ。有颜色可逆变的热敏性：冷时为白色，热时为黄色。H. Arctowsky 经试验证明氯化亚汞仅从250℃才明显挥发，如表8所示。

表8 不同温度下氯化亚汞的蒸气分压

温度，℃	180	360	390	400
蒸气分压，kPa	0.058	56.42	117.78	147.55

几乎不溶于水（0.0002g/100ml，25℃），溶度积 K_{sp} 为 $(1.32\pm0.03)\times10^{-17}$，盐酸和碱及碱土金属氯化物能增大其对水的溶解度；不溶于醇、醚；能被碱金属的碘、溴、氰化物溶液分解为 Hg^{2+} 和 Hg，氯化物作用类似，但要缓慢些。遇氨及碱液变暗。可溶于三水及硝酸汞液中。避光时遇空气稳定，日光下缓慢分解为 $HgCl_2$ 和 Hg，阴极射线也使之变暗，应避光保存。遇臭氧缓慢分解。毒性远小于氯化汞，LD_{50}（大鼠口服）为 0.210mg/kg，解毒剂与氯化汞者同。

2.4.2.2. 生产方法[37,38]

（1）气相法 汞与定量的氯直接加热反应而得

$$2Hg+Cl_2 \xlongequal{} Hg_2Cl_2+Q$$

汞放在石英曲颈甑内，甑的出口与大的陶瓷冷却器相连，甑加热后通入氯气（勿过量！）并始反应生成绿色火焰（生产 $HgCl_2$ 时是杏黄色火焰），产物喷到冷却器内，此冷却器的容积应很大（一般在 5.1m^3 以上），因为要靠其器壁和空间来传导和对流产品的生成热，经冷却和沉降后可在底部包装。当汞与氯正确平衡时此反应可得到70～80%的 Hg_2Cl_2，其余20%是氯化汞，用冷水倾泻洗涤，分离后避光低温干燥即成。应防止受热后尚未反应的汞进入冷却器内，以免使产品带灰色。用此法不易制得纯品。

（2）复分解法 酸化的硝酸亚汞与氯化钠液相反应可沉出 Hg_2Cl_2。

$$Hg_2(NO_3)_2+2NaCl \xlongequal{} Hg_2Cl_2\downarrow+2NaNO_3$$

6份 NaCl 溶于24～30份水（A），20份 $Hg_2(NO)_2$ 溶于3份硝酸和177份水（B），在搅拌下把（B）慢慢加到（A）中去（如加的顺序倒转易生成碱式硝酸盐），俟白色沉淀沉清后，用冷水充分倾泻洗涤，分离后干燥即成。全部操作避光。此法的产品只能用于工业。此法只适于实验室小规模制备。以上两法的洗液母液可经碱液沉淀回收氧化汞后，滤液再进一步除微量汞。

（3）干法 4份 $HgCl_2$ 和3份 Hg 充分混合，并加少量乙醇混匀，加热升华，过量的 Hg 逸去，剩余物为 Hg_2Cl_2。

$$HgCl_2+Hg \xlongequal{} Hg_2Cl_2$$

也可将产品用水和乙醇洗到 Cl 及 Hg^{2+} 合格后避光低温干燥即成。此法能制得较纯的产品，但应在通风良好处进行，因此产量也不宜扩大。

（4）升华法 硫酸汞和计算量的汞及氯化钠充分混匀后升华而得：

$$HgSO_4+Hg \xlongequal{} Hg_2SO_4$$
$$Hg_2SO_4+2NaCl \xlongequal{} Hg_2Cl_2+Na_2SO_4$$

（5）湿法还原法 由 $HgCl_2$ 溶液与 SO_2 等还原剂反应而得到：

$$2HgCl_2+SO_2+2H_2O \xlongequal{} Hg_2Cl_2+H_2SO_4+2HCl$$

2.4.2.3. 产品规格及分析方法 中国化工部部颁标准 HG 3-1074--77。

2.4.2.4. 包装贮存方法 装棕色瓶避光保存，避免接触氧化性物质、碘化物和氨等。

2.4.2.5. 用途 可能因早期制备的产品不纯、有甜味、故得甘汞之名，从16世纪就作药用，曾用于利尿剂、防腐剂、抗梅毒剂等；目前用于标准甘汞电极、杀菌剂、甘汞纸、烟火制造、瓷彩、暗绿色的孟加拉灯（Bengal light）等。

2.5. 汞的硫酸盐

2.5.1. 硫酸汞

2.5.1.1. 性质[21,23～25] 硫酸汞 [7783-35-9]，$HgSO_4$，分子量 296.68，无色或白色斜方晶系结晶或粉末。无嗅。相对密度 6.47。熔点分解。生成热（Hg，S，O_2）694.30kJ。遇少量水变为 $HgSO_4\cdot H_2O$，热时遇大量水则水解为黄色碱式盐 $HgSO_4\cdot 2HgO$ 和 H_2SO_4，其碱式盐组成有 $HgO:SO_3=1:3$，3:2，3:1 等。溶于盐酸、稀硫酸和浓氯化钠溶液。遇热变黄、继而变褐，冷后又恢复无色。本品有毒。应避光保存。

2.5.1.2. 生产方法[21,23,24]

氧化汞法由黄氧化汞与硫酸反应制得：

$$HgO+H_2SO_4 \xlongequal{} HgSO_4+H_2O$$

此法仅适于实验室或小规模制备。

（1）汞法 汞与过量浓硫酸加热反应，但此法反应速度慢，一般不采用。

（2）混酸法 18份 Hg，10份浓 H_2SO_4，3份水，4份25%HNO_3，在砂浴上加热（应通风良好！），有 NO_2 冒出，不断搅动下蒸干即成。此法可制得纯品但生产规模不宜扩大。

$$3Hg+3H_2SO_4+2HNO_3 \xrightarrow{\triangle} 3HgSO_4+2NO\uparrow+4H_2O \quad (2[O]\rightarrow 2NO_2\uparrow)$$

2.5.1.3. 包装贮存方法　棕色瓶 25g、500g 装或大包装，避光保存。

2.5.1.4. 用途　原电池组电解液、分析试剂。曾与 NaCl 一起用作从黄铁矿中萃取金和银的药剂，用作有机合成中的催化剂（由乙炔制乙醛和生产冰醋酸、丁、辛醇时）。

2.5.2. 硫酸亚汞

2.5.2.1. 性质[21,23~25] 硫酸亚汞 [7783-36-0]，Hg_2SO_4，分子量 497.29。无色到微黄单斜晶系粉末。相对密度 7.56。生成热（Hg，O，S）731.5kJ。微溶于水（0.05g/100gH_2O），25℃时 K_{sp} 为 4.7×10^{-7}；溶于稀酸。与沸水长期作用能变成黄绿色碱式盐 $Hg_2SO_4\cdot HgO\cdot H_2O$ 或 $Hg_2SO_4\cdot Hg_2(OH)_2$。见光分解变灰，生成 $HgSO_4$ 和 Hg。在阴极射线作用下产生黄色荧光。避光密封保存勿与氧化性物质接触。

2.5.2.2. 生产方法[21,23,24]

（1）硝酸亚汞法　酸化的 $Hg_2(NO_3)_2$ 溶液用稀硫酸或硫酸钠溶液沉淀，用稀硫酸洗去 NO_3^-。

（2）电解法　以 Pt 为阴极、Hg 为阳极，1∶6H_2SO_4 为电解液，电流密度为 0.1A/cm^2。

（3）硫酸汞还原法　用甲醛还原硫酸汞，冷时速度慢，热时加快。也可用 Hg 还原硫酸汞。

2.5.2.3. 用途　最重要的用途是与 $ZnSO_4$ 一起制备标准克拉克电池（standard Clark cell），和与 $CdSO_4$ 一起制备标准惠斯登电池（standard Weston cell）。也曾用作有机催化氧化的催化剂。

2.6. 汞的硫化物

2.6.1. 硫化汞

2.6.1.1. 性质[39~43] 硫化汞 [1344-48-5]，HgS，分子量 232.6，分红色、黑色两种，红色硫化汞又称朱砂、辰砂、中国红、银朱；黑色的又称黑硫矿。分子量 232.68。红色的硫化汞为 α 型，六方晶系亮红粉末或块。无味无嗅，相对密度 8.1。见光变黑，在隔绝潮湿和空气下也会发生，在水及碱金属硫化物存在下变化更快。250℃变微棕，320℃变黑，冷后恢复红色，如热至 410℃则冷后颜色不再恢复；580℃升华；热至 230～300℃开始氧化，高温分解：

$$HgS+O_2 \longrightarrow Hg+SO_2+250.1kJ$$

（此反应是火法炼汞的基本原理。）不溶于水、醇、硝酸、苛性碱或冷盐酸；遇热浓硫酸分解；冷时遇浓硝酸不反应，但在 70～75℃长时间放置则变为硫酸和硝酸汞；溶于王水析出硫；溶于 HI 释出 H_2S；溶于碱及碱土金属硫化物浓溶液生成络合物：

$$HgS+K_2S+5H_2O \longrightarrow K_2[HgS_2]\cdot 5H_2O$$

$$HgS+Na_2S \longrightarrow Na_2[HgS_2]$$

络合物遇水分解又重新析出 HgS：

$$Na_2[HgS_2]+H_2O \longrightarrow NaOH+NaHS+HgS\downarrow$$

故溶解 HgS 时碱应过量以免水解。400℃以上可被氢还原：

$$HgS+H_2 \xrightarrow[\triangle]{400℃} Hg+H_2S\uparrow$$

红色硫化汞（α 型）比黑色（β 型）稳定，但毒性也比黑色的大。

黑色的硫化汞为 β 型，与黑辰砂矿（metacinnabarite）结构一致，立方晶系闪锌矿型黑或灰黑色无定形粉末。无味无嗅，质重。446℃升华。相对密度 7.73。比 AgS、CuS 更难溶于水，K_{sp}（25℃）$=2.8\times10^{-54}\sim4\times10^{-53}$；溶于苛性碱、王水及硫化碱浓液；不溶于醇和稀酸。蒸气相对密度 5.51～5.99。室温下长期放置不很稳定。红色和黑色的转变点为 386±2℃。

2.6.1.2. 生产方法[39,44,45]

（1）黑色硫化汞的生产方法

a. 复分解法　$HgCl_2$ 溶液中加入适量硫化碱液，用盐酸调至酸性，沉淀煮沸、洗涤、分离干燥。

b. 干法　计算量的汞和硫在真空及密封下于油浴加热至 240℃，产物一般含 HgS 60%，其余为硫，于冷后分别以硝酸和二硫化碳除去未反应的汞和硫。

（2）红色硫化汞的生产方法

a. 提炼天然朱砂矿。

b. 黑色硫化汞在多硫化碱溶液中加热转化，产品形状、颜色随溶液的浓度、温度及反应时间而异。

c. 汞与硫液相反应法　在 20～70℃时的多硫化钠溶液中（Na_2S_x，$x>4$）硫及汞反应而得。

d. 干法　配料重量比为汞 87%，硫 13%，硫稍过量，放入反应器中加热熔化后搅拌下加汞，再加少许水搅成黑色粒状，加热至约 600℃升华之，约经 8～10 小时，冷后取晶形及色泽较好的为产品，其余合并下批配料。生产工艺流程示意图如图 2 所示。

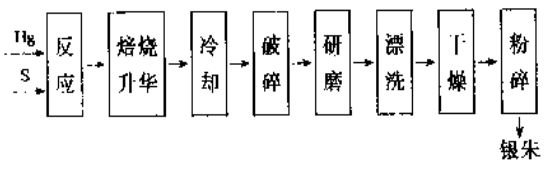


图 2　硫化汞工艺流程示意图

2.6.1.3. 用途 黑色硫化汞用于角质料及橡胶着色和油墨染料。红色硫化汞医药上用作安神拔毒和防腐剂（曾用于治梅毒），常配入中成药销往国内外。近年中国朱砂年耗用量约100t左右，例如1977～1982年其年耗用量分别为：
(1977年) 67t、(1979年) 141t、(1980年) 180t、(1981年) 93.3t、(1982年) 77t。

本品也用于塑料及封口蜡着色剂、装饰纸着色、红印泥并和硫酸亚铁混合用于亚麻布印染。

2.6.2. 硫化亚汞

硫化亚汞 [51595-71-2]，Hg_2S，黑棕色粉末，不溶于水，$K_{sp}=5\times10^{-45}$。－18℃以下性质稳定，常温不稳，0℃就能分解成HgS和Hg。0℃以下与稀酸不反应（浓酸能反应），高温下酸对Hg_2S的反应像对HgS或Hg一样，发烟硝酸迅速氧化Hg_2S成$Hg(NO_3)_2$和S，并进而部分氧化成H_2SO_4。与碱不反应，但能迅速溶于K_2S中，温度升高后又析出HgS和Hg而变混。其它方面文献介绍不多。

2.7. 汞的硫氰酸盐

2.7.1. 硫氰酸汞

2.7.1.1. 性质[23,25,26] 硫氰酸汞 [592-85-8]，$Hg(SCN)_2$，分子量316.79，无嗅白色粉末，放射型针状结晶。加热时体积膨胀，约165℃分解成Hg和N_2等。微溶于冷水（25℃时0.069g/100ml），K_{sp}（25℃）3.0×10^{-20}；溶于沸水并分解；溶于稀盐酸、醇、硫氰酸钾、碱金属氯化物和氰化物溶液。有毒。避光保存。

2.7.1.2. 生产方法[24,25,46]

$$Hg(NO_3)_2+2KSCN=\!=\!=Hg(SCN)_2\downarrow+2KNO_3$$

$Hg(NO_3)_2$溶于硝酸酸化的水中，以数滴$FeCl_3$指示，在搅拌下加入KSCN溶液，直到红色不褪。水洗沉淀，必要时在热醇中重结晶，注意KSCN不得过量，以免沉淀因形成络合物（$[Hg(SCN)_3]^-$或$[Hg(SCN)_4]^{2-}$）而复溶。

2.7.1.3. 用途 用于“法老蛇”焰火（Pharaoh's Surpents）、照相增厚剂、显影剂和定量分析。

2.7.2. 硫氰酸亚汞

硫氰酸亚汞，$Hg_2(SCN)_2$，分子量517.31，白色粉末。不溶于水，溶于HCl、KSCN。熔点分解。本品不稳定，在制备过程中就能分解为$Hg(SCN)_4^{2-}$和Hg：

$$Hg_2^{2+}+4SCN^-=[Hg(SCN)_4]^{2-}+Hg$$

见光分解为$Hg(SCN)_2$和Hg，避光密封保存。

2.8. 汞的络合物

汞的卤化物（氟化物除外）能和金属卤化物形成络盐，具有$M(HgX_3)$或$M_2(HgX_4)$的结构，其溶解度比原来的卤化汞大。

2.8.1. 碘汞络合物[21,23,38]

HgI_2能与一价金属卤化物形成一系列络盐$MHgI_3$和M_2HgI_4，前者易水解而后者很稳定，与二价金属卤化物形成的络盐MHg_2I_6和$MHgI_4$曾被视为$HHgI_3$、H_2HgI_4和H_4HgI_6等酸的盐，通H_2S不析出沉淀。碘汞酸盐通常为黄色菱形长结晶，加热失少量水，熔为红色液体（如温度不太高则为黄色），进一步加热则HgI_2升华。已知有四种碘化汞铵络盐：$HgI_2:NH_4I:H_2O=2:1:0$，1:1:1，1:2:0和1:2:1；锂盐有$LiI:HgI_2:H_2O=2:1:6$，2:1:8等，钠盐有$NaI:HgI_2:H_2O=2:1:0$，2:1:4；钾盐有$KI:HgI_2:H_2O=1:1:0$，1:1:1，1:1:1.5，2:1:0，2:1:2等。与铜、银、铷、铯、钙、锶、钡、镁、锌、镉等碘化物都能形成络合物。

碘化汞钾[$K_2(HgI_4)\cdot2H_2O$]为黄色结晶。溶于水、醇及乙酸甲酯等。不同质量的K_2HgI_4溶于100g水中溶液相对密度如表9所示。

表9 $K_2(HgI_4)$水溶液的相对密度表

质量,g	617.24	466.96	255.2	150.6	83.0
相对密度	2.940	2.717	2.243	1.873	1.546
质量,g	33.9	25.809	18.205	6.001	
相对密度	1.247	1.193	1.139	1.0477	

水溶液见光稳定，但如存在铁盐则受影响。有机物能使溶液分解；金属也能使溶液分解析出汞来。有毒且易随蒸气挥发。曾用作防腐剂和生物碱沉淀剂。其强碱性溶液即为纳氏试剂（Nessler's Reagent），用于测氨，原理如下：

$$NH_3+2K_2HgI_4+3KOH=\!=\!=7KI+2H_2O+HgOH\cdot NH\cdot HgI$$

碘化汞亚铜（$Cu_2[HgI_4]$）又名四碘汞化亚铜，亮红色粉末结晶，不溶于水。热至70℃变棕，低于70℃又复原，常利用此特性作温度指示涂料。150℃分解析出HgI_2。碘化（高）铜汞（$Cu[HgI_4]$）也有类似的色温变化特性和用途：70℃以下为红色、70℃以上变黑色。

碘化汞银（$Ag_2[HgI_4]$）又名四碘汞化银，黄色粉末结晶。不溶于水。50℃以上变暗，50℃以下恢复原状（另有文献介绍其色温变化点为48.5℃）。158℃分解。

2.8.2. 氯汞络合物[21]

19世纪初H. Rose和J. Davy先后发现$HgCl_2$在HCl中的溶解速度比在水中快，且同时放热，$HgCl_2$在HCl中的溶解度（0℃，100ml溶液中）见表10。

表10　氯化汞在盐酸中的溶解度

HCl, g	1.57	3.61	6.49	9.81	12.48	15.13	17.54	25.84
$HgCl_2$, g	13.11	18.04	32.44	49.04	62.40	75.65	87.70	129.20
相对密度	1.117	1.238	1.427	1.665	1.874	2.023	2.066	2.198

发现HCl的摩尔浓度与$HgCl_2$溶解度升高之比率从1增至3.3，此现象与生成了汞氯络离子$[HgCl_4]^{2-}$之说吻合。其络合物组成有$HgCl_2$：HCl=3：1，2：1，3：4和1：2。$HgCl_2$极易溶于NH_4Cl溶液，生成的络合物至少有9种组成：$HgCl_2$：NH_4Cl：H_2O=5：1：0，9：2：0，2：1：0，3：2：0，3：2：1，1：1：0，1：1：1，1：2：1，1：2：3。$HgCl_2$与碱或碱土金属的氯化物都能生成各种络合物，例如：KCl与$HgCl_2$的络合物组成为$HgCl_2$：KCl：H_2O=1：2：1，1：1：1，2：1：2等。

2.8.3. 硫氰酸汞络合物[23]

硫氰酸汞钾$K_2Hg(SCN)_4$，又名四硫氰酸汞钾，由KSCN与$Hg(SCN)_2$反应而得。闪光白色针状结晶。易溶于水，可溶于醇，不溶于醚。类似的还有硫氰酸汞铵$(NH_4)_2Hg(SCN)_4$等。

2.8.4. 氰化汞络合物[23]

氰化汞钾$K_2Hg(CN)_4$，无色八面体结晶，溶于水、醇。由计算量$Hg(CN)_2$与KCN反应而得。

2.8.5. 溴汞络合物[21]

有$HHgBr_3$，H_2HgBr_6，$Hg(NH_2)Br_2$等酸和络盐。能与碱及碱土金属的溴化物生成各种络合物。

2.9. 汞的氰化物（氰化汞）

2.9.1. 性　质[23~26,47]

氰化汞[592-04-1]，$Hg(CN)_2$，分子量252.65，无味无嗅四方晶系透明柱状结晶或白色粉末。相对密度4.0（一说4.018），320℃分解：

$$Hg(CN)_2 \xrightarrow{\triangle} Hg+(CN)_2$$

溶于水，0℃时100ml水可溶8g，100℃33g；1g溶于13ml乙醇4ml甲醇，缓慢溶于甘油，微溶于乙醚；可溶于氨、吡啶、丙酮等；不溶于苯。在空气中逐渐变暗。见光分解变黑。本品剧毒，LD_{50}（大鼠口服）0.025g/kg。应避光密封保存。本品为弱电解质。与过量的碱金属氰化物可形成$[Hg(CN)_3]^-$或$[Hg(CN)_4]^{2-}$等络合物。

另有碱式氰化汞（氰氧化汞），分子式$Hg(CN)_2 \cdot HgO$，分子量469.26，相对密度4.44。白色结晶。溶解度仅为$Hg(CN)_2$的1/10。接触火焰或撞击时极易爆炸，因此常配成$Hg(CN)_2 \cdot HgO$：$Hg(CN)_2$=1：2的混合物使用。

2.9.2. 生产方法[23~24,48~50]

调成浆状的黄色氧化汞与过量的氰氢酸反应，直到溶液对石蕊呈酸性（如用红色氧化汞则反应不易进行），热至90℃趁热过滤，冷却结晶，于50℃以下干燥

$$HgO+2HCN \longrightarrow Hg(CN)_2+H_2O$$

进行此反应时必须严格注意安全问题！文献上还介绍了下列制备原理：

1) $2KCN+HgCl_2 \longrightarrow Hg(CN)_2+2KCl$

2) $2KCN+HgO+H_2O \longrightarrow Hg(CN)_2+2KOH$

3) $2K_4[Fe(CN)_6]+6HgO+4H_2O+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 6Hg(CN)_2+8KOH+Fe_2O_3\downarrow$

4) $9HgO+Fe_4[Fe(CN)_6]_3+9H_2O \longrightarrow 9Hg(CN)_2+4Fe(OH)_3\downarrow+3Fe(OH)_2\downarrow$

2.9.3. 用　途

现仅少量用于防腐剂、抗震剂等。

2.10. 汞的碳酸盐

2.10.1. 碳 酸 汞[21,23]

碳酸汞[50968-00-8]，多呈碱式盐存在如$HgCO_3 \cdot 3HgO$或褐色$3HgO \cdot CO_2$土黄色的$4HgO \cdot CO_2$等，很难制得正盐。据报道$HgCO_3$为白色粉末，几乎不溶于水。见光分解成HgO和Hg而变暗。本品在2℃左右就能分解。有毒。

2.10.2. 碳酸亚汞[21,23]

浅黄色粉末，不稳定，见光、遇热、遇水都易分解为HgO、Hg和CO_2：

$$Hg_2CO_3 \longrightarrow Hg+HgO+CO_2\uparrow$$

遇热水分解更快，遇氨变黑。

2.11. 汞的溴化物

2.11.1. 溴化汞

2.11.1.1. 性质[23~26,48,51] 溴化汞 [7789-47-1]，$HgBr_2$，分子量 360.44，由乙醇结晶出的为白色斜方晶系结晶或粉末，升华法制品为无色闪光板状结晶。相对密度 5.74（另有报道 6.05）。熔点 235℃（一说 222～224℃）。沸点 322℃，熔融后形成淡黄液体。常温下微量挥发，5 小时 79.5℃ 失重 0.0101g，105℃ 0.0182g，126.5℃ 0.0732g，不同温度的蒸气分压如表 11 所示。

表 11 不同温度时 $HgBr_2$ 的蒸气分压

温度 ℃	162	206	229	233	238	247	255	290	318.5
蒸气压 kPa	0.39	3.77	9.49	11.44	13.78	17.68	22.62	53.69	99.32

生成热（Hg，Br_2）170.13kJ，解离常数

$$\frac{[Hg^{2+}][Br^-]^2}{[HgBr_2]}=2\times10^{-18}$$

溴化汞的稳定性比 $HgCl_2$ 差。溶解度较小：溶于 200 份冷水、25 份沸水中，易溶于热醇，可溶于甲醇、盐酸、溴氢酸或乙醚，微溶于氯仿。溶于碱金属溴化物生成络合物（见 2.8.5.）。纯品不受光线影响，见光分解可能因产品中存在还原性有机物所致。本品有毒。

2.11.1.2. 生产方法[48,51]

（1）气相法 在 C. W. Easley 和 B. F. Braum 设计的示意图装置中（见图 3）由 *T* 处加汞，氮气排出空气并把溴带入装置，用空气浴炉把“球”热至 300℃，此时 Hg 转化为 $HgBr_2$ 并升华至接受器 *R* 中，升华在氮气中进行，*R* 应保持 235℃。

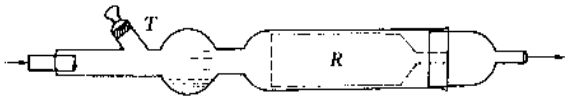


图 3 Easley 和 Braum 制 $HgBr_2$ 装置示意图
T 带磨口塞的加汞口；*R*—$HgBr_2$ 升华接受器

（2）复分解法 由可溶性 Hg^{II} 盐与溴化物稀溶液沉淀而得：

$$Hg(NO_3)_2+2NaBr=\!=\!=HgBr_2\downarrow+2NaNO_3$$

倾泻洗涤，75℃以下干燥可得。

（3）液相直接法 10 份 Hg 加入 120 份水，热至 50℃，滴加 8 份溴（要等褪色后再加下一滴），煮沸乘热过滤，冷却结晶，低温干燥。

（4）升华法 按反应式：

$$HgSO_4+2KBr=\!=\!=HgBr_2+K_2SO_4$$

计算量的 $HgSO_4$ 和 KBr 充分混匀后升华而得。

2.11.1.3. 产品规格和分析方法 本品在中国国家标准 GB 1398—78 和德国 E. Merck、美国 A. C. S.、日本 JISK 8513—80 等均载有规格和分析方法。

2.11.1.4. 包装贮存方法[29] 通常有 25g、500g 棕色瓶装和大包装，避光密封保存。

2.11.1.5. 用途 有机反应催化剂。

2.11.2. 溴化亚汞

2.11.2.1. 性质[21,25] 溴化亚汞 [15385-58-7]，Hg_2Br_2，分子量 561.06，四方晶系结晶性白色粉末或白色纤维状。无味无嗅。相对密度 7.307。熔点 405℃（390℃分解，一说红热分解），340～350℃升华。加热变黄冷后又恢复白色。生成热（2Hg，Br_2）285.45kJ。不溶于水，K_{sp}（19℃）2.7×10^{-23}，遇水缓慢转化为 $HgBr_2$。不溶于醇、乙醚等，能与热盐酸、碱金属溴化物、碘化物、氰化物等溶液作用，分解出 Hg 并部分生成络合物。其蒸气在紫外灯下显橙色荧光。见光分解变色（比 Hg_2Cl_2 更甚），应避光密封保存。

2.11.2.2. 生产方法[21,25]

（1）升华法 $HgBr_2$ 与计算量的 Hg 充分混匀，加热升华而得。

$$HgBr_2+Hg\xlongequal{\triangle}Hg_2Br_2$$

（2）复分解法 往 $Hg_2(NO_3)_2$ 等可溶性亚汞盐溶液中加入溴化物溶液，沉出 Hg_2Br_2 后洗涤干燥。

（3）直接法 溴与过量的汞常温下反应可得

$$2Hg+Br_2=\!=\!=Hg_2Br_2$$

2.12. 汞的硝酸盐

2.12.1. 硝酸汞

2.12.1.1. 性质[21,23~25] 硝酸汞 [7783-34-8]，$Hg(NO_3)_2$，1 水合物分子量 342.64，白或微黄色结晶粉末，易潮解，有硝酸味。相对密度 4.3。熔点 79℃。生成热（Hg，O，$2HNO_3$）155.00kJ，本品还有 0.5、2 及 8 水合物。8 水合物遇热变成 2 水合物，进一步加热则成碱式盐 $Hg(NO_3)_2\cdot2HgO$。溶于少量水，遇大量水或沸水则水解成碱式盐沉淀，加硝酸可抑制水解；溶于稀硝酸，不溶于乙醇。与乙醇可生成 $[C_2H_2Hg_3O_2](NO_3)_2$，也可生成雷酸汞 $[Hg(NCO)_2]$。见光分解，避光密封保存。有毒。LD_{50}

(鼠口服)为0.005g/kg。

2.12.1.2. 生产方法[21,23,24]　汞与热的浓硝酸反应，必要时补加若干硝酸，直到Hg^{+1}合格，溶液文火浓缩成浆状，冷却结晶即成。此法可得0.5水大结晶或1水合物。

$$3Hg+8HNO_3 \xrightarrow{2[O]} 3Hg(NO_3)_2+4H_2O+2NO\uparrow + 2NO_2\uparrow$$

2.12.1.3. 用途　有机合成；汞盐制备等。

2.12.2. 硝酸亚汞

2.12.2.1. 性质[21,23,24]　硝酸亚汞 [10415-75-5](无水)、[14836-60-3](2水)，$Hg_2(NO_3)_2$，分子量493.19(无水)、561.22(2水)。白色单斜晶系结晶(2水合物为板状或柱状结晶)。有时微带黄色。稍有硝酸味。极易吸潮。相对密度4.785。熔点70.5℃(分解)。其结晶水有1、$2\frac{3}{4}$、$1\frac{1}{4}$、$1\frac{1}{3}$、$1\frac{1}{2}$、$1\frac{2}{3}$、2、$2\frac{1}{5}$、$2\frac{1}{4}$、$2\frac{1}{2}$、3、$3\frac{1}{2}$等。溶于13份含1%硝酸的水中，遇大量水则水解成黄色的碱式盐$3Hg_2(NO_3)_2\cdot 2Hg_2O\cdot 2H_2O$或$Hg_2(NO_3)_2\cdot 2Hg_2O\cdot 2H_2O$等。溶于二硫化碳，微溶于苯甲腈。遇氨及碱液变黑析出Hg和HgO：

$$Hg_2(NO_3)_2+2NaOH \longrightarrow Hg_2(OH)_2+2NaNO_3$$
$$Hg_2(OH)_2 \longrightarrow Hg_2O+H_2O$$
$$Hg_2O \longrightarrow HgO+Hg$$

对光、热都不稳定，易发生歧化反应生成Hg及$Hg(NO_3)_2$，较高温度分解为红氧化汞及NO_2。在空气中易氧化成$Hg(NO_3)_2$，应在其溶液中加少量汞以防氧化。溶液溅于皮肤上见光先变浅紫，最后变为黑色。避光密封保存。本品有毒，LD_{50}(鼠口服) 0.004g/kg。

2.12.2.2. 生产方法[21,23~25]　汞与稀硝酸室温下反应制得硝酸亚汞：

$$6Hg+8HNO_3 \xrightarrow{2[O]} 3Hg_2(NO_3)_2+2NO\uparrow+4H_2O + 2NO_2\uparrow$$

应在暗处和汞过量情况下进行反应。酸浓度低于4~5%易生成碱式盐，高于15~20%则易生成$Hg(NO_3)_2$，一般用d=1.14左右的硝酸。

2.12.2.3. 用途　制备不溶性亚汞盐。曾用于火法镀金、黄铜加工工艺等。

2.13. 汞的氧化物

2.13.1. 氧化汞

2.13.1.1. 性质[21,23,25,36,52]　氧化汞 [21908-53-2]，HgO，分子量216.6，有红色、黄色两种，均为粉末。显微镜下观测为菱形结晶。其颜色和外型随颗粒大小而异：小于5μm的细粉末为黄色，大于8μm的粗颗粒为红色。相对密度11.1。约600℃分解。不溶于水；可溶于多种无机或有机酸中，因黄氧化汞比表面积较红色的大，故反应和溶解更快。对水溶解度的比较见表12。溶度积K_{sp}(18℃)为4×10^{-26}。

表12　两种氧化汞对水溶解度比较表

25℃时	黄氧化汞0.0158g/h	红氧化汞0.0153g/L
100℃时	黄氧化汞0.410g/L	红氧化汞0.379g/L

红氧化汞又名红降汞。亮红到闪光砖红色斜方晶系鳞片状结晶粉末，磨细则呈黄色，越细越浅。热至400℃变紫黑，冷后又变红。500~600℃分解。

$$HgO \xrightarrow{\triangle} Hg+\frac{1}{2}O_2$$

不溶于水；溶于稀酸或碱金属氰化物、碘化物溶液中，缓慢溶于碱金属溴化物溶液；不溶于醇。

黄氧化汞又名黄降汞。黄至桔黄色斜方晶系粉末。无嗅，质重。加热变红，放冷又恢复黄色。其它物性类似红氧化汞，但因它颗粒更细故性质也更活泼。

红、黄两种氧化汞都有毒。见光慢慢变暗分解为Hg和O_2(红色的快于黄色的)，潮湿时分解更快，应避光保存。

2.13.1.2. 生产方法[21,23,24,37]

(1) 黄色氧化汞的生产方法　可溶性汞盐与碱液反应制得。25份$HgCl_2$溶于250份温水，另取10份不含CO_3^{-2}的NaOH溶于250份冷水，在不断搅拌下慢慢把前者加到后者中去，30℃避光放置，倾泻洗涤，分离后暗处干燥(温度勿太高以免产品发暗)。注意合成顺序，以免生成褐色氯氧化物沉淀。

$$HgCl_2+2NaOH \longrightarrow HgO+2NaCl+H_2O$$

(2) 红色氧化汞的生产方法

a. 硝酸亚汞热分解法　也可以用硝酸亚汞和高汞的混合物，加热时先驱走水分和氮氧化物，然后开始生成红氧化汞：$Hg_2(NO_3)_2 \longrightarrow 2HgO+2NO_2\uparrow$ 180℃左右开始反应，350~400℃分解完全，温度再高(554℃以上)就会进一步分解成Hg和O_2。

b. 氯化汞热沉降法　1M $HgCl_2$溶于热水，加入3.54M K_2CO_3的热水溶液，生成褐色沉淀，煮沸后变红，倾泻煮洗至Cl^-合格，干燥即成。

2.13.1.3. 产品规格和分析方法　见中国化工部部颁标准 HG 1069—77。

2.13.1.4. 用途　黄氧化汞用于制备其它无机、有机汞盐；分析试剂；乙烯制备乙醛的催化剂。

红氧化汞用于 Ruben-Mallory 干电池去极剂；分析试剂；曾用于瓷器绘料。

2.13.2. 氧化亚汞[21,23~25]

氧化亚汞，又名黑色氧化汞，Hg_2O，分子量 417.22，黑或棕黑色粉末，相对密度 8.9503（可能因其中含游离汞量不同，也有报道 9.8 及 10.64 的）。不稳定，遇光和热均易分解成 HgO 及 Hg，甚至在避光制备时其中就夹杂有 HgO 和 Hg 了。遇水分解。溶于硝酸，不溶于盐酸。遇双氧水猛烈爆炸。K_{sp}（25℃）1.2×10^{-24}。应避光密封保存。

3. 汞的有机化合物

3.1. 氨基汞[23~25,45]

氨基汞 (ammoniated mercury) [10124-48-8]，又称氯化氨基汞、白降汞，分子式 $Hg(NH_2)Cl$，分子量 252.09。白色无味无嗅粉末。相对密度 5.38（一说 5.70），有收敛性和金属味。在空气中稳定，见光分解变黑，暗红热时不经熔融而升华。不溶于水、醇，溶于热盐酸、硝酸、乙酸、海波和碳酸铵溶液中。遇沸水水解。NH_3 在氯化氨基汞中充当了结晶水的角色，其化合物有一系列组成，$HgCl_2:NH_3=1:1$，2：3，1：2，1：3，1：4，1：12，3：2 等。有毒。能引起过敏性皮炎，长期使用引起色素沉积。口服引起上腹疼痛、恶心、腹泻等。

制备方法：$HgCl_2$ 溶液与计算量的 10%NH_4OH 反应（勿过量），生成的白色沉淀适量冷水洗涤（过量则产品易变黄），分离，30℃避光干燥。

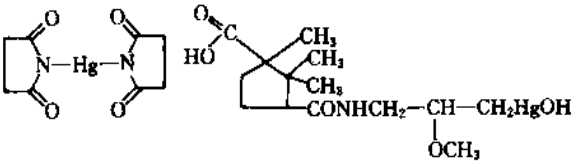
$$HgCl_2+2NH_3 \longrightarrow Hg(NH_2)Cl+NH_4Cl$$

3.2. 苯甲酸汞[25]

苯甲酸汞 (mercuric benzoate)，$Hg(C_6H_5O_2)_2\cdot H_2O$，分子量 460.85，结晶性粉末。无嗅。溶于 90 份冷水 40 份沸水，溶于 NaCl 溶液，微溶于醇。与水或醇煮沸水解出碱式盐和苯甲酸。见光分解。本品有毒。

3.3. 丁二酰亚胺汞[25]

丁二酰亚胺汞 (mercuric succinimide) [584-43-0]，又称琥珀酰亚胺汞，分子式 $C_8H_8HgN_2O_4$，分子量 396.77，结构式 (1)，白色细结晶或粉末，无嗅，在空气中稳定，见光分解，溶于水，微溶于醇，不溶于乙醚，遇 NaOH 成黄色沉淀，加热还原成汞。



(1)

(2)

3.4. 汞因[53,54]

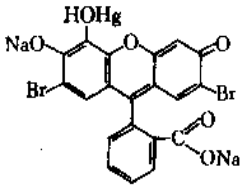
汞因 (Mercurin)，又名 3｛[3-（羟基汞）-2-甲氧基丙基]氨基甲酰基｝1，2，2 三甲基环戊环基羧酸，分子式 $C_{14}H_{25}HgNO_5$，分子量 487.97，结构式 (2)，其钠盐分子式为 $C_{14}H_{24}HgNNaO_5$，又称汞利尿剂 (Novurit)，通常使用是由 20%的酸和 80%的钠盐混合。本品为白色粉末，味苦。极微溶于水或醚，溶于醇及稀碱。其悬浊液 pH 为 8。

3.5. 水杨酸汞[25,55]

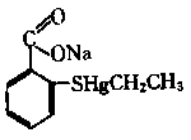
水杨酸汞 (mercuric salicylate) [5970-32-1]，又称次水杨酸汞，分子式约为 $C_7H_4O_3Hg$，分子量 336.72，白、微黄或粉红色无嗅粉末。不溶于水、醇，溶于碱金属卤化物、氢氧化物或碳酸盐溶液。有毒。

3.6. 红溴汞钠盐[25,56]

红溴汞钠盐 (merbromin，mercurocol) [129-16-8]，又称 2,7-二溴 4 羟汞基荧光素二钠盐 (mercuro chrome)，结构式 (3)，分子式 $C_{20}H_8BrHgO_6Na$，分子量 750.70，绿色带有彩晕的鳞片或粒状结晶。溶于水呈深红色溶液；1：2000的稀液有黄绿荧光。0.5%溶液 pH 为 8.8。溶于 94%的乙醇或甲醇；难溶于纯乙醇、丙酮、氯仿和乙醚。本品不能和酸、生物碱及其盐和多种局部麻醉药共存。皮肤接触后呈深红色，可用 $KMnO_4$ 或草酸洗去。有毒，LD_{50}（鼠静脉注射）为 15～20mg/kg。



(3)



(4)

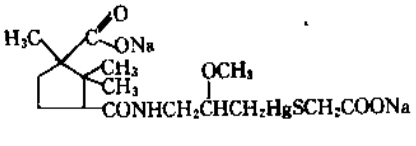
3.7. 硫柳汞[25]

硫柳汞 (merthiolate，thimersal) [54-64-8]，又称乙基汞基硫代水杨酸钠，分子式 $C_9H_9HgNaO_2S$，分子量 404.84，结构式 (4)。乳酪色结晶粉末。空气中稳定，见

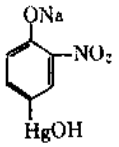
光分解。溶于水、醇，不溶于乙醚和苯。有毒，LD_{50}（鼠皮下注射）为98mg/kg。

3.8. 巯汞钠[25,57]

巯汞钠（mercaptomerin sodium）[20223-84-1]，又称汞硫化美林钠盐，分子式 $C_{16}H_{25}HgNNa_2SO_6$，分子量606.04。结构式（5）。白色粉末，有吸湿性。150～155℃分解。易溶于水；溶于乙醇，不溶于乙醚、苯及氯仿。



(5)



(6)

3.9. 4-氢氧化汞邻硝基酚钠盐[25,58]

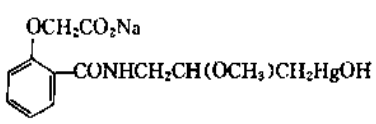
4-氢氧化汞邻硝基酚钠盐（mercurophen）[52486-78-9]，又名汞酚。分子式 $C_6H_4HgNNaO_4$，分子量377.70，结构式（6）。砖红色无嗅粉末。有毒。溶于热水，溶液为深琥珀色。最大剂量：鼠肌注12mg/kg，兔注射4mg/kg。

3.10. 汞撒利[25,59]

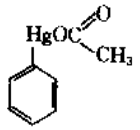
汞撒利（mersalyl，mercusal）[486-67-9]，分子式 $C_{13}H_{16}NO_6HgNa$，结构式（7）。稍潮解性结晶。味苦。见光逐渐分解。可溶于水、醇。水溶液呈碱性。不溶于乙醚、氯仿等。有毒，LD_{50}（小鼠）为97mg/kg。

3.11. 乙酸苯汞[5,25,60]

乙酸苯汞（phenylmercuric acetate）[62-38-4]，又名乙酰氧基苯汞，分子式 $C_8H_8HgO_2$，分子量336.75，结构式（8），带光泽的无色结晶。熔点149℃。微溶于水；溶于醇、苯、丙酮等。有毒；LD_{50}（鼠口服）为30mg/kg。



(7)



(8)

用途：某些聚亚氨酯的触媒。

3.12. 汞的乙酸盐

3.12.1. 乙酸汞

3.12.1.1. 性质[23～25,50]　乙酸汞［1600-27-7］，$Hg(CH_3COO)_2$，分子量318.70，白色片状结晶或结晶性粉末，带珍珠色泽。略有乙酸味。相对密度3.28。熔点178～180℃（过热分解）。久置则因释出乙酸并生成部分碱式盐而变微黄。溶于水及多种有机溶剂。水溶液放置或稀释均易水解出黄色碱式盐沉淀。有毒。见光分解。应密封贮存。

3.12.1.2. 生产方法[23,50]

氧化汞法　按反应式：

$$HgO+2CH_3COOH \longrightarrow Hg(CH_3COO)_2+H_2O$$

20份HgO溶于30份50%的热乙酸中，乙酸应稍过量以防水解。保温过滤，冷却结晶，低温晾干。不得用不锈钢设备以防腐蚀产品变色。

金属汞法　汞在高乙酸存在下与乙酸反应：

$$Hg+CH_3COOH+CH_3COOOH \longrightarrow Hg(CH_3COO)_2+H_2O$$

反应猛烈放热，应小心控制温度。通常先把Hg和乙酸加在一起，再加所需高乙酸量的1/3～2/3，使生成乙酸亚汞，再加其余的2/3～1/3的高乙酸继续反应成乙酸汞。小心加热回流使反应完全和过量的高乙酸分解。也有人建议用50%的 H_2O_2 代替高乙酸。

3.12.1.3. 产品规格和分析方法　产品规格和分析方法中国有化工部部颁标准HG-3-1096－76，日本有工业协会标准JISK 8369—79。

3.12.1.4. 包装贮存方法[29]　25g及500g瓶装，防潮避光密封保存。

3.12.1.5. 用途　有机汞化合物制造，生物碱氧化剂及用于吸收乙烯等。

3.12.2. 乙酸亚汞[23,25,50]

乙酸亚汞［631-60-7］，$Hg_2(CH_3COO)_2$，分子量519.31。闪光片叶状结晶或结晶性粉末。见光分解变暗。溶于水、稀乙酸、硝酸，不溶于醇、醚，水溶液见光迅速分解成Hg及乙酸汞。遇热变黑。应避光密封保存。其制备原理可按反应式：

$$Hg_2(NO_3)_2+2CH_3COONa \longrightarrow Hg_2(CH_3COO)_2\downarrow+2NaNO_3$$

在避光条件下将酸化的乙酸亚汞加到乙酸钠溶液中，冷水倾洗沉淀，低温干燥即成。

4. 毒性与环境保护

汞及其化合物几乎都有毒，由于无机和芳香汞化合物易随粪便等排出，故毒性较小，而烷基汞则毒性较大，受厌氧菌作用废水中的汞也能甲基化，在河里通过食物链传递存在于鱼体，人吃后中毒。汞化物对人的毒性在于：它能通过呼吸系统、消化系统和皮肤表面（哪怕是完整无伤）快速被人体吸收，而加热和溅洒则危害更大。被人体吸收后无机汞化合物分解进入体液和血液，并分

布在淋巴液和红血球中，而芳香汞化合物则先分解成汞离子；甲基汞则进入血液及各器官，使核糖核酸减少、细胞破裂、死亡，引起中枢神经失调；甲基汞毒害有遗传性，日本患水俣病妇女怀孕中出现胎儿坏死或畸型就是证明。汞病潜伏期为数年到数十年，人体吸入汞蒸气，其毒害不亚于甲基汞。人体对烷基汞化合物的排出速度比对无机和芳香汞化合物慢，例如，甲基汞的排出“半衰期”约为50～60天，而无机汞仅为30天左右，汞从人体排出的速率因所纳入化合物的性质、纳入量、纳入方式和速度不同而异。汞中毒的症状如下：

(1)急性中毒　可溶性汞盐能强烈刺激、腐蚀皮肤和粘膜，能引起严重的恶心、呕吐、腹疼、便血性腹泻、肾伤害和永久性神经系统破坏等，严重时能在10日内死亡。

(2) 慢性中毒　口腔溃疡及牙龈发炎（或牙龈处有黑色的“汞线”）、消化不良、头晕头疼、全身无力、大量流涎液、牙齿松动、肾伤害、肌肉颤震、步态不稳、指尖痉挛、个性改变、抑郁、异常兴奋和神经过敏等。苯基和烷基汞化合物和皮肤接触，当时没有症状，但数小时后就产生灼伤感，伤害皮肤并被吸收。烷基汞与大脑组织的亲和力较强，能影响中枢神经，能在大脑中积蓄，导致永久性伤害。空气中汞含量超过0.03～0.05mg/m³时，人吸入会引起慢性中毒，超过0.1mg/m³时会急性中毒。对人的致死量为75～300mg/日。随着科学的发展，人们还认识到它们是强致癌和致变物。因有抗生物降解作用，容易在环境和人体内积蓄。

解毒剂采用二巯基丙醇(BAL)或二巯基丙烷磺酸钠注射液。

因汞化物毒性大，为了限制随意排放和督促三废治理方法的研究，各国政府纷纷制订了严格的法律和规定。因为有些汞化合物是不溶性的，而且Hg^{I}和Hg^{II}都能被离子交换树脂或活性炭吸附，因此人们用絮凝和共沉淀法先把废液中的汞沉成HgS、HgO、硫代氨基甲酸汞等，剩下的污水再用离子交换或吸附法除去残存的痕量汞后再行排放。富集汞的絮凝剂、离子交换树脂或活性炭用高温降解法在蒸馏釜中回收汞。

随着对汞的三废控制日益严格，经典的测试方法也早被原子吸收光谱法取代了[13~15]，后者精度可达ppm甚至ppb级。再加上回收和处理含汞三废的工艺还有不少困难和问题，因此世界上已有不少厂家减产或停产。所以在选择汞化合物的工艺路线时，通常把原料、动力、人工等的耗用放在第二位，而把副产品的性质、工艺过程中的毒害作用和三废回收的难易放在第一位来考虑。

各国汞的三废排放标准不尽相同，但都很严格，例如美国对含汞废气的要求为0.05～0.1mgHg/m³[16]，而对烷基汞则定为0.01mgHg/m³，废水含汞量0.05ppm，每天排放总量不得大于230g。1971年联合国召开国际环境会议，把汞列为污染环境最危险的五大害之首。日本政府要求其氯碱厂必须在1974年以前把水银电解改成隔膜电解。前苏联在1971年颁布了工业卫生标准：车间内空气汞含量应小于0.01mg/m³，居民区大气汞含量应小于0.0003mg/m³[7]。中国在1973年公布了工业三废中汞的排放标准(GBJ 4—73)[17]，见表13，并在1983年公布了地面水环境质量标准(GB 3838—83)[17]，其中对汞的规定如表14所示。1985年公布了《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—85)[17]，其中对汞的规定为：

$$Hg \leqslant 0.001mg/L$$

1985年还公布了《农田灌溉水质标准》(GB 5284—85)[17]，其中对汞的规定如表15所示。

表13　中国汞的排放标准

控制项目	排气筒高度	排放浓度，mg/m³
废气（Hg）	20m 30m 居民区	0.01 0.02 0.0003
废水（汞及其无机化合物）		0.05mgHg/L

表14　地面水环境质量标准

	第一级	第二级	第三级
总汞，≤mg/L	0.0001	0.0006	0.001

注：第一级：水质良好，相当于未受污染的河流源头水质，适于各种用途。

第二级：水质较好，大体相当于现行《生活饮用水卫生标准》中的水源水质和《渔业水质标准的水》。

第三级：水质尚可，是防止地面水污染而规定的最低水质要求。

表15　农田灌溉水质标准

	一类	二类
汞及其化合物	0.001mg/L	0.001mg/L 0.005mg/L（绿化地）

注：一类：是指工业废水或城市污水作为农业用水的主要水源并且长期利用的灌区。灌溉量：水田12000m³/公顷·年，旱田4500m³/公顷·年。

二类：是指工业废水或城市污水作为农业用水的补充水源而实行清污混灌、输灌的灌区，其用量不超过一类的½。

1984年中国还公布了《农用污泥中污染物控制标准》(GB 4284—84)[17]，其中对汞的规定如表16所示。

表 18　农用污泥中污染物控制标准

污染物	酸性土壤 (pH<6.5)	碱性及中性土壤 pH≥6.5
汞及其化合物 (以 Hg 计)	5mg/kg 干污泥	15mg/kg 干污泥

对汞的防护措施如下。

(1) 操作室应通风良好，以减少毒品粉尘，必要时通风设备应带活性炭吸附器，以从循环空气中把汞蒸气吸附掉。

(2) 设备应尽量密闭。

(3) 厂房、地面要致密、结实、光滑，有良好排水系统，定期用硫化钙液清洗地面，防止汞洒溅，一旦洒溅，立即用真空保洁器清除，再用上述方法清洗。

(4) 注意个人卫生，配戴防毒防尘口罩（国外多用带吸附剂的一次性面罩），饭前嗽口洗手，常换洗工作服，避免二次污染，离开工作室时应彻底淋浴。

(5) 经常测定厂房内空气的汞含量，采取措施使其低于规定的标准。

(6) 操作人员应经常检验尿汞、血汞和其它健康检查，发现问题及时治疗。

汞的除去方法有两种。

(1) 气相汞的除去　活性炭能吸附各种形式的汞蒸气，如果活性炭事先经硫化物处理，效果更好，但均因不能再生，因而存在二次污染问题。由于汞能和铜、锌及其它金属迅速形成汞齐，因此人们也常把这类金属细粒放在各种载体上，作为除去汞蒸气的手段，吸附饱和后可用蒸馏法回收汞。以有机物形式存在的汞蒸气常用洗气法除去之，洗液中含 NaOH、NaClO 或 Na_2S 以保持循环洗液的有效性和经济性。

(2) 液相汞的除去　问题最大的当属氯碱工业的废液，据报道，使废液通过活性炭（银处理过的）或季铵盐型阴离子交换树脂都可除去汞[18,19]，也可用碱金属硫化物溶液沉淀法，但应注意废液既不能呈酸性（以防生成 H_2S），碱性也不能太强，以防增大硫化汞的溶解度，达不到除汞的目的；另有报道，在 pH=10～12 时用甲醛等还原剂可从液相中还原出金属汞来[20]。

参考文献

[1] Clendening, L., "Source Book of Medical History", Dover Publications, N. Y., 1960.

[2] Singer, W., Underwood, E. A., "A Short History of Medicine", 2nd ed., Oxford University Press, N. Y. 1962.

[3] 《冶金常识》编写组，《十种常用有色金属：锡锑汞》，修订本，57页，冶金工业出版社，北京，1974年。

[4] Jensen, S., Jermelov, A., *Nature*, 16(8), 223, 753(1969).

[5] M. C. Sneed, R. C. Brasted 主编，何开苗等译，《无机化学大纲》，第4卷，95页，上海科学技术出版社，上海，1963年。

[6] 千谷利三，"新版无機化学"，上册，p. 272，産業図書株式会社，昭和34年.

[7] 汞科技协作组，《有色金属进展·汞》，下篇，第24分册，中国有色金属工业总公司，1984年(内部资料)。

[8] 冶金工业部情报研究总所，《有色金属》，127页，国家物资总局金属回收局，1981年(内部资料)。

[9] Peter, R., John, E., "Guide to Non ferrous Metals & Their Markets", 2nd ed., pp. 127, Kogan Page, London Nichools Publishing Company, N. Y..

[10] 冶金工业部情报研究总所，《国外汞工业的现状和发展趋势》，1983年1月(内部资料)。

[11] 冶金工业部情报研究总所，《世界有色金属生产消费贸易统计和预测》，1983年1月(内部资料)。

[12] Friedman, H. L., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **65**, 461(1957).

[13] Hatch and Ott, *Anal. Chem.*, **40**, 2085(1968).

[14] Nordberg, G. F., Berlin, M. H. et al., "Proc. 16th Int. Congr. Occup. Health", p. 234, Tokyo, Japan, Sept. 22～27, 1969.

[15] Jermelov, A. Fisheries, *Research Board of Canada Translation Series*, №. 1352, Vatten24(4), 360(1968).

[16] Rahola, T., Mattula, T. et al., *Scand. J. Clin. Lab. Forest Abstr.*, **27**(suppl. 116), 77(1971).

[17] 北京市计划委员会、北京市经济委员会编著，《环境治理工作必读》，98～101页，114页，118页，120页，北京科学技术出版社，北京，1990年。

[18] "Hygienic Guide Series", American Industrial Hygience Association, Westmont, N. J..

[19] US 3502434(1970).

[20] US 3213006(1965).

[21] Mellor, J. W., "Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", vol. Ⅳ. p. 768, Longmans, Green & Co., 1957.

[22] Henne, Renoll, *J. A. C. S.*, **60**, 1060(1938).

[23] 日本化学会編，"実験化学講座(9)·無機化合物の合成と精製"，p. 420，丸善株式会社，昭和 34 年.

[24] 日本化学会编，安家驹等译，《新实验化学讲座 8·无机化合物合成手册》，第二卷，545～554 页，化学工业出版社，北京，1986 年。

[25] 黄天守编译，《化学化工药学大辞典》，676 页，台湾大学图书公司，1982 年。

[26] 化学工业部天津化工研究院、化学工业部无机盐工业技术情报中心站编，《化工产品品种基础资料无机盐工业(国外部分)》，上册，109 页，192 页，194 页，195 页；中册，302 页，329 页，367 页，423 页，424 页；下册，656 页，1969 年(内部资料)。

[27] Ullmanns, "Encyklopädie der technischen Chemie", 4., Aufl. Band 19, S. 656, Verlag Chemie GmbH.

[28] 化学工业部科学技术研究总院标准处编，《化学工业标

准汇编·第十三册·化学试剂》,596页,841页,844页,847页,855页,860页,1213页,中国标准出版社,北京,1990年。

[29] "8683の化学商品", p. 92, p. 1282, p. 1288, p. 1290, p. 1308, 化学工業日報社, 昭和58年.

[30] 日本化学会编,曹惠民等译,《新实验化学讲座·8·无机化合物合成手册》,第一卷,438页,化学工业出版社,北京,1983年。

[31] Henne, Midgley, *J. A. C. S.*, **58**, 886(1936).

[32] 化学工业部天津化工研究院,《化工产品手册·无机化工产品》,145页,化学工业出版社,北京,1988年。

[33] 天津化工研究院等,《无机盐工业手册》,上册,430～434页;下册,382～385页,化学工业出版社,北京。

[34] 日本化学会編,"化学便覧",基礎篇(Ⅰ),丸善株式会社,東京,1966.

[35] 化学大辞典編集委員会編,"化学大辞典",巻一, p. 1018, p. 1054, 共立出版株式会社,東京,1960.

[36] 桜井,徳寿,"5072の化学商品", p. 88, p. 162, p. 844, 化学工業日報社, 昭和47年.

[37] 亀谷哲治,"無機薬品工業", p. 75, 東京昭晃堂, 昭和33年.

[38] 物性編集委員会編,"ものをきれいによる方法", p. 111 槙書店, 1965.

[39] Taimni, L. M. et al., *Anal. Chim Acta*, **12**, 519(1955).

[40] Toudic, Y. et al., *Compt. Rend.*, **269 B**, 74(1969).

[41] Bailar, J. C., "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 3, p. 307, Pergamon Press, London, 1973.

[42] Barin, I. et al., "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", p. 351, Verlag Springer, Berlin, 1973.

[43] Stephen, H. et al., "Solubilities of Inorganic & Organic Compounds", vol. I., pp. 1044～1046, Pergamon Press, London, 1963.

[44] Ne Well et al., *Inorg. Syn.*, **1**, 19(1939).

[45] Ohmiya, T., Suge, Y., *J. Appl. Phys.*, **9**, 840(1970).

[46] Peter, Z., *Anorg. Allgem. Chem.*, **77**, 157(1912).

[47] Biltz, Z., *Anorg. Allgem. Chem.*, **170**, 161(1928).

[48] Brauer, G., "Handbuch der Präparativen anorganischen chemie", Bd. 2, S. 978～979, Stuttgart, 1963.

[49] Sen, Z., *Anorg, Allgem. Chem.*, **33**, 197(1903).

[50] Stecher, P. G. et al., "The Merck Index, An Encyclopedia of Chemicals and Drugs", 8th ed., Merck & Co., Inc., Rahway, N. J., 1968.

[51] Jander, Brodersen, Z. *Anorg. Chem.*, **261**, 264(1950).

[52] Pizey, "Synthetic Reagents", vol. 1, pp. 295～315, John Wiley, New York, 1974.

[53] US 2117901(1938), Molnar.

[54] Werner, Scholy, *J. A. C. S.*, **76**, 2453(1954).

[55] Rogers, C. H. et al., "Inorganic Pharmaceutical Chemistry", 4th ed., pp. 409～411, Lea & Febriger, Philedelpia, 1948.

[56] Dennoel, *J. Pharm. Belg.*, **22**, 423(1940); **23**, 75(1941).

[57] US 2834795(1958), Wedt.

[58] US 1390972(1922), Schamberg et. al..

[59] US 2705716(1955), Werner, Scholz.

[60] Gates, *Ann. Appl. Biol.*, **41**, 502(1959).

gongqi

汞 齐 Amalgams

见汞。

gongqifa

汞齐法 Amalgamation Process

见汞;金和金化合物。

gonghun

共 混 Blending

见混合;聚合物掺混。

gongjuwu

共聚物 Copolymers

见聚合物。

gumalong-yin shuzhi

古马隆-茚树脂 Coumarone Indene Resins

见烃类树脂。

gu'ansuan

谷氨酸 Glutamic Acid

见氨基酸。

gu'ansuanyina

谷氨酸一钠 Monosodium Glutamate

见氨基酸。

gu he guhejin

钴和钴合金　Cobalt and Cobalt Alloys

邓孝耕　北京有色金属研究总院
白达之　金川镍钴研究设计院

1.　钴 …… 93
1.1.　概述 …… 93
1.2.　资源 …… 94
1.3.　性质 …… 94
1.3.1.　物理性质 …… 94
1.3.2.　化学性质 …… 95
1.4.　生产方法 …… 95
1.4.1.　矿物富集 …… 95
1.4.2.　提取 …… 96
1.4.3.　钴粉生产 …… 97
1.5.　产品规格与分析方法 …… 97
1.5.1.　产品规格 …… 97
1.5.2.　分析方法 …… 97
1.6.　毒性、安全和环境保护 …… 98
1.7.　经济状况 …… 98
1.8.　用途 …… 98
1.8.1.　金属钴 …… 98
2.　钴合金 …… 98
2.1.　钴基高温合金 …… 98
2.2.　永磁合金 …… 99
2.3.　钴基硬质耐磨耐蚀合金 …… 100
2.4.　特殊合金 …… 100
参考文献 …… 100
基本参考文献 …… 101

1.　钴

1.1.　概　述

钴，[7440-48-4] Co，与铁、镍同为周期表第八族铁族元素，钴的外围电子层构型是 $3d^74s^2$，原子序数为 27，原子量 58.9332，金属断口呈银白色带蓝，具有铁磁性，硬度为 5.5。

钴仅有一种稳定同位素^{59}Co，而有 12 种放射性同位素：^{54}Co（半衰期 0.2 秒），^{55}Co（182 小时），^{56}Co（80 天），^{57}Co（270 天），^{58}Co（72 天），^{60}Co（10.1 月），^{60}Co（5.3 年），^{61}Co（99 月），^{62}Co（1.6 月），^{62}Co（13.9 月）和^{64}Co（<28 秒）。

钴之命名来自德文 "Kobold"，意为地妖，原出于希腊语"Cobalos""妖魔"，系因最初日耳曼人开采砷钴矿时，手、脚都受到砷的毒害。早在公元前 2000 年，埃及人就用钴做着色剂，天蓝色钴矿（天青石）在埃及人和亚速人之间当作商品交换。古希腊-罗马时期，钴化合物被用于玻璃着色剂。中国唐、明两代（公元 600～900 年，1350～1650年），钴化合物已广泛用于生产彩色玻璃和彩陶，当时称为穆罕默德蓝（Mohammedan blue）。但直到 1735 年，瑞典科学家布朗德（Branat）才首先分离出金属钴，而到 1780 年，贝格曼（Bergman）完成了元素钴的性质研究，确定为一种新的金属元素。

16 世纪到 19 世纪，世界钴（主要以钴蓝釉、钴蓝玻璃）产自挪威、匈牙利和撒克逊。1874 年新喀里多尼亚氧化钴矿的发现，1903 年，加拿大安大略富银钴矿的开发，1920 年，比属刚果（今扎伊尔）铜钴矿的投产，使钴的工业生产得到发展。更主要的是钴以副产品，随着铜、镍矿中回收钴的新方法问世。从 1952 年到 1955 年，加拿大鹰桥公司（Falconbridge）、舍里特高尔顿公司（Sherritt Gordon）已开始从镍矿中提取钴。1975 年日本住友公司（Sumitomo）采用加压浸出，溶剂萃取和电积的联合新工艺精炼提钴。50 年代中国已小规模生产钴，1962 年开始从镍生产过程中副产钴。

金属钴用途殊少，但它作为合金元素，已跻身为重要的战略金属。钴合金有用于飞机发动机的超耐热合金、具有永久磁性的磁合金、作切割工具的硬质合金、以及

烧结碳化物、抗磨合金、耐腐蚀合金。钴化合物也在许多领域得到广泛应用。

1.2. 资 源[1~3]

钴列为地壳中第30位最富元素，其丰度为0.0025%，在海水中浓度为0.1～1/10^9，在锰钴核中约0.1～1%，铁镁质岩和超基性火成岩含有大量钴，而沉积岩中钴量变化不定。变质岩中钴依其原火成岩或沉积岩中钴含量而变化。

以钴为主要成分的矿物约70多种，少量和微量钴的矿物多达数百种，以其开采或富集钴的主要矿物列于表1。

表1 钴的主要矿物

矿 物	CAS登录号	钴含量,%
方硫钴矿（CoS_2）	[12017-06-0]	47.8
硫钴矿（Co_3S_4）	[1308-08-3]	58.0
块硫镍矿［$(Co,Ni)_3S_4$］	[12174-56-0]	20.4～26.0
硫铜钴矿（$CuCO_2$）S_4	[12285-42-6]	35.2～36.0
辉砷钴矿［(Co,Fe) AsS］	[1303-15-7]	26.0～32.4
砷钴矿（$CoAs_2$）	[12044-42-1]	23.2
方钴矿（$CoAs_3$）	[12196-91-7]	20.8
钴土矿（$CoO \cdot 2MnO_2 \cdot 4H_2O$）	[12413-71-7]	5.0
钴华（$3CoO \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$）	[149-32-6]	29.5
水钴矿（$CuO \cdot 2Co_2O_3 \cdot 6H_2O$）	[12323-83-0]	57.0

世界上最大的钴矿藏分布在扎伊尔（主要是硫铜钴矿、硫钴矿）、赞比亚（硫钴矿）、摩洛哥（砷钴矿、方钴矿）、加拿大（方钴矿、辉砷钴矿）和澳大利亚（辉砷钴矿），其资源的总和占世界钴资源的1/2以上。扎伊尔从1914年开始开采钴矿，而从1940年始，一直处于世界钴矿生产的领先地位。中国的钴矿主要是块硫镍矿、硫铜镍钴矿和钴土矿，分布在甘肃、新疆、云南等地。

1.3. 性 质

1.3.1. 物理性质[1,2,4]

钴有两种同素异形体，低于421.5℃，为稳定的密排六方晶型，称α型（或ε型），晶格常数$a=0.2507$nm，$c=0.4066$nm；高于421.5℃，转变为稳定的面心立方晶型，称γ型（或β型），晶格常数$a=0.3544$nm。同素异形体相互转换温度依其钴中杂质含量，温度变化速率而异，转换温度421.5℃系钴的纯度为99.998%时缓慢升温或缓慢降温所测得的。钴晶粒大小影响两种同素异形体的稳定，细晶对立方高温晶型有利，故钴粉、海绵钴、钴丝等皆是细晶立方晶型结构，钴的两种同素异形体的基本性质见表2。

表2 钴的两种同素异形体的基本性质

项 目	数 值
六方α型	
晶格常数，nm	
室 温	$a=0.2507$
	$c/a=1.6233$
417℃	$a=0.2541$
	$c/a=1.631$
密度（20℃），g/cm³	8.832
Co-Co原子间距，nm	0.294～0.251
堆垛层错能，J/cm²	
20℃	31×10^{-7}
370℃	20.5×10^{-7}
立方γ型	
晶格常数，nm	
室温	$a=0.3544$
520℃	$a=0.3569$
1398℃	$a=0.3621$
密度，g/cm³	
室温	8.80
1495℃	8.18
Co-Co原子间距，nm	0.251
堆垛层错能，J/cm²	
500℃	13.5×10^{-7}
710℃	18.5×10^{-7}

密排六方晶型钴的密度随温度升高而减小，熔点时下降到8.18g/cm³，熔融后减小到7.73g/cm³，2000℃时则为7.260g/cm³。

钴的热力学性质见表3。

表3 钴的热力学性质

项 目	数 值
熔点，℃	1495±2
沸点（常压），℃	2800±50
蒸气压，Pa	
1250℃	10^{-5}
3200℃	10^5
熔化热，kJ/mol	17.2
蒸发热，kJ/mol	425
热导率，W/m	
0℃	120
100℃	85
800℃	50
热膨胀数，K^{-1}	
密排六方晶型（20℃）	
0001	14.62×10^{-6}
1120	10.96×10^{-6}
面心立方晶型	
200℃	14.2×10^{-6}
750℃	16.8×10^{-6}

钴的力学性能与钴的纯度、热处理相关。退火后的高纯钴室温下维式硬度为140～160N/mm²，750℃下维式硬度降到50N/mm²，单晶钴经区域精炼后显微硬度沿晶向在81～250N/mm²之间变化。电沉积的钴硬度最大达270～310N/mm²。

烧结的高纯多晶钴棒在1000℃下退火，室温下扬氏模量为211×10³MN/m²，剪切模量为82×10³MN/m²，随温度升高，弹性模量减小。单晶钴棒的模量随晶向而变。钴的泊松比介于0.29～0.32。

真空熔融，800～1000℃退火后，钴的抗拉强度达800～875MN/m²，伸长约15～30%。空气中熔融，钴的延性最差。500℃时钴的延展度最大，这是加工钴金属的最佳温度。

密排六方晶型钴的蠕变活化能比面心立方晶型高，在相变温度下，前者为540kJ/mol，后者仅190kJ/mol。六方晶型的摩擦和磨损都比立方晶型小，300℃以上时，钴的摩擦系数迅速增大。

纯钴具有极高的居里温度，六方晶型在任何温度下都是铁磁体，立方晶型只在1121±3℃时才具磁性。六方晶型钴的磁性数据为：居里温度1121℃，最大磁导率3.1×10⁻⁴H/m，矫顽力707A/m，剩磁0.49T，饱和磁化强度1.79T。单晶钴表现出明显的磁性导向，常温下，六方晶体的c轴方向最易磁化，随温度升高，垂直于c轴的方向变得最易磁化，约在250℃，金属钴磁化无向。温度再升高，c轴方向最难磁化。多晶钴的磁性依其纯度和热处理不同而变化。

高纯多晶钴的电阻随温度升高而增大，立方晶型电阻低于六方晶型，单晶钴的电阻具有方向性。

1.3.2. 化学性质[5]

钴在常温下不易氧化，加热时，先生成Co_3O_4（CoO与Co_2O_3混合物），900℃后生成CoO，钴不能直接与氢或氮起反应，但在加热下能与碳、磷、硫反应，877℃时钴与硫生成低熔点Co-Co_4S共晶化合物，在钴表面形成一保护层，成堆的钴不受中等强度腐蚀剂侵蚀，但细散的钴易受腐蚀，表4列出钴在一些溶液中的耐蚀性。

表4　钴在一些溶液中的耐蚀性

腐蚀介质	腐蚀速度，mg/（dm²·d）
蒸馏水	1.1
5%氨水	5.3
10%NaOH	5.6
浓H_3PO_4	7.4
50%H_3PO_4	65.1
5%HAc	12.5
5%H_2SO_4	56.8
50%HF	178.6

氧、氮、氢在钴中的溶解度随温度升高而增加。在150℃左右，氧、氮、氢在钴中的溶解度分别为0.125%（重量）、40mg/kg、20mg/kg；在1700℃，氧在钴中的溶解度增至0.4%（重量）；约在1750℃，氮在钴中的溶解度增加至60～70mg/kg，氢在钴中的溶解度增至27mg/kg。

钴的主要氧化态是Co^{2+}［22541-53-3］和Co^{3+}［22541-63-5］。在酸性溶液中并在络合剂存在下，Co^{2+}为稳定的氧化态，很难氧化成Co^{3+}。在碱性条件下，Co^{2+}则易氧化为Co^{3+}。

通常钴以硫化钴形式从溶液中沉淀下来，有趣的是，用H_2S沉淀的硫化钴不溶于稀酸，但用Na_2S和$(NH_4)_2S$沉淀的硫化钴能溶于稀酸，钴的卤化物$CoCl_2$、$CoBr_2$、CoI_2（CoF_2例外）溶于有机溶剂如乙醇、丙酮、醋酸甲酯等。

有络合剂存在时，Co^{2+}较易氧化成Co^{3+}，形成钴络离子。

1.4. 生产方法

1.4.1. 矿物富集[1～3]

从矿石中提取钴往往要先将含钴矿物与脉石和其它矿物分离。采用物理分离方法如重选、浮选得到钴精矿，可将钴的品位提高10～15%。通常，选矿富集只能将原矿中含钴量0.1～0.6%提高至百分之几。

砷钴矿：砷化钴矿物的密度约6.5～7.5g/cm³，在粗粒度下重选。含钴2%的摩洛哥砷钴矿的重选精矿含钴可达13～14%。

辉砷钴矿：采用黄药在pH4～5下浮选，但FeS矿也同时浮选出来，需与钴精矿分离。

硫化钴矿：辉铜矿、硫铜钴矿在pH9.2（用石灰调节）下，黄药作捕收剂，三乙氧基丁烷作起泡剂浮选，精矿含铜43～53%，钴0.5～3%。或在pH10.5～11下，先浮选铜精矿，用氰化钠抑制钴，继用硫酸活化，在pH8.5～9下，用异丙基磺酸钠浮选，钴精矿含钴3.5%。奥托昆普的克瑞蒂选厂用黄药在pH11，存在石灰、氰化钠条件下，先浮选铜精矿，再在pH9下从含钴0.31%的原矿浮选钴精矿，回收率达75%，钴精矿钴品位达0.82%。安大略的铜镍钴硫化矿则是先与脉石浮选分离，钴镍与铜分选。

氧化钴矿：最常用的两种浮选方法。一是棕榈油法，浮选剂为油类（水化棕榈油与轻柴油按3∶1比例混合而成）分散于纯碱热水溶液所得的乳化液。用这种浮选剂进行富集、浮选、精矿含铜23～25%，含钴2～3%，钴收回收率50～70%。二是硫化法，处理氧化矿与硫化矿的混合矿，先浮选硫化矿，再用黄药浮选氧化矿。

1.4.2. 提 取[1,3,6]

钴提取主要是以硫化矿、砷化矿、氧化矿为原料，由于镍、钴、铜、铁的地球化学性质相似，钴与铜、镍矿共生，难于完全分选，故硫化矿以钴硫精矿、硫化铜钴精矿，硫化铜镍钴精矿提取。钴的提取方法可采用火冶、湿冶和电冶，但多数方法都以湿冶为基础，原则上钴精矿、钴冰铜、钴合金都能用火法还原生产含钴粗金属，但钴与伴生的其他金属分离仍采用湿法。制取高纯金属钴需采用电冶精炼，从除杂后的浸出溶液中电积金属钴。主要提钴工艺流程如图1所示。

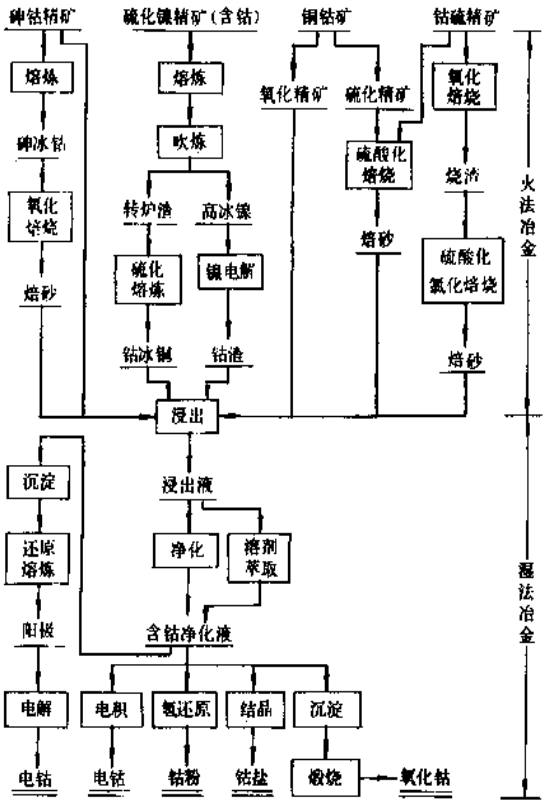


图1 提钴工艺流程

全世界每年生产的钴中，70%产自铜钴共生的铜钴矿。而占第二位的是综合利用镍矿石副产的钴。由于资源日渐枯竭和环保要求，砷钴矿提取的钴日益减少。钴矿物伴生在其它矿物中，其生产要经过较长的富集分离和提纯过程，流程复杂，方法繁多，例如从镍矿石提钴的过程中，一些现代冶金方法和技术几乎都得到了应用。

1.4.2.1. 从铜钴矿生产钴 非洲的扎伊尔和赞比亚的工厂，从铜钴硫化矿和氧化矿大量生产铜的同时，生产了上万吨的钴。矿石经过选矿富集得到铜钴精矿，一般含铜10～40%，钴1.5～4.0%。精矿经过两个系统用冶金方法提钴：铜钴硫化精矿按照焙烧-浸出-电积工艺生产电解铜。氧化精矿可不经焙烧直接浸出。精矿沸腾焙烧时转化为水溶性硫酸盐，随铜一道浸出，在后面的铜电积工序中富集在电解液中，因而可抽出铜系统的部分电解液送钴生产系统。铜电解液先电解脱除大部分铜，再中和除铁、铝、锌和残余铜，然后使钴生成$Co(OH)_2$沉淀。氢氧化钴溶于钴电解母液中，用电积提取钴。

处理铜钴硫化精矿的另一种工艺是：铜钴精矿经过闪速炉熔炼和转炉吹炼生产粗铜，钴进入闪速炉渣和转炉渣中，炉渣再经过电炉还原熔炼得到钴含量高的白合金。白合金经酸溶解，铜残留在渣中，钴浸出液除去铁锰等杂质后加碳酸钠沉钴，碳酸钴焙烧沉淀得到氧化钴产品。

1.4.2.2. 从硫化镍精矿中提取钴

(1) 高冰镍熔炼-精炼法副产钴渣 世界上多数镍生产厂都是将镍矿石（氧化矿）或精矿（硫化矿）首先熔炼成高冰镍，钴最大程度地随镍进入高冰镍。熔炼可采用鼓风炉法、反射炉法、电炉法和闪速炉法，高冰镍进一步精炼成电解镍或其他形式的镍产品。精炼过程包括铜镍分离、镍还原熔炼成粗镍、粗炼电解，钴通过这一系列工序最后以钴渣形式分离出来，钴渣中镍钴比大约为1～5，它是生产钴的原料。

钴渣经过进一步溶解、沉淀得到钴精矿，再焙烧和还原熔炼成粗钴，粗钴电解精炼成电解钴。

高冰镍工艺路线有如下的改进：

a. 火法熔炼时改进吹炼作业，如控制吹炼法，提高钴的回收率。

b. 世界上有许多工厂采用了常压和加压硫酸浸出高冰镍的新精炼工艺，从浸出液中沉淀钴得到钴渣，缩短了钴的提取过程。

c. 钴渣生产钴的工艺中采用了萃取和离子交换等高效分离方法，目前常用的萃取剂有胺类、膦类、羧酸类。离子交换树脂有阴离子交换树脂、螯合树脂等。

d. 鹰桥公司和法国镍公司的氯化精炼新工艺把镍矿回收钴的技术推向了一个空前的水平，高冰镍用氯气选择性浸出铜镍，钴随镍进入浸出液，用三异辛胺萃取分离钴，反萃得到高浓度钴溶液，直接送钴电解。回收钴的流程大大缩短。

e. 在精炼生产的最后阶段使用高温沸腾水解法生产氧化钴已趋于工业应用。

(2) 镍矿氨浸法副产镍钴硫化物渣 这一路线包括从镍的氧化矿和硫化矿提取钴。硫化矿首先进行选矿，然后精矿氨浸，含镍钴的浸出液除铜，高压氢还原制镍粉，从还原后的母液中沉淀镍钴硫化物。氧化矿先进行还原焙烧，然后氨浸，氨浸液除铁，通硫化氢使全部钴和部分镍沉淀出来，母液再回收镍。世界上一些钴厂用以上

硫化物渣和类似产物作原料生产钴，采用舍利特·高顿法，硫化物渣首先加压酸浸，浸出液氨化除铁和氧化钴，加硫酸使镍以硫酸镍复盐沉淀，再以高压氢还原生产钴粉。

氨浸工艺路线有如下的改进：

a. 处理硫化矿精矿的工厂已部分或全部改用高冰镍作原料。

b. 日本住友和日立两家公司的工厂采用了新工艺处理镍钴硫化物。包括加压酸浸和萃取法的应用。

1.4.2.3. 从砷化钴矿中提取　含砷钴精矿（一般Co10%，As50%左右）处理必先焙烧，一般在沸腾炉中弱氧化焙烧，使砷以三氧化二砷形式挥发脱除，焙砂氯化（在盐酸介质下通入氯气）浸出，浸出液经过中和净化除铁、铜、铅和砷后，电积或加压氢化还原生产钴粉。我国采用稀硫酸浸出焙砂，浸出液除杂，漂水两次沉钴，还原熔炼，电解生产金属钴。

1.4.2.4. 从深海结核矿中提取　钴金属价格上涨，钴用途的拓宽已促使人们从深海锰结核中提取钴。据研究，某些锰结核是由具有一定分离程度的氧化锰和氧化铁矿物组成，铜镍较集中赋存于锰矿中，而钴主要赋存于铁矿物中，故可先浸出锰铜镍，后浸出钴铁。或采用选择性浸出钴镍，而将锰留于渣中的方法。还原熔炼锰结核，可得锰铁渣和铜镍钴合金，合金经氧化、硫化转化成冰铜，高压浸出，从浸出液中分离出铜镍铁，然后用氢还原生产钴粉。深海锰结核矿只是未来的重要资源，从中提取钴并未规模生产。世界上一些大公司研究了许多提取工艺，但采用何种工艺尚无定论。上述方法也仅处于研究阶段。估计将来，随着大陆锰、钴资源的减少，这方面的研究必会引起人们的关注。

1.4.2.5. 中国钴的生产和工艺研究　中国最早用钴土矿为原料生产钴，采用鼓风炉熔炼钴铁，然后用次氯酸钠法和亚硝酸钴钾法两种方法生产钴。60～70年代，进口的砷钴矿成为生产钴的主要原料，用火-湿法联合工艺生产钴。国内还广泛从黄铁矿精矿中回收钴，其典型工艺之一为硫酸化焙烧、浸出、脂肪酸除铜铁、氧化沉钴、钴渣还原熔炼和电解精炼生产电解钴。60年代中国已从镍生产的副产品钴中生产钴，这方面的研究工作较为广泛，已形成了几个不同的工艺流程。

1.4.3. 钴粉生产[7]

金属钴粉的制取主要由氧化钴还原，含羰基钴盐高温分解与钴溶液高压氢还原。

在低于氧化钴或钴的温度下，用氢或一氧化碳还原灰色的氧化钴（CoO）或黑色的四氧化三钴（Co_3O_4）成钴粉，钴粉的纯度和粒度依其还原条件、氧化钴的粒度而定，一般纯度可达99.5%，粒度在4μm左右。

甲酸钴或醋酸钴在低于钴粉熔点温度下，在还原气氛或中性气氛中分解，可产出高纯（约99.9%）、光亮、有展性的细钴粉（粒度约1μm），尤其适用于制造硬质合金。

含钴氨络离子溶液在高压釜中高温加压氢还原，产出钴粉呈不规则的链条状，可直接进行带材轧制成型。

1.5. 产品规格与分析方法

1.5.1. 产品规格

中华人民共和国国家标准GB6517—86钴，适用于电解及火法精炼所得的金属钴，可供合金等工业用，按化学成分钴品号规定见表5。

表5　金属钴的国家标准

钴品号	一号钴	A一号钴	二号钴	三号钴
代号	Co-1	Co-1A	Co-2	Co-3
Co，% 不小于	99.98	99.65	99.25	98.30
杂质含量，% 不大于				
C	0.005	0.009	0.08	0.1
S	0.001	0.003	0.004	0.01
Mn	0.001	0.01	0.07	0.1
Fe	0.003	0.05	0.2	0.5
Ni	0.005	0.2	0.3	0.5
Cu	0.001	0.02	0.03	0.08
As	0.0005	0.001	0.002	0.005
Pb	0.0003	0.001	0.002	
Zn	0.001	0.002	0.005	
Si	0.001			
Cd	0.0003	0.001	0.001	
Mg	0.001			
P	0.001	0.001		
Al	0.001			
Sn	0.0003	0.0003		
Sb	0.0003	0.0005		
Bi	0.0003	0.0003		
杂质总量	0.02	0.35	0.75	1.70

产品规格一号钴、A一号钴以整块或分切电解钴板，二号钴以钴板或钴锭，三号钴以钴锭供应。钴板边厚不应小于2mm，钴锭重应不超过25kg，一号钴、A一号钴板边不应有树枝状结粒及直径大于2mm气孔，不附吊耳，不得有海绵状物，板面不得有高于2mm的结粒存在，密集结粒部分不应超过单面的10%，板面洁净。钴锭表面不应有熔渣及外来杂质。

1.5.2. 分析方法[8,9]

钴可用重量法分析，以1-亚硝基-2-萘酚沉淀钴，灼烧成Co_2O_3进行测定或用氢还原溶液滴定。采用络合滴

定法，通常用加过量EDTA的镁或锌溶液或Co来测定。容量法用8羟基喹啉、EDTA、$Fe(CN)_3$溶液滴定。金属钴的测定采用钴电积在有孔眼的铂金电极上，称重。

微量钴的测定采用仪器分析，如X光荧光分析、活化分析、原子吸收光谱、原子发射光谱、极谱分析。比色分析采用的显色剂有二甲基乙二肟、双硫腙、δ-羟基喹啉、硝基萘酚、二乙二硫代氨基甲酸、三氮苯基等。

1.6. 毒性、安全和环境保护[10,11]

钴是人和动物必需的一种微量元素，作为B_{12}的组分参与血的组成，尤其促使红血球、α球蛋白增长。但是吸入钴粉尘会产生哮喘疾病，肺纤维化病变。经常接触钴可发生过敏性皮炎。患贫血症者接受钴治疗，也会呈现钴中毒症状，如一次口服500mg$CoCl_2$会严重中毒，若每日静脉注射5～10mg$CoCl_2$，仅出现轻微钴中毒症状，或呈现出甲状腺功能失调。若吞服1760mg/kg（体重）氧化钴或630mg/kg$CoCO_3$或82mg/kgCo $(Al)_2 \cdot 4H_2O$都会严重中毒。因此在接触钴，尤其是接触钴粉时，应注意避免皮肤直接接触钴和吸入钴粉尘，接受钴治疗的贫血患者应遵医嘱，勿服或注射过量钴剂（B_{12}）。

在钴的提取过程中，火法冶炼将有砷、硫烟气污染环境问题，湿法冶炼则有含氯废气、含氯及含酸废水影响环境。其环境保护的对策如同铜镍冶炼（钴常作铜镍冶炼的副产品回收），在火法冶炼中，砷以As_2O_3的形式采用电收尘、布袋收尘回收，硫以SO_2烟气送去制酸，电解产生氯气用碱液吸收。冶金粉尘采用通风过滤除尘措施。钴及其盐自身不致造成环境污染。

1.7. 经济状况

在80年代，世界钴的产量呈下降趋势，世界钴的生产能力可达36.2kt/a，实际产量只在20kt/年左右。兹将近年一些主要产钴国家的钴产量列于表6。

表6 1980～1989年世界钴产量，kt

国名	品名	1980年	1985年	1986年	1987年	1988年	1989年
扎伊尔	金属	14.5	14.7	14.5	12.0	12.3	9.5
赞比亚	金属	3.3	4.3	4.5	4.5	4.8	4.5
加拿大	氧化物	2.0	3.7	3.8	4.1	4.3	3.5
菲律宾	氧化物	1.9	1.4	1.3	1.2	1.1	1.0
日本	盐类	2.9	1.2	1.3	0.1	0.1	0.1
合计		24.6	21.3	25.2	21.9	20.6	18.6

由于目前世界钴的产年量仅20kt左右，因此，钴产量的微小波动都将对消费和市场产生巨大影响。1989年全世界消费钴为23kt，1990年为24kt，1991年为25kt，年平均递增4.1%。而同年的钴产量分别为19.267kt、19kt、19kt，呈现出供不应求的局面。

世界钴产品的消费结构主要是高温合金、磁性材料、优质钢、电子设备、陶瓷、蓄电池、化工。目前美国仍是最大的钴消费国。

中国钴消费30～40%用于硬质合金，年消费量约1000t。

近年来，国际市场钴价格一直上升，居高不下，一般售价在15美元/磅，仍趋于上涨。钴产品一方面供不应求，难以满足某些国家尤其是美、日对钴的要求；而另一方面，占世界钴产量70%的扎伊尔、赞比亚钴产量却难于增长，出口暗淡。

1.8. 用途

1.8.1. 金属钴

金属钴的最大用途是用于制造钴基合金，永磁材料、硬质合金和其它特殊用途的合金。

金属钴粉最重要的用途是作烧结碳化物的粘结剂，烧结碳化物（亦即硬质合金），广泛用于制造切削金属的刃具，探矿的钻头等，目前尚未找到可取代钴作碳化物的最佳粘结剂，用途最广的碳化钨，作为粘结剂加入钴量约3～20%。烧结碳化物的硬度和冲击强度随加入钴量增加而增大（见 钨合金）。

金属钴粉在粉末冶金中作为磁性合金、抗磨合金、高温合金等的主要原料，配制的钴预合金粉末，通过液相烧结，凝固制取。轴承合金还需用低摩擦物如石墨、铅、尼龙、二硫化钼等浸渍制成。

钴作催化剂已被用来使固体燃料氢化脱硫，原油加氢裂化、合成液体燃料也都采用钴作催化剂。

钴钼合金已用于高硫烟煤脱硫。钴铁合金则用于油页岩加氢裂化和煤的液化。

用低能量中子轰击稳定的^{59}Co，产生放射性^{60}Co，^{60}Co作为放射源，广泛用于放射化学、辐射照相、食品消毒杀菌。

钴的第二大消费就是钴盐，用途十分广泛（见钴化合物）。

2. 钴合金[6,12]

大量的金属钴用于制造钴合金。钴能与一种或几种金属组成性能各异、用途不同的各种合金。其中主要的合金有：高温合金、永磁合金、硬质合金、含钴高强度钢、电沉积合金和特种钴合金等。

2.1. 钴基高温合金

钴基高温合金（cobalt-base superalloys）是一类钴含量为40～65%的奥氏体高温合金。其主要性能特点是：在高温（730～1100℃）下，有一定的高温强度，有优良的

抗蠕变、耐氧化、耐腐蚀、耐高温疲劳性能，焊接性能也很好。

钴基合金一般含镍10～20%、铬20～30%以及钨钼、钽、铌等固溶强化和碳化物形成元素。钴基高温合金，含碳量高，是一类以碳化物为主要强化相的高温合金。钴基合金中的主要碳化物是MC、$M_{23}C_6$、M_6C和M_7C_3。在铸造钴基合金中，$M_{23}C_6$是缓慢冷却时在晶界和枝晶间析出的。

添加某些其它元素对钴基高温合金性能的影响见表7。表8列出了某些钴基高温合金元素组成和耐高温性能。

表7　几种金属元素对高温合金性能的影响

元　素	对性能的影响
铬	改善抗氧化和耐热腐蚀性能，以形成M_7C_3、$M_{23}C_6$碳化物、强合金
钼、钨	固溶强化剂，以形成中间化合物Co_3M和M_6C，强化合金
铝	增强抗氧化性，生成中间化合物CoAl
钛	生成TiC，中间化合物Co_3Ti，NiTi（如有充足镍存在）强化合金
镍	使钴基面心立方晶型稳定，生成中间化合物NiTi，强化合金，改善可锻性
硼、锆	影响晶界，锆沉积，ZrC中间化合物生成，强化合金
碳	生成碳化物
钇、镧	增加抗氧化性

钴基高温合金主要用作飞机发动机的透平桨叶、涡轮叶片和导向叶片；燃烧废气出气管和燃烧器衬里。

高温工程使用的受力部件多用镍基高温合金添加约20%钴制造，以提高镍基合金的高温性能，明显地减小堆垛层错能，从而减小镍或镍-铬相的蠕变速度。

早期的钴基合金用非真空冶炼和铸造工艺生产。后来研制的合金，如Mar-M509合金，因含有较多的活性元素锆、硼等，用真空冶炼和真空铸造生产。

钴基合金中的碳化物颗粒的大小、分布及晶粒尺寸对铸造工艺很敏感，为使铸造钴基合金部件达到所要求的持久强度和热疲劳性能，必须控制铸造工艺参数。钴基合金需进行热处理，主要是控制碳化物的析出。对铸造钴基合金而言，首先进行高温固溶处理，温度通常为1150℃左右，使所有的一次碳化物，包括部分MC型碳化物溶入固溶体；然后再在870～980℃进行时效处理，使碳化物（最常见的为$M_{23}C_6$）重新析出。

2.2.　永磁合金

钴可用来作制造三种永久磁性材料：急冷硬化碳钢、镍-铁-铝-钴（Alnico）合金，稀土钴合金。

急冷硬化碳钢添加钴后，增加矫顽力和BH_{max}。

镍-铁-铝合金具有很强矫顽力，但性脆，不易加工，添加钴后明显地增强合金的磁性。合金的磁性和组分见表9。

最新发展的永磁合金——稀土钴合金，其组成是MCo_5，M为稀土金属，钴在合金中占60～65%，磁性具有各向异性，矫顽力强，磁性最强的是钐钴合金（$SmCo_5$）、镨钴合金（$PrCo_5$），矫顽力高达650kA/m，多

表8　钴基高温合金的成分和性能

牌　号	化学成分，% C	Ta+Nb	Mo+W	Cr	Ni	Co	其他	应力为14 kgf/mm²，寿命为100小时的耐性能力，℃ 800 900 1000
变形钴基合金								
L 605(HA-25)	0.1		15	20	10	55		
HA-188	0.1		14	22	22	40	0.08 La 1 Fe	
S 816	0.4	4	4	20	20	44	4 Fe	
铸造钴基合金								
X-45	0.25		7.5	25	10	54	2 Fe	
FSX-144	0.35		7	29.5	10	51	2 Fe	
HA-31(X-40)	0.5		7.5	25	10	54	2 Fe	
WI-52	0.45	2	11	21		64	2 Fe	
Mar-M509	0.6	3.5	7	24	10	54	0.5 Zr	
Mar-M322	1.0	4.5	9	21.5		61	2.2 Zr	

注：1kgf/mm²=9.807MPa。

表 9　Alnico 合金的磁性和组分

组分,%						剩磁 T	矫顽力 kA/m	BH_{max} kJ/m³
Co	Ni	Al	Cu	Ti	Nb			
3～4	21～28	11～13	2～4	0～1		0.55～0.75	36～56	11～12
17～20	18～21	8～10	2～4	4～6		0.6～0.7	60～72	14～16
32～36	14～16	7～8	4	4～6		0.0～0.9	110～140	40～45
24～25	13～15	7.8～8.5	2～4		0～1	1.3～1.4	56～62	56～64
32～36	14～16	7～8	4	4～6	0～1	1.0～1.3	110～140	60～74

用于[12017-68-4]行波管的聚焦磁体、超高速离心机的磁性轴承、惯性轮、电磁执行元件。MCo_5 磁性列于表 10。

表 10　MCo_5 磁性

磁体	剩磁，T	矫顽力，kA/m	BH_{max}，kJ/m³
$SmCo_5$	0.85	600	140
$Sm_{0.5}PrCo_5$	0.95	600	176
$PrCo_5$	0.94	660	150

2.3.　钴基硬质耐磨耐蚀合金

由于钴基合金固有的高强度、耐腐蚀、高温下仍保持其硬度的优良特性，使它广泛用于抗磨损工程。

从 1900 年研制著名的司太立（Stellite）合金（钨铬钴合金）以来，现被应用的有二十多种，主要可分为两类。一类是钴、铬、钨和碳或镍组成的合金，如 Co-28Cr-5W-1C（stellite 6）及 Co-25Cr-10Ni-7.5W-0.5C（stellite 31），另一类是钴、铬、钨、钼、镍、铁和碳组成的合金。加入少量的硅和硼，可满足特殊硬度的需要。

传统的 Co-Cr-W-C 合金，钴基中含铬 30%，钨 4～17%，碳 1～3.2%，主要用于润滑和高温耐磨部件，低硬合金（铬 30%，钨 4%，碳 1%）下室温的维氏硬度为 375N/mm²，900℃时为 100N/mm²。中硬合金（铬 30%，钨 9%，碳 1.5%）下室温的维氏硬度为 470N/mm²，900℃时为 150N/mm²。高硬合金（铬 32%，钨 18%，碳 2.5%）室温下的维氏硬度为 600N/mm²，900℃时为 200N/mm²。

Co-Cr-W-Mo-Ni-Fe-C 合金，钴基中含铬 25～32%，钨 0～19%，镍 3.22%，钼 3～10%，铁 5～20%和碳 0.1～2%。Stellite 合金显微结构是 Cr_7C_3 硬粒弥散在富钴的固溶体基体中。

Co-Cr-W-Mo-Ni-Nb-Fe-C 合金系中，如 Co-25Cr-20Ni-4Mo-3Fe-2Nb-2W-0.3C 合金其牌号为 V-36，是奥氏体型固溶硬化板材合金，可在 70～900℃温度下使用。该合金可用冷轧加工工艺改善合金室温至 650℃温度下的强度，该合金可用于燃气轮机导向叶片，燃烧室零件及高温弹簧。

2.4.　特殊合金

（1）补齿合金　钴铬合金用于补齿历史悠久，维塔里蒙（Vitellium）合金[12629-02-6]，钴基中含铬 30%，钼 5%，碳 0.5%，硅 0.5%，主要用于浇铸假牙，其优点是有良好的可浇铸性，齿面不变色，能与口中软组织相容，强度、硬度适中。

（2）低膨胀合金　钴也是殷钢型铁-镍低膨胀合金中主要成分，其量可达 25%，用于硼硅酸盐玻璃的焊封。由钴 54%、铬 9%和铁 37%组成的合金，在－60 到＋60℃范围内，其膨胀系数接近于零，为最优良的低膨胀合金。低膨胀行为或许是由于合金磁阻的消失引起的收缩和合金正常受热膨胀相抵的缘故。

（3）弹簧合金　埃尔格洛伊（Elgilog）合金是最典型的弹簧合金，含钴 40%，铬 20%，镍 15%，钼 7%，锰 2%，碳 0.15%，铍 0.04%，其余为铁。维氏硬度为 650N/mm²，弹性限度 160N/m²，抗拉强度 2300MN/m²。用于精密记时器和钟表的游丝或制作弹簧秤。

（4）磁性记录合金　录音带、录像带上的磁性记录材料就是 Co-Ni（80∶20），Co-Fe-Mg-C，Co-Mo-Zr-Nb（81∶7∶10∶2）等钴基合金。

参考文献

[1] Young, R. S., "Cobalt", in "ACS Monogr. Ser.", No. 149, New York, 1960.

[2] Betteridge, W., "Cobalt and Its Alloys", Ellis Horwood, Chichester, 1982.

[3] "Proceedings International Conference on Cobalt: Mettallurgy and Uses", vol. Ⅰ and Ⅱ, Brussels, Nov. 10～13, 1981.

[4] "Ullmann", 5th ed., vol. A7, pp. 283～285, 1986.

[5] "Gmelin's Handbook of Inorganic Chemistry", 8th ed., vol. 58, Springer, Berlin Heideberg-New York.

[6] 《中国大百科全书·矿冶》，中国大百科全书出版社，北京，1984 年 9 月。

[7] Hagon, H., *Met. Powder Rep.*, **31**(1), (1976).

[8] Tombu, C., *Cobalt*, (20), 103~110; (21), 185~189 (1963).

[9] Pinta, M., "Mordern Methods for Trace Element Analysis", Publ. Ann. Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, 1978.

[10] Young, R. S., "Cobalt in Biology and Biochemistry", Academic Press, London, 1979.

[11] Browning, E., "Toxicity of Industrial Metals", Butterworths, London, 1969.

[12] 同[4], pp. 293~300.

[13] Donaldson, J. D., Clark, S. J., "Cobalt in Superalloys", The Monagraph Series, Cobalt Development Insititute, London, 1985.

基本参考文献

1. 中国工业大学乐颂光等,《钴冶金》,冶金工业出版社,北京,1987年。
2. Sims, C. T., Hagel, W. C., "The Superalloys", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972.
3. Sullivan, C. P., "Cobalt Base Superalloys", Cobalt Monograph Series, Ceries, d'Information du Cobalt, Brussels, 1970.
4. Young, R. S., "Cobalt, Its Chemistry, Metallurgy and Uses", Reinhold, New York, 1960.
5. 陈维东等编译,《国外有色冶金工厂·镍与钴》,冶金工业出版社,北京,1977年。

guhuahewu

钴化合物　Cobalt Compounds

陈克重　北京化工厂

1. **概述** …… 104
1.1. 历史的沿革 …… 104
1.2. 钴化合物的性质 …… 104
1.3. 钴化合物的用途 …… 104
1.4. 安全与健康 …… 104
2. **钴的无机化合物** …… 104
2.1. 氧化亚钴 …… 104
2.1.1. 性质 …… 104
2.1.2. 生产方法 …… 104
2.1.3. 规格及检验方法 …… 104
2.1.4. 用途 …… 105
2.2. 三氧化二钴 …… 105
2.2.1. 性质 …… 105
2.2.2. 生产方法 …… 105
2.2.3. 规格及分析方法 …… 105
2.2.4. 用途 …… 105
2.3. 四氧化三钴 …… 105
2.3.1. 性质 …… 105
2.3.2. 生产方法 …… 105
2.3.3. 规格及分析方法 …… 105
2.3.4. 用途 …… 105
2.4. 氢氧化钴 …… 105
2.4.1. 性质 …… 105
2.4.2. 生产方法 …… 106
2.4.3. 用途 …… 106
2.5. 氟化钴 …… 106
2.5.1. 氟化亚钴 …… 106
2.5.2. 三氟化钴 …… 106
2.6. 氯化钴 …… 106
2.6.1. 性质 …… 106
2.6.2. 生产方法 …… 107
2.6.3. 规格及分析方法 …… 107
2.6.4. 用途 …… 107
2.7. 溴化钴 …… 107
2.7.1. 性质 …… 107
2.7.2. 生产方法 …… 107
2.7.3. 规格及检验方法 …… 107
2.7.4. 用途 …… 108
2.8. 碘化钴 …… 108
2.8.1. 性质 …… 108
2.8.2. 生产方法 …… 108
2.8.3. 用途 …… 108
2.9. 硫酸钴 …… 108
2.9.1. 硫酸钴 …… 108
2.9.2. 硫酸高钴 …… 109
2.10. 硝酸钴 …… 109
2.10.1. 性质 …… 109
2.10.2. 生产方法 …… 109
2.10.3. 规格及检验方法 …… 109
2.10.4. 用途 …… 109
2.11. 亚硝酸钴钠 …… 109
2.11.1. 性质 …… 109
2.11.2. 生产方法 …… 109
2.11.3. 规格及检验方法 …… 110
2.11.4. 用途 …… 110
2.12. 磷酸钴 …… 110
2.12.1. 性质 …… 110
2.12.2. 生产方法 …… 110
2.12.3. 用途 …… 110
2.13. 碳酸钴 …… 110
2.13.1. 性质 …… 110
2.13.2. 生产方法 …… 110
2.13.3. 规格及检验方法 …… 110
2.13.4. 用途 …… 110
3. **钴的有机化合物** …… 110
3.1. 草酸钴 …… 110
3.1.1. 性质 …… 111
3.1.2. 生产方法 …… 111
3.1.3. 规格及分析方法 …… 111
3.1.4. 用途 …… 111

3.2. 乙酸钴…… 111
3.2.1. 性质…… 111
3.2.2. 生产方法…… 111
3.2.3. 规格及检验方法…… 111
3.2.4. 用途…… 111
3.3. 钴的羰基化合物…… 111
3.3.1. 性质…… 111
3.3.2. 生产方法…… 112
3.3.3. 用途…… 112
基本参考文献…… 112

1. 概 述

1.1. 历史的沿革

钴化合物的应用可以追溯到很早的年代。公元前1450年埃及和巴比伦的陶器颜料中就含有钴。早期罗马和威尼斯也有含钴的蓝色玻璃。中国从唐朝起已开始用钴的化合物作为陶瓷的釉料。

在第一次世界大战以前，钴以氧化物的形式主要应用于玻璃、陶瓷着色上。这以后，钴在冶金工业中应用于工具钢、永磁体以及其它合金中。随着近年来石油工业的发展钴化合物广泛用作催化剂，并在各个方面得到应用。钴的生产和需求也不断增长。

1.2. 钴化合物的性质

简单的钴化合物多是二价，其三价化合物十分不稳定，极易被还原成二价化合物。在络合物状态下，二价钴化合物易被氧化成三价。四价钴化合物也存在（例如$BaCoO_3$）。

二价钴化合物的水溶液呈玫瑰红到红色。它的乙酸盐、氯化物、硝酸盐和硫酸盐等易溶于水。而碳酸盐、草酸盐、磷酸盐等难溶于水。

钴盐通常由氢氧化钴或碳酸盐或极细的钴粉溶解在相应的酸中来制备。

1.3. 钴化合物的用途

(1) 颜料 一般钴化合物在玻璃、珐琅和陶瓷中呈蓝色。而当用磷酸盐时形成钴紫。钴亚硝酸钾在油性和水性颜料中呈黄色。钴和其它金属化合物一起焙烧也可形成其它色彩。钴的氧化物也用作玻璃的脱色剂，并广泛地应用于电视机的玻壳中。

(2) 催化剂和干燥剂 钴化合物可用作油漆及颜料的干燥剂；钴化合物还可用在乙烯和丙烯的胺化；原油的脱硫；由水煤气制备液体碳氢化合物；氨氧化制取氮氧化合物有机化合物脱氢时的催化剂；CoF_3还可作为氟化剂制备碳氟化合物。

(3) 医药和饲料上 硫酸钴可用于治疗家畜的营养不良症。并广泛应用于饲料添加剂。

(4) 冶金 钴的最重要的用途是用于冶金工业中工具钢和高速钢的生产。钴的合金可用作永磁体。钴还广泛应用于许多非铁合金中。

1.4. 安全与健康

钴是生物学上的重要元素。少量的钴能活化调节组织呼吸、造血和其它过程中影响酶的活性。而过量的钴则能抑制这些酶的活性。钴的毒性主要表现在能抑制血液生成，使血糖水平升高，扩张血管，降低血压，选择性的损伤心脏。长时间地吸入钴或其氧化物的气溶胶会出现炎症和硬化病毒。

对操作钴及其化合物的工作者应采取防护措施，一般可带防尘口罩和胶皮手套、穿防尘工作服，并对这些操作者作定期身体检查。

2. 钴的无机化合物

2.1. 氧化亚钴

2.1.1. 性 质

氧化亚钴[1307-96-6]，CoO，分子量74.94，含钴78.65%。粉末呈立方体或六方晶体结晶。依照产品的颗粒大小颜色由橄榄绿到红色。其商品一般是黑灰色并含钴约76%。相对密度5.7到6.7（依赖于制备方法）。甚至于在室温也吸收氧。不溶于水、溶于酸或碱。易被碳或一氧化碳还原成钴。在高温时，与二氧化硅、氧化铝、氧化锌反应生成颜料。

2.1.2. 生产方法

将硝酸钴，碳酸钴，氢氧化钴或其它的钴氧化物在真空中焙烧而得。在空气中高温焙烧所得之氧化钴由于含有部分高价钴的氧化物。钴含量只能达到77～78%左右。

2.1.3. 规格及检验方法

钴含量的测定：将准确称量的样品溶于盐酸，加盐酸羟胺，硫氰酸铵，乙酸铵和丙酮，然后用EDTA二钠标准溶液滴定。由消耗的标准溶液体积来计算样品的钴含量。

氧化亚钴的产品企业标准见表1。

表1　氧化亚钴(CoO)的产品企业标准

项　　目	分析纯	化学纯
含量,%	99.5～101.0	99.0～102.0
硫化合物(以 SO_4 计),%	0.03	0.05
铁(Fe),%	0.005	0.02
重金属(以 Cu 计),%	0.02	0.05
镍(Ni),%	0.2	0.5
碱金属及碱土金属,%	0.15	0.3

2.1.4.　用　途

用于瓷器的颜料、玻璃的着色或消色、干性油的氧化催化剂、快干油漆和油墨、钴金属催化剂的制备、用作碳化钨的粘结剂、半导体制品。

2.2.　三氧化二钴

2.2.1.　性　质

三氧化二钴 [12016-80-7]，灰黑色结晶性粉末。溶于热盐酸或热稀硫酸并分别放出氯和氧，不溶于水和醇。加热到700℃以上析出氧并转化成四氧化三钴。

2.2.2.　生产方法

在空气中焙烧碳酸钴或氢氧化钴。焙烧温度一般控制在300～400℃。在焙烧过程中钴由二价转化成三价故焙烧过程中必须有充足的空气。由于三氧化二钴高温下能分解故焙烧温度不宜过高。

2.2.3.　规格及分析方法

表2为氢氧化钴的产品规格。

表2　氢氧化钴的产品规格

项　　目	HG 3-912—76		工业品企业标准
	分析纯	化学纯	
含量,%	99.0	98.5	含 Co　72
硫化合物(以 SO_4 计),%	0.05	0.1	0.05
铁(Fe),%	0.02	0.05	0.07
重金属(以 Cu 计),%	0.05	0.1	0.3
镍(Ni),%	0.05	0.1	1.0
碱金属及碱土金属(以硫酸盐计),%	0.3	0.1	1.0
细度(100目筛余物),%			1

钴的含量测定按 HG 3-912—76 方法进行分析。

2.2.4.　用　途

分析试剂、制取不含镍的钴盐、氧化剂、催化剂、电磁材料、陶瓷工业。

2.3.　四氧化三钴

2.3.1.　性　质

四氧化三钴 [1308-06-1]，Co_3O_4，分子量240.81，含钴73.43%，黑或灰色粉末，相对密度6.11。商业产品为黑色含钴70%。900℃以上失去 O_2 形成 CoO。在低温吸收 O_2，吸收水。易被 C，CO，H_2 还原成金属。不溶于水。溶于酸和碱。

2.3.2.　生产方法

由碳酸钴或硝酸钴焙烧制备。或由三氧化二钴在700℃左右焙烧而制备。在四氧化三钴的制备过程中温度控制很重要，温度较低时产物是三氧化二钴，而温度过高则会生成氧化亚钴。

2.3.3.　规格及分析方法

四氧化三钴的产品企业标准见表3。

表3　四氧化三钴的产品企业标准

项　　目	分析纯	化学纯
含量,%	98.5	98.5
硫化合物(以 SO_4 计),%	0.05	0.2
铁(Fe),%	0.02	0.05
氮化物(以 N 计),%	0.02	0.04
重金属(以 Cu 计),%	0.05	0.1
镍(Ni),%	0.1	0.5
锌(Zn),%	0.15	0.3
碱及碱土金属(以硫酸盐计),%	0.3	1.0

钴的含量测定：将准确称量之样品用盐酸反复加热溶解，蒸干后加水溶解，加入盐酸羟胺，硫氰酸铵和丙酮。然后用 EDTA 二钠标准溶液滴定。根据标准溶液消耗的体积来计算样品中的钴含量。

2.3.4.　用　途

分析试剂、氧化剂、钴盐的制备、瓷器着色剂、显像管之玻壳原料、半导体原料和砂轮原料。

2.4.　氢氧化钴

2.4.1.　性　质

氢氧化钴 [21041-93-0]，$Co(OH)_2$，分子量92.95，

含钴63.40%。蓝绿色或玫瑰红色粉末。红色物是二者中较稳定的。易被空气或弱氧化剂氧化成$Co(OH)_3$。在真空中于168℃时脱水生成CoO。易溶于酸。不溶于稀碱溶液。

2.4.2. 生产方法

在0℃时在搅拌下于KOH溶液中，逐滴加入0℃的硝酸钴溶液。初始生成的蓝色沉淀逐渐变成玫瑰色，用不含O_2和CO_2的水洗涤沉淀直到不再有K^+和NO_3^-为止。过滤。在50%的硫酸干燥器内干燥。由于$Co(OH)_2$易氧化，故沉淀、洗涤、过滤和干燥均在无O_2及CO_2的气氛中进行。

2.4.3. 用 途

制备各种钴化物，油漆干燥剂，增强印刷墨水的干燥性。蓄电池电极的浸透溶液。

2.5. 氟化钴

氟化钴有二价钴和三价钴的化合物。

2.5.1. 氟化亚钴

(1) 性质 氟化亚钴 [10026-17-2]，CoF_2，分子量96.94，含钴60.90%。玫瑰红色结晶。熔点1100～1200℃。在1400℃时气化。微溶于水。易溶于热强酸中。相对密度4.43。

二水氟化物为玫瑰红色单斜晶系结晶。可溶于稀氢氟酸中而不分解。三水化合物为玫瑰红色结晶。相对密度2.583。在氮气流中加热至300℃时即成无水盐。四水化合物可分为α型和β型。α型为石榴石红色的斜方晶系结晶。β型为玫瑰色粉状结晶。

(2) 生产方法 将无水氯化钴在氟化氢气流中加热至300℃，直至管的尾端不再产生氯化氢气体。然后用氮气赶掉过量的氟化氢气体。即得到无水氟化亚钴。

表4 氟化钴 ($CoF_2 \cdot 2H_2O$) 企业标准

项 目	分析纯	化学纯
含量,%	99.0	97.0
酸不溶物,%	0.01	0.03
氯化物(Cl),%	0.005	0.01
硫酸盐(SO_4),%	0.005	0.02
铁(Fe),%	0.0005	0.008
重金属(以Cu计),%	0.005	0.01
锌(Zn),%	0.05	0.1
镍(Ni),%	0.01	0.25
碱及碱土金属,%	0.1	0.3

水合物可由氢氧化钴或碳酸钴溶于过量的氢氟酸中，然后进行蒸发浓缩而得。根据不同条件可得二水化合物，三水化合物及四水化合物。

(3) 规格及分析方法 氟化钴的企业标准见表4。

氟化钴的钴含量可按下法测定：把精确称量的样品置于铂皿中用硫酸反复溶解样品。蒸干。用水溶解。加入盐酸羟胺，硫氰酸铵，丙酮。用EDTA二钠标准溶液滴定。根据标准溶液消耗的体积计算样品的钴含量。

(4) 用途 用作有机反应催化剂。

2.5.2. 三氟化钴

(1) 性质 三氟化钴 [10026-18-3]，CoF_3，分子量115.93，含钴量50.83%，淡棕色结晶，相对密度3.88。暴露在潮湿空气中迅速褪色。与水反应放出氧。对热相对稳定，在600℃时固体上的氟气压小于9.9MPa。

(2) 生产方法

a. 在反应管中放入氟化亚钴，然后通入氟。开始时反应缓慢，加热至75℃时反应激烈。通过反应热温度提高到200℃。反应后用氮气排除过量的氟。

b. 在氟气流中将无水氯化钴或三氧化二钴加热至300℃。直至管末端出现氟气体。用干燥的氮气排出过量的氟气。

(3) 用途 是重要的氟化剂，用作碳氢化合物的氟化。

2.6. 氯化钴

2.6.1. 性 质

氯化钴 [7791-13-1]，$CoCl_2$，分子量129.85，含钴45.39%，浅蓝色吸湿性结晶。在潮湿空气中变红。熔点735℃。沸点1049℃。相对密度3.367。于空气中长时间在400℃加热则分解。在HCl气中于500℃升华，生成闪光蓬松的无色结晶。溶于水、乙醇、丙酮、乙醚和吡啶。

六水化合物为粉红色的单斜晶体，熔点87℃，相对密度1.924。在52～56℃失去4个水生成二水化合物。该化合物为蓝紫色结晶。在120～140℃失去所有的结晶水。0.2mol/L的水溶液pH为4.6。水溶液为粉红色。但加热时或加入HCl或H_2SO_4时变蓝。溶于水、乙醇、乙醚、丙酮和甘油。

氯化钴在水中的溶解度见表5。

表5 氯化钴在水中的溶解度

温度,℃	0	10	20	30	40
溶解度，g/100g水	30.3	32.3	34.6	37.4	41.0

2.6.2. 生产方法

工业上氯化钴是用金属钴加盐酸和硝酸的混酸溶解(5∶1)。然后加碳酸钠或氨水调pH=5.0再加双氧水将二价铁氧化成三价铁，使之以氢氧化铁沉淀形式过滤除去铁。过滤后用盐酸调pH至2～3。浓缩冷却结晶。甩干即为成品。

生产试剂氯化钴是用盐酸和碳酸钴反应，过滤后，将滤液浓缩到出现结晶膜。冷却结晶。甩干即为成品。

无水氯化钴可用六水氯化钴在真空下加热到160℃来制备。

工业生产中的经济技术指标见表6。

表6　氯化钴工业生产中的经济技术指标

原料名称	消耗定额，t/t
金属钴	0.254
工业盐酸	1.200
工业硝酸	0.300
双氧水	0.010
纯　碱	0.050

2.6.3. 规格及分析方法

氯化钴的产品规格见表7。

表7　氯化钴($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)产品规格

项　　目	中　国 GB 1270—77		美　国 ACS	工业企业标准
	分析纯	化学纯		
含量，%	99.0	98.0	98.0～102.0	98
水不溶物，%	0.01	0.03	0.01	
硫酸盐(SO_4)，%	0.005	0.02	0.01	
硝酸盐(NO_3)，%	0.02	0.05	0.01	
锰(Mn)，%	0.005	0.02		
铁(Fe)，%	0.0005	0.002	0.005	0.02
镍(Ni)，%	0.02	0.05	0.01	0.10
重金属(以Cu计)，%	0.0005	0.01		
锌(Zn)，%	0.05	0.2	0.03	0.20
碱及碱土金属(以硫酸盐计)，%	0.5	0.5	0.25	0.30
铵(NH_4)，%			0.005	
铜(Cu)，%			0.002	0.05

钴含量按照GB 1270—77方法进行。

2.6.4. 用　途

主要用于油漆干燥剂、氨气吸收剂、毒气罩、干湿指示剂、电镀、气压计、陶瓷着色剂、催化剂、医药、显隐墨水、饲料添加剂、啤酒中的泡沫稳定剂。

2.7. 溴化钴

2.7.1. 性　质

溴化钴[7789-43-7]，$CoBr_2$，分子量218.77，含钴26.94%。亮绿色固体或有光泽的绿色片状结晶。熔点678℃（在HBr和N_2气氛下）。相对密度4.909。在空气中潮解生成六水盐。易溶于水，乙醇，丙酮等。

六水化合物为紫红色柱状结晶。在48～49℃时熔化而成蓝色。有极强的潮解性。相对密度2.46。在100℃失去四个水得到紫红色的二水化合物。130℃失去所有的水。溶于水时根据水溶液的温度和浓度而得出红色或蓝色溶液。在甲醇中形成红色溶液。溶于乙醇，丙酮等形成蓝色溶液。不同温度下，溴化钴在水中的溶解度见表8。

表8　不同温度下溴化钴在水中的溶解度

温度，℃	0	25	40	50	75	100
$CoBr_2$，%	47.9	54.4	60.9	66.8	70.3	72.0

2.7.2. 生产方法

将碳酸钴溶于氢溴酸中。过滤后，浓缩滤液直至溶液表面出现结晶膜。冷却结晶。甩干。即得六水化合物。

无水盐的制备：将六水化合物小心地在130～150℃加热。然后在500℃于高真空中进行升华即得。也可在HBr气流中于500℃加热六水化合物制备无水盐。

2.7.3. 规格及检验方法

六水溴化钴的产品企业标准见表9。

表9　溴化钴($CoBr_2 \cdot 6H_2O$)的产品企业标准

项　　目	化学纯
含量，%	98.0
水不溶物，%	0.03
硝酸盐(NO_3)，%	0.05
硫酸盐(SO_4)，%	0.02
锰(Mn)，%	0.02
铁(Fe)，%	0.002
镍(Ni)，%	0.05
锌(Zn)，%	0.2
重金属(以Cu计)，%	0.01
碱及碱土金属(以硫酸盐计)，%	0.3

钴含量的测定：将准确称量的样品溶于水中，在此溶液中加入盐酸羟胺和氨水；然后，用EDTA标准溶液滴定。根据标准溶液所消耗的体积来计算样品中的钴含量。

2.7.4. 用 途

用于有机反应催化剂、湿度计和分析试剂。

2.8. 碘化钴

2.8.1. 性 质

碘化钴 [16238-40-3]，CoI_2，分子量312.76，含钴18.84%。无水盐存在二种形式：α-CoI_2是无定形黑色固体极易吸湿。溶于水生成无色溶液，此溶液加热时变成粉末。β-CoI_2为黄褐色粉末。β型加热到400℃时转化成α型。

CoI_2六水化合物为暗红色结晶。约在27℃时开始失去结晶水，130℃时脱水成无水盐。相对密度2.90。暴露在空气中及阳光下失去碘。溶于水、醇、乙醚、氯仿和丙酮。

2.8.2. 生产方法

(1) 无水物　由草酸钴制得的金属钴粉在碘化氢气流中于400～500℃加热4～5小时，生成的二碘化钴在550℃加热熔融，然后在真空下冷却即成α-CoI_2。将α-CoI_2在真空中升华可得β-CoI_2。

(2) 水合物　将碳酸钴溶于氢碘酸中，将溶液在水浴上浓缩至浆状，冷却后析出六水化合物。甩干后即得成品。

2.8.3. 用 途

湿度指示剂、有机溶剂中的水分测定和有机反应的催化剂。

2.9. 硫酸钴

硫酸钴分硫酸钴及硫酸高钴二种。

2.9.1. 硫酸钴

(1) 性质　硫酸钴 [10026-24-1]，$CoSO_4$，分子量155.00，含钴38.03%。红至淡紫色结晶。相对密度3.71。708℃以下时热稳定，缓慢的溶于沸水。

一水化合物为玫瑰红色单斜晶。相对密度d_4^{25}3.08。缓慢地溶于沸水。

七水化合物为红色到粉红色单斜结晶。41.5℃加热脱水成六水盐。而在71℃时成一水盐。相对密度d_4^{25}2.03。易溶于水及甲醇。微溶于乙醇。硫酸钴在水中溶解度见表10。

表10　硫酸钴在水中的溶解度

温度，℃	0	10	20	30	40	50
$CoSO_4$溶解度，%	20.35	23.40	26.58	29.70	32.81	35.56

温度，℃	60	70	80	100
$CoSO_4$溶解度，%	37.65	39.66	41.18	45.35

(2) 生产方法　工业上生产硫酸钴是用硫酸和硝酸的混酸（4∶1）与钴反应。反应式如下：

$$3Co+2HNO_3+3H_2SO_4=3CoSO_4+2NO\uparrow+4H_2O$$

$$2NO+O_2=2NO_2\uparrow$$

当浓度达到43～44°Bé时，即可进行结晶，结晶时间约3～4天，分离母液，即得成品。母液浓度约30°Bé。可再返回与钴重新反应。

生产试剂硫酸钴时一般是将硫酸与碳酸钴或水合氧化钴反应。生成的硫酸钴除去铁后过滤。将滤液浓缩。根据蒸发程度和结晶温度可获得一水，六水及七水化合物。

表11是金属钴法制备硫酸钴的经济指标。

表11　生产硫酸钴的消耗定额

原料名称	消耗定额，t/t
金属钴（含钴99%）	0.212
硫酸（92.5%）	0.440
硝酸（96%）	0.081

(3) 规格及检验方法　硫酸钴的产品规格见表12。

表12　硫酸钴（$CoSO_4\cdot 7H_2O$）的规格

指标名称	中　国 HG 3-914—76		日　本 JIS K8968—1980	工　业 企业标准
	分析纯	化学纯		
含量，%	99.5	98.5	99.0	98.0
氯化物(Cl)，%	0.002	0.005	0.001	
水不溶物，%	0.005	0.01	合格	
硝酸盐(NO_3)，%	0.02	0.05	0.005	
锰(Mn)，%	0.005	0.02	0.005	
铁(Fe)，%	0.001	0.005	0.003	0.05
重金属(以Cu计)，%	0.005	0.02	0.003	
镍(Ni)，%	0.01	0.1	0.2	0.1
锌(Zn)，%	0.02	0.1	0.005	
碱及碱土金属（以硫酸盐计），%	0.1	0.5	0.2	
铵(NH_4)，%			0.005	
铅(Pb)，%			0.003	
pH(5W/V%25℃)			3.0以上	

硫酸钴含量按 HG 3-914—76 方法测定。

(4) 用途　用于陶瓷釉料、油漆催干剂、染料和其它钴盐制备。

2.9.2. 硫酸高钴

(1) 性质　硫酸高钴[13478-09-6]，十八个结晶水的蓝绿色闪光小结晶。冷水即能将其迅速分解而生成硫酸钴及氧。在稀硫酸中生成绿色溶液，并能稳定数日。在碱中析出 CoO(OH)。是强氧化剂。

(2) 生产方法　硫酸高钴是由硫酸钴的硫酸溶液电解氧化来制备。反应在 10℃以下进行。电流密度为 0.20A/cm²。在电解过程中析出蓝色纤维状十八水化合物结晶。将该结晶迅速在素瓷板上干燥，置硫酸干燥器中贮存。

2.10. 硝酸钴

2.10.1. 性　质

硝酸钴 [10026-22-9]，$Co(NO_3)_2$，分子量 182.96，浅红色粉末。在 100～105℃分解。相对密度 2.49。溶于水。

六水化合物：红色吸湿性单斜晶体。约 55℃熔成红色液体，变绿，并在 74℃以上分解成氧化物。相对密度 1.88。易溶于水，乙醇及大多数有机溶剂。不同温度下硝酸钴在水中的溶解度见表 13。

表 13　不同温度下硝酸钴的溶解度

温度，℃	15	20	30	55	70	91
$Co(NO_3)_2$，%	47.7	49.33	52.7	61.7	64.9	77.2

2.10.2. 生产方法

工业上生产硝酸钴采用合成法。在反应罐中加入 30～32%的硝酸，然后逐渐加入过量金属钴粒。在硝酸反应已接近完全时，通蒸汽加热赶出氧化氮气体，直至无黄烟生成。反应完全后将溶液放入贮槽。在搅拌下加入碳酸钴调 pH 至 5 左右以除去铁等杂质。保温 1 天后过滤。滤液用硝酸酸化，使 pH>1。将滤液蒸发至相对密度 1.6～1.7 左右，冷却结晶，分离并用少量水冲洗。甩干即得成品。

表 14　硝酸钴生产时的原料消耗

原料名称	消耗定额，t/t
金属钴	0.35
硝酸 (1.42)	1.42

试剂品的生产方法和工业生产方法相似--般按照产品对镍的要求选取不同型号的钴作原料。

生产硝酸钴时的原料消耗情况见表 14。

2.10.3. 规格及检验方法

硝酸钴的产品规格见表 15。

表 15　硝酸钴[$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]的产品规格

项　目	中　国 HG 3-913—76		日　本 JIS K8552—1978	美　国 ACS
	分析纯	化学纯		
含量，%	99.0	97.0	98	98.0～102.0
水不溶物，%	0.005	0.01	合格	0.01
氯化物(Cl)，%	0.005	0.01	0.003	0.01
硫酸盐(SO_4)，%	0.005	0.02	0.01	0.005
锰(Mn)，%	0.005	0.02		
铁(Fe)，%	0.0005	0.003	0.01	0.001
重金属(以 Cu 计)，%	0.005	0.02	0.003	0.002
镍(Ni)，%	0.05	0.5	0.1	0.15
锌(Zn)，%	0.05	0.1	0.03	
铅(Pb)，%			0.001	
碱及碱土金属(以硫酸盐计)，%	0.1	0.5		
硫化铵不沉淀物(硫酸盐)，%			0.3	0.25
pH(5W/V%，25℃)			3.0 以上	

钴含量按照 HG 3-913—76 方法检验。

2.10.4. 用　途

钴颜料和显隐墨水的制备；瓷器、玻璃着色剂；催化剂；生产亚硝酸钴钠的原料，维生素 B_{12} 添加剂的生产、氰化物中毒的解毒剂、可控硅管芯的处理及雷达生产。

2.11. 亚硝酸钴钠

2.11.1. 性　质

亚硝酸钴钠 [13602-94-1]，$Na_3Co(NO_2)_6$，分子量 403.98，含钴 14.59%。黄至棕黄色结晶粉末。易溶于水，微溶于醇。被强酸分解。水溶液逐渐分解，但如加入几滴醋酸可保存约 3 个月。

2.11.2. 生产方法

在浓亚硝酸钠的溶液中加入硝酸钴结晶，二者比例

为3∶1。在搅拌下加入50%的乙酸。过滤。沉淀用少量水溶解。过滤。二个滤液混合。加入96%的乙醇。吸滤沉淀。用酒精及乙醚洗涤沉淀。并在空气中干燥。必要时可用乙醇重结晶。

2.11.3. 规格及检验方法

亚硝酸钴钠的产品标准见表16。

表16 亚硝酸钴钠[$Na_3Co(NO_2)_6$]的产品标准

项 目	HGB 3162—62 分 析 纯
含量(Co),%	13.5～14.5
对钾灵敏度,%	合格
水不溶物,%	0.05
硫酸盐(SO_4),%	0.02

样品的钴含量按HGB 3162—60方法测定。

2.11.4. 用 途

用作钾的微量分析试剂。

2.12. 磷酸钴

2.12.1. 性 质

磷酸钴 [13455-36-2]，$Co_3(PO_4)_2$，分子量366.77。含钴48.21%。粉至淡紫色粉末。相对密度2.77。不溶于水。溶于强酸。其八水化合物为金刚石型结晶。直到100℃时都保持稳定。600℃时有少量分解而颜色变深。

2.12.2. 生产方法

将二价钴盐与磷酸钠反应得到的胶体沉淀。该沉淀在与母液长时间陈化时转化成8个结晶水的结晶。用水洗涤并干燥即得成品。

八水盐在550℃加热1.5小时得无水盐。

2.12.3. 用 途

用作颜料。

2.13. 碳酸钴

2.13.1. 性 质

碳酸钴 [513-79-1]，$CoCO_3$，分子量118.95，含钴49.55%。红色粉末或菱形结晶。相对密度4.13。几乎不溶于水，乙醇。不与冷浓硝酸或盐酸反应，而加热时随着CO_2逸出而溶解。被空气或弱氧化剂氧化成碳酸高钴。

六水化合物为粉到紫红色针状结晶。制备过程中存在过量CO_2时沉淀出来。加热时变成无水盐(140℃)。不溶于水，溶于稀酸和氨。在空气中稳定。

碱式碳酸钴为浅红色粉末。通常含一些水分。不溶于水，溶于酸。加热时分解成氧化钴及二氧化碳。

2.13.2. 生产方法

正盐 将六水硝酸钴[$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]用尽可能少的水溶解，再把无水碳酸钠溶于水。将碳酸钠溶液逐次少量地加入硝酸钴溶液中。然后煮沸溶液并搅拌15分钟，生成的沉淀经甩洗后即为成品。

碱式盐 可由硝酸钴溶液和碳酸氢钠溶液进行合成来制备。为了获得大颗粒易于洗涤的沉淀，一般采用稀热溶液进行合成。沉淀生成后用水洗去生成硝酸钠甩干后干燥即为成品。

2.13.3. 规格及检验方法

碳酸钴的规格见表17。

表17 碳酸钴的产品规格标准

项 目	分析纯	化学纯
含量(以Co计),%	45.0～50.0	45.0～50.0
硝酸不溶物,%	0.01	0.02
氯化物(Cl),%	0.005	0.005
硝酸盐(NO_3),%	0.05	0.05
硫酸盐(SO_4),%	0.03	0.05
铁(Fe),%	0.01	0.03
重金属(以Cu计),%	0.01	0.02
镍(Ni),%	0.3	0.5
锌(Zn),%	0.03	0.06
铅(Pb),%	合格	
碱及碱土金属,%	0.4	0.75

钴含量的测定：将准确称量的样品用盐酸溶解后调pH。然后加入盐酸羟胺，硫氰酸铵和丙酮。用EDTA二钠标准溶液滴定。根据标准溶液消耗的体积来计算样品中的钴含量。

2.13.4. 用 途

钴盐制造、瓷器着色剂和饲料添加剂。

3. 钴的有机化合物

3.1. 草酸钴

3.1.1. 性 质

草酸钴 [814-89-1]，CoC_2O_4，分子量 146.96，含钴 40.11%。易从空气中吸收水分而成水合物。有二水及四水化合物。二水盐为浅粉色粉末。四水盐为黄粉色粉末。微溶于酸。易溶于氨水。高于 200℃时分解成氧化物。

3.1.2. 生产方法

在二价钴盐溶液中加入草酸或草酸铵溶液。然后，用水洗涤生成的沉淀，在室温下烘干即得四水化合物。将此化合物加热至 100℃即得二水化合物。再进一步加热脱水可得无水盐。

3.1.3. 规格及分析方法

草酸钴产品规格的企业标准见表 18。

表 18 草酸钴 ($CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$) 企业标准

项　目	分析纯	化学纯
含量,%	99.0	98.0
盐酸不溶物,%	0.005	0.01
氯化合物(Cl),%	0.002	0.004
硫酸盐(SO_4),%	0.005	0.02
镍(Ni),%	0.01	0.1
锌(Zn),%	0.02	0.01
氮化物(N),%	0.1	0.3
碱金属,%	0.1	0.3
铁(Fe),%	0.001	0.002
重金属(以 Cu 计),%	0.005	0.02

草酸钴的钴含量测定可用下法：将精确称量之样品放在坩埚中于 800℃焙烧，然后用盐酸反复溶解生成的氧化钴，蒸干，加水溶解，加入盐酸羟胺，硫氰酸铵及丙酮，用 EDTA 二钠标准溶液滴定。根据标准溶液消耗的体积计算样品中钴的含量。

3.1.4. 用 途

草酸钴可用作催化剂、HCN 的稳定剂、温度指示剂，主要用于粉末冶金上生产钴粉。

3.2. 乙酸钴

3.2.1. 性 质

乙酸钴[6147-53-1]，$Co(CH_3COO)_2$，分子量 177.03，浅粉色结晶。易溶于水、乙酸和吡啶；不溶于丙酮和苯。

四水化合物为红色单斜晶系的柱状结晶。相对密度 1705。140℃加热变成无水盐。溶于水、乙醇。

3.2.2. 生产方法

无水盐可由乙酸酐和硝酸钴反应来制备。将反应所得混合物煮沸 10 分钟。静置就得无水盐结晶。结晶经吸滤并用少量乙酸酐和乙醚洗涤。然后，于真空中在 100℃加热 1 小时。

四水化合物的制备有两种方法。

(1) 将碳酸钴溶于乙酸中，将溶液过滤，滤液加入乙酸，浓缩至起结晶膜，冷却结晶。甩干，干燥即得成品。

(2) 由金属钴在过氧化氢存在下与乙酸反应来制备。

3.2.3. 规格及检验方法

四水乙酸钴的产品规格见表 19。

表 19 乙酸钴[$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$]的产品规格

项　目	中　国 GB 1290—77		日　本 JIS K 8366—1980
	分析纯	化学纯	
含量,%	99.5	97.0	99.0
			稀 HCl 不溶物
水不溶物,%	0.005	0.02	合格
氯化物(Cl),%	0.002	0.005	0.003
硫酸盐(SO_4),%	0.005	0.01	0.005
硝酸盐(NO_3),%	0.02	0.05	0.01
锰(Mn),%	0.005	0.02	
铁(Fe),%	0.0005	0.001	
镍(Ni),%	0.05	0.2	0.3
锌(Zn),%	0.05	0.1	0.02
重金属(以 Cu 计),%	0.005	0.02	0.005
碱及碱土金属(以硫酸盐计),%	0.1	0.3	
铅(Pb)%	0.005	0.02	
硫化铵不沉淀物(硫酸盐),%			0.2
pH(5W/V%25℃)			5.0 以上

样品的钴含量按照 GB 1290—77 方法检测。

3.2.4. 用 途

用作漆和清漆的漂白剂和干燥剂。阳极化处理剂。麦芽饮料的泡沫稳定剂，氧化和酯化的催化剂。

3.3. 钴的羰基化合物

3.3.1. 性 质

钴的羰基化合物很多，颜色也各异：$Co_2(CO)_8$(橙

色)、$Co_4(CO)_{12}$(墨绿)、$Co_6(CO)_{16}$(黑色)及$HCo(CO)_4$(亮黄色液体)。$Co_2(CO)_8$橙色。相对密度1.73。熔点51℃。溶于甲苯。在氮气中于室温就分解成$Co_4(CO)_{12}$,因此,化合物应用CO作保护气体。在常压和高于100℃时生成金属钴。$Co_4(CO)_{12}$是墨绿色结晶。60℃时不熔融就分解;高于100℃时生成钴和一氧化碳。很少溶于有机溶剂。钴的羰基化合物毒性特别大。

3.3.2. 生产方法

$Co_2(CO)_8$可以由$Co(CO)_4H$在其熔点之上制备:

$$2Co(CO)_4H \longrightarrow Co_2(CO)_8+H_2$$

把$Co(CO)_4H$放于冰浴上以-30℃作反应起始温度。它在一氧化碳下缓慢地自动分解。得到橙红色的结晶$Co_2(CO)_8$。它也可以由金属钴和一氧化碳在高压下直接合成制备。也可由碘化钴和一氧化碳与一副族金属在高压下制备:

$$2CoI_2+8CO+4Cu \xrightarrow[20MPa]{250℃} Co_2(CO)_8+4CuI$$

$Co_2(CO)_8$可以用戊烷、石油醚(沸点40℃)或无水乙醚在没有氧气条件下重结晶提纯。

3.3.3. 用 途

用作有机化学反应催化剂。

基本参考文献

1. Young, R. S., "Cobalt", pp. 1～6, New York, 1948.
2. "Ullmanns Eucyklopadie der technischen Chemie", 3., Aufl., Bd. 1, S. 624～625, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1957.
3. "Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie", 3., Aufl., Bd. 14, S. 277～285, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1977.
4. H. B. 拉扎列夫, И. Д. 加达斯基娜主编,金锋等译,《工业生产中的有害物质手册》,第三卷(修订第7版),846～855页,化学工业出版社,北京,1986年。
5. 日本化学会编,安家驹等译,《无机化合物合成手册》,第一版,第二卷,604～605页,化学工业出版社,北京,1986年。
6. Brauer, G., "Handbuch cler Präparativen Anorganischen Chemie", 2., Aufl., Bd. 2, S. 1322, Stuttgart, 1960.
7. 天津化工研究院等编,《无机盐工业手册》,第1版,下册,233～241页,化学工业出版社,北京,1987年。

gudan

固 氮 Nitrogen Fixation

李道纯 华东化工学院 (1.)
洪国藩 中国科学院上海生物化学研究所 (2.)
倪福弟 中国科学院上海生物化学研究所 (2.)
林国栋 厦门大学化学系 (3.)
张鸿斌 厦门大学化学系 (3.)

1. **概述** …… 113
2. **生物固氮** …… 114
2.1. 历史沿革 …… 114
2.2. 固氮酶 …… 114
2.2.1. 分子结构 …… 114
2.2.2. 理化特性 …… 115
2.2.3. 酶促反应 …… 115
2.2.4. 分离纯化及活性测定 …… 115
2.2.5. 活性中心模型 …… 116
2.3. 自生固氮作用 …… 116
2.3.1. 肺炎克氏固氮杆菌 …… 116
2.3.2. Kp 的固氮遗传 …… 117
2.4. 共生固氮作用 …… 118
2.4.1. 根瘤菌与豆科植物共生固氮体系 …… 118
2.4.2. 根瘤菌的分子遗传 …… 118
2.4.3. 根瘤菌的固氮基因 …… 118
2.4.4. 根瘤菌的结瘤基因 …… 119
2.4.5. 宿主植物在共生固氮中的作用 …… 120
3. **化学固氮** …… 120
3.1. 过渡金属双氮配位化合物 …… 120
3.2. 经由氮化物的固氮作用 …… 122
3.3. 水溶液中的固氮体系 …… 123
3.4. 电化学或光化学方法固氮 …… 123
参考文献 …… 124

1. 概 述

氮是蛋白质的组成要素之一，一切生物都需要氮。自然界中氮的绝大部分的分子态形式存在于大气中，但因 N≡N 共价键非常牢固，一般生物（包括人类）无法直接利用它，必须将其转变为化合物形态。固氮就是把空气中的分子氮转变为可被生物直接利用的含氮化合物。

固氮的方法主要有工业固氮、生物固氮和化学固氮。

工业固氮的方法大都是在本世纪初开发的。按其开发的先后次序，主要有以下 3 种。(1) 电弧法（见硝酸），即将空气通过温度在 3000℃以上的电弧，氮被氧化成一氧化氮，再氧化成二氧化氮，以水吸收得硝酸。(2) 氰化法（见钙化合物；合成氨），即先使氧化钙在电炉（高温下）碳化成碳化钙，再与氮反应生成氰氨化钙，后者水解得到氨和碳酸钙。这两种方法因电耗过高或其它经济问题均未能推广。(3) 哈伯-博施(Haber-Bosch)法，这是至今大量采用的工业方法，也是当前生产氨的最主要的方法（见合成氨）。此外，尚有 Bucher 法和 Serpark 法。前者以纯碱、焦炭和铁为原料，在高温（1000℃以上）炉中与氮气反应，生成的氰化钠水解而得到氨；后者则将氮气通入装有氧化铝和焦炭的高温（1600℃以上）炉中，得氮化铝，再将氮化铝水解而获得氨。由于能耗和设备材料腐蚀问题，无法同哈伯-博施合成氨法竞争，虽各自建了工厂，但运转不久即倒闭，此后从未采用[1-1]。

生物固氮是利用某些微生物体内特有的固氮酶的催化作用，在常温常压下将空气中的分子态氮转变为氨。现在，固氮酶的研究已取得许多重要成果，豆科植物根瘤菌培养成功，根瘤菌剂的生产已进入工业化阶段，但生物固氮工业化的全部实现尚待努力。

化学固氮即在较哈伯-博施合成氨法温和的条件（专指温度，压力）下实现固氮过程。为有别于工业固氮过

程，当前国内外学者将这一过程称之为化学固氮。化学固氮目前还处于理论研究阶段，但若工艺方法研究成功，则含氮化合物将取之不尽，用之不竭了。

2. 生物固氮

自然界中能固氮的生物种类繁多，迄今已被证实的都属于原核生物。主要的类群有真细菌、放线菌及蓝藻三大类。依据它们各自的固氮方式又可分自生固氮和共生固氮两大类型。共生固氮的微生物在自然条件下必须与另一生物共同生活才有固氮作用，主要有：(1) 与豆科植物共生的根瘤菌（其中快生型大豆根瘤菌是中国特有的）；(2) 与桤木共生的弗兰克氏菌；(3) 与满江红（红萍）共生的鱼腥藻等。自生固氮微生物种类较多，它们能够独立进行固氮生活，主要有：(1) 需氧的自生固氮菌，如固氮菌等；(2) 兼性厌氧的自生固氮菌，如克氏杆菌等；(3) 厌氧的自生固氮菌，如巴氏梭菌等；(4) 光合自养的自生固氮菌，如红螺菌等。另外，有些自生固氮微生物有时也可与其它生物联生，即它们在一起生活时对双方生长（包括固氮）都较有利，只是彼此关系不如共生那么密切，如固氮螺菌等。

在各种固氮生物中，共生固氮生物的固氮效率最高，固氮量也多，在农业生产和自然界氮素平衡中都发挥着重要作用。而自生固氮生物的固氮效率较低，固氮量也少，但它们种类多，分布广，在自然界氮素循环中也发挥着一定的作用。

2.1. 历史沿革[2.1~2.5]

几千年前，人类在耕作中将豆科植物与非豆科植物轮作增加了作物的产量，豆科植物作为绿肥与粮食作物轮作制被广泛应用于农业生产中，但并不知道生物固氮作用。到1883年，荷兰学者 M. W. Beijerink 首次成功获得了根瘤菌的纯培养。此后，众多的固氮微生物相继被分离鉴定，有些则被直接应用于农业生产中。

本世纪20年代，生物固氮的研究由固氮微生物分类及生态方面渐渐深入到生理生化方面，获得了诸如固氮反应如何进行的信息，搞清了钼铁原子是固氮生物发挥其固氮作用的必需元素；固氮作用的产物是 NH_3 等等，但此时的研究仍停留在整体细胞水平，无法获得有活性的固氮酶。到1960年，Carnahan[2.5]等将巴氏梭菌干粉在无氧条件下通过自溶获得粗酶液，其在高含量的丙酮酸及其它反应底物共存下有很高的固氮活力。由于这个方法重复性好，产物酶活力也高，因而被广泛采用，在生物固氮研究史上是一个重要的转折点，生物固氮的研究也由此进入了无细胞水平时期。到1966年，Dilworth[2.6]和 Schöllhorn[2.7]等同时发现乙炔也能作为固氮酶还原的底物，其产物乙烯可用气相色谱法定量检出，从而建立了一种测定固氮酶活性的新方法——乙炔还原法[2.8,2.9]。由于它具有快速、灵敏等众多优点，被广泛应用于固氮酶系的研究，大大促进了固氮酶的分离、纯化、结晶及酶的分子结构和特性研究。

与此同时，固氮遗传学研究也开始起步，而且随着分子生物学的发展，DNA（脱氧核糖核酸）克隆技术的应用，不仅对固氮基因进行了精细结构的分析，还进行了基因的调控及基因产物的生化功能的研究。首先被阐明的是肺炎克氏杆菌（Klebsiella pneumoniae，简写为 Kp）的固氮基因（nif）。到1977年，Nuti 等发现与豆科植物共生的根瘤菌中存在着分子量超过 200Md（1d=1.65×10^{-24}g）的质粒，而控制结瘤和固氮的遗传信息就编码在这些质粒上[2.10]。此后，共生固氮遗传研究发展迅猛，成为当今生物固氮研究的热点之一，为人类更有效地利用生物固氮资源提供了理论依据。

生物固氮资源的利用在中国已有悠久的历史。大约在3000多年前，中国古代劳动人民就有了翻压青草作为绿肥的栽培技术；2000年以前，就知道种植豆科植物可提高土壤肥力，并渐渐形成了绿肥轮作制而广泛应用。在欧洲，豆科绿肥作为一种普遍推广的种植制度，则是近二、三百年的事。直到目前，豆科绿肥轮作技术在中国还被广泛应用，如在南方各地普遍采用紫云英——双季稻的复种绿肥轮作制，取得良好的增产效果。

19世纪中叶，豆科植物根瘤菌固氮的秘密被揭开，根瘤菌的纯培养获得成功。在此基础上，欧美国家将8～19种最常见的豆科根瘤菌混合制成菌剂进行试验，也获得成功，并收到了稳定而显著的增产效果，于是纷纷建起工厂，实现了根瘤菌剂的商品化。目前，根瘤菌剂在欧、美、前苏联、日、印度等国被大量生产并广泛应用于农业生产。中国也于1951年开始在东北和华北地区推广大豆和花生根瘤菌剂，近年在南方试验和推广紫云英和苕子等根瘤菌剂，都取得了一定的增产效果。

但是，随着世界人口的急剧增长和人们生活水平的不断提高，人类对农业生产提出了更高的要求，氮肥的需求量也随之大增。所以，生物固氮的研究出现了新的高潮，借以寻找更有效地利用生物固氮资源的契机。生物学家们正企图从固氮生理、固氮遗传入手，运用基因工程以及其它生物工程研究技术，将固氮基因或固氮生物转移到禾本科的粮食作物上，使其也能象豆科植物一样“自行”固氮，如获成功，必将大大推动绿色革命的进程，满足人类对粮食的极大需求。

2.2. 固氮酶[2.1~2.4]

固氮微生物之所以能够固氮，是因为它们体内有一种具有特殊催化功能的蛋白质——固氮酶的缘故。

2.2.1. 分子结构

固氮酶含有两个蛋白组分：钼铁蛋白及铁蛋白。对

大多数固氮微生物而言，它们的钼铁蛋白的分子量在220 kd左右。其中棕色固氮菌的钼铁蛋白分子量较高，约为240 kd；根瘤菌的略低，在200 kd左右，它们都由两个α亚基和两个β亚基组成四聚体结构($\alpha_2\beta_2$)。α亚基的分子量约为51kd，β亚基约为60kd。铁蛋白的分子量约为60kd，它由两个相同的亚基(γ_2)组成。

固氮酶是一种含金属原子和硫化物的蛋白质。每个钼铁蛋白分子含有2个钼原子、24～32个铁原子以及相应数目的酸不稳定硫(S^{2-}，含硫氨基酸之外的硫，以铁硫原子簇的形式存在于固氮酶中，在酸性环境中易被分解析出H_2S)。铁蛋白不含钼原子，每分子铁蛋白含有4个铁原子和4个酸不稳定硫。当然，不同来源的钼铁蛋白和铁蛋白所含的铁及酸不稳定硫的数目不完全一致。

钼铁蛋白含有所有的20种普通氨基酸，铁蛋白则缺少色氨酸，只含19种氨基酸。两个酶蛋白组分都含有20%左右的酸性氨基酸，比碱性氨基酸含量高一倍左右，等电点都在pH6.0以下。

已有部分固氮菌的固氮酶亚基的氨基酸序列被测定出来，有些则从其核苷酸序列推算得到。钼铁蛋白α亚基在其高度保守的区段内都有5个不变的半胱氨酸(cys)残基，β亚基有不少同源性的肽段，但其半胱氨酸的分布比α亚基和γ亚基的变化要大。铁蛋白γ亚基的保守区域包括1个大的疏水区和3个酸性氨基酸簇，在这高度保守区域中也有5个不变的半胱氨酸。

2.2.2. 理化特性

固氮酶中金属基团对几种波谱均有所反映，在固氮酶研究中采用较多的波谱方法有：紫外及可见吸收光谱、CD谱(圆二色性谱)、EPR谱(电子顺磁共振谱)、Mössbauer谱(莫斯鲍尔谱)及EXAFS谱(扩展X射线吸收精细结构谱)等，特别是EXAFS谱提供了诸多有关钼铁蛋白钼原子的性质以及钼原子微环境的信息。

固氮酶是一种氧化还原蛋白，在pH值为7.5时，其氧化还原电位为－0.25～0.29V，位于生理还原剂——铁氧还原蛋白(FD，氧化还原电位0.32～0.49V)和氢(氧化还原电位－0.277V)之间。这说明固氮酶确能从还原剂接受电子并将其送给分子氮而将其还原。

固氮酶对氧高度敏感，氧对固氮酶两个组分蛋白造成的损伤都是不可逆的。目前，这种氧损伤作用的细节尚不明了，但EPR谱、Mössbauer谱、CD谱及可见光谱等特性都发生了一定的变化。因此，固氮酶必须在厌氧条件下才能催化固氮反应。对于好氧的固氮菌，它们体内都有一套氧防护机制使细胞内的固氮酶能处于厌氧的环境中，以保证固氮酶能催化固氮反应而不失活。不同来源的固氮酶对氧的敏感程度各异，一般来说，厌氧菌的固氮酶较好氧菌的更为敏感。另外，大多数固氮酶有冷不稳定性，它们在无氧条件下于室温内可放置几周而活性损失甚少，但在5℃过夜，活性损失可达80%[2.3,2.8]。

2.2.3. 酶促反应

固氮酶是一种多功能的氧化还原酶，能催化还原多种末端带有NN，NO，NC，或CC三重键的小分子化合物，也能催化H^+的还原[2.2]。此外，不少化合物既是固氮酶的还原底物，在适当条件下，又是它的抑制剂。如迭氮化物易被固氮酶催化还原生成NH_3及N_2；但当其浓度高时(如大于15mmol/L)，叠氮化物就抑制固氮酶对其的还原作用，此外，叠氮化物还能抑制固氮酶还原乙炔、氰化物等。

固氮酶催化还原反应，必须有还原型电子供体、Mg·ATP(镁·三磷酸腺苷酸复合物)、质子、铁蛋白及钼铁蛋白同时存在，并在严格的无氧环境中才能正常进行。其反应的基本过程如图2.1所示。

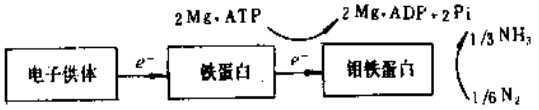


图2.1　固氮酶催化还原反应过程

图中铁蛋白、钼铁蛋白为固氮酶的两个蛋白组分，固氮酶要具备催化底物还原的能力，必须自身先进行一个活化过程：主要由铁蛋白接受从电子供体传送来的电子，以降低固氮酶系的氧还电位。电子供体在体内主要有Fd(铁氧还蛋白)及Fld(黄素氧还蛋白)，但在离体的固氮实验中，则通常用$Na_2S_2O_4$来代替Fd或Fld。接受电子的铁蛋白要与钼铁蛋白结合并将电子传递给钼铁蛋白必须有Mg·ATP的参与，同时伴随着ATP(三磷酸腺苷酸)的水解，生成ADP(二磷酸腺苷酸)和无机磷(Pi)。

2.2.4. 分离纯化及活性测定

在分离纯化固氮酶及其组分以及酶活性测定工作中，最重要的问题是保证无氧操作。

分离纯化中细胞破碎通常采用压力破碎、超声波破碎等方法，得到粗酶液后采用加热法或鱼精蛋白法去除杂蛋白，再用DEAE纤维素(二乙基氨基乙基纤维素)等方法分离出较纯的固氮酶，现以McKenna[2.11]等人分离棕色固氮菌(Av)固氮酶所用方法为例介绍如下。

棕色固氮菌(Av)菌体悬浮在1.6倍体积的25 mmol/L Tris d，pH 7.4的缓冲液(缓冲液A)中，离心分离(10000 r/min×10 min，4℃)

↓↘

上清液弃去

沉淀重悬浮于缓冲液A中，用French压机破碎细胞，离心

分离（10,000r/min×8 h，4℃）

↓ 沉淀弃去

上清液调整 pH 至 7.4 后加入硫酸鱼精蛋白，离心分离（10,000 r/min ×20 min，25℃）

↓ 沉淀弃去

上清液抽气充氩气，用 DEAE-52 柱层析分离，用缓冲液 A 洗脱未吸附的蛋白

用含 100 mmol/L NaCl 的缓冲液 A 洗脱杂蛋白，

用含 250 mmol/L NaCl 的缓冲液 A 洗脱钼铁蛋白组分（FeMo 蛋白 I）

↓ 最后用含 350mmol/L NaCl 的缓冲液 A 洗脱铁蛋白组分（Fe 蛋白 I）

FeMo 蛋白 I，加热处理（52℃×5min）

离心分离，（10,000r/min×30min）

↓ 沉淀弃去

上清液用缓冲液 A 稀释 2 倍后再用 DEAE-52 柱分离

用缓冲液 A 洗脱未吸附的蛋白

用含 150 mmol/L NaCl 的缓冲液 A 洗脱杂蛋白，

再用 250 mmol/L NaCl 的缓冲液 A 洗脱钼铁蛋白组分（FeMo 蛋白 II）

↓

FeMo 蛋白 II 超滤处理，先超滤浓缩 5 倍（PM-30 膜），用缓冲液 A 稀释 6 倍，用 XM-50 膜超滤浓缩 6 倍。

↓

浓缩液再热处理（37℃×60min）

离心分离（10,000 r/min×10 min，25℃）

↓

沉淀用缓冲液 A 洗涤，离心分离（10,000 rpm×10min，25℃）

↓

沉淀用 250 mmol/L NaCl 的缓冲液 A 溶解，离心分离（20,000 rpm×30 min，25℃）

↓

上清液富含钼铁蛋白，可获钼铁蛋白结晶。

Fe 蛋白 I

用 1.5 倍体积的缓冲液 A 稀释后加入 DEAE-52 柱中，用 250～500 mmol/L NaCl 的缓冲液 A 进行梯度洗脱，主峰为铁蛋白峰（Fe 蛋白 II）

↓

Fe 蛋白 II 超滤浓缩 5.5 倍（PM-30 膜）后，入 Sephadex-G-100 凝胶过滤，用含 2 mmol/L $MgCl_2$ 和 0.1 mg/ml DTT（二硫苏糖醇）的缓冲液 A 洗脱，主峰富含铁蛋白

↓

铁蛋白

固氮酶活性大小可以根据其产物 NH_3 的生成量直接表示，也可用产物乙烯或氢的生成量间接表示。各种测定方法一般都采用 $Na_2S_2O_4$ 作为电子供体，同时为了避免反应生成的 ADP 对固氮反应的抑制作用，反应体系中常加入肌酸磷酸——肌酸激酶系统以将生成的 ADP 立即再生为 ATP。测活（现常用乙炔还原法及扩散法测定[2.12]）。

2.2.5. 活性中心模型

固氮酶可在常温常压下催化固氮反应，但工业用催化剂却在高温高压下进行合成氨反应，因而，为实现温和条件下的人工模拟生物固氮，各国科学家长期来一直在探索固氮酶活性中心结构，并以现有的实验信息为依据，提出了各种可供实验验证的假说及模型，以便据此试制象固氮酶那样在常温常压下催化固氮反应的工业用催化剂。提出的主要模型有：单核活性中心模型、双核活性中心模型及原子簇多核活性中心模型。中国卢嘉锡、蔡启瑞和唐敖庆等教授根据固氮酶研究提供的信息、络合催化原理和化学键理论，首先提出了有钼铁硫结构参数的网兜状混合原子簇（福州模型）和立方烷型混合原子簇（厦门模型）等结构的固氮酶活性中心模型[2.13]。

2.3. 自生固氮作用[2.1,2.2,2.14～2.20]

自生固氮细菌的种类多，习性各异，分布广泛，尤能在氮源贫瘠、碳素营养丰富的环境中大量繁殖。这些固氮细菌在古代地球表面的氮素转换方面曾经作出过重大贡献，但在农业生产中则没有重大的经济价值。自生固氮细菌结构比较简单，因而在微生物学及固氮作用机理的研究方面有重要的意义。目前被研究得最为详细的是 Kp。

2.3.1. 肺炎克氏固氮杆菌

肺炎克氏固氮杆菌广泛存在于自然界中，包括土壤、水域乃至人的肠道内都有它的生存。它的固氮能力只有

在以分子氮（N_2）为唯一氮源和厌氧的条件下才得以表达。

2.3.2. Kp 的固氮遗传

Kp 与大肠杆菌的亲缘关系接近，两者染色体物理图谱相似，在 DNA 水平上也有相当高的同源性，这给 Kp 的遗传研究带来了很大的方便，一则因为大肠杆菌在遗传学上已被研究得比较清楚；另外，用于大肠杆菌的每一种遗传研究技术都可用到 Kp 的研究中去，也就加快了 Kp 的研究进程。

（1）Kp 的固氮（nif）基因簇的精细结构　基因转移试验表明，Kp 的 nif 基因簇（nitrogen fixation genes）成簇存在于 Kp 染色体中 his 基因组（组氨酸合成基因组）与 ShiA 基因组（莽草酸合成基因组）之间。用遗传学的基因转移试验，两点交叉法、三点交叉法、nif 基因各种突变体、固氮基因片段的克隆，以及 nif-LacZ（固氮-乳糖操纵子的 Z 基因融合等方法检定，分离了各个 nif 基因，并对 nif 基因簇作了物理图谱分析，完整的 Kp nif 基因的 DNA 全序列测定也已完成[2.21]。Kp nif 基因簇全长 24 hb（4 碱基对），编码了 19 个基因（如 nifA，nifB ……），分属 7 个操纵子。肺炎克氏固氮杆菌 nif 基因的精细结构如图 2.2 所示[2.19]。

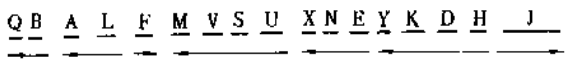


图 2.2　肺炎克氏固氮杆菌 nif 基因簇的精细结构
（英文字母代表基因组分；箭头表示操纵子及其转录方向）

（2）Kp nif 基因的产物与功能　固氮反应极为复杂。除了固氮酶、还原底物外，还需有电子供体、质子、ATP 等同时存在，所以在反应过程中需有严格的调控作用，这就由其编码的各个 nif 基因产物发挥功能来实现。对 nif 基因产物的测定是用生化和遗传分析相结合的方法进行的，主要是借助突变体的表型变化测定基因产物。目前已搞清楚的有[2.21]：nif HDK 是编码固氮酶的结构基因，其产物分别为固氮酶 γ 亚基，α 亚基和 β 亚基，nifE、nifN、nifB 和 nifV 基因都与固氮酶活性中心 $FeMo_{co}$ 的合成有关，nifS 及 nifU 基因产物参与钼铁蛋白的加工组装。nifM 基因产物为铁蛋白加工所必需，nifF 及 nifJ 基因的产物都与固氮酶系的电子传递有关。nifLA 则是调控基因，控制其它 nif 基因的表达。

（3）Kp nif 基因的调控　nif 系统的基因完整表达的、最终表现是将分子态氮固定为氨。这种表达受其最终产物 NH_4^+ 及 O_2 的抑制。nif 系统各基因的表达调控有许多环节，分属两个不同的调控系统。

a. nifLA 操纵子系统的调控　nif 系统本身有两个调控基因：nifL 及 nifA，它们处于同一操纵子内。其中 nifA 是主要的正调控基因[2.22]，其表达产物（nifA）分子量为 57 kd，作用于 nif 系统内各操纵子的启动子，使它们能协调地转录表达出固氮酶系。nifA 对温度非常敏感，高于 35℃便会失活。nif A 在激活各 nif 基因启动子时需要 ntrA（氮调控 A）基因的协同作用。nifL 基因为负调控基因，其表达产物（nifL）分子量为 50 kd，也是温敏（对温度敏感）分子，当细胞处于有氨和氧的环境下，nifL 修饰 nifA，从而阻遏固氮酶系统的合成[2.23]。

b. 氮调控系统　一般认为，生物体中氨的同化是通过谷氨酰胺合成酶（GS）进行的。ntr 调控系统是 nif 系统以外的调控者，涉及三个基因——ntrA、ntrB 和 ntrC，分属两个操纵子。其中 ntrA 为一操纵子，其表达产物（ntrA）是分子量约为 84 kd 的调节蛋白；另一操纵子包括 gln A 基因（GS 合成基因，对氮调控不起直接作用）、ntr B 和 ntr C 基因，其中 ntrB、ntr C 两个基因[2.20]分别编码分子量为 36kd（ntr B）和 56 kd（ntr C）的调节蛋白。ntr 系统的主要调控者是 ntr A 和 ntr C，其主要作用点在于激活 nifLA 启动子[2.24]，使其表达并发挥功能，而 ntr B 则对 ntrC 的表达加以限制或修饰。

由此可以得知，nif 系统内的两个调控基因专司 nif 系统的表达调控：它上承 ntr 系统的调节控制，下施调控作用于各 nif 基因的表达，是 nif 系统表达的主要调控者。而 nif 系统外的调控系统——ntr 系统的表达则又受到细胞氮化物代谢和氧含量等调控。这种复杂的调控关系可见图 2.3[2.25,2.26]。

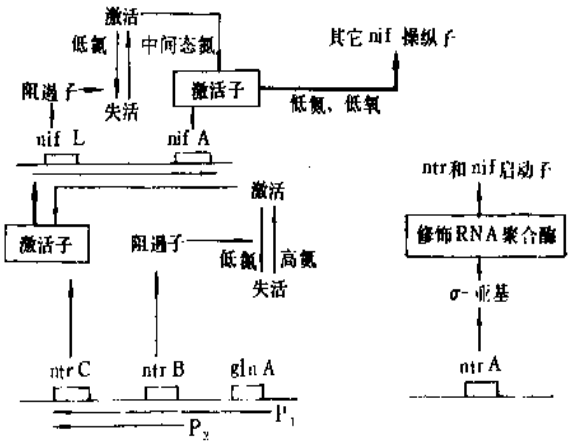


图 2.3　Kp 固氮基因调控模式

如图所示，ntrA 基因表达的产物（ntr A，实际上是 RNA 聚合酶的 σ 因子，即 RNA（核糖核酸）合成的启动因子）作用于 ntr 和 nif 基因的启动子而调控 ntr/nif 基因的表达，这是一个普遍而有力的调控因子，但是 ntrA 不能使细胞对氮状态产生响应。ntrC 基因表达的产物 ntr C

也是一个转录激活子，它可激活 nif LA 基因的转录，而 ntrB 基因表达的产物却是一个转录阻遏子，在高浓度氮环境中被激活从而能阻遏 ntr C 对 nif LA 的转录激活作用，使 nif LA 操纵子停止表达，低氮环境中表达的 nif A 也是转录激活子，它可激活其它 nif 基因的表达，而 nifL 也是阻遏子，它可在高浓度氮时阻遏 nifA 对其它 nif 基因的激活作用。实际上，这是一个级联式调控模式，依此将两个调控系统有机地联合起来，协同作用。

2.4. 共生固氮作用[2.1,2.2,2.14~2.20]

共生固氮在生物固氮中占有十分重要的地位，它每年固定的氮量占生物总固氮量的 4/5，在自然界氮素循环中发挥着重要作用，在农业上又有重要的经济价值。其中 最主要的是豆科植物与根瘤菌的共生固氮体系，一直被广泛应用于农业生产中。非豆科植物与放线菌和根瘤菌共生固氮体系对自然界的生物固氮也有一定的贡献，但在农业上的经济价值有限。而鱼腥藻与满江红共生固氮系统的固氮能力也较强，是热带、亚热带水田及沼泽地区一种很好的经济作物，在农业上有一定的应用。

2.4.1. 根瘤菌与豆科植物共生固氮体系

豆科植物与其共生的根瘤菌属革兰氏阴性菌，根据根瘤菌的生长的速度可分为快生型根瘤菌和慢生型根瘤菌。根瘤菌与其宿主植物都有一定的专一性，如三叶草根瘤菌与三叶草而不与其它豆科植物形成共生关系。共生是一种互相有利、共存共长的关系。豆科植物向根瘤菌提供适宜的生活环境和生长发育所需的能源；而根瘤菌则在根瘤里进行有效的固氮反应，并向植物提供氮素营养。

根瘤是豆科植物和根瘤菌相互作用后在植物根部所形成的一种瘤状组织，根瘤菌只能在有效根瘤内才能进行固氮反应。有效根瘤即那些长在主根上、个体较大、表面光滑或有皱纹的根瘤，瘤的剖面中心呈粉红色或红色。而无效根瘤通常分散在第二级侧根上，数量多、个体小、表面光滑、根瘤切面中心呈白色、无固氮活性。根瘤的形成是多阶段、多步骤的，其中包括根瘤菌和宿主植物相互识别并在植物根部定居，根表的接触，根毛的卷曲，根瘤菌侵染，侵入线的形成，根瘤菌的繁殖和释放，类菌体形成，最终才形成有固氮活性的有效根瘤。每一步都受到植物基因与微生物基因的控制[2.27]。

植物与微生物相互识别涉及根瘤菌表面粘多糖和植物凝集素的相互作用。根瘤菌胞外粘多糖包括异源多糖、中性 β 糖原、脂多糖等[2.18]。它们可能是信号分子，或者是产生信号的物质分子，或者是侵入过程所需的粘性物质。凝集素是一类植物糖蛋白，它一端与根瘤菌的次级受体结合，另一端与宿主植物根毛上的类似受体结合，以辨认和结合。

2.4.2. 根瘤菌的分子遗传

根瘤菌遗传学研究的进展主要是通过转座子突变、重组克隆和质粒转化实验获得的。特别是 1977 年发现了根瘤菌含有编码共生固氮信息的巨型质粒[2.10]。此后，由于大量利用某些耐药因子与共生固氮基因共传递的特点，不必依赖宿主植物便可进行共生固氮的许多遗传学研究，加上分子遗传学其它技术的广泛应用，大大促进了这一领域的研究进展。

目前已搞清楚许多根瘤菌含有数目不等，大小范围在 90～300 Md 或更大的质粒[2.28]，它们编码了根瘤菌全部遗传信息的 20%，其中包括控制结瘤、固氮的基因。但是慢生型根瘤菌中却不存在这类共生质粒，固氮信息由染色体编码。

2.4.3. 根瘤菌的固氮基因

(1) 根瘤菌固氮基因的精细结构　根瘤菌固氮基因的生化、遗传总研究得益于某些基因同肺炎克氏固氮杆菌固氮基因有同源性，且已据此将根瘤菌的固氮基因分为两类：a. 与肺炎克氏固氮杆菌固氮基因有同源性的基因，称为 nif 基因，如 nif HDK；b. 与肺炎克氏固氮杆菌固氮酶基因无同源性，但为共生固氮所必需的基因，称为 fix 基因，如 fix ABCX 等。nif/fix 基因突变体能诱导

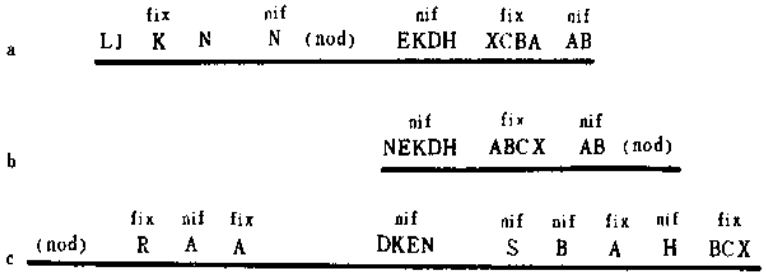


图 2.4　苜蓿根瘤菌、豌豆根瘤菌、大豆根瘤菌的 nif/fix 基因分布
a. 苜蓿根瘤菌；b. 豌豆根瘤菌；c. 慢生型大豆根瘤菌

形成根瘤，但是根瘤并不固氮。目前研究较多、较为详细的是苜蓿根瘤菌及豌豆根瘤菌。其中苜蓿根瘤菌中已发现 nif/fix 基因共 16 个，分属 5～6 个操纵子；豌豆根瘤菌共发现 11 个固氮基因，分属 3 个操纵子。慢生型大豆根瘤菌在其染色体上也已发现了 14 个固氮基因，分属 9 个操纵子。这些根瘤菌的 nif/fix 基因分布见图 2.4[2.29]。

研究菜豆根瘤菌和快生型大豆根瘤菌 nif 基因，还发现它们存在着重复序列。

(2) 根瘤菌固氮基因的产物与功能　如同 Kp nif 基因，根瘤菌的 nifH、nifDK 基因也分别编码固氮酶 γ 亚基、α 亚基和 β 亚基；nif B 基因产物与固氮酶活性中心 $FeMo_{co}$的合成有关；fix ABCX 基因产物可能与电子传输有关；而 nif A、fixLJ 和 fix K 则都是调控基因。

(3) 根瘤菌固氮基因的调控　不同根瘤菌间的固氮基因的表达调控是相同的，且与肺炎克氏固氮杆菌 nif 基因表达调控类似。根瘤菌 nif A 也是 nif 基因操纵子转录调控者，这种激活作用也同样需要根瘤菌的 ntrA 基因产物的参与。但 nifA 不由 ntr C 激活。nifA 基因还可能与根瘤的形成、维持有关。另外，在根瘤菌中 nif L 基因可能不存在。

nifA 的表达却受到氧的抑制，即 nif A 的表达依赖于低浓度氧。研究表明：氧的这种低浓度诱导作用由 fixLJ 介导。据此，提出了苜蓿根瘤菌固氮基因的调控模式[2.30]（图 2.5）。

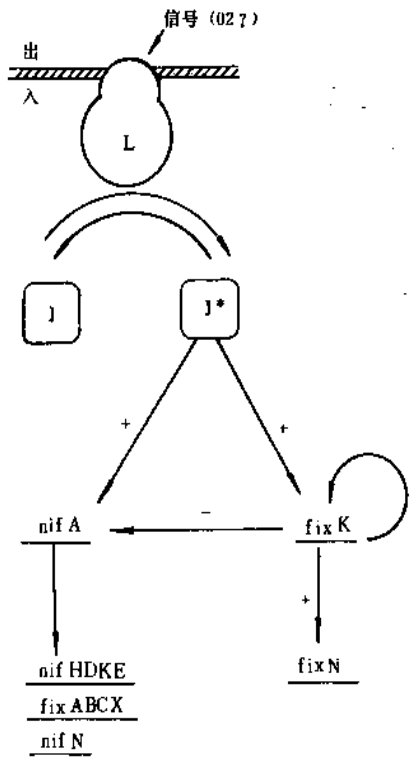


图 2.5　根瘤菌固氮基因的调控模式

该模式表明：fixL 基因产物（Fix L）对大气中的氧十分敏感，它在根瘤菌的细胞膜上“巧妙”地占据着一个特定的位置，当根瘤菌处于较高氧分压环境时，fixL 就使 fix J 基因产物（fix J）处于失活状态，使固氮基因簇关闭；当根瘤菌处在较低氧分压环境时，fixL 就使 fix J 处于活化状态，fixJ 分别激活 nifA 基因及 fixK 基因的转录。nifA 基因产物（nifA）再激活 nif HDKE、fix ABCX 和 fixN 等操纵子的转录。fixK 基因产物（FixK）则激活 fixN 基因簇的转录；同时，FixK 既可抑制 nifA 基因转录，又可进行自身负反馈调控，这样，通过 nifA/fixK 基因产物相对含量的变化实施对固氮基因表达的调控，而这种复杂的调控作用的源头还是 fix LJ 基因。

2.4.4.　根瘤菌的结瘤基因

根瘤菌只能在其宿主根瘤内进行有效的固氮反应，所以结瘤基因簇的研究是近年来国际上的热点，以揭示共生现象的内在奥妙。通过对不同根瘤菌的结瘤基因簇的研究，发现结瘤基因在结构、功能和调控等方面极其相似。

(1) 根瘤菌结瘤基因的精细结构　结瘤基因同固氮基因簇一样，也编码在快生型根瘤菌的巨型质粒上，且结瘤基因在共生质粒上相当小的区域内（通常小于 20kb）连续分布。已发现豌豆根瘤菌 12 个结瘤基因，分属 6 个操纵子；苜蓿根瘤菌 12 个结瘤基因，分属 6 个操纵子；对慢生型大豆根瘤菌的研究表明，它的结瘤基因也定位于染色体上，基于快生型根瘤菌的研究成就，通过分子杂交及 TnS 插入突变等研究，也已发现了 6 个基因，分属 2 个操纵子。上述各根瘤菌结瘤基因的精细结构见图 2.6[2.29]。

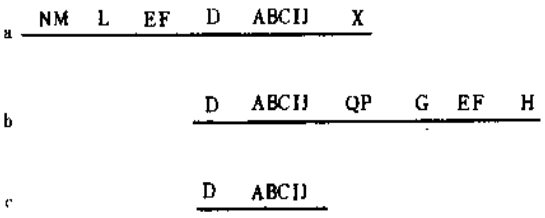


图 2.6　豌豆等的根瘤菌结瘤基因的精细结构[2.29]
a. 豌豆根瘤菌；b. 苜蓿根瘤菌；c. 慢生型大豆根瘤菌

通过研究还发现：苜蓿根瘤菌、快生型大豆根瘤菌、三叶草根瘤菌及菜豆根瘤菌都含有多拷贝的 nod D 基因，而且它们似乎都是有功能的。

(2) 根瘤菌结瘤基因的产物与功能　根据不同结瘤基因突变体对结瘤的不同影响，结瘤基因可分为共同结瘤基因（Common nodulation genes，简写 nod，如 nod ABC，

等)和宿主专一结瘤基因(host specific nodulation genes,如nod EF)。共同结瘤基因的TnS插入突变将使根瘤菌丧失结瘤的功能[2.31]。但是,这种功能的缺失可以在根瘤菌种间互补,即将其它根瘤菌的共同结瘤基因导入突变体后可恢复其结瘤功能。而宿主专一性结瘤基因的TnS突变体仅导致延迟结瘤或结瘤数量的减少,这些基因的突变体不能被在菌种间互补,这说明nod ABC在结构及功能上是保守的,但它们的详细生化功能还不清楚,推测nod ABCD基因为植物根毛变形、细胞分化所必需,其中nod D是调控基因。nodI、nodJ、nodM基因根据其编码的氨基酸顺序分析推测,它们与分子跨膜传递有关。

(3) 根瘤菌结瘤基因的调控　在正常的培养条件下,nodD可转录,但nod ABC,EF几乎不转录;但当细胞在含其宿主植物抽提物的培养液中生长时,nod ABC,EF在高水平上转录,这种转录诱导作用同时需要nodD产物的存在。这说明nod D是正作用调控基因,研究还发现nodD又受自身负反馈调节[2.32]。

用色谱法及萤光技术,对植物抽提液深入研究表明,这类结瘤基因转录的激活因子是一类类黄酮物质[2.33],且通过一系列研究发现:不同的植物宿主分泌不同结构的类黄酮,以激活与其共生的根瘤菌的结瘤基因。如豌豆种子或根的抽提物——3′,5,7-三羟4′-甲氧基黄烷酮是豌豆根瘤菌结瘤基因转录的强激活剂,但对苜蓿根瘤菌结瘤基因无效。即每一根瘤菌结瘤基因转录都有专一强效的类黄酮激活剂。但这并不是根瘤菌宿主专一性的根本原因,如毛地黄黄酮是苜蓿根瘤菌结瘤基因转录强激活剂,同时对豌豆根瘤菌结瘤基因转录也有强激活作用。另外,某些类黄酮(如异黄酮、黄酮醇)拮抗豌豆抽提液对豌豆根瘤菌nod ABC,EF转录激活作用。

比较不同类黄酮的结构,发现A环、B环羟基化的黄酮或黄烷酮起结瘤基因转录激活作用,特别是B环3′,4′(参见图2.7)的羟基化及A环7位羟基化或糖苷化似乎是转录激化作用所必需。但C环3位被替代则无此激活作用,有些甚至是拮抗作用(如异黄酮、黄酮烷)。

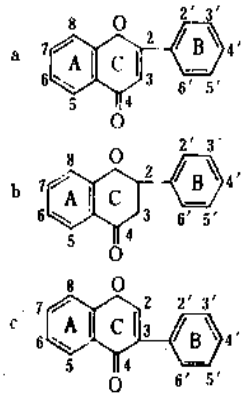


图2.7　类黄酮的结构骨架及碳原子编号顺序
a. 黄酮; b. 黄烷酮; c. 异黄酮

科学家们将不同根瘤菌的结瘤基因调控区域的DNA序列作了比较,发现它们之间存在着保守区域,并把它称为结瘤基因调控区域保守序列(nod box)[2.34]。nod box在所有nod操纵子上游都存在,是nodD蛋白的作用点。利用凝胶迁移研究技术,洪国藩等[2.35]在1987年发现nodD蛋白与nod box DNA可形成专一的核酸蛋白复合物,这说明nod D蛋白是一个能结合DNA的转录激活因子。1988年美国S. R. Long等研究苜蓿根瘤菌结瘤基因时也发现了此复合物。

2.4.5.　宿主植物在共生固氮中的作用

根瘤是植物和根瘤菌有关基因群相互作用的结果。经典遗传学实验证明:宿主植物的许多基因在共生固氮中也发挥着作用,但这些基因产物的功能和作用方式尚不明了,大部分基因是隐性的,其表达需要一定的条件。一些学者用分子生物学方法对一些宿主基因及其产物作了研究。

(1) 豆血红蛋白(Leghemoglobin)及其基因　豆血红蛋白是根瘤中的一种血红蛋白,由血红素(heme)和珠蛋白(globin)两部分构成。其功能和动物的血红蛋白、肌红蛋白一样,起运输氧的作用,以保证固氮类菌体呼吸作用所需的氧气,同时又降低其周围的氧分压,造成有利固氮的嫌氧微环境。

豆血红蛋白中的珠蛋白由豆科植物本身编码,所有的珠蛋白基因都含有3个内含子(intron),且内含子的位置也相同。豆血红蛋白是在根瘤菌侵入植物后诱导产生的。而血红素辅基则由根瘤菌合成后提供给植物的。由此也可看出它们在分子水平上的共生关系之密切。

(2) 结瘤素(nodulin)　宿主植物的基因产物,除了豆血红蛋白外,其它蛋白也是形成有效根瘤所必需的,这些蛋白通称为结瘤素。它们只见于根瘤菌侵染后生成的植物根瘤中,并参与共生固氮。它们的分子量范围在23.5～100kd。已有一些结瘤素基因的DNA序列被测定出来,它们的功能依据推导的氨基酸序列分析而推定,其中包括尿酸酶、谷氨酰胺合成酶,胆碱激酶等。

3.　化学固氮

3.1.　过渡金属双氮配位化合物[3.1～3.3]

(1) 氮分子和过渡金属化合物的反应　第一个含双氮作为配位体的过渡金属配位化合物是1965年Allen和Senoff发现的,他们原先是想由肼与三氯化钌水溶液反应,以制备$[Ru(NH_3)_6]^{2+}$,但却得到了第一个双氮配

位化合物 $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$，表明氮分子是能够成为过渡金属配位化合物中的一个配位体。在这个例子中，由于肼的歧化作用就地形成了氮分子，并有氨同时形成。不久之后，Shilov 等人指出，游离态的氮分子也可以直接地作为 Ru (II) 配位化合物中的一个配位体。

制备双氮配位化合物的最直接方法，是用氮分子置换一个不稳定的配位体，这种类型的反应是在温和条件下，以可逆的方式进行的，例如：

$$[CoH_3(PPh_3)_3]+N_2 \overset{EtOH}{\rightleftharpoons} [CoH(N_2)(PPh_3)_3]+H_2$$

$$[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}+N_2 \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}+H_2O$$

$$2[(C_5H_5)Fe(dmpe)(CH_3COCH_3)]^{+}+N_2 \overset{丙酮}{\rightleftharpoons} [\{(C_5H_5)Fe(dmpe)\}_2N_2]^{2+}+2CH_3COCH_3$$

$$dmpe=Me_2PCH_2CH_2PMe_2$$

$$[(hmb)Cr(CO)_3]+THF \xrightarrow{h\nu} [(hmb)Cr(CO)_2(THF)]+CO$$

$$2[(hmb)Cr(CO)_2(THF)]+N_2 \overset{四氢呋喃}{\rightleftharpoons} [\{(hmb)Cr(CO)_2\}_2N_2]+2THF$$

$$hmb=六甲基苯$$

过渡金属配位化合物在强还原条件下，并有诸如叔膦或双叔膦存在时，用游离氮分子处理也常常可以得到含双氮的过渡金属配位化合物，例如：

$$[WCl_4(PMe_2Ph)_2]+Na/Hg \xrightarrow{N_2} [W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$$

$$[MoCl_4(PMe_2Ph)_2]+Na \xrightarrow[甲苯]{Na} [Mo(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$$

$$[FeHCl(depe)_2]+NaBH_4 \xrightarrow[丙酮]{N_2} [FeH(N_2)(depe)_2]BH_4+NaCl$$

$$depe=Et_2PCH_2CH_2PEt_2$$

$$[Co(acac)_2]+3PPh_3+AlEt_2(OEt) \longrightarrow [Co(N_2)(PPh_3)_3]+[CoH(N_2)(PPh_3)_3]$$

$$acac=乙酰丙酮基$$

$$[Ni(acac)+PCy_3+AlMe_3] \longrightarrow [\{(PCy_3)Ni\}(N_2)]$$

$$Cy=环己烷基$$

(2) 双氮配位化合物的结构特征　自从 1965 年发现第一个含双氮的钌 (II) 配位化合物以来，已经制备出相当数量的过渡金属含双氮的配位化合物，有些已作了明确的结构测定，经常被引用的典型实例列于表 3.1。除少数几个例外，大多数已分离出来的双氮配位化合物，无论对于一个或二个金属中心，都具有端基配位的方式，即

$$M\cdots\cdots N\equiv N \qquad M-\!-N\equiv N\cdots\cdots M$$

这种排布总是很接近于直线，M—N—N 键角在 171.8～179°范围内，显然，它和金属与一氧化碳成键的情况是类似的。由表 (3.1) 中化合物 1 和 5 的 M—N_2 键长与化合物 11 的 Ru—N 单键键长作比较可知，在M—N_2键中实际上存在着一定程度的双键成分。上述的比较论证也适用于化合物 3 和化合物 12 的情形。按照金属和氮分子之间相互作用的双键模型（如图 3.1 所示），似乎在 M--N_2--M类型的双氮配位化合物中，N_2应受到双重削

表 3.1　某些含 N_2 过渡金属配位化合物的分子数据[3.1]

（为了比较列入化合物 11～13 和氮分子 14）

化合物	键长 M--N, Å	N≡N Å	振动频率 $\sqrt{N}\equiv N$, cm^{-1}
1. $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$	2.10	1.12	2114
2. $[Os(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$	1.84	1.12	2028
3. $CoH(N_2)(PR_3)_3$	1.81	1.12	2090
4. $Mo(N_2)_2(diphos)_2$①	2.01	1.10	2040
5. $[(NH_3)_5Ru(N_2)Ru(NH_3)_5]^{4+}$	1.93	1.124	2100(拉曼)
6. $(PR_3)_2Ni(N_2)Ni(PR_3)_2$	1.79	1.12	
7. $[\{(\eta^5\text{-}C_5CH_3)_5\}_2Ti]_2(N_2)$	2.02	1.16	
8. $[\{\eta^5\text{-}C_5(CH_3)_5\}_2Zr(N_2)]_2(N_2)$			
桥式	2.08	1.18	
端式	2.19	1.11	2040
9. $MoCl_4[(N_2)ReCl(PR_3)_4]_2$	1.75(Re—N)	1.28	约 1800
	1.99(Mo—N)		
10. $[(C_6H_5Li)_6Ni_2(N_2)\{(C_2H_5)_2O\}_2]_2$		1.35	
11. $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$	2.14		
12. $[Co(NH_3)_6]^{2+}$	2.14		
13. $ReCl_3(NCH_3)(PR_3)_2$	1.685		
14. N_2		1.0976	2331(拉曼)

① diphos=$(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6N_5)_2$。

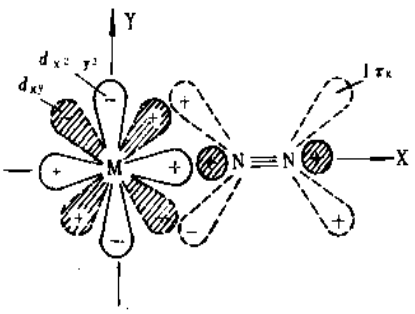


图 3.1　金属和氮分子之间相互作用的双键
（阴影部分为已占据的轨道）

弱，但事实并非总是如此。例如，表3.1化合物5中N—N键比化合物1中的N—N键只是稍长些。同样是双端基桥式配位于二个金属中心，表3.1化合物9中的N—N键比化合物8和化合物5中的N—N键明显拉长，即氮分子受到比较明显的活化。这种在不同双氮配位化合物中，作为桥式双端基的双氮配位体，受到活化的程度不同，一般采用联结两个金属的四中心 π 分子轨道模型作定性的解释[3.1~3.3]。配位氮分子受到活化的程度取决于二个中心金属的 d 电子数。

早在70年代初，中国学者在研究固氮酶活性中心模型及 N_2 的配位活化时就指出[3.4,3.5]，惰性的氮分子在固氮酶的活性部位上应该是受到多个过渡金属的协同作用，其配位方式很可能是单端加双（或多）侧或双端加单（或多）侧的，即原子簇多核配位活化模式。1982年Pez等[3.6]报道了一个双氮多核配位化合物$(\mu_3\text{-}N_2)[(\eta^5:\eta^5\text{-}C_{10}H_8)(\eta\text{-}C_5H_5)_2Ti][(\eta^1:\eta^5\text{-}C_5H_4)(\eta\text{-}C_5H_5)_3Ti_2]$的结构数据，其中 N_2 是以双端加单侧的方式配位于三个钛之间，N—N键长由游离态的1.0976Å拉长到1.30Å，N—N伸缩振动频率由游离态的2330 cm^{-1}降到1280 cm^{-1}。表明惰性的氮分子在多中心金属的协同作用下，受到有效的活化。虽然这种多核配位的双氮配位化合物的例子还不多见，但人们有理由相信，经历了亿万年进化，固氮微生物巧妙地设计了含有一钼多铁的化学环境，以多核配位的方式，使惰性的氮分子在温和条件下即可受到充分的活化。

（3）双氮配位体的质子化　对于大多数确定的双氮配位化合物，配位双氮质子化的努力（例如，用HCl、H_2SO_4、HBF_4等）都导致配位双氮的解络或使金属质子化；只有少数几个例子，在仔细控制反应条件的情况下，使配位双氮还原加氢为氨或肼。

Chatt和他的研究小组发现，一种含有两个氮分子和四个 $P(CH_3)_2(C_6H_5)$(L) 分子作为配位体的零价钨的配位化合物，在室温下于含有 H_2SO_4 的甲醇溶液中反应得到了氨：

$$W(N_2)_2L_4 \xrightarrow[CH_3OH]{H_2SO_4} N_2+2NH_3+W^{6+}\text{化合物}$$

显然两个双氮配位体中有一个解络析出，另一个被还原。还原过程中所需要的六个电子是由金属提供的。

在含有两个双氮配位体的其它W(O)、Mo(O)的配位化合物中，用两个双叔膦分子［diphos = $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$］代替上面的四个L，则使质子化作用停留在一个中间态，得到一个以 N_2H_2 作为配位体的化合物：

$$Mo(N_2)_2(diphos)_2 \xrightarrow{HCl} MoCl_2(N_2H_2)(diphos)_2+N_2$$

由配位的氮分子质子化能得到肼和(或)氨的双核配位化合物是一些含铁、钛、锆的化合物。在−80℃下的甲苯中，用过量的HCl处理$[\{Zr(\eta^5\text{-}C_5Me_5)\}^{15}N_2\}_2(N_2)]$和$[\{Zr(C_5Me_5)_2CO\}_2(N_2)]$时，含$^{15}N$标志的化合物几乎是以定量的产率得到相同含量的$^{15}N_2H_4$和$^{14}N_2H_4$的混合物，而含有CO的化合物则没有得到肼；似乎单端式的双氮配位体同肼的形成有关，反应图式似可表示如下：

$$[\{Zr(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2(^{15}N_2)\}_2(N_2)] \xrightarrow{HCl} {}^{15}N_2+[Zr(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Cl_2]+$$
$$[Zr(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2(^{15}N_2H)(N_2H)] \xrightarrow{HCl}$$
$$[Zr(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Cl_2]+\tfrac{1}{2}{}^{15}N_2H_4+\tfrac{1}{2}N_2H_4+\tfrac{1}{2}{}^{15}N_2+\tfrac{1}{2}N_2$$

与上述锆化合物类似的含有三个氮分子的钛化合物$[\{Ti(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2(N_2)\}_2(N_2)]$，质子化几乎可以定量地得肼。含单个 N_2 的双核钛化合物$[\{Ti(C_5H_5)_2R\}_2(N_2)]$用萘钠或钾处理再酸解能得到肼或氨。

（4）双氮配位体的酰化和烷基化　由氮和比较廉价的有机原料生产有机氮化合物具有潜在的工业意义。这类反应的第一个例子是零价钨的双氮化合物和酰卤的反应：

反式-$[W(N_2)_2(dppe)+CH_3COCl+HCl \longrightarrow$
$[WCl\{N_2(H)COCH_3\}(dppe)]Cl+N_2$

$dppe=Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$

用三乙基胺可以从产物中除去HCl，得到$WCl(dppe)_2(N_2COCH_3)$，其中 N_2COCH_3 是一种以氮和氧作为配位原子螯合在钨上的环一偶氮配位体。简单的卤代烷也能与配位的双氮起反应，辐射可以加速这个反应，从反应体系中可以分离出含有偶氮配位体的化合物：

反式-$[M(N_2)_2(dppe)_2]+RX \longrightarrow [MX(N_2R)(dppe)_2]+N_2$
$M=Mo,W; \xrightarrow{HX} [MX\{NN(H)(R)\}(dppe)_2]X$
$R=Me,Et,Pr^n,Pr^i,Bu^t$ 等

X射线结构测定表明，M—N—N接近于直线型，N—N—C的键角为120~140°。

3.2. 经由氮化物的固氮作用

1964年Volpin和Shur发现，一些用于α-烯烃定向聚合的Ziegler型配位催化剂和其它相类似的过渡金属配位化合物，能够在相当温和的条件下不可逆地吸收氮分子，并在水解后释放出氨[3.7]。最初的研究体系是Cr-

$Cl_3/LiAlH_4/N_2$，在室温或低温 15 MPa 的氮气压力条件下，每摩尔可以产生 0.02 mol NH_3/mol $CrCl_3$，如果还原剂改用 EtMgBr，则可得到 0.17 mol 氨。这类反应体系一般需要大大过量的有机金属化合物，还原剂大都使用烷基铝、格氏试剂或碱金属-萘的化合物等。大多数情况下，氮被还原为金属氮化物，这种氮化物附着在过渡金属上，用水解的办法获得氨，所以这种体系的作用也称为经由氮化物的固氮作用。某些实例列于表 3.2。

表 3.2 经由氮化物的固氮体系[3.6]

组成	配位化合物与还原剂比例	溶剂	氮压力 MPa	反应时间 h	产率 NH_3 mol/mol
$[Ti(C_5H_5)_2Cl_2]$+EtMgBr	1∶9	Et_2O	15	31	0.93
$[Ti(C_5H_5)Cl_3]$+EtMgBr	1∶9	Et_2O	10	11	0.23
$[Ti(C_5H_5)_2Cl_2]$+Li	过量锂	THF	0.1	35	0.75
$[Ti(C_5H_5)_2Cl_2]$+Na	1∶4	THF	0.1	18	0.56
$TiCl_4$/Na	过量	THF	0.1	144	0.44
$[Ti(C_5H_5)_2Cl_2]$+Mg+MgI_2	1∶8∶3	Et_2O-C_6H_6	8～10	7	0.8～1.0
$CrCl_3$+n-PrMgBr	1∶9	Et_2O	15	11	0.3
$MoCl_5$+EtMgBr	1∶9	Et_2O	15	11	0.08
$ZrCl_4$+Mg+MgI_2	1∶14∶2.5	Et_2O-C_6H_6	8～10	7	0.2
$[VO(acac)_2]$/$LiBu^n$	9	n-C_7H_{16}	7.5	10	0.32
$Ti(OPr^i)_4$/$Na(C_{10}H_8)$		THF	0.1	0.5	1.3

这类反应的缺点是氮与金属结合得很牢，到目前为止，从金属分离出还原氮的唯一方法是水解或醇解。Van Tamelem 等人[3.9]曾提出一个类似于固氮、还原和醇解的循环。它是由异丙基钛和萘化钠在四氢呋喃溶液中组合而成，以测量异丙醇的量来确定转化为氨的氮化物量，并把它们与金属分开。原有的配合物由于新的萘化钠的加入而再生。在常压下，通过五次这样的循环，每个钛中心可将高达 1.7 个氮分子转化为氨。

3.3. 水溶液中的固氮体系

上述由稳定双氮配位化合物产生氨的反应或者经由氮化物的固氮体系，都是在非水介质中进行。1970 年代以来，Shilov 和 Schrauzer 两个研究组[3.2]，曾把他们的注意力放在水溶液中的固氮反应。Shilov[3.10]系统地研究了 d^3 金属离子，像钒（Ⅰ）、铬（Ⅱ）等在水溶液中的固氮反应。在还原剂和相当数量的 Mg^{2+} 存在下，还原的铬或钒的盐能催化固氮成肼。例如，在水或水-醇介质中，钼酸钠或三氯氧钼的钠盐与作为还原剂三氯化钛以及 Mg^{2+} 混合，在 pH10～14，20℃，常压氮气氛下可产生肼。倘若在 50～100℃、5.1～15.2MPa 氮气压力的反应条件下，肼的得率可达到 100 mol/mol Mo 反应混合物是多相的，其效率大约是天然固氮体系的 1%。进一步的研究表明，钒（Ⅱ）可以起这一体系中钼和钛的双重作用。

基于固氮酶含有钼、铁和氨基酸的硫，Schrauzer[3.11]开始是在氮气氛下，于缓冲溶液中以 $NaBH_4$ 还原一个含有铁、钼和胱胺酸或乙硫醇的混合物来研究氨或肼的生成。后来发现铁是不必要的，而添加 ATP 则有助于提高固氮效率。在 13.7MPa 氮气压下，于 50 ml 硼酸盐（pH 9.6）的缓冲溶液中，由 5 mmol Na_2MoO_4、2.5 mmol thioglycerol、0.1 mmol $FeSO_4 \cdot 5H_2O$ 和 0.25 g $NaBH_4$ 组成的反应体系，可以得 3～5 μmol 的氨。而最有效的固氮体系是由 $NaBH_4$、MoO_4^{2-} /胰岛素（6∶1）所组成的[3.12]。在 0.1 MPa 氮气氛，23℃下，反应 30 min，可生产出 65 mol NH_3/mol Mo。

固氮酶和它的模型物也能催化乙炔还原为乙烯，由于测试方法简单，常被用以预测试样的固氮能力[3.13]。从固氮酶分离出来的铁钼辅基在 $NaBH_4$ 的存在下，催化乙炔还原为乙烯的初始活性为每分钟含 1 nmol 钼的辅基产生 34 nmol 乙烯，选择性 99%。上述 MoO_4^{2-}-胰岛素（6∶1）体系的比活性为 23.4 nmol/（nmol Mo·min），选择性只有 68%。蔡启瑞等[3.5]根据各种已知底物的酶促反应和配位催化原理，曾经推断直链的 n-RC≡CH，n-RC≡N，n-RN≡C，C≡N^- 及 N≡N 等底物分子，都是按 μ_3（η^2）键型配位在三核活性中心上，而且这样的活性中心是通过共用 $Mo^{IV(III)}$ 而成对地并联在一起，提出了固氮酶活性中心的类立方烷原子簇结构模型，它能较好地解释许多实验事实。据此，该研究组设计了以 MoS_4-$nFeCl_2$ 为基的固氮酶活性中心模型化合物合成方案[3.5]，其合成所得的粗晶样品在 $NaBH_4$ 存在下，还原乙炔为乙烯的比活性为 20nmol C_2H_2/（nmol Mo·min），选择性达 95%；与缺陷型棕色固氮菌 UW-45 提取液重组后，在完全的酶促反应条件下，具有生物催化活性，其还原乙炔为乙烯的转化数通常在 3～6/min 之间，相当于天然铁钼辅基活性的 1～2%；还原分子氮为氨的转化数在 1.5～3/min 左右。重组模拟物的乙炔转化数与氮转化数之比值符合棕色固氮菌活性固氮酶相应的转化数之比[3.14]。

3.4. 电化学或光化学方法固氮

1969 年 Tamelen[3.15]等曾报道由电化学方法还原氮为氨的实验，于 40V 电解异丙氧基铝和钛（Ⅳ）的混合物 11 天，水解时可释放出氨。Shilov 等在钼的配位化合物存在下，在汞电极上还原氮可产生少量的肼。而 Shrauzer[3.16]则试验用光化学方法产生氨和少量肼。于

30℃太阳光辐射下，让潮湿的氮气通过以铁掺杂的 TiO_2 催化剂，3h 产氨量为 5×10^{-6}mol。作为比较远期的设想，这种以水为氢源，以太阳能为能源，使氮分子还原为氨的技术路线很有意义；但是从比较近期的工作看来重点还应放在氮的催化加氢方面，上述化学固氮几个方面工作中，看来最重要的还是某些双氮配位化学物中双氮配位基的反应，这个发现说明一个重要事实，即当氮分子以适当的方式络合在低价过渡金属上，就有可能使之质子化还原为肼或氨。尽管距离温和条件下固氮成氨新工艺的出现还比较远，但是这一领域的研究探索还是很有意义的。

参考文献

[1.1] A.V. 斯拉克，G.R. 詹姆斯主编，石油化工规划设计院资料组译，《合成氨》，第一分册，7页，化学工业出版社，北京，1977年。

[2.1] 尤崇杓等编著，《生物固氮》，347页，科学出版社，北京1987年。

[2.2] 曾定编著，《固氮生物学》，503页，厦门大学出版社，厦门1987年。

[2.3] 陈因等编著，《生物固氮》，182页，上海科学技术出版社，上海1985年。

[2.4] 窦新田编著，《生物固氮》，183页，农业出版社，北京1989年。

[2.5] Carnahan, J. E. et al., *Biochim, Biophys, Acta.*, **44**(3), 520 (1960).

[2.6] Dilworth, M. J., *Biochim, Biophys, Acta.*, **127**(2), 285 (1966).

[2.7] Burris, R. H., *Plant Physiol.*, **54**(3), 443(1974).

[2.8] Hardy, R. W. F. et al., *Plant Physiol.*, **43**(5), 1185 (1968).

[2.9] Schrauzer, G. N. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**(7), 1608 (1971).

[2.10] Nuti, M. P. et al., *J. Gen. Microbiol.*, **100**(2), 241(1977).

[2.11] Tso, M. Y. W. et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **309**(2), 263 (1973).

[2.12] Bergerson, F. J., "Methods for Evaluation Biological Nitrogen Fixation", p. 502, Wileg Interscience, New York, 1980.

[2.13] 中科院福建物构所结构催化研究室固氮小组等编，《化学模拟生物固氮进展》，第二集，252页，科学出版社，北京，1976年。

[2.14] Verma, D. P. S. et al., "Molecular Genetics of Plant-Microbe Interactions (Proceedings of the 3rd International Symposium on the Molecular Genetics of Plant-Microbe Associations)", p. 330, Martiwus Nijhoff Publishers, 1987.

[2.15] Broughton, W. J., "Nitrogen Fixation· vol. 2·Rhizobium", p. 353, Clarendon Press, 1982.

[2.16] Broughton, W. J. et al., "Nitrogen Fixation·4·Molecular Biology", p. 321, Clarendon Press, 1986.

[2.17] Evans, H. J. et al., "Nitrogen Fixation Research Progress (6th International Symposium on Nitrogen Fixation)", p. 731, Nijhoff Press, 1985.

[2.18] Bothe, H., "Nitrogen Fixation; Hundred Years after(7th International Congress on Nitrogen Fixation)", p. 878, Fischer, 1988.

[2.19] Bothe, H. et al., "Biology of Inorganic Nitrogen and Sulphur", p. 384, Springer, 1981.

[2.20] Veeger, C. et al., "Advances in Nitrogen Fixation Research (5th International Symposium on Nitrogen Fixation)", p. 561, Nijhoff Press, 1984.

[2.21] Arnold, W. et al., *J. Mol, Biol.*, **203**(3), 715(1988).

[2.22] Orme-Johnson, W. H., *Ann, Rev. Biophys. Chem.*, **14**(2), 419(1985).

[2.23] Merrick, M. et al., *Mol. Gen. Genet.*, **185**(1), 75(1982).

[2.24] Ow, D. W. et al., *Nature*, **301**(1), 307(1983).

[2.25] Ausubel, F. M., *Cell*, **37**, (1), 5(1984).

[2.26] Merrick, M. J., *EMBO Journal.*, **2**(1), 39(1983).

[2.27] Schell, J. C., "Molecular Biology of Plant Tumors", p. 324, Academic Press, Inc., 1982.

[2.28] Denarie, J. et al., "Cur. Perspect, Nitrogen Fixation", p. 427, Australian Acad. Sci., 1981.

[2.29] Long, S. R. et al., *Cell*, **56**(2), 203(1989).

[2.30] David, M. et al., *Cell*, **54**(4), 671(1988).

[2.31] Fisher, R. F. et al., "Applied and Environmetal Microbiology", p. 49, 1432(1985).

[2.32] Rossen, L. et al., *EMBO Journal.*, **4**(13), 3369(1985).

[2.33] Firmin, J. L. et al., *Nature*, **324**(6092), 90 (1986).

[2.34] Rostas, K. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)*, **83**(6), 1757 (1986).

[2.35] Hong, G. F. et al., *Nucleic. Acids Res.*, 15(23), 9677 (1987).

[2.36] Hardy, R. W. F. et al., *Advan, Chem. Ser.*, **100**(2), 219 (1971).

[2.37] Casse, F. et al., *J. Gen. Microbiol.*, **113**(2), 229(1979).

[2.38] Mortenson, L. E. et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **141**(3), 516(1967).

[3.1] G.H. 奥利夫、S. 奥利夫著，徐吉庆、徐丽娟等译，《配位与催化》，405～428页，科学出版社，北京，1986年.

[3.2] Chatt J., Dilworth J. R., Richards R. L., *Chemical Reviews*, **78**(6), 589～625(1978).

[3.3] Seltmann D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **13**(10), 639～649 (1974).

[3.4] Lu J. X., in Hong G. F. (ed.), "The Nitrogen Fixation and its Research in China", pp. 3～30, Springer-Verlag Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1992.

[3.5] Tsai, K. R. et al., 同[3.4], pp. 88～117.

[3.6] Pez G. P., Apgar P., Crissey R. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**(2), 482～490(1982).

[3.7] Volpin M. E. ,Shur V. B. ,*Nature*,**209**,1236(1966).
[3.8] Volpin M. E. ,*J. Organomet. Chem.* ,**200**,319～334 (1980).
[3.9] Van Tamelen E. E. ,Boche G. ,Greeley R. H. ,*J. Amer. Chem. Soc.* ,**90**(6),1677～1678(1968).
[3.10] Shilov A. ,et al. ,*Nature*,**231**,460～461(1971).
[3.11] Schrauzer G. N. ,*Angew. Chem. Int. Ed.* ,**14**,514(1975).
[3.12] Schrauzer G. N. ,et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**101**,925 (1979).
[3.13] Shan V. K. , Chisnell J. R. , Brill W. J. , *Biochem. and Biophy. Res. Comm.* ,**81**,232～236(1978).
[3.14] 曾定等,厦门大学学报(自然科学版),**19**(4),78～84 (1980)。
[3.15] Van Tamelen E. E. ,Seeley D. A. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**91** (18),5194(1969).
[3.16] Schrauzer G. N. ,Guth T. D. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**99**(22), 7189～7193(1977).

guti feiqiwu wuran ji fangzhi

固体废弃物污染及防治 Solid Waste Pollution and Pallution Control

见污染防治。

gua he guaji huahewu

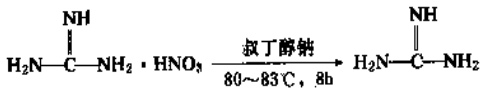
胍和胍基化合物　Guanidine and Derivatives

左桂权　中国科学院上海有机化学研究所

1. **概述** …… 127
2. **性质** …… 127
2.1. 物理性质 …… 127
2.2. 化学性质 …… 128
3. **胍盐的制造方法** …… 128
3.1. 双氰胺法 …… 128
3.2. 氰氨化钙法 …… 131
3.3. 尿素法 …… 131
3.4. 其它方法 …… 132
4. **环境保护** …… 132
5. **毒性与安全** …… 132
6. **质量规格及分析方法** …… 133
7. **贮存与运输** …… 133
8. **经济概况** …… 134
9. **用途** …… 134
9.1. 药物合成中间体 …… 134
9.2. 纤维、木材和纸张处理剂 …… 134
9.3. 制造推进剂和炸药 …… 134
9.4. 制造除草剂和杀菌剂 …… 135
9.5. 生物技术方面 …… 135
9.6. 其它用途 …… 135
10. **衍生物** …… 135
10.1. 硝基胍 …… 135
10.2. 氨基胍、双氨胍和三氨胍 …… 136
10.3. 有机胍 …… 137
10.3.1. 烷基胍 …… 137
10.3.2. 芳基胍 …… 139
10.4. 氰基胍 …… 140
10.5. 双胍及其衍生物 …… 140
10.5.1. *N*-1位取代的双胍 …… 141
10.5.2. *N*-1和*N*-5位取代的双胍 …… 141
参考文献 …… 142

1. 概　述

胍 [113-00-8]，又称亚胺脲 (1)，CH_5N_3，分子量59.08。游离胍可以由胍盐与强碱（如氢氧化钠）或醇钠反应得到。



(1)

胍是无色吸湿性晶体。熔点约为50℃。加热至160℃时分解放出氨气，并生成三聚氰氨。溶于水和乙醇，能吸收空气中的二氧化碳，加水煮沸可水解成尿素，最后生成二氧化碳和氨。

1861年胍被作为鸟嘌呤[73-40-5]的降解产物首次由Streeker分离得到[1]。随后在一系列天然产物如蛋白、核酸、链霉素、叶酸等中相继被发现。在自然界中，胍微量存在于甜菜、稻壳、蘑菇和豆类等多种植物中。人和动物体内也含有微量的胍。某些疾病会引起血液和尿中胍的含量增高。许多胍的衍生物是活性有机体的重要组成部分。胍及胍基化合物广泛应用于药物合成[2]、染料、炸药、农用化学品、纺织品和塑料的生产以及生物技术等方面。

2. 性　质

2.1. 物理性质

胍是一种强的一价的布朗斯台德碱 (Brönsted base)。其碱性仅次于季铵碱，质子化后得到一个中介的、非常稳定的胍鎓离子[3,4]。

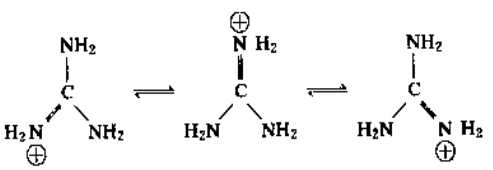


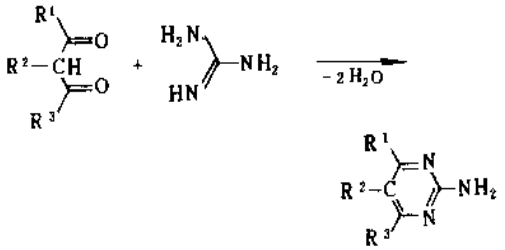
表1 胍盐的物理性质

	盐酸胍	硝酸胍	碳酸胍	磷酸二氢胍	磷酸氢胍	硫酸胍	硬脂酸胍	乙酸胍	硫氰酸胍
CAS登录号	[50-01-1]	[506-93-4]	[593-85-1]	[5423-22-3]	[5423-23-4]	[594-14-9]	[26739-53-7]	[593-87-3]	[593-84-0]
分子量	95.54	122.09	180.17	157.07	216.22	216.1	343.36	119.13	118.16
熔点,℃	185	215	>190	130	246	>280	78	>227	117
密度(25℃) g/cm³	1.344	1.436	1.251	1.684	1.481	1.29	1.026		1.45
pH值(25℃ 20%水溶液)	4.8	4.9	11.2	3.9	8.1	9.6		10	5
	溶解度, g/100g溶剂								
水(30℃)	228	20	50	230	23	约270		115	160
水(90℃)	450	148	80	410	160	约400		160	∞
乙醇(30℃)	30	1.4	0.03	<0.1	<0.1	0.02	135	8	65
乙醇(70℃)	57	8.6	0.1	<0.1	<0.1	0.05		约25	170
甲醇(20℃)	76	5.5	0.55		0.1				90
丙酮(30℃)	0.05	0.1	0.02	<0.05	<0.05	<0.03	0.24	痕量	105
苯(30℃)	<0.05	0.05	0.01	<0.05	<0.05	<0.05	0.38	痕量	0.4
二甲基甲酰胺(30℃)	19.5	6.1	0.02			0.05	0.21	15	

胍与酸甚至弱酸如硬脂酸、碳酸或硅酸都很容易生成稳定的结晶状的盐。胍盐按国际纯化学和应用化学联合会(IUPAC)规则命名为胍鎓盐,但仍广泛采用习惯的命名,如硝酸胍而不叫硝酸胍鎓。一些商品胍盐的物理性质列于表1[5,6]。

2.2. 化学性质

胍鎓盐正离子十分稳定,胍同有机化合物发生反应,一般是在强碱性条件下进行。象伯胺一样,胍可以进行烷基化或芳基化、酰化,亦可与醛类或酯类缩合。由于胍的分子中含有两个氨基,它可作为制备咪唑、三嗪和嘧啶等杂环化合物的起始原料。胍同双官能团的化合物,如二酮、乙酰丙酮酸酯和丙二腈缩合,消除氨基或水,生成α-氨基杂环化合物。例如:



胍或其盐的碱性溶液同甲醛水溶液迅速反应可得到胍-甲醛树脂。1mol硫酸胍和1mol硫酸铝的水溶液反应生成硫酸铝胍的复盐 $(CH_6N_3)Al(SO_4)_2\cdot 6H_2O$,它表现出铁电体的性质。硝酸胍经硫酸或其它脱水剂脱水成为硝基胍,是胍盐最重要的反应之一[7]。因为胍本身的反应活性比较低,许多胍的衍生物不是由胍盐直接制得,而是由氨基氰或*O*-甲基异硫脲等咪化试剂制得。

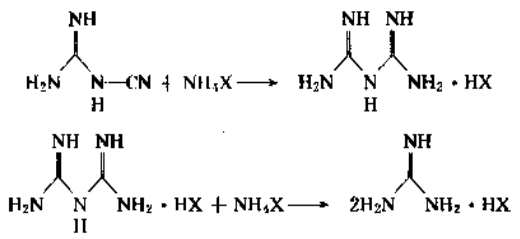
胍的典型反应概括如图1中a,b所示[3,5]。

3. 胍盐的制造方法

迄今为止,还没有一个不经过胍盐而直接合成出游离胍的实用方法。胍盐都是通过相应的铵盐与含有—NCN基团的化合物反应来制备的。目前有双氰胺法、氰氨化钙法和尿素法等,用于大规模生产硝酸胍和盐酸胍。其它的胍盐大都经硝酸胍和盐酸胍衍生而得。

3.1. 双氰胺法[6,8~10]

早在1921年,戴维斯(Davis)等就研究了用双氰胺与硝酸铵共融法制备硝酸胍。双胍是这种方法的重要中间体,它是强碱,能使铵盐分解,释放出氨。其主要反应式如下:



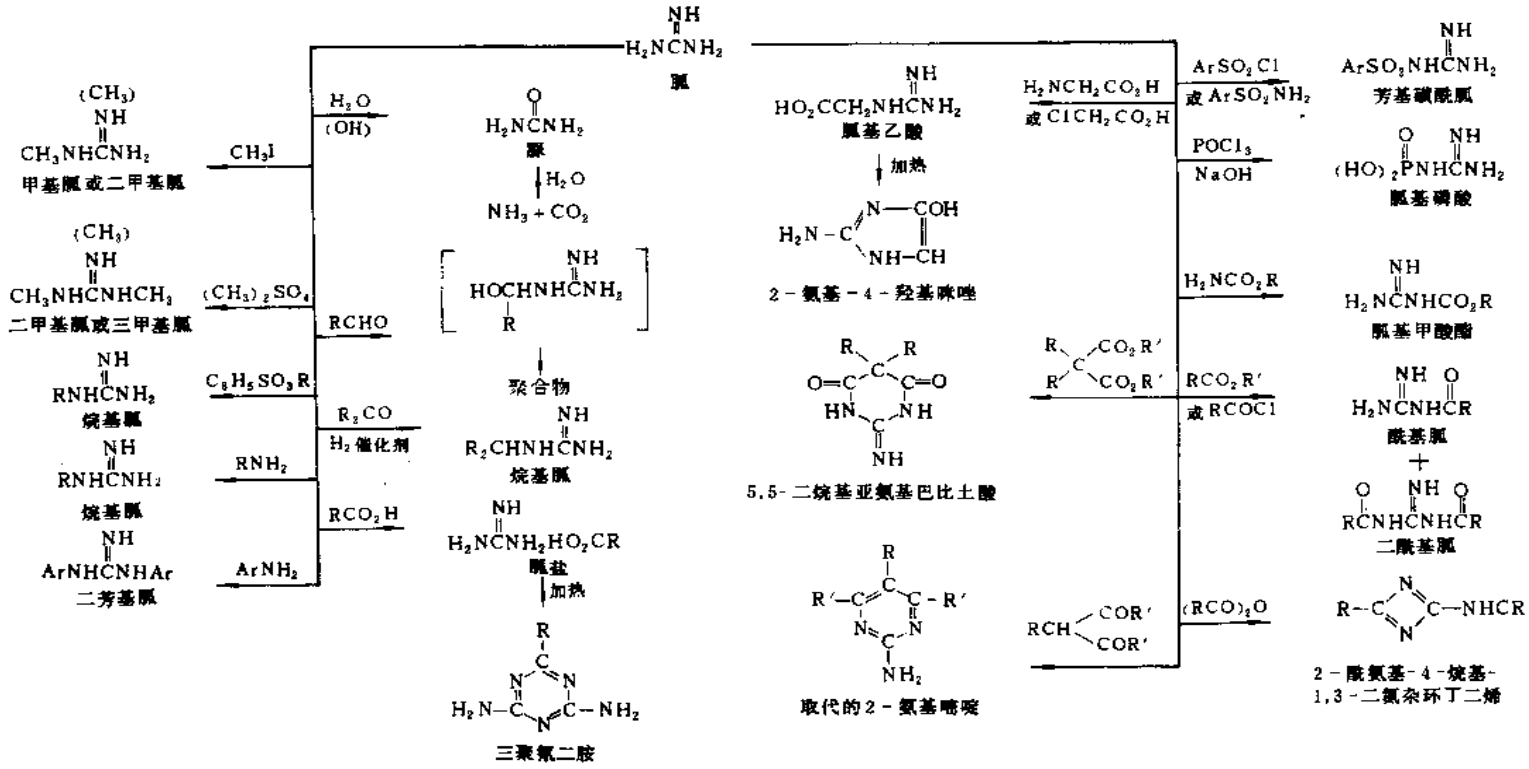
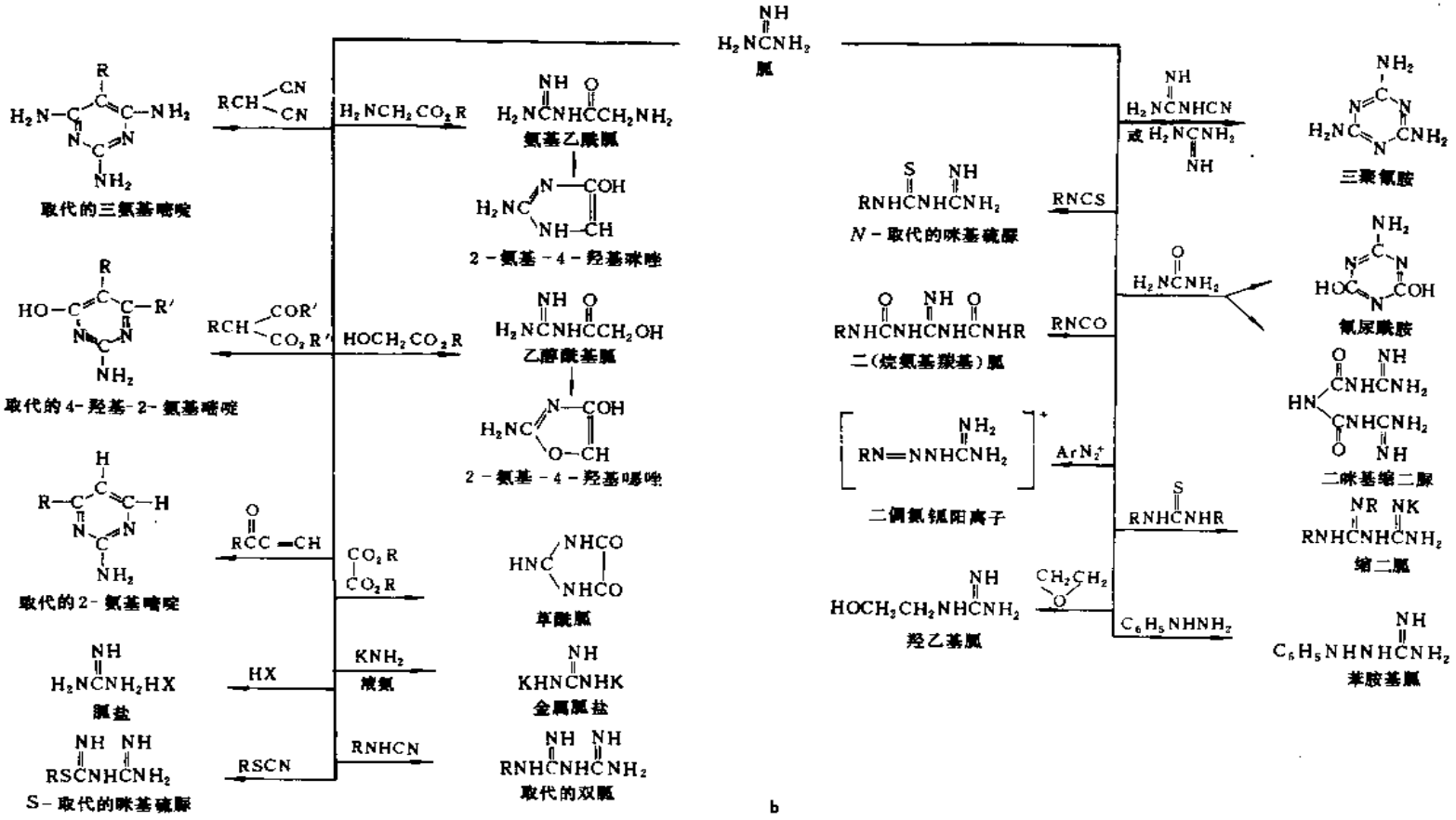

胍
甲基胍或二甲基胍
二甲基胍或三甲基胍
烷基胍
烷基胍
二芳基胍
脲
聚合物
烷基胍
胍盐
加热
三聚氰二胺
胍基乙酸
加热
2-氨基-4-羟基嘧啶
5,5-二烷基亚氨基巴比土酸
取代的2-氨基嘧啶
芳基磺酰胍
胍基磷酸
胍基甲酸酯
酰基胍
二酰基胍
2-酰氨基-4-烷基-1,3-二氮杂环丁二烯

图1 胍的典型反应


胍
取代的三氨基嘧啶
取代的4-羟基-2-氨基嘧啶
取代的2-氨基嘧啶
胍盐
S-取代的咪基硫脲
氨基乙酰胍
2-氨基-4-羟基咪唑
乙醇酰基胍
2-氨基-4-羟基噁唑
单酰胍
金属胍盐
取代的双胍
三聚氰胺
氰尿酰胺
二咪基缩二脲
缩二胍
苯胺基胍
N-取代的咪基硫脲
二(烷氨基羰基)胍
二偶氮鎓阳离子
羟乙基胍
RCH(CN)2
H2NCH2CO2R
HOCH2CO2R
RCOCH=CH
CO2RCO2R
HX
KNH2
液氨
RSCN
RNHCN
RNCS
RNCO
ArN2+
H2NCNHCN
或 H2NC(=NH)NH2
H2NCONH2
RNHCSNHR
CH2CH2O
C6H5NHNH2

b

图1 胍的典型反应

反应是常压下在不锈钢反应器中进行，当温度升到130～140℃时开始反应。这时放热反应使温度自然上升，最高可达230℃，保持这个温度直至反应完成。熔融物溶于水中，过滤，除去不溶于水的三嗪等副产物，胍盐用低温冷却或浓缩母液的方法重结晶，离心过滤，洗涤，干燥即得产品，如图2所示。

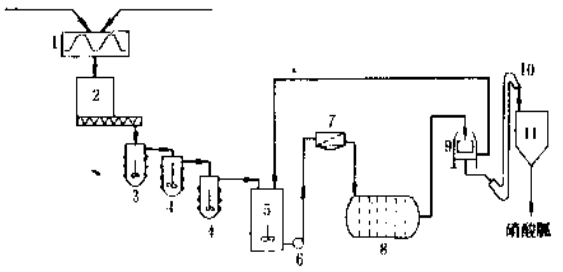


图2　双氰胺法生产硝酸胍的工艺流程图

1—混合器；2—带螺旋输送器的计量槽；3—熔融器；4—反应器；5—溶解槽；6—输送泵；7—压滤机；8—结晶器；9—离心机；10—干燥器；11—贮槽

这种工艺流程可用于生产硝酸胍、盐酸胍和硫酸胍，其产率约为90～95%。

双氰铵和铵盐在液氨或氨水存在的情况下加压反应，也能得到胍盐，但没有工业化的价值。

3.2.　氰氨化钙法[8,11,12]

本法是从氰氨化钙出发，在水溶液状态下与铵盐进行缩合反应。反应循环示意图见图3。

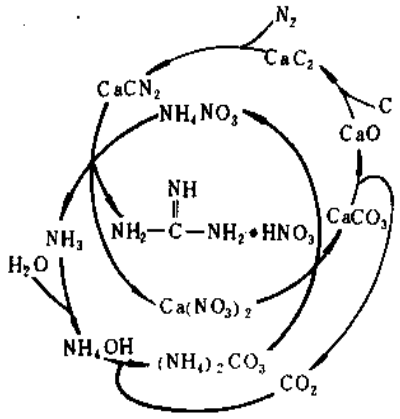


图3　反应循环示意图

即氰氨化钙与过量的硝酸铵作用得到硝酸胍和硝酸钙，并放出氨气。反应物同碳酸铵处理，钙离子生成碳酸钙沉淀，硝酸根离子以硝酸铵的形式留在滤液中，真空减压浓缩、冷却结晶、离心分离即可得到硝酸胍产品。母液浓缩后参与循环。反应放出的氨气用水吸收，同时通入煅烧碳酸钙所生成的二氧化碳，即可得到碳酸铵，它又可用于从反应液中沉淀钙离子。煅烧碳酸钙所得到的氧化钙，可用于生产电石，电石与氮气反应又可制得氰氨化钙。这样就构成了一个良好的循环回路，大大减少了环境污染。同时也提高了生产效率。

这种工艺安全可靠，技术成熟，综合利用率高，产品质量较好。

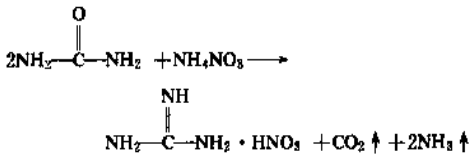
新式的氨基氰法，是将一种铵盐的水溶液与游离氨一起，放在带有搅拌器的耐压反应釜中加热到120～140℃。然后慢慢加入氨基氰的水溶液，在0.5～1.5MPa下进行反应。反应物冷却至100℃以后，按照通常的方法处理。这种方法特别适用于制造不宜用熔融法制造的胍盐。

采用这种方法还可由取代的氨基氰来制备相应的取代胍。

3.3.　尿素法[8,13,14]

由于尿素比氰氨化钙便宜得多，所以很早就有人试图以尿素与铵盐反应制备胍盐。在20世纪50年代后期就已有人完成了常压催化合成硝酸胍的方法。60年代中期，中国科学院上海有机化学研究所和大连化学物理研究所同时对这种方法进行了广泛的研究，并完成了催化剂选择等实验室主要研究项目。经过年产100 t规模的扩大装置试验考察，证明其具有工业化前景。

主要反应式如下：



尿素与硝酸铵缩合法生产硝酸胍的工艺流程如图4所示。

尿素和硝酸铵按1∶1（质量）混合，在熔融锅中维持90～110℃熔融，经过滤后，用进料泵送入装有催化剂的反应塔中（单管式或列管式），由中压蒸汽加热，在170～195℃下进行转化，约经3～4h反应完成。粗产品由上部流出进入粗品溶解锅，用适量的水（或水与一定比例的分离母液）稀释溶解，经过滤器除去不溶物后，冷却得硝酸胍结晶，离心分离，干燥，可得到纯度为92～94%的工业硝酸胍，平均收率约80%。母液中含有相当量的尿素。硝酸铵和硝酸胍，可经过浓缩并用尿素调整比例后继续用于缩合，缩合过程中产生的二氧化碳一般都是放空，氨气可用硫酸吸收。

碳酸胍是尿素生产三聚氰胺的副产物。它可以从三聚氰胺的母液中通过加热（除去氨气、二氧化碳和沉淀

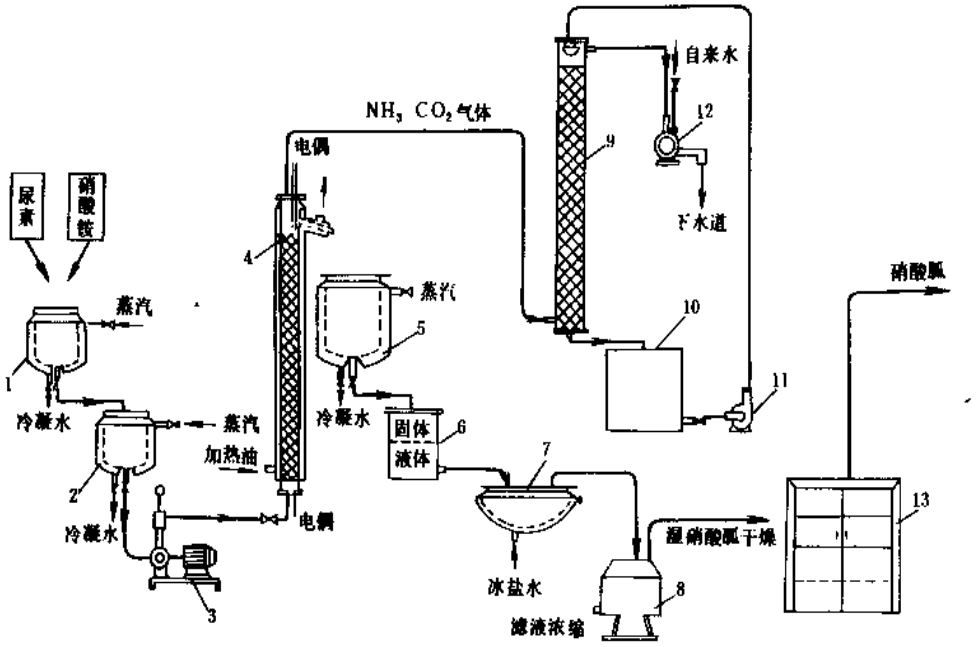


图4 尿素与硝酸铵缩合法生产硝酸胍的工艺流程图

1—配料熔融锅；2—熔体过滤贮锅；3—计量泵；4 反应塔；5 粗品溶解锅；6—过滤器；7—结晶锅；8—离心机；9—尾气吸收塔；10—吸收氨水贮槽；11 离心泵；12 水环抽气泵；13—烘房

三聚氰胺）并过滤，将滤液进一步浓缩，冷却后析出结晶。虽然除去这个副产物耗资较多，但某些生产三聚氰胺的厂家已采用这种方法分离碳酸胍。主要目的是尽量减少三聚氰胺生产中的废弃物，否则这些残渣需要烧掉或埋掉。

3.4. 其它方法[15~17]

许多文献曾经报道胍盐的各种制备方法，如脲和二硫化碳法，脲、二氧化硫和氨法，二硫化碳和氨法，二氧化碳、氨和二硫化碳法，硫氰酸铵或硫脲法等。但是这些方法均未工业化。

弱酸性或阴离子的胍盐，不能用稳定的铵盐的方法制得。但它可通过适当的胍盐，在醇溶液中与强碱作用先生成游离的胍碱，再用所需制备的胍盐的阴离子来沉淀，即可制得[18]。碳酸胍和磷酸胍在水中同氢氧化钙反应，除去沉淀的盐，可得到游离的胍碱，将它通过仔细地减压蒸馏除去溶剂，再加入酸或酸酐，就可制得所希望的胍盐[19]。

用碳酸胍与酸或酸酐混合反应，或在水溶液中进行反应，并控制加热的温度，是制备强酸或中等强度的酸（如硬脂酸）的胍盐的好方法。由于副产物仅仅是二氧化碳和水，它们会以蒸气的形式除去，因此所制得的胍盐纯度很高[20]。

4. 环境保护

在胍盐的生产过程中，所用起始原料氰氨化钙的吸湿性很强，在空气中易潮解，与水作用会生成氨和碳酸钙，有引起燃烧或爆炸的危险。其粉末对人有刺激作用，能使粘膜肿胀，对牲畜有毒害作用，能杀死植物种子。副产物氨挥发性强，对人体有刺激作用，应尽可能回收。生产场所要有良好的通风设施。固体副产物主要是无毒的三聚氰胺或三聚氰二胺，它们可以沉淀或烧掉。含有适当浓度的胍及常见胍盐的废水，对微生物是无毒的。但是氮的硝化作用较慢，因此最好是慢慢把它加到污水处理厂去。废水中一般不会含有较多的其它含氮化合物。

5. 毒性与安全[5,17,21,22]

胍盐的急性毒性较低，不会严重影响健康，对人体不存在致癌性、致突变性和致畸变的潜在威胁。工业上应用的胍类，一般都是低毒的。个别胍类衍生物的毒性取决于它所取代的母体胍的类型。除了硝基胍、氰基胍和酰基胍以外，其余胍的衍生物都是碱性的。游离胍及其溶液具有强碱性。弱酸的胍盐也是碱性的。它们对皮肤、眼睛、粘膜和呼吸道有腐蚀和刺激作用。对雄性小白鼠的急性口服 LD_{50}，盐酸胍为 1.12g/kg，硝酸胍为 1.26g/kg，碳酸胍为 1.02g/kg，硬脂酸胍为 7.5g/kg，氨

基胍重碳酸盐为>5.0g/kg，硝基胍为4.65g/kg，*N*,*N*,*N'*,*N'*-四甲基胍大约为0.85g/kg，十二烷基胍乙酸盐为1.0g/kg，*N*,*N'*-二苯胍为0.507～0.85g/kg，邻甲苯二胍为1.8g/kg。

10%的盐酸胍溶液对家兔的眼睛能引起中等程度的短暂的炎症。连续重复试验5日，也不会引起积累性的损害。然而，潮湿的盐酸胍固体，对家兔的皮肤会严重损伤，并出现系统性症状。应用1～8g/kg的剂量给家兔皮肤吸收会引起死亡。皮肤吸收的LD_{50}大约是2.0g/kg。

在小白鼠的饮食中含有10、100和1000ppm的胍化合物，连续喂食4周，不会引起致命性和可辨别的毒害。1000ppm喂食，其剂量相当于94mg/(kg·d)。

防护措施主要是尽量避免同皮肤和眼睛接触，万一接触应立即用清水冲洗，操作环境应保持良好通风。

6. 质量规格及分析方法[10,17,23]

标准的盐酸胍应是白色结晶状固体物质，纯度应为98.5～99.5%。主要杂质有胺盐（0.3～0.6%），三嗪（0.2～0.4%），水分（0.1～0.3%），防结块剂（SiO_2，0.2～0.4%）。

工业级的胍盐是白色或淡黄色块状、粒状或粉末状固体。胍盐含量为91～96%，杂质为胺盐（2～5%）和三嗪（1～3%）。

某些胍盐以水溶液的形式销售，盐酸胍的含量为60%；硫酸胍、磷酸二氢胍和硅酸胍的含量都是50%。

市售的盐酸胍还有几种特殊规格，如游离铁含量≤0.1ppm，或低吸光度产品（ε_{225}≤0.1）。

美国Cyanamid公司提供的商品胍盐的规格如表2所示，中国试剂级的胍及胍盐的规格见表3。

表2　美国Cyanamid公司商品胍盐规格

规　　格		盐酸胍	硝酸胍
含　量,%	>	88.0	85.0
氯化铵,%	<	7.0	
硝酸铵,%	<		10.0
颜　色		白色	粉红色
不溶物,%	<	5.0	2.0
三聚氰胺,%	<		1.8
水　分,%	<		1.5

胍的常用分析方法一般是在乙二醇单甲醚（半中和点=350mV）中用过氯酸进行电位滴定或用苦味酸盐溶液沉淀的重量法。为了特殊目的，也可以采用比色法，光谱学法或气相色谱分析法。详细请参阅文献[5，6，15～17]。近年来又发展了一种电流滴定法，在尿素和铵化合物存在下测定胍的含量。

7. 贮存与运输

胍盐，特别是硝酸胍，受热或剧烈振动易发生爆炸。加热至150℃时分解放出有毒气体。应贮存于阴凉通风的仓库内，远离火种和热源。保持包装完整。切勿与硫、磷等还原剂及易燃有机物品混合存放。一旦着火，可用大量水灭火。搬运时轻装轻卸，防止摩擦，严禁撞击。

表3　中国试剂级胍及胍盐的规格

规　　格	胍	盐酸胍	硝酸胍	硫酸氢基胍	硫酸胍	碳酸胍
标准号（沪Q/HG）	22-504-66	12-336-83	02-051-65	12-950-65	12-790-84	22 1600 83
含　量,% ≥	90.0	98.5	98.5	98.0	98.0	99.0
熔　点,℃		184～187	210～215	208～213		
灼烧残渣,% ≤	0.1	0.2	0.15	0.15	0.2	0.3
水溶液试验		合格	符合试验	合格	合格	合格
干燥失重,% ≤		0.2	0.5			
铵　盐,% ≤		0.1	0.1			
碳酸盐（以CO_2计）,%	1.0					
硫酸盐（以SO_4计）,%	0.1					0.01
氯化物（以Cl计）,%	0.05			0.01		0.003
重金属（以Pb计）,%	0.01					
铁（以Fe计）,%	0.01					

整车运输应用二层牛皮纸或塑料袋，外套编织袋或麻袋，每袋净重25kg或40kg。或者装入内衬塑料袋或双层牛皮纸的木箱、木桶或塑料桶。包装封口严密不漏，箱外用铁丝或铁皮捆紧，每件净重不得超过50kg，包装上应有明显的氧化剂标志，危规编号22001[24]。国外有包装在塑料或不锈钢容器内的胍盐水溶液商品供应。这种商品在贮存或运输时应防止水溶液受冻而引起胍盐的沉淀。

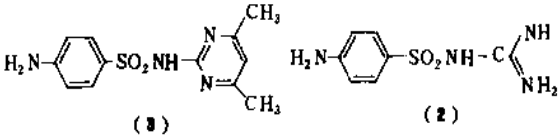
8. 经济概况[6]

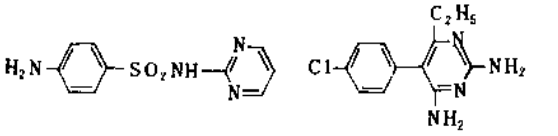
胍盐的世界总产量估计每年有几万吨，其中以硝酸胍的产量最大。其它胍盐的世界年消耗量约几千吨。主要生产厂有日本的三和化学公司、碳化物工业公司，美国的Cyanamid公司，加拿大的Cyanamid公司和德国的SKW-Trostberg公司。他们不但生产能力较大，而且品种也比较齐全。除此之外，匈牙利、澳大利亚、印度和中国亦有生产。这些生产厂的详细产量都不清楚。随着胍盐用途的进一步开发，由胍盐生产的衍生物日益繁多，特别是在精细化学品和新兴科技领域方面的广泛应用，其产量将会逐年增加。

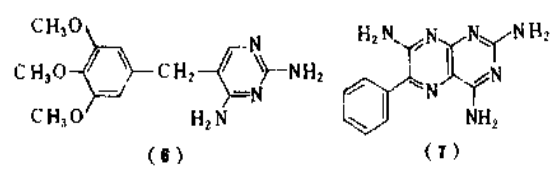
9. 用　途

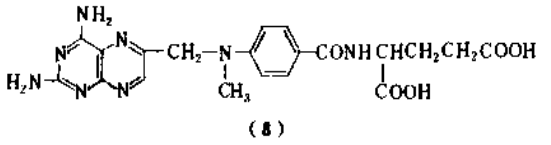
9.1. 药物合成中间体[2,25]

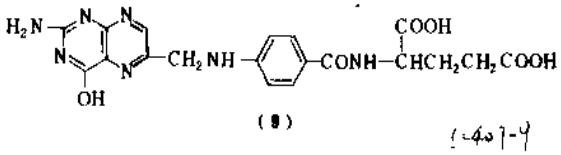
胍盐，特别是盐酸胍，可用于合成多种药物，如磺胺脒[26]（sulfaguanidine）（2）、磺胺二甲嘧啶[27]（sulfadimidine）（3）、磺胺嘧啶[27]（sulfadiazine）（4）、乙胺嘧啶[28]（pyrimethamine）（5）、甲氧苄氨嘧啶[29]（trimethoprim）（6）、氨苯喋啶[30]（triamterene）（7）、甲氨喋呤[31]（methotrexate）（8）及叶酸（folic acid）（9）等，也是制造2,4,5-三氨基-6-羟基嘧啶（10）的重要原料。

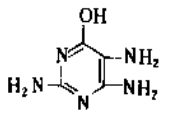

（3）　（2）


（4）　（5）

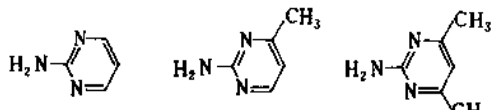

（6）　（7）


（8）


（9）


（10）

在合成2-氨基嘧啶（11），2-氨基-6-甲基嘧啶（12）和2-氨基-4,6-二甲基嘧啶（13）等中间体时，通常是将盐酸胍、硝酸胍或碳酸胍与甲醇钠之类的强碱反应，制得游离胍之后，立即进行下一步反应。这是胍盐最重要的用途之一。


（11）　（12）　（13）

9.2. 纤维、木材和纸张处理剂

盐酸胍作为抗静电剂，用于纺织品的后处理。磷酸胍和氨基磺酸胍用作阻燃加工助剂，其相容性好，吸湿性小，它们是柔软性和热稳定性都十分优良的阻燃剂，单独或混合使用于纤维后处理。也常用作木材和纸张处理剂，以增强其阻燃效果。在纸张阻燃处理中大量应用的是硫酸胍。硬脂酸胍是纸张生产的表面改性剂。

水溶性（阳离子）胍-甲醛树脂，能与阴离子亲水胶质结合，在一定pH和熟化条件下，能较好地增强纸张的干强度和湿强度[32]。这类树脂还具有絮凝作用，对胶乳、聚合物胶乳以及工业污水等十分有效[33]。

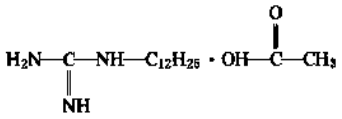
9.3. 制造推进剂和炸药[34,35]

硝酸胍大量用于生产硝基胍，广泛应用于各种推进剂和炸药。硝基胍特别安定，且无焰。以它和硝化棉、硝化纤维素为基础的三基无焰火药，由于燃烧温度比较低，即使加大装药量也很少烧蚀炮身，能给炮弹以高精度的初速，用于防空高射炮等重武器。苦味酸胍、氯酸胍、过氯酸胍等，可用作炸药的混合组分。作为起爆药，硝基氨基胍铅具有优良的性能。硝基胍还原转化为氨基胍，是制备叠氮铅和其它炸药的原料。由硝酸胍和肼制得的三

氨胍硝酸盐，可用于火箭推进剂。

9.4. 制造除草剂和杀菌剂

由胍衍生的2-氨基嘧啶用于生产除草剂。由美国Cyanamid公司生产的十二烷基胍盐，作为杀真菌剂，商品名为多果定（Cyprex）（14），用于农业十分有效，特别是用于控制苹果的黑斑病和樱桃花瓣的斑点[36,37]。它也是有效的海藻类生物的生长抑制剂[38]，用于对微生物稳定的油水乳剂的生产[39]和含盐的特殊加工水的处理[40]。*N*-取代的胍盐也可作为灭菌剂。



(14)

9.5. 生物技术方面

盐酸胍和硫氰酸胍是目前已知的最有效的蛋白质变性剂[41]。它们的性能优于过去大量应用的蛋白质变性剂——尿素。其应用范围越来越广，用量逐年增加，主要用于蛋白质和酶的分离，尤其是基因工程对微生物的改良。一种微生物的基因结构变换成功之后，微生物细胞就开始产生所想要的蛋白质，这时它以一种特殊细胞层的形式累积在被称为包结物内。对这种蛋白质的分离，首先必须使其从包结物中释放出，并从其它细胞组分中分离开来。

为此，过去每分离1mol蛋白质一般要用6～9mol尿素，但是如用胍盐，特别是具有独特优点的盐酸胍，只需2～6mol。因为盐酸胍有助于蛋白质较少失活[42]。再加上其使用浓度比尿素低，因此可以用简单的稀释法把它从蛋白质中除去[43]。应用胍盐通常蛋白质的产率比使用尿素要高。

在提取和纯化生物活性的RNA方面，由于它强有力的变性性质而占居重要地位[44,45]。硫氰酸胍常常与苯酚合用或代替苯酚用于提取RNA[46]。由于上述优点，胍盐在分离干扰素[42,47]、白细胞介质素[48]、血液因子组织型纤维溶酶原激活剂（TPA）和尿激酶等物质中特别引人注意。

9.6. 其它用途

碳酸胍用作氨基树脂的pH调节剂，抗氧剂、稳定剂。在德国，由于其价格比较便宜，大量用作水泥薄浆剂[49]。

磷酸胍具有防止铁腐蚀的优点，被用作防锈剂。

胍的芳基衍生物，如对称的二苯胍和二邻甲苯胍是优良的橡胶硫化促进剂[50]。

胍盐还是固体燃料的低温气体发生剂[51]。

碳酸胍作为一种无毒易溶性的组分，用作护发膏（霜）等化妆品。

胍盐还可用于生产胍皂，它是一种很有效的干洗剂[52]。

氨基胍和取代氨基胍是生产用于蚕丝和羊毛的许多染料的中间体。由于它的特殊性质，也可用作还原剂。

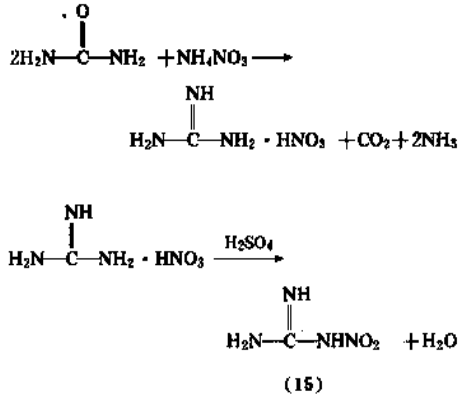
10. 衍生物

10.1. 硝基胍[53～56]

硝基胍[556-88-7]（15），$CH_4N_4O_2$，分子量104.07。熔点234～239℃，无色针状结晶，100℃时在水中的溶解度为7.6%，溶于硫酸和碱溶液，微溶于醇、醚和丙酮，其碱性很弱，只有同强酸才能生成盐。

由硝酸胍经浓硫酸、浓硝酸或硝酸-硫酸混合硝化制得硝基胍。产率一般可达90%左右。中国科学院上海有机化学研究所在60年代中期，曾对由尿素-硝酸铵两步法制备硝基胍进行过广泛深入的研究，并完成了年产100 t规模的硝基胍试验车间的设计、建设和生产。为化学工业部第六设计院设计年产300 t的生产装置提供了可靠的工艺资料。

反应式如下：



(15)

工艺流程如图5所示。

将相当于硝酸胍化学计算量98%的工业硫酸真空吸入反应锅中，反应锅夹套用冷液循环。当硫酸冷至15℃左右，开动螺旋进料器，慢慢加入计算量的硝酸胍。在15～20℃反应，加料完毕后，在30～35℃下搅拌反应0.5h，然后用真空将硝化产物吸入盛有计算量的冰水中，过滤即得粗品硝基胍。冷水洗涤，产品纯度可达98%，产率为92%。

硝基胍主要用作混合炸药和单体炸药，以装填各类炮弹和炸弹。也可用于采矿和爆炸成型等方面。以硝基胍为重要组分的三基发射药，可以降低火药的燃烧温度，减少炮筒烧蚀，延长火炮使用寿命。其次，它可还原制

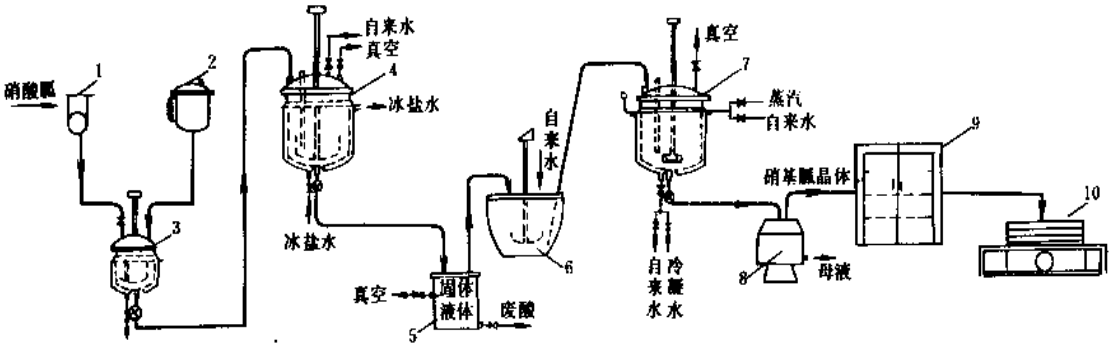
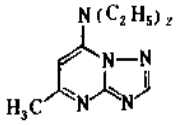


图 5 硝基胍生产流程图

1—螺旋加料器；2—硫酸高位槽；3—硝化锅；4—稀释锅；5—过滤槽；6—打浆罐；7—结晶锅；8—离心机；9—烘房；10—振动筛

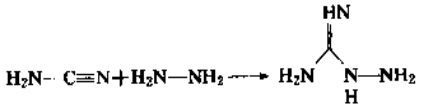
得氨基胍，用于合成心绞痛药物乐可安[2] (Rocornalum) (16) 等。但这条路线没有工业价值。



(16)

10.2. 氨基胍、双氨胍和三氨胍[57~62]

氨基胍 [79-17-4] (17)，CH_6N，分子量 74.09。它是碱，能与无机酸或有机酸生成盐[57]。溶于水和乙醇，不溶于乙醚。它可以由氰化钙与硫酸肼作用而得。游离的氨基胍很不稳定。因此一般都把它制成各种盐。最常见的是其碳酸盐。氨基胍碳酸盐室温下在水中的溶解度小于 0.5%，氨基氰和肼的水溶液反应，也可制得氨基胍。

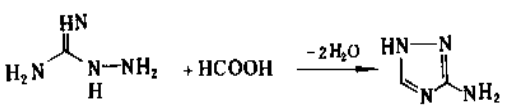


(17)

制造氨基胍的过程可看作硝基胍的还原，但没有工业化意义。氨基胍的乙酸盐，可以用锌粉和乙酸在 5～15℃下还原硝基胍来制得。

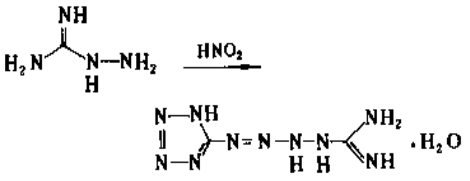
氨基胍能够起到肼和胍的衍生物双重作用。它特别适合于合成各种含氮杂环化合物，如吡唑、1,2,4-三唑、噻二唑、四唑、嘧啶、1,2,4-三嗪和四嗪[60]等。

氨基胍与甲酸环化生成3-氨基-1,2,4-三唑，它是



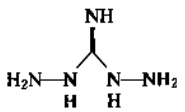
一种重要的除草剂。同许多非选择性除草剂有协同效应。它还可用来合成红色和黄色活性三唑染料。如 C. I. 碱性红 22 和 C. I. 碱性黄 25，用于聚丙烯纤维的染色。它还是合成呋喃三嗪等药物的重要中间体。

氨基胍同亚硝酸水溶液反应生成四唑，它是雷管的组成部分，对冲击和热都很敏感。



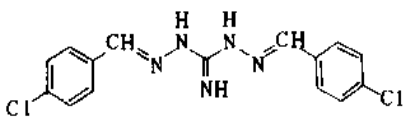
氨基胍的衍生物及其盐可用作聚氯乙烯的稳定剂、阻燃剂和纺织品助剂。

双氨胍 [4364-78-7] (18)，CH_7N_5，分子量 89.10。熔点 170～176℃。曾因缺少简便的方法合成出较纯的双氨胍而阻碍了它的发展。将肼与氯化氰以 2∶1 的摩尔比进行反应，可制得其盐酸盐。如果反应在饱和氯化钠水溶液中进行，可以避免副产物的生成。产率可达 71%[53]。



(18)

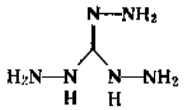
双氨胍可用以制备双氯苄氨胍，它的盐酸盐是家禽的抑球虫剂。其商品名叫罗贝胍 (Robenidine) (19)。



(19)

三氨胍 [2203-24-9] (20)，CH_8N_6，分子量 104.11。

由相应的胍盐和肼在水溶液或乙醇中加热进行肼解作用制得其盐，再用氢氧化钠处理，即可释放出游离的三氨基胍碱。可用二甲基甲酰胺进行重结晶。三氨胍的硝酸盐是很有效的炸药[64]。它也是很有用的推进剂组分。

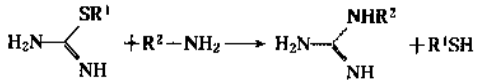


(20)

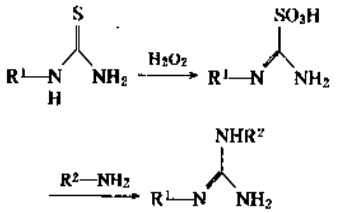
10.3. 有机胍

许多有机胍的衍生物的制备方法在文献 [65] 中已作了详细阐述。有机胍盐最常用的工业合成方法是将氨基氰和氨、多胺、肼或羟氨进行加成反应。所用的氨基氰可以是50%的水溶液，也可以是结晶形式。它可以由氨与氯化氰反应得到。

S-烷基异硫脲同氨的反应这个经典的制备胍的方法有许多用途。此法也适合制备环状化合物。然而，要除去副产物烷基硫醇是它的一个缺点。

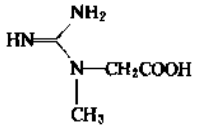


二取代或三取代胍还可用硫脲和亲质子的胺类进行氧化反应制得[66]。



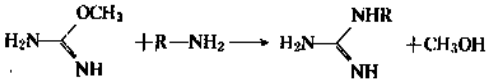
10.3.1. 烷基胍

单取代和 *N*,*N*-二取代烷基胍，包括羧酸胍如肌酸 (creatine) (21)，是用氨基氰和相应的氨或氨基酸反应制得，并已工业化。



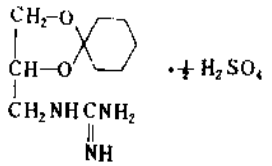
(21)

为了简便地对伯胺和氨基酸咪基化，用商品规格的 *O*-甲基异脲硫酸盐来代替 *S*-甲基异硫脲硫酸盐进行反应时，就没有甲硫醇的生成。例如硫酸甲基胍和硫酸乙基胍，可以分别用甲胺和乙胺在 *O*-甲基异脲硫酸盐的水溶液中，50℃下定量地反应而得到。

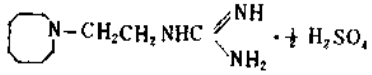


由于立体化学方面的原因，*O*-甲基异脲盐优先与伯胺反应。它特别适合于具有端胺基的多胺进行选择性咪基化。*O*-甲基异脲硫酸盐是一种简便的咪基化试剂，并已在工业上用于合成杂环化合物，例如苯并咪唑类驱虫药和抗生素。

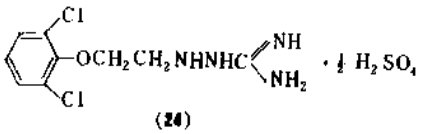
结构与溴苄乙铵很相似的胍基衍生物，具有明显的降血压活性，但其降压机理却不同于胍乙啶。它可抑制去甲肾上腺素的释放，而胍乙啶则为阻滞去甲肾上腺素的贮存。与胍乙啶 (22) 结构相似的降压药还有胍生 (23)、胍氯酚 (24) 和胍缩酮 (25) 等。由于氯苄乙铵胍 (26) 在胃肠道内吸收不规则，故合成了一系列芳杂环胍类衍生物，如 (27)、(28) 等。



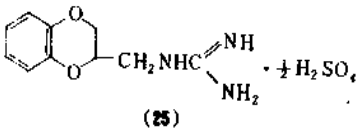
(22)



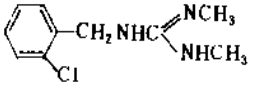
(23)



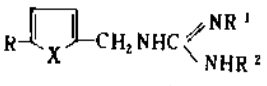
(24)



(25)



(26)



(27)

27-1：R=R^1=R^2=H，X=S

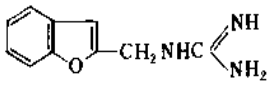
27-2：R=H，R^1=R^2=CH_3，X=S

27-3：R=CH_3；R^1=R^2=H，X=S

27-4：R=R^1=R^2=CH_3，X=S

27-5：R=R^1=R^2=H，X=O

27-6：R=CH_3，X=O



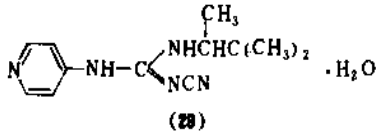
(28)

动物试验结果表明，胍类化合物的降压作用比相应的季铵化合物强。呋喃胍类比噻吩胍类作用弱。苯骈呋喃胍类降压作用最强，同时反复用药后不易产生快速耐受性，且无拟交感胺的升压现象。胍类衍生物分别由相应伯胺与甲基异硫脲或 *N*,*N*′-二甲基异硫脲反应而得[67]。

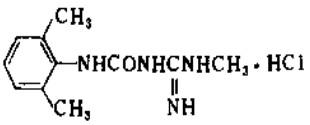
吡那地尔 (pinacidil) (29)，是新近上市的一种治疗高血压的新药，属于外周血管扩张药，但没有其它血管扩张药如肼酞嗪的细胞机理。它似乎是使钾通道开放，从而使膜电位转变为钾平衡电位而引起动脉平滑肌松弛。通过钾通道开放而超极化是血管扩张药的新机理。

盐酸利达脒 (lidamidium hydrochloride) (30)，动物试验表明，它作用于外周 α_2 肾上腺素能受体，为 α_2 肾上腺素能激动药。同时它能抑制肠道液体与电解质的分泌，并增加肠道对它的吸收。主要用于治疗大肠炎、节段性回肠炎及肠炎和胃肠道运动障阻或癌症所致腹泻疾病。

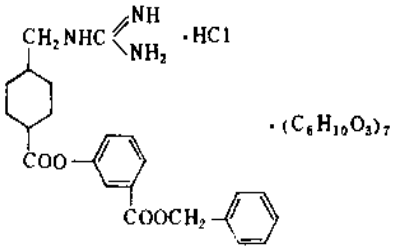
盐酸苄奈克酯 β-环糊精包合物 (benexate hydrochloride β-cydodextrin clathrate) (31)，是一种防御机理增强型胃溃疡治疗新药，它直接作用于胃粘膜，能增加胃粘膜血流量和防御能力，具有广谱抗溃疡作用[68]。



(29)



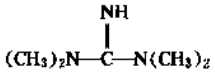
(30)



(31)

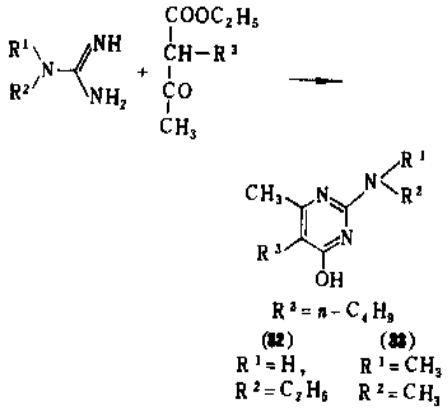
(1) 胍碱　游离的烷基胍是比取代胍更稳定的强碱。

N,*N*,*N*′,*N*′-四甲基胍 (TMG) [80-70-6]，$C_5H_{13}N_3$，分子量115.18。是一个稳定得异乎寻常的强碱。pK_a 13.6 (25℃)，它有一个游离的亚胺基团，是无色或淡黄色液体，能与水和一般的溶剂混合，密度为 0.92g/cm³ (25℃)，沸点160℃，蒸气压 30kPa (25℃)，由氯化氰与二甲胺按 1∶2 的摩尔比反应制得。TMG 用作聚氨基甲酸乙酯泡沫催化剂、彩色胶卷颜料的制备和甾体化合物的合成。



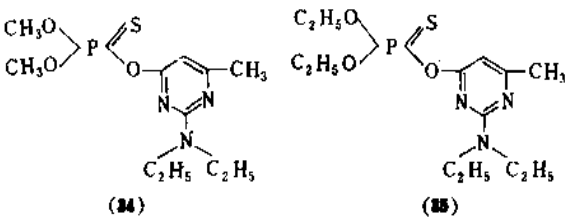
没有稀释的 *N*,*N*,*N*′,*N*′-四甲基胍对眼睛、皮肤和粘膜都有强烈的刺激作用，LD_{50}约为 850mg/kg (小白鼠口服)。

(2) 在合成化学中作为结构单元的短链烷基胍　某些取代或 *N*,*N*′-取代胍的衍生物，可作为制备植物保护剂的中间体。用烷基胍与 1,3-二官能的 C_3 片段缩合能够制得嘧啶。烷基胍与 2-烷基乙酰乙酯环化，可以制得具有杀菌作用的 5-烷基-2-烷胺基-4-羟基-6-甲基嘧啶。由 ICI 泛美公司 (ICI Americas Inc.) 开发的乙菌定 (ethirimol) [23947-60-6] (32) 和甲菌定 (dimethirimol) [5221-53-4] (33) 属于这类化合物。

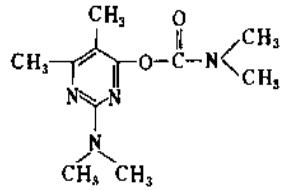


(32)　(33)

N,*N*-二乙基胍[18240-93-2]和 *N*,*N*-二甲基胍作为 N—C—N 的结构单元用于杀虫剂嘧啶类化合物的合成。ICI 泛美公司开发了安定磷 (pirimiphos-methyl) [29232-93-7] (34)，乙基安定磷 (pirimiphos-ethyl) [23505-41-1] (35) 和抗蚜威 (pitimicarb) [23103-98-2] (36)。安定磷已被证明是特别有效的控制仓库害虫的杀虫剂。



(34)　(35)



(36)

(3) 生物活性的胍基化合物　长链的烷基胍和多胍，因为具有杀菌和抗菌作用，作为农业杀菌剂和消毒剂及工业生物杀伤剂的抗微生物剂，具有重要的经济意义[69,70]。

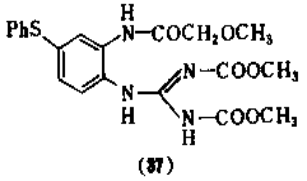
十二烷基胍盐酸盐[2439-10-3]，最初用于控制苹果和梨的痂，显示出预防和治疗的双重效力。它也是一种抑菌剂。十二烷基胍的衍生物，是有效的生物杀伤剂，用于控制工业冷却装置中的微生物生长。石油工业的缓蚀剂180，是广谱型的微生物杀伤剂，它就是以烷基胍盐为基础的。用于消毒、卫生、防腐和控制脱硫弧菌的腐蚀[70]。

脂肪族二胺或多胺通过咪化制得的双胍盐，可用作植物种子浸渍剂；它也是木材防腐的重要组分。1,1'-(亚胺基-1,8-亚辛基)二胍三乙酸盐[57520-17-9]是一种新的广谱型接触性杀菌剂。这个产品首先在日本用于控制水果树（如柑桔）的致病菌。在西欧用于冬小麦的叶斑病，具有很好的防治效果[71]。

10.3.2. 芳基胍

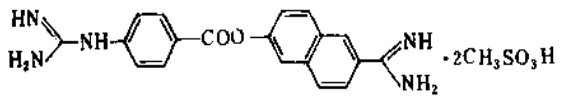
(1) 单芳基胍　单芳基胍可用芳胺的盐酸盐与氨基氰的水溶液一道加热来制备。芳香族-脂肪族取代的胍有几种制备方法[67]。许多芳基胍化合物用作杀菌剂和除草剂。例如 *N'*-(3-氯苯基)*N*,*N*－二甲胍曾被用作粉末状物质的防霉剂，但是其经济意义不大。

含有2-胍基-*N*-酰苯胺基团的化合物，具有驱虫作用。如苯硫氨酯 (37)，它是一种有效的广谱型驱虫药，用于治疗家禽线虫传染病。



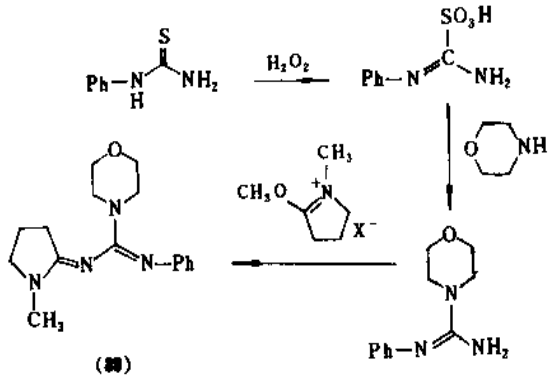
(37)

甲磺酸萘莫司他 (nafamostat mesilate) (38)，对多种蛋白酶有很强的选择性抑制作用，是一种治疗胰腺炎的新药，临床治疗效果良好[66]。



(38)

胍的衍生物利诺格列 (linogliride) 富马酸盐 (1∶1) [78782-47-5] (39) 是一种新的口服抗糖尿病药物。它可以由 Maryanoff 法制得[68]。

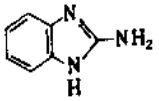


(39)

(2) 二芳基胍　*N*,*N'*-二苯胍 (DPG) 和 *N*,*N'*-二邻甲苯胍 (DOTG) 是广泛使用的橡胶硫化促进剂，由于其活性较低，单独使用的场合不多，但如果与其它促进剂如噻唑类、亚磺酰胺类、秋兰姆类和二硫代氨基甲酸盐等联合使用时，它是非常重要的助促进剂。最常见的是二芳基胍与巯基促进剂联合使用，由于它能增加交联度和提高硫化速率，因而可以得到高拉伸应力和拉伸弹性的产品。

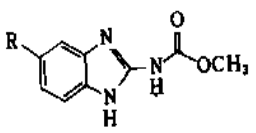
DPG 和 DOTG 可以用氯化氰同苯胺或邻甲苯胺以1∶2的摩尔比反应制得。或者用二硫化碳与苯胺或邻甲苯胺先缩合制得二苯基硫脲或二邻甲苯基硫脲，再同氧化铅或硫酸铅在氨水或液氨存在下脱硫即可制得。

(3) 环状胍衍生物　*N*,*N'*-邻亚苯基胍又称二氨基苯并咪唑(40)，$C_7H_7N_3$，分子量133.15，熔点231～232℃(分解)。它是由邻苯二胺和氯化氰或氨基氰通过环化得到。它是这类有重要经济意义的许多化合物的母体。2-氨基苯并咪唑的详细情况可参阅 Rastogi 的综述文章[72]。



(40)

2-甲氧基羰基苯并咪唑具有生物活性。农药多菌灵 (carbendazim) (41) 和苯菌灵 (benomyl)，就是其中的代表性化合物。苯菌灵可由多菌灵与正丁基异氰酸盐反应制得。它是重要的内吸性杀菌剂。



(41)

① R＝H　多菌灵 (carbendazim) [10605-21-7]

② R=C_3H_7S 阿苯达唑 (albendazole) [54965-21-8]

③ R=C_6H_5S 芬苯达唑 (fenbendazole) [43210-67-9]

④ R=4-FC_6H_4CO 氟苯达唑 (flubendazole) [31430-15-6]

⑤ R=C_6H_5CO 甲苯达唑 (mebendazole) [31431-39-7]

⑥ R=C_6H_5SO 奥芬达唑 (oxfendazole) [53716-50-0]

⑦ R=C_3H_7O 奥苯达唑 (oxibendazole) [20559-55-1]

⑧ R=C_4H_9 帕苯达唑 (parbendazole) [14255-87-9]

上述化合物②~⑧应用在人及兽医药物方面，是一类有效的驱虫剂。

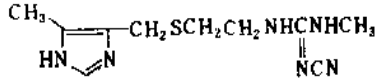
阿苯达唑和甲苯达唑作为驱肠虫药应用于人，对蛔虫、蛲虫、钩虫、鞭虫及绦虫都有效。取代的2-甲氧基羰基苯并咪唑，可以通过相应的邻苯二胺衍生物与*N*-甲氧基羰基-*S*-甲基异硫脲或*N*-甲氧基羰基-*O*-甲基异脲咪化成环来制备。

10.4. 氰基胍

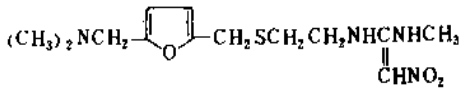
氰基脲 $(NH_2)_2C{=}N{-}CN$ 又称双氰胺，通常以非常稳定的联氨形式存在。在它的分子中C≡N基团同C=N基团是共轭的。

含有一个游离胺基的*N*-取代氰基胍，很容易通过二氰胺钠同脂肪族或芳香族胺的盐酸盐，在乙醇或水中加热反应来制备[73,75]。*N*-取代的氰基胍，例如，1，6-亚己基二（双氰胺）[15894-70-9]，可用来制备具有重要经济价值的双胍。

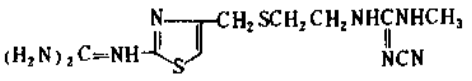
N，*N'*-取代的氰基胍，是用二甲硫基-*N*-氰亚胺碳酸盐 [$(CH_3S)_2{-}C{=}N{-}CN$] 经逐步胺解制得。如在上述胺解反应中，用二甲氧基-*N*-氰亚胺碳酸盐 [$(CH_3O)_2C{=}N{-}CN$]代替二甲硫基化合物，可以避免生成令人讨厌的甲硫醇。西咪替丁 (cimetidine) (42) 是具有重要经济价值和实用价值的*N*，*N'*-二取代双氰胺衍生物。它是H_2受体阻断剂[65]。临床实践证明，它是高效抗胃酸分泌药物，用于治疗十二指肠溃疡和胃溃疡。迄今已被许多国家所采用[74]。中国已大批生产并用于临床。它的出现为寻找新的高效低毒的H_2受体阻断剂开辟了一个新途径。近几年又涌现出一批新药，如雷尼替丁 (Ranitidine) (43)、硫替丁 (Tiotidine) (44)、奥沙美替丁 (Oxametidine) (45) 以及依汀替丁 (Etinitidine) (46) 等。



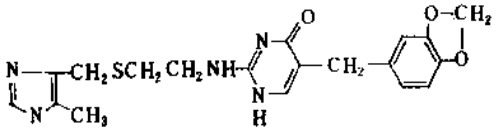
(42)



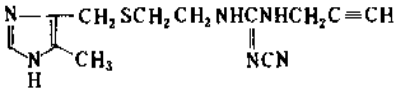
(43)



(44)



(45)

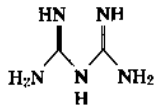


(46)

其中雷尼替丁已用于临床[76]。无论口服或静脉注射，其作用均比西咪替丁约强4~5倍。口服吸收迅速，生物利用度约为50%。消除半衰期约110min，对心律、血压、心电图、血液学、临床化学、尿检查均无影响。更有意义的是它无刺激催乳素的作用。据报道，它对十二指肠溃疡的有效率为70%[77]。

10.5. 双胍及其衍生物[78~80]

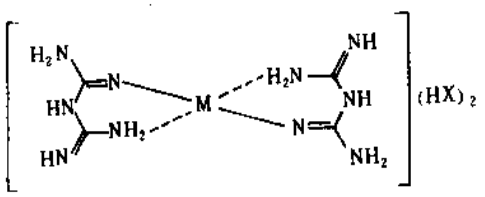
双胍 [56-03-1] (47)，$C_2H_7N_5$，分子量101.11。



(47)

熔点130℃，加热至140℃时剧烈分解。它是中等强度的碱，pK_b2.9；易溶于水和乙醇，不溶于乙醚、苯和氯仿，在水溶液中的游离碱逐步分解。双胍能和大多数的酸生成稳定的盐。

它分子中亚氨基团上的氢原子，能够被过渡金属置换而生成有色的螯形配位化合物[78,79]。



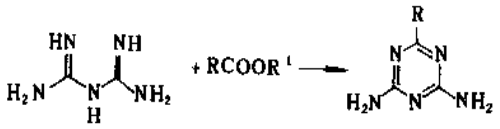
M：双价金属原子；

HX：单价的酸

双胍的制备方法可以参考Ray和Kurzer的综述文

章[79,80]。双胍盐可以通过熔融的双氰胺与铵盐反应制备。二[双胍-铜(Ⅱ)]硫酸盐，$[Cu(C_2H_7N_5)_2]SO_4$是将双氰胺和铜硫酸铜的氨溶液，在加压容器中，于90～110℃加热反应制备。通过它与10%的热硫酸或盐酸分解，转变为双胍硫酸盐或二双胍硫酸盐$2C_2H_7N_5 \cdot H_2SO_4$[81,82]。

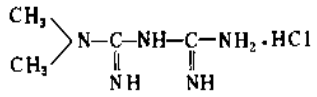
双胍可用于制备6-取代-2,4-二氨基-1,3,5-三唑[80]。双胍同酯生成三聚氰二胺的反应被醇钠所催化。



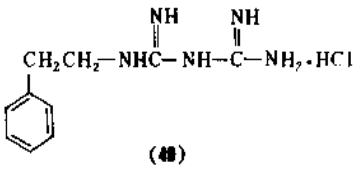
10.5.1. *N*-1位取代的双胍

在*N*-1位取代的双胍以盐酸盐的形式存在，它是由双氰胺与脂肪族或芳香族胺的盐酸盐在水中或高沸点醇中或2-乙氧基乙醇中加热制得。

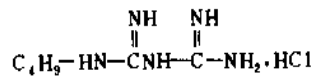
N-1位取代的双胍衍生物甲福明(metformin)(**48**)；苯乙福明(phenformin)(**49**)；丁福明(buformin)(**50**)等具有降低血糖的作用。但是目前仅在局部范围内限制使用。



(**48**)

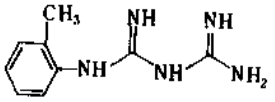


(**49**)



(**50**)

邻甲苯基双胍(OTBG)[93-69-6](**51**)，$C_9H_{13}N_5$，分子量191.23。熔点144℃，用作硫化促进剂。其制备方法与二苯胍相同。它的重要用途之一，是用于制造与食品和饮水有关的消费品。它也是具有中等活性的熟化剂。对光泽度要求很高的环氧树脂粉末涂料的颜色具有稳定作用。



(**51**)

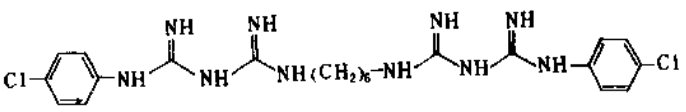
10.5.2. *N*-1和*N*-5位取代的双胍

这类化合物是由胺和双氰胺进行加成反应制得。用脂肪族氨基胍与芳香族胺的盐酸盐一道加热，是制备*N*-1烷基和*N*-5芳基双胍的一个特别方便的制备方法[73,74]。抗疟药物氯胍盐酸盐是由异丙基双胍与4-氯苯胺盐酸盐在沸水中加热反应制得[73]。

氯己定(洗必泰)(chlorhexidine)[55-56-1]，又称1,6-二[4-氯苯基双胍]己烷(**52**)，$C_{22}H_3Cl_2N_{10}$，分子量505.45，熔点134℃，是广泛使用的消毒剂。它是由1,6-亚己基二(双氰胺)和4-氯苯胺盐酸盐反应而得[73]。洗必泰杀虫消毒剂是以它的二盐酸盐、二醋酸盐或二葡糖酸盐的形式来使用的。常用于皮肤和手的消毒，或添加到牙膏、脱臭剂、防汗剂、雪花膏等化妆品中作防腐剂。也用于防裂油、眼药水、绷带等药物产品的活性物质，和漱口水中的防腐剂[70]。

多亚己基双胍盐酸盐是一种活性物质，用作工业广谱杀菌剂。是由ICI泛美公司开发的杀菌剂。其最重要的用途是用于医院的表面消毒以及食品和酒精饮料工业。也用于切削油、化妆品清净剂等有机产品水溶液的防腐剂[70]。

聚合的双胍盐酸盐，具有广泛的抗微生物作用。毒性很低且皮肤的耐药性很好，是化妆品配方中最常用的防腐剂。ICI泛美公司生产的这类产品，以Arlagard E[70170-61-5]和Cosmocil CQ[91403-50-8]两种商品名投放市场。



(**52**)

参考文献

[1] Strecker, C. A., *Compt. Rend.*, **52**, 1210(1861).

[2] 上海医药工业研究院技术情报站编,《有机药物合成手册》,504页,1976年(内部发行)。

[3] "Kirk-Othmer", 1st ed., vol. 7, pp. 324~328, 1947; 2nd ed., vol. 10, pp. 734~740, 1966; 3rd ed., vol. Suppl., pp. 514~521, 1984.

[4] Pauling, L., "The Nature of the Chemical Bond", 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.

[5] "Aero Guanidine Hydrochloride", American Cyanamid Company, New York, 1960.

[6] "Ullmanns Encyklpädie der technischen Chemie", 3., Aufl., Bd. 8, S. 328, 1957; 4., Aufl., Bd. 12, S. 411, 1976; "Ullmann", 5th ed., vol. A12, p. 545, 1989.

[7] Paden, J. H., Martin, K. C., Swain, R. C., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 952(1947)。

[8] 秦元生,火炸药,1,45(1983)。

[9] 化学工业部科学技术情报研究所编,《化工产品手册·有机化工原料》,上册,560~562页,化学工业出版社,北京,1985年。

[10] 上海市化轻公司第二化工供应部编,《化工产品应用手册·有机化工原料》,368页,上海市科学技术出版社,上海,1988年。

[11] Desseigne, G., Audiffren, A., *Mem. Poudres*, **35**, 15~38 (1953).

[12] DE-OS 1593472(1966), Michaud, H., Prietzel, H. (Südd, kalkstickstoffwerke).

[13] US 2949484(1957), Mackay, J. S. (Pittsburgh Coke & Chem. Co.).

[14] DE-OS 2234732(1974), Wegleither, K. H., Hatzle, J. H., Sylpra, R., Weinrotter, F.; DE-OS 2435167(1976), Weinrotter, F., Schmidt, A., Weglettner, K., Garber, A., Hatzl, J. H. (Lentia GmbH).

[15] "Beilstein", 3, H, S. 82, 1921; E I, S. 39, 1929; E II, S. 69, 1942; E III, S. 154, 1961; E IV, S. 148, 1977.

[16] "Gmelin", No. 14, DI, pp. 466~475, 1971.

[17] SKW-Trostberg, Trostberg, FRG, "Produktstudie Guanidinsalze" and "Guanidine Salts", 1976.

[18] Desseigne, G., *Bull. Soc. Chem. Fr.*, 1193~1194(1955).

[19] US 3475375(1969), Yates, P. C. (Du Pont).

[20] DE-OS 1922043(1970), Ruf, E. (Goldschmidt).

[21] Sax, N. I., "Dangerous Properties of Industrial Materials", 5th ed., p. 710, Van Bostrand-Reingold, 1979.

[22] Morgan, F. W., Mullen, L., Korte, D. W., Government Report Annonnce ment Index US 86(1986)(15), Abstract No. 633, 219; No. 633, 223; *CA*, **106**, 62436, 45362, 115112(1987).

[23] 上海化工局科技情报研究所,上海市化工局供销处编,《上海市化工产品目录》,第3分册,上海,1984年。

[24] 中华人民共和国交通部,《危险货物运输规则》,人民交通出版社,北京,1971年。

[25] 原正平、王汝龙主编,《化工产品手册·药物》,化学工业出版社,北京,1987年。

[26] US 2233569(1941), Winnek, P. S. (American Cyanamid).

[27] US 2407966(1946), Sprague, J. M. (Sharp & Dohme).

[28] US 2576939(1951), Hitchings, G. H., Russell, P. B., Faico, E. A. (Burroughs Wellcome).

[29] US 2909522(1959), Hitchibgs, G. H., Roth, B. (Burroughs Wellcome).

[30] US 3081230(1963), Weinstock, J., Wiebelhaus, V. D. (Smith Kline & French).

[31] Seeger, D. R., Cosulich, D. B., Smith, J. M., Multquist, M. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1753~1758(1949).

[32] US 3002881(1961), McDonnell, V., Jackson, H. E. (Consolidated Mining and Smelting Co.).

[33] US 2745744(1956), Weidner, C. L., Dunlap, R. (Permacel Tape Corp.).

[34] DE-OS 2453167(1976), Haury, V. E. (Rockwell, I. C.).

[35] 精细化学品辞典编辑委员会编,禹茂章等译校,《精细化学品辞典》,化学工业出版社,北京,1989年。

[36] Byrde, R. J., Clifford, D. R., Woodcock, D., *Ann. Appl. Biol.*, **50**, 291(1962).

[37] US 3142615(1964), Wehner, D. C. (American Cyanamid Co.).

[38] US 2867562(1959), Lamb, G. (American Cyanamid Co.).

[39] *CA*, 641213(1962), Scanley, C. S. (American Cyanamid Co.).

[40] US 2906595(1959), Pelcak, E. J., Dornbush, A. C. (American Cyanamid Co.).

[41] Nozaki, Y., Tanford, C. J., *Biol. Chem.*, **245**, 1648~1672 (1970).

[42] US 4476049(1984), Kung, H. F. (Hoffmann-La Roche, Inc.).

[43] DE 3511011(1987), Obermeier, R. (Hoechst).

[44] Chirgwin, J. R., Przybyla, A. E., McDonale, R. J., Rutter, W. J., *Biogemistry*, **18**, 5294~5299(1979).

[45] Logemann, J., Schell, J., Willmitzer, L., *Anal. Biochem.*, **163**, 16~20(1987).

[46] Chomczynki, P., Sacchi, N., *Anal. Biochem.*, **163**, 156~159(1987).

[47] EP 150066(1985), Nara, K., Honda, S. (Takeda Chem. Ind.).

[48] EP 200986(1986), Gubler, U., Lomedico, P. T., Mizel, S. B. (Hoffman-La Roche & Co.).

[49] 化学工业部科学技术情报研究所编辑出版,《世界精细化工手册》,续编,北京,1986年。

[50] 合成材料助剂手册编写组编,《合成材料助剂手册》,1065~1069页,化学工业出版社,北京,1985年。

[51] JP 30395(1977), Shimizu, T. (Koa Kako K. K.).

[52] US 2988415 (1957), Chamberlain, R. J. (American Cyanamid Co.).
[53] 中国科学院上海有机化学研究所编著,《硝基胍炸药》,上海科学技术情报研究所,上海,1972年。
[54] Urbanski, T. (ed.), "Chemistry and Technology of Explosives", vol. 3, pp. 22～33, Pergamon Press, Oxford, 1967.
[55] 同[54], vol. 4, pp. 365～367, 1984.
[56] Meyer, R., "Explosives", 3rd ed., pp. 243～245, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987.
[57] "Beilstein", 3, H, S. 117, 1921; EI, S. 57, 1929; EII, S. 95, 1942; EIII, S. 230, 1961; EIV, S. 236, 1977.
[58] Lieber, E., Smith, G. B. L., *Chem. Rev.*, **25**, 213～271 (1939).
[59] Kurzer, F., Godfrey, L. E. A. *Chem. Ind.* (London), 1584～1595(1962).
[60] Kurzer, F., Godfrey, L. E. A., *Angew. Chem.*, **75**, 1157～1175(1963).
[61] Koopman, H., *Chem. Weekbl.*, **53**, 97(1957).
[62] "Beilstein", 3, H, S, 122, 1921; E I, S. 57, 1929; EII, S. 97, 1942; EIII, S. 232, 1961; EIV, S. 241, 1977.
[63] US 2721217(1955), Peters, G. A, Kaiser, D. W. (American Cyanamid).
[64] Sauermilch, W., *Explosivstoffe*, **12**(9), 197(1964).
[65] 谢美华;宋怡生,药学学报,**17**(3),229～231(1982)。
[66] 国家医药管理局医药工业情报中心站、国际医药服务公司编,《世界药物指南》,上海医科大学出版社,上海,1990年。
[67] "Houben-Wevl Methods der organischen Chemie", E Müller 4 Aufl., S. 608～624, 1952.
[68] Maryanoff, C. A., Stanzione, R. C., Plampin, J. N., *Phosphorus Sulfur*, **27**, 221(1986); Miller, A. E, Biscgoff, J. J., *Synthesis*, 9, 777(1986).
[69] Hudson, H. R., Ojo, A. O., Pianka, M., *Int. Pest Control*, **28**(9), 148～155(1986).
[70] Walhäuber, K. H., "Praxis der Sterilisation-Desinfektion-Konservierung-Keintidentifizierung. Betriebshygiene", 4., Aufl., S. 558～564, Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1988.
[71] Masui, M., Yoshioka, N., Harris, R. I., Roos, H., Coenier. A., "Proceeding British Crop Protection Conference Pests Discourse", vol. 1, p. 63, 1986.
[72] Rastogi, R., Sharma, S., *Synthesis*, **11**, 861～882(1983).
[73] Curd, F. H. S., Hendry. H., Kenny, T. S., Mur-ray, A. G., Rose, F. L., *J. Chem. Soc.*, 1630(1948).
[74] 孙宗实,药学通报,**17**(6),19(1982)。
[75] Rembarz, G., Brandner, H., Finger, H., *J. Prakt. Chem.*, **26**, 314(1964).
[76] 房木　莫之等,急救医学,1,1549(1980)。
[77] Henry, D. A. et al., *BMJ*, **2**, 775(1980).
[78] "Beilstein", 3, H, S. 93, 1921; E I, S. 44, 1929; EII, S. 76, 1942; EIII, S. 171, 1961; EIV, S. 162, 1977.
[79] Ray, P., *Chem. Rev.*, **61**, 313～359(1961).
[80] Kurzer, F., Pitchfork, E. D., *Fortschr. Chem. Forsch.*, **10**(3), 375～472(1968).
[81] Rackmann, K., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **376**(163), 170 (1910).
[82] Karipedes, D., Fernelius, W. C., *Inorg. Synth.*, **7**, 56(1963).

guatang

寡　糖　Oligosaccharides　见碳水化合物。

guanmi

冠　醚　Crown Ethers　见螯合剂;醚。

guandao xitong ji changshuguandao

管道系统及长输管道　Piping Systems and Pipelines

郑茂鼎　化学工业部化工设计院

1. **管材及管件** …… 146
1.1. 管材的类别 …… 146
1.2. 管材的选用 …… 146
1.2.1. 耐蚀性 …… 146
1.2.2. 材料的性能及使用温度 …… 147
1.2.3. 经济方面的考虑 …… 148
1.3. 常用管件 …… 148
1.3.1. 管件的连接结构型式 …… 148
1.3.2. 公称压力及公称直径 …… 148
1.3.3. 管道系统中常用的管件 …… 149
2. **阀门** …… 150
2.1. 常用阀门的类型 …… 150
2.2. 常用阀门的结构及使用要求 …… 150
2.2.1. 切断阀 …… 150
2.2.2. 调节流量的阀 …… 151
2.2.3. 单向流动的阀 …… 152
2.3. 特殊用途的阀 …… 153
2.3.1. 安全阀 …… 153
2.3.2. 减压阀 …… 154
2.3.3. 蒸汽疏水阀 …… 154
2.3.4. 膜式控制阀 …… 156
2.4. 控制阀的流通能力 …… 157
3. **管径的决定** …… 157
3.1. 根据系统压力降决定管径 …… 157
3.2. 流速的要求 …… 158
3.2.1. 特殊要求的流速 …… 158
3.2.2. 声速校核 …… 158
3.2.3. 推荐流速与常规流速 …… 158
3.3. 根据管道布置考虑管径 …… 158
3.4. 管道压力降计算 …… 159
3.4.1. 单相流压力降计算 …… 159
3.4.2. 气液两相流压力降计算 …… 162
4. **管子壁厚** …… 164
4.1. 管壁厚计算（受内压） …… 164
4.1.1. 管壁厚小于 $D/6$ 的管子 …… 164
4.1.2. 厚壁管的计算 …… 165
4.2. 管壁厚系列 …… 166
4.2.1. 中国的管壁厚系列 …… 166
4.2.2. 美国标准的管壁厚系列 …… 166
4.3. 腐蚀裕量 …… 166
5. **管道系统的柔性** …… 166
5.1. 管道的热胀补偿 …… 168
5.1.1. 管道自然补偿 …… 168
5.1.2. 减小热膨胀影响的途径 …… 168
5.1.3. 补偿器（膨胀节）的类型及应用 …… 169
5.2. 柔性计算 …… 171
5.2.1. 简易判断法 …… 171
5.2.2. 计算机计算 …… 172
5.2.3. 柔性分析的概念 …… 173
5.2.4. 设备管口力和力矩的限制 …… 175
6. **管道支架** …… 175
6.1. 管道支架的类型 …… 175
6.1.1. 滑动架及刚性吊架 …… 175
6.1.2. 弹簧架 …… 175
6.1.3. 滚动支架 …… 176
6.1.4. 固定架 …… 177
6.1.5. 限位架及特殊架 …… 177
6.2. 管架预制件 …… 177
6.3. 管架设计应注意的问题 …… 178
6.4. 管支架的最大间距 …… 178
7. **管道的保温（冷）、隔声及涂漆** …… 179
7.1. 管道的隔热及隔声 …… 179
7.2. 管道涂漆 …… 179
8. **管道系统的安全** …… 179
8.1. 超压保护 …… 179
8.2. 水锤的影响 …… 179
8.2.1. 在弹性管道内水锤计算 …… 179
8.2.2. 水锤表算法 …… 180
8.3. 避免管道振动 …… 180
8.3.1. 有压力脉动的管道 …… 180
8.3.2. 减压后的两相流管道 …… 181
8.3.3. 水阻 …… 181

8.3.4. 放空管道…… 181
8.3.5. 管道振动的允许值…… 181
8.4. 防火防爆…… 182
8.4.1. 管道布置中的防火防爆要求…… 182
8.4.2. 防静电…… 182
8.4.3. 工艺流程中对安全的考虑…… 182
8.5. 管系安全生产的其它要求…… 182
8.5.1. 伴热防冻…… 182
8.5.2. 防堵塞…… 182
8.5.3. 薄弱管件、附件的运行监督…… 183
8.5.4. 基础沉降对管道的影响…… 183
9. **长输管道**…… 183
9.1. 长输管道的设计要求…… 183
9.2. 油气管道…… 183
9.3. 化学品管道…… 183
9.3.1. 氨管道…… 183
9.3.2. 二氧化碳管道…… 184
9.3.3. 氯管道…… 184
9.4. 浆液管及水力输送的管道…… 184
参考文献…… 184

任何一座化工厂或几个化工容器组成的小成套设备内都离不开管道。大型的化工装置中除了显目的高大设备、建构筑物之外，层层叠叠纵横交错的各种管道，起着输送各种物料的作用，是与设备密切联系的重要组成部分。

管道的复杂程度与装置的生产方法及流程特点有关，按照化工产品的特点与分区布置的情况分为：装置内部管道、装置外部管道（简称外管）、长输管道、贮运管道等。按照在流程中的作用或所输送物料的不同，装置内、外部管道又分为工艺管道及公用工程管道。如水、蒸汽、冷凝水、消防水、氮气及吹扫空气等属于公用工程管道。几种管道中，长输管道是流程最简单，总长度很长，而且是单纯地输送一种产品或原料的管道。装置内部管道往往是复杂的，物料品种也多，形成很多种管道系统，例如工艺气体系统、某种溶液系统、蒸汽及冷凝水系统、循环冷却水系统、氮气系统及仪表空气系统等等。

所谓管道系统，一般是指某种或某类物料管道，按流程设计的要求形成独立的或复杂的管网，并与有关的设备连接。有的管网形成循环系统，如循环冷却水或某些溶液系统。有的管道系统则与工艺物料管道连接。从更广的范围上看，管道系统包含的内容可以更多，如工艺管道系统及公用工程管道系统。

管道系统必须在安全和经济条件下输送物料，并控制流量。因此在设计上需要有关流体力学、机械及结构等方面的特殊知识，管道布置的知识，以及在建设材料应用、管材、管件选用方面的知识。

管道材料要适应操作温度、压力及耐流体的腐蚀。管径要适合输送流体的流量。管道中的阀门需满足开闭和控制的要求。整个系统必须满足机械及结构的要求。管壁厚度要能可靠地承受其压力和温度。管道支架的设计要能承受机械荷载。整个管道系统应有足够的柔性，使管子能适应由于开停车的温差所引起的热胀和冷缩。并依靠保温保冷材料使整个系统能够维持在所预期的温度下操作。

1. 管材及管件

1.1. 管材的类别

管材分为金属、非金属和衬里的金属管道三大类。常用的金属材料有灰铸铁、可锻铸铁、球墨铸铁、碳素钢、钼钢、铬钼钢、镍铬不锈钢、铝、铜、铅及钛等。常用的非金属有聚氯乙烯、环氧玻璃钢增强的聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、酚醛塑料、石墨、玻璃及橡胶等。常用的衬里管有碳钢衬橡胶、碳钢衬玻璃、碳钢衬耐火材料、碳钢衬四氟乙烯及碳钢衬聚氯乙烯或聚丙烯等。

1.2. 管材的选用

化学工业中管道材料繁多，选材问题非常重要，它关系到工厂的正常运行及使用寿命。选用材料的要求是：

(a) 耐腐蚀性能满足生产要求；

(b) 物理性能、机械性能满足设计要求；

(c) 经济效果好。

1.2.1. 耐蚀性

选材时耐腐蚀性是重要的因素之一。材料的化学成分对耐腐蚀性影响很大。选材时可根据工业生产中积累的经验，当无法判断拟选用的材料是否耐腐蚀时，就必须进行耐蚀试验才能确定，不能凭经验决定。通常在腐蚀手册中可查到有关介质与材料耐蚀的数据。一般对金属腐蚀率的评定见表1。

非金属不按腐蚀率评定，如塑料和橡胶，在使用中要控制以下指标[3]。

抗弯强度下降 <25%；

重量或尺寸变化 <5%；

硬度（洛氏）变化 <30%。

在管道中除了一般耐蚀要求外，还要注意防止晶间腐蚀和应力腐蚀破裂。例如碱（NaOH）溶液温度超过

55℃，浓度30%以上，在碳钢的焊缝区就有可能发生应力腐蚀破裂。如在600～650℃下进行热处理，就能提高耐蚀破裂性能。因此，在管道法兰的型式选择上，要采用能进行局部（焊缝处）热处理的对焊法兰，不可采用滑套的平法兰。再举一个例子，说明材料化学成分有很大影响，例如含碳量高的18-8不锈钢，加热到450～850℃就会出现晶间腐蚀倾向，这说明材料的化学成分有很大影响。为防止18-8不锈钢出现晶间腐蚀倾向，应用几种方法[4]：

(a) 用含碳量低于0.05%的钢；

(b) 钢中含钛（Ti）或铌（Nb）；

(c) 重新淬火。

采用含碳量低的不锈钢，避免碳析出与晶界附近的铬形成铬的碳化物，使晶界成为贫铬区。Ti和Nb是碳化物形成的元素，也可防止贫铬区的形成。

氯化物介质用一般18-8不锈钢是不耐蚀的，而采用奥氏体—铁素体双相钢可提高耐应力腐蚀的性能。详见文献［5，6］的介绍。

氢腐蚀的问题，世界上广泛使用Nelson曲线[7,8]，可查出碳钢、CrMo钢的使用界限。该曲线1970年更改过。氢腐蚀一般发生在温度250～600℃，压力1～73.5MPa的范围。200℃以下，碳钢也不会产生氢蚀。

生产操作中介质温度的波动也是选材时必须考虑的问题，有时介质温度波动仅10℃，但腐蚀速度却增加很快。如盐酸对铬镍钢的腐蚀就有这种情况[9]。

铝材不耐碱性物料，而碳钢耐浓硫酸但不耐稀硫酸。化工厂中酸碱性物料多，选材时应特别重视耐蚀性与物料浓度、温度的关系。

此外，在考虑耐蚀性方面，不仅要考虑选择材质，也要考虑其它的影响。例如管件的结构与腐蚀也有关系。在ANSI B31.3中有一条限制条件，就是容易产生缝隙腐蚀的物料，不能使用承插焊或螺纹的管件。

在高温下，奥氏体不锈钢与锌或铅材料接触时，对晶间侵蚀敏感，所以不锈钢不要与镀锌件（如镀锌铁丝等）接触。

表1　对金属腐蚀率的评定

腐蚀率 mm/a	评定	参考文献	腐蚀率 mm/a	评定	参考文献
<0.1	耐蚀	[1]	<0.05	优良耐蚀	[3]
≤1.0	可用		0.05～0.5	耐蚀	
>1.0	不适用		>0.5～1.5	较重腐蚀	
			>1.5	严重腐蚀，不能用	
<0.127	耐蚀	[2]			
0.127～1.27	可用				
>1.27	不适用				

1.2.2.　材料的性能及使用温度

选材要考虑材料的物理及机械性能满足设计要求，及便于施工焊接（含碳0.25%以上的碳钢，不利于焊接）。温度升高，材料的强度下降。各种管道用材料的许用应力详见ANSI B31.3附录及HGJ8规范。低温时钢材脆性增加。为保证有合格的冲击韧性，碳钢和铬钼钢等在－20℃（美国标准为－29℃）以下使用时，原材料及焊后需要做冲击韧性试验。选用材料也要重视惯用的最高温度，有的材料如钼钢在468℃以上，碳素钢在427℃以上长期使用有石墨化的倾向。温度影响到材料的耐蚀与强度，归结为安全与经济问题。很多文献提到的材料使用温度限往往不尽相同，这与所考虑的使用条件，例如压力的大小、介质、管道的重要程度、使用寿命及经济性等存在差别有关。因此，选用时需分析具体的使用条件。

在《ASME气体输送和分配管道系统》中规定塑料管道操作温度不得低于－28.89℃（－20℉），对热塑性塑料不得高于37.8℃（100℉），对加强热固性塑料不得高于65.6℃（150℉）。

表2列举了各类材料的极限使用温度，供选材参考。

表2　各类材料的使用温度

材料名称	使用温度，℃		备　注
	最低	最高	
普通碳钢	－20	300	
优质碳钢	－20	425	450℃[17]，435℃[10]
16Mn钢	－40	450	
碳钢铸件	－20	425[10]	450℃（阀类）
灰铸铁	－15	200	150℃（烃类）见ANSI B31.3；300℃①
可锻铸铁	－20	300	150℃（可燃流体）见ANSI B31.3
球墨铸铁	－20	350（阀类）	343℃（ANSI B31.3）
钼钢		465	
铬钼钢（12CrMo）		530[17]	
（15CrMo）		550[17]	
不锈钢（0Cr18Ni9）	－196	600	
铜	－196	250	
铝	－250	160	
铅	－196	140	
玻璃		150[11]	
不透性石墨		170	
橡胶	－30	50[11]	
耐热橡胶		130	
搪瓷		200	
硬聚氯乙烯	－18	50	－10～50℃[11]
聚乙烯	－34	40	－30～50℃[11]
聚丙烯	－1	99[12a]	100℃[12b]

续表

材料名称	使用温度,℃		备 注
	最低	最高	
酚醛塑料		120	
环氧玻璃钢	−29	149[12a]	−30～150℃[11]
玻璃钢/聚氯乙烯		80	见 HGJ515 标准
尼龙	−34	82[12a]	
ABS(丙烯腈·丁二烯·苯乙烯)	−34	82[12a]	
碳钢衬玻璃		180	
碳钢衬橡胶		65	
碳钢衬聚氯乙烯		65	−18～79℃[12a]
碳钢衬聚丙烯		107[12a]	
碳钢衬四氟乙烯		150	260℃[12a],250℃[11]

① 灰铸铁管道配件使用温度 300℃时[17]允许用于以下的压力及公称直径（DN）范围：

0.5MPa，$DN\leqslant500$；0.8MPa，$DN\leqslant300$；1.3MPa，$DN\leqslant200$；2.0MPa，$DN\leqslant100$。

1.2.3. 经济方面的考虑

在金属材料中，碳钢是最低级的钢，如果温度升高，就需要用其它合金钢。耐温的顺序是碳钢、钼钢、铬钼钢、铬镍钛钢。有时，在某操作温度、操作压力范围内选择两种钢都是可能的，但用强度低的碳钢，管壁厚一点，用强度高些的合金钢，管壁薄一些，两者要经过经济上的比较。

对于操作温度和压力不高的情况，如果碳钢不耐腐蚀，可采用非金属管道代替价格较贵的合金钢。塑料和加强塑料管的耐蚀数据一般可由制造厂提供或查阅有关手册。当然还需要有配套的管件和阀门。非金属管道仅限用于火灾危险可能性极小的地方。

塑料管道随使用时间的延长，其材料强度会降低，设计压力管道时应特别注意。

除氟化物、碱溶液及热磷酸外，玻璃管道用在要求产品纯度为头等重要或流体有很强的腐蚀性的场合。这种条件，没有别的材料可比得上玻璃。玻璃管可耐约230℃，因为受到垫片材料的限制，使用温度稍低些（见1.2.2.）。承受压力取决于管径，一般在700kPa以下使用。

对于超过规定压力的非金属管道，使用不够可靠，故不单独使用。为耐蚀的需要，而且受振动冲击及温度膨胀不太厉害时，最好选用金属管道内衬塑料或玻璃。这里，压力负荷由外层的金属管承受，从而保护了内衬。

对于大的管径，按流体的温度需要用高合金管时，或者使用温度范围超出所用金属管时，改用碳钢或合金钢管内衬隔热砖或其它隔热的陶瓷类耐火材料，就比较经济。

有的材料表面与介质作用形成了保护膜可避免腐蚀。在试车前对碳钢的设备和管道内表面进行钝化处理。这样可选用价格低的材料。

在代用材料的经济评价中，必须考虑安装及维修的方便，以及考虑使用寿命的问题。

1.3. 常用管件

常见管件（不包括阀门）有：管子、弯头、三通、异径管等等。按照这些管件的标准、公称直径、公称压力（或壁厚）及连接结构进行选用。

1.3.1. 管件的连接结构型式

常用的管件连接结构有以下几种。

(1) 法兰连接 包括整体法兰，一般用于铸造的管件，还有焊接法兰及松套法兰连接。

(2) 对焊连接 在钢制管件中最普遍的一种。

(3) 承插连接 用于承插铸铁管件，以填充材料做接口的密封（如采用水泥类或铅类材料填充）。

(4) 承插焊连接 常用在较小的管径中，例如50mm(2″)及以下，管件常为模锻件，插入后加焊。

(5) 螺纹连接 采用管螺纹连接，常用锥管螺纹。

(6) 螺纹加封焊连接 采用直管螺纹或锥管螺纹加封焊。

(7) 活接头连接 由三个部件组成。

(8) 卡套连接 少数阀门使用。

1.3.2. 公称压力及公称直径

管道组成件中广泛使用公称压力及公称直径，中国从50年代起一直使用公制的公称压力及公称直径系列。

公制的公称压力，符号 PN，过去采用 P_g。其系列如下：

PN	MPa	0.25；	0.6；	1.0；	1.6；	2.5；	4.0；
	kgf/cm²	2.5；	6；	10；	16；	25；	40；
PN	MPa	6.4；	10；	16；	20；	25；	32；
	kgf/cm²	64；	100；	160；	200；	250；	320；
PN	MPa	50；	64；	80；	100；		
	kgf/cm²	500；	640；	800；	1000。		

英制的公称压力(pressure rating)，也有用符号 CL 表示。为 CLASS 的缩写。其系列如下：

CL，psi 或 lbf/in² 25；125；150；300；400；600；800；900；1500；2500；3000；4500；6000。

有的采用符号“#”表示 psi 单位（1psi=6.89476kPa）。

公制和英制的公称压力的关系，一般不能直接用单位换算来转换。如在阀门或法兰的标准中：

CL. 150 相当于 *PN* 2.0，MPa；或 *PN*20，kgf/cm²；

CL. 300 相当于 *PN* 5.0，MPa；或 *PN*50，kgf/cm²；

CL. 600 相当于 *PN*10.0，MPa；或 *PN*100，kgf/cm²。

因为英制的法兰设计所取的温度高于公制的设计温度，所以它们之间是强度的换算而不是简单的单位换算。此外，在常温下使用 ANSI 标准法兰时，使用的压力可超过其公称压力。

法兰或阀门在公称压力确定的情况下，任一种材料在不同的温度下有其对应的使用压力。请参见标准 ANSI B16.5。

公称直径系列有两种写法：

DN	A	(6)	(10)	15	20	25	(32)	40	50	(65)
	B	(1/4)	(3/8)	1/2	3/4	1	(1 1/4)	1 1/2	2	(2 1/2)
DN	A	80	100	(125)	150	200	250	300	350	400
	B	3	4	(5)	6	8	10	12	14	16
DN	A	450	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
	B	18	20	24	28	32	36	40	44	48

表中 A 表示单位为 mm，B 表示单位为 in。例如：50A 表示公称直径为 50mm，20B 表示公称直径为 20″。

公称直径是整数，管子管件的实际内径与公称直径接近，但大多数情况并不等于公称直径。14″及以上 ANSI 标准管外径等于公称直径（见表 10）。

1.3.3. 管道系统中常用的管件

管道系统中常用管件名称及端部结构见表 3。

表 3　管件名称及端部结构表

名　称	对焊端	承插焊端	螺纹端
弯头	✓	✓	✓
三通	✓	✓	✓
四通			✓
同心异径管	✓	✓	✓
偏心异径管	✓	✓	✓
管帽	✓	✓	✓
短管			✓
补心			✓
堵头			✓
管接头		✓	✓
半管接头		✓	✓
活接头		✓	✓

续表

名　称	对焊端	承插焊端	螺纹端
法兰①	✓	✓	✓
对焊支管台②	✓图 1a		
螺纹支管台			✓图 1b
承插支管台		✓图 1c	
弯头支管台	✓图 1h	✓图 1k	✓图 1j
45°斜角支管台	✓图 1e	✓图 1g	✓图 1f
插入式支管台		✓图 1n	✓图 1m
镶入式支管嘴	✓图 1d		
垫片			

① 法兰的端部连接除表 3 中三种形式外尚有滑套法兰用角焊连接。活套（松套）法兰，需管端凸缘（stub end）或焊环配套使用，或用管端翻边结构。

② 支管台（或支管嘴）是一种支管引出口的特殊管件，见图 1。在主管上开孔，焊上支管台（嘴）以代替三通。支管台较厚，为锻制的管件，有对开孔补强的作用。镶入式支管嘴具有圆滑、较大半径的拐角，抗震性好，流体的流动性好。

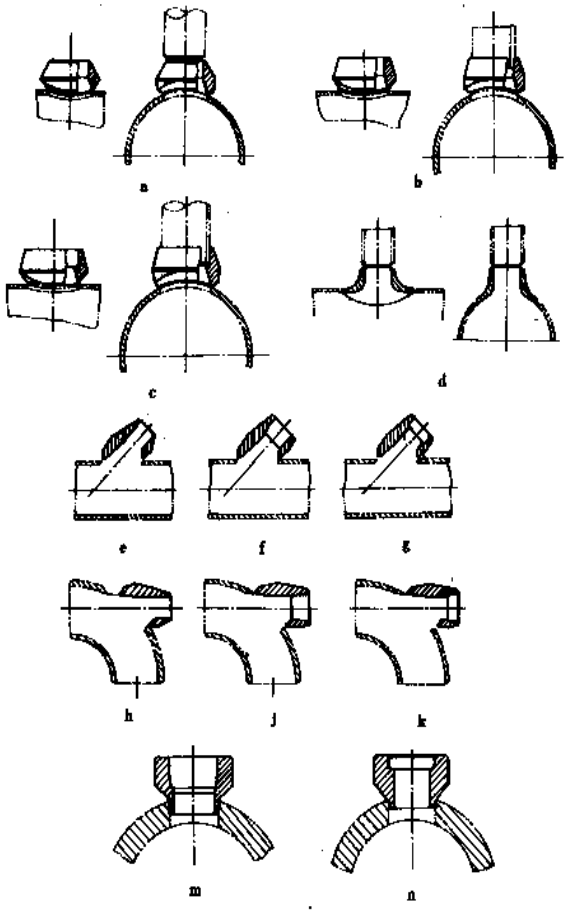


图 1　支管台（嘴）

2. 阀 门

2.1. 常用阀门的类型

在管道系统中有三大类型的常用阀门，这些阀门是按照阀门的功能来分类的。

(1) 切断阀 包括闸阀、旋塞阀、球阀、柱塞阀、蝶阀。

(2) 调节流量的阀 包括截止阀、节流阀、角阀、隔膜阀、柱塞阀、蝶阀。

柱塞阀及蝶阀既可切断也可以调流量用。

(3) 单向流动的阀 包括止回阀等。

上述阀门的传动方式有：手动、链轮传动、齿轮传动、电磁、电动、液压及气动等。

阀门与管道的连接形式有：螺纹、承插焊、对焊、法兰及对夹等端部连接形式。

2.2. 常用阀门的结构及使用要求

2.2.1. 切断阀

切断阀在流程设计中使用最广，其特点是仅用于开或关两种操作，而且要达到不泄漏。在操作过程中如要求迅速地开或关手动阀门，则要求把切断阀安装在合适的位置。有的阀还要求靠近设备或仪表，根据工艺要求安装。

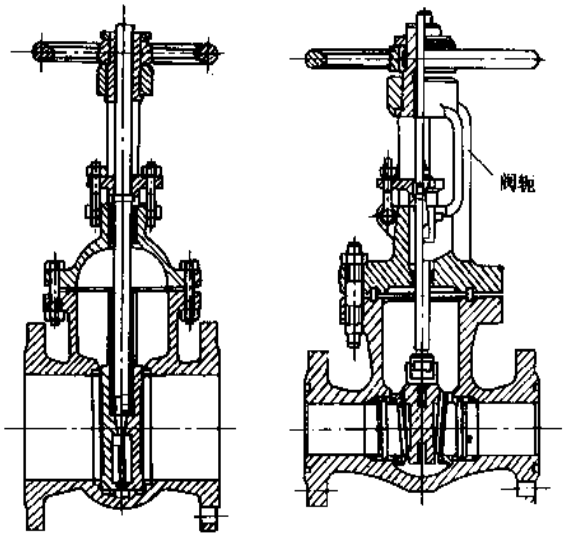


图 2 闸阀

(1) 闸阀的结构 闸板分为楔式、平行和弹性闸板三种；闸盖大多数为法兰螺栓连接，盖上有阀轭；带外螺纹或内螺纹阀杆，也称升杆（明杆）或非升杆（暗杆），但手轮不升降；有一般型和紧凑型的阀体；手动、齿轮传动和电动等传动方式。图 2 为手动闸阀。

闸阀中常见的为 OS & Y 型式，即阀杆为外螺纹并有阀轭，由于阀杆螺纹在本体外面不容易被介质腐蚀，使用可靠。弹性闸板的阀密封性能好。闸阀流动阻力小，但重量较重。通常按制造厂要求安装，如双平行闸板的闸阀及齿轮传动、电动的阀均要求阀杆直立向上安装在水平管道上。但国外制造厂对齿轮传动的阀允许在任意位置安装。对于大直径的闸阀，常要求带有小旁路阀。

(2) 旋塞阀的结构 旋塞分为无润滑和有润滑式；外形有直通、三通和四通式；阀芯为锥形塞；开关时手柄转 90°；手动及齿轮传动。图 3 为手动旋塞。

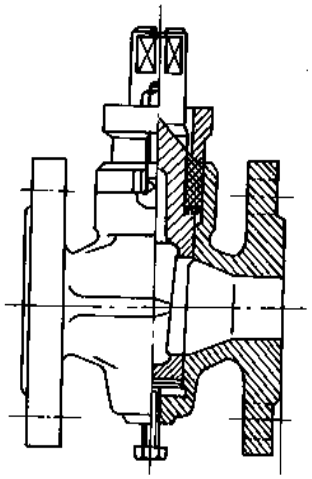


图 3 旋塞阀

旋塞阀大多为矩形通道，流动特性虽不如球阀及闸阀好，但它可做成直通、三通及四通形式的阀，有时一个三通旋塞阀可以代替两个闸阀。一个四通旋塞阀可以代替四个闸阀。见图 4。

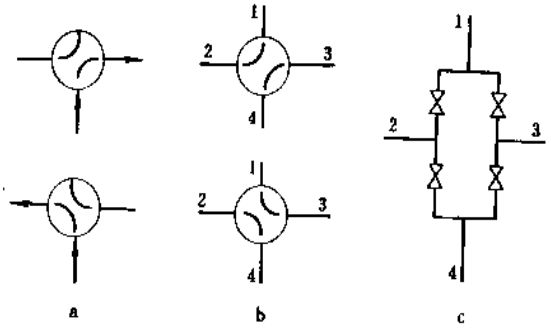


图 4 旋塞阀

a. 三通旋塞通路切换；b. 四通旋塞通路切换；

c. 四通旋塞相应的四个切断阀的流程

旋塞阀靠锥形塞与本体贴合达到密封。特殊制造的

旋塞阀，其耐蚀性好，可用于酸管道中。

(3) 球阀的结构　阀芯为球形，一般为直通式，密封圈通常用聚四氟乙烯制造，其手柄开关时旋转90°，有手动、齿轮传动或其它传动方式。图5为手动球阀。另一种球阀带有底轴型式。

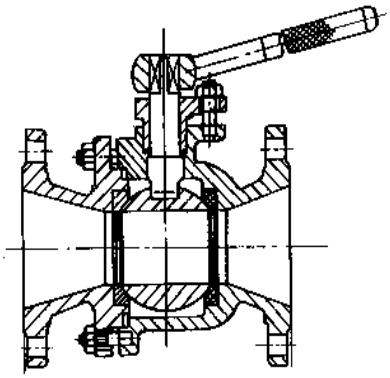


图5　球阀

球阀的使用温度常受内部非金属密封材料的限制，近几年来中国已有金属密封材料的球阀，提高了使用温度。球阀优点是重量比闸阀轻，因内通路为圆形，与管道直径相同，流动阻力最小。

(4) 柱塞阀的结构　直通型升杆式手轮一同升降，靠柱形阀杆与特制的环形石棉橡胶填料的内径部位接触达到密封，阀内流动通路与截止阀类似。见图6。

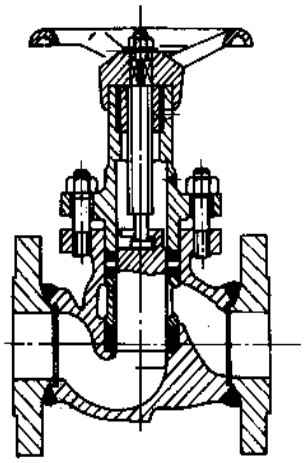


图6　柱塞阀

柱塞阀的优点是维修时多数情况只需更换填料，柱塞的密封表面不易被流体磨蚀，优于截止阀。

(5) 蝶阀的结构　阀板呈圆形，轴仅旋转90°角，通常为橡胶密封圈固定在阀板上，常见的为直通及对夹式，有手动、齿轮传动、电动、气动等传动方式。图7为手动的蝶阀。

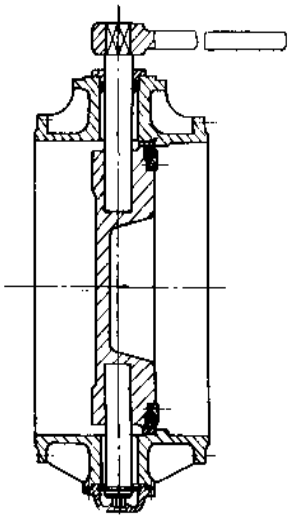


图7　蝶阀

蝶阀用于冷却水系统最为普遍。蝶阀阻力较小，重量轻，但受密封圈材料影响，使用温度受到限制。

2.2.2.　调节流量的阀

在流程中如有调流量要求者应采用此类阀门。应注意如选用过大直径的阀来调节流量往往是难于操作的。例如选用截止阀做为仪表的膜式控制阀的旁路阀时，截止阀的直径应与控制阀的直径相等或稍大一点。

(1) 截止阀的结构　直通式；手轮与阀杆一同升降，阀芯与阀座为平面密封，有内螺纹（在阀体内）或外螺纹（在阀体外）阀杆；阀盖有螺纹式或法兰螺栓连接；开启时阀杆与阀盖间可带有锥面反向密封的结构，使填料不受压，但有的阀无反向密封结构；有各种传动方式。图8a为手动截止阀。

通常截止阀的流向为自下向上S形流动。但另一种截止阀为反向流动，多见于压力较高，直径较大者，其阀盘内带有小孔，阀杆端部与阀盘间也有密封作用[13]。阀杆开启一定高度时，先通过小孔向出口侧充压，阀杆继续上升才将大阀盘提起，以减小开阀的力。阀盘结构见图8b。

截止阀的阻力比切断阀大，在流程中使用也比闸阀少。

(2) 角阀的结构　阀体呈直角形，见图9。其余与直通式截止阀相同。流动阻力比直通式小。在高压的截止阀中角型阀是常见的。

(3) 节流阀的结构　也称针阀，阀芯带锥形或近似锥形的尾部，有利于细调节流量。其余与截止阀结构相同。图10为角式节流阀。

(4) 隔膜阀的结构　阀杆呈垂直及倾斜两种；阀芯与阀盖用隔膜隔开，阀体有内衬。用于腐蚀性介质。其余结构与截止阀相似，见图11。

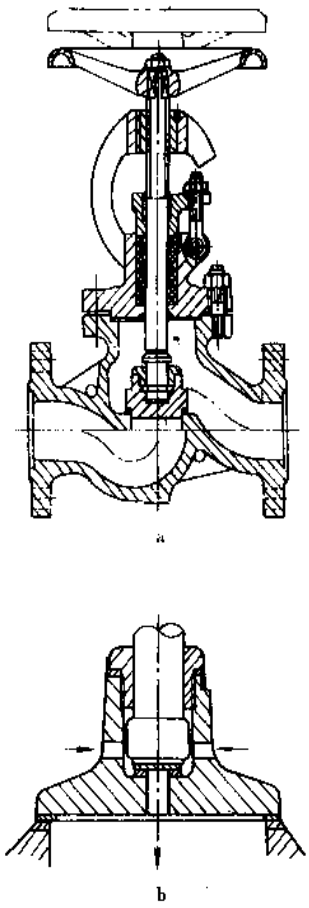


图 8 截止阀

2.2.3. 单向流动的阀

止回阀的结构有如下三种：升降式止回阀，见图 12a；旋启式止回阀，见图 12b；对夹式止回阀，见图 12c。

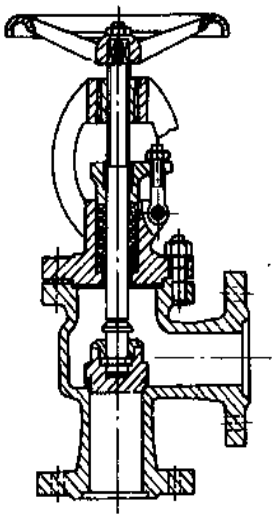


图 9 角阀

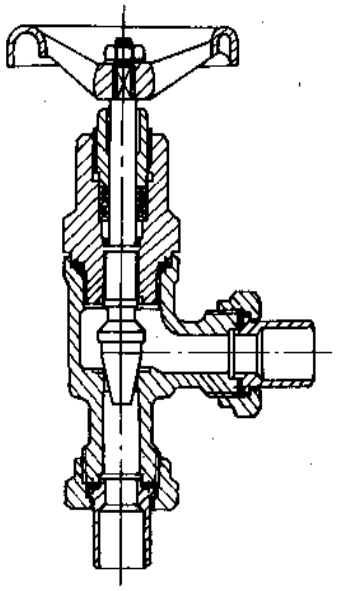


图 10 角式节流阀

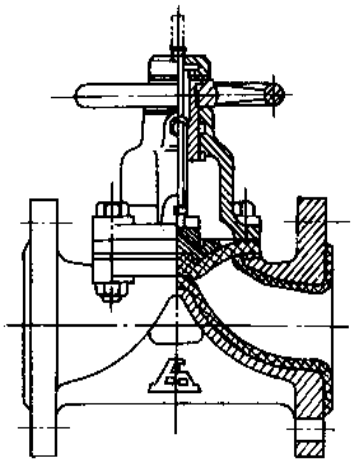


图 11 隔膜阀

以上止回阀中升降式有上下移动的阀芯，入口无压时阀芯靠自重关闭，因此只能安装在水平的管道上，如内部加装弹簧的阀则可安装在任意位置上。旋启式的阀板有单盘和多盘形式，多盘用于大阀上。旋启式止回阀可安装在水平管道上，如安装在垂直管道上时，流体应自下向上流动。蝶式（或双板式）止回阀是对夹式的一种，内带有弹簧，可用于泵的出口，很轻巧，见图 12d。还有一种内部有小球和弹簧，大多数是小阀。有的旋启式止回阀本体上带有排液口，安装在垂直管道上，可使积液排净。

底阀也是止回阀的一种，安装在泵入口垂直管的端部，浸在液下。见图 13。安装此阀后，可向离心泵中注液，以便起动。

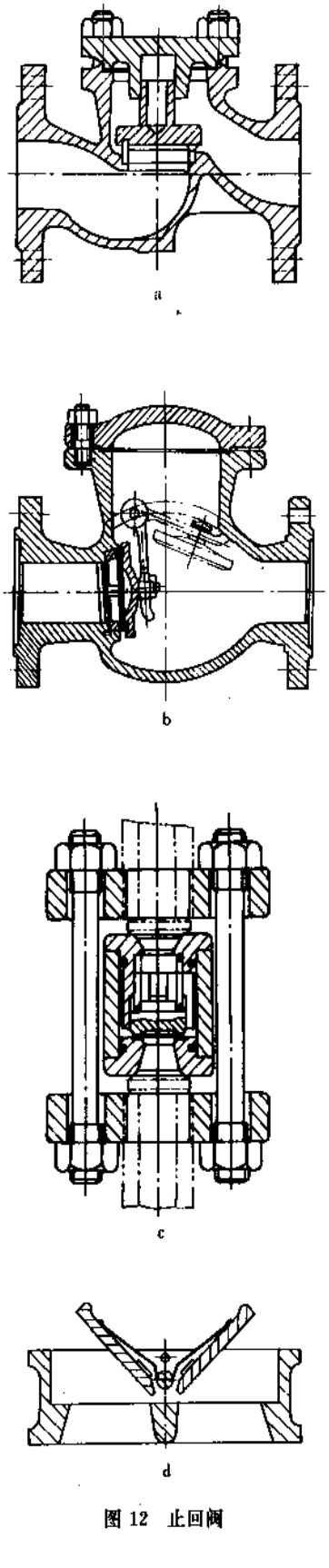


图 12　止回阀

还有一种可关闭的止回阀，结构与截止阀相似，阀盘在阀杆端可自由升降，可兼作调节流量用。

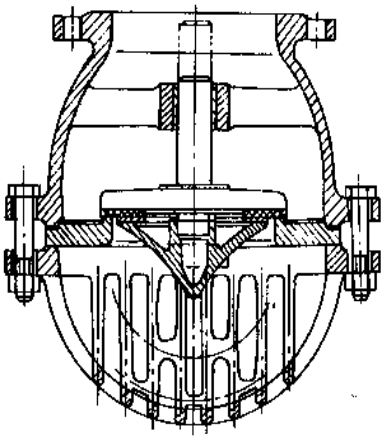


图 13　底阀

2.3.　特殊用途的阀

2.3.1.　安全阀

安全阀有杠杆式与弹簧式，见图 14 及 15；单簧和双簧式；带扳手和不带扳手。在弹簧安全阀中分为微启式（阀开启高度约为阀座直径的$^{1}/_{15}$～$^{1}/_{20}$）及全启式（阀开启高度约为阀座直径的$^{1}/_{3}$～$^{1}/_{4}$）；封闭式与不封闭式。有的安全阀较大，还需要一个小直径的安全阀引导，小阀先开启，排气使大阀改变平衡而打开。安全阀一般用于气体或液体管道或设备上，调节在 1.1 倍操作压力时自动开启放空，恢复正常后自动关闭。选用安全阀除了指定公称压力、直径外，还应指明起跳压力及使用介质及数据。

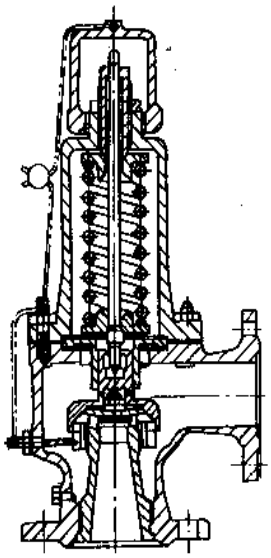


图 14　弹簧式安全阀

安全阀有三种[14]：安全泄气阀（safety valve），用于气体的卸压；安全泄液阀（relief valve），用于液体的卸压；安全卸压阀。（safety relief valve）可用于气体或液体。以上三种阀统称为安全阀。一般均安装在水平管道上。

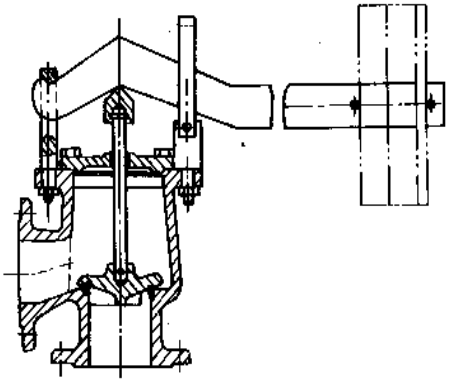


图 15 杠杆式安全阀

2.3.2. 减压阀

减压阀的结构较复杂。图 16 为一种活塞式减压阀，内装有弹簧、活塞与阀杆相连，进出口腔有通路分别到达活塞两侧，根据活塞两侧压差及弹簧力带动阀杆，使阀芯开大或关小。用该阀使出口的压力稳定在某值附近。有气体及液体的专用阀。选用此阀除指定公称压力及管径外，还应指明进出口操作压力及介质数据。此阀一般应安装在水平管道上。

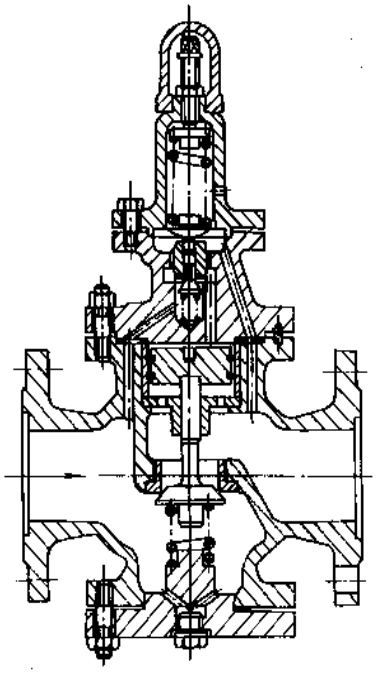


图 16 活塞式减压阀

2.3.3. 蒸汽疏水阀

常见的蒸汽疏水阀有以下四种类型。

（1）恒温型 此类型在恒温下操作，冷凝水温度低于蒸汽的温度。常用有三种结构型式。

a. 压力平衡式恒温疏水阀（balanced pressure thermostatic trap） 因蒸汽和冷凝水温度不同，波纹管胀、缩影响管内外压力不同而开闭阀门。结构见图 17（a）。

b. 液体膨胀式恒温疏水阀（liquid expansion type） 元件内装有油、波纹管及活塞，油温变化使活塞长度变化而开闭阀门。结构见图 17（b）。

c. 双金属式恒温疏水阀（bimetal type） 元件为双金属片式或盘式，温度升高，金属片弯曲带动阀杆，使阀关闭。温度降低使阀开启。结构见图 17（c）。

（2）机械型 此型是依靠浮球或浮桶及杠杆等构件，以蒸汽和冷凝水密度不同的原理，使阀门开或闭。常见的结构有四种。

a. 自由浮球式（loose float type） 见图 17（d）。

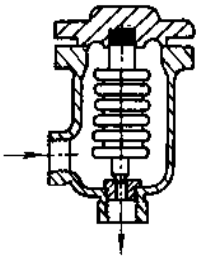
b. 浮球及杠杆式（float and lever type） 见图 17（e）。

c. 浮桶（上开口）式（open top bucket type） 结构见图 17（f）。

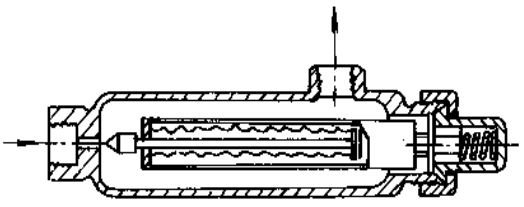
d. 倒吊桶式（（inverted bucket type） 见图 17（g）。

（3）热动力型 此类型是依据流经疏水阀的蒸汽及冷凝水的流速不同，动静压的变化，在高流速的蒸汽通过时阀盘关闭，低流速冷凝水通过时开启。见图 17（h）。

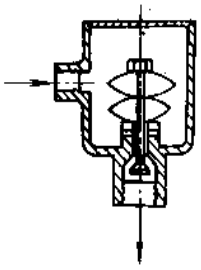
（4）其它类 如脉冲式（inpulse type）利用蒸汽和冷凝水流经两个孔板时，在两板间压力的变化来控制疏水阀的启闭。见图 17（i）。



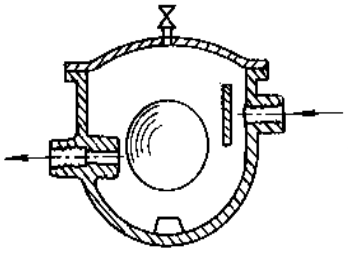
（a）压力平衡式恒温疏水阀



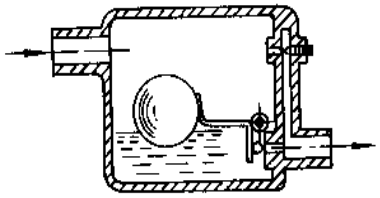
（b）液体膨胀式恒温疏水阀



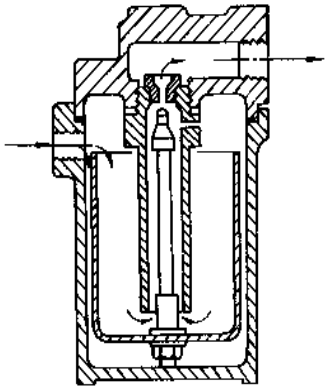
(c) 双金属式恒温疏水阀



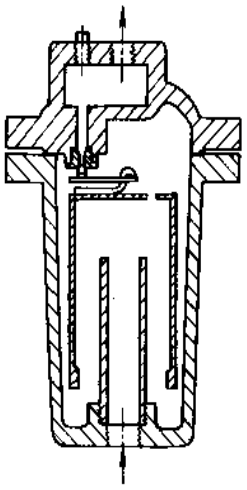
(d) 自由浮球式疏水阀



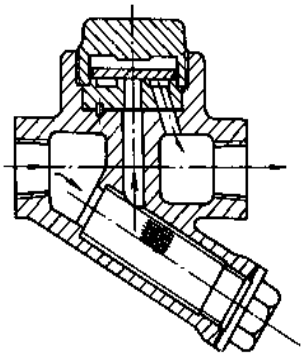
(e) 浮球及杠杆式疏水阀



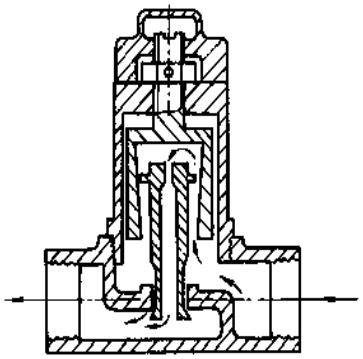
(f) 浮桶式疏水阀



(g) 倒吊桶式疏水阀



(h) 热动力式疏水阀



(i) 脉冲式疏水阀

图 17　疏水阀

选用疏水阀应注意背压的影响，进出口的差压与输送量有关，应按制造厂产品要求选用。

表 4 为疏水阀技术性能比较。从表中可看出选用原则，如恒温型因动作迟缓，不能用于要求冷凝水立即排出的情况（如透平等）。机械型不宜用于无防冻措施的室外冷环境中。热动力及脉冲式有噪声，不宜用于要求安静的环境。压力平衡式恒温疏水阀及浮球式均不适用于

高压过热蒸汽及可能产生水锤或振动的场合。除液体膨胀式外，其它所有疏水阀应安装在水平管道上。蒸汽疏水阀宜装在低于用汽设备的位置，如阀后有上升管及回收冷凝水总管，还要在上升管前加装止回阀。

2.3.4. 膜式控制阀

控制阀也称调节阀，其膜头与阀杆相连，通过测量仪表改变膜头上的空气压力，使阀杆上下动作，控制阀芯开或关。阀门结构类似截止阀及节流阀的形式，有单座与双座两种。见图18。阀体也可采用蝶阀。

控制阀为自动调节阀，要布置在地面上或平台上，需保证有操作及维修的空间。膜式控制阀还应考虑连接空气管所需的空间。一般控制阀应装在水平管道上，阀轴直立向上安装，如改变安装方位应征得制造厂同意，并采取措施，使不影响操作。

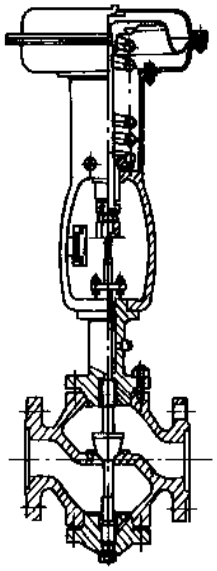


图18 膜式控制阀

表4 疏水阀技术性能比较

项目	恒温型			机械型				其它型	
	压力平衡式	液体膨胀式	双金属式	自由浮球（无杠杆）	浮球杠杆式	浮桶式	倒吊桶式	热动力式	脉冲式
排水连续性	间歇	间歇	间歇	间歇	连续	间歇	间歇	间歇	间歇
排空气性能	好	好	好	不好	不好	不好	排气慢	较好	好
使用条件变动时			需调整			与压力有关需调整			需调整
最大背压								入口压最小50kPa最大背压为入口的50%	背压为入口的40%（最大）
动作性能	迟缓	迟缓	迟缓	迟缓	迟缓	迟缓	迟缓	灵敏	灵敏
是否适用于高压及过热蒸汽	不可靠不适用	不可靠适用	不可靠适用	不可靠不适用	稳定可靠不适用	可靠适用	较可靠适用	可靠适用	阀易卡住适用
抗水锤及振动	不好	好	好	不好	不好	好	好	好	不好
防冻要求				要	要	要	要		
操作情况	排放能力大不能立即排水	排水温度低不能立即排水	压力范围宽流量大 不能立即排水	关闭不严	流量大		下部要求液封 用前需充水	压力范围大流量大有噪声	压力范围大，不能全关，小负荷时漏汽有噪声
维修	方便		方便	很少维修				方便	
结构大小	很小	较长	小	较大	大	大	较大	小	小
其它			阀前需一段不保温管	需带排气阀	需带排气阀		入口管需装止回阀		

注：国外热动力式疏水阀产品入口压最小25kPa（0.25bar），最大背压为入口的80%。

2.4. 控制阀的流通能力

常用 C_v 值来表示调节（控制）阀的流量系数。国际上采用英制的国家，C_v 值的定义为：阀门处于全开状态，阀上两端压差为 6.89kPa 即 1psi（lbf/in²）的条件下，15.6℃（60℉）的清水，每分钟通过阀门的美加仑数。

液体为湍流时，计算公式如下：

$$C_v=1.17Q\sqrt{\frac{G}{\Delta p}} \tag{1}$$

式中 Q——最大流量，m³/h；

G——密度，g/cm³；

Δp——压差，kgf/cm²。

（1kgf/cm²≈98kPa）

层流时要进行粘度修正。在阀减压并有闪蒸现象时，流量会减小，也要进行修正。应按制造厂的资料进行计算。

气体的计算公式

相对密度取进出口气体的平均值。

当 $\Delta p<\frac{p_1}{2}$ 时，

$$C_v=\frac{Q}{2.93}\sqrt{\frac{G\ (273+t)}{\Delta p\ (p_1+p_2)}} \tag{2}$$

当 $\Delta p\geqslant\frac{p_1}{2}$ 时，

$$C_v=\frac{Q\sqrt{G\ (273+t)}}{2.54p_1} \tag{3}$$

式中 Q——最大流量，m³/h（在 101.3kPa 即 760mmHg 绝压，15.6℃条件下）；

G——相对密度（空气=1）；

t——流体温度，℃；

p_1——进口绝压，kPa；

p_2——出口绝压，kPa；

Δp——p_1-p_2，kPa。

如果阀门在行程的末端使用时，它就不能控制。一般应选择在最大设计流量时，要求不超过全开阀的流动系数的 85%，在最小流量时，为全开阀的流动系数的大约 10%。

应注意，中国对 C_v 值的定义与上述不同，即压差定为 98kPa（1kgf/cm²），通过阀的流量以 m³/h 计，C_v 值为英制单位计算结果的 1.17 倍。

3. 管径的决定

管道直径的决定主要取决于以下的因素：(a) 系统的压力降；(b) 流体的流速；(c) 管道布置要求。分别说明于下。

3.1. 根据系统压力降决定管径

关于系统压力降的计算见 3.4.。下面介绍几种与压力降有关的情况。

(1) 管道交接点或设备入口的压力要求　考虑系统某点的压力需满足工艺生产的要求，例如反应器入口，装置的入口管道等。从经济上考虑，在这些点以前的管道直径选择可尽量小，在压力损失可保证该点可获得工艺所要求的压力的前提下，使之能输送最大的流量。管道系统中管子管件、仪表、阀门及附件的压力损失都必须包括在此系统的压力损失中。此外对于管道高差引起的压头也应加以考虑。还应充分考虑操作条件的变化，如流量及压力的波动，需满足生产要求。在气体管道系统采用大的压力损失时，需按等温或绝热流动来考虑。

(2) 局部管段的允许压力降要求　这种情况最典型的是安全阀入口管道，此段管的压力降应控制在不大于操作压力的 3%，这是系统安全的考虑，否则会使所保护的设备或管道超压。

(3) 泵或压缩机的管道系统　这种管道系统，管径选择与泵或压缩机及管道的经济比较有关。因管径越大，压力降越小，热能消耗越低，转动设备的操作费用也越低，但此时管道的价格较高；如缩小管径，效果相反。在经济比较时常使用图 19 的曲线，最小总价体现出最佳的选择。转动设备的价格还包括动力机器的价格，如用电动机时，涉及供电系统的设备选型；如采用蒸汽透平时，涉及蒸汽发生系统的设备选型。因此价格比较需要全面考虑。

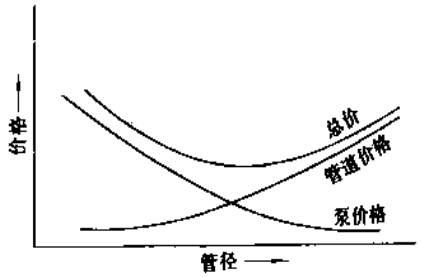


图 19　管径与系统价格的关系

另外，管道直径与管道的柔性有关。如果操作温度较高时，管径对管道布置有关（因需处理热膨胀问题），需涉及另一方面的经济比较的问题。

泵的出口管道采用碳钢时，压力降在 1kPa 以下来确定管径，常可做出较经济的设计。还应注意大型设备（如气体压缩机）的容量档次不连续的情况，如出口压力仅升高很小的数，可能要求机器改用另外一档较大的设备尺寸，因此提高了价格，这是不经济的。

(4) 设备标高与管道压力损失的关系 泵的入口净正吸入压头 (NPSH) 的要求在设计中应保证，否则泵就无法正常运行。泵前的塔或容器的正常最低液面的标高与泵入口的标高差应大于 NPSH (m) $+\Delta p$ (m)。Δp 为管道压力降。按此要求，管径越小，Δp 越大，容器就需要放得越高的位置。增加塔或容器的标高就增加了设备支承的费用；增加泵的吸入压头可使泵的操作费用降低，这里有经济选择的问题。首先要明确允许的压力损失 Δp_A，决定管径时使实际的 Δp 小于允许值，即 $\Delta p < \Delta p_A$，以防管内流体处于沸点或起泡点而产生汽化。对于温度较高的液体，泵 NPSH 的要求如不能满足，不仅影响正常操作，而且还会产生气蚀现象。在泵的 NPSH 为临界时，其入口管一般可按压力降小于 0.25kPa/m 来确定管径。在满足管道柔性的情况下要求管道布置得尽量短。

还有一种管道，即从塔至再沸器及从再沸器返回至塔的管道。由于热虹吸循环的推动力是由液气混合物及气体的密度差而得到的，必须产生足够的压力以克服设备和管道的压力损失。塔抽出（或塔釜液面）及返回管口必须足够高于再沸器，使抽出管产生所要求的静压升值。管道和再沸器的价格与塔高的价格之间有经济平衡问题。再沸器的管道系统通常按压力降小于 0.1kPa/m 管长来确定管径。

3.2. 流速的要求

3.2.1. 特殊要求的流速

有时管径的决定不仅与压力降有关，对流速也有特殊要求，例如：

(1) 以气体输送固体粒料或粉料；

(2) 防止堵塞；

(3) 防止大量静电产生；

(4) 防止冲刷腐蚀。

以气体输送固体颗粒料时，一般输送压力不高，但对流速的决定非常重要，管道的弯曲半径常采用 $10D$ 或以上。流速与物料的粒度、重度有关，一般流速在 20～40m/s，以避免固体物料在管内堆积。

有的液体物料容易沉淀，要求水平管带有坡度及根据经验取相应的流速。

对于烃类物料，设计中为尽量减少静电的产生，对流速作了控制[15a]，有的文献介绍流速如下：

$$v \leqslant \sqrt{\frac{0.64}{d}} \tag{4}$$

式中 v——限制流速，m/s；

d——管内径，m。

液体层流时，产生静电量与流速成正比，与内径无关。湍流时，静电量则与流速的 1.75 次方成正比，并与内径的 0.75 次方成正比。

冲刷腐蚀最严重的是在改变流动方向的部位（如弯头等），但管道很难都设计成直线，因此有必要在有些管道中采用比普通管道取更低的流速。

3.2.2. 声速校核

按压力降决定管径时，管内流速不得超过声速。放空管及压力很低的管道，如真空排汽管应作声速校核。泄压阀排气管最高流速不得大于 $0.75v_C$。

$$v_C = 67.98\sqrt{KT/M} \tag{5}$$

式中 v_C——声速或临界速度，m/s；

K——比热容比，$\frac{c_P}{c_V}$；

T——热力学温度，K；

M——分子量。

3.2.3. 推荐流速与常规流速

流速与流体的密度有以下的关系：

对于气体
$$u_R = \left(\frac{5000}{\rho}\right)^{0.4} \tag{6}$$

对于液体
$$u_R = \left(\frac{5000}{\rho}\right)^{0.33} \tag{7}$$

式中 u_R——推荐的流速，m/s；

ρ——流体的密度，kg/m³。

从压力降的要求考虑，一般密度大的物料取的流速比密度小的物料为低；液体物料流速比气体为低；粘度大的物料流速比粘度小的物料为低。

管道中一般采用的流速范围如下，m/s。

		流速
一般气体		8～15
低压蒸汽		15～30
中压蒸汽		20～40
高压蒸汽		30～60
氨气		10～20
一般液体		≤2
自流的废水		0.5～1.0
油及粘度大的液体	(0.05Pa·s 即 0.5P)	0.7～1.2
	(0.1Pa·s 即 1.0P)	0.5～1
	(1.0Pa·s 即 10P)	0.2～0.5
空气输送细粉、粒料		20～40
水输送碎石		>4
二氧化碳气体		3～8

3.3. 根据管道布置考虑管径

管道布置有时也会影响管径的决定，如在管廊上布置的管道，一般不宜采用很小的管径，例如 *DN*15 及 *DN*20 的管道，支架间距很小。为满足管道布置的要求，

常常选用能跨越3m梁距的管径，所以常取 $DN \geqslant 25$ 的管径。

对于配管使用的管子，国际上绝大多数工程公司最小管径都是定为 $DN15$（½″），更小的管子一般仅用于仪表管道。对于管道的高点放空与低点排液，一般也有统一规定，有特殊要求者例外。这样的规定与压力降无关。

3.4. 管道压力降计算

计算管道压力降，已知流体的流量及管道的布置，并根据初选的流速计算内径，再选定管子系列的标准直径，然后验算压力降。计算结果不满意时，再修改管径，重新验算压力降。也可以根据流量及允许的压力降来确定管径，修正成为标准管径后再验算所设计的管道压力降。

3.4.1. 单相流压力降计算

一般管道的压力降计算包括流体直管摩擦压力损失、局部压力损失和加速度损失。此外，上升管还应考虑静压差。计算中需考虑管子制造的外径和壁厚的偏差及采用数据（如当量长度或阻力系数）的偏差。因此一般应留有15%左右的裕量。

局部压力损失有两种计算方法，一种是“当量长度法”，即将管件折合成若干倍管径的直管，使其与局部的压力降相等。另一种是“局部阻力系数法”，各种管件都以特定的局部阻力系数[15b]求局部压力降。在使用中“当量长度法”比较方便。计算步骤如下。

（1）定流速　已知流量，初设流速或采用推荐流速 u_R〔见式（6）（7）〕，求管径 d_0，再选标准管径 d，复算流速 u。

$$d_0 = 0.0188\sqrt{\frac{W}{u_R \rho}} \tag{8}$$

$$u = 3.53\times10^{-4}\times\frac{W}{\rho d^2} \tag{9}$$

式中　d_0——计算的管内径，m；

d——选用的标准系列管内径，m；

ρ——流体密度，kg/m³；

W——介质流量，kg/h；

u_R——推荐流速，m/s；

u——流体流速，m/s。

（2）求取雷诺数 Re

$$Re = \frac{dup}{\mu} \tag{10}$$

式中　Re——雷诺数，无因次；

μ——流体粘度，Pa·s；

其余同式（9）。

（3）由管壁绝对粗糙度 e 求相对粗糙度 $\frac{e}{d}$，d 以mm计。

绝对粗糙度 e 如下：

铜管、铅管、玻璃管、透明塑料管	$e=0.0015$；
普通钢管	0.046；
涂沥青的铸铁管	0.12；
镀锌钢管	0.152；
铸铁管	0.26；
混凝土管	0.31～3。

（4）求摩擦系数 f　由 Re 及 $\frac{e}{d}$ 由图20可查得 f。

图20中 $Re<2000$ 为层流，$f=\frac{64}{Re}$；对于湍流，摩擦系数与管子粗糙度及 Re 有关。对于光滑管，$4000\leqslant Re<10^5$ 时，$f=0.3164Re^{-0.25}$；$10^5<Re<10^8$ 时，$f=0.0032+0.221Re^{-0.237}$。

（5）求当量长度 L_e　阀门和管件的当量长度见表5、6，扩大和收缩管的当量长度见表7。当量长度总和为 ΣL_e。

表5　阀门和管件的 L_e/d

阀门		L_e/d	管件		L_e/d
闸阀		13	90° 弯头	短半径 $R=1DN$	30
截止阀		340		长半径 $R=1.5DN$	20
	60°	175	90° 弯管	$R=5DN$	16
				$R=10DN$	30
	45°	145		$R=15DN$	41
止回阀	旋启式	135	90° 斜接弯	2条焊缝	28
	球式	150		3条焊缝	22.5
蝶阀		20		4条焊缝	20
角阀		145	三通	转弯	60
旋塞		18			
三通旋塞	直通式	44			
	三通式	140			
底阀（带粗滤器）	升降式	420		直流	20
	铰链式	75			

注：L_e 见表6。

（6）管道总长

管道总长　　$L = L_s + \Sigma L_e$　　(11)

式中　L_s——直管长度，m。

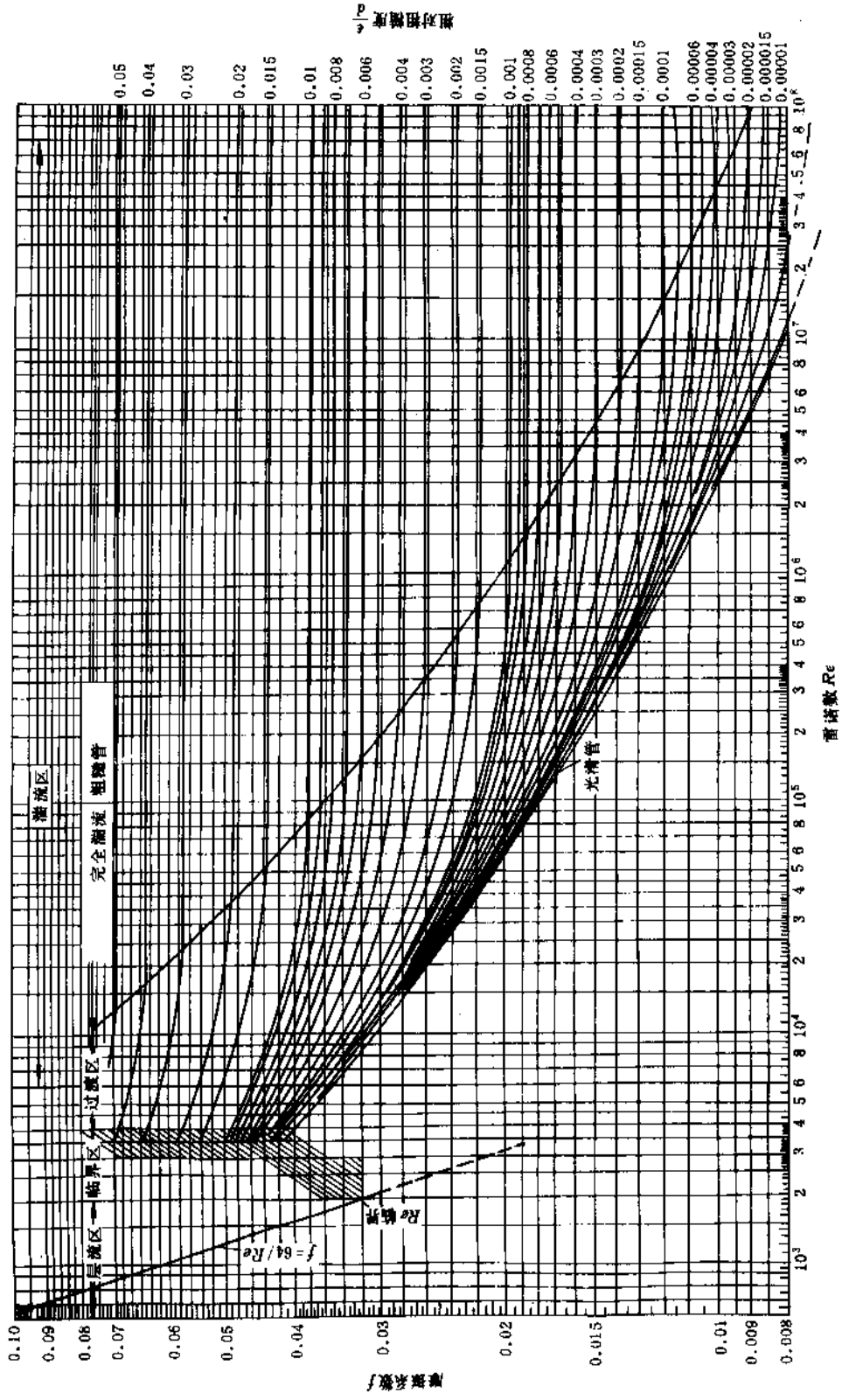


图 20 摩擦系数 f 与雷诺数 Re 及管壁相对粗糙度 $\frac{\varepsilon}{d}$ 的关系

(7) 用 Fanning 基础公式求摩擦压力降 Δp_f 及局部压力降 Δp_k

$$\Delta p_f+\Delta p_k=f\rho\left(\frac{u^2}{2g}\right)\left(\frac{L}{d}\right)\times10^{-4}\ \text{kgf/cm}^2 \qquad (12)$$

式中 g——重力加速度，$g=9.81\text{m/s}$；

ρ、u、d、L 意义同式 (9) 及 (11)。

($1\text{kgf/cm}^2=98\text{kPa}$)。

(8) 上升管静压差　主要针对液体的计算，气体可略去不计。

$$\Delta p_H=(H_2-H_1)\rho\times10^{-4} \qquad (13)$$

式中 Δp_H——静压差，kgf/cm^2；

H_1——管道始端标高，m；

H_2——管道终端标高，m。

($1\text{kgf/cm}^2=98\text{kPa}$)。

(9) 管道总压力降 Δp_t，kgf/cm^2

$$\Delta p_t=1.15\ (\Delta p_f+\Delta p_k+\Delta p_H) \qquad (14)$$

在设备内的流速一般比管内要低得多，当流体加速至进入管子内的速度时，压力损失至少等于速度头。如有这部分压降应按具体情况考虑加入总压力降中。

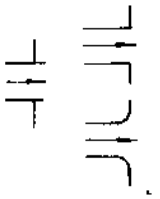
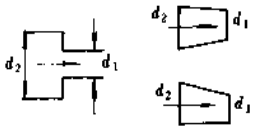
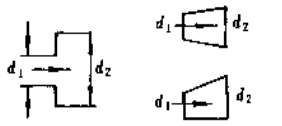
对于可压缩的流体，依据入口状态确定的流速可能会有明显的误差。可采用总长度 2/3 处的密度作为平均密度计算摩擦压力降。如果还不够准确，可把管道分成足够多的段数，逐段进行计算。

表 6　阀门和管件的当量长度 L_e，m

公称直径		$n=L_e/d$																	
mm	in	13	16	18	20	22.5	28	30	41	44	60	75	135	140	145	150	175	340	420
15	1/2	0.2	0.3	0.3	0.4			0.5	0.7	0.7	1.0	1.2	2.2	2.3	2.4	2.5	2.9	5.5	6.8
20	3/4	0.3	0.4	0.4	0.5			0.7	0.9	1.0	1.3	1.6	2.9	3.0	3.1	3.3	3.8	7.3	9.0
25	1	0.4	0.5	0.5	0.6			0.9	1.2	1.2	1.7	2.1	3.7	3.8	4.0	4.1	4.8	9.3	11.5
40	1 1/2	0.6	0.7	0.8	0.9			1.3	1.7	1.9	2.5	3.1	5.6	5.8	6.0	6.2	7.3	14.0	17.3
50	2	0.7	0.9	1.0	1.1			1.6	2.2	2.4	3.2	4.0	7.2	7.4	7.7	7.9	9.3	18.0	22.2
65	2 1/2	0.9	1.1	1.2	1.4			2.0	2.7	2.9	4.0	5.0	8.9	9.3	9.6	9.9	11.6	22.4	27.7
80	3	1.1	1.3	1.4	1.6			2.4	3.2	3.5	4.7	5.9	10.6	11.0	11.4	11.8	13.7	26.6	32.8
100	4	1.4	1.7	1.9	2.1			3.1	4.2	4.5	6.2	7.7	13.9	14.4	14.9	15.4	17.9	34.8	43.0
150	6	2.0	2.5	2.8	3.1			4.6	6.2	6.7	9.1	11.4	20.4	21.2	21.9	22.7	26.5	51.4	63.4
200	8	2.6	3.2	3.6	4.0	4.5	5.6	6.0	8.2	8.8	12.0	15.0	27.0	28.0	29.0	30.0	35.0	68.0	84.0
250	10	3.3	4.1	4.6	5.0	5.7	7.1	7.6	10.3	11.1	15.1	18.9	33.9	35.2	36.4	37.7	43.9	84.6	105.4
300	12	3.9	4.8	5.4	6.0	6.8	8.4	9.0	12.3	13.1	17.9	22.4	40.3	41.7	43.2	44.7	52.2	101.3	125.2
350	14	4.4	5.4	6.0	7.0	7.9	9.8	10.0	13.7	14.7	20.0	25.0	45.0	46.7	48.4	50.0	58.4	113.4	140.1
400	16	5.0	6.1	6.9	8.0	9.0	11.2	11.5	15.7	16.8	23.0	28.6	51.5	53.4	55.3	57.2	66.7	129.6	160.0
450	18	5.6	6.9	7.8	9.0	10.1	12.6	12.9	17.6	18.9	25.8	32.2	57.9	60.0	62.2	64.3	75.0	145.8	180.0
500	20	6.3	7.7	8.6	10.0	11.3	14.0	14.4	19.6	21.1	28.7	35.9	64.5	66.9	69.3	71.7	83.7	162.5	200.7
600	24	7.8	9.6	10.7	12.0	13.5	16.8	17.9	24.4	26.2	35.8	44.6	81.0	83.2	86.8	89.1	105.0	204.0	252.0
700	28	9.1	11.2	12.6	14.0	15.8	19.6	20.9	28.6	30.7	41.8	52.3	94.1	97.6	101.1	104.6	122.0	238.0	294.0
800	32	10.4	12.8	14.4	16.0	18.0	22.4	24.0	32.8	35.1	48.0	59.8	107.6	111.6	115.6	119.6	139.5	272.0	336.0
900	36	11.7	14.4	16.2	18.0	20.3	25.2	27.0	36.9	39.5	54.0	67.3	121.1	125.6	130.1	134.6	157.0	306.0	378.0
1000	40	13.0	16.0	18.0	20.0	22.5	28.0	29.9	41.0	43.8	59.8	74.7	134.4	139.4	144.4	149.4	174.3	340.0	420.0

注：$L_e=nd$ (d=内径)。

表 7 扩大和收缩管的当量长度 L_e，m

公称直径 d_1		出口	入口			收缩			扩大		
											
						$\frac{d_1}{d_2}=\frac{1}{4}$	$\frac{d_1}{d_2}=\frac{1}{2}$	$\frac{d_1}{d_2}=\frac{3}{4}$	$\frac{d_1}{d_2}=\frac{1}{4}$	$\frac{d_1}{d_2}=\frac{1}{2}$	$\frac{d_1}{d_2}=\frac{3}{4}$
mm	in	$K^{①}=1.0$	$K=0.78$	$K=0.5$	$K=0.23$	$K=0.43$	$K=0.34$	$K=0.19$	$K=0.88$	$K=0.56$	$K=0.19$
15	$\frac{1}{2}$	0.6	0.5	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.6	0.4	0.2
20	$\frac{3}{4}$	1.0	0.8	0.5	0.3	0.4	0.3	0.2	0.8	0.6	0.2
25	1	1.3	1.0	0.6	0.3	0.6	0.5	0.3	1.0	0.7	0.3
40	$1\frac{1}{2}$	2.2	1.7	1.1	0.6	1.0	0.7	0.5	1.8	1.2	0.5
50	2	2.8	2.2	1.4	0.7	1.2	0.9	0.6	2.5	1.6	0.6
65	$2\frac{1}{2}$	3.7	2.9	1.8	0.9	1.5	1.2	0.8	3.2	2.1	0.8
80	3	4.6	3.7	2.3	1.2	2.0	1.5	1.0	4.1	2.7	1.0
100	4	6.1	4.9	3.1	1.6	2.7	2.0	1.2	5.4	3.5	1.2
150	6	9.9	7.8	5.5	2.8	4.5	3.3	2.0	9.0	5.7	2.0
200	8	14.0	11.6	7.4	3.7	6.4	4.6	2.8	12.4	8.0	2.8
250	10	18.9	15.0	9.5	4.6	8.4	6.0	3.5	16.0	10.5	3.5
300	12	23.8	18.3	11.9	5.8	10.5	7.4	4.5	20.4	13.1	4.5
350	14	26.9	21.4	13.5	6.7	12.5	8.8	5.5	24.5	15.8	5.5
400	16	31.6	23.8	16.0	7.7	14.4	10.2	6.5	28.8	18.2	6.5
450	18	36.6	28.4	18.3	9.2	16.7	12.0	7.5	32.9	20.7	7.5
500	20	41.5	32.7	20.8	10.4	19.0	13.8	8.5	37.5	24.0	8.5
600	24	51.9	41.2	25.9	12.8	23.6	16.8	10.5	47.7	30.0	10.5
700	28	64.4	50.4	32.2	15.2	28.2	21.0	12.9	58.7	36.0	12.9
750	30	69.8	54.8	35.0	16.5	30.8	24.0	13.9	61.5	39.0	13.9

① $K=f\frac{L_e}{d}=fn$，$n=\frac{K}{f}=\frac{L_e}{d}$（$f$ 为摩擦系数）。

3.4.2. 气液两相流压力降计算

两相流的摩擦压力降要比同流量的单相流（气或液）大得多。当气相百分比在6～8%（体积）范围内，就需按两相流计算压力降。

（1）气液两相的流动型式 计算压降时，首先应分清流体的流型。气液两相流共有7种流型。

a. 分散流 在水平和垂直管道中，大部分液体成为液滴状被气体带走，气体单相速度约>50m/s。

b. 环状流 在水平和垂直管道中，液体如膜状沿管内壁流动，气体则沿管中心流动。部分液体为雾状而被气体带走，气体单相速度约>6m/s。

c. 气泡流 在水平和垂直管道中，气泡状气体随液体流动而逐渐消失，气体被分散于液体中。液体单相速度约1.5～4.5m/s，气体单相速度约0.3～3m/s。

d. 层流 在水平管道中，液体沿管底流动，气体在光滑的气液界面上流动，界面上没有波动，液体单相速度<0.2m/s，气体单相速度约1～3m/s。

e. 波状流 与层流相似，但气液界面呈波浪状，液体单相速度<0.3m/s，气体单相速度约4.5m/s。

f. 柱状流 在水平或垂直管道中，由于气体快速运动而周期性地崛起波状，形成泡沫栓，沿管以比液体平均速度大得多的速度流动，碰撞弯头管件时，会引起管道的剧烈振动。

g. 活塞流　在水平管道中，液体和气体沿管上部形成活塞状交替运动，液体单相速度<0.6m/s，气体单相速度<0.9m/s。

(2) 流型判断

a. 水平管流型

$$B_T=7.1\frac{W_V}{A\ (\rho_L\cdot\rho_V)^{1/2}} \tag{15}$$

$$B_X=210\left(\frac{W_L}{W_V}\right)\frac{(\rho_L\cdot\rho_V)^{1/2}\cdot\mu_L^{1/3}}{\rho_L^{2/3}\cdot\sigma_L} \tag{16}$$

式中　W_L——液体的流量，kg/h；

W_V——气体的流量，kg/h；

ρ_L——液体的密度，kg/m³；

ρ_V——气体的密度，kg/m³；

μ_L——液体的粘度，mPa·s (cP)；

A——管子断面积，m²；

σ_L——液体的表面张力，mN/m (dyn/cm)。

通常先计算 B_T，当 $B_T>80000$，对于一般粘度的碳氢化合物，流型多为分散流，不必计算 B_X。当 $B_T<80000$ 应计算 B_X。根据 B_X、B_T 从图 21 可查出所属的流型。

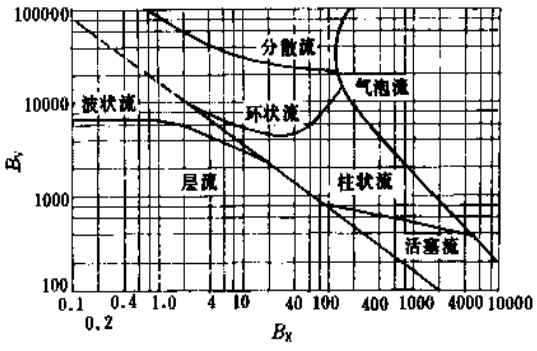


图 21　气液两相流动区域图

b. 垂直管内流型（向上流）

$$Fr=\left(\frac{Q_V+Q_L}{A}\right)^2\Big/gd \tag{17}$$

$$F_V=\frac{Q_V}{Q_V+Q_L} \tag{18}$$

$$Q_V=\frac{W_V}{3600\rho_V} \tag{19}$$

$$Q_L=\frac{W_L}{3600\rho_L} \tag{20}$$

式中　Fr——弗劳德数；

F_V——流动的气体分数；

Q_V——气体体积流量，m³/s；

Q_L——液体体积流量，m³/s；

d——管内径，m；

A——管内截面积，m²；

g——重力加速度，m/s²。

根据所计算的 Fr 及 F_V 值，从图 22 中查出流型。

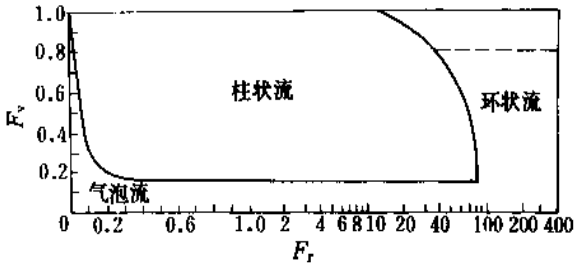


图 22　垂直管内（向上流）流型图

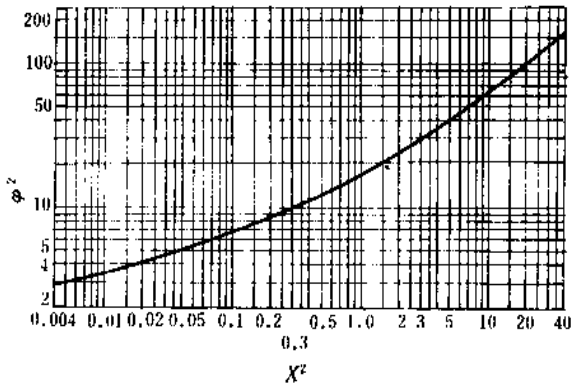


图 23　分散流区域水平及垂直流校正系数图

注：1. 此图适用于分散流区域的水平及垂直管线；

2. 此图适用于 DN_e65 以下管径任何流型的垂直上升管线

c. 对流型的要求　柱状流和活塞流会引起严重振动，可缩小管径增大流速，使其形成环状流或分散流。

(3) 压力降计算　由于气液两相流的流动情况复杂，目前尚无准确的计算公式，大多以经验公式计算。下面仅介绍一种较为简便的计算方法。

a. 水平管压力降，除波状流外，可按式 (21) 计算。

$$\Delta p=\Delta p_V\cdot\varphi^2 \tag{21}$$

式中　Δp——直管段压力降，kgf/cm²；

Δp_V——气体单相直管段压力降，kgf/cm²；

φ——校正系数。

(1kgf/cm²=98kPa)。

各种不同流型的校正系数 φ 可按式 (22) 求得。

$$\varphi=a\cdot X^{b} \tag{22}$$

$$X=\left(\frac{\Delta P_L}{\Delta P_V}\right)^{0.5} \tag{23}$$

将式（12）按气相及液相分别代入式（23）后得：

$$X=\frac{W_L}{W_V}\left(\frac{\rho_V}{\rho_L}\right)^{0.5}\left(\frac{f_L}{f_V}\right)^{0.5} \tag{24}$$

式中 Δp_L——液体单相直管段压力降，kgf/cm²；

a、b——常数，视流型而异；

f_V——气体的摩擦系数；

f_L——液体的摩擦系数；

其它符号意义同上。

（1kgf/cm²=98kPa）。

各种流型校正系数 φ 的计算公式如下。

(a) 分散流 按式（24）求 X^2，由图23查出 φ^2。

(b) 环状流

$$\varphi=(4.8-12.3d)\,X^{0.343\ 0.8274} \tag{25}$$

d=内径，m；对于 $DN\geqslant 250$mm 时，d 均采用 0.25m。

(c) 气泡流

$$\varphi=\frac{16.5X^{0.75}}{\left(\frac{W_L}{A}\right)^{0.1}} \tag{26}$$

(d) 层流

$$\varphi=55000X\Big/\left(\frac{W_L}{A}\right)^{0.8} \tag{27}$$

(e) 柱状流

$$\varphi=2630X^{0.185}\Big/\left(\frac{W_L}{A}\right)^{0.5} \tag{28}$$

(f) 活塞流

$$\varphi=35.8X^{0.855}\Big/\left(\frac{W_L}{A}\right)^{0.17} \tag{29}$$

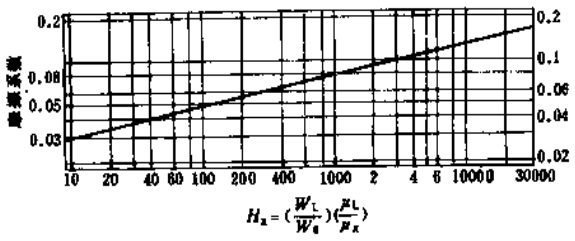


图 24 波状流区域摩擦系数算图

b. 在波状流区域水平管的压力降可用气体单相速度按式（12）计算，摩擦系数应按图24求得。

c. 垂直管压力降

当 u_v 大于 3m/s 时，

$$F=0.0019\left(\frac{W_L}{A}\right)^{0.5}/u_v^{0.7} \tag{30}$$

$$\Delta p_h=0.0001F\cdot\rho_L\cdot L \tag{31}$$

式中 F——系数；

u_v——操作条件下的气体单相速度，m/s；

Δp_h——垂直上升管压力降，kgf/m²；

ρ_L——液体密度，kg/m³；

L——垂直管长度，m。

（1kgf/cm²=98kPa）。

在分散流区域或管径小于 65mm 的垂直管也可用式（24）求 X^2 后，再用图23查出 φ^2。

d. 总压力降 由于各种流型间存在较广的过渡区，故在计算水平管压力降时，除按流型计算外，尚需按位于该流型附近的区域计算压降，取其较大值。垂直管段应分开计算。

管道总压力降为水平段及垂直段压降以及静压差［见式（13）］之和。采用气液两相流压力降计算所得结果误差较大，最后还应乘以 1.15～2 的安全系数。

4. 管子壁厚

4.1. 管壁厚计算（受内压）

4.1.1. 管壁厚小于 D/6 的管子

按照环向应力决定管壁厚，采用计算公式如下：

$$t=\frac{pD}{2[\sigma]\varphi+2pY}+C \tag{32}$$

式中 p——管内介质的工作压力，MPa；

t——设计的管壁厚，mm；

C——附加量（包括腐蚀裕量 C_1、管子壁厚负偏差 C_2 及螺纹深度 C_3），$C=C_1+C_2+C_3$，mm；

D——管外径，mm；

$[\sigma]$——管材在使用温度下的许用应力，MPa；

φ——焊接系数，无缝管 $\varphi=1$，直缝对焊管 $\varphi=0.75$，螺旋缝焊接管 $\varphi=0.6$；

Y——系数，见表8。

管壁厚的负偏差 C_2，一般为 12～15%；用钢板制造管子时其负偏差为 1mm 以下。如果管道不采用弯头而要用弯管时，应考虑加5%的弯管减薄量。对于带螺纹的管

子，应将螺纹深度尺寸考虑进去，$C_3=\frac{D-d_T}{2}$，式中 d_T 为螺纹根径。腐蚀裕量 C_1 见第 4.3. 节。

表 8　系数 Y 值（当 $t<\frac{D}{6}$ 时）

材料	温度，℃					
	482 及以下	510	538	566	593	621
铁素体钢	0.4	0.5	0.7	0.7	0.7	0.7
奥氏体钢	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.7
其它韧性金属	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
铸铁	0					

上述管壁厚计算依据 ANSI B31.3 及化工管道设计规范 HGJ8。

4.1.2.　厚壁管的计算

t 等于或大于 $\frac{D}{6}$ 时，或内压在 30MPa 以上时，可按厚壁管计算，无缝管内径及外径设定再验算应力。

按第四（能量）强度理论，用于塑性材料，在内壁的应力[32]：

$$\sigma=\frac{\sqrt{3}K^2}{K^2-1}\cdot p\leqslant[\sigma] \tag{33}$$

$$K=\frac{D}{d} \tag{34}$$

按高压管件通用设计，采用的公式：

$$\sigma=\frac{1.3K^2+0.7}{K^2-1}\cdot p\leqslant[\sigma] \tag{35}$$

式中　D——管外径（应按管子外径减负偏差值，管端有螺纹时应取螺纹根径），mm；

d——管内径，mm（取管内径+2×C_1 计算）；

σ——计算应力，MPa；

p——内压，MPa。

表 9　中国配管用钢管外径系列及壁厚系列

公称直径 DN mm	外径，mm		壁厚范围，mm		低压流体输送焊接管		
					外径，mm	壁厚，mm	
	Ⅱ系列	Ⅰ系列	GB 8163	GB 2270		普通	加厚
10	14	17	1～4（5）↑	1～3.5 ↑	17	2.25	2.75
15	18	22	1～5（6）冷	1～4.5（5）冷	21.3	2.75	3.25
20	25	27	1～7 拔	1～6	26.8	2.75	3.5
25	32	34	1～8 ↓	1～7 拔	33.5	3.25	4.0
32	38	42	2.5～8（9）	1～7.5 ↓	42.3	3.25	4.0
40	45	48	2.5～9	1～8.5 ↓	48	3.5	4.25
50	57	60	2.5～13（14）	4.5～18	60	3.5	4.5
65	76	73	3～19	5～18	75.5	3.75	4.5
80	89	89	3.5～24	5～18	88.5	4.0	4.75
100	108	114	4～28	5～22（26）	114	4.0	5.0
125	133	140	4～32（36）	5～34（35）	140	4.5	5.5
150	159	168	4.5～36（45）	5～40	165	4.5	5.5
200	219	219	6～50	7～40			
250	273	273	6.5～50	15～35			
300	325		7.5～75	15～28			
350	377		9～75	15～24			
400	426		9～75	15～20			
450	*480		9～75	15			
500	*530		9～75				

注：1. Ⅰ系列管为与 ANSI 管外径系列近似的国产管。

Ⅱ系列管为与 HG 法兰标准对应的管外径。

2. 冷拔管壁厚 1mm 以下略去。较大直径的未列入。

3. 壁厚中带括号者为第Ⅰ系列的厚度。

4. 带 * 号管原 HG 法兰标准中为 478 及 529。

4.2. 管壁厚系列

4.2.1. 中国的管壁厚系列

中国的钢管壁厚系列见管子产品标准。输送流体用无缝钢管见GB 8163，不锈耐酸无缝钢管见GB 2270，低压流体输送焊接钢管（过去称为水、煤气管）分为普通和加厚两种，见GB 3092，镀锌焊接管见GB 3091，螺旋钢管（SY 5036，SY5037），铜管GB 1527（拉制）、GB1528（挤制），黄铜管GB1529（拉制）、GB1530（挤制），铝及铝合金管GB4436等。上述金属管标准中，配管和非配管用管子没有分开，壁厚的档次也太密。表9列出配管用钢管的系列及壁厚范围。

在GB8163无缝钢管标准中，冷拔管外径6～200mm，热轧管外径32～530mm，壁厚系列的档次如下：

冷拔管：壁厚10mm以下有：（1mm以下略去）1.0；1.2；1.4；1.5；1.6；1.8；2.0；2.2；2.5；2.8；3；3.2；3.5～10（每档间隔0.5mm）

热轧管：壁厚2.5～10mm，每档间隔0.5mm；
壁厚10～20mm 每档间隔1mm；
壁厚20mm以上 有：22；(24)；25；(26)；28；30；32；(34)；(35)；36；(38)；40；(42)；(45)；(48)；50；56；60；63；(65)；70；75

在GB 2270无缝不锈钢管标准中，冷拔管外径6～200mm，热轧管外径54～480mm，壁厚系列为：

冷拔管：壁厚10mm以下，有：（1mm以下略去）1.0；1.2；1.4；1.5；1.6；2.0；2.2；2.5；2.8；3.0；3.2；3.5～10（每档间隔0.5mm）。

热轧管：壁厚4.5～10mm，每档间隔0.5mm；
壁厚10～20mm，每档间隔1mm；
壁厚20mm以上，有：22；24；25；26～34（每档间隔2mm）；35；36～42（每档间隔2mm）；45。

承压流体输送用螺旋缝埋弧焊钢管SY5036，*DN* 300～2200。一般低压流体输送用螺旋缝埋弧焊钢管SY 5037，*DN* 200～2200。外径也有Ⅰ、Ⅱ两种系列。壁厚范围如下：

DN	200～250	壁厚	5～9	（每档间隔
	300～350		6～9	均为1mm）
	400		6～10	
	450～700		6～13	
	800		7～16	
	900～1000		8～16	
	1200～2200		10～16	

4.2.2. 美国标准的管壁厚系列

美国标准ANSI B36.10中规定了焊接或无缝钢管的管外径及壁厚系列。壁厚系列号（Schedule No.）从5*S*至160，均有固定的实际壁厚与管径相对应，见表10。壁厚系列长期来在世界各国普遍使用。

用于不锈钢管时，Sch. No. 后加字母*S*表示。壁厚系列号近似的表示$1000\times\frac{p}{S}$的值，如Sch. 40，以压力为400psi，许用应力为10000psi，其值为：$1000\times\frac{400}{10000}=40$，此即Sch. 40管子大致可用于400psi（1psi＝6.895kPa）压力下。当然这里未考虑不同温度的影响以及钢种不同的影响。故它们之间没有准确的对应关系。

上述系列的管子用公称直径表示并有对应的外径及壁厚系列号专供配管用的称为“pipe”，配管标准以外的管子（如换热器用管等）则称为“Tube”，需指明外径及厚度。

称为“标准重量（Standard Weight）的钢管（10in及以下）”及“加强的（Extra-Strong）钢管（8in及以下）”分别相当于Sch. 40及Sch. 80的管壁厚，见表10。大于10in的标准管其壁厚均为9.53mm，大于8in的加强管其壁厚均为12.7mm。

ISO标准中钢管的外径除了下面所列个别外径不同外，其余与ANSI标准相同或相近。

公称直径	ISO标准管外径
$2\frac{1}{2}''$	76.1
5″	139.7

成都钢管厂可生产ISO标准的一部分钢管。

DIN 2448钢管外径则与ISO标准完全相同。

4.3. 腐蚀裕量

通常考虑腐蚀裕量，不属于腐蚀性介质时，对于碳钢、铝钢及铬钼钢取1.0～1.3mm，对于不锈钢取0。

介质对管材的腐蚀速度大于0.08～1.0mm/a之间者，根据设计寿命选定腐蚀裕量。例如，在工艺条件允许的情况下，有时为了经济的原因不用不锈钢而将2″以上的碳钢管的腐蚀裕量比常规增加了2～3mm。

5. 管道系统的柔性

管道系统的设计对柔性的考虑极为重要。由于介质温度使管道系统产生热胀，如管系没有足够的柔性，热胀产生的应力会达到相当大的值，以至破裂损坏。这种损坏是经过若干次冷热循环后材料疲劳所致。

表 10　美国标准 ANSI B36.10 管外径及壁厚，mm

公称直径		外径	壁厚系列号（Sch. No.）														
mm	in	mm	5S	10S	10	20	30	40S	40	60	80S	80	100	120	140	160	双倍加强
6	1/8	10.3		1.24				1.73			2.41						
8	1/4	13.7		1.65				2.24			3.02						
10	3/8	17.1		1.65				2.31			3.20						
15	1/2	21.3	1.65	2.11				2.77			3.73					4.78	7.47
20	3/4	26.7	↓	2.11				2.87			3.91					5.56	7.82
25	1	33.4		2.77				3.38			4.55					6.35	9.09
32	1 1/4	42.2		↓				3.56			4.85					6.35	9.70
40	1 1/2	48.3						3.68			5.08					7.14	10.15
50	2	60.3	↓	↓				3.91			5.54					8.74	11.07
65	2 1/2	73.0	2.11	3.05				5.16			7.01					9.53	14.02
80	3	88.9	↓	↓				5.49			7.62					11.13	15.24
90	3 1/2	101.6						5.74			8.08						
100	4	114.3	↓	↓				6.02			8.56			11.13		13.49	17.12
125	5	141.3	2.77	3.4				6.55			9.53			12.70		15.88	19.05
150	6	168.3	↓	3.4				7.11			10.97			14.27		18.26	21.95
200	8	219.1	↓	3.76		6.35	7.04	8.18		10.31	12.70		15.09	18.26	20.62	23.01	22.23
250	10	273.1	3.4	4.19		↓	7.8	9.27		12.70	12.70	15.09	18.26	21.44	25.40	28.58	25.40
300	12	323.8	3.96	4.57			8.38	9.53	10.31	14.27	↓	17.48	21.44	25.40	28.58	33.32	25.40
350	14	355.6	3.96	4.78	6.35	7.92	9.53	↓	11.13	15.09		19.05	23.83	27.79	31.75	35.71	
400	16	406.4	4.19	↓	↓	↓	9.53		12.7	16.66		21.44	26.19	30.96	36.53	40.49	
450	18	457	4.19	↓	↓	↓	11.13		14.27	19.05		23.83	29.36	34.93	39.67	45.24	
500	20	508	4.78	5.54	↓	9.53	12.7		15.09	20.62		26.19	32.54	38.10	44.45	50.01	
550	22	559	4.78	5.54	↓	↓	12.7		↓	22.23		28.58	34.93	41.28	47.63	53.98	
600	24	610	5.54	6.35	↓	↓	14.27		17.48	24.61		30.96	38.89	46.02	52.37	59.54	
650	26	660	↓	↓	7.92	12.7	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
700	28	711	↓	↓	↓	↓	15.88	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
750	30	762	6.35	7.92	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
800	32	813	↓	↓	↓	↓	↓	↓	17.48	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
850	34	864	↓	↓	↓	↓	↓	↓	17.48	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
900	36	914	↓	↓	↓	↓	↓	↓	19.05	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
950	38	965	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
1000	40	1016	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
1050	42	1067	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
1100	44	1118	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
1150	46	1168	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
1200	48	1219	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓

5.1. 管道的热胀补偿

5.1.1. 管道自然补偿

管系根据走向利用本身的弯头弯管、直管等的柔性以吸收热膨胀，这种方法叫做自然补偿。有时需要增加吸收热胀的弯管，人为地改变走向，如采用Ⅱ型及其它型弯管使管道增加柔性。采取这种补偿的管系运行可靠性高，不需要维修，无操作压力的限制。缺点是弯管占空间大，弯头多时压力降较大。这些管系中有简单管道及多分支管系两类。有的管系被支架分割成简单的平面管段，如L形、Π形、Z形等形式。设备与设备间的管段也常遇到这些形式；有的则为多分支管系，常见的有树枝形状及环状管等构成复杂的空间管网。有关柔性计算见第5.2节。关于塑料管道的柔性要求见文献[16]。

5.1.2. 减小热膨胀影响的途径

安装膨胀节于常规的管系中，有时对于下面的情况之一是有益的或是需要的。

(a) 因地位不够，不可能按常规布置管道，使达到有足够的柔性且应力不超过。

(b) 规划布置时考虑不充分，没有足够的场地，不可能完成常规的刚性管系的设计。

(c) 为了工艺、经济或操作的原因，需尽量降低压力降和改善湍流状态。

(d) 反力太大，可能损坏管系端点的设备，或为了结构或基础的经济设计。

(e) 要求隔离机械振动的地方。

(f) 比常规管道布置更经济，特别是低压大直径的管道。

(g) 在设备布置空间超过占地面积或建筑物大小时。

上述原因有采用膨胀节的必要。为了解释减小热膨胀的影响，将四种管系的刚性分别进行比较。

(1) 刚性管系 图25没有膨胀节，管道变形及转角的能力仅通过由弯曲、轴向或剪切应力产生的应变作用于断面上。

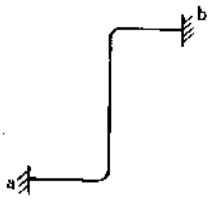


图25 刚性管

这种管系可从减小管径来降低刚性，减薄管壁厚只能降低端点反力和设备接口的应力，但不能降低管系的应力。

一个管系采用两种以上管径，以及用几根小管并联代替局部的大管，可增加管系的柔性，但仍需校验应力。

(2) 半刚性管系 图26、27有一个或两个铰接点(例如安装球形补偿器)。热膨胀的作用一部分依靠铰的转动，一部分靠管子柔性所吸收。成为半刚性管系。管道各点的弯曲应力有不同程度的降低。图27中的b点弯曲应力小，如为设备接口，对降低其力矩有明显的作用。

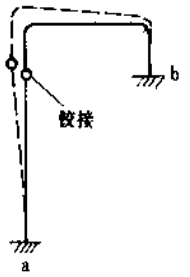


图26 半刚性管

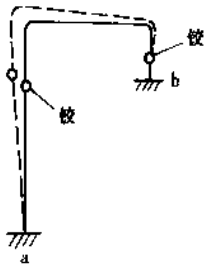


图27 半刚性管

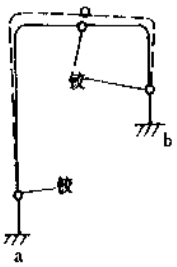


图28 无刚性管

(3) 无刚性管系 图28有三个铰接点(任一平面都需有三个铰接点)。管系承受轴向及剪切应力而没有弯

曲应力。因此整个管系任一点由于热膨胀产生的力矩是基本上没有的。仅存在膨胀节的摩擦力引起的较小的弯矩。

这种无刚性系统对于大直径或中压管道是有用的。铰点放的位置要合适，符合膨胀节的转角要求。

(4) 自由移动的管系　图29为安装波纹膨胀节的管系，a，b，c均为固定点，所有热位移均无阻碍地推向膨胀节。称为自由移动的管系。在低压管道与刚性设备相接或由于管道热膨胀作用要保护设备的情况下，这种管系是很有用的。

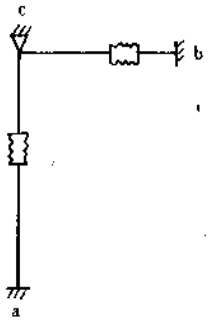


图29　自由移动的管系

5.1.3.　补偿器（膨胀节）的类型及应用

膨胀节有两大类：即有填料型及无填料型，简要介绍常见的膨胀节。

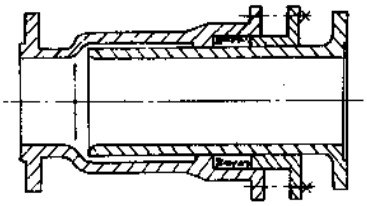


图30　填函式膨胀节

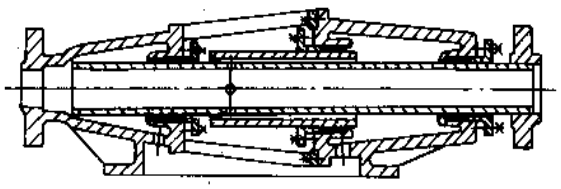
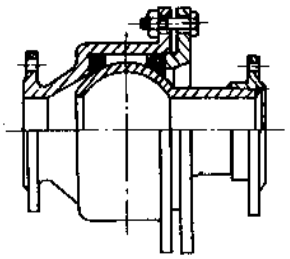


图31　压力平衡式填函膨胀节

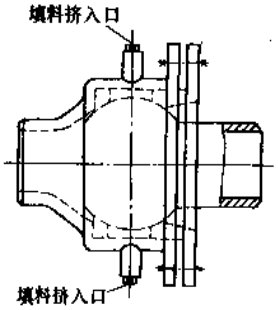
(1) 有填料型膨胀节　一种是用于吸收轴向位移，并具有沿管轴旋转的功能，称为填函式膨胀节或填函式补偿器。它类似两个圆筒套起来，其填料函及压盖使之达到压力密封。见图30。这种膨胀节沿轴向可以伸缩，但压力产生的不平衡轴向力需要两端的固定架来承受。图31为压力平衡式填函膨胀节[17,18]，没有不平衡的力，但缺点是结构比较复杂。

最近中国有一种新的产品，即利用弹簧来压紧填料盖，称为自紧式填函膨胀节。

另一种为球型补偿器，包括一个球、球座及压盖，允许万向转动，并用密封环密封，环为特殊制造的。见图32a。一般采用一对球型补偿器为一组，可吸收较大的位移。球形补偿器吸收热膨胀是依靠球与球座之间产生相对的角位移，使进出口管相对旋转一个角度，中国产品为2×15°。因球转动时与密封环间有摩擦力，需大的力矩才能转动。1988年中国已有ϕ700，*PN*16的球型补偿器用于蒸汽管道中。



a. 球形补偿器



b. 带填料挤入口的球形补偿器

图32　球形补偿器

填料型膨胀节有很大的移动（补偿）能力，这是它们的优点。但外形结构较复杂，使用中可能需要紧填料或更换填料。因填料处有泄漏的可能性，填料的使用寿命成为关键问题。

还有一种带有填料挤入口的球形补偿器，即使在生产操作过程中发生填料泄漏，也可随时将填料挤入填料腔内，使泄漏停止。这样，克服了球形补偿器的弱点，使其运行可靠性大大提高，对扩大其使用范围是极为有利的。这种球形补偿器最近已由张家口第二机床厂开始生产。端部可采用对焊或法兰连接。图32b为对焊端带填料

挤入口的球形补偿器。

(2) 无填料型的补偿器 即波纹膨胀节。这种膨胀节可以压缩、拉伸、倾斜偏置或角度偏转。外部可用拉杆（见图 33）、铰链（见图 34）、万向接头等组成不同的移动方式。但波纹膨胀节不能适应轴向扭转。

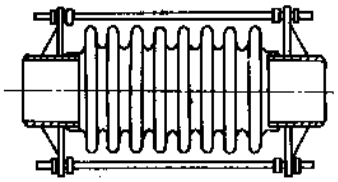


图 33 带拉杆的波纹膨胀节

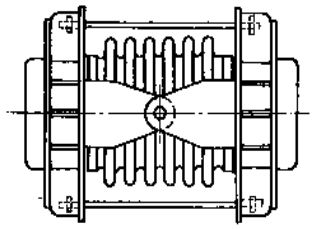


图 34 带铰链的波纹膨胀节

波纹膨胀节的波纹元件比较薄，在压力较高时，可加外加强圈（颈套），两半合成，见图 35。波纹元件一般采用不锈钢制成，要能承受规定的循环次数不至于疲劳损坏，循环次数按试验来评定。

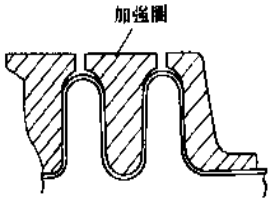


图 35 带外加强圈的波纹膨胀节

选择及应用一个波纹膨胀节不象选用一个管件或阀门那么简单，要求正确地理解膨胀节的功能及限制条件。生产中必须注意监督检查。详见膨胀节制造协会（EJMA）标准的安全建议。

波纹膨胀节的选择和应用要引起设计及安装的注意。薄壁的波纹元件应设计成其薄膜应力符合规范的要求，防止由于受压产生起皱而毁坏。应力分析的公式见膨胀节制造协会（EJMA）标准及化工标准 CD42A19。考虑膨胀节的稳定性，在两个固定点间仅能布置一个波纹膨胀节，并把它放在固定点附近，在管子较长一侧，应安装导向支架，见图 36。

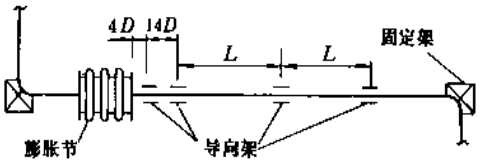


图 36 导向架的设置

中间导向架之间的最大间距应符合标准规定，并按下式计算：

$$L=0.0157\sqrt{\frac{EI}{PA\pm K e_x}} \tag{36}$$

式中 L——中间导向架的最大间距，m；

E——管子材料的弹性模数，kgf/cm²；

I——管子的惯性矩，cm⁴；

P——设计压力（表压），kgf/cm²；

A——膨胀节波峰有效横截面积，cm²；

K——膨胀节每波初始的弹性系数，kgf/mm；

e_x——膨胀节每波的轴向行程，mm。

（1kgf/cm²=98kPa，1kgf/mm=9.8N/mm）

膨胀节受压缩时采用$+Ke_x$，受拉伸时采用$-Ke_x$。双波纹膨胀节组合使用时，特别容易产生弯曲，可能使中心短管产生旋转，引起膨胀节破裂。为防止中心短管旋转，可增加拉杆，使其稳定。见图 37。

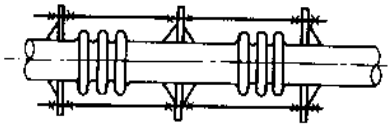


图 37 带拉杆及中心短管的复式膨胀节

波纹膨胀节两侧的固定点上受到很大的推力，设计固定支架时应考虑可承受此推力，以免固定架损坏而使膨胀节破裂。作用于固定架上由压力产生的推力等于以波的平均直径为准的断面积乘以内压。

即：
$$F=\frac{\pi}{4}d^2\cdot p \tag{37}$$

图 38 及图 39 为平衡式波纹膨胀节，使内压产生的推力得到平衡，不传递至两端点。

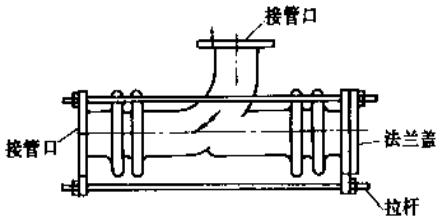


图 38　压力平衡型膨胀节（弯管式）

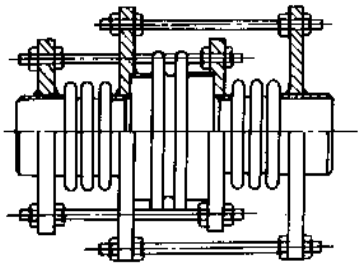


图 39　压力平衡型膨胀节

因内部流体的流动及外部机械振动的影响，膨胀节也可能产生振动。内部加衬套可阻止流体导致共振。如果在高流速下共振，几分钟内就可能使膨胀节产生疲劳损坏。因此，应使膨胀节的固有频率远离振动频率，以避免共振。

有一种承受外压的波纹膨胀节，波纹管在管子和外套之间，热膨胀时波纹管受拉，这种膨胀节可在外套上设排液口，波纹管内不会积液。

安装波纹膨胀节时要仔细检查，内衬套要按正确的流向安装，不得强拉。在管系加压或试压之前要求固定架及导向架都正确就位。波纹膨胀节安装时是否需要预拉伸，要遵照制造厂或设计方面的要求。

5.2.　柔性计算

无膨胀节的管道系统是由直管、弧形管、管件及刚性件等组成的，如同梁受弯曲的情况。温度不高且直径不大的简单形状的管道可用简易计算法，但比较复杂的或重要的管系均用计算机进行柔性分析。

5.2.1.　简易判断法

采用图表或简单公式进行柔性计算还是有实用意义的。判断法是属于近似的或简化的分析方法，因此只用于非重要的管系而且管道形状比较简单。简化算法很多，这里只介绍两种简单的算法。

(1) ANSI B31.3 判断法　管道有两个固定端，无中间约束，管径及壁厚没有变化，材料只有一种，无支管引出，冷热变化少于 7000 次，可用下式计算：

$$\frac{D\cdot\Lambda}{(L-U)^2}\leqslant 208.3 \tag{38}$$

式中　D——管子外径，mm；

Λ——由管道系统吸收的总位移，mm；

L——固定点之间管道展开长度，m；

U——固定点之间直线距离，m。

$$\Lambda=\sqrt{(\Delta X\pm\Delta X')^2+(\Lambda Y\pm\Lambda Y')^2+(\Lambda Z\pm\Delta Z')^2} \tag{39}$$

$$U=\sqrt{X^2+Y^2+Z^2} \tag{40}$$

式中　ΛX、ΔY、ΔZ——管系在 X、Y、Z 轴向的膨胀量，mm；

$\Delta X'$、$\Delta Y'$、$\Lambda Z'$——管系在 X、Y、Z 轴向的附加位移，位移方向使两固定点靠近为正号，反之为负号，mm；

X、Y、Z——管系在三个轴向的固定点间的投影距离，m。

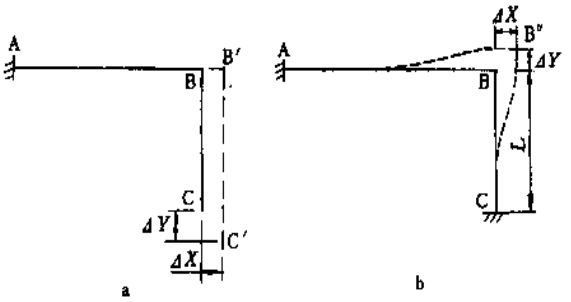


图 40　管道的膨胀

a. 自由膨胀；b. 端点被约束的膨胀

(2) 导向悬臂法　如图 40a L 形管道，先假定一端固定一端释放，受热后 B、C 点膨胀到 B′、C′的位置，这时没有力和应力。实际上端点 C 不能移动，如图 40b C′回到了原来 C 点，B 点膨胀到 B″点，ΔX 为 AB 的膨胀量，ΛY 为 BC 的膨胀量。约束管系的力和力矩可由悬臂公式算出。AB 悬臂受到 ΔY 的变位，CB 受到 ΛX 的变位。举 CB 为例，BC 为悬臂梁长 L 及变位 ΛX。在 B 点条件未知时，问题不易得到解。但可设想 B 点转角为 0，等于在 B 点有导向，叫做导向悬臂法。

图 41 为导向悬臂梁，其力和力矩以公式 (41)、(42) 表达其关系[19]：

$$P=\frac{12EI\Delta}{L^3} \tag{41}$$

$$M=\frac{6EI\Delta}{L^2} \tag{42}$$

式中 M——力矩，N·m；

P——力，N；

L——长度，m；

E——弹性模量，Pa；

I——惯性矩，m^4；

Δ——热膨胀量，m。

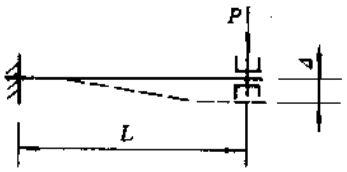


图 41　导向悬臂梁

因

$$Z=\frac{2I}{D} \tag{43}$$

式中 Z——断面系数，m^3；

D——管外径，m；

由于热膨胀产生的应力 σ，Pa；

$$\sigma=\frac{M}{Z} \tag{44}$$

综合方程式（41）、（42）、（43）、（44），得：

$$\sigma=\frac{3ED\Delta}{L^2} \tag{45}$$

如果 $E=200000$MPa，代入（45）式，得：

$$L=774.6\sqrt{\frac{D\Delta}{\sigma}} \tag{46}$$

对于碳钢温度在350℃时，应力 $\sigma=180$MPa[见式(62)]。则

$$L=58\sqrt{D\Delta} \tag{47}$$

如 $\sigma=170$MPa，可用于更高温度的碳钢管，则

$$L\fallingdotseq 60\sqrt{D\Delta} \tag{48}$$

因此，在管道布置中，对于一般钢管采用式（47）或式（48）求臂长的近似值是很简便的。

至于多段臂组成的管道，每个臂吸收的位移是按臂长的立方进行分配的。图42中 L_3 为垂直段，其总膨胀量为 Δ，分配到下水平段及上水平段的膨胀量分别为 Δ_1 及 Δ_2。

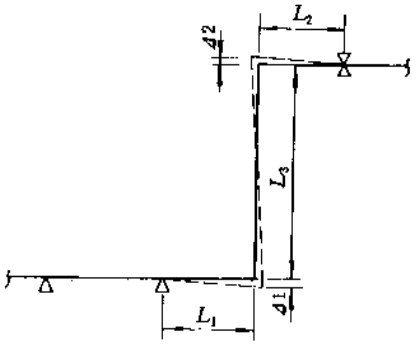


图 42　Z 型管道转角处膨胀量的分配

$$\Delta=\Delta_1+\Delta_2 \tag{49}$$

$$\Delta_1=\frac{(L_1)^3}{(L_1)^3+(L_2)^3}\cdot\Delta \tag{50}$$

$$\Delta_2=\frac{(L_2)^3}{(L_1)^3+(L_2)^3}\cdot\Delta \tag{51}$$

将 Δ_1 及 Δ_2 代入（48）式，可求得 L_1 及 L_2 的最小长度。

有不少简化计算采用线图，可参阅有关书籍。

5.2.2. 计算机计算

复杂的管道系统用手算是很难完成的。现已普遍运用电子数字计算机进行分析。在大中型化工厂设计中，高温管道多时，常要花费相当多的工时进行此项分析。柔性分析是根据卡氏变形能原理，建立弹性系统的外力和变形间关系的方程组。计算机计算采用矩阵的方法。这里只简单地说明这种关系，详细计算方法见参考文献[20]。

(1) 力法　即柔度矩阵的方法。在柔性方法中，指定一个基准的固定点，且整个系统作用于这个基准的固定点上。管子从基准固定点起向外自由膨胀，同时其它所有的固定点和约束点都作为释放的。之后把力和力矩作用在释放端的固定点上，使该点被推回它们的安装位置。所以，需要求出这些力和力矩。

在三个坐标的空间管系中，一个固定点包括三个力及三个力矩；每个主坐标轴的方向上，一个方向的约束包含一个力，而一个封闭的回路包括三个力及三个力矩，每个力或力矩都是未知数，一个管系有 N 个未知数，需要 N 个方程来解。

对于两个固定点的管系，有6个线性方程，见式(52)，求解3个力和3个力矩。

$$\left.\begin{aligned}
a_{11}P_X+a_{12}P_Y+a_{13}P_Z+a_{14}M_X+a_{15}M_Y+a_{16}M_Z&=EI\Delta X\\
a_{21}P_X+a_{22}P_Y+a_{23}P_Z+a_{24}M_X+a_{25}M_Y+a_{26}M_Z&=EI\Delta Y\\
a_{31}P_X+a_{32}P_Y+a_{33}P_Z+a_{34}M_X+a_{35}M_Y+a_{36}M_Z&=EI\Delta Z\\
a_{41}P_X+a_{42}P_Y+a_{43}P_Z+a_{44}M_X+a_{45}M_Y+a_{46}M_Z&=EI\Delta\theta_X\\
a_{51}P_X+a_{52}P_Y+a_{53}P_Z+a_{54}M_X+a_{55}M_Y+a_{56}M_Z&=EI\Delta\theta_Y\\
a_{61}P_X+a_{62}P_Y+a_{63}P_Z+a_{64}M_X+a_{65}M_Y+a_{66}M_Z&=EI\Delta\theta_Z
\end{aligned}\right\}\quad(52)$$

用矩阵的形式可表示为

$$FP=D\quad(53)$$

式中　F——柔度矩阵；

即
$$F=\frac{1}{EI}\begin{bmatrix}a_{11} & a_{12}\cdots & a_{16}\\ a_{21} & a_{22}\cdots & a_{26}\\ \vdots & & \vdots\\ a_{61} & a_{62}\cdots & a_{66}\end{bmatrix}\quad(54)$$

柔度系数 $a_{ij}\times\frac{1}{EI}$ 表示在杆端加一个沿 j 方向作用的单位荷载时在 i 方向产生的位移；

E——材料弹性模数；

I——管子断面惯性矩；

P——荷载列矩阵，即 $P=\{P_X, P_Y, P_Z, M_X, M_Y, M_Z\}$；

D——变位列矩阵，即 $D=\{\Delta X, \Delta Y, \Delta Z, \Delta\theta_X, \Delta\theta_Y, \Delta\theta_Z\}$。

公式(52)仅考虑位移荷载的作用。如考虑外力荷载，由于外力荷载为常数项，可合并到右侧的位移荷载常数项中去。$D=\{D_1, D_2, D_3, D_4, D_5, D_6\}$

对于多分支的管系，有 N 个方程式求解 N 个未知的力或力矩。可改写为：

$$\begin{vmatrix}a_{11} & a_{12}\cdots & a_{1n}\\ a_{21} & a_{22}\cdots & a_{2n}\\ \cdots\cdots & & \cdots\cdots\\ a_{n1} & a_{n2}\cdots & a_{nn}\end{vmatrix}\begin{vmatrix}P_1\\ P_2\\ \vdots\\ P_n\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}D_1\\ D_2\\ \vdots\\ D_n\end{vmatrix}\quad(55)$$

或简写为：　　$(F)\{P\}=\{D\}\quad(56)$

在完成变形系数和补偿值的计算后，可解联立方程组，以求得复原力，即未知项。再进一步求出管系中任一点的力和力矩，及验算各点的应力。

(2) 位移法　即刚度矩阵的方法。

刚度矩阵 K 为柔度矩阵 F 的倒数

$$K=F^{-1}\text{或}\ P=KD\quad(57)$$

公式(56)换为刚度矩阵表示时为：

$$(K)\{D\}=\{P\}\quad(58)$$

(K) 为管道系统的刚度矩阵，$\{D\}$ 及 $\{P\}$ 为位移及力的矩阵。

刚度矩阵的方法以位移为未知量，每个点的力项为与节点连接的有关管段的刚度系数乘上位移（端点位移及热胀位移），见式(58)。

一个管系中管单元有弧元件及直管元件，管 e 个元件端点编号为 i 及 j，力的平衡方程为：

$$\left.\begin{aligned}P_i^e&=K_{ii}^eD_i+K_{ij}^eD_j+T_i^e\alpha\Delta t-G_i^eW^e\\ P_j^e&=K_{ji}^eD_i+K_{jj}^eD_j+T_j^e\alpha\Delta t-G_j^eW^e\end{aligned}\right\}\quad(59)$$

式中　T——温差力矩阵；

G——均布荷载矩阵；

W——单位长度的荷载。

具体地说，管系的内节点（不包括端点）的位移为未知量，每个点的位移有6元，n 个内节点需要 $n\times6$ 元一次联立方程式来解。求出位移后代入(59)式可求出节点的力，再计算应力。

采用刚度矩阵的方法需要更大贮存量的计算机。但对解环形管系较为有利，经处理可减少方程式的元数。

目前国外在管道柔性分析的计算机程序已发展到上机操作简便，运算速度快，输出数据齐全，还可对转动设备管口复核及将结果整理绘图等。在计算结果与实际之间的差距，也有所缩短，如计算中考虑了支架摩擦的影响，及容器管口柔性的影响及可计算带有膨胀节的管系等。

应该指出，用计算机做柔性分析虽然比手算准确，但目前设计中由于经济上的原因（包括机时、人工时），仍有一部分管道柔性分析需要采用简易判断或线图计算等方法。计算机分析与手算两者结合使用，是目前的普遍做法。

5.2.3. 柔性分析的概念

(1) 柔性系数　柔性系数 K 定义为在管元件中由给定的力矩产生的每单位长度元件的转角对直管（同样的尺寸及壁厚）由同样力矩产生的转角的比值。柔性系数不得低于1，对于端部约束有相当大的影响。ANSI B31.3中介绍了系数 $h^{1/6}$ 及 $h^{1/3}$ 分别用于减小一端或两端带法兰的90°弯头的 K 值。对于T形管件及法兰接头，尚无理论解来计算 K，所以指定这些元件的 K 为1。所有元件的 K 的计算式见表11。

(2) 应力增大系数　应力增大系数 i 定义为元件在弯矩作用下产生疲劳损坏的最大弯曲应力与在直管中受同样弯矩产生疲劳损坏的最大弯曲应力的比值。美国曾对元件进行疲劳试验，结果符合式(60)。

$$i\sigma N^{0.2}=C \tag{60}$$

对于碳钢

$$i\sigma N^{0.2}=245000 \tag{61}$$

式中 i——疲劳应力增大系数；

σ——在直管中的弯曲应力，psi；

N——疲劳的循环数；

C——材料常数。

（1psi=6.89kPa）

元件 i 值见表 11。

(3) 应力范围的概念　管道系统采用线性解析，以"应力范围"概念来进行判断。这个概念可用图 43 来解释。图中表示韧性材料如碳钢等当应力处于屈服应力 B 点或以上，不久就会变为一个线性的。管道加热时，产生较大的应变去适应管子的热膨胀。在弹性范围内，应力与应变成正比。在屈服应力以上时，内部应变仍在吸收温度膨胀，但应力 σ_0 是由应变 ε 按弹性理论计算得出的，是一种假定的应力。其真实应力是 σ_s，因材料已达到屈服，应力被限在 σ_s 值。当管子冷至室温时，ε 降到 0，这时应力为 $-\sigma_D$，产生相反方向，称为"自拉现象"。$\sigma_s+\sigma_D$ 的总和是应力范围，并等于 σ_0。只要 σ_D 的值不超过反方向（负的）屈服应力，则在以后循环的加热冷却过程中都是沿 $DB-BD$ 线变化，即在弹性范围以内。

应该注意，由于 $-\sigma_D$ 是在室温下的应力，所以计算 σ_0 的弹性模量是室温下的模量 E_c，决不是操作温度下的模量 E_h。但是计算热态下的力时应使用 E_h。

(4) ANSI B31.3 规范的许用应力范围　《化工厂和石油炼厂管道规范 ANSI B31.3》中规定了热胀许用应力范围。

即

$$S_A=f\ (1.25S_c+0.25S_h) \tag{62}$$

式中 S_c——在最小（冷态）温度下，材料的基本许用应力；

S_h——在最大（热态）温度下，材料的基本许用应力；

f——在预期寿命内按循环总次数在位移循环条件下的应力范围减小系数，见表 12。

表 11　柔性系数 K 和应力增大系数 i

元件名称	柔性系数 K	应力增大系数 面外 i_0	应力增大系数 面内 i_1	柔性特性 h	备注
圆弧弯头或弯管	$\frac{1.65}{h}$	$\frac{0.75}{h^{2/3}}$	$\frac{0.9}{h^{2/3}}$	$\frac{TR}{r^2}$	R=弯管半径
斜接弯 $S<r\ (1+\mathrm{tg}\theta)$	$\frac{1.52}{h^{5/6}}$	$\frac{0.9}{h^{2/3}}$	$\frac{0.9}{h^{2/3}}$	$\frac{\cot\theta}{2}\ \frac{TS}{r^2}$	
单节斜接弯 $S\geqslant r\ (1+\mathrm{tg}\theta)$	$\frac{1.52}{h^{5/6}}$	$\frac{0.9}{h^{2/3}}$	$\frac{0.9}{h^{2/3}}$	$\frac{1+\cot\theta}{2}\ \frac{T}{r}$	
焊接三通 $r_x>\frac{1}{8}D_b$ $T_c\geqslant 1.5T$	1	$\frac{0.9}{h^{2/3}}$	$\frac{3}{4}i_0+\frac{1}{4}$	$4.4\frac{T}{r}$	
带加强板三通（加强板厚 t_r）	1	$\frac{0.9}{h^{2/3}}$	$\frac{3}{4}i_0+\frac{1}{4}$	$\frac{(T+\frac{1}{2}t_r)^{5/2}}{T^{3/2}r}$	T=管壁厚
未加强的焊接支管	1	$\frac{0.9}{h^{2/3}}$	$\frac{3}{4}i_0+\frac{1}{4}$	$\frac{T}{r}$	r=平均管半径
挤压三通 $r_x\geqslant 0.05D_b$，$T_c<1.5T$	1	$\frac{0.9}{h^{2/3}}$	$\frac{3}{4}i_0+\frac{1}{4}$	$\left(1+\frac{r_x}{r}\right)\frac{T}{r}$	r_x=三通的圆角半径 T_c=三通圆角处壁厚
嵌入管嘴式三通 $r_x\geqslant\frac{1}{8}D_b$，$T_c\geqslant 1.5T$	1	$\frac{0.9}{h^{2/3}}$	$\frac{3}{4}i_0+\frac{1}{4}$	$4.4\ \frac{T}{r}$	D_b=支管外径
焊接支管台	1	$\frac{0.9}{h^{2/3}}$	$\frac{0.9}{h^{2/3}}$	$3.3\ \frac{T}{r}$	
对焊接头、异径管或焊颈法兰	1	1.0			
双面焊接滑套法兰	1	1.2			
角焊接头或承插焊法兰	1	1.3			
翻边接头或松套法兰	1	1.6			
螺纹接头或螺纹法兰	1	2.3			
波纹管或折皱的弯管	5	2.5			

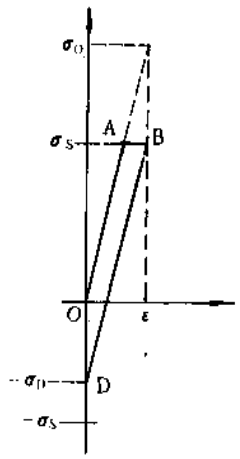


图 43　应力范围的概念

表 12　应力范围减小系数

循环数 N	系数 f
≤7000	1
7000～14000	0.9
14000～22000	0.8
22000～45000	0.7
45000～100000	0.6
>100000	0.5

纵向应力（在腐蚀条件下）的值，即由于压力、重量或其它所承受的一次应力不允许超过 S_h。如果一次应力未用满，允许将多余的加到方程式（62）的 $0.25S_h$ 项中去。也就是在7000次循环或以下时，总许用应力范围（一次加二次）为：

$$S'_A=1.25\ (S_C+S_h) \tag{63}$$

如果 S_C 及 S_h 是材料在室温及操作温度下（在蠕变范围以下）的屈服应力的$\frac{2}{3}$，则：

$$S'_A=\frac{5}{6}\ (\sigma_s+\sigma_s^t) \tag{64}$$

式中　σ_s——冷态屈服应力；

　　σ_s^t——热态屈服应力。

这说明虽然初始屈服，但经热冷循环后是在弹性范围内。

5.2.4.　设备管口力和力矩的限制

工厂的设备必须在安全条件下运行，特别是转动设备制造厂要求更加严格，给柔性计算的人员增加了难度。制造厂提供了设备接口允许承受力和力矩的值，柔性计算应满足这个要求。如果某个数据不满足要求时，应征得制造厂的同意。否则，应修改管架设计或修改管道布置。在制造厂未提供数据时，对于蒸汽透平机及离心式压缩机管道可按美国 NEMA-SM23，对于泵管道可按 API610 的规定进行柔性计算。所述规定的计算方法也可见参考文献［21］。

对于容器类静止设备，可将柔性计算结果中管口受力数据提交给制造厂核对，并取得认可。在中国目前大多是由设备设计单位负责此项核对工作。

6.　管道支架

设计管道支架应考虑结构合理，并能适应温度引起的热胀冷缩的影响，管架的选择必须符合管道柔性计算的要求。转动设备的管道，如柱塞泵及活塞式压缩机的管道，容易引起振动，管架的设计就要处理好柔性要求及防振要求的矛盾，见 8.3。管架的材料要符合管道操作温度或设计温度要求。保温管道的管架要适合保温结构的要求。冷管道的管架，需要隔冷措施，以避免冷损失过大。管架设计是管道设计中一项重要的工作，因为要正确选择管架型式才能使管道运行正常。

6.1.　管道支架的类型

管道支架中无可变尺寸的型式称为“标准型”，型式不变但有可变尺寸的支架称为“通用型”，此两种类型使用最普遍。

按照管架的作用，可分为滑动架及刚性吊架、弹簧架、滚动支架，导向架、限位架及固定架等类型。

6.1.1.　滑动架及刚性吊架

从管架支承的作用看，滑动架及刚性吊架是相似的，即支承管道的垂直荷载，并能在水平的各方向滑动或移动，见图 44。刚性吊架基本上无水平力，或水平力很小。因为每一个刚性吊上下各有一个铰接的结构（环头与螺栓销配合形成的挂钩），无弯矩，水平力可略去不计。但在有水平热位移的情况下应注意吊杆垂直线间夹角在3°以下。如吊杆长度不够长，可采用预先偏置 $\delta/2$ 进行安装（δ 为水平位移）。

吊架不能连续使用过多，以免管道在水平向柔性过大，引起晃动。滑动架一般做成钢与钢摩擦的型式，也有采用聚四氟乙烯滑动板的结构，见 6.2。这种结构在大载荷时采用，以免水平摩擦力过大。滑动架也叫支承架，向下不能移动，其它方向没有限制，是自由的。滑动管托是滑动架的主要形式之一，用 T 字钢及 H 型钢做成的典型管托，广泛应用于工程中。有隔热层的管道或大直径的管道必须使用管托。见图 44a。

6.1.2.　弹簧架

弹簧架中有可变弹簧吊架和托架（支座式）、恒力弹簧吊或支架。弹簧减振支撑架为一种特殊架，见 6.1.5.。

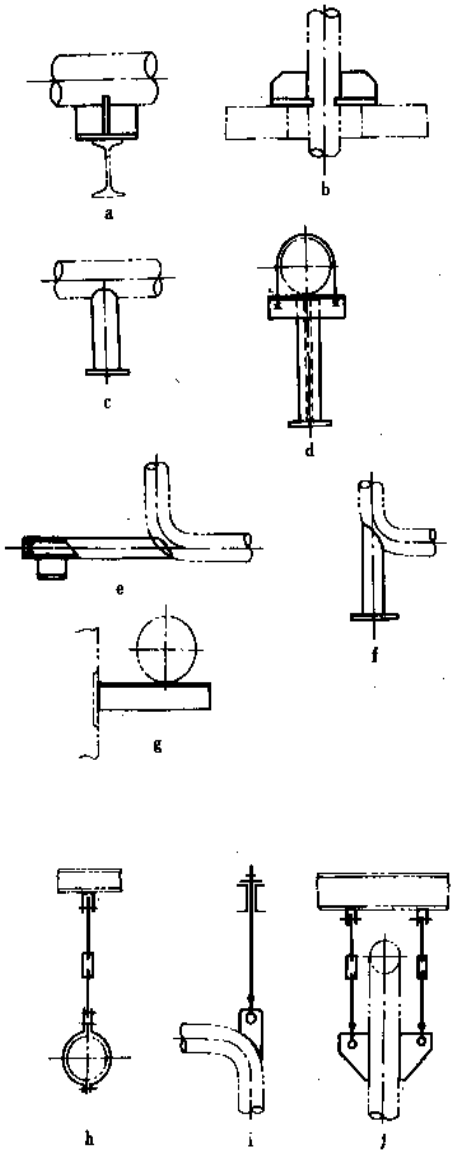


图 44 滑动架及刚性吊架

(1) 可变弹簧架 中国有定型产品，按标准进行生产。有弹吊及弹簧托架，弹簧是按选定的弹簧常数系列进行设计，见标准 GB 10182 或 CD 42B5。主要使用在温度高的而且支承处有垂直向位移的管道上。可变弹簧架选用时一般使负荷变动率在 25%以内。

$$\text{负荷变动率}=\frac{P_w-P_t}{P_w}\times 100\%<25\% \qquad (65)$$

$$\text{安装荷重 } P_t=P_w+K\delta \qquad (66)$$

式中 P_w——工作荷重，kgf；

K——弹簧常数，kgf/mm；

δ——热位移，mm。

(1kgf=9.8N)

这样，弹簧架在冷态下对附近的其它支架不致有过大的转移荷重。

使用弹簧托架时应避免热位移后管托偏置过大，造成弹簧歪斜。使用弹簧吊架与刚性吊架一样，也有最小吊杆长度的要求。一般吊杆与垂直线间夹角在 4°以下。弹簧架常与其它形式的支架联合使用。见图 45。

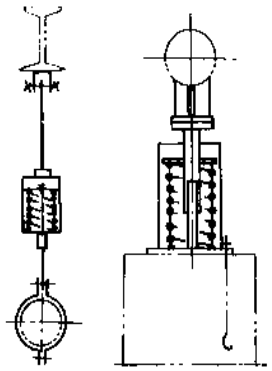


图 45 弹簧架

(2) 恒力弹簧架 恒力弹簧架在工作及安装状态下的荷载不变，一般用于位移大或要求荷载不变的情况。但价格较贵。结构见图 46。恒力弹簧吊架标准见 GB 10181 或 JB2654，按荷载及位移范围选用。

重锤式吊架也是恒力吊架的一种。但无弹簧，见 6.1.5.。

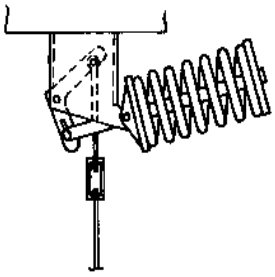


图 46 恒力吊架

6.1.3. 滚动支架

滚动支架多数用于支承大直径的有热膨胀的管道，以降低支架的水平摩擦力。尤其对于直而长的管道，使用滚动支架可减小固定点的水平推力。如装有球形补偿器的管道，就属于此情况。滚动支架的摩擦系数约为 0.1。图 47 为一种滚动支架的形式。有时采用平的滚筒。

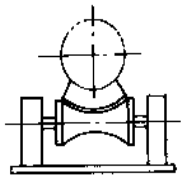


图 47　滚动支架

6.1.4.　固定架

固定架是完全约束的管架，即三个轴向及三个方向的转角都被约束。计算结果在固定架处有三个力及三个力矩。固定架必须足够牢固，以承受此种载荷。因此固定架常采用焊接固定。如采用螺栓连接时，螺栓的数量应不少于4个。但螺栓与孔之间有间隙，有可能松动。采用U形螺栓也不能视为固定，有的称为半固定。采用多个U形螺栓把紧时，就类似固定架的作用。有关管架推力的手算公式参见设计手册[22]。

6.1.5.　限位架及特殊架

限位架用于有热膨胀同时又需要限位的管道上，进行有方向性的约束。最简单的限位架属于标准型式的，限制管道轴向移动或侧向移动等，见图48a、b。有时将轴向及侧向都限位。有时留有一定的间隙，只允许部分膨胀位移，称为定值限位，见图48c。用限位的方法可控制管道热胀的力和力矩或应力不至于过大。因此限位架成为管道设计及管架设计中非常重要的内容。限位架的结构形式多种多样，必要时需用特殊的限位架，如拉杆式单向限位架，见图48d、e；限制角位移及一个轴向位移的限位架见图48f；限制角位移及两个轴向的位移的限位架见图48g。导向架也是限制性支架之一。

除了限位作用的特殊架外，还有很多其它形式的特殊架。这类管架均按工程中具体情况进行设计，如下。

(1) 必要时在阀门上必须有支承的阀架。

(2) 标准或通用架型以外的支架。如重锤式吊架，将重锤与杠杆联合使用可减轻重锤的重量，可支承大直径的管道，见图49。

又如弹簧支撑架，是一种减振支架。用在管道支架点有热胀并需减振的管道上。通常使用的有单支撑及双支撑架两种。如图50所示。采用合适的弹簧支撑架可使管道的振幅减小，使振幅控制在允许的范围内，见8.3.5.。

(3) 管架制造厂特殊制造的管架。如油压减振架，还有由聚四氟乙烯滑动板组成的支架，滑动板系用聚四氟乙烯板与钢板组合而成的。一对滑动板，塑料与塑料接触时摩擦系数约为0.09，一块滑动板与不锈钢板配合使用时摩擦系数约为0.1。滑动板结构见图51。其承压能力与面积有关。滑动板的粘接材料及制造工艺属于国际专利技术。日本有此产品。

6.2.　管架预制件

按建厂的合理做法，一部分管架的零部件应由工厂预制，有利于提高产品质量及加快施工进度。典型的预制件有：管卡、管吊、弹簧架、聚四氟乙烯滑动板等。

至于采用型钢制造的构件或管式构件可在现场制作，便于按需要切割、焊接。

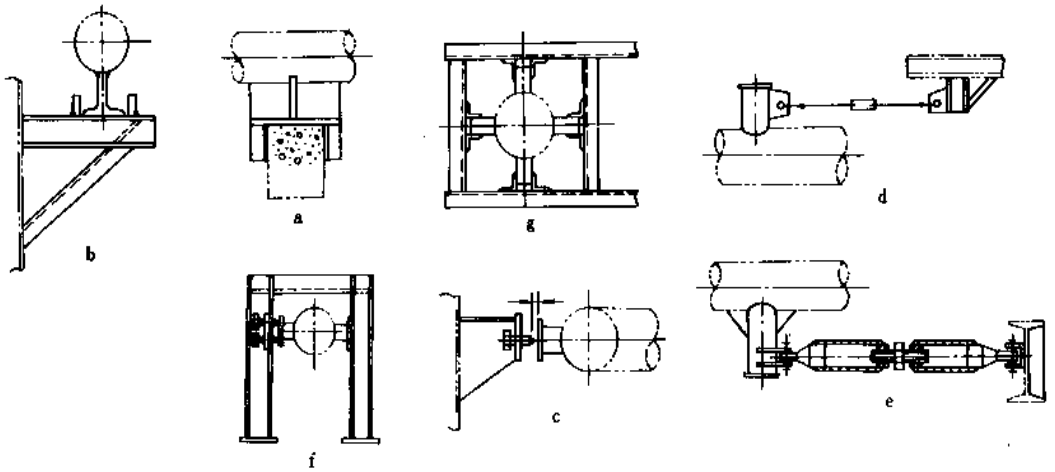


图 48　限位架

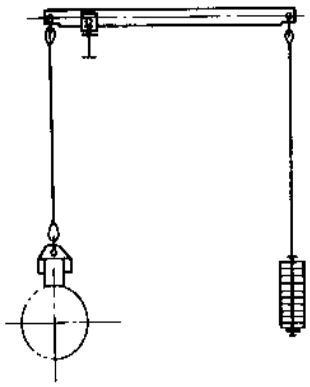


图 49 重锤式吊架

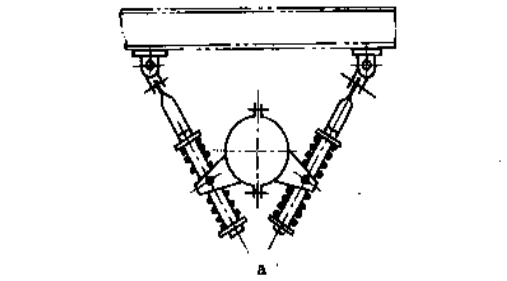


图 50 弹簧支撑架

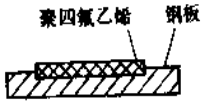


图 51 滑动板

6.3. 管架设计应注意的问题

(1) 要注意设计管架与计算机的计算结果一致。管架设计时必须按照计算的约束条件选用相应的结构。如将滑动架设计成固定的形式，就可能使管道组成件损坏。有时需要增加某些限位架以保证管道运行时符合计算的位移值。

(2) 计算机计算程序中的设定条件与实际情况是否吻合。

如采用滑动支架时，程序中是否考虑摩擦力的影响？如未考虑摩擦力，计算位移值可能会大于实际位移值，那么在图形不利的情况下，计算虽通过，但管系仍存在不安全的问题。此外固定端推力要加上手算的摩擦力。

如采用聚四氟乙烯滑动板时，摩擦力可减小，计算误差随之减小。因此，采用有摩擦力的计算机程序，很有必要，可提高设计质量。

6.4. 管支架的最大间距

确定管支架最大间距，一般按以下考虑：

(a) 荷载取管子、充满水及隔热层三者的总和，无隔热层时取前二者之和；

(b) 一般中低压管子按常用系列中薄的壁厚考虑，特殊管道除外；

(c) 管道的挠度一般取不大于 15mm，外管可取 38mm。

水平管支架最大间距是按强度与刚度两个公式计算比较，取间距的较小值作为支架最大间距。

A. 按强度：

$$L=\sqrt{\frac{Z\,[\sigma]}{W}} \tag{67}$$

B. 按刚度：

$$L=0.1008\sqrt[4]{\frac{EIf}{W}} \tag{68}$$

式中 L——管支架的间距，m；

Z——管子断面系数，cm^3；

I——管子惯性矩，cm^4；

W——管道单位长度的总重力，daN/m；

E——管材弹性模量，MPa；

$[\sigma]$——热态下管材许用应力（不大于基本许用应力的½），MPa；

f——管道挠度，mm。

式中，W 应包括管子、水及隔热层的荷重，对于大直径的常压气体管道如只作气压试验，可不考虑水的荷重。许用应力 $[\sigma]$ 必须扣除管内压力产生的纵向应力，换言之，就是许用应力分配给管道自重引起的应力这部分是 $[\sigma]$，而且是在热态下的值。

在弯头（90°）两边等长管子的管架最大间距（按管道展开计算）约为 $0.65L$，这指的是连续梁型的管道；如果两边是设备接口，作为固定端考虑，展开的管架最大

间距约为 0.75L。

此外，对有压力脉动的管道，其支架间距还应按公式（72）检查固有振动频率。对于一般管道，固有振动频率宜在 $4s^{-1}$以上，活塞式压缩机的管道固有振动频率应在 $8s^{-1}$以上。

7. 管道的保温（冷）、隔声及涂漆

7.1. 管道的隔热及隔声

为提高热利用的效果，应做好管道的隔热。隔热管道按工艺要求分为：保温、保冷及人身保护三种。

保温厚度是按经济厚度计算决定的，即保温材料包括维修在内的价格和热损失折合燃料的价格，两者之和为最小时的保温厚度。

人身保护是保温外表面的温度达到约 60℃时所需的保温厚度。人身保护只在局部管道上保温，如地面或平台上人可能接触的部位。

保冷是使管道外表面不致于结露及控制冷损而规定的。

隔热用材料方面，目前常用的保温及人身保护材料有：硬质微孔硅酸钙、岩棉及硅酸铝纤维等。常用的保冷材料有：聚氨酯泡沫塑料、聚苯乙烯泡沫塑料及泡沫玻璃等。其它材料参见有关手册。

对隔热材料的质量要求，一是材料的导热系数要小。二是容重符合设计要求。三是材料的化学成分符合要求，尤其是含氯要低，以免对不锈钢管产生腐蚀；还要求材料有耐火的性能。四是物理性能好，并便于施工以及吸水率低等。保温的计算请参见文献［23、24a］。

隔热层结构应注意防雨水进入，保冷结构应注意用非金属垫层隔冷及加防潮层。

工业生产车间工作地点的噪声标准最高为 85dB。有的管道为降低噪声常采取隔声措施。隔声材料可与保温材料相同，一般可采用软质纤维材料。有的管道需要整根均包以隔声材料。在差压大的调节阀减压过程产生噪声较大者，需将调节阀及前后一段管道进行隔声。有的压缩机出口管道噪声大时，也需要隔声，如鼓风机及螺杆压缩机都是典型的噪声源。噪声大的放空管应加消声器[24b,24c]。其它噪声的控制细节请参见文献［25，26a，26b］。

7.2. 管道涂漆

管道外表面涂漆选择，根据装置所在区的环境条件而定。应注意以下方面。

(a) 漆膜的耐候、耐水性；

(b) 涂漆后自然干燥，施工方便；

(c) 对被涂表面预处理方法要求，须在现场容易做到的；

(d) 与被涂材料表面的附着力强；

(e) 底漆和面漆配套使用；

(f) 价格经济。

涂漆颜色，中国已有统一标准，见 GB 7231。

工厂管道涂漆一般用于黑色金属管的外表面。对于铝管、不锈钢管、铜管及保温的保护层采用薄铝板或镀锌钢板等时，可不涂漆，只按规定的颜色作识别介质的标记。

8. 管道系统的安全

管道系统的安全是首要的问题，特别是输送易燃易爆介质的管道，由于泄漏达到爆炸浓度引起爆炸，可造成装置的毁坏，尤其是在建筑物内爆炸更是危险。有爆炸危险的建筑物应设计轻屋顶，及有足够卸压面积的窗户等。

8.1. 超压保护

有些管道系统必须有安全阀。如：

(a) 活塞式压缩机或柱塞泵（泵体上无安全阀者）的出口管；

(b) 换热器的列管腐蚀造成两种介质相混，如壳程压力高的易燃气体进入管程的液体中会引起液体压力升高，并可能引起爆炸；

(c) 工作压力小于压力源，如减压阀后的管道；

(d) 与化学反应设备相连的管道，或汽包的管道，设备上又无安全阀者；

(e) 液化气管道及氨蒸发器管道和设备上无安全阀者，发生火灾时或阀门切断时，液化气蒸发会造成压力突然升高者。

有的流程中因操作压力很低，又有可能超压的管道上，改用爆破片。有关安全阀的规范请见美国石油协会规范 API RP520 及 RP521。

8.2. 水锤的影响

对于安装有快开闭阀门（如球阀、蝶阀、旋塞阀等）的管道，由于阀门关闭速度过快，流体从流动状态突然截断，动压头转为静压，使压力上升。因此设计中应计算突然关阀时管道内压力上升值。使管道可承受总压力（操作压力与上升压力之和），不至于发生问题。但此压力是瞬时的，允许达正常许用应力的 1.33 倍。

8.2.1. 在弹性管道内水锤计算

在圆周向自由的钢管道内的水锤影响可采用下面的公式计算[27]。

$$K' = 1\Big/\left(\frac{1}{K}+\frac{2r}{tE}\right) \tag{69}$$

$$S'=10.1\sqrt{\frac{gK'}{y}} \tag{70}$$

压力 P_0（kPa）上升 $P_0=\frac{yS'v_0}{102g}$ (71)

式中 K——液体弹性的容积模量（约 2.07×10^6kPa）；

K'——液体及管道综合的实际模量，kPa；

r——管内半径，mm；

t——管壁厚，mm；

S'——波速（在弹性管内），m/s；

v_0——产生水锤的速度降低，m/s；

y——液体密度，kg/m³；

g——重力加速度＝9.81m/s²；

E——管材弹性模量，kPa。

8.2.2. 水锤表算法[27]

利用表13可采用简易方法计算水锤。表中采用英制单位。管道的纵轴向及圆周向均为自由的。

表 13

r/t	$p_0/(v_0=1)$	
	铸铁 $E=15000000$psi $\lambda=0.27$	钢 $E=30000000$psi $\lambda=0.303$
刚性管	63.5	63.5
5	58.1	60.7
10	53.8	58.2
15	50.5	56.1
20	47.5	54.2
25	45.2	52.4
30	43	50.8
35	41.2	49.3
40	39.6	48.0
45	38.2	46.6
50	36.9	45.6

[例] $\frac{r}{t}=15$，钢管内流速降 5ft/s，求 p_0？

$\frac{r}{t}=15$，查表得 56.1，

∴ $p_0=56.1\times5=280.5$psi$=1934$kPa。

8.3. 避免管道振动

容易产生振动的管道，应仔细设计。如压力脉动、压差大、两相流等管道，应给以足够的重视。

8.3.1. 有压力脉动的管道

活塞式压缩机及柱塞泵的管道均有压力脉动。完全消除压力脉动是不可能的，但应控制脉动值[28]。低压压缩机的压力不均匀度在8%以下，中压压缩机在6%以下，10～20MPa高压压缩机在5%以下，20～50MPa压缩机在4%以下。减小脉动的方法是进出口设缓冲器、加孔板、放大管径等。缓冲器也称脉动吸收器、管子伸入缓冲器内并带有许多小孔，缓冲器靠近压缩机出口则效果明显。有关振动的控制及计算包括音响振动请参见文献[29]。

对高压柱塞泵出口宜安装冲击吸收器，也称穿膛式液流脉动消振器。它是另一种缓冲槽，槽上部充氮气，使槽后的管道脉动减轻。

高压泵与压缩机的主管道上常有小支管引出。在振动情况下，小管振动频率高时易造成断裂，故对小支管应注意采取加强的措施。

活塞式压缩机的管道除了减小脉动外，还要注意支架的设计。靠近压缩机的管架不宜做在有柔性的钢结构上或楼板的钢结构上。最好配管时接近地面，使支架放在地面基础上，并考虑采用合理的架型及间距。管道的固有频率 f_n 应远大于压缩机的自然频率 f，即 $\frac{f}{f_n}<\frac{1}{2}$，不至于发生共振。由于共振区为 $\frac{f}{f_n}=\frac{1}{2}\sim\frac{3}{2}$，虽然 $\frac{f}{f_n}>\frac{3}{2}$ 不在共振区内，但是开车停车时短时要越过共振区，产生短时的共振，因此力求 $\frac{f}{f_n}<\frac{1}{2}$ 为好。常用的计算管道固有频率的公式为：

$$f_n=\alpha\sqrt{\frac{EI}{WL^3}} \tag{72}$$

式中 f_n——固有振动频率，s⁻¹；

E——管材弹性模量，daN/cm²；

W——管子总重力，daN；

I——管子截面惯性矩，cm⁴；

L——管架间距，cm；

α——系数，见图52及图54。

有集中荷载时，如阀门等可采用图53中的公式计算。P 的单位 kgf（1kgf＝9.8N），并设在梁的跨度的中间。

在文献[30]中采用三种表格直接查出固有频率，可省去计算，但管子的惯性矩有变化时不够准确，还应注意 $\frac{f}{f_n}$ 的比值，避免共振。

在有脉动的管道中，应避免采用圆钢吊架。刚性支架应使用于常温的管道上，牢固固定，免于发生振动。对于有热膨胀的管道，则应将刚性支架、固定架与弹簧减振支撑架或油压减振器等结合使用，使热膨胀与抑制振

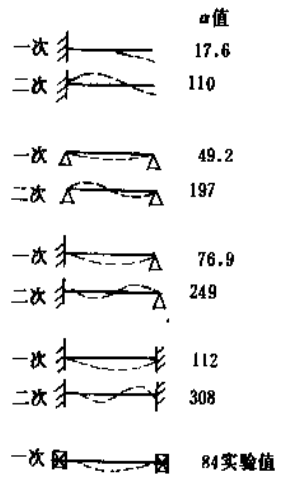


图 52　计算管道固有频率的系数 α

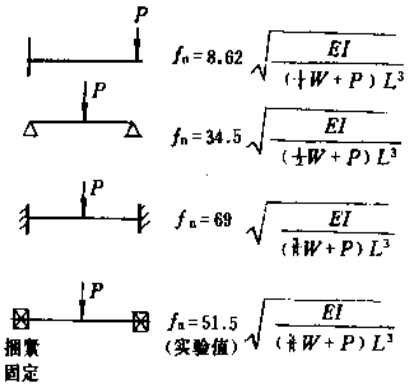


图 53　受集中荷载梁的固有频率计算式

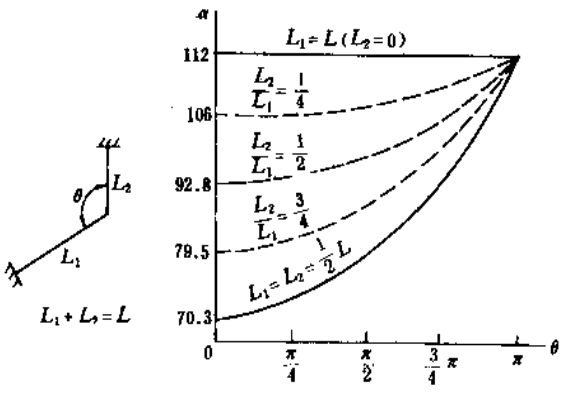


图 54　计算弯管固有频率的系数 α

动两者得到统一的解决。但油压减振器只在振动速度快时才有效。使用弹簧减振支撑架应注意它们的性能，单弹簧式减振支撑架的反力应大于振动的力，才能抑振。双弹簧式减振支撑架处于平衡位置时，反力为零，适宜用于短时振动的场合，如安全阀管道及防地震等。当位移时，反力 $P=2K\delta$。K 为弹簧常数，δ 为位移。单弹簧减振效果优于双弹簧式，但单弹簧反力较大。

8.3.2.　减压后的两相流管道

减压后部分液体汽化成为两相流的管道，如高中压蒸汽冷凝液和加压吸收塔釜的液体，其阀后管道易产生振动，除应注意设计合适的管架外，最有效的办法是将减压后的管道设计成尽量短而直并靠近受槽，并配置无袋形的管道以防止振动。

8.3.3.　水　阻

气体管道流动中冷凝带有液体，排水不畅时，易引起水击，产生极强烈的振动。因此对排液管不可忽视。

8.3.4.　放空管道

大口径安全阀的管道中阀开启放空时不仅反力大，易使管系连带振动，有时需要安装弹簧减振支撑架。蒸汽安全阀出口弯头下部要备小孔以便冷凝液流出，同时要有牢固支架，以承受排气的反力。API 标准规定了反力的计算。

气体或蒸汽排出的反力：

$$F=\left(W\sqrt{\frac{KT}{(K+1)\ M}}\right)\Big/27.8 \qquad (73)$$

式中　F——在阀出口中心线处的水平反力，N；

W——气体或蒸汽流量，kg/h；

K——绝热指数，c_p/c_v；

M——气体或蒸汽的分子量；

T——入口条件下的热力学温度，K。

有的放空管较细，垂直部分管道伸出过高，末端带弯头未设管架，当气体放空时产生水平反力可将管道吹倒。

放空管末端有的不带弯头，管口朝上，或带 T 形帽，可避免放空口承受水平力。圆锥放空帽只能用于流速低的放空管上。因此对放空管的出口形状，应加以分析，合理选用。

8.3.5.　管道振动的允许值

控制管道振动振幅的目的是防止紧固件松动、仪表误操作或接头受损、隔热材料脱落、基础损坏及其它结构受影响等。允许振幅如下：

频 率	允许振幅	双振幅[28]
<5Hz	550～800μm	300～700
10Hz	400μm	250
15Hz	250μm	200
20Hz	150μm	170
>30Hz	20～50μm	35～140

8.4. 防火防爆

8.4.1. 管道布置中的防火防爆要求

有的装置设有明火的加热炉，如有易燃物料，管道的排放口则至少应距离炉子15m[31]。氧气管道的阀门与危险的易燃物料的设备区之间也应距离15m或更远些。在易燃易爆物料的大贮罐区布置危险物料管道的阀门时，应考虑火灾时可接近去关闭它。消防水的阀门应在贮罐区以外，以便开启，向设备壁喷水保护。易燃物排放口的地点应注意安全问题，不得使坑或沟内集聚可燃气体或液体。可燃气体重度大于空气的重度时，就地排放不安全，应送至火炬。管道布置的安全距离请参阅防火规定YHS01。此外，与有火灾危险的阀门靠近的钢结构柱、设备支架等需加防火保护层。

8.4.2. 防静电

不仅设备需要有静电接地，易燃危险物料管道（如环氧乙烷等）也要考虑防静电，必要时应在法兰处做跨接线。在管廊上，此类管道每50m长需要通过钢结构接地。接地总电阻不应超过10Ω。其它细节见《化工企业静电接地设计技术规定》CD90A3。

8.4.3. 工艺流程中对安全的考虑

工艺流程设计中考虑安全的习惯做法，举例如下：

(1) 双阀的考虑 图55为两台转动设备，其支管与总管相接。支管上采用双阀，双阀之间还有一个小放空阀。在一台设备检修时，可将两个主阀关闭，中间放空阀打开，这样总管中有压气体就不能漏入检修的设备内，以避免意外危险发生。

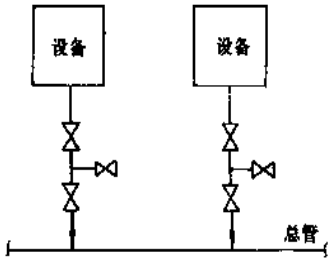


图55 双阀的流程

(2) 止回阀的设置 图56为氮气管或其它公用工程管道与可燃性物料管相接，一般应设止回阀，以免可燃性物料倒流入氮气或其它公用工程管网中去发生危险。

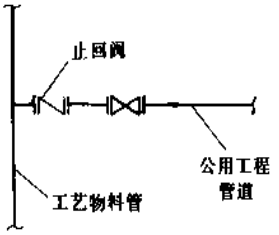


图56 止回阀的设置

如果氮气或其它公用工程管道为检修时使用的，则可将流程改为图57所示的有可拆卸管段的形式。平时用法兰盖盲死，这是常见的安全措施。

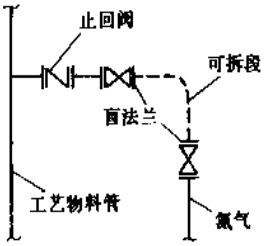


图57 带可拆管段的管道

8.5. 管系安全生产的其它要求

8.5.1. 伴热防冻

在冬季时环境温度可达到冰冻温度以下，对有些不太流动部位的液体管道，或物料粘度过大的管道的操作不利，需采用蒸汽或热水伴热或电伴热，以免管道及阀门被冻坏。备用管道系统，或两台泵平时只开一台，另一台备用者其管道也需要伴热。

8.5.2. 防堵塞

有的物料特别是聚合物类物料，极易堵塞，因此对管道系统中的管件选择非常重要。必须避免管道的死角，和采取维持操作温度的措施。有的流体采用伴热管也不解决问题，需要作蒸汽夹套加热。在聚合物及苯酐生产中，这一点是尤其重要的。易堵塞的管道，管径不宜过小，必要时应考虑安装吹扫接头。

8.5.3. 薄弱管件、附件的运行监督

有时管道系统中有薄弱环节，如波型膨胀节，压力较高的玻璃板液位计等。设计、安装和使用不当，均会发生损坏。运行中有加强监督与维修的必要。

8.5.4. 基础沉降对管道的影响

工厂建设中从设备安装完后的一段时间里可能会产生基础下沉的情况，这与基础设计条件有关。沉降过大会使所联接的管道承受额外的弯曲应力。一般情况下，均匀沉降控制在25mm以下。塔类、大贮槽及重的反应器等沉降的可能性较大。地震也会引起沉降。这都会对管道造成不利影响。因此要求对此类设备的沉降进行监督，如发现泵管道有关的设备基础沉降，宜将管道重新安装，消除沉降产生的力和力矩。如为直管，沉降产生的应力可按公式45计算。

9. 长输管道

9.1. 长输管道的设计要求

这种管道线路长者，越过山区，跨穿河流是常见的。管径大、线路长时建设投资大，因此，选线是否经济非常重要。管道的壁厚直接影响管重和投资，是重要的因素之一。所以通常可选用强度高的钢管，以减小管壁厚度。

管壁厚度是按规范的公式计算的，与压力容器的计算要求一样。在美国ANSI B31.8中有规定。

钢管的计算公式如下：

$$P=\frac{2St}{D}\cdot FET \tag{74}$$

式中 P——设计压力，kPa；

S——屈服强度，kPa；

t——管子的公称壁厚，mm；

F——设计系数，由农村0.72至市区的0.4，中间值为0.6及0.5；

E——纵向焊接系数，取决于管子焊缝的形式；所有大直径的管子，焊缝加工成和管子一样；无缝钢管的系数E采用1.0；

T——温度系数；对于操作温度为121℃及以下，包括输送非加热的流体，T值取1.0；超过121℃时，在压缩机出口，系数T小于1.0；232℃时，其值是0.876；

D——管外径，mm。

冷拔的钢管，除了焊接以外，如加热到≥312℃时，设计压力应限于上述压力的75%。

以上公式仅适用于受内压的一次应力。使用安全系数F应注意到由于热膨胀受地下约束产生的二次应力。在人口稠密的地区，应考虑安装条件增加的应力，如过河，穿过道路等，应留更大的安全系数。

最大允许的操作压力也可按出厂管子的试压情况对设计公式附加限制。

长输管道所采用的附件要按照规定，如阀门及附件要选用满尺寸内孔型式的（即与管内径一样的），以便采用圆筒或球通过管道；为试压及其它目的，应采取从水中脱空气及以后从气中脱水的分离过程。管道经过的地区要分段安装阀门，管道万一损坏时，可切断该段的阀门。人口稠密地区，阀门间距要更短些。有的管道安装电动阀、自动或遥控关闭装置，管道损坏时可迅速隔断。对这种管道要注意做好防腐蚀的措施。内防腐涂层是为了光滑、降低压力降，通常采用环氧漆。焊接前内防腐应经肉眼检查，易脱落的涂层不宜采用。一般要做外壁防腐及阴极保护。

压缩站或泵站间隔80～160km，目的是使流体升压，以克服管内摩擦的压力损失。如果管道不太长，一般就不设中间压缩站或泵站。

过河的管道，用水泥套管或水泥块加重或在水底固定，以克服浮力。水泥套管在涂层以外，应保护涂层以防施工中损坏。

关于长输管道的设计细节要求，请参阅《ASME气体输送及分配管道系统指南》一书。

9.2. 油气管道

长输管道中大多为原料或燃料管道，常用来为工厂提供需要的天然气或油。中国有从油田送至港口（大庆至秦皇岛）的长输石油管道（1200km），创造了上船的方便条件，减轻了火车运输的压力，避免了北方寒冷气候下陆路运输的不利影响，并降低了运输成本。此外还有从气井或炼厂送至化工厂的原料气及燃料气管道，已在多个省内建成使用。在民用方面的管道，有从气源送至城市的生活用燃气管或从焦化厂送至城市内的煤气干管。随着工业的发展，这类管道逐渐增多。

9.3. 化学品管道

化工厂内所用外供的化学品用量不大时，一般液体化学品采用槽车或槽船运输，并在厂内设贮罐，这样比较适宜。只有在流量大时采用长输管线才有经济意义。

在国外输送化学品的长输管道有氨、氯、氢、氮、氧、二氧化碳等。目前中国多在工业区范围内用外管道输送这些物料，现介绍几种此类管道应注意的问题。

9.3.1. 氨管道

国外长输液氨管道多用于田间直接施肥。从合成氨厂用管道输送液氨至中央贮罐，中央贮罐设在施肥的区

域，只在非施肥季节经过大罐贮存，减少了贮放的价格。

在有水及空气存在时，氨会腐蚀红色金属（铜及其合金），甚至很小的氨泄漏能腐蚀含有这些金属的设备。如果氨被大气中的二氧化碳污染，那么高强度钢管道的应力腐蚀裂缝可能发生。这是主要的安全问题，选材上应加以注意。氨会烧坏人的皮肤及眼睛，在浓度达5000ppm以上时会造成伤亡。

9.3.2. 二氧化碳管道

湿的二氧化碳采用碳钢管道容易产生腐蚀，必须注意防腐或采用其它耐蚀的材料。

9.3.3. 氯管道

液氯管道只能在液相下操作，氯气管道只能在气相下操作。由于液氯具有很大的热膨胀系数，温度升高及液氯在两个阀间的低凹部分时会产生增压，可能导致静压，破坏管道。如果有这样爆破的可能性，管道中应设计一个膨胀室、卸压阀或爆破板来保护。

氯具有较强的腐蚀性，和较高的气压，管道输送时应特别注意。氯必须是干燥的，以降低它对管道的腐蚀。管道在通氯以前必须干燥，并尽量少用螺纹的管子及管件。推荐最大使用温度及压力为121℃及2.17MPa。氯管道可安装于地下或地上。后者应在地面以上足够高，以免被卡车撞坏，更便于监督；如果在地下，管道应放在沟中或放在套管中，端部露出地面处带有填料压盖。地上管道应有涂层或用有效的绝热层保护，以防止大气腐蚀，即泡沫玻璃或聚氨酯泡沫外部用耐候套保护。

埋地的氯管道必须用煤沥青涂层及包扎层保护，必要时做阴极保护。用氨水浸布检漏，可疑区如出现NH_4Cl白雾状即可判定。

碳氢化合物或乙醇不能用于清洗氯管道，因为氯可与残余溶剂、切削油或其它外界物料起反应。氯化物溶剂如三氯乙烯或过氯乙烯可用作清洗。在焊接以前管道必须吹扫掉氯气或有关的氯剩余物。

9.4. 浆液管及水力输送的管道

浆液流的管道不同于常规液体的管道。其流动状态仍有层流、过渡流及湍流，按流动特性则可分为同类和异类流动两种。同类流动的浆液中，其悬浮粒均匀分布于介质中，如油钻井的泥浆及细的向水泥窑中加料的石灰石悬浮物。浓而细的悬浮物常比悬浮液有更大的粘度。异类的浆液流体中固体不是均匀分布，一般带有低浓度的固体及较大的颗粒，且浆液的粘度不大于介质，如运送磷矿石的水力输送管道。固体颗粒在管内堆积与管内颗粒下降的速度及湍流的程度有关。沉降速度随颗粒尺寸、密度、固体浓度及管径的增大而增大，湍流流动成为对水力输送管道的重要要求。必须阻止固体在管内堆积，特别是异类系统有此要求。而同类的浆液系统则很象简单流系统。浆液流管道中如水是介质，则要有该系统的制备与脱水步骤。

参考文献

[1] 贺匡国主编，《化工容器及设备简明设计手册》，143页，化学工业出版社，北京，1989年。

[2] 小若正伦著，袁宝林、过家驹、朱应扬译，《金属的腐蚀破坏与防蚀技术》，2页，化学工业出版社，北京，1988年。

[3] 左景伊编，《腐蚀数据手册》，41、43页，化学工业出版社，北京，1982年。

[4] П. Л. 什瓦尔茨，М. М. 克里斯塔里著，《化工设备的腐蚀》，81页，中国工业出版社，北京，1965年。

[5] 陆世英、张德康编著，《不锈钢应力腐蚀破裂》，220～249页，科学出版社，北京，1977年。

[6] 陆世英、王欣增、李丕钟、王浩著，《不锈钢应力腐蚀事故分析与耐应力腐蚀不锈钢》，242～307页，原子能出版社，北京，1985年。

[7] 杨海涛编，《压力容器的安全与强度计算》，41～43页，天津科学技术出版社，1985年。

[8] 化学工业部化工工艺配管设计技术中心站编，《化工管路手册》上册，31页，化学工业出版社，北京，1988年。

[9] Frank F. Berg著，化工部化工设备设计专业技术中心站编译，《常用工业酸的腐蚀图集》，7页，化工设备设计专业技术中心站出版，1968年。

[10] Н. А. 巴克兰诺夫著，王承明、沈济川译，《化工管路》，16页，重工业出版社，北京，1954年。

[11] П. С. 乌迪马编，邢树钧、徐正志译，《非金属耐腐蚀管道》，65页，化学工业出版社，北京，1965年。

[12a] "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 6th ed., pp. 6～40, R. R. Donnelley & Sons Company, 1984.

[12b] 吴国贞、桂文柏、于丁等编，《塑料在化学工业中应用》，258页，化学工业出版社，北京，1985年。

[13] Н. Н. 欧德亨格尔等著，李锡武等译，《发电厂管道》，159页，水利电力出版社，北京，1987年。

[14] Sherwood, David R., Whistance, Dennis J., "'The Piping Guide', A Compact Reference for the Design and Drafting of Industrial Piping System", p. 38, Syentek Books Co. Inc., San Francisco, 1976.

[15a] 徐名甫、黄士安编著，《现代石油防火防爆实用技术——储存与输运部分》，232～233页，黑龙江科学技术出版社，哈尔滨，1985年。

[15b] А. Г. 卡萨特金著，王绍亭等译，《化工过程及设备》上册，50～52页，化学工业出版社，北京，1958年。

[16] K. C. 福特、F. W. 莱因哈特编，郑茂鼎、夏德楷译，《美国塑料管道学会，塑料管道手册》，27～34页，化学工业出版社，北京，1986年。

[17] Н. В. 列文著，陈听译，《锅炉监察手册》第五分册（管道），2、31页，电力工业出版社，北京，1955年。

[18] H.V.尤根生著，张洪瀛译，《管道弹性与强度》，40页，中国工业出版社，北京，1964年。

[19] R. J. 罗克，W.C.杨著，汪一麟、汪一骏译，《应力应变公式》，73页，中国建筑工业出版社，北京，1985年。

[20] 王致详、梁志钊、孙国模、文启鼎著，《管道应力分析与计算》，224～228页，水利电力出版社，北京，1983年。

[21] 蔡尔辅编，《石油化工管线设计》，421～424页，化学工业出版社，北京，1986年。

[22] 化学工业部化工工艺配管设计技术中心站编，《化工管路手册》，下册，167～171页，化学工业出版社，北京，1988年。

[23] 马恩永编著，《化学工厂管道与设备之保温》，81～101页，化学工业出版社，北京，1956年。

[24a] 曾大斧、莫松涛编，《工业设备与管道的保温》，70～73、76～77页，水利电力出版社，北京，1983年。

[24b] 国家劳动总局主编，方丹群、王文奇、孙家其、陈潜编，《噪声控制技术》，191～246页，上海科学技术出版社，上海，1983年。

[24c] 陈绎勤编著，《噪声与振动的控制》，173～209页，中国铁道出版社，1981年。

[25] J.D.欧文、E.R.格雷夫著，《工业噪声和振动控制》，233～246页，机械工业出版社，北京，1984年。

[26a] 智乃刚、许雅芬著，《噪声与噪声控制》，39，81～151页，北京机械工业局技术情报所，1980年。

[26b] 方丹群、董金英主编，《噪声控制114例》，254～373页，劳动人事出版社，北京，1985年。

[27] Sabin Crocker, "Piping Handbook", Fourth Edition, pp. 294～296, McGraw-Hill, New York, 1945.

[28] 党锡淇、陈守五主编，《活塞式压缩机气流脉动与管道振动》，165及167页，西安交通大学出版社，1984年。

[29] M. W. Kellogg Co., "Design of Piping System", 2nd Edition, p. 257～294, John Wiley & Sons Inc., New York, 1955.

[30] 利普·威瓦著，石油部北京炼油设计研究院译，《工艺管线设计》，186～190页，石油工业出版社，北京，1981年。

[31] J.C.麦克兰保著，陈信芳、李全熙译，《工厂布置》，66页，化学工业出版社，北京，1982年。

[32] 朱秋尔主编，《化工设备设计全书，高压容器设计》，92页，上海科学技术出版社，上海，1986年。

guangdao xianwei jiqi zhipin

光导纤维及其制品　Optical Fibers and Their Products

张耀明　南京玻璃纤维研究设计院（1.，2.）
张振远　南京玻璃纤维研究设计院（3.，4.，5.，6）

1. **概述**…… 187
1.1. 历史沿革…… 187
1.2. 光导纤维的理论基础…… 188
1.2.1. 光的全反射原理…… 188
1.2.2. 反射型光导纤维的结构原理…… 188
1.2.3. 折射型光导纤维的结构原理…… 188
2. **光导纤维的性能**…… 189
2.1. 物理性能…… 189
2.1.1. 机械性能…… 189
2.1.2. 热性能…… 189
2.1.3. 其它性能…… 190
2.2. 化学性能…… 190
2.3. 光学性能…… 190
2.3.1. 传光性能…… 190
2.3.2. 传像性能…… 191
3. **通信光导纤维**…… 192
3.1. 通信光导纤维的分类…… 192
3.1.1. 多模光纤…… 192
3.1.2. 单模光纤…… 192
3.2. 通信光导纤维的特性…… 193
3.2.1. 多模光纤的特性…… 193
3.2.2. 单模光纤的特性…… 194
4. **光导纤维的制造方法**…… 194
4.1. 反射型光导纤维的制造方法…… 194
4.1.1. 棒管法…… 194
4.1.2. 双坩埚法…… 195
4.2. 通信光导纤维的制造方法…… 195
4.2.1. 改良化学气相沉积法…… 195
4.2.2. 棒外气相沉积法…… 196
4.2.3. 气相轴向沉积法…… 196
4.2.4. 等离子化学气相沉积法…… 197
4.3. 塑料光纤的生产方法…… 197
5. **光导纤维的测试方法**…… 198
5.1. 通信光纤的测试方法…… 198
5.1.1. 多模通信光纤的测试方法…… 198
5.1.2. 单模光纤的测量…… 200
5.2. 光导纤维束的测量…… 201
5.2.1. 透过率的测量…… 201
5.2.2. 分辨率的测量…… 202
6. **光导纤维的应用**…… 202
6.1. 通信光导纤维的应用…… 202
6.1.1. 通信光纤主要性能…… 202
6.1.2. 通信光纤在公共通信方面的应用…… 202
6.1.3. 通信光纤在工业上的应用…… 203
6.1.4. 通信光纤在传感系统上的应用…… 203
6.2. 非通信光导纤维元件的应用…… 203
6.2.1. 非通信光导纤维元件主要性能…… 203
6.2.2. 传光束的应用…… 203
6.2.3. 传像束的应用…… 204
6.2.4. 纤维面板的应用…… 204
6.2.5. 微通道板的应用…… 204
6.3. 塑料光纤的应用…… 205
参考文献…… 205
基本参考文献…… 205

1. 概　述

1.1. 历史沿革

光导纤维是近几十年发展起来的新型功能材料。1953年，荷兰 Van Heer 将一种折射率为1.47的塑料涂在玻璃的芯子外，使光在芯子中依靠全反射而传播，同时保护了芯子的外表面。1954年，美国 Courtneypratt 提

出用熔合法制造光导纤维面板，后来发展成为电子束管的屏板。同年，英国 Kapany 曾用直径 50μm 的光导纤维排列成传像束。1955 年，美国 Hirschowitz 把高折射率的玻璃棒置于低折射率的玻璃管中装在高温炉中拉丝，得到芯、皮结构的玻璃光导纤维，解决了光导纤维的光绝缘问题，从而奠定了光导纤维制备的工艺基础。

1966 年，美国杜邦公司研制成功塑料光纤，同年华裔科学家高锟提出光纤通信的设想。1970 年，美国康宁公司制作出损耗为 20dB/km 的光导纤维。目前，光纤通信正在全世界蓬勃发展，每年敷设光纤光缆长达百万公里。

1.2. 光导纤维的理论基础

所谓理想光导纤维，就是不考虑端面上的菲涅耳反射损耗，不考虑透明传输介质（芯子）本身的吸收损耗以及芯子和包层界面上的全反射不完全引起的反射损耗等因素，把纤维作为没有能量损耗的理想物体来研究。

1.2.1. 光的全反射原理[1]

当光线由光密媒质（折射率为 n_0）射入光疏媒质（折射率为 n_1），$n_0>n_1$，入射角大于临界角（ϕ_c）时，就会发生全反射现象。图 1 中，光密媒质为玻璃，光疏媒质为空气。

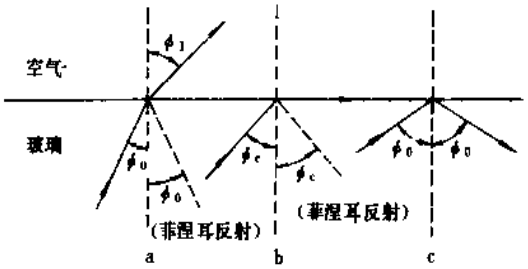


图 1 光线入射在玻璃-空气界面上的物理现象

图 1c 为全反射；图 1b 为入射光线为临界角时的光折射，它沿界面传播；图 1a 为光线折射进入空气。在图 1a 和 1b 两种情况下，除折射外，也会产生少量的反射，称为菲涅耳反射。

从几何光学的角度分析，全反射之后光的总能量应和入射时光的总能量相等。实际上，全反射的效率是达不到 100%的。这种现象不能用几何光学解释，而需要用光的电磁场理论来解释。

1.2.2. 反射型光导纤维的结构原理[2]

光导纤维通常是一种带包层的透明圆柱形的细丝，其芯子通常是玻璃（或塑料），包层也是玻璃（或塑料）。光导纤维直径在几微米至几千微米之间。光导纤维包层的折射率必须小于芯子的折射率，芯子和包层之间要有良好的光学界面。其基本结构如图 2 所示。光线以角 θ 入射在光导纤维的入射端面上，以角 θ_0 折射后进入纤芯。该光线入射到芯子和包层之间的光学界面上的入射角为 Φ。只要适当选择入射角 θ，使角 Φ 大于临界角，就可使入射光线在芯、包界面上发生内全反射，接着发生二次、三次……内全反射。光线经多次内全反射后由光导纤维的入射端传至出射端，从出射端面以与入射角 θ 相同的出射角射出。然而以 θ' ($\theta'>\theta$) 入射的光线以角 θ'_0 折射后进入纤芯，该光线不能在芯、包界面上发生全内反射，只产生折射，该光线产生折射后从包层中泄漏出去，不沿光纤传播。

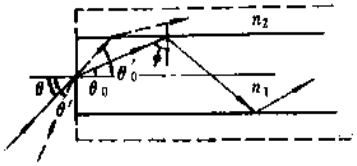


图 2 反射型光导纤维基本结构

光导纤维的包层结构是必要的，如果没有包层，当内全反射的指数衰减波透过界面时，会被界面上的某些微粒（如尘土等）散射而造成损失，不能全部反射到芯子内部来。包层必须采用固体材料，而且要有足够的厚度（一般在 1μm 以上），以防止指数衰减波透过包层而被外部的微粒散射和吸收。

1.2.3. 折射型光导纤维的结构原理[3]

折射型光导纤维的结构与反射型光导纤维的结构相同，由芯子（玻璃）、包层（玻璃）构成。所不同的是折射型光导纤维是利用光波在光纤芯内产生折射而不是全反射来传光的。在这种光导纤维中，纤芯的折射率是呈渐变型分布的：纤维芯轴心的折射率最大，折射率由纤维芯轴心沿径向逐渐变小，到芯子/包层界面时，芯子的折射率等于包层的折射率。子午光线在光纤中的传播路径形成近似正弦波。设计这种光纤是为了在通信中减少多模光纤的模间色散，增加传输带宽而提出的。这种光纤的剖面折射率分布一般采用下式表示：

$$n(r)=\begin{cases} n_1[1-2\Delta(r/a)^\alpha]^{\frac{1}{2}} & (0\leqslant r\leqslant a) \\ n_2 & (a<r) \end{cases} \qquad (1)$$

式中，$n(r)$ 表示距纤维中心 r 处的折射率；n_1 和 n_2 分别表示为纤芯中心及包层的折射率；$\Delta=(n_1^2-n_2^2)/2n_1^2$，称为相对折射率；$a$ 为纤芯半径；α 为折射率的分布指数。光线在折射型光导纤维中的传播路径及剖面折射率分布形式如图 3a 和图 3b 所示。

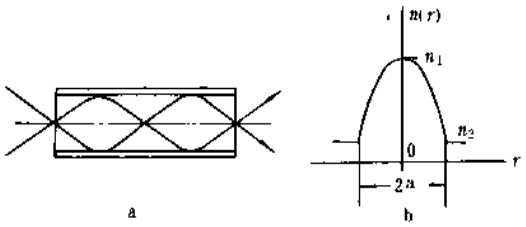


图3　折射型光导纤维光线路径及剖面折射率分布图
a.子午光线的传播路径;b.剖面折射率分布

2.　光导纤维的性能

2.1.　物理性能

光导纤维的物理性能,因材料(玻璃、塑料)和形状(可弯曲的与刚性的)的不同而有不同的定义方式。

2.1.1.　机械性能

对于可弯曲的光导纤维,基于操作和使用的需要,常常对其弯曲性(指柔软性)和抗张强度进行较深入的研究。对于刚性纤维束,只研究其机械强度。

2.1.1.1.　弯曲性能　光导纤维的弯曲性,可以用图4所示的简单方法测量。测量时,将纤维结成一个单圈,并在两端慢慢收紧,直到纤维折断。

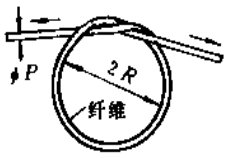


图4　光导纤维单丝弯曲半径的测量方法

光导纤维单根丝的弯曲半径很小,一般在零点几毫米至几毫米范围之内。

光导纤维元件(传光束、传像束、导光缆)大多是多根纤维集合成束的。由于纤维间摩擦力的影响,纤维束的弯曲性能比单纤维明显下降。光导纤维元件(传光束、传像束、导光缆)的弯曲性能的测量方法如下:测量时,先将传光束(或传像束、导光缆)由垂直状态(弯曲角度为0°)按1次/s的速度向左、向右轮流弯曲,弯曲角度为100°,检查一下经过5000次和10000次弯曲之后,断丝的增加数和透光率的下降数。

实际使用光导纤维元件(传光束、传像束、导光缆)时,要注意"允许最小弯曲半径"数据。一般情况下,光导纤维元件的护套管直径为D时,允许的最小弯曲半径为$5D$。过度的弯曲会造成光纤(特别是玻璃光纤)产生断丝,影响正常使用。

2.1.1.2.　抗张强度　光导纤维的抗张强度是一项重要的物理性能,该性能与光导纤维允许的弯曲半径有密切关系。

玻璃光导纤维作为玻璃纤维的一种,其强度随直径的减少而增加,图5为玻璃纤维的强度随直径的变化关系。

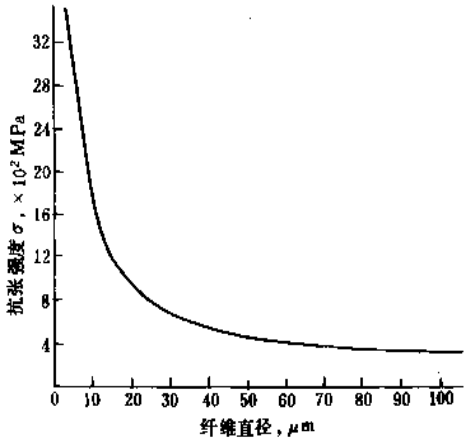


图5　玻璃纤维的抗张强度随直径的变化曲线

由于玻璃光导纤维表面存在着微裂纹(一般称为Griffith裂纹),其新生态的纤维的强度总是最高的。强度的降低是时间和擦伤量的函数。玻璃纤维的表面可通过润滑使擦伤影响显著地减少。强度随时间增加而降低的原因是空气中存在着水分等的作用。

微裂纹处应力的增加,使玻璃光纤在张力作用下相当脆弱。如果表面能够处于一种压缩应变的状态,则在应力集中现象发生之前所加张力必须先用来克服压缩形变,这样的纤维比无应力纤维的强度要高得多。为此,可采用一种包层玻璃,使它的膨胀系数较芯子玻璃为小。在拉制纤维冷却后芯子紧拉包层使之处于受压状态,从而获得压应力,使纤维强度提高。

2.1.2.　热性能

2.1.2.1.　耐温性　一般情况下,传光束和传象束都用玻璃光纤制作。玻璃光纤的耐温性是相当好的,可达到400℃左右。用玻璃光纤制造的传光束和传象束的允许使用温度取决于为保护纤维而外加套管的耐温性。例如,通常采用的聚氯乙烯护套管,长期使用时其允许使用的温度仅80℃。

石英光纤本身耐温性非常好。石英光纤外面被覆的硅橡胶涂层可耐150℃的温度。

塑料光纤的耐温性最差，甚至在聚氯乙烯套管都不会变质的温度下，纤维本身就已变黄而发生老化。塑料光纤受热而产生收缩的问题也不可忽视。目前，日本已研制成功耐温120℃的耐热塑料光纤。

纤维面板的耐热性，应能承受与玻璃壳一起封装的热处理温度。记录管用的纤维面板的耐温性可达460℃。摄象管用的纤维面板的耐温性可达550℃。纤维面板也和其它玻璃制品一样，不能承受急冷急热的温度冲击。

在低温环境下，只要护套管还能保持其可弯曲性，传光束和传像束中的玻璃光纤就可耐－40℃低温。塑料光纤在低温时，会出现柔软性下降现象，影响正常使用。

2.1.2.2. 热膨胀系数 热膨胀系数对于光学纤维面板，是一个特别重要的参数。在进行纤维面板放入玻璃壳的封装作业中，首先要考虑热膨胀系数。热膨胀系数 α 为100～300℃之间时的平均值，以 10^{-7}/℃单位表示。

2.1.3. 其它性能

2.1.3.1. 耐电压性 传光束在直流电工程等高压环境中使用时，对其耐电压性能有很严格的要求。为此，玻璃光纤在拉丝时，只能采用硅油作涂覆材料。要求传光束在高压直流和交流电场中(中等运行场强 $E\leqslant 1$kV/cm)不允许出现可测量的或可见的放电现象。

作为电子管屏幕的纤维面板自然应当是绝缘体。但是，纤维面板与其它绝缘体相比较，电阻率并不要求很高。在玻璃成分中，应尽量减少锂和钠的含量。

纤维面板的电阻率一般为 10^{9}～$10^{11}\Omega\cdot$cm。纤维面板内部有时会出现局部电阻率不够高的情况，这就会产生耐压不良的问题。

2.1.3.2. 真空气密性 纤维面板作为电子光学器件的端窗，必须有很高的真空气密性。纤维面板是由许多根细纤维熔合组成的，它容易产生漏隙。

纤维面板的真空气密性，一般要求小于 $(10^{-10}$～$10^{-11})\times 133.322$Pa·L/s。这可用氦检漏器测量。测量前要用450～550℃高温处理1h左右，消除表面污染，以免影响真空气密性。

2.2. 化学性能

玻璃的化学性能一般比较稳定。用玻璃制成的光导纤维的化学性质与玻璃的化学性质基本相同。塑料的化学性能也比较稳定，只是老化性能略差。采用塑料(聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯)制成的光导纤维，化学性质也与其材料相差不大。

光导纤维的传光束和传象束一般是玻璃材料的。当纤维比较细时，表面积大，容易受空气中水分(湿气)的侵蚀而发生光的散射，使透光率下降，纤维的强度降低。为了提高耐水性和抗湿气侵蚀，可用硅避水剂加以处理。

2.3. 光学性能[4]

光导纤维光学性能可用几何光学描述。

2.3.1. 传光性能

数值孔径和透过率是光导纤维及其制品的主要传光性能。

2.3.1.1. 数值孔径 数值孔径表示光导纤维的集光能力。光导纤维并不能把所有入射到它端面上的光线都传播到另一端。只有当入射角 θ_0 小于一定的角度 θ_m 时，光线才能在光导纤维中由一端传播到另一端(如图6所示)。

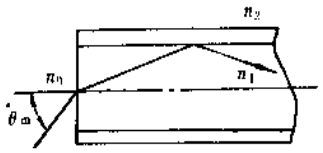


图6 光导纤维数值孔径与孔径角

子午光线入射在圆柱形纤维端面中心，进入纤维后在芯子/包层界面反射。设芯子折射率为 n_1，包层的折射率为 n_2，纤维外媒质的折射率为 n_0，θ_m 称为子午光线的孔径角。此时子午光线的数值孔径定义为：

$$N\cdot A_{子午}=(n_1^2-n_2^2)^{\frac{1}{2}} \tag{2}$$

除子午光线外，光导纤维中还有斜光线的传播，它是空间光线。斜光线的数值孔径定义为：

$$N\cdot A_{斜}=(n_1^2-n_2^2)^{\frac{1}{2}}/\cos\tau \tag{3}$$

式中，τ 为斜光线的倾角。当 $\tau=0$ 时，斜光线就成了子午光线。

数值孔径越大即孔径角越大，光导纤维的集光能力就越强，能进入光导纤维并有效传输的光通量就越大。

我国常用的玻璃光导纤维芯料牌号为 F_{13}，其折射率为1.626，包层材料为3号料，折射率为1.510。由这两种材料制成的玻璃光导纤维的孔径角为37°4′，数值孔径为0.60。塑料光导纤维中，采用聚苯乙烯为芯料(其折射率为1.59)，聚甲基丙烯酸甲酯为包层材料(其折射率1.49)，数值孔径为0.55。

2.3.1.2. 透过率 透过率 T 是表示光导纤维元件传光性能好坏的一个重要参量。T 为输出光通量 $I_{出}$ 和输入光通量 $I_{入}$ 之比值。

$$T=\frac{I_{出}}{I_{入}} \tag{4}$$

影响光导纤维元件透光率的主要因素有光导纤维端

面的反射损失、芯子/包层界面上内全反射的损失、芯料的吸收损失、纤维的填充系数、纤维中包层的非导光面积大小、纤维的断丝率、端面抛光状态以及纤维相对端面的垂直状态等。

F_{13}光学玻璃(芯子)两个端面上的反射损失高达11%,即实际透过89%。光导纤维元件在六角形排列(图7)时最密填充系数为$\pi TD^2/2\sqrt{3}D^2$,即91%。一般情况下,光导纤维传光元件的填充系数仅80%。对于单纤维直径为50μm、包层厚度2μm的光导纤维,芯子的有效导光面积为84%。因此,即使不考虑芯子材料的吸收损失以及芯子、包层界面上全反射损失,光导纤维传光元件的透过率也不能达到70%。

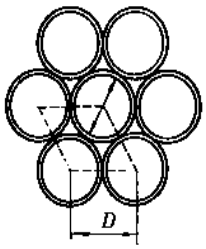


图7　光导纤维元件六角形排列

2.3.2.　传像性能

光导纤维的传像性能是以传光性能为基础的。

图8是光导纤维元件的传像示意图。从图中可以看出,每根光导纤维都是一个象元,这16根光导纤维(编号为1,2,3……16)的排列在两个端面上是完全一致的。当图像入射在光导纤维传像束的一端时,通过每根光导纤维对每个像元进行传递,整个入射图像即被很好地传至另一端而保持不变。

光导纤维传像束的传像性能,除了已介绍的数值孔径和透光率外,主要指的是分辨率和对比度。

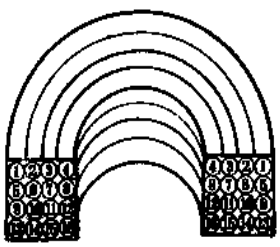


图8　光导纤维元件传像原理示意图

2.3.2.1.　分辨率　对于由相关排列而制成的光导纤维传像元件,当物体成像在输入端时,入射图像就被传递到光导纤维传像元件的输出端。对输出像质量评定的一个主要指标就是光导纤维传像元件的分辨率,它反映了传像元件能分辨两目标象之间的最小距离,常用单位长度内所含这个距离的数目,即以每毫米线对数表示。分辨率越高,光导纤维元件传递图像越清晰。

在光导纤维传像元件的光学绝缘良好的情况下,分辨率主要由纤维直径和排列方式(图9)所决定。

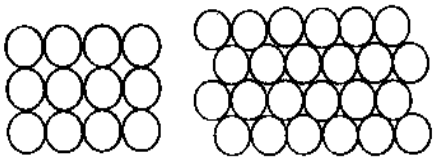


图9　光导纤维传像元件的排列方式
a.正方形密集;b.六边形密集

正方形排列的光导纤维传像元件的极限分辨率$R_{正}$为:

$$R_{正}=\frac{1}{2d} \tag{5}$$

式中,d为光导纤维的直径。

六角形排列的光导纤维传像元件的极限分辨率$R_{六}$为:

$$R_{六}=\frac{1}{\sqrt{3}d} \tag{6}$$

式中,d为光导纤维的直径。

当光导纤维传像元件对图像进行动态取样时,克服了静态条件下像的一些细节未被传递的缺点,避免了静态取样时出现的个别光导纤维在传递图像时产生的缺陷,因而大大提高了光导纤维传像元件的分辨能力。根据计算,光导纤维传像元件动态分辨率与排列方式无关,可表示为:

$$R_{动}=\frac{1.22}{d} \tag{7}$$

式中,d为光导纤维的直径。

采用波分复用法也能提高光导纤维传像元件的分辨率。

2.3.2.2.　对比度　对比度是评定光导纤维传像元件成象清晰度的一个标准,它可以用下式表示:

$$C=\left|\frac{I_{max}-I_{min}}{I_{max}+I_{min}}\right| \tag{8}$$

式中，C 为像的对比度，I_{max} 和 I_{min} 分别为像的最大强度和最小强度。

光导纤维传像元件的对比度与光导纤维本身的光绝缘有关。如果光导纤维间的光绝缘不够好，出现漏光现象，那么在像的传递过程中，被传递的图像元会相互"渗透"而使输出像的光强变得均匀，图像模糊，对比度下降。此外，对比度影响分辨率，对比度差则分辨率降低。

提高对比度，就需减少光导纤维之间的漏光，常用下列两种方法：

(1) 在光导纤维外表面再加上一层具有较大吸收系数的黑包层，或在单丝之间的空隙中插入具有较大吸收系数的黑丝。

(2) 尽量提高光导纤维的数值孔径，这样入射角大于孔径角的那部分入射光通量就可以减少，使传像质量提高。

3. 通信光导纤维

通信光导纤维一般是以二氧化硅(SiO_2)为基材的光纤，通常称为石英系光纤。通信光导纤维根据光纤中能传输的总模式，可分为多模光纤和单模光纤。

3.1. 通信光导纤维的分类

3.1.1. 多模光纤

多模光纤是指可传输多种模式电磁波的光导纤维。按照光纤剖面折射率的分布形式，多模光纤又可分为阶跃型和渐变型两种。后者比前者的传输信息容量大。图10是多模光纤横截面和相应的折射率分布。

按照所使用的工作波长，多模光纤又分为短波长($\lambda=0.85\mu m$)窗口光纤和长波长($\lambda=1.30\mu m$)窗口光纤。习惯上称只适于在短波长窗口或长波长窗口工作的多模光纤为"单窗口光纤"；既能工作在短波长窗口，又能工作在长波长窗口的多模光纤为"双窗口光纤"。

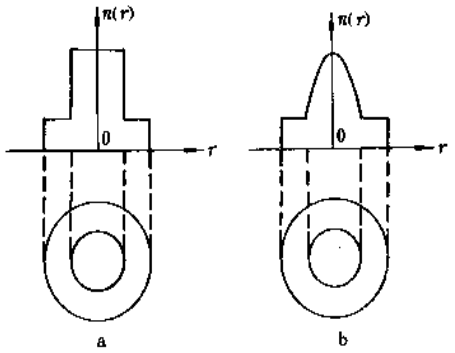


图10 多模光纤横截面及相应的折射率分布
a. 阶跃型折射率分布；b. 梯度型折射率分布

在光纤通讯的早期阶段（1980年以前）采用多模光纤作为传输介质。1980年以后，单模光纤技术得到迅速发展，80年代中后期光纤通讯以长波长单模光纤为主，但多模光纤在局部网和模拟电视传输线路上仍有应用。

3.1.2. 单模光纤

所谓单模光纤是指仅能传输一个最低的模式（称为基模 HE_{11}）而比基模高的其它所有模式都被截止的光纤。单模光纤按照其设计和性能大致可分为：(1) 常规单模光纤；(2) 色散移位型单模光纤；(3) 色散平坦型单模光纤。此外，还有一类单模单偏振光纤或称为偏振保持光纤，这类光纤一般作为特殊应用，如光纤传感器等。

常规单模光纤是指特别适合于 $\lambda=1.3\mu m$ 窗口使用、性能对1.3μm窗口最佳的单模光纤，光纤在此波长附近色散为零。目前，通信上大量生产和使用的一般都是此类光纤，这不仅是因为光纤本身的制造技术已经成熟，而且与其相应的配套技术和器件也比较成熟之故。这种光纤虽对1.3μm波长窗口最佳，但也可应用于1.55μm窗口。

色散移位型单模光纤就是把常规单模光纤的零色散波长从1.3μm移位到1.55μm波长。根据理论分析，二氧化硅系光纤的最低损耗波长在1.55μm处，光纤的本征损耗最低可达0.11dB/km。当把材料色散与波导色散之和为零的波长从1.3μm移位到1.55μm以后，此时光纤不仅具有最低损耗而且具有零色散，从而使光纤的带宽和损耗都达到最佳值。这种光纤最有希望用来实现大容量、长距离、高可靠的通信。

色散平坦光纤是指在1.33μm和1.55μm两个波长附近均有一零色散波长。该光纤为实现在两个长波长窗口宽带、长距离传输和波分复用创造了条件。

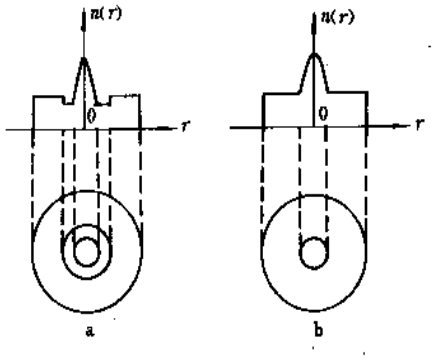


图11 两种典型的单模光纤横截面及相应的折射率分布
a. 压低包层型单模渐变光纤；b. 匹配包层型单模渐变光纤

单模光纤的设计结构与剖面折射率分布可以有多种

不同的形式。图 11 为两种典型的单模光纤横截面和相应的折射率分布图。

与多模光纤相比，单模光纤的损耗低，通信容量大。但单模光纤芯径小（8μm），耦合精度要求高，而多模光纤芯径较大（50μm），相对而言耦合精度要求低一些。

3.2. 通信光导纤维的特性

3.2.1. 多模光纤的特性

3.2.1.1. 几何特性　多模光纤的几何特性包括芯直径、芯不圆度；外径、外径不圆度；芯径/外径同心度误差。这些参数的特性直接影响着光纤之间的连接耦合损耗。对于公共通信网络中的多模渐变型光纤的几何特性，国际电报电话咨询委员会（CCITT）已经作出了规定[5]，如表 1 所示。

表 1　多模渐变型光纤的几何特性

项　　目	数　　值
芯直径，μm	50±6%
芯不圆度，%	≤6
外径，μm	125±2.4%
外径不圆度，%	≤2
芯径/外径同心度误差，%	≤6

3.2.1.2. 光学特性　多模光纤的光学特性是决定光纤传输特性的重要因素。它主要包括两方面：(1) 光纤剖面折射率分布形式；(2) 光纤的数值孔径。

(1) 折射率分布　多模光纤折射率分布的几何表示已在图 10 中描述，其数学表达式为：

$$n(r)=n_1\left[1-2\Delta\left(\frac{r}{a}\right)^{\alpha}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (9)$$

式中，$n(r)$ 为半径在 r 处的折射率；n_1 为芯的最大折射率；a 为芯径；r 为离芯中心的径向距离；$\Delta=(n_1^2-n_2^2)/2n_1^2$（$n_2$ 为包层的折射率）为相对折射率差（一般 n_1、n_2 相差很小，故 $\Delta\approx(n_1-n_2)/n_1$）；$\alpha$ 为折射率分布指数。当 $\alpha=2$ 时，为渐变折射率分布；当 $\alpha=\infty$ 时为阶跃型折射率分布。

(2) 数值孔径[6]　光纤的最大理论数值孔径定义为：

$$N\cdot A_{max}=\sqrt{n_1^2-n_2^2} \qquad (10)$$

式中，n_1 与 n_2 的含意与式 (9) 中的含意相同。由于渐变型光纤纤芯的折射率是变化的，所以，光线入射光纤端面不同点时，其数值孔径也不相同，且与入射点的折射率有关。在实用上，常以有效数值孔径来反映渐变型光纤的数值孔径，它是包含 90% 光功率的输出光锥体的半张角的正弦值。有效数值孔径数学表达式为：

$$N\cdot A_{有效}=\sin\theta \qquad (11)$$

有效数值孔径比最大理论数值孔径约小 5～7%。

光纤的最佳数值孔径取决于光纤的具体用途。一般来说，大数值孔径光纤的耦合效率高，对微弯的敏感性较小。但大数值孔径的带宽较窄，通常多模通信光纤的数值孔径为 0.2。

3.2.1.3. 传输特性

(1) 衰减特性　通常光纤对所传输的光能要衰减。光纤的衰减与所传光的波长关系密切。图 12 表示的是某一光纤的衰减与波长的关系。从图中曲线可以看出，有几个“窗口”的衰减系数较低，这些低衰减的“窗口”即光纤传输的工作“窗口”，如 0.85μm、1.3μm、1.55μm “窗口”。

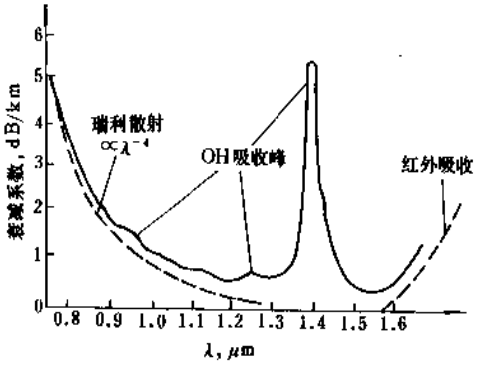


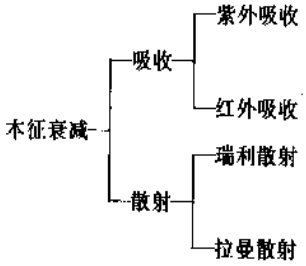
图 12　光纤的衰减系数与波长的关系

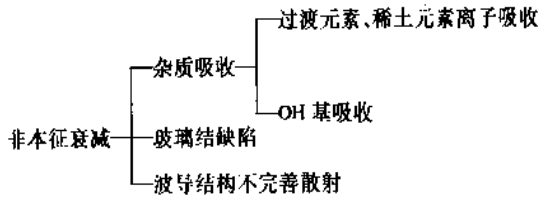
光纤的衰减系数可由下式定义[7]：

$$\alpha(\lambda)=\frac{10}{L}\log\frac{P_1}{P_0}\ (\mathrm{dB/km}) \qquad (12)$$

式中，λ 为波长；L 为光纤长度（单位：km）；P_1 为入射端面功率；P_0 为光纤出射端面功率。

光纤衰减可分为本征和非本征两大类：





光纤制造时要仔细控制非本征损耗，并在低衰减“窗口”使用，其衰减可以降到很低。理论上，在 $\lambda=1.55\mu m$“窗口”，石英系光纤的衰减系数可低至 0.11dB/km，目前的工艺可做到 0.15dB/km。

(2) 色散特性　光纤的色散特性是决定光纤通讯线路传输容量的重要特性。造成光纤色散的原因主要有模式色散、波导色散和材料色散 3 种。模式色散仅产生于多模光纤中，是由于各模式之间在光纤中传输的群速度不同而产生的色散；波导色散是由于某一种传输模的群速度对于光的频率(或波长)不是常数而产生的色散；材料色散是由于光的频率（或波长）变化影响到纤维的折射率（随之影响到群速度）发生变化而产生的色散。在多模光纤中，上述 3 种色散同时存在，但在通常情况下，只有一种色散起支配作用。在大多数多模光纤中，模色散压倒一切其它因素的色散，但如果多模光纤的折射率剖面有着很好的渐变性质，则材料色散可能起支配作用。

3.2.2. 单模光纤的特性

3.2.2.1. 单模光纤的传输特性　单模光纤的传输特性与多模光纤的传输特性在衰减与波长的关系、产生衰减的机理等方面有相同之处。但单模光纤一般在长波长“窗口”使用，所以，通常单模光纤要比多模光纤的衰减低。

单模光纤的色散特性与多模光纤不同。单模光纤因只传输一个基模，所以不存在模间色散。此外，通过合理设计光纤的结构参数，使之在某一波长区域的材料色散与波导色散相抵消，可达到在该波长区域色散为零，色散移位光纤和色散平坦光纤可作到这一点。由于单模光纤的色散很小甚至为零，所以单模光纤比多模光纤的传输容量要大得多。

3.2.2.2. 单模光纤的几何特性　单模光纤的芯径用模场直径来代替。包层特性与多模光纤相同，如对常规单模光纤，包层直径为 125μm±2.4%（±3μm），包层不圆度<2%。

3.2.2.3. 单模光纤的光学特性

(1) 模场直径　在单模光纤中，象多模光纤一样采用芯直径的概念是不合适的。这主要是因为在不同的折射率分布情况下，芯径相同的光纤其模场分布也是不同的。而光纤的传输性能更取决于模场分布，因此，在单模光纤中，用模场直径来代替芯径更合适。模场直径也称模斑尺寸 ω_0。对于阶跃单模光纤，在高斯模场分布情况下，模斑尺寸定义为光场幅度到 $1/e$ 处的光斑宽度或光功率强度下降到 $1/e^2$ 的光斑宽度，如图 13 所示。

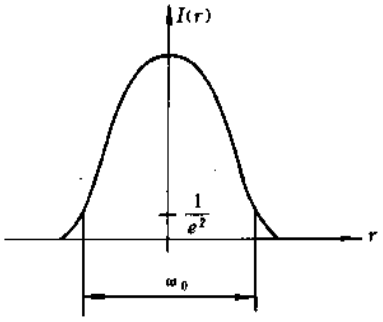


图 13　阶跃型折射率分布的单模光纤的光斑尺寸定义

一般规定常规单模光纤的模场直径为 9μm±10%，模场同心度误差≤1μm。当折射率分布不是阶跃型时，基模的近场光功率分布并不是高斯分布，这时，模斑尺寸的定义可能变得含糊不清。

(2) 折射率分布　单模光纤的折射率分布有多种形式。由于单模光纤常用改变折射率分布的办法来对各波长进行优选，所以单模光纤根据其种类和性质的不同有多种不同的折射率分布，图 11 为两种典型的分布形式。此外还有三角芯型、分层芯型及双包层、三包层、四包层阶跃型等。

(3) 单模光纤的截止波长　单模光纤的截止波长是指在大于这个波长时二阶线偏振 (LP_{11}) 模刚好截止而不再传播，光纤仅传播 LP_{01} 模。它是单模光纤的重要参数之一。适当的截止波长是保证单模光纤只传输单模所必需的。单模光纤的截止波长随光纤的长度而改变，按 CCITT 建议，一般选样品长度为 2m 来测量单模光纤的截止波长。在单模光纤的结构设计时，为使光纤有较好的抗弯曲能力，应尽量使截止波长接近光纤的工作波长。

4. 光导纤维的制造方法

4.1. 反射型光导纤维的制造方法

反射型光导纤维的制造方法主要有棒管法和双坩埚法。

4.1.1. 棒管法

棒管法是把高折射率的芯玻璃棒插入低折射率的玻璃包皮管内，然后拉制成所需直径的单根纤维。图 14 为棒管法拉制光导纤维设备示意图。在该设备中，送棒机构主要包括丝杆、夹头及抽真空系统。用调速电机和减

速系统带动丝杆，丝杆带动夹有棒管组合体的夹头匀速下降，把棒管组合体缓慢送入加热炉内软化。加热炉一般采用圆形，炉内高温区要窄一些，这样有利于丝径控制，玻璃也不易产生析晶。棒管组合体在加热炉中软化后自动下垂，通过牵引轮拉丝。卷绕机构把丝一层一层

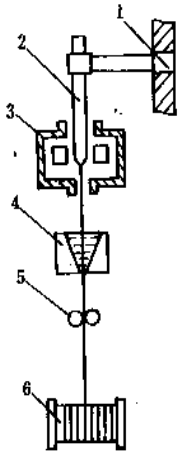


图14　棒管法拉丝设备示意图
1—送棒机构；2—棒管组合体；3—拉丝炉；
4—涂覆器；5—拉丝牵引轮；6—卷绕机构

卷绕在收丝筒上。纤维直径粗细主要取决于送料速度和拉丝速度之比，可用下面公式求出：

$$d^2=\frac{V_s(\Phi_1^2-\Phi_2^2+\Phi^2)}{V_c} \qquad (13)$$

式中，d 为纤维直径；Φ 为棒料直径；V_s 为送棒速度；Φ_1 为管子的外径；Φ_2 为管子的内径；V_c 为拉丝速度。

由式(13)可以看出，当棒管组合体外径一定时，通过改变 V_s 或 V_c 可以调整、控制纤维的直径。

4.1.2. 双坩埚法

拉制光导纤维的双坩埚法，是用白金加工内、外两只坩埚，坩埚下各有一圆形漏嘴，把内坩埚装在外坩埚内并保证内外漏嘴同心，这样就形成了一只单孔双坩埚。把高折射率的芯料玻璃加入内坩埚，低折射率的包皮玻璃加入外坩埚，将坩埚加热熔化玻璃，在拉丝温度下，芯、皮玻璃在重力作用下同时通过各自的漏嘴流出而被拉制成纤维。图15为双坩埚拉丝示意图。

用双坩埚拉丝，坩埚加热可采用电热丝，也可用硅碳棒发热体或高频加热等多种方式。加热温度因玻璃料不同而异，大约为700～1400℃。

用双坩埚法拉制光导纤维，能连续拉丝，生产效率高。用该方法拉丝时，只需要用去离子水清洗过的玻璃块料或碎玻璃料，不必象棒管法那样，一定要把材料制成棒才能拉制光导纤维丝。同时，用双坩埚法拉丝，容易改变、控制纤维的几何尺寸，改变玻璃成分也方便。在制造大数值孔径光纤方面比其它制造技术优越。如果把坩埚设计成多孔双坩埚，更适合于反射型光导纤维的大批量生产。

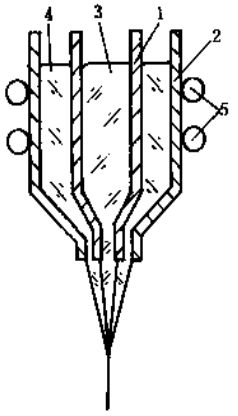


图15　双坩埚拉制光导纤维装置
1—内坩埚；2—外坩埚；3—芯料；
4—皮料；5—加热器

双坩埚法也可用于制造自聚焦纤维，但内外坩埚的漏嘴口上下须保持一定的距离，以保证包层与芯玻璃之间有一段离子交换区。

利用多坩埚的组合（原理与双坩埚法相同）可以拉制多包层及多芯光纤，例如用三坩埚可以制造双包层光纤，用四坩埚可制造三芯光纤。

4.2. 通信光导纤维的制造方法

光通信纤维的制造首先要制备预制棒，然后拉制成丝，经套塑制成光导纤维。其工艺方法有以下4种。

4.2.1. 改良化学气相沉积法

改良化学气相沉积(MCVD)法是在化学气相沉积法的基础上发展的一种制造光纤预制棒的方法。其基本过程是把高纯反应物送入一根匀速旋转的石英玻璃管内；在石英玻璃管外用氢氧焰加热，气相物质在约1500℃温度下反应后生成超细氧化物微粒沉积在高温区前部，经高温加热后，熔烧成透明的玻璃层。如此连续、周期地往复沉积形成多层沉积和透明玻璃层，当达到光纤芯子/包层的设计要求后，在2000℃左右的高温下烧缩形成实心玻璃预制棒。图16为MCVD法工艺原理图。

MCVD法中的反应物及其化学反应式一般为：

$$SiCl_4+O_2\longrightarrow SiO_2+2Cl_2\uparrow \qquad (a)$$

$$GeCl_4+O_2\longrightarrow GeO_2+2Cl_2\uparrow \qquad (b)$$

$$4POCl_3+3O_2\longrightarrow 2P_2O_5+6Cl_2\uparrow \qquad (c)$$

$$4BCl_4+3O_2\longrightarrow 2B_2O_3+8Cl_2\uparrow \qquad (d)$$

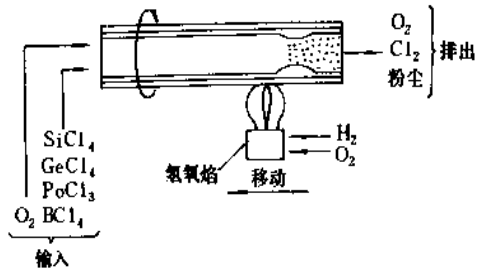


图 16 MCVD 法工艺原理

在 SiO_2 中掺入 GeO_2 是为了增加折射率。在 MCVD 工艺过程中，GeO_2 的浓度是逐步提高的，即反应物每沉积一层就适量增加一次 GeO_2 的浓度，这样一直持续到沉积的最后一层为止，从而使预制棒的折射率达到渐变分布形式（如图 10 (b) 所示）。预制棒拉成光纤后其剖面折射率分布形式不变。掺 P_2O_5 与 B_2O_3 主要是为了降低反应温度。在 MCVD 工艺过程中，所有反应物必须是高纯的，否则将影响光纤的损耗。

用 MCVD 法制造光纤预制棒的整套设备主要由玻璃车床、供料系统、温度测控系统、尾气处理系统等组成。在高温沉积过程中，管内的压力控制要求严格，因为压力的变化直接影响预制棒的圆整度，所以控压系统也是十分重要的。

MCVD 法的主要优点是，反应物是在管内密封条件下进行化学反应和沉积的，因此污染较小，可制得衰减极低的光纤。

4.2.2. 棒外气相沉积法

棒外气相沉积(OVD)法是在一根靶棒的外表面沉积氧化物微粒，然后进行玻璃化。

OVD 法的主要工艺过程是把一根石英玻璃靶棒装在玻璃车床上旋转，供料系统把一定组分的气相原料送到高温火焰中，原料经水解反应产生的氧化物细微粒均匀沉积到旋转的靶棒表面。水解反应式为：

$$SiCl_4(GeCl_4)+H_2O \longrightarrow SiO_2(GeO_2)\downarrow +4HCl\uparrow$$

当燃烧器平行靶棒轴向移动一个行程后，整个靶棒表面就沉积了一层均匀疏松的氧化物微粒层。燃烧器不断地往复移动，同时不断改变每一层的 GeO_2 浓度，当芯、包层达到设计要求时，沉积过程停止。待冷却后，取出靶棒，这样就制成一根有一定折射率分布的“疏松”棒。经脱羟处理后，在 1400～1600℃的高温炉中熔烧玻璃化，制成高度透明的光纤预制棒。OVD 法工艺原理示于图 17。

OVD 法的优点是多孔“疏松”坯棒脱水容易，玻璃化温度低，掺入的 GeO_2、P_2O_5 等组分挥发较少，容易制造大尺寸的预制棒。

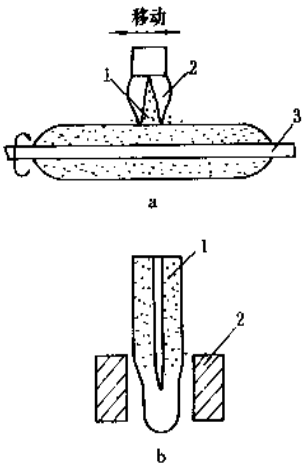


图 17 OVD 法工艺原理

a. 沉积过程

1—反应物；2—火焰 (H_2、O_2)；3—靶棒

b. 玻璃化过程

1—疏松棒；2—加热炉

4.2.3. 气相轴向沉积法

气相轴向沉积 (VAD) 法，是把气化的原料送入火焰中水解形成超细氧化物微粒沉积在作为靶子的种棒端面上，形成轴向生长的光纤预制棒。它的水解原理与 OVD 相同，但沉积方向不同。

用 VAD 法制造光纤预制棒可分为 4 个阶段：多孔预制棒的制造；脱水和玻璃化；拔细；外加石英管。前两个阶段是一步完成的，是 VAD 法的主要过程。其工艺原理如图 18 所示。拔细和外加石英管是在玻璃车床上完成的。拔细是把较粗的预制棒拉成较细的预制棒。外加石英管是用来调节芯子和包皮的相对尺寸。

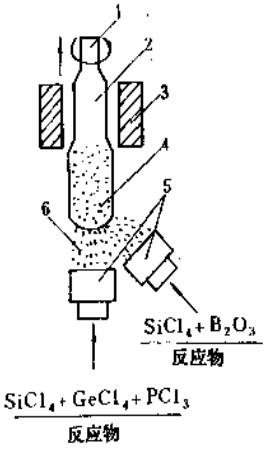


图 18 VAD 法工艺原理

1—靶棒；2—透明玻璃棒；3—加热炉；4—疏松棒；5—燃烧器（通 H_2、O_2）；6—氧化物微粒

VAD的轴向移动机构类似于单晶拉伸机。靶棒被装夹在该机构上，靶棒在旋转的同时作轴向移动。原料送入燃烧器，通过火焰水解反应所产生的超细氧化物微粒沉积到靶棒的端面上。这种燃烧器一般由4层同心环形喷管组成，内层管通气态原料；第二层通氢气；第三层通氩气以防止气态原料过早水解产生沉积物而堵塞喷管通气口；第四层（外层）通氧气。氢氧燃烧产生的火焰加热气态原料，燃烧产物水同时使气态原料水解生成雾状超细氧化物微粒沉积形成疏松棒。疏松棒沿轴向上升，通过弧形石墨加热器变成透明光纤预制棒。

在VAD法轴向生长预制棒的过程中，芯层和包层材料同时沉积在靶棒一端的表面上。预制棒的折射率分布的形成具有独特性，主要的影响因素是沉积端面的表面温度分布。因为在500～700℃温度范围内，沉积物SiO_2中的GeO_2浓度随被沉积表面温度的提高而增加，所以沉积端面各周向位置的温度不同，就形成了预制棒端面的折射率变化。沉积表面的温度分布是由燃烧器火焰温度、燃烧器与沉积表面之间的距离以及沉积表面本身的几何形状等工艺因素所决定的。

VAD法的主要优点是不受底管尺寸的限制，便于制造大尺寸预制棒；产量高，成本低；有一个脱水过程，可使材料内OH根含量降得很低。

4.2.4. 等离子化学气相沉积法

等离子化学气相沉积（PCVD）法是用微波等离子体使石英管内气相卤化物原料氧化，生成玻璃沉积膜层而制造光纤预制棒的方法。其工艺原理如图19所示。

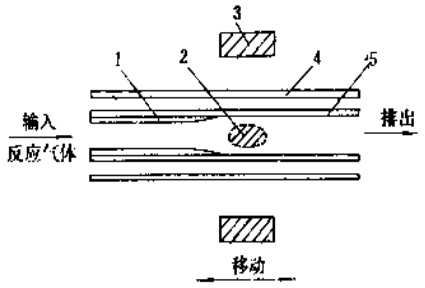


图19　PCVD法工艺原理
1—玻璃层；2—等离子体；3—微波腔；
4—加热炉；5—石英管

等离子体是由装在石英管外的可快速移动的环形微波腔发生的。这种微波等离子体发生器的功率一般为1kW左右，频率为2.45GHz。发生的等离子体属于非等温等离子体，即等离子体内电子温度高于离子温度和气体温度，因而气态原料和气化反应可在低温（500℃）进行，但这样反应沉积的玻璃内氯含量较高。为避免氯气导致沉积层开裂和剥落，在石英管外还套有一管式加热炉，使反应沉积在1000℃以上进行。在等离体的作用下，气体发生异相反应，直接产生薄而均匀的玻璃膜层。为了提高同一膜层内玻璃成分的均匀性，等离子发生器以大约8cm/s的速度快速移动。发生器移动一个周期，就形成一层玻璃膜层。通过调整形成每一层玻璃膜层的气态原料的组成，就可以制成所要求折射率分布的光纤预制棒。例如，通过不断增加SiO_2内GeO_2的含量，可制成折射率渐变光纤预制棒。由于用PCVD法制造一根预制棒一般要沉积几千层，所以剖面折射率分布比较理想，这是该方法的主要优点。此外，PCVD既保持了MCVD法管内沉积的优点，又加快了反应生成物的沉积速度。

4.3. 塑料光纤的生产方法

塑料光学纤维是以透明高分子材料为基材制作的光导纤维。目前，塑料光纤的芯材料主要是聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）和聚苯乙烯（PS）。如果芯材料采用PMMA（折射率$n_D=1.49$），涂层材料可采用含氟聚合物（$n_D=1.40$）；如果芯材料采用PS（$n_D=1.58$），涂层材料可采用PMMA。

普通塑料光纤的制造通常采用挤压法，即将光学塑料的原料在软化温度下借压力作用而从模孔中挤压成丝状光学纤维。用这种工艺方法，光纤的涂层可用两种方法制作。如果涂层材料是液体，可以采取浸泡法，即将挤压出的光学纤维芯马上通过放有涂层材料液体的水浴器，这样就可以在芯材料上均匀涂上一层塑料涂层。如果涂层材料是固体，可以采用二次挤压法或共挤法来制作普通塑料光导纤维。用上述方法制得的塑料光纤一般衰减都比较高，每公里高达几百至上千分贝。

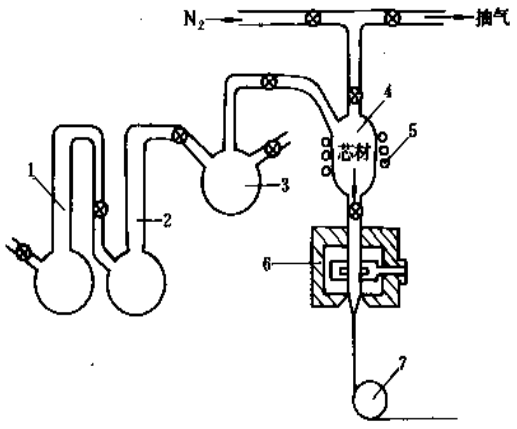


图20　聚合-纺丝连续装置示意图
1—一级蒸馏；2—二级蒸馏；3—配料瓶；
4—聚合釜；5—加热器；6—共挤出喷丝组件；
7—卷绕装置

采用聚合-纺丝连续工艺可制得衰减较低的塑料光

导纤维。在该工艺中原料的精制、聚合及光纤的拉制全在密封的净化条件下进行，从而减少了外界对光纤的污染，使光纤损耗大大下降。图 20 为聚合-纺丝连续装置图。在该工艺中，原料通过一级蒸馏器和二级蒸馏器，在真空条件下精制，并在聚合容器中聚合。在聚合结束后，聚合物进入釜下部的共挤出纺丝组件，直接熔融纺丝制成塑料光纤。

5. 光导纤维的测试方法

5.1. 通信光纤的测试方法[8~11]

5.1.1. 多模通信光纤的测试方法

5.1.1.1. 衰减的测量 衰减是光纤最重要的传输特性。测量衰减是为了获得光纤单位长度上的衰减系数(dB/km)。测量光纤衰减时，光纤必须处在模功率近似稳态分布时才有效。利用下述 3 种方法可达到光纤中模功率近似稳态分布。

a) 假光纤（500m～1km 长）接在光源和被测光纤之间。

b) 小光斑小数值孔径（匹配）注入。

c) 扰模法。

光纤衰减测量方法有切断法、插入法、后向散射法。

切断法测量精度高，但对光纤是破坏性的。该法测量光纤的衰减是衰减定义（式 12）的直接应用。图 21 为该方法的测量系统图。

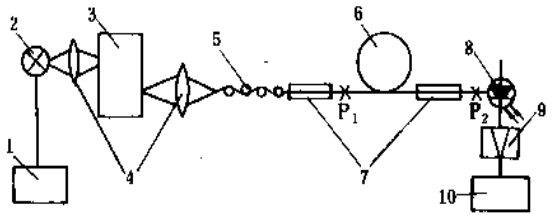


图 21 切断法测量光纤衰减系统
1—稳压源；2—光源；3—单色仪；
4—聚光镜；5—挠模器；6—被测光纤；
7—滤模器；8—探测器；9—放大器；
10—信号电平指示

按图 21 系统所示，测量时，在耦合条件不变的情况下，测出 P_2 点的光功率；然后在距输入端 2～3m 长处切断，测出 P_1 的功率，利用式（12）计算出光纤的衰减系数。由于光纤端面的制备和光纤对探测器的耦合不可能完全一致，所以在测量 P_1、P_2 时都需要作 3 个以上的端面与探测器耦合，取平均数计算衰减系数。

5.1.1.2. 带宽的测量 光纤带宽测量可以在时域或频域进行。时域中表示带宽的是脉冲响应，频域中则为频率响应。

在时域测量光纤带宽的方法有脉冲展宽法、频谱分析法、快速傅里叶变换法；在频域测量光纤带宽的方法有扫频法。

(1) 脉冲展宽法 脉冲展宽法是将很窄的（约 0.5～1ms 的脉宽）光脉冲注入被测光纤，由于光纤存在色散，该脉冲经过一定长度的光纤后被展宽。这时只要测出被注入脉冲的宽度以及该脉冲经光纤后的宽度，便可求得光脉冲的展宽，进而算出光纤的带宽。对高斯型光脉冲而言，光脉冲的展宽与光纤带宽之间存在如下关系：

$$B_{3dB}\approx\frac{0.44}{(\Delta T_2^2-\Delta T_1^2)^{\frac{1}{2}}},\ \text{GHz} \qquad (14)$$

式中，ΔT_1 为注入光脉冲半功率点的脉宽 (ns)；ΔT_2 为经过被测光纤后输出光脉冲半功率点的脉宽(ns)；B_{3dB}为光纤在－3dB 时的光带宽。图 22 为脉冲展宽法测量光纤带宽的系统。

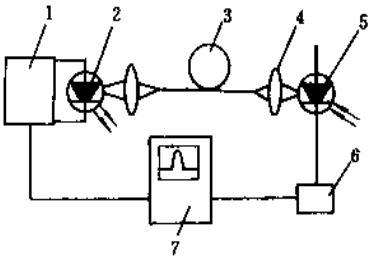


图 22 脉冲展宽法测量光纤带宽系统
1—脉冲发生器；2—激光二极管 (LD)；
3—被测光纤；4—透镜；5—雪崩光电二级管 (APD)；6—放大器；7—取样示波器

(2) 扫频法 扫频法是利用一个频率连续可调的正弦波调制光源作为光纤的输入信号，光纤的输出光信号由雪崩光电二级管 (APD) 检测，该信号由一个中心频率连续跟踪调制频率的窄带选频放大器放大并输出。随着光源调制频率的增加，输出信号下降。连续改变光源的调制频率，并测出相应频率所对应的输出信号，便得出光纤的传输幅频特性曲线，如图 23 所示。当光信号输入与输出之比降低到 3dB (对应 6dB 的电信号) 时所对应的调制频率就是该光纤的带宽。图 24 为扫频法测量光纤带宽的系统。

5.1.1.3. 折射率分布测量 测量折射率分布的方法很多。有近场扫描法、折射近场法、切片干涉法、反射法、横向聚焦法。以折射近场法精度最高，该方法被推荐为“参考法”。图 25 为折射近场法的原理示意图。

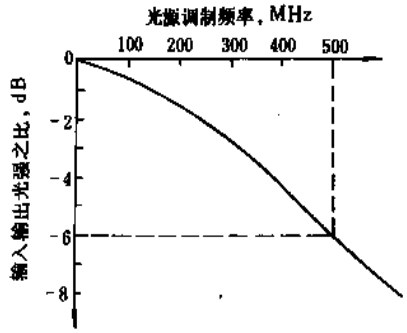


图 23　光纤的传输幅频特性曲线

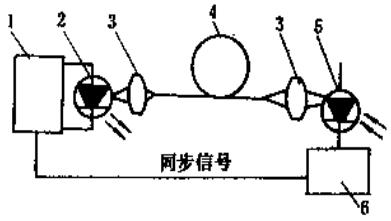


图 24　扫频法测带宽系统
1—可调正弦波发生器；2—LD；3—透镜；
4—被测光纤；5—APD；6—同步选频放大器

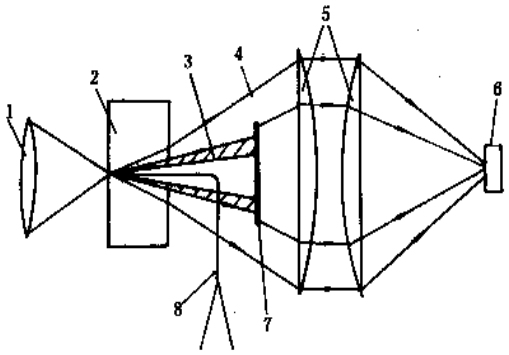


图 25　折射近场法原理示意图
1—大数值孔径透镜；2—匹配液盒；
3—折射模和漏模；4—折射模；5—聚光镜；
6—探测器；7—圆盘；8—被测光纤

在折射近场法中，光线的传播路径如图 26 所示。根据几何光学定律可得：

$$n^2(r)=\sin^2\theta_1+n_L^2-\sin^2\theta_2 \qquad (15)$$

中，$n(r)$为纤芯的 r 处的折射率；n_L 为匹配液的折射 θ_1、θ_2 的含意如图 26 所示。因为 n_L 是常数，θ_2 受圆径限制，也是常数，因此 $n(r)$越大，能够使光到达器的入射角 θ_1 也越大。换句话说，$n(r)$越大，接

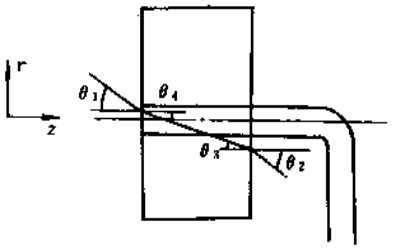


图 26　折射近场法中光线的传播

收到的功率越小。可以证明，若 P 为入射光纤的总功率，则在入射角超过 θ_1 的圆锥体中，入射光的功率为：

$$P(\theta_1)=P\left(1-\frac{\mathrm{tg}^2\theta_1}{\mathrm{tg}^2\theta_{1\max}}\right) \qquad (16)$$

式中，最大入射角 $\theta_{1\max}$ 由透镜的数值孔径决定。在通常情况下，θ_1 一般都很小，所以有 $\mathrm{tg}\theta_1\approx\sin\theta_1$，这时式 (16) 可写成：

$$P(\theta_1)=P\left(1-\frac{\sin\theta_1}{\mathrm{tg}^2\theta_{1\max}}\right) \qquad (17)$$

从式 (15) 和式 (17) 可知，$n(r)$增加，$\sin^2\theta_1$ 增加，而 $P(\theta_1)$相应减少，于是，当聚焦光斑沿光纤端面的直径扫描时，所测得的光功率可以直接代表折射率分布。因为该方法利用的是折射光而不是导光，所以芯和包层的折射率都可以得到。

5.1.1.4.　几何参数的测量

(1) 光纤外径的测量　测量光纤外径最常用的方法是读数显微镜法。测量分辨率一般可达 0.5μm。其测量过程为：先对光纤端面进行处理，使端面平整且垂直光纤轴。把光纤端面调焦在读数显微镜的视场分划板上，利用分划板的读数标尺即可测出光纤外径。

(2) 光纤芯径的测量　在阶跃型光纤中，芯与包层有比较明显的边界，用读数显微镜就可测量。但渐变折射率光纤芯与包层之间没有明显的边界，若用读数显微镜测量，就会产生较大的误差。对这种光纤，CCITT 推荐用折射近场法测得的折射率分布曲线来确定芯径。同时规定芯与包层边界处的折射率 n_3 为：

$$n_3=n_2+K(n_1-n_2) \qquad (18)$$

式中，n_1 为芯最大折射率；n_2 为包层折射率；K 为常数，通常取为 0.02～0.05 之间。然而。当折射率分布曲线不是很规则时，对 n_1 和 n_2 的值的确定常会带来很大误差。由这样的折射率值所确定的芯径误差，往往不比显微镜测量的小。这样显微镜方法有时也作为测量芯径的后备方法。

(3) 外径与芯径不圆度的测量 测量外径的不圆度，可用显微镜分别测出其长轴和短轴的直径，然后按下式计算：

$$N_E=\frac{D_{max}-D_{min}}{\frac{1}{2}(D_{max}+D_{min})} \tag{19}$$

测量芯径的不圆度和测量芯径的方法一样，用测量芯径的方法分别测出芯径的长轴和短轴，然后按(19)式计算出芯子的不圆度。

(4) 芯径与外径不同心度的测量 根据CCITT的定义，光纤外径对于芯中心的不同心度为：

$$C=\frac{Y}{D_E} \tag{20}$$

式中，Y 为芯中心与外径中心之间的距离；D_E 为芯直径。实际上，Y 很难确定。一般用“四同心圆法”来测定光纤芯径与外径的不同心度。所谓“四同心圆法”就是在显微镜的目镜分划板上刻一套如图27所示的4个圆。很显然，利用4个同心圆来估计光纤芯径与外径的不同心度。同时，“四同心圆法”也可以估计光纤的芯径、外径/芯径、外径的不圆度。该方法被认为是检验光纤几何特性的一种简便方法。

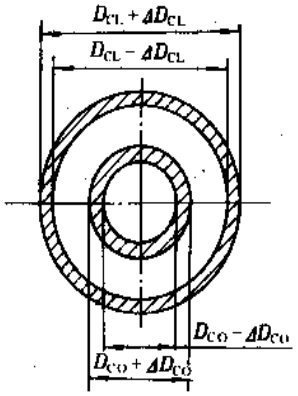


图27 四同心圆法中的容差样板图
D_{CL}—标称包层直径；ΔD_{CL}—包层圆的容差（=5μm）；D_{CO}—标称芯直径；ΔD_{CO}—芯圆的容差（=4μm）

5.1.1.5. 数值孔径的测量 理论证明，对于多模渐变折射率光纤，其最大理论数值孔径与光纤输出远场光锥体的半张角的正弦相近似，因此，只要测出光纤输出远场光锥体的半张角 θ_{max} 即可求出光纤的数值孔径，$N\cdot A_{max}=\sin\theta_{max}$。图28所示为远场强度 $P(\theta)$ 的测量装置。需要指出的是 θ_{max} 的确定是最大光功率与最大光功率下降到90%时所对应的夹角，这样就扣除了漏模对测量的影响。

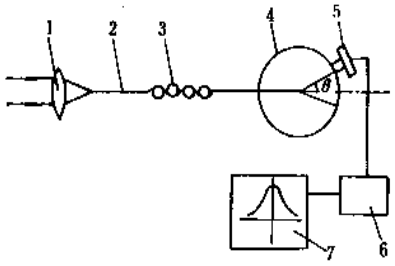


图28 光纤远场强度分布测试系统
1—聚光镜；2—被测光纤；3—挠模器；4—转盘；5—探测器；6—放大器；7—X-Y函数记录仪

另外，因为数值孔径是光纤折射率差的函数，所以，最大理论数值孔径也可以直接用折射率分布曲线的结果来计算。但根据CCITT的规定，只能用折射近场法所测得的折射率分布来确定最大理论数值孔径才算标准。

5.1.2. 单模光纤的测量

单模光纤的某些特性参数（如折射率分布、衰减、外径等）与多模光纤测量方法相同。但有些特性参数（如模斑尺寸、截止波长、色散等）都有专门的测试方法。

5.1.2.1. 模斑尺寸的测量 单模光纤在连接时，径向错位产生的连接损耗是模斑尺寸的函数，因此可用测量径向错位产生的连接损耗来决定模斑尺寸，测试装置示于图29。测量时，首先调节光纤端面位置，使输出功率最大，然后将其中一根光纤在任意选定的横向上移动，并测量各错位距离时的输出功率，绘出关系曲线。该曲线上输出功率等于最大值 $1/e$ 的两点间的距离就是模斑直径。

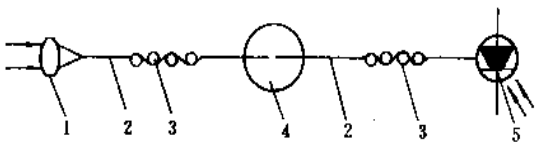


图29 径向错位法测量模斑尺寸系统
1—聚光镜；2—被测光纤；3—挠模器；4—可变错位接头；5—探测器

5.1.2.2. 截止波长的测量 截止波长的测量方法有两种，一种采用传输功率技术，另一种是根据模场径与波长的关系来测量。传输功率技术测量截止波长将一小段被测光纤在规定条件下所传输的功率随波长变化与一个基准传输功率相比较。为取得这个基本

有两种方法：(1) 带有一个小环的被测光纤；(2) 1～2m 长的多模光纤。用传输功率法测量截止波长的系统如图 30 所示。

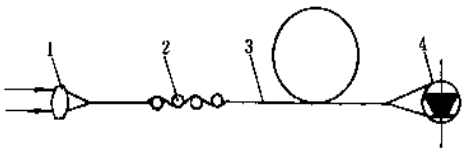


图 30　用传输功率法测量截止波长的系统示意图
1—聚光镜；2—挠模器；3—被测光纤；4—探测器

在用传输功率法的测量中，取 2m 长的被测光纤，做一个 140mm 恒定半径的圈，将其放入测量系统，在预期截止频率附近足够大的波长范围内测量输出功率 $P_1(\lambda)$。为了消除测量设备本身的光谱特性，还需要对基准试样进行测量。该测量是在不改变注入条件与波长范围的条件下进行的。用单模光纤作为基准试样时，应在该试样上做一个半径为 30mm 的小圆环，以滤掉 LP_{11} 模，测量其输出功率 $P_2(\lambda)$。用下式计算传输功率之比，由此得出 $R(\lambda)$ 与 λ 的关系曲线。

$$R(\lambda)=10\lg\frac{P_1(\lambda)}{P_2(\lambda)} \tag{21}$$

图 31 为用单模光纤作为基准试样时的 $R(\lambda)$-λ 曲线。在该图中，截止波长是 $R(\lambda)=0.1$dB 的最长波长。

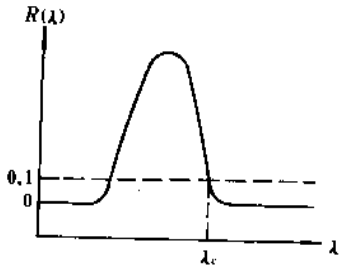


图 31　用单模光纤作基准试样时的典型 $R(\lambda)$-λ 曲线

5.1.2.3.　色散测量　因为单模光纤的色散很小，带宽很宽，所以用测量多模光纤带宽的方法来测量单模光纤的色散是不合适的。测量单模光纤的色散，可用时域脉冲延时法，但该方法为了在比较宽的波长范围内测出时延对波长的关系，需要昂贵的光纤喇曼激光器，差分法能精确测出宽波长范围内的色散，但要用到光参量振荡器和超高频光调制器。利用相移法也能够测量单模光纤的色散，该方法的测量原理如图 32 所示。

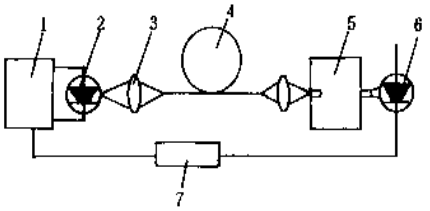


图 32　相移法测色散系统示意图
1—正弦波长发生器；2—LED；3—聚光镜；4—被测光纤；5—单色仪；6—探测器；7—矢量电压表

在该方法中，若要测量某一波长附近的色散，可用一个中心波长正处于该波长上但谱宽较宽的发光二极管，加上一正弦波调制，用图 32 所示系统测量波长改变时的相移，从而求出色散。

当光源在其中心波长附近改变 $\Delta\lambda$ 时，检测到信号的相移改变 $\Delta\Phi$，二者满足下面关系。

$$\Delta\Phi=\omega\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}\lambda}=\Delta\lambda \tag{22}$$

式中，ω 为调制频率，一般为数 10MHz。而色散为：

$$M=\frac{1}{L}\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}\lambda}=\Delta\Phi/L\omega\Delta\lambda \tag{23}$$

$\Delta\Phi$ 可用矢量电压表测出；$\Delta\lambda$ 可用单色仪准确测出；L 为光纤长度。这样当测出 $\Delta\Phi$ 和 $\Delta\lambda$ 后便可求出单模光纤的色散。

5.2.　光导纤维束的测量[12]

光导纤维束是不同于通信光纤的一种纤维光学元件，主要包括传光束和传像束两类。形式上有柔软和刚性两种。传光束主要用于传输光能量。反映传光束主要特性的参数有透过率、数值孔径和瑕点。传像束主要用于传像，除以上几个特性参数外，分辨率是其最主要的特性。

光导纤维束的数值孔径的测量可以借用通信光纤数值孔径的测量技术。瑕点的精确测量方法是检查纤维束端面的放大照片或放大的像，计测瑕点的数目及分布状态，以判别是否合格。

5.2.1.　透过率的测量

影响光导纤维透过率的因素很多（如第 2、3 节所述）。光导纤维束的透过率被定义为输出与输入光通量之比，其测量原理如图 33 所示。

在透过率的测量中，一般用白炽灯光源，接收采用

表面装有光电池的积分球。积分球起漫反射作用，使入射的光能量在球的内表面上的分布是均匀的。测量时，选择光电池的光电特性曲线应在直线区域，这样就可以用

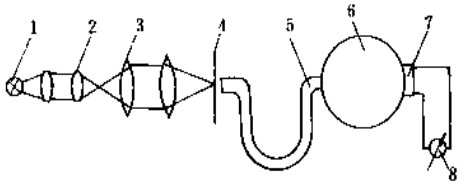


图33 光导纤维透过率测量原理图

1—光源；2、3—聚光镜；4—可调光柱；5—被测光纤；6—积分球；7 光电池；8—检流计

光电流的比值来代替通量的比值。此时测得的光导纤维束的透过率为：

$$T=\frac{I}{I_0}=\frac{i}{i_0} \tag{24}$$

式中，T 为透过率；I 和 I_0 分别为光导纤维束出射和入射的光通量；i 和 i_0 分别为与输出和输入光通量相对应的光电流。

5.2.2. 分辨率的测量

分辨率是光导纤维传像束的一个非常重要的特性参数，它取决于光学纤维直径的大小及排列方式。虽然传像束的分辨率可以通过测量单纤维直径然后按式(5)或式(6)计算，但由于传像束的制作工艺不可能理想化，所以通过直接测量传像束的分辨率还是很有实际意义的。传像束分辨率的测量原理如图34所示。

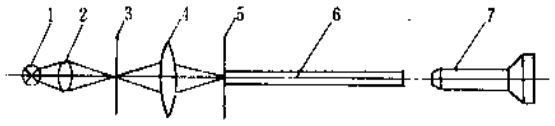


图34 传像束测量原理示意图

1—光源；2—聚光镜；3—鉴别率板；4—成像物镜；5—鉴别率板象；6—被测传像束；7—读数显微镜

在分辨率的测量中，光源把鉴别率板3均匀照明，成像物镜4把鉴别率板成像到传像束的入射端面上。在传像束的输出端面通过读数显微镜（倍数不能太高）可以观察到鉴别率板的像。当成像物镜（1∶1）把鉴别率板成像到传像束的入射端面上时，则通过读数显微镜所能清晰观察到的鉴别率板的最小单元即为传像束的分辨率。当鉴别率板不是1∶1的成像在传像束入射端面上时，则必须对分辨率测量作放大率补偿，补偿系数可根据几何光学成像原理来计算。

6. 光导纤维的应用

6.1. 通信光导纤维的应用

通信光导纤维具有衰减低、频带宽、易弯曲、重量轻、抗电磁干扰、串音少、保密性强、耐腐蚀和原材料资源丰富等诸多优点，所以它在公共通信、工业、传感等领域得到了广泛的应用。尤其在公共通信领域，光纤通信越来越显示出比铜线电缆无可比拟的优越性。光纤在通信领域的应用，已在世界范围内实现产业化。

6.1.1. 通信光纤主要性能

为了便于比较，现把通信光纤主要性能列于表2。

表2 通信光纤主要性能汇总表

工作波长 μm	光纤类型	芯径 μm	包层外径 μm	衰减 dB/km	色散
短波长0.85	多模	50	125	3.5	大
长波长1.3	多模	50	125	0.5	大
长波长1.3	单模	8	125	0.5	零
长波长1.55	单模	8	125	0.2	小
长波长1.55	单模	8	125	0.2	小

6.1.2. 通信光纤在公共通信方面的应用

通信光纤的主要应用范畴是以电话为代表的公共通信，全世界每年敷设通信光纤光缆达百万公里。光纤通信的主要优点是容量大、传输距离远，与电缆或微波通信相比，它具有明显的优越性（表3）。此外，光纤通信可以节省铜和铅，1000km的光纤线路可以节省铜150t、铅550t。光纤在通信领域的应用是20世纪的一场技术革命。

表3

通信手段	容量，路	中继距离 km	1000km中继器个数
微波	960	50	20
小同轴	960	4	250
中同轴	1800	6	166
光缆	1920	30	33
光缆	14000(1Gb/s①)	84	11
光缆	6000(445Mb/s①)	134	7

① b/s(比特/秒)是二进制数字率，表示信息传输速率的量。

6.1.3.　通信光纤在工业上的应用

利用光纤本身的优良特性，可以在许多工业领域获得应用。光纤抗电磁干扰，可以在强电磁场环境下使用，如在电力网或变电所内作通信控制线路；光纤的抗腐蚀能力强，可以在具有有害气体的环境下使用，如化工厂矿等；光纤的重量很轻，用于飞机、火箭、导弹、潜艇内通信，可以减轻负载，从而减少燃料，提高速度；光纤还具有抗核辐射能力，可以用于抗核辐射通信；光纤图象通信技术也被广泛用于工业电视方面。此外，光纤通信在钢铁、石油化工、汽车、计算机网络等方面都得到了大量应用。

6.1.4.　通信光纤在传感系统上的应用

通信光纤用于传感器始于80年代初。用光纤做传感器具有灵敏度高、响应速度快、动态范围大、抗电磁干扰、防燃防爆、体积小、可灵活挠曲等优点。光纤可实现的传感物理量很广，现已实现的传感物理量有强电场、强磁场、声、力、温度、位移、旋转、加速度、液位、扭矩应变、电流电压等。

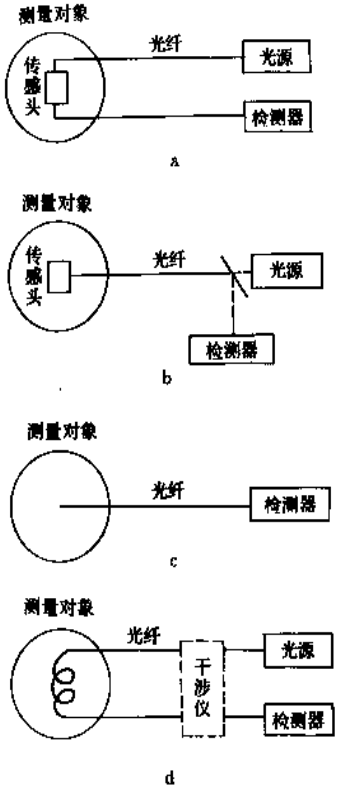


图35　光纤传感器的基本类型

a. 透射光型；b. 反射光型；

c. 功能光纤型；d. 干涉型

在测定、显示装置之间接上光纤，随着被测物理量的变化，光纤的光强发生变化。这种光纤传感器能用于以往电子、机械传感器不可能传感的特殊环境中，如狭小空间、微细检测、生体变化的检测等。

利用光纤中传播光波的位相、衰减等变化，由光纤本身作为传感元件做成传感器，其精度是机、电传感器无法相比的。

在不同的应用场合，光纤传感器有不同的结构。即使同一应用场合，也可以做成不同结构的光纤传感器。目前，光纤传感器的结构和种类有上百种之多，其基本构成方式如图35所示。

6.2.　非通信光导纤维元件的应用

6.2.1.　非通信光导纤维元件主要性能

非通信光导纤维元件的形状和种类很多，几种应用广泛的主要光导纤维元件的主要性能列于表4。

表4　几种光导纤维元件的主要性能

分类	特性	外型尺寸			透过率 %/m	分辨率 LP/mm	数值孔径
		单纤维直径 μm	最大断面 mm	长度 m			
传光束	可挠传光	20～75	φ20	<50	<60	0	0.55
传像束	可挠传像	6～15	25×25	<10	<60	<60	0.55
纤维面板	块状传像	5～50	150×150或450×20	25×10^{-3}		10～100	1

6.2.2.　传光束的应用

传光束（非相干光束）是用反射型光导纤维集合而成的具有传光功能的光纤束。它有柔软和刚性两类。从材料上分，有多组分玻璃传光束和纯石英玻璃传光束两种。柔软传光束是把单丝直径为30～70μm的一束光纤穿到一根塑料或金属软管内，两端加固金属端套，用环氧树脂胶合后，经端面抛光制作而成的光导纤维元件。纤维束的端面通常是排列在一个具有一定几何形状（圆形、环形、矩形、线形等）的金属端套内，以便和光源及接收器的形状相吻合。根据使用场合不同，柔软传光束可以制成一进一出、一进几出的制品，端面纤维的排列也可以根据使用要求做成不同的分布状态。图36示出了几种典型的传光束端面光纤的分布形式。

传光束的主要技术指标是数值孔径、透光率、弯曲半径。多组分玻璃传光束的数值孔径一般为0.5～0.6；透过率一般为每米50～60%（白光下测量）。纯石英光纤传光束的数值孔径一般为0.4左右；透过率一般为每米89%（白光下测量）。两者的弯曲半径与单丝直径和保护套直径有关，一般为保护套直径的5倍左右。

刚性传光束是利用棒管法拉丝原理经多次复合拉丝制成的。它可在高温（400℃左右）区域使用；填充率高，因而透光率高，易于制成锥形，便于作为大小端面耦合的过渡传光元件，这一点是软光束难以做到的。刚性传光束的最大缺点是不具有可弯性，因此，它的使用范围不及软光束广泛。

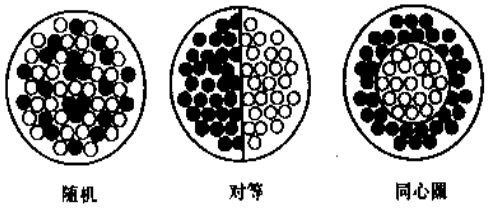


图 36　几种典型的传光束端面光纤分布形式
○—照明光纤；●—接受光纤维

传光束的用途很广。在光纤传感方面，可作为光强度调制型光纤传感器的传光元件，如光纤压力传感器、光纤位移传感器、光纤液位传感器等。在光纤照明方面，可做成导光缆用于汽车仪表盘的照明、显微光学仪器的照明及医疗器械的各种冷光照明。此外，传光束在直流输电工程系统及光电检测仪器中也都得到了成功的应用。

6.2.3.　传像束的应用

传像束（又称相干光束）是把光导纤维有规则地排列起来，使每根光导纤维的输入和输出端在几何上一一对应，从而起到传像作用。每一根光导纤维传递一个像元。典型的传像束是由几万至几十万根直径仅为 8～16μm 的单根纤维排列而成的。因为每一根光纤单独传像，所以，传像束所传的像是离散的。传像束的主要技术指标是分辨率。

为了适应不同的用途，传像束可以制成柔软和刚性两种。光纤传像束比传统的光学成像系统要小巧、轻便，光路选择自由度大。

柔软传像束主要用于医疗、工业内窥镜。利用这种传像束可以制成检查人体内腔（如食道、胃、气管、肺、膀胱及大肠等）的医用内窥镜，使传统的治疗方法发生了重大变革。传像束还可以制成检查汽车和飞机发动机、锅炉、管道等机械内腔疵病的工业内窥镜。

医用内窥镜和工业内窥镜的基本结构是一样的，如图 37 所示。由于使用要求不同，医用内窥镜的制作要比工业内窥镜复杂，对像束的质量要求也高。

刚性传像束与柔性传像束的功能是相同的。两者的主要区别是，刚性传像束用于高温传像，通常不能自由弯曲。锥形传像元件一般都是刚性的，有圆台形和四棱台形两种，它可以把图像放大或缩小若干倍，这类光纤传像元件主要用于固体微光摄像系统，因为它可以在很小的空间内实现较大的图像缩放比，并且光能损失较小，所以可使整个摄像系统小巧。

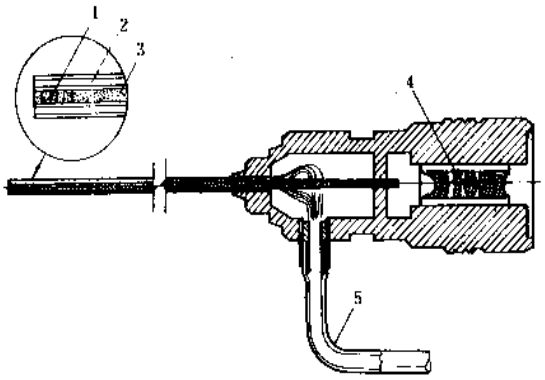


图 37　光纤传像束内窥镜结构示意图
1—成像物镜；2—照明光束；3—传像束；
4—目镜；5—导光束

6.2.4.　纤维面板的应用

光学纤维面板是指厚度小于横截面的板状光纤元件。它是由大量熔合在一起的玻璃纤维组成的，其传像原理与传像束相同。

纤维面板是通过热压工艺将精确相关排列的复合光导纤维熔合在一起制成的，在机械性能上它类似于一块硬的玻璃板。纤维面板与传像束的用途不同，所以在光学性能和其它物理性能方面也有其自身的特点和要求。如在光学性能方面，它的数值孔径高（$N \cdot A \geqslant 1$）、分辨率高（可达 100 线对/mm）、透光率好（长度短），有较好的传像性能。在使用上要求纤维面板要有较好的真空气密性，传像束没有这一特殊要求。

光学纤维面板最广泛的用途是制作各种电子光学管的输入输出屏，如阴极射线管、电视摄像管和像增强管等。在这些应用中，它具有许多优良的特性，如能补偿静电透镜产生的不可避免的场曲，能避免光学图像穿过透明物质时所产生的弥散而大大改善分辨率，能收集和传导来自荧光体漫散射的大部分光能量从而使屏幕的亮度相对增强几十倍，能简单有效地将几个分离的管子耦合在一起，能在管子的输出屏上实现接触照明等。

6.2.5.　微通道板的应用

微通道板是由经过氢还原后的高铅玻璃做成的空心纤维熔合而成的，它相当于去掉纤芯的纤维面板。这种空心纤维用电阻率较高（10^{10}～$10^{12}\Omega \cdot mm$）的玻璃材料制成，常称为通道电子倍增器。微通道板是由大量的直径几十微米的这种纤维通道管组成的。通道两端加入高压电场，入射的微光在光电面上所变换成的光电子受电场的加速作用撞击通道内壁，从而引起二次发射，产生

二次电子。二次电子在电场作用下，沿着轴向加速再次撞击通道内壁放出电子，如此重复多次而形成电子倍增。这种通道式电子倍增器与单级象增强器组合，其增益可达 3×10^4 数量级。

微通道板与光学纤维面板联合使用，可组成新型的像增强器，这种像增强器具有体积小、重量轻、结构简单、增益高及强光自动保护等优点。用这种像增强器制成的夜视仪通常称为第二代微光夜视仪。

6.3. 塑料光纤的应用

塑料光纤根据所用原材料的性质及制造工艺的不同，分为普通塑料光纤（衰减一般为每公里几百至上千分贝）和低衰减塑料光纤（衰减一般在每公里几十分贝左右）。普通塑料光纤主要用于制作光纤工艺品、塑料光纤花卉、光纤广告牌、舞台装饰装璜等。低衰减塑料光纤可用于冷光照明、传感、光纤连接器、监控系统的数据传输线、短距离通信等。低衰减塑料光纤在使用温度不超过 120℃的情况下几乎有与玻璃光纤相同的应用领域。塑料光纤比玻璃光纤可挠性好、造价低，但塑料光纤容易老化，给使用寿命带来不利影响。

参考文献

[1] [德]M. 玻恩、E. 沃尔夫等著，杨葭荪等译校，《光学原理》(上册)，71 页，科学出版社，北京，1978 年。

[2] 刘德森编著，《纤维光学》，23～24 页，科学出版社，北京，1987 年。

[3] [日]大越孝敬编，刘时衡等译，《光学纤维基础》，44～50 页，人民邮电出版社，北京，1980 年。

[4] W. B. Allan, "Fiber Optics: Theory & Practice", Chapter 2, Plenum Press, London & New York, 1973.

[5] 長尾和美，光学ファバー，pp. 5～11，1974.

[6] "CCITT Rec. G. 651 Red Book", vol, 3, 1985.

[7] 张煦主编，《光纤通信技术词典》，261 页，上海交通大学出版社，上海，1990 年。

[8] 赵梓森等编著，《光纤通信工程》，111 页，人民邮电出版社，北京，1987 年。

[9] Ting Ye Li (eds), "Optical Fiber Communication", vol. 1, "Fiber Fabrication".

[10] CCITT G. 651. 建议书。

[11] CCITT G. 652. 建议书。

[12] IEC 793-1—1984《第二版草案》光纤；第一部分总规范第四章。

[13] [意]G. 坎切列里、U. U. 拉瓦约利著，于耀明、王洪生译，《光纤和光器件的测量》，267～272 页，宇航出版社，北京，1990 年。

[14] Robert L. LEBDUSKA, *Optical Eng.*, vol. B, pp. 49～55, 1974.

[15] 张煦，《光纤通信技术》，8 页，科学出版社，北京，1992 年。

[16] Select, Papers, "Optical Fiber Sensors", pp. 1～54, 1984.

[17] 刘复瑞等编，《光纤传感器及其应用》，1～9 页，机械工业出版社，北京，1987 年。

基本参考文献

1. Y. Ohtsuka, Y. Koike, M. Yanazaki, *Appl. Opt.*, (20), 2726 (1981).
2. T. J. Bridges, J. S. Hasiak, A. R. Strnad, *Optica*, (5), 85 (1980).
3. C. Sackeang, P. L. Chu, *Appl. Opt.*, (19), 2025(1980).
4. 長尾和美，光学ファバー，(1974).
5. Res. Dev. Dep, Mistsubishi Rayou Co. Ltd., *Mater. Res. Soc. Sym. Proc.*, 172 (1990) (*Opt. Fiber Mater. Process.*, 235～245).
6. 作永憲一，昭　64—81915(1989).
7. Li Tingge, "Optical Fiber Communication", Ⅰ, Academic Press, London, 1985.
8. Miller, Stewart, E., Chynoweth, A. G., "Optical Fiber Telecommunications", Academic Press, London, 1979.
9. Wolf, Helmit, F., "Hand Book of Fiber Optics: Theory & Appl.", 1975.
10. "Proc., SPIE. VO. 734, Fiber Opties' 87", 1987.
11. 张煦，《光纤通信技术》，科学出版社，北京，1992 年。
12. 徐乃英等，《四川邮电技术》，(1)，(1987)。
13. Select, Papers, "Optical Fiber Sensors", 1984.
14. 刘复瑞等编，《光纤传感器及其应用》，机械工业出版社，北京，1987 年。

guangdianhuaxue

光电化学　Photoelectrochemistry

见太阳能。

guangdianhuaxue dianchi

光电化学电池　Photoelectrochemical Cells

见太阳能。

guangdian jiance cailiao he qijian

光电检测材料和器件　Materials and Devices for Photodetecting

吴全德　北京大学无线电系

1. **概述**…… 208
2. **光电发射型检测器**…… 208
2.1. 工作原理…… 208
2.1.1. p型半导体的光电发射 …… 208
2.1.2. 含金属微粒的半导体薄膜材料的光电发射 …… 209
2.2. 光源的光谱特性…… 209
2.3. 光电阴极的参数和典型特性…… 210
2.3.1. 测试用的标准光源…… 210
2.3.2. 阴极积分灵敏度…… 210
2.3.3. 阴极光谱灵敏度和量子产额…… 210
2.3.4. 光谱响应和量子产额特性…… 210
2.3.5. 绝对光谱响应和相对光谱响应…… 210
2.3.6. 转换因数…… 210
2.3.7. 光谱灵敏度典型曲线…… 210
2.4. 银氧铯光电阴极…… 211
2.4.1. 制备工艺…… 211
2.4.2. 银氧铯阴极的长波光谱响应…… 212
2.5. 碱金属锑化物阴极…… 212
2.5.1. 碱金属锑化物的晶体结构…… 212
2.5.2. 制备工艺…… 212
2.5.3. 阴极特性和结构…… 212
2.6. Ⅲ-Ⅴ族化合物光电阴极 …… 212
2.6.1. 负电子亲和势 GaAs 阴极的制备 …… 213
2.6.2. Ⅲ-Ⅴ族材料的外延生长 …… 213
2.6.3. GaAs 负电子亲和势的形成和表面激活层模型…… 214
2.6.4. 红外灵敏的Ⅲ-Ⅴ族光电阴极 …… 214
2.7. 光电发射型光电检测器…… 214
2.7.1. 光电倍增管…… 215
2.7.2. 像增强管和变像管…… 216
2.7.3. 电视摄像管…… 217
3. **半导体光电检测器**…… 218
3.1. 半导体检测器工作原理…… 218
3.2. 半导体检测器特性参量…… 219
3.2.1. 响应度…… 219
3.2.2. 暗电流…… 219
3.2.3. 噪声电流…… 219
3.2.4. 信噪比…… 220
3.2.5. 等效噪声输入…… 220
3.2.6. 噪声等效功率…… 220
3.2.7. 检测率…… 220
3.2.8. 检测灵敏度…… 220
3.2.9. 检测器的冷却要求…… 220
3.3. 常用半导体检测器材料…… 220
3.3.1. Ⅱ-Ⅵ族材料 …… 221
3.3.2. Ⅳ族材料…… 222
3.3.3. Ⅲ-Ⅴ族材料 …… 222
3.3.4. Ⅳ-Ⅵ族材料 …… 224
4. **半导体光电器件**…… 224
4.1. 光电导器件…… 224
4.1.1. 结构和性能…… 224
4.1.2. 应用…… 225
4.2. 光生伏打器件（光电池）…… 225
4.3. 光电导摄像管中用的半导体组件…… 226
4.3.1. 硫化锑靶组件…… 227
4.3.2. 硅靶组件…… 227
4.3.3. 电子轰击硅靶组件…… 227
4.4. 电荷耦合器件（CCD）…… 227
4.4.1. 电荷耦合传输的工作原理…… 227
4.4.2. 电荷耦合器件的帧传输方式…… 228
4.4.3. 电荷耦合器件的性能…… 229
4.4.4. 电子轰击增强电荷耦合器件…… 229
4.5. 红外热成像器件…… 229
4.5.1. 汞镉碲线阵器件…… 229
4.5.2. 红外热像仪的应用…… 230
4.6. 数字化两维光电检测器件…… 230
参考文献…… 232

1. 概 述

光电检测器是将光波信息转换成电信号的装置，以获得光信号或图像时间和空间变化的有关信息。光电检测器有多种分类方式。(1) 一类为光电发射（真空）器件，也称外光电效应器件，光电转换材料（即光电阴极）上被激发的光电子逃逸进入真空，经电场、磁场等作用后被记录或显示；另一类为固体器体，也称内光电效应器件，受光激发的电子或空穴在固体内移动而产生各种效应，如光电导、光生电动势（也称光生伏打效应）等，因而有各种固体光电器件。(2) 从电磁波波段分，有可见光检测器、红外检测器和紫外检测器。本条目不涉及X光检测器和γ射线检测器。(3) 从空间信息分，可分为无空间分辨和两维检测器。前者属非成像器件，它只检测光信息随时间的变化；后者属成像器件，它检测两维画面随时间的变化，此类器件又分直接成像和扫描成像两类。电视摄像器件属于扫描成像器件。(4) 从时间响应分，有一般响应时间检测器件、高速检测器件（如高速摄影）、超高速检测器件（如光计算机，预期光脉冲宽度达皮秒甚至飞秒级）。从信息社会的发展来看，超高速检测器件将会愈来愈受到重视。

光电检测器广泛应用于光电仪表、自动化装置、电视广播、可视电话、夜视仪器、医疗诊断设备、天文观察系统、太阳能光电转换，以及其它科学研究等多种领域。

在某些场合，如γ射线或中子的检测，只要将它与某种材料相互作用而发射光，就可以用光电倍增管或摄像管来检测。许多非光辐射的物理量，如长度、振动、拉伸等，可以通过激光及光电检测器检测，如激光测距、数控机器等。许多场合采用半导体光电检测器，如硅p-n结光电器件和硅雪崩器件。物体的温度，如人和环境，可以通过红外检测器检测。

2. 光电发射型检测器

这种检测器材料吸收光子后某些电子被激发并获得光子能量，故称为光电子，它们有可能从表面逸出而进入真空。此现象称作光电发射。这些发射出来的光电子经外电场和电子光学系统的作用而被检测。光电发射体也称光电阴极。

目前实用的光电发射材料分三类：(1) 金属银微粒埋藏于氧化铯半导体薄膜；(2) 锑的碱金属化合物；(3) 元素周期表Ⅲ-Ⅴ族单晶半导体，如GaAs，用铯和氧处理以提高其光电发射能力。

L. R. Koller 和 N. R. Campbell 于1929年发明的银氧铯阴极（S-1阴极）是人类找到的第一个实用光电阴极[7,8]，第一只电视摄像管和第一只红外变像管就是用它制成的。它属于上述分类中的第一类。这类材料至今仍在红外成像器件、可见光和近红外检测、超短激光脉冲检测等领域得到应用。但它的发射机理长期未被认识。吴全德于1963年指出它的结构是金属银超微粒埋藏于氧化铯半导体中的薄膜体系，后来发表了光电发射物理模型和理论计算公式[9,10]。1936年P. Görlich 提出锑铯光电阴极[11]，它属于多晶p型半导体。1939年A. H. Sommer发明了铋银氧铯光电阴极，它的特点是相对光谱响应与人眼的光谱响应接近[12]。1955年A. H. Sommer 发明了锑钾钠铯多碱光电阴极[13]。此后出现几种改进型，使灵敏度得到提高，光谱响应亦有改变。1965年J. J. Scheer 和 J. van Laar 报道了第一个单晶GaAs用铯处理过的光电发射体[14]，为以后发展的负电子亲和势（NEA）阴极奠定了基础。

2.1. 工作原理

光电发射型检测器因材料不同而分成p型半导体材料和含金属微粒半导体薄膜材料两大类。它们的工作原理简单分述如下。

2.1.1. p型半导体的光电发射

50年代末，W. E. Spicer[15]首次用半导体能带模型解释了Sb-Cs阴极光电发射特性，提出了三步模型，即光电子激发、光电子到达表面的运动过程和光电子从表面逸出。光电发射体应是p型半导体。因它的室温热电子发射电流（即暗电流）比n型半导体小得多。对光电发射来说，热电子发射是它的噪声背景，应是愈小愈好。

图1是p型半导体的能带简图和三步模型示意图。其中 E_0、E_C 和 E_V 是真空能级、导带底能级和价带顶能级；$E_G=E_C-E_V$，称为禁带宽度（简称带隙）；$E_A=E_0-E_C$，称为电子亲和势。图1a中，E_A 称为正电子亲和势。图1b中，在半导体表面附近存在能带弯曲区，出现 $E_A<0$，称为负电子亲和势（NEA）。图1中纵坐标是能量，横坐标是垂直于表面方向的位置；左边属半导体内部，右边为真空。设光从右边射入，其频率为 ν，则光子能量为 $h\nu$。如在离表面某处有一光子被吸收，会出现价带中能

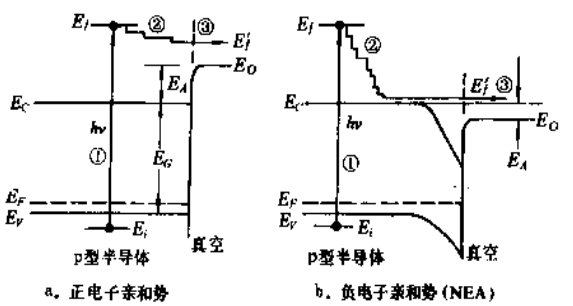


图1 半导体光电发射三步模型示意图

级 E_i 的电子被激发到导带中的 E_f 能级，成为光电子，并在价带中遗留一个空穴，即产生电子-空穴对，$(E_f-E_i)=h\nu$。这是三步模型的第一步。光电子运动过程中会发生弹性和非弹性碰撞，但仍有可能到达表面，这是第二步。在图 1a 中，如到达表面时其能量仍高于真空能级，就可能从表面逸出，这就是第三步。在图 1b 中，光电子容易逸出，它的逸出深度较前者大。光电阴极的厚度应与逸出深度差不多。正电子亲和势阴极的厚度约几十 nm，而后者约为几 μm。前者的长波阈波长决定于 (E_g+E_A)，而后者基本上决定于 E_g。

2.1.2. 含金属微粒的半导体薄膜材料的光电发射

这类材料的典型例子是银氧铯薄材料，通常所说的银氧铯光电阴极就是用这种材料制成的。它属于银超微粒和银颗粒埋藏于 n 型氧化铯半导体薄膜体系。微粒的粒度在 1 至 100nm 之间的称为超微粒，而在 100nm 以上的称为颗粒。图 2 给出银氧铯阴极的结构示意图。此种阴极的长波光电发射来源于银超微粒，而短波光电发射来源于大银超微粒、银颗粒和氧化铯的价带。图 3 是沿图 2 中的 aa′ 线所画的能带示意图。入射光从玻璃和阴极界面进入阴极层，其中有一部分光子被银超微粒中的“自由电子”所吸收而产生超微粒内部的光电子。由于超微粒很小，它的界面上的电场很强，使得它与半导体层之间的势垒很窄。为了讨论方便，假定超微粒周围有一个等效势垒高度 E_v，只要光电子的能量高于 E_v，这些光电子就可能进入周围的氧化铯层。光电子通过氧化铯层再从阴极表面逸出。由于 E_v 高于真空能级 E_0，光电子逸出功就决定于 E_v-E_F。这里，E_F 是费米能级。阴极的热逸出功等于 E_0-E_F。E_C 和 E_V 为氧化铯半导体的导带底能级和价带顶能级。图 3 中所有能级的值都以银超微粒内导带底能级为参考。

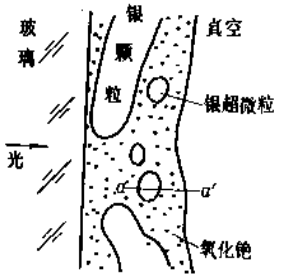


图 2　银氧铯阴极结构示意图

当入射光的波长较短时，激发光电子的能量较大，有可能使较大超微粒和颗粒内的光电子进入周围的半导体层。这些光电子也有可能到达阴极表面而逸出。当波长更短时，有可能使半导体层内价带的电子激发，并从表面逸出。由此可见，短波长的光电发射稍复杂些，它与入射光子的能量有关。

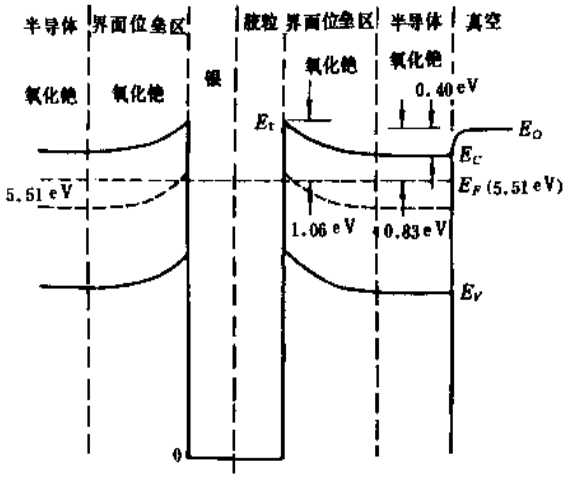


图 3　银氧铯阴极固溶胶体位-能图（沿图 2 中的 aa′ 线）

2.2. 光源的光谱特性

利用光电检测器时应对光源有所了解。太阳光、夜天光、黑体辐射不但照度强度差别很大，而且光谱分布也有很大的不同。图 4 示出几种分谱照度曲线，它们中有些随天气、季节和时刻而改变。至于人工光源，如照明灯、激光源等，其光谱分布亦各不相同。

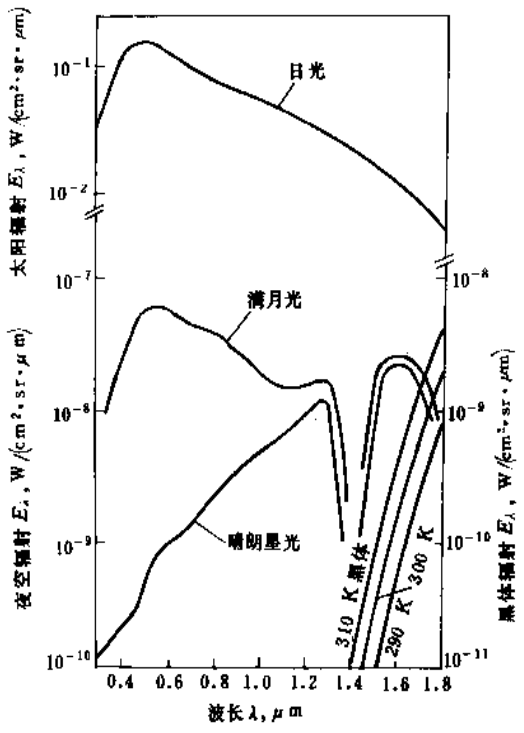


图 4　天空辐射与黑体辐射分谱照度曲线

总之，从光源的光谱特性可以看出，它是由不同波长的光子所组成的，正如太阳光由不同颜色的光所组成。图1所示的 $h\nu$，即是指光源中某波长的光子。用光电检测器检测入射光，必须考虑它们与光源的光谱匹配问题，即应从光源的光谱特性选择合适的光电检测器。

2.3. 光电阴极的参数和典型特性

2.3.1. 测试用的标准光源

国际照明委员会（CIE）规定的标准光源为对应于2859K分布的绝对黑体辐射。工作在此色温下的钨丝灯的辐射与规定的绝对黑体辐射相接近。因此一般都采用色温为2859K的钨丝灯或钨带灯作为标准光源。

光通量的单位为lm（流明），它与人眼的光谱响应密切相关，容易标定。也有人认为采用mA/W为单位更合理些，文献中也常采用。

2.3.2. 阴极积分灵敏度

积分灵敏度也叫光照灵敏度，用 ε_k 表示，即 $\varepsilon_k=I_k/F_t$，其中 I_k 是光电阴极发射的光电流，F_t 是入射光通量。ε_k 的单位是μA/lm。

2.3.3. 阴极光谱灵敏度和量子产额

阴极光谱灵敏度 $\sigma(\lambda)$ 定义为光电阴极的光电流除以给定波长 λ 的入射光通量 P，单位为mA/W。

量子效率也称量子产额，定义为光电阴极发射的光电子数除以给定波长的入射光子数，单位为（电子数/光子数），但通常也用%表示。

光子能量 $h\nu=hc/\lambda$，这里 c 是光速。光子数与光通量的关系为 $P\lambda/hc$。光电阴极发射的电子数为 I_k/e，这里 e 是电子电荷值。这样，量子效率为

$$Y(\lambda)=\frac{hc}{e}\cdot\frac{\sigma(\lambda)}{\lambda}=1.24\sigma(\lambda)/\lambda \tag{1}$$

这里 $\sigma(\lambda)$ 的单位为mA/W，λ 的单位为nm。

2.3.4. 光谱响应和量子产额特性

光谱响应特性是阴极光谱灵敏度与波长之间的关系曲线。量子效率特性也类似。通常称光谱响应特性峰值处的阴极光谱灵敏度为阴极辐照灵敏度；而光谱灵敏度降到光谱响应峰值的百分之一的长波波长称为长波阈。

2.3.5. 绝对光谱响应和相对光谱响应

阴极光谱灵敏度与波长之间的关系曲线，即 $\sigma(\lambda)\sim\lambda$，称为绝对光谱响应特性。此曲线对峰值归一化所得的曲线，$R(\lambda)\sim\lambda$，称为相对光谱响应特性。设 σ_k 为峰值处的阴极辐照灵敏度，则有下面关系：

$$\sigma(\lambda)=\sigma_k R(\lambda) \tag{2}$$

2.3.6. 转换因数

转换因数可以用来进行积分灵敏度与绝对光谱响应之间的数值转换。

设光源的辐射能量分布为 $W(\lambda)$，则该光源所发出的光通量 F_t 可以表示成：

$$F_t=682\int_0^\infty V(\lambda)W(\lambda)\mathrm{d}\lambda,\mathrm{lm} \tag{3}$$

这里，$V(\lambda)$ 为CIE的标准视觉函数的相对响应，也就是人眼的平均视觉函数。此响应的峰值波长为555nm，而682lm/W就是在555nm处的光能当量或光功当量；即是说，对于 $\lambda=555$nm的单色光，1W相当于682lm。这里提醒一下，中国人的平均视觉函数与CIE标准略有差别。

对分布为 $W(\lambda)$ 的光源，光电阴极所产生的光电流可表示为

$$I_k=\int_0^\infty \sigma(\lambda)W(\lambda)\mathrm{d}\lambda,\mathrm{mA} \tag{4}$$

据式（2），得

$$I_k=\sigma_k\int_0^\infty R(\lambda)W(\lambda)\mathrm{d}\lambda,\mathrm{mA} \tag{5}$$

这样，积分灵敏度 ε_k 可写成：

$$\varepsilon_k=\frac{I_k}{F_t}=\frac{\sigma_k\int_0^\infty R(\lambda)W(\lambda)\mathrm{d}\lambda}{682\int_0^\infty V(\lambda)W(\lambda)\mathrm{d}\lambda},\mathrm{mA/lm} \tag{6}$$

或

$$\sigma_k=K\varepsilon_k \tag{7}$$

其中 K 称为转换因数，

$$K=\frac{682\int_0^\infty V(\lambda)W(\lambda)\mathrm{d}\lambda}{\int_0^\infty R(\lambda)W(\lambda)\mathrm{d}\lambda},\mathrm{lm/W} \tag{8}$$

通过此式可以实现积分灵敏度与绝对光谱响应之间的转换。

2.3.7. 光谱灵敏度典型曲线

主要实用正电子亲和势光电阴极的光谱灵敏度曲线示于图5。图中S-1是银氧铯（Ag-O-Cs）光电阴极，S-11是锑铯光电阴极（玻璃窗口），S-19是锑铯光电阴极（石英窗口），S-20、S-25是指多碱锑化物光电阴极。人们不断对多碱光电阴极做出改进，使红光及近红外的光谱灵敏度得到提高，如图6所示[5]。目前的最高纪录是：光谱

灵敏度的峰值为 90mA/W，积分灵敏度略高于 700 μA/lm，阈波长约为 1.0μm。

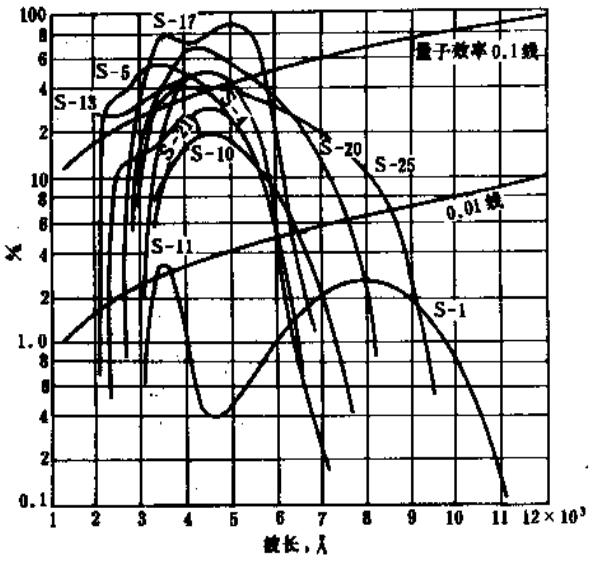


图 5　各种光电阴极的光谱灵敏度曲线
1 Å = 0.1mm

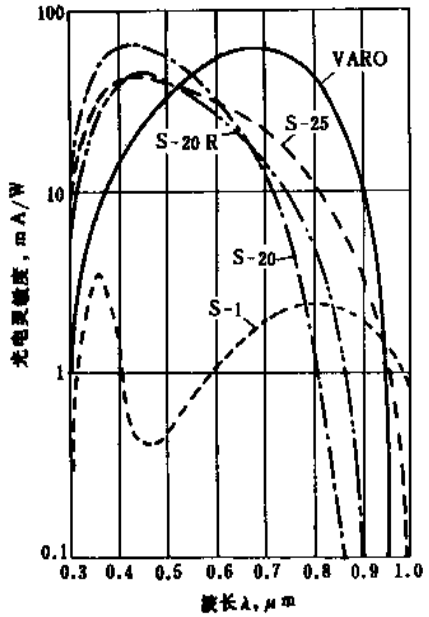


图 6　几种多碱阴极的光谱响应曲线
（列出 S-1 的相应曲线供比较）

几种单晶Ⅲ-Ⅴ族光电发射体的量子效率曲线示于图 7。由于人们不断努力，反射式（光入射方向与光电子发射方向相反）GaAs 负电子亲和势光电阴极的积分灵敏度已高达 2000μA/lm 以上，最高达到了 3200μA/lm[16]。用于成像器件的透射式（光入射方向与光电子发射方向相同）GaAs 负电子亲和势光电阴极的积分灵敏度亦达到 1000μA/lm 以上。由于光通信和夜视技术等需要，Ⅲ-Ⅴ族阴极向外推阈波长和提高红外灵敏度方向发展。图 7 示出几种Ⅲ-Ⅴ族材料的量子效率曲线。目前有几种将光电阈推向更长波长的方案，包括用内电场加速光电子方案，其长波阈已可达 1.65μm[17]。

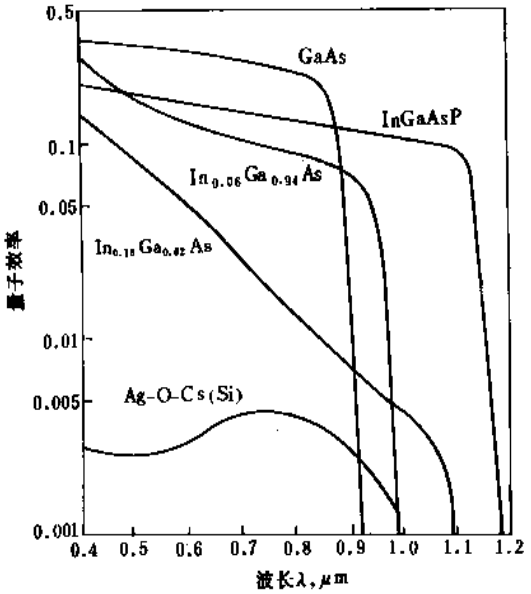


图 7　几种半导体光电阴极与 S-1 阴极的量子效率曲线

2.4.　银氧铯光电阴极

目前生产的红外光电倍增管和将红外图像转变成可见光图像的红外变像管均采用银氧铯光电阴极。银氧铯光电阴极的光谱灵敏度较低，长波峰值的最大灵敏度约为 2.4mA/W，长波峰位于 800nm 左右，光电阈约在 1.1μm 处。它的缺点是室温暗发较大。

文献［18］指出，半透明银氧铯光电阴极是唯一可用于检测脉冲不到 10ps、波长为 1.06μm 的钕激光脉冲的光电阴极。可见，它将在红外光通信和红外非线性光学研究中发挥作用。

2.4.1.　制备工艺

将准备好的待制作阴极的管子接到排气台上，经排气烘烤之后，就可以制作光电阴极。其步骤大致如下。

（1）蒸积银膜　常用办法是将小量银细丝装入由细钨丝绕成的螺旋中，用引线通电流使银蒸发，并用金属挡板控制蒸积方向，将银膜蒸积到玻璃窗口内壁。第一次蒸积银层的厚度应使透光率降到 40～50%为宜。

（2）放电氧化　用充氧放电方法使银膜氧化，它的光透过率应达到 90%以上。再一次蒸积银膜，使光透过率下降到 20～40%。

（3）铯化及热处理　这一步也称激活。用烘箱加热，使铯蒸汽缓慢进入银膜区，该区温度约为 150℃。根据光电流、热电流和漏电流三者的关系来判断铯量，根

据经验判断来切断铯源。再加烘箱加温，待热电流经最大而略有下降时，移去烘箱。

(4) 室温蒸银 在室温下再一次蒸积银，当光电流经极大后降到极大值的75～90%时停止。加烘箱，使光电流达极大后，立即移去烘箱。待冷却后，光电阴极的制作便告完成。

2.4.2. 银氧铯阴极的长波光谱响应

银氧铯阴极的结构示意图见图2。利用图3所示的模型，可以讨论它的长波光谱响应特性。吴全德[10]假定银超微粒的大小都是一样的，即所谓等效超微粒，并得出求长波光电流密度 J 的公式为

$$J(h\nu)=A_2 I_0 \frac{h\nu}{\left[(h\nu_r)^2-(h\nu)^2\right]^2+(h\Delta\omega_{1/2})^2(h\nu)^2}\cdot \int_{(\kappa_r\ \kappa_0)}^{\infty} \frac{\left[E+(E_0-h\nu)\right]^{1/2}}{\left[E+(E_0-E_C)\right]^{1/2}}\cdot \frac{E}{1+\exp\left(\frac{E-E_m}{kT}\right)}\mathrm{d}E \tag{9}$$

式中 I_0 ——单位面积入射光强度；

$h\nu_r$ ——对应于光吸收极大时的光子能量；

$h\Delta\omega_{1/2}$ ——半极大时的超微粒吸收带宽度（$h=h/2\pi$，h 为 Planck 常数）；

E ——光电子逸出后的动能；

E_m ——能量参址，$E_m=h\nu-(E_0-E_F)=h\nu-h\nu_0$；

A_2 ——常数。

对银氧铯阴极，从实验数据可知热逸功 $h\nu_0=(E_0-E_F)=0.83$eV；光电逸功功 $E_r-E_F=1.06$eV；$E_r-E_0=0.23$eV；而银的 $E_F=5.51$eV。如将 $h\Delta\omega_{1/2}$ 看作参量，令 $h\Delta\omega_{1/2}=0.60$eV，计算的理论长波光电响应曲线与手册和书籍上所介绍的典型曲线相符。从而得等效超微粒直径为3.1nm。此模型和结论已为国际上同行所接受，并被称为吴氏理论。

2.5. 碱金属锑化物阴极

碱金属锑化物光电阴极分单碱、双碱、三碱和四碱光电阴极等四种[5]。单碱锑铯（Cs_3Sb）光电阴极在光电检测器的发展中起过重要作用，目前仍在生产中应用。常见的双碱锑化物有 K_2CsSb 和 Na_2KSb 两种。前者是低噪声光电阴极，后者与其它锑化物光电阴极相比可经受更高的温度，因为它不含铯。常见的三碱光电阴极 $Na_2KSb(Cs)$ 和三碱混合结晶阴极是目前大量生产的光电阴极。这类阴极经人们不断改进后，其红光和近红外灵敏度得到提高，并用于夜视仪器中。四碱阴极是在三碱阴极中加入铷，从而可以降低暗发射。

2.5.1. 碱金属锑化物的晶体结构

利用X射线和电子衍射的晶体结构分析方法，已经弄清楚主要碱金属锑化物的结构。它们可分为两大类，即立方型和六角型。立方型具有较好的光电发射性能，实用材料都属此型，其中以 Na_2KSb 晶格常数 a 为最小（0.775nm），但它的电子亲和势 E_A 较大。如用Cs、Sb处理表面，a 虽略有增大，但 E_A 降低，这就是广泛采用的三碱光电阴极。

2.5.2. 制备工艺

(1) 锑铯阴极制备 制备锑铯光电阴极的工艺大致如下：将小量锑条装入钨螺旋作为锑源，管子结构可以和银氧铯阴极管子相同。在真空中蒸积锑膜，其厚度由透光度控制。在140～200℃时把支管里还原出来的铯以蒸气形式赶入管壳，使铯与锑化合，直到光电流达到最大。此时锑膜为 Cs_3Sb 化合物。它是p型多晶半导体，呈酒红色，厚度为15～30nm。封掉铯支管，再进行烘烤使光电流恢复到最大，即可封离管子。

(2) 三碱阴极制备 三碱光电阴极的制备应有单独的钾、钠、铯源，其工艺大致如下：在玻璃窗口内壁蒸积锑膜，直到透光率降到约75%。加热到170℃，用钾蒸汽处理锑膜，使之在白光照射下灵敏度达到最大。加热到200～220℃，用钠蒸汽处理，直到灵敏度达到最大后又降到最大值的10～20%。降温到160℃，轮流加少量的锑和钾，即所谓锑—钾交替，使灵敏度达最佳。在150℃下引进铯，使灵敏度达到另一最大值，再加锑和铯处理数次，可使最大值更大。冷却到室温，通常灵敏度还会升高。至此，阴极制备完毕。

2.5.3. 阴极特性和结构

碱金属锑化物阴极的光谱响应典型特性见图5。Cs_3Sb 的 $E_G=1.4$eV；其它立方结构的碱金属锑化物的 E_G 都在1.0～1.1eV之间。但电子亲和势 E_A 和最大量子产额数值随成分的变化却会有很大差别。

用于夜间观察的三碱阴极必须做得较厚，而且 Na_2KSb 成分必须占极大部分。这种阴极灵敏度已报道的最高纪录为705μA/lm。

2.6. Ⅲ-Ⅴ族化合物光电阴极

自1965年报道了单晶GaAs-Cs光电阴极发射体[14]以来，单晶Ⅲ-Ⅴ族化合物光电阴极因其具有量子效率高、暗发射小、光电子能量分布集中、角分布集中、扩展长波阈的潜力大等优点，发展很快。目前，反射式GaAs负电子亲和势阴极的积分灵敏度最高纪录为3200μA/lm[16]。透射式GaAs阴极亦可达到1500μA/lm[22]。

单晶硅只有（100）面可以制成负电子亲和势阴极，而GaAs则有多个晶面可以制成负电子亲和势阴极。

制作负电子亲和势阴极时在选择Ⅲ-Ⅴ族材料上应

注意：(1) 在长波光电阈附近 ($h\nu>E_0$) 有好的光吸收性能（吸收系数 $\alpha>10^4cm^{-1}$）；(2) 有好的电子传输性能，其平均逸出深度（或扩散长度）$L>10^{-4}cm$，并使 $\alpha L>1$；(3) 禁带宽度 E_g 要大于真空能级 E_0 与费米能级 E_F 之差；(4) 要p型重掺杂，使能带弯曲区窄，同时使费米能级接近价带顶。降低逸出功的表面层必须很薄（<5nm），并使 $(E_0-E_F)<E_g$。该表面层常用的材料有铯的氧化物，有时也用铯的氟化物。

2.6.1. 负电子亲和势GaAs阴极的制备

反射式GaAs光电阴极的制备，常采用将清洗好的GaAs晶片尽快装入真空系统，经排气和烘烤使真空度达到超高真空的方法。制备阴极的关键是保证GaAs表面原子清洁（即彻底清除污染物质，如C、O、S等），并要求表面原子排列整齐。一般采用尽量高的GaAs片加热温度，但不能使GaAs本身蒸发。通常用表面分析仪监控表面杂质的清除。也有人采用轻微离子刻蚀而后退火以保证表面原子清洁和排列整齐。处理好的晶片待温度降至室温后即可进铯，待光电流升到最大值，再下降10%时停止进铯；接着开始进氧（系统真空度保持优于 $1\times10^{-6}Pa$），这个过程持续约20分钟，光电流达到最大值；再进行第二轮铯和氧处理，如此重复4～6次，光电流可达最佳值，制备过程即告结束。

2.6.2. Ⅲ-Ⅴ族材料的外延生长

在光电检测器件、大规模集成电路、固体激光器的研制和生产中都用到外延生长技术。外延生长是指某基底单晶表面上沉积外来原子并参照基底原子排列逐层生长。如生长的层与基底材料一样，则称为同质外延生长；如不一样，称为异质外延生长，它的界面附近形成异质结。当基底为p型掺杂半导体，其上同质外延生长但杂质为n型时，可制成p-n结。当然，也可在n型基底上生长p-n结。

晶体外延生长的方法较多。如沉积原子来自气相，则称为气相外延；如来自液相，则称为液相外延。其它还有分子束外延（MBE）和金属有机化合物气相沉积（MOCVD）外延等。下面对这些外延生长方法作简要介绍。

2.6.2.1. 气相外延　砷化镓的气相外延一般均采用三温度开管系统。图8示出一种开管气相水平外延装置。基底采用与（100）、（110）或（111）面成3°角切割成的GaAs薄片，抛光清洗后放于图8中可保温于750℃的第三区。用大约1L/h的高纯氢气流在室温下为 $AsCl_3$ 所饱和，并用大约4L/h的氢予以稀释。在第一加温区（400～500℃）装有金属Zn，调节此区温度可以控制掺杂量。在约800℃的第二区装有金属Ga。当气体从第一区进入第二区时，会发生下列反应：

$$4AsCl_3+6H_2\xrightarrow{加热}As_4+12HCl \tag{10}$$

砷在熔融状镓上形成GaAs层。HCl同这层GaAs发生反应：

$$2GaAs_s+2HCl_g\longrightarrow2GaCl_g+H_{2g}+\frac{1}{2}As_{4g} \tag{11}$$

$GaCl_g$ 进入第三区在基底表面上发生歧化反应：

$$3GaCl_g\xrightarrow{热，冷}GaCl_{3g}+2Ga \tag{12}$$

此Ga与 As_{4g} 在基底上形成GaAs外延层。

汽相外延层表面光亮平滑，但它的电子迁移率稍差。

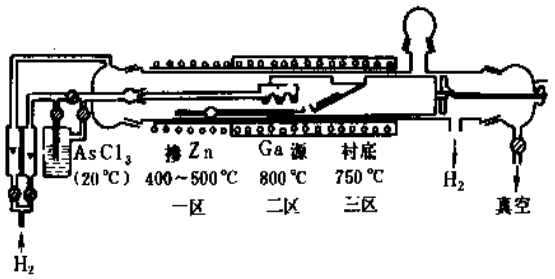


图8　GaAs开管气相水平外延装置

2.6.2.2. 液相外延　液相外延是一种从溶液中生长外延层的技术。GaAs及其它Ⅲ-Ⅴ族化合物可以溶解在镓中，例如每克镓溶剂在800℃时能溶解50mg的GaAs。将GaAs基底与饱和溶液接触，然后将此溶液冷却，因出现过饱和而在基底表面上沉积成外延层。需掺杂时，可将掺杂剂，例如1at.%的锌加到溶液中。图9示出生长透射式光电阴极采用异质结结构的卧式液相外延装置，不同组分及掺杂剂的熔融物可依次被推到安置在石墨滑块上的基底上。如果需要，可用生长安瓿上方及底部的两个附加加热器来维持横跨生长舟的小的垂直温度梯度。

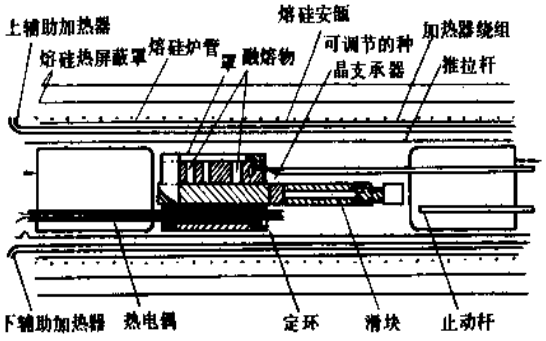


图9　生长透射式光电阴极用异质外延夹心结构的卧式液相外延装置

液相外延层一般电子迁移率较好，能获得较高的量

子效率，但它的表面平整度稍差。

2.6.2.3. 分子束外延 分子束外延是在超高真空系统中，把外延的有关材料放在一个开有小孔的加热器中加热蒸发，通过小孔形成气体分子或原子泻流。小孔对准基底，并用快门控制。当快门打开时，气体分子便一点一点落在基底上。如果基底温度合适，就可在基底上形成外延层。如制作 GaAs 外延层，就应有严格控制温度的 Ga 源、As 源和多晶 GaAs 源泻流盒。可以加热多晶 GaAs 源来生长 GaAs 层；也可以用 Ga 源和 As 源来生长 GaAs 层。用多晶 GaAs 的优点是暴露于大气时不像纯砷那样易被氧化，容易去气。

分子束外延生长实际上是一种准平衡条件下的真空沉积。此装置的示意图如图 10 所示。因为是在超高真空条件下生长，所以可以用表面分析仪器原位检测表面清洁情况，也可用反射式高能电子衍射仪监控生长情况。一般外延生长很慢，其厚度容易控制，均匀性也好。但在汽相和液相生长中，常用掺杂材料如锌、镉等，在分子束外延中因在 GaAs 基底上粘着系数很低，故难以使用。但可用镁作 p 型掺杂。这可能是 Ⅲ-Ⅴ 族光电发射材料不经常采用分子束外延技术的原因。

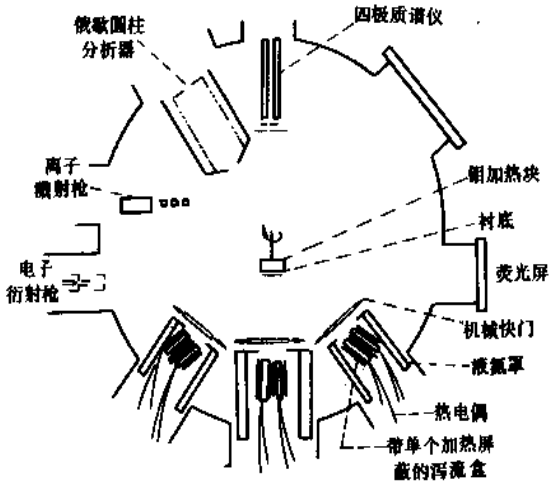


图 10 分子束外延装置

2.6.2.4. 金属有机化合物气相沉积外延 金属有机化合物气相沉积外延生长系统可以很复杂，例如采用金属超高真空系统内装入生长基底材料，以及温度控制系统和进汽控制系统等；也有采用石英管作为反应器，内装生长石墨舟，用高频发生器加热。生长温度由热电偶测定，石英管外加可控温炉体，进汽系统可以手控也可以由微机控制。金属有机化合物源可以用三甲基镓、三甲基铝和二乙基锌。As 源是在 H_2 中加入 10%的 As 所形成的混合物。

生长前，生长基底材料在 H_2 及 AsH_3 气流中被加热到 800℃一段时间后，然后进行异质结生长。GaAs 的生长温度为 650～750℃，GaAlAs 为 680～850℃。生长速率一般为 0.1μm/min。

2.6.3. GaAs 负电子亲和势的形成和表面激活层模型

原子清洁和原子排列整齐的 GaAs 表面可以用铯激活，使表面附近形成能带弯曲区。p 型掺杂浓度愈高，能带弯曲区愈窄，有利于光电子逸出，但也会影响光电子碰撞自由程。用铯激活可降低逸出功，用铯、氧交替激活可达到负电子亲和势。其光谱响应曲线见图 7。对此表面激活层，目前有偶极子模型和异质结模型（即由 GaAs：Cs 与 n 型 Cs_2O 组成异质结）等。实验证明，铯-氧层原子排列属于非晶态排列。

2.6.4. 红外灵敏的 Ⅲ-Ⅴ 族光电阴极

GaAs 负电子亲和势阴极的阈波长约 0.91μm。有些领域，例如光纤通信，希望工作波长在 1.3μm 或 1.5μm 左右。人们已对三元和四元 Ⅲ-Ⅴ 族材料进行了不少研究，企图将光电阈推至 1.5μm 以上，但在不加内电场的情况下还没有达到此目的。$In_xGa_{1-x}As$ 量子效率的光谱响应见图 7。当 In 的成分增加时，它失去负电子亲和势的特性。图 7 中，四元 In GaAs P 光电阴极的长波阈也不能达到 1.3μm。要解决此问题，可以采用场助光电阴极，即用外电场加速光电子使其克服表面势垒而逸出。图 11 为 Ⅲ-Ⅴ 族材料激活后的表面势垒状况。图 12 示出场助 In P/In GaAs/In P 双异质结阴极（它在 1.55μm 处的量子效率为 8%[125,76]）和场助 InGaAsP 阴极的量子效率光谱响应曲线。它们对 1.3μm 和 1.5μm 波长的激光有较好的检测灵敏度。P. E. Gregory 等人采用 p 型 $In_{0.77}Ga_{0.23}As$/InP 双异质结材料，使场助光电阴极的阈值延伸到 2.1μm，并在阈附近获得反射式量子效率 0.2%（125K）[27]。

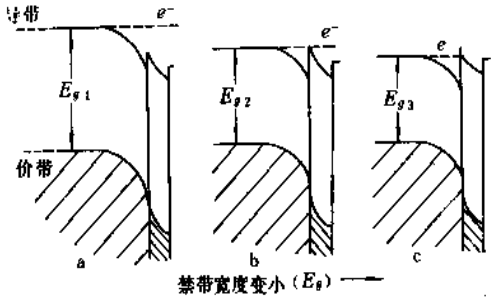


图 11 Ⅲ-Ⅴ 族材料激活后的表面势垒状况
$E_{g1} \geqslant 1.42eV$（GaAs），$1.15eV < E_{g2} \leqslant 1.42eV$，$E_{g3} \leqslant 1.0eV$

2.7. 光电发射型光电检测器

利用光电发射制成的器件分成非成像器件、直接成

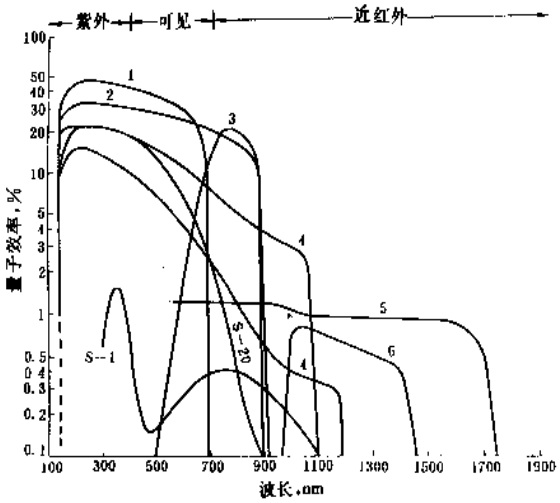


图 12　Ⅲ-Ⅴ族负电子亲和势阴极与透射式阴极的量子效率曲线

1—GaAsP 阴极；2—GaAs 阴极；3—透射式 GaAs 阴极；4—InGaAsP 阴极（—20℃时）；5—场助 InP/InGaAs/InP 双异质结阴极；6—场助 InGaAsP 直接发射阴极（透射式）

像器件和扫描成像器件三大类。光电倍增管、像增强管和变像管、电视摄像管是这三类的典型器件。

2.7.1.　光电倍增管

光电倍增管是一种灵敏的光电检测器，应用广泛。它由其窗口内壁或金属片上制作光电阴极、一些次级发射电极（也称打拿极）和收集电子的阳极组成。按阴极对紫外、可见或红外线灵敏而分成紫外、可见和红外光电倍增管。次级发射电极在一定工作电压下可以发射比入射电子数多 δ 倍的次级电子，δ 称为次级发射系数。通常，$\delta=2\sim3$。如果采用 n 级次级发射电极，则光电流放大 δ^n（$>10^5$）倍。

光电倍增管种类很多，图 13 是光电倍增管示例。光电阴极面积大小不等，小的直径为 1～2mm，大的可达几十厘米。次级发射电极一般在金属基片上沉积锑铯层，其材料与锑铯光电阴极相同，但制作工艺差别颇大。这种材料的缺点是不能支取大电流。因此人们往往在最后几级换成能支取大电流的 Ag-Mg（Mg 占 2～3%）或 Cu-Be（Be 占 2～3%）电极，但都要事先激活，使表面形成 MgO 或 BeO 层。

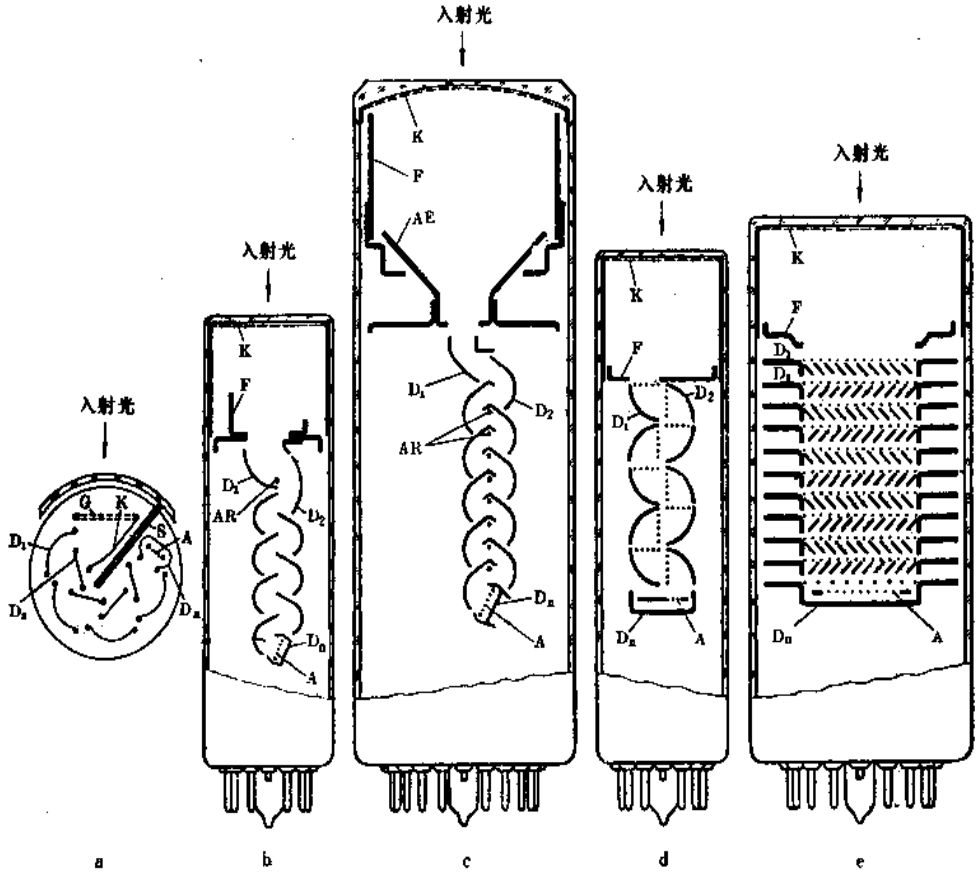


图 13　光电倍增管中倍增系统的典型结构示意

a. 圆笼式或圆周聚焦式；b. 直列式或直线聚焦式；c. 快速式或快速直线聚焦式；d. 盒子式或盒栅式；e. 百叶窗式

S：屏蔽；G：栅网；K：光电阴极；F：聚焦极；AE：加速极；AR：加速支杆；D_1：第 1 倍增极；D_2：第 2 倍增极；D_n：末级倍增极；A：阳极

2.7.2. 像增强管和变像管

在直接成像器件中，像增强管是典型器件。它可以将因太暗而难以照相或人眼难以观察的景像变成明亮的荧光屏图像，便于观察或纪录。其工作原理是将外景聚焦成像于光电阴极，光电阴极发射的光电子经电子光学系统加速聚焦后轰击荧光屏，获得亮度增强的光学图像，其典型例子见图 14a 和图 14b。这种管的特点是荧光屏上图像与光电阴极上的图像上下、左右颠倒，故称为倒像管。另一类像管采用平面阴极和平面荧光屏。制成后

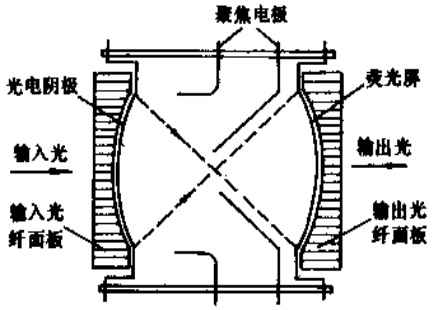


图 14a 单级静电聚焦像增强管

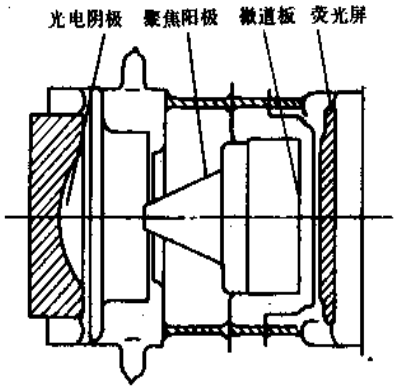


图 14b 倒像式微道板增强器的结构

的管子阴极与荧光屏之间的间隔小于 1mm。从阴极发射的光电子虽有横向速度，但它们被很快加速，而后轰击荧光屏，这样在荧光屏上仍有较高的光学分辨率。图 15a 示出这种近贴聚焦型像管。在像管中加入一块微通道板(MCP，它能将光电流放大)，则称为第二代像管。图 15b 示出第二代双近贴像管。此种像管灵敏度高，而且有防强光能力。如将图 15b 中的多碱光电阴极换成 GaAs 负电子亲和势光电阴极，就成为第三代像增强管。此类管子适宜于制成夜间车辆驾驶仪和各种夜视仪器。

如将图 14 和图 15 中可见光灵敏的光电阴极换成紫外线或红外光灵敏的阴极，就成为紫外或红外光灵敏的变像管。它们可将看不见的图像变成可见光图像。

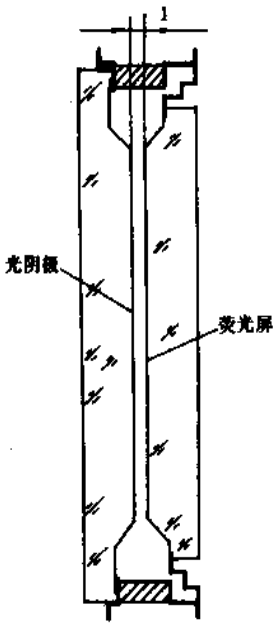


图 15a 近贴聚焦型像管示意图

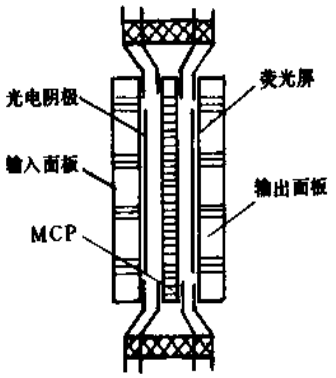


图 15b 双近贴式微道板增强器

实际上夜视用的像管要求可见光和近红外灵敏，这样可以充分利用夜天光。

要了解微通道板，应先从电子通道倍增器谈起。电子通道倍增器一般由高铅玻璃管制成所需的形状，如图 16a 所示。要求其长度约为其管内径的 40 倍，接受光电子一端往往扩大成喇叭形。在氢气中加热使它的里外表面层部分还原成 Pb_2O 和金属铅。这种表面层具有高电阻。在喇叭口颈部和另一端装上电极，喇叭口一端接电源负极，另一端接正极。这就是连续式电子通道倍增器，它可以把入射直流光电流放大约 10^4 倍，脉冲光电流放大 10^8 倍。电子通道倍增器也可以由陶瓷材料制成。

将几十万根高铅玻璃整齐排列在模具内，经加热后成为有众多空心孔的棒材。与空心孔方向成一定角度切成薄片，使其孔长度与内孔径比仍约为 40。经在氢气中

加热还原后，两端面制作电极就成为微通道板，如图16b所示。也有用实芯法制作微通道板，但在切成薄板后，要用化学方法将芯玻璃溶去，其它工艺过程与空芯法相同。

由于微通道板的每个通道都不能支取大电流，做成像管后就有防强光的作用。这对夜间观察是很有用的。



图16a　通道电子倍增器

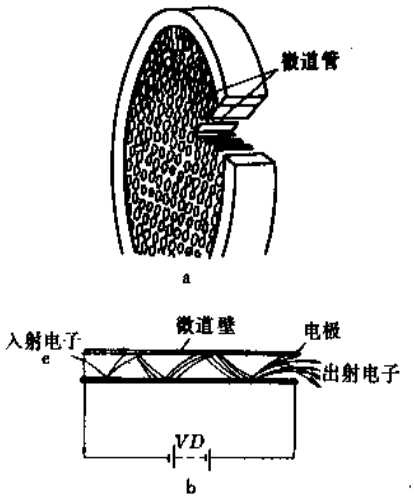


图16b　微道板的构造和倍增原理

a. 构造；b. 倍增原理

2.7.3.　电视摄像管

电视摄像管是将光学像转换成电视信号的光电检测器件，属于扫描型。摄像管用来产生一系列电脉冲，这些脉冲代表了聚焦在管子上的光学像的光强分布和位置分布。它可用于广播电视、闭路电视、微光电视等方面。

电视摄像管的种类较多，这里以典型的硅靶和电子轰击硅靶摄像管为例作简要介绍。

磁聚焦、磁偏转硅靶摄像管的结构示意图见图17a；硅靶本身的结构见图17b，它含有几十万个硅二极管，并组成平面阵列。从热阴极发射的电子流，经调制极、加速电极和限制膜孔、磁聚焦磁场，形成细电子束；并用磁偏转系统使电子束经过场网后，按电视要求，在靶面上扫描．当无光照射硅靶时，硅二极管处于反向偏压工作，电子束扫描时暗电流很小。当有光照射时，在硅靶体内产生空穴-电子对，电子向靶极漂移，空穴向p-n结扩散。一旦空穴进入耗尽层，便得到加速，并与p型区内的电子中和（放电过程），使p型区局部电位上升ΔV。ΔV的大小与该处光的照度有关。当电子束扫描过该区时，该区从电子束支取电子，使ΔV下降回到0，即所谓充电过程，同时输出视频信号。将视频信号调制到射频发生器上，可形成电视发送信号，可将光学图像发送出去。

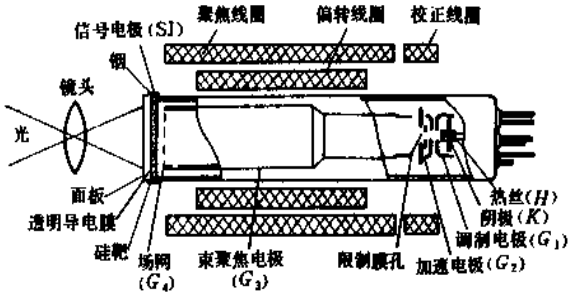


图17a　硅靶摄像管（磁聚焦、磁偏转）的结构示意图

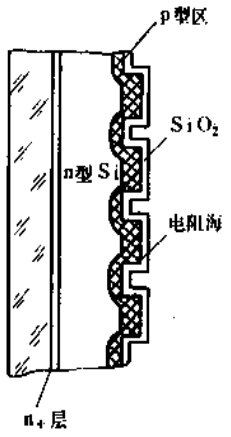


图17b　硅扩散靶结构

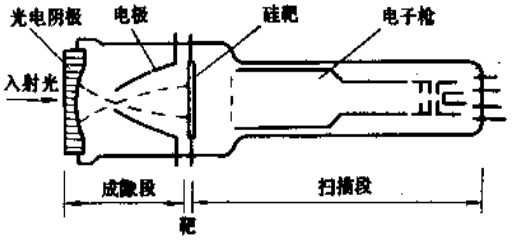


图18　电子轰击硅靶管的结构示意图

电子轰击硅靶摄像管采用光电阴极作为光敏层，从光电阴极到硅靶的工作原理与倒像管相同，但荧光屏已用硅靶代替。硅靶的另一侧用电子束扫描。这种管子的结构示意图见图18。硅靶的结构见图17b，但它的厚度与前面介绍的稍有不同。当从光电阴极发射的光电子被加速到约10keV再轰击硅靶时，在硅靶内产生众多的电子-空穴对；一般每损失3.4～3.5eV产生一对电子和空穴，每一个光电子将产生2800～2900个电子-空穴对。这些电子和空穴由p-n结分开，p型区收集空穴。扫描电子束和视频信号的输出前面已有描述。由于光电子轰击产生众多的电子-空穴对，靶增益大大提高。实际上由于表面和体内复合等原因，靶增益小于理论值，约为2000倍。

这种电子轰击硅靶摄像管有较高的光电检测灵敏度，它的靶增益随光电子加速能量而改变，具有极宽的动态范围。它曾使得阿波罗登月飞行的电视转播得以圆满成功。

3. 半导体光电检测器

半导体光电检测器是利用在光作用下受激载流子(电子或空穴)在半导体内部运动而产生的各种物理现象而设计制作的。它可以分为光导型和光伏型等。典型的半导体检测器有p-n结光电池、p-n-p光敏晶体管、雪崩光电二极管、p-i-n光电器件以及肖特基势垒器件等单元器件；也有由单元组成的阵列器件，如电荷转移单元组成的线阵和面阵等。对于远红外光电检测器必须进行冷却以降低噪声，此类光电材料有HgCdTe、InSb和Ⅲ-Ⅴ族多量子阱材料等。

3.1. 半导体检测器工作原理

在半导体光电检测器中，晶态半导体材料是最常用的。它分本征型和掺杂型，后者又分p型和n型。这三种半导体材料的光电激发示意图如图19所示。它们都有可能在吸收一个光子后，其价带的电子被激发到导带，产生电子-空穴对，这种激发的条件是光子能量 $h\nu$ 大于禁带宽度 E_G。激发到导带的光电子和价带中的空穴使导电能力增加，此现象称为光电导。n型半导体中存在施主杂质和施主能级 E_D，它的能带图如图19b所示。当施主杂质吸收一个能量为 $h\nu_2$ 的光子后，施主能级上的电子被激发到导带，也会产生光电导。这种由杂质吸收产生光电导的光子能量 $h\nu_2$ 远比本征激发的光子能量 $h\nu_1$ 小，因此可以用来检测红外射线。同样，对p型半导体的受主杂质的受主能级也有类似的能带图，见图19c。它的杂质光吸收产生价带中的光空穴，而电子被激发到受主能级 E_A。此时，自由载流子为光空穴，它也可使导电率增加。这种光空穴和n型半导体中的光电子均属于非平衡态载流子，易被另一种载流子所中和，即它们的存在有一定的寿命。

如果光吸收过程发生在半导体势垒区（例如p-n结），所产生的电子-空穴对受电场的作用，电子和空穴向相反方向运动，在器件两端产生电动势，这就是光生伏打（也称光生电动势）效应。利用半导体p-n结的光生伏打检测器常称作光电二极管。

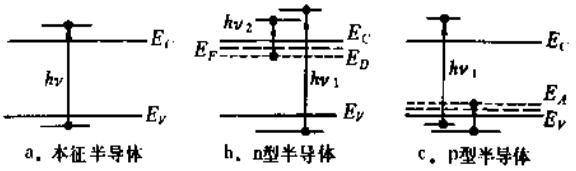
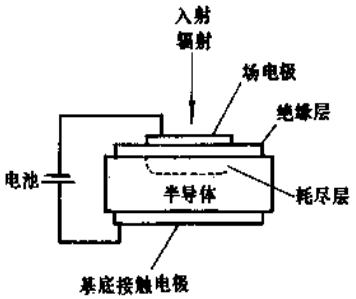


图19 三种半导体光电激发示意图

金属-绝缘体-半导体(Metal-Insulator-Semiconductor，简称MIS)技术常用来在金属电极与半导体上加偏压使在半导体内靠近绝缘体界面附近出现界面势垒区。MIS光电二极管的结构如图20a所示。它的金属平板电极要做成半透明的，使入射光易进入内部。假设半导体是n型的，将外电源的负极接到金属平板电极，而其正极接到与半导体相连接的电极。这样，靠近绝缘体界面n型半导体中的电子被外电场推开，而出现耗尽层。它的能带结构见图20b。这里的能带弯曲区就是界面势垒区，也称界面结。此区域的大小随外加电压而改变。如光子通过半透明金属电极，在界面势垒区被吸收而产生电子-空穴对。电子被场推开而离开结区，空穴则趋向界面，而停



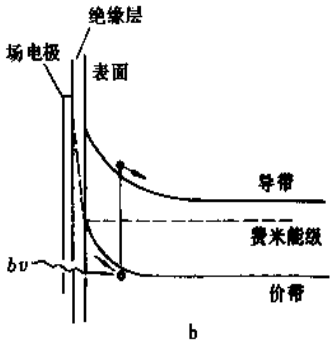


图20 MIS光电二极管的结构(a)和能带模型(b)

留在绝缘体界面附近。能带弯曲情况会随空穴的积累而改变。人们往往采用p型半导体，外加电源的正极接金属电极，其负极接与半导体相连的电极。这样能带弯曲与图20b相反，即向下弯曲。此时由光吸收产生的空穴被推离结区，而光电子趋向并停留在绝缘体界面附近。通常在半导体中电子的迁移率大于空穴的迁移率，移动界面区附近的电子比较容易，这就是通常为什么采用p型半导体制作这类器件的原因。

这里所叙述的金属-绝缘体-半导体器件的工作原理是许多实用器件的基础。最常见的大规模集成电路就是用金属-氧化硅-半导体（MOS）电路制成的。在光电检测器中，电荷传输器件（CTD）也是基于这种工作原理，其中以电荷耦合器件（CCD）发展最快，并已在小型商品摄像机中得到广泛使用。

3.2. 半导体检测器特性参量

半导体光电检测器的种类相当多，但有些性能如光谱响应、响应速率以及检测率极限等，则是所有这些器件所共有的。下面针对半导体光电检测器特性参量作一般简述。

半导体光电检测器有明确的长波阈 λ_c。对于本征半导体，它决定于禁带宽度 E_g；对于杂质半导体，决定于杂质激发能 E_i。长波阈 $\lambda_c=1.24/E$，这里 E 可以是 E_g 或 E_i，单位为eV，λ_c 的单位是μm。

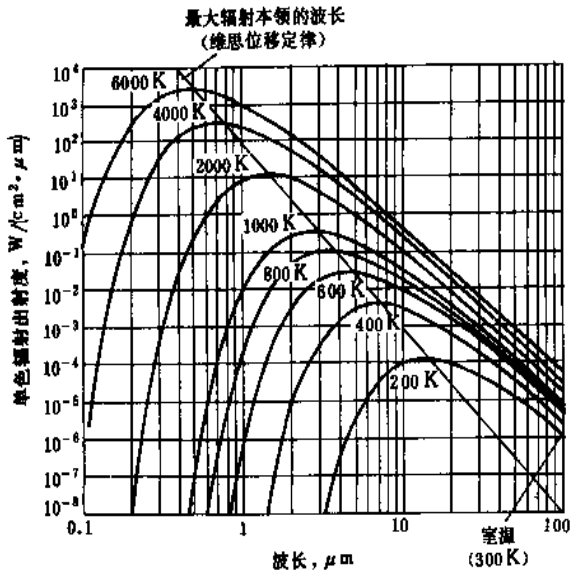


图21　黑体（从200K到6000K）的单色辐射出射度

对本征光吸收，典型的吸收系数值是 $10^3\sim10^5cm^{-1}$；对杂质光吸收来说，吸收系数很小，约为 $1\sim10cm^{-1}$。这是因为杂质原子密度比基质晶格成分原子密度要小得很多。因此为了充分利用检测的辐射，掺杂半导体的材料要有足够厚度，如用本征半导体探测可以采用薄层材料。杂质半导体的杂质电离能 E_i 依赖于杂质种类和基质半导体本身，其值较小，通常用于探测波长大于20μm的长波辐射；有些特殊材料对大于100μm波长的辐射，仍有光电导出现。

半导体光电检测器对光子流量的变化极为灵敏，因此可用来检测目标物的温度和发射率的时间和空间变化。所有目标物都像灰体那样在光谱的某些部分有物理原因产生的明显辐射。在用光电检测器检测目标物时，往往会接收到目标物周围环境的辐射。这些环境辐射的特性往往借助于黑体辐射光谱分布随温度的变化（见图21）来理解。在某一温度下，一般物体的辐射本领比黑体辐射稍差些，它与辐射体材料和表面情况有关。周围背景的情况往往会影响对目标物的观察。

下面对几个参量作些说明。

3.2.1. 响应度

一个探测器对光子流量密度 Φ_s 变化的响应是产生一个代表该探测器功能的信号电压 V_s 或信号电流 I_s。周围背景光子通量 Φ_n 对该仪器可看作常量，它所产生的电压可用微分电路消除。这样，在面积为A的检测器上，信号电压 V_s 与 Φ_s 成比例关系。它的响应率定义为：

$$R_V=V_S/\Phi_S A\,h\nu \tag{13}$$

对低的 Φ_s 值，R_V 与 Φ_s 成线性关系，但在高光子通量，R_V 要趋向饱和，因为强 Φ_s 改变了半导体的热平衡。如果 Φ_s 仅代表某种波长的光子，R_V 就是光谱响应率 R_λ；如果 Φ_s 包括所有波长，R_V 就是黑体响应率 R_{BB}。

3.2.2. 暗电流

常用半导体器件的暗电流较大。所谓暗电流就是在没有信号和背景辐射时通过光电检测器的电流。其平均值用 I_d 表示。

3.2.3. 噪声电流

当信号电流较弱时，它往往受到噪声电流的干扰。光电检测器的噪声是光载流子的随机涨落。它可以用一个窄带放大器测量出来，并可通过傅里叶变换，将涨落变成频率 f 的谱成分。典型半导体光电检测器噪声功率谱，在低频部分，以 $1/f$ 噪声为表征；在中频部分，以载流子产生-复合坪（即G-R坪）为表征；在高频部分，以系统噪声为表征，如图22所示。光生载流子寿命 τ 决定了G-R噪声坪的范围，它在 $(2\pi\tau)^{-1}$ 处下降了3dB。通常噪声成分是不相关的，但可用正交叠加得出总噪声：

$$V_N^2=V_f^2+V_{n-g}^2+V_{系统}^2 \tag{14}$$

对典型情况来说，光电导的 G-R 坪的范围在 $10^3\sim10^4$Hz 之间。光生伏打检测器表现出相似的行为，但 $1/f$ 曲线转折处可能小于 100Hz，G-R 噪声的下降处决定于 p-n 结的阻抗和电容的积。光子 G-R 噪声应该在有用频率范围最优化，使得只有光子吸收（或载流子产生）的涨落在噪声中起决定作用。

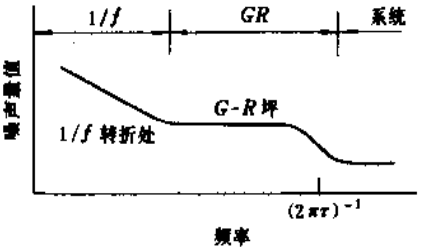


图 22 典型半导体光电检测器的噪声功率谱

3.2.4. 信噪比

信噪比 (S/N) 用某一特定带宽内的噪声来表示。它常用 dB 表示；或者在光电子计数应用中，用一定计数期间内的某数与该数的标准偏差之比来表示。

3.2.5. 等效噪声输入

在特定带宽内（通常为 1Hz）产生的均方根信号电流恰好等于平均方根噪声电流值时的输入通量，被定义为等效噪声输入（简写成 ENI）。其它参量如频率、光调制方式以及温度等都应加以规定。在确定检测器极限（以输入通量瓦或流明的当量值表示）时，等效噪声输入特性参量的值是有用的。

3.2.6. 噪声等效功率

噪声等效功率 (NEP) 实际上等效于 ENI 值，不过单位常以 W 表示。NEP 是信噪比为 1 时投射于检测器上的辐射通量 (W)。但有些检测器厂家用 NEP 作为检测器等级指标，单位为 (W/Hz$^{1/2}$)。假定在规格范围以内噪声谱是平滑的，并规定 1Hz 的带宽，则两者在数值上是相等的。辐射的光谱分布、系统的频带宽度和辐射的调制频率均应加以规定。一个好的检测器的噪声等效功率 NEP 约为 10^{-10}W。两种最常用的光谱是温度为 500K 黑体的全辐射和检测器响应峰值处的单色辐射。

3.2.7. 检测率

检测率 D 是噪声等效功率 NEP 的倒数，用 (1/W) 为单位。检测率所提供的信息与 NEP 一样，也是一项品质因素。不过它所描述的特性表明该检测器能响应的辐射量越低，其检测率越高。

3.2.8. 检测灵敏度

对于较多类型的红外光电检测器，由于噪声等效功率 NEP 是与灵敏面积 A 的平方根以及测量系统带宽 B 的平方根成正比，故检测灵敏度 D^* 定义为：

$$D^*=\frac{A^{1/2}B^{1/2}}{(\mathrm{NEP})}\ [(\mathrm{cm}\cdot\mathrm{Hz}^{1/2})/\mathrm{W}] \tag{15}$$

它可对在不同带宽下测得的不同检测面积的敏感元件作一比较。符号 D^* (500，800，1) 表示对温度为 500K 的黑体辐射在调制频率为 800Hz、系统带宽为 1Hz 的检测灵敏度。

检测灵敏度 D^* 的另一种定义为响应率对噪声之比，此时 D^* 可称为比检测率。对特定波长 λ 来说，D^* 变成 D_λ^*，后者可称为光谱比检测率，

$$D_\lambda^*=\frac{R_\lambda\ (AB)^{1/2}}{V_N} \tag{16}$$

这里检测器面积 A 和放大器带宽 B 是归一化的。D_λ^* 是一个基本参量，以 $(\mathrm{cm}\cdot\mathrm{Hz}^{1/2})$ /W 为单位。也有人将 D_λ^* 定义成：

$$D_\lambda^*=\frac{V_S}{V_N H_\lambda}\left(\frac{B}{A}\right)^{1/2} \tag{17}$$

这里 V_S/V_N 是信噪比，H_λ 是黑体功率密度。

3.2.9. 检测器的冷却要求

半导体光电检测器的暗电流密度依赖于工作温度。如果放大器噪声可以忽略，检测器的噪声成为主要的。如果检测器噪声只由光吸收过程的随机涨落决定，这应是最理想的。工作温度低时，它的噪声低，检测灵敏度就高。工作温度的选择决定于需要的检测灵敏度。

3.3. 常用半导体检测器材料

常用的半导体检测器由 9 种基本半导体元素或化合物组成。一些用于可见光和近红外光电检测器的光谱比检测率示于图 23。Si 光生伏打和电荷耦合检测器可在室温下良好地工作，不需特殊冷却[28,29,30]. CdS 和 Ge 检测器也不需要冷却[30,31]。PbS、InAs 和 Hg Cd Te 检测器能在 300K 的条件下工作，但在低温下工作会更好[32,33]。图 24 给出了对中、长波红外灵敏的检测器的光谱比探测率。其中属于本征型的有 Hg Cd Te (Cd Te 重量比 30%或 20%)、In Sb、Pb Se 和 Pb Sn Te (Sn Te 重量比 25%)[32]；属于非本征型的有 Ge 和 Si，它们有极微量的 Hg、Cu 和 Ga 掺杂。

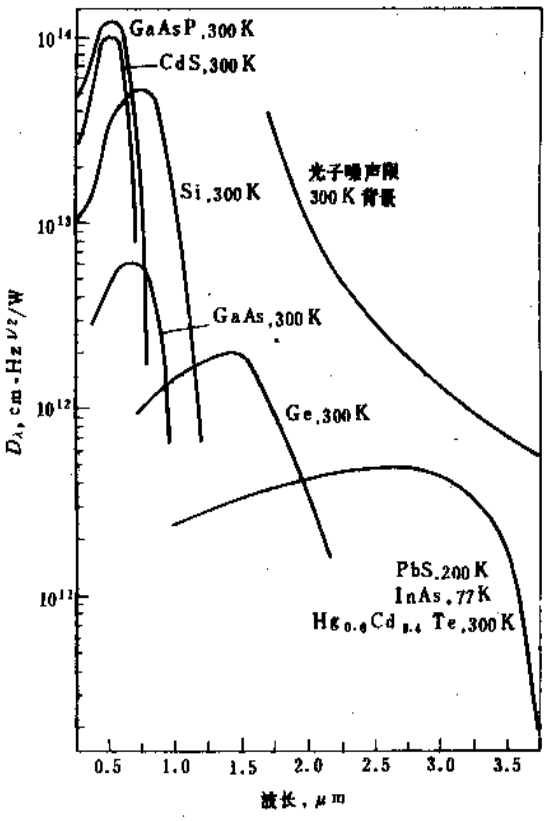


图 23　常用可见和近红外检测器的光谱比检测率
数值为使用温度

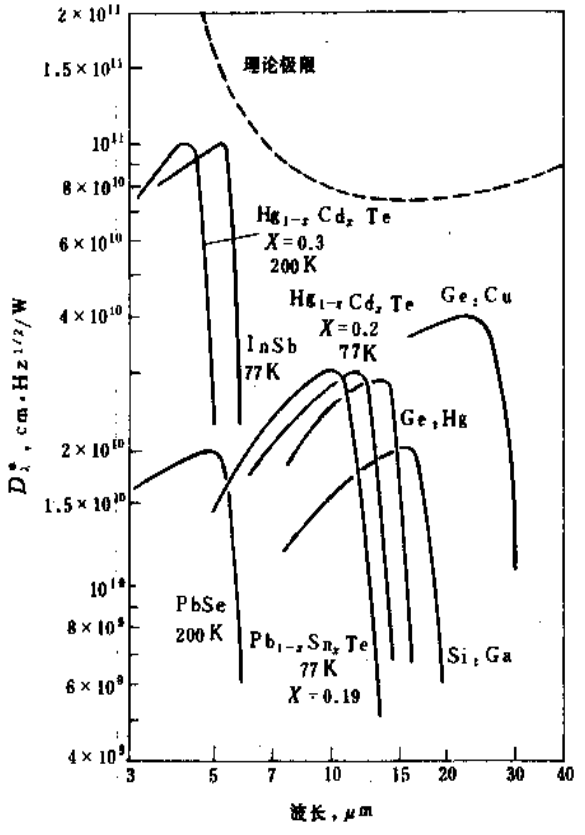


图 24　常用中、长波长红外检测器的光谱比检测率

从材料角度来看，制作非常灵敏的光电检测器的半导体材料必须有很高的纯度，并有低的或可控的缺陷密度，以及对化合物半导体接近严格化学计量比。过量的杂质、缺陷或偏离化学计量比会减小少数载流子的寿命，而检测器的特性经常决定于载流子的寿命。一些薄膜检测器（例如 PbS 和 CdS）是多晶结构，它们会有可控制的缺陷，并被进入界面层陷阱中心的氧所激活，这些被氧激活的陷阱增加了少数载流子的寿命。本征激发的光生伏打检测器（例如 Si 和 Ge）是高纯度的单晶，含有至少两种已知的杂质原子，浓度为几个 ppm。非本征激发的 Si 和 Ge 检测器先要提纯到只有几个 ppb 浓度的杂质原子，然后掺杂到数十个 ppm 浓度，它们可以是 Au、Hg 或 As。

下面就单元素和化合物材料以及它们的制备问题分别作简单介绍。

3.3.1.　Ⅱ-Ⅵ族材料

ⅡB 和 ⅥA 族元素可以形成多种化合物光电导材料，它们具有不同的禁带宽度 E_G。例如，ZnS 的 E_G 为 3.7eV，ZnSe 为 2.6eV，CdS 为 2.4eV，ZnTe 为 2.1eV，CdSe 为 1.7eV，CdTe 为 1.5eV。单元材料如 Se，它的 E_G 为 2.1eV，是固定的。两元化合物的 E_G 已如上述，它们有各自的固定值。但各种三元化合物的 E_G 不是固定的，可以调节。各种四元化合物不仅 E_G 可以调节，而且其晶格常数亦可作适当调节。例如 $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($0<x<1$) 的 E_G 可以从 0 变到 1.5eV[30]。

用Ⅱ-Ⅵ族化合物可以制成各种光电检测器，它们有多晶薄膜型、单晶材料型、粉末型等。下面就它们的典型材料的制备工艺作些介绍，但不涉及检测器本身的制备问题。它们可以由蒸发、升华、喷涂、沉积、就地反应、外延生长等方法制成。材料的特性决定于元素的选择、制作过程、冷却技术和后处理过程等。

人们对中、远红外线检测器材料 CdHgTe 和器件的研制已投入相当大的财力和人力，虽然对它并不满意，但已有实际应用。

3.3.1.1.　多晶薄膜材料　利用真空蒸发在某种基底上沉积的技术已被广泛采用。这种沉积形成的膜极大可能是多晶膜，少数材料（如锑）沉积后会形成非晶态膜。多晶膜的晶粒与晶粒之间存在晶粒间界，它将影响光电导。举例来说，用此法能够容易地制出大面积 CdS 光电导膜。250℃基底温度蒸积的 CdS 薄膜中 Cu 或 Ag 的扩散可使其结晶情况发生显著变化[34]。CdSe 混合蒸积膜也易制成[35]，基底温度、薄膜冷却时间、蒸发源温度和 Cd 蒸汽压强是控制薄膜起始特性的重要因素。后处理过程，比如退火和氧化，会迅速降低 CdSe 薄膜的电阻率。但是微再结晶会增加 CdSe 薄膜的电阻率，并提高光电灵敏度。

光电激发的电导率等于光电子密度和迁移率再乘上电子电荷值。导带光电子密度等于单位体积内电子激发

速率乘以光电子的平均寿命。因此，制备高灵敏度光电导膜决定于电子平均寿命的提高。而这一寿命与禁带中缺陷中心的特性和密度有关，也与晶粒间界的性质有关。晶粒间界容易堆积杂质原子，也容易俘获空穴，使光电导下降。

在CdS晶粒中以Cl离子代替晶格中的离子，则会形成一个离导带底0.03eV的施主能级。用Cu离子代替晶格中的Cd离子则形成导带下1.7eV处的受主能级。CdS晶粒中的S缺位可在Cl和Cu能级之间产生施主能级；而Cd缺位则产生受主能级。氧杂质能级起受主作用，它可增加光电导率对暗电导率的比，这和Cu在晶格中所起的作用是相同的。

3.3.1.2. 单晶材料 Ⅱ-Ⅵ族单晶材料可由固态重结晶、液相外延和汽相外延生长而成；分子束外延生长、升华、反应溅射、激光束退火是材料制备中更新的方法。

只有CdTe因其熔点（1092℃）低，可以容易地从熔融态生长成单晶。

单晶CdS、CdSe和CdTe已经由高温反应制成，此反应在分区蒸发元素管形炉中（以Cd和S、Se和Te元素为源）形成，H_2作为载运气体[46]。

3.3.1.3. HgCdTe材料 HgCdTe材料由Hg Te和Cd Te两种成分按一定比例互溶组成。它们都是闪锌矿结构，在所有组分范围，如$(1-x)$HgTe+xCdTe即$Hg_{1-x}Cd_xTe$（$0<x<1$），都可以互相溶合。这里x是摩尔分数。CdTe的禁带宽度E_g为1.5eV，但HgTe是半金属。当x少于15mol%时，HgCdTe固溶体也是半金属。人们已经得出这种合金材料的禁带宽度E_g随x变化的关系，如图25所示。人们主要有兴趣的组分是CdTe，占20～40%（摩尔）。

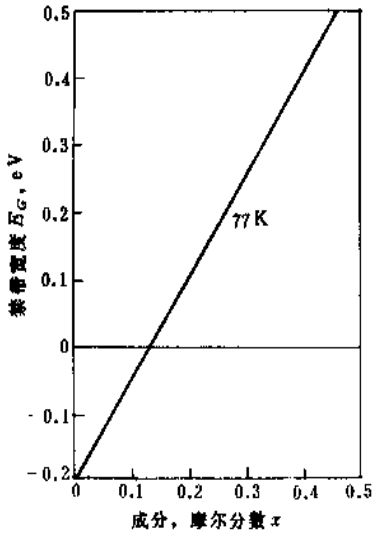


图25 $Hg_{1-x}Cd_xTe$合金的禁带宽度E_g随x的变化

要制作性能优良的HgCdTe检测器和大面积聚焦成像平面检测器阵列，其材料都应采用单晶外延生长技术，不论是光电导、光生伏打还是电荷传输器件的材料都应如此。一种途径是适用合适的组分外延生长于CdTe单晶上[47]，这已导致了CdTe大面积晶体生长的快速发展。

HgCdTe的典型光谱响应见图23和图24。这类检测器材料的长波响应阈随温度下降而向长波方向移动。

3.3.2. Ⅳ族材料

Ⅳ族元素中常用的是Ge和Si材料。它们属于金刚石结构，可以制成本征型和非本征型检测器。

3.3.2.1. 本征型材料 Ⅳ族单晶材料的制备方法与半导体集成电路材料的制备方法相同。高质量光电检测器可用平面结的制造工艺获得，也可以在外延生长过程中直接形成。

3.3.2.2. 非本征型材料 Ge和Si材料一般用合适的杂质掺杂，制成非本征检测器。对Ge和Si的掺杂研究比较全面系统，许多杂质的电离能、溶解度、扩散系数、固液分布系数等资料已经得到[48,49]。绝大部分非本征检测器是用锗掺杂材料制成的。表1列出了锗中杂质的电离能值，这些杂质包括Cu、Au、Zn、Cd、Hg和ⅢA、VA族某些元素。在掺杂之前，锗材料必须保证高纯度，以避免比激活杂质的电离能更小的杂质存在。用区域提纯法可以获得所需的纯度，即可使残留杂质浓度降低到10^{12}～10^{13}个杂质原子/cm^3。

在大多数情况下，激活杂质必须在晶体生长过程中加入。适当数量的杂质原子溶于熔融的锗中，晶体生长开始后，就会以一定浓度进入晶体。对易挥发性杂质，例如Zn、Cd和Hg，必须有特殊的预防措施，以保证熔融体中有稳定的杂质浓度。这可以在密封管中进行生长，以防止杂质气体逃逸；也可在流动系统中进行，从熔融体中气化的损失可以从杂质储存处加温，由惰性气体载运到熔融区，以保持该处有恒定的分压强。锗中某些杂质，例如Cu、Ag、Au、Ni、Co和Te，可在稍低于锗熔点的温度时进行固态扩散掺杂。扩散源可用电镀、真空沉积、电化学置换将扩散剂沉积到锗表面上形成一薄层。

在锗中通常存在二个或更多的杂质能级。例如想利用Zn的第二个受主能级0.095eV，那么它的更低的受主能级0.035eV应该被填满，可以采用浓度略大于Zn的施主杂质As。As的价电子会填充到Zn的低受主能级，使该能级失去作用。

3.3.3. Ⅲ-Ⅴ族材料

Ⅲ-Ⅴ族化合物是重要的电子材料，也是重要的光电检测材料。常用的Ⅲ-Ⅴ族化合物是闪锌矿结构，它由一层Ⅲ族元素、一层Ⅴ族元素重复排列构成。Ⅲ族元素的价电子为s^2p^1的三个电子，Ⅴ族元素的价电子为s^2p^3的5

表1　锗中杂质电离能[50]

周期表，族	元素和电离能，eV①				
ⅠA	Li 0.0093D，c				
ⅠB			Cu 0.043A，v 0.33A，v 0.26A，c	Ag 0.13A，v 0.28A，c 0.09A，c	Au 0.045D，v 0.16A，v 0.20A，c 0.05A，c
ⅡB			Zn 0.035A，v 0.095A，v	Cd 0.06A，v 0.16A，v	Hg 0.087A，v 0.23A，v
ⅢA	B 0.0104A，v	Al 0.0102A，v	Ga 0.0108A，v	In 0.0122A，v	Tl 0.014A，v
ⅤA		P 0.0120D，c	As 0.0127D，c	Sb 0.0096D，c	Bi 0.012D，c
ⅥA		S 0.18D，c	Se 0.14D，c 0.28D，c	Te 0.11D，c 0.30D，c	
ⅦB			Mn 0.16A，v 0.37A，c		
Ⅷ		Fe 0.35A，v 0.27A，c	Co 0.09D，v 0.25A，v 0.30A，c	Ni 0.23A，v 0.30A，c	Pt 0.04A，v 0.20A，c

① D—施主；A—受主；c—从导带底测量；v　从价带顶测量。

个电子。Ⅲ-Ⅴ族化合物的原子平均有4个电子，它们形成sp^3杂化轨道，即有4个共价键，其键间夹角均为109°38′。但因Ⅴ族元素原子将一个价电子提供给Ⅲ族元素原子，Ⅴ族原子带正电荷，而Ⅲ族原子带负电荷。因此Ⅲ-Ⅴ族化合物除共价键之外，还有离子键的作用。这种离子键的强弱因不同元素而有所不同，因而对某些面的解理（即将晶体按某面分成两半）性能产生影响。

表2提供了Ⅲ-Ⅴ族化合物闪锌矿结构的原子间距数据。它们的晶格常数等于2.31乘以Ⅲ-Ⅴ族原子间距。在光电检测材料中，目前最常用的是GaAs。

表2　Ⅲ-Ⅴ族化合物原子间距，nm

Ⅴ \ Ⅲ	B	Al	Ga	In
P	0.197	0.231	0.236	0.254
As	0.206	0.243	0.244	0.262
Sb	(0.224)	0.266	0.264	0.280

如要求Ⅲ-Ⅴ族化合物材料用于红外检测器，则要求材料的E_G足够小。常用的红外材料有InAs、InSb、InAs和InSb的混合结晶，以及InSb和GaSb的混合结晶。InAs和InSb的E_G可用下式表示：

$$\begin{aligned}&\text{InAs 的 } E_G=0.44-2.8\times10^{-4}T\ (\text{eV})\\&\text{InSb 的 } E_G=0.25-2.8\times10^{-4}T\ (\text{eV})\end{aligned}\qquad(18)$$

式中，T是材料的热力学温度。InAs和InSb的光电响应阈值波长分别为3.0～3.5μm和5.0～6.5μm，其具体数值决定于温度。

二元Ⅲ-Ⅴ族化合物的晶格常数和E_G的数据可以从有关书籍和文献中查到。如要改变这两个参量，可以采用三元化合物。图26示出三元化合物的E_G与晶格常数的关系。例如$(GaAs)_x+(InAs)_{1-x}$（即$Ga_xIn_{1-x}As$）$(0\leqslant x\leqslant1)$，随两者成分的改变（由x表示），E_G和晶格常数按线性改变或折线改变，如图26所示。

为了获得良好的外延层，往往希望选择与基底晶格常数匹配的外延层材料，此时它的E_G不能挑选。如果对外延生长要求晶格匹配，同时又要选定其E_G值，则可采用四元化合物，即将两种三元化合物按适当配比制成混合结晶材料可以达到此目的。图26对确定四元化合物有帮助。目前红外灵敏的光电检测材料之所以往往采用四元化合物就是基于这考虑。

在制备InSb、GaSb或AlSb化合物材料时，其组元都不具有大蒸汽压，因此只要简单地把两种元素物质熔合

在一起就可以制成化合物。然而砷和磷物质在形成砷化物和磷化物时，在所需的温度下，有高的蒸气压，所以必须有特殊的步骤以便阻止砷和磷从化合物中逃逸，同时还要注意防止其蒸气压高造成的危险性。

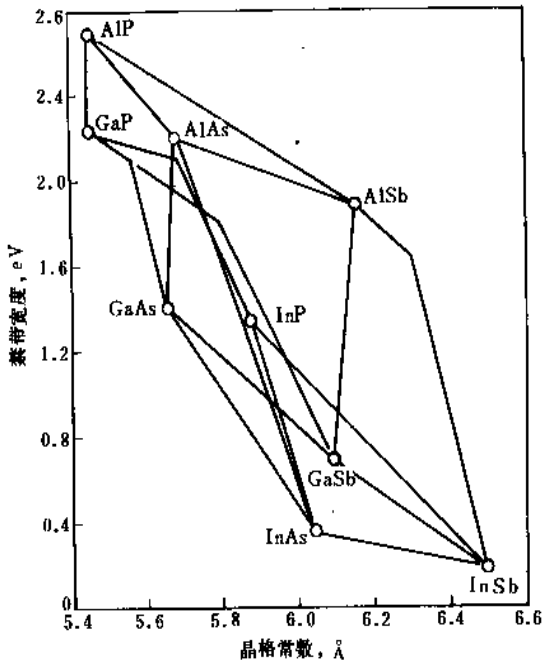


图 26 Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体晶体格常数与带隙的关系
1Å=0.1nm

3.3.4. Ⅳ-Ⅵ族材料

典型的Ⅳ-Ⅵ族化合物有 PbS、PbSe 和 PbTe，以及它们的固溶化合物。这些化合物具有 NaCl 型结构，可以形成组分连续变化的化合物材料，组分变化引起禁带宽度 E_G 的变化。对 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ 化合物，禁带宽度随 x 增加而呈线性下降（$0<x<0.55$，77K），即从 0.22eV 降到 −0.7 eV。性能良好的红外检测器可由 x 值为 0～0.25 的材料制成。

4. 半导体光电器件

本节简单介绍有关器件的结构与性能，它们包括光电导器件、光电池器件、摄像器件和光电位置敏感器件等。这些器件大多数可以在大气中使用，但也有少部分与真空器件结合在真空中使用，例如前面已提到的硅靶摄像管和电子轰击硅靶摄像管等。目前电荷耦合器件（简称 CCD）因体积小、重量轻和功耗小，愈来愈受到重视，并已作为家用电器广泛上市。红外热成像系统在军事上和医学上的应用已显示其重要性，但价格比较昂贵。还有一些光电检测器如扫积型检测器（signal processing in the element，缩写为 SPRITE 检测器）和超短激光脉冲检测器限于篇幅也不作介绍。

4.1. 光电导器件

光电导光电检测器可以由掺杂的锗或硅、CdS、PbS 和 PbSe 以及 HgCdTe 材料制成。许多半导体材料都有光电导特性，但并不是所有这些材料都可以制成商品。

4.1.1. 结构和性能

光电导检测器可用半导体材料制成小片状，两端有接触电极，两电极之间的检测面一般呈正方形（见图 27），每边长从 25μm 到几毫米都可以。对锗、硅和 HgCdTe

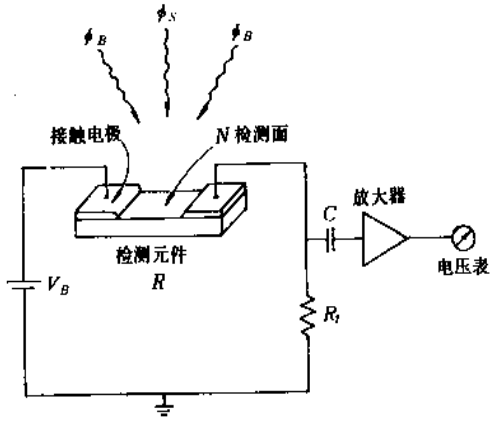


图 27 检测器元件和电路示意图（可以用于检测有信号光通量和背景光通量情况）

单晶都要经过切割、研磨、抛光和腐蚀等加工过程，并注意防止破损和出现位错以及变形等。对锗和硅材料，当掺杂低于 10^{16}个/cm³ 杂质原子时，其吸收系数很小，故其厚度应为 1mm 或更厚；而对 HgCdTe，只要 10μm 就可以了。光电导器件的外接电源 V_B、负载电阻 R_L 以及放大器和输出电压表电路的接法如图 27 所示。

对于本征光电导，电导率为

$$\sigma=e(n_0+\Delta n)\mu_e+e(p_0+\Delta p)\mu_h \tag{19}$$

式中，n_0 和 p_0 代表热平衡时载流子的浓度，即无光照射时 $\sigma_0=n_0e\mu_e+p_0e\mu_h$。令 $\Delta\sigma=\sigma-\sigma_0$ 为光照时电导率的变化，则

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}=\frac{\sigma-\sigma_0}{\sigma_0}=\frac{\Delta n\mu_e+\Delta p\mu_h}{n_0\mu_e+p_0\mu_h}，\text{并有 } \Delta n=\Delta p \tag{20}$$

由此式可以看出，要制成比较灵敏的光敏电阻，就要求 $\Delta\sigma/\sigma_0$ 有较大值，即 n_0 和 p_0 有较小值。这可以通过降低掺杂浓度和降低温度来达到。在实际应用时，外来光分为背景光和信号光两部分，只有信号光产生的光电导改变才有意义。

当光停止照射后，光电导并不马上下降为 0，这是由

光电子的寿命 τ 引起的，光电子的复合率为 $\Delta n/\tau$，而

$$\Delta n=\tau I\alpha\beta\exp(-t/\tau) \tag{21}$$

式中　I——单位时间内通过单位面积的光子数；

α——光吸收系数；

β——量子产额。

此式只对当恒定光照射下光电导与光强有线性关系时可用。有些材料，如硫化铊，在恒定光照射下光电导与光强的平方根成正比，此时

$$(\Delta n)^2=I\alpha\beta/\gamma \tag{22}$$

式中，γ 为比例常数。

实验指出，在半导体内部，影响复合率和光电子寿命的因素主要是杂质和缺陷，它们起着俘获电子或空穴的作用，故也称陷阱。表面也会有陷阱作用。

4.1.2. 应　用

上面所述的光电导二极管主要用于可见光和近红外检测器、光控继电器及光电转换的自动控制仪器、触发器等设备中。

可见，光检测器中重要的商用产品是硫化镉-硒化镉器件、硅场效应器件、硅 n-p-n 平面结光电三极管、锗 p-n-p合金结光电三极管和硅 p-n-p-n 光可控整流器等。

硫化镉-硒化镉器件是可见光高灵敏器件，可不经放大而直接控制继电器。这种器件往往制作于陶瓷基片上，并有引线电极和防潮保护层。这种器件的光谱响应极大处在 510～735nm 之间，与两者的含量比例有关。

场效应管是常用晶体器件，具有高输入阻抗。其中最常用的是金属-氧化物-半导体（简称 MDS）场效应器件。它是在硅半导体与金属栅极之间用 SiO_2 薄膜隔开，与栅极相对的半导体一侧有源极和漏极。此两电极之间的电流 I_D 受栅极电压控制。

光敏场效应器件常用硅或 CdS 制成，其 I_D 受光控制。

不论锗或硅都可制成 n-p-n 或 p-n-p 光敏三极管。它们比二极管灵敏，但对最小信号的检测并没有因放大作用而有所改进。

如制成图 28 所示的硅 p-n-p-n 器件，可用作光触发的可控硅整流器。这种器件与可控硅整流器的作用差不多，但光可起选通作用。如果没有光照到该器件，器件不导通，负载上无功率输出。当光照和光移去后，器件导通，并给负载以功率。当阳极至阴极间电压降到零，或电压反向时，器件停止导通。

GaAs 和 GaAsP 两极管可以制成光电二极管，也可制成光发射器。GaAsP 的光谱截止波长与 P 含量有关，可以从 500nm 调节到 900nm。如果制成光发射器-光敏二极管配对器件，则可在高速集成电路中用作非常高阻抗的信号耦合，并对电压起隔离作用。

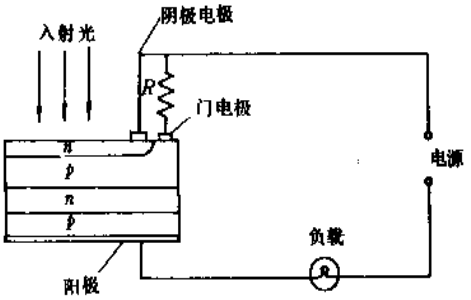


图 28　光触发的可控硅整流器

4.2. 光生伏打器件（光电池）

在光照射下，半导体 p-n 结的两端产生电动势的现象称为光生伏打效应。在 p-n 结内建场的作用下，有光照射时，光空穴被扫向 p 型区，而光电子被扫向 n 型区，从而在 p 区形成光空穴积累，而在 n 区形成光电子积累，产生电动势。如在 p-n 结的两端接上负载，就会有光电流流过，其输出电压 V 和输出电流 I 的关系为：

$$V=\frac{kT}{e}\ln\left(\frac{I_L-I}{I_s}+1\right) \tag{23}$$

式中　I_L——I 和 p-n 结正向电流 I_f 之和；

I_s——与负载并联的等效二极管的反向饱和电流。

在开始情况下，$I=0$，此时内部光电流恰与 p-n 结正向电流相消，开路电动势 V_0 为

$$V_0=\frac{kT}{e}\ln\left(\frac{I_L}{I_s}+1\right) \tag{24}$$

在短路时，$V=0$，流经负载的电流为

$$I_0=I_L \tag{25}$$

总光电流 I_L 应随入射光强的增大而线性增加；而开路电压（即光生电动势）V_0 应与光强有对数关系，如图 29a 所

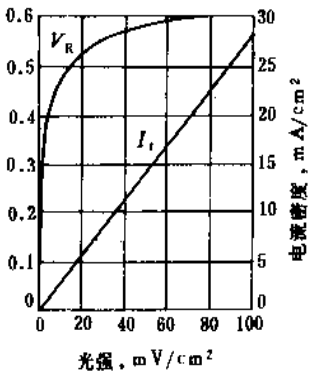


图 29a　p-n 结光生电流、光生电动势与入射光强的关系曲线

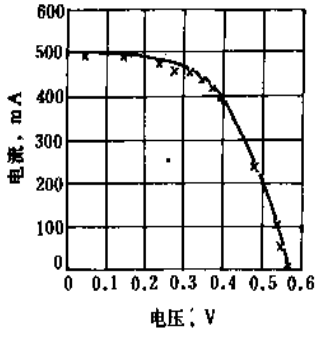


图 29b GaAs 光电二极管 I-V 的关系

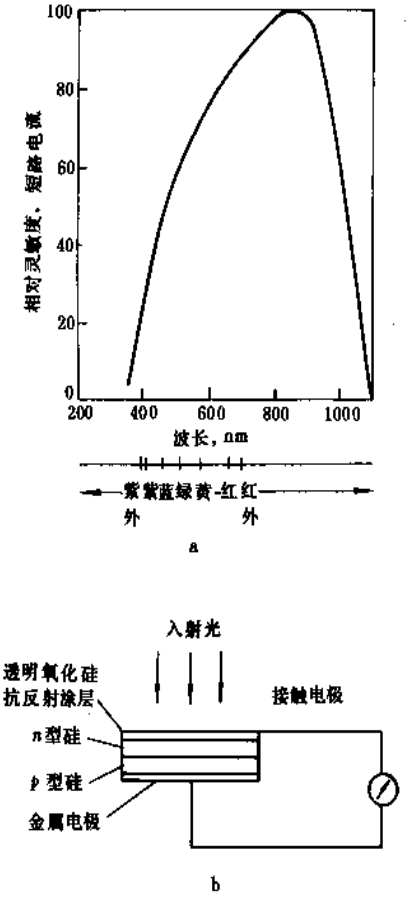


图 30 a. 硅光电池的光谱灵敏度特性，曲线是对所有波等值辐射功率画出；b. 硅二极管的剖面图

示。图 29b 示出典型 GaAs 光电池的 I-V 关系理论曲线和实验结果（用“X”表示）。显然，在开路和短路时均无功率输出。只有当流过负载 R 的电流与其上电压降的乘积最大时，输出功率最大，在图 29b 的 I-V 曲线上可以找到该点，并求得此 R 值。

利用光生伏打效应可以将太阳能转变为电能。表征太阳光电池的重要参数是光电池效率 η，其定义为

$$\eta=\frac{\text{负载中给出的功率}}{\text{入射到结面的太阳光功率}}$$

影响光电池效率的因素有：半导体的光谱灵敏度、光在结面上的反射及吸收和少数载流子的寿命等。理论指出，半导体的禁带宽度最好是在 1.1～1.5eV 之间，所以硅是一种合适的材料。单晶硅光电池的光谱灵敏度（短路电流）特性见图 30a，它的剖面结构见图 30b。单晶硅太阳能电池价格较贵，已在地球卫星和宇宙飞行器上广泛采用。人们已经制成非晶硅太阳能电池，价格较低，但效率稍差。

4.3. 光电导摄像管中用的半导体组件

电视摄像机中常用光电导摄像管，也称视像管，属于真空电子器件。它按电视制式用细电子束扫描光电导组件并取出电视图像信号。电子束由氧化物阴极发射，经调制电极和加速电极（内有限制膜孔）形成电子束。通常用磁焦（也可用静电聚焦，但性能稍差）获得落到光电导层的细电子束，用磁偏转线圈（也有用静电偏转）进行行扫描和场扫描。光电导摄像管的结构示意图见图 17a，其拾取信号时的等效线路如图 31 所示。

光电导层通常称为靶。常用的靶面材料有 Sb_2S_3、PbO、CdSe、Se 掺 As 和 Te、碲化锌镉和硅靶等。现以硅靶为例，对视频信号的产生作些说明。硅靶由几十万个二极管（也称像素）组成，见图 18。每个像素可简单地等效于一个电阻 R 和一个电容器 C 并联，如图 31 所示。从阴极发射出来的电子束，通过场网后进入强烈的减速区，以慢速落在靶的扫描表面上。由于靶压 V_T 很低，次级电子发射系数 $\sigma<1$，因此进入靶的电子比轰击出来的电子多，到一定程度就完全阻止电子继续上靶。这时，在靶电子扫描一侧的表面电位就等于阴极电位，即 0 电位。这样，象素电容器 C 两端的电位差等于靶压 V_T，这是 C 的充电过程。电子束在每个像素上的停留时间，即充电时间，约为 0.1μs。

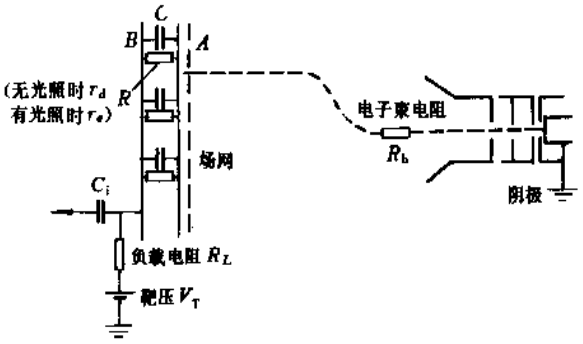


图 31 光电导摄像管拾取信号时的等效电路

在无光照时，像素电阻 R 为暗电阻 r_d，在被扫描以后，电容器沿 r_dC 回路放电，但不输出信号电流。如果 r_d

接近无穷大，则扫描面保持 0 电位。当有光照射时，像素从暗电阻 r_d 变小成为光电阻 r_r，此时 C 放电加快，该像素扫描面的电位上升。在扫描电子束再次到达该像素前，该电位上升至最大值，其值决定于在该像素光照的强度。当扫描电子束到达该像素时，C 又充电，它的表面电位又降至 0，或接近 0。此充电电流脉冲在负载电阻 R_L 上产生信号电压 ΔV_L，并通过电容 C_i 耦合到前置放大器。这样就可以将光学画面逐点转换成视频信号。

光电导靶的制备工艺比较复杂，这里只选二种作简单介绍。本节最后对电子轰击硅靶组件作简单讨论。

4.3.1. 硫化锑靶组件

此靶组件的关键是制作光电导靶层。它是把硫和锑进行烧结后，再蒸发到有 SnO_2 导电膜的玻璃片上而制成的。不过，在高真空中蒸发形成的 Sb_2Sb_3 膜，其灵敏度虽高，但电容大、惰性大、暗电流也大。若把此膜在惰性气体中用同样材料再蒸积多孔膜，最后又在高真空中蒸积一薄 Sb_2S_3 层。此光电导层的总厚度为 2～4μm（见图 32）。这种夹有多孔层的结构，电容变小，惰性变小，而且暗电流也减少。

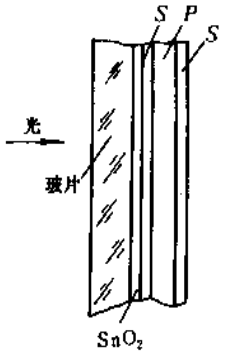


图 32　硫化锑视像管靶的结构示意图

4.3.2. 硅靶组件

硅靶的结构见图 17b。它由几十万个 p-n 结组成，其制备方法采用集成电路工艺。先对 n 型单晶材料进行切割、抛光、氧化、光刻、扩硼等工艺，形成几十万个p-n结。将此硅片的另一面磨去 SiO_2 膜，并减薄硅片。减薄的原因是使光空穴横向运动的机会减少，以提高图像的分辨率。把光刻过的一面保护好，再放入扩散炉，使磷扩散进入另一面，形成 n^+ 层，使视频信号能从此层取出。此硅片经退火、腐蚀，再在制作 p-n 结这一面上蒸积高电阻层（也称电阻海）。最后将此硅片与玻璃窗口和信号电极组装成组件。

硅靶视像管工作靶压 V_T 选择在 8～12V 左右。靶压过高，耗尽层变宽，电容变小，因而惰性减小，信号电流增大，但缺点是暗电流增大，特别是因二极管反向击穿和电荷横溢造成疵点增多和变大。当 V_T 较低时，暗电流变小，疵点变小、变少，但惰性变大，输出信号电流变小。当 V_T 更低时，会造成暗电流不均匀，产生不均匀背景。

4.3.3. 电子轰击硅靶组件

电子轰击硅靶管的灵敏度远高于硅靶视像管，可在微光（如夜天光）条件下使用。它的结构示意图见图 18。

这种电子轰击硅靶与光电导硅靶的差别有二方面。① 光电子穿透深度比光子穿透深度要小，例如光电子加速到 10keV 时，其穿入深度不超过 1μm。为了在硅片内部减少复合和横向扩散以提高灵敏度和分辨率，电子轰击硅靶的厚度应小于光电导硅靶的厚度，即减薄到约 10μm。② 为在环境照度较高时取得好的灰度等级，应在 n' 层面上蒸积 10～15nm 的铬层或铬-铝层。

电子轰击硅靶片是自持式的，其周边应有金属框架支撑，组成组件。

4.4. 电荷耦合器件（CCD）

电荷耦合器件（Charge-Coupled Device，简称 CCD）和斗串列器件（Bucket-Brigade Device，简称 BBD）同属于电荷传输器件（简称 CTD）。两者的工作机制基本相同，它们都是在金属-氧化物-半导体（MOS）技术上发展起来的，通常由硅、SiO_2 和金属电极三层组成。制造工艺与大规模集成电路差不多，但不需扩散或只须少量扩散技术。CCD 和 BBD 也有区别。前者以少数载流子作为信息载体，存储于 MOS 电容器的反型层中，并通过电极下的势阱传输；后者则以多数载流子的形式存储，而又以少数载流子的形式传输。CCD 比 BBD 结构简单，效率更高，因而发展更快。

电荷耦合器件主要应用于三个方面：成像、存储和模拟延迟。就模拟来说，电荷耦合技术使得集成电路第一次用于处理复杂的模拟信号，这是一项重大进展。就存储来说，它具有重量轻、尺寸小、存储量大、价格低等优点。就成像来说，它代替电子束扫描，是固体成像技术的一大突破。下面只讨论作为光电检测器件用的固体电荷耦合电视摄像器件。

4.4.1. 电荷耦合传输的工作原理

电荷耦合器件的结构如图 33 所示，它由 p 型硅、SiO_2 层和金属栅电极组成。现在以三电极工作（也称三相驱动）方式为例，介绍它的工作原理。

（1）势阱的形成　选用 p 型硅是因为作为信号载体的电子具有较大迁移率，对改善传输效率有利。金属栅电极由光刻制成。相邻三电极为一组，用三根引线（A、B、C）各与每组的一个栅极相联，如图 33a 所示。在 A、B、C 引线上加时钟电压。首先在所有金属栅上都加上正

偏压 V_1，V_1 要大于相应的 MOS 场效应晶体管的导通电压。这样，就迫使电极下的空穴远离 SiO_2 界面，从而形成界面耗尽层，即界面势阱，见图 33a。势阱深度与时钟电压 V_1 近似呈线性关系。

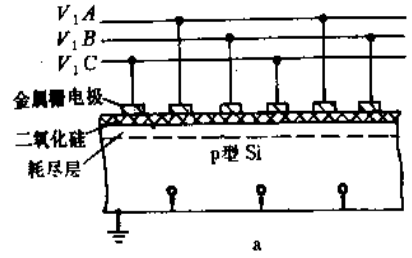


图 33a 势阱的形成

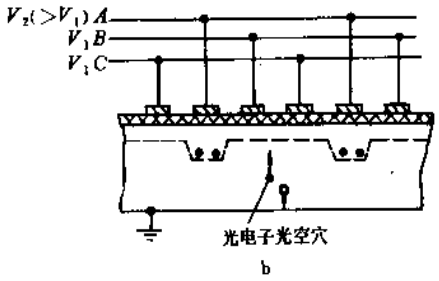


图 33b 电荷的存储

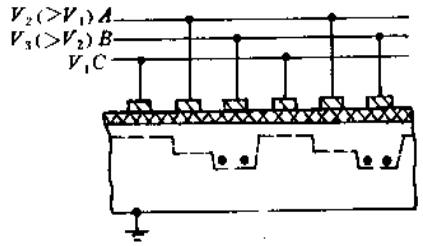


图 33c 电荷的传输

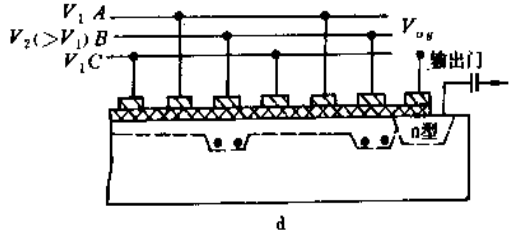


图 33d 新的存储和输出

(2) 电荷的存储 如果某一相（例如 A）加以比 V_1 更正的电压 V_2，则在该组金属栅电极下面就会形成更深的耗尽区（势阱），如图 33b 所示。这时，如果由于某种原因，例如光子入射而产生空穴-电子对，少数载流子（电子）因扩散而存储于较深的势阱中，即形成所谓电荷包。电荷包的电子数可能从数万个到数百万个，它与入射光强度有关。当然，如果电子不断积累，势阱将逐渐变浅。

(3) 电荷的传输 由于栅极的间距很小（<3μm），因此各栅极下的势阱会发生搭连，也称耦合。因此，如果在下一组栅极 B 上加以更高的正电压 V_3，则耗尽层的变化将如图 33c 所示。这样，电荷包就会转移到更深的势阱中去。如果 A、B、C 三相电压如图 33d 所示，则耗尽层的区域和信号电荷包的状态与图 33b 相似，形成存储状态，只是电荷包从 A 相的栅极下面传输到 B 相的栅极下面。如果对 A、B、C 三相加以按时序变化的时钟脉冲电压，则电极下面的势阱也将按时序发生变化，从而将信号电荷包不断地从一端传输到另一端。至于电荷包的输出，一般采用反偏压输出二极管（通过扩散磷形成），把信号电荷包予以收集，并送入前置放大器。在这个输出信号的过程中并没有借助扫描电子束，因此叫它为自扫描器件。

4.4.2. 电荷耦合器件的帧传输方式

这种传输方式如图 34 所示。透镜将景物聚焦成像在光生电荷区，光生信号电荷在一场（或一帧）场扫正程时间内进行积累。而在场回扫时间（即场扫逆过程）内，光生电荷积累区各电极都加以帧转移垂直寄存器的高速时钟脉冲电压，使光生电荷区的整场图像快速地转移到存储区。光生电荷区的行数（每行由三个栅极组成）等

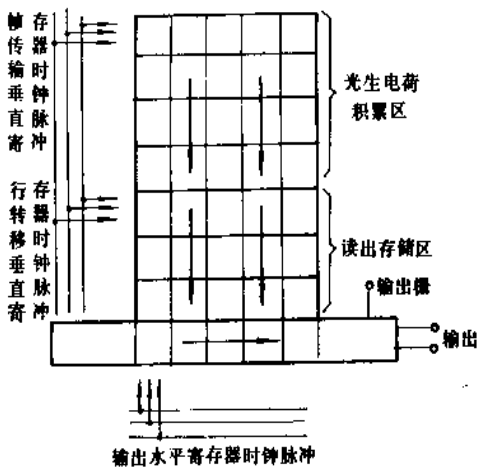


图 34 帧传输方式

于存储区的行数，即电视行数。光生电荷区最前面那一行的信号电荷直接进入输出水平寄存器内。在下一个场扫正程时间内，存储区在时钟脉冲驱动下，以一步一行

方式，将它所接收的整场光生信号电荷逐行步进地转移到水平寄存器内。步进一行是在一个行扫逆程内完成，而各步之间的时间间隔则是一个行扫正程，因此正好在一个场扫正程时间内将存储区的全部信号输出完毕，这个时间也正是光生电荷区的电荷积累时间。这样，当在下一个场扫逆程时间内将整场图像信号电荷转移到存储区时，后者正好全部空着。至于输出水平寄存器，它在一个行扫正程时间内，在水平时钟脉冲的驱动下，将信号电荷逐位转移到输出二极管，并在行扫逆程时间内接收下一行信号电荷，然后依次输出。就这样在各个时钟脉冲的驱动下，周而复始地输出视频信号。

帧传输的最大优点是成像区的每个单元都参予信号电荷的产生和积累，因而灵敏度较高；缺点是要求器件芯片有较大的面积。为节省面积，有将成像部分与垂直移位寄存器相间排列的紧凑方式。

4.4.3. 电荷耦合器件的性能

目前商品电荷耦合器件的典型像素为512×320（也有更高的），其灵敏度约为3250μA/lm，与硅靶摄像管相当，而且噪声低。CCD的暗电流一般为10nA/cm²，其主要来源是硅基片的扩散电流、耗尽层产生的电流和界面态产生的电流。暗电流在24℃时可以限制在1nA/cm²，在低温（−20～−40℃）时就可以把器件噪声降低100～1000倍。现在市场上有电致冷的CCD组合器件出售。

此外，也有用于红外光谱区和紫外光谱区的CCD器件，它们的材料和工艺稍有不同，工作原理是一样的。

4.4.4. 电子轰击增强电荷耦合器件

要在微光条件下拍摄电视，可采用电子轰击增强CCD器件。它的工作原理与电子轰击硅靶摄像管相似，只不过没有电子束扫描。一般光电阴极面积较大，而CCD面积较小，通常采用缩小图像的倒像管设计，并用CCD取代荧光屏。这种器件制作的困难在于硅片的减薄和光电阴极制作过程对CCD引起的劣化等。

4.5. 红外热成像器件

从黑体辐射理论知道，几百摄氏度以下的物体，甚至冰点以下的物体，都会有红外辐射。这种红外辐射的特性由物体的温度和表面条件决定。用红外辐射敏感器件可以探测物体的温度；也可以用红外敏感多单元线阵和一个多面（例如8面）旋转反射镜做成一种仪器，它能像电视一样产生图像，显示物体的形状和温度分布。这就是红外热像仪。红外敏感元件所用的材料有HgCdTe、TeSnPb、AsInSb、InSb等，发展最快并已实际应用的有HgCdTe和InSb。目前已有200单元甚至更多的器件，但常用的仍然是10单元左右的线阵。它们属于光电导型，但光伏型多单元HgCdTe器件亦在研制，其原因之一是可制成高阻抗，使它与CCD直接耦合。有些国家已能制成可直接耦合的30单元光伏器件。在高频响应方面，研究水平达1200MHz（单元达2000MHz），生产水平亦达100MHz（0.2×0.25mm²），它是供二氧化碳激光器接收用的。

由于制作性能良好的HgCdTe器件难度较大，目前用Ⅲ-Ⅴ族材料研制多量子阱红外光电检测器进展很快[152]。

4.5.1. 汞镉碲线阵器件

这里举例介绍HgCdTe线阵器件的制作。HgCdTe材料通常要切成长方薄片（见图35a），其厚度要减薄到约10μm，因为此材料具有高本征吸收系数。薄片的正面还要研磨和抛光，背面用环氧树脂与蓝宝石基片粘接（见图35b）。此片还要研磨减薄，再用光刻方法制作阵列图

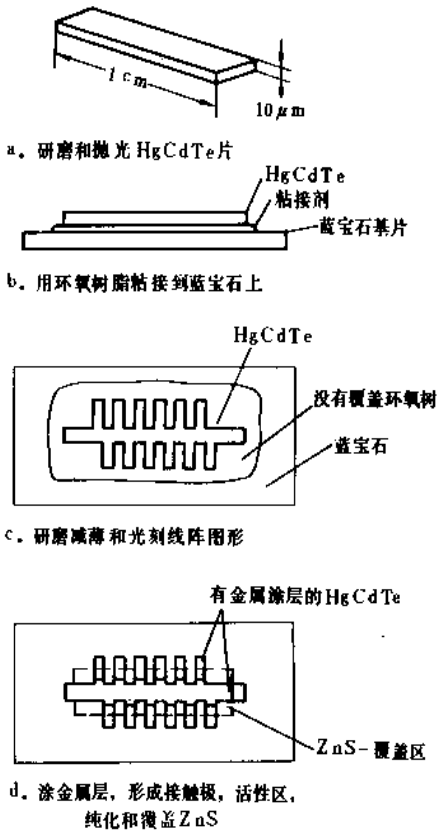


图35　HgCdTe光电导阵列的制备步骤

形（图35c）。再制作金属接触涂层，但空出正方形HgCdTe检测面阵列，再在这些阵列面上蒸积ZnS纯化保护层（图35d）。此光电导阵列的部分斜视结构见图36。HgCdTe单元每边长度为50μm。最后用细导线将各单元的金属接触电极与插座的引线电极连接，完成线阵器件。

线阵单元的每边长度也有更小的，如12μm，但制作难度更大。这是因为多元器件有一个串光问题。每一单

元的尺寸一般不小于 25×50μm²，它们是用光刻或离子刻蚀方法制成的。连线是用真空蒸发或用光刻方法制成的。金属电极连线的反射往往是造成串光的重要原因。例如它可以由下列四种方式造成串光：① 辐射透过窗，经

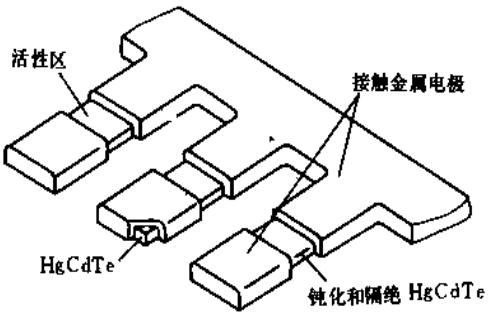


图 36 光电导阵列部分斜视图

电极和窗的反射到达检测面；② 辐射透过窗和检测器从基底反射回检测器；③ 辐射透过窗和检测器间的空隙从基底反射回检测器；④ 辐射透过窗从检测器反射到窗，再从窗反射到另一检测器。器件表面镀膜不仅可起稳定作用，还可将反射从一般的 36%降到 10%左右，从而降低一部分串光。另外还可以采取一些措施来防止串光。

HgCdTe 红外检测器要在低温下使用，例如用液氮冷却，因此必须要有致冷系统。

4.5.2. 红外热像仪的应用

红外热像仪包括红外检测器线阵、致冷系统、可控转速的多面旋转反射镜、电子线路、显示设备等，价格昂贵。它主要用于军事、红外遥感、医疗诊断和红外科学研究等领域。它的温度分辨率可达 0.1℃，常用仪器分辨率为 0.2～0.3℃。可以用电子计算机将观察对象的不同温度分布用假彩色表示出来。

对于 3～5μm 波段，InSb 检测器最为成熟，常被采用。应用 Hg、Be 离子注入而制成的 InSb 光电导器件，它的检测灵敏度 D^* (77K) 约为 $7.1\times10^{11}cm\cdot Hz^{1/2}\cdot W^{-1}$ (300K 背景，20°视场)。对于 8～14μm 波段，能隙可调的三元素合金材料最受重视，其中以 HgCdTe 和 PbSnTe 两种材料研究得较为充分。例如，不同组分的 HgCdTe 材料，由于晶格常数变化小，能制成晶格匹配的异质结构器件。有报道已制成 0.4～12.6μm 波长内分成十三个不同波长范围的通道，此种由 HgCdTe 制成的器件已用于遥感系统，效果甚好。HgCdTe 器件在高速光外差检测方面也显示出极大的优越性。用平面扩散工艺制成 10.6μm 响应的外差检测器，77K 工作温度和 60°视场的 NEP 约为 $6\times10^{-20}W/Hz^{1/2}$，响应速度达 4MHz。

医疗用的热像仪可用 InSb10 单元器件制成，其敏感光谱范围为 2.0～5.6μm，可用来检查人体表面癌症。因为有癌病变地方的温度略高于其周围的温度。

4.6. 数字化两维光电检测器件

像增强器、摄像管和电荷耦合器件都是两维光电检测器件，它们都输出模拟信号。如要用电子计算机处理图像信号，还须经 A-D 变换。本节介绍另一种能输入计算机的高灵敏度光电检测器件。它的特点是采用了硅位置敏感器 (Si-PSD)。所谓高灵敏度，就是指它可用来计数入射光子数，但其计数率受硅位置敏感器所限制。当光电子数超过 10^5 个/s 时，它就难以正确计数。

光子计数成像系统应具备三个重要特性：① 具有检测单个光子的能力；② 有两维分辨率；③ 实时成像和像信号分析处理能力。因此，光子计数成像检测系统应包含光子计数成像部分、位置分析器和图像处理机。图 37 为日本滨松公司发表的例子[43,44]，其成像部分由光电阴极、倒像电子光学系统、三级微通道极 (MCP) 和硅位置敏感器件组成。光电阴极由所需的光谱响应范围确定。光电子轰击位置由位置敏感器，四个电极收集电信号的大小确定。

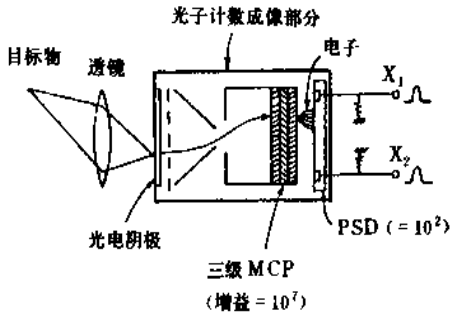


图 37 光子计数成像系统示意图

(1) 光子计数成像部分 将目标物用透镜成像于光电阴极。在微弱光的条件下，到达阴极的光子数目较少，但可按量子效率被转换成光电子。光电子经聚焦成像并轰击微通道板的输入端。经三级微通道板后，可获得增益 10^7 倍。从微通道板输出的电子经加速后轰击硅位置敏感器件，它的增益为 10^2 倍左右，即每个光电子在硅敏感器件中可产生 10^9 个电子。

(2) 硅位置敏感器件 硅位置敏感器件 (Si-PSD) 的结构如图 38 所示。它采用高纯硅基片，正面用离子注入法制成正方形的 p 型电阻层，此层厚约 300nm，电阻分布均匀，再在四边蒸积四条集电电极 (1、2、3、4)，组成 X、Y 两对电极。此敏感面为 27×27mm²，与 MCP 的面积匹配。硅基片的背面制成 N^+ 层导电电极 5。此位置敏感器的等效电路如图 38b 所示，它由功率源 P、理想二极管 D、结电容 C_j 和分路电阻 R_{sh} 组成。工作时，二极管 D 加反向偏压。当 R_{sh} 较小、反向偏压较大时，脉冲响应

时间变短；反之，R_m较大，空间分辨率增加。轰击位置由 1、2、3、4 四个电极所接收的电信号确定。为了使分辨率和响应时间都较好，R_m应为 5kΩ 左右，反相偏压应为 15V 左右。图 39 示出硅位置敏感器的电子倍增增益特性的实验结果。如假定入射电子每消耗 3.6eV 可以激发产生一对电子-空穴对，那么理论倍增增益曲线如图 39 上的虚线所示，它比实验结果要好些。

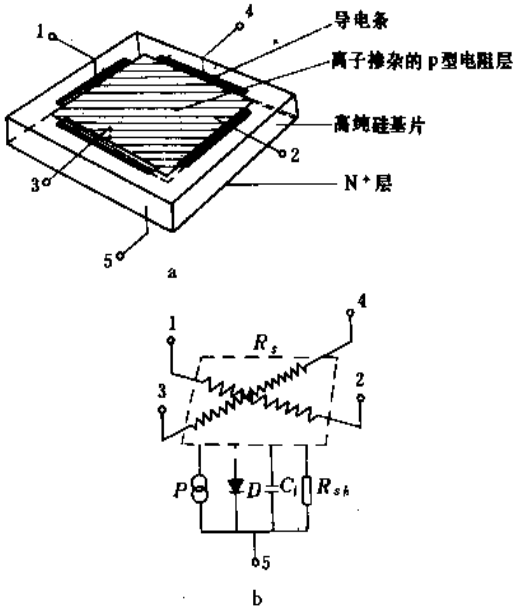


图 38

a. 硅位置敏感器件的示意图　b. a. 的等效电路

1～4—输出电极；5—公共电极；R_s—表面电阻；P—功率源；D—理想二极管；C_j—结电容；R_{sh}—分路电阻

(3) 位置分析器电路　位置分析器电路的方块图见图 40。位置敏感器上每个电极 (1、2、3 或 4) 的输出信号与电子群入射中心到该电极之间的电阻成反比。此电阻与入射中心点到该电极的最短距离基本上成正比，这是因为位置敏感器上的面电阻是均匀的。轰击的电子群是由一个光电子经微通道板倍增后形成的，它在空间上分布变宽。从位置敏感器输出的四个信号都要经过积分，以获得相应的电荷量，由这些量可以计算出入射中心位置。

设置窗口电路的作用是要限制两对电极输出总信号脉冲高度的范围，它由鉴别器设置的脉冲高度上限和下限确定。由微通道板产生的噪声会产生小高度脉冲，它们在下限以下，因而被消除。如果有两个或更多光子在成像部分的响应时间内 (约 6μs) 到达，则位置敏感器的信号会堆积，造成位置分析错误，这种信号高度超过上限，会被鉴别器自动消除。

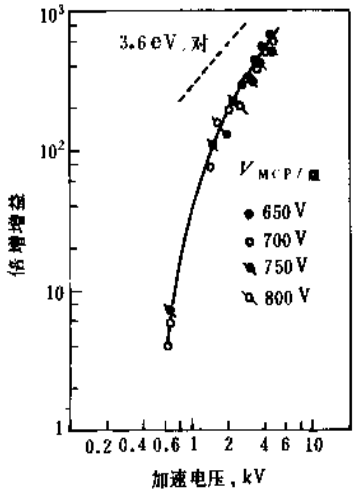


图 39　硅位置敏感器件中电子倍增增益

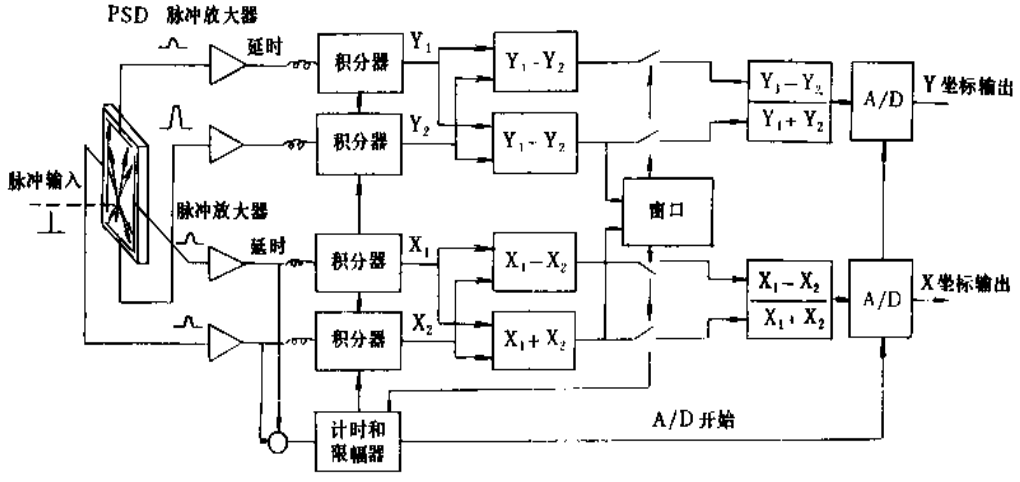


图 40　位置分析器方块图

(4) 图像显示部分 从位置分析器经A/D变换后输出的信号送入图像处理器，它的帧记忆容量为512×512×16二进制数位，它具有随机输入和视频读出能力。这样，实时光子计数及其两维图像可在终端显示屏上显示。显示图像的分辨率与积累时间有关。时间短，光子总数少，图像分辨率差；积累时间长，图像分辨率高。当光子总计数达到10^7个时，图像分辨率可达到400行电视线。积累时间与每秒钟到达光电阴极的光子数有关。

这种两维光电检测器件已用于天文台作星空观察研究。它也被用作光子的波动和粒子两重性的实验研究和极微弱光源下的成像过程研究及观察记录。

光电检测器还有一些重要应用，例如用于高速光脉冲检测和诊断，这对光计算机和光通信的发展会起重要作用。

参考文献

[1] 美国无线电公司编，史斯伍项译校，《电光学手册》，国际工业出版社，北京，1978年。

[2] "Kirk-Othmer", 1st ed., vol. 10, pp. 500～518, 1947～1960.

[3] 同2, pp. 519～542; pp. 396～443, Radio Corporation of America.

[4] Forest M. Mims, Ⅲ 著，柯学译，《新兴的光电子学》，科学普及出版社，北京，1982年。

[5] A. H. Sommer 著，侯洵译，《光电发射材料》，科学出版社，北京，1979年。

[6] 蒋先进等编著，《微光电视》，国防工业出版社，北京，1984年。

[7] Koller, L. R., *Phys. Rev.*, **36**, 1639(1930).

[8] Campbell, N. R., *Phil. Mag.*, **12**, 173(1931).

[9] 吴全德，《第一次全国电真空器件专业学术会议论文选集》，371页，1964年。

[10] 吴全德，物理学报，**28**, 608(1979)。

[11] Görlich, P. Z. *Physik*, **101**, 335(1936).

[12] US2285062(1939), Sommer, A. H..

[13] Sommer, A. H., *TRE Trans, Nucl. Sci.*, **3**, 8(1956).

[14] Scheer, J. J., Laar, J. van, *Solid-State Commun.*, **3**, 189 (1965).

[15] Spicer, W. E., *Phys. Rev.*, **112**, 114(1958).

[16] Антонова, А. Н., *ЖТФ*, **11**, (10), 26(1985).

[17] Gregory, P. E. et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 1483(1978).

[18] Gex, F. et al., *SPIE*, **491**, 276(1984).

[19] 吴全德，物理学报，**28**, 553(1979)。

[20] Bates, C. W., Jr. et al., *J. Opt. Soc. Am.*, **A2**(11), 1848 (1985).

[21] Wu, Quan-De, *Vacuum*, **41**(4～6), 1141(1990).

[22] Andr'e, J. P., *J. Crystal Growth*, **55**, 235(1981).

[23] Antypas, G. A. et al., *J. Appl. Phys.*, **26**, 371(1975).

[24] Antypas, G. A. et al., *J. Appl. Phys.*, **49**, 4301(1978).

[25] Escher, J. S. et al., *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-27**, 1244(1980).

[26] Escher J. S. et al., *IEEE Trans. Electron Devices*, EDL-**2**, 123 (1981).

[27] Gregory, P. E. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 639(1980).

[28] Sequin, C. H., Tompsett, M. F., "Charge Transfer Devices", Academic Press, New York, 1975.

[29] Hannay, N. B., "Semiconductors", Reinhold, New York, 1959.

[30] Bube, R. H., "Photoconductivity of Solids", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.

[31] Kruse, P. W., McGlauchlin, L. D. McQuistan, R. B., "Elements of Infrared Technology", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.

[32] Volfe, W. L., Zissis, G. J. (eds), "The Infrared Handbook, Environmental Research Institute of Michigan", Ann Arbor, Mich., 1973.

[33] Hilsum, C. Rose-Innes, A. C., "Semiconducting Ⅲ - Ⅴ Compounds", Pergamon Press, New York, 1961.

[34] Dressner, J., Shallcross, F. V., *J. Appl. Phys.*, **34**, 2390 (1963).

[35] Lind, E. L., Dickey, D. H., Hill, E. R., "Harshaw Chem. Co. Tech. Rept.", AFAL-TR-65-3, New York, 1965.

[36] Thomsen, S. M., Bube, R. H., *Rev. Sci. Instr.*, **26**, 664 (1955).

[37] Briggs, G. S., Kramer, W. M., *RCA Eng.*, **5**(4), 83(1960).

[38] Modcalf, W. E., Fahrig, R. H., *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 719(1958).

[39] Heinz, D. M., Banks, E., *J. Chem. Phys.*, **24**, 391(1956).

[40] Wang, C. C., Shin, S. H., Chu, M., Lanir, M., Vanderwyck, A. H. B., *J. Electrochem. Soc.*, **127**(1), 175(1980).

[41] Vanir, P. E., *J. Electron. Mater.*, **9**(1), 153(1980).

[42] Putley, E. H., "Lead Sulphide, Selenide and Telluride", in Hogarth, C. A. (eds). "Materials Used in Semiconductor Devices", Interscience Publishers, A Division of John Wiley & Sons., Inc., New York, 1965.

[43] Tsuchiya, Y., Inuzuka, E., Kurono, T., Hosoda, M., *Advances in Electronics and Electron Phys.*, **64A**, 21(1985).

[44] Kinoshita, M., Kinoshita, K., Yamamoto, K., Suzuki, Y., *Advances in Electronics and Electron Phys.*, **64B**, 323(1985).

[45] S. L. 夏皮罗主编，朱世清、陈倜嗥、王清正、树立译，《超短光脉冲-皮秒技术及应用》，科学出版社，北京，1987年。

[46] Frerichs, R., *Phys. Rev.*, **72**, 594(1947).

[47] Bowers, J. E., Schmit, J. L., Speerschneider, C. J., Maciolek, R. B., *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-27, 24(1980).

[48] Harmon, J, C,. *J. Electron. Mater.*, **1**, 230(1972).

[49] Bartlett, B. E., Capper, P., Harris, J. E., Quelch, M. J. T., *J. Cryst. Growth*, **47**, 341(1979).

[50] Bratt, P. R., "Impurity Germanium and Silicon Infrared

Detectors", in Willardson, R. K. , Beer, A. C. (eds), "Semiconductors and Semimetals", vol. 12, Academic Press, New York, 1977.

[51] Kinch, M. A. , Buss, D. D. , in Carter, D. W. , Bate, R. T. (eds), "Physics of Semimetals and Narrow Gap Semiconductors", p. 273, Pergamon Press, Oxford, 1971.

[52] Wu, C. S. , Wen, C. P. , Sato, R. N. , Hu, M. , Tu, C. W. , Zhang, J. Flesner, L. D. , Pham, L. , Nager, P. S. , *IEEE Trans. Electron Devices*, ED 39, 239(1992).

guanghuaxue jishu

光化学技术　Photochemical Technology

宋心琦　清华大学化学系

1. **光化学基本原理**…… 235
1.1. 光化学基本定律…… 235
1.2. 分子的电子激发态…… 236
1.3. 量子产率…… 237
1.4. 激发态的弛豫过程…… 237
1.5. 化学发光…… 238
1.6. 猝灭与敏化…… 238
2. **光化学反应设备和技术**…… 239
2.1. 光源…… 239
2.1.1. 汞弧灯…… 239
2.1.2. 氙灯…… 240
2.1.3. 日光…… 241
2.2. 反应器…… 241
2.3. 设计与放大…… 242
2.4. 经济核算…… 243
3. **应用**…… 243
3.1. 自由基反应-光氯化反应 …… 243
3.2. 光氯磺化反应和光磺化氧化反应…… 243
3.3. 光亚硝化反应…… 244
3.4. 精细化学产品…… 244
3.5. 激光化学…… 245
3.6. 光成像技术…… 245
3.7. 光致变色体系…… 245
3.8. 光聚合反应和光聚合成像…… 246
3.9. 光学增白剂…… 246
参考文献…… 247

化学体系处于基态时一般不能自发地进行反应，通常用加热的办法来提高反应物分子的动能(包括转动、振动和平动）使之活化，可以引发化学反应。这类反应被称为热反应，广泛见于化学工业中。如果通过电磁辐射向体系注入能量，使反应物的分子吸收能量后由基态提升到电子激发态，并因此诱发其化学反应，则因分子所处的反应位能面和热反应时不同，反应的途径和产物也将与热反应有所不同。若所用的电磁辐射的频谱范围在100～1000nm之间，亦即处于紫外至近红外波段之间时，所引发的化学反应称为光化学反应。短于紫外光的电磁辐射如X或γ-射线所引起的光电离和有关化学过程则属于辐射化学的范畴。用高强度的红外激光也可以引发化学反应，但这类反应的诱发必须包含有多光子过程，故尔归属于红外激光化学[1]的范畴。

处于电子激发态的分子，发生化学反应时的活性物种可以是分子断裂后生成的中性小分子或自由基，也可以是通过分子间或分子内的电荷转移后形成的活性中间体，还可以是分子几何构型有所改变的活性中间体等。

光化学反应中分子的始态是分子的电子激发态，热化学反应的始态则是体系中分子能量按Maxwell-Boltzman分布时的一种状态，因此光化学反应有可能实现较高的选择性。有些由于结构因素（如空间阻碍、价键饱和或分子内张力等）在基态时无法用热反应得到的产物，改用光化学技术后往往可以奏效。此外，由于光化学反应的推动力来自所吸收的光子的能量，所以光化学反应可以在很低的温度下进行。由于在工业生产中必须考虑多方面的要求，所以工业光化学反应温度一般在0～125℃之间，避免采用过低的温度[2]。

1. 光化学基本原理

1.1. 光化学基本定律

19世纪初，Grotthuss等总结了当时光化学的工作后提出："只有被分子吸收的光，才能有效的引起该分子发生光化学反应"[3]。后来被称作光化学第一定律。根据这条定律，在设计光化学反应系统时，不仅应使光源的光谱能量分布和反应物分子的吸收光谱相匹配，对于光（束）所经过的器壁（或窗口）、反应体系中的溶剂和反

应物以外的物质（包括产物）的吸收光谱都必须有所了解并进行合理的选择，否则光子的利用效率和工艺的能否实现均将难以保证。

一般光源（除激光外）强度都不很高，光子与反应物分子间的相互作用大多是单光子过程。所以在光化学技术中，选择的照射光的波长应当是光子的能量等于或略高于受激分子的第一电子激发态与基态间的能量差。光子的能量和光的频率或波长间的对应关系可由 Planck 方程求得，即

$$E=h\nu=\frac{hc}{\lambda}$$

式中 E——光子的能量；

λ——光的波长，nm；

ν——光的频率，s^{-1}；

h——普朗克常数，$6.6256\times10^{-34}J\cdot s$；

c——为光速，$2.9979\times10^{10}cm\cdot s^{-1}$。

当用 Einstein 作为光量子的实用单位，即 1Einstein=1mol 光量子时，上式可改写成：

$$E\ (kJ/Einstein)=1.1962\times10^{5}/\lambda\ (nm)$$

表 1 列出了可见光波段的波长范围与能量间的关系。

表 1 光的波长与能量①[2]

波长，nm	能量，kJ/Einstein	可见光波段
1×10^{4}	12.0	远红外
1×10^{3}	119.7	近红外
700	170.7	可见：红
620	192.9	橙
580	206.3	黄
530	225.3	绿
470	254.4	蓝
420	284.9	紫
350	341.8	紫
300	398.7	近紫外

① 光子的能量还可以用 eV 和 cm^{-1}来表示，$1eV=1.6021\times10^{-12}erg=8065.7cm^{-1}$。

光化学技术中所用的光的波长通常小于 420nm，大约与电子激发能≤334kJ·mol^{-1}的反应体系相匹配。短于 150nm 的光可使分子产生光致电离。

不同物质对同一波长的光的吸收能力并不相同，根据 Lambert-Beer 定律[4]

$$I=I_0\cdot10^{-\varepsilon cl}$$

式中 I_0——入射单色光的强度；

c——吸光组分的浓度，mol·dm^{-3}；

l——光通过吸光体系的光程长度，cm；

I——透射光的强度；

ε——为与吸光组分的性质及波长有关的常数，称为摩尔消光系数，$dm^{3}\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$。

当体系中有 n 种组分对同一单色光均有吸收时，上式可改写成：

$$I=I_0\cdot10^{-\sum_{i=1}^{n}\varepsilon_i c_i l}$$

1908～1912 年 Stark 和 1912～1913 年 Einstein 的工作形成了光化学第二定律。他们把量子概念引入光化学，提出如下的量子活化原则："分子对光的吸收是一种单量子（光子）过程，所有原初过程的量子产率之和应等于 1"。此即光化学第二定律。光化学第二定律的确立实际上应以激发态的短寿命和光源的低强度为前提。即在一般光源辐照下，体系中的激发态分子在单位时间内的浓度通常很低，大约为 10^{13}～10^{15}分子·$cm^{-3}\cdot s^{-1}$的量级，吸收第 2 个光子的几率极小，因而满足光化学第二定律所强调的量子活化原则。但当光强达到 10^{18}光量子·$cm^{-3}\cdot s^{-1}$的量级时，如在强光闪光光解技术和某些激光化学反应中，激发态分子有可能在衰变前再吸收第 2 个光子乃至多个光子而进一步激发到高激发态，亦即可发生双光子或多光子过程。这时光化学第二定律的表述应随之作相应的修正。如果分子吸收第 1 个光子的过程和吸收第 2 个光子的过程可以严格的分开时，光化学第二定律对于前者的所有与能量弛豫有关的原初过程（把再激发也考虑成一种"原初过程"）仍然有效。

1.2. 分子的电子激发态[4,5]

基态分子在吸收光量子后，通过电子的激发可达到能量较高的状态，即分子的电子激发态。按照激发态相对于基态的能量差别，由小至大依次称为第一（电子）激发态、第二（电子）激发态……等等。激发态的寿命随着上述顺序呈指数关系下降，而化学反应速率又和各激发态的浓度直接相关。所以光化学反应的产物实际上由分子的第一激发态的化学反应所决定。

分子中电子的自旋方向如果恰好正负各半，这种状态在光谱学上称为单线态，在分子式左上角用上标 1 表示，如^{1}A。或记作 S (Singlet)，基态时在分子式右下角标以 0，如$^{1}A_0$或S_0。第一激发态记作$^{1}A_1$或S_1，依此类推。若分子中除去配对的电子（自旋方向相反）外，还有两个电子的自旋方向彼此平行时，这种状态称为三线态，用^{3}A或 T (Triplet) 表示，同样用T_1、T_2等来表示第一激发三线态、第二激发三线态等。一般分子的基态大多数是单线态即S_0态。单线态的低激发态寿命很短，大约在10^{-9}～$10^{-8}s$的量级。三线态的低激发态寿命较长，可以达到10^{-3}～$10^{0}s$的量级，为化学反应的进行提供了较单线激发态时更为有利的条件。所以有机化合物的光化

学反应大都是三线态时的光化学反应。

在光化学反应体系中，分子受到辐照后，价电子轨道中的电子将优先受到激发。如果电子是从成键的 π 轨道中激发到反键的 π* 轨道中去的，这个过程记作 π*←π 或 (π, π*)；若电子是由非键的 n 轨道激发到反键的 π* 轨道中去的，则记作 π*←n 或 (n, π*)，依此类推。分子中电子在能量和对称性不同的轨道间的跃迁，不仅会引起分子内电荷密度分布的改变，还会引起分子几何构型的改变。因而激发态分子的酸性、极性、反应活性乃至"颜色"都可能与基态时有明显的不同。由于在化学反应时激发态分子所处的位能面与基态分子不同，所以反应机理、产物的种类及组成分布等也往往与基态时不同。

1.3. 量子产率

量子产率也叫量子产额或量子效率，是光化学中重要的基本量。对于某种特定的过程或产物而言，它不仅表明了反应体系对光量子的利用效率，而且可以用来表征分子在吸收光子后随之发生的多种平行的原初光化学过程和光物理过程间速率的比率，量子产率的定义如下。

设有光化学反应 A+$h\nu$→B，将生成 B 的原初过程的量子产率记作 ϕ_B，其定义为：

$$\phi_B=\frac{d[B]/dt}{I_a}$$

$$=\frac{\text{单位时间生成物 B（分子、离子或自由基）的数目}}{\text{单位时间体系吸收光子的数目}}$$

如果和上述反应过程并行的还有其它光物理过程（如激发态耗散能量的多种弛豫过程）和其它原初光化学过程，并将诸过程的量子产率之和记作 $\Sigma\phi_i$，则根据光化学第二定律，应有

$$\Phi=\phi_B+\Sigma\phi_i=1$$

的关系。

测定量子产率的方法有绝对测定法和相对测定法[4,6]。后者指与绝对量子产率为已知的体系相比较而进行测定的方法。所以绝对测定法是测定量子产率诸方法的基础。

绝对测定法要求建立起量子产率和波长、温度、光强以及有关物种（如水溶液中的氢离子等）间的函数关系，是一项非常细致的工作。现在用作绝对测定法的体系有气体体系（如一氧化二氮、二氧化碳、溴化氢、丙酮等）、液相体系（如草酸铁（Ⅲ）钾溶液、草酸铀酰溶液、二苯酮-二苯甲醇、2-己酮、偶氮苯、苯甲酸等）和固相体系（如硝基苯甲醛、二苯酮-二苯甲醇等）。用这些体系进行量子产率测定时的装置称为化学露光计[6]。

如果只从光化学反应的终产物来计算量子产率，有时 Φ 不一定等于 1。例如对于光引发的链式反应来说（如碳氢化合物的光氯化反应），"量子产率"可以高达数千，但这和以光化学第二定律为基础的、有严格定义的量子产率已经不是一回事了。通常把前者称为表观量子产率或实际量子产率以示区别，可记作 Φ'。它对于光化学技术尤其是反应器设计和经济核算却是一个重要的基本参量。

严格定义的量子产率 ϕ，对于工业光化学不很实用，由于工业上所用光源不仅频谱较宽，而且各个波长的输出功率并不相同。同时工业生产的终极目标在于降低成本和提高产品的收率。所以在光化学技术中常用的是所谓的合成量子产率[2]，可记作 Φ'，定义为：

$$\Phi'=\frac{\text{产物摩尔数}/\ (\text{kW}\cdot\text{h})}{\text{Einstein 数}/\ (\text{kW}\cdot\text{h})}$$

即采用浸入式反应器时，光源向体系中输出 1kW·h 的光能时所得到的产物摩尔数与光子的 Einstein 数之比。

1.4. 激发态的弛豫过程

处于激发态的分子，通过辐射（发光）或非辐射（除发光以外的能量耗散过程）途径回到基态的过程，称为激发态的弛豫（或失活）过程。也可以把激发态的弛豫过程简单地看成是分子的激发过程的逆过程。但所谓弛豫过程通常只包括与激发态能量耗散有关的一切光物理过程，并不包括激发态的光化学过程。Jablonski 态图解（图 1）以简化的分子能级图为基础，比较清晰地表明了分子吸收光子后的激发过程，以及分子从激发态通过辐射或非辐射弛豫过程把能量耗散掉最终回到基态的几种主要途径[4]。

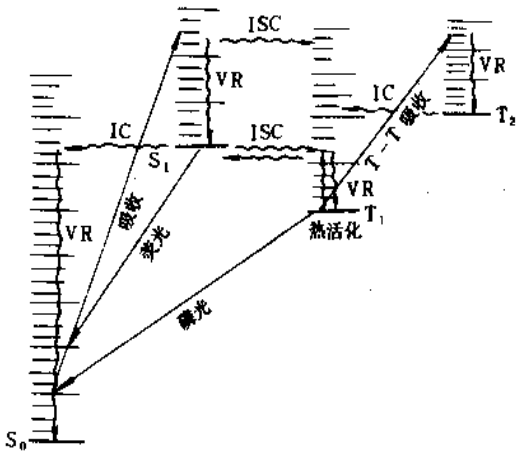


图 1　Jablonski 态图解

VR—振动弛豫；IC—内部转变；ISC—系间窜跃

图 1 中横线代表分子中的能级（振动），横线的高低代表能级能量的高低。横向无意义，只是为了看起来方便将 S_0、S_1、T_1 和 T_2 分成四行而已。直线代表光的吸收

或发射过程，波纹线代表无辐射跃迁过程。

Jablonski 态图解中未包括激发态分子可能发生的光化学过程及因与其它分子发生碰撞传能而导致的激发态失活过程（如猝灭），也未包括激发态分子与同种分子的基态形成激基缔合物或与异种分子的基态形成激基络合物的过程。猝灭和形成激基缔合物或激基络合物的过程都是双分子过程。

如图1所示，处于高激发单线态的分子可以通过内部转变（Internal Conversion，简称IC）弛豫到低电子激发态直至第一电子激发单线态（高于第一电子激发态时，激发态的寿命很短，$\leqslant 10^{-14}\sim 10^{-11}$s）。从第一电子激发态，分子可以通过内部转变回到基态（这个过程的速率常数大约在$10^5\sim 10^7 s^{-1}$的量级），将激发能转变为热能传递给周围的介质；或通过系间窜跃（Intersystem Crossing，简称ISC）跃迁到能量与之相近的T_2态（这个过程的速率常数大约在$10^8 s^{-1}$的量级），然后再通过三线态的内部转变（IC）弛豫到第一激发三线态T_1，再通过系间窜跃（ISC）回到基态S_0。上述这些过程都属于非辐射弛豫过程，激发能分步转变为热能。如果处于激发态的分子通过辐射弛豫过程在返回基态时将部分激发能转变为光释放出来，因始态与终态的多重度的不同情况有两种可能。若多重度不变，即$S_1\rightarrow S_0$（$T_1\rightarrow T_0$）时，跃迁速率常数较大（大约在$10^7\sim 10^9 s^{-1}$的量级），所发的光称为荧光。若多重度改变，如$T_1\rightarrow S_0$时，跃迁速率常数较小（大约在$10^0\sim 10^3 s^{-1}$的量级），所发的光称为磷光。显然磷光的发光寿命较荧光为长但强度则弱于荧光。

荧光和磷光是激发态分子的两种辐射弛豫过程，经分光后得到的发射光谱分别称作荧光光谱和磷光光谱[7]。一种物质的吸收光谱和它的荧光光谱常常相似，只是后者相对于前者有一个较大的红移（即移向吸收光谱右方的长波方向）且二者近似于镜象对称。同一物质的磷光光谱则相对于其荧光光谱再有所红移。它们之间的这种关系，从Jablonski态图解可以得到很好的说明。

由激发单线态发生的反应，可能是具有高度选择性的协同反应，也可能是有双自由基或电子转移中间体参与的反应。由激发三线态发生的反应通常不具有协同性，且中间体多为离子或双自由基的形式。

1.5. 化学发光[8]

如果分子激发时的能量不是来自对光量子的吸收，而是来自体系中化学反应释放出来的化学能，同时这种分子的激发态的辐射弛豫过程的量子产率比较高时，可以观察到化学发光现象。小至萤火虫和许多海生动物的发光，大至可用作激光武器的大功率化学激光都属于化学发光的范畴。

要实现化学发光，通常应满足两个条件：即反应体系本身提供的化学能可使分子激发到电子激发态，和受激分子可以通过本身的辐射弛豫或通过能量传递使体系中另一种分子受到激发后再发光。所发射的光的波长最好处在可见光的频区之内。由于化学发光反应具有较高的专一性，且微弱光信号的检测技术已比较成熟，所以化学发光分析已成为一种重要的化学分析方法。

化学发光体系的效率（ϕ_{cL}）与电子激发态的生成率（ϕ_{ex}）和发光体的发光效率（ϕ_L）有关。ϕ_{cL}、ϕ_{ex}和ϕ_L的定义如下：

$$\phi_{cL}=\frac{\text{发射的光子数}}{\text{反应的分子数}}$$

$$\phi_{ex}=\frac{\text{生成的激发态分子数}}{\text{反应的分子数}}$$

$$\phi_L=\frac{\text{发射的光子数}}{\text{生成的激发态分子数}}$$

显然 $\phi_{cL}=\phi_{ex}\cdot\phi_L$

化学发光强度（I_{cL}）则取决于化学发光效率和单位时间内反应的分子数（dn/dt），即

$$I_{cL}=\phi_{cL}\cdot\frac{dn}{dt}$$

以草酸酯和过氧化氢为主要成分的化学发光体系具有较高的化学发光效率，已被开发作为紧急照明、信号标志和制造喜庆气氛之用的化学发光光源。美国Cyanamid公司的专利产品如商品名为Cyalume的光棒[9]和其它制品已占有广阔市场。其它化学发光体系如鲁米诺、洛粉碱（2,4,5-三苯基咪唑）、光泽精等在发光分析法中都已获得广泛的应用[8]（见化学发光）。

1.6. 猝灭与敏化

处于电子激发态的分子将能量传递给其它分子时，如果足够使能量受体分子从基态变为激发态时，则可能实现激发态的转移，如：

$$A+h\nu\rightarrow A^*$$

$$A^*+B\rightarrow A+B^*+\Delta E$$

A和B代表吸收光能的分子和接受A传递的激发能的分子。右上标的*号表示分子的激发态。ΔE为E（A*-A）和E（S*-S）间的差值，一般$\Delta E\geqslant 0$。A*通过向B传能而回到基态的过程，对A*而言称为猝灭。通过A吸收光子后的传能使B激光的过程，对B而言称为敏化。猝灭是一种双分子过程，其速率与猝灭剂B的浓度有关。猝灭剂的存在可使激发态分子的辐射过程和光化学反应的量子产率下降，但可以利用这种过程来减缓或防止A的光化学损坏，如防止或减缓聚合物的光氧化、光老化（另见光稳定剂）等。敏化作用可用于解决B对频率为ν的光的吸收率不高的问题。也可以用来改变体系的发射光谱的位置或传能机制，实现对入射光的非线性调制。照相用银盐乳剂中的增感染料组合实际上是一种用以改善卤化银感光性能的敏化剂，但在照相材料工业中常称之

为增感剂（见敏感材料）。

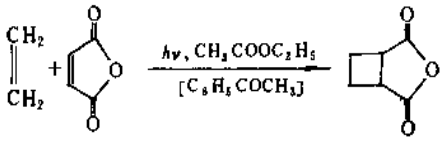
在光化学合成工艺中，为了提高反应的产率，常往体系中加入三线态敏化剂以提高反应物转变为三线态的效率，其过程大致如下：

$$P(S_0)+h\nu \longrightarrow P^*(S_1) \xrightarrow{ISC} P^*(T_1)$$
$$P^*(T_1)+A(S_0) \longrightarrow P(S_0)+A^*(T_1)$$
$$A^*(T_1) \longrightarrow B$$

此处 P 代表三线态敏化剂，A 代表光化学反应物，B 代表反应产物。

理想的三线态敏化剂，除要求 ϕ_{isc} 较高外，还要求在所用光源的发射频区内有较高摩尔消光系数和本身对光的化学稳定性。从敏化剂在光化学技术中的作用来看，可以看成是一种均相催化剂，应当尽量提高其浓度以提高对入射光的利用率和传能效率。常用的三线态敏化剂大多数为酮类，如二苯甲酮常用于凝聚相光化学反应体系，联乙酰多用于气相光化学反应体系。蒸汽压较高的金属单质如汞、镉、锌、铊、铟、钙、钠和镓的蒸汽也常用作某些气相光化学反应的敏化剂。

例如马来酸酐和乙烯间的 Diels-Alder 加成反应，就可以用苯乙酮为光敏化剂而实现[10]。



光敏化剂广泛应用于照相乳剂配制、光固化、光刻等技术中。光敏化剂的合理选择和使用对于光化学技术、太阳能的利用和转化技术都起着关键的作用。

2. 光化学反应设备和技术

2.1. 光　源

光化学反应体系的理想光源是反应物能产生最大吸收的高强度单色光（如激光），因为反应的原初激发过程以及反应产物的产率大都和入射光的波长及输出功率有关。可是除激光以外，大多数光源都是多色性的。为了防止次级过程或副反应的发生，往往要设法从光源的发射频谱中分出一个波长范围相对较窄的谱带作为照射光之用。常用的分光装置有光栅和棱镜；也可以用单一的组合的滤光片或滤光溶液来达到分光的目的。以薄膜的干涉作用为基础的干涉滤光器，因可按照透射特性加以组合，常为光化学工艺所采用。

作为工业上实用的光源必须具备以下的特点：在所用频区内输出功率较高（光强度高），使用寿命较长，输出稳定，便于操作，尺寸合适，所需辅助设备较少。目前所有的光源中，仍以汞弧灯最为合用。

2.1.1. 汞弧灯

在充有某种气体或蒸气的放电管中，当两电极间有电流通过时，可产生不同波长的光。光的频率分布和功率分布与气体的种类、压强、工作电流密度及弧光灯管的直径有关。充有汞蒸气的汞弧灯，发射光频谱中的紫外部分比较丰富，且汞对玻璃及电极材料的相互作用较小，故汞弧灯在光化学技术中的应用最为普遍。

现在市场上有多种类型和输出功率不同的汞弧灯可供选用。在设计光化学反应器时，对灯的外形、电极材料、灯管材料、汞蒸气压强和电弧触发机制都应当全面地加以考虑。汞蒸气压对发射谱线的种类虽无大影响，但各条谱线的输出功率却有所不同。通过改变电弧灯管的尺寸和调制放电时的电流也可以适当调节有关谱线的输出功率。灯管同时起着光输出时的窗口或初级滤光器的作用，所以在设计时，应当根据工艺要求选用最佳的

表 2　中压及低压汞弧灯的光谱能量分布[2,6]

波长，nm	相对能量	
	低压汞弧灯 Hanovia，SC-2537	中压汞弧灯 Hanovia，673A，550W
1367.3	…	15.3
1128.7	…	12.6
1014.0	…	40.6
577～579.0	10.14	76.5
546.1	0.88	93.0
435.8	1.00	77.5
404.5～407.8	0.39	42.2
365.0～366.3	0.54	100.0
334.1	0.03	9.3
312.6～313.2	0.60	49.9
302.2～302.8	0.06	23.9
296.7	0.20	16.6
289.4	0.04	6.0
280.4	0.02	9.3
275.3	0.03	2.7
270.0	…	4.0
265.2～265.5	0.05	15.3
257.1	…	6.0
253.7	100.00	16.6
248.2	0.01	8.6
240.0	…	7.3
238.0	…	8.6
236.0	…	6.0
232.0	…	8.0
222.4	…	14.0

材质。

汞弧灯依所充汞蒸气的压强的不同分为高压、中压和低压三种。表2是标准中压及低压汞弧灯输出强度的分布情况，其中主线波长为：253.7、313.0、365.0、404.7、435.8、546.1和578.0nm共7条分立的谱线。提高灯中汞的压强和灯的工作温度，输出谱线将变宽（压力加宽和温度加宽），背景不断扩展，直至变为一个准连续的发射谱[1]。同时253.7nm处的谱线强度由于灯管内汞原子对能量的共振吸收的增强而大为减弱。

在光化学反应器体系中，比较常用的一种壁厚但管径不大的高压汞弧灯。灯管封装在一支有滤光作用的玻璃套管之中，套管同时起着电气绝缘和防止灯管破裂的作用。图2是一种较典型的工业用高压汞弧灯的结构与尺寸，其工作压力为0.2～1.1MPa（相当于2～110atm）。汞蒸气压较低时可用气冷。汞压较高时，灯管一般要用循环水冷却。

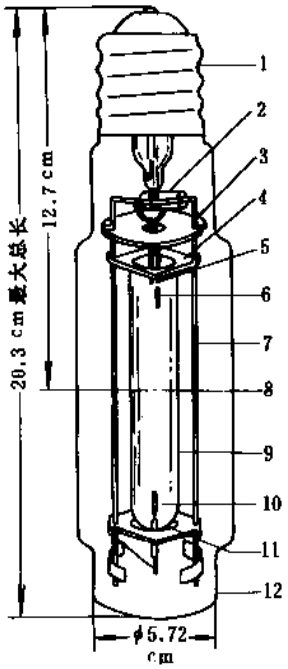


图2 典型的高压汞弧灯的结构示意图[2]

1- 灯口；2—点火负载；3—热反射片；4—灯管支架；5—点火电极；6—上主电极；7—支架；8—光源中心线；9 弧灯管；10 下主电极；11- 灯管支架；12 外套管

灯的功率大致与其总光强成比例。功率高时生产效率也较高。如有的汞弧灯的有效输出功率可高达10kW，但此时输出中的紫外部分将有所下降。有时1支20kW的汞弧灯的输出功率未必能达到2支10kW的同种弧灯的总输出功率。因此在设计光化学反应器时，原则上应当选用在所需频区内输出功率最高的汞弧灯做光源，同时还应综合考虑如弧光长度、冷却方案及成本核算等其他方面。例如，如果所用灯管在工作时要加强制空冷，则不如采取多支低功率的汞灯排成阵列的方案为佳。

把汞弧灯浸入反应体系中，因能有效地降低由于散射或反射造成的量子损失，有利于提高其量子产率。现在市场上已有可满足生产工艺要求的长弧光高功率汞弧灯供应（图3）。这种灯既可用于间歇生产工艺，也可用于连续生产工艺。



图3 光化学合成用长汞弧灯[2]

低压汞弧灯的特点是谱线中的253.7nm强度较高，工作时放热较少。灯的外形多为管状（也可以加工成任意形状）。因输出功率较低，不适合用于要求光强较高的设计。最主要的用途是杀菌作业。

无电极汞弧灯[2]是美国Fusion Systems公司（Rockwell，Maryland）开发出来的一种独特的汞蒸气灯，灯管内无电极。灯管放置在配有铝制椭球形反射器的灯座中，反射器的另一侧装有一个光屏。灯用远离灯座的一台微波发生器供给能量，使管中的汞原子受到激发而发光。这种灯的优点是寿命较长且较安全，可用空气冷却，“点火”时间比一般汞弧灯为短。改变灯中气体的组成可以改变灯的输出光谱和能量的分布。

2.1.2. 氙 灯[3]

也可以把电弧灯设计成为脉冲式的闪光灯，如照相用的氙灯就是这种光源。它在闪光光解技术、激光光泵技术和时间分辨光谱技术中都有应用。氙灯的石英灯管中，通常充有几百毫米汞柱的氙气，有两个与放电电容相连的主电极和用于触发的第三电极。当往第三电极上

施以高压时，所触发的电脉冲使氙原子发生电离然后放电起弧。一部分电能转变为从可见到紫外频区的光，其发射谱与 7000～8000K 高温下黑体辐射的连续谱相近。紫外频区部分的实际输出由石英灯管的吸收特性所决定。脉冲停留时间一般为 ms 的量级，与放电管中气体的组成、气压和放电线路设计有关。

2.1.3. 日　光[2]

在有些光化学合成反应中，也可以用日光做光源。太阳发射的光经过臭氧层的滤光后，到达地表的光的波长在远红外至 300nm 左右的范围内（见太阳能）。仲夏日北纬 41.5°处波长短于 400nm 的日照辐射能，大约是太阳总辐射能的 4%左右，相当于 7×10^{15}光量子 $\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$ 的量级。对于要求 300～400nm 光源的光化学合成反应来说，如反应的量子产率为 ϕ，每日辐照时间为 t min 时生产 1 摩尔产物所需的辐照面积可用下式计算。

$$A\ (cm^2)=\frac{1mol\times(6.023\times10^{23}分子\cdot mol^{-1})}{\phi\times7\times10^{15}光量子\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}\times t\ min\times60s\cdot min^{-1}}$$

若 $\phi=0.3$，$t=500$min 时，$A\doteq10000cm^2=1m^2$。可见若量子产率较低的光化学反应，以日光为光源对于化学工业生产来说并不一定合算。

2.2. 反应器

光化学反应器按光源的位置可分为两类：一类将配有冷却夹套的柱形灯管浸入反应溶液中；另一类则将灯放在反应溶液之外，且为了充分利用光能和减少辐射对工作场所人员的损害，常配有高效聚焦式反射器。从生产方式来看，则可分为连续式和间歇式两类。图 4 是一种比较典型的间歇式反应器，它的主体是一个配有换热夹套的反应釜，釜内装有适当数量的用氮气冷却的汞弧灯。釜中心装有搅拌器，必要时可由旁管向釜中通入稀有气体形成保护性气氛。换热夹套中通入的传热介质可供控制反应温度和除去反应热及弧灯散发的热之用。灯管的石英壁和外套管（石英或滤光玻璃制成）之间常通以冷却水或滤光溶液，也起到除去弧灯所释放的大量的热的作用。不同的玻璃的透射特性可参考表 3。在有些设计中，可将特定的发光液放入弧灯外套中以代替水或滤光溶液，除同样可起到冷却作用外，还可以起到改变输出光的波长或调制各谱带的相对强度的作用。

典型的汞弧灯在各谱带的输出功率不同，以中压汞弧灯为例，254nm 处占 80%左右，313nm 处占 23%左右，364nm 处占 17%左右，405～578nm 处占 49%左右[12]。如在灯的周围合理的配置要求波长不同的光化学反应体系，将有助于提高对光能的利用率。即使做了这种安排，所利用的光能仍将低于所耗电能的 1/3。

对于量子产率较高的反应体系，不论是气相、液相或固相反应都可以选用连续式反应器。因为光化学反应速率高，辐照时间不要求很长。

表 3　几种光学材料的透射特性[2]

材　　质	厚度，mm	截止波长，nm
标准窗玻璃	1	307
	3	314
	10	330
白色冠冕光学玻璃	1.8	309
Pyrex(Corning 774D)	1	～280
	2	297
	4	310
Pyrex(Corning 9700)	1	250
	2	267
	4	281
石英(水晶)	10	186
石英(熔清处理)	10	～172
Suprasil(Engelhard)	20	185
蒸馏水	20	185
	40	186
	80	188

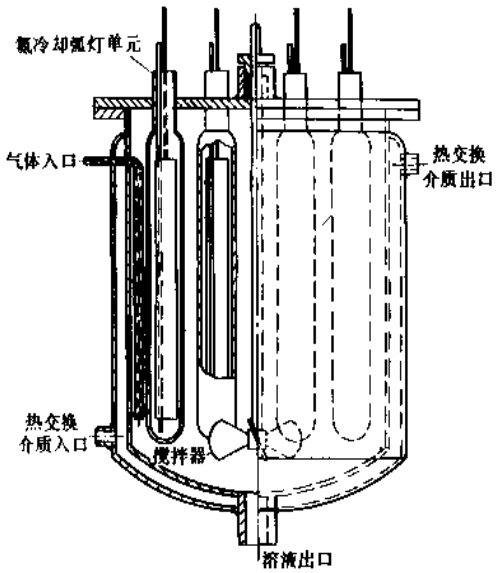


图 4　间歇式光化学反应器剖面[2]

实现环己烷的光亚硝化反应用的连续式反应器常设计成一种配有多支弧灯的锥形反应器。反应生成的比重较大的不溶性盐可自动沉入锥底，气体反应物如 HCl 和 NOCl 可以逆流方式进入反应器中。

图 5 是一种用于光氯化反应的流动式反应器的基本结构。所用光源为特制的短弧汞灯。

图 6 是一种光源放在反应混合物容器之外时的设计。为了充分利用光能，反应器常设计成椭圆柱形，内壁经过仔细的抛光，光源和反应器则分别放置在椭圆截

面的两个焦点上。若体系中有不溶性气体时，要考虑反应器的耐压性。

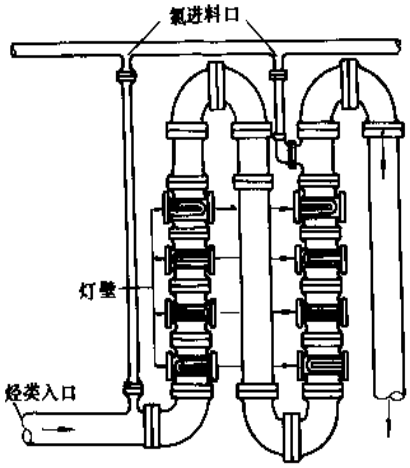


图 5 用短弧灯为光源的流动式氯化反应器[7]

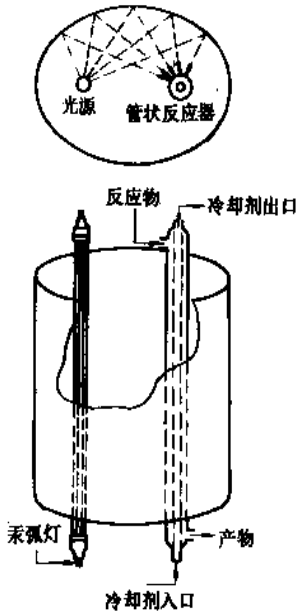


图 6 具有椭圆面的光化学反应器[2]

图 7 是可用于烃类进行光氯磺化反应的高压光化学反应器的结构示意图。

有一种光化学反应系统，所用光源是 α 射线照射适当的发光体后产生的次级光。在设计中，可将这种发光体涂覆在球形的小砾石外，这样做可大大提高光源的面积，与一般反应器相比，可大出 10^5 倍左右。用于这类设计的窄带发光体很多，应根据反应的要求加以选择（见发光材料）。

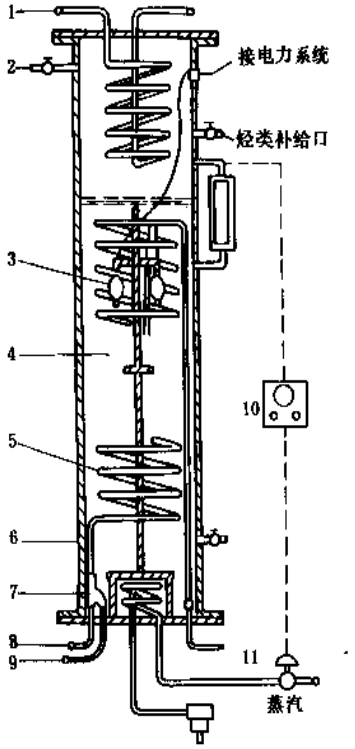


图 7 一种高压光化学反应器的剖面图[13]砾石床反应器
1—水；2—放空；3—汞弧灯；4—烃类冷却剂；5—Pyrex 盘管；6—碳钢管壁；7—Pyrex 玻璃接口；8—SO_2 与油；9—Cl_2；10—压力控制；11—去除气装置

2.3. 设计与放大

除自由基链式反应外，光化学反应器的设计还不很成熟。但有关光化学反应器的数模工作近年来开展得比较有成效，对反应器设计有一定的参考价值。

光化学反应器的设计和优化，目前仍以经验为基础。一般采用将实验室用反应器原型进行按比例放大的方法。

对于合成量子产率小于 1 的光化学反应器来说，设计时应重视以下的原则。

(1) 应选用在反应物吸收谱区内电效率最高、功率最大的光源。

(2) 因浸入式设计光的反射及散射损失最小，因而电效率一般较高。但浸入式反应器中灯将向周围介质中释放大量的热。在设计时除应选用配有冷却外套的弧灯外，还应考虑反应器的外部冷却方案。

由于在进行实际设计时，常会受到器件尺寸、安全和大型玻璃构件的结构等方面的限制，在中试研究时，最好在反应器中配上一支实际生产时用的弧灯。无论是间歇式还是连续式生产工艺方案都可以选用流动式反应

器。一旦掌握了这种配有生产用弧灯的反应器的特点，放大设计基本上就是增加灯和反应器的数量的问题而已。灯与灯之间以及灯与反应溶液之间分隔开来的方案，有利于生产的安全性和连续性。个别生产单元的故障如灯管损坏或反应器临时维修作业，不致于影响整个生产的继续进行。

2.4. 经济核算

除链式反应过程外，光化学反应产物的生产成本比热化学反应路线要贵得多。因此只有用来生产那些分子结构比较特殊或产品价值较高时，才在经济上是合算的。随着一些新型催化剂体系的发现和应用，有些传统的光化学工艺已逐步被新的催化反应工艺所取代。

光化学工艺中光源的功率消耗和每摩产物的合成量子产率之间的关系，可用下式进行估算。

$$\text{电力消耗成本/mol(产物)}=\frac{\text{电费/(kW·h)}}{\text{mol/(kW·h)}}$$

$$=\frac{\text{电费/(kW·h)}}{\phi'(\text{Einstein})/(\text{kW·h})_{\text{灯}}}$$

除此之外，光源的寿命也应考虑，优质的汞弧灯的寿命一般在3000～4000h左右，根据灯的市价和折旧率不难算出每生产1mol产物时所需的光源折旧成本。再加上反应釜、管线等设备的投资和折旧、原材料消耗、光源以外的动力消耗等项，就可以计算出用光化学工艺生产1摩尔产物时的成本。

3. 应　用

3.1. 自由基反应-光氯化反应

光氯化反应工艺的优点，首先在于反应温度远低于相应的热反应，而低温有利于抑制许多副反应的发生；其次光氯化反应多半属于链式反应，合成量子产率极高，一般在100以上。反应速率高而电能消耗低，故成本较低。

光氯化反应用的主要是汞弧灯工作时所发射的313.0nm左右的光，这种光子的能量远超过氯分子均裂成2个氯原子时所需的能量，生成的氯原子和烃类可以进行氯化或氯取代反应。例如除油剂三氯乙烷的制造[14]：

$$Cl_2CHCH_3(g)+Cl_2(g)\xrightarrow{h\nu}Cl_3CCH_3+HCl$$

多种氯代甲烷的合成：

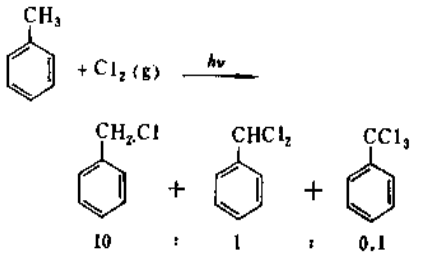
$$CH_4(g)+Cl_2(g)\xrightarrow{h\nu}CH_3Cl+CH_2Cl_2+CHCl_3+CCl_4+HCl$$

农药γ-六六六制造时的光氯化工艺是典型的光加成反应，曾得到广泛应用。

$$C_6H_6(l)+Cl_2(g)\xrightarrow{h\nu}\gamma\text{-}C_6H_6Cl_6+\text{其它异构体}$$

从$C_6H_6Cl_6$的总合成量子产率计，可达到2500左右[15]，其中有效成分γ-六六六约占总产率中的15%左右。但这种农药近年来已被废止。

甲苯进行光氯化反应时，如设法利用反应及光源所释放的热使甲苯处于回流状态，可以不必外加冷却装置。反应的产率可达90%，产物中苄氯、亚苄二氯和三氯甲基苯的比率为10∶1∶0.1左右。



苄氯转化为季铵盐后可用作杀菌剂和相转移催化剂。苄氯也是生产苄醇时的原料，由苄醇和有些酸制成的苄酯在药剂、香料和增塑剂中已获得应用。亚苄二氯可转化为苯甲醛，三氯甲基苯可制造苯甲酸及其衍生物。二甲苯的类似光氯化反应可用来生产重要的除草剂如四氯邻苯二甲酸二甲酯。

3.2. 光氯磺化反应和光磺化氧化反应

正烷烃在发生光氯磺化反应时，所取代的位置基本上是随机性的，如

$$RH+SO_2+Cl_2\xrightarrow{h\nu}RSO_2Cl+HCl$$

当转化率为30～50%时，产物中所含单取代物可达80～90%，量子产率约为2000。所得氯磺化物用氨和氯乙酸相继处理后，产物可用于纺织业，也可用作乳化剂和缓蚀剂。

与光氯磺化反应相比，在光磺化氧化反应中，氯被氧所代替，因此产物为磺酸。

$$RH+SO_2+\frac{1}{2}O_2\xrightarrow{h\nu}RSO_3H$$

实际上，由于这个反应的初级产物是过氧磺酸，比上一反应要复杂一些。如果二氧化硫和水的用量超过化学计量比，产物中还可以有等摩尔的硫酸同时生成。

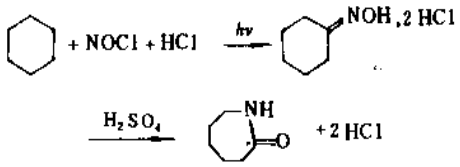
$$RH+SO_2+\frac{1}{2}O_2\xrightarrow{h\nu}RSO_2OH$$

$$RSO_2OH+H_2O+SO_2\longrightarrow RSO_3H+H_2SO_4$$

这个过程的效率大约是光氯磺化反应的120%左右。70年代在欧洲用此工艺生产的磺酸年产量曾达到过45kt。

3.3. 光亚硝化反应

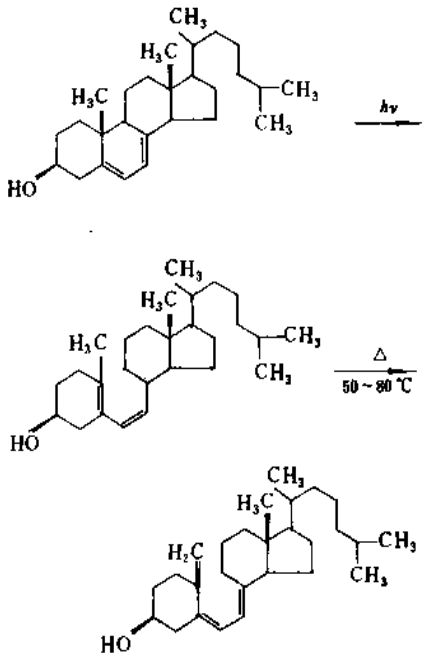
近年来已开发出一种将环己烷直接亚硝化一步生成己内酰胺的前体环己酮肟的光化学工艺，此过程须用波



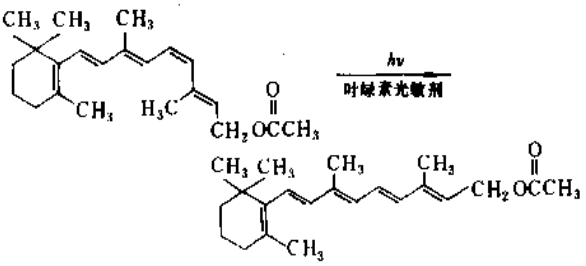
长为535nm的强光，光源为掺有碘化铊的60kW汞弧灯。其光谱线的输出功率被压低，同时可解决浸入式反应器中灯管外产生焦油的问题。这个反应的量子产率不高，约为0.8。但一支60kW的汞灯的生产率可达到24kg/h，经济上仍是合算的。主要的原因在于，汞弧灯中掺入碘化铊后，使反应所需的这部分可见光的输出功率在总输出中的百分率得到很大的提高。

3.4. 精细化学产品

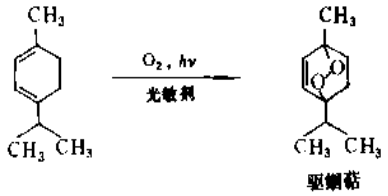
除去光引发的链反应和尼龙6的原料制备等有限的工艺外，与以热化学反应为基础的生产工艺相比，光化学工艺在经济上一般处于劣势，因而在化工生产中应用还不很普遍。例如维生素D_3的光化学合成就是一个高能耗的例子，光能利用率很低，每生产1kg产物所耗电能达



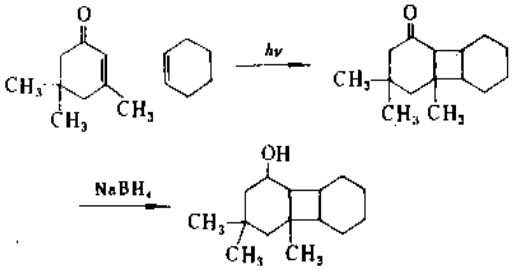
到80kW·h。光照在稀溶液（~1%）中进行，由于中间产物发生副反应的百分率很高，主要产物的收率不过30~50%。乙酸维生素A可通过光异构化后得到，在这个过程中多种主体异构体均转变为反式构型[16]。



由光激发产生的单线态氧（$^1O_2$）是很多光氧化反应的参与者。如曾用作驱虫药的1,4-过氧对　酸（驱蛔萜）就可以用光氧化方法制造。但这种驱虫药因毒性太大已被废止。

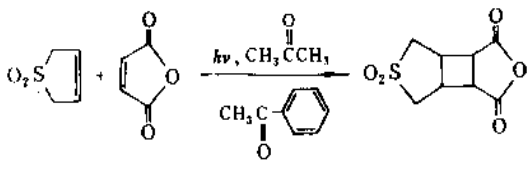


环己酮和烯烃的光环加成反应也可用于某些香料的制造。如通过异佛尔酮和环己烯之间的反应生成的2,4,4-三甲基三环［6，4，0，$0^{2,7}$］十二烷-6-酮的异构体混合物就是一种香料。



以烯烃为溶剂，用一支7.5kW的汞灯为光源，转化率可达85%。用$NaBH_4$一类的还原剂还原后得到的醇的异构体混合物具有檀香木的香味，产率超过90%[17]。用不同的环己酮或不同的烯烃可得到香味不同的产物。

利用环加成反应可以从廉价的原料制出昂贵的产品来。例如用乙酰苯酮为光敏剂，马来酸酐和3-环丁烯砜在丙酮中进行光环加成反应，可以得到一种能起植物生长调节作用的化合物，产率为60%左右[18]。



3.5. 激光化学

和一般光源相比，激光在单色性、相干性和高强度等三个方面具有最佳的品质，已广泛地应用于许多领域之中，如激光分离同位素、镧系及锕系元素的光分离、激光化学气相沉积等。非光化学应用如金属的表面处理、金属与纺织物的切割、钻孔等。生物医学方面的应用正在迅速发展之中，如视网膜与眼底的焊接、血栓的清除、癌症的治疗等。但在化工生产中却因为成本太高，用作激发光源的典型工艺还很少见，只有在生产价格昂贵的精细化学品时，才能作为一种方案提供考虑。近年来随着激光技术的发展，尤其是紫外及近紫外激光器的研制成功，对以激光为光源的光化学工艺在化工生产中的应用，将起到重要的推动作用[1]。

3.6. 光成像技术[6]

用照相方法将不同亮度的影像长期或短期的记录下来，是光化学技术应用中最突出的一个例子。人们熟知的银盐照相技术只是一系列光成像技术中的一种。光成像技术的关键步骤是对影像的复制。除去一般的照相技术外，复印和各式各样的光学制版技术都属于光成像技术的范畴。通过改变原来对基体起保护作用的介质的某些性质(例如溶解度)，使影像转移到基体上去的工艺中，所用介质称为光刻胶。这种工艺在印刷制版、印刷电路和集成电路等生产工艺中已获得广泛的应用(见摄影；复印；静电复印)。

光成像过程大致可分为三个阶段，即影像的捕俘、再现和读出。图8是这三个阶段的简单图示。

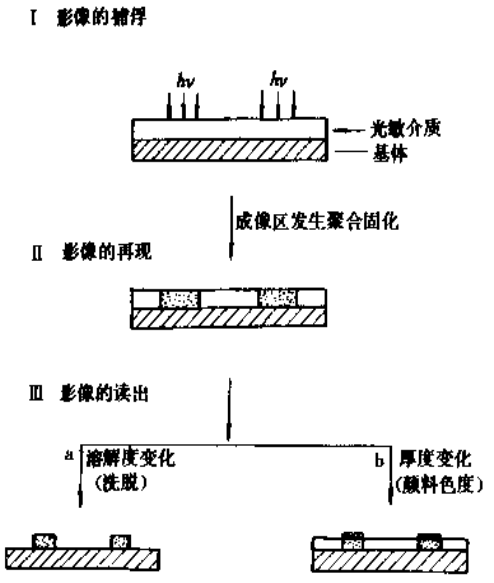


图8　光学成像的三个主要阶段[5]

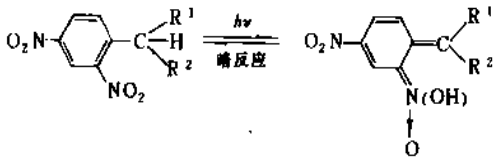
在这个例子里，影像的捕俘由光聚合过程来完成，这是一种典型的光化学反应过程，影像的再现则由接下来的热化学反应过程所完成。影像的读出多利用再现的影像和未曝光的背景部分在光学上的差异来实现。这种光学上的差异可基于基体的透光度、浊度、散射能力、折射率、溶解度、粘度或附着力在曝光前后的变化，改变其中的一种性质或几种性质。应以对最后所得的图像的要求为依据。如照相术多要求基体的光学性质的改变；印刷制版术因要求获得三维图像，多取改变基体溶解度的方案；胶印制版时则要求图像和背景对油墨的润湿性不同。

照相术一般分成银盐与非银盐两类，近年来以电子技术为基础的新型照相术正初露头角。

3.7. 光致变色体系[5]

在适当波长的光辐照下，颜色能产生可逆性变化的体系，称为光致变色体系。光致变色后体系的复原，可以通过暗反应(热反应)，也可以通过其它波长的光的辐照来实现，这类体系有许多实际用途，如制造变色眼镜、变色窗玻璃、变色纺织品、变色玩具等。此外在非线性光学材料和光盘技术中的应用前景也受到重视。

光致变色体系大多数是有机体系，光稳定性是这类材料在推广应用中的主要障碍。其中较稳定的体系是以分子的异构化反应为基础的光生色体系，如芘的衍生物、螺吡喃衍生物和偶氮化合物等。有些芳族硝基化合物通过硝基的异构化可以从无色变为有色，如：



R^1=H，CH_3，C_6H_5，…

R^2=亲电子基团

有些容易发生光致解离的无机化合物如 $Cr(CO)_6$，如分散在塑料基体中，也可以成为一种光生色体系。

$$Cr(CO)_6 \xrightarrow[\text{暗反应}]{h\nu} Cr(CO)_5 + CO$$

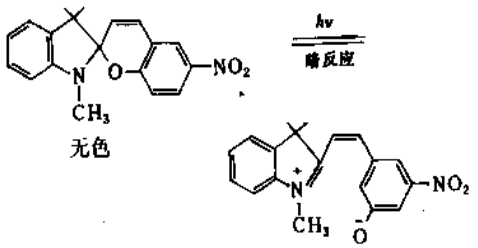
生成的 $Cr(CO)_5$ 使基体呈现深黄色。光解离反应的另一个产物 CO 因被包埋在塑料基体中，无法逃逸，经过4小时左右的暗反应后，可与 $Cr(CO)_5$ 重新化合生成 $Cr(CO)_6$，体系重新变为无色。

通过光诱导的氧化还原反应或电子转移反应使体系变色的有机和无机体系有些已获得应用，如：

$$Hg_2I_2+2AgI \xrightarrow[\text{暗反应}]{h\nu} 2HgI_2+2Ag$$

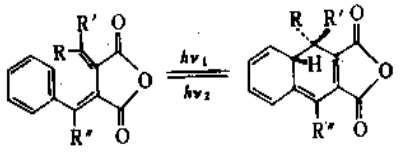
绿 黄 红 黑

螺吡喃类化合物是近年来研究得最多的光致变色体系之一。变色是通过分子内键的非均裂引起的异构化反应来实现的，如：



无色 蓝色

俘精(酸)酐类的光致变色体系的可逆性变色是用两种不同波长的光来推动的，因此被认为是一类有可能成为光学信息存贮材料的体系。如：



无色 有色

3.8. 光聚合反应和光聚合成像[5]

光引发的聚合反应在以下几个方面的应用日益增长，如装饰或保护用涂层材料的光固化，电线电缆的裹覆，牙科用光固化材料等。光固化聚合物的日益普及在于可避免一般热固化聚合物制造工艺中因驱除溶剂所导致的大气污染问题。

光聚合成像技术广泛应用于集成电路制造工艺和印刷制版工艺中。

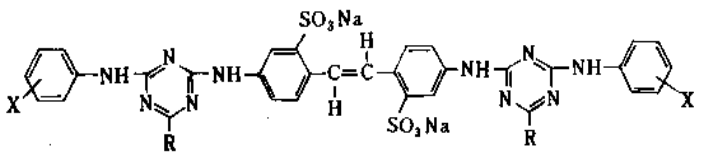
3.9. 光学增白剂[5]

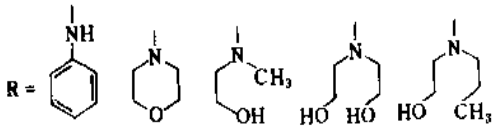
有色荧光染料和颜料有一些特殊的用途。如用于制作光彩夺目的“白日辉光”漆，使纺织物产生眩目或威慑性视觉效果等。但用量最大的是特种洗涤剂的添加剂-增白剂。它所依据的原理是，分子的荧光发射峰相对于其吸收峰而言有较大的红移，即移向长波方向。因此激发光中的紫外光成分在增白剂的作用下，可大部分变为可见光并产生增白的效果。在纺织业及造纸业中用量都很大。

对实用的光学增白剂有严格的要求，首先要求对可见光完全无吸收，否则会使底物产生杂色。但对近紫外光应有很强的吸收，因在一般光源及自然光中所包含的近紫外成分不可忽略。其次，所发射的荧光峰必须位于可见光的短波一端，否则会使底物产生黄的色调，起不到增白的效果。第三，增白剂本身必须具备光化学稳定性，且不应对底物的光氧化或光降解等过程起敏化作用。第四，此种添加剂应在洗涤剂水溶液中易于溶解或易于分散，但对底物的吸附作用却应较强，使得经过洗涤或漂洗操作后仍能有相当数量的增白剂存留在底物上，以产生增白作用。除此以外，与人体接触的衣料或针织品用的光学增白剂，应当对皮肤无刺激作用。

光学增白剂的品种已超过数百种，可根据纺织物的品种和洗涤条件加以选择。如天然纤维与合成纤维的吸附特性不同，所选用的光学增白剂也应不同。有时为了得到更理想的增白效果，常常采用几种增白剂的组合。

亲水性纤维的织物在水中可以发生溶胀，使得纤维中的无定形区孔径扩大至1.5～3.0nm左右，足够容纳增白剂的分子，对于分子中具有多个共轭双键和共面芳核的增白剂的亲和力更高。更为重要的是，具有这类结构特征的分子通常都有较高的荧光量子产率，往往有较强的增白作用。目前用得较普遍的增白剂大多是双-三嗪基-4,4′-二氨基芪-2,2′-二磺酸的衍生物。

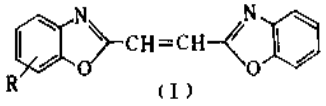




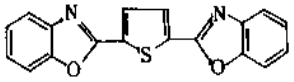
X=	H	H	H	H	SO_3Na
代号	TA	DM	DMEA	DDEA	DMDDEA

亲水性纤维对上列增白剂中分子呈反式构型者较易吸附。取代基对增白剂分子的发射光谱影响不大，但对增白剂在不同织物上的吸着能力有一定的作用。

憎水性纤维（如尼龙、聚酯和乙酸纤维）织物的增白过程与染色过程相似。即增白剂分子应能钻入纤维间的空隙或孔道之中或直接溶入固体纤维之中。用于这类纤维的增白剂有1,2-二苯并噁唑乙烯的衍生物（Ⅰ）和2,5-二苯并噁唑噻吩的衍生物（Ⅱ），结构式中的R代表烷基。



（Ⅰ）



（Ⅱ）

参考文献

[1] 马兴孝，孔繁敖编著，《激光化学》，第3章，中国科学技术大学出版社，合肥，1990年。

[2] Mullen, C. R. (ed.), "Photochemical Technology in ECT", 2nd ed., vol. 15, pp. 331～354, The Dow Chemical Company.

[3] Calvert, J. C., Pitts, J. N., Jr., "Photochemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.

[4] Barltrop, J. A., Coyle, J. D. 著，余心琦等译，《光化学原理》，第1,4章，清华大学出版社，北京，1983年。

[5] Wayne, R. P., "Principles and Applications of Photochemistry", Chapter 7, 8, Oxford University Press, Oxford, 1988.

[6] Murov, S. L., "Handbook of Photochemistry", Sec. 12, Marcel Dekker, Inc., New York, 1973.

[7] Lakowicz, J. R., "Principle of Fluorescence Spectroscopy", Chapter 1, Plenum Press, New York and London, 1983.

[8] Campbell, A. K., "Chemiluminescence", Chapter 1, VCH, Chichester, 1988.

[9] US 3576987; US 3597362(1971)(American Cyanamid).

[10] Bloomfield, J. J., Owsley, D. C., *Org. Photochem. Synth.*, 2, 32(1976).

[11] Elenbaas, W., "Light Sources", Chapter 6, The Mac Millan Press Ltd., London, 1974.

[12] US 3993911(1978)(Monsanto).

[13] Bognton, H. G., Lewis, E. W., Watson, A. T., *Ind. Eng. Chem.*, 51, 267(1959).

[14] FR 1390388(1965)(Products Chimiques Pechiney-Saint Gobain).

[15] Governale, L. J., Clarke, J. T., *Chem. Eng. Prog.*, **52**, (7), 281(1956).

[16] DE 2210800(1972)(BASF A. G.).

[17] US 4004057 (1977) (Monsanto); US 4051076 (1971) (Monsanto); US 4119575(1978)(Monsanto).

[18] US 3873568(1975)(Monsanto).

guanglushi

光卤石　Carnallite

见钾化合物。

guangmin cailiao

光敏材料　Photosensitives

见敏感材料。

guangneng zhuanhuan

光能转换　Photoconversion

见太阳能。

guangpan

光　盘　Optical Disks

沈德芳　中国科学院上海冶金研究所

1. **概述**…… 249
2. **光盘的种类和结构**…… 250
2.1. 光盘的种类…… 250
2.2. 光盘的结构…… 250
3. **光盘存储系统的组成**…… 251
3.1. 光盘驱动器…… 251
3.2. 光学头…… 251
3.3. 光学头驱动…… 252
4. **光盘的制作**…… 254
4.1. 节目编辑…… 254
4.2. 母盘制作…… 254
4.3. 复制…… 254
5. **衬底材料**…… 255
5.1. 对衬底材料性能的要求…… 255
5.2. 光盘衬底材料的种类…… 255
5.3. 衬底的预格式化…… 256
5.4. 衬底缺陷标准…… 256
6. **光存储材料**…… 256
6.1. 概述…… 256
6.2. 光存储材料的性能要求…… 256
6.3. 一次性记录光盘材料…… 257
6.3.1. 烧孔型记录材料…… 257
6.3.2. 相变型一次记录材料…… 258
6.3.3. 成泡型一次性记录材料…… 258
6.3.4. 表面凹凸变化材料…… 258
6.4. 可擦重写光盘材料…… 258
6.4.1. 磁光存储材料…… 258
6.4.2. 相变型光存储材料…… 261
6.4.3. 电子俘获材料…… 262
6.4.4. 光（热）致色变存储材料…… 262
6.4.5. PHB 光存储材料 …… 262
7. **光盘的应用**…… 263
7.1. CD 唱片和 LV 视盘 …… 263
7.2. 小型只读光盘存储器（CD-ROM） …… 263
7.3. 一次记录光盘…… 263
7.4. 可擦重写光盘…… 263
参考文献…… 264
基本参考文献…… 264

1. 概　述

当今社会处于信息爆炸时代，需要处理的信息量日益猛增，计算机再也不是军事、航天等科学领域所独需，而早已进入办公室、家庭，个人计算机人手一台的时间不会很远。这首先归功于半导体集成电路取得的卓越成绩，其次是外部存储器近40年的同步发展，磁盘的存储容量几乎每两年翻一番，但这样的增长速度也不能满足信息存储量急剧增长的需求。而光盘存储器的出现，其第一代产品的存储密度和容量就远远超过了磁盘，因而发展光存储技术无疑将对外部存储技术的发展有极大的促进作用。

1960年固体激光技术问世后，光存储技术的研究迅速发展，当时集中于各单元的基础研究工作。到70年代进入光学系统的研制。利用激光相干性的全息照相存储是光存储的先驱，可以将A4一页的文字缩小在1mm² 尺寸之内。1972年菲利浦公司推出反射激光图象盘，1980年实现商品化，之后数字式声唱片上市。80年代加快研究步伐，推出计算机用只读式光盘和一次性记录光盘。1980年末日本KDD公司首先报道了可擦重写磁光盘，从而向独霸天下的磁存储技术提出了时代的挑战。此时适逢高密度垂直记录技术遇到信息读出过弱而纷纷下马的时候，故此磁光存储技术的发展倍受重视。90年代初直接重写相变光盘由日本松下公司独家推出，又添上一员强力的竞争者。可以说当今光存储技术日新月异，呈现出一派兴旺发达的景象。

光存储技术的基本原理是激光束经物镜聚焦成直径1μm左右的光斑，作用于光存储介质上实行记录，它可以

是热致烧孔，光致色变，热致磁畴反转，光致或热致相变。记录前后呈两种不同状态，利用反射光的物理特征（光强、光频、光偏振状态等）不同进行读出，可以是数字记录，也可以是模拟记录。在光记录系统中，记录位所占的尺寸与所用的光波长大体相同，因此存储密度比磁记录高。

光存储有以下特点：记录密度高，容量大；记录位价格比低；非接触信号读出，因而寿命长；抗尘埃和表面沾污能力强；盘片可以插换。目前光盘的平均存取时间比磁盘长。

2. 光盘的种类和结构

2.1. 光盘的种类

光存储技术根据不同的用途可以分为以下四种类型。

(1) 只读式 (read only) 只读式光盘已实现商品化生产，并逐步普及到家庭，如高保真立体声激光数字声频唱片（俗称CD）和彩色模拟电视录像盘（俗称LV）。这类光盘由专业化工厂生产，密纹唱片可放音74min，35.56cm(14in)激光电视录像盘双面可录存1h左右的彩色节目。只读式光盘也可用来录存图片、资料，习惯上称作CD-ROM (compact disk-read only memory) 和CD-I (compact disk interactive)。CD-ROM系统可直接用在PC机或其兼容机上，其存储容量可达650MB，相当于1200余张普通软盘，若存储A4的文本信息，约可存20万页，它的出现使图书馆、资料室、档案管理等领域跨入了一全新的时代。被称为“现代电子图书”的CD-ROM出版物，音、像、图、文并茂，生动、形象、逼真，不仅极大增加了阅读兴趣，而且提高了总体信息的获得。CD-I是一种用于教学、职业训练及信息存储的新型多媒质系统，在系统中增加了交互性，使用户可以与系统交换信息，学生在任何情况下都可以得到个别提示，可按照自己的进度学习，图象和声音使得课程变得有趣。CD-ROM和CD-I在国际出版市场上已逐步被接受，并成为一种新的广为发行的传播媒介。

(2) 一次性记录 (write once) 一次性记录光盘与只读式盘片的不同之处在于可由用户将所需信息自行直接记录于光盘。由于记录时使存储介质发生永久性的变化，因此是一种不可逆的记录系统，只能记录一次。这类光盘可以象磁盘一样联计算机使用，写入信息时，如发现错误，就会将该段作废，更换地址重写。光盘上备有空白区，可把要修正或重写的数据追记在空白区内，因而一次性记录光盘又称追记型光盘，这类光盘的记录薄膜可以选择烧孔、相变、色变介质，但激光记录功率不应高于10mW。一次性记录光盘主要应用于文档资料、图象的存储，是继CD、CD-ROM、CD-I商品化后又一进入市场的光盘产品。专家们分析，由于可擦重写光盘的发展和商品化，一次性记录光盘不可能会有很大发展，前者的可操作性和应用范围远胜于后者。

(3) 可擦重写 (rewritable 或 erasable) 可擦重写光盘和磁盘一样是一种可逆式记录系统，是发展计算机用光盘的主流，目前主要有两种类型：磁光型和相变型，其产品分别在80年代后期和90年代初期进入市场，虽然平均存取时间比计算机外存的硬盘慢，但大容量、可插换的优点，使其在速度要求不高的文件存档、录音、录像等领域已获得广泛的应用。

(4) 直接重写 (overwritable) 磁盘在重写的同时就将过去已被记录的信息擦除，即能直接重写。光盘一般是先擦后写，在使用上就会增加平均存取时间，这是光盘速度比磁盘慢的主要原因。经过近几年的努力，直接重写记录在可擦重写光盘系统中也初步建立，如相变光盘已有单光束直接重写驱动器。磁光盘也有两种直接重写记录方案：磁场调制和激光调制，均有实验样机。可以认为现在已进入光盘和磁盘相互竞争，相互发展阶段。

2.2. 光盘的结构

光存储系统的基本构成如图1所示，主要由盘片和驱动器组成。激光束经物镜聚焦成直径1μm左右的光斑，作用在旋转的盘片上，实施记录和读出。计算机用光盘的结构如图2所示。图中的伺服槽是预先刻录在盘基上为径向跟踪所用，实质是把对光盘机的径向移动精度和旋转精度要求转换成光电伺服，这样可大大简化驱动器的机械结构。CD、CD-ROM盘片无伺服槽跟踪，母盘上的记录位置由相当精度的刻录机保证，在读出时跟踪记录信息即可。

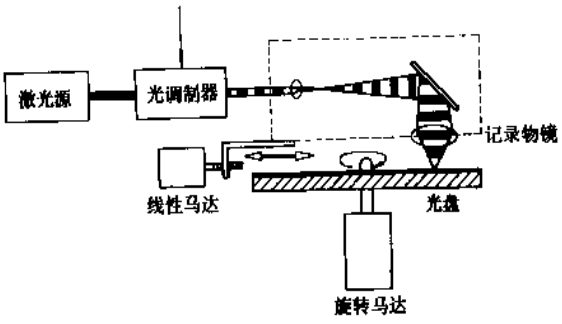


图1 光存储系统基本构成示意图

计算机用光盘一般由两片光盘对称地粘在一起，一方面记录面受到保护，另一方面双面使用，存储容量扩大一倍。习惯上LV盘片双面粘合（直径300mm），标准播放时间60min，CD单面（直径120mm），最长播放时间74min。

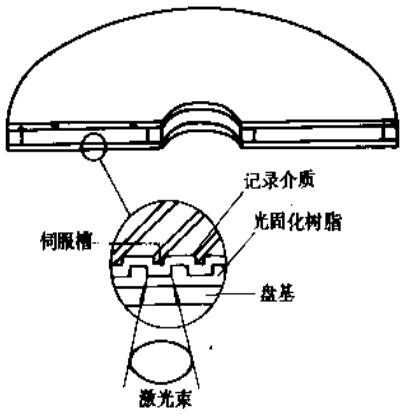


图 2　计算机用光盘结构示意图

3. 光盘存储系统的组成

光盘存储系统从总体上分为驱动器、记录介质、盘基和应用开发系统。涉及的单元技术有：光头位置控制，调焦伺服和道跟踪，盘片转速控制，信号处理及检测，纠错码技术，盘基格式化标准，数据压缩技术，应用系统，材料科学（金属系材料，有机系和无机系材料）等。

3.1. 光盘驱动器

图 3 示出了光盘驱动器的原理图，由四大机构组成。

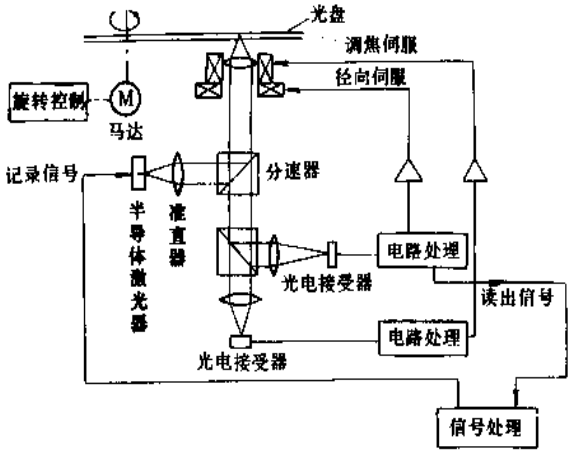


图 3　光盘驱动器示意图

（1）盘片旋转及其控制　采用两种方式：等角速(CAV)和区域等角速（ZCAV）旋转，后者线速度区域恒等，可获得内外圈相等的记录密度。

（2）光头及其调焦伺服控制　检测光斑离焦时的大小变化，使光头和盘面保持恒定距离。

（3）径向道跟踪控制　检测光斑左右的偏离，使光斑跟踪在确定的道上。

（4）读出信号的处理　采用调频制（FM）和改进调频制（MFM）的数字记录，纠错通常用纠错能力强的里德-索洛蒙码（Reed-Solomen）。

3.2. 光学头

光学头由光学系统和光头驱动两部分组成，光学系统又分两个单元。一是由半导体激光器的光束经物镜聚焦后成像于光盘的记录面的成像光学系统（去路）；二是从信号面折射和反射回来的光强调制记录数据信号以及含聚焦和径向位置偏离误差信号的光学系统（回路）。光头驱动部分由调焦伺服、径向跟踪伺服和寻址伺服组成（见图 4）。图 5 为光学头的结构示意图。光学头使用的光学部件有以下几种。

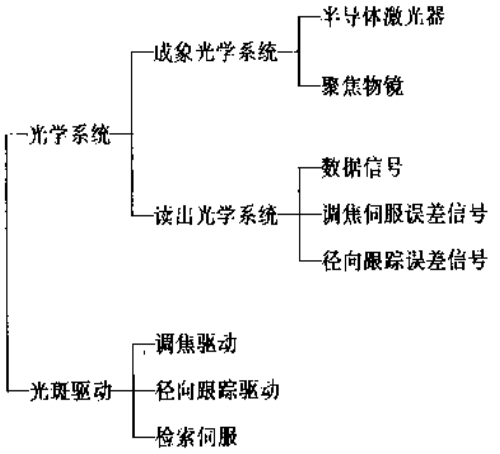


图 4　光学头的基本组成

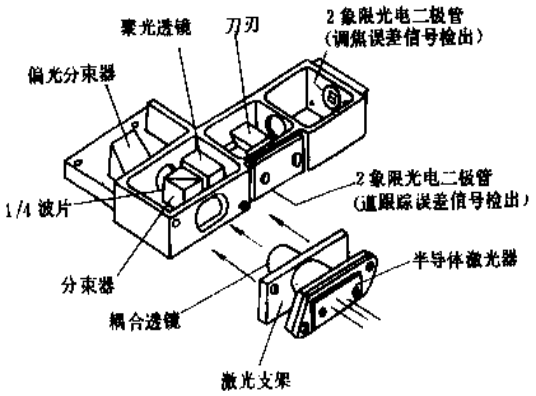


图 5　光学头结构示意图

（1）半导体激光器（LD）　半导体激光器的基本结构是在 N 型 GaAs 衬底上，用扩散（外延）方法形成P-N结，然后在 P-N 结的 P、N 两侧各生长 GaAlAs 底层，形成双异质结（DH）激光器，相对外壳基准面的激光发光点的位置精度 ΔX、ΔY、ΔZ 在±50μm 之内，发光方向的倾斜度小于+1°。目前使用的波长有 830nm 和 780nm 两种，功率在数 10mW 左右，光盘记录密度和使用的激光

波长（λ）密切相关，短波长可获得小的聚焦光斑 d：

$$d \propto \lambda/NA \quad (1)$$

NA 为聚焦物镜的数值孔径。实验室已有用 KTP 倍频元件生产绿色激光振荡的固体激光器，波长为 530nm，功率 15mW[1]，表 1 列出了存储密度和记录波长的关系。

表 1　存储密度和记录波长的关系

λ，nm	NA	d，μm	相对记录密度
830	0.55	0.83	1.0
780	0.65	0.66	1.7
650	0.75	0.47	3.0
400	0.85	0.26	10.3

（2）平行光透镜 COL（collimator lens）　将半导体激光器（LD）的发散光变换成平行光，又称激光束整形。平行和垂直于接合面方向的 LD 发射角特性是不同的，平行方向的发射角要比垂直方向小 2～5 倍。为了减小光通量的损耗，采用大数值孔径的平行光透镜，将椭圆状光束整形成圆形。图 6 示出了两枚棱镜或两枚凹凸型透镜的光束整形原理。

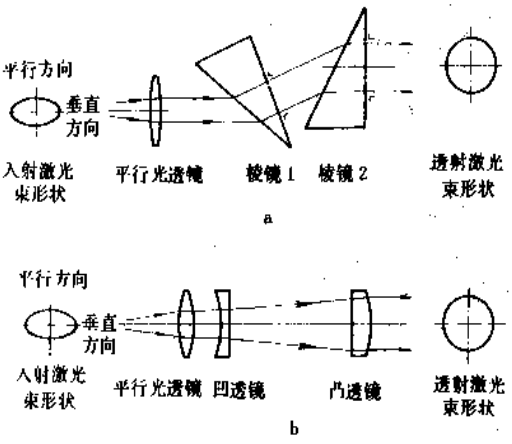


图 6　光束整形原理图
a. 棱镜式光束整形原理图；
b. 凹凸型透镜整形原理图

（3）光隔离器　光隔离器是用来分离光盘入射和反射过来的激光束，使从光盘反射来的激光束不进入半导体激光器，100%导入光检出器，它由偏光分束器 PBS（polarizing beam splitter）和 1/4 波片 QWP（quater wave plate）组成。图 7 为光隔离器的原理图。

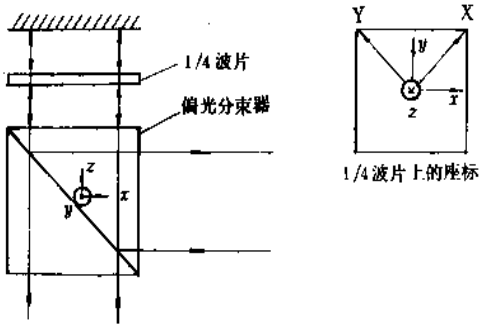


图 7　光隔离器原理图

（4）聚焦物镜 OBL（objective lens）　为了减小象差，聚焦物镜一般由三片透镜组成。要求波前象差均方根（Root Mean Square of Wave Front Error）在 0.07λ 以下，如考虑到 OBL 以外的光学系统所引起的象差，OBL 自身的象差应控制在其一半的程度。经聚焦物镜后光斑尺寸为：

$$D = K \cdot \lambda/NA$$

K 为和透镜参数以及入射光束截面强度分布有关的常数。为降低光学头的成本和轻型化，正在发展非球面物镜和全息物镜。

（5）读出用光器件

a. 衍射光栅 G（grating）　检出径向误差信号时，需要三光束激光：激光束主束和±1 次衍射副光束。0 次光偏转角为 $\pm\lambda/P$（rad），P 为衍射节距，λ 为激光波长。有振幅型和相位型两种，相位型的光量损耗小，一般使用相位型。

b. 检出透镜　调焦误差信号用检出透镜为圆柱体透镜，它由半个圆柱体组成。圆柱体的轴方向无集束作用，只有和轴正交方向有集束作用。

c. 检出棱镜　调焦误差信号用检出棱镜为临界角棱镜，如契形棱镜。

d. 光电二极管 PD（photo diode）　光电管能将记录位的反射光强弱信号转化成电流的变化，读出信号的同时，还要处理调焦伺服和道跟踪误差信号。采用集成结构的 4 象限或 6 象限 PIN 光电二极管，要求暗电流小，响应快，温度特性变化小和动态范围广等。

3.3.　光学头驱动

（1）调焦伺服　测量离焦的误差信号后进行自动调焦。光盘上下摆动主要来自轴向误差，振幅为 100～500μm。焦点深度与数值孔径的平方成反比 [$\Delta Z = \pm\lambda/2(NA)^2$]；$NA$ 大时，焦点深度在± (1～1.5μm)。调焦伺服由聚焦误差检测、伺服放大器和调焦部分组成，常用的方法有像散法和刀刃法两种，图 8 和图 9 分别示出其

原理图。

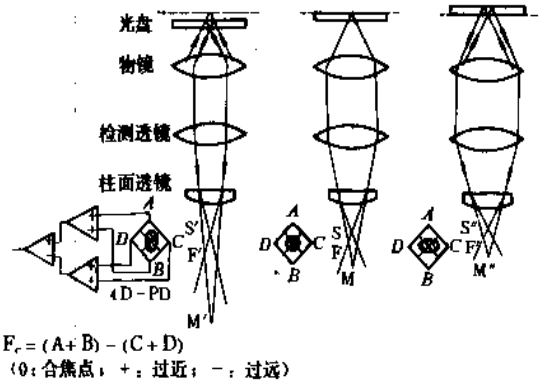


图 8　像散法调焦伺服示意图
S—检测透镜和柱面透镜的合成焦点；
M—检测透镜的焦点；F—4D-PD 的位置

像散法中使用柱面透镜，反射光通过柱面透镜时形成像散图像。当光束在焦点平面上时，其成像为圆形，这时 4 象限光敏元件（4D-PD）的差分输出（F）为 0；离焦时，成像呈椭圆形，输出分别为 $F>0$ 或 $F<0$。象限法调焦伺服在 LV 中获得应用。

刀刃法中，在反射光束光路中，单侧设置刀刃状物镜。当信息面位于焦点平面上时，刀刃对光束无影响，2 象限光敏元件（2D-PD）输出为 0（a=b）；光束不在焦点平面上时，产生聚焦误差输出（a>b 或 a<b）。刀刃法调焦伺服已应用在 CD 唱机中。

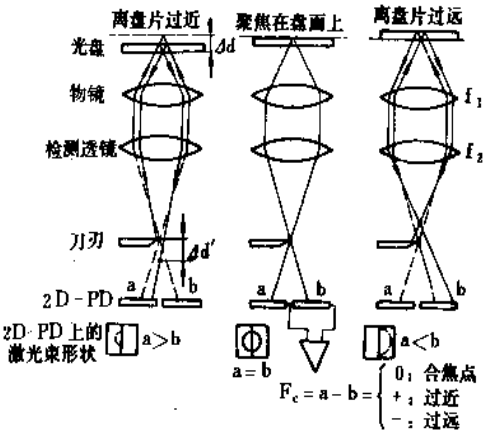


图 9　刀刃法调焦伺服示意图

(2) 径向跟踪伺服　光盘的内轴孔有偏心，会产生对中误差，使信息道与转轴不同心，引起信息道在半径方向上的位移，振幅可达±300μm，需自动控制物镜的光束位置，要求误差在±0.1μm 以下。图 10 示出了三点法径向跟踪伺服方法。检测信息道的内外两个边缘，当反射信号不平衡时，光敏元件上出现输出差，从而检测出信息道跟踪误差。中间的 M 为读写光斑。三光束可由衍射光栅产生。

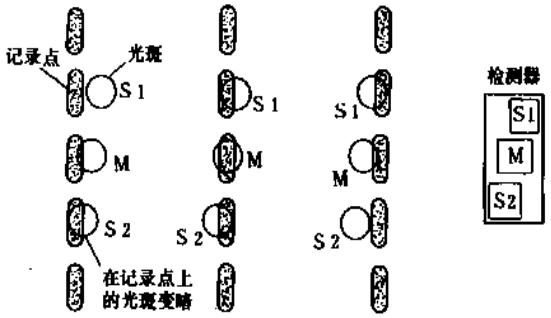


图 10　三点法道跟踪伺服示意图

光斑位置	偏右	在道上	偏左
光通量	$S_1>S_2$	$S_1=S_2$	$S_1<S_2$

(3)检索伺服　检索伺服为计算机用光盘所特需，它是光头在盘片半径方向移动到检索位置的伺服机构。在指定的道上检索信息的移动精度要求在 0.1μm 以下，而道偏心为 200～300μm，因此用单一机构实现高精度检索伺服颇难，通常由粗动和精动两部分组成。图 11 示出了检索过程。粗动找到指定地址附近，经过渡振动偏心速度归零等待后，进入光束规道伺服和寻找道的地址，继而完成精细检索。寻址时间的快慢是计算机光盘驱动器的关键技术。平均存取时间（径向寻道时间+1/2 回转寻找扇区时间）要短。

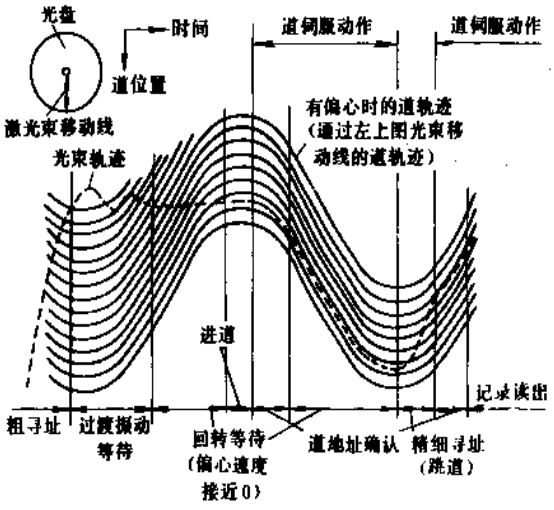


图 11　检索过程示意图

粗寻找使光斑停留在目标地址附近，这时光斑由于振动不能立即停止，需过渡振动等待时间。为了克服偏心引起的误差，要有一个回转等待时间（要求偏心速度近于0），然后逐步进入精细寻找。

4. 光盘的制作

这里仅介绍只读式光盘的制作，它包括LV、CD、CD-ROM和CD-I。这类光盘的尺寸有三种，直径为300、200和120mm，大尺寸的盘片只用于LV，片厚1.2mm，可以将两张盘片粘合起来作双面使用。图12为记录位的示意图，高度约110nm，宽0.4μm。塑料衬底透明，蒸镀铝反射层，然后涂有保护层。当读出激光（He-Ne）由记录位反射时，由于干涉和折射效应，反射光通量比无记录位反射的小，根据光通量的大小，就能进行读出。

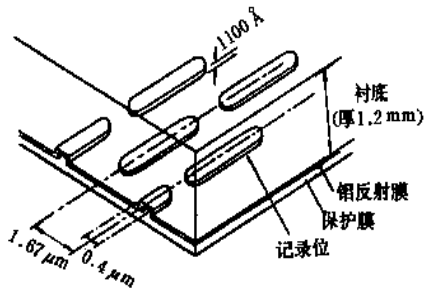


图12 记录位示意图

只读式光盘的制作由三大工序组成：节目编辑、母盘制作和复制。

4.1. 节目编辑

在制作LV、CD、CD-ROM和CD-I前，都必须把记录的信息预先编辑好。信息包括图像、声音、文字说明以及特殊功能用的地址码，如画面和音乐曲目搜索等。刻录前先要把上述信息记录在磁带上，变为信号发生源来控制高频调制器。刻录设备和图1类似，它和驱动器的区别在于光头径向进动的高精度由自身的机械精度保证。

4.2. 母盘制作

母盘的制作过程如图13所示。玻璃片上均匀甩涂100nm厚的光刻胶后，在刻录机上经调制器进行信息刻录（曝光），显影后使曝光部分失落，制成凹凸的阳模，然后在表面蒸镀一层导电层镍，约100nm左右，电铸成父盘，通过拷贝父盘就成母盘。

4.3. 复　制

通常采用注塑成形方法复制，原材料有聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）和聚碳酸酯（PC）两种，前者用于LV盘片。在模具内填充上述材料，加热溶解，高压成型，冷却后取出（图14）。成型需精密控制。

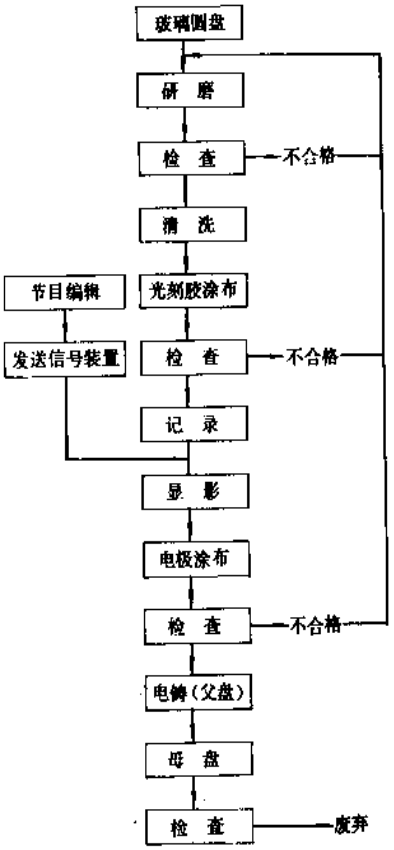


图13 母盘的制作过程

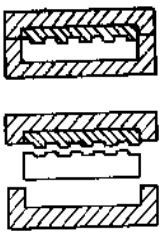


图14 热塑注入成型

近年来研究成功紫外光固化树脂法，俗称2P法（photopolymer），它无需高温和高压，所以工艺简单，且不会产生热应力，从而减小双折射的有害影响。另外镍膜几乎没有损伤，使母盘的利用率大大提高，在衬底上

(PC 或玻璃) 需涂有粘附层，以提高光聚胶膜的附着作用，便于脱模。紫外光固化树脂的厚度控制在 20μm 左右 (图 15)。

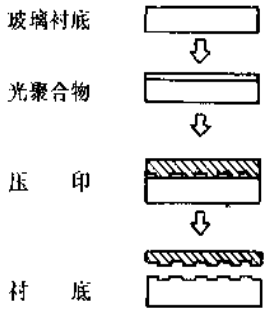


图 15　紫外固化树脂法过程

5. 衬底材料

5.1. 对衬底材料性能的要求

光盘衬底材料的性能甚为重要，它不仅构成激光束信号的光路，而且还决定记录在光盘上的道跟踪槽的信号位置的尺寸精度，影响光学头调焦伺服和径向跟踪的性能。所有衬底必须满足下列要求。

(1) 光学特性　在使用半导体激光器的波长范围内，有高的透射率(透明度大于 90%)和小的双折射。双折射指折射率的各向异性，它使线偏振或圆偏振光失真。双折射不是衬底材料的固有性质，它是注塑期间的产品。

(2) 尺寸稳定性　热膨胀系数小，受热时必须不变形，吸水性低，水分可能使记录面偏转和使记录材料性能变坏。

(3) 机械性能　抗外力冲击性能强，衬底必须能牢固地支撑记录面。在正常工作条件下，没有张力，必须呈现足够的机械强度，从而保证高转速。

(4) 成形性　光盘必须精确记录母盘的预刻槽和强凹坑的信息，还必须能与母盘光滑脱离而不损坏所复制凹凸信息，要求有好的流动性和压缩性能，薄膜的附着力要强。

5.2. 光盘衬底材料的种类

对光盘衬底材料的要求往往是自相矛盾的，如双折射随透明度的提高而变大，制造过程中这些参数所能改变的程度也是有限的，因此材料的选择至关重要。

(1) 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)　用于 LV 光盘，优点是光弹性常数小，因而容易获得双折射小的成形盘片，缺点为吸水率高，尺寸稳定性差。两片粘合的 LV 盘片可以克服弯曲。PMMA 不宜用于 CD 唱片，由于一面蒸铝，故两面吸水率不同，容易弯曲。共聚作用是改善乙烯丙烯基聚合物的正统方法，为减少 PMMA 的亲水性，典型的实验是用环乙烯酸酯和苯乙烯之类物质作憎水(与水排斥)性共单聚物，但效果并不很佳，原因是过多的单聚物破坏了 PMMA 的良好性能。

(2) 聚碳酸酯 (PC)　PC 衬底的吸水率低，是 PMMA 的½～⅓，由温度引起的尺寸变化小，其缺点是光弹性系数大。改善注塑成形条件可以降低双折射。它是用于 CD 唱片和 WO 及 RW 的衬底。通过把聚碳酸酯和改进的聚苯乙烯相混合的方法可降低双折射，改进的聚苯乙烯的结构设计成其光学弹性为反极性，因此可与聚碳酸酯的光弹极性相抵销。

(3) 非晶聚烯烃 (APO)　APO 有两种制备方法：乙烯和环链烯共聚合方法及降冰片衍生物的阳离子开环加成聚合和相继氢化方法。APO 的光程差小，高度耐热，高度耐湿，性能优于 PMMA 和 PC，但制备方法复杂，成本高。由于对水的吸收低于 0.01%，和 PC 相比极小，适用于大直径、单面高速旋转存取的可擦重写盘片。

(4) 玻璃　玻璃的双折射非常小，尺寸稳定性也好，是高性能光盘用衬底材料。玻璃质脆，抗冲击力小，可通过表面钢化改善，但批量生产困难，成本高。玻璃衬底最重要的问题是预刻槽格式化。目前有两种方法：接触式光刻法和 2P 法。前者是直接用玻璃圆衬底光刻复制。在玻璃上蒸镀厚 80nm 的铝膜，经甩涂光刻胶，刻录曝光，显影后，再经反应离子刻蚀，制备成带预刻槽和格式化的圆衬底。光刻机接触式曝光仅 15s，可批量生产[2]。2P 法的衬底既具有玻璃衬底的优良性能，又有复制方便的优点，是今后发展的方向。表 2 列出了三种不同衬底材料性能的比较。

表 2　衬底材料性能的比较

性　　能	PMMA	PC	玻璃
全光线透过，%	92	88	90
折射率	1.49	1.58	1.52
折射率温度系数，℃$^{-1}$	1.1×10^{-4}	1.2×10^{-4}	2.0×10^{-6}
光弹性常数，mm^2/kg	3×10^{-6}	5.5×10^{-5}	2.0×10^{-6}
光弹性感数，mm/kg	0.05	1.00	>0.05
热变形温度，℃	105	145	540
线膨胀系数，cm/(cm·℃)	7.5×10^{-5}	7.0×10^{-5}	8.5×10^{-6}
热传导率①，cal/(℃·cm·s)	4.8×10^{-4}	4.6×10^{-4}	2.0×10^{-3}
吸水率(24h)，%	0.30	0.15	—
吸水率(饱和)，%	2.1	0.5	
透湿系数，g/(cm^2·s·cmHg)	6.0×10^{-11}	1.1×10^{-10}	

① 1cal=4.18J。

5.3. 衬底的预格式化

计算机用数字光盘(WO,RW)的衬底必须按ISO国际标准(international standard organization)预先格式化。13.335cm($5\frac{1}{4}$in)的计算机用光盘格式化的ISO标准如下：采用螺旋形预刻槽，用户记录范围为半径30～60mm。在内周和外周有预先刻录的记录、读出控制轨道以及制造商使用的领域，称格式化领域。有两种轨道伺服方式。一是连续沟槽伺服，记录方式在沟内或沟间均可，1周分17个扇区(或31扇区)，每个扇区的头部有起始信号，它表示道号、扇区号的地址信号和数据信号的时间轴基准信号等。另一种伺服方式为采样伺服，1周分1376段，每段预刻采样字节，光斑由左向右根据伺服字节控制位置，伺服字节之间(半径为30mm时约0.14mm)光斑根据惯性移动，从而获得控制，1周分为32个扇区，扇区的头部也有起始信号。

道伺服不仅有上述两种方式，且根据轨道节距和记录信号处理方式不同，尚分A型和B型格式，其差异见表3。

表3 A型和B型格式的差异[3]

	A 型	B 型
跟踪方式	几乎是连续检出光斑的偏离实施控制	1周内1376处有伺服字节用于光斑位置的检出
扇区/道	17 (31)	32
用户字节/扇	1024 (512)	512
轨道节距	1.6±0.1μm	1.5±0.08μm
信号调制方式	(2.7)调制，比特位置记录	4/15调制，差分式检出
信号误码纠正方式	里德-索洛蒙长程码	里德-索洛蒙乘积码

把等角速度的旋转改变成等线速度旋转，就能提高密度，这时外圈的存储密度可和里圈相同，虽然实施起来有较大的困难。但能实现区域性等线速，即相隔一定的记录圈数后改变其角速度，习惯上称区域等角速度(ZCAV, Zone Constant Angle Velocity)，可将现有的双面容量650MB提高到1000MB。此格式尚未标准化，但已有厂家采用，显然在径向上扇区的数目是不同的。

5.4. 衬底缺陷标准

光盘系高密度存储器，记录信息位的尺寸约为直径1μm或以下。用于计算机外存的光盘其出错率经纠错后要求在1×10^{-12}以下，原始误码率不能高于5×10^{-5}～1×10^{-5}。信息位误差来源于塑料衬底的金属压模占(55%)，复制工艺占(35%)，记录薄膜沉积工艺(占10%)[4]。因此大部分缺陷来自于衬底和衬底的制备。玻璃衬底在刻录伺服槽和格式信息前的缺陷应在10^{-7}以下。

6. 光存储材料

6.1. 概 述

本节讨论一次性记录和可擦重写光存储材料。

前面已提到，通过热(光)致效应，材料能永久性或可逆地形成两种不同物理状态(不同形状，不同颜色，不同结晶状态等)，从而用光读出时，两种物理状态所反射的光强有强弱区分，这种材料原则上就可作为光存储材料，举烧孔型材料说明之。图16指出，当激光通过透明衬底后光产生折射，达到平坦部位后，其反射光经过原光路返回(强光)，在烧孔部位(在读出面量凸形)，光经过折射，反射光仅极少部分返回(弱光)，烧孔深度为$\lambda/4$(λ为读出激光波长)时效果最佳。

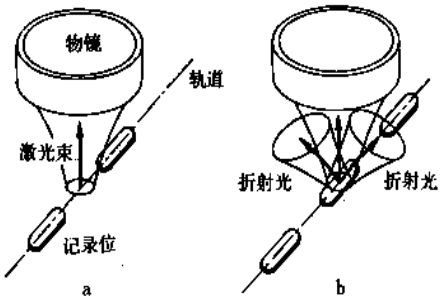


图16 烧孔型材料的读出原理
a. 无记录位；b. 有记录位

除烧孔型材料外，还有由不同颜色、不同结晶状态(晶态，非晶态)所导致的反射光强弱；垂直磁化矢量反转引起克尔效应的极向变化最终也归结为反射光强的差别，也是优良的光存储材料；另外，改变电子状态(基态→激发态)，实现电子俘获光学存储；利用某些物质光吸收谱的不均匀性，在1μm内能连续变化一千个左右的光吸收状态(光化学烧孔)，是有望获得更高密度的光存储技术，现正在积极研究这些材料。

6.2. 光存储材料的性能要求

(1) 高灵敏度 高灵敏度记录材料有利于提高数据传输速率。一般要求激光记录功率(达到膜面的功率)低于10mW，记录时间小于100ns。激光作用于膜面所生成的热量取决于入射光强和膜面的吸收程度。设入射光强为I_0，垂直入射记录介质后的光强为I，有以下关系式：

$$I_0 \rightarrow \text{衬底+存储介质} \rightarrow I$$
$$I = I_0 e^{-\alpha d} \tag{2}$$

这里 α 和 d 分别是记录介质的光吸收系数和厚度。当 $\alpha d > 2$ 时，约 50%光被吸收。对光致烧孔的材料必须选择光吸收系数大的材料，如金属 Te，在波长 800nm 处，α 达 $5\times10^5 cm^{-1}$，能满足光存储的要求，可以设计多层膜的结构，利用光的干涉效应来提高光能的效益[5]。

(2) 高信噪比 (SNR)　信噪比的定义如下：

$$S/N\ (dB) = 20\log_{10}\frac{\text{信号电压}}{\text{噪声电压}} \tag{3}$$

由反射光强弱决定的信号电压可由存储介质的反衬度 C 来表示[6]：

$$C = \left|\frac{R_0 - R}{R_0 + R}\right| \tag{4}$$

R_0 和 R 分别为记录前后的反射率，S/N 由下式表示：

$$S/N \propto C\sqrt{P_0^{(R_0+R)^{1/2}}} \tag{5}$$

这里 P_0 为读出激光功率。金属系材料在可见光到近红外波长范围内有大的反射率，对光存储有利；有机系材料（如色变材料）的反射率低，且随光的波长变化大。为获得大的 S/N，降低噪声尤为重要。存储介质的噪声与介质表面均匀性、粗糙度、记录光斑的形状的规则程度以及衬底的双折射密度密切相关。

(3) 长期保存　长期保存指记录前后的记录介质寿命。记录前的寿命为保存寿命 (shelf life)，记录后的寿命称存放寿命 (archival life)，一次记录光盘和可擦重写光盘的寿命要求在 10 年以上。

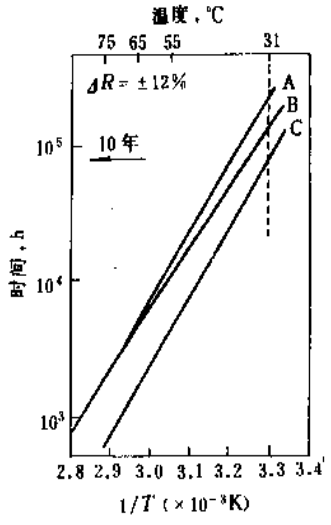


图 17　光盘寿命加速试验实验数据

活化能：A—1.03eV；B—0.89eV；C—1.04eV

在高温高湿下试验，用 Arrhenius 方法推算出盘片的寿命：

$$\frac{d\ln K}{d\tau} = \frac{E_a}{RT} \tag{6}$$

K 为速度常数，E_a 和 R 分别为激活能和气体常数，T 是绝对温度。上式经积分后得：

$$\ln K = C - E_a/RT \tag{7}$$

在高温高湿加速试验条件下测定出速度常数和激活能 E_a，外推至室温 (31℃，90%相对湿度)，即可算出介质层的寿命。图 17 为一次记录光盘的测试实例。以记录介质性能恶化 20%为标准测定。长期保存的性能恶化的依据可以是反射率、出错率或 S/N 的劣化。

6.3.　一次性记录光盘材料

表 4 给出了一次性记录光盘的四种不同记录方式及其相应的材料。

表 4　一次性记录光盘的记录方式

类型		记录前后反射率变化模式	主要记录材料
	激光		
烧孔型		高→低	Te-C、Te-Se 有机染料
相变型	非晶 结晶	低→高	TeO_x
成泡型		低→高	Au
凹凸型		低→高	Pt

6.3.1.　烧孔型记录材料

金属 Te[7]、Te-C[8]、Te-Se-Pb[9]和有机系材料[10]都可用来作烧孔型记录材料。激光瞬间照射到记录介质后温度达到其融点以上成孔。图 18 为烧孔记录示意图。Te 易氧化，生成 TeO_2，失去金属光泽，降低反射率，从而改变记录特性。Te-C 薄膜由于在 Te 周围烧孔后形成超微粒子有机物—CH_3 和—CH_2，能防止 Te 和氧结合，改善了介质的稳定性，记录灵敏度也比 Te 高。添加 Se 也可提高抗氧化性能，Pb 能减小晶粒尺寸，使读出噪声减小，有利于提高 S/N。

有机系记录介质的热传导和热扩散系数比金属小 1～2数量级，非常适合用作烧孔型光盘材料，但在 700～830nm 波长内反射率低，故必须用反射层来改善。材料有

花青染料、萘醌染料和酞菁染料等。如用 Al 作反射层，涂厚 60nm 的花青染料薄膜，其反射率达 30%，吸收率为 60%，在 600nm 波长附近，信噪比可达 45dB[11]。

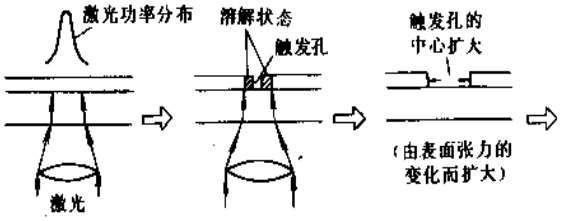


图 18　烧孔记录示意图

6.3.2.　相变型一次记录材料

同一材料处于非晶态（短程有序）和晶态（长程有序）时的光学常数（折射率，吸收系数）不同，因而反射率有差异。激光可导致这种相变化（热致或光致变化）。TeO_x 薄膜是光（热）致相变较为理想的介质。TeO_x 膜由 Te 和 TeO_2 组成，激光作用前后，TeO_x 中的 Te 发生由非晶态到晶态的变化。相变温度随 x 的增大而增大，即记录灵敏度随 x 的增加而降低，但稳定性见好，x 为 1.1 时最佳。市场上出售的松下 JU9400 型一次记录光盘用的材料就是 TeO_x 薄膜。

6.3.3.　成泡型一次性记录材料

某些物质（如高分子材料）经激光作用后热致成泡（见图 19），其记录原理和烧孔相似。在高分子材料层上蒸镀 Pt 金属，记录后的反射率增大[12]。

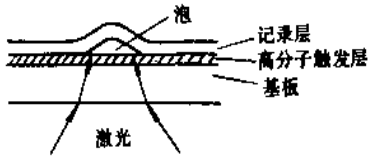


图 19　成泡型记录示意图

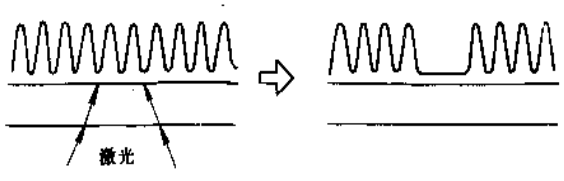


图 20　表面凹凸变化材料记录示意图

6.3.4.　表面凹凸变化材料

Ge 的溅射薄膜表面呈凹凸形，经激光照射后热致表面变成光滑。记录前为乱漫反射，反射率低，记录后表面平坦，反射率升高。图 20 示出了该记录方法的示意图[13]。

6.4.　可擦重写光盘材料

可擦重写光盘主要用于计算机的外存，可以重复擦写 100 万次以上，它和发展几十年的磁盘相比，有很大的潜在市场。可重复记录的磁光 CD 唱片也即将上市，是目前发行数量已超过密纹唱片的 CD 唱片的强有力的竞争对象。可擦重写光盘是继 CD、LV、CD-ROM 和 WO 光盘之后发展起来的数字光盘，在国外其规模生产正在形成。

可擦重写光盘目前主要有两种类型：磁光型和相变型，已有产品上市，正在开发光（热）致色变存储材料。本节后面还要介绍电子俘获材料和光化学烧孔，它们的物理现象可以用来开发更高存储密度的光盘，目前处于基础的研究阶段，但据称前者已由美国明尼苏达州洛克维尔 Optex 公司发展了一种实用性的可擦除存储技术。

6.4.1.　磁光存储材料

1973 年 P. Chaudhari 用高频溅射方法获得了 Gd-Co 非晶态磁性薄膜[14]，其单轴各向异性垂直于膜面，并观察到直径为 2～3μm 的圆柱状畴（磁泡）。之后，对稀土-过渡族金属（RE-TM）非晶态薄膜开展了大量的研究工作，试图作为亚微米级的磁泡材料使用，但由于非晶态薄膜的器件特性随温度变化不如单晶石榴石薄膜有较宽温度范围的稳定性，最终没有被采用，但在研究其磁、磁光和电性能时，发现它有较大的磁光效应，可作为热磁记录介质，且无晶粒噪声，信噪比大，优越于多晶 Mn-Bi 的磁光材料。经过近十多年的努力，建立了 13.335cm ($5\frac{1}{4}$in) 磁光存储国际标准，正式推出产品。

(1) 磁光存储和读出原理　由激光束聚焦成 1μm 的光斑通过热磁效应实现磁光记录。磁化矢量垂直于膜面的薄膜，其初始化状态的磁化方向全部垂直向下（或向上），如在微小区改变其磁化方向，使其向上（或向下），出现不同取向的柱状磁畴，即具备了数字记录的功能。记录磁畴和光斑尺寸相当，因此，第一代磁光盘产品就以大容量、高密度问世。

热磁记录的原理分居里点记录和补偿温度记录。用 5～8mW 半导体激光器，经聚焦后，在 50～100ns 内作用于膜面，被照射的微小区域温度瞬间上升，当其温度超过居里点 (T_c) 时，微区为顺磁区 ($M_s=0$)。激光照射完毕后，微区的温度开始下降，低于 T_c 时，自发磁化强度逐渐增大，在周围的自退磁场 (H_d 和外加偏场 H_b) 作用

下，微区的磁化方向和原来相比，实现了反转，如将 H_b 反向，激光再次照射，就能擦除已写入的信息位。亚铁磁性物质在补偿温度（T_{comp}）下饱和磁化强度（M_s）为零，矫顽力（H_c）无穷大，当用激光束加热时，受热区的 H_c 减小，在偏磁场的作用下（$H_c<H_b$），磁畴反转。图 21 示出了补偿温度记录时的矫顽力和磁化强度随温度的变化关系。

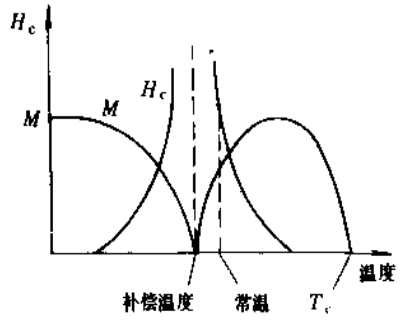


图 21　亚铁磁材料的矫顽力、磁化强度和温度的关系

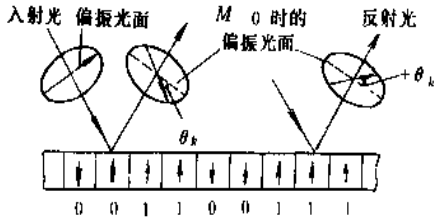


图 22　偏振光面旋转和磁化方向的关系

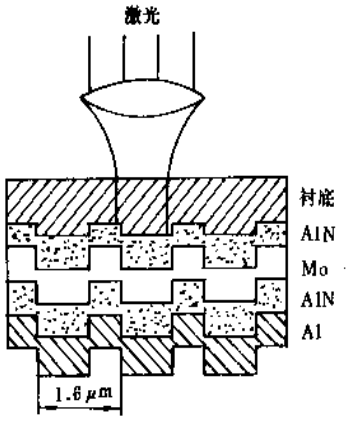


图 23　磁光盘结构示意图

利用磁光极克尔效应（或法拉第效应）对被记录的信息进行读出，由于磁化方向的不同，偏振面旋转 θ_k 或 $-\theta_k$，信号差为：

$$\Delta I=I(\theta_k)-I(-\theta_k)=I_0R\sin2\theta\sin2\theta_k \qquad (8)$$

其中 I_0 为原始光强，θ 为入射光和起偏振片的设定角度（$\theta=45°$为最佳）。图 22 给出了偏振光面旋转和磁化方向的关系。

实用的磁光盘采用 4 层结构，图 23 为示意图，激光束从衬底面入射，反射层 Al 和 AlN 电介质层根据光学干涉原理，可增加磁光效应，提高信噪比。

磁光盘的第一代产品的性能如下：

双面存储容量：600MB～1GB

数据传输速率：5～6MB/s

平均存取时间：60～30ms

载噪比（C/N）：≥45dB（3.7MHz）

原始误码率：5×10^{-5}～1×10^{-5}（纠错后达 1×10^{-12}）

记录激光功率：8mW

擦除功率：10mW

读出功率：1～1.5mW

可擦除次数：10^6

使用寿命：≥10 年

（2）磁光记录材料　理想的磁光存储材料应具备下列条件：

① 磁化矢量垂直于膜面，且有大的各向异性常数 K_u（$K_u/2\pi M_s^2>1$）；

② 矫顽力 H_c 高，磁滞回线矩形比为 1；

③ 大的磁光克尔效应（θ_k）或法拉第效应（θ_f）；

④ 低的居里温度（250～300℃以下）；

⑤ 能使用 10 年以上的寿命；

⑥ 非晶或微晶；

⑦ 亚微米磁畴稳定。

Mn-Bi 系最早被用来实现磁光存储的材料，有大的磁光效应（$\theta_k=0.7°$），Mn-Bi 属金属间化合物，具有两个相，一是低温相（LTP），其居里点为 360℃记录时需高的激光功率，另一相为高温冻结相（q-HTP），虽居里温度只有 180℃，但在受热时，易向低温相转变，结构不稳定，加之多晶薄膜的晶界，使读出噪声增大，目前尚不能实用。添加某种元素能改变其性能，如 Mn-Bi-Al-Si。

RE-TM 非晶态薄膜基本上能满足对存储介质提出的上述要求，它具备以下特点。

① RE-TM 合金薄膜在 RE 为重稀土时，反铁磁耦合，交换作用为负，在居里温度以下，自旋反平行，总动量矩 $J=J_{RE}-S_{TM}$（轻稀土时 $J=J_{RE}+S_{TM}$），因此饱和磁化磁矩较小，薄膜的自身退磁场 $2\pi M_s^2$ 就小，容易使 $K_u/2\pi M_s^2>1$，获得好的矩形比。

② 有大的单轴各向异性常数 K_u。制膜过程中，会引

进各种因素导致垂直于膜面的单轴各向异性（$K_u>0$）。目前对 K_u 的物理因素缺乏统一的认识，提出各种模型进行讨论，如 Co-Co 对，柱状空位，形状空位，单离子模型，应力感生等。

③ 成分配比有很大的选择余地。RE（Tb，Gd，Dy）-TM（Fe，Co）的补偿温度按不同成分可调节在室温附近，H_c 达 $4\times10^5\sim8\times10^5$A/m，对获得稳定的小尺寸磁畴有利，$T_c$ 可选择在150～250℃之间。

④ 无晶界，读出噪声小。RE-TM 的 θ_k 虽没有 Mn-Bi 大，但载噪比（C/N）已能满足实用磁光盘的要求。

RE-TM 非晶态合金薄膜的研究已有18年历史，实用性的研究基本完成。

a. 成分选择　RE-TM 合金中的 RE 为 Gd、Tb、Dy；TM 为 Fe、Co。T_c、K_u、H_c 和 θ_k 参数和成分的关系可归纳如下[15]。

① 磁光克尔旋转角主要由 TM（Fe，Co）磁矩贡献，和 RE 无直接联系，仅在合金中通过交换作用影响 TM 磁矩，从而间接使 θ_k 值有些变动。单一的 TM 元素，如 Fe 或 Co 所提供的 θ_k 要比有一定比例的 Fe/Co 的 θ_k 小，它符合 States-Pauling 定则。用 Mn、Ni 替代 Fe、Co，θ_k 下降。

② RE 直接影响 T_c 的大小，按重稀土的排列次序 T_c 递减，即含 Gd 的 T_c 高，其次是 Tb、Dy、Ho、Er。TM 中 Co 含量大时，T_c 线性上升，如 Tb-Fe 的 T_c 为150℃，Tb（Fe45-Co55）上升至350℃。

③ 稀土 Tb 对 K_u 的贡献大于 Gd，矫顽力也大。Dy 的 M_s 高，因而对获得良好垂直于膜面的磁矩不利。

④ 从抗蚀性能看，Co 含量偏高为佳，如 Tb-Co 和 Tb-Fe-Co 比较，其抗蚀性能要高3倍，Tb 和 Gd 比较，Tb 更易选择性氧化[16,17]。

从上述研究结果可以推论，比较理想的成分应为 Tb-Fe-Co 和 Gd-Tb-Fe-Co 非晶态合金薄膜。

b. 工艺条件　普遍采用射频或直流溅射方法制备 RE-TM 非晶态薄膜。溅射薄膜微结构和成膜过程中的衬底温度密切相关，它影响到磁各向异性、反射率、克尔旋转角和抗蚀性能。Ar 气流量和偏压大小关系到成膜过程中的温度。研究结果表明，当 T/T_m（T_m 为薄膜熔点温度）为0.3～0.5时，生成的非晶态薄膜致密，不呈明显柱状结构。负偏压使 Ar 离子有效轰击衬底，温度升高。适度调节负偏压和 Ar 气压是获得优质薄膜的关键，直流溅射加负偏压反而使 K_u 下降。

c. 磁光盘片结构的最佳设计　实用磁光盘片中，Al 为反射层，两层电介质起增强磁光效应的作用，是提高 C/N 的有效途径。增强原理系光学多层干涉效应。利用导纳特征矩阵计算磁光多层结构光学特性的方法，可计算磁光多层结构的反射率（R）、克尔角（θ_k）和椭圆率（η_k）等参数。表5列出了对 Gd-Tb-Fe 薄膜优化设计的结果[18]。实际使用的道跟踪信号由反射光决定，R 应控制在10～15%左右。电介质层的折射率越高，增强效应越大。采用较多的是 AlN（$n=2.15$）和 Si3N4（$n=1.97$）。

表5　R 有限制的四层结构 Gd-Tb-Fe 薄膜的优化设计

对 R 的限制		$R\geqslant0.1$	$R\geqslant0.25$
结构参数，Å		$d_{AlN}=699$ $d_{MO}=204$ $d_{AlN}=480$ $d_{Al}=500$	$d_{AlN}=796$ $d_{MO}=253$ $d_{AlN}=261$ $d_{Al}=500$
光学特性	R	0.1000	0.2500
	θ_k，(°)	−1.3253	−0.6934
	r_k，(°)	0.0079	0.0092
	$F\times10^{-4}$	2.1389	1.4643
	SNR 改进，dB	13.9	10.6

(3) 磁光记录的今后发展　目前磁光盘的主要弱点是平均存取时间长，约为硬磁盘的2～3倍，且不能和磁盘一样进行直接重写。磁光盘存储密度略胜磁盘一筹，但最近开发了磁阻磁头，磁盘的存储密度将会有一个飞跃发展，今后磁光盘和磁盘的发展将会激烈竞争。

a. 磁光存储密度　磁光盘的存储密度主要取决于稳定的最小磁畴尺寸和光斑大小，RE-TM 存储介质的稳定磁畴尺寸可达100nm，提高存储密度有很大余地。采用400nm 激光波长为记录热源时，存储密度可提高一个量级（表2）。由于 NA 值增大，调焦深度减小（$\pm0.5\lambda/(NA)^2$），相应从1.378μm 降至0.276μm，除要求更灵活的伺服机构外，同时应开发短波长、大的磁光效应的新材料。

b. 数据传输速率　高的数据传输速率要求存储系统有高的载噪比。数据通道的带宽变宽时，读出噪声增大，导致 C/N 下降，驱动器的转速提高后，半导体激光器有效功率（达记录介质层）要大。必须实现直接重写（OverWrite）技术，不然在写入新的数据时，首先要擦除旧信息，两次通过光头，提高速率受到限制。已提出几种方案可实现直接重写技术，分两大类：一类是激光调制记录方式，它们有三光束[19]、双层记录介质[20]、四层记录介质[21]，利用记录介质自身退磁场[22]。激光调制记录介质层应有严格的性能匹配，工艺复杂，实际使用困难。另一类是磁场调制方法：固定电磁线圈[23]、浮动电磁线圈[24]。磁场调制的记录介质层无苛刻的要求，但驱动器光头部分需重新设计。可以移植磁盘驱动器的技术，方案可行。日本佳能公司已试制成容量为300MB 的8.89cm（3.5in）磁光盘装置，用磁场调制直接重写，线速度11.9m/s，频率8.16MHz 下记录和读出时，C/N 大于49dB。光源用780nm 半导体激光器，物镜的 NA 为

0.53，轨道节矩 1.5μm[25]。

c. 新材料研究　磁光存储密度和半导体激光器的波长有关。寻找短波长、有大磁光效应的存储介质是材料研究的重大课题。

轻 RE-TM 非晶态薄膜的 θ_k 随 λ 的减小而增大，这和重 RE-TM 的行为相反[26]，但轻 RE-TM 为铁磁耦合，其 M_s 高，薄膜的退磁场大，不易制备矩形比好的薄膜。已见有 Nb (Fe-Co)[27]和 (Nb-Pr) (Fe-Co)[28]的报道。双层磁光薄膜交换耦合的存储介质可兼而顾之[29]。信息存储层 (ST) 和读出层 (RO) 交换耦合，ST 的 H_c 应高，矩形比好，但 θ_k 不高，如 Tb-Fe-Co；RO 的 θ_k 大，但矩形比不为 1。R. J. Gambino 报道 Co-Pd/Tb-Co，当 Co-Pd 的膜厚小于 10nm 时，有可能成为高密度存储介质[30]。Co/Tb-Fe-Co 交换耦合双层膜整体的 θ_k 可提高 50%[31]。

用溅射方法在玻璃衬底上制备掺 Bi 的石榴石氧化物多晶薄膜有望成为第二代磁光存储介质。它有两个显著特点：结构稳定，抗蚀性能优异；在短波长 (510nm 附近) 磁光效应出现峰值，θ_k>7.5°/μm[32]。由于多晶，尚须克服读出本底噪声。溅射时高温度结晶或改善后退火结晶的方法可细化晶粒尺寸和薄膜表面质量。日本富士通研究工作者报道了动态测试性能，在钆镓石榴石 (GGG) 衬底上溅射 (Bi-Ga) Dy-IG 薄膜，C/N 可达 57dB (λ=514nm)，玻璃作衬底时，C/N 为 50dB[33]。热分解方法也可制备石榴石氧化物，但多次甩涂工艺给制备大面积均匀薄膜带来困难。

Co 和贵金属 Pt、Pd 的成分调制膜的研究日益受到重视，它不仅在短波长范围有大的磁光效应，高的反射率，且抗蚀性能也优于 RE-TM 薄膜，研究该类超晶格薄膜的物理本质，如单轴各向异性的来源，界面状态，界面磁性，磁性层之间的耦合，多层膜的电子结构等，引起诸多物理工作者的兴趣。随着研究的深入，将会出现新一代的磁光材料。就目前而言，Co/Pt 多层膜的 C/N 已达 49dB[34]。

6.4.2. 相变型光存储材料

可擦重写相变光存储和一次性相变记录原理相同，但前者是可逆的，可以重复擦写。自美国能量转换公司 S. R. Ovchinsky 等发表激光引起非晶态半导体材料的非晶态-晶态可逆相变以来，相变材料研究有了很大发展，与磁光存储材料相比，它具有信噪比高、化学稳定性好等优点，是高性能、大容量数据存储有希望的介质。相变光盘的读/写机制比磁光盘系统简单，无需偏场和偏振光路，且相变一次性的记录和可擦重写光盘驱动装置可以兼容，为发展多功能光盘驱动器提供了可能。

(1) 相变光盘现状　表 6 列出了可擦重写相变介质性能的比较，从该表可以看到，相变光盘已处于实用化水平，记录层的成分集中在 Ge-Te-Sb 或 In-Sb-Te 系统上。

表 6　可擦重写相变介质性能简要比较[35]

公司	A	B	C	D	E	F
记录层	Ge-Te-Sb	Ge-Te-Sb	Ge-Te-Sb	Ge-Te-Sb	In-Sb-Te	In-Sb-Te
光盘结构	4 层	4 层	4 层	4 层	5 层	4 层
C/N (dB)	>55	>47		60	50	50
可擦性 (dB)	>30	>30	>30	>30	>40	>30

光盘结构由 4 层组成，其中两层为电介质层和反射层。表 7 和表 8 给出了松下 LMD702W 相变可擦重写光盘和多功能 LF7010 驱动器的基本性能。

表 7　LMD702W 相变光盘

类　型	可擦重写
直径	130mm
厚度	2.45mm
容量	1GB/盒
工作温度	5～55℃

表 8　多功能 LF7010 驱动器的基本性能

型　号	可直接重写
容量	1GB
直接重写	单光束
数据速率	平均 7.92MB/s
平均存取时间	平均 90ms
多功能性	兼容一次记录
工作温度	5～40℃

(2) 相变材料的性能要求

① 擦除时间短　相变材料的记录和擦除过程是非晶态→晶态或晶态→非晶态的可逆相变，可逆相变的速度决定记录和擦除的速度。一般说记录是晶态→非晶态的非晶化过程，要求激光功率大，作用时间短，反之 (晶化过程) 要求激光功率小，作用时间长。擦除时间长限制了存取速度的提高，因此缩短擦除时间是相变材料的关键。早期研究的 Tb 基合金相变材料的擦除时间较长，如 Te-Ge-Sn、Te-Ge-As 合金，Ge、As 能改善合金的室温稳定性，但降低其晶化速度 (1～10μs)。研究表明 $Te_{1-x}Ge_x$ 中的 x=0.5 时，擦除时间最短，它小于 30ns。日立公司开发的 In-Se 和 IBM 开发的材料的擦除时间也已

达200ns，在缩短擦除时间的同时必须注意保持材料的稳定性，一般说，相变温度在150～200℃之间时，能满足稳定性要求。

② 反复擦写性能好　可擦重写光盘的重复擦写次数要求在10^6以上，磁光盘极易满足要求，因为磁畴的反转不影响薄膜的非晶态结构，相变的擦写是晶化和非晶化的过程，擦除时如果晶粒长得很大，必然会使下次写入（非晶化）变得困难，反复累积最终导致出错。研究表明，控制晶体成长速度，是提高材料反复擦写性能的根本办法。

③ 直接重写（overwrite）　直接重写是指记录新信息的同时，旧信息即被擦除，磁记录就是这样。相变光盘一开始采用先擦除（晶化）、后记录（非晶化）的两步法或采用两束激光分别擦除和记录，如松下的TeO_x光盘，用830nm的半导体激光记录和读出，用790nm的半导体激光擦除。为获得良好的擦除效果，采用长椭圆型激光束。

由于开发了擦除时间低于200ns的新型相变材料（In-Se和Sb_2Se），使相变光盘用单光束进行直接重写变为可能。只要改变激光强度，便可擦除和再记录，光学系统大大简化，需要进行重写的部位，将激光功率提高到晶化水平（7mW），旧的信息就会全部擦掉，需要记录新信息时，将激光功率提高到非晶化水平（15mW）。

（3）相变光盘的特点　从驱动器设计角度看，相变可擦光盘有以下几个优点：用简单光学头可实现单光束直接重写；功率范围宽，这对驱动器的互换性尤为重要；由于记录擦除采用一个光头，驱动器的结构和一次记录类同，两类光盘可兼容一个驱动器，给用户带来方便。

由于相变可擦光盘有很高的输出信号，衬底可用普通U形刻槽，以达到窄轨迹和窄节距记录的目的，有利于发展高密度记录技术。

6.4.3. 电子俘获材料[36]

电子俘获存储介质是一种光致发光材料，由ⅡA-ⅥB族化合物添加稀土添加剂组成，如CaS中添加Eu、Sm。蓝光（488nm）吸收使Eu^{2+}离子从低能态到高能态，但两个能态均处在基质材料的能隙中。Eu^{2+}高能态的某些受激光电子通过隧道效应进入Sm^{3+}，使Sm^{3+}变成Sm^{2+}，而Eu^{2+}变成Eu^{3+}，由于Sm^{2+}离子形成约1.0～1.2eV的热稳定陷阱，它所俘获的电子由红外光1064nm激光时才会回到初始态并发射红光（630nm），响应时间为数十纳秒。

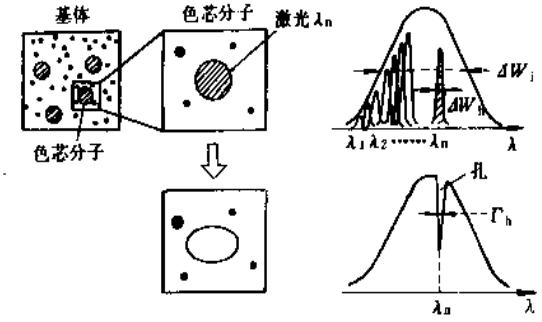
电子俘获介质对特定波长透明，因此，在一片衬底上可使用多层电子俘获材料，当用同一红外波长读出时，不同介质层在自身波长上响应，用多个探测器探测来自光盘的各种波长的辐射。这种方法的存储容量与所用层数成正比，存储系统可在很宽光谱范围内工作。

电子俘获的存储原理为光电子物理过程，故读/写数据速度极快，其记录灵敏度约比其它存储介质快100倍，说明记录激光功率可减小。电子俘获介质读出是光发射，而不是光束的反射，所以薄膜的表面形貌对噪声无关紧要。

美国马里兰州洛克维尔的Optex公司声称，13.335cm（$5\frac{1}{4}$in）的电子俘获光盘，如记录光斑直径为1μm，则光盘面存储密度为550MB。如采用多层介质能使容量高达数GB，读/写数据旋转速率为200MB/s，比其它光盘系统要快得多[37]。电子俘获光盘目前尚处于实验室研究阶段。

6.4.4. 光(热)致色变存储材料[38]

光(热)致色变材料经光照射后，有两种不同的光吸收状态，且可逆（无色→有色），涉及分子的重新排列，具有很高的分解度。有退色（返黑反应）和疲劳（不可逆的副反应）问题。光致色变材料已研究多年，但反复擦写次数远未达到实用的水平（几百次）。不过由于记录介质本身的成本很低，且可把不同吸收波长的光致色变材料镀膜在同一衬底上，可实现多重记录而提高存储密度，为光存储提供了潜在的应用。典型的光致色变材料有偶氮苯、浮精酸酐和螺吡喃等。



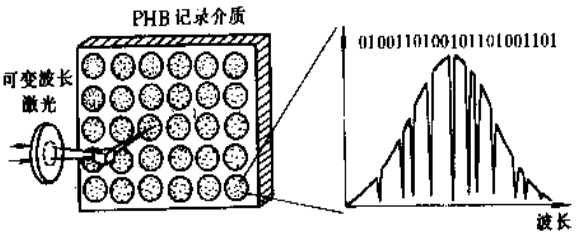


图24　PHB存储原理示意图

6.4.5. PHB光存储材料[39]

PHB是Photochemical Hole Burning的缩写，可译成光化学烧孔，由两位前苏联科学家A. A. Gorokhovskii和B.

M. Kharlamov 同时提出。他们发现在基体中的每个色芯分子，由于分子间相互作用不同，使局部的构造产生差异，从而使单一吸收谱变成吸收带（λ_1，λ_2……λ_n），低温（液 He）相基体中的分子运动被冻结，因而由不同波长组成的吸收谱是独立的。当用某波长（λ_n）的激光照射时，该波长的色芯群择优激励，相当于出现一个孔穴，在没有热的可逆反应下这个孔穴是稳定的，图 24 给出了 PHB 的原理。利用此现象在记录读出时，进行可变波长光扫描（λ_1，λ_2……λ_n），有无孔穴相应于“1”和“0”的记录信息，不均匀频谱宽（ΔW_i）和均匀频谱宽（ΔW_n）的比值约 10^3。光斑的直径为 1μm 时，可达 10^{11}B/cm²，是发展超大容量的理想存储技术。

PHB 现象多数在液氦温度下显示，材料有 LiF：MgF_2、LiF：CaF_2、LiF：CuF_2，实用化困难。正在研究的液氦温度材料，如 BaCl：Sm^{2+}[40]，光化学烧孔的材料，尚处于研究阶段，作为光存储应用还有待解决诸多技术问题。

7. 光盘的应用

表 9 列出了光盘的应用范围。

表 9　光盘类型和应用范围

光盘类型 \ 应用范围	音乐	录像	文件存档	计算机外存	备　注
只读型光盘（CD、LV、CD-ROM）	△	△	△		由制造厂家刻录，复制
一次记录光盘	△	△	△		由用户自行一次记录，多次读出
可擦重写光盘	△	△	△	△	和磁记录功能类同

各类应用对容量的需求如下。

（1）音乐　一个音波需 16 位，2 字节，每秒 44100 音波，13.335cm（5 1/4in）数字化光盘的录音时间约为：

$$6\times10^8/8.82\times10^4=6.8\times10^3\text{s}=113\text{min}$$

（2）文件存档　一页文件平均 1500 字，每一字占用 2 字节，13.335cm（5 1/4in）光盘可以存储：

$$6\times10^8/2\times10^3=30\text{ 万页}$$

（3）图像　A4 尺寸为 215mm×298mm，以每毫米 8 位分辨进行扫描：

$$215\times8\times298\times8=4\times10^6\text{ 位}=500\text{KB}$$

13.335cm（5 1/4in）光盘可存放：

$$6\times10^8/5\times10^5=1200\text{ 幅}$$

数字压缩技术能扩大各类应用存储量，如压缩 20 倍，可存放 24000 幅图像。

7.1. CD 唱片和 LV 视盘

CD 唱片和 LV 视盘已普遍进入家庭，其优良的音质和画面已对磁带和录像带构成威胁。一张 CD 唱片可录制 73min 音乐，其动态范围达 90dB，无噪声，据统计 1991 年世界 CD 唱片的总产量已达 8.3 亿张，目前数量已超过传统的密纹唱片。

可记录和可擦重写的 CD 唱片已问世，1991 年 10 月初在英国伦敦举行的高保真（Hi-Fi）音响设备展览会上，已向公众首先演示。全反射层上涂有一层蓝-绿聚合物染料，光束被染料吸收，受热形变产生永久性标记，就像预录制 CD 唱片上的凹坑和普通 CD 唱机兼容一样。索尼公司已推出 8.89cm（3.5in）可擦重写 CD 磁光唱片。经过压缩技术，一张盘片可录放 74min 的音乐，将和数字声带（DAT-Digital Audio Tape）相竞争。

一张 30.48cm（12in）LV 视盘可存储约 50000 幅图像（模拟信号），它的优点之一是具有许多特技演放功能，如静止图像，正反方向的慢速动作，快速检索随机选出所需画面。正在积极开发可擦重写的 LV 视盘，数字画面需求信息量大，暂时只能录放 10～20min 的画面，已在专业用电视编辑上使用。

7.2. 小型只读光盘存储器（CD-ROM）

CD-ROM 是存储大容量文件的重要手段，它的应用日益广泛，如各种数据库的建立和检索，它们有文献目录、词典、指南、教育、百科全书、游戏、地理、医药卫生、历史、法律与经济、人文科学、文学、音乐科学与技术、计算机软件、旅游等，集信息教育和娱乐于一体，内容趣味横生。

7.3. 一次记录光盘

一次记录光盘主要用于用户自行管理的文件存档系统，该系统由文件输入（出）设备、文件显示器和文件存储器（光盘）组成。由计算机产生的文件，可用数字数据直接存入光盘，其它文件如手写体、图表、照相等可通过激光扫描器输入，输出设备采用激光打印机。一次记录光盘不可擦性被看作使用不便的主要缺点，但在多数文件存储应用中，不希望有可擦的性能，要求长期无变更的保存。

7.4. 可擦重写光盘

它在光盘中属最高档产品，其存储功能和磁记录类同，除用于计算机外存外，也可替代其它的光盘。它和

磁盘相比有独特的优点，如光学头和盘的调焦幅度大，从而可以象软盘一样插换，一个驱动器原则上可配无数片光盘，其存储容量无限；已有自动换片机，光盘可不用联网系统相互传递重要信息，起到保密和绝无出错的作用。

可擦重写光盘特别适用于保存时间不长，存储时经常要修改（如在输入一次记录光盘的编辑，调整灰度）的文件存档系统。

正在兴起即求印刷（printing on demand）产业，可擦重写光盘有用武之地。施乐公司的 Docutech 大容量印刷设备配用 13.335cm（$5\frac{1}{4}$in）磁光盘，其存储容量达 2000 页信息，可进行需求即印。施乐在康乃尔大学图书馆建立磁光存储装置的自动换片机，用扫描方法把濒临崩溃的珍贵书籍录入系统，然后再印出可用的副本。

美国空军已研制了一种能经受 F-16 战斗机各种空中演习的光盘系统（TODS），可存储飞行 4.8×10^5 米的详细地图，在执行飞行任务前，飞行员可在光盘上记下诸如无线电码、敌人位置、交替飞行路线和气象图等信息。

目前磁光盘已商品化，其存储密度略高于磁盘，但有人估计到 2020 年，磁光盘和磁盘的记录密度可趋一致，每平方英寸可达 100Gb，但各自需要克服种种技术发展的难点。除记录介质外，高性能光头和磁头的开发，将举足轻重，如短波长半导体激光器和实用的巨磁组效应材料。另外，读出微弱信号的技术也至关重要。

参考文献

[1] *Optus E*,(146),168(1991).

[2] 太田賢司,電子材料,(7),88(1988).

[3] 久保高啓，オプトロニクス，7（通卷 78），(6)，127 (1988).

[4] Moribe,M. et al. ,*Proc. SPIE*,899 88(1988).

[5] 姜奇、沈德芳、干福熹，光学学报，9，925(1989)。

[6] Bell,A. E. ,*Proc SPIE*,382,2(1983).

[7] Lou,D. Y. ,*J. Vac. Sci. Tech.* ,18(1),78(1981).

[8] 真下等，第 43 回応用物理学会予稿集，1982.

[9] 寺尾等，表面科学，8(1)，36(1987).

[10] 梅原等，有機合成科学，43，334(1985).

[11] Ohta,H. et al. ,*Applied Optics*,25,4023(1986).

[12] Connell,N. et al. ,*Proc. SPIE*,166(1982).

[13] Suh,S. Y. ,*Proc. SPIE*,196(1983).

[14] Chacedhari,P. et al. ,*Appl. Phys. lett.* ,22，337(1973).

[15] Kryder,M. H. ,*MRS,Symposium Proceedings*,150,3(1989).

[16] Jia Lina,Chang Chunsi,Shen Defang,*Thin Solid Films*,190, 227(1990).

[17] 沈德芳等，中国稀土学报，9(4)，334(1991)。

[18] 唐九耀、唐晋发、沈德芳，激光与红外，18，21(1988)。

[19] 虎沢等，日本応用磁気学会誌，11(2)，217(1987).

[20] Sato,J. et al. ,*Japa. J. Appl. Phys.* ,25,Suppl. 26～4,155 (1986).

[21] Fukami,T. ,*J. Appl. Phys.* ,167(19),part 1 ,4415(1990).

[22] Sheil,H. D. et al. ,*Appl. Phys. Lett.* ,49(8),473(1986).

[23] Tanaka,F. et al. ,*Jpa J. Appl. Phys.* ,26,231(1987).

[24] 坊田等，信学技報，MR87－61(1988).

[25] 日経エレクトロニクス，(538)，127(1991).

[26] Takahashi, M. et al. , *IEEE Trans Magn.* , *MAG* 23, 3314 (1987).

[27] R. J. Gambino,*IEEE Trans. Magn.* ,MAG-23,3211(1987).

[28] Suzuki,T. et al. ,*IEEE Trans. Magn* MAG 23,2958(1987).

[29] Kohayashi,T. et al. ,*Jpa J. Appl Phys*,26,2089(1981).

[30] Gambino,R. J. ,*MRS Symposium Proceedings*,150,83(1989).

[31] Wakabayashi,H. et al. ,*MRS,Symposium Proceedings*,150, 95(1989).

[32] 沈德芳等，物理学报，40，(4)，653(1991)。

[33] Shono,K. et al. ,*IEEE Trans. Magn*,MAG-23,2970(1987).

[34] Zeper,W. B. et al. ,"Intermag'89",Paper GB09,Washington D. C. ,March 28～31,1989.

[35] Yoshitaetal,T. "ISOM'91",(Saporo,Japan),p. 131.

[36] Lindmayer,J. ,*Solid State Tech.* ,31(8),135(1988).

[37] Goldsmith,P. et al. ,*Proc SPIE*,1319,138(1990).

[38] Heller,H. G. ,*IEEE Proc.* ,Part I ,130,209(1983).

[39] Gutierrez, A. R. et al. , *IBM J. Res Develop*, 26(2), 178 (1982).

[40] Winnacker,A. et al. ,*Optic lett.* ,10,350(1985).

基本参考文献

1. 楼井良文，竜岡静夫，"光メモリー光磁気メモリー総合技術集成"，サイエンスフォーラム，東京，1983.
2. 田附重夫，"光ディスク用材料技術"，シーエムシー，東京，1989.
3. 尾上守夫，"光ディスク技術"，ラジオ技術社，東京，1990.

guangqi he shuangguangqi

光气和双光气　Phosgene and Diphosgene

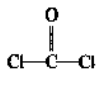
孙堃镕　上海吴淞化工厂
沈颂周　上海吴淞化工厂

1.　光气…… 265
1.1.　概述…… 265
1.2.　物理性质…… 266
1.3.　化学性质…… 266
1.3.1.　光气的分解…… 266
1.3.2.　与金属及其氧、硫化合物的反应…… 266
1.3.3.　与卤化物的反应…… 267
1.3.4.　与胺及氨的反应…… 267
1.3.5.　与醇及酚的反应…… 268
1.3.6.　其它反应…… 268
1.4.　生产方法…… 269
1.4.1.　氯气、一氧化碳的发生与精制…… 269
1.4.2.　光气的合成…… 271
1.4.3.　光气的液化和精制…… 271
1.4.4.　含光气废气的处理…… 272
1.5.　产品规格及分析测试方法…… 272
1.6.　安全、卫生、贮存与运输…… 272
1.6.1.　安全与卫生…… 272
1.6.2.　贮存与运输…… 273
1.7.　用途…… 273
2.　双光气…… 273
2.1.　物理性质…… 273
2.2.　化学性质…… 273
2.3.　生产方法…… 274
2.4.　产品规格及分析测试方法…… 274
2.5.　安全、卫生、贮存及运输…… 274
2.6.　用途…… 274
参考文献…… 274

1. 光　气

1.1. 概　述

光气[75-44-5]学名碳酰氯(carbonyl chloride)，又名羰基二氯(carbonic dichloride)、氧氯化碳(carbon oxychloride)、氧化氯甲醛(chloroformyl chloride)，分子式$COCl_2$，分子量98.916，结构式(1)。纯光气是无色、有特殊气味、有剧毒、易液化的气体。由于具有两个酰氯，所以化学性质较为活泼，它既具有酰氯的通性，又能与伯胺类化合物生成异氰酸酯，与二羟基化合物如双酚A生成聚碳酸酯，因而在有机合成工业上有较为广泛的用途。



(1)

光气由John Davy在1812年首先合成，用光照射一氧化碳和氯气的混合物产生光气[1]。由于光气的相对密度比空气大，又是窒息性毒气，在第一次世界大战中曾被用作战争毒气，造成较大伤亡。近30年来，光气的用途开发较快，从染料、医药中间体的合成到氨基甲酸酯类农药、除草剂的生产，特别是聚氨酯和聚碳酸酯的生产都需要光气，因此光气生产发展迅速，不仅生产规模大，而且生产技术也有很大改进。以美国为例，光气的需求量从1976年的567kt增加到1981年的907kt，年增加速度超过10%[2]。世界上生产光气的主要公司有Bayer、BASF、Du pont、Dow、ICI、三菱化成、Montedison、Rhône-Poulenc等。光气生产的规模均在万吨以上，通常为30～50kt，最大的达100kt以上，生产技术也从常压釜式反应器发展为加压列管式反应器，反应过程由计算机自动控制，使光气生产能正常、安全、连续进行。

中国在70年代以前，光气生产处于小规模起始阶段，生产厂家有中国太原化工厂、大连染化厂、上海中联化工厂、四川晨光化工厂等。装置规模一般在几百吨

左右，且采用釜式反应器。70年代，随着氨基甲酸酯农药多菌灵、西维因、速灭威等的生产，中国江苏、上海等地相应建立起了新的光气生产点，如无锡惠山农药厂、江苏江阴农药厂、上海吴淞化工厂等，光气生产规模在几千吨左右，且采用列管式反应器。80年代以后，由于从国外引进了万吨级的异氰酸酯生产线，光气生产规模也相应扩大为万吨级，并采用了高镍合金材质的列管式反应器，配备了计算机控制系统，如烟台合成革厂、甘肃银光化工厂、上海吴淞化工厂、山西太原化工厂等。可以预料，随着国民经济的发展，中国光气生产还将有进一步的发展。

生产光气的主要原料是氯气和一氧化碳，催化剂为活性炭。在日常生活中应注意：氯化烃溶剂如四氯化碳或氯仿，在光照下会缓慢氧化生成光气[3]，由于光气有剧毒，带来的安全问题不容忽视。

1.2. 物理性质

表1 光气的物理数据

项　　目	数　　据
熔点，℃	−127.84
沸点(101.3kPa)，℃	7.84
密度，g/cm³	$d_4=1.435-2.377\times10^{-3}T-0.7\times10^{-6}T^2$
摩尔热容，J/(mol·℃)	
(气态) 25℃	3.4655
75℃	5.7559
临界温度，℃	182
临界压力，MPa	5.6728
临界密度，g/ml	0.52
蒸发潜热，kJ/mol	
测定值	24.4186±0.0251
计算值	24.3893
液体沸点时的摩尔热容，J/(mol·℃)	100.8648
生成热，kJ/mol	
由Cl+CO计	108.0246
由元素计	218.1427
摩尔熵变(0～280.66K) J/(mol·℃)	
量热测定	278.9798
分子数据	284.642
蒸气压	
215～281K	$\lg p_{mmHg}=-1690.3\times T^{-1}+10.6802-7.8981\times10^{-3}T+5.5847\times10^{-6}T^2$
258～296K	$\lg p_{mmHg}=7.5995-1326T^{-1}$

光气在常温常压下为无色气体，比空气重得多（密度为空气的3.4倍），光气对人的嗅觉影响因光气在空气中的浓度不同而异，吸烟者对光气的存在更为敏感。当空气中光气的浓度较低时(0.5ppm以上)，初闻有一定香味，类似干青草或烂苹果的气味，但浓度较高时，对喉、鼻、眼等器官就有刺激，甚至使人无法忍受。

低温或加压时光气易被液化；纯净的液态光气为无色液体，密度比水大；工业品由于带有杂质而呈淡黄至草绿色。液态光气毒性危害程度很大，其贮存、使用应严格按规定进行。

光气是平面分子，原子间相互距离C—O为0.128nm，角度Cl C Cl为117°，其红外、紫外及拉曼光谱特性见参考文献[4～6]。

表1为光气物理性质。

光气微溶于冷水，易溶于甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、四氯化碳、煤油，也溶于有机酸、酯等有机溶剂中，其溶解度与温度和光气的分压有关。

1.3. 化学性质[7,8]

光气在常温下稳定，加热或遇热水会分解。化学性质活泼，能与金属或其它化合物反应生成相应的氯化物，与含有“活泼氢”的有机物反应，可引入酰氯或羰基，生成相应的酰氯化合物、碳酸酯、尿素、脲或异氰酸酯等。

1.3.1. 光气的分解

光气的分解可分为热分析和催化剂水解两种。

(1) 光气的热分解　光气加热后可分解为一氧化碳和氯气，其热分解率见表2。

表2 光气的热分解率

温度，℃	100	208	309	400	503	553	603	800
热解率，%	0.45	0.83	5.61	21.26	67	80	90	100

(2) 光气的水解　光气微溶于水，遇水蒸汽会水解为二氧化碳和氯化氢，但水解不完全，在催化剂作用下，光气遇水会全部分解为氯化氢和二氧化碳；由中国化工部沈阳化工研究院开发的催化剂已应用于破坏光气工厂尾气中含有的微量光气，并回收盐酸。

1.3.2. 与金属及其氢、硫化合物的反应

光气能与金属反应，生成氯化物，其反应条件与金属活动顺序有关。在常温下，与金属钠接触就能反应，与锌反应则需要加温。干燥的光气与一般金属不反应，所以光气可以用铁管输送；但光气中含有水分时，由于水解后可以生成盐酸，所以很快就能将铁管腐蚀。

光气与金属（M）的氧化物反应生成高纯度的氯化物，与硫化物反应可生成羰基硫化物（carbonyl sulfide，COS）：

$$MO+COCl_2 \longrightarrow MeCl_2+CO_2$$
$$MS+COCl_2 \longrightarrow MeCl_2+COS$$

故常用氧化锡与光气反应以制取高纯度的氯化锡，用硫化镉与光气反应来制取羰基硫[9,10]。

$$SnO_2+2COCl_2 \xrightarrow{\triangle} SnCl_4+2CO_2$$
$$CdS+COCl_2 \longrightarrow CdCl_2+COS$$

钙[11]、镁[12]、锌[13]、钛[14,15]的氧化物与光气反应的问题，文献上已有报道。放射性物质铀[16]、钚[17]、钍[18]的氧化物也可以用光气来进行氯化。

金属的磷酸盐或硅酸盐在加热条件下与光气反应可生成相应的金属氯化物和氧氯化磷或二氧化硅，如磷酸铁与光气在300～350℃下反应可制取氧氯化磷$POCl_3$。

$$FePO_4+3COCl_2 \longrightarrow FeCl_3+POCl_3+3CO_2$$

1.3.3.　与卤化物的反应

光气与无水三氯化铝反应可生成多种络合物，在低温下生成$Al_2Cl_6 \cdot 5COCl_2$，30℃时生成$Al_2Cl_6 \cdot 3COCl_2$，55℃以上生成$Al_2Cl_6 \cdot COCl_2$。

光气与溴化铝反应能生成碳酰溴（carbonyl bromide，$COBr_2$），此为碳酰溴的制取方法。光气与三氟化锑和氯气反应可制取碳酰氟（carbonyl fluoride，COF_2），产率约为80～85%[19,20]；制取碳酰氟的另一个方法是光气与氟化钠、氢氰酸反应[21]。

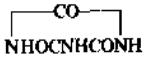
$$AlBr_3+COCl_2 \longrightarrow COBr_2+AlCl_2Br$$
$$2SbF_3+2COCl_2+2Cl_2 \longrightarrow 2COF_2+2SbCl_3+(Cl \cdot F)_2$$
$$4NaF+HCN+2COCl_2 \longrightarrow COFCN+COF_2+4NaCl+HF$$

1.3.4.　与胺及氨的反应[2]

光气与氨在溶液中反应剧烈，产物是尿素与氨基酰氯（carbamyl chloride，NH_2COCl）。

$$2NH_3+COCl_2 \longrightarrow NH_2CONH_2+2HCl$$
$$NH_3+COCl_2 \longrightarrow NH_2COCl+HCl$$

氨基酰氯性质非常活泼，是光气与氨反应的中间产物，进一步反应即生成缩二脲［Biuret，NH $(CONH_2)_2$］。三聚氰酸·酰胺亦称氰尿酰胺［Ammelide，$(CN)_3NH_2(OH)_2$］，三聚氰酸［氰尿酸 cyanuric acid，(2)］，有时还会有三聚异氰酸［cyamelide，$(CNOH)_3$］。



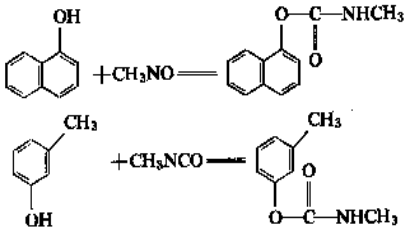
(2)

利用氨与光气能迅速反应的特点，在光气合成或使用、贮存的装置附近，常附设喷氨管道，此为光气万一泄漏时的解毒措施之一。

伯胺与光气的反应与氨相似，由于反应放热，并有氯化氢产生，而氯化氢又能与胺生成相应的胺盐，其结果使反应物料粘滞，甚至固化，从而使反应无法继续进行。因此需要加入一定量的溶剂将伯胺稀释后再与光气反应。伯胺与光气反应的第一步产物是氨基酰氯，氨基酰氯受热分解后生成异氰酸酯。

$$RNH_2+COCl_2 \longrightarrow RNHCOCl+HCl$$
$$RNHCOCl \xrightarrow{\triangle} RN=C=O+HCl$$

由于氨基酰氯和异氰酸酯都很活泼，与醇或酚反应即生成相应的氨基甲酸酯（RNHCOOR′），如：异氰酸甲酯与萘酚反应[22]即可制农药西维因［sevin，1-萘基-*N*-甲基氨基甲酸酯（1-naphthyl-*N*-methyl carbamate）］，$C_{12}H_{11}NO_2$，与间甲酚反应即可制得农药速灭威[23]［间（3-甲苯基）-*N*-甲基氨基甲酸酯 *m*-(3-methylphenyl)-*N*-methyl carbamate，$C_9H_{11}NO_2$］。

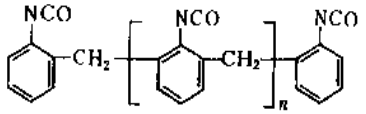


光气与二胺类化合物反应生成氨基酰氯和二异氰酸酯（Diisocyanate）。

$$\underset{(Ar)}{R(NH_2)_2}+COCl_2 \longrightarrow \underset{(Ar)}{ClCONHRNH_2 \cdot HCl}$$
$$\underset{(Ar)}{R(NH_2)_2}+2COCl_2 \longrightarrow \underset{(Ar)}{R(NHCOCl)_2}+2HCl$$
$$\underset{(Ar)}{ClCONHRNH_2 \cdot HCl}+COCl_2 \xrightarrow{\triangle} \underset{(Ar)}{R(NCO)_2}+4HCl$$
$$\underset{(Ar)}{R(NHCOCl)_2} \xrightarrow{\triangle} \underset{(Ar)}{R(NCO)_2}+2HCl$$

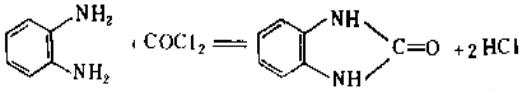
用于制造各种常用的聚氨酯塑料的异氰酸酯如甲苯二异氰酸酯（［1321-38-6］，T.D.I.，$C_9H_6N_2O_2$）、二苯基甲酰二异氰酸酯（［101-68-8］，MDI，$C_{15}H_9N_2O_2$）、多苯基多亚甲基多异氰酸酯（［9016-87-9］，PAPI，polymethylene polyphenyl isocyanate），(3)、间亚苯基二异氰酸酯（［3634-83-1］，XDI，5-422-17，$C_{10}H_8N_2O_2$）等，均

可根据上述反应由相应的二胺类来制造[24]。



(3)

邻位的二胺化合物，如邻苯二胺，与光气反应则生成苯并咪唑酮 (benzimidazolone)。



在甲苯二异氰酸酯生产过程中，由于甲苯硝化在生成2，4-二硝基甲苯、2，6-二硝基甲苯的同时总有2，3-二硝基甲苯和3，4-二硝基甲苯生成，在还原时均生成相应的二胺，若此类邻位二胺不除去，与光气反应时就会生成甲基苯并咪唑酮。由于苯并咪唑酮中有氨基，可与异氰酸酯反应而生成相应的脲，这样就会大大降低异氰酸酯的收率[25]。

仲胺与光气反应生成相应的四取代脲，如二甲胺与光气反应可生成四甲基脲[26]。但仲胺与光气等摩尔反应生成的中间产物氨基酰氯与由伯胺衍生出来的氨基酰氯相比，仲胺的氨基酰氯中间体对热较为稳定。

肼与光气反应生成相应的脲的衍生物 *N*，*N*-二氨基脲 ($NH_2NHCONHNH_2$)，反应副产物氯化氢与肼反应生成相应的胺盐，胺盐的生成会影响反应的继续进行，为避免这一点，反应可控制在胺盐的分解温度以上进行[27]。

$$2NH_2NH_2+COCl_2 \longrightarrow NH_2NHCONHNH_2+2HCl$$

叔胺由于与氮原子相连的原子不是氢，所以与光气反应生成的氨基酰氯不能如伯、仲胺的反应产物能进一步分解成异氰酸酯，如三甲胺与光气的反应：

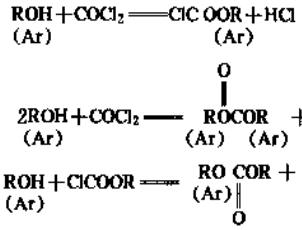
$$3\ (CH_3)_3N+2COCl_2 \longrightarrow$$
$$2\ (CH_3)_2NCOCl+\ (CH_3)_4NCl+CH_3Cl$$

另外，在催化剂无水三氯化铝存在的情况下，叔胺与光气可发生 Friedel-Crafts 反应，米蚩酮 (michleis ketone，4，4′-二 (*N*，*N*-二甲基) 苯基一酮；benzophenone，4，4′-bis (dimethylamino)，$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CO$ 及其它重要染料中间体的生产都是基于这个反应[28~29]。

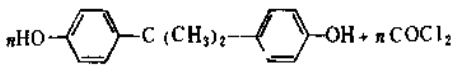
$$4C_6H_5N(CH_3)_2+COCl_2 \longrightarrow$$
$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CO+2C_6H_5NH(CH_3)_2Cl$$

1.3.5. 与醇及酚的反应

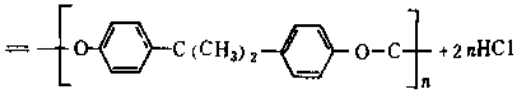
羟基化合物（如醇或酚）与光气反应可生成相应的氯甲酸酯或碳酸二酯，产物的比例主要取决于反应物的摩尔比（见碳酸酯和氯甲酸酯），也与反应的温度有关[30~31]。当醇或酚与光气等摩尔反应且反应温度较低时，反应产物主要是氯甲酸酯；反之则碳酸二酯的产率就会增加，其反应如下：



二酚类化合物与光气反应也可生成聚合物，如双酚A [二酚基丙烷，2，2′-二 (4，4′-二羟基) 丙烷，diphenoyl propane，(4)] 与光气反应可生成聚碳酸酯[32] (polycarbonate)。



(4)



1.3.6. 其它反应

多碳脂肪烃如石蜡与光气反应可生成相应的酰氯化合物，属自由基反应[33]，反应如下：

$$RH+COCl_2 \longrightarrow RCOCl+HCl$$

芳烃在催化剂无水三氯化铝存在时与光气发生 Friedel-Craftr 反应，生成苯甲酰氯 (benzoyl chloride，C_6H_5COCl)，后者水解可生成苯甲酸[34]。

$$C_6H_6+COCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCl+HCl$$
$$C_6H_5COCl+H_2O \longrightarrow C_6H_5COOH+HCl$$

有过量芳烃存在时则生成酮。

$$C_6H_5COCl+C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COC_6H_5+HCl$$

酮或羧酸也能与光气反应[35~36]：

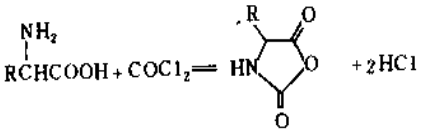
$$CH_3COCH_3+COCl_2 \longrightarrow CH_2=C(OCOCl)CH_3+HCl$$

$$RCOOH+COCl_2 \longrightarrow RCOCl+CO_2+HCl$$

酰胺与光气发生脱水反应而生成腈：

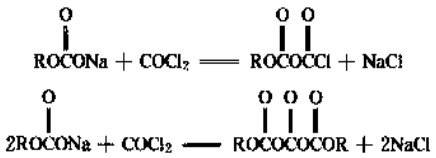
$$RCONH_2+COCl_2 \longrightarrow RCN+CO_2+2HCl$$

氨基酸与光气的反应如下：

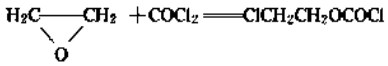


产物为噁唑烷二酮（oxazolidine-2，5-diones），氨基酸与光气的反应已用于氯甲酸酯衍生物的分离与提纯[37~39]。

烷基碳酸的金属盐[metal alkyt carbonates]与光气反应氯化焦性碳酸酯（chloropyrocarbonates）与焦性碳酸烷基酯（alkyl pyrocarbonates）。



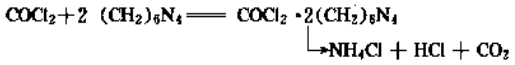
某些闭环化合物与光气反应后能开环，如环氧乙烷与光气的反应如下：



在 Vilsmeier 醛类合成中，光气与氧氯化磷一样，也是一种良好的促进剂[40,41]。

光气与硫化钠反应生成氯化钠和羰基硫，此反应可用于光气容器的消毒，如硫化物水溶液预先加热，反应更为迅速。

光气与乌洛托品反应能生成加成物，进一步分解为氯化铵、氯化氢和二氧化碳。



因此乌洛托品可用作防光气口罩的浸渍剂和抗毒剂，也作为光气中毒者早期的抢救药品之一。

1.4.　生产方法

光气合成的反应式如下：

$$CO+Cl_2 \longrightarrow COCl_2+108kJ$$

此反应可以用光催化，也可以用活性炭作为催化剂来完成。工业上常用的活性炭是椰壳炭和煤基炭，催化作用以吸附率大者为好。一般要求吸附率大于 30%（以苯计 g/g），合成光气用的原料一氧化碳和氯气都要求精制，尤其要求脱除水分、氢及烃，因为水与氯气反应生成氯化氢和次氯酸，水还会引起光气分解，也生成氯化氢，氯化氢和次氯酸会造成设备严重腐蚀，影响生产正常运转，甚至引起氯气、光气外泄而造成事故。氢与烃如甲烷也会与氯气反应生成氯化氢，同时此反应还会激发起氯与铁的反应而损坏设备；不但如此，氢-一氧化碳-氯气三组分体系是有爆炸危险的混合气体，其爆炸范围见图 1，由图知其燃爆上限为 CO 含量 69%[42]，下限为 H_2 含量小于 5%，中国浙江化工学院的实验也证实了这一点[43]。因此一般要求一氧化碳中氢的含量小于 5%，以确保安全。

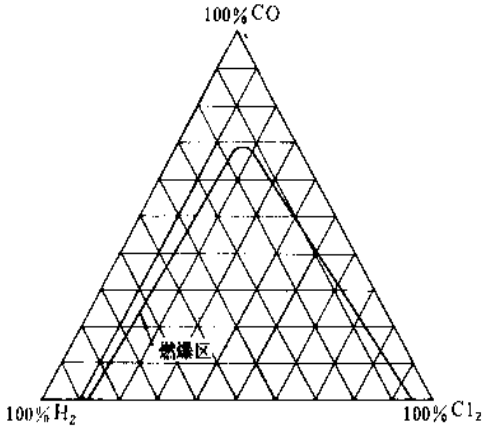


图 1　H_2-CO-Cl_2 三组分体系爆炸范围图

1.4.1.　氯气、一氧化碳的发生与精制

合成光气所用的氯气是由电解食盐制氯碱的装置提供的，氯气必须干燥，要求水分小于 0.05%，氯气含量大于 99%（见氯碱产品）。

一氧化碳发生方法很多，有二氧化碳还原法、焦炭氧化法、水煤气法、天然气或石脑油裂解法等等（见一氧化碳）。此外，某些工业尾气中也含有一氧化碳，如碱性氧气炼钢转炉炉气，一氧化碳含量为 50~70%[44]，密闭电石炉炉气，一氧化碳含量为 75~85%[45]，黄磷炉炉气一氧化碳含量为 80~90%[43]，总之，这些气体经过精制就能用来合成光气。

合成光气用的一氧化碳中的不凝气体不利于光气的分离回收，而不凝气体中的水分、烃、H_2 在反应釜内可能生成 HCl，有些杂质还能毒害催化剂，而硫化物经反应还可能生成硫的氯化物。有害杂质控制指标如下：

H_2O<100ppm	H_2<5%
CO_2<1%	CH_4<1%
O_2<0.5%	NH_3<5ppm

二氧化碳木炭还原法和焦炭氧化法产生的一氧化碳含量在90%以上，一般经过碱洗（10%烧碱液）及脱水干燥就能用于光气生产，干燥常用二级处理，第一级用浓硫酸（93～98%）或无水氯化钙或冷冻脱水；第二级常用分子筛，以3A分子筛为好。

对于一氧化碳含量不高的气体，要经过分离精制才能用于光气合成。分离精制的方法有低温精馏、溶液吸收、固体吸附等分离方法。

低温精馏分离是Linde公司于1925年开发[46]的，主要工艺过程为：先将混合气体压缩、膨胀、冷却、液化，然后根据各组分沸点不同，在－165～－210℃低温范围内进行精馏分离，该法适于制取大量高纯度的一氧化碳，缺点是投资较高，N_2－CO难于分离。

液体吸收分离有1914年BASF公司开发的铜氨液吸收[47]（见合成氨）；双金属盐络合吸收[44,48～51]，此法由美国Tenneco公司于70年代开发成功，称为"COSrb"法，其络合吸收剂为四氯亚铜铝甲苯溶液，[$CuAlCl_4\cdot(C_7H_8)_n$]与CO的络合反应如下：

$$CuAlCl_4\cdot(C_7H_8)_n+CO\rightleftharpoons CuAlCl_4\cdot CO\cdot(C_7H_8)_n$$

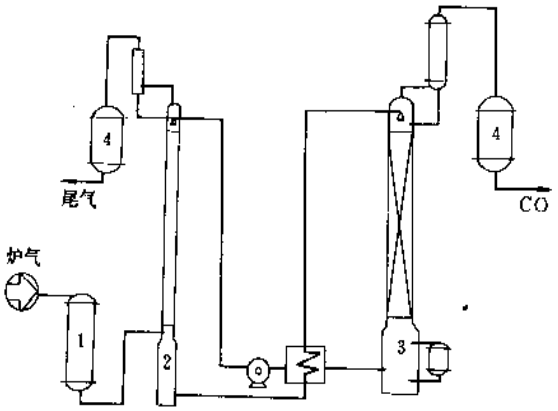


图2 络合吸收法分离提纯CO流程图

1－干燥器；2－吸收塔；3－解吸塔；4－芳烃回收器

此法原理是利用双金属盐四氯亚铜铝对CO的络合能力，在常温加压条件下把CO与气体中其它组分分离，然后把含CO的络合吸收液减压、加温进行解吸，所得一氧化碳经甲苯回收处理后含量可达98%以上，此法比铜氨液法投资少、消耗较低、成品CO质量高；缺点是络合物易与水反应失去活性，故对水分要求严格，原料气中水分要求控制在1ppm以下。中国上海吴淞化工厂与中国浙江大学、成都化工工程公司合作，利用此法开发了从钢厂碱性氧气转炉炉气中分离提纯CO的工艺[44,52]，其工艺流程见图2。

钢厂转炉炉气成分如下：

CO 50～70%；CO_2 15～20%；N_2 15～25%；

O_2<1%

成品CO的规格为：

CO≥98%；CO_2 1.0～1.5%；O_2<0.1%；

N_2<0.4%

针对"Cosorb"法的缺点，日本日立公司开发了"Hisdrb"法[53]，其主要优点是络合吸收液保留了对CO的高选择性，但又不象四氯亚铜铝那样不耐水，因此原料气可以不脱水直接进行吸收分离。"Hisorb"法的吸收液有两类，一类是以氯化亚铜和金属氯化物的络合物为主要成分的水溶液，另一类是以氯化亚铜与磷酸衍生物的络合物为主要成分的芳烃溶液，水溶液体系对CO的吸收受压力影响较大，后者在常温常压下也有较高的平衡吸收量，在80～120℃即可解吸，解吸气中CO含量也大于98%，此法缺点是吸收液要用一些稀有金属，价格较贵。

固体吸附分离是80年代以来研究开发活跃的领域，就吸附剂而言，一般可分为含铜和不含铜两类，不含铜的吸附剂有分子筛、活性炭[54～58]，日本铁川化学公司与大阪氧气工业公司开发的"Copisa"法[47]就可以从钢厂炉气中回收CO；中国西南化工研究院也开发了分离CO的变压吸附工艺（CO-PSA），分为一步法与二步法，二步法工艺用不载铜吸附剂，第一步PSA法吸附除去CO_2，第二步PSA法吸附分离CO，用此法制得的CO含量大于95%，而氢气可达99.99%。

含铜吸附剂的主要优点是CO的吸附选择性提高有利于CO、CO_2组分的分离，但硫化物易使铜中毒，原料气需经严格脱硫，吸附剂首先由美国UCC公司开发成功[59～61]，一般是用氯化亚铜的盐酸溶液浸渍分子筛载体，干燥后再用CO在300～400℃下处理，把被空气氧化的Cu^{2+}还原成Cu^+，然后作为吸附剂使用，也有不用氯化亚铜而用氯化铜浸渍后再还原成Cu^+使用。载体分子筛有A型、Y型、BX型；国内含铜吸附剂Cu（Ⅰ）－BX型由中国浙江大学开发[62～65]，Cu^+－Y型、Cu^+－13X型由中国北京大学开发，并申请了专利[66]，Cu（Ⅰ）－A型由中国科学院成都有机化学研究所开发[67]。

除分子筛外，活性氧化铝[68～69]、多孔树脂[70～71]，活性炭也可作为铜的载体而制成含铜吸附剂，日本三菱化工机械株式会社开发的"COPSA"工艺[74]采用活性炭负载氯化亚铜作为吸附剂，其CO的回收能力为20m^3/h，吸附剂采用降压抽真空方式进行脱附再生，CO成品含量为98～99%，CO的回收率在84%以上；中国华东化工学院的研究工作表明活性炭的载铜量与CO吸附能力直接有关，并有一最佳值；$CuCl_2$可代CuCl作为CO的络合吸附剂，于真空常温或常压120℃解吸出几乎全部的CO[148]。

中国西南化工研究院300L/h的试验表明，载铜分子筛在50～80℃或载体活性炭在常温、0.1～0.4MPa压力下吸附得到的产品一氧化碳纯度在99%以上，二氧化碳纯度在1%以下，一氧化碳日收率为82.7%。

变压吸附装置的投资与操作费用均比较低廉，因此在国内外均有良好的前景。

1.4.2. 光气的合成

合成光气的主要设备是光气合成釜，内装活性炭催化剂，在合成光气前活性炭必须处于干燥状态；由于光气的反应热为108kJ/mol，属中等强度的放热反应，其纯热温升可达550℃以上，所以反应热必须及时移出，否则可使光气分解，还会引起氯与铁的反应而损坏设备，以前常用釜内装有冷却盘管的釜式反应器，结构虽简单，但整个反应器导热效率很低，在距冷却盘管较远处局部反应温度可达400℃以上；因此盘管采用铅管，这类设备因效率低、易损坏而遭淘汰。代之而起的是列管式反应器；管内填充活性炭，管外以水或丁烷来冷却，列管管径以38～50mm为佳，但也有采用80～100mm的；管材采用铁管，也可采用衬铅管，在生产能力达10000t/a以上时则采用镍管或高镍合金管。列管式反应器在装填活性炭时须注意保持每根反应管的阻力降相等，使各反应管的负荷均匀，以保证光气的质量。

年产10kt光气的合成釜一般有三级，其工艺控制条件：

反应器	反应温度，℃	反应压力，kPa
第一级	130～180	740
第二级	110～150	700
第三级	90～160	650

原料气配比：$CO:Cl_2=1.05:1$

催化剂：椰壳炭，颗粒度16目

吸附值（以苯计）：>400mg/g

pH：4.5～7.5

填充比容：0.35～0.45g/cm³

三级反应器中前二级是列管式，列管管径50mm，长度为2000mm；第三级是釜式，其作用是控制光气中未反应的游离氯小于100ppm，其次是由它的温度变化可知二级反应器中光气里氯气的含量，因此第三级反应器的温度变化是前二级反应器温度和配比的反馈控制点。合成光气的工艺流程见图3。

最新的光气合成方法为德国Bayer公司采用[76]，他们以二段合成的方法生产含微量氯的光气，同时利用反应热副产蒸气，反应催化剂仍为活性炭，反应器列管采用镍铬钢材质，氯气通入量为100Nm³/h，一氧化碳通入量为105Nm³/h，第一段反应温度大于250℃，有95～98%的氯气转化，反应热被水蒸汽带出，水蒸气量为0.18t/h，第二段反应温度为80～100℃，这样生产的光气其游离氯含量小于50ppm。

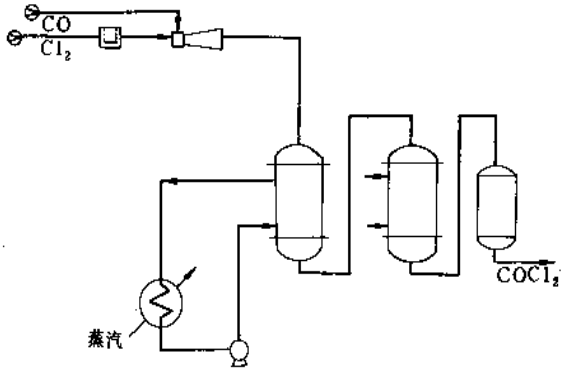


图3　光气合成流程图

E. N. Shapatina对光气合成的动力学作了研究[76]，得出的结果是：

$$r=kp_{CO}\left(\frac{p_{Cl_2}}{ap_{CO}+p_{COCl_2}}\right)^m$$

式中　r——反应速率；

k,m,a——常数；

p_{CO}、p_{Cl_2}、p_{COCl_2}——分压。

当一氧化碳过量时，上式中m近似1，这样反应速率r就简化为

$$r=k\frac{p_{CO}p_{Cl_2}}{ap_{CO}+p_{COCl_2}}$$

1.4.3. 光气的液化和精制

光气的沸点是7.48℃，很容易用加压冷凝的方法来液化，出液化器的不凝性气流中仍含有一定量的光气，须用溶剂来洗涤吸收，常用的溶剂有邻二氯苯、氯苯、甲苯等，溶剂吸收后的尾气由于还含有少量光气，不能放空，须送往尾气系统处理后放空。

光气的精制主要在于控制光气中的游离氯，在光气合成时，一般可用一氧化碳过量的办法来降低游离氯的含量，但如果后继产品对游离氯敏感，则可以用加酚或吸附的办法来处理。

(1)加酸处理　保持温度低于－9.4℃，在液态光气中加入少量的酚类化合物如苯酚，经搅拌，氯气与苯酚反应，然后将液态光气气化即可得到不带游离氯的光气。

(2)吸附处理　液态光气在－12.1～－1.1℃下，经活性炭吸附后，游离氯可小于25ppm，吸附氯气后的活性炭因同时也吸附了光气，故可以用一氧化碳在温度为150～200℃的范围内进行吹除以达到再生，吹除后的一氧化碳仍回光气合成器，此法的优点是获得的光气纯度高，而氯和光气损失很少。

1.4.4. 含光气废气的处理

在合成、精制使用光气的过程中常有废气产生，这些废气中带有少量光气，由于光气毒性强，不能直接排空，因此必须设置废气处理装置。当废气量不大时，一般用烧碱溶液洗涤使其分解的办法来解决，但废气量大时，直接用烧碱液洗涤的费用就太昂贵，因此可先用催化剂使光气分解[77]，并回收盐酸，然后再用烧碱溶液洗涤分解后的尾气，即可使排放尾气达到标准。

1.5. 产品规格及分析测试方法

光气由于毒性较大，一般都是就地生产就地使用，所以光气的产品规格往往由后工序决定，尤其是使用气相光气为原料时，其规格由生产厂要求决定，此时重要的是对光气中杂质含量而不是对光气含量的要求。

国外液态光气的质量规格和标准举例如下[78]：

组 分	含量，%(重量)
光 气	>99.0
游离氯	<0.1
氯化氢	<0.2

国内液态光气规格举例如下：

外观	浅黄色或淡绿色透明液体
光气含量	≥98%
游离氯	≤0.1%
不挥发物残留量	≤0.5%

光气的分析测试方法有几种，对于生产部门中间体的控制来说，浓度为5～90%的气相光气可用奥氏气体分析仪来分析，吸收液采用30%的氢氧化钾溶液，气相光气中游离氯可用淀粉-碘化钾试纸来定性检测。

利用光气与芳胺的反应快速特点，可用芳胺比色分析的方法来测定光气的浓度[79]，如用光气与苯胺反应生成1,3-二苯基尿素的反应，在酸性条件下，用混合试剂提取1,3-二苯基尿素，在257nm波长下测定其光密度即可得到光气的含量。本方法的灵敏度为2μg/10ml。

使用气相色谱仪可分析空气或废气中含量4ppm的光气[80]，如用紫外光谱仪则可检测出空气中含量仅为0.05mg/m³的光气[81]。

对于液态光气，可利用光气与碘化钠反应碘，再用硫代硫酸钠滴定所析出碘的方法来测定光气含量，其反应式为：

$$2NaI+COCl_2 \longrightarrow 2NaCl+I_2+CO$$
$$I_2+2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6+2NaI$$

由于四氯化碳或氯仿在光照下缓慢氧化生成光气，对这样微量光气的分析可采用点滴试验定性检测，具体方法如下[82]：滤纸用1%硫酸铜溶液浸渗，使其干燥后待用。在试验时，将固体的肉桂酸苯肼擦在滤纸上，加上试剂一滴，在试剂蒸发后，接着再加水一滴，如试液中有光气存在，滤纸上就会形成紫色斑点，此法的灵敏度为0.5μg光气。

1.6. 安全、卫生、贮存与运输

1.6.1. 安全与卫生

光气属高毒性化合物，是窒息性毒气，毒性比氯气约大10倍[83]。空气中最高允许浓度为0.5ppm[84]，因此不允许将含有光气的尾气或废液直接排空或排入下水道。

在生产光气时，从安全角度考虑，光气合成器应放在隔离室内，与操作室要分开，隔离室内装有强力抽风设备使室内呈微负压，并要设置液氨喷洒系统，以防一旦光气外泄时可喷氨解毒。操作人员严禁进入隔离室，必须进入时必须戴好防毒面具，并有人监护。当环境中光气浓度较高时，应配戴供氧或供空气式呼吸器。设备管道检修时应将残气残液完全清除，在检验合格后才能进行检修。

人在短时间内吸入不同浓度的光气其反应见表3。

表3 人吸入不同浓度光气的反应

光气浓度 mg/m³	人的反应
40	几秒钟内可导致呼吸道刺激
20	短时间吸入，主观上已不能忍受
19	刺激引起咳嗽
16	眼立即受刺激
12	咽喉立即受刺激
8	有较强的嗅觉，对眼鼻有轻微刺激
0.4～4	有嗅觉

一般光气浓度在30～50mg/m³时可使人急性中毒，100～300mg/m³在15～30min内使人严重中毒，不及时抢救就会造成死亡。

必须强调指出，在浓度较低吸入光气时间较短时(20mg/m³，1min)对支气管粘膜和肌层无局部刺激作用，经一段潜伏期后，会直接损害肺泡——毛细血管膜，从而出现肺水肿。在较高浓度时(大于400mg/m³，1min)，光气对支气管粘膜和肌层有局部刺激作用，引起支气管痉挛，因此可能在肺水肿之前就会发生窒息。

光气中毒的抢救措施如下：

① 使患者迅速脱离现场，脱去污染衣服，静卧，保暖，吸氧；

② 对患者立即静脉注射20%乌洛托品20ml，此药在潜伏期早期使用；

③ 对症处理后，送医院急救；

④ 针对光气中毒潜伏期较长和症状再发的特点，对

吸入光气者都应密切观察24～48h，观察期间不宜起床活动。

1.6.2. 贮存与运输

光气不宜长途运输，应就地应用就地制造，必须外运时，要严格按照危险品装车规定执行。

液态光气可用钢铁槽贮运，贮槽必须经过耐压试验和气密性试验，以确保安全。如液态光气要外运，则钢瓶的耐压试验为5.63MPa，钢瓶充灌采用负压吸入的形式，以防止充灌时泄漏。钢瓶充灌后要严格检漏，而且阀门应有保护罩；钢瓶的最大容量不允许超过900L。无论是光气钢瓶或贮槽都必须严格禁水，因为水和光气反应放出氯化氢和二氧化碳，使压力升高、产生腐蚀性，会造成很大的危险。

1.7. 用　途

光气最主要的用途是生产聚氨酯的基本原料之一——多元异氰酸酯。70年代末，世界光气产量约为700kt[85]，其中85%用于聚氨酯用的异氰酸酯，6%用于聚碳酸酯、农药、其它异氰酸酯和特种产品（包括氯甲酸酯和碳酸酯、医药产品、选矿剂等）。1990年末的统计资料表明[86]：光气的主要用途仍是做聚氨酯的材料，其中45%用于TDI、35%用于MDI和PAPI，10%用于聚碳酸酯，其它化学品为10%，1989年世界对光气的需求量为1000kt；1990年为1033kt，预计到1994年为1180kt；1980～1989年的增长率为4.2%，预计1990～1994年增长速率为3.5～4.0%。

光气应用于稀有金属铅[87]、铀[88～89]、钚[90]、铌[91]的回收处理，也能用于氯化铝[92]、氯化铍[93]及三氯化硼的制造[94]。光气本身或与亚硫酰氯（thionyl chloride，$SOCl_2$）结合可作为液态二氧化硫的专用稳定剂[95]。

光气也可用于氯甲酸酯和碳酸酯的生产（见碳酸酯和氯甲酸酯）。所得产品氯甲酸酯如氯甲酸甲酯（$ClCOOCH_3$）、氯甲酸乙酯（$ClCOOC_2H_5$）、氯甲酸苄酯（$ClCOOCH_2C_6H_5$）、氯甲酸异辛酯[$(CH_3)_2C_6H_{12}COOCl$]主要作为选矿的浮选剂、香料、农药、医药的中间体[96～98]；氯甲酸异辛酯的过氧化物则是聚氯乙烯的优良引发剂。

光气能用于碳酸酯的生产[98,100]。主要产品有碳酸二甲酯[dimethyl carbonate（$(CH_3O)_2CO$]、碳酸二乙酯[$(C_2H_5O)_2CO$]、碳酸二苯酯[$(C_6H_5O)_2CO$]、碳酸丙烯酯（$C_4H_6O_3$，学名4-甲苯-1,3-二氧戊环-2-酮）等。主要用作制药和农用化学品的中间体；碳酸丙烯酯可作为溶剂来脱除气体中的二氧化碳；由碳酸酯可制得过氧碳酸酯[101]，后者是有效的聚合催化剂和漂白剂[102]。

光气可用来制造芳香酸[103]，如与甲苯反应可制成对苯二甲酸[104]；基于硫醇和双硫醇与光气反应生成氯代硫赶甲酸酯（chlorothiolformate，ClCOSR），用后者再生产杀虫剂的专利也已发表[105～106]，光气也被建议作为四氯化碳和其它氯代烃的起始原料[107～111]。

光气另一个主要用途是直接用于聚合物制备，尤其是聚碳酸酯[112]和聚脲（polyureas）[113～115]，光气也能用于生产成纤聚合物（fiber-forming polymer）聚酮（polyketones）和聚脲[116,117]。

光气可用于柏油、沥青、焦油[118]、淀粉[119]木质素的改性[120]，也能用来改进和延长胰岛素的效用[121,122]。光气和聚乙烯醇[123]、聚苯乙烯[124,125]反应可加工制得离子交换树脂；光气也可用于改进聚烯烃类纤维的着色能力[126]，光气也用于氨基甲酸酯类农药多菌灵的生产[127,128]。

2. 双光气

双光气[503-38-8]即氯甲酸三氯甲酯（trichloromethyl-chloroformate），分子式$C_2O_2Cl_4$，分子量197.83，结构式为$ClCOOCCl_3$。双光气是无色油状液体，遇水分解为氯化氢和二氧化碳，强热或在活性炭、氧化铁等催化剂作用下即转化成光气[129]。双光气用于制造精细化工产品[130]，它的化学性质与光气相似。工业上用甲醇与光气作用合成氯甲酸甲酯，然后通氯气氯化而生成双光气；或由甲酸甲酯氯化来制取。

2.1. 物理性质

双光气是一种剧毒、带有刺激性气味的液体，易溶于有机溶剂，其物性数据如下[131]：

沸点，℃	127.5～128
熔点，℃	−57
相对密度d_4^{20}	1.6525
折射率n_D^{20}	1.4566

2.2. 化学性质

双光气能与多种有机、无机化合物反应，性能活泼。在无机反应中，主要是氯化反应；在有机反应中，它可以引入酰氯或生成异氰酸酯及其衍生物，主要反应如下。

（1）与氨基化合物反应生成异氰化合物[132]：

$$RNHCH_3+ClCO_2CCl_3\xrightarrow{NEt_3}RNC+CO+4HCl$$

（2）生成异氰酸酯的反应[133]　双光气与氨基甲酸酯反应可生成异氰酸酯，反应溶剂采用惰性的邻二氯苯等，反应温度为80～220℃，催化剂为$AlCl_3$，反应式如下：

$$PhNHCOOCH_2Cl+ClCOOCCl_3\xrightarrow[o\text{-}C_6H_4Cl_2]{AlCl_3}RNC+CO+4HCl$$

（3）与醛类化合物的反应[134]　醛类化合物在催化剂吡啶、酰胺、尿素、氯化铵等存在下，与双光气发生

类似氯化的反应：

$$MeCHO+ClCOOCCl_3 \longrightarrow MeCHCl\cdot ClCO_2+COCl_2$$

(4) 与碱性氟化物、氰化物的反应 双光气在氰化物(MeCN)中与碱性氰化物反应生成碳酰氟[135]，在二氯甲烷中与氰化钾反应生成碳酰氰[136]。

$$2KF+ClCOOCCl_3 \xrightarrow{MeCN} COF_2+2KCl+COCl_2$$

$$2KCN+ClCOOCCl_3 \xrightarrow{CH_2Cl_2} CO(CN)_2+COCl_2+2KCl$$

(5) 其它反应 双光气与羧酸(如辛酸)反应可生成酰氯化合物(如辛酰氯)[137]。

$$C_8H_{17}COOH+ClCOOCCl_3 \xrightarrow{DMF} C_8H_{17}COCl+COCl_2+HCl+CO_2$$

双光气与硫醇化合物在碱性溶液中反应，生成氯化硫代甲酸酯[138] (chlorothioformic acid esters)。

$$PhSH+ClCOOCCl_3 \xrightarrow[PhMe]{Et_3N} Cl(CO)SPh+COCl_2+HCl$$

2.3. 生产方法

双光气可由氯甲酸甲酯氯化或甲酸甲酯氯化制取[139]，氯甲酸甲酯由光气与甲醇在鼓泡反应器内连续生产，反应温度为25～35℃，配比：光气：甲醇=1.05：1 (mol)，氯甲酸甲酯在光催化下通氯气即生成双光气。

$$ClCOOCH_3+3Cl_2 \longrightarrow ClCOOCCl_3+3HCl$$

甲酸甲酯可由甲醇脱氢或甲醇羰基化制得(见甲醇，甲酸及其衍生物)，日本三菱气体公司(MGC)公布了从甲醇制取高纯一氧化碳(纯度98%以上)，甲酸甲酯和双光气的新联方法[140]所得甲酸甲酯，再经氯化即得双光气[141]。

$$2CH_3OH \longrightarrow HCOOCH_3+2H_2$$

$$HCOOCH_3+4Cl_2 \longrightarrow ClCOOCCl_3+4HCl$$

中国化工部西南化工研究院于80年代开发了甲醇脱氢催化剂，并已推广建设了几套甲酸甲酯工业生产装置。

与光气类似，在生产和使用双光气的过程中，常有废气产生，这些废气带有少量双光气，由于双光气剧毒，不能直接排空，因此必须设置尾气处理装置。处理方法如下。

(1) 双光气水解回收盐酸

$$ClCOOCCl_3+H_2O \xrightarrow{\triangle} 4HCl+CO_2$$

(2) 双光气通过催化剂 $AlCl_3$ 或 $FeCl_3$ 回收四氯化碳[129,130]

$$ClCOOCCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} CCl_4+CO_2$$

2.4. 产品规格及分析测试方法

双光气一般都是就地生产就地使用，所以产品双光气的规格往往由后继工序的要求而定，国外(瑞士FLUKAAG公司)双光气的规格含量97%(重量)左右。

分析测试方法 双光气加热或溶于四氢呋喃溶液，用活性炭作为催化剂就会迅速分解为光气[142]，此光气经计量后按光气的分析测试方法进行测试。

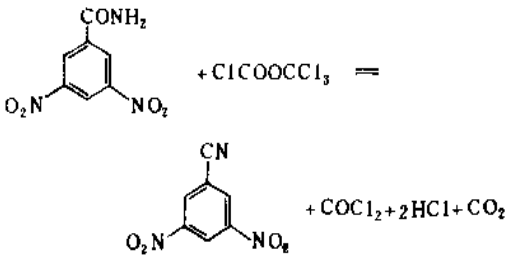
2.5. 安全、卫生、贮存及运输[129]

双光气属高毒性化合物，毒性比光气强3倍，空气中浓度达40mg/m³时，使人严重中毒甚至死亡，因此在生产、使用双光气时，与光气一样，必须具备必要的安全设施，一般不宜大量贮存及运输。

2.6. 用 途

双光气有光气同样的化学性质，因是液体且沸点较高，所以使用较光气方便，常用它来制造精细化工产品，其用途主要有以下几方面。

(1) 作脱氢剂 如烷烃、芳烃或杂环芳烃、碳酰胺等类化合物，用双光气可将胺基的氮转换为氰化物[143]。



(2) 摄影材料工业 用双光气制取3-异氰酸丙酰氯[144]，此为摄影行业的主要材料。

$$H_2NCH_2CH_2COOH\cdot HCl+ClCOOCCl_4 \longrightarrow OCNCH_2CH_2COCl+4HCl+CO_2$$

(3) 塑料工业 用双光气制取异氰酸甲酯-聚乙烯树脂[145]。

(4) 医药工业 用双光气制取青霉素[146]。

(5) 农药工业 用双光气可合成乙酰基烷烃一类除草剂[147]。

参考文献

[1] Shaka, A. J., "The Development of Morderm Chemistry",

Harper & Row, New York, 165, 1965.
[2] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 17, p. 422, 1982.
[3] Spolyar, L. W., Harger, R. N., Keppler, J. P., Bumsted, H. E., *Arch. Ind. Hyd. Occupational Med.*, (4), 156～160 (1950).
[4] Esposito, G. G., *Anal. Chem.*, **49**, 1774(1977).
[5] Henri, V., Howell, O. R., *Proc. Roy. Soc.* (London) Ser. A, **128**, 190(1930).
[6] Anathakrishnan, R., *Proc. Indian Acad. Sci. Sect.*, **A5**, 285 (1937).
[7] "Kirk-Othmer", 2nd ed., Supp., p. 675, 1971.
[8] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 3., Aufl., Bd. 13, S. 493～496, Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
[9] *Chem. Abstr.*, **71**, 116862c(1969).
[10] *Chem. Abstr.*, **71**, 18414p(1969).
[11] *Chem. Abstr.*, **65**, 1753a(1966).
[12] *Chem. Abstr.*, **61**, 3894h(1964).
[13] *Chem. Abstr.*, **62**, 3642e(1965).
[14] *Chem. Abstr.*, **66**, 592761k(1967).
[15] *Chem. Abstr.*, **66**, 7991(1967).
[16] Naumann, D., *Kernenergie*, **5**(2), 118～119(1962).
[17] Sorenson, R. J., *US At. Energy Comm.*, (HW-79141), 22 (1963).
[18] Peterson, D. T., Sundquist, D. J., *US At. Energy Comm.*, (IS-917), 30(1964).
[19] Hazeldine, R., Iserson, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5801 (1957).
[20] 曹忠良、王珍云，《无机化学反应方程式手册》，4页，湖南科学技术出版社，长沙，1982年。
[21] Tullock, E. W., Coffman, D. D., *J. Org. Chem.*, **25**, 2016 (1960).
[22] US 3009855(1961).
[23] *Chem. Abstr.*, **70**, 45809(1969).
[24] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 23, pp. 581～586, 1983.
[25] Marshall Sittig, "Amines, Nitriles & Isocyanates Process and Products", pp. 181～182, 1969.
[26] US 3681457.
[27] Slocombe, R. J., Hardy Edger, E., Sunders, J. H., Jenkins, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1888～1891, (1950).
[28] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 20, p. 132, 1969.
[29] 同[28], vol. 12, 132(1969).
[30] US 3152167(1964).
[31] GB 841654(1960).
[32] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 16, p. 106, 1969.
[33] Kharasch, M. S., Brown, H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 329(1942).
[34] "Friedel-Crafts and Related Reactions", vol. Ⅲ, part 1, John wiley & Sons, Inc., New York, 1964.
[35] Sonntay, N. O. V., in Markley, K. S. (eds), "Fatty Acid", 2nd ed., part 2, pp. 1127～1151, Interscience Publishers, Inc., New York, 1961.
[36] Hauser, C. F., Theiling, L. F., *J. Org. Chem.*, **39**, 1134 (1974).
[37] Wieland, Th., Bernhard, H., *Ann.*, **527**, 190～194(1951).
[38] Losse, G., Goedicke, W., *Chem. Ber.*, **100**(10), 3314～3318(1967).
[39] Hamilton, R. D., Lyman, D. J., *J. Org, Chem.*, **34**(1), 243～244(1969).
[40] Martin, G., Martin, M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (8～9), 637(1963).
[41] Bosshard, H. H., Zollinger, H., *Helv. Chim. Acta.*, **42**, 1659(1959).
[42] Mellor, "Comprehesive Treatise on Inorg. & Theoretical Chem.", vol. Ⅰ, Suppl., pp. 37～75, 1962.
[43] 浙江化工学院，浙江化工，(2)，3～7(1978)。
[44] 沈颂周，化学世界，(3)，67～69(1982)。
[45] 熊谟远，《电石生产及其深加工产品》，225页，化学工业出版社，北京，1989年。
[46] Hease, D. J., *Chem. Eng. Prog.*, **70**, 74(1974).
[47] Lohl, L., Fred, C., Riesenfeld, "Gas Purification", 4th ed., Gulf Publishing Co., Houston, 1985.
[48] 杨鼎文，辽宁化工，(2)，54(1981)。
[49] 朱道藩，精细化工，(3)，42(1986)。
[50] 朱自强等，石油化工，**8**(12)，847(1979)。
[51] 浙江大学化工系分离工程教研室，浙江大学学报，(1)，24(1980)。
[52] 天然气化工，(1)，52(1987)。
[53] 上可泰司等，化学工業，**37**(1)，66(1986)。
[54] 温木盛等，化工学报，(2)，160～166(1982)。
[55] Heck, J. L., Johansen, T., *Hydrocarbon Proc.*, **57**(1), 175 (1978).
[56] Humphreys & Glasgow London Ltd., *Chem. Eng.*, **85**(23), 96(1978).
[57] Humphreys & Glasgow London Ltd., *Chem. Eng.*, **85**(23), 96(1978).
[58] 滕燕程等，天然气化工，(1)，54(1980)。
[59] Huang, Y. Y., *J. Catal.*, **30**, 187(1973).
[60] US 4019879.
[61] US 4019880.
[62] 柴慈恩、骆有寿，天然气化工，(1)，4(1989)。
[63] 柴慈恩，骆有寿，天然气化工，(28)，6(1989)。
[64] 岑沛霖、柴慈恩、骆有寿，石油化工，(7)，433(1990)。
[65] 岑沛霖、柴慈恩、骆有寿，浙江大学学报，(6)，783 (1989)。
[66] CN 86102838，谢有畅等。
[67] 唐威林等，分子催化，**171**(3)，2(1988)。
[68] 公開特許公報　昭62－315054(1987).
[69] 谢有畅等，《第三届中日美吸附会议》，杭州，1991年(内部资料)。

[70] Hirai,H. Hara,S. ,Komiyama,M. ,*Chem. Lett.* ,**13**0(10),1685(1982).
[71] Hirai,H. ,Komiyama,M. ,*Bull. Chem. Soc. Jpn.* ,**59**(4),1051(1986).
[72] Hirai,H. ,Komiyama,M. ,*Bull. Chem. Soc. Jpn.* ,**59**(7),2217(1986).
[73] Hirai,H. ,Komiyama,M. ,*Chem. Lett.* ,**13**5(3),361(1983).
[74] 三菱化工機,クミカル・エンジニヤリニグ,(3),7(1985).
[75] DE 3327274A(1985),(Bayer AG).
[76] Shapatina,E. W. ,"Kinetics and Catalysts",(1980).
[77] "Ger. Offer. ",vol. 94,No. 27,p. 213665,p. 2919661,1980.
[78] "Chemical Safety Data Sheet",SD-95,Manufacturing Chemists Association,Washington,D. C. ,Revised,1978.
[79] Thomas,B. W. ,*Oil Gas J.* ,**63**(24),119,121～124(1965).
[80] Priestly,E. J. ,et al. ,*Anal. Chem.* ,**37**(1),70～71(1965).
[81] Crummett,W. B. ,Melean,J. D. ,*Anal. Chem.* ,**37**(3),424～425(1965).
[82] 《有机分析点滴试验》,304页,燃料化学工业出版社,北京,1977年。
[83] 《工业毒理学》,上册,278～281页,上海人民出版社,上海。
[84] GB J_1－620.
[85] "Chem. Mark. Rep. ",p. 9,Feb. 28,1977.
[86] "Chem. Mark. Rep. ",Dec. 24,1990.
[87] DD 1077642(1960)Bond,G. R. ,Jr. .
[88] US 2890099(1959),Rhodes,H. B. ,Pesold,W. F. ,et al. .
[89] FR 1472438(1965).
[90] Brandt,H. L. ,"AEC Accession No. 42455",Rpt. No. HW 83235 CFSTI,p. 20,Washing,D. C. ,1964.
[91] US 3212847(1965),Lerner,B. .
[92] Hille,J. ,Dürrwächter,W. ,*Angew. Chem.* ,**72**,850(1960).
[93] US 3146065(1964),Bach,R. O. .
[94] Pearson,R. K. et al. ,*US At. Energy Comm.* ,(CCC 1024-TR-234),(1957).
[95] US 3042490(1960),Saults,T. W. ,Wimberly,S. S. .
[96] US 3152167(1964),Stetzinger.
[97] Swintosky,J. V. et al. ,*J. pharm. Sci.* ,**55**,922(1966).
[98] DE 1179922,(1964),Grassner,H. ,Stolp,F. .
[99] DD 887650(1953),Reaber,R. ,Hellmuch Reinshagen.
[100] DD 1181205(1964).
[101] 徐肇南,化学世界,11,340(1981).
[102] US 2517964(1950).
[103] US 2552591(1951),Rueggiberg,W. H. C. et al. .
[104] Runge,F. ,Reinhard,H. ,Kühnhanss,G. ,*Chem. Tech.* (Berlin),**8**,644(1956).
[105] US 32277143(1966),Tilles,H. .
[106] US 3093537(1963),Tilles,H. .
[107] Haszeldine,R. N. ,Iserson,H. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**79**,5801(1957).
[108] Glemser,O. et al. ,*Angew. Chem.* ,**75**,823(1963).
[109] DD 1188570(1965),Ziegenbein,W. ,Hornung,K. H. .
[110] US 3406212(1968),Christie,K. O. ,Pavlath,A. E. .
[111] DD 1133716(1962),Ludsteck,D. ,Neubauer,G. et al. .
[112] Schnell,H. ,"The Chemistry and Physics of Polycarbonates",Interscience Publishers Division of John Wiley & Sons,Inc. ,N. Y. ,1964.
[113] GB 815168(1959).
[114] CH 322061(1957).
[115] US 3412072(1958).
[116] DD 1148073(1963),Mo.
[117] US 3412072(1968),Bouboulis,C. J. ,Kirshenbaum,I. .
[118] Nellensteyn,F. J. et al. ,*Chem. Weekblad.* ,**48**,158～160(1952).
[119] US 3376287(1968),Jarowenko,W. ,Rutenbery,M. W. .
[120] SU 214307(1968),Mozheiko,L. N. et al. .
[121] Mohnike,G. ,Schnuchel,G. ,Kupffer,L. Z. ,*Physiol. Chem.* ,**294**,12(1953).
[122] DE 10002(1955),Langenbeck,W. ,Mohnike,G. .
[123] Sonda,H. ,Oda,R. ,*J. Chem. Soc. Jpn. Ind. Chem. Sect.* ,**56**,534(1953).
[124] GB 1095746(1967),Wolf,F. ,Frederich,K. .
[125] DD 57703(1967),Wolf,F. ,Frederich,K. .
[126] GB 881981(1961).
[127] *Chem. Abstr.* ,**73**:120629r(1970).
[128] *Chem. Abstr.* ,**73**:46204s(1972).
[129] *J. Org. Chem.* ,**50**(5),715～716(1985).
[130] *CEER. Chem. Econ. Eng. Rev.* ,**12**(8),31～34(1980).
[131] "Beilstein Supp. 2",vol. 3,p. 16.
[132] Skorna Giselher Ugi Ivar,*Angew. Chem.* ,**89**(4),267～268(1977).
[133] *Chem. Abstr.* ,**102**,172314a(1985).
[134] *Chem. Abstr.* ,**103**,104575c(1985).
[135] *Chem. Abstr.* ,**100**,212478v(1984).
[136] *Chem. Abstr.* ,**100**,51116h(1984).
[137] JP-Kokai 7652115(1976),Enoki,Kichiji.
[138] JP Kokai 59101457(1984).
[139] Ikarash Takeo,*Org. Syn.* ,**59**,195～201(1980).
[140] Ikarash Takeo,*CEER Chem. Econ. Eng. Rev.* ,**12**(8),31～34(1980).
[141] Grignard,V. et al. ,*Compt rend.* ,**169**,1143(1919).
[142] *Chem. Abstr.* ,**102**:113915v(1986).
[143] Mai,Khng,Patil,Ghanshyama,*Tetrahedron letter* ,**27**(20),2203～2206(1986);*CA*,106:119411g(1987).
[144] *Chem. Abstr.* ,**93**,149722q(1980).
[145] *Chem. Abstr.* ,**88**,105975s(1978).

[146] *Chem. Abstr.*, **94**, 103352(1981).
[147] *Chem. Abstr.*, **105**, 78535j(1986).
[148] 祝立群、涂晋林、施亚群，燃料化学学报，17，284(1989)；18，278(1990)。

guangsheng guangpufa

光声光谱法　Photoacoustic Spectrometry

见分析方法。

guangwendingji

光稳定剂　Light Stabilizers

曹殿宁　北京市助剂研究所

1.　概述…… 279
1.1.　光老化现象及光稳定剂…… 279
1.2.　理想光稳定剂应具备的使用条件…… 279
1.3.　历史沿革…… 279
1.4.　重要的光稳定剂…… 289
2.　聚合材料的光老化及稳定化机理…… 289
2.1.　紫外光及其能量…… 289
2.2.　聚合材料的光氧化降解过程…… 290
2.3.　光稳定剂的稳定机理…… 290
3.　光稳定剂分类各论…… 290
3.1.　光屏蔽剂…… 290
3.2.　紫外线吸收剂…… 291
3.2.1.　水杨酸酯类…… 291
3.2.2.　二苯甲酮类…… 292
3.2.3.　苯并三唑类…… 293
3.2.4.　取代丙烯腈类…… 294
3.2.5.　取代三嗪类…… 294
3.3.　猝灭剂…… 294
3.4.　受阻胺光稳定剂(HALS)…… 295
3.4.1.　通式…… 295
3.4.2.　作用机理…… 295
3.4.3.　生产工艺…… 296
4.　光稳定剂的应用与测试…… 297
5.　经济情况…… 298
参考文献…… 299

1.　概　述

1.1.　光老化现象及光稳定剂

塑料、合成橡胶、合成纤维、染料、涂料、颜料等暴露在阳光或在人造紫外光源照射下，会加速变色、变脆、涂料层龟裂和脱落，染料和颜料褪色，以上现象称之为材料的老化。造成老化的因素很多，如温度、湿度、降水以及大气中的臭氧和污染物等均能引起材料的老化，但老化的最主要原因是这些材料吸收了紫外光能量，引发了自动氧化反应，导致发生光降解，使得制品外观和物理机械性能变坏，这一过程又称之为光氧化或光老化。

光稳定剂（light stabilizer）或称紫外光稳定剂（UV stabilizer）是一类添加于塑料或其它材料中，能够抑制或减弱光降解作用，提高材料耐光性的物质。由于过去使用的大多数光稳定剂都是能够吸收紫外光的物质，故习惯上又称为紫外线吸收剂（UV absorber）。其实，它只是光稳定剂中的一类，按照稳定机理，光稳定剂一般可分成：光屏蔽剂（UV screener）、紫外线吸收剂、猝灭剂（excited—state quencher）和受阻胺（hindered amine light stabilizer，HALS）四大类。

1.2.　理想光稳定剂应具备的使用条件

（1）能有效地消除或削弱紫外光对聚合材料的光降解作用而对聚合材料的其它性能没有不良影响。

（2）与聚合材料有良好的相容性，不挥发、不迁移、不被水和溶剂抽出。

（3）对可见光的吸收率低，不显色，不变色。

（4）本身的光、热稳定性和化学稳定性好，在加工时稳定，不影响聚合物的加工性能。

（5）无毒或低毒。

（6）价格便宜，适用范围广。

尽管起光稳定作用的化合物很多，但经过筛选，满足上述条件的、可商品化的就为数很少了[1]。

1.3.　历史沿革

在聚合材料中，人们自觉地使用光稳定剂已有近50

年的历史了。早在1945年，Meyer 和 Gearhart[2]已提出使用水杨酸苯酯作为紫外线吸收剂提高乙酸纤维素的使用寿命，50年代初期，间苯二酚单苯酯、二苯甲酮类紫外线吸收剂相继出现。最早的苯并三唑类化合物 Tinuvin P 是在1956年提出的，一年后又发现了第一个用作紫外线稳定剂的镍螯合剂，60年代，苯并三唑类及镍螯合剂得到了工业应用。70年代是各国光稳定剂研制开发最活跃的时期，这期间出现了崭新的受阻胺类光稳定剂(HALS)，这是光稳定剂研究领域中的重大突破。这类产品不吸收紫外线，但却比传统的紫外线吸收剂和镍猝灭剂有更高的光稳定效率，而且对厚、薄制品都有很好的防护效果。除了作为塑料、合成纤维、涂料等通用的高效光稳定剂外，用于农膜更具有独特的优越性，它不但可以延长农膜的使用寿命，而且可以透过长波紫外线有利于作物的生长[3]。叶永成等研究表明[4]，中国产 HALS GW-540 对聚乙烯农膜具有最优异的光稳定效能。HALS 还与传统的紫外线吸收剂有很好的协同效应。例如，加入 0.5%的苯并三唑与 0.5%的 HALS，可使轿车漆曝晒2年以上而仍保持50%的光泽；各加1%苯并三唑及1% HALS 的样品经1年，光泽就下降了50%；而不加光稳定剂的样板漆，不到1年就完全失掉了光泽[5]。最近研究表明，某些 HALS 还是 γ-射线辐照消毒的理想光、热稳定剂[6]，国产 HALS PDS 用于聚丙烯一次性医用注射器的 γ-射线消毒已通过了鉴定[7]。

HALS 的发展史可追溯到1962年初，当时前苏联的 M. Ъ. Нейман 合成了具有超常稳定性的三丙酮胺氮氧自由基[8]，它虽然对某些聚合物具有高效的光稳定性能，然而由于它本身是热敏物质而且呈红色，故没有作为光稳定剂的实际应用价值。实用性高效 HALS 的开发主要是日本三共公司的村山圭介等完成的，村山博士及其合作者发现，受阻胺的 >N—H 化合物也具有与 >NO· 化合物相当的光稳定活性而且没有 >NO· 的上述缺点，从而合成了一系列白色的 HALS，这是 HALS 走向实用化的关键。1972年，瑞士汽巴-嘉基公司(Ciba-Geigy Corp.)介入这一工作，该公司与日本三共公司达成协议，共同开发研究，并于1975年在瑞士、日本分别建成了年产百吨的生产装置，开始了工业化生产。汽巴-嘉基的商品牌号是 Tinuvin 770，Tinuvin 744，三共公司的商品牌号是 Sanol 770 及 Sanol 744，这二种化合物都与树脂有较好的相容性，不着色、耐水解、耐抽出、低毒，作为光稳定剂可以广泛地用于聚丙烯、高密度聚乙烯、聚苯乙烯以及 ABS 树脂中，其光稳定效果大大超过其它类型的光稳定剂，图1是 Tinuvin770 即双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯的应用对比[9]。

770 问世以后，在一些纤维制品的特殊应用中暴露了由于其分子量较低而造成的挥发度、耐抽提以及耐迁移等方面的相对不足，这就促使了大分子量的和聚合型光稳定剂的研制和开发，也加速了可用于接触食品的无毒 HALS 的问世。

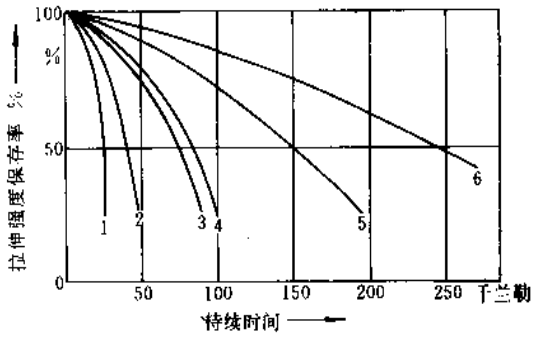


图1 单向拉伸聚丙烯带材[厚度：30μm，抗氧剂：0.1%AO(季戊四醇-四[3(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸]酯)]在意大利进行的室外风蚀试验(250千兰勒=2$\frac{3}{4}$年)

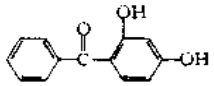
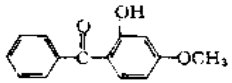
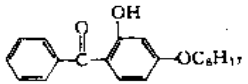
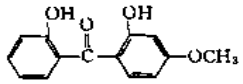
1—无光稳定剂；2—0.5%UVA[2-(3′,5′-二叔丁基-2′-羟基苯基)-5-氯代苯并三唑]；3—0.5%Ni-V[双(邻乙基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基)磷酸镍]；4—0.5%,3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸-2,4二叔丁苯酯；5—0.25%HALS[双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4)癸二酸酯]；6—0.5%HALS

1978年，一种分子量明显提高的新品种 Tinuvin 144 由汽巴-嘉基公司工业化，其耐热性优于 Tinuvin-770。同年，聚合型受阻胺 Tinuvin 622LD 出现于市场，它的分子量大于2500。1979年汽巴-嘉基公司又推出了另一种聚合型产品 Chimassorb-944LD。1982年，美国氰胺公司(American Cyanamid Co.)也投产了与944结构相近的 Cyasorb UV-3346，意大利蒙埃(Montedison)集团推出了 Spinuvex A36，这些高分子量光稳定剂的迁移性和挥发性较小，耐抽提，能满足薄制品和纤维制品的要求。它们不但赋予高分子材料优良的光稳定性，而且毒性极低，上述前三种聚合型光稳定剂已经美国食品药物管理局(Food and Drug Administration，FDA)批准可用于接触食品的材料中。

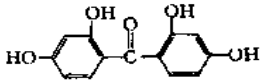
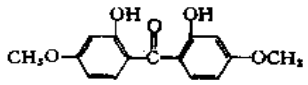
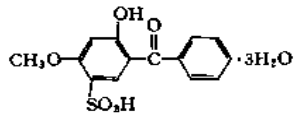
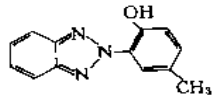
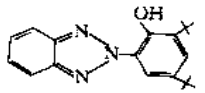
近期聚烯烃的老化研究表明，高分子量和聚合型的 HALS 在长期热老化方面起很大作用，而低分子量 HALS 在这方面实际上不起什么作用，这可能是由于其易挥发所致，但低分子量的 HALS 与聚合型的 HALS 相结合，在光稳定化方面更可发挥各自的长处，即低分子量的高扩散速度和高分子量的耐抽提性能得到完美的结合，优于它们的单独使用[10]。

目前，一个很活跃的研究领域是将具有反应基团的光稳定剂键合到高聚物分子中，制成聚合物键合的光稳定剂(polymer-bound light stabilizer)[11]，由于是利用了廉

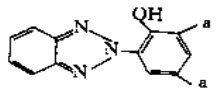
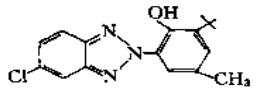
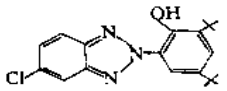
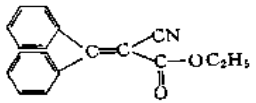
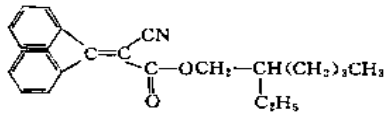
表 1 重要光稳定剂一览表[12~30]

稳定剂名称	商品名称及CAS登录号	结构式	毒性	性状及制备文献	应用范围及加入量
2-羟基二苯甲酮类 2-hydroxybenzophenones					
2,4-二羟基二苯甲酮 2,4-dihydroxybenzophenone	UV-0 Syntase 100 Uvinul 400 [131-56-6]		LD_{50}=8.6g/kg 体重 (大白鼠经口)	淡黄色针状结晶或白色粉末，mp:136~149℃，溶于丙酮，乙醇，不溶于水 288-C,[12]	AC，CE，EP，PES,SC,ST 0.1~1.0
2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone	UV-9 Cyasorb UV-9 Syntase 62 UV Absorber 325 [131-57-7]		LD_{50}=7.4g/kg 体重 (大白鼠经口)	淡黄色或白色结晶粉末，mp:60~62℃，溶于丙酮、乙醇，不溶于水 287-C,[12]	AC，CE，PES，PU,PVC,SC,ST 0.1~1.5
2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮 2-hydroxy-4-*n*-octyloxybenzophenone	UV-531 Cyasorb UV531 Mark 1413 Uvinul 408 [1483-05-6]		LD_{50}=12g/kg 体重 (大白鼠经口)	淡黄色或白色结晶粉末，mp:48~49℃，溶于丙酮、苯、乙醇，不溶于水 290-C[12]	AC，CE，PES，PO，PU，ST，PVC，SC 0.1~1.0
2,2′-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮 2,2′-dihydroxy-4-methoxybenzophenone.	Cyasorb UV24 [131-53-3]		LD_{50}=10g/kg 体重 (大白鼠经口)	淡黄色粉末，mp:68~70℃，溶于苯、乙醇，不溶于水 285-C[13]	AC，CE，PVC，PU,SC,ST 0.25~3.0

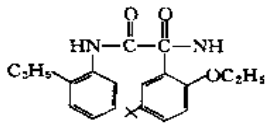
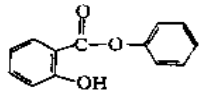
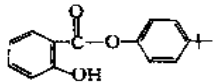
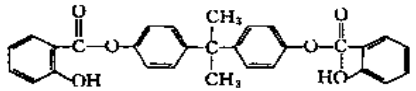
续表

稳定剂名称	商品名称及CAS登录号	结构式	毒性	性状及制备文献	应用范围及加入量
2,2′,4,4′-四羟基二苯甲酮 2,2′,4,4′-tetrahydroxybenzophenone	Uvinul D50 [131-55-5]		LD_{50}=7g/kg体重 (大白鼠经口)	淡黄色粉末,mp:195～200℃,溶于甲醇、乙醇,难溶于水 286-M 345-ML[14]	PES,PU,SC 0.01～0.5
2,2′-二羟基-4,4′-二甲氧基二苯甲酮 2,2′-dihydroxy-4,4′-dimethoxybenzophenone	Uvinul D49 [131-54-4]		LD_{50}=3g/kg体重 (大白鼠经口)	淡黄色粉末,mp:130～136℃,溶于甲苯、乙酸乙酯,不溶于水 288-C 355-C[15]	AC, CE, EP, PU,PVC,SC 0.1～1.0
2-羟基-4-甲氧基-5-磺酸基二苯甲酮 2-hydroxy-4-methoxy-5-Sulfobenzophenone	Cyasorb UV284 Uvinul MS-40 [4065-45-6]		LD_{50}=6.15g/kg体重 (大白鼠经口)	淡黄色粉末,mp:109～135℃,溶于乙醇、水,微溶于乙酸乙酯 315-M[16]	SC 0.03～3.0
2-(2′-羟基苯基)苯并三唑类 2-(2′-hydroxyphenyl)benzotriazole					
2-(2′-羟基-5′-甲基)苯基苯并三唑 2-(2′-hydroxy-5′-methyl)phenyl benzotriazole	UV-P Tinuvin P スミソーブ200 [2440-22-4]		LD_{50}=6.5g/kg体重 (小白鼠经口)	淡黄色或白色结晶粉末,mp:128～132℃,溶于丙酮、苯,不溶于水 298-C 340-C[17]	AC, EP, PES, PVC,ST 0.01～1.5
2-(2′-羟基-3′,5′-二叔丁基)苯基苯并三唑 2-[(2′-hydroxy-3′,5′-(di-*t*-butyl)]phenyl benzotriazole	Tinuvin 320 [3846-71-7]	 (+代表叔丁基,下同)	LD_{50}>5g/kg体重 (大白鼠经口)	淡黄色结晶粉末,mp:152～156℃,溶于苯、甲苯,不溶于水 305-C[17]	AC, CE, PU, PES,PVC,SC,ST 0.1～3

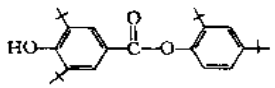
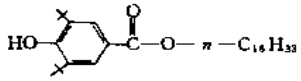
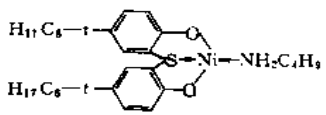
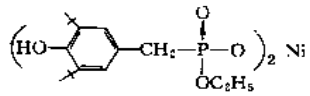
续表

稳定剂名称	商品名称及CAS登录号	结构式	毒性	性状及制备文献	应用范围及加入量
2-[2′-羟基-3′,5′-二叔戊基)苯基苯并三唑 2-[2′-hydroxy-3′,5′-(di-*t*-amyl)]phenyl benzotriazole	UV-328 Tinuvin 328 [25973-55-1]	 (a代表叔戊基)	LD_{50}>5g/kg体重(对鼠)	淡黄色粉末,mp:81℃,溶于苯、甲苯,不溶于水 300-C 340-C[17]	AC, EP, PES, PO, PU, PVC, SC, ST 0.1～3.0
2-(3′-叔丁基-2′-羟基-5′-甲基)苯基-5-氯代苯并三唑 2-(3′-*t*-butyl-2′-hydroxy-5′-methyl)phenyl-5-chlorobenzotriazole	UV-326 Tinuvin 326 Mark LA-36 [3896-11-5]		LD_{50}>5g/kg体重(大白鼠经口) FDA	淡黄色结晶粉末,mp:137～141℃,溶于苯、甲苯,不溶于水 313-C 350-C[18]	PES, PO, PVC, SC 0.1～3.0
2-(2′-羟基-3′,5′-二叔丁基)苯基-5-一氯代苯并三唑 2-(2′-hydroxy-3′,5′-di-*t*-butyl)phenyl-5-chlorobenzotriazole	UV-327 Tinuvin 327 [3864-99-1]		LD_{50}=5g/kg体重(大白鼠经口) FDA	淡黄色或白色粉末,mp:154～158℃,溶于苯、甲苯,不溶于水 315-C 352-C[18]	PES,PO,SC 0.1～3.0
2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯类 2-cyano-3,3-diphenylacrylates					
2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯 ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylate	Uvinul N-35 [5232-99-5]		LD_{50}>16g/kg体重(大白鼠经口)	白色结晶粉末,mp:96～98℃,溶于甲苯,不溶于水 303-M [19]	AC, CE, EP, PU,PVC,SC 0.1～0.5
2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸2′-乙基己酯 2-ethylhexyl-2-cyano-3-3-diphenyl acrylate	Uvinul N-539 [6197-30-4]		LD_{50}>16g/kg体重(大白鼠经口)	淡黄色液体,mp:－10℃,bp:200℃溶于乙醇,己烷,不溶于水 308-M [19]	AC, CE, EP, PES,PVC,SC 0.1～5.0

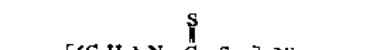
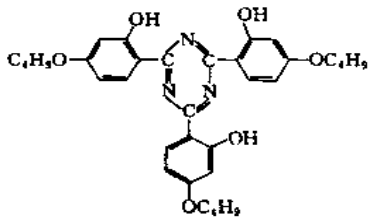
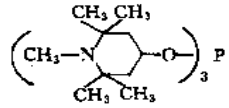
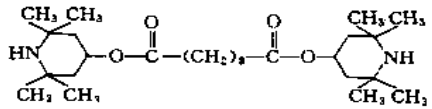
续表

稳定剂名称	商品名称及CAS登录号	结构式	毒性	性状及制备文献	应用范围及加入量
草酰胺类 oxalanilides					
2-乙基-2′-乙氧基-5′-叔丁基-*N*、*N*-二苯基乙二酰胺 2-ethyl-2′-ethoxy-5′-*t*-butyloxalanilide	Sanduvor EPU		LD_{50}>5g/kg 体重（大白鼠经口）	白色粉末，mp：116～124℃，有效吸收波长 280～310nm[20]	PO,PU,SC 0.1～0.5
水杨酸酯类 Salicylates					
水杨酸苯酯 phenyl salicylate	Salol [118-55-8]		LD_{50}=15g/kg 体重（小白鼠经口） FDA	白色粉末，mp：41～43℃，溶于苯、甲苯，微溶于水 310-C[21]	CE，PES，PO，PVC,SC 1左右
水杨酸对叔丁基苯酯 p-(*t*-butyl)phenyl salicylate	TBS Inhibitor TBS Anti UVK [87-18-3]		LD_{50}>1.2g/kg 体重（小白鼠经口） FDA	白色结晶粉末，mp：65～66℃，溶于乙醇、甲苯，微溶于水 311-C[22]	CE,PES,PO,ST 0.2～0.6
双水杨酸双酚 A 酯 biphenol A disalicylate	BAD light Absorber BAD		LD_{50}>14g/kg 体重（小白鼠经口）	白色粉末，mp：158～161℃，不溶于水、在苯、丙酮、乙酯等溶剂中溶解度小，最大吸收峰 350nm[23]	PO,PVC 0.25～0.4

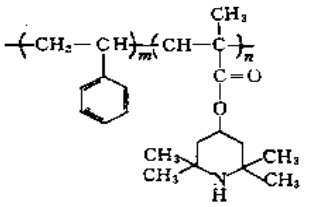
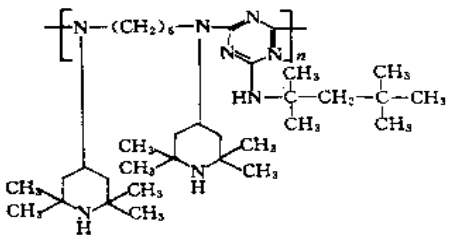
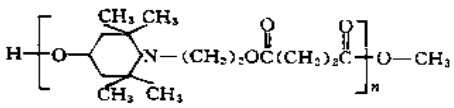
续表

稳定剂名称	商品名称及CAS登录号	结构式	毒性	性状及制备文献	应用范围及加入量
3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯类 3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzoates					
3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2,4-二叔丁基苯酯 2,4-di-*t*-butylphenyl,3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzoate	UV Check AM340 Tinuvin 120 [4221-80-1]		LD_{50}>5g/kg体重（大白鼠经口）	白色或微黄色粉末，mp：192～197℃，微溶于氯仿，不溶于水 265-C[24]	PO 0.2～1.0
3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸正十六酯 *n*-hexadecyl 3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzoate	Cyasorb UV2908 [67845-93-6]		LD_{50}>5g/kg体重（大白鼠经口）	白色粉末，mp：60℃，溶于甲苯、氯仿，不溶于水[25]	PES,PO,ST
镍螯合物类 nickel chelates					
2,2′-硫代双(4-叔辛基酚氧基)镍-正丁胺络合物 2,2′-thiobis-(4-*t*-octylphenolato)-*n*-butylaminenickel	Cyasorb UV1084 [14516-71-3]		LD_{50}>10g/kg体重（大白鼠经口）	淡绿色粉末，mp：258～261℃，溶于甲烷、正庚烷 296-C[26]	PO 0.25～0.5
双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸单乙酯)镍 nickel bis[*O*-ethyl(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzyl)]-phosphonate	光稳定剂2002 Irgastab 2002 [30947-30-9]		LD_{50}=965mg/kg体重（小白鼠经口）	浅黄或淡绿色粉末，熔点范围180～200℃，易溶于苯、乙醇，20℃水中溶解度约5g/100ml	PO 0.1～1.0

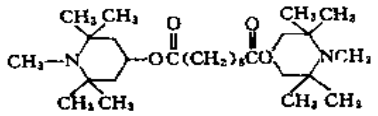
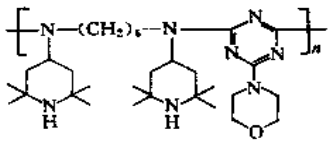
续表

稳定剂名称	商品名称及CAS登录号	结构式	毒性	性状及制备文献	应用范围及加入量
二正丁基二硫代氨基甲酸镍 nickel dibutyl dithiocarbamate	光稳定剂 NBC Rylex NBC UW Check AM104 [13927-77-0]		低毒	深绿色粉末，mp>86℃，溶于氯仿、苯，不溶于水 [27]	PO 0.25～1.0
1,3,5-三嗪类 1,3,5-triazines					
2,4,6-三(2′-羟基-4′-正丁氧苯基)-1,3,5-三嗪 2,4,6-tris(2′-hydroxy-4′-n-butoxyphenyl)-1,3,5-triazine	紫外线吸收剂-三嗪-5		待测	淡黄色粉末，mp：156～165℃，微溶于正丁醇，不溶于水	PVC,PU 0.1～1.0
受阻胺光稳定剂类 hindered amine light stabilizers					
三(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)亚磷酸酯 tris(1,2,2,6,6-pentamethyl piperidinyl)phosphite	光稳定剂 GW-540 [95733-09-8]		LD_{50}=1g/kg 体重（大白鼠经口）	白色结晶粉末，mp：122～124℃溶于乙醇、氯仿，难溶于水	PO
双-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯 bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) sebacate	光稳定剂 770 光稳定剂 GW-480 Tinuvin770 [52829-07-9]		LD_{50}>5g/kg 体重（大白鼠经口）	无色结晶粉末，mp：79～84℃，溶于苯、乙酸、乙酯，难溶于水 [28]	PO,PU,ST 0.1～5

续表

稳定剂名称	商品名称及CAS登录号	结构式	毒性	性状及制备文献	应用范围及加入量
苯乙烯与甲基丙烯酸2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯共聚物 coplymer of styrene and 2,2,6,6-tetramethyl piperidinyl methacvylate	光稳定剂-PDS		LD_{50}>8000mg/ kg体重 (大白鼠经口) CHN	白色或微黄色结晶性粉末	PO 0.1～0.5
聚-{[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)-亚氨基]-1,3,5-三嗪-2,4-二基][2-(2,2,6,6-四甲基哌啶基)-亚氨基]-六亚甲基-[4-(2,2,6,6-四甲基哌啶基)-亚氨基]} poly-{[6-[(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-imino]-1,3,5-triazine-2,4-diyl][2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-imino]-hexamethylene-[4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-imino]}	Chimassorb 944 [70624-18-9]		FDA	白色粉末,分子量>2500,溶于丙酮、苯、氯仿、微溶于水,软化点范围100～135℃ [29]	PO 0.1～0.4
聚(*N*-*β*-羟乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶基琥珀酸酯) poly-(*N*-*β*-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidyl succinate)	Tinuvin 622 [76633-20-0]		FDA	白色粉末,软化点范围130～145℃,分子量>2000	PO 1.0～2.0

续表

稳定剂名称	商品名称及CAS登录号	结构式	毒性	性状及制备文献	应用范围及加入量
双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4)癸二酸酯 bis(1,2,2,6,6-pentamethyl piperidinyl-4)Sebacate	光稳定剂 GW-509 Tinuvin 292 [41556-26-7]		低毒	淡黄色粘稠液体，溶于己烷、乙酸乙酯、甲乙酮，不溶于水，mp<20℃ [30]	SC
聚[(6-吗啉-S-三嗪-2,4-二基)(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶亚氨基)六亚甲基(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶亚氨基)] poly-[(6-morpholino-S-triazine-2,4-diyl)(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylimino)hexamethylene(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylimino)]	Cyasorb UV-3346 [82451-48-7]	 甲基：—	FDA	白色或淡黄色粉末，mp>105℃，分子量1500以上	PO,ST,ABS 0.1～0.4

价的普通聚合物作为光稳定剂的一部分，可以降低成本，还能增加与高分子材料的相容性。鉴于光稳定剂加入量较少，在树脂中均匀分散比较困难，许多厂家都直接生产HALS母粒应市。HALS与通用受阻酚主抗氧剂有协同效应，但与硫醇酯类辅助抗氧剂存在明显的相对抗效应。

由于受阻胺的上述诸多优点，这类光稳定剂已成为国际上研究开发的主流和光稳定剂市场上的主要品种。

中国光稳定剂的研制开发工作始于60年代初，首先着眼于二苯甲酮类及苯并三唑类吸收型的紫外光稳定剂。70年代中期，中国科学院化学所、山西省化工研究所、北京市化工研究院以及北京化工三厂等单位，几乎与发达国家同步研制了HALS，70年代末期形成了小规模的生产能力。1981年GW-540由山西省化工研究所与太原溶剂厂共同完成中试。1982年，北京化工三厂与中国科学院化学所合作，完成了聚合型光稳定剂PDS的中试鉴定。现在，北京化工三厂拥有50t/a的哌啶醇生产能力，研制和生产数种HALS产品，其中包括几种不同分子量的稳定的哌啶氮氧自由基（hindered piperidine nitroxyl radicals），此类化合物用于丙烯酸类单体的阻聚方面获得成功，取得了很好的经济和社会效益。浙江瑞安化工厂、张家口化工厂等也生产HALS。

1.4. 重要的光稳定剂

由于光稳定剂品种、牌号繁多，而且每年都有新品种新牌号问世，也不断有老产品被淘汰，表1中所列仅是当今光稳定剂中具有代表性的主要品种，需要说明的有以下几点。

① 在应用范围及加入量一栏中，AC——丙烯酸聚合物；CE——纤维素聚合物；EP——环氧聚合物；PES——聚酯；PO——聚烯烃；PU——聚氨酯；PVC——聚氯乙烯；SC——表面涂层；ST——苯乙烯类聚合物。

加入量的数字是指100份稳定材料中加入光稳定剂的份数（以重量计）。

② 在毒性一栏中，注有FDA者，即已被FDA批准，可用作接触食品的聚合材料添加剂；注有CHN者，即被中国卫生部门批准可用作接触食品的聚合材料添加剂。

③ 在性状及制备文献一栏中，重点列出了产品外观、熔点、溶解度及紫外线吸收剂的最大吸收峰等，各公司、厂家大多是根据这些来制订各自的产品标准，最大吸收波长的单位是nm，短线后字母，C—氯仿，M—甲醇。制备文献仅供实验室制备时参考，若工业化生产还需进行大量工作，以满足安全、环保、工程及经济效益等方面的要求。

2. 聚合材料的光老化及稳定化机理

2.1. 紫外光及其能量

1666年Isaac Newton通过分光棱镜，发现了白色太阳光是由从红到紫的光谱组成的。1800年William Herschel发现了红外线。1801年J. W. Ritter发现了紫外线。现在我们认识到，太阳光是从X射线到远红外线的各种波长的电磁波，波长愈短其能量愈高，但由于包围地球的大气层，特别是同温层中的臭氧能强烈地吸收高能量的短波光，故到达地面的阳光中，仅有极少部分（约占5%）在290～400nm的紫外光区域内（图2）[31]，但这部分紫外线却能引起聚合材料严重的光化学破坏作用，因为太阳光中的紫外光量子的能量高于构成聚合材料的共价键的解离能（表2），因此能引发降解作用[32]。

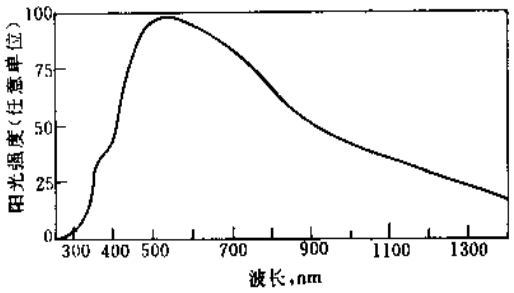


图2　盛夏中午时阳光能谱分布

表2　太阳紫外线中的光能与有机化合物中的键能比较

波长，nm	能量 kJ/Ein①	键　型	键能，kJ/mol
200	418	C—H	356～418
300	398	C—C	314～335
350	339	C—O	314～335
400	297	C—Cl	293～335
		C—N	215～272

① 1 Ein（1爱因斯坦）=1 Avogadro's（阿伏伽德罗）光量子，即6.023×10²³光量子。

根据Grothus和Draper提出的光化学第一定律，仅是被分子吸收的光才能引起分子中的光化学变化[33]，而光的吸收情况取决于入射光的波长范围和聚合材料的化学结构。表3说明，不同化学结构的聚合材料对光的敏感波长亦不相同[34]。

按照Stark-Einstein的光化学第二定律，活化分子数目是被吸收的光子数目的函数，吸收一个光子（能量为$h\nu$）仅能活化一个分子，据此，被吸收的光能可以定量化，即吸收光能（E）后产生的活化分子数（N）符合下式：

$N=\frac{E}{h\nu}$也可写成$E=\frac{N\cdot h\cdot C}{\lambda}$若$N$是1阿伏伽德罗常数，则$E$即为1mol光量子所具有的能量，称1Ein（爱因斯坦）。

上式中，h是普朗克常数，即6.63×10^{-34}J·s（焦耳·秒），C为光速，即3×10^{8}m/s，把上面数据代入，即得：$E=\frac{1.197\times10^{9}}{\lambda}$J/Ein。

根据上式，各种波长（nm）的光所具有的能量均可计算出来。从上式还可看出，波长愈短的光，其能量愈大。

表3　诱发聚合材料降解的敏感波长

聚　合　物	波长，nm
聚酯	315
聚苯乙烯	318，340
聚乙烯	300
聚丙烯（未热稳定化的）	370（280）
聚氯乙烯	310，370
乙烯醋酸乙烯共聚物	327，364
聚醋酸乙烯	280
聚碳酸酯	280～305，330～360
乙酰丁酸纤维素	295～298
硝酸纤维素	310
聚酰胺	250～310
聚甲基丙烯酸甲酯	290～315
聚甲醛	300～320

2.2. 聚合材料的光氧化降解过程

理论上讲，很多聚合物，诸如聚乙烯、聚丙烯和聚缩醛等，应当是对阳光稳定的，因为这些聚合物在理想情况下（即绝对纯净）没有吸收波长大于290nm的发色团。然而，实际上当这些聚合材料暴露于阳光中时，降解却相当迅速，因为这些材料的工业品中含有许多能够吸收紫外线的杂质，如残存的催化剂，少量的氧化产物以及加工助剂和着色剂等。由于这些杂质的存在（它们都可作为发色团而吸收紫外光），导致这些聚合物在空气中迅速地发生光氧化作用。

聚合材料的光氧化过程可用简化的反应式表述于下[35]：

引发：
$$ROOH\xrightarrow{h\nu}RO\cdot+\cdot OH \quad (1)$$

$$RCR\xrightarrow{h\nu}RC^{*}R \quad (2)$$
（被激活的发色团）

$$RCR\longrightarrow RC\cdot+\cdot R \quad (3)$$

$$RC\cdot\longrightarrow\cdot R+CO \quad (4)$$

增长：
$$R\cdot+O_2\longrightarrow ROO\cdot \quad (5)$$

$$ROO\cdot+RH\longrightarrow ROOH+R\cdot \quad (6)$$

链分解：
$$ROOH\xrightarrow{\text{热或光}}RO\cdot+\cdot OH \quad (7)$$

$$2ROOH\longrightarrow RO\cdot+ROO\cdot+H_2O \quad (8)$$

在过量氧的存在下，反应式（5）和（6）能反复地进行数百次，使氢过氧化物浓度不断增加，这些氢过氧化物又被吸收的热能或光化学能所均裂，生成另外一些自由基［式（7）］。

光氧化降解是用于室外的聚合材料遭到破坏的主要原因。防止聚合材料光氧化降解可以有多种措施，诸如与耐光的聚合材料共混或制成合金；在制品表面用耐光的材料层合或涂饰等，但经济简便的方法还是在造粒或制品成型时添加适当的光稳定剂以改善其耐光性。

2.3. 光稳定剂的稳定机理

一般地说，光氧化降解的引发可以通过屏蔽紫外线、吸收紫外光、猝灭活性发色团等光物理过程转移紫外线能量而加以防止。在光氧化降解的增殖阶段，可以通过受阻胺捕获自由基、分解氢过氧化物等光化学反应加以抑制。很多商品光稳定剂并不只以上述一种机理起作用。有人把聚合材料的光老化及光稳定化过程用图3表示[35]。

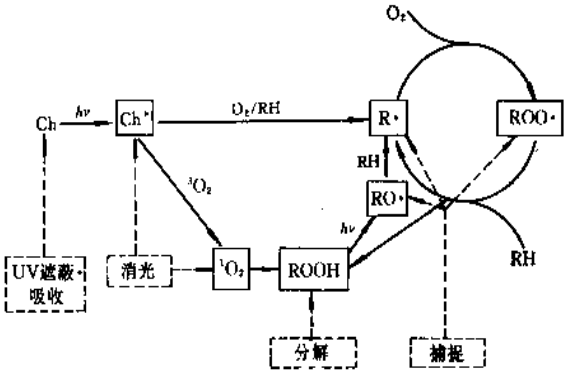


图3　高分子的光老化与稳定化
Ch*—光激活的发色团

3. 光稳定剂分类各论

3.1. 光屏蔽剂

光屏蔽剂又称遮光剂，这是一类能够反射或吸收紫外光的物质，通常作为光屏蔽剂的多是一些无机颜料和

填料，它们的作用就象人们在夏天戴顶草帽遮挡阳光一样，能把紫外线遮挡住，使其不能进入聚合材料内部。这类光稳定剂来源广泛，价格低廉，但它们只能在着色制品和不透明制品中应用。炭黑就是一种极好的高效光屏蔽剂，它几乎能全部地吸收可见光及紫外线，向塑料中添加少量炭黑就可将耐候性提高数十倍。例如，在聚乙烯中仅加入1%的炭黑就能在室外曝露30年以上而无显著变化[37]。炭黑的光屏蔽效果与其粒度、分散性和用量等因素有关，一般炭黑的粒度以15～20nm的为最佳，用量以2～5%为宜，用量超过5%时，对材料的物理性能有不良影响。作为光稳定剂使用的炭黑品种，以槽法炭黑为上品，特别是易混槽黑的效果尤佳，用炭黑作为光稳定剂时，不宜与胺类抗氧剂并用，二者有相抗效应，但与含硫抗氧剂并用时有协同效应。金红石型的二氧化钛对光和臭氧稳定，它能反射或折射大部分可见光，并能完全吸收波长小于410nm的紫外光。在美国，在聚氯乙烯户外硬制品中添加二氧化钛改善其耐候性已成为常识。氧化锌在整个紫外光区（200～400nm）对光的吸收能力比二氧化钛强，对可见光的反射能力也达90%以上。金属氧化物粉末对光线的遮蔽能力在粉末粒径为波长的1/2时最大，因此，粒度为0.1μm的活性氧化锌其防护效果最佳。实验证明[38]，在聚丙烯中加入3～10%的氧化锌，其抗紫外线能力比添加0.3%的有机紫外线吸收剂为高，而且氧化锌价格低廉，效能持久，无毒。又由于氧化锌不仅能遮蔽紫外线保护皮肤，而且有收敛、消炎、防皱等功能，因此超细氧化锌也适用于化妆品及药物。

除炭黑、二氧化钛及氧化锌外，其它无机颜料如铁红、铁黄、铬绿、红丹等也都能不同程度地屏蔽紫外光，起到光稳定剂的作用。氧化铁类颜料虽然对聚烯烃有光稳定作用，但它们在紫外光存在下却是加速聚氯乙烯分解的催化剂，因此，光稳定效果与颜料的化学性质关系很大。在有机颜料中，酞菁蓝和酞菁绿及蒽醌蓝对紫外光有良好的吸收性能，是较好的光稳定剂，而其它大部分有机颜料对材料的光稳定性均有不良影响。

3.2. 紫外线吸收剂

紫外线吸收剂是光稳定剂中使用最早用量最大的一类，它包括水杨酸酯类、二苯甲酮类、苯并三唑类，以及苯甲酸酯类等多种有机化合物。紫外线吸收剂能抑制聚合材料降解过程中早期的引发阶段，因为紫外线吸收剂比聚合材料中各种发色团有强得多的吸收紫外光的能力，它们吸收紫外光能之后，立即将其转化成无害的形式，如以热消散掉的红外光能或者磷光、荧光等。

理想的紫外线吸收剂应当强烈地吸收290～400nm的紫外光而透过全部可见光，因为吸收了高于400nm的可见光波会造成材料泛黄。但现在，还没有一种紫外线吸收剂具有这种方波式的理想吸收峰型[39]。图4是一些商品光稳定剂的紫外线吸收图谱。

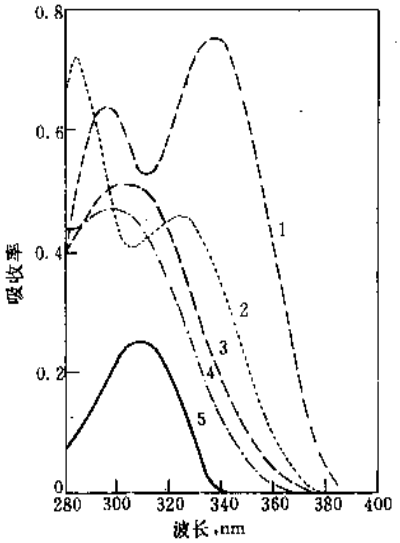
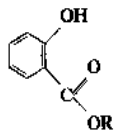


图4　一些商品光稳定剂在氯仿中
（1.0g/100ml光程cm）的紫外光吸收范围
1—2-(2′-羟基-5′-甲基苯基)-苯并三唑；
2—2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮；
3—2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯；
4—2-乙基-2′-乙氧基草酰苯胺；
5—水杨酸苯酯

3.2.1. 水杨酸酯类

3.2.1.1. 通式



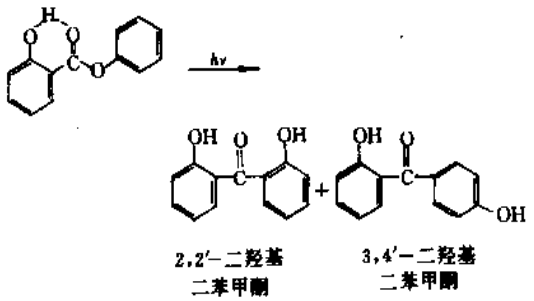
R＝芳基或取代芳基。

其代表品种有：水杨酸苯酯、水杨酸对叔丁基苯酯、双水杨酸双酚A酯等，它们是最早使用的紫外线吸收剂，由于其价格低廉、无毒，现仍在使用。

3.2.1.2. 作用机理　水杨酸酯类吸收紫外光后，通过形成烯醇互变异构体将能量释放出来，实验证明，在50μm厚的乙酸丁酸纤维素膜片中加入1%的水杨酸苯酯，可以使其在日光下的使用寿命由6个月延长到4年，加入对特辛基苯基水杨酸酯到聚乙烯中，在耐候性方面也可得到类似程度的改善[40]。

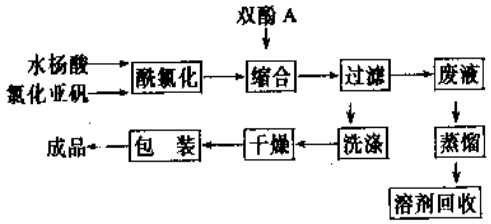
这类稳定剂本身不吸收紫外光，但长时间暴露在光下可被光解，发生Fries（弗赖斯）型的光化学重排，形

成吸收紫外光能力强的二苯甲酮结构，从而产生较强的光稳定效果。以水杨酸苯酯为例[41]，它在光下经 Fries 重排生成二羟基二苯甲酮衍生物。

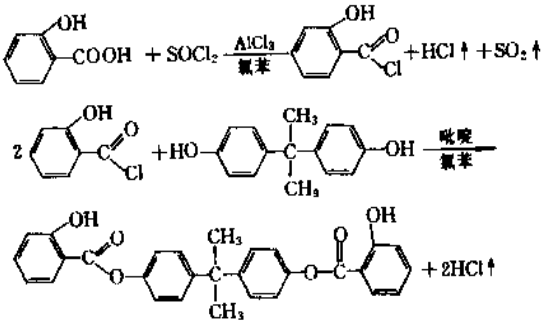


水杨酸酯类紫外线吸收剂与树脂有良好的相容性，原料易得，生产工艺简单，价格低廉，其缺点是重排形成的二羟基二苯甲酮结构，除具有吸收紫外线能力外，还吸收一部分可见光使制品有变黄的倾向。

3.2.1.3. 生产工艺　水杨酸酯类光稳定剂一般是由水杨酸与烷基酚酯化而得，或者，先将水杨酸制成水杨酰氯，再与烷基酚缩合而得。以双水杨酸双酚 A 酯（BAD）为例[42]：



反应式：

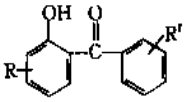


主要原料消耗（kg/t 产品）

水杨酸　980；双酚 A　700；三氯化铝　5；氯化亚砜　910；氯苯　1610；吡啶　13；乙醇　1610

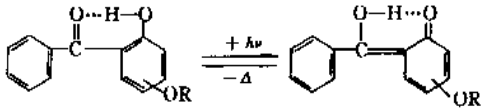
3.2.2. 二苯甲酮类

3.2.2.1. 通式



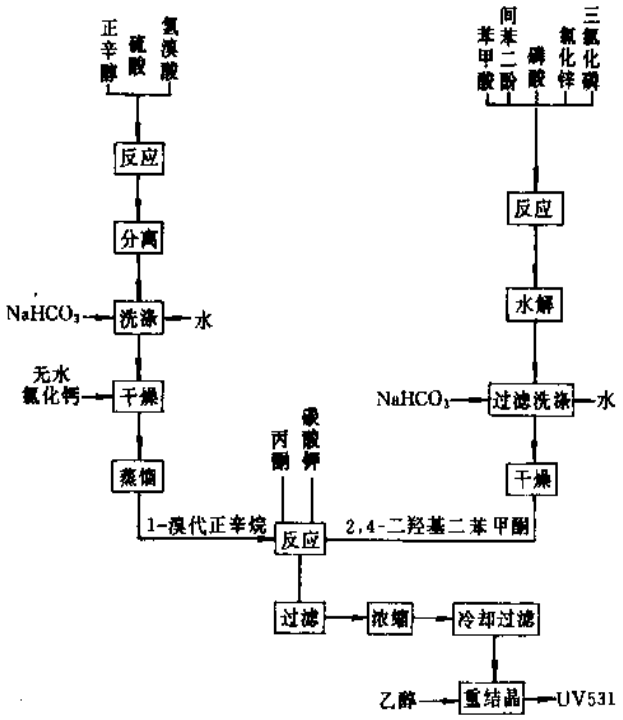
R，R′＝烷基、烷氧基等。

3.2.2.2. 作用机理　邻羟基二苯甲酮衍生物具有高共轭结构和形成分子内氢键的能力，苯环上的羟基氢和羰基氧之间形成的分子内氢键构成一个六员螯合环，当稳定剂吸收紫外光能量后，分子发生热振动，氢键破裂，螯合环打开，这样就把有害的紫外光能变成无害的热能放出。螯合环的形成是这类化合物吸收紫外光的必要条件，邻位没有羟基（如二苯甲酮或甲氧基二苯甲酮）的二苯甲酮类化合物则没有吸收紫外线的能力。分子内氢键的强度与光稳定效果直接相关，氢键愈强，破坏它所需能量就愈大，吸收的紫外光能量也就愈多，稳定效果愈高。另外，它们的稳定效果还与苯环上的烷氧基链的长短有关，烷氧基链长，与树脂相容性好，挥发性低，稳定效果大。二苯甲酮类吸收了紫外光后，除氢键被破坏外，还可以发生互变异构作用，生成烯醇式结构，这也是消散能量的一个途径。



二苯甲酮类紫外线吸收剂中，有含有一个邻位羟基的品种，也有含二个邻位羟基的品种，前者可吸收 290～380nm 的紫外光，几乎不吸收可见光，不着色，故适用于浅色或透明制品，后者吸收的波长偏向长波部分，除吸收 300nm、400nm 的紫外光外，还吸收一部分可见光，因而制品显黄色，在与聚合物相容性方面亦不如前者。中国南京塑料厂把 2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮（UV-531）用于以聚氨酯塑料为主的橡塑跑道，在基本配方不变的基础上，添加了 0.5%的 UV-531 的跑道 3 年后还富有弹性，可继续使用；而不加 UV-531 的对照物，大气老化 1 年后即不合格了[43]。

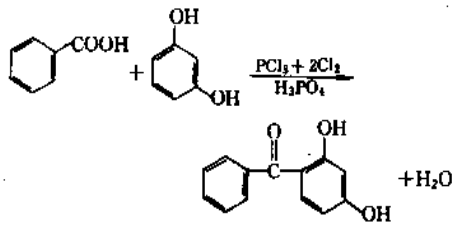
3.2.2.3. 生产工艺　合成二苯甲酮类化合物，一般以间苯二酚为原料，与苯甲酸或苯甲酰氯反应，生成的 2,4-二羟基二苯甲酮再进行烷氧基化而成。以 2-羟基-4-正辛氧基-二苯甲酮（UV-531）为例[44]，其工艺过程为：



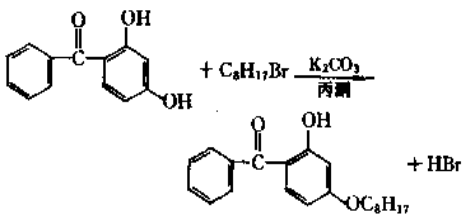
(1) 合成溴代烷反应：

$$C_8H_{17}OH+HBr \xrightarrow{H_2SO_4} C_8H_{17}Br+H_2O$$

(2) 合成2,4-二羟基二苯甲酮反应：



(3) 产品合成反应：

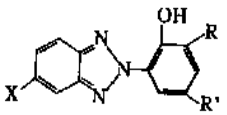


主要原料消耗 (kg/t产品)：

2,4-二羟基二苯甲酮935；1-溴代正辛烷1265；碳酸钾910；丙酮1040。

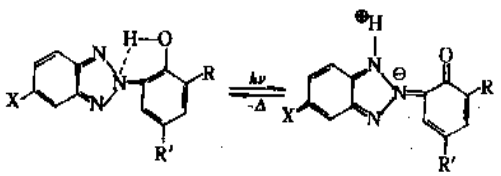
3.2.3. 苯并三唑类

3.2.3.1. 通式

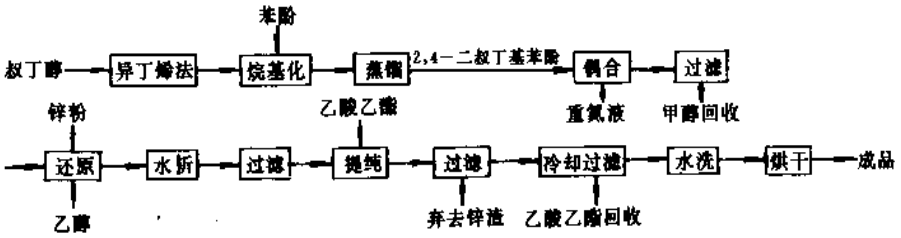


X是H或Cl，氯取代时使化合物的紫外线吸收移向更长的波段。R是H或烷基，R′代表烷基。R和R′都有助于增强此类化合物对聚合材料的亲合力，改善其相容性。

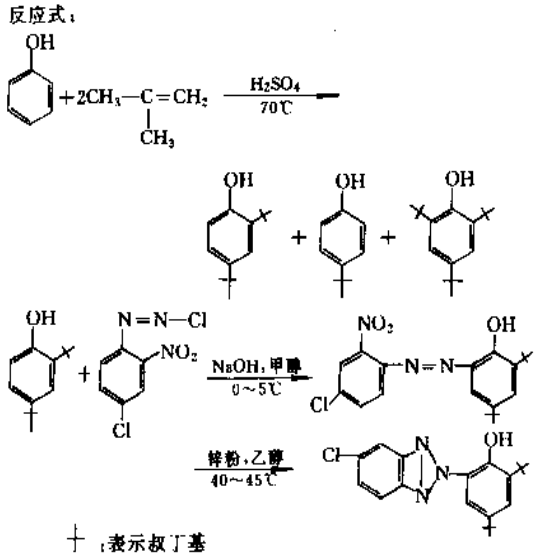
3.2.3.2. 作用机理　苯并三唑类对紫外光的吸收区域宽，可有效地吸收300～400nm的紫外光，而对400nm以上的可见光几乎不吸收，因而无着色之弊。该类稳定剂的作用机理与二苯甲酮相似，因其结构中也存在着分子内氢键螯合环（羟基氢与三唑基上的氮所形成），当吸收了紫外光后，氢键破裂，通过激活态的互变异构体迅速转换，把有害的紫外光能变成无害的热能。



3.2.3.3. 生产工艺　此类光稳定剂一般以邻硝基苯胺或其衍生物为原料，经重氮化，偶合再还原而成，以2-(2′-羟基-3′,5′-二叔丁基苯基)-5-氯代苯并三唑(UV-327)为例[45]，其工艺过程为：



反应式：



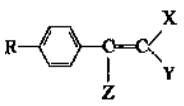
┼：表示叔丁基

主要原料消耗（kg/t产品）：

对氯邻硝基苯胺（70%）2500；叔丁醇（折100%）3000；苯酚：2000。

3.2.4. 取代丙烯腈类

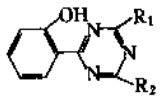
取代丙烯腈类紫外线吸收剂有如下结构：



R为氢或甲氧基，X和Y为羧酸酯或氰基，Z为氢，烷基或芳基。此类化合物具有良好的化学稳定性，但它仅能吸收310～320nm的紫外光，由于不吸收可见光，而且不含酸式羟基，故无变黄着色之虞。主要品种有UvinulN-35及UvinulN-539，它们的稳定效果随所稳定的聚合材料不同而有很大改变[46]。

3.2.5. 取代三嗪类

其代表式为



R_1、R_2为氢或邻位羟基苯基衍生物。

这类化合物的光稳定机理与苯并三唑类相似，它们的耐光性与稳定能力与化合物中所含邻羟基数目及三嗪环的碱性有关，邻羟基数目越多，则具有更高的保护能力和更强的吸收长波紫外线的能力，三嗪环碱性随取代基数量增加而降低，其耐光性则随之增加[47]。这类光稳定剂的代表品种是中国山西省化工研究所开发的三嗪-5。三嗪-5用于聚氯乙烯农膜中有突出的防老化效果，用量0.3～0.5%时，农膜的使用寿命可延长1～3倍[48]。

概括地说：羟基和羰基间或羟基和氮原子间产生氢键形成螯合环是所有紫外线吸收剂的特征之一。使用这类吸收剂要选择在保护材料的敏感波长处有相对高的吸收率的品种，这样才能起到最好的防护效果。按照兰伯特　比尔定律（Lambert-Beer's law）：$T=10^{-abc}$。

T=透光度；a=特定材料在特定波长下的吸光度[L/(g·cm)]；b=光线透过材料的路长，即厚度(cm)；c=吸收剂浓度(g/L)。

在一定的吸收剂浓度下，达到聚合材料内部某一点的紫外线辐射量(T)同这点到受辐照表面的距离(b)成指数关系衰减，即当b接近零时光线几乎100%地透过。所以，吸收型的光稳定剂对薄的制品，例如0.05mm以下的薄膜、涂层、纤维以及厚制品的表面，其防护效果就差了，在上述场合下与其增加吸收剂用量(C)不如选用猝灭型或受阻胺型的光稳定剂更为恰当。

3.3. 猝灭剂

猝灭剂也是在聚合材料降解的引发阶段起抑制作用，即一旦聚合材料中的发色团吸收紫外光并被激活后，这些被激活的发色团在未能产生自由基之前，便将这些

过剩的能量转移给猝灭剂，本身又恢复到基态。接受这些能量而激活的猝灭剂以无害的热能、磷光等形式将能量消散掉。其示意式为：

$$A^{*}(\text{聚合物中激活的发色团})+Q \xrightarrow[\text{(猝灭剂)}]{} A+Q^{*} \longrightarrow Q+\triangle$$

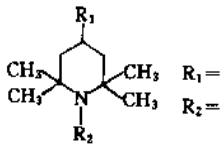
商品猝灭剂主要是二价镍络合物，这类光稳定剂一般只对聚烯烃有突出的稳定效果，多用于薄膜和纤维，因为它们在溶剂中的溶解度极小，用于纤维时耐洗性好，并兼具媒染剂之功能。这类稳定剂多与苯并三唑或二苯甲酮类紫外线吸收剂共用，共用时有协同效应。

由于镍络合物呈绿色，有使制品着色的不足。另外，有机镍化合物具有一定的毒性，个别人在使用过程中有过敏现象，以上缺点大大限制了这类光稳定剂的发展。

3.4. 受阻胺光稳定剂（HALS）

3.4.1. 通　式

受阻胺光稳定剂（HALS）是一类具有空间位阻效应的以2,2,6,6-四甲基哌啶为母体的化合物，其代表结构如下：



R_1=各种基团

R_2=—H,—O,$—CH_3$,$—C_2H_5$,—Cl等

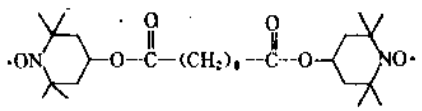
3.4.2. 作用机理

尽管受阻胺光稳定剂已使用了20年，但它们的作用机理十分复杂，至今尚未完全搞清楚。目前国内外公认，HALS至少可通过以下几方面机理的协同作用来达到光防护效果的。

3.4.2.1. 捕获自由基　高分子材料在光氧化过程中会首先产生自由基，从而引起一系列反应，使高分子材料发生光氧化降解。受阻胺在光氧化作用下可生成稳定的氮氧自由基 >NO·，它可以和高分子材料在机械加工过程中形成的活性自由基反应，从而抑制链锁反应[49]。

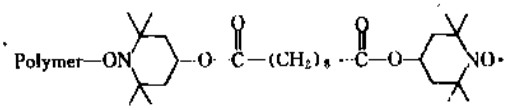
$$>NO\cdot + R\cdot \longrightarrow >N-OR$$

Hodgeman的实验证实了这一点[50]，他用双氧水氧化Tinuvin770合成了稳定的氮氧自由基：

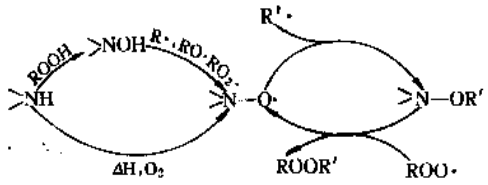


—代表甲基，下同

他将这种氮氧自由基混入聚丙烯中做成膜片，进行光照后，发现回收量甚少，说明氮氧自由基已与聚合物的自由基相结合了：



同样，Dobrescu等[51]在研究各种HALS对低密度聚乙烯的抗氧化效果时，提出了以下模式：

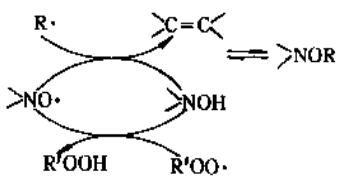


他特别指出，上式中受阻胺被氧氧化的过程比被过氧化物氧化的过程要重要得多，因为后者的浓度很低。按照这一模式，受阻胺在捕获自由基时，使氮氧自由基的再生按下述过程进行：

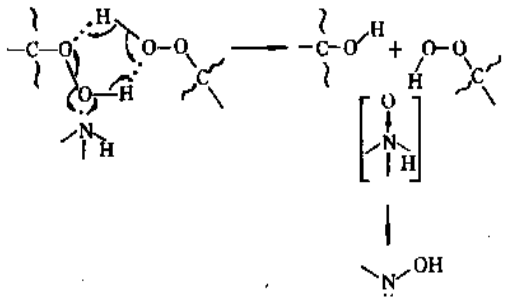
$$>N-OR' \xrightarrow{RO_2^{\cdot}} >NO\cdot + ROOR'$$

这一过程的反应速度越快，其抗氧化效果越高。受阻胺捕获自由基的作用机理与酚类主抗氧剂的作用机理是一致的。因此，受阻胺也有抗热氧老化的作用。反之，受阻酚类及亚磷酸酯类也有一定的抗光氧化作用，因此它们一般都与光稳定剂结合使用。

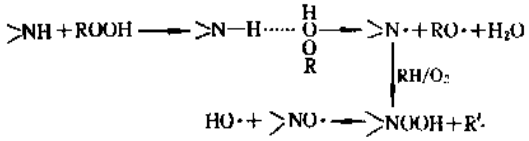
Scott等人[52]对在封闭（限氧）条件下和开放（不限氧）条件下加工聚丙烯时，对氮氧自由基和羟胺这一对氧化还原产物的浓度变化进行了研究并指出，聚合材料的光氧化稳定性很大程度上取决于这一氧化还原对在加工后遗留的总浓度。他们还提出了以下的机理模式：



3.4.2.2. 分解氢过氧化物　Ball和Bruice[53]认为，受阻胺中的胺和氢过氧化物以下面机理进行反应。



Carlsson[54]也提出了类似的机理，他认为是胺基和氢过氧化物中的氢结合，而后分解成氮氧自由基。



3.4.2.3. 捕获重金属 聚合材料中有催化剂的金属残留物，在加工或使用过程中混入的金属或金属盐类，这些金属或金属盐类可以促使氢过氧化物分裂成自由基从而加速破坏作用。

$$ROOH+M^{n+}\longrightarrow RO\cdot+M^{(n+1)+}+OH^-$$

$$ROOH+M^{(n+1)+}\longrightarrow ROO\cdot+M^{n+}+H^+$$

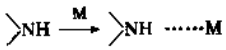
$$2ROOH\xrightarrow{M^{n+}/M^{(n+1)+}}RO\cdot+ROO\cdot+H_2O$$

在降解的初期阶段，聚合材料也可以与金属化合物直接反应，生成活性自由基，开始自动氧化过程[55]。

$$RH+MX_2\longrightarrow R\cdot+MX+HX$$

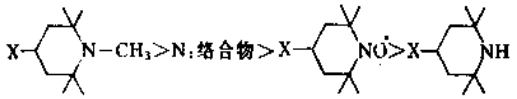
$$RH+MX\longrightarrow R\cdot+M+HX$$

实验证明，HALS中的氮具有与金属配价的电子对，故能强烈地络合溶液中的金属离子

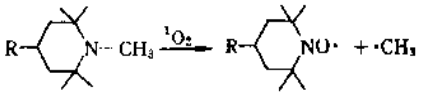


由于聚合物在加工中是熔融的粘流态，这一络合反应也可发生，从而达到保护聚合材料的目的。

3.4.2.4. 猝灭单线态氧 这是受阻胺稳定机理中唯一直接与光有关系的机理，Beellus等[56]研究了受阻胺及其氮氧自由基化合物对单线态氧的反应，认为受阻胺氮氧自由基是单线态氧的优良猝灭剂，Heller[57]将受阻胺与镍络合物相比，其猝灭单线态氧的效果依下面顺序排列：



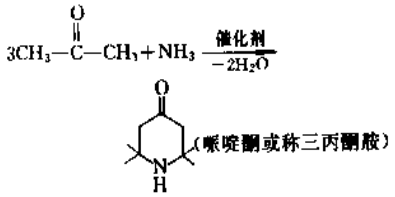
氮上甲基化的受阻胺可以通过单线态氧的氧化而去甲基，达到消耗单线态氧而起保护聚合材料的目的，故而其猝灭单线态氧的效果最佳。



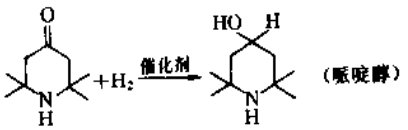
总之，受阻胺的光稳定机理是很复杂的，它包括了受阻胺本身，受阻胺生成的氮氧自由基以及氮氧自由基转化产物的综合作用，这些起稳定作用的产物可以不断地再生，这很可能是HALS高效率的原因。

3.4.3. 生产工艺

合成受阻胺光稳定剂的重要中间体是2,2,6,6-四甲基-4-哌啶(简称哌啶醇)。哌啶醇是哌啶酮经加氢还原而成，合成哌啶酮的原料是丙酮和液氨，催化剂是氯化铵等路易士酸，反应基本上在常压下进行，温度亦不很高。反应可采用一步法或二步法工艺，二步法工艺的中间产物为丙酮宁，一步法的路线示意如下[58,59]：



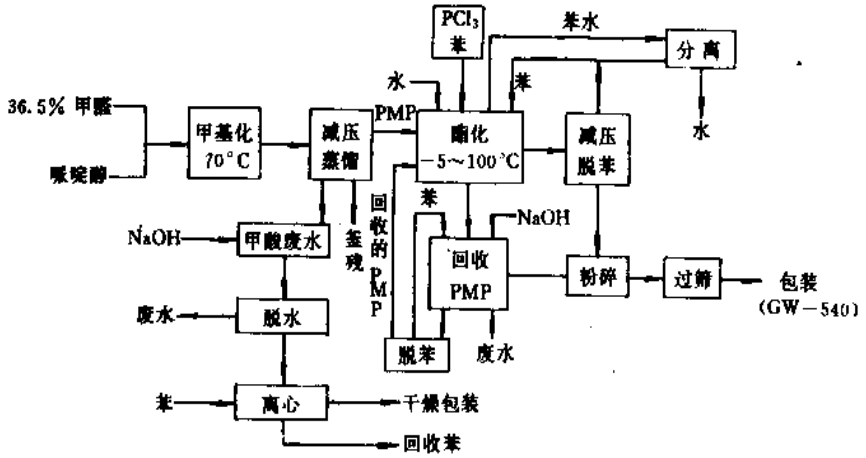
哌啶酮的加氢还原：



二丙酮胺与羟氨进行肟化反应，再用金属钠还原，即可制得4-氨基哌啶[58]。2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啶也是制备HALS的重要中间体。俄罗斯学者Cypob等人通过电解硝酸存在下的三丙酮胺酸性溶液[60]，或联胺存在下三丙酮胺的中性溶液[61]高收率地制取了2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啶。

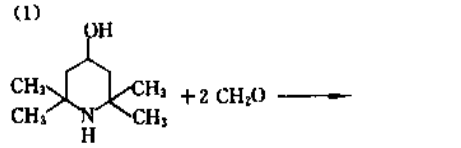
通过哌啶醇和4-氨基哌啶可以合成许多单体型和聚合型的，以GW-540为例，它是以哌啶醇为原料，在

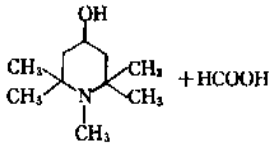
70℃与甲醛进行反应生成1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇(PMP)，然后减压蒸出PMP，再与三氯化磷反应生成最终产品——三（1,2,2,6,6-五甲基哌啶基）亚磷酸酯(GW-540)，其工艺过程为：



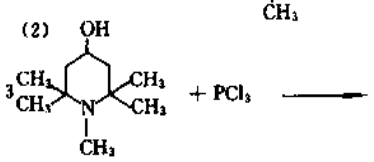
反应式：

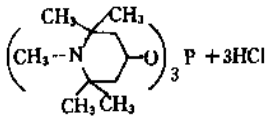
(1)





(2)





主要原料消耗（kg/t产品）：

哌啶醇1092；苯940；甲醛（37%）1290；三氯化磷300。

4. 光稳定剂的应用与测试

光稳定剂的应用是一项复杂的工作，因为任何光稳定剂的选择不但与这种光稳定剂本身特性和所稳定的材料有关，而且还要考虑许多其它因素，如与其它助剂(抗氧剂、阻燃剂、颜料等)有否协同效应抑或对抗效应，所稳定的制品对卫生性有否要求等。因此，光稳定剂的使用是在对各种因素的充分认识并全面考虑后，通过对不同配方的光稳定性试验来确定的。光稳定性试验有户外大气老化试验和人工加速老化试验二种方法。

户外大气老化试验是测定聚合材料光稳定性的最可靠方法[62]，许多人工加速老化试验取得数据后还要通过户外大气老化试验加以对比验证，人工加速老化试验的条件也要以户外大气老化试验为基础去加以选择和模拟。

户外大气老化试验地点一般选在日照比较强烈、气温比较高、湿度或高或低的地区，如美国的佛罗里达州（湿热）和亚利桑那州（干热），中国的广州和海南等地区。为了便于比较不同曝露场所的试验结果，往往采用相同的太阳辐射量为基准，太阳辐射量的单位是(J/m²)或兰利(Langley简写作LY)，1兰利等于每平方厘米1卡的辐射量：1LY=1cal/cm²=41.84kJ/m²。

在佛罗里达州，户外曝露一年大致相当于140kLY，在亚利桑那州，户外一年相当约190kLY，在广州，曝露一年相当于110kLY，在海南岛，气候炎热，湿度大，年太阳辐射总量在130～140kLY。中国在1983年颁布了“塑料自然气候曝露试验方法”，对试验场地，试验装置，试验条件及对试样的要求等都做了具体规定[63]，除此之外，对橡胶大气老化，漆膜耐候性测定等也都制订了国家标准[64,65]。

尽管户外大气老化是评价制品耐候性的标准方法，但这种方法也还存在着相当的问题，因为不同的气候因素，如紫外光辐射量，温度、湿度，降雨量以及不同的地点、季节的改变等都对结果有影响，因此，为了做出有意义的比较，最好各种样品在相同的时间相同的地点进行曝露。

户外大气老化的另一缺点是样品降解速度太慢，特别是相对地评估光稳定性时，有时曝露若干年还未发生

显著的降解。

使用人工加速老化装置可以减少测定时间并易于使光强度、光谱分布、温度，湿度，喷淋等条件标准化。使用波长在300nm以下的光源或比实际更高的温度都可以缩短照射时间，然而得到的结果可能不易和室外大气老化的数据相关。氙灯发射的光谱分布接近日光，用这种光源照射，得到的结果能与日光照射有相当好的相关性。在氙灯老化方面，中国亦制订了相应的标准[66]。

人工加速老化装置起初是作为筛选工具使用的，筛选出有希望的稳定剂再进一步做户外大气老化加以验证。国际标准化组织（ISO）对户外大气老化试验和室内加速老化试验都规定有相应的标准[67,68]。

评价光稳定剂的卫生安全性要进行一系列的动物毒性试验，有口服、吸入、眼试、皮试等。现在，很多光稳定剂已经被FDA（美国食品药物管理局）或其它国家的卫生部门批准，允许使用在接触食品的聚合材料中，我国生产的光稳定剂在用于接触食品的材料之前，也必须由卫生防疫部门按照“食品安全性毒理学评价程序”进行试验和评价，试验通过并取得书面证明后才可按其规定条件作为无毒光稳定剂使用。

5. 经济情况

70年代以来，随着户外制品的增长，光稳定剂的用量急剧增加，如美国塑料工业中，光稳定剂的用量1970年为1212t，到1979年增加到2435t，增长了1倍以上，1989年的需要量达3080t（见表4）；西欧塑料工业中，1970年使用光稳定剂690t，1977年增加到2165t，7年中增加2倍以上，到1987年已增长到3020t（见表5）；日本在1970年，光稳定剂用量仅53t，到1977年增加到410t，7年增加7倍以上[69]，而到1989年（见表6），日本消耗的光稳定剂已激增到3080t[70]。由于光稳定剂是一种用量小，价格高，用途广（用于各种聚合材料，其中70%用于聚烯烃，特别是聚丙烯）的助剂，随着聚合材料户外使用比例及绝对数量的增加，国外光稳定剂预计每年会以高于5%的速度增长。在各类光稳定剂中，受阻胺增长最快，近年来，用于聚烯烃的受阻胺以每年大于15%的速度增长，在某些特殊的应用场合（如聚丙烯纤维），已占其所用光稳定剂总量的$\frac{2}{3}$～$\frac{3}{4}$[71]。据Frost & Sullivan国际市场研究所调查[72,73]，在塑料添加剂中，紫外光稳定剂是增长最快的品种，预计1994年，美国市场将从1989年的3800t（0.75亿美元）增长到4800t（0.94亿美元），其中HALS约占半数，其次为苯并三唑和二苯甲酮类，镍螯合物，苯甲酸酯类等。目前，光稳定剂的开发研究工作均围绕着HALS进行，Ciba-Geigy Corp.在光稳定剂领域中是强有力的竞争者，它是HALS和苯并三唑类光稳定剂的最大生产厂家，其次是American Cyanamid Co.，它是二苯甲酮类光稳定剂的主要生产单位。据统计，在世界范围内，光稳定剂需要量约一万吨，北美、欧洲和其它地区（主要是日本）各占光稳定剂市场的1/3，在欧洲，受阻胺类光稳定剂将迅速取代酚类光稳定剂。

表4 美国1982～1985年光稳定剂消耗量分布[69]

材料类别	紫外光稳定剂消耗量，t			
	1982年	1983年	1984年	1985年
丙烯酸酯类	67	70	75	77
纤维素类	18	20	21	23
聚碳酸酯	145	150	160	181
聚酯	68	71	75	78
聚烯烃	1635	1775	1950	2089
聚苯乙烯	56	60	66	64
聚氯乙烯	64	70	78	82
涂料	60	63	68	77
其它	32	35	37	38
总计	2145	2314	2530	2707

表5 西欧1987年①消耗的光稳定剂[74]

品种	消耗量，t
受阻胺类	1485
苯并三唑类	740
二苯甲酮类	475
镍络合物类	190
其它②	130
总计	3020

① 包括非塑料方面的使用50t（1987）。

② 包括草酰胺类光稳定剂。

表6 日本光稳定剂的需要量（1989年）[70]

分类	需要量 t	单价 日元/kg	市场规模	
			金额，百万日元	构成比，%
水杨酸酯类	50	1400～1800	80	0.6
二苯甲酮类	250	3000～3500	810	6.0
苯并三唑类	1300	4000～5000	5850	43.5
镍络合物	30	4500～5000	140	1.0
氰基丙烯酸酯类	30	5000～6000	170	1.3
受阻胺类	1400	4000～5000	6300	46.8
其它	20	5000～6000	110	0.8
合计	3080		13460	100.0

在中国，将近有30个科研和生产厂家拥有约400t/a各类光稳定剂的生产能力，但由于种种原因，实际产量远未达到生产能力，但据有关部门预测，今后几年，中国的光稳定剂需求，特别是在农膜方面的需求，将有大幅度增

长，其中受阻胺光稳定剂将占总量的44%左右。

参考文献

[1] Ranby, B., Raber, J. F., "Photodegradation, Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymers", pp. 392～393, John Wiley & Sons, Inc., London, 1975.

[2] Meyer, L. A., Gearhart, W. M., *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 232 (1945).

[3] 马文杰，"受阻胺光稳定剂的发展和应用"，合成材料老化与应用，(1)，28(1988)。

[4] 叶永成等，"GW-540对聚乙烯的优异光稳定作用"，塑料工业，(2)，34～39(1989)。

[5] Muller, H. K., "A Decade of Hindered Amine Light Stabilizers", in "Polymer Stabilization and Degradation", ACS Symposium Series 280, p. 62, Washington, D.C., 1985.

[6] Stengrevics, E., Cooper, K. D., "Hindered Amines as Radiation Stabilizers", *Plastics Compounding*, (9～10), 69～70 (1989).

[7] 北京燕山石化公司化工二厂，北京市辐射中心，《耐辐射注射器专用聚丙烯中试产品研制报告》(内部资料)。

[8] 同[5]，pp. 55～57.

[9] Dr. Phil, Kurt, W. Len，《保护聚合物避免光降解》(汽巴嘉基公司来华交流资料)。

[10] Gugumus, F., "Advances in the Stabilization of Polymers", *Polymer Degradation and Stability*, **24**, 289～301(1989).

[11] "Polymer-bound Light Stabilizer", PCT Int. Appl. W089-08669.

[12] DE 2208970(1973), Lachman, Burkhard, Rosenkranz, Hans, J. (Bayer A. G.).

[13] GB 889366(1962), (American Cyanamid Co.).

[14] JP 58216139(1983)，西山隆三，藤川敬市(石原産業株式会社)。

[15] US 2789140(1957), Von Glahn, W. H., Stanley, L. N. (General Aniline & Film Corp.).

[16] FR 1545111(1968), Anthony J. Cofrancesco (General Aniline and Film Corp.).

[17] DE 2620970 (1976), Siegfried Kintopf, Ulrich Kress (Ciba-Geigy A.-G.).

[18] US 3189615 (1961), Heller, H., Gysling, H. (J. R. Geigy, Swiss).

[19] BE 619809(1962), Strobel, A. F., Catino, S. C. (General Aniline & Film Corp.).

[20] DE 2139781(1972), Burdet, E., Hofer, K., Moesch, R. (Sandoz Ltd.).

[21] *J. Indian. Chem. Soci.*, **53**(8), 534(1976).

[22] *Org. Syntheses*, **32**, 25～26(1952).

[23] US 3041370(1962), Bryner, F., Dietzler, A. J. (Dow Chemical Co.).

[24] US 3112338(1963), Smutny, E. J., Paul H. Williams, P. H. (Shell Oil Co.).

[25] EP139919 (1985), Beidler, R. F., Randolph, R. P. (American Cyanamid Co.).

[26] GB 943081(1963), (American Cyanamid Co.).

[27] Vigee, G. S., Watkins, C. L., *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **34**(12), 3936～3939(1972).

[28] JP02-67264(公开)，真上 貞論 尾崎 善弘(吉富制薬株式会社)。

[29] US 4607104 (1986), Maiz, R. E., Jr., Greenfield, H. (Uniroyal Chemical Company, Inc.).

[30] DE 2718458(1977), Rody, J. (Ciba-GeigyA.-G.).

[31] Koller, L. R., "Ultraviolet Radiation", p. 130, John Wiley & Sons Inc., New York, 1965.

[32] Lappin, G. R., in Bikales, N. M. (eds), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 14, p. 127, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971.

[33] Calvert and Pitts, "Photochemistry", p. 19, Wiley, New York, 1986.

[34] Štěpek, J., Daoust, H., "Additives for Plastics", p. 187, Springer-Verlag, New York, 1983.

[35] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 23, p16, 1980.

[36] 中原 豊，"光安定剤·高分子添加剤の最新技術"，p. 100，シ-エムシ一編集部，1988.

[37] Mckellar and Allen, "Photochemistry of Man-Made Polymers", p. 219, Applied Science Publishers Ltd., London, 1979.

[38] 吕世光编，《塑料助剂手册》，416页，轻工业出版社，北京，1986年。

[39] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 23, p678, 1980.

[40] Bawby, B., Rabek, J. F., "Photodegradation, Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymers", p. 370, John Wiley & Son, Inc., London, 1975.

[41] John F. Mckellar, Norman S. Allen, "Photochemistry of Man-Made Polymers", p. 225, Applied Science Publishers Ltd., London, 1979.

[42] 《合成材料助剂手册》编写组编，《合成材料助剂手册》，第二版，478页，化学工业出版社，1985年。

[43] 王瑜德，"紫外线吸收剂UV-531在高分子材料中的应用"，合成材料老化与应用，(3)，14(1988)。

[44] 同[54]，482页。

[45] 同[54]，488页。

[46] 山西省化工研究所编，《塑料橡胶加工助剂》，211页，化学工业出版社，北京，1983年。

[47] 同[52]，pp. 376～377.

[48] 同[58]，226页。

[49] Sohoma, J., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, (58), 200(1988).

[50] Daryl, K. C. Hodgeman, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, (18), 533(1980).

[51] Dobrescu, V., *Rur, Polym.*, (24), 289(1988).

[52] AL-Malaika,S. ,Ornikorede,E. O. ,Scot,G. ,*J. Appl. Polym. Sci.* ,(33),703(1987).
[53] Ball,S. ,Bruise,T. C. ,*J. Amer. Soc.* ,(102);6498(1980).
[54] Carlson, D. J. , Wiles, D. W. , *Poly, Deg. and stab.* , (6), 1(1984).
[55] Osawa,Z. *Poly Deg. Stab.* ,**20**,203(1988).
[56] Beellus,D. et al. ,*J. Chem. Soc.* ,*Chem. Comm.* ,1199(1972).
[57] Heller,H. I. ,Blattman,H. R. ,*Pure Appl. Chem.* **36**(1～2), 141～146(1973).
[58] SU 498296,Щапиро,А. Б. Иьанов,Ю. А. Хьостаг,О. М. (Орчена Ленина Инсмимум Химической Ризики АН СССР).
[59] Lutz,W. , Lazarus,S. , Meltzer,R. , *J. Org. Chem.* , (27), 1695(1962).
[60] Суров. И. И. ,Элекмрохимия,**19**,1258～1261(1983).
[61] 同[60],**20**,1276～1278(1984).
[62] "Kirk-Othmer",3rd ed. ,vol. 23,p. 625,1980.
[63] GB 3631—83。
[64] GB 3511-83。
[65] GB 1767—79。
[66] GB 9344—88。
[67] ISO 4607—1978(E)。
[68] ISO 4892—1981(E)。
[69] 化学工业部化学助剂科技情报中心站编,《聚合物助剂科技信息通讯·稳定化部分(三)》4页(内部资料)。
[70] プラスチック添加剤,"アァインケミカル",11(1),28(1990).
[71] 贺光杰,"受阻胺光稳定剂",精细石油化工,(2),14(1989)。
[72] 精细石油化工,(2),59(1991)。
[73] *Plastics Compounding*,(Mar. ～Apr.),47(1990).
[74] CEH 5797002M.

guangxue huoxing yaowu

光学活性药物　Optically Active Pharmaceuticals

白东鲁　中国科学院上海药物研究所
卜运新　中国科学院上海药物研究所
徐振荣　中国科学院上海药物研究所

1.　概述…… 301
2.　光学异构体的赋存…… 302
3.　光学异构体的生物活性…… 303
3.1.　构型异构与生物活性…… 303
3.2.　构象异构与生物活性…… 305
4.　药物与受体结合的立体选择性…… 305
4.1.　胆碱能受体…… 306
4.2.　肾上腺素能受体…… 306
5.　药物代谢的立体选择性…… 307
6.　光学活性药物的制备…… 309
6.1.　拆分法…… 309
6.1.1.　直接拆分法…… 309
6.1.2.　间接拆分法…… 309
6.1.3.　不对称转化拆分法…… 310
6.1.4.　动力学拆分法…… 311
6.2.　不对称合成…… 311
6.2.1.　酶不对称合成…… 312
6.2.2.　化学不对称合成…… 314
6.3.　光学活性物质的光学纯度测定…… 319
参考文献…… 319
基本参考文献…… 321

1.　概　述

1811年Arago发现，当一束平面偏振光通过相互呈物体和镜象关系的两种石英晶体时，其中之一能使偏振光偏振平面向右旋转，另一侧向左旋转。某些无机盐如氯酸钾等的晶体，也有类似的性质。这种能使偏振光偏振平面旋转的能力称为旋光性。但一旦结晶形态发生变化，或失去其结晶形态，它们的旋光性就随之消失。这些物质的旋光性是由其晶体结构的非对称性所引起的。1815年Biot发现，某些天然存在的有机化合物，如松节油、蔗糖、樟脑、酒石酸等，在溶液中也具有旋光性。

1848年Pasteur在研究酒石酸盐的晶体时，发现外消旋酒石酸钠铵有两种晶体，它们之间的关系为物体和镜像的关系。Pasteur细心地将两种晶体分开，分别溶解于水，再用旋光仪检查，发现一种晶体是右旋的，另一种是左旋的，它们的等量混合物是不旋光的。因此，外消旋酒石酸是右旋酒石酸和左旋酒石酸的等量混合物。Pasteur指出旋光性不同是由于原子在空间的排列不同所引起的。Pasteur对酒石酸的研究，为光学异构化学奠定了基础。

1874年Van't Hoff和Le Bel分别独立地提出了关于碳原子的四价在空间分布情况的学说。他们认为碳原子具有四面体结构，与碳原子相联的四个原子或原子团位于以碳原子为中心的四面体的四个顶点。如这四个原子或原子团各不相同，这种碳原子称为不对称碳原子或手性碳原子。它们在碳原子周围有两种不同的排列方式，彼此间的关系是物体和镜像的关系（图1）。这种与其镜像

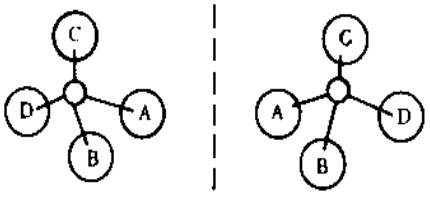


图1　不对称四面体碳原子及其镜像

不能互相重叠的分子称为手性分子。手性分子与其镜像互为对映异构体。这种不对称碳原子是分子结构非对称性和有光学活性的原因之一。这种能使平面偏振光旋转

的物质称为光学活性物质。

物质的旋光度不仅取决于所研究物质的结构，而且还与盛液管的长度、溶液的浓度和溶剂或纯液体的密度、测量时的温度以及所使用光的波长有关。在一定的温度、波长和溶剂条件下，物质的比旋光度 $[\alpha]$ 是指在1ml中含1g物质的溶液，在10cm长的盛液管中所产生的旋光度数值。

对于液体物质，$[\alpha]_\lambda^t=\alpha/ld$；

对于溶液，$[\alpha]_\lambda^t=100\alpha/lc$。

式中 α——在温度 t 和波长 λ 时相应的旋光度数值；

l——旋光管的长度，dm；

d——在观测温度时液体的密度，g/cm^3；

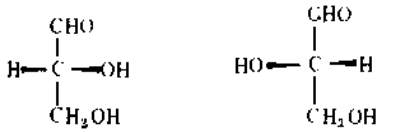
c——溶液的浓度，g（溶质）/100ml 溶液。

化合物的摩尔比旋光度为 $[M]_\lambda^t=[\alpha]_\lambda^t\frac{M}{100}$

式中 M——化合物的分子量。

旋光符号通常用 d 或（+）表示右旋，用 l 或（−）表示左旋。

1919年E. Fischer[1]通过化学转化的方法将手性分子和（+）-甘油醛相联系，并假定（+）-甘油醛具有图2的结构，为D构型，并由此确定和标记不对称中心的构型。Bijvoet[2]在1951年用X射线衍射法测定了（+）-酒石酸钠铷的绝对构型，证实假定的构型与真实的构型一致。因此，与甘油醛联系的化合物的构型就是其绝对构型。



D-(+)-甘油醛　　L-(−)-甘油醛

图2 D-(+)和L-(−)-甘油醛的构型

Fischer规则可应用于糖类化合物和 α-氨基酸的构型的命名。

Cahn-Ingold-Prelog规则系根据次序确定构型[3]。即先将手性中心周围的四个原子或原子团(a、b、c、d)按原子序数从大到小的次序排列：a>b>c>d。假定观测者位于排在最后的一个原子或原子团d的对面(图3)，如a→b→c是顺时针方向排列的，这一构型定为 R(rectus)，如a→b→c是反时针方向排列的，这一构型定为 S(sinister)。

国际纯化学和应用化学联合会(IUPAC)建议对映体的构型用 R、S 表示法[4]。

生物体内大部分有机分子是光学活性的，这具有十分重要的生理意义。药物与机体相互作用的受体学说认为，一个化合物的药理性质，不但依赖于分子中各组成基团的特性，而且也决定于这些基团在空间的分布。生物体往往只能利用其中一个光学活性异构体，而在利用该物质时，又只产生某一种光学异构体产物。例如，左旋氯霉素是抗生素，其对映体则无活性。青霉菌在含有外消旋酒石酸的培养液中生长，右旋酒石酸被消耗掉，溶液慢慢由不旋光变成左旋。将外消旋苹果酸盐溶液注射于兔子皮下，左旋体被消耗，从尿中排泄的为右旋苹果酸盐。因此，一对光学活性对映体，在多数情况下，其生理作用有各种差别。

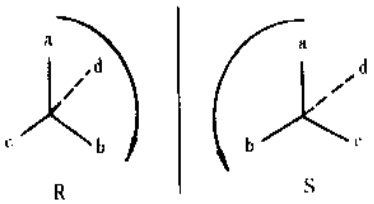


图3 Cahn-Ingold-Prelog次序规则

2. 光学异构体的赋存

通常有机体内的化学反应具有高度的立体选择性或立体专一性。例如，多数酶只作用于一种对映体，少数酶对两个对映体显示相同的活性，另一些酶则对两个对映体有不同程度的活性。在自然界中，由不同来源可能获得不同的对映体或外消旋体。自然界存在的许多化合物，如氨基酸、碳水化合物、萜类化合物、生物碱等，大多数具有光学活性。

(1) 氨基酸　在自然界中，大部分蛋白质由L-氨基酸组成。所以在一段时间内，人们曾认为自然界中不存在D-氨基酸。1932年Krebs[5]发现在肾脏和肝脏里存在D-氨基酸氧化酶，1953年Berg[6]发表了有关D-氨基酸生理作用的综述。D-氨基酸对细菌的细胞壁和其它结构的组成起重要作用。它们常存在于微生物的生物活性肽和常见的细菌和真菌中。例如，D-丙氨酸存在于细菌的细胞壁和孢子中，D-缬氨酸存在于缬氨霉素、胺霉素和一些放线菌素中，D-丝氨酸存在于棘霉素中，也存在于蚯蚓和鳞翅目昆虫中，D-天冬氨酸存在于杆菌肽和乳酸菌的细胞壁中，D-谷氨酸存在于细菌的细胞壁、孢子和杆菌肽中[7]。D-氨基酸在昆虫中也是常见的。一些蚕特别是春茧中存在相当数量的D-丝氨酸。13种鳞翅目昆虫中有11种含D-丝氨酸，其中两种也含D-丙氨酸[8]。自然界也存在少量的外消旋氨基酸。例如从霉菌中用乙醚提取得到DL-丙氨酸[9]。

(2) 碳水化合物　葡萄糖、果糖、蔗糖、淀粉、纤维素等碳水化合物是自然界中分布最广的一类有机化合物。在自然界中存在碳水化合物的两种对映体。例如，L-阿拉伯糖以游离状态存在于针叶树木材的心材中，以化合状态广泛分布于树胶、半纤维素、含果胶的物质和细菌的多糖中。D-阿拉伯糖存在于芦荟素和结核杆菌的多

糖中。L-半乳糖存在于琼脂、蜗牛半乳多糖、树胶和亚麻种子的粘液中。D-半乳糖则存在于植物和动物的寡糖和多糖中。L-鼠李糖常存在于葡萄糖甙和一些树胶、粘液和细菌多糖中。D-鼠李糖则存在于革兰氏阴性细菌的荚膜多糖中[10]。特别引人注目的是大量的多糖类物质包含 D-和 L-半乳糖或它们的衍生物。有趣的是，自然界中存在的葡萄糖和果糖都是 D 型单糖。也有一些糖只以“非自然的”构型存在。L-古洛糖酸衍生物作为 L-抗坏血酸的生物合成中间体起重要作用，L-来苏糖是居拉霉素的一个组分，链霉素含 *N*-甲基-L-氨基葡萄糖，L-齐墩果糖存在于夹竹桃苷和竹桃霉素中。

(3) 萜类化合物　在单萜中两个对映体的天然赋存是很常见的现象[11]。例如，左旋　烯存在于松针中，右旋　烯存在于橡树油中，松节油中则含有外消旋　烯。天然的薄荷醇是左旋的，存在于薄荷油中。从樟树中所得的樟脑为右旋体。在倍半萜中，杜松醇以（+）和（−）两种形式存在。

(4) 生物碱　大多数生物碱含有氮杂环，有光学活性和明显的生理效应。生物碱以对映体和外消旋体形式天然赋存的例子不胜枚举[12]。自然界中大量光学活性化合物的赋存为不对称合成提供了物质基础。

3. 光学异构体的生物活性

1858 年 Pasteur 发现外消旋酒石酸铵盐经酵母作用后，只有天然的右旋体被利用，从发酵液中可分得纯的左旋酒石酸盐。他首次用实验证明生物作用中分子立体结构的重要性。1926 年 Cushny 认为对映体在生物活性上的差异是由于其中一个能与受体表面契合。1956 年 Pauling 根据抗原-抗体作用原理，提出分子间结构的互补性与其作用的专一性有关。酶与底物的作用首先是由于其活性部位和底物分子在立体结构上有互补性。

人们早已知道，凡存在光学异构体的药物，例如麻黄碱 (ephedrine) [90-81-3]、氯霉素 (chloramphenicol) [56-75-7]和各种氨基酸，大多只有其中一个异构体具有某种所需的药理或生理作用，而其对映体或非对映异构体的活性和作用强度则不同甚至成为拮抗剂。因此一个化合物的生物活性不但决定于分子中各组成基团的性质，而且也与这些基团的空间排布有关。

非对映异构体由于彼此物理化学性质各异，其生物活性也就不同。光学对映体除了旋转偏振光方向相反外，物理化学性质完全相同。它们在生物活性上的差异可用不对称化学反应的原理加以说明。手性药物分子 (F) 的对映体进入机体后，分别与手性生物大分子包括受体 (R)、药物代谢酶和生物膜上其它有关酶结合，形成非对映异构体的反应速度不同，形成的复合物的稳定性亦各异，由此导致对映体在药理作用 (E) 性质和强度上的差异（图 4）。

$$[d\text{—F}]+[\text{R}]\underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}[d\text{—FR}]\xrightarrow{k_3}\text{E}$$

$$[l\text{—F}]+[\text{R}]\underset{k'_2}{\overset{k'_1}{\rightleftharpoons}}[l\text{—FR}]\xrightarrow{k'_3}\text{E}'$$

图 4　对映体在体内形成非对映异构体

这一形成非对映异构体复合物的反应可发生于药物分子在体内吸收、分布、转运，靶组织效应和代谢排泄三个相中（图 5）。

对映体	生物膜(酶) 吸收、分布、 转运相	靶组织(受体) 效应相	生物膜(酶) 代谢、 排泄相	代谢物

图 5　药物在体内过程的三个相

在药物-受体相互作用时若不涉及药物分子的手性中心，或仅通过与手性中心相连的两个而非三个基团与受体结合，则对映体通常表现出相同的生物活性。例如 (+)-和 (−)-氯喹(chloroquine)[54-05-7](1)有相等的抗疟活性[13]、可卡因(cocaine)[50-36-2]的对映体有同样的局麻作用。某些光学活性的巴比妥类的对映体有相等的催眠作用。

3.1. 构型异构与生物活性

有立体选择性的药物需通过分子手性中心的三个基团，与受体的三个相应部位契合后才能产生生物效应。一对对映体中只有一个能与受体产生此种三点契合，另一个只能有两点结合（图 6），由此造成对映体的生物活性在强度甚至性质上的差异。

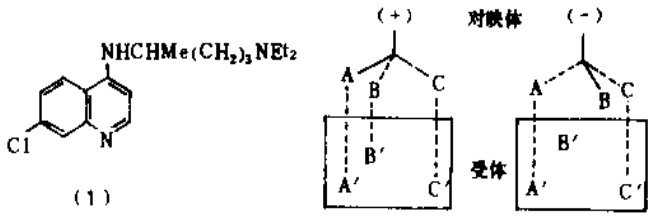
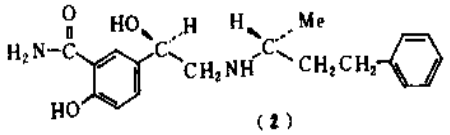


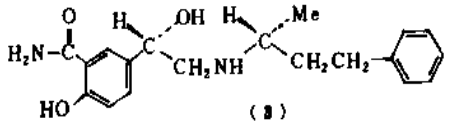
图 6　对映体与受体的结合

对映体在生物活性上的差异大致可分成以下4种类型。

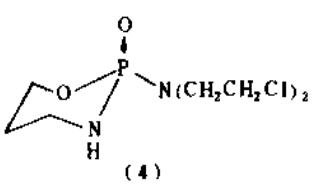
(1) 只有一个异构体有生物活性 例如L-(−)-抗坏血酸(ascorbic acid)[50-81-7]的对映体无抗坏血病活性。天然(+)-可的松(cortisone)[53-06-5]和醛固酮的肾上腺皮质激素的活性比外消旋体高1倍,对映体无活性。天然的(+)-羟喜树碱(hydroxycamptothecin)对动物肿瘤的治疗剂量为外消旋体的一半[14]。α-甲基多巴(methyldopa)[555-30-6]只有S-异构体有降压作用。

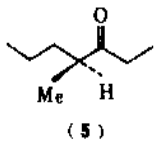
拉贝洛尔(labetalol)[36894-69-6]兼具α和β肾上腺素能受体阻滞作用,主要用于高血压病。分子中有2个手性碳原子,形成4个光学异构体。R,R-拉贝洛尔(dilevalol)[75659-07-3](2)是β-肾上腺素能阻滞剂,降压活性与普萘洛尔(propranolol)[525-66-6]相仿,S,R-异构体(3)显示α-肾上腺素能阻滞作用。它们相应的对映体,即S,S-和R,S-异构体实际上无活性[15]。


(2)


(3)

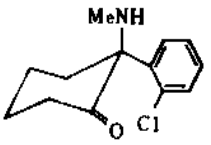
(2) 对映异构体有同种活性但强度不等 多数对映体属于此类型。例如D-(−)-异丙肾上腺素(isoprenaline, isoproterenol)[7683-59-2]舒张支气管作用比其对映体强50～800倍。天然D-(−)-肾上腺素(epinephrine, adrenaline)[51-43-4]在多种活性测试中,其活性比对映体强12～20倍。(+)-毒蕈碱收缩肌肉的活性为对映体的200～800倍。(−)-莨菪碱(hyoscyamine)[101-31-5]扩瞳作用比对映体强15～20倍。天然的D-(−)-苏氯霉素的抗菌活性比对映体高250倍。四米唑(tetramisole)[5036-02-2]作为立体专一性琥珀酸脱氢酶抑制剂,其S-异构体的去虫活性比R-体高数倍。若干苯二氮䓬类化合物的(+)-异构体对中枢的亲和力比其对映体强100～200倍。抗癌药环磷酰胺(cyclophosphamide)[50-18-0](4)有手性磷原子,S-体比R-体活性高。S-(+)-4-甲基-3-庚酮(5)的昆虫警戒信息素的作用比对映体强数十倍。

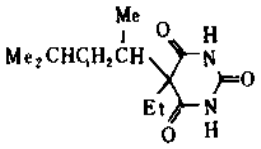

(4)


(5)

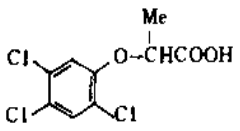
胆碱能和肾上腺素能药物以及麻醉镇痛药物等的光学异构体在生物活性上的差异已有大量总结性资料。大致上外消旋体显示出两个对映体的平均效价。苯乙胺类肾上腺素能受体激动剂的β碳原子为R的化合物的活性强于S的。β-受体阻滞剂的活性也是R-体大于S-体[16]。高活性的美沙酮类麻醉镇痛药6位碳原子均属R构型[17]。

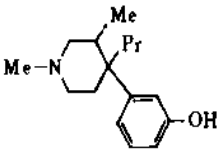
(3) 对映体显示不同的生物活性 氯胺酮(ketamine)[6740-88-1](6)的S-(+)-异构体有麻醉性质,而R-(−)-对映体则产生兴奋和精神紊乱。L-(−)-氨基酸呈无味或苦味,D-(+)-氨基酸为甜味。含手性碳原子的巴比妥类药物通常S-(−)-异构体呈现抑制作用而R-(+)-对映体有兴奋作用。5-乙基-5-(1,3-二甲丁基)巴比妥(7)的S-(−)-体是抑制剂,而R-(+)-体却是惊厥药[18]。对映体间有时出现拮抗作用,例如D-组氨酸能抑


(6)


(7)

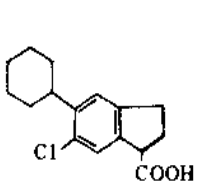
制组氨酸酶对L-组氨酸的水解。α-2,4,5-三氯苯氧丙酸(silvex)[93-72-1](8)D-异构体作为植物生长激素,其活性能被L-对映体所拮抗。麻醉镇痛剂LY 150720(9)的(+)-异构体是强效吗啡激动剂,而(−)-异构体却是拮抗剂[19]。

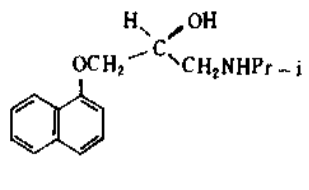

(8)


(9)

(4) 对映体作用强度相等 许多苯丙酸衍生物是抗炎药物,体外试验表明S-(+)-异构体能抑制前列腺素合成,R-(−)-对映体无此活性。但在几种动物包括人体试验中,两个对映体有同等的抗炎活性,原因是在体内R-体能转变成S-体。环氯茚酸(clidanac)[28968-07-2](10)口服后90%的R-体转变为S-体。若口服S-体,则只有5%转变成R-体[20]。

有些化合物具有作用机理各异的多种生物活性,对映体在活性上的差异也常因测试模型和方法的不同而显得十分复杂。S-(−)-普萘洛尔(11)拮抗异丙肾上腺素的正性肌力和频率的作用强度为其对映体的100倍,但两者对作为第一类抗心律失常药的特征的膜稳定作用具有类似的效价[21]。


(10)

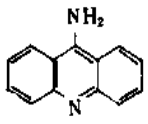

(11)

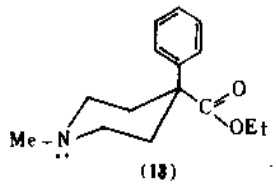
研究对映体和其它光学异构体的结构-活性关系是推导酶和受体活性部位以及药物作用机理的重要方法[22]。

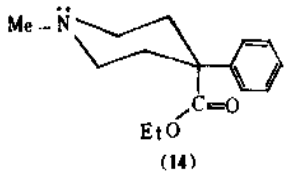
3.2. 构象异构与生物活性

在芳环和共轭系统中，直接连接于环及共轭系统的各原子保持在同一平面上。药物分子中某些区域的共平面性对生物活性很重要，因为此种平面区域可通过范德华引力或电荷转移附着到受体的一个平坦表面。例如拟交感胺苯丙胺比其饱和脂环类似物的活性高。9-氨基吖啶化合物（aminacrine）[90-45-9]（12）的抑菌活性与一最小的约3.8nm平面有关，去除一个边环或使之饱和均使活性完全丧失。

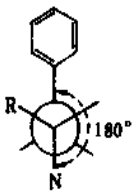
在非共轭分子中，同一构型分子的各原子或基团可绕着单键旋转，形成多种不同构象。在能量上只有一个或数个构象较稳定，称为占优势构象。一般的构象异构体由于转变的能垒小无法分离，可利用低温红外吸收光谱、核磁共振谱及X射线衍射等技术鉴别之。在非芳香六元环系中，原子或官能团可占有平伏或直立位置。例如哌替啶（pethidine；meperidine）[57-42-1]的两种构象（13，14）在与受体结合时可相互转变，故均有镇痛作用。分子中相邻两个碳原子上的各原子或基团以对位交叉式

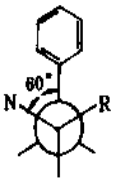

(12)

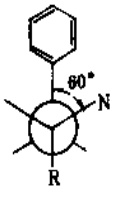

(13)


(14)

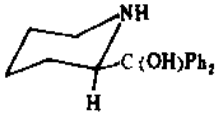
构象最稳定。α-取代的β-苯乙胺类在溶液中有3个典型的构象：1个对位交叉式（15）、2个邻位交叉式（16，17）。前者苯基与氮原子相隔最远，扭转角为180°，后者苯基与氮原子互相靠近，间角为60°。α碳原子上有大基团时迫使氮原子与苯环靠近，从而影响与受体的结合强度。引入增加刚性或柔性的基团能影响分子的构象。

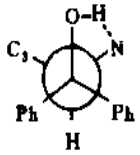

(15)

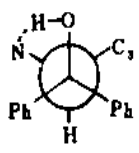

(16)


(17)

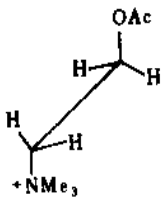
中枢兴奋剂哌苯甲醇（pipradrol）[467-60-7]（18）的二苯羟甲基为平伏键，因羟基与氮原子形成氢键使此基自由旋转受阻。其*R*-异构体（19）有活性，而*S*-体（20）无活性。药物分子与受体结合后产生效应时的构

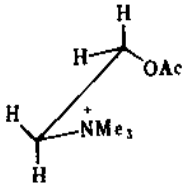

(18)


(19)


(20)

象称为药效构象，它可以是热力学上不稳定的。化学结构各异的药物有时能产生相同的药理作用，因为能形成共同的药效构象；而一种药物的多种药理作用，常与该分子的多种药效构象有关。例如有人提出乙酰胆碱与毒蕈碱样胆碱能受体及胆碱酯酶结合时呈反式构象（21），羟基碳与氮原子间距为0.56nm；而与烟碱样受体结合时则为顺式构象（22），上述间距为0.485nm[23]。


(21)


(22)

一般药物分子的构象异构体中只有其中1个能与受体很好契合，并由此产生最佳生物活性。由于构象与活性的关系涉及多种因素，究竟何种构象是真正的药效构象？是该药物分子在水性介质中的还是脂质中的构象，抑或吸附于各种大分子包括受体时无溶剂化现象的固态构象？若受体只与一特定构象相结合，那受体与药物分子产生诱导契合时构象平衡的情况又如何？这些问题均待深入研究。

4. 药物与受体结合的立体选择性

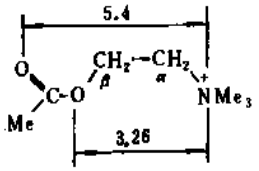
受体是具有三维结构的蛋白质性生物大分子。药物分子通过静电力、疏水性作用、范德华力、电荷转移、氢键和金属离子螯合等与受体的活性部位结合。此时药物分子与受体大分子均有构象上的变化，使能互相诱导契合。并非任何的结合都能导致生物效应，只有选择性的

结合才能引发、改变或阻断一系列相互依存的生化过程，产生相应的生物效应。药物与受体结合时互补性愈高，其作用特异性亦愈高。用小基团代替大基团、手性中心的转换、分子偶极方向的改变均能影响药物-受体复合物的稳定性。

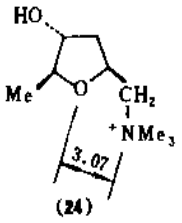
近20年来，分子药理学和生化药理学在鉴别、分离和纯化各种受体或受体部位，以及用各种药理试剂进行受体亚型分型方面都取得重大进展。在研究药物-受体相互作用的各种物理方法和技术中，X射线衍射、计算机图形技术和分子轨道计算以及核磁共振谱最为常用。在各种受体中研究较早、工作深入、报道最多的是胆碱能受体和肾上腺素能受体。

4.1. 胆碱能受体

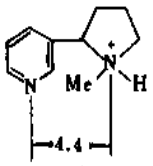
胆碱能受体分成烟碱样和毒蕈碱样两类。一种假说认为乙酰胆碱与这两类受体结合时有其不同的相应构象。经X射线结晶学测定，乙酰胆碱（23）分子中氮原子与2个氧原子的距离分别为0.326nm和0.54nm，毒蕈碱（24）中氮与醚氧为0.307nm，而烟碱成盐（25）后2个氮的间距为0.44nm。



(23)

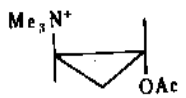


(24)

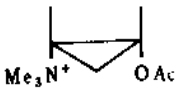


(25)

现有的实验结果支持乙酰胆碱在体内只有1种全伸展反式的优势构象（21）。构象固定的乙酰胆碱类似物（26）和（27）中，反式化合物（26）有高度活性而顺式异构体（27）则丧失活性。同一种构象能产生双重作用



(26)



(27)

可能是乙酰胆碱通过不同的侧面与受体结合。与烟碱样受体结合时是从羰基一侧，而与毒蕈碱样受体则从乙酰基的甲基一侧相结合（图7）[24]。

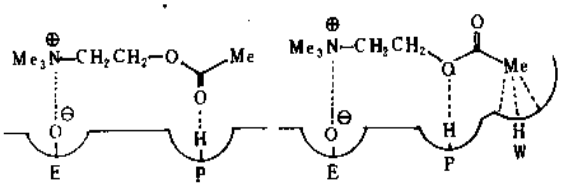
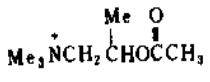
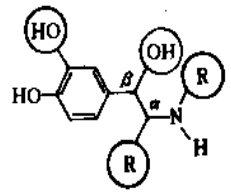


图7 乙酰胆碱与烟碱样和毒蕈碱样受体的结合模式

乙酰胆碱（23）分子中并无手性中心，若在氮原子的α位亚甲基上引入甲基，所得化合物有强的烟碱样和弱的毒蕈碱样活性。其对映体作用强度相仿。当β位亚甲基引入甲基后，所得化合物（28）呈弱的烟碱样和强的毒蕈碱样活性。其中不被乙酰胆碱酯酶水解的*S*-(+)-异构体的活性比*R*-(−)-对映体高300倍。毒蕈碱（24）含3个手性中心，只有2*S*,3*R*,5*S*-(+)-异构体有高度活性，因此毒蕈碱样受体有立体选择性。



(28)



(29)

4.2. 肾上腺素能受体

肾上腺素能受体分为α和β两大类。分子轨道计算结果表明去甲肾上腺素有3种优势构象（图8）。

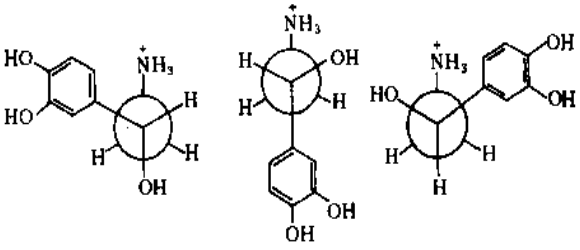


图8 去甲肾上腺素的3种优势构象

肾上腺素能药物的通式见（29）。对分子中各部分与受体的亲和力以及与α-和β-肾上腺素能活性的关系已有许多报道，大致可归纳如下：苯环间位酚羟基通过氢键成静电力有助于与β-受体部位结合，除去酚羟基导致β-活性大大减弱，但不影响α-活性。芳环通过范德华力和电荷转移与受体表面平坦区结合，对β-活性尤为重要。侧链的羟基在*R*-异构体中能经由氢键与受体结合，而*S*-对映体则无法在此处与受体结合。分子中的氨基是必须的，特别对α-活性，在体内它质子化后与受体磷酸

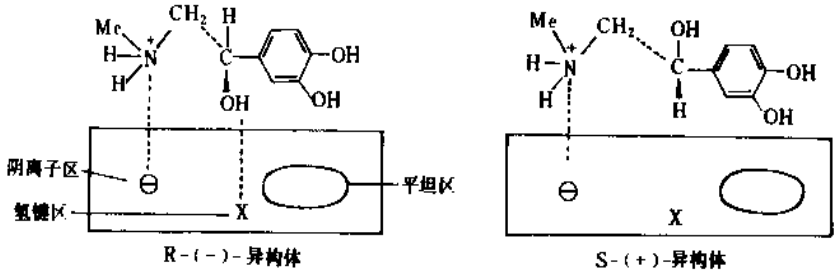


图 9 肾上腺素对映体与受体作用模式图

阴离子区结合。氮原子上的氢用烷基取代时，小基团有利于 α-受体，大基团有利于 β-受体。β-肾上腺素能受体的激动剂或阻滞剂，例如异丙肾上腺素和普萘洛尔均对 β 位羟基的碳原子表现 R 构型的选择性。α-受体激动剂和阻滞剂在化学结构上的差异较大，它们可能是作用于受体的不同部位。

Easson 和 Stedman 提出的经典的肾上腺素能受体模式图(图 9)，直观地解释为何 R-(−)-肾上腺素的活性远高于 S-(+)-异构体。由于 S-(+)-体 β 碳构型不同，羟基伸向受体反方向，整个分子只能通过 2 处而不是 3 处与受体结合，因而活性减弱。

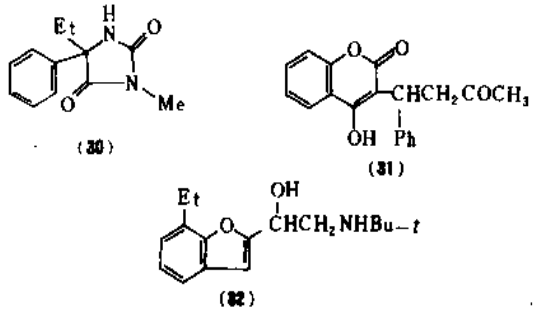
5. 药物代谢的立体选择性

如图 5 所示，对映体分子进入机体后，在转运至靶细胞、与酶和受体结合产生效应和最后被代谢酶系失活排出体外的 3 个相中，都可能生成各种非对映异构体，由此导致对映体在代谢上的差异。这种差异或选择性可发生在其中 1 个或更多的相中，它也是对映体在作用性质、强度和毒副作用上互相不同的原因之一。

药物在体内转化或代谢时的立体选择性可分成 3 类：(1) 底物的立体选择性，指 2 个对映异构体的转化代谢途径不同；(2) 底物-产物的立体选择性，指手性分子的 1 个潜手性中心在代谢转化中有立体选择性；(3)产物的立体选择性，指非手性分子的 1 个潜手性中心转化成 1 个光学活性化合物或其量多于其对映体[25]。对映体在体内过程中除 (1) 和 (2) 类选择性外，还有所谓对映体的相互作用，这是指某一手性药物或其代谢物抑制其对映体的代谢。各种药物代谢酶，例如双功能氧化酶、环氧化物水解酶以及谷胱甘肽转移酶等都有立体选择性。在已积累的有关对映体代谢的大量资料中，立体专一性即完全立体选择性的代谢却不多见。

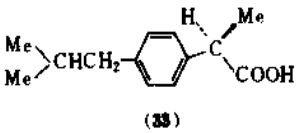
L-氨基酸在小肠中的吸收比 D-氨基酸快得多。人体内 2 个对映异构体的清除速率比因药而异。苯丙香豆醇是 1.2、吡二丙胺为 1.5、喷布洛尔为 2.7，而醋硝香豆醇达到 14.0。多数药物对人体血清白蛋白有 2 个高亲和性的结合区域，即华法林区 (区域 I) 和苯二氮 、吲哚区 (区域 II)。区域 II 的结合具有高度立体选择性。L-色氨酸对此区域的结合亲和力比 D-色氨酸高 100 倍。(+)-去甲羟安定丁二酸盐与血清白蛋白的结合率为 90%，而(−)-对映体仅为 45%。碱性药物如吲哚洛尔 (yindolol) [13523-86-9]，妥卡胺、苯丙胺等的结合率不显示立体选择性[26]。

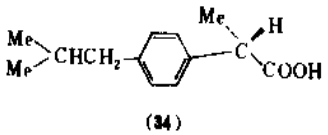
近年对对映体在体内的立体选择性生物转化开展了许多研究。美芬妥英 (mephenytoin) [50-12-4] (30) S-(+)-异构体转化成苯基对位羟化的代谢物，而 R-(−)-异构体则一半在苯环对位羟化，另一半发生氮上去甲基反应[27]。华法林(warfarin)[81-81-2](31)的 R-(+)-体的代谢主要经由酮还原和氧化成 6-羟基和 8-羟基华法林，

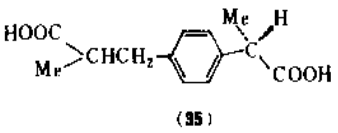

(30)

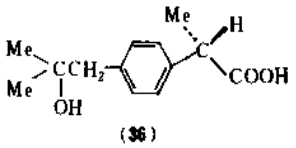
(31)

(32)


(33)

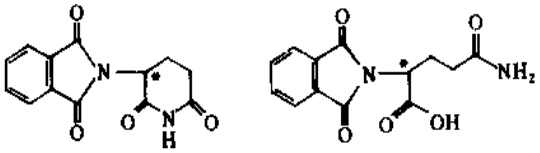

(34)


(35)


(36)

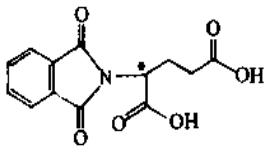
而 *S*-(−)-体主要氧化成7-羟基华法林[28]。丁呋洛尔(bufuralol)[54340-62-4](32)(+)-异构体经由侧链羟化而消除,而(−)-体主要通过苯环4位羟基化[29]。抗炎药布洛芬(ibuprofen)[15687-27-1]*R*-(−)-异构体(33)作用弱,但经代谢后却在尿中以活性的 *S*-(+)-对映体 (34)或其对位异丁基上的羧基或羟基化合物(35)和(36)的形式存在[30]。

在60年代沙利度胺(thalidomide)[50-35-1](37)用作妊娠妇女的催眠镇静剂后,发生了严重的胚胎致畸毒性。以后的研究表明毒性来自 *S*-(−)-沙利度胺。在大鼠体内它转化成(−)-*N*-邻苯二甲酰基谷氨酰胺(38)和(−)-*N*-邻苯二甲酰基谷氨酸(39)。这是两个胚胎毒性和致畸的代谢产物。由 *R*-(+)-沙利度胺转化的上述两个代谢物的(+)-异构体则无毒性[31,32]。小鼠试验显示沙利度胺的外消旋体、*R*-体和 *S*-体均有同等的镇静催眠活性。



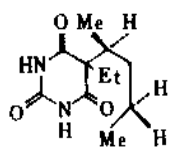
(37)

(38)

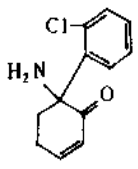


(39)

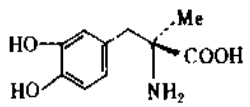
安眠药戊巴比妥 (pentobarbital) 的 *S*-(−)-异构体[76-74-4](40)作用较强。代谢转化时在潜手性中心 C_5 上发生立体选择性羟化,生成的两个非对映体比例为5∶1,而 *R*-(+)-异构体在同一碳原子羟化后生成的两个异构体比例为1∶1。氯胺酮(6)的 *S*-(+)-体代谢时发生氮脱甲基,生成去甲氯胺酮,而 *R*-(−)-对映体则转化为环己烯酮代谢物(41)。降压药 α-甲基多巴显示代谢的对映专一性,即只有 *S*-(−)-异构体[555-30-6](42)才能转化成为神经递质α-甲基多巴胺和α-甲基去甲肾上



(40)

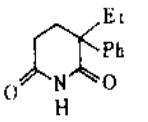


(41)

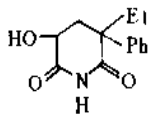


(42)

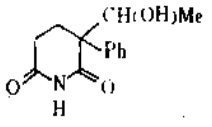
腺素。治疗帕金森氏病的(−)-多巴能透过血脑屏障进入中枢,(+)-多巴几乎不能通过此屏障。催眠药格鲁米特(glutethimide)[77-21-4](43)的(+)-异构体代谢时发生环上的羟基化,生成化合物(44);而(−)-对映体羟化发生在乙基上,形成代谢物(45)。苯丙胺(amphetamine)[300-62-9](46)的第1步代谢反应是非立体专一的苯环羟化,形成化合物(47);第2步的侧链羟化只发生于(+)-异构体,生成高活性化合物(48)。



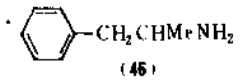
(43)



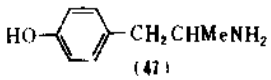
(44)



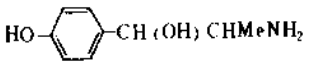
(45)



(46)

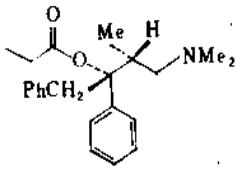


(47)

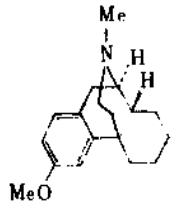


(48)

2*S*,3*R*-(+)-丙氧芬 (dextopropoxyphene) [469-62-5](49)的镇痛作用比其对映体强6倍,而代谢时 *N*-脱甲基反应比对映体慢。给予外消旋体时,丙氧芬(49)的镇痛活性及血浆和脑内浓度均比单独用时为高,显示出对映体的相互作用。(−)-3-甲氧基-*N*-甲基吗啡喃(50)在体内的 *N*-脱甲基反应比(+)-对映体快。后者能提高和延长前者的镇痛作用,亦是对映体的相互作用。



(49)



(50)

大量的报道说明,某一种外消旋体的药物,其实是具有不同药效学和药动学特点的两个对映体的等量混合物。手性药物以外消旋体形式给药,显然不是一种合理的途径,尤其当治疗作用和毒副作用分别存在于不同的对映体中时。因此,必须全面研究各别对映体的药理学和毒理学性质后,才能决定是直接使用外消旋体抑或通过拆分或不对称合成方法制得活性的对映体。

对体内立体选择性代谢途径的研究和分析是相当困难的,因为对映体在吸收、分布、代谢转化和排泄的各个环节都与各种生物大分子中的手性部位或其它手性小分子互相作用,情况错综复杂难以及时追踪。动物种属的差异又使动物身上做的代谢研究不能直接外推到人体。例如华法林(31)的 *S*-体在人和大鼠中的抗凝作用比其 *R*-体强,可是在人体中前者比后者消除快,而大鼠中却相反。人体代谢中 *S*-体主要是7位羟化,而 *R*-体则

是侧链羟基被还原。大鼠中 *S*-体主要经历苯基对位羟化，而 *R*-体则在7位羟化[33]。

6. 光学活性药物的制备

在自然界中，由不同来源可能获得1个手性化合物的二种对映体。例如，肌肉运动时生成的乳酸是右旋的即(+)-乳酸，用左旋乳酸杆菌使糖类发酵得到的乳酸是左旋的即(−)-乳酸。但采用通常的化学合成法所得的手性化合物通常都是两个对映体的等量混合物，即外消旋体。在实验室中要获得1个手性化合物的1种对映体，概括起来有两种方法：一种是将外消旋体分离成对映体，即拆分法；另一种是不对称合成。不对称合成是指反应的产物为两个不等量的对映体或者非对映体的一类反应。它可以在下列条件下发生：使用手性的反应物或试剂；在反应中使用手性的溶剂或催化剂。光化学反应中，使用圆偏振光进行的不对称合成称为绝对不对称合成。有关的综述见[34,35]。

6.1. 拆分法

拆分是将外消旋体的两个对映体分开。拆分法是目前获得一种对映体的常用方法。它分为两大类，即直接拆分法和间接拆分法。直接拆分法就是不需外加其它试剂，直接进行外消旋体拆分，它包括：一个外消旋混合物的机械拆分，用一个对映体的晶种诱导或自发结晶拆分，用手性固定相的色谱分离。间接拆分法是将具有除旋光性外相同物理性质的对映体转变成为具有不同物理性质的非对映异构体，再进行分离，这个过程包括如下3步：将外消旋体转变成两个非对映体；对两个非对映体进行分离；将分离所得的纯非对映体再转化为原来的两个对映体。外消旋体转变成一对非对映体是通过与某个光学活性体的反应来实现的。分离两个非对映体常用的方法有结晶法、色谱法以及其它的方法。

不对称转化拆分法和动力学拆分法是两类特殊的拆分法。导致结晶的不对称转化对于对映体的直接或间接的拆分有潜在的应用价值。

有时，将其它方法和结晶法结合起来应用，常可获得很好的分离效果。

6.1.1. 直接拆分法

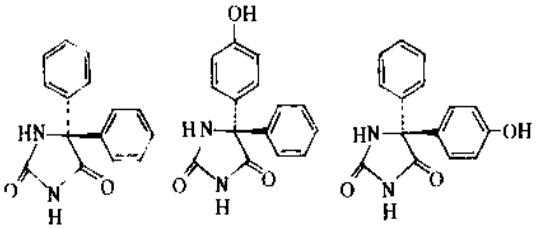
1848年 Pasteur 用机械分离法首次完成了外消旋体的拆分，然而，象酒石酸那样两个对映体分别结晶而且晶形互成对映体的例子是很少的。只有外消旋混合物可能通过结晶的机械分离进行拆分。一个类似的例子是颠茄碱硫酸盐的自发结晶拆分[36]。

结晶的机械分离法由于实验操作麻烦，而且不能应用于外消旋化合物和外消旋固体溶液，因此无多大实用价值，但用一个对映体的晶种诱导结晶，有时能获得很好的分离效果。1892年 Purdie 对乳酸的锌铵盐进行拆分，在外消旋盐的过饱和溶液中加入一个对映体的结晶作为晶种，以使这种对映体析出。

在外消旋体的溶液中用一种对映体的结晶或者其它的晶体作为晶种，使一种对映体选择性结晶的方法在工业上有重要的价值[37]。典型的例子是D,L-氯霉素的母体氨基醇的拆分[38]。将10g此 D,L-氨基醇和1gD-氨基醇溶解在100ml 80℃的水中，冷却至20℃。在此条件下，D-氨基醇已达到过饱和浓度，析出约1.9g。然后，将滤出的母液再加热到80℃，并加适量的水以保持体积仍为100ml，再溶解2g D,L-氨基醇于其中。冷却至20℃后，此时 L-氨基醇达到结晶析出的浓度，析出约2.1g。用这种分批溶解 D,L-氨基醇使 D-和 L-氨基醇交替结晶的方法，所得产物的光学纯度达94.8%。另一种在每次结晶之间交替加入两种对映体晶种的方法应用于氨基酸的拆分。例如 D,L-天冬氨酸的拆分[39]。

用手性固定相通过柱色谱的方法也可将对映体分开。由于对映体和固定相之间形成的两个非对映体复合物的稳定性不同，从而可以分别地将它们洗脱出来。

自1981年 Pirkle 等[40]报道了第一种高效液相色谱的手性固定相(HPLC-CSP)以来，至1987年商品化的这类固定相已超过30种，使高效液相色谱广泛应用于手性化合物的直接拆分[41]。例如，McClanahan 和 Maguire[42]通过以手性的 β-环糊精为固定相，20%乙腈/水为流动相，用制备性高效液相色谱成功地拆分了前手性的抗癫痫药苯妥英 (phenytoin) [57-41-0] (**51**) 的立体选择性主要代谢产物 *p*-HPPH 的两种对映体 (**52**) [57496-19-2] 和 (**53**) [57496-20-5]。



(51)　(52)　(53)

6.1.2. 间接拆分法

间接拆分法系指形成和分离非对映体的方法。它是目前最常用和最重要的拆分方法。与对映体不同，非对映异构体具有不同的物理性质，因此容易分开。

经典的例子是通过重结晶分离由一个外消旋的酸(或碱)和一个手性的碱(或酸)形成的非对映的盐。如 Pasteur 用光学活性的生物碱奎宁或辛可宁成功地拆分了外消旋的酒石酸。常用于拆分外消旋酸的光学活性碱有番木鳖碱、马钱子碱、辛可宁碱、奎宁碱、咖啡碱、D-(−)-麻黄碱、D-和 L-α-苯乙胺和(−)-薄荷胺等。常用于

拆分外消旋碱的光学活性酸有 *d*-酒石酸和 *d*-樟脑-10-磺酸等。此外，醇也常用邻苯二甲酸酐等转变成酸的衍生物进行拆分。

近年来，随着制备性的气液、薄层和液相色谱的应用，拓宽了拆分的范围。例如，外消旋的胺类化合物可以通过与手性的酰氯、氯甲酸酯、异氰酸酯和异硫氰酸酯等反应形成酰胺、氨基甲酸酯、脲和硫脲等非对映的衍生物，然后用色谱法进行拆分。这种对映体的间接的色谱分离法已获得广泛的应用[43]。例如，Sceman 等[44]通过制备性高效液相色谱分离由(－)-氯甲酸薄荷酯和外消旋的降烟碱反应形成的非对映的氨基甲酸酯混合物，然后用酸催化水解获得降烟碱的纯对映体。Banfield 和 Rowland[45]用苄氧羰基-L-脯氨酸使抗凝血药华法林分子中的烯醇羟基酯化，然后通过色谱分离。

6.1.3. 不对称转化拆分法

通过前述的拆分法可能获得的两个对映体的最高产率是50%。然而在一定条件下，如果两个对映体在溶液中或者在熔融状态下容易发生外消旋化，并且其中之一优先地结晶析出，那么平衡的移动可能导致最初的外消旋体全部转化为一个单一的对映体。类似的更为一般的情况是两个能转化的非对映体的形成，可能导致一个非对映体优先地甚至唯一地析出结晶。

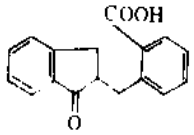
当一个外消旋体 *d*·*l*A 与等物质的量 (mol) 的光学活性试剂 *l*B 反应时，如果没有足够的时间，则所生成的两个非对映的盐或者共价化合物的数量不等，即可能发生动力学拆分。相反，如果有足够的反应时间，则获得两个非对映体 *d*A*l*B 和 *l*A*l*B 的等物质的量 (mol) 溶液。在反应时如果两个非对映体不易发生相互转化，那么无论通过什么方法都是对 1∶1 混合物的分离。然而，如果底物 A 在手性试剂 *l*B 存在下较容易发生外消旋化，在一段时间以后溶液中将包含 x% 的 *d*A*l*B 和 $(100-x)$% 的 *l*A*l*B。这种平衡称为第 1 种不对称转化。如果其中之一不断地结晶析出，平衡的移动将使非对映体混合物全部转化为一种纯的非对映体。这种导致结晶的不对称转化称为第 2 种不对称转化。

第 1 种不对称转化反映了 2 种异构体稳定性的差别，例如糖的变旋作用。第 2 种不对称转化对于一个外消旋体中一种对映体的直接的或者间接的拆分具有特殊的意义。

(1) 对映体的不对称转化　外消旋体在溶液中或者在熔融状态下，如果一种对映体能自发地或者诱导地慢慢结晶，则可以导致后者的单一的分离。*N*,*N*,*N*-甲基乙基烯丙基苯胺碘化物的自发拆分[46]是一个很好的例子。这种季胺盐的氯仿溶液经过几个月的慢慢蒸发，沉淀的结晶显示很大的旋光性，而母液则保持实质上的外消旋性。

这种过程在 L-赖氨酸的重要前体 *a*-氨基-*e*-己内酰胺(ACL)的拆分中证明是有用的[47,48]。在通常的条件下，这个底物不是光学上易变的，但当外消旋体与氯化镍(Ⅱ)反应形成的两个分子式各为 $(L\text{-ACL})_3NiCl_2$ 和 $(D\text{-ACL})_3NiCl_2$ 的对映的配位化合物，在催化剂乙氧离子存在下，在乙醇溶液中容易发生相互转化。在过饱和的 $(D\text{-ACL})_3NiCl_2$ 和 $(L\text{-ACL})_3NiCl_2$ 溶液中用 $(L\text{-ACL})_3NiCl_2$ 晶体接种，将发生几乎完全的不对称转化，导致 $(L\text{-ACL})_3NiCl_2$ 的结晶分离。后者与氯化氢的甲醇溶液反应可以分解为光学纯的 L-ACL。

(2) 非对映体的不对称转化　1913 年 Leuchs 等[49]在(±)-2-(邻羧基苄基)-1-茚满酮 (54) 的拆分中首次报道了非对映的盐的转化。从丙酮中以 94%的产率分离得到的番木鳖碱的盐的结晶，只含唯一的右旋酸。



(54)

这种方法在氨基酸合成中有潜在的应用价值。Clark 等[50]用这种方法获得了 D-和 L-苯基甘氨酸和其衍生物 D-对羟基苯基甘氨酸等，详见表 1。这种方法系将外消旋氨基酸的酯在一个醛或酮存在下，在醇中用等量(mol)的(＋)-酒石酸处理，在 20～25℃经过 1～7 日的正常结晶，以 95%的产率分离得到一种酯的几乎纯的非对映体。羰基化合物与氨基形成席夫中间体，催化氨基酸酯的外消旋化。

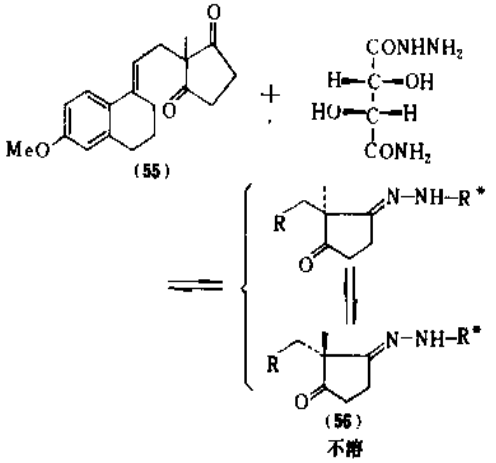
表 1　苯基甘氨酸衍生物的不对称转化

氨基酯	溶剂	羰基化合物 mol	结晶时间 h	产率 % (构型)	光学纯度 %
Ph—CH(NH$_2$)—COOMe	EtOH	PhCHO (1)	24	85(D)	99
Ph—CH(NH$_2$)—COOMe	EtOH	Me_2CO (8)	20	93(D)	99
Ph—CH(NH$_2$)—COOPr-*i*	EtOH	PhCHO (0.55)	144	62(L)	98
p-HO—Ph—CH(NH$_2$)—COOMe	MeOH/C_6H_6	PhCHO (1)	48	80(D)	98

Lonyai[51]报道了氨基酸的前体 2-苯基氨基乙腈在甲苯中用(＋)-酒石酸和丙酮处理，然后将在 12h 内获得的相应的盐水解为 D-苯基甘氨酸。在不对称转化过程中丙

酮促使底物的外消旋化。

Bucourt 等[52]将类似的过程应用于甾族化合物的全合成。前手性的二酮（55）与天然酒石酸的单酰胺单酰肼反应生成两个非对映的腙。在甲醇-醋酸的平衡条件下，只有异构体（56）结晶析出，产率 75%。



6.1.4. 动力学拆分法

外消旋体中的一种对映体和一个手性试剂的选择性反应是动力学拆分的基础。这种反应生成一种对映体的产物并回收另一种对映体。

动力学拆分的试剂可能是化学的也可能是酶。到目前为止，酶是最常用的试剂[53]。例如，外消旋的 *N*-乙酰基苯丙氨酸（57）在酰基转移酶的介质中水解（图 10），产生具有很高对映体纯度的 *S*-氨基酸（59）并回收 *R*-*N*-乙酰基氨基酸（58）。和经典的拆分一样，这种过程获得的最高产率是 50%，但通过 *N*-酰基氨基酸的外消旋作用，经过循环又可获得很高产率的 *S*-氨基酸。目前，日本利用这种方法每年可生产许多吨合成氨基酸[54]。在工业上常常用固定化酶进行动力学拆分。

其它的对合成化学家特别有价值的酶动力学拆分有外消旋醇[55]或者酸[56]的酯在脂肪酶或酯酶的介质中的水解。生成的产物醇或酸和回收的酯常常具有高的对映体纯度。

能生成高对映体纯度产物的化学动力学拆分的方法还很少。外消旋烯丙基仲醇的 Sharpless 环氧化作用是能与酶方法相媲美的最成功的例子[57]。在用酒石酸酯手性改良的钛催化剂存在下，用叔丁基过氧化物作氧化剂进行的环氧化反应，对起始醇的一个对映体常有完全的选择性。因此，可以通过化学的或酶的动力学拆分获得手性的仲醇。

6.2. 不对称合成

一些具有生物活性和复杂立体结构的目标分子的全合成是具有挑战性的研究领域。文献中，这类复杂分子的全合成通常是首先通过一系列反应制得外消旋体，最后通过拆分而获得所需立体构型的目标分子。这是很不经济的过程，因为只有一个立体异构体是所需的，收率最高不超过 50%。因此，通过不对称反应在尽可能早的阶段引进不对称中心是经济和合理的方法。近年来不对称反应得到了突飞猛进的发展，有的已经工业化。

Morrison 和 Mosher[58]曾对“不对称合成”下了这样的定义：“不对称合成是这样的反应，在反应物分子整体中的一个对称单位被试剂转化成一个不对称单位，产生不等量的立体异构体产物。”

在不对称合成中，如生成的立体异构体为对映体关系，不对称合成的效率可以从反应产物和纯的立体异构体的旋光性的测定经计算求得，以“光学纯度百分率”（percent optical purity）表示。

$$\text{光学纯度百分率（\%O. P.）}=\frac{[\alpha]_{\text{混合}}}{[\alpha]_{\text{最大}}}\times 100\%$$

一般情况下，常假定旋光性与产物的组成成直线的正比关系，所以“%O. P.”即等于对映体过量的百分率（percent enantiomeric excess）。

$$\text{对映体过量百分率（\%e. e.）}=\frac{[R]-[S]}{[R]+[S]}\times 100\%=\%R-\%S$$

$[R]$ 和 $[S]$ 分别为主要和次要对映体的量。

当不对称合成的产物是非对映异构体时，这些异构体通常可经相互分离后确定其比率，并用“立体选向百分率”表示这种关系。

$$\text{立体选向百分率（选向率）}=\frac{[A]-[B]}{[A]+[B]}\times 100\%=\%A-\%B$$

$[A]$ 和 $[B]$ 分别为主要和次要非对映体产物的量。

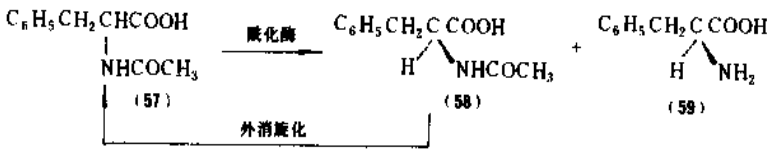


图 10　氨基酸的动力学拆分

在生成立体异构体的反应中，若其中一个立体异构体在产物混合物中占优势或仅生成一个立体异构体，则反应为立体选择性的。立体专一性反应则指一个特定的异构体只生成一个立体异构产物，而另一个异构体则生成另一立体异构产物。所有的立体专一性反应均是立体选择性反应，而立体选择性反应却不一定是立体专一性反应。例如顺丁烯二酸（60）同溴反应生成外消旋 2,3-二溴丁二酸（61、62）而反丁烯二酸（63）则生成内消旋的异构体（64）（图 11）。这是立体专一性反应，因为两个相反的异构体反应后生成立体化学上不同的产物。

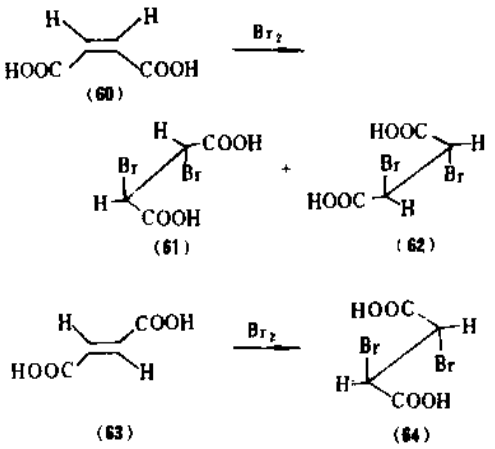


图 11 立体专一性反应

人们早在 90 多年前就开始认识了不对称合成。1894 年 Emil Fischer[59]认为叶绿素是植物从二氧化碳和水合成具有光学活性碳水化合物的催化剂。本世纪 20 年代人们曾一度认为不对称碳的引进是一种“魔力”在起作用。直到 40 年代后期人们在做 Meerwein-Ponndorf-Verley 和 Grignard[60]反应时，才认识到不对称碳的引入是由于过渡状态中的立体因素引起的。

6.2.1. 酶不对称合成

酶是具有复杂结构和高度不对称性的蛋白质。作为不对称合成的催化剂；具有高度的区域选择性和立体专一性。酶具有极强的区别反应物结构中的对称因素和不对称因素的能力，反应的选向性和产物的纯度常达 100%，这是化学不对称合成所不能比拟的。酶催化的反应速度大约是一般化学催化的 10^6～10^{14}倍。酶反应的另一优点是由此生产的医药产品不易混入残留的有害物质。

尽管酶在不对称合成中具有以上优点，但还不是有机合成化学家首选的方法，主要是酶容易失活，难以操作。酶无论是处于纯状态或细胞蛋白质之中，都只有在水性介质中才能显示其催化活性。在有机溶剂中常失活，而大多数有机反应底物在水中的溶解度则较小。有些酶还存在着分离纯化困难、成本高、不易与产物分离、难于反复试用等缺点。近年来发展的一些方法开始克服上述这些缺点，其中固定化酶和固定化活细胞的方法被认为是最有发展前途的[61,62]。这些方法系将酶或含酶的整个细胞通过各种方法吸附到固体支撑物上与双官能团化合物形成不溶的混合物或与合成膜形成胶囊[63]。

由于酶只在水性介质中显示其活性，因此在有机溶剂中加入尽可能少的水形成均相体系以维持酶的活性。在两相中进行反应时，水相应尽可能少，以利于酶促反应中底物和产物的平衡。

微生物和酶用于不对称合成是微生物学家、生物化学家和有机合成化学家们密切协作的成果。最初酶用于各种维生素和抗生素的合成，较新的例子有甾族化合物的定向氧化羟化反应和各种氨基酸、核苷酸的合成等等。虽然这些合成反应的机理和过程一般还不清楚，但得到的产物的立体结构是确定的，因而对不对称合成无论在理论或应用上都是很有价值的。

（1）维生素 C 的合成 本世纪 60 年代前，维生素 C 一般是用化学法合成的。以后发现假单胞菌属（Pseudomonas）的许多种微生物能将 L-山梨醇（65）直接氧化成 2-羰基 L-古乐酸（66）[64]。后者经酸处理即得维生素 C（ascorbic acid）[50-81-7]（67）（图 12）。

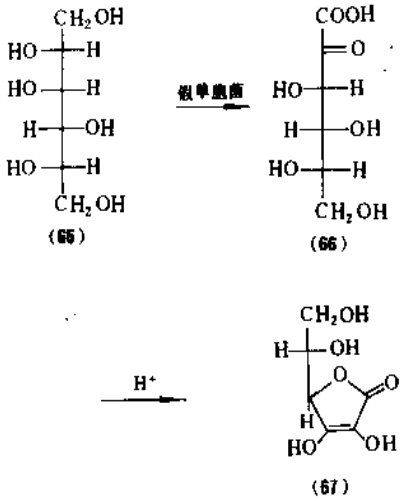


图 12 维生素 C 的合成

（2）氨基酸的酶促合成 近 10 年来发展的酶促法合成光学活性氨基酸大大丰富了氨基酸的生产方法。工业上将富马酸铵溶液通过装有固定化的含天冬氨酸酶的大肠杆菌细胞柱，就可连续生产 L-天冬氨酸。若将含有 L-天冬氨酸的溶液通过装有固定化的含 β-天冬氨酸脱羧酶的假单胞杆菌细胞柱，就可连续生产 L-丙氨酸。也可将富马酸铵溶液通过装有上述两种固定化细胞柱连续生产 L-丙氨酸。转化率和产品的纯度都接近 100%，用小型柱式反应器就可大批量连续生产 L-丙氨酸[65]。

最近发展的用二氢嘧啶酶不对称水解 5-取代乙内

酰脲制备 D-氨基酸[66]，β-氯-D-丙氨酸氯裂解酶催化由 D-氯代丙氨酸和硫氢化钠合成 D-半胱氨酸和 D-胱氨酸[67]，以及二氢噻唑酸生产 L-半胱氨酸的方法[68]，是将化学合成和酶促反应结合在一起生产氨基酸的一种新方法。首先用化学法合成前体，再经酶反应产生光学活性的产物或中间体，再经适当的化学修饰得到产品。

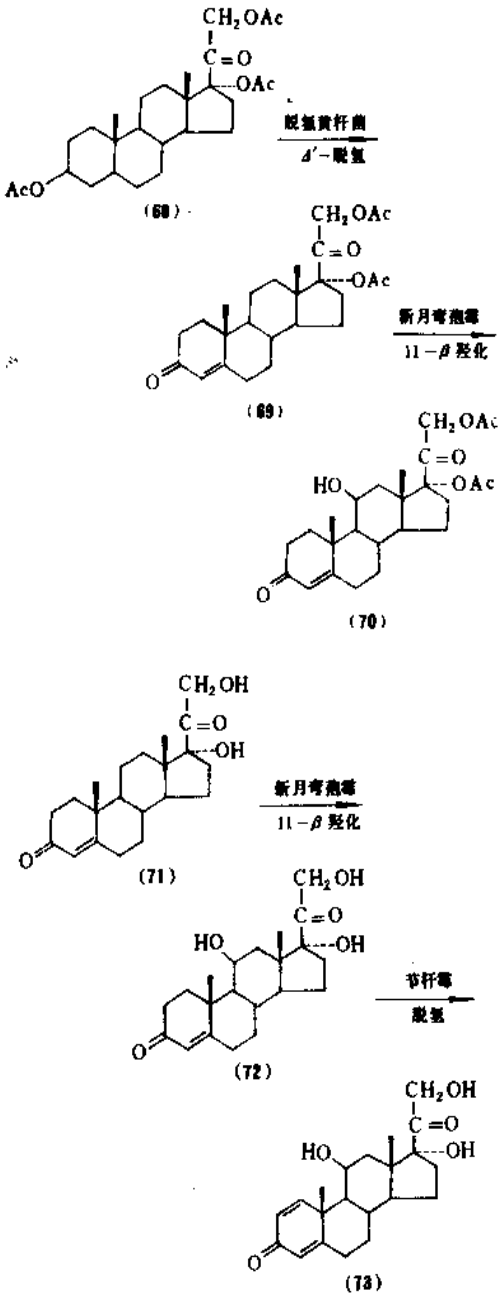


图 13　甾族化合物的微生物转化

(3) 甾体转化　肾上腺皮质甾族化合物是一些生理活性非常强的激素。由于结构复杂，所以常用一些自然界比较丰富的甾族化合物进行半合成改造制得。大多数天然甾族化合物在所需的位置上都不含有羟基和羰基，用化学方法引入这些官能团一般步骤冗长，产率偏低，并产生异构体，其分离也十分困难。

下面列举目前工业上直接使用微生物细胞进行甾族化合物转化中最有效的几个反应[69]（图 13）。

三醋酸三醇酮酯(68)经脱氢黄杆菌脱氢得化合物(69)，后者经新月弯孢霉 11 位 β 羟化得氢化可的松-17-醋酸酯(70)。同样，化合物(71)经新月弯孢霉 11 位 β 羟化得氢化可的松(hydrocortisone)[50-23-7](72)，再经节杆菌脱氢得泼尼松龙(prednisolone)[50-24-8](73)。

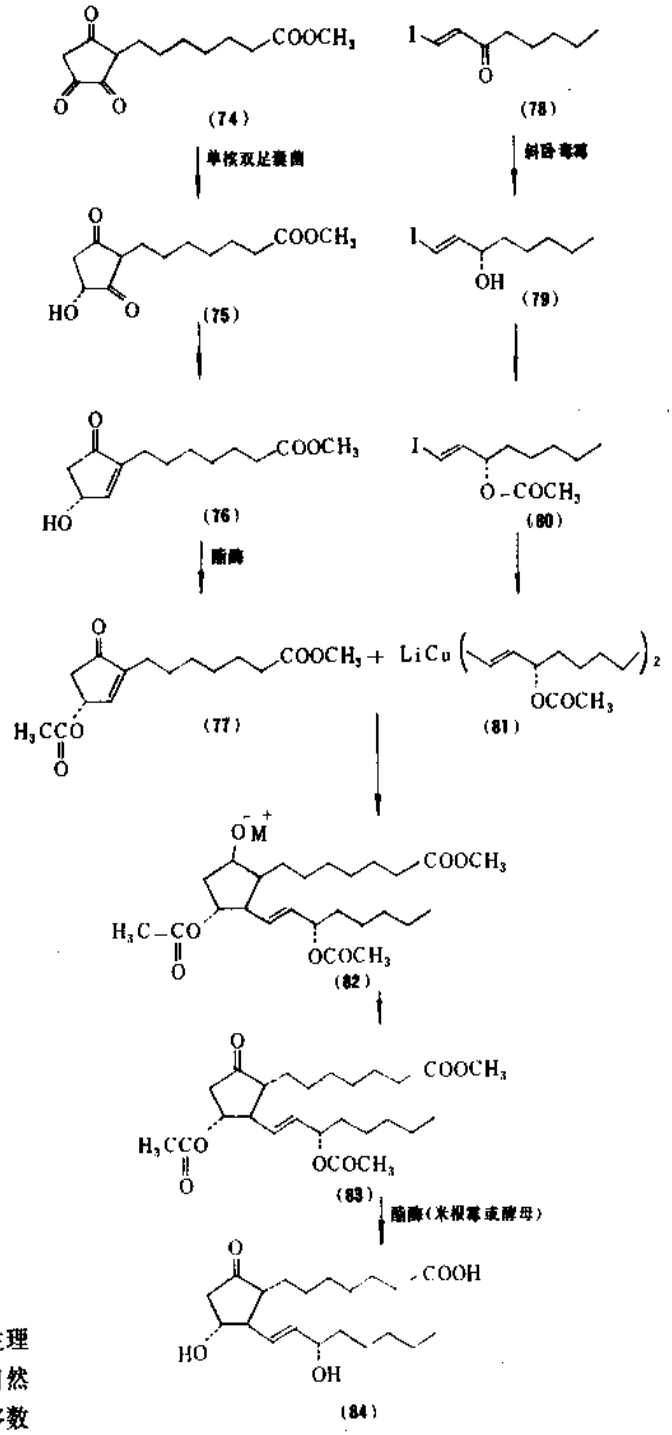


图 14　PGE_1 的合成

(4) 前列腺素及其前体的制备 前列腺素具有极强的生理活性，还发现它有抗肿瘤和免疫调节作用，并有可能成为第3代避孕药。这类分子结构复杂且含有多个手性碳，工业化的人工合成极为困难。这类中间体的生产是先将原料和相应酶混合，在适当的pH条件下作用，待反应完成后，经简单的分离纯化，即得到高产率的产物，其光学纯度可达95%以上，再同化学法相结合就可合成前列腺素[70]。图14表示前列腺素PGE_1的合成。

在前列腺素PGE_1的合成中有4步反应是酶催化的。三羰基化合物 (74) 经单核双足囊菌催化氢化得高度光学纯的化合物 (75)，羟基化合物 (76) 经酯酶催化酯化得乙酰化物 (77)。羰基化合物 (78) 在斜卧青霉的作用下氢化得羟基化合物 (79)。双乙酰化产物 (83) 在酯酶 (米根霉或酵母) 作用下脱去乙酰基得前列腺素PGE_1 (prostaglandin E_1) [745-65-3] (84)。

从以上介绍可看到，在有机化合物的立体选择性合成和转化上，用酶的生物催化法要比化学法在某些方面具有更大的优越性。今后的发展将是2种方法的相互配合和补充，因此需要有机化学家、生物化学家和微生物学家的共同努力来推动不对称合成的发展。

6.2.2. 化学不对称合成

大多数化学不对称合成是将羰基、烯胺、烯醇、亚胺、烯烃中的三角平面的sp^2碳转变为四面体sp^3的碳原子。在不对称合成中，底物同反应试剂结合生成非对映体过渡状态，此时除形成成键的化合物外，还有溶剂化及静电络合物的生成[71]。反应中所形成的两个对映体的量取决于它们之间自由能的差别$\Delta\Delta G^{+}$。

图15表示一个由A转变成B和C的反应的自由能图。化合物B在热力学上比C更稳定 (较低的ΔG)，但化合物C能较快地形成 (较低的ΔG^{+})，如果所有的反应都是不可逆的，则较多地生成化合物C，这个反应是受动力学控制的。如果反应是可逆的，但在平衡达到之前反应已完成了，那反应仍是受动力学控制的。如果反应达到平衡，此时占优势或唯一的产物将是B，因为先生成的化合物C将再转变成A，这个反应就是受热力学控制的。在更多的情况下，更加稳定的产物同时也是较快地形成的那一个，此时反应既受动力学也受热力学的控制。

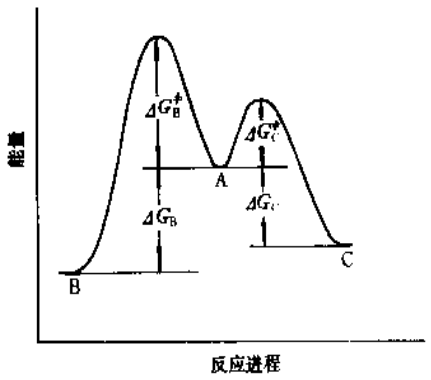
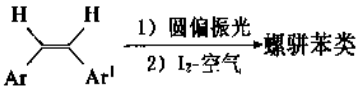


图15 热力学及动力学控制的自由能图

一个反应究竟是受热力学还是受动力学控制通常是不能预测的。反应的立体选择性归因于竞争过渡态中自由能的差别，这是Curtin-Hammett[72]规则的结果，但这个规则常有例外。如Dauben等发现有位阻的环酮的加成反应是受动力学控制的，而无位阻的环酮的加成则是受热力学控制的[73]，这正好与上面的规则相违背。

从经济和实用的角度来考虑，在多步不对称合成中应尽早引入不对称操作。

绝对不对称合成是指反应体系中不引入分子实质的不对称源，而是用圆偏振光这种非分子不对称源促进不对称反应。例如在少量碘存在下，以右旋的或左旋的圆偏振光照射二芳基乙烯 (85)，能相应地生成 (−)-或 (+)-螺骈苯过量的产物[74~76]。



(85)

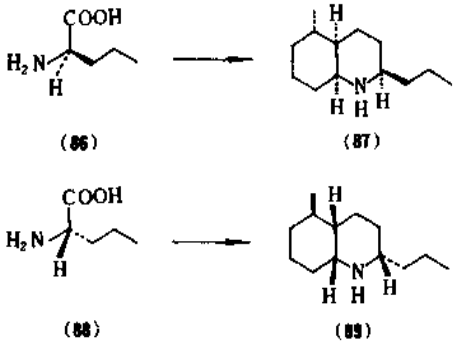
目前绝对不对称合成的研究还处在纯理论性的阶段，所得到的产物的对映体过量百分率都很低，但其意义在于探索自然界中最初出现的一些不对称合成是怎样发生的。

(1) 手性库的利用 要得到所需光学纯的对映体，除了进行拆分和不对称合成外，另一途径就是利用手性化合物作为起始原料。

对具有重复结构的多肽合成，通常选择光学活性的氨基酸为原料，但要合成一些化学结构复杂特别是有多环结构的分子，常通过拆分和分离获得所需的对映体。有机化学家在合成手性分子时，首先要考虑是运用不对称合成方法还是利用手性单元合成。如手性单元易得，应用后一种方法显然是明智的。但在下面2种情况下，则必须利用手性单元来合成目标分子：一是为了确定通过立体选择性反应合成的目标分子的绝对构型，另一个是需连接含有几个手性中心的片断。

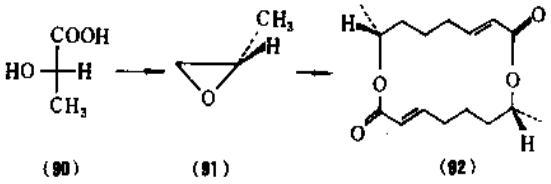
在手性库中，主要是低分子量的化合物如单萜烯、氨基酸、羟基酸、碳水化合物等。下面简单地介绍几类基本手性单元在复杂分子合成中的应用。

氨基酸除作为手性单元合成多肽，也常用于生物碱、昆虫信息素、抗生素的合成。以*R*-(−)-戊氨酸(86)为原料可以合成具有生物活性的化合物 pumiliotoxin 的立体异构体(87)[77]。以*S*-(+)-戊氨酸 (88) 为原料时，则得到天然的 pumiliotoxin C (89)，由此修正了最初所确定的该分子的立体结构。



(86)　(87)　(88)　(89)

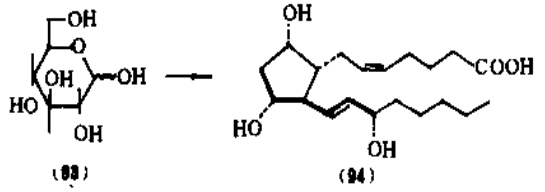
羟基酸是常用于光学活性天然产物合成的另一个手性单元。*S*-乳酸（90）用于合成具有抗菌活性的 *R*,*R*-dideoxypyrenphorine（92）。化合物（90）通过 4 步反应转变为 *S*-环氧丙烷（91）[78]，由此合成目标分子 dideoxypyrenphorine（92）[78]。



(90)　(91)　(92)

氨基酸和羟基酸是仅能提供 1 个或 2 个手性碳原子的手性单元，而碳水化合物却能提供多个手性碳。它作为手性单元的另一个最大优点是手性中心在反应中不易消旋化。

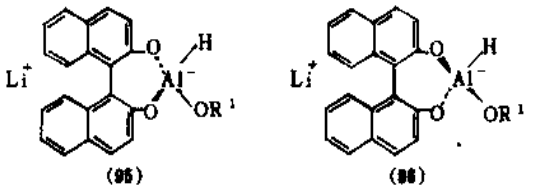
Stork 等[80]利用 D-葡萄糖（93）所提供的一系列不对称碳原子精致地合成了前列腺素 $F_{2\alpha}$（prostaglandin $F_{2\alpha}$）[55l-11-1]（94）。葡萄糖分子中的手性碳被巧妙地运用在目标分子上。



(93)　(94)

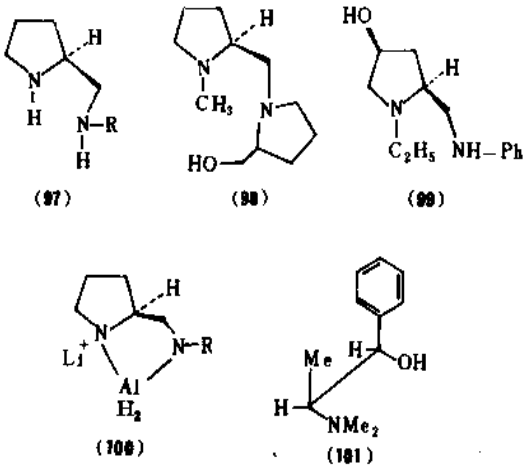
(2) 常见的不对称合成反应及其试剂

(a) 羰基还原　羰基用 $NaBH_4$ 或 $LiAlH_4$ 还原时，由于这些试剂不含有手性基团，若分子中也无其它手性因素，则得到的产物是外消旋的。近年来发展的一些手性还原试剂为羰基化合物的不对称还原提供了有效的工具。如双萘酚-锂铝氢化合物（95）和（96）[81,82]，在还原烷基苯基酮及 α,β-不饱和酮时，其对映体过量百分率可达 60～100%。由于这 2 个试剂稳定性好，并能相应地得到 2 个对映体的光学纯的化合物，因此在羰基还原中得到了广泛的应用。



(95)　(96)

Mukaiyama 等发展了利用手性的双胺化合物进行不对称还原的方法。此方法中关键的双胺是化合物（97）、（98）、（99），它们同 $LiAlH_4$ 反应后生成手性的还原试剂（100）[83]。还原试剂（100）常用于前手性酮的不对称还原，当苯甲酮用试剂（100）还原时，产物 *S*-苯乙醇的光学纯度高达 95%。



(97)　(98)　(99)　(100)　(101)

另一个成功地运用于羰基还原的手性还原试剂是醇胺化合物同氢化铝锂的复合物。如 α,β-不饱和酮用氢化铝锂和醇胺化合物（101）的复合物还原时，其化学产率和光学纯度分别达 92～100%和 78～98%[84]。

(b) 不对称均相催化　用过渡金属与含有手性基团的配基所形成的复合物进行的均相催化，能得到光学纯度极高的产物。含手性碳或手性磷的膦配基同含正电性的铑所形成的络合物，在不对称均相催化中的应用最为广泛。膦配基可分为下面 7 类：

(Ⅰ) $R^1(R^2)(R^3)P^*$

(Ⅱ) R^*PR_2

(Ⅲ) $PPh_2—R^*—PR_2$

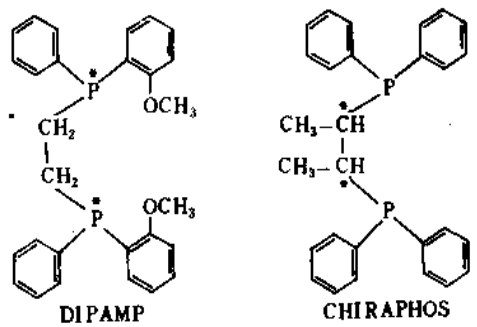
(Ⅳ) $P^*(R')(R'')—(CH_2)_n—P^*(R')(R'')$

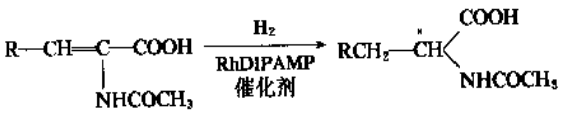
(Ⅴ) $PR''_2—R^*—PR'_2$

(Ⅵ) $PR_2—R^*—P(R')(R'')$

(Ⅶ) $P^*(R')(R'')—R^*—P^*(R')(R'')$

最为常用的是双膦配基 DIPAMP（102）和 CHIRAPHOS（103）。手性中心在磷上（102）或在碳上（103）并不影响它们的催化效率。如乙酰氨基丙烯酸（104）以 RhDIPAMP 为催化剂进行均相催化氢化时，得到光学纯度为 96%的产物（105）[85]。

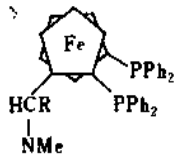




α-乙酰氨基丙烯酸（106）以RhCHIRAPHOS为催化剂，乙醇为溶剂还原时，产物（107）的化学产率和光学纯度分别为95%和91%[86]。

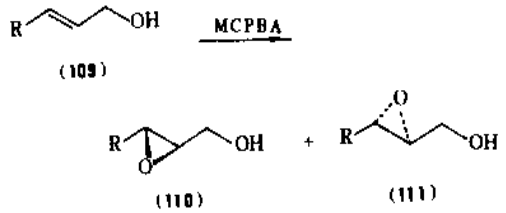


另一个双叉膦配基和铑形成的手性催化剂是二茂铁膦配基（108）同铑形成的络合物。此催化剂在乙酰氨基丙烯醇系列的催化氢化中，得到86～94%光学纯的产物[87]。



(c) 烯烃的环氧化反应　最引人注目的烯丙醇的不对称环氧化反应是Sharpless环氧化[88]。此反应被认为是现代有机化学中最富创新的反应[89]。

cis 或 *trans* 烯丙醇（109）用过氧酸如间氯过苯甲酸环氧化时，通常得到消旋的环氧化醇的混合物（110）和（111）。



Sharpless试剂由特丁基过氧化氢（THBP）、四异丙氧基钛及(+)-或(−)-酒石酸二甲酯组成。环氧化进攻的方向由所用的酒石酸二甲酯的构型决定[90]，当用L-(+)-酒石酸二甲酯为催化剂时得到的特定构型的高光学纯度的环氧化醇，改用D-(−)-酒石酸二甲酯时，则得到相反构型的环氧化醇，其光学纯度一般大于90%，化学产率为70～87%（图16）。

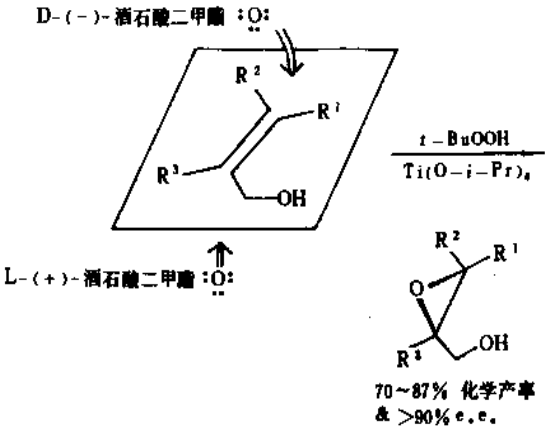


图16　Sharpless环氧化反应

Sharpless环氧化反应的特点在于其高度的立体选择性和较广的应用范围。缺点是在大剂量反应特别是在工业生产中，几乎所有的催化剂被消耗掉，因为环氧化物有时被过氧化物开环，产生能使催化剂中毒的二羟基中间体。

最近发展的方法克服了这个缺点，即在反应体系中加入分子筛和催化量的三异丙氧基钛[91]。

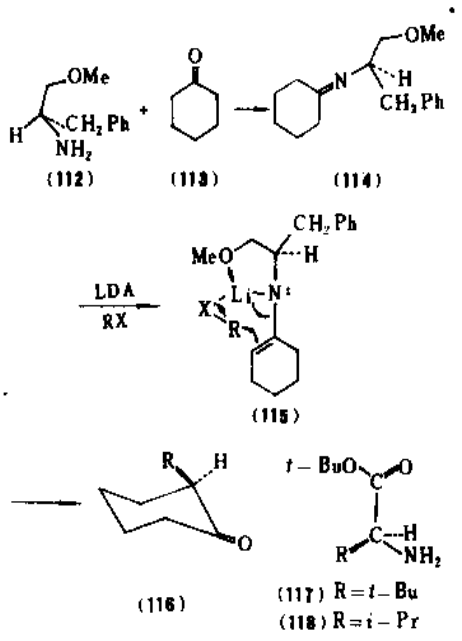


图17　环酮的烷基化

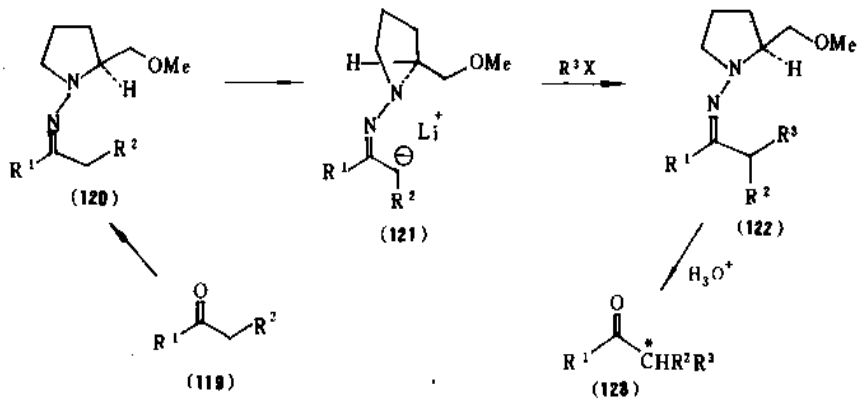


图 18　酮的 α-烷基化

(d) 烷基化反应　环酮的烷基化一般是将酮 (113) 与光学活性的胺生成烯胺 (114)，再与二异丙氨基锂 (LDA) 形成复合物 (115)，经与卤代烷作用后即生成烷基化产物 (116) (图 17)。如所用的胺为 (112) 时，产物的光学纯度高达 87～100%[92,93]。当所用的胺为亮氨酸 (117) 或缬氨酸异丁酯 (118) 时，其产物的光学纯度可达 84～98%[94,95]。

光学活性的 α-取代酮的制备通常是将酮 (119) 和手性肼形成腙 (120)，腙金属化 (121) 后再进行烷基化 (122)，最后水解得产物 (123)，如图 18 所示。金属化的最佳温度为 −10～0℃，而烷基化的最佳温度为 −98℃。此方法的化学产率在 90%以上，对映体过量率也在 90%左右[96]。

(e) Diels-Alder 反应　Diels-Alder 反应在环的合成中是非常有用的。Masamune 及其合作者[97]曾报道了一个具有高度立体选择性的 Diels-Alder 反应，如图 19 所示。

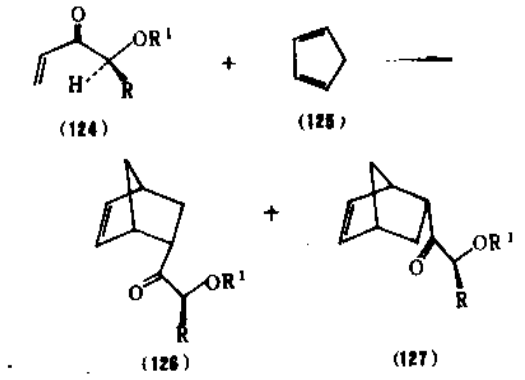


图 19　立体选择性 Diels-Alder 反应

含有手性中心的烯酮化合物 (124) 同环戊二烯 (125) 反应，生成可能产生的 4 个异构体中的 2 个，即 (126) 和 (127)，且此反应在无催化剂的条件下得到 100∶1的高光学纯度的产物。

Koizumi 等[98]报道手性基团辅基直接连接到反应中心的双键上的化合物 (128) 和 (131)，同环戊二烯 (125) 反应的立体选择性明显提高。*E* 烯烃 (128) 同环戊二烯一起加热生成产率分别为 63%、15%和 22%的化合物 (129a)、(129b) 和 (130a)。同样，Z 烯烃 (131) 同环戊二烯一起加热分别生成产率为 63%，2%和 35%的化合物 (132a)、(132b) 和 (133a) (图 20)。

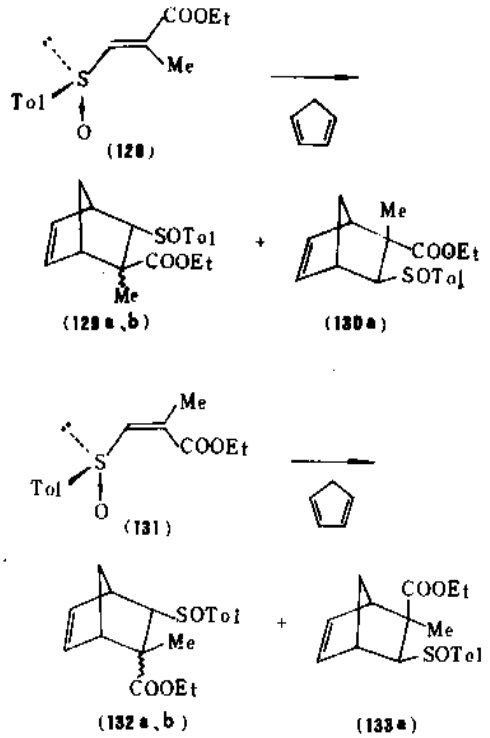


图 20　手性烯烃的 Diels-Alder 反应

(f) 醛醇加成反应　醛醇加成反应在有机合成尤其在天然产物合成中有着广泛的用途。此反应产生 2 个新

的手性中心而得到4个立体异构体。通过应用手性的烯醇衍生物[99]、手性醛或酮[100]或两者兼之[101]，能得到某一立体异构体占优势的产物。近年来在这个领域取得了重大的进展。

Masamune等[99]利用手性的烯醇化合物（135）同醛（134）反应（图21），此反应的化学产率为70～85%，立体异构体（136）：（137）=14：1～100：1。

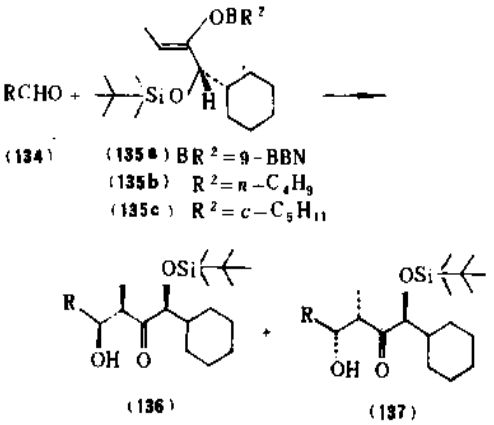


图21 手性烯醇和醛的反应

Heathcock等[100]利用手性的醛（138）同烯醇（139）反应，得到了高立体选择性的产物（140）和（141）（10～30：1），其化学产率为74～81%（图22）。

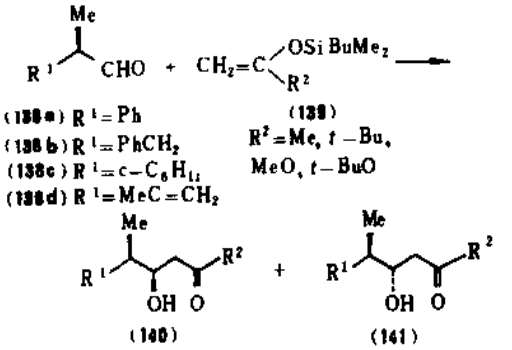


图22 手性醛和烯醇的反应

（3）光学活性药物合成实例 光学活性药物的合成可通过3个途径：外消旋体的拆分，通过不对称反应合成或利用手性库原料制备。目前美国有18%具有手性碳的药物是光学纯的，其中大部分是通过外消旋体的拆分，其次是利用光学纯的化合物作为原料合成而得。不对称合成的研究进展迅速，具有高度立体选择性的例子也为数不少，但能发展到工业化程度的例子却不多。即使一个反应的立体选向性达95%，如没有合适的纯化方法，这个反应也很难工业化。另外不对称反应所用的试剂都比较昂贵，因此不对称反应的工业化从经济角度来衡量，仍有不少问题有待解决。

至今用不对称合成方法大量生产光学纯药物的例子不多，现举2例，一是用于治疗帕金森氏病的L-多巴的合成[102]，另一是具有广泛用途的抗生素Thienamycin的辅助剂西司他丁（Cilastatin）的合成[103]。

在L-多巴的合成中，最关键的一步反应是烯酰胺（142）的立体选择性催化氢化（图23）。

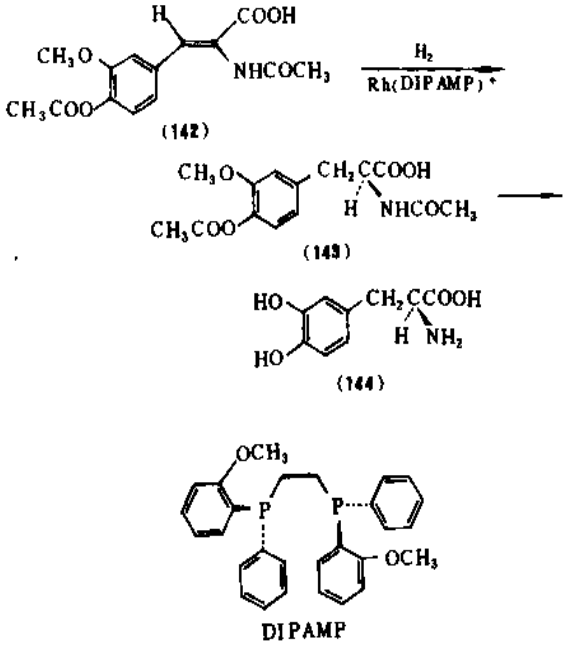
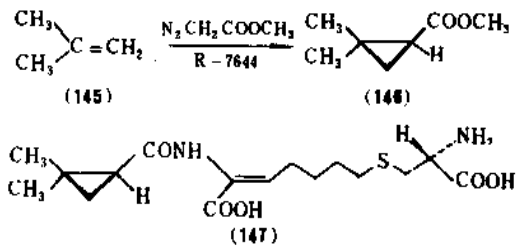
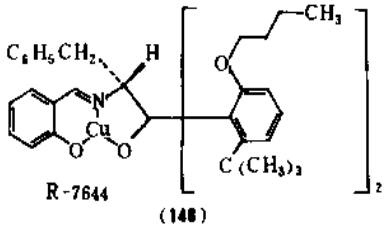


图23 L-多巴的不对称合成

化合物（142）的氢化是以手性的双叉膦配体DIPAMP和铑的络合物为催化剂，其产物（143）的对映体过量百分率达94%，保护的氨基酸（143）脱去乙酰基后便得到所需光学纯的L-多巴（levodopa）[59-92-7]（144）。

Thienamycin是新一代的抗生素，但由于它对肾去氢肽酶的敏感性，限制了它在临床上的应用，而西司他丁作为该酶的抑制剂能延长Thienamycin的作用。西司他丁分子中最重要的*S*-环丙烷部分的合成是由偶氮乙酸乙酯在手性铜试剂*R*-7644（148）的作用下分解，然后与异丁烯（145）反应而得。化合物（146））的光学纯度为92%，经进一步修饰后就得到西司他丁[82009-34-5]（147）。它与Thienamycin的混合制剂已成为畅销的抗生素。





R-7644

(148)

目前合成光学活性药物的主要途径仍是利用天然的光学活性的化合物作为原料。如静脉麻醉剂依托咪酯(Etomidate) [33125-97-2] (150)的合成是以手性的*R*-(+)-α-甲基苄胺(149)为起始原料经多步反应制得(图24)[104]。

6.3. 光学活性物质的光学纯度测定

通过拆分或立体选择性合成获得的光学活性异构体最后都要进行光学纯度的测定。测定化合物的光学纯度的方法有高效液相色谱法、位移试剂核磁共振法、酶法、同位素法和动力学拆分法等，而高效液相色谱法和位移试剂核磁共振法最为常用和可靠。

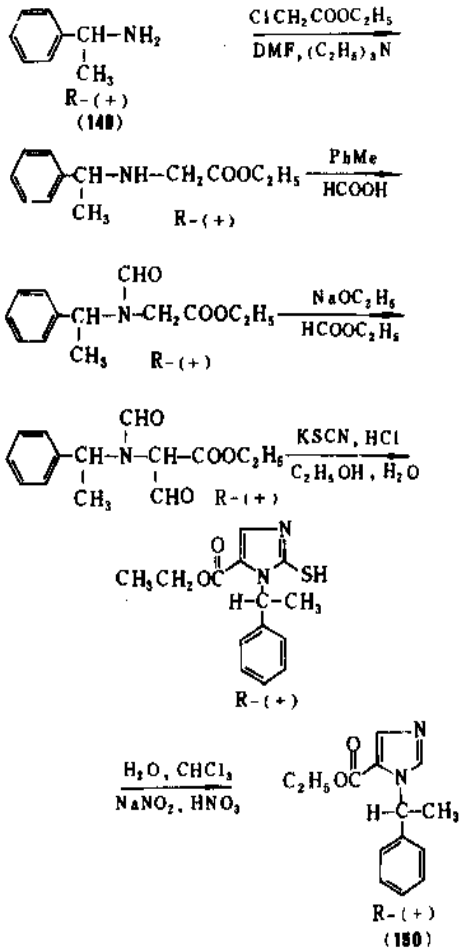


图24　*R*-(+)-依托咪酯的合成

用高效液相色谱测定化合物的光学纯度一般有两种方法，一是将光学活性异构体(+)-A与一个光学纯手性试剂(−)-B制成衍生物，如(+)-A是绝对光学纯的，则只得一种(+)-A·(−)-B异构体。如果含有对映体(−)-A，则生成两种非对映体，即(+)-A·(−)-B和(−)-A·(−)-B，在色谱上将显示两个峰，从峰的面积可求出A的光学纯度。另一种方法是利用手性固定相，如(+)-聚三苯甲基甲基丙烯酸酯-硅胶，直接测定异构体的光学纯度。E. Bayer[105]等设计的在聚硅烷骨架上连接L-缬氨酸（或其它氨基酸）的聚合物是一种有效的固定相，用此类固定相已成功地测定了青霉素胺、麻黄素、各种肾上腺素药物、多巴胺及各种氨基酸的光学纯度。Kōnig[106]等将氰乙基甲基聚硅烷中的腈基水解成酸后，再与L-缬氨酸和L（或D）-苯丙氨酸形成的二肽相连接而制得的具有两个手性中心的固定相，对胺及氨基醇等物质的光学纯度测定特别有效。

核磁共振法也是目前测定光学纯度的有效方法。为了使对映体间的对映异位质子有明显的区别，可采用三种措施：(a) 应用光学活性溶剂，通过与溶剂形成的氢键使(+)-A和(−)-A的相应对映异位核有暂时的非对映关系，表现不同的化学位移；(b) 应用手性试剂，例如3,3,3-三氟-2-甲氧基-2-苯基丙酸，与醇或胺生成非对映酯或酰胺，再测定三氟甲基或甲氧基的化学位移峰面积差；(c) 应用手性镧系位移试剂，例如(2,2,6,6-四甲基庚二酮-3,5)$_3$铕（Ⅱ）或(3-三氟乙酰-(+)-樟脑)$_3$铕(Ⅲ)，使对映体分子中的对应质子产生假触位移(pseudo-contact shift)差。这是目前测定异构体光学纯度的最佳方法。另有用碳-13核磁共振测定对映体光学纯度的报道[107]。

参考文献

[1] Fischer, E., *Chem. Ber.*, **524**, 129(1919).

[2] Bijvoet, J. M. et al., *Nature*, **168**, 271(1951).

[3] Cahn, R. S., Ingold, C. K., Prelog, V., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5**, 385(1966).

[4] IUPAC, *J. Org. Chem.*, **35**, 2849(1970).

[5] Krebs, H. A., *Biochem. Soc. Symp.* (Cambrigde, Engl.), **1**, 2 (1948).

[6] Berg, C. P., *Physiol. Rev.*, **33**, 145(1953).

[7] Waley, S. G., in Anson, M. L. (ed.), "Advan. Protein chem.", vol. 21, p. 1, Academic Press, New York, 1966.

[8] Corrigan, J. J., Srinivasan, N. G., *Biochemistry*, **5**, 1185 (1966).

[9] Birkinshaw, J. H., Raistrick, H., Smith, G., *Biochem. J.*, **36**, 829(1942).

[10] Sowden, J. C., in Pigman, W. (ed.), "The Carbohydrates", p. 77, Academic Press, New York, 1957.

[11] Glasby, J. S., "Encyclopedia of the Terpenoids", John Wiley

& Sons, Inc., New York, 1982.

[12] Southon, I. W., Buckingham, J., "Dictionary of Alkaloids", Chapman and Hall, London, 1989.

[13] Thomson, P. E., Werbel, L. M., "Antimalarial Agents: Chemistry and Pharmacology", Academic Press, New York, 1972.

[14] 上海药物研究所, "Basis for Cancer Therapy 1", in Fox, B. W. (ed.). "Advance in Medical Oncology, Research and Education", vol. 5, p. 105, Pergamen Press, Oxford, 1979.

[15] Brittain, R. T., Drew, G. M., Levy, G. P., *Br. J. Pharmacol.*, 77, 105(1982).

[16] Timermanns, P. B. M. W. M., *Trends Pharmacol. Sci.*, 4, 285 (1983).

[17] Portoghese, P. S., *Acc. Chem. Res.*, 11, 21(1978).

[18] Ho, I. K., Harris, R. A., *Ann. Rev. Pharmacol. Tox.*, 21, 83 (1981).

[19] Zimmerman, D. M., Geselchen, P. D., *Ann. Rpts. Med. Chem.*, 17, 21(1982).

[20] Tamura, S., Kuzuma, S., Kawai, K., Kishomoto, S., *J. Pharm. Pharmacol.*, 33, 701(1981).

[21] Barrett, A. M., Cullum, V. A., *Br. J. Pharmacol.*, 34, 43 (1968).

[22] Lehmann, P. A. et al., *Prog. Drug Research*, 20, 101(1976).

[23] Smissman, E. E. et al., *J. Med. Chem.*, 9, 458(1966).

[24] Chothia, C. H., *Nature*, 225, 36(1970).

[25] Low, L. K. et al., in Clarke, F. H. (ed.), "Ann. Rep. Med. Chem", vol. 13, p. 304, Academic Press, New York, 1978.

[26] Drayer, D. E., *Clin. Pharmacol. Therap.*, 40, 125(1986).

[27] Kupfer, A., Desmond, P., Patwardhan, R., Schenker, S., Branch, R. A., *Clin. Pharmacol. Therap.*, 35, 33(1984).

[28] Toon, S., Low, L. K., Gibald, M. et al., *Clin. Pharmacol. Therap.*, 39, 15(1986).

[29] Dayer, P., Leemann, T., Kupfer, A., Kronback, T., Meyer, U. A., *Eur. J. Clin. Pharmacol.*, 31, 313(1986).

[30] Kaiser, D. G., Van Geissen, G. J., Reisher, R. J., Wechter, W. J., *J. Pharm. Sci.*, 65, 269(1976).

[31] Blaschke, G., Kraft, H. P., Fickentscher, K., Köhler, F., *Drug Res.*, 29, 1640(1979).

[32] Ockenfels, H., Köhler, F., Meise, W., *Drug Res.*, 27, 126 (1977).

[33] Pohl, L. R., Nelson, S. D., Porter, W. R., Trager, W. F., *Biochem. Pharmacol.*, 25, 2153(1976).

[34] Jacques, J., Collet, A., Wilen, S. H., "Enantiomers, Racemates, and Resolutions", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.

[35] Morrison, J. D. (ed.), "Asymmetric Synthesis", vols, 1-5, Academic Press, New York, 1983～1985.

[36] Anderson, L. et al., *J. Chem. Soc.*, 993(1928).

[37] Secor, R. M., *Chem. Rev.*, 63, 297(1963).

[38] Velluz, L., *Chem. Abst.*, 50, 16857b(1956).

[39] Harada, K., *Nature*, 206, 1354(1965).

[40] Pirkle, W. H., Finn, J. M., Schreiner, J. L., Hamper, B. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3964(1981).

[41] Wainer, I. W., "Resolution of Enantiomeric Drugs on Biopolymer-Based HPLC Chiral Stationary Phases", in Wainer, I. W., Drayer, D. E. (eds), "Drug Stereochemistry", pp. 147～173, Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.

[42] McClanahan, J. S., Maguire, J. H., *J. Chromatogr.*, 381(2), 438(1986).

[43] Gal, J., "Indirect Chromatographic Methods for Resolution of Drug Enantiomers", in Wainer, I. W., Drayer, D. E. (eds), "Drug Stereochemistry", pp. 77～112, Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.

[44] Seeman, J. I., Chavdarian, C. G., Secor, H. V., *J. Org. Chem.*, 50, 5419(1985).

[45] Banfield, C., Rowland, M., *J. Pharm. Sci.*, 72, 921(1983).

[46] Havinga, E., *Biochim. Biophys. Acta*, 13, 171(1954).

[47] Sifniades, S., Boyle, W. J., Jr., Van peppen, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 3738(1976).

[48] Boyle, W. J. Jr., Sifniades, S., Van Peppen, J. F., *J. Org. Chem.*, 44, 4841(1979).

[49] Leuchs, H., Wutke, J., *Ber.*, 46, 2420(1913).

[50] Clark, J. C., Phillipps, G. H., Steer, M. R., *J. Chem. Soc.*, Perkin I, 475(1976).

[51] Lonyai, P., Toth, G., Garamszegi, F., Lehoczky, G., Hunyadi, A., Csermely, G. (to chinoin Gyogyszer es Vegyeszeti Termedek Gyara Rt.), *Hungarian Teljes*, 13579(1977); Chem. Abstr., 89, 6557W(1978).

[52] Bucourt, R., Nedelec, L., Gasc, J. C., Weill—Raynal, J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 561(1967).

[53] Jones, J. B., in Morrison, J. D. (ed.), "Asymmetric Synthesis", vol. 5, p. 309, Academic Press, New York, 1985.

[54] Kaneko, T., Izumi, Y., Chibata, I., Itoh, T., "Synthetic Production and Utilization of Amino Acids", Kodansha, Tokyo, 1974.

[55] Ladner, W. E., Whitesides, G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 7250(1984).

[56] Schneider, M., Engel, N., Boensmann, H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23, 64(1984).

[57] Martin, V. S., Woodard, S. S., Katsuki, T., Yamada, Y., Ikeda, M., Sharpless, K. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 6237 (1981).

[58] Morrison, J. D., Mosher, H. S., "Asymmetric Organic Reactions", pp. 4～5, Prentice-Hall, N. J., 1971.

[59] Fischer, E., *Ber., Dtsch. Chem. Ges.*, 27, 3231(1874).

[60] Yavan, G., Angelo, B., *C. R. Acad. Sci. Paris.*, 224, 1435 (1947).

[61] Whitesides, G. M., Wong, C. H., *Aldrichim Acta*, 16 (1983).

[62] Fukui, S., Tanaka, A., *Enzymes, New Series*, 9, 10(1985).

[63] Maugh II, T. H., *Science*, **223**, 474, (1984).
[64] 中国科学院微生物研究所编,《微生物在工业上的应用》,1~4页,90~104页,119~128页,科学出版社,北京,1970年。
[65] Tosa, T. et al., *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1, 199 (1981).
[66] Yamata, H. et al., *J. Permeat. Technol.*, **56**, 482(1978).
[67] Kenji, S. et al., *Trends in Biochemical Science*, **8**, 152(1983).
[68] Sano, K., Mitougi, Y., *Agril. Biol. Chem.*, **42**, 2315(1978).
[69] Kolot, F. B., *Process Biochemistry*, **17**, 1(1982); **18**, 19 (1983).
[70] Peruzzott, G. P., "Microbiol Transformation of Bioactive Compounds", vol. 1, pp. 109 ~ 125, CRC Press, Posazza, 1982.
[71] Horeau, A., *Tetrahedron*, 1923(1974).
[72] Curtin, D. Y., *Record of Chem. Progress*, **15**, 111(1954).
[73] Dauben, W. G., Fonken, G. H., Noyce, D. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2579, 3752(1956).
[74] Benstein, W. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 527(1973).
[75] Kagan, H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2353(1971).
[76] Lightner, D. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3492(1972).
[77] Oppolzer, W., Flaskamp, E., *Helv. Chem. Acta*, **60**, 204 (1977).
[78] Gombos, J., Haslinger, F., Schmidt, U., *Chem. Ber.*, **109**, 1645(1976).
[79] Seebach, D., Pohmakotr, M., *Helv. Chim. Acta*, **62**, 843 (1979).
[80] Stork, G., Takahashi, T., Kawamoto, I., Suzuki, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 8272(1978).
[81] Noyori, R., *Pure Appl. Chem.*, **53**, 2315(1981).
[82] Noyori, R., Yamino, I., Yamamoto, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3129(1981).
[83] Nukaiyama, T., *Tetrahedron*, **37**, 4111(1981).
[84] Tershima, S., Tanno, N., Koga, K., *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 1026(1980).
[85] Knowles, W. S., Sabacky, M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2568 (1975).
[86] Fryzuk, M., Bosnich, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6262 (1977).
[87] Hyashi, T., Mise, T., Mitachi, S., Tamamoto, K., Kumada, M., *Tetrahedron Lett.*, 1133(1975).
[88] Sharpless, K. B., "Proc. of the Robert A. Welch Foundation Conference on Chemical Research XXVII", Stereospecificity in Chemistry and Biochemistry, Nov. 7-9, pp. 57-89, 1983.
[89] Mosher, H. S., Morrison, J. D., *Science*, **221**, 1013(1983).
[90] Sharpless, K. B., Behrens, C. H., Katsuki, T. et al., *Pure Appl. Chem.*, **55**, 589(1983).
[91] Sharpless, K. B., "30th IUPAC Conference Manchester", Sept, 1985.
[92] Meyers, A. I., Williams, D. R., Druelinger, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3072(1976).
[93] Meyers, A. J., Williams, D. R., Erickson, G. W., White, S., Druelinger, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3081(1981).
[94] Hashimoto, S., Koga, K., *Tetrahedron Lett.*, 573(1978).
[95] Hashimoto, S., Koga, K., *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 2760 (1979).
[96] Enders, D., Eichenauer, H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 397(1979).
[97] Choy, W., Reed III, L. A., Masamune, S., *J. Org. Chem.*, **48**, 1139(1983).
[98] Kolzumi, T., Hakamada, I., Toshii, E., *Tetrahedron Lett.*, 87 (1984).
[99] Masamune, S., Choy, W., Kordesky, F. A. J., Imperiali, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1566(1981).
[100] Heathcock, C. H., Flippin, L. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1667(1983).
[101] Heathcock, C. H., White, C. T., Morrison, T. J., Van Derveer, D., *J. Org. Chem.*, **46**, 1296(1981).
[102] Knowles, W. S., *Acc. Chem. Res.*, **16**, 106(1983).
[103] Aretani, T., *Pure Appl. Chem.*, **57**, 1839(1985).
[104] Florey, K., "Analytical Profiles of Drug Substances", vol. 12, p. 206, Academic Press, London, 1983.
[105] Frank, H., Nicholson, G. J., Bayer, E., *J. Chromatogr. Sci.*, **15**, 174(1977).
[106] König, W. A., Benecke, I., Sievers, S., *J. Chromatogr.* **217**, 71(1981); König, W. A., Benecke, I., *J. Chromatogr.* **269**, 19(1983).
[107] Webster, F. X. et al., *J. Org. Chem.*, **47**, 5225(1982).

基本参考文献

1. Bentley, R., "Molecular Asymmetry in Biology", vol. 1, Academic Press, New York. 1969.
2. A. Korolkovas 著,上海药物研究所译,《分子药理学概论》,第5章,科学出版社,北京,1976年。
3. Mathison, I. W. et al., in Foye, W. O. (ed.), "Principle of Medicinal Chemistry", 2nd ed., chapt. 4, Led & Febiger Philadelphia, 1981.
4. 白东鲁,"药物分子的立体化学与生物活性",药学通报,17(7),29(1982)。
5. J. B. Stenlake 著,沈文梅等译,《药物作用的化学基础》,第3章,人民卫生出版社,北京,1982年。
6. Ariens, E. J. et al. (eds), "Stereochemistry and Biological Activity of Drugs", Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1983.
7. Albert, A., "Selective Toxicity", 7th ed., chapt. 12, Chapman and Hall, London, 1985.
8. Korolkovas, A., "Essentials of Medicinal Chemistry", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1988.
9. Wainer, I. W., Drayer, D. E. (eds), "Drug Stereochemistry", Marcel Dekker, New York, 1988.

guang zhi bianse xianxiang
光致变色现象 Photochromism

见生色物质。

gui
硅 Silicon

张　椿　北京有色金属研究总院
朱悟新　北京有色金属研究总院
冯　仪　北京有色金属研究总院
贾陶涛　北京有色金属研究总院
翟富义　北京有色金属研究总院
曾世铭　北京有色金属研究总院
王顺有　北京有色金属研究总院

1. **概述**…… 324
2. **物理性质**…… 324
2.1. 力学和热学性质…… 324
2.2. 晶体结构…… 326
2.3. 光学性质…… 326
2.4. 电学性质…… 327
2.5. 辐照特性…… 328
2.6. 液态硅的性质…… 329
3. **化学性质**…… 329
3.1. 硅与周期表中ⅣA、ⅢA和ⅤA族元素的关系…… 329
3.2. 硅与氧的反应…… 329
3.3. 硅与氢、卤素等元素的反应…… 330
3.4. 生成有机硅的反应…… 331
3.5. 硅的腐蚀…… 331
3.5.1. 化学腐蚀…… 331
3.5.2. 电解腐蚀…… 332
3.5.3. 等离子体腐蚀…… 332
4. **生产方法**…… 332
4.1. 金属硅的制备…… 332
4.2. 半导体级硅多晶的制备…… 332
4.2.1. 三氯氢硅氢还原法…… 332
4.2.2. 硅烷热分解法…… 333
4.3. 硅单晶制备…… 334
4.3.1. 直拉法…… 334
4.3.2. 悬浮区熔法…… 335
4.4. 非晶硅制备…… 336
4.5. 晶体制片工艺…… 336
4.5.1. 切割工艺…… 336
4.5.2. 研磨工艺…… 337
4.5.3. 抛光工艺…… 337
5. **产品规格和分析方法**…… 337
5.1. 产品规格…… 337
5.1.1. 冶金硅质量标准…… 337
5.1.2. 硅多晶质量标准…… 337
5.1.3. 硅单晶质量标准…… 338
5.2. 分析测试方法…… 338
5.2.1. 冶金硅的分析测试方法…… 338
5.2.2. 硅多晶的检验方法…… 338
5.2.3. 硅单晶的检验方法…… 338
6. **用途**…… 339
6.1. 冶金工业…… 339
6.2. 化学工业…… 339
6.3. 电子工业…… 339
6.4. 光学及光电子学…… 339
7. **经济概况**…… 339
7.1. 冶金级硅…… 339
7.2. 硅多晶…… 340
7.3. 硅单晶…… 340
8. **安全与环境保护**…… 341
参考文献…… 342
基本参考文献…… 343

1. 概 述

硅 [7440-21-3] Si，原子量为 28.0855，在元素周期表中的位置排在ⅣA族中，原子序数为 14。

硅元素发现较早，1810 年瑞典化学家贝采利乌斯 (J. J. Berzelius) 在加热石英砂、炭和铁时，得到一种金属，命名为 Silicon。但当时得到的实际是硅铁，直到 1824 年才分离出硅元素。1854 年法国人德维尔 (S. C. Deville) 用混合氯化物熔盐电解法制得了结晶硅。

硅在地壳中的含量约占地壳重量的 25.7%，是仅次于氧的最丰富的元素。除氧外，硅相对于绝大多数其它元素是不活泼的。卤素和碱能侵蚀它。除氢氟酸和硝酸的混合酸外，硅与绝大多数的酸都不发生作用。硅和氧有强烈的亲和力，因此在自然界中没有游离态的硅，主要以它的氧化物或硅酸盐的形式存在。硅的氧化物主要有砂子、石英、水晶、紫石英、玛瑙、燧石和蛋白石。硅酸盐主要以花岗岩、角闪石、石棉、长石、粘土及云母等形式出现。

在自然界中硅有三种稳定的同位素^{28}Si、^{29}Si 和^{30}Si，此外还有七种人造的同位素[1] (见表 1)。

表 1 硅的同位素

同位素	原子量	自然丰度,%	半衰期
^{24}Si	24.0115		0.1s
^{25}Si	25.0041		0.22s
^{26}Si	25.9923		2.1s
^{27}Si	26.9769		4.2s
^{28}Si	27.9769	92.23	
^{29}Si	28.9765	4.67	
^{30}Si	29.9738	3.10	
^{31}Si	30.9754		2.62h
^{32}Si	31.9741		100y
^{33}Si	32.9799		6.2s

硅和它的衍生物是极有用的物质，它在动植物生活中起着重要的作用。SiO_2 是玻璃的主要原料，砂和粘土则是建筑工业原料，硅酸盐可制作搪瓷和陶器。硅还是钢和铝合金的重要添加剂，有机硅是用途极广的化工材料。在硅片上制作集成电路等各种半导体器件，是本世纪最重要的科技成果之一。

2. 物理性质

硅与碳相似，结晶硅有两种变体，很硬的黑色的八面体和灰色的四面体。颗粒较大的结晶硅都呈灰色，具有金属光泽。硅的氧化物薄膜，则根据其厚度不同，在白光下显示出不同的干涉色彩。氧化层厚度从 100nm (1000Å) 增加到 250nm (2500Å) 时，其颜色由紫经深蓝、绿、黄、橙，变到红。厚度继续增加，色彩随之循环变化。厚度超过 750nm (7500Å) 后，这种变化不明显了[2]。硅是一种脆性材料，它的硬度略低于石英。其塑性很差，即使在 800℃，硅也仅有非常小的塑性。较薄的硅单晶片容易沿 (111) 方向解理，而对于大块状的硅，其断面往往呈贝壳状。

高纯硅的物理性质几乎都是由单晶样品上测得的，尽管如此，不同的研究者提出的数据还有一些差异，有的差异还相当大[1,3,4]。

2.1. 力学和热学性质[1~8]

硅的力学和热学性质见表 2。

表 2 硅的力学和热学性质

性 能	数 值	参考文献
密度，g/cm^3	2.3283	[1]
原子密度，cm^{-3}	5.00×10^{22}	[1]
硬度 (莫氏/努氏)	7/950	[5]
弹性系数，GPa		[6]
C_{11}	167.4	
C_{12}	65.23	
C_{44}	79.59	
体积收缩率 (熔点),%	9.5	[7]
熔点，℃	1410	[1]
沸点，℃	2355	[1]
德拜温度，℃	372	[1]
临界温度，℃	4886	[7]
临界压力，MPa	53.6	[7]
熔解潜热，kJ/g	1.8	[1]
汽化热 (沸点)，kJ/g	16	[1]
比热容 (300K)，kJ/ (kg·K)	702	[1]
热导率 (298.2K)，W/ (cm·K)	1.49	[1]
线性热膨胀系数 (300K)，$℃^{-1}$	4.68×10^{-6}	[1]
蒸汽压，Pa		[8]
800℃	1.33×10^{-8}	
1000℃	1.33×10^{-5}	
1500℃	2.66	
2000℃	80	

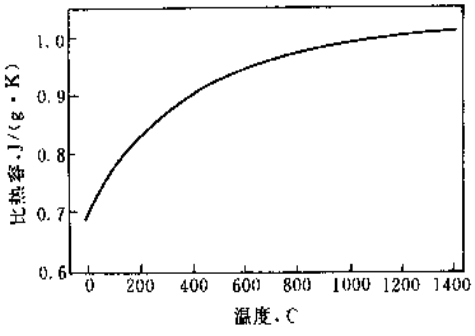


图 1 硅的比热容与温度的关系

硅的比热容、热导率和热膨胀系数随温度的变化关系见图 1、图 2、图 3[9~11]。

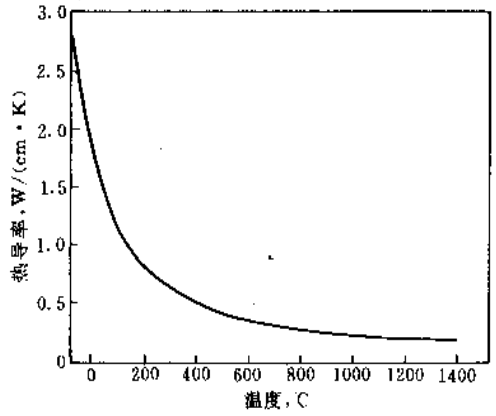


图 2　硅的热导率与温度的关系

杂质在硅中的固溶度不仅与温度有关，而且主要决定于杂质本身的特性。As、P、Sb、Bi、B、Al、Ga、Cu、Au、Ag、Fe、Co、Ni、Mn、Zn、Li、Na、K、Sn、S 和 O 在硅中的固溶度见图 4[12]。杂质在晶体中的浓度超过某一数值时，就不再能保证单晶生长。这一杂质浓度称为极限浓度，它比固溶度低得多。表 3 给出了保证硅单晶生长的条件下，主要掺杂剂在硅中的极限浓度值[13]。

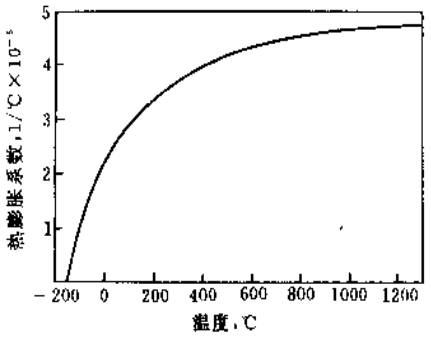


图 3　硅的热膨胀系数与温度的关系

表 3　保证硅单晶生长的各种杂质掺入量的极限

杂质元素	B	Al	Ga	P	As	Sb
杂质浓度，cm^{-3}	3×10^{20}	2.3×10^{18}	9×10^{18}	2.8×10^{19}	5×10^{19}	1.7×10^{19}

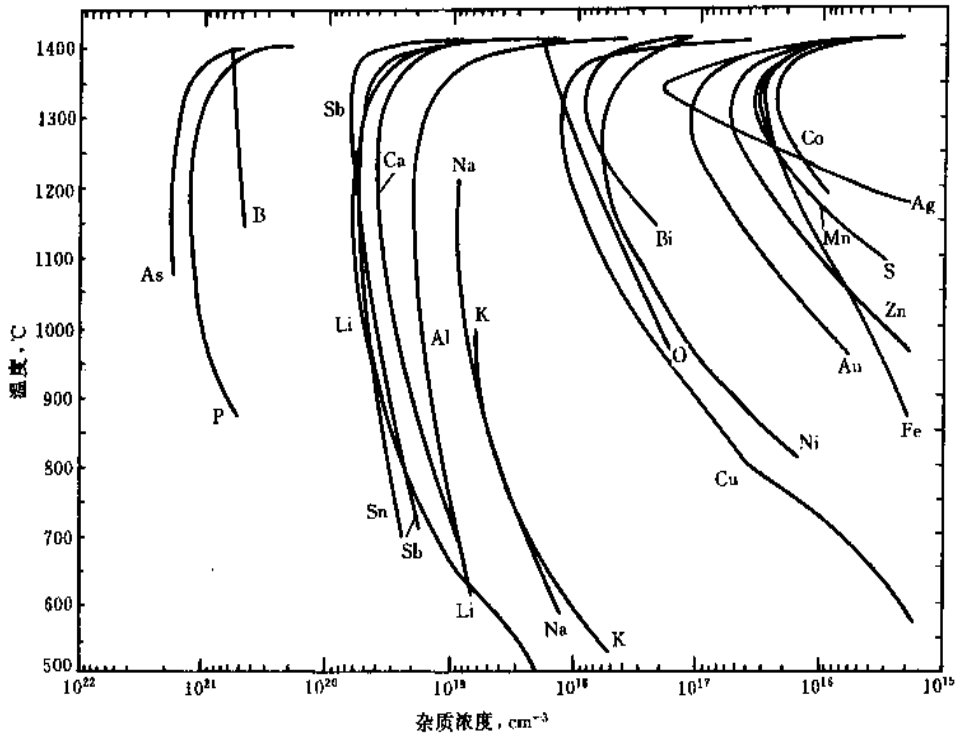


图 4　杂质在硅中的固溶度

2.2. 晶体结构[14]

在常压下，硅是金刚石结构，即由两个面心立方体的布喇菲原胞沿其空间对角线位移1/4长度套构而成。但当其受到约15GPa(约150 000atm)的巨大压力时，面心立方结构将转变为体心立方结构。大约低于500℃时，汽相沉积可以得到非晶硅。不同的沉积温度决定沉积速率的大小。这种非晶硅在加热到较高的温度时，会发生结晶化的过程。

硅的两种晶体结构的特性见表4。

表4 硅晶体结构的特性

特　　性	Ⅰ类[1]	Ⅱ类[15]
晶体结构	金刚石	体心立方
晶格间距，nm	0.5431	0.6636
原子数/原胞	8	16
空间点群	Fd3m	Ia3

2.3. 光学性质

硅对于可见光几乎是不透的，只有波长大于1.1μm的红外光才能透过硅。其透射率与入射光波长的关系如图5[16]所示。

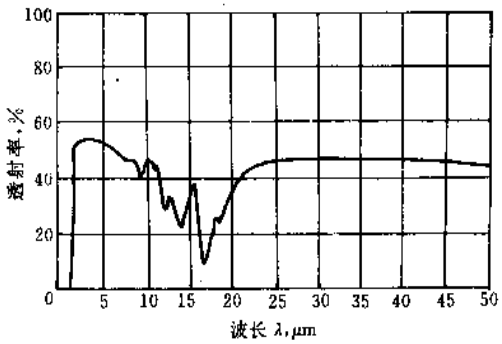


图5 硅的光谱透射率

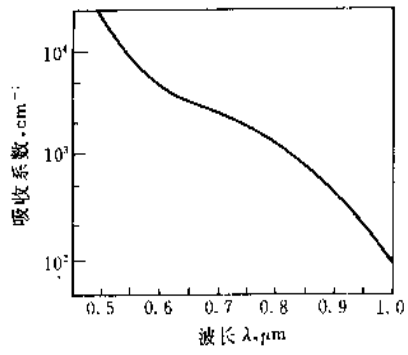


图6 在短波范围内硅的光吸收系数

硅在短波范围（可见光）内有很高的吸收系数，见图6[17]。高吸收系数，对应硅中激发自由载流子，即光生伏特效应，是制作硅太阳能电池的理论基础。

硅对1.1～8μm之间的光，吸收系数明显降低，透射率大于40%，可用作红外光学材料。

硅的折射系数较高。在其使用的波长范围内，它的平均折射率为3.42（见图7）[18]，所以反射损失相当高。

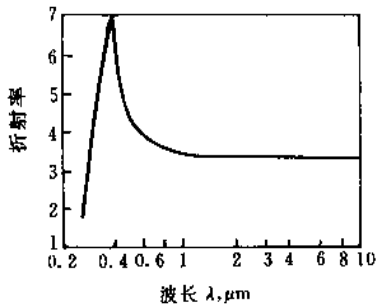


图7 室温下硅的折射率

为了减少反射损失，提高光透射率，可以在硅片上蒸涂一层具有低反射的增透膜（称为1/4波长膜层）。一般可用SiO或ZnS作增透膜。图8(a)和(b)表明在硅上蒸涂了SiO和ZnS增透膜后，在一定的波长范围内，其绝对透射率将提高一倍左右[18]。图中曲线1有λ/4增透膜，曲线2为无λ/4增透膜。

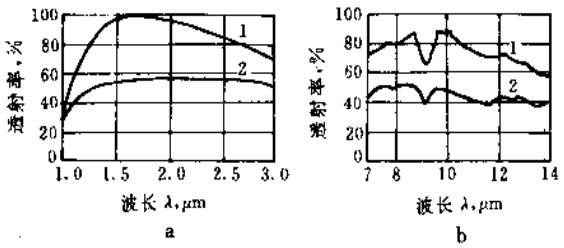


图8 增透膜对硅的光谱透射率的影响

硅的光吸收机构主要分本征吸收和杂质吸收。有几个晶格吸收带，其中最强的在16.13nm。表5给出了O、C、B、Al、Ga、P、As、Sb等杂质在硅中的吸收带[19]。

表5 硅中主要杂质的光吸收带

杂　质	波长，μm	杂　质	波长，μm
O	9.042	Ga	21.2
C	16.53		20.2
B	31.2	P	31.3
	32.2	As	31.6
Al	21.1	Sb	33.9
	22.5		31.0

2.4. 电学性质[20~26]

半导体中电子从价带直接跃迁到导带称为本征激发，它所需的能量增加，称为禁带宽度 E_g。25℃时硅的禁带宽度为1.12eV。温度是提供本征激发主要的能量来源。所以本征激发的载流子数目与温度有强烈的依赖关系。电子从价带直接激发到导带的同时，在价带中产生一个空穴。本征激发产生的自由电子数和空穴数应该是相等的。简单的理论表明任何半导体中的自由电子数和空穴数的乘积等于本征激发载流子数的平方。对硅而言如式（1）所示：

$$n \cdot p = n_i^2 = 1.5\times10^{33}\times T^3\times\exp(-1.21/kT) \quad (1)$$

式中 k——波尔兹曼常数，$k=8.6174\times10^{-5}$eV/K；

T——热力学温度，K；

n，p——分别为自由电子和空穴密度。

半导体的电导率由式（2）给出：

$$\sigma = q(\mu_n \cdot n + \mu_p \cdot p) \quad (2)$$

式中 q——电子电量，$q=1.602\times10^{-19}$C；

μ_n，μ_p——分别为电子迁移率和空穴迁移率，$cm^2/(V\cdot s)$。

电阻率和电导率互为倒数关系，如式（3）所示：

$$\rho = 1/\sigma \quad (3)$$

27℃时，$n_i=1.45\times10^{10}/cm^3$，对应的电阻率为$22.5\times10^4\Omega\cdot cm$。从（1）式可知，载流子浓度随温度迅速增加。700℃时，载流子浓度 n_i 将增加到$8.6\times10^{17}/cm^3$，对应的电阻率降至$0.1\Omega\cdot cm$。

许多杂质元素在单晶生长过程或经扩散被结合到晶格中去。硅中的ⅢA族元素B、Al、Ga、In，称为受主杂质；VA族元素P、As、Sb、Bi称为施主杂质。受主杂质为主的硅为p型硅，施主杂质为主的硅为n型硅。ⅢA族和VA族元素存在于硅中，对其电阻率的影响极大。此外还有一些杂质元素，如IA族的Cu、Au和Ⅷ族元素Fe、Ni、Co等，它们对电阻率的影响虽不如ⅢA族或VA族元素那么显著，但作为载流子复合中心，对硅中少数载流子（简称少子）寿命有很大影响。晶体完整性好的高纯硅单晶，少子寿命可达毫秒范围，但当存在着减少寿命的杂质时，其寿命值可减少到几个纳秒。

载流子在电场作用下漂移运动的速度与电场成正比，比例系数 μ 称为迁移率，表示单位场强所对应的漂移速度。载流子的漂移运动不断受到“散射”，散射中心主要有晶格上的硅原子，或电离了的杂质原子。前者称为晶格散射，后者称为电离杂质散射。简单理论预示载流子迁移率 μ 与晶格散射迁移率 μ_L 和电离杂质散射迁移率 μ_I 之间存在着式（4）所示的关系：

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_I} \quad (4)$$

对于一定浓度范围的硅，它的电阻率随温度变化的曲线将会出现一个极值，见图9。

用作半导体器件的硅，它们的杂质浓度大多在$10^{14}\sim10^{20}/cm^3$的范围内。图10给出了23℃时电阻率与杂质浓度的关系曲线。由于 μ_n 和 μ_p 之间的差别，所以对应的n型硅和p型硅有两条不同的曲线。

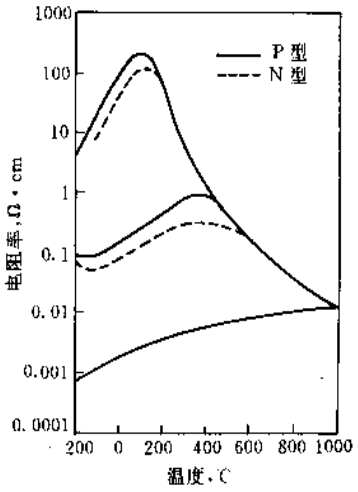


图9　不同杂质浓度的硅电阻率随温度变化曲线

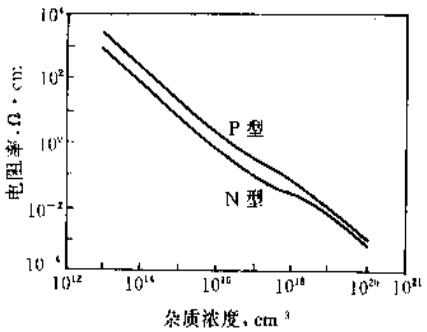


图10　硅电阻率与杂质浓度的关系曲线

图10的两条曲线可用数学表达式表示。

对于掺硼的p型硅单晶，掺杂剂浓度可用式（5）表示：

$$p = \frac{1.33\times10^{15}}{\rho} + \frac{1.082\times10^{17}}{\rho[1+(54.56\rho)^{1.105}]} \quad (5)$$

式中 p——掺杂剂浓度，cm^{-3}；

ρ——电阻率，$\Omega\cdot cm$。

对于掺磷的n型硅单晶，掺杂剂浓度可用式（6）表示：

$$n = \frac{6.242\times10^{18}}{\rho}\times10^2 \quad (6)$$

式中 n——掺杂剂浓度，cm^{-3}；

ρ——电阻率，Ω·cm。

$$Z=\frac{A_0+A_1X+A_2X^2+A_3X^3}{1+B_1X+B_2X^2+B_3X^3}$$

$X=\lg\rho$ $A_3=-0.13923$

$A_0=-3.1083$ $B_1=1.0265$

$A_1=-3.2626$ $B_2=0.38755$

$A_2=-1.2196$ $B_3=0.041833$

硅是金刚石结构的晶体，具有各向异性，尽管在大块的样品中各向异性表现得并不十分显著。但当在非常薄的薄片中来观察载流子运动和对应的迁移率、电阻率，则各向异性的特征就变得相当明显。

表 6 硅的电学性质

性 质	数 值	参考文献
禁带宽度(25℃),eV	1.12	[3]
禁带宽度温度系数,eV/K	-2.4×10^{-4}	[3]
禁带宽度压力系数,(eV·cm²)/kg	-2.4×10^{-6}	[3]
有效质量：		[3]
电子纵向有效质量 m_l^*/m_0	0.98	
电子横向有效质量 m_t^*/m_0	0.19	
轻空穴有效质量 m_{lh}^*/m_0	0.16	
重空穴有效质量 m_{hh}^*/m_0	0.49	
高纯硅的迁移率,cm²/(V·s)		
电子 μ_n	1500	
空穴 μ_p	450	
功函数,eV	4.8	[3]
最大漂移速度,cm/s	约 10^7	[3]
介电常数	11.75	[3]
杂质在硅中电离能,eV		[4]
B	0.045①	
Al	0.067①	
Ga	0.072①	
In	0.16①	
P	0.044②	
As	0.049②	
Sb	0.039②	
Cu	0.24③	
	0.49②	
Au	0.35③	
	0.54④	
Fe	0.40③	
	0.55②	
温差电动势,mV/K		[3]
n型(0.1Ω·cm)	−1	
(100Ω·cm)	−1.7	
p型(0.1Ω·cm)	+1	
(100Ω·cm)	+1.7	

① 价带上的受主能级。

② 导带下的施主能级。

③ 价带上的施主能级。

④ 导带下的受主能级。

电阻率随着压力的增加而减少，当压力增至大约为15GPa (150000atm)时，电阻率突然下降几个数量级，表明发生了相变，硅从半导体变为金属。纵向的压力-电阻系数随压力的方向、杂质浓度和温度而不同。在25℃时压力沿(100)方向，对于几百Ω·cm的试样，这个系数约为500~600m²/N。

其它电学数据见表6。

2.5. 辐照特性[27~31]

硅的同位素^{30}Si，其天然丰度为3.10%，在受到中子辐照后，俘获热中子转变成为杂质原子磷(^{31}P)，其掺杂反应如式(7)所示：

$$^{30}_{14}\mathrm{Si}\ (n,\ \gamma)\ ^{31}_{14}\mathrm{Si}\xrightarrow[2.62\mathrm{h}]{\beta^-}\ ^{31}_{15}\mathrm{P} \qquad (7)$$

这种被称为中子嬗变掺杂(NTD)的核反应方法，能够大规模生产具有精确指定目标电阻率的均匀掺杂的n-Si。NTD过程所产生的施主杂质浓度N_P有如式(8)所示关系：

$$N_P=N_{(^{30}Si)}\sigma\phi t \qquad (8)$$

其中$N_{(^{30}Si)}$是^{30}Si的数量，σ是^{30}Si的中子俘获截面，ϕ是热中子通量，t是辐照时间。NTD过程改变了硅中杂质含量，从而达到了控制目标电阻率的目的，其关系如式(9)所示：

$$N=N_0+N_P \qquad (9)$$

其中N为目标净杂质浓度，N_0为原始净杂质浓度。

表7列出天然硅及其同位素在各种中子能量下的中子俘获截面。

表 7 硅的中子截面，10^{-29}cm²

同位素	丰度,%	能级			
		热中子①	30MeV②	45MeV②	55MeV②
^{28}Si	92.23	80			
^{29}Si	4.67	280			
^{30}Si	3.10	110			
天然硅		160	1961±25	1866±16	1688±13

① 取自参考文献[26]。

② 利用参考文献[27]，数据内插计算。

核反应过程中所伴随发射的高能γ-射线和电子以及原子反冲都造成了硅的晶格损伤；另外，反应堆的快中子和其它重粒子也给硅晶体造成辐照损伤。这些损伤既有简单晶格缺陷，如(杂质-空位)对和双空位，也有复杂的微缺陷团，还有严重的晶体无序区。上述缺陷在硅中作为载流子的复合中心，降低了硅的少子寿命τ，其关系如下：

$$\frac{1}{\tau_t}-\frac{1}{\tau_0}=\Delta\left(\frac{1}{\tau}\right)=K\Phi \qquad (10)$$

式中 τ_t 是核辐照后硅晶体的寿命，τ_0 是硅晶体的原始寿命，K 是辐照损伤常数，Φ 是热中子积分通量（$=\phi t$）。$\Delta\left(\frac{1}{\tau}\right)$ 正比于复合中心浓度。

核辐照所造成的硅晶格损伤，需要通过高温退火消除，退火不仅使少子寿命恢复，而且实现目标电阻率。

2.6. 液态硅的性质[32~35]

目前硅还没有液态方面的应用。尽管如此，表8所概括的硅的液态特性仍然具有特别重要的意义。因为，除汽相沉淀技术生长硅晶体外，硅的液态（熔体）过程几乎是所有半导体级硅都必须经过的运行步骤，硅的液态性能直接影响着硅晶体生长。

硅在液态下可与氮、碳等反应生成氮化硅和碳化硅。此外，熔硅是一种极好的熔媒，目前在自然界中还没有找到一种不被它溶解的容器材料。

表8　液态硅特性①

特　性	熔　点	1500℃	参考文献
热导率，W/(m·K)	41.84		[32]
动力粘度，mPa·s	0.88	0.7	[32]
运动粘度，mm^2/s	0.374②	0.28②	[32]
表面张力，mN/m	736	720	[32]
比热容，J/(kg·K)	0.16	6.84	[32]
密度，g/cm^3	2.533	2.50	[32]
电阻率，μΩ·cm	80	100	[33]
光的总发射率	0.33	0.33	[34]
在633nm的反射率，%	72	70	[35]

① 其中许多值是外插计算的（更详细内容请看参考文献[32]）。

② 计算值。

3. 化学性质

硅为周期表中ⅣA族元素，其自身很稳定，具有准金属特性。硅在化学行为上类似金属，负电性为1.8，与锡相近，比锗或铅都高。硅形成四价正离子和各种共价化合物，在化合物内它是偶极子的正极子，只是在不多的几个硅化合物里，硅是负离子。在自然界中，人们所看到的天然硅都是二氧化物或硅酸盐矿物的完全氧化态。为了表明硅对氧和卤素元素的亲合力程度，表9给出硅、碳和锗的一些典型化合物的生成热，反映了硅对氧和卤素元素的亲合力程度。

3.1. 硅与周期表中ⅣA、ⅢA和ⅤA族元素的关系

元素硅、碳、锗、锡和铅组成周期表的ⅣA族。ⅣA族元素都可由 sp^3 生成四面体共价化合物。它们负电性小，可以生成具有不对称中心的光学活性化合物。

硅的许多性质与碳相似，但Si—Si键比C—C键弱，Si—H键比C—H键弱，因此，硅氢化合物数量不多，而且不如碳氢化合物稳定。由键合能看，硅的Si—C键差不多和C—C键一样强，二者的键特性接近；由此可部分说明硅的高稳定性。

锗和硅是同晶型的，可以任意比例固溶。锡和铅与硅不反应，实际上硅不能与锡和铅完全固熔。

硅的邻行元素（ⅢA和ⅤA族可进入硅晶格，与硅形成共价键化合物，对硅晶体的导电性做出重要贡献。ⅢA族元素（B、Al、Ga、In）把缺少电子的原子引入硅晶体，形成所谓p型硅，利用空穴传导电流。同样，ⅤA族元素（P、As、Sb、Bi）进入硅晶体形成所谓n型硅，利用过剩电子增加电流。上述元素可以在晶体提纯过程中作适当保留，也可以在晶体生长过程中实行熔体掺杂，或在生长完毕的固熔体晶体上实行离子注入或固态杂质扩散以及核嬗变掺杂等，引入元素（杂质）的数量将决定硅的电学性能。

3.2. 硅与氧的反应[40~42]

氧和硅形成强键，产生两种硅的氧化物，许多种硅酸盐和几乎变化无穷的聚硅氧烷。硅和氧化合形成四面体结构是其最重要的化学性能之一。这种 SiO_4 四面体结

表9　硅、碳和锗化合物的生成热

碳化物	kJ/mol(kcal/mol)	硅化物	kJ/mol(kcal/mol)	锗化物	kJ/mol(kcal/mol)
CO_2(气体)	394.97(94.4)	SiO_2(固体)	842.23(201.3)	GeO_2(固体)	554.80(132.6)
		SiC	5.99(1.43)	不形成碳化物	
CH_4(气体)	74.89(17.9)	SiH_4(气体)	49.79(11.9)	GeH_4(气体)	−87.87(−21)
Cl_4	−209.20(−50)(近似值)	SiI_4(固体)	115.90(27.7)	GeI_4	175.72(42)
CBr_4(气体)	50.21(12.0)	$SiBr_4$(液体)	382.83(91.5)	$GeBr_4$	543.92(130)
CCl_4(液体)	139.32(33.3)	$SiCl_4$(液体)	623.83(149.1)	$GeCl_4$(液体)	1188.25(284)
CF_4(气体)	679.90(162.5)	SiF_4(气体)	1511.68(361.3)	GeF_4	

构是二氧化硅和硅酸盐的基本结构，它们结合在一起构成复杂的环或链。在这种四面体中，Si-O 的键长是 0.163nm，键间角度为 162°，O—O 的键长是 0.27nm。在二氧化硅中，硅和氧的键合能是 25.8kJ (108kcal)。硅氧键的性质对于半导体工业极为重要，因为在单晶硅与氧化物保护层之间的界面处的硅氧键合，对器件性能有很大的影响。

结晶硅中氧有两种形态：溶解态和沉淀态，其中溶解态主要以间隙氧方式存在。它的存在可以抑制硅片的翘曲，氧能够在硅晶格内分解和聚集，形成组分可变的 SiO_x 混合体，从而可根本影响晶核的电特性。晶体中的氧含量取决于晶体生长方式，其浓度可一直达到溶解度极限（约 2.5×10^{18} [O] /cm³，按 ASTMF 121—80 标准）。当含氧硅在 450℃范围内热处理时，硅氧络合体变成提供过剩电子的施主（所谓“热施主”），从而对导电性能产生影响。在更高的温度时，含氧硅中产生了更大的电性不活泼团，有时会进一步引发形成晶体缺陷。在大约 1200℃以上，这些团开始分解，氧重新散开。沉淀态主要以硅氧复合体 SiO_x 形式存在。硅中过饱和氧是发生氧沉淀的化学驱动力，氧沉淀过程分播种、发育、成核、生长四个阶段，可用成核理论描述。

在室温时，硅晶体表面很快覆盖一层 2.0～3.0nm 厚的二氧化硅层，更完全的氧化从 650℃开始，到 1200℃以上，成为磷石英或方石英，在 1600℃以上，轻微挥发。硅半导体器件通常需要厚度为几千 nm 厚的二氧化硅层作保护。硅的氧化层厚度与氧化时间的关系如下：

$$x^2+Ax=B\ (t+\tau) \qquad (11)$$

式中 x 是氧化层厚度，A 和 B 是速率系数，τ 是包括初始氧化层厚度的常数，t 是氧化时间。x 起初随时间线性变化，随着氧化层的连续生长，速率放慢，x 按 $t^{\frac{1}{2}}$ 变化。图 11 显示了干氧和水汽氧化的厚度-时间关系。其确定值取决于温度、压力、氧化剂、氧化时表面晶向和硅中杂质的类型与浓度。

在干氧氧化中，SiO_2 层内相邻的 SiO_4 四面体通过氧原子相互连结，这种结构叫硅氧桥结构。水汽氧化时，结构更复杂，除了形成硅氧桥外，还有非桥键的羟基，即硅醇（—OH）存在；由于硅氧桥结构减少，氧化层较松散，密度较小，因此它不如干氧氧化的氧化层致密。

干氧氧化时，氧在高温下直接与硅反应、扩散生成 SiO_2，其反应如式（12）所示：

$$Si+O_2\xrightarrow{\triangle}SiO_2 \qquad (12)$$

水汽氧化和湿氧氧化均是利用水分子在高温下与硅表面接触反应扩散生成 SiO_2，其反应如式（13）所示：

$$Si+2H_2O\xrightarrow{\triangle}SiO_2+2H_2\uparrow \qquad (13)$$

水汽氧化生长速率快是由于在氧化层中水分子或硅醇的扩散远大于氧分子的扩散。

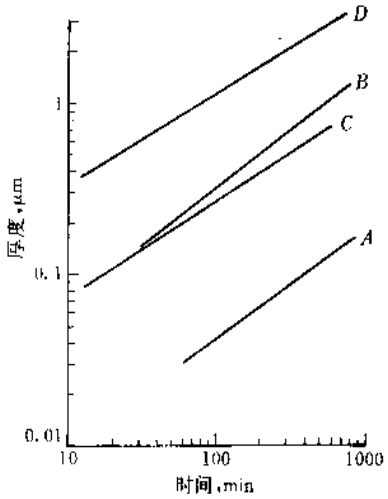


图 11 （111）晶面结构单晶在常压下的典型氧化速率
通常，氧化速率随杂质浓度稍稍增加。在几种气氛中，氧化速率随压强近线性增加
A—900℃干 O_2；B—900℃水汽；
C—1200℃干氧；D—1200℃水汽

3.3. 硅与氢、卤素等元素的反应[31]

元素硅与周期表内 96 个稳定元素中的 64 个元素形成化合物，与 18 种元素形成金属硅化物。所有的硅化合物都不含双键或叁键，而且硅原子之间不会相互生成含有 6 个以上结合在一起的硅原子结构。在室温时，除氟之外，硅不与其它元素发生作用，在高温时，除了与氧和水汽作用外，还与氢、卤素、碳、氮、硫和熔融金属作用，分别生成 SiH_4、$SiCl_4$、Si_3N_4、SiS_2 和许多金属硅化物（见硅化合物）。

硅的氢化物。硅的氢化物称作硅烷，其通式为 Si_nH_{2n+2}，其中最有价值的是 SiH_4，其反应如式（14）所示：

$$SiMg_2+4NH_4Cl\xrightarrow{液\ NH_3\ 中}SiH_4+2MgCl_2+4HN_3 \qquad (14)$$

SiH_4 用于高纯多晶硅制备和硅外延生长气源，其反应如式（15）所示：

$$SiH_4\xrightarrow{>650℃}Si+2H_2\uparrow \qquad (15)$$

硅的卤化物。硅很容易和卤素化合，生成卤化物，其中最重要的是四氯化硅 $SiCl_4$ 和三氯氢硅 $SiHCl_3$，可由反应式（16、17、18）生成：

$$Si+2Cl_2\xrightarrow{1200℃}SiCl_4\uparrow \qquad (16)$$

$$Si+4HCl\xrightarrow{约\ 1250℃}SiCl_4\uparrow+2H_2\uparrow \qquad (17)$$

$$Si+3HCl\xrightarrow{1100℃}SiHCl_3+H_2\uparrow \qquad (18)$$

由于硅氢键不如硅氧键稳定，$SiHCl_3$ 极易氧化和水解，$SiCl_4$ 与氢氟酸反应生成氟硅酸 H_2SiF_6，形成氟硅酸盐系列。

3.4. 生成有机硅的反应

金属硅与有机卤化物（RX）反应可生成有机卤代硅烷（R_2SiX_2），如式（19）所示：

$$2RX+Si \longrightarrow R_2SiX_2 \quad (X=Cl, Br, I, F) \qquad (19)$$

在上述反应中，还可生成多种副产物如 R_3SiX、$RSiX_3$、$RSiHX_2$、SiX_4 等。

硅还可通过许多种化学反应生成多种有机硅化合物。有机硅化合物品种很多，主要包括卤代硅烷（$RSiX_3$、R_2SiX_2、R_2HSiX 等），硅醇［R_3SiOH、$R_2Si(OH)_2$、$RSi(OH)_3$］，硅醚（$R_3Si-O-SiR_3$）、烷基烷氧基硅烷［$RSi(OR)_3$、$R_2Si(OR)_2$、R_3SiOR 等］，硅氧烷及正硅酸乙酯等。其中最重要的是硅油、硅树脂、硅橡胶、硅烷偶联剂等（见硅化合物；聚硅氧烷）。

3.5. 硅的腐蚀

3.5.1. 化学腐蚀[43~54]

硅结晶体通常在单一稀酸或浓酸（例如硝酸、硫酸、盐酸等）内不溶解。但是在含水的硝酸和氢氟酸混合溶液中溶解，其反应如式（20）、式（21）所示：

$$Si+4HNO_3 \longrightarrow SiO_2+2H_2O+4NO_2 \qquad (20)$$

$$SiO_2+6HF \longrightarrow H_2[SiF_6]+2H_2O \qquad (21)$$

上述过程首先是硝酸（氧化剂）把硅氧化成 SiO_2，然后 SiO_2 进一步和氢氟酸（络合剂）作用，生成溶于水的六氟硅酸（络合物），从而使硅溶解。

室温时氢氧化钠（NaOH）和氢氧化钾（KOH）的水溶液对硅的腐蚀很慢，但煮沸的碱溶液对硅的腐蚀速率相当快，其反应如式（22）、式（23）所示：

$$Si+2NaOH+H_2O \xrightarrow{\triangle} Na_2SiO_3+2H_2\uparrow \qquad (22)$$

表 10　硅常用化学腐蚀剂

No.	名　称	组　分	腐蚀条件	显　示　内　容	文献
1	White	$HF:HNO_3=1:3$	室温 15s	化学抛光	[46]
2	Dash	$HF:HNO_3:HAc=1:3:8\sim12$	室温 1～16h	腐蚀所有晶面，螺位错线可产生很深的蚀坑、堆垛层错，腐蚀速率慢（0.1μm/min）	[47]
3	CP-4	$HF:HNO_3:HAc=3:5:3$	室温 2～3min	慢速化学抛光，显示孪晶、pn 结，也可显示位错	[48]
4	热 KOH 或热 NaOH	1～30%溶液	50～100℃ 1～5min	快速显示结构细节，特别是在(111)面上显示与孪晶夹层相关的大腐蚀坑	[49]
5	Sirtl	$HF:5mol/L\ CrO_3$ 溶液$=1:1$	室温 几至几十分钟	可显示位错、层错和微缺陷，(111)面最佳，(100)面显出晶界和云雾面，使描述缺陷困难，腐蚀速率较快（3.5μm/min）	[50]
6	Secco	$HF:0.15mol/L\ K_2Cr_2O_7$ 液$=2:1$	室温	各晶面腐蚀俱佳，无选择性，显示位错、层错，在(100)面有好的缺陷描述，腐蚀速率较慢（1.5μm/min），需超声搅拌，避免气泡	[51]
7	Wright	$HF:HNO_3:5mol/L\ CrO_3$ 溶液：$HAc:H_2O:Cu(NO_3)_2\cdot3H_2O=60:30:30:60:60:2g$	室温 几至几十分钟	显示氧化层错、位错、漩涡和条纹，(100)和(111)都好，腐蚀不规则最小，可长期保存，腐蚀速率中等（1μm/min）	[52]
8	Seiter	$HF:CrO_3$（120g 溶于 100ml 纯水）$=1:9$	室温 20～60min	显示层错、位错和漩涡，适用于(100)，腐蚀速率较慢（1.8μm/min）	[53]
9	Schimmel	$HF:CrO_3$（75g 溶于 1000ml 纯水）$=2:1$	室温 几至几十分钟	(100)和(111)面腐蚀俱佳，各向同性，显示位错、层错和漩涡，腐蚀速率 1.5μm/min	[54]

$$Si+2KOH+H_2O\xrightarrow{\triangle}K_2SiO_3+2H_2\uparrow \quad (23)$$

由此反应生成的氢氧化物可以用水和适当的络合剂去除。

各向同性腐蚀剂(如 HO_3-HF-H_2O 混合液)在晶体的各个晶面上具有同样的腐蚀速率，可作为化学抛光剂使用。各向异性腐蚀剂（如铬酸 Cr_2O_3-HF-H_2O 混合液）在(111)面和其它面之间的腐蚀性表现出很大的差异，即所谓择优腐蚀。表10列出硅晶体的常用化学腐蚀剂。

3.5.2. 电解腐蚀[55]

硅的（阳极）电解腐蚀在氢氟酸溶液中进行。在浓氢氟酸溶液中硅以二价态溶解，如式（24）所示：

$$Si+2HF\longrightarrow SiF_2+2H^++2e \quad (24)$$

在稀释的溶液中和较高的阳极电压下，硅以四价态溶解，如式（25）所示：

$$Si+4H_2O\longrightarrow Si(OH)_4+4H^++4e \quad (25)$$

3.5.3. 等离子体腐蚀[55~58]

等离子体腐蚀是干腐蚀的一种，干腐蚀有4种基本技术：物理腐蚀、化学腐蚀、化学物理腐蚀和光-化学腐蚀。其中，等离子体化学腐蚀是利用气体辉光放电过程中电子与原子或分子非弹性碰撞形成的化学活性基与被腐蚀膜层发生选择性化学腐蚀反应，反应生成能够被气流带走的挥发性产物。其机制大多是各向同性，具有高度化学选择性。例如，当工作气体是氟利昂 CF_4 时，发生式（26）的反应：

$$CF_4\xrightarrow{放电}CF_3^*+F^* \quad (26)$$

其中 * 为化学活性基，是具有极强化学亲合力的物质，当其与硅作用时，反应生成可挥发的 SiF_4 气体如式(27)所示：

$$Si+4F^*\longrightarrow SiF_4 \quad (27)$$

等离子体腐蚀对材料的腐蚀速率取决于被腐蚀材料（例如多晶硅、单晶硅、Si_3N_4 或 SiO_2）或者工作气体成分（例如 F^* 和 CF_3^* 的含量，其中 CF_3^* 不腐蚀硅，仅腐蚀硅化物）。

由于F原子与硅的强反应性和腐蚀产物的强挥发性，因此F源等离子体对硅为各向同性腐蚀。硅的各向异性腐蚀最好在产生氯和溴原子的等离子体内进行，能够得到高度各向异性控制。除了满足VLSI制作中的定向腐蚀要求外，等离子体腐蚀的化学公害和废物处理也比湿化学腐蚀有所降低。此外，这种干腐蚀过程易于自动化。

4. 生产方法

4.1. 金属硅的制备[59,60]

金属硅是制备合金、有机硅化物和半导体级硅多晶的重要原料。目前世界年消耗量达500kt以上。其中，只有1～2%转化为半导体级硅。

工业生产金属硅的方法是用碳（木炭、焦炭或煤等）在电弧炉内还原硅石。其最终反应如式（28）所示：

$$SiO_2+2C\xrightarrow{1800\sim2000℃}Si+2CO \quad (28)$$

电弧炉的生产能力大小不等，大的电弧炉的产能可达10000t/a。耗电量约13（kW·h）/t。

金属硅的杂质含量的典型值为1～2%。其典型含量见表11。

表11 金属硅中杂质的典型含量[60]

杂 质	含量,ppm(原子)	杂 质	含量,ppm(原子)
Al	1200～4000	Mo	<10
B	37～45	Ti	150～200
P	27～30	Zr	30
Ca	590	Mg	—
Cr	50～140	Ni	40～80
Cu	24～90	V	100～200
Fe	1600～3000	C	—
Mn	70～80	Zn	—

4.2. 半导体级硅多晶的制备[61~62]

半导体级硅多晶是制备硅单晶的基础材料，其纯度和质量直接影响到硅单晶的性能和晶体的完整性。因此硅多晶的生产工艺在提高纯度和降低成本方面也在不断地改进和发展。

工业生产制备硅多晶的主要原料是纯度为98%左右的金属硅，要除去其中的杂质，通常是将金属硅转化为硅的卤化物或氢化物，然后再用物理或化学与物理结合的方法除去硅中的杂质，得到高纯度硅的化合物，最后用高纯度的还原剂还原或热分解高纯度的硅化物，得到半导体级的硅多晶。现行工业生产半导体级硅多晶的主要方法有下述几种：

4.2.1. 三氯氢硅氢还原法[61]

该法是目前世界上生产硅多晶最主要的方法亦称西门子法(见半导体)。其基本原理如式(29)所示：

$$SiHCl_3+H_2 \xrightarrow{1100℃} Si+3HCl \quad (29)$$

a. 高纯 $SiHCl_3$ 的制备　将纯度为98%左右的硅粉(20～80目)与干燥的HCl在沸腾炉中300℃左右进行氯化反应，生成 $SiHCl_3$(含量为85%左右)、$SiCl_4$ 和金属及非金属杂质氯化物。利用各种氯化物的沸点不同，在精馏塔中控制一定的温度，将高于和低于 $SiHCl_3$ 沸点的氯化物分离出去，得到含量大于99%的粗 $SiHCl_3$，再用精馏或添加络合剂精馏除去 $SiHCl_3$ 中的微量杂质得到高纯度 $SiHCl_3$。

b. 氢还原制取硅多晶　将高纯氢(99.999%)与纯 $SiHCl_3$ 以一定的克分子比(一般 $H_2:SiHCl_3=10:1$)混合，通入不锈钢钟罩或还原炉内(见图12)，在加热到1100℃的硅芯发热体上还原沉积获得硅多晶棒。目前最大的直径已达到200mm。该法生产的硅多晶其质量一般为：n型电阻率大于300Ω·cm，p型电阻率大于3000Ω·m。可以满足直拉和区熔硅单晶的要求。

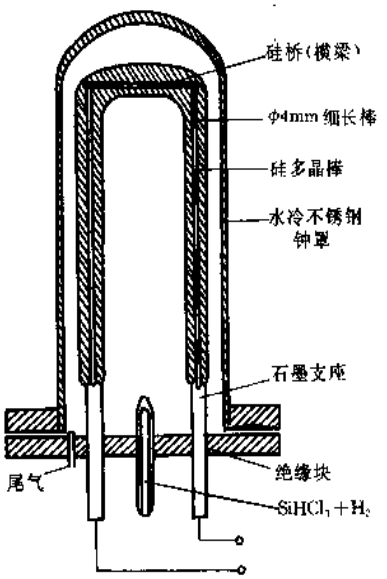


图12　西门子水冷不锈钢多晶还原炉示意图

该法的缺点是 $SiHCl_3$ 的还原转化率仅为15～25%，而且在还原过程中约有15～30%的 $SiHCl_3$ 转化为 $SiCl_4$。因此还原后的尾气中含有大量的 $SiHCl_3$、$SiCl_4$、HCl、H_2 和少量的氯硅烷，导致单耗高、能耗大。此外，$SiHCl_3$ 如遇水分会生成腐蚀性很强的盐酸，因此整个系统的密闭性非常重要，否则会严重沾污硅多晶的纯度。

c. 西门子法的改进[62]　尾气回收：在－15～－90℃低温下，对还原后的尾气进行加压多级冷凝分离。分离出的 $SiHCl_3$、H_2、HCl 可再返回系统循环使用。

$SiCl_4$ 的转化：回收尾气后有大量的 $SiCl_4$，如将其转化成 $SiHCl_3$ 重新利用可大大降低单耗。目前多用加压氢化反应将 $SiCl_4$ 转化成 $SiHCl_3$。基本反应过程如式(30)、式(31)、式(32)所示：

$$SiCl_4+Si \longrightarrow 2SiCl_2 \quad (30)$$

$$2SiCl_4+2H_2 \longrightarrow 2SiCl_2+4HCl \quad (31)$$

$$4SiCl_2+4HCl \longrightarrow 4SiHCl_3 \quad (32)$$

$SiCl_4$ 转化为 $SiHCl_3$ 的转化率为30%左右。

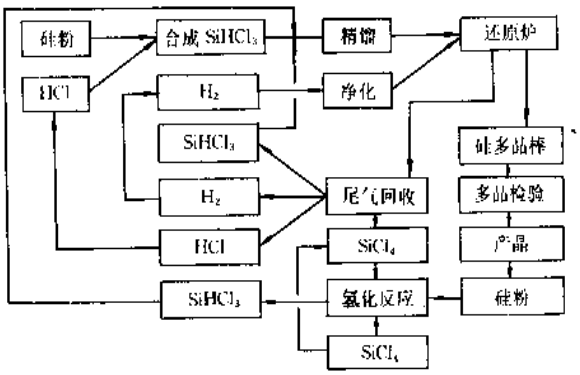


图13　改进的西门子法工艺流程示意图

强化生产工艺和扩大设备容量：由于采用了尾气回收工艺，故在大型还原炉中通入大流量的混合气，加压强制循环，大大提高了还原的沉积速度。目前最大的还原炉反应120h可生产出5t硅多晶。

4.2.2.　硅烷热分解法[63～66]

a. 小松法[63]　最早采用硅烷热分解法工业生产硅多晶的是日本小松电子公司，故又名小松法。该法是用硅化镁与氯化铵在氨水中反应合成硅烷。其反应如式(33)所示：

$$Mg_2Si+4NH_4Cl \xrightarrow{NH_3} SiH_4+2MgCl_2+4NH_3 \quad (33)$$

用液氨对合成的硅烷进行低温精馏除去杂质，得到高纯硅烷与纯 H_2 混合通入热分解炉，在约800℃的硅芯发热体上热分解沉积出高纯硅多晶。其反应如式(34)所示：

$$SiH_4 \xrightarrow{800℃} 2H_2+Si \quad (34)$$

该法生产的硅多晶纯度较高，硅烷无腐蚀性，系统的沾污很小，但要消耗大量的镁粉、液氨、液氨和氯化铵，成本较高。在热分解过程中热分解的速度不能太快，否则会产生大量无定形硅，致使生产效率较低。同时硅烷遇空气就会燃烧或爆炸，因此系统的密闭性和安全保证措施非常重要。

b. 硅烷热分解法的改进[64]　美国联合碳化物公司对硅烷热分解法有了很大的改进和突破，首先是改用 $SiCl_4$ 为原料，通过氢化反应和歧化反应最后转化成

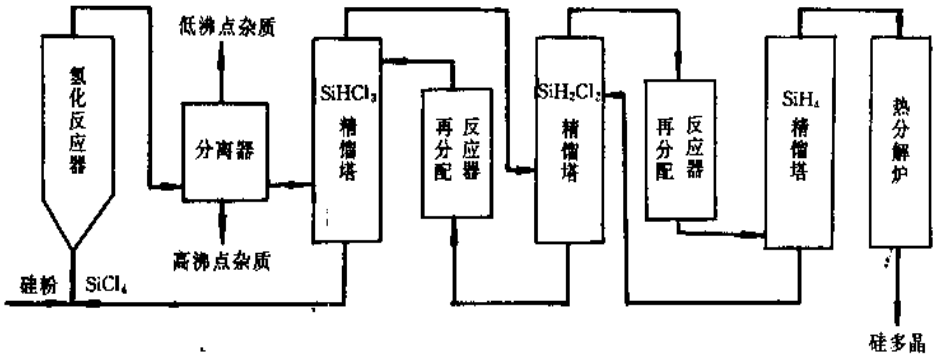


图 14 硅烷热分解流程示意图

SiH_4。其反应过程如式(35)、式(36)、式(37)、式(38)所示。

氢化反应：

$$2H_2+3SiCl_4+Si \xrightarrow{500℃} 4SiHCl_3 \quad (35)$$

歧化反应：

$$2SiHCl_3 \xrightarrow{催化剂} SiH_2Cl_2+SiCl_4 \quad (36)$$

$$3SiH_2Cl_2 \xrightarrow{催化剂} 2SiHCl_3+SiH_4 \quad (37)$$

热分解：

$$SiH_4 \xrightarrow{800℃} 2H_2+Si \quad (38)$$

该公司对硅烷的热分解工艺和设备有很大的改进，硅烷的热分解转化率高达 95%以上，使多晶的直径由原来的 60mm 增大到 140mm。而且多晶的纯度极高，其杂质含量已降至[65]：

B	0.01ppb(原子)	P	0.06ppb(原子)
C	0.12ppm(原子)	Fe	0.56ppb(重量)
Cr	N.D.	Al	N.D.
K	0.16ppb(重量)	Na	0.62ppb(重量)

其 n 型的电阻率相当于 1600Ω·cm，p 型的电阻率相当于 26000Ω·cm。

这种多晶的纯度不仅完全可以满足直拉和区熔法制备单晶的要求，而且更适合制备高阻区熔硅单晶。

c. 沸腾法热分解制备粒状硅多晶[66] 西门子法和硅烷热分解法反应开始都是在直径很细的硅芯发热体上沉积硅，面积很小，沉积速度是随着直径增大而增加，其平均沉积速度不高。美国 Ethyl 公司是将 SiH_4 与细硅粉(70～80 目)在 800℃进行沸腾反应，生成直径 2～3mm 的粒状硅多晶。由于硅粉的表面积很大，沉积速度快，大大提高了生产效率。而且粒状硅为连续加料拉晶创造了很好的条件。

4.3. 硅单晶制备[67～73]

硅单晶是制作集成电路和功率器件的主要原材料。随着电路集成度的不断提高，功率器件向高电压大电流方向发展，对硅单晶的纯度、电阻率均匀性和晶体完整性等均提出了更高的要求。目前，用于生产中的晶体生长炉都普遍装备了计算机控制系统，以实现拉晶过程的全自动化。从而提高了单晶生长工艺的稳定性和晶体参数的一致性。近年来又成功开发了连续加料的新型单晶炉，大大改善了晶体的特性和降低了生产成本。

为了不断地提高生产率和经济效益，硅材料和器件始终朝着大直径化的方向发展着。目前最大直径 200mm 的直拉硅单晶和 125～150mm 的区熔硅单晶已逐步进入实用化阶段[67～70]。

工业上，体硅单晶的生产方法主要为直拉法和悬浮区熔法(见半导体)。1980 年出现的磁场直拉法(即 MCZ 法)[71]，至今仍处于小规模生产状态，主要拉制适于 CCD 器件用的硅单晶。

4.3.1. 直拉法

此法于 1916 年为学者切克拉尔斯基(Czochralski)发明的，故又称切克拉尔斯基法，简称为 CZ 法[72]。又因为是在单晶炉中从熔体垂直向上拉出单晶的，也称为直拉法。

晶体生长过程如图 15 所示：拉晶工艺包括将多晶硅置于石英坩埚中加热熔化、籽晶与硅熔体熔接、缩颈、放肩、等径生长、收尾等阶段。

为了获得特定的单晶导电类型和电阻率，在单晶拉制前，将计算量的Ⅲ族元素(如硼)或Ⅴ族元素(如磷、砷、锑)的一种，掺入硅熔体中。在重掺杂的情况下，是将掺杂元素直接掺入硅熔体，而轻掺杂时是将含掺杂元素的硅合金掺入的。

正确配置炉内热场，选用适宜的拉晶参数如生长速率、晶体和坩埚的转速、埚晶径比率以及炉内氩气的压力和流向，以便获得纯度高、电阻率分布均匀和晶体完整性好的硅单晶。

在拉晶过程中，由于硅熔体和石英坩埚间的相互作用，使一些 SiO 进入硅熔体，从而单晶中含有一定量的

氧。适宜的氧含量能增加硅单晶片的机械强度，并能在晶片内部形成高应力区以吸除晶片表面的杂质和缺陷，显著改善集成电路的性能，然而氧含量过高又会在硅单晶和器件中产生过多缺陷，因此控氧技术是拉晶工艺中的一项重要内容。硅单晶中的其它杂质、如碳和重金属元素等应尽量降低。

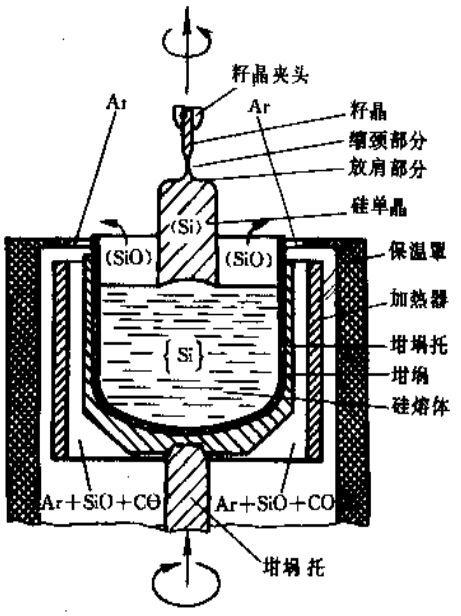


图 15　CZ 单晶硅生产

采用缩细颈技术，实现了晶体的无位错生长。但是伴随着位错的消除，点缺陷就成为晶体中最主要的缺陷，它是由于拉晶过程中的回熔现象和过量氧含量而形成的硅自间隙原子，过快拉晶速率下产生的空位、碳原子以及其它杂质原子组合成的。这些点缺陷在高温下会相互作用而形成结构缺陷，影响器件的电气性能和成品率。为此必须配置温度梯度适宜、对中性良好的热场、温度和拉速控制精确的系统。采用合理的拉晶参数和降低杂质含量就能大大减少单晶中的缺陷密度。

直拉硅单晶由于不可避免地会受到来自石英坩埚的沾污，电阻率最高仅达 30Ω·cm。但具有所需的氧含量和较好的晶体完整性，因而被广泛地应用于 LSI、VLSI 等集成电路和一些分立元件的制备中。

4.3.2.　悬浮区熔法

1952 年学者 Theuerer 发明了此方法[73]。单晶生长是在区熔炉中进行的，其生长过程如图 16 所示，包括硅多晶和籽晶的预热和熔接、缩颈、放肩、等径生长和收尾等工艺阶段。

此法不使用石英坩埚，而是在一通入高能氩气或抽成高真空的炉室内，利用线圈中的高频电能在直立的硅籽晶和其上方悬挂的多晶硅棒接触处形成一个窄熔区，然后使熔区向上移动通过整根硅多晶棒，最终使之生长为一根硅单晶。由于区熔时，熔区完全依靠表面张力和高频电磁力的支托，悬浮于多晶料棒与下方生长出的单晶之间，故此法称为悬浮区熔法(Floating Zone Method)，简称 FZ 法。与 CZ 法相反，FZ 单晶是用硅籽晶向下拉制而生长出来的，此法特别适用于硅，因为硅具有低比重(2.33)和高表面张力 7.2×10^{-3}N/cm(720dyne/cm)，容易稳定地制取大直径的硅单晶。

拉制区熔单晶时，熔区呈悬浮状态，不与任何异物接触，不会受到杂质沾污，所以生长出来的单晶纯度很高，具有极高的电阻率(通常 $\rho>1000\Omega\cdot$cm)和长少子寿命($\tau>1000\mu$s)。然而器件厂要求的区熔硅单晶的电阻率范围约为 30～200Ω·cm，就需要在单晶中掺杂，使之符合要求。区熔法的掺杂比较复杂，不能像 CZ 法那样把掺杂剂向坩埚中倒入，而是需要连续地向熔区中掺入杂质，才能确保单晶的轴向电阻率均匀。习用的掺杂法有硅芯掺杂法、液滴掺杂法和气相掺杂法等，但是这些方法往往具有操作繁杂、杂质沾污以及掺杂元素的分凝效应影响等诸多缺点，降低了单晶的纯度以及使电阻率的分布不均匀化。1973 年以后，人们逐渐采用中子嬗变掺杂法(Neution Transmutation Doping)简称 NTD 法来取代习用的方法。

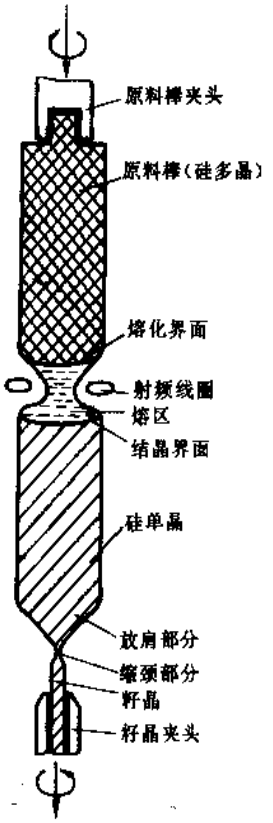


图 16　FZ 硅单晶生长

NTD 法是将高电阻率的区熔硅单晶置于原子反应堆中进行中子辐照处理，使硅中的同位素 Si^{30} 嬗变为 P^{31}，控制中子剂量和辐照时间从而获得预定单晶电阻率的一种掺杂方法。由于硅中的 Si^{30} 是均匀分布的，因而嬗变成的 P^{31} 也必然均匀，单晶的轴向和径向的电阻率分布十分均匀（$\Delta\rho<5\%$）。经中子辐照后的区熔单晶应经过 800℃ 的热处理，以消除辐照损伤，使电阻率和寿命值恢复到正常值。

区熔单晶中的氧、碳和金属杂质含量都很低，主要的点缺陷是过饱和的硅自隙原子和空位，如选用适宜的热场配置和拉晶参数，就能获得晶格完整性很好的产品。

与 CZ 单晶的用途不同，FZ 单晶主要用于高电压大功率的器件上，诸如 SCR、GTO、GTR、VD-MOS 和 PIC。它们被广泛地应用在电力机车、冶金及轧机设备、自控系统以及高压输配电系统中。经过多次真空提纯和区熔的单晶具有极高的电阻率（$\rho>10000\Omega\cdot cm$），可用来制作各种辐射探测器，是一些分析仪器和原子能工业中必不可少的器件。

4.4. 非晶硅制备[74~78]

非晶硅薄膜的制备过程中有许多沉积方法，例如等离子化学气相沉积、溅射、均匀化学气相沉积和光电感生化学气相沉积等。在这些方法中等离子化学气相沉积法在工艺上是成熟的，有利于大量生产。

图 17 示出典型的辉光放电等离子化学气相沉积法的示意图。图中有供气和真空两大系统。原始气体例如硅烷以可控的气体流率通入反应室内，改变位于反应室与真空系统之间的阀门 V_8 的流量，可控制气体的压力。通过阻抗匹配电路在阴极加上射频电场，在两电极之间产生辉光放电等离子体。等离子化学气相沉积工艺的外部可控参数有原始气体的种类（纯硅烷、氢气稀释的硅烷、Si_2H_6 和 SiF_nH_{4-n} 等）、气体流率、气体压力、电源频率、射频功率密度、电极间距和衬底温度等。根据 Paschen 定律，产生等离子体的条件限制在外部参数的一定范围内，由于表面生长过程是非晶网格生长的最后工序，对非晶薄膜的结构和光电性质的影响，衬底温度是最重要的参数。此外，加在衬底电极上的直流偏压和电极形状也是重要的参数。对于由 SiH_4 等离子体沉积的器件级 a-Si：H 薄膜的典型工艺参数如表 12 所示。

表 12　器件级 a-Si：H 沉积工艺的典型参数

项　目	数　值
原始气体	100% SiH_4
气体流率，sccm	5～10
气体压力，mTorr	50
射频频率，MHz	4～13.56
电极间距，mm	30～40
衬底温度，℃	220～300

注：1Torr＝133.322Pa。

硅烷分子在等离子体中与快速电子相碰撞而分解为中性原子团、原子和离子，这些原子团和原子通过与包括硅烷分子的碰撞在内的气相扩散，飞向生长的表面，并吸附在表面上，其中某些原子团和原子开始在表面上扩散，并在某些位置形成化学键，生成非晶网格结构。

4.5. 晶体制片工艺

制造半导体硅器件，集成电路用的硅材料是硅单晶体经切割、研磨、抛光等工艺加工后的硅研磨片或硅抛光片。加工质量要求非常严格。

4.5.1. 切割工艺

经过滚圆后的硅单晶棒，按要求的晶向及偏离、厚度在专用切割机上切割成片。切割片表面要求平整、无刀痕、裂纹。边缘无崩边、缺口等切割损伤。切割片的质量

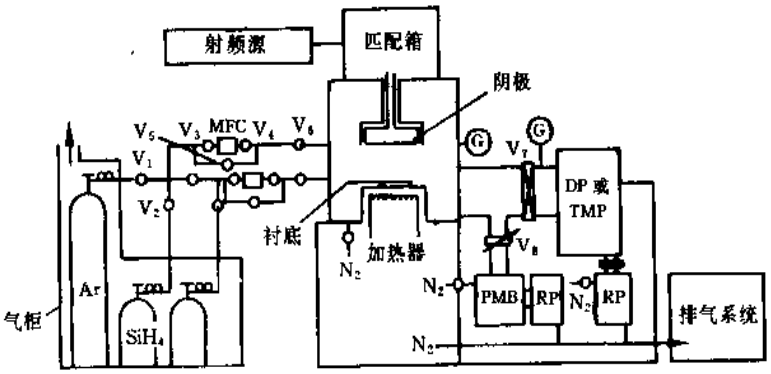


图 17　典型的等离子化学气相沉积反应器的示意图

图中 V_1～V_6 为波纹管密封阀；V_7 为闸门阀；MFC 为蝶形节流阀；G 为流量控制器；DP 为真空计；TMP 为油扩散泵；PMB 为涡轮分子泵；RP 为机械泵

会影响研磨和抛光工艺的质量。切割应有较好的平行度和较小的弯曲度。切割机是半导体材料切割的专用设备，分内圆切割机和外圆切割机，还有近期出现的线切割机。切片质量与切割机的精度、切割刀具的安装、刀具的转速及切割时的进、退刀速度有关。切割时，用特殊的粘接胶固定晶体。切割后，切片上残存的胶应去除干净才能进行下步工艺。

4.5.2. 研磨工艺

采用金刚砂或氧化铝等磨料配制的研磨液将切割后表面有加工损伤的硅片，研磨成具一定厚度、表面光洁、平整的硅研磨片。研磨工艺在专用的磨片机上进行。研磨方式分单面研磨和双面研磨，双面研磨居多。根据工艺要求，研磨液的粒度、研磨时的压力可以不同，但要求研磨液的粒度均匀。研磨片的表面要求平整，洁净无污物，不应有划伤，边缘无崩边、缺口损伤。此外，对机械几何尺寸的要求，根据不同的需要有所不同。研磨片边缘一般经倒角加工，边缘轮廓符合一定要求。倒角可在研磨工艺前或后进行。

4.5.3. 抛光工艺

经研磨后的硅片，表面仍残留一定的机械损伤层，为去除这一损伤层，并使硅片表面形成异常平整、洁净的镜面，对硅片表面进行镜面抛光。目前常用的抛光工艺分化学机械抛光和化学抛光两类。其它还有机械抛光、电解抛光等。纯机械抛光因表面质量不好，很少使用。

(1) 化学机械抛光　这是化学反应和机械摩擦两个过程同时进行的抛光。化学机械抛光有二氧化硅胶体抛光、铜离子抛光和铬离子抛光等。近代微电子学的发展，对抛光片表面质量要求极高，铜离子和铬离子抛光因金属离子的沾污及表面质量的问题已基本被淘汰。所谓的二氧化硅胶体抛光，所用抛光液由二氧化硅胶粒、氢氧化钠和水组成，对 pH 值有一定的要求，在抛光过程中，氢氧化钠起化学腐蚀作用，形成硅酸钠盐，通过二氧化硅胶粒产生的机械摩擦作用，使其不断进入抛光液，化学腐蚀作用不断进行，达到对硅片表面的抛光。这种抛光工艺，表面损伤小，有高度镜面光洁度，而且抛光速率快。抛光工艺在专用的抛光机上进行，抛光机分单面抛和双面抛两种。单面抛光机又有无蜡和有蜡之分。抛光片除镜状表面上不应有污染、颗粒、擦伤、划痕、凹坑、桔皮、波纹外，还有严格的机械尺寸要求。抛光表面残留的机械损伤用氧化层错密度来衡量。硅片在抛光工艺进行前，先经化学腐蚀减薄(可用碱或酸)，抛光后及时清洗和刷洗。抛光工艺应在洁净的环境下进行。

(2) 化学抛光　这是利用化学溶液的腐蚀作用去除硅片表面损伤层的一种抛光工艺。实际上是一种对硅材料腐蚀速率较快的一种化学腐蚀。常用的硅片化学抛光液主要成分是硝酸和氢氟酸。混合液的配比、抛光时的温度、搅拌作用决定抛光速度。化学抛光的优点是工艺简单，速度快，抛光表面无机械损伤，但平整度差。抛光速度过快易在硅片表面形成麻坑或发生氧化。

5. 产品规格和分析方法

5.1. 产品规格

5.1.1. 冶金硅质量标准

冶金硅一般指含硅量 95～99%的结晶硅，又有工业硅、粗硅之称。冶金硅中的主要杂质是 Fe、Al、Ca、Hg 等。冶金硅的规格如表 13 所示。

表 13　冶金硅规格(GB 2881—81)

产品牌号	化学成分		粒度，mm
	主成分，%	杂质总和，%	
Si-1A	Si≥99.0	≤1.0	6～200
(Si-1B)Si-2	Si≥98.0	≤2.0	6～200
Si-3	Si≥97.0	≤3.0	6～200

5.1.2. 硅多晶质量标准

因为制备硅多晶用的 $SiHCl_3$ 或 $SiCl_4$ 均进行了有效的化学方法提纯，具有相当高的纯度。半导体级硅多晶棒，仅进行基磷、基硼的检验。一般要求分别为：磷(施主杂质)的含量相当于电阻率 $\rho>300\Omega\cdot cm$，硼(受主杂质)的含量相当于电阻率 $\rho>3000\Omega\cdot cm$[78～80]。中国半导体级硅多晶的规格如表 14。

表 14　半导体级硅多晶技术参数

项目		等级			
		0(特)级品	1级品	2级品	3级品
n 型电阻率，Ω·cm　不小于		500	300	150	60
基硼电阻率，Ω·cm　不小于		5000	3000	2000	1000
碳浓度，原子数/cm^3　不大于		1×10^{16}	2×10^{16}	5×10^{16}	
n 型少子寿命，μs　不小于		800	300	200	
断面情况		无夹层		无氧化夹层	
区熔法用料	表面状况	结晶致密，表面平整			
	直径，mm 不小于	25			
	直径允许偏差，%	±5			
直拉法用块状尺寸，mm		5～50 和 10～100			

典型的硅多晶杂质含量检测结果如表 15[81]。

表 15 典型的硅多晶杂质含量

元 素	原子/cm³	元 素	原子/cm³
碳	<2.0×10¹⁶①	钴	9.0×10¹⁰
氧	<1.0×10¹⁶	镍	7.5×10¹²
硼	2.5×10¹²	铜	5.0×10¹²
磷	≤1.5×10¹³	锌	5.0×10¹²
砷	<3.5×10¹⁰②	钼	1.5×10¹¹
锑	4.0×10¹⁰	钨	1.0×10¹²
钛	<2.5×10¹³②	银	4.0×10¹⁰
铬	<1.0×10¹¹	金	<3×10⁸②
铁	4.0×10¹²②		

① 一次区熔后的 IR。

② 低于检测极限 (NAA)。

5.1.3. 硅单晶质量标准

表征硅单晶质量的技术参数，随用途（制做不同的硅器件或集成电路）不同而不同。从单晶的分类可分直拉单晶 (CZ)，区熔单晶 (FZ) 和中子嬗变掺杂单晶 (NTD) 三大类。

单晶的技术参数大致包括，掺杂元素（硼、磷、锑和砷）、导电类型 (n 型或 p 型)、电阻率范围 (10^{-3}～1000Ω·cm，高阻区熔硅单晶可以大于 3000～20000Ω·cm) 及偏差、少数非平衡载流子寿命、径向电阻率变化、微区电阻率变化或微条纹 (对 NTD-FZ)、晶向及晶向偏离、直径及其公差、单晶参考面位置及长度、晶体完整性（如位错、漩涡条纹、微缺陷密度、杂质管道等）以及杂质氧和碳在硅晶体中的含量、分布[79,82,83]。

对加工后的切片、研磨片和抛光片还应包括厚度及允许偏差、总厚度变化、弯曲度、平整度、主、副参考面的长度及位置、晶向偏离、表面质量及倒角质量。表面质量对于切片、研磨片、抛光片来说是很重要的技术参数。对切片、研磨片主要指裂纹、缺口、崩边、刀痕、划道、表面洁净、无色斑、沾污。对抛光片表面质量的要求极其严格，大体包括：划道、蚀坑、雾、微粒沾污、区域沾污、崩边、裂纹、凹坑、沟 (槽)、小丘、桔皮、杂质条纹、氧化层错等项内容[79,82,84]。

5.2. 分析测试方法

5.2.1. 冶金硅的分析测试方法

冶金硅采用化学定量分析的方法测定它的纯度和杂质含量。

5.2.2. 硅多晶的检验方法[85]

硅多晶主要检测杂质磷和硼的含量、N 型少子寿命、断面状况、表面状况和外形尺寸、以及杂质碳的浓度。

(1) 硅多晶气氛区熔基磷的检验方法 (GB 4059—83) 适用于三氯氢硅或四氯化硅氢还原在细硅芯上沉淀硅多晶而生长的硅多晶棒。检验杂质浓度有效范围 0.02～20ppba，相当 n 型电阻率范围 10～200Ω·cm。原理是基于硅区熔时硅中磷硼的有效分凝系数之差别及其从硅中蒸发速率的差别。在 H_2，Ar 或其混合气氛下区熔 1～2 次成单晶。气氛的露点要求低于－45℃，氧含量小于 5ppm。熔区高度等于多晶棒直径，行程大于 10 个熔区。最后采用测试方法 GB 1550—79 确定导电类型，要求全部为 N 型，采用方法 GB 1551—79 测量纵向电阻率。测量少子寿命采用 GB 1553—79。

(2) 硅多晶真空区熔检验基硼的方法 (GB 4060—83) 适用范围及原理同磷的检验方法。检验杂质浓度范围 0.02～20ppba，p 型电阻率范围 500～10000Ω·m。采用真空区熔的方法，真空度要求 1.33×10^{-2}～1.33×10^{-4}Pa(10^{-4}～10^{-6}Torr)。最后测量导电类型(GB 1550—79)，要求全部 p 型。测量纵向电阻率 (GB 1551—79)。

应用 GB 4061--83《硅多晶断面夹层化学腐蚀检验方法》来检验硅多晶断面的氧化夹层和温度夹层的情况。表面状况采用目视检查。外形尺寸应用游标卡尺 (精度 0.1mm)。碳杂质浓度应用红外吸收光谱测定(GB 1558—79)。如果要求对硅多晶进行全杂质的分析可采用活化分析的方法。

5.2.3. 硅单晶的检验方法[86,87]

硅单晶需进行检验的参数分电学参数、晶体完整性、氧碳杂质含量及晶向等 (见表 16、表 17、表 18)。根据相应测试方法的国家标准或 ASTM 标准进行。

表 16 电学参数的检验

检测参数	相应测试方法标准代号
导电类型	GB 1550—79 ASTM F42—77(1982)
电阻率及其径向变化	GB 1552--79 ASTM F43- 83,F84—84, F81—77(1982)
少数载流子寿命	GB 1553--79 ASTM F28—75(1981)

晶向的测定依据国家标准 GB 1555—79、GB 1556—79 和 ASTM 标准 F26—84 方法进行。

如果硅单晶棒加工成切片、研磨片或抛光片，应根据有关的检验方法标准测量硅片的电学参数、机械几何尺寸、晶向及晶向偏离、参考面位置及长度、表面质量及氧

化层错等参数(国家标准 GB 6615—6624—86 及有关的 ASTM 标准测试方法)。

表 17 晶体完整性

缺陷类型	相应检验方法标准代号
位错	GB 1554—79 ASTM F47 -88
微缺陷及漩涡条纹	GB 4057—83 GB 4058 83 ASTM F47- 88

表 18 氧碳杂质含量的测定

氧含量	GB 1557 -89 ASTM F1188—90
碳含量	GB 1558—79 ASTM F123 -83

6. 用 途[88~93]

6.1. 冶金工业

在冶金工业中广泛使用冶金级硅，其中以炼铝工业中用量最大，钢铁工业次之。

由于汽车和飞机制造对铝的需要，在铝合金生产中，为改善铝铸件和压件的强度、铸造性和耐腐蚀性，需要在铝中添加高达 7%的冶金级硅。

在钢铁工业中，冶金级硅用作添加剂和在炼钢过程中起还原和脱氧的作用。硅固熔于铁素体和奥氏体中可提高钢的抗拉强度，增加耐腐蚀性，改变钢的加工性能，提高耐磨性和电气性能。主要应用于普通低合金钢、调质合金结构钢、弹簧钢、石墨钢、不锈钢、耐热钢和硅钢片中。硅在钢中含量一般不少于 0.10%。

硅还可制成硅铁合金、硅钙合金、硅铬铁合金、硅锰合金、硅钛合金等，大多用于钢铁和铸造中。

硅在黄铜和青铜中用作合金元素，称为硅黄铜和硅青铜。

硅还应用于镁和其它金属中，用来增加它们的硬度。

6.2. 化学工业

硅在有机合成工业中有广泛的应用(见硅化合物；聚硅氧烷)。

6.3. 电子工业

半导体硅材料是电子工业中电子器件的主体材料，具有特殊重要的地位。半导体硅也是最重要的半导体材料，目前占整个硅总用量的 3~5%。半导体硅有结晶态和非晶态两种形式，而结晶态硅又分为硅多晶和硅单晶。

硅多晶主要用于制备硅单晶，大体上 2t 硅多晶可获得 1t 硅单晶。此外硅多晶也用于制造硅多晶太阳电池等器件。

硅单晶又可分为直拉硅单晶和区熔硅单晶。直拉硅单晶主要用于制造晶体管和集成电路，特别是集成电路，由于在计算机、通讯、航空航天、雷达、导航上的应用，从 1960 年到现在，集成电路的集成度以每年翻一翻的速度发展，随着大规模和超大规模集成电路的迅速发展，直拉硅单晶的用量逐年增大，目前其用量约占硅单晶总用量的 92.6%。区熔硅单晶主要用于制造大电流、高电压的功率器件，如硅整流管、晶闸管、电力晶体管、功率 MOS 管等，此外还用于制造光敏二极管、红外探测器、光度计等。纯度极高的区熔硅单晶也用于制造射线探测器。目前区熔硅单晶的用量约占硅单晶总用量的 7.4%。

非晶硅主要用于制造非晶硅太阳电池，它作为民用电器的电源已得到广泛应用，如袖珍计算器、收音机、电子钟表的电源。从长远目标来看，它作为提供地面用廉价电力能源也是很有前途的。特别是对解决电力网达不到的农村、山区、牧区及边远地区的能源问题，具有现实意义。此外非晶硅也用于制备非晶硅薄膜场效应晶体管和存贮器等电子器件。

6.4. 光学及光电子学

硅是光学的重要材料之一，常用作红外仪器的窗口材料、滤光片、透镜、反射镜等光学部件。由于硅的绝对透过率约为 50%，所以必须加涂增透膜。

硅在光电子学方面也有广泛应用。由硅单晶制造的硅光电器件，如硅光电二极管在可见光范围用作探测器，具有很高的灵敏度。硅的 PIN 或雪崩光电二极管可用作光纤通讯的接收器，远距离测距仪和电视无线遥控的接收器。硅二极管阵列光导摄像管和硅电荷耦合器件(CCD)等成像器件也是由半导体硅单晶制得的。特别是硅电荷耦合器件，在可见光、红外、微光夜视 X 射线等方面作图像信息传感器和信号处理器件，具有低功耗、长寿命、无失真、无拖影、轻巧方便等优点。广泛用在传真机、摄像机、工业监视系统、夜视仪及雷达上。

7. 经济概况[88,91,94~99]

7.1. 冶金级硅

世界冶金级硅年生产能力和消费量见表 19。

表 19 世界冶金级硅年生产能力和消费量

年 份	生产能力，kt	消费量，kt
1987	687	535
1989	750	—
1990	798	781

在年生产能力798kt中，各国的生产能力见表20。

冶金级硅主要消费在铝合金，化学制品（包括硅树脂和半导体硅多晶原料）及钢铁等方面，其消费情况见表21。

表20　世界各国冶金级硅生产能力

国　家	生产能力，kt	国　家	生产能力，kt
美　国	154	澳大利亚	36
巴　西	124	加拿大	32
挪　威	100	冰　岛	26
中　国	80	西班牙	24
法　国	60	瑞　典	22
南斯拉夫	42	葡萄牙	12
意大利	40	阿根廷	5
南　非	40		

表21　世界冶金级硅的消费情况（1986年）

消费项目	消费量，kt
铝合金	314
化学制品	191
钢铁及其它	10
合　计	515

冶金级硅的价格分铝合金用及化学用二档，几年来的价格情况见表22。

表22　冶金级硅的价格，美元/t

年份	铝合金用		化学用
	欧　洲	中　国	欧　洲
1987	1360～1420	1180～1200	—
1988	1380～1450	1160～1170	1430～1480
1989	1250～1280	1130～1150	1380～1475
1990		850～860	1350～1400

7.2.　硅多晶

世界硅多晶的生产主要集中在美国、日本和德国三个国家，其主要生产厂家及生产能力见表23，1988年这些国家硅多晶产量为6800t，中国1987～1990年期间硅多晶的生产能力和产量见表24。

表23　美、日、德各硅多晶厂家的生产能力

国别	主要厂家	生产能力，t		
		1988年	1990年	1991年
美国	黑姆洛克	1500	2200	2000
	联合碳化物	1200	日本小松收买	1200(高级硅材料公司)
	乙基公司	1250	1250	1250
	合　计	3950	3450	4450
日本	德山曹达	1200	1200	1700
	高纯硅	1100	1080	1000
	大阪钛	600	720	500
	信　越	150	--	—
	小松电子	70	60	70
	合　计	3120	3060	3270
德国	瓦　克	3000	3000	3000
	休　斯	400	500	500
	合　计	3400	3500	3500
	总　计	10470	10010	11220

表24　1987～1990年中国硅多晶的产能和产量

年　份	1987	1988	1989	1990
产能，t	112	·	·	92
产量，t	77.97	74.5	48.2	55.8

1987～1991年硅多晶的价格见表25。

表25　近几年硅多晶的价格

年　份	1987	1988	1989	1990	1991
国际价格，美元/kg		42	40～41	41	46～50
中国价格，元/kg	260			500～520	

7.3.　硅单晶

全世界硅单晶的产量、供片数及市场规模见表26。1990年世界硅单晶产量也有估计在4000t左右。在1990年世界主要硅片主产国和地区的供片数量见表27。

表26　世界硅单晶产量、供片数及市场规模

年　份	1984	1985	1989	1990
产量，t	2480	1881	3000(估计)	3200(估计)
供片数，亿 in^2	16	12.4	15.8	17.35
市场规模，亿美元	14	12	19.5	—

注：$1in^2=6.4516\times10^{-4}m^2$。

表 27　1990 年世界各主要硅片生产国和地区的供片数

国家和地区	供片数，$10^8 in^2$	比例，%
日本	8.54	49.2
美国	5.53	31.9
西欧	2.32	13.4
韩国	0.60	3.4
台湾	0.25	1.4
其它	0.11	0.7
总计	17.35	100

注：$1in^2=6.4516\times10^{-4}m^2$。

国际上各种不同直径的硅片所占的百分比如表 28 所示，其中 15.24cm（6in）硅片占一半以上。

表 28　国际上不同直径硅片所占比例

直径，in	≤3	4	5	6	8
所占比例，%	1.4	19	16	56	7

注：1in=0.0254m。

在全世界硅单晶产量中，直拉硅单晶占绝对优势（92.6%），区熔硅单晶仅占 7.4%。

中国 1987～1990 年硅单晶总产量、直拉和区熔硅单晶的产量和它们所占比例见表 29，1987～1990 年中国硅切磨片和抛光片的产量见表 30。

表 29　1987～1990 年中国直拉和区熔硅单晶的产量

年　份	总产量，t	直拉硅		区熔硅	
		产量，t	比例，%	产量，t	比例，%
1987	39.4	25.7	65.2	13.4	34.8
1988	44.4	28.1	63.2	16.3	36.8
1989	41.5	25.6	61.6	15.9	38.4
1990	38.6	25.3	65.4	13.3	34.6

表 30　1987～1990 年中国硅切磨片和抛光片产量

年　份	1987	1988	1989	1990
切磨片，10^4in^2	1157	1431	1432	1524
抛光片，10^4in^2	321	415	392	396

国际上硅抛光片的价格见表 31，中国硅抛光片价格见表 32。区熔片为直拉片的 1.3～1.4 倍磁拉片价格介于区熔片和直拉片之间，外延片价格为抛光片的 2～3 倍。

表 31　硅片的国际价格，美元/片

直径，in	3	4	5	6
1988 年	12	17	30	55
1991 年	—	10～15	23～28	50～56

注：1in=0.0254m。

表 32　中国硅抛光片价格（1991 年）

直径，in	2	3	4
价格，元/片	17～18 22（重掺）	45～48 60（重掺）	90

注：1in=0.0254m。

8.　安全与环境保护[100～103]

元素硅本身无毒，在空气中是不活泼的。在硅的制备或纯化过程中，一般是在隔绝空气的密封条件下的真空或气氛中进行的。但是在控制硅单晶时，常使用一些有毒的掺杂元素，如砷、磷等[100]；对硅进行腐蚀时，常使用含 CrO_3 的腐蚀液，这些化学品对健康均是有害的。在硅多晶制备中使用的氯气，以及四氯化硅、三氯氢硅、四溴化硅等硅化物，均能在潮湿气氛中排放出有毒的腐蚀性烟雾，对呼吸道是有危害的。在制备硅的某些工序中还涉及硅粉，硅的粉尘是对健康有害的颗粒，长期吸入过量的 SiO_2 粉尘会引起肺组织纤维化，造成硅肺，严重危害健康。许多硅化物是有毒的，在制备硅树脂过程中的一些硅化物，如二甲基二氯硅烷、硅酸四甲酯、硅酸四乙酯等，均是有毒的。有些硅化物是易爆炸的，例如硅烷等。硅的长链氯化聚合物是不稳定的，在轻微撞击下会发生爆炸。

根据中国标准 GBJ 3—73 工业企业设计卫生标准规定[101]：

SiO_2 粉尘：含 10%以上游离 SiO_2 粉尘最高容许浓度为 $2mg/m^3$。

三氯氢硅：车间空气中三氯氢硅最高容许浓度为 $3mg/m^3$。

二甲基二氯硅烷：车间空气中二甲基二氯硅烷最高容许浓度为 $2mg/m^3$。

氯：车间空气中含氯最高容许浓度 $1mg/m^3$。

砷：生产现场砷化氢最高容许浓度 $0.2mg/m^3$。

要采取相应的环保措施，使“三废”排放符合 GBJ 4—73 工业“三废”排放标准[102]。对废氯气采用碱液洗涤法。对低浓度的危害废气要用管道排放到室外，并加强现场排风的措施。对高浓度危害气体要采取切实可靠的措施，降到排放标准以下，对有毒的化学药品的操作

应避免直接接触，必要时要戴防毒面具及其它防护用品。一些危害废液要设置污水池进行处理，降到容许值以下始可排放[103]。

参考文献

[1] Lide, D. R. et al. (eds), "Handbook of Chemistry and Physics", 71th ed., CRC Press Inc., Boca Roton, Boston, 1990.

[2] 上海无线电19厂、复旦大学，《半导体集成电路》，1971年。

[3] Neuberger, M., "Handbook of Electronic Materials", vol. 5, pp. 36～55, 1971.

[4] Neuberger, M., "Silicon", AD 698342, 1969.

[5] "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", achte völlig neu bearbeitete Auflage, Silicium Teil B. Weinheim, Verlag Chemie GmbH, 1959.

[6] Celotti, G., Nobili, D., Ostaja, P., *J. Mat. Sci.*, **9**, 821 (1974).

[7] Yaws, C. Y. et al., *Solid State Tech.*, **24**, 87(1981).

[8] Honig, R. E., *RCA Rev.*, **23**, 567(1962).

[9] Touloukian, Y. S. et al., "Thermophysical Properties of Matter", vol. 4, IFI/Plenum, New York, 1970.

[10] 同[9], vol. 1, 1970.

[11] 同[9], vol. 13, 1977.

[12] Haberecht, R. R., Kern, E. L. (eds), "Semiconductor Silicon", The Electroche Mical Society, Inc., New York, 1969.

[13] Trumbore, F. A., *Bell Syst. Tech. J.*, **39**, 205(1960).

[14] Nye, J. F., "Physical Properties of Crystals", Oxford University Press, Fairlawn, New Jersey, 1960.

[15] Kasper, J. S., Richards, S. M., *Acta Cryst.*, **17**, 752(1964).

[16] K. 斯达尔、G. 谬斯卡著，石定河、王桂群译，《红外技术》，华中工学院出版社，武汉，1982年。

[17] Spitzer, W., Fan, H. Y., *Phys. Rev.*, **108**(2), (1957).

[18] Philips, H. R., Taft, E. A., *Phys. Rev.*, **120**, 37(1960); Salzberg, C. D., Villa, J. J., *J. Opt. Soc. Am.*, **47**, 244 (1957).

[19] Ponkove, J. I., "Optical Processes in Semiconductors", Dover Publications Inc., New York, 1975; Moss, T. S., "Optical Properties of Semiconductors", Academic Press Inc., New York, 1959.

[20] Bullis, W. M., *Solid State Elect.*, **9**, 143(1966).

[21] Irvin, J. C., *Bell Syst. Tech. J.*, **41**, 387(1962).

[22] Morin, F. J., Malta, J. P., *Phys. Rev.*, **96**, 28(1954).

[23] "RTI Report", ASD-TDR-63-316, vol. 7, 1964.

[24] ASTM F723—82.

[25] Minomura, S., Drickamer, H. G., *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 451(1962).

[26] Sze, S. M., "Physics of Semicondutor Devices", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.

[27] Meese, J. M., *J. Appl. Phys.*, **51**(7), 3672(1980).

[28] Л. С. 斯米尔诺夫著，王正元、杜光庭译，《半导体的核反应方法掺杂》，科学出版社，北京，1986年.

[29] Herrman, H. A., Herzer, H., *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1568 (1975).

[30] Rochow, E. G., "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 1, Pergamon Press, New York, 1973.

[31] Auman, M. et al., *Phys. Rev.*, **C5**, 1(1972).

[32] Yaws, C. Y. et al., *Solid State Tech.*, **24**(1), 83(1981).

[33] Glazov, V. M. et al., "Liquid Semiconductors", Plenum Press, Inc., New York, 1969.

[34] Rea, S. N., "Monthly Tech. Prog. Report", 03—76—31 Texas Instru. Inc., 1976.

[35] Lampert, M. O. et al., *J. Appl. Phys.*, **52**, 4975(1981).

[36] Meller, J. W., "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", vol. 4, Longman, Green & Co., Inc., New York, 1957.

[37] Berezhnoi, A. S., "Silicon and Its Binary Systems", Consultants Bureau, New York, 1962.

[38] Ebsworth, E. V. A., "Volatile Silicon Compounds", Academic Press, Inc., New York, 1964.

[39] "Kirk-Othmer", 3rd ed., 1978.

[40] Fair, R. B., *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1360(1981).

[41] 同[40], Razouk, R. R. et al., **128**, 2214(1981).

[42] Cazcarra, V., *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **46**, 303((1979).

[43] Matluck, J. H., *Solid State Tech.*, **26**(11), 111(1983).

[44] Schwartz, B., Robbins, H., *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1903 (1976).

[45] Zwicker, W. K., Kurkz, S. K., *Semiconductor Silicon*, 315 (1973).

[46] White, J. G., Roth, W. C., *J. Appl. Phys.*, **30**, 946(1959).

[47] 同[46], Dash, W. C., **27**, 1193(1956).

[48] 同[46], Holmep, P. J., **20**, 1140(1956).

[49] Irving, B. A., *Brit. J. Appl. Phys.*, **12**, 92(1961).

[50] Sirtl, E. et. al., *Zeit-Metallk.*, **52**, 529(1961).

[51] Secco, F., Aragona, D, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 948(1972).

[52] 同[51], Wright, M., Jr., **124**, 757(1977).

[53] Seiter, H., *Semiconductor Silicon*, 187(1977).

[54] Schimmel, D. G., *J. Electrochem. Soc.*, **126**(3), 479(1979).

[55] Memming, R., Schwandt, G., *Surface Sci.*, **4**, 109(1966).

[56] Ponash, S. J., *Solid State Tech.*, **28**(1), 150(1985).

[57] 同[56], Mucha, J. A., **28**(3), 123(1985).

[58] 同[56], Sawin, H. H., **28**(5), 211(1985).

[59] 余思明著，《半导体硅材料学》，中南工业大学出版社，长沙，1992年。

[60] McCoomick, J. R., "Polycrystalline Silicon—1986 • Semiconductor Silicon", 1986.

[61] Spenke, E., *Siemes Review*, XLVⅢ, (1981).

[62] 潘裕祥、张椿，《多晶硅还原工艺技术展望 • 半导体硅文集》，第3集，1985年。

[63] Breneman, W. C., Farrier, E. C., Morihara, H., "Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference", p. 339, 1978.
[64] "Carbide Gets Silane License", *Electronic News*, (May 11), (1981).
[65] "Metals-Free Grade Polysilicon", Advanced Silicon Materials Inc., 1991.
[66] Iya, S. K., Flagella, R. N., Dipoolo, F. S., *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1531～1535(1982).
[67] "AMC Report", June, 1992.
[68] 清华大学半导体材料教研组，《半导体材料硅》，科学出版社，北京，1962年。
[69] *Werk+Wirken*, (2), 3(1991).
[70] "Semicon. West 92'", June, 1992.
[71] 電子材料，(10)，107(1980).
[72] *Z. Phys. Chemie*, **92**, 219(1977).
[73] US 3060123(1952).
[74] Fritzsche, H., *Solar Energy Mater.*, **3**, 447(1980).
[75] 同[74], Paul, W., Anderson, D. A., **5**, 229(1981).
[76] Scott, B. A., in "Semiconductors and Semimetals", vol. 21. p. 123, 1984.
[77] Gianinoni, I., Musai, M., *J. Non-Cryst. Solids*, 77 & 78, 743 (1985).
[78] Matsuda, A., Hata, M., in Tanaka, K. (ed.), "Glow-Discharge Hydrogenated Amorphous Silicon", p. 9, KTK Scientific Publishers, Tokyo, 1989.
[79] "Wacker Product Description · Monocrystalline Silicon", 1991.
[80] GB 12963—91.
[81] Ammon, W. V., Herzer, H., *Nuclear Instrument and Method in Physics Research*, **226**, 94(1984).
[82] "SEMI International Standards", vol. 3, 1990.
[83] GB 12962—91.
[84] GB 12964—91, 12965—91.
[85] GB 1550—79, 1551—79, 1553—79, 1558—79, 4059—83, 4060—83, 4061—83, 12963—91.
[86] GB 1550—79～1558—79, 4057—83, 4058—83, 6615—86～6624—86, 11073—89.
[87] "SEMI International Standards", vol. 6, 1990.
[88] 當原太郎，工業レアメタル，(101)，34(1990).
[89] 冶金工业部钢铁研究总院，《合金钢手册》，上册，中国工业出版社，北京，1984年。
[90] YB 455—77, 719—70.
[91] 日本高纯度硅问题研究会的调查报告，1985.
[92] Teal, G. K., *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **23**, 621(1976).
[93] Pfann, W. G., "Zone Melting", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958.
[94] レアメタルニエイス，(1565)，1 (1990)；(1621)，5 (1991).
[95] Bullis, W. M., "Electronic Materials Conference", San Francisco, 1991.
[96] 工業レアメタル，(98)，26(1989).
[97] 金属時評，(1387)，2(1989)；(1388)，3(1989).
[98] レアメタルニエイス，(1566)，1(1990).
[99] 中国有色金属总公司半导体材料科技协作组，《1987～1990中国硅材料工业基本情况调查报告》，1992年。
[100] 防火检查手册编辑委员会，《化学危险物品手册》，上海科学技术出版社，上海，1983年。
[101] GBJ 3—73.
[102] Sax, N. I., "Dangerous Properties of Industrial Materials", Van Nostand Reinhold Co., 1975.
[103] GBJ 4—73.

基本参考文献

1. Lide, D. R. (ed.), "Handbook of Chemistry and Physics", 71th ed., CRC Press Inc., Boston, 1990.
2. Moss, T. S. (ed.), "Handbook on Semiconductors", vol. 2 & 3, North-Holland Publishing Company, Amsterdam · New York · Oxford, 1980.
3. Neuberger, M., "Handbook of Electronic Materials", vol. 5, 1971.
4. Parker, S. P. (ed.), "McGraw-Hill Encyclopedia of Chemisty", McGraw-Hill Inc., New York, 1983.
5. Nye, J. F., "Physical Properties of Crystals", Oxford University Press, New Jersey, 1960.
6. Moss, T. S., "Optical Properties of Semiconductors", Academic Press Inc., New York, 1959.
7. Sze, S. M., "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.
8. Glazov, V. M. et al., "Liquid Semiconductors", Plenum Press Inc., New York, 1969.
9. Pfann, W. G., "Zone Melting", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958.
10. 余思明著，《半导体硅材料学》，中南工业大学出版社，长沙，1992年。
11. Sax, N. I., "Dangerous Properties of Industrial Materials", van Nostrand Reinhold Co., 1975.

guihuahewu　1.　wuji guihuahewu

硅化合物　1. 无机硅化合物　Silicon Compounds　1. Inorganic

高瑞栋　上海无机化工研究所

1. **氧化物**…… 345
2. **硅酸盐**…… 345
2.1. 概述…… 345
2.2. 性质…… 346
2.2.1. 可溶性硅酸盐的结构…… 346
2.2.2. 一般特性…… 348
2.2.3. 溶解…… 349
2.2.4. 硅酸盐在溶液中的聚合作用…… 349
2.2.5. 化学活性…… 350
2.3. 生产方法…… 350
2.3.1. 可溶性硅酸钠、硅酸钾的一般生产方法…… 350
2.3.2. 硅酸钾钠…… 352
2.3.3. 偏硅酸钠…… 353
2.4. 产品规格及分析方法…… 354
2.4.1. 产品规格…… 354
2.4.2. 分析方法…… 354
2.5. 包装、贮存与运输…… 355
2.6. 经济状况…… 355
2.6.1. 产量…… 355
2.6.2. 消费…… 355
2.7. 安全、卫生及环境保护…… 356
2.8. 用途…… 356
2.8.1. 在去污方面的应用…… 356
2.8.2. 在水处理方面的应用…… 356
2.8.3. 在矿石精选方面的应用…… 356
2.8.4. 在粘接方面的应用…… 356
2.8.5. 在抗絮凝和泥浆稀释方面的应用…… 357
2.8.6. 在提高石油回收方面的应用…… 357
2.8.7. 其它应用…… 357
2.9. 其它硅酸盐…… 357
2.9.1. 硅酸锂…… 357
2.9.2. 硅酸季铵…… 358
2.9.3. 沉淀二氧化硅、硅溶胶、硅胶和气凝胶…… 358
2.9.4. 合成无机不溶性硅酸盐…… 359
3. **其它无机硅化合物**…… 359
3.1. 碳化硅…… 359
3.2. 氮化硅…… 359
参考文献…… 359
基本参考文献…… 361

无机硅化合物种类繁多，主要有氧化物、硅酸盐、碳化物和氮化物等数类。

1. 氧化物[1]

氧化物主要有一氧化硅和二氧化硅两类。

一氧化硅，SiO，白色立方晶体，熔点>1702℃，密度2.13g/cm³。一氧化硅不太稳定，在空气中会氧化成二氧化硅。一氧化硅可由二氧化硅在高温下与单质硅作用后急冷制得。固态一氧化硅可用作绝缘材料。

二氧化硅，SiO_2，分子量44.085。二氧化硅是制造水玻璃、耐火材料、玻璃、陶瓷、水泥等建筑材料的重要原料，还可用来生产单晶硅、硅铁、有机硅聚合物等（见二氧化硅）。

2. 硅酸盐

2.1. 概　述[2~9]

硅酸盐系由多种多样的硅酸根离子与各种金属离子结合而成的一大类含氧酸盐。

硅酸盐有天然的和合成的两大类。

自然界中存在的各种天然硅酸盐矿物约占地壳重量95%。常见的天然硅酸盐有：

(1) 长石类

斜长石 钙长石 $CaAl_2Si_2O_8$
斜长石 钠长石 $NaAlSi_3O_8$
钾钠长石 钾长石 $KAlSi_3O_8$
钡钾长石 钡长石 $BaAl_2Si_2O_8$

(2) 粘土类

高岭石 $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4 \cdot nH_2O$

蒙脱石 $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$

(3) 云母类 有水白云母、水云母、绢云母、钠水云母等，通式为 $K(Na)Al_2(Si_3O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$(见云母)。

(4) 石英类 有 α 和 β 石英，α 和 β 磷石英，α 和 β 白硅石、蛋白石等。

(5) 镁硅酸盐类

滑石 $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ (见滑石)

蛇纹石-石棉 $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

镁橄榄石 $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$

石棉 $Mg_6SiO_4(OH)_6 \cdot H_2O$ (见石棉)

透闪石 $CaMg_3Si_4O_{12} \cdot nH_2O$

(6) 高铝硅酸盐矿物有红柱石、蓝晶石等。

(7) 天然沸石有方沸石 $NaAlSi_2O_8 \cdot H_2O$ 等 (见分子筛)。

天然硅酸盐化学性质稳定，熔点较高，除碱金属硅酸盐外，均难溶于水。以上述各种硅酸盐为原料的制品有水玻璃、玻璃 (见玻璃)、陶瓷 (见陶瓷)、水泥 (见水泥)、砖瓦和某些合成分子筛 (见分子筛)。

工业合成无机可溶性硅酸盐是一种含有不同比例的碱金属和二氧化硅组成的体系，一般均含有结合水。

可溶性硅酸盐能够按化学计量或不按化学计量 (不固定的) 非常广泛的组成范围内生产[9]。其规格、性能以其中 SiO_2 和碱金属氧化物的摩尔比 (通常简称“模数 m”) 来加以区分。硅酸钠是可溶性硅酸盐中用途最广、产量最大的产品。硅酸钾限于特殊用途，故产量较小。市场上常将硅酸钠溶液称之为“泡化碱”或“水玻璃”。$m<3$ 的俗称为“碱性水玻璃”；$m>3$ 的称为“中性水玻璃”。硅酸钠及其衍生物用途之广几乎遍及所有工业。从轻工业、重工业直至航天工业都有它们的应用实例。

硅酸钠在世界各国均有生产。80年代初，世界年产量已近 5000kt[3]。1988年，美国、西欧、日本等国硅酸钠的生产能力均已超过 1000kt (以 100%固体计)[4]。

中国合成无机可溶性硅酸盐工业自1949年后也有了很大发展。其特点是厂点多，全国不包括乡镇企业有180多个生产单位；分布面广，几乎遍及全国；规模小。在这些工厂中，绝大多数采用干法生产；湿法生产的全国只有十多家，年产量约 100kt(液体)。目前，硅酸钠主要用于粘合剂、制皂及洗涤剂工业方面约占总产量的一半以上[5]。

1818年德国 Johann Nepomuk von Fuchs 教授首先开发硅酸钠工业，并提出该物质的应用范围[6,7]。美国的可溶性硅酸盐工业是在1854年开始建立的。当时是在平炉中熔融碳酸钠和石英砂形成玻璃体而后冷却、粉碎、溶解成液体后，供制皂工业作廉价的填充剂。在欧洲由于碳酸钠价格远比硫酸钠贵。因此，Bucher 于1857年用硫酸钠、碳和石英砂反应生产硅酸钠。中国于19世纪30年代先后在上海、天津创建了以碳酸钠和石英砂为原料的干法生产硅酸钠工厂[8]。1973年在上海建立湿法生产液体硅酸钠厂。在 Chester，L·的研究基础上，Baker 开发成功结晶体偏硅酸钠产品[6]。1989年美国偏硅酸钠年产量已达 90kt[4]。在中国，偏硅酸钠产品还属于发展中的产品。80年代初，在上海开发成功九水偏硅酸钠，供生产浓缩洗衣粉用。

2.2. 性 质

2.2.1. 可溶性硅酸盐的结构[9~19]

1970年以来，特别是应用了 ^{29}Si 傅里叶变换核磁共振法，在认识硅酸盐玻璃体和液体的结构方面有了很大进展。对于了解该物质的物理、化学性质以及应用方面有极重要的意义。

2.2.1.1. 玻璃体硅酸盐的结构[9~17] 合成硅酸盐是由硅酸盐基本结构单元 SiO_4^{4-} 的低聚体所组成。这些正硅酸单体是具有规则的四面体结构。其硅原子的配位数为4。四个氧离子中的四对电子填充到硅 (Si^{4+}) 离子上，中心的硅原子为中心，而每一个氧原子呈现单位负电荷，成四面体状处于中心硅原子的四周，如图 1a 所示。四面体的连接方式决定硅氧骨干的结构型式。如图 1b，c

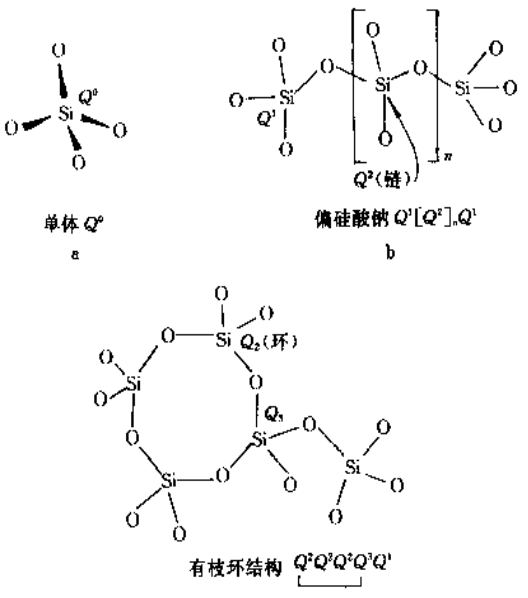


图 1 硅酸盐 Q^n 结构示例图

表 1　五种硅酸盐结构

硅酸盐类型	单元结构	名　称	CAS登记号	分 子 式	Q^n 结 构
离散、非环状					
原硅酸盐	SiO_4^{4-}	锆石	[14940-68-2]	$ZrSiO_4$	Q^0
焦硅酸盐	$Si_2O_7^{6-}$	钪钇石	[17442-06-7]	$Sc_2Si_2O_7$	Q^1Q^1
离散、环状					
环四聚物	$Si_3O_9^{6-}$	蓝锥矿	[15491-35-7]	$BaTiSi_3O_9$	$(Q^2)_3$
环六聚物	$Si_6O_{18}^{12-}$	绿柱石	[1302-52-9]	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$	$(Q^2)_6$
无限链					
辉石	$(SiO_3^{2-})_n$	透辉石	[14483-19-3]	$CaMg(SiO_3)_2$	$(Q^2)_n$
闪石	$(Si_4O_{11}^{6-})_n$	透闪石	[14567-73-8]	$Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$	$(Q^3Q^2)_n$
层硅酸盐	$(SiO_5^{2-})_n$	滑石	[14807-96-6]	$Mg_3[(OH)_2Si_4O_{10}]$	$(Q^3)_n$
架硅酸盐	$(SiO_2)_n$	硅石、石英	[7631-86-9]		$(Q^4)_n$

所示。有五种硅酸盐结构型式列于表 1 中。表中 Q^n 表示一个四面体与其它多面体共有的顶角。在形成的可溶性硅酸钠玻璃体中，Na^+和 O^{2-}进入到石英网络中并将桥氧 Si—O—Si 键断裂而形成 Si—O^-非桥氧的晶格点。Na^+离子被认为非均匀地排列在无秩序网状系统的空隙中，因而产生了富 SiO_2 聚合物区和其它一些富阳离子区域。这些玻璃体的物理、化学性质对于玻璃体的模数，离子大小，或阳离子的配位数是非常敏感的。不同模数熔融玻璃体的可能结构的详细论述可参阅文献 [10，15～17]。

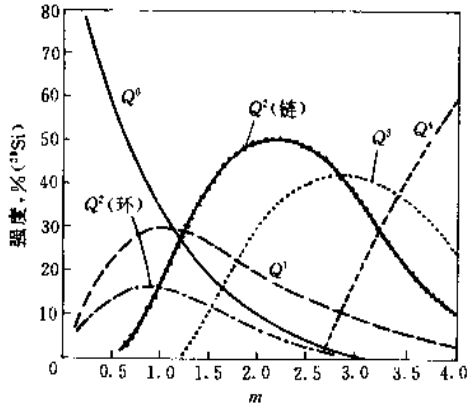


图 2　可溶性硅酸盐溶液中硅石中心的分布（^{29}Si 傅里叶变换核磁共振谱）图

2.2.1.2.　硅酸盐溶液[10,18～20]　碱金属硅酸盐玻璃体中的 SiO_2 呈四面体，其硅原子的配位数为 4。当将玻璃体溶解于水后，溶液中可能含有数量不同的简单硅酸根离子、聚合硅酸根离子和二氧化硅胶束。硅酸根离子或胶束的类型、分布及大小，取决于硅酸盐的类型、模数和浓度。结晶可溶性硅酸盐（模数为 1）或含碱比例更高（模数小于 1）的硅酸盐溶液中，主要含有简单硅酸根离子。模数较高的硅酸盐溶液中含有简单硅酸根离子和多聚硅酸根离子，并且模数越高，含多聚硅酸根离子也越多[18]。如图 2[3] 所示，用^{29}Si 傅里叶变换核磁共振法测定给出硅酸盐溶液中各种硅石中心的分布。简单硅酸根离子 Q^0 的含量随溶液模数的降低而增加。

碱金属硅酸盐溶液的粘度随模数、浓度的增大而升高，随温度的上升而降低。如图 3 所示。粘度升高的原因不是硅酸根离子的聚合或凝聚，而仅是它们分子间的紧密靠近，分子间的相对流动摩擦加大所致。粘度不是硅酸盐粘接性的主要因素。硅酸盐溶液成胶时，粘度升高，但没有粘性。

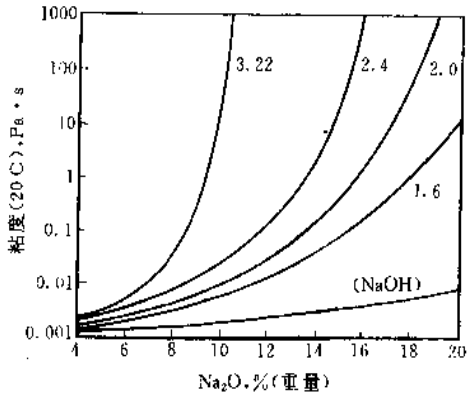


图 3　不同模数硅酸钠溶液含固量与粘度的关系图

2.2.1.3.　结晶硅酸盐的结构　结晶可溶性硅酸盐最普遍的是以 $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ 为代表的偏硅酸钠系列。无水偏硅酸钠 Na_2SiO_3 含 SiO_2 链，而水合物（$Na_2H_2SiO_4 \cdot xH_2O$ 式中 $x=n-1$）含有硅酸盐单体。

在五水偏硅酸钠 [10213-79-3]、六水偏硅酸钠 [35064-64-3]、八水偏硅酸钠 [27121-04-6] 和九水偏硅酸钠系列中出现的结构变化主要是水合钠离子的次序和配位所引起的。可是，在 $Si(OH)_2O_2^{2-}$ 基团中，对称性和原子间的差异可以看到某些不同，在这系列结晶中只有无水和五水偏硅酸钠具有工业价值。

另外，除上述的偏硅酸盐外，还有以下五种已知的矿物结构：硅钠石 $Na_2Si_2O_5$ [56941-93-6]；麦羟硅钠石 $Na_2Si_{14}O_{29}$ [12285-88-0]；水羟硅钠石 $Na_2Si_{22}O_{45}\cdot 10H_2O$ [12285-95-9]；马水硅钠石 $Na_2Si_4O_9\cdot 5H_2O$ [27788-50-7] 和水硅钠石 $Na_2HSi_2O_5\cdot 3H_2O$ [38785-33-0]。这些硅酸盐呈层状结构并显示出一定程度的内部结晶反应活性。

2.2.2. 一般特性[6~8,18~19]

可溶性硅酸盐与各种用途有关的一般特性是：溶液的 pH 值、硅酸盐的失水速率及干膜的强度。硅酸盐溶液的 pH 值是组分和浓度的函数。由于硅酸盐溶液是强碱弱酸盐溶液，故呈碱性。通常它们的碱性比氢氧化钠低。偏硅酸钠的碱性比碳酸钠还高；模数大于 1 的硅酸钠的 pH 值低于碳酸钠，但比各种磷酸钠还高一些。水玻璃在完全被中和前一直可维持较高的 pH 值。它的缓冲作用比磷酸盐高约两倍。pH 值对硅酸盐溶液的稳定性影响很大，在 pH 值为 7.5 左右时，水玻璃有一凝胶时间极小值；pH 值在 1.8 时有一介稳的极大值；而 pH 值高于 10.6 后，体系是无限稳定的。在 $m=2\sim4$ 之间，硅酸钠溶液的模数 m 和溶液最高 pH 值之间约呈一线性关系。

$$pH=13.4-0.69m$$

这关系式可用于估计较纯和浓的硅酸钠溶液的模数。工业用典型的硅酸钠和硅酸钾的物理化学性质见表 2。

二氧化硅溶液及其薄膜的失水速率，模数高的失水较快，如果薄膜或溶液是在某一定温度和湿度下干燥，条件的改变会促使进一步的干燥或再水合。一般的干燥是不能获得不溶性硅酸盐薄膜。由较高模数或以含重金属离子硅酸盐制取的水合玻璃体薄膜，可以降低再水合的速度。干薄膜的特性取决于玻璃体的模数。高模数的通常产生较脆的薄膜，但耐高温。对于相同模数的水玻璃来说，其耐热性 Li>K>Na。水合硅酸盐薄膜突然受热时会膨胀起泡形成一比原始体积大 30～100 倍的固体物质。这是作为阻燃涂料希望具备的性能。

表 2 工业用典型硅酸钠和硅酸钾物理化学性质[9]

工业硅酸盐	重量比① $SiO_2:M_2O$	模数① $SiO_2:M_2O$	M_2O① % (重量)	SiO_2 % (重量)	H_2O % (重量)	软化点 ℃	流动点 ℃	密度(20℃) g/cm³ (波美 Bé)	粘度 (20℃) Pa·s	pH	折射率 n_D② α	β	γ	
无水玻璃体														
硅酸钠	3.22	3.33	23.5	75.7		655	840							1.4952
	2.00	2.06	33.0	66.0		590	760							1.5056
硅酸钾	2.50	3.92	28.3	70.7		700	905							
水合无定型粉末														
硅酸钠	3.22	3.33	19.2	61.8	18.5									
	2.00	2.06	27.0	64.0	18.5									
溶液														
硅酸钠	1.60	1.65	19.7	31.5				1.68 (58.5)	7.0	12.8				
	2.00	2.06	18.0	36.0				1.69 (59.3)		12.2				
	2.50	2.58	10.6	26.5				1.41 (42.0)	0.06	11.7				
	2.88	2.97	11.0	31.7				1.49 (47.0)	0.96	11.5				
	3.22	3.32	8.9	28.7				1.39 (41.0)	0.18	11.3				
	3.75	3.86	6.8	25.3				1.32 (35.0)	0.22	10.8				
硅酸钾	2.50	3.93	8.3	20.8				1.259(29.8)	0.04	11.30				
	2.20	3.45	9.05	19.9				1.261(30.0)	0.01	11.55				
	2.10	3.30	12.5	26.3				1.381(40.0)	1.05	11.70				
	1.80	2.83	16.4	29.5				1.490(47.7)	1.30	12.15				
结晶固体														
原硅酸钠		0.50	60.8	28.8	9.5						1.524		1.537	
无水偏硅酸钠		1.00	51.0	47.1	2.0						1.490	1.500	1.510	
五水偏硅酸钠		1.00	29.3	26.4	42.0						1.447	1.454	1.467	
倍半硅酸钠		1.67	36.7	24.1	38.1						1.524		1.529	

① M 代表钠或钾。

② 可溶性硅酸钠溶液的折射率随 Na_2O/SiO_2 比值的增加而升高，随水分含量的增加而降低，见参考文献 [6]。

2.2.3. 溶　解[7,8,18,21]

溶解是可溶性硅酸盐最重要的性能之一。碱金属玻璃体的溶解过程可分为以下两个步骤。第一步骤是离子交换过程。

$$\equiv SiONa + H_2O \rightleftharpoons \equiv SiOH + Na^+ + OH^-$$

同时使溶液变成碱性，并在玻璃体表面上形成一层硅醇烷基表面层。

第二步骤是断裂网状结构：

$$\equiv SiOSi\equiv + OH^- \rightleftharpoons \equiv SiO^- + HOSi\equiv$$

溶解速度取决于三个因素：①离子交换过程的难易。②硅烷醇基表面层的强度。③碱金属离子透过表面层的扩散速度。

离子交换的活化能随玻璃体中 Na_2O 的增加（即模数降低）而降低。见图4。活化能降低，离子交换易于进行，玻璃体的溶解也更容易。如图5所示。

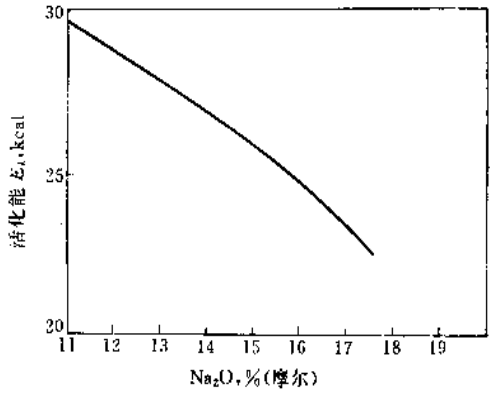


图4　Na_2O 含量与活化能之间的关系图
（1kcal＝4184J）

此外，溶解速度还受温度（压力）、浓度和颗粒大小的影响[9,18]。见表3。

模数小于2的玻璃体无论在热水或冷水中溶解都非常快，而模数高于2的玻璃体即使在沸水中溶解也很慢，常常是碱先被浸出。故高模数硅酸盐必须用蒸汽加压溶解。如果使高模数硅酸盐预先水合，则溶解速度可大大加快。此外，具有高密度电荷的较小阳离子产生的可溶性硅酸盐少。因此溶解的趋势是 $K^+ > Na^+ > Li^+$。硅酸盐中存有多价金属离子杂质：如 Al^{3+}、Ca^{2+} 或 Fe^{3+} 离子会降低玻璃体的溶解性。参考文献［21］介绍了在常压下用塔式溶解器连续溶解3.2模数的硅酸钠的操作数据。玻璃体的溶解速度与溶液浓度和循环速率无关。

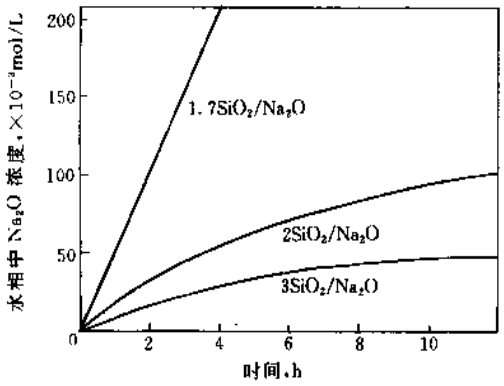


图5　溶解速度与硅酸盐模数的关系图

2.2.4. 硅酸盐在溶液中的聚合作用[19,20,22,23]

络合硅醇的凝聚过程能用以下经验式表示：

$$\equiv SiOH + \equiv SiO^- \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} \equiv SiOSi\equiv + OH^-$$

当pH值和参与的硅醇基团的 pK_a 值相等时，凝聚作用发生得非常快。该经验式在pH值约大于10和pH值非常低时，其准确性就较小。单硅酸的 pK_a 值是9.91±0.04，而对于高聚物则 pK_a 值降低到6.5与硅胶表面的硅醇基团的 pK_a 值6.8±0.2接近。因此，硅醇基团的酸度是随阴离子聚合度的增加而增加。

硅酸阴离子的聚合是一特殊的聚合过程。详见参考文献［19］$m \leqslant 2$ 的水玻璃不管贮放多久，都不会有硅酸胶粒生成，因为多聚硅酸含量低，粘接强度弱。$m > 2$ 的水玻璃除了刚配制属于真溶液外，在贮放过程中，聚合作用会向二端歧化，最终变成正硅酸与硅酸胶粒的混合分散体系，这种现象称作“老化”。水玻璃向“老化”过渡，就会影响它的特殊用途。

表3　无定型粉状硅酸钠和硅酸钾溶解速度[8]（3份水＋1份硅酸盐）

硅酸盐重量比 %	粒　径		25℃时溶解时间			50℃时溶解时间		
	μm	泰勒（筛目）	50%	75%	100%	50%	75%	100%
m＝3.22 无水硅酸钠玻璃体	230	(65)	60h			30min (15%)		
m＝3.22 水合硅酸钠［18.5%（重量）水］	149	(100)	19min	45min		54s	76s	100s
m＝2.00 无水硅酸钠玻璃体	230	(65)	10h	70h		17min	1h	
m＝2.00 水合硅酸钠［18.5%（重量）水］	149	(100)	27s	54s		15s	22s	29s
m＝2.50 无水硅酸钾玻璃体	230	(65)	60min	7.5h	48h	12min	45min	

2.2.5. 化学活性[23~26]

2.2.5.1. 可溶性硅酸盐聚合物与金属离子在溶液中的相互作用[24,25] 在溶液中，金属离子与硅酸盐聚合物质的反应，可以认为是一离子交换过程。作为配位体的硅酸盐物质，在溶液中对阳离子呈现出一系列的反应性。硅胶表面与多价金属离子形成络合物，在一定程度上说明在硅胶 OH 基团表面的配位体性质和金属离子水解作用之间的关系[25]。对 Cu^{2+}、Fe^{2+}、Cd^{2+} 和 Pb^{2+}

$$pK_1^s = 0.09 + 0.62p \cdot K_1$$

式中 K_1^s——络合物表面稳定常数；

K_1——金属-离子水解常数。

在一定的 pH 值下，当有 SiO_2 存在时，Ca^{2+}、Mg^{2+}和 Cu^{2+}的溶解度在较大范围内下降。下降程度与 SiO_2 的制取原料有关。硅酸盐物质与阳离子的相互作用，随硅酸盐阴离子聚合度的降低而降低。金属离子在溶液中的活性还与阴离子的结构及 pH 值等因素有关。在大多数多价金属盐溶液中悬浮的二氧化硅，当此溶液的 pH 值增加不超过 1~2 个 pH 单位时，开始吸附金属，而低于原 pH 值时则产生多价金属氢氧化物的沉淀。金属离子与硅酸盐阴离子的相互作用过程，导致 pH 值的减小，通常产生较大的阴离子，而这些阴离子接着又增加了相互作用。由于聚合物-硅酸盐晶格点表面存在 OH^- 离子和相似的氢氧化物，故在环境温度下，可溶性硅酸盐与金属盐类的反应物通常为复杂的金属-氢氧化物和硅胶的混合物。相互作用可以影响颗粒的分散性、表面活性剂的有效性、白土的润湿性和金属的抗腐蚀作用。在这些过程中硅酸盐的有效性随其模量改变而改变。

2.2.5.2. 可溶性硅酸盐在氧化物-水界面上的影响 在白土、矿石和岩石表面的离子吸附作用是自然界和许多工业过程中一个很重要因素。在氧化物上被吸附的硅酸盐远多于按它的浓度预计的程度。在一定的 pH 值下，这最大的吸附量对离子强度是不敏感的，最大吸附量的 pH 值发生在正硅酸盐物质的 pK_a 值附近。同样也可观察到二氧化硅水溶液吸附到 γ-Al_2O_3 表面上形成无定型的铝硅酸盐。加入 2 价金属离子有降低硅酸盐吸附的趋向。将聚合硅酸盐阴离子加到氧化矿物的悬浮液中，通常会增加悬浮液中颗粒表面的负电荷。当用硅酸盐溶液来替代 NaOH，调节石英粉悬浮在 0.1$PbCl_2$ 溶液中的 pH 时，最高正电荷的 pH 值转变成较低的 pH 值，正电荷的 pH 值范围变窄了。对聚合度高的硅酸盐，这些作用就更显著。

在一定的 pH 值和 SiO_2 浓度下，可溶性二氧化硅的效应在溶胶表面的放电和充电中，随原始硅酸钠模数的增加而增加。因此，这表明了可溶性硅酸盐不仅只是吸附在氧化物表面上，而且也能在阳离子存在下逆转表面电荷来维持氧化物表面上的负电荷。

2.3. 生产方法[26~52]

2.3.1. 可溶性硅酸钠、硅酸钾的一般生产方法

各种形态的可溶性硅酸钠：玻璃体、结晶和溶液的工艺流程如图 6 所示。

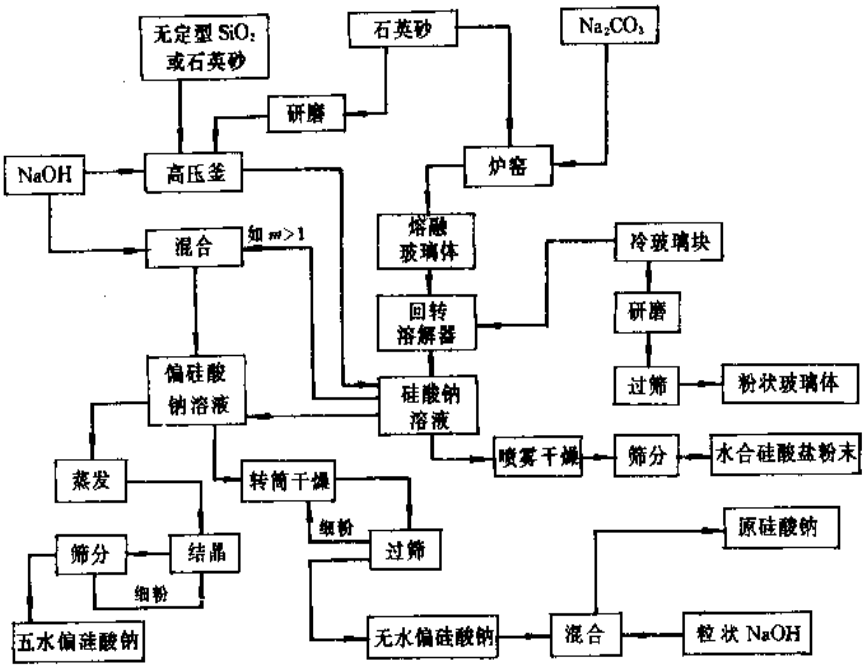


图 6 各种硅酸钠产品的工艺流程图

硅酸钾也可以用同样方法生产，但其所用的生产原料不同和生产的是无结晶产品。硅酸钠除了粉状和块状玻璃体产品外，其它品种均以硅酸钠溶液为母体，而硅酸钠溶液本身即是可溶性硅酸钠中最大的产品。

硅酸钠溶液通常有两种生产方法：干法和湿法

(1) 干法[26~32,47]　干法又称固相法，二步法。干法由于与石英砂反应所用的原料钠盐不同，又可分为碳酸钠和硫酸钠两种主要方法。

① 碳酸钠法[26~28,32]　生产流程如图7所示。

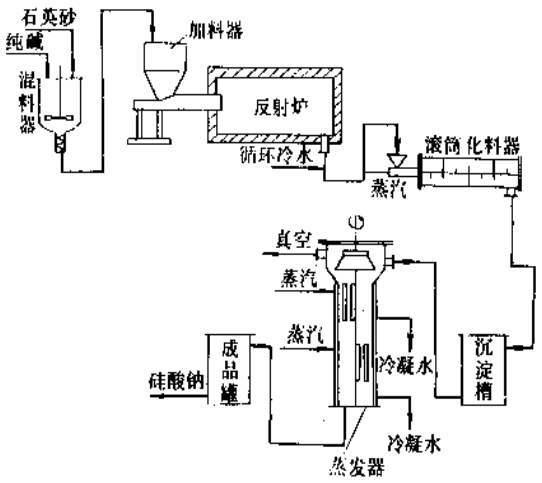


图7　碳酸钠法生产硅酸钠流程图

该法可以分为以下四个生产工序：配料、煅烧（熔融）、浸溶和浓缩。

把纯碱和石英砂（40~60目）按照一定的配比混合均匀。纯碱和石英砂的配比依成品的模数而定，由于纯碱易被烟道气带走，所以纯碱应酌情过量。配料比见表4。

原料混合均匀后用加料器徐徐加入反射炉。逐渐升高温度，使纯碱和石英砂发生一系列反应。

表4　各种规格、浓度硅酸钠的配料比[27]

配料用原料	规格				
	33.5~36.5°Bé	39~41°Bé	45~48°Bé	50~52°Bé	固体
纯　碱，kg	80	80	80	80	80
石英砂，kg	160~170	142~156	119~133	101~115	133~142

反应式如下：

$$Na_2CO_3+mSiO_2 \longrightarrow Na_2O \cdot mSiO_2+CO_2\uparrow$$

炉温越高，反应越快，也越完全，炉温过低，熔料中会夹带未溶解石英砂粒而影响质量和单耗。因此炉温应保持在1400~1500℃左右。熔料从炉子出料口不断地流出，经过水淬槽在循环冷水的作用下碎裂成1~5mm大小的颗粒。水淬后的固体进入滚筒化料器，在0.05~0.8MPa的蒸汽压力下逐步溶解。

从滚筒化料器出来的水玻璃稀溶液经过沉淀或过滤之后，进入蒸发器，在26kPa真空度和0.35MPa的加热蒸汽下浓缩到使用方便，符合规格的浓度。

图8表示对3.22重量比硅酸钠溶液的碱-相对密度-粘度（AGV）的控制曲线。在深色线内的区域表示典型产品的性能。利用图8可以在生产过程中控制溶液的浓度和模数。并能从图中曲线，根据Na_2O的重量百分比及密度的分析，确定出溶液的模数和含固体量。

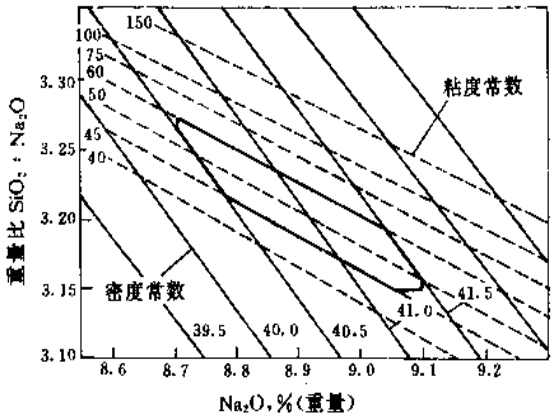


图8　硅酸钠溶液的碱-相对密度-粘度（AGV）控制曲线图

此法生产历史悠久。技术成熟，产品品种及规格多，质量稳定，无废气污染，但能耗高，劳动条件差，生产场地大。为降低能耗，现一般单位均在反射炉排烟道内安装余热锅炉，回收烟道余热，规模大的则采用马蹄焰池炉。

以碳酸钾与石英砂为原料，用同样生产工艺路线可制得硅酸钾产品，碳酸钾与石英砂的反应式如下：

$$K_2CO_3+mSiO_2 \longrightarrow K_2O \cdot mSiO_2+CO_2\uparrow$$

碳酸钠法的消耗定额见表5。

表5　碳酸钠法的消耗定额[27]　　t/t

项　目	40°Bé	50°Bé	56°Bé	固　体
纯　碱（98%）	0.155	0.25	0.3	0.4
石英砂（99%）	0.29	0.337	0.36	0.77

② 硫酸钠法[26,28~30]　硫酸钠法的生产工艺流程和碳酸钠法一样，见图6。根据成品的不同规格，按比例把芒硝和碳粉先混合均匀，再加入石英砂混合，在炉中高

温下发生如下反应：

$$Na_2SO_4+C \longrightarrow Na_2SO_3+CO\uparrow$$
$$2Na_2SO_4+C \longrightarrow 2Na_2SO_3+CO_2\uparrow$$
$$Na_2SO_4+2C \longrightarrow Na_2S+2CO_2\uparrow$$
$$4Na_2SO_3 \longrightarrow 2Na_2SO_4+2Na_2S+2O_2\uparrow$$
$$Na_2SO_3+mSiO_2 \longrightarrow Na_2O\cdot mSiO_2+SO_2\uparrow$$
$$Na_2SO_4+Na_2S+2mSiO_2 \longrightarrow 2Na_2O\cdot mSiO_2+SO_2\uparrow+S$$

在反应过程中，碳粉所起的还原作用是非常重要的。碳的加入量按照理论量过量6%左右为宜。太多会使熔料夹带碳粒，影响质量。太少还原不完全，会产生遇水爆炸的“硝水”，此外炉温必须达到1400℃以上反应才能较快完成。这是消除产生“硝水”的两项重要操作措施。

此法可不用纯碱，原料成本低，工艺可行。但与碳酸钠法比需要较高的炉温，对炉窑的腐蚀性强，并且有SO_2气体排出。如操作不当易产生“硝水”，产品质量也不如碳酸法容易控制。

除了碳酸钠法和硫酸钠法外，中国天然碱资源丰富的地区如内蒙古就以此为原料，工业规模生产中性水玻璃。生产工艺流程与上述方法同。天然碱的组成为[31]：

总碱度（以Na_2CO_3计）	≥20%	以湿基分析
硫酸钠（以Na_2SO_4计）	≤60%	
氯化钠（以NaCl计）	≤20%	
水分	≤25%	
泥沙	≤5%	

此法对石英砂原料要求SiO_2为98%；粒度40～60目。

干法所制得的高模数硅酸钠溶液能以加入液碱的所谓“混合法”来制取低模数产品。该法适应性强，并有较好的经济效益。

典型的粉状水合硅酸钠是将2～3.22模数的液体硅酸钠溶液用喷雾干燥器干燥，进口温度260℃，出口温度控制在90℃，产品为粉末状硅酸钠，过筛后即为成品。其含水量约18.5%。该产品在水中极易溶解，使用方便，宜作耐火喷补料及洗涤剂等[47]。

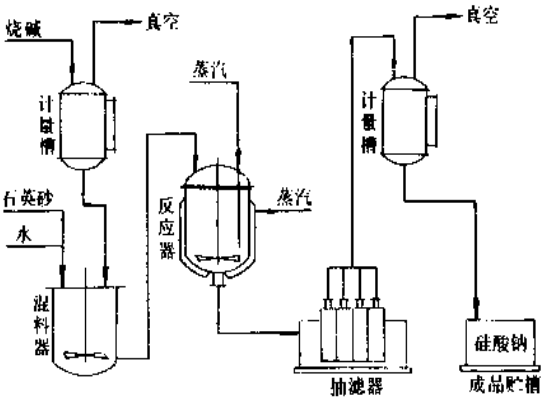


图9 湿法生产硅酸钠流程图

(2) 湿法[27,33～46] 湿法又称液相法、一步法。工艺流程如图9所示。

该法可分为如下三个生产工序：配料、反应和过滤。湿法生产的原料是烧碱（或氢氧化钾）和石英砂。石英砂越细越好。也可用生产过磷酸钙尾气中捕集下来的和生产硫酸铝下脚料中的二氧化硅作为原料。

把液碱打入混料器，加适量的补充水，配成一定浓度的稀碱液。如生产低模数的水玻璃则不加水而加固碱。再加进石英砂，一般过量10%左右，搅拌均匀后，用泵打进反应器，用蒸汽直接加热、搅拌，待反应器压力升至0.7～0.8MPa以后，停止通汽，用夹套蒸汽保温，数小时后反应即完成。反应式如下：

$$2NaOH+mSiO_2 \xrightarrow{160℃} Na_2O\cdot mSiO_2+H_2O$$
$$2KOH+mSiO_2 \longrightarrow K_2O\cdot mSiO_2+H_2O$$

反应后的物料经真空抽滤，除去未反应的石英砂后，送至成品贮槽。如需要浓度较高的商品，可增加蒸发工序。湿法生产硅酸钠（或硅酸钾），产品质量稳定易控制，设备维修和操作方便、能耗低、劳动条件好、无三废污染、厂房占地小。但该法只能生产高至2.65模数的水玻璃。如需要生产高模数硅酸钠则需用无定型二氧化硅作原料。

以39～41°Bé为例的湿法生产硅酸钠溶液的消耗定额如下：

消耗定额	t/t
烧碱（NaOH30%）	0.38
石英砂（含水15%）	0.4

2.3.2. 硅酸钾钠[27,45,48]

分子式为$(K_2O\cdot Na_2O)\cdot mSiO_2$。硅酸钾钠属多硅酸盐类，具有良好的可塑性，吸湿性低。也有干法和湿法两种生产方法。

(1) 干法 生产工艺流程如图10所示。

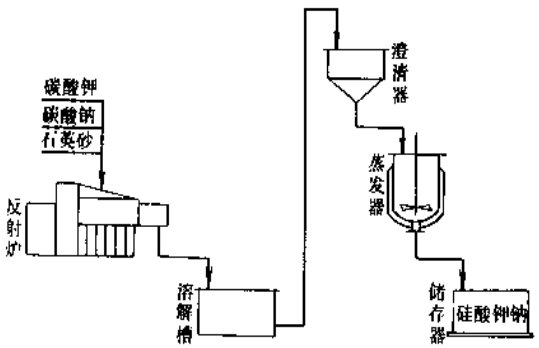


图10 干法生产硅酸钾钠流程图

先将碳酸钠、碳酸钾和石英砂按一定比例混合后加入炉内，控制温度在1400～1550℃其熔融反应为：

$$nK_2CO_3+mSiO_2 \longrightarrow nK_2O\cdot mSiO_2+nCO_2\uparrow$$
$$n'Na_2CO_3+m'SiO_2 \longrightarrow n'Na_2O\cdot m'SiO_2+n'CO_2\uparrow$$

熔料自出料口流出用冷水淬成碎块后投入溶解槽，用蒸汽加热使之溶解成 25°Bé 左右的溶液。在澄清槽静置 24 小时，清液经蒸发，浓缩至合格成品。此法工艺成熟，设备简单，原料来源广，是主要的生产方法。

(2) 湿法　系用氢氧化钾，氢氧化钠，石英砂混合在高温高压下反应制得。此法生产工艺简单，但反应不完全。残渣多，成本也高，故此法不常用。

硅酸钾钠溶液除了上述干法和湿法外，有用离子交换法生产工艺取得试验成功的报道。见参考文献 [45, 46]。

2.3.3. 偏硅酸钠[48~52]

结晶偏硅酸钠是模数等于 1 的硅酸钠。工业上有价值的为五水和无水两种。尤以五水偏硅酸钠产量最大。其生产原料均为硅酸钠溶液和烧碱见图 6。从成型方法看，可分为造粒法，结晶粉碎法和水溶液结晶法。

(1) 造粒法流程如图 11 所示。

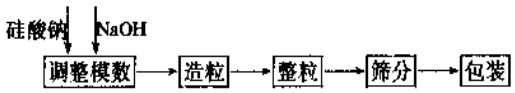


图 11　造粒法流程图

先进的造粒法（瑞典 EKA 公司）是结晶和造粒在同一设备内进行，造粒后不需另外整粒。

(2) 结晶粉碎法流程如图 12 所示。

(3) 水溶液结晶法原则流程如图 13 所示。

造粒法与水溶液结晶法不同点是在配料浓度上。造粒法配料浓度高，只需蒸去少量水分即可达到偏硅酸钠熔融态，直接去造粒或结晶，但该法对原料要求高。水溶液结晶法，配料浓度低，须经过蒸发浓缩，离心分离，湿物料再经干燥后成为产品，母料又返回配料。生产过程有大量母液循环，并且由于浓度低，需蒸发水分大，致使产品能耗大大超过造粒法和结晶粉碎法。

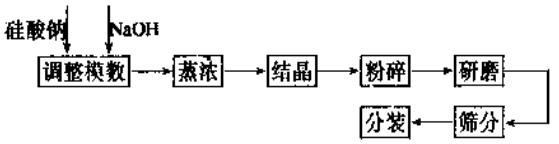


图 12　结晶粉碎法流程图

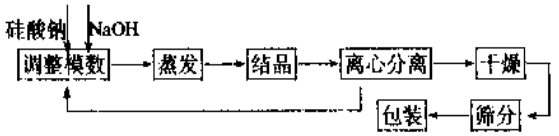


图 13　水溶液结晶法流程图

原硅酸钠 ($2Na_2O\cdot SiO_2$)。可由无水偏硅酸钠和颗粒固碱混合而成。见图6所示。也有用石英砂与碱熔融直接制取该产品的方法。因后者对耐火材料腐蚀和反应不易完全，影响产品质量故较少采用。参考文献 [51, 52] 介绍八水原硅酸钠 ($2Na_2O\cdot SiO_2\cdot 8H_2O$) 的生产方法。该法是将 1～4 模数的硅酸钠加 NaOH 调节 SiO_2/Na_2O 比至 0.5，而后加热蒸发至135℃，相对密度 1.719，冷却至 77～82℃，结晶，粉碎得 8 水原硅酸钠产品。其 SiO_2/Na_2O 比为 0.5，熔点为 69℃，在 20℃时相对密度为 1.84，溶解度为 288g/L。在提高石油回收的碱性注水法中，原硅酸钠优于氢氧化钠[82]，一般可比 NaOH 提高油回收率 20～50%。1928 年前在美国原硅酸钠并无市场，而后据 1930～1980 年的统计，美国原硅酸钠年产量均在 25～38kt 之间[6]。在偏硅酸盐系列产品产量中占有相当比重。

表 6　工业硅酸钠溶液质量指标 (GB 4209—84)

类　别	一		二		三		四		五	
级别 / 项目	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
相对密度 (°Bé, 20℃)	1.32～1.34 (35.0～37.0)		1.37～1.39 (39.0～41.0)		1.44～1.46 (44.0～46.0)		1.37～1.42 (39.0～43.0)		1.53～1.56 (50.0～52.0)	
氧化钠 (Na_2O), %≥	7.0		8.2		10.2		9.5		12.8	
二氧化硅 (SiO_2), %≥	24.6		26.0		25.7		22.1		29.2	
模　数	3.5～3.7		3.1～3.4		2.6～2.9		2.2～2.5		2.2～2.5	
铁 (Fe), %≤	0.02	0.05	0.02	0.05	0.02	0.05	0.02	0.05	0.02	0.05
水不溶物, %≤	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2	0.6	0.2	0.4	0.2	0.8

注：1. 一、二、四类产品主要用于包装材料的胶粘剂、清洗剂的填充料和化工原料等。三类产品主要用于建材业等，五类产品主要用于铸造业等。

2. 用户如要求特殊规格时，可由供需双方另订协议。

2.4. 产品规格及分析方法

2.4.1. 产品规格[53]

可溶性硅酸盐溶液可按 SiO_2 和 Na_2O（K_2O）不同重量比例（从 1.58～3.85）和不同固体物含量（从 30～50%）的范围内生产。因此，产品级别极多。中国工业硅酸钠溶液的质量指标（GB 4209- 84）列于表 6。

日本硅酸钠的质量规格［JISK1408—1966（85）］列于表 7[53]。

硅酸钾、硅酸钾钠、粉状硅酸钠等，质量规格标准可参阅文献［55］。

2.4.2. 分析方法[53,54]

按 GB 4209—84 标准，对工业硅酸钠溶液中的氧化钠、水不溶物，铁含量等六项技术指标（见产品规格）已制定出相应的标准分析测试方法。表 8 列出国际标准 ISO、英国标准 BS、法国标准 NF、日本标准 JIS 和 GB 的分析测试方法比较[53]。

表 7 日本硅酸钠的质量规格［JISK1408—1966(85)］

种类 / 项目	液态硅酸钠			偏硅酸钠	
	一级	二级	三级	品种 1	品种 2
外观	无色或略带颜色的粘稠状液体			白色粉末或结晶	白色结晶
相对密度（15°Bé）		1.59 以上(54)以上	1.38 以上(40)以上		
二氧化硅（SiO_2），%	35～38	34～36	28～30	27.5～29	19～22
氧化钠（Na_2O），%	17～19	14～15	9～10	28.5～30	20～22
铁（Fe），%	0.03	0.03	0.02		
水不溶物，%≤	0.2	0.2	0.2		

注：偏硅酸钠品种 1 为 $5H_2O$ 盐，品种 2 为 $9H_2O$ 盐。

表 8 ISO、BS、NF、JIS 与 GB 硅酸钠标准试验方法对照表

试验方法 / 标准（标准号） / 项目	ISO	BS	NF	JIS	GB	备注
样品和试验方法通则	(1686)	(6092：pt. 0)	(T20-518)			NF 等效 ISO
液体产品在 20℃时密度的测定	液体比重计法和比重瓶法 (1687)	液体比重计法和比重瓶法 (6092：pt. 1)	液体比重计法和比重瓶法 (T20-520)	液体比重计法 (K1408)	液体比重计法 (4209)	BS 等同 ISO NF 等效 ISO GB 为 20℃时的波美度 JIS 为 15℃时的波美度
总碱量（Na_2O）的测定	滴定法 (1692)	滴定法 (6092：pt. 5)	滴定法 (T20-522)	滴定法 (K1408)	滴定法 (4209)	BS 等同 ISO NF 等效 ISO
二氧化硅含量的测定	重量法 (1690) 滴定法 (2124)	重量法 (6092：pt. 3) 滴定法 (6090：pt. 7)	重量法 (T20-523) 滴定法 (T20-523)	重量法 (K1408)	滴定法 (4209)	BS 等同 ISO NF 等效 ISO BS 等同 ISO
SiO_2/Na_2O 比值的计算	(1689)		(T20-526)		(4209)	NF 等效 ISO
干燥物质（总固体含量）的测定	重量法 (1688)	重量法 (6092：pt. 2)	重量法 (T20-521)			BS 等同 ISO NF 等效 ISO
水不溶物的测定	重量法 (2122)	重量法 (6092：pt. 10)	重量法 (T20-519)	重量法 (K1408)	重量法 (4209)	BS 等同 ISO NF 等效 ISO
铁含量的测定	光度法 (3201)	光度法 (6092：pt. 9)	光度法 (T20-528)	光度法 (K1408)	光度法 (4209)	BS 等同 ISO NF 等同 ISO
硫酸盐含量的测定	重量法 (3200)	重量法 (6092：pt. 8) 比浊法 (6092：pt. 12)	重量法 (T20-527)			BS 等同 ISO NF 等同 ISO
碳酸盐含量的测定	气体体积法 (1691)	气体体积法 (6092：pt. 4)	气体体积法 (T20-524)			BS 等同 ISO NF 等效 ISO
氯化物含量的测定		滴定法 (6092：pt. 11)				
粘度的测定	(2123)	(188)	(T20-525)			NF 等效 ISO

可溶性硅酸盐中微量杂质的含量用原子吸收和等离子发射光谱测定。

二氧化硅含量的测定在表8标准试验方法中有重量法和滴定法两种。滴定法适用于工业快速分析，方法简便但准确性不如重量法。GB 4209—84标准中采用滴定法的原理是基于过量的氟化钠在中性溶液中与硅酸反应，生成氟硅酸钠和等当量的氢氧化钠，然后用2*N*HCl进行酸碱滴定。反应式如下：

$$SiO_2 + 6F^- + 4H^+ \rightleftharpoons SiF_6^{2-} + 2H_2O$$

密度和粘度的测定在工业上更实用的是用波美度和斯托默粘度计。

硅酸盐的结晶性可用X射线衍射进行定性、定量测定。

2.5. 包装、贮存与运输

硅酸盐溶液可用木桶，玻璃瓶或铁桶（但不能用镀锌铁皮制）贮存及运输。散装槽罐可适用于汽车、火车运输。装运大容量硅酸盐溶液时，可以借用重力或者用泵装卸。硅酸盐溶液可贮存于钢制的或混凝土制的大贮槽内。粉状及结晶硅酸盐宜用袋装或桶装。散装固体料时最好采用压差散装装卸料系统。贮槽贮存时应具有防潮措施，虽然产品的包装材料在设计时考虑到在一定时间内的防潮能力，但是如果贮存在湿度相当高或希望长时间的存放则还需另加其它的防湿措施。

在美国模数小于1.6的硅酸钠溶液和模数小于1的强碱性可溶性硅酸钠固体产品属危险品。按危险品运输条例处理[61]。

2.6. 经济状况[2~4,56,57]

2.6.1. 产　量

1988年世界几个主要国家（地区）生产硅酸钠的生产能力和消费量（近似的）见表9[4]。

表9　硅酸钠生产能力和消费量，kt/a　100%固体

项　目	美　国	加拿大	西　欧	日　本	中　国
生产能力	1224	130	1080	1300	1200
表面消费量	829	55~60	865	802	

美国可溶性硅酸钠产量以1980年为基准，1985年下降了约14%；1989年比1980年增长了8.6%；估计1988~1993年美国的可溶性硅酸钠年平均递增速度为1.4~2.4%。

日本硅酸钠以1979年的产量为最高达860kt，1983年下降至670kt，为1979年的67%，1984年后稍有回升，至1988年才达到800kt[4]。

硅酸钠溶液的价格近年来由于能源、石英砂、碳酸钠等价格一般比可溶性硅酸盐产品价格上涨得快，因此对生产单位无疑是一很大压力。但是这也促进了生产单位以深入开展节约能源，降低单耗，提高产品质量，降低劳动强度等技术革新来增加经济效益。参考文献[56~59]对中国硅酸盐工业的发展作了详细的探讨。

2.6.2. 消　费[4,57]

可溶性硅酸钠问世以来，最早主要用于制肥皂中的廉价填充剂。随着工业的发展和其用途的不断扩大，硅酸钠的消费结构也在不断发生变化。1988年，美国硅酸钠的消费量为829kt（100%固体计下同），按最终用途分类的硅酸钠消费情况见表10。

表10　美国全部硅酸钠和硅酸钾消费情况，kt/a　100%固体

消费领域	1988年	1993年	1988~1993年平均递增速度
生产衍生化学品消耗	361.0	397.3~423.6	1.9~3.2
硅酸盐量			
二氧化硅类	193.2	213.2~220.4	1.5~2.5
硅铝酸盐	159.6	175.2~194.0	1.0~4.2
其它硅酸盐	8.2	9.0	1.9~5.0
直接使用	423.5	441.7~459.8	0.8~1.7
洗涤剂、肥皂和清洗剂	255.8	259.4~273.9	0.3~0.4
造纸和纸浆	58.9	68.9~71.6	3.2~4
其它直接使用	108.8	113.4~114.3	0.8~1.0
总的消费量	784.5	748.3~883.4	1.4~2.4
其它	44.4		
表面消费量	829.0		

近三十年来，日本硅酸钠消费结构也发生了很大变化，1955年前日本硅酸钠主要用于肥皂粘结剂，1970年市场消费转向以精密铸造和洗涤剂为主，1980年又转向以土建工程为主，目前正向生产沉淀二氧化硅市场转化。从上述消费结构的转化，可看出日本硅酸盐工业正向精细化工发展。1980年与1988年日本硅酸钠消费结构见表11[4]。

中国硅酸钠主要消费在五个方面：①胶粘剂：用于瓦楞纸、铝箔纸、硅酸盐制品和各种木板等的粘合。②填充剂：用于肥皂、洗衣粉的原料。③化工原料：用于制造硅胶、白炭黑、硅溶胶、分子筛、无机涂料等。④防腐蚀材料：制造硅酸盐调合物、防止无机、有机酸腐蚀。⑤其它方面：铸造、耐火材料、织物上浆、浮选剂等。消费构成为：轻工业占66%，其中纸箱、纸板粘合剂占42%；肥皂、洗涤剂占24%；冶金、机械占17%，主要用于铸造、耐火材料；化工原料占10%；纺织占2%；其它占5%。

表 11 日本硅酸钠消费情况[4]，kt/a 100%固体

消费部门	1980年		1988年	
	数量	%	数量	%
沉淀二氧化硅①	127.9	15.1	220	27.85
土建工程	318	37.6	220	27.85
洗涤剂	96	11.3	105	13.3
造纸和纸浆	80.5	9.5	80	10.12
耐火材料	85.2	10.1	35	4.43
原硅酸钠和偏硅酸钠	24.3	2.9	35	4.43
陶瓷	16.7	2.0	20	2.53
纺织纤维	13.6	1.6	8	1.01
焊条	11.8	1.4	6	0.76
粘结剂②	9.2	1.1	6	0.76
肥皂	4.8	0.6	1	0.13
其它③	57.9	6.8	54	6.83
总计	845.9	100.0	790	100.0

① 包括沉淀二氧化硅、硅胶和非洗涤用沸石。

② 包括纸粘合剂和建材粘合剂。

③ 包括污水净化和浮选用。

从美、日两国硅酸钠消费结构看，硅酸盐用作粘结剂，在总产量中所占比重都不大，而中国有40%的产量用于粘结剂，并且应用面还不广。因此发展品种，开发应用是硅酸盐工业发展的重要前提。

2.7. 安全、卫生及环境保护[60,61]

工业可溶性硅酸盐的危险性与它们的碱性强弱有关。碱性中等以上($m<1.8$)的硅酸盐应视为有危险的。接触皮肤的危害程度可以从轻微刺激至严重腐蚀。这同接触的可溶性硅酸盐的浓度、模数、暴露组织敏感性以及接触时间长短有关。根据美国政府危险品条例(FHSA)草案测定 $SiO_2:Na_2O<1.8$ 浓度的工业硅酸盐溶液和 $SiO_2:Na_2O<2.4$ 的粉状硅酸钠对皮肤都有腐蚀性。因此当皮肤上沾到上述浓度的硅酸钠时，应立即用水冲洗掉。如碱性粒子溅入眼睛应至少用水冲洗15分钟。如果可溶性硅酸盐粉尘吸入人体会很快被吸收并从尿中排出[60]。微量的硅对人体营养是必不可少的，但如果大大超过正常的摄取量，则会造成含硅性尿结石的后果。

对处理强碱性硅酸盐废弃物，在美国资源保护及回收（RCRA）条例中，建议用6M HCl或等当量浓度的酸中和。中和后的固体产物硅凝胶填充掩埋，中性液体可排入下水道系统。

2.8. 用 途[62~89]

2.8.1. 在去污方面的应用[9,62~66]

在肥皂和洗涤剂中，可溶性硅酸盐是属功能性添加剂，它具有如下九个方面的作用。

(1) 碱性和缓冲作用。

(2) 乳化作用。

(3) 中和或皂化作用。

(4) 抗絮凝作用。

(5) 污物悬浮作用。

(6) 抑制金属腐蚀作用。

(7) 硬水控制剂。

(8) 表面活性剂。

(9) 操作助剂。

近年来，国外有些国家对洗涤剂中磷酸盐含量已作了限制。硅酸盐或分子筛已成为取代磷酸盐的无机填充剂。

据 Campbell 的研究指出[66]：NaA 分子筛与硅酸钠结合在一起使用，其洗涤效果比它们单独使用要好得多。在降低洗涤水中的镁离子浓度方面，使用硅酸钠的效果甚至比 NaX 或 NaY 分子筛还好。

用于去污方面的硅酸钠溶液通常采用模数为 2.0～3.2。

2.8.2. 在水处理方面的应用[9]

硅酸盐用于水处理方面有四个主要领域：

(1) 生成一种稳定的酸性聚合硅酸盐溶液的活性硅溶胶。这种溶胶是作为明矾在处理生水或废水中絮凝悬浮体的助凝剂。

(2) 用于与水接触的金属（如 Al、Cu、Sn 等）表面的防腐蚀剂。

(3) 用于供水中稳定被还原的铁和锰。

(4) 用于锅炉水的处理。

上述的这些应用是基于硅酸盐的碱性，以及聚合硅酸盐阴离子同金属离子在溶液中形成螯合物并吸附在带电荷界面上的能力。硅酸盐在含 Mg^{2+}、Ca^{2+} 离子及其它离子的高硬度水系统中特别有效。

2.8.3. 在矿石精选方面的应用[67]

硅酸钠主要用于矿石精选的泡沫浮选法中。在该方法中，硅酸钠作为强的和有选择性的抑浮剂，对特定的颗粒增加其亲水性。低浓度的硅酸钠能活化浮选某些钙矿石。它以相对低的浓度有选择性地吸附在矿石表面，以改进不同颗粒，改变其沉降速度以达到分离。但是，过量的硅酸盐反会使所有的矿物无选择地沉降。可溶性硅酸盐也能使某些矿物表面在浮选时阻止捕收剂如油酸的吸附。较高模数的硅酸盐一般更活泼。此外硅酸钠也是一优良分散剂，用于分散研磨的细矿矿泥。硅酸盐作为一廉价的矿石湿法研磨的添加剂，它能减少钢的磨损[67]。

2.8.4. 在粘接方面的应用[9,18,68~80]

可溶性硅酸盐在粘接方面的应用，已有悠久的历史，

并且应用面极广。纤维板、瓦楞纸板，胶合板和层压金属箔片等是可溶性硅酸盐在粘结方面的典型应用。

硅酸盐胶粘剂具有粘接层坚硬、耐热、耐温、耐酸、不受虫害等优点。由于这些特点，可溶性硅酸盐在铸造业、陶瓷业、耐火材料业以及防腐蚀耐酸水泥中常作为重要的粘接剂。在处理地下建筑工程，改善土壤性质方面也得到应用开发[71~79]。硅酸盐溶液与合适的胶凝剂和水混合后，泵入地下成胶后使土壤变硬。油田中用类似的方法控制或变换水流方向，或者直接注入混凝土管件中以堵住缺陷[68]。

在喷枪施工的场合[80]，用可溶性硅酸钠较好，这是由于它的高粘性。用硅酸钾粘合磷至黑白电视机屏幕上，是可溶性硅酸盐作为粘合剂或涂层的最好例子。可溶性硅酸盐可用于细粒子的造粒，成球或压块中以及作为水基涂层的载色体。如果在上述应用中不要求耐水，耐潮湿，一般用空气或加热干燥即可。而如果需要提高抗水性能和耐酸性则需要添加固化剂，如活性颜料或重金属盐类，而后用酸洗，或用乙二醛固化[8]。抗水性程度与使用的固化剂、固化温度和方法有关。对抗水性要求高的应用有焊条涂层、屋面防水颗粒及用于钢铁的富锌耐腐涂料。硅酸钾常用于耐酸和有特殊要求的胶泥中，因为它不会起白霜，并且比硅酸钠能耐更高的温度。

2.8.5. 在抗絮凝和泥浆稀释方面的应用[9,81]

可溶性硅酸盐具有将凝聚成团的细小颗粒分散，而后又能使之互相排斥之性能。这一特性，即在泥浆中增加含固量而仍能保持粘度不变，因而，在一些生产过程中得到应用。这些应用是基于硅酸盐能在各种泥浆中抑制流动阻力的增加。但是由于泥浆系统的复杂性并不是任何一种抗絮凝剂都能适用。对每种泥浆在使用抗絮凝剂时必须经过实验室试验。硅酸盐已成功地应用于湿法生产水泥过程中的石灰石或泥浆的稀释、砖块生产、白土精制以及石油钻井泥浆中[81]。作为抗絮凝剂使用的硅酸钠要求有多聚硅酸离子，$m=3.3\sim4.0$ 硅酸钠溶液，可以得到最大的分散效果。

2.8.6. 在提高石油回收方面的应用[82]

提高石油回收是可溶性硅酸盐不断增长的新用途。在称为碱性注水的提高油回收（EOR）化学注水法中，两种碱性化学品中原硅酸钠优于NaOH。虽然两者均能就地与油中的有机酸反应，促进生成表面活性剂并沉淀出硬性离子。但原硅酸钠系统的界面性质受硬性离子的影响较少，因而能降低油水界面的张力。降低界面张力有助于乳化作用和改善多孔地层中油的流动性。硅酸盐的存在似乎能增加表面活性剂的效能，特别在高硬度盐水储层中。在高渗透的区域中硅酸盐能减少渗透度以提高注水驱出率。在用白土的吸附过程中起消耗剂作用。硅酸盐还能螯合多价金属阳离子和保持水湿润度。这些性质与硅酸盐的分子大小，电荷和碱性有关。

2.8.7. 其它应用[9,83~89]

在纺织工业中大量应用可溶性硅酸盐作为漂白剂，双氧水溶液的稳定剂，也可能作为过氧化物的活化剂[83]。在造纸工业中加入硅酸盐的纸浆能改进纸张的可印性，提高得率。可溶性硅酸盐也可在纸张漂白操作中作为稳定剂。稳定剂的作用是基于硅酸盐能抑制重金属的不良影响。在感光材料中，有用硅酸钾代替硅酸钠作溶剂可提高感光材料质量的报道[89]。硅酸钠也可用作固化放射性废物。

2.9. 其它硅酸盐

2.9.1. 硅酸锂[9,90~94]

硅酸锂溶液为无色透明液体，无臭、无毒、不燃，呈碱性，遇酸易发生胶凝，受热析出沉淀，如不过热不脱水，冷却后仍能溶解。由于锂离子的半径很小，对应的电荷密度高，使有很大的水合离子层、可以抑制二氧化硅微粒靠近和胶凝。所以二氧化硅含量达到20%的硅酸锂溶液，仍能保持稳定和低的粘度，有极好的渗透性，与水能以任何比例混合。它的另一重要特性是在室温下能自干，即在水分蒸发后能形成一种难溶于水的干膜。硅酸锂的这些特点是生产特殊耐高温、耐潮湿无机涂料的优良基料。也是优良的粘合剂和表面处理剂。虽然硅酸锂溶液价格较贵，由于其优异的性能和广泛的用途，70年代起已有迅速发展。美、日两国已有商品供应，其规格、性能指标如表12。

表12　美国、日本硅酸锂溶液的性能指标[94]

项　目	美国杜邦公司		日本日产化学公司			
摩尔比 SiO_2/LiO_2	4.5	8.5	3.5	4.5	7.5	4
SiO_2，%	20	20	20	20	20	20
LiO_2，%	2.1	1.2	2.9	2.2	1.3	
粘度，Pa·s	0.012	0.008	0.025	0.015	0.006	
相对密度	1.17	1.17	1.21	1.19	1.17	
贮存稳定性（25℃，月）	12	12	可长期贮存	可长期贮存	可长期贮存	可长期贮存
pH	11	11				
外观	无色透明水溶液		无色透明水溶液	无色透明水溶液	微乳白色透明水溶液	无色透明水溶液

硅酸锂的制造方法很多，目前国外主要有以下四种工艺路线：

(1)氢氧化锂与硅酸反应制成。其工艺路线如图14。

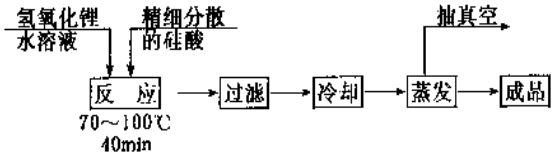


图14 硅酸制硅酸锂工艺流程图

该法生产简单,但制备硅酸周期长,有三废排放且硅酸钠需提纯,否则影响质量。

(2)氢氧化锂与硅胶反应制成。其基本工艺路线如图15。

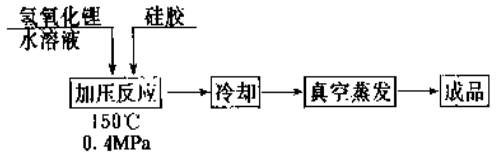


图15 硅胶制硅酸锂工艺流程图

该法需高温、高压设备、冷却工艺要求严格,生产周期长,国外也较少采用。

(3)氢氧化锂与硅溶胶法。其基本工艺路线如图16。

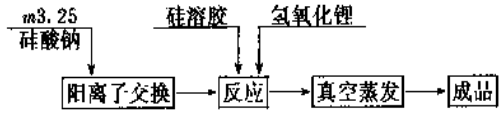


图16 硅溶胶制硅酸锂工艺流程图

该法的反应只能在稀溶液中进行,对溶胶的SiO_2粒径也有严格要求,需要大量能源,交换树脂价格昂贵,并有二废排放。

(4)氢氧化锂与硅粉法。其基本工艺路线如图17。

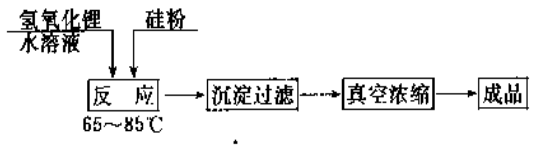


图17 硅粉制硅酸锂工艺流程图

该法工艺简单,原料硅粉可以从市场上购得,无三废排放,生产周期较短,反应得率高,成品质量好。

为改善硅酸锂水溶液在光洁表面形成的干膜不连续,附着力差,起皮,掉粉等现象,硅酸锂常与硅酸钾或硅酸钠混合使用。这不仅可改善硅酸锂的成膜性能,而且还能降低成本。

2.9.2. 硅酸季铵[9,95]

硅酸季铵是可溶性硅酸盐系列商品中最新的产品。硅酸季铵能够是水溶液的,也可以是易溶于水的粉末。其组成与性质见表13。

表13 典型的商品硅酸季铵组成与性质[8]

水溶液							
模数 SiO_2/N^+R_4	模数 $SiO_2/(N^+R_4)_2O$	重量比 $SiO_2/(N^+R_4)_2O$	NR_4 %	SiO_2 %	相对密度 d_{20}^{20}	粘度 Pa·s	pH
0.5	1.2	0.37	54.5	10.0	1.24	1.07	>13
4.5	10.8	2.8	21.5	30.0	1.23	0.02	11.5
7.5	18.0	5.5	11.0	30.0	1.26	0.02	11.2
9.5	22.4	7.0	12.9	45.0	1.41	0.06	11.1
12.5	30.0	9.0	10.0	45.0	1.40	0.06	11.0

水合无定型粉末						
模数 SiO_2/N^+R_4	模数 $SiO_2/(N^+R_4)_2O$	重量比 $SiO_2/(N^+R_4)_2O$	NR_4 %	SiO_2 %	H_2O %	溶解时间,min (50g样在50g水中,25℃)
7.5	15.6	4.3	28.4	66.5	5.0	≤2
9.5	19.7	5.9	24.0	71.0	5.0	≤2

硅酸季铵能完全脱水变成易溶于水的无水产品。低于$2.5SiO_2/N^+R_4$模数的无水物是很粘稠的油状物;高于6.5模数的硅酸季铵是流动性粉末;介于其间的为柔软有粘性的固体。

硅酸季铵的最大特征是在SiO_2高达50%时,仍能保持低粘度。如SiO_2含量从28.7%增加到45%时,粘度分别为0.003和0.04Pa·s,而含SiO_2量28.7%和30.6%的$3.3SiO_2/Na_2O$的硅酸钠溶液粘度则分别为0.18Pa·s和100Pa·s

在硅酸季铵中的碱性组分可用通常加热方法分解和挥发掉。这也是该盐与碱金属硅酸盐的最大的根本区别。有机组分分解和挥发温度大部分在250～300℃之间。在此温度下88～100%可挥发掉。成膜中不含碱金属,因此,不会与酸性物质在高温时反应起助熔剂作用而削弱粘接强度。故它在耐火材料、铸模、玻璃纤维和其它矿物纤维,以及耐高温涂料中应用是极有前途的。

2.9.3. 沉淀二氧化硅、硅溶胶、硅胶和气凝胶

可溶性硅酸盐溶液经离子交换或与酸反应,生成的反应产物,经后处理可产生一系列二氧化硅产品。它们之间的主要区别在于SiO_2和H_2O的含量、孔容积和比表面积,颗粒大小和结构、以及残留含盐量(见二氧化硅)。

沉淀二氧化硅能用加入有机化合物或钠盐和无机酸来破坏硅酸盐在溶液中聚合硅酸盐阴离子粒子间的作用

力而制得。该法生产得到的二氧化硅能作为填充料，广泛应用于橡胶、涂料并能作为流量控制剂。

硅溶胶是用稀释的模数为3.3的硅酸钠溶液，经H^+/Na^+离子交换法，除去阴离子杂质后，再浓缩可制得分散性胶体状二氧化硅。这种硅溶胶可用于防滑剂，失蜡浇铸、粘接剂和半导体硅片的抛光剂。

硅胶是用3.3模数的硅酸钠与酸反应制得的。硅酸钠遇酸后很快合成硅溶胶。硅溶胶在酸性介质中极不稳定，立即凝成胶[97]。

气凝胶或干凝胶的基本制法是：胶凝、老化、洗涤和干燥四个生产步骤。硅胶可用作干燥剂，牙膏增稠剂和磨料、啤酒澄清剂，以及塑料膜和油漆的特殊填料。

2.9.4. 合成无机不溶性硅酸盐

元素周期表第二族以上(含第二族)的金属离子均能与可溶性硅酸盐反应生成不溶性硅酸盐沉淀。这些沉淀绝大部分是无定型的。其组成系根据所用的可溶性硅酸盐SiO_2与Na_2O的比例，反应物的浓度，溶液的pH值和反应温度的不同而不同。工业上比较重要的合成不溶性硅酸盐包括不同类型的水合硅酸钙、硅酸镁和硅酸铅等。

2.9.4.1. 铝硅酸盐和合成硅酸铝[6~13,96,97] 合成无机不溶性硅酸盐中占重要地位的是各种不同的结晶态铝硅酸盐，简称沸石（另见分子筛）。其分子式如下：

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]\cdot H_2O$$

式中M一般为碱或碱土金属离子。它们由含有适当改良剂的活性SiO_2和Al_2O_3混合形成水凝胶，经加热，干燥后一般组成（干基）为$Na_2OAl_2O_3\cdot 5SiO_2$。铝硅酸盐结晶具有基本结构SiO_4四面体网络，并有部分硅原子被铝原子所取代。硅与铝原子数之比称硅铝比。硅铝比可改变，其值越高，耐酸性和耐热性也越强。在天然和合成的铝硅酸盐晶体中具有许多均匀的孔道和内表面积很大的孔穴，因此作吸附剂时能根据分子大小进行选择地吸附。故有分子筛之称。它也常用为离子交换剂和催化剂等。

合成硅酸铝是由硫酸铝与可溶性硅酸盐反应制得。它广泛应用于造纸工业打浆机内进行的纸浆施胶和用于矿物油的脱色。它也是生产群青颜料的原料。粒径10.6nm，相对密度2.35和pH为8的硅酸铝用于橡胶作填料。

2.9.4.2. 硅酸镁[7,97,104] 硅酸镁是合成无机不溶性硅酸盐中较有价值的产品。其分子式一般为：$2MgO\cdot 3SiO_2\cdot 5H_2O$。

硅酸镁是一无嗅、无味的白色粉末，易受无机酸分解，微有吸湿性。它可由硅酸钠与硫酸镁或氢氧化镁反应制取[97]。

硅酸镁也可有不同的镁、硅比例和含水量。硅酸镁具有良好的悬浮性和增稠性能。这种无机增稠剂会产生不发粘，半透明的触变胶。它用于洗发剂、化妆品、涂料和家用清洁产品。在医药上可中和胃酸和保护溃疡面，还可作为脱色剂、脱臭剂；也可用于陶瓷或橡胶制造中。

2.9.4.3. 硅酸钙[7,97~103] 硅酸钙为白色无定型粉末，熔点1540℃，主要用于特殊肥皂、粘接剂、染料、橡胶填料、催化剂，以及纺织、造纸、涂料、印染、医药、炸药等，并大量用作肥料、建筑和保温材料。硅酸钙有干法和湿法两种生产方法，但最适宜大量生产的是水热合成法。该法是将硅酸原料和石灰磨碎混合后，经水热反应制成。该法生产的硅酸钙可大量用于建材和保温材料。参考文献[98]报道合成含水硅酸钙的方法。这种硅酸钙用于植物油和动物油的精制，其特点是颗粒大，含可溶出钙少。其制备是以$CaO:SiO_2$摩尔比在1:1.5~1:2.5范围内，通过水热反应而制得。该产品的优点是用于精制油过滤流量大，脱除游离脂肪酸能力强，溶出钙少。它可与硅藻土、硅酸镁配合使用，使之具有脱除脂肪酸和脱色的双重作用。水合硅酸钙也可作为吸附剂应用于糖水、饮料、医药等的脱色和精制。用于橡胶的典型填料其组成大致为：$CaO3.5SiO_2\cdot 18H_2O$粒度约30μm。为求得大的比表面积水合硅酸钙[98]介绍用非晶体二氧化硅细粒和氢氧化钙以0.4~1.6的CaO/SiO_2摩尔比充分混合后，以液固比1:5制成糊状，在常温或稍加热便能容易地制取合成硅酸钙水合物，其表面积>100m²/g，可广泛应用作成型助剂、增稠剂、催化剂载体、吸附剂以及填充材料等。

2.9.4.4. 硅酸铅[7,105] 无水硅酸铅一般由氧化铅与二氧化硅熔融制得。也能用硅胶、氧化铅和硝酸湿法反应制取[105]。其分子式一般为：$3PbO\cdot 2SiO_2$。硅酸铅为柠檬色玻璃状颗粒，主要用于电真空、光学、防辐射等含铅玻璃的原料、陶瓷以及其它工业。

3. 其它无机硅化合物

3.1. 碳化硅

见碳化物。

3.2. 氮化硅

见氮化物。

参考文献

[1] 龚毅生，《中国大百科全书·化学Ⅱ》，1107~1108页，中国大百科全书出版社，北京·上海，1989年。

[2] 索木洋 著，刘达汉、陈世兴合译，《硅酸盐手册》，301~317页，轻工业出版社，北京，1982年；硅酸盐辞典编委会编，《硅酸盐辞典》，312，417页，中国建筑工业出版社，北京，1990年。

[3] 张文富，无机盐工业，(5)，1 (1984)。

[4] 李崇树，无机硅化合物，(1)，1~32 (1991)。

[5] 陶连印，无机硅化合物，(2)，22～35 (1987)。
[6] Wills, J. H., "A Short History of the Manufacture of Soluble Silicates in the United States", in James S. Falcone, Jr., (eds), "Soluble Silicates", pp. 1～10. American Chemical Society, Washington, D. C., 1982.
[7] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 12. pp. 303～304, 1957.
[8] 张东南编著，《水玻璃的制造分析和应用》1～2页，中国科学图书仪器公司，上海，1955年。
[9] Weldes, H. H. et al., *Ind. Eng. Chem.*, 61, 29～38(1969).
[10] Harris, R. K., 同[6], pp. 79～93.
[11] F. 利德著，席耀忠译，《硅酸盐结构化学》，70～73页，中国建筑工业出版社，北京，1987年。
[12] R. M. 曼塞著，刘国民译，《硅酸盐浮选手册》，2～9页，中国建筑工业出版社，北京，1980年。
[13] 周公度，《无机化学丛书 11. 31 无机结构化学》，408～410页，427～428页，科学出版社，北京，1982年。
[14] Mosel, B. D. et al., *Phys. Chem. Glasses*, 15 (6), 154 (1974).
[15] Calhoun, H. P., Masson, C. R., et al, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 576(1980).
[16] Brawer, S. A., and White W. B., *J. Non Cryst. Solids*, **23**, 261(1977).
[17] Urnes, S. et al., *J. Non Cryst. Solids*, **29**, 1(1978).
[18] 巫英杰，曹伯兴，周家信，无机盐工业，(5)，5～6，(1984)。
[19] 朱纯熙，无机硅化合物，(3)，8～10(1990)。
[20] Iler, R. K., "Colloidal Components in Solution of Sodium Silicate", in"同[6]p. 95～96".
[21] Jorgensen, F. R., *J. Appl. Chem. Biotech.*, **27**, 303～308 (1977).
[22] Anderssin, K. R., Dent Glasser, L. S., et al., "Polymerization and Colloid Formation in Silicate Solutions", in"同[6]p, 115～131.".
[23] Falcone, Jr., J. S., "The Effect of Degree of Polymerization of Silicates on Their Interactions with Cations in Solution", in "同 [6] p. 133～136.".
[24] Maatman, R. W. et al., *J. Phys. Chem.* **68** (4), 757 (1964).
[25] Schindler, P. W. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 469 (1976).
[26] Kroger, C., *Glass Ind.*, **37** (3), 133 (1956).
[27] 天津化工研究院等编，《无机盐工业手册》，下册，180～194页，化学工业出版社，北京，1981年。
[28] Ginstling, A. M., and Brounsthein, B. I., *J. Appl. Chem. USSR***23**, 1327 (1950).
[29] 何良惠等，无机盐工业，(5)，18～19 (1987)。
[30] 郭肇阳，无机硅化合物，(3)，33 (1988)。
[31] 张晓明，无机硅化合物，(3)，47 (1988)。
[32] 公開特許公報 昭59-121116 (1984)，中尾末吉等 (德山曹達株式会社)。
[33] DE 2826432(1979), Volgnandt, Peter(Henkel KGaA).
[34] 公開特許公報 昭54-148198 (1979)，佐伯元久，上坂健一等 (日本重化学工業株式会社)。
[35] 公開特許公報 昭55-15925 (1980)，岩本十四三等 (德山曹達株式会社)。
[36] DE 3421158 (1985). Christophliemk, Peter, Novotny, Rudolf, Laufenberg, Jürgen, (Henkel KGaA).
[37] DE 3500649 (1986), Hussmann, Peter, (Mittex AG).
[38] DE 3423945 (1986), Jeromin, Lutz, u. a., (Henkel KGaA).
[39] DE 3902751 (1989), Novotny, Rudolf, u. a., (Henkel KGaA).
[40] DE 3902754 (1989), Novotny, Rudolf, u. a., (Henkel KGaA).
[41] EP 363197 (1990), Theunissen et al., (Unilever PLC; Unilever N. V.).
[42] 公開特許公報 昭57-111232 (1982)，石田友安等 (测海化学工業株式会社)。
[43] SU 1087464 (1984), Саямян, Э. А., и др., (Институт общей и неорганической химии Ан Армянской ССР).
[44] DE 3902753 (1989), Novotny, u. a. (Henkel KGaA).
[45] GB 2021543 (1979). Woode, Richard, Derek Anthony, (Imperial Chemical Industries).
[46] 戴志成，无机盐工业，(6)，1～3 (1984)。
[47] 肖长成，无机盐工业，(2)，32～35 (1988)。
[48] 李崇树，无机硅化合物，(2)，2～13 (1989)。
[49] SU 1096214 (1984), Галстян, В. Д., Оганесян, Э. Б., и. др. (Институт общей и неорганической химии Ан Арм ССР).
[50] SU 1479416 (1989), Гонашян, А. П., И Саямян, Э. А. (Институт общей неорганической химии Ан Арм ССР).
[51] FR 2086988 (1971), Georges Vrisakis (Institut National de la Propriété Industrielle).
[52] SU 880979 (1981), Сафарян, М. А, Геворкян, С. З., и др. (Институт общей и неорганической химии Ан Арм ССР).
[53] 阎永成，无机盐工业，(2)，34 (1989)。
[54] Brass, J. L., "Modern Instrumental Methods for Analysis of Soluble Silicates", in "同 [6] 17～30".
[55] 上海市化学工业管理局，化工原料企业标准 (1983) (内部资料)。
[56] 张文富，无机盐工业，(7)，5～9 (1984)。
[57] 陶连印，无机盐工业，(4)，1～3 (1985)。
[58] 李山高，无机盐工业，(5)，26～31 (1985)。
[59] 杨春荣，冯志康，蔡同禹，无机盐工业，(1)，13～16 (1986)。
[60] Berke, G. M., and Osborne, T. W., *Food Cosmet. Toxicol.* **17**, 123 (1979).
[61] Schleyer, W. L., and Blumberg, J. G., "Health, Safety, and Environmental Aspects of Soluble Silicates"in"同[6]

p. 49～65".

[62] 公開特許公報　昭55-00727(1980),箱田篤等(ライオン油脂株式会社).

[63] 公開特許公報　昭55-03472 (1980),望月温等(サンポール株式会社).

[64] US 4199467 (1980), Gilbert, Lawrence A., et al. (Procter and Gamble Co.).

[65] US 4199468 (1980), Barford, Brian D., et al. (Procter and Gamble Co.).

[66] Schreiber, R. S., "Silicates in Detergents", in "同 [6] p. 275 277".

[67] Hoey, G. R., Dingley, W., and Lui, A. W., Can. Chem. Process, 59 (5), 36 (1975).

[68] Topil'skii G. V. et al., *J. Appl. Chem. USSR*, 51 (3), 482 (1978).

[69] Dent Glasser, L. S., Grassick, E. G., and Lackowski, E. E., *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **29**, 283 (1979).

[70] SU 1104124 (1984), Панов, В. П., Мальцева, Т. В., и др. (Всесоюзный научно-исследовательский институт деревообрабатывающей промышленности).

[71] SU 1509168 (1989), Шадрин, Н. И., и др. (Институт проблемлитья АН УССР и Одесский литейный завод "центролит".

[72] DE 2714889 (1978), Freyhold, Helmut, Pesch, Wolfgang (Henkel KGaA.).

[73] DE 3314475 (1984), Pesch, Wolfgang, Beer, Güter (Henkel KGaA.).

[74] 刘嗣大，王惠孚编，《水玻璃型耐酸水泥》，化学工业出版社，北京，1979年。

[75] 公開特許公報　昭63-182394 (1988), 島田俊介等(強化土エンジニヤリング株式会社)等.

[76] 公開特許公報　昭60-108488 (1985), 日浦武久(日本ポジーリング株式会社).

[77] 公開特許公報　平1-252687 (1989), 山口成男吉成英二(積水化学工業株式会社).

[78] 公開特許公報　昭63-77989(1988), グニエルグウアノ(ライト工業株式会社).

[79] 公開特許公報　平1-234492 (1989), 堀内滉夫, 栗田昭郎, 小田原卓郎(清水建設株式会社).

[80] 公開特許公報　平1-87579 (1989), 松尾三郎等(新日本製鉄株式会社)等.

[81] US 4162045 (1979), Katzer et al. (Do Chemical Co.).

[82] Krumrine, P. H., "Sodium Silicate in Chemical Flooding Processes for Recovery of Crude Oils" in "同 [6] p. 186～211".

[83] DE 2903058 (1979), Taylor, Thomas, Horthwich (Unilever N. V.,).

[84] US 4178273 (1979), Brown, william F. (Wausau Homes, Inc.).

[85] 公開特許公報　昭60-83597 (1985), 門田啓志, 玉田慎(株式会社日立製作所).

[86] 公開特許公報　昭62-278499 (1987), 泉田竜男, 馬場務等(株式会社日立製作所).

[87] 公開特許公報　昭63-281100 (1988), 小沢義弘等(株式会社日立製作所).

[88] DE 2559724 (1979), Knieper, Josef, Printz, Heinz, May, Karl, (Kernforschungsanlage Julich Gimbh).

[89] 乐志强，无机盐工业，(4)，5 (1984)。

[90] 张连珠，无机硅化合物，(1)，69～76 (1987)。

[91] 屠德容等，无机盐工业，(4)，13～14 (1986)。

[92] 公開特許公報　昭59-69417 (1984), 島田武夫等(日本化学工業株式会社).

[93] SU 1498709 (1989), Емельянова, О. Н., Бромберг, А. В., и др. (Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых хим. веществ).

[94] 张文富，无机盐工业，(12)，7～12 (1984)。

[95] 公開特許公報　昭54-140200 (1979), 北小実, 中村元治(新日本製鉄株式会社).

[96] 公開特許公報　平2-258617 (1991), 弘中敏夫等(東レー株式会社).

[97] 同 [27]，173～180页，195～213页。

[98] 张淑云，无机硅化合物，(2)，14～18 (1989)。

[99] 公開特許公報　昭60-199038 (1985), 入交一雄等(東洋電化工業株式会社).

[100] US 4557916 (1985), Withiam, Michael, C. (Huber T. M. Corp.).

[101] 公開特許公報　昭63-45115 (1988), 村上芳男, 吉田一等(徳山曹達株式会社).

[102] 公開特許公報　昭60-166383 (1985), 菅沼貞夫等(日本化学工業株式会社).

[103] 公開特許公報　平2-116610 (1990), 鈴木節二等(朝日硅酸工業株式会社)等.

[104] 公開特許公報　昭60-25103 (1985), 柏崎茂等(日立電線株式会社).

[105] SU 701939 (1979), Соляник, Л. Е., Сытник, Л. В., Киркач, Л. Н., Битенек, Ю. Р., Заика, А. М., Кузьма, М. Н., и др.

基本参考文献

1. Vail, J. G., assisted by Wills, J. H., "Soluble Silicates", 2 Vols., ACS Monograph No. 116, Reinhold Publishing Corp., New York, 1952.

2. 〔苏联〕Н. Н. 格里戈利耶夫, М. А. 马特维耶夫著，黄虹译，《水玻璃》，中国工业出版社，北京，1965年。

3. "Kirk-Othmer", 3rd. ed., vol. 20, p. 855, 878, 1982.

guihuahewu　2.　youji guihuahewu

硅化合物　2. 有机硅化合物　Silicon Compounds　2. Organic

傅积赛　化学工业部中国化工信息中心

1. **概述**…… 364
2. **硅烷**…… 364
2.1. 甲硅烷…… 365
2.1.1. 物理性质…… 365
2.1.2. 化学性质…… 365
2.1.3. 合成方法…… 365
2.1.4. 质量指标…… 365
2.1.5. 安全及工业卫生…… 366
2.1.6. 用途…… 366
2.2. 乙硅烷…… 367
2.2.1. 物理化学性质…… 367
2.2.2. 合成方法…… 367
2.2.3. 用途…… 367
3. **卤硅烷**…… 367
3.1. 概述…… 367
3.1.1. 物理性质…… 368
3.1.2. 化学性质…… 369
3.2. 四氯化硅…… 369
3.2.1. 性质…… 369
3.2.2. 合成方法…… 369
3.2.3. 安全与工业卫生…… 369
3.2.4. 用途…… 369
3.3. 二氯硅烷…… 369
3.3.1. 性质…… 369
3.3.2. 合成方法…… 370
3.3.3. 用途…… 370
3.4. 三氯硅烷…… 370
3.4.1. 性质…… 370
3.4.2. 化学性质…… 370
3.4.3. 合成方法…… 371
3.4.4. 安全及工业卫生…… 372
3.4.5. 用途…… 372
3.5. 四氯化硅…… 372
3.5.1. 物理性质…… 373
3.5.2. 化学性质…… 373
3.5.3. 合成方法…… 374
3.5.4. 安全及工业卫生…… 375
3.5.5. 用途…… 375
3.6. 六氯二硅烷…… 375
3.6.1. 性质…… 375
3.6.2. 合成方法…… 375
3.6.3. 用途…… 375
4. **有机取代氯硅烷**…… 375
4.1. 甲基氯硅烷…… 379
4.1.1. 概述…… 379
4.1.2. 物理性质…… 379
4.1.3. 化学性质…… 380
4.1.4. 合成方法…… 381
4.1.5. 分离工艺…… 382
4.1.6. 产品规格…… 383
4.1.7. 安全及工业卫生…… 383
4.1.8. 用途…… 384
4.2. 苯基氯硅烷…… 384
4.2.1. 概述…… 384
4.2.2. 物理性质…… 384
4.2.3. 化学性质…… 385
4.2.4. 合成方法…… 385
4.2.5. 产品规格…… 387
4.2.6. 安全与工业卫生…… 387
4.2.7. 用途…… 387
4.3. 甲基乙烯基二氯硅烷…… 387
4.3.1. 性质…… 387
4.3.2. 合成方法…… 388
4.3.3. 用途…… 388
4.4. 乙烯基三氯硅烷…… 389
4.4.1. 性质…… 389
4.4.2. 合成方法…… 389
4.4.3. 产品质量指标…… 390
4.4.4. 安全及工业卫生…… 390
4.4.5. 用途…… 390

4.5. 甲基二氯硅烷…… 390
4.5.1. 性质…… 390
4.5.2. 合成方法…… 391
4.5.3. 安全与工业卫生…… 392
4.5.4. 用途…… 392
5. 硅酸酯…… 392
5.1. 四乙氧基硅烷…… 393
5.1.1. 物理性质…… 393
5.1.2. 化学性质…… 393
5.1.3. 合成方法…… 394
5.1.4. 产品规格…… 394
5.1.5. 安全与工业卫生…… 394
5.1.6. 用途…… 394
5.2. 有机烷氧基硅烷…… 394
5.2.1. 性质…… 394
5.2.2. 合成方法…… 396
5.2.3. 安全与工业卫生…… 396
5.2.4. 用途…… 396
5.3. 有机乙酰氧基硅烷…… 396
5.3.1. 性质…… 397
5.3.2. 合成方法…… 398
5.3.3. 用途…… 398
5.4. 聚硅酸乙酯…… 398
5.4.1. 合成方法…… 398
5.4.2. 产品规格与用途…… 398
6. 硅烷偶联剂…… 399
6.1. 概述…… 399
6.2. 物理性质…… 399
6.3. 化学性质…… 401
6.4. 合成方法…… 402
6.5. 应用…… 402
6.5.1. 硅烷偶联剂的选择…… 402
6.5.2. 使用工艺…… 403
6.6. 产品规格…… 404
6.7. 安全与工业卫生…… 404
6.8. 用途…… 404
7. 甲硅烷化试剂…… 405
7.1. 概述…… 405
7.2. 物理性质…… 406
7.3. 化学性质…… 407
7.4. 甲硅烷化技术…… 407
7.5. 用途…… 408
7.5.1. 在分析化学方面的应用…… 408
7.5.2. 在有机合成中的应用…… 408
7.5.3. 改性方面的应用…… 408
8. 聚硅烷…… 409
8.1. 聚硅烷的性质…… 409
8.2. 合成…… 409
8.2.1. 钠缩合法…… 409
8.2.2. 含氢有机硅烷催化脱氢法…… 410
8.2.3. 掩蔽二硅烯阴离子聚合…… 410
8.3. 用途…… 410
9. 硅碳烯与二硅烯…… 410
9.1. 硅碳烯…… 411
9.2. 二硅烯…… 411
10. 聚硅氧烷…… 412
参考文献…… 412
基本参考文献…… 415

1. 概 述

在自然界中，硅的含量仅次于氧占第二位（约25.8%）。硅以硅-氧为骨架形成的硅酸盐、硅铝酸盐、氧化硅等构成了地壳中的岩石、土壤和砂粒等的主要成分。这是一大类天然无机硅化合物。

1824年Berzelius合成出自然界不存在的无机硅化合物——四氯化硅（$SiCl_4$）后，三氯硅烷（$HSiCl_3$）、甲硅烷（SiH_4）等许多合成的、简单的、无机硅化合物相继问世。

1863年Friedel和Crafts，1885年Polis先后用不同的方法合成出了硅原子与碳原子直接相连的四乙基硅烷[$Si(C_2H_5)_4$]和四苯基硅烷[$Si(C_6H_5)_4$]，这是最早的有机硅化合物。

进入20世纪，经过Kipping、Hyde、Андриенов等人的工作，简单的氯硅烷、烷氧基硅烷、有机氯硅烷等转变成以硅氧键为主链的各种有机硅高分子化合物——聚硅氧烷，从而使硅化学又派生出有机硅化学新分支。

1941年Rochow开发成功经济实用的，用硅与氯代烃合成有机氯硅烷的直接合成法，为有机硅能够发展成为新兴的产业奠定了基础。目前年产数万吨甲基氯硅烷的工厂不下十余个。

硅化学的领域和内容不断丰富和深入。70年代初矢岛圣使等开发成功硅碳纤维；80年代初West合成出硅碳烯等等。这些成就都推动了硅化学的进一步发展，硅化学已成为研究的热点。合成的无机硅化合物和有机硅化合物的工业生产也正方兴未艾。

2. 硅 烷

硅烷的通式为Si_nH_{2n+2}，最简单的硅烷是SiH_4[7803-

62-5]，它与有机化合物中甲烷相对应，在硅化学中称为甲硅烷。并以它作为硅化合物命名的基础，众多的硅化合物可视作硅烷的衍生物[1,2]。

甲硅烷的同系物 Si_2H_6 [1590-87-0] 称为乙硅烷（或二硅烷）；Si_3H_8 [7783-26-8] 称为丙硅烷（或三硅烷）。

硅烷中的氢原子全部或部分被卤素取代时称为卤硅烷，如二氯硅烷 H_2SiCl_2 [4109-96-0]；如氢原子全部或部分被烃基取代生成 $\diagup\!\!\diagdown Si-C \diagup\!\!\diagdown$ 键，则成为有机硅烷，如甲基硅烷 CH_3SiH_3 [992-94-9]；二甲基硅烷 $(CH_3)_2SiH_2$ [1111-74-6]；如氢原子全部或部分同时被烃基与卤素取代，则成为有机卤硅烷，如甲基二氯硅烷 CH_3SiHCl_2 [75-54-7]；苯基三氯硅烷 $C_6H_5SiCl_3$ [98-13-5]。

三个以上硅原子直接相连接时称为聚硅烷，聚硅烷中氢原子被卤素或有机基团取代成为聚硅烷的衍生物。

甲硅烷及其同系物、氯硅烷和有机氯硅烷等均已获得广泛的实际应用，硅化学业已成为重要的化学分支和活跃的研究领域。

2.1. 甲硅烷

甲硅烷 [7803-62-5]，分子式 SiH_4，分子量 32.12。常温下为气体，有臭味、易燃。约在 400℃时分解为硅和氢。于 470～480℃温度下分解生成一定量的乙硅烷。它在一定波长范围的紫外光照射下仍能保持稳定。1911 年 K. Adwentowski 首先以硅化镁与盐酸反应生成 SiH_4，1916 年 A. Stock 等用硅化镁与盐酸作用生成硅烷和三个同系物。之后亦有不少有关其性能以及制取方法等方面的研究。甲硅烷是半导体工业中作为淀积的原料气。

2.1.1. 物理性质

甲硅烷的物理性质列于表 1。

表 1　甲硅烷的物理性质

性　质	数　值	参考文献
相对密度（−185℃）	0.68	
熔点，℃	−185	[3]
沸点，℃	−111.9	[4]
蒸发热，kJ/mol	12.5	
熔化热，kJ/mol	0.67	
生成热，kJ/mol	32.6	
临界压力，MPa	472	
临界温度，℃	−3.5	

甲硅烷不溶于乙醇、乙醚、苯、氯仿和四氯化硅。

甲硅烷的另一些物理性质如键长、力常数、偶合常数及化学位移等数值参见基本参考文献 5，离解能参见参考文献 [5]。

2.1.2. 化学性质

甲硅烷在低于 25℃下与氮气不起作用，也不与纯的干燥的氨作用，在室温下与碳氢化合物亦不反应。甲硅烷与氧反应激烈，即使在−180℃温度下也猛烈反应，详细研究此反应见参考文献 [6]。甲硅烷与金属卤化物反应激烈。

室温下甲硅烷与氯和溴激烈反应[7]，如：

$$SiH_4 + 4Br_2 \xrightarrow{\text{室温}} SiBr_4 + 4HBr$$

与碘的反应则须有催化剂如碘化铝存在下才能进行，生成一定量的 SiH_2I_2 和 SiH_3I。在 100℃氯化铝存在下才与氯化氢反应生成一氯硅烷和二氯硅烷。甲硅烷与四氯化碳反应激烈。

2.1.3. 合成方法

甲硅烷的合成方法很多，早期采用 Mg_2Si 与盐酸反应，近期仍有这方面的研究[8,9]，也可用下述方法合成：

1. $Mg_2Si + 4NH_4Cl \xrightarrow{NH_3} SiH_4 + 2MgCl_2 + 4NH_3$

2. 卤硅烷还原法：

$$SiCl_4 + 4LiH \longrightarrow SiH_4 + 4LiCl^{[10]}$$

$$SiF_4 + LiAlH_4 \longrightarrow SiH_4 + LiF + AlF_3^{[11]}$$

$$SiF_4 + NaAlH_4 \longrightarrow SiH_4 + NaF + AlF_3^{[12]}$$

3. 氯硅烷歧化法：

$$4SiHCl_3 \xrightarrow{\text{叔胺}} SiH_4 + 3SiCl_4^{[13,14]}$$

$$2SiH_2Cl_2 \longrightarrow SiH_4 + SiCl_4$$

歧化法制取 SiH_4 的生产工艺如下[15]：以冶金级硅和回收的 $SiCl_4$ 为原料，在流化床内、铜催化剂存在下用氢气氢化，反应温度为 500℃，压力 3.44MPa，生成的各种氯硅烷经分离、纯化和歧化，三氯硅烷在歧化反应器 11 中歧化，在塔 10 中提纯。二氯硅烷在歧化反应器 13 中歧化，生成的 SiH_4 在塔 14 中提纯得成品。流程见图 1。

氢化锂还原法制取 SiH_4 的工艺如下[12]：还原剂 LiH 与 LiCl、KCl 在罐 2 中熔融后送至温度为 390℃的反应釜 3 和温度为 400℃的反应器 4 中，与氯硅烷 $HSiCl_3$、$SiCl_4$ 反应，生成的 SiH_4 与未被还原的氯硅烷在塔 6 中分离，SiH_4 经过滤器 7 除去颗粒杂质后在 8 中除硼化物，再经 9 中分子筛活性碳除杂后即为成品。流程见图 2。

LiH 还原法制取 SiH_4 成本比氯硅烷歧化法高。

高纯甲硅烷一般采用吸附-低温连续液化精馏提纯，并对气体成分进行连续监控制得。

2.1.4. 质量指标[15]

瓶装甲硅烷气技术指标：$SiH_4 > 99.999\%$，$H_2 <$

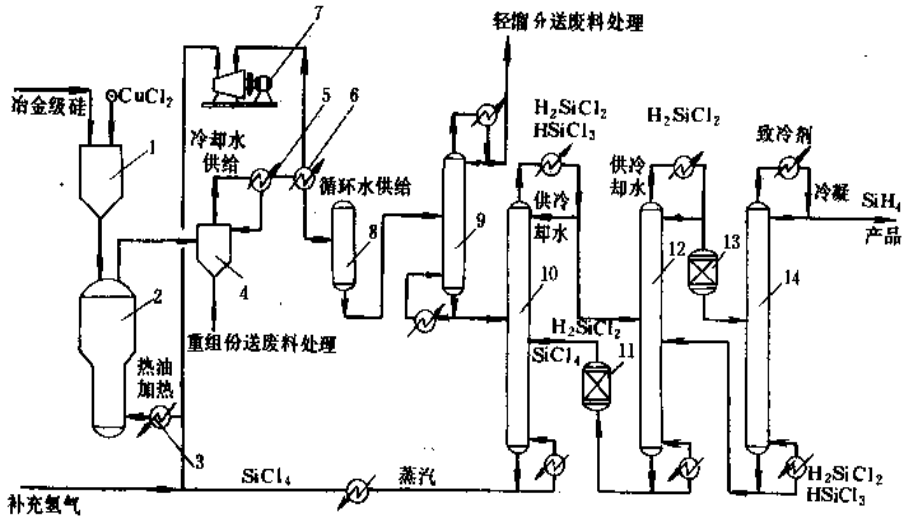


图1 氯硅烷歧化法制 SiH_4 流程图

1- 加料器；2—氢化反应器；3—预热器；4—沉降器；5，6—冷凝器；7—氢气压缩机；8—纯化物贮罐；9—轻馏分汽提塔；10—二氯硅烷与三氯硅烷提纯塔；11—三氯硅烷歧化反应器；12—二氯硅烷提纯塔；13—二氯硅烷歧化反应器；14—SiH_4 纯化塔

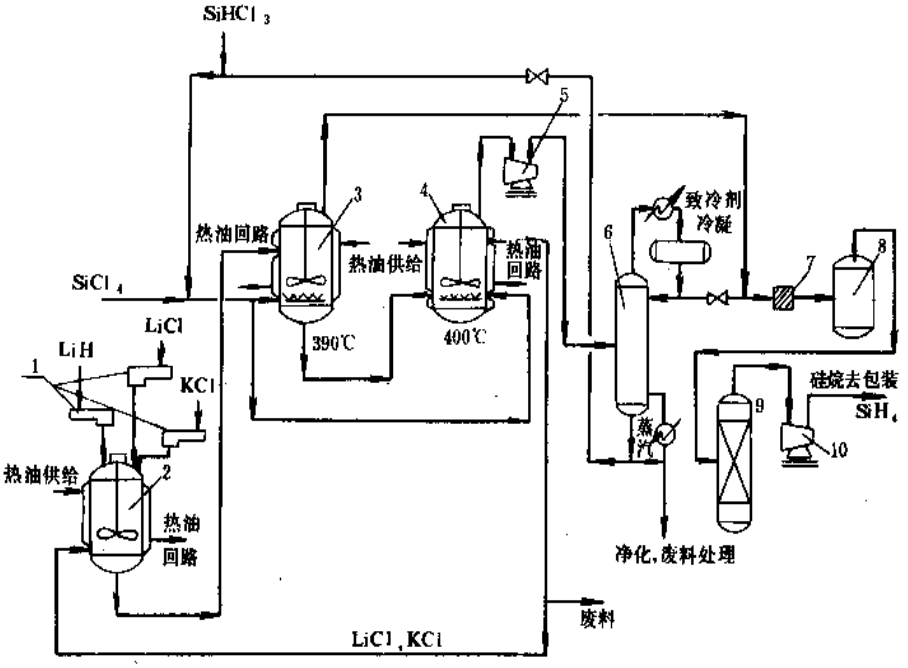


图2 氢化锂还原氯硅烷制 SiH_4 工艺流程图

1—固体进料器；2—熔融釜；3，4—反应器；5—压缩机；6—SiH_4 与氯硅烷分离塔；7—过滤器；8—洗气塔；9—吸附塔；10—压缩机

50ppm，O_2+Ar_2<1ppm，CH_4<1ppm，$CO+CO_2$<1ppm，N_2<5ppm，H_2O<1ppm，总氯 0.14ppb，充填压力≤7.85MPa。

2.1.5. 安全及工业卫生

甲硅烷刺激呼吸道，Setoguchi Tohru[16]等研究过不同浓度的甲硅烷对小白鼠的影响。按美国政府工业卫生家协会提出的最低允许浓度为 5ppm[7]。操作中要注意防护。甲硅烷的爆炸极限为 0.8～98%。对甲硅烷不能用氟氯烃灭火剂。

2.1.6. 用 途

甲硅烷是半导体工业中用于气相沉积制作二氧化硅薄膜、氮化硅薄膜、生长磷硅玻璃薄膜、多晶硅隔离层、

多晶硅欧姆接触层和异质或同质硅外延原料、离子注入源和激光器介质[17]，还可用于制作太阳能电池、光电传感器、光导纤维等。

甲硅烷的产量增长很快，以日本为例，其历年产量如表2。

表2　日本甲硅烷历年产量，t

年份	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990（估计）
产量	35	45	55	62	66	73	80

在美国仪联合碳化物公司林德分公司一家，在1987年扩建后的生产能力就达到每年3000t[18]。

2.2. 乙硅烷

乙硅烷 [1590-87-0]，分子式 Si_2H_6，分子量62.22，常温下为气体，有臭味，在空气中会自燃。乙硅烷是合成甲硅烷时共生的同系物，在较低温度下能迅速分解。

2.2.1. 物理化学性质

乙硅烷的部分物理性质和物化数值见表3。

表3　乙硅烷的物理性质

性　质	数　值	参考文献
密度，g/cm^3		
−25℃	0.686	
−15℃	0.881	
沸点，℃	−132.5	
熔点，℃	−14.5	[4]
相对密度 d	2.38(21℃时，以空气为1)	[19]
比容，m^3/kg	0.39	[19]
蒸发热，kJ/mol	21.2	
临界温度，℃	150.8	[19]
临界压力，MPa	5.16	[19]

乙硅烷中 $\diagup Si—Si \diagdown$ 键的键能为213.4kJ，键长为2.32 ± 0.003 Å，在石英器皿中与水作用时 $\diagup Si—Si \diagdown$ 键发生断裂，与碱水作用可定量放出氢。

$$\diagup Si—Si \diagdown + 2H_2O \xrightarrow{OH^-} 2 \diagup SiOH + H_2\uparrow$$

乙硅烷在450℃以上温度时分解，铜存在时热分解温度为350℃。乙硅烷可溶于苯和二硫化碳，在空气中自燃生成二氧化硅和水。对可见光中的长波光稳定。强紫外线照射时则分解。乙硅烷在卤化铝存在下与HCl、HBr、HI反应生成相应的卤硅烷。与碘反应生成 Si_2H_5I 和 SiH_3I。与钾或氢化钾反应生成 SiH_3K 等。

2.2.2. 合成方法

(1) 硅化镁与酸反应　这是早期用以合成甲硅烷及其同系物的方法，先在一真空反应器内注入稀盐酸，然后加入粉状 Mg_2Si，于40～50℃下立即反应生成硅烷的混合气体，包括：40%的 SiH_4、30%的 Si_2H_6，15%的 Si_3H_8，10%的 Si_4H_{10}以及5%的更高阶硅烷，用一系列的低温阱将 SiH_4、H_2、HCl 及 H_2O 等分离除去即得乙硅烷[19]。

(2) 六氯乙硅烷还原　用 H_2 或 $LiAlH_4$ 还原六氯乙硅烷可制乙硅烷。用 $LiAlH_4$ 还原时[17,19]，溶剂多用醚类，反应如下：

$$2Si_2Cl_6 + 3LiAlH_4 \xrightarrow{醚类} 2Si_2H_6 + 3LiCl + 3AlCl_3$$

在装有回流冷凝器和电磁搅拌的5L金属釜中，先充氮再加入200g $LiAlH_4$，于−10℃下滴加1L无水乙醚，然后于沸腾温度下，4h内滴加1L乙醚与858g Si_2Cl_6 混合液，回流1h后于−78℃下收集冷凝液，可得174g乙硅烷，收率为88%[20]。

用 $LiAlH_4$ 还原 Si_2Cl_6 在醚溶剂中制取乙硅烷的方法见参考文献 [19]。

(3) 以甲硅烷为原料制乙硅烷　以甲硅烷为原料反复通过臭氧发生器可制乙硅烷[19]；也可用辉光放电[3,15]、铂、铑或有机锑等催化剂存在下脱氢制取乙硅烷[21]。

制得的乙硅烷尚需根据所含杂质采取相应的精制工艺去杂[18]。

乙硅烷的质量标准为 $Si_2H_6 > 99.9\%$，$SiH_4 < 100ppm$，$Si_3H_8 < 50ppm$，$H_2 < 100ppm$，$N_2 < 1ppm$，$THC < 1ppm$[17]。

2.2.3. 用　途

乙硅烷较甲硅烷的热稳定性差，分解的速率高、淀积的速率较甲硅烷为快、温度可降低200～300℃，又无需汞灯敏化。可用以制作太阳能电池和在静电复印鼓上生成非晶形硅膜。也是外延淀积和硅扩散的硅源[17]。在离子注入中，用乙硅烷做离子源时易起辉、束流强、结果明显好于用其它气体。

乙硅烷为可燃性气体。其最高允许浓度为5ppm (7mg/m³)。

3. 卤硅烷

3.1. 概　述

卤硅烷是指甲硅烷及其同系物中与硅原子相连接的

氢原子被卤素全部或部分取代的一类硅化合物。如SiF_4、$SiCl_4$、Si_2Cl_6、Si_3Cl_8、H_3SiF、H_2SiCl_2、$SiBr_2Cl_2$等。

卤硅烷的研究始于19世纪初期。1824年J. J. Berzelius用硅与氯气反应制取了四氯化硅。1871年Д. И. Менделеев用砂子作原料得到四氟化硅。1909年A. Besson, L. Fournier制取四氯化硅时，得到了氯代聚硅烷（Si_6Cl_{14}）。

3.1.1. 物理性质

有关硅卤键的性质列于表4。

表4 硅卤键的物理性质

硅卤键	键长，Å	键 能 kJ/mol	离子化键能 kJ/mol
—Si—F	1.54±0.02	564.8	933.3
—Si—Cl	2.01±0.02	380.7	796.2
—Si—Br	2.15±0.02	309.6	748.9
—Si—I	2.43±0.02	234.3	700.4

注：1Å=0.1nm。

含氢硅卤烷的硅卤键较长，而且随硅氢键的增多，硅卤键增长，见表5。

表5 某些含氢硅卤烷中键长

名称	键长，Å	名称	键长，Å
SiF_4	1.54±0.02	$SiCl_4$	2.01±0.02
$SiHF_3$	1.565±0.005	SiH_3Cl	2.0479±0.0007
SiH_2F_2	1.577±0.001	$SiBr_4$	2.15±0.02
SiH_3F	1.594±0.005	SiH_3Br	2.209±0.002

注：1Å=0.1nm。

一些卤硅烷的偶极矩值见表6。

表6 一些卤硅烷的偶极矩

卤硅烷	SiH_3F	SiH_3Cl	SiH_3Br	$SiHF_3$	$SiHCl_3$	$SiHBr_3$
偶极矩	1.27	1.30	1.32	1.26	0.85	0.79

部分四卤化硅的物理性质见表7。

表7 部分四卤化硅的物理性质

名称	CAS登录号	熔点，℃	沸点，℃	相对密度 d_4^t	生成热 kJ/mol
$SiBr_4$	[7789-66-4]	5.4	154	2.77 (t=25℃)	297.1
SiI_4	[13465-84-4]	124	290		29.3

部分混合取代的四卤硅烷的物理性质见表8。

表8 部分混合取代的四卤硅烷的物理性质

四卤硅烷	CAS登录号	熔点，℃	沸点，℃	相对密度
$SiBr_3Cl$	[13465-76-4]	−20.2±1	128	2.497
$SiBr_2Cl_2$	[13465-75-3]	−45.5	104.4	2.172
$SiBrCl_3$	[13465-74-2]	−62	80	1.826
$SiClI_3$	[13932-03-1]	2	234～237	
$SiCl_3I_2$	[13977-54-3]	<−60	172	
$SiCl_3I$	[13465-85-5]	<−60	113～114	
$SiBr_3I$	[13536-76-0]	14	192	
$SiBr_2I_2$	[13550-39-5]	38	230～231	
$SiBrI_3$	[13536-68-0]	53	255	
$SiBr_3F$	[18356-67-7]	−82.5	83.8	
$SiBr_2F_2$	[14188-35-3]	−66.9	13.7	
$SiBrF_3$	[14049-39-9]	−70.5	−41.7	
$SiCl_3F$	[14965-52-7]	−120.8	12.2	
$SiCl_2F_2$	[18356-71-3]	−139.7	−32.2	
$SiClF_3$	[14049-36-6]	−142	−70	
$SiBrCl_2F$	[28054-58-2]	−112.3	35.5	
$SiBr_2ClF$	[28054-61-7]	−99.2	59.5	

部分含氢卤硅烷的物理性质见表9。

表9 含氢卤硅烷的物理性质[17]

含氢卤硅烷	CAS登录号	熔点，℃	沸点，℃	密度，g/cm³ (℃)
H_3SiCl	[13465-78-6]	−118	−30.4	1.145(−113)
H_3SiF	[13537-33-2]		−99	
H_2SiF_2	[13824-36-7]	−122	−77.8	
$HSiF_3$	[13465-71-9]	−131.2	−97.5	
H_3SiBr	[13465-71-1]	−94	1.9	1.531(20)
H_2SiBr_2	[13768-94-0]	−70.1	66	2.17(0)
$HSiBr_3$	[7789-57-0]	−73	111.8	2.7(17)
H_3SiI	[13598-42-0]	−57	45.4	2.035(14.8)
H_2SiI_2	[13760-02-6]	−1	149.5	2.724(20.5)
$HSiI_3$	[13465-72-0]	8	111(2.9kPa)	3.314(20)
$HSiF_2Cl$	[80003-43-6]		−50	
$HSiFCl_2$	[19382-74-2]	−149.5	−18.4	

3.1.2. 化学性质[17]

全卤代的硅烷热稳定性较好。但随卤素的原子量增大，其卤硅烷热稳定性下降，即四氟化硅的热稳定性较四氯化硅为好。四碘化硅的蒸气在空气中能自燃。四卤化硅受热会分解生成很纯的硅。由两种不同卤素取代生成的卤硅烷其热稳定性较单一取代的为低。所有含氢的氯硅烷都有歧化倾向，多数在室温下缓慢歧化，有杂质存在时歧化反应加快。

$$2SiH_3Cl \longrightarrow SiH_4 + SiH_2Cl_2$$

两种不同的卤硅烷一起加热能起交换反应。

$$2SiX_4 + 2SiY_4 \xrightarrow{\triangle} SiX_3Y + 2SiX_2Y_2 + SiXY_3$$

卤硅烷能与金属反应，一氯硅烷与金属钠反应生成聚硅烷，反应示意如下：

$$SiH_3Cl + Na \longrightarrow (SiH_2)_x + SiH_4 + NaCl + H_2\uparrow$$

卤硅烷可与有机金属化合物进行烷基化反应：

$$2SiH_3Cl + Zn(CH_3)_2 \longrightarrow 2SiH_3CH_3 + ZnCl_2$$

也能与有机镁化合物反应。

卤硅烷极易与水、醇、酚作用，生成硅醇、烷氧基硅烷、芳氧基硅烷和部分聚硅氧烷。

3.2. 四氟化硅

四氟化硅[7783-61-1]，分子式 SiF_4，分子量104.08。常温下为无色气体、有臭味。在潮湿空气中冒白烟很快被水解。

3.2.1. 性　质

四氟化硅的物理性质和物化数值见表10。

表10　四氟化硅的性质

性　质	数　值
沸点，℃	−86
熔点，℃	−90
升华温度，℃	−95.7
相对密度 d_4^{-95}	1.66
蒸发热，kJ/mol	22.18
生成热，kJ/mol	1615.02
临界温度，℃	−14.15
临界压力，GPa	3.78
蒸气压（−100℃），kPa	68.66

四氟化硅与 Grignard 试剂或有机锂化合物反应，生成相应的有机氟硅烷。四氟化硅与胺生成配位化合物，如与三甲胺可生成 $SiF_4 \cdot NMe_3$ 或 $SiF_4 \cdot 2NMe_3$；与吡啶生成 $SiF_4 \cdot 2C_5H_5N$。

四氟化硅于2000℃下被氢气还原，生成不同取代基的氟硅烷。

四氟硅烷的水解反应是吸热的：

$$SiF_4 + 4H_2O \longrightarrow 4HF + [Si(OH)_4] - 107.9J$$

与醇类反应速度慢、酯的收率低。

$$3SiF_4 + 4ROH \longrightarrow Si(OR)_4 + 2H_2SiF_6$$

3.2.2. 合成方法

四氟化硅的生成热较四氯化硅大，也较二氧化硅高，因此可用二氧化硅为原料制取，也可用砂子、萤石与硫酸制取四氟化硅。四氟化硅也可直接用硅与元素氟制取[3,17]。

$$Si + 2F_2 \xrightarrow[N_2]{\triangle} SiF_4$$

也可用 $SiCl_4$ 作原料用置换法制四氟化硅。

$$SiCl_4 + 2F_2 \longrightarrow SiF_4 + 2Cl_2$$

也可用氟硅酸盐热分解法制取四氟化硅[15]。

D. K. Padma 等用 $SiCl_4$ 与 PbF_2 在 CH_3CN 中回流反应，纯 SiF_4 的产率可达66%[22]。

3.2.3. 安全与工业卫生

四氟化硅的毒性按 DOT 规定为不燃气体，但其毒性与氟化氢相似，最大允许浓度为3ppm，要注意防护。质量标准为 SiF_4>99.999%，杂质含量最大值见参考文献[17]。

3.2.4. 用　途

四氟化硅用于等离子蚀刻，P型掺杂剂，外延淀积扩散硅源和光导纤维用高纯石英玻璃的原料。

3.3. 二氯硅烷

二氯硅烷 [4109-96-0]，分子式 H_2SiCl_2，分子量101.01，在常温下为刺激性无色有毒气体，100℃能自燃。能溶于苯、醚、四氯化碳中。易水解。

3.3.1. 性　质

二氯硅烷的部分物性与物化数值见表11。

二氯硅烷的热容计算见参考文献[23]，熵等热力学数据见参考文献[24]。

二氯硅烷易进行歧化反应，将二氯硅烷通过载有胺

表 11 二氯硅烷的物理性质

性 质	数 值
密度（−122℃），g/cm³	1.42
气体密度（8.4℃），kg/m³	4.94
熔点，℃	−122
沸点，℃	8.2
闪点，℃	−37
临界温度，℃	176
临界密度，kg/m³	463
临界压力，MPa	4.67
比热容，J/（g·℃）	1.12
偶极矩	1.17
自燃温度，℃	100
蒸发热，kJ/mol	27.2
生成热，kJ/mol	313.8
蒸气压（20℃），kPa	164.14

类或含钯的活性炭，即可发生如下示意反应[25]：

$$H_2SiCl_2 \xrightarrow[\text{催化剂}]{80℃} SiH_4+SiH_3Cl$$

3.3.2. 合成方法

合成二氯硅烷的方法早期均用 $HSiCl_3$ 作原料制取，如下示意式：

$$HSiCl_3 \xrightarrow{\text{催化剂}} H_3SiCl+H_2SiCl_2$$

催化剂可用铵盐[26]、膦基或膦鎓聚合物[27]。工业上用如下方法合成二氯硅烷：

$$SiH_4+2HCl \xrightarrow{100℃} SiH_2Cl_2+2H_2$$

$$SiCl_4+CaH_2 \longrightarrow SiH_2Cl_2+CaCl_2$$

二氯硅烷的质量标准为：SiH_2Cl_2>99%，电阻率（N型）>50Ω·cm，按 DOT 规定为可燃性液体，毒性数据同氯化氢，最高允许浓度为 5ppm。空气中可燃范围 4.1～98.9%（体积）。

3.3.3. 用 途

二氯硅烷是外延硅片的好原料，用它生长外延片温度较低，过渡区较窄，外延片质量好，它也是各种化学气相淀积、物理气相淀积生成多晶硅、多种硅化物和薄膜的原料[28]。二氯硅烷加氨沉积的氮化硅可改进芯片的可靠性[29]。它与吡啶得加成物，和氨反应成树脂状物，于氮或氨中在 1100～1200℃下烧结得 80%（重量）的非晶态 Si_3N_4；在 1300℃下得 α-Si_3N_4 晶体[30]。

3.4. 三氯硅烷

三氯硅烷[10025-78-2]，$HSiCl_3$，分子量 135.45，俗称硅氯仿，为无色易挥发液体，能溶于有机溶剂。在空气中冒烟，易与水、醇类反应放出腐蚀性、刺激性的氯化氢。三氯硅烷是用硅或硅铁与氯化氢反应生成。1857 年 H. Buff；F. Wöhler 将混合卤化氢通过加热的硅铁，直接合成三氯硅烷。经后人不断研究，它已是实现大规模工业化生产的氯硅烷品种。三氯硅烷是制造多晶硅以及合成多种硅烷偶联剂的原料。

3.4.1. 性 质

三氯硅烷的部分物理性质和物理化学性质见表 12。

表 12 三氯硅烷的性质

性 质	数 值
折射率 n_D^{20}	1.4020
相对密度	
d_4^{20}	1.342
d_4^{25}	1.3313
熔点，℃	−128.2
沸点，℃	31.8
表面张力，1×10^{-3}N/m	14.3
运动粘度，mm²/s	0.23
蒸气压，kPa	
−80.7℃	0.13
−62.6℃	0.67
−53.4℃	1.33
−43.8℃	2.67
−32.9℃	5.33
−25.8℃	8
−16.4℃	13.33
−1.8℃	26.66
14.5℃	53.33
31.8℃	101.32
蒸发热，J/g	195.4
闪点（开杯），℃	−28
自燃温度，℃	104
比热容，J/(g·℃)	0.96
膨胀系数，℃⁻¹	0.0019
临界温度，℃	234
临界压力，MPa	3.63
偶极矩	0.97
生成热，kJ/mol	−482

3.4.2. 化学性质

三氯硅烷活性很高，除与水、醇、酚等含活泼氢的

化合物进行激烈反应外，尚能进行多种反应。

(1) 与水作用　三氯硅烷与水的反应十分激烈，最终得到缩聚物。1867年C. Friedel和A. Ladenburg用冰水水解三氯硅烷得到的是白色粉末，反应示意式如下：

$$x\mathrm{HSiCl_3}+1.5x\mathrm{H_2O}\longrightarrow(\mathrm{HSiO_{1.5}})_x+3x\mathrm{HCl}$$

(2) 与醇作用　三氯硅烷与乙醇、丙醇以及高级醇反应生成相应的酯，这些酯称为三(有机氧基)硅烷[31]。

$$\mathrm{HSiCl_3}+3\mathrm{ROH}\longrightarrow\mathrm{HSi(OR)_3}+3\mathrm{HCl}$$

(3) 与氟化物反应　由于氟元素电负性强，可以得到氟硅烷，反应中 $\diagdown\!\!\diagup\!\!\mathrm{Si}\!-\!\mathrm{H}$ 键同时也转化成 $\diagdown\!\!\diagup\!\!\mathrm{Si}\!-\!\mathrm{F}$ 键。

$$3\mathrm{HSiCl_3}+4\mathrm{SbF_3}\longrightarrow2\mathrm{SiF_4}+2\mathrm{Sb}+2\mathrm{SbCl_3}+3\mathrm{HCl}$$

(4) 与氧的反应　三氯硅烷是很强的还原剂，$\diagdown\!\!\diagup\!\!\mathrm{Si}\!-\!\mathrm{H}$ 键与氧作用生成 $\diagdown\!\!\diagup\!\!\mathrm{Si}\!-\!\mathrm{OH}$。

(5) 与钠作用　$\diagdown\!\!\diagup\!\!\mathrm{Si}\!-\!\mathrm{Cl}$ 键极易与钠作用，以三氯硅烷与氯代烷烃作原料与钠反应，缩合成相应的有机硅烷。

$$\mathrm{HSiCl_3}+3i\text{-}\mathrm{C_5H_{11}Cl}+6\mathrm{Na}\longrightarrow\mathrm{HSi}\ (i\text{-}\mathrm{C_5H_{11}})_3+6\mathrm{NaCl}$$

(6) 与Grignard试剂反应　三氯硅烷与Grignard试剂反应生成各种有机氯硅烷。如与CH_3MgBr、C_2H_5MgBr、C_6H_5MgBr以及长链烷烃的Grignard试剂相作用，生成相应的甲基、乙基、苯基等氯硅烷[32~34]，$\diagdown\!\!\diagup\!\!\mathrm{Si}\!-\!\mathrm{H}$ 键仍能保留。

$$\mathrm{HSiCl_3}+\mathrm{RMgBr}\longrightarrow\mathrm{HSiRCl_2}+\mathrm{HSiR_2Cl}+\mathrm{HSiR_3}+\mathrm{MgBrCl}$$

(7) 与烃和氯代烃作用　利用 $\diagdown\!\!\diagup\!\!\mathrm{Si}\!-\!\mathrm{H}$ 键在一定条件下会离解成$Cl_3Si\cdot$和$H\cdot$的性质，将它与烃和氯代烃作用可以脱去H_2或HX，形成硅—碳键，生成有机氯硅烷。如：

$$\mathrm{C_6H_6}+\mathrm{HSiCl_3}\xrightarrow{\triangle}\mathrm{C_6H_5SiCl_3}+\mathrm{H_2}$$

$$\mathrm{CH_4}+\mathrm{HSiCl_3}\xrightarrow{\triangle}\mathrm{CH_3SiCl_3}+\mathrm{H_2}$$

$$\mathrm{C_2H_5Cl}+\mathrm{HSiCl_3}\xrightarrow{\triangle}\mathrm{C_2H_5SiCl_3}+\mathrm{HCl}$$

$$\mathrm{CH_2{=}CHCl}+\mathrm{HSiCl_3}\xrightarrow{\triangle}\mathrm{CH_2{=}CH\cdot SiCl_3}+\mathrm{HCl}$$

通常缩合反应在高温高压下进行，有的要加催化剂。而与氯乙烯的缩合反应则毋需高压，可以在石英管或不锈钢管中进行，它已发展成为合成乙烯基三氯硅烷的工业性生产方法(参见4.4.)。三氯硅烷与苯的缩合反应也曾是合成苯基三氯硅烷的工业性生产方法(参见4.2.)。

(8) 加成反应　三氯硅烷与烯烃的加成反应，从机理上可分为游离基型、离子型和配位加成。

自由基型加成是三氯硅烷在过氧化物或紫外线、γ-射线、热引发下进行的[35]。

$$\mathrm{HSiCl_3}\xrightarrow{h\nu}\mathrm{H\cdot}+\mathrm{Cl_3Si\cdot}$$

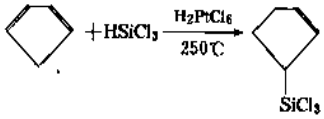
然后，$Cl_3Si\cdot$再与不饱和烃进行加成反应，如：

$$\mathrm{HSiCl_3}+\mathrm{C_3H_7CH{=}CH_2}\xrightarrow{\gamma\text{射线}}\mathrm{C_5H_{11}SiCl_3}$$

离子型加成是在碱作用下，$HSiCl_3$离子化生成$-SiCl_3^-$，它进攻烯烃末端的碳离子，如：

$$\mathrm{HSiCl_3}+\mathrm{CH_2{=}CHCN}\xrightarrow{\text{有机碱}}\mathrm{CNCH_2CH_2SiCl_3}$$

配位加成常用$H_2PtCl_6\cdot6H_2O$作催化剂，也可用钯、铑化合物。$H_2PtCl_6\cdot6H_2O$是以价态不同的铂参与催化硅氢化反应的[36]，如：



三氯硅烷与乙炔的加成反应也是制取乙烯基三氯硅烷的工业化生产方法。

(9) 歧化反应　三氯硅烷在加热情况下会歧化生成甲硅烷。

(10) 与氢气反应　三氯硅烷与氢气通过300~400℃的铝粒能生成一氯硅烷和二氯硅烷。

$$\mathrm{HSiCl_3}+\mathrm{H_2}\xrightarrow[300\sim400℃]{\mathrm{Al}}\mathrm{H_3SiCl}+\mathrm{H_2SiCl_2}$$

在1100℃下，三氯硅烷则被还原成Si。

3.4.3. 合成方法

三氯硅烷的合成方法依所用原料不同，可归纳为两种：

(1) 以四氯化硅为原料　四氯化硅用氢气还原；或与硅烷、氯化氢作用[37]；或将四氯化硅先与硅在1100~1300℃下作用，再与氯化氢反应[38]，均可制得$HSiCl_3$。

(2) 以硅粉为原料　用硅和氯化氢合成三氯硅烷的研究工作开展得较早，有直接用硅铁作原料与氯化氢反应的，或是以铜作催化剂用硅与氯化氢作用的。在工业上主要是用硅粉与氯化氢反应得到三氯硅烷，此反应除主产物三氯硅烷外，还生成部分四氯化硅，在一定条件下也生成少量氯代聚硅烷。

关于氯化氢与硅的反应机理 J. Joklik 等认为是吸附机理[39]。动力学研究表明在220℃反应温度下，反应压力(36kPa～97.3kPa)的变化对反应影响很小。在300～370℃下氯化氢与多晶硅的反应是零级。单独使用纯度很高的硅(99.99%)作原料时，三氯硅烷的收率很低。工业级硅中含有的铝等杂质，对反应有催化作用，可使反应温度降低。添加3～5%的铜可使三氯硅烷的收率提高。И. В. Трофимова 等研究表明，原料氯化氢中水分含量对三氯硅烷收率的影响很大[40]，见图3。

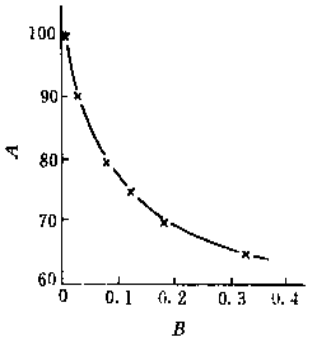


图3 氯化氢中水分含量对三氯硅烷收率的影响图

A—冷凝液中 $HSiCl_3$ 含量，%(重量)；

B—HCl 中水分含量，%(重量)

用硅作原料合成三氯硅烷的工艺，经历了从固定床、搅拌床到流化床的发展过程[41,42]，用流化床合成三氯硅烷的工艺流程见图4[43]。

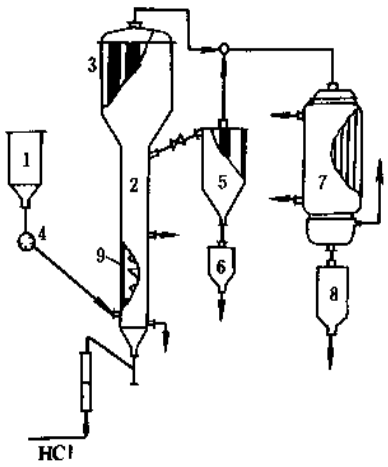


图4 连续合成三氯硅烷流程图

1—料斗；2—反应器；3—过滤器；4—加料器；5—吹滤器；6—料斗；7—冷凝器；8—受槽；9—蛇管

将颗粒大小为75～250μm的硅粉用加料器加到流化床下部，流化床先从床外加热，待氯化氢从底部通入后产生的反应热用床内的蛇管导出。反应产物和未反应的氯化氢经粉尘过滤器后冷却入受槽。气态产物用水洗除氯化氢后放空。反应温度控制在280～310℃。有关流化床合成三氯硅烷的报道见参考文献[27, 44]。

三氯硅烷的分离、提纯不象甲基氯硅烷那样困难。因流化床合成三氯硅烷只有少量四氯化硅，它们的沸点差约25℃，不生成共沸物。用一般的精馏即可得到较纯的成品。但用于半导体工业制造高纯度多晶硅、单晶硅用的三氯硅烷在生产过程中要除去硼、磷、铝等有害杂质，方法是向合成所得的产物中通入氯气，使杂质 PCl_3 成为五价的 PCl_5，再将易升华的 PCl_5，用升华方法除去。或是用分级冷凝的办法除去硼、铝、磷等杂质，即在 $HSiCl_3$ 冷凝前，先将沸点较高的硼、铝、磷的氯化物冷凝下来。经除去杂质后的纯 $HSiCl_3$ 最后冷凝，达到提高纯度的目的。也可用多次精馏和将初馏分及后馏分多切除的办法以保证纯度。纯度用气相色谱法分析。

3.4.4. 安全及工业卫生

三氯硅烷的可燃性体积界限和爆炸极限的范围都比较宽，见表13。

表13 三氯硅烷的爆炸极限

可燃性体积界限 %		可燃性温度界限 ℃		爆炸极限 %体积	
下限	上限	下限	上限	下限	上限
1.2	90.5	−56	28	6.9	>70

三氯硅烷遇潮湿空气水解放出氯化氢对皮肤、眼、喉、鼻粘膜有刺激。其毒性为：

LD_{50}(鼠经口) 1030mg/kg

LC_{50}(鼠吸入) 1.5mg/kg

三氯硅烷宜贮存于干燥、阴凉通风的库房内。远离明火、禁止日光直接照射。按运输部门“危险货物运输规则”运输。

3.4.5. 用 途

三氯硅烷在半导体工业中是制造多晶硅的原料，外延生长的硅源[29]，它也可用作硅烷化试剂[45]。在有机硅工业中用它作原料，通过加成反应和热缩合反应可合成许多作为偶联剂用的碳官能基硅烷(参见6.)。

三氯硅烷可以作为聚硅氮烷的原料，于1000℃下烧结，可制 Si_3N_4-SiC 系陶瓷[44]。将三氯硅烷添加到齐格勒-纳塔催化剂中可提高乙烯与α-烯烃共聚物的堆积密度。

3.5. 四氯化硅

四氯化硅 [10026-04-7]，分子式 $SiCl_4$，分子量169.9，无色透明液体、有窒息性气味，在空气中潮解放

出氯化氢，在第一次世界大战中曾被用为烟雾剂。四氯化硅是合成有机硅化合物的原料，也可用于半导体工业中。自1824年Berzelius合成出四氯化硅后，1860年Д. И. Менделеев以二氧化硅与碳混合，通氯气反应得到四氯化硅。嗣后，H. N. Warren和J. Quig、O. Hutchins、R. Moore分别以硅铁、硅化钙和碳化钙与氯气反应均合成了四氯化硅。1926年П. П. Будников又以二氧化硅与光气作用制取四氯化硅，1933年在日本以砂石、木炭混合物通氯的方法，也制取了四氯化硅。1940年K. A. Андрианов详细研究了硅铁通氯制四氯化硅的反应。

表14　四氯化硅的物理性质

性　质	数　值
相对密度	
d_4^{15}	1.49276
d_4^{20}	1.481
折射率 n_D^{20}	1.41275
熔点，℃	−79
沸点，℃	57.6
运动粘度（25℃），mm^2/s	0.35
表面张力（18.9℃），$10^{-3}N/m$	16.31
临界温度，℃	230
临界压力，MPa	3.75
比热容，J/（kg·℃）	
液态	0.797
气态	0.553
特劳顿常数	21
介电常数	2.4
分子内聚力（15℃），kJ/mol	2.98
蒸发热，J/g	167.4
生成热，kJ/mol	
液体	640
气体	610
熔化热，J/g	45.19
膨胀系数，$℃^{-1}$	0.0011
蒸气压，kPa	
−63.4℃	0.133
−44.1℃	0.667
−34.4℃	1.333
−24℃	2.666
−12.1℃	5.333
−4.8℃	8.000
0℃	10.266
5.4℃	13.332
21℃	26.664
38.4℃	53.323
56.8℃	101.325

3.5.1.　物理性质

四氯化硅的物理性质列于表14。

四氯化硅可以与苯、乙醚、氯仿、石油醚、四氯化碳、四氯化锡、四氯化钛以任何比例混溶。其电子结构Fajans于1923年就研究过。M. S. Savogina导出的比热容计算公式为[46]：

$$C_p=29.99+0.1784\ (t)$$

t=20～50℃之间

熵等热力学数据可参考文献［47，48］。

3.5.2.　化学性质

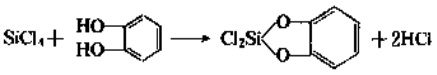
（1）与水的反应　四氯化硅与水反应激烈，每摩尔四氯化硅与水作用放热289.95kJ与过量水反应生成正硅酸缩聚物。

在乙醚介质中，于−75℃与不足量水反应生成部分缩聚的线型聚硅氧烷：$Cl_3SiOSiCl_3$；$Cl_3SiOCl_2OSiCl_3$；$Cl_3SiO\ (SiCl_2O)_2SiCl_3$等。

（2）与醇、酚的作用　四氯化硅与醇、酚反应，生成相应的烷氧基硅烷和芳基硅烷；当2mol四氯化硅与1mol二元酚作用时，反应式如下：

$$2SiCl_4+C_6H_4(OH)_2 \longrightarrow Cl_3SiOC_6H_4OSiCl_3+2HCl$$

1mol四氯化硅与1mol二元酚反应，反应式如下：



（3）与有机酸的反应　四氯化硅与乙酸作用得四乙酰氧基硅烷：

$$SiCl_4+4CH_3COOH \longrightarrow Si(OCOCH_3)_4+4HCl$$

K. A. Андрианов和В. И. Долгополов用苯甲酸和四氯化硅反应，制取了苯甲酰氯[2]：

$$SiCl_4+4C_6H_5COOH \longrightarrow 4C_6H_5COCl+Si(OH)_4$$

（4）烃基化反应　1885年A. Polis以四氯化硅与氯苯在钠存在下缩合，得到四苯基硅烷：

$$SiCl_4+C_6H_5Cl \xrightarrow{Na} (C_6H_5)_4Si$$

1901年F. S. Kipping用它合成了三苯基氯硅烷。1904年Kipping开始用四氯化硅作原料，在乙醚中与Grignard试剂反应，合成了一系列有机硅化合物。1938年K. A. Андрианов等不用乙醚作溶剂将四氯化硅进行烷基化，合成了乙基三氯硅烷、异丁基三氯硅烷等有机硅化合物：

$$SiCl_4+RMgX \longrightarrow RSiCl_3+R_2SiCl_2+R_3SiCl+R_4Si+MgXCl$$

R 为烃基。

对反应生成物中的组成与原料量之间的关系，以及反应速度常数等方面的研究，见基本参考文献 6。

四氯化硅也能用其它有机金属化合物进行烃基化，如与叔丁基锂反应生成相应的氯硅烷[48]。

$$SiCl_4+(CH_3)_3CLi \longrightarrow (CH_3)_3CSiCl_3+LiCl$$

四氯化硅也可以在催化剂存在下与聚有机硅氧烷作用，生成相应的有机氯硅烷。如：

$$[(CH_3)_2SiO]_4+2SiCl_4 \xrightarrow{250℃} 4(CH_3)_2SiCl_2+2SiO_2$$

$$2[(CH_3)_3Si]_2O+SiCl_4 \xrightarrow{250℃} 4(CH_3)_3SiCl+SiO_2$$

3.5.3. 合成方法

制取四氯化硅已有百余年历史，早期多以硅铁与氯气反应生产。

(1) K. A. Андрианов 将含硅量不低于 35%，大小为 1～2cm 的硅铁装入反应管中，外用炉子加热，预热到 200℃通氯，藉反应热升温至 500～600℃，$SiCl_4$ 收率在 90%以上。其收率与反应温度有关，氯化反应温度与产物收率的关系见图 5。

氯化温度低到 350℃以下，则六氯二硅烷、八氯三硅烷等副产物增多。

(2) 以硅铁与氯气生产四氯化硅的流程见图 6[50]。

(3) Ube 公司以含 0.81%Fe 的硅粉（46～210μm）与含 0.31%Fe的石英砂用流化床于 800℃温度制取 $SiCl_4$，如温度降到 500℃，则终止供料，重新开始[51]。用流化床的生产工艺可见参考文献 [52]。

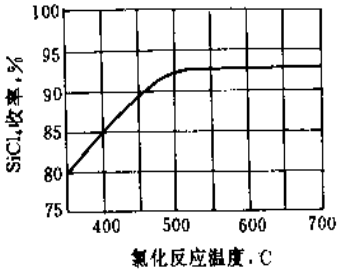


图 5 氯化反应温度与收率关系图

(4) 冶炼锆时的副产物 在冶炼锆时因原料是锆的硅酸盐，故有相当量的共生四氯化硅：

$$ZrSiO_4+4C+4Cl_2 \xrightarrow{1100℃} ZrCl_4+SiCl_4+4CO[53]$$

K. L. Smith 用硅酸锆与足量的碳在流化床中，于 1000℃下氯化，原料的粒度 3～300 目，预热过的氯气流速为 0.01～0.9m/s，氯化产物经分离，得到 $ZrCl_4$ 与 $SiCl_4$[54]。

(5) 以二氧化硅与碳为原料于高温下氯化如下式：

$$SiO_2+2C+2Cl_2 \xrightarrow{1100\sim1300℃} SiCl_4+2CO[55]$$

此外，尚可从合成甲基氯硅烷的副产物中回收（见 4.1.）；在海绵钛生产中，也可回收伴生的 $SiCl_4$。

工业品四氯化硅经精馏纯化可得高纯四氯化硅。

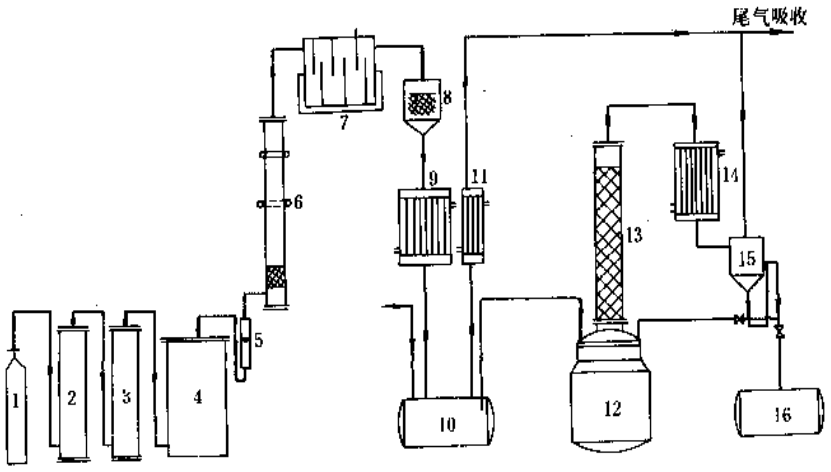


图 6 硅铁与氯反应生产四氯化硅流程图

1—氯气瓶；2、3—干燥塔；4—平衡罐；5—流量计；6—反应器；7—除尘器；8—过滤器；9，11，14—冷凝器；10—贮槽；12—塔釜；13—蒸馏塔；15—分离器；16—成品贮槽

3.5.4. 安全及工业卫生

四氯化硅的毒性　LD_{50}（鼠吸入）8000ppm/4h；LD_{50}（鼠吸入）8000mg/L。经口吸入或皮肤吸收均会对皮肤、眼睛、粘膜和其它组织产生强烈刺激。生产及操作过程应注意密闭，操作场所的通风要良好，操作人员应戴防护用具，避免直接接触。按有毒危险品贮运[56]。

3.5.5. 用　途

四氯化硅是合成有机硅化合物的原料，也可制造原硅酸乙酯和聚硅酸乙酯。

精馏纯化过的四氯化硅可制作甲硅烷、高纯硅、氮化硅、碳化硅[57]，或用以制造光导纤维内芯材料，和作为生产高纯石英玻璃的原料[58,59]。

四氯化硅也是大量用作生产比表面积大的气相法白炭黑的原料[60]。

在化学工业中，四氯化硅还用于合成酰肼[61]和烯烃类聚合催化剂的添加剂[62]，可以提高聚乙烯的收率[63]，提高聚4-甲基-1-戊烯的收率[64]，和制取低熔体指数的聚乙烯等[65]。

3.6. 六氯二硅烷

六氯二硅烷［13465-77-5］，分子式 $Cl_3SiSiCl_3$，分子量268.89，是一种有刺激性气味的无色透明液体。1909年六氯二硅烷最初由硅化物与酸反应制得，它也是硅或硅铁与氯反应制取四氯化硅时的副产物。

3.6.1. 性　质

六氯二硅烷的部分物理性质和物化数值见表15。

表15　六氯二硅烷的物理性质

性　质	数　值	参考文献
熔点，℃	−1	［18］
沸点，℃	144	［18］
相对密度 d_4^{25}	1.562	
蒸发热，kJ/mol	42	［18］
生成热（25℃），kJ/mol	986.5	
燃烧热，kJ/mol	732.2	

不同温度下蒸气压的数值可按下式计算[18]：

$$\lg P = 5.9842 - 911.043\ (T + 145.4064)$$

式中　P——蒸气压，单位 mmHg（1mmHg＝133.322Pa）

T——温度，℃。

六氯二硅烷的 $\diagup\!\!\diagdown Si-Si \diagup\!\!\diagdown$ 键，键能为221.8kJ/mol；键长为0.224±0.006nm（2.24±0.06Å）。

六氯二硅烷在350℃开始分解，440℃明显分解，800℃分解完全。

$$2Si_2Cl_6 \longrightarrow Si + 3SiCl_4$$

六氯二硅烷与铵盐或叔胺共热生成 $SiCl_4$ 和聚硅烷。在微量三甲胺存在下，它可室温歧化生成 $SiCl_4$ 和 Si_6Cl_{14}，也可被 $LiAlH_4$ 还原生成 Si_2H_6。

六氯二硅烷与有机钠或有机锂反应生成六有机基二硅烷

$$Si_2Cl_6 + 6PhNa \longrightarrow Si_2Ph_6 + 6NaCl$$

$$Si_2Cl_6 + 6p\text{-}C_6H_5C_6H_4Li \longrightarrow Si_2(C_6H_4C_6H_5\text{-}p) + 6LiCl$$

与金属钠反应 $\diagup\!\!\diagdown Si-Si \diagup\!\!\diagdown$ 键会断裂。

六氯二硅烷与Grignard试剂作用，同样可生成六烃基二硅烷，如：

$$Si_2Cl_6 + 6MeMgBr \longrightarrow Si_2Me_6 + 6MgClBr$$

$$Si_2Cl_6 + 6PhMgBr \longrightarrow Si_2Ph_6 + 6MgClBr$$

3.6.2. 合成方法

六氯二硅烷主要以硅或硅化物，如硅化钙、硅化镁、硅铁等与氯气反应制得[66]，也可用含三个以上硅原子的聚硅烷与 Cl_2 和 $SiCl_4$ 一起在250～450℃下通过流化床法合成[67]。

硅铁氯化的工艺[68]为：含硅量50%的硅铁2.5kg，碎成200目，装在带有搅拌（20r/m）的不锈钢管中，在200℃下以6L/h速度通入 Cl_2，并在0℃下收集冷凝液，六氯二硅烷含量达80%。

3.6.3. 用　途

在电子工业中用CVD法在基材上析出 Si_3N_4 或SiC保护膜时，使用 Si_2Cl_6 为原料时，析出温度可比用 $SiCl_4$ 低200℃以上，而且膜的质量优良，附着性好。由 Si_2Cl_6—NH_3—H_2 系生成 Si_3N_4 膜和 Si_2Cl_6—C_3H_8—H_2 系生成SiC膜的工艺见参考文献［18］。

4. 有机取代氯硅烷

有机氯硅烷的通式为 $H_mR_nSiCl_{[4-(m+n)]}$，式中R为烃基，$m=0\sim2$，$n=1\sim3$。通常所称有机氯硅烷是指 $m=0$ 的一类化合物。它们是生产硅油、硅橡胶、硅树脂以及聚硅烷、硅碳纤维、硅烷偶联剂等的基本原料。

有机氯硅烷多数为无色有刺激味的液体，部分如三芳基氯硅烷，在室温下为结晶。烷基、芳基氯硅烷能溶于芳烃、卤代芳烃等有机溶剂中。

(1) 物理性质

a. 沸点 有机氯硅烷的沸点可以根据分子中的原子和原子团的沸点值之和计算：

$$\text{沸点（℃）}=230.14\sqrt[3]{\Sigma t_c}-543$$

如已知大气压力下的沸点，可根据线解图求出不同压力下的沸点（误差±5%）。

b. 蒸气密度 有机氯硅烷的蒸气密度可按下式计算：

$$d=\frac{M}{22.4}\cdot\frac{P}{760}\cdot\frac{273}{T}$$

式中 d——蒸气密度，kg/m³；

M——分子量；

P——压力，mmHg（1mmHg=133.322Pa）；

T——温度，K。

c. 折射率 有机氯硅烷的折射率可根据液体的相对密度和它的沸点按下式计算：

$$n_D^{20}=1+\frac{0.3218d^{0.38}\cdot T^{0.12}}{N^{0.06}}$$

式中 d——20℃时液体的密度，kg/cm³；

T——760mmHg下的沸点；

N——分子中的原子数。

d. 表面张力 有机氯硅烷的表面张力可按非缔合的碳氢化合物方程式计算（误差约10%）。

$$\sigma=2.12\ (T_c-T)\left(\frac{d_L-d_V}{M}\right)^{0.667}$$

式中 σ——表面张力，dyn/cm（10^{-5}N/cm）；

T_c——临界温度，K；

d_L，d_V——液体和蒸气的密度，g/ml；

M——分子量。

表面张力与温度的关系可根据有机氯硅烷的温度系数按下式计算：

$$\sigma_t=\sigma_0-\alpha_\sigma t$$

式中 σ_0——0℃时表面张力，dyn/cm（10^{-5}N/cm）；

α_σ——温度系数，dyn/cm·℃$^{-1}$。

e. 蒸气粘度 有机氯硅烷的蒸气粘度可按下列的经验式计算：

$$\eta_V=1.286\times10\sqrt[4]{M}\times P_c^{2/3}\ (T/T_c)$$

式中 η_V——蒸气粘度，cP（1cP=1mPa·s）；

M——分子量；

P_c——临界压力，kgf/cm²（1kgf/cm²=98.065kPa）；

T_c——临界温度，K；

T——蒸气（或气体）的温度，K。

f. 蒸气压与温度的关系 有机氯硅烷的饱和蒸气压与温度的关系参见参考文献[69, 70]。

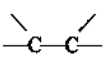
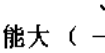
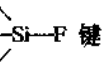
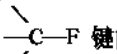
g. 导热系数 有机氯硅烷（液态）的导热系数和计算参见参考文献[71]。

h. 蒸发热 蒸发热的计算参见参考文献[72, 73]，部分有机氯硅烷的蒸发热见基本参考文献8。

i. 生成热 有机氯硅烷的生成热数值和计算见基本参考文献8。

用Fajans法计算化合物生成热时所需各原子，单原子气生成热和各化合物中各键键能值参见参考文献[74]。

部分有机氯硅烷的物理性质见表16[75~77]。

(2) 化学性质 有机氯硅烷的化学性质不同于一般有机物，这与硅原子的性质有关[74]。硅原子（价电子$3s^23p^2$）与碳原子（价电子$2s^22p^2$）相比，硅的原子半径0.117nm（1.17Å）比碳原子0.077nm（0.77Å）大，  键能和  键的键能分别比  键能（414kJ/mol）和  键能（347kJ/mol）小，硅与负电性元素之间的键能都比碳的相应的键能大（  键能452kJ/mol；  键能565kJ/mol；  键能360kJ/mol；  键能485kJ/mol），硅易受阴离子亲核性进攻。

 键容易进行如图7所示的反应，这些反应在基本参考文献中都有详细叙述。

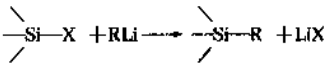
(3) 合成方法

a. 有机金属化合物法 1874年Ladenbnrg用有机汞合成了有机氯硅烷等：

$$SiCl_4\xrightarrow{Hg(C_6H_5)_2}C_6H_5SiCl_3\xrightarrow{Zn(C_2H_5)_2}C_6H_5Si(C_2H_5)_3$$

1904年F. S. Kipping将Grignard方法应用于合成有机氯硅烷，他以C_2H_5MgI与$SiCl_4$作用得到$C_2H_5SiCl_3$、$(C_2H_5)_2SiCl_2$、$(C_2H_5)_3SiCl$、$(C_2H_5)_4Si$。此后又合成了大量有机硅化合物，为有机硅化学奠定了基础。Grignard法曾是工业生产方法，它虽有产物组分复杂等缺点，但仍作为合成硅原子上连有复杂基团的有机硅单体的方法。

1946年H. Gilman；R. N. Clark用有机锂试剂合成了有机氯硅烷：



此法与Grignard法相似，但有机锂试剂的活性较高，用它可合成在硅原子上带有较大或复杂基团的氯硅烷。

表 16　部分有机氯硅烷的物理性质

有机氯硅烷	结　构　式	CAS 登录号	沸点，℃（真空度）	熔点，℃	闪点 ℃	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}
三乙基氯硅烷	$(C_2H_5)_3SiCl$	[994-30-9]	145			0.8977	1.4313
二乙基二氯硅烷	$(C_2H_5)_2SiCl_2$	[1719-53-5]	130	−96.5	−6	1.0472(25℃)	1.4291(25℃)
乙基三氯硅烷	$C_2H_5SiCl_3$	[115-21-9]	100～100.1（13.26MPa）	−105.6	27	1.237	1.4123
甲基苯基二氯硅烷	$(CH_3)C_6H_5SiCl_2$	[149-74-6]	205～206		38	1.187	1.5180
二甲基苯基氯硅烷	$(CH_3)_2C_6H_5SiCl$	[768-33-2]	192～193		61	1.032	1.5082
甲基二苯基氯硅烷	$CH_3(C_6H_5)_2SiCl$	[144-79-6]	295			1.128	1.5740
正丙基三氯硅烷	n-$C_3H_7SiCl_3$	[141-57-1]	123～125		2	1.1851	1.429
正丁基二甲基氯硅烷	(n-C_4H_9)$(CH_3)_2SiCl$	[1000-50-9]	138			0.8751	1.4205
叔丁基二甲基氯硅烷	(t-C_4H_9)$(CH_3)_2SiCl$	[18162-48-6]	124～126	91.5	22	0.81	
正丁基甲基二氯硅烷	(n-C_4H_9)$(CH_3)SiCl_2$	[18147-23-4]	147～148			1.042	1.431
叔丁基三氯硅烷	(t-C_4H_9)$SiCl_3$	[18171-74-9]	132～133	98～99			
戊基三氯硅烷	$C_5H_{11}SiCl_3$	[107-72-2]	171～172			1.130(25℃)	1.438(25℃)
戊基甲基二氯硅烷	$(C_5H_{11})(CH_3)SiCl_2$	[13682-99-0]	169～171			0.999(25℃)	1.433(25℃)
苄基二甲基氯硅烷	$(C_6H_5CH_2)(CH_3)_2SiCl$	[1833-31-4]	75～76(2kPa)			1.016	1.509
苄基三氯硅烷	$(C_6H_5CH_2)SiCl_3$	[770-10-5]	140～142（13.33kPa）			1.288	1.5257
烯丙基三氯硅烷	$(H_2C{=}CHCH_2)SiCl_3$	[107-37-9]	117～118		31	1.201	1.4460
烯丙基甲基二氯硅烷	$(H_2C{=}CHCH_2)CH_3SiCl_2$	[1873-92-3]	119～120		20	1.076	1.4419
烯丙基二甲基氯硅烷	$(H_2C{=}CHCH_2)(CH_3)_2SiCl$	[4028-23-3]	110～112		5	0.896	1.4195
乙烯基二甲基氯硅烷	$(H_2C{=}CH)(CH_3)_2SiCl$	[1719-58-0]	82～82.5			0.884(25℃)	1.414(15℃)
乙烯基苯基二氯硅烷	$(H_2C{=}CH)(C_6H_5)SiCl_2$	[7719-02-0]	84～87(200Pa)			1.196(25℃)	1.534(25℃)
乙烯基二苯基氯硅烷	$(H_2C{=}CH)(C_6H_5)_2SiCl$	[18419-53-9]	125(66.66Pa)			1.104	1.579
二(氯甲基)甲基氯硅烷	$CH_3(CH_2Cl)_2SiCl$	[18171-56-7]	172			1.08	1.471(25℃)
二氯甲基甲基二氯硅烷	$CH_3(CHCl_2)SiCl_2$	[1558-31-2]	148～149			1.412	1.470
二氯甲基二甲基氯硅烷	$(CH_3)_2(CHCl_2)SiCl$	[18171-59-0]	149.5	−4.9		1.237	1.4614
二氯甲基三氯硅烷	$(CHCl_2)SiCl_3$	[1558-24-3]	144～146			1.5518	1.4714
三氯甲基三氯硅烷	$(CCl_3)SiCl_3$	[17760-13-3]	155～156	115～116			
氯苯基三氯硅烷	$ClC_6H_4SiCl_3$	[825-94-5]	241～246			1.432	1.5418
二氯苯基三氯硅烷	$Cl_2C_6H_3SiCl_3$	[27137-85-5]	260～261			1.533	1.565
(2-氯乙基)三氯硅烷	$(ClC_2H_4)SiCl_3$	[7787-82-8]	152～153			1.419	1.464
(3-氯丙基)甲基二氯硅烷	$(ClCH_2CH_2CH_2)CH_3SiCl_2$	[7787-93-1]	68～70(2kPa)			1.2045	1.4580
(3-溴丙基)三氯硅烷	$(BrCH_2CH_2CH_2)SiCl_3$	[13883-39-1]	85～86（2.13kPa）			1.618	1.4910
溴甲基二甲基氯硅烷	$(BrCH_2)(CH_3)_2SiCl$	[16532-02-8]	130（97.325kPa）		41	1.375	1.463(25℃)
(8-溴辛基)三氯硅烷	$Br(CH_2)_8SiCl_3$	[70892-80-7]	145～148（1.33kPa）			1.33	
溴苯基三氯硅烷	$BrC_6H_4SiCl_3$	[27752-77-8]	106～108（800Pa）			1.68	1.5667
(2-氰乙基)甲基二氯硅烷	$(CNCH_2CH_2)CH_3SiCl_2$	[1071-21-2]	60～62（533Pa）			1.202	1.455

续表

有机氯硅烷	结 构 式	CAS 登录号	沸点，℃（真空度）	熔点，℃	闪点 ℃	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}
(3-氰丙基)甲基二氯硅烷	$(CNCH_2CH_2CH_2)CH_3SiCl_2$	[1190-16-5]	79～82（13.33Pa）			1.22	1.455(25℃)
(3,3,3-三氟丙基)甲基二氯硅烷	$(CF_3CH_2CH_2)CH_3SiCl_2$	[675-62-7]	121～122			1.261	1.385
(3,3,3-三氟丙基)三氯硅烷	$(CF_3CH_2CH_2)SiCl_3$	[592-09-6]	113～114			1.395(28℃)	1.385(28℃)
十八烷基三氯硅烷	$CH_3(CH_2)_{17}SiCl_3$	[112-04-9]	160～162（400Pa）		89	0.95(22℃)	1.4602
环戊烷基二氯硅烷	$C_5H_{10}SiCl_2$	[2406-34-0]	169～170			1.156	1.468
(金刚烷乙基)三氯硅烷	$(C_{10}H_{15}—CH_2CH_2)SiCl_3$	[37843-11-1]	135～136（400Pa）	36～37		1.2204	1.5135
二苯基二氯硅烷	$[(CH_3)_3C_6H_2]_2SiCl_2$	[5599-27-9]		120～121			
苯乙炔基二甲基氯硅烷	$(C_6H_5C{\equiv}C)(CH_3)_2SiCl$		68～69（33.33Pa）			1.0245	1.5413
苯乙炔基乙烯基甲基氯硅烷	$(C_6H_5C{\equiv}C)(CH_2{=}CH)CH_3SiCl$		81（26.66Pa）			1.0272	1.5519
苯乙炔基甲基二氯硅烷	$(C_6H_5C{\equiv}C)CH_3SiCl_2$		89～90（1333.32Pa）			1.1397	1.5496
苯乙炔基苯基二氯硅烷	$(C_6H_5C{\equiv}C)C_6H_5SiCl_2$		126（26.66Pa）			1.1926	1.5438
苯乙炔基乙烯基二氯硅烷	$(C_6H_5C{\equiv}C)(CH_2{=}CH)SiCl_2$		119～120（400Pa）			1.1522	1.5596
二(苯乙炔)基甲基氯硅烷	$(C_6H_5C{\equiv}C)_2CH_3SiCl$		179～180（133.32Pa）				1.6119
二(苯乙炔)基二氯硅烷	$(C_6H_5C{\equiv}C)_2SiCl_2$		214～215（266.64Pa）			1.1845	1.5949

b. 金属钠缩合法　1901年F. S. Kipping用钠缩合法合成了苯基氯硅烷。

$$SiCl_4+3C_6H_5Cl+6Na\longrightarrow(C_6H_5)_3SiCl+6NaCl$$

此法虽有一定危险性，但它是合成含复杂基团的有机硅化合物及聚硅烷的方法[78]。

c. 直接合成法　1941年E. G. Rochow发明了以铜为催化剂，将氯甲烷与硅粉直接反应生成甲基氯硅烷的方法。反应主要生成二官能的$(CH_3)_2SiCl_2$和一系列的同系物如CH_3SiCl_3、$(CH_3)_3SiCl$等。直接合成法也可用以合成苯基氯硅烷等[78]。随着合成工艺的进一步改进，流化床技术的应用，直接法合成烃基氯硅烷已成为工业生产的主要方法。

d. 加成法　1947年L. H. Sommer等[80]，以过氧化物为催化剂使带有氢原子的氯硅烷与不饱和烃发生加成反应，制得含$\diagdown\!\!\diagup Si—C\diagdown\!\!\diagup$键的化合物。用$\gamma$-射线、紫外线也可引发加成反应。还有是在有机碱作用下使含氢氯硅烷离子化而起加成反应。$H_2PtCl_6\cdot6H_2O$则是常用的配位加成催化剂。

e. 热缩合法　1950年A. Barry等发现[81]，以含氢氯硅烷与芳香族化合物进行高温热缩合反应，可生成芳基氯硅烷。为了降低反应温度，提高收率，进行了以$AlCl_3$、BCl_3等作为催化剂的研究工作[82]。之后，又出现气相热缩合法。将氯苯或氯乙烯等氯代烃与含$\diagdown\!\!\diagup Si—H\diagdown\!\!\diagup$键的三氯硅烷或甲基二氯硅烷等通过一加热的空管，不加催化

剂即可气相缩合。这种方法的特点是设备简单，可连续反应，操作方便[57,58]。

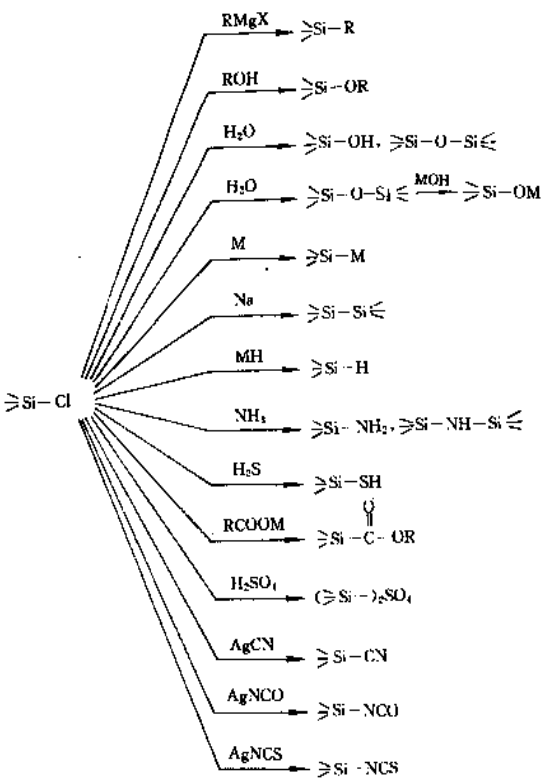


图7　—Si—Cl 键的反应图

上述几种方法中，直接合成法是有机硅工业中合成甲基氯硅烷，苯基氯硅烷以及乙基氯硅烷等的主要方法。但不能用它合成在硅原子上同时连有两个不同基团或长链烃基的有机氯硅烷。因此，合成不同的有机氯硅烷要选择合适的合成方法，具体可参见基本参考文献。

(4) 健康与安全

部分有机氯硅烷的爆炸范围等见表17。

表17　部分有机氯硅烷的自燃温度、爆炸范围和最高允许浓度

名　称	自燃温度,℃	爆炸范围 %(体积)		最高允许浓度 mg/m³
		下　限	上　限	
乙基三氯硅烷	372	2	77	1
二乙基二氯硅烷	295	0.9	78	1
甲基苯基二氯硅烷	490	0.7	8.6	1

4.1.　甲基氯硅烷

4.1.1.　概　述

甲基氯硅烷 [993-00-0]，$(CH_3)_nSiCl_{4-n}$，式中 $n=1\sim3$。如甲基三氯硅烷 CH_3SiCl_3 [75-79-6]；二甲基二氯硅烷 $(CH_3)_2SiCl_2$ [75-78-5]；三甲基氯硅烷 $(CH_3)_3SiCl$ [75-77-4]。

甲基氯硅烷是挥发性、可燃性液体，无色，在空气中会潮解。遇水分解，放出腐蚀性氯化氢。甲基氯硅烷能溶于醚、氯化烃等有机溶剂。

甲基氯硅烷是以硅粉和氯甲烷为原料，在铜催化剂作用下反应生成的。二甲基二氯硅烷是生产硅油、硅橡胶（见聚硅氧烷）的主要原料。甲基三氯硅烷是生产硅树脂（见聚硅氧烷）的原料。三甲基氯硅烷是生产硅油的封头剂和制造硅烷化试剂的原料。

随着有机硅产品应用领域的扩大，甲基氯硅烷生产总量日益增大，现在世界上有数十家大公司从事甲基氯硅烷的生产[85]。甲基氯硅烷是有机硅工业中产量最大的单体品种。

4.1.2.　物理性质

甲基氯硅烷的部分物理性质和物理化学数值见表18、19。

表18　甲基氯硅烷的物理性质

性　质	CH_3SiCl_3	$(CH_3)_2SiCl_2$	$(CH_3)_3SiCl$
分子量	149.48	129.06	108.64
沸点,℃	66.1	70.2	57.3
熔点,℃	−78	−76	−57.7
闪点,℃	−10	−10	−18
相对密度 d_4^{20}	1.275	1.0663	0.858
折射率 n_D^{25}	1.4110	1.4038	1.3885
自燃温度,℃	395	410	400
运动粘度,mm^2/s	0.37	0.47	0.47
临界压力,kPa	3951.7	3485.6	3201.9
临界温度,℃	242	247.2	224.6
比热容,J/(g·℃)	0.92	0.92	1.76
蒸发热,kJ/mol	30.96	33.47	27.6
燃烧热,kJ/mol			−2987.4
生成热,kJ/mol	−584.9; −581.6	−464; −453.5	−353.5
热导率,10^4kJ/(m²·s·℃)	14.22	12.97	15.9

表 19 蒸气压与沸点的关系

蒸气压,kPa	沸点, ℃		
	CH_3SiCl_3	$(CH_3)_2SiCl_2$	$(CH_3)_3SiCl$
0.13	−60.8	−53.5	−62.8
0.67	−40.7	−33.8	−43.6
1.33	−30.7	−23.8	−34
2.67	−19.3	−12.7	−23.2
5.33	−7	−0.4	−11.4
8	1	7.4	−4
13.33	12.1	17.5	6
26.66	28.1	33.9	21.9
53.33	47	51.9	39.4
101.32	66.4	70.3	57.9

4.1.3. 化学性质

甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷有类似的化学性质。

(1) 水解反应 甲基氯硅烷中 $\begin{matrix}\diagdown\\ -Si-\\ \diagup\end{matrix}Cl$ 键极易与水作用，其水解活性的顺序是：

$$CH_3SiCl_3 \gg (CH_3)_2SiCl_2 > (CH_3)_3SiCl$$

在无中和介质存在情况下水解时，生成的 $\begin{matrix}\diagdown\\ -Si-\\ \diagup\end{matrix}OH$ 键，在酸性介质中很快缩合，生成聚硅氧烷。三甲基氯硅烷的水解产物为六甲基二硅氧烷：

$$2(CH_3)_3SiCl \xrightarrow{H_2O} 2(CH_3)_3SiOH \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$$

二甲基二氯硅烷水解生成物为低分子线型聚二甲基硅氧烷和环聚硅氧烷，如示意式：

$$(CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow{H_2O} [(CH_3)_2SiO]_n + H\text{-}\left(\begin{matrix}CH_3\\ |\\ OSi\\ |\\ CH_3\end{matrix}\right)_x O\text{-}\begin{matrix}CH_3\\ |\\ Si\\ |\\ CH_3\end{matrix}\text{-}OH$$

(n 主要为 3～5，x 为链节数)

甲基三氯硅烷水解生成物为高度的凝胶或粉末状聚合物。如水解时立即中和掉所产生的氯化氢，可以获得硅醇，如三甲基氯硅烷在硫酸铝水溶液中水解，以碳酸钡或碳酸氢钠作酸中和剂时，可以得到三甲基硅醇。类似条件下二甲基二氯硅烷水解，也可制得 $(CH_3)_2Si(OH)_2$。

(2) 氯化反应 甲基氯硅烷均能在紫外光照射下与氯气反应；三甲基氯硅烷、二甲基二氯硅烷的氯化反应结果，均得到大部分是在一个甲基上不同程度氯取代的衍生物[86]：

$$(CH_3)_3SiCl + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2Si(CH_3)_2Cl(62\%) + Cl_2CHSi(CH_3)_2Cl(23\%) + (ClCH_2)_2Si(CH_3)Cl(9\%)$$

$$(CH_3)_2SiCl_2 + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2Si(CH_3)Cl_2(37\%) + Cl_2CHSi(CH_3)Cl_2(38\%) + Cl_3CSi(CH_3)Cl_2(7\%)$$

$(CH_3)_3SiCl$ 的氯化速度要比 $(CH_3)_2SiCl_2$ 快 9 倍[87]。

(3) 醇解 甲基氯硅烷与醇类反应，是制取烷氧基衍生物的常用方法

$$\begin{matrix}\diagdown\\ -Si-\\ \diagup\end{matrix}Cl + ROH \longrightarrow \begin{matrix}\diagdown\\ -Si-\\ \diagup\end{matrix}OR + HCl$$

为了提高醇解收率，要使用无水醇和及时除去反应中生成的 HCl。甲基三氯硅烷与甲醇、丙醇、丁醇的反应见参考文献 [88, 89]，二甲基二氯硅烷与乙醇、丁醇等反应见参考文献 [90]。

(4) 与 Grignard 试剂反应 此方法可使甲基氯硅烷引入一些特殊基团，生成含有烯基、炔基，以及芳基的衍生物。

(5) 与羧酸酐、羧酸反应 可用来制取有实用价值的乙酰氧基衍生物[91]。

$$CH_3SiCl_3 + 3(CH_3CO)_2O \longrightarrow CH_3Si(OCOCH_3)_3 + 3CH_3COCl$$

(6) 歧化反应 甲基氯硅烷在加热、加压和有氯化铝等催化剂存在下，可发生歧化反应：

$$2(CH_3)_3SiCl \rightleftharpoons (CH_3)_2SiCl_2 + (CH_3)_4Si$$

$$2(CH_3)_2SiCl_2 \rightleftharpoons (CH_3)_3SiCl + CH_3SiCl_3$$

(7) 烷基化反应 二甲基二氯硅烷与氯甲烷混合气通过加热的锌粉或铝粉，可进一步烷基化：

$$(CH_3)_2SiCl_2 + CH_3Cl \xrightarrow[375℃]{Zn} (CH_3)_3SiCl + ZnCl_2$$

(8) 与氨（胺）反应 甲基氯硅烷可以与氨或伯胺、仲胺反应、生成 $\begin{matrix}\diagdown\\ -Si-\\ \diagup\end{matrix}N\begin{matrix}\diagup\\ \diagdown\end{matrix}$ 键的化合物[92]：

$$2(CH_3)_3SiCl + 3NH_3 \longrightarrow [(CH_3)_3Si]_2NH + 2NH_4Cl$$

$$(CH_3)_3SiCl + 2NH(C_2H_5)_2 \longrightarrow (CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2 + (C_2H_5)_2NH \cdot HCl$$

与氨或胺反应，一般是在醚、四氯化碳或苯中进行，也可与氨直接作用。

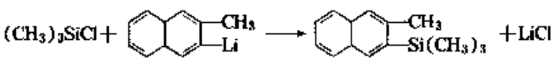
二甲基二氯硅烷滴加到液氨中或是将氨通到二甲基二氯硅烷的苯等溶液中会生成环状和链状聚合物：

$$(CH_3)_2SiCl_2 + NH_3 \longrightarrow [(CH_3)_2SiNH]_3 + [(CH_3)_2SiNH]_4 + \{(CH_3)_2SiNH\}_n$$

(9) 与碱金属及其有机化合物 反应金属钠与二甲基二氯硅烷起脱氯缩合反应生成聚硅烷：

$x(CH_3)_2SiCl_2 + 2xNa \longrightarrow [Si(CH_3)_2]_x + 2xNaCl$

有机钠或有机锂化合物能与甲基氯硅烷中的 $\equiv$Si—Cl 作用，脱去氯，生成 $\equiv$Si—C 键，如：



$(CH_3)_2SiCl_2 + 2NaOCH_3 \longrightarrow (CH_3)_2Si(OCH_3)_2 + 2NaCl$

4.1.4. 合成方法

(1) Grignard 法　此法是以四氯化硅、金属镁及卤甲烷为原料，在乙醚介质中反应，得到甲基氯硅烷。此外，还有不易回收的卤化镁生成，分离操作复杂，40年代初期，在直接合成法未开发前，曾用此法生产甲基氯硅烷。

(2) 直接合成法　1941年 E. G. Rochow[79]发表以硅为原料，在铜催化剂存在下直接与氯甲烷反应，生成以二甲基二氯硅烷为主要组分的甲基氯硅烷的方法。反应式示意如下：

$$2CH_3Cl + Si \longrightarrow (CH_3)_2SiCl_2$$

$$3CH_3Cl + Si \longrightarrow CH_3SiCl_3 + 2CH_3$$

$$3CH_3Cl + Si \longrightarrow (CH_3)_3SiCl + Cl_2$$

$$4CH_3Cl + Si \longrightarrow (CH_3)_4Si + 2Cl_2$$

$$2Cl_2 + Si \longrightarrow SiCl_4$$

直接合成法的反应过程比较复杂，产物的组分多达数十种[93]，见表20。

表20　直接法合成的产物

沸程 ℃	<28	28~70	~112
产物	H_2 C_1～C_4 碳氢化合物 CH_3SiH_2Cl	$(CH_3)_4Si$; $SiHCl_3$ $(CH_3)_2SiHCl$; CH_3SiHCl_2 CH_3SiCl_3; $SiCl_4$; $(CH_3)_3SiCl$; $(CH_3)_2SiCl_2$	C_4～C_7 碳氢化合物 $\equiv$Si—Si$\equiv$；$\equiv$SiCH$_2$Si$\equiv$ $\equiv$SiOSi$\equiv$；$\equiv$SiSiSi$\equiv$
含量 %	5	85~90	6~8

有关直接合成法的反应机理，最早 E. G. Rochow 提出是游离基型，他认为氯甲烷首先与铜作用生成 $CuCH_3$ 与 CuCl：

$$CH_3Cl + 2Cu \longrightarrow CuCH_3 + CuCl$$

$CuCH_3$ 在高温下很不稳定，分解成 Cu 和 $CH_3^\cdot$，$CH_3^\cdot$ 与硅作用：

$$CH_3^\cdot + Si \longrightarrow \equiv Si—CH_3$$

而 CuCl 在250℃下很易和硅反应，又分解出铜：

$$CuCl + Si \longrightarrow \equiv Si—Cl + Cu$$

反复进行，即得甲基氯硅烷混合物。

后来有多人提出新的观点，如 A・A・Клебанский 提出化学吸附机理，他认为是离子化的硅铜表面起催化作用[94]。催化剂的表面研究见参考文献［95，96］。

有关直接合成法的反应动力学参数见基本参考文献10。

甲基氯硅烷中以二甲基二氯硅烷的用量最大，故寻求适宜的工艺条件以提高它的产率、一直是研究的热点。影响二甲基二氯硅烷收率的因素很多，主要有：

a. 反应温度　直接法合成是放热反应，每生成1kg 甲基氯硅烷约放热2092kJ，如不及时导出反应热，则高温会使甲基热解生成碳和氢，游离碳对烃基的分解有促进作用。反应温度高，产物中二官能度组分下降，三官能度产物增多。

b. 硅中杂质对合成反应也有影响　一般认为铝、铅含量高，不利于二甲基二氯硅烷的生成。硅中杂质总含量不宜超过2%，其中铝、钙、铁的含量应分别控制在1.5%、0.5%和0.7%以下。

c. 催化剂铜的选择十分关键，一般认为由氯化亚铜在反应过程中还原生成的铜活性高，部分氧化的铜也被认为是高效的催化剂，A. Ritzer[97]等发现部分氧化的铜，表面积≥3.5m²/g，用它作催化剂，二甲基二氯硅烷的收率可达85.5%。

d. 添加锌粉作助催化剂可提高二甲基二氯硅烷的收率早有报道。助催化剂的研究仍不断出现[98]；D. H. Hashiguchi[99]；在铜和氧化铜中，添加原子序数24~30的元素的氢氧化物作助催化剂；B. Degen 用含磷化合物作助催化剂[100]；R. L. Halm[101]研究了添加含磷铜合金的多组分催化体系，均提高了二甲基二氯硅烷收率。

直接法合成甲基氯硅烷工艺介绍如下：

a. 搅拌床合成　直接法合成是气固相反应，在反应床内加装机械搅拌，可使反应介质均匀接触，并有利于反应加热和散热，不致发生过热点，此工艺在直接法合成开发初期，不少国家都曾采用过，搅拌床又有立式[102]和卧式[103]之分，其流程示意见图8和图9。

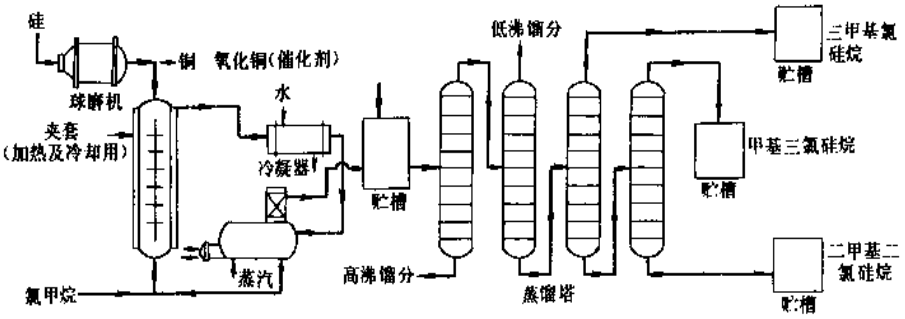


图8 立式搅拌床合成甲基氯硅烷流程示意图

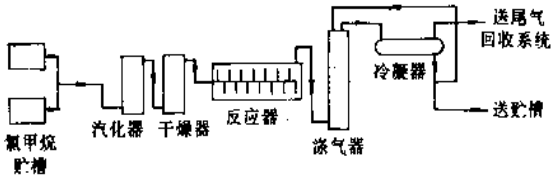


图9 卧式搅拌床合成甲基氯硅烷流程示意图

中国于50年代中开始使用立式搅拌床合成甲基氯硅烷，是以氯化亚铜在床内还原生成的铜为催化剂，反应温度290℃[104]。

搅拌床合成工艺的优点是原料氯甲烷的单程转化率高，操作比较简单，反应也较平稳，缺点是散热不易，床径放大受限制，单位空间生产效率不高。

b. 回转床合成 回转床是搅拌床的一种形式，它是依照水泥窑设计的，可以间歇或连续操作，床径为1m[106]，但回转床笨重，散热差，检修不便，不宜连续化大规模工业生产。

c. 流化床 流化床适宜于气固相反应，通过床内设置散热的翅管等构件，合成甲基氯硅烷反应中生成热，易从床内导出，故生产能力比同直径的搅拌床大为提高。道康宁公司于1951年先后建造了两台直径分别为600mm和1200mm的流化床；通用电气公司第一台流化床的直径为1500mm，随着流化床设计水平的提高，流化床的直径不断扩大，单台床年生产甲基氯硅烷数万吨。我国于70年代开始用流化床生产甲基氯硅烷，80年代后期直径超过1m的流化床开始用于生产。流化床合成甲基氯硅烷的流程示意见图10。

另有加压合成的工艺，加压合成可以提高反应起始速度[105]和氯甲烷通入速度，但对设备要求高。

4.1.5. 分离工艺

直接法合成所得甲基氯硅烷的组分复杂，主要产物二甲基二氯硅烷与甲基三氯硅烷的沸点差只有4℃；三甲基氯硅烷与四氯化硅的沸点差不到1℃，且形成沸点为54.7℃的共沸物，要得到高纯度的产物，分离难度很大。

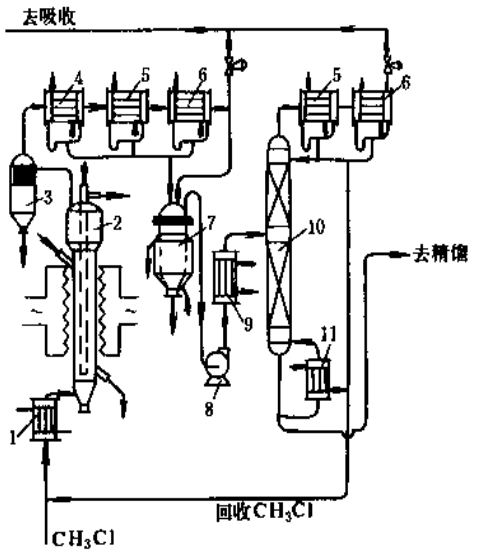


图10 流化床合成甲基氯硅烷流程示意图
1—气化器；2—流化床；3—滤尘器；4—水冷凝器；5—盐水冷凝器；6—氟氯烃冷凝器；7—冷凝液受槽；8—密闭泵；9—预热器；10—脱氯甲烷塔；11—气化器

(1) 甲基氯硅烷的分离 分离二甲基二氯硅烷与甲基三氯硅烷，工业上均用精馏的方法，早期生产量不大时用的精馏塔的数量不多，如英国Midland Silicones Ltd年产700t有机硅产品时，用的是三塔流程，即先用60～100塔板的塔分去高沸物，再用100～150塔板的塔分去低沸物，然后，在150～200塔板的塔内将CH_3SiCl_3分去，得纯$(CH_3)_2SiCl_2$。基本参考文献9介绍了通用电气公司的四塔流程；UCC公司三塔流程；英国Midland公司的六塔流程和英国ICI公司1967年年产5000t产品时用的五塔流程。七塔流程，见图11。

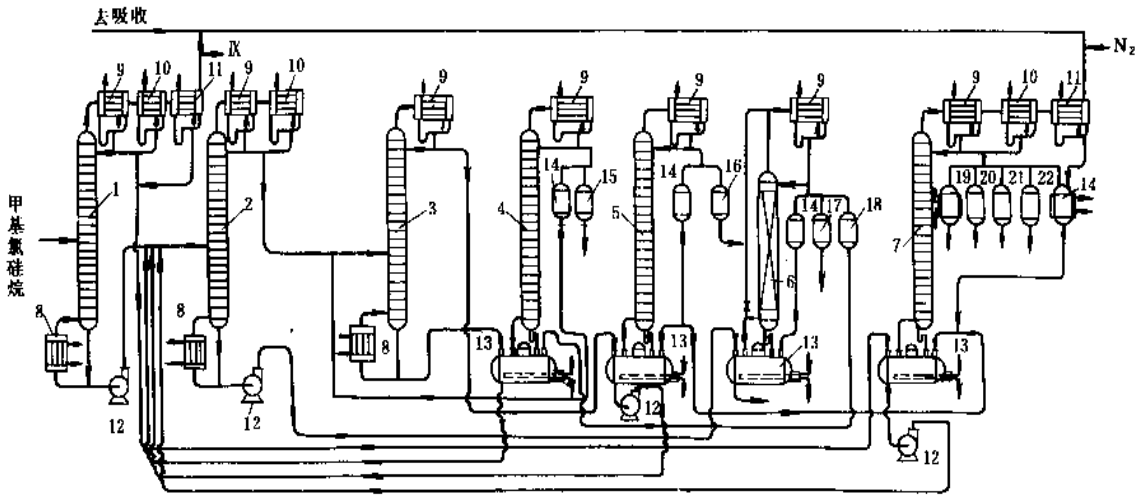


图 11　甲基氯硅烷七塔分馏流程示意图

1—脱低沸物塔；2—脱高沸物塔；3—CH_3SiCl_3 分离塔；4—$(CH_3)_2SiCl_2$ 精馏塔；5—CH_3SiCl_3 精馏塔；6—高沸物分离塔；7—低沸物分离塔；8—水冷凝器；9—盐水冷凝器；10—氯氟烃冷凝器；11—密闭泵；12—气化器；13—塔釜；14—过渡馏分受槽；15—$(CH_3)_2SiCl_2$ 成品槽；16—CH_3SiCl_3 成品槽；17—高沸物受槽；18—$(CH_3)_2SiCl_2$ 受槽；19—$HSiCl_3$ 与 $(CH_3)_2SiHCl$ 受槽；20—CH_3SiHCl_2 受槽；21—$SiCl_4$ 与 $(CH_3)_3SiCl$ 受槽；22—$(CH_3)_3SiCl$ 受槽

各塔的作用见表 21。

表 21　各塔的作用

塔号	塔板数	塔的作用
1	100～180	连续脱除沸点低于 30℃的低沸物
2	60～100	连续脱除高沸物
3	180～200	连续分出 CH_3SiCl_3，初步提纯 $(CH_3)_2SiCl_2$
4	80～100	间歇操作，分馏提纯 $(CH_3)_2SiCl_2$
5	80～100	间歇操作，分馏提纯 CH_3SiCl_3
6	35～45	间歇操作，将高沸物中 $(CH_3)_2SiCl_2$ 分出
7		间歇操作，分离低沸物各馏分

要得到 99.99%纯度的 $(CH_3)_2SiCl_2$ 还需另行精馏。纯度达到 99.99%以上的二甲基二氯硅烷，其水解物不必经过高温碱裂解除三官能杂质的工序，可直接用于合成线型聚二甲基硅氧烷。

(2) 四氯化硅与三甲基氯硅烷的分离　四氯化硅与三甲基氯硅烷的沸点差不足 1℃，易形成共沸物，两者形成的共沸物组成为：$SiCl_4$ 64.8%；$(CH_3)_3SiCl$ 为 35.2%，共沸点为 54.7℃。二者可以用加乙腈等办法加以分离。

4.1.6.　产品规格

分析方法：气相色谱法[107,108]。

产品	甲基氯硅烷（混合单体）	CH_3SiCl_3	$(CH_3)_2SiCl_2$	$(CH_3)_3SiCl$
外观	无色或淡黄色透明液体			
相对密度（25℃）	1.05～1.10	1.2715	1.0663	0.8536
含量	二甲基二氯硅烷 >65% 甲基三氯硅烷 10～20% 甲基二氯硅烷 1～5% 三甲基氯硅烷 1～5% 高沸物　其余	≥95%	≥99.5% 其中甲基二氯硅烷 ≤0.1% 高沸物 ≤0.5%	≥95%

4.1.7.　安全及工业卫生

甲基氯硅烷对呼吸道、皮肤、眼睛有刺激，操作人员应穿戴劳动保护用品。本品遇水分解，放置于密闭容器内、远离水源、热源，按有毒、易燃危险品运输。

甲基氯硅烷的可燃性及爆炸极限见表 22。

表 22 甲基氯硅烷的可燃性及爆炸极限

品名	可燃性体积界限,%		可燃性温度极限,℃		爆炸极限,在20℃空气中	
	下限	上限	下限	上限	下限	上限
$(CH_3)_3SiCl$	2.0	6.2	−28	30	3.6	6.4
$(CH_3)_2SiCl_2$	8.0	99.0	3.0	64	5.5	10.4
CH_3SiCl_3	0.8	39.3	−41	42	7.2	11.9

毒性数据如下：

CH_3SiCl_3：LCL_0 450ppm/4h（鼠吸入）

LC_{50} 450mg/l（鼠吸入）

LC_{50} 180mg/m³/2h（鼠吸入）

$(CH_3)_2SiCl_2$：LCL_0 930ppm/4h

4.1.8. 用 途

(1) 三甲基氯硅烷 三甲基氯硅烷可直接用于有机合成作为硅烷化试剂，广泛用于药物合成中的基团保护，它的水解缩聚物$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$[107-46-0]是硅油的封端止链剂。三甲基氯硅烷用作丁二烯聚合时的催化剂的添加剂和用途很广的硅氮烷的制造。如六甲基二硅氮烷$(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$，作为光致抗蚀剂的粘结促进剂，用于硅晶片的涂敷[109]。它的衍生物九甲基三硅氮烷$[(CH_3)_3Si]_3N$[1586-73-8]也是硅烷化试剂。

(2) 二甲基二氯硅烷 它是极有用的二官能度单体，它的水解缩聚物八甲基环四硅氧烷$[(CH_3)_2SiO]_4$，俗称D_4，是制造硅油、硅橡胶的主要原料(见聚硅氧烷)。二甲基二氯硅烷也常用作硅树脂生产中的一种原料。也是制造硅碳纤维聚甲基硅烷的原料[110]。它与氨反应生成的六甲基环三硅氮烷$[(CH_3)_2SiNH]_3$[1009-93-4]和八甲基环四硅氮烷$[(CH_3)_2SiNH]_4$[1020-84-4]、聚硅氮烷等均可用以处理气相法白炭黑。

(3) 甲基三氯硅烷 它是制造硅树脂的原料，它的水解产物与NaOH作用，$CH_3Si(OH)_2Na$称为甲基硅醇钠，能溶于水，可作为混凝土、石膏制品等的防水剂，用它处理的建筑物表面能防止因冬天结冰造成表面开裂，提高耐久性。

从甲基三氯硅烷出发制得的特种烷氧基硅烷有：

a. 甲基三（丙烯酰乙氧基）硅烷

$$CH_3Si(OC_2H_4OOCCH{=}CH_2)_3$$

b. 甲基三（甲基丙烯酰乙氧基）硅烷

$$CH_3Si(OC_2H_4OOCC(CH_3){=}CH_2)_3$$

c. 甲基三（缩水甘油氧基）硅烷

$$CH_3Si(OCH_2CH\text{—}CH_2)_3$$
$$\qquad\qquad\quad\backslash\ /$$
$$\qquad\qquad\quad O$$

a与b有聚合性，采用游离基聚合或紫外光引发聚合后，可用于压敏胶，厌氧胶和改善光固化性树脂的硬度和粘合性。利用c的环氧基的反应性，与乙醇、水、有机酸、酸酐等具有活性氢的化合物反应，用于改进木材胶粘剂的耐水性等，它的丙烯酸及甲基丙烯酸的反应物，可作电子束和紫外线固化的涂料、油墨或胶粘剂和高分子化合物改性剂[109]。

4.2. 苯基氯硅烷

4.2.1. 概 述

苯基氯硅烷是苯基三氯硅烷$C_6H_5SiCl_3$（分子量211.55）、二苯基二氯硅烷$(C_6H_5)_2SiCl_2$（分子量253.21）和三苯基氯硅烷$(C_6H_5)_3SiCl$（分子量294.86）的统称。苯基三氯硅烷和二苯基二氯硅烷是无色易燃液体，在空气中会与潮气作用放出氯化氢。三苯基氯硅烷为白色结晶，在空气中较为稳定。

苯基氯硅烷早在上一世纪就已问世，1874年A. Ladenburg用二苯基汞与四氯化硅为原料，制取了苯基三氯硅烷：

$$(C_6H_5)_2Hg+2SiCl_4\longrightarrow 2C_6H_5SiCl_3+HgCl_2$$

1901年F. S. Kipping以四氯化硅和氯苯为原料，与金属钠反应，合成了三苯基氯硅烷。1904年W. Dilthey和F. Eduardoff用Grignard方法，以四氯化硅与苯基溴化镁作用得到苯基三氯硅烷、二苯基二氯硅烷、三苯基氯硅烷。

本世纪40年代又相继开发出以三氯硅烷或四氯硅烷为原料，与苯或氯苯热缩合的方法，和用硅为原料，在铜等催化剂存在下，直接与氯苯反应等方法均能生成苯基氯硅烷，使苯基氯硅烷工业化应用成为可能。

苯基氯硅烷的 $\backslash$Si—C_6H_5 键很稳定，耐热、耐氧化。苯基硅油耐热性极好；苯基硅树脂在400～500℃下可耐热数小时；聚苯基硅氧烷耐高能辐照性能优异。在一个苯基上平均有3～4个氯原子的多氯代苯基氯硅烷制成的硅树脂耐燃性好。氯代苯基硅油的润滑性能好，适用于钢与钢的对磨，它还可在−50～+370℃温度范围内使用。

苯基氯硅烷的产量仅次于甲基氯硅烷。

4.2.2. 物理性质

苯基氯硅烷能溶于苯和甲苯等有机溶剂中，它的部分物理性质和物理化学性质见表23。

表 23　苯基氯硅烷的物理性质

性　质	$C_6H_5SiCl_3$	$(C_6H_5)_2SiCl_2$	$(C_6H_5)_3SiCl$
CAS 登录号	[98-13-5]	[80-10-4]	[76-86-8]
熔点，℃		−22	97
相对密度 d_4^{20}	1.329	1.218～1.221	
折射率			
n_D^{20}	1.524	1.5800	
n_D^{25}	1.525		
闪点，℃	91	157	
偶极矩	2.41	2.6	
运动粘度，mm^2/s	1.08		
比热容，J/(g·℃)	1		
蒸发热，kJ/mol	47.7	62.8	
沸点，℃			
0.13kPa	33	109.6	
0.67kPa	60.4	142.4	
1.33kPa	74.2	158	
2.66kPa	89.5	176	
5.33kPa	105.8	195.5	
8kPa	116.3	207.5	
13.33kPa	130.5	223.8	
26.66kPa	151.3	248	
53.33kPa	175.7	275.5	
101.32kPa	201	304	378

4.2.3.　化学性质

苯基氯硅烷的反应活性是由它的 $\diagup\!\!\diagdown Si—Cl$ 键的高电离度所决定的，其反应活性较高，能与含活泼氢的化合物，如水、醇、酸等发生激烈反应。

(1) 与水反应　1912 年 F. S. Kipping 研究过二苯基二氯硅烷与水的反应。苯基三氯硅烷和三苯基氯硅烷与水作用，如不将副产物氯化氢从反应介质中及时除去，它们的水解生成物会缩聚成聚苯基硅氧烷。苯基氯硅烷在中性介质中水解，可生成 $\diagup\!\!\diagdown Si—OH$ 基，二苯基二氯硅烷在冰水中水解生成的氯化氢用碱除去，或是以 $Al_2(SO_4)_3$、$NaHCO_3$ 使介质保持中性时，得到二苯基硅二醇：

$$(C_6H_5)_2SiCl_2+2H_2O\longrightarrow(C_6H_5)_2Si(OH)_2+2HCl$$

(2) 与醇、酚作用　苯基氯硅烷和醇或酚反应，生成相应的烷氧基硅烷或芳氧基硅烷：

$$C_6H_5SiCl_3+3C_2H_5OH\longrightarrow C_6H_5Si(OC_2H_5)_3+3HCl$$

$$(C_6H_5)_2SiCl_2+2C_6H_5OH\longrightarrow(C_6H_5)_2Si(OC_6H_5)_2+2HCl$$

(3) 与有机金属化合物反应　苯基氯硅烷可与有机金属化合物作用，如 1874 年 A. Ladenburg 用乙基锌与苯基三氯硅烷作用生成 $C_6H_5Si(C_2H_5)_3$。

1933 年 F. S. Kipping 作的 Grignard 反应：

$$C_6H_5SiCl_3\xrightarrow{C_6H_{11}MgBr}C_6H_5(C_6H_{11})SiCl_2+C_6H_5(C_6H_{11})_2SiCl$$

苯基氯硅烷与有机锂化合物的反应比与 Grignard 试剂反应快：

$$C_6H_5SiCl_3+3p\text{-}CH_3C_6H_4Li\longrightarrow C_6H_5Si(C_6H_4CH_3\text{-}p)_3+3LiCl$$

(4) 与碱土金属反应　苯基氯硅烷易与锂作用：

$$(C_6H_5)_3SiCl+2Li\xrightarrow{THF}(C_6H_5)_3SiLi+LiCl$$

与金属钠作用则生成聚硅烷[111]：

$$2(C_6H_5)_3SiCl+2Na\longrightarrow(C_6H_5)_3SiSi(C_6H_5)_3+2NaCl$$

$$xR_2SiCl_2+2xNa\longrightarrow(R_2Si)_x+2xNaCl$$

(式中 R 为烃基)

(5) 与三氯化铝作用　1932 年 F. S. Kipping 发现 $AlCl_3$ 与 $(C_6H_5)_2SiCl_2$ 发生如下反应：

$$(C_6H_5)_2SiCl_2+AlCl_3\longrightarrow C_6H_5SiCl_3+C_6H_5AlCl_2$$

$$(C_6H_5)SiCl_3+AlCl_3\longrightarrow SiCl_4+C_6H_5AlCl_2$$

(6) 与 $LiAlH_4$ 作用　苯基氯硅烷与 $LiAlH_4$ 作用时，所有 $\diagup\!\!\diagdown Si—Cl$ 键会全部被还原成为 $\diagup\!\!\diagdown Si—H$ 键[112]：

$$C_6H_5SiCl_3+LiAlH_4\longrightarrow C_6H_5SiH_3$$

(7) 与卤素及卤化氢反应　苯基氯硅烷与氟化氢作用，氯原子能被氢所置换。三苯基氯硅烷氟化时，只须用氟化氢的醇水溶液即可完成：

$$(C_6H_5)_3SiCl+HF\xrightarrow{醇、水}(C_6H_5)_3SiF+HCl$$

要使苯基三氯硅烷氟化则须用无水氟化氢[113]：

$$C_6H_5SiCl_3+3HF\longrightarrow C_6H_5SiF_3+3HCl$$

苯基氯硅烷与氯在催化剂存在下作用，会将苯核氯化。苯基三氯硅烷的催化氯化反应是逐步进行的，从一氯取代直到五氯取代，如无催化剂即使在 170℃下也不会反应。催化剂一般是 $AlCl_3$、$SbCl_3$、$FeCl_3$ 或 Fe 等[114]。也有用光催化的。

苯基三氯硅烷溴化时要用 $SbCl_3$ 催化，一般只能一溴代或二溴代，如进一步溴化会发生硅碳键断裂[114,115]。

苯基氯硅烷还可与 AgNCS、$(CH_3CO)_2O$、和 NH_2NH_2 等反应。

4.2.4.　合成方法

(1) Grignard 法　F. S. Kipping 在 1912 年重点研究了用 $SiCl_4$ 与 C_6H_5MgBr 在乙醚溶液中合成苯基氯硅烷的反应，认为原料 $SiCl_4$ 和几个初级反应生成物的反应能力不

同，产物组成为：$SiCl_4$：$C_6H_5SiCl_3$：$(C_6H_5)_2SiCl_2$：$(C_6H_5)_3SiCl$=1：2：1/2：2/3。当 $SiCl_4$：C_6H_5MgBr=1：1时，$C_6H_5SiCl_3$ 的收率不超过45%，即使将 $SiCl_4$ 的比例增大到1：0.75时，$C_6H_5SiCl_3$ 的收率也只有64%。用Grignard反应得到的产物是多组分混合物，不能得到单一的 $C_6H_5SiCl_3$。同时该法工艺步骤比较复杂，生成许多不易回收利用的镁盐。使用相当量的易燃溶剂时，当反应热导出失控时有爆炸的危险，虽该法仍是制备某些特种有机硅单体的方法，但不宜于用它作为制备苯基氯硅烷的工业生产方法。

(2) 三氯硅烷与苯热缩合　1952年A. J. Barry等人[81,82]研究三氯硅烷与苯的反应，在不用催化剂情况下，反应温度和压力要高于苯或三氯硅烷的临界温度和压力，可以生成苯基三氯硅烷，一般须在430℃下反应：

$$C_6H_6+HSiCl_3 \xrightarrow{430℃} C_6H_5SiCl_3+H_2$$

但反应副产物多。如在常压下反应，温度高达600℃才有8%的收率。此反应可以加Al；$AlCl_3$，BCl_3 等作为催化剂。但当使用 $AlCl_3$ 时，合成产物在蒸馏前很难将它除尽，导致在蒸馏加热时会使 —Si—C_6H_5 键断裂；使用 BCl_3 作催化剂时，将它从反应产物中分离出来比较容易，反应温度可以低到265～280℃，苯基三氯硅烷的收率可达58%。虽然此法的缺点是要在高温和高压下操作，但也曾作为工业生产方法。

(3) 三氯硅烷与氯苯热缩合　三氯硅烷与氯苯热缩合脱氯化氢制取苯基三氯硅烷[85,116]：

$$C_6H_5Cl+HSiCl_3 \xrightarrow{\triangle} C_6H_5SiCl_3+HCl$$

此方法工艺设备简单，操作方便，但有如下式的副反应：

$$C_6H_5Cl+HSiCl_3 \longrightarrow C_6H_6+SiCl_4$$

$$C_6H_5Cl+2HSiCl_3 \longrightarrow C_6H_5SiCl_3+SiCl_4+H_2$$

$C_6H_5SiCl_3$ 的收率约38%，此方法也曾在工业生产中应用。流程示意见图12。

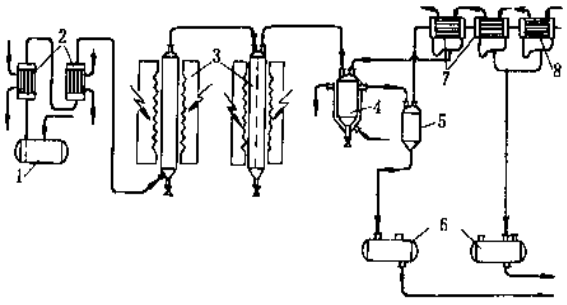


图12　热缩合法合成苯基三氯硅烷流程图

1—氯苯贮槽；2—气化器；3—热缩合反应器；4—冷凝液沉降槽；5—分液器；6—苯基三氯硅烷受槽；7—冷凝器（−15℃盐水）；8—冷凝器（−40℃盐水）

C_6H_5Cl 与 $HSiCl_3$（1：1）从贮槽经气化器进入反应器，反应温度550～630℃，接触时间30秒，反应物经冷凝后送去精馏。

(4) 直接合成法　最早发明氯苯和硅为原料，以铜为催化剂直接合成苯基氯硅烷的也是E. G. Rochow[117]，合成的温度比合成甲基氯硅烷要高，收率低。E. G. Rochow与W. F. Gilliam用Ni，Sb，Pt，Ag等作催化剂效果也不好。后来，W. A. Schwenker[118]用银作催化剂，并加入NaCl作抑制 $C_6H_5SiCl_3$ 分解之添加剂，分解率可从5.1%降至0.2%。在Si-Cu合金中加入Zn，于400～450℃下与苯反应，苯基氯硅烷收率达40%，其中二苯基二氯硅烷占80%，苯基三氯硅烷占20%。如在氯苯中掺加 $SiCl_4$ 或 $SnCl_4$，可增加苯基三氯硅烷的含量。在催化剂中添加Sn或Pb，可以提高苯基三氯硅烷的收率。在氯苯中添加 H_2 也可增加苯基三氯硅烷，添加HCl可降低二苯基二氯硅烷的含量。有关苯基氯硅烷的直接合成及机理可参见基本参考文献10。

直接法合成苯基氯硅烷从工艺上分，有使用搅拌床，回转床和流化床之分。流化床的流程示意见图13。

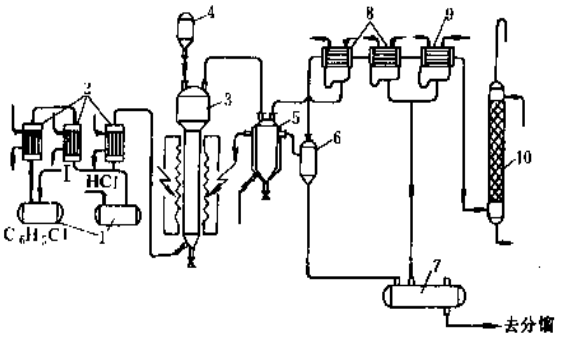


图13　流化床合成苯基氯硅烷流程图

1—原料贮槽；2—气化器；3—流化床；4—触体料斗；5—冷凝液沉降槽；6—分液器；7—苯基氯硅烷受槽；8—冷凝器（−15℃盐水）；9—冷凝器（−40℃盐水）；10—HCl吸收塔

将硅铜合金或硅和铜催化剂加到反应器内，先通入氮气将反应器加热到500～600℃，然后改通经加热气化的氯苯与苯、四氯化硅、三氯硅烷，同时通入25～28%重量的氯化氢，反应温度维持在550～620℃。反应生成的混合气经沉降除尘冷凝后送去精馏得产品。

1958年中国用立式搅拌床合成苯基氯硅烷[104]，原料为硅粉以氯化亚铜和甲基氯硅烷合成后的废触体为催化剂，在430～440℃温度下反应，苯基氯硅烷总收率为21～33%。80年代开发成功流化床合成苯基氯硅烷[119]，硅粉利用系数(kg精单体/kg硅粉)4～5；铜粉利用系数7～8.5；氯苯利用系数0.85～0.95，生产能力为同直径搅拌床的25倍。冷凝液中苯基三氯硅烷含量在30%以上。

主要组分

名称	$HSiCl_3$	$SiCl_4$	C_6H_6	C_6H_5Cl	$C_6H_5SiCl_3$	$C_6H_5C_6H_5$	$(C_6H_5)_2SiCl_2$	$(C_6H_5)_3SiCl$
沸点，℃	31.5	57	80	129	201	254.9	305.2	378

(5) 苯基氯硅烷的分离　直接法合成苯基氯硅烷得到的是多组分混合物，其主要组分的沸点差较大，分离较容易。一般用4个塔即可达到分离之目的。

塔	理论板数	操　作
1	10～12	将低馏分分出
2	12～15	将低馏分分出
3	2～3	真空操作，将苯基三氯硅烷与高沸物分出
4	15	真空操作（13.3～20kPa），将苯基三氯硅烷分馏出

J. Jaroslav 等将苯基氯硅烷分馏后的高沸物，加 $AlCl_3$ 作催化剂，于80～90℃温度下通入HCl，可将高沸物转化成 C_6H_6、$C_6H_5C_6H_5$、$C_6H_5SiCl_3$、$(C_6H_5)_2SiCl_2$ 等[120]。

4.2.5. 产品规格

苯基三氯硅烷　工业品的纯度为≥98%；

二苯基二氯硅烷　工业品的纯度为≥96.5%；

均用气相色谱分析法进行含量测定。

4.2.6. 安全与工业卫生

苯基氯硅烷的毒性见表24。

表24　苯基氯硅烷的毒性

品　名	LD_{50}，mg/kg	LC，μg/(m³·2h)
$C_6H_5SiCl_3$	2340(鼠经口服) 890(兔经皮)	330[12]
$(C_6H_5)_2SiCl_2$	383(鼠经腹腔)	
$(C_6H_5)_3SiCl$	56(鼠经腹腔)	

另外具有致癌性的副产联苯要妥善处理。苯基氯硅烷对脂肪组织、粘膜、眼有强烈刺激，生产设备应密闭，操作人员应穿戴防护用具。苯基氯硅烷应贮于阴凉处，远离水及火源，按易燃、有毒危险品运输。

4.2.7. 用　途

苯基三氯硅烷是制造苯基甲基硅树脂的主要原料（见聚硅氧烷）。

以苯基二氯硅烷的衍生物为原料，可改性有机树脂，如醇酸树脂改性后，耐脏性有改善；制成的倍半聚合物可作轮胎脱模剂；它又是碳化硅纤维的原料之一[121]，还可用它制作液压油的增塑剂，它的三乙氧基衍生物可以处理石膏和作为丙烯聚合添加剂，及光致抗蚀剂的粘结促进剂[122]。

二苯基二氯硅烷是聚有机硅氧烷中引入二苯基硅嵌段链节的起始原料；可用于提高硅树脂、硅橡胶和硅油等某些特性（见聚硅氧烷）。它也可直接用作聚硅烷、碳化硅纤维的原料和硅烷化试剂。其水解产物 $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ [947-42-2] 是硅橡胶混炼时的配合剂（见聚硅氧烷），也作抗惊厥药[123]和橡胶的交联剂[124]。

三苯基氯硅烷可作为硅烷化试剂[125]等。

4.3. 甲基乙烯基二氯硅烷

甲基乙烯基二氯硅烷 [124-70-9]，分子式 $CH_3(CH_2=CH)SiCl_2$，分子量141.07，为无色透明液体，遇空气中潮气会水解放出腐蚀性的氯化氢，能溶于苯等有机溶剂中。

甲基乙烯基二氯硅烷分子中的硅原子连有一个具有反应活性的乙烯基，它可以在过氧化物等引发下与烯烃聚合，也能在铂等催化剂作用下与含活性氢原子的化合物起加成反应。在合成硅橡胶、硅树脂时引入一定量的甲基乙烯基链节，会使聚硅氧烷增加交联点，可以改进硫化工艺和提高产品的性能，是有机硅工业中有用单体之一。

4.3.1. 性　质

甲基乙烯基二氯硅烷的部分物理性质见表25。

表25　甲基乙烯基二氯硅烷的物理性质

性　质	数　值
沸点，℃	92
相对密度 d_4^{20}	1.087
折射率 n_D^{20}	1.427[126]
运动粘度，mm^2/s	0.7
膨胀系数，$10^{-3}/℃$	1.4
闪点，℃	18
自燃温度，℃	320

甲基乙烯基二氯硅烷的化学性质与其分子中的一个乙烯基和两个 $-SiCl$ 键有关，当它受热或有过氧化物引发时自聚或与不饱和有机化合物共聚合。含甲基乙烯基链节的聚硅氧烷可在铂氯酸等作用下，在较低温度下与 $-Si-H$ 加成，这是无溶剂硅树脂等实现交联、硫化的基础。也可进行其它一些乙烯基的反应。它的两个 $-Si-Cl$ 键，如同其它二有机基二氯硅烷一样，能够与水、醇等反应。与水作用时，在放出的氯化氢作用下生成聚硅氧烷；与醇反应可生成相应的烷氧基衍生物，如 $(CH_2=CH)CH_3Si(OC_2H_5)_2$ [5507-44-8]；与羧酸作用可生成 $(CH_2=CH)CH_3Si(OC(=O)-CH_3)_2$ [2944-70-9] 等。$-Si-Cl$ 键的其它性质见前述的氯硅烷的反应。

4.3.2. 合成方法

甲基乙烯基二氯硅烷的合成，早期曾探索直接合成的方法[127,128,129]，即以硅粉为原料，以铜为催化剂，将氯乙烯与氯甲烷同时通入反应器中，由于氯乙烯分子中氯原子连在双键上（α-位），使氯的解离比较困难，反应活性差，因而未能成为满意的方法。比较可行的有：

(1)加成法 利用 $-Si-H$ 键能在铂等催化下与不饱和烃加成的原理，以 $H_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$ 作催化剂，使 CH_3SiHCl_2 与乙炔反应可生成甲基乙烯基二氯硅烷。

$$CH_3SiHCl_2+HC\equiv CH \xrightarrow{[Pt]} CH_3(CH_2=CH)SiCl_2$$

(2) 热缩合法 1956年[130]开发出用氯代烯烃与含 $-Si-H$ 键的有机氯硅烷热缩合方法。用甲基二氯硅烷与氯乙烯热缩合，合成了甲基乙烯基二氯硅烷[129,131]。

$$CH_2=CHCl + CH_3SiHCl_2 \xrightarrow{\triangle} CH_3(CH_2=CH)SiCl_2$$

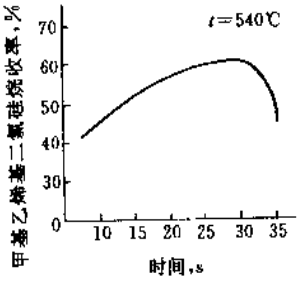


图 14 甲基乙烯基二氯硅烷收率与接触时间的关系图

热缩合的设备比较简单，且可连续操作，一般用不锈钢管（直径 90mm，长度 600mm）即可。氯乙烯与甲基二氯硅烷的接触时间一般为 30 秒，见图 14，反应温度一般以 540℃为宜，见图 15。甲基乙烯基二氯硅烷的收率可达 55%。

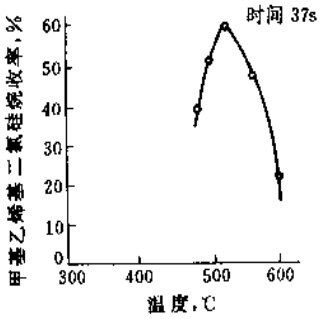


图 15 甲基乙烯基二氯硅烷收率与反应温度的关系图

气相热缩合法工业生产甲基乙烯基二氯硅烷的流程示意见图 16。

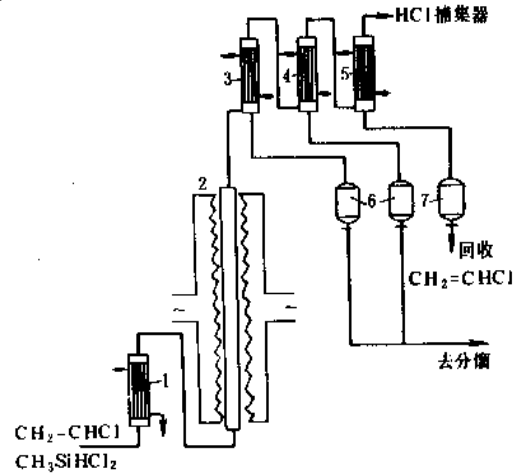


图 16 热缩合法生产甲基乙烯基二氯硅烷流程示意图

1—气化器；2—热缩合反应器；3—水冷凝器；4—−15℃盐水冷凝器；5—−50℃氟氯烃冷凝器；6—合成产物受槽；7—氯乙烯受槽

氯乙烯和甲基二氯硅烷混合物先经预热气化器，加热到 150℃后，送入温度为 580℃的反应器，反应在常压下进行。反应生成物经冷凝系统冷凝后，转入分馏系统分馏。冷凝液先用理论塔板数为 15～20 的初馏塔分去轻馏分，然后再用理论塔板数为 55～60 的精馏塔精馏，将副产的乙烯基三氯硅烷（bP91℃）除去。

4.3.3. 用 途

甲基乙烯基二氯硅烷是有机硅工业中重要的单体，

大量生产的各种硅橡胶一般都要有一定量的乙烯基，含有乙烯基链节的甲基硅橡胶的压缩永久变形小，玻璃化温度也有所降低（参见硅橡胶）。甲基乙烯基二氯硅烷也是制造无溶剂硅树脂的原料（见聚硅氧烷——硅树脂）。

甲基乙烯基二氯硅烷的毒性（鼠经腹膜）270mg/kg。

4.4. 乙烯基三氯硅烷

乙烯基三氯硅烷[75-94-5]，分子式$CH_2{=}CHSiCl_3$，分子量161.49，为无色透明液体，能溶于苯等有机溶剂中。分子中的 $\diagup\!\!\diagdown Si-Cl$ 键遇水分解放出腐蚀性的氯化氢。

乙烯基三氯硅烷分子中有反应活性的乙烯基，它在引发剂作用下能与不饱和基团起交联反应。它也能和活性氢原子起加成反应。乙烯基三氯硅烷的合成最早是由D. T. Hurd[132]于1945年用乙基三氯硅烷先氯化再脱除HCl的方法制取的。它是最早用作偶联剂的有机硅化合物，后成为最有工业价值的有机氯硅烷之一。

4.4.1. 性　质

乙烯基三氯硅烷的部分物理性质和物理化学性质见表26。

表26　乙烯基三氯硅烷的性质

性　质	数　值
沸点，℃	93
熔点，℃	−95
相对密度	
d_4^{20}	1.243
d_{27}^{27}	1.264
折射率	
n_D^{20}	1.4349
n_D^{25}	1.4320
闪点，℃	21
运动粘度，mm^2/s	0.5
气化热，kJ/mol	33.1
生成热，kJ/mol	−5778.1
比热容，J/(g·K)	0.84
膨胀系数，10^{-3}/℃	1.6
蒸气压(23℃)，kPa	8

乙烯基三氯硅烷分子中的 $\diagup\!\!\diagdown Si-Cl$ 键极易与含活泼氢的水、醇等作用。它与水作用生成的 $\diagup\!\!\diagdown Si-OH$ 基易在伴生的氯化氢的催化下缩聚成凝胶。在溶剂中、低温下部分水解会生成聚硅氧烷[133]，如式：

$$2CH_2{=}CHSiCl_3 + H_2O \longrightarrow (CH_2{=}CH)Cl_2SiOSiCl_2(CH{=}CH_2) + 2HCl$$

乙烯基三氯硅烷与醇、酚作用有酸吸收剂时，能得到相应的烃氧基硅烷。乙烯基三氯硅烷与乙醇作用时，加吡啶作酸吸收剂。酯化产物 $CH_2{=}CHSi(OC_2H_5)_3$ 的收率达60%。

$$CH_2{=}CHSiCl_3 + 3C_2H_5OH \xrightarrow{3C_5H_5N} CH_2{=}CHSi(OC_2H_5)_3 + 3C_5H_5N\cdot HCl$$

当它与苯酚、氯乙醇、丙烯醇反应时，均可得到60%收率的相应的烃氧基衍生物。

乙烯基三氯硅烷与氯反应时，生成物随反应条件不同而不同。液相氯化时仅生成 α，β-二氯乙基三氯硅烷，气相氯化时，在200～350℃温度下则发生如下取代反应：

$$Cl_3SiCH{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{200\sim350℃} Cl_3SiC(Cl){=}CH_2$$

温度高到300～400℃则发生分解。乙烯基三氯硅烷与氯化氢以及和苯等的作用参见参考文献[134]。

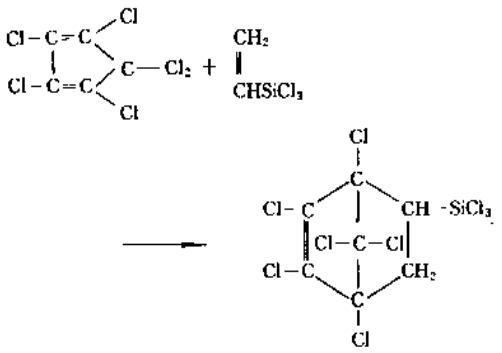
乙烯基三氯硅烷分子中的乙烯基使它具有不同于其它有机氯硅烷的特性：它在铂催化下能与活性氢原子加成如下式：

$$Cl_3SiCH{=}CH_2 + HSiCl_3 \xrightarrow{Pt/C} Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3$$

乙烯基三氯硅烷可以与丁二烯等进行双烯加成反应(Diels-Alder)[134]。

$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + CH_2{=}CHSiCl_3 \xrightarrow{160\sim180℃} \text{环己烯-}SiCl_3$$

它也易与5，5-二氯四氯环戊二烯[135]、六氯环戊二烯等加成。



4.4.2. 合成方法

乙烯基三氯硅烷的合成方法有三种：

(1) 直接法　直接法的探索研究已有许多报道，

D. T. Hurd 用氯乙烯为原料，于 300～350℃下与硅粉反应，催化剂是铜粉，得到的 CH_2═$CHSiCl_3$ 和 $(CH_2$═$CH)_2SiCl_2$ 收率很低。后来 M. Ф. Шостаковский 等增加催化剂铜的用量并提高反应温度到 350～400℃，乙烯基三氯硅烷的收率只是理论量的 20.3%[136]。C. O. Strother 改用锡为催化剂、反应温度为 400～550℃；M. Ф. Шостаковский 用镍作催化剂，收率都不够理想。Г. С. Поспелова 等以氯乙烯与硅粉为原料，以氧化铜为催化剂，分别在固定床、搅拌床和流化床中进行直接法合成研究，也认为收率不高、氯乙烯利用率太低[131,137]。

(2) 乙炔法 1947 年 C. A. Burkhard 用三氯硅烷和乙炔为原料，在过氧化二苯甲酰引发下，合成出了乙烯基三氯硅烷[35]：

$$HC{\equiv}CH + HSiCl_3 \longrightarrow CH_2{=}CHSiCl_3$$

1949 年 C. L. Agre[138] 于 600℃高温下使乙炔与三氯硅烷加成，其收率很低。1953 年 G. H. Wagner 用铂作催化剂用乙炔与三氯硅烷加成，制得乙烯基三氯硅烷；1956 年 M. Ф. Шостаковский 等以钯为催化剂于 350～400℃下加成，收率可达 50%。此法的缺点是高温下加成易结炭，会使催化剂寿命缩短、收率降低。

(3) 热缩合法 氯乙烯与三氯硅烷高温热缩合可得到乙烯基三氯硅烷[129,131]：

$$CH_2{=}CHCl + HSiCl_3 \longrightarrow CH_2{=}CHSiCl_3 + HCl$$

用直径为 90mm 高为 600mm 的不锈钢管作反应器，于 500℃温度下通入氯乙烯与三氯硅烷的混合气，在反应器内接触时间 35～37 秒，转化率为 80～85%（以三氯硅烷计）。如接触时间缩短到 25 秒，则转化率降到 65%。产物的得率与反应温度的关系较大，见图 17。

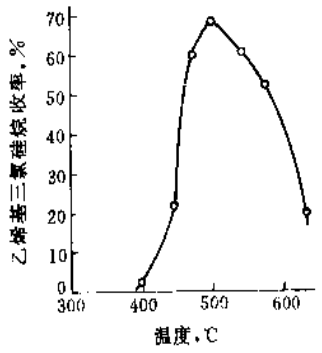


图 17 乙烯基三氯硅烷收率与反应温度的关系图

此法的副产物中有乙烯、氯化氢、和四氯化硅等。此法的优点是设备简单可连续操作，能工业化生产。氯乙烯与三氯硅烷在反应器内接触时间为 28～30s，热缩合温度为 550～570℃产物的组成，%（重量）：

氯乙烯、三氯硅烷、四氯化硅	28
乙烯基三氯硅烷	32
蒸馏残余物	40

4.4.3. 产品质量指标

外观：无色透明液体，有时呈淡黄色；

含量：>98%；

沸程：88～91℃；

水解氯：合格

其含量可利用其双键与溴起加成反应的原理，用过量的溴与碘化钾作用析出碘，再用硫代硫酸钠滴定碘，根据碘的耗量计算出乙烯基的含量，也可用气相色谱法分析。

4.4.4. 安全及工业卫生

热缩合法所用原料氯乙烯有致癌性。乙烯基三氯硅烷遇潮湿空气会水解放出氯化氢，对皮肤、眼、喉、鼻粘膜有刺激。乙烯基三氯硅烷的 LD_{50}（兔经口服）为 3160mg/kg。操作人员要穿戴防护用具。

乙烯基三氯硅烷宜贮存于干燥、阴凉、通风、室温为 30℃以下的库房内，禁止日光直接照射。按运输部门“危险货物运输规则”运输。

4.4.5. 用 途

乙烯基三氯硅烷是一种通用型的硅烷偶联剂。它与甲醇、乙醇、醋酸酐、叔丁醇等反应相应制得的乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷等均是常用的硅烷偶联剂。乙烯基三氯硅烷与间苯二酚、二氧六环反应，可制成乙烯基三氯硅烷间苯二酚反应物，即俗称 NOL-28 处理剂，用以处理酚醛、有机硅增强材料的玻璃布。乙烯基三氯硅烷还可用于含氯树脂（如 PVC 树脂等）的改性。

4.5. 甲基二氯硅烷

甲基二氯硅烷也称甲基（氢）二氯硅烷 [75-54-7]，分子式 CH_3SiHCl_2，分子量 115.04。甲基二氯硅烷是直接法合成甲基氯硅烷时共生的一个组分，约占生成物的 5%。甲基二氯硅烷的硅原子上连有一个活性氢原子，在过氧化物等引发下，能与不饱和有机化合物加成，生成新的基团，故可生成在硅原子上带有复杂基团的有机氯硅烷，它是重要的有机氯硅烷单体之一。

4.5.1. 性 质

甲基二氯硅烷为无色透明液体，与潮湿空气接触放出腐蚀性的氯化氢，能溶于醚类及苯等溶剂中。它的物理性质及物理化学性质见表 27。

表 27　甲基二氯硅烷的物理性质

性　质	数　值
相对密度	
d_4^{20}	1.113～1.116
d_{25}^{27}	1.105
折射率 n_D^{20}	1.422
熔点，℃	
闪点，℃	−91
自燃点，℃	−70
生成热，kJ/mol	175
沸点，℃	−372.4
0.13kPa	
0.67kPa	−75
1.33kPa	−56.9
2.67kPa	−47.8
5.33kPa	−37.7
8kPa	−26.2
13.33kPa	−18.9
26.66kPa	−9
53.33kPa	+6.2
101.32kPa	23.7
	41.9

甲基二氯硅烷的化学性质：

（1）与水反应　甲基二氯硅烷的 $\equiv Si-Cl$ 键易与水反应，生成的 $\equiv Si-OH$ 键，随即在副生的酸的作用下脱水缩聚成聚硅氧烷环体 $(CH_3HSiO)_n$（$n=4\sim8$）和线形聚硅氧烷[139]。

（2）Grignard 反应　甲基二氯硅烷如同其它有机氯硅烷一样，可与 Grignard 试剂反应、进行烃基化，反应中 $\equiv Si-H$ 键保留不变。

$$CH_3HSiCl_2+BrMg(CH_2)_4MgBr \longrightarrow \overbrace{CH_2(CH_2)_3Si(CH_3)H}$$

（3）加成反应　甲基二氯硅烷中 $\equiv Si-H$ 键具有离子键的性质，它与其它含 $\equiv Si-H$ 键的硅化合物一样，能与不饱和有机化合物起加成反应，可合成许多有价值的有机硅化合物[26]。在铂等作用下与烯烃作用如：

$$CH_3SiHCl_2 + CF_3CH{=}CH_2 \longrightarrow CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$$ [148]

$$CH_3SiHCl_2 + CNCH{=}CH_2 \longrightarrow CNCH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$$ [147]

$$CH_3SiHCl_2 + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{Pt/C} CH_3CH{=}CHCH_2SiCl_2CH_3$$

与 1,3-戊二烯的加成，在常压下用 H_2PtCl_6 催化下即可实现[140]；与 4-乙烯基环己烯的加成见参考文献［141，142］。

（4）热缩合反应　甲基二氯硅烷与苯[82]、氯乙烯等在高温下，可起缩合反应：

$$CH_3SiHCl_2 + CH_2{=}CHCl \xrightarrow{\triangle} (CH_2{=}CH)CH_3SiCl_2$$

（5）热重排反应　甲基二氯硅烷高温下会发生重排反应，当有 2% 的 $AlCl_3$ 存在下加热到 325℃（11.07kPa）会得到 7.2%$HSiCl_3$、29.5%CH_3SiCl_3、17.5%$(CH_3)_2SiCl_2$、1.2%H_2SiCl_2。

（6）与羧酸盐反应　甲基二氯硅烷可与羧酸盐一起加热反应，也可添加苯、甲苯等作溶剂，生成乙酰氧基取代物：

$$CH_3SiHCl_2+2KOCOCH_3 \longrightarrow CH_3Si(H)(OCOCH_3)_2+2KCl$$

此外甲基二氯硅烷也具有其它硅氢化合物的性能，可用卤化物或卤将 $\equiv Si-H$ 中的氢用卤素取代：

$$\equiv Si-H + X_2 \longrightarrow \equiv Si-X + HX$$

$$\equiv Si-H + XR \longrightarrow \equiv Si-X + RH$$

4.5.2.　合成方法

甲基二氯硅烷是直接法合成甲基氯硅烷时，同时生成的一个组分，它可以随着反应温度的增加而增加。在直接法合成时，氯甲烷中添加氢气或 HCl 可以提高甲基二氯硅烷的收率[143]。有报道[144]称，在流化床合成甲基氯硅烷时，使用化学沉淀的铜作催化剂，甲基二氯硅烷的收率达到 50%。

制取甲基二氯硅烷的另一途径是将甲基氯硅烷分馏后，把残存的高沸物通氯化氢裂解的方法获得。高沸物中含有 $(CH_3)_2Si_2Cl_4$、$(CH_3)_3Si_2Cl_3$ 等，含 $\equiv Si-Si\equiv$ 键的和氯取代的乙硅烷。如将高沸物与氯化氢在叔胺或叔胺盐存在下，于 250～650℃温度进行裂解，可得部分甲基二氯硅烷[145]。以 *N*,*N*-二甲基苯胺作催化剂，在 85～115℃温度下裂解高沸物，所得裂解产物中，甲基二氯硅烷含量占 43.5%。在一些过渡金属络合物如 $[(CH_3)_2C_6H_5P]_2PdCl_2$ 作催化剂下。也有利于甲基二氯硅烷的生成[146]。

4.5.3. 安全与工业卫生

甲基二氯硅烷的闪点、自燃点等都比较低，易燃、易爆、易着火，其闪点等数值见表28。

表28 甲基二氯硅烷的爆炸极限

性 质	下 限	上 限
可燃性体积界限，%	0.2	91
可燃性温度界限，℃	−70	37
空气中爆炸极限，%（体积）	4.5	>70

甲基二氯硅烷的最高允许浓度为1mg/m³，它与潮气接触会放出氯化氢，因此操作人员除了注意不使它与潮气接触、远离明火、热源和水源外，在操作时还应穿戴防护用具，以保护眼睛、呼吸道和避免中毒。

4.5.4. 用 途

(1) 甲基二氯硅烷水解缩聚，生成含氢聚硅氧烷（俗称含氢硅油），用于织物处理，可使织物防水，改善手感。

(2)利用其分子中的 $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-H$ 键以加成或热缩合法制取在硅原子上同时有甲基和其它烃基的二官能有机硅化合物。

(3) 有用甲基二氯硅烷作为合成聚烯烃催化剂中添加组分的。

5. 硅酸酯

硅酸酯是指硅原子上至少连有一个 OR 基团的一类硅化合物。如：

四烃氧基硅烷 $Si(OR)_4$

有机烷氧基硅烷 $R_nSi(OR)_{4-n}$

有机乙酰氧基硅烷 $R_nSi(O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3)_{4-n}$

R 为烷基的四烃氧基硅烷，多为无色透明液体，不溶于水；R 为芳基时常温下多为固体，能溶于有机溶剂，热稳定性好。部分四烃氧基硅烷的物理性质见表29。四甲氧基硅烷及有机乙酰氧基硅烷在半导体工业中用作 SiO_2 膜的硅源。低级烷基硅酸酯可用在玻璃、陶瓷等无机基材上形成氧化硅膜。四甲氧基、四乙氧基、四丙氧基、四丁氧基硅烷都可与铝、钛、锆、硼等的烷氧基化合物共水解成凝胶后，烧成低熔点玻璃。高级烷氧基硅酸酯如2-乙基己基、壬基等硅酸酯的沸点高，挥发性低，−60℃下仍能流动，粘温系数和热稳定性好，可在不接触水气条件下用作扩散泵油、传热介质和润滑油等。硅酸酯的其它应用见基本参考文献。

表29 部分四烃氧基硅烷的物理性质

	四甲氧基硅烷	四丙氧基硅烷	四异丙氧基硅烷	四丁氧基硅烷	四仲丁氧基硅烷	四(2-乙基丁氧基)硅烷	四(2-乙基己氧基)硅烷	四苯氧基硅烷
结构式	$Si(OCH_3)_4$	$Si(OC_3H_7)_4$	$Si[OCH(CH_3)_2]_4$	$Si(OC_4H_9)_4$	$Si(O\text{-}sec\text{-}C_4H_9)_4$	$Si[OCH_2CH(C_2H_5)_2]_4$	$Si[OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_4$	$Si(OC_6H_5)_4$
CAS登录号	[681-84-5]	[682-01-9]	[1992-48-9]	[4766-57-8]	[5089-76-9]	[78-13-7]	[115-82-2]	[1174-72-7]
沸点，℃(kPa)	121～122;25～27(1.6)	224～225	185～186;78～80(6.7)	115(0.4)	87(0.27)	166～171(0.27)	194(0.13)	236～237(0.13);280(0.53)
熔点，℃	2;4～5	<−80	<−22	<−80		<−70	<−80	48～49
相对密度 d_4^{20}	1.032	0.916	0.887	0.899	0.855	0.892	0.880	1.141(60℃)
折射率 n_D^{20}	1.3668	1.4012	1.3845	1.4128	1.4000	1.4309	1.4388	1.554(60℃)
动力粘度，mPa.s	0.5	1.7	1.2	2.3	2.1(38℃)	4.4(38℃)	6.8(38℃)	6.6(55℃)
闪点，℃	20	95	60	110	104	116	188	
偶极矩	1.71	1.48		1.61				1.59
表面张力，1×10^{-3}N/m		23.6		22.8		22.8	26.7	
介电常数				2.92(1kHz)		2.51	2.46	
膨胀系数，$1\times10^{-3}K^{-1}$						1	0.8	
生成热，kJ/mol	125.5							
燃烧热，kJ/mol	2903.7							
蒸发热，kJ/mol	46.8	47.1	46.8	61.9			70.6	

5.1. 四乙氧基硅烷

四乙氧基硅烷 [78-10-4]，分子式 $Si(OC_2H_5)_4$，分子量 208.33，俗称正硅酸乙酯，或称原硅酸乙酯。无色易燃透明液体，有酯香味，不溶于水，能溶于乙醇，微溶于苯[56]，遇水水解生成二氧化硅胶凝物。

1845 年 J. von Ebelman，1858 年 W. Knop，1865 年 C. Friedel，J. Crafts，1898 年 A. Abati 都先后用四氯化硅和乙醇作原料合成四乙氧基硅烷。四乙氧基硅烷在 30 年代国外就已工业化应用[149]，以它为原料合成称为 ЭФ 型的有机硅电绝缘树脂及一系列乙基硅油。中国在 50 年代开始生产四乙氧基硅烷，并用作耐高温涂料的中间体和精密铸造的原料[150]。

5.1.1. 物理性质

四乙氧基硅烷部分物理性质和物理化学性质见表 30。

表 30　四乙氧基硅烷的性质

性　质	数　值
相对密度	
d_4^{20}	0.943
d_4^0	0.9676
折射率 n_D^{20}	1.3838
动力粘度，mPa·s	0.7
熔点，℃	−77
闪点，℃	55
沸点，℃	
0.13kPa	16
0.27kPa	20
0.67kPa	40.3
1.33kPa	52.6
2.67kPa	65.8
5.33kPa	81.1
8kPa	90.7
13.33kPa	103.6
26.67kPa	123.5
53.33kPa	146.2
101.32kPa	168.5
自燃温度，℃	180
介电常数	4.1
偶极矩	1.63
膨胀系数，$1\times10^{-3}℃^{-1}$	1.1
蒸发热，kJ/mol	46
比热容，J/（g·℃）	2.3
临界温度，℃	616

5.1.2. 化学性质

四乙氧基硅烷的化学性质与它的 $\equiv Si-OC_2H_5$ 键性质有关。与 $\equiv Si-X$ 键相比，$\equiv Si-OC_2H_5$ 键的共价键特性较为明显，与水等作用不如 $\equiv Si-X$ 键活性高，但也会发生 $\equiv Si-OC_2H_5$ 键的断裂。

四乙氧基硅烷的热分解动力学研究参见参考文献[151]。

（1）与水作用　K. A. Андрианов 详细研究了四乙氧基硅烷的水解反应，当它用不足量的水水解时，生成线形的聚乙氧基硅氧烷：

$$C_2H_5O\left[Si(OC_2H_5)_2O\right]_nC_2H_5$$

用过量水水解时，水解产物多为高分子量缩聚物。

介质不同，水解速度不同，进行碱性水解时，在甲醇中速度最快，会生成白色沉淀；乙醇中速度次之；二氧已环中速度最慢。氨和吡啶会加速水解，如在氨水中水解会很快生成白色沉淀。

近期有人研究了四乙氧基硅烷水解缩聚时，酸和碱的催化效应[152]，以及在甲醇中碱性水解的动力学[153]。

（2）与醇作用　在一定条件下，四乙氧基硅烷可与甲醇、薄荷醇、二元醇及各种酚反应：

$$Si(OC_2H_5)_4+ROH\longrightarrow Si(OC_2H_5)_3(OR)+C_2H_5OH$$

（3）与酯作用　在三氯化铝等催化剂存在下，四乙氧基硅烷可与酯类反应，如：

$$Si(OC_2H_5)_4+4CH_3COOC_4H_9\longrightarrow Si(OC_4H_9)_4+4CH_3COOC_2H_5$$

（4）与有机金属化合物作用　1938 年 K. A. Андрианов 用四乙氧基硅烷作反应介质（兼作溶剂，不用乙醚）与乙基溴化镁、异丙基溴化镁、异丁基氯化镁、异戊基氯化镁等 Grignard 试剂反应，生成相应的有机基乙氧基硅烷。

四乙氧基硅烷与苯基锂可进行如下反应：

$$LiC_6H_5+Si(OC_2H_5)_4\longrightarrow C_6H_5Si(OC_2H_5)_3+C_2H_5OLi$$

（5）与卤化氢作用　四乙氧基硅烷与氯化氢几乎不起作用，只在密闭容器中加热到 185℃时，才生成少量的氯乙烷，与碘化氢则极易反应：

$$\equiv SiOR+HX\longrightarrow \equiv Si-X+ROH$$

5.1.3. 合成方法

1846年J. Ebelman最早合成四乙氧基硅烷，其后合成四乙氧基硅烷有直接法和间接法。直接法中又分气固相合成和液相合成。用乙醇与硅铜合金气固相直接合成时转化率不高。液相直接合成的操作也有特定的条件。直接用硅粉与乙醇反应须在高沸点或高热容的溶剂中，在碱土金属盐类催化下，于常压或高压下生成四乙氧基硅烷。有的将硅先以CuO在氮气流中高温活化，再与乙醇于高压下合成四乙氧基硅烷。

最常用的仍是传统的四氯化硅与乙醇的酯化反应：

$$SiCl_4+4C_2H_5OH\longrightarrow Si(OC_2H_5)_4+4HCl$$

反应伴生的HCl有腐蚀性，且能与产物发生如下副反应而影响收率：

$$Si(OC_2H_5)_4+HCl\longrightarrow Si(OC_2H_5)_3Cl+C_2H_5OH$$

避免HCl与乙醇接触对减少副反应很重要[154,155]。原料$SiCl_4$中杂质$FeCl_3$会促进副反应。此外，乙醇中的水分含量，也影响产物的收率，见图18。

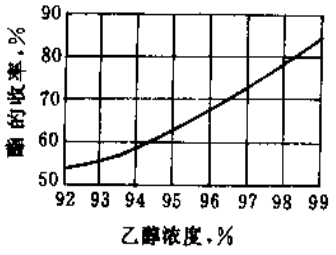


图18 乙醇浓度对四乙氧基硅烷收率的影响图

酯化反应除间歇操作外，还有二步酯化法、连续酯化法[156]和气液相酯化法。有关酯化的动力学研究见参考文献[157]。$FeCl_3$对酯化的影响见参考文献[158]。

5.1.4. 产品规格

品名：四乙氧基硅烷
外观：无色透明液体
折射率n_D^{25} 1.381～1.383
二氧化硅含量，% 27.3～29.3
相对密度d_4^{25} 0.93～0.94
含酸量，≤% 0.01

5.1.5. 安全与工业卫生

四乙氧基硅烷的毒性：
LD_{50}（鼠经口） 6270mg/kg
LD_{50}（兔经皮） 5878mg/kg

四乙氧基硅烷对呼吸道和眼睛有较强的刺激作用，操作者要戴防护品。产品用玻璃容器包装，外用木箱加固。按危险品贮运[56]。

5.1.6. 用 途

四乙氧基硅烷可用作合成有机硅聚合物的原料，前苏联用它以Grignard法合成乙基硅油作为耐热的润滑油、液压油、阻尼油等。ЭФ型（聚乙基苯基硅氧烷）绝缘漆也是用它作原料合成的。

四乙氧基硅烷进行高温氧化分解，制备氧化硅膜，也可制成氧化硅纤维，氧化硅纤维可用作橡胶、塑料的增强体、填充剂或者用作高温绝缘材料或催化剂载体[161]。

四乙氧基硅烷可水解成极细的氧化硅粉作为萤光粉基材[56]。也是制造高纯玻璃的原料。

四乙氧基硅烷添加到油漆涂料中可增加粘附力，用以涂敷无机材料[160]和制造防锈富锌涂料[159]，耐酸涂料[162]等。

四乙氧基硅烷可浸渍混凝土制品或涂敷于建筑物表面，起防水和增强作用。它也是室温硫化硅橡胶的交联剂。

5.2. 有机烷氧基硅烷

有机烷氧基硅烷的通式为$R_nSi(OR')_{4-n}$，式中$n=1\sim3$，R可以是烷基或芳基，R′为烷基。1864年A. M. Бутлеров用有机锌使四烷氧基硅烷烷基化，制取有机烷氧基硅烷，1870年A. Ladenburg用二甲基锌，二乙基锌进行类似反应：

$$2(C_2H_5O)_4Si+Zn(C_2H_5)_2+2Na\longrightarrow 2C_2H_5Si(OC_2H_5)_3+Zn+2C_2H_5ONa$$

E. Хотинский等用Grignard法将四乙氧基硅烷烷基化：

$$(C_2H_5O)_4Si+C_6H_5MgBr\longrightarrow C_6H_5Si(OC_2H_5)_3+(C_2H_5O)MgBr$$

有机烷氧基硅烷是一类品种较多的有机硅化合物，在R基上带有不饱和基、环氧基、氨基、巯基等活性基团的碳官能基烷氧基硅烷被广泛用作偶联剂。

5.2.1. 性 质

有机烷氧基硅烷为无色透明液体，易溶于醇、芳烃、氯代烃、酮、醚、酯中；燃烧时生成白色烟雾（二氧化硅悬浮粒子）。部分有机烷氧基硅烷的物理常数见表31。沸点与蒸气压的关系见表32。

有机烷氧基硅烷中 $\diagup\!\!\diagdown$Si—OR 键与 $\diagup\!\!\diagdown$Si—Cl 键相比，与水的作用敏感性要差。其水解反应的速度与硅原子上的R基性质有关，如在硅原子上有大的有机基团，

表31　部分有机烷氧基硅烷的物理性质

名　称	结　构　式	CAS登录号	沸程,℃(kPa)	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}	粘度 mPa.s	闪点 ℃
甲基三甲氧基硅烷	$CH_3Si(OCH_3)_3$	[1185-55-3]	102～103	0.955	1.3646	0.5	21
甲基三乙氧基硅烷	$CH_3Si(OC_2H_5)_3$	[2031-67-6]	141～143	0.895	1.3822	0.6	35
乙基三甲氧基硅烷	$C_2H_5Si(OCH_3)_3$	[5314-55-6]	123～124	0.949	1.3838		
乙基三乙氧基硅烷	$C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$	[78-07-8]	158～159	0.896	1.3955	0.7	40
丙基三乙氧基硅烷	$C_3H_7Si(OC_2H_5)_3$	[141-57-1]	179～180	0.982	1.396		50
戊基三乙氧基硅烷	$C_5H_{11}Si(OC_2H_5)_3$	[2761-24-2]	95～96(1.3)	0.895	1.4059	1.4	68
辛基三乙氧基硅烷	$C_8H_{17}Si(OC_2H_5)_3$	[2943-75-1]	98～99(0.27)	0.88	1.4150(25℃)	1.9	100
十八烷基三乙氧基硅烷	$C_{18}H_{37}Si(OC_2H_5)_3$	[112-04-9]	165～169(0.27)	0.87			
苯基三乙氧基硅烷	$C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$	[780-69-8]	112～113(1.3)	0.966	1.4718		120
乙烯基三乙氧基硅烷	$CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$(参见硅烷偶联剂)						

表32　部分有机烷氧基硅烷的沸点与蒸气压关系(温度,℃)

有机烷氧基硅烷	CAS登录号	蒸气压(kPa)									
		0.13	0.67	1.33	2.67	5.33	8	13.33	26.66	53.33	101.32
三苯基乙氧基硅烷 $(C_6H_5)_3SiOC_2H_5$	[18666-87-0]	167	198.2	213.5	230	247	258.3	273.5	295	319.5	344
二苯基二乙氧基硅烷 $(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$	[2553-19-7]	111.5	142.8	157.6	174.3	193.2	205	220	234.8	259.7	296
苯基三乙氧基硅烷 $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$	[780-69-8]	71	98.8	112.6	127.2	143.5	153.2	167.5	188	210.5	233.5
二苯基甲基乙氧基硅烷 $(C_6H_5)_2CH_3SiOC_2H_5$	[1825-59-8]	109	138.5	152.7	168.2	186	195.7	211.8	234	258	282
甲基苯基二乙氧基硅烷 $CH_3(C_6H_5)Si(OC_2H_5)_2$	[775-56-4]	56.5	83.6	97.2	112	127.5	137.8	151.2	171.6	193.8	216.5
甲基三乙氧基硅烷 $CH_3Si(OC_2H_5)_3$	[2031-67-6]	−1.5	22.8	34.6	47.2	61.7	70.4	82.7	101	121.8	143.5
二甲基二乙氧基硅烷 $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$	[78-62-6]	−19.1	2.4	13.3	25.3	38	46.3	57.6	74.2	93.2	113.5
三甲基乙氧基硅烷 $(CH_3)_3SiOC_2H_5$	[13246-39-4]	−50.9	−31	−20.7	−9.8	3.7	11.5	22.1	38.1	56.3	75.7

则会因空间位阻效应而使 $\equiv Si-OR$ 水解困难。如三苯基乙氧基硅烷与沸水、或5%的盐酸、或30%碱水都不反应[163]。

一般有机烷氧基硅烷水解如式[164]：

$$RSi(OC_2H_5)_3+3H_2O\longrightarrow RSi(OH)_3+3ROH$$

有机烷氧基硅烷与卤化氢反应比较容易，与HI可定量反应：

$$RSi(OR)_3+3HI\longrightarrow RSi(OH)_3+3RI$$

与氟化氢反应会引起 $\equiv Si-O$ 键的断裂：

$$C_6H_5Si(OC_2H_5)_3+3HF\longrightarrow C_6H_5SiF_3+3C_2H_5OH$$

有机烷氧基硅烷与酰氯作用，生成相应的氯硅烷：

$$C_2H_5Si(OC_2H_5)_3+3C_6H_5COCl\longrightarrow C_2H_5SiCl_3+3C_6H_5COOC_2H_5$$

$$CH_3(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)+CH_3COCl\longrightarrow CH_3(C_6H_5)_2SiCl+CH_3COOC_2H_5$$

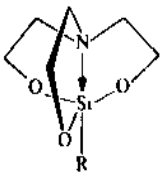
有机烷氧基硅烷与NaOH、KOH水溶液作用，会生成相应的有机烷氧基硅醇钠、硅醇钾。

J. Rathousky 等研究了有机烷氧基硅烷与 Grignard 试剂的反应，其 $\equiv Si-OR$ 键与 CH_3MgCl 反应的活性顺序依次为：

R：$C_2H_5^->n\text{-}C_3H_7^-> n\text{-}C_4H_9^-> i\text{-}C_4H_9^-> sec\text{-}C_4H_9^-> t\text{-}C_4H_9^-$

有机烷氧基硅烷与三乙醇胺反应生成有生物活性的杂氮硅三环（Silatrane）衍生物、这是一类稳定的五配位硅化合物。

$$RSi(OC_2H_5)_3\xrightarrow[-3C_2H_5OH]{+(HOCH_2CH_2)_3N}$$



5.2.2. 合成方法

有机烷氧基硅烷通常是用有机氯硅烷与醇类反应而制取：

$$CH_3SiCl_3+3C_4H_9OH\longrightarrow CH_3Si(OC_4H_9)_3+3HCl$$

有机氯硅烷醇解活性与硅原子上有机基数目有关。以甲基氯硅烷为例，其醇解活性依次为：

$$CH_3SiCl_3>CH_3Si(OC_2H_5)Cl_2>(CH_3)_2SiCl_2>CH_3Si(OC_2H_5)_2Cl>(CH_3)_2Si(OC_2H_5)Cl>(CH_3)_3SiCl$$

醇解时产生的氯化氢会与醇作用生成水：

$$HCl+ROH\longrightarrow RCl+H_2O$$

这水会使有机氯硅烷和有机烷氧基硅烷水解缩聚生成聚硅氧烷而降低收率；醇解生成的 $\equiv Si-OR$ 与原料 $Cl-Si\equiv$ 缩合也会使醇解收率降低。

有机烷氧基硅烷也可用酯交换法制取：

$$CH_3Si(OCH_3)_3+3C_4H_9OH\longrightarrow CH_3Si(OC_4H_9)_3+3CH_3OH$$

为了避免副反应也可用醇钠制取：

$$R_xSiCl_{4-x}+(4-x)CH_3ONa\longrightarrow R_xSi(OCH_3)_{4-x}+(4-x)NaCl$$

5.2.3. 安全与工业卫生

一般有机烷氧基硅烷属低毒性，但仍应避免吸入。操作时要穿戴防护用具。用玻璃容器或塑料桶包装。贮存于阴凉通风处，按一般化学品规定贮运[56]。

毒性：

$CH_3Si(OCH_3)_3$：LD_{50}（鼠经口）12500mg/kg

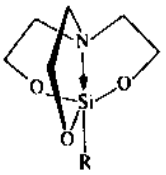
$CH_3Si(OC_2H_5)_3$：LD_{50}（鼠经口）15700mg/kg

5.2.4. 用 途

有机烷氧基硅烷部分用途如下：

甲基三乙氧基硅烷用微量酸作催化剂水解所得的缩聚体，俗称玻璃树脂。固化后特别坚硬、耐热、耐磨、耐抓、耐溶剂、耐水。可用作有机玻璃和仿金工艺品等的耐磨保护涂层。也可制作韧性好的耐紫外线的粘结剂。

用多种有机烷氧基硅烷与三乙醇胺作用，可生成有生理活性的杂氮硅三环[123]



其毒性与R有关，见表33。

R为$ClCH_2-$和C_2H_5O-时可做成油膏，使秃头长发，总有效率为77.5%。R为CH_3O-时，有抑制瘤的生长作用[123]。

添加少量甲基环己基二甲氧基硅烷到烯烃聚合用钛系有机铝催化剂中，可成倍提高催化剂的活性。

5.3. 有机乙酰氧基硅烷

有机乙酰氧基硅烷是指硅原子上直接连有乙酰氧基的有机硅烷。通式：

$$R_nSi(OCOCH_3)_{4-n}$$

式中R为有机基，$n=1\sim3$。

表 33　杂氮硅三环（Silatrane）的毒性

R 基	CAS 登录号	LD_{50}(鼠), mg/kg
C_6H_5—	[2097-19-0]	0.33
p-$CH_3C_6H_4$—		0.20
p-ClC_6H_4—		1.7
环-C_6H_{11}—		150
C_6H_5—CH_2—		1115
CH_3—	[2288-13-3]	3000
$ClCH_2$—	[42003-39-9]	2800
CH_2=CH—	[2097-18-9]	3000
HC≡C—		3000
C_2H_5O—	[3463-21-6]	3000
C_6H_5O—		200
C_2H_5—	[2097-16-7]	5000
H—	[283 60-3]	100

1899 年 F. S. Kipping 和 L. L. Lloyd 在研究三苯基硅醇 $(C_6H_5)_3SiOH$ 的性质时得到三苯基乙酰氧基硅烷：

$$(C_6H_5)_3SiOH+CH_3COOCl\longrightarrow(C_6H_5)_3SiOCOCH_3+HCl$$

后来 H. A. Schuyfen 等以醋酸钠与四氯化硅及其它有机氯硅烷作用，合成了一系列相应的乙酰氧基取代物[165]。有机乙酰氧基硅烷是有机硅化合物中有实用价值的单体之一。

5.3.1.　性　质

有机乙酰氧基硅烷有酸味，室温下有些为固体，大部分是沸点较高的液体，能溶于苯等有机溶剂中，乙酰氧基硅烷在高温下易分解，放出酸酐：

$$x\,CH_3(C_6H_5)Si(OCOCH_3)_2\xrightarrow{\triangle}(CH_3C_6H_5SiO)_x+x(CH_3CO)_2O$$

部分有机乙酰氧基硅烷的物理性质见表 34。

有机乙酰氧基硅烷能够进行如下化学反应：

(1) 水解反应　一般有机乙酰氧基硅烷对水都很敏感，大气中的潮气就足以使 $\rangle Si-OCOCH_3$ 键发生断裂：

$$\rangle SiOCOCH_3+H_2O\longrightarrow\rangle SiOH+CH_3COOH$$

生成的 $\rangle Si-OH$ 基进一步脱水成聚硅氧烷，这个反应是室温硫化硅橡胶硫化的化学基础。

(2) 与醇反应　有机乙酰氧基硅烷易与醇反应，生成烷氧基硅烷：

$$CH_3Si(OCOCH_3)_3+3C_3H_7OH\longrightarrow CH_3Si(OC_3H_7)_3+3CH_3COOH$$

(3) 与卤化剂反应　有机乙酰氧基硅烷能与许多卤

表 34　有机乙酰氧基硅烷的物理性质

品　名	结　构　式	CAS 登录号	沸　点 ℃(kPa)	熔点℃	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}
甲基三乙酰氧基硅烷	$CH_3Si(OCOCH_3)_3$	[425-34-3]	95(1.2)		1.1677(25℃)	
			87～88(0.4)		1.175	1.4083
二甲基二乙酰氧基硅烷	$(CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2$	[4774-73-6]	55～56(0.93)		1.0523(25℃)	1.4042
			164～166		1.054	
三甲基乙酰氧基硅烷	$(CH_3)_3SiOCOCH_3$	[2754-27-0]	103	−32	0.8961(25℃)	
			30～31(4.7)		0.8914	1.3890
苯基三乙酰氧基硅烷	$C_6H_5Si(OCOCH_3)_3$	[18042-54-1]	158(4)		1.1939	1.4708
二苯基二乙酰氧基硅烷	$(C_6H_5)_2Si(OCOCH_3)_2$	[2565-07-3]	176～178(0.4)			
三苯基乙酰氧基硅烷	$(C_6H_5)_3SiOCOCH_3$			97		
乙基三乙酰氧基硅烷	$C_2H_5Si(OCOCH_3)_3$	[17689-77-9]	107～108(1.07)		1.1428	1.4123
二乙基二乙酰氧基硅烷	$(C_2H_5)_2Si(OCOCH_3)_2$		70～72(0.53)		1.0190(25℃)	
三乙基乙酰氧基硅烷	$(C_2H_5)_3SiOCOCH_3$	[5290-29-9]	173～174		0.893	1.4190
乙烯基三乙酰氧基硅烷	CH_2=$CHSi(OCOCH_3)_3$	[4130-08-9]	112～113(0.133)		1.167	1.423
二异丁基二乙酰氧基硅烷	$[(CH_3)_3C]_2Si(OCOCH_3)_2$	[13170-23-5]	102(0.67)		1.0196	1.4040
四乙酰氧基硅烷	$Si(OCOCH_3)_4$	[562-90-3]	148(0.8)	110(升华)	1.06	1.422

化剂反应。在反应中 $\equiv Si-OCOR$ 键断裂，生成相应的有机卤硅烷，如：

$$3(C_2H_5)_3SiOCOCH_3+AlCl_3 \longrightarrow 3(C_2H_5)_3SiCl+Al(OCOCH_3)_3$$

5.3.2. 合成方法

有机乙酰氧基硅烷的最常用的合成方法为将有机氯硅烷与醋酸酐混合，加热反应若干小时，或是将混合物在室温下放置一段时间即可完成反应：

$$CH_3SiCl_3+3(CH_3CO)_2O \longrightarrow CH_3Si(OCOCH_3)_3+3CH_3COCl$$

然后将乙酰氯蒸除（也可在反应中不断地除去）[166]。用有机烷氧基硅烷与醋酸酐反应也可制取乙酰氧基硅烷：

$$(C_2H_5)_3SiOC_2H_5+(CH_3CO)_2O \longrightarrow (C_2H_5)_3SiOCOCH_3+CH_3COOC_2H_5$$

还可用醋酸酐与有机硅醇钠或有机硅烷醇等作用得到有机乙酰氧基硅烷。

醋酸酐在催化剂作用下与六乙基二硅醚作用生成三乙基乙酰氧基硅烷：

$$[(C_2H_5)_3Si]_2O+(CH_3CO)_2O \xrightarrow{ZnCl_2} 2(C_2H_5)_3SiOCOCH_3$$

用羧酸代替酸酐也可进行类似的反应，由于反应是可逆的，要将副生的氯化氢及时去除，或加入吡啶等吸收，反应才会完全：

$$(CH_3)_3SiCl+CH_3COOH \rightleftharpoons (CH_3)_3SiOCOCH_3+HCl$$

羧酸盐与有机卤硅烷反应，也是制取相应的衍生物的方法之一：

$$CH_3SiHCl_2+2NaOCOCH_3 \longrightarrow CH_3HSi(OCOCH_3)_2+2NaCl$$

5.3.3. 用 途

甲基三乙酰氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷和乙烯基三乙酰氧基硅烷等常用于室温硫化硅橡胶的交联剂。甲基三乙酰氧基硅烷大量用于室温硫化建筑密封硅橡胶；亦可用于塑料、尼龙、陶瓷、铝等与硅橡胶的粘合；绝缘密封灌注硅橡胶腻子的固化剂和硅橡胶制品的粘结促进剂。

三甲基乙酰氧基硅烷也是很好的甲硅烷化试剂，它比三甲基氯硅烷的作用缓和。

5.4. 聚硅酸乙酯

聚硅酸乙酯也称聚乙氧基硅氧烷，它是四乙氧基硅烷的水解缩聚物。国外在30年代就用它作为精密铸造型砂的粘结剂。美国的商品名为 Ethyl Silicate。四乙氧基硅烷水解缩聚的程度不同，聚硅酸乙酯的组成也有差别，通常以其所含 SiO_2 的百分平均含量来表示，如 SiO_2 的百分平均含量为40%，就称为聚硅酸乙酯40。

聚硅酸乙酯为无色至微黄、透明、流动性液体，其相对密度随缩聚度增大而增加。聚硅酸乙酯不耐水，其上的乙氧基都能被水解成羟基从而进一步缩聚。

5.4.1. 合成方法

(1) 四乙氧基硅烷部分水解缩聚　以四乙氧基硅烷与一定量的水部分水解，水解生成的硅羟基脱水缩聚生成聚硅酸乙酯。

(2) 四氯化硅醇解水解　这是使用较多的传统方法，用四氯化硅与含水乙醇醇解，在醇解过程中同时发生乙氧基的水解和硅羟基的缩聚。根据乙醇中的含水量不同，生成不同缩聚度的聚硅酸乙酯。此方法有大量腐蚀性的氯化氢伴生。

此法有连续法和间歇法，图19所列是釜式连续醇解、间歇分馏的工艺流程示意图。

四氯化硅、乙醇分别从反应釜底部加入釜内，醇解反应是连续进行的。反应温度为30～40℃。在间歇操作的蒸馏塔内脱除低沸物。伴生的氯化氢经净化后回收利用。蒸出的乙醇返回醇解反应釜。酯化液中残存的氯化氢以补加一定量乙醇再减压蒸馏的方法除去。釜内即为成品聚硅酸乙酯-32。

(3) 硅与醇直接合成法　硅与醇直接合成是较理想的方法，早在1958年就有报道[160]，后又有不少这方面的研究工作[167]。罗敏等[168]研究了一种制备不同聚合度聚硅酸乙酯的方法，是以硅铁和甲醇直接合成硅酸甲酯，然后与含水工业乙醇反应，在酸、碱或离子交换树脂催化下转换成不同聚合度的聚硅酸乙酯。该工艺具有对设备无腐蚀、工艺流程简单、反应速度快、产品纯度高、成本低等优点。

5.4.2. 产品规格与用途

聚硅酸乙酯的牌号较多[169]，常见的产品见表35。

表35 聚硅酸乙酯主要指标

聚硅酸乙酯	28	32	40	50
外观	无色透明液体	无色至微黄色流动液体，无沉淀，无机械杂质		
SiO_2，%（重量）	不小于27.9	30～34	38～42	51～54
相对密度 d_4^{20}	0.929～0.934	0.92～0.95	1.04～1.07	1.18～1.25
运动粘度，mm^2/s		小于1.6	3～6	50～250
Cl^-含量，%（重量）	小于0.05	小于0.2	小于0.1	小于0.1
沸程，101.3kPa	低于160℃小于5%	低于90℃小于5%，高于210℃小于15%	低于100℃小于5%	低于78℃小于2%

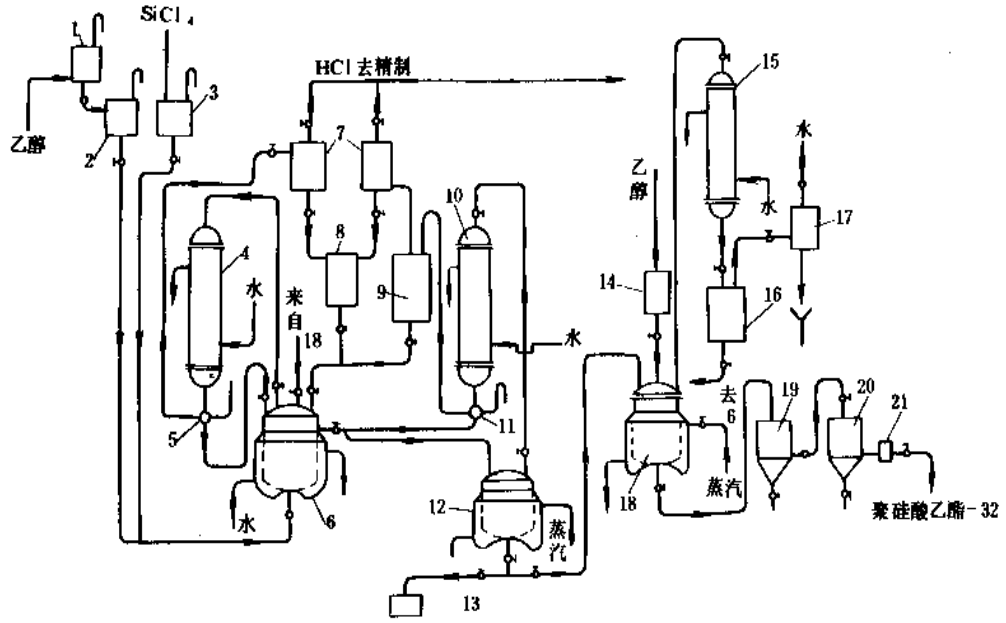


图19　聚硅酸乙酯-32工艺流程示意图

1—贮槽;2,3,14—计量加料槽;4,10,15—冷凝器;5,11　气体分离器;6—反应器;7—捕集器;8,9,13,16,19—贮槽;12—蒸馏釜;17—氯化氢水洗塔;18—真空蒸馏釜;20—静置槽;21　过滤器

聚硅酸乙酯用于防锈富锌涂料和涂料改性。聚硅酸乙酯的水解缩聚物用作精密铸造型砂的粘结，也用作陶瓷及陶瓷制品的粘结[170]，也可用作室温硫化硅橡胶的交联剂。

6.　硅烷偶联剂

6.1.　概　述

硅烷偶联剂是分子中同时存在两种性质不同、作用不同的官能基的一大类有机硅小分子化合物。一般可用通式 $YSiR_aX_{3-a}$ 表示。式中 a＝1～0；R 为烃基；Y 是烯基、卤代烃基或是含氧、氮、硫等杂原子的碳官能基团。它既可是脂肪族的，也可是芳香族的。它们易与有机化合物中的官能基反应。X 是一类可水解生成硅羟基的如卤素、甲氧基、乙氧基、乙酰氧基等硅官能基。最常见的是甲氧基和乙氧基，生成的硅羟基能与无机材料等表面羟基发生作用。

硅烷交联剂可改善两种化学性质不同的材料间的粘结性，使制品的耐水性以及机械、电绝缘和抗老化等综合性能得到提高。它也用于材料表面改性，使材料具有防静电、防霉及抗凝血等性能。

1945年 D. T. Hurd 研究的乙烯基三氯硅烷 [75-94-5]（参见 4.4.）是第一个用作处理玻璃纤维的硅烷偶联剂。为了满足处理不同材料的要求，1955年开始出现含氨基的硅烷偶联剂，60年代初出现含过氧基的硅烷偶联剂，之后又开发出具有重氮和叠氮结构的硅烷偶联剂等。现世界上有多家公司专门生产和开发硅烷偶联剂，商品化的近百余种，已形成有机硅工业的一个重要分支[171,172]。

硅烷偶联剂的偶联机理一般认为是偶联剂分子一端的碳官能基与有机化合物中的官能基反应生成共价键。有的偶联剂的碳官能基与有机物虽不起反应但由于溶解度参数相近、相容性好。偶联剂分子另一端的 X 基团遇水水解成有缩聚能力的 $-Si(-)(-)-OH$，它与无机物表面上的羟基发生缩聚反应，形成 $-Si-O-Si-$ 键，或是形成氢键，将偶联剂的一端接在无机物的表面上，如图20所示。

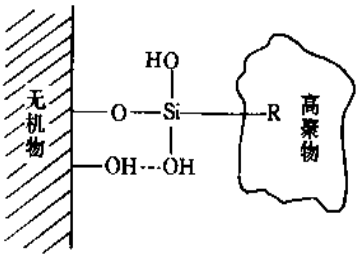
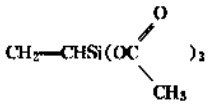
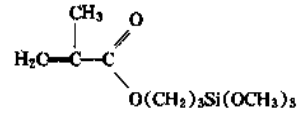
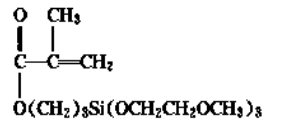
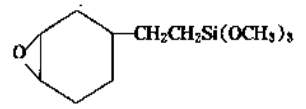
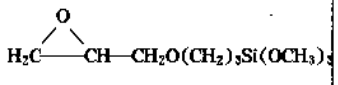


图20　硅烷偶联剂的偶联作用图

6.2.　物理性质

硅烷偶联剂的品种多，现将部分常用的三硅官能硅烷偶联剂的物理性质列于表36中。二硅官能度的硅烷偶联剂性质及部分硅烷偶联剂的生成热、蒸发热等数据参见基本参考文献11。

表 38 部分三硅官能硅烷偶联剂的物理性质

名称、结构式	CAS登录号	性质					商品牌号					
		分子量	沸点 Pa	相对密度 20℃	折射率 n_D^{20}	湿润面积 m^2/g	中国	(美) UCC	(美) DC	(美) Petrarch	(日) 信越	(德) 瓦克
乙烯基三氯硅烷 $CH_2=CHSiCl_3$	[75-94-5]	161.49	93	1.243	1.429	480	注	A-150	Z-1226	V-4900	KA-1003	
乙烯基三乙氧基硅烷 $CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$	[78-08-0]	190.31	160～161	0.903	1.396	410	注	A-151		V-4910	KBE-1003	
乙烯基三甲氧基硅烷 $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$	[2768-02-7]	148.23	123	0.970	1.3930	526	注	A-171	Y-2525 Y-4302	V-4917		
乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷 $CH_2=CHSi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$	[1067-53-4]	280.39	284～286	1.034 (25℃)	1.427 (25℃)	287	注	A-172	Z-6082	V-5000	KBC-1003	
乙烯基三乙酰氧基硅烷 	[4130-08-9]	232.26	112～113/133Pa	1.167	1.423	336		A-188	Z-6075	V-4800		
γ-氨丙基三乙氧基硅烷 $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	[919-30-2]	221.37	122～123/4kPa	0.951	1.4225	353	KH-550; WD-50	A-1100	Z-6011	A-0750	KBM-903	
γ-氨丙基三甲氧基硅烷 $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	[13822-56-5]	179.29	80/1.07kPa	1.01 (25℃)	1.420 (25℃)					A-0800	KBE-903	
N-β-(氨乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅烷 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	[1760-24-3]	222.36	140/2kPa	1.01 (25℃)	1.442 (25℃)	358	KH-792	A-1120	Z-6020	A-0700	KBM-603	GF-91
γ-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 	[2530-85-0]	248.35	78～81/133Pa	1.045	1.429 (25℃)	314	KH-570; WD-70 NDZ604	A-174	Z-6030	M-8550	KBM-503	GF-31
γ-甲基丙烯酰氧丙基二(β-甲氧基乙氧基)硅烷 	[57069-48-4]	380.51	128/1.33kPa	1.0656				A-175		M-8558		
β-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷 	[3388-04-3]	246.38	310	1.070 (25℃)	1.449 (25℃)	317		A-186 Y-4086		E-6250	KBM-303	
γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷 	[2530-83-8]	236.34	120/266.6Pa	1.070	1.428	330	KH560 WD60	A-187 Y-4087	Z-6040	G-6720	KBM-403	
γ-巯丙基三甲氧基硅烷 $HS(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	[4420-74-0]	196.34	93/5.332kPa	1.04	1.440		KH580 WD80	A-189	Z-6062	M-8500	KBM-803	
γ-巯丙基三乙氧基硅烷 $HS(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	[14814-09-6]	238.38	210	0.993 (25℃)				A-1891		M-8502		

续表

名　称、结　构　式	CAS登录号	性　质					商　品　牌　号					
		分子量	沸点 Pa	相对密度 20℃	折射率 n_D^{20}	湿润面积 m^2/g	中国	(美) UCC	(美) DC	(美) Petrarch	(日) 信越	(德) 瓦克
γ-氯丙基三甲氧基硅烷 $Cl(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	[2530-87-1]	198.72	100/5.332kPa	1.077 (25℃)	1.418 (25℃)	394		A-143 Y-4351	Z 6070	C-3300	KBM-703	
N-乙烯苯基乙二胺-*N*-丙基三甲氧基硅烷盐酸盐 $CH_2{=}CHC_6H_5CH_2NHCH_2CH_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\cdot HCl$	[34937-00-3]	375.99						S-1590				
乙烯基三(叔丁过氧基)硅烷 $CH_2{=}CHSi[OOC(CH_3)_3]_3$	[15188-09-7]	322.47	78/133.3Pa	0.9576	1.4237		KH-590 YGO-1401	A-1010 Y-5620 Y-4310				
苯胺甲基三乙氧基硅烷 $C_6H_5NH\cdot CH_2Si(OC_2H_5)_3$		269.41					南大-42					
苯胺甲基三甲氧基硅烷 $C_6H_5NH\cdot CH_2Si(OCH_3)_3$		227.33					南大-73					

注：国产货未编代号。

6.3. 化学性质

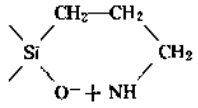
(1) 硅官能基性质　硅烷偶联剂上都有可水解的烷氧基等基团，它们都能与水作用生成活性的 $\diagup\!\!\diagdown Si-OH$ 基，其水解速率依次为：

$$-Cl > -OCOCH_3 > -OCH_3 > -OC_2H_5$$

(2) 碳官能基的性质　硅烷偶联剂的化学性质还取决于和硅原子相连的碳官能基的性质：

a. 含烯烃基硅烷偶联剂　它们的不饱和基如乙烯基等能在过氧化物等引发下与含不饱和基的树脂、橡胶等交联。它也能与 $\diagup\!\!\diagdown Si-H$ 键起加成反应。

b. 含氨烷基硅烷偶联剂　这类偶联剂中有一个伯氨基的硅烷和双氨基硅烷及多氨基硅烷。伯氨基硅烷中的氨基在水中往往与自身水解生成的硅羟基形成如下式所示的环状化合物从水中沉淀出来。



要防止环状化合物的生成，可与多种酸生成盐，有良好的水溶性和稳定性。

氨烷基硅烷偶联剂能与环氧基、羧酸酯、卤代烃及不饱和基起反应。

c. 含环氧基的硅烷偶联剂　这种偶联剂的环氧基能与胺、醇、酸等起化学反应。

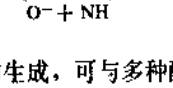
d. 甲基丙烯酰氧基硅烷偶联剂　这种偶联剂的不饱和键易与不饱和化合物交链。

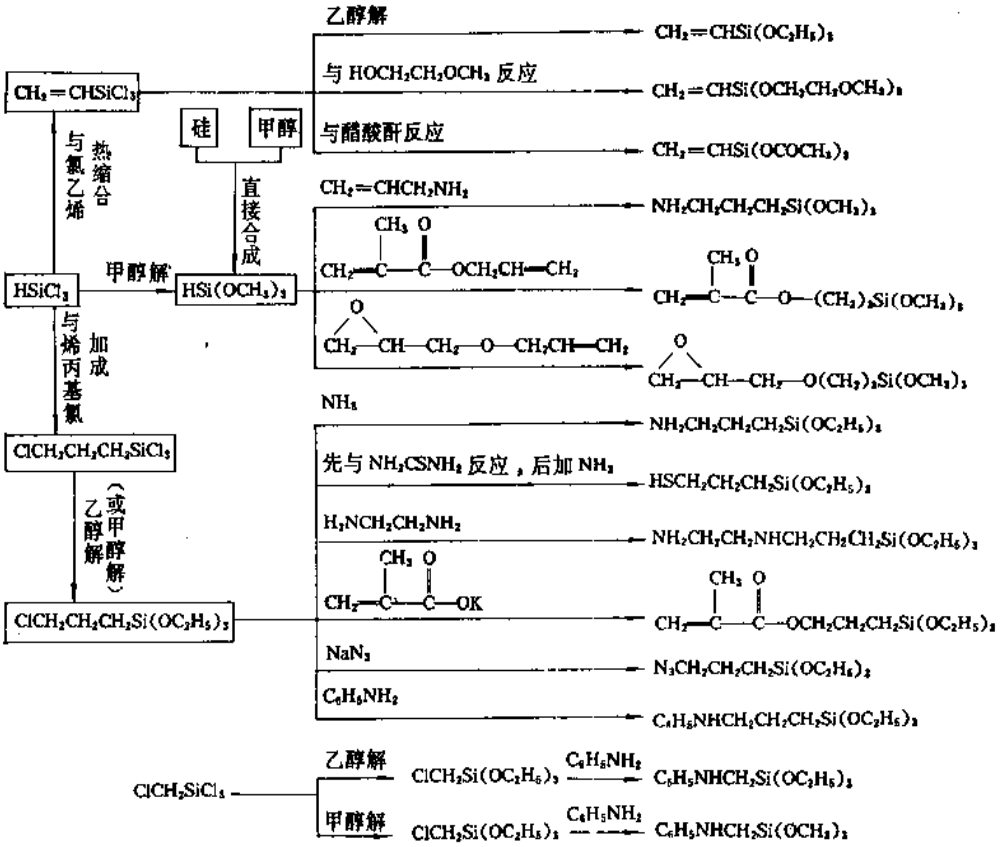
e. 含巯基的硅烷偶联剂　能在引发剂或催化剂作用下与树脂、橡胶中不饱和基等反应。

f. 带过氧基的硅烷偶联剂于受热情况下会分解产生游离基，可与不带活性基团的高聚物如聚烯烃、硅橡胶等反应。

g. 硅烷偶联剂的热稳定性与其分子结构有关，在一定温度下，$\diagup\!\!\diagdown Si-C$ 键会断裂，以三硅官能偶联剂为例，其耐温极限见表37。

表37　硅烷偶联剂的耐温极限

硅烷偶联剂	耐温极限，℃
N-β-(氨乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅烷 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	390
β-(氯苄)乙基三甲氧基硅烷 	495
苯基三乙氧基硅烷 $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$	550



6.4. 合成方法

硅烷偶联剂的品种多，现将几类常见的硅烷偶联剂合成路线如本页上图所示。

硅烷偶联剂的新的合成方法时有报道，如用新的催化体系合成 γ-氨丙基烷氧基硅烷[173]、己基三乙氧基硅烷[174]和烯丙基硅烷等[175]，新的硅烷偶联剂也不断出现[176~178]。

6.5. 应 用

6.5.1. 硅烷偶联剂的选择

在使用硅烷偶联剂时，要选择具有与有机材料进行化学结合的碳官能基团的偶联剂。表 38 列出了塑料、橡胶等适用的硅烷偶联剂类别。

以环氧树脂层压材料为例，从表 39 可见用不同的硅

表 38 材料与适用的硅烷偶联剂

材料类别	材料名称	适用的硅烷偶联剂的碳官能基																			
		氨基	环氧基	氯烃基	链烷醇胺基	巯基	脲基	硫尿基	甲基丙烯酸酯	乙烯基	烯丙基	苯乙烯基	异氰酸酯	磷酸酯	季铵盐	膦	硅氮烷	芳基	乙烯基过氧	丙烯酸酯	聚酰胺
(1)热固性材料	邻苯二甲酸二烯丙酯	✓																			
	环氧树脂	✓	✓	✓		✓						✓									
	酰亚胺树脂	✓		✓																	
	三聚氰胺树脂	✓	✓		✓																
	酚醛树脂	✓	✓	✓		✓															
	光刻胶(负)									✓							✓	✓			
	光刻胶(正)																				
	聚酯	✓							✓	✓		✓				✓	✓	✓			
	聚氨酯	✓	✓		✓								✓								

续表

材料类别	材料名称	适用的硅烷偶联剂的碳官能基																			
		氨基	环氧基	氯烃基	链烷醇胺基	巯基	脲基	硫尿基	甲基丙烯酸酯	乙烯基	烯丙基	苯乙烯基	异氰酸酯	磷酸酯	季铵盐	膦	硅氮烷	芳基	乙烯基-过氧	丙烯酸酯	聚酰胺
(2)热塑性材料	纤维素塑料	√											√	√							
	聚甲醛							√							√						
	聚丙烯酸酯						√		√												
	聚酰胺(尼龙)	√					√														
	聚酰胺-酰亚胺	√		√																	
	聚对苯二甲酸丁二酯	√											√								
	聚碳酸酯	√																			
	乙烯-醋酸乙烯共聚物	√					√														
	聚乙烯	√								√		√							√		
	聚苯醚	√																√			
	聚苯硫醚	√		√		√															
	聚丙烯											√						√	√		
	聚苯乙烯		√							√								√			
	聚砜	√																			
	聚乙烯醇缩丁醛	√																			
	聚氯乙烯	√																			
(3)密封剂	丙烯酸类		√									√									
	聚硫类	√				√															
(4)橡胶类	丁基橡胶		√																		
	氯丁橡胶					√															
	异戊橡胶					√															
	氯橡胶	√										√									
	聚醚(氯醇)橡胶	√				√															
	硅橡胶	√								√	√										
(5)水溶性亲水性聚合物	纤维素		√										√	√							
	肝素	√	√										√								
	聚环氧乙烷												√								
	聚甲基丙烯酸羟乙酯		√										√	√							
	多糖		√										√	√							
	聚乙烯醇		√										√	√							
(6)无机底材	含硅材料	[同第(1)类材料]																			
	铝、锆、锡、钛		√			[余同第(1)类材料]									√					√	
	铜、铁									√				√							√
	金、贵金属					√															√
	元素硅									√											

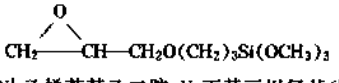
烷偶联剂处理玻璃纤维对强度的影响不尽相同[179]。

6.5.2　使用工艺

硅烷偶联剂的品种多，使用时要根据自身具有的官能基及具体的处理对象，采取合适的工艺配制工作液。

(1)配成醇溶液　一般的硅烷偶联剂是用 pH 为 4.5～5 的工业乙醇配成浓度为 2% 的溶液，5 分钟后即可用浸或喷涂方法处理基材如板材、颗粒料等。处理后的基材用乙醇淋洗后于室温下放置 24 小时或在 110℃下处理 5～10 分钟。如所用偶联剂是含氨基的硅烷则乙醇不

表 39 环氧树脂层压制品的强度（玻璃布为 7628），MPa

偶联剂	原始强度			水煮 2 小时后强度			水煮 200 小时后强度		
	弯曲	压缩	拉伸	弯曲	压缩	拉伸	弯曲	压缩	拉伸
对照组（未经处理）	448.2	289.6	317.2						
Volan A①处理	503.3	344.7	393	420.6	282.7	324.1	227.5	137.9	137.9
γ-氯丙基三甲氧基硅烷 $Cl(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	586.1	324.1	448.2	503.3	310.3	358.5	344.7	241.3	193.1
γ-氨丙基三乙氧基硅烷 $NH_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	544.7	337.8	372.3	482.6	303.4	344.7	358.5	234.4	234.4
γ-缩水甘油氧代丙基三甲氧基硅烷 	510.2	344.7	413.7	455.1	337.8	337.8	324.1	220.6	144.8
N^1-乙烯苄基乙二胺-N-丙基三甲氧基硅烷 $CH_2=CH(C_6H_5)CH_2NHCH_2CH_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	586.1	358.5	455.1	551.6	310.3	386.1	413.7	310.3	351.6

① 杜邦公司商品。

必酸化。

在处理粉状填料时，一般在搅拌情况下喷入 25% 的偶联剂醇溶液然后干燥。

（2）配成水溶液 通常将不含氨基、水溶性好的烷氧基硅烷用 pH 为 5.5 的不含氟离子的水配成 0.5～2% 的溶液即可应用。含氨基的偶联剂用的水不必酸化。水溶性差的偶联剂可先加 0.1% 的非离子表面活性剂后再配制。水溶液适宜处理量大的物料如玻璃纤维，处理后的物料于 110～120℃下处理 20～30min。

（3）直接使用 与热塑性树脂共混时按物料量 0.2～1% 称取偶联剂，混些醇类与物料共混，最后用真空脱除挥发分。

（4）极性溶剂溶液 先将偶联剂配成 50% 的醇溶液，后加相当于偶联剂 mol 数的 1～3mol 的水，15～20 分钟后用高沸点极性溶剂稀释成 10% 的溶液，一般用此液作底材打底，再浸或喷涂后于 110～120℃下处理 30～45 分钟。

（5）偶联剂如是氯硅烷要先用无水乙醇或异丙醇配成 2～5% 溶液，转换成烷氧基硅烷。也可用惰性溶剂如甲苯等配成 5% 的溶液使用。

（6）偶联剂如是硅氮烷则用惰性溶剂配成 10～20% 溶液，处理时间 5～10 分钟温度 30～50℃。

（7）偶联剂用量估算 无机物表面只要有几个分子层厚度的偶联剂即可起偶联作用，如果知道硅烷偶联剂的湿润面积（W_s），和被处理基材的比表面积（S_1），则可从被处理基材的重量（W_1）按下式计算出最少用量（W）：

$$\text{偶联剂用量 } W=\frac{W_1 \cdot S_1}{W_s}$$

（8）用硅烷偶联剂水溶液处理氧化物时，要选择在酸、碱介质中稳定性好的偶联剂，将其水溶液的 pH 值调节到与被处理的氧化物表面的等电离点值（IEPS）。部分氧化物在水中的表面等电离点值见表 40[179]。

表 40 部分氧化物在水中的表面等电离点值

氧化物	等电离点值	氧化物	等电离点值	氧化物	等电离点值
Mg^{2+}	12.2	Be^{2+}	10.1	Zr^{2+}	6.5
Fe^{2+}	12.0	Cu^{2+}	9.1	Ti^{4+}	6.0
Co^{2+}	11.3	Zn^{2+}	9.0	Sn^{4+}	4.5
Ni^{2+}	11.0	Al^{3+}	9.1	Mn^{3+}	4.2
Pb^{2+}	10.3	Fe^{3+}	8.5	Si^{4+}	2.2
Cd^{2+}	10.3	Cr^{3+}	7.0	W^{6+}	0.5

6.6. 产品规格

硅烷偶联剂品种很多，现将部分品种的规格见表 41。

6.7. 安全与工业卫生

部分硅烷偶联剂的小鼠 LD_{50} 值和闪点见表 42。

硅烷偶联剂均应放置于阴凉、通风、干燥处。远离水源和明火，库房温度低于 30℃以下。禁止日光直接照射。按运输部门规定的“危险货物运输规则”运输。

6.8. 用 途

（1）用作聚烯烃交联 在过氧化物作用下将乙烯基三甲氧基硅烷与聚乙烯接枝，然后将它与混有催化剂及过氧化物的聚乙烯混炼后即可挤塑成制品如电缆护套、管道等，然后在热水中使甲氧基水解缩聚交链，从而提

表 41　部分硅烷偶联剂产品规格

品　名	外　观	相对密度 d_4^{25}	折射率 n_D^{25}	注
乙烯基三氯硅烷	无色透明液体有时呈淡黄色	1.2650	1.4320	含量>98%，沸程 88～91℃，水解氯合格
乙烯基三乙氧基硅烷	无色透明液体有时呈淡黄色	0.904～0.908	1.3950～1.3970	硅含量(Si)14.5～15.5%，酸含量(%)<0.05
乙烯基三甲氧基硅烷	无色透明液体	0.96～0.97	1.3920～1.3940 (20℃)	酸含量(%)<0.05
乙烯基三乙酰氧基硅烷	无色透明液体	1.16	1.420	含量>93%，沸程 223℃，氯含量<250ppm
乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷	无色透明液体或略带黄色	1.033～1.034	1.4270～1.4285	沸程 144～146℃/1.47kPa
乙烯基三(叔丁基过氧)硅烷	无色或微黄色透明液体	0.9576(20℃)	1.4237(20℃)	硅含量 8.68%，活性氧 14.2%
N-β-(氨乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅烷		1.01～1.02	1.4416～1.4423	沸程 136～138℃/1.33kPa 含量(中和法)97～99%

表 42　部分硅烷偶联剂的毒性和闪点

品　名	LD_{50}(小鼠)(mg/kg)	闪点℃
乙烯基三氯硅烷	3160	21
乙烯基三甲氧基硅烷	11300	
乙烯基三乙氧基硅烷	22600	34
乙烯基三(甲氧基乙氧基)硅烷	2960	
γ-氨丙基三乙氧基硅烷	1780	
γ-(β-氨乙基氨)丙基三甲氧基硅烷	7460	
γ-巯丙基三甲氧基硅烷	2830	
γ-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷	3000	
γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	8400	57
β-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷	12300	

高了聚乙烯的物理机械强度和耐热性。

(2) 增强体和填料的处理　硅烷偶联剂大量用作复合材料增强体和热塑性树脂以及橡胶制品填充料的处理。用硅烷偶联剂处理过的碳酸钙、氧化铝等充填聚烯烃时，不仅充填量可高达 60～70%，而且制品的物理机械性能也有提高。同样在橡胶加工时用硅烷处理过的填料进行补强，对提高制品的力学性能也有很好效果。

(3) 作增粘剂　硅烷偶联剂广泛用于钢、铝等金属材料与高分子材料的增粘。如甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷可使钢材与乙丙橡胶等粘合得很好[180]。含过氧基的硅烷偶联剂适用于多种橡胶与多种金属或织物间的增粘，制得的各种胶辊和复合材料粘结强度大为提高。

(4)制高分子催化剂　这方面文献报道很多[181～183]，如以 γ-氨丙基三乙氧基硅烷与二氧化硅合成了二氧化硅为载体的聚 γ-氨丙基硅氧烷，再与 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 作用合成了含钯的高分子络合物，用作庚烯-1 的加氢催化剂，在常温常压下是有很高活性的。

(5) 在液晶中的应用　用硅烷偶联剂处理液晶显示屏面，能使液晶垂直或平行于屏面，使图像清晰稳定[184]。

(6) 杀、灭细菌　如用十八烷基-3 (三甲氧硅基) 丙基氯化铵 [27668-52-6] 处理织物，能与织物表面化学结合生成不易洗除的杀菌表层[185]，可制作病员衣服、床单、地毯等。

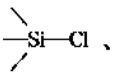
(7) 酶的固定　已成功地用硅烷偶联剂固定酶在生物技术上用作催化剂；在工业上用其生产葡萄糖等。

(8) 在树脂、橡胶共混改性中应用　硅烷偶联剂可直接用于塑料共混物中，如带有环氧基、氨基或异氰酸酯的硅烷偶联剂常用作低分子反应性相容剂。

此外，还有将有螯合功能基团的硅烷偶联剂固定在硅胶、微球或玻璃纤维上用以清除液体中的金属离子。也有将硅烷偶联剂作为中间体，如用 γ-氯丙基甲基二甲氧基硅烷与 C_{12}～C_{14}链烃基二甲氨作用可制作水性有机硅织物柔软剂[186]。

7. 甲硅烷化试剂

7.1. 概　述

甲硅烷化试剂 silylating agent 或称硅烷化试剂，通常是有机硅化合物中一些含  、 

—Si—OR 等键的单体或小分子化合物。硅烷基能置换有机化合物中的羟基、氨基、巯基、羧基、酰氨基等基团中的活性氢原子。如式：

$$(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3 + (CH_3)_3SiCl + 3ROH \longrightarrow 3(CH_3)_3SiOR + NH_4Cl$$

使原化合物接上 R_3Si—基团后，物理性质或化学反应性有所改变，使接上 R_3Si—基的化合物能参加某些化学反应，反应后再将它水解，使 R_3Si— 基又置换成氢，恢复成原来的基团，从而达到保护活性基团的目的：

$$2(CH_3)_3SiOR + H_2O \longrightarrow 2ROH + 2(CH_3)_3SiOH \longrightarrow 2ROH + [(CH_3)_3Si]_2O + H_2O$$

故甲硅烷化剂也称硅烷封闭保护剂（silane blocking agent）。

1958年，初次报道用甲硅烷基化反应，使酚得到挥发性衍生物，可用气相色谱进行分析，以后硅烷化技术的发展很快，甲硅烷化试剂也已发展成为一类特种试剂。

7.2. 物理性质

甲硅烷化试剂的品种很多，现将部分常见的甲硅烷化试剂的物理性质，按硅烷化反应副生的产物分别列表。表43是副产物为酸性物质；表44是副产物为碱性物质；表45是副产物为中性物质；表46是有空间位阻效应的；表47为二官能度的硅烷化试剂。

表43 副产物为酸性物质的硅烷化试剂

名 称	结 构 式	CAS登录号	沸点 ℃	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}	闪点 ℃
三甲基氯硅烷	$(CH_3)_3SiCl$	[75-77-4]	57.6	0.8580	1.3885	−27
三甲基溴硅烷	$(CH_3)_3SiBr$	[2857-97-8]	80	1.173	1.4211	32
二甲基二氯硅烷	$(CH_3)_2SiCl_2$	[75-78-5]	70～71	1.064	1.4055	−10
三甲基甲硅基三氟甲烷磺酸酯	$(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	[27607-77-8]	140～141	1.225	1.360	

表44 副产物为碱性物质的硅烷化试剂

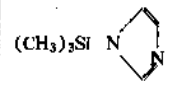
名 称	结 构 式	CAS登录号	沸点 ℃	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}	闪点 ℃
六甲基二硅氮烷	$(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$	[999-97-3]	126～127	0.774	1.4080	8
N,*N*-二乙氨基三甲基硅烷	$(C_2H_5)_2NSi(CH_3)_3$	[996-50-9]	126～127	0.763	1.4110(25℃)	10
N-三甲基甲硅基咪唑		[18156-74-6]	99/1.87kPa	0.95	1.4756	80

表45 副产物为中性物质的硅烷化试剂

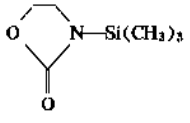
名 称	结 构 式	CAS登录号	沸点℃ (kPa)	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}	闪点 ℃
双(三甲基甲硅基)乙酰亚胺	$(CH_3)_3SiN{=}C(CH_3)OSi(CH_3)_3$	[10416-59-8]	71～73(4.67)	0.832	1.418	11
双(三甲基甲硅基)三氟乙酰亚胺	$(CH_3)_3SiN{=}C(CF_3)OSi(CH_3)_3$	[25561-30-2]	40～50(2)	0.97	1.381(25℃)	23
双(三甲基甲硅基)脲	$[(CH_3)_3SiNH]_2CO$	[18297-63-7]	(熔点 222～224)			
三甲基甲硅基乙酰胺	$(CH_3)_3SiNHCOCH_3$	[13435-12-6]	103～105(4.67)			57
三甲基甲硅基噁唑烷酮		[43112-38-5]	87～89(0.11)	1.013	1.455	

表 46　有空间位阻效应的封闭保护剂

名　　称	结　构　式	CAS 登录号	沸点℃ (kPa)	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}	闪点 ℃
异丙基二甲基氯硅烷	$(CH_3)_2CHSi(CH_3)_2Cl$					
二异丙基氯硅烷	$[(CH_3)_2CH]_2SiCl$	[13154-24-0]	80(1.3)	0.9027	1.4515(25℃)	62
叔丁基二甲基氯硅烷	t-$C_4H_9Si(CH_3)_2Cl$	[18162-48-6]	124～126	0.81		22
叔丁基二甲基甲硅基咪唑	t-$C_4H_9(CH_3)_2Si$-咪唑	[54925-64-3]	150～155(10.27)	0.94	1.4805	99

表 47　二官能硅烷化试剂

名　　称	结　构　式	CAS 登录号	沸点 ℃	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}	闪点 ℃
二甲基二乙酰氧基硅烷	$(CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2$	[4774-73-6]	164～166	1.054	1.4030	
二甲基二乙氧基硅烷	$(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$	[78-62-6]	114～115	0.84	1.3805	11
1,3-二氯四异丙基二硅氧烷	$[(i\text{-}C_3H_6)_2ClSi]_2O$	[69304-37-6]	120/2kPa	1.001	1.4543	76

7.3.　化学性质[187]

甲硅烷化试剂的化学反应能力很强，它们遇水即分解：

$$2(CH_3)_3SiCl+H_2O\longrightarrow(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3+2HCl$$

$$(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3+H_2O\longrightarrow(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3+NH_3$$

$$2(CH_3)_3Si\text{-咪唑}+H_2O\longrightarrow(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3+2HN\text{咪唑}$$

它们与有机化合物中的羟基、氨基、羧基等基团进行如下反应：

$$ROH+(CH_3)_3SiCl\longrightarrow(CH_3)_3SiOR+HCl$$

$$RNH_2+(CH_3)_3SiCl\longrightarrow(CH_3)_3SiNHR+HCl$$

$$RCOOH+(CH_3)_3SiCl\longrightarrow(CH_3)_3SiOOCR+HCl$$

甲硅烷化试剂与带活泼氢的基团反应速率，按下述化合物的顺序递增：

硫醇＞酰胺＞胺＞烯醇＞羧酸＞醇

甲硅烷化试剂中与硅原子连接的有机基团的大小，对硅烷化后的衍生物性质有影响，一般位阻效应大的基团多，衍生物的稳定性较大，水解速率较低。在酸水解条件下，下述基团的水解速率为：

$$t\text{-}C_4H_9(CH_3)_2Si-\!>(i\text{-}C_3H_7)_3Si-\!>t\text{-}C_4H_9(C_6H_5)_2Si-$$

而 t-$C_4H_9(CH_3)_2Si$— 的水解速率比 $(CH_3)_3Si$— 要慢 10^4。

7.4.　甲硅烷化技术

甲硅烷化技术根据所用硅烷化试剂不同而有所不同，现分述如下：

(1) 产生酸性反应物的硅烷化试剂　有机氯硅烷是常用的此类硅烷化试剂，三甲基氯硅烷是直接法合成二甲基二氯硅烷时的共生同系物，容易得到。硅烷化一般是将含活性氢的有机化合物溶解在含＞20%（摩尔）的三乙胺或吡啶、三丁胺中，然后缓慢加入＞20%（摩尔）的三甲基氯硅烷，反应放热极微，在室温下即可完成硅烷化反应，通常再回流 2 小时。

$$CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2\cdot NH_2+(CH_3)_3SiCl\longrightarrow$$
$$CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2\cdot NH\cdot Si(CH_3)_3+HCl$$

在使用 t-$C_4H_9(CH_3)_2SiCl$、$(i\text{-}C_3H_7)_3SiCl$ 或 t-$C_4H_9(C_6H_5)_2SiCl$ 的情况下，改用咪唑和二甲基甲酰胺的混合物时，反应时间延长至 10～20 小时。

(2) 产生碱性反应物的硅烷化试剂　以有机硅氮烷

为例，最常用的是六甲基二硅氮烷，它是三甲基氯硅烷与氨作用的产物。可单一或与适当的溶剂并用，可直接加入到需硅烷化的醇、酚、胺或羧酸中，与大多数伯醇或仲醇的反应在室温下即可进行。与其它化合物须回流一段时间，有时在反应中加入几滴硫酸等能促进反应。一般推荐与三甲基氯硅烷共用，生成 NH_4Cl。

(3) 产生中性反应物的硅烷化试剂 这类试剂常见的是双（三甲基硅烷基）乙酰亚胺，通常是将它在3～4倍的溶剂中与需硅烷化的酮等于65～70℃下反应，5分钟即可完成，如在室温下则需20～30分钟，反应时则先出现硅烷化衍生物溶解现象，随之出现游离酰胺沉淀。

7.5. 用 途

甲硅烷化试剂主要用于有机化合物改性和活性基团的保护方面。

7.5.1. 在分析化学方面的应用

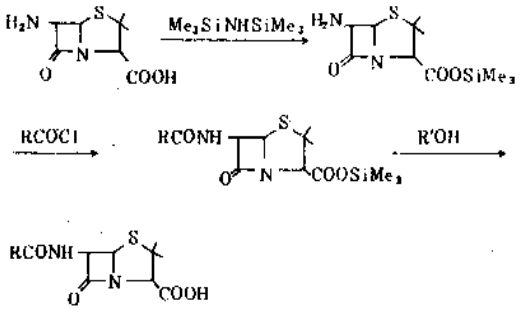
多糖类、氨基酸、肽、核酸、甾族化合物等天然有机物大多是不挥发的，难以进行色谱和质谱分析，应用硅烷化试剂将它们的羟基、氨基或羧基甲硅烷基化后，得到的衍生物有的沸点降低，难挥发物转变为挥发物；有的可以蒸馏，并能溶于苯等溶剂中，以进行色谱分析，如色氨酸的熔点高，不溶于多数有机溶剂，若用三甲基氯硅烷与它的羧基和氨基作用后，成为可溶于苯等有机溶剂的液体，沸点为140℃ (26.7Pa)，有很高的热稳定性，可进行气一液色谱分析。

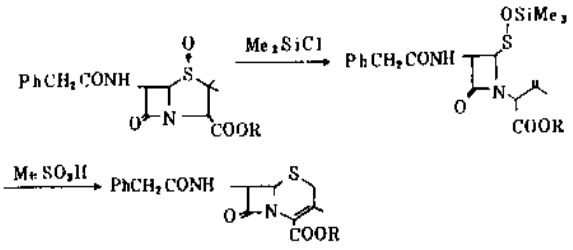
这种硅烷化技术还用于生物化学、药物合成等领域的分析中。

7.5.2. 在有机合成中的应用[188]

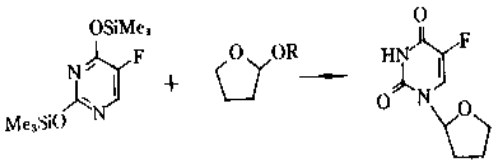
硅烷化技术广泛用于有机合成中。硅烷化试剂能有选择地与有机化合物中的一部分基团进行反应，封闭和保护分子中的活性中心，以避免不必要的副反应，之后进行水解，脱去硅烷基，得到所需要的最终产品。

(1) 在青霉素和头孢菌素方面的应用

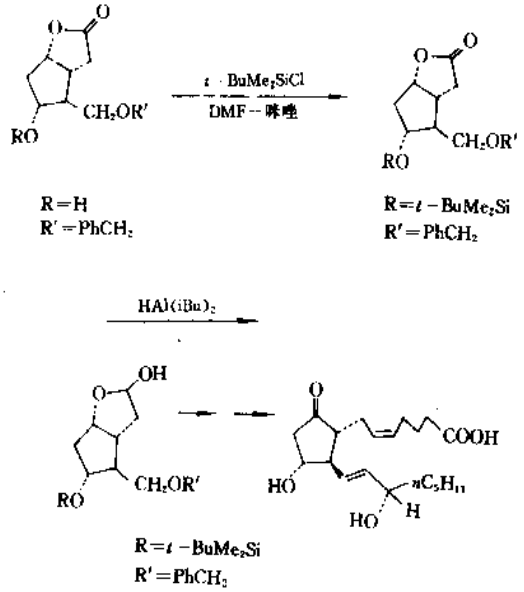




(2) 在抗癌药5-氟尿嘧啶衍生物方面的应用



(3) 在前列腺素方面的应用



7.5.3. 改性方面的应用[189]

用甲硅烷基化技术可使一些天然物质改变性能，如纤维素经硅烷化后，增大了它在有机溶剂中的溶解度，可得到独特的薄膜涂层。

在药物改性方面用得很多，可改进某些药物的溶解性、稳定性或生物活性。

一些局部麻醉药如利度卡因盐酸盐、防腐剂麝香草酚、退热止痛药4-乙酰氨基酚等经硅烷化后，能增加亲脂性从而提高药效。

肝素经硅烷化后，比未经硅烷化的大大延长了凝血时间。味苦的红霉素经硅烷化后，其衍生物无苦味，并不降低药效。氯霉素硅烷化后苦味消失，成为油溶性，可

溶于植物油中口服。

用甲硅烷化试剂改性、杀虫剂、除莠剂、防霉剂和有机染料等方面也有应用。

8. 聚硅烷

聚硅烷是指分子主链中有三个以上硅原子直接相互连接的化合物。硅上的氢原子为卤素或有机基团取代时，可生成相应的聚硅烷衍生物。聚硅烷有线型、支链型、环状、梯型等构型。 —Si—Si— 键化合物在表面上与 —C—C— 键化合物很类似，但性能的差别较大：—Si—Si— 键的键能(221.8kJ/mol)比 —C—C— 键的键能(347.3kJ/mol)低，稳定性差，它易受亲核性进攻，易水解或卤化。迄今只分离出8个硅原子相连的聚硅烷。聚硅烷中 —Si—Si— 键的牢度与其上的取代基性质有关，取代基的负电性大时 —Si—Si— 键的牢度高。环状聚硅烷中 —Si—Si— 键的牢度较差，在线型聚硅烷中处于链中部的 —Si—Si— 键不如在链端部的坚牢[77]。

1921年F. S. Kipping首先制得高分子量的聚硅烷衍生物，他以 $(C_6H_5)_2SiCl_2$ 用钠脱氯缩合制得 $[(C_6H_5)_2Si]_4$[190]；以 $(p\text{-}CH_3C_6H_5)_2SiCl_2$ 用钠缩合得 $[(p\text{-}CH_3C_6H_5)_2Si]_4$。1949年C. A. Burkhard以 $(CH_3)_2SiCl_2$ 为原料在高压釜中与熔融金属钠反应，得到固体 $[(CH_3)_2Si]_6$，和聚合度x高到平均约55的高聚物[191]：

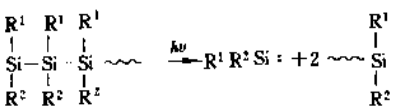
$$x(CH_3)_2SiCl_2+2xNa\longrightarrow[(CH_3)_2Si]_x+2xNaCl$$

这种高聚物是白色粉末，不溶于有机溶剂，也不耐热，加热到250℃就直接分解。直到1975年矢岛圣使等将聚二甲基硅烷于高温下转化成可熔的聚碳硅烷，再于高温下烧结成高强度的β-SiC纤维，使聚硅烷化学出现了新进展[192]。1978年R. West合成出了可溶解于有机溶剂的 $[C_6H_5(CH_3)Si]_n$ 以及 $[C_6H_5(CH_3)Si]_x[(CH_3)_2Si]_y$ 共聚体又使聚硅烷化学出现新进展。

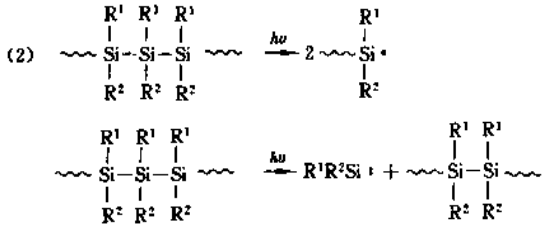
8.1. 聚硅烷的性质

—Si—Si— 键σ键电子的非定域化，故有特异的光反应性，在光作用下能进行如下反应：

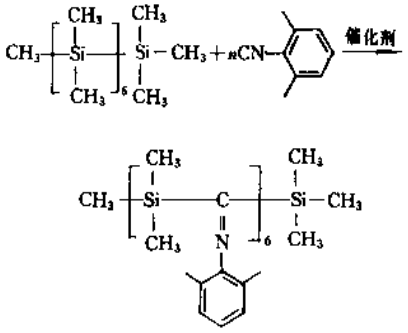
(1)



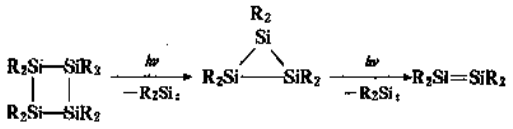
(2)



聚硅烷的 —Si—Si— 键能与烯烃加成，发生转位反应和氧化作用[193]。在过渡金属配位体作用下，能进行嵌段聚合[78]：



环状聚硅烷在光的作用下发生降解[194]。



聚1,2,3,4-四甲基1,2,3,4-四苯基硅烷的阳离子开环聚合机理研究参见参考文献[195]。

P. Weber等研究了一系列聚硅烷液晶的转变温度、焓和介晶性等[196]。R. Menescal等研究了不同取代基的聚硅烷的表面张力[197]。

8.2. 合　成

8.2.1. 钠缩合法

聚硅烷的合成方法多是用二有机基二氯硅烷、或两种二有机基二氯硅烷在甲苯或二甲苯中，或添加二噁烷等用金属钠脱氯缩合[192]。

$$nR^1\cdot R^2SiCl_2+2nNa\longrightarrow(R^1R^2Si)_n+2nNaCl$$

但钠缩合法很难控制分子量，高聚物产率比较低，受取代基的空间位阻影响等[198]。钠缩合法得到的硅烷聚合物分子量分布呈多分散性[199]。

8.2.2. 含氢有机硅烷催化脱氢法[198]

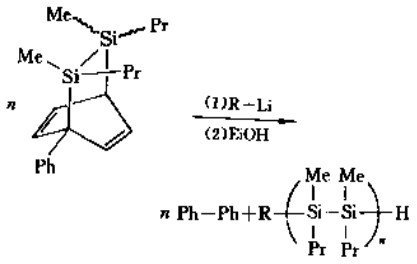
Harrod 以 $C_6H_5SiH_3$ 用钛、锆等过渡金属络合物作催化剂脱氢缩合

$$nC_6H_5SiH_3 \xrightarrow{\text{催化剂}} (C_6H_5HSi)_n + nH_2$$

应用此法目前只能得到低聚物，还不能得到高分子量的聚合物。

8.2.3. 掩蔽二硅烯阴离子聚合

桜井英樹提出用掩蔽的二硅烯(Masked disilene)在亲核性试剂丁基锂作用下，形成活性的聚硅烷阴离子，从而得到相应的聚硅烷。



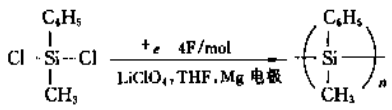
用此法生成的聚硅烷的分子量等见表 48。

表 48 不同取代基聚硅烷的分子量

二硅烷单体的取代基	收率 %	数均分子量×10^{-4}	重均分子量/数均分子量	紫外光谱 λ,max/nm
MeMe,BuMe	79	11	1.5	305(THF)
MePr,MePr	63	4.7	1.3	306(THF)
$MeHe_2$,$MeHe_2$	68	14	1.3	307(异辛烷)

此法所得聚硅烷比用钠缩合法的产率要高，分子量也高，分子量分布相对较窄，分子结构也比较有序。

此外还有阴离子开环聚合法、电化学合成法等[200]。庄野达哉用有机氯硅烷作原料，以 THF 作溶剂，$LiClO_4$ 作电解液，用镁作电极进行电解还原[201]：

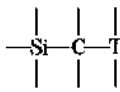


得到的聚硅烷分子量和收率都较高。

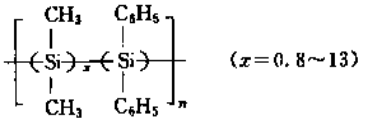
8.3. 用 途

聚硅烷被大量用以制造高新技术中应用的特种纤维和光致抗蚀剂等。

(1) 制硅碳特种纤维[30,202,203] 1975年日本东北大学矢島聖使发明由聚二甲基硅烷经高温裂解热转位反应，得到可溶性聚碳硅烷，再熔融纺丝，将纤维在 100～110℃下加热氧化使之不熔，然后于高温下烧结即获得 β-SiC 结构的硅碳纤维，它被广泛用于增强塑料、金属和陶瓷基复合材料。硅碳纤维由日本碳素公司投产，称为ニカロン (Nicalon)，美国 Dow Corning 公司引进该技术后，又开发出新的品种[204]。

由聚硅烷与钛酸酯可制得碳化硅钛纤维，含  结构，1989年已工业化生产，可制航天飞机的填隙料、用于微波吸收器、可制高强度、高弹性模量的复合材料，用于火箭、及作航天飞机防热瓦、尾翼、门窗等。

(2) 可溶性聚硅烷，美国威斯康星大学 R. West 首先制得可溶性的聚甲基苯基硅烷：



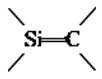
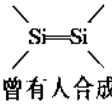
它可作为碳化硅产品的粘合剂、氮化硅陶瓷的涂料。

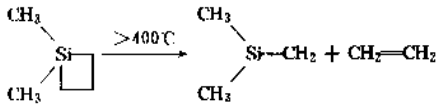
(3) 作自显影光致抗蚀剂 聚硅烷的热稳定性、化学稳定性、柔软性和强度都比普通抗蚀剂好，无毒性，一秒钟即可蚀刻，光化学量子产率比一般溶剂显影的抗蚀刻高 20～60 倍[205]。

(4) 将聚硅烷用于化妆品，加于防晒霜中作紫外线吸收剂，也有报道[206]。

其它方面的应用请参见参考文献「199」。

9. 硅碳烯与二硅烯

硅碳烯是指具有  结构的化合物，二硅烯是指具有  结构的化合物。在有机硅化学发展之初，就曾有人合成具有硅双键的化合物，但没有得到过稳定的产物。自 L. E. Guselhikov 等在进行硅环丁烷热解时证明二甲基硅烯存在后，如式：

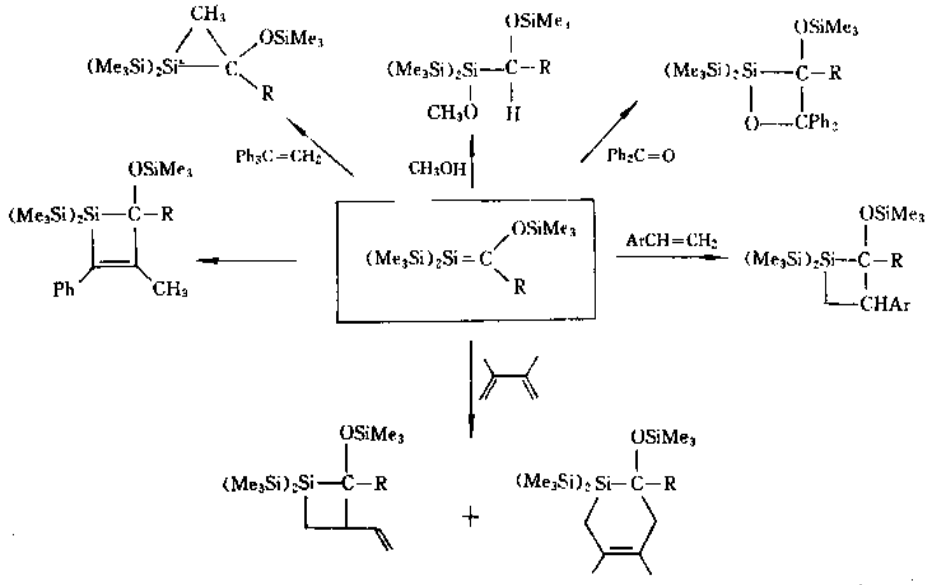


这一领域的研究开始活跃[188]。

9.1. 硅碳烯

1981 年 A. G. Brook 等成功地分离出稳定的硅碳烯结晶，经核磁共振波谱仪及 X 射线分析证明 $\overset{}{\underset{}{\diagdown}}Si{=}C\overset{}{\underset{}{\diagup}}$ 双键的存在[207]。

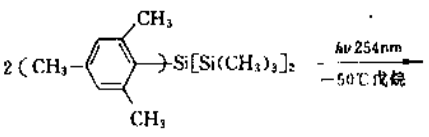
硅碳烯 $\overset{}{\underset{}{\diagdown}}Si{=}C\overset{}{\underset{}{\diagup}}$ 键比 $-\overset{}{\underset{}{\diagdown}}Si-C\overset{}{\underset{}{\diagup}}-$ 键短约 10%，它能与含双键的有机化合物如烯、酮、双烯等反应[208]。

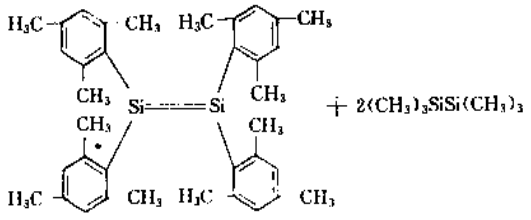


它也能与聚二甲基环三硅氧烷反应。

9.2. 二硅烯

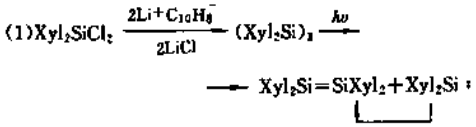
1981 年 R. West 第一次制得含 $\overset{}{\underset{}{\diagdown}}Si{=}Si\overset{}{\underset{}{\diagup}}$ 结构的、稳定的化合物[209]。



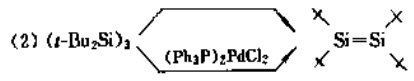


[80785-72-4]

二硅烯也可用下述方法制取：



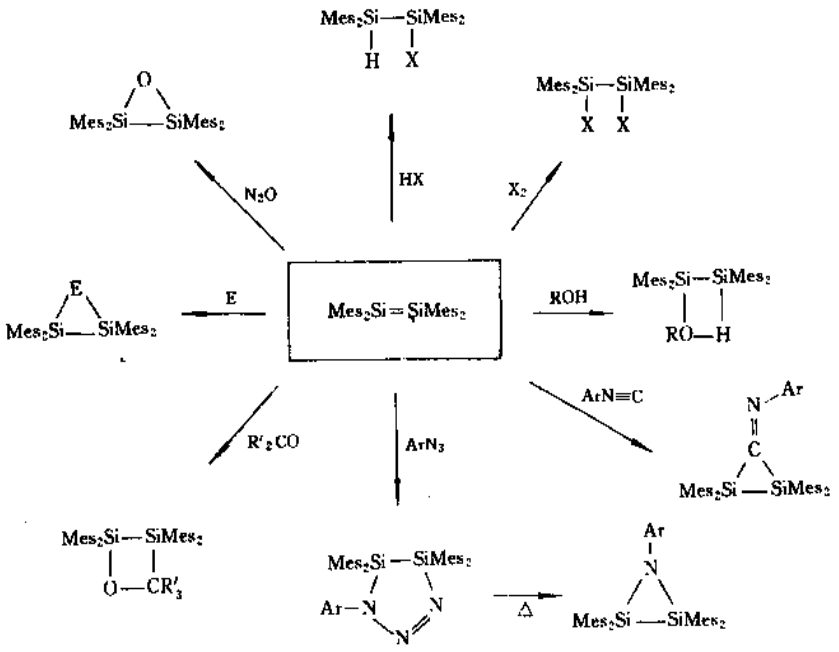
式中　Xyl —— 2,6-二甲苯基。



二硅烯一般为深橙色结晶。含金刚烷的 $\overset{}{\underset{}{\diagdown}}Si{=}Si\overset{}{\underset{}{\diagup}}$ 键化合物、在熔点温度 275℃下不分解。

$\overset{}{\underset{}{\diagdown}}Si{=}Si\overset{}{\underset{}{\diagup}}$ 键的键距为 214pm，$-\overset{}{\underset{}{\diagdown}}Si-Si\overset{}{\underset{}{\diagup}}-$ 键的键距为 235pm，约短 10%。

二硅烯的反应见下式[208]：



Mes——菜基 2，4，6-三甲苯基；

X——Cl，Br；

R——烷基、烯丙基、酰基、氢；

Ar——苯基、菜基；

R'——烷基、烯丙基、氢；

E——S、Se、Te。

硅双键化合物的研究可参见参考文献 [210]。

10. 聚硅氧烷

见聚硅氧烷。

参考文献

[1] Sauer, R. O., *J. Chem. Educ.*, **21**, 303(1944).

[2] IUPAC, Nomenclature of Organic Chemistry, Section D, In formation Bulletin, N31, 87(1973).

[3] 化工新型材料，**13**(4)8(1985)。

[4] 梶原鳴雪，《概説無機高分子》，p. 45，地人書館，1978.

[5] Nimlos, M. R., Ellison, G. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**(21), 6522～6529(1986).

[6] Emeléus, H. J., Stewart, K., *J. Chem. Soc.*, 1182(1935); 677 (1936).

[7] Furr, A. K, "Handbook of Laboratory Safety", 3rd. ed., p. 313, CRC Press, Boston, 1990.

[8] JP 155213(1986), Ito Masayoshi, et al.,

[9] Feher, F., Baier, H., *Z. Anorg Allg. Chem.*, **530**, 191～195 (1985).

[10] JP 169120(1981).

[11] Padma, D. K., Suresh, B. S., *J. Fluorine. Chem.*, **14**(4), 327～329(1979).

[12] 化工新型材料，**15**(9)，14～19(1987)。

[13] DE 3500318(1985), Yamada, Mitsunori et al..

[14] JP 53108(1986), Vjiie, Yoshinori et al..

[15] 化学工业部科学技术情报研究所编，《国内精细化工产品手册》，1992年。

[16] Setoguchi, Tohru et al., *Nippon Sanso Giho*, (9), 68～72 (1990).

[17] 薛鸿堡，化工新型材料，**18**(8)，2～11(1990)。

[18] 化工新型材料，**14**(6)，27～30(1986)。

[19] 桂子王，化工新型材料，**13**(11)，12～15(1985)。

[20] JP 191512(1986), Hirono, Osamu, Ishikawa, Nobuhiro et al.

[21] JP 184513(1990), Okumura, Yoshiharu et al.

[22] Padam D. K, Suresh B. S. et al., *J Fluorine Chem.*, **14**(4), 327～329(1979).

[23] Teplofiz, *Vys Temp.*, **6**(1), 62～67(1968).

[24] Golosova, R. M, Korobov, V. V. et al, *Zh. Fiz. Khim*, **45**(5), 1066～1068(1971).

[25] JP 60915～60919(1985), (Tokuyama Soda Co Ltd).

[26] JP 244340(1985), Korea Advanced Inst. of Sci. and Tech.

[27] JP 201615(1986), Tachikawa, Mamoru et al.

[28] 梁骏吾，闻瑞海，化工新型材料，**19**(7)，34(1991)。

[29] 化工新型材料，**15**(8)，14(1987)。

[30] 化工新型材料，17(8)，17(1989)。

[31] Joffe. J, Post, H., *J. Org. Chem.*, **13**, 275(1948).

[32] Kraus, C. A., Nelson, W. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 195 (1934).

[33] Taylor, A., Walden, B. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 842 (1944).

[34] Emeléus, H. J., Robinson, SR., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1592 (1947).

[35] Burkhard, C. A., Kreible, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2687 (1947).

[36] 杜作栋,陈剑华等,《有机硅化学》,102～107页,高等教育出版社,北京,1990年。
[37] JP313314(1989),Inoue,Kaonu et al.
[38] Akaike,Kazuhiro et al.,*CA*,**114**,9147(1991).
[39] Joklik,J. et al.,*Collection,Czech. Chem. Commun.*, **29**, 603～609(1964).
[40] Трофимова,И. В. и др.,"Химия и практическое применение кремнеорганических соединений", Вып. 1., Стр. 94～98, ЦБТИ,1958.
[41] Emeléus,H. J.,Maddock,A. G.,*J. Chem. Soc.*,293(1944).
[42] Taylor,A. C.,Walden,B. V. de G,*J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 842(1944).
[43] "Химия и практическое применение кремнеорганических соединений труды конференции", Выпуск 6. стр. 83～84, Издательство Академии Наук СССР,Ленинград,1961.
[44] 岡村清人,高分子,**37**(6),465(1988).
[45] Benkeser,R. A.,Snyder,D. C.,*J. Orgnomet. Chem.*,**225**, 107(1982).
[46] Savogina,M. S.,*CA*,**66**,14579(1967).
[47] Antonov,A. A.,Maslov. P. G.,*CA*,**68**,63322(1968).
[48] Gordon,J. E.,*CA*,**75**,123079(1971).
[49] Taylor,A. C,Sommer,L. H.,*J. Am Chem. Soc.*, **70**, 2876 (1948).
[50] 化学工业部北京化工研究院及沈阳分院,《院报》,创刊号,76～79页,1958。
[51] JP156908(1984), Ube Industries Ltd.; *CA*, **102**, 9024 (1985).
[52] US 3148035(1964),Enk,E. et al.;US 4130632(1978).
[53] "Kirk Othmer",3rd ed.,vol. 24,p. 870,1984.
[54] AU 257639(1965),Smith,K. L..
[55] JP122714;118623(1985),Denki Kagaku Kogyo K. K..
[56] 化学工业部科学技术情报研究所编,《化工产品手册·有机化工原料》,597～598页,化学工业出版社,北京,1985年。
[57] EP 421313(1991),Inkrott,K. E.
[58] 高橋志郎,化学工業,**41**(8),39～44(1990).
[59] JP 77630(1986),Siemens,A. G.
[60] White,L. J.,Duffy,G. L.,*Ind. Eng. Chem.*,**3**,235(1959).
[61] Kornet,M. J. et al.,*Synth Commun.*,**16**,1261(1986).
[62] EP 173486(1986),Best,S. A..
[63] CN 1041763(1990).
[64] US 4988655(1991),Mitchell,K. E. et al..
[65] JP 296806(1990),Matsura,Mitsuyuki et al.
[66] JP 162121;195519;232910(1984),Mitsui Toatsu Chemical Inc.
[67] JP 205614(1986),Hiai Atsuhiko et al..
[68] JP 145908 (1985),Ito Masaaki et al.
[69] Stull,D. R.,*Ind. Eng. Chem.*,**39**,517(1947).
[70] Jenkins,A. C.,Chambers,C. F.,*Ind Eng Chem*,**46**, 2367 (1954).
[71] Weber,H. F.,"Thermodynamics for Chemical Engineers", p. 297,N. Y.,1939.
[72] Рид. Р.,Шерьуд, Т.,"Свойство газов и жидкостей", стр. 334,М. Гостоптехиздат,1964.
[73] "Термические свойства кремнийорганических соединений справочник",стр. 157,М. Изд. НИИТЭХИМ,1972.
[74] 熊田誠,大河原六郎,"有機ケイ素化学",pp. 11～12,槙書店.
[75] Bazánt,V.,Chvalovsk ý,V.,Rathousky,J. "Organosilicon Compound", 2 (1) Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences,Prague,1965.
[76] Bazánt,V.,Bene š,J.,Chvalovsk ý,V. et al.,"Register of Organosilicon Compounds", Publishing House of the Szechoslovak Academy of Science,Prague,1965.
[77] Corey,J. Y.,Corey,E. R.,Gaspar,P. P.,"Silicon Chemistry",Ellio Horwood Ltd.,1988.
[78] 松本英之,化学と工業,**43**(4),61～65(1990).
[79] US 2380995(1941),Rochow,E. G.
[80] Sommer,L. H.,Pietrusza E. W.,Whit more F. C.,*J. Am. Chem. Soc*,**69**,188(1947).
[81] Barry,A. et al.,*CA*,**45**,5184(1951);**46**,534(1952).
[82] Barry,A. et al.,*Ind. Eng. Chem.*,**51**,91(1959).
[83] Петров, А. Д.,Миронов, В. Ф. и др.,Изв АН СССР ОХН,954(1958).
[84] Долгая,М. Е.,Чернышев,Е. А.,Ли,Гуан-Лиаг,Сборник, "Химия и практическое применение кремнеорганических соединений",Вып1,стр. 99,Ленинград,ЦБТИ,1958.
[85] 化学工业部科学技术情报研究所编辑出版,《有机硅生产及应用技术》,1984年。
[86] Krieble,R. H.,Elliott,J. R.,*J. Am Chem. Soc.*, **67**, 1810 (1945).
[87] Speier,J. L.,*J. Am. Chem. Soc.*,**73**,824(1951).
[88] Tamborski,C.,Post,H. W.,*J. Org Chem.*,**17**,1400(1952).
[89] Fukukawa,S.,Kohama,S.,*Kagaku to kogyo*(Osaka),**31**,85 (1957).
[90] Krieble,R. H. Burkhard,C. A.,*J. Am Chem. Soc*, **69**, 2689 (1947).
[91] Андрианов,К. А.,Жданов,А. А. и др.,ДАН СССР,**94**, 697(1954).
[92] Sauer, R. O.,Hasek, R. H.,*J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 241 (1946).
[93] Reed, C. F.,"The Industrial Chemistry, Properties and Application of Silicones",ASTM,1956.
[94] Клебанский,А. Л. и др.,Ж. О. Х.,**9**,2503～2509(1956).
[95] Frank, T. C.,Falconer, J. L.,*Appl. Surf. Sci.*, **14**(3-4), 359～374(1983).
[96] Frank,T. C.,Falconer, J. L.,*J. Catal*, **95**(2), 396～445 (1985).
[97] DE 3235943;US 4450282(1984),Ritzer,A.,Lapidot,H.
[98] *J. Catal.*,**128**,(2)468～478(1991),Gasper Galvin,L. D. et

al.
[99] US 4503165(1985),Hashiguchi,D. H. et al.
[100] DE 3910665(1990);EP 416406(1991),Degen,B. et al.
[101] US 4962220;4965388(1990),Halm,R. L. et al.
[102] *Chemical Engineering*,**64**(12),228～231(1957).
[103] Fordham, S., "Silicones", pp. 117～122, Georg Newnes Ltd., London,1960.
[104] 杨大海,傅积贵,刘广林等,化学工业部北京化工研究院及沈阳分院《院报》,**2**(1),18～23(1959.1.9)。
[105] Турецкая,Р. А. и др.,Химия промышл.,**12**,888(1977).
[106] Voorhoeve,R. J. H. et al.,*J. Catalyst*,**4**(1),43(1965).
[107] 李志英,《有机硅化合物工业分析》,化学工业出版社,北京,1978年。
[108] Smith,A. L.,"Analysis of Silicones", John Wiley & Sons, Inc.,1974.
[109] 化学工業時報,No. 1805,(1983)。
[110] 化工新型材料,**18**(6),21(1990)。
[111] Kipping,F. S.,*J. Chem. Soc.*,**119**,830(1921).
[112] Harvey,M. C., Nebergall,W. H., Peake,J. S., *J. Am. Chem. Soc.*,**76**,4555(1954).
[113] Pearlson,W. H.,Brice,T. J.,Simons,J. H.,*J. Am. Chem. Soc.*,**67**,1769(1945).
[114] Yakubovich,A. Ya., Motsarev,G. V.,*Doklady Akad Nauk SSSR*,**91**,277～280(1953).
[115] Yakubovich, A. Ya., Motsavev, G. V., *Zhur. Obshchei Khim.*,**23**,412～417(1953).
[116] Черышев,И. А. и др.,Д. А. Н. СССР,**127**,808(1959).
[117] Rochow,E. G.,*J. Am Chem. Soc.*,**67**,963(1945).
[118] US 2579341(1951),Schwenker,W. A.
[119] 钱大黎,有机硅材料及应用,(1),22(1991)。
[120] CS 218361(1985), Jaroslav, J. Otdrich, K. Jiri, R.; *CA*,**103**,178450(1985).
[121] Ishida,H et al.,*Polym. Mater. Sci. Eng.*, **63**, 877～881 (1990)。
[122] 化学工業時報,No. 1805,pp. 4～5(1983)。
[123] Voronkow,M. G. "Bioactive Organo Silicon Compounds", pp. 23～24,Springer Verlag,Berlin,1979.
[124] JP97562(1990); Masayoshi. I., *CA*, 114(12)103597ᵏ (1991).
[125] Hwu,J. R.,Robl,JA., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 704 (1986).
[126] 田村喜八,"けい素樹脂",日刊工業新聞社,1961.
[127] Okawara,R.,Sakiyama,M.,*Bull. Chem. Soc. Japan*,**29**,547 (1956).
[128] Bazant,V., Kraus,M.,*Coll. Czech. Chem. Comm.*,**26**(8), 514(1961).
[129] ГолуБцов, С. А. и др., Пластмассы, (10), 21～25 (1962).
[130] GB 752700(1956).
[131] 同[43],стр. 93.
[132] Hurd,D. T.,*J. Am. Chem. Soc.*,**67**,1813(1945).
[133] Shaffer,L. H.,Flanigen,E. M.,*J. phys. Chem.*, **61**, 1591 (1957).
[134] Wagner,G. H.,Bailey,D. L. et al.,*Ind. Eng. Chem.*,**45**,367 (1953).
[135] Пономаренко,В. А.,Снегова,А. Д.,Ж. О. Х.,**27**,2067 (1957).
[136] Шостаковский,М. Ф.,Савицкий,Е. М., Изв, АН СССР, ОХН,1493(1957).
[137] 同[43],Вып. 1,стр. 61.
[138] Agre,C. L.,*J. Am. Chem. Soc.*,**71**,300(1949).
[139] Соколов,П. Н.,Андрианов,К. А.,Акимова,С. М.,Ж. О. Х.,**26**,933(1956).
[140] Миронов, В. Ф., Непомнина, В. В., Изв. АН СССР ОХН,1419(1960).
[141] Петров, А. Д. Пономаренко, В. А. и др., Изв. АН СССР, ОХН,1206(1957).
[142] Speier,J. L. Webster,J. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 976(1957).
[143] US 4965388(1990);4966986(1990),Halm,R. L.
[144] 同[84],стр. 46.
[145] 化工新型材料,2(10),32(1982)。
[146] 邱化干,杜作栋,有机硅材料及应用,(4)22,1990。
[147] Speier,J. L.,Webster,J. A. et al.,*J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 977(1957).
[148] Tarrant,P.,Dyckes, GW et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6536(1957).
[149] Андрианов, К. А., Грибанова, О. И.,Ж. О. Х., **8**,552 (1938).
[150] 杨立德,冯兆祥等,化学工业部北京化工研究院及沈阳分院《院报》,创刊号,80～82(1958)。
[151] Breitbar,F. W. et al.,*Naturwiss*,Reihe,**39**(2/3)239～242 (1990);*CA*,114(16)156033ᵂ.
[152] Jung, Hyung Jin et al., *Yorp Hakhoechi*, **27**(1), 86～90 (1990).
[153] Jaeglid Ulf.,Linodqvist,Oliver.,*Actachem*, **44**(8), 765～ 768(1990).
[154] Utkin,O. V.,Ukhtomskii,V. G.,*Plastmassy*, (3), 53～54 (1981).
[155] Utkin,O. V.,Uvarova,G. A.,*Khim Promst.*, (7), 397～ 398(1985).
[156] Koetzsch, H. J., Vahlensieck, H. J.,Ger. Offen 2427085 (1975).
[157] *CA*,**85**,191788(1976).
[158] Kleshchevnikova,S. I.,Abromova, E. A. et al., *CA*, **68**, 29192(1968).
[159] 有机硅材料及应用,(1),23(1991)。
[160] JP-222475(1990),Seto,Kazuo et al.
[161] 化学工業時報,No. 1802,p. 7(1982)。
[162] 赵景华,有机硅材料及应用,(3),10～13(1989)。

[163] Наметкин, Н. С., Тончев, А. В. и др., ДАН СССР, **83**, 705 (1952).
[164] Андрианов, К. А. Соболевский, М. В., "Высокомолекулярные кремнийорганические соединения", стр. 129, Оборонгиз, 1949.
[165] Schuyten, H. A., Weaver, J. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2110(1947).
[166] Андрианов, К. А. и др., ДАН СССР, **94**, 697(1954).
[167] 郭示欣，林祖良，有机硅材料及应用，(2)，11(1992)。
[168] CN 1034930A(1989)，罗敏，郑善忠等。
[169] 汪周武等，《硅酸乙酯的制备、性质及应用》，武汉市化工研究所，1984。
[170] EP 387689(1990), Koetzsch, H. J. et al.
[171] 孙敏绪，化工新型材料，**11**(2)，20(1983)。
[172] 化工新型材料，**17**(1)，1(1989)。
[173] JP 210693(992), Ishimura, Yoshimasa et al.
[174] PL 150377(1990), Urbaniak, Wlodzimierz et al.
[175] Sarkar, Tarunk, *Sythesis* **12**, 1101～1111(1990).
[176] 张元修，徐才茂，孙庆东，化工新型材料，**13**(12)，27～28(1985)。
[177] 林祖良，郭示欣等，有机硅材料及应用，(2)，5～8(1990)。
[178] 何胜刚，有机硅材料及应用，(4)，16(1991)。
[179] Seymour, R. B, "Additives for Plastics", vol. 1, pp. 127～133, Academic Press, Inc., N. Y., 1978.
[180] Ogawa, Toshio et al., *J. Adhes.*, **31**(2～4), 223～236 (1990).
[181] 江英彦，化工新型材料，**12**(1)，1(1984)。
[182] 周砚珠，江英彦，高分子通讯，97(1979)。
[183] 周砚珠，江英彦，催化学报，**2**，233(1981)。
[184] "Kirk-Otmer", 3rd ed., vol. 20, p. 968, 1982.
[185] JP 19979(1991), Hayashi, Nagamatsu.
[186] Donkers, Annemilke Constantia Maria et al., GB 2230787 (1990).
[187] 郑善忠，伍伯仪，硅烷化技术，1984。
[188] 熊田誠，和田正，"シリコーンの最新応用技術", pp. 134～135, CMC, 1982.
[189] 同[123], p. 13.
[190] Kipping, F. S., *J. Chem. Soc.*, **119**, 647(1921).
[191] Burkhad, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 963(1949).
[192] Huayu Qiu, Jianmei Chen et al., *J. of Polym Sci, Part: Polym letter*, **27**(12), 469～473(1989).
[193] Ito, Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3692(1988).
[194] 石井満夫，高分子，**37**(6)，456～459(1988).
[195] Cypryk, M. et al, *J. Am. Chem. Soc*, **113**(3), 1046～1047 (1991).
[196] Weber, P., Guillon, D., *Liq. Cryst.*, **8**(6), 825～37 (1990).
[197] Menescal, R., West, R., *Macromolecules*, **24**(1), 329～330 (1991).
[198] 桜井英樹，化学と工業，**42**(4)，98(1989).
[199] 周志源，化工新型材料，**19**(6)，2～9(1991)。
[200] 同[36]，第九章。
[201] 庄野速哉，機能材料，**12**(2)，15～21(1992).
[202] 工業材料，**38**(13)，57～62(1990).
[203] 化工新型材料，**18**(6)，22(1990)。
[204] 化工新型材料，**18**(5)，47(1990)。
[205] 化工新型材料，**13**(5)，43(1985)。
[206] JP20441(1990), Ito, K. et al.
[207] Brook, A. G., Abdesaken, F., Gutekunst, B. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 191, (1981).
[208] West, R., 化学と工業，**43**(4)，40～49(1990).
[209] West, R., Fink, M. J., Mich, l., *J. Science* (*Washington*), **214**, 1343(1981).
[210] 同[36]，30～39页。
[211] 同[36]，124～127页。

基本参考文献

1. Post, H. W., "Silicones and Other Organic Silicon Compounds", Reinhold Publishing Corporation, 1949.
2. Андрианов, К. А. "Кремнийорганические соединения госхимиздат", М., 1955.
3. Eaborn, C., "Organosilicon Compounds", Butterworths Scientific Publications, London, 1960.
4. Петров, А. Д, Миронов, В. Ф., Пономаренко, В. А., Чернышев, Е. А., "Синтез кремнийорганических мономеров", Издательство академии наук. СССР, Москва, 1961.
5. Ebsworth, E. A. V., "Volatile Silicon Compounds", Pergamon Press, London, 1963.
6. 荒木嗣男，"シリコーン工業化学"，共立全書，1963.
7. Noll, W., "Chemistry and Technology of Silicones", Academic Press, New York, 1968；[西德]W·诺尔，中国科学院兰州化学物理研究所三室译，《硅珙化学与工艺学》，科学出版社，北京，1978年。
8. Михайлов, В. М., Пенекий В. Н., Уфимцев и. Г. "Производство мономерных и полимерных кремнийорганических соединений", Издательство《Химия》, Москва, 1972.
9. Молоканов, Ю. К., КораБлина, Т. П., Клейновская, М. А., Шелкунова. М. А., "Разделение смесей кремнийорганических соединений", Издательство 《Химия》, 1974.
10. 晨光化工研究院有机硅编写组，《有机硅单体及聚合物》，化学工业出版社，北京，1986年。
11. Petrarch Systems, "Silicon Compounds Register and Review", 1987.
12. E. Merck, "Reagents, Diagnotics Chemicals", 1990/1991.

guishuzhi
硅树脂 Silicone Resins 见聚硅氧烷。

guisuanyan
硅酸盐 Silicates 见硅化合物 1. 无机硅化合物。

guiwan
硅烷 Silanes 见硅化合物 2. 有机硅化合物。

guiwanchun
硅烷醇 Silanols 见硅化合物 2. 有机硅化合物。

guixianshi
硅线石 Sillemanite 见耐火材料。

guixiangjao
硅橡胶 Silicone Rubbers 见聚硅氧烷。

guiyou
硅油 Silicone Oils 见聚硅氧烷。

guizaotu

硅藻土 Diatomite

马佩璋　化学工业部天津化工研究院

1. **概述**…… 417
1.1. 矿物成因和矿床形成…… 417
1.2. 矿床的分类…… 417
1.3. 矿床的分布…… 418
1.4. 成分和形态…… 418
2. **性质**…… 419
2.1. 物理性质…… 419
2.2. 化学性质…… 419
3. **开采与加工**…… 419
3.1. 历史沿革…… 419
3.2. 开采方法…… 420
3.3. 生产方法…… 420
3.3.1. 原土提纯法…… 420
3.3.2. 煅烧法…… 420
3.3.3. 酸处理法…… 421
4. **规格及测试方法**…… 421
5. **安全与环境保护**…… 422
6. **用途**…… 423
6.1. 助滤剂…… 423
6.2. 填料…… 423
6.3. 保温材料…… 423
6.4. 硅酸钙…… 423
6.5. 吸收剂…… 424
6.6. 软磨料…… 424
6.7. 载体…… 424
6.8. 其它…… 424
7. **经济概况**…… 424
参考文献…… 425

1. 概　述

硅藻土是一种硅质沉积岩。主要由称为硅藻的单细胞水生植物藻类遗骸组成。主成分是非晶质的二氧化硅。它具有特殊的多孔结构，质轻、隔热、隔音、吸附性强、熔点高、磨蚀性低、化学稳定性高等优点，广泛应用于化工、轻工、建筑、冶金、塑料等工业，作为助滤剂、填充剂、催化剂载体、轻质保温材料、吸收剂、软磨料等使用。

硅藻土资源丰富，分布范围广，各国都在进行资源的开发和利用。1985年世界产量为1.77Mt[1]。最重要的用途是作为助滤剂，使用量占总产量的60%左右。美国是主要生产国。中国硅藻土在100Kt左右[2]，生产的产品主要有轻质保温材料、助滤剂、催化剂载体等。

1.1. 矿物成因和矿床形成

硅藻在淡水和咸水中都可生存。不同地区、不同含盐量的水能产生不同形态的藻类，其种类可多达1万以上[3]。早在六千万年前已发现硅藻类存在，硅藻在适宜的条件下，如水无毒、富含二氧化硅和硅藻所需的营养物、阳光充足、具有有利于光合作用的大而浅的沉积水盆地等生长环境，硅藻便迅速繁殖。一个硅藻可在30天内就有1亿个后代。硅藻的再生速度也视种类而异。它的死亡率很高，只有少许藻类能存活3个月。死亡后，遗体就沉积下去，在沉积过程中，就可能夹杂有砂子、粘土、碳酸盐、火山灰、有机物等杂质。其沉积速度视海洋和湖泊所处的地质位置、海水和湖水流动情况、周围环境而定，最终会在水底形成含硅藻的软泥沉积物。沉积于水底的硅藻遗体中有机物逐渐分解，留下了含二氧化硅的骨架和杂质，也保留了原来硅藻的形状。同时，沉积物也经受了固结、埋藏、区域性隆起和部分的侵蚀等地质作用，直至矿床被发现和开采利用。

1.2. 矿床的分类

硅藻土矿床可分为海相沉积型和湖相沉积型两种类型。海相沉积型硅藻土产在海相地层中，矿床多为层状，常与火山岩有关。矿层厚度有几米至几百米，分布面积

广，硅藻土质量较好，规模也较大，如美国的 Lompoc 矿床是世界著名的大型海相沉积矿床，属于第三纪海相沉积型，矿层厚度达 305 米。湖相沉积型硅藻土产在砂岩、粘土页岩等地层中，有时可见到火山岩矿层，矿层厚度最高达几十米，硅藻土质量较差，含杂质较多，但是，该类矿床分布广，储量大，有工业利用价值。中国云南、浙江、吉林、山东等地的硅藻土均属此类型。

1.3. 矿床的分布

中国硅藻土矿床主要集中于第三纪与第四纪地层中，而且多与玄武岩共生，分布于云南、浙江、吉林、四川、山东、广东、湖北、黑龙江、河北、内蒙、安徽、西藏等省区内。已探明的储量达 70Mt[2]，其中云南省储量最大，居全国首位，主要分布在寻甸、腾冲、临沧地区，多数矿区的硅藻土与褐煤或泥炭共生，矿区质量较差，如先锋矿区矿石的 SiO_2 含量在 80%左右，以圆筛藻为主，作助滤材料较理想。浙江省硅藻土储量占全国第二位，主要分布在嵊县，SiO_2 含量在 60%左右，以直链藻为主，适合作催化剂载体。吉林省硅藻土主要分布在长白山、浑江、敦化、海龙、桦甸、抚松等县内。尤以长白地区的硅藻土质量为优，矿石灰白，SiO_2 含量达 80%以上，以圆筛藻为主，主作助滤剂和催化剂载体用。山东临朐硅藻土适合作催化剂载体，但因硅藻土含大量第三系古生物化石，主要矿区已停采。四川省硅藻土分布在米易县[5]内，SiO_2 含量在 60%左右，作隔热保温材料。

表 1 世界硅藻土储量，Mt

国家或地区	储 量	储量基础①
北 美		
美 国	226.75	453.5
其 它	45.35	90.7
非 洲	9.07	18.14
亚 洲	18.14	45.35
欧 洲	362.8	1088.4
大洋洲	9.07	18.14
南美洲	36.28	90.7
世界总计	707.46	1804.93

① 包括已证实有经济价值，边缘经济价值和后备储量。

世界硅藻土除南极洲以外，其它各大洲均已发现硅藻土矿床。总储量在 700Mt 以上，主要分布在欧洲、北美洲，其次为亚洲、南美洲。欧洲硅藻土矿床主要分布在法国、前苏联、罗马尼亚、丹麦、德国、意大利、西班牙、英国。法国是欧洲最重要的硅藻土生产国，分布在南部中央地区，储量约 22.68Mt，主要生产过滤级硅藻土。美国硅藻土矿床主要分布在加利福尼亚、内华达、华盛顿、奥里根四个州，其中加利福尼亚州的 Lompoc 矿床是美国最主要的硅藻土生产区，主要生产作助滤剂和填料用硅藻土。亚洲地区的硅藻土矿床，除中国外，尚分布在日本、印度尼西亚、韩国。日本的储量估计也有近亿吨。南美洲的硅藻土矿床主要分布在墨西哥、阿根廷、巴西、秘鲁、智利、哥伦比亚等国家。在非洲的南非地区、肯尼亚、阿尔及利亚有硅藻土矿床分布。世界硅藻土储量见表 1[6]。

1.4. 成分和形态

硅藻土矿床的成分随地区、周围环境、生成条件而不同。最纯净的硅藻土中含 SiO_2 可达 94%，而有的硅藻土中 SiO_2 含量仅 50%左右。表 2 和表 3 列举了世界各地及中国不同地区硅藻土的化学组成[4,5,8]。硅藻土经 X 光衍射仪分析表明[8-10]：大量二氧化硅以无定形形式存在，带有少量 α-石英，或蒙脱石 $[AlSi_2O_6(OH)_2]$ 等杂质。

表 2 世界各地硅藻土的化学组成，%（重量）

成分	美国	肯尼亚	日本	前苏联	西班牙	墨西哥	阿尔及利亚
SiO_2	89.70	84.50	86.0	79.92	88.60	91.20	58.40
Al_2O_3	3.72	3.06	5.8	6.58	0.62	3.20	1.66
Fe_2O_3	1.09	1.86	1.6	3.56	0.20	0.70	1.55
TiO_2	0.10	0.17	0.22	0.48	0.05	0.16	0.10
P_2O_5	0.10	0.04	0.03			0.05	0.20
CaO	0.30	1.80	0.70	1.43	3.00	0.19	13.80
MgO	0.55	0.39	0.29	0.98	0.81	0.42	4.57
Na_2O	0.31	1.19	0.48	0.65	0.50	0.13	0.96
K_2O	0.41	0.91	0.53	0.72	0.39	0.24	0.50
烧失量	3.70	6.08	4.4	4.91	5.20	3.60	17.48
总 计	99.98	100.0	100.05	99.23	99.37	99.89	99.22

表 3 中国各地硅藻土的化学组成，%（重量）

成分	山东临朐	浙江嵊县	四川米易	吉林长白	吉林海龙	吉林抚松	云南寻甸
SiO_2	74.56	64.80	61.64	92.75	75.91	90.30	52.19
Al_2O_3	9.04	16.40	15.76	2.57	11.06	3.27	12.60
Fe_2O_3	3.94	2.91	7.31	0.50	3.13	0.62	8.08
CaO	1.37	0.33	1.20	0.24	0.70	0.27	5.29
MgO	0.83	0.15	1.65	0.19	1.0	0.29	1.03
烧失量	5.66	3.10	7.26	2.89	6.92	3.69	24.73

硅藻类代表性结构如图 1[11]，它是由联结带或环带结合在一起的 2 个瓣膜组成，像一个纸盒子。在活的硅藻中，这些瓣包住了细胞的内部物质。每个瓣膜内外表面上有许多孔洞，这些孔洞有规则、均匀的排列着，彼此由很多“肋骨”隔开，形成很多分隔的腔，孔洞分为

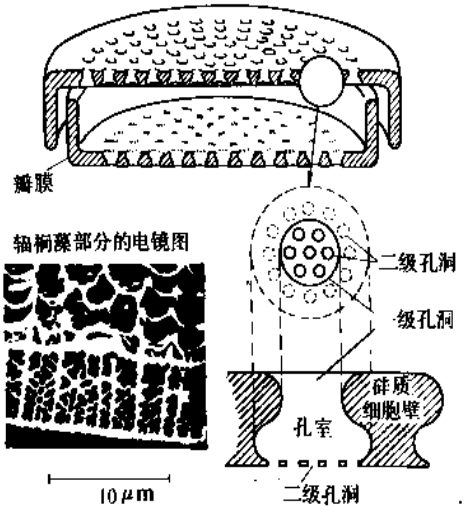


图1　硅藻类代表性结构图



图2　圆筛藻

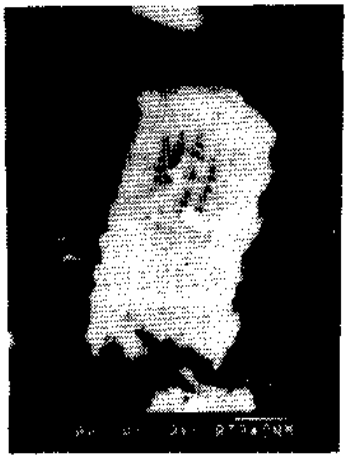


图3　直链藻

一级孔洞，二级孔洞，有些种类还有三级孔洞，一、二、三级孔洞大小是不同的。这些“肋骨”就是具有二氧化硅成分的细胞壁。瓣的直径大多数在50～150μm之间，少数在5～1000μm。由于硅藻种类繁多，硅壳构造千姿百态，实际上，一个地区的硅藻土常是以某属种为主的硅藻骨架与其它各种硅藻骨架混合在一起的集合体，所以不同地区的硅藻土都有不同的化学成分、形态和特性。中国硅藻土属种以圆筛藻、直链藻为主，见图2、图3。

2.　性　质

2.1.　物理性质

硅藻土是由具有不同微细构造的硅壳及杂质所组成。它的物性正好表示了它独有的结构特点。它的密度是2.1～2.2 g/cm³，与蛋白石相同。粉状物表观密度是112～320 kg/m³，具有很大的孔隙率，达65～85%，可吸收它本身重量的2.5倍水。它性脆，机械强度差，结构易被破坏，在粉碎研磨过程中，结构就会遭受损坏。折射率1.41～1.48。电阻率3000Ω左右。纯硅藻土颜色为白色，含SiO_2可高达94%。熔点与纯度有关，纯净硅藻土熔点约1590℃，硅藻土中加入助熔剂可使熔点降低。一般硅藻土中都含有杂质，使原土颜色为浅灰、灰白、浅黄、浅褐、褐色等。

硅藻土物性如容重、湿密度、过滤速度、澄清度、pH值、吸水性、吸油性、磨蚀性、亮度、粒度分布及大小、电阻率、孔容、比表面积等都可以通过加工处理，根据不同用途而满足其要求。

2.2.　化学性质

硅藻土不溶于水，本身含结合水2～10%，游离水可高达65%，在干旱地区含水量在15～25%。除氢氟酸外，与其它酸不反应，溶于强碱溶液。

3.　开采与加工

3.1.　历史沿革[3,12～14]

硅藻土在很早以前就为人们所熟知。在公元532年，罗马皇帝Justinian使用硅藻土做成轻质砖，建造了在Constantinople的Sophia街的教堂圆屋顶。1836年，德国第一个开采了在Hannover地区的硅藻土矿床。1893年，美国开发利用在加利福尼亚州的Lompoc矿床，硅藻土出口到法国，作为管道保温材料。在19世纪后期，Alfred Nobel开发出硅藻土的第一个工业上重要用途，作为硝化甘油液体的吸收剂，用以制作炸药。1899年，硅藻土助滤剂已生产过滤粗糖液。1922年，许多国家已有了硅藻土工业。后来，工业规模、品种、产量逐步扩大。

中国硅藻土资源开发利用历史较短，仅四五十年。

3.2. 开采方法[15]

硅藻土开采的方法取决于矿床的地理位置、矿体形状与厚度、杂质分布、覆盖层厚度、生产规模等。露天开采是开采硅藻土的最经济方法。美国主要采用露天开采方式，开采设备采用推土机、前端装载机、电铲和带式运输机等。在欧洲、非洲、亚洲等部分地区也有地下开采的。在冰岛 Myvan 湖硅藻土矿采用水下开采方法，从 1m 深的水下挖取硅藻软泥浆，用泵送至加工厂。中国硅藻土矿床一般埋藏较浅，覆盖层不厚，很多矿区采用露天开采，吉林长白用水平巷道方法开采。因生产规模较小，开采及运输设备一般用掘土机、拖拉机、推土机、汽车、风镐、铁锹和手推车等。在世界的许多地方，硅藻土多数是小规模开采。

3.3. 生产方法[13~16]

3.3.1. 原土提纯法

从矿区开采出来的硅藻土通常含 40%水分，所以，硅藻土粗碎至一定粒度后，要进行磨矿--干燥联合处理。空气流带动硅藻土颗粒，共同进入风选机、旋风分离器、分离器和集尘室，最后得到干燥的、具有一定粒径的和除去杂质的硅藻土粉。硅藻土颗粒在随着热气流流动过程中，使原来聚集在一起的颗粒分开，一方面起到粉碎颗粒的作用，另一方面又不致把硅藻土特有的多孔结构和形状磨碎，保护了硅藻土的结构。同时，在旋风分离器、分离器内进行了颗粒分离，除去粗砂和粘土等杂质，

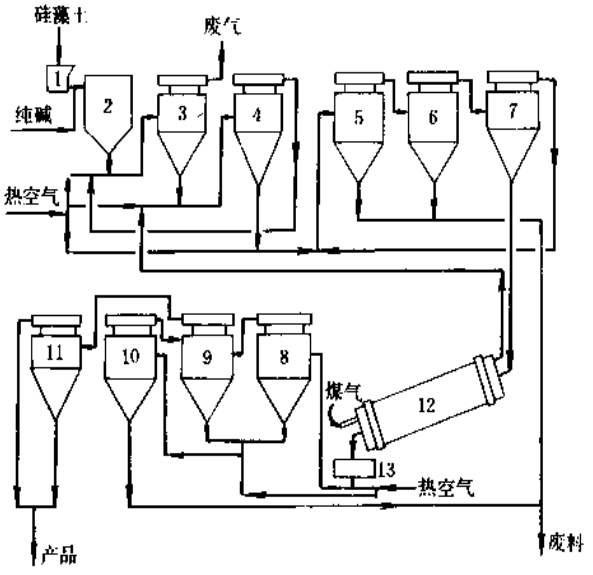


图 4 美国硅藻土生产工艺流程

1—碾碎机；2—原料贮仓；3，4，7—旋风分离器；5，6，8，9，10—分离器；11—分级器；12—回转窑；13—破碎机

这种硅藻土可作为产品直接出售，也可作为制造煅烧级产品的原料。硅藻土原料提纯及加工流程详见图 4。中国原土提纯法，视原料质量而定，对于质量较好的硅藻土采用自然晾晒或烘干，粉碎、过筛除去粗粒等杂质。对于质量较差的硅藻土，主要采用湿法物理提纯和化学处理[11]（即酸处理）等方法。

3.3.2. 煅烧法

分直接煅烧和熔剂煅烧两种方法。

(1) 直接煅烧法 硅藻土粉在高温回转炉内直接进行煅烧的方法。温度根据要求而定，控制在粉末熔化温度。煅烧后的硅藻土经粉碎和分级，除去粗粒而得成品。煅烧的目的是除去硅藻土中的结合水和有机质，使部分无定形二氧化硅转变为石英，其中氧化铁被氧化，颜色由浅灰、灰色转变成粉红色，骨架结构强度增加、孔容、比表面有所改变，增加了硅藻土的颗粒尺寸等。用直接煅烧方法制成硅藻土，可作助滤剂用。

(2) 熔剂煅烧法 硅藻土粉和助熔剂（如氯化钠、碳酸钠、硼砂等）混合，在高温回转炉内进行煅烧，温度控制在 800~1100℃左右，加入助熔剂量占硅藻土量的 3~10%。助熔剂与硅藻土中的二氧化硅、氧化亚铁、三氧化二铝生成钠-铝-铁的络合硅酸盐，煅烧后硅藻土颜色变白。如助熔剂加量不足，则煅烧后硅藻土颜色呈微黄色或粉红色。这是由于硅藻土中的氧化亚铁没有完全被络合而生成了三氧化二铁的缘故。另外，硅藻土微细结构由于烧结，有规则的孔洞受到一定程度的损坏，部分非晶质的二氧化硅转化成方石英。总之，根据需要，加入助熔剂，调节助熔剂量和煅烧温度、时间，可以制得具有一定粒径大小和分布的各色硅藻土。在这个生产过程中，为了使硅藻土与助熔剂充分混合，如图 4 中所示的，美国加利福尼亚州 Lompoc 地区的一个工厂将硅藻土块粉碎后，就与细度至少在 150 目以上的助熔剂如纯碱混合，由热气流进行输送、干燥、分级。这样使硅藻土与助熔剂能混合均匀。该厂另一个特点是高温煅烧炉逸出的热气和干燥硅藻土所用的热空气都得到了循环利用。从煅烧炉出来的硅藻土颗粒大小不一，为了要制得具有一定粒径大小和粒度分布的硅藻土产品，采用了三个分离器、一个分级器，也依靠热空气进行输送。这样不仅可以控制粒度分布，同时使硅藻土的利用率得到提高，用此法加工的硅藻土广泛作助滤剂和填料用。

中国吉林梅河口硅藻土助滤剂厂和新建的吉林长白硅藻土助滤剂厂，其生产流程与美国 Lompoc 地区工厂生产流程相似。其它某些加工厂还在采用隧道窑和反射炉的煅烧方法，进行间歇生产。由于在炉内是静态接触，煅烧时间长而不完全，硅藻土利用率低，生产能力低。煅烧后硅藻土虽然也通过粉碎、分级设备，但是设备效率差，操作环境不好，粉尘大。

表4列出了美国用不同制法所得硅藻土助滤剂的性质[18]。

表4　不同制法所得硅藻土助滤剂性质

种　类	干燥制品	煅烧制品	熔剂煅烧制品
渗透比(对干燥制品)	1	1～3	3～20
湿饼密度,g/cm³	0.24～0.35	0.24～0.37	0.26～0.34
沉降粒度分布率,%			
＞40μm	2～4	5～12	5～24
20～40μm	8～12	5～12	7～34
10～20μm	12～16	10～15	20～30
6～10μm	12～18	15～20	8～33
2～6μm	35～40	15～45	4～30
＜2μm	10～20	8～12	1～3
最高水分含量,%	6.0	0.5	0.5
相对密度	2.20	2.25	2.33
pH	6.0～8.0	6.0～8.0	8.0～10.0
折射率	1.46	1.46	1.46
325筛目残存量,%	0～12	0～12	12～35
氮的吸收比表面积,m²/g	12～40	2～5	1～3

3.3.3.　酸处理法[8,19]

酸处理法实质上也是原土提纯方法的一种。把已除去泥沙杂质、具有一定粒度的硅藻土放在反应罐内，加入定量的水与硫酸进行搅拌和加热反应，反应时间6～12h，使硅藻土中的氧化铁、氧化铝、氧化镁等杂质与硫酸作用生成可溶性盐类进入溶液中，然后过滤，分离掉滤液，硅藻土用热水洗涤，于105℃下干燥，便得精制硅藻土。此时硅藻土中杂质大部分被除去，硅藻土的结构特性改变，如孔容、比表面积增大，表观密度减小，热稳定性提高，二氧化硅含量增加，所以，它主要作为制钒催化剂载体的原料。又经酸处理的硅藻土，再配合煅烧或熔剂煅烧，作特殊用途的助滤剂和填料等。

4.　规格及测试方法

经加工的硅藻土广泛应用于不同的工业部门，具有不同的用途。因此，对于适合于某种用途的产品，就要有测试方法定量地肯定它是否能满足性能要求。如作助滤剂的硅藻土，就要测定其粒度的分布、湿密度、相对过滤速度、滤液的澄清度等。如作涂料用的消光剂和制聚乙烯膜用的开口剂的硅藻土，除了对粒径大小和粒度分布有一定要求外，还要测定其白度、pH值、折射率、吸附性、表观密度等。

各国硅藻土产品的规格和试验方法是根据本国硅藻土矿床的特性和生产加工条件等因素而制定的。表5、表6列出了美国某些助滤剂[20]和填料[7]的规格。所用的测试方法是美国材料和试验协会（ASTM）规定的标准D604-42、D719-63以及军事应用现行规范MIL-5-15191B、MIL-D-20550B。有些测试方法属于专门的和保密的。

中国生产硅藻土助滤剂的工厂，均有本企业的产品规格和试验方法。目前，吉林长白硅藻土工业公司生产的助滤剂规格[21]见表7。经加工的硅藻土在涂料、塑料等方面的应用尚处在开发中，还没有专用的产品和规格。目前，在涂料中作填料用硅藻土的规格和测试方法[22]如表8所示。

表5　美国Dicalite硅藻土助滤剂规格

等　级	相对流率	密度，kg/m³ (lb/ft³)		筛析,%	色	pH	相对密度	吸水率%	烧失量%
		助滤剂	滤饼	150目筛余					
煅烧类									
215级	100	128 (8)		—	粉红	7.0	2.25	190	0.5
超级助剂级	120	128 (8)	352 (22)	1	粉红	7.0	2.25	190	0.5
UF级	145	128 (8)			粉红	7.0	2.25	190	0.2
快滤速级	200	160 (10)	368 (23)	4	粉红	7.0	2.25	200	0.3
231级	325	144 (9)	368 (23)	4	粉红	7.0	2.25	220	0.4
溶剂煅烧类									
特快滤速级	350	144 (9)	344 (21.5)	5	白	10.0	2.35	240	0.2
甚快滤速级	700	160 (10)	338 (21.5)	5	白	10.0	2.35	240	0.2
超高滤速级	1030	224 (14)	352 (22)	8	白	10.0	2.35	240	0.2
4200级	1800	256 (16)	368 (23)	12	白	10.0	2.35	230	0.2
4500级	1925	256 (16)	368 (23)	13	白	10.0	2.35	240	0.2
5000级	2050	304 (19)	384 (24)	20	白	10.0	2.35	230	0.1
6000级	2500	320 (20)	384 (24)	36	白	10.0	2.35	230	0.1

注：Dicalite是格莱夫科公司助滤剂商品名。

表6 美国硅藻土填料规格

规格	纸		颜料		环境保护剂		防结块助剂	树脂增强剂
	圆网造纸机生产	改型长网造纸机生产	高消光用	低消光涂料用	有毒物填充	肥料填充	聚乙烯	橡胶
密度,kg/m³	110	120	130	120	120	130	150	140
湿密度,kg/m³	320	360	320	300	360	310	330	380
含水量,%	4.0	3.0	0.5	0.1	4.0	3.3	0.1	0.3
150目,筛余,%(重量)		0.1	痕	0	0.1	0.1	0	0.1
325目筛余,%(重量)	8.0	0.4	1.2	痕	0.4	3.0	痕	0.7
油吸附量,%(重量)	210	180	145	160	180	190	160	150
颜色	灰	灰	白	白	灰	灰	白	粉红
亮度	65	63	88	89	63	59	90	60
细度(Hegman)			1	4			5	
光泽性			12	15			30	
相对密度	2.0	2.0	2.3	2.3	2.0	2.0	2.3	2.2
pH值	6.6	6.2	8.7	9.5	6.2	7.1	9.8	6.5
电阻(欧姆)	3000	3000	13000	7400	3000	4000	6500	3000
折射率	1.42	1.42	1.48	1.48	1.42	1.42	1.48	1.44
比表面积,m²/g	20～30	20～30	0.7～3.5	0.7～3.5	20～30	20～30	0.7～3.5	4.6
孔隙率,%	65～85	65～85	65～85	65～85	65～85	65～85	65～85	65～85
粒度范围,μm	8～1	4～1						
铁磨蚀谷值,mg	440	170	850	495	170	410	390	300

表7 硅藻土助滤剂规格

质量指标	ZX616	SX821	E_c-101	CB-102
粒度组成,%				
>40μm	7.5	5	8.77	13.5
40～30μm	16.26	7.5	9.8	
30～20μm	23.76	8.38	25.44	>24.23
20～10μm	44.39	27.5	45.61	48.25
10～5μm	4.38	26.67	10.35	9.8
<5μm	3.75	25		
相对密度	2.2	2.2	2.1～2.4	2.2～2.3
表观密度,g/cm³	0.38	0.52	0.42～0.45	0.36～0.40
pH值	7.4	6.7	8.5	7～9
相对滤速	8.5	2.0		85
相对澄清度	50	90		95
渗透率			9.14	8～12
化学成分,%				
SiO_2	91.08	92.52	90.1	89
Fe_2O_3	0.79	1.21	0.95	1.2
Al_2O_3	4.15	3.14	4.15	4.5
CaO	0.29	0.31	0.42	0.54
MgO	0.054	0.062	0.32	0.5

表8 涂料用硅藻土原粉的规格

指标	要求	分析方法①
外观	灰白色粉末	目测
吸油量,%	100～150	GB1712-79
水分,%	≤6.0	GB1714-79
筛余物(100目筛),%	无	GB1715-79
水萃取液pH值	6.5～8.0	GB1717-79
水溶物,%	≤0.5	GB1718-79
氢氧化钠溶液可溶物,%	≥75	
盐酸可溶物,%	≤3.0	
灼烧减量,(500℃)%	≤1.0	
沉淀速度,ml/h	≤35	

① 除国家标准外,其它分析方法各厂自订。

5. 安全与环境保护

天然硅藻土中的二氧化硅绝大部分以非晶质无定形状态存在,只含少量的结晶质方石英。无定形二氧化硅对身体无损害,尤其在开采硅藻土矿床时,因硅藻土中含大量水分,矿床比较潮湿,开采时基本没有灰尘,对工人健康影响不大。在硅藻土加工厂,由于进行了直接煅烧和熔剂煅烧工序,使经过加工的硅藻土中方石英的含量增加,工人如果长期与空气中二氧化硅尘埃接触,就

容易得矽肺病。因此，为了防止物料在煅烧、输送、包装等过程中的硅藻土粉尘的逸出，有些厂整个生产系统采用负压操作。同时靠旋风分离器、分级器、集尘室、自动包装等设备，来减少空气中二氧化硅含量，还采取很多措施，如装置监测空气中粉尘浓度仪表，对工人加强教育，发放劳保用具，定期进行健康检查等。在美国规定了空气中硅藻土粉尘的浓度[20]：以工人8小时工作计，如粉尘中含有15%方石英，要求空气中粉尘浓度不能高于0.3mg/m³。如粉尘中含有60%方石英，要求空气中粉尘浓度低于0.08mg/m³。美国Johns-Manville公司经过21年研究与检测，在1983年报告指出，按上述控制指标进行生产，就可避免工人患矽肺病。

中国没有明确规定空气中硅藻土粉尘浓度，但是规定了空气中二氧化硅粉尘的允许浓度不能高于2 mg/m³[23]。

6. 用 途

6.1. 助滤剂[24~39]

经过加工的硅藻土最大的用途是作为助滤剂，从料液中分离掉悬浮固体。硅藻土骨架在助滤剂中起重要作用。由于骨架结构微细，多孔，又有许多不规则粒子组成，使粒子相互交织组成具有85～90%的空隙率，这些空隙又造成了几百万个在显微镜下才能看得见的空洞，这样，细小的悬浮颗粒才能被空洞截留住。助滤剂的选择与要除去的悬浮颗粒大小有关。如除去悬浮颗粒小，则选择助滤剂颗粒要小，过滤流速会降低；相反，随着助滤剂颗粒和流速增大，除去液体中的悬浮小颗粒能力也就降低。所以，要注意流速和清彻度关系，最好是在保证具有一定清彻度情况下，获得最快的流速。

硅藻土助滤剂助滤的方法和一般助滤剂一样有三种：第一种是把硅藻土在多孔的隔板或过滤网上先形成多孔的过滤层，具有悬浮颗粒的料液通过过滤层，就能得到一定澄清度的滤液，这种助滤方式叫预敷层助滤；第二种是把硅藻土作为过滤介质，直接加入准备过滤的料液中；第三种是把上述两种过滤方法结合使用。过滤1t啤酒助滤剂用量约1～2kg。

硅藻土助滤剂除单独使用外，也可和珍珠岩助滤剂配合使用，或与其它材料如石棉、炭或木浆等一起制成制品应用。

硅藻土助滤剂用途广泛，可过滤原糖汁、啤酒、果酒、威士忌、葡萄酒、蔬菜汁、饮料、润滑油、滚压用油、切削用油、喷气发动机燃料油、各种化学品和药品、干洗剂、游泳池水和工业用水等。

6.2. 填 料[11,40~45]

硅藻土的第二大用途是作为功能性填料用于涂料、塑料等工业。用于涂料方面的硅藻土，除了使用天然的硅藻土粉外，大多数使用经煅烧加工而得的白色硅藻土。利用它具有独特的骨架结构、白度好、吸油值高、有一定的粒径和粒度分布等特性。这种硅藻土加于涂料中，一方面不影响涂料原有的颜色和性质，另一方面由于硅藻土的细小而不规则的颗粒，使涂层表面粗糙，这种表面粗糙度，肉眼不易察觉，也不影响涂层表面的平整，但是，它起到了消光效果，可作为消光剂。用于道路漆中，使光扩散，增加夜间光的柔和性。用于面漆、清漆中，使溶剂易挥发，又得到了无光泽的漆面。用于内外墙涂料中，使涂料透气性好、易干燥外，同时使涂料与墙壁间有啮合作用，减少了剥离倾向，延长使用寿命，增加坚韧性等。在涂料中硅藻土添加量一般为2～7%。

用在聚乙烯膜生产中的硅藻土，主要作开口剂。聚乙烯树脂受热吹成包装袋时，常发生膜与膜间粘结，不易分开的现象，这样，既影响生产效率，在使用上也不方便。在聚乙烯树脂中，加入少量（0.05～0.5%）硅藻土，在吹膜时，微细的、多孔的和具有许多不规则形状的硅藻土颗粒被喷移至塑料表面，使膜表面凹凸不平，这样两膜层间就有了空隙，减少了粘结力，使两膜容易分离、开口。为了使少量硅藻土能均匀分散在聚乙烯树脂中，硅藻土常用硅烷偶联剂等表面活性剂处理。

6.3. 保温材料[46~49]

硅藻土具有气孔率高、容重小、保温、隔热、不燃、耐腐蚀等优良性能，因此，它是一种很好的保温材料。其制品可以是粉料、粒料和砖形状，主要用于高温窑炉、锅炉、炉墙、冷藏和管道的隔热保温方面。生产方法主要有两种：一种是开采出来的天然硅藻土、直接锯成需要尺寸的砖形，在800℃左右烧制而成；另一种是硅藻土粉与一定量粘土、锯木屑等混炼成型、烧制而成。硅藻土粉也常和水搅和成泥状，填充在炉、窑、灶等顶端和夹缝中。又经煅烧的硅藻土与水泥、水相混，可以制成水泥混合材。

6.4. 硅酸钙[50~54]

现在，各国都重视发展轻质保温材料，硅酸钙制品也就得到进一步发展。生产硅酸钙所用主要原料是硅藻土、石灰。采用两种方法生产：一种是硅藻土、石灰、水以一定比例混合，在100℃以下加热反应，压制成型，在一定蒸汽压力下进行养护，干燥得制品；另一种是硅藻土、石灰、水在高压反应釜内进行水热反应，然后压制成型、干燥。这种保温材料的特点是容重轻、热导率低、耐压强度大，安全使用温度可达677℃，由第二种方法制成的硅酸钙制品，耐热温度可达1000℃。这样，其性能就超过其它的绝热保温材料，如膨胀珍珠岩、玻璃棉、矿棉、蛭石等，因此，它广泛地应用于高压锅炉、高压蒸

汽管道、冶炼炉、加热炉、烟道等方面作绝热保温材料。

6.5. 吸收剂[55,56]

硅藻土有很强的吸收性，它能吸收2.5倍于它本身重量的水分，特别是硅藻土吸收1倍于它本身重量的水分后，仍呈粉末状，可以自由流动，因此可作为农药载体，也可以在地毯清洁剂中作液体载体，在造纸中作色调控制剂，在化工生产中，可用硅藻土将硫酸和磷酸等的液体吸收入土内，还呈干粉状以便安全运输和贮存。

6.6. 软磨料[57]

硅藻土具有多孔而壁薄的骨架结构，很易破碎；它类似于蛋白石质的二氧化硅骨架，故具有一定硬度，所以，硅藻土在金属表面研磨时，随着硅藻土骨架结构的破碎而将金属表面擦亮，但不产生刮痕。对于不同的金属表面抛光，选择适合于擦亮金属表面特性的硅藻土粉，如杂质含量少的天然硅藻土粉可作银器的抛光剂，具有一定硬度的经煅烧加工的硅藻土可作为汽车擦亮剂。软磨料也可用作牙膏辅料，利用它的研磨性能除去牙齿上的斑点。

6.7. 载　体[19,58,59]

硅藻土可作为液体载体、催化剂载体和色谱载体等。液体载体实际就是作吸收剂用。硅藻土作为催化剂载体和色谱载体前都必须先经过酸处理，除去氧化铁、氧化铝等杂质，同时改进硅藻土物理性能如孔容、比表面等。如制催化剂载体，经酸处理的硅藻土与其它物质如氧化镍、氧化钒等烧结而成。可在制造硫酸时作钒催化剂、加氢过程中作镍催化剂、石油工业中作磷催化剂。

硅藻土经适当加工和处理可以制成色谱载体，用于非极性和极性化合物的分离。

6.8. 其　它

硅藻土在其它方面应用很多，如作硝酸铵的防结块剂、炸药密度调节剂、饲料添加剂、钻井泥浆添加剂、二氧化硅的原料、橡胶制品的增强剂、电焊条的包皮、蓄电池箱分隔器等。

7. 经济概况

1986年世界硅藻土产量为1800kt左右，美国占世界总产量的1/3，其生产量与消费量都保持着世界领先地位，其次是罗马尼亚、法国和前苏联，详见表9。

从表9可以看到，世界上硅藻土产量是逐年增长的，虽然增长速度在1%以下，每年增加产量15kt以上。美国1988年硅藻土产量是629kt，与1985年产量相比，平均年增长在3%左右[60,61]。其消费比重是助滤剂69%，填料17%，保温材料2.6%，其它为11.4%。中国目前年产量100kt左右，约占世界总产量的5%，消费比重是助滤剂2～4%，填料9～11%，载体6～8%，保温材料58～60%，其它18～20%[2]。

表9　世界各国硅藻土的产量[20]，kt

国　家	1981	1982	1983	1984⑤	1985⑥
阿尔及利亚①	4.5	4.5	4.5	1.8	1.8
阿根廷	4.5	6.3	10.9	10①	6.3
澳大利亚	1.8	1.8	8.2①	8.2①	8.2
巴　西	9.1	12.7	16.3①	16.3①	16.3
加拿大	3.6	1.8	1.8	1.8	1.8
智　利	(　)④	(　)②	0.9	1.8	1.8
哥伦比亚	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
哥斯达黎加	0.9	0.9	0.9①	0.9①	0.9
丹麦⑤					
硅藻土	3.6	3.6	6.3	11.8	5.4
Moler土	63.4	70.7	65.3④	63.4	75.3
埃　及			(　)②	(　)①②	(　)②
法　国	209.5④	244	221	248	250
联邦德国	42.6	42.6	44.4	44.4	45.4
冰　岛	20	25.4	25.4	27.2	29.9
意大利①	25.4	20	25.4	28.1④	29.9
肯尼亚	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	41.7	55.3	56.2	48.1	49.9
墨西哥	56.2	56.2	43.5	44.4	45.4
秘　鲁①	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
葡萄牙	2.7	2.7①	1.8	1.8	1.8
罗马尼亚	290④	290④	290④	300④	300
南　非	0.9	0.9	0.9	(　)②	(　)②
西班牙	38.1	63.5	55.3	72.6	59.9
泰　国	(　)②	(　)②	(　)②	0.9	0.9
土耳其①	10	10	10	2.7④	2.7
前苏联①	230④	236	236	240	245
英　国	0.9①	0.9①	(　)②	(　)②	(　)②
美　国	623	556	561	569	576⑥
总　计	1693④	1716④	1697	1753	1770

① 估算的产量。② 产量不到5000t。③ 初算的产量。④ 经修改的。⑤ 销售数字。⑥ 报道数字。

世界上以硅藻土为原料所加工的产品已达500余种，仅助滤剂也已达150种以上。产品价格与级别、用途、用量、生产技术水平、包装、运输等都有关。由于硅藻土容重小，其产品包装运输费在总费用中占的比例大、可达30%，开采费占10%，生产加工费占60%。各国价格差异很大，甚至本国硅藻土因矿床组成、特性不同、有其特定的用途和价格。1985年美国助滤剂的年平均价格是243.39美元/t[62]，保温材料的年平均价格是122.3美元/t，作特殊用的硅藻土产品价格可高达900美

元/t[18]。中国硅藻土价格也因产地有很大不同。助滤剂价格一般在2300～3000元/t之间。

硅藻土产品多数用牛皮纸或塑料编织袋包装，每袋20～50kg。也有以吨级为单位，厢式密闭汽车或铁路货车、气动散装运输，这样，既节约了包装费，又降低了对周围环境的污染程度。

从硅藻土的资源、独特结构、用途方面考虑，今后硅藻土生产和消费仍会不断持续稳定地增长，世界硅藻土产量按年增长速度1%计，到2000年，预计达到2060kt。美国仍将是世界上生产量和消费量占领先地位。从应用方面考虑，今后相当长的一段时间内，硅藻土的应用仍以助滤剂、填料、保温材料三方面为主。但是也应看到，由于各种工业产品的开发应用和技术水平的提高，硅藻土也面临着挑战，如在助滤剂方面，膨胀珍珠岩过滤剂已占领部分市场，尤其是超滤膜技术的发展，它操作简单、分离效率高、使用寿命长，缺点是目前价格昂贵，如果一旦克服这方面的缺点，它就成为硅藻土助滤剂市场的激烈竞争者。又如硅藻土作为涂料填充剂方面，高岭土和滑石近年来已部分代替了硅藻土，作为聚乙烯膜开口剂方面，二氧化硅、滑石也是它的代用品。所以，今后硅藻土的发展，除了保持其原来的应用领域和在助滤剂市场上的优势外，还需开发多种和专有用途。世界上现已注意开发硅藻土作催化剂载体和生物化学载体，如细菌、酶载体方面的用途。又硅藻土的综合利用，近年来也引起各国重视，因硅藻土常与石油、煤等矿物共生，从硅藻土中回收石油和碳氢化合物，也是今后发展方向。

参考文献

[1] Coombs, G., *Mining Engineering*, **38**(5), 358(1986).

[2] 徐立铨等，非金属矿，(1)，49～51(1990)。

[3] Calvert, R., "Diatomaceous Earth", p. 18, American Chemical Society Monograph, the Chemical Catalog Co., Inc., New York, 1930.

[4] 秦肇良等，非金属矿，(1)，36～39(1991)。

[5] 谢庭渝，非金属矿，(5)，11～12(1986)。

[6] Anon., *Industrial Minerals*, (236), 26(1987).

[7] Frederic, L. et al., "Industrial Minerals and Rocks", 4th ed., 607, AIME, New York, 1975.

[8] 南京化工研究院，石油化工，**4**，366～371(1975)。

[9] Сликаренко, Ф. А., Журнал прикладной химии, **38**(11), 2430～2439(1965).

[10] Забелин, В. А., Доклад академии наук СССР, **125**, 1941～1944(1960).

[11] 川口史郎，工業塗装，(53)，82～87(1981).

[12] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 7, pp. 53～63, 1965.

[13] William, Q. Hull., *Industrial and Engineering Chemistry*, **45**(2), 257(1953).

[14] 同[6]，(18)，9～27(1969).

[15] 同[7]，p. 619.

[16] Boyd, R. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 742～748(1942).

[17] 丁荒，非金属矿，(3)，22～24(1985)。

[18] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 7, pp. 603～613, 1978.

[19] 朱洪法编，《催化剂载体》，486页，化学工业出版社，北京，1980年。

[20] 同[6]，(236)，22～23(1987).

[21] 郑延力等编，《非金属矿产开发应用指南》，438页，地质矿产部，1989年(内部资料)。

[22] 《涂料工业用原材料技术标准汇编》，380页，中国标准出版社。

[23] 江熊主编，《工业防毒技术》，22页，化学工业出版社，北京，1982年。

[24] 河島千尋，化学工業，**4**(4)，274～287(1953).

[25] Elsenbast, A. S., *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 412～418(1942).

[26] Baumann, E. R., *Journal of the American Water Works Association*, **54**(9), 1109～1119(1962).

[27] Linberg, S. L., *Filt. Eng.*, (2)15～16, 20～22(1971).

[28] Donovan, J. R., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 165～168(1959).

[29] Daborn, G. R., *Filtration & Separation*, (7～8), 395～398(1971).

[30] Detwiler, W. H., *Chem. Eng.*, **75**, 110～112(1968).

[31] Wettach, J. P., *Filtration & Separation*, (4), 117～123(1967).

[32] Beynon, L. R., *Filtration & Separation*, (3), 106～111(1966).

[33] Timen, J. C., *Chem. Eng.*, 77, 77(1970).

[34] Cummins, A. B., *Filtration & Separation*, (10), 50～53, 317～320(1973).

[35] Макгорадзо, Л. Б., Изв. Акад. Наук СССР серия химия, **13**(2), 144～147(1987).

[36] Burns, D. E. et al., *Journal of the American Water Works Association*, **62**(2), 121～126(1970).

[37] Chalmers, J. M., *Chem. Eng.*, **62**(6), 191(1955).

[38] Jackson, T. M., *Chem. Eng.*, **68**(6), 141～146(1961).

[39] Филиппосьянц, Т. Т., Медицинская промосленность СССР, **15**(11), 46～50(1961).

[40] Brody, D. E., *Journal of Paint Technology*, **40**(525), 439～445(1968).

[41] Patton, T. C., "Pigment Handbook", vol. 1, pp. 141～155, Wiley-Interscience, New York, 1973.

[42] 川口史郎，工業塗装，(57)，60～65(1982).

[43] Katz, H. S. et al., "Handbook of Fillers and Reinfocements for Plastics", pp. 202～215, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987.

[44] US 4412025(1983), Corwin, M. A. (Union Carbide Corporation).

[45] US 4454281(1984), Heitz, W. D. (Union Carbide Corporation).

[46] 吉木文平著,张绶庆译,《非金属矿物工学》,127页,科学出版社,北京,1962年。
[47] 高桥辉,化学工业,28(8),74～78(1977).
[48] 久保和彦,窯業協会誌,82(3),171～175(1974).
[49] 久保和彦,窯業協会誌,84(1),23～28(1976).
[50] 特許公報 昭50—10340(1975),佐藤宏一(小野田化学工業株式会社).
[51] 特許公報 昭51—5640(1976),小松原将(日本アスベスト株式会社).
[52] 特許公報 昭52—25407(1977),元井操一郎(小野田セメント株式会社).
[53] 特許公報 昭50—29493(1975),久保和彦(株式会社大阪パッキング製造所).
[54] 公開特許公報 昭61—252145(1986),卯城保浩(ノザワ株式会社).
[55] Coombs,G.,*Agricultural Chemicals*,15,47～105(1970).
[56] Vermeulen,T. et al.,"Perry's Chemical Engineers Handbook",4th ed.,sect. 16,pp. 1～5,McGraw-Hill,Inc.,New York,1963.
[57] 公開特許公報 昭61—192799(1986),大谷東生(石原薬品株式会社).
[58] Брусдалова,Н. И.,Нефтехимия,9(3),463～469(1969).
[59] Ottenstein, D. M., *Journal of Gas Chromatography*, 1(4), 11～12(1963).
[60] Coombs,G.,*Mining Engineering*,42(6),560(1990).
[61] Lawrence,L. Davis,*Bull. Am. Ceram. Soc.*,69(5),855～856(1990).
[62] Meisinger,A. C.,"Diatomite Minerals Yearbook",USBM,1980～1985.

guizhuan

硅 砖 Silica Brick

见耐火材料。

guisuan

癸 酸 Capric Acid

见羧酸

guocheng chengfen fenxi he wuxing jiance

过程成分分析和物性检测　Process Analysis and Measurement of Physical Properties

杜　维　浙江大学化工系
赵宝珍　浙江大学化工系
张宏建　浙江大学化工系

1. **成分分析**…… 428
1.1. 分析仪器的采样系统…… 428
1.1.1. 采样系统…… 428
1.1.2. 样品预处理系统…… 430
1.1.3. 采样系统的应用实例…… 431
1.2. 热导式气体分析仪…… 432
1.3. 红外线分析器…… 433
1.4. 紫外线分析器…… 435
1.5. 氧量分析器…… 435
1.5.1. 磁氧分析器…… 435
1.5.2. 氧化锆氧分析器…… 437
1.5.3. 极谱式氧分析器…… 438
1.5.4. 原电池式氧分析器…… 438
1.6. 电导式分析器…… 438
1.7. 气相色谱仪…… 440
1.7.1. 色谱柱分离原理…… 441
1.7.2. 检测器…… 442
1.7.3. 定性定量分析…… 443
1.8. 液相色谱仪…… 443
1.9. 质谱仪…… 444
1.10. 光电比色分析仪…… 445
2. **物性检测**…… 447
2.1. pH计…… 447
2.2. ORP检测器…… 447
2.3. 密度计…… 447
2.3.1. 常用的液体密度计…… 447
2.3.2. 常用的气体密度计…… 448
2.4. 热值检测…… 449
2.5. 湿度计…… 449
2.6. 工业粘度计…… 450
3. **生物检测**…… 451
4. **其它检测**…… 451
4.1. 噪声…… 451
4.2. 速度…… 451
4.3. 厚度…… 452
4.4. 火焰…… 452
4.5. 可燃气…… 452
4.6. 泄漏…… 453
参考文献…… 453

在化工、石油等工业生产中，为了使生产过程持续、稳定地正常运行，就必须对表征生产过程状态和特征的各种参数进行检测、显示，以便操作者及时获取生产运行的各种信息而进行准确操作；为了提高产品质量，降低物耗、能耗，安全生产，改善劳动条件等，某些关键参数，仅靠操作者手动控制，往往难以满足工艺要求，这就必须进行自动控制。随着工业生产的不断发展，技术不断更新，生产不断强化，新工艺、新设备的出现，例如大型乙烯的成套装置，其工艺复杂，设备庞大，技术先进，要求严格，其检测点和控制参数多达数百甚至数千，如此复杂的生产过程，要保证产品高质量和安全生产，非自动控制是不可思议的。

在化工、石油生产过程的自动控制中，前阶段主要是以维持过程平稳运行为目的，因此往往选择过程或装置的温度、压力、物位和流量等作为被控参数；至于直接表征产品质量的化学组成，以及表征产品物性的密度、

pH值等参数，通常只是定时手工化验室分析或测定，作为参考指标来不定期地修正被控参数设定值，这样可维持生产正常运行，在一定范围内也能满足产品对质量的要求；但是有时难以满足较高的质量指标，同时原料、能量消耗较高。例如：炼油厂以生产航空煤油为主的常压精馏塔的控制，通常采用的控制方案是以常压塔一线航空煤油馏出口（九层）温度，与塔顶回流流量串级控制，有时一线馏出口温度控制得十分平稳，而产出的航空煤油质量却不合格的情况，这是由于一线温度与一线馏出航空煤油质量间并非单值对应关系所致；若能直接根据航空煤油质量或物性，例如：航空煤油的化学组成或闪点作为被控参数，设计常压塔的控制系统，就能有效地提高产品质量。众所周知：在化工检测技术的发展进程中，温度、压力、流量和物位参数，较早地实现了在线自动检测和传送；而直接表征产品质量指标的参数，例如：检测物质化学组成或结构的成分分析及物性检测技术，发展缓慢，它经历了手工化验室测定，间断性的周期分析，直到目前已发展了多种连续测定、用于工业过程的成分分析仪和物性检测器，它还在不断的发展和扩大。至此，基于检测技术的发展，过程控制也将产生一个飞跃，它将由维持过程平稳运行为主要目的，逐渐发展到以高质、高效为目标的优化控制，这对于加速工业发展，提高工业技术水平具有重大意义。

随着国民经济的发展，工业技术水平的不断提高，成分分析及物性检测在化工过程控制领域中将发挥越来越大的作用。

1. 成分分析

成分分析就是测定化合物或混合物中所含物质（元素或化合物）的种类、含量及某些特性。分析中所使用的仪器统称为分析仪器。物质的分析包括定性及定量分析。不同物质的物理或化学性质（导热系数、电化学性质、磁特性、吸收或发射光谱的波长和能量等）存在着质或量的差别，成分分析仪器就是利用这些特点进行定性和定量分析。

由于待分析的物质与共存物质在物理或化学性质方面往往存在着质或量的区别，因此测定某物质时，首先必须充分了解待测物质与共存物质的各种物理、化学特性，以待测物质与共存物质间质或量有显著区别的性质作为选用或制造分析仪器的依据。

目前按分析仪器的工作原理分为：

(1) 电化学式分析仪器　它又分为电导式、电量式及电位式三种。

(2) 热学式分析仪器　它又分为热导式、热化学式和热谱式三种。

(3) 光学式分析仪器　分为吸收式、发射式分析仪器、按光谱又可分为红外、紫外、可见光等几种。

(4) 磁性分析仪器　分为磁性氧分析仪和磁共振波谱仪两类。

(5) 色谱分析仪　分为气相和液相色谱仪。

其它还有电子和离子光学式及射线式等分析仪器。它们包括电子、离子探针、质谱仪、X射线和γ射线仪等等。

按应用场合不同，又可分为过程分析仪器和实验室型分析仪器二大类。过程分析仪器主要由三部分组成：

(1) 采样系统　对被分析样品进行自动、连续采样，并经过一定的预处理，使被分析样品满足分析仪器的要求。

(2) 检测器　将被分析物质的特性变化量按确定关系转变成电量输出。分析仪器的测量精确度主要取决于检测器性能的优劣，它是分析仪器的核心部件。

(3) 信号处理与显示装置　包括信号放大、信号线性化及运算处理、记录与显示，以及电源等部分。它将检测器输出的微弱电信号经过放大后，再进行处理，然后记录和显示[1]。

1.1. 分析仪器的采样系统

采样系统功能是从分析对象中自动、连续地取出具有代表性的样品，进行物理、化学上的预处理；并对样品的温度、压力、流量进行控制，使样品符合过程分析仪器的技术要求，然后送入分析仪器的检测器进行分析。因此采样系统是自动采样系统和样品预处理系统的简称；它是确保过程分析仪器正常工作不可缺少的组成部分。

1.1.1. 采样系统

该系统包括取样探头、探头的清洗以及取样点的选取三部分。

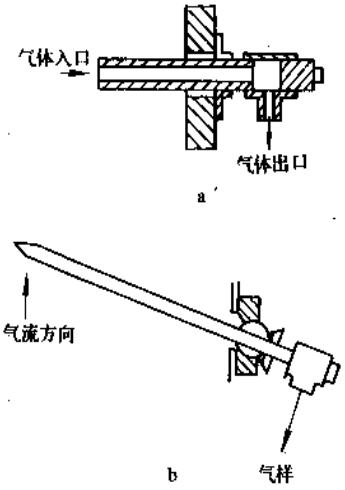
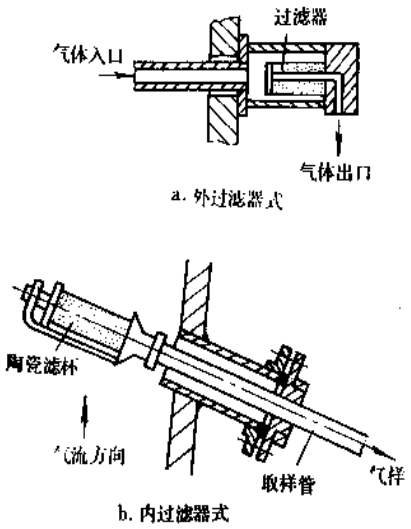
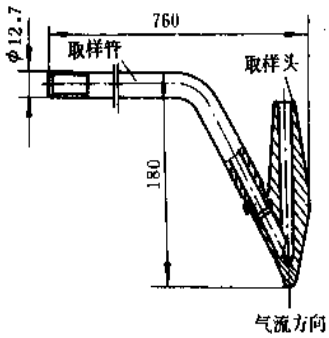
取样点应设在采出的样品能确实代表过程中被测物质的组成，且没有泄漏及含尘量少的地方。取样探头应能直接从物流中取得被分析样品，而且使样品得到初步净化；探头应在取样温度和压力下有足够的机械强度，不与样品发生化学反应和催化作用。样品从取样点输送到预处理系统的流速要大一些，以减小分析系统的滞后时间。

常用的取样探头列于表1。

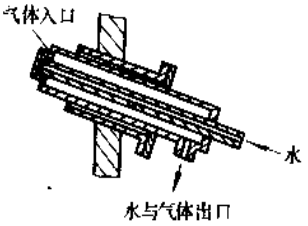
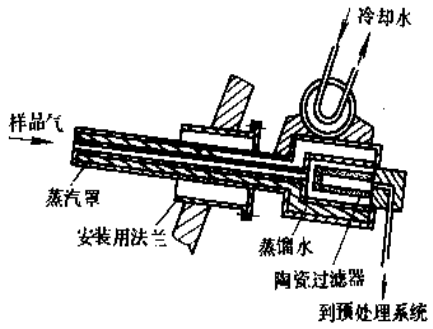
简单的采样探头只是一支采样导管，但多数探头是组合式的（如表1）。它包括初级过滤器，还可能有冷却器与冷凝液收集器等。

当不用采样探头，而将检测元件直接插入生产流程的被测介质中时，例如离子选择性电极和pH电极等，均需定期清洗。清洗时，应将检测元件与被测介质隔离，然后用增压的液体或空气喷射，或用加热、化学处理、超声波清洗，也可用机械方法清洗。

表1　取样探头特征

型式	结构形状	使用条件	优缺点	备注
敞开式		适当材质的导管，可在1300℃左右的介质中使用，用于含尘量少的地方。图b结构可用于气样中带有大颗粒灰尘，导管倾斜位置可调 清洗探头时，打开顶端塞子，用刷子清洗	结构简单；价廉；维护容易；在高压到真空状态下，取样导管皆容易制作 易堵塞	
过滤器式		适当材质的导管，可在1300℃下使用，用于含尘量大的地方，可以过滤直径大于60～80μm的粉尘。微孔堵塞时，可用高压空气反吹的方法清洗 外过滤器式用于湿度大的气体介质时，过滤器需外围加热	价格便宜，容易维护，出口的气样管被堵塞现象少	
流线型		利用在流线型的端部离心力起分离气体与粉尘作用 用于气体中含尘量大、流速大于7m/s的地方 合适导管材质，可用于900℃左右	结构简单；不易堵塞；起初过滤作用 不能过滤细小尘质，因此在其后还需其它过滤器	进气口背离气流方向

续表

型式	结构形状	使用条件	优缺点	备注
水洗型		沿导管端头向出口喷水，形成负压，气体及含尘一起吸入，成气水混合物排出 适用于非腐蚀性气体可在800℃左右使用，特别适用于含尘量高的气样	能防止取样管堵塞 结构复杂，气样中含有水溶性气体时，将造成测量误差	不能断水
蒸汽罩——水冷式		探头工作温度由水蒸汽压决定，可在1400℃高温下使用	万一取样探头烧坏，只有少量蒸馏水流入生产体系，不致产生严重后果；缺点是结构复杂，成本高	不能断冷却水，取样探头向下倾斜

1.1.2. 样品预处理系统

预处理系统的功能是使被测样品达到分析仪器的技术要求，如样品的状态、清净度等，因此需除去样品中的尘、汽、雾及一些有害物质。常用除尘装置性能列于表2。

除尘装置中应用最广泛的是过滤式，过滤元件有陶瓷微孔材料（包括碳化硅、刚玉、砂芯片等）和编织纤维材料；亦有用液体清洗的过滤器。结构有普通型及长寿自洁作用过滤器。过滤器可装在取样探头的入口或出口作为粗过滤，亦可装在分析仪入口前起精过滤作用。

过滤器中填充适当的化学试剂，对样品中有害组分或水分进行吸收或吸附，达到清除目的，称化学过滤器。根据化学试剂种类可分为干式和湿式，其结构如图1所示。

干式化学过滤器常用吸收剂有：

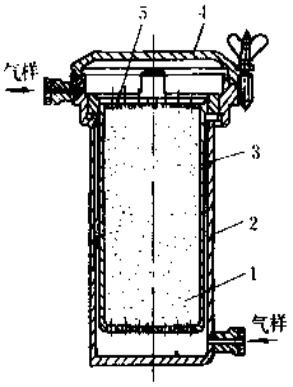
① 玻璃棉：能滤除少量硫酸蒸气及 SO_3，效率不高；

② 活性炭：能滤除油、水蒸气及某些试剂；

③ 碱石灰：能除 CO_2；

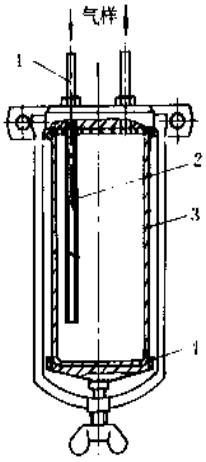
表2 除尘装置性能

除尘装置	原理	除尘粒径 μm	可用于含尘浓度	样品流速 m/s	压力损失 Pa	除尘率 %	其它
重力沉积式	重力沉降	50以上	大	0.1～0.4	650～2000	50～90	还能除部分雾
惯性式		10～20以上	大	5～10	1300～4000	小	同上
离心式	旋转气流离心力气固分离	2～20以上	大	8.5～15	6500～20000	50～90	同上
湿式	液体洗涤	1～5	小	1.5	150～250	小	还能除汽
过滤式	多孔材质过滤作用	1以上	小	0.15～0.3	60～150	85以下	
电气式	静电除尘	5以下	小	1～20	150～250	85～90	适用于清除微尘



1—吸收剂；2—杯形容器；3—壳体；4—上盖；5—网

a. 干式化学过滤器



1—进气口；2—管道；3—杯形器；4—橡皮垫

b. 洗涤过滤器

图1　过滤器结构

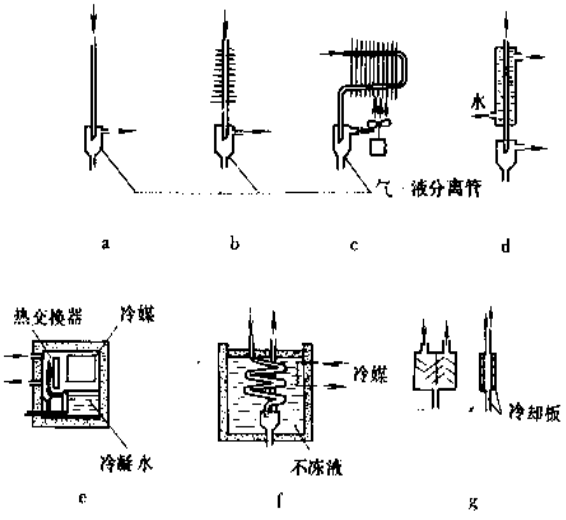


图2　冷却除水方式

a. 自然冷却；b. 带散热片的自然冷却；c. 强制风冷式；

d. 水冷式；e. 空气冷却槽式；

f. 水冷却槽式；g. 直接致冷式

④铁屑及褐铁矿粉末：能除 H_2S、SO_2 等腐蚀性杂质。

其它尚有 $CaSO_4$（96%）、HgO（2%）及石墨粉（2%）混合吸收剂，能除去 SO_2、H_2S 和 NH_3 等腐蚀性气体。

湿式化学过滤器常称洗涤瓶。杯形器内充有液体的化学试剂，样品气经过试剂的洗涤作用，以气泡形式上升而逸出。

从高温物流取得的样品常含有大量水蒸汽，冷却后，有凝结水沿管道聚积，可能堵塞管道，若样品中还含有可溶性 CO_2、SO_2、H_2S、SO_3 及 Cl_2 等气体，就会生成酸液并腐蚀管道，还会给分析带来误差，因此常用图2所示冷却除水设备使样品降温除湿。

当样品流量较小（约0.1～1L/min）时，可采用图2a、b的自然冷却方式，流量较大时，则需采用强化冷却方式如图2c、d，调节风量或水量，可以改变样品冷却速度。若需冷却至室温以下，可采用图2e、f、g式的设备，如果分析仪器所要求的低含湿量仍达不到时，宜增加汽水分离和干燥设备。

当被分析样品的压力只略高于大气压甚至是负压状态，无法克服分析系统的阻力时，需用取样泵抽吸样品。常用流量小、压力不高的小功率泵，如电动机带动的电磁泵、隔膜泵；喷汽（或水）的喷射泵；电磁力作用的电磁泵等。

1.1.3.　采样系统的应用实例[2]

（1）燃烧过程烟道气分析采样系统　样气中烟尘较难处理，目前大都采用水洗除尘。采样系统如图3所示，用水冷式直通采样探头取出高温烟气，经喷水式采样泵把样气由负压变为正压，经气水分离器及过滤器后进入分析仪的鼓泡式压差稳流器，一部分样气进入分析仪检测器后排空，另一部分直接排空。分离器中的水经溢出容器排出。喷水式采样泵的水由高位槽供给，以保证水压稳定，从而使抽取样气流量稳定，调节喷水流量可控制采样气流量。

如果样气中含有干扰组分或有害组分，还需增加化学过滤器。

（2）化工过程采样系统　分析仪器在化工生产过程中常常是安全监视与控制检测的手段。因此采样系统应具有高度安全性及快速反应的特点。

对高温、高压状态下的样品，含尘量小，干扰组分多且含量高时，采样系统应设置相应的预处理系统，除去干扰组分，保证分析的准确性。

若样品处于高温、低压，且含尘量大时，可采用燃烧过程烟气分析类似的采样系统。

图4所示是用于样品有略高压力，较低温度的采样系统。图4a中，为减少采样滞后时间采用了快速回路，样气在节流件二端压差作用下高速流过自洁式过滤器2再返回过程，样气流量由转子流量计10示出。图4b采用分

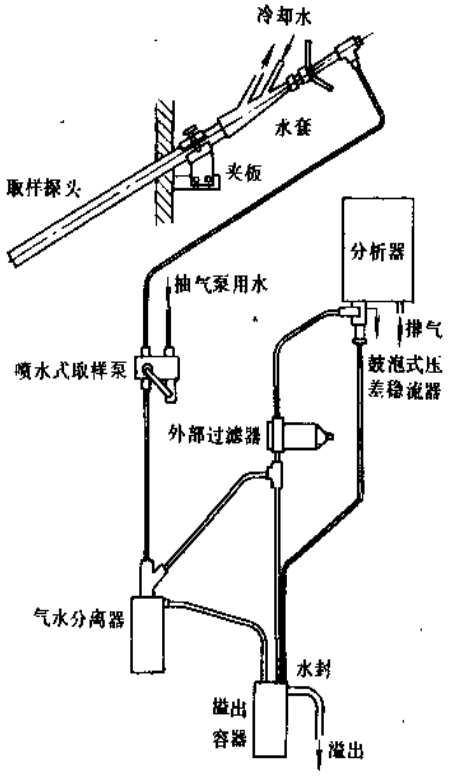


图3 水洗式烟道气分析取样系统

路采样系统，与快速回路相比，投资少。但样气消耗量很大，应按经济核算结果选用。

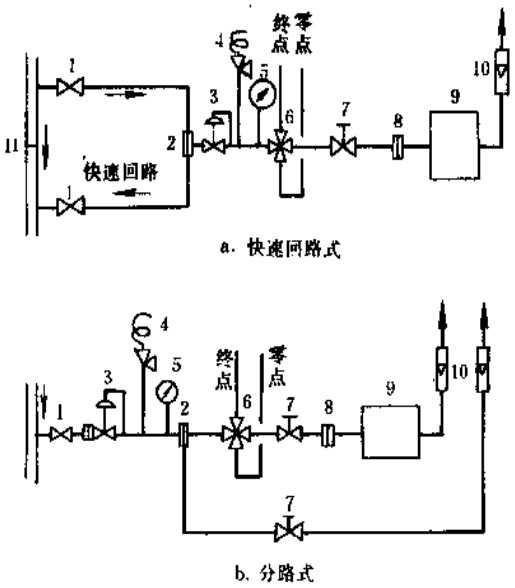


图4 简单化工流程取样系统

1—开闭阀；2—白洁式过滤器；3—稳压阀；4—安全阀；5—压力表；6—四通阀；7—针形阀；8—精过滤器；9—分析仪器；10—流量计；11—节流件

1.2. 热导式气体分析仪[1]

热导式分析仪[2]是用于测量混合气体中某一组分含量的仪器。它利用混合气体中待测组分含量变化引起混合气总热导率改变的事实，用测量加热电阻丝的电阻值变化，间接得知热导率变化，从而获得待测组分的含量。

气体导热速率与其热导率有关。常见气体相对热导率如表3所示。表中 λ_0，λ_{100}；λ_{A0}，λ_{A100}分别为气体与空气在0℃和100℃时的热导率。通常气体热导率都随温度升高而增大，但增加的速率不一定相同。混合气体的热导率可近似为各组分热导率的算术平均值，即：

$$\lambda=\sum_{i=1}^{n}\lambda_i C_i \qquad (1)$$

式中 λ 是混合气热导率；

λ_i、C_i 分别为混合气体中第 i 组分的热导率和体积百分含量。

对于双组分混合气体中待测组分的百分含量可表示为：

$$C_1=\frac{\lambda-\lambda_2}{\lambda_1-\lambda_2}\times 100\% \qquad (2)$$

式中 λ_1、λ_2 分别为组分1和2的热导率；

λ 为混合气体的热导率。

由（2）式可知，只要测得混合气体的热导率 λ，再查得已知组分1和2的热导率 λ_1、λ_2，就可求出待测组分的百分含量。混合气体热导率测量常采用图5所示的热导池。

表3 气体相对热导率

气体名称	$\frac{\lambda_0}{\lambda_{A0}}$	$\frac{\lambda_{100}}{\lambda_{A100}}$
空 气	1.00	1.00
Ar	0.684	0.696
CO	0.96	0.962
CO_2	0.605	0.70
CH_4	1.25	1.45
H_2	7.15	7.1
N_2	0.996	0.996
NH_3	0.89	
O_2	1.013	1.014
SO_2	0.35	

热导池气室中悬吊着铂电阻丝作热敏元件，恒定电流通过铂丝产生热向气室四周散发，若气室结构尺寸，热敏元件尺寸、元件与气室壁温差及样气流速等选择合理，可使热敏元件的热辐射、热传导以及气体对流散热减至最小。这样，当待测样气流过检测气室时，热敏元件的热量主要由气体热传导散失。

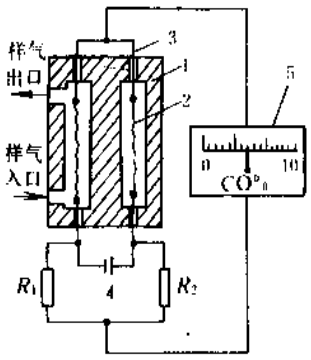


图5　热导式分析仪器原理图

1—热导池筒体；2—铂丝；3—引线；

4—稳压电源；5—指示仪表

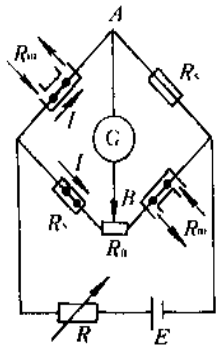


图6　热导池测量线路

热敏元件电阻值的变化常采用图6所示电桥进行测量。R_m为测量桥臂，R_c为参比桥臂，R_0为调零电阻，当$R_m=R_c=R$时电桥处于平衡状态，无输出；在样气通过测量室，达到热平衡时，$R_m=R+\Delta R$，由热平衡关系，可导出电桥输出电压与被测混合样气热导率之间的关系式为：

$$U=KaI^2R^2\frac{\lambda-\lambda_0}{\lambda_0\lambda} \tag{3}$$

式中　$K=\dfrac{0.24\ln\dfrac{D}{d}}{\pi l}$——仪器常数；

I——流过每个热敏元件的电流；

R——热敏元件0℃时的电阻值；

a——热敏元件的电阻温度系数；

λ_0，λ——分别为分析仪下限值和刻度值时对应的样气热导率；

D——测量室内径；

d——热敏元件的等效直径；

l——热敏元件的等效长度。

图6所示测量电桥的灵敏度比图5单桥臂测量室的电桥灵敏度高一倍，两种电桥都因为设有参比室（内封入被测混合气体下限样气），且置于一个导热性能良好的金属块上，同时使两种气室的加工尽可能对称，因此能克服环境温度变化的影响。

此外，还有双电桥测量电路，它能克服电桥电源电压波动以及电导池的不完全对称等对测量精度的影响。

热导式分析仪理论上只适用于热导率相差比较大的二元混合气体的测量。对多元混合气体，只有符合下列条件之一时才适用：

(1) 被测组分与其余组分热导率相差较大，且其余组分的热导率应略等，或其中热导率差别大的组分含量或比率应稳定。

(2) 被测组分通过化学反应后，使混合气的热导率变化显著时，则可将反应前后样气分别通过测量室和参比室，而电桥的输出信号将与被测组分浓度有关。

目前热导式分析仪可测量烟道气中的CO_2，合成氨生产中的氢浓度，原子能工业中的氘，氯生产的氯中含氢量，空气中的SO_2，氮中氧等。

1.3.　红外线分析器[3]

红外线分析器[4]是依据被测物质在红外光照射下，只能吸收与其分子振动、转动频率一致的红外光谱辐射能，即各物质分子对入射红外光谱能量吸收具有波长选择性。能被某物质吸收的波长称为该物质的特征吸收波长；并且物质对红外光能的吸收量与该物质的浓度有关。可用比尔定律说明：

$$I=I_0^{-kcl} \tag{4}$$

式中　I，I_0——分别为透射光和入射光强度；

k——待测组分的吸收系数；

c——待测组分的浓度；

l——光线通过待测组分的光程。

上式也可用吸光度A表示：

$$A=\ln\frac{I_0}{I}=kcl \tag{5}$$

当k、l为定值时，可以通过测量入射光和透射光强度或吸光度确定被测物质的浓度。这就是红外吸收式分析器的测量原理。

一般红外分析器结构设计：若被测物质浓度c高时，光程l取短些，若浓度低时则光程取长些，既保证读数呈线性，又保证仪器有一定的灵敏度。

红外线分析器的结构种类很多。一般分为分光式和不分光式，实验室较多采用分光式红外分析器，工业生产过程目前常采用不分光式红外分析器。按光路系统可分为单光路，几何双光路和时间双光路。按采用红外检测器种类又可分为薄膜微音器式和半导体或固态检测器式。又可按被测组分数分为单组分及多组分红外分析器，二者主要区别在于多组分红外分析器增加一个程序多重过滤器（或滤光器）。

目前工业生产过程广泛应用不分光直读式红外气体分析器，其原理结构如图7所示。现以其为例，说明红外分析器的测量工作原理。它由红外辐射源灯丝1，同步马达2，切光片3，测量室4，参比室5，检测室6（由薄膜7分隔为左右两个吸收室，薄膜7和定片8构成薄膜微音检测器），放大器和记录指示仪等组成。

由带反射器的红外辐射光源灯丝1，发射出具有一定波长的光能相等的两束红外光，经过同步马达驱动的切光片将光调制成一定频率的两种断续红外光线。一束光经充有不吸收红外辐射能的气体的参比室5后，射入检测室左吸收室；另一束光通过有连续流动样气的测量室4后，射入检测室右吸收室。两吸收室内都充以适当浓度的待测组分气体，它将射入的红外辐射能全部吸收，于是吸收室中气体热膨胀形成压力。测量室样气中待测组分浓度越高，吸收红外光能越多，则射入右吸收室红外光能就越少；经参比室而射入左吸收室红外光能没有减少，因此待测组分浓度越大，两吸收室压力差越大。由薄膜及定片构成微音器将压力差变化转换成电容变化，在电容两端加一定的电压，如图8所示，则电容变化被转换成电压U_0的变化，经放大器放大后，由记录仪（或数据处理器）10显示待测组分浓度。

如果样气中非待测组分对待测组分有干扰时，则在光路中增设滤波室（如图7中虚线）11，室内充以一定浓度的干扰组分，将相应干扰组分特征吸收波长的红外辐射能全部吸收，以消除干扰组分对测量的影响，从而提高测量精度。

不分光红外分析仪具有一系列优点：①分析对象广泛，凡是对中红外辐射能有特征吸收波长的气体、液体都可以进行分析，主要有CO、CO_2、CH_4、NH_3、C_2H_5OH、C_2H_4、C_3H_6、C_2H_6、C_3H_8及水蒸气等。由同一原子构成的多原子气体，如N_2、O_2、Cl_2、H_2及各种惰性气体如He、Ar等，它们不吸收中红外辐射能，因此不能分析这类气体；②响应速度快，精度高：可达±1%；③灵敏度高，测量范围可从0～1ppm至最大0～100%。

由于红外线分析器有上述优点，现已广泛应用于工业生产过程。如化工、冶炼，石化、采矿、大气监测、食品及医学等部门。现将应用汇总于表4。

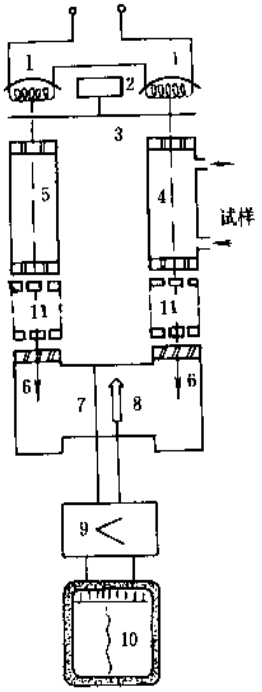


图7 直读式红外线分析器原理图

1--灯丝；2—同步马达；3—切光片；4—测量室；5—参比室；6—检测室；7—薄膜；8—定片；9—放大器；10—记录仪；11—滤波室

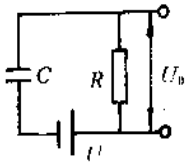


图8 微音器输出电路

表4 红外分析器应用

分析器	CO	CO_2	有机蒸气		有机液体	固体（反射波）	说明
			单分子	复杂分子			
不分光红外	√	√	√				单组分分析：乙烯、CO、乙炔、甲烷等
中红外（2.5～5.0μm）滤光器	√	√	√	√	√		单组分分析：如上相同外，还包括氯乙烯、NH_3、四氯化碳、丁酮、二氯乙烯等
近红外（0.7～2.5μm）滤光器					√	√	单组分分析：二氯乙烯、水、酚、甲基乙醇等，固体中水分
相关分光仪	√						组合分析、单组分气体分析
多重滤光器——近红外						√	作为谷物、燃料及纸张复杂组分分析
多重滤光器——中红外	√	√	√	√	√		自动抽气分析（CO、CO_2、—CH）；乳多组分分析；用一个程序圆周多种滤光器分析多组分气体

最后必须说明：红外线分析器要求气体、液体试样不污染测量室（池），因此一般试样需经过过滤、干燥等样品预处理系统，保证试样干燥、清洁，才能进入红外线分析器进行分析。

1.4. 紫外线分析器

紫外线分析器与红外线分析器一样，也是依据待测组分对 200～400μm 紫外辐射能有特征吸收波长，并且吸收紫外辐射能强弱亦遵守比尔定律。

表 5 列举了对紫外线有吸收作用的部分气体和液体。它们的最小检测量为 ppm。

表 5　对紫外线有吸收作用的物质

气体（蒸气）或液体	气体（蒸气）或液体
CH_3COOH	SO_2
CH_3COCH_3	H_2SO_4
NH_3	NO_2
C_6H_6	$C_6H_5CH_3$
Br_2	$C_6H_5NO_2$
C_4H_6	$C_6H_5C_2H_5$
CS_2	
CCl_4	$C_6H_5NH_2$
Cl_2	CH_3CHO
F_2	C_6H_{12}
HCHO	$C_6H_5C_6H_5$
H_2S	$Ni(CO)_4$
Hg	
HNO_3	$C_2(CHCH_2)_2$
O_2	I_2
$C_6H_5CHCH_2$	

紫外分析器可分为不分光式和分光式两大类，工业上主要用不分光式。现以双光束双检测器为例，说明其测量工作原理，其结构原理如图 9 所示。

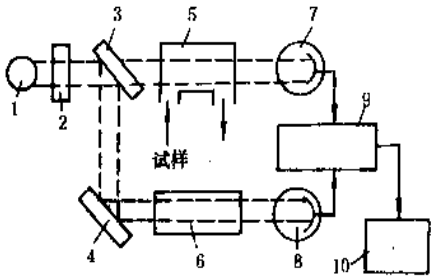


图 9　双光束双检测器紫外分析器原理图

1—紫外光源；2—滤光片；3—光束分离器；4—反射镜；5—测量室；6—参比室；7，8—测量及参比检测器；9—差动放大器；10—显示仪

紫外光源经过紫外光学滤光片滤去无用的波长，得到近似单色的紫外光源，再经光束分离器，将光束分离为参比光和测量光，参比光通过不吸收紫外光能的参比室后，到达检测器 8 将光能转换为固定的光电流；测量光束经通入被测试样的测量室后，射入检测器，剩余的紫外光能亦转换为光电流。待测组分浓度越大，吸收光能越多，从而产生两个光电流之差越大，它经差动放大器放大，则显示仪显示待测组分浓度值越高。

此种结构的紫外分析器，采用测量和参比光波长不同的光电管分别检测紫外光能量，它的灵敏度和精确度较高，而成本不高，缺点是不洁样气会引起漂移误差。

紫外光检测器常使用对紫外敏感的光电管或高灵敏度的光电倍增管，如锑铯阴极面制成光电管。光源有氢弧灯及高频供电的汞灯等。最广泛应用的滤光片是由石英制成。

如果将单组分紫外分析器的检测器装上一组不同波长的光敏管分别检测经过测量室后射来的紫外光能，则就构成多组分紫外分析器，如 SO_2/H_2S 比值分析器及 NO、NO_2、SO_2 多组分分析器。

如果将光源经过色散器及光扫描装置，依次改变射入试样的波长，并同时记录该试样对每种波长光能的透光度，以波长为横坐标，透光度为纵坐标连续描出试样透光度 波长光谱图，根据光谱图吸收波长差异，可以进行定性分析，根据试样特征吸收波长处透光度可以进行定量分析。

紫外线分析器可以用于化工过程在线分析，可以进行医学及环境工程的监测，如有机化合物纯度、汞蒸气、排烟脱硫中 SO_2、空气中 NO、NO_2 及 SO_2 等监测报警等。

最后需指出，试样必须经预处理，保证进入测量室试样是单相的，并且无污物。如果在液体试样中有蒸气泡，则将引起读数噪声；若测量试样是气体状态，则测量室压力应维持恒定。

1.5. 氧量分析器

在工业生产过程，特别是燃烧和氧化反应等过程中，测量和控制混合气体中氧含量具有重要意义。生产过程中连续测定氧含量的分析器，除磁氧分析器外，尚有氧化锆氧分析器、极谱式氧分析器等[4,5]。

1.5.1. 磁氧分析器

利用氧的顺磁性与其它气体（NO、NO_2 除外）的磁性有显著差别，以及它的磁化率随温度升高急剧降低的特性而制成的磁氧分析器是测定混合气中氧含量的主要仪器之一。

任何物质在外磁场作用下，都能被感应磁化，其体积磁化率：

$$K=J/H \tag{6}$$

式中 J——物质的磁化强度；

H——外磁场强度。

混合气体的体积磁化率可表示为：

$$K=\sum_{i=1}^{n}K_iC_i\approx K_{O_2}C_{O_2}+(1-C_{O_2})K_n \qquad (7)$$

式中 K_i——混合气体中第 i 组分的体积磁化率；

C_i——混合气体中第 i 组分的体积百分含量；

K_{O_2}——氧的体积磁化率；

C_{O_2}——混合气中氧气的体积百分含量；

K_n——混合气中除氧以外，其余气体的体积磁化率（因为都相近）。

由于氧气的体积磁化率 K_{O_2} 远大于其余气体（NO、NO_2 除外）的体积磁化率 K_n，故（7）式中后面一项可以忽略，因此测量混合气体的体积磁化率就可测得氧含量。

根据居里定律，顺磁性气体的体积磁化率与压力成正比，而与绝对温度的平方成反比，即：

$$K=K_0\frac{PT_0^2}{P_0T^2} \qquad (8)$$

式中 K——气体在 P、T 时的体积磁化率；

K_0——气体在 $P_0=1.01325\times10^5$Pa，$T_0=273$K 标准状态下的体积磁化率；

P——工作压力；

T——热力学温度。

由上所述可知：氧的磁化率与其它气体（NO、NO_2 除外）的磁化率有显著差别，且随温度升高迅速下降的特性，是制成磁氧分析器的理论基础。

磁氧分析器根据气体磁化率变化而引起的不同物理现象，可制成热磁对流式及热力机械式氧分析器。

（1）热磁对流式氧分析器

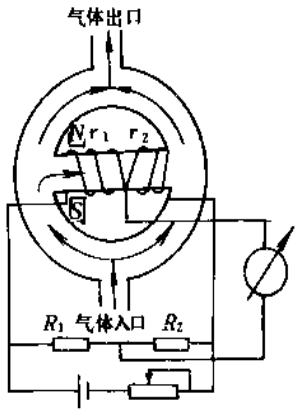


图 10 热磁式氧分析器的工作原理图

热磁对流式氧分析器结构原理如图 10 所示。传感器本身是一个中间有通道的环形气室，通道外均匀地绕以金属电阻丝 r_1、r_2（如铂丝），当其通电后即起到加热电阻丝作用，同时又可作测温元件用。当待测气体进入环形气室后沿两侧往上走，最后由出口排出。当无外磁场存在时，中间通道两侧的气流是对称的，故无气体流动；若在通道左端加一外磁场（该磁场在水平方向为不均匀磁场。垂直方向为均匀磁场），如图 10 所示，当待测气体中含有氧气时，由于磁场的吸引作用，顺磁性氧气就被吸入通道，并被外绕电阻丝加热而温度升高，磁化率大为降低，而在左通道口的冷气体磁化率要高得多，即受磁场的吸引力比通道内的热气体大得多，这样处于左通道口的冷气体就对通道内的热气体产生一个排挤力，把其排挤出磁场，该现象称为热磁对流，或称之为磁风。磁风的强弱是由待测气体中氧含量多少决定的，可用下式表示之：

$$F_H=C_{O_2}K_0\frac{T_0^2P}{P_0}\left(\frac{1}{T_1^2}-\frac{1}{T_2^2}\right)\cdot H(x)\frac{dH}{dx} \qquad (9)$$

式中 F_H——磁场对气体在水平方向的作用力；

C_{O_2}——待测气体中氧含量；

K_0——气体在 $P_0=1.01325\times10^5$Pa，$T_0=273$K 标准状态下的体积磁化率；

P——工作压力；

T_1——气体进入通道前的温度；

T_2——气体进入通道被加热后的温度；

$H(x)$——外磁场强度；

$\frac{dH}{dx}$——沿水平方向的磁场梯度。

此外待测气体在与通道垂直方向受重力场的作用力为：

$$F_g=\rho_0T_0\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)g\frac{P}{P_0} \qquad (10)$$

式中 g——重力加速度；

ρ_0——气体在标准状态下的密度。

显然进入通道内的气体所受到的作用力是二者之和，即：

$$F=F_H+F_g \qquad (11)$$

在此力作用下，发热气体形成热磁对流，最后导致 r_1 温度低于 r_2 温度（因为冷气体先经过 r_1 处），即 $r_1<r_2$，电桥失去平衡有信号输出，该信号的大小就反映了待测气体中氧含量的多少。

图 10 所示为水平放置环室的分析仪，如果改变环室与水平方向之间的倾角，由于自然对流的影响，可以改变仪器的灵敏度及测量范围。

生产流程中还常用图 11 所示的外对流式（样气流经热敏元件外表面）氧分析器。其中两热敏元件通入待测样气，配上两固定电阻，组成测量电桥；另两热敏元件

通入空气（20.8%O_2），也配两固定电阻，组成参比电桥。两电桥中都只有一个桥臂的热敏元件处于强磁场中，这个桥臂热敏元件同时具有热磁对流与热对流；而另一个桥臂热敏元件只有热对流散热，因此一个电桥的两桥臂散热不同，电桥失去平衡，它的输出与含氧量大小有关。测量电桥和参比电桥组成双电桥测量回路，因此它具有较好的克服外界干扰对测量值的影响。

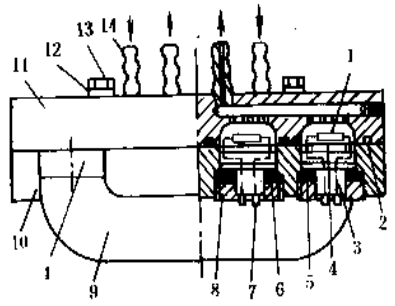


图11（a）　外对流式传感器结构图

1—桥臂元件；2—密封环；3—支持器；4—极靴；5—压圈；6—压圈螺母；7—引出线；8—密封圈；9—磁钢；10—壳体；11—上盖；12—垫圈；13—螺钉；14—接头

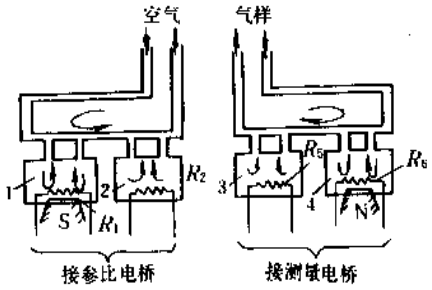


图11（b）　传感器气路连接图

1，2—参比电桥分析室；3，4—测量电桥分析室

热磁式氧分析器的附加误差较大，虽然采用外对流式双桥测量电路，可以克服温度、压力、供电电压等波动引起的误差。但是对于被测样气流量变化，被测混合样气中非氧组分变化引起混合样气的导热系数、密度及粘度等变化的附加误差则无法克服，因此使用时要使样气流量保持恒定。

（2）磁力机械式氧分析器

原理结构示于图12，在非均匀磁场中悬吊着由两空心小球（内充氮气）构成的“哑铃”，在它中间粘贴一块反射镜，组成测量敏感元件。当含氧气体进入非均匀磁场内，氧即被磁场吸引，而将小球推出磁场，使“哑铃”转动，带动反射镜偏转，导致照射到两光电池上光照强度变化，两光电池输出电势差，经过放大后，输出信号即为含氧量的大小。

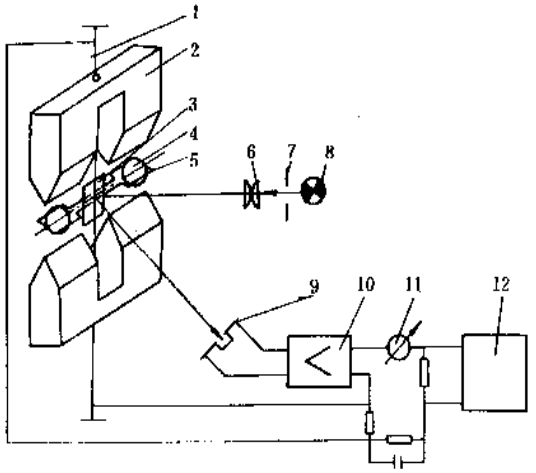


图12　磁力机械式氧分析器测量原理图

1—张丝；2—极靴；3—反射镜；4—空心小球；5—反馈线圈；6—透镜；7—狭缝；8—光源；9—硅光电池；10—放大器；11—指示电表；12—自动记录仪表

这种分析器优点：测量精度高、刻度线性及反应速度快。还有突出特点：它不受样气中非氧组分变化而引起导热系数、热容量、湿度等变化的影响。

1.5.2.　氧化锆氧分析器

氧化锆氧分析器的测量原理：是以氧化锆作固体电介质，当氧化锆管内外两侧氧浓度（氧分压）不同时，则管内外的铂膜电极上就形成电位差，产生电动势，该装置叫氧浓差电池，产生的电势叫氧浓差电势，氧浓差电势与氧浓度关系遵循能斯特（Nernst）公式，即：

$$E=0.0496T\lg\frac{P_R}{P_X} \qquad (12)$$

式中　E——氧浓差电势，mV；

T——氧化锆管温度，K；

P_R——参比侧氧浓度（分压，%）；

P_X——被测侧氧浓度（分压，%）。

由式（12）可知，若温度T保持某一定值不变，并选定一种已知氧浓度的气体作为参比气（一般选用空气），则测得氧浓差电势，即可得知待测气体的氧浓度P_X。

它的检测元件是一根氧化锆管，在管两侧烧结多孔的铂电极，内外电极引线输出浓差电势，结构如图13所示。

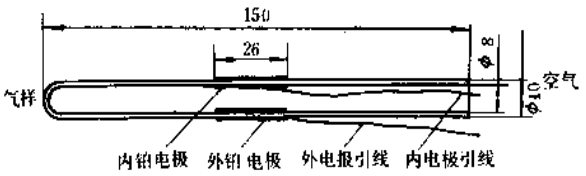


图13 氧化锆管

由于氧化锆产生浓差电势与两侧样气温度、氧浓度等有关，因此为了正确测得混合样气的氧含量，必须满足下列条件：

(1) 参比气体的氧含量恒定（一般选用空气），且参比气与被测样气都需保持稳定流量。

(2) 检测元件处于恒定温度下工作或附加温度补偿措施；并且使氧化锆检测元件在工作温度（一般在650～850℃）下，其内阻在几十到几百欧姆范围内。这样便于测量浓差电势。

由于氧化锆分析器具有结构简单、反应迅速、维修方便等优点，目前已广泛用于热电站锅炉及各种工业锅炉排烟气中氧含量的测量及控制。

1.5.3. 极谱式氧分析器

极谱式氧分析器检测器是极谱池，结构如图14所

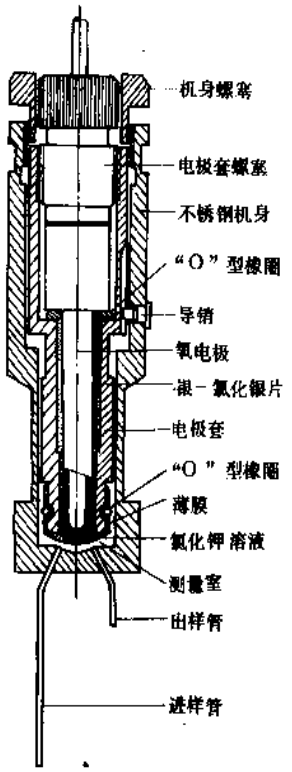


图14 极谱式氧分析仪

示。它是由直径40μm的铂（或金）丝为阴极，紧贴于聚四氟乙烯渗氧薄膜上，以银为阳极，在电极套内充0.5*N*的氯化钾溶液构成极谱池，整个极谱池置于不锈钢机身内。

当电极间施加适当直流极化电压(例如0.7V)时，氧在阴极被还原，阳极银被氧化：

阴极：$O_2+2H_2O+4e=4OH^-$

阳极：$4Ag+4Cl^-=4AgCl+4e$

则在一定温度下，极谱池电流与混合样气中氧分压呈正比，电流信号经过放大，由电表直接指示氧的含量。

由于极谱池灵敏度与温度有关，在测量前，必须先分别通入空气（含氧20.8%）及99.9%以上惰性气体进行灵敏度和零点的校正，然后通入被测样气。如果长期连续测量样气，则需采用温度补偿电路以补偿温度变化的影响。

极谱式氧分析器测量氧浓度范围很宽，从ppm级到常量的100%，而且响应时间快。它适用于混合气体中氧含量及污水中氧含量的测量。

1.5.4. 原电池式氧分析器

原电池式氧分析器可以测量低的氧含量，如0～20ppb。应用于锅炉给水中溶解氧的测量或气态中氧浓度的测量。

原电池由电解液(KOH)及两个电极组成，阴极材料通常为金、银、铂；阳极为铅、镉、锌等。其结构与极谱式类似。电极反应如下：

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

阳极：$Pb-2e\longrightarrow Pb^{2+}$

因原电池输出电流大小正比于电解液中氧浓度，因此原电池的电流可作为样品中氧含量的量度。

仪器最高测量范围为0～1000ppmO_2，T_{90}（参数阶跃变化时，仪器达稳态值90%所需的时间）为30s到2min。

氧分析器应用，除原电池式氧分析器可用于测溶解氧及微量氧外，其余三种主要用于烟气中氧含量分析，制氧系统氧纯度及化工生产流程的的样品中氧含量测定。

1.6. 电导式分析器[5]

电导式分析器[6]是基于电解质溶液的电导与溶液浓度之间呈一定函数关系，而测量溶液浓度的；当分析气体浓度时，须使气体溶于溶剂中，或为某电导液吸收，再通过测量溶剂或电导液的电导，而测得被分析气体的浓度。

电导分析仪与pH计不同，它是基于溶液中所有离子都对电导率产生影响，而pH计仅是H^+离子在起作用。电解质溶液的电导与金属导体一样是电阻的倒数，即：

$$G=1/R \tag{13}$$

式中　G——电导，S；

R——电阻，Ω。

电导分析器电导池内两电极之间溶液的电导与溶液的电导率的关系为：

$$\gamma=G\cdot\frac{l}{A}=G\cdot k \tag{14}$$

式中　γ——电导率，$S\cdot cm^{-1}$；

l——电导池两电极间等效距离，cm；

A——电极面积，cm^2；

$k=\frac{l}{A}$——电导池结构常数。

一般稀溶液，浓度与电导可用下式表示：

$$C=10^6\delta k G_0^{-1}G \tag{15}$$

式中　C——溶液电解质浓度，mg/l；

k——电导池常数；

G_0——当量电导；

G——电导；

δ——每克当量电解质克数，克/克当量。

上式为电导分析器的刻度方程。

电导分析器的测量元件是一只电导池，其结构如图 15 所示，将电导池浸入被测溶液中，两铂电极之间溶液电导率由导线引出测量，一般铂电极表面涂铂黑，降低电极表面电流密度，可消除或抑制极化效应。

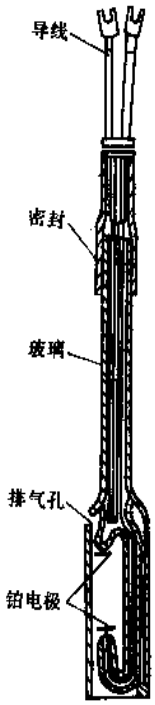


图 15　浸入式电导池

电导测量常用电路如图 16 所示的交流惠斯登电桥、欧姆计电路及四电极电路。为了减少电极的极化作用，必须采用交流电源，常用频率为 50～1000Hz。

影响溶液电导测量的因素：

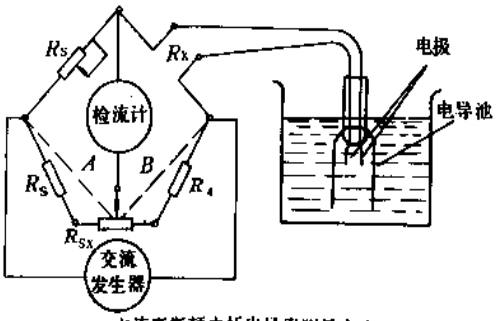
(1) 电极的极化。采用交流电源及电极表面涂铂黑以减少极化效应。

(2) 电极电容的影响。由于测量电路采用交流电源，电导池电极间将产生一系列电容，图 17 为电导池等效电路，为了减少电极间电容对测量值的影响，在测量高电导溶液时，采用高频电源，一般为 1000～4000Hz；测低电导溶液时，则采用 50Hz 工频亦能得到满意结果。

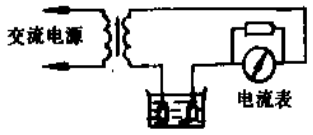
(3) 温度影响。电解质溶液具有较大的电阻温度系数，电导率随温度升高而显著地增大，采用参比电导池减小温度变化引入的测量误差，或在测量电路中设置补偿元件进行温度补偿。

电导分析器主要用于测量水溶液浓度、如 NaCl、NaOH、H_2SO_4、纯水品质监测及污染、化学反应程度及水的循环利用控制等。

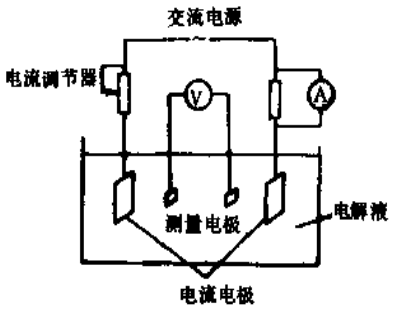
电导式气体分析器广泛地适用于测量微量酸性或碱性气体，其测量原理是样气连续流经吸收管，样气中待



a. 交流惠斯顿电桥电导率测量电路



b. 采用简单欧姆计电路的电导率测量系统



c. 四电极电导率测量电路

图 16　电导测量电路

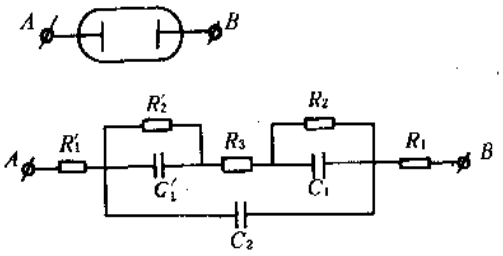


图17　电导池的等效电路

R_1，R'_1—电极电阻；R_2，R'_2—极化电阻；R_3—电解液电阻；$C_1C'_1$—电极表面的双电层电容；C_2—电解液电容和电极导线分布电容

测组分被吸收管内液体试剂吸收，从而改变吸收管内液体试剂的电导率，测量此电导率变化量，间接测知待测组分的浓度。这种分析器的特点：结构简单，灵敏度高，可测 ppm 含量。

另一种根据溶液电导变化测量溶液浓度的仪器被称作电磁浓度计，它是通过电磁感应原理反映溶液电导率变化的，其测量原理如图18所示。励磁变压器下、测量变压器 T_2 通过充满被测溶液的环管 C_1 与金属导线绕组 C_2、C_3 耦合连接。在励磁电源 U 作用下，测量变压器 T_2 的次级就有信号 e 输出，经放大后，由可逆电机带动滑线电阻 R_P 的触点 a 移动，直至输出 e 等于零为止，a 的触点位置即为待测溶液的浓度。

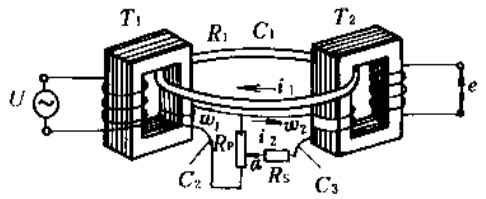


图18　电磁浓度计工作原理

T_1，T_2—分别为励磁变压器和测量变压器；U—交流电压；C_1—由待测液体试样构成的回路；C_2—由金属导线构成的回路，其匝数为 w_1；C_3—金属导线回路，匝数为 w_2，i_1，i_2—分别为液体回路和金属导线回路中的电流，两电流的方向相反；R_P—滑线电阻；R_S—固定电阻（$R_S \gg R_P$）；e—输出信号；R_L—液体试样短路线圈中的总电阻

根据变压器感应原理可推导触点 a 与浓度关系为：

$$a=\frac{1}{w_1 w_2}\times\frac{R_S}{R_L} \tag{16}$$

式中　a——触点处于某位置时的相应百分数；

w_1、w_2——为 C_2、C_3 线圈的匝数；

R_S——固定电阻；

R_L——环管中溶液试样的总电阻、为电导的倒数。

电磁浓度计可测量稀浆、腐蚀性液体试样、液体试样中含有磨损电极的固体颗粒或纤维状物质，以及测量电导率极高的液体试样。

1.7.　气相色谱仪[6]

色谱仪与其它谱仪一样，是一种多组分分析仪，可实现各种物质的定性和定量分析。由于结构简单，操作容易，成为应用面最广的分析仪。

色谱仪原理是基于多组分混合物物理分离及对各单一组分浓度的检测技术。它第一步将待测混合物中的各组分随时间分别从混合物中分离出来，所要分离的样品由流动相（载气或载液）带入色谱柱内，样品各组分分布在流动相及固定相中，由于固定相的表面积很大，样品随流动相流过固定相时，利用各组分在两相中分配系数或溶解度不同进行多次反复分配，使样品各组分得以分离；第二步被分离出来的各单一组分随流动相进入检测器进行浓度检测。

色谱分析仪组成如图19所示。它主要由取样、色谱柱、检测器与信号处理及显示部分组成。

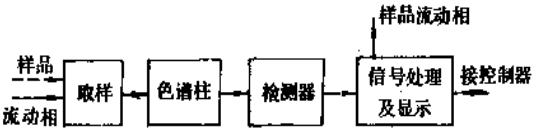


图19　色谱分析仪组成框图

色谱柱是一根内充固定相的管道，固定相具有很大的表面积，另一个是与固定相作相对运动的流动相。由载气带入的分析样品（流动相）经固定相分离后，由载气将分离后的气体组分随时间逐一携带出色谱柱并送至检测部分。色谱柱的功能是将样品中各组分尽可能分离成单一组分，以备逐一检测各组分的含量。色谱仪如按色谱柱中二相所处状态来分，则有：气液色谱、气固色谱、液液色谱、液固色谱四种，其中第一个字表示流动相所处状态，第二个字表示固定相的状态，故前二种称气相色谱，后二种称液相色谱。

检测器实际上是一个转换器，它将载气携入的经色谱柱分离出的各单一组分信号转换成电信号，送去加工处理及显示。由于转换原理不同，可以制成各种检测器，例如热导检测器、氢火焰电离检测器以及电子俘获检测器等。色谱柱和检测器是色谱仪的核心部件。

气相色谱仪的基本流程如图20所示。待分析的气样，由进样阀采入定量体积（液体样品由注射器定量注入汽化室），载气带着样品恒速、连续流过色谱柱，样品每采入一次得到一个分析结果。

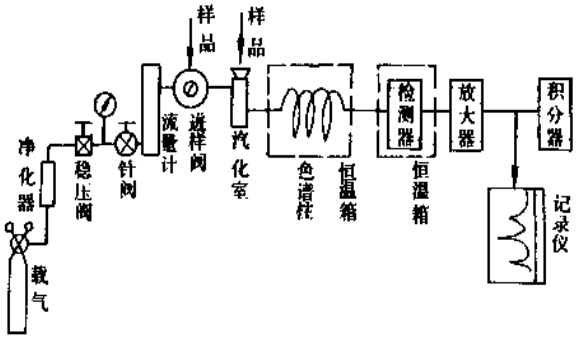


图 20　气相色谱仪流程

1.7.1.　色谱柱分离原理

气相色谱中气液色谱是目前应用最广的色谱仪。其色谱柱中的固定相是涂在惰性固体颗粒（称为担体）表面的一层高沸点有机化合物，称为“固定液”，它在担体上形成很薄的一层液膜。担体一般对分离不起作用，只是支承固定液而已，固定液才能分离混合物中各组分，这种分离作用主要是被分析的各组分在固定液中有不同的溶解能力所造成。当样品由载气带进色谱柱后，样品中的一部分就溶解在固定液中，留下的一部分继续随载气移动，样品中各组分在固定液中溶解度不同，就决定了它们在色谱柱中的移动速度。溶解度小的滞留时间短，移动速度快，先馏出色谱柱；反之，后馏出色谱柱；不溶解的组分最先馏出色谱柱，溶解度最大的最后馏出色谱柱，从而达到对样品各组分的分离目的。图 21 为含有 A、B、C 组分的样品分离过程，其中组分 A 溶解度最大，组分 B 次之，组分 C 最小。

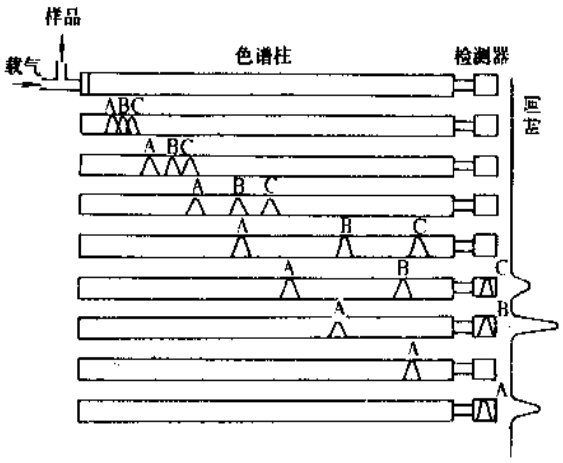


图 21　混合物在色谱柱中的分离

(1) 色谱柱的分离效能　样品由载气带入色谱柱分离后，经检测器把各组分的浓度转换成电信号，由记录仪记录，得到一张输出值随时间变化的流出曲线，如图

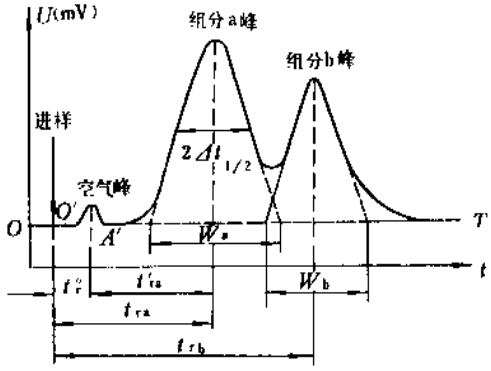


图 22　色谱流出曲线图

22 所示。在该色谱图中有以下几个主要参数：

AT 是没有样品注入时记录仪随时间变化记录出的一条曲线称为基线；t_r^0 是指不被固定相吸附或溶解的惰性组分（如空气或甲烷等），从进料开始到流出曲线浓度极大值之间的时间，称为死时间；t_{ra}、t_{rb}是指进样开始到组分 a、b 流出曲线浓度极大值之间的时间，称为组分 a、b 的保留时间；t'_{ra}、t'_{rb}（图中未画出）是组分 a、b 的校正保留时间；$2\Delta t_{1/2}$是峰高为一半处色谱峰的宽度，称为半峰宽；W_a、W_b 是组分 a、b 峰的基线宽度。

变量分离好坏常用分辨率 R 表示之，即：

$$R=\frac{2\ (t_{rb}-t_{ra})}{W_a+W_b}=\frac{t_{rb}-t_{ra}}{\Delta t_{a1/2}+\Delta t_{b1/2}}$$

式中 $\Delta t_{a1/2}$，$\Delta t_{b1/2}$分别为组分 a，b 的半峰宽的一半。

由 (16) 式可知：相邻二组分 a、b 保留时间相差越大，峰宽越狭，则分辨率越高，也即表示峰形重叠程度较小，说明色谱柱分离作用较好。

(2) 表征色谱柱分离效能的理论塔板数 n 与理论塔板高度 HETP　色谱柱的分离效能可用“理论板”数来表示。在色谱分析中，常把色谱柱比成一个分馏塔，用所谓理论板把色谱柱分隔成许多独立的小段，每一小段称为一个理论塔板高度，在这样的一个独立小段内，被分析样品就在流动相与固定相之间进行分配，并假定能达到完全平衡，平衡后的两相又能完全分开，经过这样多块塔板的多次分离后，挥发度大的组分与挥发度小的组分就彼此分离，挥发度大的最先由塔顶（即柱后）逸出，挥发度小的就留在最后。色谱柱的理论板数为：

$$n=16\left(\frac{\text{保留时间}}{\text{峰宽}}\right)^2 \qquad (17)$$

n 值大，分离效率高。气相色谱中有高达 $n\approx60000$ 的柱

子。

分离效能也可以用“理论塔板等效高度”HETP来表示，即

$$HETP = L/n \tag{18}$$

式中 L 为色谱柱长度。

HETP值小，则分离效率就高。由于HETP是以产生一个理论板所需色谱柱长度来表示的，所以它较理论板数更能真实地表征色谱柱的效能，通常总是希望以较短的色谱柱得到较高的理论塔板数。

综上分析可知，最能表征色谱柱分离效能的参数是HETP（理论塔板等效高度），而影响HETP的因素有：担体性质及其颗粒大小、固定液种类及用量、涂层厚度、柱管直径及长度、吸附剂性质和担体填装的均匀性等，此外也可以用范底姆特（Van Deemter）方程式来说明。除了上述影响因素之外，有关的操作条件对色谱柱的分离效能也有影响，例如采用不同的载气、载气流量、柱温、进样时间与进样量等。

气相色谱仪中应用的色谱柱有填充柱及毛细管柱两种。填充柱中装有固体吸附物质或涂有固定液的担体，选择不同的填充物能够分离 N_2、O_2、H_2、Ar 等到高沸点的各种化合物。毛细管色谱柱是后来发展起来的具有高分离效率的色谱柱，其理论塔板数可高达几十万之多，固定相液体涂在内径很小的毛细管内壁上，毛细管柱所用的样品量很少，常配以高灵敏度的电离检测器使用。

1.7.2. 检测器

由载气携入的、经色谱柱分离出的各单一组分要出检测器转换成电信号，才能便于显示、记录。色谱仪获得迅速发展的原因之一，就是已经研制出了各种性能良好的检测装置，其中大部分是专用的，它只对某些物质有相当高的灵敏度，而对其它一些物质仅作出有限的反应，虽然通用性变弱了，但选择性则大幅度提高，这对于排除干扰非常有利。现在常用的检测器有数十种之多，按其特征可分为浓度型（如热导式、电子捕获式）及质量型（如氢火焰电离式、火焰光度、碱金属离子化等）两大类。现把最常用的几种简单介绍如下。

（1）热导式检测器 应用历史较长，它的灵敏度不高，但对无机、有机等化合物都有响应，并有广阔的线性范围，对样品无破坏作用，结构简单，制造、维修都很方便，应用相当广泛。它的信号转换工作分二步完成，首先将浓度转换成电阻信号，然后再将电阻信号转换成毫伏信号，前者由热导池实现，后者由不平衡电桥完成。

（2）氢火焰电离检测器 它是五十年代发展起来的一种高灵敏度检测器，它比热导式检测器高达一千倍左右；它是一种对质量敏感的具有选择性的检测器，仅对有机化合物具有响应，其响应信号随着化合物中碳原子数量增加而增大；不管是何种碳氢化合物，一定量的碳原子所得检测器响应信号是恒定的，检测极限可达 10^{-13} g/s 的碳原子（近似ppb数量级）；它对样品有破坏性，对无机物没有响应，对有机化合物有很大的动态线性范围，使用温度可高至300℃以上。

由载气携带的组分气体，在一个所谓离子室（如图23所示）的氢火焰中燃烧、分解，产生正负电的离子与电子，在恒定电场的作用下向不同方向运动，便形成电流，其大小与组分碳原子数成正比，电流的强度就反映了被测组分的浓度。

（3）电子捕获检测器 它是一种有选择性的高灵敏度检测器，其灵敏度较氢火焰电离检测器高出二、三个数量级，但动态范围却远小于它。这种检测器主要用于对电子有亲合性的金属有机化合物、卤代烃、共轭羟基化合物等物质的检测，特别当与电子无亲合性的大量组分中含有微量的有亲合性的物质情况下，作痕迹量分析时，显示了这类检测器的独特优点。

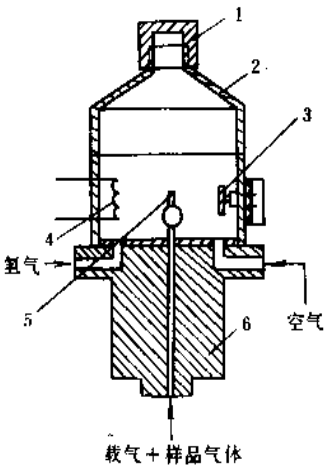


图23 离子室结构图

1—端盖；2—圆罩；3—收集极；4—发射极；5—喷嘴；6—离子室座

色谱分析仪对检测器的性能都有一定要求，主要有下列一些指标：

有足够高的灵敏度，能对组分性质及浓度变化迅速反应，对于分析仪的检测下限能给出两倍于噪声峰高的响应信号；

应有较宽的线性范围，即输出信号能在较大范围内与组分浓度或绝对含量成比例，这对于定量测定很重要。

此外应有较低的噪声，较短的响应时间，基线稳定及重复性好等。

在色谱分析仪中，除色谱柱、检测器之外，尚有恒温控制器、汽化器和流量调节单元等附加装置。

1.7.3. 定性定量分析

气相色谱分析仪给出的是一张色谱流出曲线图，并不是被测组分的百分含量，所以要对色谱图进行加工，即进行定性分析以确定被测组分的种类，进行定量分析以确定被测组分的浓度值。实际色谱分析的全过程应包括分离、检测、定性和定量这几部分。

要从色谱图直接判断被测组分种类、性质是较困难的，现在常用一些间接方法。例如，若已预知分析对象中各组分的保留时间，就可将分析中所得的出峰时间与之对照，以便判定此组分的存在。实用中，出峰时间常以记录纸的移动距离来表征。除此之外，尚有："采用保留值定性"以及"利用保留指数定性"等方法，这里不再赘述。

色谱仪进行定量分析工作还是相当有效的，由于检测器对各组分的灵敏度并不一样，所以计算公式中需引入与各组分有关的校正系数。常用的定量方法有以下几种：定量进样法、外标法、归一化法、内标法和谱峰面积测定法等，此外还有各种自动求积装置。

气相色谱按使用场合，可分为实验室色谱与工业色谱两种。实验室色谱主要用于实验室里作离线分析用，工业色谱主要用于生产过程在线分析及控制。

工业色谱分析用于工业生产流程，需具有自动周期取样、取样流路切换、色谱程序指令（如自动调零、衰减，记录仪走纸前进或停止等）功能，因此过程色谱仪还需一套程序控制器。

气相色谱仪主要用于石油化工、有机合成、制气、药物等工业部门以及环境保护和医学卫生事业的气体及有机物的分析。

1.8. 液相色谱仪[1,7]

气相色谱仪受进入色谱柱的样品必须呈气态的限制。而很多高分子有机化合物，沸点很高，且很多物质不到沸点温度就会裂解，则气相色谱仪就不能适应。而液相色谱仪进样品是呈液态直接进入色谱柱进行分离，这样可以不受裂解温度的限制。

液相色谱仪的基本原理如图24所示。它与气相色谱仪结构框图基本一样，分离理论、定性分析、定量计算方法等与气相色谱亦相同。在此仅说明它的分析过程：作为流动相的溶剂由储液槽1出来经过高压泵2升压后，先经过三通阀3后分二路，一路进入检测器4的参比侧，以消除一些外界条件波动对测量结果的影响；另一路则进入进样器5，加入进样器的样品被流动相（溶剂）带入色谱柱7，样品中各组分在色谱柱中分离出来，逐个依次进入检测器4检测，与各组分浓度呈比例的检测信号传输给记录仪8记录出相应组分的色谱峰，供定性和定量分析。流动相出色谱柱后，由收集器9收集，若采用分段收集，则可得到色谱纯物质。色谱柱及检测器由图中恒温箱10保持恒温。

液相色谱仪的色谱柱多数采用不锈钢直柱型，其内径为1～6mm，长度1m以下。填充柱的担体多数为全多孔微粒型，固定相采用有机化合物（极性和非极性液体），固体吸附剂，离子交换树脂，软性、半刚性、刚性凝胶等。

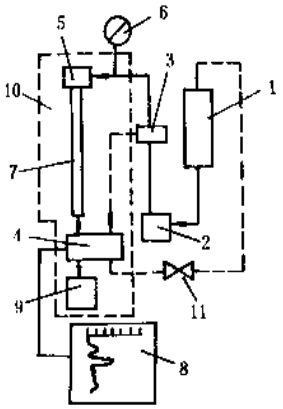


图24　液相色谱仪原理结构图

1--储液槽；2—高压泵；3—三通阀；4—检测器；5--进样器；6—压力表；7—色谱柱；8—记录仪；9—收集器；10—恒温箱；11—开关阀

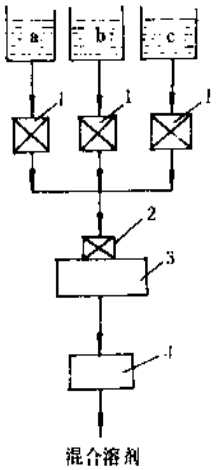


图25　梯度装置

1—比例计量阀；2—阀；3—混合器；4--高压泵；a，b，c—三种溶剂贮罐

流动相是液体溶剂，多数是有机溶剂（如正戊烷、正己烷、甲苯、二氯甲烷、乙二醇、醋酸）及水等。溶剂的极性、粘度等的差别对柱的分离效果影响很大，因此选择溶剂应考虑：①与柱的固定相不起任何作用；②能溶解样品中所有组分；③与检测器的特性相适配；④要

容易清洗且与样品各组分易分离。

对宽范围组分混合物样品，为实现快速分析，需采用几种不同极性纯溶剂混合物作流动相。二种（或三种）不同极性的溶剂混合，常采用梯度装置如图25所示，在分离过程中按预定的程序连续地改变浓度，几种溶剂经比例计量阀按比例流入混合室，经搅拌混合后再输入高压泵升压，然后流入色谱仪。精确的比例计量阀可由微处理机或程控器操作，以实现各种复杂的浓度梯度曲线。

液相色谱仪检测器，常用：①紫外吸收式检测器，其特征波长为254或280nm，也可用紫外-可见分光光度计，波长在190～700nm范围进行扫描；②示差折光检测器是根据被检测溶液的折光率变化测得浓度，它是通用型检测器，但灵敏度没有紫外线吸收式高。此外还采用氢火焰电离检测器及荧光检测器，它们最高检测灵敏度为10^{-7}～10^{-10}g/ml。

液相色谱分析方法有吸附色谱、分配色谱、离子交换色谱、排阻色谱及凝胶渗透色谱法数种，应根据样品的具体情况适当选择液相色谱的分析方法。

1.9. 质谱仪

质谱仪[1,8]是利用电磁学原理按照质荷比进行分离，从而分别测定物质的质量和含量。

质谱仪组成框图如图26所示。由进样系统把被分析样品送进离子源，离子源把样品中的原子、分子电离成离子，质量分析器使离子按照质荷比的大小分离开，检测器分别测量离子流强度而得出质谱图。

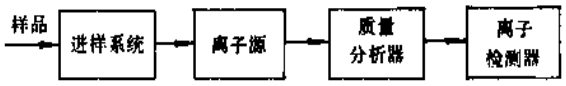


图26 质谱仪组成框图

离子源的作用是使被分析的物质电离为正离子或负离子。还把离子会聚成一定几何形状和具有一定能量的离子束，因此它的结构与性能对质谱仪的灵敏度、分辨率等有很大影响，是质谱仪的心脏组件。

离子源选用电子轰击、离子轰击、真空放电、表面电离、场致电离、光致电离、化学电离等方法使被分析物质电离成为离子。现举例说明如下。

图27为有聚焦电极的电子轰击型气体离子源示意图。进入电离室的被分析气体，受到电子束的轰击产生电离，在电离室和加速极之间施加适当电压，使离子室中正离子得到加速，通过加速极后由出口缝射出，进入质量分析器。此外在电离室和出口缝之间还增加了引出和聚焦电极，它们的电位处于电离室（高压）和加速电极（地电位）之间。利用引出电极和电离室壁所形成的电场（等位线如图27中虚线所示）把离子由电离区引进聚焦、加速区，离子得到聚焦和加速，从而成为散射角较小的离子束。

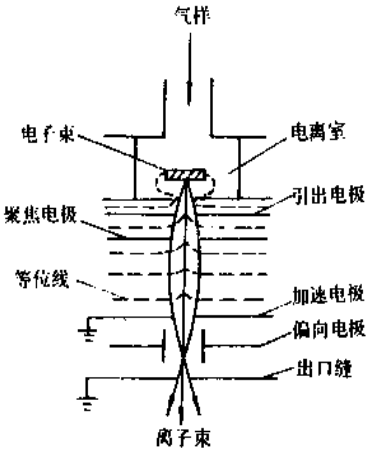


图27 带聚焦电极的气体离子源

对于固体样品，可采用一定能量的电子束轰击固体样品表面，使该表面蒸发出一定数量的蒸气和发出一定量的次级离子，可以分析次级离子，亦可用电离电子轰击蒸气原子（分子），使其电离而进行质谱分析。

质量分析器是质谱仪的主体，按质量分析器的工作原理，质谱仪可分为静态和动态两大类。质量分析器采用稳定的电磁场为静态质谱仪，它是按空间位置将不同质荷比的离子分开；动态的质量分析器的电磁场是变化的，它按时间或空间区分不同质荷比的离子。详细分类见表6。

离子检测器是将经过质量分析器分离后，到达检测器的离子数量变换为易测的电信号，信号经放大器放大，在记录仪上得到相应质谱图。

离子检测器检测离子的方法有：直接电测法、二次效应电测法及光学法等。选用时应在性能方面考虑检测离子流范围、稳定性、反应时间及工作条件（温度、磁场）等。一般静态质谱计采用直接电测法检测器；而二次效应电测法可用于静态及动态质谱计。

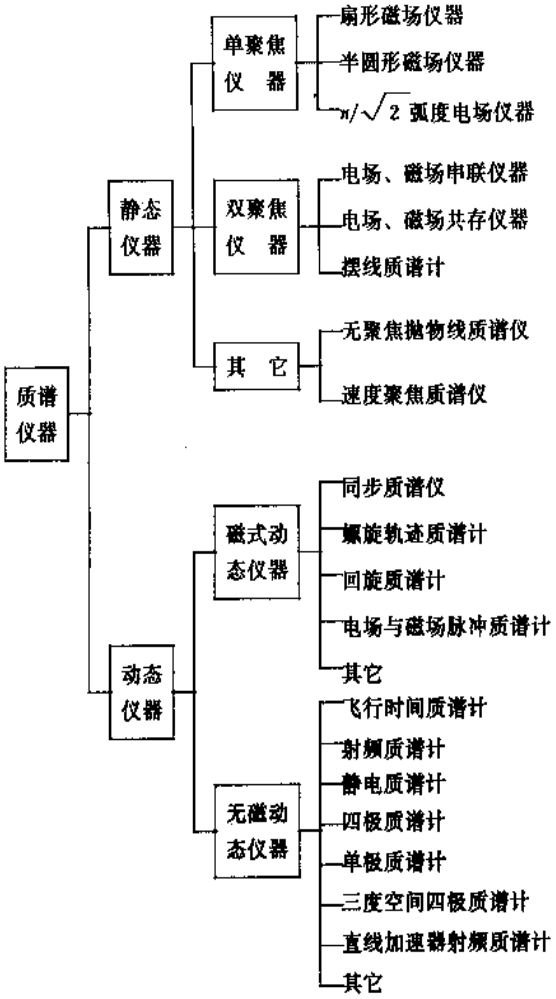
现以扇形磁场质谱计为例，说明质谱计分离分析原理。图28所示为质谱计的原理结构。气体（或蒸气）样品由进样系统进入，被真空泵抽入离子室，样品分子（原子）被电离。在加速电场作用下，带正电荷的离子射入质量分析器，离子在磁场空间受磁场影响作曲线运动，其曲率半径R与物质质荷比的关系，可用下式表示：

$$R=\sqrt{\frac{2E}{H^2}\frac{m}{e}} \tag{19}$$

式中 m —— 分子离子质量数；

e ——电荷单位数；
m/e——质荷比；
H ——磁场强度；
E ——电场强度。

表6　质谱仪器分类



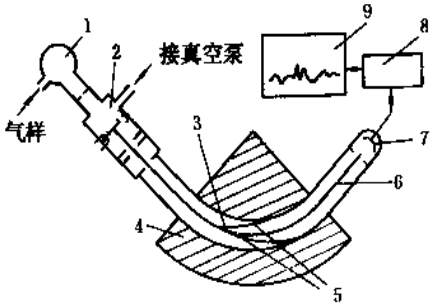


图28　扇形质谱计原理结构
1—进样系统；2—离子室；3—质量分析室；
4—电磁铁；5—不收集离子；6—收集离子；
7—离子检测器；8—放大器；9—记录仪

由（19）式可知，不同质荷比的离子按不同的曲率半径运动，质荷比愈大的离子，其运动曲率半径 R 愈大，如图29所示。调整磁场强度或调整加速电压，可以改变离子运动的曲率半径，这样使离子进入离子检测器收集，检测器发出与离子数相应的电信号，经过放大器放大，由记录仪记下如图30所示的质谱图。根据质谱图上的不同质荷比完成定性分析；由质谱峰的峰面积确定离子的含量，实现定量分析。

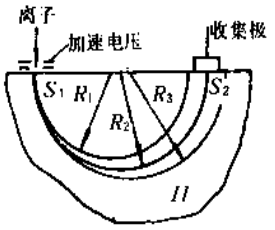


图29　质量分离原理

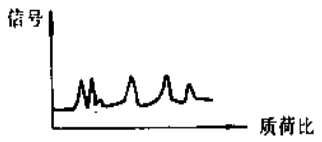


图30　质谱图

质谱分析器是研究物质的成分和结构的重要工具。它不仅适用于固体、液体和气体物质的定性、定量分析，还可以做元素及其化合物的同位素丰度比的精确测定；测量范围广，可以测定从氢原子到分子量达数千的高分子聚合物；它的灵敏度和分辨率均高；分析响应时间极短，适宜快速分析。

质谱仪在60年代后期发展很快，现已用于生产过程在线分析，如高炉炉气分析，石油化工及单元生产中的多流路、多组分的分析，而且质谱仪还可测定未知物的分子量。由于色谱法分离效能高，所以近来发展色谱-质谱联用，这样取长补短，可以发挥更大的作用。

1.10.　光电比色分析仪[8,10,11]

可见光是波长400～750nm的电磁波，它对人眼显现红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七种颜色，各种颜色对应波长列于表7中。物质对可见光有选择性吸收后，即显示出某种颜色，因此可见光光度法广泛地应用于无机和有机体系的定性和定量分析。

光电比色分析仪工作在可见光区，它是根据溶液或气体的颜色深浅来确定其中某组分的浓度。并且被测组分浓度与吸光度关系服从朗伯-比耳定律。

光电比色分析仪主要由光源、比色器、滤光片及光电元件组成。光源是6～12V低压白炽灯，由稳压器供电，

得到光强稳定的可见光；光线经过聚光透镜及滤光片呈平行单色光，滤光片根据被测介质的颜色选择，即滤光片透射性最强的波段应与被测组分吸收最强的波段相一致，具体选择见表7；光电元件接收透过比色器的光能，并将光能变换成相应的电信号，常用的光电元件有光电管、光电池和光敏电阻等，在比色分析仪中常采用灵敏度高的硒或硅光电池作为光能变换元件，它们的特性见表8及图31所示；比色器材料常采用石英或光学玻璃。

表7　波长产生颜色及滤光片选择

波长范围，nm	颜　色	滤光片颜色
400～450	紫	黄　绿
450～480	蓝	黄
480～490	绿　蓝	橙
490～500	蓝　绿	红
500～560	绿	玫瑰紫
560～575	黄　绿	紫
575～590	黄	蓝
590～625	橙	绿　蓝
625～750	红	蓝　绿

表8　光电池性能

性　能	硅光电池	硒光电池
光谱特性，nm	400～1200	380～750
灵敏度波峰，nm	750±5%	510±1%
积分灵敏度	>400μA/1X	≥16μA/1X
内阻（20℃），kΩ	≤1	≤4
线性误差	±5%	±25%
饱和电压，V	≥0.5	0.5

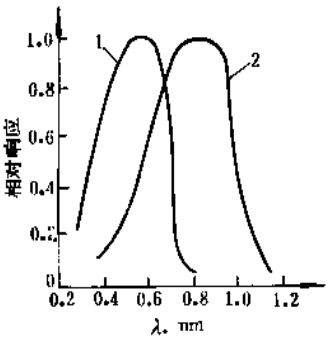


图31　硒和硅光电池的光谱特性

1—硒；2—硅

光电比色分析仪可分为分光和不分光两类；按光路不同又分为单光束和双光束两种。双光束对光源强度波动、光电元件老化、温度变化及被测介质流动情况变化等能起补偿，工业上常采用工作稳定的双光束比色分析仪。现以测量合成氨厂铜液中高价铜离子（Cu^{2+}）浓度比色分析仪为例，说明其工作原理。

因为Cu^{2+}是深蓝色的，溶液颜色深浅由铜离子（Cu^{2+}）决定，因此可用光电比色分析仪来测量Cu^{2+}的浓度。

比色分析仪结构原理如图32所示。稳压电源供6～12V的低压电给白炽灯，光强稳定的光源经过聚光镜及滤光片向两侧发射二束平行的单色光，左侧光束经过参比比色板（蓝色）吸收后射入左侧硅光电池；右侧光束经过充有被测铜液的工作比色器吸收光能，透过工作比色器的光能照射于右侧硅光电池、二只配对的硅光电池将照射光变换成相应的充电势。当工作比色器通入零点浓度铜液时，它对光的吸收能力与参比比色板对光的吸收能力相近，调节调零电位器W_1，使显示仪表指示为零（即分度值在零点浓度上）；当通入某一标准浓度铜液时，则工作比色器对光的吸收能力与参比比色器对光的吸收能力不等，因而左右两侧光电池所产生的光电势不等，通过调节量程电位器W_2，使显示仪表指示在相应浓度上。

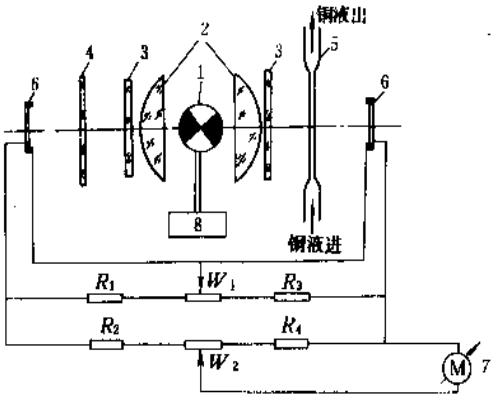


图32　铜液中Cu^{2+}分析仪结构原理图

1—光源；2—聚光镜；3—滤光片；4—参比比色板；5—工作比色器；6—硅光电池；7—显示仪表；8—稳压电源；W_1—调零电位器；W_2—调量程电位器

光电比色分析仪对于有色的溶液或气体采取直接测量方法。对于无色的被测介质，常需通过化学反应显色后，才能用比色法测量。例如测量合成氨原料气中硫化氢及微量有机硫的含量时，采用钼酸铵吸收硫化氢，其反应式如下：

$$(NH_4)_2MoO_4+3H_2S+H_2SO_4 \longrightarrow MoS_3+(NH_4)_2SO_4+4H_2O$$

反应生成物MoS_3是天蓝色的，而且生成MoS_3与气样中H_2S的含量有确定关系，测定MoS_3的颜色深度，即可知H_2S的含量，其样品的反应系统如图33所示。样气中有

机硫在铂丝转化器2内，在高温及铂的催化作用下有机硫裂化为硫，再与气体中 H_2 反应为 H_2S。H_2S 在吸收池3内与钼酸铵反应后呈天蓝色。在参比比色器和工作比色器分别流过无色钼酸铵溶液及显色的溶液，进行比色测定 H_2S 及有机硫。

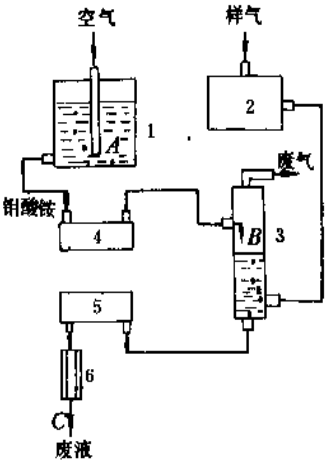


图33　测定硫化氢及有机硫的样品系统
1—钼酸铵液槽；2—铂丝转化器；
3—吸收池；4—参比比色池；
5—工作比色池；6—限流器

比色分析还可用于测定硝酸生产排放尾气中 NO+NO_2 含量、锅炉给水及蒸气中硅酸根含量，它是把水样中的硅酸盐在酸性介质中与钼酸盐形成硅钼酸络合物，再还原成硅钼蓝，其蓝色深、浅与水样中硅酸盐的含量成正比，因此能测定水样中硅酸盐浓度。

比色分析仪所测样品若含有杂质、污垢物时，则必须经过过滤、清洗等预处理，以保证测量精度。

光学式分析仪除以上介绍外，尚有化学发光式分析仪，光散射式及发射光谱分析仪等。

2. 物性检测

2.1. pH计

pH计也称酸度计[12]，它主要用于化工、纺织、冶金等工业生产以及工厂污水处理过程中各种溶液、悬浮液的酸碱度的测量。酸碱度是用氢离子浓度 $[H^+]$ 来表示的，而氢离子浓度的绝对值一般都很小，为方便计，通常用pH值来代表 $[H^+]$。pH值的定义如下：

$$pH=-\lg [H^+]$$

pH值的测量方法有两种。一是实验室用的酸碱指示剂法，即用指示剂颜色转变的比色法和分光比色法；另一种是工业上采用的电位测定法。工业用pH计的基本原理是在被测溶液中插入两个不同的电极，其中一个电极的电位随氢离子浓度的改变而变化，称为工作电极；另一个电极是具有固定的电位，称为参比电极；这两个电极形成一个电池，测定两极间的电位差就可以得到被测介质的pH值。

工业用pH计主要由pH传感器，高阻放大器和显示器三部分组成。pH传感器常用的参比电极有甘汞电极和银-氯化银电极，这两种电极结构都比较简单，但甘汞电极的热稳定性较银-氯化银电极差。pH传感器常用的工作电极有氢醌电极、锑电极和玻璃电极，其中氢醌电极结构简单，反应快，但高温下电极电位不稳定；锑电极主要用于半固体、胶体物及水油混合物的pH值测量，精度较低；玻璃电极应用较普遍，但易受温度变化的影响，需要进行温度补偿。

2.2. ORP检测器

ORP（Oxidation-Reduction Potential）是氧化还原电势[3,13]。在氧化还原反应中反应物质之间有电子的得失，这种电子得失能力用电势来表示。其电势值符合能斯特（Nernst）公式，即：

$$E=E_0-\frac{2.303RT}{nF}\lg\frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

式中 E_0 为氧化还原反应的标准电极电势；R 为气体常数；T 为绝对温度；n 为反应中电子得失个数；F 为法拉第常数；a_{red} 和 a_{ox} 分别为还原剂和氧化剂的浓度。

ORP的检测主要用于污水处理过程。水的氧化还原电势是用氧化态或还原态物质的相对含量来表示，也代表水质的总状态。此外，在矿石沥取、造纸等工业过程中也需要测定ORP以控制有关系统的氧化或还原程度。

测定ORP的系统与pH计相似，它由ORP电极和一个参比电极组成。常用的ORP电极有铂、金和镍等金属材料。在有强还原剂存在时，一般不能用铂电极，因为铂的催化作用会使 H^+ 在铂表面被还原，产生混合电极，这时要用金电极。在废水处理系统中则常用铂电极。

2.3. 密度计

密度是指在一定的温度和压力下，单位体积物质的质量。常用的密度单位有 g/cm^3 和 g/m^3。在许多工业生产过程中，常常要通过密度的测量来控制流体物质的成分、浓度、质量流量，以及产品质量。密度计有很多种类，根据被测对象的不同，一般可分为液体密度计和气体密度计[14]。

2.3.1. 常用的液体密度计

（1）浮力式密度计　它是基于阿基米德原理，即浮体在液体中所受的浮力等于该浮体所排开液体的重量。液体的密度越大，浮力也越大。通过测出浮力的大小便

可确定液体的密度。这种密度计可用于腐蚀性介质、高温、高压条件下的密度检测。测量精度在1～3%。

(2) 振动式密度计 这是一种较为新型的密度检测仪表。它的敏感元件是一个振动子，振动子的形状有管式、薄板式和音叉式等。当被测介质流经振动子时，它的共振频率将发生变化，其振动频率与液体的密度有关。这种密度计的优点是可以将振动子安装在管道上进行密度的连续测量，测量精度可达±1%。但被测介质不能带有固体残渣，被测介质的粘度不能太高。

(3) 重力式密度计 它的工作原理是通过测量固定容积的被测流体重量来求出液体的密度，因为一定容积的液体重量决定于该液体的密度。重力式密度计又有二种类型：弹簧重力式密度计和U型管重力式密度计。重力式密度计结构较为复杂，体积较大，但可用于泥浆、水泥和水的混合物等密度的测量。

(4) 静压式密度计 根据液体在不同深度处的静压等于液体的深度和密度的乘积来测量。其基本结构是将管子垂直插入被测液体中，从管中通入压缩空气，调整气阀，使处在液体中的管口保持有少量气泡逸出液面，这时管中气体压力的读数就代表了液体的密度。静压式密度计结构简单，操作和维护方便，广泛用于化工、冶金等生产过程的密度测量。

(5) 放射性同位素密度计 这种密度计是根据被测物质对同位素射线的吸收量与物质密度有关的原理进行工作的。常用的放射源是铯137。采用这种密度计能实现非接触式测量，特别适用于各种高温、高压、高粘度以及腐蚀性强的泥浆、矿浆、水泥浆、油浆和密闭容器中流体密度的测量。但由于放射性，在安装和使用密度计时要注意安全保护。

2.3.2. 常用的气体密度计

(1) 粘滞式气体密度计 粘滞式气体密度计的结构如图34所示，它由两个圆筒形气室组成，室内都装有主动轮和被动轮，轮间距很小。空气由入口6进入，当主动轮1顺时针转动时，由于空气的粘性作用使被动轮3在顺时针方向产生一个参比扭力矩；被测气体由入口8进入，同理当主动轮2逆时针转动时，使被动轮4产生一个逆时针方向的测量扭力矩。这两个方向相反的转矩由联动装置连接在一起，并在下方转轴上装有指针，指示两气体的密度之比。这种测量仪的精度为1～2%，反应时间小于20s，可用来进行连续测量。

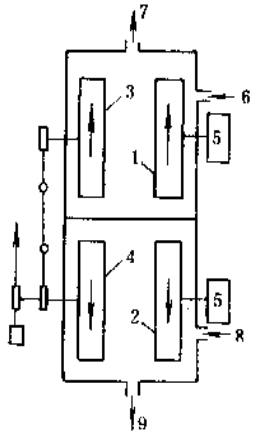


图34 粘滞式气体密度计

1，2—主动叶轮；3，4—拖动叶轮；5—电动机；6，8—进气口；7，9—出气口

(2) 离心式气体密度计 这种密度计的结构如图35所示。仪器内部有一离心式鼓风叶轮2，它以恒定的速度转动，转动时气体从叶轮中心进入，然后受离心力作用从叶轮周围排出。在中心进气管5与旁边排气管6之间产生的压力差与密度的大小成正比关系。这种密度计也可连续测量气体密度。在使用时要保持管道中气体温度与测量室中气体温度一致，否则会产生较大的误差。

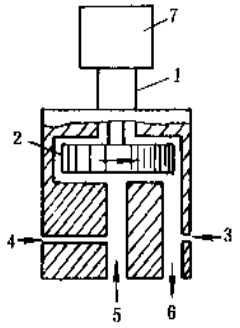


图35 离心式气体密度计

1—磁性联接转轴；2—离心鼓风叶轮；3—高压连接口；4—低压连接口；5，6—样气进出口；7—电动机

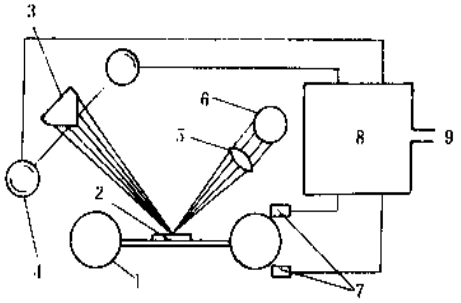


图36 平衡式气体密度计

1—双球平衡器；2—反射镜；3—棱镜；4—光电管；5—透镜；6—光源；7—感应电极；8—平衡电路；9—至接收器

(3) 平衡式气体密度计 平衡式气体密度计的结构如图36所示。一个哑铃状的双球平衡器1用石英丝悬挂于水平位置，可以自由旋转。哑铃的测量球受被测气体浮力的作用，而另一球（参比球）由于漏气则不受浮力

作用，故被测气体的密度可由二浮力的比较测得。当不同密度的气体进入测量室时，将影响哑铃的某端升高或降低。这种密度计采用了一种光电自动补偿平衡系统，平衡电路输出的信号代表了气体的密度。

(4) 气桥式气体密度计　密度计主要由一个气体惠斯顿桥组成，如图37所示。在上端及下端垂直面上装有两个热导检测器3、4。参考气从桥的右端2通入，被测气体从进口1进入，如果两个气体的密度不一样，桥就不平衡。这样，利用两个检测器的电阻变化就可以测出气体的密度。这种密度计结构简单，不仅能测气体密度还能测气体分子量。

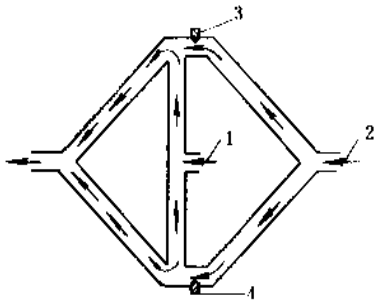


图37　气桥式气体密度计

1—样气进口；2—参考气进口；3，4—热导检测器

(5) 振动式气体密度计　测量原理与振动式液体密度计相似。

2.4. 热值检测

热值是指燃料的发热量，即单位质量燃料完全燃烧所放出的热量，以J/g表示。

测定固体或液体燃料的热值[15,16]，目前国内外普遍采用氧弹热量计。图38给出了绝热式氧弹热量计的结构。它的主要部件是氧弹，氧弹是用不锈钢制成的密封金属容器，氧弹内充入高压氧气，以保证在氧弹中有充足的氧气使燃料迅速完全燃烧。氧弹放置在装有水的测热器内，测热器中还装有搅拌器和贝克曼温度计。精确计量的燃料试样置于氧弹中，让试样完全燃烧，所放出的热量被测热器中的水吸收，其水的温升与试样所放出的热量成正比，即：

$$Q=\frac{K}{G}(t_n-t_0)$$

式中　Q——燃料的热值；

G——试样量；

t_0 和 t_n——量热器的起始温度和最终温度；

K——热量计的热容量。

对于给定的热量计，其热容量 K 一定。由上式可知，如果测出燃烧前后的温度差，即可求得该燃料的热值。

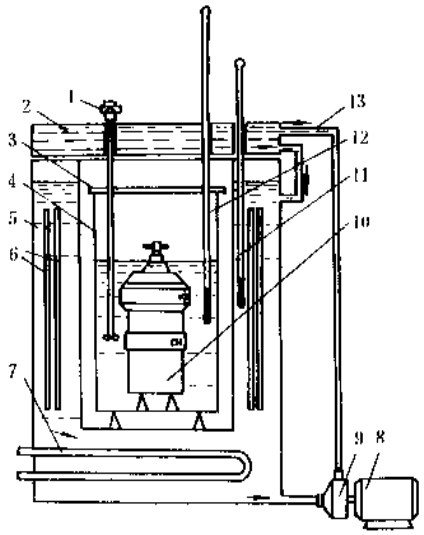


图38　绝热式热量计结构

1—内筒搅拌器；2—顶盖；3—内筒盖；

4—内筒；5—绝热外套；6—加热极板；

7—冷却水蛇形管；8—水泵电动机；9—水泵；

10—氧弹；11—普通温度计；

12—贝克曼温度计；13—循环水连接管

对于气体燃料，一般不直接测定它的热值，而是通过气体成分分析仪测出混合气体的各组分的含量，利用各组分各自的热值计算出混合燃料气体的热值。

燃料热值的测定在动力工程中有广泛的应用。评价燃料的质量，其热值是一个重要依据；各种燃料气体，根据相应的热值按一定的比例混合可得到所需热值的可燃气体。另外燃料热值的测定对提高热能利用率，保证动力装置正常运行有十分重要的意义。

2.5. 湿度计[14]

湿度是表示空气或气体中水蒸汽含量的一个物理量。通常湿度有三种表示方法，绝对湿度、相对湿度和露点[12]。绝对湿度是指在单位气体中含有水气的质量。相对湿度是绝对湿度与同一温度下饱和湿度的百分比。露点的定义是在一定压力下，气体中水汽达到饱和结露时的温度。湿度计是用来测量气体湿度的一种分析仪器，它广泛用于气象、建筑、纺织、印刷、化工、冶金等各个领域。测量并控制工业生产过程中气体的湿度，对保证产品质量、防止设备腐蚀等都具有重要的作用。湿度计可分二大类。

(1) 测量气体相对湿度的湿度计　毛发湿度计、干湿球湿度计、电阻湿度计等都可以进行相对湿度的测量。毛发湿度计利用毛发的湿敏性能工作，即毛发的长度能随环境相对湿度的变化而伸缩。毛发的长度变化可通过连杆机构直接指示。毛发湿度计结构简单、使用方便、价

格低廉，可测相对湿度为40～90%。干湿球湿度计是采用二支温度计，其中一支用来测量环境温度，称为干球温度计；另一支称为湿球温度计，它的感温部分套有纱套并浸入水中。干球温度与湿球温度的差反映了相对湿度的大小。和毛发湿度计相比，干湿球湿度计具有维护简单、精度高、性能可靠等优点，相对湿度的测量范围为20～100%。电阻湿度计是根据湿敏元件的电阻值与湿度有关这一特性工作。湿敏元件常用的是氯化锂。电阻湿度计的优点是反应速度比较快，测量范围可达15～100%，但仪器需要标定，电阻值与温度有关，计算时需要进行温度修正。

(2) 测量气体露点的湿度计　露点湿度计主要有二种，即氯化锂露点湿度计和光电冷凝式露点湿度计。氯化锂露点湿度计是采用氯化锂电导加热式测量元件来测量气体中的水蒸气分压和氯化锂溶液的饱和蒸气压相等时的平衡温度来测量气体的露点。这种湿度计的测量精度约为±1℃，反应速度一般小于一分钟，仪器结构简单、性能稳定、寿命较长，广泛应用于非腐蚀性气体和与氯化锂不起化学作用的气体，如空气、天然气、氧气和氢气等。光电冷凝式露点湿度计的工作原理如图39所示。当气体样品由进口流入测量室，并通过镜面，镜面被热交换半导体致冷器冷却至露点时，在镜面上开始结露，反射光的强度减弱。用光电检测器接收反射光，该信号经放大后控制热交换半导体致冷器的功率，使镜面保持在恒定露点的温度，通过测量反射镜表面的温度就可得到气体的露点。光电冷凝式露点计的最大优点是可以进行自动连续测量，但仪器的结构复杂、价格昂贵，且易受空气中的灰尘及其它干扰物质如汞蒸气、酒精、盐类等的影响。

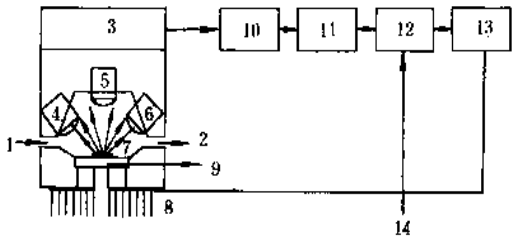


图39　光电冷凝式露点计原理图

1—样气进口；2—样气出口；3—光敏桥路；4—光源；5—散射光检测器；6—直接光检测器；7—镜面；8—热交换半导体致冷器；9—测温元件；10—放大器；11—脉冲电路；12—可控硅整流器；13—直流电源；14—交流电源

2.6. 工业粘度计[3,14]

粘度是流体物质的一种物理特性。流体受外力作用移动时，在其分子间呈现的阻力称为粘度。粘度的测量单位主要有动力粘度和运动粘度。当面积为1cm²的平板与另一固定平板相距1cm，并以每秒1cm的速度平行移动所需的力为1达因时，则两板间流体的动力粘度定义为1P(1P=0.1Pa·s)。在相同温度下流体的动力粘度与密度之比称之为运动粘度。除此以外，粘度的测量单位还有恩氏粘度和振动粘度。

粘度计在工业生产和科研方面有广泛的用途，主要用于化工、石油产品的质量检验，流变特性的研究，润滑油的自动掺合以及橡胶生产、造纸、纺织、食品工业等生产过程。粘度计的种类很多，按工作原理粘度计可分为：

(1) 毛细管式粘度计　它是基于恒定速度原理。流体流过毛细管时在其两端产生差压，该差压值与被测流体的粘度成正比。

表9　各种粘度计的性能比较

类　型	测量范围	测量误差	特　点	应用场合
毛细管式粘度计	0.1～10^6cP	1～2%	精度较高，测量范围较宽，易维护，可用于高压流体；对样品清洁度要求高，不能测高粘度和非牛顿流体	润滑油、沥青炼制，燃料油控制
落体式粘度计	0.1～10^6cP	1%	精度高，量程宽，能耐高温和高压；只能进行周期连续测量	纸张、织物上胶、淀粉转化、肥皂、塑料工业
旋转式粘度计	0.1～10^5cP	2～3%	可测非牛顿流体，能耐高温和高压；安装维护复杂	纤维、纸浆、橡胶、食品、树脂等非牛顿流体
振动式粘度计	0.1～10^6cP	1～2%	精度高、响应快，能耐高温和高压，适用于实验室和工业在线测量	燃料油、白液、熔融金属
浮标式粘度计	0.5～10^4cP	2～4%	设备简单、可靠，反应速度快；受流体的温度、压力、纯净度及安装的影响较大	燃料油、石油产品

注：1cP=1mPa·s。

(2) 落体式粘度计　它是根据小球或活塞在液体中运动的原理工作。小球及活塞在液体中下降的速度与液体的粘度有关。被测液体的粘度越高，其下落速度就越慢。

(3) 旋转式粘度计　它是基于液体在同轴的旋转圆筒和固定圆筒之间的运动原理工作，主要有两种类型：①在固定转矩下，测量浸入液体中的转筒的转速；②在固定转速下，测量浸入液体中转筒的转矩。

(4) 振动式粘度计　是利用电磁作用力驱动浸在被测液体中的振动元件来测量液体的粘度。振动式粘度计有超声波粘度计、振动簧片粘度计和振球粘度计等。

(5) 浮标式粘度计　这种粘度计的基本结构与转子流量计相似。由一根自下向上扩大的垂直锥管和一只浮标组成。当流体的流量保持恒定时，浮标所处的平衡位置只与流体的运动粘度有关。

各种粘度计的测量范围、精度、应用场合和特点详见表 9。

3. 生物检测[3]

生物检测即生物量的检测。在污水净化和处理过程中，最感兴趣的测量参数是生化耗氧量和化学耗氧量，生化耗氧量和化学耗氧量的减少以及生物密度和生物氧化性。而二磷酸腺甙的浓度变化代表了生物量的氧化能力。因此，在污水处理过程以及河流、湖泊等其它水源的取样分析中，二磷酸腺甙是主要测量的参数。

二磷酸腺甙的检测是基于荧光素与二磷酸腺甙的化学作用产生光子这一原理，其化学反应式如下：

$$LH_2+E+ATP \xrightleftharpoons{Mg^{2+}} E\ LH_2\text{-}AMP+PP$$

$$E\text{-}LH_2\text{-}AMP+O_2 \longrightarrow E+生成物+CO_2+AMP+H_\nu$$

在以上反应式中，LH_2 为荧光素；E 为荧光素酶；ATP 为二磷酸腺甙；AMP 为单磷酸腺甙；E-LH_2-AMP 为荧光素酶—荧光素—单磷酸腺甙的络合物；H_ν 为光子。从化学反应式中可以看到，产生的光子数正比于样品中二磷酸腺甙的量。这样，用光电检测元件接收电子信号，经放大器放大，其输出信号的大小就代表了二磷酸腺甙的浓度。如果被测样品中没有二磷酸腺甙，则输出信号为零。

4. 其它检测

4.1. 噪　声

噪声是任何不需要的声音。噪声是紊乱、断续或统计上随机的声振荡。由于噪声会使人烦躁、厌恶、心神不安，影响人的正常生活、学习和工作，甚至还会使人耳聋，引起多种疾病。因此对噪声进行检测，控制噪声污染显得非常重要。正常人可听声压范围大约在 20 微帕至 2000 帕之间。由于这个范围很宽，因此常用对数标尺来度量声压的大小，称为声压级：

$$L_p=20\lg\ (p_m/p_0)\ dB$$

其中 p_m 为实际测量声压；p_0 为基准声压，等于 20μPa。这样声压级的变化范围在 0～140dB 之间。

噪声检测采用噪声计。噪声计一般由传声器、中间处理环节以及显示或记录装置三大部分组成。传声器是一种声电转换装置，它将声压量转换成与之成一定比例的电量。传声器可分为三类：①动圈磁电式传声器，它利用磁场耦合的方式将薄膜的振动转换成电量；②压电式传声器，通过声压使压电晶体产生电荷；③电容式传声器，它是利用电场耦合的方法将膜片的振动转换成电量。中间处理环节包括信号的滤波、放大和计权网络等。由它输出的信号可直接在模拟指示仪上显示或记录，也可通过模/数转换进行数字指示。如果将噪声计的输出模拟量用磁带记录仪或优质录音机记录下来，还可进行噪声的频谱分析。

目前，噪声计已成为各类工业和交通噪声的主要测量工具[17]。

4.2. 速　度

速度检测有二种情况：一是旋转物体的速度，即转速；二是直线运动的速度。但在实际的速度测量中往往总是将直线运动的速度转化为转速后进行测量，因此速度的检测实际上就是转速的测量。在飞机、船舰、柴油机、电机及其它动力设备的研究、制造和使用等过程中，常常需要进行转速的测量。另外在造纸、纺织等很多领域中通过对速度的测量可以实现对产品的计量和生产速度的控制。速度检测方法[5,18]主要有以下几种：

(1) 测速发电机　速度检测元件直接采用交流或直流发电机，它可以将发电机转子的转动转化为电压输出。

(2) 感应式速度传感器　它是将磁性材料做的齿轮与被测旋转部件相连，当齿轮被旋转部件带动旋转时就会产生一个交变磁场，在位于齿轮附近的静止线圈上就会感应出脉冲电压信号，该信号的频率与转速有关。

(3) 磁力式速度传感器　它的基本结构是装在旋转部件上的多极磁铁和处在磁铁近旁固定的磁性簧片开关。当磁极旋转通过簧片时就会引起簧片开关触点的开和关，经过信号处理可得到一系列的脉冲信号，它的频率正比于旋转的速度。

(4) 光电式速度传感器　它的基本原理是将一束光照射到涂有黑白标志的被测旋转部件下，用光电转换元件测量反射光，并转换成电信号，该信号是一个与转速有关的脉冲信号，经过放大和处理后可以直接数字显示或模拟指示。

4.3. 厚 度

金属薄片、胶片、纸张等的厚薄是衡量这些产品质量的一个重要因素。因此，在生产过程中需要对厚度进行检测，并控制在一定的范围之内。厚度检测的方法主要有二大类。一类是把被测厚度和一个参考厚度进行比较，它属于接触式测量；另一类是通过某些物理量与厚度的关系间接测量厚度，它往往属于非接触式测量[3]。

在接触式厚度测量仪中常用的是游标卡尺，它主要用于抽样检测和标定测量，测量精度可达10μm。另一种接触式厚度测量仪是差动滚筒测量仪，它采用二个滚筒，一个与基准面接触，另一个与被测材料接触。由于被测材料的厚度变化使滚筒上下运动，并带动差动变压器中的可动铁芯，从而使差动变压器的输出发生改变。这种测量仪可进行连续在线厚度测量，测量范围可达20μm至数cm。此外，超声波厚度测量仪可用于测量只有单面可接触的材料的厚度，如密闭容器的壁厚。将超声波作用于容器，在某个频率时会使容器的壁产生共振，其共振频率与容器的厚度和材料有关。

非接触式厚度测量仪主要有二种，电容式厚度测量仪和放射线厚度测量仪。电容式厚度测量仪是将被测材料的厚度转化为平行板电容器电容的变化，它主要用于像胶片这样的绝缘体厚度的测量。放射线厚度测量仪是基于射线衰减原理。让X射线或其它放射线穿过被测材料，射线强度减弱，其衰减量与材料的厚度和材料对该射线的吸收系数有关。

4.4. 火 焰

火焰检测[3]是检测燃烧室中是否有火焰存在，以便知道燃烧室是否正常。火焰检测在动力工程中有广泛的应用，它对于各种燃烧动力装置的安全有十分重要的意义。根据火焰的某些特性可实现对火焰的检测。目前应用比较广泛的火焰检测方法主要有：

(1) 热量检测法 火焰最明显的一个特点是火焰能释放出大量的热量。这样只要采用热电偶或双金属片等测温元件就可以实现火焰的检测。但这些元件的响应速度比较慢，因此热量检测法主要用于小型设备的燃烧检测。另外，这种检测器不能分辨出所接受到的信号是由于火焰引起还是来自燃烧室周围壁面的热辐射。

(2) 电导检测法 它是基于火焰具有导电能力这一原理。把燃烧器本身作为一个电极，另一个电极置于火焰中。这样当有火焰时，电路就被导通。这种检测方法虽然响应速度较快，但可靠性比较差，因为当电极间绝缘不好时，即使没有火焰，电路也有可能导通，从而产生错误的信息。另外由于电极要和高温火焰接触，对电极要求较高，同时火焰中各种杂质会污染电极，因此要进行经常性的清除和更换。

(3) 可见光检测法 火焰辐射的一部分波长在可见光范围之内，因此利用可见光光电转换元件就可以实现火焰检测。常用的光电元件有光电管和硫化镉光电池。采用这种火焰检测方法时要注意不能将检测器正对高温的燃烧室壁面，否则高温壁面辐射中的可见光就会进入检测器，使它产生错误信号。

(4) 红外光检测法 在火焰辐射中约有90%是红外光，因此火焰产生的红外光比可见光更容易接收。常用的红外光检测器有硫化铅光电池。这种方法的缺点与可见光检测法相似。

(5) 紫外光检测法 紫外光检测器是一个充气管，在两个电极间加一电压，当有紫外光照射时充气管就会导电。紫外光检测法的优点是燃烧室中紫外光只来自于火焰，而壁面辐射中几乎没有紫外光。因此，与前面几种方法相比紫外光检测法最为安全。但这种检测装置价格比较昂贵。

4.5. 可 燃 气

在很多工矿企业中，为了防止气体发生爆炸，需要知道车间或工作场所可燃气体的浓度是否在爆炸极限范围之内，因此就必须对可燃气体进行检测。有很多物理和化学的方法可用于可燃气体的检测。其中包括测量可燃气体样品燃烧时压力、体积及温度的变化；样品对某些触媒的反应；样品的热导率、红外吸收和气体电离等。目前最常用的是接触燃烧式检测法，它是利用可燃气在铂等触媒表面燃烧时使触媒温度升高这一性质进行工作的。典型的测量装置中有一个参考室、一个测量室以及测量电路。参考室中封有纯净的空气，被测气体进入测量室，二个室中都装有一根铂丝，并用一定的电流预热到一定的温度，如果进入测量室的气体中有可燃气体，那么在测量室中引起燃烧，使测量室中的铂丝的温度升高，利用热电偶测量这二个室中铂丝的温度差即可知道被测气体的浓度。另外用铂丝的电阻值随温度而变这一性质，用惠斯顿电桥测量铂丝电阻的变化也可测出气体的浓度。如果该浓度超过气体的爆炸极限，测量装置自动报警。

在测量装置中，为了防止测量室中的火焰向外传播而引起火灾，常常在测量室入口处装一个铜网防火装置。有些可燃气体如氢气、乙炔气体等在燃烧时火焰传播速度很快，这时需要采用专门的防火装置。在测定可燃气体浓度时还必须注意要将检测器放在气体浓度最高的场所。由于氢气、甲烷、煤气、乙炔等可燃气体的比重比空气小，因此测量装置应放在室内最高的位置。而苯、汽油、乙醚及其它几乎所有的易燃液体的蒸汽的比重比较大，所以应在地面附近进行检测[3,10]。

4.6. 泄　漏

泄漏现象遍及世界一切领域。锅炉会出现蒸汽泄漏，潮气会从晶体管外壳进入内部而降低其性能；有污染源的地方会因泄漏排出有害气体；装有放射性元素的装置泄漏会造成危害。因此泄漏不仅造成原料、能源的严重浪费以及经济上的损失，而且还会带来严重的人身伤亡事故和环境污染。

目前泄漏的基本检测方法主要是采用放置法[3,20]。所谓放置法就是把压缩气体送入被检漏的对象，当被检对象内压力升到某一值时，停止加压，同时关闭阀门，放置一段时间，在放置时间里，观察压力表读数的变化，根据压力的变化可以确定泄漏的程度，这种方法称为加压放置法。如果对被检漏的对象进行抽真空减压后检漏，则称为减压放置法或真空放置法。

利用放置法可以判断容器是否存在泄漏，当有泄漏时根据一定时间内容器中压力的变化可进一步确定泄漏量的大小。但仅用放置法不能发现泄漏点，这时还需借助于其它方法。这些方法有：

水压法　用水代替气体加压注入容器，水从泄漏地点流出。

浸水法　加压后放在水槽里，观察发生气泡的位置。

肥皂液法　加压后涂上肥皂液，在泄漏点产生泡沫。

听音法　在泄漏地点产生声音。

超声波法　在泄漏地点发出超声波，可用超声波检测器检测。

橡皮膜法　在可能出现泄漏的地方，贴上橡皮膜，橡皮膜就会逐渐鼓起来。

气体化学变化法　用某种特定气体加压，在容器外部放一张因这种气体变色的试验纸。

放射性同位素法　在加压气体中掺入少量弱放射性物质，用计数器计测泄漏气体。

卤素加压法　用含有二氯二氟甲烷等卤素气体进行加压，用卤素检测器检漏。

热传导率检漏法　把与空气热传导率不同的气体加压，检测泄漏气体的热传导率。

氦气加压法　用氦气或混合气体加压，用氦气检漏器检测。

质量分析法　用质量分析仪检测泄漏的气体。

在以上方法中，肥皂液法、听音法、超声波法和橡皮膜法等可对运行装置进行检漏。此外，根据检漏对象内的物质，可选用适当的反应物，运用化学反应方法进行在线检漏。

参考文献

[1] 周易震、李树田编著，《分析仪器》，5～12页，机械工业出版社，北京，1980年。

[2] 李选培编，《过程分析仪器取样系统》，机械工业出版社，北京，1987年。

[3] Liptak, B. G. "Process Measurement", in "Instrument Engineers' Handbook", Revised ed., Chilton Book Company, 1982.

[4] 张仲礼、黄兆铭、李选培编，《热学式分析仪器》，机械工业出版社，北京，1984年。

[5] 李选培、沙荣元等编，《工业自动化仪表手册·第2册·过程分析仪器篇》，机械工业出版社，北京，1987年。

[6] 南开大学化学系仪器分析编写组编，《仪器分析》，下册，511～582页，人民教育出版社，北京，1978年。

[7] H. 恩格哈特著，杨文澜、马延林译，《高效液相色谱法》，机械工业出版社，北京，1982年。

[8] 季欧编，《质谱分析法》，上册，原子能出版社，北京，1978年。

[9] 何孙寅等编，《工业成分分析器的使用与维修》，215～216页，化学工业出版社，北京，1986年。

[10] 化工测量及调节仪表编写组编，《气体分析器和物质性质测量仪表》，49页，上海人民出版社，上海，1977年。

[11] 李选培等编，《工业自动化仪表手册·第32篇·过程分析仪器》，22～74页，机械工业出版社，北京，1987年。

[12] 《气体分析器和物质性质测量技术》，上海科学技术出版社，上海，1980年。

[13] 《工业自动化仪表手册》，机械工业出版社，北京，1987年。

[14] 武宝琦，《物性分析仪器》，机械工业出版社，北京，1982年。

[15] 曹长武、李天荣，《动力燃料测试技术》，水利电力出版社，北京，1987年。

[16] 张松寿，《工程燃烧学》，上海交通大学出版社，上海，1988年。

[17] 杨玉致，《机械噪声测量和控制原理》，轻工业出版社，北京，1984年。

[18] 李树人、范琳生，《转速测量技术》，中国计量出版社，北京，1986年。

[19] 北川彻三，《化学安全工学》，群众出版社，北京，1981年。

[20] 中川洋者，《防止泄漏的理论和实际应用》，化学工业出版社，北京，1983年。

guochengjiance he kongzhi

过程检测和控制　Process Measurement and Control

杜　维　浙江大学化工系（1.）
孙优贤　浙江大学工业控制技术研究所（2.）

1.　**过程检测**…… 455
1.1.　检测仪表及系统…… 455
1.1.1.　检测仪表…… 455
1.1.2.　检测系统…… 456
1.2.　仪表基本性能…… 456
1.2.1.　误差…… 456
1.2.2.　精度…… 456
1.2.3.　非线性误差…… 457
1.2.4.　变差…… 457
1.2.5.　灵敏度和灵敏限…… 457
1.2.6.　动态误差…… 457
1.3.　系统精度…… 457
1.4.　计量标准…… 458
1.4.1.　温度计量标准及传递…… 458
1.4.2.　压力计量标准及传递…… 458
1.4.3.　质量计量标准及传递…… 459
1.5.　抗干扰问题…… 463
1.5.1.　干扰…… 463
1.5.2.　抗干扰措施…… 463
1.6.　防爆问题…… 464
2.　**过程控制**…… 465
2.1.　经典控制理论…… 465
2.1.1.　反馈…… 465
2.1.2.　开环与闭环控制…… 465
2.1.3.　控制系统的描述…… 466
2.1.4.　控制系统的响应…… 468
2.1.5.　控制系统的品质指标…… 470
2.1.6.　控制系统的分析方法…… 473
2.1.7.　稳定性及其判据…… 474
2.1.8.　系统的设计…… 475
2.2.　现代控制理论…… 476
2.2.1.　基础知识…… 477
2.2.2.　可观性、可控性、稳定性及其判断准则…… 477
2.2.3.　最优控制…… 479
2.2.4.　数学模型…… 481
参考文献…… 482

1.　过程检测

1.1.　检测仪表及系统

1.1.1.　检测仪表

在化工生产中，检测仪表指能确定所感受的被测变量大小的仪表。它通过专门的检测元件去感受被测变量，转换成相应的信号，经传送、放大、处理后并显示其数值。它通常由检测元件（实现被测变量的一次转换）、转换放大（或变送，实现信号的二次或多次转换）以及处理显示三大部分组成。化工生产中，有高温、高压、深冷、剧毒、易燃、易爆、易结焦、结圬、高粘度、强腐蚀性等情况，故需根据不同情况，选择相应的检测仪表。

检测变量主要包括：(1) 温度：常用动圈式测温仪、数字式温度显示仪、热辐射高温计和自动平衡式温度记录仪等。(2) 压力：常用弹性式、液柱式及电远传式压力计等。(3) 物位：常用浮力式和静压式液位计以及电容式、超声波和放射性物位计等。(4) 流量：常用差压式、转子、靶式、电磁、涡轮、椭圆齿轮及卡曼漩涡、旋进型漩涡等。

结构形式　主要检测仪表的结构形式有：(1) 基地式：构成检测仪表的三大组成部分放在一个壳体内，形成一个整体，如弹簧管压力表。(2) 组合式：三大组成

部分各自构成独立单元，然后根据不同需要，组合成不同的检测仪表系统。如流量检测仪表系统，通常可由节流孔板（检测单元）、差压变送单元和显示记录单元（流量显示仪表）组成。

仪表功能 有两种：(1) 传感器：通常包括检测环节和转换放大环节两部分，它能把被测参数转换并放大成远传信号，便于集中检测。输出为标准信号的传感器称为变送器。(2) 显示仪表：能把检测元件、变送器（或传感器）传送来的信号进行处理并与检测单位进行比较以显示其数值，可以是指示、记录或字、符、数显示。

发展趋势 随着科学技术的不断发展，新的测量方法和工具随之出现。例如：利用扩散硅压阻原理的扩散硅差压变送器；利用可变电容原理的可变电容式压力变送器（或差压变送器）；利用弦振动原理的振弦式压力变送器和振弦数字式压力表；利用超声原理的超声流量计以及激光流量计、核磁共振流量计等。这些仪表均可提高测量精度，减少可动部件，容易调整，可靠性较高。同时在检测仪表中引入微机进行数据分析、计算、处理、校验、判断及贮存等工作，实现了单个仪表根本不能实现的许多功能，提高了测量效率、测量精度和测量的经济性。如有些数字仪表，内附微处理器后，就具有自动校正、自动调节零点、存贮最低和最高测量值、计算平均值和自行判断误差等能力。

测量信息的数字化，也是当前的一种发展趋势。数字信息使传输、存贮、运算、判断、显示等大为方便，数字仪表可提高测量的可靠性和稳定性，受噪声影响小，不存在漂移。因此，由数字仪表组成的检测系统越来越多地得到应用。此外，随着微计算机的广泛应用和迅速发展，使传感器能直接与计算机联用，目前正致力于数字式变换器（或传感器）的研究。

1.1.2. 检测系统

系统乃是元件或单元（部件）的集合，检测系统是包括被测对象、信息转换装置以及数据处理、显示装置（仪表）等的集合。例如，流量检测系统，其中被测对象为管道中的流体；检测元件通常用节流孔板，它把流量大小转换成与其相应的差压信号；而转换放大往往由差压变送器完成，它把差压信号转换成标准电（或气）信号；数据处理及显示常用自动平衡式记录仪（显示仪表），它将标准信号按照一定原理进行处理并指示、记录下来。这四部分的集合就组成了流量检测系统，而节流孔板和差压变送器即为信息转换装置。

结构形式 检测系统的主要结构形式有(1)就地检测式：由基地式检测仪表和被测对象组成。例如，转子流量计（非远传式）和被测对象组成流量检测系统，弹簧管压力表和被测对象组成压力检测系统。(2) 远传集中检测式：由检测单元、转换放大单元、数据处理及显示单元和被测对象组成。例如，温度检测系统，常用热电偶（或热电阻）、温度变送器、自动平衡式记录仪（显示仪表）和被测对象组成。而热电偶、温度变送器和自动平衡式记录仪称为温度检测仪表系统，它乃是温度检测系统的子系统。

系统功能 检测系统的主要功能是获取信息、传递信息并向观测者或管理者提供信息数据。它是通过检测元件获取被测对象信息，由转换放大单元传递信息，处理及显示单元用来处理信息并用指示、记录或字、符、数显示出来。

1.2. 仪表基本性能

仪表基本性能是表征仪表品质的质量指标。

1.2.1. 误 差

在用传感器、显示仪表对被测对象参数进行检测时，都将不同程度地受到环境和本身的影响，使其示值与被测量的真值之间产生差异，称为误差。

绝对误差 是仪表测量值（示值）与被测量真值之间的差值，即

$$\Delta = x - L$$

式中 Δ——绝对误差；

x——被测量示值；

L——被测量真值。

相对误差 有三种表示方法：(1) 相对百分误差（引用相对误差）δ_1：为仪表绝对误差与仪表量程之比的百分数，即

$$\delta_1 = \frac{\Delta}{(\text{标尺上限} - \text{标尺下限})} \times 100\%;$$

(2) 实际相对误差 δ_2：为仪表绝对误差与被测量真值之比的百分数，即 $\delta_2 = \Delta/L \times 100\%$；(3) 标称相对误差 δ_3：为仪表绝对误差与被测量示值之比的百分数，即 $\delta_3 = \Delta/x \times 100\%$。

基本误差 是指仪表在规定的正常工作条件下（例如，周围介质温度、湿度、振动、电源电压、频率等）使用时所产生的误差，一般用相对百分误差表示。

附加误差 当仪表在偏离规定的正常工作条件（例如，电源电压交流 220±5%V，温度 20±5℃，湿度＜80%，电源频率 50±1Hz 等）使用时所产生的附加误差（除基本误差外）。例如，电源电压超出了规定的 220±5%V 时，就产生附加误差，在计算误差时，该附加误差应叠加到基本误差上去。

1.2.2. 精 度

精度是表征被测量示值接近被测量真值的准确程

度。在化工检测过程中，其精度的高低常用相对百分误差表示之。

例如，有一只弹簧管压力表，其标尺范围（量程）为0～1000kPa，已知其绝对误差最大值为10kPa，则其最大相对百分误差 $\delta=(10/(1000-0))\times100\%=1\%$。另有一台温度显示仪，其标尺范围（量程）为0～1000℃，已知测量绝对误差最大值为5℃，则该仪表的最大相对百分误差 $\delta=(5/(1000-0))\times100\%=0.5\%$，故后者较前者误差小，所以精度高。

精度等级　是表征仪表在规定的工作条件下允许的最大相对百分误差。按照国家统一规定所划分的仪表等级有：……，0.35，0.5，1，1.5，2.5，4.0，……，所谓1级表，即该仪表在检测过程中，所允许的最大相对百分误差为1%，其余类推。

精度等级的表示法　一级通常表示为 ⑴ ，其余同。仪表精度等级数小的，表示精度高；等级数大的，表示精度低。如一台仪表的实测最大相对百分误差为1.2%时，则该仪表的精度等级为 ⑮（1.5级）。

1.2.3.　非线性误差

这是仪表校验曲线与理论直线之间的最大相对百分误差。对于理论上具有线性刻度的检测仪表，往往会由于各种因素的影响，使得仪表的实际特性偏离其理论上的线性特性。非线性误差是衡量仪表偏移线性程度的指标，它取仪表实际示值与理论值之间的绝对误差的最大值和仪表标尺范围（量程）之比的百分数。

理论上具有线性关系的检测仪表通常都按线性刻度，而在实际测量时，由于外界和内部各种影响因素，常使实际测量示值偏移理论刻度值，而产生非线性误差，该误差常包括在仪表精度范围之内。

1.2.4.　变　差

这是仪表在外界条件不变的情况下，其正向特性（即被测量由小到大变化）和反向特性（即被测量由大到小的变化）不一致的程度，常用最大相对百分误差表示。对于相同的被测量，在上升和下降过程中，所得到的仪表指示值不相等，二者之差即为变差绝对值。仪表变差大小，取在同一被测量下正、反向特性间仪表示值的最大绝对误差，与仪表标尺范围（量程）之比的百分数。

引起仪表变差的原因：是由于传动机构的间隙、运动部件的摩擦、弹性元件的弹性滞后等影响因素所引起。仪表设计时，应在材料的选取上，加工精度上给予较多考虑，尽量减小变差。

1.2.5.　灵敏度和灵敏限

灵敏度　是表征检测仪表对被测量变化的灵敏程度，是仪表在稳态下输出变化对输入变化的比值，即

$$S=\Delta\alpha/\Delta x$$

式中　S——仪表灵敏度；

$\Delta\alpha$——仪表指针的直线位移或转角；

Δx——被测量的变化值。

灵敏度　是仪表静特性曲线（即仪表在稳态下输出变化对输入变化的关系曲线）上各点的斜率。在线性特性仪表中，S 是常数；在非线性特性仪表中，S 在不同工作范围内是不等的。仪表的灵敏度可以用增大环节放大倍数来提高，如果只加大灵敏度，而不改变仪表基本性能要想达到更准确的读数（即提高精度）是不合理的，反而可能出现似乎灵敏度很高，但精度实际上下降的虚假现象。

灵敏限　是引起仪表示值可见变化的被测量的最小变化值。通常仪表的灵敏限数值应不大于仪表允许最大误差绝对值的一半。而仪表的最小分格值应不小于其允许的最大绝对误差。

1.2.6.　动态误差

这是检测系统中被测量信息处于变化状态下仪表示值与被测量实际值之间的差值。表示仪表精度的相对百分误差、非线性误差、变差等皆是仪表在检测过程中达稳态后的误差，都属静态（稳态）误差。

产生动态误差乃是由于检测系统中各种运动惯性以及能量传递需要时间所造成。衡量各种运动惯性的大小以及能量传递的快慢常采用时间常数 T 和传递滞后（纯滞后）时间 τ 两个参数来表示。

时间常数 T　当被测量有一阶跃变化，则检测仪表（或检测仪表系统）所显示出来的响应曲线将按一定的规律变化（例如指数曲线），若检测仪表（或检测仪表系统）时间常数 T 越大，则响应曲线上升越慢，动态误差存在时间越长，数值越大；反之，响应曲线上升越快，动态误差存在时间越短，数值越小。在检测系统中我们总是希望时间常数 T 越小越好。

传递滞后（纯滞后）时间 τ　在传递滞后时间 τ 内，动态误差最大，且一直存在到 τ 时间结束；而时间常数 T 对动态误差的影响是逐渐减少的，故在检测系统中 τ 的不利影响远远超过时间常数 T 的影响，应该引起足够的重视，通常要求 τ 越小越好。

1.3.　系统精度

精度是表征被测量示值接近被测量真值的准确程度。在化工检测过程中，其精度的高低常用相对百分误差表示之。

为了求取检测系统的精度，首先必须求取该检测系统的总误差。最好的办法是用一个已知系统精度的实际系统来标定，否则，该系统精度通常按下列方法处理：

(1) 若组成系统的环节（元件或单元）较少时，可按各环节误差之和求取系统总误差。

(2) 若其中一个环节误差最大，而其它各环节误差较小，且可忽略，则系统总误差取决于最大误差的环节。

(3) 若组成系统的环节数较多（一般>6），且各环节误差相差并不悬殊时，应采用各误差分量的统计特征值。即一般所说的均方根值

$$\delta_\Sigma=\sqrt{\sum_{i=1}^{n}\delta_i^2}$$

式中 δ_Σ——系统总误差；

δ_i——各环节的误差分量。

1.4. 计量标准

对过程参数进行检测和计量时，必须准确可靠，因此就要根据各计量单位的国际标准制定我国的计量标准，然后再建立各级标准，逐级传递，才能保证各地测量标准的统一。过程检测中最常见的温度、压力和质量计量标准及传递如下。

1.4.1. 温度计量标准及传递

(1) 国际实用温标 1968建立的原则

a. 1968用一些高纯物质的定义固定点作为温度基准点，IPTS—68定义固定点如表1.1所示。

b. 在不同温度范围内，选择了作为复现热力学温标的基准仪器。从13.81K～630.74℃采用基准铂电阻温度计；从630.74℃～1064.43℃采用基准铂铑-铂热电偶；1064.43℃以上则采用基准光学高温计。

c. 对固定点之间及以外的温度规定了插补公式，用这些公式来建立基准仪器示值与国际实用温标之间的关系，使连续测温成为可能。

(2) 分度用的标准仪器及定点间的插补公式 整个温标分成四段：630.74℃以下由铂电阻温度计的阻值决定温度，其中0℃以上和以下的插补公式不一样；630.74～1064.43℃由铂铑$_{10}$-铂热电偶决定温度；1064.43℃（金凝固点）以上由黑体辐射普朗克公式决定温度。上述四段范围内所用的标准内插工具和内插公式见表1.2。

(3) 中国温度标准的传递系统 各国都要根据国际实用温标的规定，相应地建立起本国的温度标准，为了保证这个标准的准确可靠，还要进行国际比对，通过这些方法建立起来的温度标准，就作为本国温度测量的最高依据——国家基准。中国的国家基准保存在中国计量科学研究院，而各地区、省、市计量局的标准定期与国家基准比对，以保证本地区测温标准的统一。

不同温度范围内偏差函数表示式如表1.3所示。定义固定点温度对应的$W_{(T_{68})}$值如表1.4所示。

表1.1 IPTS—68定义固定点

名称	平衡态	国际实用温度规定值	
		T_{68},K	t_{68},℃
平衡氢三相点	平衡氢固、液、汽三相之间的平衡	13.81	−259.34
平衡氢17.042K点	在33330.6N/m²(25/76个标准大气压)压力时，平衡氢液、气两相之间的平衡	17.042	−256.108
平衡氢沸点	平衡氢液、气两相之间的平衡	20.28	−252.87
氖沸点	氖液、气两相之间的平衡	27.102	−246.048
氧三相点	氧固、液、气三相之间的平衡	54.361	−218.789
氩三相点	氩固、液、气三相之间的平衡	83.798	−189.352
氧凝点	氧液、气两相之间的平衡	90.188	−182.962
水三相点	水固、液、气三相之间的平衡	273.16	0.01
水沸点	水液、气两相之间的平衡	373.15	100
锡凝固点	锡固、液两相之间的平衡	505.1181	231.9681
锌凝固点	锌固、液两相之间的平衡	692.73	419.58
银凝固点	银固、液两相之间的平衡	1235.08	961.93
金凝固点	金固、液两相之间的平衡	1337.58	1064.43

注：1. 除各三相点和一个平衡氢点（17.042K）外，各平衡态的温度规定值都是指P_0=101325Pa(1个标准大气压)时的平衡态。

2. 氖三相点可作为氧凝点的替用点。

3. 锡凝固点可作为水沸点的替用点。

1.4.2. 压力计量标准及传递

中国计量科学研究院保存着中国的压力基准器，它作为国内压力测量的最高标准，同时与国际上的压力基准比对，以达到量值的一致。

中国压力计量标准的传递系统是：从国家基准器复现压力的单位量值开始，通过各级标准器和检定手段，逐级传递到工作用的各种类型的压力仪器和仪表。作为基准和标准的压力仪表主要是活塞式压力计，用它逐级产生标准压力来校准被校压力仪表。工业用仪表可用三等活塞式压力计或标准弹簧管压力计校准。

1.4.3. 质量计量标准及传递

中国的质量基准器保存在计量科学研究院内。目前中国国家基准公斤原器精度是8×10^{-9}kg；国家副公斤原器精度为4×10^{-8}kg；公斤工作基准精度为1×10^{-7}kg；克工作基准精度为$1\times10^{-6}\sim2\times10^{-6}$kg。

中国目前采用的温度标准、压力标准和质量计量量值传递系统如表1.5～1.7所示。

表1.2　标准内插工具和内插公式

标准内插工具	温度范围	内插公式	说明
铂电阻温度计	13.81～273.15K（0℃）	$W(T_{68})=W_{CCT-68}(T_{68})+\Delta W_1(T_{68})$	1. $W(T_{68})=\frac{R(T_{68})}{R(273.15K)}$电阻比的测量值 2. $\Delta W_1(T_{68})$为偏差函数，$\Delta W_1(T_{68})=W(T_{68})-W_{CCT-68}(T_{68})$，在不同的温度范围内，偏差函数有不同的表示式，如表1.3所示 3. $W_{CCT-68}(T_{68})$由参考函数①给出，它表示特定铂的电阻比与温度的关系，各个固定点温度所对应的$W_{CCT-68}(T_{68})$见表1.4
	0～630.74℃	$t_{68}=t'+0.045\left(\frac{t'}{100℃}\right)\times\left(\frac{t'}{100℃}-1\right)\left(\frac{t'}{419.58℃}-1\right)\times\left(\frac{t'}{630.74℃}-1\right)℃$	1. t'是为了计算方便而引进的中间变量 $t'=\left\{\frac{1}{\alpha}[W(t')-1]+\delta\left(\frac{t'}{100℃}\right)\left(\frac{t'}{100℃}-1\right)\right\}℃$ 式中α、δ均为常数；$W(t')=\frac{R(t')}{R(0℃)}$电阻比的测量值 2. t'的表示式中α、δ、$R(0℃)$由水的三相点、水沸点（或锡凝固点）和锌凝固点的电阻实测值决定
铂铑-铂标准热电偶	630.74～1064.43℃	$E(t_{68})=a+bt_{68}+ct_{68}^2$	1. $E(t_{68})$是标准铂铑-铂热电偶一端温度为0℃，另一端为t_{68}时的热电势 2. 常数a、b、c分别根据热电偶在630.74±0.2℃（温度值由铂电阻温度计测出）及银、金凝固点测得的E值决定，其中规定：$E(Au)=10334\pm30\mu V$；$E(Au)-E(Ag)=1186\mu V+0.17[E(Au)-10334\mu V]\pm3\mu V$；$E(Au)-E(630.74)=4782\mu V+0.631[E(Au)-10334\mu V]\pm5\mu V$ 3. 铂丝纯度为$W(100℃)\geqslant1.3920$，铂丝名义上应含铑10%、铂90%（质量比）
	1064.43℃以上	$\frac{L_b(\lambda,T_{68})}{L_b[\lambda,T_{68}(Au)]}=\frac{\exp\left[\frac{c_2}{\lambda T_{68}(Au)}\right]-1}{\exp\left[\frac{c_2}{\lambda T_{68}}\right]-1}$	1. 该公式②是由黑体辐射普朗克公式导出，IPTS-68对1064.43℃以上的温度并无规定标准工具，实际复现时可采用光学高温计、光电光谱高温计等 2. $L_b(\lambda,T_{68})$和$L_b[\lambda,T_{68}(Au)]$分别表示温度为T_{68}及金凝固点处，波长为λ（真空中的数值）的黑体光谱辐射亮度 3. $c_2=1.4388cm\cdot K$（第二辐射常数）

① $W_{CCT-68}(T_{68})$是由参考函数：$T_{68}=\sum_{j=0}^{20}a_j\left(\frac{\ln W_{CCT-68}(T_{68})+3.28}{3.28}\right)^j K$计算得到，其中系数$a_j$的数值可从参考文献[7]中查找。$W_{CCT-68}(T_{68})$的下标"CCT"是温度咨询委员会(Comite Consultaif de Thermométrie)法文缩写。

② 在IPTS-68的有关文献中，黑体辐射亮度之比写作：$\frac{L_\lambda(T_{68})}{L_\lambda(T_{68}(Au))}$，本章中考虑前后各节写法一致，改写为$\frac{L_b(\lambda,T_{68})}{L_b[\lambda,T_{68}(Au)]}$。

表 1.3 在不同的温度范围内偏差函数表示式

温度范围,K	偏差函数 $\Delta W_i(T_{68})$的表示式	确 定 常 数 的 方 法
90.188～273.15	$\Delta W_4(T_{68})=b_4(T_{68}-273.15K)+e_4(T_{68}-273.15K)^3(T_{68}-373.15K)$	常数 b_4、e_4 由氧冷凝点(或氩三相点)和水沸点测出的偏差确定
54.361～90.188	$\Delta W_3(T_{68})=A_3+B_3T_{68}+C_3T_{68}^2$	常数 A_3、B_3、C_3 由氧三相点、氧冷凝点(或氩三相点)测出的偏差以及偏差函数 $\Delta W_4(T_{68})$在氧冷凝点处的一阶导数确定
20.28～54.361	$\Delta W_2(T_{68})=A_2+B_2T_{68}+C_2T_{68}^2-D_2T_{68}^3$	常数 A_2、B_2、C_2、D_2 由平衡氢沸点、氖沸点和氧三相点测出的偏差以及偏差函数 $\Delta W_3(T_{68})$在氧三相点处的一阶导数确定
13.81～20.28	$\Delta W_1(T_{68})=A_1+B_1T_{68}+C_1T_{68}^2+D_1T_{68}^3$	常数 A_1、B_1、C_1、D_1 由平衡氢三相点、17.042K 点和平衡氢沸点测出的偏差以及偏差函数 $\Delta W_2(T_{68})$在平衡氢沸点处的一阶导数确定

表 1.4 定义固定点温度对应的 W_{CCT-68} (T_{68}) 值

名 称	T_{68}, K	t_{68},℃	W_{CCT-68} (T_{68})	名 称	T_{68}, K	t_{68},℃	W_{CCT-68} (T_{68})
平衡氢三相点	13.81	−259.34	0.00141206	氩三相点	83.798	−189.352	0.21605705
平衡氢 17.042K 点	17.042	−256.108	0.00253444	氧凝点	90.188	−182.962	0.24379909
平衡氢沸点	20.28	−252.87	0.00448517	冰点	273.15	0	1
氖沸点	27.102	−246.048	0.01221272	水沸点	373.15	100	1.39259668
氧三相点	54.361	−218.789	0.09197252	锡凝固点	505.1181	231.9681	1.89257086

表 1.5a 微压量值传递系统表

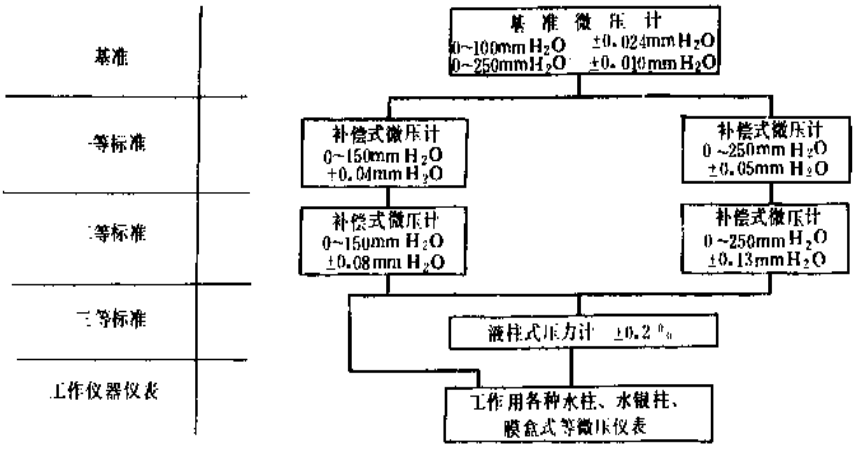


表 1.6 中 国 量 标 传 递 系 统

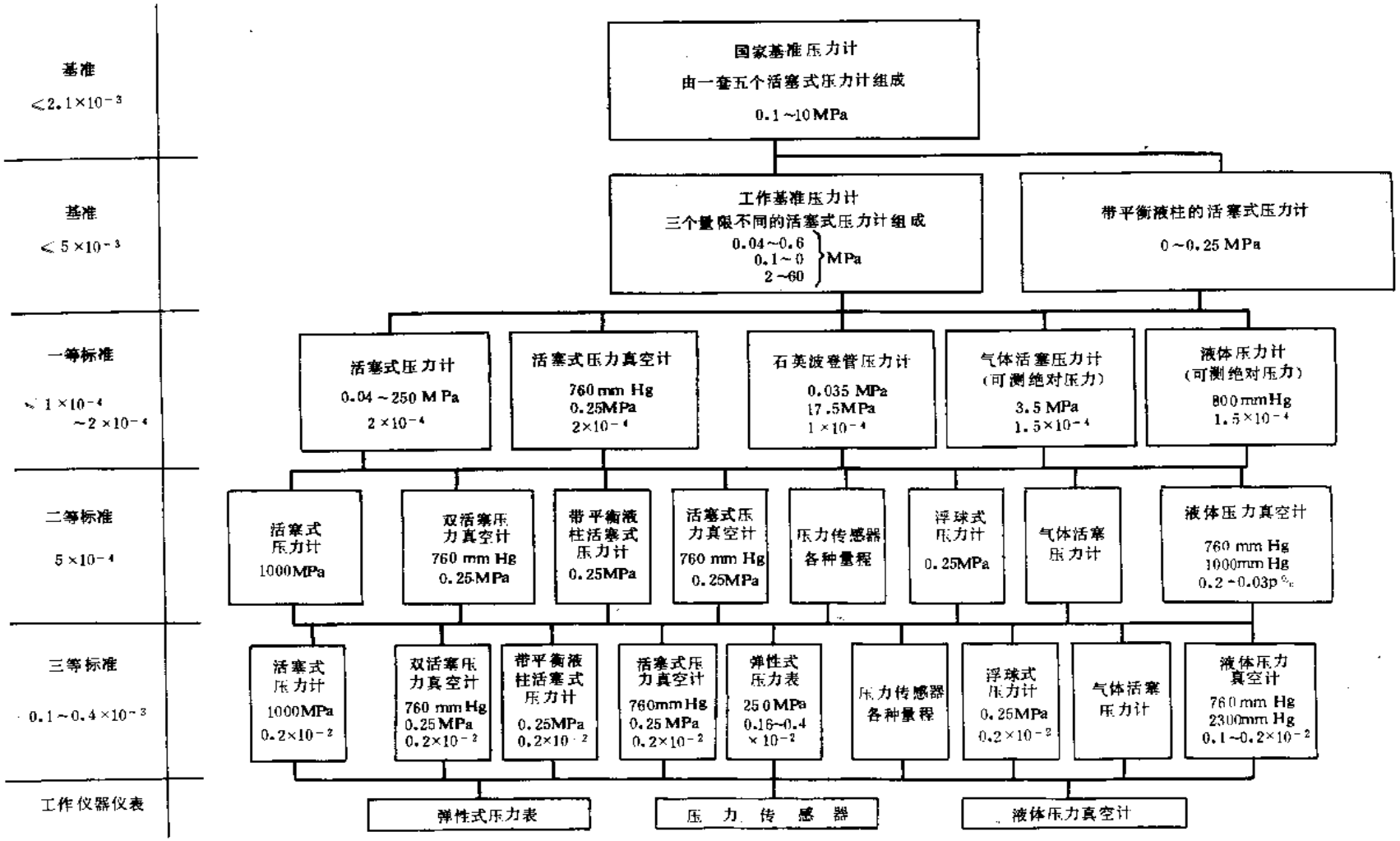
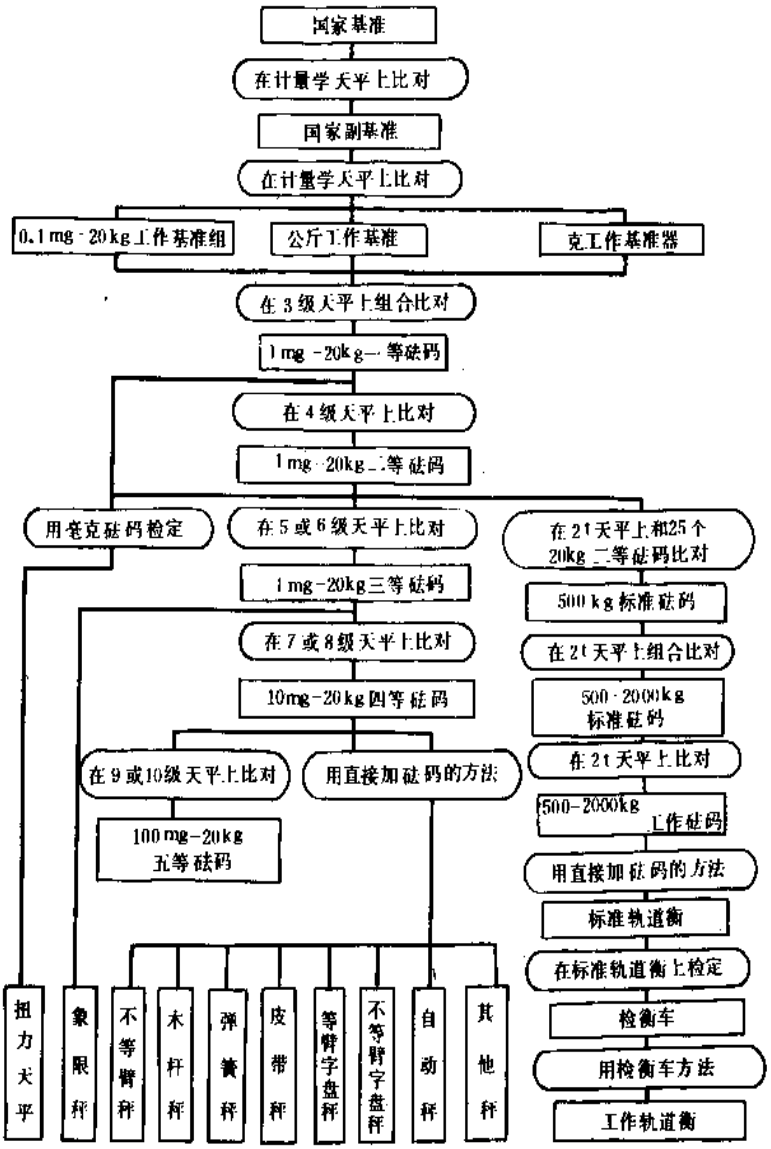


表 1.6b 压力量值传递系统表

表 1.7　质量量值传递系统



1.5.　抗干扰问题

1.5.1.　干　扰

干扰是出现在参数信息传输线上，影响检测仪表或系统正常工作的各种非参数信息（噪声）。干扰可以如下分类：

外界干扰　“横向（端间）干扰”：是由于各种外界原因，在仪表输入端之间出现的交流干扰信号，可以用高阻电压表跨接在仪表输入端测出，通常约在几毫伏到几十毫伏范围内；“纵向（对地）干扰”：是指出现在仪表输入的正端或负端对地之间的交流干扰信号，它可用高阻电压表跨接于仪表输入的正端或负端与地之间进行测量，大多在几伏到几十伏的范围内。外界干扰主要是由于：①仪表或系统受外界电磁场的影响而产生的电磁感应；②信号传输线的敷设而产生的电容性耦合；③地电流干扰以及其它原因所产生的交流或直流干扰等。

内部干扰　主要来源于：①检测仪表或系统内部的电源变压器产生的泄漏电流；②由于分布电容等的影响所产生的干扰信号。

1.5.2.　抗干扰措施

一方面应设法消除干扰的来源，或在可能范围内把它减到最小；另一方面应设法提高仪表或系统的抗干扰能力。

抗横向干扰　(1) 信号线采取良好屏蔽：将信号线用金属管套起来，且使套管接地；(2) 信号线互相绞合；(3) 信号线远离干扰源，且不与电网线平行；(4) 仪表输入端应加滤波器。

抗纵向干扰　通常纵向干扰只有转换成横向干扰之

后，才能对仪表产生干扰作用。因此除尽量防止纵向干扰的引入外，应设法切断纵向干扰的泄漏电流或尽量减少它向横向干扰的转换。通常采取下列措施：(1) 使仪表内放大器“浮空”，切断纵向干扰的引入；还常伴随等电位屏蔽等措施配合使用。(2) 等电位屏蔽，且使屏蔽层不接地，而接至输入正端或负端。(3) 选择正确接地点，避免干扰电流流过信号线。

1.6. 防爆问题

在工业生产过程中，特别是化工、石油等生产过程中，生产现场和周围环境往往含有各种各样的易燃、易爆物品，当各种类型的电动仪表处在这样的场所使用时，就必须考虑防爆问题。

关于防爆通常有“安全火花”型和“隔爆”型两类。

(1)“隔爆”型 把处于危险现场仪表中的非安全火花电路以及220V交流电源线接线板等采用严密的隔离外罩密封，使非安全火花与外界隔离，以达到安全的目的。该类型仪表只能用于防爆等级较低的场所，在防爆现场决不能打开外罩作现场维修，应先关掉电源后再拆下，拿回安全场所维修。

(2)“安全火花”型 是指该火花的能量不足以对其周围可燃性介质构成点火源。而安全火花型防爆仪表，在正常状态或事故状态下所产生的“火花”均为“安全火花”。

仪表结构 第一，在线路设计上，对处于危险场所的回路，要选择适当的 R、C、L 参数，借以达到限制火花能量，使其只产生安全火花；同时在较大的 L、C 回路中并联二极管，来消除不安全火花。第二，在仪表品种中增加了安全单元——安全栅，其作用是对安全场所的高能量进行限制和隔离，使其不致窜入危险场所。前一措施是使处于危险场所（现场）的仪表不产生非安全火花，后一措施是使处于安全场所（控制室）的仪表的非安全火花到不了危险场所。

系统结构 安全火花型防爆系统在安全场所和危险场所之间设置了安全栅，这样构成的系统就实现了安全火花的要求，如图1.1所示。若在安全场所和危险场所之间不采用安全栅，而由分电盘代替，如图1.2所示，尽管变送器、执行器是安全火花型防爆仪表，但分电盘只能起信号隔离作用，不能限压、限流，故不是安全火花型防爆系统。

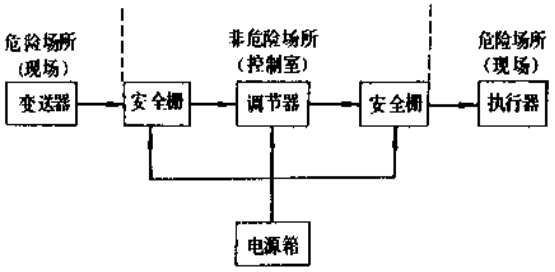


图1.1 安全火花型防爆系统

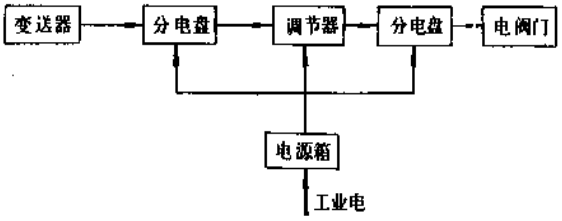


图1.2 非安全火花型防爆系统

特点 在防爆等级上，它较“隔爆”型仪表高一级，可用在含有氢气、乙炔和二硫化碳等气体的危险场所，且经长期使用后不降低防爆等级；安装费较“隔爆”型仪表约低20～40%；运行中，可用安全火花型测试仪器在现场进行带电测试和检测。

使用环境温度 为了确保安全防爆，必须严格限制仪表的表面温度，该温度由下列条件决定：①周围环境温度；②仪表本身的温升。我国规定，将易燃、易爆气体按其自燃点分为五组，将每组自燃点温度乘以80%，就是仪表表面的最高允许温度，如表1.8所示。

表1.8 仪表表面最高允许温度

组 别	a	b	c	d	e
最高允许温度	360℃	240℃	160℃	110℃	80℃

表中a、b、c、d、e为爆炸性混合物自燃点温度的级别，分别对应为450、300、200、135、100℃。

仪表在运行中或事故状态可能使仪表有温外，故仪表使用环境温度应按下式计算：

使用环境温度＝自燃点温度×80%－仪表温升

式中仪表温升按10℃计算，根据此式计算仪表在各组可燃气体中使用时，其允许最高环境温度如表1.9所示。

表1.9 仪表使用最高环境温度

组 别	a	b	c	d	e
允许最高环境温度，℃	350	230	150	100	70

表1.7和1.8仅仅是考虑了可燃气体不致引起爆炸这一因素；另一方面要想保证仪表正常工作，还要考虑仪表本身所能适应的环境温度。如差压变送器允许的工作环境温度为－40～＋80℃（在放大器移置于变送器外面的情况下，最高可达120℃），所以差压变送器在e组气体中使用时，允许环境温度最高为70℃，在d组中使用，最高温度为100℃，而在a、b、c三组气体中使用时，允许最高环境温度为120℃（受仪表本身正常工作条件限制）。

防爆等级标志：

(1) $H\text{Ⅲ}_e$——"H"指安全火花型，"Ⅲ"指最小引爆电流（能引起爆炸性混合物爆炸的最小电流）小于70mA，"e"指自燃点温度为c组。

(2) B_M——"B"指隔爆型，"3"指三级防爆，"d"指自燃点温度为d组。

(3) AB_M——"A"指安全型，AB_M表示主体为安全型，接线盒附件为隔爆型，三级防爆d组。

任何防爆仪表，在使用中必须正确选用防爆等级，此外还必须按防爆仪表的要求和国家有关防爆规程进行安装、使用和检修，方能保证其防爆性能，否则将造成严重事故。

2. 过程控制

2.1. 经典控制理论

2.1.1. 反　馈

自动控制系统由被控对象、调节器（或控制器）、测量元件和变送器、执行机构和调节阀等基本环节组成。通常可将自动控制系统分为广义被控对象和工业调节器二大部分。自动控制系统的基本要求是它必须稳定，并应保证一定的稳态和动态精度要求或某些规定的性能指标。

反馈是控制系统的输出通过测量变送器返回到输入，并和设定值相比较的过程，见图2.1。若反馈结果使控制系统输出信号减弱则称负反馈；反之使输出信号增强则称正反馈。正反馈控制系统往往不能稳定。负反馈控制系统则能适应给定值和扰动的不同变化，使被控变量趋向于给定值。因此工业过程控制系统一般都应是负反馈系统。

我们称环节的输出信号随输入信号增加而增加为正作用环节，反之称为反作用环节。若广义被控对象是正作用特性，则应选择反作用调节器；反之，若广义被控对象是反作用特性，则应选正作用调节器。

2.1.2. 开环与闭环控制

控制系统的基本结构，可以分为开环控制和闭环控制系统两大类。

(1) 开环控制系统　该类系统的操纵变量不受系统输出信号的影响，为了使系统输出满足事先规定的要求，必须周密而精确地计算操纵变量的变化规律。一个工业控制系统，当反馈回路开断或调节器置于"手操"位置时，就成为开环控制系统。开环控制系统又划分为两种：一种是按给定值进行控制，另一种是按扰动而控制，即所谓前馈控制。

(2) 闭环控制系统　该类系统输出信号的改变会返回影响操纵变量，其操纵变量不是独立的自变量，它依赖于输出变量。闭环控制系统最常见的形式是负反馈控制系统，当操纵变量使系统的输出信号增大时，反馈影响操纵变量的结果能使输出信号减小。负反馈是使系统稳定的基本条件，一个工业控制系统，当调节器投入"自动"运行时，就是一个闭环控制系统。

闭环控制系统中，按照给定情况的不同，又可分为三种类型。

a. 定值控制系统：给定值是一个恒值。控制系统的基本任务是在扰动作用下仍能使被控变量保持在给定值或其附近。化工自动控制系统中大多数都要求工艺变量平稳不变，属于这一类型控制系统。

b. 程序控制系统：给定值是一个预先规定的时间函数，要求被控变量能按此时间函数变化。化工自控系统

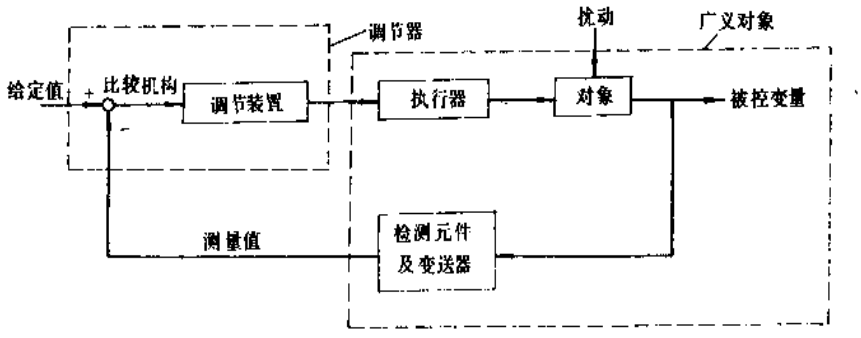


图2.1　反馈控制系统的组成

中，间歇反应器升温控制属于此类系统。

c. 随机控制系统（伺服系统）：给定值是事前未知的时间函数，要求被控变量能很好跟踪给定值的变化。

闭环控制系统比开环控制系统应用要广泛得多。它有很多优点，最主要是它能适应给定值和扰动的不同变化，使被控变量趋向于给定值，而开环控制却不能自动察觉被控变量的变动情况，也不能自动判断操作变量的调整是否切合需要。但是，闭环控制系统是按偏差调节的，在扰动出现时不能立即引起控制作用，在有些情况下调节不及时。开环与闭环控制相结合的系统，如前馈-反馈控制系统，就可以兼收并蓄两类系统的优点。

2.1.3. 控制系统的描述

典型的控制系统是由被控对象、自动调节器、检测元件、变送器和执行机构调节阀等基本环节所组成，分析和研究控制系统首先要了解这些环节的静态和动态数学模型。静态数学模型是描述稳定状态下输入变量和输出变量的关系，而动态数学模型是描述非稳定状态下输入变量和输出变量之间的关系。分析研究一个控制系统性质的基础工作之一是建立系统中各环节的数学模型，经典控制理论主要是考虑环节处于控制系统中时，它的输入信息和输出信息的关系，这就是输入输出模型，也称外部模型。

(1) 控制系统的模型有如表 2.1 所示几种类型。

表 2.1 数学模型的类型

过程类别	静态模型	动态模型
集中参数过程	代数方程	微分方程
多级过程	差分方程	微分-差分方程
分布参数过程	微分方程	偏微分方程

对于集中参数元件组成的环节，在时间连续情况下，数学描述式表现为微分方程。环节微分方程列写的一些原则如下。

a. 对化工过程来说，作为列写出发点的内在的物理及化学规律，往往表现为物料及能量衡算关系，如：

单位时间流入量－单位时间流出量＝蓄积速率

b. 微分方程应表述输入信号与输出信号间的数学关系，因此若式中各项与它们有关，应化为它们的函数。

c. 希望用增量形式描述输入与输出间的关系。

d. 在特性不完全线性时，对于小范围的变化，可以线性化处理。

e. 在同一系统的分析中，对于不同的环节，同一信号前后应取同样的量纲。

f. 一个系统的数学描述是微分方程组。消去各中间变量，就得到表述该系统输入、输出关系的微分方程。

例：典型环节的数学描述

(a) 工业调节器 常用工业调节器的控制规律已经统一为 PID 控制规律，调节器输入偏差信号为 e

$$e=V_i-V_i$$

PID 控制规律的算式

$$V_o=K_c\left[e(t)+\frac{1}{T_i}\int_0^t e(t)\mathrm{d}t+T_d\frac{\mathrm{d}e(t)}{\mathrm{d}t}\right]$$

式中 K_c——放大系数；

T_i——积分时间常数；

T_d——微分时间常数。

(b) 执行机构调节阀

考虑阀体是线性特性的气动调节阀，

$$\frac{VMR}{RT}\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}+q=-KP_i$$

式中 V——膜室体积；

P——膜室中压力；

q——介质流量；

R——膜室气容和阻力。

(c) 盐混合槽（图 2.2）

流量为 q_tm³/s、浓度为 C_t 的盐水溶液与流量为 q_w 的冷水混合，得到浓度为 C_v 的混合物。调节 q_t 保持浓度恒定。

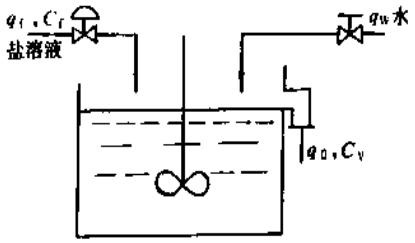


图 2.2 盐混合槽

由质量平衡：$V\frac{\mathrm{d}C_v}{\mathrm{d}t}=q_tC_t-q_tC_v-q_wC_v$

令 $q_t=q_{t0}+\Delta q_t$，$C_v=C_{v0}+\Delta C_v$，$q_w=q_{w0}+\Delta q_w$，略去二次增量项，由稳态项 $q_{t0}C_{t0}-(q_{t0}+q_{w0})C_{v0}=0$ 及 $V\frac{\mathrm{d}C_{v0}}{\mathrm{d}t}=0$，可得

$$V\frac{\mathrm{d}(\Delta C_v)}{\mathrm{d}t}+(q_{t0}+q_{w0})\Delta C_w=(C_t-C_{v0})\Delta q_t-C_{v0}\Delta q_w$$

令容量系数 $C=V$，阻力系数 $R=\frac{1}{q_{t0}+q_{w0}}$，去掉 Δ 符号得到

$$T\frac{dC_v}{dt}+C_v=(C_i-C_{v0})R_{qt}-C_{v0}Rq_w$$

其中，

时间常数 $T=RC=V/(q_{t0}+q_{w0})$。

(d) 蒸汽加热金属内壁分布参数系统

将其理想化为一块具有很大面积 A 的平板（见图 2.3），热量自左向右传送，二边壁温度分别为 $T_1(t)$℃ 和 $T_2(t)$℃，壁内温度是距离 x 和时间 t 的函数，记为 $T(x,t)$。

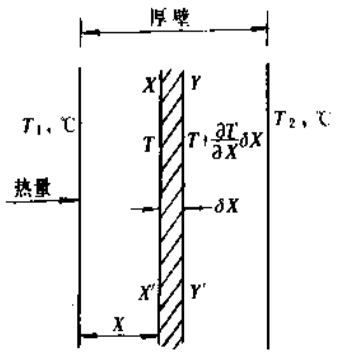


图 2.3　金属壁传热原理

单位时间由 XX' 平面输入热量为：$-K\frac{\partial T}{\partial x}A$

单位时间由 YY' 平面输出热量为：

$$-K\frac{\partial}{\partial x}(T+\frac{\partial T}{\partial x}\delta x)A=-K\frac{\partial T}{\partial x}A-K\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\delta x\cdot A$$

单位时间薄层 XY 内积热为：$AC_P\frac{\partial T}{\partial t}\delta x$

其中 C_P 是热容，K 是传热系数。

故得金属壁的偏微分方程数学模型：

$$AC_P\frac{\partial T}{\partial t}\delta x=KA\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\delta x$$

(2) 传递函数和信号流图　在 s 域，输入输出关系往往是用传递函数来联系，如图 2.4。传递函数是初始条件为 0 时输出与输入的拉氏变换式之比。这样可把微分方程转化为代数方程，其形式简单明了，且借助方块图或信号流图使系统的运算十分简便。拉氏变换及其反变换通常采用查表方法。

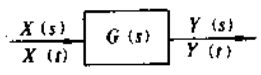


图 2.4　传递函数说明

$$G(s)=\frac{Y(s)}{X(s)}$$

方块图是环节和系统的一种图示方法，也是一种有效运算工具。在方块图中，每个环节用一个方块来表示，其内填写传递函数，以表明输入和输出信号间的定量关系。输入和输出信号分别用带有箭头的线段表示。各环节间联接方式基本上有三种，见图 2.5。

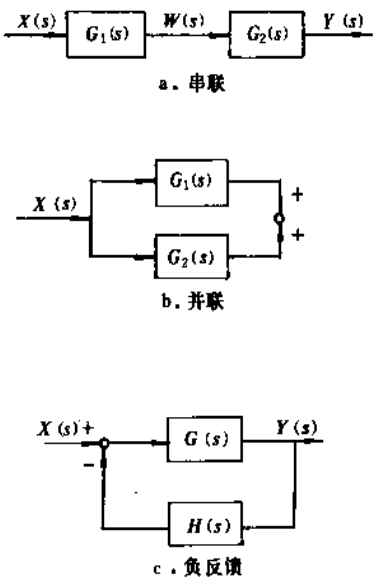


图 2.5　环节联接基本方式

a. 串联，传递函数相乘

$W(s)=G_1(s)\cdot X(s)$，$Y(s)=G_2(s)W(s)$

$=G_2(s)G_1(s)\cdot X(s)$

$$\therefore G(s)=\frac{Y(s)}{X(s)}=G_2(s)G_1(s)$$

b. 并联，传递函数相加

$$Y(s)=[G_1(s)+G_2(s)]X(s)$$

$$\therefore G(s)=\frac{Y(s)}{X(s)}=G_1(s)+G_2(s)$$

c. 负反馈

$$Y(s)=G(s)[X(s)-H(s)Y(s)]$$

$$\therefore G'(s)=\frac{Y(s)}{X(s)}=\frac{G(s)}{HG(s)H(s)}$$

结合方块图代数法则变换表可对复杂系统进行简化。一般方法是：(a) 移动分支点和相加点；(b) 交换相加点；(c) 减少内部反馈回路。

信号流图法可直接用梅逊公式求取系统输入输出间的函数关系。信号流图代数法则（如图 2.6）：

(a) 只有一个输入支路的节点值等于支路传输上与上一节点值的乘积；

(b) 串联支路总传输等于所有支路传输的乘积；

(c) 并联支路的总传输等于所有支路传输的总和；

(d) 混合节点可以消掉；

(e) 回路可以消掉。

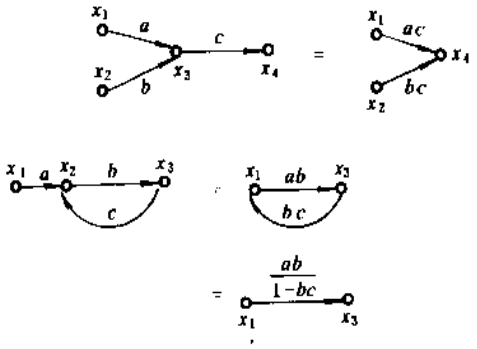


图 2.6 信号流图代数法则示例

梅逊增益公式：

$$P=\frac{1}{\Delta}\sum_{k}p_k\Delta_k$$

式中 P——总增益；

p_k——第 k 条前向通路的传输；

Δ——特征式；

$\Delta=1-$（所有不同回路的增益之和）+（每两个互不接触回路增益的乘积之和）-（每三个互不接触回路增益的乘积之和）+……

信号流图中常用名词术语：

节点：表示变量或信号的点；

支路：连接两个节点的定向线段；

传输：支路的增益；

源点：只有输出支路的节点；

阱点：只有输入支路的节点；

混合节点：兼有输入、输出支路的节点；

通路：沿支路箭头方向穿过各相连支路的途径；

开通路：如通路与任一节点相交不多于一次；

闭通路：通路的终点即其起点，而且与其它任何节点相交不多于一次；

不接触回路：一些回路间无任何公共节点；

前向通路：由源点至阱点的通路上，如通过任何节点不多于一次；

通路增益：各支路传输的乘积。

2.1.4. 控制系统的响应

对绝大多数的控制系统来说，我们所关心的主要是输入（包括给定输入和机动输入）信号作用于控制系统后，系统的输出随时间而变化的情况，即系统的时间响应，时间响应通常分为暂态响应和稳态响应两部分。对稳定的控制系统而言，暂态响应随时间增长而趋于零，稳态响应随时间增长而达到确定的某一状态或按某一固定规律变化。

(1) 广义对象特性 广义对象的特性可通过系统的时间响应来反应。响应曲线分为四种类型：

a. 有自衡的非周期特性。系统在打破了原来的平衡后会自发地趋向新的平衡。

b. 非自衡的非周期特性。系统打破原来的平衡后不能建立新的平衡。

c. 振荡特性。广义对象本身就要振荡。

d. 反向特性。对象起始时的变化方向与最终的变化方向相反。

(2) 典型的试验信号

a. 阶跃输入函数

$$r(t)=\begin{cases}R & t\geqslant 0\\ 0 & t<0\end{cases}\qquad R\text{ 为常数}$$

b. 斜坡输入函数

$$r(t)=\begin{cases}Rt & t\geqslant 0\\ 0 & t<0\end{cases}$$

式中 R——常数，信号幅度随时间变化率为 R 的速率增长。

c. 抛物线输入函数

$$r(t)=\begin{cases}Rt^2 & t\geqslant 0\\ 0 & t<0\end{cases}$$

式中 R——常数，信号幅度以加速度增长。

(3) 控制系统的暂态响应 控制系统的动态性能，就是分析系统在某种典型试验信号作用下的暂态响应。

a. 一阶系统的暂态响应

图 2.7 表示标准一阶对象构成的闭环系统。

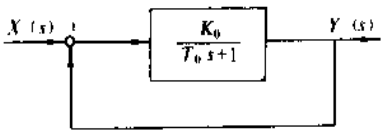


图 2.7 一阶系统的方块图

$$G(s)=\frac{K}{Ts+1}=\frac{\dfrac{K_0}{1+K_0}}{\dfrac{T_0}{1+K_0}s+1}$$

下面分析放大系数 $K=1$，初始条件为零的时间响应。

(a) 单位阶跃响应

$$Y(t)=L^{-1}\left[\frac{1}{Ts+1}\cdot\frac{1}{s}\right]=1-e^{-t/T}$$

时间响应曲线如图 2.8 所示其主要特点有：

A：时间响应初值为零，终值为 1。

B：曲线呈指数规律变化，当 $t=T$ 时，$Y(t)=0.032$。

C：系统的响应速度取决于时间常数 T。T 愈小，响应愈快。

D：响应值达到接近终值某一误差范围内所需时间

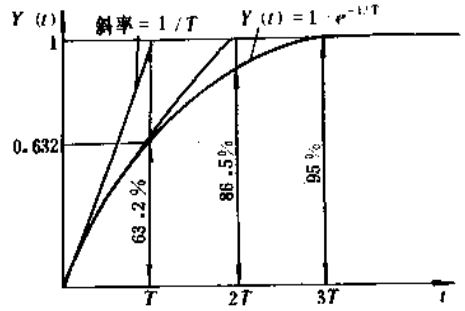


图 2.8　一阶系统的阶跃响应

称为回复时间。t_s 表示回复时间

$$|Y(t_s)-1|=\Delta$$

Δ 通常取为 0.05 或 0.02。

$$\begin{cases}\text{当 }\Delta=0.05\text{ 时，}t_s\ (5\%)=3T\\ \text{当 }\Delta=0.02\text{ 时，}t_s\ (2\%)=4T\end{cases}$$

(b) 单位斜坡响应

$$Y(t)=L^{-1}\left[\frac{1}{Ts+1}\cdot\frac{1}{s^2}\right]=(t-T-Te^{-t/T}),t>0\text{ 它}$$

与输入函数的误差为

$$e(t)=X(t)-Y(t)=t-(t-T+Te^{-t/T})$$
$$=T(1-e^{-t/T})$$

图 2.9 表示系统的单位斜坡输入与对应的输出响应曲线。

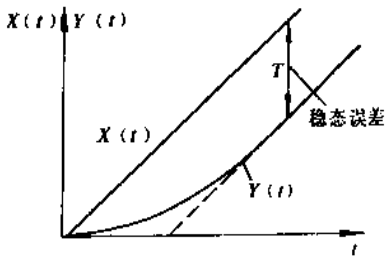


图 2.9　单位斜坡响应

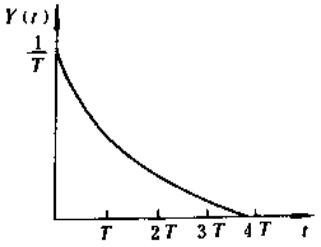


图 2.10　单位脉冲响应

(c) 单位脉冲响应（图 2.10）

$$Y(t)=L^{-1}[G(s)\cdot X(s)]=L^{-1}[G(s)]$$
$$=g(t)=\frac{1}{T}e^{-t/T}$$

从以上三种响应不难看出，系统的单位脉冲响应是单位阶跃响应的导数，而单位阶跃响应又是单位斜坡响应的导数。

b. 二阶系统的暂态响应

二阶系统是指可由二阶线性常数微分方程描述的系统，任何一个实际的具有二阶特性的物理系统均可通过无因次化处理，化成标准二阶微分方程，通过标准二阶系统的分析，认识和掌握所有线性定常二阶系统具有的共性，继而推广近似分析二阶以上高阶系统。

(a) 二阶系统数学模型标准形式

$$\frac{d^2Y(t)}{dt^2}+2\xi\omega_0\frac{dY(t)}{dt}+\omega_0^2Y(t)=\omega_0^2X(t)$$

式中　$X(t)$——系统无因次输入；

$Y(t)$——系统无因次输出；

ω_0——系统的自然频率，具有(1/时间)的因次；

ξ——衰减系数或阻尼系数，无因次系数。

(b) 二阶系统的阶跃响应

对标准微分方程取拉氏变换，并设初值为零，输入为单位阶跃函数。

$$Y(s)=\frac{\omega_0^2}{s(s^2+2\xi\omega_0 s+\omega_0^2)}=\frac{\omega_0^2}{s(s-s_1)(s-s_2)}$$

其中：s_1 和 s_2 是系统的两个特征根。

$$s_1=-\xi\omega_0+\omega_0\sqrt{\xi^2-1}$$

$$s_2=-\xi\omega_0-\omega_0\sqrt{\xi^2-1}$$

显然阻尼系数 ξ 取不同数值时，s_1、s_2 取不同值，使二阶系统的单位阶跃响应具有不同形式。

A. 当 $\xi>1$ 时，s_1、s_2 为两个相异负实根，其在 s 平面负实轴上，系统响应是非振荡衰减过程。

B. 当 $\xi=1$ 时，$s_1=s_2=-\omega_0$，这也是一个不振荡衰减过程。

C. 当 $0<\xi<1$ 时，s_1、s_2 具有负实部的共轭复根，即 s_1、$s_2=-\xi\omega_0+j\omega_0\sqrt{1-\xi^2}$，响应曲线是以指数 $1\pm\frac{1}{\sqrt{1-\xi^2}}e^{-\omega_0 t}$ 为包络线的衰减振荡过程。

D. 当 $\xi=0$ 时，s_1、$s_2=\pm j\omega_0$，是一对纯虚根，响应曲线是一个等幅振荡过程，振荡频率为 ω_0。

E. 当 $\xi<0$ 时，s_1、$s_2=-\xi\omega_0+\omega_0\sqrt{\xi^2-1}$，两根具有正实部，此时系统响应 $Y(t)$ 趋于发散，称此时系统不稳定。应设法避免。

图 2.11 给出二阶线性系统标准阶跃响应曲线。

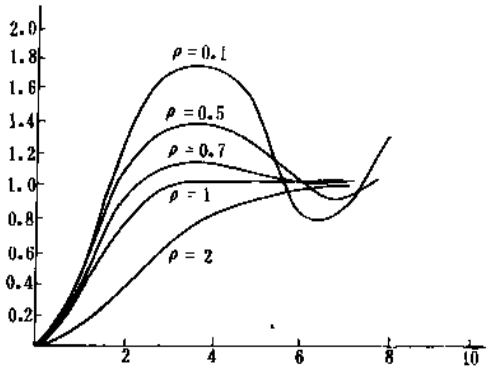


图 2.11 二阶线性系统的标准阶跃响应曲线

(4) 控制系统的稳态响应与误差分析 系统的稳态误差定义为给定信号 $X(t)$ 与反馈信号 $Z(t)$ 之间的差在 $t\to\infty$ 时的差值。记为

$$e_s=\lim_{t\to\infty}[X(t)-Z(t)]$$

图 2.12 所示为带外部扰动控制系统。

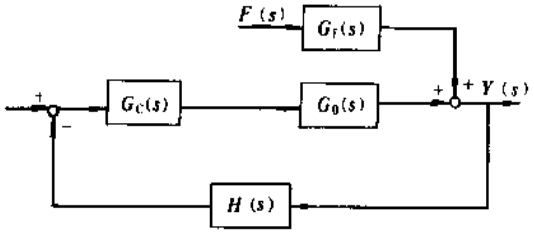


图 2.12 带外部扰动的控制系统的方块图

$$E(s)=X(s)-H(s)Y(s)$$
$$=\frac{1}{1+G_C(s)G_0(s)H(s)}X(s)$$
$$-\frac{G_f(s)H(s)}{1+G_C(s)G_0(s)H(s)}F(s)$$

给定稳态误差记为 e_{ss}

$$e_{ss}=\lim_{s\to0}\frac{s}{1+G_C(s)G_0(s)H(s)}\cdot X(s)$$

扰动稳态误差记为 e_{sf}

$$e_{sf}=\lim_{s\to0}\frac{-s\cdot G_f(s)\cdot H(s)}{1+G_C(s)G_0(s)H(s)}F(s)$$

工程上，常根据开环传递函数 $G(s)H(s)$ 来规定控制系统的“型”。

$$G(s)\cdot H(s)=\frac{K(T_1s+1)(T_2s+1)\cdots(T_ms+1)}{s^N(T_as+1)(T_bs+1)\cdots(T_ns+1)}$$

式中 N 是影响稳态误差的主要参数，控制系统的“型”由 N 取值来定义。

当 $N=0$ 时，称控制系统为 0 型系统

当 $N=1$ 时，称控制系统为 1 型系统

当 $N=2$ 时，称控制系统为 2 型系统

给定稳态误差 e_{ss} 取决于输入形式、开环放大系数 K 和系统的参数 N。表 2.2 列出给定稳态误差综合表。由表可见，同一输入情况下，增大系统中参数 N，则稳态性能可以改善。开环放大系数 K 愈大，稳态误差 e_{ss} 愈小，继而改善了系统的稳态特性。同时应注意，增大 N 值和 K 值的同时往往会使系统稳定性和动态性能变差。

2.1.5. 控制系统的品质指标

评价和讨论一个控制系统性能的优劣，通常标准有两大类：一类是过渡过程的单项质量指标，如最大偏差(或超调量)、上升时间、回复时间、峰值时间、衰减比、余差等；另一类是综合误差性能指标，一般是希望输出与系统的实际输出之间误差的某个函数的积分。

(1) 以过渡过程形式表示的品质指标 过程控制系统中，时间域品质指标具有直接的意义，其出发点是控制系统原来处于平衡状态。以此时被控变量作为基准，从 $t=0$ 时刻开始，系统受到单位阶跃外作用，于是被控变量开始变化，最后达到新的平衡状态 $y(\infty)$。图 2.13 分别为阶跃干扰作用下定值系统响应和阶跃给定作用下随

表 2.2 给定稳态误差综合表

系统类型	阶跃输入 $x(t)=1(t)$		斜坡输入 $x(t)=t$		抛物线输入 $x(t)=\frac{1}{2}t^2$	
	稳态位置误差系数	稳态误差 e_{ss}	稳态速度误差系数 K_V	稳态误差 e_{ss}	稳态加速度误差系数	稳态误差 e_{ss}
0 型系统	$K_p=\lim_{s\to0}G(s)H(s)$ K	$\frac{1}{1+K}$	$K_V=\lim_{s\to0}sG(s)\cdot H(s)$ 0	∞	$K_a=\lim_{s\to0}s^2G(s)H(s)$ 0	∞
1 型系统	∞	0	K	$\frac{1}{K}$	0	∞
2 型系统	∞	0	∞	0	K	$\frac{1}{K}$

动系统响应。

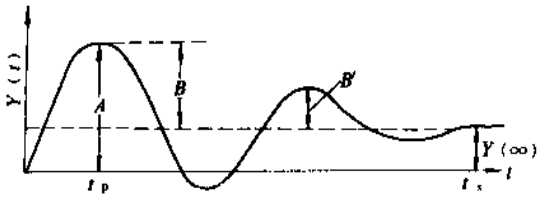


图 2.13a　阶跃作用下定值系统响应

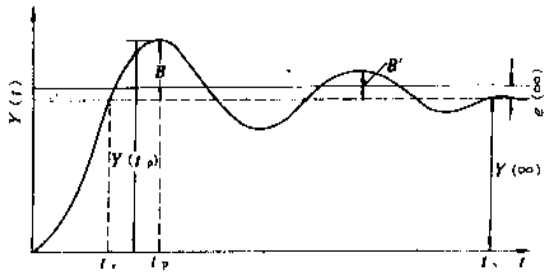


图 2.13b　阶跃给定作用下随动系统的响应

下面以标准二阶系统的过渡曲线为例介绍品质指标定义及计算方法。

a. 上升时间 t_r　具有衰减振荡的过渡过程，从初始平衡态开始，第一次达到系统最终平衡状态值所需时间，即 t_r。若是非振荡过程，一般把从稳态值 10%上升到 90%所需时间定义为上升时间。

$$t_r=\frac{1}{\sqrt{1-\xi^2}\omega_0}\operatorname{arctg}\left(\frac{\sqrt{1-\xi^2}\omega_0}{-\omega_0\xi}\right)$$

b. 峰值时间 t_p　过渡过程达到第一峰值所需时间。t_p 愈小，系统反应越灵敏。

$$t_p=\frac{\pi}{\sqrt{1-\xi^2}\omega_0}$$

c. 最大偏差 A（或超调量 δ）　对定值系统来说，过渡过程最大偏差是被控变量第一个波的峰值与给定值的差。随动系统采用超调量 δ

$$\delta=\frac{Y(t_p)-Y(\infty)}{Y(\infty)}\times 100\%$$

最大偏差 A（或超调量 δ）表示被控变量偏离给定值的程度。值愈大，偏离生产规定状态愈远。最大偏差（或超调量）是衡量质量的一个重要指标。

$$A=Y(t_p)=1+e^{-\frac{\xi\pi}{\sqrt{1-\xi^2}}}$$

$$\delta=\frac{Y(tp)-Y(\infty)}{Y(\infty)}=\frac{1+e^{-\frac{\xi\pi}{\sqrt{1-\xi^2}}}-1}{1}=e^{-\frac{\xi^2}{\sqrt{1-\xi^2}}}$$

d. 衰减比 n　过渡过程曲线上同方向的相邻两个波峰的比，

$$n=\frac{B}{B'}=e^{\frac{2\pi\xi}{\sqrt{1-\xi^2}}}$$

e. 回复时间（过渡时间）t_s　系统受到扰动后，被控变量从过渡状态达到新的稳态值的 5%或 2%允许误差范围所需时间。t_s 大小一般与控制系统最大时间常数有关，t_s 越短，系统响应越快，克服干扰能力越强。

$$t_s=\frac{\ln\ (\Delta\sqrt{1-\xi^2})}{\xi\omega_0}$$

当 $\Delta=5\%$时　　$t_s\approx\frac{3}{\xi\omega_0}$

当 $\Delta=2\%$时　　$t_s=\frac{4}{\xi\omega_0}$

f. 余差 $e\ (\infty)$

过渡过程终了时新的稳态值与给定值之差。

对应定值系统

$$e(\infty)=-Y(\infty)=-\lim_{t\to\infty}Y(t)=-\lim_{s\to 0}G(s)$$

对应随动系统

$$e(\infty)=1-\lim_{t\to\infty}Y(t)=1-\lim_{s\to 0}G(s)$$

绝大多数实际控制系统中，其暂态响应与二阶系统阶跃响应相近，特别是具有一对主导极点的系统，可以近似为二阶系统，因此通常按以上二阶系统标准阶跃响应曲线来计算各品质指标。有些系统的闭环传递函数中，除了一对共轭复数极点外，还有零点和其它极点，这相当于二阶振荡环节与 PD 环节和其它一阶滞后环节的串联。

(a) 负实数零点，相当于串联了 PD 环节，过渡过程在原来基础上增加了导数分量，导致 t_r 减小 δ 增加；

(b)其它负实数极点存在，相当于串联了一阶滞后环节，此时，t_r 加大，δ 减小。

(2) 综合误差性能指标　这类偏差的某类函数对时间积分值来表达，兼顾了衰减比，超调量和过渡时间几方面的因素。

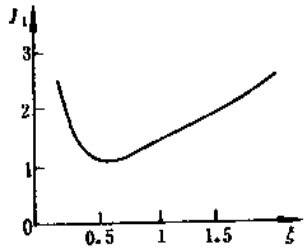
a. 平方误差积分指标 (ISE)，$J_1=\int_0^\infty e^2(t)\mathrm{d}t$。它对最大偏差数值更为敏感。在 ξ 从 0.5 到 0.7 变化时，J_1 变化不大，因而选择性不好。见图 2.14。

b. 时间乘平方误差积分指标 (ITSE)

$$J=\int_0^\infty te^2(t)\mathrm{d}t$$

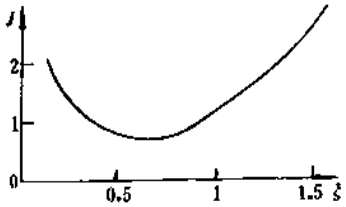
J 极小，其最优 ξ 值为 0.595，并且有较好选择性。见

图 2.15。



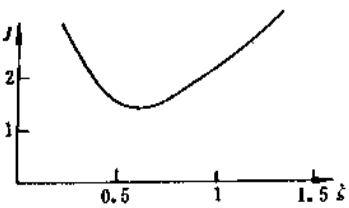
$[\int_0^\infty e^2(t)\,dt]$ 曲线

图 2.14 $[\int_0^\infty e^2(t)dt]$曲线



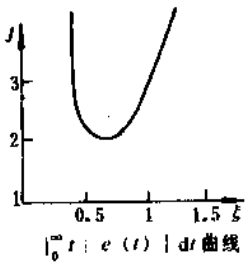
$[\int_0^\infty te^2(t)\,dt]$ 曲线

图 2.15 $[\int_0^\infty te^2(t)dt]$曲线



$\int_0^\infty |e(t)|\,dt$ 曲线

图 2.16 $\int_0^\infty |e(t)|dt$曲线



$\int_0^\infty t\,|e(t)|\,dt$ 曲线

图 2.17 $\int_0^\infty t|e(t)|dt$曲线

c. 绝对误差积分指标（IAE）

$$J=\int_0^\infty |e(t)|\,dt$$

显然当 ξ 等于 0.7 左右相当于最优值。这个性能指标具有较好选择性。见图 2.16。

d. 时间乘绝对误差的积分指标（ITAE）

$$J=\int_0^\infty t|e(t)|\,dt.$$

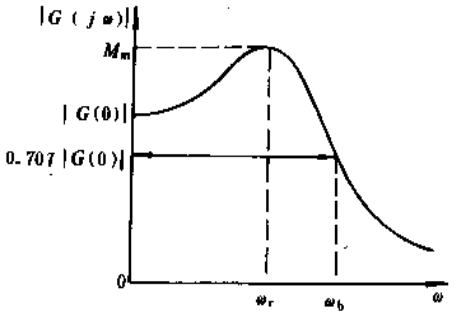
其选择性较 ISE 好，应用这个指标设计系统超调量较小，过渡过程是振荡的，衰减得亦较快。见图 2.17。

以上几个性能指标除 ISE 选择性较差外，其余各指标具有较好选择性，且在二阶系统中最优的 ξ 值都在 0.7 附近。这说明用这些性能指标设计的二阶系统皆能得到较满意的过渡过程。

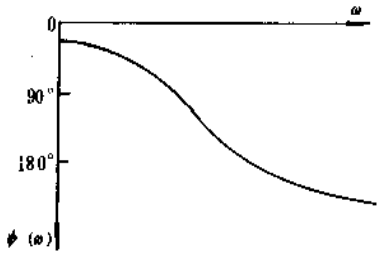
(3) 频域品质指标　用频域方法设计系统时，是用频率特性曲线图形来分析，如图 2.18。频率特性 $G(j\omega)$ 是一个复数，可用幅值和相角或实部和虚部表示：

$$G(j\omega)=U(\omega)+jV(\omega)=|G(j\omega)|e^{j\phi(\omega)}$$

式中　$\phi(\omega)=\mathrm{tg}^{-1}\dfrac{V(\omega)}{U(\omega)}$



a. 幅频特性曲线



b. 相频特性曲线

图 2.18 幅频特性曲线和相频特性曲线

a. 谐振峰值 M_m　它是幅频特性的最大峰值，M_m 和零频幅值 $|G(0)|$ 比值可表征时域指标中衰减比，该比值（$\mu_m/|G(0)|$）一般在 1.1～1.5 之间较合适。

b. 谐振频率 ω_r　出现谐振峰值时频率 ω_r。ω_r 越大，相应时域响应速度快。

c. 频带宽度 ω_b　取零频到幅值由峰值下降到 0.707 $|G(0)|$ 时的频率，ω_b 称为带宽。较大的带宽对应有快的时域响应速度。

d. 剪切率　对数幅频特性曲线在带宽频率附近衰减斜率。ω_b 相同，剪切率越大，则在保证相同时域响应速度效果之下，高频噪声滤波性能越好。

e. 零频增益 · 频率为零的振幅比 $|G(0)|$。它是输入为单位阶跃函数时输出的稳态值。

2.1.6.　控制系统的分析方法

控制系统分析方法包括时域分析法和根轨迹分析法、频率特性分析法。时域分析法研究系统中闭环特征方程的根在 s 平面上的分布位置与系统动态响应及其品质指标的对应关系。根轨迹法是研究系统中结构和参数改变时，系统闭环特征方程根随其变化的规律，即变参数特征方程的特征根变化规律。根轨迹法只需通过简单计算，不必求解系统时域响应，即可定性看出某个参数变化对系统动态特性的影响。频域特性分析法是一种图解分析法，利用奈奎斯特 (Nyquist) 稳定判据，根据开环频率特性图形分析闭环系统的稳定性，不象时域分析法和根轨迹分析法那样，必须求出闭环系统特征根。

(1) 时域分析法　其核心内容包含在控制系统响应和控制系统品质指标两节中。

(2) 根轨迹法　根轨迹法是在 s 平面上进行的。

设系统开环传递函数为 $G(s)H(s)$，其中 $G(s)$ 为整个前向通道的等效传递函数。

$$\begin{aligned}G(s)H(s)&=K\cdot\frac{Q(s)}{P(s)}\\&=K\cdot\frac{s^m+q_1s^{m-1}+\cdots+q_{m-1}s+q_m}{s^n+P_1s^{n-1}+\cdots+p_{n-1}s+p_n}\\&=K\cdot\frac{(s+z_1)\cdots(s+z_m)}{(s+s_1)\cdots(s+s_n)}\end{aligned}$$

式中 $m<n$，即 $Q(s)/P(s)$ 为有理函数。$-z_1,-z_2,\cdots-z_m$ 是系统开环零点；$-s_1,-s_2,\cdots-s_n$ 是系统开环极点。

a. 根轨迹的幅值条件和幅角条件

$$|G(s)H(s)|=K\cdot\frac{|s+z_1|\cdot|s+z_2|\cdots|s+z_m|}{|s+s_1|\cdot|s+s_2|\cdots|s+s_n|}=1$$

$$\begin{aligned}\angle G(s)H(s)&=\angle(s+z_1)+\cdots+\angle(s+z_m)\\&\quad-\angle(s+s_1)-\cdots-\angle(s+s_n)\\&=\pm180^\circ\cdot(2K+1)\end{aligned}$$

b. 根轨迹的性质

(a) 任何一条根轨迹起始于开环极点，终止于开环零点或无穷远点；

(b) 根轨迹的分支数等于开环极点数；

(c) 根轨迹对称于实轴；

(d) 实轴上任何线段右面的开环实零点数和开环实极点数之和为奇数时，该线段就是根轨迹的一部分；

(e) 如果系统的开环零点少于开环极点即 $m<n$，则 $(n-m)$ 条终止于无穷远点的根轨迹将沿各自的渐近线运动，其渐近线的交点以及与实轴所成的夹角由下列二式给出：

$$\overline{S}=\frac{\sum_{i=1}^{n}s_i-\sum_{j=1}^{m}z_j}{n-m}$$

$$\phi=\frac{\pm(2K+1)}{n-m}\cdot180^\circ,\ (K=0,\ 1,\ 2\cdots)$$

(f) 当根轨迹相遇时，其会合点和分离点的坐标可由方程 $dK/ds=0$ 确定；若有 r 条根轨迹相遇，它们将与实轴成 $\pm180^\circ/\gamma$ 角度分开；

(g) 若系统根轨迹与虚轴相交，则交点可通过劳斯判据来确定；

(h) 开环复数极点出射角

$$\theta_K=180^\circ+\left(\sum_{i=1}^{m}\alpha_i-\sum_{j=1}^{K-1}\theta_j-\sum_{j=K+1}^{n}\theta_j\right)$$

式中 $\theta_j=\angle(s_K+s_j)$，$\alpha_i=\angle(s_K+z_i)$；

入射角计算公式

$$\alpha_K=180^\circ+\left(\sum_{j=1}^{n}\theta_j-\sum_{l=1}^{K-1}\alpha_l-\sum_{i=K+1}^{m}\alpha_i\right)$$

式中 α_K 是 λ 射角，$\theta_j=\angle(z_K+s_j)$，$\alpha_i=\angle(z_K+z_i)$。

(i) 根轨迹上任一点 s 所对应 K 值可由幅值条件求出

$$K=\frac{\prod_{i=1}^{n}|s+s_i|}{\prod_{j=1}^{m}|s+z_j|}$$

(j) 闭环极点的和与积分别与特征方程的系数有下列关系。

$$\sum_{i=1}^{n}(-s_i)=-\alpha_{n-1},\ \prod_{i=1}^{n}(-s_i)=(-1)^na_0$$

其中 $-s_i$ $(i=1,\cdots n)$ 为系统闭环极点，α_{n-1}、α_0 为特征多项式中 s^{n-1} 项与 s^0 项系数。

c. 根轨迹绘图规则与应用　根轨迹绘图规则遵循根轨迹性质绘制。根轨迹应用很多，例如选择合适的调节器参数使某些调节品质得到保证；分析系统调节品质；推断和论证某些定性概念等。

(3) 频率特性分析法　物理系统的传递函数为

$G(s)$，令 $s=j\omega$ 时，则 $G(j\omega)$ 称为正弦传递函数。$G(j\omega)=|G(j\omega)|e^{j\phi(\omega)}$，其中 $|G(j\omega)|$ 称为模，$\phi(\omega)$ 称为相角，称 $G(j\omega)$ 为该物理系统的频率特性。

频率特性的图形实际上蕴含着传递函数的性质，其应用较广的图示形式是极坐标图（或幅相特性图）、对数坐标图（或帕德图）、对数幅相图。

a. 极坐标图（幅相特性图）

频率特性 $G(j\omega)$ 是一个复数，在极坐标上它是矢量 $|G(j\omega)|e^{j\angle G(j\omega)}$。令 ω 由零趋于无穷大，则矢量端点的轨迹就构成一根曲线，就是极坐标图，见图 2.19。

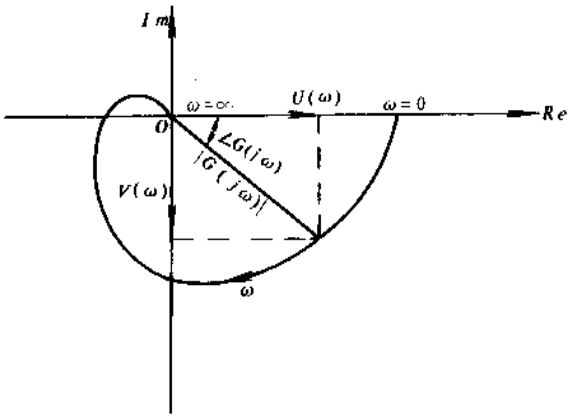


图 2.19 幅相特性图

$G(j\omega)=|G(j\omega)|e^{j\angle G(j\omega)}=U(\omega)+jV(\omega)$

一般用箭头表示频率 ω 增大的方向。$U(\omega)$ 是实频特性；$V(\omega)$ 是虚频特性。

b. 对数坐标图或帕德（Bode）图

频率特性最常用的是对数坐标图，由

$$G(j\omega)=|G(j\omega)|e^{j\phi(\omega)}$$

取对数，有 $\lg G(j\omega)=\lg|G(j\omega)|+0.434j\phi(\omega)$

绘制开环对数频率坐标图可方便判别闭环系统稳定性，绘制方法如下：

(a) 将开环系统各环节写成用时间常数表达的标准形式，将各环节的放大系数相乘，得开环总增益 K；

(b) 求出各环节相应的转折频率；

(c) 用近似折线画出各环节当放大系数为 1 时的幅频特性，并用误差曲线修正，可得较精确的幅频特性；

(d) 将各环节幅频特性曲线相加；

(e) 将所得合成幅值曲线在对数幅值坐标上移动 $20\lg K$ 就得到完整的开环幅频特性曲线，若总增益 $K>1$，曲线上移 $20\lg K$ (dB)，若 $K<1$，曲线下移 $20\lg K^{-1}$ (dB)；

(f) 画出每个环节的相角曲线，并将它们代数相加，即得开环系统的相频特性曲线。

c. 对数幅相特性图 将对数幅频特性和相频特性合并在一起，并以频率 ω 参变量的图。这种图以对数幅值 $20\lg|G|$ 为纵坐标，以相角 $\phi(\omega)$ 为横坐标，在画对数幅相特性时一般先画出帕德图，然后在不同频率值 ω 上读取幅值和相位值，构成对数幅相特性上的一点，并标上频率 ω 的数值，箭头指明频率增加方向。

d. 频率特性实验测定 频率特性分析法根据作出的频率特性图示，可对系统计算频域品质指标，进行稳定分析，进行稳定裕度设计。

2.1.7. 稳定性及其判据

(1) 线性系统稳定的充要条件

线性系统稳定性完全取决于系统闭环极点的分布。从 s 平面上看，极点都位于虚轴之左（特征根具有负实部）是系统稳定的充要条件。有极点位于虚轴上，则处于稳定边缘。如极点位于虚轴之右，系统不稳定。

若求出全部闭环极点，那么闭环系统稳定性问题就完全清楚了。以下是从闭环特征方程或从开环频率特性来判断闭环系统稳定性。

(2) 代数判据

设系统特征方程为：

$$a_n s^n+a_1 s^{n-1}+\cdots+a_{n-1}s+a_0=0$$

劳斯判据：把系数列成下列表格：

$$\begin{array}{lllll} s^n & a_0 & a_2 & a_4 & a_6 & \cdots \\ s^{n-1} & a_1 & a_3 & a_5 & a_7 & \cdots \\ s^{n-2} & b_1 & b_2 & b_3 & b_4 & \cdots \\ s^{n-3} & c_1 & c_2 & c_3 & c_4 & \cdots \\ \vdots & & & & & \\ s^1 & f_1 & & & & \\ s^0 & g_1 & & & & \end{array}$$

系数 b_i 按下列式计算：$b_1=\dfrac{a_1a_2-a_0a_3}{a_1}$，$b_2=\dfrac{a_1a_4-a_0a_5}{a_1}\cdots$算到以下各项皆为零为止。

c_i 计算公式：$c_1=\dfrac{b_1a_3-a_1b_2}{b_1}$，$c_2=\dfrac{b_1a_5-a_1b_3}{b_2}\cdots$

其余系数也采用交叉相乘公式。

第一列系数皆为正值是系统稳定的充要条件，其间有系数为零，表明有纯虚根存在。

霍尔维茨判据：系统稳定充要条件是

a. 各系数 a_i 皆为正值。

b. 下列行列式皆为正值。

$$D_2=\begin{vmatrix} a_1 & a_3 \\ a_0 & a_2 \end{vmatrix}>0,\quad D_3=\begin{vmatrix} a_1 & a_3 & a_5 \\ a_0 & a_2 & a_4 \\ 0 & a_1 & a_3 \end{vmatrix}>0$$

$$\cdots D_k=\begin{vmatrix} a_1 & a_3 & a_5 & \cdots & a_{2k-1} \\ a_0 & a_2 & a_4 & \cdots & a_{2k-2} \\ 0 & a_1 & a_3 & & a_{2k-3} \\ & a_0 & a_2 & & \\ \vdots & \vdots & a_1 & & \vdots \\ 0 & 0 & \vdots & & a_k \end{vmatrix} >0$$

(3) 奈奎斯特判据　奈奎斯特判据是从开环频率特性判断闭环系统稳定性方法。可表示为：

$$Z=N+p$$

式中　Z——闭环系统$\dfrac{G(s)}{1+G(s)}$在右半 s 平面极点数；

N——开环频率特性对（−1，$j0$）点顺时针方向（在 ω 由 0→∞时）包围的次数；

p——开环系统 $G(s)$在右半 s 平面极点数。这一判据在极坐标图使用最方便。

判据的推导要用到 s 平面和 $G(s)$平面间的映射关系。如果开环频率特性曲线正好在某一频率 ω_1 通过（−1，$j0$）点，那么 $s=j\omega_1$ 就是闭环传递函数的极点，系统将处于稳定边缘。是否有极点在虚轴之右，取决于频率特性是否包围（−1，$j0$）点。

经常遇到的有三类情况。

a. $G(s)$是稳定，它的极点完全在虚轴之左，化工对象多数属于此类。此时 $p=0$，稳定判据为：

$$Z=N$$

也就是说，在 $G(j\omega)$不包围（−1，$j0$）点时，闭环系统是稳定的。见图 2.20a。

b. $G(s)$除了有部分极点在虚轴上外，其余全在虚轴之左。这种对象是非自衡的。此时仍可应用 $Z=N$ 判据，但在 $G(j\omega)$平面上须从实轴右方无穷远处出发，沿顺时针方向添上一段圆弧；以与 $G(j\omega)$曲线相联接（图 2.20b），然后依据曲线是否包围（−1，$j0$）点，判断系统稳定与否。

c. $G(s)$有部分极点在虚轴之右，这相应于开环不稳定的对象，在化工对象中有些化学反应器属于此类。此时，如有 p 个不稳定开环极点，则在 $G(j\omega)$平面上（−1，$j0$）点以左，频率特性线须按逆时针方向穿过 p 次，闭环系统才稳定（图 2.20c）。

在对数坐标图上，奈奎斯特也可应用。此时应考察 $\phi(\omega)=-\pi$ 的各点，检查 $A(\omega)$ 是否大于 1，即分贝数是否为正。如 $A(\omega)<1$，则频率特性线不穿越 $G(j\omega)$，平面上（−1，$j0$）点以左区域；如果 $A(\omega)>1$，则频率特性穿过（−1，$j0$）点以左区域，至于穿越方向可观察此时 $\phi(\omega)$ 的变化趋势判断。$\phi(\omega)$ 随 ω 增长而越负，则为顺时针方向穿越；$\phi(\omega)$ 随 ω 增长而离−π 上升，则为逆时针方向穿越。

2.1.8.　系统的设计

(1) 常规控制系统根轨迹设计法　根轨迹控制系统设计法又称为系统闭环极点配置法。首先按系统设计要求，即从要求的动态及稳态指标出发，找到希望的闭环极点，再通过选择适当的 PID 控制器参数，使闭环系统具有希望的闭环极点。常规控制器结构已限定在 P、PI、PD、PID 四种模式之中，主要是参数 K_C，T_D、T_I 确定。

a. 比例控制器参数 K_C 确定　绘出 K_C 由 0→∞变化时系统的根轨迹，按控制指标确定闭环根 s_i^*，由根轨迹幅值条件 $|K_C G_p(s)H(s)|=1$ 确定

$$K_C=\left.\frac{1}{|G_p(s)H(s)|}\right|_{s=s_i^*}$$

K_C 参数设计只限于系统固有根轨迹上的点，若所有根轨迹上的点均不能满足指标要求，就需要采用 PI，PD，PID 形式控制律或采用补偿器方法。

b. 比例积分（PI）控制器参数设计　一般设计法是在满足系统的稳态指标要求下适当地尽可能大地选择一个 T_I 值，然后按动态指标要求确定 K_C。这种参数设计一

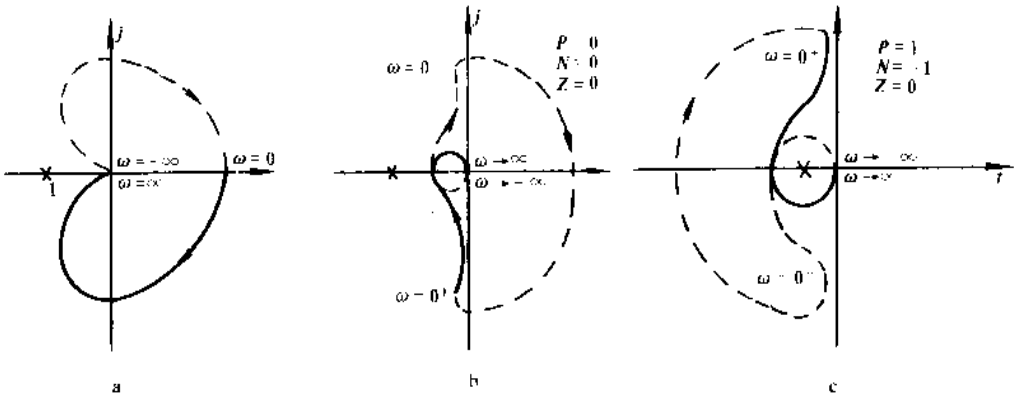


图 2.20　奈奎斯特判据的应用

般在一定范围内都可行。

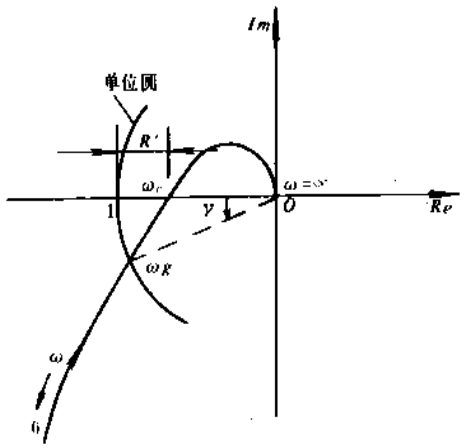
c. 比例微分（PD）控制器参数设计 微分作用是对系统增加开环零点。因此当希望闭环根不在固有根轨迹上时，就可用带有微分作用的控制器改变根轨迹形状，使其经过指定闭环极点，再确定比例参数 K_C。

按控制指标要求求出闭环极点，再由开环传递函数零极点分布幅角条件确定微分时间 T_d，继而由幅值条件确定 K_C。

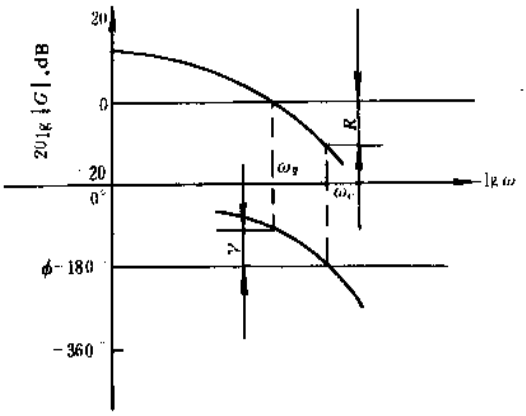
d. 比例积分微分（PID）控制器参数设计 参数确定一般先初步设计 PI 部分，以满足稳态性能要求，然后调整 PD 部分使系统动态性能满足要求的指标，做法与前类似。

（2）稳定裕度设计方法 频域分析中常用幅稳定裕度和相稳定裕度来衡量系统相对稳定性（即稳定程度）。

a. 幅稳定裕度（幅值裕度） 极坐标图上开环幅相特性与负实轴相交处幅值为 $|G(j\omega)H(j\omega)|_{\omega=\omega_C}$ 则幅稳定裕度 $R=1-|G(j\omega)H(j\omega)|_{\omega=\omega_C}$，式中 ω_C 为临界频率。



a. 极坐标图



b. 对数坐标图

图 2.21 幅相稳定裕度

对数坐标图上幅稳裕度定义为

$$R=20\lg\frac{1}{|G(j\omega_C)H(j\omega_C)|}=-20\lg|G(j\omega_C)H(j\omega_C)|$$

按照经验取 R 为 0.5～0.7；即 R 为 6～10 分贝为宜。

b. 相稳定裕度（相位裕度） 极坐标图上设开环幅相特性与单位圆交于 $\omega=\omega_g$，相角为 $\phi(\omega)=\angle G(j\omega)H(j\omega)|_{\omega=\omega_g}$，则相位裕度

$$r=180°+\angle G(j\omega)H(j\omega)|_{\omega=\omega_g}(\text{度})$$

通常 r 为 40～60°较为相宜。

稳定裕度表征系统稳定程度，所以稳定裕度大的系统其过渡过程阻尼就大。对二阶系统稳定裕度和衰减系数 ξ 之间有严格数学关系 $\xi\doteq0.01r$ 但 r 不能决定系统自然频率。标准二阶系统中，假定时间常数 T 是固定的，放大系数 K 可调整，则可由要求 ξ 值定出相位裕度 r 然后由式 $K=\frac{1}{4\xi^2T}=\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{(0.01r)^2T}$ 决定 K 值。二阶和二阶以下系统，幅值裕度是无意义的。

工业调节器调节规律选择和参数整定可使系统稳定裕度达到一定要求。

a. 比例调节规律 比例调节器 K_C 改变仅使幅值特性成比例改变，不影响相角，使系统幅稳裕度和相稳裕度都发生改变，通过调节 K_C 可使系统稳定裕度达到满意要求。

b. 比例积分规律 积分作用可消除系统稳态余差，但对稳定裕度带来了不利的影响。

经验表明，当 $T_i=(0.5-1)T_C$ 时能达到既有明显的积分作用，但又不致过多减小稳定裕度的目的。其中 $T_C=2\pi/\omega_C$，ω_C 为广义对象的临界频率（$\phi(\omega_C)=-180°$）。

c. 比例积分微分调节规律 适当引入微分作用对改善容量滞后较大的高阶系统动态品质有显著作用，这样可以改善系统的高频段特性。微分作用加入程度以可以得到有显著相位超前，但幅值增值较少为好。工程上常取 $T_d=\left(\frac{1}{3}\sim\frac{1}{4}\right)T_i$。

2.2. 现代控制理论

经典控制理论的数学基础是拉普拉斯变换，系统的基本数学模型为传递函数，主要分析和综合方法是频率响应法，其对单输入-单输出线性定常系统分析和综合是很有效的。但它对具有非线性和时变因素的系统，及多输入多输出系统分析设计都不能满足要求。庞特里雅金于 1956 年提出的最优控制极大值原理，贝尔曼 1957 年创立的动态规划方法，卡尔曼 1962 年提出的多变量系统的能控性、能观测性理论及最优调节器概念逐步形成了以线性代数为主要数学工具，状态空间法为基础的现代

控制理论。

2.2.1. 基础知识

(1) 系统的状态空间描述是建立在状态和状态空间概念基础上的。

·状态：完全地表征动力学系统时间域行为的一个最小内部变量组。

·状态空间：状态取值的一个向量空间。

对于某个确定时刻，状态表示为状态空间中的一个点，而状态随时间的变化过程，则构成了状态空间中的一条轨迹。

系统的状态空间描述由状态方程和输出方程组成。其连续系统最一般形式为：

$$\dot{X}=f(X,u,t)\qquad t\geqslant 0$$
$$Y=g(X,u,t)$$

线性连续系统的状态空间描述为：

$$\dot{X}=A(-)X+B(t)u\qquad t\geqslant 0$$
$$Y=C(+)X+D(t)u$$

离散时间系统状态空间方程最一般形式

$$X(k+1)=f(X(k_1),u(k),k),\quad k=0,1,2\cdots$$
$$Y(k)=C(k)X(k)+D(k)u(k)$$

以上各描述形式系数矩阵若与时间 t 或 k 无关就称为定常系统。否则称为时变系统。

线性连续系统和离散系统两者系数矩阵间存在关系式：

$$G(k)=\Phi((k+1)T,kT)\xrightarrow{\triangle}\Phi(k+1)k$$
$$H(k)=\int_{kT}^{(k+1)}\Phi((k+1)T,\tau)B(\tau)\mathrm{d}\tau$$
$$C(k)=[C(t)]_t=kT$$
$$D(k)=[D(t)]_t=kT$$

其中 T 为采样周期，$\Phi(\cdot,\cdot)$ 为连续系统状态转移矩阵。$X(k)=[X(t)]_{t=kT}$，$u(k)=[u(t)]_{t=kT}$，$Y(k)=[Y(t)]_{t=kT}$，若是在线性定常系统情况

$$G=e^{At}$$
$$H=\left(\int_0^T e^{At}\mathrm{d}t\right)B$$

线性定常系统传递函数矩阵 (A,B,C,D) 表示的基本关系式

$$G(s)=C[sI-A]^{-1}B+D$$

并且，当 $D\neq 0$ 时，$G(s)$ 为真的，当 $D=0$ 时 $G(s)$ 为严格真的。

(2) 线性系统在坐标变化下的特性

a. 线性时变系统

$$Z:\ \dot{X}=A(t)X+B(t)U$$
$$Y=C(t)X+D(t)U$$

引入变换 $\overline{X}=P(t)X$，$P(t)$ 连续可微而且可逆，变换后系统描述为：

$$\overline{Z}:\quad \dot{\overline{X}}=\overline{A}(t)\overline{X}+\overline{B}(t)U$$
$$Y=\overline{C}(t)\overline{X}+\overline{D}(t)U$$

则：$\overline{A}(t)=\dot{P}(t)P^{-1}(t)+P(t)A(t)P^{-1}(t)$

$\overline{B}(t)=P(t)B(t)$，$\overline{C}(t)=C(t)P^{-1}(t)$，$\overline{D}(t)=D(t)$ 其中 $\dot{P}(t)=\mathrm{d}P(t)/\mathrm{d}t$

b. 线性定常系统坐标变换前后系统描述具有相同的特征值

$$\lambda_i(A)=\lambda_i(\overline{A})$$

及相同的传递函数矩阵。

2.2.2. 可观性、可控性、稳定性及其判断准则

(1) 可观性及其判据　可观测性与系统输入 $U(-)$ 无关。如果任何初始状态 $X(0)$ 都可在一个有限时间间隔内，由 $Y(t)$ 观测值来确定，则系统是完全可观测的。

可观测性判据：

线性时变系统

$$\dot{X}=A(t)X,X(t_0)=X_0,t,t_0\in J$$
$$Y=C(t)X$$

其中 J 为时间区间。

[秩判据]　设 $A(t)$ 和 $C(t)$ 是 $(n-1)$ 阶连续可微，则在时刻 t_0 为完全可观测的充分条件是：存在一个有限时刻 t_1，EJ，$t_1>t_0$，使

$$\operatorname{rank}\begin{bmatrix}N_0(t_1)\\N_1(t_1)\\\vdots\\N_{n-1}(t_1)\end{bmatrix}=n$$

其中 $N_0(t)=C(t)$

$$N_1(t)=N_0(t)A(t)+\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}N_0(t)$$
$$\vdots$$
$$N_{n-1}(t)=N_{n-2}(t)A(t)+\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}N_{n-2}(t)$$

退化为线性定常系统时，其完全可观性充要条件是：

$$\text{rank}\begin{bmatrix} C \\ CA \\ \vdots \\ CA^{n-1} \end{bmatrix}=n$$

(2) 可控性及其判据

定义1：线性时变系统对取定初始时刻 $t_0\in J$ 的一个非零初始状态 X_0，存在一个时刻 $t_1\in J$，$t_1>t_0$，和一个无约束容许控制 $U(-)$，$t\in[t_0,t]$ 使状态由 X_0 转移到 t_1 时 $X(t_1)=0$，则称 X_0 是在 t_0 时刻能控的。

定义2：如果状态空间中所有非零状态都是在 t_0 ($t_0\in J$) 时刻为能控的，则称系统在时刻 t_0 是完全能控。

线性时变系统能控性判据：

[秩判据] 线性时变系统状态方程

$$\dot{X}=A(t)X+B(t)U, X(t_0)=X_0, t_1t_0\in J$$

$A(t)$，$B(t)$ 满足解存在唯一条件，且是 $(n-1)$ 阶连续可微，则系统在时刻 t_0 完全能控充分条件是，存在一个有限时刻 $t_1\in J$，$t_1>t_0$，使成立

$$\text{rank}[M_0(t_1)\mid M_1(t_1)\mid\cdots\mid M_{n-1}(t_1)]=n$$

其中 $M_0(t)=B(t)$

$$M_1(t)=-A(t)M_0(t)+\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}M_0(t)$$

$$\vdots$$

$$M_{n-1}(t)=-A(t)M_{n-2}(t)-1\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}M_{n-2}(t)$$

若该系统退化为线性定常系统，其完全能控充要条件是

$$\text{rank}\ [B\mid AB\mid\cdots\mid A^{n-1}B]=n$$

其中 n 为矩阵 A 的维数。

(3) 稳定性及其判据

·外部稳定性

考虑一个线性因果系统，如果对应于一个有界输入 $\|U(t)\|\leqslant K_1<\infty$，$\forall t\in[t_0,\infty]$，所产生的输出 $Y(t)$ 也是有界，$\|Y(t)\|\leqslant K_2<\infty$，$\forall t\in[t_0,\infty]$，此因果系统是有界输入-有界输出稳定的 (BIBO 稳定)。

·内部稳定性

内部稳定性是系统状态自由运动的稳定性。也即李亚普诺夫意义下的稳定性。

a. 稳定

如果 X_e 是系统 $\dot{X}=f(X,t)$，$X(t_0)_2=X_0$，$t\geqslant t_0$ 的一个孤立平衡状态，对给定的任一实数 $\varepsilon>0$，都对应地存在一个实数 $\delta(\varepsilon,t_0)>0$，使满足 $\|X_0-X_e\|\leqslant\delta(\varepsilon,t_0)$ 的任一初态 X_0 出发的受扰运动满足 $\|\phi(t,X_0,t_0)-X_e\|\leqslant\varepsilon$，$\forall t\geqslant t_0$。

b. 渐近稳定

(i) X_e 是李亚普诺夫意义下稳定的；(ii) 对 $\delta(\varepsilon,t_0)$ 和任意给定 $\mu>0$，存在实数 $T(\mu,\varepsilon,t_0)>0$，使满足 $\|X_0-X_e\|\leqslant\delta(\varepsilon,t_0)$ 的任一初态 X_0 出发的受扰运动同时满足不等式 $\|\phi(t,X_0,t_0)-X_e\|\leqslant\mu$，$\forall t\geqslant t_0+T(\mu,\delta,t_0)$。

c. 大范围渐近稳定

如果以状态空间的任一有限非零点为初始状态 X_0 的受扰运动 $\phi(t,X_0,t_0)$ 都是有界的，且成立 $\lim\limits_{t\to\infty}\phi(t,X_0,t_0)=0$。

d. 不稳定

动力学系统对于不管取多大的有限实数 $\delta(\varepsilon,t_0)>0$，使得由满足不等式 $\|X_0-X_e\|\leqslant\delta(\varepsilon,t_0)$ 的任一初态 X_0 出发的运动满足不等式 $\|\phi(t,X_0,t_0-X_e\|\leqslant\varepsilon$，$\forall t\geqslant t_0$。

稳定性判据：

① [时变系统稳定的判别定理] 对时变系统 $\dot{X}=f(X,t)$，$t\geqslant t_0$，如果存在一个对 X 和 t 具有连续一阶偏导数的标量函数 $V(X,t)$，$V(0,t)=0$，和围绕原点的一个吸引区 Ω 使对一切 $X\leftarrow\Omega$ 和一切 $t\geqslant t_0$，满足如下条件：

(i) $V(X)(t)$ 为正定且有界

(ii) $\dot{V}(X)(t)$ 为负半定且有界

② [线性定常系统自由运动稳定性判据]

Z：$\dot{X}=AX$，$X_{(0)}=X_e$，$t\geqslant0$

[特征值判据]

(i) 系统的每一平衡状态是李氏意义下稳定的充要条件为，A 的所有特征值均具有非正 (负或零) 实部，是具有零实部的特征值为 A 的最小多项式的单根。

(ii) 系统的唯一平衡状态 $X_e=0$ 是渐近稳定的充要条件为 A 的所有特征值均具有负实部。

[李亚普诺夫判据]

线性定常系统 平衡状态 $X_e=0$ 为渐近稳定的充要条件是对任意给定的一个正定对称矩阵 Q 如下形式李亚普诺夫方程 $A^TP+PA=-Q$ 有唯一正定对称矩阵解 P。

[李亚普诺夫判据推广形式]

矩阵 A 所有特征值均小于负实值 $-\delta$，即

$$Re(\lambda_i(A)<-\delta,\ \delta\geqslant0,\ i=1,2,\cdots n$$

的充要条件是对任意的一个正定对称矩阵 Q，李亚普诺夫方程 $2\delta P+A^TP+PA=-Q$ 有唯一正定对称矩阵解 P。

③ [线性离散时间系统的稳定判据]

$X(k+1)=GX(k)$，$X(0)=X_0$，$k=0,1,2,\cdots$

[特征值判据]

(i) 其每一平衡状态 X_e 是李氏意义下稳定充要条件

是：G 全部特征值 λ_i (G) 幅值均为等于或小于1，且幅值等于1的那些特征值是 G 的最小多项式的单根。

(ii) 其唯一平衡态 $X_{e=0}$ 渐近稳定的充要条件是 G 的全部特征值 λ_i (G) 幅值均小于1。

[李亚普诺夫判据]

零平衡状态 $X_{e=0}$ 为渐近稳定充要条件是，对任一给定正定对称矩阵 Q，离散李亚普诺夫方程 $G^TPG-P=-Q$ 有唯一正定对称矩阵解 P。

矩阵 G 所有特征值幅值均小于 σ，当且仅当时任意给定正定对称阵 Q，李亚普诺夫方程 $\sigma^2G^TPG-P=-Q$ 有唯一正定对称矩阵解 P。

2.2.3. 最优控制

最优控制理论是解决在满足一定的约束条件下，寻求一个最优控制作用，使某一个所要求的性能指标达到极值的控制系统设计问题。

(1) 目标函数和约束条件

目标函数应是技术经济指标综合反映。对时间连续系统，目标函数采用如下形式：

$$J=\phi[X(t_f)]+\int_{t_0}^{t_f}L[X(t),U(t),t]\mathrm{d}t$$

式中第一项代表终端时间 t_f 情况，第二项反映过程品质。

最优控制问题类型很多，终端情况也有多种规定，有的规定时间 t_f，有的规定状态 X_{tf} 或其函数 $\phi(X_{tf})$，有的两者都不规定，称为自由端。

最优控制问题受到各种条件约束，大致分为两类：

①等式约束条件。状态方程 $\dot{X}=f(X,U,t)$，是经常遇到等式约束条件；

②不等式约束条件。某些变量要受到数值上一定范围的限制，例如 $U_{i,\min}\leqslant U_i\leqslant U_{i,\max}$。

(2) 数学原理

①变分法

数学中的变分法，是一种求泛函极值的方法。设令要使

$$J=\int_{t_0}^{t_f}L(X,\dot{X},t)\mathrm{d}t$$

为极小。在起点和终点已确定条件下，设令 $X^*(t)$ 能使 J 为最小值，则由其余轨线给出的 J 必然较 $X^*(t)$ 大。在 $X^*(t)$ 附近，可设置其它轨线 $X^*(t)+\varepsilon\phi(t)$，这里 ε 是个很小实纯量，$\phi(t)$ 是满足起点、终点条件的任意函数，$\varepsilon\phi(t)$ 就称为变分。J 为最小值的必要条件是

$$\left[\frac{\partial J}{\partial\varepsilon}\right]_{\varepsilon=0}=0$$

经过数学推导，可得有名的欧拉—拉格朗日方程

$$\frac{\partial J}{\partial X}-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial\dot{X}}\right)=0$$

当终点未确定时，应加上横截条件。

②最小值原理

讨论具有等式约束条件（状态方程 $\dot{X}=f(X,U,t)$ 的最优控制问题，

$$J=\phi[X(t_f)]+\int_{t_0}^{t_f}L[X,U,t]\mathrm{d}t,\ X(t_0)=X(0)$$

引入伸随向量 λ，把等式约束转化为无约束优化问题

$$\overline{J}(U)=\phi[X(t_f)]+\int_{t_0}^{t_f}\{L(X,U,t)+\lambda^T[f(X,U,t)-\dot{X}]\mathrm{d}t$$

定义哈密尔顿函数

$$H=L(X,U,t)+\lambda_Tf(X,U,t)$$

经过变分分析，得到 J 为最小值时的必要条件：

$$\frac{\partial H}{\partial U}=0 \qquad \cdots C_1$$

$$\frac{\partial H}{\partial X}+\dot{\lambda}=0 \qquad \cdots C_2$$

$$\frac{\partial H}{\partial\lambda}+\dot{X}=0 \qquad \cdots C_3$$

λ 的边界条件：

$$\lambda(t_f)=\left[\frac{\partial\phi}{\partial X}\right]_{t_f} \qquad \cdots C_4$$

当 U 存在不等式约束条件时，$\frac{\partial H}{\partial U}=0$ 有时不能适用，此时常采用最小值原理。为使 J 为最小，应使 H 在一切时刻对所有可能 U 为最小值，包括 $\frac{\partial H}{\partial U}=0$ 或 U 等于界限值 ($U_{\max}$ 或 $U_{\min}$) 两种可能。式 C_2，C_3，C_4 仍然适用。求解步骤是：a. 写出哈密尔顿函数式，$\dot{X}$ 和 $\dot{\lambda}$ 式以及 X 和 λ 的边界条件式 (X 已知初始条件，λ 可求出终端条件)；b. 按使 H 为最小的要求，得出 U^* 的表达式，此时用 λ 和 X 的函数表示；将 U^* 式代入 $\dot{X}$ 和 $\dot{\lambda}$ 式，结合边界条件，求出 $\lambda(t)$，$X^*(t)$，从而得到 $U^*(t)$。

$U^*(t)$ 如表示为 $X^*(t)$ 的函数，则在结构上是闭环控制形式（状态反馈），如表示为 t 的函数，则在结构上是开环控制系统形式。

以上公式适用于 t_f 已规定，X_{tf} 未定情况，对于其它终端情况，须有所变化。

③动态规划

动态规划基础是最优化原理。在一个多段决策过程

中，从最优策略序列中任何一段断开来看，如把该点情况作为出发点，从它到终点的策略也是最优的。这样就把一个大问题，从终点反退回来，逐步分析。

令整个时间或过程分成 N 段，各段状态 $X(k)(k=0)$ 1，$\cdots N_k$，控制作用或决策为 $U(k)(k=0,\cdots N_{-1})$ 各段满足状态方程关系：

$$X(k+1)=f_k(X(k),U(k)]$$

动态规划数学表达式

$$J^*[X(k)]=\min_{U(k)}\{L[X(k),U(k)]+J^*[X(k+1)]\}$$

把它与状态方程结合，可以自末级倒退，逐段递推。

但是，通常已知边界条件是 $X_{(0)}$，而 $X_{(1)}$，$X_{(2)}\cdots X_{(N)}$ 待求，因此，这些递推公式只有在一直后退到 $J_{(0)}$ 后，才可能用解析法求解。这样往往使最后式子很繁复，常用搜索方法求解。即把每段 $X(k)$ 的可数数值分为若干格子，列成表格，逐段倒推，最后选择 $X_{(0)}$ 等于规定值的一个序列。

(3) 确定性导位最优控制

①连续时间线性二次型系统

线性系统：

$$\dot{X}(t)=A(t)X(t)+B(t)U(t),X(t_0)=X_0$$

求解最优控制 $U^*(t)$，使目标函数极小

$$\min_{U^*(t)}J=\min_{U^*(t)}\left\{\frac{1}{2}X(t_f)^TSX(t_f)+\frac{1}{2}\int_{t_0}^{t_f}[X^T(t)Q(t)X(t)+U^T(t)R(t)U(t)]dt\right\}$$

此时 $H=\frac{1}{2}X^TQX+\frac{1}{2}U^TRU+\lambda^TAX+\lambda^TBU$

依据最小值原理，

$$\frac{\partial H}{\partial U}=0=RU+B^T\lambda,\ \therefore U^*=-R^{-1}B^T\lambda$$

$$\frac{\partial H}{\partial X}=0=-\dot{\lambda}=QX+A^T\lambda$$

$$\lambda(t_f)=sX_{tf}$$

经数学推导，$\lambda(t)=P(t)X(t)$

$$U^*(t)=K(t)X(t)=-R^{-1}(t)B^T(t)P(t)X(t)$$

式中 $P(t)$ 是满足黎卡提方程的正定对称矩阵

$$\dot{P}=-PA-ATP+PBR^{-1}B^TP-Q$$

$$P_{(t_f)}=s$$

若 $t_f\to\infty$，$\dot{P}\to 0$，这时黎卡提方程成为代数方程，如 A、B、R、Q 都是常数矩阵，K 也将成为常数矩阵。

②离散时间线性二次型系统

离散线性系统

$$X(k+1)=A(k)X(k)+B(k)U(k)$$

$X_{(0)}$ 为已定值，求最优控制作用 $U^*(k)$，

$$\min_{U^*(t)}J=\min_{U^*(t)}\left\{\frac{1}{2}X^T(N)sX(N)+\frac{1}{2}\sum_{K=0}^{N-1}X^T(k)Q(k)X(k)+U^T(k)R(k)U(k)\right\}$$

经推导，其解是

$$U^*(k)=-R^{-1}B^T[P_{k+1}^{-1}+BR^{-1}B^T]^{-1}AX(k)$$

而 $P_k=Q+AT[P_{k+1}^{-1}+BR^{-1}B^T]^{-1}A$

$PN=s$

③时间最短控制系统

考虑线性系统

$$\dot{X}(t)=AX(t)+bU(t),X(t_0)=X_0,X(t_f)=0$$

找出最优控制 $U^*(t)$ 使 t_f-t_0 最短，即

$$J=\int_{t_0}^{t_f}Cndt=t_f-t_0$$

$U(t)$ 结束条件是 $-1\leqslant U(+)\leqslant+1$

此时 $H=1+\lambda^TAX+\lambda^TbU$

由最小值原理可知

$$U^*(t)=-\mathrm{sgn}[\lambda^T(t)b]$$

$$-\dot{\lambda}(t)=A+\lambda(t)$$

伴随向量 $\lambda(t)$ 的解应使 X 的起始和终端条件都能满足。

时间最短控制是一种开关式控制，$U^*(t)$ 保持为最大值或最小值，而在适当时刻切换，n 阶系统，须进行 $(n-1)$ 次切换。

(4) 最优状态估计及随机最优控制

①离散卡尔曼滤波器

考虑离散系统

$$X(k+1)=A(k)X(k)-B(k)U(k)+C(k)W(k)$$

$$Y(k)=H(k)X(k)+V(k)$$

式中 $U(k)$，$V(k)$ 分别为互不相关的系统噪声和易测噪声，都是白噪声。

而且 $E[W(k)]=0$

$E[W(k)W^+(k)]=Q(k)$

$E[V(k)]=0$

$$E[V(k)V^{+}(k)]=R(K)$$

问题是从量测结果 $Y(k),Y(k-1),\cdots$，和已知的 $U(k-1),U(k-2),\cdots$ 以及上一次估计值 $\hat{X}(k-1)$ 来求解最优估计值 $\hat{X}(k)$，并要求 $[X(k)-\hat{X}(k)]$ 的方差为最小。

卡尔曼滤波器是预测与校正的结合。

$$\hat{X}(k)=\hat{X}(k|k-1)+K(k)[Y(k)-H(k)\hat{X}(k|k-1)]$$
$$K(k)=P(k)H^{+}(k)[H(k)P(k)H^{+}(k)+R(k)]^{-1}$$
$$G(k)=P(k)-K(k)H(k)P(k)$$
$$P(k+1)=A(k)G(k)A^{+}(k)+C(k)Q(k)C^{+}(k)$$

采用卡尔曼滤波器时，必须有系统数学模型不干扰的统计特征。将以上算法适当修改，也可用于 $W(k)$ 和 $V(k)$ 为有色噪音或 $W(k)$ 和 $V(k)$ 相关情况。

另外，依据直到 $Y(k)$ 的量测来估计 $\hat{X}(k)$，叫滤波，估计 $j>k$ 的 $\hat{X}(j)$，叫预测；估计 $j<k$ 的 $\hat{X}(j)$，叫平滑。各有相应算法。

②连续卡尔曼滤波器

考虑连续系统

$$\dot{X}=An+Bu+CW$$
$$Y=HX+V$$

式中 W 和 V 均值为 0，W 协方差是 $Q\delta_0(t-\tau)$。

滤波算法是

$$\dot{\hat{X}}=\overbrace{A\hat{X}+BU}^{\text{预测}}+K(k)[Y-H\hat{X}]$$
$$K(k)=PH^{+}R^{-1}$$
$$\dot{P}=AP+PA^{+}-PH^{+}R^{-1}HP-CQC^{+}$$

③随机最优控制

a. 线性二次型、干扰为高斯型分布 LQG 最优控制

考虑时间离散情况

$$X(k+1)=A(k)X(k)+B(k)U(k)+C(k)W(k)$$
$$Y(k)=H(k)X(k)+V(K)$$

目标函数为二次型的，系统的随机性质使其应取均值。

$$J=E\left\{\frac{1}{2}X^{T}(N)SK(N)+\sum_{k=0}^{N-1}[X^{T}(k)Q(k)X(k)+U^{T}(k)R(k)U(k)]\right\}$$

按照确定性等价原理，随机最优控制问题可分离为最优估计与确定性最优控制两个命题，两个局部最优组合在一起，整体也是最优的。用卡尔曼滤波器得到 $X(k)$ 的最优估值 $\hat{X}(k)$，然后按确定最优控制依据 $\hat{X}(k)$，确定 $U(k)$。

b. 最小公差控制系统

考虑时间离散输入输出关系描述系统

$$A(Z^{-1})Y(k)=B(Z^{-1})U(k-m)+C(Z^{-1})V(k)$$

式中 m 是与纯滞后时间相应采样次数，V 是随机干扰，$E[V(k)]=0,E[V(k)V^{T}(k)]=\lambda^{2}$。

$$E[V(k)V(l)]=0,(k+l)$$

要求确定第 k 次采样时刻控制作用，它将在经过 m 次采样后影响 $Y(k+m)$，使 $Y(k+m)$ 与给定值的方差为最小。

$$U(k)=-\frac{G(Z^{-1})}{B(Z^{-1})F(Z^{-1})}Y(k)$$

控制误差是

$$F(Z^{-1})V(k+m)=$$
$$f_0V(k+m)+f_1V(k+m-1)+f_mV(k+1)$$

2.2.4. 数学模型

数学模型是用数学结构的形式来反映实际过程的行为特性。它把关于实际过程的本质的部分信息简缩成有用的描述形式，是分析过程和预报、控制过程行为特性的有力工具。

表 2.3　数学模型的类型

过程类别	静态模型	动态模型
集中参数过程	代数方程	微分方程
多级过程	差分方程	微分-差分方程
分布参数方程	微分方程	偏微分方程
线性	线性方程式	
非线性	非线性方程式	
随机性	随机方程式	
确定性	各类方程式	

获取数学模型有两种途径，一是机理分析法，另一种是测试法。狭义定义前者属于化工动态学范畴，后者属于系统辨识范畴。以广义提法，两者都称为系统辨识。

1. 机理分析法

通过分析过程运动规律，运用一些已知定律、定理和原理，如化学动力学原理、生物学定理、牛顿定理、物料平衡方程、能量平衡方程和传热传质原理才能建立起过程数学模型。

2. 测试法

利用可以测量的过程输入输出信号所提供的信息来建立过程数学模型，这也称辨识。

建立数学模型时，一般需要遵循以下基本原则：

①目的性　不同建模目的牵涉到的建模方法可能不同；

②实在性　模型的物理概念明确；

③可辨识性 模型结构合理；输入信号必须是持续激励，数据要充分；

④矛盾性 待模识模型参数个数尽可能少。

参考文献

[1] 杜维等编著，《化工检测技术及显示仪表》，第1版，浙江大学出版社，杭州，1988年。

[2] Jones, B. E., "Instrumentation, Measurement and Feedback", McGraw-Hill Book Company(UK), Limited, 1977.

[3] Lipta'k, B. G., "Instrument Engineers' Handbook", CHILTON Book Company, 1982.

guocheng jieneng

过程节能　Process Energy Conservation

华　贲　华南理工大学（1.～3.，5.～15.）
杨友麒　化学工业部中国化工信息中心（4.）

1.　过程系统的能量结构…… 485
1.1.　从能量角度认识过程系统…… 485
1.1.1.　工艺过程用能形式…… 485
1.1.2.　能量在过程中的演化…… 485
1.2.　过程系统能量结构模型…… 485
1.2.1.　能量转换环节…… 488
1.2.2.　能量的工艺利用环节…… 488
1.2.3.　能量回收环节…… 488
1.2.4.　全局和各环节之间的相互关系…… 488
1.3.　从系统观点认识过程节能…… 488
2.　过程节能原理…… 489
2.1.　能量在过程系统中的守恒和变质…… 489
2.1.1.　能量平衡·热力学第一定律…… 489
2.1.2.　㶲分析 …… 489
2.1.3.　热力学㶲差与过程㶲损耗 …… 489
2.2.　过程用能的本质…… 490
2.3.　过程节能的基本原则…… 491
2.3.1.　单元过程㶲损最小化 …… 491
2.3.2.　过程网络的省㶲简化和代换 …… 491
2.3.3.　单元过程的强化…… 491
2.3.4.　排弃㶲最小化 …… 491
2.3.5.　保持优化的运行工况…… 491
3.　反应过程节能…… 491
3.1.　改变反应工艺条件，降低工艺总用能…… 492
3.1.1.　降低反应压力和吸热反应的温度…… 492
3.1.2.　提高转化率和产率，减少副反应…… 492
3.1.3.　反应物相态、浓度的优选…… 492
3.1.4.　反应工艺方法、工艺路线的优选…… 492
3.2.　反应供、取热方案的优化…… 492
3.2.1.　传热温差的优化…… 492
3.2.2.　传热方式的优选…… 492
3.2.3.　放热反应温度选择…… 493
3.3.　减小反应过程的压降…… 493
3.4.　间歇式反应过程节能…… 493
4.　蒸馏过程节能…… 493
4.1.　蒸馏过程用能的特点及节能思路…… 493
4.2.　不改变流程的蒸馏节能技术…… 495
4.2.1.　提高分离效率，减小塔顶与塔釜的压差及温差…… 495
4.2.2.　改进热的利用…… 495
4.2.3.　采用高级过程控制技术…… 495
4.3.　需要改变流程的蒸馏节能技术…… 495
4.3.1.　优化多组分分离的多塔排列顺序…… 495
4.3.2.　采用复杂塔…… 496
4.3.3.　采用萃取精馏或恒沸精馏…… 496
4.3.4.　采用中间再沸器和中间冷凝器…… 496
4.3.5.　热偶精馏…… 497
4.3.6.　多效精馏…… 497
4.3.7.　热泵精馏…… 498
4.4.　采用联合分离技术节能…… 499
4.4.1.　精馏-吸附混合系统 …… 499
4.4.2.　精馏-膜分离混合系统 …… 499
5.　其它分离过程节能…… 499
5.1.　蒸发过程节能…… 499
5.1.1.　多效蒸发…… 499
5.1.2.　蒸汽再压缩…… 499
5.1.3.　加深换热、节约蒸汽…… 499
5.1.4.　强化蒸发过程传热…… 499
5.2.　干燥过程节能…… 499
5.2.1.　降低干燥工艺总用能（降低原料含水量）…… 500
5.2.2.　优化干燥工艺参数…… 500
5.2.3.　干燥能量转换联产增效与能量回收…… 500
5.3.　优选分离过程节能…… 501
5.3.1.　通过化学反应分离…… 501
5.3.2.　吸收和萃取蒸馏…… 501
5.3.3.　萃取…… 501
5.3.4.　吸附…… 501

5.3.5. 结晶和熔融…… 501
5.3.6. 膜分离…… 502
6. 流程组合优化节能…… 502
6.1. 减少或避免重复的操作…… 502
6.1.1. 避免重复的加热和冷却…… 502
6.1.2. 减少不必要的升压和降压…… 502
6.1.3. 避免重复的相变…… 502
6.2. 减少或避免不必要的混合…… 502
6.3. 不同单元操作耦合节能…… 503
6.3.1. “镶嵌”过程耦合节能…… 503
6.3.2. 分凝分馏和“可逆精馏”…… 504
6.3.3. 冷凝吸收…… 504
7. 热能的回收利用…… 504
7.1. 热能利用的大系统匹配…… 505
7.2. 热能回收网络的优化合成…… 505
7.2.1. 网络最优接近温差的确定…… 505
7.2.2. 已知 ΔT_{min} 合成 HEN 技术 …… 506
7.2.3. 初始 HEN 的结构调优 …… 506
7.2.4. HEN 优化合成系统范围和物流的确定 … 506
7.2.5. HEN 的弹性设计 …… 507
7.3. 换热器的优化设计…… 507
7.3.1. 换热器优化的意义及其目标函数…… 507
7.3.2. 给定温度条件的换热器优化设计…… 508
7.3.3. 换热器的最优传热温差…… 509
7.4. 采用强化传热技术节能…… 509
7.4.1. 强化传热节能的原理和判据…… 509
7.4.2. 强化传热技术的工业应用…… 510
8. 低温热的升级利用…… 511
8.1. 低温热升级利用技术…… 511
8.1.1. 热泵…… 511
8.1.2. 低温朗肯循环…… 512
8.1.3. 两相透平和全流式透平…… 512
8.2. 低温热升级利用技术的分析评价…… 513
8.2.1. 低温热升级利用的热力学分析…… 513
8.2.2. 低温热升级利用的技术经济条件…… 513
8.2.3. 低温热升级利用方案和系统优化…… 513
9. 减少能量散失…… 513
9.1. 保温保冷节能…… 514
9.1.1. 散热和冷损分析…… 514
9.1.2. 改进保温保冷的途径…… 515
9.2. 减少物流排弃损失…… 515
10. 流动能回收…… 515
10.1. 膨胀机回收气体压力能…… 515
10.2. 水力透平回收液体压力能…… 515
10.3. 引射…… 516
11. 泵、压缩机、真空系统节能…… 516
11.1. 合理确定设计负荷节能…… 516
11.2. 采用调速技术节能 …… 517
11.3. 机组设计、选型、控制、操作节能 …… 517
11.4. 现有泵、压缩机的全面核查、调整节能 …… 518
11.5. 真空系统节能 …… 518
11.5.1. 抽空器和真空泵的选用 …… 518
11.5.2. 真空系统节能的其它问题 …… 518
12. 加热炉节能 …… 518
12.1. 改善燃烧过程节能 …… 518
12.1.1. 燃烧器（火嘴） …… 519
12.1.2. 燃料添加剂、施加外磁场 …… 519
12.1.3. 燃烧控制 …… 519
12.1.4. 低热值燃料 …… 520
12.2. 预热燃烧用空气 …… 520
12.3. 改善传热过程节能 …… 521
12.3.1. 减少排烟损失 …… 521
12.3.2. 降低传热烟损 …… 521
12.3.3. 提高传热系数 …… 521
13. 公用工程单元节能 …… 521
13.1. 蒸汽系统节能 …… 521
13.1.1. 合理确定用汽负荷 …… 521
13.1.2. 蒸汽生产过程节能 …… 521
13.1.3. 蒸汽利用过程联产节能 …… 522
13.1.4. 蒸汽价格的合理确定节能 …… 522
13.1.5. 蒸汽系统的优化控制和管理 …… 523
13.1.6. 凝结水回收和能量利用 …… 523
13.2. 冷却系统节能 …… 523
13.2.1. 冷却方式的优选节能 …… 523
13.2.2. 循环冷却水系统节能 …… 523
13.2.3. 水质稳定和防垢除垢节能 …… 523
13.3. 制冷系统节能 …… 524
13.3.1. 冷量的价值和㶲分析 …… 524
13.3.2. 制冷系统设计节能 …… 524
13.3.3. 吸收制冷节能 …… 524
14. 能量转换的联产 …… 524
14.1. 过程系统联产节能的潜力 …… 525
14.2. 燃气轮机热能动力联产 …… 525
14.2.1. 分类 …… 525
14.2.2. 燃机和燃料的选择 …… 525
14.2.3. 技术经济和系统优化 …… 525
14.3. 工业加热炉的热联供 …… 525
14.4. 蒸汽和动力联产 …… 526
14.5. 联产系统与换热网络的协调优化 …… 526
14.6. 热、电、冷联供 …… 526
14.7. 压力燃烧的烟气透平联产 …… 526
15. 过程系统节能设计和改造 …… 527
15.1. 夹点技术的全局能量综合方法 …… 527

15.1.1. 总复合线 …… 527
15.1.2. 适当布置原则和加减原理 …… 527
15.1.3. 平衡热负荷线和总费用目标 …… 527
15.2. 三环节能量综合方法 …… 529
15.2.1. 子系统分解协调优化 …… 529
15.2.2. 初始改进方案的形成 …… 530
15.2.3. 复合措施——HEN 结构调优 …… 530
15.2.4. 全局方案的调优改进 …… 531
15.3. 现有过程的节能改造与规划 …… 531
15.3.1. 用能分析和评价 …… 531
15.3.2. 现有过程改进的限制条件和机会 …… 532
15.3.3. 现有过程的节能改进规划 …… 532
参考文献 …… 532
基本参考文献 …… 533

1. 过程系统的能量结构

1.1. 从能量角度认识过程系统

过程系统是按照一定的生产任务和相应的工艺方法、路线，由若干单元操作过程和设备组成的集合。传统的观念只按物料变化的线索来认识由各个单元设备构成系统的结构关系。随着能源问题日益紧迫，和能量是过程进行的推动力这一原理的揭示（参见 2.），按照能量变化的线索来认识过程系统，揭示其结构关系，便成了研究过程系统，特别是过程节能技术的一个重要观点和课题。

1.1.1. 工艺过程用能形式

绝大部分由一定原料生产一定产品的工艺过程主要直接利用两种形式的能量：热能，使物料达到工艺所要求的温度及提供吸热反应所要求的焓差；流动能（或称水力能，由流体的动能、位能、压力能构成），使物流通过一定的设备运动或达到一定的压力和高度。

少数工艺过程还直接利用电能（电解、电镀、静电场分离等）、表面能（乳化和破乳）、机械能（固体破碎、输送等），等等，在此不作专门讨论。

1.1.2. 能量在过程中的演化

热能和流动能都是难以远距离传输和贮存的。外界供入工艺装置（工厂）的能源，绝大部分情况下是燃料化学能和电能；有时还有水蒸汽。水蒸汽同时载有热能和流动能，有时直接作为工艺介质，但主要还是作为能量转换的媒介。锅炉、燃烧加热炉、电炉，燃气轮机、电动机、蒸汽透平，各种泵、压缩机、蒸汽加热器（包括再沸器等），……等等，虽然分属不同类型的单元操作设备，但共同的功能都是把燃料化学能、电能等转换为热能和流动能提供给工艺过程应用。显然，没有这些转换，工艺过程难以进行。

根据能量守恒定律，进入工艺过程的热能和流动能，在推动各种单元过程中质量降低，但数量是不会减少的。除了转化为产品能量部分外，这些“利用过”的能量有些可以通过各种换热器、蒸汽发生器、膨胀机、水力透平，各种冷却器、空冷器等设备回收重复利用，有些则通过各种形式排入环境。没有它们，过程同样不能顺利进行。

上述能量在过程系统中转换、利用、回收和排出的演化线索，是具有普遍性的。按照在能量演化中的功能划分为几个环节即子系统、识别各单元操作过程设备属于哪个环节，阐明各环节之间的关系，便可清楚地反映出过程系统的能量结构。

1.2. 过程系统能量结构模型

图 1 示出过程系统的能量结构模型示意图[1]。从中可以看出按能量演化功能划分的三个环节（子系统）和它们之间的关系。根据能量平衡原理可以分别给出三个环节的守恒关系如下（符号说明见图）。

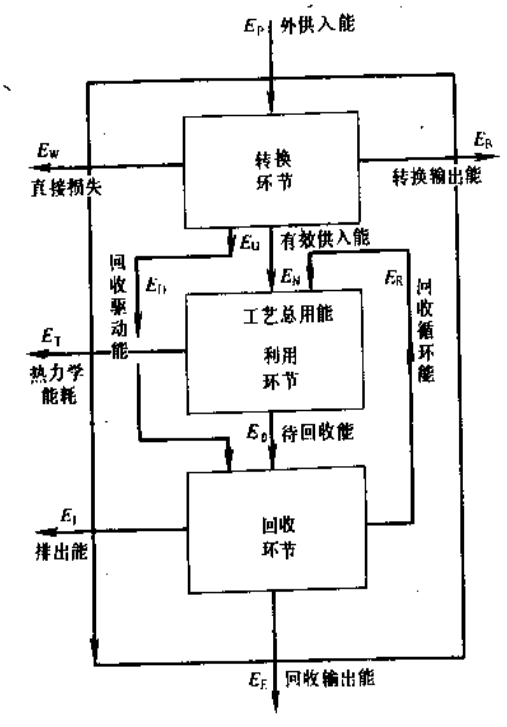


图 1　过程系统的能量结构

转换环节：$E_P=E_U+E_D+E_B+E_W$　(1)

利用环节：$E_N=E_U+E_R=E_T+E_O$　(2)

回收环节：$E_O+E_D=E_R+E_E+E_J$　(3)

对整个系统，定义净供入能 $E_S=E_P-E_B-E_E$　(4)

则有平衡式：$E_S=E_P-E_B-E_E=E_T+E_W+E_J$　(5)

净能耗：$E_A=E_S-E_T=E_W+E_J$　(6)

图2和图3分别示出一个原油蒸馏装置的物料流程图和能量结构图。图2中的线条和数据表示物流及其流量，图3中的线条和数据表示能流（热能、流动能、物流携带能）及其数额。两图中的设备是对应的。

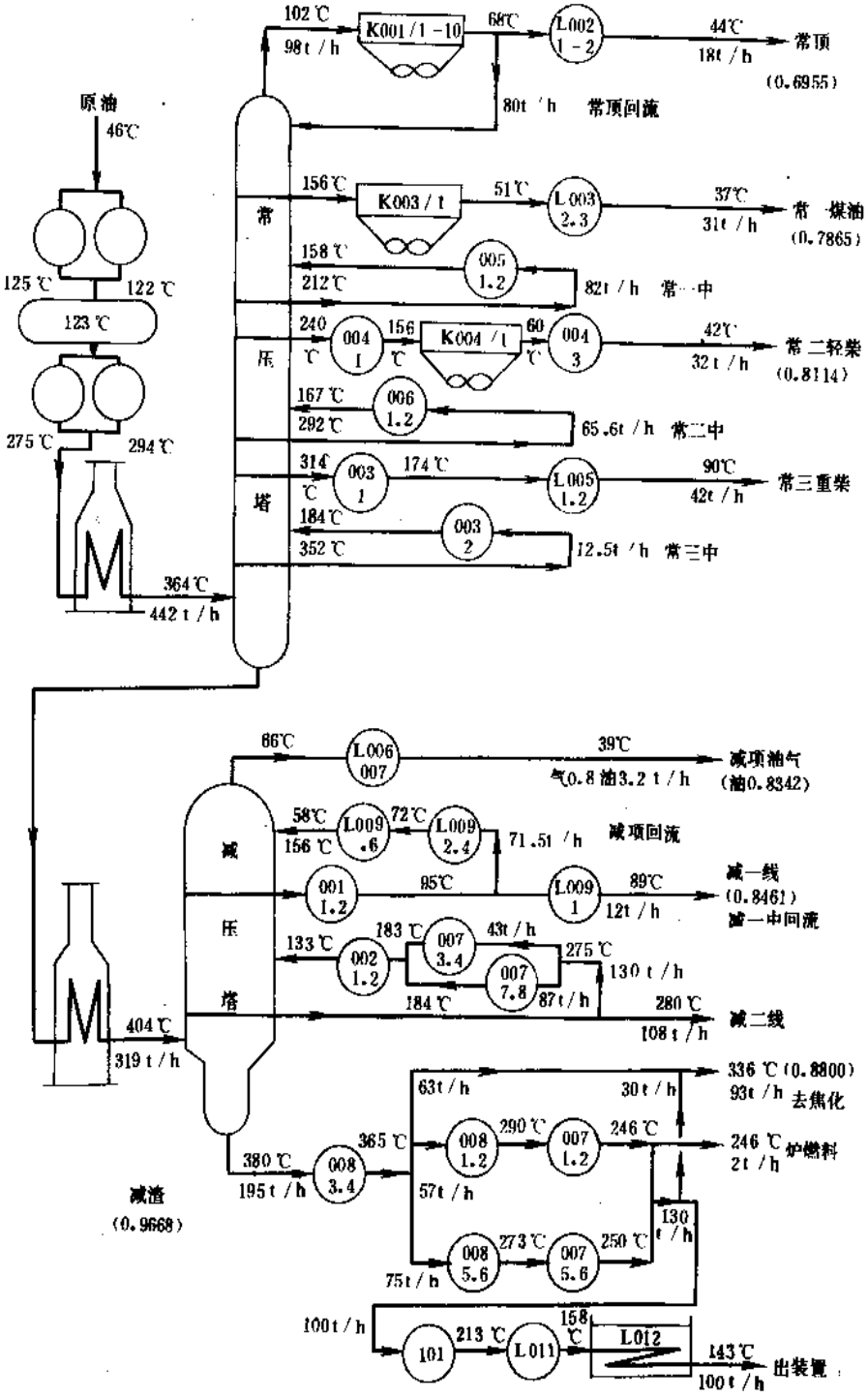


图2　某原油常减压蒸馏装置物流工艺条件图

（注：括号内数值为密度，g/cm³）

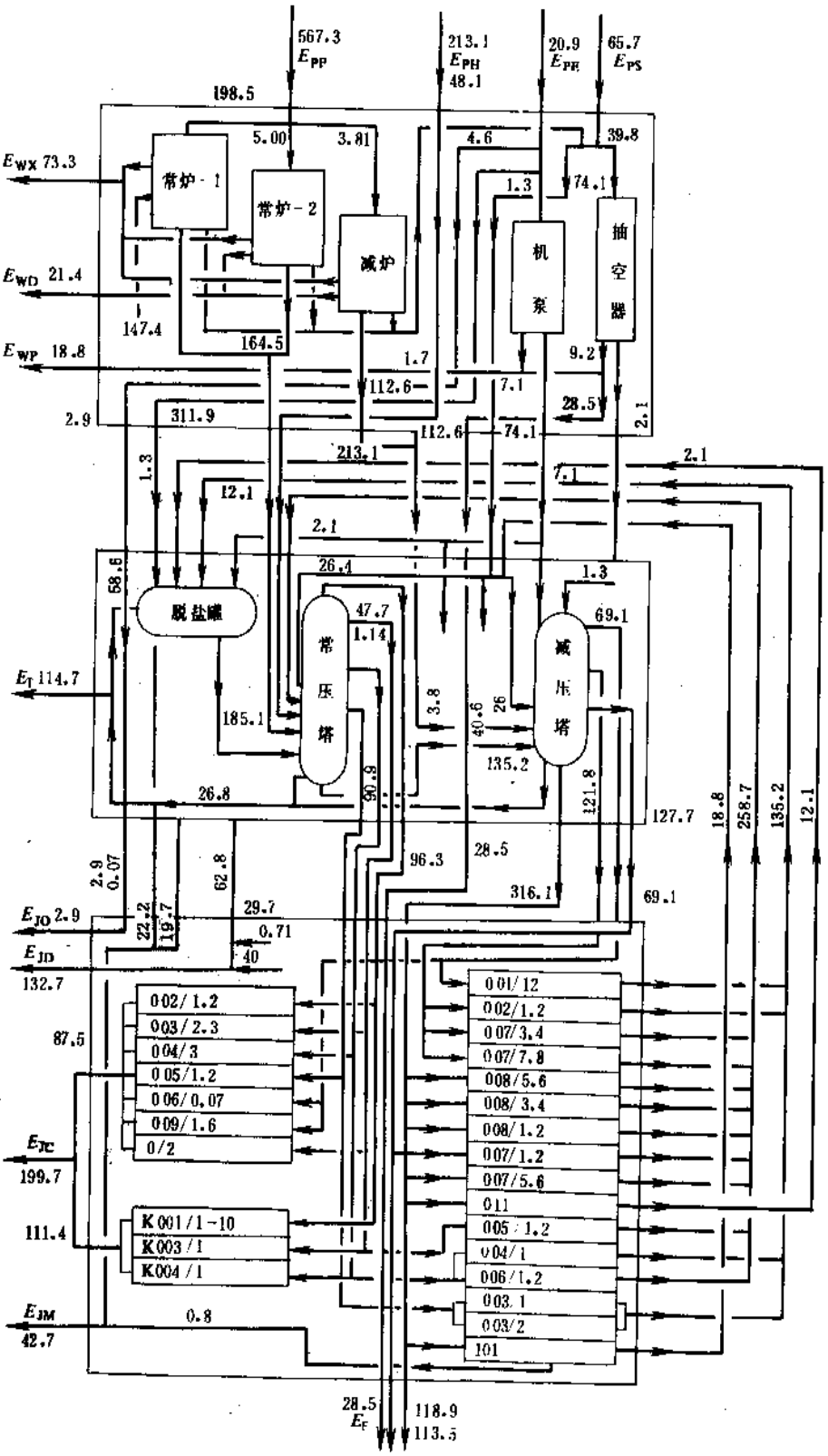


图 3　某原油常减压蒸馏装置工艺能量流程图

能量结构的揭示使我们能够按环节分别深入分析和评价过程系统用能的合理性。

1.2.1. 能量转换环节

不论是炉、机泵还是加热器，都可用能量转换效率 η_U 做为评价指标。以某个单元设备 i 为例，基于式 (1)，有：

$$\eta_{Ui}=\frac{E_{Ui}}{E_{Pi}}=1-\frac{E_{Wi}}{E_{Pi}} \tag{7}$$

对整个环节：$\eta_U=\dfrac{\sum(\vec{E}_U+\vec{E}_D+\vec{E}_B)_i}{\sum E_{Pi}}=1-\dfrac{E_W}{E_P}$ (8)

能量转换设备的台数和投资都占整个过程系统的相当比例。转换效率 η_U 的大小更直接影响系统的能耗。

1.2.2. 能量的工艺利用环节

这是过程系统的核心部分，主要是各种反应、分离、离合过程和设备。反映这个环节能量利用水平的指标是这些过程直接需用的“工艺总用能” E_N 的大小。热力学能耗，即转化到产品中的能量 E_T 是一定的；而 E_N 则由下列三方面因素决定：

a. 工艺方法、路线、催化剂性能、工艺参数的优选；

b. 各单元设备的优化设计；

c. 流程组合的优化安排。

通常定义 $\eta_T=E_T/E_N$ 为热力学能效，但实用意义不大，特别对放热反应。

1.2.3. 能量回收环节

由图 1 可见，回收环节的功能就是在 E_D 的推动下使 E_O 顺利移出利用环节，同时尽可能多地从中回收循环 (E_R) 或输出 (E_E) 加以再次利用，其余的排入环境。其评价指标是“能量回收（效）率” η_R。

对利用环节中某个 j 子单元：

$$\eta_{Rj}=\frac{E_{Rj}+E_{Ej}-E_{Dj}}{E_{Oj}}=1-\frac{E_{Lj}}{E_{Oj}} \tag{9}$$

对整个环节：

$$\eta_R=\frac{\sum(\vec{E}_R+\vec{E}_E-\vec{E}_D)_j}{\sum E_{Oj}}=1-\frac{E_L}{E_O} \tag{10}$$

为了分析的深入，还可分别定义“能量循环率” η_{RC} 和“能量输出率” η_{RE}：

$$\eta_{RC}=\frac{\sum(\vec{E}_R-\vec{E}_D)_j}{\sum E_{Oj}},\quad \eta_{RE}=\frac{\sum(\vec{E}_E-\vec{E}_D)_j}{\sum E_{Oj}} \tag{11}$$

且有：$\eta_R=\eta_{RC}+\eta_{RE}$ (12)

1.2.4. 全局和各环节之间的相互关系

由以上各式可以导出下列由三个环节的评价指标表示的整个过程系统净能耗关联式：

$$E_A=\{E_N[1-\eta'_R-\eta_T(\eta_U-\eta'_R)]+E_D(1-\eta'_R)\}/\eta_U \tag{13}$$

式中 $\eta'_R=\eta_{RC}+\eta_U\cdot\eta_{RE}$ (14)

从式 (13) 结合图 1 可以看出，决定系统能耗大小的，首先是利用环节；它对上决定需要转换或回收供入的能量 (E_N)，对下给出待回收能流 E_O 的条件。回收环节的重要性在于，每增加一份 E_R，便可减少一份 E_U；众所周知，减少转换的负荷比提高转换效率更有效益。当然，在一定的 E_N 和 η_R 条件下，提高 η_U 的作用也不可忽视。

1.3. 从系统观点认识过程节能

从过程系统能量结构可以知道，仅仅孤立地考虑每一单元过程的单项节能措施肯定不能达到整个过程系统节能的最优效果。如考虑一台泵的节能往往局限于各种提高转换效率的单项技术。然而，更大的节能效果常常是降低它的扬程和排量。但这个考虑却不取决于泵本身，而在与此泵有关的利用或回收环节的系统安排。至于后两个环节的节能改进，更多是互相关联、制约，需要从系统全局角度统筹考虑的（参见 15.）。

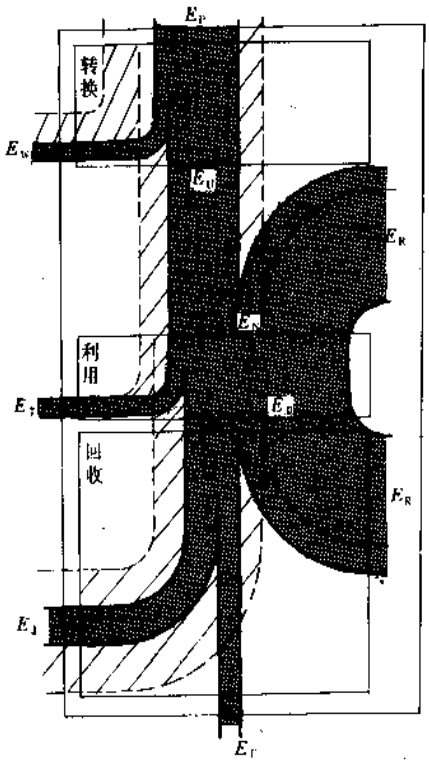


图 4　过程系统节能改进中三个环节各自贡献示意图（忽略 E_B，E_D）

即便是对单项的节能措施，也必需清楚地了解它们在系统能量结构中的位置和功能，才能选择正确的评价指标和掌握运用的尺度（见图 4）。以下内容是按照过程系统能量结构的三个环节，即工艺利用环节、回收环节、转换环节予以介绍。

2. 过程节能原理

2.1. 能量在过程系统中的守恒和变质

2.1.1. 能量平衡·热力学第一定律

热力学第一定律是能量在传递和转换中保持数量守恒这一自然规律的概括。式（1）到式（6）是在过程系统的各个环节及在全系统中这种守恒关系的反映。一般地说，对于外界供入的某一股能流，例如一股作为燃料的甲烷气，能量守恒即第一定律表述式为：

$$E=H-H_0=Q+W \tag{15}$$

意为甲烷携入的能量，即其焓与其变化到与环境成平衡时（变成环境状态下的水和 CO_2！）的焓的差值，等于它转换成的功和热的总和。但能量数量守恒关系不能告诉我们能量用到了系统的什么地方和利用的合理性。

2.1.2. 㶲分析

热力学第二定律指出了能量变质的规律。它指出，能量能够以功的形式无限地转换和传递的部分是有限度的。对于开口流动体系，定义函数 Ex 代表这部分能量，称为体系的㶲（亦称有效能），其表达式为：

$$Ex=(H-H_0)-T_0(s-s_0) \tag{16}$$

由第一定律和第二定律表达式可导出：

$$W\leqslant Ex \text{ 或 } W\leqslant (H-H_0)-T_0(s-s_0) \tag{17}$$

“=”表示可逆过程，“<”号代表实际过程。即表示在实际过程中，能以功的形式转换的能量要小于㶲函数 Ex。换句话说，㶲只在可逆过程中守恒，而在实际过程中有损耗。㶲的损耗 D_K 正比于实际过程中的熵增 ΔS_P（Gouy-Stodola 方程）：

$$D_K=T_0\Delta S_P \tag{18}$$

因而，它是随过程不可逆程度增加而增大。

㶲 Ex 与能量 E 的比值称为“能级系数”ε：

$$\varepsilon=Ex/E \tag{19}$$

热过程的㶲变化，可用 ε—Q 图上 ε 曲线与 Q 轴间的面积表示。图 5 表明了当热量 q 由热流 h 传到冷流 c 时，热量虽然守恒（$q_h=q_c$），但因温差不可逆而致的㶲损耗 $D_K=Ex_h-Ex_c$ 等于 ε_h 和 ε_c 两曲线间的面积。传热过程㶲效率 $\eta_x=Ex_c/Ex_h$。

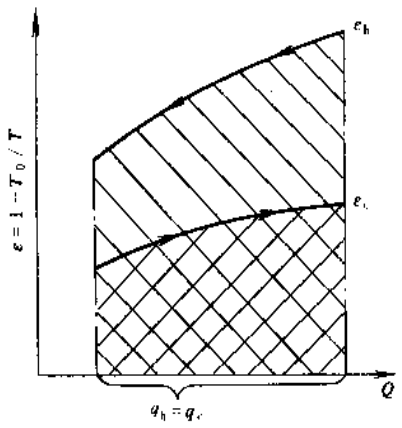


图 5　传热过程中的㶲传递和损耗

2.1.3. 热力学㶲差与过程㶲损耗

对一个由许多单元过程构成的过程系统，如果其目标是由状态 1 的原料，生产状态 2 的产品，则

$$D_T=Ex_2-Ex_1 \tag{20}$$

称此为这个过程系统的“热力学㶲差”，也叫“理想功”。就是说，当构成它的所有单元过程都是理想的可逆过程时，只要付出或消耗 $D_S=D_T$ 的㶲便可完成生产任务。实际上所有单元过程都是不可逆的，整个过程系统的㶲损耗

$$D_K=\sum_{i=1}^{n}D_{Ki} \tag{21}$$

也被称为“损耗功”。所以实际㶲耗

$$D_S=D_T+D_K \tag{22}$$

另方面，供入过程系统的能量经利用后，总有一部分要排入环境，即有一部㶲排弃到环境——排弃㶲 D_J。所以实际㶲耗是：

$$D_S=D_T+D_K+D_J \tag{23}$$

㶲分析可以准确算出所有各单元过程㶲损耗 D_{Ki} 和排弃㶲 D_{Ji} 的值，回答了能量平衡所不能回答的问题：能量（确切地说，是㶲）“用”到了什么地方？图 6 给出了一个原油蒸馏装置的㶲分析结果。可见，$D_K=D_{KU}+D_{KP}+D_{KR}=390.9$，占 D_S 的近 80%，$D_J=D_{JU}+D_{JR}=73.9$ 占 15%；$D_T=25.9$，仅占 5.3%。图 7 示出了各项㶲耗如何分布在三个环节中的情形。

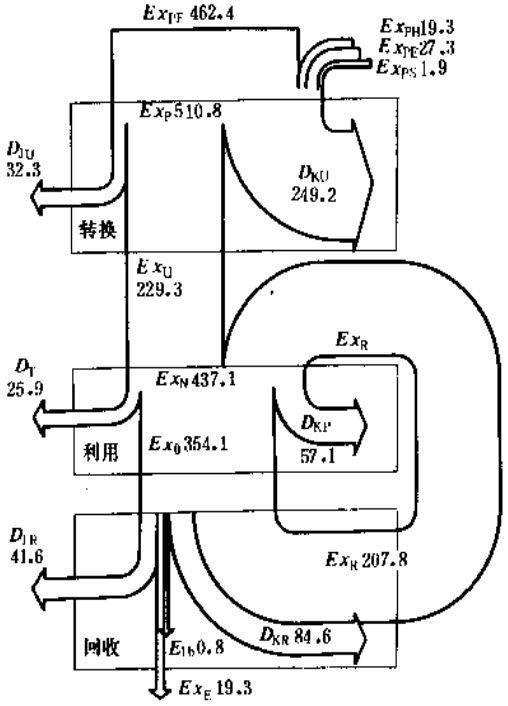


图 6 某原油蒸馏装置的㶲流图
(图中数字的计量单位为 MJ/t)

2.2. 过程用能的本质

图 6 说明，近 80%的㶲消耗于因过程系统内部各个单元过程实际上的不可逆性而产生的熵增 ΔS_P 或㶲损 D_K 上。这是有典型性的代表例。

在热力学看来，消耗于过程不可逆性上的㶲损耗，似乎是可以避免的。但从动力学和经济学看来则不然。实际过程都是按照动力学规律进行的。以化工过程中最普遍的传热过程为例。任何换热器中的实际传热动力学方程都是：

$$Q=K\cdot F\cdot \Delta T \tag{24}$$

或可写成：

$$q=\frac{Q}{F}=\frac{\Delta T}{K^{-1}} \tag{25}$$

即

$$\text{传热速率}=\frac{\text{传热推动力}}{\text{总传热阻力}} \tag{26}$$

这是一个“现象方程”，质量传递、动量传递、化学反应过程也有类似的规律。

传热推动力是传热温差。所有过程的推动力都是相应的强度量的差。热力学已证明了可逆过程必须是在无限小的强度量差下进行；强度量差愈大，不可逆性愈大，相应的㶲损耗也就愈大。从各种过程㶲损耗算式上也可看到：㶲损耗 D_K 实际上就是提供强度量差即提供过程推动力的本源。例如传热过程㶲损：

$$D_{KH}=QT_0\frac{T_H-T_C}{T_H\cdot T_C} \tag{27}$$

而过程推动力是使过程在一定速率下得以进行的条件。速率是单位时间、空间内传递（或反应）的量，它实际上反映着生产能力、劳动生产率和设备投资的大小。推动力及其本源㶲损耗则反映着能量的消耗和费用。因此，由式（26）所表示的动力学关系，可以进一步求得投资费用和能耗费用的消长权衡的经济关系。

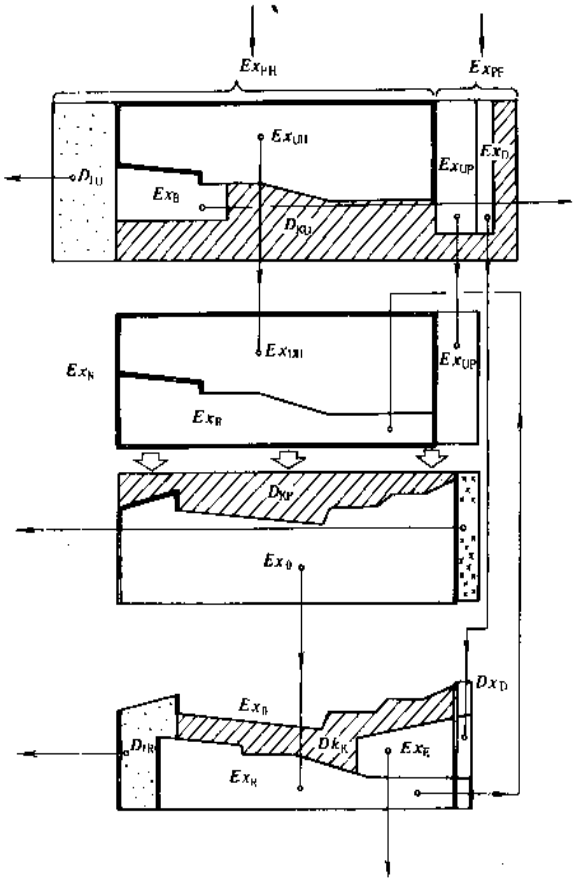


图 7 外界供入㶲在系统的三个用能环节中演化情况图示

由此可以看出，能量利用的合理性尺度就是过程系统的技术经济优化。对一个单元过程的具体目标，就是投资和能耗年度化总费用之和为最小。由上述权衡关系可以看出，单纯追求节能，即要求㶲损耗为最小是不实际的，因为会导致投资费用过高、总费用过大。同样，单纯追求节省投资造成能耗过高肯定也会导致经济上的损失。因此，过程节能同过程优化设计的目标实际上是完全一致的。所以，欲达到优化设计目标就必须深入研究过程节能的内在本质和规律。

2.3. 过程节能的基本原则

由上述用能本质和㶲耗关系的介绍可以归纳出过程节能的以下几项基本原则。

2.3.1. 单元过程㶲损最小化

即求得各个单元过程的投资费加能耗费的总费用最小条件下的㶲损。例如图 8 所示的实际管线压降（压㶲损耗），图中曲线上 A 点所示工况，其实际压降为最优压降的 3.4 倍，相应的总费用则比最小总费用高出 15%左右。即，优化设计可取得年总费用降低 $1-\frac{1}{1.15}=13\%$ 的效益。

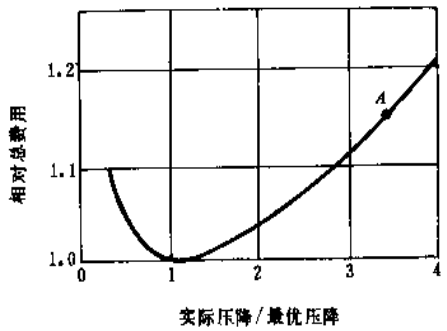


图 8　管内流动过程压㶲损耗最小化图示

2.3.2. 过程网络的省㶲简化和代换

如式（21）所示，过程系统总㶲损是各单元过程㶲损之和。流程的简化和优化组合常常可以减少单元过程的数目，或用 D_{Ki} 小的单元取代 D_{Ki} 大的单元（参见 4.，5.，6.）。

2.3.3. 单元过程的强化

式（26）中右端分母上传递过程的阻力，在速率和推动力即投资和能耗的权衡中，起着重要的杠杆作用。由式可见，阻力降低一半，可以产生推动力减少一半或速率增大一倍的效果。这是从根本上考虑节能技术的发展方向。也是经济因素推进各个单元技术发展的渠道。各种强化传热技术、各种强化传质的新型填料的应运而生，即在于此。

2.3.4. 排弃㶲最小化

式（23）中的一项 D_l 虽然不占 D_k 的主要部分，但存在着降低的㶲耗的潜力。图 9 示出因实际保温不良，使散热损失高于最优排弃热损一倍，总费用比最小费用高约 25%的情形（参见 9.）。

2.3.5. 保持优化的运行工况

以上所涉及的都是过程系统稳态的设计优化。实际操作中，因参数的瞬时波动变化或者原料、产品方案、加工量和环境条件的变化也会使过程系统内的各种参数、各单元工况受到干扰，偏离设计的最优值，使能耗增加、效益降低。研究各种变化干扰的规律，采取相应的对策，便可减、免由此而造成的能量和经济损失。

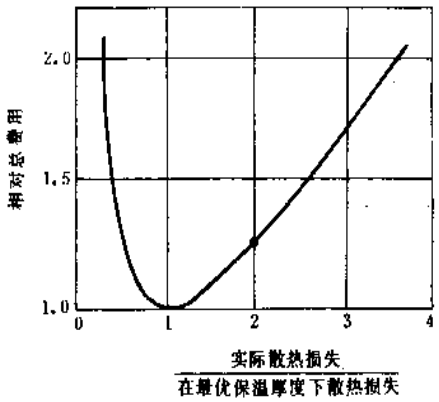


图 9　优化的保温厚度和相应的最小化散热损失

3. 反应过程节能

反应过程是过程系统最核心的部分，因而反应过程用能状况往往对系统用能产生重要的、有时甚至是决定性的影响。

反应过程按反应物相态、反应器型式、传热方式等等可有各种不同的分类。从用能角度则可分为吸热反应和放热反应两大类。

绝大多数工业反应过程都不是在常温、常压下进行的。对吸热反应来说，反应过程用能包括两个部分：

(a) 使反应物从常温、常压（基准状态）变化到反应条件的温度、压力所需的能量，叫做该反应过程的工艺总用能；

(b) 反应本身的焓变化，即反应热效应。

但反应工艺总用能加上反应热效应并不简单地等于反应过程的能耗。因为改变（升高或降低）反应物温度、压力所用能量中的相当大一部分，包括热能和压力能，都可以回收再次利用；真正“消耗”掉的，只是推动这些反应和相应的传递过程的㶲损。因此，反应过程节能的着眼点，既是从第一定律角度降低工艺总用能，也要从第二定律角度注意减少过程㶲损耗。对放热反应来说，反应过程的工艺总用能，是与吸热反应一样的；但反应热效应则相反，不是由外界供入而是放出；节能的关键是：如何将反应热（本质上是反应自由焓差）看做外供能源一样加以最大限度、最高效率地利用起来。本节将举例说明反应过程节能的策略思想和途径。

3.1. 改变反应工艺条件，降低工艺总用能

3.1.1. 降低反应压力和吸热反应的温度

反应压力愈高，使反应物升压所需的泵和压缩机功耗愈大，特别是气相反应物的压缩功。膨胀机或水力透平虽然可以回收压力能，但是投资高、回收率低，远不如降压操作效益好。例如烃类催化重整（芳构化）反应从3MPa降低到1.5MPa，压缩机功耗可获适当降低。目前已有<1MPa的新工艺。石油馏分的加氢裂化和加氢精制反应，也有类似改进。关键是开发新的、适用于低压操作的催化剂。

甲醇法制醋酸原来是在230～350℃，5～7MPa下（硼系催化剂）进行的，经过BASF和孟山都(Monsanto)公司等几次改进，成功地在175℃，2.8MPa下实现高收率（99%）转化，工艺总用能成倍降低。

对吸热反应，温度降低后，反应热的数量即使不变或增加，因供热温位降低，耗用的热㶲也将大大减少；原来需用燃料加热的，可用回收的低温热取代，因而同样有巨大的节能效果。

3.1.2. 提高转化率和产率，减少副反应

通过开发新的催化剂来提高反应的转化率和产率，减少副反应，也有降低工艺总用能的效果。因为对单位最终产品来说，不仅反应用能减少，而且下游分离、提纯耗能也会降低。例如鲁姆斯(Lumus)公司采用低活性、高选择的催化剂使乙苯脱氢制苯乙烯的转化率提高到70%，苯乙烯选择性提高到95%，使苯乙烯的能耗从传统工艺的27.9GJ/t降低到10.0GJ/t，降低了64%，所用蒸汽90%可自给[2]。

3.1.3. 反应物相态、浓度的优选

许多反应是在溶液中进行的，反应工艺总用能中有很大一部分是用于溶剂的升压、升温，并且反应产物中溶剂的分离、回收耗能甚多。因而，适当改变工艺条件，提高反应物在溶液中的浓度，或者避免使用溶剂，将会有很大的节能效果。

例如，粗对苯二甲酸(PTA)的加氢精制反应是在约280℃、6.8MPa氢分压下的水溶液中进行的。此时PTA在溶液中的浓度为20%。适当提高温度和压力（295℃，7.1MPa），PTA在溶液中的浓度可以增加到23%；对单位PTA产品来说，水的升温升压用能减少了16.3%，而因P、T条件改变增加的工艺总用能则不到6%。再如聚丙烯本体聚合与传统的溶液聚合比较，不仅能耗减少3/4，而且设备投资也节省60%左右。

3.1.4. 反应工艺方法、工艺路线的优选

不同的工艺方法路线，工艺总用能可能相差很多。许多情况下，主要区别在反应条件和催化剂；例如由丁烷制丁二烯。也有些情况下，工艺方法的不同在于惰性组分。例如，银法甲醇氧化制甲醛，用分离了甲醛后的尾气代替反应物中为避开爆炸限和控制反应温度而加入的水蒸汽，不仅可以降低工艺总用能，而且还有利于提高产品甲醛的浓度。

3.2. 反应供、取热方案的优化

对许多反应过程所做的热力学分析表明，因化学反应的不可逆性而导致的㶲损耗，常常只占整个反应器中㶲耗的一小部分，而且，这是为了提高反应速率所付出的合理代价；而大部分㶲损耗常是反应器中的不可逆传热所引起。因此，降低反应过程㶲损耗的关键在于深入剖析反应器内的传热过程，并加以优化。

3.2.1. 传热温差的优化

恒温放热反应要靠取热维持反应温度。取热介质同反应物的温差越大，㶲损耗就越大。减小温差会使传热面积相应增加，可由投资和㶲回收效益的权衡确定优化设计点。馏分油流化催化裂化装置中的再生器烧焦温度在700℃左右，目前再生器内取热盘管多半用于发生4MPa中压饱和蒸汽（250℃），传热温差高达400℃。如果改为发生10MPa高压蒸汽，则可将减少的㶲损耗转化为功。

合成氨反应器内过程更为复杂，其中既有催化剂填充床绝热反应段，又有同冷原料气换热的准恒温反应段和直接换热的急冷降温段。由于反应压力很高，反应器投资大，内部空间很宝贵，因此反应器优化设计是传热温差(㶲损)——传热面积和催化剂装填面积(投资)——净氨值（转化率）的三维权衡。

3.2.2. 传热方式的优选

无论放热或吸热反应，供、取热均可分为直接、间接两种。

直接传热是在冷原料和热的反应中间产物或催化剂之间进行的。其优点是在分子级或微粒表面直接传热，不需专门的换热设备投资，且传热速率高、需要空间小。缺点是只能顺流传热，传热温差及㶲损耗大、温度效率低（见图10）。当反应温度、压力很高，或反应物有强腐蚀性，需要贵重合金材料时，直接传热可能更经济。

间接传热是采用取（供）热介质、通过传热表面换热。介质的种类和换热设备的型式依反应温度范围和反应器型式而多种多样。通过优化设计，可使传热㶲损尽可能减小。例如由邻二甲苯制苯酐，采用370～400℃的

熔盐在列管式固定床反应器中取热，然后用于发生10MPa高压蒸汽在背压或抽汽透平中发电，可使装置用电自给，并外输蒸汽 3t/t 苯酐[3]。

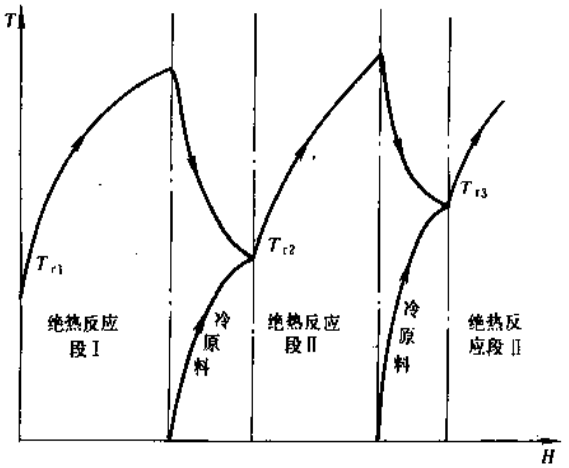


图 10　用冷原料分段直接混合取热的绝热放热反应的温-焓图

3.2.3.　放热反应温度选择

从能量利用角度来说，在满足反应速率要求条件下，放热反应，特别是热效应较大的放热反应。温度越高越好。这虽然会增加反应物预热的工艺总用能，但是反应放热能级和畑值的提高所获得的效益更大。例如苯绝热硝化制硝基苯，在 0.4～0.45MPa 下，利用反应放热可使产物升温到 135℃，并使分离出硝基苯后的废酸经真空闪蒸蒸出水分，浓缩到 70%循环使用。与传统的 60℃等温硝化工艺比较，既节省了排除反应热的冷却水，又节省了蒸浓废酸用的蒸汽[4]。

3.3.　减小反应过程的压降

许多反应物不完全转化的气相反应，在分离出产物后，反应物气体需用压缩机增压后循环使用。这时，系统压降对循环压缩机耗能起决定作用。反应器，特别是固定床反应器的压降，常占系统压降的相当大一部分。在保证与催化剂活性表面有足够接触时间的前提下，减小床层压降是节约压缩能耗的重要手段；改轴向流为径向流为一种有效的方法。

3.4.　间歇式反应过程节能

连续、稳定流动条件下流体的传热性能最好。间歇式反应多半在釜式反应器中间歇进行，并常伴有搅拌条件下的不稳定流动。在这种条件下，无论是夹套还是盘管，传热系数都很小，传热效率很低。并且，釜内反应过程中温度和其它参数常常是周期性变化的。这更为能量的合理利用带来了困难。

对于间歇式反应，下列几点可做为节能的方案制订导则。

(a) 如果有连续、间歇两种方案可供选择，尽量选择连续方案，以利节能。

(b) 即使反应必须间歇进行，也要尽可能把反应产物的分离、提纯变为连续过程。

(c) 每釜的进料、出料过程，都可以安排为连续、稳定流动。充分利用这一操作条件进行热交换，是间歇反应过程的一个重要的节能机会。但须注意，进、出料操作时间常常较短，因而换热器的操作时间不长，会使投资回收期长。须由投资费用和节能效益的权衡来决定。

(d) 搅拌节能。间歇反应过程常常在有搅拌的反应釜中进行。搅拌是使反应物均匀混和、充分接触，从而使反应完全、时间缩短的一种单元操作手段。搅拌消耗的机械功或泵、风机（液流循环或气流搅拌）的流动功有时相当可观。根据具体条件、合理设计搅拌方式及相应几何、操作参数，可以在满足搅拌效果要求下节省功耗和避免过度搅拌。

4.　蒸馏过程节能

4.1.　蒸馏过程用能的特点及节能思路

蒸馏过程是化学工业（包括石油化工）中耗能最大的单元过程，有人估计：分离过程的能耗大约占整个化学工业用能的 40%，而其中 95%是蒸馏过程消耗的。美国曾统计全美国 40000 多个精馏塔所消耗能量相当于每天 $190\times10^3m^3$（120 万桶）石油，几乎占全国能耗的 3%。因此，精馏过程的节能具有重要意义。

精馏过程耗能大的原因如下：一方面它是化工及炼油工业中的主要分离技术，技术成熟可靠，投资相对较低；另一方面，现有精馏技术的热力学效率低，分离 1kg 产品所需能量（即比能耗）相当高，如表 1 所示。

表 1　典型化工产品精馏比能耗①

组　分	比能耗，kJ/kg	组　分	比能耗，kJ/kg
原油精馏	448.9	醋酸	6710.5
乙烯和丙烯	3528.5	丙酮	5052.1
丁二烯	7329.2	甘油	34587.6
乙二醇	6501.2	邻二甲苯	14000.2
乙　醇	20952.6	氧和氮	367.5

① 根据美国史丹福研究所综合现有主要工艺流程数据推算结果。

从一个简化的情况可以分析精馏塔的用能特点。

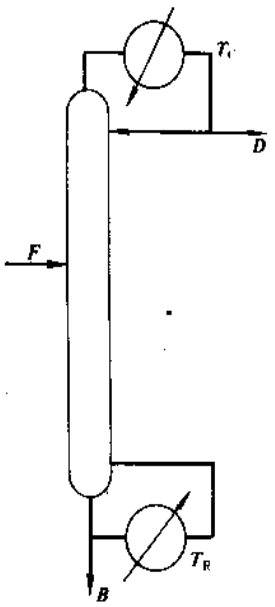


图 11　精馏塔示意图

如图 11 所示，对一个二元精密精馏塔，即塔顶产品 D 和塔底产品 B 纯度要求较高，因而回流比 R 较大时，进料和产品所携显热相对较小，可以认为再沸器热负荷 Q_R 与冷凝器负荷 Q_D 近似相等。

即　　$$Q_R \approx Q_C = Q \tag{28}$$

则可算出精馏所需再沸器加热量为：

$$Q = \Delta H_V\ (1+R)\ D \tag{29}$$

式中　ΔH_V——蒸发潜热；

R——回流比；

D——塔顶产物产量。

从热力学第一定律分析角度看，即使对一般的蒸馏塔，由再沸器供入塔内的热量，绝大部分也是从塔顶冷凝器排出（多数是由循环冷却水取出）。回流比愈大，热能消耗（和冷却水消耗）就愈大。

从热力学第二定律分析来看，热烟损耗 D_{KSH} 为：

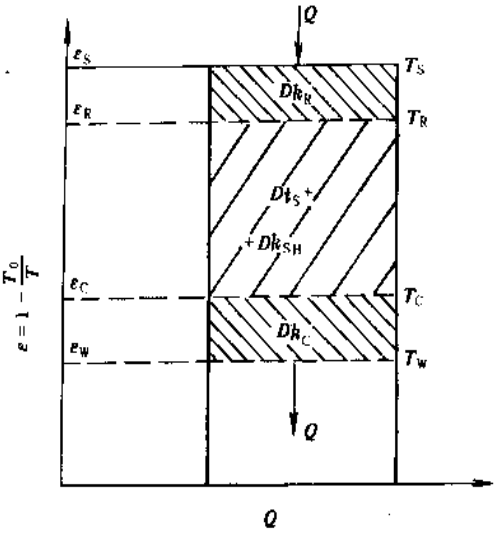
$$D_{KSH} = QT_0\left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_R}\right) \tag{30}$$

式中　T_0——环境温度；

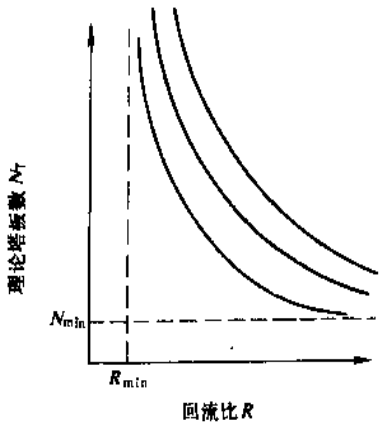
T_R 和 T_C——分别为再沸器及冷凝器温度。

第二定律分析指出，作为蒸馏过程推动力的蒸馏塔热烟损耗 D_{KSH}，除了取决于供入热 Q 的数量以外，还取决于供热和取热的温度（T_R 和 T_C）。两者差愈大，即供入热能降质愈多，烟损耗就愈大，T_C 温度下取出的热量 Q_C 利用价值愈小，表示在图 12（a）中。

因此，蒸馏塔本身节能有两大原则途径：减少供入能数量 Q 和热能降质程度 $e_R - e_C$。



(a)



(b)

图 12

属于前一原则的途径大致如下。

（1）通过塔板数与回流比的优化权衡（两者的关系见图 12 (b)），合理增加理论板数 N_T（采用新型塔板，高效填料、提高板效率……等等）减小回流比 R，降低 Q_R。

（2）图 12 (b) 表明，R 的减小受最小回流比 R_{min} 所限（国外文献介绍的最优回流比 $R_{opt} \doteq (1.05 \sim 1.2) R_{min}$；考虑系统全局影响求得的 R_{opt} 常比此值偏高），因此，通过提高被分离组分的相对挥发度 α（降低塔压，加入第三组分……等等）来降低 R_{min}，也有减少 Q_R 之效。

（3）图 12 (b) 曲线是对应一定分离精度的，分离精度愈高，对应一定的 N_T 的 R 愈大。因此避免过度分离或通过优化控制恒定分离精度也可避免过多 Q_R 消耗。

（4）多组分蒸馏分离时优化分离顺序可以减少$\sum Q_R$。

（5）采用复杂塔、热耦合塔（Petlyuk塔）简化分离流程，避免重复加热冷却，降低Q_R。

属于后一原则途径的大致有：

(a) 减少全塔压降ΔP从而缩小T_R与T_C之差，降低㶲损D_{KHS}。

(b) 采用中间再沸器及中间冷凝器降低部分热能供入温位（T'_R），提高部分热能取出温位（T'_C），从而减少供、取热之间的降质㶲损。

(c) 进料预热和进料位置优化，减少塔内㶲损。

此外，蒸馏塔供、取热与系统内其它热源、阱之间的集成（Integration）优化，蒸馏与其它分离方法（吸附、结晶、膜分离等）的联合，也都是同蒸馏过程节能有关的技术，将分别讨论。

4.2. 不改变流程的蒸馏节能技术

4.2.1. 提高分离效率，减小塔顶与塔釜的压差及温差

采用高效填料代替普通板式塔是行之有效的节能手段。因为填料（如波纹丝网填料）具有高效、等板高度HETP低，压降小，处理能力大，持液量小，液体停留时间短等优点，所以改造后往往带来以下好处：

(a) 可以明显提高生产能力（一般大于15%）。

(b) 由于相同高度下理论板数增加，使回流比可以下降、上升蒸汽量G也下降，加热量减少，达到节能目的。

(c) 全塔压降ΔP下降，塔顶压力不变时，可使塔釜压力下降，温度T_R下降。这对真空精馏特别有利，不但再沸器热源温度品位可以降低，还可以减少塔釜内聚合，提高产品质量。

(d) 由于N_T增加，可以提高产品纯度。

例如，一个苯乙烯/乙苯分离精馏塔由筛板塔改用填料之后，原来回流比$R=7.3$，苯乙烯耗能为1.605MJ/kg，现在回流比降为$R=5.8$，能耗为1.321MJ/kg，节省用能17.7%。

4.2.2. 改进热的利用

强化再沸器及冷凝器中的传热可使传热温差下降。这在深度分离中至关重要，因为低温精馏的能耗与此传热温差密切相关。传热温差减小还可使塔顶冷却剂冷冻温度提高，塔釜的加热温度下降。

其次，采用空气冷却器或蒸发冷凝器代替水冷凝器可以避免积垢，水电综合消耗也较低，而且节省用水。蒸发冷凝器可比空冷器冷却到更低温度，由于推动力是外界湿球温度，而且传热系数比干式空冷器更高。当工艺流股入口温度比夏日干球温度高28℃以上，而且出口温度至少高于外界干球温度11.0℃以上时，采用空气冷却器可能是经济的。

第三、塔釜液的余热利用。如果塔釜液是无关重要的废液，则可以把它的显热变成潜热加以利用。办法是：使塔釜液先进入减压罐，在真空作用下闪蒸发生蒸汽，然后通过以中压蒸汽驱动的蒸汽喷射泵将此部分蒸汽升压，用于其它用户，如图13所示。

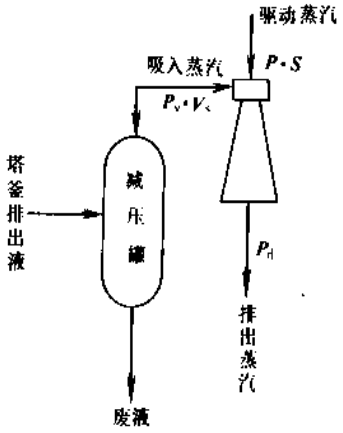


图13　塔釜液余热利用

有关蒸馏塔顶及中间冷（源）和塔釜及中间再沸热（阱）的利用和同整个工艺过程系统的集成，详见7.～10.。

4.2.3. 采用高级过程控制技术

为了使操作有弹性，蒸馏塔塔顶产品纯度实际上往往高于规定值，为此回流比控制得要偏大一些。模拟计算表明，这往往多消耗10～15%的能量。如果采用高级控制手段，严格保持操作稳定，则可以减小回流比。通常可以采用下列方法。

(1) 物料平衡控制　产品纯度是用直接调节产品流量来控制的。这对产品纯度要求不高和相对挥发度较低的蒸馏塔颇有吸引力。

(2) 前馈控制　当进料流量变化大于10%或组成变化大于2%时，用这种方法经济上是合算的。

(3) 集散控制系统DCS　由于控制准确，稳定可靠，可缩小回流比裕量，节能10%以上。

4.3. 需要改变流程的蒸馏节能技术

4.3.1. 优化多组分分离的多塔排列顺序

采用精馏塔系列将n个组分分离开来需要有$n-1$个简单塔，其排列顺序可以有多种方案。例如，3组分就有2种排列方案，6组分可以有42个方案，选择好坏将对能耗产生重大影响，以下一些直观推断准则可以供决

定分离顺序时参考。

(a) 最难分离的组分放在最末分离。因为难分离组分精馏分离时要求回流比很大，塔内蒸汽及液流量均很大，放在上游分离能耗必然也大。

(b) 产品按塔顶产品挥发度依次递减顺序逐个回收。

(c) 将进料按塔顶与塔底各占50%的分馏比例安排。

(d) 纯度要求高的产品应放在最后分离。因为纯度高意味着回流比大，塔内气流量大，放在上游分离则能耗高。待大部分进料组分都分离后，最后的塔进料少，采用大回流比能耗也就小。

4.3.2. 采用复杂塔

增加塔侧线以省略一个塔。在下列情况下采用侧流抽出可能是可取的。

(a) 当一混合物需要分离为三个或多个产品，而不要求高纯度和/或高收率时；

(b) 进料中同时含有重质杂质和少量较易挥发的轻杂质时；

(c) 被分离物料含有一种倾向于在精馏塔中部位置上浓缩的杂质时。

多股进料。当两种或多种成分相同但浓度不同的料液进行分离时，例如，低沸点组分浓度为 X_{f1}，X_{f2}的 A 和 B 两组分混合液，以 F_1，F_2 流量从两个工艺过程中排出，要把这两种原料液精馏分成 A 和 B 单一组分产品，可考虑如下两种方式，如图14所示。

从汽液平衡图上看，实线表示原料液混合后进料的单进料分离方式，虚线表示 F_1 与 F_2 分别进料的分离方式。可见采用分别进料复合塔精馏，操作线段接近平衡线，不可逆损失下降，热能消耗相应降低。但精馏段操作线斜率减小，回流比减小，所需塔板数要增加。

4.3.3. 采用萃取精馏或恒沸精馏

一般来说，当相对挥发度 $\alpha \leqslant 1.05$ 时，采用普通精馏能耗就太不合理，而应考虑采用溶剂来提高相对挥发度，以降低所需回流比。

萃取精馏是利用大量溶剂使被分离的某一组分非理想溶液行为选择性增大的原理，因而对同分异构体分离不合适，而对分离极性混合物则很合适。例如丙烯腈和乙烯的分离，以及从单烯烃分离二烯烃及氧化烃的分离等。

恒沸精馏是加入溶剂使之与被分离的某组分形成一个低沸点均相恒沸物，由塔顶蒸出。通常这个被分离组分在进料中浓度很低，因此恒沸剂的浓度也很小，汽化恒沸剂所需的额外能量不大，但是由于形成的恒沸物与产品组分的相对挥发度加大，使所需回流比显著减小，因而达到节能的目的。恒沸精馏通常用于脱水（例如醋酸和乙烯的净化），破除恒沸物（特别是当恒沸剂和塔顶产品不互溶可用倾析法分离时）等。

4.3.4. 采用中间再沸器和中间冷凝器

有些蒸馏塔的塔顶温度 T_C 与塔釜温度 T_R 相差很大，从式（30）可知，热烟损也就大，所以热力学效率本质上就不高。然而在热负荷 Q 不变情况下，如果能把一部分负荷分配到塔的中间，也就是用中间再沸器将部分塔釜热量移到中部，或用中间冷凝器将冷凝负荷一部分从塔顶移到中部，则不但可以减少不可逆损失，而且可以利用较低温度的热源加热，和/或较高温度的冷却剂（如循环水）冷凝。如果中间再沸器 M 的供热为原塔釜再

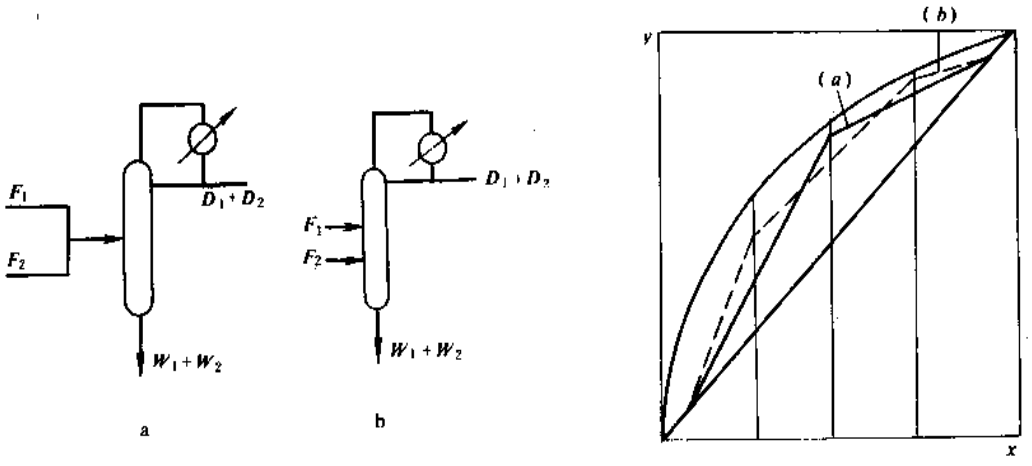


图14　多股进料精馏

a. 两种原料先混合再进塔；b. 两种原料分别进塔（右图为汽液平衡图）

沸器供热的一半，则有中间再沸器的塔热焓损为：

$$D'_{KSH}=QT_0\left[\left(\frac{1}{T_C}-\frac{1}{T_R}\right)-\frac{T_R-T_M}{2T_R^2}\right] \tag{31}$$

式中　T_M——中间再沸器 M 的沸腾温度。

中间冷凝器的道理与此类似，有中间冷凝器的塔焓损 D''_{KSH} 为：

$$D''_{KSH}=QT_0\left[\left(\frac{1}{T_C}-\frac{1}{T_K}\right)-\frac{T_K-T_C}{2T_C^2}\right] \tag{32}$$

此外，从过程原理来看，进料板以下设置中间再沸器，进料板以上设置中间冷凝器，则可以使操作线接近平衡曲线，使塔两端的回流减少，仅在两个中间换热器之间区域保持原有回流量。回流量减少又要保持同样分离程度就需要增加塔板数。例如，80 年代设计的原油常压分馏塔塔板多取 50 块左右，比 60 年代的 40 块增加了 1/4，就是这个道理。但增加塔板数不一定意味着投资按比例增加。因为回流减少后，相应塔的汽、液负荷减少，往往可使塔径和塔截面积大大减少，从而减少塔板特别是填料的投资费用。

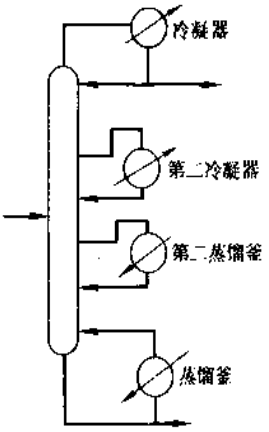


图 15　二级冷凝、二级再沸

4.3.5.　热偶精馏（又称 Petlyuk 精馏）[5]

一个三元混合物 ABC 的分离可以用一个主塔和一个副塔代替两个完整的精馏塔，可以证明，在热力学上这是最理想结构，而且既节省能耗，又省设备投资。计算表明，这种方式比常规两个塔精馏可节能 20～40%，如图 16 所示。但有人指出：这种精馏塔之所以长期未在工业上广泛应用，在于主副塔之间汽液分配难以在操作中保持设计要求值，分离难度愈高，则其对汽液分配偏离的灵敏度愈大，操作愈难以稳定。故只对中等以下的分离难度体系推荐采用这类精馏。

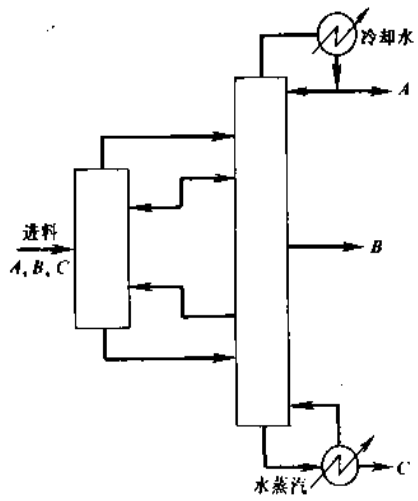


图 16　分离混合物 ABC 的热耦合精馏

4.3.6.　多效精馏[7]

多效精馏实际上是属于热能回收利用范畴的技术，即多个蒸馏塔热源、阱之间热集成匹配的一个实例。将多组分混合物的分离安排在一系列压力依次递减的精馏塔中去完成，高压塔塔顶产品冷凝汽化潜热被用来对较低压力的塔提供再沸能量；如图 17 所示。多效精馏节能效果 η 由其效数 N 来决定。

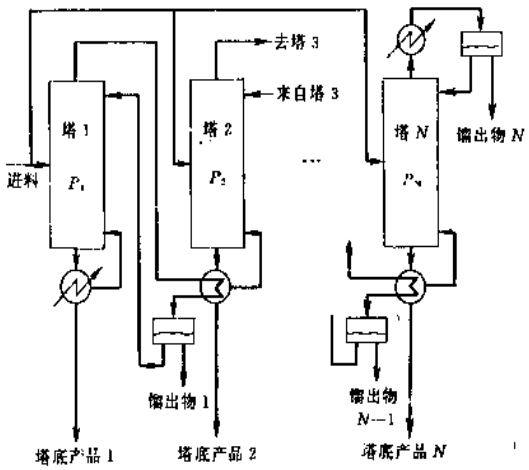


图 17　采用单独进料的多效精馏。塔压经调整为 $P_1>P_2>\cdots>P_N$

$$\eta=\frac{N-1}{N}\times 100\% \tag{33}$$

例如双效精馏节能效果为 50%，4 效精馏为 75%，效数

多少受到各种条件限制，从单效变成双效可以节省50%能耗，而从3效到4效仅增加8%的节能效果。效数愈多，第一塔压力增加愈多，这使相对挥发度α下降。而且塔釜热源温度要提高，同时也使操作控制复杂化。因此，除了发酵醪液制乙醇有用5效精馏外，常用是双效精馏。

双效精馏常用的流程方案有三类：并流型（进料分别同时进高低压两个塔）；逆流型（进料入低压塔，分离后泵送高压塔）；顺汽型（又分前馈一种产品的方案和前馈两种产品方案），如图18所示。除了空气分离精馏是典型的双效精馏外，其它可使用的过程有：混合二甲苯溶剂和其它有机物分离；环已烷与其氧化产物的分离；甲醇与水的分离等。

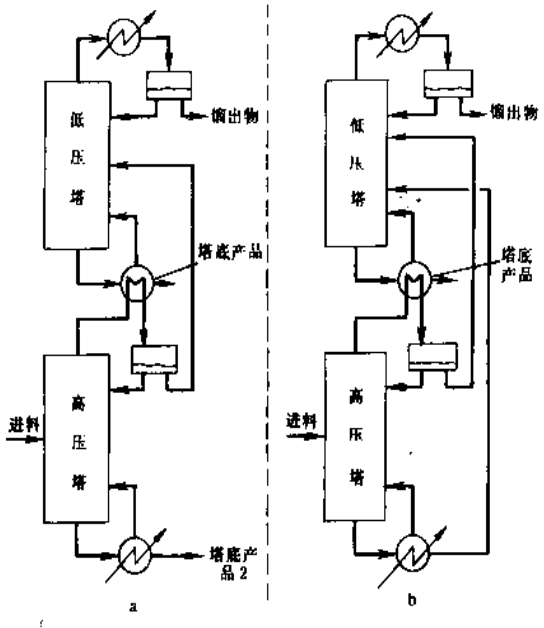


图18　两种分割塔操作方案

a. 前馈一个产品（馏出物）的方案；

b. 前馈两个产品的方案

4.3.7. 热泵精馏[7,8]

热泵精馏实质上是热泵技术（能量升级利用技术之一）在同一蒸馏塔精馏段取热（源）和提馏段供热（阱）之间的应用。在T_R（或T'_R）与T_C（或T'_C）值相当接近的条件下才有实用价值。将塔顶冷凝器的热量"泵"送至再沸器利用，可以使精馏的能耗明显减少。由热力学定律可知，将热量由低温传至高温蓄热体需要加入功，这部分加入功由压缩机来完成。有三种方式来实现热泵送：外致冷方式，蒸汽再压缩式及再沸器闪蒸式。

闭式工质循环热泵如图19所示，工作流体在冷凝器中沸腾取走热量，随后汽化的流体在压缩机中升温升压，然后通入再沸器中冷凝放热去加热塔釜液，冷凝的工作流体经膨胀阀减压，然后到冷凝器中被加热汽化，这样构成一个封闭循环。

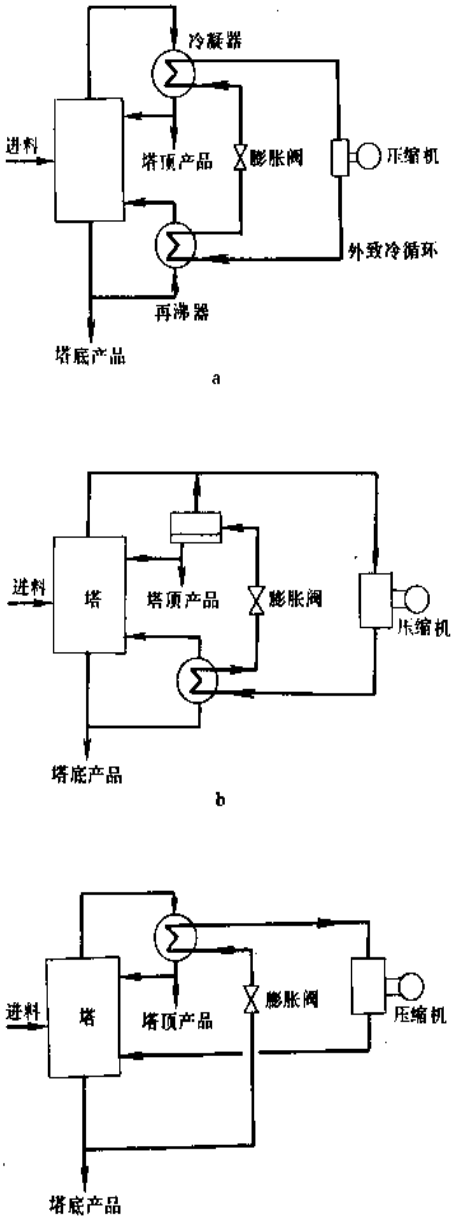


图19　三种类型的热泵精馏

a. 精馏中的热泵送（使用外致冷剂）；b. 蒸汽再压缩；

c. 再沸器闪蒸

蒸汽再压缩如图19（b），这实际上是采用塔顶产品作为工质的热泵，这种方式比闭式工质循环省去了塔顶换热器。但不是在所有情况下都可以使用，必须在塔顶产品性质接近冷剂性质时才可行。

再沸器闪蒸如图19（c）所示，塔底产品被用做致冷剂。它和闭式循环比较可省一台再沸器。

一般来说，当精馏塔顶冷凝要求直接冷冻或冷冻水来冷却时，或者蒸汽系统的蒸汽只供加热而没有供发电透平用时，则热泵精馏应用可能性较大。热泵精馏只能适应沸点相差不很大的组分分离，塔顶及塔釜温差不应大于36℃，而且塔釜热负荷较大的场合。具体应当采用哪一种形式的热泵精馏？可参考表2。

表2　三种热泵精馏的适用场合

精馏塔参数	外部致冷	蒸汽再压缩	再沸器闪蒸
压力，MPa	高压塔	<7.0（低压有利）	<7.0（高压有利）
塔顶釜温差，℃	<36	<36	<36
再沸器温度 T_R，℃	<149		
冷凝器温度 T_C，℃	<50	<38	<38

4.4.　采用联合分离技术节能[6]

当要求精馏塔的产品纯度很高时，必然要求理论板数增多，回流比也相应增大，往往会使产品浓度提高有限而能耗却大幅度增加，这时，可考虑采用精馏-吸附或精馏-膜分离，精馏-结晶等混合系统来代替单纯精馏，特别是产量不大的中小工厂更值得考虑。

4.4.1.　精馏-吸附混合系统

图20表示一个回收净化燃料级酒精的混合系统，精馏塔顶馏出94%的乙醇，6%水的混合物，再送去变压吸附柱脱水。吸附柱通常采用0.3nm（3Å）分子筛，在变压吸附柱内，在加压条件下水被分子筛吸附，得到纯酒精。分子筛柱被切换到减压下释放出水分。

这种生产流程过去传统采用三个精馏塔；第一塔与上面相同，第二塔用苯或环己烷为溶剂进行恒沸精馏，水和溶剂由塔顶出来，而纯酒精由塔釜流出，第三塔为溶剂回收塔。现采用变压吸附替代两个精馏塔是否合算，要视加热成本高低而定，如果再沸器加热成本高于6美元/GJ，这种取代是合算的，投资回收期将少于4年。

4.4.2.　精馏-膜分离混合系统

有机物脱水用的精馏-膜分离系统已成功地工业化了，特别是共沸物脱水，例如异丙醇、醋酸乙烯、丙酮等脱水。通常是精馏塔顶馏出共沸物，将其泵送至加热器升温，然后通入一个渗透蒸发器中，水分在真空下汽化通过渗透膜与有机物分离。分离膜常用聚乙烯醇（PVA）制作，由于流通量在0.1～10kg/（m^2·h）范围，而且比较贵，因此目前制成的板框式渗透蒸发器处理能力不大，只适应中小型工厂用。

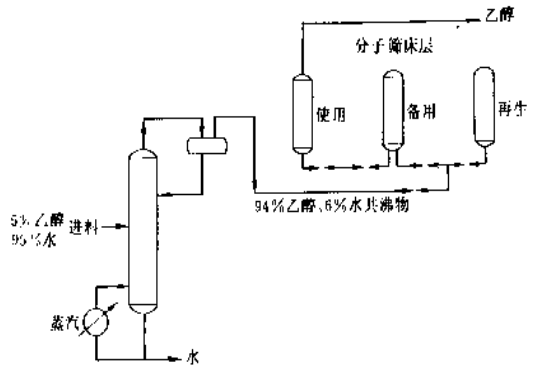


图20　精馏-吸附混合系统

5.　其它分离过程节能

5.1.　蒸发过程节能

5.1.1.　多效蒸发

用一效被蒸发出来的蒸汽冷凝热做另一效蒸发器的热源，可使热能多次重复利用。但每效蒸汽的冷凝温度和压力，相应降低，蒸发出来的汽量也逐级减少。另外，效数愈多，传热温差愈小，设备投资愈高。因此，并不是效数愈多愈经济。烟经济优化可求出最优效数[9]。

5.1.2.　蒸汽再压缩[10]

用机械式压缩机把蒸发出来的蒸汽压缩到较高压力作为蒸发热源再次利用，是热泵的一种（MVR，参见8.1.1）。用部分压力更高一些的蒸汽引射蒸发出来的蒸汽使之升压再次利用，也可达到同样目的（参见10.3.）。两者也都需要考虑电价、蒸汽价和设备价格不同时的参数优选。

5.1.3.　加深换热、节约蒸汽

用2效加热蒸汽凝液同进料换热，可提高进料温度，节省蒸发用蒸汽。还可考虑其它热回收措施。优化设计思路参见7.。

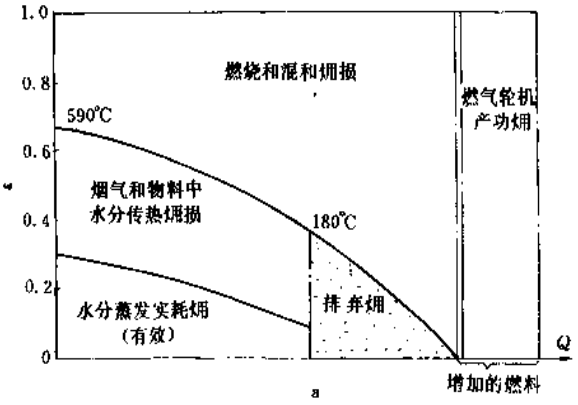
5.1.4.　强化蒸发过程传热

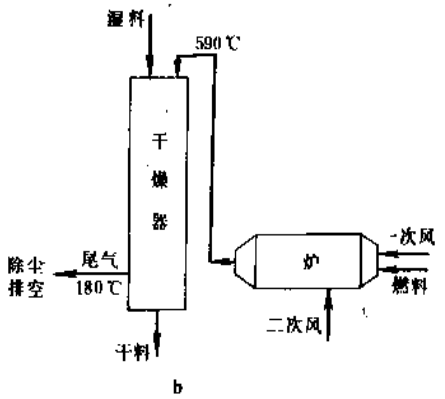
蒸发过程有些属于沸腾传热工况，有些则更为特殊些，如在接近结晶析出的浓溶液场合。采用如多孔表面或热虹吸管等强化传热技术，可以提高传热系数，缩小传热温差、降低烟损耗和节省设备投资（参见7.4.）。

5.2.　干燥过程节能

干燥过程一般是通过加热蒸发，除去固体物料中的水分（或其它液体）的方法。根据物料性质、要求等不

同，有滚筒、隧道窑、喷雾、气流等多种型式。它们的共同特点是水分的蒸发基本上都是在大气压条件下即100℃左右的较低温度范围内发生的，但干燥介质则多半温度较高。因此，干燥过程是㶲损耗极大的过程（见图21）。这一共性对各种干燥型式节能都有指导作用。





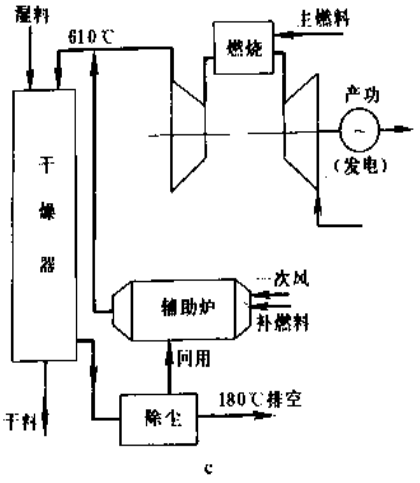


图21　干燥过程的功热联产系统及其节能原理
a. 能级-㶲损图；b. 传统流程；c. 功热联产流程

5.2.1.　降低干燥工艺总用能（降低原料含水量）

蒸发是除去水分的各种方法中能耗最大的方法，干燥又是蒸发中㶲损最大的过程。因此减少干燥能耗最根本的途径是尽量减少必需在干燥过程中除去的水分。尽量用过滤、离心分离、甚至真空离心分离的方法除去水分。在喷雾干燥中，也要尽量减少浆料中的水分，只要能达到喷雾分散效果。例如，仅把浆料浓度从30%提高到32%，热耗便可节省9%，功耗降低12～15%。

5.2.2.　优化干燥工艺参数

提高干燥介质进气温度、降低离开干燥设备的排气温度，可使单位干燥介质携热利用效率提高。特别是降低排气温度效果更大，因为排气湿含量高、热容大。但前者往往受到物料热敏性的限制；后者则要求延长物料同干燥介质的接触时间，其实际影响是降低生产能力或加大设备尺寸从而增加投资。因而这也是一个能耗费和设备费消长权衡的最优化问题。例如，在建立了严格的数学模型基础上，对喷雾干燥塔开发的参数（进、出气温度、塔高塔径）优化设计软件用于一个现有设备改造设计结果见表3。即，能耗降低14.4%，年经济效益48.8万元[11]。

表3　喷雾干燥塔优化设计

项　目	排气温度 ℃	塔径×高 m	投资 万元	能耗费 万元/年	总费用 万元/年
现有参数	164	6.5×6.5	94	441.8	453.4
优化设计	80	9.7×9.8	211	378.4	404.6

5.2.3.　干燥能量转换联产增效与能量回收

（1）间接传热改为直接传热　用烟气或蒸汽加热空气，再用热空气作干燥介质，增加了一个换热设备和一级传热㶲损。只要物料性质允许，应尽量改为用烟气直接做干燥介质。

（2）采用先进的干燥设备　回转式干燥器设备庞大、热损失可高达50%；而流化床干燥热损失仅为12%。螺旋输送窑也比回转窑好。

（3）采用燃气轮机联产技术　基于干燥介质温度并不很高，采用燃机排气作干燥介质，是一种效率最高的联产，见图21，㶲效率可以大大提高（参见14.2.）。

（4）尾气循环或尾气热回收　用尾气循环代替作为干燥介质的干燥加热炉二次空气，可以回收尾气高于环境温度部分显热。尾气与炉的一次空气换热，甚至可以回收一部分尾气中水蒸汽冷凝潜热。两者都可节省燃料。

（5）采用热泵技术　使排气升温，部分重新作为干

燥介质。

5.3. 优选分离过程节能

在许多情况下，蒸馏并不是最好的分离方法。例如，相对挥发度<1.05；组分沸点非常接近；需分除的组分含量<1%；分馏的热力学效率<5%；接近沸点时组分热稳定性不好，等等。有时，即使宜于采用蒸馏分离，但选用别的分离方法或两种以上的分离方法的组合，会有更好的效益。这需要了解不同分离方法的特点，并根据对象的具体情况，制订出最优的分离方法组合方案。

5.3.1. 通过化学反应分离

采用化学反应分离方法特别适用于分离微量杂质的场合。例如通过加氢反应从乙烯-乙烷 混和物中除去微量乙炔：

$$C_2H_2+H_2\longrightarrow C_2H_4$$

通过氧化反应除去物系中微量烃类：

$$C_nH_m+O_2\longrightarrow H_2O+CO_2$$

5.3.2. 吸收和萃取蒸馏

吸收和萃取蒸馏开始要增加烟损耗，因为要先把纯物质（溶剂）混进去，然后又分离出来，但总体上说仍是合算的。吸收和萃取蒸馏具有蒸馏过程的绝大多数优点，由于采用了溶剂，使物料各组分的相对挥发度显著提高。同样费用下不同分离方法适用的相对挥发度如下：

$\alpha_{蒸馏}$	$\alpha_{萃取蒸馏}$	$\alpha_{萃取}$
1.2	1.4	2.5
1.4	1.9	5
1.6	2.3	8

进料浓度也是一个关键参数。萃取蒸馏更多用于只需除去进料中少部分（<5%）组分的场合。

5.3.3. 萃　取

萃取（抽提）多是用于分离液相物质，可在常温下同时分离出一系列分子结构相似的、沸点却可能相差很远的物质。相对于萃取蒸馏来说，萃取的缺点是难以获得较高的逆流加工效率。

典型的萃取用例是从烃类混合物中分离芳烃和非芳烃，或分离石蜡（正构烷烃）和油。

5.3.4. 吸　附

吸附剂对于被吸附物质的选择性可使分离比萃取更完全，甚至进料浓度很低也无妨。典型的例子是固定床分子筛吸附脱除气体中的微量水，简单地加热便可使吸附剂再生。

变压吸附（PSA）是藉助降压而再生（即脱附或解吸）的。在不同压力下分离被吸附物，并采取多级操作提高被分离组分的纯度，代价是压缩功。变压吸附适用于空气中 N_2 和 O_2 的分离，含 H_2 气体中 H_2 的提纯等。

模拟移动床吸附(SMB)用于二甲苯同分异构物的分离和正构烷烃的分离。吸附剂床层实际上是固定的，藉进出料位置的定期定向移动而形成在同一段吸附床内交替进行吸附、再生、洗涤操作的工况，从而模拟出床层移动的效果。

5.3.5. 结晶和熔融

借结晶过程分离熔点不同的有机物有三个优点：一是熔融热远小于汽化热，二是可在更低的温度下进行，三是有机结晶体实际上不溶于其它液相，故可一次分出纯产物。

但是结晶分离也有一系列缺点限制其应用：

(a) 固-液分离不完全，液相会浸润晶体表面或在结晶生长过程中被包在里面。

(b) 在形成共晶物情况下需要二次分离，结晶类似于形成两个液相，这耗能很少；但再把这两个液相分开却耗能很多。

(c) 对于晶相、加热和冷却都较液相困难。

(d) 难以使晶相和液相逆流接触。

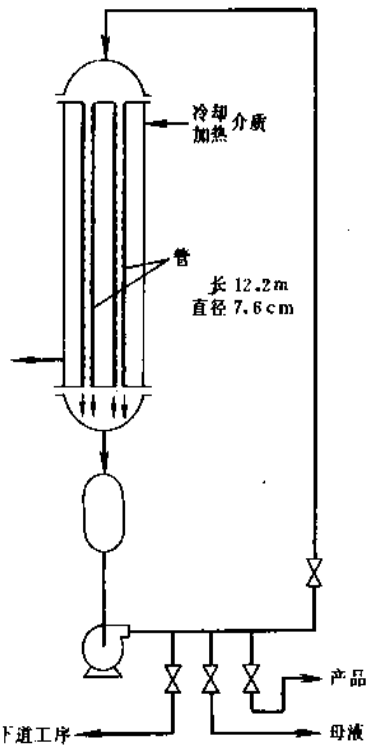


图 22　半连续降膜结晶过程示意图

图 22 给出了一个半连续的结晶过程，在长管中结晶

和发汗交替进行。获得 1kg 产品需融化 5kg 物料。

5.3.6. 膜分离

离子或气体分子通过选择性渗透膜可以形成渗透压。在压力推动下的反渗透则可分离液体或气体中的组分。目前已用于海水淡化（除盐），氢气提纯，N_2、CO 分离等等。它的应用限制主要是要求高的压差推动力和找出渗透选择性好、强度高、成本低的膜材料。

6. 流程组合优化节能

化工过程的核心部分是反应和分离。前两节分别讨论了它们作为单元过程的节能规律，在此则指出由若干单元过程组合为流程系统时的节能规则要点。它们的共同本质是尽量简化流程，从总体上降低整个过程系统的工艺总用能和过程㶲损耗。

如果一个过程系统只包括一个单元操作，例如二元混合物的分馏，那么，“完整的”分馏单元操作必定包括原料的预热、塔顶和塔底产品的冷却，因为原料和产品一般都须是常温常压状态。当由若干个单元操作构造一个过程系统时，在考虑每一个单元操作的“完整”性的同时，还须从系统全局用能和㶲损最小着眼来选择各单元操作之间的联接关系和工艺条件。这一点，是传统的设计方法所忽略的。下面从几个不同角度分别概述这一节能的系统设计思想原则。

6.1. 减少或避免重复的操作

6.1.1. 避免重复的加热和冷却

图 23 和图 24 给出一个现有装置改造的实例。冷凝冷却到常温，然后再加热的、重复操作的原流程，反映了只从一个“完整的”单元操作角度考虑的设计思想。改进后的流程既节省了加热蒸汽，又节省了冷却水，还减少了设备投资[12]。

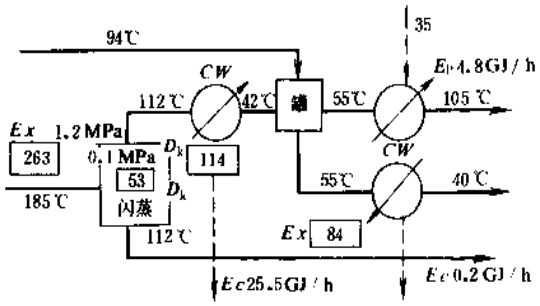


图 23 某烃类氧化过程产品分离流程（改进前）
注：方框内数据为㶲值

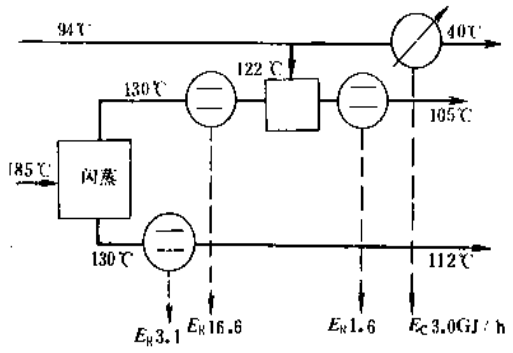


图 24 某烃类氧化过程产品分离流程（改进后）

不止是单元操作之间的联接，装置之间也有这种情况。馏分油在原油蒸馏装置被冷却到 60℃，再在催化裂化装置中加热。这样的例子很多。装置间的“热出料”联合可以避免这样的重复操作。

原油蒸馏中，预热到 250～300℃，汽油等轻组分已可完全汽化，但仍在加热炉中被加热到 360℃左右再进分馏塔。这样过多的加热还要在分馏塔顶多消耗同样数量的冷却负荷。采用闪蒸塔或初馏塔可以避免这些重复耗能。

6.1.2. 减少不必要的升压和降压

这可以节省比热㶲更昂贵的压㶲和机械功。例如循环冷却水系统的泵出口压力，应按绝大多数冷却器入口需要的压力确定，个别需要较高压力的宁可增设一台增压泵。否则，绝大部分冷却水将会被升到不必要的压力，然后在阀门中浪费宝贵的压㶲。

图 25 流程中，2MPa，1.3MPa 的饱和冷凝水直接通到 0.1MPa 的闪蒸塔中降压；另方面又要把常温水加热、加压到 4MPa、2MPa 作冲洗用。采用一定措施便可将上述冷凝水的压㶲得到利用[12]。

6.1.3. 避免重复的相变

在保证产品质量前提下，减少过大的过汽化率是油品分馏塔的重要节能措施。其原理就是避免过多的、不必要的重复汽化——冷凝，减少用能和㶲损。

6.2. 减少或避免不必要的混合

任何不同状态的物流相混合都导致熵增，即㶲损。图 26 示出了两个不同温度（其能级 $e=1-T_0/T$ 也不同）物流混合后的热㶲损失，相当于图中面积 $[A+B-C]$。两物流间温度差愈大，混和㶲损愈大。这个㶲损可以通过让高温物流先换热回收而得到利用。图23中94℃的补

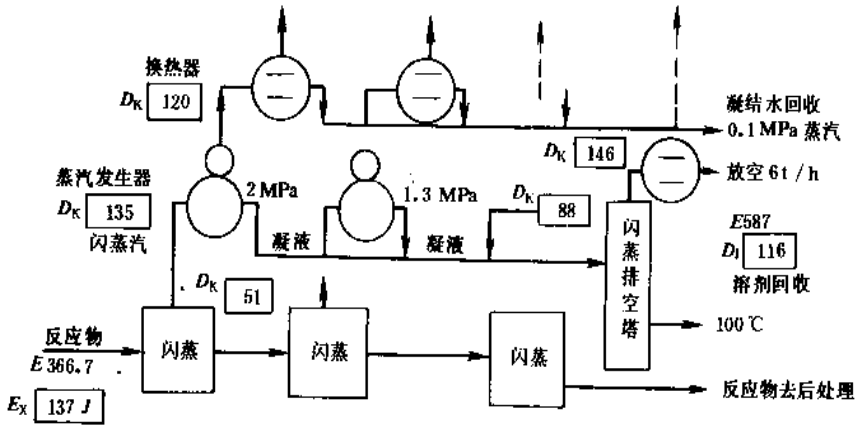


图 25　某加氢反应产物分离流程
（注：方框内数据为㶲值）

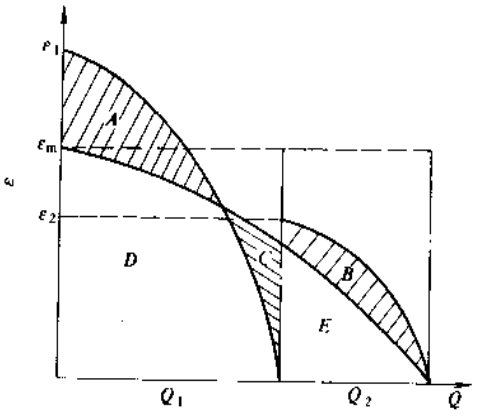


图 26　不同温度两物流混合的热㶲损失

充溶剂与闪蒸后冷凝的 42℃溶剂混和造成相当大的热㶲损失。

不同压力 P_1，P_2 物流混合显然会使高压物流（P_1）的压㶲中从 P_1 降到 P_2 部分损失殆尽。如果这是工艺要求决定，在许多情况下可采用引射的方法将这部分㶲差转化为混合后流体的压㶲，使 $P_{mix}>P_2$。甲醇氧化制甲醛的原料气混合，采用 400kPa 的水蒸汽引射 120kPa 的空气-甲醇二元混合气，可使后者升压 10kPa，节省空压机功耗。

避免不同组成的物流混合所节省的不仅仅是混合造成的直接㶲损，而且还节省再分离所需的数倍的㶲耗。例如，在一个溶剂脱蜡流程改进中，用加热方法避免了为便于输送而让 5t/h 新鲜溶剂和 19.3t/h 热蜡液同冷蜡饼的混合，减少混合㶲损 87.5kW，又同时可使蜡液溶剂回收部分的分离工艺总用能降低 558kW[13]。

6.3.　不同单元操作耦合节能

6.3.1.　“镶嵌”过程耦合节能

图 27 是一个把反应过程“镶嵌”在一个“完整的”分馏过程中间的实例。传统的脱乙烷塔顶气要经过深冷，凝液部分回流，产品再进入下一个单元，通过气相加氢反应脱除乙炔。这势必使所有 C_1～C_2 馏分重复冷凝-再气化的操作。图中的流程是把塔顶气经一段压缩后直接送去气相加氢脱乙炔，产物冷凝后再回流。这种打破传统模式的“镶嵌”，节省了冷凝再气化两个过程，降低了系统的工艺总用能和㶲损耗[14]。

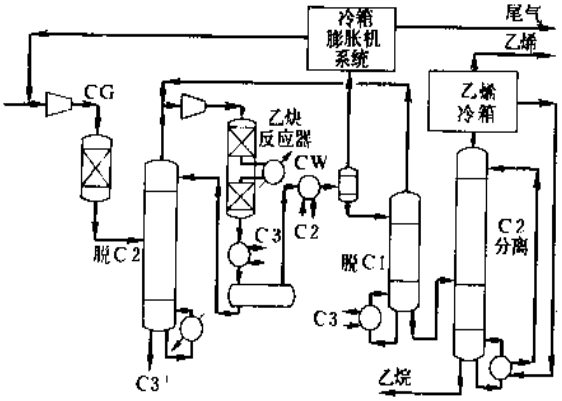


图 27　乙烯装置脱乙烷塔与反应过程的联合

6.3.2. 分凝分馏和“可逆精馏”

分馏塔内的传质分离过程是通过多个平衡级塔盘上气液相传质传热实现的。分馏塔的㶲耗中，原料和产品的热力学㶲差（“分离功”）一般只占很小比例。大部分㶲消耗于塔底再沸器温度 T_B 和塔顶冷凝器温度 T_D 之间的不可逆传热，如图 28 所示。

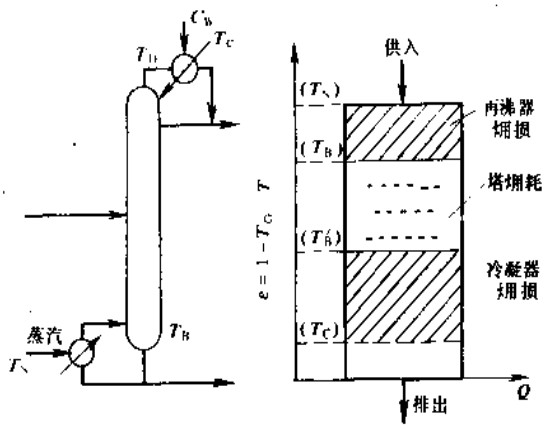


图 28　简单分馏塔系统㶲耗分布

设置中间再沸器和中间冷凝器可使热量在提馏段不同的温位供入，在精馏段不同温位取出，从而大大减小不可逆传热㶲损。基于这个原理，可设计一种在塔内传质元件中设置传热表面在不同温度的塔段连续供入或取出热量的传质分离-传热两个单元操作合一的设备。在乙烯装置的冷箱中，已实现了利用类似板式换热器的结构，同时完成分凝分馏和换热两过程的工业化，称做“dephlegmator”。当这种连续供、取热的温差无限小时，便会接近耗㶲最小的“可逆精馏”。“逆精馏”的概念，便是借两组分的逐级平衡混合造成热㶲差（见图 29）。

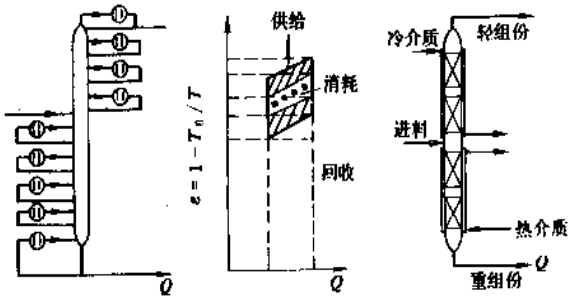


图 29　连续供热和连续取热的接近可逆的精馏过程[15]

6.3.3. 冷凝吸收

即是在吸收塔内设置传热面；使吸收过程在传热表面进行，放出的热量通过传热表面传给取热介质；常在平衡吸收中循环溶液升温，再在冷却器中放热降温两个单元过程和两个设备，合成为一个设备，既省投资又减少㶲损。在甲醛装置中已形成专利[16]，见图 30。

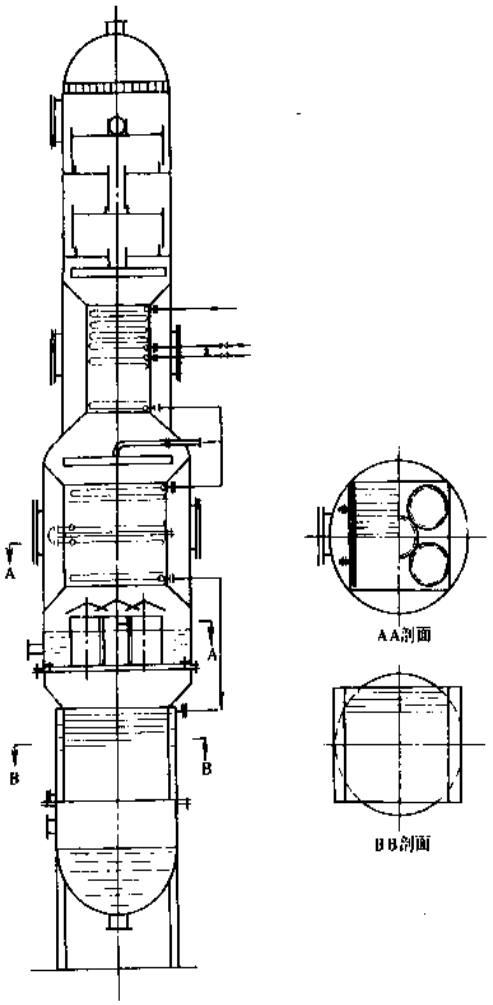


图 30　用于甲醛装置的冷凝吸收塔

7. 热能的回收利用

化学工业用能 80%以上是以热能的形式利用的。大部分为流动的介质和连续运行的过程系统，又为热交换提供了良好的条件。因此，通过热能的回收、再次甚至多次重复、逐级利用，是过程节能的一个主要内容。在许多过程中，热能回收潜力都占总节能潜力的一半以上。图 35 所示的一个并非最先进的原油蒸馏的实例表明，㶲回收效率为 64.1%。

热能回收子系统，也是化工过程系统优化设计和过

程强化改进的重要内容，这两方面的研究开发和技术进步，是提高热能回收效率和水平的关键。

7.1. 热能利用的大系统匹配

某些只有一个单元过程的系统经过一次利用后的排热再利用被称做“废热回收”（例如冶金炉的烟气）。但对常常有多个单元过程和多个不同温位热阱的化工过程系统来说，只有经过多次利用、终温 t_f 已降低到接近环境温度、不再有利用的经济价值的热量，才能叫“废热”。而这个温度 t_f 是随设备与能源的价格比而不断降低的。

热能多次利用的关键，首先是考虑扩大热源、热阱匹配的范围。因为范围愈大，源、阱数目愈多，找到温差和热容相适应的匹配机会就愈多，总的㶲损耗也愈小。

传统的设计思想只在装置或单元内部、原料和（中间）产品之间考虑换热，匹配选择受到很大限制。范围扩大会带来距离较远，管线投资、泵功和散热增加，不同装置开停工不同步、操作控制不在同一系统等等工程问题。具体的决策只能由具体条件下的技术经济优化权衡作出。随能源与设备比价上升，联合匹配系统日益扩大已成为重要趋势。扩大热能匹配系统导则如下。

a. 不同工艺装置（单元）之间的物流换热。

b. 装置间“热联合”，即上游中间产品不经冷却，而直接进下游装置。

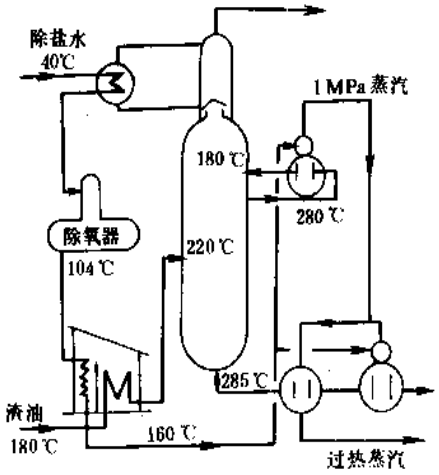


图 31　利用某氧化反应过程各种不同温位热量发生蒸汽的流程

c. 工艺装置与公用工程单元的联合。特别是蒸汽的生产，从接近常温的软水到过热蒸汽，包括四段不同温位的热阱（当然，蒸发段负荷最大）可以分别利用不同温位的工艺热源。图 31 是一个绝妙配合的实例。大型合成氨装置也是这样，不过热源分布在各个不同单元而已。

d. 工艺单元与贮运单元的联合。提高（中间）产品进贮罐温度，适当降低允许最近贮存温度，合理缩短贮存周期，并在优化保温设施的基础上利用工艺物流的低温热加热软水作为罐和管线保温伴热热源。按照这一思想所做的优化设计可以做到用原来工艺物流的冷却负荷完全或大部分取代原来罐区耗用的蒸汽。

e. 内外热阱的充分利用。工业炉用空气的预热、工艺管线的伴热、厂房和生活用建筑物的采暖和空调等等低温热阱，数量相当大，是消耗燃料、蒸汽和电能的大户。完全可以利用工艺物流适宜温位的热量。

7.2. 热能回收网络的优化合成

已知匹配系统范围和热源、热阱（或称冷、热物流）工艺条件，如何合成一个热交换器网络（HEN），使投资和操作费用（一般是指换热匹配确定后需要另外加热所耗的“热公用工程”即蒸汽或燃料、及“冷公用工程”即冷却水或制冷水等的费用）的总和最小，这是一个典型的系统工程问题，称做换热网络合成。

这里仅从全局过程节能观点阐明 HEN 合成问题的几个要点。

7.2.1. 网络最优接近温差的确定

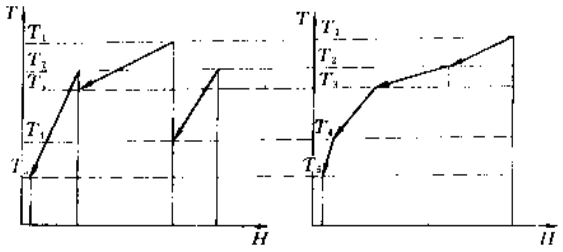


图 32　由三个热流温-焓线作出热复合线的图示

将参与匹配的所有热源和热阱、按温位高低分别排列在 T-H (Q) 图上，并各用一条连续的折线代表其温-焓分布，分别称做热（源）复合线和冷（热阱）复合线 (composite curve)，见图 32。冷、热复合线沿 H 轴水平移动改变相对位置，便对应着不同的总换热负荷、冷热公用工程耗量和传热温差。两复合线间的相对位置，用它们之间垂直距离（温度差）最小处的值作为网络的特征量来表示，叫做网络接近温差 (temperature approach of the HEN) 或称“挟点温差” (temperature difference of pinch) ΔT_{min}；相应的复合线折点处，叫做“挟点” (pinch point)。显然，ΔT_{min} 愈大，两复合线距离愈远，换热量愈小，公用工程费用愈高，但因传热温差大，网络的投资费用愈小。ΔT_{min} 减小、趋势相反。因此存在着一个总费用最小、

即最优的 ΔT_{min}。1986 年以前，ΔT_{min}是常经验选定的。目前已有用简化的直接搜索法（"supetargeting"）和数学规划法在合成 HEN 之前求 ΔT_{min}的技术，参见图 33[17,18]。

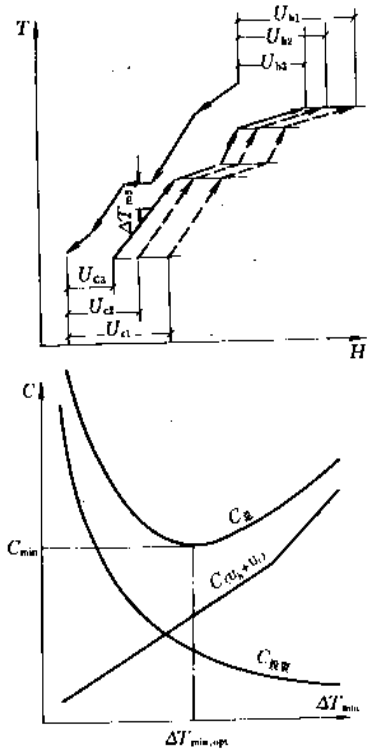


图 33 冷、热复合线相对位置和对应的 ΔT_{min}和求解最优 ΔT_{min}关系图

7.2.2. 已知 ΔT_{min}合成 HEN 技术

已知 ΔT_{min}，冷热复合线的相对位置和公用工程消耗便基本确定。但因对应的冷、热流热容、流股数等条件的不同，从众多的可能匹配方中选出最优方案的技术称做网络生成技术。

目前最优 HEN 生成技术已步入成熟阶段，有以 B. Linnhoff 等人的"挟点技术"（"pinch technology"）为代表的试探法，和以 Floudas 等人的转运模型为代表的数学规划法两大类。目前已有商业化的软件出售，并日益广泛地在过程设计中推广应用[19,20]。

7.2.3. 初始 HEN 的结构调优

只要冷、热物流（热源和热阱）条件一定，冷、热两条复合线的形状便是一定的。不论 ΔT_{min}优化结果如何，也不论 HEN 生成的最优结果如何，在整个网络的换热器（或称匹配单元）中，靠近挟点处的几个总是传热温差最小的，其它的匹配单元的传热温差 $\Delta T_{j,j\neq P}$总是比 ΔT_{min}大得多。Linnhoff 等称 $\Delta T_{j,j\neq P}>\Delta T_{min}$为存在着"过剩的传热推动力"，因而初始 HEN 有进一步调优的必要。Hua 等则认为调优的必要性不在于 $\Delta T_{j,j\neq P}>\Delta T_{min}$，而在于 $\Delta T_j\neq\Delta T_{j,opt}$；$\Delta T_{j,opt}$是第 j 台换热器（匹配单元）的最优传热温差（参见 7.3.）[19,21]。

但要改变这种情况，即通过 HEN 结构调整使之趋优，这就必须改变某些冷、热物流的条件（主要是温位和负荷）；办法可归纳为三类。

（1）利用环节的工艺改进 例如改变塔的操作压力来改变塔顶冷凝和塔底再沸物流的温位，增加中间再沸器以减少塔底再沸器负荷；再如图 24 中通过提高闪蒸压力来提高溶剂蒸汽冷凝放热温位，等等。

（2）转换环节的功热联产（"多水平公用工程"） 例如采用背压或抽汽透平提供不同温位的加热蒸汽，或采用燃气轮机、用排出的尾气做加热源等。

（3）回收环节的能量升级（"热机、热泵"） 例如采用热泵系统使低温热升级为能级 e（即卡诺因子 $1-\frac{T_0}{T}$）较高的热量或冷量；或采用低温朗肯循环使一段低温热源转化为功[22]。

显然，利用这三类措施改变物流条件来使 HEN 结构趋优，已经超出了能量回收环节的界限，属于过程系统全局能量综合的内容。在 15 节还将介绍有关的技术。因为这是广义的热回收网络技术的一部分，故也在此介绍。

7.2.4. HEN 优化合成系统范围和物流的确定

应当打破传统观念局限，在更大范围内考虑热回收利用匹配。这并不就意味着要把大系统内的所有冷、热物流都同时纳入一个 HEN 最优合成问题中，但下列工程因素是应予以考虑的。

(a) 因操作温度、压力相差悬殊和腐蚀因素，而使换热器的壳体厚度、材质的投资差别很大。

(b) 因物流相态不同膜传热系数相差很大。

(c) 因距离太远，管线投资、压降等太大。

(d) 因对物流特殊要求，某些匹配被禁止。

由此，HEN 优化范围和物流选择须考虑下列导则。

a. 常常有必要把某些物流另列，单独考虑换热匹配，而只把一定的适宜的冷热流纳入 HEN 优化系统内。

b. 采用中间传热介质，通常为水蒸汽、软化水或做为热载体的专用油品或有机物（如联苯-联苯醚）乃至熔融的无机盐，在一个 HEN 合成系统中分别做为热阱和热源出现两次。

c. 确定几个子 HEN 系统，分别求最优 ΔT_{min}和生成网络，然后在它们之间再进行协调优化。协调的手段往往是上述中间传热介质的负荷分配。

7.2.5. HEN 的弹性设计

按照给定的冷、热物流温度和流量条件合成的优化 HEN，在物流条件发生变化时(这在实际生产中常常是不可避免的，有时是较大的或频繁的)，操作状况可能远离优化点，技术经济性能恶化，公用工程消耗增加。其中的某些换热器甚至会出现负荷大大降低乃至反传热的现象。弹性的 HEN 设计，就是藉助 HEN 弹性分析技术，找出在实际可能的物流条件变化时网络中的薄弱处，并在设计中采取相应对策，使在附加投资增加最少条件下，网络能最大限度地适应变化的物流条件，保持较好的技术经济性能。这个重要的过程节能技术，目前正在开发中[23,24]。

7.3. 换热器的优化设计

7.3.1. 换热器优化的意义及其目标函数

传统的 HEN 优化合成仅从热力学第一定律观点，考虑热能回收节省的冷、热公用工程数量同换热器投资之间的经济权衡；并且是在合成 3HEN 以后，在详细的工程设计中才考虑每台换热器设计优化问题。研究证明，单台换热器的优化对网络合成结果有相当大的影响。在若干实例中，网络最优 ΔT_{min} 可相差 100%，总费用可相差 10%以上[18]。

按照热力学第二定律，即㶲分析的观点，对于只考虑热能回收的过程系统，HEN 优化的目标应是在最小的设备投资 $\sum C_{eq,j}F_j$ 和最小的回收驱动㶲费 $\sum \vec{C}_{Dj}\vec{E}x_{Dj}$ 下，回收最大价值的热㶲 $\sum (\vec{C}_h\vec{E}x_R+\vec{C}_h\vec{E}x_E)_j$ (见图 34)。当 HEN 的冷、热流复合线在 ε—Q 座标上表示时，热复合线 *ABCD* 到横轴之间的面积就是待回收㶲 $\sum Ex_{Qj}$，冷复合线换热回收部分 EFG 线下的面积是 $\sum (Ex_{Rj}+Ex_{Ej})$，冷公用工程线 MN 下的面积是排弃㶲 $\sum D_{JRj}$；显然，面积 $\sum D_{KRj}$ 就是总传热㶲损(见图 34)。典型的原油蒸馏过程及热回收系统表示在 ε—Q 座标上的㶲耗图见图 35。待回收㶲平衡示如下：

$$\sum Ex_{Qj}=\sum (Ex_R+Ex_E)_j+\sum D_{KRj}+\sum D_{JRj} \quad (34)$$

当能量的工艺利用环节（即反应、分离用能）情况一定时，最大 $\sum (Ex_R+Ex_E)_j$ 和最小的 $\sum D_{KRj}$ 是同样的。由此可导出 HEN 优化的㶲经济目标函数为：

$$C_{HEN}=\sum_j C_h D_{KRj}+\sum_j C_f D_{Kfj}+\sum_j C_{eq}F_j+C'_{UC} \quad (35)$$

或

$$C_{HEN}=\sum_j (C_{HE})_j+C'_{UC} \quad (36)$$

其中：

$$C_{HE,j}=C_A D_{KRj}+C_f D_{Kfj}+C_{eq}F_j \quad (37)$$

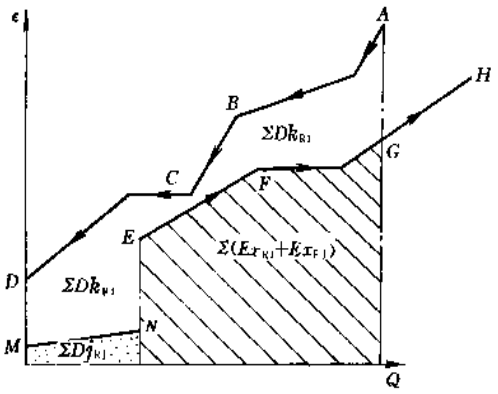


图 34　在 ε—Q 座标下的 HEN 复合线和㶲分析的关系

为 HEN 中第 j 台换热器的总费用，也就是换热器优化的目标函数。该式也可写做：

$$C_{HE}=C_{AT}+C_{AP}+C_{eq} \quad (38)$$

其意义是：换热器的总费用等于因温差所致的热㶲损耗费 C_{AT}、因压差（或压比）所致的压㶲损耗费 C_{AP} 和设备投资费 C_{eq} 之和。以上诸式一般以传递单位热量或单位时间为基础。

式 36 中 C'_{UC} 是不包括冷却器冷流侧压㶲费在内的网络冷工用工程费（冷却水或制冷水的其它费用）。

由此可见，*HEN* 的目标函数可表示为各单台换热器目标函数之和。三项费用最小包涵了最经济地回收最大热能的目标。

通常，换热器的传热㶲损可写做：

$$D_{KRj}=Q_j T_0\left(\frac{1}{\overline{T}_{Cj}}-\frac{1}{\overline{T}_{hj}}\right),\ \text{W 或 GJ/h} \quad (39)$$

式中　$\overline{T}_{Cj}$、$\overline{T}_{hj}$——分别为冷流和热流的平均温度。

对于两流均为液相或汽相的换热器，压差㶲损可分别写做：

$$D_{Kfj}=\sum_{i=c}^{h} (V_i\Delta P_i)_j,\ \text{W 或 GJ/h} \quad (40)$$

$$D_{Kfj}=\sum_{i=c}^{h} n_i RT\ln\frac{P_2}{P_1},\ \text{W 或 GJ/h} \quad (41)$$

而传热面积 F_j 则可由传热方程式求出：

$$F_j=Q_j/(K_j\cdot\Delta T_j\cdot F_{ij})\quad \text{m}^2 \quad (42)$$

代入式 (37)，便可得到换热器的具体目标函数。

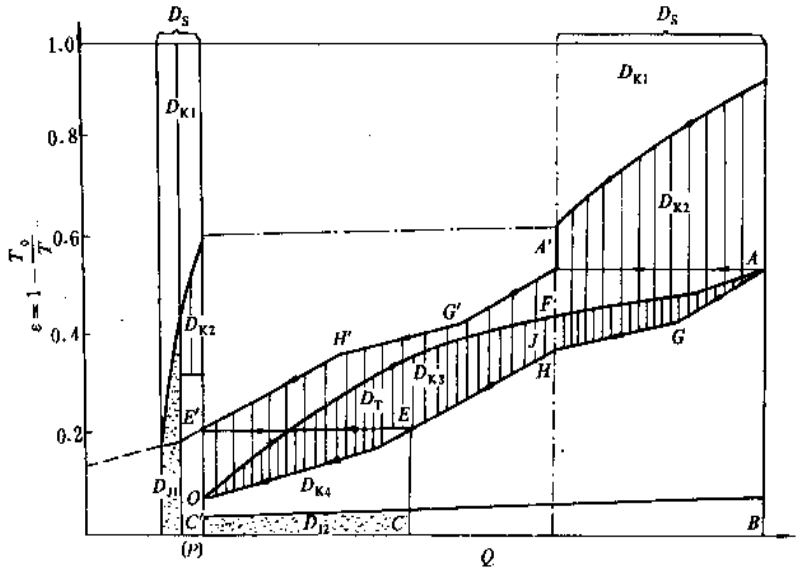


图 35　原油蒸馏过程及热回收系统烟耗图

D_h—加热炉燃料供入㶲（到横座标的两个矩形面积）；D_{K1}—炉内燃烧㶲损；D_{K2}—炉内传热㶲损和（D_{K2T}）换热器内传热㶲损；D_T—分离㶲；D_{K3}—分馏塔内㶲损；D_{K4}—冷却器内的热㶲损；D_{J2}—冷却水排弃㶲；$A'G'H'E'$—换热网络中热流放热复合线；DFA—换热网络中原油和塔底油吸热复合线；EO—产品和回流冷却复合线

$$C_{HE,i}=C_h Q_i \cdot T_0 \frac{\Delta T_i}{T_{Ci}T_{hi}}+C_f\sum (V_i\Delta P_i)_i+C_{eq}Q_i/K_i\Delta T_i F_i \tag{43}$$

7.3.2.　给定温度条件的换热器优化设计

给定两流体进出口温度，则 C_{AT} 为定值。换热器优化问题是 $\min C'$，

$$C'=C_{AP}+C_{eq} \tag{44}$$

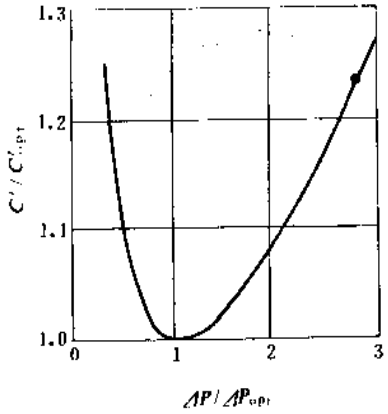


图 36　ΔP 优化对换热器总费用的影响

实质是压㶲费和投资（通过总传热系数关联）之间的权衡。图 36 给出了 ΔP 优化对总费用 C' 的影响。

当用解析法求解时，涉及包括换热器几何参数、流体物性、传热和流动准数等十几个变量和方程式；并须注意，冷、热流体两侧必须同时优化。取两侧雷诺数为决策变量，用拉格朗日乘子法可求得最优解[25]。

设计中一个较实用的方法是按给定设计条件试算一系列的换热器，从中选择 C' 最小者。对液-液无相变换热器，已编制在中国国家标准三种管壳式换热器（固定管板、浮头、U 型，包括 A、B 两种管型）系列中穷举法优化选型的计算机软件[26]。

另一种简算最优压降方法是 D. Steinmeyer，1983 年提出的，取 6.9kPa 为基数，乘以三个修正系数：

$$\Delta P_{opt}=6.9\ (F_{AT})\ (F_{cost})\ (F_{prop}) \tag{45}$$

其中，

$$F_{AT}=\frac{T_{in}-T_{out}}{(T_h-T_C)_{mean}} \tag{46}$$

为温度修正系数，分子为进出口温差，分母为冷、热流温度差的平均值，与传热单元数有关。

$$F_{cost}=0.017\left(\frac{C_{eq/m}}{c_{power}}\right)^{0.75} \tag{47}$$

为费用修正系数，分子为单位换热面积投资的年费用，美元（或元）/（m^2·a），m 为经济寿命年限；分子为动力费用美元（或元）/kWh。

$$F_{prop}=\left(\frac{c}{c_w}\right)^{0.6}\left(\frac{k_w}{K}\right)^{0.6}\left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{0.3}\left(\frac{\rho}{\rho_w}\right)^{0.5} \quad (48)$$

为物性修正系数；式中，c 为比热容，K 为导热系数，μ 为粘度，ρ 为密度；下标 w 表示 25℃时水的物性。

必须指出，当电价与设备价格比较高时，由上述经济目标所求得的 ΔP_{opt} 所对应的流速可能低于为防止污垢形成所要求的最小流速，这时，便须充分考虑污垢因素对流速的限制，否则污垢热阻的急剧增大将使求解 ΔP_{opt} 数模中总传热系数 K 的关联失真。

7.3.3. 换热器的最优传热温差

对任一台具体的换热器，当在一定温度条件下以 $\min C'$ 为目标求得优化的设计参数 K_{opt}，ΔP_{opt}，$R_{c,opt}$ 等以后，将其值代入（43）式，便可得到一个以 ΔT 为变量的总费用方程。定义两个换热器性能指标因数：

$$\tau=I/K\cdot F \quad \text{美元（或元）/（W·K）} \quad (49)$$

称为传热经济因数，意为 1K 温差下传递单位热量所耗用的一次投资。式中，I 为每 m^2 换热面积的投资，美元（或元）/m^2。

$$\left.\begin{aligned} a&=\sum_i (\Gamma_i\Delta P_i)/K\cdot F \\ \text{或 } \lambda&=\sum_i n_i RT_0\ln(P_1/P_2)_i/KF \end{aligned}\right\} \text{W/(W·K)} \quad (50)\ (51)$$

称为换热器的功耗因数，意为 1K 温差下传递单位热量所耗的流动功。

将式（43）代入，便得换热器对于 ΔT 的总费用方程为：

$$C=C_hT_0\frac{\Delta T}{T_c(T_c+\Delta T)}+c_f\frac{\lambda}{\Delta T}+n\frac{\tau}{\Delta T} \quad \text{元/J} \quad (52)$$

式中　T_c——冷流平均温度；

ΔT——平均传热温差；

$n=(\beta_0+\beta_m)/3600N\ (S^{-1})$ 为投资费用率。

当经济条件一定，换热器经优化设计（即已求得 $R_{c,opt}$，K_{opt} 及对应的 λ_{opt}、τ_{opt}）时，C 为 ΔT 的单值函数。用极值法可解得：

$$\Delta T_{opt}=\frac{T_c}{\sqrt{c_hT_0/(c_f\lambda+n\tau)}-1} \quad (53)$$

或

$$\Delta T_{opt}=T_h\sqrt{\frac{c_f\lambda+n\tau}{c_hT_0}} \quad (54)$$

可见，换热器的最优温差，是在 ΔP-K 优化设计前提下，投资、功耗、传热㶲损三维权衡的优化结果[25]。

用同样的思路，另一种表示方法，给出的三种情况下最优温差式如下：

（1）废热锅炉的最优接近温差

$$\Delta T_{app.,opt}=\frac{1.33K_I}{UK_V} \quad (55)$$

式中　K_I——单位传热面积的年度化投资（$K_I=\tau\cdot U(\beta_0+\beta_m)$），美元（或元）/（$m^2$·a）；

K_V——回收热量的年效益，美元（或元）/（W·a）；

U——传热系数；

1.33 为压降费用系数，下同。

（2）进出料换热器的最优对数平均传热温差：

$$\Delta T_{lm,opt}=\sqrt{\frac{1.33K_I}{UK_V}(T_{hin}-T_{cin})} \quad (56)$$

（3）再沸器最优传热温差（热流为水蒸汽冷凝）

$$\Delta T_{opt}=T_c\sqrt{\frac{K_I}{T_0UK_V}} \quad (57)$$

式中　T_c——再沸介质温度；

K_V——节省热㶲的年效益，美元（或元）/（W·a）（D. Steinmeyer，1983）。

7.4. 采用强化传热技术节能

7.4.1. 强化传热节能的原理和判据

强化传热技术，是指对传热表面进行特殊处理或用其它物理方法改变流体与传热表面之间的传热、传质及流动状况，使在相同的压降下膜传热系数大大提高的技术。

由传热方程式 $Q=K\cdot F\cdot\Delta T$ 改写的传热动力学方程：

$$q=\frac{Q}{F}\text{（速率）}=\frac{\Delta T\text{（推动力）}}{K^{-1}\text{（阻力）}} \quad (58)$$

可以看出，由于强化传热使热阻 K^{-1} 大大减小，便可在同样的传热面积下传递同样多的热量 Q 的前提下使推动力 ΔT 大大减小。这就意味着传热㶲损 $\sum D_{KRj}$ 的减少和回收热㶲 $\sum(Ex_R+Ex_E)_j$ 的大大增加（见图 37）。

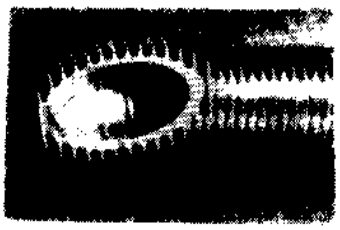


图 37　低肋管

为提高 K 值而采用的强化传热技术需要付出对传

热表面进行加工处理的费用代价，同时也要付出增加 ΔP 的代价。用前述传热经济因数 τ 和功耗因数 λ 两个指标，可以清楚地说明和判断各种强化传热技术的性能。表4给出了对一台油品换热器的比较数据。

表4 不同强化传热技术与光管换热器性能比较

项 目	光管	内插物	螺旋槽管	螺纹管	螺纹管加内插物
换热器型号	$2\times F_B800$	F_B1000	F_B900	$2\times F_B700$	F_B900
K,W/(m²·K)	143	225	266	215	259
F,m²	362	283	237	271	241
τ,元/(W·K)	1.8	1.2	0.9	1.4	1.1
λ,W/(W·K)	0.06	0.04	0.03	0.06	0.03
C,元/GJ	2.341	2.29	2.229	2.328	2.261
$C_{AP}+C_{eq}$,千元/a	19	16	12	18	14

由表可见，对这一台油品换热器，采用螺旋槽管强化技术总费用最小；表现为 τ、λ 两个性能指标，体现为传递单位热量的投资（τ）和功耗（λ）也都最低。当然，对其它不同工况的换热器，可能有不同的结果。

7.4.2. 强化传热技术的工业应用

目前，化学工业70%以上的换热器仍用管壳式。因此，管壳式换热器的强化技术实用价值最高。通过换热管内、外表面加工强化管壳式换热器无相变对流、沸腾、冷凝传热的技术已有十余种在工业上得到成功应用，并有较好的技术经济效果。表5列出了中国工业应用的部分实例。图37～44示出了部分强化传热管[27]。

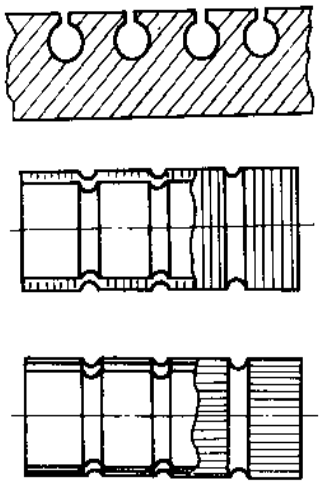


图38 横纹管（上）及横肋横纹管（中）和纵肋横纹管（下）

表5 强化传热技术在中国工业应用状况简表（管壳式换热器）[27]

技术名称	螺旋槽管（S管）及横纹管	螺纹管	管内插入金属扭带扰流子	错齿形翅片管（Z管）	纵槽管（F管）	机械加工表面多孔管（E管）	锯齿形翅片管	整体型螺旋内翅片管	管内插入交叉锯齿形带	壳程新型空心环支撑结构
特 点	光管经冷轧使管内外部都形成螺旋槽，造成螺旋流和湍流边界层分离	冷轧使管外形成细密的螺纹	在光管入口处一段插入金属纽带形成螺旋流	套片式，片上开有错齿，片与管之间焊接成型	$\phi22\times2$ 铝管外表开48条V型轴向槽，利用液体表面张力强化传热	机械加工成型，表面多孔，孔下有隧道，促进液膜蒸发强化沸腾传热	由光管机械加工成型，翅片外缘成锯齿状，利用表面张力减薄液膜中的厚度	管内机加工形成60头螺旋翅片，多种机理强化流动沸腾冷凝	管内插入两条折成一定角度并相互交叉的金属带	用空心环取代折流板支撑，壳程为轴向流，压降全部用于传热表面
适用工况	无相变对流、管内沸腾及冷凝	强化管外无相变对流	强化管内无相变气相对流	气体凝华及无相变传热（管外）	轻烃及氟利昂蒸气冷凝（管外）	轻烃或制冷剂池沸腾（管外）	轻烃及氟利昂蒸气冷凝（管外）	强化管内制冷剂沸腾及冷凝	强化管内无相变高粘流体传热	气-气换热或有部分相变工况
应用的技术效果	相同压降下传热面积减少30%；传热系数提高20～50%；传热系数比光管高约40%	总传热系数提高50～70%	总传热系数提高约4倍（含外翅片管效果）	总传热系数提高50%，苯酐捕集量提高100%	总传热系数提高1.4倍，节省换热面积50%以上	单位面积热负荷比低肋管高36%，节省换热面积26%（设计）～35.6%（实际）	与低肋管比较总传热系数提高25%以上，换热面积减少20%以上	总传热系数比光管提高60%左右，节约换热面积30～37%	在压降不增加情况下，总传热系数比原光管设计提高50%左右	

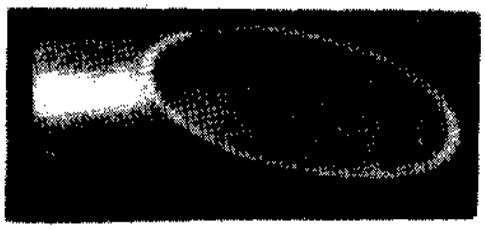


图 39　多头内螺旋翅片管

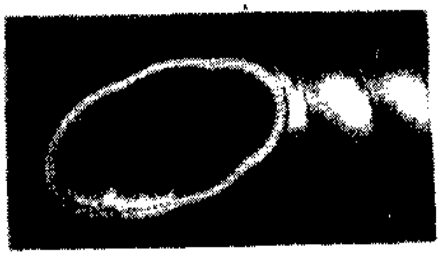


图 40　双面强化传热管之一外加工螺旋槽管



图 41　双面强化冷凝管之二
螺旋槽管（S）外加工锯齿形翅片（C）

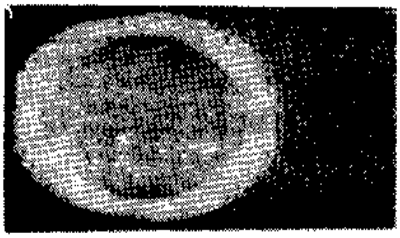


图 42　机加工表面多孔管（E管）

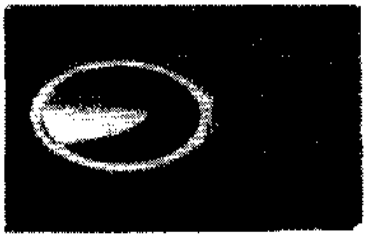


图 43　锯齿形翅片管（C管）

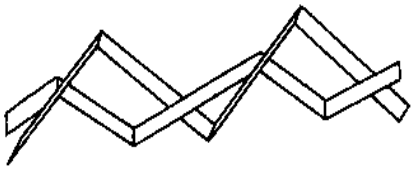


图 44　管内插入交叉锯齿形带

8.　低温热的升级利用

8.1.　低温热升级利用技术

低温热升级利用，或称能量升级利用，是指通过一个循环系统把能级（热能的能级等于卡诺因子，$\varepsilon=1-\frac{T_0}{T}$）较低的热能转换为能级较高的热能、冷量或功，以得到有效利用。目前已实现工业化应用的有下列几种。

8.1.1.　热　泵

利用专门技术使低温热升温的设施均可称为热泵（见热泵）。按其特点可分为三类。

（1）开式热泵或机械蒸汽再压缩（MVR）　被压缩的是工艺蒸汽、不需循环，故称开式。因压力升高，从而可在更高的饱和温度下放出冷凝潜热。图45是一工业应用的典型MVR流程。

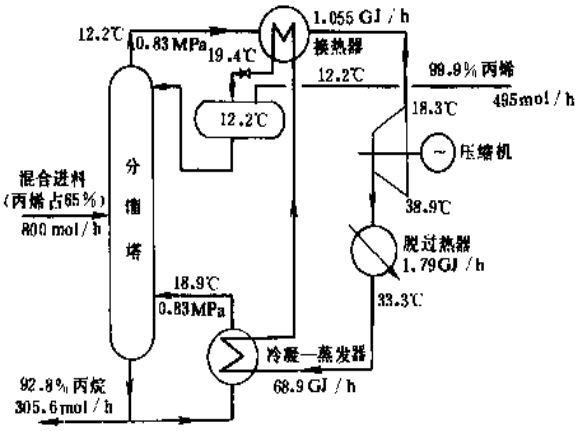


图 45　丙烷-丙烯分馏塔热泵流程图

（2）闭式工质循环压缩式热泵（CHP）　相当于一个逆循环运行的热机。即输入机械功，自低温热源取热而向高温热阱放热。图46示出了一个CHP系统，可用117～104℃的工艺余热发生193℃蒸汽。

（3）吸收热泵　第一类吸收热泵相当于用一个吸收-解吸过程取代CHP中的压缩机，起到把蒸发器出来

的工质气体升压的作用；冷凝器压力高于蒸发器。

第二类吸收热泵刚好相反，冷凝器和解吸器为低压，蒸发器和吸收器在高压。热源的一部分降温焓损用于推动循环进行，并向环境传递部分“废热”，以此保证另一部分升温到较高温位而得到利用。图47示出了一个第二类吸收热泵的流程。

此外，还有基于化学反应的“化学热泵”和“吸附热泵”，目前均在开发中。

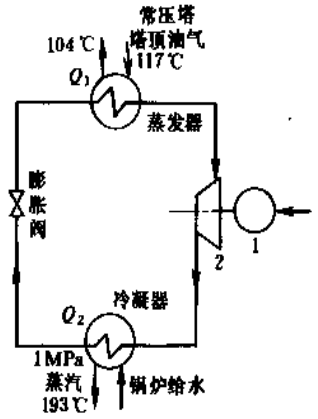


图46　某常压塔顶热利用CHP流程示意图
1—原动机；2—压缩机

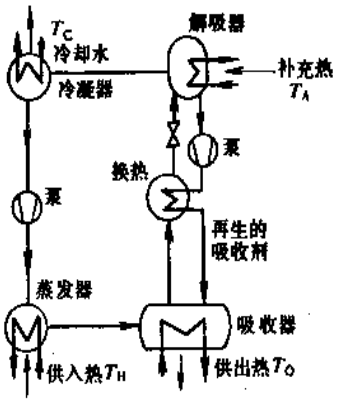


图47　第二类吸收热泵流程图

8.1.2.　低温朗肯循环

把热能用于加压的工质蒸发、过热，然后再通过膨胀作功部分转换为机械能，是低温热利用的一种重要途径。特别是在系统内没有适宜的热阱的时候。

通常都采用朗肯（Rankine）循环。依所用工质不同，有以下三种情况。

(a) 以水蒸汽为工质，效率较低但安全可靠。

(b) 采用有机工质（如丁烷等轻烃），效率较高，但密封要求较严格，传热系数较低（见图48）。

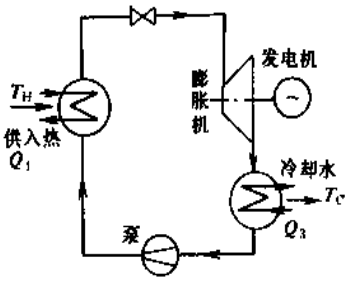


图48　有机工质朗肯循环示意图

(c) 开式膨胀透平，以工艺物流为介质，见图49。

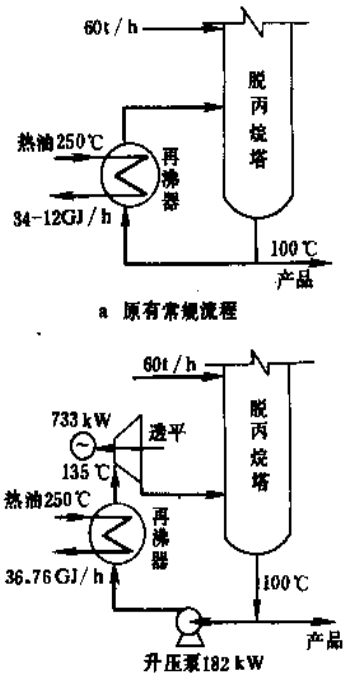


图49　开式工质膨胀透平流程示意图

低温朗肯循环用100℃左右的热能，产功效率可在10%左右。

8.1.3.　两相透平和全流式透平

这是70年代才开发的技术。用低温热把一定压力的水加热到饱和温度进入特殊设计的透平中，一边作功降压，一边汽化，体积大大增加并进一步膨胀作功。透平出口是汽、液两相流，故称两相透平。图50是一个两相透平与低温朗肯循环的联合系统。也可以增加透平的级数，使水最后全部汽化进入真空凝汽器，即为全流式透

平。目前多采用螺杆式膨胀机，效率较高。

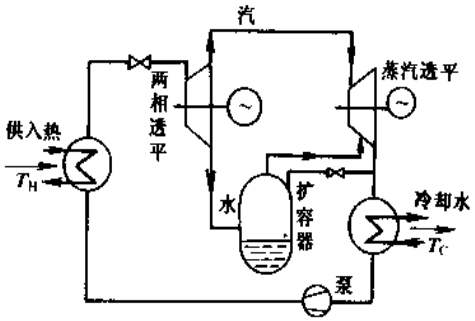


图 50　两相透平与朗肯循环联合系统

8.2.　低温热升级利用技术的分析评价

8.2.1.　低温热升级利用的热力学分析

表 6 给出了若干低温热升级利用方案的分析。

表 6　若干低温热升级利用方案分析

类　别	同级利用	升　级　利　用			
实　例	原油换热	AHP	AHP	ORC	ORC-HP
热源温度，℃	125.5	122～80	140～105	120	117～70
热阱温度，℃	60.5	133	152	(功)	193
热效率 η，%	92.2	40.3	40.0	8～11	16
热源能级 e	0.277	0.230	0.273	0.267	0.214
热阱能级 e	0.136	0.291	0.322	(功)1.0	0.382
烟效率 η_{ex}，%	45.5	50.9	47.6	30～41	28.7

注　AHP—吸收热泵；ORC—HP—有机工质兰金循环带热泵；ORC—有机工质兰金循环。

由表可见，升级利用方案的烟效率往往不比同级匹配低，并且普遍高于热效率。这是因为热源本身温位较低，$\varepsilon=1-\frac{T_0}{T}$也较小的缘故。因此，不能仅从第一定律效率来看待升级利用。另方面，升级利用过程的烟损失相当大一部分是在各传热过程中，因此采用强化传热技术对升级利用具有极重要的意义。

8.2.2.　低温热升级利用的技术经济条件

各种升级利用技术，尽管烟效率不低，但同换热相比，要花费更多的设备投资，有时还须消耗一定的工质泵动力，因此其可行性受到热能、电能比价和能量、设备比价的很大影响。在一个条件下完全可行的方案，在另一条件下可能完全不可行。必须仔细进行技术经济分析。图 51 和图 52 示出国外两个实例的分析情况。

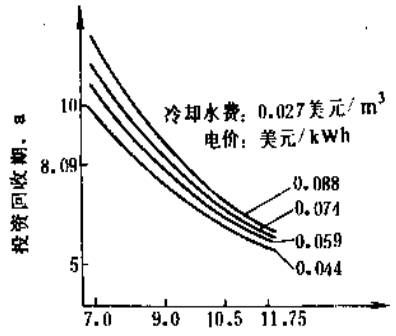


图 51　蒸汽价格和电价对热泵投资回收期的影响

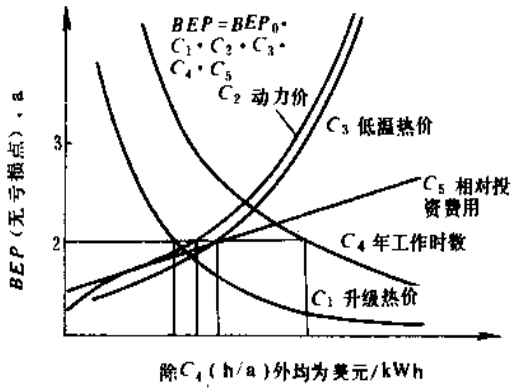


图 52　各种因素对热泵方案经济性的影响

8.2.3.　低温热升级利用方案和系统优化

升级利用方案的考虑，不是在 HEN 合成后的“余热”基础上进行的，也不是在“现有余热”基础上考虑的。相反，它是整个过程系统全局优化中的一部分；应当在 HEN 结构调优中统筹安排(见 7.2.)。图 53 给出一个通过全局改进使热泵的 COP(制冷循环效率系数)提高将近一倍的例子。

9.　减少能量散失

能量平衡分析指出，净供入过程系统的能量经利用降质后，以三种方式排入环境：(1)通过水冷和空冷器，(2)通过设备和管线表面散热，(3)通过物流排弃(如加热炉排烟、乏汽、凝结水排放等)。其中，第(1)项冷却排弃的多少，取决于 7.8 节即换热网络的优化和低温热利用的努力。在此将讨论第(2)、(3)两种方式。

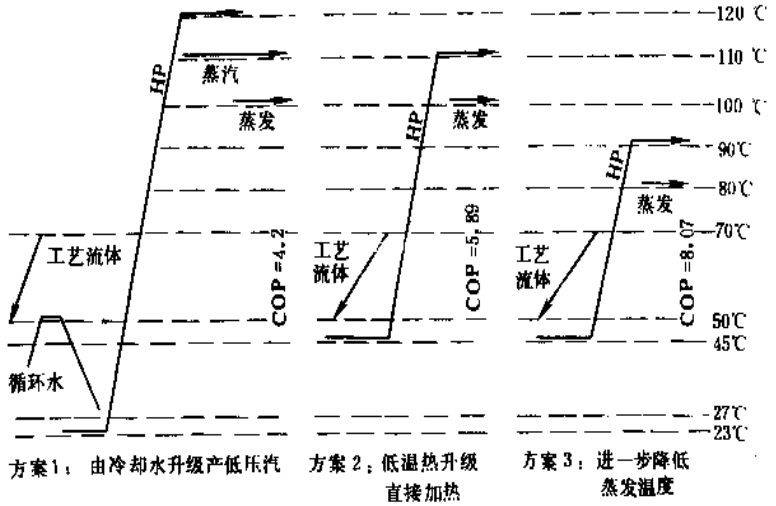


图 53 不同系统参数对 HP 效果的影响
方案 1:由冷却水升级产低压汽
方案 2:低温热升级直接加热
方案 3:进一步降低蒸发温度

9.1. 保温保冷节能

9.1.1. 散热和冷损分析

按照能量数值，散热损失在上述三项排弃中一般不占主要部分。但按照㶲值，散热㶲损却是主要损失之所在。下面是一个原油蒸馏装置的实际数据，占总排弃㶲的%)：

散热	冷却	物流排弃	合计
53.6	28.0	18.4	100.0

散热㶲损计算式为：

$$D_{JD}=Q_{JD}\left(1-\frac{T_0}{T_b}\right) \tag{59}$$

式中 Q_{JD}——散热量；

T_0——环境温度；

T_b——散热设备内部流体的本体温度(非表面温度)散热㶲损的特点如下。

(1) 能级较高。这是因为过程设备内流体温度 T_b 总是比进入冷却器或排入大气的物流温度高的缘故。从图 54 上可以看出这一点：散热 0.4GJ/h 和冷却 3.16GJ/h 的㶲损（曲线下的面积）竟不相上下。

(2) 散热过程是从 T_b 高温直接向环境排热，具有最大的不可逆性，已散失的热量无法回收，只能通过保温隔热力求减少。

(3) 散热㶲损，特别是在高温部位的，几乎要靠加倍的一次能源来补偿，因为一般工业加热炉化学㶲转换为热㶲的效率只在 50%左右。

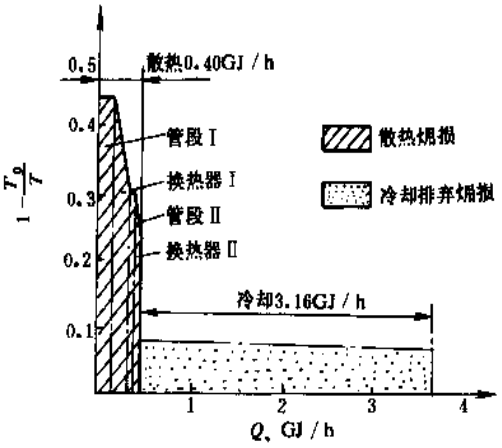


图 54 某原油蒸馏塔侧线离塔物流散热与冷却损失的比较

低于环境温度的过程设备表面的“冷损”，是环境向设备内的低温流体传热，传热量是负值，但㶲损失仍是正值。在式 (59) 中，$Q_{JD}<0$，但同时有 $(1-T_0/T_b)<0$ (因 $T_b<T_0$ 之故)。不仅如此，在深冷条件下 ($T_b \ll T_0$)、冷量的㶲值将远大于冷量本身，见图 55，制冷系数 $\varphi=Q/W<1$。因此，冷损的㶲，要靠数倍的一次能源㶲耗才能补偿。因此“保冷”比“保温”的经济效益要大得多。

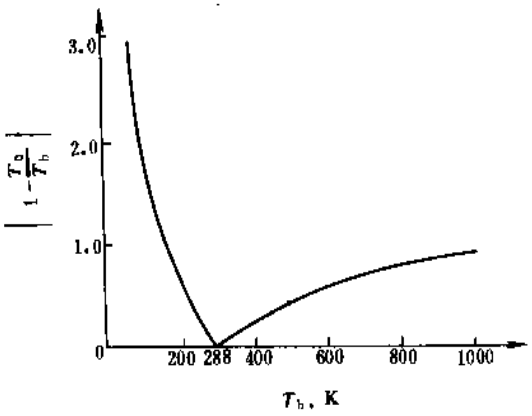


图 55　“冷量”的㶲与热量的㶲比较

9.1.2.　改进保温保冷的途径

(1) 注意裸露金属表面保温（特别是 T_b 较高的）。一般的保温措施可使原裸面散热的 90%可以避免。因此即令占总面积比例很小的高温裸露金属表面（特别是阀门、法兰、封头等处）散热总量却很大。

(2) 改善散热损失核定工作和技术状况。这是改善保温状况、制订优化改进措施的基础。

(3) 开发新型高性能保温结构材料、提高保温施工质量，以保证整个保温结构的良好性能。

(4) 保温设计优化。应当按㶲价而不是按热价计算保温所避免的散热损失的价值。例如，管线的最优保温厚度可由下列近似式求得：

$$D\ln\frac{D}{d}=1.9\times10^{-3}\ (t_B-t_t)\sqrt{\frac{\lambda c_U H}{aNT_B}}-\frac{2\lambda}{\alpha_T} \qquad (60)$$

式中　D——保温结构外径；

d——管线外径；

δ——保温厚度＝ $(D-d)/2$；

t_B、T_B——流体温度；

t_t——环境温度；

λ——保温材料导热系数；

c_U——热㶲价；

H——年操作小时；

a——保温层的单位投资费用；

N——投资年费用系数；

α_T——保温外表面的散热系数[28]。

9.2.　减少物流排弃损失

物流排弃损失有三种形式。减少排弃损失的措施决定于具体条件下的实际情况。

(1) 显热排弃。主要是加热炉排烟，锅炉排污，加热蒸汽凝结水排放。

(2) 潜热排弃。主要是工艺过程中的“乏汽”，干燥尾气和烟气中的水蒸气。

(3) 化学能损失。排烟中的 CO 和炭粒，放空气体中的可燃成分，等等。

10.　流动能回收

化工过程中某些反应及分离要求在一定压力 P 下进行，因此反应或分离产物在作为常压 P_0 下的产品出装置之前，必定经历一个降压 $P\to P_0$ 过程。回收这部分压力能有重要价值。

10.1.　膨胀机回收气体压力能

这里的膨胀机同燃气轮机和蒸汽透平的原理、构造是完全一样的，不同是介质为有一定压力的工艺气体。通常在膨胀比>2 时便有经济价值。气体流量愈大、膨胀机功率愈大回收动力效率愈高，可参见表 7[29]。

表 7　膨胀机功率和效率的关系

功率，马力	内效率，%
100	40
1000	70
5000～20000	80

注：1 马力＝745.7W。

膨胀机的内效率和㶲效率的关系如下式：

$$T_0\left(\frac{1}{\eta_i}-1\right)=T\left(\frac{1}{\eta_x}-1\right) \qquad (61)$$

式中　η_i——内效率；

η_x——㶲效率。

由式可见，对内效率一定的膨胀机，提高进口气体温度可使㶲效率提高。这包含两个意义：一是提高温度使气体㶲差增大，增加膨胀功总量；二是提高入口温度使出口温度也相应提高，出口气的热㶲利用价值相应增大。

在低温条件下膨胀机的温降同时也会产生制冷的效果。反过来说，用膨胀机代替制冷循环中的节流阀也是增加了动力回收。

10.2.　水力透平回收液体压力能[30]

水力透平可以用一台反转的泵来充任，效率也同泵的效率相仿。它的经济性同流量和压差有关。一般说小于 45m³/h 的流量和压差小于 0.7MPa，或功率小于 22kW 时，采用水力透平就是不经济的。当然，在不同的电价下，上述界限值应有不同，要做经济可行性评估决定。

流量变化较大时，用水力透平回收压力能也不一定经济。因为当流量低于设计值的40%时，它不仅不作功，反而变成耗功的设备。

专门设计的水力透平比采用一般的泵反转效率要高，可用它来直接驱动其它的泵或压缩机，但一般在同一根轴上也设置电动机或蒸汽透平，以供开工或紧急状况之用。

10.3. 引　射

引射或称热压缩机（thermocompressor），是用一股较高压力的气流在一个喷射器中降压，同时使另一股较低压力的气流升压，两者以相同的背压混合喷出，所以也叫热压缩机或喷射泵（低压流为液体时）。对于反应或分离后的高压工艺气流，它是一种压力能回收手段。对于低压气流，它也是一种能量升级技术，如果升压后可获利用的话。图56便是一个典型的引射回收500kPa蒸汽压力能同时使200kPa蒸汽升级利用的流程实例。

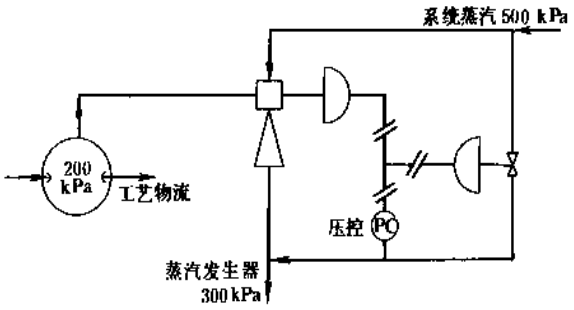


图56　引射流程实例

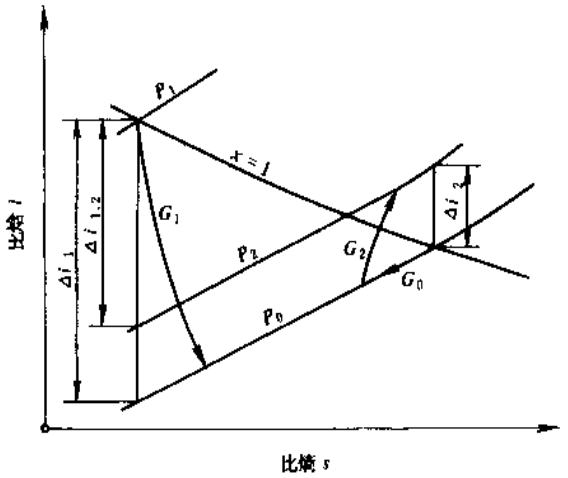


图57　在焓熵图中喷射器各过程的简化表示

$x=1$ 露点线（即饱和汽线—校者注）；G_1—动力蒸汽的加速过程（汽流量 G_1）；G_0—吸入蒸汽的吸入（汽流量 G_0）；G_2—扩压器中的减速（汽流量 $G_2=G_1+G_0$）；P_0—吸入蒸汽压力；P_1—动力蒸汽压力；P_2—扩压器出口截面处的终了压力（背压）

图57为图56过程在焓熵图上的表示。引射器的效率用图上符号表示为：

$$\eta=\frac{G_2\Delta i_2}{G_1\Delta i_{1,2}} \tag{62}$$

由于最终还是两股不同压力流体混合，㶲损很大，所以效率较低，一般为25～30%；优点是没有转动部件而且投资很小[31]。

11. 泵、压缩机、真空系统节能

11.1. 合理确定设计负荷节能

泵、压缩机等均为流动能转换设备，节能的要义应是着眼于提高转换效率。但实际上，造成实际运行效率低下的最重要原因，往往并不在机组本身固有效率，而在于低负荷运行。

图58示出一台设计流量大了50%的实际操作状况。可见，因不需要的压头增加（曲线 α）和效率降低（曲线 β）两因素，将使实际的功耗浪费35%。

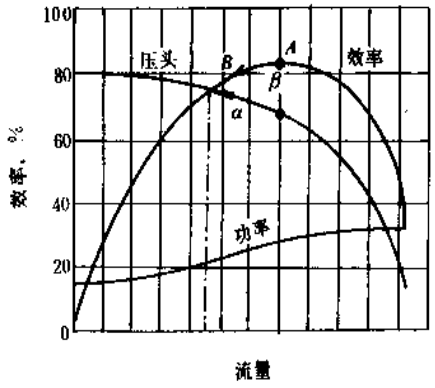


图58　离心泵的特性曲线

（设计点即高效点 A 流量比实际工作点 B 流量大50%）

设计压头过大的浪费是一样的，它导致把功耗无谓地耗于节流阀或控制阀上。而设计压头的合理确定，主要取决于以下三个因素。

（1）管线压降最优设计（即选取最优管径）。已有不少这类专用软件供设计者运用。在没有优化软件可用时，一条经验规则是：在优化设计中，克服管线摩擦损失的泵功耗年费用应约为管线投资年费用的七分之一（见图59）。

（2）换热器压降的最优设计。参见7.3.2.一节，不再赘述。

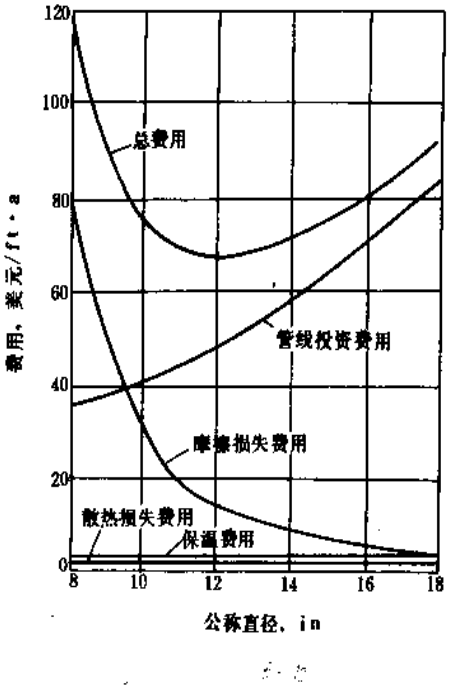


图 59　蒸汽管线直径和保温厚度的费用

1ft=0.3048m

1in=25.4cm

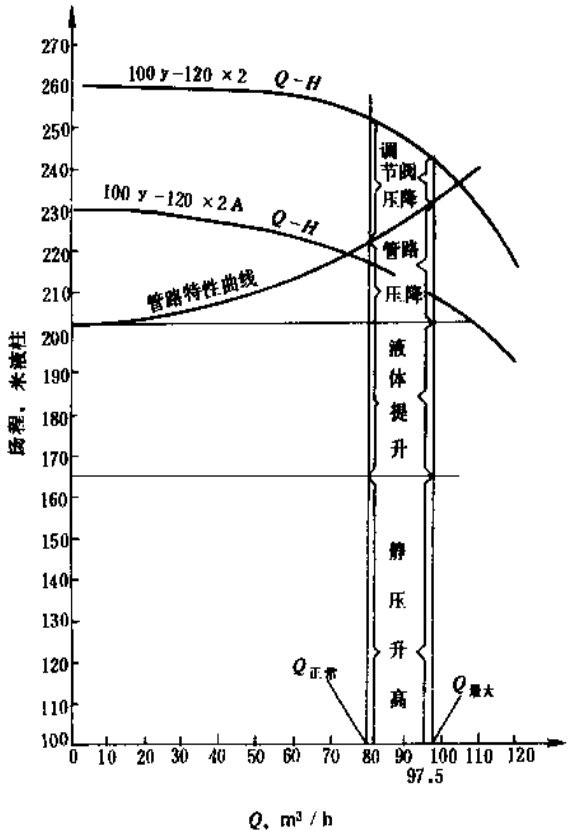


图 60　调节阀压降与流量波动的关系

(3) 调节阀压降的正确预留。调节阀压降 ΔP_{valve} 与管线（包括换热器等设备）压降 ΔP_{pipe} 的比例，取决于流量波动的范围，其关系见图 60 和表 8[32]。

表 8　调节阀压降与流量波动的关系

$\Delta P_{valve}/\Delta P_{pipe}$	0.18	0.43	0.67	1.0	1.5	2.3	4.0
Q_{max}/Q_r	1.05	1.10	1.15	1.22	1.28	1.47	1.65

除此以外，压头中静压升高和位头增加的部分，都是定数，不存在问题。

11.2.　采用调速技术节能

对于离心泵和压缩机，其特性是流量减小时压头升高。而对以摩擦损失为主的管路系统（包括换热器等设备），其特性是流量减小时压降按平方关系降低。因此，当流量低于设计值时，过剩的压头无谓地损失于阀门上。

改变转速的调节方式适应于以摩擦损失为主的管路特性。图 61 示出了各种不同调速方法在低负荷运行时的功耗。但是，需要考虑到：

(1) 各种调速装置的投资往往比较昂贵；

(2) 不论是机械传动还是电流电压调变，在正常负荷运行时也都消耗一定的功率。

因此，负荷变化愈频繁，变化幅度愈大的泵和压缩机，采用调速技术的经济效益愈好。变化幅度不大的，则不一定有明显的效益。

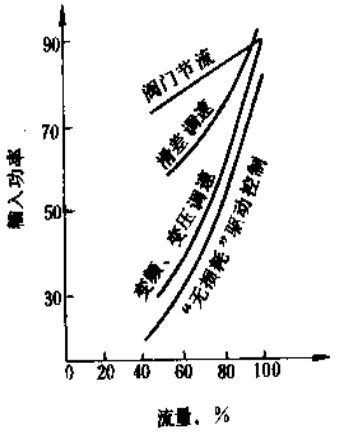


图 61　各种调速方法的节能效果

11.3.　机组设计、选型、控制、操作节能

以下是若干泵、压缩机节能的途径。

(1) 用泵代替压缩机。有气化的物流，在低温下液

态时用泵升压比高温气态时用压缩机升压节省功许多倍。

(2) 增加泵的吸入压头可以提高泵的效率。

(3) 选用新型、高效的产品，淘汰低效率的设备。所花投资多半可以很快从节电效益回收。

(4) 压缩机的最小功耗同入口气体温度成正比。因此，保证多级压缩机的级间冷却效果；设计中采取措施降低入口温度；搞好入口温度的监控等都可以保持压缩机在高效率下操作。

11.4. 现有泵、压缩机的全面核查、调整节能

由于种种原因，如设计和操作进料量的差异、产品收率和方案的变化、原料性质的改变、流程的改动等等，现有装置中常常有大量的机泵处于低效率运行状态。这当然也有一台小功率的泵或压缩机配了一台功率过大的电机的情形。但更多的是泵或压缩机的能力（包括流量和压头）大大超过所需的负荷。能量核查要同热量的核查分开、单独对所有泵、压缩机和风机进行核查和效率核定。

掌握了全面、具体的情况和数据，便有可能在全局范围内作合理的调整，包括以下各项。

(1) 电机或整个机组在不同台位间的调换。

(2) 车削或更换泵的叶轮，改变比转数。

(3) 备用泵的特殊设置。处于长期低负荷运行状态的，更换一组较小的机泵，把原有的做备用。

(4) 淘汰效率过低的机泵，负荷变动大的采用调速技术，调整原动机的配置。

这种全面的核查和调整往往收益很大。

11.5. 真空系统节能

11.5.1. 抽空器和真空泵的选用

抽空器即蒸汽喷射真空泵是最普遍用于抽真空系统的设备。由于喷射流和吸入流压力差很大，所以它的效率比一般的喷射器更低，约10～20%。

机械真空泵的效率要比抽空器高得多。但是它的投资费用较高，并要求更多的维修和备用系统。机械真空泵的投资同抽空负荷的0.6次方和残压倒数的0.6次方成正比。抽空器的蒸汽耗量则同残压倒数的0.3次方成正比。因此在残压很低约1.3kPa (10mmHg) 时，蒸汽喷射真空泵比机械真空泵经济。另外，有可能形成固体时和要求昂贵合金时蒸汽喷射真空泵有利，蒸汽价格昂贵和污染控制严格时机械真空泵有利。图62和图63给出了两者效率和适用范围情况。综合上述情况，一般多采用多级蒸汽喷射真空泵操作，在<1.3kPa (10mmHg) 时用蒸汽喷射真空泵，1.3kPa (10mmHg) 时（即第二级以上）可考虑采用机械真空泵。

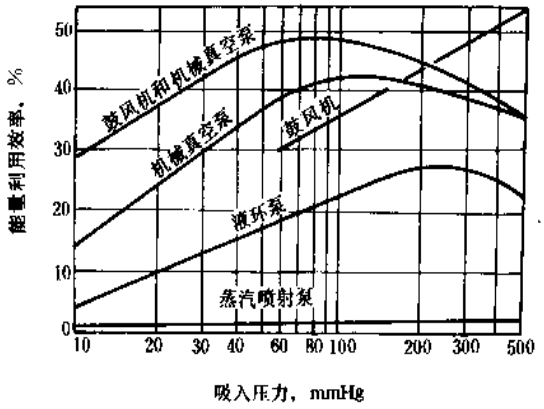


图62 真空泵和抽空器效率比较

1mmHg=0.133kPa

11.5.2. 真空系统节能的其它问题

(1) 负荷的核定。即被抽空系统中需要抽出的气流量的确定，十分重要。因为按照这一负荷设计的抽空器、耗汽量是恒定的，要达到规定的真空度，不管有没有那么多气体，耗汽都是一样的。而设计时往往难以确知这一负荷。在这种情况下，有时采用并联的一大一小两组蒸汽喷射真空泵，这样便可以适应三种负荷量，从而达到节汽的目的。

(2) 采取一切必要措施、防止泄漏，以保持最低的抽空负荷。

(3) 蒸汽喷射真空泵用蒸汽参数的优选。结合系统蒸汽平衡和背压透平联产功的情况，可以选用压力更低 (0.4～0.3MPa) 的蒸汽，使全局达到优化用能目标。

(4) 保证级间冷凝冷却，冷却温度愈低，下一级抽空器负荷中的蒸汽分压愈小，气量愈少。

12. 加热炉节能

化工过程所用热能，除了部分是通过水蒸汽冷凝传递转换之外，主要是通过加热炉由燃料化学能转换得来。并且，蒸汽主要也是在燃料燃烧的锅炉中产生的。因此，加热炉是化工过程系统的主要能量转换设备；提高它的转换效率、直接节省供入的一次能源，是过程节能的一个重要内容。

加热炉首先是一个反应器，通过燃烧反应将化学能转换为热能；同时又是一个换热器或一个换热网络，通过受热把烟气热能传递给工艺介质。加热炉节能技术可按此分为两大类。

12.1. 改善燃烧过程节能

改善燃烧过程节能的要义有两个方面。一是使燃烧

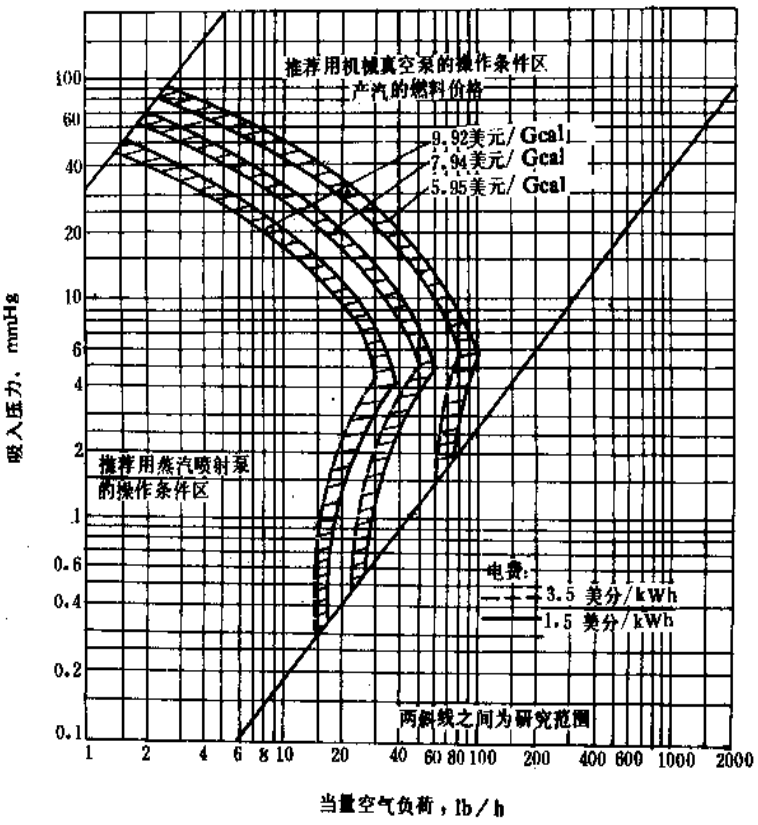


图 63　两种电费条件下蒸汽喷射系统和机械抽真空系统的经济比较

1cal=4.1868J

1lb/h=1.25998×10⁻⁴kg/s

1mmHg=0.133kPa

过程完全、充分，又尽量减少过剩空气；二是使空气预热到较高的温度，以减少冷空气升温到反应温度(即火焰温度)时，所耗的大量热焓。后者，将专门在 12.2. 段介绍。

12.1.1.　燃烧器（火嘴）

燃烧器的作用是使燃料很好地分散、与空气均匀混和并升温到较高温度，为快速、完全燃烧创造基本条件。对液体燃料，须分散为 10^{-3}～10^{-4}m 级的微滴（“雾化”），有机械雾化和蒸汽雾化两种。燃烧器的结构设计围绕着上述目标一直在不断改进和创新。此外，还需要适应燃料和空气的流量、压力和燃料热值的变化；即在变化条件下，燃烧器能保证良好的分散、混合、升温。这是一项重要的专门技术。

12.1.2.　燃料添加剂、施加外磁场

液体燃料的雾化对完全燃烧非常重要，因为燃料在炉膛中运动时间不过数秒钟。除了燃烧器的分散作用外，还有一些辅助的改善雾化的手段。

(1) 燃料加水，形成水以 10nm 级的微滴分散在燃料油中的乳液。燃料雾化后的每一个 1～0.1mm 级的油滴中都含有许多更小的水滴在内。当油滴在火焰中受热，其中的水会迅速汽化而使油滴“爆裂”再次分散，从而增加同空气的接触面积，而使燃烧充分。

(2) 加入其它添加剂。可降低粘度、改善流动性而改善雾化，或防止结焦等而改善燃烧。

(3) 磁场。在燃烧油管道上施加外磁场，通过改变燃料油分子或分子团的取向及微结构而使燃烧完全。机理尚不十分清楚，但有的用户采用后取得实效。

12.1.3.　燃烧控制

这里不是指随热负荷的变化而对燃料流量的控制；而是对一定的燃料量控制空气的流量，以使燃烧完全而又有最小的过剩空气系数 α。对烟气中的 CO 和 O_2 含量指标，目前国内多用氧化锆在线测定 O_2 含量，通过反馈或微机智能回路调节空气量。但最新的先进技术是通过测定 CO 含量来控制，因为 CO 含量变化对过剩空气比 O_2

含量要敏感得多，两者相差两个数量级，见图64。

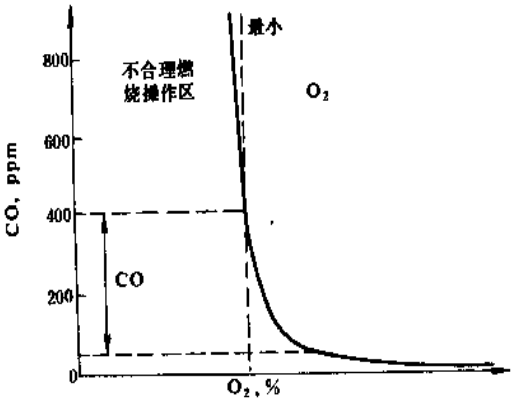


图64　炉烟气中CO浓度和O_2浓度的关系

12.1.4.　低热值燃料

过程节能并不唯以少耗能为目的，而是考虑总体经济效益。在这个意义上，选择低热值燃料气、煤或页岩来替代习用的燃料油和高热值燃料气也是一项节能措施。

燃烧用空气中占78%的氮气实际上是不起作用的，并且白白消耗热焓和风机的压焓。当燃用低热值燃气时，因为需要的O_2大幅度减少，所以跟着“跑龙套”的N_2也少很多。尽管燃气中大量不可燃组分增加了“跑龙套”的量，但总体来看，同燃用高热值的天然气相差不多。表9给出了热值相差6倍的两种燃料的数据。

表9　天然气和低热值气燃烧特性比较

比　较　项　目	天然气	低热值燃气
单位体积燃料气的相对热值	1.0	0.17
单位体积燃料气与空气混合物相对热值	1.0	0.78
空气/燃气体积比相对值	1.0	0.13
单位能量的烟气排出量相对值	1.0	1.11
绝热燃烧火焰温度，℃	1927	1760

至于烧煤和页岩产生蒸汽或联产发电，虽然有大量固体破碎等预处理和排灰问题，会增加投资和操作费用，但由于价格便宜，仍然是合算的，特别在中国是煤炭资源远多于油气资源的国家。而用煤作工艺加热炉燃料，因受到控制、腐蚀等因素的制约，目前尚无采用。

12.2.　预热燃烧用空气

图65给出了一个典型的工艺加热炉的焓演化情况。由图可见，$\varepsilon\approx1$的燃料化学能一经燃烧变成高温烟气，便有约30%左右的焓损失掉。这个燃烧过程焓损中，真正由于化学反应不可逆熵变所引起的所占比例不大，大部分还是损失于将反应物（燃料和居多数的空气）加热到燃烧反应温度的不可逆传热焓损（参见3.）。因此，空气预热是减少燃烧焓损的最直接、有效的手段。

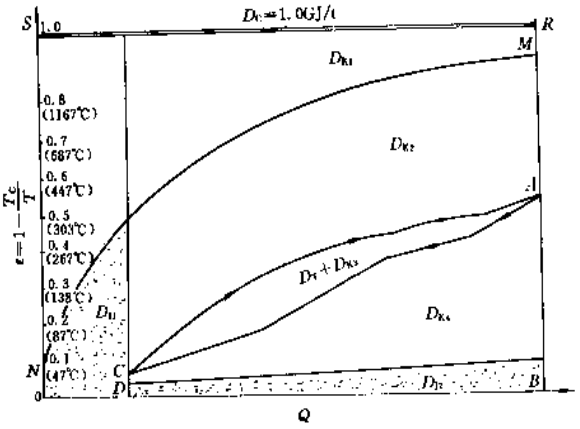


图65　原油蒸馏过程焓耗分布（没有换热的）

D_{K1}—燃烧焓损；D_{K2}—加热炉内传热焓损；D_{K3}—分馏塔焓损；D_{K4}—冷却焓损；D_{J1}—烟气排弃焓；D_{J2}—冷却排弃焓；D_T—分离焓

理论上，可以将空气预热到接近燃烧温度使燃烧焓损尽量小，但目前利用燃气轮机排出的含$O_2$15%左右的尾气做燃烧空气时，能够实现的最高预热温度是400～500℃。空气预热可提高焓效率10%以上。

预热燃烧用空气的方案很多，可分如下三类。

(1) 利用炉子自身烟气的低温热，又有两种。

(a) 直接换热。烟气与空气逆流或错流换热，可用热管换热器、列管式换热器（管外加翅片、管内加扰流子）、紧凑式换热器等等。应用这种换热方案在常温空气入口处可能有烟气侧露点腐蚀问题，取决于燃料含硫量；目前已可采用玻璃管，低合金钢管或耐蚀涂层等方法解决。

(b) 间接换热。用热水、热油或者可回转的金属蓄热结构作为烟气与空气换热的中间介质，没有露点腐蚀问题，并且在气侧强化条件下总传热系数较高。问题是两级传热，两次焓损，两套换热设备投资。经济上是否合算，须仔细权衡。

(2) 利用工艺余热预热空气。在炉对流段烟气热量能充分利用条件下，有可能收到全局优化的效果。

(3) 用燃气轮机排气（含氧量15%左右）做燃烧空气（400～500℃）（参见14.）。

12.3.　改善传热过程节能

12.3.1.　减少排烟损失

现代大型工业加热炉效率已可达91～93%，排烟温度已从70年代初的300～400℃降低到100～200℃，甚至有可能降到100℃以下。技术关键有以下几点。

(a) 适宜的热阱，能够吸收烟气的低温热（如燃烧用空气）。

(b) 高效传热设备，如翅片管、钉头管等能提高低温烟气的对流传热系数。

(c) 解决露点腐蚀问题（参见12.2.）。

12.3.2.　降低传热㶲损

仅从数量上吸收烟气的热量是不够的。以图65为例，第一定律（热）效率（*BD/BO*）在80%以上，而㶲效率（$\square ABDC/\square OBRS$）还不到40%。加热炉中的传热㶲损 D_{k2} 主要取决于烟气与受热介质的传热温差。降低㶲损就要减小这个温差。从工艺过程的角度，工艺流体的加热终温是严格规定的。这似乎便注定了 D_{k2} 的大小。但从系统全局角度来处理，情况并非如此。

从全局角度，应把加热炉看做不仅仅是一个使工艺流体被加热到目标温度的设备，也是向系统全局提供各种能量的转换设备。这样，系统内其它各种不同温位的热阱，都可以考虑利用加热炉对流段不同温位烟气的热量（只要工艺和工程条件允许）。因此，加热炉的对流段实际上应看做一个换热网络，并按照7.2.所述的原则进行优化设计，使 ΔT 最优、D_{k2} 最小。

当受热工艺流体温度很低时，应考虑先用烟气的高温段能量在燃气轮机中作功，再用燃机排气（400～600℃）加热工艺流体（参见14.），这也有一个 ΔT 最优的问题。

12.3.3.　提高传热系数

同换热器一样，加热炉中也有传热的优化和强化的问题。如在对流段采用各种扩展表面或异型强化管，烟气流速的优化选择（传热-压降权衡），各种防止积灰或结焦的措施，采用热管技术强化气-气换热，利用燃烧器的射流作用强化辐射段的对流传热，……等等，都具有节省投资、缩小优化传热温差、提高加热炉㶲效率的作用。

13.　公用工程单元节能

13.1.　蒸汽系统节能

以蒸汽形式耗用的能量占过程工业用能的相当比例，据美国1970年统计约为40%，故蒸汽系统节能十分重要而且潜力很大。

13.1.1.　合理确定用汽负荷

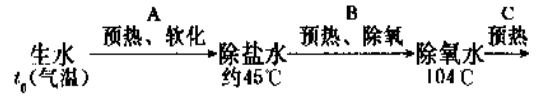
部分锅炉和蒸汽透平系统运行效率低是由于它们在远离设计条件（例如低负荷率、过低的抽汽量或过多的减温减压）运行。这多半是在锅炉、透平机组和管网设计时对蒸汽的用量和压力等级及以它们的变化规律认识不足和估计过高所致。这一点常常是蒸汽系统节能的最大潜力。

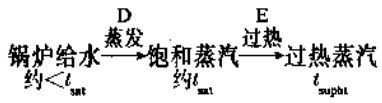
必须在过程系统用能优化的基础上确定所有蒸汽用户所需的蒸汽量和压力等级。例如，许多温度较低的蒸馏塔再沸器加热蒸汽、许多贮罐加热和管线伴热用蒸汽、绝大部分采暖用蒸汽……都可用工艺余热取代，从而大大减少蒸汽系统的设计负荷，并使蒸汽用量因季节变化的差值大大缩小。能用低压蒸汽的就应尽量不用压力较高的蒸汽，这可增加背压产功量；通常蒸汽加热器传热温差大于20℃时，所用蒸汽压力大概已经高于优化的压力。

在优化用能基础上合理确定各压力等级蒸汽用量后，还须尽可能确切地估计因季节、生产方案、检修或生产量变化所致的蒸汽负荷改变情况。这样才能使所设计的锅炉和蒸汽动力系统在绝大多数时间内处于高效运行状态。

13.1.2.　蒸汽生产过程节能

过程工业的特点之一是系统中存在着多个不同温位的热源和热阱，因而通过它们之间的优化匹配，即换热网络优化合成，可有巨大节能潜力。蒸汽的生产，从工业水处理到过热大体上经过5个温位不同的阶段：





对于许多规模大、温度高的过程工业（如合成氨、管式炉裂解制乙烯、油品裂化等），所有上述五个阶段热阱都可以利用相应温位的工艺热源来供热，产生高压（10MPa）或中压（4MPa）蒸汽。这便是所谓的“废热锅炉”或“蒸汽发生器”。它们比在典型工业锅炉中烧燃料产汽有更高的㶲效率，因为在每个阶段都可以通过安排适宜的热源匹配而使传热温差接近最优的 ΔT_{opt}（参见7.）。

即使在仍须设置典型工业锅炉的过程工业中，大部分也都可以找到适宜的低温余热，作为*A*、*B*两阶段的热源，起到节省透平低压抽气，增加产功或外供低压蒸汽

的节能作用。

在一些用自身副产燃料气做燃料的过程工业中，采用前置燃气轮机同锅炉联合，更可以使产汽㶲效率大大提高（参见14.）。还有一些工业（如造纸、制糖）则可用树皮、蔗渣等废料做为燃料产汽。

13.1.3. 蒸汽利用过程联产节能

尽量生产压力较高的蒸汽，并利用不同压力等级的背压或抽汽式透平提供工艺所需要的各种压力蒸汽——这是实现蒸汽利用联产最大㶲效率的根本原则。

图66是过程工业蒸汽系统的一个典型实例。可以看到三个压力等级的工艺蒸汽管网。在石油化工厂中，通常采用压力更高（10、4、1MPa）三级管网，有时还设置局部的约0.3MPa管网。此外，还有利用自产燃料气的锅炉前置燃气轮机联产动力。

由于生产工况的变动性，工艺用动力的规模不等，用汽和排出乏汽压力不等诸多种实际因素，实现上述根本原则并不是很容易的。必需考虑各种具体问题、做出若干权衡乃至牺牲。下面列出部分要点。

(a) 小容量、低压凝汽透平产功效率很低，不应用做基本的工艺动力源；但却是在蒸汽产用不平衡时避免放空的最方便、有效的利用手段。利用它有两个方案：一是设置抽汽-凝汽式透平，可以调节抽汽和凝汽负荷；二是凝汽透平、电动机双驱动设备，在低压蒸汽不平衡时可以切换。

(b) 工艺设备动力小于500kW时，不宜采用背压透平，因为效率将低于65%，除非是装置开、停工安全操作需要，或者避免不同压力管网间节流㶲损的需要。

(c) 用压力较高的蒸汽将压力较低的蒸汽引射到适宜用户压力是一种很好的节能手段。

13.1.4. 蒸汽价格的合理确定节能

这似乎是一个管理问题而非技术问题，但它的确对蒸汽系统节能有很大影响。若干企业不分压力等级而规定各种蒸汽单价相同。这必然带来一系列消极后果。例如：

(a) 装置用能发中压汽的工艺余热发低压汽；

(b) 纷纷采用较高压力的蒸汽加热，加大了传热温差和㶲损；

(c) 多用凝汽透平；

(d) 从而扰乱了全厂蒸汽平衡。

解决这一问题的科学办法，是按照各种不同压力和温度蒸汽的㶲值定价，而不是用焓值定价。只有这样，才能促使所有蒸汽用户按质用能，从而使蒸汽的压㶲能够

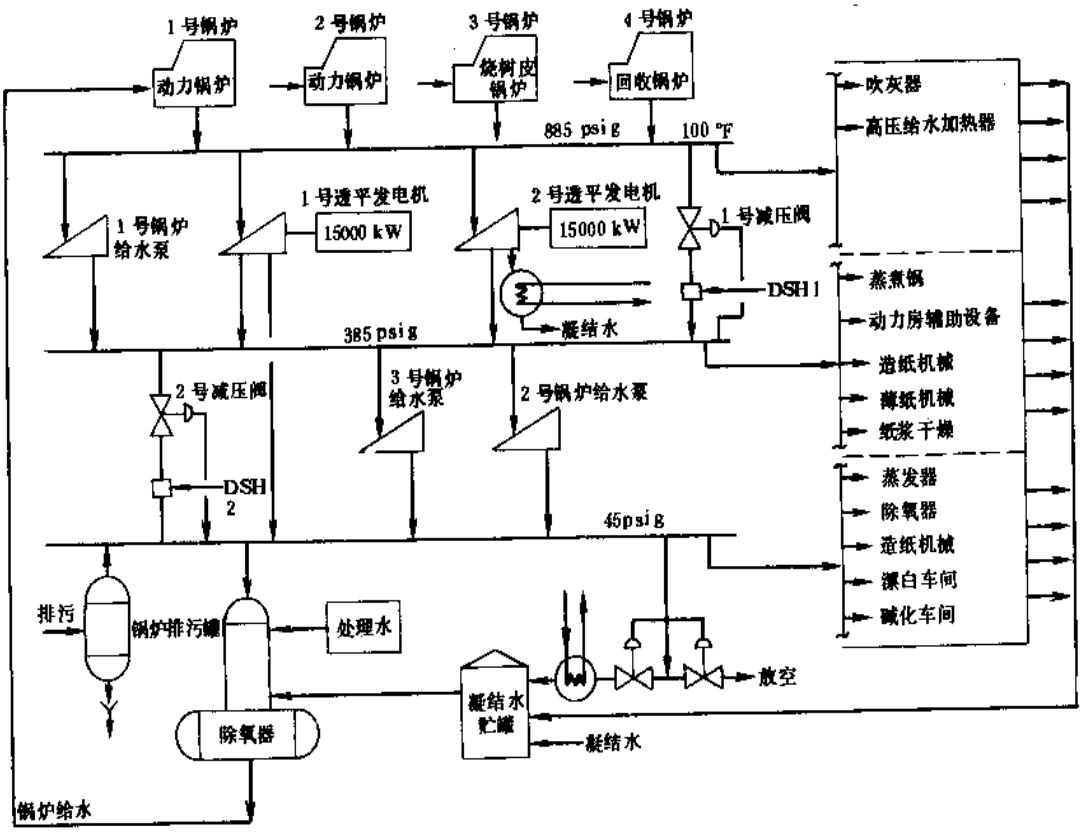


图66 纸浆和造纸工厂的蒸汽系统

在系统所设置的各级背压透平中最大限度地联产动力；同时，也为整个系统优化管理和控制奠定稳固的基础。

13.1.5. 蒸汽系统的优化控制和管理

蒸汽系统优化控制和管理的目标是：在各种情况下都能及时提供工艺过程所需要的蒸汽并且不以牺牲联产动力为代价。要达到这一目的，必需做到以下几点。

(1) 在合理确定用汽负荷和各种变工况条件基础上，正确配置锅炉和透平机组，使得在各种工况下都有合理的负荷率、联产效率和备用能力。这是最基本最重要的。

(2) 健全必要的检测手段，如各用户的支管蒸汽流量、温度和压力，减温减压旁路流量，透平进出口温度、压力以及相应的透平效率等。

(3) 开发利用系统优化调度软件。在每种变工况条件下都可能有从锅炉开停、透平机组开停、抽汽量调节到凝汽透平与电机切换、减温减压阀动作的若干种不同操作方案。建立在设备模型化，系统模拟和方案优选基础上的计算机软件可以迅速给出最优运行方案，通过离线指导操作可获得巨大的全局节能效果。

(4) 优化控制。除了锅炉、透平机组等的自控系统外，局部供汽、管网系统也可以建立优化控制。例如，采用环境温度传感器控制伴热蒸汽系统自动开停；采用线性规划程序控制管网回路阀门保证主要用户供汽压力，等等。

13.1.6. 凝结水回收和能量利用

加热用和凝汽透平用蒸汽的凝结水回收利用是一个重要的节能措施。这不仅仅由于回收的凝结水相当于除氧水的质量，可以节省一笔水处理费用，而且因为凝结水，特别是高压蒸汽加热器凝结水具有可观的热能和压力能。

(a) 保证疏水器选型得当、运行完好是节约加热用蒸汽、回收凝结水的重要措施。

(b) 通过闪蒸罐可从较高压力的凝结水回收部分低压蒸汽，并网使用。

(c) 凝结水量足够大时，可作为一个很好的热源，纳入换热网络先回收其显热再作给水。

(d) 水量较大时，采用两相透平技术可以最大限度地回收凝结水的压力能和热能。

13.2. 冷却系统节能

冷却水系统耗能有时相当可观，对一些过程，冷却费用可达所耗供入一次能源费用的五分之一，其中大约一半是泵、管线和输送动力的费用。因此，冷却系统节能亦颇有潜力。

13.2.1. 冷却方式的优选节能

(1) 尽可能不用新鲜水直接冷却而用循环水。因为水资源十分宝贵且日益短缺，费用昂贵。

(2) 只要冷却终温能够满足 (50～60℃)，就应尽量采用空气冷却器，尤其在缺水地区。

(3) 在气温高、相对湿度较小的地区，增湿空冷和喷淋蒸发式空冷是更经济和节能的选择。

(4) 通过优化用能、换热网络优化和升级利用措施尽量减少冷却排弃是节省冷却费用的更根本途径。

13.2.2. 循环冷却水系统节能

(1) 循环水泵压头应按大多数冷却器的需要选取。个别冷却器需要更高压头可设置增压泵。

(2) 冷却器水侧压降设计应尽可能利用系统允许压降，以获得较高的传热系数。如果在优化设计条件下冷却器水侧压降远小于允许值，应设置限流孔板，以保持系统的平衡。

(3) 如果温升允许，可以使某些冷却器串联操作 (即冷却水二次利用)。

(4) 建议在循环水管线上安装低压降的流量计，如皮托管，会有助于系统的优化运行。

(5) 凉水塔采用双速或变速风机，可在气温低时节省风机动力。

(6) 循环水温升调控。一般温升 ΔT 取 8～10℃，除非是最热月份，要求冷后温度尽可能低的介质允许采用较小 (2～3℃) 温升。小的温升使水泵和风机电耗增加。

13.2.3. 水质稳定和防垢除垢节能

循环水中的盐类或其它污垢 (泥沙、微生物) 在温度较高的冷却器传热表面沉积成垢，常常是冷却器主要热阻之所在；它使总传热系数降低，冷后温度升高。为满足工艺要求，常被迫加大流量、减小温升，靠降低水出口温度、加大传热温差来保持冷却负荷，从而使冷却费用增加，能耗上升；并且还会造成金属腐蚀减少设备寿命，增加流动阻力。相应对策如下。

(1) 针对不同水质，加入适宜的化学药剂 (习称水质稳定剂)，可以防止或减轻传热面上污垢的生成，并通过适量排放及补充新鲜水，保持循环水中药剂及盐类的一定浓度。

(2) 外加磁场使水“磁化”，可使成垢盐类形成絮状疏松的沉积物，而不是在传热面上结成硬垢。

(3) 在传热管内加入弹簧或大量固体颗粒，可藉它们同管壁的撞击、摩擦防止污垢形成。固体颗粒随循环水流动，并可藉专门设施回收循环。

(4) 在传热表面涂敷一极薄的高分子聚合物膜，使表面光滑平顺，污垢不能生成。虽然膜本身有一个恒定

的热阻，但其值较小。

(5) 定期用酸、碱或其它化学药剂清洗，或用高压水冲洗换热管壁上已生成的污垢。

(6) 操作条件允许时，采用玻璃管作为冷却器传热面，也可防止污垢生成。

13.3. 制冷系统节能

13.3.1. 冷量的价值和㶲分析

冷量是一种高价值的公用工程。如果热量的价值用它所能作的有效功（㶲）表示为

$$e_h=\frac{W}{Q}=\left(\frac{T_h-T_s}{T_h}\right)\eta_{hc}$$

的话，冷量的价值则可用把它传送到热阱温度所需要的有效功（㶲）表示为

$$e_r=\frac{W}{Q}=\left(\frac{T_s-T_r}{T_r}\right)\eta_{comp}^{-1}\cdot\eta_r^{-1}$$

上两式中　T_s——热阱温度；

T_h——热量温度；

T_r——冷量温度；

η——效率；

η_{hc}，η_{comp}——分别为热机和压缩压机的实际㶲效率；

η_r——典型的压缩制冷循环的实际㶲效率，见图67。

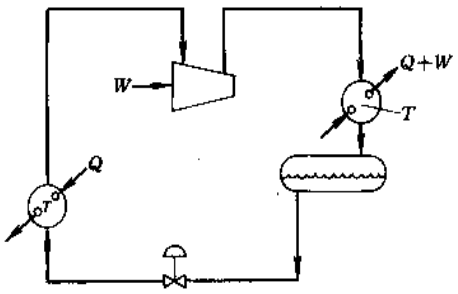


图67　典型的采用节流阀的压缩制冷循环

当热阱温度 T_s 取38℃（夏季循环水平均温度）$\eta_{comp}=0.7$，$\eta_r=0.8$ 时，由上述两式作出的热量（>38℃）和冷量（<38℃）的相对价值曲线示于图68。由图可见，200K（−73℃）的冷量的价值差不多是500K（227℃）热量价值的4倍，由此可见，尽量少用冷量才是根本的节能。

13.3.2. 制冷系统设计节能

过程工业常用的压缩制冷系统设计中，须注意的节能和优化设计要点如下。

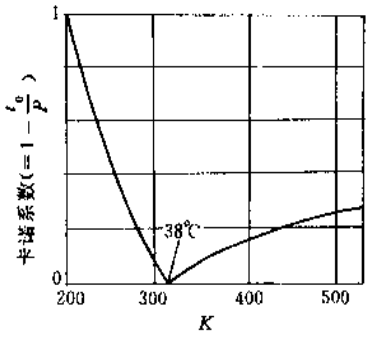


图68　冷量和热量的相对价值比较

(1) 由于冷量的高价值，制冷系统中的最优传热温差 ΔT_{opt} 一般要比热系统的小得多；因而，采用优化设计（包括换冷网络和单台换冷设备）和强化传热技术效益也更大。

(2) 最根本的节能设计是尽量减少制冷负荷。能够改变其它工艺条件（例如，操作压力）而改用循环水的，就尽量不用制冷水。能够部分采用循环水或在一年中的冷季全部用循环水的，就不要全年全部采用制冷水。

(3) 尽量采用已有条件降低制冷剂的冷凝温度，即使能在一年的部分时间中降低它，也会节省压缩功（降低了背压）。

(4) 如果在冷季可以不开压缩机或者在压比很小的工况下操作，设计就应提供按这种节能工况运行的调节手段。

(5) 系统中应装设必要的检测仪表，以监控操作工况；并且应设置必要的自控系统，使系统在半负荷或低负荷运行时能节省相应的动力。

(6) 如果集中的制冷系统比分散、单独的制冷机效率更高、更可靠和易控制，应采用前者。

(7) 所有冷设备、管线的保冷绝缘应进行㶲经济优化设计。由于冷量的高价值，保冷厚度应比保温厚度大得多。应选用耐湿的材料。

13.3.3. 吸收制冷节能

过程工业系统一般都有大量低温余热。采用吸收制冷代替或部分代替压缩制冷，是一项重要的节能措施。例如，120～90℃的低温热采用溴化锂吸收制冷可以产生4.5～7℃的冷量；制冷系数0.6左右，㶲效率可达35%。当工艺用冷量温度很低时，溴化锂吸收制冷量可用于降低压缩制冷工质的冷凝温度和背压，或用于初步换冷。

14. 能量转换的联产

联产(cogeneration)一词的涵义目前较多被理解为由

燃料化学能同时生产热能和动力，所以前面常冠以“功热”或“热电”两字。这种理解来自力能工程。而从过程节能的角度看来，在能量转换中，为使投资和㶲损耗最小而安排的任何同时供出两种以上不同形式或不同能级的工艺用能的方案，都可称为联产。

14.1. 过程系统联产节能的潜力

过程工业采用联产技术的节能潜力有二。

(1) 功热比适中。过程工业耗能，绝大部分是热能，动力能占比例一般很小，这就为所需动力大部或全部，通过联产发生提供了基础。有些工业（如制糖）联产动力自给有余，还可输出。

(2) 热阱温位分布较广，不仅为HEN优化合成，也为高温段的热联供提供了基础。

联产节能的原理，一是大大减小传热温差（图65中D_{k2}）；二是燃气（在透平中）直接作功减少了蒸汽透平系统中好几个中间转换传递过程的㶲损失；三是用高温排气作燃烧空气，大大减少燃烧过程中的㶲损（图65中的D_{k1}）。它的节能效益，远远大于仅从数量角度看到的诸如降低排烟温度，减少散热等等。

14.2. 燃气轮机热能动力联产

这是目前过程工业最重要、总体效率最高的联产方式。

14.2.1. 分　类

按供热对象主要有两种。

(1) 燃机与蒸汽锅炉联合，锅炉生产工艺用的蒸汽。这是技术最成熟、应用最多的。

(2) 燃机与工艺加热炉联合，如原油加热炉、造气炉、裂解炉。炉愈大经济上愈合算。

按燃机排气中的O_2（约15%左右）和显热的利用方式，主要也有两种，见图69和图70。

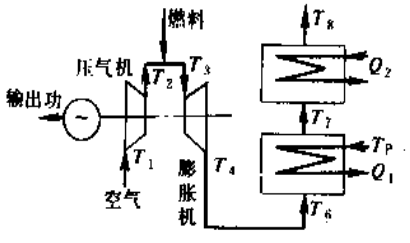


图69　只利用排气显热的（Ⅰ型）GWHC系统

(a) 只用排气显热的Ⅰ型燃气轮机功热联产。以全部燃料为基础的㶲效率最高、产功多；但热阱温度受限。

(b) 用尽排气中的O_2作助燃空气的Ⅱ型燃气轮机功热联产。以全部燃料为基础的㶲效率较低，产热多，热阱温度、炉负荷不受限制。

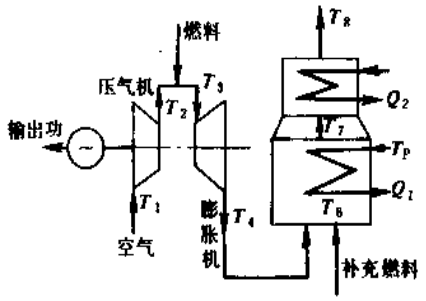


图70　利用排气中氧气助燃的（Ⅱ型）GWHC系统

实用中，常常有不完全属于上述两种极端典型的变种；如在燃烧室出口加注蒸汽（程氏循环）、利用排气来预热进燃烧室前的压缩空气（回热式）等等。

14.2.2. 燃机和燃料的选择

过程工业联产所用燃机，限于所需热量和动力的规模，一般不太大，多在20MW以下，因此不少是采用航空发动机用的燃机改型的轻型燃机。近十多年来的技术开发和改进，已使这种航改型燃机完全适应了过程工业长周期、连续稳定运行的需要，有的大修周期已达2万小时。单机产功效率也大大提高，提高已接近40%。

工业燃机多以重油为燃料，航机则烧轻油（航空煤油或柴油）。许多过程工业自产的燃料气，不论热值高低，都是很好的燃机燃料。

14.2.3. 技术经济和系统优化

采用燃机联产技术方案是否可行。在很大程度上不在机组本身而在整个系统的安排。由于控制系统复杂而精密、投资较高，加上规模效益，一般大机组（10MW级）比小机组（1MW级）的经济性要好。而一个较大的机组无论在所产的功、所供的热（汽）还是所耗的燃料这三个方面都会在企业的相应系统中占相当的比例。这就要求务必做好机组参数的优化设计和系统全局能量综合的优化安排，以及两者之间的极密切的协调配合。既要考虑设计参数优化，又要考虑系统的发展和因市场、原料、季节等的变化汽电负荷的波动，还要考虑燃机负荷因冬夏空气密度不同的变化，等等。

14.3. 工业加热炉的热联供

图71是一个加热炉对流段热联供的典型实例。每段烟气与受热物流之间的传热温差ΔT，均可按7.3所述原则进行优化设计。当受热物流的升温范围受工艺要求限定时，发生蒸汽和预热空气，以及预热用于发生蒸汽的

汽包给水压力和流量的改变，是调整网络各段传热温差的重要手段。由于整个传热温差和烟损减小，因而可以获得较高的烟效率（参见 12.3.2.）。

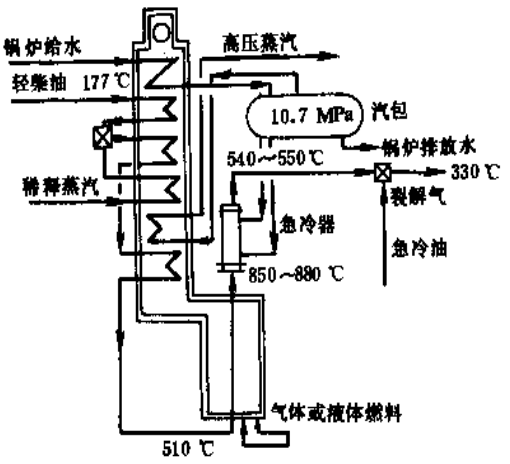


图 71　裂解炉对流段热联供

在几台较小炉并联时，也可以用一台大炉，中间用挡墙隔开，并且共用对流段。每种被加热流体的温度分别控制。这可以减少散热损失和减少总的传热烟损。这也是一种热联供。

14.4.　蒸汽和动力联产

背压透平和抽汽透平是最普通的联产技术。在规模适宜条件下，尽可能建高压锅炉、逐级背压，可增加联产功的量。每 100t/h10MPa 汽背压作功降为 1MPa，其中 20%再经低压背压透平降压到 0.3MPa，可联产功 12MW。相当于这 12MW 功是在比凝汽透平发电厂效率高 3 倍的条件下产生的。

蒸汽-动力系统联产技术的主要关键是整个系统（即包括机组和全部汽、电用户即工艺装置）汽、电产、需平衡的优化设计和优化调度、管理和控制；即在汽、电需求量因生产量、季节和其它因素而变动时，机组能够有相应的弹性和适应性，始终保持较合理的运行方案，而又不增加许多投资。

抽汽透平的优点就是灵活性大，但总有一部分蒸汽凝汽作功（这部分就没有联产），因而烟效率会稍低。

14.5.　联产系统与换热网络的协调优化

以上三种联产技术中都提到机组本身和系统设计的协调优化问题。所指的系统既包括能量转换系统，也与能量回收环节中的热回收网络（HEN）密切相关。如 7.2.3 所述，采用联产技术的配合，是 HEN 结构调优的重要手段之一。图 72 是一个例子。初始 HEN 中热源 $A'M$ 与加热蒸汽 AB 同热阱 OPQ 的传热温差过大。用一台背压透平可使蒸汽降压降温到 $A'B'$，相应得功 W。则热复合线变成了 $A'B'N$，传热温差和烟损都大大减小。

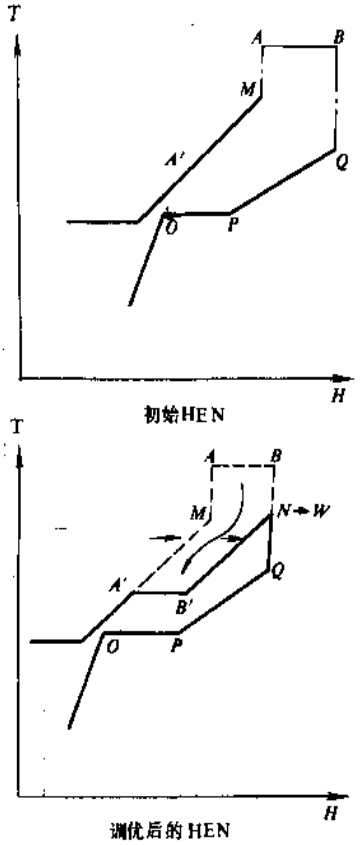


图 72　利用联产（复合）措施使换热网络调优

14.6.　热、电、冷联供

在 8. 中提到低温热升级利用的一个手段是 100℃左右的液流热用于吸收制冷。显然，150～200℃的烟气，也可作为吸收制冷的热源。因此，在上述发电、供热联产方案中，在系统需要冷量的情况下，完全可以同时包括一个吸收制冷的子单元，并做出全局优化设计安排。

14.7.　压力燃烧的烟气透平联产

炼油工业中的流化催化裂化装置（FCC）在将馏分油裂化为轻油的同时，部分重组分会缩合成为焦炭沉积在微球形硅铝催化剂表面。经过在再生器中通空气燃烧，沉积的焦炭氧化成为 CO_2（或部分 CO）随烟气排出，而使催化剂恢复活性并升高温度回到反应器（见图 73）。为保持催化剂的流动和与反应器的压力平衡，再生器的操作压力一般为 0.2～0.3MPa（绝）。

全世界每年有数以亿吨的馏分油在 FCC 装置中加工，产生上千万吨的焦炭。目前的技术已有可能采用联

产技术使这些焦炭化学能的转换达到或接近燃机联产系统烧用的轻油或炼厂气一样高的烟效率。图73给出了原则流程图。图中与普通燃机不同的是燃烧器，同时也是一个工艺设备再生器，烟气中不但没有过剩 O_2，反而有相当不完全燃烧的 CO。但随着 FCC（或 RCC）原料和生焦率的不同，采用两段再生等不同的技术，流程和技术参数也可有不同的变化。

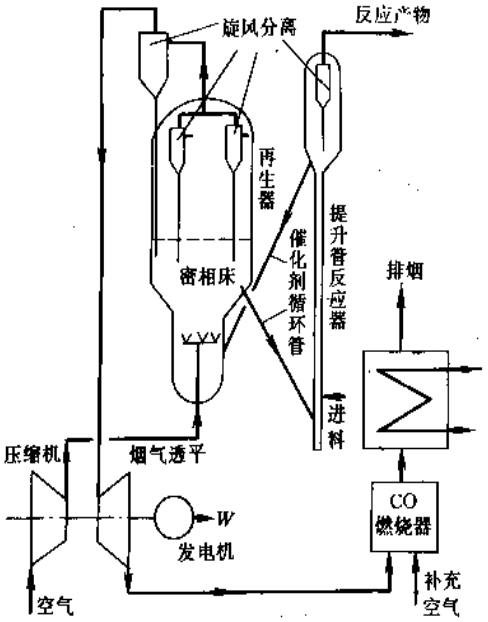


图 73　流化催化裂化焦炭燃烧能量转换联产技术

在这个系统中，FCC 焦炭的化学能一部分通过循环催化剂供给裂化所需的反应热，换为产品的化学能，另一部通过烟机作功输出，还同时产生至少 4MPa 蒸汽，这是一个高级的联产系统。

15.　过程系统节能设计和改造

过程节能的目标是使包括投资费用和以能耗为主的操作费用在内的年度化总费用最小，这也是过程系统优化的一个主要内容，叫做“过程能量综合”(process integration)。系统优化的另一个主要内容，即工艺路线、产品方案、质量、原料消耗及销售收入方面的优化，将不在此论述。

在 3.～14. 中，已分别介绍过程系统能量结构的三个环节中，各项具体的节能技术。有的部分，如换热器和换热网络，还介绍了优化的方法和思路。然而，即使是运用了所有这些技术，并且在每个单元设备、每个环节都尽量作了定量的优化，也不意味着整个过程系统的能量综合就是最优的。因为系统的各局部和全局之间有着密切的相互制约、影响的关系。实现全局能量的综合优化，必须有一套系统的策略方法。目前从理论到实践上已提出并成系统的方法有两个，即 linnhoff 等的“挟点技术”和华贲等的“三环节方法”。

15.1.　挟点技术的全局能量综合方法[19,33]

15.1.1.　总复合线

在 7.2 中已介绍了冷热流复合线和网络最优 ΔT_{min} 的求法。在确定了 ΔT_{min} 的冷热复合线关系基础上，可以画出对应的“总复合线”。图 74 示出了根据复合线所对应的热流在从高到低的各温度域之间的降级传递来绘出总复合线的方法。总复合线图各温域中曲线正的斜率表示需外界净供入热，负的斜率表示净的热输出（到下一个温域）。通过挟点的热量为零，所以挟点总是在横坐标值（H）为零处。

在挟点技术中，总复合线是一个重要的工具。

15.1.2.　适当布置原则和加减原理

挟点技术认为，在 HEN 复合线远离挟点处，大部换热单元 j 的传热温差 ΔT_j 都远比挟点温差 ΔT_{min} 大，这是存在着“过剩的推动力”。利用这种过剩推动力的途径有三个：

（1）多水平公用工程；

（2）反应、分离工艺条件的改变；

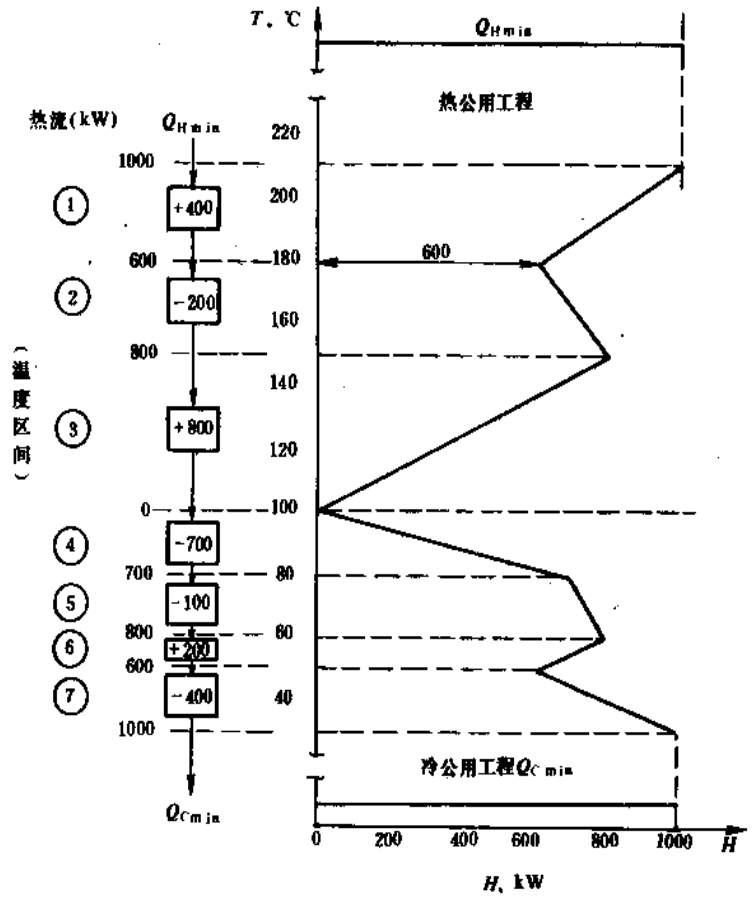
（3）热机、热泵的采用和合理布置。

图 75 到图 77 示出了在总复合线图上反映的这些措施。这同在 7.2.4. 中提到的 HEN 结构调优的原理是类同的。不同的是挟点技术在总复合线图上仍以初始 HEN 的接近温差作为利用“过剩推动力”的新匹配尺度的。

在揭示了总复合线的拓朴特性及其物理内涵的基础上，挟点技术归纳出了一些简单的经验规则。例如：分馏塔的再沸器和冷凝器应布置在挟点的同一侧，热机（背压透平）也是；而热泵则必须跨过挟点，即从挟点以下取热，向挟点以上放热。这就是所谓的“适当布置原则”。进而把各种改变冷热流工艺条件的规则概括为“加减原理”，见图 78。即在挟点之上应增加热流负荷减少冷流负荷，挟点之下则相反。

15.1.3.　平衡热负荷线和总费用目标

采用上述各种措施改变冷热流条件重新匹配后，HEN 复合线上各匹配单元的 ΔT_j 差异必将减小，而且 $\Delta T_j \to \Delta T_{min}$ 形成了一个新的“平衡热复合线”（见图 79 (a)）。显然，传热温差的普遍减小将导致传热面积和投资费用的大幅度增加。这是否经济，还须再次采用 7.2.2. 中求 HEN 的 $\Delta T_{min,opt}$ 的方法，以总费用最小为目标求出新的 $\Delta T_{min,opt}$。很显然，这个新值将比原来的初值大（见图 79 (b)）。



b

图 74 由热流图画出总复合线

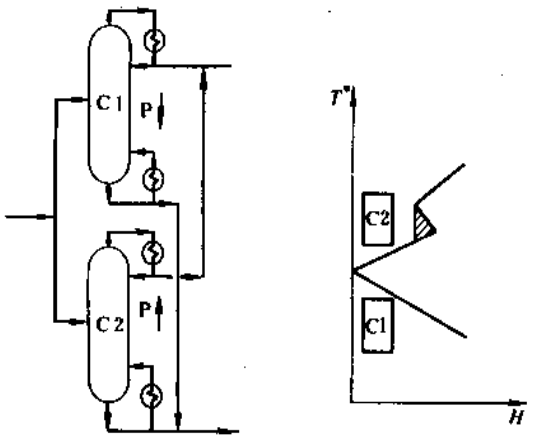


图 75 分馏塔的适当布置

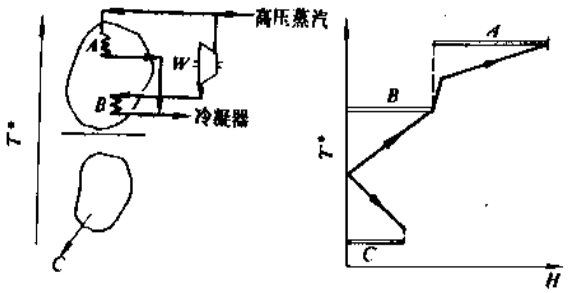


图 76 热机在系统中的适当布置

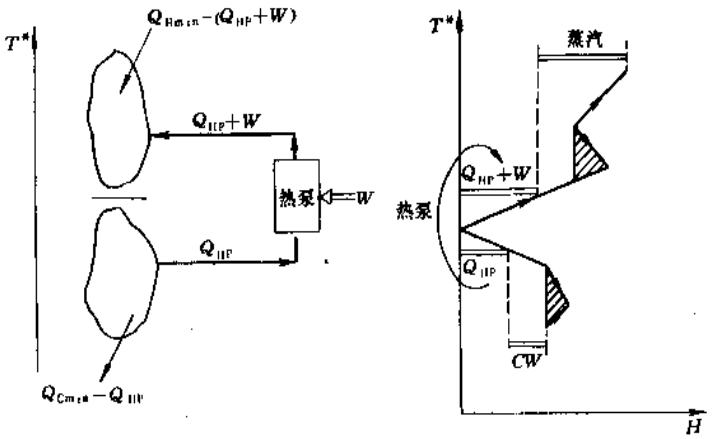


图 77　热泵的适当布置——跨越挟点

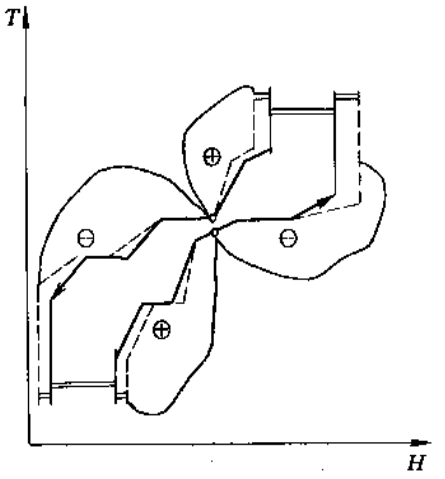


图 78　加减原理示意图

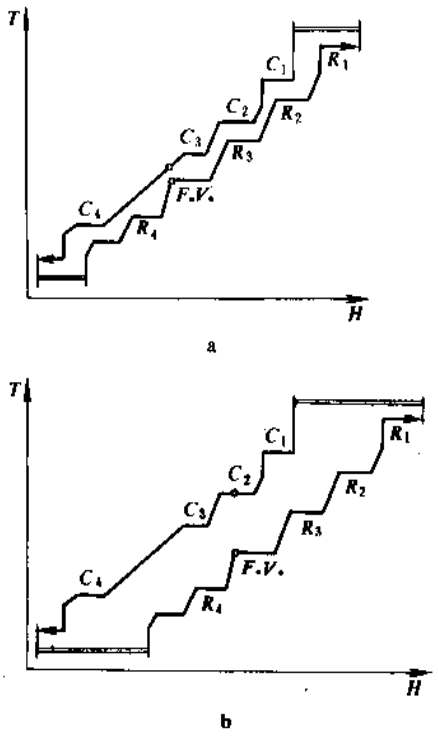


图 79　平衡热复合线（a）和新一轮 ΔT_m优化（b）

由于涉及到了反应分离工艺条件、能量升级（热泵）和联产（热机-背压透平）等子系统的变动，因此所介绍的狭点技术已不单是 HEN 的合成，而是在先合成 HEN 的基础上进行全局能量综合改进。

近年来，Linnhoff 及其研究组又提出了塔的温焓分布（column profile）和由多个工艺装置构成的整个工厂系统的综合（total site）方法，但其基本思路和原则是一样的。

15.2.　三环节能量综合方法

基于第1.2.节的认识，三环节方法的基本原则如下。

（1）按系统能量结构所揭示的三个子系统（环节）分别进行综合，并力求采用各种最优化技术，求得优化或较优的方案。

（2）以㶲经济函数为优化的目标函数和约束条件。

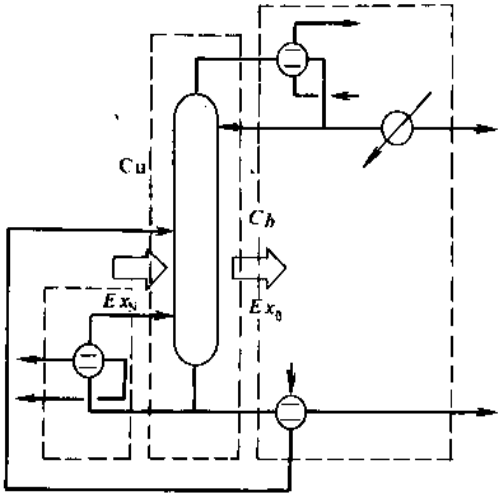
（3）十分注意各子系统之间的相互影响和制约，采用三种办法相互协调，力求全局优化[34]。

15.2.1.　子系统分解协调优化

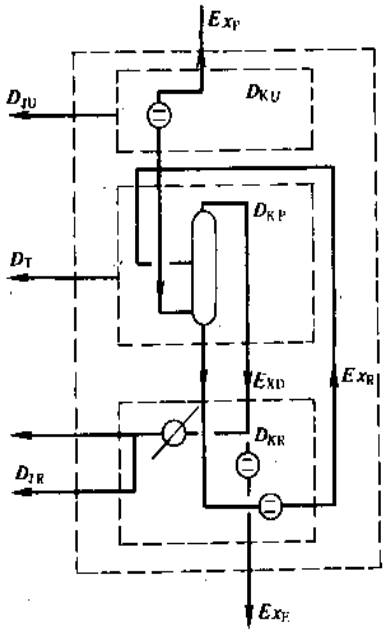
三环节方法先从利用环节即反应、分离子系统开始优化。在 3.，4.，5.，6. 各节中，大致列出了有关的具体内容。优化的方法，可以根据具体的内容特点，采用解析法、数学规划法、专家系统或调优的任何一种最优化技术方法。

问题的关键在于，当把利用环节或其中的某个子单元分解出来单独优化时，必须设定边界条件值。而边界条件值又是由转换、回收两个环节的能量综合状况所决定的。另一方面，这两个环节的能量综合又必须以利用环节的优化结果为基础。这就决定了三个环节（子系统）优化之间的互相影响、制约和必须反复协调。协调变量，就是环节之间的节点传递㶲价 C_{ui}和 C_{oj}。兹以简单分馏塔系统为例来说明。

图 80 示出了一个简单分馏塔系统的三个环节分别在（a）物料流程和（b）能量流程图上的表示（图中的虚线框线）。通常塔顶冷凝器用循环水冷却，塔底再沸点用



a 物料流程



b 能量流程

图 80　简单分馏塔系统的能量结构

蒸汽加热。由蒸汽和冷却水等的价格可以算出再沸器（转换环节）向塔釜（利用环节）供入（传递）的热烟价格 C_{ul}是 35.2 元/GJ，塔顶气进入回收环节的待回收烟价 C_{ol}是－2.81 元/GJ。在这个边界条件下，用直接搜索法在塔盘数——回流比曲线上解得最优回流比 R=8.02（原来是 27.5，详见表 10），相应理论板数从 80 块增加到 135 块，或者增加填料 13.7m。传统优化工作是到此为止的。

但是，在全局能量综合改进中，当 R 大幅降低后，在进一步的 HEN 优化和转换环节改进中，其它两个环节也做了改进。例如图 80 所示，塔顶热回收利用了。这就是烟价 C_{ul}和 C_{ol}发生了变化。而在新的烟价边界条件下，塔的优化结果也不同了。经过这样几轮协调所得到的结果，见表 10 末行。显然，经济效益有了显著的提高[27]。

表 10　某塔分解协调优化的结果

项　目	C_{ul},10 元/GJ	C_{ol},10 元/GJ	R（内）	N_T	填料高度 m	年总费用 10^4 元/年
初始方案	3.52	−0.281	27.5	80	0	140
初步改进						
方案(第一轮)	3.52	−0.281	8.02	135	13.7	57.5
第二轮	3.04	1.62	9.90	93	3.2	33.7
第三轮	3.02	1.65	9.93	92	3.1	33.4

15.2.2.　初始改进方案的形成

三环节方法同挟点技术的重要区别是，首先并且花费很大努力去进行利用环节的优化，并在包括 HEN 合成在内的回收环节改进（见 7.，8.，9.，10. 各节）之后系统地进行转换环节的优化改进，具体内容见 11.，12.，13.，14. 各节。三环节方法认为，三个环节的改进都对系统全局的优化有重要的影响。图 4 形象地反映了每个环节改进对总能耗降低的贡献。

改进工作的步骤，首先是先利用环节，再回收环节和转换环节，然后经过几轮分解协调，得出全局方案。需要通过分解协调优化的参数由具体项目情况决定。当有不同设备的多个参数需要分别优化时，可划分为若干子单元分别处理。

15.2.3.　复合措施——HEN 结构调优

在 7.2.4. 中已阐明，因初始 HEN 中各换热单元的传热温差 ΔT_j 与相应的最优传热温差 $\Delta T_{j,opt}$的差异而采用三种途径对 HEN 结构调优。

同挟点技术不同的是，每个单元的调优判据不同，因而不能利用总复合线为工具进行。图 81 示出了一个采用能量升级的复合措施[46]。

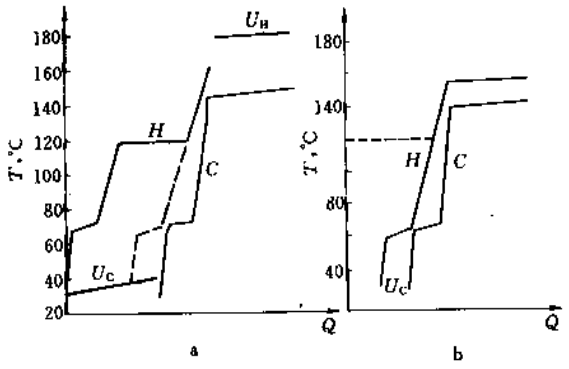


图 81　热泵复合措施 HEN 结构调优

a. 改进前；b. 改进后

15.2.4.　全局方案的调优改进

无论是在各环节分解优化还是在复合措施优化中，囿于各局部的具体技术经济条件，优化的经济效果总是各不相同，有时差异十分巨大。这就提供了一个调优改进的机会。在原来的基准方案基础上，可以把改进的全局方案看做若干个单项改进措施的总和。三环节㶲经济评价法可以把过程系统中所有节能改进措施划分为四类，并可算出任何措施的效益（以㶲经济参数表示）。这样，便可以按照每个措施 K 的投资利润率指标 $r_k=\Delta O_k/\Delta I_k$（$\Delta O_k$ 为年效益，ΔI_k 为投资）对它们分别作进、退、取、舍的调整；实质上就是在各措施之间，按效益好坏进行投资再分配，使全局方案趋优、经济效益更好。表 11 是一个大型装置改进方案的 13 项措施，经两轮㶲经济调优后的变动和总效益增进的数据。

15.3.　现有过程的节能改造与规划

15.3.1.　用能分析和评价

欲对现有过程进行节能改造，首先必须对它进行深入细致的用能分析和评价，找到用能不合理之处和改进潜力，这是非常必要的。

用能分析包括逐步深入的三个层次。

（1）对现场操作实际用能状况进行各种数据的记录、分析、统计和整理的能量核查（Energy Audit）后，先按热力学第一定律做出能量平衡分析。图 3 示出了一个原油蒸馏装置按能量结构的三个环节反映的能量流程图。

（2）在能量数据基础上进行第二定律分析，即㶲分析。图 6 为一个装置的㶲流图。㶲分析可以深入指出㶲耗的分布。现已成为各大石化公司用以说明报价方案特点和优越性的手段。

（3）㶲经济分析。可在㶲分析基础上结合现实经济条件，进一步指出各子系统和单元㶲耗的合理性和改进方向。最后便可对过程做出用能评价，指明改进途径和潜力。

表 11　设计方案改进的两轮调优结果

措施编号		第一次改进方案				第二次改进方案				第三次调优方案		
		ΔO 百万元/年	ΔI 百万元/年	$\Delta O/\Delta I$	处理	ΔO 百万元/年	ΔI 百万元/年	$\Delta O/\Delta I$	处理	ΔO 百万元/年	ΔI 百万元/年	$\Delta O/\Delta I$
	U11	−0.026	0.102	−0.26	C							
	U12	−0.032	0.176	−0.19	C							
LRC	KR11	−0.877	0.400	−2.19	A	−1.08	0.790	−1.37	A	−1.14	0.717	−1.59
	KR41	−1.04	0.557	−1.87	A	−1.05	0.493	−2.13	A	−1.05	0.605	−1.74
	R11	−1.13	4.68	−0.240	T	−1.00	3.94	−0.25	T	−1.02	3.942	−0.26
	R12	−0.278	0.605	−0.46	A	−0.272	0.925	−0.29	T	−0.278	0.637	−0.44
	R31	−0.048	0.093	−0.52	A	−0.051	0.016	−2.94		−0.055	0.055	−1.0
	(LRC)	−2.50	5.93	−0.42	T	−2.38	5.37	−0.44	T	−2.41	5.238	−0.46
	R13	−0.211	0.371	−0.56	L,T	同第一次				同第一次		
	R14	+0.109	1.84	+0.06	C							
	N01	−0.192	0		L,T	同第一次				同第一次		
	N11	−0.074	0		L,T							
	N31	−0.25	−1.14	+0.22	L,T							
		−4.048	7.686	−0.53		−4.182	5.395	−0.78		−4.272	5.187	−0.82

注：A—进、取，T—调整，C—取消，L—工艺限制。

15.3.2. 现有过程改进的限制条件和机会

现有装置与新装置能量综合优化的主要不同如下：

(1) 现有设备已存在，大部分仍可利用。因而，在做方案比较时，部分或基本利用旧设备的方案同更换新设备的方案的投资额相差很大。

(2) 现有流程的平、竖面布置已定，在不做根本改动条件下，某些热联合方案将受到现有距离因素的限制，从而影响投资效果。

(3) 当某些设备因腐蚀、疲劳等常规因素已需更新时，因有专项资金，将为节能改造中实现全面优化提供极好机会。

(4) 因市场等因素要求对现有过程进行扩产改造时，也为节能改造提供好的客观机会。因为满足扩产要求同时以用能优化为目标的方案，常常是不额外增加或增加很少投资，却可获得巨大的节能效益。

15.3.3. 现有过程的节能改进规划

由于下列三个具有普遍性因素，即：

(a) 市场竞争要求不断降低成本的压力；

(b) 技术进步不断推出新的、效益好的技术；

(c) 能源和设备的价格不断变化。

任何一个即使已进行全面优化的过程系统，都只能保持几年的“优化状态”。换句话说，每过几年便需要重新考虑系统局部和全局的能量综合改进。

节能规划应当是在企业即包括许多工艺装置和统一的公用工程单元的大系统一级进行。分别孤立地考虑各工艺装置的节能改进和优化，必定导致系统全局的不合理和效益损失。因为只考虑装置局部优化，将会产生以下结果。

(a) 忽略装置间热联合、低温热逐级利用；

(b) 无法统筹考虑能量转换联产中要求不同温位热量的不同装置之间的全局协调；

(c) 难以配合全局蒸汽动力系统同工艺过程结合考虑联产和总体优化的安排。

统筹的规划不一定要求全厂各单元的同步改造。完全可以做到在统一规划下，根据资金、生产和检修情况分期分批实施改造工程，逐步取得全局最优的最大效益。

参考文献

[1] 华贲、吴国东等，化学工程，19(2)，64(1991)。

[2] 徐宏株、傅良，《化工节能实例选编》，149页，化学工业出版社，北京，1989年。

[3] 同[2]，153页。

[4] 同[2]，155页。

[5] 杨友麒，“热偶精馏塔操作特性的模拟研究”，化工学报(4)，491(1990)。

[6] Humphrey, J. L., A. F. Seibert, “Separation Technology An Opportunity for Energy Savings”, *Chem. Eng. Progr.* (3), 32 (1992).

[7] Gyftopoulos, E. P., 朱亚杰总校译，《工业节能技术手册》第5分册，化学工业出版社，北京，1990年。

[8] Henley, E. J., Seader, J. D., “Equilibrium Stage Separation Operations” in “Chemical Engineering”, chapter 17, p. 677, John Wiley & Sons, New York, 1981.

[9] 谭志明、华贲、邓颂九，中国井矿盐，(6)，16(1992)。

[10] [同7]，695页。

[11] Zheng, Z. Z., et al., “The Study of Exergoeconomic Optimization of Spray Drying System”, in “First International Thermal Energy Congress”, Moroco, June 6～10, 1993。

[12] 华贲、石熙，石油炼制(专集：第二届节能技术经验交流会论文汇编)，155页(1989)。

[13] 李伟忠等，石油炼制，(9)，39(1991)。

[14] Wilfred, K. Weisenfelder, A. J., “AIChE Spring National meeting”, New Orleans, 1986.

[15] 华贲、沈剑峰，石油化工，21(6)，392，(1992)。

[16] CN--ZL 92 203090.1(1993年4月16日)，华贲、戴自庚等(华南理工大学等)。

[17] Linnhoff, B., Ahmad, S., *ASME J. Energy Resources Technology*, 111(3), 111, (1989).

[18] 尹清华等，化工学报，43(1)，54(1992)。

[19] Linnhoff, B. et al., “A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy”, 53, IChE, England, 1982.

[20] 姚平经、郑轩荣，《换热器系统的模拟、优化与综合》，160，216页，化学工业出版社，北京，1992年。

[21] 华贲、沈剑峰，石油化工，21(6)，395(1992)。

[22] Yin, Q., Hua, B. et al., *ASME AES*-Vol. 27(HTD Vol. 228), 341(1992).

[23] Kotjabasakis, E., Linnhoff, B., *Chem. Eng. Res. Des.*, 64, 197 (1986).

[24] 李国庆等，《换热网络弹性分析方法的研究，热力学分析与节能论文集·2》，科学出版社，北京，1993年。

[25] Hua, B. 1 Xu, T. H., in Deng, S. J. et al. (eds), “Heat Transfer Enhancement And Energy Conservation”, p. 897, Hemisphere Publishing Co., 1990.

[26] 吴国东等，《热力学分析与节能论文集·2》，科学出版社，北京，1993年。

[27] 华贲，石油炼制，19(7)，21(1988)。

[28] 华贲、陈安民，石油炼制，15(2)，1(1984)。

[29] 同[7]，697～698页。

[30] 同[7]，697～699页。

[31] Steinbach, G., *Kältetechnik-Klimatisierung*, (10), 297～301 (1969).

[32] 郝希仁，炼油设计，(6)，59(1980)。

[33] Smith, R., Linnhoff, B., *Chem. Eng. Res. Des.*, 66, 195～

228,(1988).

[34] Hua,B. "The Energy Integration and Optimization of Process Systems",in "AIChE Annual meeting",Nov. 2,Miami,U. S. A. ,1992.

[35] 华贲,炼油设计,(4),39(1984)。

基本参考文献

1. 华贲,《工艺过程用能分析及综合》,烃加工出版社,北京,1989年。

guocheng kongzhi xitong

过程控制系统　Process Control Systems

孙优贤　浙江大学工业控制技术研究所
祝和云　浙江大学工业控制技术研究所

1. **比例-积分-微分控制** …… 536
1.1. 参数对过程的影响 …… 536
1.1.1. PID 控制 …… 536
1.1.2. 参数对过程的影响 …… 536
1.1.3. 调节规律的选取 …… 536
1.2. 系统的整定 …… 536
1.2.1. 调节系统质量指标的评定 …… 536
1.2.2. 临界比例度法 …… 537
1.2.3. 反应曲线法 …… 537
1.3. 离散控制 …… 538
1.3.1. 离散控制算式 …… 538
1.3.2. 参数的整定 …… 538
2. **串级控制** …… 539
2.1. 基本概念 …… 539
2.2. 方块图和名词术语 …… 539
2.3. 串级控制特点 …… 540
2.4. 主、副控制器选型 …… 540
2.5. 参数整定 …… 540
2.6. 系统投运 …… 540
2.7. 用微机实现串级控制 …… 540
3. **比值控制** …… 541
3.1. 常见的比值控制系统结构 …… 541
3.2. 具体实施 …… 541
4. **软保护控制(超驰控制)** …… 543
4.1. 软保护控制的由来 …… 543
4.2. 软保护控制设计示例 …… 543
4.3. 关于防积分饱和 …… 544
5. **分程控制** …… 544
5.1. 基本概念 …… 544
5.2. 应　用 …… 545
6. **阀位控制** …… 545
7. **前馈控制** …… 546
7.1. 基本概念 …… 546
7.2. 前馈控制系统的几种结构形式 …… 547
7.3. 前馈控制规律的实施 …… 549
8. **适应性控制** …… 549
8.1. 基本概念 …… 549
8.2. 增益调度适应控制 …… 549
8.3. 模型参考适应控制 …… 549
8.4. 自校正控制系统 …… 550
9. **大纯滞后过程控制** …… 551
9.1. 史密斯预估算法 …… 551
9.2. 调一调、等一等算式 …… 552
9.2.1. 基本原理 …… 552
9.2.2. 模拟式采样调节系统 …… 552
9.2.3. 参数整定 …… 553
9.3. 数字式采样调节系统 …… 553
10. **优化控制** …… 553
10.1. 确定优化系统范围、目标函数、约束条件和独立变量 …… 553
10.2. 建立最优化模型 …… 553
10.3. 按最优化数学模型的类型决定最优化求解方法 …… 555
10.4. 确定优化控制系统结构 …… 556
11. **推断控制和按计算指标的控制** …… 557
11.1. 按计算指标控制 …… 557
11.2. 推断控制 …… 558
11.2.1. 反馈推断控制系统(推断反馈) …… 558
11.2.2. 前馈推断控制 …… 558
12. **关联与解耦** …… 559
12.1. 关联与相对增益分析 …… 559
12.1.1. 相对增益矩阵 …… 559
12.1.2. 相对增益矩阵的特性 …… 560
12.1.3. 变量配对原则 …… 560
12.1.4. 关联的影响 …… 560
12.2. 解耦设计的若干原则和方法 …… 560
12.2.1. 单位矩阵法 …… 561
12.2.2. 理想解耦设计 …… 561

12.2.3. 非理想解耦设计 …… 561
12.3. 解耦控制应注意问题 …… 561
13. 非线性控制系统 …… 562
13.1. 非线性连续调节器 …… 562
13.2. 非线性控制系统实现方法及其应用 …… 563
基本参考文献 …… 565

一个工业过程的控制系统，主要包括控制对象、控制器、变送器和执行器四大组成部分，当一个控制系统选择了变送器和执行器之后，控制器的调节规律是决定控制系统调节品质的主要因素。目前，在过程控制中，一般采用比例、比例+积分、比例+积分+微分调节规律。近来，随着工业过程的日趋复杂化，以及对控制品质要求的不断提高，出现了比值、串级、前馈、选择性、自适应、优化、解耦等调节规律，而且在实际生产过程中取得了良好的运行效果。

1. 比例-积分-微分控制

比例-积分-微分控制（又称PID控制），由于其结构简单，工作稳定，鲁棒性较强，为现场工作人员和设计工程师们所熟悉，故得以广泛地应用于工业过程各个控制领域。

1.1. 参数对过程的影响

1.1.1. PID控制

PID控制的数学算式如下：

$$P(t)=K_c e(t)+K_c\frac{1}{T_I}\int_0^t e(t)dt+K_c T_D\frac{de(t)}{dt}$$

式中 K_c——比例放大系数，其值越大，比例作用越强；

T_D——微分时间，其值越大，微分作用越强；

T_I——积分时间，其值越大，积分作用越弱；

$e(t)$——给定值与输出值之偏差；

$P(t)$——控制器输出。

随着 K_c、T_D、T_I 三个参数的不同选择，即可得到比例调节器，比例积分（PI）调节器，比例微分（PD）调节器。

1.1.2. 参数对过程的影响

(1) 比例作用 同时影响微分作用和积分作用。提高比例放大系数，能使过渡过程的质量全面提高，但比例作用过强，一般会使系统稳定性变差。此外，单一的比例控制会使系统存在余差。

(2) 微分时间 微分时间的增加，即微分作用的提高，将使系统的稳定性得以提高；但微分时间不能加得太大，否则反应速度过快，反而会使系统引起振荡。微分作用和偏差变化的速率成正比，使得系统具有超前作用，但其调节作用只有在输入信号变化的瞬间是有效的，故微分调节规律不能单独使用。

(3) 积分时间 积分时间与积分作用成反比，即积分时间增加积分作用减弱；积分作用能消除余差，但有可能导致稳定系统变为不稳定；即积分作用的加入，使系统振荡加剧。

1.1.3. 调节规律的选取

(1) 纯比例调节器 它在大多数工业对象上都可适用。其特别适宜于具有无自衡的积分对象或具有可以用一个大时间常数代表的对象。比例调节器整定方便，生产上多用于就地调节及可以允许有余差存在的场合。其主要不足就是有余差。

(2) 积分调节器 纯积分作用又称浮动调节，特别对以下情况有效：(a) 很快的过程，特别有噪音存在的时候；(b) 纯滞后占支配情况；(c) 高阶系统且各时间常数数量级相当的时候。积分调节能消除余差，但它将使调节过程减缓，并使稳定性变差。

其不适宜用于对象传递函数中有 $1/s$ 项者。这类调节器工业上单独应用较少。

(3) 比例积分调节器 工业上应用最广泛的一种调节器，它较纯积分作用有较快的动态响应，能消除余差。由于积分作用使系统的稳定性变差，因此对具有 $1/s$ 环节的对象使用时要多加小心。当可能产生积分饱和时，要注意积分作用的使用，因为出现积分饱和将会使系统的过渡特性变得很差。

这类调节器广泛应用于工业上如液面、压力流量和那些没有非常大的时间滞后的其它参数对象。

(4) 比例微分调节器 主要用于多时间常数对象，可使调节系统比纯比例调节响应快偏差小。

一般说来它使调节回路的总稳定性增大。对响应快的过程或测量信号有噪音的情况，倾向于用PID而不用PD。

(5) 比例微分积分调节器 理论上它是各类调节器中功能最全的一种，但在工程上应用时，要选调三个参数是比较困难的。

1.2. 系统的整定

1.2.1. 调节系统质量指标的评定

根据反馈调节理论，分析与设计一个系统，只要质

量指标确定了，在确知对象特性的基础上，通过理论计算（微分方程、根轨迹、频率法），求取最终参数是完全可能的，但是因为计算方法较繁，工作量大，所以使得目前调节器的参数整定方法未能在工程上大量推广应用。

目前在整定调节器最终参数时，有如下几种评定调节系统的质量指标：

a. 偏差平方值积分（ISE）为最小：

$$ISE=\int_0^\infty e^2(t)\mathrm{d}t$$

这种方法对小偏差不敏感。

b. 偏差绝对值积分（IAE）为最小：

$$IAE=\int_0^\infty |e(t)|\mathrm{d}t$$

这种方法对小偏差较灵敏，但对大偏差不如 ISE。

c. $$ITAE=\int_0^\infty |e(t)|\mathrm{d}t$$

这种方法对初始误差和不可避免的误差不敏感，但过渡时间长则影响大。

从以上三种评定调节系统质量指标出发，就会有不同的调节器最终参数值。

1.2.2. 临界比例度法

这种方法是在闭环情况下整定参数，整定时将调节器的积分作用和微分作用全部除去，按比例放大系数 K_c 由小至大的变化规律，对应于某一 K_c 值作阶跃干扰，以获得临界情况下的等幅振荡，如图 1.1 所示。

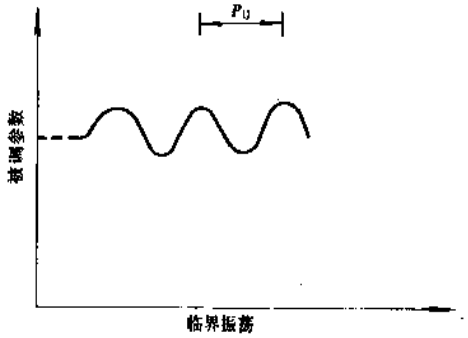


图 1.1　临界振荡示意图

此时，可获得临界振荡周期 P_u 与所对应的临界比例作用的放大系数 K_u，然后按表 1.1 计算，分别求出三种不同情况下调节的最终参数值。

临界比例度法的优点是简单实用，但此法有一定限制：从工艺上看，要求被调参数能承受等幅振荡的波动，其次是对象应为高阶或可近似为：

$$G_p(s)=K_p e^{-\tau s}/T_p s+1$$

表示，否则在比例作用下将不会出现等幅振荡。

表 1.1　临界比例度法整定参数

调节规律	K_c	T_i	T_d
P	$0.5K_u$		
PI	$0.45K_u$	$0.83P_u$	
PID	$0.6K_u$	$0.5P_u$	$0.125P_u$

1.2.3. 反应曲线法

这种方法是根据广义对象的时间特性来整定参数的方法，此法不能用于对象本身是不稳定的场合。

当调节系统处于开环状态下，设法使调节器的输出在工作点加一个阶跃变化，则调节器的记录机构将记录下被调参数 $Z(t)$ 的变化，如图 1.2 所示。在反应曲线的拐点 A（即$\frac{\mathrm{d}^2z(t)}{\mathrm{d}t^2}=0$）处可作一切线，根据切线与初始值及稳态值的交点，就可获得一阶加纯滞后来表示广义对象特性。其中广义对象的放大倍数，应做无因次化处理，其关系式为：

$$K_p=\frac{\Delta Z}{Z_{max}-Z_{min}}\Big/\frac{\Delta P}{P_{max}-P_{min}}$$

然后可按表 1.2 计算，求出三种不同情况下具有 4：1衰减的调节器最终参数值。

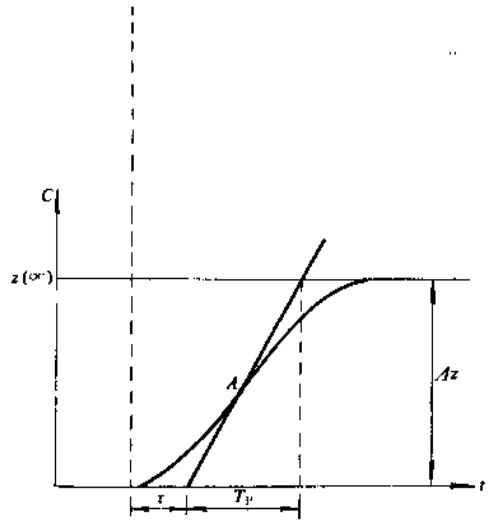


图 1.2　过程反应曲线图

表 1.2 反应曲线法整定参数

调节规律	K_c	T_i	T_d
P	$T_p/K_p\tau$		
PI	$0.9T_p/K_p\tau$	3.3τ	
PID	$1.2T_p/K_p\tau$	2τ	0.5τ

1.3. 离散控制

1.3.1. 离散控制算式

(1) 位置算式

$$P_n=K_c\left[e_n+\frac{T_s}{T_i}\sum_{i=0}^{n}e_i+\frac{T_d}{T_s}(e_n-e_{n-1})\right]$$

式中 T_s——采样周期；

P_n——第 n 次采样时控制机的输出量；

e_n——第 n 次采样的偏差值，$e_n=R_n-Y_n$=给定值−测量值；

n——采样序号。

位置算式的输出值与阀位是逐一对应的。在单回路中，计算机的输出值对应了阀位的绝对值，是执行机构所应达到的位置，数字调节器的输出跟过去的状态有关，计算机运算工作量大。计算机的故障很有可能使输出做大幅度的变化，这种情况往往是生产实践中不允许的，故位置算式一般不常用。

(2) 增量算式

$$\Delta P_n=K_c(e_n-e_{n-1})+K_ie_n+K_d(e_n-2e_{n-1}+e_{n-2})$$

式中 $K_i=K_cT_s/T_i$——积分系数；

$K_d=K_cT_d/T_i$——微分系数。

增量算式和位置算式本质上无大的差别，但它较位置算式有许多优点。由于计算机只输出增量，计算机误动作时造成的影响比较小，手动-自动切换的冲击小；由于算式中不需要做累加，增量只跟最近的几次采样值有关，容易获得较好的控制效果。由于式中无累加，消除了当偏差存在时发生的饱和危险。因此，增量算式得以较为广泛的应用。

(3) 速度式算式

$$\Delta P_n=\frac{1}{T_s}[K_c(e_n-e_{n-1})+K_ie_n+K_d(e_n-2e_{n-1}+e_{n-2})]$$

速度式算式实际上是增量算式除以采样周期得到，这种算式也并不常用。

1.3.2. 参数的整定

离散 PID 控制算式的参数整定，除了决定算式中的 K_c，T_i，T_d 三个参数外，还需要决定系统的采样周期 T_s。

(1) 采样周期 T_s 的选择　在工程整定的过程中，一般按照对象特性来选取采样周期，反应快的调节对象应选取较短的采样周期；反之，当对象反应缓慢时，应选取较长的采样周期。具体选择时，可参照表 1.3。

表 1.3 采样周期经验数据表

输入种类	采样周期，s	输入种类	采样周期，s
流量	1	成分	20
液面、压力	5	手动输入	1
温度	20	数字输入	1

但当对象纯滞后占一定位置时，采用周期一般选为纯滞后时间的十分之一左右，当对象的纯滞后起主导作用时（即大纯滞后对象），采样周期可定为与纯滞后时间大致相等。

(2) 扩充临界比例度法　该方法是以模拟控制系统的临界比例度法为基础的一种离散 PID 整定方法，其步骤如下：

(a) 选择一个足够小的采样周期，系统作纯比例运行；

(b) 逐步增大算式的比例增益 K_c，以使控制过程出现临界振荡。由临界振荡过程求得相应的临界振荡周期 T_u，记下临界振荡增益 K_u；

(c) 选择控制度。

控制度的定义是离散控制和模拟调节器所相应的过渡过程误差平方面积之比，即

$$\text{控制度}=\frac{\left[\int_0^\infty e^2\mathrm{d}t_{\min}\right]_{\text{离散}}}{\left[\int_0^\infty e^2\mathrm{d}t_{\min}\right]_{\text{模拟}}}$$

选择了控制度，可参考表 1.4，计算相应的 PI 或 PID 参数及 T_s，经预算后设数运行，观察控制效果，如系统稳定性欠佳，可适当加大控制度，重新查表、计算、设数、运行，继续观察控制效果，直至满意为止。

表 1.4 扩充临界比例度整定计算公式表

控制度	算式	T_s/T_u	K_c/K_u	T_i/T_u	T_d/T_u
1.05	PI	0.03	0.55	0.88	—
	PID	0.14	0.63	0.49	0.14
1.20	PI	0.05	0.49	0.91	—
	PID	0.043	0.47	0.47	0.16

续表

控制度	算式	T_s/T_u	K_c/T_u	T_i/T_u	T_d/T_u
1.50	PI	0.14	0.42	0.99	—
	PID	0.09	0.34	0.43	0.20
2.00	PI	0.22	0.36	1.05	—
	PID	0.16	0.27	0.40	0.22
模拟调节器	PI	—	0.57	0.83	—
	PID	—	0.70	0.50	0.13

2. 串级控制

2.1. 基本概念

一个反馈控制器的输出用来改变另一个反馈控制器的设定值，这样两个控制器的连接形式被称为“串级”，由此组成的系统称为“串级控制系统”。

串级控制的出现，是自控人员模仿工人操作的结果。以图 2.1 所示的加热炉温度控制系统来说明。

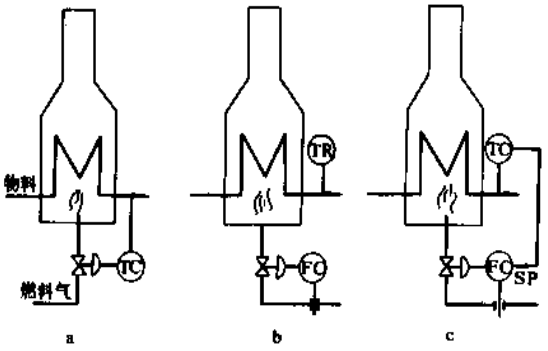


图 2.1　加热炉的出料温度控制

该系统的被控变量是出料温度，用燃料气作为操纵变量，可以组成图 2.1 中 (a) 所示的单回路控制系统。在某些场合，燃料气上游压力会有波动，即使阀门开度不变，仍将影响流量，从而逐渐影响出料温度。因炉管等热容较大，自操纵变量至被控变量的通道相当长，等到温度控制器发现偏差再进行校正，显然不够及时，动态偏差必然较大。如果改用图 2.1 (b) 所示的单回路控制系统，只用流量控制回路，则对温度来说是开环的。此时对于阀前压力扰动可以迅速克服；但对进料负荷、燃料气热值变化等扰动，完全无能为力。

当采用图 2.1 (b) 方案时，人们的实际操作是，当其它干扰引起温度变化时，则视指示温度与设定温度的差异情况去操作流量单回路的设定值，使燃料流量也相应有所变化。也就是说，流量控制器的设定值，应该由出口温度来决定变与不变，变化多少，朝哪个方向变。因此，就出现了用出口温度控制器来自动校正流量控制器的图 2.1 的 (c) 方案，这是一个典型的串级控制系统。

2.2. 方块图和名词术语

图 2.2 表示的是串级控制系统通用方块图。

串级控制系统的结构特点是两个控制器都有各自的测量输入，但只有主控制器具有自己独立的设定值，只有副控制器的输出信号去操纵控制阀。

参照图 2.2，介绍如下名词术语。

主变量——y_1 称主变量。使它保持平稳是控制的主要目标。

副变量——y_2 称副变量。它是被控制过程中引出的中间变量。

副对象——在图中以 $G_{p2}(s)$ 表示。它反映了副变量与操纵变量关系的通道特性。

主对象——在图中以 $G_{p1}(s)$ 表示。它反映了主变量与副变量关系的通道特性。

主控制器——即图中 $G_{c1}(s)$。它接受的是主变量的偏差，其输出是去改变副控制器的设定值。

副控制器——即图中 $G_{c2}(s)$。它接受的是副变量的偏差，

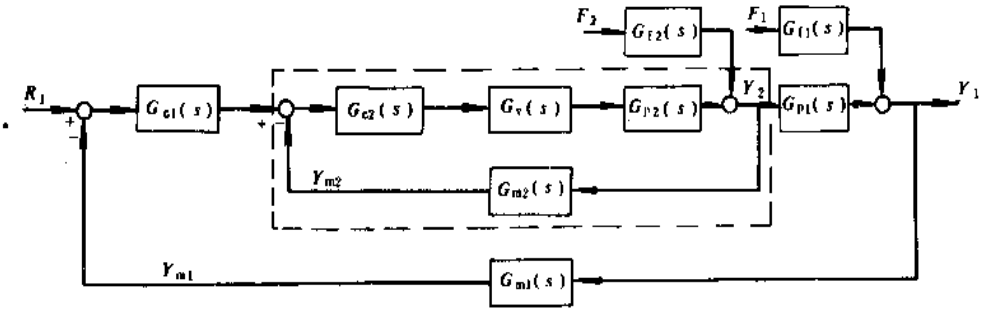


图 2.2　通用的串级控制方块图

其输出去操纵阀门。

副回路——处于串级控制系统内部的，由副变量测量变送器、副控制器、控制阀、副对象组成的回路。

主回路——若将副回路看成一个以设定值 r_2 为输入，以副变量 y_2 为输出的等效环节，则串级系统转化为一个单回路，这个单回路被称为主回路。

2.3. 串级控制特点

与单回路相比，由于增加了一个副回路，使系统具有以下特点。

(1) 由于副回路的快速作用，使发生于副回路的干扰在影响主变量之前即可由副控制器予以校正。

(2) 副对象的相位滞后，由于构成了副回路而显得减小，从而改善了主回路的响应速度。这对克服进入主、副回路的干扰都是有利的。

(3) 串级系统对副对象及控制阀特性的变化具有较好鲁棒性。

2.4. 主、副控制器选型

凡是设计串级控制系统的场合，对象特性总有较大的滞后，主控制器采用三作用 *PID* 控制器是必要的。

副对象为滞后较大的温度过程时，副控制器去除积分作用有利于提高控制精度。当副对象为流量过程时，副控制器可用比例积分型式。

2.5. 参数整定

控制器的参数整定，宜先副后主依次进行。副回路的整定不需要非常仔细，一般亦按 4 比 1 衰减的要求作整定。有时为发挥副回路的快速作用，可使控制作用整定得强一些（指衰减比可小于 4 比 1）。整定主控制器的方法与单回路相同。

2.6. 系统投运

串级控制系统的投运必须保证无扰动切换。下面以 *DDZ-*Ⅱ 型仪表组成的系统为例，并采用先副回路后主回路的投运方式。具体步骤如下。

(1) 将主、副控制器切换开关都置于手动位置，副控制器处于外给定（主控制器始终为内给定）。

(2) 用副控制器拨盘操纵控制阀，使生产处于要求的工况。这时可调整主控制器手动拨盘，使副控制器的偏差表头指“零”，接着可将副控制器切换到自动位置。

(3) 假定在主控制器切换到“自动”之前，主变量偏差已接近“零”，则可稍稍修正主控制器设定值，使偏差为“零”，并将主控制器切换到“自动”，然后逐渐改变设定值使它恢复到规定值；假定在主控制器切换到“自动”之前，主变量存在较大偏差，一般的做法是手操主控制器输出拨盘，使这偏差减小后再进行上述操作。

2.7. 用微机实现串级控制

DDC 串级控制系统的结构如图 2.3 所示。由图可见，控制过程包括采样读入两个对象输出变量，完成两次 PID 计算及一次采样输出。

对串级控制，计算顺序总是从最外面的回路向内进行。具体顺序如下。

(1) 计算主回路的偏差 $l_1(k)$

$$l_1(k)=r_1(k)-y_{m1}(k)$$

(2) 计算主回路控制算式的增量输出 $\Delta r_2(k)$

以理想 PID 算式为例

$$\Delta r_2(k)=K_c^{(1)}[l_1(k)-l_1(k-1)]+K_1^{(1)}l_1(k)+K_D^{(1)}[\Delta l_1(k)-\Delta l_1(k-1)]$$

(3) 计算主回路控制算式的位置输出 $r_2(k)$

$$r_2(k)=r_2(k-1)+\Delta r_2(k)$$

(4) 计算副回路偏差 $l_2(k)$

$$l_2(k)=r_2(k)-y_{m2}(k)$$

(5) 计算副回路控制算式的增量输出 $\Delta u(k)$

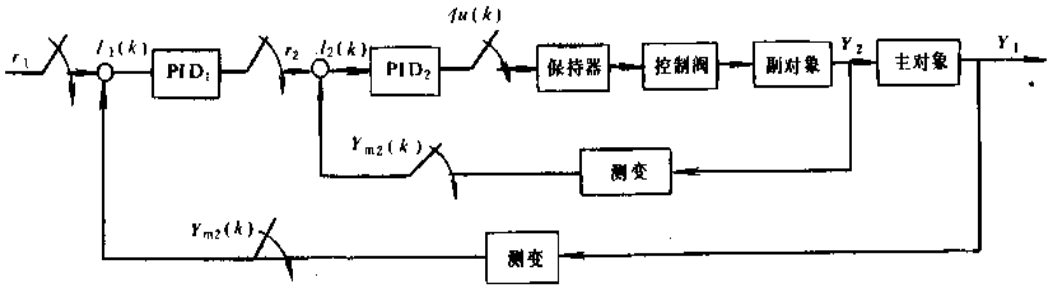


图 2.3 DDC 串级控制系统方块图

$$\Delta u(k)=K_c^{(2)}[l_2(k)-l_2(k-1)]+K_I^{(2)}l_2(k)$$
$$+K_D^{(2)}[\Delta l_2(k)-\Delta l_2(k-1)]$$

需指出上述计算顺序，外部回路和内部回路的采样周期是相同的。这对于主、副对象动态滞后相近的情况是合适的。但有时主、副对象动态滞后相差会非常悬殊，例如温度与流量，成分与流量组成的串级系统。在这种系统中，流量副对象的滞后远小于主对象的滞后，对此应采用异步采样控制：取主控制器采样周期为副控制器采样周期的若干整数倍，即使副回路运行几次后再主回路运行一次。

3. 比值控制

生产上往往需要二个物料流量成比值，如燃烧过程中的燃料空气比，合成氨生产中的氢氮比，中和过程中的酸碱比。在这些过程中，配比不合适不仅会影响生产，有时还往往会危及安全。为保证流量比值维持在规定值上而设置的控制系统称为比值控制。

3.1. 常见的比值控制系统结构

(1) 单闭环　其原理简图见图 3.1。图中 Q_1 称主动流量；Q_2 为从动流量。由图可见，流量 Q_2 有一个反馈回路，它是一个随动系统。其设定值随 Q_1 成比例变化。反馈回路的作用，一方面是克服干扰对 Q_2 的影响，另一方面是实现对 Q_1 的精确跟踪。

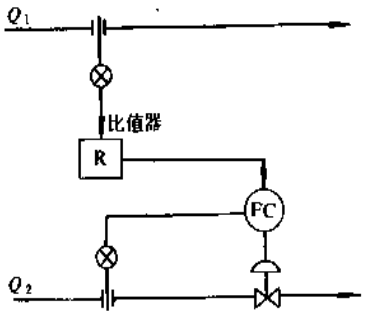


图 3.1　单闭环比值控制

(2) 双闭环　其原理简图见图 3.2。双闭环与单闭环相比，增加了一个 Q_1 反馈回路。这意味着企图设置双闭环的生产过程，不仅 Q_2 允许控制，而且 Q_1 也允许控制。而相当多的生产场合是并不具备这前提条件的。

一般说来，设计双闭环比值系统意义不大。因为图 3.2 的系统，完全可以用两个定值调节的单回路系统来代替。只有当 Q_1 的设定值需经常调整时，设置双闭环系统才有意义。

(3) 变比值　一般说来，工艺上维持两个流量成比值仅是一种手段，它的最终目的是要维持另一个“第三变量”恒定。如酸碱配比的目的是要维持 pH（第三变量）恒定。恒定燃料空气比的目的是为了充分燃烧（这时炉膛氧含量可看成第三变量）。从第三变量的角度看问题，比值控制实质上是一种有效的静态前馈控制。由于物料成分的变化，恒定比值对维持第三变量恒定并不有利。若第三变量能在线检测，则可组成变比值控制系统，使比值做缓慢的合适修正。图 3.3 即表示了以 pH 为第三变量，并用乘法器实现的变比值控制系统。

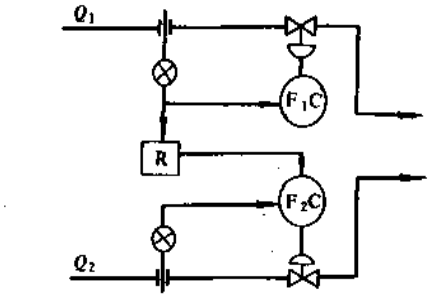


图 3.2　双闭环比值控制

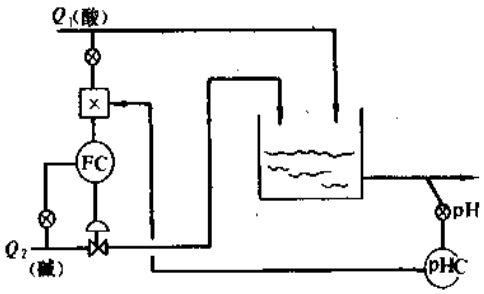


图 3.3　变比值控制

3.2. 具体实施

(1) 应用比值器的方案　图 3.4 是应用比值器实现单闭环比值控制的方案。

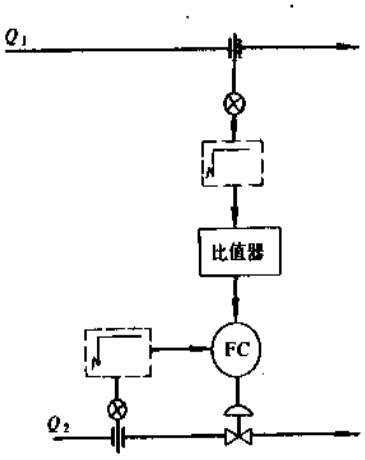


图 3.4　比值器方案

若方案以气动仪表实施，气动比值器的信号关系为（压力以 MPa 表示）

$$p_o=(p_{c1}-0.02)K+0.02 \tag{3.1}$$

式中 K 值为比值器的比值系数，允许用手动设置。

当系统按要求的流量比值稳定操作时，反馈控制器的测量值等于给定值，即

$$p_{c2}=p_o=(p_{c1}-0.02)K+0.02$$

所以

$$K=\frac{p_{c2}-0.02}{p_{c1}-0.02} \tag{3.2}$$

a. 当流量变送器均为线性变送时，即

$$p_c=\frac{Q}{Q_{max}}\times 0.08+0.02 \tag{3.3}$$

将上式代入式 3.2，可得

$$K=\frac{Q_2}{Q_1}\cdot\frac{Q_{1max}}{Q_{2max}}=r\frac{Q_{1max}}{Q_{2max}} \tag{3.4}$$

上式表示了流量比值 r 与比值器比值系数的关系。它们间的关系还受流量变送量程 Q_{1max} 和 Q_{2max} 的影响。

b. 用差压法测流量，但又未经开方时，测量变送为非线性关系，具体为

$$p_c=\frac{\Delta p}{\Delta p_{max}}\times 0.08+0.02=\left(\frac{Q}{Q_{max}}\right)^2\times 0.08+0.02 \tag{3.5}$$

将上式代入式 3.2，可得

$$K=\left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)^2\left(\frac{Q_{1max}}{Q_{2max}}\right)^2=r^2\left(\frac{Q_{1max}}{Q_{2max}}\right)^2 \tag{3.6}$$

(2) 应用乘法器的方案　图 3.5 是应用乘法器实现的比值控制方案。

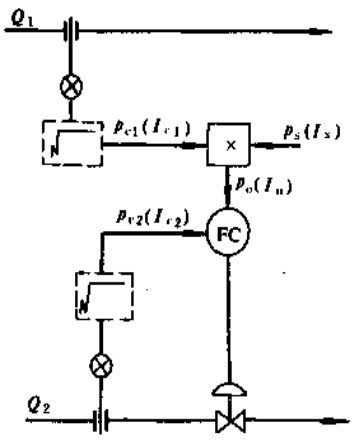


图 3.5　乘法器方案

比值系统的设计任务，是要按工艺要求的流量比值 r 来正确设置图中的 p_s 信号。气动乘法器的运算式为

$$p_o=\frac{(p_{c1}-0.02)(p_{c2}-0.02)}{0.08}+0.02 \tag{3.7}$$

式中 p_c、p_s 为乘法器的输入信号，而 p_o 是输出信号。

因为系统稳定时，$p_{c2}=p_o$，代入上式，可得

$$p_s=\frac{p_{c2}-0.02}{p_{c1}-0.02}\times 0.08+0.02 \tag{3.8}$$

当流量为线性变送时，用式 3.3 代入式 3.8，可得

$$p_s=r\frac{Q_{1max}}{Q_{2max}}\times 0.08+0.02 \tag{3.9}$$

当流量为非线性变送时，用式 3.5 代入式 3.8，可得

$$p_s=r^2\left(\frac{Q_{1max}}{Q_{2max}}\right)^2\times 0.08+0.02 \tag{3.10}$$

假若采用电动乘法器（DDZ-Ⅲ型）实现比值控制，其乘法器的运算式为

$$I_o=\frac{(I_{c1}-4)(I_s-4)}{16}+4\ (\text{mA}) \tag{3.11}$$

式中 I_s、I_{c1}、I_o 相应于气动仪表时的 p_s、p_{c1}、p_o。

电动仪表（DDZ-Ⅲ型）的线性变送算式为

$$I_c=\left(\frac{Q}{Q_{max}}\right)\times 16+4\ (\text{mA}) \tag{3.12}$$

电动仪表（DDZ-Ⅲ型）的非线性变送算式为

$$I_c=\left(\frac{Q}{Q_{max}}\right)^2\times 16+4\ (\text{mA}) \tag{3.13}$$

与气动仪表时相似的推导可得下面算式。当流量为线性变送时：

$$I_s=r\left(\frac{Q_{1max}}{Q_{2max}}\right)+4 \tag{3.14}$$

当流量为非线性变送时：

$$I_s=r^2\left(\frac{Q_{1max}}{Q_{2max}}\right)^2+4 \tag{3.15}$$

(3) 应用除法器的方案　应用除法器的方案如图 3.6 所示，图中÷表示除法器。显然它还是一个单回路控制系统，只是其测量值和设定值都是流量信号的比值，而不是流量本身。

这类方案的优点是直观，并可直接读出比值，使用方便，其可调范围宽，因此过去用得颇为广泛；其缺点

主要是作为非线性环节的除法器，它处于反馈回路中，使反馈系统的开环增益随着流量负荷的变化而变化，所以近几年来逐渐被乘法器方案所取代。

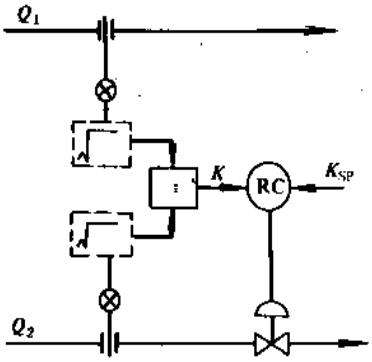


图 3.6　除法器方案

在这里需指出实现比值的仪表选用与不同比值控制系统结构的关系：对单闭环和双闭环控制，用比值器来实现比较合适；而要实现变比值控制，则必须采用乘法器(或除法器)。这是因为应用于变比值系统的比值环节，必须具有按一个信号去改变比值的功能，这种功能乘法器和除法器是具备的，而比值器无此功能。

4. 软保护控制（超驰控制）

4.1. 软保护控制的由来

从整个生产流程控制的角度，所有控制系统可分为三类：物料平衡（或能量平衡）控制、质量控制和极限控制。软保护控制属于极限控制一类。它们一般是从生产安全角度提出来的。如要求温度、压力、流量、液位等参数不能超限。

极限控制的特点是：在正常工况下，该参数不会超限，所以也不考虑对它进行直接控制；而在非正常工况下，该参数会达到极限值，这时又要求采取强有力的控制手段，避免超限。

在生产上需防超限的场合很多，一般可采取两种做法：

(1) 参数达到第一极限时报警——设法排除故障——若没有及时排除故障，参数值会达到更严重的第二极限，经联锁装置动作，自动停车。这种做法称硬保护。

(2) 参数达到极限时报警——设法排除故障——在这同时，改变操作方式，按使该参数脱离极限值为主要控制目标进行控制，以防该参数进一步超限。这种操作方式一般会使原有控制质量降低，但维持了生产的继续运转，避免了停车。这种做法称软保护。

这里讨论的即是为软保护而设计的控制系统。

4.2. 软保护控制设计示例

图 4.1a,b 两图，可用以说明氨蒸发器是如何从一个仅满足正常工况的控制系统，演变成能考虑极限条件下的软保护控制的实例。

液氨蒸发器是一个换热设备，它是利用液氨的汽化需要吸收热量，以此来冷却流经管内的物料。在生产上，往往要求被冷却物料的出口温度稳定，这样就构成了以被冷却物料出口温度为被控变量，以液氨流量为操纵变量的控制方案，见图 4.1a。这一控制方案用的是改变传热面积来调节传热量的方法。而液位高度又间接反应了传热面积的变化情况。由此可见，液氨蒸发器实质上是一个单输入（液氨流量）两输出（温度和液位）系统。液氨流量既会影响温度，也会影响液位，温度和液位有一种粗略的对应性。通过工艺的合适设计，在正常工况下当温度得到控制后，液位也应该在一定允许区间。

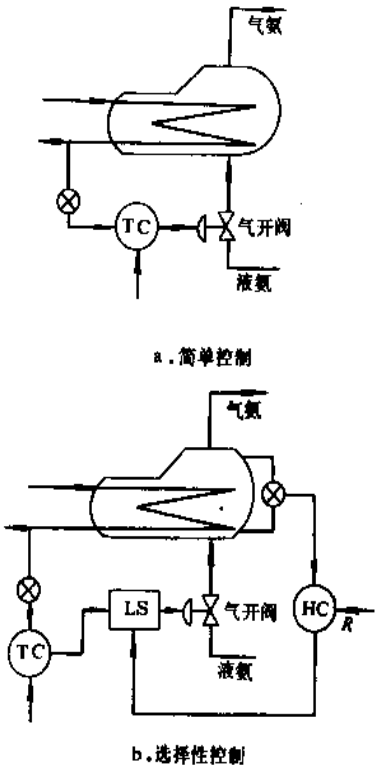


图 4.1　液氨蒸发器的控制方案

超限现象总是因为出现了非正常工况的缘故。在这里，不妨假设有杂质油漏入被冷物料管线，使传热系数猛降，为了取走同样热量，就要大大增加传热面积。但当液位淹没了换热器的所有列管时，传热面积的增加已达极限，再增加蒸发器内的液氨量，并不会提高传热量。如果液位继续升高，还可能带来生产事故。为此，需在

原有温度控制基础上，增加一个防液位超限的控制系统。

根据以上分析，这两个控制系统工作的逻辑规律如下：在正常工况下，由温度控制器操纵阀门进行温度控制；而当出现非正常工况，引起氨的液位达到高限时，被冷却物料出口温度即使仍偏高，但此时温度的偏离暂时成为次要因素，而防止液位超限已上升为主要矛盾，于是液位控制器应取代温度控制器工作（即操纵阀门）。等引起生产不正常的因素消失，液位恢复到正常区域，此时又应恢复温度控制器的闭环运行。

实现上述功能的软保护控制方案，已表示在图4.1b。它具有两台控制器，通过选择器对两个输出信号的选择来实现对控制阀的两种控制方式。在正常工况下，应选上温度控制器输出信号，而当液位到达极限值时，则应选上液位控制器的输出。

软保护控制系统设计的一个内容是确定选择器的性质，是选用低值选择器，还是高值选值器。确定选择器性质的前提是阀的气开、气关性质和控制器的正反作用。对上述例子，控制阀若为气开形式；相应地，温度控制器选为正作用，液位控制器为反作用。选择器性质只是取决于起取代作用的这只控制器。由于液位控制器为反作用，当测量值超过设定值时，输出信号会减小。该信号减小后，要求被选择器选中，显然该选择器应为低选器。

4.3. 关于防积分饱和

在软保护控制系统中，总有一台控制器处于开环状态。若这台控制器具有积分作用，则会产生积分饱和使切换动作不及时。

对软保护控制系统的防积分饱和，应采用外反馈法。其积分反馈信号取自选择器的输出，如图4.2所示。这种防积分饱和方式不仅能使处于开环工作的控制器输出信号不超出有效区间，而且还能使该控制器的偏差为0的瞬间，其输出信号与当时工作的控制器输出信号相等，以便及时切换。

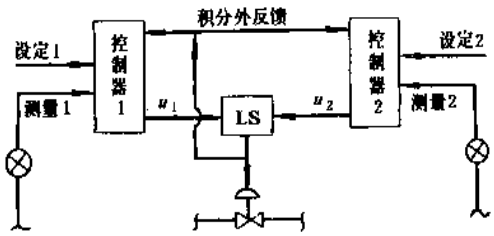


图4.2 具有外积分反馈的选择性控制

5. 分程控制

5.1. 基本概念

一般来说，一台控制器的输出仅操纵一只控制阀。若一台控制器去操纵几只阀门，并且是按输出信号的不同区间去操纵不同阀门的，这种控制方式称为分程控制。

图5.1表示了分程控制系统的简图。图中表示一台控制器去操纵二只阀。为了分程目的，需借助于附设在每只控制阀上的阀门定位器，借助于它对信号的转换功能。例如对图中A、B二阀，要求A阀在控制器输出信号压力为0.02～0.06MPa变化时，作阀的全行程动作，则要求附在A阀上的阀门定位器，对输入信号在0.02～0.06MPa时，相应输出为0.02～0.1MPa。而B阀上的定位器，应调整成在输入信号为0.06～0.1MPa时，相应输出为0.02～0.1MPa。按照这些条件，当控制器输出小于0.06MPa时A阀动作，B阀不动；当输出大于0.06MPa时，则A阀动至极限，B阀动作；由此实现分程控制过程。

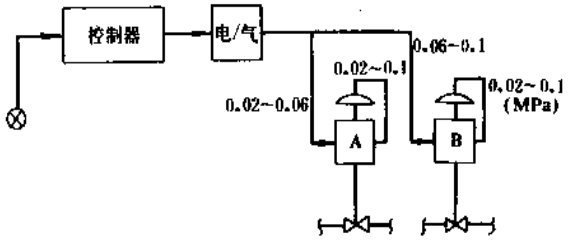
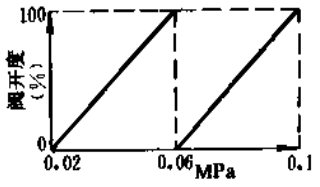
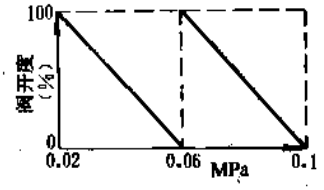


图5.1 分程控制系统示意图

分程控制方案中，阀的开闭形式，可分同向和异向两种，见图5.2和图5.3。同向和异向规律的选择，全由工艺的需要而定。



a. 气开阀



b. 气关阀

图5.2 控制阀分程动作（同向）

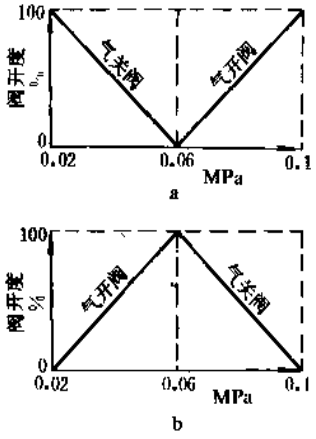


图 5.3　控制阀分程动作（异向）

5.2. 应　用

设计分程控制的目的，一是为扩大控制阀的可调范围，以改善控制系统的品质；二是满足工艺上操作的特殊要求。

(1) 扩大控制阀的可调范围　阀的可调范围是一项静态指标，表明控制阀执行规定特性（线性特性或等百分比特性）运行的有效范围。可调范围 R 可用下式表示

$$R=\frac{C_{max}}{C_{min}}$$

式中　C_{max}、C_{min}——分别为阀的最大流通能力和最小流通能力。

国产柱塞型阀 $R=30$，所以

$$C_{min}=3.3\%C_{max}$$

对于化工生产的绝大部分场合，采用 $R=30$ 的控制阀已足够满足要求了。但有极少数场合，可调范围要求特别大，有时会超过 1000，这就需要用分程控制扩大可调范围。

分程控制用于扩展可调范围时，总是采用两只同向动作的分程控制阀并联地安装在同一流体管道上。下面以实例加以说明。

若 $C_{Amax}=4$，$C_{Bmax}=100$；如果两阀的可调范围相等，且 $R=R_A=R_B=30$；并设大阀的泄漏量为最大流通能力的 0.02%，即 $C_{BS}=0.02\%C_{Bmax}$

当采用分程控制后，其流通能力为

$$C_{min}=C_{Amin}+C_{BS}=\frac{4}{30}+0.02=0.153$$

$$C_{max}=C_{Amax}+C_{Bmax}=4+100=104$$

所以可调比将扩大到

$$R=\frac{104}{0.153}\approx 680\gg 30$$

(2) 用于满足工艺操作的特殊要求　图 5.4 所示是间歇聚合反应器的控制。当配置好反应物料后，开始需经历加热升温过程，以引发反应；待反应开始后，又需移走反应热，以使釜温维持在要求范围。

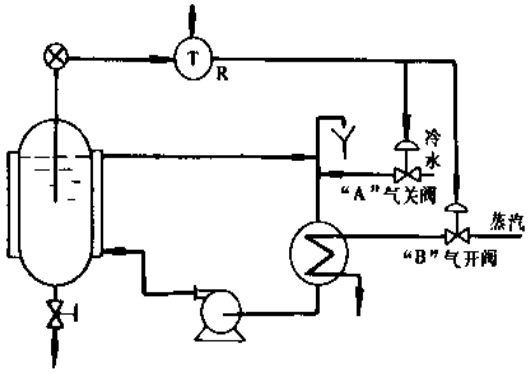


图 5.4　反应器温度分程控制

为了满足有时需加热，有时需取走热量的要求，一方面需配置两种传热介质——蒸汽和冷水，并分别安装上控制阀；另一方面需设计一套分程控制系统，用温度控制器输出信号的不同区间来操纵这两只阀门。

所谓分程控制系统的设计，是指在二只阀已选定气开、气关形式的基础上，进一步按工艺要求，确定各自的分程区间。该例子的控制阀分程动作表示在图 5.5。

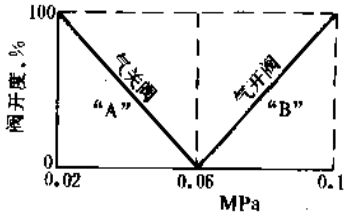


图 5.5　控制阀分程动作关系

需指出，这例子所代表的是一类如何用多个操纵变量去控制同一个被控变量的控制问题。这种问题往往可用分程控制来满足要求。

6. 阀位控制

在生产上存在这种情况，有两个（或多个）变量均能影响同一个被控变量，但具有良好动态性能的变量，其静态性能（指工艺上的某些性能）却是低劣的。因而从提高被控变量控制品质的角度应采用使动态性能好的变量，但从稳态优化的角度却会是不合适的。因此，为了

协调矛盾，可采用包括阀位控制系统在内的复合系统。

举一个加热炉温度控制的例子，见图6.1。加热炉的物料出口温度θ是被控变量。物料旁路阀V_A和燃料阀V_B，对θ均有控制作用。从动态上分析，采用旁路阀控制，因通道滞后小，控制及时。因而假若仅考虑控制品质，则只需控制V_A，构成单回路控制系统。然而从节能的角度，因为两种冷热不同流体的混合过程是不可逆过程，会造成烟损失，所以设置旁路本身是不合理的，旁路阀全关才是最节能的。

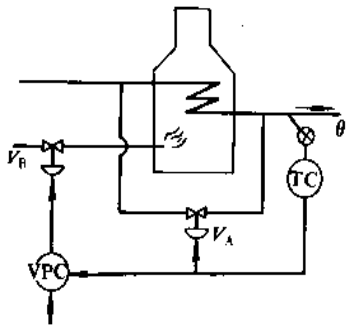


图6.1 油加热炉温度复合系统

为了协调上述矛盾，设计了图6.1的复合系统。它可看成两个控制回路：由温度变送器、温度控制器和V_A及对象构成的主回路，由于以旁路流量作为操纵变量，所以能使该回路具有良好的动态品质；由V_A阀位信号作为被控变量，由阀位控制器（VPC）和V_B阀及对象构成一个副控制回路。其设定值对应V_A的较小开度（如10%），通过控制器的参数整定（采用较宽比例度和大的积分时间），使它具有缓慢的控制动作，当系统稳定时，它能保证控制阀V_A处于小开度。

复合系统的方块图，见图6.2所示。当作粗略的分析时，由于两回路工作频率差异很大，在讨论主回路时可将副回路看成开路；而在讨论副回路时，又可将主回路中的某些快速环节的动态滞后忽略掉。

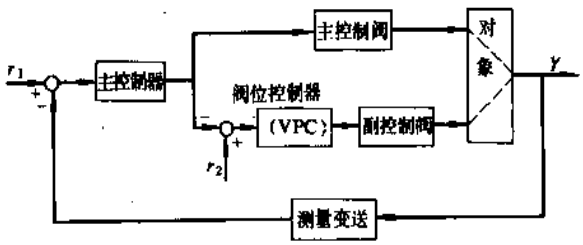


图6.2 复合系统方块图

在节能控制中，需要协调矛盾的情况是很多的，因而上述的复合控制将被广泛采用。

7. 前馈控制

7.1. 基本概念

前馈控制的基本概念是测取进入过程的干扰（包括外界干扰和设定值变化），并按其信号产生合适的控制作用去改变操纵变量，使受控变量维持在设定值上。

图7.1表示一个换热器，物料出口温度θ_1需要维持恒定。若考虑干扰仅是物料流量Q，则可组成图7.1的前馈控制方案。方案中选择加热蒸汽量G_s为操纵变量。

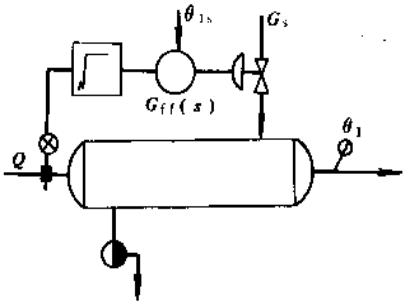


图7.1 换热器前馈控制

前馈控制的方块图，见图7.2。系统的传递函数可表示为

$$\frac{\theta_1(s)}{Q(s)}=G_{PD}(s)+G_H(s)G_{pc}(s) \qquad (7.1)$$

式中$G_{PD}(s)$、$G_{PC}(s)$分别表示对象干扰通道和控制通道的传递函数。$G_H(s)$为前馈控制器（或称前馈补偿器）的传递函数。

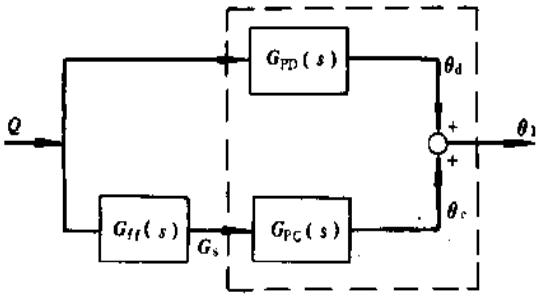


图7.2 前馈控制方块图

系统对扰动Q实现全补偿的条件是

$$Q(s)\neq 0\text{时，要求}\ \theta_1(s)=0 \qquad (7.2)$$

上式代入式7.1，导得

$$G_{ff}(s)=-\frac{G_{PD}(s)}{G_{PC}(s)} \tag{7.3}$$

满足上式的前馈补偿装置能使受控变量 θ_1 不受扰动量 Q 变化的影响。图 7.3 表示了这种全补偿过程。

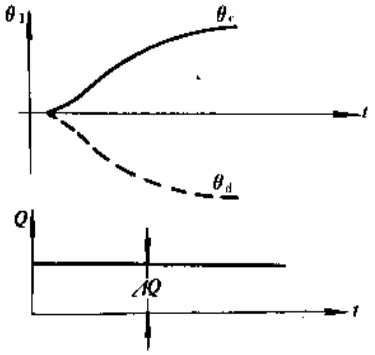


图 7.3　前馈控制系统的全补偿过程

在 Q 阶跃变化下，θ_c 和 θ_d 的响应曲线方向相反，幅值相同。所以它们的合成结果，可使 θ_1 达到理想的控制——连续地维持在恒定的设定值上。显然，这种理想的控制性能，反馈控制系统是做不到的。这是因为反馈控制是按被控变量的偏差动作的。在干扰作用下，受控变量总要经历一个偏离设定值的过渡过程。前馈控制的另一突出优点是，本身不形成闭合反馈回路，不存在闭环稳定性问题，因而也就不存在控制精度与稳定性的矛盾。

7.2.　前馈控制系统的几种结构形式

(1) 静态前馈　由式 7.3 求得的前馈控制器，它已考虑了两个通道的动态情况，是一种动态前馈补偿器。它追求的目标是受控变量的完全不变性。而在实际生产中，有时并没有如此高的要求，只要在稳态下实现对扰动的补偿。令式 7.3 中的 s 为 0，即可得静态前馈控制算式

$$G_{ff}(s)=-\frac{G_{PD}(0)}{G_{PC}(0)} \tag{7.4}$$

(2) 动态前馈　当控制通道和干扰通道的动特性差异甚大时，必须考虑动态前馈补偿。式 7.3 和图 7.2 已表示了对单个扰动的动态前馈补偿。

(3) 前馈-反馈控制　在理论上，前馈控制可以实现受控变量的不变性，但在工程实践中，由于下列原因，前馈控制系统依然会存在偏差。

(a) 对象存在多个扰动，某些扰动没有引入前馈补偿；

(b) 受前馈控制模型精度限制；

(c) 用仪表来实现前馈控制算式时，作了近似处理。

前馈控制系统中，不存在受控变量的反馈，也即对于补偿效果没有检验手段，因此如果控制结果没有消除受控变量的偏差，系统无法获得这一信息做进一步的校正。为了解决前馈控制的这一局限性，在工程上往往将前馈和反馈结合起来应用，构成前馈-反馈控制系统。这样既发挥了前馈校正作用及时的优点，又保持了反馈控制能克服多种扰动及对受控变量能做最终检验的长处，这是一种较有发展前途的控制方法。换热器的前馈-反馈控制系统及其方块图分别表示在图 7.4 和图 7.5。图中前馈补偿器可按式 7.3 计算。

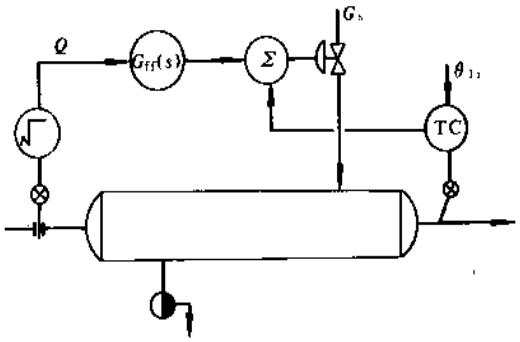


图 7.4　换热器的前馈-反馈控制系统

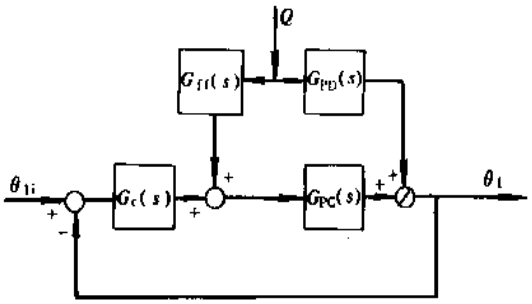


图 7.5　前馈-反馈控制系统方块图

(4) 多变量前馈控制　讨论的是线性定常多变量控制对象的前馈控制。对象动态方程用传递矩阵表示

$$P_{CXD}D_{DXI}+P_{CXM}M_{MXI}=C_{CXI} \tag{7.5}$$

式中　C_{CXI}——对象的被控矢量（C 维）；

M_{CXI}——对象的控制矢量（M 维）；

D_{DXI}——对象的扰动矢量（D 维）；

P_{CXD}、P_{CXM}——分别为对象的扰动通道和控制通道的传递函数。

多变量前馈控制的方块图示于图 7.6。图中 F_{MXD} 表示了前馈控制器的传递矩阵。由不变性原理可推得

$$F_{MXD}=-[P_{CXM}]^{-1}P_{CXD} \tag{7.6}$$

与单变量时的情况一样，也可将前馈和反馈结合起来构成如图 7.7 所示的多变量前馈-多变量反馈控制系统。

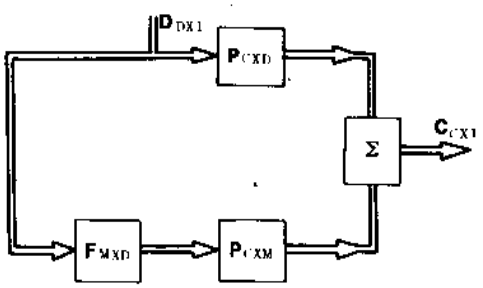


图 7.6 多变量前馈控制系统方块图

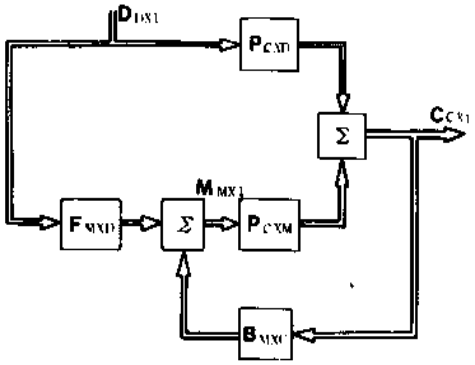


图 7.7 多变量前馈-多变量反馈控制系统

(5) 基于对象静态机理模型设计的非线性前馈控制器 利用物料（或能量）衡算式，可方便地获取较完善的静态前馈算式。例如，图 7.1 所示的热交换过程，假若忽略热损失，其热平衡关系可表述为

$$QC_p(\theta_1-\theta_2)=G_sH_s \tag{7.7}$$

式中 C_p——物料比热容；

H_s——蒸汽汽化潜热。

由式 7.6 可解得

$$G_s=Q\frac{C_p}{H_s}(\theta_1-\theta_2) \tag{7.8}$$

用物料出口温度的设定值 θ_{1i} 代替上式中的 θ_1，可得

$$G_s=Q\frac{C_p}{H_s}(\theta_{1i}-\theta_2)$$

上式即为静态前馈控制算式。相应的控制流程示于图 7.8。它是多输入的，能对物料的进口温度、流量和出口温度设定值作出静态前馈补偿。由于存在乘法环节，所以是一个多变量非线性静态前馈补偿器。

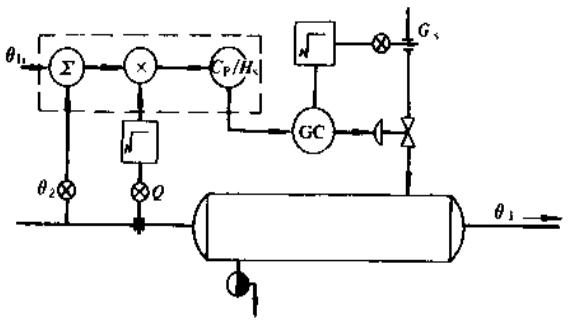


图 7.8 换热器的静态前馈控制

下面讨论如何在静态补偿基础上，增加动态补偿环节，使之具有前馈动态补偿的功能。

首先，一般是采用实验手段测取各通道特性

$$\left.\begin{aligned}\frac{\theta_1(s)}{Q(s)}&=K_1G_1'(s)\\ \frac{\theta_1(s)}{G_s(s)}&=K_2G_2'(s)\\ \frac{\theta_1(s)}{\theta_2(s)}&=K_3G_3'(s)\end{aligned}\right\} \tag{7.9}$$

式中 K 表示各通道传递函数的“静态部分”；$G'(s)$ 表示它们的“动态部分”。在前馈控制的工程设计中，需添加的动态补偿环节仅是指传递函数的“动态部分”。

在静态非线性前馈补偿基础上添加动态补偿功能的设计工作需经历以下几步：

(a) 将静态前馈补偿器中的非线性环节线性化（上例中，将乘法器线性化成加法器）；

(b) 对各扰动通道按不变性原理添加动态环节；

(c) 将前馈补偿器中做了线性化处理的环节恢复成原来的非线性环节（即将加法器恢复成乘法器）。

由此而得到的换热器非线性前馈补偿系统如图 7.9 所示。

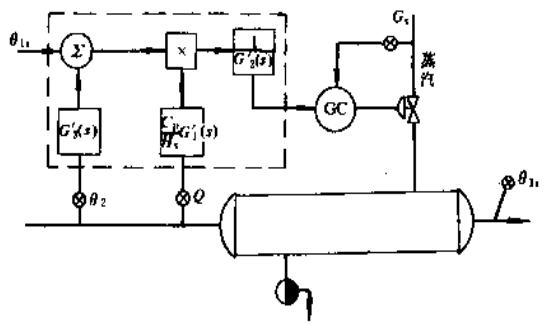


图 7.9 换热器非线性动态前馈控制系统

7.3.　前馈控制规律的实施

(1) 用模拟表实施　因为工业对象特性各异，若严格按式7.3配置前馈控制器，那么前馈控制器会是多种多样的。但是，为了便于工业应用，特别是用常规仪表实现时，力求模式具有一定的通用性。考虑到大多数化工对象可用一阶加纯滞后来近似，如

$$G_{PD}(s)=\frac{K_2}{T_2s+1}e^{-L_2s} \tag{7.10}$$

$$G_{PC}(s)=\frac{K_1}{T_1s+1}e^{-L_1s} \tag{7.11}$$

则可求得前馈补偿器为

$$G_{ff}(s)=-\frac{G_{PD}(s)}{G_{PC}(s)}=-K_f\frac{T_1s+1}{T_2s+1}e^{-L_fs} \tag{7.12}$$

式中　$K_f=K_2/K_1$；$L_f=L_2-L_1$。

(2) 用数字式仪表实现　设扰动通道特性可用如下差分方程表示

$$y_f(k+1)-a_fy_f(k)=b_fF(k-k_f) \tag{7.13}$$

相应的脉冲传递函数为

$$G_{fy}(Z)=\frac{y_f(Z)}{F(Z)}=\frac{b_fZ^{-k_f}}{Z-a_f} \tag{7.14}$$

设控制通道的差分方程是

$$y_u(k+1)-a_uy_u(k)=b_uu_f(k-k_u) \tag{7.15}$$

相应的脉冲传递函数为

$$G_{uf}y(Z)=\frac{y_u(z)}{U_f(z)}=\frac{b_uz^{-k_u}}{z-a_u} \tag{7.16}$$

根据完全补偿的条件，当$F(z)\neq0$时，$y_f(z)+y_u(z)=y(z)=0$。可得前馈补偿器脉冲传递函数为

$$G_{ff}(z)=H_{ff}\frac{z-a_u}{z-a_f}\cdot z^{-k_{ff}} \tag{7.17}$$

式中　$H_{ff}=-b_f/b_u$；$k_{ff}=k_f-k_u$。

8.　适应性控制

8.1.　基本概念

一般的控制器，其参数在系统运行中是不会自行改变的，而控制器参数的最佳整定，仅是指在某个特定工况下所做的参数整定。当工况变化后，假若对象特性发生了变化，原来整定的参数就不再是最佳的了。为了在工况变化后，系统依然能在最优情况下运行，这可设计能自动地修正控制器参数的“适应性控制系统。”

适应性控制系统是这样一类系统，它能通过测取系统的有关信息（包括扰动、控制器输出、系统输出等），自动地改变系统的可调参数（通常是控制器参数）维持系统运行在最佳状况。

适应性控制系统使用场合极其广泛，结构形式各异，但比较具有共性的主要有三类：增益调度适应控制，模型参考适应控制和自校正适应控制。

8.2.　增益调度适应控制

增益调度适应控制又称程序适应控制。在这类控制系统中，直接检测引起参数变动的环境条件。根据各种可能出现的环境条件，相应地给出许多组能使系统性能符合要求的补偿参数的组合，然后设计好参数调整的控制程序，它能根据所检测到的环境条件引入相应的一组参数值以补偿由于环境变化而引起的系统参数的变化，使系统在不同环境下都能满意地工作。这时，补偿参数的调整是建立在预先掌握了被控对象的参数随环境而变动的情况基础上的，而且调整工作是按开环方式（或称前馈方式）进行的。

增益调度适应控制的优点是具有快速的适应功能。其缺点是它属于一种开环补偿，不存在对不相关参数的反馈补偿，并且在设计时需具备较多的过程机理知识。

增益调度适应控制的原理图，见图8.1。其意思是：根据扰动信号F，按照预先规定的模型，直接去修正控制器参数。

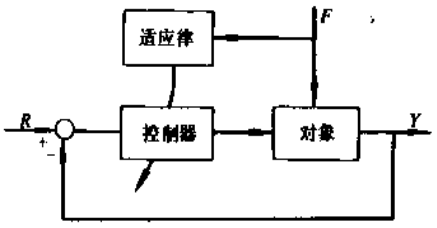


图8.1　具有增益调度适应性修正的PID控制

8.3.　模型参考适应控制

一个典型的模型参考适应系统方块图见图8.2。图中的参考模型表示了控制系统的性能要求，参考模型和被调整的系统并联运行，按照它们输出参数的差值——广义误差$e(=y_m-y_p)$，通过适应机构来修正被调系统的参数，以便使被调整系统的性能接近参考模型规定的性能。

模型参考适应控制系统的设计需解决以下两个问题。

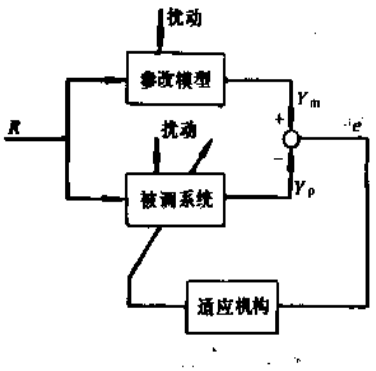


图 8.2 模型适应系统方块图

(a) 模型完全匹配条件。设对象和模型的状态误差向量为

$$e_X(t)=X_m(t)-X_p(t) \tag{8.1}$$

适应控制的结果应使$\lim_{t\to\infty} e_X(t)=0$，这就是模型完全匹配条件。它表示系统的输出趋于理想输出值。

(b) 适应机构能调整控制器参数。

由于设计适应控制律的方法不同，目前主要有三类设计方法。

(1) 参数最优化设计方法 基本思路是选定一个与系统误差有关的性能指标，如

$$J=\int_{t_0}^{t} e^2(\tau)\mathrm{d}\tau \tag{8.2}$$

采用参数最优化方法（如梯度法、最速下降法、牛顿-拉普森法等）来确定控制器参数的调整规律，以使性能指标取极值。

下面介绍这种设计方法在"具有可调增益的系统"上的应用。这类系统假定动态部分$G'_p(s)$是恒定的，但增益K_v会变化，而且K_v的变化不能直接测得。对此，采用的参考模型其动态部分可以等于被调系统的动态部分（即$G'_m(s)=G'_p(s)$），而参考模型的静态增益是一个恒定的K值。

为了克服由于K_v的漂移所造成的性能变化，在控制系统中加了一个可调增益K_c，问题就是如何设计适应机构来调整K_c，使式 8.2 中的性能指标J取极值。

图 8.3 已表示了这种可调增益的适应系统。

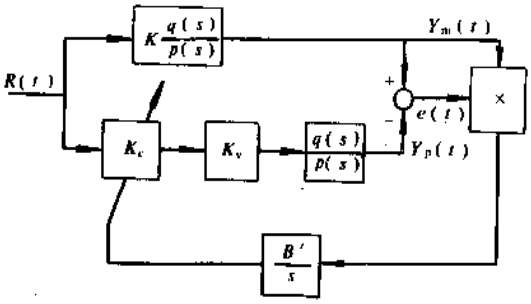


图 8.3 可调增益适应系统 1

参数最优化方法的缺点是，由它设计出来的系统不能确保其稳定性。由于对一个系统来说，稳定性是必须的。为了确保系统的稳定性，可采用另外两种设计方法。

(2) 李亚普诺夫稳定性理论设计方法 其基本思路是列写等效的广义误差系统的运动方程后，设计出合适的李亚普诺夫函数，以保证系统的全局稳定性，从而也得到了适应控制律。

图 8.4 表示了用稳定性理论设计方法设计得到的"可调增益系统"。

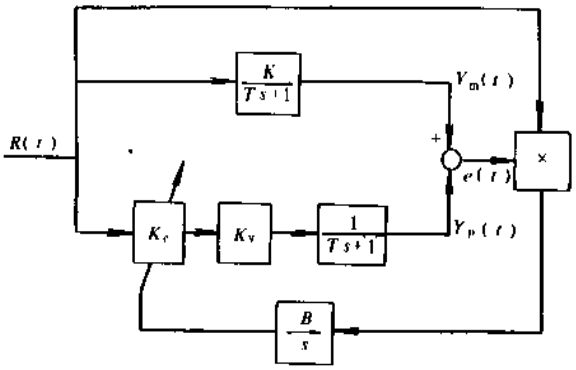


图 8.4 可调增益适应系统 2

(3) 波波夫超稳定性理论设计方法 应用超稳定性理论亦可设计模型参考适应控制系统。基本思路是：首先把系统变成等价的非线性时变反馈系统，即系统由一个线性前向环节和非线性反馈环节构成；

(a) 前向环节应是线性的，且是正实的；

(b) 反馈环节是非线性时变的、满足波波夫积分不等式。由此解出适应控制律。

8.4. 自校正控制系统

这类自适应控制器是目前讨论最多，应用也比较广泛的一种自适应控制器。这类控制器考虑了随机扰动，并以"分离原理"作为理论依据。

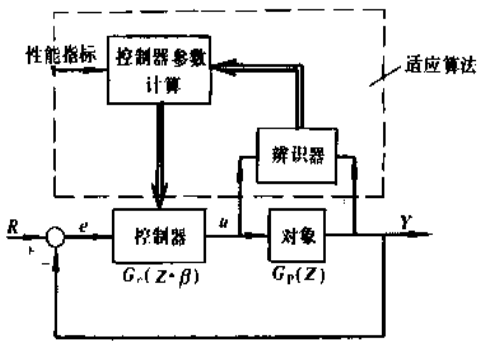


图 8.5 随机自适应控制系统

由分离原理表明，在线性、二次、高斯条件下，整

个控制策略可分为两个部分：最优估计和最优控制。因为可把最优估计和最优控制分开考虑，问题就变得较方便了。当对象未知时，可用估计方法得到对象模型。然后，可象对象已知一样来设计控制器。自校正控制的结构见图 8.5。

目前参数估计的方法很多，控制方法也很多，因而很易组成各种自校正控制系统。

常用的参数估计方法有：(a) 递推最小二乘算法 (RLS)；(b) 递推广义最小二乘算法 (RELS)；(c) 递推极大似然算法 (RML)。

控制算法有：(a) 最小方差控制算法 (MV)；(b) 最小拍控制算法 (DB)；(c) 极点配置算法；(d) PID 控制算法。

值得一提的是，RLS 与 MV 结合的自适应控制算法常被称为“自校正调节器”。它是卡尔曼在 1958 年提出来的，后来人们对此做了改进和推广，现已广泛应用于工业控制中。

9. 大纯滞后过程控制

当过程的纯滞后时间与对象的主导时间常数之比超过 0.5 时，称为大纯滞后过程。对这种过程，在采用常规控制 (PI 或 PID 方式) 时，为了保持系统的稳定性，必须将控制作用整定得很弱，因而在很多场合将得不到满意的控制性能。

由于在许多实际过程中，会呈现出纯滞后特性，迫使人们研究开发可以补偿纯滞后的新型控制方法，出现了诸如史密斯预估算法，调一调、等一等算式，时间分割控制等有效的大纯滞后控制方法。

9.1. 史密斯预估算法

在现今所有纯滞后补偿的方法中，史密斯预估算法是最著名的一种方法，在控制界，称它为史密斯预估器。

设一个控制系统，对象特性为

$$G_{pc}=G_p(s)e^{-\tau_p s}$$

式中　$G_p(s)$ ——对象传递函数在除去纯滞后以后的部分；

$e^{-\tau_p s}$——对象中的纯滞后部分。

相应的简单反馈系统如图 9.1。图中是将对象的两部分分开表达的。设这两部分的中间有个变量 B，如果能将这变量 B 检测出来，则可以按图 9.2 所示那样，把 B 信号输到调节器，这样便把纯滞后环节置于环路外边。经过纯滞后 τ_p 以后，被控变量 $y(t)$ 将重复 $B(t)$ 同样变化，由于反馈信号 B 没有滞后，所以系统响应将会大大地改善。然而因为 $B(t)$ 是不能直接测量的，只有用过程模型才能将它推算出来。史密斯预估器的实质即是借助于过程模型，推算出 $B(t)$，以实现没有纯滞后的反馈控制。具有史密斯预估器的反馈系统见图 9.3。

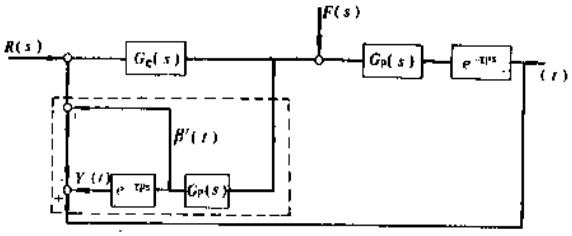


图 9.1　纯滞后过程的史密斯预估控制

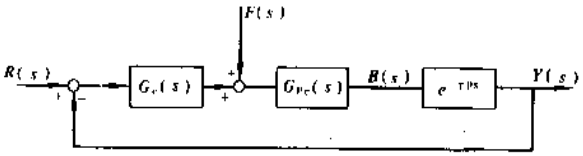


图 9.2　具有纯滞后过程的单回路控制

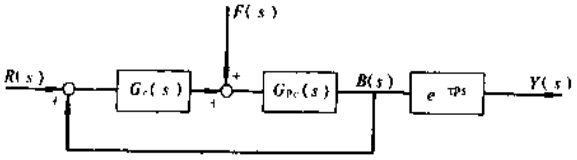


图 9.3　将纯滞后环节置于环外的单回路控制

图 9.3 中的点划线方框表示整个控制装置。其中 $G_c(s)$ 为一般 PID 控制器。而虚线方框即表示史密斯预估器，其传递函数为 $(1-e^{-\tau_p s})G_p(s)$。$y(t)$ 是过程的实际输出，$y'(t)$ 为模型输出，而 $B'(t)$ 是没有纯滞后的模型输出。

史密斯预估器对大纯滞后过程尽管能提供很好的控制质量，但其控制质量对于模型误差（主要是纯滞后时间和增益误差）是很敏感的。故对严重非线性或时变增益的过程，这种线性的史密斯补偿是不太适用的。现简单介绍其改进算法——增益自适应纯滞后补偿器。

增益自适应纯滞后补偿器，能有效地将控制对象和模型之间的所有差别都看作是增益的误差来处理。能通过利用控制对象和模型输出信号比较来对模型增益作出适应性修正。

采用改进算法后的系统方块图见图 9.4。其结构与史密斯预估器相似，只是系统的输出减去模型输出的运算，被系统的输出除以模型的输出的运算所代替，而对预估器输出作修正的加法运算改成了乘法运算。除法器

的输出还串联一个超前补偿环节，其超前时间常数等于纯滞后时间。它用来使滞后了的输出比值有一个超前作用。这些运算的结果是使预估器的增益可根据模型和系统输出的比值有相应的校正值。

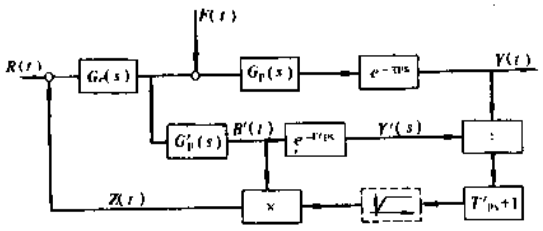


图 9.4 增益自适应纯滞后补偿器方块图

由控制系统实际应用表明，采用增益自适应补偿的过程响应一般都比史密斯预估器更好些，对于模型不准确的情况尤其这样。但对模型纯滞后比对象纯滞后偏大的情况，增益自适应补偿的效果并不佳，所以在计算对象纯滞后时间时，估计得偏小一点比估计偏大更妥当些。

9.2. 调—调、等—等算式

9.2.1. 基本原理

当对象受扰动而被调量偏离给定值时，先发出一个操作信号，然后保持其量不变，保持的时间与纯滞后相比应相等或较大一些；当经过 τ 时间后，由于操作量的改变，被调参数必然有所反应，此时，再按照被调参数与给定值的偏差，以及偏差的变化方向和速度来进一步加以校正，校正后又保持其量不变，再等待一个纯滞后时间，如此重复上述动作规律，一步一步地校正被调量的偏差值。只要控制器参数调整得适当，必然能使系统趋向一个新的稳定状态。这即是调一调、等一等算式的基本原理，又称系统调节。根据控制硬件的不同，调一调、等一等算式可以分别由一般的常规调节器或工业控制计算机加以实现。

9.2.2. 模拟式采样调节系统

所谓模型式采样调节系统是指由一台常规工业调节器和一组采样开关所组成的调节系统。有时，调节器的输出还必须具有保持器。这种调节器在工艺过程具有大纯滞后时特别适合，在多个设备串联的系统中经常被推荐作为一种良好的调节方案。

(1) 积分式采样调节规律 这是最简单的采样调节规律，其结构原理图可近似地表示为图 9.5。当偏差为常数时，其输出如图 9.6。图中 R、C 分别表示调节器的给定值和测量值，E 为偏差，M 为调节器的输出。

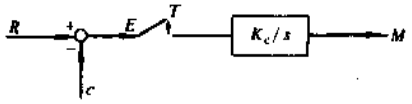


图 9.5 积分式采样调节器

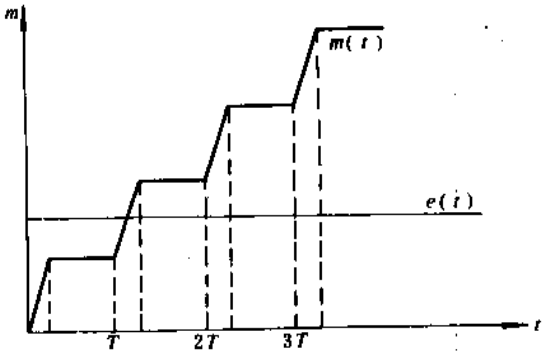


图 9.6 积分式采样调节器输出规律

(2) 积分保持型二作用采样调节器 这种调节器是模拟式采样调节规律中最常用的一种方案，与积分型相比，调节器增加了比例作用，因此更具有普遍应用意义，其结构图及输出规律（偏差为一常数时）见图 9.7。

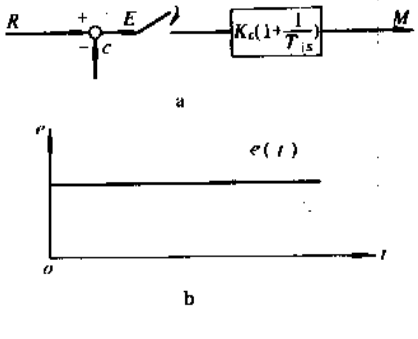


图 9.7 积分保持型二作用采样调节器

(3) 输出保持型二作用采样调节器 这种调节器由于是二作用的，所以应用也较广泛。其特点是，在保持时间内将输出的比例作用和积分作用全部保持，而在作用时间 Δt_c 内则调节器为比例积分规律动作。与前述二

种不同，前述二种是只保持积分作用输出，所以只要将偏差置零就自然地得到了积分保持，但是这里将比例项和积分项同时保持，则必然要在调节器输出加上保持器。其结构原理图及调节器输出规律（输入偏差为常数）参见图 9.8。

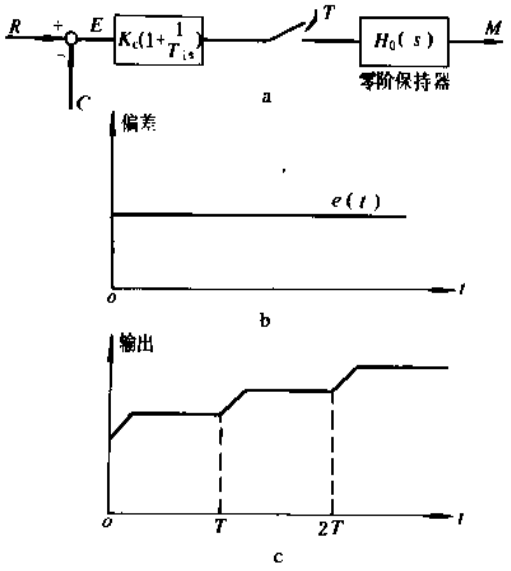


图 9.8　输出保持型二作用采样调节器

9.2.3.　参数整定

参数共有四个：增益 K_c，积分时间常数 T_i，在线采样时间 Δt_c 和采样周期 T。

一般可取 $T=1.1\sim1.25\tau$，或更长一点；而在线采样时间 Δt_c 可取 $10\%T$。积分时间 T_i 和增益 K_c 可依据下例公式：

$$T_i=K_cK_p\Delta t_c$$

K_p——对象的静态放大系数。

一般可取较小的 K_c 据上式求得 T_i，整定参数并观察系统的动态响应，看超调量大小是否合格，如此逐步计算修正，直至过渡过程满意为止。

9.3.　数字式采样调节系统

略。参见数字式控制一节。

10.　优化控制

优化控制是指选定了评价生产过程的目标函数后，在既定的约束条件下，如何改变操作变量使生产尽可能好（在选定的目标函数意义下）地运行控制系统。

设计优化控制系统需考虑：

(a) 确定优化系统的范围、目标函数、约束条件和独立变量；

(b) 建立数学模型；

(c) 按最优化数学模型类型，决定求取最优解的方法；

(d) 确定优化控制系统结构，主要需考虑是采用反馈优化控制还是前馈优化。

10.1.　确定优化系统范围、目标函数、约束条件和独立变量

(1) 优化系统范围　优化系统范围，可理解为它要包括多少设备。事实上，取定了范围也就决定了目标函数性质、以及所包含关系式的复杂性、乃至为实现该系统所必须采取的手段。

习惯上，对范围很小的操作单元的优化称“局部最优化”；反之称“大范围最优化”或“整体最优化”。范围越大称最优化的水平等级越高，工程实践表明，尽管高水平的（如整个工厂范围的）最优化总是值得赞许的目标，但由于优化范围的扩大，问题的复杂性也随之增高，高水平的目标往往难以实现。只有当所有较低水平的控制系统运行得十分满意时，高水平最优化才有可能。

(2) 目标函数　目标函数的选择决定于实现最优化的目的。在大多数情况下，采用的是经济目标，如利润、损耗、操作成本、生产率等。当系统存在多种指标要求时，设计者只能选择其中的一个作为目标函数，而将其它处理为约束条件。约束条件通常为一系列等式或不等式，这意味着当系统的目标函数达到极值时，必须同时满足给定的约束条件。

(3) 独立变量　独立变量是指最优化问题中的特定变量，例如设计、操作变量。被选定的独立变量必须不仅会影响目标函数，而且可通过某种自动控制装置予以控制。

10.2.　建立最优化模型

在确定了优化范围、目标函数、约束条件和自变量后，一般需建立最优化模型。

最优化模型应包括目标函数表达式和约束条件的表达式。最优化模型可有静态和动态，线性和非线性，有约束和无约束，等式约束和不等式约束之分，具体可参见表 10.1。

表 10.1　最优化命题及相应求解方法

问题的描述形式		方　法
一、静态过程		
1	无约束问题 $\max J=J(x)$ 式中 x 为向量	初级极值原理

续表

	问题的描述形式	方　法
	一、静态过程	
2	等式约束问题 $\max J=J(x)$ 约束条件为 $g(x)=0$	拉格朗日乘子方法
3	不等式约束问题 $J=J(x)$ $h(x)\leqslant 0$	拉格朗日乘子方法
4	线性问题 $J=\sum_i C_i x_i (i=1,2,\cdots,n)$ 约束条件为 $\sum_i a_{ij}=b_j (j=1,2,\cdots,m)$ $x_i\geqslant 0 (i=1,2,\cdots,n)$	单纯形方法
6	一般非线性问题 $J=J(x)$ 约束条件为 $g_j(x)(\leqslant=\geqslant)$ $b_j (j=1,2,\cdots,m)$	非线性规划
	二、动态过程	
1	线性问题 $J=J(x,u,t)$ 约束条件为 $\Phi=\dot{x}-A(t)x-B(t)u=0$	变分法 动态规划 梯度法
2	非线性问题 $J=J(x,u,t)$ 约束条件为 $\Phi=\dot{x}-g(x,u,t)=0$ （j,g 为非线性）	变分法 动态规划 梯度法 准线性化法
	三、复合静态或动态系统	按数学规划和变分法的分解-协调法，递阶控制与最优化

建模过程是将一个实际的工程问题转化成数学问题。工业过程中，最优化模型通常以过程的物料、能量平衡或内在的物理机理为基础。下面举例说明模型的建立方法。

例1　混料系统的最优比例设定

假定三种原料的成分及成本如表10.2所示。

表10.2　原料情况

原料	成分			成本，元/kg
	N_1	N_2	N_3	
1	0.06	0.02	0.09	15
2	0.03	0.04	0.05	12
3	0.04	0.01	0.03	8

三种原料混合后应满足下列要求

$N_1\geqslant 0.04$，$N_2\geqslant 0.02$，$N_3\geqslant 0.07$

试问上述三种原料应各占多少，才能满足成分的要求，并使成本最低。

设原料1，2，3在混合料中的成分比例分别为 x_1、x_2、x_3，则

$$x_1+x_2+x_3=1 \tag{10.1}$$

根据题意，要求极小的目标函数为

$$J=15x_1+12x_2+8\ (1-x_1-x_2) \tag{10.2}$$

约束条件为

$$\begin{cases} N_1=0.06x_1+0.03x_2+0.04(1-x_1-x_2) \\ N_2=0.02x_1+0.04x_2+0.01(1-x_1-x_2) \\ N_3=0.09x_1+0.05x_2+0.03(1-x_1-x_2) \\ x_1\geqslant 0, x_2\geqslant 0, x_3\geqslant 0, N_1\geqslant 0.04, N_2\geqslant 0.02, N_3\geqslant 0.07 \end{cases} \tag{10.3}$$

可见，这是一个具有等式和不等式约束的线性规划问题。

例2　多级压缩机的优化操作

一个多级压缩机系统如图10.1所示。气体流量为 Nkmol/h。其入口及出口压力分别为0.1MPa（1atm）和6.48MPa（64atm）。每一级出口的气体经冷却后，保持到下一级的入口温度恒定，等于 T。

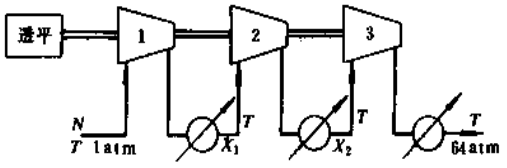


图10.1　多级压缩机系统

对于上述可逆、绝热的压缩机，入口温度冷却至 T，则压缩机的功可表示为：

$$W=\mathrm{NRT}\left(\frac{k}{k-1}\right)\left(\frac{P_{out}}{P_{in}}\right)^{\frac{k-1}{k}}-\mathrm{NRT}\left(\frac{k}{k-1}\right) \tag{10.4}$$

式中　$K=C_p/C_v$，气体的热容比；

R——理想气体常数；

P_{in}、P_{out}——分别为气体入口和出口压力。

参见式10.4，可求得上述三级压缩过程的总功消耗为：

$$W_t=NRT\left(\frac{k}{k-1}\right)\left[\left(\frac{x_1}{1}\right)^a+\left(\frac{x_2}{x_1}\right)^a+\left(\frac{64}{x_2}\right)^a-3\right] \tag{10.5}$$

式中 $a=\frac{k-1}{k}$；

x_1，x_2——分别为第一级和第二级出口压力。

这里假设 $a=1/4$，T 和 N 给定。最优压力 x_1^* 和 x_2^* 的解，可由下列优化模型解得，即目标函数：

$$\underset{x_1,x_2}{\text{Min}}\left[f(x)=x_1^{\frac{1}{4}}+\left(\frac{x_2}{x_1}\right)^{\frac{1}{4}}+\left(\frac{64}{x_2}\right)^{\frac{1}{4}}\right] \tag{10.6}$$

约束条件：

$$\begin{cases}x_1\geqslant 1\\ x_2\geqslant x_1\\ 64\geqslant x_2\end{cases} \tag{10.7}$$

可见，这是一个具有不等式约束的非线性规划问题。

上面介绍了求取最优化模型的两个例子，但需指出，进行过程最优化工作不一定要确切知道目标函数算式和约束条件算式的具体形式，只要目标函数是可以测定的，并根据经验能确定操作变量的话，可采用探索法通过直接对过程进行搜索来获得最优解。至于利用模型求最优与没有确切模型求最优的差异，在后面会作进一步讨论。

10.3. 按最优化数学模型的类型决定最优化求解方法

由于将实际问题转化为最优化命题时的数学模型类型不同，应采用的求解方法也会是不同的。表10.1按不同的最优化命题，已列出了相应的最优化求解方法。这些方法，在一般讨论最优化的著作中都能找到，在此不再赘述。

表 10.2　顶点保持法和相关法

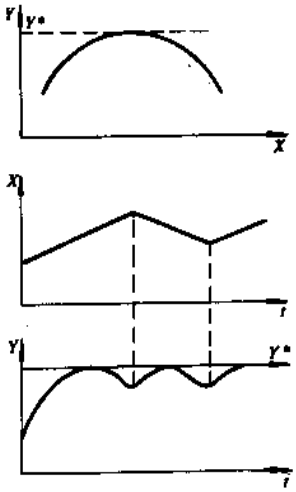
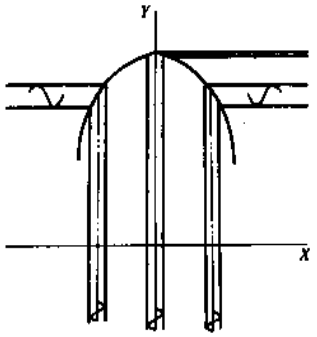
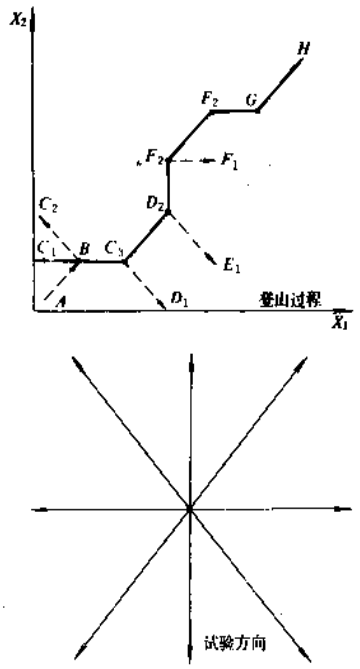
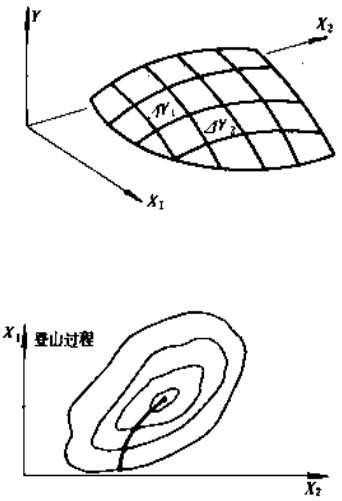
探索法	顶点保持法	相关法
原理图		
探索过程	①最初操作变量置于一端，以一定速度逐渐增加 ②目标函数 y 随之变化，首先增加，到顶点后开始减少 ③把最高值 y^* 与 y 之差（y^*-y）送至积分器，即可求得斜线部分面积 ④到达某一定值时，切换 x 方向，让它以一定速度减少积分值重新调到零 ⑤上述动作反复进行，使 y 持续在顶点附近振动，从而使 y 维持在大体是最高值上	①利用正弦波用探索信号，探索斜率的方向，首先按照比例动作到达顶点 ②将振幅微小的正弦波加至操作变量 x，输出 y 也随之振动 ③曲线的斜率 $\frac{\partial y}{\partial x}$ 可根据 y 的振幅和相位确定 ④如果能实现相位为零时 x 增加，相位为 π 时 x 减少的操作，y 就能接近顶点

表 10.4 登 山 法

探索法	登山法	
	试行法	最急下降法
原理图		
探索过程	①设最初操作变量处于某一状态 A，用控制装置使 x_1，x_2 移动一个固定的幅度 Δx_1，Δx_2 ②移动方向可对围绕初始值的 8 个方向任选其一，若比 A 好，算移动成功，作为新的出发点继续试验；若比 A 坏，移动失败，返回原始位置 ③按其它方向继续进行试验，一步一步朝最优点方向前进	①把一固定探索信号加在 x_1 和 x_2 上，计算目标函数的斜率，从而求取标的函数的切面，一步步朝 y 斜率最陡的方向进行 ②在斜率陡的场合，登山的步长取得大些；在斜率缓慢变化的场合，步长取得小些 ③重复上述动作，首先登上“山坡”，然后到达最高峰

10.4. 确定优化控制系统结构

优化控制系统结构主要分反馈优化、前馈优化、以及这两者的修改型和组合型。

(1) 反馈优化 图 10.2 表示了反馈优化的框图。这是利用探索法直接在生产过程上进行搜索以达到最优工况。几种探索方法的示例见表 10.3 和表 10.4。

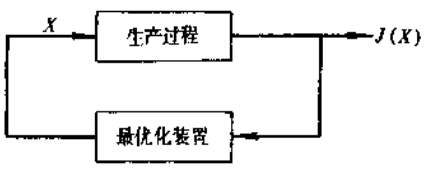


图 10.2 反馈优化框图

反馈优化可以用于数学模型不安全清楚的场合。但这种方法有一定限制：

(a) 过程必须能忍受独立操作变量为探索而作的摄动；

(b) 当过程存在几个较主要的影响目标函数的独立变量时，需依次做摄动探索，所以在过程的动态比扰动变量的变化频率要快时才是可行的。

用探索法在过程上直接寻优，在每次试验后必须有时间去整理数据，而每操作一个变量要达到最优化的过程是十分慢的。事实上，因为在寻优中，在任何时候都容易受到干扰，所以对实际装置，用这种方法未必能得到最优条件。虽然反馈法可用于局部最优化，但并不推荐使用。

(2) 前馈优化 图 10.3 表示了前馈优化的框图。

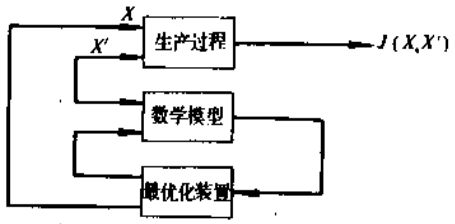


图 10.3　前馈优化框图

它是利用数学模型进行优化的情况。要求数学模型能确切已知，且要求影响生产过程的输入信号 x' 可以测得。

为得到最优解而用的搜索是在数学模型上进行的。在得到最优解后再去对生产过程的最优化工况做调整。

需要说明的是，由最优化装置送出独立控制变量的最优解一般是作为基层级控制系统的设定值，以实行 SPC 控制。

前馈优化方法反应迅速、稳定，但模型不准确的话就达不到最优。

(3) 具有模型修改的前馈优化　这种方法的框图见图 10.4。

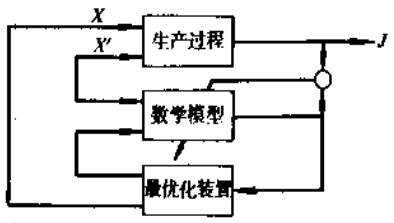


图 10.4　具有模型修改的前馈优化框图

根据数学模型预测结果并同实际操作结果的偏差对数学模型做修正。

11.　推断控制和按计算指标的控制

在系统控制工程中，若需要控制的过程输出不能直接测量，因而不能实施一般的反馈控制。再若扰动也不可测量，无法采用前馈控制，这时有必要采用推断控制，或按计算指标控制。

11.1.　按计算指标控制

若不可测的被控制变量，能依靠可测的辅助输出变量推算出来，将推算结果用于反馈控制，这种系统就称为“按计算指标控制系统”。其推算过程一般是利用被控变量与可测输出变量之间的工艺关系，而无需知道过程内部的结构和函数关系。

“按计算指标控制系统”从结构来分，可有两种：一类是由辅助输出变量推算出的控制指标，直接作被控变量的测量值；另一类情况是以某辅助输出变量为被控变量，而它的设定值由控制指标算式推算来得出。这两类情况，本质上是一致的。现以热交换器为例加以说明。

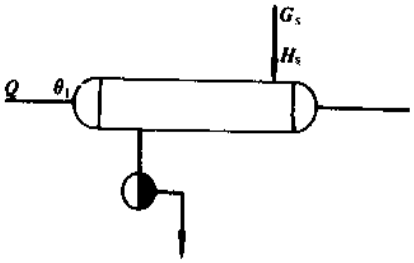


图 11.1　热交换器示意图

对图 11.1 所示的热交换器，忽略热量损失，热平衡衡量算式为：

$$QC_p(\theta_0-\theta_i)=G_sH_s \qquad (11.1)$$

式中　Q，G_s——分别为物料流量和蒸汽流量；

θ_i，θ_0——分别为物料的进出口温度；

C_p——物料比热容；

H_s——蒸汽汽化潜热。

物料出口温度 θ_0 是需要控制的指标，但假定它因某种特殊原因不能直接测得，而需按式 11.1 推断出来。这可有两类推断方式。

a. 将式 11.1 写成以计算指标来表示的算式

$$\theta_0=\frac{G_sH_s}{QC_p}+\theta_i \qquad (11.2)$$

直接以 θ_0 为被控变量，构成控制系统如图 11.2 所示。图中运算装置接受 G_s，Q，θ_i 的变送信号，按式 11.2 推断出 θ_0 作为推断控制的测量值。该系统中设定值 θ_{0s} 是个定值，仅需根据生产需要作手动调整。

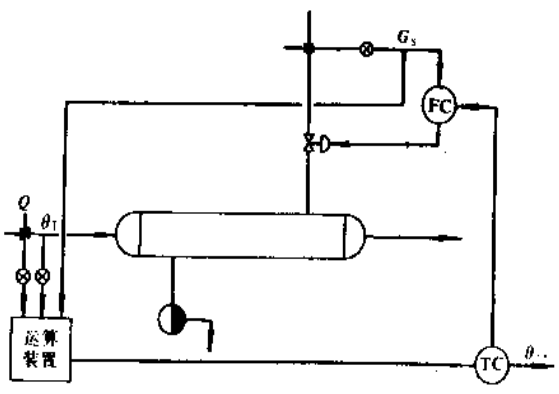


图 11.2　计算指标控制方案之一

b. 改写式11.1，并以输出温度设定值θ_{or}代替式中的θ_0，得

$$G_s=\frac{QC_p(\theta_{or}-\theta_i)}{H_s} \tag{11.3}$$

可见，只要维持上式，也能使输出温度维持在给定值上。由此构筑的控制方案见图11.3。图中运算装置按式11.3计算，其运算结果作为蒸汽流量系统的设定值。

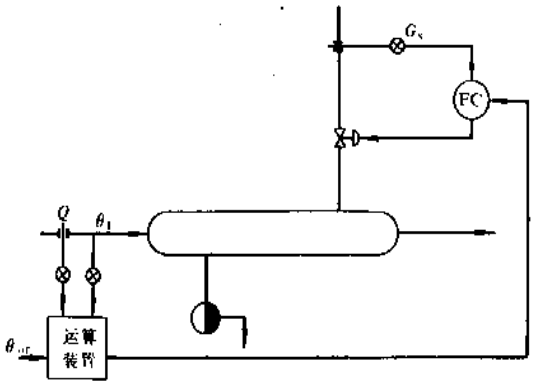


图11.3 计算指标控制方案之二

在“按计算指标控制系统”中，需有一个运算装置来实现“计算指标”的推算，如果用计算机来实现这种运算，一般是将模数转换后的采样信号转变成工程量，然后直接按工艺算式进行计算。但当使用模拟仪表或可编程调节器（如KMM）来实现这种运算时，必须注意采用合适的设计步骤。一般不宜按照工艺算式直接构筑运算装置，而应先将工艺算式转化为信号算式，再由信号算式去构筑运算装置，这样做才能保证各运算单元之间的信号连接有效，结果正确。

11.2. 推断控制

推断控制是指利用模型由可测信息将不可测的被控变量推算出来以实现反馈控制；或是将不可测的扰动推算出来，以实现前馈控制的一类控制系统。

一般的推断控制，其推断不仅会用到可测的辅助输出变量的信息，还要用到控制变量（它总被认为是可测的）乃至可测的扰动信息，而“按计算指标控制系统”中，被控变量只要依靠可测的辅助输出变量即能推算。所以可以认为它是推断控制的简单常用的特例。

对不可测扰动的推断，又构成另一类推断控制。它的目的主要是构成前馈性质的控制。

11.2.1. 反馈推断控制系统（推断反馈）

对于图11.4所示的被控过程，很易导出如下的输入输出关系：

$$y=G_{p_1}m+G_{d_1}d \tag{11.4}$$

$$z=G_{p_2}m+G_{d_2}d \tag{11.5}$$

由式11.5得

$$d=\frac{1}{G_{d_2}}z-\frac{G_{p_2}}{G_{d_2}}m$$

上式代入式11.4，可得推断关系式

$$y=\left[G_{p_1}-\frac{G_{d_1}}{G_{d_2}}G_{p_2}\right]m+\frac{G_{d_1}}{G_{d_2}}z \tag{11.6}$$

由此构筑出的反馈控制系统，见图11.5。

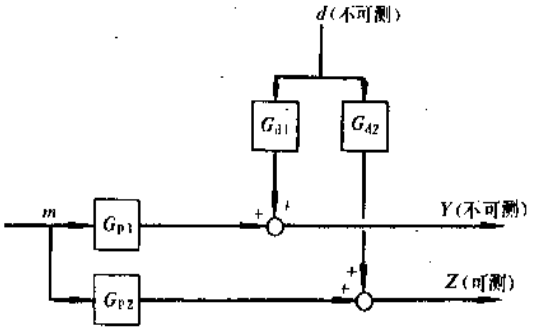


图11.4 反馈推断控制对象

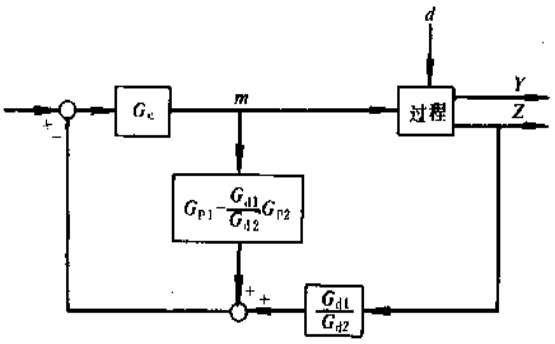


图11.5 反馈推断控制系统

如此构成的推断控制前提条件是过程模型已知。推断的正确性会受到过程模型误差和构造运算器时的近似处理的影响。

有时，设计推断控制并非因为被控变量不可测，而是测量的滞后太大。这时可利用测量值与设定值的偏差通过自适应机构来修正估计器参数，以提高推断精度。

11.2.2. 前馈推断控制

推断控制系统的基本组成见图11.6。图中右侧为被控对象，Y(s)为不可测被控变量，θ(s)为可测辅助输出，V

(s)为不可测扰动。假定通道特性 C(s),P(s),$A^T(s)$,B^T(s)已知。它的作用在于将不可测扰动V(s)对被控变量 Y(s)的影响D(s)推断出来,得到D(s),然后按 D(s)产生控制作用,这就形成了前馈推断控制。

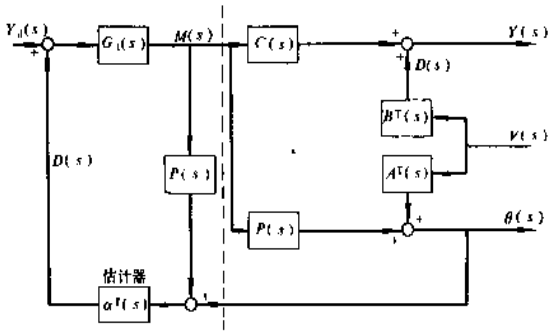


图 11.6　推断控制器的基本组成

此控制器包括三个部分。

a. 信号分离　引入估计模型 P(s),将不可测扰动 V(s)对 θ(s)的影响分离出来,因为

$$\theta(s)=P(s)M(s)+A^T(s)V(s)$$

若 $\hat{P}(s)=P(s)$

引入估计器的信号就为

$$\theta(s)-\hat{P}(s)M(s)=A^T(s)V(s)$$

从而实现了信号分离

b. 估计器 $\alpha^T(s)$　它用于估计不可测扰动 V(s)对输出 Y(s)的影响。

设 $\hat{A}(s)$,$\hat{B}(s)$为 A(s),B(s)的模型。若$\hat{A}(s)=A(s)$,$\hat{B}(s)=B(s)$,设计估计器

$$\alpha^T(s)=\hat{B}T(s)\hat{A}(s)[\hat{A}^T(s)\hat{A}(s)]^{-1}$$

估计器输出为:

$$\alpha^T(s)A^T(s)V(s)=B^T(s)V(s)$$

它是不可测扰动对被控变量的影响。

c. 推断控制器 $G_I(s)$　它的设计应能使系统对设定值扰动具有良好的跟踪性能,对外界扰动有良好的抗干扰能力。由图 11.5 知

$$Y(s)=C(s)G(s)\{Y_d(s)-\alpha^T(s)[\theta(s)-\hat{P}(s)M(s)]\}+B^T(s)V(s)$$

理想的设计是:

$$G_I(s)=\hat{C}(s)^{-1}$$

其中 $\hat{C}(s)$是 C(s)的模型。

此时,在不可测扰动作用下,系统输出

$$Y(s)=0$$

在设定值作用下,系统输出

$$Y(s)=Y_d(s)$$

12.　关联与解耦

在实际的过程控制工程中,会大量存在多变量耦合系统,对它们的控制是比较困难的。对这些系统进行设计,首先要进行关联程度分析,再根据关联程度的判断来决定是否需要进行解耦设计。

通过关联程度定量分析,(其本质是相对增益分析),能确定多变量过程控制系统中操纵变量与被控变量的最佳配对,其意义在于:

(1) 变量配对应当使这一对变量之间相对增益尽量接近 1;

(2) 选相对增益为负的变量配对将导致控制过程不稳定;

(3) 对于某选好的变量配对,即使相对增益不为负,若耦合指标大于 1,也会导致控制过程不稳定;

(4) 利用相对增益分析可以发现哪一些变量之间实际上关联较严重,或者实际上无关联;

(5) 利用相对增益分析可以判断一个耦合系统在引入解耦环节以后,是否有可能失去控制;

(6) 可以判定操纵变量(或被控变量)相似时或不相似时的控制情形。

在某些情况下,关联可能变得非常严重,以致即使采用最好的回路配对也不能获得满意的控制效果,需要进行解耦设计,以消除耦合回路间的相互影响,解耦设计的若干具体方法有:

a. 单位矩阵法

b. 对角矩阵法

c. 相对增益分析法

d. 状态变量法

e. 特性曲线分析法

12.1.　关联与相对增益分析

相对增益分析的目的是要解决以下问题:

(a) 被控变量与操纵变量的最合适配对;

(b)不同控制环路之间存在多大关联,它是否会影响环路稳定性。

12.1.1.　相对增益矩阵

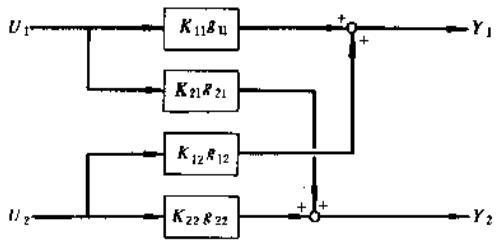


图 12.1　相对增益矩阵示意图

参见图 12.1。

相对增益是过程关联的一种度量，是无因次的。其定义为：

$$\lambda_{ij}=\frac{\frac{\partial y_i}{\partial u_j}|_u}{\frac{\partial y_i}{\partial u_j}|_y}$$

分子$\frac{\partial y_i}{\partial u_j}|_u$称第一增益$k_{ij}$，它是当所有其它操纵变量都保持恒定时的$u_j$对$y_i$的增益，分母$\frac{\partial y_i}{\partial u_j}|_y$为第二增益$K'_{ij}$，它是当所有其它环路都闭合，且假定其它回路控制器均具有积分作用时U_j对y_i的增益，求取这个增益时，所有其它被控变量都已返回到它们的设定值。相对增益λ_{ij}重写为：

$$\lambda_{ij}=\frac{\text{其它环路都开路时的增益}}{\text{其它环路都闭路时的增益}}=\frac{K_{ij}}{K'_{ij}}$$

相对增益矩阵

$$\Lambda=\begin{bmatrix}\lambda_{11} & \lambda_{12}\\ \lambda_{21} & \lambda_{22}\end{bmatrix}$$

若第二增益不易得到，也可以由第一增益求得

$$\psi=(\varphi^{-1})^T$$

其中：$\Phi=\begin{bmatrix}K_{11} & K_{12}\\ K_{21} & K_{22}\end{bmatrix}$ ψ的元素的倒数就是第二增益。

$$\Lambda=\varphi\Theta\psi \qquad \text{即 } \lambda_{ij}=K_{ij}\psi_{ij}$$

如果相对增益为1，它表示回路的作用对开环没有影响，它与其余回路不存在关联。偏离1越大，表示关联越严重。相对增益为0，意味着所有其余操纵变量都保持恒定时，y_i不受u_j影响，故不能用u_j来控制y_i。若存在某种关联，λ_{ij}既不是0也不是1。$\lambda_{ij}>5$，则表明其它回路的存在使y_i不受u_j的影响。

12.1.2. 相对增益矩阵的特性

(1) 相对增益矩阵每行或每列上相对增益的总和都是1，对一个无关联的系统来说，其相对增益矩阵为单位矩阵。对2×2过程，只要有任何一个数在0与1之间，则所有数在0与1之间。λ_{ij}为0.5，表明过程关联最紧密，但仍稳定。并说明两个被控变量，不能同时加以控制。

(2) 根据第一增益K_{ij}的位置可预测λ_{ij}的范围，若k_{ij}为正值个数为奇数的，λ_{ij}必定落在0～1之间，这种关联称为“正相关”。同一过程，具有不相似的操纵变量或具有不相似的控制变量时，其相对增益均在0～1之间。例如：对一个精馏塔，当分别用物料平衡与能量平衡控制塔顶馏出物料成分与底部流出物料成分时，就是操纵变量不相似情况。用两个串联阀控制同一管道中压力与流量时，也是被控制变量不相似情况。“正相关”过程其相对增益为正的，过程增益会得到增加，关联在这儿起到“相助”作用。

(3) 若$\lambda_{ij}>1$，则同行或同列中必有为负的元素，存在负元素的关联形式称为“负相关”。若选相对增益为负的一对变量配对，则关联会使过程特性符号反向产生正反馈，这是应该尽力避免的。

12.1.3. 变量配对原则

一般来说，对于一对配对的操纵变量与被控变量，若这一对变量相对增益接近1，例如$0.8<\lambda<1.2$，则表明其它通道对本通道影响很小。从而这个通道可以由其本通道调节器闭合，不需要采取特别的解耦措施。

当相对增益小于零或接近于零，本通道调节器闭合，不能获得良好控制效果。应另选合适的变量配对。

当相对增益在0.3→0.17之间或大于1.5时，表明存在非常严重关联，此时解耦设计是必需的。

12.1.4. 关联的影响

关联产生一些不希望有的影响。回路之间肯定有干扰，而且有时会隐藏使系统不稳定的反馈回路。若设计不当，完全投入自动时，系统将完全失控。

a. 单独回路稳定，不能保证两个回路都同时投入自动时的整体系统稳定。

b. 一个回路的关联影响可以通过把另一回路控制在切换到“手动”来去除。也可以通过简单地降低增益和增加积分时间，使整体系统特征根移到左半平面来保证两个回路同时自动运行。

关联系统控制器整定：每个控制器可以先在其它控制器处于手动时进行整定，然后将其它控制器切到自动时再做调整，这种调整可以利用相对增益进行。其它回路都闭合时控制器增益应是其它回路都开路时控制器增益去乘以相对增益。

12.2. 解耦设计的若干原则和方法

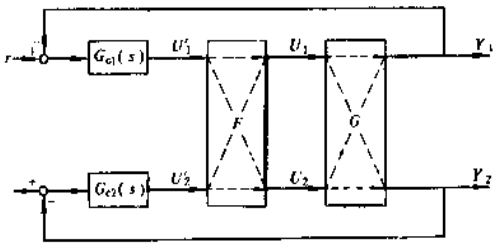


图 12.2 解耦控制系统方块图

系统回路之间关联严重，必须考虑解耦控制。典型解耦控制系统如图 12.2。

图中 F 为解耦算法。

解耦条件：即各控制回路相互独立的条件是：系统的闭环传递矩阵必须是一个对角线矩阵

$$G_0(s)=\begin{bmatrix} G_{11}(s) & & 0 \\ & G_{22}(s) & \\ 0 & & G_{nn}(s) \end{bmatrix}$$
$$=[I+G(s)F(s)]^{-1}G(s)$$

$G \cdot F$ 也必须为一个对角线矩阵

实际应用中，总希望 G 和 F 乘积为一个单位阵 I 或任意形式对角线矩阵，并力求解耦阵 F 尽可能简单。以下介绍几种较为成熟的解耦设计方法。

12.2.1. 单位矩阵法

单位矩阵法是一种常见前馈解耦方法，设计思想是使控制对象特性与解耦环节结构特性的矩阵乘积是一个单位矩阵。单位矩阵法设计的解耦系统，无论从动态响应或是抗干扰性能都是令人满意的。

12.2.2. 理想解耦设计

如图 12.2，系统反应特性为：

$$Y=(I+GF \cdot G_c)^{-1}GFG_c \cdot R$$

要求完全解耦：

$$(I+GFG_c)^{-1}GFG_c=\begin{bmatrix} \frac{G_{11}G_{c1}}{1+G_{11}G_{c1}} & 0 \\ 0 & \frac{G_{22}G_{c2}}{1+G_{22}G_{c2}} \end{bmatrix}=$$

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{1+G_{11}G_{c1}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{G_{22}G_{c2}} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} G_{11} & 0 \\ 0 & G_{22} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} G_{c1} & 0 \\ 0 & G_{c2} \end{bmatrix}$$

所以应有：$GF=\begin{bmatrix} G_{c1} & 0 \\ 0 & G_{c2} \end{bmatrix}=\text{diag}\ (G)$

$$F=G^{-1}\ (\text{diag}G)$$

对 2×2 系统：

$$\begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{bmatrix}=\frac{G_{11}G_{22}}{G_{11}G_{22}-G_{12}G_{21}}\begin{bmatrix} 1 & -\frac{G_{12}}{G_{11}} \\ -\frac{G_{21}}{G_{22}} & 1 \end{bmatrix}$$

对非理想解耦系统，只需两个解耦环节

$$\begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 1 & -\frac{G_{12}}{G_{11}} \\ -\frac{G_{21}}{G_{22}} & 1 \end{bmatrix}$$

可见理想解耦系统虽然从动态上恢复了原有控制系统，但其传递函数特性复杂，且解耦环节数目多，故这种方式不一定总是可取的。另外这种解耦方式可能引起系统不稳定。

12.2.3. 非理想解耦设计

具有死时延滞的耦合系统解耦设计与三角矩阵半解耦，考虑 2×2 系统（总是物理可实现的，即具有负延滞）

$$G=\begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} W_{11}e^{-\tau_1 s} & W_{12}e^{-\tau_2 s} \\ W_{21}e^{-\tau_3 s} & W_{22}e^{-\tau_4 s} \end{bmatrix}$$

采用非理想解耦环节：

$$F=\begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 1 & -\frac{W_{12}}{W_{11}}e^{-(\tau_3-\tau_1)s} \\ -\frac{W_{21}}{W_{22}}e^{-(\tau_3-\tau_4)s} & 1 \end{bmatrix}$$

对这样的系统，采用非理想解耦方式，有四种结构形式可用

(1) $F_{11}=1$，$F_{12}=-\frac{G_{12}}{G_{11}}$，$F_{22}=1$，$F_{21}=-\frac{G_{21}}{G_{22}}$

(2) $F_{11}=1$，$F_{12}=1$，$F_{21}=-\frac{G_{21}}{G_{22}}$，$F_{22}=-\frac{G_{11}}{G_{12}}$

(3) $F_{11}=-\frac{G_{22}}{G_{11}}$，$F_{12}=-\frac{G_{12}}{G_{11}}$，$F_{21}=1$，$F_{22}=1$

(4) $F_{11}=-\frac{G_{22}}{G_{21}}$，$F_{12}=1$，$F_{21}=1$，$F_{22}=-\frac{G_{11}}{G_{12}}$

当$\frac{G_{12}}{G_{11}}$和$\frac{G_{21}}{G_{22}}$是物理不可实现时，其倒数$\frac{G_{11}}{G_{12}}$与$\frac{G_{22}}{G_{21}}$是一定物理可实现的。所以我们可以根据 τ_1，τ_2，τ_3，τ_4 大小，灵活选取解耦结构形式。

半解耦就是指系统开路特性矩阵不是一个对角矩阵而是一个单边元素为零的三角矩阵，系统只有一个变量全解耦，其它变量不完全解耦。若令最主要被控变量为全解耦，则三角矩阵半解耦也能满足主要的控制要求。

例：设二阶对象：$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} U_1 \\ U_2 \end{bmatrix}$

设 $F=\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ F_{21} & 1 \end{bmatrix}$

所以 $Q=GF=\begin{bmatrix} G_{11}+G_{12} & F_{21} & G_{12} \\ G_{21}+G_{22} & F_{21} & G_{22} \end{bmatrix}$

令 $G_{21}+G_{22}F_{21}=0$

则 $F_{21}=-\frac{G_{21}}{G_{22}}$

于是得到一个上三角，在精确塔控制中，已实际用到这种方法。

12.3. 解耦控制应注意问题

过程模型误差将使解耦不完善，某些情况下，解耦器的误差可能引起不稳定。针对非线性过程，采用与非线性前馈补偿器相同设计方法设计非线性解耦器可大大减小解耦误差带来的不利影响。

避免解耦系统不稳定可采用部分解耦，其设计实现

与调整跟前馈控制相同。部分解耦的选择主要考虑：

a. 若对 y_1 的控制较为重要，则应采用 F_{12} 而不是 F_{21} 进行解耦；

b. 若一个是快速响应系统（$u_2 \sim y_2$），一个是缓慢系统（$u_1 \sim y_1$），则响应较慢的 y_1 对 u_2 解耦是必要的。

13. 非线性控制系统

在构成自动控制系统的环节中，有一个或一个以上的环节具有非线性特性时，这样的系统是非线性控制系统。

非线性系统特点：

(a)非线性系统的静态放大系数是变化的，一般是输入作用幅值的函数；

(b)非线性系统的工作状况及稳定性，不仅取决于系统的参数，而且与输入量的初始条件有关；

(c)非线性系统的输入作用不是周期函数时，其输出却可能是周期函数；

(d)当非线性系统输入正弦函数时，其输出不再是正弦函数，而是与输入同频的周期信号。

实际中，常遇到的非线性调节系统可分为两种类型。

(1) 对象具有非线性的非线性控制系统　这种非线性调节系统形成原因主要有：

(a) 对象具有饱和性；

(b) 对象或测量元件具有死区特性；

(c) 由于测量元件或变送器的变差而引起的滞环特性；

(d) 由于调节阀的结构而引起的非线性流量特性；

(e) 由于机械结构的摩擦、间隙，特别是调节阀在工作进程中的摩擦与磨损而引起的非线性；

(f) 某些测量元件的非线性特性。

(2) 采用某些非线性调节手段的非线性调节系统

①采用非线性调节器的非线性调节系统；

②采用非线性转换器与常规仪表构成的非线性调节系统。

13.1. 非线性连续调节器

基本结构分为两类，即位式调节器和在常规 PID 调节器上附加非线性环节。

(1) 位式调节器　是常见的、最简单的调节器，通常称为继电器控制，其特点是控制装置的输出坐标，只有几种在位置上不连续的信号。它结构简单，价格便宜。但由于位式控制极限环存在且增益较高，因此必须注意运用对象，位式控制过程其特性应满足以下要求：

(a) 过程的纯滞后应该较小；

(b) 过程的时间常数不宜过小；

(c) 过程的阶数应该低些，最好接近于一阶滞后环节。否则，要引起非线性系统的自持振荡。

(2) 时间最优的 Bang-Bang 控制　又称为开关控制，它采用快速调节器。快速调节器的动作原理以最优控制原理为基础，它的输出信号与输入信号呈非线性函数关系。采用快速调节器的自动控制系统有以下优点：

(a) 当系统受到阶跃式大干扰时，能以最短的时间克服扰动，并使系统尽快地恢复到平衡状态；

(b) 当系统给定值改变时，它能使系统尽快地达到新的平衡状态，而超调量尽可能小；

(c) 快速调节器具有全程调节性能，特别是在提降产量时，不需要像普通 PID 调节器那样必须手操后再投入自动。

开关调节的工作过程是在干扰出现时，马上打开(或关闭)调节阀，用最大的克服能力来校正干扰的影响。调节阀在保持全开（或全关）一段时间后，就转为全关(或全开)，并持续关闭（或开）一段时间，等待这次开关校正的结果。最后在由计算得到的终止时间将调节阀调整到新稳定状态所对应的开度，并保持不变。经过这样几次调节阀的改变和校正，被调参数从偏离给定值的状态迅速向给定值接近，直到最后一次切换调节阀位置时，被调参数达到给定值。如果调节阀全开或全关会产生特殊不良影响或超限时，可酌情减少阀的全行程，例如在 80%到 20%之间切换，但过渡过程时间也延长了。切换调节阀的时间与对象的特性有关，故采用开关控制时，必须测出或较精确地估计出对象的动态特性方能有效。

(3) 具有不灵敏区的 PI 调节器

(a) 这种非线性调节器是在常规 PI 控制器上加一个带不灵敏区的单值放大元件而构成。不灵敏区输出和输入的关系，如图 13.1 所示。

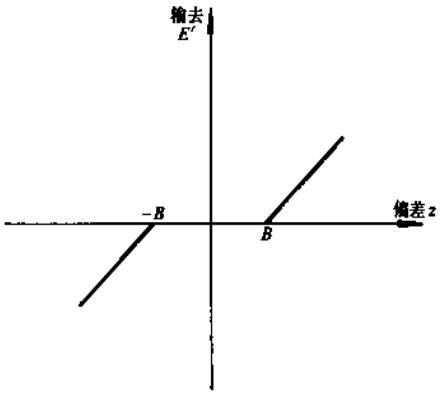


图 13.1　具有不灵敏区的单值放大环节的输出和输入关系

非线性调节器的控制方程为：

$$E'=\begin{cases}E-B & \text{当 } E\geqslant B\\ 0 & \text{当 } |E|<B\\ E+B & \text{当 } E\leqslant -B\end{cases}$$

$$U=K_c\left(E'+\frac{1}{T_i}\int E'\,dt\right)$$

其中 E 为偏差，E' 为不灵敏区的单值放大环节的输出，B 为不灵敏区的宽度，U 为非线性调节器的输出，K_c 为调节器的放大系数，T_i 为调节器的积分时间。不灵敏区的应用对于噪音较多的液位计、分析器来的信号，去除噪音非常有效。有些资料上称其为 A 型。

(b) 控制器是具有 PI 作用的，控制器从不灵敏区内到不灵敏区外，增益 K_c 增加的同时，T_i 随之减小。例如 K_c 增加十倍，T_i 将缩小十倍，这种非线性控制器有些资料上称其为 B 型。

(c) 控制器是具有 PI 作用的，在不灵敏区内通过上下限报警器，切断内设定信号而以测量信号代之，因此偏差始终为零。这样不灵敏区成为真正的死区，比例增益趋近于零，积分作用消失。此类控制器与 B 型极为相似。

(4) 增益可变的 PI 调节器　其放大系数 K'_c 是偏差的函数。

(a) 具有不灵敏区加线性型（如图 13.2 所示）。

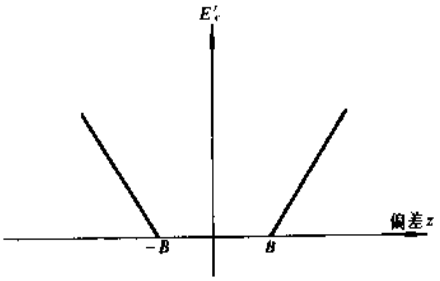


图 13.2　具有不灵敏区的线性关系

$$K'_c=\begin{cases}K_c\ (E-B) & \text{当 } E\geqslant B\\ 0 & \text{当 } |E|<B\\ K_c\ (E+B) & \text{当 } EE\leqslant -B\end{cases}$$

其中：K_c 为 PI 调节器的放大系数，B 为不灵敏区宽度。

(b) 非线性型（见图 13.3）。

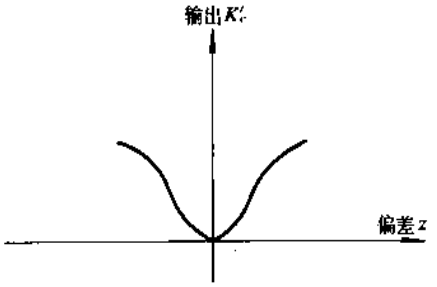


图 13.3　非线性关系

$$K'_c=K_c\{\beta+(1-\beta)\cdot|E|\}$$

当 $\beta=1$ 时，为线性关系；

当 $\beta=0$ 时，偏差平方控制。

输出控制 $U=K'_c\left(E+\frac{1}{T_i}\int E\,dt\right)$

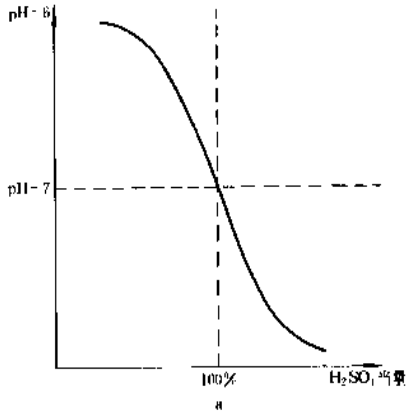
在非线性控制系统中，可将增益可变的 PI 控制器用于中和等非线性过程的控制中，以补偿过程的非线性，从而改善控制性能。

13.2.　非线性控制系统实现方法及其应用

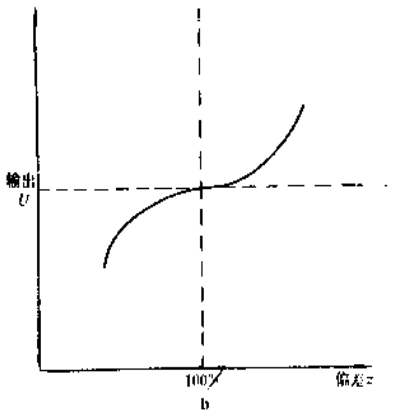
(1) 用非线性调节器来补偿对象的静态非线性特性

在工业生产过程中，经常会遇到非线性对象。过去常用相应的调节阀特性补偿对象非线性，现已开始应用非线性调节器来实现这一补偿。

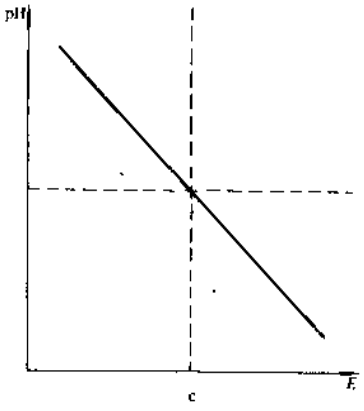
例如图 13.4 所示，在酸碱中和过程中的 pH 调节，用硫酸中和的碱液。对象静态特性曲线在中和点附近斜率大，而远离中和点处的斜率小。若采用常规 PID 调节器来调节 pH 值，就很难把 pH 控制在设定值上。故采用非线性调节器，使调节器非线性特性曲线与对象静态特性曲线互相补偿，变成直线，也即使放大系数接近常数，这样就可使控制系统在各工作点上放大系数一样。即使负荷变化幅度较大，仍然可获得比较满意的结果。



a. 碱液的 pH 特性曲线



b. 非线性比例调节器的特性



c. a、b 两图组合后的特性

图 13.4 碱液中和槽 pH 调节系统

目前，可采用 DDZ-Ⅲ型电动仪表中的非线性调节器来补偿中和过程中的非线性，非线性调节器的特性曲线也可用气动仪表例如 QGC-100 型参数定值器来实现。

(2) 具有不灵敏区非线性调节器的应用 利用非线性控制规律，来达到液位均匀控制的目的，其中最常用的是采用带不灵敏区的非线性控制。这方面不仅在实验、试验装置上作了一定探讨，而且在国内外的有关生产装置上，也已有应用。

图 13.5 是化工、炼油厂中，塔组间的中间容器液位—流量调节系统。

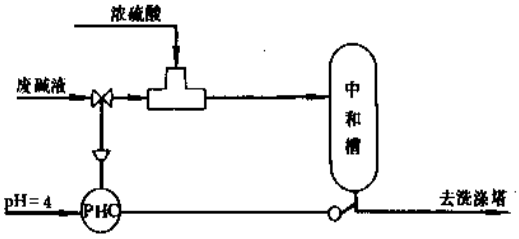


图 13.5 液位流量调节系统

为了平稳生产，中间容器液位在一定范围内变化时，要求后一塔进料尽可能平稳。为此，根据工艺允许的液位波动范围，合理设置不灵敏区宽度，就能做到在较小的外扰作用下，使液位偏差信号在不灵敏区内变化，非线性控制器工作在小增益区域，从而使输出变化不大，控制阀的开度变化也不大，流量仅仅在小范围内波动。只有在较大的外扰作用进入系统时，液位偏差信号一旦超出不灵敏区，非线性控制器才工作在高增益区域，其控制作用有一个较大的输出变化，使流量也产生较大变化，很快又可以把液位偏差信号拉回到不灵敏区，于是整个系统又回复到上述不灵敏范围内。

(3) 变增益的非线性控制 采用变增益的非线性控制器实现液位流量的均匀控制。

工作原理是控制器的增益、积分时间与输入偏差以一定关系连续变化。随着液位偏差增大，控制器增益增大，而积分时间减小，也即小偏差时，控制作用弱，偏差较大时，控制作用强。

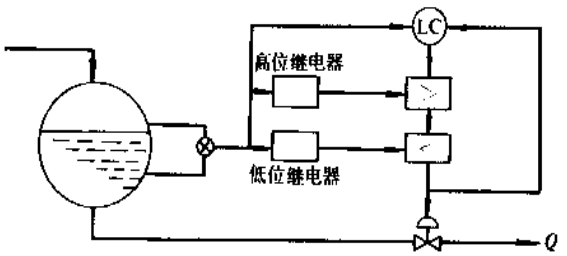
可以看出变增益控制器组成的非线性系统优点如下：

(a) 对小干扰，控制器输出缓慢，对大干扰，输出变化很迅速，以确保液位不超出极限范围；

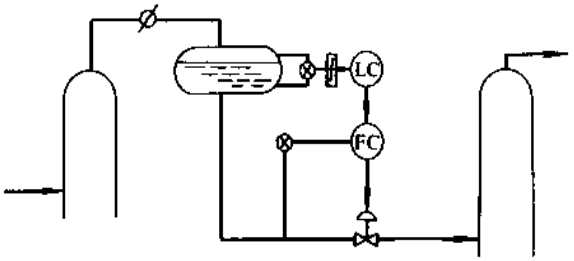
(b) 控制器的增益和积分时间，在工艺要求范围内按照液位变化而变化，使流出量连续而平稳地变化，以保证下一工序正常运行；

(c) 系统具有良好的抗干扰性能。

(4) 选择性控制实现液位的非线性控制 图 13.6 所示。



a



b

图 13.6 选择性控制实现非线性控制

工作原理是整个装置有一个常规气动 PI 控制器、两个高增益纯比例控制器（具有固定增益的气动继动器）、两个自动选择器（高选和低选）。当液位在中间范围时，由常规 PI 控制器控制，一旦液位太高或太低时，一个高增益的纯比例控制器将经过高或低选择器取代 PI 控制器。于是送到控制阀上是一个变化很大的控制信号，把

阀门迅速打开或关上，以免液位进一步偏离设定值。

基本参考文献

1. 化工自动化编写组，《化工自动化》，下册，燃料化学工业出版社，北京，1973 年。
2. 王骥程主编，《化工过程控制工程》，化学工业出版社，北京，1981 年。
3. 蒋慰孙、俞金寿，《化工动态数学模型》，化学工业出版社，北京，1986 年。
4. 孙优贤等，《锅炉设备的自动调节》，化学工业出版社，北京，1982 年。
5. 俞金寿主编，《传热设备的自动调节》，化学工业出版社，北京，1981 年。
6. 周春晖、孙优贤等，《调节器参数的工程整定和校验方法》，燃料化学工业出版社，北京，1972 年。
7. F. G. 欣斯基，《蒸馏控制》，石油工业出版社，北京，1982 年。
8. 吕勇哉，《工业过程模型化及计算机控制》，化学工业出版社，北京，1986 年。
9. 《电机工程手册》编委会，《电机工程手册》，卷 9，机械工业出版社，北京，1982 年。

guocheng kongzhi yibiao

过程控制仪表　Process Control Instruments

黄祯地　浙江大学

1.　**计算单元**…… 568
1.1.　电动计算单元…… 568
1.1.1.　电动加减器…… 568
1.1.2.　电动乘除器…… 569
1.1.3.　电动开方器…… 569
1.1.4.　电动比例积算器…… 570
1.2.　气动计算单元…… 570
1.2.1.　气动加减器…… 570
1.2.2.　气动乘法器…… 571
1.2.3.　气动比值器…… 571
1.2.4.　气动选择器…… 572
2.　**模拟控制仪表**…… 572
2.1.　简易式调节器…… 572
2.1.1.　动圈指示调节仪…… 572
2.1.2.　TA 电子调节器 …… 572
2.1.3.　自动平衡式调节仪…… 573
2.1.4.　自整定调节器…… 573
2.2.　电动单元组合式调节器…… 575
2.2.1.　DDZ-Ⅱ型调节器 …… 575
2.2.2.　DDZ-Ⅲ型调节器 …… 575
2.3.　组装式电子控制装置…… 576
2.4.　气动调节器…… 577
2.4.1.　气动 PI 调节器 …… 577
2.4.2.　气动 PID 调节器 …… 578
2.5.　特种调节器…… 579
2.5.1.　间歇（批量）调节器…… 579
2.5.2.　自动选择调节器…… 580
2.5.3.　前馈调节器…… 581
2.5.4.　非线性调节器…… 582
2.5.5.　时间分割补偿式调节器…… 582
3.　**单回路可编程调节器**…… 582
3.1.　KMM 可编程调节器 …… 584
3.2.　SLPC 可编程调节器 …… 587
3.3.　PMK 可编程调节器 …… 589
3.4.　VI87MA-E 型可编程调节器 …… 589
3.5.　多回路可编程调节器…… 590
3.6.　STB-1200 可编程调节器 …… 591
4.　**分散型控制系统**…… 594
5.　**可编程控制器 PLC** …… 598
6.　**执行器**…… 600
参考文献…… 604
基本参考文献…… 604

在工业生产过程中，对一些与产品质量有关的工艺参数，广泛使用各种自动化仪表进行自动检测和控制。图1表示的是由过程控制仪表构成的简单控制系统，图中控制对象代表生产过程中的某个环节，控制对象输出的是被控参数，如压力、流量、温度、液位或成分等工艺参数，首先由检测元件测量，再经变送单元转换成相应的电信号或气信号，该信号一路送显示单元供指示或记录，另一路送至调节单元，与给定单元输出的给定值相比较，比较后得出的偏差以一定的运算规律，如比例、积分、微分等运算，而后输出控制执行单元的动作，将阀门开大或关小，直至被控参数与给定值相等为止。从图1中可以看出，对不同的控制对象只需要更换一个或几个单元就可以组成各种不同的控制系统。除了图1中给出的几种基本单元外，还有计算单元，转换单元和辅助单元等，从而可满足各种工业生产过程自动控制的需要。

过程控制仪表按它们所用的动力源来分，可分成气动、电动和液动三大类，目前化工生产中常用的是前两类；若按信号类型分，可分为模拟式和数字式两大类，前者长期来已广泛应用于化工生产中，而后者是随微电子技术和计算机技术的迅速发展，近十几年来才相继问世的。模拟式控制仪表有简易电子调节器，气动或电动单元组合仪表、组装式电子控制仪表等，而数字式控制仪

表有单回路（或双回路、四回路）可编程调节器，DDZ-S系列控制仪表，以及分散型控制系统（装置）等。

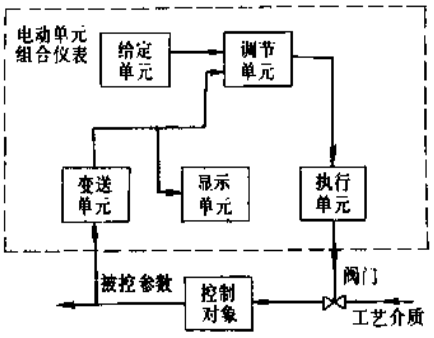


图1　由电动单元组合仪表构成的简单控制系统框图

1. 计算单元

计算单元接受来自变送单元或转换单元的统一标准信号，它可对一个或几个输入信号进行加、减、乘、除、平方、开方等多种运算，以实现各种算法，满足自动检测和控制系统的要求。例如利用乘除运算对气体流量进行温度、压力自动补偿，使所测得的结果成为标准状态下的流量值；对差压信号进行开方运算，使开方器的输出值与流量信号成线性关系；对流量信号与温度信号相乘，借此测得热值。在比值控制，前馈-反馈控制以及按计算指标进行控制等复杂控制系统中也常用到各种计算单元。

1.1. 电动计算单元

1.1.1. 电动加减器

电动加减器有DDZ-Ⅱ型加减器和DDZ-Ⅲ型加减器两种。

1. DDZ-Ⅱ型加减器　它可以对二至四个0～10mA直流信号进行加减运算，运算结果以0～10mA直流信号输出，其运算式为

$$I_o=\pm K_1I_{i1}\pm K_2I_{i2}\pm K_3I_{i3}\pm K_4I_{i4} \tag{1}$$

式中　$I_{i1}\sim I_{i4}$——输入电流；

I_o——输出电流；

$K_1\sim K_4$——各输入信号的运算系数，在0～1之间连续可调。

加减器的原理框图如图2所示。

图中共有四个在电路上彼此隔离的输入通道。输入信号$I_{i1}\sim I_{i4}$分别送入四个电流-电压转换器（$M_1\sim M_4$），将电流信号转换成相应的电压信号，即

$$\left.\begin{aligned}V_1&=\pm K'_1I_{i1}\\V_2&=\pm K'_2I_{i2}\\V_3&=\pm K'_3I_{i3}\\V_4&=\pm K'_4I_{i4}\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

式中　$K'_1\sim K'_4$——电流-电压转换系数。

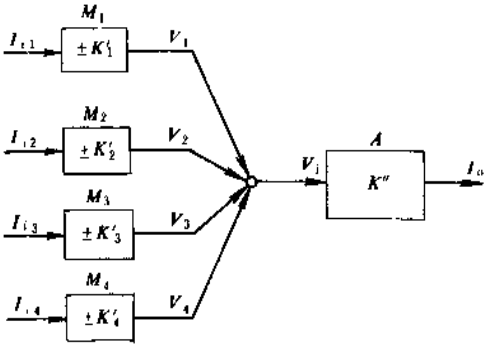


图2　加减器原理框图

电压信号$V_1\sim V_4$相叠加后再送入电压-电流转换器A，转换成相应的0～10mA的输出电流I_o。

$$I_o=K''V_i \tag{3}$$

式中　K''——电压-电流转换系数。

因为　　$V_i=V_1+V_2+V_3+V_4$　　(4)

将（4）式，（2）式代入（3）式，就可以得到加减器运算式（1）式：

$$\begin{aligned}I_o&=K''(V_1+V_2+V_3+V_4)\\&=\pm K'_1K''I_{i1}\pm K'_2K''I_{i2}\pm K'_3K''I_{i3}\pm K'_4K''I_{i4}\\&=\pm K_1I_{i1}\pm K_2I_{i2}\pm K_3I_{i3}\pm K_4I_{i4}\end{aligned}$$

式中　$K_1=K'_1K''$

$K_2=K'_2K''$

$K_3=K'_3K''$

$K_4=K'_4K''$

2. DDZ-Ⅲ型加减器　它可以对二至四个1～5V输入直流电压信号进行加减运算，其运算式为

$$\begin{aligned}V_o=&\pm N_1(V_{i1}-1)\pm N_2(V_{i2}-1)\pm N_3(V_{i3}-1)\\&\pm N_4(V_{i4}-1)+V_p\end{aligned}$$

式中　$V_{i1}\sim V_{i4}$——输入信号；

V_o——输出信号；

$N_1\sim N_4$——运算系数，可在0.005～5之间选用；

V_p——偏置电压，可调范围为

$$-9V\leqslant V_p\leqslant 9V$$

上式与DDZ-Ⅱ型加减运算式不同点有：

(a) 每个输入信号为1～5VDC，1V是活零点，实际

参加运算的信号是 4V，所以每个输入信号必须先减去与运算无关的 1V 信号；

(b) 多了一项偏置电压 V_p，增强了仪表对不同工艺过程进行加减运算的适应性。

DDZ-Ⅲ型加减器的原理框图与图 2 基本相同。

1.1.2. 电动乘除器

乘除器不仅可以进行乘、除运算，还可通过不同的连接方式实现平方、开方和乘后开方等多种运算。它最基本的运算关系是乘除运算，而乘除运算的基础是乘法运算，所以首先介绍乘法运算。

乘法运算的方法有多种，例如可利用霍尔效应，也可应用单向矩形脉冲或正、负矩形脉冲的调宽调高原理来构成乘法运算。如图 3 所示的单向矩形脉冲是电动乘法器用以实现乘法运算的依据。

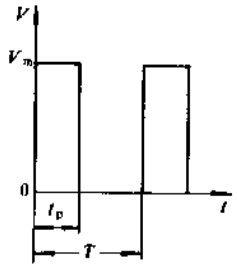


图 3　单向矩形脉冲

图 3 的矩形脉冲，其直流分量为：

$$V_D=\frac{t_p}{T}V_m=SV_m$$

式中　t_p——脉冲宽度；

T——脉冲周期；

S——称占空系数，$S=\frac{t_p}{T}$；

V_m——脉冲幅值。

由上式可知，欲对两输入信号 x_1 和 x_2（电流或电压信号）进行乘法运算，只要使两个信号分别正比于 S 和 V_m 便可实现。

设　$S=K_1x_1$，$V_m=K_2x_2$，其中 K_1，K_2 为常数。

则　$V_D=SV_m=K_1K_2x_1x_2$

可见，如将 x_1 控制矩形脉冲的宽度（调宽），x_2 控制矩形脉冲的幅值（调高），所得的矩形脉冲经滤波取得直流分量，就可实现 x_1 与 x_2 的乘法运算。如图 4 所示。调高电路和滤波电路通称为乘法电路 M。

若要实现乘除复合运算，只要在图 4 中增设一个乘法电路 M_2 的反馈回路，如图 5 所示。

由图可知　$\varepsilon=x_1-x_f$

$S=KK_1\varepsilon$

$x_f=K_3x_3S$

$V_D=K_2Sx_2$

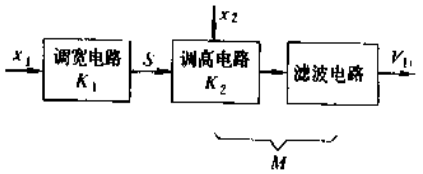


图 4　简单乘法电路框图

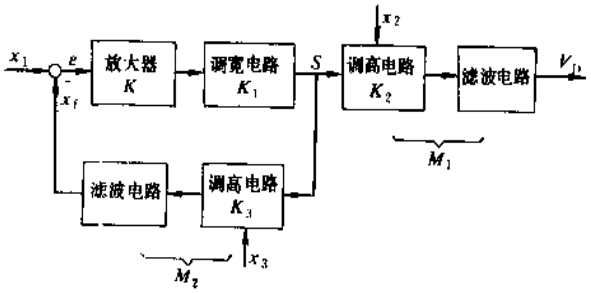


图 5　乘除器原理框图

求解以上四式可得：

$$V_D=\frac{KK_1K_2x_1x_2}{1+KK_1K_3x_3}$$

当　$KK_1K_3x_3\gg1$ 时，

则　$$V_D=\frac{K_2}{K_3}\cdot\frac{x_1x_2}{x_3}\qquad(5)$$

上式即为乘除复合运算关系式，此式表明在满足深度负反馈（$KK_1K_3x_3\gg1$）条件下，乘除器的输出信号大小只与 x_1，x_2，x_3 有关，不受电路参数漂移和非线性的影响。

电动乘除器不论是Ⅱ型或Ⅲ型的电路都是基于上述原理设计的。

1.1.3. 电动开方器

开方器常用来对差压变送器的输出信号进行开方运算，从而得到与被测流量成线性关系的电压或电流信号。

实现开方运算有许多方法，例如可对乘除器线路作适当改动，并通过改变信号线的连接方式来实现开方运算。具体做法是将运算电路的除数（x_3）端与输出（V_D）端相接（见图 5）并使一个乘数（x_2）为常数（K_4）。这样便构成了开方运算电路。由（5）式可得

$$V_D=\frac{K_2}{K_3}\cdot\frac{x_1\cdot K_4}{V_D}=K'\frac{x_1}{V_D}$$

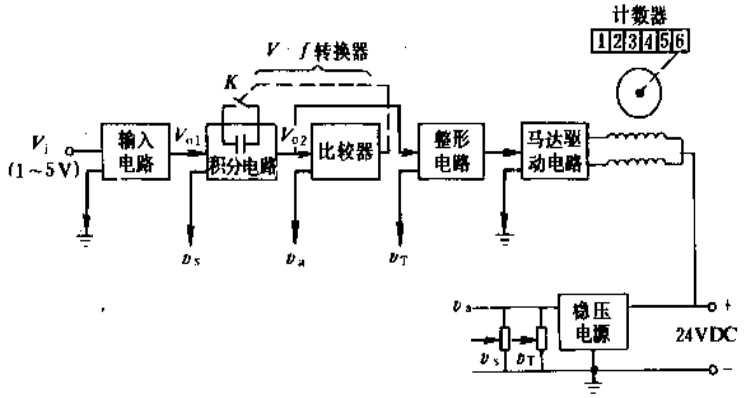


图6 Ⅲ型比例积算器原理框图

$$V_D=\sqrt{K'x_1}=K\sqrt{x_1} \tag{6}$$

式中 K——开方运算系数；

$$K=\sqrt{K'}=\sqrt{\frac{K_2\cdot K_4}{K_3}}。$$

鉴于开方器对小信号的运算精度很低，在开方器中应设置小信号切除电路，即在输入信号很小时（小于输入满量程的1%）使输出信号为零，而在输入信号较大（≥1%）时，仍按式（6）运算关系。

开方运算还可利用二极管开关电路得到一组折线，调整电路参数，使该组折线以一定精度逼近开方特性曲线。此外，应用霍尔元件也可组成开方运算电路。

1.1.4. 电动比例积算器

比例积算器常与流量变送器配合或与差压变送器、开方器联用，用来积算管道中流过流体的总量。比例积算器先将流量变送器或开方器送来的统一标准信号转换为脉冲信号，再推动电磁计数器，从而实现对流量的积算。

流体总量 Q 与计数器计数数字 N 的关系式为

$$Q=\frac{q}{f}\cdot N \tag{7}$$

式中 f——脉冲频率，表示计数器在单位时间内的计数数字，因此 f 又称积算速度；

q——瞬时流量。

式（7）表明，积算的流体总量与瞬时流量与计数数字成正比，而与积算速度成反比。

DDZ-Ⅲ型比例积算器的原理框图如图6所示，其核心部件为 V-f 转换器。来自变送器或开方器的输入信号 V_i 经输入电路后，送 V-f 转换器，获得一组频率与 V_i 成正比的锯齿波，通过脉冲整形电路将锯齿波变成方波，再经脉冲驱动电路功率放大后驱动脉冲马达，带动机械计数器进行积算。

1.2. 气动计算单元

1.2.1. 气动加减器

气动加减器可以对三个输入信号进行多种加减运算。它分为力平衡式和力矩平衡式两种结构形式，力平衡式如图7所示。图中膜片组件7由三层橡胶膜片组成，其有效面积分别为 A_a，A_b，A_c，在制造时使 $A_a=A_c=\frac{1}{2}A_b$

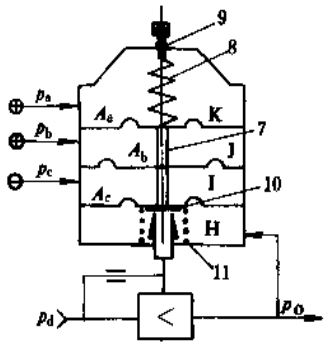


图7 加减器运算原理图

三个输入气室 I、J、K 和一个反馈气室分别引入气压信号 P_c、P_b、P_a 和 P_o，膜片组的上下各有一弹簧8和11。当作用在膜片组件的合力为零时，组件便固定在某位置上，这时膜片组件上的受力方程式为

$$P_a\cdot A_a+P_b(A_b-A_a)-P_c(A_b-A_a)-P_oA_c+q_8-q_{11}=0 \tag{8}$$

式中 q_8、q_{11}——分别为两个弹簧的弹力。

把 $A_a=A_c$，$A_b=2A_a$ 代入（8）式化简后得：

$$P_o=P_a+P_b-P_c+C \tag{9}$$

式中　$C=\frac{q_3-q_{11}}{A_6}$

式（9）就是气动加减器基本运算式，C 是一个可调整的常数。如果改变输入端的连接方法，可以实现多种加、减运算。例如将输出代替 P_c 接至Ⅰ室则得，

$$P_o=\frac{P_a+P_b+C}{2}$$

或将 P_a 代替 P_b 得　$P_o=2P_a-P_c+C$

等 13 种运算内容[6]。

1.2.2.　气动乘法器

气动乘法器可以对两个输入信号进行相乘运算，改变输入端的连接方法还可以实现一个输入信号的平方运算或一个输入信号的开方运算等。

气动乘法器原理图见图 8 所示。

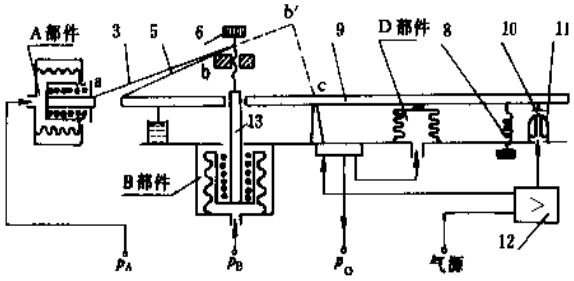


图 8　乘法运算原理图

气压输入信号 p_A、p_B 分别引入 A、B 部件中，p_A 产生 F_A 力，它经推杆 3 和传力簧片 5 传给杠杆 9，产生相对于支点 c 的顺时针力矩 M_1。p_B 作用在 B 部件的波纹管上，使顶杆 13 移动，推动 b 点向上微小位移，此位移量大小与 p_B 成正比，由于 b 点不在 a、c 连线上，所以在 F_A 力作用下，使杠杆 9 绕支点 c 顺时针方向转动，从而使挡板 10 靠近喷嘴 11，喷嘴背压升高，经气动放大器 12 放大后输出 p_o 气压，而 p_o 又作为反馈压力 p_D 引入 D 部件，在 D 部件的波纹管上产生反馈力 F_D，推动杠杆 9 逆时针方向转动，其转动力矩为 M_2。当 $M_2=M_1$ 时，杠杆 9 达到新的平衡状态。调零弹簧 8 供调整零点用。

因为　$M_1=F_A\times b'c$

其中 F_A 与 P_A 成正比。

由于 b 点的位移量微小，所以可以近似地认为 $b'c$ 与 b 点的位移量成正比，亦即与 p_B 成正比。

故　　$M_1=K_1p_Ap_B$

而　　$M_2=K_2p_D=K_2p_o$

达到平衡状态时　$M_1=M_2$

结果可以得出

$$p_o=\frac{K_1}{K_2}p_Ap_B=Kp_Ap_B \tag{10}$$

式中　$K=\frac{K_1}{K_2}$，K 称为结构系数。

式（10）实现了两个输入气压信号的相乘运算。通过改变输入端的连接，气动乘法器还可实现开方、平方等运算。

1.2.3.　气动比值器

气动比值器的功能是对一个输入气压信号乘上一个可调范围较宽的比例系数。其结构原理图如图 9 所示。

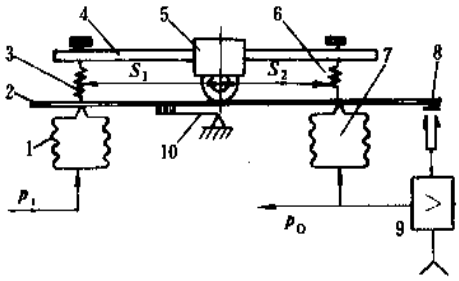


图 9　比值器结构原理图

气动比值器是基于力矩平衡的原理工作的。当输入信号 P_i 引入波纹管 1 产生 F_1 力，F_1 产生力矩 M_1；而 p_o 引入波纹管 7 产生 F_2 力，F_2 产生反力矩 M_2。图中弹簧 3、6 分别产生反力 q_3、q_6，相应的力矩为 q_3S_1、q_6S_2。

当杠杆 2 处于相对平衡位置时，其合力矩为零，即

$$M_1-q_3S_1=M_2-q_6S_2$$

$$F_1S_1-q_3S_1=F_2S_2-q_6S_2$$

$$(P_iA_1-q_3)\ S_1=(p_oA_7-q_6)\ S_2$$

整理后，可得

$$p_o=\frac{A_1}{A_7}\cdot\frac{S_1}{S_2}\left(p_i-\frac{q_3}{A_1}\right)+\frac{q_6}{A_7} \tag{11}$$

式中　A_1、A_7 分别为波纹管 1，7 有效面积

调整弹簧 3、6 使 $\frac{q_3}{A_1}=20\text{kPa}$，$\frac{q_6}{A_7}=20\text{kPa}$

式（11）可改写为

$$p_o=K\ (p_i-20)\ +20 \tag{12}$$

式中　$K=\frac{A_1}{A_7}\cdot\frac{S_1}{S_2}$ 称比值系数，改变支点 5，可改变 $\frac{S_1}{S_2}$，从而改变 K 值大小，K 可在 0.25～4 之间调整。式（12）实现了对一个输入气压信号的比值运算。图 9 中 8 为喷嘴-挡板，9 为功率放大器，10 为弹性支承。

1.2.4. 气动选择器

气动选择器分为低值选择器和高值选择器两种，前者能自动选择二个输入气压信号中低的一个作为输出，而后者是自动选择高的一个作为输出。高值选择器结构原理图如图10所示。

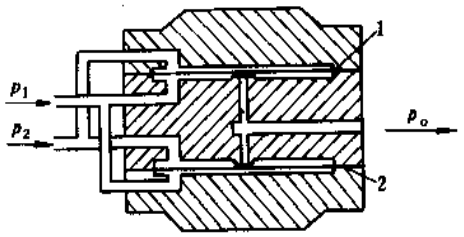


图10　高值选择器结构原理图

图中1、2为感压膜片，其上、下分别引入 p_2 和 p_1，当 $p_1>p_2$ 时，膜片1、2均向上位移，膜片2上移后，盖住 p_o 连通口，而膜片1上移后，开启 p_1 与 p_o 连通口，使 $p_o=p_1$，即自动选择二个输入气压信号中高的一个 p_1 作为输出。同理，当 $p_2>p_1$ 时，则 $p_o=p_2$。

2. 模拟控制仪表

2.1. 简易式调节器

简易式调节器又称基地式调节器，它一般指以指示（或记录）仪表为主体，而附带把调节部件也装在该仪表壳内，构成一个整体，完成测量、指示（或记录）以及控制各功能。例如在动圈指示仪表上加装控制电路的XCT-100，带调节部件的自动平衡记录仪XWC-400等都属于简易式调节器。这类仪表构成调节系统，简单、方便、经济。

2.1.1. 动圈指示调节仪

动圈指示调节仪与热电偶、热电阻、霍尔变送器等相配合，用来指示、调节温度和压力等参数，它的原理框图如图11所示，它由测量电路、动圈测量机构和调节电路组成，不同调节电路就可实现不同的调节规律：双位、时间比例、或比例-积分-微分（PID）等，其中XCT-100型两位调节指示仪原理图如图12所示。

当有偏差时，测量指针偏离给定指针，以 BG_1、LC 等构成的高频振荡器处于振荡状态，其高频分量经 D_1 整流后加在 R_6 上的直流电压使 BG_2 导通，产生一大电流（约18mA）流过继电器J，J动作，操纵执行器，以消除偏差。当偏差等于零时，两个指针重合，铝旗进入线圈 L_3 之中，使高频振荡器停振，BG_2 截止，J释放。执行器停止工作。随后就又会出偏差，又重复上述动作过程，可见，执行器时而动作（通），时而停止动作（断）、交替出现。由于执行器只有“通”与“断”两个位置，所以这种调节仪称两位式调节仪。

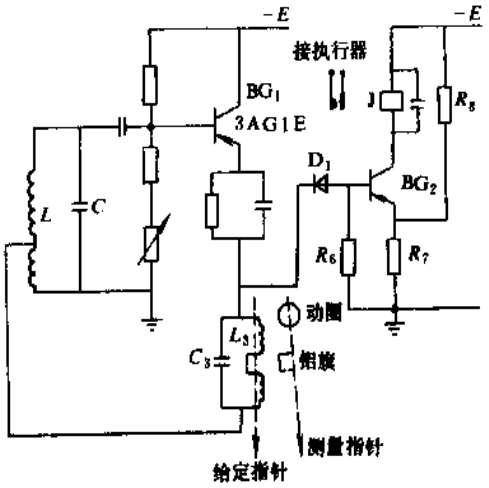


图12　XCT-100动圈指示调节仪控制电路

2.1.2. TA电子调节器

TA电子调节器原理框图如图13所示，它包括输入回路、直流放大器和调节部件。由热电偶、热电阻或其它变送器送来的电压或电阻信号与调节器内的给定信号进行比较，转换为直流偏差信号，该信号经放大器放大后送至调节部件，不同的调节部件，可以输出开关信号或连续电流信号（0～10mA DC）两种，以配用各种不同的执行器，如接触器、可控硅电压调整器、电磁阀、电动调节阀等，以适用于不同自动控制的要求。

输入回路由桥路、数字给定电路和稳压电路组成，直流放大器是个他激调制式直流放大器，它由矩形波发生

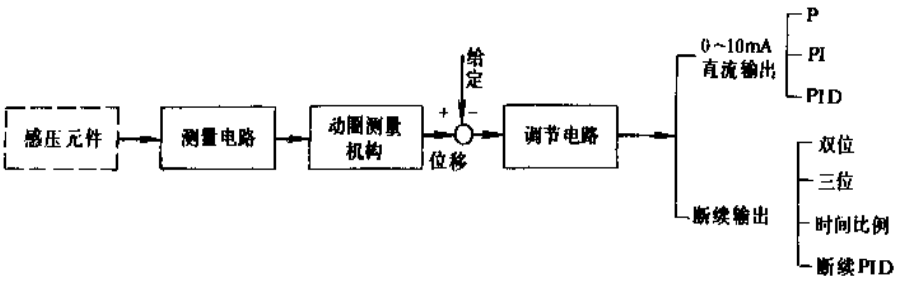


图11　动圈调节仪表框图

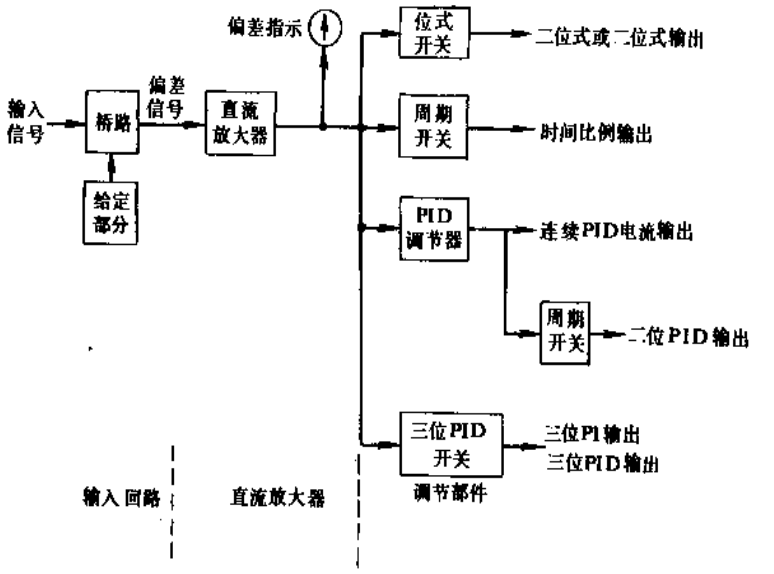


图13　TA系列仪表构成框图

器、场效管调制器、交流放大器和晶体管解调器等部分组成。

2.1.3.　自动平衡式调节仪

自动平衡式调节仪可与热电偶、热电阻、辐射高温计或产生直流电势、电流、电阻阻值变化等的变送器配合使用，进行测量、记录，同时还对被调参数的偏差进行PID运算。其原理框图如图14所示。整个仪表分成两部分，图中Ⅰ是测量、记录部分，Ⅱ是电动调节部分。这

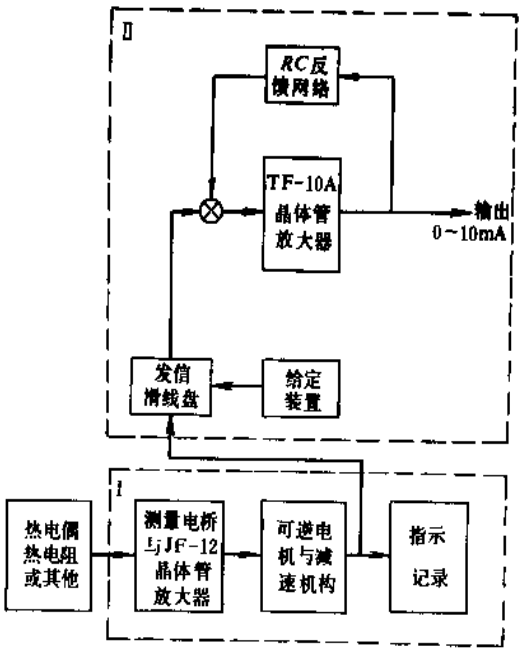


图14　自动平衡记录调节仪结构框图

两部分之间采用串联连接，即测量信号经测量、记录部分进行显示后，再由发信滑线盘将测量值转换成电压信号送到调节部分的输入端。

测量、记录部分和自动平衡显示仪表相同，而调节部分由给定发信装置和运算放大器组成。给定发信装置由定电压单元、给定装置、发信滑线盘及桥路组成。运算放大器由TF-10A晶体管放大器和*RC*反馈网络组成。为适应各种不同需要，调节器中还加了定值、比率、串级转换开关、正-反作用开关、开环-闭环开关、自动-手动切换开关及手动调节电路等。

2.1.4.　自整定调节器

自整定调节器是指在自控系统中，能够自动进行PID参数整定，并在系统受到干扰之后，使被调参数的超调量小、衰减快的调节器。

自整定调节器是近十几年随着微处理器的发展而出现的，它改变了以往靠自控人员凭经验进行PID参数整定。

(1) 自整定实现方法　要实现PID参数自整定，须解决三个问题，即在尽可能不干扰控制系统运行的情况下，在线辨识对象模型、选取合理的优化指标和实现优化指标的方法。

a. 对象模型在线辨识　参数整定取决于对对象数学模型的掌握，目前国外一些自整定调节器，是在调节器输出叠加一个M序列测试信号，然后测出对象的输入V_m和输出V_o，通过利用闭环最小二乘法将对象数学模型辨识出来，如图15所示。另一种方法，即模式识别法，该方法利用闭环系统内存在的干扰，观察系统对干扰的响应，可以得到响应波形的形状和幅度，然后把它们表示

成为超调量（*OVR*）、衰减比（*DMP*）和振荡周期（*OSC*）。微机利用上述参数，模仿人工整定参数时的方法，即先根据阶跃响应或过程对干扰的响应，测出有关信息，判断、修改 PID 参数。其具体操作如图 16 框图所示。当过程出现扰动，超过噪声带时，算式启动，先求得出现的第一尖峰值 E_1，并存储。此时计时器开始工作，以便求得它的振荡周期。在搜索到第二峰之前，算法要判别第一峰值是否真正的过渡过程峰值。在该判别时间内，如出现的峰值大于 E_1，则将新峰值变成第一峰，算法开始运行，第一峰值确认完成以后，用同样的方法确认第二和第三峰值 E_2、E_3。并记下 E_1 峰到 E_2 峰的时间 T。在取得这些响应信息后，就可在自整定环节中计算过程响应波形的参数。

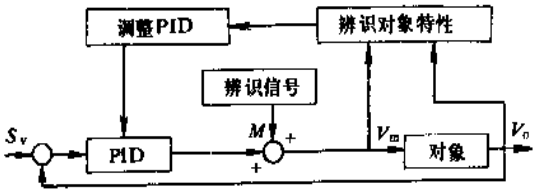


图 15 加辨识信号的自整定调节器框图

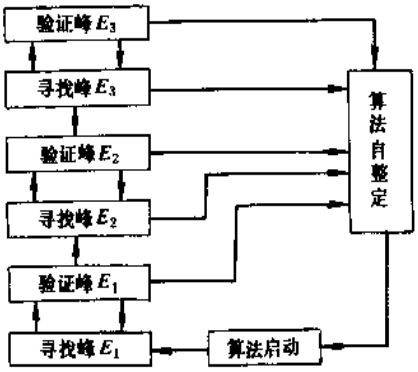


图 16 自整定算法状态框图

b. 最优整定目标的选择 根据不同要求，整定的优化目标有多种多样：有 4∶1 或 10∶1 衰减、绝对误差积分、绝对误差与时间乘积的积分、平方误差积分以及加权平均误差积分等。该调节仪采用的是绝对误差积分作为优化自整定目标。

(2) 结构及原理 以 XTME-1000 型调节仪为例，该调节仪有两种显示方式：正常显示和参数设定显示。正常显示时，功能区指示灯不亮，上排 4 位 LED 数码管上显示测量的温度值，下排 7 只 LED 发光二极管显示偏差值。参数设定显示时，功能区灯亮，4 位 LED 数码管显示功能键所指示的参数值，而 7 只 LED 灯为功能指示。调节仪还有上、下限报警、手动-自动、自整定预整定指示灯。通过键操作，调节仪能工作在手动、自动、预整定、自整定四种方式。

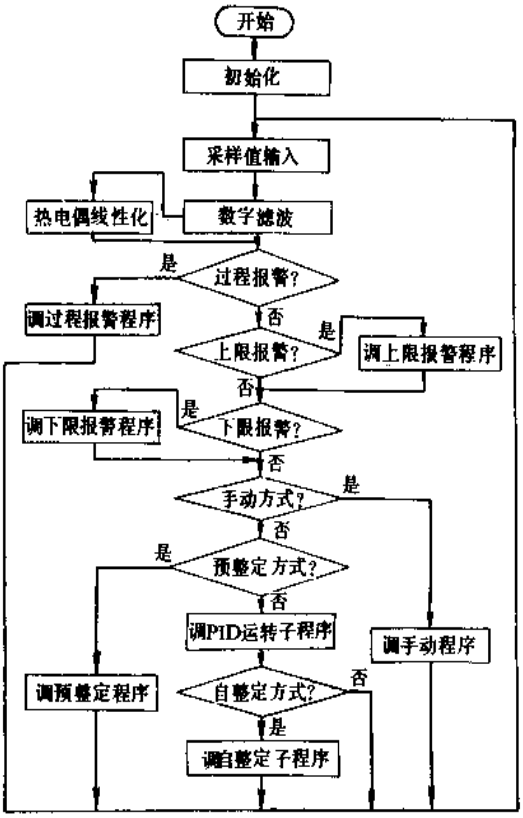


图 17 软件流程框图

调节仪的软件流程图和硬件框图见图 17 和图 18。来自热电偶的输入信号经参比端补偿后，送到放大器进行前置放大，经模-数转换成数字量，由光电耦合隔离后送至微机。在微机中，进行数值处理、标度变换和非线性校正后得到测量值，测量值一方面送到显示缓冲单元进行显示，同时判断各种报警状态和根据设定的工作方式执行程序，求得输出值后送输出单元，由程序将输出量变成串行数据发给数-模转换器 D/A，同时微机与 D/A 之间用光电耦合，实现输出隔离。D/A 输出经输出放大送至执行器，完成调节仪的测量和控制功能。调节仪在测量、控制的同时，自整定软件不断按测量值，根据最优整定目标自动地进行 PID 参数整定。

(3) 主要特点

a. 输入信号类型多，包括各种热电偶、热电阻的信号、直流电压、电流信号以及电阻信号。

b. 多种输出方式，包括继电器触点、连续直流电流、可控硅触发脉冲等输出方式，能直接与各种电阻负载，可控硅主回路、电动执行器等直接配合使用。

c. 具有 PID 参数预整定和自整定功能，整定时对对象无干扰、整定方便，安全可靠。

d. 本调节仪设置一个密码值（该值由用户设定）只有当显示器值和密码值一致才允许修改、设定各参数值。以防无关人员随意修改而造成事故。

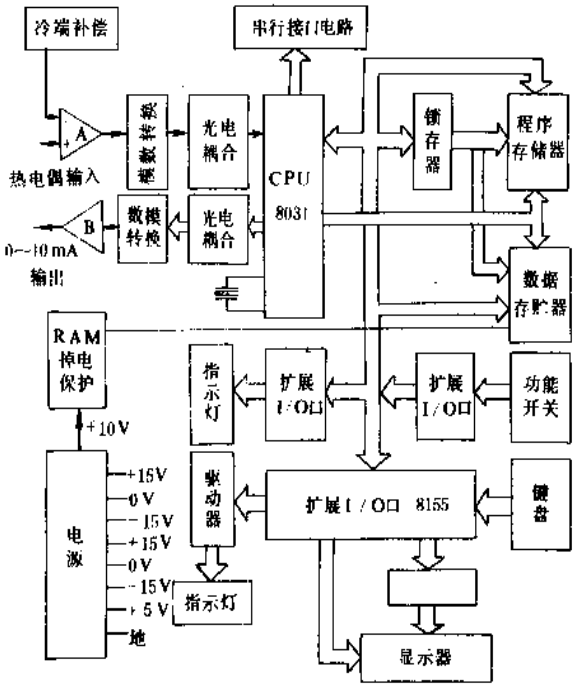


图 18　硬件原理框图

e. 包括其它性能。如多功能面板显示；优良的抗干扰性能；掉电时采用备用电池保护 RAM 的数据等。

2.2.　电动单元组合式调节器

2.2.1.　DDZ-Ⅱ型调节器

DDZ-Ⅱ型调节器有 DTL-221，DTL-231、DTL-321、DTL-331 等多种产品，图 19 表示的是 DTL-321 调节器的框图，它由输入回路、自激调制式直流放大器、隔离电路、PID 反馈回路、手动操作电路和输出限幅电路等部分组成。

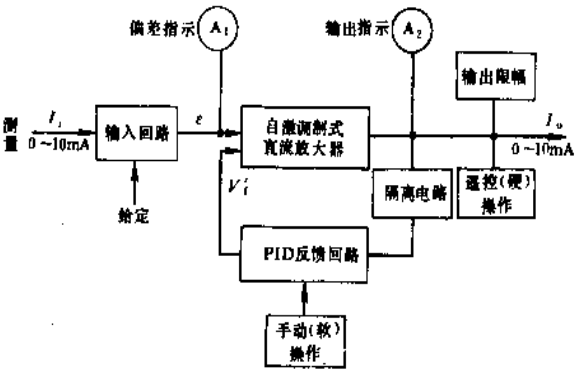


图 19　DTL-321 型调节器框图

由变送器送来的 0～10mA 直流电流信号 I_i，在输入回路内流经 200Ω 电阻，转换成 0～2V 直流电压，该电压与 0～2V 的给定电压（内给定电压或外给定电压）进行比较，其偏差 e 与反馈电压 V_f' 综合后，由自激调制式直流放大器进行放大，放大后的信号再经限幅和滤波，得到 0～10mA 直流电流，作为调节器输出信号 I_o。同时放大器输出信号中所含有的，大小与 I_o 成正比的交流电流分量，经隔离电路和整流滤波后转换为直流反馈信号，它被送至 PID 反馈回路，其输出电压 V_f' 又加到放大器的输入端，与偏差信号进行综合，从而使调节器输出一个对偏差进行连续 PID 运算的控制信号。

调节器除了具有 PID 运算规律外，还可以调整 T_I 或 T_D，使之变成具有 P（比例）、PD（比例加微分）或 PI（比例加积分）的运算规律，以适应不同的工艺对象。

当　$T_I=1200S$，$T_D=0$ 该调节器近似为 P 调节规律；

当　$T_I=1200S$，该调节器近似为 PD 调节规律；

当　$T_D=0$　该调节器为 PI 调节规律。

调节器有“自动”、“软手操”和“遥控操作”三种工作状态，它分别用“A”“M”和“H”表示，这三种状态的选择，可通过切换开关来实现。

为满足用户的不同需要，在输入回路中，设置两个输入通道，内-外给定选择开关，正-反作用选择开关，偏差-平衡选择开关以及内给定电路等。

2.2.2.　DDZ-Ⅲ型调节器

DDZ-Ⅲ型调节器与 DDZ-Ⅱ型调节器一样可以对偏差实现 PID、PI、PD 或 P 运算规律，而在硬件上Ⅲ型与Ⅱ型有所不同，前者是采用集成运算放大器对直流信号直接进行放大运算，而Ⅱ型是采用晶体管分立元件，构成自激调制式直流放大器，对直流信号进行间接放大运算，前者较后者具有许多优点：

(a) 运算精度高，漂移小，仪表稳定性、可靠性大为提高。

(b) 采用 24VDC 集中供电，因而各单元仪表省去电源变送器，以利于安全防爆和实现二线制。

(c) 便于增加附加单元，从而扩大调节器功能、构成各种特种调节器（没有附加单元的调节器称基型调节器）。

(d) 可以实现“自动”-“软手动”之间的双向无平衡无扰动切换，在“软手动”时具有良好的保持特性。

DDZ-Ⅲ调节器的框图如图 20 所示。它由控制单元和指示单元两部分组成。控制单元包括输入电路、PD 电路、PI 电路、输出电路以及软手操、硬手操电路等；指示单元包括测量信号指示电路和给定信号指示电路。该调节器接受来自变送器或转换器送来的 1～5VDC 测量信号 V_i，在输入电路中 V_i 与给定信号电压比较，其偏差经 PD、PI 电路进行比例、积分、微分运算之后，再经输

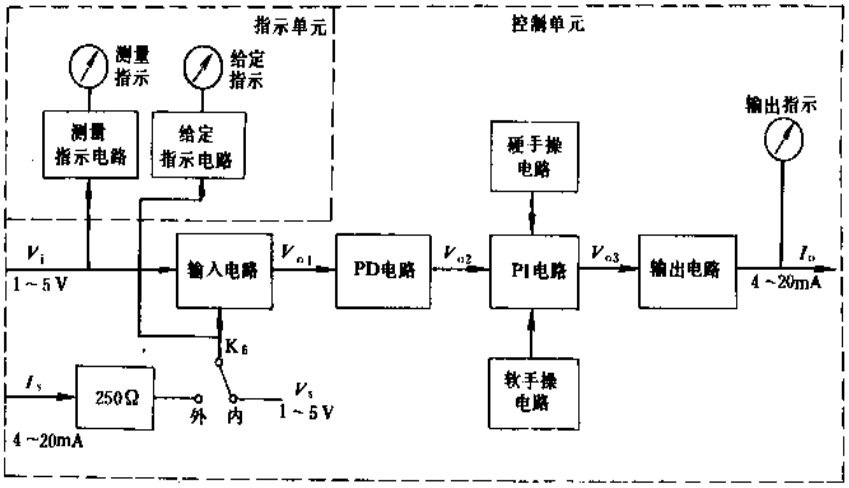


图 20 基型调节器框图

出电路的 V/I 转换，最后输出 4～20mA 直流电流，作为调节器的输出 I_o 送至执行器。

DDZ-Ⅲ型调节器除了具有 PID 运算功能外，还可以通过改变积分时间和微分时间，而使它具有 P、PI、PD 等不同的运算功能，以适应于不同工业对象的控制要求。

2.3. 组装式电子控制装置

组装式电子控制装置是在电动单元组合仪表基础上发展起来的一种功能分离、结构组件化的成套仪表装置。它密切结合系统工程、能与工业控制机、程控装置、图象显示等技术配合使用，对生产过程进行综合控制。以下就 TF 型组装式电子控制装置进行介绍。

(1) TF 型控制装置的特点

a. 功能分离 整套仪表装置由调节、显示、操作等功能组件组成，将不同功能的组件组合起来，便可方便地构成各种控制系统。

b. 结构组件化 整套装置由功能组件插接装配而成，即“组件装配”，这就是“组装”的含义。

c. 综合控制 整套装置是以模拟量控制技术为主，模拟量控制技术和数字量控制技术相结合的“综合控制装置”。数字量控制技术主要起着对系统工况进行监视、控制、联锁、与工业控制机联接以及各种逻辑运算，逻辑判断的作用。而模拟控制技术，主要用以模拟量的运算，以实现线性控制或非线性控制。

d. 成套装置 整套装置是针对特定的工业生产过程和控制对象，按照自动化系统的需要选择各种功能组件组装、调试而成。所以称为“装置”，而不称为“仪表”。

e. 通用性较强 兼有 DDZ-Ⅱ型和 DDZ-Ⅲ型信号制，即 TF 型装置采用 0～10mA 和 4～20mA 直流电流作为现场传输信号。

(2) TF 型控制装置的基本组成 TF 型控制装置的基本组成如图 21 所示。整套装置分为控制机柜和集中控制台两大部分。

控制机柜用来装配各种功能组件，它接受来自生产过程的各种信号，并进行各种运算、控制处理，把处理后的信号送至生产现场执行控制操作，同时送至集中控制台，进行显示。

集中控制台是用来进行人-机联系所必需的显示、操作部件。它具有监视生产过程运行情况所必需的指示和记录功能，还具有送出给定值、手动操作信号以及手动-自动切换等功能。

(3) TF 型控制装置的功能组件 TF 型控制装置功能组件包括模拟量功能组件和数字量功能组件两类。

a. 模拟量功能组件 它包括转换、计算、调节、控制、给定、显示、操作、电源和附件等 9 种。

(a)转换组件。它分输入转换组件和输出转换组件两种。输入转换组件接受各种变送器、检测仪表送来的 0～10mA 或 4～20mA 直流电流、直流毫伏、电阻、频率等信号，并将它们转换为机柜内统一的 0～10V 直流电压信号，然后作进一步的处理。为满足信号隔离的要求，还有隔离型输入转换组件和隔离器。输出转换组件把机柜内 0～10V 的统一直流电压信号转换为 0～10mA 或 4～20mA 直流电流、触发脉冲、开关量等输出信号，然后送至现场控制各种执行器。输出转换也有各种隔离型品种。考虑到安全火花型防爆要求，转换组件中还有各种防爆安全栅产品。

(b) 计算组件。它用来对 0～10V 直流电压信号进行加、减、乘、除、开方以及非线性补偿或函数变换等数学运算，以满足自控系统的特定需要。

(c) 调节组件。它将转换组件送来的测量信号与给定信号比较，对其偏差信号进行 P、PI、PD、PID、前馈以及其它线性或非线性运算，最后输出0～10V直流电

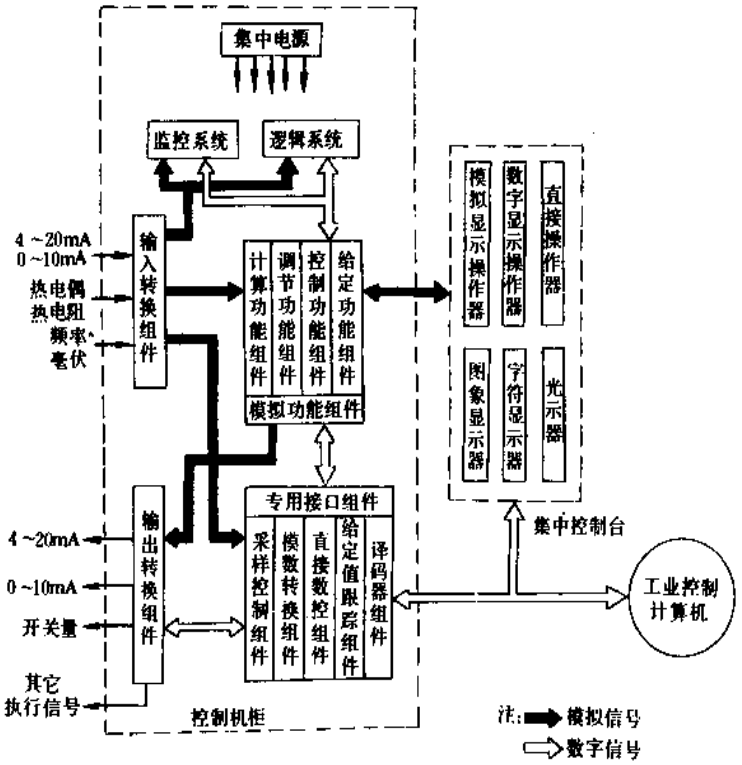


图21　TF控制装置基本组成

压控制信号。

(d) 控制组件。它包括报警、高、低值选择、上、下限限幅、跟踪比较、手动-自动切换等组件，以构成具有各种功能的自动控制系统。

(e) 给定组件。它包括恒值给定、比率给定、时间程序给定等组件，用作系统被调参数值的给定或复杂系统的偏值给定。给定组件有面板安装式和组件插入式两种结构。

(f) 显示器。它有单针、双针指示器，单、双色带指示器，指示记录器，比例积算器，开方积算器等。

(g) 操作器。它包括显示操作器、直接操作器和硬手动操作器等。

b. 数字量功能组件　它是用来构成监控系统、逻控系统以及工控机的专用接口，用以加强装置的监控功能，提高系统工作的安全可靠性，并使TF装置能与工控机兼容。

监控系统中有固定监控器、可变监控器、巡回监控器以及逻辑给定，逻辑切换、优先报警、第一故障报警等控制器。一旦系统出现故障，控制系统可将故障自动排除，或者把系统切换到安全状态，并进行各种联锁，使故障不致于扩大，同时指示故障性质和故障地点，以便操作人员及时进行处理。

逻控系统由数字逻辑功能组件构成，它接受现场、模拟量系统报警组件和监控系统送来的信号，输出程控信号，以实现系统的开、停和联锁。

专用接口装置用来解决TF控制装置与工业控制计算机的联用问题，使系统具有模拟量输入、数字量显示，给定值控制(SPC)、直接数字控制(DDC)等功能。由于采用了数据通信技术，工业控制计算机只要通过一根同轴电缆就可以与TF控制装置连接起来进行有效的工作。

2.4.　气动调节器

2.4.1.　气动PI调节器

气动PI调节器有QDZ-Ⅰ型和QDZ-Ⅱ型两种，前者是按力平衡原理工作的，而后者是按力平衡原理工作的。其输入、输出气压信号均为20～100kPa。

气动QDZ-Ⅱ型PI调节器原理结构图如图22所示，而QDZ-Ⅰ型PI调节器如图23所示。

见图22，若进入测量波纹管F的测量信号P_F比进入给定波纹管G的给定信号P_G大时，则所形成的偏差信号使单臂杠杆1将绕支点O作逆时针转动，使该杠杆上的挡板靠近喷嘴，喷嘴的背压随之升高，该背压经功率放大器放大后，作为调节器的输出信号P_o送出。此外，该输出信号还分三路进行反馈，一路直接进入负反馈波纹管E的是P_E，第二路被比例针阀可变气阻R_P和恒气阻R_H分压后进入正反馈波纹管H，其压力为P'_H，在P_E与P'_H差压作用下，使杠杆上的挡板离开喷嘴，起负反馈

作用，最终使调节器输出信号 P_o 稳定在某一数值上。当比例针阀 R_P 在某一开度时，输出信号的增量与偏差信号之间成一定的比例关系，这就是调节器的比例调节作用。第二路经过由积分针阀可变气阻 R_I 和积分气室 J 所构成的积分回路。这路气压向积分气室充气，然后通过 1：1 的跟踪器，也进入了正反馈波纹管 H，其气压为 P''_H，在 P''_H 的作用下，使杠杆上的挡板又逐渐靠近喷嘴，从而使调节器的输出 I_o 逐渐上升。只要偏差信号不消失，输出信号始终继续变化。这就是调节器的积分调节作用。改变积分针阀的开度，可以改变积分作用的强弱，亦即改变输出 I_o 上升（或下降）速度。改变比例针阀开度和积分针阀开度可以分别调整比例度和积分时间的大小。

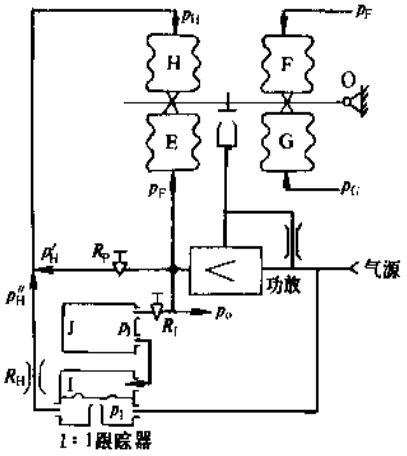


图 22　气动 PI 调节器（QDZ-Ⅱ型）

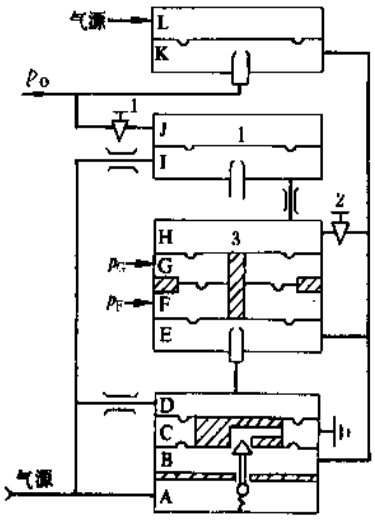


图 23　气动 PI 调节器（QDZ-Ⅰ型）

图 23 是 QDZ-Ⅰ型调节器原理结构图，其工作原理与 QDZ-Ⅱ型调节器十分相似，所不同的 QDZ-Ⅰ型是按力平衡原理，使 H、G、F、E 四个气室作用在膜片组上的力达到平衡。其中 F、G 两气室与膜片构成比较环节，比例作用由 H、E 两气室和比例针阀 2 构成，积分作用由 J、I 两气室和积分针阀 1 构成，A、B、C、D 四个气室及其有关部件构成功率放大器，L、K 两个气室及喷嘴、膜片构成开关环节，当 L 室通入气源压力为 140kPa 时，膜片盖住喷嘴，切换功率放大器输出 P_B 的通道，即 P_o 与 P_B 不连通，当 L 室通大室，则膜片离开喷嘴，P_B 就作为调节器的输出气压 P_o。开关环节的作用是为使调节系统实现“自动”⟹“手动”无扰动切换提供了条件。

2.4.2.　气动 PID 调节器

在图 22、图 23 基础上分别串接入图 24、图 25 的微分器，就分别构成 QDZ-Ⅱ型 PID 调节器和 QDZ-Ⅰ型 PID 调节器。其连接方法是微分器的输出气压接至图 22 或图 23 中的 F 室。

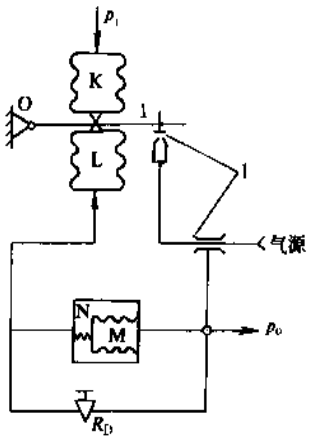


图 24　气体调节器的微分部分（QDZ-Ⅱ型）

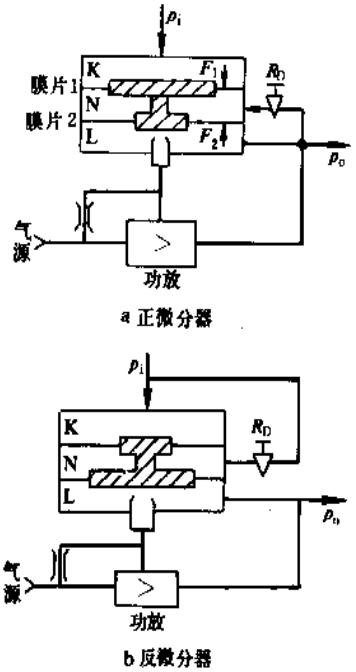


图 25　气动微分器（QDZ-Ⅰ型）

图 24 波纹管式微分器，它由测量波纹管 K、微分反馈波纹管 L，负压喷嘴 1、弹性气容 M、微分气容 N 以及微分针阀 R_D 构成。从结构原理上看，波纹管式微分器是在负反馈回路里串联了一个由弹性气容构成的延迟环节。当输入气压信号 P_i 阶跃增加时，挡板靠近喷嘴，喷嘴背压也即微分器输出气压 P_o 急剧增加，P_o 除叫加到 PI 调节器的 F 室作为超前信号外，又经 R_D 和弹性气容 N 延迟环节后送至微分反馈波纹管 L，使 P_L 气压逐渐增加，在 P_L 作用下挡板逐渐离开喷嘴，P_o 随之逐渐减小，直到 $P_L=P_K$ 时，微分作用结束。可见它是靠延迟负反馈作用实现微分特性的。

微分作用的强弱，即微分时间的长短由微分针阀 R_D 的开度所决定。弹性气容 M 的作用是使反馈波纹管 L 内获得一定的起始压力，以便把微分增益控制在 6～10 范围内。

图 24 微分器不能单独使用，因为它不带有气动功率放大器，而图 25 的微分器可以单独使用，它分成正微分器和反微分器两种。它们的微分作用原理，也是靠延迟负反馈的作用来实现的。

2.5. 特种调节器[1,4]

随着自动化技术的发展和生产过程的复杂化和严要求，出现了各种不同于常规 PID 调节规律的控制系统，例如断续控制系统，选择性控制系统，前馈控制系统等，这些系统用基型调节器，往往难以满足工艺要求的控制指标，因此要求调节器的功能在基型调节器的基础上进一步扩大，或另外设计一种有别于基型调节器的调节器，这种调节器称为特种调节器。特种调节器品种越来越多，仅介绍几种模拟式特种调节器，数字式虽为具有特殊功能的调节器，不归属在特种调节器，而归属于数字式调节器例如可编程调节器。

2.5.1. 间歇（批量）调节器

间歇调节器主要用于间歇（批量）生产过程，它主要功能是使生产开车后，其工艺参数适时地、无超调地达到给定值，并自动维持在此值上。从开车到正常运行之间的切换或 PI-P 切换，由调节器自动进行，无需人工参与操作。

间歇调节器包括带间歇开关调节器、积分反馈型积分限幅调节器和 PI-P 调节器等。

（1）带间歇开关调节器　带间歇开关调节器原理图见图 26，在开车时，由于测量值 V_i 比给定值 V_s 小得多，因此代表偏差值的 V_{o1} 大于偏差给定值 V_A，比较放大器 IC_4 输出低电位，继电器 J 不动作，开关 K_1、K_2 处于手动状态，$V_{o3}=V_H$，调节器有一固定输出值。

此时，电容器 C_I 上的电压为

$$V_{c1}=V_P-V_{o2}$$

式中　V_P——偏置电压。

开车后，随着工艺过程的进行，测量值 V_i 向着给定值 V_s 方向逐渐变化，调节器的偏差值逐渐减小，V_{o1} 逐渐减小，当 V_{o1} 小于偏差给定值 V_A 时，比较放大器 IC_4 输出高电位，使继电器 J 动作，开关 K_1、K_2 切向自动状态，此时 $V_{o3}=V_H-V_P$，并且调节器的输入信号已进入比例带区域内，因而能使 V_i 平稳地到达给定值，而不产生超调和积分饱和现象。V_H、V_P、V_A 值是事先确定的，对于不同工艺过程或不同操作条件，此三个给定值是不相同的，因此这种调节器适用于固定工艺过程，固定操作条件，给定值无需改变的继续生产过程。

（2）积分反馈型积分限幅调节器　在继续生产过程中从开车到正常运行一般经历了较长时间，因此在这较长的时间里工艺参数未到达给定值，存在较大偏差。因此长时间内存在较大偏差，调节器就会出现积分饱和现象。积分反馈型积分限幅调节器是带有输出限制的防积分饱和调节器，这种调节器不仅能限制输出幅度，而且用反馈方式来防止积分电容器电压的过积分现象，它的原理图见图 27。

这种调节器是在DDZ-Ⅲ型调节器中附加一个积分

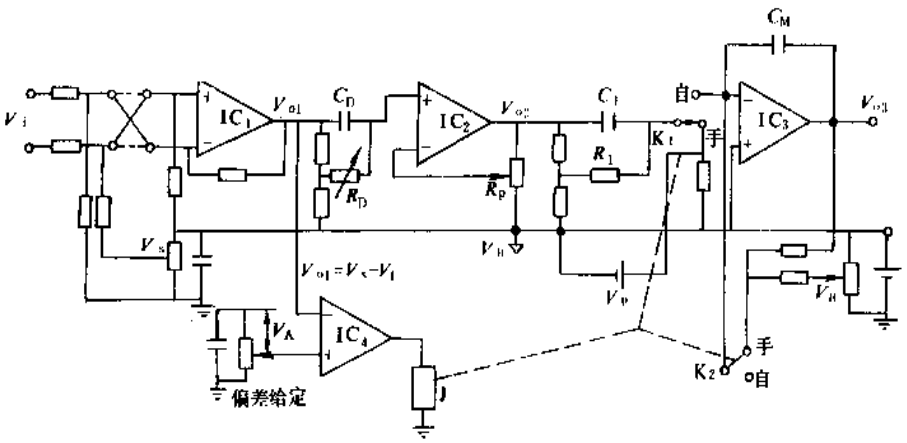


图 26　带间歇开关调节器原理图

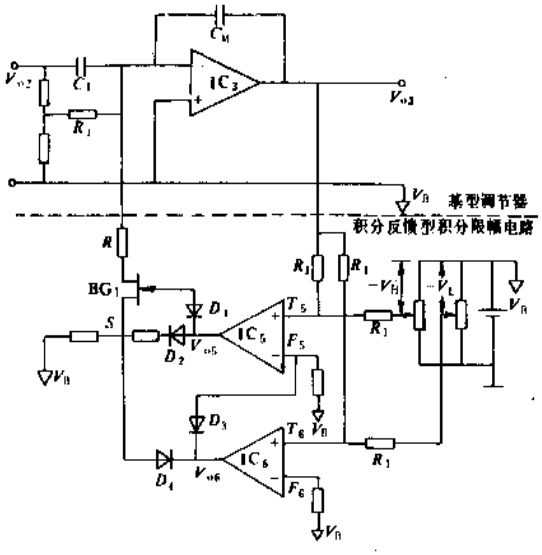


图 27　积分反馈型积分限幅调节器原理图

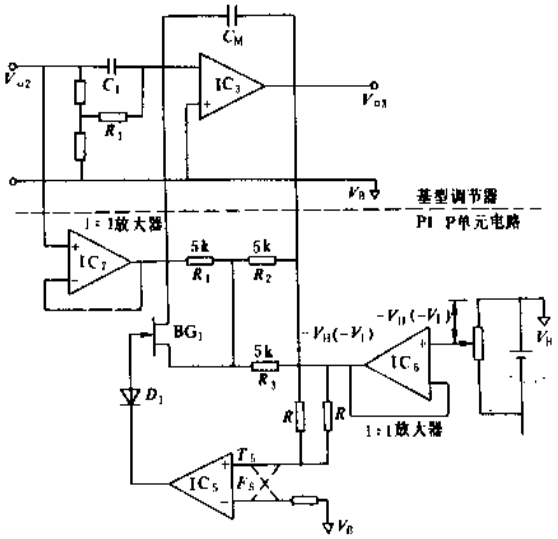


图 28　PI-P 切换调节器原理图

反馈型积分限幅单元构成的，这种调节器从开车直至正常运行的整个生产过程中始终处于自动状态，没有切换动作。在开车时，由偏差较大，调节器输出很快达到最大值（或最小值），此值受限幅单元中的高（低）限制设定电压 V_H（V_L）所限制。如果调节器处于反作用，同时比例度设置在较小值时，由于开车时，偏差较大，此时 V_i 处在比例带区域之处，则 V_{o2} 降低到 IC_2 负向输出最大范围（饱和状态），V_{o3} 很快上升，当输出 V_{o3} 上升到大于设定电压 $|V_H|$ 时，IC_6 动作，V_{o5} 电位上升，S 点电位 V_s 比 V_B 高，BG_1 导通，V_s 通过 R-C_M 积分反馈电路使 V_{o3} 下降，形成负反馈系统，V_{o3} 被限制在设定电压 $|V_H|$ 上，积分电容 C_M 不会产生过积分电压，$V_{C_M}=V_{o3}$，因此不会出现积分饱和现象。

当 V_i 增大到进入比例带区域内时，V_{o2} 从负向最大值退出来，V_{o2} 随 V_i 增加而增加，由 V_{o2} 的增加，使 V_{o3} 下降，就在 V_{o3} 开始低于 V_H 电压的时刻 V_{o5} 变为低电位，BG_1 截止，调节器进入正常的调节工作状态，V_{o3} 随 V_{o2} 增加而减小，直至偏差等于零，即 $V_i=V_s$，调节器输出 I_o（对应于 V_{o3}）稳定于某一数值上。

同理可以分析低限制的工作过程。这种调节器用于间歇生产过程不会出现积分饱和现象，它适用于给定值需要经常变更的间歇生产过程。

(3) PI-P 调节器　PI-P 调节器是具有 PI 和 P 两种调节规律能自动切换的调节器。

依据被限制电压的设定方式不同，PI-P 调节器分为间歇生产用的 PI-P 调节器和选择性调节系统用的自动选择调节器，前者限制电压由调节器内部设定，后者限制电压来自调节器外部。

限制电压由调节器内部设定的 PI-P 调节器原理图见图 28，它由基型调节器和 PI-P 单元组成。

当 $V_{o3}>V_H$ 时，IC_5 的输出 V_{o5} 为低电位，BG_1 导通，V_{o2} 和 V_H 同时加到 IC_3 中进行比例运算，即

$$V_{o3}=V_H-V_{o2}$$

由于 $V_{o2}=$ 一偏差×比例增益

所以 $V_{o3}=V_H+$偏差×比例增益

由此可见，当 $V_{o3}>V_H$ 时，调节器按 P 规律动作，并且其输出大小不仅取决于给定电压 V_H 而且取决于偏差大小，当偏差减小，调节器的输出也减小，当偏差反相时（正偏差变为负偏差，或相反），调节器将及时地从 P 规律转入 PI 规律，进入正常的调节作用，避免了积分饱和所造成的调节不及时，改善了调节品质。

2.5.2.　自动选择调节器

在选择性调节系统中，两台或三台调节器通过自动选择器控制一个执行器。自动选择器的作用是把两台或三台调节器的输出信号进行比较后，选择其中输出信号高的（高选）或低的（低选）与执行器连接。当第一台调节器被切换到与执行器连接时，该台调节器输出通过自动选择器反馈到第二、第三台调节器上，此时这两台调节器处于开环状态，如果它们是基型调节器而无附加自选单元，则这两台调节器将产生积分饱和现象。

自动选择调节器原理图见图 29 所示，它包括基型调节器和自选单元两部分，自选单元分高选和低选两种电路，图中为高选电路。

V_P 是由自动选择器来的外部反馈电压，V_P 为偏置电压，设 $V_P=0$，当 $V_{o3}\geqslant V_P$ 时，自选调节器处于被选择状态，IC_5 的输出 V_A 为低电位，T 截止，自选调节器按 PI 规律动作。

当 $V_{o3}<V_P$ 时，自动选择调节器处于未被选择状态，

IC_5 的输出 V_A 为高电位，T 导通，自选调节器按 P 规律动作，其输出不送至执行机构。

此时　　$V_{o3}=V_P-V_{o2}=V_P$—偏差×比例增益

而且 C_M 电容上电压 $V_{C_M}=V_{o3}$，可见该调节器输出与偏差大小成比例，而且不会出现积分饱和。一旦出现偏差变号（例如正偏差变为负偏差或相反）则 $V_{o3}\geqslant V_F$，此调节器立即从未被选上变为被选上，调节器马上从 P 规律转入 PI 规律，并将其输出自动切换到执行机构。

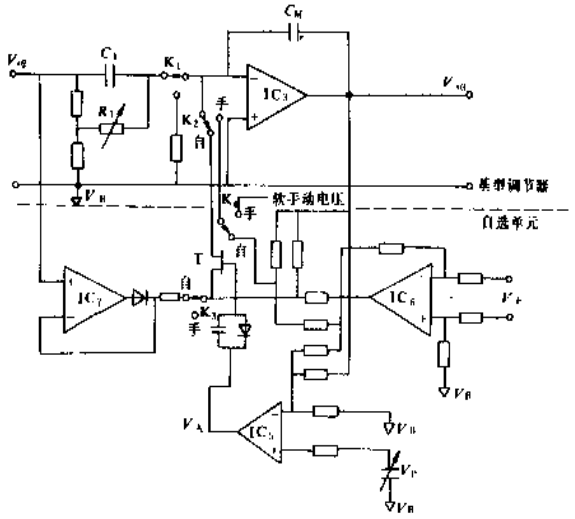


图 29　（高选）自动选择调节器原理图

当 $V_P\fallingdotseq 0$ 时，调节器被选择的条件为

$$V_{o3}\geqslant V_F-V_P$$

自选调节器必须配合自动选择器一起使用，与变送器、执行机构等构成选择性调节系统。

2.5.3.　前馈调节器

前馈控制是基于不变性原理直接对扰动补偿的一种开环控制，它能及时、有效地克服扰动对被控参数的影响。但是单纯的前馈控制有局限性，工程上常在反馈控制系统中引入与被调参数有关的扰动量作为前馈信号进行前馈-反馈控制，这种控制系统具有良好的控制品质。前馈调节器就是进行前馈-反馈控制的调节器。

前馈调节器如图 30 所示，它是在基型调节器中设置一个前馈补偿电路而构成的。前馈补偿电路包括输入电路和动态补偿电路两部分。前馈信号 V_{ff} 经该电路运算后得到前馈输出信号 V_{o6}，再由 C_3 耦合至基型调节器的 PI 运算电路（开关 K_{ff} 置于“通”时）。

输入电路接受前馈信号进行静态补偿，它由 IC_5 等组成。其输入、输出关系为

$$V_{o5}=KV_{ff}$$

式中　K——前馈比例系数，其大小可通过电位器 W_1 调整，其正、负号由 IC_5 输入端的接线决定。电容 C 起滤波作用。

动态补偿电路是一个超前-滞后补偿环节，它由 IC_6 等组成，该电路的传递函数为 $(1+T_1s)/(1+T_2s)$，其中 $T_1=(R_5+R_{w3})C_2$，$T_2=(R_4+R_{w2})C_1$，T_1，T_2 大小分别由电位器 W_3 和 W_2 调整之。

前馈补偿电路的传递函数为

$$W(s)=\frac{V_{o6}(s)}{V_{ff}(s)}=K\frac{1+T_1s}{1+T_2s}$$

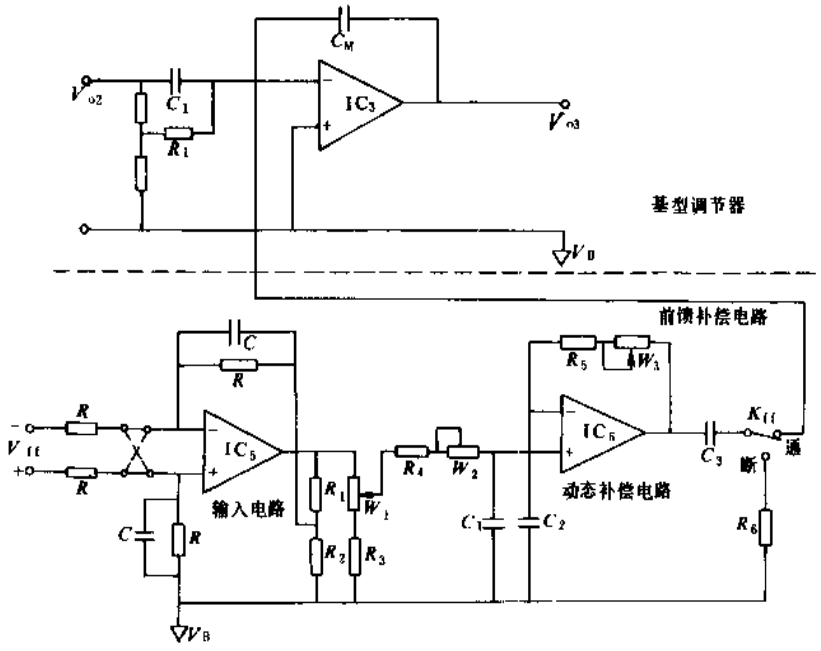


图 30　前馈调节器原理图

当开关 K_{II} 切向“断”时，前馈补偿作用被切除，此时前馈输出信号通过 R_6 接至 V_n，其作用是使电容 C_3 两端的电压等于 V_{o6}，这样在 K_{II} 从“断”切向“通”时，可实现无扰动切换。

2.5.4. 非线性调节器

非线性调节器用于对象具有某种非线性特性的控制系统中，调节器的非线性特性如图31所示，在控制点附近的一个区域内，比例增益大幅度降低，而在这个区域之外，比例增益恢复原值。

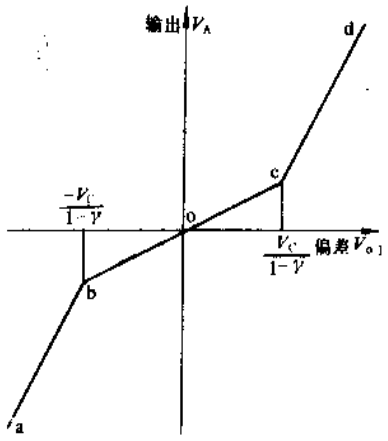


图31 调节器的非线性特性

非线性调节器是基型调节器的基础上附加一个非线性电路，此电路接在基型调节器的输入电路与PD电路之间，如图32所示。它包括两部分：由 IC_5 等组成的实现曲线 ocd 段非线性特性的运算电路，以及由 IC_6 等组成的实现 oba 段非线性的运算电路，在图32中，V_c 为比例增益衰减区（特性曲线的 bc 段）的给定电压，γ 为衰减系数。

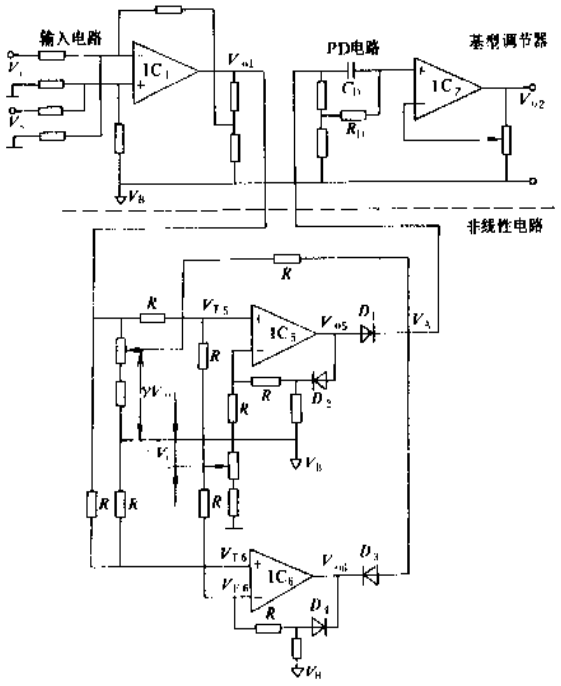


图32 非线性调节器原理图

当 $V_{o1}>0$ 时，分两种情况讨论：

(1) $V_{o1}>0$，但 $V_{o1}<V_c$ 时，由图可知，IC_5 输出为低电位，此时 D_1、D_2 反偏，IC_5 输出被隔断，因此 $V_A=\gamma V_{o1}$，满足图31中的 OC 线段的特性要求。

(2) $V_{o1}>V_c$ 时，IC_5 输出为高电位，此时

$$V_{o5}=\left(1+\frac{R}{R}\right)V_{T5}=V_{o1}-V_c$$

从图中可看出，V_{o5} 必须大于 V_A 时，D_1 才能导通也就是说必须满足 $V_{o1}-V_c>\gamma V_{o1}$ 的条件，非线性电路的特性曲线才从 OC 段转入 cd 段，所以 cd 段的表达式为

$$V_A=V_{o1}-V_c\left(V_{o1}>\frac{V_c}{1-\gamma}\right)$$

上式斜率为+1，即在 cd 段非线性电路不改变调节器原来的比例增益。

当 $V_{o1}<0$ 时的情况，同理可以分析该调节器的工作特性。

V_c 和 γ 可根据工艺要求和对象特性进行调整。

2.5.5. 时间分割补偿式调节器[7]

该调节器与 DDZ-Ⅱ型的变送器、执行器等配合用于控制具有大纯滞后对象的生产过程，其输入输出信号采用 0～10mA、DC DDZ-Ⅱ型信号制，而电路主要器件则采用集成运算放大器，因此具有 DDZ-Ⅲ型调节器所具有的优点：运算精度高，稳定性好，能实现自动-软手动双向无平衡无扰动切换，具有良好的输出保持特性等。

时间分割补偿式调节器原理框图如图33所示，它包括输入电路、比例运算电路、预估器电路，比例积分运算及输出电路，手动电路等部分组成。该调节器的特点在于电路中设置了起时间分割补偿作用的预估器，它具有类似微分超前（或预估）和采样调节（或时间分割）的特性，所以对具有纯滞后对象特性的控制具有较好的效果。

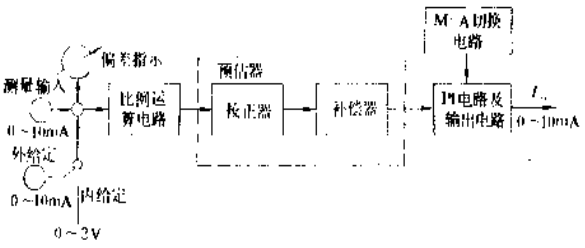


图33 时间分割补偿式调节器方框图

3. 单回路可编程调节器[8~16]

可编程调节器是一种新型数字控制仪表，它们通常是控制一个执行器，所以习惯上又称它们为单回路调节

器。近几年它越来越多的应用于生产过程的控制系统中，并取得了良好的效果。从国外引进的代表产品有 DIGITRONIK系列的 KMM 调节器、YS-80 系列的 SLPC 调节器、FC 系列的 PMK 调节器和 Vi 系列的 VI87MA-E 调节器等，国内自己开发的代表产品有 DTZB-4111 四回路调节器 CS910 两回路调节器和 DDZ-S 系列 STB 调节器。

(1) 可编程调节器的主要特点

a. 实现了仪表和计算机一体化　将微机引入调节器中，能充分发挥计算机的优越性，它使调节器电路简化、功能增强、性能改善，缩短了研制周期，从而大大提高了仪表的性能-价格比；同时，调节器的外形结构、面板布置保留了模拟仪表的特征，显示和操作也沿袭模拟仪表的人-机联系方式，因而易被现有广大操作人员所接受，便于推广使用。

b. 具有丰富的运算、控制功能　调节器的多种运算和控制功能是由若干运算模块和控制模块来实现的，只要将这些模块按系统的需要进行组态，编制成用户程序，便可完成各种运算处理和复杂控制。除了 PID 控制功能外，它还能实现串级控制、比值控制，前馈控制、选择性控制、纯滞后补偿控制，非线性控制和自适应控制等，以满足不同控制系统的需要。近年来又纷纷推出自整定可编程调节器。

c. 通用性强、使用方便　调节器采用盘装方式和标准尺寸、输入、输出信号采用统一标准信号，与模拟仪表兼容，因而便于用数字式可编程调节器替换原有的模拟调节器，以利控制设备的更新换代和控制规模的扩大。

用户程序使用“面向过程语言”(Procedure-Oriented Language)，简称 POL 语言来编写，易学易懂。

d. 具有通信功能，便于系统扩展　调节器具有标准通信接口，通过数据通道和通信控制器可方便地与局部显示操作站连接，实现小规模系统的集中监视和操作。调节器还可挂上高速数据公路，与上位计算机进行通信，形成中、大规模的多级、分散型综合控制系统。

e. 可靠性高，维修方便　因为一台可编程调节器往往可代替数台模拟仪表，使系统的硬件数量和接点数大为减少；其二，调节器本身的元器件数量也较少，有些硬件功能由软件实现；其三，元器件以高可靠性的大规模集成电路为主，并经过严格筛选和老化处理。在软件方面，利用调节器的丰富运算模块，用户可以自行编制联锁保护和报警功能，而且调节器的自诊断程序随时监视各部件的工作情况，一旦某部件出现故障，调节器立即自动采取相应的保护措施，并显示故障代码或报警，及时提醒操作人员找到故障部位并及时排除故障，从而大大缩短了检修时间，提高了调节器的有效利用率。

(2) 可编程调节器的基本构成

a. 硬件系统　可编程调节器的硬件构成框图见图 34，它包括主机、过程输入通道、人-机联系部件和通信部件等。

过程输入通道接受模拟量和开关量输入信号。并分别通过模-数转换和输入缓冲器将模拟量和开关量转换成数字信号，然后经输入接口送入主机部分。主机在程序控制下对输入数据进行运算处理、判断等一系列工作后，将运算结果送至过程输出通道。一路由 D/A 转换器将数字信号转换成直流模拟电压，作为模拟量输出信号；另一路经由锁存器直接输出开关量信号。

人-机联系部件和通信部件分别用来对系统进行监视、操作和将调节器同其它数字仪表或装置联系起来。人-机部件中的键盘、按钮用以输入必要的参数命令，切换运行状态以及改变输出值；人-机部件中的显示器则用

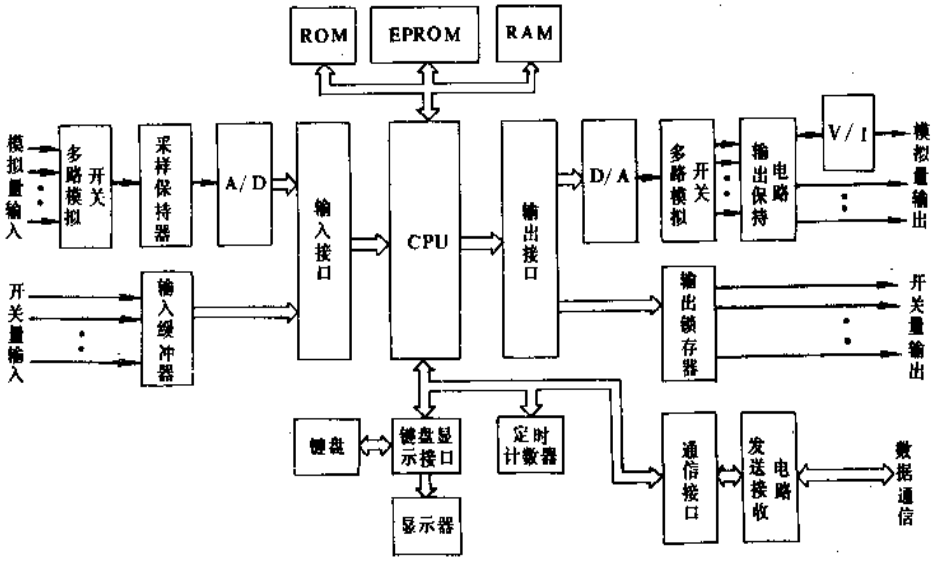


图 34　可编程调节器硬件构成框图

来显示过程参数、给定值、输出值，内部参数和故障代码等。通信部件即可输出各种数据，也可接受来自操作站或上位计算机的操作命令和控制参数。

主机部分由中央处理单元（CPU）、只读存储器（ROM、EPROM 或 EEPROM）、随机存储器（RAM）、定时-计数器（CTC）以及输入输出接口（I/O 接口）等组成。随着单片微机的问世和其性能进一步改善和价格的降低，一些厂家已经用单片微机作为可编程调节器的主机部件，由于单片微机内部包括了 CPU、ROM、RAM、CTC 和 I/O 接口等电路，与多片芯片组成的主机相比，具有体积小，连接线少，可靠性高，价格便宜等优点，因此单片微机在控制仪表和装置中的应用将日益增多。

b. 软件系统　可编程调节器软件系统分为系统程序和用户程序两大部分。

(a) 系统程序。它是调节器软件系统的主体，由监控程序和中断处理程序组成，而这两部分程序又分别由许多子程序（功能模块）构成见图 35。

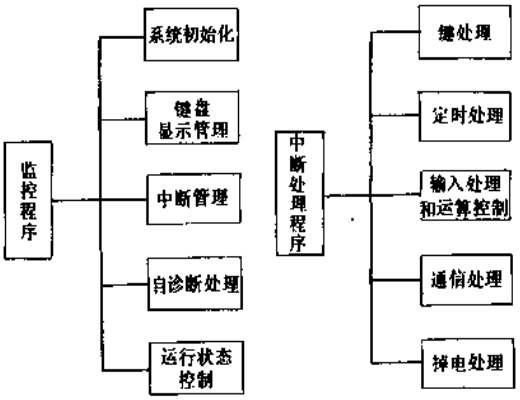


图 35　系统程序的组成

监控程序包括系统初始化、键盘和显示管理、中断管理、自诊断处理以及运行状态控制等子程序。有些调节器监控程序还具有时钟管理，外设管理等子程序。调节器通电后，首先进行系统初始化，然后依次调用其它各个子程序，并且除了初始化外，重复调用，周期性的不断进行工作，一旦发生中断，在确定中断源后，程序便进入相应的中断处理子程序，待处理子程序执行完毕，又返回监控程序，进行下一轮循环。

中断处理程序包括键处理、定时处理、输入处理和运算控制、通信处理和掉电处理等子程序。键处理是根据识别的键码，建立服务标志以便执行相应的键服务程序；定时处理是实现调节器的定时（或计数）功能，确定采样周期，并产生时序控制所需的时基信号；输入处理和运算控制子程序（常称之为模块），其模块功能是进行数据采集、数字滤波、标度变换，非线性校正、算术运算、逻辑运算等各种控制算法运算以及数据输出等；通信处理是按一定的通信规程完成与外界的数据交换；掉电处理是用来处理掉电事故，当供电电压低于规定值时，CPU 立即停止数据更新，并将各种状态参数和有关信息存贮起来，以备复电后调节器能照常工作。

以上是可编调节器的硬件系统和软件系统，不同型号的调节器，其具体用途、硬件结构、软件系统不完全一样，因而它们的功能模块及其内容和数量也不尽相同，就是同一品种的可编程调节器，随着产品的完善与提高，也在不断增强其功能，扩充其运算处理模块。

(b) 用户程序。可编程调节器的系统程序中有许多的功能模块，只有将这些功能模块按一定的规则“连接”起来，也即组态后，才能完成预定的控制任务。用户程序就是起“连接”作用的程序，用户编制程序实际上是完成功能模块的组态工作。

用户编程采用面向过程语言（POL），它是为了便于定义和完成控制方案而设计的专用程序语言。只要提出问题、输入数据、指明数据处理和运算控制的方式，规定输出形式，就能得到所需的结果。POL 语言专用性强、操作方便、程序设计简单、容易学习和掌握，容易修改。

POL 语言大致可分为空栏式组态语言，表格式组态语言和助记符式组态语言等。FC 系列的 PMK 可编程调节器采用的空栏式组态语言，KMM 调节器采用表格式组态语言，而 YS-80 系列的 SLPC 调节器，VI 系列的 VI87MA-E 调节器，S 系列可编调节器以及 CS910、DTZB-4110 都采用助记符式组态语言。

调节器的编程工作是通过专用的编程器进行的，有在线和离线两种编程方法。前者编程器与调节器通过总线连接共用一个 CPU，编程器上插一个 EPROM 或 EEPROM 芯片供用户写入。当用户程序编写、调试完毕后写入上述芯片，然后将芯片取下，移插到调节器相应的插座上。而离线编程方法是编程器自带一个 CPU，独自构成一台仪器——程序写入器，它能独自完成编程工作，并写入 EPROM 芯片，然后把写入的 EPROM 芯片移插到调节器相应的插座上。

3.1. KMM 可编程调节器

KMM 是 DIGITRONIK 系列的一个主要品种，该系列仪表除了 KMM 外，还有 KMS 固定程序调节器、KMP 可编程运算器，自整定调节器 STC，手动操作器 KMH、记录仪 KMR，指示仪 KMH 等，以及辅助仪器 KMK 程序写入器。该系列仪表不断在更新改进，例如最近又推出 SSC I 系列 KAM 可编程调节器，它的功能进一步扩充、改变原来的离线编程为在线编程，用户编程用的芯片改用 EEPROM，面板显示采用光柱和数字同时指示等。

表 1　运算模块一览表

编号	运算式名称	符号	内　　容	内部端子				输出	运算时间（无量纲）
				H_1	H_2	P_1	P_2		
1	加法	ADD	$U=P_1\cdot H_1+P_2\cdot H_2$	P	P	P	P	P	90
2	减法	SUB	$U=P_1\cdot H_1-P_2\cdot H_2$	P	P	P	P	P	90
3	乘法	MUL	$U=H_1\cdot H_2$	P	P	—	—	P	90
4	除法	DVD	$U=H_1/H_2+P_1$	P	P	P	—	P	83
5	绝对值	ABS	$U=\lvert H_1\rvert$	P	—	—	—	P	3
6	开平方	SQR	$H_1>P_1$ 时，$U=\sqrt{H_1}$；$H_1\leqslant P_1$ 时，$U=0$	P	—	P	—	P	136
7	最大值	MAX	$U=$最大值(H_1,H_2,P_1,P_2)	P	P	P	P	P	8
8	最小值	MIN	$U=$最小值(H_1,H_2,P_1,P_2)	P	P	P	P	P	8
9	4 点加法	SGM	$U=H_1+H_2+P_1+P_2$	P	P	P	P	P	27
10	高选	HSE	$H_1\geqslant H_2$ 时，$U=H_1$；$H_2>H_1$ 时，$U=H_2$	P	P	—	—	P	3
11	低限	LLM	$H_1\geqslant H_2$ 时，$U=H_1$；$H_2>H_1$ 时，$U=H_2$。H_2 为低限值	P	P		—	P	3
12	低选	LSE	$H_1\geqslant H_2$ 时，$U=H_2$；$H_2>H_1$ 时，$U=H_1$	P	P	-	—	P	3
13	高限	HLM	$H_2<H_1$ 时，$U=H_2$；$H_1\leqslant H_2$ 时，$U=H_1$。H_2 为高限值	P	P	—	—	P	3
14	高值监视	HMS	$H_1\geqslant H_2$ 时，$U=$ON；$H_1<(H_2-P_2)$时，$U=$OFF	P	P	—	P	F	6
15	低值监视	LMS	$H_1<H_2$ 时，$U=$ON，$H_1\geqslant(H_2+P_2)$时，$U=$OFF	P	P	—	P	F	6
16	偏差监视	DMS	若$\lvert H_1-H_2\rvert\geqslant P_1$，$U=$ON，若$\lvert H_1-H_2\rvert<(P_1-P_2)$，$U=$OFF	P	P	P	P	F	16
17	变化率限制	DRL	把 H_1 的变化率限制在$(+H_2-P_1)$%/分之内	P	P	P	—	P	130*
18	变化率监视	DRM	当 H_1 的变化率处在$(+H_2,-P_1)$%/分之外，$U=$ON	P	P	P	P	F	45*
19	手操输出	MAN	手动输出操作单元	P	P	-	—	P	8
20	1#控制	PID1	第一个 PID 控制	P	P	P	F	P	371
21	2#控制	PID2	第二个 PID 控制	P	P	P	F	P	371
22	纯滞后时间	DED	$U=e^{-P_1s}\cdot H_1$，P_1 纯滞后时间	P	—	T	-	P	59*
23	超前/滞后环节	L/L	$U=(1+P_1S)/(1+P_2S)\cdot H_1$，$P_1$ 超前时间，P_2 滞后时间	P	—	T	T	P	283*
24	微分	LED	$U=P_1S/(1+P_2S)\cdot H_1$，P_1 超前时间，P_2 滞后时间	P	—	T	T	P	347*
25	移动平均	MAV	$U=\frac{1}{16}\sum_{i=1}^{16}H_1(\frac{i}{16}P_1)$，$H_1(P_1)$为 P_1 时刻的输入	P	—	T	—	P	143*
26	双稳态	RS	$H_2=$ON 时，$U=$OFF；$H_1=$ON，$H_2=$OFF 时，$U=$ON	F	F	—	-	F	1
27	与	AND	$U=H_1\wedge H_2$	F	F	-	-	F	1
28	或	OR	$U=H_1\vee H_2$	F	F	—	—	F	1
29	异或	XOR	$U=H_1\forall H_2$	F	F	—	—	F	1
30	非	XOT	$U=\overline{H}_1$	F	-	—	-	F	1
31	2 点切换开关	SW	$P_1=$OFF 时，$U=H_1$；$P_1=$ON 时，$U=H_2$	P	P	F	-	P	1
32	无扰动切换	SFT	$P_1=$OFF 时，$U=H_1$；$P_1=$ON 时，$U=H_2$，但每次切换时，采样输出按 P_2 速率变化	P	P	F	P	P	45*
33	计时脉冲	TIM	$H_1=$ON 时，定时器开始计数在每个 P_1 时间里发出一个脉冲	F	—	T	—	F	28*
34	积算脉冲输出	CPO	$H_1=$OFF 时，$U=$OFF；$H_1=$ON 时，脉冲输出$=0.1P_1H_2$(脉冲/时)	F	P	P	—	F	72*

续表

编号	运算式名称	符号	内　　容	内部端子				输出	运算时间（无量纲）
				H_1	H_2	P_1	P_2		
35	斜波信号	RMP	输出以一定速度增加	F	F	T	—	P	173*
36	脉冲宽度调制	PWM	在周期 P_1 内输出脉冲宽度比与输入 H_1 成比例	P	—	T	—	F	108*
37	1#折线表	TBL1	用10个折点的折线近似	P	—	—	—	P	136
38	2#折线表	TBL2	用10个折点的折线近似	P	—	—	—	P	136
39	3#折线表	TBL3	用10个折点的折线近似	P	—	—	—	P	136
40	1#逆折线表	TBR1	TBL1折线近似的反函数	P	—	—	—	P	136
41	2#逆折线表	TBR2	TBL2折线近似的反函数	P	—	—	—	P	136
42	3#逆折线表	TBR3	TBL3折线近似的反函数	P	—	—	—	P	136
43	1#控制参数更改	PMD1	对PID1控制参数更改	P	—	F	—	P	123
44	2#控制参数更改	PMD2	对PID2控制参数更改	P	—	F	—	P	123
45	运行方式切换	MOD	手动、自动、串级、跟踪方式切换	F	F	F	F	—	2

注：P—%数据；T—时间型数据；F—开关型数据。*　一台KMM只能使用5个带*号的运算式。

KMM调节器内部装有数据设定器、电路板（CPU板、IOC板、BUF板和通信板）、后备手操器和电源单元。而调节器的面板有给定值SP、测量值PV指示表（双针动圈指示表）输出值指示表、手动（M）、自动（A）、串级（C）工作状态按钮，给定值增、减按钮，手动输出升、降操作按钮，复位按钮以及各种状态、超限指示灯等。

数据设定器可以设定和修改控制、运算有关参数，并可以显示各运算模块的数据、模拟、数字输入输出数据以及故障代码等。

后备手操器有预置型和跟踪型两种，它的作用是当主机出现硬件故障，需离表进行检修时，可通过后备手操器进行工艺操作，使生产不停顿地继续运行。

电源单元是把24V直流电压转换成调节器内部电路所需的+5V DC和±15V DC的工作电压。

调节器还装有Ni-Cr电池，其作用是当断电时，电池为RAM提供电流，以便保存RAM存储器的内容。

（1）输入处理功能　KMM调节器可对5个模拟输入信号进行如下处理：折线处理、温度补偿、压力补偿、开平方和数字滤波。

（2）输出处理功能　调节器的模拟输出信号AO1～AO3中，AO1有1～5VDC和4～20mA DC两种输出信号，而AO2、AO3均为1～5V DC输出信号。数字输出DO1～DO3为晶体管触点（集电极开路）信号，触点容量为30V 0.1A(DC)。哪些运算模块输出端信号送KMM的输出端子，须在输出处理数据表F006中填写好。

（3）运算处理功能　KMM调节器具有45种算法，即45种运算模块，见表1用户在一个控制方案中，最多只能选用30个模块进行组合，还规定其中特殊运算模块不能超过5个。为了便于理解和系统组态，运算模块用图36的图形表示，它有4个输入端：H_1、H_2、P_1、P_2和一个输出端U_n，其运算关系为

$$U_n=f\ (H_1、H_2、P_1、P_2)$$

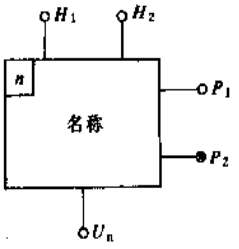


图36　运算模块符号

图形左上角的“n”是用户自己编排的运算模块序号，从1开始编起，依次编排，U_n就是对应n序号模块的输出图形内的名称填写运算式名称。上述图形和端子实际上并不存在，它是虚拟的，是完成特定运算规律的一段子程序的形象化表示，所以各运算模块之间的连接不是用硬线连接，而是通过编程即用“软连接”。运算模块的输入、输出信号类型有百分型、时间型和开关型三种，在图形上分别用“○”“●”和“⊗”表示。运算模块按其功能可分为以下7类：一般运算类（ADD、SUB、MUL、DVD、ABS、SQR、SGM），调节类（PID1、PID2、PMD1、PMD2、LED、DED、L/L、MAN、MOD），监视、限制类（HMS、LMS、DMS、DRM、DRL、HLM、LLM），选择类（HSE、LSF、MAX、MIN），逻辑类（AND、OR、XOR、NOT、RS、SW、SFT），时间类（TIM、CPO、RMP、PWM、MAV），折线处理类（TBL1、TBL2、TBL3、TBR1、TBR2、TBR3）。

KMM调节器的输入处理、输出处理和运算处理框图见图37。

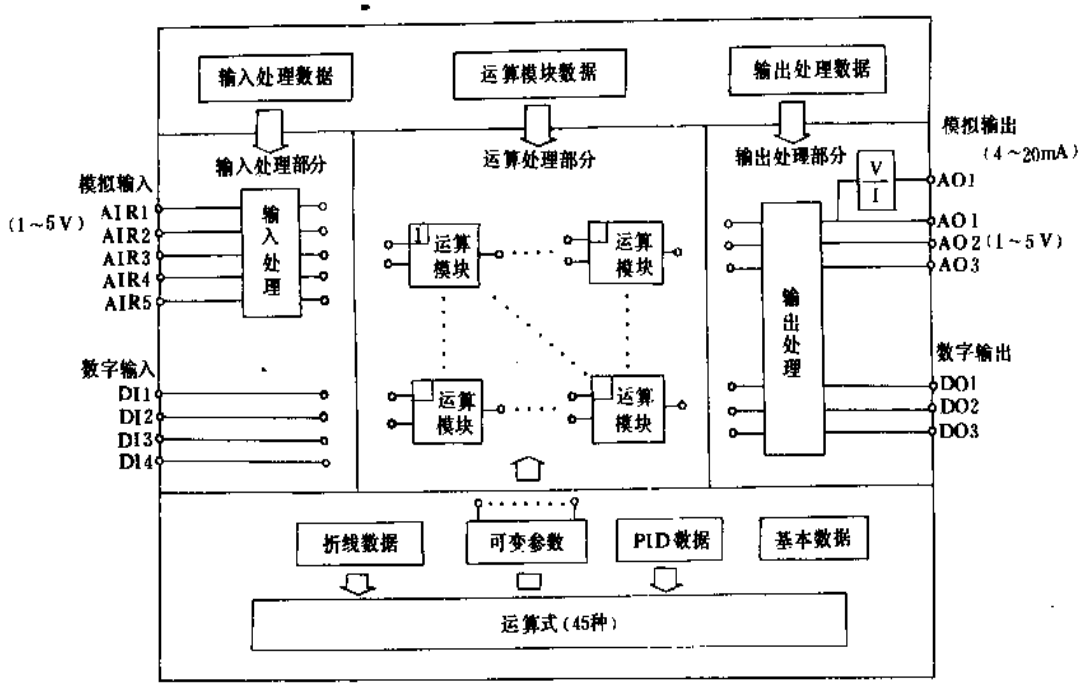


图 37　调节器输入处理、运算处理和输出处理图

3.2.　SLPC 可编程调节器[10,11]

SLPC 是由 CPU，ROM，EPROM、RAM、CTC 和D/A 等芯片组成，保留了模拟调节器面板的功能和特征：有测量值、给定值和输出值显示，还有各种切换按钮和操作按钮以及状态指示灯等。SLPC 也具有丰富的运算、处理、控制功能，能实现各种复杂的运算与控制，具有通信功能，可与操作站及上位计算机一起构成分散型控制系统。

SLPC 与 KMM 也有不同之处，例如 SLPC 采用的是助记符式而不是表格式编写用户程序；SLPC 采用“在线”而不是“离线”的编程方法，因而编程器自身不带 CPU；供电电源采用 100V 或 220V 交流直流两种。

（1）运算功能　运算功能分为基本运算、带设备号的运算、逻辑运算和寄存器移位等类型。如表 2 所示。

SLPC 调节器运算程序的执行是以运算寄存器为中心进行的。运算寄存器由 S1～S5　5 个寄存器以堆栈方式构成。若执行 $Y_1=X_1+X_2$ 这样的运算式时，其运算寄存器工作如图 38 所示。设运算之前 S1～S5 的初始状态分别为 *AA*、*BB*、*CC*、*DD*、*EE* 当 LDX_1，LD X_2，＋，STY_1 这 4 条命令执行后，5 个运算寄存器的结果分别见图 38 所示。由图中可见，每输入 1 个数据后，寄存器内容依次下移，且 S5 原来的内容消失。把运算结果（即加法运算的和数）存于 S1，参加运算的数据消失，寄存器内容依次上推，且 S5 内容维持不变。输出结果时，运算寄存器的内容与上次相同。

（2）控制功能　控制功能有基本控制功能（指令代码 BSC）、串级控制功能（指令代码 CSC）和选择控制功能（指令代码 SSC）三种。每种控制功能在用户程中只能使用一次。除了上述三种控制功能外还有控制要素。控制要素是指控制功能部件中用几个 CNT 指定控制运算的详细功能。例如 BSC 中有 CNT1 一个控制要素，CSC 中有 CNT1 和 CNT2 二个控制要素，SSC 中有 CNT1，CNT2 和 CNT3 三个控制要素，即 CNT1 和 CNT2 并联，CNT3 选择 CNT1，CNT2 它们两者输出中高的（高选）或低的（低选）一个作为 CNT3 的输出，也就是 SLPC 调节器的输出。CNT4 指定控制周期，可以是 0、1 或 2 相应的控制周期为 0.2s、0.1s 或 0.4s，CNT5 指定控制算式，0 为 I-PD 型，1 为 PI-D 型。

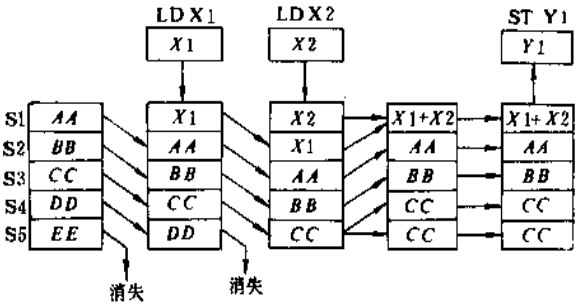


图 38　运算寄存器工作原理示意图

SLPC 除了能实现 BSC，CSC，SSC 控制功能外还采用预先配置的控制功能的寄存器，实现功能扩展。它们有 A 寄存器，FL 寄存器和 B 寄存器。

（3）通信功能　SLPC 可与操作站 UOPS 或 COPSV 相连接，成为分散型控制系统（YEWPACK 或 CENTUM

表2 SLPC运算功能

分类	运算功能	符　号	说　明
基本运算	四则运算	+、−、×、÷	$S2$的内容与$S1$的内容进行四则运算，结果存$S1$
	开方	$\sqrt{\ }$、SQT	将$S1$的内容开方后存入$S1$，当输入不足1%时，输出为0%
	低值切除点可变型开方	$\sqrt{E}$、SQTE	$S1$的内容为低值切除点，对$S2$的内容进行开方运算后结果存$S1$。当输入在切除点以下时，输出=输入
	绝对值	|α|、ABS	将$S1$内容的绝对值存入$S1$
	选择	HSL(高)、LSL(低)	高选择(HSL)：将$S1$、$S2$中大的值存入$S1$ 低选择(LSL)：将$S1$、$S2$中小的值存入$S1$
	限幅	HLM(高)、LLM(低)	将设定值存入$S1$，输入值存入$S2$，经限幅后的值存入$S1$
带设备号运算	10段折线函数	FX1，FX2	对$S1$内容进行折线函数运算，结果存$S1$；输入分为10等分，输出由调整盘设定
	任意折线函数	FX3、FX4	对$S1$内容进行折线函数运算，结果存$S1$；输入、输出均由调整盘设定
	一阶滞后	LAGn	$Y=\frac{1}{1+T_1S}X$，输入值存$S2$，T_1存$S1$，结果存$S1$
	微分	LEDn	$Y=\frac{T_DS}{1+T_DS}X$，输入值存$S2$，T_D存$S1$，结果存$S1$
	纯滞后时间	DEDn	$Y=e^{-LS}X$，输入值存$S2$，L存$S1$，结果存$S1$
	变化率运算	VELn	$Y_1(t)=X_1(t)-X_1(t-P_{01})$，输入值$X_1(t)$存$S2$，纯滞后时间$P_{01}$存$S1$，结果存$S1$
	变化率限幅	VLMn	输入值存$S3$，上升方向的变化率限幅值存$S2$，下降方向的变化率限幅值存$S1$，结果存$S1$
	移动平均运算	MAVn	对当前输入值和设定时间以前的过去19个采样值相加后取平均值；输入值存$S2$，设定时间存$S1$，结果存$S1$
	定时器	TIMn	定时器启动和停止数据1或0存$S1$，运算结束后，将时间存$S1$
	程序设定	PGMn	将任意折线函数的X轴当作时间轴，程序段的时间和输出值由调整盘设定
	脉冲输入计数器	PICn	$S2$的输入数据从上周期的"0"变为本周期的"1"，对变动次数进行计数
	积算脉冲输出	CPOn	每小时积算脉冲输出=积算率×输入值×1000；输入值存$S2$，积算率存$S1$，结果在DO1或DO2输出
	报警	HAL(上限)、LAL(下限)	输入值存$S3$，报警设定值存$S2$，滞后宽度存$S1$，输入值若超限，结果为1.0表示异常，否则结果为0.0表示正常，结果存$S1$
	状态变化检出	CCDn	$S1$的输入数据从上一周期的"0"变化为本周期的"1"时，输出数据为"1"；当状态无变化或输入数据从上一周期的"1"变为本周期的"0"时，输出为"0"
逻辑运算	逻辑运算	AND、OR、NOT、EOR	$S2$的内容与$S1$的内容进行逻辑运算，结果(0或1)存$S1$
	用户标志	LD DOn ST DOn	LD DOn可读入状态信号，ST DOn可存贮状态信号
	转移	GO	无条件转向指定步，运算寄存器的内容不变
	条件转移	GIF	$S1$的内容为1时，转向指定步；$S1$的内容为0时，顺序执行下一步。执行后$S1$的内容消失，$S2$～$S5$的内容上推，$S5$内容不变
	子程序分支	GO SUB	向子程序无条件转移
		GIF SUB	$S1$的内容为1时，向子程序转移
		RTN	SUB表示子程序的开始，RTN表示子程序终结，并返回主程序
	比较	CMP	$S2\geqslant S1$时，结果为1；$S2<S1$时结果为0。结果存$S1$
	信号切换	SW	两个输入值分别存$S2$、$S3$，切换信号0或1存$S1$。$S1$为0时，$S3\rightarrow S1$；$S1$为1时，$S2\rightarrow S1$
寄存器移位	S寄存器的交换	CHG	将S_1的内容与$S2$的内容交换，其余寄存器内容不变
	S寄存器循环移位	ROT	将$S2$～$S5$的内容分别向$S1$～$S4$依次上推，并将$S1$的内容移至$S5$

系统）的一部分。因此，可从 UOPS 上对 SLPC 进行监视与操作。UOPS 可以显示 SLPC 中的测量值、给定值、输出值和 PID 参数等，并可进行给定值，输出值和运行方式的变更。SLPC 可以接受上位计算机送来的给定值，此时 SLPC 进入设定点控制 SPC 运行方式；当上位计算机输出直接控制执行器时（直接数据控制 DDC 运行方式）此时 SLPC 作为控制系统的备用调节器。

(4) 自诊断和停电处理功能　SLPC 具有检测自身异常的功能。当 SLPC 出现异常时，侧面板上的指示灯亮，故障灯为红色、报警灯为黄色，并在侧面板的显示器上显示故障代码，操作者可以按故障代码所代表的故障内容，很快可以找到故障点。

当 SLPC 供电中断，SLPC 能保存其给定值、输出值以及侧面板上设定的各种参数。停电后重新启动的方式视停电时间长短有三种：热启动，冷启动和初始化启动。

3.3.　PMK 可编程调节器[12]

PMK 是 FC 系列仪表中关键产品，它与 KMM、SLPC 可编程调节器一样采用国际标准信号制，采用模拟调节器外型结构，具有丰富的控制、运算功能，以及通信功能，既可以与上位设备相连，构成分散型控制系统，也可以独自构成系统。同时具有自诊断功能。此外，PMK 也有自己的特点：面板指示部分采用等离子体显示和发光二极管显示，其给定值和测量值指示精度为±0.5%；用户程序不采用 EPROM 而是采用其内容不易丢失的可改写只读存储器 EAROM；编程采用空栏式组态语言，即模块登记方式。

(1) 模块　PMK 调节器的模块用图 39 模块符号表示。每个模块都有固定的模块代码，完成其对应的运算功能，如图中“61”是完成开平方运算功能，x_1～x_3 为输入端，y_1～y_4 为输出端，AD××是写入地址编号，它是连接模块时的地址编号。

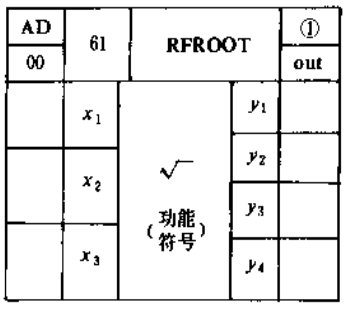


图 39　模块符号举例

模块分输入模块、运算控制模块和输出模块。输入模块，它的作用是向运算控制模块传送外部输入信号或发送自身产生的信号，以便运算控制模块进行运算处理。模拟量或开关量输入信号、常数及报警信息等均属这一类模块。输入模块共有 30 个。

运算控制模块，运算模块共有 49 种，控制模块共有 15 种。运算模块自身或通过它们的组合，可以完成四则运算、开方运算、超前-滞后运算、温度压力补偿运算、选择、限幅、定时脉冲数积算，模拟量积算和逻辑运算等，例如超前环节模块（$K+K_DS$）和滞后环节模块 $\left(\frac{1}{1+T_1S}\right)$ 组合，可以完成超前-滞后运算，用于前馈控制中，控制模块分一次控制块和二次控制块两类，通过模块组态可以实现四个基本控制形式，即单参数 PID 控制、串级控制、比率控制和程序控制。在此基础上，还可以与其它运算模块组合，构成前馈控制、选择性控制、非线性控制、纯滞后补偿控制等等。

输出模块，它的作用是把运算控制模块运算处理后的数据或输入模块发送的数据输出到调节器的面板上或接线端子上。输出模块共有 5 个。

(2) 编程方法　PMK 调节器的编程方法是在一张具有 24 个模块位置的图表上进行模块组态。用户把所选用的模块分别登记在每个模块空栏中，即在模块代码栏内填上所选用的模块代码，然后通过模块之间的输出端子和输入端子的相互连接，将前一个模块运算处理后的数据传送到下一个模块。模块代码及模块之间连接的编码均由数据输入单元键盘输入。

编程一般按如下顺序进行。

(a) 根据过程控制方案，绘制一个控制回路方框图。

(b) 根据运算控制功能、输入输出信号数量、模块数量等条件，明确调节器运算控制内容，选择适当的模块。

(c) 按照控制回路的信号流程把模块分别配置在 24 个模块位置的图表上，并连接运算控制模块和输出模块（输入模块不占 24 个模块位置）。

前一个模块输出端子代码写入下一个模块输入端的空栏内，这样就能把前一个模块输出端信号传送到下一个模块。输出端子代码由模块登记位置决定，而与模块名称无关。配置在模块图表上的每个模块（不包括输入模块）占有四个连续的“写入地址”，用来写入信息，其中第一个“写入地址”用来写入模块代码，其它三个地址（即 x_1～x_3）写入与其连接的前一模块输出端子的代码。第一个模块地址代码为 AD00～AD03，第二个模块地址代码为 AD04～AD07，其余依次排列。在 24 个模块的控制系统中，共占用 96 个写入地址，即 AD00～AD5F。

3.4.　VI87MA-E 型可编程调节器[13,14]

VI87MA-E 型可编程调节器也是以微处理器为核心，具有多种运算控制功能，具有通信、自诊断功能，在结构设计上也同模拟调节器一样，操作方便，不会有不协调感。它也有自己的设计特点，例如在调节器正面上的显示，将数字显示器同指示表并装在一起，使设定和

读数既方便又能达到0.2%的精度。

(1) 控制运算功能　控制运算功能包括5种控制功能(其中还有8种控制运算要素可供使用)，24种运算功能、8种扩展运算功能，详见表3所示。

表3　控制运算功能表

	名　　称	记号	运算时间	特殊数据数	使用次数限制
控制功能	标准PID控制	CTL01	34	0	1
	非线性控制	CTL02	50	0	1
	比例控制	CTL03	26	0	1
	积分分离、输出值切换加PID控制	CTL04	35	0	1
	前馈输入加PID控制	CTL05	35	0	1
控制运算要素	设定、偏差运算处理	CTL12	4	0	1
	PID运算	CTL13	24	0	1
	非线性运算	CTL14	19	0	1
	设定、偏运算处理	CTL16	4	0	1
	PID运算	CTL17	24	0	1
	运行方式处理	CTL18	4	0	1
	非线性运算	CTL19	19	0	1
	跟踪处理	CTL20	5	0	1
运算功能	加	ADD (+)	2	0	无
	减	SUB (−)	2	0	无
	乘	MUL (×)	7.5	0	无
	除	DIV (÷)	7.5	0	无
	绝对值	ABS	1	0	无
	开方	ROOT	7	0	无
	折线函数	FG	16.1	0	无
	温度补偿	TCF	8.9	0	无
	压力补偿	PCF	8.9	0	无
	限制器	LMT	3	0	无
	变化率限制	RLMT	2	16	无
	高值选择	HSEL	2	0	无
	低值选择	LSEL	2	0	无
	一次滞后	LAG	6.8	2	无
	微分	LEAD	7.7	16	无
	延时	DDT	14.7	16	无
	变化率运算	RATE	9.8	16	无
	上限报警	HALM	2	2	无
	下限报警	LALM	2	2	无
	比较	COMP	2	0	无
	开关	SW	2	0	无
	与	AND	2	0	无
	或	OR	2	0	无
	非	NOT	1	0	无

续表

	名　　称	记号	运算时间	特殊数据数	使用次数限制
扩展运算功能	定时器	FNC08	16	16	无
	程序函数发生器 (A)	FNC09	18	16	1
	程序函数发生器 (B)	FNC10	17	16	1
	模拟积算器	FNC11	25	16	无
	平均位移	FNC12	17	16	无
	触发器	FNC13	2	16	无
	计数器	FNC14	2	16	无
	超前-滞后运算	FNC15	8	16	无

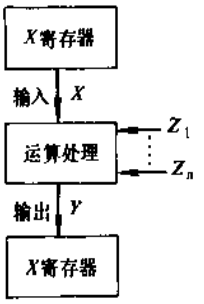


图40　运算处理基本构成

(2) 运算处理的基本构成　运算处理是对X寄存器内的数据进行规定的功能计算，并将结果再次存入X寄存器内部做为输出。如果有多于一个以上的输入，就做为辅助输入处理，由辅助输入端输入，如图40所示。图中X为运算处理输入值，

Y为输出值

Z为辅助输入或参数（1个为Z，2个以上为Z_1、Z_2……Z_n）

3.5.　多回路可编程调节器[15,16]

这类调节器以微处理机为核心部件，以单回路为基础，可以扩展成两回路，三回路和四回路，它采用了数字、模拟相结合的技术，既保留了模拟仪表的优点，又有计算机所具备的丰富的运算、控制算法，以及自诊断、通讯等功能。能接受两种模拟信号制的信号：0～10mA，DC和4～20mA，DC或1～5V，DC，其适应性较好，既可与DDZ-Ⅱ型仪表配合使用，也可与DDZ-Ⅲ型仪表兼容。能实现诸如加热炉燃烧控制、大纯滞补偿控制、前馈-反馈控制、选择性控制等复杂控制，也可以实现多段程序设定、高精度综合运算、系统联锁保护等。CS910两回路调节器还自带伺服放大器，其输出可以直接驱动电动执行器。

多回路可编程调节器的产品很多，现以CS910两回路和DTZB-4110四回路两种可编程调节器为例来介绍。

它们的运算控制功能为：

1）CS910调节器的运算控制功能与SLPC相同。

2）DTZB-4110调节器的运算控制功能

DTZB-4110调节器运算控制功能用“F”表示功能符号，不同算法以下标来区分，功能符号及其下标代表一种算法子程序，例如F_1、F_2、F_3、F_4…F_{21}分别代表加、减、乘、除……标准PID算法等，共有40余种。由于实现这种算法规定一个输入x和一个输出y，还规定有多个辅助输入Z_1、Z_2、Z_3…Z_n。算法一段表达式为

$$y=f\ (x,\ Z_1、\ Z_2、\ Z_3\cdots Z_n)$$

上式可用功能模块图表示，见图41。

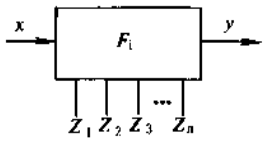


图41　功能模块图

下面举两个功能模块的例子：

标准PID算法模块（F_{21}），见图42所示。

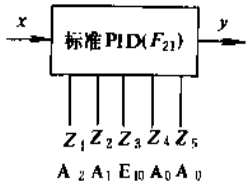


图42　标准PID算法模块

Z_1——回路选择。Z_1为常数，用A定义。最大回路数为4，若选择第2或第3回路，分别用A_2或A_3表示。

Z_2——给定方式选择。Z_2为常数，用A定义。只有内-外给定方式两种，分别用A_0、A_1表示。

Z_3——给定地址选择。当外给定地址时，可用E、P、H地址寄存器表示；内给定时，用A_0表示。

Z_4——正-反作用选择。用A定义。A_1表示正作用，A_0表示反作用。

Z_5——前馈方式选择。A_0表示无前馈量。有前馈量时，Z_5用前馈地址寄存器，即可用E、P、H寄存器表示。

上、下限幅功能模块（F_7），见图43。

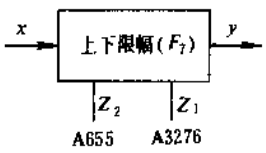


图43　上下限幅模块

图中Z_1——上限限幅值若为A3276，它相当于5V。Z_2——下限限幅值，若为A655，它相于1V。若选用可变参数，则Z_1可选用P参数寄存器，其上、下限限幅值可通过键盘设定与修改。

3.6.　STB-1200可编程调节器[17,18]

STB-1200可编程调节器是中国独立开发的DDZ-S系列仪表中调节控制类的主要品种。

DDZ-S系列仪表是中国第四代成套仪表，是微机化仪表，它包括变送、转换、设定、显示、调节控制、辅助、执行、数据链路、操作监控等九大类，共约90个基型品种，几百种规格。S系列仪表在模拟技术基础上，引进了计算机技术，数据通信与网络技术、图象显示技术、可靠性设计技术、新型传感技术，以及现代控制理论等。S系列在总体设计上考虑了检测、数据采集与处理、复杂控制、逻辑运算、数学运算、程序给定、顺序控制、批量控制、集中监视操作、打印制表等功能，它既适用于连续生产过程的控制，也适用于断续生产过程的控制，并且还能构成分散型两级控制管理系统。它还可以通过不同的网间联接器与各种分散型控制系统联网。

STB-1200是以Intel 8098准16位单片机为核心，具有41种运算控制模块、多功能的可编程调节器，它采用助记式组态语言，用户可以利用该语言，生成或改进自己所需要的控制方案。STB-1200具有数据通信功能，它既可以单独使用，也可以与DDZ-S系列高速数据网络挂接，和CRT操作站等监控级设备一起构成两级控制系统。STB操作监视方式与模拟调节器类似，其外形尺寸，安装方式与模拟调节器一样，因此便于使用和替换。

(1) STB-1200可编程调节器主要特点。

(a) 采用准16位单片机、集成度高，可靠性高。

(b) 具有丰富的运算控制模块，综合控制功能强，采用本机组态生成控制方案。

(c) 采用EEPROM（电可擦可编只读存储器）存放用户组态程序，擦除方便，使用寿命长。

(d) 采用LED101等分段双光柱显示测量值(PV)和给定值（SV），41等分段单光柱显示输出值（MV）。

(e) 具有自诊断和自动复位功能。

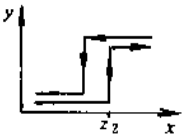
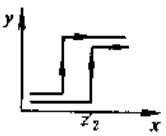
(f) 机内装有后备操作器，当调节器故障时，可自动切换至操作器，实现阀位跟踪或进入预置的安全阀位，从而将故障的主机与系统隔离，提高系统的安全性。

(g) 具有高速数据通信功能。

可见STB-1200可编程调节的整体设计、功能、性能已达到当今国际上同类产品的先进水平。

(2) 功能模块　共有功能模块41个，其中PID算法模块内含7种不同的控制模式。功能模块均以统一的功能模块结构图表示，见图44。

表4 功能模块一览表

代码	模块名称	运算式及说明
F01	FADD（加法）	$y=x+Z_1$
F02	FSUB（减法）	$y=x-Z_1$
F03	FMUL（乘法）	$y=x*Z_1$
F04	FDVD（除法）	$y=\frac{x}{Z_1}$
F05	FSGM（4点相加）	$y=xZ_4+Z_1Z_5+Z_2Z_6+Z_3Z_7$
F06	FTPCMP（温压补偿）	$y=\frac{Z_3Z_1+Z_4}{Z_5Z_2+Z_6}\cdot x$ 式中 x：差压流量信号 y：补偿后流量信号 Z_1：压力信号 Z_2：温度信号 $Z_3Z_4Z_5Z_6$：补偿系数
F07	FABS（绝对值）	$y=\lvert x\rvert$
F08	FSQR（开平方）	当 $x\geqslant Z_1$ 时 $y=Z_2\sqrt{x}$ $(Z_1\geqslant 0)$ 当 $x<Z_1$ 时 $y=Z_1$
F09	FHSE（高值选择）	当 $x\geqslant Z_1$ 时 $y=x$ 当 $x<Z_1$ 时 $y=Z_1$
F10	FLSE（低值选择）	当 $x\geqslant Z_1$ 时 $y=Z_1$ 当 $x<Z_1$ 时 $y=x$
F11	FHLM（高值限制）	当 $x\geqslant Z_1$ 时 $y=Z_1$ 当 $x<Z_1$ 时 $y=x$
F12	FLLM（低值限制）	当 $x\geqslant Z_1$ 时 $y=x$ 当 $x<Z_1$ 时 $y=Z_1$
F13	FDRL（变化率限制）	y 限制在$(Z_1\%\sim -Z_2\%)/s$
F14	FCOM（比较器）	当 $x\geqslant Z_1$ 时 y=ON 当 $x<Z_1$ 时 y=OFF
F15	FHMS（高值监视）	当 $Z_1=0$ 时为正滞环：正滞环  正滞环 当 $Z_1=1$ 时为反滞环：反滞环  反滞环 Z_3 为滞环宽度
F16	FLMS（低值监视）	当 $Z_1=0$ 时为正滞环 当 $Z_1=1$ 时为反滞环 Z_3 为滞环宽度
F17	FDMS（偏差监视）	当 $Z_1=0$ 时为正滞环 当 $Z_1=1$ 时为反滞环，Z_3，Z_4 分别正偏差和负偏差滞环宽度

续表

代　码	模块名称	运　算　式　及　说　明
F18	FPMD (变参数控制)	当 $Z_1=0$ 时按开关状态改变控制参数 当 $Z_1=1$ 时按模拟量大小改变控制参数 可改变的控制参数有 8 个,同时每个控制参数可改变 5 次
F19	FMAN (手动操作)	自动方式时,$y=x$,跟踪方式时　$y=Z_2$ 手动方式时,$y=y_{n-1}+\Delta MV$(ΔMV 为手操输出增量)
F20	FPID1 (PID 运算)	通过设定控制参数代码可以得到以下 7 种控制模式: 1. 标准 PID,2. 非线性 PID,3. 微分先行 PID,4. 采样 PI,5. 积分分离 PID,6. 大偏差 Bang-bang 调节,7. 大偏差按步进量调节
F21	FPID2 (PID 运算)	(同 F20)
F22	FLED (微分)	$y=\dfrac{Z_1 s}{1+\dfrac{Z_1}{Z_2}\cdot s}\cdot x$ Z_1:微分时间常数 Z_2:微分增益
F23	FDFTE (一阶惯性)	$y=\dfrac{1}{1+Z_1 s}x$ Z_1:为滤波时间常数
F24	FDED (纯滞后)	$y=e^{-Z_1 s}x$ Z_1:为纯滞后时间
F25	FLAG (超前-滞后)	$y=\dfrac{1+Z_2 s}{1+Z_1 s}$ Z_1:为滞后时间常数 Z_2:为超前时间常数
F26	FRAT (变化率运算)	$y=\dfrac{x(2Z_1)-x(Z_1)}{Z_1}$ Z_1 为两个相邻取样值时间间隔
F27	FMAV (移动平均)	$y=\dfrac{X_1(t_1)+X_2(t_2)+\cdots+X_n(t_n)}{Z_2}$ Z_2:为采样数 式中 $Z_2=n$
F28	FPSET (时间程序给定)	$x=0$ 为手动恒值设定　y 为设定输出 $x=1$ 为程序设定 Z_1:曲线号选择 $Z_1=0$　1#曲线 $Z_1=1$　2#曲线 Z_2:复位键,Z_3:运行键,Z_4 保持键,Z_5:曲线上升指示,Z_6:曲线保持指示,Z_7 曲线下降指示,Z_8:曲线运行结束指示,Z_9:曲线已运行时间,Z_{10}:曲线当前运行段号,Z_{11}:手动恒值设定单元 $Z_1\cdots Z_{11}$折线函数拐点值
F29	FTBR (折线函数)	Z_{12}:输入 x 的零点值,Z_{13}输入 x 的满度值 $y=f(Z_{12}+ix_0)$　$i=1,2\cdots10$ $x_0=\dfrac{Z_{13}-Z_{12}}{10}$
F30	FRS (触发器)	x:置位信号　y:触发器输出　Z_1:复位信号
F31	FAND (与)	逻辑与运算:$y=x\cdot Z_1$
F32	FDR (或)	逻辑或运算:$y=x+Z_1$
F33	FNOT (非)	逻辑非运算:$y=\bar{x}$
F34	FCPO (计数器)	x:脉冲信号输入　y:计数输出　Z_1:复位信号
F35	FTIM (定时器)	x:复位-置位信号,y:定时的时间到输出 ON 信号,Z_1:时间单位;$Z_1=0$,s;$Z_1=1$,min　Z_2:保持-计时信号 Z_3:定时设定值　Z_4:计数剩余时间指示
F36	FSUM (积算器)	$Z_1=1$ 启动　$Z_2=0$ 清零　Z_4:积算系数 $Z_1=0$ 保持　Z_3:积算时间　Z_5:计时单位　$Z_5=0$,s;$Z_5=1$,min

续表

代码	模块名称	运　算　式　及　说　明
F37	FSWR（方波发生器）	$x=0$ 复位　Z_1：时间单位 $Z_1=0$，s； $x=1$ 启动　　$Z_1=1$min Z_2：方波高电平（宽度）时间　Z_3：方波低电平时间
F38	FRMP（三角波发生器）	$x=0$ 停止　Z_1：复位信号 $x=1$ 启动　Z_2：斜率（可正，可负）
F39	FSW（二位式开关）	当 $Z_2=OFF$ 时　$y=x$ 当 $Z_2=ON$ 时　$y=Z_1$
F40	FTB（时间参数T⟹百分参数%即T⟹%）	当 $Z_1=0$ 时，$T\rightarrow\%$　Z_2：时间上限 当 $Z_1=1$ 时，$\%\rightarrow T$　Z_3：时间下限
F41	FMFL（取中值）	对多个采样值取中值

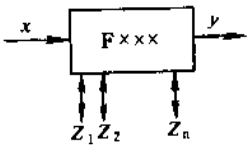


图 44　功能模块符号

图中　x——主输入；

y——主输出；

$Z_1\cdots Z_n$——辅助输入或辅助输出；

F_{xxx}——运算功能名称缩写。

x、y、$Z_1\cdots Z_n$ 的数据类型既可以是单字节的开关型数据，也可以是4字节带符号的模拟数据。功能模块如表4所示。

(3) 组态编程方法　一般组态编程步骤是：首先画出控制流程图，然后画出组态图，最后编写程序清单（指令表）。现以具有纯滞后加二阶滞后的对象特性为对象，采用PI采样调节规律构成模拟调节系统为例，该模拟调节系统可以画出其组态图如图45所示，其程序清单如下：

```
01  LD   A01      取PV信号至模块主输入
02  F01  P10      执行加法运算
03  F23  P40      一阶惯性运算
04  F23  P41      一阶惯性运算
05  F24  P42      纯滞后运算
06  F20  U18,E23  采样PI运算
07  F19  d06,A00  调手动操作模块
08  ST   A11      4～20mA DC信号输出
09  ST   A12      1～5V DC信号输出
10  END           结束
```

4. 分散型控制系统[19,30]

分散型控制系统（DCS），它是以微处理器为基础的，集中了连续控制、批量控制、顺序逻辑控制和数据采集等功能的计算机综合控制系统，其特征是信息和操作管理集中化而控制分散化。分散型控制系统是控制技术、计算机技术、通信技术和CRT技术发展的共同产物。从70年代以来，由于微电子技术的突破，微处理器性能提高，而价格大幅度下降，使分散化的直接数字控制（DDC）成为现实，从而在微型机的基础上实现了连续过程控制的数字化。在顺序控制和逻辑控制领域，半导体逻辑器件在取代了继电器以后，又被微处理器所取代，产生了可编程逻辑控制器（PLC），从而又在微型机的基础上实现了逻辑控制的数字化。70年代工业局部网络技术的发展，使微机化的数据采集、连续控制、逻辑控制结为一体，诞生了分散型控制系统。分散型控制系统吸取了常规仪表控制系统和计算机集中控制系统的优点，克服了

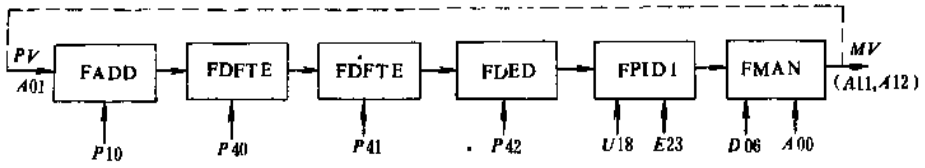


图 45　模拟调节系统组态图

注：虚线为外连接线

单台大型计算机控制系统危险性集中和常规仪表控制系统其控制功能单一、人-机联系差的缺点。

(1) 分散型控制系统的主要特点

a. 功能齐全　分散型控制系统可以完成从简单的单回路控制到复杂的多变量模型优化控制；可以执行从常规的 PID 运算到 Smith 预估、三阶矩阵乘法等各种运算；可以进行反馈控制，也可以进行间断的批量控制（顺控）、逻辑控制；可以实现监控、显示、打印、报警、历史数据储存等日常的全部操作和管理要求。

b. 实现了集中监控和管理　操作人员通过 CRT 和操作键盘，可以监视全部生产装置以至整个工厂的生产情况，按预定的控制策略组成各种不同的控制回路，并调整回路的任一常数，还可以对机电设备进行各种控制，从而实现了真正的集中操作、监控与管理。

c. 系统扩展灵活　分散型控制系统采用模块化结构，用户可以根据要求扩大或缩小控制系统的规模，或改变系统的控制级别。由于分散型控制系统采用组态方法构成各种控制回路，所以很容易对控制方案进行修改。

d. 安全可靠性高　由于采用了多微处理机的分散型控制结构，危险性分散。系统中的关键设备采用双重或多重冗余，还设有无中断自动控制系统（即备用设备自动启用系统）和完善的自诊断功能，使整个控制系统的有效利用率 A 值达到 99.999～99.9999%。

e. 安装调试简便　分散型控制系统的各模件都安装在标准机柜内，各模件间采用多芯电缆、标准化接插件相连，而与生产现场的信号连接采用规格化的端子板。到中央控制室操作站只需敷设同轴电缆进行数据传递，所以布线量大大减少，安装工作也大为减少。系统调试采用专用的调试软件，使调试时间也大为缩短。

f. 具有良好的性能-价格比　在性能上分散型控制系统技术先进、功能齐全、可靠性高，适用于多级管理控制。在价格方面，一般认为 80 个回路的控制规模采用分散型控制系统与采用常规模拟仪表，投资额相当。控制规模越大，前者的投资相对后者就越低。其性能-价格比越优。

(2) 分散型控制系统基本组成　国际上从 70 年代中期推出分散型控制系统之后，至今短短十几年已有几十家工厂公司生产出几十种不同类型的品种。尽管品种繁多，但是系统的基本结构还是类同的，可以简化成图 46 的形式。分散型控制系统一般由五大部分组成。

a. 过程输入-输出接口　它又称数据采集站，是为过程非控变量专门设置的数据采集系统，它不但能完成数据采集及预处理，而且还可对实时数据完成进一步加工处理，供带有 CRT 的操作站显示和打印。数据采集站要求采集数据容量大，采样速率高，能适用于不同类型的过程变量和各种工艺条件。为了减轻通信系统的负担，一般采用“非正常情况报告”的传送方式，由过程接口单元自身对采集的数据进行预处理和存贮。

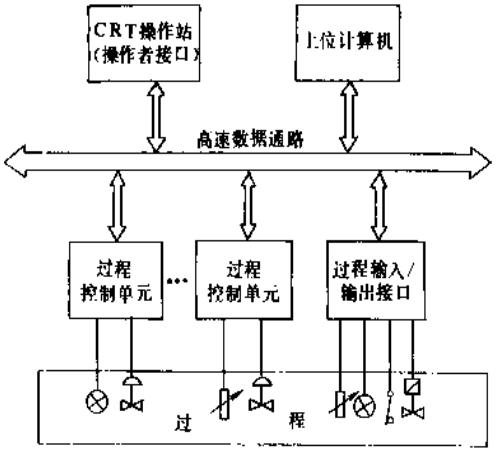


图 46　分散型综合控制系统基本结构

b. 过程控制单元　它是分散型控制系统的核心部件，通常包括基本控制器、多功能控制器、逻辑控制器等。过程控制单元在各种分散型控制系统中差别较大，控制回路有 2～64 个，运算控制算法有 7～212 种，控制类型有连续控制、批量控制和逻辑控制。工作周期有 0.1～2s。为了系统的可靠性，过程控制单元一般都有冗余配置，主设备与备用设备之比为 1∶1～8∶1。

c. 操作站　它是分散型控制系统的人-机接口设备，一般配备有高分辨率、大屏幕的彩色 CRT、操作者键盘、工程师键盘、打印机、硬拷贝机和大容量存储器。操作站除了执行对过程的监控操作外，还可以进行系统组态编程以及打印各种工艺参数及报表。

d. 高速数据通道　又称高速数据总线、大道、公路等，它是一种具有高速通信能力的信息总线，一般用双绞线、同轴电缆或光导纤维构成。分散型控制系统的各微处理机、各分站之间数据传送，必须将通信构成一定的网络结构（星型、环型、总线型，或组合型），并遵循一定的通信协议才能实现。通信协议可分成两种：一种是集权式的，即系统中有一个专门站负责网络节点间的通信协调，例 Provox 系统中的 TD（通信指挥站）。另一种是主权移动式的，即各站轮流享受通信网络使用权。而移动主权式协议又有确定性（deterministic）和非确定性（non-deterministic）两种，前者指在预先能确定的时间（周期）内保证网络各节点得到一次使用权。而后者不提供这种保证。

e. 上位计算机　又称管理计算机。它的功能强、运算速度快，存储容量大，可通过专用的通信接口与高速数据通道连接，采集各种过程数据信息，可以使用各种高级计算机语言编程，执行工厂的集中管理和实现最佳控制、顺序控制、后台计算以及软件开发等。各种分散

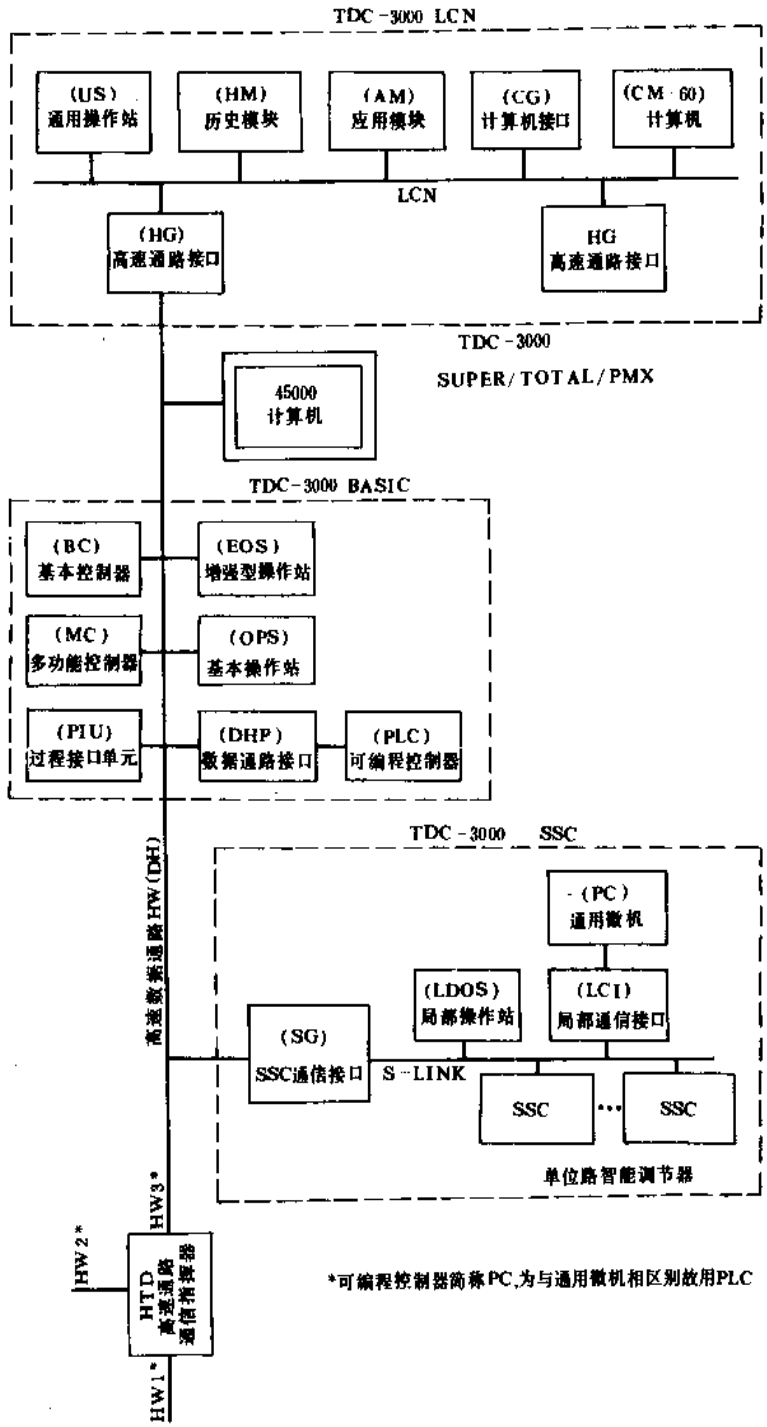


图 47 TDC-3000 总体构成示意图

型控制系统都配置有通用计算机接口单元，使分散型控制系统能与通用计算机相连，实现真正的信息-控制-管理一体化。

(3)TDC-3000 分散型控制系统基本组成 分散型控制系统种类繁多，各公司的产品各有特点，但就其基本组成而言，大同小异，下面以 TDC-3000 系统为例说明分散型控制系统的基本组成。

TDC-3000 系统的总体构成见图 47，它可分成三个层次：TDC-3000SSC 系统；TDC-3000BASIC 系统和 TDC-3000LCN 系统。

a. TDC-3000SSC 系统 它包括单回路调节器 SSC (Single strategy Controller) 例如 KMM，KMP，KMS 等，和相应的接口装置 SG (SSC Gateway)。SSC 仪表通过 SG 与操作站进行通信，每台 SG 通过 S-Link 线与 8 台 SSC 仪

表连接，周期性地读取来自SSC仪表的数据（测量值、给定值、输出值和PID参数等）。同时根据来自高速数据通道上的存贮要求，对相应的SSC仪表执行写入的操作。SSC仪表除了通过SG与高速数据通道连接之外，还可以通过局部通信接口LCI（Local Communication Interface）与个人计算机PC（Personal Computer）连接，构成分散型控制系统。TDC-3000SSC系统一般为小规模分散型控制系统。

b. TDC-3000BASIC系统[29]该系统一般为中规模分散型控制系统。它包括以下几个部件。

(a) 基本控制器BC（Basic Controller）。它是以微处理器为核心，对8个Slot（槽路）进行运算、控制的多回路调节器，每个Slot有两点模拟信号输入，一点模拟信号输出，具有28种运算控制算式，对8个Slot采用分时操作，循环周期为$\frac{1}{3}$s。每8台BC配备1台备用BC，当8台BC中任何一台出故障，备用BC自动切换取代故障的BC，并按原来的算式和数据继续运行，即实现无中断自动控制。BC只适用于连续过程控制。

(b) 多功能控制器MC（Multifunction Controller）。它具有16个Slot，它不仅能对连续过程进行控制，还具有对模拟信号、数字信号和计数信号进行监视的功能，以及逻辑控制、顺序控制功能。顺序控制软件采用专用语言SOPL（Saquence Oriented Procedural Language）编写。MC具有24种运算控制算式。

(c) 过程接口单元PIU（Process Interface Unit）。它以微处理器为核心，完成数据采集、处理并对超限、故障发出报警，还能根据指令，作出被选测点现行值和过去值的处理报告等。PIU分高电平PIU，低电平PIU，低能量PIU三类。

(d) 增强型操作站EOS（Enhanced Operator Station）。EOS是人-机接口，操作人员通过它实现对整个生产过程的监视和管理操作。它由主机、CRT、键盘、打印机、趋势记录仪等组成，还可配置彩色拷贝机，对所有画面进行彩色拷贝。EOS主要功能是对全部测点进行显示、报警；对测点的历史数据进行处理和存储；用户显示的编制和调用；报告或报表的编制及打印；SOPL程序的生成和加载；对全部HW（Hiway）设备（即挂在HW上的功能组件）进行组态和加载；系统诊断和报告。为了操作方便和系统可靠，一般由2～3台EOS组成一个操作中心。

(e) 高速数据通道（HW）和高速通道通信指挥器（HTD）。HW为TDC-3000BASIC系统提供数据交换的通信通道，HTD负责HW上通信的指挥与协调。一个HTD可以连接三条HW，每条HW最长为6096m。一个HTD最多可指挥63台HW设备进行数据交换。为了通信可靠，HW、HTD及HW接口都是冗余配置的。

(f) 数据高速通道接口DHP（Data Hiway Port）。DHP是非本公司仪表与HW连接的接口。这些非本公司仪表都带有微处理器，例如可编程逻辑控制器PLC，分析仪表、计量仪表等。

(g) 45000计算机。45000上位计算机是用以实现特殊的控制方案和管理功能。它主要特点是功能强、速度快、存储容量大、可以用FORTRAN等高级语言开发、编程，实现一般控制模件所不能实现的高级控制方案、象模型优化、自适应控制等。45000计算机除了用于过程控制外，主要是用于管理。

(3) TDC-3000LCN（Local Control Network）系统[29]

TDC-3000LCN系统是TDC-3000BASIC系统的进一步扩展，它本身不能单独使用，而与TDC-3000BASIC联用，它主要是加强了对过程的管理功能，它把TDC-3000BASIC模件中的数据进一步处理，同时引入非过程数据（如化验数据，市场信息、情报等），进行综合分析，供决策者使用，它还可以替代TDC-3000BASIC系统45000计算机的功能。TDC-3000LCN系统包括如下几个部件。

(a) 局部控制网络通信链LCN。LCN上最多可以连接64台模件（LCN设备），其中包括10个HG（Hiway Gateway），即可连接10个TDC-3000BASIC系统。LCN是一短程高速通信链，一般为控制室内各LCN设备之间通信用，通信速度为5MB/s，距离≤300m。

(b) 高速通道接口门HG。它是HW设备和LCN设备之间数据传输和格式变换的双向接口门。

(c) 应用模件AM（Application Module）。它用控制语言CL编程，实现用户算法和特定的控制系统的连接。AM能高速处理多达1500个回路的信息。控制语言是专为过程控制工程师编制的、具备过程控制所需的全部指令的计算机语言。

(d) 历史模件HM（History Module）。它可以将过程的历史数据、画面、运行记录等大量信息进行记忆、保存，它可以配置软盘和大容量的外存储器。它是AM和US（Universal Station）的数据源。

(e) 通用操作站US（Universal Station）。它由彩色CRT、键盘、打印机、软盘驱动器等构成，它是TDC-3000LCN系统的人-机对话装置。

(f) 计算机接口门CG（Computer Gateway）。它使得TDC-3000可以和非本公司的计算机连接。

(g) 计算机模件CM-60（Computer Module-60）。它是一台小型计算机，主要用于高级控制和生产过程管理，它配有一些专用软件包，完成诸如生产过程最佳化、建立报表，长时间地存贮数据、工厂计划和管理等。用户可以使用PASCAL或FORTRAN高级语言编写程序。

分散型控制系统经历了十几年的发展，一方面对原有系统的硬件和软件不断更新和完善，另一方面开发高一层次的综合控制信息管理系统。分散型控制系统今后必然还将进一步发展，有人认为[24]：人与过程的界面将

会有所突破，将会出现三维的模拟图、智能传感器和智能执行器，将使操作人员可以用声音进行操制与管理。

5. 可编程控制器 PLC❶[30,39]

可编程控制器是一种数字运算操作的电子系统，专为在工业环境下应用而设计，它采用一类可编程的存贮器，用于其内部存贮程序，执行逻辑运算、顺序控制、定时、计数和算术操作等面向用户的指令，并通过数字式或模拟式输入输出控制各种类型的机械或生产过程。可编程控制器及其有关外部设备，都按易于与工业控制系统联成一个整体、易于扩充其功能的原则设计[40]。

可编程控制器问世于60年代末，当时它只是用来取代继电器和机电步进式程序控制器，功能仅限于执行继电器逻辑运算、计时、计数等。随着微电子技术的发展，70年代初期出现了微处理器和微计算机，它的出现给可编程控制器带来了深刻的影响。由于微处理器的引入，不但程序可以容易变更，还增加了运算、数据传送和处理、模拟量信号和数字量信号的输入-输出处理、PID运算等功能。最近已发展到能与IBM PC/XT微机组成通信网络，或与DCS连接，成为分散型控制系统的一个组成部分。

(1) 可编程控制器的特点

a. 控制系统构成简单方便　组成控制系统时，可以用梯形图、流程图或指令表等简单的编程方法，将程序存入存储器内，连接相应的输入、输出信号线，便可组成一个完整的控制系统。不需要用许多诸如继电器之类的固体电子器件和大量而又繁杂的硬接线电路。而它的外部硬件电路也很简单，对任何输入、输出信号，除公共线外只需一根接线，而且它的输出可以直接驱动执行机构(负载电流一般可达2A)，中间一般不需要设置转换单元，因此，大大简化了硬件的接线数量。

b. 可靠性高　由于PLC采用微处理器、存储器等硬件，其可靠性比有接触点的继电器控制系统高得多。同时在本身系统设计时，采用了冗余结构和容错技术，因此可靠性大为提高其有效利用率 A 达到99.998～99.999%。

c. 可以在线（或离线）编制、修改程序　当生产工艺改变或工艺参数调整，需要变更控制程序时，可以用编程器在线（或离线）修改程序。它灵活的程序可编性和易变性，就使得它具有工业应用的广泛性和适应性。

d. 使用环境适应性强　PLC可以安装在工厂没有空调的室内使用，其工作环境温度在0～55℃，环境湿度≤95%。由于它采用光-电耦合技术，抗电、磁干扰能力较强。

e. 编程简单，容易掌握　PLC编程通常采用梯形图、流程图或指令表等简单的编程方法。不需要专门学习计算机语言等知识，所以易学、易懂，很容易掌握。

f. 其它特点　诸如体积小、重量轻，处理信号量大，处理速度快、功能强，可以通信等。

(2) 可编程控制器的组成　PLC由输入、输出模块、主机、编程器和电源等组成。如图48所示。

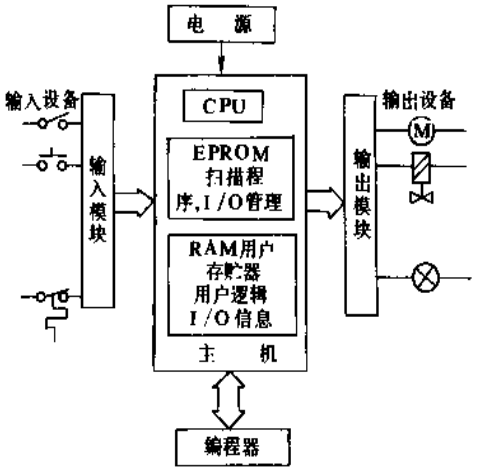


图48　可编程控制的构成图

a. 输入-输出（I/O）模块　输入模块对输入信号进行检测，并转换成逻辑电平信号，供主机处理，输入信号可以是开关量、电压信号、4～20mA模拟量和数字量等。输出模块将逻辑电平信号转换成高电平信号，如24VDC、24VAC、115VAC、220VAC以及4～20mA DC等，去驱动各种执行器或设备。

b. 主机　主机包括微处理器CPU和存储器RAM、EPROM（或EAROM、EEPROM）。CPU是PLC核心部件，它主要用来处理用户程序，并且连续监控所有输入的状态和控制全部输出状态。同时也用来逻辑运算和加、减等运算。存储器的用途是储存管理程序和用户程序。存储器为使断电时不丢失其储存的内容，可以有两种办法：一是若选用EPROM必须加备用电池；二是采用非易失性存储器EAROM或EEPROM。

c. 编程器　它主要用途是给PLC编制程序和修改程序，也可以监控它的工作状态。通常一台编程器可以为多台PLC编程。编程器还可以带CRT显示器或液晶显示器、磁带机和打印机。显示器不仅能显示用户程序、PLC状态，还能显示出错代码等，磁带机用于存放系统软件或用户程序，打印机用来打印用户程序，便于长期存档。

(3) 可编程控制器的基本工作原理　PLC的工作方式与计算机不同，它是以顺序扫描方式工作的。PLC中的

❶ 可编程控制器PC (Programmabl Controller)，因"PC"又代表Presonal Computer，为避免两者混淆，故用"PLC"，但它并不意味着仅有逻辑控制的功能。

EPROM存放系统执行程序，RAM存放用户程序。前者告诉主机“怎样做”，而后者告诉主机“做什么”。CPU在开始每一次顺序扫描时，首先查询所存输入信号的状态，并把这些输入信息寄存到输入寄存器中（见图49PLC工作过程示意图）。然后，CPU从RAM中逐条调出用户程序（指令），读出哪一条用户程序，由地址记数器的值指定。通常，地址的指定是从低位到高位，然后再返回到最低位地址，这样反复地进行。读出的用户程序，经译码器翻译，其内容包括元件类型、编号和符号3部分。这个指令表明了它在用户逻辑中的关系，并将其符号部分汇同已存入的信息状态，一起输入运算器进行逻辑运算，得出正确的结果。在进行这项工作时，CPU除了考虑输入信息的状态外，还要考虑有关时间单元、计数器和专用寄存器中的信息。最后将上述执行用户程序的最后结果通过输入、输出控制器，先寄存在输出寄存器中，待到一个扫描周期结束时，将这些信号输送到外部的执行机构。

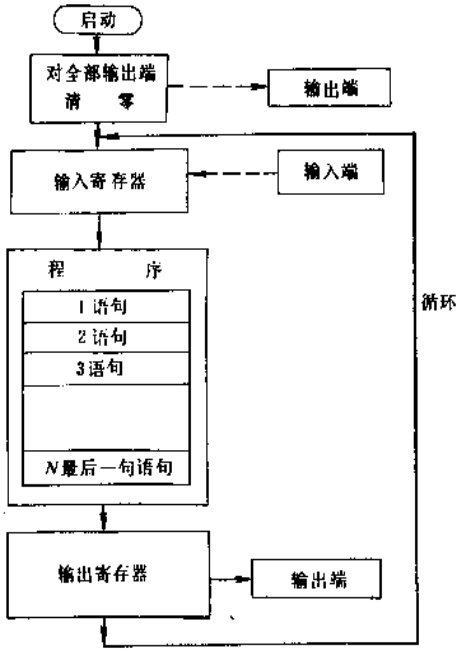


图49　可编程序控制器工作过程示意图

（4）可编程控制器的编程方法　PLC编程语言或方法有多种，下面介绍常用的几种。

a. 继电器图解语言或称梯形图编程方法　这是一种用继电器触点符号表示继电器触点，用短线表示连线，用缺口圆圈表示继电器线圈或输出设备，或用逻辑实用符号表示逻辑关系的一种图形语言。图50表示是压缩机辅助油泵联锁启停系统继电器原理图，图51是对应图50的梯形图程序。图51中K为油泵启动按钮，S为继电器的线圈，L为辅助油泵启动指示灯，PHS、PLS分别为油压高、低限开关，THS为油温高限开关，S-1为继电器S的常开触点，起自锁作用，从图中可知，当按动K或油压过低（PLS闭合），或油温过高（THS闭合）时，辅助油泵便启动，当油压过高时（PHS断开），油泵自动停止。图51中1001、1002、1003、1004、1005分别代表K、PHS、PLS、THS、S-1的触点，缺口圆圈0001、0002分别代表继电器S的线圈、指示灯L，常开接点0001为线圈0001的内部接点，代表S-1触点。

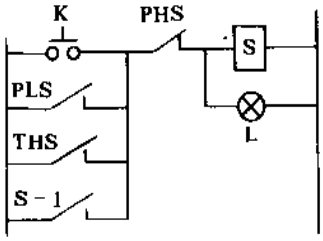


图50　压缩机辅助油泵联锁启停系统继电器原理图
K—启动按钮；PHS、PLS—油压高、低限压力开关；
THS—油温高限温度开关；S—油泵启动继电器；
L—油泵启动指示灯

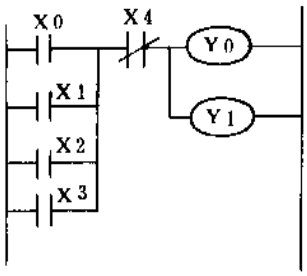


图51　对应图50的梯形图程序

b. 助记符汇编语言　这种语言是把逻辑运算指令化，采用了容易记忆的助记符号，如AND（逻辑与）、OR（逻辑或）、NOT（逻辑非）、STR（开始）、OUT（输出）、CNT（计数）、ANI（与非）、ORI（或非）等。用助记符汇编语言，即通常所说的用指令字来编制的程序叫指令字程序，图51的指令字程序可以编写如下：

程序步	指令	元素	说　　明
1	LD	X_0	输入一个常开触点K（编号为X_0）
2	OR	X_1	并联一个常开触点PLS（编号为X_1）
3	OR	X_2	并联一个常开触点THS（编号为X_2）
4	OR	X_3	并联一个常开触点S-1（编号为X_3）
5	ANI	X_4	串联一个常闭触点PHS（编号为X_4）
6	OUT	Y_0	输出驱动继电器S（编号为Y_0）
7	OUT	Y_1	输出驱动指示灯L（编号为Y_1）
8	END		结束

c. 布尔代数语言 它是用“+”(逻辑加)“·”(逻辑乘),“—”(逻辑非)即文字符号上面加一横等表达的布尔代数来编制的程序,例如图50,它的逻辑关系,可以用布尔代数语言表达:

$$L=S=(A+B+C+D)\cdot\overline{E}$$

式中 A、B、C、D、E——分别代表K、PLS、THS、S-1、PHS。

d. 高级语言 PLC使用计算机高级语言,例如BASIC语言等进行编程。

e. 流程图编程法 这种程序编制法是规定的逻辑元件符号来设计的,每一种逻辑功能用一个符号来表示,左边总是输入端,右边是输出端,图52是图50的流程图程序。可以看出,这种流程图程序是用逻辑符号,按一定规则编制的逻辑电路。$E5.1$~$E5.4$分别代表K、PLS、THS、S-1。$E5.5$表示PHS,因为它是常闭触点,所以带逻辑“非”符号(即“0”小圆圈)。S,L代表继电器线圈和指示灯,是流程图的输出端。

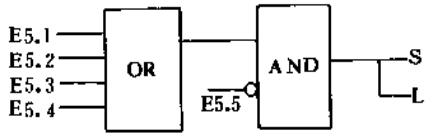


图52 对图50的流程图程序

对于某种具体型号的PLC都有自己的编程方法和编程规则,要详细阅读其使用说明书,有的PLC不止有一种编程方法,有的可以同时使用梯形图编程和指令字编程。有的可以同时用梯形图、指令字和流程图三种编程方法。

(5) 可编程控制器的发展趋势 可编程控制器总的来说是朝两头发展,一方面往小型化、专门化、成本低的方向发展,另一方面朝大型化、复杂化、多功能方向发展。具体的说有如下几点。

a. 向大容量、高速度、高性能及提高标准化程度发展 实现PLC与计算机联机,以发挥各自的特长。

b. 引入PASCAL、BASIC等计算机高级语言 使PLC完成原有主要任务:顺序控制、逻辑控制之外,在现有PID基础上,扩充连续控制的功能,增强PLC实现复杂的实时控制的能力。

c. 加强通信功能、改进系统结构 随着PLC的发展,PLC也象DCS构成分散型系统,把一些任务(比如运算、控制任务)分给一些小型PLC,再用高速通信网络把它们连接起来。而大型PLC通过通信网协调、监视各小型PLC的工作,形成多PLC的分散型控制系统。

d. 改善人机界面 高性能PLC具有CRT彩色显示的操作站,它能显示各种动态图形,具有数据采集和管理、记录、打印等功能,并具有回路控制板。这种操作站、运算速度快,管理功能强,软件十分丰富、灵活,而价格低廉。

e. 进一步提高可靠性 采用冗余结构和容错技术,进一步强化自诊断和自保护功能,因而整个系统的可靠性将进一步提高。

f. 开发模糊逻辑模块 模糊逻辑是一种推理方法,其依据为模糊集合和从属度函数,它可以代替严格的数学逻辑和模拟人的直觉,并依据不确切信息做出决定,工作速度非常快,而模拟人的判断力效率非常高,因而可以为哪些用常规技术无法实行自动化的部门实现自动化。

6. 执行器[41~44]

执行器是接受来自调节器的输出信号而执行调节任务的技术工具。

随着微电子技术的迅速发展,执行器也处在更新换代的时刻,即数字执行机构已经问世,并将日益得到广泛的使用。

由于化工过程中工艺要求、操作条件和对象特性等十分复杂,以及执行器在自动控制系统中的地位的重要,为了适应不同的化工过程自动调节的要求,目前已发展成系列产品,并不断在开发新品种,备有各种结构类型和性能的执行器,可供选用。

执行器的分类如表5所示。

表5 执行器的类型

执行器	模拟执行器	执行机构	气动	直行程、角行程、长行程
			电动	直行程、角行程
			液动	直行程、角行程、长行程
		调节机构	流量特性	线性、对数(等百分比)、抛物线、快开
			结构类型	直通(单、双座)、高温、低温、角型、三通、球形、隔膜、碟形、软管、小流量、超高压、阀体分离、偏心旋转、套筒(笼式)、低压降(低S)
	数字执行器			

表中数字执行器由于处在开发试用阶段,所以尚无系列品种,它大致可以分为两类:一类是由数字执行机构和模拟调节机构组成;另一类是将数字信号直接变换为阀门流通量的变化,即用数字信号操纵数字调节机构[10]。

不同类型和性能的执行器,可以适应不同场合的需

要，必须注意正确选用。目前应用最多的为气动执行器，其次是电动执行器，而液动执行器应用较少。

(1) 电动执行机构　电动执行机构接受从电动调节器或经气-电转换器来的电动调节信号，经电压及功率放大后驱动伺服电机转动，变为输出轴的角位移（角行程）或直线位移（直行程），用来推动调节机构，实现调节任务，它是一种电动的动力装置。

电动执行机构的组成如图53所示，伺服放大器有三个输入信号通道和一个反馈信号通道，可以同时输入三个信号和一个反馈信号，以满足组成复杂调节系统的需要。伺服放大器的作用是综合输入信号和反馈信号，并将其结果信号加以放大，使之有足够功率来控制伺服电机的转动。根据综合信号的极性，放大器会输出相应极性的信号，以控制伺服电机的正、反转。二相伺服电机是将电功率变为机械功率的动力装置，但由于其本身的转速很高，并且在高转速下的输出力矩较小，不能满足低速调节的要求，为此设置减速器，将高速、小力矩转换成低速、大力矩后，带动调节机构。阀位发送器作为执行机构输出轴（即调节阀杆）的位移发信器，它发出一个与输出轴位移成正比的电流信号，一方面可借助于毫安表以显示出阀门开度，另一方面作为阀位反馈信号负反馈到执行机构的输入端，构成一位置反馈系统，以保证执行机构的输出轴位移量和输入信号量成对应关系。阀位反馈信号随着输出轴的位移而改变，当其值达到与输入信号相平衡时，综合信号为零，伺服电机随即停止转动，执行机构的输出轴便停止在一个稳定位置上。如果输入信号数值增或减变化，必将引起综合信号的极性改变，从而使伺服电机作正向或反向旋转，使调节机构作相应的开大或关小动作。操作器的作用是在调节系统投入自动运行之前，通过手动操作控制使被调变量接近给定值，而调节阀处于某一中间位置。由于调节器的自动跟踪作用，当手操使测量值等于给定值时，便可无扰动地切入自动运行。此外，为了在断电时能手动操作，改变调节阀的开度，电动执行机构上还装有手摇操作手柄。

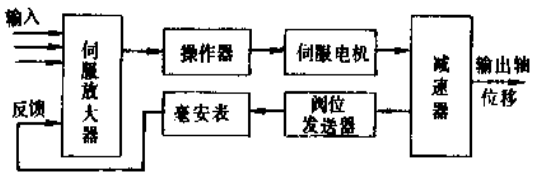


图53　电动执行机构组成

必须注意，电动执行机构不能用在有燃烧爆炸危险的场所。

(2) 气动执行器　气动执行机构是以压缩空气为动力的推动装置，其输出杆位移为直线方式，如果通过曲柄等杠杆机构，则可转换成角位移形式。其基本结构有气动薄膜式和活塞式两种。气动薄膜式执行机构如图54所示，有正作用和反作用两种。正作用即当输入气压P增大时，输出杆向下移动；反作用即当输入气压P增大时，输出杆向上移动。由图上可见，当与输出杆相连接的薄膜处在相对静止时，薄膜上下所受的力相等，此时输出杆的位移l与其输入气压P成正比关系。其输入气压范围为20～100kPa。这种执行机构，由于结构及信号压力的限制，其输出推力较小，而且输出杆位移量不大。气动活塞式执行机构，由气缸和活塞组成，允许操作压力较高，可达0.5MPa，并且没有平衡弹簧，因此具有较大的输出推力，输出杆位移量也较大，可用于高静压，高压差以及需要推力较大的场合，以及长位移的场合。

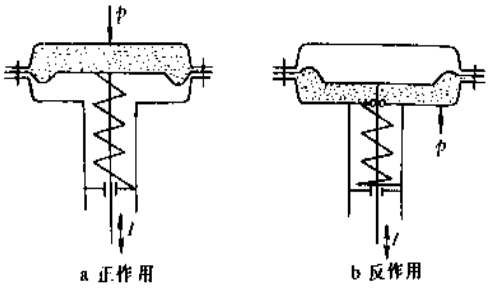


图54　气动薄膜执行机构

(3) 调节机构　调节机构为直接改变调节介质流量的机构，常用节流式调节机构，与执行机构组合起来，称为调节阀。从流体力学观点看，调节机构和普通阀门一样，均为局部阻力可变的节流元件。局部阻力主要由阀芯和阀座之间所造成的流通面积的局部缩小而形成的。对于液体，通过调节机构的流量Q和其前后压差ΔP之间存在下列关系式，

$$Q=C\sqrt{\Delta P/\rho}$$

式中　C——流通能力；

ρ——液体密度；

Q——全开时单位时间内通过调节阀的流体体积，其值等于当调节阀全开、阀前后压差$\Delta P=100$kPa、液体密度ρ为1000kg/m³时，流经阀门的流体量为m³/h。

a. 调节机构的流量特性　它指通过调节阀的相对流量q与其相对开度$\frac{l}{L}$之间的关系。流量特性主要由调节阀的结构，特别是阀芯的几何形状和结构所决定。调节阀流量特性分为理想特性（ΔP为恒定）和工作流量特性（ΔP变化）。图55为ΔP恒定下的四种理想流量特性。在实际工作中，调节阀上的压降会随开度而变化，调节阀全开时流量最大（Q_{max}），其压降最小（ΔP_{min}）；全关时流量很小（泄漏量），压降最大（ΔP_{max}）。在工艺管道等阻

力串联工作时，通常以调节阀全开时阀上的压降 ΔP_v 与系统总压降 ΔP 的比值 $S=\frac{\Delta P_v}{\Delta P}$ 来衡量流量特性的畸变。当 $S=1$ 时，为理想特性，而在实际工作中，$S<1$，则工作流量特性将会偏离理想特性，如图56所示为线性和对数特性阀在不同 S 值下流量特性发生畸变的情况。从图中可见，具有线性流量特性的调节阀，随 S 值的减小，很快趋向快开特性，在小开度时变得十分灵敏，大开度时却十分迟钝，这给调节质量带来不良影响，故一般要求 S 值要大于0.3～0.5，以保证调节阀工作流量特性不致

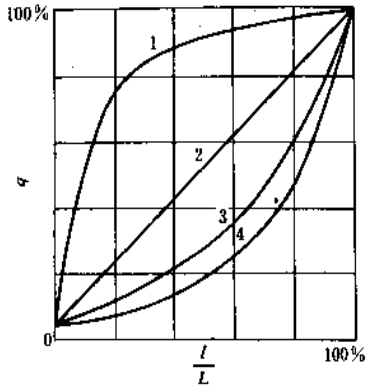
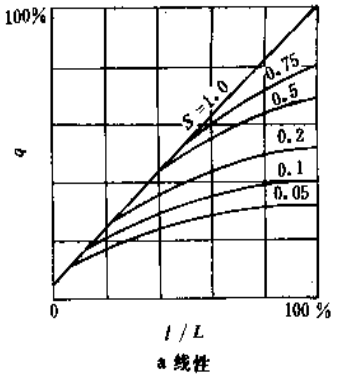
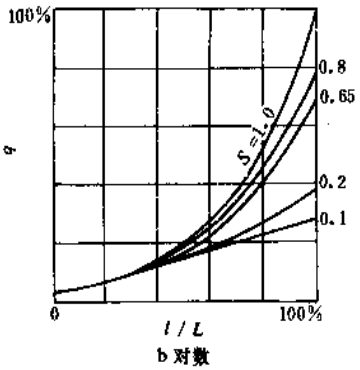


图55　调节阀流量特性
1—快开；2—线性，3—抛物线
4—对数（等百分比）



a 线性



b 对数

图56　不同 S 值下的调节阀流量特性

于畸变太多，但是 S 值较大时，调节阀上的压降太大，造成压力损失太大，动力消耗大，这对节能不利，为了解决这个问题，近几年国内已开发出低压降（低 S 值）调节阀[41]，它是采用改变阀芯轮廓来校正调节阀工作在低 S 值下其工作特性畸变的问题。这是一种校正办法，另一种校正办法是采用非线性反馈阀门定位器[42]。这两种办法都可以达到调节阀在低 S 值运行下既不使调节阀工作特性产生畸变，又达到节能的目的。

b. 调节机构的选型　调节机构选型的主要依据如下。

(a) 流体性质，如流体种类、粘度、毒性、腐蚀性、是否有结晶物或悬浮物等。

(b) 工作条件，如温度、压力、流量、压差泄漏量等。

(c) 过程控制要求，如调节精度、可调比等。

对以上各点进行综合考虑，参照各种调节阀的特性，同时兼顾经济性，产品的质量来选择满足工艺要求的调节阀。

c. 调节机构的计算　主要指流通能力 C 的计算，由于 C 值大小直接反映出流体通过调节阀的最大能力。根据 C 值大小就可以确定调节阀的公称通径 D_N，确定调节阀的尺寸。调节阀 C 值的计算基本公式为

$$C=KQ\sqrt{\frac{\rho}{\Delta P}}$$

式中　K——系数（它包括单位换算系数，不同介质，气体、液体、蒸汽其 K 值不同）；

Q——体积流量，m^3/h；

ρ——流体密度，kg/m^3；

ΔP——调节阀前后压差，kPa。

按上式计算出来的 C 值还必须按照调节阀的产品系列圆整到标准值，作为最终确定的 C 值。

(4) 阀门定位器　阀门定位器与气动执行机构配套使用，可以提高阀门位置的线性度，克服阀杆的摩擦力和消除调节阀不平衡力的影响，提高响应速度，从而保证阀位按照调节器来的信号大小实现准确而及时的定位。而非线性反馈阀门定位器还可以改善低 S 值时工作特性的畸变。

阀门定位器有气动阀门定位器和电-气阀门定位器两种，分别接入气压和电流输入信号。

图57为气动阀门定位器结构示意图，图中 P_1 为调节器来的气压信号20～100kPa，位移 L 为阀门定位器输出，即阀杆位移量，对应阀门的开度变化。

电-气阀门定位器的结构和工作原理与气动阀门定位器相似，所不同的是信号力的转换部分。气动阀门定位器采用波纹管作为气压-力转换元件，而电-气阀门定位器则采用电-磁转换，如图58所示。其它部分相同。

(5) 数字执行机构[43,44]　数字执行机构是中国新开

发的 DDZ-S 系列仪表之一，是以微处理器和数字技术为主体的新型执行机构，它把传统执行机构中的操作器和伺服放大器合并为一个整体结构简单，操作简便；在线路结构设计上，采用功能模块化的设计思想，共有五个模块，即主控板、输入板、电流板、操作板和功放板，便于硬件的扩充和维护。

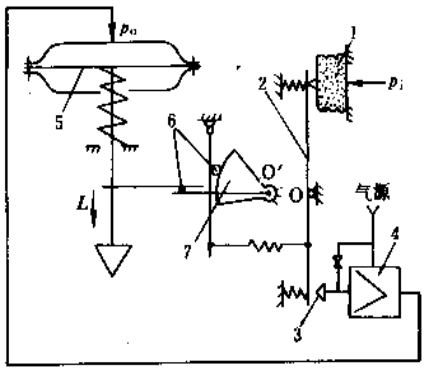


图 57　气动阀门定位器

1—波纹管；2—主杠杆；3—喷嘴-挡板；4—气动放大器；5—气动调节阀；6—滚轮；7—凸轮

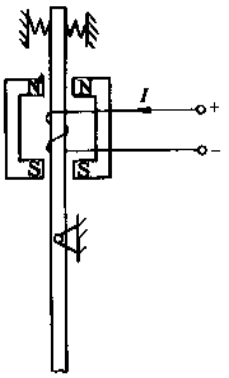


图 58　电气阀门定位器电-磁转换

a. 主要技术性能

输入信号　4～20mA DC，数字信号

输入通道　4 路模拟通道，1 路数字通道

转角型：

输出力矩　0.1～1.6kNm

有效转角　0°～90°

行程时间　25s

直线型：

输出力　0.25～16kN

行程时间　10～60s

行程　6～100mm

基本误差　±2.5%

回差　≤1.5%

死区　≤2%

其它技术性能包括调节器给定值、阀位反馈值的数字量显示和模拟量显示；行程保护及显示；偏差报警及显示；中途限位及显示，并可输出控制联锁信号；外部短接输入信号时的报警、显示及输出保护，并自动投入备用状态；工作方式选择及工况显示（远方手动，行程特性选择等）；有关参数（限位、偏差、行程特性制动、死区等）的调整、显示及修改；自诊断故障显示等。

b. 数字执行机构的硬件结构

数字执行机构示意图见图 59 所示。

图中各模板的功能分别介绍如下：

面板操作板　采用 DDZ-S 系列仪表的结构尺寸。面板尺寸为 72×144mm²，在面板上安装有指示灯、显示器、操作键、切换开关、蜂鸣器、远动按钮等。它实现了人-机对话、故障报警、参数设置和修改、工况显示等功能。面板上还有手、自动切换开关和远方操作开关。

主控板　它是数字执行机构的核心，具有数据处理、信息交换、故障报警、工况显示、行程限位，与上位机通信等功能。它由 8031、74LS373、EPROM2732、8155、74LS377 等芯片组成。

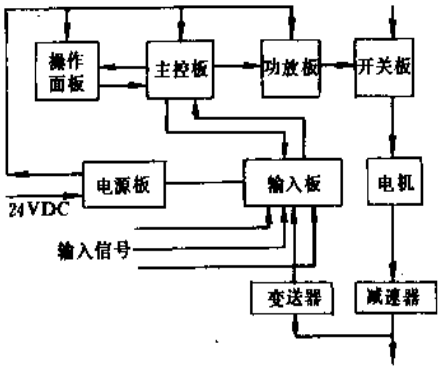


图 59　数字执行机构示意图

输入板　其作用是将调节器来的信号、现场反馈来的信号，以及用户要求外加的信号 4～20mA DC，经标准电阻转换成 1～5V DC，并通过运放电路实现共模干扰的抑制，输入通道的隔离。

电源板　采用开关电源，将供电系统的 24V 直流电压变换为＋5VDC，±15VDC，满足整机对不同电压的要求。

功率放大板　其作用是将微机控制信号转换成可控硅触发脉冲，使可控硅导通，启动电机，实现对阀门开度的控制。

开关板　它与可控硅组成交流开关，控制电机的正、反转，并对可控硅提供电流、电压保护。

参考文献

[1] 赵志凡,化工自动化及仪表,16(4),1～5(1989)。

[2] 王元凯,化工自动化及仪表,19(2),37～41(1992)。

[3] Astrom,K. J. et al. ,*Automatica*,20(5),645～651(1984).

[4] 李在根,自动化仪表,7(11),3～8(1986)。

[5] 顾月丽,炼油化工自动化,(4),45～48(1986)。

[6] 陈宗浩,自动化仪表,9(10),22～26(1988)。

[7] 天津自动化仪表厂编,《TS-200型时间分割补偿式调节器安装使用说明书》,1984年。

[8] 何彦志等,化工自动化及仪表,11(5),55～59(1984)。

[9] 剑峰,化工自动化及仪表,14(8),38～39(1987)。

[10] 夏上惠,炼油化工自动化,(4),25～31(1984)。

[11] 蒋显忠等,化工自动化及仪表,14(4),66～70(1987)。

[12] 毛协柱,化工自动化及仪表,14(4增刊),171～179(1987)。

[13] 大连仪表厂编,《VI87MA-E型单回路指示调节器安装使用说明书》。

[14] 张连城,同[12],138～141。

[15] 肇庆智能仪表厂编,《CS910系列两回路可编程序调节器使用说明书》。

[16] 牟鼎昌,同[12],1～9。

[17] 王凯元等,《DDZ-S系列仪表总体设计思想和基本特点》,1988年(内部资料)。

[18] DDZ-S系列开发部编,《STB-1200可编程调节器技术报告》,1989年(内部资料)。

[19] 甘和贵,自动化仪表,6(3),1～4(1985)。

[20] 缪学勤,自动化仪表,10(1),1～6(1989)。

[21] 陆天宇,化工自动化及仪表,14(3增刊),12～17(1987)。

[22] 陆凌雷,自动化仪表,8(8),1～5(1987)。

[23] Kompass,E. J. ,*Control Engineering*,33(7),62～63(1986).

[24] Kompass, E. J. , *Control Engineering*, 31 (5), 101～103 (1984).

[25] Keyes,M. A. ,*Instruments and Control Systems*,58(12),23～25(1985)。

[26] Zimmermann,C. K. et al. ,*Control Engineering*,31(11),109～112(1984).

[27] Blickley,G. J. ,*Control Engineering*, 31(11), 102～106 (1984).

[28] 万起光等,化工自动化及仪表,15(4),1～6(1988)。

[29] 刘同熙编,《TDC-3000BASIC集散系统》,7页,11页,化工自动化仪表编辑部,兰州,1988年。

[30] 乔平原等,化工自动化及仪表,19(3),1～4(1991)。

[31] 梁祖厚,自动化与仪器仪表,(3),1～6(1984)。

[32] 李化成,同[12],193～197。

[33] 苏学东,同[12],197～200。

[34] 李宝俊,化工自动化及仪表,14(4),70～74(1987)。

[35] 李宝俊,化工自动化及仪表,14(5),74～77(1987)。

[36] 曾安,炼油化工自动化,(3),7～13(1986)。

[37] Qustse,DR. J. T. ,*Control Engineering*,33(1),59～62(1986).

[38] Musterer,R. ,*Instruments and Control Systems*,62(6),65～72 (1989).

[39] 剑峰,自动化仪表,9(4),35～36(1988)。

[40] 钟肇新等编译,《可编程控制器原理及应用》,第2版,5页,华南理工大学出版社,广州,1992年。

[41] 张玉润等,炼油化工自动化,(4),13～20(1982)。

[42] 上海自动化仪表七厂编,《非线性反馈阀门定位器使用说明书》,1988年。

[43] 张志棣,化工自动化及仪表,16(3),49～52(1989)。

[44] 石红武等,化工自动化及仪表,18(3),57～60(1991)。

基本参考文献

1. 曹润生、黄祯地、周泽魁编,《过程控制仪表》,浙江大学出版社,杭州,1987年。
2. 吴勤勤主编,《电动控制仪表及装置》,化学工业出版社,北京,1990年。
3. 化学工业手册编辑委员会编写,《化学工程手册》,第25篇,化学工业出版社,北京,1982年。
4. 化工进口项目建设指挥部组织编写,《DDZ-Ⅲ型电动单元组合仪表》,化学工业出版社,北京,1980年。
5. 化工测量及调节仪表编写组,《电动调节仪表》,上海人民出版社,上海,1974年。
6. 夏焕彬主编,《气动调节仪表》,化学工业出版社,北京,1980年。

guocheng moni yu sheji

过程模拟与设计　Process Simulation and Design

麻德贤　北京化工学院

1.　概述…… 605
1.1.　过程…… 605
1.1.1.　过程与过程单元…… 605
1.1.2.　过程的类型…… 605
1.2.　过程模型…… 605
1.2.1.　模型与数学模型…… 605
1.2.2.　过程模型的类型…… 606
1.3.　过程模拟…… 606
1.3.1.　模拟与过程模拟…… 606
1.3.2.　稳态过程模拟与动态过程模拟…… 606
1.4.　计算机辅助过程设计…… 606
2.　过程单元模拟…… 606
2.1.　物流的自由度…… 606
2.2.　过程单元的自由度…… 607
2.3.　稳态过程单元的模拟…… 607
2.4.　动态过程单元的模拟…… 608
3.　过程流程的模型化与模拟…… 609
3.1.　序贯模块法…… 609
3.1.1.　流程结构的模型化…… 609
3.1.2.　流程结构中不可分隔子系统的识别…… 611
3.1.3.　流程回路的断裂与收敛…… 613
3.1.4.　序贯模块法求解设计问题…… 615
3.2.　面向方程法…… 616
3.2.1.　大型稀疏非线性方程组的降维解法…… 616
3.2.2.　大型稀疏非线性方程组的拟线性化联立求解法…… 616
3.2.3.　大型稀疏线性方程组的解法…… 617
3.3.　联立模块法…… 617
参考文献…… 618

1.　概　述

1.1.　过　程[1]

1.1.1.　过程与过程单元

过程指的是对物料进行物理或化学的加工工艺。过程按工艺行业的不同，分为化工过程、冶金过程、石油炼制过程、医药生产过程等等。象电视机、汽车、切削机床等的生产，是以工件为对象的加工工艺，称为制造。

加工物料流的过程都是由一系列各种各样操作来完成的。进行特定操作的过程称作过程单元，如物料流的混合单元、分流单元、反应单元、闪蒸单元、精馏单元等等。

过程是过程单元的集合。过程中各过程单元，藉流通在它们之间的物料流或能量流而相互联结。过程按其组成的过程单元以及它们之间的联结方式，而具有特定的功能，使过程的输入流转变成为输出流，使原料转变为产品。

1.1.2.　过程的类型

过程按其操作特征分为连续过程、间歇过程和拟连续过程等类型。

连续过程的输出量是不随时间而变化的。连续过程中各空间位置点的参数都不是时间的函数。

间歇过程的输出量是随时间而变化的。间歇过程中各空间位置点的参数都是时间的函数。

拟连续过程是由多个间歇过程单元组成的，其输出量是不随时间而变化的，但过程中各空间位置点的参数都是时间的函数。

1.2.　过程模型

1.2.1.　模型与数学模型

模型是与实际原型在主要特征方面相似的实验装置。由于有些现象不宜或不能在原型上进行直接实验，因

而模型是对某些原型进行分析研究的必要工具。

将原型用数学式进行抽象描述，也就是将过程中的各种变量归纳成反映该过程性能和机制的数学方程组，即为描述该过程的数学模型。它们通常是一组代数方程式或微分方程式。数学模型的应用完全摆脱了实物模型。过程的数学模型亦简称为过程模型。

1.2.2. 过程模型的类型

按照过程单元中发生现象的机理，如动量、热量、质量传递以及化学反应等机理建立的数学模型称作机理模型。仅将过程单元的输入变量与输出变量进行数学关联，而不问过程单元内部的机制，这类模型称作经验模型或黑箱模型。

通常在过程单元中，变量都是时间和空间的函数，但有时按所描述过程的特性在数学模型中不包括时间变量，这种模型称为隐态模型。含有时间变量，反映过程变量随时间而变化的数学模型则称为动态模型。在过程内部忽略过程变量空间分布情况的模型，称为集中参数模型。反映过程变量空间分布情况的模型则为分布参数模型。分布参数模型又有一维和多维模型之分。例如，前者只考虑变量在轴向位置上的分布情况，而后者则是考虑变量同时在轴向和径向位置上的分布情况。

过程的数学模型是以过程单元模型为基础的，此外还应包括描述过程结构的模型。过程结构模型是相应的有向图或矩阵。

过程模型的分类及其相应的数学表达式见下表。

表1 过程模型的类型

					稳态模型	动态模型
过程模型	过程单元模型	机理模型	集中参数模型		代数方程	常微分方程
			分布参数模型	一维	常微分方程	偏微分方程
				多维	偏微分方程	偏微分方程
		经验（黑箱）模型			代数方程	常微分方程
	过程结构模型	有向图（矩阵）				

1.3. 过程模拟

1.3.1. 模拟与过程模拟

利用模型对原型进行研究实验称作模拟。对数学模型进行求解计算称作数学模拟。过程的数学模拟亦简称为过程模拟，这种模拟是指在计算机上对过程模型进行的求解计算。

1.3.2. 稳态过程模拟与动态过程模拟

稳态过程模拟的计算内容包括物料和能量的计算、设备工艺尺寸计算、也有时要作出过程的技术经济评价计算。稳态过程模拟按其实施策略的不同而有序贯模块法、联立方程法、联立模块法等三种方法。

动态过程模拟用于分析研究过程经受动态负荷变化、开停车以及外部动态干扰时的过程动态性能，为过程的控制系统设计提供依据，也用于研制过程操作培训器。动态过程模拟的特点是要求具有实时响应，因而不宜采用复杂的机理模型，精度要求不高，一般误差约为5%左右。

1.4. 计算机辅助过程设计[2]

计算机辅助过程设计（Computer Aided Process Design）是计算机辅助设计的一个分支。本世纪50年代，计算机技术被引入了机械、电气、土建等工程设计，1962年由美国开始提出了计算机辅助设计（Computer Aided Design）的概念，简称CAD。过程工艺设计在发展了过程单元模型化与模拟的基础上，也开始运用计算机辅助设计技术，进行过程的物料平衡计算、能量平衡计算以及设备工艺计算等，从而实现了全过程的模拟计算。于是把这种专门用于过程工艺的计算机辅助设计技术称作计算机辅助过程设计。

CAD的进一步扩展，是用计算机将工程工艺设计、施工图设计、工程文件编辑以及工程施工、装配、运行计划等进行统筹管理。这称作计算机辅助工程（Computer Aided Engineering）简称CAE。此外还有由CAD衍生的计算机辅助制造CAM，计算机辅助操作CAO等。而CAD则专指计算机绘图设计，包括配管图、施工图、平面布置图等设计。但CAD仍常用为广义的计算机辅助设计。

2. 过程单元模拟

即是对过程单元数学模型在电子计算机上的求解计算。求解数学模型方程组首先要确定其自变量数也即决策变量数，这决定于模型的自由度，这又与过程输入、物流的自由度有关。

2.1. 物流的自由度[3]

过程输入物流通常是用相应物流的变量来描述的，如温度（T）、压力（P）、总流量（F）、组分摩尔分率（x_i）、相分率、相焓、总焓等等。这些变量并非都是独立变量，依据相平衡和化学平衡规律，这些变量之间存在有一定的函数关系。因此，任一物流都可用相应的独立变量来描述，相应的独立变量数即是该物流的自由度。

按化工热力学Duhem定理：对于一个已知每个组分初始质量的封闭体系，其平衡态完全取决于两个独立变

量，而不论该体系有多少相、多少组分或多少化学反应。经证明可得任一物流自由度 d 的计算式如下：

$$d=c+2$$

式中 c 为物流中的组分数，2 是变量数通常这两个变量是温度（T）和压力（P）。

2.2. 过程单元的自由度

过程单元的自由度除了与输入物流自由度有关之外，还与引入过程单元的其他自由度有关，如与物料流无关的能量流、压力差、独立反应数以及几何变量等。过程单元自由度 $d^{(U)}$ 的计算通式为：

$$d^{(U)}=\sum_{i=1}^{n}(c_i+2)+(s-1)+e+r+g$$

式中 n——过程单元输入物流数；

c_i——第 i 个输入物流中的组分数；

s——输出的被分流的物流数；

e——与物流无关的能量流或由压力变化而引入的自由度；

r——反应单元的独立反应数；

g——几何自由度。对于给定尺寸的设备，其几何变量是常数，故通常是 $g=0$。

例 1　设有一过程工艺流程见图 1。含有少量 B 组分的原料气 A 与循环气（以 A 为主含有少量 B 和 C）经混合器混合后进入反应器，进行 $A\rightarrow C$ 反应。反应器出口物流经换热器冷却，再经减压阀减压后进入闪蒸器。从闪蒸器底部流出液相产品 C。从闪蒸器顶部排出的气相物流为未反应的 A 及少量的 B 和 C，经分流器部分放空，大部分去循环压缩机升压后去混合器。

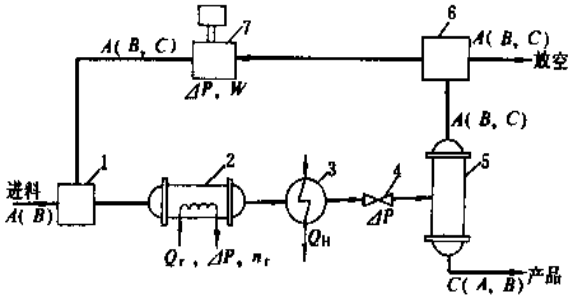


图 1　过程流程

1—混合器；2—反应器；3—冷却器；4—减压阀；5—闪蒸器；6—分流器；7—压缩机

图 1 流程中，进料物流的组分数为 2，其自由度为 $c+2=4$。流程中各设备间及输出流程的物流自由度都是 $c+2=5$。冷却水的自由度为 $1+2=3$。反应器由外部供热 Q_r、压降 Δp，独立反应数为 r。冷却器的热负荷为 Q_H。减压阀压降为 Δp。循环压缩机的压差为 Δp、轴功为 W。各过程单元自由度 $d^{(U)}$ 的计算列表见表 2。

表 2　过程单元自由度计算列表

过程单元	Σc_i+2	$s-1$	e	r	g	$d^{(U)}$
混合器	4+5=9	0	0	0	0	9
反应器	5	0	$2(Q_r,\Delta p)$	$1(r)$	0	8
换热器	5+3=8	0	$1(Q_H)$	0	0	9
减压阀	5	0	$1(\Delta p)$	0	0	6
闪蒸器	5	2−1=1	0	0	0	6
分流器	5	2−1=1	0	0	0	6
压缩机	5	0	$2(\Delta p,W)$	0	0	7

2.3. 稳态过程单元的模拟[1]

设以闪蒸单元为例示意于图 2。

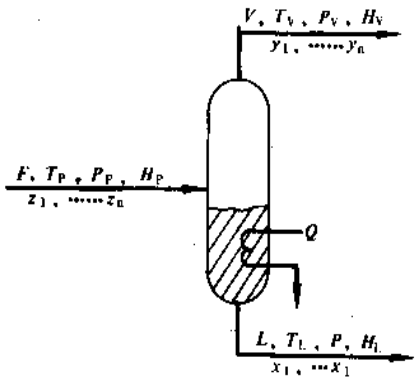


图 2　闪蒸单元

该过程单元的自由度，由上节的计算通式可知应为：

$$d^{(U)}=(c+2)+2$$

对于等温闪蒸过程来说，在给定决策变量 F,T_F,P_F,Z_i $(i=1,\cdots c-1),T_V,P_V$ 的前提下，可由相应的数学模型解出 V,L,x_i,y_i,Q。用框图表示这个模拟计算如图 3 所示。

例 2　在闪蒸单元中输入每小时 100kmol 流量的液体混合物，在 101.325kPa 和 100℃ 下闪蒸，液体由 60mol%的苯，25mol%甲苯和 15mol%邻二甲苯组成，计算液相和汽相产品的量和组成。

解：按给定的决策变量为：

$T_V=100℃,P_V=101.325kPa,F=100kmol/h,Z_1=0.6,Z_2=0.25,Z_3=0.15$

由于闪蒸压力不高，因而 $\phi_i=1,f_i^{ol}=P_i$ 对于理想溶液 $\gamma_i=1$，所以汽液相平衡常数为：

$$K_i=\frac{\gamma_i f_i^{0L}}{\varphi_i^V P}=\frac{P_i^s}{P}$$

式中 γ_i——组分 i 的活度系数；

f_i^{0L}——组分 i 的标准态逸度；

φ_i^V——组分 i 的逸度系数；

P_i^s——组分 i 的饱和蒸汽压；

P——体系压力。

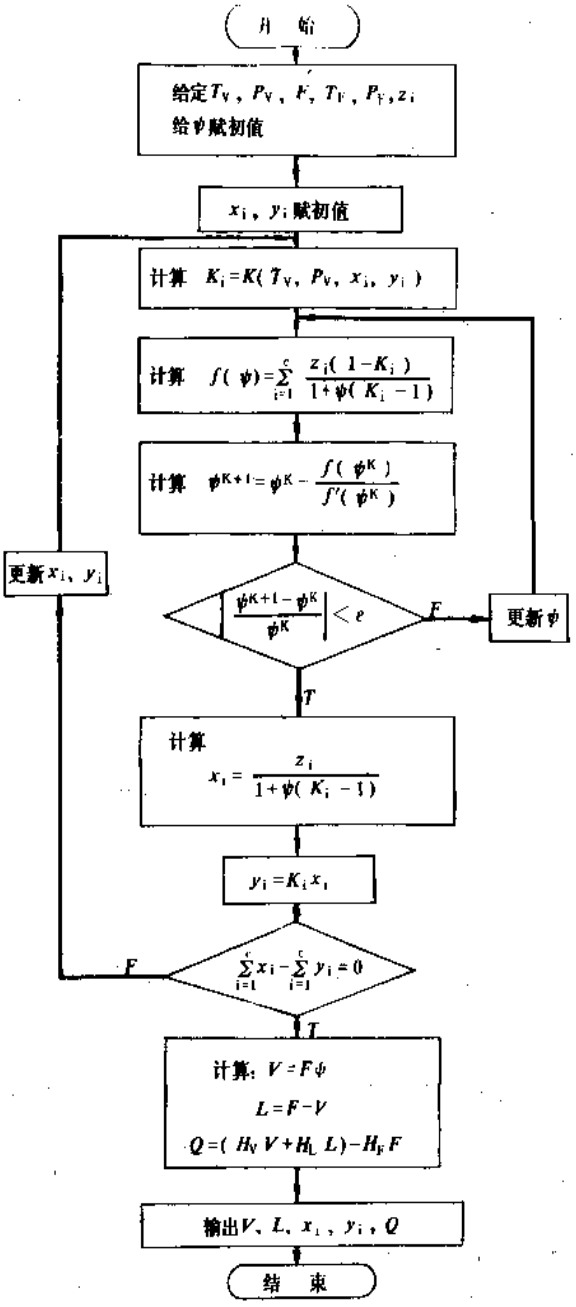


图3　闪蒸单元程序设计框图

组分 i 的饱和蒸汽压可由 Antoine 方程计算：

$$\ln P_i^s/P_{ci}=A_i-\frac{B_i}{T+C_i}$$

即　　$P_i^s=P_{ci}\cdot\exp=(A_i-B_i/(T+C_i))$

式中　P_{ci}——组分 i 的临界压力；

T——闪蒸温度，℃。

将 Antoine 方程代入汽液相平衡常数式，得到：

$$K_i=P_{ci}/P\cdot\exp(A_i-B_i/(T+C_i))$$

将下列各常数的数值代入上式。

	P_c,kPa	A	B	C
苯	4894	5.6584	2948.8	228.61
甲苯	4114	5.9443	3242.4	226.0
邻二甲苯	3729	5.9221	3412.0	214.4

得出各组分的汽液相平衡常数

$$K_1=1.775, K_2=0.7401, K_3=0.2658$$

按模拟计算框图所示，由牛顿迭代得出 ψ 的收敛解为 0.6913，并得出模拟计算结果。

$$V=69.13\text{kmol/h}, L=30.87\text{kmol/h}$$

$$x_1=0.3907, x_2=0.3048, x_3=0.3046$$

$$y_1=0.6935, y_2=0.2256, y_3=0.0810$$

2.4.　动态过程单元的模拟[4]

动态过程中的变量是时间 t 的函数，相应模型通常都是常微分方程。如图4所示的连续流动水槽。

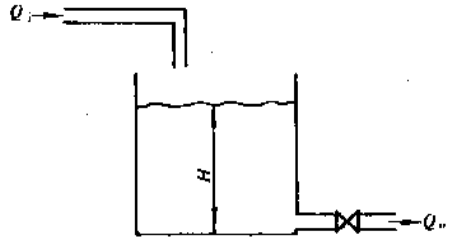


图4　连续流动水槽

设输入流量 Q_i 为一时间函数变量 $Q_i=f(t)$ 输出流量 Q_o 决定于槽内液面高度 H 与阀门系数 C_v，即 $Q_o=C_v\sqrt{H}$。水槽的横截面积为 A，则槽内贮水容积为 $V=H\cdot A$。按该流动水槽的物料平衡。

槽内贮水容积积累率＝输入流量－输出流量

则相应的动态过程模型为

$$\frac{dv}{dt}=Q_i-Q_o$$

水槽内液面高度 H 随时间的变化率则为

$$\frac{dH}{dt}=\frac{1}{A}(Q_i-Q_o)$$

为完成该动态过程模拟计算的数值解，可采用尤拉法对

上式进行积分。

设流动水槽横截面积 $A=25m^2$。输入流量 Q_i 随时间 t 的变化如下：

时间 t,min	0	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
流量 Q_i,m^3/min	0	20	34	52	63	70	70	61	48	42	41	40

输出阀门系数 $c_v=17m^2/(m^{1/2}\cdot min)$

水槽内液面高度当 $t=0$ 时 $H=0$。

应用前述动态模型，按尤拉法积分求解：

$$H_{i+1}=H_i+H'_i\cdot\Delta t$$

$$H'_i=\frac{1}{A}(Q_i-Q_o)$$

模拟计算中，积分步长 Δt 取值越小则结果越精确，见表 3。

表 3　流动水槽液位高度(H)随时间变化(Δt)的模拟计算结果

时间 min	Δt						
	0.5	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1	0.4000	0.4405	0.4663	0.4795	0.4877	0.4905	0.4919
2	1.4088	1.4789	1.5113	1.5279	1.5382	1.5416	1.5434
3	2.7090	2.7800	2.8113	2.8275	2.8374	2.8408	2.8425
4	4.1116	4.1723	4.1994	4.2134	4.2221	4.2250	4.2265
5	5.4755	5.4963	5.5098	5.5171	5.5217	5.5233	5.5241
6	6.5516	6.4960	6.4841	6.4788	6.4759	6.4750	6.4745
7	7.0981	6.4960	6.9260	6.9077	6.8971	6.8935	6.8918
8	7.1430	6.9847	6.9447	6.9230	6.9102	6.9060	6.9039
9	7.0000	6.8622	6.8216	6.8020	6.7904	6.7866	6.7847
10	6.8360	6.7125	6.6754	6.6582	6.6478	6.6443	6.6426

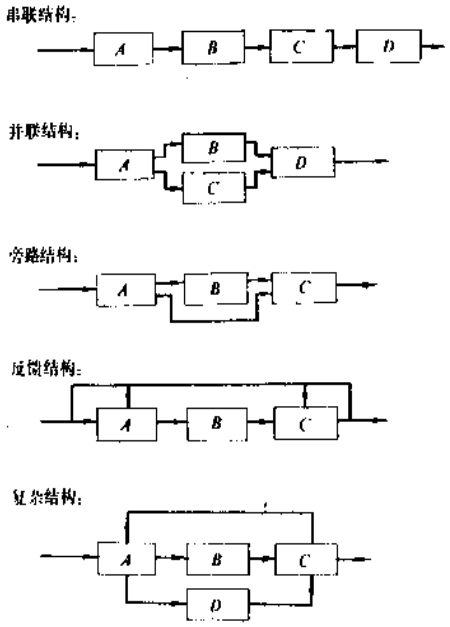
3.　过程流程的模型化与模拟

3.1.　序贯模块法

序贯模块法是以单元模块(过程单元子程序)为基础而实现的。由于任一单元模块都具有输出是输入函数的模式，因而序贯模块法的策略是，将各单元模块沿着过程流程结构从原始的输入开始，序贯地进行每一个单元模块的计算，从而完成全过程流程的模拟。

3.1.1.　流程结构的模型化[3]

3.1.1.1.　流程结构的型式　过程流程结构依各种过程系统功能要求的不同而有各种型式，如：



3.1.1.2.　表示流程结构的有向图　按图的定义，图是节点 x 和支线 U 的集合，即

$$G=(x,U)$$
$$x=\{x_1,\cdots,x_n\}$$
$$U=\{U_1,\cdots,U_n\}$$

当支线是有向支线时，则为有向图。

用有向图表示过程流程的结构时，节点相当于过程单元，有向支线表示联接过程单元间的物料流，如某个过程流程见图 5。

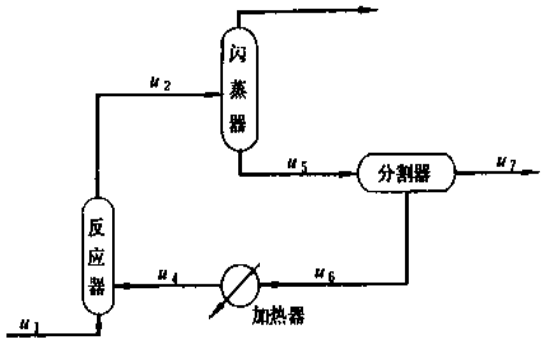


图 5　过程流程

表示这个过程流程的有向图见图 6。

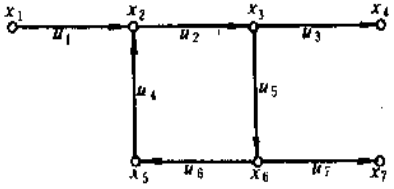


图 6　有向图

图中 x_2、x_3、x_5、x_6 等四个节点相当于反应器、闪蒸器、加热器、分割器等四个过程单元，x_1 为输入端，x_4 和 x_7 都是输出端。

3.1.1.3. 结构矩阵 结构矩阵是描述流程结构有向图的矩阵。结构矩阵又有相邻矩阵、关系矩阵之分。

(1) 相邻矩阵 这是一种反映节点间关系的布尔矩阵。对于具有 m 个节点的有向图，其相应的相邻矩阵为一方阵。

$$S=[S_{i,j}]_{m\times m} \qquad \begin{matrix} i=1,2,\cdots,m \\ j=1,2,\cdots,m \end{matrix}$$

相邻矩阵中元素 $S_{i,j}$ 的布尔量值，依如下规则确定。

$$S_{ij}=\begin{cases} 1, \text{从节点 } x_i \text{ 到节点 } x_j \text{ 间有弧存在} \\ 0, \text{从节点 } x_i \text{ 到节点 } x_j \text{ 间没有弧存在} \end{cases}$$

按如上的规定，相应于图 6 所示有向图的相邻矩阵如下：

	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7
x_1	0	1	0	0	0	0	0
x_2	0	0	1	0	0	0	0
x_3	0	0	0	1	0	1	0
x_4	0	0	0	0	0	0	0
x_5	0	1	0	0	0	0	0
x_6	0	0	0	0	1	0	1
x_7	0	0	0	0	0	0	0

该相邻矩阵通过其所描述的有向图，可以全面表达相应流程的结构特征如下：

• 与全零元素组成的行或列相对应的节点是端节点。行对应流程的输出端，列对应流程的输入端。

• 非端节点相应于流程中的内部单元。其特征是，对应于内部单元的行和列都至少有一个非零元素。

• 矩阵中，平行于主对角线上方的连续非零元素，表示流程中有串联单元结构存在。如上例相邻矩阵中的 $S_{1,2}$、$S_{2,3}$、$S_{3,4}$ 这三个非零元素，表示节点 x_1、x_2、x_3、x_4 在流程结构上的串联。

• 矩阵同一行中存在的多个非零元素，表示该行所对应的节点有并联输出。如矩阵第三行中存在的两个非零元素 $S_{3,4}$、$S_{3,6}$ 表示节点 x_3 有去往节点 x_4 和 x_6 的两个并联物流输出。在同一列中存在的多个非零元素，则表示该列所对应的节点有并联输入。如该矩阵中的 $S_{1,2}$ 和 $S_{5,2}$ 表示，有由 x_1、x_5 两节点来的两个物流对 x_2 节点的并联输入。

• 矩阵主对角线下方的非零元素，表示流程中的反馈物流，如 $S_{5,2}$ 表示由节点 x_5 向 x_2 的反馈物流，$S_{6,5}$ 表示由节点 x_6 向 x_5 的反馈物流。

(2) 关系矩阵 关系矩阵是反映节点与弧间关系的矩阵。对于具有 m 个节点和 n 个支线的有向图，其相应的关系矩阵为：

$$S=[S_{i,j}]_{m\times n} \qquad \begin{matrix} i=1,2,\cdots,m \\ j=1,2,\cdots,n \end{matrix}$$

关系矩阵中，元素 $S_{i,j}$ 的取值规则为：

$$S_{i,j}=\begin{cases} -1, \text{支线 } u_i \text{ 由节点 } x_i \text{ 输出} \\ 1, \text{支线 } u_i \text{ 向节点 } x_i \text{ 输入} \\ 0, \text{支线 } u_i \text{ 与节点 } x_i \text{ 没有联接} \end{cases}$$

对应于图 6 所示有向图的关系矩阵为：

	u_1	u_2	u_3	u_4	u_5	u_6	u_7
x_1	−1	0	0	0	0	0	0
x_2	1	−1	0	1	0	0	0
x_3	0	1	−1	0	−1	0	0
x_4	0	0	1	0	0	0	0
x_5	0	0	0	−1	0	1	0
x_6	0	0	0	0	1	−1	−1
x_7	0	0	0	0	0	0	1

关系矩阵中的行对应于节点，列对应于支线。关系矩阵也能全面的反映相应的流程结构。关系矩阵的特点是，每个物流在矩阵中都被标出了两次，“−1”表示输出，“1”表示输入，因而关系矩阵各列中的元素总和都是零。根据这个特征，关系距阵可以对所表达的各个物流进行自检，从而保证了关系矩阵表达流程结构有向图的准确性。

3.1.1.4. 结构表 用结构表描述流程结构与结构矩阵的区别在于，结构表中只记录节点间实际存在的联接，而去掉了象结构矩阵中非零元素所表示的多余信息。从而避免了冗余，节省了计算机的存贮单元和机时，结构表又有联结表和顺序表两种不同的形式。

(1) 联结表 联结表是从相邻矩阵派生出来的一种表。这种表由两列组成，其中一列(i 列)为输出物流的节点号，另一列(j 列)为接受物流的节点号。对应于图 6 有向图的联结表见表 4。

表 4 图 6 有向图的联结表

i 列	j 列
1	2
2	3
3	4
3	6
5	2
6	5
6	7

表中只出现一次的节点号为端节点，位于 i 列时表示图中的输入端，位于 j 列时表示图中的输出端。表示图

中内部单元的节点，在表中至少要出现两次，一次位于 i 列另一次位于 j 列。联结表可以反映出图中的联、并联、反馈等结构信息。

在表 4 示出的联结表中共有七行，对应于有向图(见图 6)中的七条支线。表中的元素共有 14 个，而表达同一有向图的相邻矩阵中元素的数量为 36 个。可见联结表中的元素数量要少得多。在表达大规模流程结构时，这一优点更为突出。联结表的另一个优点是，表中各行的次序可以任意改变。

(2) 顺序表　顺序表亦称关联表或过程表，表中的第 1 列为节点号，其他列为与节点对应的物流号，正号表示输入，负号表示输出。对应于图 6 示出有向图的顺序表见表 5。从顺序表中可以直接得到有关流程结构的信息，如输入、输出、反馈、分支、汇集等。

表 5　对应于图 6 有向图的顺序表

节点号	有关物流号 (+表示输入，−表示输出)		
1	−1		
2	1	4	−2
3	2	−3	5
4	3		
5	6	−4	
6	5	−6	−7
7			7

顺序表中所有的物流均被表达了两次；一次正值表示输入，一次负值表示输出。据此，顺序表也可以用表本身的信息进行自检验。

3.1.1.5.　联结方程　设以 $\bar{X}_{j,k}$ 表示 j 单元物流号为 k 的输入物流，$\bar{X}_{j,k}=(x_1,x_2,\cdots,x_m)^T_{kl}$。以 $\bar{Y}_{i,l}$ 表示 i 单元物流号为 l 的输出物流，$\bar{Y}_{i,l}=(Y_1,Y_2\cdots,Y_n)^T_{il}$。则可列出表达流程结构的联结方程。

$$\bar{X}_{j,k}=\bar{Y}_{i,l}$$

该联结方程表示，单元 j 的第 k 个输入物流等于单元 i 的第 l 个输出物流，设以对应于图 5 过程流程的有向图为例，用 $\bar{X}_{j,k}$，$\bar{Y}_{i,l}$ 标示各单元输入、输出物流，如图 7。

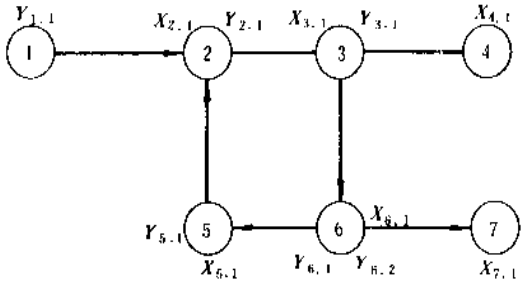


图 7　对应于图 5 过程流程的有向图

描述图 7 有向图结构的联结方程为：

$$\bar{X}_{2,1}=\bar{Y}_{1,1}$$
$$X_{3,1}=Y_{2,1}$$
$$\bar{X}_{4,1}=Y_{3,1}$$
$$\bar{X}_{6,1}=\bar{Y}_{3,2}$$
$$\bar{X}_{5,1}=\bar{Y}_{6,1}$$
$$X_{2,2}=Y_{5,1}$$
$$\bar{X}_{7,1}=\bar{Y}_{6,2}$$

上列联结方程组也可以写成如下的矩阵式：

$$\begin{bmatrix}\bar{X}_{2,1}\\ \bar{X}_{2,2}\\ X_{3,1}\\ \bar{X}_{4,1}\\ \bar{X}_{5,1}\\ \bar{X}_{6,1}\\ \bar{X}_{7,1}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&1&0&0\\0&1&0&0&0&0&0\\0&0&1&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&1&0\\0&0&0&1&0&0&0\\0&0&0&0&0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\bar{Y}_{1,1}\\ \bar{Y}_{2,1}\\ \bar{Y}_{3,1}\\ \bar{Y}_{3,2}\\ \bar{Y}_{5,1}\\ \bar{Y}_{6,1}\\ \bar{Y}_{6,2}\end{bmatrix}$$

这个矩阵式也可以写成

$$X=\bar{C}\,\bar{Y}$$

式中 $\bar{C}$ 称作逻辑矩阵，其中元素的含义为：

$$C_{i,j}=\begin{cases}1 \text{ 表示 } i \text{ 单元输入的物流与 } j \text{ 单元输出的物流一致}\\ 0 \text{ 表示 } i \text{ 单元输入物流与 } j \text{ 单元输出物流无关}\end{cases}$$

3.1.2.　流程结构中不可分隔子系统的识别

当进行图 8 流程的模拟计算时，完成过程单元 H 的计算之后，进行 B 单元计算时，由于存在着由 D 单元来的反馈物流 s_4 的输入，以及由 C 单元反馈经 A 单元而来的输入物流 s_1，又由于这两个物流参数还都是未知的，因而 B 单元不能单独求解。事实上单元 A、B、C、D 和 E 具有着反馈结构，必须同时求解。单元 F 和 G 也构成一个回路，因而也必须同时求解。只有 H 和 I 这两个单元可以单独求解。因而，这个流程中有四个不能再进一步分解成单独求解子系统的不可分隔子系统。

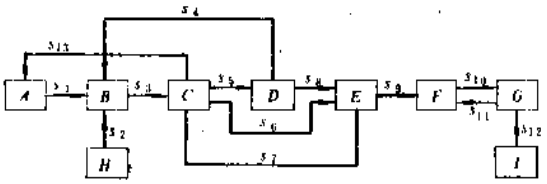


图 8　一个复杂流程的框图

运用序贯模块法对流程系统进行模拟运算之前，必须要把这些不可分隔子系统识别出来。

3.1.2.1. 识别不可分隔子系统的矩阵法 矩阵法是根据描述流程结构有向图的矩阵，通过相应的算法来识别不可分隔子系统的。依描述流程结构矩阵形式的不同，又分为相邻矩阵法和可及矩阵法。

(1) 相邻矩阵法[5] 即运用描述流程结构有向图的矩阵乘幂运算，识别不可分隔子系统。当乘幂矩阵 $H=A^{\lambda}$ 的主对角线上出现有 λ 个非零元素时，即标志着识别出了具有 λ 个单元组成的不可分隔子系统。

例如图9示出的某个流程结构有向图。

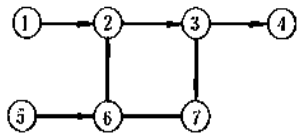


图9 某流程结构的有向图

相应于图9的相邻矩阵如下：

$$A=\begin{array}{c} \\ 1\\2\\3\\4\\5\\6\\7\end{array}\begin{array}{c}\begin{array}{ccccccc}1&2&3&4&5&6&7\end{array}\\\begin{pmatrix}0&1&0&0&0&0&0\\0&0&1&0&0&0&0\\0&0&0&1&0&0&1\\0&0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&1&0\\0&1&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&1&0\end{pmatrix}\end{array}$$

对上列矩阵进行乘幂运算得 A^2，A^3 直至算出 A^4 如下：

$$A^4=\begin{array}{c} \\ 1\\2\\3\\4\\5\\6\\7\end{array}\begin{array}{c}\begin{array}{ccccccc}1&2&3&4&5&6&7\end{array}\\\begin{pmatrix}&1&&&&&\\&&1&&&&\\&&&1&&&\\&&&&1&&1\\&&&&&1&\\&&&&1&&\end{pmatrix}\end{array}$$

可见 A^4 中主对角线上有四个非零元素 $a_{2,2}$，$a_{3,3}$，$a_{6,6}$，$a_{7,7}$，表示这四个非零元素所对应的节点构成一个回路结构，即当 A^{λ} 中主对角线上有 λ 个非零元素时，表示它们构成一个回路。该回路的步数为 λ，成员数也为 λ。这个回路即为一个不可分隔子系统。

找出的回路用 L 表示，以 L 作为拟节点取代矩阵中属于该回路各成员元素所在的行和列。构成含有拟节点 L 的新矩阵，并对它作乘幂运算以寻找其他的回路。直至乘幂运算结果得出零矩阵为止，说明已不再有另外的不可分隔子系统存在了。

(2) 可及矩阵法[6] 可及矩阵 R_{λ} 是相邻矩阵 A 及其幂之和，即：

$$R_{\lambda}=A\cup A^2\cup A^3\cdots\cup A^{\lambda}=\bigcup_{k=1}^{\lambda}A^k$$

式中 λ 为相邻矩阵 A 表达的有向图中的节点数。

上列可及矩阵 R_{λ} 计算式的意义是，可及矩阵 R_{λ} 表达了有向图中步数由1到 λ 的所有 i 节点与 j 节点的联结。而 R_{λ} 的转置 R_{λ}^{T} 则表示相应的 j 节点到 i 节点的联结。在 R_{λ} 与 R_{λ}^{T} 的交集矩阵中出现的非零元素，则表示在由1到6的所有步数中都存在着的由 i 到 j 及由 j 到 i 节点间的联结，它们构成的回路就是被识别出来的不可分隔子系统。

例如图10示出的描述某流程结构的有向图。

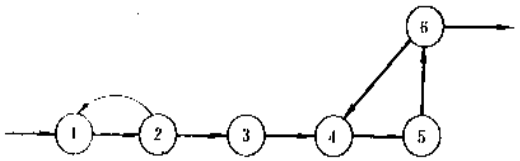


图10 流程结构有向图

对应于这个有向图的相应矩阵 A 和可及矩阵 R_6 为：

$$A=\begin{array}{c} \\ 1\\2\\3\\4\\5\\6\end{array}\begin{array}{c}\begin{array}{cccccc}1&2&3&4&5&6\end{array}\\\begin{pmatrix}&1&&&&\\1&&&1&&\\&&&&1&\\&&&&&1\\&&&1&&\end{pmatrix}\end{array}$$

$$R_6=\begin{array}{c} \\ 1\\2\\3\\4\\5\\6\end{array}\begin{array}{c}\begin{array}{cccccc}1&2&3&4&5&6\end{array}\\\begin{pmatrix}1&1&1&1&1&1\\1&1&1&1&1&1\\&&&1&1&1\\&&&1&1&1\\&&&1&1&1\\&&&1&1&1\end{pmatrix}\end{array}$$

相应的转置可及矩阵 R_6^{T} 和交集矩阵 $R_6\cap R_6^{T}$ 为：

$$R_6\cap R_6^{T}=\begin{array}{c} \\ 1\\2\\3\\4\\5\\6\end{array}\begin{array}{c}\begin{array}{cccccc}1&2&3&4&5&6\end{array}\\\begin{pmatrix}1&1&&&&\\1&1&&&&\\&&&&&\\&&&1&1&1\\&&&1&1&1\\&&&1&1&1\end{pmatrix}\end{array}$$

由交集矩阵中可以看出，该程流结构有向图中存在着①…②…①—和④—⑤—⑥—④两个不相关的回路子

系统。这即是两个不可分隔子系统。

识别不可分隔子系统的方法，除矩阵法外还有联结表法和通路搜索法。

3.1.3.　流程回路的断裂与收敛

流程中不可分隔子系统的求解，常是一个高维求解问题。断裂流程回路，可使这个高维问题实现降维求解。

如图 11 示出的流程，为由 F，G 两个过程单元组成的流程回路。

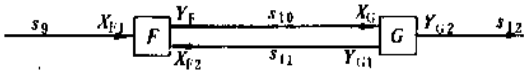


图 11　流程回路子系统

描述该流程回路的数学模型为如下的一组方程组。

$$\begin{cases} f_F(x_{F_1}, x_{F_2}, y_F)=0 \\ f_{G1}(x_G, y_{G1})=0 \\ f_{G2}(x_G, y_{G2})=0 \\ x_G - y_F = 0 \\ x_{F2} - y_{G1}=0 \end{cases}$$

其中共有 5 个方程式，6 个变量。相应的自由度 $d=6-5=1$。给定输入物流变量 x_{F_1}，即可对该方程组联立求解。断裂物流 s_{11} 并对 x_{F_2} 赋猜值，则可对上列方程组的 5 维问题，降维成为 5 个一维方程求解。被赋给猜值的变量 x_{F_2} 称为断裂变量。

在序贯模块法计算中，对于每个断裂物流都要设置收敛单元。该单元为虚拟的过程单元如图 12，用以进行断裂变量赋值；比较断裂变量猜值与计算值的差别，视其是否小于容许误差以判断是否收敛；若不收敛则选择适宜的迭代公式给出迭代变量的新值，重复迭代计算直至收敛。



图 12　对断裂物流设置的收敛单元

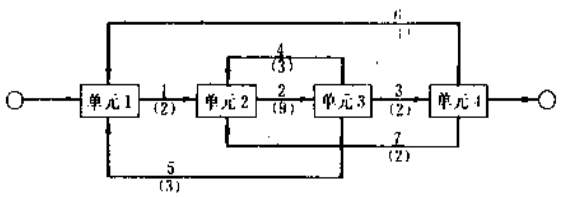


图 13　含有多个循环回路的不可分割子系统

3.1.3.1.　断裂物流的选择[7]　图 13 为含有多个循环回路的不可分割子系统。其中含有四个简单回路，组成各回路的物流，可由如下的回路矩阵表示。

物流

回路	s1	s2	s3	s4	s5	s6	s7
A	0	1	0	1	0	0	0
B	1	1	0	0	1	0	0
C	1	1	1	0	0	1	0
D	0	1	1	0	0	0	1
ρ_j	2	9	2	3	3	4	2

图 13 中括号内的数据，表示相应物流所具有的变量数，亦即该物流的权值 P_j。权值的大小代表该物流断裂后迭代、收敛工作的复杂程度。

能够把系统中全部简单回路至少切断一次的断裂物流，称为有效断裂物流，如回路矩阵中的 $s2$，而 $s3,s4,s5$ 和 $s4,s5,s6,s7$ 都是有效断裂物流组，其中断裂、迭代、收敛工作量最小的称为最优断裂组。

选择最优断裂组准则的数学表达式为：

$$\min \sum_{j=1}^{n} \rho_j x_j$$

$$s.t. \sum_{j=1}^{n} a_{ij} x_j \geqslant 1$$

$i=1,\cdots,m$ 代表回路

$j=1,\cdots,n$ 代表物流

式中　ρ_j——权重因子；

$$x_j=\begin{cases} 0, \text{物流 } j \text{ 未断裂} \\ 1, \text{物流 } j \text{ 被断裂；} \end{cases}$$

$$a_{ij}=\begin{cases} 0, \text{物流 } j \text{ 不属于回路 } i \\ 1, \text{物流 } j \text{ 属于回路 } i。 \end{cases}$$

上列准则的意义是，断裂物流组的权值总和最小。约束条件是，每个回路至少要被断裂一次。寻找最优断裂物流的途径是借助于替代规则的运用[8]。

替代规则：在 $\{D_i\}$ 有效断裂组中，属于 A_i 单元的全部输入物流用全部输出物流替代，构成的新断裂组也是有效断裂组。

运用替代规则对图 13 不可分隔子系统寻找最优断裂组，从有效断裂组 $s1,s2,s3$ 出发，过程如图 14。

图中箭头侧的物流为替代物流。＊＊表示出现了多余断裂，消去多余断裂物流重新运用替代规则。＊表示出现了重复断裂组，则停止继续替代。

如图 14 的替代过程，找出了非多余断裂族并计算出其中各有效断裂组的权值和如下：

{s2}	9
{s1,s4,s7}	2+3+2=7
{s3,s4,s5}	2+3+3=8
{s4,s5,s6,s7}	3+3+4+2=12

可见,{s1,s4,s7}为图13系统中的最优断裂组。

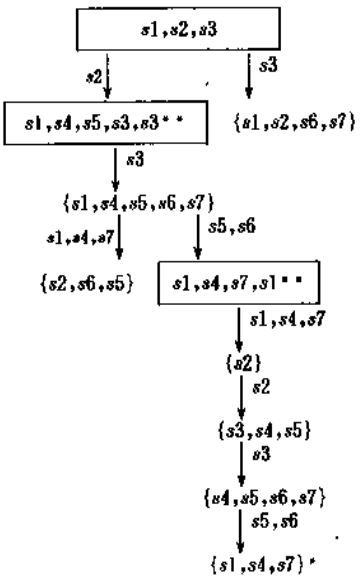


图14 寻求最优断裂组的替代过程

3.1.3.2. 断裂物流的收敛[9] 断裂流程回路中的某一物流设置收敛单元如图15。

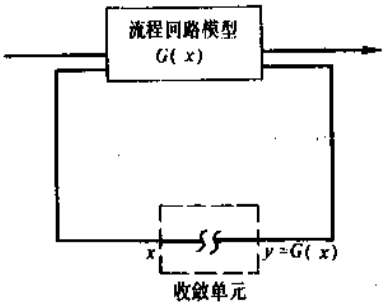


图15 断裂物流收敛单元

x为断裂变量的猜值,y为计算值:

$$y=G(x)$$

式中,G为描述流程回路的数学模型,通常为一系列单元模块的模拟计算。设ε为容许误差。若

$$y-x=G(x)-x<\varepsilon$$

x即为断裂变量的收敛解。这实质上就是处理一个数值迭代求解非线性方程组的过程。可用的迭代收敛计算方法有直接迭代法;韦格斯坦法;布劳伊登法等等。

(1) 直接迭代法 即将迭代过程中的计算值y^k直接作为下一轮迭代的猜值x^{k+1}

$$x^{k+1}=y^k$$

迭代公式为

$$x^{k+1}=G(x^k)$$

迭代过程见图16,当$x^{k+n}=G(x^{k+n})$即$x=y$时,即得到收敛解。该解必然与对角线相交。

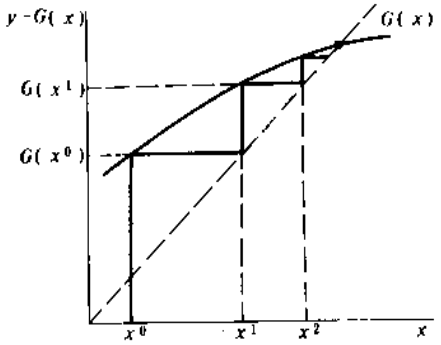


图16 直接迭代法的迭代过程

收敛的快慢,是否收敛,取决于函数$G(x)$的特性,如图17。

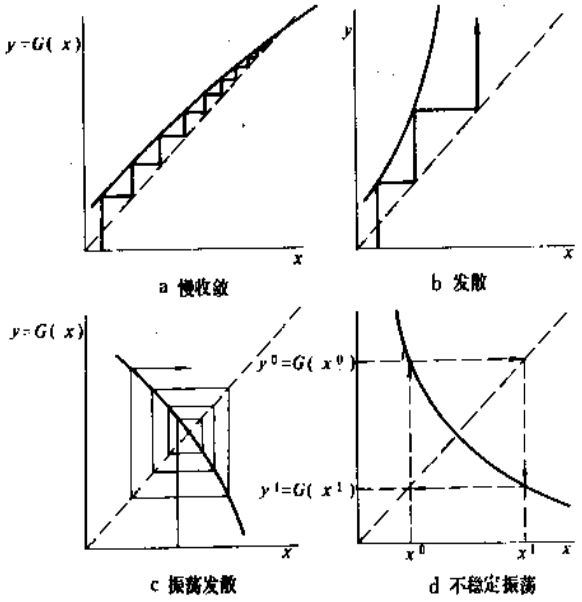


图17 几种不同的迭代收敛过程

加权迭代也称阻尼迭代,是一种改善直接迭代收敛的方法。加权迭代公式为:

$$x^{k+1}=qx^k+(1-q)G(x^k)$$

式中 q 为阻尼因子，当 $q=0$ 时上式即为直接迭代公式。阻尼因子 q 的数值由人为指定。

$0<q<1$ 可实现阻尼迭代。对比直接迭代改善其收敛稳定性的过程如图 18。

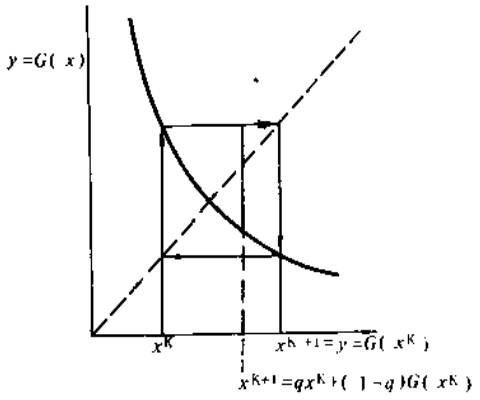


图 18　加权迭代过程

$q<0$ 为外推迭代，可加速迭代进程但稳定性下降。

$q\geqslant 1$ 没有意义

(2) 韦格斯坦法[10]　对于一维代数方程

$$x=g(x)$$

韦格斯坦迭代公式如下：

$$x^{k+1}=qx^k+(1-q)g(x^k)$$

式中

$$q=s/(s-1)$$

$$s=\frac{g(x^k)-g(x^{k-1})}{x^k-x^{k-1}}$$

韦格斯坦公式需要两个初值，其中第二个初值可由第一个初值经直接迭代产生。

韦格斯坦法对比直接迭代法有效的加快了迭代速度。

为了改善这种方法的收敛行为，可凭经验把 q 限制于一定的范围

$$q_{min}\leqslant q\leqslant q_{max}$$

这称为有界韦格斯坦法。例如著名的流程模拟系统 FLOWTRAN 取 $q_{min}=-5$，$q_{max}=0$。在 CHESS 流程模拟系统中规定当 $q>0$ 或 $q<-10$ 时，则设 $q=0$。

对于多维方程组

$$x_i=g_i\ (x_1,\ x_2,\ \cdots,\ x_n)\qquad i=1,\ 2,\ \cdots,\ n$$

对每一个分量的韦格斯坦迭代公式为

$$x_i=(1-q_i)g_i(x_1^k,x_2^k,\cdots,x_n^k)+q_ix_i^k$$
$$i=1,\cdots,n$$

式中　　$q_i=s_i/(s_i-1)$

$$s_i=\frac{g_i(x_1^k,x_2^k,\cdots,x_n^k)}{x_i^k-x_i^{k-1}}-\frac{g_i(x_1^{k-1},x_2^{k-1},\cdots,x_n^{k-1})}{x_i^k-x_i^{k-1}}$$

由上式可见，多维计算需要两组初值。设定第一组初始猜值后，第二点初值由第一点初值按直接迭代法计算产生。

(3) 布劳伊登法[11]　布劳伊登法是用于处理多维方程迭代求解的方法，其迭代公式为：

$$\bar{x}^{k+1}=\bar{x}^k-B^{k+1}F(\bar{x}^k)$$

式中

$$B^{k+1}=B^k-\frac{(B^k\Delta f^k-\Delta x^k)(\Delta x^k)^TB^k}{[(\Delta x^k)^TB^k\Delta f^k]}$$

布劳伊登法迭代计算步骤如下：

(1) 令 $B^1=I$，赋初始猜值 $\bar{x}^0$，令 $k=0$；

(2) 计算 $F(x^0)$。若 $[F(\bar{x}^0)]^TF(\bar{x}^0)$ 足够小，则结束计算；

(3) 计算 $\bar{x}^{k+1}$；

(4) 计算 $F(x^{k+1})$。若 $[F(\bar{x}^{k+1})]^TF(\bar{x}^{k+1})$ 足够小，则结束计算；

(5) 计算 $\Delta f^{k+1}=F(\bar{x}^{k+1})-F(\bar{x}^k)$；

(6) 计算 $(\Delta x^k)^TB^k\Delta f^k$。若该值太小，则跳到步骤 (8)；

(7) 计算 B^{k+1}

(8) 令 $k=k+1$，返回步骤 (3)。

3.1.4.　序贯模块法求解设计问题

序贯模块法具有计算方向不可逆的特点，即单元模块的计算只能按从输入到输出的方向进行。因而不能将设计规定要求如某些中间物流变量或产品物流变量等直接的指定为决策变量，只能通过调整某些决策变量或系统参数使计算结果满足设计规定要求。这种策略相当于数学求根问题：

$$c(p)=H(p)-D=0$$

式中　D——设计规定向量；

p——决策变量与系统参数向量；

H——过程系统方程组。

求解设计问题成为调整参数 p，以改变计算值 $H(p)$ 使之与设计规定值 D 相等。为此在模拟计算中设置控制单元，对系统设计值 $H(p)$ 与设计规定值 D 进行比较。若不收敛，则按一定方式去调整相应的参数，反复迭代直

至 $H(p)=D$。

3.2. 面向方程法[12]

面向方程法的基本思想是，把描述过程系统的所有数学模型汇集到一起，形成一个非线性方程组进行求解，即：

$$F(x, w)=0$$

式中 x——状态变量向量；

w——决策变量向量；

F——系统模型方程组，其中包括：

(1) 物性方程；

(2) 物料、能量、化学平衡方程；

(3) 过程单元间的联结方程；

(4) 设计规定方程。

面向方程法对待过程系统模型中决策变量和状态变量的地位是等同的。比之序贯模块法，面向方程法在决策变量的确定上要随意的多，甚至可以把设计规定的变量（如系统出口变量）直接指定为决策变量。因而可以认为面向方程法在求解一般模拟问题和设计问题上是没有差异的。

过程系统模型的方程数和变量数往往都很大。但每个方程涉及的变量数一般只有几个，因而过程系统模型方程组通常都是稀疏方程组。方程组的稀疏性可以用稀疏比 ϕ 来衡量

$$\phi=\frac{\text{非零系数个数 } N}{(\text{方程组阶数 } n)^2}$$

对于 $n=1000, N=5000$ 的方程组，其稀疏比 ϕ 为 0.5%。这种方程组的求解，要进行零与零之间的运算，且大量存贮单元是用于存贮零数据。因而，用常规数值法求解稀疏方程组是不经济的。

面向方程法的核心问题是求解超大型非线性稀疏方程组，求解方法可以分为两大类：降维求解法；联立求解法。

3.2.1. 大型稀疏非线性方程组的降维解法

把大型稀疏方程组分解成若干个小的非稀疏方程组，然后依次分别求解。

例如求解如下的方程组

$$\begin{cases} f_1=x_1+x_4-10=0 \\ f_2=x_2^3x_3x_4-x_5-6=0 \\ f_3=x_1x_2^{1.7}(x_4-5)-8=0 \\ f_4=x_4-3x_1+6=0 \\ f_5=x_1x_3-x_5+6=0 \end{cases}$$

首先写出上列方程组的事件矩阵

$$\begin{array}{c} \\ f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \\ f_5 \end{array}\begin{bmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 & x_5 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

经过重新排序，可以使其成为一个块下三角矩阵：

$$\begin{array}{c} \\ f_1 \\ f_4 \\ f_3 \\ f_5 \\ f_2 \end{array}\begin{bmatrix} x_1 & x_4 & x_2 & x_3 & x_5 \\ \begin{bmatrix}1 & 1\\ 1 & 1\end{bmatrix} & & & & \\ & & & & \\ 1 & 1 & [1] & & \\ 1 & & & \begin{bmatrix}1 & 1\\ 1 & 1\end{bmatrix} & \\ & & 1 & 1 & \end{bmatrix}$$

由上列的矩阵可以看到，方程 f_1 和 f_4 只与变量 x_1 和 x_4 有关，因此可以优先联解：

$$\begin{cases} f_1=x_1+x_4=10 \\ f_4=-3x_1+x_4=-6 \end{cases}$$

解得 $x_1=4$；$x_4=6$。

然后可以求解 f_3：

$$f_3=x_1x_2^{1.7}(x_4-5)-8=4x_2^{1.7}(6-5)-8=0$$

解得 $x_2=1.5034$。

最后，联解方程 f_2 和 f_5

$$f_2=x_2^3x_3x_4-x_5=(1.5034)^2\times 6x_3-x_5=6$$

$$f_5=x_1x_3-x_5=4x_3-x_5=-6$$

解得 $x_3=1.2550$，$x_5=11.0202$。

大型稀疏非线性方程组的分解方法，可用回路搜索法和矩阵法。

3.2.2. 大型稀疏非线性方程组的拟线性化联立求解法

首先将方程组中的非线性方程式线性化得出拟线性化方程，然后再对方程组联立求解。非线性方程式 $f_j(x)=0$ 的线性化形式为：

$$\sum_{i=1}^{n}\left[\left(\frac{\partial f_j}{\partial x_i}\right)^k x_i^{k+1}\right]=\sum_{i=1}^{n}\left[\left(\frac{\partial f_j}{\partial x_i}\right)^k x_i^k\right]-f_j^k$$

例如组分 A 的稀溶液在常温下离解：

$$A \rightleftharpoons 2B$$

其数学模型如下：

质量平衡 $C_A+\frac{1}{2}C_B=C_A^*$

热力学平衡 $KC_A-C_B^2=0$

式中 C_A 和 C_B 分别是组分 A、B 的浓度，C_A^* 是组分 A 的初始浓度，K 是该反应的平衡常数。求当 $K=2$、$C_A^*=1$ 时平衡态的组分浓度。

按质量平衡式是线性方程。热力学平衡式是非线性方程，故需写成线性化式

$$KC_A-2C_B^{(P)}C_B=-(C_B^{(P)})^2$$

式中 P 为迭代次数，上式与质量平衡式构成线性方程组：

$$\begin{bmatrix}1 & \frac{1}{2}\\ K & -2C_B^{(P)}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}C_A\\ C_B\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}C_A^*\\ -C_B^{(P)2}\end{bmatrix}$$

令初值 $C_B^{(0)}=1.5$，对上式求解，经过四次迭代，得出收敛解 $C_B=1$。

3.2.3. 大型稀疏线性方程组的解法[13]

稀疏非线性方程组经线性化后得到的线性方程组仍然是稀疏的，从而把求解稀疏非线性方程组的问题转化成求解稀疏线性方程组的问题。用常规的消去法求解大型稀疏线性方程组是不经济的，而且计算效率较低。因而采用只对非零元素进行计算的技术，如Bending-Hutchisan

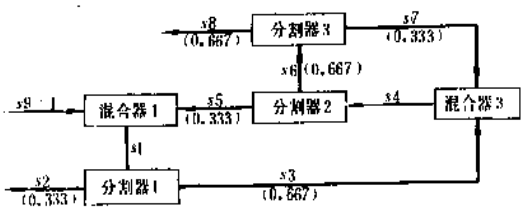


图 19　分割器与混合器组合流程

表 6　分割器混合器流程模型的增广矩阵

变量名 / 方程号	s1	s2	s3	s4	s5	s6	s7	s8	s9	右侧
E1	−0.333	1								
E2	−0.667		1							
E3	1				−1				−1	
E4				−0.333	1					
E5				−0.667		1				
E6						0.333	1			
E7									1	1
E8						−0.667		1		
E9			−1	1			−1			

算法。这是在全主元消去法的基础上派生出来的一种求解稀疏线性方程组的算法。

例如图 19 为一个物流分割器及混合器构成的流程，图上括号中的数字为分割比。描述这一流程的数学模型为一稀疏线性代数方程组，其系数矩阵如表 6。完成主元选择后的增广矩阵如表 7。

表 7　完成主元选择后的增广矩阵

变量名 / 方程号	s1	s2	s3	s4	s5	s6	s7	s8	s9	右侧
E1	−0.333	1								
E2	−0.667		1							
E3	1			−0.333						1
E4				−0.333	1					
E5				−0.667		1				
E6						−0.333	1			
E7									1	1
E8						−0.667		1		
E9				−0.555						0.667

对表 7 矩阵进行回代运算，得到的解列于表 8。

表 8　回代后得到的变量值

变量名	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
值	1.40	0.46	0.93	1.20	0.40	0.80	0.26	0.53	1.00

3.3. 联立模块法[8]

这是一种将序贯模块法与联立方程法两者结合起来的模拟计算方法。计算开始首先要对模拟对象流程中的所有过程单元一一列出相应的机理模型（严格模型）单元模块，给定输入物流参数 x_{i1}，x_{i2}，…及设备参数 u_i，然后按下式解出各单元模块的输出物流参数 Y_{ij}。

$$Y_{ij}=f_i(x_{i1}, x_{i2}, \cdots u_i)$$

下一步要将各单元严格模型解出的输出与对应的输入参数，拟合为近似的线性方程

$$Y_{ij}=\sum_{k=1}^{n}a_{ijk}\cdot X_{ik}$$

式中 i——过程流程中过程单元的序数；

j——过程流程中物流的序数；

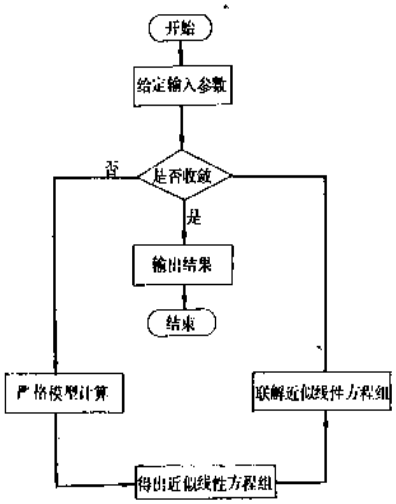
k——过程单元 i 的输入物流数；

X_{ik}——i 单元输入物流 k 的参数；

Y_{ij}——i 单元输出物流 j 的参数；

a_{ik}——近似线性方程中的关联系数。

对描述全部过程流程近似线性方程组联立求解，在给定 X_{ik} 的前提下解出相应的 Y_{ik}。由于线性方程组在拟合过程中的近似性，联立求解得出的 X_{ik} 与最初给定的 x_{i1}，x_{i2}，……将是有差别的。为此，需要把解得的 X_{ik} 再次代入严格模型，重复上述的计算过程，直到 X_{ik} 与 x_{i1}，x_{i2}，……之间的差别小于容许误差。联立模块法模拟计算的策略，可示意于下图。



联立模块法一方面可以避免序贯模块法计算中的多层反复迭代，另一方面也能避免联立方程法中求解大型非线性方程组计算中的困难。

参考文献

[1] 杨冀宏、麻德贤，《过程系统工程导论》，烃加工出版社，1989年。

[2] Michael, E. L. (ed.), 《Computer-Aided Process Plant Design》, Gulf Publishing company, 1982.

[3] 中国化工学会教育工作委员会，《化学工程》(一)，化学工业出版社，1988年。

[4] Roger, G. E., "Modeling and Simulation in Chemical Engineering", Wiley-Interscience, 1972

[5] Normann, R. L., "A Matrix Method for Location of cycles of a Directed Graph", *AIChE. J.*, 11, 450(1965).

[6] Himmelblau, D. M. "Decomposition of Large System", *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 425(1966).

[7] Upadhye, R. S., E. A. Grens, "An Efficient Algorithm for Optimum Decomposition of Recycle System," *AIChE. J.*, **18**, 533(1972).

[8] A. W. Westerberg, H. P. Hutchison, R. L. Motard, P. Winter, "Process Flowsheeting", Cambridge University Press, 1977.

[9] Motard, R. L., Shacham, M., Rosen, E. M., "Steady State Chemical Process Simulation", *AIChE. J.*, **21**, (3), 417 (1975).

[10] Wegstein, J. H., "Accelerating Convergence of Iterative Process", *Commun. Assoc. Comput. Mach.*, 1, 9(1958).

[11] Broyden, C. G., "The Convergence of a Class of Double-rank Minimizaltion Algorithms", *J. Inst Math Appl.*, **6**, 76(1970).

[12] Seider, W. D., Hughes, R. R., Seader, J. D., "Mathematical Modeling for Process Design and Analysis", *AIChE Today Series*, (1980).

[13] Bending, M. J., Hutchison, H. P., "The Calculation of Steady State Incompressible Flow in Large Netwarks of Pipes", *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 1857(1973).

guocheng relixue fengxi

过程热力学分析　Thermodynamic Analysis of Processing Systems

袁　一　大连理工大学化工学院

1. 概述 …… 619
2. 烟 …… 619
3. 环境状态、广义热值和炕 …… 621
4. 物理烟和化学烟 …… 622
5. 烟衡算或熵衡算 …… 623
5.1. 流体流动过程的烟损失 …… 624
5.2. 传热过程的烟损失 …… 625
5.3. 分离过程的烟损失 …… 625
5.4. 化学反应的烟损失 …… 625
6. 理论能耗和过程理想功 …… 626
7. 热经济学 …… 626
基本参考文献 …… 629

1. 概　述

热力学分析(thermodynamic analysis)，又称第二定律分析(second-law analysis)或烟分析(exergy analysis)，是应用热力学基本原理分析能量转换过程的有效性和合理性的一门实用性学科，它的基础是热力学第二定律，即过程不可逆原理的应用。

热力学第一定律是能量守恒定律，它无法回答为什么能源会匮乏的问题。热力学第二定律指出，实际过程是不可逆的，能量虽然在数量上守恒，但不同形式的能量的可转换性却是不守恒的，这就是说，能量存在质的差别。热力学分析以数量和质量（品位）两个方面研究能量的转换过程，道出了用能过程的本质和节能的关键。

热力学分析的理论基础全部包含在经典热力学之中，但是在处理方法上有其特点。热力学分析特别强调要把系统放在给定的环境中考查，将系统和环境一并考虑。热力学分析通常研究实际的开式系统，而不是闭式循环。

早在19世纪末，热力学家J. W. Gibbs和工程热力学家G. Gouy及A. Stodola就分别提出了能量的可用性、能量品位以及损耗功等概念。20世纪30年代，美国工程热力学家J. H. Keenan首次提出availability函数，德国的F. Bosnjakovic提出technische Arbeitfähigkeit函数。50年代前南斯拉夫的Z. Rant首创exergy一词，得到了国际公认。这样，过程热力学分析逐渐形成了完整体系。70年代以来，能源问题受到举世瞩目，热力学分析成为开展节能研究的有力工具，在理论上更为完备，应用领域日益扩大，以动力、制冷等过程推广到所有化工过程、单元操作、太阳能及其它新能源利用等领域。热力学分析被认为是工程热力学在本世纪取得成就最大的一个分支。

2. 烟

能量之所以成为生产过程乃至一切人类活动所必需，在于能量不同形式之间的可转变性。处于“热寂”状态的能量，不论其数量有多大，也是没有用处的。为了表示能量的可用性，定义一个热力学函数“烟”，叙述如下：

烟是一定状态下的物质或能量在给定的环境条件下所能作出的最大功。

这个定义有以下几个要点。第一，以作功能力作为衡量能量可用性的尺度，因为只有以作功形式传递的能量才可百分之百地转变为任何其它形式的能量。第二，环境是指一个数量为无限大的处于平衡状态的系统，以此作为计算烟值的基准；换言之，环境的烟为零。第三，用最大功来计算烟，其值只取决于该物质（或能量）本身的状态和环境状态，与具体途径无关，因此烟是状态函数。

烟的命名尚未统一，在国际上有exergy、availability、available work以及其它一些名称，但对其含义已取得共识。中文的名称有烟、有效能、可用能等。在此取用“烟”这一命名，用符号E_x表示。

根据上述定义，可推得各种物质和能量的㶲的计算公式：

(1) 功 功与㶲等效：

$$E_X=W \tag{1}$$

(2) 热 热能的作功能力与其温度有关。如图1所示，在热源温度T与环境温度T_0之间组成理想热机即卡诺机，则热源供热量Q与环境吸热量Q_0存在如下关系：

$$\frac{Q}{Q_0}=\frac{T}{T_0}$$

式中 T、T_0——热力学温度。

Q和Q_0的差值是作出的功，也就是热量Q所具有的㶲，所以：

$$E_X=Q\left(1-\frac{T_0}{T}\right) \tag{2}$$

$\left(1-\frac{T_0}{T}\right)$是热能所含有的㶲的分率，代表了热能的品位，称为品位系数ε：

$$\varepsilon=1-\frac{T_0}{T} \tag{3}$$

温度愈高，热能品位系数愈大。这是指$T>T_0$，即热源的情况。

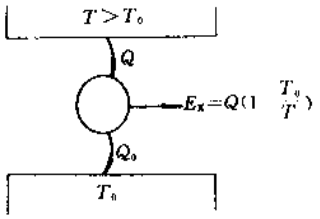


图1 热源的㶲

当$T<T_0$时，则成为冷源。冷源与热源不同，它转变为环境态并不是放热，而是吸热。如图2所示，当吸热量为$|Q|$时，将向外作功$|Q|\left(\frac{T_0}{T}-1\right)$。但如果规定放热时$Q$值为正，则此时$Q$为负值，式(2)是$Q$和$\left(1-\frac{T_0}{T}\right)$两个负值的乘积，所以㶲值仍为正。温度愈低，㶲值愈高。此时ε的绝对值可理解为制取单位“冷”量所需的最小功。

对于温度有变化的热源或冷源(如显热)，且热容为常数，则式(2)中的T应取为始末温度的对数平均值。

(3) 物系 流动物系是最为普通的情况。如图3所示，设物系经过一系列变化而达到环境状态。用下标0表示环境状态。物系的原有热力学性质为温度T，压力P，焓H，熵S；变化后性质为T_0，P_0，H_0，S_0。在此过程中，物系还与环境之间进行能量和(或)物质交换。设向环境作功W，放热Q_0。按惯例，此处的功W是轴功(技术功)，而热量Q_0传给温度为T_0的环境。

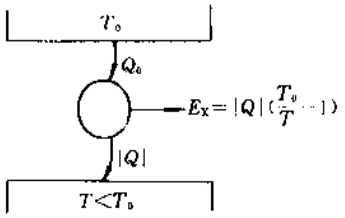


图2 冷源的㶲

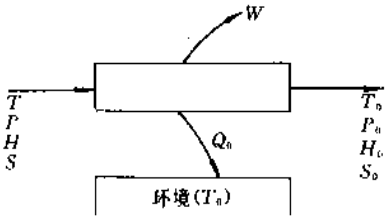


图3 物流㶲的计算

根据热力学第一定律，因能量守恒，所以：

$$H=H_0+Q_0+W \tag{4}$$

根据热力学第二定律，系统与环境的熵的总和不能减少，即：

$$S\leqslant S_0+\frac{Q_0}{T_0} \tag{5}$$

联立两式，得

$$W\leqslant (H-H_0)-T_0(S-S_0) \tag{6}$$

㶲的定义是物系变化到环境状态所作最大功，故取等号：

$$E_x=(H-H_0)-T_0(S-S_0) \tag{7}$$

对于非流动物系，可采用类似的推导方法。但应以内能衡算代替焓衡算，并扣除因物系体积变化对抗环境压力所作的不能利用的功，最后得：

$$E_x=(U-U_0)-T_0(S-S_0)+P_0(V-V_0) \tag{8}$$

式中 U、V——分别为物系的内能和体积。

化工生产过程大都为流动系统，因此都用式(7)计算流股的㶲，而式(8)很少用到。

㶲既是物系本身的性质，又与所处环境状态有关［如式（7）中的 H_0，S_0，T_0］，所以㶲是物系本身状态和环境状态两者的热力学函数。

3. 环境状态、广义热值和炁

㶲分析的一个重要特点是以给定环境状态作为基准。所谓环境指取之不竭的热源（或热阱）和环境物质库。环境状态的全面描述包括温度、压力、环境物质的化学物种、相态和组成。这些物种之间处于平衡，且数量为无限大。

在现实中，这样的环境并不存在。物质世界每时每地均存在着差异和变化。曾有人将现存的陆界、海洋、大气作为一个整体，根据热力学原理求得完全达到平衡时的地球面貌。但是从实际应用来说，更有意义的却是所研究对象所处的局部环境。建于海滨和高原的工厂，其环境压力不同；处于夏季和冬天的生产，其环境温度有别。这是很自然的。不同的环境状态直接影响到㶲值的计算和热力学分析的结论。

除温度和压力外，需特别提及，环境物质的确定亦应因地制宜。例如，通常取液态纯水作为环境的一个组成部分，这是无可非议的，但海水淡化厂则显然应以海水作为环境，而纯水是具有一定㶲值的产品。

式（7）中的 $(H-H_0)$ 和 $(S-S_0)$ 分别是以原物系变化为环境物质的焓变和熵变。这个过程可称为原物系的“环境化”。环境化过程之选定对于㶲的计算是至为重要的。下边用等式来描述。等式左项是原物系，右项是环境物。

环境化可以是简单的物理变化，亦可能是复杂的物理化学变化。举例如下。

如原物系是给定参数的水或水蒸汽，则环境物是环境温度和压力下的水，即：

$$H_2O=H_2O\ (T_0,\ P_0,\ 纯水)$$

如原物系是一定参数的纯氧，则环境物应是空气中的氧，即：

$$O_2=O_2\ (T_0,\ P_0,\ 空气)$$

如原物系是元素碳 C，则环境化应是氧化过程，即 C 与空气中的 O_2 化合而生成 CO_2，即可写作：

$$C=CO_2\ (T_0,\ P_0,\ 空气)-O_2\ (T_0,\ P_0,\ 空气)$$

如原物系是氨 NH_3，则其环境化产物应当是环境中的氮气和水，并消耗环境中的氧气，即：

$$NH_3=\frac{1}{2}N_2\ (T_0,\ P_0,\ 空气)+\frac{3}{2}H_2O\ (T_0,\ P_0,\ 纯水)-\frac{3}{4}O_2\ (T_0,\ P_0,\ 空气)$$

据此，式（7）中的 H_0 和 S_0 应当是右边各项环境物的偏摩尔焓和偏摩尔熵之和：

$$H_0=\Sigma n_{oi}\bar{h}_{oi},\quad S_0=\Sigma n_{oi}\bar{S}_{oi} \tag{9}$$

式中 n_{oi}——第 i 种环境物的物质的量，mol；

$\bar{h}_{oi}$ 和 $\bar{S}_{oi}$——相应物质的偏摩尔性质。

注意，n_{oi} 可能为负，如环境化是氧化反应，则 O_2 的化学计量系数即为负。

引入热力学函数——化学势 μ_i，其定义是：

$$\mu_{oi}=\bar{h}_{oi}-T_0\bar{S}_{oi} \tag{10}$$

于是式（7）和（8）可改写为：

$$E_X=H-T_0S-\Sigma n_{oi}\mu_{oi} \tag{11}$$

$$E_X=U-T_0S+P_0V-\Sigma n_{oi}\mu_{oi} \tag{12}$$

以环境状态作为基准的原则亦可以推广到第一定律的焓分析。焓本无绝对值；而式（7）中 $(H-H_0)$ 的物理意义是原物系变化为环境物所释放的总能量（流动物系），亦可理解为以环境为基准的焓值。有文献称之为基础焓（base enthalpy）或寂态焓（enthalpy relative to the dead state）。这里称之为广义热值（generalized heating value），它是通常热值（燃烧热）定义的推广，兼包物理和化学变化的焓变，用符号 H_V 表示，即：

$$H_V=H-H_0=H-\Sigma n_{io}\bar{h}_{io} \tag{13}$$

现在用来研究㶲的计算式（7）。其中 $T_0(S-S_0)$ 的物理意义应是物系变化到环境状态所释放的总能量中不能作功的部分，而以环境温度下热能的形式放出。这一部分能量不具有任何价值，故又有人称之为“炁”（anergy）或无用能，记作 A_N。

这样，式（7）又可写作：

$$H_V=E_X+A_N \tag{14}$$

（热值）（㶲）（炁）

式中的 H_V、E_X 和 A_N 都与环境状态的选取有关。

㶲与热值之比可代表流股质量的高低，故称为品位系数 ε：

$$\varepsilon=\frac{E_X}{H_V} \tag{15}$$

但应指出，式（14）中的每一项都可以为负，E_X 亦可能

小于 H_V。在这类情况下，ε 将不能直接反映能量的品位。

4. 物理㶲和化学㶲

无论从计算方便还是实际应用角度来说，把㶲再划分为物理㶲和化学㶲两部分，都是有益的。

㶲计算公式（7）改写为式（11），进一步写成：

$$E_X=(H-T_0S-G_0)+(G_0-\Sigma n_{oi}\mu_{oi}) \tag{16}$$

式中 G_0——原物系处于环境温度和压力下的自由焓。

不难证明，式（16）中右侧的第一项是物系变化到环境温度和压力时所能作出的最大功，第二项是已处于环境温度和压力下的物系变化为环境物质时所能作出的最大功。二者分别称为物理㶲（physical exergy）和化学㶲（chemical exergy），用 E_{xph} 和 E_{xch} 表示，则：

$$E_X=E_{xph}+E_{xch} \tag{17}$$

$$E_{xph}=H-T_0S-G_0 \tag{18}$$

$$E_{xch}=G_0-\Sigma n_{oi}\mu_{oi} \tag{19}$$

物理㶲是由于物系的温度和（或）压力不同于环境而具有的作功能力，不考虑物系的组成是否与环境处于平衡。

化学㶲是由于物系组成不同于环境而具有的作功能力。无论是物系的化学物种不同于环境（例如物系为 NH_3，而环境物是空气和水），还是虽然物种是环境中存在的，但浓度不同（例如富氧空气），都可以在“环境化”的过程中作功。化学电池和浓差电池是这两类作功方式的典型设备。显然，环境物本身的化学㶲为零。

为了计算上的方便，专门列出各种纯物质的化学㶲，称为标准化学㶲或标准㶲（standard exergy）。当物系为混合物时，可先计算纯物质的化学㶲，再加上混合过程的㶲变化。由热力学原理可推得混合物化学㶲的计算公式（小写字母表示单位摩尔）：

$$e_{Xch}=\Sigma x_i e_{xi}^0+\Sigma x_i\ln\gamma_i x_i \tag{20}$$

式中 e°_{xi}——物质 i 的标准㶲（即纯物质的化学㶲）；

x_i——混合物中组分 i 的摩尔分率；

γ_i——混合物中组分 i 的活度系数，对于理想溶液 $\gamma_i=1$。

式中末项恒为负，表明混合是不可逆过程，故导致㶲值的减少。

为计算物质的标准㶲，只需列出“环境化”过程，即可按式（19）算出。以 NH_3 为例，前已列出其环境化反应：

$$NH_3=\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2O-\frac{3}{4}O_2$$

所以 $e_X^\circ{}_{NH_3}=G_{0,NH_3}-\frac{1}{2}\mu_{0,N_2}-\frac{3}{2}\mu_{0,H_2O}+\frac{3}{4}\mu_{0,O_2}$

式中下标 0 表示环境。环境物不一定是纯态（如空气），计算其化学势时需注意。

一般来说，物理㶲和化学㶲之和才是物流的总㶲值。但是对于封闭循环系统，如蒸汽动力循环或制冷循环，工质组成始终没有变化，即它的化学㶲不能得到体现，这时只计算物理㶲就可以了。反之，对于进出物料均处于常温常压的系统，如整个化工厂，则物理㶲所占比例往往很小，因此只计算化学㶲亦无大差。

物理㶲和化学㶲都是以作出的最大功来衡量的。就这一点来说，二者只有数量之差异，不存在质量的区别。但是，在实际中二者的体现却有方法上的不同及难易之别。物理㶲是由于温度、压力有别于环境而作功，或再区分为温度㶲和压力㶲，它们的价值通过换热器、膨胀机之类设备而得到体现。化学㶲是由于物系组成不同于环境而作功，或再区分为扩散㶲和反应㶲，它们作功能力的体现较为困难。与此有关的，反应器或分离器（蒸馏塔、吸收塔等）的热力学效率往往很低。所以，将物理㶲和化学㶲区别开来，亦有实际意义。

类似于㶲，广义热值亦可分解为物理热值和化学热值，即：

$$H_V=H_{Vph}+H_{Vch} \tag{21}$$

$$H_{Vph}=H-H_0 \tag{22}$$

$$H_{Vch}=H_0-\Sigma n_{oi}\bar{h}_{oi} \tag{23}$$

上两式中的 H_0 是原物系在环境温度和压力下的焓，不同于式（7）中的 H_0。后者是普遍意义的环境态焓，即 $\Sigma n_{oi}\bar{h}_{oi}$。

如果原物系即属于环境物，如水或空气，则其化学热值为 0。对于许多种物质，尤其是有机物，环境化过程就是与氧化合的反应，所以化学热值就是燃烧热，即通常所谓热值。广义热值的含义不限于燃烧，还包括物理变化。

纯物质的化学热值称为标准热值。

不同物质的标准㶲和标准热值的数据和其它标准热力学性质（如标准生成焓、标准生成自由焓、绝对熵）一样已列成表或纳入数据库。这些数据将便于热力学分析的计算。但应指出，这些数据是按照规定的环境状态计算的，当环境条件有变化时，需作相应修正。

值得注意的是，通常的气体、液体或固体燃料的标准热值和标准㶲值几乎相等，所以，当燃料化学组成十分复杂且缺乏热力学数据，而无法准确计算时，可直接取其热值作为㶲值。这一事实还表明，燃料是高品位能源，理论上其热值可全部变为功。常规火力发电的热效率只不过 30%，这是由于燃烧、传热等的高度不可逆过程所致。采用燃料电池可使反应在㶲损较小的情况下进行，热效率在理论上可达 100%。

5. 㶲衡算或熵衡算

基于热力学第一定律的焓衡算（又称能量衡算、热衡算），在过程能量利用分析中的重要作用是众所周知的。与之不同，基于热力学第二定律的㶲衡算或熵衡算，可兼从数量和质量上评价能量的利用。

图4(a)是过程系统的一般形式。在稳流条件下，根据热力学第一定律可列出能量守恒等式，即焓衡算：

$$H^{in}+Q^{in}+W^{in}=H^{out}+Q^{out}+W^{out} \tag{24}$$

式中上标 in 和 out 分别表示进入和离开系统的流股。如果进出流股的动能和位能的变化不可忽略，则也要在式中示出。

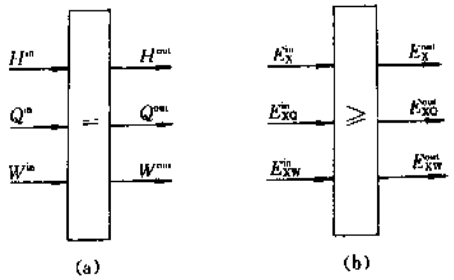


图4　能量衡算和㶲衡算

焓衡算对于能量的数量计算是精确的，但不能作出质的评价。例如，利用焓衡算可以求得设备的散热损失量，但不同温度下热损失的价值不同，却无法从焓衡算得出。

热力学第二定律给出熵不守恒关系，或亦可写成等式，则：

$$S^{in}+\frac{Q^{in}}{T^{in}}=S^{out}+\frac{Q^{out}}{T^{out}}-\sigma \tag{25}$$

式中 $\frac{Q}{T}$ ——热流股的熵；

σ ——因熵不守恒而出现的差值，称不可逆熵增。在任何情况下 σ 均为非负。这个式子就是熵衡算式。焓衡算和熵衡算的结合，给出了㶲衡算式：

$$E_X^{in}+E_{X_Q}^{in}+E_{X_W}^{in}=E_X^{out}+E_{X_Q}^{out}+E_{X_W}^{out}+T_0\sigma \tag{26}$$

㶲衡算的图示见图4(b)。

式(26)中的 $T_0\sigma$ 是两个非负量的乘积。当过程可逆时其值为0，即进出㶲量保持守恒。这是一种理想的极限情况。对于实际过程，总是 $T_0\sigma>0$，即㶲量随过程之进行将持续减少。

不可逆㶲损 $T_0\sigma$ 反映能量品位的下降，与第一定律意义的能量损失不同。有时称之为能量的耗散(dissipation)。它还被称为损耗功(lost work)，意即作功能力的减少，写作 L_W，即：

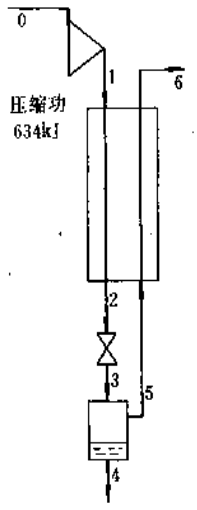
$$L_W=T_0\sigma \tag{27}$$

㶲衡算和熵衡算一样，是热力学分析的中心内容，用以评价能量转换过程的热力学合理性，了解能量利用的效率，探求节能途径。

㶲衡算与熵衡算的作用基本上是一样的，但由于以下两点理由，㶲衡算的使用更为广泛：第一，熵的概念比较抽象，而㶲使用能量单位，更形象地体现了能量的品位；第二，熵衡算不规定基准，没有与一定环境相联系，因此不能对散逸于外界的废料、废热等作出评价，而㶲衡算可解决这个问题。

下面是一个㶲衡算的实例。

图5是一个制造液体空气的装置流程。压缩空气1kg冷却到低温，经节流膨胀后部分液化。未液化的空气通过热交换器受热而使高压空气冷却，最后排出系统。



序号	T	P	m	h	S	h_V	e_X	H_V	E_X
	K	atm	kg	kJ/kg	kJ/(kg·K)	kJ/kg	kJ/kg	kJ	kJ
0	300	1	1	511.7	3.782	0	0	0	0
1	300	100	1	476.1	2.184	−35.6	443.8	−35.6	443.8
2	174	100	1	277.8	1.322	−233.9	504.1	−233.9	504.1
3	86	1.5	1	277.8	2.201	−233.9	240.4	−233.9	240.5
4	86	1.5	0.0742	100.4	0.109	−411.3	690.6	−30.5	51.2
5	86	1.5	0.9258	292.0	2.368	−219.7	204.5	−203.4	189.3
6	295	1	0.9258	506.3	3.761	−5.4	0.9	−5.0	0.8

图5　空气液化系统热力学分析

图中附表给出了流程中各点的温度、压力、流量以及相应的焓、熵数据。取序号0为环境状态。计算流股的比热容 h_v 和比烟 e_x 时，分别用式（13）和（7），把环境值代入：

$$h_v = h - h_0 = h - 511.7$$

$$e_x = h - h_0 - T_0(S - S_0) = h - 511.7 - 300(S - 3.782)$$

h_v 和 e_x 乘以流量，即得流股的热容 H_v 和烟 E_x。这些数值均列入图5的表中。

以整个装置作为系统，建立热值衡算（即焓衡算）和烟衡算，归纳于表1。

表1　热值衡算和烟衡算

输入	H_v kJ	E_x kJ	输出	H_v kJ	E_x kJ
压缩功	634.0	634.0	流股4	−30.5	51.2
流股0	0	0	流股6	−5.0	0.8
			热损失	669.5	0.0
			烟损失	—	582.0
合计	634.0	634.0	合计	634.0	634.0

通过焓衡算，得出的差值为热损失。此处是等温压缩放出热量（如不考虑设备冷损失），因系常温，其烟值为0。

通过烟衡算，得出的差值为不可逆烟损失。它是能量降级损失，不体现为任何热值。

本系统输入的烟来自压缩功634kJ，而输出产品（流股4）和废气（流股6）的烟各为51.2和0.8kJ，其余的烟582kJ全部损失。

通过烟衡算可以得到第二定律意义的热力学效率 η_E，它是产品烟与原料烟之比，此处

$$\eta_E = \frac{51.2}{634} = 0.081$$

热力学第一定律意义的效率又称热效率，是产品与原料的能量之比。它不反映能量品质的变化，而且它的数值既可能大于1（如机械热泵），亦可能（即使在理想情况下）永小于1（如卡诺机）。

热力学第二定律意义的效率从数量和质量两个方面考虑，其值总是在0与1之间。可逆过程的热力学效率为1，代表理论上的极限。

为求得不可逆烟损失在各个部位的分布，需就每个分系统进行烟衡算。在上例中：

（压缩机）　$L_W = W + E_{x_0} - E_{x_1}$　　$= 190.2$kJ

（换热器）　$L_W = E_{x_1} + E_{x_5} - E_{x_2} - E_{x_6}$　$= 128.2$kJ

（节流阀）　$L_W = E_{x_2} - E_{x_3}$　　$= 263.6$kJ

（分离罐）　$L_W = E_{x_3} - E_{x_4} - E_{x_5}$　　$= 0$

合计　　582.0kJ

不可逆烟损失，亦即损耗功，除了可通过烟衡算求取外，亦可由熵衡算求得。式（27）表明，系统的不可逆熵增乘以环境温度就是不可逆烟损失。这样，只要有流股的熵值就可计算，省去了计算烟值的麻烦。为了计算烟，需仔细规定环境状态（温度、压力、组成），而利用式（27）计算损耗功，则只规定环境温度就够了。实际上，熵衡算方法的提出早于烟衡算，式(27)称为Gouy-Stodola公式。当然 $T_0\sigma$ 应称为损耗功而不叫作烟损，但其意义是一样的，即由于过程不可逆性而导致作功能力之降低。

熵衡算有其不足之处，它只能给出系统内部由于过程不可逆而造成的能量耗散损失，而不能衡量逸散于环境中的废弃物流（废气、废液、废渣）和余热、散热等能量损失。这些“外部”损失是有形的，通过第一定律衡算即可查明，但只是数量上的衡算，只有烟衡算才能作出品位评价。所以，都是基于热力学第二定律的烟衡算和熵衡算，各有其价值及实用性。

现代化的化工生产中，未被回收的余热、废气、废液已减少到很低程度，进一步回收利用要取决于回收它的价值（可以由烟值表示）和回收装置的代价。另一方面，大多数化工装置和设备的热力学效率并不高，内部的不可逆损失仍大量存在。因此，探求过程不可逆烟损失的来源并力求进一步改善能量利用的合理性，是节能的重要课题。

化工过程普遍存在着的不可逆性可归纳为流体流动、传热、传质和化学反应。下边分别进行简单说明。

5.1. 流体流动过程的烟损失

气体和液体流过管道和设备，需克服摩擦阻力和局部阻力，这是不可逆过程，构成了损耗功。流体的节流是典型的不可逆过程，应尽量避免。

流动过程烟损失的大小与流体状态有关。烟损失与压降的关系是：

$$dE_x = T_0 \frac{m}{T\rho} dP \qquad (28)$$

式中　m——质量流量；

ρ——流体密度。

如密度变化不大，则损耗功与压降成正比。流动摩擦阻力大致与流速平方成正比，故损耗功亦与流速平方成正比；但另一方面，流速低则要求增大管道和设备尺寸，且不利于传热传质，故需全面考虑。

气体流动的损耗功往往较液体更为重要，因损耗功与密度成反比，而气体密度一般远小于液体。尤应避免的气体或蒸汽的节流降压损失，可采用膨胀机或汽轮机代替节流阀以回收烟。

对于理想气体，式（28）又可写成：

$$dE_X = nRT_0 d\ln P \tag{29}$$

式中　n——摩尔流率；

R——气体常数。

可见，损耗功不是正比于压降，而是正比于压缩比。例如，气体从 0.1MPa（1bar）降压到 0.09MPa（0.9bar），其损耗功与从 10MPa（100bar）降到 9MPa（90bar）相同。所以低压或真空体系的阻力及节流更应注意。

5.2. 传热过程的㶲损失

传热过程的损耗功起因于传热温差。可以推得，当热流体和冷流体的温度各为 T_1 和 T_2（热力学温度）时，传递热量 Q 导致的损耗功是：

$$L_W = \frac{T_0}{T_1 T_2}(T_1 - T_2)\,Q \tag{30}$$

换热设备是化工生产中最为常见的设备。即使热能在数量上完全回收，但由于传热温差的存在，能量降级损失是不可避免的。一些传统的提高传热设备强度的方法如加大传热温差，传统的调节温度的手段如冷热流体混合（冷激、冷副线），都存在节能潜力。

上式还表明，损耗功还与流体的热力学温度成反比。对于深冷工业，这一点不可忽视。例如，在同样的传热温差下，50K 级冷交换器的损耗功将是 500K 级热交换器的 100 倍。低温换热设备的温差有时只有 1～2K，就是这个原故。

设备散热（冷）损失引起的损耗功不仅取决于散热（冷）量，更要看其品位。还应注意，温度愈远离常温（高于或低于常温），不仅单位热（冷）量的㶲值高，而且由于与环境的温差也大了，损失绝对量也增加。设备保温费用需结合所回收的㶲量来考虑。

5.3. 分离过程的㶲损失

化工生产中许多单元过程如精馏、吸收、萃取、蒸发、干燥等，都是为了分离混合物的目的。它们消耗的能量占全系统能耗的比例很大。这些设备的热力学效率一般都较低，不超过 10%。所以，分离过程节能有很大潜力。

不同组分的混合是典型的不可逆过程。对于形成理想溶液的混合过程，其损耗功是：

$$L_W = -RT_0 \Sigma n_i \ln x_i \tag{31}$$

式中　n_i、x_i——分别为组分 i 的摩尔流量和混合后的摩尔分率。

上式也是其逆过程，即分离过程所需的㶲量，称为最小分离功。

上式的最小分离功是按分离为纯组分来计算的。如果分离后的产品不是纯物质，其最小分离功可减少。例如，把空气（含 N_2 79%，O_2 21%）分离为浓度 98%的不纯氮和浓度为 50%的富氧，其最小分离功只为完全分离的三分之一。这一情况已为工业普遍采用。利用有限的设备把混合物分离为纯组分是不可能的。随纯度要求的提高，设备也更复杂，带来的不可逆㶲损更大。所以，能耗之增加较之理论分离功更要大许多倍。

因此，需要从分离费用和产品纯度对下一工序的影响这两方面来进行权衡，选择最适当的分离度。

不同组分的混合是典型的不可逆过程，应当力求避免。例如，精馏塔的多股进料（在不同高度）比单股进料（多个流股在塔外混合后从一处进塔）为优。又如，有些工厂为了防止生产出不合标准的产品，宁可有意过分地在控制指标上提高纯度。这样作是不合算的。合理的作法，是采用自控手段保持生产稳定在允许纯度上。

分离装置的热力学效率是理论上的分离最小功与实际㶲耗（通常为设备所耗热能的㶲）之比，一般都是很低的，即损耗功很大。传质过程的损耗功可按下式来讨论：

$$dL_W = T_0 \Sigma(\mu_i^{\mathrm{I}} - \mu_i^{\mathrm{II}})\,dn_i \tag{32}$$

式中$(\mu_i^{\mathrm{I}} - \mu_i^{\mathrm{II}})$是组分 i 从 I 相转入 II 相的化学位的减少值，也就是传质推动力。

减少传质损耗功是改进分离过程的方向，其工作可以分为两个方面。一是现有分离设备的节能。传质推动力是必要的，但是又要避免损耗功的浪费。分析整个设备内损耗功的分布，可以有针对性地采取措施，如回流比的优化，蒸馏采用两次再沸两次冷凝，吸收采用两段再生两段吸收，等等，均可取得节能效果。二是开发新型分离过程。现有的分离过程大都是热过程，热能作为推动力，而热㶲的提供及其转换中的损失很大。新一代的分离技术如膜分离，不通过热能转换环节，步骤少，减少了损耗功。

5.4. 化学反应的㶲损失

化学反应器中的化学反应都是在非平衡条件下进行的，其损耗功可以计算为：

$$d(L_W) = \frac{T_0}{T} A\,dX \tag{33}$$

式中　X——反应进度；

A——反应前后的自由焓变化，称为化学亲合力：

$$A = -\Sigma n_i \mu_i \tag{34}$$

式中 n_i 是反应式的化学计量系数，生成物为正，反应物为负。用化学平衡常数 K 表示之：

$$d(L_W)=RT_0\ln\frac{K}{J}dx \tag{35}$$

式中 J 是以平衡常数形式表示的实际体系的组分活度（理想气体则是分压）比。为使反应进行，必须有 $K>J$。

化学亲合力直接关系到反应速度。从能量利用角度来说，在接近平衡条件下进行的反应虽然速度较慢，装填催化剂或反应体积要求较大，但损耗功较小。燃料的燃烧是高度不可逆反应（$K\gg J$），因此火力发电的热力学效率很低，对于有限能源的利用是一种浪费。从能量转换的角度研究化学反应的运行条件，是一个新兴的实用课题。

6. 理论能耗和过程理想功

为了评价实际过程中能量利用的完善程度，人们希望找出一个作为比较标准或奋斗目标的理想过程。这就是理论能耗和过程理想功的概念。

理论能耗不是严格的热力学术语。有些实用性文献把它定义为“从自然界制得某化工产品所需最少能量”。但正如前述，能量的价值必须体现在其质量上。上述基于热力学第一定律的理论能耗，其实就是前边述及的广义热值，只不过是换一个角度的提法。它的不合理性从两个简单例子即可说明。纯稀有气体的生产来自空气，但在同一温度下，理想气体的焓值相同，所以气体提纯后，它的能量并不增加。据此，其理论能耗为0，这显然是不合理的。又如人造冰，它的焓值低于环境中的水，似乎其理论能耗为负，水制冰不仅不耗能，反而可向外提供能量。这也是违反常识的。

这些难于解释的矛盾，只要采用基于热力学第二定律意义的理论能耗的定义，就可得以解决。把理论能耗定义为“从自然界制得某化工产品所需最少功”，其实也就是㶲的定义。纯气体或人造冰的㶲值均为正，恰是制备该产品的最小功。

不过还应指出，绝大多数化工产品的热值和㶲值（在环境温度和压力下）在数值上相当接近，因此概念上的矛盾就被掩蔽了。

另外一个作为评比标准的热力学性质是过程理想功（ideal work），它的定义是从给定原料制得给定产品在一定环境条件下所作出的最大功。如为负值则其绝对值是所需要的最小功。

可以设想把过程分为两步。首先，原料转化为环境物质，此时作出的最大功按定义就是原料的㶲 E_X^{in}。然后，再从环境物制得该产品，此时消耗的最小功是产品的㶲 E_X^{out}。所以，将理想功记作 I_W，则：

$$I_W=E_X^{in}-E_X^{out} \tag{36}$$

如把式（7）代入，最后得：

$$I_W=(H^{in}-H^{out})-T_0(S^{in}-S^{out}) \tag{37}$$

可见，过程理想功只决定于始末物系的状态和环境温度 T_0，与具体过程无关。

如果不考虑能量品位，只把原料与产品所具有的能量之差作为过程的理想能耗，则得到的将是过程热效应。这同样是不合理的。过程放热量并不与最大作功量相等，甚至会有相反的情况：过程吸热，但却向外作功。

理论能耗（按照正确定义就是㶲值）与过程理想功可以作为评价实际生产中能量利用完善程度的比较标准。当该生产的原料为自然界存在的物质，如燃料、空气、水等时，采用理论能耗是较为合理的。如果该生产所用的原料本身也是化工产品，例如从氨制造化学肥料，则只计算从氨到最终产品的过程理想功较为方便，不必再追溯从自然界制氨的能耗。

7. 热经济学

热经济学（thermoeconomics）或㶲经济学（exergoeconomics），是涉及热力学和经济学两个领域的交叉科学，用以研究能量利用过程的经济运行规律。

热力学效率的提高必然体现为生产过程能耗的下降，这在经济上是有利的。但生产成本还包括别的因素，热力学的完善性与经济上的合理性并不总是一致的。譬如，热力学的极限情况是可逆过程，能量的利用最为理想，但此时由于过程推动力为零，需要无限大的设备或无限长的时间，在经济上却又是最不合理的。一般来说，以上各节所述的热力学分析方法用于方向性概念性节能技术研究是合适的。至于具体的定量的工程决策，还必需依靠技术经济分析。由于能量消耗在经济分析中占有显著比重，热经济学形成了一定体系。

热力学与经济学的结合，可认为开始于热力学第一定律。不同等级燃料价格的制定，生产过程燃料消耗定额的计算，一般都不是按实物数量，而是按热值来进行的，或表示为所谓标准燃料（标准煤、标准油），也均以热值作为折算标准。具有相同能量（焓值）的燃料具有相同的价格，这就是热力学概念与经济学概念的结合。

但是，对于不同品位的能量，采用“等焓等价”的原则就不合理了。热经济学的最早出现，正是从热电联产工厂的两种产品（电和蒸汽）如何定价而开始的。如果按能量（焓）的多少来分摊成本，则电价明显低于单独电厂的成本，而蒸汽价又显著高于单独的锅炉房的成本。显然，这时按㶲含量定价是一个更合理的办法。

然而，“等焓等价”固然不合理，“等㶲等价”对于复杂系统也同样是不正确的。如图6表示由几个子系统串联的加工系统。随着加工的不断深化，不论其过程如何完善，输出流的㶲一定小于输入流的㶲，因此“㶲流”愈来愈细。反之，每一次加工的费用，除原料的消

耗外，还需要非能量的费用，如基建费、管理费、操作费等，如果也用图来表示，则“成本流”愈来愈粗。可见，产品㶲的单价当然高于原料㶲的单价，等㶲并不等价。

热经济学的内容大致可分为热经济学分析和热经济学综合两个部分。

热经济学分析，是对已有系统的能量和经济成本的变化情况进行综合分析，计算进出系统的流股和系统内部各流股的㶲成本，从而了解能量转换的经济性。

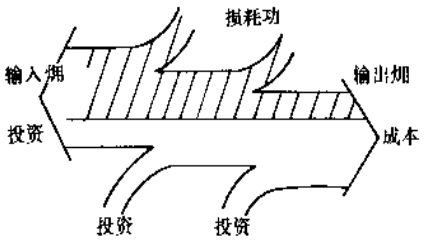


图6　㶲流和成本流

热经济学综合，则是结合㶲分析和经济学分析，作出能量转换系统的最优设计或最优运行的决策。

以下对这两方面进一步阐述。

图7表示一个加工单元。热力学分析给出㶲衡算方程：

$$E_X^i = E_X^o + E_X^l + L_W \tag{38}$$

式中上标 i、o、l 分别为原料、产品和排弃物流（或能流）。

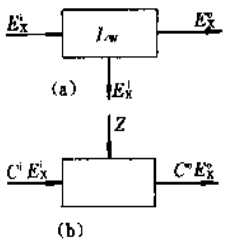


图7　(a) 㶲衡算；(b) 成本衡算

把各流股视为一定经济价值的载体，则可列出成本衡算方程

$$C^iE_X^i + Z = C^oE_X^o \tag{39}$$

式中　C^i 和 C^o ——原料和产品每单位㶲的成本；

Z ——非能量消费，如基建折旧、操作费、管理费等。

由于总有 $E_X^i > E_X^o$ [见式(38)]，所以产品的单位㶲成本总要高于原料，即 $C^o > C^i$。

对于多股进料或多股出料，各流股的单位㶲成本可能不同，则上式中 $C^iE_X^i$ 和 $C^oE_X^o$ 应是多个流股之和，而 C^i 和 C^o 是进入流股和输出流股的加权平均㶲成本，即：

$$\left.\begin{aligned} C^i &= \frac{\sum C^{ik}E_X^{ik}}{\sum E_X^{ik}} = \sum C^{ik}\Phi^{ik} \\ C^o &= \frac{\sum C^{ol}E_X^{ol}}{\sum E_X^{ol}} = \sum C^{ol}\Phi^{ol} \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

式中上标 ik 和 ol 是输入和输出流股的序号，Φ^{ik} 和 Φ^{ol} 是该流股的㶲占总输入㶲和总输出㶲的分率，即：

$$\left.\begin{aligned} \sum E_X^{ik} &= E_X^i,\quad \Phi^{ik} = \frac{E_X^{ik}}{E_X^i} \\ \sum E_X^{ol} &= E_X^o,\quad \Phi^{ol} = \frac{E_X^{ol}}{E_X^o} \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

如果原料的㶲单价为已知（如市售价），则可计算产品的单位㶲成本。对单一产品，得：

$$C^o = \frac{C^iE_X^i + Z}{E_X^o} = \frac{C^i}{\eta_I} + \frac{Z}{E_X^o} \tag{42}$$

式中　η_I ——热力学效率，$\eta_I = \frac{E_X^o}{E_X^i}$。

将 C^o 与市售产品价格相比，可了解生产赢利或亏损情况。如果上述系统是全流程的一个组成部分，则可用来计算各种半成品流股的㶲价，进行不同工序之间的成本经济分析。

㶲经济分析对于复杂系统更有其意义。对于同时提供多种产品的系统，如热电联产装置同时既供电又供热，空气分离装置同时提供几种不同纯度或不同压力的气体产品，其㶲衡算和成本衡算方程为（设两种产品）：

$$E_X^i = E_X^{o1} + E_X^{o2} + E_X^l + L_W \tag{43}$$

$$C^iE_X^i + Z = C^{o1}E_X^{o1} + C^{o2}E_X^{o2} \tag{44}$$

为确定两种产品的㶲价 C^{o1} 和 C^{o2}，需要补充条件，其方法不止一种，如：

(1) 等价法　即同㶲同价，则：

$$C^{o1} = C^{o2} = \frac{C^iE_X^o + Z}{E_X^{o1} + E_X^{o2}} = \frac{C^i}{\eta_I} + \frac{Z}{E_X^{o1} + E_X^{o2}} \tag{45}$$

应用这种方法于气体分离工厂，很自然可得到稀有气体单价高于氮、氧等大量气体单价的结论，因为原料中浓度愈低的组分，经分离后其㶲值愈高，而非能量费用则是按㶲产量分摊的。

(2) 抽提法　联产装置如只出售一种产品 o1，而另

一种产品 o2 只满足本企业自用，例如火力发电厂的低压抽汽只供厂内使用，此时可将费用计入电的成本，而取低压抽汽和高压汽的㶲单价相等。于是：

$$\left.\begin{aligned} C^{o2}&=C^{i}\\ C^{o1}&=\frac{C^{i}\ (E_X{}^{i}-E_X{}^{o2})\ +Z}{E_X{}^{o1}}\\ &=\frac{C^{i}}{\eta_I}+\frac{Z}{E_X{}^{o1}} \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

此处热力学效率定义是 $\eta_I=\frac{E_X{}^{o1}}{E_X{}^{i}-E_X{}^{o2}}$。这种方法算出的产品 o1 的成本将高于等价法。

(3) 副产法　联产装置的一种产品是主产品，它的成本按没有副产的单独装置计算，则亦可算出副产品的㶲单价。例如，热电联合生产目的是供汽而电是副产，则蒸汽的㶲单价可视为与常规低压锅炉相同；如生产目的是供电而副产蒸汽，则电的单价可视为与独立的供电站相同。这时（主产品 o1，副产品 o2）：

$$\left.\begin{aligned} C^{o1}&=\text{给定值}\\ C^{o2}&=\frac{C^{i}E_X{}^{i}-C^{o1}E_X{}^{o1}}{E_X{}^{o2}}+\frac{Z}{E_X{}^{o2}} \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

现代化的大型企业力求物料和能量的综合利用和回收，以达到最佳的经济和社会效果，往往有多个不同的物流和能流输入和输出，而且在系统的内部存在着流股的分流、合流、循环，形成复杂的网络系统。为了确定各个流股的㶲价，需要根据所研究的对象和所处环境以及热经济分析的目的，规定定价规则，给出更多的衡算方程作为约束条件。合理的热经济分析结果，有助于了解企业的能量利用和管理情况，进而探求优化的运行条件，提高技术经济效果。

热经济学的另一研究领域是系统综合，包括单台设备选型和尺寸的优化、全装置系统结构的优化、操作运行参数的优化等，都可根据热经济学原理来进行。

优化的目标函数采用热经济学概念，可兼顾能量利用的合理性和经济性。如公式（42）所示，产品的㶲成本由两部分组成。前项$\frac{C^{i}}{\eta_I}$是能量消耗费用，其中考虑了能量的品位，又考虑了数量（与热力学效率成反比关系）。后项$\frac{Z}{E_X{}^{o}}$是非能量性费用，主要是基建投资折旧，以及管理、操作费等。一般来说，为提高能量利用效率，需增加投资。因此作为二者之和的㶲成本，存在一最优点，如图 8 中的曲线 3。

随着能源价格的上涨，能量费用线将上移。由于新技术、新材料的采用，基建费减少，使得非能量费用线 2 下移。这样，最优点将向更高 η_I 方向移动，而其具体数值将由当时技术经济条件所决定。

如果产品只有一种，其规格已固定，则优化目标函数无论表示为㶲单价（如上述）还是按通常方法表示为实物单价，其结果并没有差别，因此也就没有多大必要计算㶲单价了。

㶲经济优化对于多产品系统，或产品质量可变化的系统才有意义。例如，管道保温材料的最佳厚度，不能只看回收热量的多少，更要看回收热能的品位。这时以回收㶲的单价（不是回收热量的单价）作为优化目标是合理的。

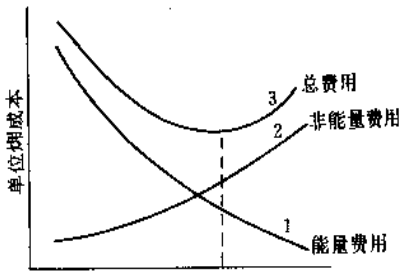


图 8　㶲成本优化

还有一种评价准则。式（42）中有非能量项$\frac{Z}{E_X{}^{o}}$，广义地说也是能量的体现。例如设备原材料、从矿石开采、运输、冶炼、轧制，乃至加工、安装、维修，无不消耗能量，故设备基建费用也无非是㶲的价值的体现。所以，可以定义广义㶲效率如下：

$$\eta^{I}=\frac{E_X{}^{o}}{E_X{}^{i}+E_X{}^{z}} \tag{48}$$

式中 $E_X{}^{z}$ 是非直接㶲耗。优化目标是 η^{I} 值最大，或

$$\min\frac{1}{\eta^{I}}=\min\left(\frac{1}{\eta_I}+\frac{1}{\eta_z}\right) \tag{49}$$

式中 η_I 是通常意义的热力学效率，$\eta_I=\frac{E_X{}^{o}}{E_X{}^{i}}$，而 $\eta_z=\frac{E_X{}^{o}}{E_X{}^{z}}$。这样的热经济分析指标消除了货币等因素。当然，$E_X{}^{z}$ 或 η_z 的计算是相当困难的。

㶲经济综合或优化方法需要把对象放在一定环境中研究，包括物理环境和经济环境。在不同的环境下，或当环境条件有变化时，其最优决策是不同的。当产品的㶲成本是 C^{o}，市售价格是 P（单位㶲的价格）时，则利润为 $(P-C^{o})\ E_X{}^{o}$。结合㶲衡算方程（38）和成本衡算方程（39），又可写成

$$\left.\begin{aligned} &(P-C^{o})\ E_X{}^{o}=\ (P-C^{i})\ E_X{}^{o}-C^{i}\ (E_X{}^{I}+L_W)\ -Z\\ &\text{或}\ (P-C^{i})\ E_X{}^{i}-P\ (E_X{}^{I}+L_W)\ -Z \end{aligned}\right\} \tag{50}$$

对于产量固定的系统，因 P、C^{i}、$E_X{}^{o}$ 不变，所以优化目标按前式应为 $\min C^{i}\ (E_X{}^{I}+L_W)\ +Z$，即㶲损失的单

价按原料价 C^f 计算。

对于原料固定的系统，因 P、C^f、E_x^f 不变，所以优化目标按后式为 $\min P(e_x^f+L_w)+Z$，㶲损失的单价按产品价 P 计算。

由此可见，不同的约束下，优化的结果将不同，㶲损的代价也不同。

热经济综合的对象往往是一复杂系统，必须统筹兼顾，达到总体的优化。系统工程学的理论和方法在热经济学研究中受到重视，如所谓热经济孤立化、结构系数等方法，无非是系统工程方法的应用，兹不多述。

热经济学的方法和理论还不够成熟，尚有待进一步的发展，才能像纯粹热力学分析方法那样形成统一体系。

基本参考文献

1. J. E. 艾亨著，黄志潜译，《能量系统的㶲分析方法》，机械工业出版社，北京。
2. Moran M. J., "Availability Analysis, a Guide to Efficient Energy Use", Prentice-Hall, New York, 1982.
3. Bejan, A., "Entropy Generation through Heat and Fluid Flow", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1982.
4. Kotas, T. J., "The Exergy Method of Thermal Plant Analysis", Butterworth, London, 1985.
5. Szargut. J., Morris, D. R., Steward, F. R., "Exergy Analysis of Thermal, Chemical and Metallurgical Processes", Hemisphere, New York, 1988.
6. Бродянский, В. М., Фратшер, В. и Михалек, К., "Эксергетический метод и его применени", Энергоатомиздат., М., 1988.
7. 赵冠春、钱立伦，《㶲分析及其应用》，高等教育出版社，北京，1984年。
8. 宋之平、王加璇，《节能原理》，水利电力出版社，北京，1985年。
9. 袁一、胡德生，《化工过程热力学分析法》，化学工业出版社，北京，1985年。
10. 杨东华，《㶲分析和能级分析》，科学出版社，北京，1986年。
11. 朱明善，《能量系统的㶲分析》，清华大学出版社，北京，1988年。
12. 华贲，《工艺过程用能分析及综合》，烃加工出版社，北京，1989年。
13. 项新耀，《工业㶲分析方法》，石油工业出版社，北京，1990年。

guocheng yanjiu he kaifa

过程研究和开发　Process Research and Development

萧成基　化学工业部北京化工研究院

1.　**概述**…… 631
1.1.　化工技术发展与过程开发…… 631
1.2.　化工技术开发的目的与任务…… 632
2.　**过程研究开发工作的内容和方法**…… 632
2.1.　工作内容…… 632
2.1.1.　基础研究…… 633
2.1.2.　过程研究…… 633
2.1.3.　工程研究…… 633
2.2.　工作方法…… 633
2.2.1.　传统的做法…… 633
2.2.2.　现代的做法…… 633
3.　**概念设计**…… 635
3.1.　目的和意义…… 635
3.2.　概念设计的内容…… 635
4.　**基础设计**…… 636
4.1.　内容…… 636
4.2.　工艺软件包…… 636
5.　**技术经济评价及市场开发**…… 637
5.1.　技术经济评价…… 637
5.2.　市场开发…… 637
6.　**研究开发中的放大技术和化学工程问题**…… 637
7.　**小结**…… 638
参考文献…… 638

1.　概　述

一项新的技术或新的工艺，从形成设想，经过科研、设计、工程建设，到投入运转的整个过程中，需要进行一系列的过程研究和开发工作，才能完善地形成生产力。“过程研究和开发”在化学工业中亦称为“化工技术开发”，它是将实验室研究成果转化为工业生产过程的重要环节。

1.1.　化工技术发展与过程开发

近几十年来，由于理论的进展和工业实践的积累，逐渐掌握过程开发工作的规律，化工技术发展的速度不断地加快，技术水平也不断地提高。例如：在降低生产能耗、降低原材料消耗、提高产品质量、缩短工艺流程、环保等方面，都取得了日新月异的进展。只有在技术上不断取得进展，化工企业才能获得良好的经济效益，并保持其在技术上和经济上的竞争能力。因此化工技术开发工作不仅限于新的工艺和装置，也包括采用新技术对传统技术及现有生产装置进行技术改造和革新。

化工技术开发工作的发展，是化学工程基础理论的深入发展与工程实践经验的大量积累提高相结合的结果。

从本世纪以来化工技术发展的历史回顾（见表1），就可以很明显地看到化学工业的发展与化学工程技术基础的进展之间的关系。

(1) 20年代　早期的石油化工（炼油生产、异丙醇合成等）及基本化学工业（如三酸二碱等）已经先后形成，在大量工业生产实践的基础上，总结归纳，在1915年由A. D. Liffle教授正式提出“单元操作”的概念，开始将化工生产的经验上升到共性本质规律的理论深度，从此，促进了化工技术的飞跃发展。

(2) 30～40年代　化工原理的研究逐渐完善，许多化工生产过程的共性内在规律得到较为透澈的研究，回过来又指导了生产技术的前进。40年代出现了三大技术开发的成功，即：

(a)由碳四馏分制得丁二烯，并与苯乙烯共聚得到丁苯橡胶，这是一项典型的现代石油化工工艺；

(b)炼油工业的催化裂化装置。这是一项大型流态化技术；

(c)原子反应堆装置。它包含了许多条件十分苛刻的

表1 化工技术的发展

年 代	化学工程技术基础	化学工业生产
20年代	单元操作	早期合成化工及基本化工
30~40年代	化工原理	丁苯橡胶、炼油工业的催化裂化和原子反应堆的技术开发
50年代	传递现象和反应工程	合成树脂、合成纤维和合成橡胶，现代石油化工
60年代	化学工程体系化、计算机应用	大倍率技术开发
70年代	基础理论的深入；化工系统工程	大型化、高效率
80年代	学科领域的相互交叉渗透；新生长点的形成	生物化工、新材料、微电子等尖端技术

传递过程。

这三大技术开发的成功，若没有基础理论的指引是不可能的。它们的建成，是复杂的现代化工装置的里程碑。

(3) 50年代 第二次世界大战结束后，民用工业得到迅速蓬勃的发展，合成树脂、合成纤维、合成橡胶(简称三大合成)为代表的现代石油化工的发展要求更深入的理论指导，原来的单元操作进一步抽象上升为传递过程动量、热量及质量传递（简称“三传”），但仅研究物理过程的共性规律也已不能满足，在这一时期又形成了研究化学过程的共性规律的“反应工程学”，促进了核心设备——反应器的开发工作。

(4) 60年代 包括传递原理、单元操作、反应工程、热力学、优化方法等方面内容的化学工程体系研究得更加深入，电子计算机的应用进入了化工领域，“数学模型”的概念被应用于技术开发中。在50年代时曾探索过的一些放大方法（如相似论等）未取得很大的成功，现在用数学模型的方法得到了成功。60年代出现了大倍率放大开发成功的例子，例如：Sohio公司的氨氧化法丙烯腈新工艺，由模型试验一举放大12000倍建成工业生产装置。Goodyear公司的异戊二烯工艺，一次放大17000倍。欧洲的中压法合成甲醇，一次放大12000倍，等等。说明基本规律的灵活运用，已日趋成熟。

(5) 70年代 化学工程的研究向宏观（研究大系统的规律与特性）与微观（例如热力学领域中形成了分子热力学分支）深入发展，化工系统工程概念开始形成。在这些基础上，70年代出现了一些大型化的化工装置，效率高、能耗低、装置紧凑、控制精确，使指标有一个较大的进展。

(6) 80年代 进入了信息时代，有关的学科和技术领域相互交叉渗透，生长成新的领域。化工技术向纵深发展，形成了生物化工、新材料、微电子、新能源……等尖端技术。化工对人类和社会发展的贡献，大大地扩延了。

50年代，中国曾经成功地开发了一些技术，如聚氯乙烯、氯化苯、氯酸钾等。第一及第二个五年计划期内，由于较多的依赖国外，自己的开发工作有所停滞。近20多年来，通过一些国防化工及民用化工工艺的技术开发实践，以及国内在化学工程的基础工作方面的加强和发展，取得了一批成果，形成了结合我国情况特点的过程研究和开发工作的方法和经验。

1.2. 化工技术开发的目的与任务

化工技术开发工作的目的是广义的，不仅是指新工艺和技术，它包括如下各方面：

(1) 开发新产品及其相应的生产工艺；

(2) 传统技术（或工艺）的改进和革新；

(3) 老产品的改进——质量规格、品种、牌号；

(4) 寻求新的原料路线，及相应的工艺过程；

(5) 为产品开辟新的应用和市场而所需进行的研究开发工作；

(6) 节约能耗；

(7) 配套工艺的完善，三废处理；

(8) 制造方法、设备、或其它设施的改进；

(9) 引进技术（或装置）的消化吸收及改造创新和发展。

因此，化工技术开发的任务，就是在新过程（包括新工艺、新品种的生产以及老工艺的技术改造和革新)的工业化过程中，运用化学工程的规律和方法，做好基础研究，取得能反映过程的内在本质规律的数据，结合数学模型等方法，同时进行必要的工程研究和经济评价，提供大装置设计所需的数据和资料，从而设计出技术先进、经济合理的工业化生产装置，能迅速地投入工业化生产，并达到良好经济效益和社会效益。

化工技术开发工作的主要环节包括：

(a) 化工研究——催化过程与催化剂；

(b) 化学工程——工艺过程与装置的内在规律；

(c) 机械、设备、材料——装置的物质手段；

(d) 经济评价——经济效益；

(e) 产品应用研究——市场开发。

2. 过程研究开发工作的内容和方法

2.1. 工作内容

为了达到前述的研究开发的目的与要求，成功地进行技术开发工作，首先必须揭示和认识过程的本质规律。

为此，研究工作应包括下列三个主要方面的内容。

2.1.1. 基础研究

要有效的进行技术开发工作，就必须掌握表征过程的内在本质规律，而不是仅仅了解一些表观的数据和现象。这些基本内在规律主要包括过程的热力学、动力学及传递规律等。

例如，对于一个分离系统，本质规律是系统内各组分间的相平衡关系，掌握了相平衡关系，则各组分间能达到的分离程度，以及相应的条件（如：液汽比、理论级数、温度、压力等），均可判定。而对于某一个具体的试验塔，得到的分离产品浓度及回收率等，则是属于表观数据。

对于反应器，反应动力学关系及反应物系的流动模型、传递关系等属于本质规律；而转化率、收率、选择性及空速等属于表观数据。

通过基础研究结果，结合物料衡算、热量衡算等关系，为建立数学模型及提出初步的工艺参数创造条件。

过去，研究工作中往往对这一部分工作不够重视，做的较浅，使后面的放大工作增加了许多困难，近年来逐渐注意加强基础研究，对于加快整个开发进程起了很重要的作用。

2.1.2. 过程研究

通过基础研究，可以导出过程的数学模型，或者按照概念设计结果形成的工艺流程方案，可以初步算得工艺装置的有关端值和过程参数。为了验证这些参数条件是否正确，以及基础研究的结果是否完善，需要经过程研究确定过程参数及条件，即在试验装置上通过实践加以校验，如果所得结果与原来预期的一致，则表示原来的方案或数学模型是符合实际的；如果结果不够符合，则应对原设想加以修正与完善。这就需要进行过程研究。过程研究包括模型试验（bench-scale experiment）和中间试验。

这种做法，中间试验（或小型试验）的概念与以前的逐级放大法的中试是不同的。后者是逐步探索，而现在则是通过中试有目的有意图地验证和求取某些能反映规律性问题的数据和条件。这样，中间试验可以只做局部流程而不一定要做全流程，而且其规模可以力求其小，只要大到足够能显示出有关的重要参数的规律即可。近年来，还出现了所谓“微型中间试验”（micro-pilot unit），即接近模型试验规模的中间试验装置。因而，这样的做法可以加快开发步骤，中国近年来一些新工艺的开发实践也证明了这点。

经过过程研究检验修正后的数学模型（或过程参数规律），表明它能符合实际地反映该过程中有关参数间的规律，便可以在电子计算机上进行详细的多种方案计算（相当于以前多套试验装置进行试验），并求取最佳方案。最后提出大厂设计方案。

2.1.3. 工程研究

在进行工业装置的设计时，还需解决许多工程上的问题，包括某些设备、机械和材质的研究，流体力学和传热、传质问题的研究等。因此，需要进行工程研究，确定工艺装置的合理设计方案，这是开发工作中很重要的一环。有一部分工程问题，还可以充分利用已经掌握的化学工程规律（例如塔设备的流体力学计算及传质计算等）及类似生产的工业经验（例如流化床反应器的进气分配、内冷系统的安排、列管固定床反应器的气体均匀分配措施等等），以便尽可能减少试验研究工作量，将错综复杂的因素分解为若干比较单纯的问题分别研究解决，最后确立所用的数学模型，完成技术开发工作。

通过对上述三个方面内容的研究，掌握了化工工艺过程从小到大的变化的实质性规律，为好、快和有实效地进行技术开发工作奠定了基础。

2.2. 工作方法

研究开发工作的工作方法和步骤，过去的传统做法，与现代的新做法，在概念上和步骤上有很大不同。

2.2.1. 传统的做法

开发一项新工艺，过去传统上一般是采用所谓“逐级放大法”：

$$\text{小型试验}\longrightarrow\text{模型试验}\xrightarrow{\text{试验小结}}\text{中间试验}\xrightarrow{\text{中试报告}}\text{设计}$$

这样的做法，存在如下的问题：

(a)对化工过程中的问题是走一步看一步，缺乏通盘的考虑；

(b)不区分过程中的共性和特性问题，容易使某些现象相互混淆，使问题复杂化；

(c)放大过程中缺乏信息的反馈。中间试验中发现的问题无法再做某些基础研究。设计部门收到试验报告时，无法再对试验提出某些要求，这样常使研究成果不能转化为生产力。

2.2.2. 现代的做法

由于上述单向逐级放大方法，不能适应近代化学工业迅速发展的要求，从50年代后期到60年代间，在化学工程学科日益成长的基础上，逐级形成了一套新的技术开发工作方法，其实质是要解决揭示过程的本质规律，包括上节所述的基础研究、过程研究及工程研究三个部分的内容。因此，开发工作的程序，也就不是以前的“单向逐级”式，而是大体如下的循环过程（见图1）。

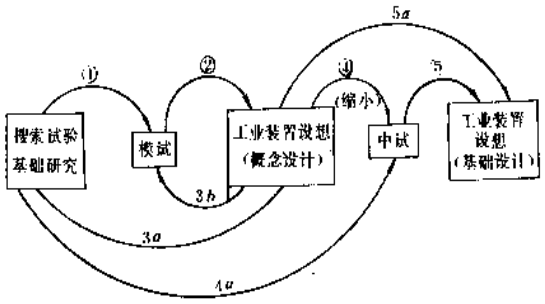


图1 研究开发工作的过程示意图
○内数字表示工作步骤顺序

在图1的过程中，探索试验和模型试验之后，不是立即进行中试，而是先按将来工业装置的规模及条件要求，结合已有的工程经验，进行概念设计（顺序②），通过概念设计，发现需要进一步研究清楚的具体问题，分别返回进行必要的基础研究及模试（顺序3a及3b），在概念设计的基础上理清问题，然后予以适当的缩小后，有目的性地进行中试（顺序④），中试时并吸取了由3a及3b反馈的结果4a。最后的研究开发成果汇总体现为工业装置的基础设计（顺序⑤）。

这里，几个重要的特点如下。

(a) 重视概念设计，在中试以前，对于工业规模装置及其中的工程问题，已初步形成具体的概念；

(b) 中试是缩小而不是放大，强调研究问题的本质规律；

(c) 强调基础研究的重要性；

(d) 体现了反映过程内在规律的“信息反馈”要求。

近年来，国内在自己开发一些大型项目的实践中按照上述新的概念来组织和开展工作，取得了良好的效果，使开发工作周期大为缩短，过程规律的掌握更为完善。

为了进一步具体说明过程研究开发的工作过程，将开发工作的实践过程示于图2的工作流程图中[1]。

在这个工作流程中，将整个开发的全过程分为基础研究、开发研究（包括过程研究与工程研究）、工程设计、工业生产等几个阶段，其中有关技术开发的设计研究工作主要在前两个阶段，其中又可分为两大环节。

(1) 从课题开始至概念设计 包括内容如下：①提出设想课题，进行探索试验；②进行技术路线分析及初步评价，如果有希望，则制订研究方案；③进行模试，并初步测定小部分的基础数据；④根据模试结果所获得的工艺条件，设想大型工业生产装置的情况，进行概念设计；⑤中间评价。这是很重要的步骤，在此时就已把试验研究的初步结果与工业装置情况比较具体地联系起来了，以此来组织安排下一步的工作。如果概念设计的评价结果认为是有利的，则着手进行下一步的工作。

(2) 从概念设计后至完成基础设计 包括如下内容：⑥根据概念设计，将开发工业装置中的问题予以具

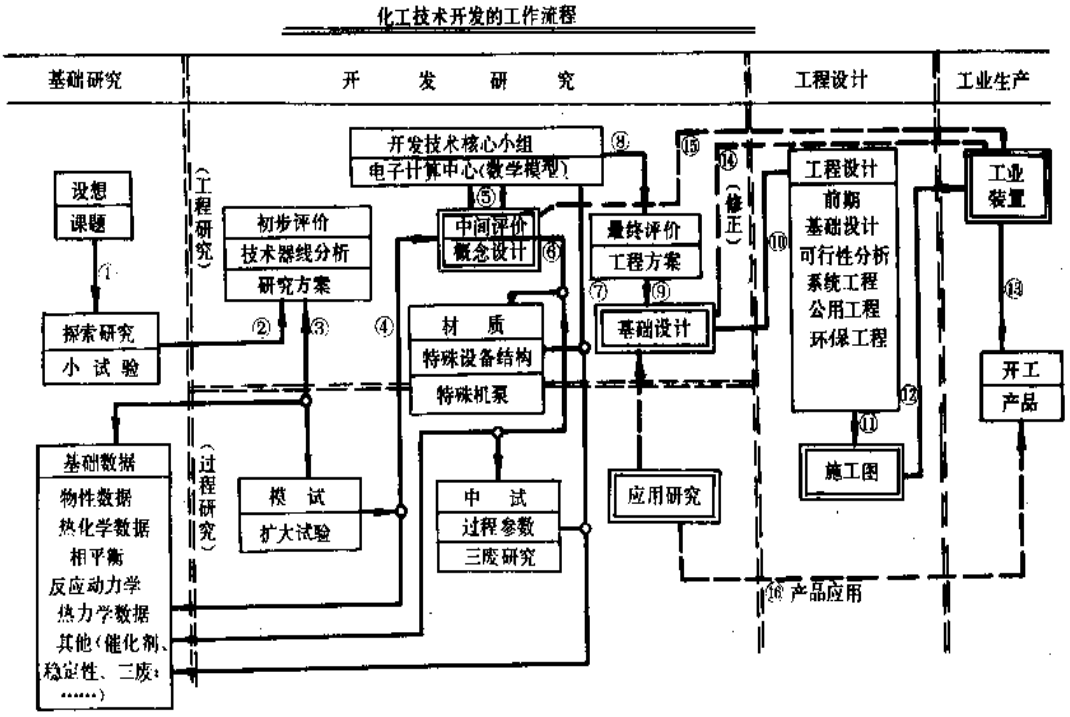


图2 化工技术开发的工作流程图[1]
○内数字表示工作步骤顺序

体分类，有的是化学工程等基础技术学科所已经掌握的，或者已有较成熟的工程实践经验的，可以根据基础数据，直接进行设计而不必再做试验；有的问题需要在实际过程中有目的地进行检验或测定，根据问题的不成熟程度将系统加以缩小，进行中间试验；有的需要补测较完善的基础数据（如相平衡规律、反应动力学等），将各类问题分头安排，开展工作，取得所需要的数据；⑦上述试验结果分头汇总到开发技术核心小组，加以综合组织，必要部分并经过电子计算中心处理，建立数学模型，或者利用化工流程模拟系统进行运算；⑧提出工程设计方案，并进行最终的经济评价；⑨上述步骤均已通过，即可完成基础设计，作为开发过程成果的成品文件。

此后，根据基础设计，设计部门结合建厂地区条件，完成工程设计⑩及施工图⑪；建成工业装置⑫；并开工投产⑬。根据工业装置的运转情况，可对基础设计提出修正或改进，作为技术更新⑭；亦可以作为重大更新时擴新的概念设计（新的工艺），或者其它产品的同类型工艺实践的借鉴⑮；此外，对于有的产品，还需要进行产品应用研究⑯，必须时作为基础设计的一部分内容。

图2所示的工作流程，具体体现了图1的循环关系，体现了开发过程中信息的交流和反馈，表明了基础研究，过程研究和工程研究三个方面的工作在技术开发过程中是相互联系的，而不是分割和孤立的，这样，才能探索过程的本质规律。此做法也体现了以探明过程的本质规律（化学工程）、整体概念（系统工程）及工程实践（工程研究）为指导思想的策略。

对于各种不同工艺过程，在开发时的具体做法也要根据具体情况而异。图2只是表示一般的过程，并非模式。例如，对于有些过程，可以不必做中试。有的过程，初步评价可以简略。有时材质及设备结构问题并入中试中进行研究，等等。对于现有企业作技术改造的开发过程，其工作程序也要根据情况作适当的调整。

3. 概念设计

3.1. 目的和意义[1,3,4]

在基础研究及模型试验告一段落之后，按照开发的程序，要进行工业规模生产装置的预想设计，称为“概念设计”。

概念设计是化工技术开发中一个十分重要的环节[1]，它不同于工程设计，不能作为施工的依据，但在整个开发过程中承上启下，对于有效的进行中间试验及完成基础设计，起着枢纽作用。

(1) 对所开发的新工艺按照它将来工业装置的吨位规模作出一个预想设计[12]，以便进行深入的分析和讨论，提出放大和工业化中可能出现的问题及所缺的数据和资料，具体研究，集中力量解决最关键的问题。根据概念设计，分析其中哪些技术是可靠的，还缺哪些数据应在小试或模试中补求，哪些问题应通过中间试验查明或验证。然后将把握不够或依据不足的部分缩小为中试，进行试验和考察。这样中试装置的规模可以根据问题的把握程度而尽量缩小，并且也不一定进行全流程的中试（除非有时为了获得一定量的产品以供下一步的应用研究或者试用，或为了培训全流程的操作工人）。

(2) 用系统工程的观点，研讨改进方案，解决工业规模装置中转化率、收率、能耗、设备投资等的总体优化问题。这里要注意的是，总体优化不一定是小试中各个单项的最大（或最小）值。

(3) 根据概念设计，列出哪些部分继续进行深入的过程研究和工程研究，哪些可引用已有的工程经验，或者必要时可考虑引进部分装备或局部技术，使整个开发工作有条不紊地前进。

(4) 进行整个工艺的技术经济分析和中间评价（图2），以及市场预测。在概念设计基础上，作出较准的成本估算（准确率±10%左右）。如果新过程的经济效益不明显（例如低于20%），则应慎重考虑取舍。

(5) 具体提出下一步基础研究、小试及中试和工程研究中的课题，以及需要验证的数学模型及推测等，以便使工业装置的基础设计建立在周密可靠的基础上。

在分析概念设计之后，对有些具备充分基础和条件的工艺，有时可以不经中试而直接放大到工业生产，国内亦已有一批这样成功之例。经过了上述概念设计，在开发过程中由于心中无数或放大倍数不当而失败的机会就会大为减少。

3.2. 概念设计的内容

概念设计的依据基础是初步基础研究和小试结果，结合大量的工艺和工程经验，它具有科学的推测性[12]。根据化工部的《化工新技术开发管理条例》[6]，概念设计一般的内容如下：

（1）前言；

（2）原料；

（3）装置说明；

（4）流程图及流程叙述；

（5）物料及热量的初步衡算；

（6）设备清单及非标准设备设计说明，提出材质要求；

（7）关键生产控制及仪表；

（8）消耗定额；

（9）安全及三废处理（或要求）；

（10）投资估算及产品成本估算，投资回收期；

（11）操作人员；

（12）对工艺流程、放大技术和工业化可能出现的问题的较详细讨论；

(13) 对过程设计及过程研究的意见，对开发基础研究的意见；

(14) 生产流程图，设备布置示意图，主要设备简图。

4. 基础设计

基础设计 (basic design)，国外亦称工艺过程设计 (process design)，是技术开发的主要成果文件，是工程设计的依据，但它有别于工程设计。工程设计总是用于一项特定的建设工程，事先经过可行性研究、厂址选择和任务的批准，有特定的土建和水、电、汽及其它能源供应的具体方案，是有关产品合理的组合。而基础设计不一定有特定的厂址，一般也不列入公用系统的供应方案。基础设计主要是体现一项新工艺或新技术的研究开发成果，体现其技术先进性和经济合理性。当然，也有些基础设计是结合某项工程设计要求来进行的，但其内容仍是有别于工程设计的[6]。

4.1. 内 容

根据上述要求，基础设计的主要内容如下[6,7]。

(1) 装置说明 设计依据、技术来源、生产规模、原材料规模、辅助材料要求、产品规格及环境条件。

(2) 生产工艺流程说明 详细说明工艺生产流程的过程，主要工艺特点，反应原理及操作工艺参数和操作条件等。

(3) 物料流程图与物料衡算表。

(4) 热量衡算结果及设备热负荷。

(5) 水、电、汽、气的技术规格等。

(6) 带控制点流程图 包括带控制点工艺流程图及控制方案，并对特殊管线的等级和公称直径提出要求。

(7) 设备名称表和设备结构简图 设备名称表和台数。

非标设备简图、控制性数据、设备的操作温度及压力；建设性意见及材料要求。

对关键及特殊设备提出详细的结构说明、设备结构条件图及防腐要求等。

(8) 工程设计的要求 对土建的要求；对主物料管道、特殊管道及阀门的材质、设计安装提出要求；对工程设计的一些特殊要求。

(9) 设备布置建议图 主要设备相对位置图。

(10) 装置的操作说明 开停车过程说明；操作原理及故障排除方法；分析方法及说明。

(11) 三废处理 装置三废的排放点、排放量、主要成分及处理方法 (根据需要可对三废处理单独提出基础设计)，对工业卫生、生产安全的要求。

(12) 仪表 (包括过程控制计算机) 说明 介绍流程中主要控制方案的原则，控制要求，控制点数据一览表，主要仪表选型及特殊仪表技术条件说明。

(13) 消耗定额 原材料和能源等的消耗定额。

(14) 资料和数据 有关的技术资料、物性数据等。

(15) 技术经济评价。

凡大中型项目的基础设计，均应按本基础设计的要求进行编制，对于一些工程问题比较简单，投资不大的项目，如精细化工、塑料加工，可根据具体情况，作适当简化。因此在基础设计编制前，编制单位和接受单位双方可通过协商签订合同，明确编制的深度与要求。

有些开发研究的成果，如一时无工业化对象时，可参照上述内容编制基础设计，有关具体工程对象的内容可删去或作适当假定来处理。

4.2. 工艺软件包

当化工设计单位和研究单位是两个分立的部门时，基础设计可能是由设计、研究双方合作编制，或由设计单位负责编制时，研究单位要提出工艺软件包，作为编制正式基础设计的依据。工艺软件包的内容如下[6]。

(1) 序言 包括产品名称、任务来源、技术来源、生产规模等。

(2) 原材料规格、辅助材料要求、产品规格，水、电、汽、气等公用工程技术要求。

(3) 工艺流程说明 工艺流程的过程，主要工艺特点，反应原理等。

(4) 工艺流程图 带物料衡算和热量衡算结果的工艺流程图，包括主要生产操作条件，如温度、压力、真空度等。

(5) 带控制点的流程图 包括主要控制方案和特殊仪表造型。

(6) 设备表 设备名称表和台数，主要设备说明，简单的结构图，包括主要尺寸和材质要求。

(7) 建议布置图 (主要设备相对位置图)。

(8) 装置操作说明 开停车过程说明；分析方法及说明。

(9) 三废处理 根据需要可对三废处理单独提出工艺软件包及安全要求。

(10) 主要技术经济指标 包括原材料消耗，水、电、汽消耗定额，产品收率，转化率等。

(11) 有关的技术资料和物性数据。

由上述内容可以看到，工艺软件包和基础设计的内容很相近，只是后者对工程设计的条件提得更具体些，但对工艺过程本身的内容，两者并无原则差别。也就是说，工艺软件包对某些工程细节可规定得少些，留待设计人员去灵活处理，而基础设计则考虑得较具体化，工程设计人员可直接按照它进行工程设计。例如：有一股工艺物流要求从80℃冷却至30℃，在工艺软件包中只要提出物流的组成、流量、比热容即可。至于用什么手段来达

到，可以不一定具体规定。而在基础设计中，则应考虑冷却介质及换热器型式，如系在东北寒冷地区，可用空冷器或直流水冷却；在北方地区，可用循环水及深井水冷却；而在南方炎热地区，则需用冷冻水冷却；相应的换热器及换热面积自亦不同，均应提明。

又如：一个蒸馏过程，在工艺软件包中可以只提出进料、塔顶、塔底的物料量及组成，操作温度及压力、回流比、汽液平衡数据（或所需理论板数）和热数据。至于用什么塔型、塔径及塔高、塔顶的冷凝方式及塔釜的加热方式，可以不一定具体规定。而在基础设计中，则应根据物料的量、性质及分离要求，正确地选用塔型，从而确定塔径，实际板数或填料高度，冷凝及再沸方式等等。

总之，无论是工艺软件包或是基础设计，都必须确切无误地表达研究开发项目的工艺过程本身的成果，最终目的都是为成功地建成工业生产装置提供必要的依据。

5. 技术经济评价及市场开发

5.1. 技术经济评价

一个研究开发项目，是为了最终建成工业装置（国外亦称为“商业装置”），所以不能只考虑技术可能性而忽视其经济效果，因此，经济评价是十分重要的。在图2的工作流程图中，可以看到初步评价、中间评价及最终评价都决定着是否要继续进行下一步工作。经济评价包含二方面意义，一是技术本身的研究，如工艺过程的原材料消耗（涉及反应的选择性、收率、分离效率等）；能耗（涉及能量的回收利用，系统的热力学效率等）；及三废的处理利用；等等。另一方面，则要考虑投资（研究开发费用、建设费用、折旧年限等）、成本（生产费用、人工等）及获利可能性（如价格、利税、销售、市场、经济寿命等）。在当今市场经济情况下，这些问题尤为至关重要。

化学工业部的新技术开发条例中规定技术经济评价报告的简要内容如下[6]。

(1) 开发项目说明　a. 项目主要目标；b. 阶段研究成果；c. 评价数据来源；d. 工艺技术路线；e. 工业规模选定；f. 原料产品规格；g. 主要流程确定；h. 物料能量平衡；i. 主要设备清单；j. 材料选择。

(2) 技术经济分析（附详细核算表）　a. 建设投资估算；b. 操作费用估算；c. 生产成本估算；d. 投资回收率预计（$\frac{\text{税利}}{\text{投资}}\times 100\%$）；e. 市场情况调查。

(3) 工业化过程预测　a. 主要技术说明；b. 开发步骤进度（研究、设计、制造、建设、生产）；c. 开发负责单位。

(4) 开发研究预算　a. 经费器材预计；b. 已用经费统计；c. 年度经费分配。

(5) 评价结论及对开发研究工作意见　对于初步评价及中间评价（图2），上述内容可以酌情简化。

5.2. 市场开发

对于一个新产品的开发，必须事先做大量的市场调查和开发工作[3,13]：

(a) 产品的用途，用后的经济效益；

(b) 开展产品的应用研究、技术服务和推广销售；

(c) 根据市场发展的需要和可能，开发新的用途及相应的技术服务。

市场的开发，可以扩大产品的生产规模，还能反过来又推动产品新的开发。例如国内的含氟材料和有机硅产品，最初的市场“需要量”很小，价格昂贵，但由于开展推广应用工作，不断使其产品性能适合市场不同的需要，因此其品种牌号不断增加，质量逐步提高，产量扩大，生产成本逐年下降，促使这二个新材料工业得到持续稳定的发展。

6. 研究开发中的放大技术和化学工程问题

研究开发工作中的一个关键技术问题是放大问题，它的解决依赖于对过程中涉及的现象从本质上和基础研究上的认识，特别是化学工程规律的掌握，这从前面所述新的开发方法及表1的历史发展过程可以清楚地看到。

对于化工过程的放大研究，经历了半个多世纪的探索。从早期的纯经验法，到利用相似理论法。相似理论主要用无因次数群（或称准数）来表征化工过程的特性（例如：流体流动中的雷诺数）。这方法的代表著作是1957年Johnstone与Thring的《化工中的中试、模型及放大方法》一书[9]。但是，化工过程涉及的因素甚为复杂，除了简单的流体力学等过程外，大多数过程的放大采用相似准数法往往前后矛盾，无法解决。该书作者后来在一次学术会议上也承认此法是失败的。60年代后，开始综合地应用化学工程各分支领域的成果和经验，对化工过程中的各个部分分别根据其特点，抓住主要矛盾，有所取舍，才能较成功地解决问题。这种思想，反映在60年代Jordan所著关于开发放大的专书中[10]。后来随着计算机技术的发展，将上述分析矛盾，由表及里，去伪存真，抓住主要矛盾的思想，结合严格的方程组数学方法，形成了“数学模型”方法，在数学模型中，有些方程式来自理论推导，有些则来自经验或半经验的简化方法。这些数学模型经过“过程研究”加以检验和修正后（见图2），往往能在过程的放大及优化中起到良好的作用。数学模型可以对化工过程的特征行为有更深入的了解，并

且定量地反映出来；数学模型可以通过计算机反映出各种条件和参数变化时所产生的影响，这样可以减少一些试验工作量，节省财力物力；有了数模可以有效地进行优化设计和操作。60年代以后，陆续出现了一批有关数学模型方法的专著，反映这方面的成就。

由于化学工程学的深入发展，以及数学模型、系统工程等方法在化学工程中的吸收和综合运用，放大问题目前总的说来是有章可循的。最近，Bisio 等人的专著[11]，反映了这方面的进展。

综上所述，搞好化工技术开发工作，重点必须掌握过程的共性本质规律，而这些规律实际上就是化学工程规律。只有化学工程技术有了扎实可靠的基础，技术开发工作才能有效地进行。这些主要的有关化学工程技术领域有：基础物性数据的研究与关联；热力学与动力学的规律研究与关联；高效设备与过程中有关传递过程规律的研究；化工流程模拟程序系统、数学模型化、化工系统工程研究，以及其他一些专题性的研究（如传热研究、蒸馏研究、反应工程及反应器的研究等）[13]。

7. 小 结

过程研究开发工作对于国家经济建设和化工技术发展有着十分重要意义。经过几十年的基础研究工作和工程实践经验的积累，过程研究开发工作逐渐形成了一套行之有效的方法。结合中国情况，过程研究开发工作要特别注意下述几个方面。

(1) 重视基础研究 过去中国对于技术开发，较偏重在工艺参数的研究，在新的技术开发工作概念中，要十分重视表征过程的化工本质的基础数据，包括重要的物质数据、热力学数据、动力学数据、传递过程数据等，这样，才有可能充分表达大倍数变化后的情况和结果。

(2) 化学工程基础 是做好技术开发工作的基本条件。

(3) 认真做好概念设计 用概念设计指导开发工作，科研内容要满足工业化放大要求。

(4) 加强各个阶段的技术经济评价 根据评价结果决定开发工作是否下一步继续进行。

(5) 处理好相互之间的关系 处理好基础研究与工程实践经验之积累的关系，设计与科研密切协作。由前述的工作流程可见，技术开发中的许多问题需要全面综合地研究和考虑，它们都是相互联系的。因此，在开发过程中，设计与科研必须密切协作，共同研究和分析问题，才能搞好开发工作。

(6) 注意长期的技术继承与发展 在国外，每家公司大多都有其专长方面的技术领域以及特长的工艺，这方面都是有数十年的长期积累、继承与发展，因而能在一个或几个方面有所专长，独树一帜。中国多年来，在这方面不够重视，因而各单位缺乏有特色的积累、继承与发展，这是需要注意与重视的。只有这样才能创新、前进，迎上化工技术不断发展的潮流。

参考文献

[1] 萧成基，“化工技术开发工作的原理与实践”，载于《化工新技术(一)》，16～25页，中国化工学会教育委员会编，北京，1983年。

[2] 吴金城，“工程研究与新技术开发”，载于《化工新技术(一)》，1～15页，1983年。

[3] 陈镐远，《谈谈技术开发》，1986年(内部资料)。

[4] 蒋楚生，“化工新技术开发及其管理”，载于《化学工程·2》，化学工业出版社，北京，1988年。

[5] 《开发研究资料选编》，化学工业部科技局，1984年。

[6] 《化工新技术开发管理条例》，化学工业部，1986年。

[7] 《基础设计内容》，中国石化总公司，1987年。

[8] Xiao, Cheng-ji, “Achievements of Chemical Process Development by Means of Chemical Engineering Principles in PRC”, Papers on World Congress Ⅲ of Chemical Engineering, vol. 1, p. 344, Tokyo, 1986.

[9] Johnstone, R. E., Thring, M., “Pilot Plants, Models and Scale-up Methods in Chemical Engineering”, McGraw-Hill, N. Y., 1957.

[10] Jordan, D. G., “Chemical Process Development”, part 1, 2, Interscience Publ., N. Y., 1968.

[11] Bisio, A., Kabel, R. L., “Scale-up of Chemical Processes”, John-Wiley, N. Y., 1987.

[12] Douglas, J. M., “Conceptual Design of Chemical Processes”, Mc Graw-Hill, N. Y., 1988.

[13] “Kirk-Othmer”, 3rd ed., vol. 19, p. 164, 1982.

guoliusuanyan

过硫酸盐 Persulfates

见无机过氧化物和过氧化合物。

guolü

过 滤 Filtration

见气固分离；液固分离。

guomin jiezhi zushiyao
过敏介质阻释药 Inhibitors of the Release of Allergic Mediators 见平喘药。

guoyanghuabenjiaxian
过氧化苯甲酰 Benzoyl Peroxide 见有机过氧化物和过氧化合物。

guoyanghuaqing

过氧化氢　Hydrogen Peroxide

胡长诚　化学工业部黎明化工研究院

1. **概述** …… 641
2. **物理性质** …… 642
2.1. 无水过氧化氢 …… 642
2.2. 过氧化氢水溶液 …… 643
3. **化学性质** …… 643
3.1. 氧化与还原 …… 643
3.2. 取代 …… 643
3.3. 分子加成 …… 643
3.4. 环氧化 …… 643
3.5. 分解 …… 643
3.6. 稳定度和稳定剂 …… 643
4. **生产方法** …… 643
4.1. 电解法 …… 643
4.1.1. 过硫酸法 …… 643
4.1.2. 过硫酸钾法 …… 643
4.1.3. 过硫酸铵法 …… 644
4.2. 异丙醇自动氧化法 …… 644
4.3. 蒽醌衍生物自动氧化法 …… 645
4.3.1. 方法原理和化学反应 …… 645
4.3.2. 工作液 …… 646
4.3.3. 氢化 …… 646
4.3.4. 氧化 …… 647
4.3.5. 萃取 …… 648
4.3.6. 循环工作液的处理 …… 648
4.3.7. 浓缩 …… 648
4.3.8. 产品净化 …… 648
4.3.9. 降解物再生与工作液净化 …… 649
4.3.10. 工艺流程 …… 649
4.4. 氧阴极还原法 …… 649
4.5. 氢氧直接化合法 …… 650
4.6. 其它方法 …… 650
5. **产品规格与分析测试方法** …… 651
5.1. 产品规格 …… 651
5.2. 分析测试方法 …… 651
6. **用途** …… 651
6.1. 漂白 …… 651
6.2. 化学品合成 …… 651
6.3. 环境保护 …… 652
6.4. 其它用途 …… 652
7. **经济概况** …… 652
8. **安全防护** …… 653
参考文献 …… 653

1. 概　述[1~3]

过氧化氢[7722-84-1]又称双氧水，分子式为H_2O_2，分子量为34.016。它是一弱酸性的无色无嗅透明液体，可以任何比例与水互溶。它的4个原子共价结合成一非极性的H—O—O—H结构。H_2O_2是1818年Thenard利用过氧化钡与酸反应而发现，以后他继续发表了若干篇H_2O_2制备和H_2O_2分解的论文。虽然由过氧化钡制取H_2O_2为早期的工业生产方法，但因不适于大规模生产，产品浓度又低，其后为电解法所取代。

早在1853年，Meidinger即发现在电解硫酸过程中有H_2O_2生成。1878年Berthelot进一步弄清电解硫酸时开始生成的是过硫酸($H_2S_2O_8$)，后者又缓慢水解成H_2O_2和H_2SO_4。在以后几十年中，电解法经多方面研究改进，终于成为20世纪前半期的主要生产方法。自1925年以来，H_2O_2用于织物漂白的量明显增长，其产量也随之增长，1950年产量约达30～35kt（以100%H_2O_2计，下同），此时生产主要依靠电解法。

继电解法之后，Riedl和Pfleiderer研究成功了蒽醌衍生物自动氧化制取H_2O_2的方法（简称蒽醌法），并于1937～1945年间先后取得一系列的专利权。第二次世界大战期间，由于德国缺少电解法生产H_2O_2所需的铂，

I. G. Farbenindustrie公司加强了蒽醌法的技术开发，建立了一个日产5t 20%H_2O_2的中间工厂，原拟再建2个规模更大的同类工厂，后因战争关系工厂仅建设了一部分。该公司开发的蒽醌法详情战后已有文献报道。

二次大战后，在Riedl-pfleiderer方法基础上，各国公司对蒽醌法进行了大量研究改进，改进工作迄今未断，从而使该法成为当前世界生产H_2O_2的占绝对优势的方法。美国Du Pont公司首先于1953年建成投产了第一套生产装置，以后其它国家的一些公司也先后建立装置，装置规模也日益扩大，几乎完全取代了电解法，美国原来仅存的一套年产8000t的电解法装置也已最后停产。蒽醌法的优点是能耗低、成本低和便于装置大型化。

除蒽醌法外，美国Shell公司还开发成功异丙醇自动氧化法，用此法可同时生产H_2O_2和丙酮，该公司于1958年建成一套年产13kt H_2O_2的此类装置，这也是资本主义国家中唯一的一套，且此装置也因缺乏竞争力而于1980年停产。在前苏联也对此法进行了研究开发，并于1968～1972年建成投产了2套装置[4]。另外一种有一定发展前景的方法是氧阴极还原法，一些公司对其进行了大量研究开发工作，目前该法已进入工业实用阶段[5]，但尚未实现大规模工业化。该法的优点是装置费用低、产品成本低；其缺点是产品为含碱的H_2O_2水溶液，且浓度低(2～3%)，不便贮存运输，应用上受到限制，该法适用于在H_2O_2用户工厂附近建立规模较小的装置。为了提高此法所得H_2O_2的浓度，近来通过浓缩研究，可使浓度提高至30%[6](重量)。此外，由氢、氧直接化合制取H_2O_2的研究开发近来取得重要进展。长期以来该法所得产物的H_2O_2浓度极低，其工业应用价值不大。Du Pont公司已将该法产品浓度提高至13～25%(重量)，据称其装置费用可比蒽醌法约降低一半，产品成本也低，因而出现令人鼓舞的工业化前景[7]。

近年来随着H_2O_2应用市场的不断开发和扩大，其生产能力和产量急剧增长，尤其是进入80年代以后增长速度更快。目前H_2O_2已广泛用于漂白、化学品合成、环境保护及其它许多产业部门，成为一种不可缺少的重要的无机化学产品。

2. 物理性质

2.1. 无水过氧化氢

无水过氧化氢物理性质见表1。

表1 无水过氧化氢物理性质[1]

项　　目	数　值
熔点，℃	−0.43
沸点（101.3kPa压力下），℃	150.2
密度，g/ml	
0℃	1.4700
20℃	1.4500
25℃	1.4425
粘度，mPa·s	
0℃	1.819
20℃	1.249
表面张力（20℃），mN/m	80.4[2]
熔融热，J/g	368
蒸发热，J/g	
25℃	1519
沸点	1387
比热容，J/（kg·K）	
液体（25℃）	2.629
气体（25℃）	1.352
临界温度，℃	457
临界压力，MPa	20.99①
折射率（20℃）	1.4084
电导率（25℃），S/cm	4×10^{-7}[2]

① 参考文献[3]为21.73MPa (163000mmHg)。

表2 过氧化氢水溶液的物理性质[1,2]

H_2O_2浓度 %	熔点 ℃	沸点① ℃	密度(25℃) g/ml	蒸发热(25℃) kJ/g	蒸气组成 H_2O_2%	粘度(20℃) mPa·s	折射率 (20℃)	H_2O_2分压(30℃) kPa
10	−64	101.7	1.0324	2.357	0.9			
20	−14.6	103.6	1.0694	2.274	2.1			
27.5②	−23	105	1.101(20℃)					0.027
30	−25.7	106.2	1.1081	2.192	4.2			
35	−33	107.9	1.1282			1.11	1.3563	0.05
40	−41.1	109.6	1.1487	2.105	7.6			
50	−52.2	113.8	1.1914	2.017	13.0	1.17	1.3672	0.11
60	−55.5	119.0	1.2364	1.926	20.8			
70	−40.3	125.5	1.2839	1.832	33.4	1.23	1.3827	0.17
80	−24.8	132.9	1.3339	1.733	51.5			
90	−11.5	141.3	1.3867	1.627	75.0	1.26	1.3995	0.29

① 在101.3kPa压力下。

② 27.5%的数据来自其它文献。

2.2. 过氧化氢水溶液

不同浓度过氧化氢水溶液的一些物理性质见表2。

3. 化学性质[1~3]

H_2O_2 在水溶液中呈弱酸性，它在20℃时的解离常数为 1.78×10^{-12} ($pK=11.75$)。其分子 HOOH 可在 O—H 键或 O—O 键处发生均裂，产生 ·OOH 或 ·OH 自由基。H_2O_2 可直接参与化学反应，也可先离子化或解离而后参与反应。

3.1. 氧化与还原

H_2O_2 既是氧化剂又是还原剂。它能氧化许多有机物和无机物，且氧化后本身变成水。氧化中有时发生氧的传递，如式（1）所示；有时仅发生电子传递，如式（2）所示。当 H_2O_2 遇到比其本身更强的氧化剂时则起还原作用，如式（3）所示。

$$H_2S+4H_2O_2\longrightarrow H_2SO_4+4H_2O \quad (1)$$

$$2FeSO_4+H_2O_2+H_2SO_4\longrightarrow Fe_2(SO_4)_3+2H_2O \quad (2)$$

$$2KMnO_4+5H_2O_2+3H_2SO_4\longrightarrow 2MnSO_4+K_2SO_4+8H_2O+5O_2 \quad (3)$$

3.2. 取　代

H_2O_2 的氢原子可被烷基、酰基等有机基团取代，生成一系列的有机过氧化物，如式（4）、（5）所示。利用取代反应也可制备许多无机过氧化物，如式（6）所示。

$$H_2O_2+RX\longrightarrow ROOH+HX \quad (4)$$

$$H_2O_2+2RX\longrightarrow ROOR+2HX \quad (5)$$

$$Ba(OH)_2+H_2O_2\longrightarrow BaO_2+2H_2O \quad (6)$$

3.3. 分子加成

H_2O_2 可与其它化合物进行分子加成反应，生成过氧化物。例如过硼酸钠（$NaBO_2\cdot H_2O_2$）、过碳酸钠（$2Na_2CO_3\cdot 3H_2O_2$）等均是借助此反应制得的。

3.4. 环 氧 化

H_2O_2 可使植物油环氧化，制成环氧酯。还可使烯烃环氧化，制成环氧烯烃。

3.5. 分　解

H_2O_2 可被催化分解，分解是放热反应，同时产生气体，如式（7）、（8）所示。H_2O_2 的分解取决于许多因素，

$$H_2O_2(液)\longrightarrow H_2O(液)+\frac{1}{2}O_2(气) \quad (7)$$

$$\Delta H=-98.3kJ/mol$$

$$H_2O_2(气)\longrightarrow H_2O(气)+\frac{1}{2}O_2(气) \quad (8)$$

$$\Delta H=-105.8kJ/mol$$

其中包括温度、pH 值和催化杂质等[8]。纯净 H_2O_2 溶液的稳定度随其浓度提高而提高，并在 pH=3.5～4.5 条件下最好，在碱性介质中 H_2O_2 分解迅速。对纯的或加有稳定剂的 H_2O_2 溶液而言，温度每上升10℃，其分解速率的增长系数约为2.2。溶于 H_2O_2 溶液中的金属离子特别是可变价的重金属离子（如 Mn、Cu、Fe、Cr 等离子）可均相地使 H_2O_2 催化分解。不溶于 H_2O_2 溶液中的上述金属氧化物或氢氧化物以及铂、钯、银、镍等金属也能非均相地使 H_2O_2 催化分解。

3.6. 稳定度和稳定剂

纯净的 H_2O_2 溶液是相当稳定的，但工业产品中多少含有一些催化杂质，为抑制 H_2O_2 的分解，常针对不同情况添加各种稳定剂。常用的稳定剂有锡酸钠、焦磷酸钠、六偏磷酸钠、8-羟基喹啉等。它们可单独使用，也可联合使用[9]。一般认为锡酸钠的稳定作用在于它可被水解成 SnO_2 胶体，后者可吸附金属离子。焦磷酸钠和六偏磷酸钠则可与金属离子形成络合物，后者对 H_2O_2 催化分解的活性降低，六偏磷酸钠同时还对金属材质有缓蚀作用。8-羟基喹啉多用于高浓度 H_2O_2 溶液中，且常与磷酸盐稳定剂配合使用。近年来争相采用各种有机膦酸或其钾、钠、铵盐[9~14]，特别是与锡酸钠等组成的复合稳定剂，其稳定效果良好。因有机膦酸或其盐可保持胶体 Sn 粒子在 H_2O_2 溶液中的稳定状态，使其不被多价金属离子凝聚下来，从而保持其稳定剂作用。为了防止贮存容器的腐蚀，还常加入硝酸铵、硝酸钠等缓蚀剂。此外，针对特定用途，还可采用其它稳定剂[15~21]。

4. 生产方法

4.1. 电 解 法[3,22~24]

4.1.1. 过硫酸法

先将硫酸电解成过硫酸、再将后者水解，生成 H_2O_2，反应如式（9）、（10）所示，生成的 H_2O_2 被蒸出浓缩，

$$2H_2SO_4\xrightarrow{电解}H_2S_2O_8+H_2 \quad (9)$$

$$H_2S_2O_8+2H_2O\xrightarrow{水解}2H_2SO_4+H_2O_2 \quad (10)$$

得到30～35%的水溶液，水解后剩余的硫酸经净化处理后循环用于电解。此法的优点是装置及操作简单，缺点是电解的电流效率低，早期工业生产中曾采用此法。

4.1.2. 过硫酸钾法

先将硫酸氢铵电解成过硫酸铵，再加入硫酸氢钾，使

其与过硫酸铵进行复分解，生成的固体过硫酸钾被分离后，剩余的硫酸氢铵溶液经净化处理后循环用于电解。再将分出的过硫酸钾在硫酸存在下水解，即生成 H_2O_2 和硫酸氢钾，将前者蒸出浓缩后，可得 30～35% 的 H_2O_2 水溶液，后者再循环用于复分解，反应如式 (11) ～ (13) 所示。该法的优点是可得到较纯的产品，电流效率和水解效率也高，但缺点是操作复杂，需较多的劳动力，且因过程中需进行固体分离，致使局部生产工序只能间歇进行。该法也曾用于工业生产，且具一定规模，但后来由于过硫酸铵法的不断改进，其产品纯度也随之提高，故过硫酸钾法逐渐被淘汰。

$$2NH_4HSO_4 \xrightarrow{电解} (NH_4)_2S_2O_8+H_2 \quad (11)$$

$$(NH_4)_2S_2O_8+2KHSO_4 \xrightarrow{复分解} K_2S_2O_8+2NH_4HSO_4 \quad (12)$$

$$K_2S_2O_8+2H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{水解} 2KHSO_4+H_2O_2 \quad (13)$$

4.1.3. 过硫酸铵法

先将硫酸氢铵电解成过硫酸铵，再将后者水解，生成 H_2O_2，反应如式 (11)、(14) 所示。电解所用的电槽

$$(NH_4)_2S_2O_8+2H_2O \xrightarrow{水解} 2NH_4HSO_4+H_2O_2 \quad (14)$$

是以铂为阳极，以铅或石墨为阴极，阴阳极间用素烧陶瓷板、管或离子交换膜隔开。硫酸氢铵水溶液先流经阴极室，再作为阳极液从阳极室流出，即得过硫酸铵水溶液，然后将其在铅、石墨或锆管组成的水解器中减压水解和蒸发，蒸出的 H_2O_2 和水经精馏浓缩，得到浓度为 30～35% 的 H_2O_2 水溶液。水解后剩余的硫酸氢铵溶液经净化并调整浓度后循环用于电解。由于过硫酸铵法比前述两法经济优越，故在蒽醌法被广泛采用以前它成为生产 H_2O_2 的主要方法。在多年的研究开发和生产实践中，曾不断地从电解、水解以及电解液净化等方面对电解法进行改进[25～30]，以提高电流、电能、水解等效率，提高单元设备生产能力，降低能耗。在这些方面虽已取得明显效果，但终因方法本身存在着能耗高、设备生产能力低和消耗铂等固有的缺点，致使该法在后来 H_2O_2 的发展过程中逐渐被蒽醌法所取代。有的电解法生产装置改产过硫酸盐。

4.2. 异丙醇自动氧化法[1～2,31～33]

异丙醇氧化可在液相中进行，也可在气相中进行，但仅前者实现了工业化。该法的化学反应如式 (15) 所示，该法可联产 H_2O_2 和丙酮。Shell 公司花费许多精力研究开发了此法[34～38]，其工艺流程如图 1 所示。氧化是在几

$$(CH_3)_2CHOH+O_2 \longrightarrow CH_3COCH_3+H_2O_2 \quad (15)$$

个串联的塔 (1) 中进行的，氧化气体为空气，不需要任何催化剂，反应是自动氧化，生成的 H_2O_2 和有机酸等可加快氧化速度。氧化温度为 90～140℃，压力为 1.5～2.0MPa（前苏联文献[4]报道为 115～135℃、1.0～1.2MPa），异丙醇转化率为 20～30%。为了抑制 H_2O_2 的分解从而提高收率，需加入稳定剂如 $Na_2H_2P_2O_7$。由氧化塔出来的含有异丙醇、丙酮、H_2O_2 及少量有机酸等副产物的氧化产物进入蒸馏塔 (2)，同时加入适量的水，于其中丙酮-异丙醇-水混合物从塔顶蒸出，塔底流出 20% 左右的粗 H_2O_2 水溶液，此粗产品含微量金属离子和有机酸杂质，先后于离子交换树脂塔 (3) 和溶剂萃取塔 (4) 中进行精制，再于蒸馏塔 (5) 中进行减压浓缩，得到 35～70% 的 H_2O_2 水溶液。萃取所用溶剂为极性有机溶剂如丁醇、异戊醇、己酸等。从蒸馏塔 (2) 顶部蒸出的丙酮-异丙醇-水混合物于另一蒸馏塔(6)中进行分离，塔顶蒸出的丙酮即为产品，塔底流出的含水异丙醇循环回入氧化塔。氧化塔顶排出的尾气经分离器 7 将夹带的氧化液分出后（回入蒸馏塔 2）排入大气。前苏联也对此法进行了研究开发[4]，曾研究出自动控制氧化反应器最佳运行的方法[39]。

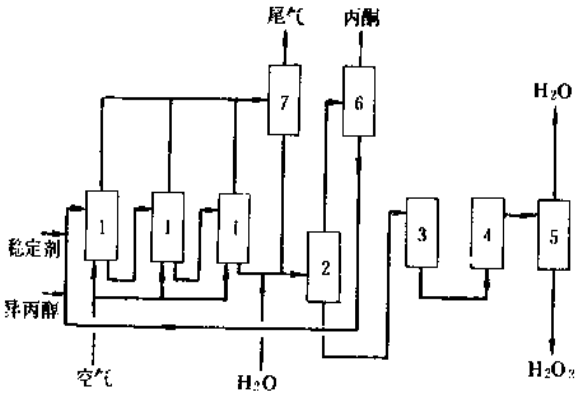


图 1　异丙醇自动氧化法工艺流程示意图

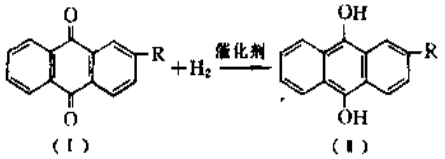
1—氧化塔；2—蒸馏塔；3—离子交换树脂塔；4—溶剂萃取塔；5—蒸馏塔；6—蒸馏塔；7—分离器

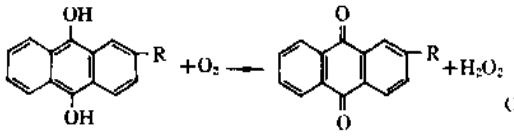
采用该法时，虽在一定的生产规模下 H_2O_2 成本可能降低，但问题是联产的丙酮要与 H_2O_2 在需求上相匹配，且异丙醇与丙酮的价格对 H_2O_2 的成本也有直接影响。此外，该法需经常消耗大量异丙醇，其来源应有保证，虽可将丙酮催化加氢，使之重新变成异丙醇[40]，但经济上未必合算。

4.3. 蒽醌衍生物自动氧化法

4.3.1. 方法原理和化学反应

蒽醌法的典型化学反应见式（16）、（17）。在催化剂

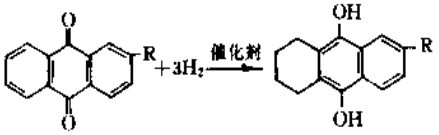


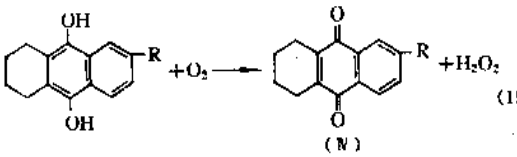


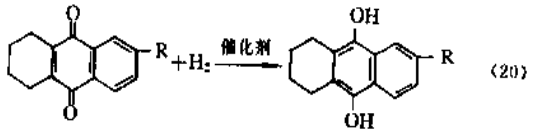
R=烷基

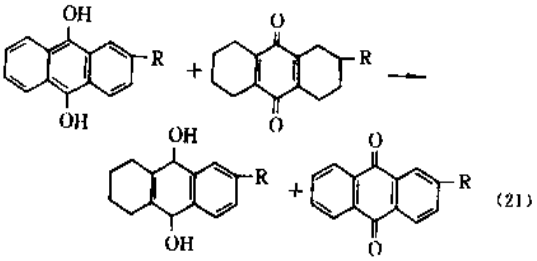
存在下用氢将溶于适当有机溶剂中的2-烷基蒽醌(Ⅰ)（简称蒽醌或AQ）氢化，使生成相应的2-烷基氢蒽醌（Ⅱ）（简称氢蒽醌或HAQ），如式（16）所示。溶剂中的氢蒽醌与催化剂分离后经氧氧化，生成H_2O_2，同时氢蒽醌复原为蒽醌，如式（17）所示。然后用纯水萃取蒽醌有机溶液中生成的H_2O_2，即得H_2O_2水溶液，萃取后的蒽醌溶液经处理后循环回入氢化过程。

在式（16）氢化反应的同时，将产生式（18）所示的反应，即在蒽醌羰基氢化的同时，少量蒽醌的左侧苯环也被氢化（核氢化），生成四氢2-烷基氢蒽醌（Ⅲ）（简称四氢氢蒽醌或H_4HAQ），后者被氧化后仍产生H_2O_2，但其本身只能变成四氢2-烷基蒽醌（Ⅳ）（简称四氢蒽醌或H_4AQ），如式（19）所示，一般不再复原为蒽醌（特定条件下催化脱氢除外）。这样，在循环进行氢化、氧化等过程中蒽醌将逐渐转变成四氢蒽醌，它与蒽醌相似，仍能正常地进行氢化、氧化，并产生H_2O_2，如式（20）、（19）所示。同时在氢化过程中，四氢蒽醌与氢蒽醌之



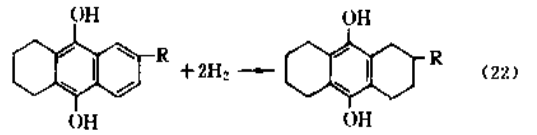


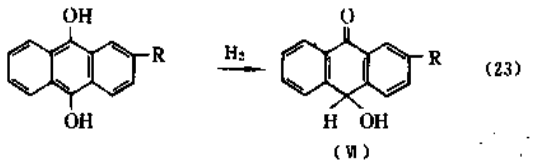


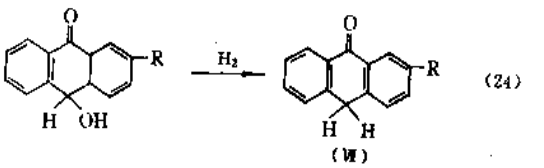


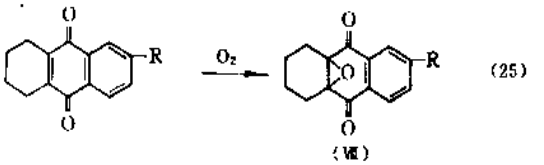
间还能发生氢转移，而生成四氢氢蒽醌和蒽醌，如式（21）所示。因此在蒽醌与四氢蒽醌并存情况下，氢化产物将主要为四氢氢蒽醌。实践证明，对蒽醌法生产H_2O_2而言，四氢蒽醌的存在虽利弊兼有，但利大于弊，因而是必要的（见4.3.2.2.）。

除上述可产生H_2O_2的诸反应外，在氢化、氧化过程中，还会发生一些其它的有害副反应，这些反应导致蒽醌或四氢蒽醌降解，从而使其丧失产生H_2O_2的能力，形成无用的惰性降解物。已知的降解反应如式（22）～（25）所示[41~43]。这些反应产物——八氢氢蒽醌(Ⅴ)、









羟基蒽酮（Ⅵ）、蒽酮（Ⅶ）、四氢蒽醌环氧化物（Ⅷ）等均为降解物。实际上降解反应比较复杂，特别是氢化过程中的降解反应，其产物随催化剂性能、蒽醌溶液组成和反应条件不同而异，决非仅限于上列数种。例如早先的文献中曾认定其降解物属于茜素酚和蒽酚类化合物[44]。因此降解问题尚有待于进一步深入研究。还应指出，目前通过再生降解物可不同程度地复原为蒽醌或四氢蒽醌（见4.3.9.）降解对蒽醌法生产已不构成严重威胁。

由上述蒽醌法的主反应可见，此法原理上仅消耗氢、氧（可来自空气）和水，蒽醌或四氢蒽醌仅起载氢体作用，故常称之为工作载体，而其溶于有机溶剂的溶液则常称为工作液。

4.3.2. 工作液

4.3.2.1. 溶剂 溶剂选择是蒽醌法工艺的技术关键之一。所选溶剂应能满足下列要求：

（1）蒽醌及氢蒽醌在溶剂中的溶解度均高；

（2）H_2O_2在水与溶剂间的分配系数高；

（3）化学稳定性好，特别是抗氢化、氧化、水解的稳定性好；

（4）沸点、闪点高，不易挥发和燃烧；

（5）与水的相互溶解度低；

（6）与水的密度差大，粘度低；

（7）对氢化催化剂无毒化作用；

（8）对人体毒性低；

（9）价廉易得。

由于使用单一溶剂难于全面满足上述要求，特别是难于使蒽醌和氢蒽醌两者的溶解度均高，多采用两种溶剂组成的混合溶剂，其一主要作为蒽醌溶剂，另一主要作为氢蒽醌溶剂。目前工业生产中，作为蒽醌溶剂大多选用来自石油工业的C_9～C_{11}的高沸点混合芳烃，间或选用甲基萘，虽然叔丁基苯的抗氧化、水解稳定性最好[45]，但可能由于经济方面原因尚未见其工业应用。作为氢蒽醌溶剂则多选用磷酸三辛酯（TOP）、二异丁基甲醇（DIBC）、醋酸甲基环己酯（MCA）或氢化萜松醇（HT）等。在此之前曾选用过多种其它溶剂，现已大多被淘汰。

为了减少混合溶剂带来的不便，曾研究过不少酮类和酯类的单一溶剂，但综合性能均不如混合溶剂。近些年来各公司仍在不断地研究新溶剂如尿素烷基取代物[46～48]、甲苯酰胺取代物[49]、1,3,5-三嗪衍生物[50]、脂肪酸酯[51]、己内酰胺衍生物[52]、碳酰胺衍生物[53]、吡咯烷酮取代物[54]等，这些溶剂或单独使用，或与其它溶剂混用，目的主要在于提高蒽醌和氢蒽醌的溶解度，从而提高工作液生产H_2O_2的能力，但这些溶剂均尚停滞在研究阶段，未获实际应用。

4.3.2.2. 工作载体 工作载体——蒽醌的选择也很重要。所选蒽醌及其氢蒽醌应在选定的溶剂中具有较高的溶解度，且在反复氢化、氧化过程中除发生所需要的化学反应外尽量保持化学稳定，同时还应价廉易得。目前工业生产中均采用2-烷基蒽醌，且大多采用2-乙基蒽醌（EAQ），仅Du Pont公司采用2-叔丁基蒽醌（*t*-BuAQ），三菱瓦斯化学公司采用2-戊基蒽醌（混合异构体）（AmAQ）。蒽醌分子上的烷基侧链愈长，其溶解度愈大，AmAQ的溶解度比EAQ大得多，*t*-BuAQ居中。近来还在研究2-新戊基蒽醌的合成与应用[55]。

采用两种或两种以上蒽醌作工作载体时，则混合蒽醌的溶解度显著高于任一单独蒽醌的溶解度。所选混合蒽醌的特点是具有最低共熔点，其组成最好是相当或接近于最低共熔物组成，此时溶解度最大。所谓混合蒽醌可以是不同烷基蒽醌的混合物，也可是相同烷基蒽醌的异构体混合物，更多的则是烷基蒽醌与相应的四氢烷基蒽醌的混合物。工作液中有四氢蒽醌存在，除能提高溶解度外，它在氢化过程中不易降解，在氧化过程中它虽有可能降解为环氧化物，但只要控制氧化介质不呈碱性，即可避免降解。四氢蒽醌的另一优点是氢化速率快，但并存的缺点是氧化速率慢，后者可从工艺设备上加以克服。综合起来看，四氢蒽醌的存在是有利的，目前世界上绝大多数生产装置均采用含四氢蒽醌的工作液，仅三菱瓦斯化学公司例外，在其工艺过程中四氢蒽醌一经生成即被脱氢[33,56]。

除上述2-烷基蒽醌外，还研究了许多其它蒽醌衍生物，如蒽醌羧酸烷酯[57]、蒽醌醚类[58]、1-烷基蒽醌[59～60]、1-链烯基蒽醌[61～62]、二烷基或多烷基蒽醌[65～66]等。此外，还曾研究用水溶性的2,7-蒽醌二磺酸钠盐作工作载体，用氢或硫化氢在水介质中将其还原成氢蒽醌[69～72]，再从中回收H_2O_2。上述各项研究成果虽均尚未用于工业生产，但也说明人们对这方面的重视。

4.3.3. 氢 化

4.3.3.1. 催化剂 蒽醌氢化所用催化剂分为镍催化剂和钯催化剂两种类型，前者主要为雷尼镍（Raney Ni），又称骨架镍，用于液相悬浮氢化。后者主要为钯-载体催化剂，粗颗粒用于固定床氢化，细颗粒用于悬浮氢化。由于镍催化剂具有遇空气自燃、氢化器结构复杂、失效后难于再生等缺点，目前该催化剂仅用于较小规模的生产装置中，且逐渐被淘汰，而大规模生产装置均采用钯催化剂。

雷尼镍是由铝镍合金粉经碱液处理和用芳烃脱水后制得的。曾研究了合金粉中铝镍比和熔融条件对雷尼镍催化活性的影响[73]，还对催化剂进行了其它改进研究[74～76]。早先认为四氢蒽醌的生成是不利的，故曾从多方面改进雷尼镍的选择性以抑制其生成，其中在饱和蒸汽压下进行高温（130℃）处理的方法更有现实意义[77]。

后来虽判明四氢蒽醌的生成是有利的，但该方法仍不失为控制工作液中四氢蒽醌与蒽醌配比的简单有效的方法。雷尼镍失活后较难再生，但也曾给出再生方法[78]。

钯-载体催化剂的关键之一是载体选择。曾研究过多种载体，如活性氧化铝、活性二氧化钛、硅胶、硅酸钠铝、$SiO_2 \cdot Al_2O_3$、碱土金属碳酸盐、碱土金属磷酸盐、$MgAl_2O_4$ 或 $FeFe_2O_4$ 等，但用于工业生产的仍多为氧化铝。FMC 公司与 Engelhard 公司联合开发的以 δ，θ-Al_2O_3 为载体的钯催化剂，用于固定床氢化时具有极高的生产 H_2O_2 的能力和持久的使用寿命[79~81]。Du Pont 公司新开发的以 α-Al_2O_3 为载体的钯催化剂，用于固定床氢化时很少吸附工作液中由 H_2O_2 产生的酸性物，从而可持久地保持其良好的活性和选择性[82]。该公司还曾先后开发出以 Al_2O_3[83]和 SiO_2[84~85]为载体的粉状钯催化剂，用于悬浮氢化，为了促使钯载于 SiO_2 上，添加少量锆、钍或钛的化合物。近来研制的另一种钯催化剂是用有机聚合物作载体，钯配位结合于其上[86]，其特点是选择性好，生产能力高，氢化后催化剂易于分离。此外，还对钯催化剂的制备方法和条件进行了许多研究[87~90]。

钯催化剂活性降低后可反复多次再生，再生方法很多，例如为了再生固定床催化剂，可采用酸性或非酸性氧化法[91~92]、氨水处理法[93]、过氧化氢处理法[94]、湿蒸汽处理法[95]等。为了再生悬浮氢化用的钯催化剂可采用空气中锻烧法[96]、非氧化性碱水溶液处理法[97]、碱性氧化法[92]、惰性气体处理法[98~99]、液氨处理法[100]、过氧化氢或含氧气体处理法[101]等。当催化剂不能再生时，还可从中回收金属钯，为此可采用氯气氧化法[102]、氧氯酸处理法[103]、氢氧化钠-氯气处理法[104]、氯代烷烃或烯烃氯化法[105]以及其它方法。

4.3.3.2. 氢化工艺和设备　采用雷尼镍催化剂时，氢化是在内有高速搅拌器和多根过滤袖筒的反应釜内进行的，催化剂悬浮于釜中，工作液与氢气连续进入釜内，反应后的工作液（称氢化液）借助釜内氢压经过滤袖筒连续流出。当催化剂活性下降时，补加或换入新催化剂。近来对氢化液中雷尼镍的分离进行了改进研究[106~107]，有的装置改用釜外过滤器，便于安装检修。此外，还进行了反应动力学、数学模型、过程微机监控、反应物料中催化剂浓度自控等方面的研究[108~113]。

采用钯-载体催化剂时，氢化可在上述类型的悬浮反应釜[116]或在不带搅拌器的悬浮床[35]中进行，也可在固定床[72,82]中进行，这些氢化方式均已被大型工业生产所采用，而采用固定床氢化的装置最多。采用悬浮床时工作液与氢或氢氮混合气由床底进入，使床内催化剂悬浮于液相中，反应后的氢化液由床顶流出，夹带的少量催化剂经分离后回入床内[117,118]。采用固定床时床型多为滴流床，即工作液与氢气自床顶经分布器自上而下并流通过固定于床内的催化剂，氢化液由床底流出。近来年对固定床氢化的研究改进颇多，例如氢与工作液先经静态混合器预混后再进固定床[119]；在固定床中分节交替填装催化剂和再生剂[120]；在大直径圆筒内放置三层小直径薄壁管束，管内装催化剂[121]；采用液泡式固定床[122]；采用蜂窝催化剂（honeycomb catalysts）[123]或整体催化剂（monolithic catalysts）[124~126]等等。这些研究改进的目的主要是改善反应物料在床内的均匀分布、提高床内催化剂的总体效能和减少降解产物。此外还研究了在钯催化剂存在下蒽醌和四氢蒽醌的氢化反应动力学[127,128]。

无论采用何种催化剂，为了减少蒽醌降解，以前常控制工作液中蒽醌氢化率不超过 50%，后发现当工作液中四氢蒽醌与蒽醌的含量比高于 85∶15 时，即使氢化率提高至 55～80%，降解速率也未明显增长[129]，从而提高了工作液中工作载体的利用率，这也是四氢蒽醌的另一优点。为了使工作液中的蒽醌迅速转变成四氢蒽醌，可将固定床底流出的氢化液送回床顶，循环进行氢化[130,131]，这就要求催化剂具有良好的选择性，否则将导致蒽醌降解。工作液中降解物增多虽非所求，但它也能提高蒽醌和氢蒽醌的溶解度[132,133]。氢化温度通常为 30～60℃，一般最高不超过 80℃，氢化压力为 0.1～0.3MPa，靠氢压维持。氢化反应为放热反应，故仅需少量供热即可。

除上述各种氢化工艺和设备外，尚有其它类型的氢化过程[134~136]。

4.3.4. 氧　化

氢化液通常是在无任何催化剂存在下用空气进行氧化，个别专利采用氧气[137]。氧化温度通常为 40～50℃，压力为 0.15～0.30MPa。氧化多在塔式设备中进行，因氧化系放热反应，故氧化塔应能冷却，也可使部分氧化后的工作液（称氧化液）在塔外冷却后再回入塔内[138]，以调节反应温度。由于普通填料塔的生产能力低，曾设计一种三节结构的并流逆流填料塔[139]，其生产能力显著提高。但填料塔的缺点是容易积存杂质，导致 H_2O_2 分解和床阻增大，且不便于清洗。大型生产中多采用空塔，此时氢化液与空气均由塔底进入塔内，空气经分散器分散后与氢化液并流而上进行氧化，有时可将两塔串联，分别送入空气，以提高生产能力。曾系统地研究了影响氧化效率的因素[129]。为了提高氧化塔的能力，可使氧化气体与工作液先在一混合器内强烈混合，然后再进氧化塔[140]。为了减少 H_2O_2 分解损失，可向氧化塔中加入稳定剂如磷酸、酸性焦磷酸二钠等，同时加入缓蚀剂如硝酸铵等。有专利认为应控制磷酸加入量，当塔内 pH=6.1～8.7 时，可保持较高的氧化速率和 H_2O_2 收率[141]。鉴于四氢氢蒽醌的氧化速率慢，曾加入微量 $pK_a>9$ 的叔胺（如三辛胺）作为氧化催化剂，显著提高了氧化速率[142]。用空气进行氧化时，塔顶排出大量尾气，其中含有溶剂蒸

气，后者可借助低温冷却或活性炭吸附等方法加以回收。近来有专利使排出的带压尾气节流膨胀进行制冷[143]，以凝缩回收溶剂；还有专利将带温尾气用于进氢化器前工作液的干燥脱水[144]。除塔式氧化器外，还研究过卧式氧化器[145]，其优点是氧化气体的压缩费用较低。此外还进行了氧化模型[146]和反应动力学特性[147]等方面的研究。

4.3.5. 萃 取

工业生产中多用筛板塔进行萃取。氧化液由塔底进入，加有稳定剂和缓蚀剂的纯水由塔顶进入，借助两相密度差，氧化液通过筛孔被分散成液滴后向上漂浮，形成分散相，纯水经筛板溢流管逆流向下流动，形成连续相，两相接触进行萃取。萃取所得 H_2O_2 水溶液由塔底流出，其浓度为20～30%，最高可达49～50%（再高则不安全），经芳烃或其它有机溶剂萃取净化并经压缩气体吹扫后，或为商品，或被进一步浓缩。萃取后的工作液由塔顶流出，经处理后循环回入氢化过程。曾发现当采用聚乙烯或聚四氟乙烯筛板时，可强化 H_2O_2 的萃取过程[148]。还可采用喷雾塔进行萃取[149,150]，该塔结构简单，其生产能力远高于筛板塔或填料塔。

为了降低 H_2O_2 水溶液中的C含量，也可先用醋酸丁酯气提氧化液中的 H_2O_2，再以纯水萃取醋酸丁酯中的 H_2O_2，最后再从所得 H_2O_2 水溶液中蒸出少量水及微量溶剂，可得C含量低于10ppm（重量）的60%H_2O_2 水溶液[151]。为了适应某些需要，还有不少由氧化液制取无水 H_2O_2 有机溶液的方法[152～155]。还有文献研究了 H_2O_2 在某些萃取系统中的分配系数[156]。

4.3.6. 循环工作液的处理

萃取后的工作液中含有水和微量 H_2O_2 等，需经处理后再回入氢化过程，否则对催化剂不利。当使用雷尼镍催化剂时，工作液先经浓碳酸钾溶液干燥脱水、中和酸性物质和分解部分 H_2O_2，再经活性氧化铝再生降解物并脱碱，最后经银-镍催化剂彻底分解残余 H_2O_2。当采用钯催化剂时，处理过程可简化，至少可免除银镍催化剂处理，但活性氧化铝再生降解物的处理仍是不可缺少的。

为了分离萃取后工作液中的水分，曾研究出一种由对水和工作液亲疏不同的材料组合成的分离器[157]。后来基于类似原理进一步研究成功的滤筒型凝聚器，对水和工作液的相分离更为有效[158～160]，它既能使分散于工作液中的水凝聚分离，也能使分散于 H_2O_2 水溶液中的工作液凝聚分离，降低其中有机物含量，从而达到产品净化的目的。

4.3.7. 浓 缩

由于水比 H_2O_2 更易挥发（沸点差为50.2℃），且二者不形成共沸物，故可用精馏法将萃取所得的20～30% H_2O_2 水溶液（称稀品）浓缩成50%或更高浓度的产品（称浓品）。通常在精馏前先将稀品蒸发，并保留少量（约5～10%）蒸发残液，以除去含有的难挥发或不挥发的杂质如高沸点有机物、无机盐等，然后将蒸出的 H_2O_2 与水的混合蒸汽精馏，水和一些易挥发物如低沸点有机物被蒸出，剩余物则为浓品。因此，在浓缩的同时产品被纯化。为了安全起见，蒸发与精馏均在较高真空和较低温度下进行。文献中给出了 H_2O_2-H_2O 系统的爆炸蒸汽范围、总压力对爆炸极限的影响[3]以及 H_2O_2-丙酮-水系统的爆炸范围[161]，文献中还给出了 H_2O_2 的气液平衡数据[162]。

基于上述浓缩原理，可采用不同的工艺流程和操作方法，进行连续浓缩。蒸发时可采用循环蒸发器，将蒸发残液与新鲜稀品混合后循环送回蒸发器[163,164]，并定时排放部分残液。也可增设一提取浓缩器[165]，由蒸发器底部流出的残余液进入提取浓缩器，于其中被来自精馏塔顶的蒸汽提取并经浓缩后回入蒸发器。还可将蒸发残液用水稀释后进行二次蒸发[166]，然后将其残液弃去。为了安全而有效地进行蒸发，常采用升膜蒸发器。精馏可在常用的塔器如填料塔内进行，H_2O_2 和水的混合蒸汽自塔下部进入，纯水作为回流液由塔顶加入，含微量 H_2O_2 的水蒸汽由塔顶蒸出，经冷凝后移去，浓品由塔底流出。为了减少浓缩过程中 H_2O_2 的分解损失并保证操作安全，稀品进蒸发器前和纯水回流液进精馏塔前，均向其中添加稳定剂。有文献研究了影响 H_2O_2-H_2O 精馏装置设计和操作的诸因素[167]。

上述蒸发-精馏浓缩法通常用于制取50～70% H_2O_2。如要制取浓度更高的产品，可采用二级精馏法[168]或冷冻法[169]。为了制取低碳含量的99%H_2O_2，可先将70%H_2O_2 精馏至90%H_2O_2，然后进行冷冻分步结晶[150]。将制得的低碳含量的高浓度 H_2O_2 用水稀释，可得到碳含量低于20ppm的30%H_2O_2 水溶液，后者达到食品级要求。此外，还有一些实验室内使 H_2O_2 水溶液脱水浓缩的方法[169～170]。

4.3.8. 产品净化

早期曾采用活性炭、离子交换树脂及其它方法净化 H_2O_2 水溶液，主要去除有机杂质、阴阳离子和脱色。近来采用更有效的阴离子交换树脂可制得高纯 H_2O_2[171～172]，用于清洗硅片等。采用含卤素的多孔性树脂可有效地去除有机物[173]。采用反渗透法可制备用于电子工业和食品工业的超纯 H_2O_2[174]，所用渗透膜材料为聚酰胺、聚砜、聚丙烯腈等。还曾研制出一种制备纯净 H_2O_2 溶液的设备[175]。FMC公司最近又推出一种“Qxy Pure” H_2O_2，它是一种精细级的35%H_2O_2，可取代氯作为饮水添加剂[176]。此外，还可用多价配位体净化 H_2O_2，使金属离子变成阴离子络合物[177]。

4.3.9. 降解物再生与工作液净化

降解物再生一般分为间歇再生和连续再生两种类型，前者是将循环系统中的工作液分批取出进行再生；后者是在循环系统中设置再生工序，工作液每循环一次即全部或部分通过此工序，使产生的降解物随时被再生。工业生产中一般均采用连续再生，但也常与间歇再生相结合，以提高综合再生效果。

常用的连续再生剂为活性氧化铝、硅酸钠铝（分子筛），尤以前者为多。所用 Al_2O_3 中应含适量的 Na_2O[176~179]，再生温度为 70～200℃，再生效果随温度提高而提高。四氢蒽醌环氧化物的再生是脱氧过程，故在氢蒽醌或四氢氢蒽醌存在下进行有利[179~180]。蒽酮及羟基蒽酮的再生则是脱氢过程，因此最好是在可接受氢的化合物存在下进行。实践证明，在 $Pd-Al_2O_3$ 和烯烃存在下于 130℃以下进行再生时效果显著[181]，温度过高则四氢蒽醌也被脱氢。还可采用由氧化铝、硅酸钠铝等组成的复合再生剂[182~185]。再生剂失效后其本身也可再生，大多采用焙烧法[186~190]。

常用的间歇再生剂为 NaOH 或 KOH[191~193]。此外，尚有盐酸[194~195]、MnO_2 或 PbO_2[196]、$SnCl_2$ 或 $AlCl_3$[197]等。近来发现在芳香叔胺（最好是二正丁基苯胺）催化下用氧或空气再生蒽酮和羟基蒽酮的效果显著[198]。

除研究降解物再生外，还研究了含降解物工作液的净化方法，即从中去除降解物的方法，大多采用蒸馏法[199~200]。一个新的方法是使工作液与正庚烷之类的非环状烃相接触[201]，分成二相，再分别从中回收烃和净化的工作液。另一新方法是在高压下用 CO_2 处理工作液[202]，可使有用的蒽醌与降解物分离，并能除去对钯催化剂有害的污染物。

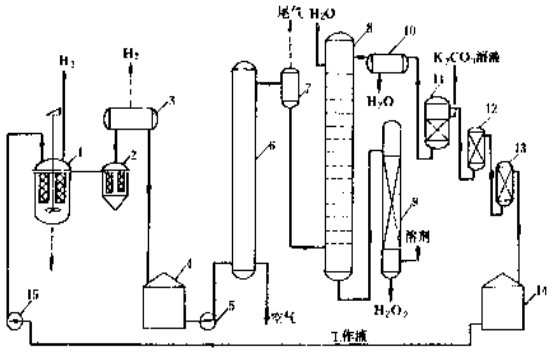


图 2　采用镍催化剂悬浮釜氢化的蒽醌法工艺流程示意图
1—氢化釜；2—过滤器；3—分离器；4—氢化液槽；
5—氢化液泵；6—氧化塔；7—分离器；8—萃取塔；
9—净化塔；10—分离器；11—干燥塔；12—Al_2O_3 床；
13—Ag-Ni 催化剂床；14—工作液槽；15—工作液泵

4.3.10. 工艺流程

采用镍催化剂悬浮釜氢化的蒽醌法工艺流程如图 2 所示。

采用钯催化剂固定床氢化的蒽醌法工艺流程如图 3 所示。

H_2O_2 浓缩工艺流程如图 4 所示。

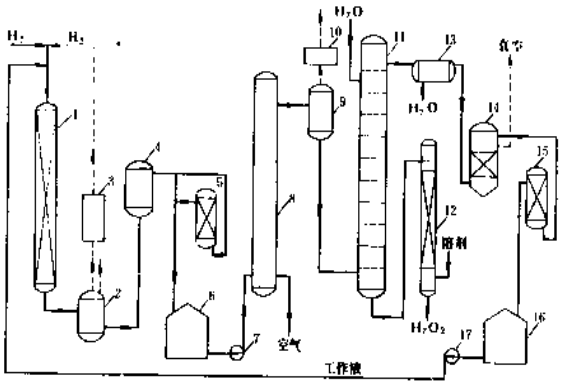


图 3　采用钯催化剂固定床氢化的蒽醌法工艺流程示意图
1—氢化床；2—分离器；3—H_2 循环装置；4—过滤器；
5—Al_2O_3 床；6—氢化液槽；7—氧化液泵；
8—氧化塔；9—分离器；10—溶剂回收装置；11—萃取塔；
12—净化塔；13—分离器；14—干燥塔；15—Al_2O_3 床；
16—工作液槽；17—工作液泵

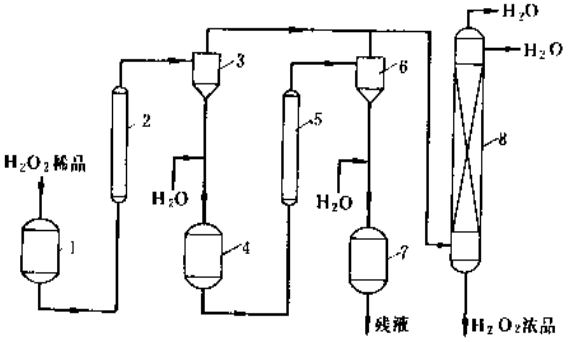


图 4　H_2O_2 浓缩工艺流程示意图
1—H_2O_2 稀品槽；2—一次蒸发器；3—分离器；
4—剩余液槽；5—二次蒸发器；6—分离器；
7—残液槽；8—精馏塔

4.4. 氧阴极还原法

早在 1882 年 Traube 即发现了通过氧阴极还原可产生 H_2O_2。后 Fischer 与 Priess 又进行加压电解而改进上述过程，曾获得 1.3～2.7% 的 H_2O_2 溶液。该法长期未获工

业应用，但进入70年代以来，研究改进取得较大进展[203~211]。

该法是在含强碱性电解液的电槽中使氧在阴极还原成过羟基离子（HO_2^-），后者于回收装置中转变成H_2O_2。电解过程中的主要化学反应如式（26）～（28）所示，此外还有可降低电流效率的副反应。通常从电解液中回收

阴极反应　$O_2+H_2O+2e\longrightarrow HO_2^-+OH^-$　　(26)

阳极反应　$2OH^- -2e\longrightarrow \frac{1}{2}O_2+H_2O$　　(27)

总反应　$OH^-+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow HO_2^-$　　(28)

H_2O_2主要是借助钙盐的沉淀作用，生成过氧化钙，后者经过滤分离，再以CO_2分解，即得到H_2O_2和碳酸钙，分出的钙盐经锻烧处理，还可产生CO_2和氧化钙，加以循环利用。从电槽阴极流出的电解液中约含0.5～1.0mol/L HO_2^-（相当于2～3%H_2O_2），同时含一定量的碱(NaOH)，经回收处理后可得到浓度约为10%的H_2O_2水溶液。最近有专利提供了从阴极产物制备30%H_2O_2水溶液的方法[9]。

近些年来，Dow Chemical[212~219]、Occidental Research[214~216]、Kernforschungsanlage Jülich[217~219]、FMC[220~223]、Canadian Patents and Development[224~225]等公司以及中国人民解放军88352部队[226]对氧阴极还原法的电槽、电极、工艺条件及H_2O_2回收方法等进行了多方面的研究开发工作，并取得多项专利权。

美国的DOW化学公司与加拿大的Huron化学公司合组H-D Tech公司，联合开发滴流床电槽的氧阴极还原法，初步结果表明，在一个2V操作下的电槽中，可产生在1mol/L NaOH中含有2%H_2O_2的溶液。一个连续运转的中间试验装置将为设计工业生产装置提供数据。该公司认为建在纸浆工厂内的生产装置规模以日产10t H_2O_2为宜[227]。1988年报道[5]，已完成日产1t H_2O_2工业规模装置的一年考核试验，结果令人满意，生成的H_2O_2浓度为30～80g/L，H_2O_2与NaOH之比可调节至漂白过程所需值，O_2在阴极还原效率约为80～99%，产品总制造成本约为63.8美分/kg，可与蒽醌法竞争，现正积极寻求应用市场，装置主要将建设在纸浆厂内。

4.5. 氢氧直接化合法

早在1914年的专利[228]中即提出了在催化剂存在下由氢与氧直接化合制取H_2O_2的方法。该法在以后近50年的研究中，其产品得率和浓度均很低，直至1977年才获得12.8%H_2O_2水溶液[229]。在此后的十多年中曾进行了大量研究改进，使该法成为今后H_2O_2生产方法重大变革最有希望的途径之一。

氢氧直接化合法中几乎全部采用铂族金属（特别是钯）催化剂。反应通常在较低温度（0～25℃）和较高压力（1～10MPa或更高）下进行。催化反应体系可为均相的，也可为非均相的，但以后者为多。均相反应体系中采用可溶于有机溶剂的钯或铱的有机络合物催化剂[230~235]，以此溶剂与水形成的两相作反应介质，生成的H_2O_2进入水相中。均相反应的优点是反应条件较温和，催化剂选择性较好，但所得产物浓度不高，且需使用特定的溶剂。非均相反应体系中多采用载于不同载体的钯催化剂，载体多为活性炭[236~242]，也可为硅化合物[243~248]，此催化剂被悬浮于反应介质中，反应通常在酸性介质中进行，为此需加入盐酸或硫酸。反应介质可为水与有机溶剂的混合物[236,238~241]，也可为水[245~250]。溶剂的存在可提高催化选择性和反应速率，但可生成有机过氧化物，形成不安全因素，并降低催化剂活性。催化反应可在高压釜内间歇进行，也可在立式反应管内连续进行，后者更有工业化意义。

1987年以来，Du Pont公司在这方面曾连续不断地取得重要进展[251~254]，其工艺特点是：(1)采用几乎不含有机溶剂的水作反应介质；(2)采用活性炭为载体的Pt-Pd催化剂；(3)水介质中含有溴化物作助催化剂；(4)反应温度为0～25℃，压力为2.9～17.3MPa；(5)反应产物的H_2O_2浓度可达13～25%；(6)反应可连续进行；(7)控制了运转中导致爆炸的因素。该法去除了蒽醌法所需用的许多设备和原料，其装置费用预计可比蒽醌法减少一半，产品成本也将显著降低，该公司正在寻找时机建设首套示范装置，规模拟为年产9000～18000t。为了进一步降低运转费用，还在研究以空气代替纯氧。

近来其它公司也均在致力于类似方法的研究。日本三井东压化学公司[255~256]采用含氟化合物与水或单独水作反应介质，采用载于疏水性载体（如多孔聚四氟乙烯）上的钯催化剂，在较低的反应压力（0.1～2.0MPa）下也能获得浓度较高（7.5～15%）的H_2O_2。其它公司也在研究这一很有发展前景的方法[249~250]。此外，还有专利提供了由氢、氧通过放电装置产生可用于半导体工业的高纯H_2O_2水溶液的方法[257]。

4.6. 其它方法

除上述已实现或趋向实现工业化的各方法外，尚研究了其它制备H_2O_2的方法。例如可在酶催化剂作用下由甲醇和氧制取H_2O_2[258]；可通过氧的光化还原作用制取H_2O_2[259~260]；可借助钌配位体由氧和硫化氢制取H_2O_2[261]；可通过丁醇氧化制取H_2O_2[262]；可使二苯基甲醇与氧反应制取H_2O_2和二苯酮[263]；可在钯催化剂存在下由一氧化碳、氧和水制取H_2O_2[264~265]；此外还有其它方法[266~269]。这些方法大多带有研究性质，尚难看到其应用前景。

表 3　工业过氧化氢技术要求

指标名称	指标								
	27.5%过氧化氢			35.0%过氧化氢			50.0%过氧化氢		
	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品
过氧化氢 (H_2O_2),% (重量) ≥	27.5	27.5	27.5	35.0	35.0	35.0	50.0	50.0	50.0
游离酸 (以 H_2SO_4 计),% ≤	0.040	0.050	0.080	0.040	0.050	0.080	0.040	0.060	0.12
不挥发物,% ≤	0.080	0.10	0.18	0.080	0.10	0.18	0.080	0.12	0.24
稳定度,% ≥	97.0	97.0	93.0	97.0	97.0	93.0	97.0	97.0	93.0

5. 产品规格与分析测试方法

5.1. 产品规格

就浓度而论，H_2O_2 水溶液可具有 3～98%不同浓度，其中 27.5%、35%、50%的产销量最大。就产品纯度和用途而论，则 H_2O_2 水溶液又分为工业级、医用级、食品级、试剂级、电子级、军用级等不同级别，其中以工业级产品数量最大。中华人民共和国国家标准 GB 1616—88 中规定了工业过氧化氢的技术要求，详见表 3。

医疗和化妆品用的 3～6%的 H_2O_2 通常是由较纯的浓品稀释而来。试剂级和电子级的 H_2O_2 浓度通常均为 30%，试剂级产品纯度较高[270]，主要用于实验研究和某些特殊场合。电子级产品常被称为超纯试剂，为其规定的杂质(特别是金属杂质)含量极限值极低[174,271~275]，需经特殊净化处理。食品级 H_2O_2 的浓度一般也为 30%，对其杂质含量也有严格要求，并要求不含有机杂质，但有专利提到，美国要求食品级 30%H_2O_2 的有机碳含量不高于 20ppm[168]。军用级 H_2O_2 的浓度为 70%或 90%，主要用作液体化学推进剂，美国专门制定了军用标准[274]。98%的 H_2O_2 用量很少。

表 4　工业 H_2O_2 分析测试方法

指标	分析测试方法
过氧化氢含量	在硫酸存在下用高锰酸钾标准溶液滴定
游离酸含量	以甲基红-亚甲基蓝为指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定
不挥发物含量	在一定温度下将一定量的试样在水浴上蒸发，再烘干至恒重
稳定度	将一定量的试样于沸水浴中加热一定时间，冷却后加水至原体积，然后测定过氧化氢含量。加热后与加热前过氧化氢含量的百分比即为稳定度

5.2. 分析测试方法

根据 GB 1616—88 标准，工业 H_2O_2 的分析测试方法见表 4。

6. 用　途

近年来在 H_2O_2 产量增长的同时，其应用市场也在扩展[33,275~280]。除漂白、化学品合成和环境保护等三大主要应用领域外，不断开发出新的用途。H_2O_2 在不同领域中的应用比重各国不尽相同，见表 5[281]。

表 5　世界各国不同领域中的 H_2O_2 应用比重 (1988 年报道)

应用领域	所占比重,%					
	世界	欧洲	北美	加拿大	美国	日本
化学品合成	39	55	22	5	24	30
纸浆和纸张漂白	29	26	30	72	24	50
纺织品漂白	19	12	15	3	17	20
金属矿物处理、环境保护及其它	13	7	33	20	35	

6.1. 漂　白

H_2O_2 除传统地用于各类织物的漂白外，用于纸浆漂白的量与日俱增[282~286]。目前不仅原有的机械浆(磨木浆)耗用大量 H_2O_2，正在发展的化学-热机械浆(CTMP)需用更多的 H_2O_2，原用 Cl_2 和 ClO_2^- 漂白的化学浆也在逐渐改用 H_2O_2，以消除环境污染和提高纸的质量。H_2O_2 还用于脱除废纸上的印刷油墨，以回收有价值的纤维，重新用它作为造纸原料（见漂白和漂白剂）。

6.2. 化学品合成[287~290]

用 H_2O_2 可制造多种无机过氧化物(见无机过氧化物和过氧化合物)，其中最重要者是过硼酸钠和过碳酸钠，它们都是洗涤剂的添加剂，具有漂白消毒作用，用量很大。过硼酸钠原多为四水合物，现转向一水合物发展。此外用 H_2O_2 还可制造过氧化钙[291]、过氧化尿素[292~293]、过

氧化硫酸钠[294]以及复合过氧化物[295]。用H_2O_2还可制造品种繁多的有机过氧化物（见有机过氧化物和过氧化合物），它们主要用作聚合引发剂和交联剂[296]，H_2O_2本身也是聚合的引发剂和催化剂。用H_2O_2作氧化剂的酮连氮法是制备水合肼的先进方法[297~300]，其能耗低、污染少。可用H_2O_2合成的化学品还很多，如环氧酯类增塑剂[301]、长链叔胺氧化物（液体洗涤剂）、对苯二酚和邻苯二酚[302~307]、二氧化硫脲[308]、环己酮[309]、己内酰胺[310~311]、表氯醇、甘油、环氧丙烷[312]，环氧氯丙烷[313]、环氧烯烃、环氧聚丁二烯[314]、超氧化钾[315]、亚氯酸钠以及一系列的农药、医药等。

6.3. 环境保护

H_2O_2重点用于有毒废水处理[316~321]，它能处理多种无机的和有机的有毒物质，其中处理最多和最有效的是硫化物、氰化物[322~325]和酚类化合物[326]。为了处理含有机物废水，可使用单一H_2O_2[327~335]，也可联合使用H_2O_2-活性炭[336~338]、H_2O_2-O_3[339~341]、H_2O_2-紫外线[342~345]、H_2O_2-活性污泥[346~347]、活性污泥-H_2O_2-紫外线[348]、H_2O_2-O_3-紫外线[349]或NaOCl-H_2O_2-活性炭[350]，可根据处理对象及要求加以选用。H_2O_2还可处理含肼[351~352]、亚硝酸盐[353]、有毒重金属[324,354~356]等废水，并能处理饮用水中的微量有机物[317,341]。此外，H_2O_2还能脱除废水的气味和颜色[317]。含有H_2O_2的废水可用铁盐和活性炭将其分解掉[357]。还有文献研究了用H_2O_2-O_3氧化有毒有机物的动力学模型[358~359]。

H_2O_2还可用于处理有毒废气如SO_2、NO_x、H_2S等，处理方式多样，处理效果良好[360~363]。H_2O_2还可提高生化法处理废水的能力，并防止污泥膨胀。当处理废水废气所用的活性炭失效后，可用H_2O_2使其再生[364]，方法简便易行。近来还用H_2O_2净化被外泄的燃料油或其它有机物污染的土壤，可将H_2O_2与含N、P的营养素注入土壤中，激发其中微生物再生增长，使污染物降解，此法被称为生物再生法[377]。用H_2O_2处理有毒污染物的优点是处理范围广、处理效果好，且不产生二次污染。

6.4. 其它用途

（1）金矿沥取废液中氰化物的除毒和铀的提取；
（2）食品、饮水、医疗卫生等方面的杀菌和消毒；
（3）电子工业中的表面处理如硅片清洗、印刷电路板蚀刻、铜和镓、锗等半导体材料处理；
（4）农业废料脱除木质素（作动物饲料和人类食品原料）；
（5）化妆品（头发漂白、染色）和牙膏配制；
（6）电镀液净化除铁；
（7）冷冻机、热交换器管道清洗除垢；
（8）发泡剂；
（9）火箭、鱼雷用的化学推进剂；
（10）燃料电池；
（11）种子消毒、玉米穗包叶剥离；
（12）草、藤、竹、木制品漂白；
（13）毛皮、食品、烟草漂白；
（14）还原染料印染显色剂；
（15）化学发光；
（16）脱除地热发电站蒸汽中H_2S；
（17）鲜鱼保活和金属切割、焊接用产氧剂；
（18）不锈钢表面净化；
（19）其它。

7. 经济概况

近年来过氧化氢生产发展迅速[365~370]，产量激增。1989年世界总生产能力估计约为1095kt（前苏联、中国生产能力未统计在内），其中西、北欧545kt，北美280kt，日本155kt，亚洲（日本除外）45kt，原东欧40kt，拉美30kt。

北美地区（美国、加拿大）发展最快[283,371~374]。1986年底北美装置的年总生产能力约为187kt，至1987年底则约达280kt，比1986年猛增49%，至1990年底又增至340kt左右。根据各公司已宣布的计划，现正在扩建、新建和筹建的装置能力约为220kt。目前在北美已建有装置的公司有美国的FMC和Du Pont、联邦德国的Degussa、英比联合的Interox、法国的Oxychem等5家，瑞典的EKa Nobel公司和芬兰的Kemira公司也正在建设和将要建设装置，形成竞争之势。驱使北美H_2O_2需求量急剧增长的主要动力是纸浆漂白。

除北美外，世界其它地区的H_2O_2生产也在发展[375~376]。在未来的2~3年内，在西欧除原有的装置能力外，Oxysynthese公司计划将其法国装置的年生产能力由90kt扩至115kt；Degussa计划在比利时另建一套年产36kt的新装置；Interox拟在原民主德国地区建设一套年产50kt的新装置。在北欧EKa Nobel公司将扩建其在瑞典的装置能力，由50kt增至80kt；芬兰Kemira公司除拟扩大其本国的装置能力外，又在荷兰建设一套20Kt的装置。在拉美的巴西、阿根廷、委内瑞拉、墨西哥等国也均在扩建或新建装置。在东南亚和南亚，泰国分别与FMC和Interox公司合资建设的年产5000t和10kt的2套装置均已先后投产；日本三菱瓦斯化学公司与印尼合建的（Du Pont后也参加）年产8000t的装置也将投产，印尼与中国公司合建的年产5000t（50%计）的装置正在建设中；在巴基斯坦正在建设一套年产4000t（35%计）的装置；印度也在计划建设装置。在南太平洋地区，Du Pont将与EKa Nobel、三菱瓦斯化学公司合资在新西兰建设年产15kt的装置，Interox也计划在那里建一套7000t装置，现澳大利亚已有一套10kt的装置在生产。在日本除原有

的装置外，Oxychem 和 EKa Nobel 已分别与日本公司合资建设生产装置，前者已投产，后者在建设，能力均为 20kt。此外，南斯拉夫与 Interox 合资的装置能力将由 15kt 扩至 20kt；非洲第一套蒽醌法装置（10kt）已在南非建成投产；中东的沙特阿拉伯也在计划建设装置。以上各装置均采用蒽醌法。

在前苏联电解法、蒽醌法和异丙醇法同时并存，但生产能力及产量未见报道。近年来中国 H_2O_2 发展也很快[377]，1975 年总产量尚不及万吨（以 27.5%H_2O_2 计），1988 年已超过 77kt[378]，近 3 年来又新增生产能力约 70kt，尚在不断发展中。目前生产主要采用蒽醌法，少量采用电解法。

为了满足半导体等工业的需求，近两年来 FMC 公司已建成投产了 2 套生产超纯的精细电子级(SEG)H_2O_2 的装置，年总生产能力约为 3200t，Interox 在美国的公司也生产超纯 H_2O_2。三菱瓦斯化学公司与韩国的公司正在合资建设超纯 H_2O_2 生产装置[379]。

北美前些年 H_2O_2 需求量年增 6～8%，但近 2～3 年来每年增长率超过 15%，预测今后 5 年内将逐渐回落至 10～15%。北美 Interox 公司大批量槽车装运的 H_2O_2 价格为：每公斤 35%的 53.9 美分；每公斤 50%的 75.35 美分；每公斤 70%的 103.5 美分，其它公司大体相近。由于蒽醌法的生产工艺较复杂，在美国蒽醌法装置的实际生产能力约为其铭牌能力的 85%左右。

8. 安全防护

H_2O_2 对皮肤、眼睛和粘液膜有刺激作用，浓度较低时可产生漂白和灼烧感觉，浓度高时可使表皮起泡和严重损伤眼睛。其蒸气进入呼吸系统后可刺激肺部，甚至导致器官严重损伤。因此在有可能发生 H_2O_2 液体或蒸气外溢的现场工作时，应配戴必要的劳动保护用品。当 H_2O_2 沾染人体或溅入眼内时应迅速用大量清水冲洗，如有必要进行适当的医疗处理。

H_2O_2 从一般意义上讲是无毒的。文献中报道了有关 H_2O_2 的毒性试验数据和在不同情况下空气中 H_2O_2 最高允许含量[1,380]。

H_2O_2 在催化杂质存在下可分解，放出氧气和热量，温度和浓度愈高，分解速率愈快，因此一旦诱发了分解，则分解随着放热和温升自行加速，其结果进一步使物料温度上升，并产生更多的气体（氧气和蒸发的水蒸汽），且体积随温度升高而膨胀，此时如容器密闭将产生高压，从而导致容器爆破。因此贮存 H_2O_2 或含 H_2O_2 物料的设备均应设有防尘的通气口，以安全释放可能产生的气体。在 H_2O_2 生产和使用中，凡与 H_2O_2 接触的设备、管道、阀门、垫片、填料等均应由与其相容的材质构成，适用的材质包括纯铝、规定牌号的不锈钢以及符合要求的陶瓷、塑料等非金属材料，而且与 H_2O_2 接触的材质表面应光滑洁净，还需在使用前经过严格的钝化处理[381]。

任何浓度的 H_2O_2 均是不可燃的，但它是一强氧化剂，特别是当浓度高时，它容易引起其它可燃物质燃烧，这种燃烧常发生于它与干燥的固体可燃物之间。一般认为 H_2O_2 引起燃烧的过程是其分解与氧化的结合，当然也受其它因素影响。H_2O_2 溶液浓度愈高，燃烧愈易开始。当外溢的 H_2O_2 与可燃物接触时，应立即用大量冷水冲洗稀释，并将 H_2O_2 彻底洗去。

H_2O_2 水溶液在常温常压下一般不会爆炸。浓度超过 80%的 H_2O_2 水溶液虽在很高的能量作用下可发生爆炸，但也不很容易发生。而在某些条件下 H_2O_2 溶液上方的蒸气却可爆炸性地分解。例如当 73%以上的 H_2O_2 溶液于大气压力下沸腾时，将可产生爆炸性的蒸气，故 H_2O_2 的浓缩均在高度真空和较低温度下进行。

气相爆炸危险还发生于 H_2O_2 与可燃蒸气或气体接触时，因此必须避免它们之间不加控制的接触。H_2O_2 分解产生的氧在一定条件下也能与可燃蒸气或气体形成爆炸性混合物，此混合物一经引发（如有火花、静电等发生）即有发生爆炸的危险。一些含有 H_2O_2、水和易燃有机物（如乙醇、丙酮）的三元溶液，如其组成处于某些范围内，则可发生爆炸。即使是不互溶的有机物在 H_2O_2 水溶液中的分散液，也有可能发生爆炸，特别是 H_2O_2 浓度高时。此外，H_2O_2 与一些无机化学品的接触也应避免，例如氧化汞与 H_2O_2 反应即可产生爆炸。文献中介绍了 H_2O_2 爆炸的危险情况[1,3,382]。

在蒽醌法生产 H_2O_2 的工艺过程中，除存在 H_2O_2 外，尚使用氢气和有机溶剂，因此应十分重视安全。一些公司企业曾发生过多次燃烧爆炸事故[281,382～383]，值得研究借鉴。

参考文献

[1] "Ullmann", 5th ed., vol. A13, pp. 443～466, 1988.

[2] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 13, pp. 12～38, 1981.

[3] Schumb, W. C., Satterfield, C. N., Wentworth, R. L., "Hydrogen Peroxide", Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955.

[4] Пшеж, Е. Я., Хим. пром., (9), 659(1976).

[5] *Chem. Eng.*, 95(9), 32(1988).

[6] CN－GK 1034902(1988), 袁志平、常铁生(北京金马机电技术开发联营公司)。

[7] *Chem. Week*, 142(4), 36(1988).

[8] 章育中，化学通报，(11)，14(1956)。

[9] US 3701825(1972), Radimer, K. J., Munday, T. F. (FMC).

[10] US 3687627(1972), Stalter, N. J. (Du Pont).

[11] US 4059678(1977), Winkley, D. C. (FMC).

[12] US 4362706(1982), Wiltard, P. E. (FMC).

[13] US 4534945(1985), Hopkins, Q. G., Browning, J. N.

(FMC).
[14] US 4812173(1989),Tsao,F. P. ,Sills,M. A. (Ciba-Geigy).
[15] EP—A 256262(1987), Peter, H. , Joachim, K. (Wella Aktiengesellschaft).
[16] US 4770808(1988), McDonogh, C. F. , Mobbs, D. B. (Interox).
[17] 公開特許公報 昭63—315506(1988),芝泰清,鶴水元次(第一工業制薬株式会社).
[18] 公開特許公報 昭62—197304(1987),香山隆一,青木公一,丹治紀美男(日本パーオキサイド株式会社).
[19] US 4875972 (1989), Williams, R. K. , Bohnen, B. A. , Heikkila,K. E. (Du Pont).
[20] US 4875973 (1989), Heikkila, K. E. , Williams, R. K. , Bohnen,B. A. (Du Pont).
[21] US 4915781(1990), Bohnen, B. A. , Heikkila, K. E. , Williams,R. K. (Du Pont).
[22] 天津化工研究院情报室,无机盐工业,(3),24(1978)。
[23] Müller,J. ,*Chemie-Ingenieur-Technik*,**35**(5),389(1963).
[24] Mantell,C. L. ,"Electro-Chemical Engineering",McGraw-Hill,New York,1960.
[25] Thiele, W. , Matschiner, H. , *Chem. Tech.* , **29**(3),148 (1977).
[26] 周昌明,无机盐工业,(10),1(1983)。
[27] 周昌明,无机盐工业,(3),27(1985)。
[28] 姚峻,无机盐工业,(1),8(1983)。
[29] 方仪侬等,无机盐工业,(6),14(1983)。
[30] 李基森、龚秀英、包华清,化学世界,(9),275(1982)。
[31] Powell, R. , "Hydrogen Peroxide Manufacture", p. 107, Noyes Development Corp. ,Park Ridge,New Jersey,1968.
[32] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4. , Aufl. ,Bd. 17,S. 705～706,1979.
[33] 化学工业部科学技术情报研究所,化工新型材料科技资料,(6～7),(1978)(内部资料)。
[34] US 2949343(1960),Hood,G. C. ,Smith,R. E. ,Pierotti,G. J. (Shell).
[35] US 3012860(1961),Meeker,R. E. ,Luten,D. R. (Shell).
[36] US 3074782(1963),Meeker,R. E. ,Dunlop,A. K. ,Lufen, D. B. (Shell).
[37] US 3156531(1964),Meeker,R. E. ,Dunlop,A. K. ,Lufen, D. B. (Shell).
[38] US 3294488(1966),Dunlop,A. K. ,Meeker,R. E. ,Pierolti, G. J. (Shell).
[39] SU 929204 (1982), Волков, Н. С. , Млинник, А. П. , Гуменчук,В. П. .
[40] Морозова,А. С. ,Хим. пром. за рубежом,(7),26(1986).
[41] 特許公報 昭43—11658(1968),ゲルト・シュライセー,オットー・ワイベルク,ギュンタ,ギュンター・ギーヤルマン(Degussa). .
[42] DE—OS 2141234 (1972), Shin, H. et al. (Mitsubishi Edogawa Chemical).
[43] Weigert,W. M. ,Delle,H. ,Kabisch,G. ,*Chem.Ztg.* ,**99**,101 (1975).
[44] 石川栄一,松山昇,工業化学雑志,**61**(4),402(1958).
[45] US 3761581(1973),Kabisch,G. ,Trube,R. (Degussa).
[46] DE 2018686(1970), Giesselmann, G. , Schreyer, G. , Weigert,W. (Degussa).
[47] EP—A 44480 (1982), Gustaaf, G. , Wolfgang, K. (Degussa).
[48] US 4800074(1989),Bengtsson,E. , Andersson,U. (EKa Nobel).
[49] US 4803063 (1989), Pralus, C. (Atochem, Puteaux Oxysynthese).
[50] US 3789114(1974), Giesselmann, G. , Schreyer, G. , Weigert,W. (Degussa).
[51] US 3699217(1972),Schreyer,G. ,Weiberg,O. ,Weigert, W. (Degussa).
[52] EP—A 286610(1988),Bengtsson,E. ,Andersson,U. (EKa Nobel).
[53] BE 819676(1975),Vaughan,L. G. (Du Pont).
[54] US 4394369(1983),Wayne,R. (FMC).
[55] DE—OS 3732015(1989),Eggersdorfer,M. ,Henkelmann, J. ,Groch,W. (BASF).
[56] FR 1319025(1963),(Edogawa Chemical).
[57] US 3098715(1963),Kabisch,G. ,Laufer,S. (FMC).
[58] US 3310378(1967),Etienne,A. ,Izoret,G. (Air Liquide).
[59] US 3888890(1975),Kirchner,J. R. ,Vaughan,L. G. (Du Pont).
[60] US 3923967(1975),Kirchner,J. R. ,Vaughan,L. G. (Du Pont).
[61] US 3778452(1973), Josey, A. D. , Kirchner, J. R. (Du Pont).
[62] US 4110352(1978),Vaughan,L. G. (Du Pont).
[63] 公開特許公報 昭51—20199(1976),米光英一等(三菱瓦斯化学株式会社).
[64] DE—OS 2150390(1972),Kirchner,J. R. ,Vaughan,L. G. (Du Pont).
[65] US 3998937(1976),Vaughan,L. G. (Du Pont).
[66] GB 1387512(1975),Yonemitsu,E. et al(Edogawa).
[67] US 3838178(1974),Vaughan,L. G. (Du Pont).
[68] US 3962288(1976),Vaughan,L. G. (Du Pont).
[69] GB 834264(1960),(National Research Development).
[70] FR 1256598(1960),Andre,E. ,Georges,I. ,Jean,C. (Air Liquide).
[71] US 3318663 (1967), Hoey, G. R. , Hudson, D. (CIL Canadian Industries Ltd).
[72] US 3311453(1967),Lasby,G. R. (CIL).
[73] US 3627790(1971),Stiles,A. B. (Du Pont).
[74] Fasman,A. B. et al. ,*Appl. Catal.* ,**6**(1),1(1983).
[75] Choudhary,V. R. ,Chaudhari,S. K. ,Gokarn,A. N. ,*Ind. Eng. Chem. Res.* ,**28**,33(1989).

[76] Максимова,Н. А. и др. ,Хим пром. ,(9),524(1985).
[77] US 3408163(1968),Franchuk,V. I. ,Bobyshev,M. D. (USSR).
[78] US 3165478(1968),Hauschild,U. ,Nicolaus,H. (Kali-Chemie).
[79] US 3615207(1971),Lee,N. D. (FMC).
[80] US 3635481(1972),Keith,C. D. ,Cornely,K. W. ,Lee,N. D. (Engelhard).
[81] US 3429660(1969), Keith, C. D. , Cornely, K. W. (Engelhard Industries).
[82] US 4800075(1989),Jenkins,C. L. (Du Pont).
[83] US 4061598(1977),Makar,K. M. (Du Pont).
[84] US 4240933(1980),Copelin,H. B. (Du Pont).
[85] US 4521531(1985),Coates,J. S. (Du Pont).
[86] DE—OS 3538816(1987),Simon,D. (Peroxid-Chemie).
[87] GB 922022 (1963), Lait, R. , Lloyd-Owen, D. R. (Laporte).
[88] US 4061598(1977),Makar,K. M. (Du Pont).
[89] GB 1266950(1972),Matsumura,S. et al. (Mitsubishi Gas Chemical).
[90] Цхсанов, Ж. А. и др. , Жур. прикл. хим. , 60(2), 360 (1986).
[91] US 3694376 (1972), Käbisch, G. , Raupach, S. H. (Germany).
[92] US 2692240(1954),Sprauer,J. W. (Du Pont).
[93] US 3901822(1975),Browning,J. N. ,Lee,N. D. ,Smee, G. H. (FMC).
[94] GB 1348071(1974),Schreyer,G. (Degussa).
[95] US 3112278(1963), Jenney, T. M. , Porter, D. H. , Zdroewski,E. M. (FMC).
[96] GB 718305(1954),LeFeuvre,C. W. (Laporte).
[97] US 2925391(1968), Lait, R. , Lewis,G. F. ,Hack,K. M. (Laporte).
[98] GB 834154(1960), Hungerford, F. H. , Samelson,R. J. (Columbia-Southern Chemical).
[99] US 3004831(1961), Hungerford, F. H. , Samelson,R. J. (PPG).
[100] US 3135699(1964),Herrog,H. ,Käbisch,G. (FMC).
[101] US 3998936(1975),Ernst,R. E. ,Amini,B. ,Bareford,W. J. (Du Pont).
[102] GB 922021 (1963), Lait, R. , Lloyd-Owen, D. R. (Laporte).
[103] JP—Kokai 39621 (1975), Takizawa, H. , Imachi, Y. (Kawaken Fine Chemicals).
[104] JP—Kokai 53122(1974),Ueno,T. (Asahi Denka Kogyo).
[105] US 3951648(1976),Stern,R. ,Franck,J. P. ,LePage,J. F. (Institut Francais du Petrole).
[106] CA 1208618(1986),Franzen,B. G. (EKa).
[107] CA 1208619(1986),Franzen,B. G. (EKa).
[108] Кирдин,К. К. ,Хим. пром. ,47(2),3(1971).
[109] Жукова,Т. Б. ,Анисимов,А. В. ,Жур. прикл. хим. ,63 (6),1301(1990).
[110] Жукова,Т. Б. идр. ,Жур. прикл. хим. ,(2),282(1983).
[111] Berglin,T. ,Schöön,N,H. ,*Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* , 22(1),150(1983).
[112] 娄山关,无机盐工业,(2),2(1989)。
[113] Berglin,T. ,Schöön,N. H. ,*Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* , 20(4),615(1981).
[114] Жукова,Т. Б. и др. ,Жур. прикл. хим. ,(2),291(1983).
[115] Ихсанов, Ж. А. и др. , Изв. акад. наук. Каз. ССР, серия химическая,(1),15(1983).
[116] US 4374820(1983),Guenter,T. E. (Du Pont).
[117] ES 547557(1986),Pueyo,G. R. ,Ochoa,B. V. ,Lopez,M. J. M. (Foret S. A.).
[118] ES 555565(1987),Pueyo,G. R. ,Ochoa,B. V. ,Pelayo,G. J. M. (Foret S. A.).
[119] US 4428922(1984),Hopkins,Q. G. (FMC).
[120] US 3565581(1971),Lee,N. D. (FMC).
[121] US 3755552(1973),Lee,N. D. ,Schrock,W. E. (FMC).
[122] 特許公報 昭35—4121(1960),板橋隆,石川和男(江戸川化学工業株式会社).
[123] DE—OS 4002350(1990),Manula,T. et al. (Kemira Oy).
[124] EP 102934(1984),Berglin,T. ,Herrmann,W. (EKa).
[125] Irandoust,S. ,Andersson,B. ,*Ind. Eng. Chem. Res.* ,28,1489 (1989).
[126] EP—A 384905(1990),Bengtsson,E. (EKa Nobel).
[127] Santacesaria,E. et al. ,*Ind. Eng. Chem. Res.* ,27,780(1988).
[128] 周集义、赵志刚、唐向英,黎明化工,(2),8(1986)(内部资料)。
[129] US 3073680(1963),Jenney,T. M. (FMC).
[130] US 4514376(1985),Sethi,D. S. (FMC).
[131] US 4539196(1985),Sethi,D. S. ,Meadow,M. (FMC).
[132] BE 672419(1965),(Laporte).
[133] US 3767779(1973),Coingt,M. (Oxysynthese).
[134] FR 2642412(1990),Teuvo,M. et al. (Kemira Oy).
[135] US 4336241(1982),Diamond,S. E. et al. (Allied).
[136] US 4428923(1984),Kunkel,W. ,Kemnade,J. ,Schneider, D. (Degussa).
[137] GB 1434518(1976),Franzen,B. G. (EKa).
[138] 特許公報 昭35—4120(1960),平塚喜造等(江戸川化学工業株式会社).
[139] US 3752885(1973),Liebert,M. ,Delle,H. ,Käbisch,G. (Degussa).
[140] WO 06710(1986),Kemnade,J. ,Maurer,B. (Österreichische Chemische Werke Gesellschaft).
[141] JP—Kokai 11208 (1985), (State Scietific-Research Institute of Chemisty and Technology of Heteroorganic Compounds,USSR).
[142] 特許公報 昭55—51843(1980),栗山育久(三菱瓦斯化学株式会社).

[143] US 4485084(1984),McIntyre,W. A. (FMC).
[144] EP 78780(1983),Franzen,B. G. ,Herrmann,W. (EKa).
[145] US 3323868(1967),Ogilvie,A. ,Laurence,B. (Laporte).
[146] Мартюшин,Ф. И. и др. ,Хим. пром. ,(11),15(1982).
[147] Santacesaria,E. et al. ,*Ind. Eng. Chem. Res.* ,**28**,155(1987).
[148] GB 879539(1961), Holmes, W. R. , Mackenzie, J. (Laporte).
[149] DE 1945752(1971),Käbisch,G. ,Raupach,S. (Degussa).
[150] US 3952089(1976),Käbisch,G. ,Trübe,R. (Degussa).
[151] US 3761580(1973),Schreyer,G. ,Theissen,F. (Degussa).
[152] US 3737519(1973),Schreyer,G. ,Theissen,F. ,Weigert, W. (Degussa).
[153] US 4564514(1986),Drauz,K. , Kleemann, A. , Wirthwein,R. (Degussa).
[154] US 3707444(1972),Schreyer,G. et al. (Degussa).
[155] US 3743706(1973),Käbisch,G. ,Kunkel,W. (Degussa).
[156] Михайличенко, А. И. и др. , Жур. прикхим. , **63**(4), 773(1990).
[157] GB 1153430(1969), Burdon, M. C. , Goldman, M. R. (Laporte).
[158] US 4759921(1987),Kunkel,W. ,Goor,G. ,Kemnade,J. (Degussa).
[159] GB 1427704(1973), Bayley, D. P. (Graham Arthur Davies).
[160] Redmon,O. C. ,*Chem. Eng. Progr.* ,**59**(9),87(1963).
[161] Shanley,E. S. ,Greenspan,F. P. ,*Ind. Eng. Chem.* ,**39**(12), 1536(1947).
[162] Scatghard,G. ,Kavanagh,M. ,Ticknor,L. B. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**74**(15),3715(1952).
[163] DE—OS 1945754(1971),Käbish,G. (Degussa).
[164] *Chem. Proc. Eng.* ,**40**(1),5(1959).
[165] US 3152052(1964),Jenney,T. M. ,Porter,D. H. ,Rich, R. H. (FMC).
[166] CN—GK 103225(1985),徐兴忠、梁龙虎(化学工业部黎明化工研究院)。
[167] Golob, J. , Grilc, V. , Grad,A. ,*Hem. Ind.* ,**34**(11),297 (1980).
[168] DE—OS 2125192 (1972), Käbisch, G. , Trube, R. (Degussa).
[169] DE—OS 2233159(1974), Becker, A. , Schwenk, U. (Farbwerke Hoechst).
[170] Колмакова,Е. И. ,Росоловский,В. Я. ,Жур. неорг. хим. , **32**(11),2849(1987).
[171] DE—OS 3826720(1989),(Tokai Electro-Chemical).
[172] 公開特許公報 昭 62—187103(1987),河口謙治,吉村雅幸,葛谷幸弘(和光純薬工業).
[173] JP—Kokai 156004(1988),Togo,S. ,Sugihara,Y. ,Ikebe, T. (Mitsubishi Gas Chemical).
[174] US 4879043(1989),Boughton,J. H. et al. (Du Pont).
[175] JP—Kokai 172806(1990),Endo,S. ,Nanba,T. ,Yagi,S. (Mitsubishi Electric).
[176] *Chem. Mark. Rep.* ,**238**(19),28(1990).
[177] DE—OS 3822348(1990), Schaefer,H. et al. (Siemens A. G.).
[178] US 4566998(1986), Ochoa, V. M. ,Pueyo,R. (Foret S. A.).
[179] 特許公報 昭 43—11658(1965),(Degussa).
[180] US 3912766(1975),Logan,W. R. ,Rippon,A. (Laporte).
[181] US 3965251(1976), Hiroshi, S. et al. (Mitsubishi Gas Chemical).
[182] ES 547849(1986),(Foret S. A.).
[183] ES 555610(1987),Pueyo,G. R. ,Ochoa,B. V. ,Lopez,M. J. M. (Foret S. A.).
[184] ES 555611(1987),Pueyo,G. R. ,Ochoa,G. R. ,Ochoa,B. V. ,Lopez,M. J. M. (Foret S. A.).
[185] ES 547558(1986),(Foret S. A.).
[186] US 3814701(1974),Browning,J. N. (FMC).
[187] EP 25746(1981),Thirion,P. (Oxysynthese).
[188] US 3424696(1969),Coingt,M. (Oxysynthese).
[189] US 3780168(1973),Käbisch,G. ,Kunkel,W. (Degussa).
[190] 公開特許公報 昭 47—23386(1972),寺卸道夫(日本パーオキサイド株式会社).
[191] US 3295928(1967),Howe,B. K. ,Andrus,S. ,Davies,G. N. (England).
[192] DE 1138743(1962),Howe,B. K. ,Andrus,S. ,Davies,G. N. (Laporte).
[193] US 3132001(1964),Denaeyer,J. L. ,Jones,R. (Solvey).
[194] US 3210382(1965),Speltinckx,R. ,Jones,R. (Solvey).
[195] DE 1129137(1962),Kunowski,H. ,Frömbgen,H. (Kali-Chemie).
[196] FR 1369662(1964),(Solvey).
[197] FR 1370286(1964),(Solvey).
[198] US 4668499(1987),Rushmere,J. D. (Du Pont).
[199] US 3949063 (1976), Coingt, M. , Thirion, P. (Oxysynthese).
[200] FR 1335700(1963), Schumann, D. , Frömbgen, H. , Schell,H. (Kali-Chemie).
[201] US 4668436(1987),Sethi,D. S. (FMC).
[202] US 4824609(1989),Sethi,D. S. (FMC).
[203] Oloman,C. ,Watkinson,A. P. ,*Can. J. Chem. Eng.* ,**54**(8), 312(1976).
[204] Oloman,C. ,Watkinson,A. P. ,*Can. J Chem. Eng.* ,**53**(6), 268(1975).
[205] Kastening, B. , Faul, W. , *Ger. Chem. Eng.* , (1), 183 (1978).
[206] Oloman,C. ,Watkinson,A. P. ,*J. Appl. Electrochem.* ,**9**,117 (1979).
[207] Tatsuko, T. , Laitinen, H. A. , *Surface Techn.* , **15**, 11 (1982).
[208] Spalek,O. ,Balej,J. ,*Collection Czechoslovak Chem. Commun.* ,

46,2052(1981).
[209] 李升亮、吴智远、高荣,无机盐工业,(2),25(1989)。
[210] Kastening,B. ,Faul,W. ,*Chem. Ing. Tech.* ,49(11),911(1977).
[211] 陆兆锷、李衡、赵英明,化工学报,38(2),254(1988)。
[212] US 4406758(1983),McIntyre,J. A. ,Philips,R. F. (Dow Chemical).
[213] US 4511441(1985),McIntyre,J. A. ,Philips,R. F. (Dow Chemical).
[214] US 4357217(1982), Kuehn, C. G. , Leder, Frederic (Occidental Research).
[215] US 4384931(1983), Jasinski, R. J. , Kuehn, C. G. (Occidental Research).
[216] US 4430176(1984),Davison,J. B. (Occidental Chemical).
[217] DE—OS 2453739(1976), Kastening, B. , Schmitz, H. (Kernforschungsanlage Jülich).
[218] DE—OS 2501342(1976), Faul, W. , Kastening, B. (Kernforschungsanlage Jülich).
[219] US 3968273(1976), Kastening, B. , Faul, W. (Kernforschungsanlage Jülich).
[220] US 4693794(1987),Chiang,J. S. C. (FMC).
[221] US 4731173(1988),Chiang,J. S. C. (FMC).
[222] US 4753718(1988),Chiang,J. S. C. (FMC).
[223] US 4758317(1988),Chiang,J. S. C. (FMC).
[224] US 3969201(1976),Oloman,C. W. ,Watkinson,A. P. (Canadian Patents and Development).
[225] US 4118305(1978),Oloman,C. W. ,Watkinson,A. P. (Canadian Patents and Development).
[226] CN—GK 103988 (1987), 袁志平 (中国人民解放军88352部队)。
[227] Joseph,H. ,*Chem. Eng News*,62(11),16(1984).
[228] US 1108752(1914),Henkel,H. ,Weber,W. .
[229] US 4009252(1977), Izumi, Y. , ……Miyazaki, H. , Kawahara,S. (Tokuyama Soda).
[230] EP 38700(1981),Dyer,P. N. ,Moseley,F. (Air Products and Chemicals).
[231] US 4128627 (1978), Dyer, P. N. , Moseley, F. (Air Products and Chemicals).
[232] US 4336240 (1982), Moseley, F. , Dyer, P. N. (Air Products and Chemicals).
[233] US 4347231(1982),Michaelson,R. C. (FMC).
[234] US 4347232(1982),Michaelson,R. C. (FMC).
[235] US 4369128(1983),Dyer,P. N. et al. (Air Products and Chemicals).
[236] US 4389390(1983), Dalton, A. I. , Greskovich,E. J. , Skinner,R. W. (Air Products and Chemicals).
[237] US 4313806(1982),Dalton,A. I. ,Skinner,R. W. (Air Products and Chemicals).
[238] US 4336238(1982), Dalton, A. I. , Greskovich,E. J. , Skinner,R. W. (Air Products and Chemicals).
[239] US 4336239(1982), Dalton, A. I. , Skinner,R. W. (Air Products and Chemicals).
[240] US 4335092(1982), Dalton, A. I. , Skinner,R. W. (Air Products and Chemicals).
[241] US 4379778(1983),Dalton,A. I. et al. (Air Products and Chemicals).
[242] US 4661337 (1987), Brill, W. F. (The Halcon SD Group).
[243] DE—OS 2615625(1976),Kim,L. ,Schoenthal,W. (Shell International Research Maatschappij B. V.).
[244] US 4007256(1977),Kim,L. ,Schoenthal,W. (Shell Oil).
[245] 特許公報 昭54—39836(1979),泉有亮,宮崎英孝,河原信 (徳山曹達株式会社).
[246] 特許公報 昭54—39837(1979).
[247] 特許公報 昭55—10521(1980).
[248] 特許公報 昭55—18646(1980).
[249] EP—A 364374(1989), Pralus, C. , Schirmann, J. P. (Atochem).
[250] EP—A 366419(1989),Chuang,K. T. (Atomic Energy of Canada).
[251] US 4681751(1987),Gosser,L. W. (Du Pont).
[252] US 4772458(1988),Gosser,L. W. ,Schwartz,J. T. (Du Pont).
[253] EP—A 342047(1989),Gosser,L. W. (Du Pont).
[254] US 4832938(1989),Gosser,L. W. ,Schwartz,J. T. (Du Pont).
[255] 公開特許公報 平1—133909(1989),滑浦忠光(三井東圧化学株式会社).
[256] 公開特許公報 平1—192710(1989),滑浦忠光(三井東圧化学株式会社).
[257] 公開特許公報 平2—172806(1990),遠藤伸司,鞭波敬典,八木重典(三菱機電株式会社).
[258] Brooks,K. ,*Chem. Week*,142(4),36(1988).
[259] Clapp. ,P. A. ,Du,N. ,Evans,D. F. ,*J. Chem. Soc. Faraday Trans.* ,86(14),2587(1990).
[260] EP 289904(1988), De la Rosa, F. F. et al. (Interox S. A.).
[261] US 4207305(1980),Diamond,S. E. ,Mares,F. ,Tovrog, B. S. (Allied Chemical).
[262] *Chem. Abstr.* ,110(10),78688(1989).
[263] US 4303632(1981),Gosser,L. W. (Du Pont).
[264] GB 2131784(1983),Brill,W. F. (The Halcon SD Group).
[265] US 4711772(1987),Jocubson,S. E. (The BOC Group).
[266] US 4533443(1985),Wrighton,M. S. ,Buchanan,R. M. , Calabrese,G. S. (Massachusetts Institute of Technology).
[267] US 4897252(1990),Cochran,R. N. ,Candela,L. M. (Arco Chemical Technology).
[268] 公開特許公報 昭55—71608(1980),宮守博等(三菱瓦斯化学株式会社).
[269] US 4576687(1986),Hertl,W. ,Weetall,H. H. (Corning

Glass Works).
[270] GB 6684—86.
[271] GB 2300—80.
[272] 化学工业部标准化研究所,《世界精细化工产品质量标准汇编》,86页,1989年(内部发行)。
[273] 化学工业部科学技术研究总院,《精细化工品种手册》,88页,辽宁科学技术出版社,沈阳,1986年。
[274] MIL—H—22868(1961).
[275] Deutsch, D. J., *Chem. Eng.*, **87**(4), 48(1980).
[276] *Chem. Mark. Rep.*, **230**(17), 3(1986).
[277] *Chem. Week*, **141**(5), 32(1987).
[278] *Chem. Eng. News*, **65**(22), 14(1987).
[279] 胡长诚,黎明化工,(3),39(1989)(内部发行)。
[280] 胡长诚,黎明化工,(2),22(1988)(内部发行)。
[281] *Eur. Chem. News*, **50**(1326), 9(1988).
[282] *Chem. Mark. Rep*, **236**(13), SR4(1989).
[283] *Chem. Mark. Rep*, **237**(22), 9(1990).
[284] *Chem. Mark. Rep*, **235**(26), 7(1989).
[285] Kinclron, R. R., *Tappi*, **62**(9), 67(1979).
[286] 梁荣国,中国造纸,(15),65(1990)。
[287] 徐云侠,黎明化工,(3),37(1985)。
[288] 同[287],(4),43(1985)。
[289] Beer, F., Düsing, G., Pistor, H., *Chem. Zeit.*, **99**(3), 120(1975).
[290] Weigert, W. M. et al., *Chem. Zeit.*, **99**(3), 106(1975).
[291] 公開特許公報 昭62—65908(1987),伊藤芳郎,菊地秀夫,富樫建三(日本パーオキサイド株式会社).
[292] 公開特許公報 昭62—252500(1987),青柳宗郎,中栄篤男(花王株式会社).
[293] 公開特許公報 昭62—280298(1987).
[294] JP—Kokai 278104(1987), Kimura, T., Tsutsumi, K., Fujita, K. (Daiichi Sangyo; Nippon peroxide).
[295] DE—OS 3141152(1983), Werner, D., Helmut, H., Rudolf, S..
[296] Dorn, M., *Kunststoffe German Plastics*, **80**(7), 44(1990).
[297] DE—OS 2361932(1974), Schirmann, J. P., Thevenon, M. (Ugine Kuhlmann).
[298] DE—OS 2403810(1974), Schirmann, J. P. et al. (Ugine Kuhlmann).
[299] DE—OS 2504924(1975), Schirmann, J. P., Combroux, J., Delavarenne, S. Y. (Ugine Kuhlmann).
[300] 公開特許公報 昭58—120507(1983),広本和彦等(昭和電工株式会社).
[301] 陈筱伯,精细化工,**6**(1),23(1989)。
[302] US 4760199(1988), Draux, K., Kleemann, A. (Degussa).
[303] US 4686010(1987).
[304] US 4053523(1977), Seifert, H. et al. (Bayer).
[305] DE—OS 2514742 (1975), Umemura, S. et al. (Ube Industries).
[306] JP—Kokai 36130(1973), Inoue, H., Murase, K., Ito, H. (Toa Gosei Chemical Industry).
[307] DE—OS 2633302(1977), Jouffret, M. (Rhone-Poulenc S. A.).
[308] 朱文忠、袁韶秋,江苏化工,(1),38(1986)。
[309] SU 1409621(1988), Karakhanov, E. A. et al. (Moscow State University).
[310] GB 1177495(1970), (Farbenfabriken Bayer).
[311] DE—OS 2004440(1972), Troeger, J., Weiberg, O., Weigert, W. (Degussa).
[312] *Chem. Eng. News*, **56**(50), 24(1978).
[313] Ченян, Х. Е. и др., Хим. пром., (1), 13(1982).
[314] DD 253627(1988), Heublein, G., Hortschansky, P., Taeger, F. (Friedrich-Schiller-Universitaet).
[315] EP 58360(1982), Doetsch, W., Fuchs, P. W. (Peroxid-Chemie).
[316] 徐云侠,无机盐工业,(9),14(1985)。
[317] 徐云侠,黎明化工,(1),36(1985)(内部发行)。
[318] Bowers, A. R. et al., *Pollut. Eng.*, **20**(2), 68(1988).
[319] Fraser, J. A. L., Sims, A. F. E., *Effluent and Water Treatment J.*, (5), 184(1984).
[320] Sims, A. F. E., *Chem. Ind.*, (14), 555(1983).
[321] Bowers, A. R. et al., *Water Sci. Techn.*, **21**(6~7), 477(1989).
[322] US 4743381(1988), Bull, R. A. (FMC).
[323] US 4417987(1983), Harrison, A. P. (Interox).
[324] US 4822496(1989), Griffiths, A. et al. (Degussa).
[325] *Chem. Eng. News*, **65**(22), 14(1987).
[326] SU 1386585(1988), Vasilenko, I. L., Fedosova, A. N., Shevel. N. M. (Belgorod Argricultural Institute).
[327] JP—Kokai 221890(1988), Kawai, K. et al. (Iwasaki Electric).
[328] US 4804480(1989), Jayawant, M. D. (Du Pont).
[329] JP—Kokai 270595(1988), Ito, I., Majima, K. (Kurita Water Industries).
[330] JP—Kokai 264194(1988), Hayashi, Y., Furusawa, T., Tsunoda, S. (Mitsubishi Heavy Industries).
[331] 陈东顺,黎明化工,(3),30(1990)(内部发行)。
[332] JP—Kokai 261590(1985), Murata, T. (Murata Sangyo).
[333] JP—Kokai 25689(1986), Okuyama, Y., Iwai, M. (Hitachi Plant Engineering and Construction).
[334] 公開特許公報 平2—31887(1990),中本信也(日本電気株式会社).
[335] 公開特許公報 平2—144194(1990).
[336] 公開特許公報 昭62—241596(1987),加藤勇(栗田工業株式会社).
[337] 公開特許公報 昭61—25694(1986),八木康之,片岡正治(日立プラント建設株式会社).
[338] 公開特許公報 昭60—54787(1985).
[339] 魏兴义等,中国环境科学,7(6),57(1987)。
[340] 公開特許公報 昭58—166980(1983),難波敬典,中山

繁樹(三菱電機株式会社).
[341] *Chem. Abstr.*, **109**(26), 236605, 236606(1988).
[342] 公開特許公報 昭58—52599(1983), 栗林浩等(日揮株式会社).
[343] *Chem. Abstr.*, **109**(2), 11146(1988).
[344] JP—Kokai 262792 (1987), Kawai, K. et al. (Iwasaki Electric; NEC Environment Engineering).
[345] 夏国寿、徐寿昌、何燧源, 中国环境科学, **8**(3), 62 (1988)。
[346] 公開特許公報 昭61—197093(1986), 戸田隆司等(出光石油化学株式会社).
[347] 公開特許公報 昭61—197094(1986).
[348] JP—Kokai 282689(1987), Kazama, M., Ono, S., Kenmoku, Y. (NEC Environment Engineering).
[349] US 4849114(1989), Zeff, J. D., Leitis, E. (Ultrox International, Santa Ana.).
[350] 公開特許公報 昭61—25694(1986), 八本康之, 片岡正治(日立プラント建設株式会社).
[351] 公開特許公報 昭63—205194(1988), 柘植勝(大同特殊鋼株式会社).
[352] 公開特許公報 昭59—377(1984), 田中明雄等(日立プラント建設株式会社).
[353] 公開特許公報 昭59—87094(1984), 南川好次, 山下正, 吉井忠(三菱瓦斯化学株式会社).
[354] US 4332687(1982), Daignault, L. G., Schiller, E. E. (PCA International).
[355] US 4321149(1982), Hawxhurst, M. H., Slobbe, W. W. (GTE Products).
[356] DE—OS 3705956(1988), Kirch, R. (Dornier System).
[357] 公開特許公報 昭63—39695(1988), 加藤勇(栗田工業株式会社).
[358] Glaze, W. H., Kang, J. W., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1573 (1989).
[359] 同[358], **28**, 1580(1989).
[360] 关汇川, 黎明化工, (2), 5(1991)(内部发行)。
[361] DE—OS 3733208(1989), Hoelter, H. et al..
[362] US 4822577(1989), Epperly, W. R., Sullivan, J. C., Sprague, B. N. (Fuel Tech.).
[363] Stephan, R., Kürzinger, K., *Chem. Ing. Tech.*, **62**(4), 330 (1990).
[364] SU 1404457(1988), Ропот, В. М. идр. (Институт химии АН МССР).
[365] 胡长诚、徐云侠选译, 黎明化工, (1), 49(1985)(内部发行)。
[366] 胡长诚, 无机盐工业, (9), 14(1985)。
[367] 胡长诚编译, 黎明化工, (1), 40(1987)(内部发行)。
[368] 胡长诚编译, 黎明化工, (2), 22(1988)(内部发行)。
[369] 胡长诚, 黎明化工, (1), 1(1990)(内部发行)。
[370] 胡长诚, 黎明化工, (1), 1(1991)(内部发行)。
[371] *Chem. Mark. Rep.*, **236**(21), 3(1989).
[372] *Chem. Week*, **145**(15), 20(1989).
[373] *Eur. Chem. News*, **56**(1453), 21(1990～1991).
[374] *Chem. Week*, **148**(24), 9(1991).
[375] *Eur. Chem. News*, **56**(1463), 26(1991).
[376] *Chem. Week*, (Aug. 7), 8(1991).
[377] 胡长诚, 黎明化工, (2), 1(1985)(内部发行)。
[378] 陶连印, 无机盐工业, (5), 21(1989)。
[379] *Jpn. Chem. Week*, (Nov. 23), 9(1989).
[380] Marshall Sittig, "Handbook of Toxic And Hazardous Chemicals", pp. 379～380, Noyes Publications, New Jersey, US, 1981.
[381] US 3890165(1975), Liao, H. P. (FMC).
[382] Mackenzie, J., *Chem. Eng.*, (6), 84(1990).
[383] 姚冬龄, 无机盐工业, (5), 38(1990)。

guoyanghuayixian

过氧化乙酰 Acetyl Peroxide

见有机过氧化物和过氧化合物。

ha he hahuahewu

铪和铪化合物　Hafnium and Hafnium Compounds

王善作　北京有色金属研究总院

1. 铪…… 661
1.1. 概述…… 661
1.2. 资源…… 661
1.3. 性质…… 663
1.3.1. 物理性质…… 663
1.3.2. 核性质…… 663
1.3.3. 化学性质…… 663
1.4. 生产方法…… 663
1.4.1. 矿石分解…… 663
1.4.2. 锆铪分离…… 664
1.4.3. 金属的生产…… 665
1.5. 铪的精炼…… 665
2. 铪化合物…… 666
2.1. 概述…… 666
2.2. 氧化铪…… 666
2.3. 铪卤素化合物…… 666
2.4. 氢化铪…… 667
2.5. 碳化铪…… 667
2.6. 氮化铪…… 667
2.7. 硼化铪…… 667
2.8. 硼氢化铪…… 667
2.9. 硅酸铪…… 667
2.10. 硫化铪…… 667
3. 用途…… 667
4. 规格和分析方法…… 668
5. 毒性和安全…… 668
6. 经济状况…… 668
参考文献…… 668

1. 铪

1.1. 概　述

铪 [7440-58-6]，Hf，原子序数 72，原子量 178.49，周期表中位于第六周期Ⅳ B 族。外层和次外层电子分布为 $5s^25p^65d^26s^2$。原子半径 0.1564nm，离子半径 Hf^{4+} 0.078nm。由于镧系收缩的结果，使它与同族元素 Zr 的原子半径 0.1600nm 和离子半径 Zr^{4+} 0.079nm 都非常接近（另见锆和锆合金）。锆和铪是自然界中性质最为相似的成对元素，它们的相似程度很难完全用离子半径的相似来说明。由于性质的相似，在自然界中锆和铪总是相伴生的。这使铪的发现十分困难。1789 年发现锆后，根据玻尔（Bohr）的原子理论推测，72 号元素应是四价的。D. Coster 和 G. von Hevesy 对几种锆的富集物的 X 射线谱线进行了分析，发现根据玻尔理论所推测的位置有相当强的谱线，并于 1923 年正式宣布了铪的发现。为了纪念发现地点 Copenhagen，以其拉丁名字 Hafnia 命名该元素为 Hafnium[1]。Von Hevesy 等人以碱金属氟锆（铪）酸盐等为原料，采用重结晶法进行锆铪分离才获得铪的富集物。直到 1930 年整个欧洲共生产出约 70g 纯氧化铪。由于铪有高的热中子吸收截面，在热水堆中做控制棒获得很好的效果。随着核工业的兴起和发展，大大地推动了对铪的化学和冶炼技术的研究以及大规模的生产。其生产工艺流程见图 1。

1.2. 资　源

铪在地壳中的丰度约为 4.5ppm。比铀、硼、钽和溴略高些。在自然界中没有独立的铪矿，而是以伴生形式赋存于锆矿中。锆矿中或多或少都含有铪。已知的含铪矿物最少有 37 种[2]。矿物中的铪锆比一般在 0.8～2.0%。也发现一些铪锆比高的变性锆石，含 HfO_2 可高达 2.5～17%，但都没有工业价值。近来在莫扎比克发现的正硅酸铪，其 Hf/(Zr+Hf) 高达 95%以上[3]。做为铪的来源真正有工业价值的是锆英石。它的氧化铪含量为 1～2%。

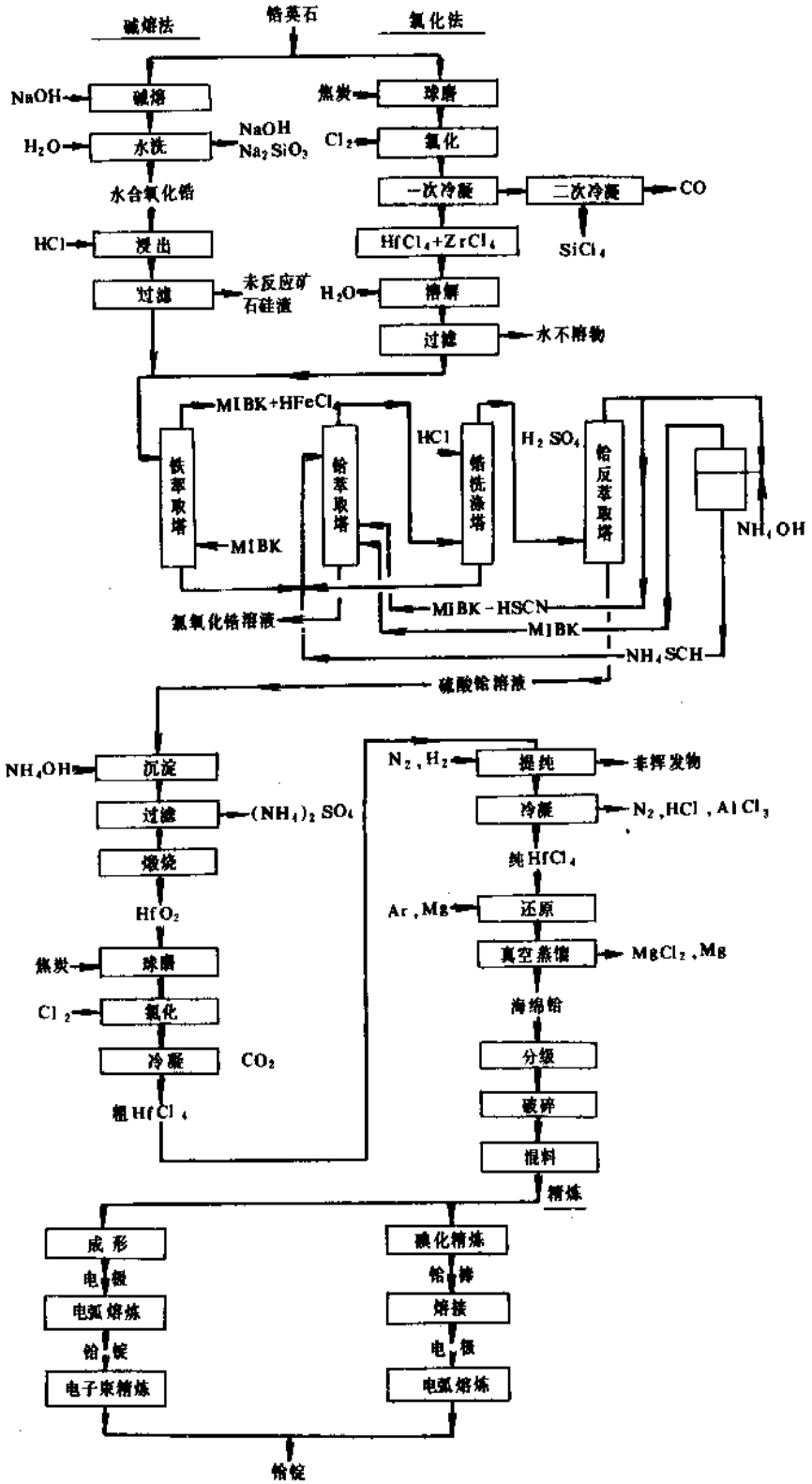

锆英石
碱熔法
氯化法
NaOH
碱熔
焦炭
球磨
H_2O
水洗
NaOH
Na_2SiO_3
Cl_2
氯化
水合氧化锆
一次冷凝
二次冷凝
CO
HCl
浸出
$HfCl_4+ZrCl_4$
$SiCl_4$
过滤
未反应矿
石硅渣
H_2O
溶解
过滤
水不溶物
MIBK+HFeCl
铁萃取塔
MIBK
铪萃取塔
HCl
锆洗涤塔
H_2SO_4
铪反萃取塔
NH_4OH
MIBK-HSCN
MIBK
氯氧化锆溶液
NH_4SCH
硫酸铪溶液
NH_4OH
沉淀
过滤
$(NH_4)_2SO_4$
煅烧
HfO_2
焦炭
球磨
Cl_2
氧化
冷凝
CO_2
粗$HfCl_4$
N_2, H_2
提纯
非挥发物
冷凝
N_2, HCl, $AlCl_3$
纯$HfCl_4$
Ar, Mg
还原
真空蒸馏
$MgCl_2$, Mg
海绵铪
分级
破碎
混料
精炼
成形
电极
电弧熔炼
铪锭
电子束精炼
碘化精炼
铪棒
熔接
电极
电弧熔炼
铪锭

图 1 铪生产工艺流程图

1.3. 性　质

1.3.1. 物理性质

铪外观类似不锈钢，是具有金属光泽的可锻性金属。低温下呈α-型（密排六方晶体），高温转变为β-型（体心立方晶体），转变温度为1750℃。主要物理性质列于表1。

表1　铪的物理性质

性　　质	数　值	参考文献
原子序数	72	
原子量（$^{12}C=12$）	178.49	
密度，g/cm³	13.31	[4]
熔点，K	2500±20	[4]
沸点，K	4873	[4]
蒸气压（2450K），Pa	100	[5]
熔融热，J/kg	1.35×10^6	[6]
熔融熵，J/（kg·K）	54.4	[6]
比热容，J/（kg·K）		
298K	144	[7]
1300K	187	[7]
热导率，W/（m·K）		
323K	22.3	[8]
673K	20.7	[8]
线热膨胀系数（293～700K）		
10^{-6}/K	5.9	[9]
弹性模量（300K），GPa	136	[10]
电阻率，Ω·m		
273K	3.57×10^{-7}	[11]
473K	6.24×10^{-7}	[11]
α→β相转变温度，K	2050	[12]

1.3.2. 核性质

天然铪由六种稳定同位素组成。热中子吸收截面为$(1.05\pm0.05)\times10^{-26}m^2$，散射截面为$(8\pm2)\times10^{-28}m^2$。表2列出了各同位素的丰度和热中子吸收截面。其主要同位素是Hf177，Hf178和Hf179。这三种质量数连续的同位素都有大的热中子吸收截面。这使它在做反应堆控制棒时，经较长时间使用之后，其吸收截面没有明显变化。这是铪做控制棒时最突出的特点之一。

1.3.3. 化学性质

铪的化学性质与锆十分相似，所以锆化学性质的许多规律和特点都可应用于铪[14～16]（见锆化合物）。在水溶液中它仅有四价态。其配位数常常取高配位数，一般为6，7或8。水解和聚合是铪水溶液化学的重要特征。在1.0mol盐酸、硝酸、高氯酸溶液中，铪以四聚态存在。在1.0mol以下，随着时间的延长，温度的升高和酸度的降低，水解和聚合作用将迅速增加。铪的水解和聚合的起始酸度与浓度与锆有所不同。它们形成络合物的能力也有所差异。这些特性和差异在锆与铪的分离中都得到了充分的利用[18,19]。

表2　铪的天然稳定同位素[13]

同位素	丰度，%	热中子吸收截面，$10^{-28}m^2$
^{174}Hf	0.16	400
^{176}Hf	5.21	<30
^{177}Hf	18.56	370
^{178}Hf	27.10	30
^{179}Hf	13.75	65
^{180}Hf	35.22	10

在室温下，铪对绝大多数化学试剂是稳定的，仅为氟氢酸所溶解。在60℃以下，王水和浓硫酸与铪的反应速度很慢。铪在70%以上的硫酸中加热至沸会受到腐蚀。在压水反应堆中，水温高达360℃时，铪表面将形成一层致密的氧化膜，可使铪不受腐蚀。50%NaOH，20%NaCl及一些混合酸对铪都稍有腐蚀作用。

海绵铪及其粉末易燃。致密状铪是稳定的，可以对它进行加工。

1.4. 生产方法

铪的生产流程如图1所示。整个生产过程由四部分组成，即矿石分解，锆铪分离，海绵铪的生产和铪的精炼（另见锆和锆合金）。

1.4.1. 矿石分解

工业生产中铪主要是从锆英石中提取的。在选择矿石分解方法时，必须考虑到锆铪分离。采用氟锆（铪）酸钾重结晶法分离锆铪时，应该选用氟硅酸钾烧结法分解矿石。世界各国现在多采用液-液萃取法分离锆铪。与其相适应的矿石分解方法一般采用碱熔法和氯化法。

碱熔法是将矿石和氢氧化钠按重量比1∶1.3加入反应锅中，在600～700℃下反应，使其形成锆酸钠[12201-48-8]和硅酸钠以及少量硅锆酸钠[12027-83-7]。用水洗除去绝大部分硅和钠，留下来的水合氧化锆可根据萃取分离的要求，让其转化为硫酸锆或氯氧化锆溶液。

矿石的氯化分解有碳化-氯化和直接氯化法。前者由于环境保护和成本等原因现已少用。目前多采用直接氯化法。将磨细的矿石和焦炭一起加入流化床反应器中于1000～1100℃下通入氯气氯化。所产生的四氯化锆通过

严格控制冷凝温度的方法使其与四氯化硅、四氯化钛等杂质进行分离。然后将含四氯化锆（铪）的溶液，通过溶剂萃取法进行分离。

1.4.2. 锆铪分离

锆和铪的核性质完全不同。原子能级锆中要求铪的含量小于0.01%，而铪中锆小于2%。锆英石中铪的含量通常为0.5～2%。因此要想将锆中的铪应用于核反应堆，就必须将其化学性质极其相似的锆和铪进行分离。这是铪生产中最关键的步骤。

自从发现铪以来，人们对锆铪分离的方法进行了广泛深入的研究，提出了许多分离方法。其中有溶剂萃取法包括：MIBK-HCNS，TBP-HNO_3（或+HCl），TOA-H_2SO_4，D_2EHPA-H_2SO_4和TTA-$HClO_4$等系统；离子交换法，包括强酸型阳离子交换树脂和弱碱性阴离子交换树脂的离子交换分离法；分步结晶法，包括$(NH_4)_2Zr(Hf)F_6$、$K_2Zr(Hf)F_6$，草酸复盐和硫酸复盐分步结晶法；硅胶选择性吸附法；分步沉淀法，包括磷酸盐、乙基磷酸盐、铁氰化物、氢氧化物、过氧化物、砷酸盐、除氟化物外的锆（铪）卤氧化物及某些有机化合物的分步沉淀法；分步蒸馏法；选择性还原法。但是，工业生产中广为采用的是溶剂萃取法。这是由于它具有生产能力大，成本低，设备简单，操作安全，便于自动化等优点。另外，分步蒸馏法是非常吸引人的方法，它避免了二次氯化，缩短了生产流程，同时必将产生较大的经济效益。经过许多科学工作者坚持不懈的努力，终于取得了突破性进展。已经先后在法国和日本成功地应用于生产。世界主要生产国家所采用的分离方法如表3所示[20~22]。中国生产厂家采用TBP-HNO_3，HCl，TOA-H_2SO_4和D_2EHPA-H_2SO_4萃取分离法。

1.4.2.1. MIBK-HCNS萃取分离法 这是世界广为选用的方法。料液是含有1.3mol锆（铪），2.8mol硫氰酸铵和1mol游离盐酸的溶液。用含有2.8mol硫氰酸铵的甲基异丁基酮（MIBK）从锆（铪）溶液中选择性地萃取铪，再用3.5mol HCl洗涤萃取出来的有机相。有机相中的铪锆比Hf/（Zr+Hf）≥98%，而水相中的铪锆比Hf/（Zr+Hf）≤60ppm。水相中的锆可让其呈碱式硫酸锆回收。而有机相中的铪，用硫酸反萃取后，可让其呈水合氧化铪形式回收，再煅烧成氧化铪。硫氰酸铵经处理回收，可返回使用[24~31]。

1.4.2.2. TOA-H_2SO_4萃取分离法 这是近来发展起来的方法。该法由于环境污染少，无毒和成本低，被认为可替代MIBK-HCNS萃取分离法。矿石用碱分解后经水洗，然后用硫酸浸出，所获得的硫酸锆溶液做料液。用TOA做萃取剂从硫酸锆（铪）溶液中选择性地萃取锆。萃取出来的有机相经硫酸或含有一定锆浓度的硫酸洗涤，有机相中的铪锆比Hf/（Zr+Hf）<0.01%。萃余液中的铪锆比Hf/(Zr+Hf)约为50%，需经D_2EHPA-H_2SO_4萃取分离，可使铪锆比Hf/（Zr+Hf）≥98%。锆和铪都可以水合氧化物的形式回收，然后经煅烧则可获得原子能级的氧化锆和氧化铪[21,31~35]。

表3 世界主要厂家选用的锆铪分离法

国家与公司	矿石分解法	分离方法
美国		
Teledyne Wah Chang Albany	碳化-氯化	MIBK-HCNS
Western Zirconium Division of Westinghouse	碳化-氯化	MIBK-HCNS
Carborundum Metals		MIBK-HCNS
AMAX Specialty Metals		MIBK-HCNS
Columbia National	碱熔	TBP-HNO_3
Mallory Sharon	碳化-氯化	MIBK-HCNS
法国		
Pechiney Ugine Kuhlmann		MIBK-HCNS
CEZUS		分步蒸馏
Thannet Mulhouse		
德国		
Degussa	碳化-氯化	MIBK-HCNS
英国		
Magnesium Elektron	碱熔	MIBK-HCNS
日本		
Toyo Zirconium	碳化-氯化	MIBK-HCNS
Nippon Mining	碱熔	TOA-H_2SO_4
ジルコニウムインダストリー		氯化物蒸馏法 重结晶-
前苏联	K_2SiF_6烧结	MIBK-HCNS

1.4.2.3. TBP-HNO_3(HCl)萃取分离法 这也是应用较广泛的方法。料液中可以是纯硝酸或盐酸-硝酸混合溶液、锆（铪）浓度为1mol。用50～60%TBP做萃取有机相从锆（铪）溶液中选择性地萃取锆。再用硝酸或盐酸-硝酸溶液洗涤萃取出来的有机相。有机相中的铪锆比Hf/（Zr+Hf）<0.01%。萃余液中的铪锆比，在合适条件下Hf/(Zr+Hf)≥98%。锆可以水合氧化锆形式回收，不必再经进一步纯化。但大部分杂质留在铪液中，需经提纯才能让其转化为氧化铪[36~43]。

1.4.2.4. 分步蒸馏法

（1）萃取蒸馏法[44~46] 该法是法国CEZUS公司研究成功的。他们完成了中间试验工厂的试验后，于1977年在美国申请了专利。1981年建成了年产千吨海绵锆工厂，投入生产，取代了原来的MIBK-HCNS分离流程。该流程如图2所示。在500℃下，使含$HfCl_4$的$ZrCl_4$气化，从分馏柱中部进入，并与从顶部向下流动的熔盐萃取剂KCl-$AlCl_3$形成逆流流动。整个分馏柱保持在350℃。$ZrCl_4$被萃取入熔盐中且从底部流出。通过改变压力，使

$ZrCl_4$从萃取剂中逸出，进入冷凝器冷凝回收。除去$ZrCl_4$的熔盐萃取剂返回循环使用。而铪富集于气相中由顶部逸出，进入冷凝器回收。锆中铪含量可降到 50ppm，需要时还可以降得更低。整个操作是常压下进行的物理过程，易于控制，操作稳定。缩短了整个生产流程，提高了回收率。降低了能耗，又无环境污染。

(2) 高压蒸馏法[46]　日本 Ishizuk Research Institnte Ltd 经 12 年努力研究成功的。蒸馏柱直径为 ϕ2 高 10m，温度范围 400～500℃。在压力为 3～4.5MPa 下操作。周期 4～5 天。四氯化铪与部分四氯化锆被蒸出。四氯化铪被富集于气相，进入冷凝器回收。留下来的是合格的原子能级四氯化锆。产品中的铪含量为 30～80ppm，已用于工业生产。

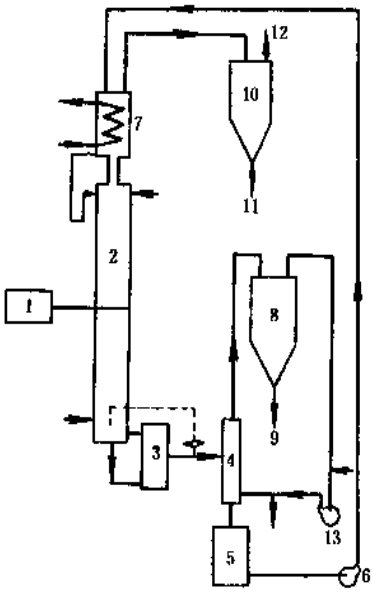


图 2　CEZUS 分离流程示意图

1—Zr(Hf)Cl_4 挥发器；2—分离柱；3—沸腾器；4—排气室；5—熔盐贮罐；6—泵；7—冷凝器；8—$ZrCl_4$ 冷凝器；9—无 $HfZrCl_4$ 排出口；10—$HfCl_4$($ZrCl_4$)冷凝器；11—$HfCl_4$，$ZrCl_4$ 排出口；12—排气口；13—泵

1.4.3.　金属的生产

海绵铪的生产方法与海绵锆基本相同，也是采用 Kroll 法。将二氧化铪与焦炭一起混磨到<74μm，然后置于流化床中于 900～1000℃下进行氯化。在氯化中形成四氯化铪和二氧化碳。将所产生的气体导入冷凝器，控制冷凝温度在 317℃以下，将四氯化铪冷凝下来。四氯化铪经提纯后用镁还原成海绵铪。再经减压蒸馏，除去还原过程中所产生的氯化镁和过剩镁。海绵铪可破碎成<19mm 小块，包装贮存。

在制取海绵铪的过程中，与锆不同之处在于：四氯化铪用镁还原时，镁的过量要高达 40～60%，而不是锆还原时的 20～30%。另外，海绵铪比海绵锆更易燃。因此，在蒸馏操作结束后，从蒸馏罐中取出海绵铪之前，要进行更加细致的钝化处理，增加钝化处理的次数和延长钝化处理的时间，才能保证操作的安全和产品的质量。

1.5.　铪的精炼

铪与氧易于形成固溶体。在海绵铪的生产过程中，很难避免氧对铪的污染。氧含量高将使铪变脆，无法进行机械加工。耐蚀性也不好。因此，海绵铪必须经过精炼。铪的精炼有碘化精炼法和电子轰击法，常用碘化法。

碘化精炼所用的海绵铪，金属杂质应尽可能低，尤其是那些在精炼条件下能形成碘化物的金属杂质必须尽可能少。原料还必须经清洗、真空干燥和高温脱气处理。

碘化精炼是在专门的设备中进行的。碘化精炼室中有高温中心铪丝，海绵铪放置于精炼室的底部靠壁，而碘置于专门的玻璃瓶中。操作时，先将整个系统抽真空，尽量除去精炼室中的气体杂质，再将真空与精炼室断开。然后将碘加热到 300℃，让碘挥发出来并与海绵铪反应形成碘化铪。碘化铪蒸汽扩散到加热达 1300～1700℃的中心铪丝，并在高温铪丝上热离解而析出铪。热离解时释放出来的碘蒸汽又返回与海绵铪反应。不断重复这个过程，铪将不断沉积到中心铪丝上而形成致密状高纯铪。在此条件下，不能形成碘化物并在高温下离解沉积的化合物，例如氧化铪、氮化铪及其它金属杂质可被除去。精炼后铪的纯度和机械性能将大为提高。表 4 列出了海绵铪的杂质含量和碘化精炼后铪的杂质分析结果。两组数据不是同一批料精炼前后的比较，但也可以看出，精炼对于 Cr、Mg、O_2 的去除，效果十分明显，除铁效果也相当可观。

表 4　海绵铪与碘化精炼铪棒杂质典型分析

杂质元素	杂质元素含量，ppm	
	Kroll 法海绵铪	电弧熔铸碘化精炼铪棒
Al	20	50
Ce	55	<10
Cr	80	<10
Fe	200	100
Mg	650	<10
Mn	15	<10
N_2	14	20
Ni	<16	<10
Pb	<16	<10
Ti	<16	<10
V	<16	
O_2	1000～1200	500

2. 铪化合物

2.1. 概 述

大多数铪化合物由于价格和来源等原因，在工业上的应用尚不广泛，研究也不十分深入。近来，由于它的特殊的耐高温性能，耐热和耐腐蚀性，在高技术领域中获得重要的应用，从而逐步引起人们的重视。铪主要化合物的性质列于表5。

2.2. 氧化铪

目前知道氧化铪有两种：HfO[12029-22-0]和HfO_2[12055-23-1]。通常条件下稳定的是HfO_2。气相的HfO只有在氧分压低，温度>2000℃下才能存在。在电子束熔炼铪时，放出的氧是由它造成的。二氧化铪汽化时，可以通过质谱仪观察到HfO(g)的存在。

二氧化铪是最重要的铪化合物。与二氧化锆相同，随着温度的升高而发生晶型转变。从单斜向四方转变的温度为1475～1600℃。在氢气气氛下烧结过的二氧化铪单斜向四方转变的温度为1650～1900℃。单斜晶体向四方晶体转变时体积收缩率约为7%。四方晶体转变成具有氯化物型结构的立方晶体温度高达2700℃以上。要使立方晶体的氧化铪在室温下稳定下来，需要在二氧化铪中加入8～20%(摩尔)CaO或8～40%(重量)Y_2O_3[47~54]。

室温下，二氧化铪能慢慢地溶解于氟氢酸。高温下，可与浓硫酸和碱金属酸性硫酸盐反应而形成各种各样的硫酸盐。用四氯化碳或在碳存在下用氯气氯化二氧化铪将生成四氯化铪。与碱共熔可形成铪酸盐。在1500℃以上与碳反应可形成碳化铪。

工业上的二氧化铪是从锆铪分离之后的铪溶液中制备的。在含一定量铪的溶液中加入氢氧化铵或稀碱液，使其转化为水合氧化铪沉淀，再经洗涤、过滤、烘干和煅烧则成为二氧化铪。碳化铪、氮化铪、硫化铪、硼化铪及氯氧化铪等，在高温下煅烧也可以生成二氧化铪。做为产品的二氧化铪其铪锆比Hf/(Zr+Hf)一般为98%左右。最纯的可达99.9%。至于二氧化铪中的其它杂质可以通过氯氧化铪重结晶的方法除去，再将其转化为高纯度的二氧化铪。

2.3. 铪卤素化合物

铪卤素化合物中最重要的是$HfCl_4$[13499-05-3]，HfI_4[13777-23-6]，四氟化铪[13709-52-9]，四溴化铪[13777-22-5]以及氯氧化铪$HfOCl_2 \cdot 8H_2O$[14456-34-9]。它们的主要物理性质列于表5。

四氯化铪与水反应立即水解成氯氧化铪和盐酸。四氯化铪几乎能与含氧有机化合物形成加成化合物而放出盐酸。与碱金属卤化物也能形成加成化合物，例如$2KCl \cdot HfCl_4$[19381-63-6]。这些加成化合物在高温下分解。用金属铪或铝可将四氯化铪还原成低价氯化铪。

四氯化铪一般是在750～1150℃用氯气氯化二氧化铪与碳的混合物来制备的。也可以用氯气在317℃下氯化金属铪或在450℃下用四氯化碳与二氧化铪反应都可制得。

表5 某些铪化合物的主要物理性质

性质	HfB_2 [12007-23-7]	HfC [12069-85-1]	HfO_2 [12055-23-1]	HfN [25817-87-2]	HfP [12325-59-6]	HfS_2 [18855-94-2]	$HfSe_2$ [12162-21-9]	$HfSi_2$ [12401-56-8]	HfF_4 [13709-52-9]	$HfCl_4$ [13499-05-3]	$HfBr_4$ [13777-22-5]	HfI_4 [13777-23-6]
熔点,℃	3250	3950	2900	2982				1750	>968	432①	424①	449①
升华温度,℃									968	317	322	393
密度,g/cm^3												
理论值	11.2	12.7		13.84	9.78			8.03			5.09	
测量值	10.5	12.2	9.68			6.03	7.46	7.2			4.90	
电阻率,μΩ·cm(室温)	8.8	37	$>10^8$	33		1	20					
颜色	灰	灰	白	黄绿		棕紫	暗棕		白	白	白	橙黄
热膨胀系数,10^{-6}	5.7	6.59	6.1	6.9								
硬度②,kgf/mm^2	2900⑤	2300④	1050⑤	1640⑥				930⑦				
晶体结构	六方	面心立方	单斜	立方	六方	六方	六方	正交	单斜	单斜	立方	立方
晶格常数,nm												
a	0.3141	0.4640	0.51156	0.452	0.365	0.364	0.375	0.3677	0.957	0.631	1.095	1.176
b			0.51722					1.455	0.993	0.7407		
c	0.3470		0.52948		1.237	0.584	0.616	0.3649	0.773	0.6256		

①在3.34MPa(33大气压)下；②$1kgf/mm^2=9.8MPa$；③维氏硬度；④努氏显微硬度；⑤金刚石棱锥硬度；⑥微硬度=$50gf/mm^2=490kPa$；⑦在1600℃以上是四方晶体。

四溴化铪的物理性质和化学性质与四氯化铪基本相同。

四氯化铪溶解在水中或水合氧化铪溶解在盐酸中所得到的氯氧化铪溶液，经蒸发结晶可得到白色的四方晶体氯氧化铪八水化合物。它的溶解度与溶液中的酸度关系很大。可利用此性质通过重结晶来提纯氯氧化铪。它在受热时，首先溶解在自身的结晶水中，然后失去结晶水和盐酸，进一步受热转变为二氧化铪。

四碘化铪是铪精炼中重要的化合物。在300℃以上铪与碘反应而形成四碘化铪。但在1200℃以上，它又离解成金属铪和碘。这是铪碘化精炼法的基础。

四氟化铪是氟铪酸铵在无氧气氛下热分解而制得的。在300℃下用无水氟化氢气体与四氯化铪进行置换反应也可制得。

2.4. 氢化铪

铪在700～800℃下与氢反应则生成氢化铪 HfH_2 [12770-26-2]。在250℃以下，反应很慢。铪的吸氢量与氢气压力和温度有关。吸放氢气是可逆的。在600℃以上，抽真空可以除去氢。

在吸收氢气的过程中，开始铪从六方晶体转变为面心立方晶体氢化铪，然后再转变为面心四方晶体氢化铪。在室温下氢与铪的摩尔比为1.7～1.8时，面心立方晶体可做为单独相存在。而其摩尔比为1.87时，面心四方晶体只有在407℃以下才是稳定的[56,57]。

氢化铪是脆性物质，易于破碎成粉末。金属铪粉末是通过氢化、粉碎、脱氢的方法制成的。

2.5. 碳化铪

碳化铪[12069-85-1]是黑灰色脆性固体。熔点高达3950℃。是纯碳化物中熔点最高的物质。其复合物 HfC·4TaC 是目前所知道的熔点最高的化合物。碳化铪虽然不是一种有固定组成的化合物，但做为一个固熔体，碳能很均匀的分布在铪的面心立方晶格中。从相图[58]可以看出，在2360℃时，碳含量在34～39.5%(摩尔)范围内，它是单相的。

碳化铪在室温下对绝大多数化学试剂是稳定的。它溶解于含氧化剂的氟氢酸中。在250℃以上可与卤素反应形成四卤素化物。在500℃以上，可与氧反应形成氧化铪。高温下，在氢气流中将慢慢失去部分碳。

碳化铪的工业制备方法一般是采用氧化铪与炭黑混匀后，置于石墨坩埚中，在氢气气氛下，于1900～2300℃反应而获得。也可将混合物置于真空中，于1600～2100℃下反应。用金属铪与碳直接反应也可以制得碳化铪。在2100℃下，用四氯化铪与甲烷反应也可制得。

2.6. 氮化铪

氮化铪，HfN[25817-87-2]，是一种脆性固体。熔点高达2982℃。有金属特性。一般是在氮气或氨气气氛下将金属铪加热到1000～1500℃而制得。在较高的温度下，可以制得氮与铪摩尔比接近1的产物。但反应速度相当慢。这是由于氮通过氮化铪保护层的扩散速度太慢所致。目前，在硬质合金切削工具表面镀上一层氮化铪，可以大大减少其摩擦力和磨损，可使刀具寿命提高6～8倍。其镀层是采用化学气相沉积法获得的。即在氢气气氛下，使四氯化铪与氮气在1000℃以上反应，生成的碳化铪在切削工具表面沉积形成一薄保护层。

2.7. 硼化铪

硼化铪，HfB_2[12007-23-7]，是灰色结晶状固体。熔点为3250℃。高温下是一种热的良导体。室温下可为氟氢酸所分解。但几乎能耐其它所有化学试剂的腐蚀。

硼化铪通常是用二氧化铪与碳和硼或碳化硼反应制得。也可以用四氯化铪、三氯化硼和氢气在2000℃下反应制得。直接用铪和硼进行反应也是可行的。

2.8. 硼氢化铪

硼氢化铪 $Hf(BH_4)_4$[25869-93-6]，是铪化合物中最易挥发的化合物。熔点29℃，沸点118℃。在25℃下，蒸汽压可达2kPa (14.9mmHg)。它是用氟铪酸钠 [16921-79-2]和硼氢化铝在室温下慢慢反应，经反应数天后则可蒸馏，分离出硼氢化铪[59]。

2.9. 硅酸铪

硅酸铪，$HfSiO_4$ [64550-75-0]，在自然界中仅以与硅酸锆共晶的形式存在。也可以用氧化铪和氧化硅在高温下合成。它的性质与硅酸锆十分相似。在硅酸锆中加入硅酸铪可使它的软化点提高。硅酸铪是芳香族有机化合物离解的一种催化剂。

2.10. 硫化铪

目前已经能够制备出 Hf_2S，HfS 和 HfS_2 三种硫化铪。它们都可以将铪和硫混合后在500℃下反应制得。也可以让硫化氢通过热的铪粉，使其转化成硫化铪。二硫化铪有很好的润滑性能[60]。

3. 用　途[54]

铪最重要的用途是做核反应堆的控制棒材料。这是由于它具有高的热中子吸收截面，优异的耐热水腐蚀性，优良的延展性和机械性能。腐蚀实验表明，在750℃下蒸汽下经44天，重量仅增加6mg/dm²。而Zr-2合金的对比样品为48mg/dm²。它在经受一个相当长的时间辐射之

后，其吸收截面没有明显的减少，这是由于它包含有几种热中子吸收截面大的质量数连续的同位素的缘故。也就是在一个同位素吸收中子之后转变成的新同位素，同样具有高的热中子吸收截面。

铪又是耐热高温合金的增强材料。在铌、钽、钼和钨合金中加入少量铪，它将与碳反应而形成分散的第二相增强剂。在用于喷气发动机的镍基超合金中加入1～2%铪可使固溶体的高温延性和抗拉伸蠕变强度大为改良。

铪在硬质合金切削工具中的应用是很有发展前途的。铪铌碳化物的固溶体用做硬质合金切削工具取代碳化钽已经取得了满意的结果[61]。

虽然大多数照相闪光灯都用锆箔做发光材料，但铪在这方面的应用却具有自己的特点。铪化合物在高温耐火材料和精细陶瓷上将有很好的应用前景。HfO_2-RF_2O_3可做磁流体发电的电极材料[55]。

4. 规格和分析方法

铪和铪化合物，世界许多主要生产国目前尚没有制定标准。生产厂家是根据用户的要求提供产品的。

铪和铪化合物的分析根据要求选用分析方法。其中包括原子吸收光谱法，发射光谱法，X射线荧光光谱法，质谱分析法，中子活化法和化学分析法等。通常情况是：锆铪和量用苦杏仁酸重量法测定。日常锆铪和量的控制分析用EDTA络合滴定法。在锆铪比的测定中，含铪量高的用α射线萤光光谱法；含量低的用发射光谱法。至于其它杂质则根据要求选用各种分析方法。中国于1981年制定了“氧化锆、氧化铪分析方法”的国家标准GB2590.1～2590.11—81。其它产品的分析都可参照采用。

5. 毒性和安全

铪是无毒的，所以铪和大多数铪化合物不需要特别的安全防护。但处理如四氯化铪、硫酸铪等铪化合物时，由于它们的水解会产生强酸性产物，有腐蚀作用，应充分重视，以防烧伤。

海绵铪和铪粉，尤其是新制备的产品易燃。燃烧的铪不能用水扑灭，必须用氩气、干盐或干砂来扑灭。湿的海绵铪和铪粉比干的燃烧得更快，更完全。

6. 经济状况[54,63,64]

1952年以前，铪仅为实验室产品。由于在反应堆控制棒的应用大大推动其生产的发展。一般铪是做为原子能级海绵锆生产的副产品，因此年产量受到限制。目前实际用量尚未超过供给水平。1978年铪的总产量为170t。

铪和铪化合物的价格也受原子能级海绵锆的价格所影响。

铪的主要生产厂家是美国的Teledyne Wah Chang Albany，Western Zirconium Inc。法国的Pechiney Ugine Kuhlmann和前苏联以及日本的Nippon Mining(株)。铪的价格一般比较稳定。1989年海绵铪的价格在176～330美元/kg范围内。铪的世界总需求量估计为80t/a，其中氧化铪约为10t。

参考文献

[1] Coster, D., Von Hevesy, G., *Nature*, 111, (1923).

[2] Hess, H. D., "USBM Rep. Invest. 5856", US Bureau of Mines, 1962.

[3] Neves, J. M., Correia et al., *Contrib Mineral*, Pet. 48, 73 (1974).

[4] Lide, David R., "Handbook of Chem. and Phys.", 71st ed., CRC Press, 1990～1991.

[5] Konig, R. E., *RCA Rev.*, 23, 574(1962).

[6] Thomas, D. E., Hayes, E. T. (eds), "The Metallurgy of Hafnium", p. 331, US Government Printing Office, Washington, D. C., 1960.

[7] Hawkins, D. F. et al., *J. Chem. Eng. Data*, 8, 628(1963).

[8] Deem, H. W., "Thermal Conductivity and Electrical Resistivity of Hafnium", Battle Memorial Institute, BMI-853, Columbus, Ohio, 1953.

[9] 同[6], pp. 218～219.

[10] McClintock, D. R., Tracy, G. A., "Physical and Mechanical Properties of Hafnium", Westinghouse Electric Corporation, 1958.

[11] Adamstadt, H. K., *Trans. Am. Soc. Met.*, 44, 949(1952).

[12] Romans, P. A. et al., *J. Less Common Met.*, 8, 213(1965).

[13] Lederer, C. M. et al., "Table of Isotopes", 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.

[14] Blumenthal, W. B., "The Chemical Behavior of Zirconium", D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, N. J., 1958.

[15] Clearfield, A., *Rev. Pure Appl. Chem.*, 14, 91(1964).

[16] Larsen, E. M., "Zirconium and Hafnium Chemistry", in Emele' us, H. J., Sharpe, A. F. (eds), "Advances in Inorganic Chemistry and Radi' ochemistry", Academic Press, N. Y., 1970.

[17] Clark, R. J. H. et al., "The Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium", Pergamon Press, Oxford, 1973.

[18] チタニウム懇話会編，“チタンジルコニウムハフニウム金属とその化合物”，アグネ，1965.

[19] 王善作译，稀有金属，(7)，44～52(1975)。

[20] 王善作，稀有金属，3(6)，36～43(1979)。

[21] 王善作，《液-液萃取与锆铪分离》，焦作市硫磺矿，1973年(内部资料)。

[22] Nielsen, R. H., "Separation of Hafnium and Zirconium", in [6], chapt. 2.

[23] 北京大学化学系稀有元素化学教研室，《锆铪萃取化学》，1975年(内部资料)。

[24] Googin, J. M., "YB-65-103", 1956.
[25] McClain, J. H., Shelton, S. M., in Tipton, C. R., Jr. (ed.), "Reactor Handbook", 2nd ed., vol. 1, Interscience Publishers, Inc., New York, 1960.
[26] Fischer, W., *Z. anorg. u allgem. Chem.*, **225**, 277(1947).
[27] Overholser, L. G., "Y-431", 1949.
[28] Leaders, W. M., "Y-449", July 22, 1949.
[29] Overholser, L. G. et al., "Y-477", September 9, 1949.
[30] Barton, C. J. SR. et al., "Y-611", June 6, 1950.
[31] Ramsey, J. W., Whitson, W. K., JR., "Y-817", October 12, 1951.
[32] Brown, K. B., "USAEC Report ORNL-TM-107", 1962.
[33] Moore, J. G. et al., "USAEC Report ORNL2346", 1957.
[34] McDonald, D. J., *Sep. Sci. and Technol.*, **16**(10), 1355～71(1981).
[35] Takahashi, M. et al., "Paper presented at the 6th International Conference on Zirconium in the Nucl. Ind.", Vancouver, B. C., Canada, 1982.
[36] Boyer, G. H., "ISC-182(Del)", December 3, 1951.
[37] Cox, R. P., Beyer, G. H., "ISC-682", December 23, 1955.
[38] Cox, R. P. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 141(1958).
[39] Keller, W. H., Zonis, I. S., "Paper Presented at the A. I. Ch. E. Meeting", Chicago, 1957.
[40] Alcock, K. et al., *J. Inorg. & Nuclear Chem.*, **4**, (1957).
[41] Hure, J., Sanint-James, R., "Proc. International Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy", vol. 8, p. 551, United Nations, New York, 1956.
[42] Hudswell, F., Hutcheon, J. M., "Proc. Inter. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy", vol. 8, United Nations, New York, 1956.
[43] Foos, R. A., Wilhelm, H. A., "ISC-693", July, 1954.
[44] Moulin, L. et al., "Paper Presented at the 6th International Conference on Zirconium in the Nuclear Ind.", Vancouver, B. C., Canada, 1982.
[45] US 4021531 (1977), Besson, P. et al. (Ugine Aciers Pechiney Ugine Kuhlman, France).
[46] 王善作，"工业应用的锆铪分离流程的现状和发展趋势"，中国第二届锆铪学术会议，1984 年。
[47] Stansfield, O. M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 436(1965).
[48] Stacy, D. W., Wilder, D. R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 285 (1975).
[49] Lynch, C. T., "Hafnium Oxide", in Alper, A. M. (ed.), "High Temperature Oxides", Academic, Press, New York, 1970.
[50] Dole, S. L. et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 488(1977).
[51] Hulse, C. O., "Mechanical Properties of Al_2O_3-HfO_2 Eutectic Microstructures", in Brade, R. et al. (eds), "Fracture Mechanics of Ceramics", vol. 4, Plenum Publishing Corp., 1978.
[52] US 4917968 (1990), Tufflas, Robert H. et al. (ULTRAMET).
[53] Friz, M. et al., "Proc. Annu. Tech. Conf. -Soc. Vac. Coaters", 32nd, pp. 264～269, 1989.
[54] Ruhle, M., *Metall*, **37**(2), 171～175(1983).
[55] Marchant, D. D., Bates, J. L., "Inter. Conf. MHD Electr. Power Gener.", 7th, vol. 1, pp. 287～291, 1980.
[56] Mueller, W. M. et al., "Metal Hydrides", Academic Press, New York, 1968.
[57] Goon, E. J., Malgiolio, "Thermocrystallography of the Hydrides of Titanium, Zirconium and Hafnium", Contribution No. 257 from the Department of Chemistry, Tufts University, 1960.
[58] Rudy, E., "Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems • part V • Compendium of Phase Diagram Data", AFML-TR-65-2, Air Force Materials Laboratory, Wright Patterson AFB, Ohio, 1969.
[59] Hoekstra, H. R., Katz, J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2488 (1949).
[60] Rasneur, J. et al., *C. R. Acad. Sci. (Paris) Ser.*, **c283**(10), 409(1976).
[61] Booker, P. H., Curtis, R. E., *Cutting Tool Eng.*, **30**(9/10), 18(1976).
[62] 北京有色金属研究总院，《锆和铪的冶金分析》，科学出版社，北京，1966 年。
[63] Rouse, I. M., *Mining Annual Review*-1989, c84(1989).
[64] Skidmore, Charles A., *Metals & Minerals Annual Review*, 87～88, (1991).

haishui danhua

海水淡化　Sea Water Desalination

石　松　国家海洋局第二海洋研究所(1.,4.,6.)
王世昌　天津大学研究生院(2.)
胡振华　国家海洋局杭州海水淡化与水处理技术开发中心(3.,5.)

1. **总论**…… 671
1.1. 概述…… 671
1.2. 供水与淡化技术…… 672
1.3. 海水淡化技术发展概况…… 673
1.3.1. 几个工业发达国家的情况…… 673
1.3.2. 中国淡化技术概况…… 674
1.3.3. 海水淡化学术团体…… 674
2. **蒸馏法**…… 674
2.1. 多效蒸发…… 675
2.1.1. 浸没管式…… 675
2.1.2. 竖管式…… 676
2.1.3. 横管降膜式…… 676
2.2. 多级闪蒸…… 676
2.3. 压汽式蒸馏…… 678
2.4. 防垢…… 679
2.4.1. 硫酸钙垢的控制…… 679
2.4.2. 碱性垢的pH控制法…… 679
2.4.3. 阻垢制法…… 680
2.5. 材料与防腐…… 680
3. **反渗透法**…… 680
3.1. 反渗透淡化原理…… 680
3.2. 反渗透膜…… 681
3.3. 工艺流程及参数…… 681
3.3.1. 压力…… 682
3.3.2. 温度…… 682
3.3.3. 浓水流量…… 682
3.4. 预处理与清洗…… 683
3.5. 能量回收…… 683
4. **电渗析法**…… 684
4.1. 原理…… 684
4.2. 离子交换膜…… 685
4.3. 电渗析器…… 685
4.4. 电渗析流程形式…… 686
4.4.1. 一次连续式…… 686
4.4.2. 循环式…… 687
4.4.3. 部分循环式…… 687
5. **其它淡化方法**…… 687
5.1. 反渗透与电渗析相结合…… 688
5.2. 冰冻法…… 688
5.3. 膜蒸馏…… 688
5.3.1. 原理…… 688
5.3.2. 能耗…… 689
6. **海水淡化方法的技术经济比较**…… 689
参考文献…… 689

1. 总　论

1.1. 概　述

海水淡化是除去海水（包括咸水、盐水）中溶解盐以获取淡水的工艺过程。实际上，海水淡化技术属于分离科学与技术，即用化学的、物理的方法从海水中取出淡水（如蒸馏法、反渗透法和膜蒸馏法），或除去其中的盐（如电渗析法），二者都能达到淡化的目的。

海水（包括咸水、盐水）是全球含有咸味溶解盐的水体。海水平均含盐量35g/L，化学元素组成基本恒定；半封闭的海湾可高达40g/L以上；江河入海口可低至5～10g/L。地下水有微咸水（1～3g/L）、咸水（3～10g/L）和盐水（10～50g/L）之分，化学元素组成随地区而异[1]。海水、咸水、盐水含盐量高，不宜直接为人类所利用；人们日常用的淡水，通常是指含盐量低于1g/L的水。

淡化技术既能把海水、咸水转化为人们日常用的淡水，又能使淡水进一步纯化，作为预除盐过程制取某些工业部门（如电子、发电、医药等）所特殊需要的纯水或超纯水。此外，淡化技术也是废水回收再利用三级处理，以及化工过程中分离、浓缩、提纯等的主要手段。该技术具有除盐的独特性能，是常规水处理工艺（生化、絮凝、沉淀、过滤）所不能取代的。

目前，工业化的淡化方法有蒸馏法、反渗透法和电渗析法；处于研究开发阶段的有冰冻法和膜蒸馏法。方法不同，适用范围也有所不同，设计部门应根据原水水型、用户对产品水的要求，来选用有效而经济的淡化方法。一般说来，淡化高含盐量的海水或盐水多采用蒸馏法和反渗透法；淡化低含盐量的咸水多采用电渗析法和反渗透法；制备特殊工业所需纯水、超纯水多采用反渗透法或电渗析法作为预除盐工艺。

1.2. 供水与淡化技术

全球总水量相当丰富，能作为供水的淡水水源却极为有限。据统计，全球总水量的97%以上是海水，其余大部分为极区的冰雪和深层地下水；作为供水的淡水水源可能仅占全球总水量的0.06%，这部分水在海洋—大气—陆地—海洋的水文循环过程中为人类所利用。由此可见，人类赖以生存的地球所能提供的淡水水源主要来自雨水。中国的淡水资源并不丰富，人均占有淡水量只是前苏联的1/7，美国的1/5，世界平均的1/4，居世界人均占有淡水量最低国家之一，而且雨水的时、空分布极不均匀。

随着中国经济建设的发展，产业和人口的增长，生活、工业、农业的用水量迅速增加，水的供需矛盾日趋紧张。据1979年调查，有154个城市存在着不同程度的缺水，日缺水量达8.8Mm³；1983年，在196个城市调查统计中有188个城市缺水，日缺水量达12.4Mm³。缺水，直接影响人民生活和生产的正常需要。有些城市由于污水排放超过水体的自净能力，造成水体严重污染，危及人体健康，并影响工业产品质量。由于污染使缺水地区本来已很紧张的水的供需矛盾更加突出。预计到2000年，中国全国城市生活和工业用水量将增加到$1.3\times10^{11}m^3$（日供水量$3.6\times10^8m^3$），比1983年又增长1.3倍。增加的用水量中，很大一部分是北方缺水地区及沿海城市[2]。

80年代中期，中国全国地下水的年开采量约为（45～50）Gm³，主要集中在北方干旱、半干旱地区。如北京、太原、西安、济南等城市主要靠地下水供水；北方的农田也主要依靠地下水灌溉。由于地下水的过量开采，造成部分地区，特别是城市中心区（如上海、天津、北京等）的地面下沉，以及沿海城市（如大连、秦皇岛等）的海水入侵。远距离引水，能起到补充调剂的作用，但不能根本解决缺水地区的供水问题。如天津市，在完成引滦工程对淡水供应不足有所缓解以后，预计到本世纪末，又将面临淡水供应不足的问题。

未来水资源开发的总趋势是，在加强地面水和地下水的保护和开发的同时，逐渐把开发的重点转向发展水的回收再利用、海水和咸水的淡化、海水的直接利用等方面。美国对其未来50年用水预测，总用水量将增加1倍多，回收量要增加4倍，增加的用水量当中，主要靠提高水的再利用率来解决。首先是对冷却水的回收再利用，其次是对生活污水、工业废水的回收再利用。例如，在美国洛杉矶和圣地亚哥之间的奥兰治县，地处加州的西海岸，历史上曾从400km外的科罗拉多河和720km外的北加州水系两次引水。1978年，该县总人口增至180万，年用水量达$4.3\times10^8m^3$，而当地水源（引水和地下水）只能满足所需的60%。供水不足，超量汲取地下水，导致海水入侵，使地下水进一步遭到破坏。为彻底解决该地区的用水问题，建设了21个水厂，对过去排入大西洋的污水进行处理，总容量为56800m³/d，其中2/3为二级处理水（含盐量1221mg/L），其余（1/3）为包括反渗透淡化装置在内的三级处理水（133mg/L），混合后回灌距海岸7.2km处的23个注水井，使回灌量与开采量持平。随着用水量增加，21水厂的处理水量也相应增加。21个水厂生产的二级、三级处理的混合水运行耗电，比从北加州水系8个加压泵站的耗电低，略高于从科罗拉多河引水5个加压泵站的耗电（见表1）[3]。

表1 21个水厂产水与引水的能耗比较

水源	水质，mg/L	能耗 kW·h/m³
科罗拉多河引水	750	1.69
21K水厂二级、三级混合水	680	2.06
北加州水系引水	300	2.68

淡化技术既能就地把取之不尽、用之不竭的海水、咸水转化为淡水，又是水回收再利用中三级处理的主要手段。

当前，在开发水资源的过程中，越来越受到水量、水质、资金、能源和技术等多种因素的制约。1973年石油价格暴涨以前，美国以海水淡化向南加州供水，比从160km外引水便宜。近20年，淡化技术不断在改进，但改进节约下来的能耗，几乎又被燃料价格上涨所抵消。但在富产石油而缺水的中东国家里，海水淡化仍然保持着持续发展的势头。如科威特，全国的供水主要来自海水淡化厂，而且拥有世界上最大的多级闪蒸海水淡化厂（$3.9\times10^5m^3/d$）。有些国家，特别是发展中国家，因受到能源、资金和技术等方面的限制，应用较普遍的主要是

能耗较低、技术易行的咸水淡化（如中国的电渗析技术），而海水淡化仅在特定的范围内应用，如远航的舰船、海上钻井平台和少数缺水的岛屿等。

1.3. 海水淡化技术发展概况

1.3.1. 几个工业发达国家的情况[4]

50年代初，几个工业发达国家开始研究开发海水淡化技术，迄今已形成相当规模的工业体系，除满足本国需要外，还大量向国外输出，主要市场是在中东富产石油的地区。在世界淡化市场上竞争力最强的有美、日的几家公司，其次是英、法、意、德的公司。

(1) 美国　1952年，美国国会通过一个盐水转换法，在内务部下设盐水局(OSW)，专门从事规划和组织实施海水淡化的研究开发工作，1953～1970年共投资1.8×10^8美元[5]。这期间海水淡化技术进展迅速，使传统的蒸馏技术得到改进，并把电渗析和反渗透两种新的膜技术开发至工业化的程度，建设5个淡化示范装置。所有成果都反映在该局的历年研究开发报告（OSW，R&D Report）中。

(2) 日本　60年代，由通产省工业技术院的东京工业试验所负责大型蒸馏淡化装置与海水综合利用研究开发的规划与组织实施。1973年，在该院下成立造水促进中心，主要对省能淡化技术（反渗透、冰冻、膜蒸馏）、生活污水、工业废水的回收再利用的研究开发进行规划与组织实施。常规水处理技术（如生化法），占地面积大，水成本高，多数只能达到水质排放标准，要是回收再利用必须进行深度处理。目前，日本正在实施的水综合再利用规划，是以生物工程与膜淡化技术组合的新型水处理系统。该系统通过生物基因强化厌氧发酵菌，以高效率地产生甲烷作为新能源；以膜法淡化技术提取淡水以开发新水源；同时可净化环境。1985～1990年共投资118亿日元[6]。

(3) 法国　法国的淡化技术研究开发是由国家原子能委员会兼管。1967年，该委员会和海军技术部签定合同书，在多伦海军基地附近建立海水淡化试验所。该所按照原子能委员会拟定的规划进行各种试验，以蒸馏法为主。

(4) 英国　淡化技术的研究开发也是由国家原子能委员会兼管。在温弗里斯建有双重目的的多级闪蒸淡化厂（与核能电厂相结合）。格拉斯哥大学是世界上唯一设有海水淡化专业的大学，著名的闪蒸创始人Silver教授在此任教，该大学已为中东地区输送一批淡化工程技术人员。

(5) 意大利　淡化技术是由国立科学研究院组织实施。因意大利主要是淡化咸水，重点是研究膜法（反渗透和电渗析）。1967年，在亚德里亚海南部东海岸的Bari建有综合淡化试验场，进行膜法、水冻法和离子交换树脂方法的中间试验。

全世界陆用淡化装置发展概况见表2。从表2所列的历年统计数字来看，淡化装置的总容量从1975年的$1.99\times10^6m^3/d$增至1990年的$13.35\times10^6m^3/d$，年平均增长速度为$0.76\times10^6m^3/d$。总的发展趋势是：蒸馏装置产水容量越来越大，尽管装置数量有所减少，总容量仍然保持着稳定的发展，目前仍占总产水容量的60%以上，处理对象主要为海水。反渗透发展迅速，容量和数

表2　全世界陆用淡化装置的数量与容量（$100m^3/d$以上）

淡化方法	数量与比例，套(%)						容量与比例，$\times10^3m^3/d$(%)					
	统计时间(年，月)						统计时间(年，月)					
	1975年1月[8]	1977年1月[8]	1980年6月[8]	1984年9月[7]	1987年12月[10]	1990年[11]	1975年1月[8]	1977年1月[8]	1980年6月[7]	1984年9月[10]	1987年12月[10]	1990年[11]
蒸馏	664 (64.00)	807 (54.00)	965 (44.00)	1953 (42.40)	1183 (28.20)	1363 (28.18)	1698 (85.30)	2879 (77.70)	5523 (75.90)	7471 (75.30)	8328 (69.40)	8554 (64.08)
反渗透	268 (25.90)	518 (34.60)	929 (42.00)	1908 (41.40)	2007 (47.70)	2800 (57.88)	171 (8.60)	632 (17.00)	1478 (20.30)	1982.5 (20.00)	3005 (25.40)	4114 (30.82)
电渗析	102 (10.10)	171 (11.40)	310 (14.00)	748 (16.20)	929 (22.10)	674 (13.94)	122 (6.10)	196 (5.30)	274 (3.80)	466.5 (4.70)	582 (4.80)	680 (5.10)
其它	2	2	1		85 (2.00)						66 (0.4)	
共计	1034 (100)	1496 (100)	2209 (100)	4606 (100)	4204 (100)	4837 (100)	1991 (100)	3707 (100)	7275 (100)	9920 (100)	11981 (100)	13348 (100)

注：中国未统计在内（1987年以前）。

量均有明显的增加，处理对象初期以盐水为主，近几年用于淡化海水有逐年增加的趋势。电渗析一直处于低速度的发展，处理对象主要为盐水。

根据1987年12月的统计资料[10]，全世界淡化装置总产水容量的63%集中在中东国家，其中沙特阿拉伯(30%)、科威特(11.4%)、阿联酋(10.9%)三国容量最大。参见表3。

表3 淡化装置地区分布情况[9]

地区	装置数,套	产水容量,m^3	百分比%
中东	1462	7549576	63.0
美国	779	1272626	10.62
欧洲	597	947634	7.91
非洲	419	893373	7.46
亚洲	233	452607	3.78
中美与加勒比海	133	332448	2.77
前苏联	25	259951	2.17
北美(美国除外)	76	84471	0.70
澳大利亚,大洋洲	67	81935	0.68
南美洲	62	60096	0.50
其它	16	47917	0.40
合计	3869	11982634	100.0

1.3.2. 中国淡化技术概况

中国淡化技术的研究是从1958年开始的。1959～1961年和1968～1970年军内、外曾两次组织全国淡化技术攻关，使电渗析技术初步达到应用的阶段，并为反渗透技术打下实验室的研究基础。与此同时，造船研究设计单位研制船用蒸馏淡化装置。1974年，由中国科学院和国家海洋局共同主持召开全国海水淡化科技工作会议。1978年，成立国家科委海洋专业组海水淡化分组，负责指导和协调全国海水淡化科技工作的任务。

(1) 蒸馏法[12] 天津市于1975～1981年研制试验完成日产百吨级多级闪蒸海水淡化原型试验装置。此装置为五级，模拟400～500m^3/d的中型设备；实际生产能力为72m^3/d；五级造水比1：5(按全系列计相当7.5～10)。大连市研制试验完成竖管多效多级蒸发试验装置，系由三效三级组成，模拟九效九级的中试条件。试验装置的产水量为10～12m^3/d(以九效九级计大于30m^3/d)；造水比2.5(以九效九级计为7.5)。

60年代以来，中国研究、生产和安装在各种军民舰船上的蒸馏海水淡化装置超过200台；单台产水能力5～55m^3/d；淡化器型式有真空沸腾式、多级闪蒸式、电力压汽式等。多级闪蒸用于纺织、印染废碱的回收约有150台。

(2) 反渗透法 中国通过“七五”科技攻关，研制并投入生产的ϕ200mm(8in)卷式反渗透组件和ϕ200mm(8in)中空纤维式反渗透组件，已开始在电厂锅炉补给水、医药和电子工业超纯水制备中预除盐的应用或代替进口组件和装置；淡化5000mg/L咸水的卷式组件和淡化10000mg/L咸水的中空纤维膜都通过实验室鉴定；对淡化海水性能优良的超薄复合膜完成了底膜与复合工艺的小膜试验。

(3) 电渗析法[13] 中国生产电渗析器的工厂有20多个(多为乡镇企业)，1973年，全国生产的电渗析器已达2279台，总产值达4785.9万元，总设计能力为7130.4m^3/h，分布于全国28个省市、994个用户。仅上海地区就有近500多台，在200多个单位使用。这些装置主要用于工业用纯水的预除盐和咸水淡化；少数用于内陆高含盐量的盐水(如塔里木油田电渗析沙漠淡化车)和个别缺水岛屿的海水淡化(西沙200m^3/d电渗析海水淡化站)。

1.3.3. 海水淡化学术团体

欧洲化工联合会(EFCE)下设淡化与水技术委员会，于1962～1980年共发起组织7次国际海水淡化学术讨论会；1983～1991年又与国际脱盐协会(IDA)共同发起组织5次国际淡化与水再利用学术讨论会。

国际性组织有国际淡化协会(IDA)，它的前身是国际淡化与环境协会(IDEA)，设有三个地区分会：(1) 北美分会，全名是“供水改良协会”(NWSIA)；(2) 中东分会，全名是“水科技协会”(WSIA)；(3) 欧洲分会，全名是“欧洲淡化协会”(EDA)。

中国设有中国海水淡化与水再利用学会，成立于1982年，下设蒸馏、反渗透、电渗析、液膜等7个专业委员会；办有中文《水处理技术》和英文《Water Treatment》学会会刊。

2. 蒸馏法

蒸馏法又称蒸发法，是最早采用的海水淡化技术。其过程特点是盐水受热沸腾产生蒸汽，蒸汽冷凝为淡水，而原水中的无机盐随浓缩液排放。蒸馏法与膜法不同，一经蒸发所得的水就是蒸馏水，水质较高，含盐量可降到5mg/L以下。另一方面，蒸馏法所能处理的原水比其他方法广泛。原水含盐量从几百到几万mg/L都能适应。因此，蒸馏法的适用场合较广，多年的应用和发展仍兴旺不衰。

在原水含盐量处于中低度(即一般咸水)的情况下，蒸馏法的耗电量一般高于膜法。但对于海水或高含盐量

的原水，特别是淡化规模较大时，蒸馏法最为有利。蒸馏法又可利用低位热能或废热，具有明显的节能潜力，再加上设备简单可靠，易于大型化，故一直受到重视。在全世界范围内，目前蒸馏法仍是总产水容量最高、单机容量最大的淡化方法。

蒸馏法中常用到下面两个术语：

造水比——又称蒸发比，直观的定义是所得淡化水（蒸馏水）的重量与所需加热蒸汽重量之比。

浓缩比——经蒸发后所排放的盐水浓度（按总溶固体计）与原料水的浓度之比。

海水淡化蒸馏法有多种工艺流程和设备型式，但基本的、使用最多的还是多效蒸发、多级闪蒸和压缩式蒸馏（热泵蒸发）三个类型。

2.1. 多效蒸发

多效蒸发是由多个单效蒸发组成的系统。即将前一蒸发器产生的二次蒸汽引入下一蒸发器作为加热蒸汽，并在下一蒸发器中冷凝成蒸馏水。如此依次进行。一个蒸发器及其过程称为一效。这样，用多个蒸发器就可形成双效、三效和多效。在大型海水淡化装置可多达 12～13 效甚至更多。图 1 即为常用的一种海水淡化多效降膜蒸发流程。系统中各效的压力和温度从左至右依次降低。从冷凝器后分流出来的原料海水经过预处理后，由泵 G_1 依次送入预热器 E_n、E_{n-1}…E_3、E_2、E_1 进行预热，然后进入第 1 效蒸发器 D_1 的顶部，并按要求分配到传热管的内壁，管外为加热蒸汽。蒸发出来的二次蒸汽同下降的盐水在分离室中实现汽液分离，二次蒸汽经过除泡沫后引至下一效加热。剩下的盐水则因两效间的压差作用而流入下一效蒸发器 D_2。从第二效起各效都有盐水循环泵 G_7、G_8…G_{n+4}、G_{n+5}，将盐水分别打到蒸发器顶部进行分布和蒸发。如此进行直到末效 D_n。各效所生成的蒸馏水也沿压力温度降低的方向流经各效管间，同时回收其热量，直到最后的冷凝器 K，形成产品淡水抽出。最后的浓盐水从末效 D_n 的底部排出。

多效蒸发与单效蒸发相比，热能得以重复利用，造水比几乎按效数成倍增加，但单产设备费亦随效数增加而逐渐升高，故不能一味地增加效数。

组成多效蒸发系统的蒸发器有多种型式，现介绍以下主要三种。

2.1.1. 浸没管式

浸没管式（ST）蒸发器是加热管被盐水浸没的一大类蒸发设备。广义的浸没管式蒸发器又有多种多样，有直管、蛇管、U型管、以及竖管、横管等结构。

盐水在蒸发器中的流动方式有自然对流循环和强制循环两类。这种蒸发器出现较早，操作方便，但结垢严重、盐水静液柱高、温差损失大，故效数不宜太多，一般在 6 效以下。近年来，将强制循环蒸发器用于海水淡化，效数达到 10 效。图 2 为一个 10 效系统的强制循环蒸发器，系统的产水能力达 15000m³/d，每个蒸发器的传热面积为 1600m²，前后各效分离器直径达到 5～8m。其它型式的浸没管蒸发器除广泛用于化工蒸发外，一些电厂和舰船的淡化系统亦有采用。但总的来说，这种类型的淡化装置目前采用得不多，原因之一是防垢除垢难度较大，就会使系统和操作复杂化；另一原因是传热系数不高，设备显得庞大。

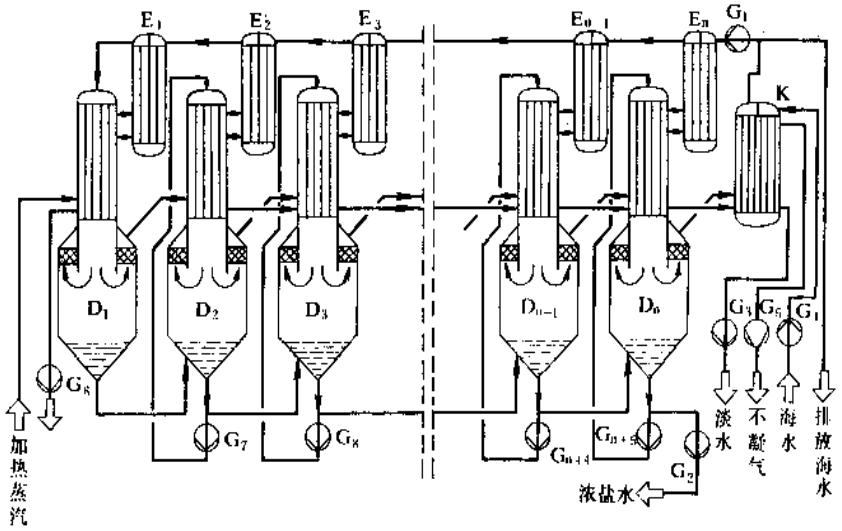


图 1　海水淡化多效蒸发流程

D—蒸发器；E—预热器；G—泵；K—冷凝器

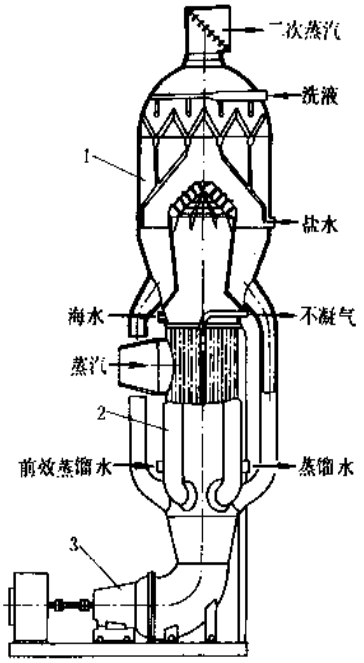


图 2 强制循环蒸发器
1—分离器；2—加热器；3—循环泵

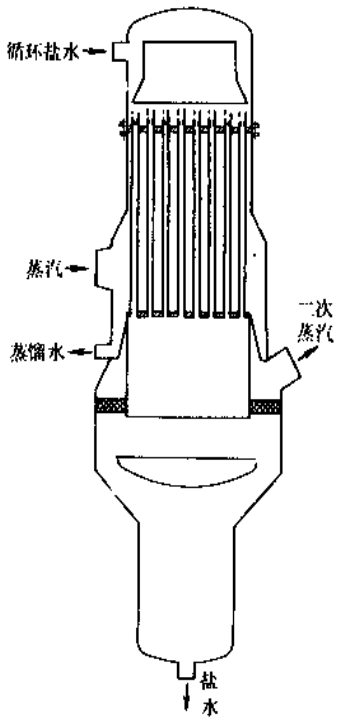


图 3 竖管降膜蒸发器

2.1.2. 竖管式

竖管式(VT)蒸发器是指管内降膜式蒸发器(图3)。这种蒸发器具有两个基本优点，一是因管内为膜状汽化，传热壁两边都有相变，故传热系数高，且消除了盐水的静液柱所造成的温差损失。系统的造水比较高，可达9～10。二是盐水一次流过系统，原料水用量少，预处理费用低、输水动力省，因而操作费较低。但此种蒸发器的结垢问题仍然不可忽视，特别是当液体分配不均或者水量不足时，在管内壁形成干区，结垢的危险性增大，因此在防垢和清垢方面有较高的要求。一般说来，在这类蒸发系统中晶种法不宜采用，主要靠化学法防垢加上温度、浓度的合理设计。

图3示出竖管降膜蒸发器的结构原理。蒸发器的顶部为盐水分布器，其作用是将底部送上来的盐水均匀地分布在各管内壁，形成液膜蒸发。蒸发器下部设有汽水分离器和盐水室。

2.1.3. 横管降膜式

横管降膜式(HTE)蒸发器是循环盐水通过喷淋装置在管外形成液膜，加热蒸汽（或前效二次蒸汽）在管内凝结。它具有与竖管降膜式相同的优缺点，但设备高度远比竖管降膜式为小，装置紧凑，所有各效的管束、喷淋管和汽水分离器都装在一个卧式筒体中，因而热损失小。近年来发展起来的铝材传热管低温多效蒸馏系统(LT-MED)，在许多国家引起重视。由于温度低，结垢和腐蚀都大大减轻，保证了较高的传热系数；此外气相阻力小，又消除了静液头损失，传热温差可以缩小，因而适用于利用低位热能。有的横管降膜式装置，第一效的蒸发温度仅为75～55℃，因此与电厂低压透平的抽汽连接是十分有利的。目前的单机装置规模达到20000m³/d。每立方米淡水的总耗能量可与反渗透竞争，而规模、水质和可靠性都优于反渗透。近年来，在海水淡化方面，横管降膜式或低温多效式的发展势头比竖管式更大。图4示出横管降膜式低温多效蒸馏装置的流程和结构原理。装置共七效，分两组循环。前六效为热回收效，最后一效为排热效。从排热效出来的冷却海水大部分排走，小部分作为进料回到第四、五、六效在管外进行降膜蒸发，经过这三效浓缩过的盐水再打入第一、二、三效继续蒸发，最后的浓盐水经浓盐水泵排出。蒸馏水则是从第一效开始依次流经各效由淡水泵送出。电厂汽轮机抽出的低压蒸汽进入第一效管程作为热源，并在管内冷凝后送回电厂的热力系统。

2.2. 多级闪蒸

闪蒸是针对多效蒸发结垢较严重的缺点而发展起来的。其过程原理如下：原料海水被加热到一定温度之后引入闪蒸室。由于闪蒸室的压力控制在低于热海水温度所对应的饱和蒸气压，故热海水进入闪蒸室后即为过热

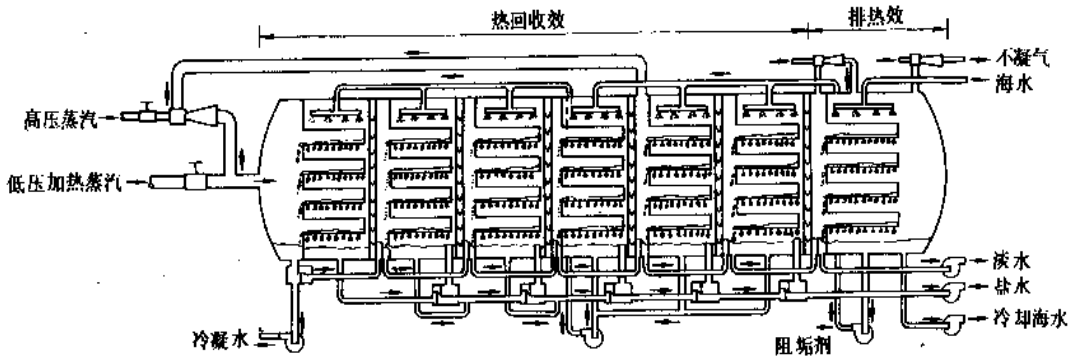


图 4　低温多效蒸馏装置

水而急速地部分汽化。由此可见，闪蒸过程的受热面和蒸发面是分开的。这就可大大减少传热面上的结垢，相同的温度和浓度下垢层远比多效蒸发薄。闪蒸过程的这一优点，导致多级闪蒸法一经问世就很快得到应用和发展。

闪蒸对水汽化所需的潜热是原料海水的显热提供的，即闪蒸后盐水的温度将有所降低。

根据热量衡算：

$$DL=FS(t_1-t_2) \tag{1}$$

式中　D——汽化量；

L——水的汽化潜热；

F——原料水流量；

S——盐水比热；

t_1——原料水温度；

t_2——闪蒸室温度。

L、S 在一定的温差范围内可视为常数。当闪蒸在 40～100℃范围内进行时，可得出：

$$D/F=0.0018\Delta t \tag{2}$$

D/F 称为汽化率；Δt $(=t_1-t_2)$ 为闪蒸温降。可见汽化率只与闪蒸温降有关，而盐水每度温降的汽化率是很小的。因此，为了得到较大的蒸馏水量 D，必须尽可能提高初始温度范围和增加原料水用量。为了重复利用闪蒸出的蒸汽热能，则使闪蒸过程在给定的温度范围内从高温到低温分级进行，有利于尽可能地保持回收热量的能位；又为了节省原料水用量，降低预处理费用和输出能耗，则将末级的浓盐水大部分打回系统做为前若干级的冷却水，从低温到高温回收热量（参看图 5）。各级闪蒸出来的蒸汽升入闪蒸器上部冷凝室冷凝为淡水，而淡水被受集后沿压力降低的方向逐级排出；浓盐水亦沿此方向逐级闪蒸以至最后排放。图中最后两级（一般 2～4 级）的热量已无法回收，只能靠冷却水使蒸汽冷凝。因此，整个装置也分为两大部分，即热回收段和排热段。当各级的闪蒸温降相等时，造水比又可表示为下列关系：

$$\text{造水比}=\frac{\text{总级数}}{\text{排热段级数}} \tag{3}$$

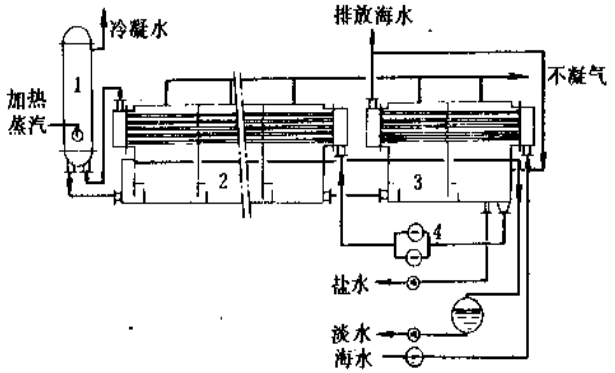


图 5　多级闪蒸流程

1—加热器；2—热回收段；3—排热段；4—循环泵

这是一个粗略的关系。实际装置上影响造水比的因素很多，但主要的影响还是级数的选择和安排。

图6示出多级闪蒸系统中的温度变化情况，图中的折线表示闪蒸盐水的温度逐渐下降，直到最后排放。而折线下方的直线为冷凝器中循环盐水以及冷却海水的温度上升线。

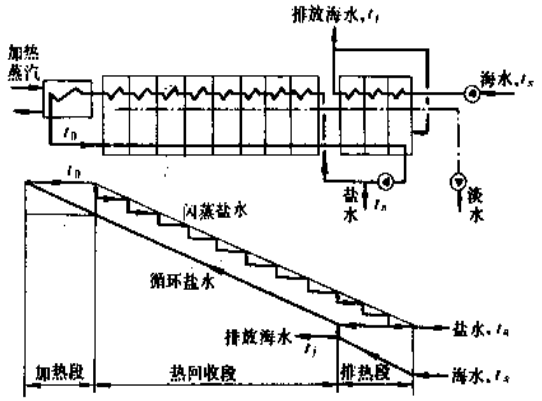


图6 多级闪蒸过程温度分布

多级闪蒸的级数视装置的规模而定。对于日产淡水数千吨以上的大型装置，总级数多达30～40级，造水比可达13～14；但当规模较小或能源价格较便宜时，级数和造水比都不宜设计得太高。由于多级闪蒸热能利用高，结垢问题大为改善，设备结构和级间连接均较简单，故装置易于大型化。目前世界上最大的多级闪蒸单套装置容量为36000m³/d，最大的多级闪蒸海水淡化厂为392400m³/d（在科威特）。当前全世界的淡化水绝大多数都是由多级闪蒸法生产的。人们一致认为，对于处理海水的大型和特大型淡化厂，仍以多级闪蒸法最为经济可靠。

2.3. 压汽式蒸馏

蒸发过程所产生的二次蒸汽具有相当高的焓值，将其冷凝排掉是不经济的。利用的办法有二：一是如前面多效蒸发和多级闪蒸那样直接重复利用；二是将其稍加压缩，提高蒸汽参数再用作蒸发器的加热蒸汽，而在加热的同时自身冷凝成为产品蒸馏水。后一种方法在海水淡化技术中称为压汽式蒸馏，而在化工中常叫做热泵蒸发，如图7所示。

假定在常压下蒸发，传热温差为5℃，则对二次蒸汽进行压缩时理论上只需使其温度升高5℃左右，对1kg二次蒸汽而言，压缩机只提供给蒸汽大约8～9kJ的能量，就可使这1kg蒸汽的汽化热(2244kJ)得以再次利用。可见其经济效益是很高的。当然实际装置的省能值并不会这么高，各种损失（如盐水沸点升高、系统散热、进出的物料的热量差以及机械损失等）将大大增加压缩机的实际能耗量，但总的来说，压缩式蒸馏还是属于节能的过程。

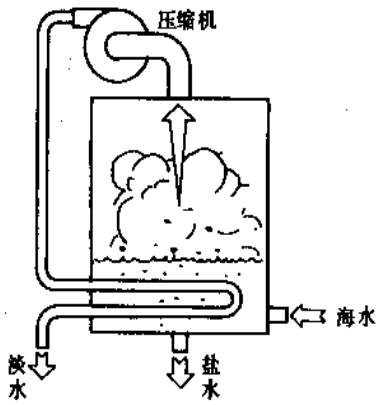


图7 压汽蒸馏原理

压汽式蒸馏设备简单、紧凑；在特定条件下具有良好的节能效益；能源单一方便，只用电能；不需要冷却水。适用于水源缺乏和供汽不便的地方，以及中小规模的废水处理、化工蒸发和蒸馏水生产等。但结垢严重，设备的操作维护要求较高。

按压缩方式之不同，压汽式蒸馏装置主要有两种类型，一是机械压缩式（图8），另一是热力压缩式（图9）。机械压缩式一般适用于中小规模（日产淡水几百吨），其压缩机有离心式、罗茨式以及螺杆式等。而热力压缩式多属大中型，日产淡水可达千吨级，其压缩机系由蒸汽喷射泵代替。在正常运转时，机械压缩蒸馏装置蒸发所需的能量基本上是从压缩功获得，通常只需提供很少的补充热量；而对于热力压缩式蒸馏装置，则需向系统提供较多的高参数蒸汽以驱动蒸汽喷射泵。因而除维持所要求的蒸发量之外，系统尚有多余热能供其它淡化装置使用。

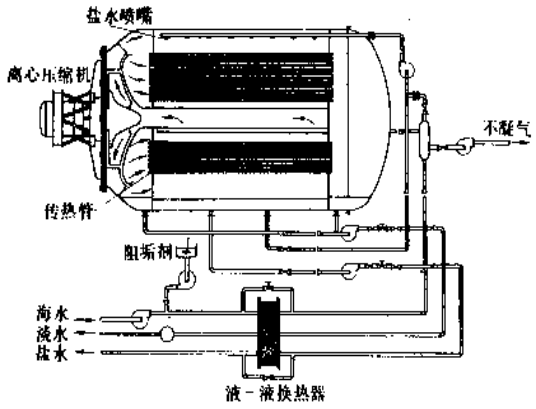


图8 LT-VC低温蒸汽机械压缩蒸馏装置

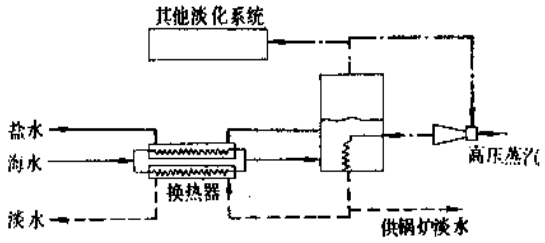


图 9　热力压缩式压汽蒸馏原理

压汽式蒸馏技术还可用于多效蒸发和多级闪蒸形成复合流程。图 10 即为一例多效压汽式蒸馏系统。

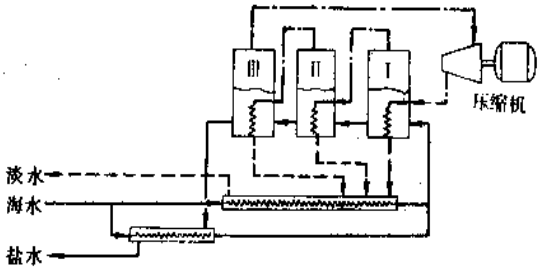


图 10　多效压汽蒸馏原理

2.4. 防　垢

蒸馏装置在操作中的一个主要问题是传热面上的积垢。锅垢妨碍传热、堵塞管子、使装置的效率和生产能力下降。锅垢问题常常是装置能否成功地运行的关键。蒸馏法海水淡化中锅垢主要有两类：其一是以碳酸钙和氢氧化镁为主体的碱性垢；另一类则是硫酸钙垢。

2.4.1. 硫酸钙垢的控制

硫酸钙垢的控制是通过控制温度和浓度实现的，这是所有海水淡化蒸馏方法设计操作条件的基础。在海水蒸发过程中，硫酸钙有三种可能的结晶形式：双水硫酸钙 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$（常称石膏）；半水硫酸钙 $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$（常称熟石膏）；无水硫酸钙 $CaSO_4$（无水石膏），这三种硫酸钙的析出曲线示于图 11。图中横坐标为盐水温度，纵坐标是把标准海水浓度（总溶固体 3.45%、重量）作为 1.0 标示的浓缩比。曲线分别表示各种形态硫酸钙的溶解度。显然，如果蒸发过程的操作线接近这些溶解度曲线就会形成相应的硫酸钙垢。现以多级闪蒸为例说明如何根据温度和浓度来控制硫酸钙垢的形成。经过前处理的海水在 40℃左右进入盐水循环系统，混合后的温度逐渐升高（在升温期间浓度不变），然后逐级闪蒸，温度下降，浓度升高。从图中可见盐水的最高温度只能控制在 120℃以下，否则就会与 $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 相遇而结垢。而 $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 垢十分密实，一般无机酸很难使其溶解，一旦成垢只有用机械法或者非常昂贵的化学药剂才能去除。从图 11 可见操作线可以与 $CaSO_4$ 的析出曲线相交，这是因为 $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 为一种亚稳态形式，当温度高于 40℃时，稳定形式为 $CaSO_4$。但从 $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 向 $CaSO_4$ 的转变速度十分缓慢，实现这种转变需若干小时或数天。因而 $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 还没有来得及转变为 $CaSO_4$ 时，浓盐水就已被替换从系统排出。所以，控制最高温度主要是为控制 $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 的结垢。

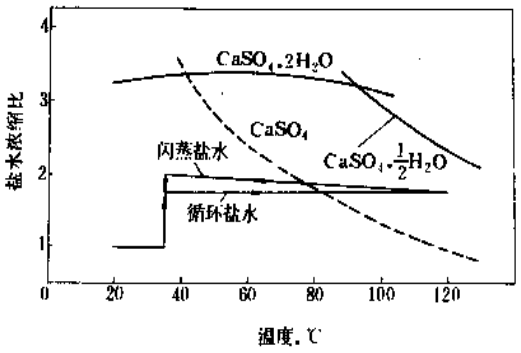


图 11　硫酸钙垢析出曲线与操作区

盐水浓度是控制硫酸钙垢的另一个主要因素。从图 11 中可见，在浓度、温度、坐标系中，$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 垢曲线近于双曲线的趋势，浓度高则容许的温度低。对于大型蒸发装置，如果操作温度太低，装置的利用率亦低，设备造价高。所以多级闪蒸的盐水浓缩比一般都控制在 2.0 左右。而多效蒸发可控制得稍高一些，但一般也不超过 2.5。

2.4.2. 碱性垢的 pH 控制法

碳酸钙和氢氧化镁垢是由于海水受热后，重碳酸根离子分解并与钙、镁离子反应而形成的：

$$2HCO_3^- \longrightarrow CO_2 + CO_3^{2-} + H_2O$$

而碳酸根离子又有下列两种反应：

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow CaCO_3 \downarrow$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2OH^-$$

上述反应中生成的 $CaCO_3$，当其浓度超过溶解限后，则会沉淀形成斑驳的多角形晶体垢；生成的氢氧根离子则与海水中的镁离子进行反应而生成氢氧化镁：

$$Mg^{2+}+2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow$$

氢氧化镁溶解度很低，其沉积物称为水镁石，在传热表面是一种片状晶体垢。

碱性垢的控制办法是对进料海水进行加酸处理（一般加硫酸），预先分解重碳酸根，然后除去沉淀物并通过脱气塔除去海水中的 CO_2。上述整个处理过程是在不同步骤控制不同 pH 值而实现的，故称为 pH 控制法。

2.4.3. 阻垢剂法

此法是在进料海水中加入阻垢剂（水质稳定剂），而不需加酸和脱 CO_2。阻垢剂的种类很多，其阻垢原理也各不相同，如络合作用、晶格畸变理论、相似晶格吸附与低限量阻垢作用等。

在海水淡化蒸馏法中，目前使用较多的阻垢剂主要有聚磷酸盐系列（六偏磷酸钠、三聚磷酸钠和多聚磷酸钠）和有机聚合电介质系列（聚马来酸、聚丙烯酸、马来酸—醋酸乙烯酯共聚物萘）。聚磷酸盐系列阻垢剂在低温条件下（90℃以下）具有良好的阻垢效果，但超过上述温度范围就会分解为正磷酸盐而失效。聚马来酸酐则可在较高的温度下正常阻垢，一般可用到 121℃。阻垢剂法具有使用安全（腐蚀危险性小）、投加量小和操作方便等优点，为目前各国所重视。

海水蒸发防垢技术中，除上述 pH 控制法和阻垢剂法之外，还有晶种法以及配合使用的海绵球清垢法和沸腾床防垢法等，但以前两种方法使用得最多。不论 pH 控制法还是阻垢剂法，都要依图 11 所示的盐水浓度和温度控制原则，避免硫酸钙的形成。

2.5. 材料与防腐

由于海水成分复杂，加上不同程度的污染和过程条件苛刻易变，使得海水蒸馏方法所用装置材料的选择和防腐比较困难和复杂。对于大中型蒸馏装置，传热管的费用约占装置结构材料总费用的 40～50%，因此传热管材的选择和防腐是首先要考虑的。目前有下列材料可供选择。

钢合金管，主要有铜镍合金 70/30 (Cu/Ni)、90/10 (Cu/Ni) 和铝黄铜（包括加砷铝黄铜）。70/30 (Cu/Ni) 抗海水腐蚀性能最好，但价格最高。目前使用较多的是铝黄铜系列，在装置的各个部位都有使用。

钛管，是所有实用管材中抗海水腐蚀性能最优的一种，但价格昂贵。钛管的管壁可以很薄 (0.3～0.5mm)，且比重仅为铜管的一半，对于一定传热面积，按重量计算的钛管用量远比其他管材少。因此，在条件苛刻的部位仍多有采用，如高温加热器、高温效、CO_2 和 O_2 较多的排热级、抽气冷凝器等。

此外，铝管、奥氏体不锈钢和双相不锈钢在某些装置上也有使用。一般铝管和奥氏体不锈钢在海水中抗坑蚀和缝隙腐蚀性能较差，但目前改进和发展较快，特别是铝管在较低温度条件下已应用得非常成功。

蒸馏装置的壳体材料，一般是采用普通碳素钢加衬里和涂层。

从过程工艺上采取的防腐措施是：在海水预处理过程中必须尽量脱除溶解氧，要求溶解氧低于 10μg/L；海水应尽量维持中性；传热管中的海水流速不宜超过 2m/s。此外，海水污染特别是氨或胺的污染应尽可能予以排除。但是，即使海水经过严格的预处理，在装置长期运行之后传热管和设备壳体内都有氧化物淤泥沉积。这些淤泥虽不影响传热，但增大流体阻力，更严重的是强化了腐蚀。其中 $Fe(OH)_2$ 分解将产生 H_2，导致钛材等吸氢和氢积累，甚至使材料遭到破坏。这就需要科学管理和定期清洗维护，从各个角度保证装置的长期安全使用。

3. 反渗透法

反渗透是一种通用的膜分离技术。这种技术是把待分离的溶液或流体混合物在压力下通过一个膜，通常是在常压和室温下收集透过膜的产物，而在膜的高压侧留下的则为其它组分的浓缩液。在这一分离过程中，不需要加热，产物的收集不伴随相的变化。

这一技术是本世纪 50 年代初为了以低能耗从海水或咸水获得淡水而发展起来的，因此常又称为淡化技术或节能技术。60 年代初，Loeb 和 Sourirajan 研制成功一种脱盐性能优良、水通量达到实用要求的不对称醋酸纤维素膜[14]，使反渗透技术得到重大的突破，成为可行的、实用的淡化技术。其历史沿革、理论发展和工程应用，见反渗透和其它有关专著[15～19]。

3.1. 反渗透淡化原理[20,21]

反渗透法使海水或咸水淡化是一种以压力为推动力的膜分离过程。根据热力学原理，当膜的海水或咸水侧施加的压力高于膜两侧溶液的平衡渗透压差 π 时，才能由盐水获得淡水（图 12）。

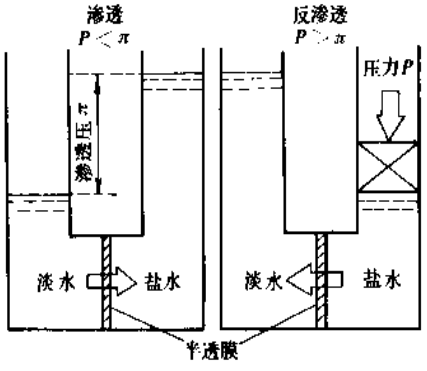


图 12 反渗透淡化原理

由可逆过程反渗透淡化的最小功的计算，可求得最低的外加压力。如含盐量为 34300mg/L 的海水，在 25℃时，产生每立方米淡水所需的最小功为 0.70kW·h。由于 1kW·h 等于 3.48MPa·m³(35.5atm·m³)，所以推动 1m³ 水消耗 0.70kW·h 膨胀功时的压力差为 2.43MPa (24.8atm)。这就是该海水的渗透压。因而只有当外加的压力大于该值时，才能使该浓度的海水反渗透淡化。

不同含盐量的海水渗透压 π 的计算式[22]：

$$\pi=\frac{RTM_1}{1000V_1}\sum \gamma_i m_i \phi_i \tag{4}$$

式中　R ——通用气体常数；

T ——溶液的热力学温度；

M_1——水的摩尔质量；

V_1 ——水的偏微摩尔体积；

γ_i ——溶液中 1 摩尔第 i 种溶质完全电离时产生的离子，mol；

m_i ——第 i 种溶质的质量摩尔浓度；

ϕ_i ——第 i 种溶质浓度为 m_i 时的平均摩尔渗透系数。

天然水渗透压的粗略估算，可按含盐量 1000mg/L 的水渗透压为 69kPa (10psi) 推算[18]。

为得到实用要求的水通量和脱盐率，外加的压力须高于渗透压一定倍数。其值取决于反渗透膜的性能和被处理对象的含盐量。

水通量 J_V 与操作压力的关系[23]：

$$J_V=A(\Delta P-\Delta\pi) \tag{5}$$

式中　J_V ——单位时间、单位面积透过的水量；

A ——膜的特性常数；

ΔP ——膜两侧的压力差，通常 $\Delta P\approx P$ (操作压力)；

$\Delta\pi$ ——膜两侧溶液的渗透压差，通常 $\Delta\pi\approx\pi_f$ (高压侧溶液的渗透压)；

$\Delta P-\Delta\pi$ ——有效操作压力，即推动力。

盐通量 J_S 与操作压力无关，取决于膜两侧溶液的浓度差：

$$J_S=B(C_f-C_p) \tag{6}$$

式中　J_S ——单位时间、单位膜面积透过的盐量；

B ——膜的特性常数；

C_f ——高压侧溶液浓度；

C_p ——低压侧产品水浓度；

盐通量一般以脱盐率来表示：

$$\gamma=\frac{C_f-C_p}{C_f} \tag{7}$$

式中　γ ——以分数表示的脱盐率。

脱盐率与操作压力的关系[23]：

$$\gamma=\frac{A(\Delta P-\Delta\pi)}{A(\Delta P-\Delta\pi)+B} \tag{8}$$

式 (5) 和 (8) 表明，水通量和脱盐率均随操作压力的增加而提高，且水通量与压力呈线性关系。

3.2. 反渗透膜[24~25]

反渗透淡化效果的优劣主要取决于反渗透膜的分离透过性，即脱盐率和水通量。作为淡化用的反渗透膜，除了有良好的物化稳定性（耐压、耐热、耐酸碱和耐氧化剂）以外，还要求价格低廉。

当前，反渗透膜有不对称膜和复合膜两类，二者在材料、制备方法和结构等方面均有差异。复合膜比不对称膜具有更好的分离透过性、较好的耐酸碱、耐温和耐压性能。但现有的复合膜还存在耐氯性较差的缺点，在 1mg/L 活性氯中使用，几小时内就可使多数复合膜损坏。另见反渗透。

图 13 为几种商品复合膜、不对称膜的脱盐率和水通量的比较。几种卷式、中空纤维式膜的分离透过性、物化稳定性的比较列于表 4。用于海水淡化的典型商品化复合膜有 PA-300、FT-30 和 PEC-1000 等。

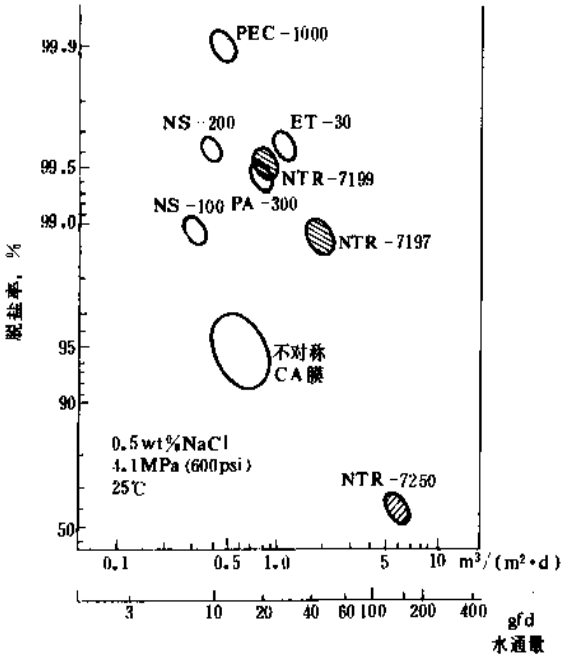


图 13　几种商品 RO 膜性能的比较[24]

3.3. 工艺流程及参数[26,27]

在反渗透膜的实际应用中，通常是将 1 个或多个膜和支撑结构组装成最小的实用单元 (组件)。现有商品化的组件可分为两组：第一组为板式、卷式和管式，其特

点为片状膜和管径较大的管式膜，它们的水通量都较大；第二组为中空纤维式，这种膜的水通量虽小，但组件内膜的填充密度（m^2/m^3）很高。由于中空纤维式和卷式的通量密度远远大于板框式和管式，因此海水、咸水淡化几乎都采用这两种组件。

根据反渗透的使用对象，可有四种基本方式配置组件的工艺流程：①一段单组件；②一段多组件（图14）；③一级多段（浓水分级）（图15）；④多级（产品水分级）。流程④与流程③基本相似，其区别在于前者为产水分级，每一级产水为常压，故在前、后两级间需要增设高压泵（见图19）。

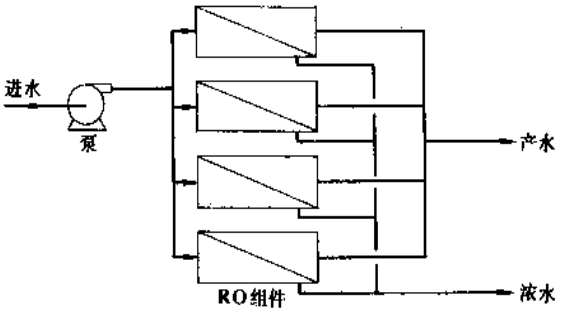


图14　一段多组件并联反渗透装置的流程

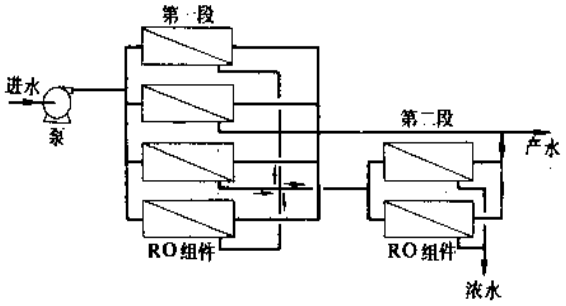


图15　一级多段反渗透装置的流程

反渗透装置的性能主要为脱盐率和产水量。这些性能与反渗透膜常数、操作压力、温度和膜高、低压侧溶液浓度相对应的渗透压差等有关［见3.1.的式（5）和式(8)］。对于确定的应用对象和反渗透装置来说，直接或间接影响反渗透装置性能的参数有各级或各段的操作压力、进水温度、各级或各段的浓水流量或回收率等。

3.3.1. 压　力

提高操作压力可增加产水量和脱盐率。但压力过高会使膜蠕变加剧，加速产水量的衰减。通常海水或咸水淡化，压力分别为5.6MPa（800psi）～7.0MPa（1000psi）和1.75MPa（250psi）～4.2MPa（600psi）。

3.3.2. 温　度

进水温度升高，产水量增加，每提高10℃，产水量增加2.5～3.0%。但温度太高也会加速产水量衰减。每种膜都有特定的最高操作温度（见表4）。通常适宜的操作温度为24～27℃。

3.3.3. 浓水流量

就额定产水量的反渗透装置而言，减少浓水流量，可提高水的回收率；降低膜高压侧流体的压力降，从而降低水和能的耗量。但是，这同时降低产水质量，尤其是当浓水流量过低或回收率过高时，会发生过度的浓差极化，即当水在压力下透过反渗透膜时，使膜—液界面上的浓度升高。由于浓差极化，不仅使产水质量降低，而且还会降低产水量，有时甚至出现微溶盐（如$CaCO_3$、$CaSO_4$等）在膜上沉淀，导致反渗透装置提前清洗。

表4　几种卷式、中空纤维式膜性能比较①[25]

元　　件	通量密度②		脱盐率 %	耐氯性	耐其它氧化剂	最高操作温度 ℃	使用pH范围
	$m^3/(m^2 \cdot d) \cdot m^3$	(gfd/ft^3)					
卷式							
FT-30	321	(2400)	98.5	尚好	好	50	2～11
PA-300	214	(1600)	98.1	差	好	45	2～11
PEC-1000	160	(1200)	99.2	差	差	40	1～12
东丽CA	160	(1200)	94.0	好	好	30	4～7
中空纤维式							
B-10	187	(1400)	98.4	差	尚好	35	4～9
东洋纺CTA③	120	(900)	99.0	好	好	40	3～8

① 比较条件：海水40000mg/L；5.83MPa(850psi)；25℃；回收率30%的条件下运行1年。

② 通量密度为单位时间、单位体积的产水量，$1gfd/ft^3 = 0.1337 m^3/(m^2 \cdot d) \cdot m^3$。

③ CTA为三醋酸纤维素。

3.4. 预处理与清洗[26~28]

反渗透装置能否长期稳定地运行，很大程度上取决于进水的预处理。适当的预处理可使反渗透膜的污染降至最低程度。结合定期清洗，可使装置的性能恢复至接近无污染时的情况（见图16）。预处理工艺是根据水源的种类（地表水或下水）、膜材（醋酸纤维素类或聚酰胺类）、组件的构形等来确定的。地表水主要是去除其中的胶体和微生物；地下水主要是防止其中的 $CaCO_3$ 和 $CaSO_4$ 等微溶盐在膜上沉淀。常见的污染物种类和常规的预处理工艺参见表5。目前，普遍采用淤积密度指数（silt density index，即SDI）或称污染指数（fouling index，即FI）来常规检测水中胶体含量对膜污染的程度。SDI值是由水在207kPa（30psi）压力下通过0.45μm微孔滤膜的堵塞指数推算出来的：

$$P_{30}=100\ (1-t_i/t_f) \tag{9}$$

$$\mathrm{SDI}=P_{30}/T=100\ (1-t_i/t_f)/T \tag{10}$$

式中 P_{30}——在207kPa（30psi）压力下的堵塞指数，%；

t_i——初始收集500ml或100ml滤过水所需的时间，s；

t_f——经时间 T（T_{15}）后收集500ml或（T_5）后收集100ml所需的时间，s；

T——经 t_i 后继续过滤的时间，s。

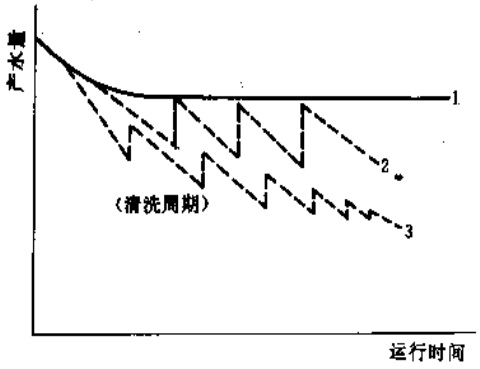


图16　反渗透装置运行时清洗的效果

1—无污染的情况；2—预处理适当时的定期清洗；3—预处理不当时的定期清洗

SDI值与水中胶体在膜上积累而致的透水性能之间有一定的关系。通常卷式组件要求SDI值<5；中空纤维式组件<3或4[29]。

预处理能延长反渗透组件的清洗周期，但不能完全避免清洗。通常根据反渗透装置性能变化（脱盐率、产水量降低和压差的增加）特征来判断膜上污染物的种类，然后确定清洗方法，各种组件或装置的清洗方法，通常是由提供设备的公司或厂家规定的。

表5　污染物种类与常规预处理工艺

污染物种类	预处理工艺
微溶盐（如$CaCO_3$和$CaSO_4$等）	加酸调节pH值防止$CaCO_3$沉淀；添加阻垢剂，如六偏磷酸钠，消除$CaSO_4$沉淀或软化避免上述微溶盐沉淀
金属氧化物 Me^{2+}，Me^{3+}（Fe^{2+}，Mn^{2+}）	曝气或加氯使Me^{2+}氧化为Me^{3+}，然后过滤
颗粒	过滤
悬浮物（胶体）	凝聚—絮凝—过滤 在线（inline）凝聚—絮凝—过滤
微生物	醋酸纤维素膜：加氯（或NaClO）氯化 聚酰胺类膜：氯化—脱氯（$NaHSO_3$或活性炭）

由于地表水或地下水中有各种膜污染物，实际工程中的预处理工艺，都是上述预处理工艺的组合。

3.5. 能量回收[25,30~32]

反渗透淡化的能耗，通常以比能耗，即生产单位容积淡水所需的能量（$kW\cdot h/m^3$）来表示。它主要取决于操作压 P 和回收率 Y。P/Y 就是反渗透淡化的比能耗。工程性反渗透淡化装置用于淡化海水时，比能耗为7～9$kW\cdot h/m^3$（P=5.96MPa；Y=30%～35%）；咸水淡化的相应值为1.5～2.0$kW\cdot h/m^3$（P=2.98MPa；Y=75%）。

一个处理能力为18925m^3/d（SMgd）的反渗透淡化装置的能耗占总费用的54%。反渗透淡化的特点不仅是本身能耗较低，而且排出的高压浓盐水的静压能还可通过透平或流动功交换器予以回收。一种Pelten轮型透平和旋转压力交换器分别可节省能耗的38%和60%。后一种能量回收装置可使海水淡化费用接近咸水淡化的费用。

通常产水容量不大的反渗透装置进行能量回收并不经济。但80年代末，出现一种新的海水反渗透淡化系统的模型，并进行了试验，在节能和系统可靠性两方面均得到可喜的结果。这种新的海水反渗透淡化系统称为可靠造水器（reliable water maker，即RWM）。这种造水器似乎可使海水淡化费用降至最低，且与装置容量无关。这种反渗透系统与普通小型反渗透装置的能耗比较，见图17。该反渗透系统由一种称为Rexsys的人工智能过程控制系统来操作、检测和调整（图18）。

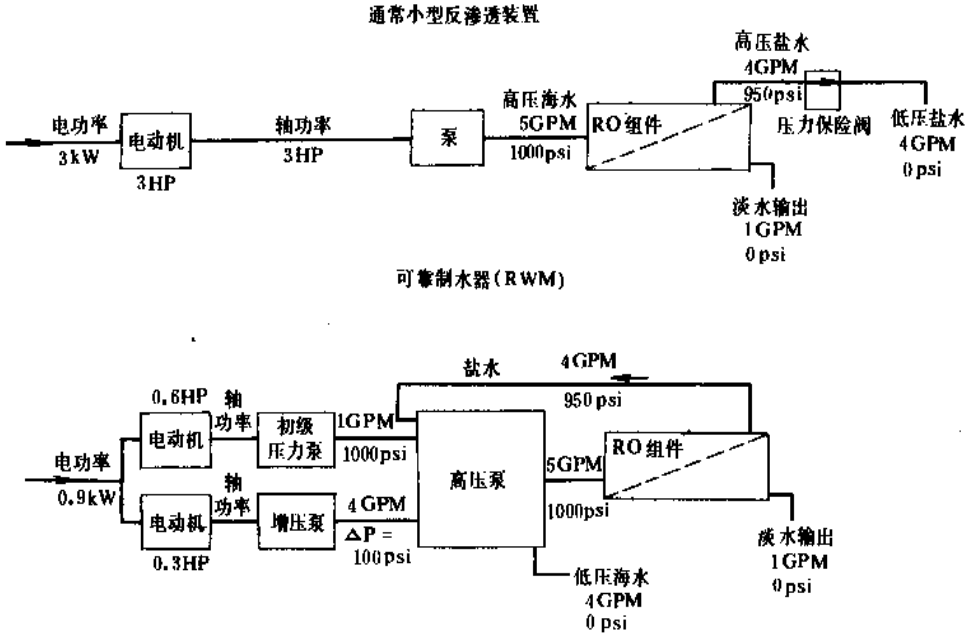


图 17 RWM RO 系统与通常小型 RO 装置的能耗比较[31]

1HP=0.746kW；1GPM=0.227m³/h；1psi=6.86×10⁻²MPa

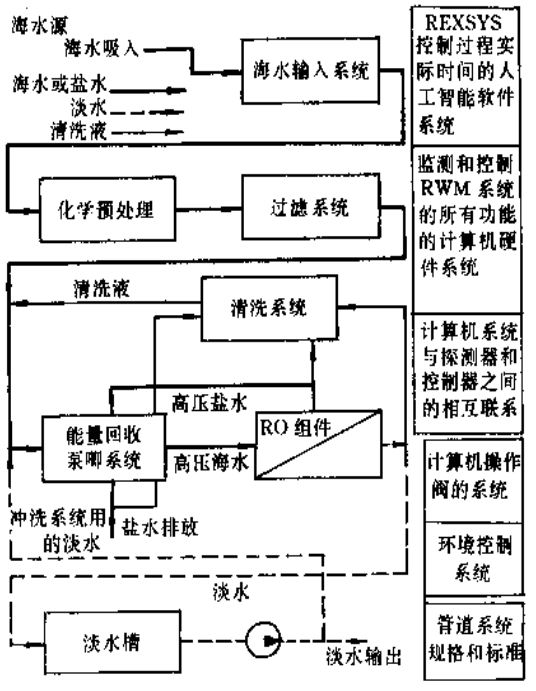


图 18 可靠造水器（RWM）——系统流程[27]

海水反渗透淡化可根据技术经济评价选择采用一级或二级反渗透系统(图 19)。一级系统的优点是结构紧凑和操作简单；二级系统对海水含盐量变化和反渗透元件性能的衰减有较大的适应性。通常水的含盐量小于 39000mg/L 时采用一级系；含盐量大于 42000mg/L 时采用二级系统较好。

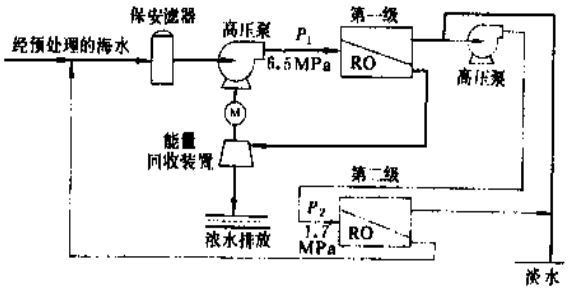


图 19 海水 RO 淡化系统[32]

4. 电渗析法

4.1. 原 理

电渗析是离子在直流电场的作用下，由一个溶液通过半透膜向另一溶液迁移的过程。最初的惰性半透膜电渗析，主要是用于溶胶的提纯，电流效率很低。1940 年 Meyer 和 Strauss 提出多层电渗析的概念；1950 年 Juda 研制成功具有高选择透过性阴、阳离子交换膜(简称阴、阳膜) 以后，才为电渗析过程的实际应用创造了条件。

电渗析器是由阴、阳膜交替排列，中间衬以具有水流通道的隔板，两端放置电极夹紧而成。当溶液流经电渗析器并接通直流电源时，离子开始定向迁移：阴离子

总是向阳极方向移动，中途通过阴膜而被阳膜挡住；阳离子总是向阴极方向移动，中途通过阳膜而被阴膜挡住。这一过程持续一段时间，就会使其中奇数间隔的溶液被淡化，而偶数间隔的溶液被浓缩，从而达到淡化与浓缩的双重目的（图20）。

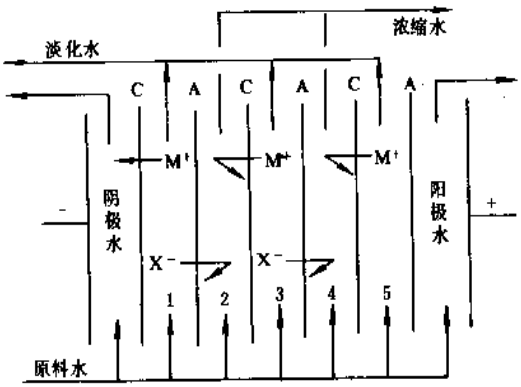


图20　电渗析过程原理示意图

电渗析的主要过程是异离子迁移，是指与膜固定基团电荷相反离子的迁移，即阴离子透过带正电荷固定基团［如R—$(CH_3)_3^+$］的阴膜；阳离子透过带负电荷固定基团（R—SO_3^-）的阳膜。与此同时，还有其它迁移，对主要过程起相反的作用：同离子迁移，是指与膜固定基团电荷相同离子的迁移；水的电渗迁移，是电渗离子合水的迁移；水的渗透和电解质回扩散，是膜两侧溶液浓差引起的迁移（图21）。因此，电渗析对不能解离的物质，或解离度很小离子、离子基团不能脱除，或脱除率很低。如对硅（Si）和硼（B），电渗析的脱除率就很低。在离子交换膜的研制、电渗析器和工艺流程设计等方面，都应尽可能去促进电渗析主要过程的迁移（异离子迁移），而设法抑制对主要过程起不利作用的其它迁移（如同离子迁移、水的电渗迁移和电解质回扩散等）（另见电渗析）。

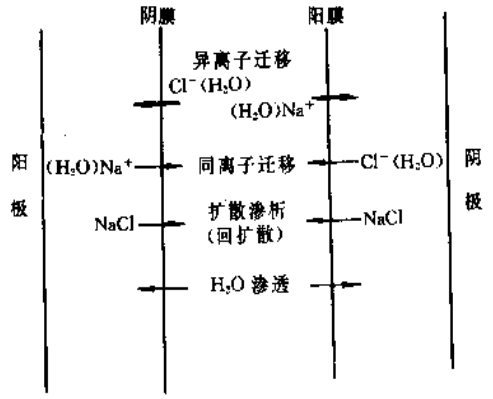


图21　电渗析过程中同时发生的迁移

4.2. 离子交换膜

离子交换膜素有电渗析“心脏”之称。为加强电渗析的主要过程（参见图21），抑制其它副作用的迁移，膜应具有较高的异离子迁移数，一般市售膜为0.85～0.95，其相应的同离子迁移为0.15～0.05；电渗迁移水少，市售膜每一当量离子因电渗失去的水量约为100～200ml；电解质回扩散小，市售约为2×10^{-6}meq./（s·cm^2）（膜两侧NaCl浓度在0～1*N*之间）。为节约能耗，膜的面电阻要小，膜的厚度要薄，市售膜厚度约为0.15～0.6mm，其相应的面电阻约为3～20Ω·cm^2（以0.5*N* NaCl平衡，25℃）。此外，在电渗析过程的实际应用中，还要膜耐一定温度、耐化学试剂、耐有机物污染、尺寸稳定和较好的机械强度等。目前，商品化的离子交换膜大都为均相离子交换膜，其结构类似离子交换树脂，但不是球状，而是片状。它的电化性能基本上能满足电渗析过程的要求。中国主要生产异相离子交换膜，这种膜是以离子交换树脂粉加粘合剂经过热塑成膜片，膜的电化性能较均相膜略差，但价格便宜，1985年年产量已达20万m^2[3a]。

电渗析用途不同，对膜性能的要求不尽相同。电渗析法用于海水浓缩制盐、海水淡化，要求膜的面电阻、水的电渗和电解质回扩散都要小；而对于淡化含盐量＜0.1*N*的水，特别是作为纯水制备中的预除盐过程，上述膜性能的影响就不会那么显著。

为进一步提高电渗析过程的效率，扩大其应用领域，美、日等国有关公司已有商品化的耐有机污染膜（淡化和废水处理用）、一价离子选择性膜（浓缩海水制盐用）、和全氟磺酸羧酸型膜（氯碱工业用）。

4.3. 电渗析器

电渗析器的基本组成单位为膜对。一个膜对包括一张阴膜、一张阳膜和膜间具有流水通道的隔板（图22）。淡化用的电渗析器最多组装960膜对（Ionic公司的Mark Ⅳ），一般为100～300膜对。两端放置电极的一组膜对叫做“级”；一组膜对只是水力学上与另一组膜对串联叫做“段”。根据用户的要求，一台电渗析器可组装成一级一段或多级多段，或多台多级多段。

隔板的设计是电渗析器设计的关键，要求原水通过布水槽能均匀地分布在各个层间、层与层间不互漏，并在层间具有良好的搅拌作用。目前，商品化电渗析隔板的设计有回路式和平流式；流道内有条式或网式湍流促进器；布水槽有网式或槽沟式，基本上能达到上述要求。

电渗析器的设计和运行应防止因层间溶液浓度极化而引起的沉淀（图23）。以一张阴膜为例，当接通直流电源时，通常阴离子通过阴膜的迁移数为0.85～0.95，而阴离子由主体溶液进入边界层的迁移数为0.6（Cl^-），

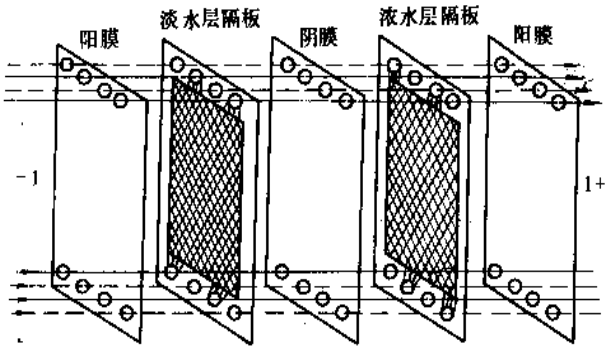


图 22 一个膜对组成及浓淡水流向
实线箭头——→淡水流向；虚线箭头……→浓水流向

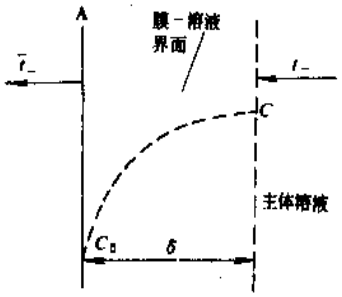


图 23 极限电流的形成

前者比后者大得多。这一过程持续进行，就会在膜与主体溶液之间形成一个具有浓度梯度的边界层(δ)，开始以扩散保持电渗析过程的稳定性：

$$\frac{i\ (\bar{t}_- - t_-)}{F} = \frac{D\ (C - C_0)}{\delta} \qquad (11)$$

式中 i——电流密度；
$\bar{t}_-$——阴离子在阴膜内的迁移数；
t_-——阴离子在主体溶液内的迁移数；
F——法拉第常数；
δ——边界层厚度；
D——扩散系数；
C——主体溶液浓度；
C_0——边界层溶液浓度。

当电流密度增至以扩散不足以弥补(11)式中($\bar{t}_- - t_-$)所形成的差额时，C_0就逐渐趋近于零，此时的电流密度就叫做“极限电流密度($i_{极}$)”：

$$i_{极} = \frac{CDF}{\delta\ (\bar{t}_- - t_-)} \qquad (12)$$

当操作电流密度超过$i_{极}$，就会迫使在膜-液界面上发生H_2O的解离，由解离出的H^+和OH^-参加输送电流的任务。电渗析的这种非正常过程，不仅浪费了电能，而且由此导致溶液pH值的变化，极易使微溶盐($CaCO_3$、$CaSO_4$等)在浓水层的阴膜阳极面沉淀出来，轻则使清洗周期缩短，重则使膜遭到破坏。

普通型电渗析器为防止层间极化沉淀，常采用$i_{极}$的85～95%作为操作电流，或向浓水流加酸等。70年代，美国Ionic公司推出一种频繁倒极型电渗析器(EDR)，每小时倒换电极极性3～4次，同时倒换浓、淡水流，每次倒极的短时间内，可使阴膜阳极面的极化沉淀予以松懈，并随水流冲出。频繁倒极型电渗析器的操作电流可接近$i_{极}$，甚至超过$i_{极}$时也不至于因极化而影响电渗析器的正常运行。但是进入电渗析器的水均须经适当的预处理，以免悬浮物进入层间，导致布水不均而产生的极化沉淀。

普通型电渗析器的阴、阳极可采用不同的电极材料，而频繁倒极型电渗析器是频繁倒极运行，必须采用能适合作阴、阳极的同一种材料。美、日等国的电渗析器生产厂多采用钛镀铂，而中国多采用钛涂钌作为阴、阳极材料。

4.4. 电渗析流程形式

电渗析淡化工程中的流程设计，主要是以原水水质和用户的要求（产水量和产品水质）通过对各种流程参数计算对比而决定的(详见电渗析)。最佳化的流程设计，应该使电渗析装置在单位时间单位面积的产水量较大，而单位产水量的能耗较低，从而使投资和日常的运行费均较低。下面仅就几种流程形式予以简述。

4.4.1. 一次连续式

原水流经单台多级多段、或多台多级多段的电渗析器一次就能达到产品水的要求(图24)。该流程具有连续出水、管道简单和动力耗电低等优点。缺点是操作弹性小、对原水含盐量变化适应性差。单台一级多段或单台多级多段，适用于产量小、脱盐范围较大的对象。多台

多级多段适用于产水量和脱盐范围都比较大的场合。中国研制生产的西沙 200m³/d 电渗析海水淡化装置，就是采用 10 台 10 级 10 段一次连续式流程[34]。为降低操作压力，特在前 5 级与后 5 级之间设中间水槽和接力泵；为不使后 5 级浓、淡水层间浓差过大，后 5 级浓水系统进水仍为海水，这样可降低浓、淡水层间的回扩散，也就相应提高了电渗析过程的效率。

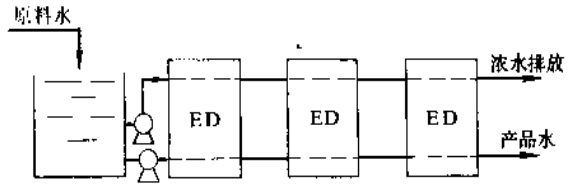


图 24　一次连续式淡化流程

4.4.2. 循环式

原水在电渗析器与水槽之间循环脱盐，直至槽内的原水达到产品水的要求为止（图 25）。适用于产量、脱盐范围大的场合。日本旭化成、旭硝子和德山曹达三个株式会社的小型渔船用电渗析海水淡化器，都是采用的循环式流程。其缺点是不能连续出水、辅助设备多和动力耗电大等。

4.4.3. 部分循环式

根据物料平衡原则，把产品水回流量调节至与不断注入循环槽的原水混合后的浓度，流经电渗析器即可达到产品水的要求（图 26）。这样的流程适用于原水浓度和对产品水水质要求变化大时的场合。中国渤海湾大钦岛上安装的电渗析咸水淡化装置，由于当地井水的含盐量

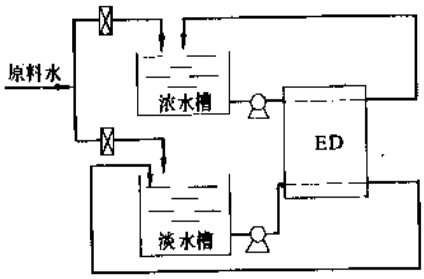


图 25　循环式淡化流程

有逐渐增加的趋势，且随季节有所变化，采用的就是部分循环式流程[35]。

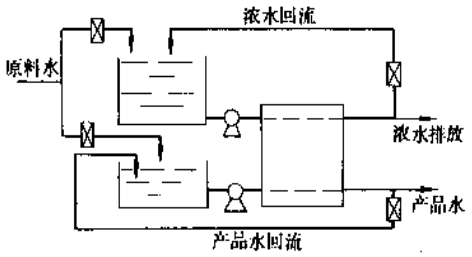


图 26　部分循环式淡化流程

5. 其它淡化方法

迄今，海水、咸水淡化主要采用蒸馏法和膜法（包括反渗透和电渗析）。在膜法淡化过程中，在某些场合，将反渗透与电渗析相结合淡化海水更为经济。此外，还有开发多年尚未实际应用的冰冻法和近年开发起来的膜蒸馏法。

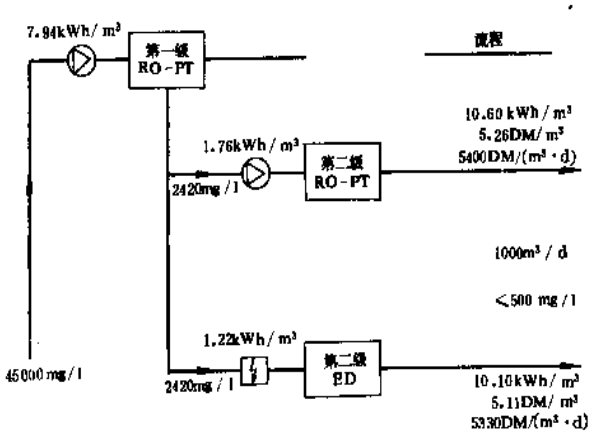


图 27　二级 RO 和 RO-ED 系统海水淡化[35]

RO-PT—板框式 RO；DM—丹麦币克郎；ED—电渗析

5.1. 反渗透与电渗析相结合[36]

反渗透法淡化海水，二级系统比一级系统较为可靠；当含盐量高于42000mg/L时更为经济。若将二级系统中第二级为电渗析所取代，则可发挥反渗透和电渗析在不同的含盐量范围内各自的优点。

理论上，反渗透淡化的能耗费用和基本投资费用与进水含盐量变化关系不大，而电渗析的这一费用与进水含盐量成正比，当进水含盐量低于6500mg/L、产水含盐量低于500mg/L时，电渗析淡化的费用约为反渗透淡化的1/2。根据计算，反渗透-反渗透或反渗透-电渗析两级海水淡化的最佳交叉点［第一级反渗透产水或第二级反渗透（电渗析）进水］浓度为2400mg/L。

二级反渗透与反渗透-电渗析相结合海水淡化装置的流程和运行结果如图27所示。

5.2. 冰冻法

当溶液温度降到水的冰点时，纯水结晶析出。与此同时，留下浓度较高、冰点较低的盐水。

冰冻淡化的必要设备有致冷器、洗涤冰晶体的洗涤器和将冰熔化产生淡水的熔化器（图28）。冰冻淡化的固化热比蒸发热低得多，操作温度亦较低，因而能耗较低，并能减轻设备的腐蚀和降低材料的费用。

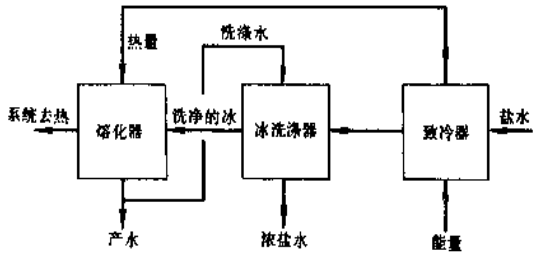


图28 冰冻淡化的基本设备

冰冻淡化系统和试验装置很多，已开发近40年，但迄今尚无商业性装置在运行和确定的建设计划。冰冻法淡化虽概念简单，但工程工艺复杂、投资可观，难以使之最佳化。有人估计，即使冰冻法在工程上有所突破，在相当时期内也不太可能成为一种在经济上有竞争力的海水淡化方法。然而，它在处理复杂的工业废液、回收资源方面，尚能发挥作用。

5.3. 膜蒸馏[37~41]

膜蒸馏是一种蒸馏法与膜法相结合的过程。在此过程中，一种具有疏水性的微孔膜将蒸发、冷凝面隔开，几乎消除了通常蒸发器的蒸发空间；膜还起着蒸发过程中去除雾沫的作用；其传热面为膜上每个孔面积的总和。

膜蒸馏可在常压、比溶液沸点低得多的温度下进行。因此，可采用比较简单的设备，还可利用太阳能、海洋能、地热能和其它低品位的能源（如废热）进行海水、咸水淡化、水净化和化工分离、浓缩等。

这种过程是60年代后期发展起来的一种新的膜淡化方法。关键是开发一种高度疏水性能的微孔膜。迄今商品化的有聚丙烯（PP）、聚偏二氟乙烯（PVDF）和聚四氟乙烯（PTFE）等膜蒸馏用的微孔膜。80年代初开发出三种膜蒸馏组件，即ENKA的中空纤维式、Gore的卷式和Su的板框式。

5.3.1. 原 理

当两种不同温度的水溶液被一种疏水微孔膜隔开时，由于膜的疏水性和微孔性，膜侧的水溶液均不能通过微孔。但是，膜两侧不同温度的溶液在水蒸气压差的作用下，热侧的水蒸气能通过膜的微孔进入冷侧，然后在冷侧冷凝下来就成为产品水。这个过程就像常规蒸馏过程中的蒸发—传递—冷凝那样，故称为膜蒸馏。其推动力为膜-液界面上温差所致的蒸汽压差。通量F与压力的关系如下：

$$F=K_m\Delta P$$

式中 ΔP——热、冷流体的蒸汽压差；

K_m——比例常数，$K_m=\frac{r^2\varepsilon Q_w}{8\mu\delta Q_e}$；

r——膜孔半径；

ε——膜孔隙率；

μ——蒸汽粘度；

δ——膜厚度；

Q_e、Q_w——分别为膜上、下游水蒸气蒸发热和冷凝热。

此外，K_m还与被处理溶液的种类和浓度有关。

根据水蒸气不同的冷凝方式，膜蒸馏有直接接触式（direct Contact）和气隙式（gas gap）之分。气隙式膜蒸馏的K_m还与气隙扩散厚度有关。上述组件中，卷式和中空纤维式属于前者板式属于后者。气隙式膜蒸馏淡化过程如图29所示。

5.3.2. 能 耗[42]

能耗占膜蒸馏的大部分操作费用。该过程所需能耗包括蒸发热（约2.4MJ/kg淡水）和通过膜的热传导损失两部分。后一部分可由传热通量减去水蒸汽热函的变化，然后除以质量通量而求得。若膜的热传导率很低，如PTEF膜的孔隙率很高，其热损失就很小。气隙式膜蒸馏的空气滞流层对于热导率较高的膜，具有明显降低热传导损失的作用。

上述热损失不仅本身会降低蒸发产量，而且过度的热损失会明显降低传热的推动力，导致膜孔蒸汽冷凝，从而进一步增加膜的热导率，由此会导致冷凝液贯穿膜孔

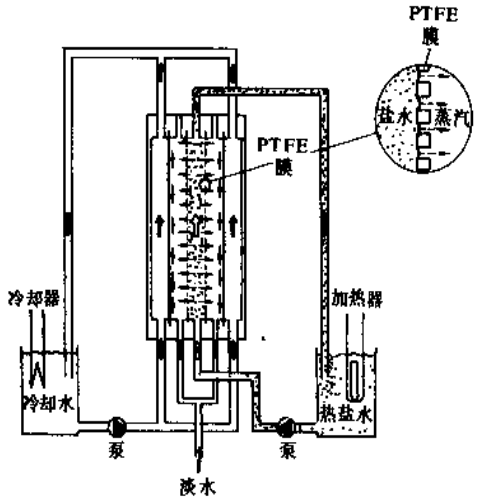


图 29　膜蒸馏淡化原理

而使过程失效。这就要求膜蒸馏所用的膜，除了疏水性和微孔性之外，还需具有低的热导性。

膜蒸馏作为海水淡化的一种方法，目前还处于中间试验阶段。欲使之在海水淡化方面有竞争力，尚须解决下列几方面的问题：目前采用的聚四氟乙烯材料昂贵，须进一步筛选其它疏水性材料；改进操作工艺，除降低膜孔内气体分压、提高热传导效率外，也与其它膜过程相似，在膜的防垢、污染和极化等方面进行深入的研究。

6. 海水淡化方法的技术经济比较

淡化过程若为可逆过程，淡化海水（35g/L）理论上的最小能耗为 0.76kW·h/m³；由于过程中不可避免的损耗而发生的不可逆过程，实际最小能耗约为 3kW·h/m³。这个数据可作为各种淡化方法淡化海水耗电的极限值。

淡化过程的能耗与原水水型、对产品水的水质及产量的要求、所用能源形式、双目的或单目的，以及技术开发程度都有着密切的关系。现有文献报道的数据差异很大，主要是忽视在上述相同条件下进行各种淡化方法间能耗对比所致。1980 年，美国水研究技术局副局长 Morris 在对比时注意到上述问题[43]（参见表 6）：所有数据都是来自单目的淡化现场的运转数据，输入能均为热能，并按 33.3%转换效率将热能转化为相等量的 kW·h（电能）；技术开发程度以商品化、示范性及概念设计三种数据分别对比。从对比来看，反渗透能耗最低，仅为蒸馏法的一半，而且技术上已达到商品化的程度；电渗析法和冰冻法用于淡化海水技术上还不够成熟，如能解决其中技术关键也有潜力可挖。

降低淡化能耗是淡化技术改进的主要指标。但是，在实际淡化工程中，主要考虑生产单位容量淡水的总成本（运转维修费＋投资回收费），能耗在运转费中占有很大的比例。若以海水为原水生产 3000m³/d 电厂高压锅炉补给水，就多级闪蒸和反渗透两种方法分别进行计算，多级闪蒸生产产品水的成本为 1.496 元/m³；反渗透为 2.58～3.21 元/m³。反渗透法比多级闪蒸产品化成本高，主要是离子交换再生费用高的缘故。因为闪蒸装置得出的产品水为蒸馏水，含盐量小于 10mg/L，而反渗透装置产品水的含盐量还有约 200mg/L，须在闪蒸后离子交换混合床的基础上，外加阴、阳离子交换单床，才能使产品水达到电厂高压锅炉供水的要求。在计算中，电费按电厂价（1kW·h 0.04 元）；煤为国家统一价格。反渗透成本的上下线是膜寿命 3 年与 5 年[44]。

表 6　淡化方法能耗比较（原水为海水）

初始能源形式	方　法	能耗，kW·h/m³		
		商品化	示范性	概念设计
热　能	蒸　馏	25	15①	15
	冰　冻	—	27②	15
电　能	电渗析	—	13③	9
机械能	蒸馏（压汽式）	20	15④	10
	冰　冻	—	11⑤	8
	反渗透	10	7⑥	5

① 美国盐水局在加州圣地亚哥 3800m³/d(1mgd)的多级闪蒸示范装置。

② 美国北卡罗来纳州赖茨维尔比奇的冰冻示范试验装置。

③ 美国北卡罗来纳州赖茨维尔比奇的电渗析示范试验装置。

④ 美国新墨西哥州罗斯韦尔的 3800m³/d(1mgd)的示范装置。

⑤ 美国北卡罗来纳州赖茨维尔比奇的 228m³/d 的冰冻中间试验装置。

⑥ 小型商品化装置——柱塞泵。

参考文献

[1] 《中国大百科全书·大气科学　海洋科学　水文科学》，157 页，中国大百科全书出版社，北京，1987 年。

[2] 水利电力工业部水资源办公室，水利水电技术，**6** (72)，1～2 (1968)。

[3] Argo, D. G., *Desalination*, **25** (2), 135～149 (1978).

[4] 日本海水学会誌，**28** (4)，197 (1974).

[5] "1969～1970 Saline Water Conversion Report", OSW, US Department of the Interior.

[6] 五十嵐誠，造水技術，**17** (1)，2～30 (1991).

[7] "Internalinal Desalination Association Desalting Plant Inventory Report", No. 8, 1985.

[8] 造水技術編集企画委員会，造水技術，**9**，426(1983).

[9] "Inernational Desalination Association Desalting Plant Inventory Report", No. 8, p. 13, 1985.
[10] 造水技術, 16 (2), 64～67 (1990).
[11] 造水技術, 17 (1), 69 (1991).
[12] 王世昌, 水处理技术, 11 (5), 9～11 (1985)。
[13] 电渗析专业委员会, 水处理技术, 11 (5), 12～14 (1985)。
[14] US 3133132 (1964), Loeb, Sourirajan, S..
[15] Merten, U., "Desalination by Reverse Osmosis", M. I. T. Press, Cambridge, 1966.
[16] Sourirajan, S., "Reverse Osmosis", Academic Press, New York, 1970.
[17] Harris, F. L., "Membrane Separation Process", chap. 4, pp. 121～228, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdan-Oxford-New York, 1976.
[18] S. Sourirajan 著, 殷琦等译, 《反渗透与合成膜》, 中国建筑工业出版社, 北京, 1987 年。
[19] 高以 、叶凌碧编著, 《膜分离技术基础》, 科学出版社, 北京, 1989 年。
[20] Shuval, H. I., "Water Renovation and Reuse", pp. 135～157, Academic Press, New York, 1977.
[21] Spiegler, K. S., "Salt-Water Purification", 2nd ed., chap. 9, pp. 141～149, Plenum Press, New York, 1977.
[22] 殷琦、朱华杰, 水处理技术, 15 (6), 339～343 (1989)。
[23] Kuiper, D., Mendia, M., *Desalination*, **35**, 273～289 (1980).
[24] Kamiyama, Y., *Desalination*, **51**, 79～92 (1984).
[25] Drioli, E., *Desalination*, **63**, 57～69 (1987).
[26] Sourirajan, S., "Reverse Osmosis and Synthetic Membranes", chap. 16～17, chap. 24, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada, 1977.
[27] Mindler, A. B., Epstein, A. C., *Desalination*, **59**, 343～379 (1986).
[28] Al-Borno, A. Y., Abdel-Jawad, M., *Desalination*, **74**, 3～36 (1989).
[29] Matsumotu, H., "Proceedings 7th Intern. Symp. Fresh Water from the Sea", vol. 2, pp. 189～196, 1980.
[30] Darwish, M. A., *Desalination*, **75**, 25～59 (1989).
[31] Fredkin, E., *Desalination*, **65**, 321～330 (1987).
[32] Sulpijio, T. E., *Desalination*, **74**, 187～201 (1989).
[33] 离子交换膜和树脂技术专业委员会, 水处理技术, 11 (5), 15～17 (1985)。
[34] Shi, S., *Desalination*, **46**, 191～196 (1983).
[35] 薛德明等, 水处理技术, 14 (6), 363 (1988)。
[36] Schmolodt, H., Strathmann, H., *Desalination*, **38**, 567～582 (1981).
[37] Drioli, E., *Membrane Science*, **33**, 277～284 (1987).
[38] 陈欢林、朱长乐, 水处理技术, 16 (6), 409～413 (1990)。
[39] Kurokawa, H., "International Conference on Membrane and Membrane Processes", 9, p. 37, 1987.
[40] Andersson, S.-I., *Desalination*, **56**, 345～354 (1985).
[41] Jönsson, A.-S., *Desalination*, **56**, 237～249 (1985).
[42] Hanbury, W. T., Hodgkiess, T., *Desalination*, **56**, 287～297 (1985).
[43] Manuel, M., *Desalination*, **40** (3), 237～251 (1982).
[44] 水利水电技术, 6 (72), 34 (1986)。

haiyang yuanliao

海洋原料　Ocean Raw Materials

崔清晨　青岛海洋大学
林振宏　青岛海洋大学

1. **溶解物质**…… 691
1.1. 食盐…… 691
1.2. 镁及其化合物…… 692
1.3. 溴…… 692
1.4. 钾…… 692
1.5. 其它溶解物质…… 693
2. **海滩重矿物砂**…… 693
3. **大陆架矿物原料**…… 694
3.1. 锡…… 694
3.2. 砂砾…… 695
3.3. 碳酸钙…… 695
3.4. 磷钙石和海绿石…… 695
3.5. 贵金属和宝石…… 696
3.6. 石油…… 696
3.7. 基岩矿产…… 696
4. **深海矿物原料**…… 697
4.1. 金属硫化物…… 698
4.1.1. 重金属泥…… 698
4.1.2. 块状金属硫化物…… 698
4.2. 锰结核…… 699
4.3. 富钴锰结壳…… 701
4.4. 重晶石…… 702
5. **海底矿物原料勘查和开采**…… 702
5.1. 勘查…… 702
5.1.1. 直接勘查…… 702
5.1.2. 间接勘查…… 702
5.2. 开采…… 702
5.2.1. 近海砂矿…… 702
5.2.2. 海洋石油…… 703
5.2.3. 深海采矿…… 703
参考文献…… 704

海洋原料指由海洋环境得到的化学工业原料，其中包括由海水中提取的食盐、淡水、镁及其化合物、溴等；由海滩砂取得的金、银、铂、金刚石、独居石、锆石等重矿物；由大陆架开采的锡、碳酸钙、海绿石、石油等；以及由深海得到的金属硫化物、锰结核、重晶石等。这些化工原料当中有的主要来源于海洋环境，但更多的原料陆地上也有，下面主要结合海洋环境的特点，对它们分别加以叙述。

1. 溶解物质

海水中溶解状态的元素有70多种。其中浓度较高的阳离子有 Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、K^+ 和 Sr^{2+}，阴离子有 Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^- 和 Br^-，并且它们主要以自由离子的形式存在，构成溶解物质的主要部分，其它溶解成分的总量也不到1%。目前，人们以工业规模从海水或苦卤或海水淡化后的浓缩物中提取食盐、镁及其化合物、溴和钾，并探索从海水提金和提铀的方法，下面就分别叙述它们的生产和研究的情况。

1.1. 食　盐

大洋水中溶解盐含量大约是3.5%，有一些小的水体，如红海，盐含量约为4%，死海及某些盐湖的盐浓度接近饱和，可达到23～27%。溶解盐中75%是NaCl。世界大洋中食盐的总量估计为 5×10^{16}t，而每年世界上提取的食盐总量还不到1km³海水的含量，所以海水中的食盐是用不完的。

中国从海水生产食盐的历史悠久，据典藉记载，相传公元前4000多年夙沙氏教民煮海水为盐。从福建发掘

出土的古物中有熬盐工具，证明仰韶时期（约公元前2000～3000多年），当地已用海水煮盐。现在由海水生产食盐已遍布世界各地，大约有60个国家以工业规模生产海盐，另有30个国家小量地生产。实际上，拥有海岸的每一个国家过去和现在都生产海盐。

食盐是日常生活必需品，但主要还是用在化学工业上，纯碱、烧碱和盐酸、氯化铵的生产均以食盐为基本原料。凡是含有钠和氯的产品，其基本原料均取自食盐。在肥皂工业、染料工业、矿业、钢铁工业、皮革业和陶瓷业等方面也都用到食盐。此外，在农业和医学上也有大量用途。

由海水生产食盐最古老的方法就是太阳能蒸发法。1894年意大利化学家犹西克力奥用地中海塞特港的海水进行蒸发实验给出盐类析出规律的数据，1950年日本石桥用日本海海水作了类似实验，其结果基本相同。海水经过一系列的蒸发池，在蒸发过程中氧化铁和碳酸钙最先析出，并且析出很完全，当海水的体积浓缩到约1/5左右时，即密度达到1.126g/L时，$CaSO_4 \cdot 2H_2O$就开始明显析出，但随后就变得时缓量微，直到密度达到食盐的饱和点即1.214g/L时，它仍析出，而混在食盐的晶体内，此时$MgSO_4$和$MgCl_2$也开始析出。当密度达到1.236g/L时NaBr也明显析出，因此应该及时地把蒸发浓缩的海水即卤水转移到结晶池中，让食盐结晶，因此从结晶池中取出的食盐总要含一些杂质，属于粗盐。

食盐结晶之后的剩余溶液称为苦卤，其中含有镁盐、钾盐和溴化物，是提取镁盐、钾盐和溴的原料。

历史上日本也是用太阳能蒸发法生产食盐，但由于其气候和降雨等条件不利于海水的蒸发，故在40多年以前就开始用电渗析法浓缩海水，然后在结晶装置中进一步蒸发而得到固体食盐。在电渗析装置中放置由阴离子交换膜和阳离子膜相互交替地排列组成的膜组件，在组件两端配置阴、阳电极。海水流过这种装置时，由于离子交换膜选择透过的性质使得膜间的海水得到浓缩或淡化。

用冷冻的方法也可以生产海盐。海水冷冻实验指出，大洋水在－1.8℃开始结冰，随后有芒硝（$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$）和硫酸钙析出，到了－22.4℃时就有二水氯化钠析出，据此在具备冷冻条件的区域可以用此法浓缩海水。

1.2. 镁及其化合物[16]

在海水中镁是第三个浓度高的元素，仅次于氯和钠，浓度为1300ppm。虽然它的含量比与之竞争的白云岩等低很多，但高纯度的矿是稀少的，50多年以前海水就是氧化镁的重要来源，随后不久海水也是金属镁的主要来源。氧化镁可以作为碱性耐火材料用于生产钢、铜和其它金属以及水泥、玻璃等的窑炉中，此外还可以用于纸浆、纺织、化学、动物饲料、肥料、橡胶和塑料粘合剂等方面。

海水提镁的记录可以追溯到1885年，当时在地中海沿岸塞特附近有小量生产，所用的方法实际上与今天的一样，即利用了$Mg(OH)_2$容易沉淀的特性：

$$Mg^{2+} + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 \downarrow + Ca^{2+}$$

1935年美国化学公司用牡蛎壳生产石灰作沉淀剂生产氧化镁之后，因价格低廉，很快就推广用作耐火材料。

用上述方法生产氧化镁的一个重要问题就是不能混入氧化钙，因为后者能降低耐火材料氧化镁的熔点。海水中溶有二氧化碳，有HCO_3^-和CO_3^{2-}存在，如果不加处理，当pH值为10.5时，$Mg(OH)_2$开始沉淀，将有$Ca(OH)_2$进入$Mg(OH)_2$中。为了避免这一点，可用H_2SO_4预处理海水，并脱气以除去游离的CO_2。将$Mg(OH)_2$煅烧就可以得到MgO。此外，将$Mg(OH)_2$转化为$MgCl_2$，再将后者电解即可得到金属镁。

1.3. 溴[22]

溴在岩石圈分布广泛，但丰度很低，小于0.1ppm。海水中溴的浓度较高，平均为67ppm，因此，海水是其主要来源，素有“海洋元素”之称。溴广泛地用于医药、农药、石油、有机合成、染料、感光材料和合成纤维等工业，特别是石油抗爆剂。

法国人巴拉德用氯处理海水苦卤后蒸馏而得到溴，1826年他向巴黎科学院提出一种新物质——溴，当时他23岁。他的方法一直用到现在，主要用于从苦卤提溴。从海水提溴，采用空气吹出法。先用氯将海水中的Br^-氧化变成Br_2，在氯处理之前需将海水酸化以防止Br_2水解。随后通入空气将海水中的Br_2带出，溴混入大量的空气中需要很低的温度才能使Br_2冷凝。工业上就让空气中的溴与SO_2反应，使其变成HBr，再用氯处理就重新得到Br_2，把含Br_2的溶液用水蒸气加热到几乎沸腾，并让蒸出的溴冷凝就得到液态溴。

1.4. 钾[2]

钾是海水中第6个浓度高的元素，其含量为380mg/L。可溶性钾盐对植物生长很重要，是一种必不可少的肥料。钾的化合物可从钾石盐矿生产，但世界上这种矿分布不匀，加拿大、法国、德国、美国和前苏联五国的产量占世界总产量的绝大部分。许多缺少可溶性钾矿的国家为了农业的需要，不得不研究从海水提钾的可能性。

大约在1850年溴的发现者巴拉德由苦卤经过分步结晶的方法生产了硫酸钠、氯化钾和氯化镁，其关键在于设法析出光卤石，进一步加工即能得到氯化钾。在厄立特立亚和意大利，尼科利又作了改进，他把晒盐苦卤分两步蒸发，使相对密度为1.35～1.36，所得到的结晶由钾盐镁矾组成，并混有白钠镁矾（$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot$

$4H_2O$)、硫镁矾（$MgSO_4 \cdot H_2O$）和氯化钠，其中钾盐镁矾中含有原来溶液中70%的钾。把混盐溶解，加入硫酸镁，蒸发或用冷水（10～20℃）选择性的沥滤，就得到软钾镁矾（$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$），用$Ca(OH)_2$沉淀出镁和硫酸盐后，由软钾镁矾回收钾。该溶液中只有K^+和SO_4^{2-}，过滤蒸发，K_2SO_4就结晶出来，纯度为97～98%，总产率达90%。

晒盐苦卤的数量有限，且不好收集，因此人们的注意力早就移向了海水提钾。

海水提钾的研究工作已有50多年的历史，早在1938年挪威首先提出用二苦酰胺即六硝基二苯胺沉淀海水中的钾，其中一个氢可以选择性地换上K^+而从海水中分离出来。但二苦酰胺能引起皮炎，并能爆炸和污染环境，其本身的价格昂贵，故此法一直未能工业化。

日本人提出磷酸盐法，即用磷酸盐处理海水，再加碱，使海水中的K^+与Mg^{2+}一起沉淀为磷酸镁钾。此法用碱太多，成本较高，只能以海水淡化厂副产品形成生产。

为了降低成本，我国采用天然斜发沸石从海水提钾。先用饱和食盐水处理斜发沸石，使后者转成钠型，将其填装成柱并通入天然海水，这样海水中的K^+就取代沸石中的Na^+，随后再用饱和食盐水淋洗，则K^+就进入盐水中，再将后者进行钠、钾分离即得到氯化钾。

上述几种方法仅是海水提钾诸多方法中较为成功者，但由于种种原因目前尚无法与由矿物生产相竞争。

1.5. 其它溶解物质

除了上述目前正在以工业规模回收的物质以外，海水中还含有许多其他有经济价值的元素。

1872年就已经知道海水中有金。第一次世界大战之后，德国的F·哈伯及其同事们用了8年多的时间从事海水提金工作，试图藉此解决战争赔款的问题。他们用多硫化钠把金和银还原为金属，再在涂硫的砂蕊过滤器中分出。后来哈伯估计出海水中金浓度为4ng/L，约为他预期量的千分之一。他终于放弃这项研究工作，并把它比作“从干草堆中寻找针”。

值得注意的是关于海水提金竟然有50多篇专利文献，其中大部分都是根据在各种介质上的吸附作用，这些介质包括木炭、碳、氢氧化铝、泥炭、煤、硅胶、黄铁矿、纤维素、漂白土、锯屑、浮石、沥青以及类似的物质，但其结果都是一样，没有一种方法能从海水中提出金来。

海水中铀的浓度为3.3μg/L，总量约4×10^9t。随着原子能事业的飞速发展，对核燃料的需求与日俱增，世界上许多国家特别是缺少铀矿的国家如日本、英国等作过多年海水提铀的研究。从已发表的研究结果知道，有两种吸附剂具有吸引力，一种是水合氧化钛，另一种是偕胺肟基树脂，前者的吸附量每克吸附剂可达1.5mg，后者则为3.6mg。但由于海水中铀浓度太低，并且由吸附剂淋洗下来的物质当中铀仍是极少量，故至今仍停留在实验室研究阶段。

2. 海滩重矿物砂[3,27]

海滩重矿物砂来源于陆上流域区和沿岸岩石风化剥蚀的矿物，经过波浪、海流或风暴的搬运和分选而富集成为矿床。海滩砂中可富含金、银、铂、金刚石、磁铁矿、锡石、铬铁矿、钛铁矿、铌铁矿、金红石、独居石、锆石、磷钇矿、白钨矿和黑钨矿等重矿物，是钛，钍和稀有、稀土金属的重要来源。世界产量有90%以上的金红石、96%的锆石和大量的独居石及钛铁矿取自海滩重矿物砂。

所有沿海国家都在开采或勘查海滩重矿物砂，其中以印度、澳大利亚、美国、斯里兰卡、巴西、马达加斯加、南非、新西兰、英国、朝鲜和中国为重要（表1，图1）。已经探明钛铁矿储量1×10^9t，锆石2.263×10^7t，金红石1.285×10^7t和独居石2.55×10^6t。

表1　世界主要海洋砂矿开发区

矿种	勘探或开采	作业水深 m	主要国家和地区
金刚石	开采	30	南非、纳米比亚
金	勘探	60～180	菲律宾、美国阿拉斯加和俄勒冈陆架、前苏联、智利
重矿物砂	勘探、开采	小于60	澳大利亚、新西兰西海岸、美国、巴西、前苏联、印度
铁砂	开采	小于60	日本、新几内亚、菲律宾、智利、美国、前苏联、加拿大
锡砂	开采 勘探	45 60	印度尼西亚、泰国 马来西亚、英国、日本
钛	勘探	60	菲律宾、新西兰
贝壳和砂	开采	小于45	冰岛、美国新泽西州陆架

印度早在1906年就开始开采海滩重矿物砂。估计储藏有7×10^6t锆石，1.1×10^9t钛铁矿，1.8×10^6t金红石和2×10^6t独居石，主要分布在印度半岛西南沿岸和东南部的喀拉拉邦。著名的宁达卡拉矿区，矿体宽1km，厚0.5～1.5m，延伸达18km。重矿物砂含有75～80%钛铁矿，4～6%的锆石，3～5%的金红石和0.5～1%的独居石，可以综合利用。

澳大利亚是世界上最大的金红石产地，从弗雷塞岛到纽卡斯尔长约1000km的岸段富集大量金红石、锆石、独居石和钛铁矿，并含自然金和铂族矿物。估计金红石储

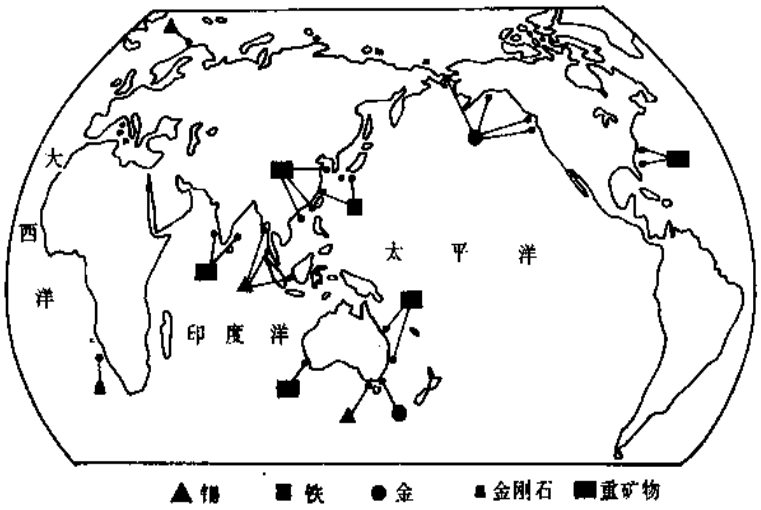


图1 世界主要海滨砂矿分布

量 7×10^6t，锆石 6×10^6t。该矿区30年代初开始开采，1962年采出金红石 2.1×10^4t 和锆石 1.36×10^5t。西海岸海滩的含矿带宽达 10～16km，矿层厚 0.3～1.8m，重矿物平均含量为：锆石 39%、钛铁矿 34%，金红石 24% 和独居石 0.2～2%。估计储有钛铁矿 1.5×10^7t，锆石 1×10^6t，独居石 1×10^5t，金红石和白钛石 5×10^5t。

美国的卡罗来纳和佛罗里达海滩的钛铁矿储量占美国已探明储量的50%。钛铁矿来自变质岩，几经搬运、沉积，在现代海滨富集成钛铁矿-金红石-锆石砂矿。据统计，美国大西洋陆架的钛铁矿远景储量为 1×10^9t，相当于美国陆上钛铁矿总储量的10倍。现已开采锆石 5.5×10^6t，钛铁矿 2×10^7t 和金红石 3×10^6～3.5×10^6t。

中国已探明具有工业储量的海滩砂矿有锆石、钛铁矿、独居石、磷钇矿、金红石、磁铁矿、砂锡矿、铌钽铁矿、铬铁矿和金等。主要分布在辽宁、山东、福建、广东、广西、海南和台湾省沿海。其中以海南、广东和台湾为重要[3]。

广东的徐闻柳尾金红石砂矿由四个矿体组成，矿层长 505～5000m，宽 330～1000m，厚 8～30m。伴生锆石、钛铁矿、独居石、铌钽铁矿和磷钇矿等矿物，金红石平均品位高达 5.3kg/m³。海南省铺前锆石砂矿，矿层宽 2000m，厚 8～10m，延伸约 10km，品位 0.2～3kg/m³，为一大型矿床。

广东省阳江南山海大型独居石砂矿是中国最大的独居石矿。矿区面积大达 18km²，由长 700～9000m，宽 100～1400m，厚 2.8～4.9m 的多个矿体组成，独居石平均品位为 1kg/m³，含 ThO_2 6.48%。伴生矿物有锆石、钛铁矿、金红石、铌钽铁矿、磷钇矿、锡石和金等，可供综合利用。

广东电白的沙尾磷钇矿，矿体最长的达 8km，宽 200～876m。磷钇矿来源于加里东混合岩和印支期里云母花岗岩，富含稀土元素：Pr_2O_3 60～64%，Y_2O_3 41～43%，ThO_2 0.1～0.4%和 U 0.07～1.08%。

由于海平面变动和古海岸线的变迁，海滩重矿物砂可以分布到更大水深的陆架区。中国已在渤海、黄海、东海和南海浅水区发现大面积的重矿物砂富集，并圈定钛铁矿、金红石、锆石、石榴石和独居石高含量异常区60多处。

3. 大陆架矿物原料

大陆架是大陆向海自然延伸的浅水台地，从低潮线到坡度开始向海洋急剧变陡的地带，平均宽度约 70km，最宽超过 500km，外缘水深 150～200m，总面积为 2.74×10^7km²，约占海洋总面积的 7.5%和陆地面积的 18%。大陆架的地形一般非常平坦，其平均坡度只有 1.7‰。由于海岸线的变迁，大陆架曾在某地质历史时期位于海面以上，故其地质构造与毗邻的陆地相似，矿物资源也密切相关。

大陆架的表层沉积物中有现代沉积、古海滨沉积和埋藏河流沉积的重矿物砂、锡石、金刚石、金、铂、铁、贝壳、砂砾和文石等。松散沉积物下的陆架基岩中蕴藏有煤、铁、硫、盐、金、铜、锡等金属及非金属矿产。

3.1. 锡

工业上的锡原料大多取自锡石(SnO_2)。从缅甸经泰国和马来西亚到印度尼西亚是著名的远东原生锡矿带。锡砂来源于前第三纪花岗岩的热液型和接触交代型矿脉，经过长期风化剥蚀，在河流和海滨富集成矿。因更新世冰期过后，海面上升使砂矿体沉没到离岸数十公里，水深几十米的内陆架浅水区，成为古海滩型和溺谷型砂锡矿。

东南亚是世界海洋砂锡矿最集中的产地。泰国、印度

尼西亚和马来西亚在19世纪早期就已经开采砂锡。其中以印度尼西亚苏门塔腊群岛的勿里洞、新格岛和邦加岛近海的开采规模最大。矿体从岸边到水深30～35m，延伸5～15km，现在每年生产约2000t锡砂。

泰国普吉岛近海的砂锡矿开采已有90年的历史。该矿区面积约3000km²，矿层最厚达30m，砂锡含量0.2～0.4kg/m³，最高达1kg/m³，估计储量有4.2×10^4t，正在利用多铲挖掘机开采。

此外，在前苏联的拉普帖夫海和东西伯利亚海、英国的康沃尔岸外也有产出。中国广东海丰砂锡矿伴生钛铁矿、锆石、金红石和独居石，矿体宽400～600m，厚1.5～5.5m，延伸500～1200m，平均含锡石0.5kg/m³，花岗岩和陆上原生锡矿脉为砂锡的主要物源。近年来在红海湾海区也发现有砂锡富集，并进行过初步调查。

3.2. 砂 砾

砂砾是近海陆架区分布最广泛的建筑工业原料，它因其洁净、质好、储量大和运输方便而比陆上砂砾具有更强的商业竞争力。砂砾是由毗邻陆地的岩石经过风化、搬运，在到岸区沉积或是低海面时期堆积的沉积物受水动力改造而成。

随着工业发展的需要和现代技术的进展，遍及世界各地的海洋砂砾开采推向更大的水深，产值仅次于海洋油气，在海洋矿物资源开发中位居第二。大规模开采海洋砂砾的国家有美国、日本、英国和加拿大。美国东北部近海砂的储量约为4×10^{11}t。日本和英国采自海区的砂砾分别占15～20%和16%。加拿大曾于70年代在贝福特海开采2×10^7m³砂砾用于石油探井的人工岛建筑。

中国的海洋砂砾资源尚未充分开发，目前仅限于潮间带采砂，水下分布，资源量和开采环境有待进一步调查。

3.3. 碳酸钙

碳酸钙沉积物在海洋中有广泛的分布。主要类型是贝壳、鲕状文石和钙质软泥。其中以前两者为重要，可用作石灰和水泥的原料。钙质软泥虽然蕴藏量极其巨大，但由于产于4000～5000m的远洋深水区，至今被视为潜在资源，尚未开发利用[24]。

贝壳是由死亡牡蛎和蛤类生物的破碎壳体受水动力作用堆积、富集而成，一般呈堤、滩状分布。碳酸钙含量可高达96～98%。美国的旧金山湾和加尔维斯湾、墨西哥湾沿岸的得克萨斯、路易斯安那、密西西比和亚拉巴马州近海，冰岛的法赫萨湾，英国的苏格兰和马恩岛岸外均有产出。其中以法赫萨湾的开采规模最大。矿区的贝壳层厚1～4m，碳酸钙含量高达80%。在印度的克拉代夫群岛和安达曼群岛近海以及斯里兰卡的马纳尔湾的珊瑚贝壳砂储量多达1×10^9t。

鲕状文石产于热带或亚热带海区，由于强烈的生物光合作用，使海水中的碳酸盐含量过饱和而形成针状、鲕粒同心层壳状的文石或方解石沉积。格兰特·巴哈马滩浅水区，碳酸钙沉积面积约2.5×10^5km²，储量高达5×10^{11}m³。巴哈马联邦的安德罗斯岛1975年生产碳酸钙1.2×10^6，此外在巴西、斐济、法国和加拿大均有一定规模的开采。古巴的巴塔瓦诺湾，地中海的埃及和突尼斯以及波斯湾沿岸也有分布。

3.4. 磷钙石和海绿石

磷钙石是一种富含磷的海洋沉积矿物，其成分为$Ca_{10}[PO_4, CO_3]6F_{2\sim3}$。磷是生物体的重要营养元素，广泛用于农业、医药和化学工业。

产于海洋沉积物中的磷钙石，与陆上磷矿相比，品位偏低。但分布很广，储量巨大，有的矿区面积可达数千平方公里，储藏有几亿，乃至几十亿吨矿石，世界陆架区总蕴藏量约为3×10^{11}t。由于陆上磷矿资源丰富，至今海底磷钙石仍处在调查、勘探阶段，尚未投入商业性开采。

磷钙石一般为浅褐色到黑色，呈结核状、砂粒状和泥状，产于海湾浅水区、外陆架、大陆坡上部和海底滩脊的沉积物表层。分布水深从几十米到500m，最大3000多米。在美国、日本、南非、墨西哥、厄瓜多尔、智利、秘鲁、阿根廷、摩洛哥、几内亚、加纳、新西兰南岛、马绍尔环礁岸外以及中太平洋和印度洋的海山区均有产出。其中以北美岸外的磷钙石研究得最为详细。与陆上的海相沉积磷矿类似，磷钙石结核的主要含磷矿物为碳氟磷灰石和细晶磷庆石(胶磷矿)，成分比较稳定，含CaO 45～47%，P_2O_5 29～30%。在沉积速率低并有上升流供给磷的海区有利于结核形成。当海水中的磷酸钙达到过饱和时，即从胶体形成沉淀并在海底聚集成为不规则的颗粒和块体。虽然多数结核是中新世形成的，但磷酸钙沉淀至今仍在海底发生。

世界上最大的海底磷钙石矿床位于美国的加利福尼亚州岸外。矿床发现于1937年，直到60年代，经过多次调查才确定其规模。磷钙石结核覆盖区从雷耶斯角到加利福尼亚湾，延伸1800km，总面积15000km²，水深80～2800m。结核丰度变化较大，从0.67kg/m²到1.35kg/m²，平均1kg/m²。矿石含P_2O_5 20～30%，CaO 37～47%，P_2O_5总储量在1×10^9t以上。

在太平洋、大西洋和印度洋水深1000～2500m的海底平顶山区也产有磷酸盐化的石灰岩、玄武岩和玻璃质碎屑岩，其P_2O_5含可达29～32%[6]。

海绿石是一种含水的钾、铁、铝硅酸盐矿物$[CaK_{15}(Al, Fe, Mg)_{4\sim6}(Al, Si)_8O_{20}(OH)_4]$，也称绿色砂，可从中提出钾，也可用作净水剂，玻璃染色剂和绝热材料，在轻工、化工和冶金工业上有广泛用途。它

常与磷钙石伴生于海湾、滩脊、大陆架、大陆坡和沉没的海底山顶表层，水深范围变化大，以沉积速率低、水深200～600m的海区最富集。在美国的加利福尼亚、澳大利亚、葡萄牙、非洲、中国、菲律宾、日本、南美洲、苏格兰、美国大西洋陆架和南千岛群岛区均有分布。

海绿石属无序结晶的云母类粘土矿物，常呈浅绿～暗绿颜色，粒状、浑圆状、颗粒直径一般不超过1mm，含K_2O 2.5～8.5%，Fe 20～25%以及微量的铷、锂、硼等元素。含海绿石的孔虫软泥和砾石贝壳砂厚度仅有5～8cm，其中海绿石含量30～50%，最高可达95%。圣大莫尼卡陆架上的加利福尼亚矿区面积130km²，有相当的海绿石储量；东海、黄海和南海的中国陆架区都发现海绿石，但一般含量很低；台湾浅滩可富集到5%。

3.5. 贵金属和宝石

海洋中的贵金属和宝石主要有金、铂和金刚石。世界上最早发现海滨贵金属砂金的是美国的俄勒冈沿岸。1852年就曾开采金和铂。20年代，菲律宾的巴拉卡尔湾也采出砂金。著名的阿拉斯加诺姆砂金已有60多年的开采历史。砂金矿沿岸延伸5km，矿层宽90m，厚0.3～0.9m，粗砂和砾石层平均含金5.2～50g/t。60年代，在加拿大新斯科舍的奥文斯、夏洛特皇后群岛和温哥华岛的海滩砂采得130kg砂金。估计该区的含金沉积物约为$3.2\times10^7m^3$[16]。白令海陆架、加利福尼亚陆架、萨哈林岛西部到勘察加半岛岸外以及日本的东京湾和中国的辽宁、山东海滩也存在含金重矿物砂。辽宁金厂湾砂金矿规模不大，含矿层厚0.5～5m，金品位0.15～5.2g/m³，砂金物源为海、陆的原生金矿。

铂砂主要产于白令海和阿拉斯加近海。阿拉斯加萨尔蒙河的冲积铂砂，由于海平面上升被沉没到克斯科查姆湾和布里斯托尔湾的海底，远离海岸。

海洋金刚石是最贵重的宝石。西南非洲的奥兰治河流经金刚石产区，把金伯利岩中的金刚石带入大西洋，并扩散在沿岸1600km的海滩沉积物中。纳米比亚是海洋金刚石的最大产地，发现于本世纪初，1962年在卢得立次湾投产。奥兰治河河口的含矿带宽75km，延伸270km，矿层厚0.1～3.7m，金刚石品位0.3克拉/m³，储量2.1×10^7克拉，曾月产金刚石1×10^5克拉。估计纳米比亚-安哥拉沿岸的总储量约有4×10^7克拉。近年来，中国福州湾和澳大利亚西北部岸外也发现金刚石。

3.6. 石 油

近海沉积盆地的总面积为$5\times10^7km^2$，仅略小于陆地。与大陆毗邻的大陆边缘地区，特别是大陆架区的沉积，构造特征与沿岸区地质密切相关。许多大型海洋油气区都是陆上油气区的海底延伸部分。

世界近海石油总储量约$3.83\times10^{10}t$，天然气$2.5\times10^{13}m^3$。几乎遍布所有的大陆架和陆隆区。主要产区有海湾、墨西哥湾的得克萨斯—路易斯安那沿岸和坎佩切湾、北海、马拉开波湖和帕里亚湾、尼日尔三角洲、亚得里亚海、阿拉斯加北坡、圣巴巴拉海峡、爪哇盆地、巽他陆架、吉普斯兰盆地和尤卡坦海台，南、北极海域、西北欧陆架、西伯利亚陆架和东海陆架也很有远景。

近30年，已在近海钻井30000余口。1991年开采石油9.6×10^8t，天然气$3.822\times10^{11}m^3$，占同年石油产量的31%。目前，产油井大多未超过700m水深。但配有动态定位和多重电动控制和自返装置的深水钻已经在1500m水深的海域成功地完井。高精度导航定位、地球物理勘探方法、深海钻探以及海底管线铺设和抗蚀防腐等高新技术的发展将把近海石油开采推向更深的海区。

中国从1959年开发近海石油勘查以来，已在陆架区发现和圈定17个中新生代沉积盆地。盆地面积一般$1\times10^5km^2$，最大的$3.8\times10^5km^2$，第三系最大沉积厚度达11000m，有机质丰富，储层发育，圈闭类型多，生储盖组合好，油气资源很有远景。1992年统计已钻井340口，十几个油田正在开采或即将投产[4,5]。

3.7. 基岩矿产

基岩矿产是赋存在海底松散沉积物之下各类岩石中的矿物资源，大多为陆上煤、硫、石灰岩、铁、锡、铜、镍、金等金属和非金属矿床在近岸区海底的延伸。

开采基岩中的矿石，一般由陆上巷道或建筑人工岛进行作业。由于海底采矿环境条件比陆上开采复杂，经济费用大，因而只开采具有特殊价值或规模十分巨大的矿床，作业地区也离岸不远。

最先在海底基岩中采矿的国家是英国，16世纪20年代即在苏格兰浅水区兴建人工岛和竖井采煤；18世纪末又在康沃尔开采海底锡矿脉。现在，澳大利亚、英国、美国、中国、日本等13个国家在近岸100多个海底矿区开采煤、铁、锡、镍、铜、金、汞和石灰岩等，其中以煤和铁最为重要（表2）。有些大型矿区已在海底下30～2600m深处采掘。离岸最大距离达10km。

日本的海底煤储量约为4.3×10^9t，占全国总储量的20%，1972年海底产煤2.698×10^7t，占当年日本全国产煤量的40%。英国在苏格兰沿海探明储量为5.5×10^8t延到海底的石炭纪煤田，后又在诺森伯兰岸外14km的海底找到世界最大的海底煤田。智利和加拿大的海底产煤量分别占本国煤产量的83.9%和38.7%。土耳其有1/3的煤储于海底。近年来，在俄罗斯的东北部陆架、美国的阿拉斯加陆架、澳大利亚东南和中国的渤海、台湾省近海又发现一批新的海底煤田。

现在只有少数国家开采海底铁矿，加拿大纽芬兰岛的康塞普申湾是最著名的大型海底铁矿。估计储量有$4\times10^9～2\times10^{10}t$，已经探明$2\times10^9t$，其中可采储量为1.2

$\times 10^9$t。法国也在开采大西洋沿岸诺曼底半岛的近海铁矿以及芬兰湾的脉状磁铁矿和矽卡岩型磁铁矿。

表 2　世界主要海底基岩矿区

国家	矿区	矿产	开采深度 m	离岸最大距离 m	开采方式
芬兰	格鲁瓦	磁铁-石英层状铁矿	30	1000	陆上竖井
中国	台湾省煙基	煤（0.3～3m）	0～450	2700	陆上巷道
土耳其	科兹拉	煤	4500	1000	岸上竖井
加拿大	北兰金	铜、镍硫化物	潮间带	30	岸上竖井
	纽芬兰瓦巴诺	层状赤铁矿	0～600	9800	陆上巷道
	科利耶	煤为主	90～300	8000	陆上巷道
	果德里奇	岩盐	351	750	填上竖井
美国	格兰德岛	硫、岩盐	0～600	8000	钻井
英国	累旺塔	锡	90～2640	1600	岸上竖井
	韦斯托利科	煤	—	800	岸上竖井
日本	三池	煤	580	5000	陆上巷道

海底基岩中的自然硫和岩盐矿是通过钻井，注入热水或蒸汽，溶解矿层的硫、盐物质进行回采的。在西非近海、北海和墨西哥湾已发现大量盐丘构造和自然硫矿床。美国格兰德岛硫矿是最大的海底硫矿。矿层厚约130m，平均含硫15～30%。美国海底硫矿年产自然硫2×10^7t，占全国硫产量约15%。路易斯安那近海的两个大型盐丘和英国约克郡的海底钾盐矿已经投产。近年来，在澳大利亚西海岸外发现钾盐矿层，地中海、红海和墨西哥湾深水区沉积的食盐岩系厚达数千米，具有巨大经济价值。

有关深海底基岩矿产的资料很有限。从地幔物质的熔融分异作用和与岩浆活动有关的热液作用看，是具有成矿条件的。印度洋和大西洋中脊区采集到铬铁矿和铜铁硫化物矿石即为例证。但由于调查、开采技术所限，不具商业开采价值。

4. 深海矿物原料

远离大陆的深海区，水深3000～6000m，包括洋盆、海沟、海山和洋中脊，面积约2.87×10^8km^2，占海洋总面积的89%。深海盆区地形起伏不大，陆源碎屑物数量不多，沉积速率很低，以沉积红粘土和生物成因的钙质、硅质软泥为主。大洋中脊和海山区则由海底喷溢的年轻熔岩组成，并常伴有海底热泉和广泛的热液活动。深海矿物原料主要有锰结核、富钴结壳和热液金属硫化物。重晶石、红粘土、钙质软泥、生物软泥和沸石也可能成为

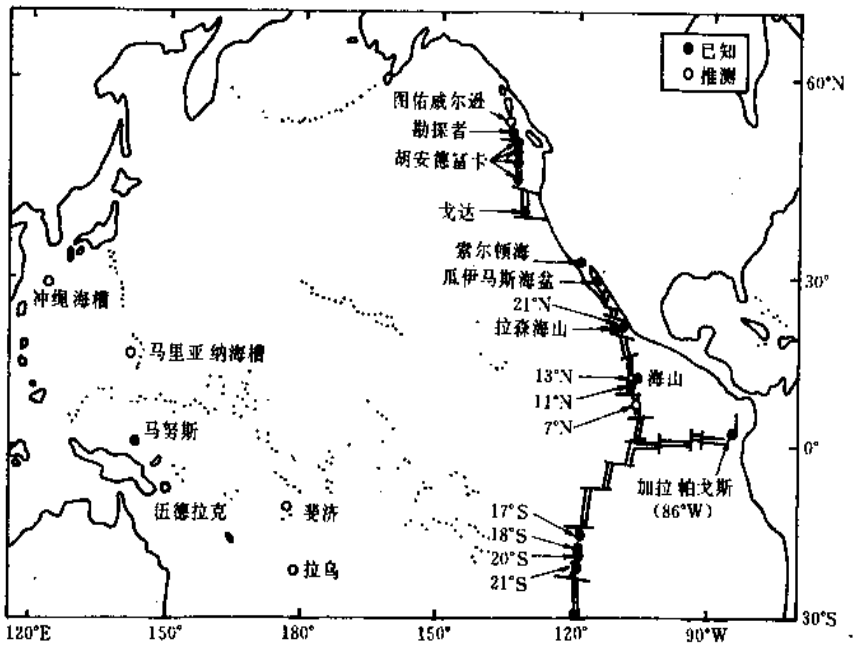


图 2　太平洋块状硫化物矿床分布（据 Scott，1985，1987）

潜在的矿物资源[24]。

4.1. 金属硫化物

由海底热液成矿作用形成的块状金属硫化物、重金属泥和含金属沉积物富含铜、铅、锌、金、银、锰、铁等多种金属，一般产出水深1500～3000m，常与洋中脊、海底裂谷和孤后边缘盆地的高热流区相伴。

自从60年代初首次在红海中部发现热液重金属泥以来，美、德、法、英、加、日等国的海洋科学家用先进的调查仪器和“阿尔文”号、“西亚纳”号深水潜艇先后对世界大洋进行了广泛调查。现已找到30多处矿区，块状金属硫化物和重金属泥的体积达$3.932\times10^7m^3$（图2）。金属硫化物矿床分布水深较浅，范围集中，尤其块状金属硫化物矿石铜、锌、金、银含量特别富，且便于选冶，加之矿床大多数位专属经济区范围以内，一旦技术条件许可，即可投入商业性开采，已引起矿业界的极大兴趣。许多发达国家已把深海金属硫化物研究列为海洋开发的重要内容。

4.1.1. 重金属泥

重金属泥产于红海中部的中央裂谷带。已发现18个

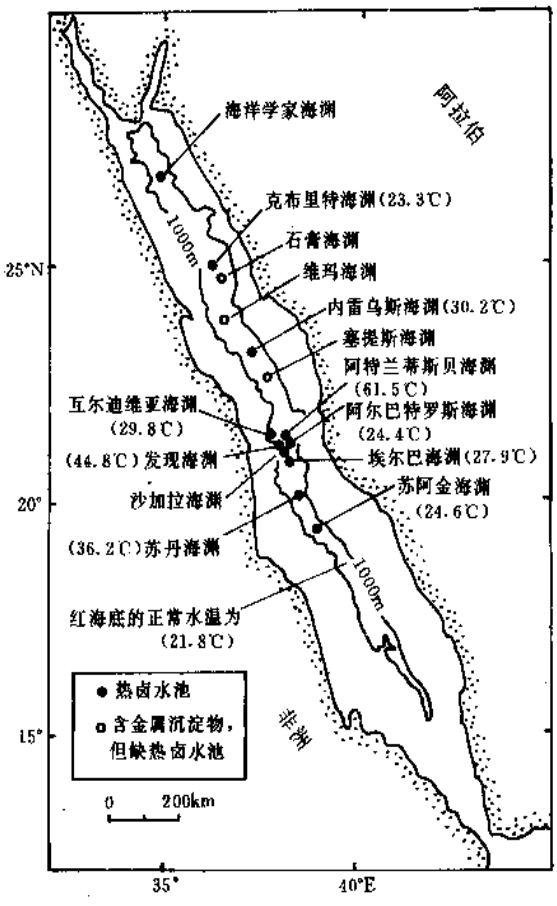


图3 红海的热卤水和重金属泥分布位置

海渊含有热液成因的高浓度热卤水和金属泥（图3）。其中以阿特兰蒂斯Ⅱ海渊最具有经济价值[14]。

阿特兰蒂斯Ⅱ海渊水深2000～2200m，面积为$56km^2$。海底沉积物之上有两层热卤水，富含金属组分。下层水温50～60℃，盐度25.7%；上层水温44～60℃，盐度13.5%。重金属泥呈红、黄、蓝、黑等各种颜色，厚约5～30m。其顶部由微层状硫化物相、铁锰氧化物相和铁蒙脱石相的泥组成。硫化物相富含铁、锰、锌、铜、镍、钴、镉、铅、汞、金、银、钼、钒、钡和锶等金属，其中锌和铜含量分别高达11.4%和2.22%[21]。主要金属硫化矿物有黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿，伴生褐铁矿、针铁矿、水锰矿、菱锰矿、滑石、石膏等。

Bischoff和Mawheim[8]估计该矿床顶部10m矿层平均含Fe29%，Zn3.4%，Cu1.3%，Pb0.1%，Ag5.4×10^7t和Au$5\times10^{-8}t$。金属储量为：Zn2.9×10^6t，Cu1.06×10^6t，Pb6.8×10^6t，Ag4500t和Au45t。

重金属泥是海底热液沿缓慢扩张中心活动的产物。正常成分的海水向地壳深部循环，在通过石盐、石膏和页岩层时淋滤得大量金属元素而成为高盐度的热卤水，当其接近裂谷区玄武岩时，水温加升到200℃以上并从玄武岩中溶得金属组分，形成热液。由于热液升温、密度减小，并沿海底裂谷带上升，涌出海底，发生金属硫化矿物沉淀，富集形成矿床。

该矿区采矿试验已经成功，预计不久即可投入生产。

4.1.2. 块状金属硫化物[9,17]

自从1987年“西亚纳”号深潜艇在东太平洋海隆北纬21°发现块状金属硫化物矿床以来，已在东太平洋海隆北纬49°、47°、21°、13°、11°、7°和南纬17°、18°、20°、胡安德富卡海脊、戈达海脊、勘探者海脊、加拉帕戈斯裂谷带以及索尔顿海和瓜伊马斯海盆发现20多处矿床（图2）。

块状金属硫化物产于扩张速率快到中等（约5cm/a）的海脊轴裂谷带，与现代热液活动喷口或古热液喷口相伴。单个矿体不大，一般直径几十米、高30～60m，呈丘状、烟囱状和柱状，成群出现，并延伸远达数十公里。含有铁、锰、铜、铅、锌、金、银和稀土金属的热液从喷口涌出，并就近沉淀金属硫化矿物。热液喷口周围的水温高达380～400℃。矿石由闪锌矿、纤维锌矿、黄铁矿、白铁矿、铜蓝、黝铜矿、方黄铜矿、磁黄铁矿、方铅矿、赤铁矿、针铁矿、重晶石、石膏、滑石、蛋白石和玉髓等组成。铜和锌的含量可分别高达7～8%和20～30%。

东太平洋海隆是块状金属硫化物最集中的产地，在北纬21°，长2km，宽200～300m的年轻大洋玄武岩构造带内，分布着数十个热液喷口和热泉群。金属硫化物矿直接堆在枕状玄武岩上。矿体呈烟囱柱状，底部主要矿物成分为闪锌矿、纤锌矿、黄铁矿、黄铜矿、白铁矿和

方铜矿，上部主要为高温矿物纤锌矿、黄铜矿、方黄铜矿和磁黄铁矿。喷口“黑烟”中的闪锌矿颗粒温度高达273℃。矿石的含锌量为32.3%，并富集铜、铅、银、金等金属（表3）。

表 3　海底热液块状硫化物矿床的平均化学成分（据 Scott，1985），%（重量）

	东太平洋海隆 21°N (3个样)	东太平洋海隆 13°N (6个样)	勘探者海脊 (8个样)	海底山轴部 (14个样)	瓜伊马斯海盆 (14个样)	阿特兰蒂斯Ⅱ海湖
Zn	32.3	9.3	9.0	22.2	1.0	2.07
Cu	0.8	7.7	8.1	0.4	0.2	0.45
Pb	0.3	<0.01	0.1	0.4	0.4	
Fe	19.2	28.8	10.8	5.6	5.9	
SiO_2	7.8	9.1	19.2	28.1	28.4	
B	0.2	<0.1	7.9	9.6	14.9	
Ca	1.3	3.1	0.2	0.2	6.7	
Ag	156	48	112	189	69	38.5
Au ($\times10^{-6}$)	0.2		0.8	4.9	0.2	0.5

在加拉帕戈斯矿区，矿体群沿裂谷壁分布，断续延伸约 30km，最大的矿体长 1000m，宽 200m，高 35m，矿石由黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、非晶质硅和粘土矿物组成，铜和锌的品位分别为 6.5%和 1%，含硫 40%、金 0.2×10^{-6}、银 21×10^{-6}。胡安德富卡是东太平洋海隆金属硫化物矿的重要矿区，在南段裂谷带已找到 6 个热喷口和富锌矿石，中段矿床与破火山口的热液活动有关，矿体高 10m。热泉水温高达 293℃。矿石由硫化物和硫酸盐矿物组成，主要有重晶石，非晶质硅、闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、硬石膏、白铁矿、黄铜矿和黝铜矿，锌的最高含量可达 28%。

近年来，在西太平洋的四国海盆、鲍尔海盆、拉岛海盆、北斐济海盆和马努斯海盆以及马里亚纳海槽、冲绳海槽和菲律宾海沟也有金属硫化物分布和热液活动。

大洋中脊绵延 6000 余公里，为寻找海底金属硫化物矿床展示了良好的前景。

4.2. 锰结核

锰结核也称铁锰结核、多金属结核和锰矿球，广泛分布在大洋底。HMS“挑战者”号（1872～1876 年）进行环球海洋考察时，首次在大西洋海域发现锰结核。经过 100 多年来的调查研究，有关锰结核形态、物理化学性质、金属元素含量、矿物组成、区域分布和潜在资源量等都已基本查明，现已进入详细探查、圈定富矿区、试采和商业性开发的准备阶段。中国、日本、法国、前苏联、印度的海底矿区申请，已被联合国海底筹委会批准，成为深海矿物原料开发的少数先驱投资国。

1983 年以来中国对中太平洋锰结核进行了 10 个航次的调查，在克拉里昂-克里帕顿之间的 C-C 区采得约 3000kg 样品，并圈定 Cu+Co+Ni>1.8%、丰度>5kg/m² 的结核富集区 31 万 km²，同时开始采矿方法设计和选矿、冶炼工艺流程的初步试验。现在正继续开展勘探。

锰结核一般呈土黑色、绿黑色至褐色等颜色。由多孔的细粒结晶集合体、胶状颗粒和隐晶质物质组成，常成球形、椭圆形、圆盘状、平板状、葡萄状和多面状，多为直径 3～6cm 大小的块状体（图 4）。结核在洋底的生长速率极其缓慢，平均仅为 5mm/Ma。多数结核都有一个或多个核心。核心的物质是岩石、矿物碎屑或生物遗骸。围绕结核核心形成同心状金属层壳构造是锰结核的重要特征。

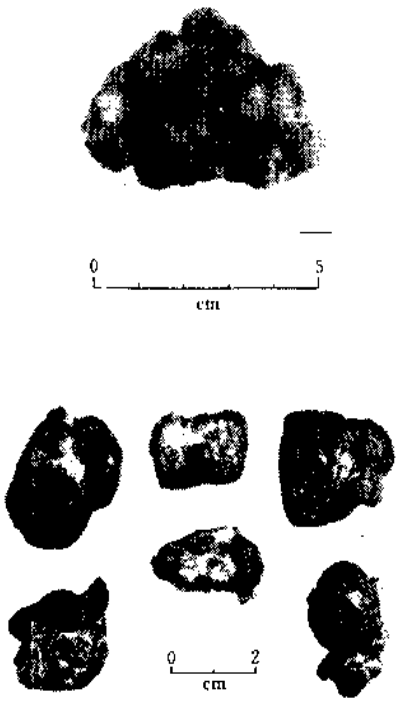


图 4　锰结核的形态

锰结核主要由隐晶质和极细颗粒的水合铁、锰氧化物矿物组成，并含有不等量的硅、碳酸盐、碎屑矿物和生物物质。结核中的溴、钴、钼和稀有、稀土元素主要受铁锰气化物相控制。现已鉴别的含锰矿物有：钡镁锰矿（10Å相）、钠水锰矿（7Å相）、羟锰矿（γMnO_2）、拉锰矿（MnO_2）、恩苏塔锰矿（Mn^{2+}，Mn^{4+}）（OH_2）、硬锰

表 4 世界大洋锰结核的平均金属含量，%

元素	含量范围	太平洋					印度洋			大西洋			南洋盆	世界大洋		
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(3)	(4)	(5)	(3)	(4)	(5)	(4)	(4)	(5)	(6)
Mn	0.04～50.3	24.2	17.94	19.78	20.1	18.3	14.74	15.10	15.25	14.93	15.78	13.25	14.69	16.02	18.60	17.4
Fe	0.3～50.0	14.0	11.72	11.96	11.4	12.77	13.05	14.74	14.23	13.08	20.78	16.97	15.78	15.55	12.40	13.6
Ni	0.08～2.48	0.99	0.59	0.634	0.76	0.63	0.441	0.484	0.43	0.484	0.328	0.32	0.450	0.480	0.66	0.55
Cu	0.003～1.90	0.53	0.39	0.392	0.54	0.41	0.173	0.294	0.25	0.155	0.116	0.13	0.210	0.259	0.45	0.34
Co	0.001～2.53	0.35	0.33	0.335	0.27	0.29	0.254	0.230	0.21	0.323	0.318	0.27	0.240	0.284	0.27	0.27
Zn	0.01～9.00	0.047	0.084	0.068	0.16		0.061	0.069	0.149	0.066	0.084	0.123	0.060	0.078	0.12	
Pb	0.01～0.75	0.090	0.11	0.0846	0.083		0.070	0.093	0.101	0.134	0.127	0.14		0.0900	0.093	

注：(1) Volkov，1979；Mckelvey et al.，1983；(2) Meru，1965；(3) Volkov，1979；(4) Cronan，1980；(5，6) Mckelvey et al.，1983。

(据 Baturine，1988)

矿 (Ba，K，Mn，Co)$_2$Mn$_5$O$_{10}$ · H$_2$O 和钡锰矿 (Ba$_{1\sim2}$Mn$_8$O$_{16}$) 等。含铁的矿物有针铁矿 (FeOOH)、纤铁矿 (FeOOH)、赤铁矿 (Fe$_2$O$_3$)、磁赤铁矿 (γFe$_2$O$_3$)、隐晶质水合氧化铁凝胶、胶状二价铁和水合二价氧化铁的聚合物。

锰结核的化学组成十分复杂，除了水、挥发组分和常量元素 O、Mn、Fe、Si、Al、Ca、Na、Mg 外，尚有几十种有色金属和稀有、稀土元素。其中 Cu、Ni、Co、Mn、Mo 均达到工业品位要求。以太平洋结核的 Cu、Co、Ni 含量最高[7] (表 4)。

锰结核分布于 4000～6000m 水深的大洋底表层。主要集中在北半球的近赤道带 (0～30°N) 和南半球的 15～20°S，30～40°S 和 50～60°S 三条纬度带。其中以克拉里昂-克里帕顿区 (C-C 区) 最富集 (图 5)。该区东起 116° W，西至莱恩海脊，东西延伸约 3500km，南北分别以克拉里昂断裂带和克里帕顿断裂带为界，位于东北太平洋

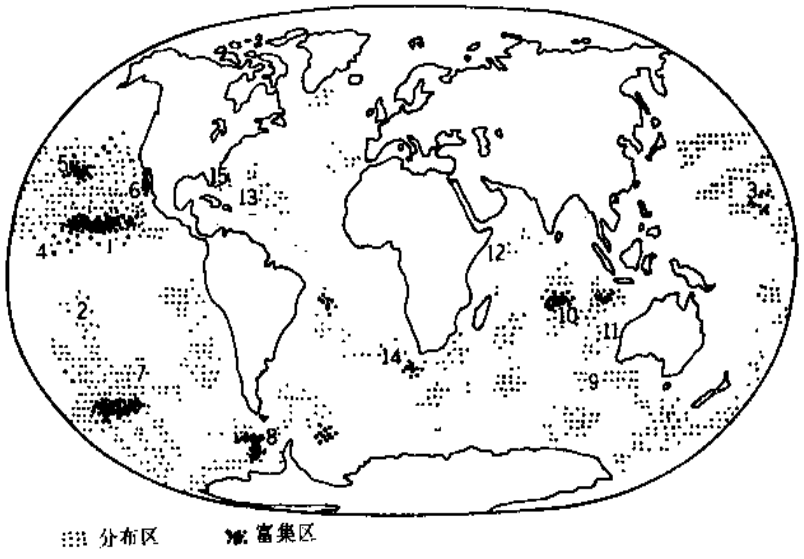


图 5 世界大洋锰结核分布 (Cronan，1980)

锰结核区 (据 Andreev 等，1984)：1—克拉里昂-克里帕顿；2—南太平洋；3—威克-内克；4—中太平洋；5—夏威夷；6—加利福尼亚；7—米纳德；8—德雷克水道-斯科舍海；9—迪亚曼蒂纳；10—中印度洋；11—西澳大利亚；12—索马里；13—北美-圭亚那；14—厄加勒斯角；15—布莱克海台

海盆的中心位置，水深5000～5200m。深海底是受断陷切割和分布海丘的深海平原。锰结核在西带（145～157°W）、中带（130～144°W）和东带（120～127°W）覆盖率高达50%以上。最大丰度达30kg/m²。结核含Mn2.50～37.5%，Ni0.11～1.95%，Cu0.11～1.66%，Co0.05～0.91%，Zn0.04～0.25%，Pb0.15～0.17%。品位（Cu＋Ni＋Co）超过3%。

世界大洋底大约储存有1.5×10^{12}～3×10^{12}t锰结核，其中按丰度10kg/m²，Cu＋Co＋Ni>1.76%要求圈定富矿区的资源量为1.4×10^{10}～9.9×10^{10}t[17]。Archer等人（1975）估算C-C区的准边界级储量为1.24×10^{10}t（表5）。Mero[23]按分布区面积6×10^{6}km²，结核平均丰度9kg/m²，平均含Mn29%，Co0.3%，Ni1.77%，Cu1.4%，计算得总资源量5.4×10^{10}t（干结核3.8×10^{10}t）。其中含Mn1.1×10^{10}t，Co1.15×10^{8}t，Cu5.2×10^{8}t和Ni6.5×10^{8}t。Zn和Mo也可作为潜在资源。

表5　太平洋C-C区已证实的准边界级锰结核资源量

×10⁶t

资料来源	锰结核	Ni	Cu	Co	Mn
Archer(1975)	12400	106	87	87	2400
Holston(1976)	14000	120	98	24	2700
Frazer(1977)	13800	121	100	23	2400
Mero(1977)	54000	650	520	115	11000
Mckelvey(1978)	15000	135	104	23	2600

4.3.　富钴锰结壳

富钴锰结壳是一种水化成岩成因，生长在硬质基岩上的富含锰、钴、铂等金属元素的“壳状”沉积物。早在“挑战者”号环球海洋考察时就曾发现锰结壳中含钴。19世纪60年代，在西太平洋和西南太平洋的海山区找到铁锰沉积物富钴，但系统地进行富钴锰结壳调查则是从80年代初开始的。1981年，德国海洋地质学家首次对中太平洋海山区进行调查，获得了结壳形态、厚度、产状、成分、矿物学和成因的资料，并圈出富集区范围。其后，美、苏、德、日、英等国相继在中太平洋、西南太平洋和印度洋海山区进行考察，在夏威夷海岭、布罗肯海岭以及莱恩群岛和阿莫土群岛周围的海山上发现富钴锰结壳，其中约翰斯顿岛附近结壳覆盖率高达80～90%，厚度超过4cm，富含Co、Ni、Mo、Ce、V等金属。1986年以来，中国海洋科学调查船也在南海海山和陆坡区多次采得富钴结壳。富钴结壳含有Mn、Co、Pt、Ni、Pb、Ti、Ce等多种金属，以富含Co、Pt为特征。钴属于短缺的战略资源，且结壳产于水深不大、加之产区都在岛国专属经济区范围以内，不存在开采权益的争议。一般认为富钴锰结壳是深海底重要的矿物资源。

富钴锰结壳主要分布在中南太平洋海山区，在印度洋和大西洋的局部海区也有发现。太平洋海山区，包括天皇海岭、夏威夷海岭和莱恩海岭区，马绍尔群岛、土阿莫土-马克萨斯群岛，波利尼西亚岛和新西兰-查塔姆周围以及西太平洋的威克岛，萨摩亚岛、豪兰岛、贝克岛、关岛和北马里亚纳群岛海域。在地理纬度分布上，仅限于南、北纬度5～15°之间的低纬度区，一般不超过20°。

结壳产于海山、海岭和海底台地的顶部和上部斜坡区，通常以坡度不大（平均14°）、基岩裸露和沉积层很薄的部位最为富集。在水深1000～3000m，沉积速率很低的海区，结壳覆盖率超过50%，平均丰度可达20kg/m²。

富钴锰结壳大多呈黑色或暗褐色的层壳沉积于硬质岩石的表面，少数包裹岩块、砾石，呈不规则球状、块状、盘状、板状和瘤壳状，直径几厘米至几十厘米。结壳的平均厚度为2～4cm，最厚可达24cm。结壳的基质岩石各种各样，其中以碱性玄武岩及蚀变岩石和火山角砾岩为最常见。

富钴锰结壳的组成矿物有细粒锰、铁氧化物和氢氧化物、非晶质铝硅酸盐、碳酸盐、磷酸盐和碎屑矿物。其中最主要的矿物是MnO_2和隐晶质针铁矿（FeOOH·nH_2O），其次是沸石、蒙脱石、方解石和氟磷灰石等。

富钴锰结壳含有Mn、Fe、Co、Ni、Pb、Ti、Cu、Pt、Mo、Zn、Cd、Be、Ba、W、Sn、Bi、As、Sb、V、Ag、Sr、Ce、Y、La、Se、Yb、Ta、U、Th、Zr、Ge、Ga、Li、In、Tl等金属元素。其中钴含量高达2%，比大洋锰结壳中的钴含量高3～5倍（表6）。铂的含量在$0.2\sim1.2\times10^{-6}$之间，最高含量可达0.8mg/t，比海水的铂浓度（约2×10^{-12}）富集10^{6}倍。Ti和Ce也有明显富集。中太平洋海山区富钴结壳的平均成分为：Mn20～30%，Fe15～20%，Co0.5～1.1%，Pb0.1～0.25%，Ni0.3～0.7%，Ti0.1～0.15%，Cu0.05～0.15%（据Hein，出版中）。Co和Pt的含量最高可达2.0%和1.2×10^{-6}[16]。波利尼西亚区结壳的Co、Pt含量分别高达1.15%和0.9×10^{-6}[28]。马绍尔群岛区的结壳含Co高达1.24%，Pt0.93×10^{-6}[19]。

表6　富钴锰结壳平均金属含量，%

	Co	Ni	Mn	Fe
莫三鼻给钴矿	0.2～0.4			24.00
深海锰结核	0.27	0.55	18.6	12.50
富钴锰结壳	0.63	0.45	21.6	16.50
南中国海锰结壳(1)	0～0.49	0.25～0.49	10～19	10～14

注：（1）据Hein等（出版中）；其它据Manheim，1986；(537个样)。

有关富钴锰结壳的资源量迄今尚未全面评估，只限于局部富集区的估计。根据 Cronan 等[13] (1989) 资料，仅莱恩-库克群岛区 (170～155°W, 5°N～20°S) 结壳分布区面积约 $7.5\times10^4km^2$，估算资源量有 1.12×10^8t，其中含 Co 1.465×10^6t, Pt 97t (表 7)。Clark[11] (1985) 曾对美国太平洋专属经济区内结壳资源进行过调查，并估算出金属储量：Co 3.903×10^7t, Ni 2.041×10^7t, Mn 1.061×10^9t 和 Pt 2.291×10^5t。Halbach[18] (1987) 认为，仅太平洋约翰斯顿岛西南的富钴锰结壳区蕴藏 Co 1.112×10^5t, Ni 7.78×10^4t, Mn 3.0024×10^6t 和 Pt 5.56t。尽管上述资源量都是粗略估计的，但足以证明其经济潜力是非常可观的。

表 7 莱恩-库克群岛区的富钴锰结壳资源

	莱恩群岛区	库克群岛区	合 计
面积，km^2	30425.0	24680.5	55105.5
结壳资源，$\times10^6t$	78.48	136.97	215.45
Mn，$\times10^6t$	19.53	34.11	53.64
Co，$\times10^3t$	533.9	931.4	1465.3
Ni，t	361.0	629.9	990.9
Cu，t	62.8	109.5	172.3
Pt，t	35.4	61.7	97.1

4.4. 重晶石

重晶石 ($BaSO_4$) 广泛分布于海洋沉积物中，但以洋隆沉积物中最富集，含量可达 10%[12]。它常呈结核状、团粒状或沉积于基岩表面产出，$BaSO_4$ 含量高达 75%。在东太平洋海隆、美国圣克利门蒂以南的加利福尼亚陆架、阿拉斯加、印度尼西亚和斯里兰卡岸外都有分布。阿拉斯加岸外开采的重晶石被用于石油工业。

重晶石的成因可能与生物作用和火山作用有关。海洋生物吸取海水中的钡、死亡之后沉入海底、溶解释放，使大洋底水和沉积物中的硫酸钡过饱和而沉淀生成重晶石。海隆区的重石是由火山热液中的钡同海水中的硫酸盐发生反应而生成的。

5. 海底矿物原料勘查和开采

5.1. 勘 查

海底矿物原料勘查的目的是查明海洋砂矿、锰结壳和结核、多金属硫化物等固体矿床以及油气资源的产状、形状、矿物化学组成、矿石品位、储量和分布规律，为开采设计提供依据资料。勘查阶段的划分与陆上大体相同。勘查方法则借鉴陆上技术，经改造后用于海上作业，可分为直接勘查和间接勘查两大类。

5.1.1. 直接勘查

由勘查人员直接下水或借助仪器设备从海底现场获取实际资料，主要有：①潜水员潜水作业，一般限于近岸浅水区；②利用深潜器载人下潜到深海底进行实地观察、取样和照相；③表层采样，用拖网、蛤式抓斗、箱式和无缆取样器拖、采海底岩样和表层的扰动和未扰动样品；④用重力取样管和振动活塞取样管获取 10 多米长的柱状样品；⑤钻探，用钻探船和海上平台或水下钻探技术钻取海底岩石样品。

5.1.2. 间接勘查

利用地球物理和地球化学仪器来获得地质矿产的信息。主要的地球物理勘查包括：

(1) 声学测量 用测深仪、多声束测深仪和旁侧扫描声纳测量水深、海底地形和地貌特征；用气枪和高分辨率剖面仪测量地层的岩性及纵横向分布，圈定构造。

(2) 磁力测量 用海空磁力仪测量海底的磁场变化，推断岩性及其分布。

(3) 重力测量 用海底重力仪或船用走航式重力仪记录重力场变化资料，推断海底岩石类型和断裂构造的分布。

(4) 地热流测量 用海底热流计测量地热流、圈出异常区，确定构造位置，寻找海底热液矿床。

地球化学勘查则是通过仪器的海底现场测量或对海水、沉积物和岩样进行地球化学组分分析，根据成矿作用的化学元素异常和分散晕资料来圈定和追索矿体。

海底矿物原料勘查是根据不同矿床类型，在不同的勘查阶段，选用不同的手段，但通常都采用多种方法综合勘查。

5.2. 开 采

5.2.1. 近海砂矿

近海砂矿开采一般是根据矿区的水深、地形条件和矿床的特点来选择方法，目前常用钢索法、链斗法、吸矿法和潜水开采法。

钢索法是在机械驱动的钢索一端系以 1～$10m^3$ 的大容积采砂器进行采掘。采砂器装有制动装置，在投放之前使其张开，当楔入矿层时即自行咬合，采得矿砂，再由卷扬机提升到船上 (图 6)。此采矿法适用于各种水深条件，具有不受海底地形限制，灵活性大的优点，但不能连续作业，工作效率不高，并有采矿体不净和采砂器

漏矿等缺点。

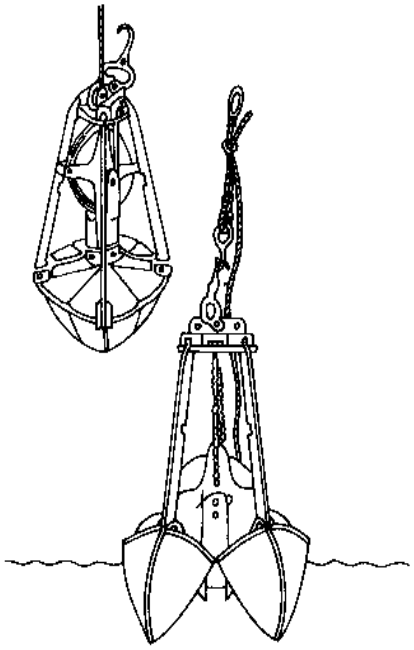


图6　采砂器

链斗法是在采矿船的前部梯状支架上装挂数十个链斗，由链轮启动放入海底，不断旋转进行连续挖掘砂矿，并自动传到船上装入储砂库(图7)。此采矿法成本不高，生产效率和采矿回收率都较高。但只适用于50m水深以浅海底地形平坦的矿区作业。

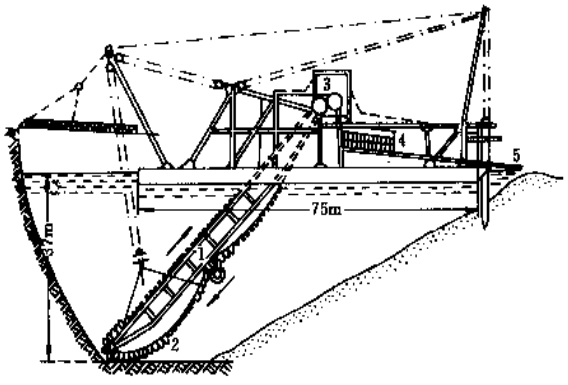


图7　链斗采砂船
1—链斗架；2—链斗；3—砂仓；
4—圆筒筛；5—尾矿砂

吸矿法是利用船上的大马力（几百～几千马力）浆泵，通过几十厘米直径的吸管把矿砂吸到船上。有时吸头装有高压喷水嘴或旋转刮刀，可用于半胶结砂矿层的开采(图8)。此采矿法作业水深可达50m以上，具有成本低，采砂效率高的优点。

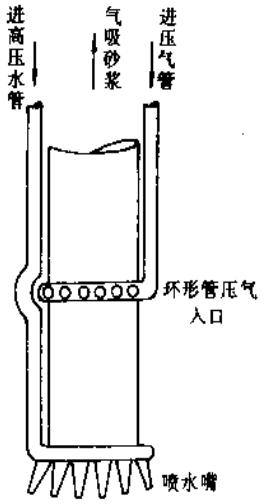


图8　气泡泵吸砂管

潜水采矿是近年来新设计、自动化程度较高的一种采矿法。由载人潜艇型采矿机潜入海底作业。从岸上或船上供给动力和氧气，用旋转挖头搅动海底矿砂并通过直径30cm的管道把矿吸到海面。此采矿方法可在水深超过70m的海域作业，具有灵活性大和自动化操作的优点，特别适用于水文气象环境恶劣的矿区采矿。但由于造价昂贵，目前仅在少数国家试用。

5.2.2.　海洋石油

海上采油方法与陆上基本相同，但需考虑海洋的特殊环境，保证平台的稳固和采取套管隔水措施，开采设施根据油气田的自然、地理条件而不同。在近岸浅水区(水深浅于12m)一般以兴建人工岛较为经济。在岛上钻采油井，建集油、输油泵站，铺设海底管线，把油气输送到陆上。在水深稍大的近岸区则多采用固定式平台，通过输油管或油轮输油。水深300m以上，多采用浮式采油平台，平台靠钢缆或锚链系泊(图9)。近年来，应用潜水器和自控技术新设计的海底采油装置，全部采油设施，包括井口装置、油气分离和储集系统全部设在海底，由陆上遥控油压和油气流量进行开采。此采油法，制造设备耗资巨大，技术难度较高，仅在少数油田试采。

海上采油，耗资巨大，很有风险性。一旦发生事故，将造成生命财产的巨大损失和漏油污染。因而对自然灾害因素，工程质量和操作程序都需要加倍重视。

5.2.3.　深海采矿

深海采矿是为开采大洋底锰结核而专门设计的采矿法，现已在少数发达国家研制并完成试采，但还未投入商业性应用。主要有斗链系统、流体系统和穿梭系统

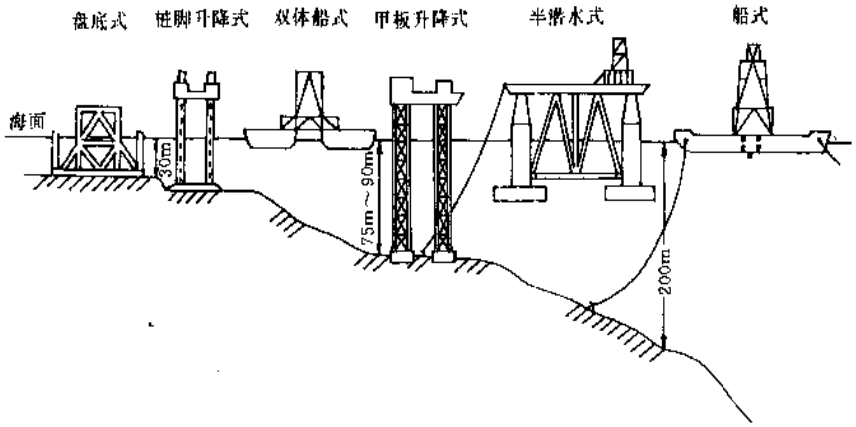


图 9 移动式石油钻井装置

法三种。

斗链系统采矿，其原理与链斗采砂船相似。是通过绞车、滑轮等装置，在钢缆或尼龙索上，每隔 25～50m 系挂铲矿斗，并在海底不断循环，将锰结核铲入斗内，提升回海面。作业时，船体由推进器控制纵横向移动，进行连续回采（图 10）。此方法采掘设备比较简单，调整作业区灵活方便，处理事故容易，且不受水深和海底地形限制，但易发生缆绳缠结而影响效率。

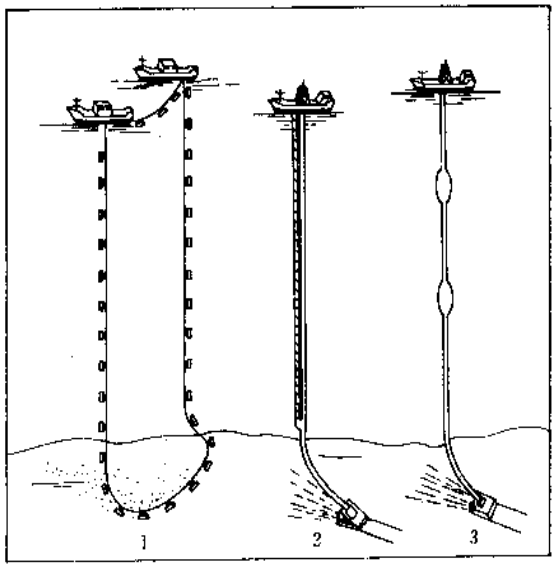


图 10 深海采矿系统
1—双船斗链系统；2—气压提升系统；
3—液压提升系统

流体系采矿系统是船上将提升管伸到海底沉积物表面。管端接有集矿装置，矿石通过装在输管上的高压离心泵或船上空压机，和气、水一起被升举到船上。该系统造价比较昂贵，但试采证明有商业应用前景。

穿梭采矿系统是使用带有推进和动力装置的遥控集矿器，由压载舱控制下沉、集矿和上浮。作业时，下沉压载使集矿器下潜到海底，再由螺旋桨推进器驱动，沿海底集矿并分离得锰结核。当矿石集到一定重量时，即弃掉压载舱内的压载，上浮出海面并自动返回母船。

此采矿法完全自控，灵活机动，工作效率高、安全、但造价昂贵，现仅在个别技术先进国家研制、试验。

参考文献

[1] 崔清晨等编著，《海洋资源》，103～179 页，商务印书馆，北京，1981 年。

[2] 朱而勤主编，《近代海洋地质学》，310～341 页，青岛海洋大学出版社，青岛，1991 年。

[3] 谭启新、孙岩主编，《中国滨海砂矿》，8～40 页，科学出版社，北京，1988 年。

[4] 陈国威，海洋地质与第四纪地质，9(3)，1～8(1989)。

[5] 赖万忠，海洋地质与第四纪地质，8 (2)，29～36 (1988)。

[6] Baturin, G. N., "Phosphorites on the Sea Floor", pp. 55～184, Elsevier Scientific Publishing Company, 1982.

[7] Baturine, G. N., "The Geochemistry of Manganese and Manganese Nodules in the Ocean", pp. 97～116, D. Reidel Publishing Company, 1988.

[8] Bischoff, J. L., Manheim, F. T., "Economic Potential of Red Sea Heavy Metal Deposits", in Degens, E. T., Ross, D. A. (eds), "Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea", pp. 535～541, New York, 1969.

[9] Bonatti, E., "Metal Deposits in the Oceanic Lithosphere", in Emiliam, C. (eds), "Lithosphere", The Sea, vol. 7, pp. 639～686, 1986.

[10] Charlier, R. H., in Borges, E. M. (eds), "Ocean Yearbook 4", pp. 75～120, University of Chicago Press, 1983.

[11] Clark, A. L., Humphrey, P., Johnson, C, J., Park,

D. K., "Cobalt-rich Manganese Crusts Potential Exclusive Economic Zone; US Trust and Affiliated Territories in the Pacific", US Department of the Interior Minerals Management, Service, OCS Study MMS 85-0006, 1985.

[12] Cronan, D. S. "Underwater Minerals", pp. 13～236, Academic Press, London, 1980.

[13] Cronan, D. S., Hodkinson, R. A., Miller, S., Hong., L, *Marine Mining*, **10** (1), 1～28 (1989).

[14] Degens, E. T., Ross, D. A., "Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red sea", Springer-Verlag, 1969.

[15] "Energy, Mines and Resources Canada, An Overview of Coastal and Marine Gold Placer Occurrences in Nova Scotia and British Columbia", 1984 (Unpublished).

[16] Gilpin, W. C. et al., *Chem. Ind.*, (14), 567 (1977).

[17] Gross, G. A., Mcleod, C. R., "Metallic Mineral on the Deep Seabed", Geological Survey of Canada, pp. 86～21, 1987.

[18] Halbach, P., "Cobalt-rich and Platinum-bearing Manganese Crusts-Nature, Occurrence, and Formation", Workshop on Marine Minerals Resources of the Pacific, East-West Center, Hawaii, 1985.

[19] Hein, J. H. et al., *Mar. Geol.*, **78**, 255～283 (1988).

[20] Manheim, F. T., *Science*, **232**, 600～608 (1986).

[21] Mckelvey, V. E., "Subsea Mineral Resources", 1986.

[22] Mcilhenny, W. F., in Riley, J. P., Skirrow, G. (eds), "Extraction of Inorganic Materials from Seawater in Chemical Oceanography", 2nd ed., vol. 4, Academic Press, London, 1975.

[23] Mero, J. L., "The Mineral Resources of the Sea", Elsevier, Amsterdam, 1965.

[24] Ross, D. A., "Opportunity of the Ocean", 1980.

[25] Scott, S. D., *Marine Mining*, **5** (2), 191～212 (1985).

[26] Scott, S. D., in Teleki, P. G. et al. (eds), "Marine Minerals", pp. 277～300, Deidel Publishing Company, 1987.

[27] Айнемер, А. И., Конщин, Г. И., "Россыпи шельфовых зон мрового океана", стр. 6～60, 《НЕДРА》, Ленцнградское отделение, 1982.

haixi qiti

氦系气体　Helium-Group Gases

陶鹏万　化学工业部西南化工研究院

1. **概述**…… 707
2. **物理性质**…… 709
2.1. 纯组分…… 709
2.2. 量子力学效应…… 709
2.2.1. 固相…… 711
2.2.2. λ相变…… 711
2.2.3. 氦Ⅱ…… 712
2.2.4. 液^{3}He…… 712
2.2.5. ^{3}He-^{4}He混合物…… 713
3. **生产方法**…… 713
3.1. 氦的提取…… 713
3.1.1. 从空气中提取…… 713
3.1.2. 从合成氨弛放气中提取…… 713
3.2. 氖、氦的提取…… 714
3.2.1. 从空气中提取氖和氦…… 714
3.2.2. 从合成氨弛放气中提取氦…… 715
3.2.3. 从天然气中提取氦…… 716
3.3. 氪、氙的提取…… 717
3.3.1. 从空气中提取…… 717
3.3.2. 从核动力装置裂变气中提取…… 717
3.4. 氡的分离…… 718
3.5. 高纯稀有气体的制备…… 718
3.5.1. 脱除氮…… 718
3.5.2. 脱除氧…… 718
3.5.3. 脱除氢…… 718
3.6. 稳定同位素的制取…… 718
3.7. 氦系气体液化…… 718
3.7.1. 氖液化…… 718
3.7.2. 氦液化…… 718
4. **贮存和运输**…… 719
4.1. 氦系气体的供应方式…… 719
4.2. 气体的充灌…… 719
4.3. 钢瓶与球形容器…… 719
4.3.1. 钢瓶…… 719
4.3.2. 球形容器…… 720
4.4. 液化气体容器…… 720
4.5. 液化气体产品的运输…… 720
5. **规格**…… 721
6. **分析方法**…… 722
6.1. 质谱分析法…… 722
6.2. 气相色谱法…… 722
6.3. 氦系气体中杂质组分的分析…… 723
7. **应用**…… 723
7.1. 冶金工业和焊接…… 724
7.2. 检测用气…… 724
7.3. 光源…… 725
7.4. 电子工业…… 725
7.5. 低温工程…… 725
7.6. 核反应堆…… 726
7.7. 空间技术…… 727
7.8. 麻醉剂和呼吸气…… 727
参考文献…… 727

1. 概　述

氦 [7440-59-7] (He)、氖 [7440-01-9] (Ne)、氩 [7440-37-1] (Ar)、氪 [7439-90-9] (Kr)、氙 [7440-63-3] (Xe) 和氡 [14859-67-7] (Rn) 都是单原子气体，它们原子的最外层电子轨道全部饱和，这些气体均属于化学元素周期表ⅧA族（又称零族），通常称它们为氦系气体。由于它们在自然界中含量很少，化学性质极稳定，一般不产生化合物，所以也称为稀有气体、贵重气体或惰性气体。

氦系气体是19世纪发现的一组稳定的元素[1]。氦，希腊语是“惰性”之意，它是1894年Rayleigh和Ramsey

发现的。在1882～1894年期间，Rayleigh发现由空气除去氧所得之氮，其密度总是比由化学反应产生的氮大0.5%左右；据此，W. Ramsey用灼热的镁处理空气氮，发现大约有氮气量的1.25%残余气完全不与镁反应，其相对密度是19.075 (O=16)，并出现了以前未见过的光谱线。此即是氩的光谱线。

氦，希腊语是"太阳"之意，它是1868年Lockyer等人发现的。1868年发生日全蚀时，他们在太阳的日冕光谱中，发现一条桔黄色谱线与钠的D线不完全重合，断定这是一个新的元素。1891年Hildebrand、1891年Ramsey和1905年Cady等人分别从云母铀矿、钇铀矿及美国堪萨斯州的Dexter附近的一个天然气井中发现了氦。

氖，希腊语之意为"新的"。在发现氩不久，1895年Ramsey预言在氦氩之间还存在着另一未知元素，其原子量为20。1898年Ramsey和Travers在分馏液态氩样品时从挥发物中发现了新的元素，其光谱为深红色强光，测定其原子量为20，此元素即是氖。

氪，希腊语"神秘"之意。氙，希腊语"陌生"之意。亦是Ramsey和Travers在1898年发现的。当时他们用分光镜观察由Hampson提供的液体空气残液时，意外地发现了氪。一个月后，他们又从氪精馏后的残液中分离出氙。

氡220 [22481-48-7] (钍的衰变产物) 是Owens和Rutherford在1900年发现的。氡-222 (镭的衰变产物) 是Dorn在同一年稍晚些时候发现的，并由Rutherford和Sody在1902年制得。

^{3}He [14762-55-1] 是氦的同位素，其性质与氦-4有显著的差别。20世纪30年代中期才对它有所了解。^{3}He在空气中含量极少，仅为亿万分之几。到50年代，人们才从核反应中 ($^{6}Li+^{1}\pi\rightarrow{}^{4}He+{}^{3}H$, $^{3}H\rightarrow{}^{3}He+\beta^{-}$) 得到了稍多一些的$^{3}He$ (见氖和氚)，开始了对它的研究[2]。^{3}He是极少数的稳定同位素之一，核衰变是其唯一的来源。氦系气体的其它稳定同位素分离年表见文献 [3]。

宇宙中，氦是很丰富的。它是太阳和星球上氢核聚变的反应产物。氦的资源主要是大气、岩石和天然气，而现在最重要的氦资源就是天然气。在大气中，氦的总量是相当大的。在离地面870km以内的大气中约含有$5.8\times10^{13}m^{3}$氦[4]。地球岩石中一些重放射性元素 (如铀、钍等) α衰变时不断生成氦，并从地球表面扩散到大气中，由于氦比空气轻，地球的重力场不足以阻止这部分氦逸出到大气层之外，因此大气中的氦含量基本上是不变的，约为0.0005% (vol)。

在地球岩石中，氦主要存在于稀有元素矿物中[4]，例如褐钇铌矿、独居石、钶钇矿及沥青铀矿中。其次在含有放射性元素的水成岩、火成岩及变成岩中也存在氦。岩石中的氦主要是由放射性元素在衰变过程中生成的。

天然气是最重要的氦资源，现在工业制造的氦气几乎全部是由天然气提取的。已经对世界各地区的10 000多个天然气田中的氦含量进行了测量，表1列出了其中的部分数据。在美国，认为含氦大于约0.3%的气田回收氦才经济。最出名的氦气产地是堪萨斯州、俄亥拉荷马州和得克萨斯州的Hugoton气田、俄亥拉荷马的Keyes气田、得克萨斯州的Panhandle和Cliffside气田以及怀俄明州的Tip Top气田。在加拿大阿尔伯塔省、安大略省有含氦天然气贮藏，阿尔伯塔省的Bon. Island气田中含氦0.3%。

氩40是钾40的衰变产物。氡的各种同位素半衰期均短，它是由镭、锕、钍放射性衰变产生的。氪和氙是铀和钚裂变的产物，在核反应堆 (见核能) 消耗的燃料元素再加工时，释放出相当量的氪和氙。

表1 某些天然气中的氦浓度[5,6]

地 点	氦浓度，%(体积)
美国	
新墨西哥(Rattlesnake气田)	7.5
得克萨斯(Cliffside气田)	1.8
堪萨斯(Otis气田)	1.4
得克萨斯(Channing气田)	0.9
怀俄明(Tip Top气田)	0.8
阿拉斯加(北坡)	0.024
波兰 Ostrow	0.4
阿尔及利亚	0.17
北海	
英国部分	0.05～0.12
挪威部分	0.02
荷兰部分	0.06
澳大利亚	<0.08
墨西哥	0.05
尼日利亚	0.02
新几内亚	0.02

表2列出了干燥空气的组成。前9种组分不随地区而变化，其中5种是稳定的氦系气体。痕量杂质浓度则随地区而异。表中还列出了在300K，用等温等压法从空气中分离1mol组分所需热力学最小功[8]。这些气体的分离常采用低温冷凝和精馏过程，故表中还列出了每个组分的正常沸点。

氦气最早实现工业化生产是在1921年[1]。第一次世界大战时，由于需要使用安全的氦充填飞船，使其成为重要的战略物资。1925年7月，美国政府决定将氦的管辖权授于矿务局，对氦的生产和使用进行垄断。1937年公布了新的氦法案，才允许向非政府用户，如医药、科学和工业部门出售氦气。第二次世界大战中，充填飞船用氦量激增，大战之后，发展了氦保护气氛焊接，新技

术也需要愈来愈多的氦气。50年代末，消费量远超过了矿务局装置的生产能力，出现了供不应求的局面，但资源的枯竭成了必须考虑的一个重要问题。

表2　干燥空气的组成

名　称	浓度[7]体积分数×10^{-6}②	300K时最小分离功，kJ/mol	正常沸点 K
氮	784 840±40	1.68	77.35
氧	209 460±20	6.11	90.78
氩	9 340±10	14.11	87.28
二氧化碳	300±30	22.73	[194.28]①
氖	18.21±0.04	29.72	27.102
氦-4	5.24±0.05	32.82	4.22
氪	1.14±0.01	36.63	119.80
氢	约0.5	38.68	20.27
氙	0.087±0.001	43.04	165.04
痕量杂质	（平均含量）		
甲烷	1.5		111.66
一氧化碳	<1		81.63
二氧化硫	1		263.2
二氧化氮	0.5		294.4
臭氧	<0.1		161.3
氧化亚氮	<0.002		184.68
氡	6×10^{-4}		

① 升华温度。

② 本文中10^{-6}均表示体积分数。

表3　美国氦资源估计[9]（1979年）

种　　类	10^9m^3
含氦大于0.3%的氦资源	
Cliffside气田储存量	1.13
专用气田探明量	2.38
联邦大陆探明量	1.70
尚未发现和次经济性含量的氦贮量	15.12
总计	20.33

由于天然气的无计划开采，使宝贵的氦也随着天然气的开采利用而大量散失。为了保持氦的长期供应，迫使美国政府不得不采取必要的措施。美国国会1960年通过了氦的修正法案，提出一项贮氦的长期计划，并授权内政部签订以贮存为目的的长期购氦合同。然而，到了60年代后期，氦用户的增加比所设想的要少得多，而积累回收的粗氦比预料的要快得多，且私营生产者的氦气价格远比矿务局低，导致矿务局氦销售量的大幅度下降。这样，1971年美国政府取消了整个氦保护计划。到1976年末，国家矿务局在Cliffside气田中已贮存了约$1.1\times10^9m^3$（101.3kPa绝压和21.1℃状态下，下同）的粗氦，否则这些氦就会白白浪费掉[5]。

美国总氦贮量列于表3[9]。从天然气中分离粗氦并长期贮存起来所花费用甚大，而发现新资源的可能性又是微乎其微，因此可以相信，有朝一日只能从空气中提取氦气以满足氦用户的需要，但其时所花费用将会更高。

2. 物理性质

2.1. 纯组分

氦系气体在室温和常压下都是无色、无嗅、无味的气体。化学性质几乎都是惰性的，仅氡、氙和氪生成少数稳定化合物，而氖、氦尚未见其化合物的报道（见氦系元素化合物）。

氦系气体是单原子气体，其分子的简单性导致了理论研究的兴趣。除氡以外，所有氦系气体的物理性质都已进行了相当精确的测定。表4列出了它们的某些物理性质。由于氦气有两个稳定同位素^3He和^4He，其物理性质在许多方面差别很大，故将其分别列出。此外，有不少文献对其物理性质作了更为广泛的评述[10~12]。文献[13～15]分别介绍了氦、氖和氪更详细的热力学性质。

氡是氦系元素中质量最大的，也是气体元素中质量最大的元素。它具有强放射性，最普通的同位素^{222}Rn半衰期为3.825天。氡的稀少和放射性严重地限制了氡的物理性质测试。因此，在表4中它的物性数据远不如其它元素的数据可靠。

由于氩、氪、氙的物理性质很稳定，所以它们常常被选择为标准物质，用以检验如分子偶极矩、非球形分子形状、量子力学效应等对其它物理性质的影响。相应状态原理认为所有物质的对比性质是相似的，例如，对比温度是物质的温度与其临界温度的比值；对比压力是压力与其临界压力的比值。它们都是无因次量。相应状态原理中经典的双参数定律认为：如果所比较的纯物质在它们的对比性质中有两个相等的话，则第三个对比性质的数值也相等。氩、氪、氙并推测对氡，均符合相应状态原理中的双参数定律。

除氦以外，所有的ⅧA族元素在常压下凝固时都形成面心立方晶格结构。而两种氦同位素仅在高压下形成这种结构。在压力33GPa和温度32K下，形成的固氙具有与金属相类似的电导率。

2.2. 量子力学效应

非常轻的气体与相应状态原理中的经典定律显示了巨大的偏差，特别在低温下偏差更大。这一反常行为是由量子力学效应引起的，且随着分子量的减小影响骤增。对氖的性质影响较小。但是，对氦的低温行为表现了极为显著的影响。

表4　氦系元素的物理性质①[13~44]

性　质	^{3}He	^{4}He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
原子序数	2	2	10	18	36	54	86
相对原子质量(^{12}C)	3.0160	4.0026	20.183	39.948	83.80	131.30	222
临界点							
温度,K	3.324	5.2014	44.40	150.86	209.4	289.74	378
压力,kPa②	116.4	227.5	2654	4898	5502	5840	6280
密度,kg/m^3	41.3	69.64	483	535.7	908	1100	
正常沸点,K	3.1905	4.224	27.102	87.28	119.79	165.02	211
三相点							
温度,K	无三相点	无三相点	24.562	83.80	115.76	161.37	202
压力,kPa	无三相点	无三相点	43.37	68.90	73.15	81.66	[70]
密度,kg/m^3							
气体(在101.3kPa和0℃)	0.1347	0.17850	0.9000	1.7838	3.7493	5.8971	9.73
气体(在正常沸点)	23.64	16.89	9.552	5.767	8.6	11	
液体(在正常沸点)	58.9	125.0	1207	1393.9	2415	3057	4400
气体(在三相点)	无三相点	无三相点	1247	1415	2451	3084	
固体(在三相点)	无三相点	无三相点	1444	1623	2826	3540	
气/液体积比③	437.4	700	1340	781	644	518	452
气化热,J/mol(在正常沸点下)	25.48	81.7	1741	6469	9012	12640	18100
熔解热,J/mol(三相点下)	无三相点	无三相点	335	1183	1640	2313	3241
摩尔热容,J/(mol·K)							
$C_{p,m}$(气体,在恒压101.32kPa,25℃下)	20.78	20.78	20.79	20.85	20.95	21.01	[21]
C_s(饱和液体,在正常沸点)	16.74	18.12	37.24	45.6	44.9	44.56	
声速,m/s(气体,在101.32kPa,0℃)	[1122]	973	433	307.8	213	168	
导热系数,mW/(m·K)							
气体(在101.32kPa,0℃)	[163.6]	141.84	46.07	16.94	8.74	5.06	
液体(在正常沸点)	21.8	31.4	129.7	121.3	88.3	73.2	
粘度							
气体,Pa·s(101.32kPa,25℃下)	[17.2]	19.85	31.73	22.64	25.3	23.1	23.3
液体(在正常沸点)	0.00161	0.0030	0.124	0.275	0.431	0.528	
在水中的溶解度 β④(20℃)		8.61	10.5	33.6	59.4	108.1	230
第一电离势,eV		24.586	21.563	15.759	13.999	12.129	10.747
最小激发能,eV		19.818	16.618	11.548	9.915	8.315	6.772
稳定性同位素丰度,%	1.3×10^{-4}(大气中) 1.1×10^{-5}(气井中)	100	^{20}Ne=90.92 ^{21}Ne=0.257 ^{22}Ne=8.823	^{36}Ar=0.337 ^{38}Ar=0.063 ^{40}Ar=99.60	^{78}Kr=0.35 ^{80}Kr=2.27 ^{82}Kr=11.56 ^{83}Kr=11.55 ^{84}Kr=56.90 ^{86}Kr=17.37	^{124}Xe=0.096 ^{126}Xe=0.090 ^{128}Xe=1.92 ^{129}Xe=26.44 ^{130}Xe=4.08 ^{131}Xe=21.18 ^{132}Xe=26.89 ^{134}Xe=10.44 ^{136}Xe=8.87	无稳定同位素

① 括弧内为估计数。

② 转换kPa为atm除以101.32。

③ 与正常沸点下单位液体体积相等的在101.32kPa和0℃下的气体体积。

④ 气体的分压为101.32kPa时,其在每1kg水中溶解的体积(ml)(101.32kPa,0℃)。

两种氦同位素的液体和固体表现了其它物质所没有的低温特性。

2.2.1. 固　相

按照经典力学，所有的原子在绝对零度下都是静止的，所有的物质在温度趋于0K时都应为固态。然而，根据量子力学可知，谐振子的基态能量不是零而是$h\nu/2$，其中h是普朗克常数，ν是频率，通常称之为零点能，因此在绝对零度分子并不完全停止运动，仍在晶格里分子平均位置附近作一定的零点运动。零点运动的大小随着分子量的减小而增加，又随着范德华力的减小而增加。氦分子是单原子分子，原子量比氢以外的所有原子都小，因此具有较大的零点能。氦原子具有满壳层的电子结构；对称而稳定；总磁矩为零；原子之间的范德华力很微弱，所以它们具有所有物质中最大的零点运动。零点能的存在使氦在常压下即使到绝对零度，液氦仍一直保持为液态而不固化，并使其体积膨胀、密度减小。因此常把液氦称之为量子液体。

三相点是液相、固相、气相共存的唯一温度和压力点。其它所有物质都有三相点，但氦无三相点，即气-液-固三相不能同时共存而达到平衡。为将液氦变成固态，必须在低温下对液氦加压。在接近绝对零度下，对液氦加压到2.53MPa（25atm）才能使它变为固态。此时摩尔体积较小的固态氦是稳定的[45]。生成的固氦是已知的最软的、最可压缩的固体物质之一。^{3}He、^{4}He的液-固相图表示在图1[46]。两种同位素具有三种同素异性的固态，在高压下呈面心立方结构；在中等和低压下为六角密排结构；在很窄的低压区域^{4}He为体心立方结构，而^{3}He的体心立方结构区域稍宽。

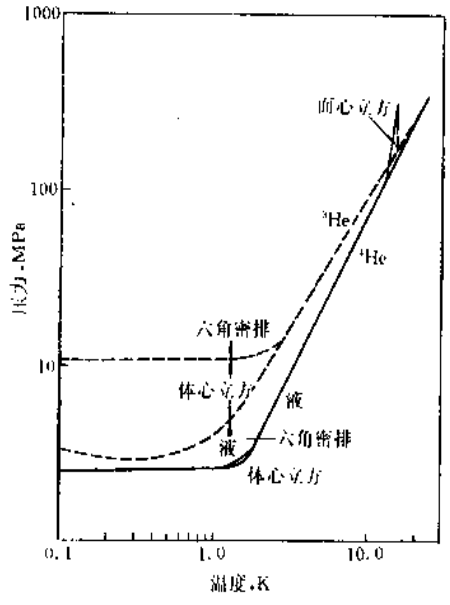


图1　^{3}He和^{4}He固-液相图

两种氦同位素的熔化曲线都具有一个最小值。^{4}He的最小值在压力2.53MPa和温度0.775K，^{3}He的最小值在2.93MPa和0.32K[47]，这是由Pomerachuk在1950年根据量子力学理论推测的[48]。Pomerachuk提出，在极低温度下^{3}He固-液两相共存时，固相的熵比液相大，当液相转变成固相时要吸收热量。1965年，从实验上观察到这一现象[49]。基于Pomerachuk效应的绝热压缩制冷机可用来获得毫K级（mK或0.001K）温度（见制冷）。

2.2.2. λ相变

当^{4}He的饱和液体冷到2.176K以下时，出现了一个显著的和奇特的性质变化，发生了相变，成为一个超流动液体。图2是^{4}He的相图。在相变点，^{4}He的比热容有一个很尖的峰，其形状象希腊字母λ，因此通常称此相变为λ相变，转化点为λ点。

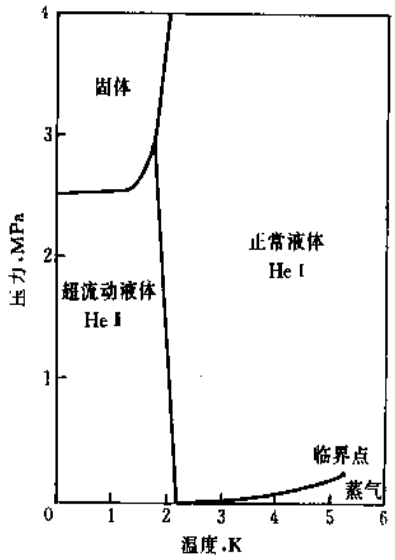


图2　^{4}He相图

量子力学承认两种基本不同型式的粒子：玻色子——没有不成对的量子自旋；费米子——具有不成对的量子自旋。^{4}He原子是玻色子。量子统计学表明，在足够低的温度下将会有宏观数量的玻色子开始占据最低单粒子能态——基态。谓之玻色-爱因斯坦凝聚。用它可以定性解释λ相变。

正常的液^{4}He称之为氦Ⅰ，而超流动的液^{4}He称之为氦Ⅱ。转变温度随压力而变：饱和液体时为5.04kPa，2.176K；到熔化点时为3.01MPa，1.763K[3,50]。

超流动液体的转变没有相变潜热，也没有体积的不连续变化。超流动氦的转变可以在实验中很清楚地观察到，用真空泵连续抽出液氦上面的氦蒸汽，这样，降低了饱和蒸汽压，使其温度降低，液体氦不象通常液体那样在三相点温度下固化，而是先强烈地沸腾，一直到转

变温度时，它突然变得完全平静，不再沸腾，而此时液体表面的氦蒸汽连续蒸发并未减弱。

2.2.3. 氦 Ⅱ

在许多方面，氦Ⅱ行为象一种液体，它具有近于零的粘度和非常高的热传导率。这种性质可用复杂的量子力学分析进行解释[47,51,52]。同样可以用“二流体模型”来阐述氦Ⅱ的许多特征。二流体模型把氦Ⅱ看成是正常部分（密度为 ρ_n）和超流部分（密度为 ρ_s，粘度为0）的混合体，它们之间没有摩擦，总密度为：$\rho=\rho_n+\rho_s$，随着温度的升高，ρ_n 增大，ρ_s 减小。当 $T=0$ K 时，$\rho_n=0$，$\rho_s=\rho$；而 $T=T_\lambda$ 时，$\rho_n=\rho$，$\rho_s=0$[53]，即超流组分的浓度由0 K时的100%变化到λ点的0%。

假定超流动氦和正常氦之间没有相互作用，这样，超流组分可以迅速地向热源扩散，并在此吸收热量，恢复到正常状态，因此，形成了氦Ⅱ的非常高的热导率。

液体的粘度可以采用让它通过一毛细管的等温流动速率的方法来测定，也可让它作用在一个旋转的圆盘或圆柱上产生的流体力学阻力来测定。如果通过毛细管的流动速率不是太快，其结果表明氦Ⅱ的粘度很低，近于零。而由流体力学阻力实验测定的氦Ⅱ粘度则有一个适当的值。这是由于通过毛细管流动的仅是超流动成分，而主体氦Ⅱ中的正常成分在旋转圆柱周围产生流体力学阻力。

当超流成分通过连接两个容器的毛细管流动时，在源容器中，超流动成分浓度降低，而受容器中浓度增加。当两个容器处于绝热状态时，源容器温度升高，受容器温度降低。此现象与超流动成分浓度和温度之间的假定关系是一致的，并认为上述现象的相反的情况也存在。如果一个氦Ⅱ容器处于恒定温度下，用一个细的毛细管将它与另一处于较高温度下的容器相连接，氦Ⅱ将从冷的容器流向较热的容器，这个现象可由喷泉实验来证明[47]。

超流动氦能够很容易地通过 0.1μm 以致更小的孔，这种微孔远小于最灵敏的氦质谱检漏仪在室温下所能检测的极限值。这种仅对氦Ⅱ可渗透的泄漏谓之“超漏”。因此，用于氦Ⅱ的设备在设计和加工时必须特别注意。

液氦Ⅱ呈现的另一个奇特现象是罗林膜[54]。所谓罗林膜就是在λ点以下，氦Ⅱ容器液面以上的器壁上附着一层流动的液氦膜，其厚度约几百 μm。如将一容器浸入氦Ⅱ槽，然后提升到槽液面以上，则液氦膜沿容器内壁向上流动，翻过容器边缘向下流动，并从此悬空的容器底部滴回到氦Ⅱ槽。同样，如果一个空容器部分浸入氦Ⅱ槽，其边缘在氦Ⅱ液面以上，氦膜沿着容器外壁向上流动，翻过边缘进入容器，此过程一直进行到容器中的液面与氦Ⅱ槽液面一致为止。

在氦Ⅱ中，可以传播多种形式的波[72]。普通声波在氦Ⅱ中以正常的方式传播。为了把普通声波与其它波区别开来，把普通声波称之为第一声。在第一声中，超流和正常两种成分一起运动，是完全的同相振荡。第一声传播的是密度的涨落。第二声是温度波，又称为热波。所传播的是正常和超流两种成分的浓度差，具有与波传播有关的所有特征：如反射、折射和干涉。第三声是在氦Ⅱ膜上的表面波。这时超流成分平行于基体而振荡，正常成分则因其粘滞性而被嵌住。因此，在波峰处超流成分多，温度低，在波谷处则反之。第四声是在“超漏”中传播的，仅由超流成分的运动而形成。这时正常成分是稳定的。第四声是一种温度的振荡。由于没有自由表面，总密度也是振荡的。

2.2.4. 液^{3}He

^{3}He 原子是一个费米子。在金属中传导电子是费米子，在低温下某些金属成为超导性的，而对直流电的电阻等于零，这表明了传导电子的超流行为。早在1957年，Bardeen、Cooper 和 Schrieffer[55]解释了超导性，表明电子对之间的净吸力可以通过它们与晶格离子的相互作用而产生，这些束缚对生成一个单独的准粒子，具有一个偶数的费米子，使其行为像一个玻色子。这一理论意味着在足够低的温度下，^{3}He 原子应该形成束缚对，并表现了某种形式的超流性。

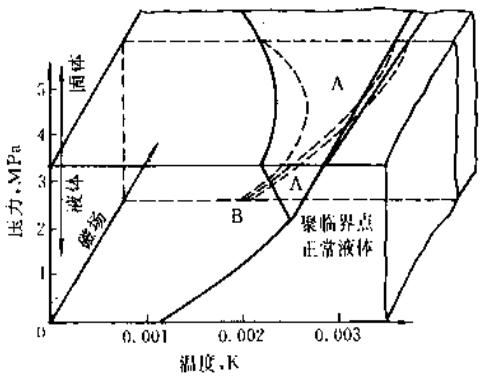


图3 ^{3}He 相图

随着深度制冷技术的进展，对愈来愈低的温度下^{3}He的超流性进行了研究。1971年，利用^{3}He绝热压缩制冷机发现了在温度 3mK 以下的超流转变。^{3}He 有三个超流相，它们具有的性质与超流^{4}He 完全不同。它们是可磁化的，且许多物理性质是各向异性的。固-液相图表示了三个初始状态变量——压力、温度和磁场（见图3），在 3.4MPa 压力以上为固相，3.4MPa 压力以下为液相，在没有磁场的情况下，液相分正常相及两个超流相 A 和 B，并有一个上述三个液相共存的聚临界点（PCP）。当外磁场作用时（如图3中虚线所表示的平面），正常相和 A 相之间还存在一个很窄的第三超流相 A_1。三种超流相的主要区别在

于各自特殊的核磁共振特征（见分析方法）。

2.2.5. ^3He-^4He 混合物

许多氦系气体混合物的研究表明，它们的物理性质与理想溶液模型偏差很小。文献上已经发表了关于氦系元素之间及氦系元素与其它低分子量物质的混合物的有关数据[56]，也发表了有关的气-固数据[57]。

两种氦同位素的量子力学特性具有显著差别，这引起了人们对其混合物性质的极大兴趣。^3He-^4He 溶液在极低温度下生成两个互不相溶的液相。混合液的相图如图 4 所示。可以看出，纯 ^4He 液相（^4He 浓度为 0）在 2.176K 发生 λ 相变，转变为超流相。转变温度随 ^3He 浓度的增加而降低，在溶液的临界点 0.867K 和 ^3He 浓度 67.5%（摩尔）（图 4 中 cp 点）以下，生成两种互不相溶的液相[58]。当温度趋于 0 K 时，^3He 中的 ^4He 溶解度亦趋于零。但是，在 0 K 时，^4He 中的 ^3He 溶解度并不为零，而是 6.4%（摩尔）。

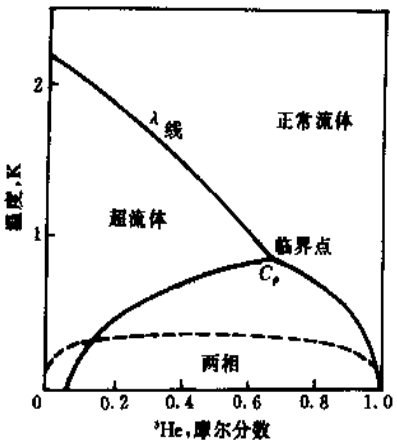


图 4　^3He 和 ^4He 混合物相图

在约 0.5K 以下，超流液相中 ^3He 和 ^4He 之间的相互作用变得非常弱，对 ^3He 原子扩散运动来说，^4He 成分在许多方面起着机械真空的作用。如果 ^3He 加到正常相或从超流相中除去，由于 ^3He 从浓相向稀相输送，使平衡重新建立。因此，^3He 的有效密度降低了，产生吸热膨胀，此种现象类似于 ^3He 的蒸发。在这样的低温下，超流相中的 ^3He 密度比 ^3He 蒸汽的密度大得多，因此它的传质速率也大得多。这样，在氦稀释制冷机中，拟蒸发冷却效应能以有效的速率使温度降到非常低[59]。

在 ^3He 和 ^4He 固相混合物中也观察到了异常行为。原则上，当接近绝对零度时，所有的固体混合物应该离析。然而，由于动力学的限制，这一平衡状态几乎从未观察到。因为在固氦中零点运动大，故扩散系数高，因此在 ^3He 和 ^4He 固相混合物中这种离析大约需几小时[48,52]。固体混合物的两相区在图 4 中以虚线画出轮廓，两相区的圆顶是平坦的，温度的最大值为 0.38K。

3. 生产方法

3.1. 氪的提取

氪可以从空气和合成氨弛放气中提取。空气中含氪 0.93%，氨弛放气中含氪 4～6%。随着大型全低压空分装置的建立，从空分装置中副产氪气已成为生产氪气的主要方法。从合成氨弛放气中提取氪气亦在逐年增长，日益受到重视，并将成为氪气的另一重要来源。

3.1.1. 从空气中提取

3.1.1.1. 粗氪的提取　经典的空气分离在图 5 所示的双塔和辅助设备中进行。空气经净化脱除所含的灰尘等机械杂质、水分和二氧化碳后，通过换热器冷却，部分液化并导入下塔，下塔通过精馏得到液态空气和液氮。液态空气在塔釜，经吸附器脱除乙炔，节流至上塔。氮气在下塔塔顶冷凝，提供了精馏所必需的回流及纯液氮。液氮节流到上塔顶提供了上塔精馏所必需的回流和冷量，氮产品从上塔顶输出贮存。

下塔又称高压塔，典型操作压力为 620～720kPa，上塔又称低压塔，操作压力约 150kPa。

空气中的氪进入空分塔下塔后，分成二路，随液氮及液态空气进入上塔。氪比氧易挥发，而比氮难挥发，因此，在上塔中部有一个富氪点。一般氪馏分抽取口都选在稍低于气相富氪点的区域内，使氮含量小于 0.1%，氪含量约为 8～12%[60]。

空分上塔抽取氪馏分的数量与空分装置的类型有关：高、中压空分装置的抽取量约为加工空气量的 25～28%；低压空分装置由于受塔精馏工况的限制，约为加工空气量的 12～15%。

氪馏分被抽入氪浓缩塔进一步精馏。粗氪纯度在 98%以上，由于氪、氧沸点仅相差 3K，进一步除氧用其它方法更为实际。如图 5 所示，氪塔冷凝器可以方便地用液态空气作冷源，提取氪后的液氧馏分返回空分上塔进一步精馏。

氪的提取率与氪馏分抽取量有关，高、中压空分装置为 50～70%；低压空分装置为 20～35%。

3.1.1.2. 纯氪的制取　粗氪中含有氧、氮及氢等杂质，工业上一般采用化学法和吸附法脱除粗氪中的氧和氮杂质；用低温精馏法脱除氮、氢杂质。如图 5 所示，氧杂质用氢（过量约 1%）催化燃烧生成水而除去；再通过精馏除去过量的氢和痕量氮，得到纯度大于 99.999% 的氪。

3.1.2. 从合成氨弛放气中提取

合成氨弛放气主要成分是氪、氮、氢、甲烷和氨。工

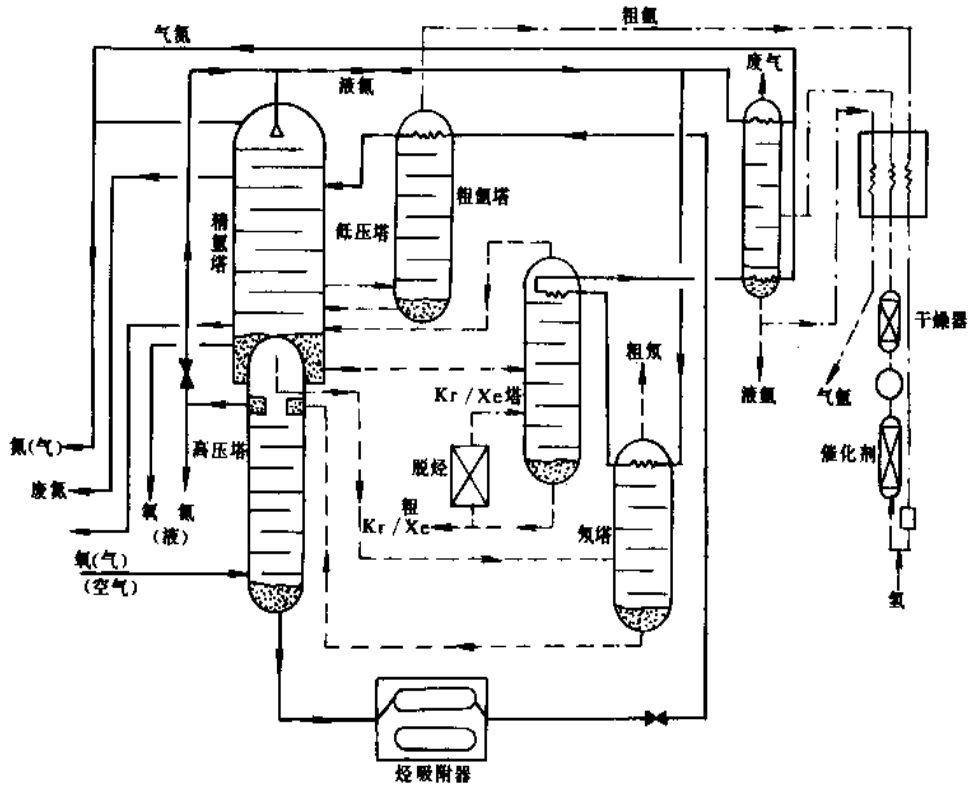


图5 空分装置中氦系气体生产

业上从合成氨弛放气中提氦，普遍采用低温精馏或低温冷凝与精馏相结合的方法。采用的典型流程有三塔、二塔和带热泵循环三种。

3.1.2.1. 原料气的净化 原料气净化的目的，在于脱除其所含的氨和水分。原料气中的氨一般用水洗涤吸收脱除至浓度约0.02%(体积)，再通过硅胶或分子筛吸附脱除微量氨和水分。净化后的原料气氨浓度小于1×10^{-7}(体积)，露点－45℃以下。

3.1.2.2. 氢的脱除 脱氢可采用低温冷凝或脱氢塔两种方法。设有脱氢塔的流程谓之三塔流程；采用低温冷凝流程谓之为二塔流程。

脱氢塔中氦的提取率取决于脱氢塔的操作条件，其操作压力一般在2.0MPa左右，根据脱氢塔塔顶的气相组成图[61]，在2.0MPa及－190℃的操作条件下，其塔顶气相中，氦含量趋于恒值，只有降低操作温度才能降低塔顶气相中的氦含量，进一步提高氦的提取率。

在低温冷凝流程中，随着冷凝压力的提高，气相中的氢浓度增加，但液相中的氢溶解量亦增加。根据氢-氦系统气液平衡数据，气相中氢浓度在某一冷凝温度及其相应的压力下，气相中氢浓度具有最大值。随着冷凝温度的降低，气相中的氢浓度增加，氦浓度降低，氦提取率增加。因此，对于低温冷凝流程，其操作条件一般在3.0～6.0MPa和－190℃左右。为了稳定以后的精馏条件，在冷凝液进入脱甲烷塔之前，最好先闪蒸，使溶解在冷凝液中的氢逸出。

3.1.2.3. 甲烷的脱除 经过脱氢后的原料气，入甲烷塔进行低温精馏以脱除甲烷。为保证产品纯氦的质量，塔顶馏出物氦-氦混合气中甲烷含量必须小于0.3×10^{-6}(体积)。由于合成氨弛放气组成波动较大，对进料板位置选取应有充分的裕度。

3.1.2.4. 氮的脱除 原料气经脱氢、脱甲烷后，进入氮塔脱除氮。经脱除氮后，塔釜得到纯度为99.99～99.999%的氦，经过过冷后以液氦输出贮存或复热成气态氦压缩后充瓶。若进氮塔的馏分中含有氢，则应考虑这部分不凝性气体存在对传热及精馏工况的影响。

3.2. 氖、氦的提取

3.2.1. 从空气中提取氖和氦

空气中氦含量为5.24×10^{-4}%(体积)，氖含量为18.2×10^{-4}%(体积)。氖主要从空气中提取。

从空气中提取氖、氦，一般包括粗氖氦混合气的提取；纯氖氦混合物气的制备；和纯氖、纯氦的制备三个步骤[62]。

3.2.1.1. 粗氖氦混合气的提取 因为氖、氦和氢的沸点非常低，因此在空分装置中均是不凝性气体，积累于冷凝蒸发器顶部，这样降低了氦的冷凝速率，降低了过程的热效率，因此必须抽出。抽出的不凝性气体，

Ne-He 浓度在1～12%（余为氦），决定于抽气速率、冷凝器器件的设计和装置操作。抽出的不凝性气体导入图5所示的氖塔，在氖塔中，所抽馏分中大部分氦被冷凝返回到主塔中，塔顶得到粗氖氦，典型组成是52%氖、18%氦和2%氢（余为氮和少量的氧），虽然它可随着操作条件和装置的不同而变化。氖塔操作压力与空分塔下塔操作压力相近，塔顶冷源由液氮提供。

由于空气中氖氦浓度甚低，只有大型空分装置收集的少量粗氖氦才有可能进一步加工。因此，希望把几个空分装置中收集的粗氖氦合并到专门装置中集中加工。

3.2.1.2.　纯氖氦混合气的制备　粗氖氦混合气除去氢和氮后，得到99.95%的纯氖氦混合气。

脱氢一般采用钯催化剂或铂催化剂加氧催化。反应温度100～150℃，反应后的过量氧控制在0.5%左右。生成的水必须用冻结法或用吸附干燥法除去，吸附剂一般采用硅胶或分子筛。

大部分氦用低温冷凝法除去。使氖氦混合气约在4.0MPa压力、负压液氮温度下冷凝，得到浓度92～98%的氖氦混合气。随后在液氮冷却的活性炭上吸附脱除残余的氮。活性炭也吸附少量氖，而氦吸附量可忽略。在纯氖氦混合气中氖含量为75%，氦为25%。

3.2.1.3.　纯氖、纯氦的制备　以液氖为冷源，在2.5MPa压力和接近氖的沸点温度下，使氖氦混合气中的大部分氖冷凝下来，冷凝的液氖纯度99.9%，少量残余杂质为氦。不凝性的氦含有多至10%的氖，这些氖通过附加的部分冷凝过程，接着在低于77K温度下，用活性炭吸附完全除去。

当前美国经济界并不主张回收大气中的氦。然而，感兴趣的是，大气氦所含^3He量大约是天然气氦所含量的10倍（见表4），同时，当含氦天然气源枯竭时，大气将是氦气的唯一来源。

3.2.2.　从合成氨弛放气中提取氦

以含氦天然气为原料的合成氨装置中，由于氦是惰性气体，不参加化学反应，因此在合成循环气中逐步得到浓缩，其氦含量一般比天然气高10倍左右。从合成氨弛放气中提氦的关键在于脱除大量的氢。

3.2.2.1.　粗氦的提取　以含氦天然气为原料的合成氨弛放气主要成分为氢、氩、氮、氦、甲烷和氨。氨用水洗吸收除去，其它组分的除去可用如下方法。

化学法脱除氢和CH_4，加氧燃烧生成H_2O和CO_2，然后再经脱碳、干燥和低温分离脱除大部分氮、氩而得到粗氦。

氢用液化法脱除。首先将原料气净化得到高沸点杂质含量小于0.1×10^{-4}%（体积）的高纯度氢-氦混合气，然后将氢液化、精馏得到含氦50%以上的粗氦（余为氢、氖）。在此法中，氩、氮和甲烷等高沸点组分的脱除可采用冻结法、甲烷洗涤吸收法、变压吸附法等[68]。

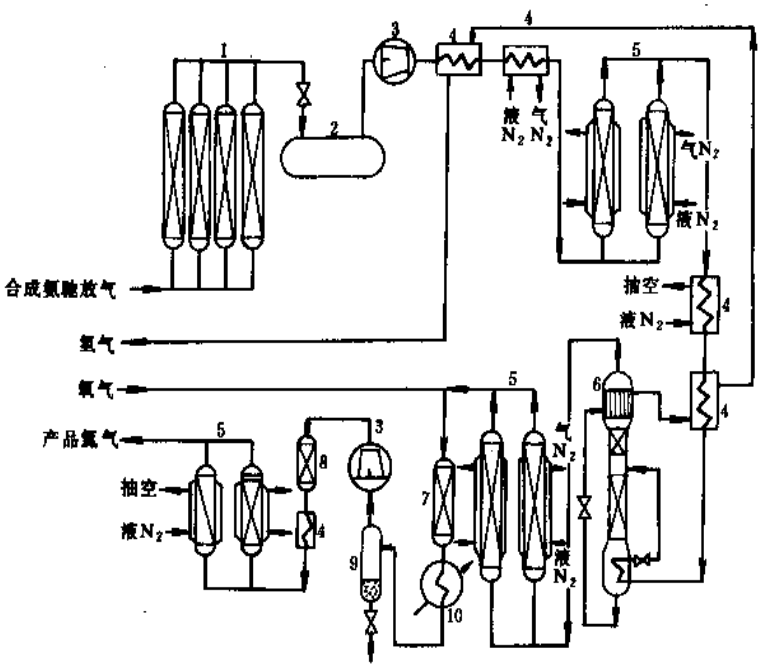


图6　合成氨弛放气提氦

1—变压吸附装置；2—气柜；3—压缩机；4—换热器；5—吸附器；6—精馏塔；7—反应器；8—干燥器；9—水分离器；10—水冷器

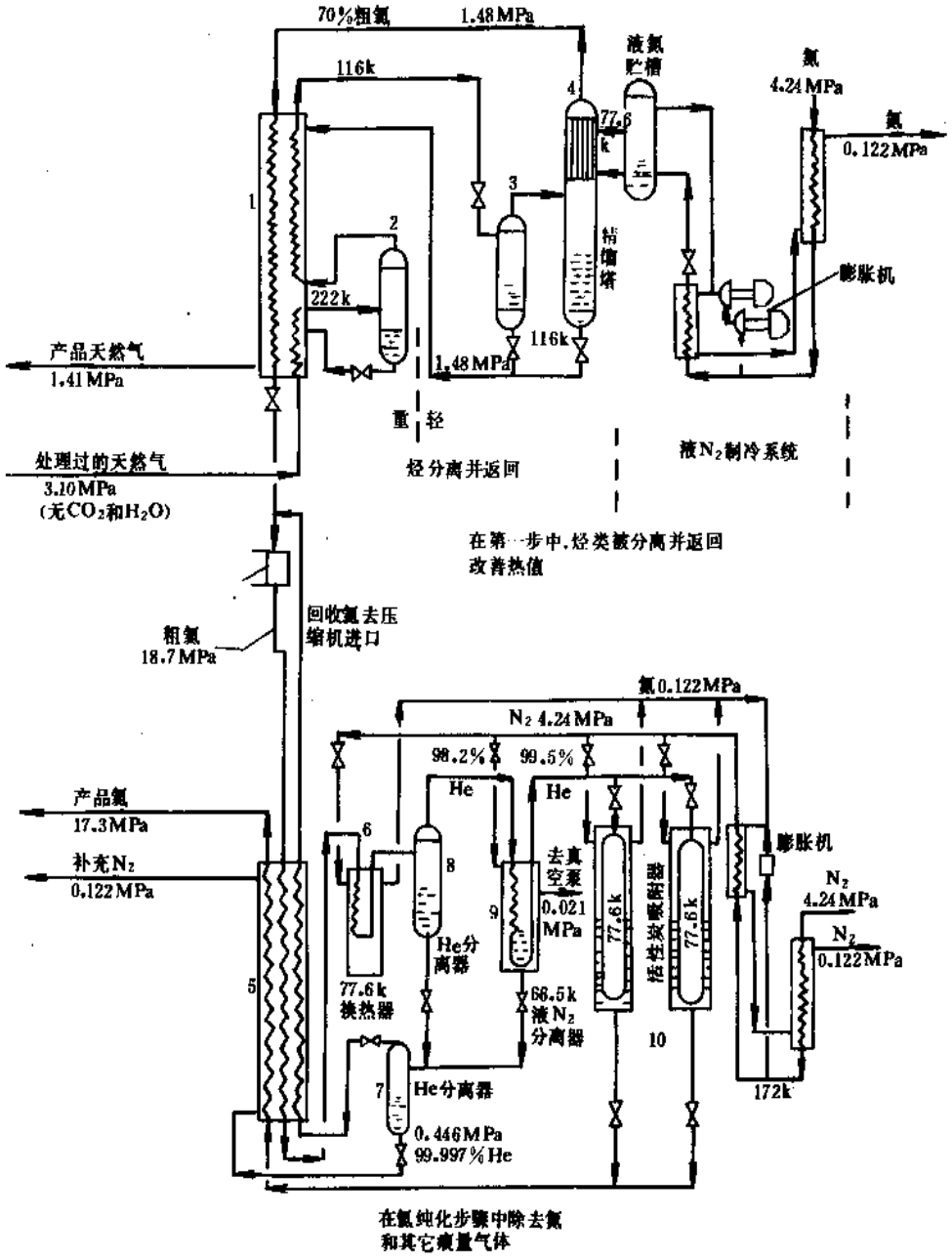


图7 从天然气中提取氦气[72]

1—换热器；2—重烃分离器；3—轻烃分离器；4—精馏塔；5—主换热器；6—换热器（液氮冷却器）；7—分离器；8—分离器；9—负压氮冷却器；10—活性炭吸附器

3.2.2.2. 粗氦精制 对含氦浓度较低的粗氦，工业上一般是先将含氦量提高到90%以上。采用的方法有加氧直接燃烧；用纯氦稀释后加氧催化除氢；低温变压吸附脱氢等。然后再将90%以上的粗氦加压、冷却至77K以下导入低温吸附器进一步除去微量的氖等杂质，得到纯度99.99%以上的氦。

德国建立了第一个合成氨弛放气提氦装置，1972年开始运转[64]。中国1979年完成了合成氨弛放气提氦中间试验，并在近期建立了工业装置。采用变压吸附净化、低温吸附和氢液化相结合的提氦工艺。中试流程见图6[65]。

3.2.3. 从天然气中提取氦

在美国，用于提氦的天然气最低氦含量为0.3%。在世界的其它地方，出于某种原因，有时也从氦浓度低于0.3%的天然气中提取氦气。

天然气组分有水蒸气、二氧化碳、硫化氢、重烃、甲烷、氮、少量氦、痕量的氖和氢、氦。从天然气中提氦一般经过三个基本工艺步骤：天然气的预净化、粗氦的制取和氦的精制。

3.2.3.1. 天然气的预净化　天然气预净化的目的在于脱除硫化氢、二氧化碳和水分。

硫化氢一般由气田脱除。

二氧化碳可用多种方法脱除。对二氧化碳含量高者，一般采用溶剂吸收，采用的溶剂有一乙醇胺溶液等；对二氧化碳含量低者，可用分子筛在常温或低温下吸附。

水分可用硅胶、分子筛和氧化铝吸附除去。对于日处理量500 000m³以上大型装置，也可采用由16%乙醇胺与72%二甘醇组成的水溶液洗涤吸收。

3.2.3.2. 粗氦的制取　预净化后的天然气进入氦浓缩部分，浓缩流程示于图7(无预净化部分)的上半部。首先通过热交换器1的一部分，冷却到222K，重烃组分被液化并在分离器2中分离出来，具有燃料价值的重烃返回热交换器1，回收冷量后并入加工过的燃料气中。分离出重烃组分的原料天然气返回到热交换器1，降到温度116K，大部分天然气液化，在分离器3中分离出，轻烃液体返回到热交换器1的适当部位，将前面分离出来的重烃气并入，得到产品天然气。未液化的即为粗氦，导入粗氦精馏塔4，进一步被冷却到77K，在此，粗氦中最后的痕量烃分离出来，返回到热交换器1中。塔顶得到70%浓度的粗氦，其余为氮、氩、氖和氢，通过热交换器1复热输出。

3.2.3.3. 氦的精制　氦的最终纯化步骤见图7下半部。粗氦经压缩机加压到18.7MPa进入主热交换器5冷却，接着在换热器6的液氮冷却蛇管中降到温度77K。在高压低温下，大部分残余的氮和氩液化，并在分离器8中分离掉，气相中得到含有痕量氮、氖和氢的氦气，浓度约98.2%。

由氦分离器8出来的氦气，用负压氮蒸发(设备9)进一步冷却到66.5K，这样，进一步降低了它的氦含量。然后进入在液氮温度或更低温度下操作的活性炭吸附器10，活性炭能吸附所有的非氦气体，因此，通过吸附器10氦纯度可达到99.997%以上。产品氦返回主换热器5复热后作为产品输出。两个活性炭吸附器交替使用、再生。

在浓缩和纯化步骤中的冷量由氦制冷循环提供。可经由节流膨胀获得，也可由活塞式或透平式膨胀机获得。

3.3. 氪、氙的提取

3.3.1. 从空气中提取[66]

氪和氙在空气中的含量分别为1.4×10^{-4}%(体积)和0.086×10^{-4}%(体积)。由于氪和氙的沸点均比氧高，因此大部分积累于空分塔上塔的蒸发器中，同氧产品一起分离出来。

从空分装置中提取氪和氙，大致经过提取贫氪；贫氪中烃类、二氧化碳及水分的脱除；粗氪的制取；纯氪及粗氙的制取和粗氙精制等工艺步骤。

从上塔蒸发器(如图5所示)中抽出的部分氧(液氧或气氧)送入第一氪塔，由于精馏作用塔釜得到含氪氙0.1～0.3%的贫氪。随着氪氙组分在第一氪塔中的浓缩，烃类也随之浓缩，为了防止烃类含量过高时呈过饱和状态析出并形成爆炸物，故必须除去。一般用银-铝催化剂或铂、钯催化剂催化脱除，生成的二氧化碳和水再用分子筛吸附除去。

经过脱除二氧化碳和水蒸气的贫氪氙，送入第二氪塔，在低温精馏作用下得到40～80%的粗氪氙，再一次脱除烃后，送入第三氪塔。通过分级蒸馏得到99%的粗氪，经除氧得到99.99%的纯氪。与此同时，得到浓度小于99%的粗氙。

粗氙用化学法脱除其中的氧化亚氮、二氧化碳、甲烷、氧和氮等杂质。然后采用－60℃下活性碳吸附分离氪。氙被吸附，气相中残余的氪用真空泵抽出，加热吸附剂解吸得到纯氙。

纯氙中有时含有百万分之几浓度的四氟化碳(表明大气中含量约为10^{-10}%(体积))，当四氟化碳的存在对氙的应用有害时，可以采用专门的工艺除去。

氪和氙可从大型空分装置中回收，但是，这种装置是相当昂贵的，而且生产的数量很有限，花费的代价很大。在欧洲国家和前苏联已经设计了从空气中直接选择回收氪和氙的装置。现已建造了几种类型的装置，基本上是用少量的液态空气洗涤大量的空气，这样，大量空气中的氪-氙被浓缩。然后可以较容易和经济地精制。尽管已经公布了许多专利，但仅建立了几个装置，纯化方法取决于粗氪氙质量。

3.3.2. 从核动力装置裂变气中提取

无论氪和氙都是铀和钚的裂变产物。它们存在于核动力装置的燃料棒中，氪与氙的浓度比是1∶4。回收的放射性同位素^{85}Kr具有10.7年的半衰期，而所有氙同位素半衰期都较短。

从裂变气中提取氪和氙，主要有液氮洗涤法和氟里昂溶液吸收两种方法。美国Allied公司在依达荷州Idaho Falls国家原子能反应堆试验站内建有一座化学处理工厂，回收高纯度的氪和氙[67]。

从裂变气中回收氪和氙，提供了氙的一个意外源泉，氙的应用及重要性正在不断增长，随着回收问题的解决，可利用的氙量将迅速增加(见核能)。

3.4. 氡的分离

由于氡的半衰期短，故通常在靠近应用点的地方建立实验室规模的设备来制备。氡盐溶解在水中，放出的气体定期收集。气体中含有氡、氢和氧，使其冷却，氡冷凝，未冷凝的氢和氧用泵抽出。

3.5. 高纯稀有气体的制备[68]

高纯稀有气体是指其组分含量大于99.999%以上，即杂质含量小于10×10^{-4}%（体积）的气体。工业上提供的纯气体其杂质总量一般都小于100×10^{-4}%（体积），因此，必须通过进一步纯化，将杂质脱除到10×10^{-4}%（体积）以下。

工业纯气体主要杂质是氮、氧、氢、水分、一氧化碳、二氧化碳和烃类。脱除方法如下。

3.5.1. 脱除氮

脱除氮时，有时伴随着氧的脱除。主要用金属吸气剂进行吸收。常用的金属吸气剂有钙、钛、铀和锆-铝16等。

用金属钙做吸气剂时，同时吸收氮和氧，反应温度650～680℃，进口气体的杂质浓度相当于240×10^{-4}%（体积）空气时，出口杂质小于50×10^{-4}%（体积）。金属钙的利用率50～60%。

用海绵状的金属钛或锆-铝16做吸气剂可同时吸收氮、氧、氢及水分等杂质。

用金属铀做吸气剂时，能同时吸收氧、氮、氢、水蒸气、一氧化碳和二氧化碳等杂质。

3.5.2. 脱除氧

脱除氧一般用化学法。常用的脱氧剂有氧化锰或Ag-X分子筛等。

氧化锰脱氧剂吸收氧，总反应式为：

$$6MnO+3O_2 \longrightarrow 6MnO_2$$

在反应温度150℃，空速$1000h^{-1}$时，可将0.1%（体积）的氧脱除到2×10^{-4}%（体积）。

用Ag-X分子筛脱氧在常温下进行。杂质氧含量可由44×10^{-4}%（体积）降至3×10^{-4}%（体积）。

氧化锰与Ag-X分子筛脱氧剂使用后均需用氢气还原，还原后的脱氧剂可重新使用。

3.5.3. 脱除氢

脱除氢用氧化铜或Pd-X分子筛。

氧化铜脱氢，反应温度为350～400℃，空速$200h^{-1}$，气体中的氢可由1%降至1×10^{-4}%（体积）。氧化铜吸收氢后需用含2～5%氧的惰性气体进行再生，以便重新使用。

用Pd-X分子筛时，在常温下可将氢或氦中的微量氢和一氧化碳由11×10^{-4}%（体积）脱除到0.1×10^{-4}%（体积）。

3.6. 稳定同位素的制取[69]

氡系气体都存在着稳定同位素，其组成列于表4中。

稳定同位素的分离是基于同位素分子在物理、化学性质上的微小差异，其分离的难易通常用分离系数（或称相对挥发度）来表征。α值愈接近1，分离愈困难，达到同一分离度所需级数愈多。

氡系气体同位素的分离，常用热扩散法和低温精馏法。热扩散法设备简单、能耗大、产量小；低温精馏法设备和技术都比较复杂，但产量大，如与低温分离氦系气体相结合，则成本低廉。

由于近年来^3He冷冻机及^3He-^4He稀释制冷技术的应用，对氦同位素的分离方法进行了多种探讨，采用低温分离的就有液态热扩散、超流速膜相分离、低温吸附和低温精馏等方法，而以低温精馏法为优。^3He、^4He精馏分离系数比热扩散高得多，同时，液氦密度比热扩散温度下的气氦密度要大几百倍，因此，设备体积要小得多。

3.7. 氡系气体液化

为了科研、应用和输送的目的，需要将氖、氦等气体液化。

3.7.1. 氖液化[70]

1952年建立了液化能力为17L/h的氖液化装置。1963年建立了液化能力为15L/h以氖-氦混合气为原料气，采用氢为工质制冷的氖液化装置，实现了氖的液化和氦的分离。

用液氖作制冷剂比用液氢作制冷剂具有下列优点：无燃烧爆炸危险；单位容积的冷量大；蒸发压力的变化对蒸发温度的影响较小等。但由于氖的来源很少、价高，因此液氖的应用受到限制，氖液化装置的规模及数量的发展亦受到限制。

由于氖的转化温度较低，因此采用节流方法降温时，必须预冷。其液化采用的制冷循环，通常有氮预冷的节流冷冻循环；以液氢、液氦为冷源或以氢、氦为工质的制冷装置等制冷。

上述的17L/h氖液化装置以含量大于95%的氖气为原料气，用液氮（或液空）预冷的节流冷冻循环制冷。高压氖的压力为14.0～17.5MPa，氖的液化率约20%。

3.7.2. 氦液化[71]

液氦是一种用途广泛的制冷剂，由于氦的临界温度5.2K，正常沸点4.22K，因此，它是最难液化的气体。

1908年，用带液氮和液氢预冷的节流方法首次液化了氦。1934年，制成了代替液氢预冷的实验性膨胀机型氦液化装置。随着工业和科学技术的发展，对液氦和工业氦气的需求量日益增长；低温技术应用领域的日益扩大，氦液化技术得到了迅速的发展。目前世界上已建立了数以千计的各种液化能力的氦液化装置。

根据液化能力或制冷量，氦液化装置分为：微型、小型、中型和大型四类。

微型装置液化能力小于1L/h或4.2K下的制冷量小于4W。

小型装置液化能力为1～25L/h或4.2K下的制冷量4～100W。小型装置主要用于实验室，常用膨胀机型或气体制冷机型装置。膨胀机型装置常用带液氮预冷的一级膨胀机的冷冻循环和带液氮预冷或不带液氮预冷的二级膨胀机的冷冻循环；气体回热式制冷机型装置，其特点是采用器内净化流程，允许氦气杂质含量高达2%。装置的热力学效率较高，自动化程度高。

中型氦液化装置液化能力25～100L/h或4.2K下制冷量100～400W；大型氦液化装置液化能力大于100L/h或4.2K下制冷量大于400W。中、大型装置有膨胀机型和气体回热式制冷机型。前者装置运行的可靠性较高，后者效率较高。但后者由于设备复杂，降低了装置运行的可靠性。

因为工业氦气中含有水蒸气、油蒸气和微量的氧、氮、氖和氢等杂质，因此在液化之前必须除去这些杂质，使其总杂质量降低到1×10^{-4}%（体积）以下。水蒸气和油蒸气采用油水分离器、油雾过滤器以及硅胶干燥器等在室温下除去。其它杂质气体采用低温吸附法或先采用低温冷凝除去大量杂质后再用低温吸附法除去。

4. 贮存和运输

4.1. 氦系气体的供应方式

工业纯氦一般从位于靠近天然气源的氦纯化装置直接输送供应给主要用户以及遍及世界的次级分配点。工业纯氦在许多大空分装置生产，用汽车和铁路槽车，有时也用气体管线，输送到远至数百公里外的主要用户。空分装置一般仅生产粗氖、氦和氩，然后输送到一个专门纯化装置集中纯化，得到纯气体以及较少量的特别级的氦和氖，并进行再分配。氪没有商品出售。

氦系气体以液体和气体的状态分配，将其灌装在容器中，容器的容积范围从小至0.001m³以下到大至30000m³。

大多数气体装在锻钢和铝合金高压钢瓶中，压力范围从6MPa到20MPa，典型的压力为15MPa，少量研究级的气体装在玻璃瓶中出售，压力为常压。美国压缩气体协会对不同的气体规定了不同的钢瓶阀连接件，但对所有的氦系气体均利用相同的连接件CGA-580。

为了输送大量的气体氦、氖，把许多大的压缩气体钢瓶一起水平叠放在卡车拖车（谓之管子车）或铁路车上，像单个钢瓶一样，它们既作为输送容器，又可租用为贮存容器。其容积从300m³到5000m³。有时氖也采用这种方式输送。

大量的氦和氖以及少量的氖可作为低温液体输送，把它们装在液体容量10～40000L的绝热容器中。采用液体输送的原因是运输费用较低，主要是降低了运输容器的质量与产品质量的比率。这一因素对于输送如氦这样低密度的物质特别重要。例如，压缩气体钢瓶的质量大约45倍于其所充装的氦气质量，而一个500L的低温液体容器其质量大约8倍于其所装的液氦质量，而大型液氦拖车大约4倍于它所灌装的液氦质量。

4.2. 气体的充灌

充灌气体用灌充器。灌充器由两根汇流管组成，中间装有两只高压阀，将灌充器分为两组，交替进行充灌。每组均装有相同数量的阀门、蛇形管或高压金属软管。在汇流管中间还装有安全阀和压力表。

充灌氦系气体时，由于气体纯度要求高，应严格控制钢瓶内的水分和氮、氧等杂质量，充灌前应先对钢瓶进行加热抽空处理，并用产品气置换，然后充至0.2MPa压力左右。进行分析，当钢瓶内杂质量不超过规定值后，再充至最终压力。充灌完毕后，每组钢瓶抽出一个进行检查分析。

氦系气体一般用隔膜式压缩机或用液化气体泵（如液氦泵）进行充灌。

钢瓶充灌时，应随时检查瓶阀与瓶颈螺纹连接处、瓶阀的出口处及瓶阀阀杆间隙处是否泄漏。如有泄漏应停止充灌并处理。

4.3. 钢瓶与球形容器

4.3.1. 钢　瓶

钢瓶用于贮存和运输压缩气体和液化气体。根据中华人民共和国劳动部颁布的“气瓶安全监察规程”（1989年）规定，充装氦、氖、氩、氪永久气体钢瓶的公称工作压力为15MPa、20MPa和30MPa。钢质气瓶瓶体材料，必须是平炉、电炉或吹氧碱性转炉冶炼的镇静钢。制造无缝气瓶的优质碳素钢或合金钢坯料，应适合于压力冲拔加工，制造焊接气瓶的材料，必须具有良好的压延和焊接性能。

根据中华人民共和国国家标准GB 7144—86规定：氦系气体钢瓶瓶色应为银灰色，字色应为绿色。充装压力为19.6MPa时加一道白色环，29.4MPa时加二道白色环。

根据“气瓶安全监察规程”规定：钢瓶充装单位必须持有省级劳动部门锅炉压力容器安全监察机构颁发的注册登记证。

气瓶必须定期检验，充装氦系气体的钢瓶每5年检验一次。

为了调节负荷，维持正常生产，有的工厂还采用高压管束贮存氦气，其贮量一般可大至几万 m^3。

氦气的贮存运输也经常使用配置高压管束的公路拖车和铁路槽车。

充装高纯气体的钢瓶，内壁必须进行处理，才能达到充装要求。

4.3.2. 球形容器

球形容器用于贮存有压力的气体和液体。一般由制造厂分瓣成型，现场组装焊接。制作球形容器的材料应具有高的强度限和屈服限，其它性能良好且焊后不再进行热处理消除焊接应力等特性。

4.4. 液化气体容器

液化气体容器用来贮存和运输低沸点的液化气体。按其用途分为固定式和运输式两种。固定式安装在生产地、使用地附近或供液站。运输式用以将液化气体从生产地运到使用地点。

对于液氦贮槽，由于液氦、液氢沸点比较接近，因此液氢贮槽不加改变即可用于贮运液氦。

液氦固定式贮槽通常采用真空粉末绝热和堆积绝热两种绝热型式。真空粉末绝热，采用的绝热材料为珠光砂和气凝胶；堆积绝热常用的绝热材料有珠光砂、玻璃纤维、矿渣棉和碳酸镁等。

对于大型固定式液氦贮槽，还应附设回收装置，将从贮槽和输液泵蒸发的氦气通过压缩机充瓶，或通过液化再返回贮槽。

液氦运输式贮槽，容积5～20m^3，通常采用真空粉末绝热，日蒸发率2%以下。

因为液氦的沸点温度特别低且汽化热很小，因此它的贮存和运输容器必须极好的绝热。一般液化容器仅用一个十分厚的、非常有效的绝热层绝热。然而，对需要最少热漏损的液氦容器，一般还利用一种价廉的低温液体蒸发（通常用液氮）来屏蔽它。

液氦屏容器采用液氦保护屏和真空绝热。液氦屏焊装在内容器颈管的中部并延伸至整个绝热空间将内容器包围，从而使传向液氦的辐射热显著减少。

液氦屏容器虽然热损耗较小，但其结构复杂、制作困难、重量大、成本高，并需辅助冷源液氮，现已逐渐被真空多层绝热容器所取代。

高效真空多层绝热是在一个真空外壳中，由许多金属箔或涂以金属的塑料膜的辐射屏分层排列而构成。屏与屏之间的热接触可用下列方法减至最小：在屏之间插入一个低导热系数的玻璃纤维纸或玻璃纤维布；或涂以金属的塑料膜，使膜成波状，这样，相邻层的接触仅在少量离散的、分布较广的空间点。抽空的、低密度的矿物粉末如膨胀珍珠岩的低温绝热，对液氦容器是不常用的，但它常用于大型液氢容器。

大多数小型液氦容器是不承压的。热漏泄慢慢地使液体蒸发出来排到大气中。为了防止固体空气堵塞排放管线，某些类型的止回阀安装在排放系统中。对于空运的容器，装有自动排放阀，保持了氦容器内恒定的绝压，以阻止在飞行高空的较低环境压力下，液体闪蒸损失，并在飞机下降期间环境压力增加时阻止吸入空气。图8是一个典型的液氦屏型的液氦容器。其容量通常为10～100L液体，液氦蒸发率为0.2～0.6L/d，氦屏耗液氦2～5L/d。液氖采用类似的容器，但其内容器的支撑要补强，以适应液氖较大的密度。

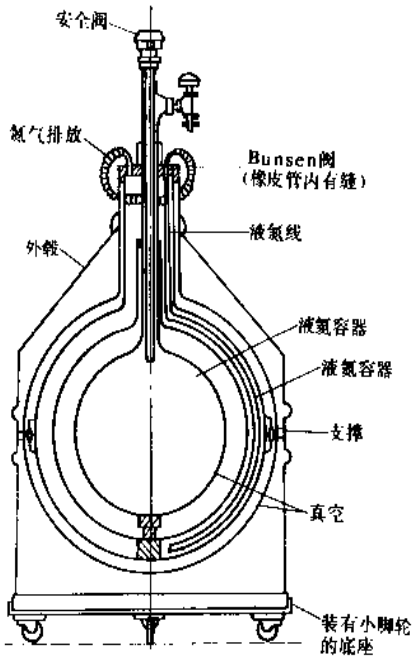


图8 小型液氦屏式容器典型构造

4.5. 液化气体产品的运输

为了远距离运输大量的液氦，利用没有排放的承压液氦容器。在纯化氦生产厂，用沸点下的液氦部分充满容器并封闭。当热漏入容器时，没有氦气排放，容器能承受住流体温度升高所引起的压力升高。通常，当到达目的地时，内压和温度均在临界点之上，装填的不再是液体而是一个稠密的超临界冷流体。然而，通过仔细的排放，装填物的主要部分可以作为液体回收，而排放的蒸气压缩充装钢瓶。运输期在一星期内可用大型拖车，如在美国大陆之内运输，拖车用真空多层绝热，热泄漏大

表5　中国氦气产品规格①

	高纯氦	纯　氦		工业氦	
		一级品	二级品	一级品	二级品
He 含量≥,%	99.999	99.995	99.99	99.9	98
杂质含量,μL/L					
Ne	4.0	15	25	800②	≤2%③
H_2	1.0	3.0	5.0		
O_2+Ar 以 O_2 计	1.0	3.0	5.0	20	
N_2	2.0	10	20	50	
CO	0.5	1.0	1.0	不作规定	不作规定
CO_2	0.5	1.0	1.0	不作规定	不作规定
CH_4	0.5	1.0	1.0	不作规定	不作规定
H_2O	3.0	10	15	30	不作规定

① 中华人民共和国国家标准　氦气　GB 4844—84　UDC 661.939.1。

② Ne+H_2 以 Ne 计。

③ Ne、H_2、O_2、Ar 和 N_2 总量。

表6　美国氦气工业规格

	美国政府机构			
	矿务局[74] 1969	BB-H-75 1 168a[75] 1968	MSFC-364[76] 1968	MIL-P-27 407[77] 1969
最小纯度,%	99.997	99.995	99.995	99.995
最大杂质量,μL/L				
总计	30	50	50	50
H_2O	3①	10	9	9
THC②以甲烷计	1	1	5	5
O_2	3	2	3	3
N_2	5		14	14
Ne	23		23	23
H_2	1		1	1
CO/CO_2				
其它			1③	

	压缩气体协会级[73]			
	D	E	F	G
最小纯度,%	99.995	99.997	99.999	99.9999
最大杂质量,μL/L				
总计	50	30	10	1
H_2O	10		1.5	
THC②以甲烷计	5	1	0.5	
O_2	3	3	1	
N_2	14	5	5	
Ne		23	2	
H_2		1	1	
CO/CO_2			0.5	
其它				

① 对管子拖车为3,对单个钢瓶允许为8。

② 总碳氢化合物。

③ 每个组分为1。

约 30W。对于更远距离的输送，例如：从美国用货船运到日本，即可能有近一个月的运输时间，利用大至 40 000L容量的移动式槽车容器。用液氮屏和真空多层绝热相结合的绝热方式，其热漏泄保持 8W 左右。液氦耗量 40L/d 左右。

液氦利用类似液氧和液氮的低温贮槽拖车，用卡车从生产点分配。在输送线的用户站上，将液氦输入固定的、绝热好的低温贮槽，当需要时，从此站抽出气氦或液氦。

5. 规　格

中国的氦气标准列于表 5，氦气标准列于表 7，氪和氙的标准列于表 9。

美国政府和行业组织建立的氦和氖的规格列于表 6 和表 8，氖、氪和氙的典型工业纯度列于表 10。

表7　中国氦气规格

规　格	纯氦①	高纯氦②		
		优等品	一级品	二级品
Ar 含量≥,%	99.99	99.9996	99.9993	99.999
杂质含量≤,μL/L				
N_2	70	2	4	5
O_2	10	1	1	2
H_2	5	0.5	1	1
总 C	10	0.5	1	2
H_2O	20	1	2.6	4

① 中华人民共和国国家标准　氦气　GB4842—84　UDC 661.939.3。

② 中华人民共和国国家标准　高纯氦　GB 10624—89　UDC。

表8　美国氪气工业规格

规格	压缩气体协会级[78]			
	D①	E②	G	H
最低纯度,%	99.996	99.997	99.998	99.999
最大杂质量,μL/L				
总计	40	30	20	10
H_2O	14.3	10.5	3.5	1.5
THC③以 CH_4 计	5	3	0.5	0.5
O_2	7	5	2	1
N_2	20	15	10	5
H_2	1	1	1	1
CO/CO_2			0.5	0.5

① 另见 MSFC 363 规格[79]。

② 另见"工业级"规格。

③ 总碳氢化合物。

一般来讲，从某一装置生产的所有产品都是由一个

产品气流制备的，级别之间的差别取决于后处理方面的注重程度。后处理包括：容器的准备；空气和其它气体污染的去除；取样和分析工作等。这些工作保证了气体的质量，但增加了气体的成本。由于在液氦温度下所有的其它物质均为固体，所以，通过标称10μm过滤器过滤液氦得到高的纯氦。

表9 中国氦气、氙气规格

纯度	纯氦①		纯氙②	
	一级	二级	一级	二级
最低纯度，%	99.99	99.95	99.99	99.95
杂质含量≤，μL/L				
Kr			50	300
Xe	50	300		
N_2	15	50	15	50
O_2+Ar(以O_2)计	5	5	5	5
H_2	2	5	2	5
CO_2	1	5	1	5
CO	1	5	1	5
CH_4	1	5	1	5
H_2O	3	5	5	5
N_2O			1	1

① 中华人民共和国国家标准 纯氦 GB 5829—86 UDC 661.939.4。

② 中华人民共和国国家标准 纯氙 GB 5828—86 UDC 661.939.5。

表10 美国工业氖、氪和氙典型纯度[80,82]

纯度	Ne		Kr		Xe	
	A	B	A	B	A	B
最低纯度，%	99.996	99.999	99.95	99.995	99.9	99.995
最大杂质量，μL/L						
总计	40	10	500	50	1000	50
He	35	8				
Xe			400	25		
Kr					800	40
N_2	2～4①	2	50	20	100	5
O_2	1	1	15	5	5	1
CO/CO_2	0.5	0.5	20	1	10	1
THC②以CH_4计	0.5	0.5	15	1	5	2
H_2O	1	1	2	1	2	1

① 液体产品为2，气体为4。

② 总碳氢化合物。

6. 分析方法

氦系气体在混合物中的浓度测量利用物理分析法。大多数常用技术是气-固色谱[83]和质谱[84]（见分析方法）。两种技术的灵敏度都可以用下列方法增加许多倍，如选择性吸附；用灼热的活泼金属除去非惰性组分[85]或其它吸气方法来浓缩氦系组分。

氦系气体中的杂质也用物理分析法和习用技术测定，如氧用电流传感器、二氧化碳用非分散的红外分析、水分用电解湿度法。

6.1. 质谱分析法[86]

检定气体中的氦系元素和定量地测定其含量可采用质谱分析。

当气体分子受到外来高能量电子的轰击后，可以将其中的价电子打出去，也可以使其键断裂而产生不同电荷e和质量m的各种碎片离子，通过测定质荷比m/e不同的离子碎片的种类及其相对含量，就可能确定原来未知物的组成及其结构，这就是所谓质谱法。

大多数元素都是一定自然丰度的不同同位素的混合物。用质谱法可以精确地测定质量，从而确定同位素丰度和原子量。例如，氙就有如表4所示的九种质量的同位素，由表4数据可求出氙的原子量为131.3。

质谱仪是最复杂的结构分析仪器之一。首先要求高达1.333×10^{-5}Pa（10^{-7}mmHg）的高真空装置，以避免正离子在其运动途中和其它离子相碰撞。此外要求样品进入电离室时，该空间的压力不应超过1.333×10^{-3}Pa（10^{-5}mmHg），在定量分析时，还必须保持压力的恒定性。其次，必须供给离子源以高稳定性的直流电压以产生均匀的离子束，且通常用电磁铁产生的磁场也必须高度稳定。第三，检测器和放大系统必须高度灵敏和稳定，因测量的电流只有10^{-10}～10^{-15}A。第四，记录仪器在描绘对应的离子峰时，必须具有自动的灵敏度开关。

质谱法的特点是快速、准确和特效。但由于其设备复杂、价格昂贵，仪器操作及图谱解释需要专门的训练，因此不易普及推广。

6.2. 气相色谱法[87]

气相色谱法广泛用于氦系气体的分析。它是利用各组分吸附能力的不同，向充填有吸附剂的色谱柱内通进被分析的气体，使它沿色谱柱移动，由于气样混合物各组分的吸附能力不同，它们沿着色谱柱移动时，速度各不相同，因此就发生了混合物各组分的分离。在色谱柱内不同部位形成气样中各个组分的局部富集，并沿柱移动，按一定顺序流出色谱柱。利用灵敏的检测器可记录下各个组分的含量。

气固色谱用的吸附剂主要有活性炭、硅胶、氧化铝、分子筛和GDX（高分子多孔微球）。

对氦系气体分析常用的检测器是热导池检测器、氢火焰离子化检测器和放射性离子化检测器等。

对于高纯气体中痕量杂质分析应抓住下列主要技术关键：首先要选择敏感度好的检测器，例如对烃类气体杂质分析采用氢火焰离子化检测器时，检测极限比热导

表 11　氮系气体中杂质组分分析方法

组分	纯氮[①] 高纯氮	工业氮[①]	氩[②]	高纯氩	纯氦[③]	纯氙[③]
Ne	变温浓缩 热导色谱	热导色谱				
H_2	变温浓缩 热导色谱	热导色谱	热导色谱	气相色谱[④]	氦离子化气相色谱	氦离子化气相色谱
N_2	变温浓缩 热导色谱	热导色谱	热导色谱	电子迁移 气相色谱[⑤]	氦离子化气相色谱	氦离子化气相色谱
O_2	变温浓缩 热导色谱 (含 Ar)	热导色谱 (含 Ar)	铜氨溶液比色法	电化学法[⑥]	氦离子化气相色谱 (含 Ar)	氦离子化气相色谱 (含 Ar)
THC 以甲烷计	变温浓缩，氢焰离子化色谱		转化，氢焰离子化色谱	气相色谱法[⑦]	氢焰离子化色谱	氢焰离子化色谱
CO，CO_2	变温浓缩转化，氢焰离子化色谱				转化，氢焰离子化色谱	转化，氢焰离子化色谱
H_2O	露点法	露点法	露点法	露点法[⑧]	电解法[⑨]	电解法[⑨]
				电解法[⑨]		
Kr，Xe					氦离子化气相色谱 (氪中氙)	氦离子化气相色谱 (氙中氪)
N_2O						氦离子化气相色谱

① 中华人民共和国国家标准　氮气检验方法　GB 4845—84。
② 中华人民共和国国家标准　氩气检验方法　GB 4843—84。
③ 中华人民共和国国家标准　纯氦及纯氙检验方法　GB 5830—86。
④ 中华人民共和国国家标准　气体中微量氢的测定——气相色谱法　GB 8981—88。
⑤ 中华人民共和国国家标准　高纯氩中微量氮的测定——电子迁移气相色谱法　GB 10625—89。
⑥ 中华人民共和国国家标准　气体中微量氧的测定——电化学法　GB 6285—86。
⑦ 中华人民共和国国家标准　气体中一氧化碳、二氧化碳和碳氢化合物总含量的测定　GB 8985—88。
⑧ 中华人民共和国国家标准　气体中微量水分的测定——露点法　GB 5832.2—86。
⑨ 中华人民共和国国家标准　气体中微量水分的测定——电解法　GB 5832.1—86。

池下降三个数量级；其次选择高选择性高效能的色谱柱，当选用的检测器相同时，改变色谱柱及操作条件可使最低检测极限变化近百倍；第三，增加进样量或将样品进行浓缩，这是降低最低检测浓度必须考虑的手段；最后，降低分析空白值，如用很高纯度的载气。除此之外，色谱法需用其它基准方法或标准气体样品来校正。

气相色谱法具有高选择性、高分离效能、高灵敏度和快速等特点，应用范围很广。但其弱点是在缺乏纯样品的情况下定性比较困难，因此和质谱联用，可以发挥更大的作用。

6.3.　氮系气体中杂质组分的分析

高纯和纯氮系气体中杂质组分 H_2、O_2、N_2 的分析普遍采用热导色谱法；对 CH_4、CO、CO_2 采用氢焰色谱法，而 CO 和 CO_2 必须加 H_2 先转化成 CH_4；对于氧分析还可采用电化学法；水分析采用电解湿度法和露点法。对于高纯气体，为了降低最低检测量，还采用先变温浓缩样品的方法。氮系气体中杂质组分的分析方法列于表 11。

7.　应　用

氮气在美国 1955 年主要应用是焊接及工业气氛。1962 和 1967 年美国空间计划最活跃期间，其主要应用是压送、清洗和焊接（见焊接）。近几年，应用于压送的量已经显著下降，在焊接及惰性气氛的量保持稳定，低温工程和呼吸气的应用已越来越重要。

氩气主要应用在冶金和电灯行业。氖、氪、氙由于成本高，仅限于专门应用在研究、仪表和电灯上。氡现在还没有重要的工业应用。

7.1. 冶金工业和焊接

当一些金属在加热或熔化时，为了阻止其和大气中氧和氮反应，必须用惰性气氛保护[105]。金属加工中消耗了大多数氩和大量的氦。

在气体钨弧焊中（又称TIG，钨惰性气），不熔化的钨电极、灼热的金属填充物和焊接区域用连续的氦气、氩气或它们的混合物进行保护。在电极和工作件之间触发电弧时，氦气保护产生的电弧温度比氩气保护高。当电极是正极且利用氩气或主要是氩的混合物作保护气时，在焊接区域表面上起着清洁作用，而用氦气保护则没有清洁作用。氩保护的交流电弧产生相同的表面清洁作用，并具有较高的载流能力。然而，氦气保护降低了交流电弧的稳定性。

在气体金属电弧焊中（也称为MIG，金属惰性气），在工作件与金属电极之间触发电弧，在电弧的一端，金属电极的液滴滴入接缝处而被消耗掉。采用的保护气主要是氩，液滴以很小半径的分散体而转移。另一方面，用纯氦作保护气，液滴比较大；并较容易发生由电弧中心的辐射喷雾。

氦、氩和它们与其它气体的混合物在等离子体电弧装置中用作工作介质，产生50000K以上温度的等离子体射流，这些装置用来切割金属和喷镀耐熔的合金及陶瓷（见等离子体技术）。

大量的氩用在不锈钢生产的AOD（氩-氧脱碳）工艺中[107]。含有不锈钢、碳钢碎片和价廉的高碳铬铁合金的炉料在电弧炉中熔化，然后在一个单独的AOD容器中，用氩-氧混合物在炉子底部吹气，氧用于脱碳，而氩用于降低反应产物一氧化碳的分压。因此，碳氧化速率比铬氧化速率高。因为电弧炉材料费用较低，铬损失低且产量高，美国90%以上的不锈钢生产用AOD工艺。

向熔融的钢水炉中吹入氩气，增加搅拌作用，防止分层，可使成分均匀，并可除去溶解在钢水中的氢、氧、氮等气体，提高钢坯质量。在熔融、浇铸和某些合金退火中，氩用作惰性保护。氦和氢环境气氛用于特殊材料如锆、铌、钽、钛、钠、钍、钚和反应器级石墨的高温冶炼和制造。某些炉子的钎接、软焊和粉末冶金操作，当需要还原气氛时，或是单独利用氢和氩，或是用它们与氢的混合物。利用氩喷射来雾化熔融的活性金属以生产金属粉末[90]。在某些金属冶炼过程中，氩或氦用作载气输送产品到反应区和从反应区输出产品，并作为惰性稀释气以改变反应速率。典型的应用是生产锆和钛的Kroll工艺[91]和将粉末反应物（如石灰和碳化钙）喷射入钢水中。

高纯氩还用作特种金属冶炼的脱气剂和气封气。脱气就是用高纯氩将熔融金属中的氧、氢、一氧化碳和氮等置换出来。使用高纯氩脱气精制的钢种有高碳发条钢、铬镍钢、铬-镍-钼钢、高锰钢和滚珠钢等。此外，用真空冶炼的钢种，当其从精炼炉中出料时，要用高纯氩将精炼后的熔融金属进行气封处理，以防止与大气接触。

低压氩是金属和其它固体膜工业喷涂的常用介质。

7.2. 检测用气

氦系气体与精密测量技术密切相关。国际标准长度"米"是以^{86}Kr的光谱线定义的。氖的沸点是国际实用温标的定义点[22]。两种氦同位素——氦3[20]和氦4[92]——的蒸气压提供了一个国际上认可的5.2K以下的温标，而氖[19]、氩[21]、氪[23]和氙[24]的蒸气压提供了一个方便的、可信的二次温标。精密的气体温度计——确定温度的基本仪表之一——通常用氦作充填气，因为它与理想气体行为偏差小。量子超导装置越来越多地用于精密和基础测量，而小型的、氖-氦连续波激光在干涉测量技术和精度校准方面得到了广泛应用，范围从实验室装备到大型隧洞。

氦气最常用于气-液和气-固色谱[93]。它是化学惰性的；在填充柱上最少溶解或吸附；它的低密度和低粘度使压力降最小。此外，它的主要优点在于它的低分子量及其物理性质与大多数要分析的物质差别很大，这样，利用氦载气对基于热导系数、声速和密度等变化的检测器产生最高的灵敏度。美国1977年色谱用氦占总氦量的4.3%。

氩也可用于载气。特别是分析的样品中含有氢及在美国以外氦气比较昂贵的区域使用。尤其对热导检测器，当用氦气作载气时，其氢峰的响应呈高度的非线性，此时采用氩。

对真空系统和其它气密装置，常用氦检漏仪来判明瞬间漏泄位置。它是一个普通的实验室仪器。检漏时，将它连接到真空系统，氦气在可疑的泄漏处射出，泄漏气体进入氦质谱检漏仪。由于^4He的质量峰附近没有其它的峰，因而简化了质谱仪的设计；氦气的低大气背景产生了高的灵敏度；它的惰性保证了安全；另外它的扩散率高吸附量小，有利于快速响应。

放射性离子化检测器也利用氦系气体，含氖、氩和氦的混合物用在Geiger-Muller计数器中，氩和氙用在比例计数器中，液氙中的电子雪崩[94]是高精确度光子检测的基础。用吸附法测定细微固体颗粒表面积时常用氪气。高活性材料工作时，常用氦和氩作保护气氛。

在光谱学中，液氙可能是一种理想的溶剂。它对于紫外光、可见光或红外辐射都是透明的，还能够溶解各种各样的分子。氙的原子体积较大，与氖、氦、氩和氪相比，其极化度最大，因此，液氙可与许多分子发生物理作用，用它能够研究各种密度和温度状况下的气体、液体及固体的性质。因此，液氙是新型的、理想的惰性溶剂。

7.3. 光 源

通常的白炽灯中，金属丝一般为钨丝，外面用充填气体混合物（通常为 Ar-N_2）的玻璃泡保护。氩的分子量比氮大，有助于降低发光钨丝的升华速率，因此延长了钨丝的寿命。氩的低热导率降低了热损失，因此改善了电效率。然而，氩具有产生电弧的倾向，必须在充填气中加一些氮（一般为12%）。氪具有更大的分子量和低的热导率，使它成为优良的充填气，但是，由于价格高使其用途只局限于特殊目的的灯泡和世界上电能特别昂贵的地方。然而，在美国，随着电力价格迅速上涨，充氪灯泡现在已出现在消费市场上。

低压放电管由一个密封的玻璃管和两端各带一个电极组成，而充填气大约 1KPa（绝压）。当一个相当高的交流电压加到管子两端时，低压等离子充满管内并发出辐射，其波长主要决定于充填气的组成。在清洁的玻璃管内，纯氖产生橙红色的光；氦产生白黄色的光；氩发蓝色光；氦-氩产生橙色光。而氖与氩、氪按不同比例混合，充入各种滤光玻璃管，可制成绚丽多彩的霓虹灯（字模显示灯）。小的、低压气放电管广泛用于指示灯。

氖、氩和氪在金属蒸气放电管中利用来起弧和维持电弧，特别是各种汞蒸气灯和钠蒸气灯。其中最熟知的是管状荧光灯，在管内汞蒸气放电产生紫外辐射，再由涂在管壁上的荧光物质转变成可见光。大多数荧光管用约50%氩和50%氪的混合物充填至500Pa（绝压）。氪产生最大的发光效率，但是它起动很麻烦。氖产生最大的绝对光输出，但它需要较高的起动电压，而且离子轰击对电极有侵蚀作用。在高压汞弧灯中，氩用来起弧和气化汞，氖具有相似的作用。

氙气有极高的发光强度，用氙气充填的灯有白炽灯、碘灯、弧光灯、大面积（如运动场）照明灯和空间模拟灯等。氙灯是1958年开发的高压氙气弧光放电管，分为长弧氙灯、短弧氙灯和脉冲氙灯。用氙气充填的“长弧氙灯”，其光谱与日光非常接近，俗名“小太阳”，此种氙灯穿雾能力特别强，常用于车站、码头和广场的照明。“短弧氙灯”的色彩类似于中午的日光，色温高，使用方便，是目前理想的人造“太阳灯”，用于广场、街道照明和电影放映与舞台照明。“脉冲氙灯”，是一种在很短时间内发光的光源，常称之为“闪光灯”，就是利用氙气脉冲放电而发光，这种小氙灯广泛用于摄影，因为它的光色接近日光，且短暂的光脉冲（持续时间约1ms），有效地“冻结”了所有的运动。频闪灯类似于闪光灯，但它是重复放电。

虽然氙气产生最大的光强度，但常用氖作充填气，因为氖提供了红色光，与日光有差异。

激光技术广泛应用氦系气体[95]。大型氙闪光灯是激发脉冲激光器的常用工具。氖-氦连续激光器广泛应用于功率仅零点几瓦的光学应用中。贵重气体离子激光器以非常高的功率密度和在很宽广的频率范围内操作[96]。二氧化碳激光器是普通连续激光器中功率最强和效率最高的，激发气体是氦和二氧化碳混合物，以增加气体冷却速率。

用^{3}He代替^{4}He改善了氦-氖激光器的效率，且它的最大增益曲线可以依靠改变氖同位素的浓度而移位。已经报道利用氩、氪和氙作为激发介质，脉冲激光器可得到80多个波长，而连续波激光器为24个波长[97]。

7.4. 电子工业

电子工业中，氦系气体的最大应用是半导体器件的生产。起始材料，超纯半导体的单晶体如硅和锗共熔体生长的过程利用氦和氩既作为保护气又作为传热介质。只有这些非常纯的惰性气体（一般要求纯度为99.999%～99.99999%）才可以保证极高的晶体纯度。这些惰性气体还用作掺杂气（如砷化氢和磷化氢）的稀释气和载气，掺杂气在半导体器件中利用来生成 n 结和 p 结。

半导体器件已经替代了许多充气电子管，因此氦系气体在充气电子管方面的应用继续减少。氦、氖和氪仍利用在某些高压电子管转换开关和调整管中。痕量氪85在某些管子中用于保证气体离子的连续供给以稳定起始电压。

7.5. 低温工程

作为低温工作介质的气体受到它的沸点和冰点的限制，同时还必须考虑价格和安全性。氪、氙和氡很少用作低温介质。在利用液氧太危险的地方，沸腾的氩偶然用作近氧沸点的等温浴。同样，当断定利用液氢太危险时，有时就利用液氖浴。然而，无论是气氦，还是液氦，在低温工程中都得到很广泛的应用，1977年美国低温工程方面耗氦量占其总量1/3。

气氦通常用作封闭循环低温制冷机的工作介质，这是因为它的化学惰性；除极低温度外，所有温度下都接近理想行为；且单位质量的热容量高；粘度低和热导率高。

在氦的三相点温度13.80K以下，仅有氦作为稠密的流体存在，而在更低温度下，它是唯一保持可观热容量的物质。许多低温系统操作在^{4}He沸点4.22K左右。利用真空泵抽低沸腾压力，可以达到更低的温度。然而，一旦超流动转变发生，罗林膜现象严重阻碍了泵吸过程，使利用此方法得到远低于1K温度非常困难[98]。

氦3比氦4更易挥发，重要的是，它的应用不会由于罗林膜而变复杂。真空下沸腾的液氦3，温度可以降到约0.25K[99]。氦3稀释制冷机可以采用间歇或连续的方式操作，并可以达到0.005K的低温[100]。基于Pomeranchuk效应的氦3绝热压缩制冷机可以达到0.002K以

下[38]，更低的温度通过用氦制冷系统预冷后再用各种绝热去磁过程得到。

若干在低温的应用是基于某些物质的性质随温度或多或少的平稳变化。纯金属的导电率随温度的降低而增加，当它们深度冷却时，正常金属（铝、铜或钠）可以用作为电磁体并用于电力分配中[101]。所有物质的蒸气压都随温度降低而降低，在氦沸点温度，仅有氦保持了它的基本蒸气压。用低温表面冷凝气体以达到抽气目的的泵称为冷凝泵或低温泵。当充满空气的密闭容器冷到20K时，即可达到0.16Pa（1.2×10^{-3}Torr）的真空；冷到4.2K时，可达到6.6×10^{-3}Pa（5×10^{-5}Torr）的真空。由于低温泵的冷表面可以直接放在被抽空间中，或本身就是器壁的一部分，没有连接管道的影响，冷表面又可以做得很大，因此抽气速率很高。低温泵主要用于要求低温高真空的大容积的地面模拟宇宙空间，以及要求高抽速又非常清洁的受控热核反应装置等方面。电子器件中的热噪声在低温下减少。许多无线电、红外线和其它辐射检测仪器用氖或氦冷却以增加它们的灵敏度[102]。

其它低温应用是一些正常温度下不存在的现象。一些金属和合金，当它们冷却到氦温度级时，从正常的导电体急剧变化为超导体。在超导状态，对直流电的电阻完全消失了，对交流电的电阻变得非常小。当材料进一步冷却到它的转变温度以下时，超导体可以承受的电流密度和磁场急剧增加。这样，在大多数超导性应用中，都希望在最低的实用温度下。

大型氦冷的超导电磁体用于气泡室，在粒子加速器中弯曲和偏转磁体，聚变反应器中等离子包封，和磁流体发电机[103]。已经研究了超导线圈用于磁性悬浮高速列车的实验系统[104]。建造了用于马达和发电机的超导线圈[105]，并建设了用于直流和交流电力输送的试验超导电缆[106]。较小的超导磁体用于磁性分离装置；在某些仪表中，需要强的、稳定的和均匀的磁场时，也应用较小的超导磁体。

大型超导机械因为需要吨级量的流体，必须用氦4冷却[106]。最常用是这些机械用近大气压力下沸腾的液氦冷却；但当局部热流超过临界值时，必须提供逸出蒸气的通道以及考虑沸腾膜的不稳定性因素使其使用受到限制[12]。其它冷却系统采用强制对流，用单相、加压的流体氦——通常谓之超临界氦——它没有临界热流量的限制，但有确定的总热负荷的限制。已经设计了几个大型系统，冷却方式采用加压流体氦的自然对流、气-液强制对流和通过超流氦的热传导[107]。对在主体流体氦中的传热速率和传质速率已经作了简要的评述[12]。

7.6. 核反应堆

第一代气冷裂变反应堆利用仅400℃左右的冷媒温度，采用价廉的二氧化碳作为冷媒气体。为了改善热效率，第二代反应堆设计采用高达790℃的气体冷媒温度，在此温度下，只有氦具有必须的化学稳定性、惰性、高传热速率、低动力学压力损失和低中子有效截面（仅^{4}He）[108]。虽然说气冷式反应堆具有某些操作优点且对冷媒损失事故相对不敏感，然而，现在仅有一个这种类型的工业发电反应堆（Fort St. Vraine，美国科罗拉多州）在运转[109]。

把稳定的氙同位素的不同组合密封入裂变反应堆中的每个燃料单元中作为标记，这样，倘若其中一个单元发生泄漏，可以通过分析反应堆保护气中的氙同位素样品来确定[3]。过去已经开发了用于检漏的灵敏的氦质谱检漏仪，并作为在Oak Ridge（美国田纳西州）建设分离铀同位素的气体扩散装置的重要部分[110]，氦质谱检漏仪仍旧是核技术中必不可少的工具。

聚变能源的开发计划开辟了氦系气体的广泛应用。磁性等离子体约束法需要大量液氦来冷却大型超导磁体和低温泵[111]。为了提高发电能力，用液氦将氘燃料冻结成均匀的固体薄膜，使其分布在玻璃微球电极的内表面上[112]。

在示踪粒子检测器中，氖和氦是火花室和电子流室常用的充填气。而液氦、氖、氖-氢混合物和氙已用于气泡室中[113]。氙提供了一个很重的靶核用来检测光子和中子粒子。由于氖和氢具有相似的物性，氖-氢混合物可以用于含液氢的双流体气泡室[114]。充装于Fermilab的4.6m直径气泡室中的液氖，大概代表了迄今为止液氖在单个装置中的最大用量[115]。

在活化分析中，利用氦3离子作为轰击粒子，需要的能量比质子少，且有限的渗透能力允许进行表面分析[3]。由钾40放射性衰变而积聚的氩40浓度，用于测定矿石和陨石的年龄。氡和氦是铀放射性衰变产物，并能从地下铀矿体向外扩散，故可用来普查铀矿床。

气密电子器件的检漏，可将其在含痕量氪85的加压气氛中暴露几小时，接着对可能泄漏入小容器的残留放射性进行迅速的清洗和检查[116]。氪85有时还用作水文沉积物流动和跟踪大空气团移动的示踪物[116,117]。

氦系元素的放射性同位素在核裂变技术中，还引起了一些麻烦：来自反应堆的排放气，特别是来自核燃料再加工装置的排放气，包含有许多危险的放射性物质。化学性质活泼的物质可以用各种化学法除去和浓缩贮存，但这些方法对氦系元素的放射性同位素不适用。氙和氡是铀裂变的主要产物，所有氙的不稳定同位素以及大多数氡的不稳定同位素，具有很短的半衰期，以至于在经过一个合适的滞留周期后，实际上放射性消失了。然而Kr85半衰期有10.76年。为了浓缩氪馏分以长期保存，文献[18]中已经叙述了各种物理化学工艺，但是在美国现在运转的唯一工艺是采用低温冷凝和吸附[118]。

7.7. 空间技术

在第一次和第二次世界大战期间，氦的主要应用仅是作为安全的、不燃的充填气，用于比空气轻的航空飞行器。然而，今天这种应用很有限。人们驾驶的气球和飞艇仅用于运动和宣传目的，许多无人驾驶的气象气球和上层大气研究气球仍用氦气，但是，如果需要时，也可以利用氢气，而并没有多少危险。为安全起见，大多数玩具气球用氦气而不用氢气充填。氦飞艇还可用于测程和载重运输，但目前还没有商业化。

在火箭和空间飞行器系统中，氦气用于清洗低温燃料和氧化剂贮槽，以及加压低温贮槽液面上部空间，以提供直接输送液体的压力或者仅给输液泵提供净吸入正压。氦常用于气动控制系统中作为工作介质。在火箭发射之前，为了在点火的最初几分钟内得到最大的推进效率，低温氦已用于预冷上一级液氢火箭发动机[119]。

液氦和液氖还广泛用于低温辐射检测器，以及用于空间探索计划中其它专门仪表。

7.8. 麻醉剂和呼吸气

非放射性氦系气体的主要生理效应是麻醉性效应，通常谓之惰性呼吸气，虽然它们的化学性质不被代谢过程所改变，但在某些细胞功能上都发挥了突出作用[120]。在关联麻醉能力与其它气体性质的几种方法中，最早的、且仍非常有用的一个方法是 Meyer-Overton 假说，它关联了麻醉能力与气体在神经组织类酯体中的溶解度，其溶解度与在轻油（如橄榄油）中的溶解度很接近。

几种在代谢作用上惰性的气体，其麻醉能力和在橄榄油中的溶解度列于表 12。麻醉能力，ED_{50}，是指使所试验动物中的 50%产生某种程度麻醉作用所需要的呼吸气混合物中该气体的分压。溶解度表示为本森（Bunsen）系数，即等体积液体所溶解的大气压力下的气体体积。

氙的类酯溶解度大致与笑气相同，一般用作轻度麻醉，它的麻醉能力也大致与笑气相同。作为麻醉剂，氙有适当的麻醉能力，且具有不燃性、化学惰性和容易被人体消除等优点，但由于稀少和价格昂贵妨碍了在麻醉方面的广泛应用（见麻醉剂）。

氦系气体在生理应用上的另一个极端是：由于氦气很小或完全没有麻醉能力，在深海潜水员用呼吸混合气中，用它来代替氮。压缩空气中的氮在 40m 深度以下，产生显著的麻醉，在 80m 左右，使人衰弱。氦-氧呼吸混合气，已成功地在开海潜水到 350m[122]；在湿室，模拟潜水到 490m；在干室，模拟潜水到 610m[123]。此外，采用压缩空气时，呼吸阻力较高，而采用氦-氧混合气时，由于其具有较低的密度和粘度，使呼吸阻力减小，减少了潜水员的体力消耗。然而，在氦-氧混合气中声速要高得多，因而从根本上改变了声音的频率，产生了通讯问题。再者，氦的热导率高，增加了人体热损失速率，以致于常常必须使用有效的加热潜水衣和呼吸气预热器。有时，氖和氖-氦混合气也用于高压呼吸混合气中。

表 12　某些代谢上惰性气体的麻醉能力和在橄榄油中的溶解度[121]

气　体	ED_{50}，kPa	Bunsen 系数（37℃）
环丙烷	4.6	7.15
氟里昂 12	26	5.1
乙烯	48	1.28
氙	52	1.7
氧化亚氮①	59	1.6
氪	182	0.43
六氟化硫	189	0.25
甲烷	294	0.28
氩	1 280	0.14
氮	1 820	0.067
氢		0.036
氖		0.019
氦	>16 500	0.015

① 笑气。

在深潜中消耗的呼吸气量，在 300m 深度时，适度活动的潜水员每 1min 约需 1.8m³（标准状态）。在封闭循环的呼吸系统中，无论是自贮式，还是操纵式，在除去二氧化碳并补充氧后，氦气被再循环到系统中去[124]。

除深海潜水作业外，在宇航飞行中以及医疗卫生部门亦采用氦-氧混合气作人工空气。例如用 1∶4 的氧-氦混合气，能很快溶入病人的肺部，加速了氧和二氧化碳的交换。因此，常将这种混合气用于哮喘、喉部疾病、气胸及肺病患者的治疗。这种混合气还用于高压疗法。

参考文献

[1] Havlik, R. J., in Cook, G. A. (ed.), "Argon, Helium and the Rare Gases", vol. 1, pp. 17～33, Wiley-Interscience, New York, 1961.

[2] 阎守胜、陆果编著，《低温物理实验的原理与方法》，147页，科学出版社，北京，1985年。

[3] Eck, C. R., in Stanley, R. E., Meghissi, A. A. (eds), "Noble Gases", pp. 580～586, CONF 730915 (Library of Congress 75-27055), ERDA TIC. 1973.

[4] 牧真一，石油技术协会志，38(1)，28～38(1973).

[5] Clarke, T. G., "Helium", in "1976 Minerals Yearbook, U. S. Bureau of Mines", Washington, D. C., 1977.

[6] Iaverick, C., *Cryogenics*, 11, 442(1971).

[7] Mirtov, B. A., "Gaseous Composition of the Atmosphere and Its Analysis," p. 22, transl. NASA TTF 145, OTS 64 11023, U. S. Dept. Commerce, Washington, D. C., 1964.

[8] Barron, R., "Cryogenic Systems", pp. 184-189, McGraw-Hill, New York, 1966.

[9] Markel, R. A., "Statement on Proposed Helium Energy Act of 1979 to Sub-committee on Energy and Power", House Committee on Interstate and Foreign Commerce, Washington, D. C., 1979.

[10] Braker, W., Mossman, A. L. (eds), "The Matheson Unabridged Gas Data Book · Matheson Gas Products", East Rutherford, N. J., 1974.

[11] Marshall, N. (transl.), "Gas Encyclopedia (Lif-O-Gen Specialty Gases)", Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam, The Netherlands, 1976.

[12] Betts, D. S., *Cryogenics*, **16**, 3(1976).

[13] Mccarty, R. D., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2**, 923(1973).

[14] Mccarty, R. D., Stuart, R. B., in Cratch, S. (ed.), "Advances in Thermophysical Properties at-Extreme Temperatures and Pressures", pp. 84 97, American Society of Mechanical Engineers, New York, 1965.

[15] Gosman, A. L., Mccarty, R. D. and Hust, J. G., *Natl. Stand Ref. Data Ser. Natl. Bur. Stand*, **27**, (1969).

[16] Weast, R. C., "Handbook of Chemistry and Physics", 55th ed., The Chemical Rubber Co., Press Inc. Cleveland Ohio. 1974～1975.

[17] Kelly, D. P., Hauback, W. J., "Comparative Properties of Helium-3 and Helium-4", U. S. Atomic Energy Comm. Res. Dev. Rep. MLM-1161, July 1964.

[18] Cameron, A. E., Wichers, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4175 (1962).

[19] Ziegler, W. T., Brown, G. N., Garber, J. D., "Calculation of the Vapor Pressure and Heats of Vaporization and Sublimation of Liquids and Solids Below One Atmosphere Pressure. II. Neon, Tech. Report No. 1, Contract No. CST-7973", 58pp., U. S. National Bureau of Standards, Boulder Colorado, 1970.

[20] Rorberts, T. R., Sherman, R. H., Sydoriak, S. G. and Brickwedde, F. G., "The 1962 ^{3}He Scale of Temperature" in Gorter, C. J. (ed.), Progress in Low Temperature Physics, vol. IV., pp., 480～514, Wiley-Interscience, New York, 1964.

[21] Habgood, H. W., Schneider, W. G., *Can. J. Chem.* **32**, 98 (1954).

[22] Barber, C. R., *Metrologia*, **5**(2), 35(1969).

[23] Ziegler, W. T., Yarbrough, D. W. and Mullins, J. C., "Calculations of the Vapor Pressure and Heats of Vaporization and Sublimation of Liquids and Solids", Especially Below One Atmosphere Pressure, VI. Krypton, Tech. Rept. No. 1, Contract No. CST-1154, National Standard Reference Data Program, 44pp., U. S. National Bureau of Standards, Washington, D. C., 1964.

[24] Ziegler, W. T., Mullins, J. C., Berquist, A. R., "Calculation of the Vapor Pressure and Heats of Vaporization and Sublimation of Liquids and Solids Below One Atmosphere Pressure", VIII, Xenon Tech. Rep., No. 3, Contract No. CST 1154, National Standard Reference Data Program, 43pp., U. S. National Bureau of Standards, Washington, D. C., 1966.

[25] Tiggelman, J. L., Van Rijn, C., Durieux, M., *Temp. Its Meas. Control Sci. Ind.*, **4**, 137(1972).

[26] Beattie, J. A., "Volumetric Behavior and Thermodynamic Properties of the Gas Phase", in ref. 1, pp. 251～312.

[27] Kerr, E. C., *Phys. Rev.*, **96**, 551(1954).

[28] Gladun, G., Menzel, F., *Cryogenics*, **10**, 210(1970).

[29] Clusius, K., *Z. Phys. Chem. Abt.*, **B 31**, 459(1936).

[30] Clusius, K., Wiegand, K., *Z. Phys. Chem. Abt.*, **B46**, 1(1940).

[31] Ziegler, W. T., Mullins, J. C., Kirk, B. S., "Calculation of the Vapor Pressure and Heats of Vaporization and Sublimation of Liquids and Solids", Especially Below One Atmosphere Pressure, II. Argon, Tech Report No. 2, Contract No. CST-7238, U. S. National-Bureau of Standards, Boulder, Co., June 1962.

[32] Grilly, E. R., *Cryogenics*, **2**, 226(1962).

[33] Lestz, S. S., *J. Chem. Phys.*, **38**, 2830(1963).

[34] Goldstein, L., *Phys. Rev.*, **112**, 1465(1958).

[35] Johnson, V. J. (ed.), "A Compendium of the Properties of Materials at Low Temperature", WADD Tech. Rept. 60～56, Pt I. July 1960; Pt II. Dex. 1961.

[36] Flubacher, P., Leadbetter, A. J., Morrison, J. A., *Proc. Phys. Soc.* (London), **78**, 1449(1961).

[37] Smith, D. H., Harlow, R. G., *Brit. J. Appl. Phys.*, **14**, 102 (1963).

[38] Gengers, J. V., Bolk, W. T. and Sigter, C. J., *Physica*, **30**, 1018(1964).

[39] Michels, A., Botzen, A., Friedman, A. S., Sengers, J. F., *Physica*, **22**, 121(1956).

[40] Data Book, vol. 2, Chapt. 1, "Thermophysical Properties Research Center", Purdue University, Lafayette, Ind., 1964.

[41] Forster, S., *Cryogenics*, **3**, 176(1963).

[42] Boon, J. P., Thomaes, G., *Physica*, **29**, 208(1963).

[43] Legros, J. C., Thomaes, G., *Physica*, **31**, 703(1965).

[44] Edgell, W. F., in ref. 1, Chapt. V, p. 99.

[45] 同[2], 133～135 页。

[46] Varma, C. M., Werthamer, N. R., "Solid Helium", in Bennemann, K. H., Ketterson, J. B. (eds)., "The Physics of Liquid and Solid Helium", Part I, p. 505, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.

[47] Keller, W. E., "Helium-3 and Helium-4", p. 360～364, Plenum Press, New York, 1969.

[48] Pomeranchuk, I., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **20**, 919(1950).

[49] Anufriev, Yu. D., *Sov. Phys. J. E. T. P. Lett*, **1**, 155(1965).

[50] Hwang, K. F., Khorana, B. M., *Metrologia*, **12**, 61(1976).

[51] Khalatnikov, I. M., "Phenomenological Theory of Superfluid Helium", in ref. 46, pp. 1～84.

[52] Wilks, J., "The Properties of Liquid and Solid Helium", Clarendon Press, Oxford, Eng., 1967.

[53] 同文献[2], 421 页。

[54] Keesom, W. H., "Helium", p. 302, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1942.

[55] Bardeen, J., Cooper, L. N., Schrieffer, J. R., *Phys. Rev.*, **108**, 1175(1957).

[56] Hiza, M. J., Kidnay, A. J., Miller, R. C., "Equilibrium Properties of Fluid Mixtures • A Bibliography of Data on Fluids of Cryogenic Interest", 160pp. Plenum Press, New York, 1975.

[57] Robinson, R. L., Jr., Hiza, M. J., "Solid-Vapor Equilibrium-A Survey", in Timmerhaus, K. D. (ed.), "Advances in Cryogenic Engineering", vol. 20, pp. 218～239, Plenum Press, New York, 1975.

[58] Ahler, G., "Experiments Near the Superfluid Transition in ^4He and ^3He-^4He Mixtures", in ref. 46, pp. 120～206.

[59] Wheatley, J. C., "Applications of Helium to Very-Low-Temperature Refrigeration", in Timmerhaus (ed.), "Advances in Cryogenic Engineering", vol. 15, pp. 415～421, Plenum Press, New York, 1970.

[60] 化学工业部第四设计院主编,《深冷手册》(下册), 250 页,化学工业出版社,北京,1979 年。

[61] 同[60], 258 页。

[62] 同[60], 261 页。

[63] 同[60], 268～269 页。

[64] Streich, M., Daimer, P., "Recovery of Rare Gases in Air Separation and Ammonia Plants", in Cryotech 73., pp. 31～35, IPC Science and Technology Press, Guildford, Sussex, Eng., 1974.

[65] 西南化工研究院提氦工艺组,天然气化工, 3, 49(1979)。

[66] 同[60], 273～283 页。

[67] Bondixsen et al., *Chemical Engineering*, **78**(22), 55～57 (1971).

[68] 同[60], 287 页。

[69] 同[60], 292 页。

[70] 同[60], 358 页。

[71] 同[60], 371 页。

[72] 同[2], 423 页。

[73] C. G. A. Specification G-9.1, "Compressed Gas Association", New York, 1972.

[74] "Specifications for High Purity Helium", U. S. Bureau of Mines, Amarillo. Tex., Sept. 30, 1968.

[75] "Federal Specification, Helium, Technical, BB H-1168a", Federal Supply Service, General Services Administration, Washington, D. C., May 31, 1968.

[76] "Helium Specification MSFC-SPEC-364c", Marshall Space Flight Center, National Aeronautics and Space Administration, Washington, D. C., Sept. 15, 1969.

[77] "Helium Specification MIL-P-27407", U. S. Department of Defense, Washington, D. C., 1969.

[78] "Commodity Specification for Argon, Specification G 11.1", Compressed Gas Association, New York, 1968.

[79] "Argon Specification MSFC-363", Marshall Space Flight Center, National Aeronautics and Space Administration, Washington, D. C., 1969.

[80] "Airco Rare and Specialty Gases, AIG-2000", 104pp., Airco Industrial Gases Division, Murray Hill, N. J., 1977.

[81] "Linde Specialty Gases and Equipment", vol. IV, National Specialty Gas Office, Union Carbide Corp., South Plainfield, N. J., 1977.

[82] "Specialty Gases and Equipment, Specialty Gas Dept.", Air Products and Chemicals, Inc., Tamaqua, Pa., 1976.

[83] Jeffery, P. G., Kipping, P. J., "Gas Analysis by Gas Chromatograph" pp. 102～106, Macmillan, New York, 1964.

[84] Newton, J. C., Stephens, F. B., Stump, R. K., "Determination of Trace Noble Gases in Air and Natural Gas", in ref. 3, pp. 218～224.

[85] Cady, G. H., Cady, H. P., *Ind. Eng. Chem. Anal.* Ed, **17**, 760(1945).

[86] 游效曾编著,《结构分析导论》, 421～434 页,科学出版社,北京,1982年。

[87] 中国科学院大连化学物理研究所,《气相色谱法》, 5～14 页,科学出版社,北京,1972年。

[88] Nelson, E. C., in [1], pp. 609～633.

[89] Miller, H. R., *Metall. Mat. Form.*, **44**, 392(1977).

[90] Miller, H. R., Lunau, F. W., "Industrial Gases in the Metallurgical and Welding Industry", in [64], pp. 8～11.

[91] Baroch, C. T., Kaczmarek, T. B., Lenc, J. F., *U. S. Bur. Mines, Rep. Invest*, 5253, (1956).

[92] Brickwedde, F. G., Durieux, H. van Dijk. M., Clement, J. R., Logan, J. K., *Natl. Bur. Stand* (*U. S.*) *Monogr.*, 10, (1960).

[93] Zweig, G., Sherma, J., "Handbook of Chromatography", vol. 11, pp. 12～14, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1972.

[94] *Chem. Eng. News*, **50**, 36(May 8. 1972).

[95] Geusic, J. E., Bridges, W. B., Pankove, J. I., "Coherent Optical Sources for Communications", in Kaminow, I. P., Siegman, A. E. (eds), "Laser Devices and Applications", pp. 2～22, IEEE Press, New York, 1973.

[96] Bridges, W. B. et al., "Ion Laser Plasmas", in [95], pp. 94～107.

[97] Linford. G. J., "Noble Gas Lasers for Air Pollution Monitoring", in [3], pp. 561～579.

[98] Daunt, J. G., "Present and Future Cryogenic Refrigerators for the Temperature Range 1 to 20 K", in Vance., R. W. (ed.), "Applications of Cryogenic Technology", vol. 4, pp. 365～371, Xyzyx Information Corp., U. S. A., 1972.

[99] Daunt, J., Lerner, E., "Self contained Refrigerayors for Temperatures to 0.25K", in Men delssohn, K. D. (ed.). "International Cryogenic Engineering Conferences", vol. 5, pp. 238～239, IPC Science and Technology Press, Ltd., Guildford, Surrey, 1974.

[100] Niini koski, T. O., "Dilution Refrigeration; New Concepts", in ref. 99, pp. 102～111.

[101] Beianger, B. C., "Superconducting and Resistive Cryogenic Power Transmission Research in the U. S.", in [57], pp. 1～22.

[102] Meyer, J. W., Kamper, R. A., "Cryoelectronics", in [66], pp300～323.

[103] Birmingham, B. W., Smith, C. N., *Cryogenics*, **16**, 59 (1976).

[104] Borcherts, R. H., "The Use of Superconductivity in the U. S. Transportation Programme", in Cloud and Bubble Chambers, pp. 26～27, Methuen and Co. Ltd., London, 1970.

[105] Smith, Jr., J. L., Wilson, G. L., Kirtley, Jr., J. L., *IEEE Trans. Magn.*, MAG-15(1), 727(1979).

[106] Van Scives, S. W. et al., "Refrigeration Requirements for Future Superconducting Energy Related Applications", in [99], pp. 296～307.

[107] Steel, A. J., Bruzzi, B., Clarke, M. E., "A 300W, 1.8K Refrigerator and Distribution System for the CERN Superconducting RF Particle Separator", in [99], pp. 58～61.

[108] Kuzmycz, G., *Cryog. Ind. Gases*, **9**(4), 15(1974).

[109] *Nucl. News*, **21**(3), 42(1978).

[110] Groueff, S., "Manhattan Project-The Untold Story of the Making of the Atomic Bomb", pp. 211～219, Bantam Books, New York, 1967.

[111] Wilson, M. N., "Large Superconducting Magnets for New Energy Technologies", in Timmerhaus, K. D., Reed, R. P., Clarke, A. F. (eds)., "Advances in Cryogenic Engineering", vol. 24, pp. 1～16, Plenum Press, New York, 1978.

[112] Pittenger, L. C., "Large-Scale Cryopumping for Controlled Fusion", in Timmerhaus, K. D. (ed.), "Advances in Cryogenic Engineering", vol. 23, pp. 648～657. Plenum Press, New York, 1977.

[113] Henderson, C., "Cloud and Bubble Chambers", 118pp, Methuen and Co., Ltd., London, 1970.

[114] Aleshin, Yu. D. et al., *Cryogenics*, **16**, 607(1976).

[115] *CERN Courier*, **16**(2), 51(1976).

[116] Wang, Y. (ed.), "Handbook of Radioactive Nuclides", p. 515ff, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1969.

[117] Ferber, G. J., Telegadas, K., Smith, M. E., "Atmospheric Environment", vol. 11, pp. 379～385, Pergamon Press, New York, 1977.

[118] Stuart, R. W., "Cryogenics and Nuclear Power", in [57], pp. 61～69.

[119] Kamper, R. A., Kropschot, R. H., Schmidt, A. F., "Applications", in [72], pp. 327～357.

[120] Lambertson, C. J., "The Compressed Gas Atmosphere", in Fundamentals of Hyperbaric Medicine, pp. 3～11. Pub. No. 1298, National Academy of Sciences, Washington, D. C., 1966.

[121] Bennett, P. B., Simon, S., Katz, Y., "High Pressures of Inert Gases and Anesthesia Mechanisms", in Fink. B. R. (ed.), "Progress in Anesthesiology", vol. 1, pp. 367～402, Raven Press, New York, 1975.

[122] Reuter, H. *Faceplate*, **6**(2), 26(1975).

[123] *Faceplate*, **4**(3), 20(1973).

[124] Barrett, B., *Faceplate*, **5**(3), 8(1974).

haixiyuansu huahewu

氦系元素化合物　Helium-group Element Compounds

项斯芬　北京大学化学系

1.　**氙的化合物**…… 731
1.1.　卤化氙…… 731
1.1.1.　二元氟化氙…… 731
1.1.2.　氟化氙的加合物…… 733
1.1.3.　氯化氙和溴化氙…… 734
1.2.　氧化氙和氙酸盐…… 734
1.2.1.　氧化氙…… 734
1.2.2.　氙酸盐…… 734
1.2.3.　卤氙酸盐…… 735
1.3.　氟氧化氙…… 735
1.3.1.　氟氧化氙…… 735
1.3.2.　氟氧化氙的加合物…… 735
1.4.　氙的其它化合物…… 735
1.4.1.　含氙-氧键的其它化合物…… 736
1.4.2.　含氙-氮键的化合物…… 736
1.4.3.　含氙-碳键的化合物…… 736
2.　**氪的化合物**…… 736
2.1.　二氟化氪…… 736
2.2.　二氟化氪的加合物…… 737
2.3.　二氟化氪的衍生物…… 737
3.　**氡的化合物**…… 737
4.　**分析方法**…… 737
5.　**安全与健康**…… 737
6.　**用途**…… 737
参考文献…… 738
基本参考文献…… 740

1962年N. Bartlett通过Xe和PtF_6蒸气在室温下的反应，制得了第一个氦系元素化合物——橙黄色的$XePtF_6$固体[1]，震惊了化学界，掀开了惰性气体化学的新篇章。在很短的时间里，在其它实验室又相继合成了$XeRuF_6$、XeF_n ($n=2, 4, 6$)、$XeOF_4$及XeO_3等多种氙的化合物，冲破了惰性气体不能形成化合物的传统观念。"惰性气体"已名不符实，取而代之的是"稀有气体"。目前，已合成出数百种氙的化合物，除含Xe—F、Xe—O键的化合物外，近年来含Xe—N、Xe—C键的化合物业已出现，含Xe—B键的化合物也正在探索。氪的化合物主要有KrF_2及其加合物和衍生物。氡则由于它的强放射性，使研究工作受到一定的限制，相应的化合物为数较少，仅局限于RnF_2及其加合物。较轻的稀有气体氦、氖和氩的稳定化合物迄今尚未发现，仅观测到HeH的激发谱[2~4]。氦系气体的包合物和稀有气体在石墨中的嵌入化合物在此不作叙述，有关内容可参阅文献[5~8]和[9, 10]。

1.　氙的化合物

1.1.　卤化氙

1.1.1.　二元氟化氙

重要的二元氟化氙有二氟化氙（XeF_2）、四氟化氙（XeF_4）和六氟化氙（XeF_6）。一氟化氙（XeF）[16757-14-5]仅为不稳定的准分子，其它氧化态为单数的二元氟化氙尚未发现。

XeF_n ($n=2, 4, 6$)可由单质氙和氟在不同的条件下，直接反应制得。XeF_2可在紫外光或日光的照射下，由过量的氙和氟反应[11,12]；或在Xe/F_2摩尔比约2∶1的条件下，加热到400℃制备[13]。XeF_4可在Xe/F_2体积比为1∶5的条件下，在400℃加热1h制得。若将Xe/F_2摩尔比增加到1∶20，在300℃加热16h，则可制得XeF_6[14]。加热合成法需在充分干燥的镍制反应器中进行。XeF_2还可在一定条件下，通过Xe与OF_2、O_2F_2、O_4F_2、CF_3OF或FSO_3F等含氟化合物反应得到[15~17]。XeF_4也可由Xe和N_2F_2或O_2F_2等反应制得[18]。XeF_6却只能通过单质直接合成法制备。

XeF_2、XeF_4和XeF_6在常温下均为无色晶体，XeF_6在气态和液态呈黄绿色。XeF_2和XeF_4的挥发性很低，前者的气态和固态的分子结构均为线型，后者均为平面正方

形。XeF_6 在室温下蒸气压稍高，它在气态以单分子状态存在。在 XeF_6 分子中，Xe 原子除形成 6 根 Xe—F 键以外，还有一对孤对电子。由于这对孤对电子的运动，使分子进行着迅速的分子内重排，致使分子的几何构型可具有 C_{3v}、C_{2v}或 C_s 等不同的对称性[19]。在凝聚相，XeF_6 分子通过氟桥键发生聚合。根据比热容和结构的测定，XeF_6 在固态至少有四种相，它们的转变温度如下：

$$\text{相 III} \underset{}{\overset{<19.36℃}{\rightleftharpoons}} \text{相 II} \overset{18.64℃}{\rightleftharpoons} \text{相 I} \overset{49.47℃}{\underset{(\text{m. p.})}{\rightleftharpoons}} \text{液态}$$

（单斜）　　（正交）　　（单斜）

若将 XeF_6 固体在略低于室温的条件下升华，则出现立方相 IV，它在熔点 49.47℃至－180℃的温度范围内，不转变为其它的相。固态 XeF_6 的相 I、相 II 和相 III 均由四聚环 $(XeF_5^+F^-)_4$ 组成，而相 IV 除含四聚环外，还含六聚环 $(XeF_5^+F^-)_6$[20~22]。液态 XeF_6 为气态和固态的中间状态。气态 XeF_6 的黄绿色源自单个的 XeF_6 分子，液态的黄绿色表明其中必含 XeF_6 的单分子，因四聚和六聚体均无色。Raman 光谱的数据已证明 XeF_6 在液态和溶液中，确实存在四聚体与非聚体之间的平衡。这种平衡依赖于温度和溶剂的性质。在 XeF_6 的 HF 溶液中，还观测到四聚和非聚体间的中间状态，如 XeF_5^+ 和 $Xe_2F_{11}^+$等。这就解释了为何 XeF_2 和 XeF_4 溶于液态 HF 无明显变化，而 XeF_6 的 HF 溶液却具有导电性[20,21]。二元氟化氙的某些物理性质和晶体结构列于表 1，分子结构示于图 1 中。

二元氟化氙可贮存在干燥的镍制容器中；XeF_2 和 XeF_4 还可保存在干燥的玻璃或石英容器中，XeF_6 则不能，因 XeF_6 比 XeF_2 和 XeF_4 更活泼，它在室温下即与 SiO_2 反应，产生 $XeOF_4$ 或 XeO_2F_2，最终生成 XeO_3。XeF_4 和过量的 Xe 反应，可被还原为 XeF_2；和过量的 F_2 反应，可被氧化为 XeF_6。XeF_2 和 F_2 反应，则进一步生成 XeF_4 和 XeF_6。

XeF_n $(n=2,4,6)$ 为具有氧化性的氟化剂，其中 XeF_4 和 XeF_6 为强氟化剂，氟化反应甚至很难控制，XeF_2 则较为温和。XeF_n 可在一定温度下被氢气还原为 Xe 和 HF。

XeF_2 能稳定地存在于中性或酸性的水溶液中，溶液

表 1　重要氙化合物的物理性质和晶体结构

化合物	颜色	密度 g/cm³	熔点 ℃	蒸气压 Pa	生成焓 ΔH_f^0 kJ/mol	升华焓 ΔH_s^0 kJ/mol	晶体结构		CAS 登录号	文　献
							晶系	晶胞参数 nm		
XeF_2	无色	4.32	129.03（三相点）	606.62（25℃）	−162.8	55.73	四方	a:0.4315 c:0.6990	[13709-36-9]	[23~25]
XeF_4	无色	4.04	117.10（三相点）	333.31（25℃）	−267.1	60.92	单斜	a:0.5050 b:0.5922 c:0.5771 β:99.6°	[13709-61-0]	[24~26]
XeF_6	无色(s)	3.56	49.47	3853.0（25℃）	−338.2	59.12	单斜（相 I）	a:0.933 b:1.096 c:0.895 β:91.9°	[13693-09-9]	[21,22,25]
		3.71					正交（相 II）	a:1.701 b:1.204 c:0.857		
	黄绿(g,l)	3.82					单斜（相 III）	a:1.680 b:2.393 c:1.695 β:90°40′		
		3.73					立方（相 IV）	a:2.506		
XeO_3	无色	4.55	约 25℃分解（爆炸）		+401.7(s)	125.5	正交	a:0.6163 b:0.8115 c:0.5234	[13776-58-4]	[27]

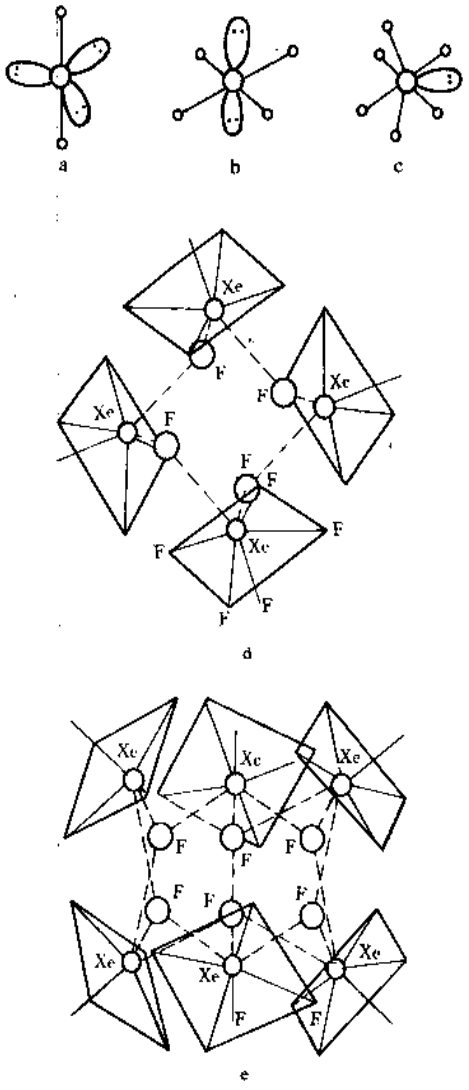


图 1　XeF_2、XeF_4 和 XeF_6 的分子结构

a—XeF_2；b—XeF_4；c—XeF_6；

d—XeF_6 立方相 Ⅳ 中的四聚环 $(XeF_5^+F^-)_4$；

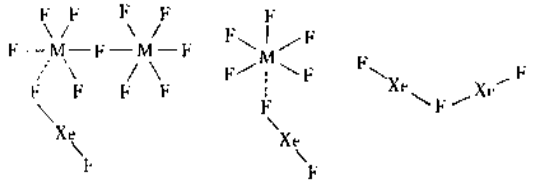
e—XeF_6 立方相 Ⅳ 中的六聚环 $(XeF_5^+F^-)_6$

具有强氧化性，遇碱性溶液则立即分解为 Xe、O_2 和 HF。XeF_4 和 XeF_6 遇水立即发生水解。前者产生 Xe 和 XeO_3；后者水解的中间产物为 $XeOF_4$ 和 XeO_2F_2 等，最终生成 XeO_3。XeF_4 和 XeF_6 的水解反应剧烈，易引起爆炸。二元氟化氙还能形成一系列的加合物和衍生物。

1.1.2.　氟化氙的加合物

氟化氙能和金属或非金属氟化物以及金属氟氧化物等形成为数众多的加合物，Selig 和 Holloway 对氟化氙加合物的类型、合成、性质、结构和波谱研究等作了颇为系统和全面的综述[28]。

1.1.2.1.　二氟化氙的加合物　XeF_2 和 MF_5（M=As、Sb、Bi、V、Nb、Ta、Ru、Os、Ir、Pt 等）能形成一系列加合物，它们的主要形式有三种：$XeF_2 \cdot 2MF_5$，$XeF_2 \cdot MF_5$ 和 $2XeF_2 \cdot MF_5$，即 1∶2，1∶1 和 2∶1 型。上述三种形式的加合物，最好用式 $[XeF]^+[M_2F_{11}]^-$、$[XeF]^+[MF_6]^-$ 和 $[Xe_2F_3]^+[MF_6]^-$ 来描述，并可表示如下：



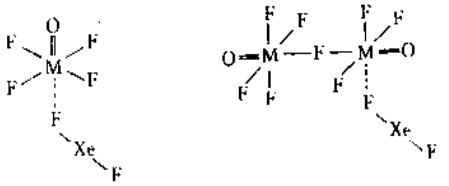
1∶2 型　　1∶1 型　　$[Xe_2F_3]^+$ 离子

这种表示既考虑了加合物中某种程度的离子性，又考虑了氟桥键的形成。离子性的程度取决于 MF_5 的 Lewis 酸性的强弱。例如，Raman 光谱对 XeF_2—MF_5（M=Sb、Ta、Nb）三种加合物的研究结果表明，离子性的成分依次减少而氟桥键的重要性依次增加。此与三者 Lewis 酸接受性由强到弱的顺序一致，其中 SbF_5 的加合物最接近类盐的结构[29,30]。

XeF_2 和 MF_6 的加合物通常由一定比例的两种氟化物在干燥的惰性气氛中混合，直接制备。过程中将过量的组分在真空系统中抽去，直至恒重；也可在 HF 或 BrF_5 等非水溶液中，在室温或稍加热的条件下制备。例如，XeF_2 和过量的 AsF_5 加热到 150℃，冷却至−23℃，抽去过量的 AsF_5，直至恒重，可得白色的 $XeF_2 \cdot AsF_5$ 粉末，熔点 75～80℃。XeF_2 和 AsF_5 在 BrF_5 溶液中反应，减压蒸馏除去过量的 BrF_5，直至恒重，也可得到 $XeF_2 \cdot AsF_5$。$XeF_2 \cdot AsF_5$ 高于 0℃即失去部分 AsF_5，转变为 $2XeF_2 \cdot AsF_5$。后者为浅黄绿色固体，熔点 99～100℃，可升华而不改变组成[31,32]。

XeF_2 还可和 BrF_5、IF_5 和 PF_5 等非金属氟化物形成加合物[33]。

XeF_2 和 MOF_4（M=Mo、W）按一定的化学计量混合，加热到 50～60℃，可反应得到 $XeF_2 \cdot MOF_4$ 或 $XeF_2 \cdot 2MOF_4$ 的无色液体，它们在室温下结晶。在上述加合物中，均存在氟桥键，可表示如下[34～36]。



XeF_2 还能形成其它的加合物，如 $2XeF_2 \cdot SnF_4$ 和 $nXeF_2 \cdot mXeF_5AsF_6$（$n:m$=1∶2，1∶1 或 2∶1）等[37]。

1.1.2.2. 四氟化氙的加合物 在三种二元氟化氙中，XeF_4 形成的加合物为数最少。迄今在室温下分离出来的仅有 $XeF_4 \cdot MF_5$ 和 $XeF_4 \cdot 2MF_5$ (M=Sb、Bi)[38~40]。它们可用式 $[XeF_3]^+[MF_6]^-$ 和 $[XeF_3]^+[M_2F_{11}]^-$ 描述，晶体结构也已测定[41~43]。

1.1.2.3. 六氟化氙的加合物 XeF_6 能和许多氟化物形成 1∶2、1∶1、2∶1 或其它类型的加合物[26]，如：

XeF_6—MF (M=Na、K、Rb、Cs)；

XeF_6—MF_3 (M=B、Al、Ga、In、Mn、Fe)；

XeF_6—MF_4 (M=Ge、Sn、Pb、Zr、Hf、Cr、Mn、Ni、Pd)；

XeF_6—MF_5 (M=As、Sb、Bi、V、Nb、Ta、U、Ru、Ir、Pt、Au)。

XeF_6 的加合物通常由类似于制备 XeF_2 加合物的途径得到。文献 [44] 和 [45] 还介绍了用 XeF_6、KrF_2 和相应氟化物在无水 HF 溶液中反应制取 XeF_6 的加合物的方法。与 XeF_2 的加合物类似，XeF_6 的加合物也具有类盐的性质，在它们的结构里，存在着 $[XeF_5]^+$ 或 $[Xe_2F_{11}]^+$ 阳离子和氟桥键。例如，XeF_6 和 AsF_5 以 2.54∶1 的比例混合，在室温下反应 18h，抽去过剩的 XeF_6，即可得到白色的 $2XeF_6 \cdot AsF_5$ 结晶，熔点 110℃。它在真空下缓慢失去部分 XeF_6，转变为白色的 $XeF_6 \cdot AsF_5$ 结晶，熔点 130.5℃[46,47]。$XeF_6 \cdot AsF_5$ 属单斜晶系，可表示为 $[XeF_5]^+[AsF_6]^-$[48]。$2XeF_6 \cdot AsF_5$ 可表示为 $[Xe_2F_{11}]^+[AsF_6]^-$[49]。

XeF_6 还可和 NOF 形成白色的固体加合物 $2NOF \cdot XeF_6$[50]。根据单晶 X 射线衍射的测定，其中含分立的 NO^+ 及 XeF_8^{2-} 离子，结构式应为 $[NO]_2[XeF_8]$[51]。

归根结底，氟化氙形成加合物的本质是氟化氙为氟离子给予体，加合体为氟离子接受体。在三种二元氟化氙中，氟离子给予能力的顺序依次为：$XeF_6 > XeF_2 \gg XeF_4$，这与它们形成加合物的能力一致。利用 XeF_4 不易生成加合物的特点，可进行分离提纯[47]。

1.1.3. 氯化氙和溴化氙

Xe 和 Cl_2 在微波放电下，可产生少量 $XeCl_2$ [13780-38-6]。它和 XeF_2 类似，具有线型结构。$XeCl_4$ [14989-12-5] 和 $XeBr_2$ 仅在 Mössbauer 谱的研究中观测到。准分子 XeCl、XeBr 和 XeI 可在气相，通过电子束轰击产生，它们的寿命都很短。但恰恰是这些准分子获得了实际应用。

1.2. 氧化氙和氙酸盐

1.2.1. 氧化氙

氙的氧化物有三氧化氙 (Ⅵ) 和四氧化氙 (Ⅷ) 两种。XeO_3 可通过 XeF_6 的水解制备[52]，但水解反应剧烈，产物 XeO_3 的爆炸性又很强，必须采取相应的安全防护措施。水解反应产生的 HF 由 MgO 去除。反应前，先将盛 XeF_6 的容器冷却至液氮温度，再小心地加入水，然后让温度逐渐回升。XeO_3 溶液经纯化除去 HF 和过剩的 Mg^{2+} 离子后，在室温下真空蒸馏，除去部分水，得到浓度为 2mol/dm³ 的 XeO_3 溶液。在一般情况下，不应将溶液蒸干，除非有特殊的防护措施和需要。XeO_3 还可通过 XeF_4 的水解制得，但由于 XeF_4 发生水解歧化反应，产生 XeO_3 和 Xe，其产率较低，不超过 33%。

XeO_3 为无色透明晶体，分子具有三角锥形。吸湿性强，室温下蒸气压很低。它的某些物理性质和结构数据列于表 1 中。XeO_3 的爆炸性很强，尤其在潮湿的空气里，摩擦、挤压或震动即能引起爆炸分解，产生 Xe 和 O_2。XeO_3 易溶于水，微酸性溶液十分稳定，但若受到光的照射，则逐渐产生少量臭氧，故宜贮存于暗处。在酸性或中性溶液中，XeO_3 以分子的形式存在；在碱性溶液中，则形成 $HXeO_4^-$ 阴离子。在中性或碱性溶液中，XeO_3 缓慢地分解为 Xe 和 O_2；在强碱性溶液中，则歧化产生高氙 (Ⅷ) 酸盐。XeO_3 的水溶液具有强氧化性。Xe-XeO_3 在酸性溶液中的标准电极电势为 2.10V；Xe-$HXeO_4^-$ 在碱性溶液中的标准电极电势为 1.24V[53]。

XeO_4 [12340-14-6] 可由高氙酸盐和浓硫酸反应制取[54]。它在低温下为黄色固体，分子呈四面体型。极不稳定，甚至在 −40℃的低温下即能爆炸分解为 Xe 和 O_2。XeO_4 的氧化性较 XeO_3 的更强。

1.2.2. 氙酸盐

氙能形成氙酸盐和高氙酸盐两种含氧酸盐。当 XeO_3 溶液和 MOH (M=Na、K、Rb 或 Cs) 溶液按 1∶1 摩尔比混合，通过冷冻干燥法，可制得相应的碱金属氙 (Ⅵ) 酸盐 $MHXeO_4 \cdot 1.5H_2O$。其中钠盐 [73378-53-7] 和钾盐 [73378-54-8] 为白色，铷盐 [73378-55-9] 和铯盐 [73378-56-0] 为黄色[55]。碱金属氙酸盐较稳定，在干燥的情况下，加热到 150~160℃也不分解，但遇震动则发生爆炸。

氙能和碱金属、较重的碱土金属以及某些重金属如 Cu、Ag、Pb、Zn、La 和 Th 等形成高氙 (Ⅷ) 酸盐。以碱金属的高氙酸盐为例，合成高氙酸钠 [30970-85-5] 最有效的方法是用臭氧氧化 XeO_3 和 NaOH 的混合溶液[56]，由于高氙酸钠在水中的溶解度很小，几乎可定量地析出。沉淀为白色粉末，含 6 或 8 个结晶水。热稳定性较好，于 100℃转变为无水盐，360℃分解。XeO_3 溶液和预先用 $KMnO_4$ 处理过的 KOH 溶液在一定条件下反应，可得无色透明的 $K_4XeO_6 \cdot 9H_2O$ [60763-18-0] 结晶[57]，它的溶解度较高氙酸钠大。其它几种碱金属高氙酸盐可用类似于合成高氙酸钠的方法制备，也可由高氙酸钠转化而来。$Li_4XeO_6 \cdot 2H_2O$ [34901-38-7] 的热稳定性较好，40~120℃失去结晶水，接近 300℃分解。$Cs_4XeO_6 \cdot 6H_2O$ 在真空下加热到 100~140℃，失去部分

结晶水。碱金属高氙酸盐的水溶液呈强碱性和强氧化性。

碱土金属的高氙酸盐 M_2XeO_6（M=Ca、Sr、Ba）一般由 Xe(Ⅵ)溶液在相应的氢氧化物溶液中歧化产生。它们较稳定。重金属高氙酸盐一般由相应重金属盐的溶液和高氙酸钠溶液反应生成。

1.2.3. 卤氙酸盐

XeO_3 和较重的碱金属氟化物能形成加合物 $MF \cdot XeO_3$（M=K、Rb、Cs）。结构分析表明，此类加合物应用式 $M^+[XeO_3F]^-$ 表示，即为卤氙酸盐[58]。将 XeO_3 溶液和一定量的 MF 混合，蒸发浓缩，直至析出结晶，便可得到卤氙酸盐[59]。铷盐[12434-32-1，33572-57-5]和铯盐[12443-46-8，33572-58-6]还可用 RbOH 或 CsOH 中和由 XeF_6 水解产生的含 HF 的 XeO_3 溶液，然后蒸发至干得到。用类似的方法还制得了 $CsXeO_3Cl$ 和 $CsXeO_3Br$[59,60]。它们的热稳定性按下列顺序递减：

$$CsXeO_3F > CsXeO_3Cl > CsXeO_3Br$$

$CsXeO_3F$ 稳定到200℃，高于260℃分解为 Xe、O_2 和 CsF；$CsXeO_3Cl$ 于150℃开始分解，高于200℃发生爆炸；$CsXeO_3Br$ 即使在室温下也不稳定。

$KXeO_3F$[23525-88-4，27002-68-2]的晶体结构测定表明，其中含无限的 XeO_3 链，它们通过氟桥键相连，因而可表示为 $_\infty K^+[XeO_3F]^-_\infty$[58]。

1.3. 氟氧化氙

1.3.1. 氟氧化氙

氙能形成一系列的氟氧化物（表2）。其中以 $XeOF_4$ 研究得较多。

表2　氟氧化氙

氟氧化氙	分子式	氙的氧化态	CAS 登录号
二氟一氧化氙	$XeOF_2$	+4	[13780-64-8]
四氟一氧化氙	$XeOF_4$	+6	[13774-85-1]
二氟二氧化氙	XeO_2F_2	+6	[13875-06-4]
二氟三氧化氙	XeO_3F_2	+8	[15192-14-0]
四氟二氧化氙	XeO_2F_4	+8	[15195-51-4]

$XeOF_4$ 可由 XeF_6 的不完全水解或与 SiO_2 反应而来[61]。将 Xe、F_2 和 O_2 按一定比例混合，加热至235℃反应，然后将产物在0℃下真空蒸馏，可分离得到较纯的 $XeOF_4$ 液体。XeF_6 和 $NaNO_3$ 在70℃下反应10h，产生 $XeOF_4$、FNO_2 和 NaF，利用它们挥发性的差异，可分离得到纯净的 $XeOF_4$[62]。XeF_6 和 POF_3 在接近1∶1的条件下反应，唯一的副产物 PF_5 很容易通过分级冷凝的方法除尽，从而得到光谱纯的 $XeOF_4$，且产量高[63]。

$XeOF_4$ 为无色透明液体，于−46.2℃凝固，24℃时的电导率为 1.03×10^{-4}s/m，介电常数为24.6[64]。分子的几何构型为四方锥。在氙的氟氧化物中，$XeOF_4$ 是较稳定的一个，可长期封存于镍制容器中，但不得贮存于石英或玻璃器皿中，因它能进一步与 SiO_2 反应，产生 XeO_3。$XeOF_4$ 还能进一步水解产生 XeO_2F_2，最终生成 XeO_3。$XeOF_4$ 能在300℃被过量的 H_2 还原为 Xe。它还能形成一系列加合物。

XeO_2F_2 可通过将 XeO_3 固体溶于 $XeOF_4$ 中制备，利用 XeO_2F_2、$XeOF_4$ 及 XeF_2 挥发性的差别，经分馏及升华，可得较纯的 XeO_2F_2[65]。XeO_2F_2 还可通过 N_2O_5 和过量的 $XeOF_4$ 反应产生，此法较安全[66]。XeO_2F_2 为无色结晶，熔点30.8℃。不稳定，易分解为 XeF_2 和 O_2。在潮湿的空气中迅速水解为 XeO_3。

$XeOF_2$ 由 XeF_4 部分水解产生。为浅黄色的固体，不稳定，0℃左右即发生爆炸分解，但若在20h内使温度由−63℃缓慢地回升到0℃，则分解为 XeO_2F_2 和 XeF_2[67]。XeO_3F_2 和 XeO_2F_4 也不稳定。

1.3.2. 氟氧化氙的加合物

$XeOF_4$ 的氟离子给予性较弱，因此，只分离出它与强 Lewis 酸形成的加合物，如 $XeOF_4 \cdot 2SbF_5$[15600-67-6]和 $XeOF_4 \cdot SbF_5$[42861-25-6]等。它们由混合一定比例相应组分的化合物，抽去过量的反应物直至恒重制得。上述1∶2和1∶1型加合物均为无色固体，熔点分别为61～65℃和104～105℃。NMR 和 Raman 光谱的研究表明，加合物存在一定的离子性，可表示为 $[XeOF_3]^+[Sb_2F_{11}]^-$ 和 $[XeOF_3]^+[SbF_6]^-$[68～70]。

$XeOF_4$ 还能和某些氟离子给予体如 MF（M=K、Rb、Cs）等形成加合物[64]。加合物可由过量的 $XeOF_4$ 和 MF 反应，抽至恒重制备。例如，曾在0℃分离得到 $CsF \cdot 3XeOF_4$，即 $Cs^+[(XeOF_4)_3F]^-$。它在真空下分解为1∶1的加合物 $CsF \cdot XeOF_4$[12191-01-4]，即 $Cs^+[XeOF_5]^-$[71]。加合物均为白色固体，室温下稳定。晶体结构也已测定[72]。$XeOF_4$ 的加合物还有 $3RbF \cdot 2XeOF_4$[12186-23-1]、$3KF \cdot XeOF_4$[12186-19-5]和 $NOF \cdot XeOF_4$ 等。

$XeOF_2$ 和 CsF 形成亮黄色的加合物 $Cs^+[XeOF_3]^-$，可在室温下稳定数小时[67]。XeO_2F_2 和 CsF 形成 $Cs^+[XeO_2F_3]^-$ 和 AsF_5 形成1∶1和1∶2型的加合物，后二者为白色固体，在0℃或室温下稳定[73]。

1.4. 氙的其它化合物

1.4.1. 含氙-氧键的其它化合物

除氧化氙、氟氧化氙和氙酸盐外，还合成出一系列其它含氙-氧键的化合物，其中以 Xe (Ⅱ) 的化合物为数较多，主要有 FXeOL 和 Xe (OL)$_2$ 两种类型。表 3 和表 4 分别举出了一些实例，表中的顺序大致反映了它们的热稳定性趋势。其它还有 (XeO_2TeF_4)$_n$ 等[74]。

表 3 若干 FXeOL 型的 Xe (Ⅱ) 化合物

化合物	性 质	CAS 登录号	文献
$FXeOTeF_5$	浅黄色液体，熔点－24℃，沸点 53℃/1.3Pa	[25599-15-9]	[75]
$FXeOSeF_5$	浅黄色液体，易水解，熔点约－13℃	[38167-25-8]	[76]
$FXeOSO_2F$	无色固体，熔点 36.6℃	[25519-01-1]	[77,78]
$FXeOClO_3$	无色，16.5℃熔化并分解	[25582-86-9]	[78]
$FXeOPOF_2$	浅黄色固体，22℃迅速分解		[79]
$FXeOSO_2CF_3$	无色固体，易爆炸		[78]
$FXeOSO_2CH_3$	无色固体，易爆炸		[78]
$FXeOCOCF_3$	浅黄色固体，易爆炸	[25710-89-8]	[80]

表 4 若干 Xe(OL)$_2$ 型的 Xe(Ⅱ)化合物

化合物	性 质	CAS 登录号	文 献
$Xe(OTeF_5)_2$	微黄色固体，熔点 38～40℃，低于 140℃稳定	[25005-56-5]	[81]
$Xe(OSeF_5)_2$	浅黄色固体，易水解，熔点 69℃	[38344-58-0]	[76,82]
$Xe(OSO_2F)_2$	浅黄色固体，熔点 43～45℃	[25523-77-7]	[78]
$Xe(OIOF_4)_2$	0℃时为浅黄色固体，室温下不稳定		[83,84]
$Xe(OPOF_2)_2$	浅黄色固体，22℃迅速分解		[79]
$Xe(OClO_3)_2$	黄色固体，低于 0℃便爆炸分解	[25523-79-9]	[78]
$Xe(OCOCF_3)_2$	浅黄色固体，易爆炸分解	[21961-22-8]	[80]

Xe (Ⅳ) 和 Xe (Ⅵ) 也能形成少数类似的化合物，如 Xe $(OTeF_5)_4$ [66255-64-9] 是深黄色的固体，室温下缓慢分解，达熔点 72℃时迅速分解，但能在 50℃下进行真空升华[86,86]。$OXe(OTeF_5)_4$ [68854-32-0] 为无色晶体，熔点 53℃，高于 90℃分解，易溶于非极性溶剂。Xe $(OTeF_5)_6$ [68854-31-9] 为紫红色粉末，高于－10℃便逐渐分解[85,87]。

1.4.2. 含氙-氮键的化合物

第一个含氙-氮键的化合物 FXeN $(SO_2F)_2$ [53719-78-1] 于 1974 年由 XeF_2 和 HN $(SO_2F)_2$ 在 CF_2Cl_2 溶液中于 0℃反应产生[88]。是白色固体，22℃即缓慢分解为 Xe、XeF_2 和 $[N(SO_2F)_2]_2$，70～75℃迅速分解。FXeN $(SO_2F)_2$ 的晶体结构已于低温下测定[89]。它还具有氟离子给予性，能和 AsF_5 或 SbF_5 形成加合物[90,91]。

XeF_2 和 HN $(SO_2F)_2$ (1∶2) 在 CF_2Cl_2 溶液中于－22～－12℃下反应，产生另一含 Xe-N 键的化合物 Xe $[N(SO_2F)_2]_2$。它是白色固体，22℃液化并分解[92]。文献 [93，94] 报道合成了 $[RC{\equiv}N{\cdots}XeF]^+[AsF_6]^-$ (R＝CF_3、C_2F_5、n-C_3F_7 等) 和 $[R'C_5F_4N\text{-}XeF]^+[AsF_6]^-$ (R′＝F 或 CF_3) 等其它几种含 Xe-N 键的化合物。

1.4.3. 含氙-碳键的化合物

第一个含氙-碳键的稳定体系 $[C_6F_5Xe]^+[C_6F_5BF_3]^-$，由 B $(C_6F_5)_3$ 作芳基传递剂，亲核置换 XeF_2 中的 F 而来。这是一个无色固体，^{129}Xe 和 ^{19}F NMR 的研究已证实其中含稳定的 Xe-C 键[95]。

2. 氪的化合物

迄今为止氪的化合物仅局限于二氟化氪 KrF_2 [13773-81-4] 及其加合物和衍生物上。

2.1. 二氟化氪

1963 年 Grosse 等首先报道合成了四氟化氪[96]，稍后被证实为二氟化氪[97]。由于 KrF_2 热力学不稳定，KrF_2 的合成需在低温下，用 γ-射线、电子束、质子流、紫外光辐射 Kr 和 F_2 的混合物[97～99]，或由 Kr 和 F_2 的气体混合物在低温下通过低压放电实现[98,100]。

KrF_2 为白色固体，可在 0℃真空升华，并可长期贮存在干冰温度 (－78℃) 下。15℃时的蒸气压为 9.7kPa，接近室温便缓慢地分解，93℃时分解速率很快。KrF_2 的标准生成焓 ΔHf (g) 为 60.2kJ/mol，平均键能为 49.0kJ/mol，是所有已知氟化物中最低的一个。和 XeF_2 类似，KrF_2 为对称的线型分子，晶体属四方晶系[97,101,102]。

KrF_2 无论在酸性或碱性水溶液中均迅速分解为 Kr 和 F_2。它能溶于无水 HF 中。KrF_2 的氧化能力比单质 F_2 还强，它能将 I_2 氧化为 IF_7，将 Xe 氧化为 XeF_6。

2.2. 二氟化氪的加合物

KrF_2 能和某些氟化物形成固态的加合物 $KrF_2 \cdot 2MF_5$，$KrF_2 \cdot MF_6$ 和 $2KrF_2 \cdot MF_5$（M＝As、Sb、Bi、V、Nb、Ta、Mn、Pt 或 Au）[28]。和 XeF_2 的加合物类似，其中明显地含离子性成分，可用 $[KrF]^+$ 或 $[Kr_2F_3]^+$ 来表示阳离子，用 $[M_2F_{11}]^-$ 或 $[MF_6]^-$ 来表示阴离子。当然，大多数加合物的阴、阳离子间同时通过氟桥键具有弱的共价成分。对于氪的上述加合物，目前尚缺乏单晶 X 射线结构分析的数据，但从振动光谱的相似性可推断它们的结构和氙的加合物类似。

KrF_2 的上述加合物可由 KrF_2 和相应的 MF_5 直接反应，或在 BrF_6 溶液中反应合成。在室温下稳定的仅有 $KrF_2 \cdot SbF_5$ [33289-40-8，52708-44-8]、$KrF_2 \cdot 2SbF_5$ [35140-44-4，39578-36-4] 和 $KrF_2 \cdot PtF_5$ 等少数几种，大多数均分解，其中 $KrF_2 \cdot TaF_5$ 和 $2KrF_2 \cdot AsF_5$ 在－60℃下即分解。$[KrF]^+$ 和 $[Kr_2F_3]^+$ 的氧化能力比 KrF_2 更强，它能将 BrF_5 或 IF_5 氧化为 $[BrF_6]^+$ 或 $[IF_6]^+$；将气态 O_2 或 Xe 氧化为 $[O_2]^+$ 或 $[XeF_5]^+$。

KrF_2 还能形成 $KrF_2 \cdot MOF_4$（M＝Cr、Mo、W）和 $KrF_2 \cdot nMoOF_4$（n＝1～3）等加合物[36,103]。

2.3. 二氟化氡的衍生物

1988 年合成了第一个含氪-氮键的化合物 $[HC{\equiv}N{-}KrF]^+[AsF_6]^-$，这是一个白色固体，但只能在低于－50℃左右时稳定。高于此温度便迅速分解，放出 Kr、NF_3 和 CF_4 气体[104,105]。类似的 $[RC{\equiv}N{-}KrF]^+[AsF_6]^-$（R＝$CF_3$、$C_2F_5$、$n$-$C_3F_7$）也只能在低温下存在[106]。

还有报道在－90～－112℃由 KrF_2 和 $B(OTeF_5)_3$ 在 SO_2ClF 溶液中合成了第一个含氪-氧键的化合物 $Kr(OTeF_5)_2$[107]。以上两个化合物均可视为 KrF_2 的衍生物。

3. 氡的化合物

氡所有的同位素均具有放射性，因此，氡的化学通常用寿命最长的 ^{222}Rn（半衰期为 3.82 天）的痕量实验进行研究。1962 年氡的氟化物就是用 μCi 量的 ^{222}Rn 和 F_2 在 400℃加热，然后在－78℃抽去过量的 F_2，根据其挥发性显著降低来确定的[108]。当 mCi 或 Ci 量的氡和气态氟在室温或和液态氟在－195℃反应，就能形成氟化氡（1Ci＝37GBq）。由于产物的量太少，又具有强放射性，未能直接进行分析，而是和氪、氙的化合物进行比较，确定它是 RnF_2 [18976-85-7][109]。氟化氡在 500℃被 H_2 还原为 Rn 和 HF。水解产生单质 Rn、O_2 和 HF。

氡能在室温下和某些含氧化性阳离子，如 ClF_2^+、BrF_2^+、BrF_4^+、IF_6^+、O_2^+、N_2F^+ 及 $N_2F_3^+$ 的固体化合物反应，形成 RnF^+[110～112]，如：

$$Rn + ClF_2^+SbF_6^- \longrightarrow RnF^+SbF_6^- + ClF$$

[73384-63-1]

$$Rn + 2O_2^+SbF_6^- \longrightarrow RnF^+Sb_2F_{11}^- + 2O_2$$

[53851-50-6]

$$Rn + N_2F^+SbF_6^- \longrightarrow RnF^+SbF_6^- + N_2$$

^{222}Rn 和液态 ClF、ClF_3、ClF_5、BrF_3、BrF_5 或 IF_7 等氧化剂在 25℃或低温下，在 HF 溶液中反应，能得到氟化氡的溶液。电迁移的实验表明，其中含氟化氡的阳离子[113,114]。上述溶液很稳定，能暴露在大气中，能从一个容器转移到另一容器，或进行真空蒸馏而不损失氡。若将溶液蒸干，则得到氟化氡的残渣，它们或是 RnF_2 或是 RnF_2 和互卤化物形成的复杂化合物。

4. 分析方法

重要的氙的化合物常用氢还原法或碘量法进行定量分析。例如，XeF_2、XeF_4 和 XeF_6 可分别在 400℃、130℃和室温下被氢气定量地还原为 Xe 和 HF。$XeOF_4$ 能在 300℃被过量的氢气定量地还原：

$$XeOF_4 + 3H_2 \xrightarrow{300℃} Xe + 4HF + H_2O$$

因此，氢还原法可用以分析测定上述各化合物。

XeF_2、XeO_3、Na_4XeO_6 等氙的化合物可用碘量法进行分析。测定时在上述化合物的溶液中，加入碘化物和稀高氯酸或硫酸，释放出的 I_3^- 用硫代硫酸盐滴定：

$$XeF_2 + 3I^- + 2H^+ \longrightarrow Xe + I_3^- + 2HF$$

$$XeO_3 + 9I^- + 6H^+ \longrightarrow Xe + 3I_3^- + 3H_2O$$

$$Na_4XeO_6\ (S) + 12I^- + 12H^+ \longrightarrow Xe + 4I_3^- + 4Na^+ + 6H_2O$$

氙和氡的某些化合物还可用谱波法，如 IR、NMR 和 Raman 光谱等进行分析测定[12,14,28,115]。氡的化合物则用放射性探测仪测定。

5. 安全与健康

XeO_3 极易爆炸，摩擦、搅拌、微热等均可能引起爆炸，且爆炸力极强，少于 1mg 就足以破坏实验仪器，操作时必须采取防爆措施。在一般情况下，每次操作量不宜超过 25mg，且不得直接与皮肤接触。固态 XeO_3 不宜携带和运输。氟化氙、氟氧化氙吸湿或遇水易水解形成三氧化氙，爆炸的危险性并不亚于 XeO_3 本身，也必须采取相应的安全防护措施。氡的化合物均有强烈的放射性，有碍健康，操作时必须具备放射性防护措施。

6. 用　途

将稀有气体和卤素单质按一定的比例注入激光器内，受激后便反应产生不稳定的准分子 KrF、XeF、XeCl、XeBr 或 XeI 等，可发射出大功率和特定波长的激光，其

中尤以 KrF 的光效率最高。例如，当 $Ar/Kr/F_2$ 为 98.9∶1∶0.1 的混合气体受电子束的激发，产生激发态的 KrF，能发射出波长为 249nm 的激光束。当 $Ar/Xe/F_2$ 为 99.6∶0.3∶0.1 的混合气体，受激能发射出波长为 354nm 的激光束。其它如 XeCl、XeBr 和 XeI 发射的激光束，波长分别为 308、282 和 254nm，它们均在紫外波段[116~121]。目前，世界上最大的 KrF 激光装置，可发射出能量为 20kJ 的激光。中国自 1978 年以来开展了稀有气体卤化物准分子激光器的研制，到 1986 年，KrF 的激光能量达 19.4J，XeF 的达 5.1J[122]。此类气体激光器已广泛应用于光化学、同位素分离及核聚变等许多领域。

氮系气体的稳定化合物目前尚无工业应用，但已开拓了某些实验室应用。例如，在氟化氙中，XeF_2 的氟化性较温和，选择性优良，使用又较安全，可作为氟化剂或载氟剂。利用 XeF_2 可制备氟苯、氟烷或磷、硫、硅的衍生物等。XeF_2 还可用作烯类的聚合引发剂。Na_4XeO_6 用于分析 Mn、Ce、Cr 等元素显示了突出的优越性[123,124]。

铀矿的空气中，放射性氡的污染严重，它可导致肺癌。现正设法用 O_2SbF_6 和 IF_6SbF_6 等氧化剂来除氡，以达到净化空气的目的，但此类工程耗资巨大。Xe 和 Rn 的混合物，也可由 IF_6SbF_6 或 ClF_2SbF_6 等选择性的氧化 Rn，以达到分离的目的；选用更强的氧化剂，如 O_2SbF_6 或 N_2FSbF_6 则可选择性的氧化 Xe，以达到分离 Xe 和 Kr 或其它轻稀有气体的目的[108]。

参考文献

[1] Bartlett, N., *Proc. Chem. Soc.*, 218 (1962).

[2] Moller, T., Beland, M., Zimmerer, G., *Phys. Rev. Lett.*, **55** (20), 2145~8 (1985).

[3] Ketterle, W., Figger, H., Wather, H., *Phys. Rev. Lett.*, **55** (27), 2941~4 (1985).

[4] Brooks, R. L., Hunt, J. L., *J. Chem. Phys.*, **89** (12), 7077~82 (1988).

[5] Child, W. C., Jr., *Quart. Rev.*, **18** (4), 321~6 (1964).

[6] Jeffrey, G. A., McMullan, R. K., *Prog. Inorg. Chem.*, **8**, 43~108 (1967).

[7] Davidson, D. W., Handa, Y. P., Ratcliffe, C. I., Tse, J. S., *Nature*, **311** (5982), 142~3 (1984).

[8] Londono, D., Kuhs, W. F. and Finney, J. L., *Nature*, **332** (6160), 141~2 (1988).

[9] Selig, H., Fischer, J. E., *Mater. Sci. Engm.*, **63** (1), 61~4 (1984).

[10] Birgeneau, R. J., Horn, P. M., *Science*, **232** (4748), 329~36 (1986).

[11] Weeks, J. L., Matheson, M. S., *Inorg. Synth.*, **8**, 260~4 (1966).

[12] Williamson, S. M., *Inorg. Synth.*, **11**, 147~51 (1968).

[13] Falconer, W. E., Sunder, W. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29** (5), 1380~1 (1967).

[14] Malm, J. G., Chernick, C. L., *Inorg. Synth.*, **8**, 254~60 (1966).

[15] Morrow, S. I., Young, II, A. R., *Inorg. Chem.*, **4** (5), 759~60 (1965).

[16] Streng, A. G., *Canad. J. Chem.*, **44** (12), 1476~9 (1966).

[17] Hyman, H. H., Science, **141** (3575), 61~3 (1963).

[18] Nielsen, J. B., Kinkead, A. S., Purson, J. D., *Inorg. Chem.*, **29** (9), 1779~80 (1990).

[19] Gavin, Jr., R. M., Bartell, L. S., *J. Chem. Phys.*, **48** (6), 2460~5; 2466-83 (1968).

[20] Seppelt, K., Lentz, D., *Prog. Inorg. Chem.*, **29**, 167~202 (1982).

[21] 牟松龄，化学通报，(5)，47~50 (1983).

[22] Burbank, R. D., Jones, G. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1), 43~8 (1974).

[23] Levy, H. A., Agron, P. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (2), 241~2 (1963).

[24] Schreiner, F., McDonald, G. N., Chernick, C. L., *J. Phys. Chem.*, **72** (4), 1162~6 (1968).

[25] Johnson, G. K., Malm, J. G., Hubbard, W. N., *J. Chem. Thermodynam.*, **4** (6), 879~91 (1972).

[26] Templeton, D. H., Zalkin, A., Forrester, J. D., Williamson, S. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (2), 242 (1963).

[27] Gunn, S. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (10), 2290~1 (1965).

[28] Selig, H., Holloway, J. H., *Topics in Current Chemistry*, **124**, 33~90 (1984).

[29] Holloway, J. H., Knowles, J. G., *J. Chem. Soc.* (A), (5), 756~61 (1969).

[30] Frlec, B., Holloway, J. H., *J. Chem Soc., Dalton Trans.*, (6), 535~40 (1975).

[31] Binenboym, J., Selig, H., Shamir, J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30** (10), 2863~5 (1968).

[32] Sladky, F. O., Bulliner, P. A., Bartlett, N., *J. Chem. Soc.* (A), (14), 2179~88 (1969).

[33] Sladky, F. O., Bartlett, N., *J. Chem. Soc.* (A), (14), 2188~9 (1969).

[34] Tucker, P. A., Taylor, P. A., Holloway, J. H., Russell, D. R., *Acta Crystallogr.*, *B*, **31** (3), 906~8 (1975).

[35] Holloway, J. H., Schrobilgen, G. J., *Inorg. Chem.*, **19** (9), 2632~40 (1980).

[36] Holloway, J. H., Schrobilgen, G. J., *Inorg. Chem.*, **20** (10), 3363~8 (1981).

[37] Žemva, B., Jesih, A., Templeton, D. H., Zalkin, A., Cheetham, A. K., Bartlett, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (24), 7420~7 (1987).

[38] Mckee, D. E., Adams, C. J., Zalkin, A., Bartlett, N.,

J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1), 26～8 (1973).

[39] Mckee, D. E., Adams, C. J., Bartlett, N., *Inorg. Chem.*, **12** (8), 1722～5 (1973).

[40] Gillespie, R. J., Martin, D., Schrobilgen, G. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (10), 1898～1903 (1980).

[41] Mckee, D. E., Zalkin, A., Bartlett, N., *Inorg. Chem.*, **12** (8), 1713～7 (1973).

[42] Boldrini, P., Gillespie, R. J., Ireland, P. R., Schrobilgen, G. J., *Inorg. Chem.*, **13** (7), 1690～4 (1974).

[43] Gillespie, R. J., Martin, D., Schrobilgen, G. J., Slim, D. R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (22), 2234～7 (1977).

[44] Jesih, A., Lutar, K., Leban, I., Žemva, B., *Inorg. Chem.*, **28** (15), 2911～4 (1989).

[45] Lutar, K., Jesih, A., Leban, I., Žemva, B., Bartlett, N., *Inorg. Chem.*, **28** (18), 3467～71 (1989).

[46] Pullen, K. E., Cady, G. H., *Inorg. Chem.*, **6** (12), 2267～8 (1967).

[47] Bartlett, N., Sladky, F. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (19), 5316～7 (1968).

[48] Bartlett, N., *Inorg. Chem.*, **13** (4), 780～5 (1974).

[49] Adams, C. J., Bartlett, N., *Isr. J. Chem.*, **17** (1—2), 114～25 (1978).

[50] Moody, G. J., Selig, H., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **2** (10), 319～321 (1966).

[51] Peterson, S. W., Holloway, J. H., Coyle, B. A., Williams, J. M., *Science*, **173** (4003), 1238～9 (1971).

[52] Williamson, S. M., *Inorg. Synth.*, 11, 205～210 (1968).

[53] O'Hare, P. A. G., Johnson, G. K., Appelman, E. H., *Inorg. Chem.*, **9** (2), 332～4 (1970).

[54] Silig, H. et. al., *Science*, **143** (3612), 1322～3 (1964).

[55] Spittler, T. M., Jaselskis, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (15), 3357～60 (1965).

[56] Appelman, E. H., Malm, J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (11), 2141～8 (1964).

[57] Zalkin, A., Forrester, J. D., Templeton, D. H., Williamson, S. M., Koch, C. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (17), 3569～71 (1964).

[58] Hodgson, D. J., Ibers, J. A., *Inorg. Chem.*, **8** (2), 326～31 (1969).

[59] Jaselskis, B., Huston, J. L., Spittler, T. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (7), 1874～5 (1969).

[60] Jaselskis, B., Spittler, T. M., Huston, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (11), 2770 (1967).

[61] Smith, D. F., *Science*, **140** (3569), 899～900 (1963).

[62] Christe, K. O., Wilson, W. W., *Inorg. Chem.*, **27** (7), 1296～7 (1988).

[63] Nielsen, J. B., Kinkead, S. A., Elter, P. G., *Inorg. Chem.*, **29** (18), 3621～2 (1990).

[64] Silig, H., *Inorg. Chem.*, **5** (2), 183～6 (1966).

[65] Huston, J. L., J. Phys. Chem., **71** (10), 3339～41 (1967).

[66] Christe, K. O., Wilson, W. W., *Inorg. Chem.*, **27** (21), 3763～8 (1988).

[67] Gillespie, R. J., Schrobilgen, G. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (17), 595～7 (1977).

[68] Mckee, D. E., Adams, C. J., Bartlett, N., *Inorg. Chem.*, **12** (8), 1722～5 (1973).

[69] Gillespie, R. J., Schrobilgen, G. J., *Inorg. Chem.*, **13** (10), 2370～4 (1974).

[70] Gillespie, R. J., Landa, B., Schrobilgen, G. J., *Inorg. Chem.*, **15** (6), 1256～63 (1976).

[71] Schrobilgen, G. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (19), 894～7 (1980).

[72] Holloway, J. H. et al., *Inorg. Chem.*, **24** (5), 678～83 (1985).

[73] Christe, K. O., Wilson, W. W., *Inorg. Chem.*, **27** (15), 2714～8 (1988).

[74] Turowsky, L., Seppelt, K., *Inorg. Chem.*, **29**(17), 3226～8 (1990).

[75] Sladky, F., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**(5), 373～4 (1969).

[76] Seppelt, K., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**(8), 723～4 (1972).

[77] Bartlett, N., Wechsberg, M., Jones, G. R., Burbank, R. D., *Inorg. Chem.*, **11** (5), 1124～7 (1972).

[78] Wechsberg, M., Bulliner, P. A., Sladky, F. O., Mews, R., Bartlett, N., *Inorg. Chem.*, **11** (12), 3063～70 (1972).

[79] Eisenberg, M., DesMarteau, D. D., *Inorg. Chem.*, **11** (8), 1901～4 (1972).

[80] Eisenberg, M., DesMarteau, D. D., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **6** (1), 29～34 (1970).

[81] Sladky, F., *Inorg. Synth.*, **24**, 33～7 (1986).

[82] Seppelt, K., Lentz, D., Klöter, G., *Inorg. Synth.*, **24**, 27～31 (1986).

[83] Syvret, R. G., Schrobilgen, G. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (21), 1529～30 (1985).

[84] Syvret, R. G., Schrobilgen, G. J., *Inorg. Chem.*, **28** (8), 1564～73 (1989).

[85] Jacob, E., Lentz, D., Seppelt, K., Simon, A., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **472** (Jan), 7～25 (1981).

[86] Lentz, D., Seppelt, K., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17** (5), 356～61 (1978).

[87] Lentz, D., Seppelt, K., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18** (1), 66～7 (1979).

[88] LeBlond, R. D., DesMarteau, D. D., *J. Chem. Soc.*,

Chem. Commun., (14), 555～6 (1974).
[89] Sawyer, J. F., Schrobilgen, G. J., Sutherland, S. J., *Inorg. Chem.*, **21** (11), 4064～72 (1982).
[90] DesMarteau, D. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (19), 6270～1 (1978).
[91] Faggiani, R. et al., *Inorg. Chem.*, **25** (4), 563～71 (1986).
[92] DesMarteau, D. D., LeBlond, R. D., Hossain, S. F. and Nothe, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (26), 7734～9 (1981).
[93] Emara, A. A. A., Schrobilgen, G. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (21), 1644～6 (1987).
[94] Emara, A. A. A., Schrobilgen, G. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (4), 257～9 (1988).
[95] Frohn, H. J., Jakobs, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (10), 625～7 (1989).
[96] Grosse, A. V., Kirshenbaum, A. D., Streng, A. G., Streng, L. V., *Science*, **139** (3559), 1047～8 (1963).
[97] Turner, J. J., Pimentel, G. C., *Science*, **140** (3570), 974～5 (1963).
[98] MacKenzie, D. R., *Science*, **141** (3586), 1171 (1963).
[99] Slivnik, J., Šmalc, A., Lutar, K., Žemva, B., Frlec, B., *J. Fluorine Chem.*, **5** (3), 273～4 (1975).
[100] Schreiner, F., Malm, J. G., Hindman, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1), 25～8 (1965).
[101] Claassen, H. H., Goodman, G. L., Malm, J. G., Schreiner, F., *J. Chem. Phys.*, **42** (4), 1229～32 (1965).
[102] Siegel, S., Gebert, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (18), 3896 (1964).
[103] Christe, K. O., Wilson, W. W., Bougon, R. A., *Inorg. Chem.*, **25** (13), 2163～9 (1986).
[104] Schrobilgen, G. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (13), 863～5 (1988).
[105] MacDougall, P. J., Schrobilgen, G. J., Bader, R. F. W., *Inorg. Chem.*, **28** (4), 763～9 (1989).
[106] 同 [104], (22), 1506～8 (1988).
[107] Sanders, J. C. P., Schrobilgen, G. J., *J. Chem. Soc., Chem, Commun.*, (20), 1576～8 (1989).
[108] Fields, P. R., Stein, La, Zirin, M. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (21), 4164～5 (1962).
[109] Stein, L., *Radiochimica Acta*, **32** (1～3), 163～171 (1983).
[110] Stein, L., *Science*, **175** (4029), 1463～5 (1972).
[111] Stein, L., *Nature*, **243** (5401), 30～1 (1973).
[112] Hohorst, F. A., Stein, L., Gebert, E., *Inorg. Chem.*, **14** (9), 2233～6 (1975).
[113] Stein, L., *J. Am. Chem.* Soc., **91** (19), 5396～7 (1969).
[114] Stein, L., *Science*, **168** (3929), 362～4 (1970).
[115] Seppelt, K., *Acc. Chem. Res.*, **12** (6), 211～6 (1979).
[116] Searles, S. K., Hart, G. A., *Appl. Phys. Lett.*, **27** (4), 243～5 (1975).
[117] Ewing, J. J., Brau, C. A., *Appl. Phys. Lett.*, **27** (6), 350～2 (1975).
[118] Brau, C. A., Ewing, J. J., *Appl. Phys. Lett.*, **27** (8), 435～7 (1975).
[119] Mangano, J. A., Jacob, J. H., *Appl. Phys. Lett.*, **27** (9), 495～8 (1975).
[120] Brau, C. A., Ewing, J. J., *J. Chem. Phys.*, **63** (11), 4640～7 (1975).
[121] Teilinghuien, J., Hays, A. K., Hoffman, J. M., Tisone, G. C., *J. Chem. Phys.*, **65** (11), 4473～82 (1976).
[122] 王淦昌，原子能科学技术，**22** (1)，13～21 (1988)。
[123] Bane, R. W., *Analyst*, **90** (1077), 756～8 (1965).
[124] Bane, R. W., *Analyst*, **95** (1133), 722～9 (1970).

基本参考文献

1. Bartlett, N., Stadky, F. O., "The Chemistry of Krypton, Xenon and Radon" in Trotman Dickenson, A. F. (ed.), "Comprehenseve Inoganic Chemistry", Vol. 1, pp. 213～330 Pergamon Press, Oxford, 1973.
2. 冯光熙、黄祥玉编，《稀有气体化学》，科学出版社，1981年。

hanliujuhewu

含硫聚合物　Polymers Containing Sulfur

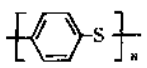
陈永荣　四川大学
余自力　四川大学
周祚万　四川大学
蔡永源　天津合成材料研究所

1. **聚苯硫醚** …… 742
1.1. 概述 …… 742
1.2. 性能 …… 742
1.2.1. 纯树脂的性能 …… 742
1.2.2. 增强 PPS 的性能 …… 745
1.2.3. PPS 纤维的性能 …… 747
1.2.4. PPS 薄膜的性能 …… 747
1.2.5. PPS 合金的性能 …… 749
1.3. PPS 树脂的生产工艺方法 …… 751
1.3.1. PPS 树脂的合成方法 …… 751
1.3.2. PPS 树脂的交联 …… 753
1.4. PPS 树脂的成型加工方法 …… 754
1.4.1. PPS 涂层的加工方法 …… 754
1.4.2. PPS 塑料的加工方法 …… 755
1.4.3. PPS 纤维和薄膜的加工 …… 756
1.5. PPS 的产品规格及分析方法 …… 757
1.5.1. PPS 树脂原粉的规格 …… 757
1.5.2. 分析方法 …… 757
1.6. 经济概况 …… 757
1.6.1. 生产能力及产量 …… 757
1.6.2. 售价及经济分析 …… 758
1.7. 毒性与安全 …… 758
1.8. 用途 …… 758
1.8.1. 电子电气 …… 758
1.8.2. 汽车工业 …… 758
1.8.3. 精密机械 …… 758
1.8.4. 化工防腐 …… 758
1.9. PPS 结构改性新品种 …… 758
1.9.1. 聚苯硫醚-聚砜嵌段共聚物 …… 758
1.9.2. 聚苯硫醚砜 …… 759
1.9.3. 聚苯硫醚酮 …… 760
2. **聚砜类树脂** …… 761
2.1. 概述 …… 761
2.2. 聚砜树脂 …… 764
2.2.1. 概述 …… 764
2.2.2. 物理性能 …… 764
2.2.3. 耐化学及环境性能 …… 767
2.2.4. 制备 …… 768
2.2.5. 品种与规格 …… 769
2.2.6. 聚砜的改性 …… 770
2.2.7. 成型加工 …… 772
2.2.8. 毒性与安全 …… 773
2.2.9. 应用 …… 773
2.3. 聚醚砜树脂 …… 774
2.3.1. 概述 …… 774
2.3.2. 物理性能 …… 774
2.3.3. 化学性能 …… 777
2.3.4. 制备 …… 777
2.3.5. 聚醚砜的改性 …… 778
2.3.6. 成型加工 …… 779
2.3.7. 毒性与安全 …… 780
2.3.8. 应用及最新进展 …… 780
2.4. 聚芳砜树脂 …… 780
2.4.1. 概述 …… 780
2.4.2. 物理性能 …… 781
2.4.3. 化学性能 …… 782
2.4.4. 制备 …… 782
2.4.5. 成型加工 …… 782
2.4.6. 毒性与安全 …… 782
2.4.7. 用途 …… 782
2.5. 聚羟砜醚树脂 …… 783
2.5.1. 概述 …… 783
2.5.2. 物理性能 …… 783
2.5.3. 化学性能 …… 784

2.5.4. 制备…… 784
2.5.5. 成型加工…… 785
2.5.6. 毒性与安全…… 785
2.5.7. 应用…… 785
2.6. 聚苯砜树脂…… 785
2.6.1. 概述…… 785
2.6.2. 性能…… 786
2.6.3. 成型加工…… 786
2.6.4. 应用…… 786
2.7. 聚砜酰胺树脂…… 786
2.7.1. 概述…… 786
2.7.2. 物理性能…… 787
2.7.3. 化学性能…… 787
2.7.4. 制备…… 787
2.7.5. 贮存与运输…… 788
2.7.6. 应用…… 788
3. 多硫聚合物…… 788
参考文献…… 788
基本参考文献…… 791

1. 聚苯硫醚

聚苯硫醚（polyphenylene sulfide，PPS）是一种综合性能优异的特种工程塑料，其突出特点是耐高温、耐腐蚀，并且机械性能和电性能优异，无毒，其结构式为：



1.1. 概 述

聚苯硫醚的合成早在1888年就有报道[1.1]，之后，Macallum[1.2]、Lenz[1.3]等在合成上做了大量的研究工作，但因种种原因，未能实现工业生产。1967年，美国Phillips Petropeum Co.（菲利浦石油公司）发表专利[1.4]，用硫化钠和对二氯苯在极性有机溶剂中缩聚合成PPS，并于1968年以Ryton商标投放市场，1973年开始了工业化生产。1985年，菲利浦石油公司专利保护到期后，日本和联邦德国也相继开始了PPS树脂的生产。除菲利浦石油公司生产PPS树脂的方法外，另一种生产PPS树脂的方法为硫黄和对二氯苯在极性有机溶剂中缩聚[1.5,1.6]。到目前为止，世界上PPS树脂生产的总装置能力已超过30kt/a。

从事PPS树脂加工及制品开发的公司主要分布在发达国家，如美国菲利浦石油公司，日本大日本油墨化学株式会社，德国Bayer（拜耳）公司等，已开发的商品牌号总数已超过140个，已经广泛用于汽车、电子、电器、化工、精密机械、航空等工业部门。

1.2. 性 能

1.2.1. 纯树脂的性能

1.2.1.1. PPS树脂的分子量及其分布 由于PPS具有优异的耐热性及耐溶剂性，其熔点高达280℃，在200℃以下几乎无溶剂可以溶解，因此，给分子量及其分布的测定带来了许多困难。

低分子量PPS的分子量分布可用1,2,4-三氯苯为溶剂，在GPC仪器上于135℃进行测定[1.7]。但具有实际用途的PPS一般高于此法所能测的分子量范围。

1981年，蒋世承等[1.8]报道了PPS的数均分子量$\overline{M}_n$与粘度的关系，得到的关系式为$\eta_m=1.9\times10^{-10}\overline{M}_n^{3.40}$（$\eta_m$为熔体粘度，测定条件为303～303.5℃，剪切速度0.1～2.5s^{-1}）以及$[\eta]=2.9\times10^{-1}\overline{M}_n^{0.50}$（$[\eta]$）为特性粘数，测定条件为210±0.05℃，α-氯萘为溶剂）。由于这两个关系式中的$\overline{M}_n$由端基分析求得，而PPS的端基有多种形式[1.9]，因此，所得关系式的适应面较窄。

1986年，Stacy[1.10]报道了用超高温GPC（与高温GPC商品仪器区别）测定PPS的分子量及其分布，并与溶液粘度对照，得到了$[\eta]=8.91\times10^{-6}\overline{M}_w^{0.747}$关系式（$[\eta]$为特性粘数，测定温度为208℃，溶剂为α-氯萘），与零切变粘度（η_0）及熔体指数（MI）对照，得到了$\eta_0=\frac{3.3\times10^5}{MI}=2.06\times10^{-20}\overline{M}_w^{4.06}$（MI测定条件为315℃，5kg负荷、口模直径0.209cm，长度为0.8cm）。由于作者所用粘度检测器对低分子量级分的响应较差，使得所测的分子量分布较窄（多分散系数$\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.4\sim1.8$）。为改进这一缺点，发展了火焰检测器[1.11]以及紫外-可见光检测器[1.12]，因火焰检测器同样存在低分子量级分检测困难及残留溶剂的影响，因此，测定PPS分子量分布以使用紫外-可见光检测器较好。

1.2.1.2. PPS树脂结晶度的测定 PPS树脂为结晶性聚合物，因此，其结晶度对性能有显著的影响，测定PPS树脂结晶度的方法有X射线衍射法[1.13～1.16]、热分析方法[1.17]、红外光谱法[1.13]、密度法[1.16]等。

用X射线衍射法测定PPS树脂结晶度的计算公式为：

$$X_c=\frac{I_c\times 100}{I_c+KI_A}\%$$

式中 X_c 为结晶度，I_c 为结晶部分的衍射强度，I_c 为非晶部分的散射强度，K 表示晶态部分与非晶态部分的相对散射系数。经测定，对 PPS 树脂而言，$K=0.92$，用这种方法测定的 PPS 树脂原粉的结晶度为 75% 左右[1.15]。

用热分析法测定 PPS 树脂的结晶度为比较快速的方法，该法除测定 PPS 树脂的熔化焓外，还需要知道 100% 晶体的熔化焓变 ΔH_f，经测定和计算，PPS 的 $\Delta H_f=8.65$kJ/mol[1.17]，因此，结晶度可用 $X_c=\Delta H/\Delta H_f\times 100\%$（$\Delta H$ 为被测样品的熔化焓变）式计算。但是，对于在接近熔点温度进行过长时间固相热处理的样品，用这一方法测定结晶度是不适用的[1.16]。

PPS 的结晶度是影响制品性能的直接因素，在实际加工过程中，对结晶度进行控制就变得更为重要（参见 1.4. 节）。有关 PPS 结晶动力学的研究已有许多文献[1.18~1.20]报道，经研究表明，PPS 的结晶动力学与分子量[1.18]、支化度及端基[1.19]、是否添加成核剂[1.20]以及 PPS 的交联处理[1.20]等有密切的关系。

1.2.1.3. PPS 树脂的力学性能　PPS 树脂的性能与分子量有着密切的关系，低分子量 PPS 树脂只能用作涂料，中等分子量的 PPS 树脂经过热氧交联后可以用作塑料，但“脆性”较大，主要表现在低的冲击强度上，而高分子量 PPS 树脂却具有较大的韧性，并且其它力学性能也更优异。表 1 列出了几种 PPS 纯树脂的力学性能数据。

表 1　PPS 纯树脂的力学性能①

性　　能	通用级	高分子量级	改性级
相对密度	1.35		
拉伸强度，MPa	65.5	78.5	90
伸长率，%	1.6	21	5~6
弯曲强度，MPa	96	147	151
弯曲模量，GPa	3.8	3.4	3.7
Izod 冲击强度，J/m			
缺口	16	16	16
无缺口	100	578	934
参考文献	[1.21]	[1.22]	[1.23]

① 菲利浦石油公司产品。

1.2.1.4. PPS 树脂的热学性能　PPS 树脂为结晶性聚合物，在结晶样品中，玻璃化温度不明显；无定形样品升温曲线中，可观察到 PPS 的玻璃化温度（T_g）为 85~90℃，冷结晶温度（T_{cc}）为 115~130℃，熔点为 275~287℃，熔化焓为 40~60J/g，当从熔体冷却时，可测得热结晶温度为 220~240℃，温度的测定值与样品的形态、分子量、处理条件（制样条件、是否交联处理）等有密切的关系[1.21]。PPS 树脂的热转变特征示于图 1。

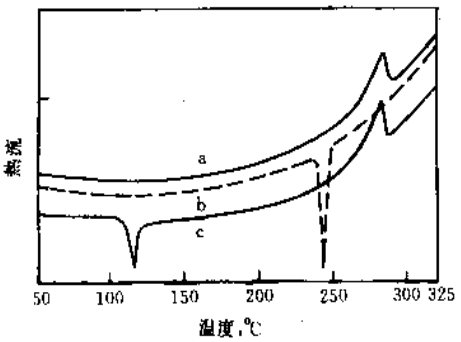


图 1　PPS 树脂的 DSC 曲线[1.26]
a—退火样品（升温曲线）；b—降温曲线；
c—淬火样品的升温曲线

PPS 树脂的热分解特征为：在惰性气氛中为一步失重，失重率为 60% 左右；在空气中为两步失重，总失重率为 100%，其中第一步失重发生在 465℃左右，失重率为 35% 左右，第二步失重发生在 610℃左右，失重率约为 65%，不论是在空气还是氮气中，PPS 的起始失重温度均大于 400℃（图 2），因此有良好的热稳定性。

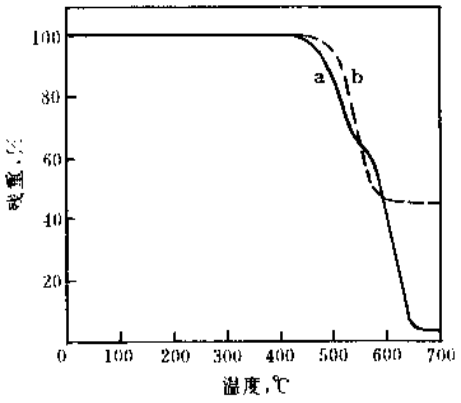


图 2　PPS 的热分解特征[1.26]
a—空气中；b—氮气中

PPS 在空气中分解时（815℃温度），分解产物主要有氢、甲烷、一氧化碳、二氧化碳，氧硫化碳（COS），另外可检测到少量的二氧化硫、乙烷或乙烯[1.24]。在真空下裂解时，可检测到的挥发组分有氢、甲烷、一氧化碳、硫化氢、二氧化碳、苯等[1.25]，但在加工温度下，分解的有害气体主要为一氧化碳、二氧化碳、氧硫化碳及二氧化硫，但含量极低[1.24]。

与其它工程塑料的热失重特征比较（图 3），PPS 具有较高的热分解温度，因而其热稳定性良好。

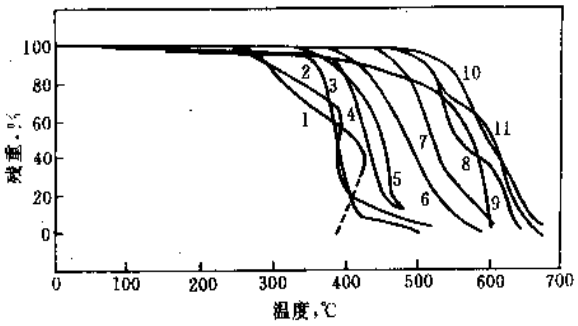


图 3 PPS 与其它工程塑料的热失重曲线比较[1.21]

1—聚乙醛 (Celcon M90-04)；2—聚乙烯 (Marlex 6006)；
3—聚对苯二甲酸丁二醇酯 (Valox 310)；
4—聚对苯二甲酸乙二醇酯；5—尼龙-66 (Zytel 101)；
6—聚苯醚 (Aldrich Chemical Co.)；7—聚碳酸酯 (Lexan)；
8—酚醛树脂 (Hooker 22403)；9—聚砜 (Udel)；
10—聚醚砜 (ICI 300P)；11—聚苯硫醚 (Ryton V-1)

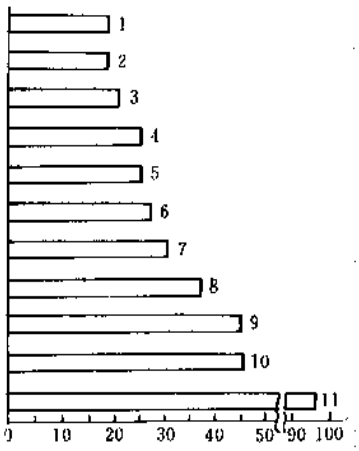


图 4 几种塑料的氧指数[1.21]

1—聚烯烃类；2—SAN (苯乙烯-丙烯腈共聚物)；
3—ABS；4—PA (聚酰胺)；5 PC (聚碳酸酯)；
6—PPO (聚苯醚)；7—PSF (聚砜)；8—PI (聚酰亚胺)；
9—PPS (聚苯硫醚)；10—PVC (聚氯乙烯)；
11 PTFE (聚四氟乙烯)

PPS 树脂热稳定性良好还表现在高温下制品的强度保留率上 (参见 1.2.2. 节)。

PPS 树脂具有较高的氧指数，其极限氧指数达 44，为不燃物，在火焰中燃烧时具有自熄性，不燃非滴。PPS 与其它塑料的极限氧指数如图 4 所示。

在高温有氧存在下，PPS 表面可与氧进行氧化、交联等反应，从而提高 PPS 树脂的分子量，降低树脂熔体的流动性。当交联过度时，PPS 表面可形成网状结构，因此 PPS 是一种热塑-热固性树脂[1.21] (另见 1.3.2 节)。

1.2.1.5. PPS 树脂的化学性能 PPS 树脂耐化学品性能优异。在众多的塑料中，PPS 对普通化学品的耐腐蚀性仅次于聚四氟乙烯。在 200℃以下，PPS 几乎不溶于所有有机溶剂，除氧化剂外，PPS 几乎耐所有无机物质，是一种耐腐蚀性优异的材料。PPS 与其它工程塑料耐化学腐蚀性的比较如表 2 所示。

由于 PPS 结构为苯环和硫交替联结结构，其中的苯环和硫可以进行某些反应，如苯环可发生卤化、硝化、磺化[1.21]等反应生成取代聚苯硫醚，硫可以被氧化剂氧化为砜或亚砜[1.21]等。

1.2.1.6. PPS 树脂的电学性能 PPS 树脂及其与非导电性纤维或填料制成的复合材料都具有优异的电学性能，主要的电学性能有：高电阻率、较低的介电常数、

表 2 PPS 与其它工程塑料耐化学腐蚀性能比较[1.21]

塑料名称	芳香烃		脂肪烃		卤代溶剂		酯和酮		醇类		胺类		弱碱和盐		强碱		强酸		强氧化剂		24h 吸水率
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	
PPS	1	2	1	1	1	2	1	1	1	1		1～3	1	1	1	1	1	1	1	3	<0.05
尼龙	1	1	1	1	1	2	1	1	1	2		2	1	2	2	3	5	5	5	5	0.20～1.90
聚碳酸酯	5	5	1	1	5	5	5	5		2～5		5	1	5	5	5	1	1	1	1	0.15～0.35
聚 酯	2	5	1	3～5	3	5	2	3～4					1	3～4	2	5	3	4～5	2	3～5	0.06～0.09
聚四氟乙烯	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
聚酰亚胺	1	1	1	1	1	1	1	1					2	3	4	5	3	4	2	5	0.30～0.40
聚苯醚	4	5	2	3	4	5	2	3		2～5		5	1	1	1	1	1	2	1	2	0.06～0.07
聚 砜	4	4	1	1	5	5	3	4	1	1		5	1	1	1	1	1	1	1	1	0.20～0.30
聚邻苯二甲酸二烯丙酯	1～2	2～4	2	3	2	4	3～4	4～5					2	3	2	4	1～2	2～3	2	4	0.20～0.70
酚 醛	1	1	1	1	1	1	2	2	1	1			2	3	3	5	1	1	4	5	0.10～2.00

注：A 为 25℃；B 为 93℃；1 为无影响或惰性；2 为轻微影响；3 为中度影响；4 为软化或溶胀；5 为严重降解。

较宽频率和温度范围内有较低的损耗因子，高湿度环境下仍保留高的电阻率（另见 1.2.2. 及 1.2.4. 节）。

PPS 除具有优异的电绝缘性外，通过掺杂又可制成导电聚合物，常用的掺杂剂有 AsF_5、AsF_3、$AlCl_3$、$FeCl_3$ 等路易斯酸以及 SO_3、I_2、TCNQ 等[1.27~1.29]，其中用 AsF_5 掺杂所得 PPS 的电导率可达 10^2～10^3S/m。

1.2.2. 增强 PPS 的性能

PPS 与纤维及无机填料等有较好的亲合性，因此可以通过纤维增强及填料填充制成增强 PPS。所用的增强纤维有玻纤、碳纤、凯芙拉纤维等，纤维形状有短纤、长纤、纤维布等。无机填料有滑石、高岭土、碳酸钙等。依用途可分为通用注射级、耐磨级、电子封装级、高韧性级以及先进复合材料级等众多品种。从原则上讲，只要所用的增强剂和填充剂的化学性能及电学性能与 PPS 的化学和电学性能相近，则增强 PPS 将保留其化学和电学性能，仅力学性能有所提高。鉴于上述原因，本文仅对两类增强 PPS 树脂（40%玻纤增强 PPS 及无机物填充 PPS）的性能作一介绍。

未加颜料的 PPS 制品通常是咖啡色的，具有较高的硬度，碰撞时发生类似金属碰撞的声音。增强 PPS 的主要力学性能为：较高的拉伸强度，高的弯曲模量，好的弯曲强度，低的伸长率，较低的冲击强度[1.21]，如表 3 所示。

表 3　增强 PPS 的力学性能[1.30]

性　能	ASTM	Ryton　R-4①	Ryton　R-8②
相对密度	D792	1.67	1.8
拉伸强度,MPa	D638	121	90
伸长率,%	D638	0.9	0.7
弯曲强度,MPa	D790	178	138
弯曲模量,GPa	D790	11.7	12.8
冲击强度,J/m			
缺口	D256	70	26
无缺口	D256	245	115
洛氏硬度,R 标	D785	123	123

① Ryton　R-4 为美国菲利浦石油公司 40%玻纤增强 PPS 的商品牌号。

② Ryton　R-8 为美国菲利浦石油公司无机物填充 PPS 的商品牌号。

增强 PPS 具有优异的热学性能，主要表现在高的热变形温度及不燃性上，其 UL 温度指数可达 200℃以上（玻纤增强品种）如表 4 所示。

表 4　增强 PPS 的热学性能[1.30]

性　能	ASTM	Ryton　R 4①	Ryton　R-8②
线膨胀系数,$℃^{-1}$	D696	2.9×10^{-5}	2.8×10^{-5}
热导率,W/m·℃		0.23	
氧指数		47	53
燃烧性	UL-94	V-0/V-5	V-0
热变形温度③,℃	D648	260	260
UL 温度指数④,℃	UL	200/220	

①、② 同表 3 的①、②。

③ 260℃，退火 4h，1.82MPa 下测定。

④ 美国保险业研究室规定的塑料耐热性指数。

增强 PPS 的优异热性能还表现在高温热老化后的强度保留率及高温环境下的强度保留率上，如表 5 和图 5 所示。表 5 数据表明，增强 PPS 长期暴露于高温环境后，拉伸强度保留率较高，这可能是因为 PPS 的结晶性及交联特征引起的，在高温有氧（空气）条件下，一方面由于退火处理使 PPS 内部的晶粒不断完善化，使晶粒体积增大[1.16]，另一方面，无定形区发生热氧交联反应，特别是表面区域，由于与空气接触面大，长期高温暴露可能导致表面硬化，阻碍了制件内部结构的进一步变化，因而长期热老化后强度保留率较高[1.21]。图 5 结果显示，增强 PPS 在玻璃化温度以上时其性能明显下降，但超过其结晶温度时，由于发生结晶作用使得下降速度变慢，以至到 200℃时还保留有可观的整体性能。

表 5　PPS 树脂的热老化[1.21]

暴露时间，h	拉伸强度保留率,%①			
	40%玻纤增强		玻纤/填料填充	
	175℃	230℃	175℃	230℃
0	100	100	100	100
250	97	78	93	100
500	88	75	99	90
1000	86	73	99	89
2500	84	73	99	90
5000	79	63	87	81
7500	57	55	85	82
10000	55	47	72	90

① 135℃模温，测定温度下退火 2h 制备测试样；性能数据为老化后样品冷至室温下测定。

增强 PPS 具有优异的耐化学药品性，除常温及高温环境下不被化学药品侵蚀外，其耐腐蚀性还表现在暴露于化学环境后的强度保留率上，表 6 为增强 PPS（Ryton R-4）在 93℃浸泡于各种化学品后的强度保留率数据。

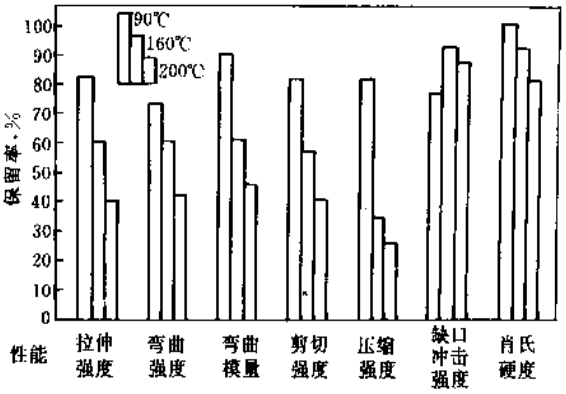


图 5 温度对玻纤增强 PPS 性能的影响[1,21]

表 6 Ryton R-4 的耐化学药品性[1,30,1,24]

化学药品（93℃或沸点温度）	拉伸强度保留率%		化学药品（93℃或沸点温度）	拉伸强度保留率%	
	24h	3个月		24h	3个月
37%HCl	72	34	四氯化碳	100	48
10%HNO_3	91	0	氯仿	81	77
30%H_2SO_4	94	89	乙酸乙酯	100	88
85%H_3PO_4	100	99	丁醚	100	89
30%NaOH	100	89	二氧六环	100	96
5%NaClO	94	97	汽油	100	99
n-C_4H_9OH	100	100	甲苯	100	70
环己醇	100	100	苯腈	100	79
丁胺	96	46	硝基苯	100	63
2-丁酮	100	100	苯酚	100	92
苯甲醛	97	47	*N*-甲基吡咯烷酮	100	92
苯胺	100	86			

表 7 增强 PPS 的电学性能[1,21]

性 能	ASTM	40%玻纤增强	玻纤/无机物增强
介电强度，kV/mm	D149	17.7	13.4～15.7
介电常数（25℃）			
1kHz	D150	3.9	4.6～6.6
1MHz	D150	3.8	4.3～6.1
损耗因子（25℃）			
1kHz	D150	0.0014	0.01～0.08
1MHz	D150	0.0014	0.01～0.02
体积电阻率，Ω·cm	D257	4.5×10^{16}	$1\sim3\times10^{15}$
耐电弧性，s	D495	34.0	116～182
电弧径迹速度，mm/s	UL746A	8.4	0～2
比径迹速度，V	UL746A	180.0	160～235
UL 温度指数，℃	UL746B	200～220	200～240

PPS 与非导电纤维及填料制备的增强 PPS 具有优异的电性能，如表 7 所示。表中数据表明，玻纤增强 PPS 具有较低的介电常数，并且在很宽的频率范围内其损耗因子基本不变，除此之外，到 200℃时，其损耗因子仍保持低值，暴露于潮湿环境后其绝缘性能仍能保留，这一特性使得 PPS 可应用于高温、高频以及高湿度条件下的电器原件。图 6～8 为 PPS 的介电常数与频率、损耗因子与频率，以及体积电阻率与热水浸泡时间的关系曲线。

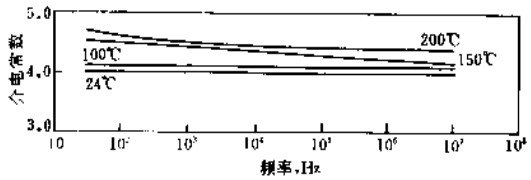


图 6 Ryton R 4 的介电常数与频率的关系[1,30,1,24]

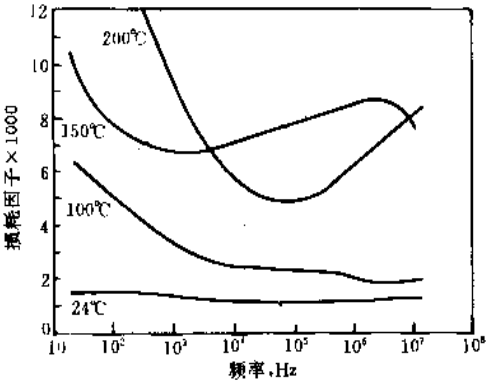


图 7 Ryton R 4 的损耗因子与频率的关系[1,30,1,24]

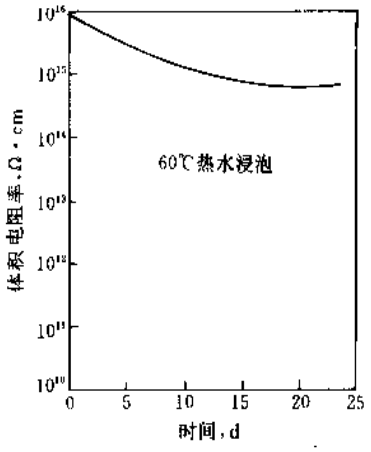


图 8 Ryton R-4 的体积电阻率与热水浸泡时间的关系[1,24]

玻纤增强PPS的耐电弧性较差，但可通过选用适当的无机物填充而得到改良，如表7所示。

表8　40%玻纤增强高分子量PPS的性能[1.21]

性　能	未增强		40%玻纤增强	
	A①	B②	C①	D②
拉伸强度，MPa	48.0	78.5	92.7	116
伸长率，%	1.1	21	0.5	0.8
弯曲强度，MPa	104	147	153	180
弯曲模量，GPa	3.85	3.40	11.5	11.9
冲击强度，J/m				
缺口	10.7	16.0	48.2	58.9
无缺口	80.3	578	139	289
热变形温度（1.82MPa），℃	111	105	239	241
断裂性			有	无

① 普通分子量PPS（须交联后才能用作塑料）。

② 高分子量PPS树脂。

表9　PPS纤维的性能

性能	Ryton PPS①[1.31]	Fortron KPS②[1.32]	帝人 PPS[1.33]	拜耳 PPS[1.34]
韧性，gf/d③	3.0～3.5	5～6	4.9	
伸长率，%	25～35	20～25	28	15～25
模量，GPa	5.88～6.86	6.86		
弹性回复率，%				
2%伸长	100			
3%伸长			87	
5%伸长	96			
10%伸长	86			
沸水收缩率，%	10～15		3	
干热收缩率，%				
180℃	4(130℃)		7	
200℃			10	
相对密度	1.37	1.37	1.35	
熔点，℃	285		284	280～290
连续使用温度，℃	190	190		190
瞬间使用温度，℃	232			230
介电常数				
1kHz	3.1～3.3			
1MHz	3.1～3.3			
损耗因子				
1kHz	0.003～0.005			
1MHz	0.005～0.009			
体积电阻率 Ω·cm	2.2～4.2 ×10¹⁶			

① 美国菲利浦石油公司商标。

② 吴羽化学工业公司商标。

③ 以每旦（den）纤度的拉断力来表示韧度。

用高分子量PPS制备的增强PPS，其热学、电学及耐化学药品性与上述增强PPS一致，但力学强度显著提高，如表8所示。

1.2.3.　PPS纤维的性能

PPS的热塑性性质使得PPS可以制成高性能纤维，用于纺丝的PPS必须是高分子量PPS。表9为几个PPS纤维生产公司的PPS纤维的性能。

PPS纤维具有优异的耐化学性，表10为PPS纤维在93℃浸泡一周的强度保留率。

表10　PPS纤维的耐化学药品性①[1.31,1.33]

化学药品	强度保留率%	化学药品	强度保留率%
48%H_2SO_4	100	三氯乙烷②	100
浓HCl	100	四氯乙烯	100
浓磷酸	95	10%HNO_3	75
乙酸	100	浓HNO_3	0
甲酸	100	50%铬酸	0～10
10%NaOH	100	5%次氯酸钠	20
30%NaOH	100	浓H_2SO_4	10
甲苯	75～90	丙酮②	100
四氯化碳②	100	二甲苯	100
氯仿②	100	Br_2（游离溴）	0

① 帝人公司及菲利浦石油公司PPS纤维。

② 沸点温度下一周。

PPS纤维有良好的耐热性，表11为PPS纤维与其它纤维在232℃暴露后的强度保留率。

表11　几种纤维经232℃后的强度保留率[1.31,1.33]

纤　维	强度保留率，%		
	24h后	3周后	5周后
PPS	95	93	61
Nomex	111	98	95
P84	116	105	79
Huyglas	80	93	79
聚酯	29	23	19
聚丙烯腈	3	1	
聚丙烯	熔融		

1.2.4.　PPS薄膜的性能

高分子量PPS树脂可以制成高性能薄膜，已有PPS薄膜商品的公司有美国菲利浦石油公司和日本东丽株式会社。其产品性能及与其它薄膜的性能比较如表12所

示。

表 12 PPS与其它薄膜性能的比较[1.35~1.39]

性能	Ryton PPS① 薄膜	Torelina② 薄膜	聚酯薄膜	Arimid 薄膜
厚度,μm	2~125	2~125	1.5~500	2~30
相对密度	1.35	1.35	1.40	1.50
拉伸强度,MPa	216	294/245③	245	490
伸长率,%	55	60/80③	130	60
拉伸模量,GPa	3.92	3.92/3.92③	3.92	12.7
耐折次数,次	>100000		>100000	>100000
熔点,℃	285	285	263	无
玻璃化温度,℃	90	92	69	280
燃烧性	自熄性	自熄性	慢慢燃烧	自熄性
热膨胀系数 ℃$^{-1}$	30×10^{-6}	30×10^{-6}	17×10^{-6}	8×10^{-6}
长期耐热温度 ℃	160(机械) 180(电学)	160(机械) 180(电学)	120	180
热收缩率,%				
200℃	1.5		2.0 (190℃)	0.1
250℃	3.5(230℃)			1.0
吸湿率,%	0.05	0.05	0.4	1.5
湿度膨胀系数 (%RH)$^{-1}$	2×10^{-6}	1.5×10^{-6}	12×10^{-6}	10×10^{-6}
耐有机溶剂性	优	优	优	优
耐酸性	优	优	优	良
耐碱性	优	优	优	优
介电强度 kV/mm	240	250	310	300
介电常数				
1kHz	3.0	3.0	3.3	4.5
1MHz	3.0	3.0	3.2	4.1
损耗因子,%				
1kHz	0.06	0.06	0.2	2.5
1MHz	0.18	0.18	1.0	3.0
体积电阻率 Ω·cm	5×10^{17}	5×10^{17}	10^{18}	5×10^{17}
表面电阻率,Ω	10^{16}		10^{16}	10^{16}

① 菲利浦石油公司薄膜。
② 东丽株式会社薄膜。
③ 挤出方向/垂直方向。

PPS薄膜具有优异的耐热性，其长期使用温度为160℃（机械）和180℃（介电强度）。拉伸强度与温度的关系如图9所示。

PPS薄膜除耐高温性能优异外，耐低温性能也很好，在−196℃下仍具有优异的强度和柔性。

PPS薄膜有很好的耐蠕变性，尺寸稳定性以及耐辐射性，如图10~12所示。

PPS薄膜具有优异的耐化学性和耐油性，以及耐氟里昂性，如表13所示。

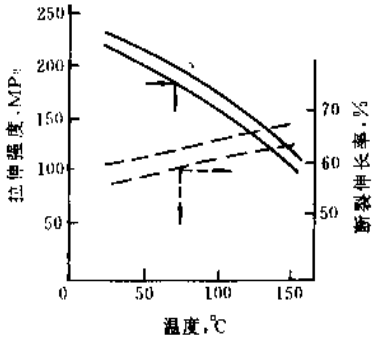


图 9 PPS薄膜的拉伸强度与温度的关系

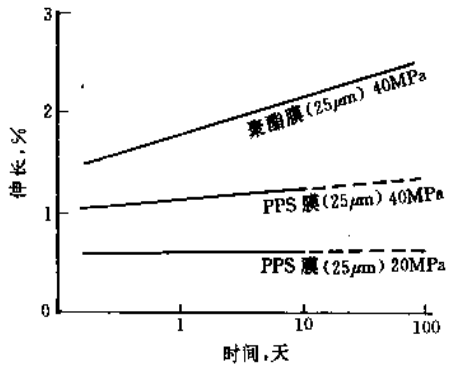


图 10 PPS薄膜的耐蠕变性

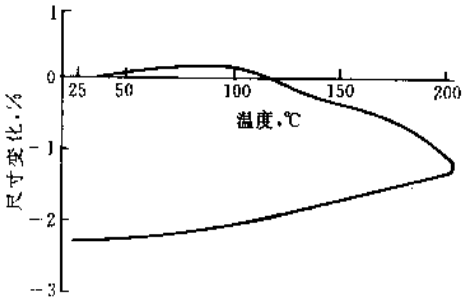


图 11 PPS薄膜的尺寸稳定性

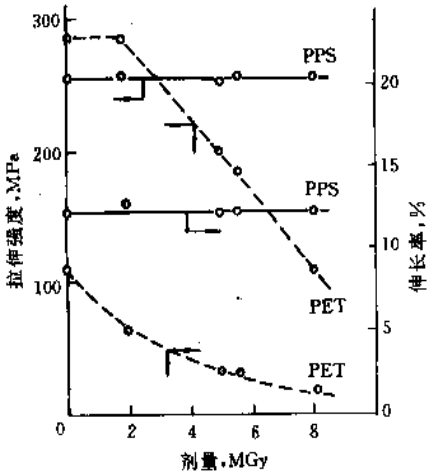


图 12　PPS 薄膜的耐辐射性

表 13　PPS 薄膜的耐化学性能①

化学品名	拉伸强度保留率,%	化学品名	拉伸强度保留率,%
浓 H_2SO_4	11	苯	100
30%H_2SO_4	96	甲苯	100
浓 HCl	100	甲乙酮	90
浓 HNO_3	0	α 环己烷	98
10%HNO_2	97	二氯甲烷	96
冰醋酸	100	Fuel C 异辛烷(50%)/	87
10%NaOH	94	甲苯(50%)②	
浓氨水	100	Fuel-C 异辛烷(85%)/	80
2%Na_2CO_3	98	甲醇(15%)	
45%$FeCl_2$	94	Fuel-C 异辛烷(80%)/	82
30%H_2O_2	80	乙醇(20%)	
甲醇	98	Fuel-C 异辛烷/十二烷	81
乙醇	100	基过氧化物(2.5%)	
丙酮	99	R-22 氟里昂③	89
四氯化碳	94	R-22 氟里昂④	84

① 东丽株式会社薄膜，除特殊说明外，浸泡条件为 30℃，10d。

② 60℃，500h。

③ 170℃（气相），400h。

④ 170℃（气相）1000h。

PPS 薄膜具有优异的电学性能，如图 13～16 所示。

1.2.5.　PPS 合金的性能

虽然 PPS 具有优异的耐高温性、尺寸稳定性、耐腐蚀性、阻燃性等，但价格较贵、加工温度高、制品的脆

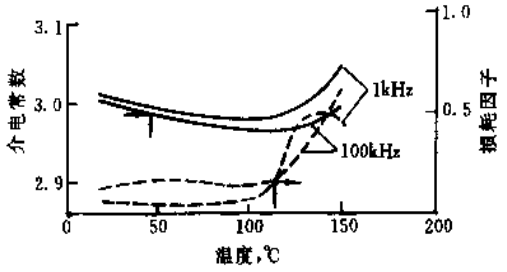


图 13　PPS 薄膜的介电常数和损耗因子与温度的关系

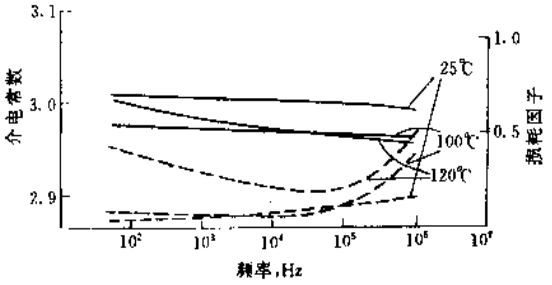


图 14　PPS 薄膜的介电常数和损耗因子与频率的关系

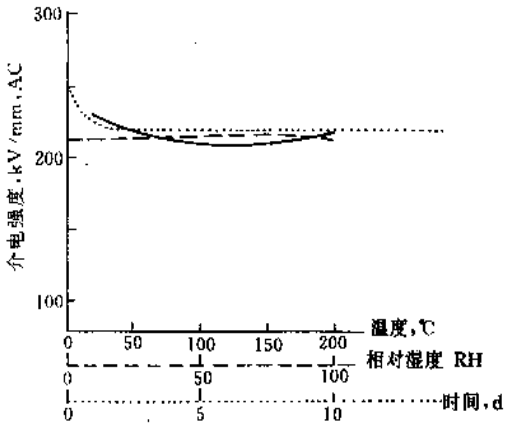


图 15　PPS 薄膜的介电强度与温度、湿度和时间的关系

性较大。因此，不少公司和学者将注意力放在 PPS 与其它树脂的共混改性上。目前已研究过的合金有 PPS/PTFE[1.40,1.41]、PPS/PA[1.42,1.43]、PPS/PSF[1.44～1.46]、PPS/PPO[1.47,1.48]、PPS/PES[1.49,1.50]以及 PPS/PE[1.51,1.41]PPS/PET[1.52]等。有关 PPS 与其它高分子材料组成合金的理论研究较少，目前正在不断增加，更多的研究为实用性研究，并已形成 PPS/PTFE、PPS/PA、PPS/PPO 等 PPS 合金商品。

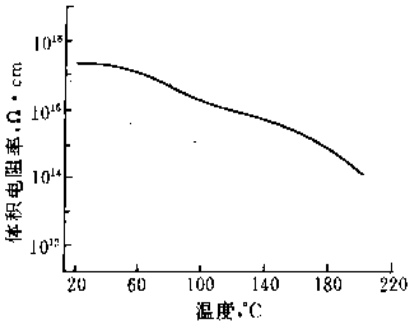


图 16 PPS 薄膜的体积电阻率与温度的关系

PPS 与 PTFE 的合金是研究较早，商品化也较早的 PPS 合金品种。虽然 PPS 具有优异的强度、模量、尺寸稳定性、强的附着性，但脆性较大、摩擦系数较大、耐磨性较差；而 PTFE 同样具有 PPS 的耐高温性，且具有好的韧性，低的摩擦系数，但强度较低、模量较低、耐蠕变性及附着性较差。而其合金则具有比较优异的性能，可作为耐摩擦等润滑材料使用，其基本性能如表 14 所示。有关 PPS/PTFE 合金的结晶形态学和结构研究已有文献[1.40]报道，在 PPS/PTFE 合金中，PPS 和 PTFE 微区存在明显的界面相互作用，在界面区，由于表面能的变化，其中一种物质可以移到另一物质的表面，PPS 可以作为 PTFE 结晶的成核剂，而 PTFE 却不会对 PPS 的结晶起促进作用[1.40]，在 PPS/PTFE 合金中，合金的结晶度与两组分结晶度线性加合的计算值相差不大，特别是在低 PPS 含量时[1.41]。

目前，有 PPS/PTFE 合金出售的公司有：菲利浦石油公司，旭硝子、住友电木等公司。

PPS/PA 合金的研究也有文献报道[1.42,1.43]，由于 PPS 和 PA 的溶度参数较为接近（分别为 12.5 和 12.7～13.6），因此制成的合金相容性较好，Fisher 等[1.42]为改善 PA-66 的化学稳定性以及高温下的稳定，用 PA-66、PPS 及 20%短玻纤制备了 PPS 合金，据报道，当 PPS 从 0%增加到 60%时，合金的拉伸强度几乎下降到 PA-66 的 58%，而弯曲模量却增加到 PA-66 的 130%，加入 PPS 制成的合金的耐水、酸、强碱、环己烷及甲苯的性能与 PA-66 比较有所改善。日本大日本油墨公司为改善 PPS 的脆性，降低 PPS 的价格，也研究了 PPS/PA 合金[1.43]，其主要性能如表 15 所示，据报道，这类合金已应用于汽车工业，如汽车引擎内的某些功能部件。

表 14 Ryton PPS RJ 系列的性能①[1.30,1.52]

性　　能	测试条件	RJ-4300	RJ-4315	RJ-4001	RJ-2315
静摩擦系数	P=3kgf/cm² (294.2kPa)	0.23	0.16	0.12	0.15
动摩擦系数	P=3kgf/cm² (294.2kPa) V=20cm/s	0.20	0.10	0.07	0.17
磨耗系数，$\frac{cm^3 \cdot min}{kg \cdot m \cdot h}\times10^{-8}$	P=3kgf/cm² (294.2kPa) V=100cm/s	180	100	70	130
Tabor 磨耗，mg	CS-17 轮荷重 1000g	70	55	50	70
相对密度	ASTM D792	1.45	1.54	1.69	1.65
拉伸强度，MPa	ASTM D638	177	118	73.5	12.7
伸长率，%	ASTM D638	1.3	0.9	0.5	1.5
弯曲强度，MPa	ASTM D790	245	147	108	157
弯曲模量，GPa	ASTM D790	19.6	17.7	14.7	8.83
压缩强度，MPa	ASTM D695	196	118	83.4	123
Izod 冲击强度，J/m					
缺口	ASTM D256	58.8	49.0	29.4	58.8
无缺口	ASTM D256	294	245	88.2	245
洛氏硬度 R 标	ASTM D785	122	118	118	118
热变形温度②，℃ (1.82MPa)	ASTM D648	>260	>260	>260	>260
热导率，W/(m·K)		0.42	0.35	0.35	0.29
线膨胀系数②，$℃^{-1}$	ASTM D696	10^{-5}	1.2×10^{-5}	2.0×10^{-5}	2.7×10^{-5}
燃烧性	UL-94	V-0	V-0	V-0	

① 美国菲利浦石油公司 PPS/PTFE 合金牌号。

② 260℃退火 4h 样品。

表 15　DIC　PPS-PN 系列的性能①[1.43]

性　能	ASTM	PN-115	PN-130	PN-215	PN-230	PPS②	PA-66②
PPS/PA		25/75	25/75	50/50	50/50	100/0	0/100
玻纤含量，%		15	30	15	30	30	30
相对密度	D792	1.29	1.40	1.34	1.47	1.58	1.37
吸水率，%							
23℃，24h，水	D570	0.6	0.5	0.4	0.3	0.02	0.7
大气中平衡	D570	1.70	1.35	1.00	0.08		1.80
拉伸强度，MPa	D638	118	167	108	147	137	167
焊接强度，MPa	D638	58.8	73.5	49.0	58.8	49.0	88.2
弯曲强度，MPa							
MD③	D790	137	235	127	196	172	235
TD③	D790	93.1	108	68.6	73.5	73.5	147
弯曲模量，GPa							
MD③	D790	5.88	9.80	5.88	8.82	10.8	8.82
TD③	D790	3.43	3.92	3.72	4.41	5.39	3.92
压缩强度，MPa	D695	137	157	132	152	152	167
剪断强度，MPa	D618	63.7	73.5	58.8	68.6	68.0	78.4
冲击强度，J/m							
缺口	D256	58.8	98.0	58.8	88.2	78.4	88.2
无缺口	D256	294	490	196	392	294	588
洛氏硬度　R 标	D785	121	121	121	121	122	120
热变形温度，℃ (1.82MPa)	D648	245	245	250	250	260	245
UL 温度指数（参考），℃	UL-746B	130～140	130～140	150～170	150～170	200～220	100～110
线膨胀系数，$℃^{-1}$	D696	3.3×10^{-5}	2.0×10^{-5}	3.2×10^{-5}	2.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}
体积电阻率，Ω·cm	D257	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{15}
介电常数	D150	3.3	3.3	3.5	3.6	3.8	3.5
介电强度，kV/mm	D149	18	18	18	18	17	18

① DIC　PPS-PN 为大日本油墨公司 PPS/PA 合金商品牌号。

② 分别为 30%玻纤增强 PPS 和 PA-66。

③ MD 为挤出方向，TD 为垂直方向。

PPS/PPO 合金也有商品出售。由于 PPS 具有优异的耐高温性，但价格较贵，介电系数较高，而 PPO 也为耐高温材料，价格稍便宜，介电系数较低，因此制成的合金可望用作耐高温材料、电子电气高频场合下使用的材料等。据报道[1.47]PPS 和 PPO 的相容性较差，只有通过比较特殊的合金化技术（如加入相容剂）才能制成合金，可选用的相容剂有环氧树脂改性 PS、接枝 PS[1.54]等。表 16 为 GEP 公司的 PPS/PPO 合金的典型性能。

除上面三种已有商品出售的合金外，PPS/PSF 合金的理论研究也有文献[1.44～1.46]报道，用 α-氯萘为溶剂进行溶液共混时可得一均一溶液，但进行熔融共混时，两种聚合物的相容性较差。当共混物中 PSF 含量增加时，共混物结构由 PPS 连续相变为 PSF 连续相，同时 PPS 球晶形态也变得不规则，最后变得无规。这一共混物在进行热处理前，PPS 的 T_g、T_m 以及 PSF 的 T_g 不受共混物中两种组分含量的影响，但在 300℃或 350℃热处理后，由于氧化交联反应的影响，PPS 和 PSF 的 T_g 均发生了升高，350℃处理 3 小时后，PPS 的 T_m 消失，说明形成了网状结构，在 400℃左右处理时，对应于 PSF 的 T_g 也发生了消失。有关 PPS/PSF 合金的性能可参见 1.9.1. 节。

1.3.　PPS 树脂的生产工艺方法

1.3.1.　PPS 树脂的合成方法

PPS 树脂的合成早在 1888 年就有报道[1.1]，之后，许多学者在 PPS 的合成上作了大量的研究工作。1967 年，美国菲利浦石油公司发表专利[1.4]，用硫化钠和对二氯苯为原料在极性有机溶剂中合成 PPS，PPS 才实现了工业化生产。在 PPS 的合成研究中，形成了多种合成方法，主要研究过的合成方法有：利用 Friedel-Crafts 反应制备 PPS[1.1]；对卤硫酚（盐）的自缩聚[1.55]；对卤二苯和硫黄的熔融聚合[1.2,1.56]；硫黄和苯的聚合[1.57]；碱金属硫化物（或碱土金属硫化物）与对二卤苯的溶液缩聚（硫化钠法，参见 1.3.1.1. 节）；硫黄和对二氯苯的溶液缩聚（硫黄

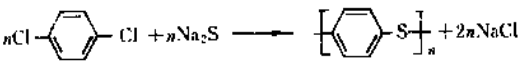
表 16 Noryl APS①的性能[1.47]

性 能	ASTM	条 件	APS430	APS440
玻纤含量,%			30	40
相对密度	D792		1.48	1.60
吸水率,%	D570	23℃、24h	0.02	0.01
成型收缩率,%	D955	流动方向	2～3	2～3
热变形温度,℃	D648	1.82MPa	255	260
线膨胀系数,℃ $^{-1}$		-30～30℃	0.015～0.020	0.015～0.020
燃烧性	UL94	$T=1/32''$	V-0 相当	V 0 相当
介电常数	D150	1kHz	3.3	3.6
损耗因子	D150	1kHz	0.003	0.005
体积电阻率 Ω·cm	D257		10^{16}	10^{16}
介电强度 kV/cm	D149	$t=1$mm	25	23
耐电弧性，s	D495		80	90
拉伸强度，MPa	D638		118	127
伸长率,%	D638		8	8
弯曲强度，MPa	D790		176	196
弯曲模量，GPa	D790		7.35	9.80
冲击强度，J/m	D256	缺口	98	98

① 日本 GEP 公司 PPS/PPO 商品牌号。

溶液法，参见 1.3.1.2. 节)；二苯二硫醚 ($C_6H_5SSC_6H_5$) 在路易斯酸作用下的聚合[1.58]等。目前用于工业生产的方法只有两种：即硫化钠法和硫黄溶液法。

1.3.1.1. 硫化钠法生产 PPS 树脂[1.4,1.59] 用本法生产 PPS 的单体为对二氯苯和硫化钠（或硫氢化钠，NaHS)，反应式为：



用于反应的硫化钠一般为无水硫化钠，无水硫化钠的制备方法有两种：第一种为釜外脱水制备，即将含结晶水的硫化钠通过真空加热脱水等方法制备；另一种方法为釜内脱水，如用 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 为溶剂时，加热 NMP 与含结晶水的硫化钠组成的溶液可以蒸馏出含水的溶剂从而达到脱水目的。其中釜内脱水制得的硫化钠活性较高（因直接用作反应物)，而釜外脱水产物由于准确分析含量以及在保存过程中防止重新吸水及防止氧化等存在一些困难，因而影响投料比，目前基本未采用。为了得到活性较高的硫化钠，目前工业生产上一般采用 NaHS 代替硫化钠，通过 NaHS 与 NaOH 反应制备 Na_2S 直接参加反应。另一种获得活性较高硫化钠的方法为硫黄在溶剂中转化为硫离子直接用作反应物（参见 1.3.1.2. 节)。

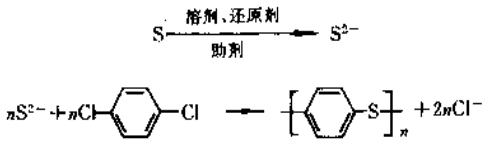
用于生产 PPS 的溶剂为极性有机胺类溶剂，如 NMP、吡啶、*N*,*N*-二甲基甲酰胺、*N*,*N*-二甲基乙酰胺、*N*-甲基己内酰胺、六甲基磷酰三胺(HMPA)等，在工业生产上一般采用 NMP、HMPA 和 *N*-甲基己内酰胺。

缩聚反应一般在 170～280℃进行，升高反应温度可以缩短聚合反应时间。两种反应单体的配比以等摩尔比最好，但在实际生产中所采用的摩尔比一般为对二氯苯：硫化钠=1.05：1.00，即对二氯苯稍微过量。

以 NMP 为溶剂，硫化钠和对二氯苯为原料合成 PPS 树脂的工艺过程可概述如下：

将 NMP、Na_2S 及少量 NaOH 加入反应釜中，加热升温，通氮气保护反应体系，至蒸馏物中水分含量达所需要求为止（水分量由原材料计算)，此时反应釜内温度一般为 200～205℃，冷却反应体系至 170℃左右，加入对二氯苯及补加量的 NMP，密封反应釜，慢慢升温至 230～270℃，并在该温度下反应 3～6 小时，冷却、分离、洗涤、烘干即得 PPS 树脂原粉。

1.3.1.2. 硫黄溶液法合成 PPS 树脂[1.5,1.6,1.60～1.62] 用这一方法生产 PPS 树脂所用的溶剂与硫化钠法相同，反应条件也大致相同，主要区别为所用的硫单体为单质（硫黄）而非化合物。用这种方法合成 PPS 树脂的反应式为：



硫黄转化为硫离子（硫化钠）在强碱介质中进行，所

选用的还原剂要求既具有强的还原性，又容易从反应体系中除去，同时要求对聚合反应不产生副作用。可选用的还原剂包括无机还原剂和有机还原剂，如金属、低价金属离子盐类、醛类及有机酸类等。还原产物即S^{2-}直接参加缩聚反应。缩聚反应过程与硫化钠法类似。

与硫化钠法合成PPS树脂比较，硫黄溶液法具有以下几个特点：由于省去了硫化钠法中耗时的脱水步骤，因而反应周期短（或节省脱水装置）；硫单体利用率高，因而成本较低（国内）；省去了耗能的脱水步骤，因而能耗低；由于反应体系中存在着未反应完的还原剂，可以保护反应体系中的硫离子、减少硫离子的氧化；缺点是由于加入了还原剂及助剂，增加了反应副产物。

不管是硫化钠法还是硫黄溶液法生产PPS树脂，如不加入适当的催化剂，合成的树脂的分子量都不高，一般为2×10^4左右（$\eta_{inh}=0.16dl/g$左右，η_{inh}的测定参见1.5.2.节），只能用作涂料，通过热处理（参见1.3.2.节）后才能用作塑料。

两种合成方法所合成的PPS树脂中都存在少量的低聚物。在硫化法所合成的PPS树脂中，存在着两大类低聚物：线形苯硫醚低聚物和环状苯硫醚低聚物。其中线形苯硫醚低聚物包括氯端基苯硫醚低聚物、单氯端基苯硫醚低聚物、以及非氯端基低聚物，还存在二苯并噻吩[1.63,1.64]；环状低聚物主要为苯硫醚环状五聚体、六聚体和七聚体。硫磺溶液法合成的PPS树脂中的低聚物与硫化钠法合成的PPS中的低聚物相似[1.65]。

1.3.1.3.　高分子量PPS的生产方法[1.59,1.66]　高分子量PPS可以通过两种途径获得，一种途径是将中等分子量PPS在氧气（空气）存在下进行热处理（参见1.3.2.节）提高分子量，用这种方法获得的高分子量PPS是支化（或交联）型的，只能用作塑料，不能用于制造薄膜和纤维。制造高分子量PPS的另一种途径是通过缩聚反应直接制备，用这种途径制造的高分子量PPS可以是支化的，也可以是线形的，产品可以用于制造薄膜和纤维。本节只讨论利用缩聚反应制造高分子量PPS这一途径。

用硫化钠法和硫黄溶液法都可合成高分子量PPS，其生产过程除上文所述外，一般要在反应体系中加入催化剂及第三单体。可采用的催化剂有：乙酸钠、乙酸锂、苯甲酸钠、对甲苯磺酸钠、磷酸三钠等，用量为对二氯苯摩尔数的0.1～2倍，反应温度一般要大于245℃，否则所采用的碱金属羧酸盐类催化剂的催化效果不明显。可选用的第三单体有：1,2,4-三氯苯、2,5-二氯苯胺、2,5-二氯硝基苯等多卤代物或多官能取代苯，最常用的第三单体为1,2,4-三氯苯，其用量一般控制在单体摩尔数的1%以下，用这种方法合成的PPS的分子量可达到200000以上[1.67]。反应完毕后同上述方法回收产物。

以上三种合成PPS及高分子量PPS的工艺流程如图17所示。

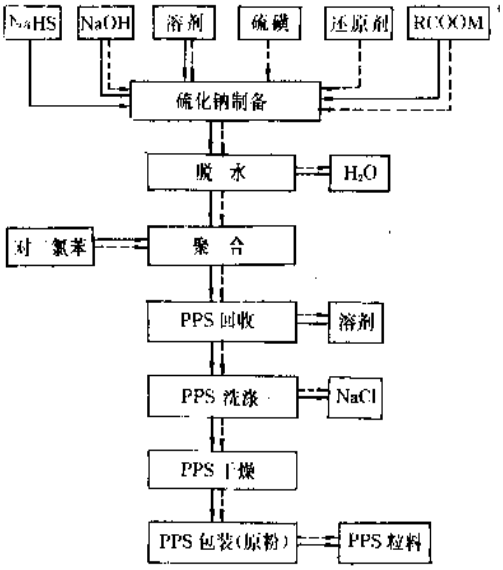


图17　PPS树脂生产工艺简图

—硫化钠法　····硫黄溶液法

①加入时制高分子量PPS树脂

1.3.2.　PPS树脂的交联

普通PPS树脂的分子量较低（如美国菲利浦石油公司通用PPS树脂的分子量为20000左右），不能直接用作塑料，必须提高分子量后才能用作塑料。提高PPS树脂的分子量有两种途径：一是在聚合过程中改变反应条件、添加催化剂及第三单体直接合成高分子量PPS树脂（参见1.3.1.3.节）；另一种是对所合成的PPS树脂进行后处理提高分子量。

由于PPS树脂的结构为苯环、硫原子交替结构，其中的苯环可发生卤化、硝化等[21]反应生成取代聚苯硫醚，硫原子可被氧化剂氧化为砜和亚砜等[21]，因此可以用某些化学品对PPS进行化学处理，达到提高分子量的目的。曾汉民等[68]研究了过氧化氢、高锰酸钾氧化处理后PPS结构和性能的变化。在过氧化氢氧化处理后的PPS结构中，存在着大量的砜基和亚砜基团，并有显著的C—O—C苯醚键，由于作者选用的处理温度在PPS的T_m附近，因此，处理后的PPS粉末的结晶度未受到显著影响，但PPS的结晶能力却显著下降，利用过氧化氢处理后的PPS的机械强度较好，但交联度高的性能较低，可能是由于交联度高的缘故。在高锰酸钾氧化处理体系中，处理后的PPS结构中形成了较多的C—O—C苯醚键，硫原子则主要氧化为砜基，这一氧化处理过程对PPS熔融流动性的降低非常显著，但处理后PPS的强度较差。除过氧化氢、高锰酸钾作PPS的氧化剂提高分子量外，还

有多种氧化剂可使PPS发生氧化交联提高分子量，如硫黄[1.69]等。

前已述及，PPS树脂为热塑-热固性树脂，即在高温下可发生交联反应，因此，除化学氧化交联提高分子量外，还可用热氧化交联提高PPS树脂的分子量。用热氧化交联提高PPS分子量的方法有两种：熔融交联和固相交联。PPS的熔融交联在树脂的熔点以上进行，交联温度可选用315～425℃，交联的气氛为空气；在交联过程中可观察到PPS树脂熔化、变黑，流体不断变稠，持续长时间的交联可得到黑色不熔固体[1.21]；为便于控制，熔融交联温度一般选择350℃以下；交联产物为大块固体。PPS热氧交联的另一途径为固相交联，固相交联所选用的气氛仍为空气，交联温度为175～280℃，在交联过程中可观察到随交联的进行，PPS的颜色逐渐变深(由白色→黄色→褐色)，最后得到部分交联的PPS树脂[1.21]，由于这一交联方法易于控制，交联后的树脂形态仍为粉末，可直接用于成型加工，因此，这一交联方法为工业生产所采用。PPS树脂固相交联的熔体指数与交联时间的关系如图18所示。

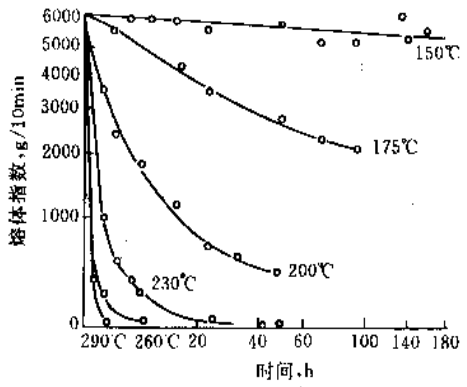


图18 PPS树脂的熔体指数与交联时间的关系[1.21]

PPS树脂的热氧交联对树脂的结晶行为有明显的影响。曾汉民等[1.70]研究了交联对PPS球晶结构的影响，观察到交联PPS的球晶直径为20～30μm，270℃固相交联22小时后的样品，从熔体结晶时仅形成少量的微晶，说明交联对PPS结晶的成核密度有明显的影响，但是，未交联和固相交联的PPS中球晶的大小基本一致，说明固相交联阻碍了小球晶（晶核）的形成，但对晶体尺寸几乎无影响。用X衍射分峰法对PPS结晶行为的研究表明[1.16]，固相热处理使PPS的结晶度有下降的趋势，但在接近熔点的温度下进行长时间的热处理，可使晶粒进一步完善化，其结果是使得粉末的熔点、熔融焓及熔融熵显著增大。

热氧交联处理对PPS的化学结构有较大的影响，主要表现在增加了PPS结构中的C—O基团，苯环上的1,2,4-三取代，降低了苯环的对位取代以及C—S键数目[1.7]。根据这一现象，作者[7]认为，在PPS的交联过程中发生着四种反应，即：链增长反应；氧化交联形成1,2,4-三取代产物的反应；形成1,2,4-三取代产物的热交联反应和从外部摄取氧气，脱去SO_2的反应。上述四种可能的反应分别得到了其它研究者[1.63,1.71]的证实。

热氧交联处理对PPS的性能也有较大的影响。对PPS涂层性能的研究结果表明，固相交联PPS及未交联的无定形PPS，其耐腐蚀性较差，而370℃熔融交联所得涂层的耐腐蚀性却相当高[1.70]。由于交联可使PPS的熔融粘度增加，但使PPS对填料的亲合性、最大结晶度、可塑性等降低，因而对制品的性能也有影响，因此，在进行热氧交联处理时，必须对其粘度变化作跟踪监测。

除用氧化交联提高分子量外，还可用有机胺[1.72]、有机硫[1.73]等与PPS发生交联反应提高分子量。

1.4. PPS树脂的成型加工方法

不同规格的PPS树脂可以用作涂料、塑料、纤维及薄膜。用作纤维及薄膜的PPS树脂必须是高分子量PPS树脂，用于涂料及塑料的PPS树脂可以是中等分子量PPS树脂，用作塑料时，必须经过交联处理，以提高树脂的分子量，满足成型工艺的要求。表17为几种成型方法对树脂熔体指数的要求。

表17 PPS树脂的熔体指数[1.21]

树　　脂	熔体指数①，g/10min
原粉	3000～8000
粉末涂料	1000
玻纤增强树脂原料	60
无机物增强树脂原料	600
烧结和压制成型树脂原料	0

① ASTM D1238，316℃，5kg负荷测定。

1.4.1. PPS涂层的加工方法[1.21,1.74]

PPS具有优异的耐热性及耐腐蚀性，并且与钢材、铝材等金属材料有良好的附着力，因而与填料、其它高分子材料配合制成防腐蚀涂层、耐磨涂层以及不粘涂层等。视被涂工件的大小，涂覆可采用浸涂、喷涂等工艺，不管采用哪种方法，涂层的制备总要包括涂料的配制，涂覆、固化（烧结）三个步骤，如图19所示。

1.4.1.1. 涂料的配制 视涂覆工艺不同，PPS可以配制成干粉或悬浮液涂料。对防腐蚀用PPS涂料，其组成一般为PPS树脂原粉、钛白粉、其它颜料（如铬绿、

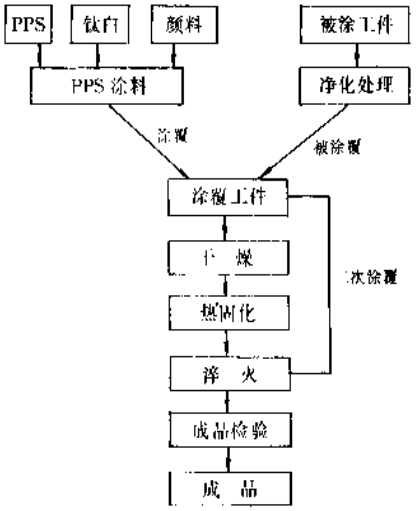


图 19　PPS 树脂的涂覆工艺流程

钴蓝、炭黑等)；而耐磨涂料除上述组成外，一般要加入 SiO_2 等耐磨物质；不粘涂层则需加入聚四氟乙烯等。配制方法为，将已称量的各种组分混合后，进行研磨，使其混合均匀，磨细，即得 PPS 干粉涂料；配制悬浮液涂料时，可选用酒精或水作液体，配制的涂料的固含量以20%左右为宜，当选用水作液体时，由于 PPS 粉在水中的润湿性较差，一般要加入表面活性剂，其中以 Triton X-100（化学名为聚乙二醇辛基苯基醚）最为常用。不论是配制干粉涂料还是悬浮液涂料，为得到表面光滑平整，质量上乘的涂层，都要求所配制的涂料具有较小的粒度。

1.4.1.2.　PPS 涂料的涂覆　PPS 涂料的涂覆可采用悬浮液浸涂、悬浮液喷涂、干粉喷枪喷涂、干粉静电喷涂、流化床涂覆等涂覆工艺完成。一般来讲，较薄的涂层采用悬浮液涂料，而较厚的涂层则采用干粉涂料。涂覆前要求对被涂工件进行表面净化处理，处理的好坏直接影响涂层的性能及使用寿命，涂覆时要求被涂工件表面上所涂的涂料厚薄均匀，以保证最终所得的涂层质量上乘。

1.4.1.3.　PPS 涂层的固化　PPS 涂层的固化一般在 300～380℃进行。在实际操作中，常采用的条件为：初始几次固化温度稍低，随涂覆次数的增加，固化温度相应提高，在最后一次固化完成后对所涂工件进行淬火处理，以降低 PPS 涂层内部的结晶度，得到表面光滑平整、韧性好的涂层。将所涂工件进行针孔检验，如有针孔还必须进行修补，直到无针孔为止。推荐的固化条件如表18 所示。

在固化过程中，仔细地控制固化温度和固化时间是很重要的，性能优异的涂层应该是可弯曲的和充分交联的。当固化不足时，通过淬火处理得到的涂层开始是可弯曲的，韧性好，但是在使用过程中，特别是使用温度较高时，由于退火影响使得 PPS 涂层发生结晶作用而变脆。当过度固化时，由于 PPS 发生了大范围内的交联，交联度过高，因而也显脆性。

表 18　PPS 涂层的固化条件[1.21]

涂层方法	固化温度，℃	固化时间，h	
		最短	最长
悬浮液（0.025～0.05mm）	371	45min	12
	385	30min	8
	399	20min	5
	413	15min	1
流化床（0.25mm）	427	10min	1
	371	2	8
	385	2	8
	399	1	4

1.4.2.　PPS 塑料的加工方法

PPS 为热塑性聚合物，可用热塑性塑料的加工方法进行加工，如注射成型、挤出成型等。将 PPS 树脂与所需填料预先充分混合后在挤出机上进行纤维挂胶包覆、冷却切粒制得 PPS 塑料粒料，用于注射成型。

1.4.2.1.　PPS 的注射成型[1.75,1.74,1.21]　注射成型为 PPS 塑料的主要成型方法，不论是纯 PPS 树脂还是增强 PPS 都可用这一方法进行加工，用于成型加工的注射机选用柱塞式和螺杆式均可。注射成型时可选用的加工条件为：料筒温度 290～370℃，大多采用 310～320℃；注射压力 50～200MPa，一般选用 80～140MPa；注射速度以中高速为好；螺杆转速 50～100r/min，成型时间 5～10s；保压时间 10～15s，视所注射的工件大小及树脂品种而定。模具温度可选用较宽的范围，但以避开玻璃化转变区为好，因此，低温模具可选择 35～75℃，高温模具可选用 120～180℃。一般地讲，使用高温模具时，得到的制品表面光洁度好、制品的结晶度高，热变形温度较高，尺寸稳定性好。图 20～23 为模具温度对制品性能的影响，表 19 为低温模具和高温模具成型的 40%玻纤增强 PPS 的性能。

用注射成型进行加工的 PPS 原料可以不预干燥而直接使用，注射废料及边角余料可以以 30～40%的比例加入原材料进行再加工，制品性能与全由原材料注塑所得制品性能相差甚小。

注射成形品一般要经过后处理才使用，如退火处理可以提高制品的热变形温度、尺寸稳定性、力学模量等，视要求而定。

表 19 模具温度与退火处理对 PPS 性能的影响①[1.21]

性 能	38℃模具	149℃模具	退火处理②
表面结晶度,%	<10	60～65	60～65
拉伸强度, MPa	130	121	112
伸长率,%	1.25	0.89	0.92
弯曲强度, MPa	180	160	170
冲击强度, J/m			
缺口	74	58	64
无缺口	313	175	143
热变形温度 (1.82MPa),℃	232	243	241

① 40%玻纤增强 PPS。

② 38℃模具所得样品在 200℃退火处理 2 小时。

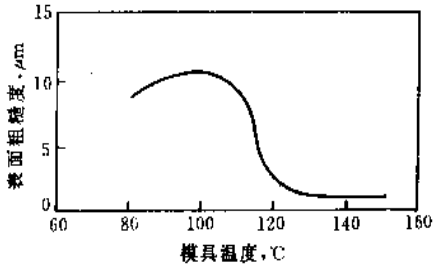


图 20 表面粗糙度与模具温度的关系[1.74]

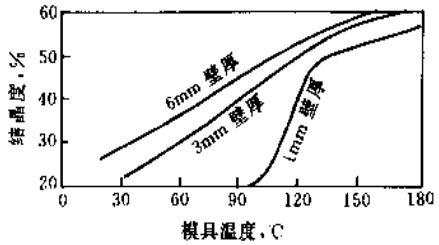


图 21 结晶度与模具温度的关系[1.74]

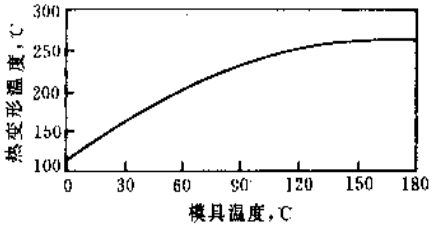


图 22 热变形温度与模具温度的关系[1.75]

样品壁厚 6.35mm，热变形温度按 ASTM D648 法测定

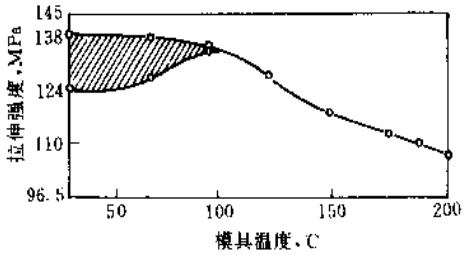


图 23 模具温度对玻纤增强 PPS 拉伸强度的影响
(阴影表示所测值的范围)[1.13]

1.4.2.2. PPS 的压制成型[1.21,1.74] PPS 树脂可以用压制成型方法进行加工，用于压制成型的 PPS 要求具有较高的粘度。PPS 压制成型的方法及条件为：将原料加入模具进行预成型或冷压，使用压力为 15～20MPa；将模具连同 PPS 一道进行加热，加热终温不得低于 305℃，一般采用 310～370℃；压制压力为 7～30MPa；以 2℃/min 左右速度进行冷却以避免开裂和空隙，直到 230℃左右为止，当冷却到 150℃左右时便可取出制品。

另一种压制成型方法为层压成型，所需的增强剂一般为纤维布。成型工艺及条件为：将纤维布浸入 PPS 悬浮液或熔体或者用流体床法将 PPS 树脂粉末均匀地撒落在纤维布上进行挂胶，然后在 370℃左右进行固化交联制得含胶纤维布；将这种含胶纤维布按一定要求进行重迭，然后热压，热压温度一般选用 310～370℃，压力 7～30MPa；控制降温速度将温度降至 170℃左右时便可取出层压制品。

1.4.2.3. PPS 的烧结成型[1.21,1.74] PPS 树脂的烧结成型包括五个步骤：PPS 与填料混合；树脂的预固化；冷压；控制升温；控制降温。这一过程的典型条件为：树脂的预固化温度低于熔点，时间 10～20h；冷压压力 70MPa；控制升温速度 0.5℃/min，直到烧结温度 360～370℃并保温 2～3 小时；以 0.5℃/min 左右降温，直到 170℃左右，取出烧结件。在升温和降温过程中，不应该对制件施加压力，慢的升降温速度是为了降低制件内部的温度梯度。

1.4.3. PPS 纤维和薄膜的加工[1.76～1.78]

用高分子量 PPS 树脂可以进行熔融纺丝和制膜，典型的加工条件为：PPS 的预干燥温度 120～150℃，时间 4～6h；料筒温度 290～320℃，PPS 厚片及纤维的拉伸条件为：拉伸温度 90～150℃，拉伸倍数 3～4 倍，热定型温度180～280℃，热定型时间 2～60s。在挤出时，必须注意控制挤出厚片或初生纤维的冷却条件，以使得厚片或初生纤维的结晶度较低，使后续拉伸工艺顺利进

行。

同PET纤维的制备一样，PPS纤维也可通过高速纺丝一步制得[1.80]。

1.5. PPS的产品规格及分析方法

由于PPS纯树脂及增强品种（商品牌号）较多，已超过140个，主要包括玻纤、碳纤、凯芙拉纤维、各种无机填料增强品种以及共混合金、纤维、薄膜等品种，因此，其规格较多，相应地其分析方法也较多。本文仅对纯树脂的规格和分析方法作一简介。

1.5.1. PPS树脂原粉的规格

PPS树脂原粉有各种分子量差别，各种用途差别（如作电子元器件封装时要求高纯度），因此，规格也不一样，下面只对几种主要规格作一介绍。

PPS树脂原粉的规格为：

外观：白色或近白色粉末

相对密度：>1.30

熔点：275～290℃

粘度（η_{inh}）：0.13～0.25dl/g（涂料用），交联后可作塑料用）

<0.13dl/g（涂料用）

>0.25dl/g（薄膜、纤维用）

粘度（η_m）：<20Pa·s（涂料用）

20～300Pa·s（涂料用，经交联后可作为塑料）

>3000Pa·s（薄膜、纤维用）

熔体指数（MI）：>6000g/10min（涂料用）

6000～1000g/10min（涂料用，交联后可作塑料用）

<1000g/10min（薄膜、纤维用）

上述指标为PPS树脂原粉指标，如经过共聚改性制备的PPS，其指标可不遵从上述指标。

1.5.2. 分析方法

PPS树脂的分析方法较多，为与上文对照起见，只对所列规格的分析方法进行介绍。

外观：目视。

熔点：用热分析方法测试，升温速度10℃/min，气氛为惰性气体，如氮气。

η_{inh}：对数比浓粘度，测定溶剂为α-氯萘，测定温度为206℃，样品浓度为0.4g/100ml溶液。

η_m：低切变粘度，测定温度为303℃。

MI：用ASTM D1238—70法测试，测定温度为315℃，5kg负荷，口模直径0.209cm，长度0.8cm。

相对密度：ASTM D792法测试。

1.6. 经济概况

1.6.1. 生产能力及产量

美国、日本及欧洲的PPS树脂生产能力及复合材料加工的公司情况如表20和表21所示。

表20 国外PPS树脂生产厂(公司)情况

公司名	商标名	投产时间	目前装置能力 t/a
菲利浦石油	Ryton	1971年	7500
吳羽化学工業	吳羽KPS	1987年4月	3000
東ソー・サスティル（Toso Susteel）	サスティル（Susteel）	1986年11月	3000
トープレン（Tohpren）	トープレン（Topren）	1987年11月	3600
東レ-菲利浦（Toray-Phillips）	トレリナ（Torelina）	1987年11月	7500
出光石油化学	出光PPS		120
德国拜耳	Tedur	1990年	4000
大日本油墨化学工業	DIC PPS		3000
合　　计			>30000

表21 国外PPS加工公司情况

公司名	商品名	生产时间
菲利浦石油	Ryton	1968年
Mobay	Tedur	1988年
Hoechst-Celanese	Fortron	1986年
Polymercomposite	PPSGL	1987年
Solvay	不详	不详
Hoechst	不详	1987年
Ciba-Geigy	Craston	不详
東ソー・サスティル	サスティル	1985年
旭硝子	旭PPS	1976年
住友電木	スミコンFM	1985年
三菱化成	ノバップス	1987年
東麗	トレリナ	1984年
聚合塑料	フォートロン	1986年
電気化学工業	电气PPS	1986年
宇部興産	宇部PPS	1987年
東洋紡績	TS	不详
帝人	不详	不详
GE塑料	Supec	1987年
拜耳	Tedur	不详
大日本油墨化学	DICPPS	1976年
東燃石油化学	不详	1987年
出光石油化学	出光PPS	不详

中国PPS的研究工作开始于1970年左右，至今已建立过PPS树脂的生产装置数套，其中自贡市化学试剂厂的150吨/年PPS树脂中试生产装置是由四川大学材料所、化工部第八设计院和工厂共同开发的，目前厂、校、院三方正在着手设计千吨级装置。

1.6.2. 售价及经济分析

国外PPS树脂的售价因牌号不同而相差很大，大致范围为3.75～15美元/kg。国内售价因生产厂及牌号不同也相差很大，目前售价为6.0～10万元/t。

PPS为价格较昂贵的工程塑料，因其性能优异，故其价/质比不高；由于PPS复合材料的相对密度较小（一般为1.6～2.0），而且其价格/体积比也不高，所以其应用领域相当广阔。

目前，国内可购买的品种有：树脂原粉、涂料、40%和30%玻纤增强品种等[1.81,1.82]。

1.7. 毒性与安全[1.21]

PPS涂料经过毒性实验，老鼠的半致死量LD_{50}超过23.1g/kg，狗超过4g/kg。照此推算，70kg体重的人的半致死量将超过1.61kg（以鼠为基准）和0.28kg（以狗为基准）。以PPS原粉为原料，小白鼠为对象进行了毒理学研究，结果表明，口服PPS无毒，但PPS对皮肤和眼睛会产生轻微刺激，通过呼吸吸入的PPS在体内表现为惰性物质，长期吸入不会对健康产生危害。

美国卫生设备基金会(NSF)已批准将PPS涂层(PPS+TiO_2，PPS+PTFE+TiO_2)用于管道、泵等与饮用水接触的设备，40%玻纤增强PPS用于制造使用温度在82℃以下的饮水设备的阀门，管道装配元件等。在添加剂符合食品添加剂前提下，PPS以及PPS与全氟聚合物涂层可以用于直接与食品接触的设备。美国食品与药物管理局（FDA）同意将这种涂层用于与食品接触的饮食设备。

尽管PPS的热分解温度很高，但在加工温度下仍有微量分解，因为热分解产物中的二氧化硫、COS等会对粘膜产生刺激，因此，加工车间应有防护措施，特别是加工温度超过370℃时，应有通风设备。

1.8. 用 途

PPS具有优异的电性能、耐热性、耐腐蚀性，并且机械性能及加工性能良好，因而其用途极为广泛。可用于电子电气、家电、汽车、精密机械、航空航天、石油、化工、食品等工业部门，本文只对几种主要的用途作一介绍。

1.8.1. 电子电气

PPS在电子电气工业的用途为其主要用途之一，1986年，美国用于电子电气领域的PPS占整个用途的50%、日本占总用途的40%，欧洲占总用途的40%，可见PPS在电子电气上的用途十分广泛[1.83]。PPS可用于制造插线板、继电器、熔断器、变压器、开关、接线柱、滤波器、电容器、电阻器、电磁调节阀、电熨斗、电饭煲、集成电路等的零部件及封装材料，PPS薄膜可用作F-H级电工绝缘薄膜、电容器薄膜等。国内已试制的品种有：接插件、复印机分离爪、电冰箱启动器壳、微波炉支架、变压器轴承、电机刷握等。

1.8.2. 汽车工业

1986年，美国、日本和欧洲用于汽车工业的PPS分别占总用途的15%、30%和20%[1.83]。PPS可用于制造排气控制阀、引擎盖、汽化器、开关板，各种位置传感器等的零部件。我国目前也已开始将PPS用于汽车工业。

1.8.3. 精密机械

1986年，美国、日本及欧洲用于精密机械的PPS分别占总用量的20%、20%和20%[1.83]，可用于制造各种泵、阀门、齿轮、活塞环、仪表盘等其它各种要求精密的部件。

1.8.4. 化工防腐

不论采用涂料、塑料，还是纤维作原材料，PPS均可用于化工防腐，如泵、管道、阀门、过滤网等。国内用于化工防腐的PPS主要为PPS涂料，目前化工防腐用PPS仍是国内PPS的主要用途。

1.9. PPS结构改性新品种

PPS共聚改性的一条途径是引入共聚单体对PPS进行结构改性：如引入1,2,4-三氯苯、2,5-二氯苯胺，2,5-二氯硝基苯等提高PPS的分子量（参见1.3.1.3.节）；引入间二氯苯改进PPS的刚性[1.21]，与2,5-二氯甲苯共聚制备聚芳硫醚材料[1.84]；与PSF共聚形成PPS-PSF嵌段共聚物等。

1.9.1. 聚苯硫醚-聚砜嵌段共聚物

这一聚合物是研究较多的PPS共聚物，目前，大日本油墨公司已实现了这一共聚物的工业化生产，商品名为Amorvon[1.85]。

聚苯硫醚-聚砜嵌段共聚物(PPS-b-PSF)的合成包括两种共聚组分均聚物的合成以及嵌段共聚物的合成。有关两种均聚物的合成请参见有关章节（1.3.节和2.节），为保证嵌段共聚反应的顺利进行，要求对两种均聚物的端基作相应的调整，一般将双酚A聚砜制成氯苯端基，将PPS制成SNa端基[1.86]。将两种均聚物在NMP中进行缩聚即可得嵌段共聚物[1.86]。

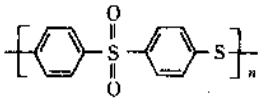
与两种均聚物组成的共混物比较，PPS-b-PSF 具有更高的强度和相容性，随分子量的升高，强度进一步提高[1.86]。

用纤维对嵌段聚合物进行增强，可以大幅度提高其强度，30%和 40%玻纤增强品种的热变形温度可达 240～260℃。室温下的拉伸强度(Amorvon 商品)为 157MPa，模量为 12.7GPa，在 150℃下的强度保留率达室温的 60%以上，并且高温高湿环境下尺寸变化小，难燃性及耐药品性也十分优异[1.85]。

进行 PPS 结构改性的另一条途径为不用对二氯苯为单体，而用 4,4′-二氯二苯砜，4,4′-二氯二苯酮为单体合成聚苯硫醚砜和聚苯硫醚酮，本文拟对这两个品种作一简要的介绍。

1.9.2.　聚苯硫醚砜

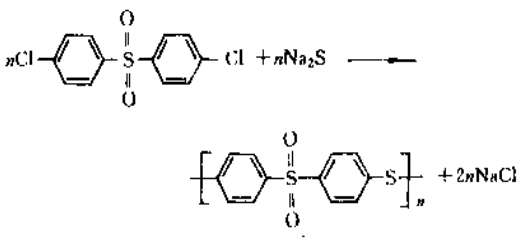
聚苯硫醚砜简称 PPSS，早期称为 PAS-2 这一聚合物的结构式为：



从结构上看，它可看作 PPS 结构中的硫原子被砜基交替取代后的产物。由于砜基的引入，这一聚合物变成了非晶性聚合物，其 T_g 高达 210℃以上，可用于制造耐温 160～220℃的结构件和耐 270℃的非结构件，目前美国菲利浦石油公司已实现了 PPSS 的工业化生产，商品名为 Ryton S[1.87]。

1.9.2.1.　PPSS 的合成　PPSS 的合成路线有三种，即：4-(4-卤代苯砜基)苯硫酚(盐)的自缩聚[1.88]；硫磺和对二氯苯砜(4,4′-二氯二苯砜，简写 DCPS)在助剂作用下进行溶液缩聚[1.89]；DCPS 和硫化钠进行的溶液缩聚[1.90]。本节仅对研究最多，并且已实现工业化生产的方法即 DCPS 与硫化钠的缩聚作一介绍。

用 DCPS 和硫化钠合成 PPSS 的反应方程式为：



式中，Na_2S 也可换成 NaHS；反应的溶剂为极性有机胺类溶剂，如 NMP、HMPA、吡啶等，实际合成中多采用 NMP；反应催化剂为碱金属羧酸盐，通常采用 LiOAc 和 NaOAc；反应温度通常采用 180～230℃。

与合成 PPS 的反应相反，水分对合成的 PPSS 的粘度有较大的影响，体系中存在一定量的水分对提高 PPSS 的粘度有利[1.91]。

碱金属羧酸盐、反应体系中溶剂/水分、溶剂/单体的配比对合成的 PPSS 的粘度有明显的影响，其影响结果可详细参阅有关文献[1.90,1.92]。

由于 PPSS 在高温下也易发生热氧交联反应，因此，不少学者将注意力放在提高 PPSS 的熔融稳定性上。提高 PPSS 熔融稳定性的途径有三条：彻底清除 PPSS 中的杂质，提高纯度[1.80]；合成 PPSS 时对聚合物进行封端，减少 SNa 或 SH 端基[1.93]以及外加稳定剂如钙盐[1.94]、锌盐[1.95]进行处理。

1.9.2.2.　PPSS 的性能　PPSS 为无定型聚合物，其热塑性质使得人们可以通过挤出、注射等成型方法进行加工。典型的注射成型条件为[1.96]：预干燥温度 149℃(204℃[1.97])，时间 2～4h；螺杆转速采用中低速；背压为 0～0.32MPa；料筒温度为 316～343℃；注射时间为 5s；保压时间 3～5s；成型周期 15～25s；模具温度 135℃[1.97]。

PPSS 具有良好的力学性能，其力学强度大于 PPS，如表 22 所示。

表 22　PPSS 纯树脂的力学性能[1.98]

性　　能	PPSS	PPS
密度，g/cm³	1.40	1.36
拉伸强度，MPa	100	78.6
伸长率，%	8	2～20①
弯曲强度，MPa	176	146
弯曲模量，GPa	3.15	3.36
Izod 冲击强度，J/m		
缺口	42.7	21.4
无缺口	1345	577

① 与结晶度有关。

PPSS 具有优异的耐热性及阻燃性，其 T_g(215℃)比 PPS(85℃)高 130℃，纯树脂的热变形温度为 190℃，比 PPS(135℃)高 55℃[1.99]，热分解温度与 PPS 相当，因此，其耐热性优异。PPSS 耐热性优异的另一表现为高温下有较高的强度保留率(参见 1.9.3.3. 节)，与 PPS 一样，PPSS 也具有阻燃性，其氧指数为 46(PPS 的氧指数为 44)，为不燃物[1.98]。

与普通的无定形聚合物不同，PPSS 具有良好的耐化学药品性能。除某些含氧烃及胺类物质外，PPSS 在各种溶剂中浸泡 24 小时后，其拉伸强度几乎不降低，这可能是由于 PPSS 分子间发生强烈结合或形成准晶体(pseudocrystallinity)所致，PPSS、PSF 及 PC 三种无定形聚合物在 93℃溶剂中浸泡 24 小时后的拉伸强度保留率

数据如表23所示。

表23 PPSS等无定形聚合物的耐化学品性能①[1.98]

溶剂	拉伸强度保留率,%		
	PPSS	PSF	PC
浓盐酸	90	100	0
30%氢氧化钠	102	100	7
10%三氯化铁	100	100	100
水	97	100	100
乙酸	102	91	67
正丁醇	130	100	94
2-乙氧基乙醇	123	0	78
吡啶	19	0	0
正丁胺	96	0	0
甲乙酮	45	0	0
乙酸乙酯	116	0	0
四氢呋喃	38	0	0
环己烷	112	99	75
甲苯	101	0	0
间甲酚	0	0	0

① 浸泡条件为93℃，24小时。

1.9.2.3. 增强PPSS的性能 表23介绍PPSS等无定形聚合物的耐化学品性能。

用增强纤维对PPSS进行增强，可以提高PPSS的强度，目前研究过的增强纤维有两种，即玻纤和碳纤。

玻纤增强PPSS已有商品出售，表24列出了PPSS及30%玻纤增强PPSS的性能。表中数据表明，玻纤的加入可以提高PPSS的拉伸强度及弯曲模量，同时提高拉伸强度及弯曲模量在高温下的保留率，但使冲击强度大幅度下降。据报道[1.97]，在制备玻纤增强PPSS时，加入一定量的环氧硅烷可以改善增加PPSS的机械性能、电绝缘性及耐水解性。

表24 增强PPSS的性能[1.99]

性能	PPSS	30%玻纤增强PPSS
拉伸强度，MPa		
23℃	97	117
177℃	69	83
弯曲模量，GPa		
23℃	3.4	9.6
177℃	2.3	7.6
冲击强度，J/m	1350	380
热变形温度，℃	>190	>190

PPSS与60%碳纤制成的单向层压复合材料的性能如表25所示。表中结果表明，在177℃下，PPSS的强度还保留室温强度的70%以上，模量几乎未发生变化，而PPS的强度在177℃仅保留室温强度的40%以下，模量也发生了下降，因此，PPSS的耐热性优于PPS，PPSS更适合作高温复合材料的树脂基体。

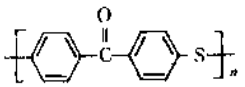
表25 PPSS和PPS与60%碳纤的单向层压复合材料在室温和177℃下的性能[1.98]

性能	PPSS			PPS		
	室温	177℃	保留率,%	室温	177℃	保留率,%
纵向拉伸强度 MPa	1178	1000	85	1247	466	37
纵向拉伸模量 GPa	130	130	100	116	110	94
纵向弯曲强度 MPa	1048	815	78	1356	349	26
纵向弯曲模量 GPa	102	109	107	109	89	81

1.9.2.4. PPSS共聚物及共混物 目前，PPSS共聚物及共混物主要集中在PPSS与PPS的共聚及共混上。与PPS均聚物以及PPS与PPSS的共混物比较，PPS与PPSS的共聚物具有更高的弯曲强度和冲击强度[1.100]。据报道[1.101]，在PPS中加入一定量的PPSS制成的合金，其成型收缩率大为降低，并且随PPSS含量的增加，成型收缩率逐渐下降，同时，强度也得到不同程度的改善。

1.9.3. 聚苯硫醚酮

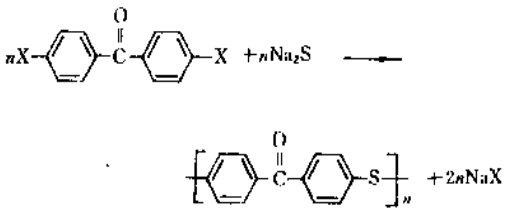
聚苯硫醚酮简称PPSK，这一聚合物的结构式为：



从结构上看，PPSK可以看作PPS结构中的硫原子被酮基交替取代的产物，或看作是聚醚酮(PEK)中的氧原子被硫原子取代的产物。与PPS比较，由于PPSK的链更为僵硬，因此其耐温性更高。目前，日本吳羽化学工业公司已在原生产PPS的装置上对这一聚合物进行了试生产，并有少量产品出售[1.102]。

1.9.3.1. PPSK的合成 合成PPSK的方法有四种：4-(4-氯苯酰基)硫酚(盐)的自缩聚[1.103]；光气和二苯硫醚的傅-克反应[1.104]；硫磺和4,4'-二卤二苯酮的溶液缩聚[1.105]以及4,4'-二卤二苯酮与硫化钠(硫氢化钠)的溶液缩聚[1.106,1.107]。鉴于目前最后一种方法合成PPSK的反应研究最多，并且已进行试生产，因此本文仅对这一合成方法作一介绍。

用4,4'-二卤二苯酮和硫化钠(硫氢化钠)合成PPSK的反应可写成下列方程：



式中 X 为 F、Cl、Br，反应溶剂为非质子极性溶剂，如 *N*,*N*'-二甲基甲酰胺，*N*,*N*'-二甲基乙酰胺，NMP、HMPA、四甲基脲等，反应介质为碱性。有关几种合成方法的讨论已有文献报道[1.107,1.108]。

1.9.3.2. PPSK 的性能　PPSK 为结晶性聚合物，其 T_m>330℃，T_g 为 150℃左右，从熔体冷却时的结晶温度大于 260℃，热分解温度略高于 PPS[1.107]，因此具有优异的耐热性。

PPSK 为热塑性聚合物，可以通过挤出、注射、层压等成型方法进行加工[1.109~1.111]。用纤维对 PPSK 进行增强可以提高 PPSK 的强度和模量，其中，40%玻璃纤维增强 PPSK 的热变形温度可达 350℃[1.112]，可见其耐高温性十分优异。PPS 与 PPSK 有良好的相容性，可以通过共混制成合金，加入 PPS 可以改善 PPSK 在室温下的机械性能，而 PPSK 可提高 PPS 的耐高温性[1.112]。除与 PPS 制成合金外，PPSK 还可与 LCP（液晶聚酯）、PTFE、PEI、PEEK、PFS 等[1.112]耐高温树脂制成合金。

表 26　制膜条件对 PPSK 薄膜性能的影响[1.113]

性能及条件	实验 1	实验 2	实验 3
拉伸温度(MD/TD)①，℃	155/…	155/157	156/156
拉伸比 (MD/TD)①	5:1/—	3:1/2.9:1	3.2:1/3.2:1
热定形温度，℃	310	310	320
热定形时间，min	5	5	5
热松弛时间，min	5	5	
热松弛温度，℃	290	290	
密度（25℃），g/cm³	1.36	1.36	1.36
拉伸强度，MPa			
MD/TD，23℃①	206/—	157/147	—/176
MD/TD，270℃①	167/—	98/78	—/108
拉伸模量，GPa			
MD/TD，23℃①	5.49/—	3.82/3.72	—/4.12
MD/TD，270℃①	0.69/…	0.29/0.20	—/0.39
耐焊接温度，℃	>310	>310	>310
备　注	单向拉伸	同步双向拉伸	同时双向拉伸

① MD 为挤出方向，TD 为垂直方向。

PPSK 树脂可以通过挤出成型等方法制成薄膜[1.113]和纤维[1.114]，同样 PPSK 还可与其它热塑性树脂共混后制备薄膜和纤维。制膜条件对 PPSK 薄膜性能影响见表 26。研究结果表明，在 PPSK 中加入 PPS 后，可使纤维的耐高温性降低，热收缩升高（见表 27）。PPSK 纤维具有很好的耐高温性，在 220℃空气中暴露 500 小时后，其拉伸强度保留率可达 90%以上。

表 27　PPSK 及 PPSK/PPS 共混物纤维的性能[1.114]

条件及性能	1	2	3	4	5	6
PPSK 含量，%	100	91	77	67	59	53
PPS 含量，%	0	9	23	33	41	47
挤出温度，℃	375	375	375	375	375	375
卷绕速度，m/min	200	200	200	200	200	200
热板温度，℃	160	150	142	135	131	119
拉伸倍数	3.2	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
热定形温度，℃	280	275	275	275	275	275
拉伸强度，MPa						
23℃	372	392	343	316	274	353
250℃	196	206	167	147	127	118
拉伸模量，GPa						
23℃	3.92					
250℃	1.47					
伸长率（23℃），%	25					
热收缩率（220℃/30min），%	7.5	10	12	15	21	35

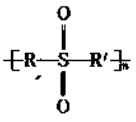
除优异的耐高温性能外，PPSK 还具有优异的耐化学药品性，除浓硫酸外，它不溶于已知的有机溶剂和无机溶剂，因此，耐化学药品性优异。

除 PPSS 及 PPSK 外，还有不少结构改性新品种正处于研究阶段，如聚苯硫醚酰胺[1.115]等。

2. 聚砜类树脂

2.1. 概　述

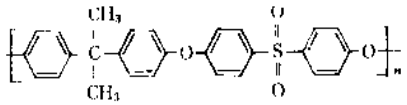
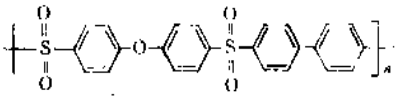
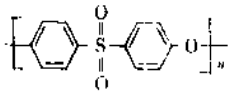
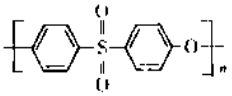
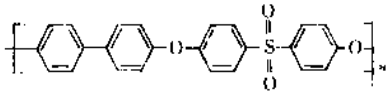
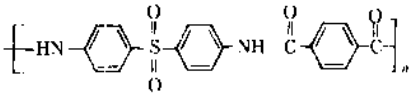
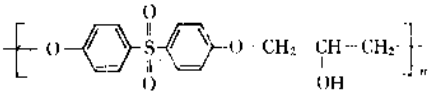
聚砜是指具有如下结构的一类聚合物：



其中 R、R'可为脂肪烃也可为芳香烃，分别对应于脂肪族聚砜和芳香族聚砜。前者由链烯烃和 SO_2 通过自由基聚合得到，但分子量不高，而且由于耐碱性和热稳定性都较差，因此，脂肪族聚砜材料的用途不是很大[2.1,2.2]。芳香族聚砜为热塑性材料，已制成了不同分子量的品种，应用于许多领域，而且其应用范围还在不断扩大。在参考文献 [2.3] 中对脂肪族聚砜有较详细的叙述，本节将着重介绍芳香族聚砜类树脂。

最先商业化的聚砜类树脂是由美国联合碳化合物公司（UCC）于 1965 年推出的 Babelite 聚砜—— Udel 聚砜[2.4]，它是目前使用最广泛的聚砜树脂。1967 年，美国 3M 公司又开发了 Astrel-360 聚芳砜树脂[2.5]，但目前该

表 28 几种主要聚砜树脂的结构比较

商品名	CAS登录号	结 构 式	生产厂家
Udel 聚砜	[25135-51-7]		Amoco 公司①
Astrel-360 聚芳砜	[24991-14-8]		Carborundum 公司②
聚芳砜 720P			ICI 公司
Victrex 聚醚砜	[25667 42 9]		ICI 公司
聚醚砜 004			吉林大学
Radel 聚苯砜	[25839 81 0,39014-54-5]		Amoco 公司①
聚砜酰胺			
聚羟砜醚	[32027-70-6]		

① 最初由 UCC 公司生产。

② 最初由 3M 公司生产。

树脂的生产权已卖给了 Carborundum 公司。Victrex 聚醚砜是由英国 ICI 公司于 1972 年商品化的[2,6]，随后，中国吉林大学等也相继开发出聚醚砜 001、聚醚砜 004 等产品（当时的名称为聚芳砜 001、聚芳砜 004，但从产物结构看应属于 Victrex 聚醚砜类）。1976 年，美国 UCC 公司又推出新品种聚苯砜树脂[2,7,2,8]。1986 年，UCC 公司把生产和销售 Udel 聚砜、改性聚砜 Mindel 和 Radel 聚苯砜的所有权卖给了美国的 Amoco 公司，所以 Amoco 公司现在已成为生产这类树脂的最大厂家。聚羟砜醚和聚砜酰胺的出现更加拓宽了聚砜类树脂的应用范围。几种主要聚砜树脂的结构列于表 28 中。

从表 28 可以看出，砜基的两边都有苯环形成共轭体系。由于硫原子处于最高氧化态，加之砜基两边的高度共轭，所以这类聚合物有良好的抗氧化性、热稳定性和优异的高温熔融稳定性，保证了高温下成型加工的需要。此外，它们还有许多其它优良性能，如高强度、高模量和抗湿、耐酸及耐其它腐蚀性物质等。由于结构上的不同，性能略有一些差别（见表 29），如聚砜的长期使用温度 160℃，短时使用温度 190℃，聚醚砜可在 180℃下使用 20 年，200℃下使用 4～5 年，聚苯砜长期使用温度为 180℃，在－100℃和 200℃时仍有塑性和较高的冲击强度。

表 29 几种聚砜树脂性能的比较

性 能	数 值		
	聚砜	聚醚砜	聚苯砜
密度，kg/m³	1.25	1.37	1.29
拉伸强度，MPa	60～75	85	83
拉伸模量，MPa	2500	2400	2550
弯曲强度，MPa	107	127	86
弯曲模量，MPa	2680	2520	2730
缺口冲击强度，J/m	70	80	64
热变形温度，℃	174	203	205

表 30　聚砜类树脂的品种牌号

品　种	改性剂或添加剂	美国 Amoco 公司 Udel 聚砜 Radel 聚苯砜 Mindel 合金	英国 ICI 公司 Victrex 聚醚砜	德国 BASF 公司 Utrason S 聚砜 Utrason E 聚醚砜 Utrason KR 合金	苏联谢符钦克厂 ПСФ 聚砜	应　用
基本通用品种		Udel P 1700-11 Radel A-100	200P	S-200 E-1000 KR-4043 KR-4048	ПСФ-Н ПСФ-150-1	透明浅琥珀色注塑品
		Udel P-3500-11	300P	E-6000	ПСФ-180-1	浅色和琥珀色挤出品、薄膜和型材
	染料	Udel P-1700(着色) Udel P-1700-15				着色注射品和消光制品
光学用		Udel P-1700				无色透明注塑品
医用		Udel P-1700-M-11 Mindel S-1000	KM19			接触血液制品
不燃	有机溴化物＋Sb_2O_3	Udel P-1720B				不燃注塑品
增强	玻纤	Udel P-1700 GF-1004(20%) GF-1006(30%) GF-1008(40%) Radel AG220、210、230 Mindel B-322、340、360	420P(20%) 430P(30%)		ПСФ-КС	高强度注塑品
改善电性能	矿物填料＋阻燃剂	Udel P-1800-17 Mindel B-390、M-800	200P 含 10～15%云母			电气和耐磨注塑品
提高耐热性	引入联苯链		100P			防腐蚀用气溶胶
提高流动性		Radel A-200	D-3000	Ultrason S-2000 S-2000GZ E-1000 E-1000GZ		复杂薄壁制品
提高冲击强度	ABS 和聚烯烃型弹性体	Mindel A-670				抗冲击注塑品
消毒用		Mindel S-1000				食品容器、医用仪器、食品滤器
提高耐磨性	PTFE(10～15%) 碳纤维(10～30%) 石墨(10～15%)	UdelGL-4030 GC-1006 GFL-4036	PES-PD X-86-174 PES-D48-00-HL15 PES-GCL-4036 PES-2010、2020			低摩擦系数的滑动部件

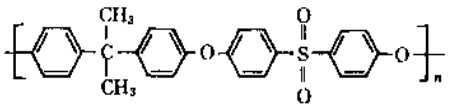
从外观上看，聚砜类树脂都是淡琥珀色或浅色透明的无定形聚合物。

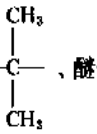
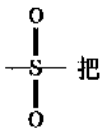
目前，全世界聚砜类树脂的年销量已逾万吨[2.9]，预计到1995年将达到3万余吨[2.10]。除了Amoco公司之外，生产聚砜的还有德国的BASF和苏联的谢符钦克工厂，前者的商品牌号为Ultrason S，后者商品牌号为ПСФ。聚醚砜除ICI公司外，德国的BASF公司也生产牌号为Ultrason E的聚醚砜。日本目前无聚砜树脂生产公司，一般从美国进口聚砜和聚苯砜，从英国进口聚醚砜。表30列出了目前世界上聚砜类树脂的主要生产公司及其牌号[2.11]。

2.2. 聚砜树脂

2.2.1. 概 述

双酚A聚砜具有如下的结构单元：



$n=50\sim80$。聚砜的分子结构可看成是三种不同基团连接着亚苯基（苯撑）的线型聚合物，是通过亚异丙基（异丙撑）  、醚键—O—、砜基  把主链上苯撑连接起来的高分子化合物，这三种基团对聚砜的性能有不同的贡献：二苯撑砜基使聚合物具有优良的耐热和抗氧化性，而且活动性较差的苯基和砜基使其主链有一定的刚性，所以聚砜材料有较高的模量和强度；醚键和异丙撑基保证了聚合物有一定的柔韧性和熔融特性。所以，聚砜是一种综合性能优异的高分子材料。

2.2.2. 物理性能

2.2.2.1. 一般物理性能 聚砜树脂呈透明而微带琥珀色，也有的产品呈象牙色不透明，而且可在很宽的温度范围内制成透明或不透明的各种颜色，通常用染料干混法着色而不用颜料干染。聚砜的一些基本物理性能见表31[2.12]。

表32和表33分别列出了聚砜的透气性能和平衡吸湿量。

2.2.2.2. 力学性能 聚砜在很宽的温度范围内都保持着良好的机械力学性能。表34列出了Udel聚砜在室温下的力学性能[2.12]，这些值在−101～149℃温度范围内几乎没有变化。

聚砜薄膜亦表现出良好的力学性能（表35）。

表31 聚砜的一般物理性质①

性 质	平均值	ASTM法
色泽	琥珀	
透明度	透明，雾度5%	D1003
折射率	1.633	
气味	无	
密度，g/cm³	1.24	D1505
模后收缩，m/m	0.007	D955
吸水率，%（重量）		D570
24h	0.30	
平衡	0.62	
平衡，100℃	0.85	
熔融流动，dl/min		②
P-1700	6.5	
P-3500	3.5	
洛氏硬度	M69，R120③	D785

① 除非注明，全为22℃时的数值。

② 与测熔融流动指数类似，ASTM D1238，数值均在234℃、298kPa的条件下从直径为2.10mm的小孔流过的流速。

③ 洛氏（Rockwell）硬度中M和R的区别列于ASTM标准中。

表32 聚砜的透气性能

气 体	透过率，$cm^3 \cdot mil/(100in^2 \cdot 24h \cdot atm)$①
NH_3	1070
CO_2	950
He	1960
H_2	1800
CH_4	37.5
N_2	40
O_2	230
六氟化硫	1.8
二氯二氟甲烷	0.59
二氯四氟甲烷	0.25
水蒸气	110②

① 1atm=101325Pa，1in=0.0254m。

② 单位为g/（24h·100in²·0.001in）（100%RH，23℃）。

表33 聚砜的平衡吸湿量

介 质	温度，℃	吸湿性，%	线胀变化，%
50%RH空气中	23	0.25	0.020
水	23	0.62	0.050
水或蒸汽	100	0.85	0.068
饱和蒸汽	120	1.12	0.090
饱和蒸汽	150	1.53	0.145
饱和蒸汽	170	1.80	0.170

表 34　Udel 聚砜的力学性能

性　　能	室温下数值	ASTM 法
拉伸强度，MPa	70.3	D638
拉伸模量，MPa	2482	D638
屈服伸长，%	5～6	D638
断裂伸长，%	50～100	D638
弯曲强度（屈服），MPa	106	D790
弯曲模量，MPa	2689	D790
压缩强度（断裂），MPa	276	D695
压缩强度（屈服），MPa	96	D695
压缩模量，MPa	2579	D695
剪切强度（屈服），MPa	41.4	D732
剪切强度（最终），MPa	62.1	D732
泊松比（5%应变时）	0.37	
剪切模量（G），MPa	917	
悬臂梁冲击强度，J/m		
缺口，6.35mm	64	D256
缺口，3.18mm	69	D256
缺口，−4.4℃①，3.18mm	64	D256
无缺口，3.18mm	>3200	
拉伸抗冲（短样品）		
kJ/m^2	420	D1822
MJ/m^3	35.6	
落镖抗冲②，m	1.2～1.5	

① ℃＝（℉－32）/1.8。

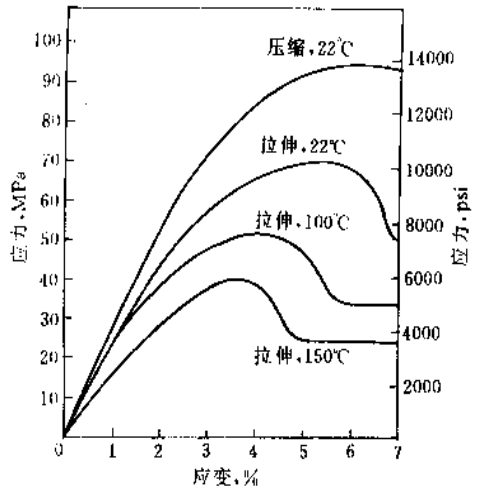
② 样品规格：76.2×102×3.2mm；落镖重：4.5kg；尖端直径：12.7mm。

表 35　聚砜薄膜的性能

性　　能	数　　值		
	纵向	横向	ASTM 法
拉伸强度，MPa	73.1	57.9	D882
屈服强度，MPa	61.4	57.2	D882
1%表观模量，MPa	197.2	190.3	
伸长率，%	110	64	D882
45°光泽	134	134	D523
雾度，%	0.6	0.6	

表 36　结构泡沫聚砜与聚砜的性能比较

性　　能	数　　值	
	P-1700	GF-P-1700
密度，g/cm^3	0.80	0.75
拉伸强度，MPa	31.5	24.5
拉伸弹性模量，MPa	1295	1325
伸长率，%	4.69	2.13
弯曲强度，MPa	44.1	54.6
弯曲弹性模量，MPa	1490	2410



1psi＝6894.76Pa

图 24　应力-应变曲线

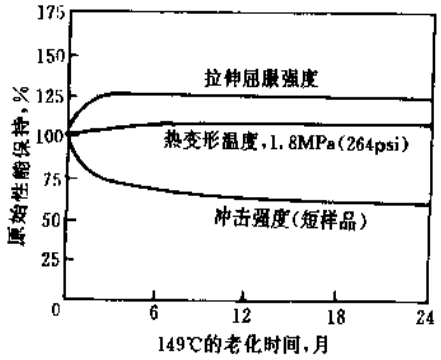


图 25　149℃热老化对 Udel 聚砜性能的影响
（所有性能于室温下在 3.2mm 厚的样品上测定）

表 37　聚砜与其它塑料蠕变性能比较

塑料	温度，℃	载荷，MPa	时间，h	总形变，%
聚砜	150	6.9	6000	1.5
聚砜	100	25.6	6000	<1.5
聚砜	100	25.6	1000	1.3
聚砜	23	25.6	1000	<1.0
聚碳酸酯	23	25.6	1000	2.0
耐热 ABS	23	25.6	1000	>2.0
聚甲醛	23	25.6	1000	2.3

表 36 是一种结构泡沫聚砜 GF-P-1700 与聚砜 P-1700 力学性能的比较。从表 35 可见，这种结构泡沫聚砜的拉伸弹性模量和弯曲强度均比聚砜 P-1700 要高一些。

聚砜的应力-应变曲线和蠕变模量随时间的变化分别如图 24 和图 25 所示[2,12]。表 37 是聚砜和其它几种塑料蠕变性能的比较，可见，聚砜比聚碳酸酯（PC）、聚甲醛、耐热 ABS 的耐蠕变性能都好。

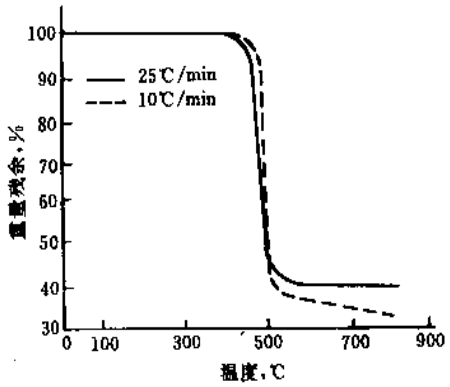


图 26 聚砜在氩气中的热失重曲线

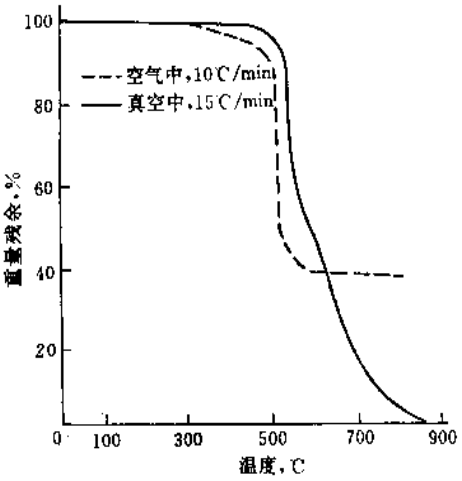


图 27 聚砜在空气和真空中的热失重曲线

表 38 聚砜的热学性能

性 能	数值	ASTM 法
T_g，℃	190	D3418
热变形温度，℃		
1.8MPa	174	D648
0.5MPa	181	D648
脆化温度，℃	−101	D746
线胀系数，$\times10^{-5}$/℃	5.6	D696
热导率，W/（m·K）	0.26	C177
维卡软化温度，℃	188	D1525
最高使用温度，℃	150～175	
长期使用（一年以上）温度，℃	−100～150	
马丁耐热温度，℃	156	
比热容，J/（g·℃）	1.30	

2.2.2.3. 热学性能 聚砜树脂有良好的热稳定性，图 26、图 27 分别为聚砜在氩气、空气和真空中的热失重曲线。聚砜在 150℃仍有 80%的弯曲模量，−100℃仍能保持 75%的机械强度，表现出较好的耐热老化性能（见图 25）。聚砜的热学性能列于表 38 中。

从表 38 可看出，聚砜不仅有较高的玻璃化转变温度，而且长期使用的温度范围很宽，尤其是在很低的温度下如−100℃仍能保持韧性，这是许多其它高分子材料无法比拟的。此外，在热湿条件下，聚砜也有良好的尺寸稳定性（见表 39），因此，在热水或水蒸气环境中可以放心地使用。

表 39 聚砜在热湿条件下的尺寸变化

条 件	质量变化，%	尺寸变化，%
22℃，50%相对湿度，28d	+0.23	<0.1
22℃，水中 28d	+0.62	<0.1
100℃，水中 7d	+0.85	+0.1
150℃空气中和 60℃水中各 4h 为一周期，经 10 周期后，再经 150℃下 25h	−0.03	−0.1
150℃空气中 28d	−0.10	−0.1

聚砜及改性聚砜的燃烧性能见表 40[2.12]。

表 40 Udel 聚砜的燃烧性能①

性 能	聚砜		ASTM 法
	纯树脂 P-1700	改性聚砜 P-1720	
自燃温度，℃	550	590	D1929
着火温度，℃	490	490	D1929
辐射试验			
火焰扩散因子（1.5mm）	4.1	3.0	E162
火焰扩散指数（1.5mm）	23	19	E162
极限氧指数			
3.2mm	30	32	D2863
1.5mm	V-2	V-0	UL94
3.2mm	V-2	V-0	UL94
6.1mm	V-0	V-0	UL94
NBS 烟密度 D_s，火焰模式 1.5mm			D2843
最大 D_s	90	86	
达到最大值的时间，min	9	20	
达到 D_s=16 时间，min	2.7	7.5	

① 这些火焰扩张值不能用于预测材料真正处于着火状态的情况。

2.2.2.4. 电学性能 聚砜树脂具有优良的介电性能，即使在水和湿气中或 190℃的高温下，仍保持着高的介电性能。这比许多其它工程塑料都优越，如聚碳酸酯的介电性能只能保持到 130～150℃，聚苯醚也仅保持到 182℃，聚甲醛 100～120℃。聚砜树脂的基本电学性能见表 41[2.12]。

表 41　聚砜的电学性能

性能	条件						ASTM 法
	22℃50%RH	22℃浸入水中 48h 后	177℃	35℃,90%RH,96h	100℃	160℃	
介电常数							D150
60Hz	3.15	3.31①	3.11				
10^3Hz	3.14	3.29①	3.09				
10^6Hz	3.10	3.23①	3.07				
10^9Hz	3.00		3.00				
损耗因子							D150
60Hz	0.0011	0.0008①	0.0039				
10^3Hz	0.0013	0.0012①	0.0014				
10^6Hz	0.0050	0.0073①	0.0012				
10^9Hz	0.0040		0.0008				
表面电阻率,Ω	3×10^{16}			2.7×10^{11}			D257
体积电阻率,Ω·cm	5×10^{16}			1.6×10^{12}			D257
耐电弧性,s							D495
钨电极	60						
不锈钢电极	22						
介电强度(短时)MV/m							D149
厚 3.302mm	17	15			21		
厚 0.254mm	87				106	122	
厚 0.025mm	295				339	244	

① H_2O 中,50℃。

表中所列的这些介电性能在 150～170℃下暴露 1.5 年后，仍无明显变化。

表 42　聚砜的耐化学药品性能

试剂	浸入 76h 后质量变化,%	浸入 173h 后质量变化,%
浓硝酸	+3.6	+6.51
1∶1 硝酸	+0.66	+0.84
浓硫酸	−54.6	溶解
1∶1 硫酸	+0.11	+0.10
浓盐酸	+0.75	+0.99
1∶1 盐酸	+0.42	+0.66
冰醋酸	+0.52	+1.04
0.5%NaOH	+0.17	+0.19
合成洗涤剂	+0.73	+0.81
苯	大部分溶解	完全溶解
丙酮	部分溶解及溶胀	溶解
氯代烃	溶解	溶解
煤油	+0.11	+0.16
汽油	+0.22	+0.34
真空泵油	+0.26	+0.26

2.2.3.　耐化学及环境性能

聚砜有良好的化学稳定性，除氧化性酸（如浓硫酸、硝酸等）和强溶剂外，对其它化学试剂都表现出较高的稳定性。一些常见的化学试剂对聚砜的影响见表 42。从表上可看出，聚砜在无机酸、碱、盐溶液、醇、脂肪烃中几乎不受什么影响，在较高温度和中等压力下，对洗涤剂、油类的耐腐蚀性也良好，但它溶于卤代烃和芳香烃并在丙酮中发生溶胀或部分溶解。

聚砜不发生水解。但在高温和载荷下，水能促使其应力腐蚀开裂。聚砜在水中使用的极限应力见表 43。

表 43　聚砜在水中的最大工作应力，MPa

水温,℃	静载荷	间歇载荷
23	20.7	24.1
60	10.3	13.8
82	3.4	6.9
100	0	3.4

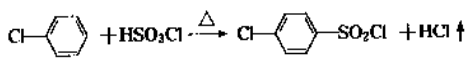
静载荷下的这些值可以保持到 3000h 以上。

聚砜还有较好的抗紫外线照射的性能。经 10^8R，照射 200 小时后，其外观、刚性及电性能均无变化，经 5×10^8R 的 ^{60}Co 射线照射 200 小时后，虽然电性能变化不大，但外观发红、发脆，用手易折断。

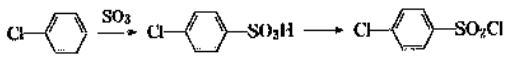
2.2.4. 制　备

聚砜树脂的制备一般包括以下几个步骤：对氯苯磺酰氯的制备，4,4′-二氯二苯砜的制备，双酚A的精制和缩合聚合，前三步是原料的准备，最后是聚合物的合成。

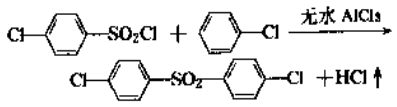
2.2.4.1. 原料　制备对氯苯磺酰氯的反应式可表示为：



据推测，最新的方法是SO_3代替HSO_3Cl来制得的[2-13]：



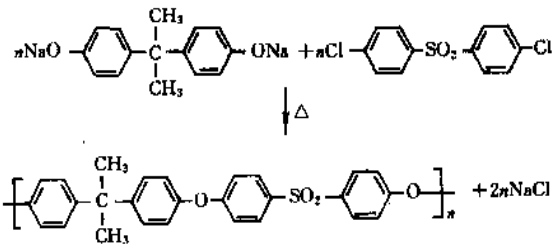
用制得的对氯苯磺酰氯与氯苯在无水三氯化铝催化下反应得4,4′-二氯二苯砜，反应方程式为：



双酚A目前大多采用杂多酸催化法合成的，产品经重结晶达到聚合级。

2.2.4.2. 缩聚[2-14]

(1) 原理　缩合聚合的反应式为：



其工艺流程如图28所示。

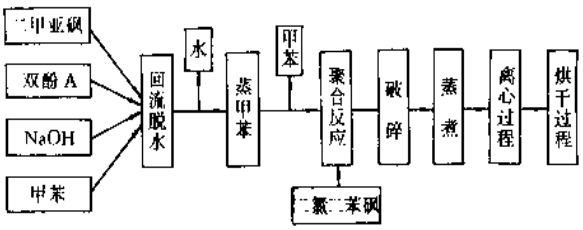


图28　聚砜制备工艺流程图

(2) 聚合体系及聚合条件分析　参与聚合反应的双酚A二钠盐由双酚A与NaOH在体系中反应制得，勿需分离，直接用于聚合。反应在极性非质子溶剂（二甲基亚砜）中进行，因为低温下双酚A二钠溶解度较小，所以反应一般是在130～175℃之间进行，但是这样的高温下反应速度很快，一小时以后，分子量可达250000，为了保证产物有良好的加工性，加入封端基控制分子量是必要的。一般使用酚盐如苯酚钠作为封端基，用量为原料的2%（摩尔）即可；也可以用单氯化合物如一氯甲烷作封端基。封端基的效果取决于反应活性和用量。

反应物摩尔比是影响缩聚产物分子量最为重要的因素之一，图29为改变反应物配比对聚砜粘度的影响，粘度是在25℃下，0.2g/100ml的氯仿溶液中测定的。

从图29可见，当两种单体(反应物)的配比为1∶1时，理论上说粘度可达到无限大。一般说，当聚砜的η_{red}=0.4dl/g时，其物理、机械性能即可满足使用的需要。

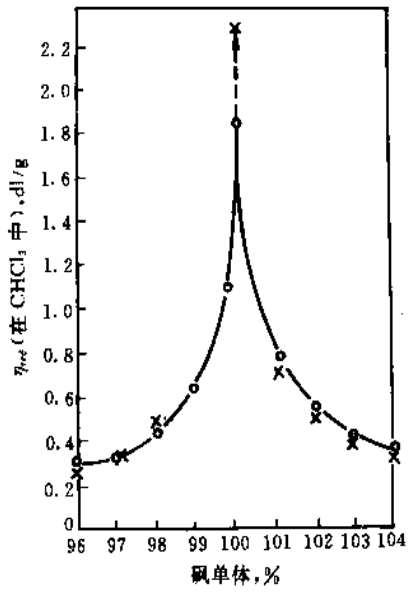
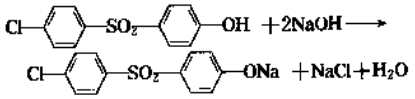


图29　反应物配比对聚砜粘度的影响[2-15]
(○为实验数，×为理论值)

空气进入体系将破坏反应基团间的平衡，所以向反应体系通氮气是必要的。水的存在也会对反应体系产生不良影响，因为水会使酚盐发生水解，生成NaOH，在体系中NaOH与二氯二苯砜反应生成4-氯-4′-羟基二苯砜：



在这种情况下，得不到高分子量聚砜（图30）。从图30可看出，水与双酚A二钠盐的初始摩尔比大于0.3时，

则聚砜的分子量低，摩尔比在0.15～0.2时，可得到比浓粘度为0.45～0.55的较高分子量的聚砜，因此，在实际操作中，水的含量应控制在千分之三以下。

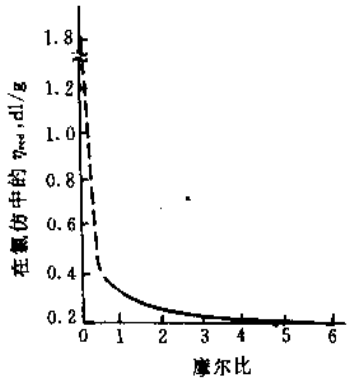
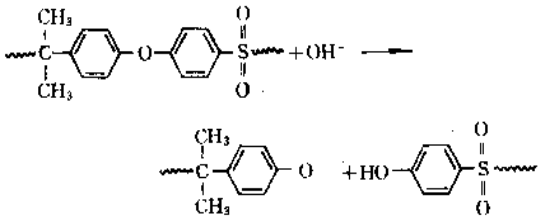


图30　水对聚砜粘度的影响[2-15]
（摩尔比为水与双酚A二钠盐的初始摩尔比）

另外，体系中强碱的存在还可能引起某些我们不需要的副反应，如：



这不仅降低了产物分子量，而且对产物性能有较严重的影响。

2.2.5.　品种与规格

聚砜最先由美国UCC公司生产(1986年将生产和销售权卖给Amoco公司)，之后，德国慕尼黑STC PLASTICS公司、英国ICI公司和BAKELITE XYLONITE公司都先后生产聚砜。其主要规格包括注射级、挤出级、电镀级、短纤维增强和泡沫塑料等，这些品种及其基本特性见表44。

表44　聚砜的品种、规格与特性

品种牌号	规格	密度 g/cm³	基本特性	生产公司
Udel P-1700 Udel P-1710 Udel P-1720	注射级	1.24 1.25 1.25	熔融流动 7g/10min，琥珀色透明 7g/10min，象牙色不透明 6.5g/10min，浅茶色不透明	美国UCC公司①
Udel P-3500 Udel P-3510	挤出级	1.25 1.25	熔融流动 3.5g/10min，透明 3.5g/10min，不透明	美国UCC公司①
Udel P-2350	电缆级			美国UCC公司①
Udel P-6050	电镀级			美国UCC公司①
Udel MG11	医药级		无毒，可接触人体血液及器官	美国UCC公司①
聚砜薄膜	薄膜级		可作F级绝缘材料	GE公司
SULFIL	玻纤增强级		可作增强结构材料	FIBERFIL公司
S-2000FG S-3000FG S-4000FG	玻纤增强			THERMOFIL公司
GF1006FR	耐焰级		阻燃性好	LIQUID NITROGEN PROCESSING公司
GFL-4036	30%玻纤 15%PTFE		强度高，作增强材料	LIQUID NITROGEN PROCESSING公司
GC-1006	30%碳纤维		耐燃，自熄性好，机械强度高	LIQUID NITROGEN PROCESSING公司

① 现由Amoco公司生产。

目前，Amoco 公司开发的改性聚砜有四个系列[2.11,2.16]：

A 系列：耐水解易电镀。

B 系列：为结晶性和非结晶性两种树脂的合金，连续使用温度为 160℃，具有低收缩率和低翘曲的特性。

M 系列：为无机物填充型，特点是耐热水，耐蒸气，适宜于高负荷下使用，主要用于医疗与食品工业。

S 系列：是为降低价格而开发的合金，它保持了聚砜耐水解的特性，但其耐热和耐药品性能略有下降。

在品种开发方面，市场上对耐化学药品和尺寸稳定性好的产品要求增加，Amoco 公司又推出了新品级聚砜 Udel GF-130，它的成型收缩率仅 0.2%[2.17]。在改性的四个系列中，B 系列发展很快，现在已有 Mindel B-310、B-322、B-340、B-360、B-390 等品种，其中 Mindel B-310 尺寸稳定性好，翘曲低，它比 PBT、PET 等工程塑料的翘曲低 1/2，机械强度也十分优异。B-340 则为高刚性、高弹性模量（11GPa）品种。B-322 电绝缘性优良，耐水解性好。B-360 在高温高负荷下蠕变性能优良，收缩率低。M-390 为无机物填充的品级，特性为低翘曲，电性能优良，在高温高负荷下具有较高的刚性和韧性。

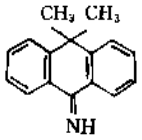
2.2.6. 聚砜的改性

为了改善聚砜性能上的某些不足，拓宽应用范围，对其进行改性是最为有效的途径之一。总结起来，聚砜的改性主要有以下几个方面的内容。

2.2.6.1. 提高聚砜的耐光性[2.11] 聚砜的化学结构决定了其容易吸收紫外线的特性，虽然光老化很少影响其物理机械性能，但能使聚合物剧烈变黄，从而影响其光学性能。提高耐光性的方法通常是向聚砜中添加有效的紫外线吸收剂。一般是加 0.01～1.0%的 2,2-二羟基-3,5-二叔丁基-5-氯苯并三唑或二苯基噁唑或是这二者的混合物，混合物的配比为 0.5～1.0∶0.01～0.05。二苯基噁唑除能吸收紫外光外，还具有漂白作用。也可以添加芳香族硫化物和炭黑。为了使聚砜片材免受紫外光作用，可用共挤出法以 0.125mm 厚的聚芳酯薄膜层或覆盖薄膜，经此处理的聚砜片材露置于大气中 200～500 小时后，其冲击强度保持率为 51.2%，无此涂层的试样则降至 4.12%，透光率也从 77.2%降至 37.5%。应指出的是，用聚砜与 3.25%聚芳酯共混物制成的片材或薄膜却不会产生这种效果。

2.2.6.2. 提高聚砜的抗裂纹性能 为了防止聚砜受溶剂作用产生微裂纹，通常是在聚砜中加入 0.01～5%氨盐、金属盐或有机磺酸盐，最好是加入过氟丁烷磺酸钾。例如聚砜的断裂伸长率为 100%，放入甲苯-异丙醇混合溶剂中后下降为 4%；如再加入 0.7%的过氟丁烷磺酸钾，其断裂伸长率可达 50%。另外，在 0.01 摩尔 2,6-双（2'-羟基-5-甲基苄基）-4-甲基苯酚或带有大于三个羟基的卤代化合物存在下制得的枝化聚砜，也能较好地抵抗微裂纹。电子辐射和加热交联等方法也可用来提高 Udel 聚砜的耐裂纹性能。如 Udel 聚砜试样经 2MGy 辐照和 250℃加热 18 小时后，放在丙酮、甲乙酮、甲苯、吗啉等溶剂中浸泡 24 小时不开裂，而未经这样处理的聚砜在这些溶剂中经 1 小时就被破坏。此外，经 0.4～1.6MGy 辐照和良好干燥过的聚砜粒料，在 310℃和模温 170℃下很容易注射成型，这种聚砜适宜作层压材料和粘合剂。

2.2.6.3. 提高聚砜的热稳定性 聚砜需要在 300℃以上加工，为了使其在高温下稳定，通常向其中加入 0.01～1%的碱金属或碱土金属盐类、各种磷酸盐或磷酸酯或亚磷酸酯等。如向聚砜中加入 1.0%的 $C_6H_5C(CH_3)_2C_6H_4NHC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_5$ 线性化合物或环状



化合物，试样经 180℃热处理 25 天后，仍能保持处理前的透明度和冲击强度，若在聚砜中添加 1%磷酸二苯酯和 1%Irganoks1010，在同样的条件下，试样变混浊，冲击强度下降 1/3。

另外，如在聚砜中加入一种环状亚磷酸酯和聚亚磷酸酯后，可使其熔体流动指数在 320℃下经 30min 基本不变。

2.2.6.4. 提高聚砜的阻燃性 在聚砜类塑料中，Udel 聚砜是可燃的，按照 UL-94 应属于 V-1 级。为了降低它的可燃性，一般在其合成阶段或加工时加入各种含溴化合物，如 $Br_3C_6H_2C(CH_3)_2C_6H_2Br_3$ 等。也可以使用 Sb_2O_3 作协同剂，如可把 4～14 份六溴二苯醚与 1.5～4 份 Sb_2O_3 协同使用，氧指数可达 38～40，上升为 V-0 级。在 Udel 聚砜中加入 0.5%分子量为 5000 的溴化聚苯醚和 0.5%$C_6H_5C(CH_3)_2C_6H_4NHC(CH_3)_2C_6H_5$ 稳定剂，可得到阻燃为 V-0 级的透明材料，加入 1%溴化聚苯醚而不用稳定剂，也可以得到相同的结果。

2.2.6.5. 提高聚砜的耐磨性 聚砜不是耐磨性聚合物，但如果加入固体润滑剂如聚四氟乙烯、MoS_2、玻璃纤维、碳纤维、石墨等，可提高其耐磨性，提高耐磨和物理机械性能的程度随添加剂用量而变化。加入的聚四氟乙烯通常采用低分子量的，如英国 LNP 公司生产的 TL-113 和 TL-115，相对密度为 2.18～1.28，粒度为 14～16，比表面为 5.3 和 1.2m^2/g。使用碳纤维最好是高模量和高石墨化的。

2.2.6.6. 改善聚砜的加工性能 聚砜的熔体粘度较高，所以加工需要高温高压并需注入比加工通常热塑

性塑料温度更高的模具中。用注塑法加工的聚砜制品，由于刚性链分子的定向和冷却应力，常会导致龟裂，而且由于与金属的粘结力强，结构复杂的制品脱模也较困难，所以改善其加工性能很有必要。

为了提高聚砜的熔融流动性，通常添加熔体粘度抑制剂如12-羟基硬脂酸、脂肪族高分子量醇（C≥20）和某些相容共聚物。向Udel聚砜中加入1.0%的12-羟基硬脂酸与未加该组分的共聚物相比，前者和后者在混炼机中的转矩分别为8.9和17.7N·m。实验表明，加入少量的粘度抑制剂，基本上不影响聚砜的物理机械性能，却能改善其加工成型性能。

提高熔体流动性采用的相溶性共聚物可为苯乙烯与15%苯代马来酰亚胺的共聚物，100份Udel聚砜中添加5份该共聚物与不添加的聚砜相比，在320℃下的熔体粘度分别为984.2和1262.4Pa·s，添加后不影响其它物理机械性能。

为了便于聚砜制品脱模，可在粒料中涂以$C_{10\sim30}$脂肪酸镁盐粉末或$C_{10\sim30}$脂肪族酰胺的粉末，用量达0.5%不会影响制品的物理机械性能。为了减少制品的应力，防止龟裂，对聚砜制品广泛采用退火的方法，一般是在167℃退火2～4小时，或在167℃的甘油中退火2～3分钟；也可以在20℃的乙酸乙酯中浸泡1分钟；需要金属化的制品，在其金属化前，也应在167℃的烘箱中退火2～3分钟。

2.2.6.7. 聚砜的共混改性及其合金　为了改善聚砜的物理性能，拓宽应用范围，降低成本等，常常对其进行共混改性。为了提高聚砜的耐冲击性，通常是将聚砜与橡胶、乙烯和丙烯酸酯弹性体、聚碳酸酯等共混。聚砜与乙烯和丙烯酸酯弹性体共混物的性能见表45。

表45　聚砜与乙烯-丙烯酸酯弹性体共混物的性能

组成比（聚砜:弹性体），%	缺口冲击强度 kJ/m	弹性模量 MPa	耐热性 ℃
100:0	0.08	2600	175
95:5	0.18	2500	172
90:10	0.17	2300	167
75:25	0.22	2100	162
60:40	0.88	1500	118

近年来，许多公司趋向于把聚砜和结晶性聚合物一起制成合金，已商品化的Mindel-B系列就是这类材料。聚砜与结晶性的聚醚醚酮合金也属于这一类，其性能见表46。

Ucardel P-4174是美国UCC公司开发的一种聚砜合金，它是聚砜、聚甲基丙烯酸甲酯和ABS的共混物，这种合金比未改性的双酚A聚砜具有加工简便（可在260～340℃下成型），流动性比Udel P-1700高4倍、耐溶剂性能良好等优点，但它的耐热性能不及纯的双酚A聚砜材料，连续使用温度为－143～120℃。它与未改性聚砜的性能比较见表47。

表46　聚砜与聚醚醚酮合金的性能

组成，% 聚砜	聚醚醚酮	拉伸强度 MPa	缺口冲击强度 kJ/m	1.8MPa耐热性 ℃	弹性模量 MPa	收缩率 %	伸长率 %
100		70	0.067	168	2590	0.52	100
	100					1.3	
80	20	73	0.073	161	2670		133
60	40					0.54	
20	80	86	7.8	146	3340		97

表47　改性聚砜P-4174与未改性聚砜P-1700的性能比较

性　能	改性聚砜 Ucardel P-4174	聚　砜 Udel P-1700
密度，g/cm³	1.20～1.22	1.24
吸水率（22℃，14h），%	0.2～0.3	0.22
成型收缩率，%	0.7～0.8	0.76
伸长率，%	20～80	50～100
屈服点，%	4.5	
100℃屈服点，%	3.0	
拉伸屈服强度，MPa	55.4～62.3	70.6
拉伸模量，MPa	2305～2452	2481
弯曲屈服强度，MPa	89.7～98.1	106.9
弯曲模量，MPa	2579～2942	2677
剪切强度，MPa	49.0（最小）	
压缩强度，MPa	78.5（最小）	96.1
屈服点，MPa	72.6	
压缩模量，MPa	2481	
Taber磨损，荷重500mg/5000次CS-8轮	200	
洛氏硬度	L90	M69
静摩擦系数（干态）		
对钢	0.10	
对自身	0.20	
燃烧性	自熄	自熄
维卡软化点，℃	160	205
热变形温度，℃		
1.82MPa	143～150	174
0.45MPa	155～166	181
介电常数（50%RH，22℃）		
60Hz	3.22	
10^3Hz	3.18	
10^6Hz	2.88	3.14
介电常数（121℃）		
10^6Hz	2.62	2.82（175℃）

续表

性　能	改性聚砜 Ucardel P-4174	聚　砜 Udel P-1700
介质损耗角正切(50% RH,22℃)		
10^6Hz	0.010	0.008
介质损耗角正切(121℃)	0.024	0.008(125℃)
体积电阻率(50%RH),Ω·cm		
22℃	1.6×10^{16}	5×10^{16}
121℃	3.4×10^{13}	5×10^{14}(175℃)
耐电弧,s	66	122

这种改性聚砜还具有优良的耐溶剂、洗净剂等化学药品的性能（表48）。负有3.45MPa（500psi）荷重的制品，在193℃的热水中浸2500小时以上，对其性能也无影响。

表48　改性聚砜 Ucardel P-4174 的化学稳定性

化学药品	应力 MPa	温度 ℃	浸入时间	影响
溶剂				
丙酮	27.6	23	10min	无
乙酸乙酯	27.6	23	5min	无
三氯乙烯	27.6	23	5min	无
四氯化碳	20.7	23	5min	无
丁酮	27.6	23	10min	无
甲苯	27.6	23	5min	无
四氯乙烯	27.6	23	5min	无
1,1,1-三氯乙烷	27.6	23	5min	无
二甲苯	6.9	23	5min	无
工业洗涤剂				
GF4000	20.7	23	5min	开裂
Loctite E	20.7	23	5min	开裂
去污及洗涤助剂				
Ivory Flabes(5%)	27.6	93	24h	无
Finish(5%)	27.6	93	24h	无
Cascade(5%)	13.8	93	24h	无
Jet Dry(5%)	6.9	93	24h	无
Jet Dry(100%)	20.7	93	1h	无
Electra Sol(5%)	27.6	93	24h	无
汽车及飞机燃料				
防冻及冷却剂 乙二醇	27.6	93	1h	无
甲醇	27.6	23	10min	无
	27.6	50	1h	无
燃料 Amoco Hi Test	13.8	23	10min	无
汽油	20.7	23	10min	开裂
润滑油 Mobil 油	27.6	121	1h	无
Texaco Texamatic	27.6	121	1h	无

2.2.7. 成型加工

聚砜通常制成 $\phi2\times3$mm 的粒料，由于是热塑性塑料，所以可以用注塑、挤出、吹塑等加工热塑性塑料的方法成型，只是加工温度较高，而且在加工前需经干燥，使其含湿量降到0.05%以下。对短期操作，采用密闭料斗，对长期操作，使用能在120℃干燥的除湿料斗。

聚砜的熔体粘度与剪切速率的关系不大，但对温度变化很敏感，其流动性能主要由温度来控制，优点是流动时轻度的分子定向对制品的物理性能影响较小，并能减小挤出和吹塑成型时的出模膨胀，有利于控制吹塑型坯的尺寸和挤出物的形状大小。在316～427℃温度范围内，每升高28℃就使聚砜的粘度下降一半，这种高的热变形温度和对剪切速率的迟钝性，使它需要在高温下加工，但勿需特殊结构的设备。这与聚碳酸酯的流动性相似。

2.2.7.1. 注射成型　注射成型是应用最广泛的方法之一，比浓粘度0.55，相应的数均分子量为33000的聚砜，能顺利地注射成型。采用最大的注射压力，物料温度约330～400℃。对柱塞式注射机来说，料筒温度与物料温度一致，而对螺杆式注射机则可降低28～56℃，偶尔处于427℃高温时，除非时间很短，否则样品易发生降解（斑点或黑色条纹都是降解的标志）。对于厚度为1.84～2.54mm的简单制品，模温应设为93～100℃，对于复杂或薄壁制品，可升至163℃，成型时间通常与其它热塑性工程塑料相仿。对聚砜树脂充模流动的影响是物料温度大于模具温度。例如提高模具温度70℃（从93～163℃）所增加的流动性为19.1mm，而物料温度若提高64℃（从349～413℃），则其流动性几乎增加一倍，由19.1cm增至33.7cm。

成型聚砜的模具可类似于成型其它硬质、无定形、较粘的聚合物，如聚碳酸酯或硬聚氯乙烯等的模具。但由于聚砜有更高的粘度，故所设计的模具必须保护其最小的流动阻力，如主流道、分流道和喷口应该尽量短而粗些，对成型厚度1.96～2.54mm或更厚的制品，喷口应以制品的厚度相同而平直部分的长度短至0.49～0.98mm。对成型厚而大的制品不宜采用针形喷口，对腔膜自动脱卸小制件的喷口应设计成沉陷式浇口。聚砜对缺口敏感，故要避免尖角，较大的半径和平边能减少上述缺口效应而提高制品的强度。注射件在纵横两向的收缩率约为0.7%。

聚砜在成型前必须经过干燥。试验表明：聚砜的含水量超过0.125%时，制品表面会出现银丝和云母斑，严重时会产生气泡甚至引起开裂。注射压力也应控制适当，偏低，制品表面不平整，过高又会给脱模造成困难。保压时间对制品是否平整无泡也有显著影响，保压时间不足，制品会产生瘪凹，保压时间适当，制品平整无泡。

用 GS 54 $^{200}/_{400}$塑料注射成型机（单螺杆往复式）对聚砜成型加工，合理的条件是：

原料含水量　0.1%以下；
料筒温度　280～300℃；
模具温度　100～120℃；
注射压力　6.0～8.0MPa；
冷却　5～60s；
螺杆转速　30r/min；
热处理　鼓风烘箱自然升温→保温→烘箱内自然冷却到50℃左右。升温时间1～1.5h，保温温度150～160℃，保温时间30～60min，冷却2～4h。

2.2.7.2. 挤出成型　聚砜能在一般的挤出设备中加工成片、膜、管、电线包覆层等。虽然比浓粘度高达0.8（相当于数均分子量58000）对大多数用途仍能挤出加工，但通常采用较低粘度的树脂，如 η_{sp}为0.6（数均分子量38000）。根据不同的操作，挤出物的熔融温度在316～371℃，通常推荐的加料温度为302℃，而机头部分为316～338℃。当采用较浅的计量段螺干时，机筒温度应更高些；采用中等深度的、压缩比为2.5～3.5的计量型螺杆，可获最佳效果，应当避免浅螺纹和高压缩比螺杆；采用流线性口模的加热器，温度应升至316～371℃。由于聚砜快速的应力松弛，使其挤出的膨胀和定向都是不大的。未经干燥的聚砜树脂可采用排气式挤出机加工。由于聚砜的 T_g 较高，故挤出的牵引温度要高，如片材至少要194℃。

聚砜板、管典型的加工条件为：

螺杆直径　65mm；
螺杆长径比　18∶1；
螺杆型式　压缩渐变；
料筒温度　270℃；
机头温度　240℃；
口模温度　220℃；
螺杆转速　10r/min。

2.2.7.3. 吹塑成型　能达到熔融加工温度300～357℃的一般吹塑成型机，都能吹塑聚砜制品。然而对螺杆的构型设计是重要的。采用低压缩比2.0～2.5时可望获得最佳效果，应避免采用一般加工聚烯烃用的高压缩比螺杆。模具温度一般取71～93℃，吹塑压为1.0～2.0MPa。成型周期比聚烯烃短，吹塑的聚砜制品具有很好的表面光泽性。

2.2.7.4. 热压成型　聚砜可用真空、加压、柱塞等一般的热成型工艺加工。热成型一般是用来压制较大的制件，它可以压制厚2～3mm，500×500mm的板材，也可以压制直径为120mm左右的齿轮及轴承套。热压温度为223～282℃，模具温度为161℃，压力为10～12MPa。

2.2.7.5. 二次加工

(1) 退火　为了提高聚砜的耐热老化和抗溶剂开裂的性能，成型制品必须经过退火处理，退火消除了制品的模内应力，但其刚性略微提高。退火应掌握适度，若过度，则会降低材料的抗冲击性能。最好是放在166℃的甘油浴中1～5分钟（依厚度改变）或166℃的空气中3～4小时来完成。

联结　聚砜片材或零件能用热封或溶剂溶接的方法，将其自身或金属相互粘合起来。通常可用超声焊或热气焊接法，热封温度为371℃、溶接时采用溶有5%聚砜的二氯甲烷作溶剂，施以3.5MPa的压力进行。

(2) 电镀　聚砜可用无电解电镀法（Ni，Cu）进行电镀涂层，粘接强度达0.11～0.15MPa（16～22lbf/in^2）。电镀过的制品必须退火。聚砜也能用标准设备真空金属化。

机械　聚砜能用一般加工金属的工具顺利地进行加工，由于软化点高，因此能不经胶接而高速切削。

2.2.8. 毒性与安全

在食品和饮料容器、食品生产机器等方面通过应用试验表明，聚砜树脂无毒、不吸水、阻透性好，能良好地保持食品的色、香和味，它还能抵抗所有的消毒技术。由于细菌和霉菌难于在它上面繁殖，所以可以用于与自来水和井水接触的容器。在美国和日本已通过有关食品与药物接触规范的检验。

2.2.9. 应　用

由于聚砜有较高的强度、良好的尺寸稳定性和优良的耐磨、耐热等特性，所以广泛地用于制造具有精密公差、耐热、刚性及良好电绝缘性的电气和电子零件，如断路元件、恒温容器、开关、绝缘电刷、电视元件、转向元件、整流器插座、线圈骨架、示波器振子接触器、仪器仪表零件、电线电缆绝缘层等。

由于聚砜在很宽的温度范围内能保持优异的综合性能，可在宇航领域发挥其作用。如用聚砜复合材料制作宇航员面盔，这种面盔最外层为聚砜，能经受月亮表面剧烈的温度变化。

良好的化学稳定性使其在许多场合发挥作用，用于制作需要兼备耐热、耐化学药品腐蚀、持久性、刚性等性能的零件。如转向柱轴环，握刷器、马达罩、飞机导管、汽车零件、齿轮、计算机及洗涤机零件。由于聚砜不易附着复印机油，所以可用于复印机和印刷机方面。

聚砜无毒无味，并且耐热水和过热蒸气，可广泛用于食品、医药和卫生等领域，已在制作排水阀、水管、食品用具和医疗器械等方面得到应用。如用聚砜可制作高压蒸气消毒的医用器具，也适宜作小吃店和食堂用容量3～5L的透明煮水桶。用聚砜煮水桶取代不锈钢煮水桶的好处是成本可降低40%，由于透明，可观察煮水桶内的情况，而且煮水时，器壁积垢甚少。聚砜耐 α、β 和 X

射线，略泄漏微波，因而使它适用作微波炉的食用炊具，这种饮具的优点是节能省时[2.11]。聚砜还可用于镶牙，其粘结强度比丙烯酸材料高一倍。

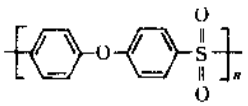
随着膜分离技术的蓬勃发展，近年来用于气体分离、海水淡化、污水处理、电解膜和超纯水制备的聚砜分离膜的发展也越来越快，它已成为化学、石油工业、燃料电池等领域十分重要的新技术手段。美国孟山都公司以聚砜为基材，开发了聚砜中孔纤维“Prism”分离器，主要用于合成氨和石油化工及炼油厂的氢气回收；日本东丽公司已形成了聚砜挤出膜的系列产品；中国的天津纺织工学院和上海医工院等单位已研制成功聚砜分离膜技术，并已有了 HFUF-1 型聚砜中空纤维超滤器。

聚砜还可用作液相分离和溶液浓缩的反渗透膜及电容器用膜。聚砜作电容器膜，比聚酯和聚碳酸酯薄膜电容器，在更广频率范围内（10^{10}Hz）电容量更能呈现稳定状态，适于制造电气性能更高的电容器制品。澳大利亚 PCD 公司用 Udel 聚砜生产了薄膜，牌号为 Litrex-U，厚 25～200μm，宽 300mm，可用于 200℃焊接，氧指数 30（厚 3.2mm），烟密度（试样厚 1.5mm）90，浊度 0.6%，光泽度 134%。该膜可用作电动机和变压器的绝缘材料和电技术方面的保护层。德国 Fresenios 公司用 Udel 聚砜制作多孔中空纤维膜用于血液渗析。可以预料，聚砜在各个领域中的应用将会进一步迅速发展。

2.3. 聚醚砜树脂

2.3.1. 概 述

通常所指的聚醚砜（polyethersulphone，简称 PES）是指聚二苯醚砜如 Victrex 聚醚砜，它具有如下的结构单元：



是由英国的 ICI 公司于 1972 年开发的产品，当时的生产规模为 250t/a。近年来，聚醚砜发展很快[2.18]，在西欧，其年增长率高达 23%；ICI 公司将在美国北卡罗来纳州新建能力为 5000t/a 的工厂，使其聚醚砜总生产能力超过 9000t/a，以满足北美地区的需要。目前，该公司的主要产品规格有 200P、300P 以及高粘度产品和各种增强塑料制品等，另外，还有胶粘剂 100P 可满足各方面的使用要求。进入 80 年代后，日本三井东压化学株式会社又研制成功聚醚砜和聚醚醚酮薄膜的工业化生产技术，并开始以 TALPA 系列薄膜（前者为 TALPA-1000，后者为 TALPA-2000）投放市场。中国早期参加研制和试生产的有天津合成材料研究所、上海合成树脂研究所、吉林大学、复旦大学、武汉大学等单位，其中吉林大学研制的名为聚芳砜 001 和聚芳砜 004 的产品是较为重要的品种。前者采用脱氯化氢路线合成，后者采用脱盐路线生产。

聚醚砜的结构单元中不含脂肪族的 C—C 键，刚性苯环和极性砜基的存在，决定了它有良好的耐热性能，醚键的存在又保证了加工成型的需要。另外，分子链中硫原子处于最高氧化态，所以聚醚砜还有优异的抗氧化性能。

2.3.2. 物理性能

2.3.2.1. Victrex 聚醚砜的物理性能 Victrex 聚醚砜的物理性能见表 49。聚醚砜的耐温指数为UL180℃，在 180℃下，其拉伸强度减半时间长达 10 年，即其连续使用温度为 180℃，短期可达 200～210℃。通过改变分子量，加入增强剂和填充剂等，还可以使其某些性能得到进一步提高。

表 49 Victrex 聚醚砜的物理性能

性 能	数 值	ASTM 法
密度，g/cm³	1.37	
吸水性（24h），%	0.43	
拉伸强度，MPa		D638
20℃	83	
150℃	55	
180℃	41	
拉伸模量，MPa	2441	D638
断裂伸长，%	40～80	D638
弯曲强度，MPa	129	D790
弯曲弹性模量，MPa		D790
20℃	2600	
150℃	2500	
180℃	2300	
冲击强度（悬臂梁），J/m	90	D256
洛氏硬度	M88	
热导率，W/（m·K）	0.18	C177
T_g，℃	223	D696
线胀系数，10^{-5}℃$^{-1}$	5.5	
模塑收缩率，m/m	0.006～0.007	
热挠曲温度（1.82MPa），℃	203	D648
介电常数		
60Hz	3.5	
10^3Hz	3.5	
10^6Hz	3.5	
介质损耗角正切		D150
60Hz	0.001	
10^3Hz	0.0035	
10^6Hz	0.006	
体积电阻率，Ω·cm	$>10^{17}$	D257
介电强度，MV/m	16	D149

表 50　聚醚砜树脂的物理性能

性　　能	数　　值				
	200P/300P	420P	430P	聚芳砜 004	聚芳砜 001
密度，g/cm³	1.37	1.51	1.61	1.36	1.33
成型收缩率，%	0.6	0.3	0.2		
玻璃纤维含量，%（重量）	0	20	30	0	0
吸水率（24℃），%	0.43		0.32		
拉伸强度，MPa					
23℃	84	124	140	98.3	90
150℃	55	78	100		
180℃	41	60	76		
弯曲强度，MPa	130	175	190	154	138
冲击强度（缺口），kJ/m²	8.6	7.7	8.2	11	11
热变形温度（0.86MPa），℃	203	210	216	208	235（维卡）
介电常数（23℃，60Hz）	3.5			3.57	3.9
介质损耗正切（60Hz）	0.0035			0.0048	0.003～0.009
体积电阻率，Ω·cm		10^6	10^5		3.5×10^5
表面电阻率，Ω					1.4×10^{14}
介电强度，kV/mm	16		16		29.75

2.3.2.2.　其它聚醚砜的物理性能　除了 Victrex 聚醚砜外，还有一些其它牌号的聚醚砜，它们都属于聚二苯醚砜的结构，表 50 列出了几种中国生产的聚醚砜树脂的物理性能。

在常温下，应力对聚醚砜应变的影响较小，随着温度的升高，这种影响明显增加（图 31）。从图 28 可看出，温度升高到 205℃，当应力还小于 3MPa 时，应变已超过 8%。

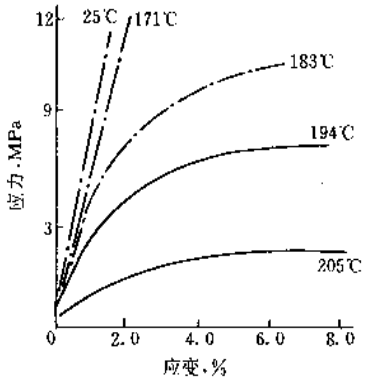


图 31　温度对聚芳砜 004 应力-应变曲线的影响

聚醚砜玻璃钢具有比聚醚砜树脂更好的力学性能（见表 51），如对聚芳砜 001 来说，拉伸强度和弯曲强度分别为 90 和 138MPa，其玻璃钢材料分别为 140 和 250MPa。

综上所述，聚醚砜的物理性能表现出以下特点：

（1）有良好的耐热性　PES 的玻璃化温度高达 230℃，是目前所有非结晶热塑性树脂中最高的。其耐温指数为 UL180℃，短期使用温度可达 200～210℃。其机械性能随温度变化如图 32～34 所示[2.16]。

表 51　聚芳砜 001 玻璃钢性能

性　　能	数值
拉伸强度，MPa	140
弯曲强度，MPa	250
冲击强度（缺口），kJ/m²	150
马丁耐热，℃	213
体积电阻率，Ω·cm	2.7×10^{15}
表面电阻率，Ω	5.5×10^{13}
介电常数（10^5Hz）	6.0
介质损耗角正切（10^6Hz）	0.0095

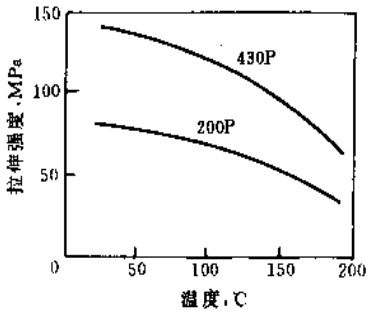


图 32　拉伸强度和温度的关系

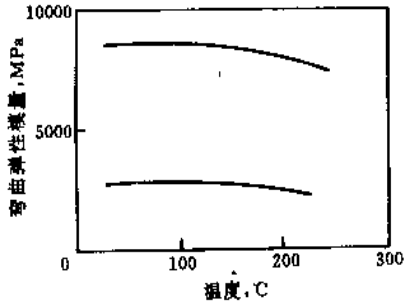


图 33 弯曲模量和温度的关系

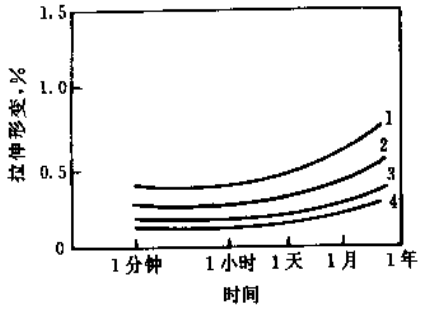


图 34 拉伸形变和时间、温度的关系

1—纯 PES，150℃，10MPa；

2—420P，150℃，10MPa；

3—430P，150℃，20MPa；

4—430P 180℃，10MPa

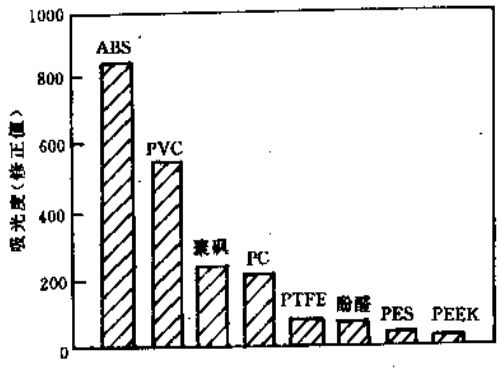


图 35 几种塑料燃烧发烟量比较

从图可以看出，PES 的拉伸强度、弯曲模量和拉伸蠕变随温度的变化是比较小的。另外，PES 的尺寸稳定性随温度变化也是很小的，如在 200℃下受热 80min，其收缩率最大值为 0.9%，在 150℃下受热 30min，收缩率不到 0.1%，这与聚酰亚胺相近。

聚醚砜是一种难燃性树脂，其临界氧指数很低。例如厚度为 0.5mm 的薄片，临界氧指数为 34.3；厚度为 0.1mm 的薄片，临界氧指数为 25.6。其耐燃等级为 UL94V-0 级。另外，和聚酰亚胺一样，聚醚砜还具有自熄性，在燃烧过程中的发烟量也很少，仅次于聚醚醚酮。一些塑料燃烧时的发烟量比较见图 35[2.11]。

(2) 优良的介电性能和耐辐射性能 PES 的介电性能很好，在 0～200℃的温度范围内，其各项电性能随温度和频率的变化不大（图 36～38）。

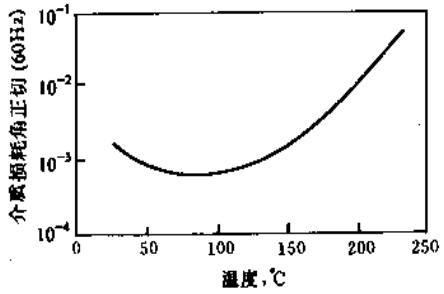


图 36 介质损耗角正切随温度变化的关系

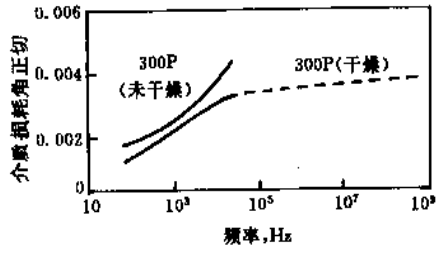


图 37 频率对介质损耗角正切的影响

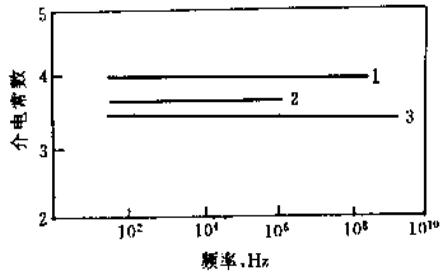


图 38 频率对介电常数的影响

1—纯 PES；2—300P（未干燥）；3—300P（干燥）

可见，即使在 200℃的高温下，仍保持很高的绝缘能力。另外，聚醚砜和其它电介质一样，其击穿电压也与

其厚度有关，例如厚度为0.075mm的薄膜，其击穿电压值高达13kV，即是说，其介电强度可达170kV/mm。

聚醚砜对X射线、β射线和γ射线都具有较强的抵抗能力。表52为不同剂量的γ射线对拉伸强度和延伸的影响。

表52　PES的耐辐射性能（γ射线）

剂量，MGy	拉伸强度，MPa	延伸率，%
0	80.4	140
0.5	81.4	120
1.0	76.5	30
2.0	74.5	34
2.5	73.5	18

通常，在200℃下经250Mrad剂量的γ射线辐照后，其机械性能仍可保持初始值的90%以上。

2.3.3.　化学性能

聚醚砜的化学稳定性和耐化学药品性很好（见表53），除了强极性的有机溶剂、浓硫酸和浓硝酸等强氧化性酸外，能抵抗大多数化学试剂的浸蚀，其耐碱性甚至于高于聚酰亚胺。

表53　聚醚砜的耐化学药品性能（无应力条件下）

试　剂	影响①	试　剂	影响①
氨水或氨气	A	苯	A
50%NaOH	A	二甲苯	B
50%KOH	A	环己烷	A
10%盐酸	A	三氯乙烷	C
浓盐酸	A	丙酮	C
10%硝酸	A	环己酮	A
浓硝酸	C	安息香酸	A
10%硫酸	A	草酸	A
浓硫酸	C	甲醇	A
硼酸	A	苯酚	C
双氧水	A	石油醚	A
硫化氢	A	乙二醇乙醚	A

①A——无影响，20℃下不吸收；
B——有轻微影响，并有少量吸收和膨胀；
C——影响大，不能在此环境中使用。

PES还具有特别优良的耐热水和高温水蒸气性能，例如在130～140℃的水蒸气中，其结构不会受到破坏，只有当温度高于150℃时，才会产生变形和性能下降。表54列出了长时间在100℃沸水中机械性能的变化情况。

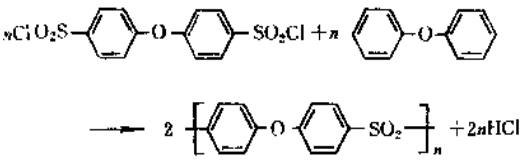
表54　PES在100℃热水中的强度变化（无负荷）

时间，天	拉伸强度，MPa	冲击强度，kJ/m²
0	78.9	38.7
1	79.9	42.8
7	79.9	31.6
84	86.0	22.4
168		22.4
384		20.4

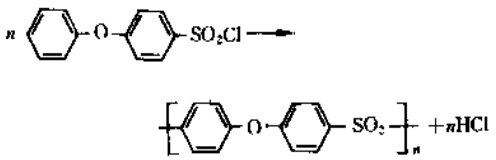
2.3.4.　制　备

2.3.4.1.　合成原理　聚醚砜的合成主要有以下三种方法：

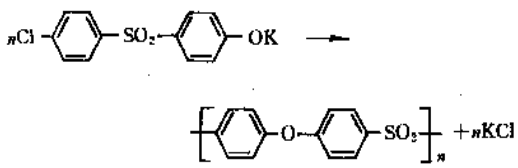
(1) 脱氯化氢法　在溶剂环丁砜和催化剂三氯化铝存在下，由4,4′-二磺酰氯二苯醚和二苯醚于140℃左右进行缩聚反应而得，反应方程式为



或者由4-磺酰氯二苯醚在催化剂$FeCl_3$和溶剂硝基苯存在下，在120～140℃进行自缩聚反应而得：



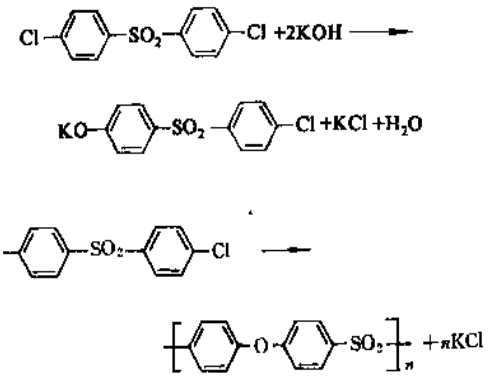
(2) 熔融脱盐法　使4-氯-4′-酚盐二苯砜在真空中于300℃左右进行熔融自缩聚反应而得：



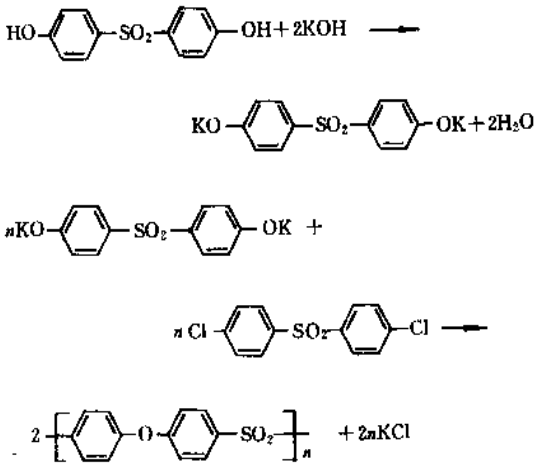
(3) 溶液脱盐法

①单酚溶液脱盐法：首先使对二氯二苯砜（简称双氯）于溶剂环丁砜中，在100～110℃下进行“限制性”成盐，生成单氯酚盐，然后升温到220～240℃再进行单氯

酚盐的自缩聚反应而得：



②双酚溶液脱盐法：将二羟基二苯砜（简称双酚S）溶于溶剂环丁砜中，于100～200℃并有带水剂二甲苯存在下，与碱进行完全成盐，生成双酚S盐，然后升温到210～230℃使之与双氯进行缩聚反应得到：



上述三种方法中，脱HCl法的缩聚反应平稳，容易控制，可供选择的溶剂比较多，成本也较低。缺点是缩聚过程中易发生大分子链的支化反应，破坏了大分子链的线性结构，降低了树脂的某些性能，导致高温流动性差、熔体指数小、冲击强度低、脆性大、后加工困难等。溶液脱盐法的优点是在缩聚过程中不会发生大分子链的支化现象，可确保树脂及其制品的性能；但是增加了制备单体的步骤，可供选择的溶剂也较少。而熔融脱盐法虽可以获得线性大分子树脂，但需要使用真空和高温、反应条件较苛刻，树脂的脱盐和纯化操作较困难。目前较多的使用溶液脱盐法生产聚醚砜，如Victrex聚醚砜、聚芳砜004等。

需要指出的是，溶液脱盐法聚合的溶剂是环丁砜(TMS)，这种强极性的对质子惰性的溶剂，在此反应中有重要作用，除了使反应物和聚合物都能溶解外，还能使反应具有较高的速度，缩聚反应勿需再加催化剂。

成盐反应中KOH的量也要严格控制，以使成盐反应既能彻底完成，又没有多余的KOH留在体系中。因为成盐不彻底，将直接影响下一步缩聚反应（两个缩聚单体不能达到1∶1的配比），而过剩的KOH，在聚合反应的高温下，在极性溶剂存在时，将会水解双氯，引起比例失调，不能得到理想的树脂。

2.3.4.2. 工艺流程 以双酚溶液脱盐法为例，其生产工艺流程可大致表示为图39所示。

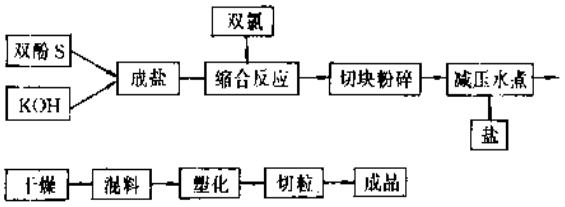
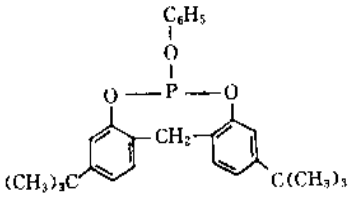
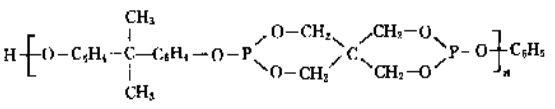


图39 聚醚砜生产工艺流程图

2.3.5. 聚醚砜的改性

近年来，聚醚砜的改性有了迅速的发展。聚醚砜的加工温度比较高，为使其在加工温度下保持良好的稳定性，通常向其中加入0.01～4%的碱金属和碱土金属盐类，各种磷酸或磷酸和亚磷酸酯以及具有如下结构的环状亚磷酸酯和聚亚磷酸酯：





聚醚砜含15%聚四氟乙烯（PTFE）或30%碳纤维，具有极好的耐磨性，但加入15%PTFE会使其吸水性和拉伸强度略有下降，其它性能基本不变。在200P聚醚砜中添加FluonL-169 PTFE和Ekonol-E101羟基苯甲酸酯，由此得到的材料其弹性模量和耐磨性都大大提高。

Victrex聚醚砜和1～50%聚苯硫醚的共混物再加100～200份的填料，能改善其流动性和加工性，由此制

得的制品耐热215～218℃，弯曲强度200MPa、缺口冲击强度0.058～0.068kJ/m、弹性模量19.2GPa。近年来，许多公司趋向于采用高含量橡胶（50～90%）的ABS型接枝共聚物再添加专用相容剂制得合金，如在聚醚砜中添加该类共聚物制得的合金，具有良好的加工性；而在该类共聚物中添加聚醚砜则具有良好的耐热性。为了提高聚醚砜的耐冲击性，常将PES与乙烯和丙烯酸酯弹性体共混，这种共混物的部分性能如表55所示。

表55　聚醚砜与乙烯-丙烯酸酯弹性体共混物的性能

组成比（聚醚砜:弹性体），%	缺口冲击强度 kJ/m	弹性模量 GPa	耐热性 ℃
100:0	0.08	2.7	208
90:10	0.15	2.6	194
75:25	0.20	2.0	189

可见，这种共混物在基本上保持PES的弹性模量和耐热性的基础上，较大地提高了冲击强度。

以1:1的聚醚砜和聚醚醚酮制得的合金具有良好的耐化学性和耐热水性，而且不会影响弹性模量和蠕变性能；合金中PES含量增加，其耐热性提高，但使耐甲基吡咯烷酮和水蒸汽的性能下降，用这种合金可用于制造各种汽车部件和电气元件。

2.3.6.　成型加工

PES树脂属非结晶性热塑性树脂，具有良好的加工性能，可采用通用的塑料机械和加工方法加工成型。常用的有注塑、挤塑、模压和浇铸（流涎）等。具体方法依PES的类型和规格以及制品的技术要求选用，加工方法和使用工艺条件不同，会对制品性能有很大影响。几种不同类型和规格的PES适用的加工方法见表56[2.18]。

表56　PES的规格及适用加工方法

类别	规格	用途及适用加工方法
纯PES	100P	用做粘胶剂和涂料
	200P	标准规格，注塑和挤塑成型
	300P	200P的高分子量（高粘度）规格，注塑和挤塑成型
	500P	200P的高流动性规格，注塑法成型
	600P	300P的高粘度规格，专用于挤塑成型
玻纤增强PES	420P	200P+20%玻纤，注塑成型
	430P	200P+30%玻纤，注塑成型
	520P	420P的高流动性规格，用于注塑成型
	530P	430P的高流动性规格，用于注塑成型

典型的聚醚砜注塑加工工艺条件见表57[2.18]。

表57　PES注塑成型条件

	200P/300P	430P
料筒温度，℃		
下部	300～340	310～340
中部	330～370	340～370
喷嘴	330～370	340～370
模具温度，℃	110～140	120～150
射出速度	中～高	中～高
注射压力，MPa	100～140	120～160
二次压力，MPa	50～70	60～80
背　压，MPa	5～10	5～10
螺杆转速，r/min	30～60	30～50
预干燥	热风循环，160℃/3h以上，最好是180℃/3h以上	
退　火	非必需，如要进行，其条件为160～180℃/2h	

聚芳砜001，004一般采用注射成型，表58为聚芳砜001的注射成型条件。

表58　聚芳砜001注射成型条件

条　件	SZB柱塞式	XS-ZX-200螺杆式	进口螺杆式
注射机容量，g	15	200	400
料筒温度，℃			
前段	290	250	350
中段	300	320	350
后段		330	350
模具温度，℃	100	110～120	110±5
注射机表压，MPa	10～12	6	5～6
螺杆转速，r/min		90	50
注射周期，s	80～90	90	90
保压时间，s	5～8	10	5
一模腔数	1	2	2
原料预热工艺			
烘箱温度，℃	150	180	120
干燥时间，h	6	4	8
料层厚度，m/m	20	25	25

聚芳砜004吸湿性较大，加工前应按工艺要求将粉料或粒料烘干，平时应存放在干燥处。聚芳砜004的注射成型工艺可参考以下条件：

烘料　　160～180℃，6～8h；

料筒温度

进料口278℃，

中部 310℃，
喷嘴 324℃；
模具温度 160±5℃
注射压力 表值 4.90MPa (50kgf/cm²)；
注射时间 抗弯标准件 90s，
抗拉标准件 75s；
螺杆转速 29r/min。

此外，聚醚砜还可制成玻璃布层压板。将聚醚砜配成 20%的二甲基甲酰胺溶液，利用浸胶机，将树脂浸涂在玻璃布上，然后将浸胶玻璃布预烘干（含胶量 40%），最后用液压机在 370～380℃的温度下和 7～14MPa 的压力下压制成型即得到聚醚砜玻璃布层压板。

通常，机械零件、金属嵌件、密封插接件等可采用注塑法；薄膜可采用挤塑或浇铸法，而且成膜后还可以在拉伸机上进行单轴或双轴拉伸，以改善其性能；复合材料和层压制品可采用压制法实现。由此可见，PES 的加工方法是多种多样的，对加工机械也没有特殊要求，这些都是 PES 的可贵点。

2.3.7. 毒性与安全

一般说，聚醚砜没有毒性，树脂粉料无敏化作用和刺激性，但树脂粉粒对眼睛有刺激作用。通过 FDA 净化的 Victrex 聚醚砜是安全的，可用于食品器皿和医疗器械。

2.3.8. 应用及最新进展

2.3.8.1. 用于绝缘材料 在电机与电器设备上，可作为 F-H 级绝缘材料用于制造各种高温线圈支架、电器开关、接线柱、保险器外壳、接插件等；在电子设备和仪器仪表上，可用作印刷电路和集成线路板等。PES 还可制作灯泡的连接头，7μm 的电容薄膜，导弹天线流线型器（因为 PES 能滤掉雷达波，而且耐雨蚀）等。

2.3.8.2. 用作薄膜材料 PES 薄膜由于耐蠕变性能好和尺寸稳定，除可用作电子电器设备的绝缘材料外，还可用作载波带、磁带和扬声器部件等。瑞士 Celfa 公司生产的一种称为 Folakron 的聚醚砜薄膜，呈略不透明的淡琥珀色，性能如下：长期耐热 185℃；短时耐热 210℃；软化点 235℃；热导率 0.26W/（m·K）；比热 1005 J/（kg·K）。

用聚醚砜 Victrex 52009 还可制得玻璃化温度为 230℃的超薄薄膜，其制法是将 2～12%PES 的 1,2,3-三氯丙烷或 1,1,2,2-四氯乙烷溶液经滤膜过滤，倒入倾角为 20°的水面上，溶液沿水面迅速流动而形成薄膜。这种薄膜无色透明，没有微孔，厚 18nm，可用于分离器中。

2.3.8.3. 用于复合材料 PES 可与玻璃纤维和碳纤维复合制造复合材料，具有密度小、强度高、耐候、耐燃、发烟量小等特点，广泛用于飞机、宇航、运输车辆和其它机械工业等领域。例如可用作车辆和飞机的内装材料、热空气导管、各种齿轮、轴承架、泵体及其它机械零部件等。

PES 还可与其它无机填料或聚合物等制成复合体系。如聚醚砜填充 25%$CaCO_3$、$CaSiO_3$、云母、SiO_2、玻球、高岭土、二氧化钛等填料，先制成片材，然后可加工成各种炊具，可放入 220℃电炉中制取食品。日本曾用 ICI 公司的 PES 专利生产了两种涂料：一种是纯 PES 制成的，对铝、铁和其它表面有很好的粘接力，能耐热至 260℃，且耐腐蚀、不导电，能形成光亮的涂层；另一种是用 PES 与 PTFE 共混物制成，除对铝、铁表面有很好的粘接性外，因含 PTFE，故不发粘，能形成耐磨性涂层。

2.3.8.4. 用作胶粘剂 聚醚砜可用来制造耐高温胶粘剂，用于要求热成型和热封粘接等领域。

2.3.8.5. 其它用途 由于 PES 无毒无味，耐热性和耐热水性能优良，可用作食品、药品等的包装材料以及医疗器具和牙科材料等。聚醚砜耐溶剂洗涤、不燃，可广泛用作客机的舱内装饰品。Victrex PES 和 Udel 聚砜还可用作镶牙，其粘接强度比丙烯酸材料高一倍。

2.3.8.6. 最新进展 聚醚砜树脂自开发以来发展很快，据预测到 1995 年全世界 PES 的年销售量将超过 14000t。除 ICI 外，目前，日本住友化学公司、三井东压化学公司与 ICI-Japan 公司正从英国 ICI 公司输入经销。日本 PES 的应用分配大概是：电子电气 65%，机械 8%，汽车 5%，医疗 2%，其它 20%，这与欧洲大体相似。中国吉林大学一直从事这方面的研究和开发工作，目前已建成了年产 30t 的试验装置。

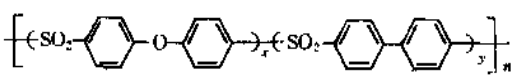
今后开发的方向是聚醚砜复合材料、塑料合金和对树脂进行改性。最近，英国 ICI 公司开发的 Victrex D3601 MG20 和日本住友化学公司所开发的スミプロイ MS5620和 TS5400 都是可电镀的品级[2.16,2.17]。ICI 公司用联苯醚制成的新品种聚醚砜 Victrex HTA，T_g 达 260℃，比一般 PES 高 35℃，而且在高温下的机械强度和耐化学性能均属优良[2.17]。

2.4. 聚芳砜树脂

2.4.1. 概 述

聚芳砜是 1967 年美国 3M 公司研制成功的，当时的商品名为 Polymer-360，1969 年改为 Astrel-380，1975 年转给 Carborundum 公司生产。英国于 1972 年开始生产聚芳砜，生产厂家是 ICI 公司，商品名为 720P。

聚芳砜在结构上与双酚 A 聚砜有显著不同，它不含脂肪族的 C—C 键，其结构式可表示为如下的形式：



不同生产单位，其产物结构中 x、y 值有些差别。当 $x=y=1$，即 3M 公司的 Astrel-360；当 $x=1$，$y=2$，即 Astrel-380。前者为模塑料，后者常制成流涎膜。

可见，聚芳砜是一类由二苯醚、联苯、砜基所组成的芳香族聚合物，这种结构决定了它有优异的耐热、抗氧化等性能。

2.4.2. 物理性能

与双酚 A 聚砜相比，聚芳砜稍重、透明、吸湿性大、熔融粘度高、机械强度相近。其特点是耐热性比聚砜高得多，如热变形温度和连续使用的最高温度均高约 100℃。

2.4.2.1. Astrel-360 聚芳砜的物理性能　Astrel-360 聚芳砜的物理性能见表 59[2.2]。聚芳砜的性能具有以下几个突出特点：

(1) 耐高低温性能很好，可在－240～260℃之间使用。即使在 260℃，其机械性能也没有多大损失（表 60）；耐低温达－240℃，在－190℃下伸长率仍保持 6%，弯曲强度在－200℃下也保持在 70MPa 左右。

表 59　Astrel-360 聚芳砜物理性能

性　　能	数值	ASTM 法
相对密度	1.36	
色泽	透明	
吸水性(24h),%(重量)	1.4	
拉伸强度,MPa	90	D638
拉伸模量,MPa	2550	D638
拉伸伸长,%		D638
屈服点	8	
断裂点	10	
弯曲强度,MPa	119	D790
弯曲模量,MPa	2720	D790
压缩强度,MPa	123	D695
压缩模量,MPa	2345	D695
悬臂梁缺口冲击强度,J/m	106～212	D256
洛氏硬度	M110	
导热系数,W/(m·K)	0.19	
线胀系数,mm/(mm·℃)×10^{-5}	4.7	D696～70
成模收缩,m/m	0.008	
T_g,℃	290	
热变形温度(1.82MPa),℃	274	D648～72 (改性的)
介电常数		
60Hz	3.92	D150
8.5×10^9Hz	3.24	D150
损耗因子		
60Hz	0.0030	D150
8.5×10^9Hz	0.010	D150
体积电阻率,Ω·cm	3.2×10^{16}	D257
表面电阻率,Ω	6.2×10^{15}	
介电强度(1.6mm 厚,短时),MV/m	13.8	D149

表 60　Astrel-360 在 24℃和 260℃时部分力学性能比较

性　　能	数　值	
	24℃	260℃
拉伸强度，MPa (psi)	90 (13100)	28 (4100)
弯曲强度，MPa (psi)	119 (17300)	61 (8800)
压缩强度，MPa (psi)	123 (17800)	82 (7500)

(2) 抗氧化性能突出，在 300℃热老化 1000h，260℃热老化 2000h，200℃热老化 4000h，拉伸强度无变化。聚芳砜高温耐热老化性能比聚酰亚胺好。

(3) 耐水解性能优良，聚芳砜在 150℃饱和水蒸汽中暴露 1000h，拉伸强度没有变化。聚芳砜的耐海水性能也很好。

(4) 耐 γ 射线性能良好。

(5) 电性能优良，高温下电性能基本不变，可作 H 级电绝缘材料。

表 61　Astrel-360 薄膜性能（23℃，5.08×10^{-2}mm）

性　　能	数　值
色泽	透明、淡灰色
相对密度	1.35
形态	无定形
可燃性	自熄
吸水性（50%RH),%	2.1
拉伸强度，MPa①	
未定向	89.8
定向	124.3
拉伸模量，MPa①	2072.1
伸长率,%	
未定向	10
定向	50
T_g,℃	310
热变形温度,℃	315
介电常数 ε (100Hz)	3.85
介质损耗角正切 (100Hz)	
23℃	0.004
200℃	0.009
E (V/mil①)	
室温	3200
200℃	2800

① 1MPa＝10.20kgf/cm²；1mil＝25.4×10^{-6}m。

2.4.2.2. Astrel-380 的物理性能　Astrel-380 通常

制成流涎膜，其使用温度为－240～300℃，耐热老化性能极好，甚至超过聚酰亚胺薄膜。它的电绝缘性能良好，但高频性能要差些。Astrel-380 流涎薄膜在 400～500℃变黑并发生交联，这时它不溶于二甲基甲酰胺等溶剂但并不影响某些使用性能。这种膜还耐 10^9rad 的 β、γ、X 射线及 10^9rad 的电子流。Astrel-380 的物理性能见表 61。

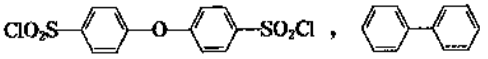
2.4.3. 化学性能

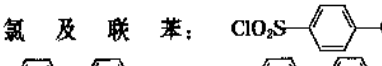
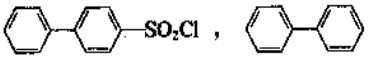
聚芳砜耐强酸、强碱，除在一些极性有机溶剂中发生溶胀或溶解外，不溶于一般溶剂。表 62 列出了聚芳砜树脂耐化学药品的情况。

表 62 聚芳砜的耐化学药品性能

化学药品	结果	化学药品	结果
酸	耐	丙酮	溶胀
碱	耐	三氯乙烷	溶胀
烃	耐	二甲基甲酰胺	溶解
硅油	耐	二甲基乙酰胺	溶解
F-114	耐	二甲基砜	溶解
喷气式燃料	耐		

2.4.4. 制 备

(1) Astrel-360 的制备 由芳香双磺酰氯与联苯如：  缩聚得到 Astrel-360 聚芳砜。

(2) Astrel-380 的制备 由芳香双磺酰氯、联苯磺酰氯及联苯：  ，  ，三者在催化剂存在下缩聚即得 Astrel-380 聚芳砜。

这类反应使用的催化剂一般是路易斯酸，如 $FeCl_3$、$SbCl_5$、$InCl_3$ 等都可以使用，用量一般为原料的 0.1～1.0%（mol）。

2.4.5. 成型加工

2.4.5.1. Astrel-360 的成型加工 Astrel-360 的熔融粘度（371℃）为 300kP，熔融流动性为 1.5～2.0g/10min，而在同样条件下的双酚 A 聚砜分别为 6000P 和 7g/10min。它的高粘度，对剪切力不敏感，使其加工变得稍困难，但仍能在一般热塑性塑料的加工设备上进行模塑和挤出成型。

由于它的吸湿性大，加工前必须经过高温干燥。若干燥不充分，则制件表面会出现银斑或内部留有微小气孔。干燥一般是在 149℃，10～16h 或 204℃，6h；260℃，3h。

(1) 模压成型 成型条件如下：

模具温度 360～390℃；

脱模温度 260℃；

模具压力 7.0～14.0MPa；

保持时间 10～20min，视制件厚度而定。

(2) 注射成型 使用往复式螺杆注射机，成型条件为：

料筒温度 316～413℃；

模具温度 232～260℃；

注射压力 137.3～274.6MPa（1400～2800kgf/cm²）；

保持时间 15～40min，视制件形状而定。

(3) 挤出成型

料筒温度：

后部 232～260℃；

中部 260～316℃；

前部 316～343℃；

模塑温度 343～413℃；

螺杆转速 20～90r/min。

(4) 加工 Astrel-360 板、棒等可用一般方法进行机械加工。

2.4.5.2. Astrel-380 的成型加工

(1) 制膜工艺 将固体含量为 40%的 Astrel-380 硝基苯溶液（聚合液），用二甲基甲酰胺或 *N*-甲基吡咯烷酮稀释到固体含量 20%（或 17%），在高温流涎机上直接成膜（最终温度 200～250℃），或将经过沉淀、洗涤、干燥的聚合物配成 15～30%（一般为 20%）的溶液再成膜。

(2) 涂料制法 Astrel-380 可用作耐高温保护涂层。一般是溶在 60%*N*-甲基吡咯烷酮和 40%甲苯的混合溶剂中，作涂刷、喷涂、浸渍之用。

此外，聚芳砜还可以制成玻璃布层压板。将聚芳砜配成 20%的二甲基甲酰胺溶液，利用浸胶机，将树脂浸涂在玻璃布上，然后将浸胶玻璃布预烘干（含胶量 40%），最后用液压机在 370～380℃的温度下和 7～14MPa 的压力下压制成型即得聚芳砜玻璃布层压板。

2.4.6. 毒性与安全

聚芳砜树脂不仅耐热等级高，自熄性能好，而且无毒无害，使用安全。一般可用聚氯乙烯袋包装出厂。

2.4.7. 用 途

2.4.7.1. Astrel-360 的用途 由于聚芳砜耐热等级高，自熄性和电绝缘性能优良，耐化学腐蚀性能好，在电器工业上可用作印刷电路板、接线柱、密封头和线圈框架，也可用于制造微型电容器及配制结构型胶粘剂。如聚芳砜与环氧树脂制成的胶粘剂，用来粘接超音速飞机的铝外皮和铝蜂窝结构，在 150℃的温度下使用寿命可达 1 万小时。在汽车工业上用于制作汽车传动齿轮及有

关部件。

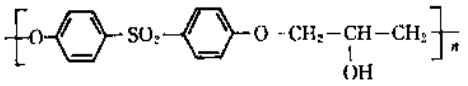
Astrel-360能在－240～260℃的温度范围内保持结构强度和良好的电性能，而且可在315℃短期使用。由于它的抗压模数在高温下变化很小，故混入聚四氟乙烯粉末及石墨等耐磨和减磨填料后，可作高温高负荷轴承、高温结构材料及耐高温电绝缘材料如线圈芯子、开关部件、电线包覆层。它还可代替铝、锌等金属使用。

2.4.7.2. Astrel-380的用途　Astrel-380聚芳砜树脂主要用于高温电绝缘材料（可代替聚酰亚胺），也用作耐高温电容器。

2.5. 聚羟砜醚树脂

2.5.1. 概　述

聚羟砜醚是一种淡棕色透明聚合物，它由双酚S与环氧氯丙烷在碱性条件下缩聚而得。聚羟砜醚的化学结构式如下：



$n=100$。

从上述结构可以看出，主链上有砜基、醚键和苯环，决定了聚合物良好的力学性能和热稳定性；由于砜基为吸电子基团，又有高度的共轭特性，所以这种聚合物表现出良好的抗氧化性能，醚键能给聚合物以高的柔韧性，也使之容易成型加工。羟基又使聚合物具有亲水性，使制品对环境有微量吸湿作用。

2.5.2. 物理性能

聚羟砜醚树脂具有优良的热稳定性、较高的机械强度和良好的加工成型等性能，通过MBS共混改性，某些性能还可以得到改善和提高。聚羟砜醚及MBS改性树脂的物理性能见表63。

表63　聚羟砜醚树脂的主要物理性能

性　能	数　值	
	纯树脂	10份MBS改性树脂
密度，g/cm³	1.37	1.31
吸水性，%	0.24	0.21
收缩率，%	<0.7	<0.7
拉伸强度，MPa	53	107.2
弯曲强度，MPa	124	117
压缩强度，MPa	114	
冲击强度，kJ/m²		
无缺口	16	57
缺口	3～8	8.6
弯曲弹性模量，MPa	2392	2392
布氏硬度，MPa	111.43	100.55
马丁耐热，℃	116	106
熔点，℃	210～240	
热变形温度，℃		135
燃烧性	自熄	自熄
介电强度，kV/mm		18.1
体积电阻率，Ω·cm	3.88×10^{15}	1.5×10^{17}
表面电阻率，Ω		5.5×10^{13}
介电常数(10^6Hz)	3.67	3.22
介质损耗角正切(10^6Hz)	2.7×10^{-2}	2.55×10^{-2}

可见，用MBS改性后，在保持弯曲强度、弯曲弹性模量基本不变的情况下，可大幅度提高材料的拉伸强度和冲击强度等性能。

聚羟砜醚还有良好的耐老化性能，几种老化条件对其电学性能的影响见表64。

表64　聚羟砜醚老化前后电性能比较（10份MBS改性）

性　能	条　件			
	原　始	热老化120℃，3500h	大气老化露天曝晒300d	湿热老化2500h，湿度95%，温度70℃
体积电阻率，Ω·cm	1.5×10^{17}	1.70×10^{15}	1.39×10^{15}	5.53×10^{14}
表面电阻率，Ω	5.5×10^{13}	4.8×10^{14}	1.6×10^{12}	1.99×10^{11}
介电强度，kV/mm	18.1	16.3	18.4	17.2
介质损耗角正切 tgδ				
50Hz	5.08×10^{-4}	7.72×10^{-3}	2.4×10^{-4}	6.29×10^{-4}
1kHz	1.2×10^{-4}	1.99×10^{-4}	1.72×10^{-4}	8.86×10^{-4}
10^6Hz	2.55×10^{-2}			
介电常数 ε				
50Hz	5.10	4.60	5.45	5.74
1K Hz	5.04	4.39	5.27	5.69
10^6Hz	3.22			

从表64可看出，湿热老化比大气老化电性能变化大，但在一定老化时间后，表面电阻率下降，体积电阻率变化不明显，介电强度变化不大。

2.5.3. 化学性能

聚羟砜醚的化学稳定性较好，由于化学结构的特点，耐化学腐蚀性能比聚酚氧好。它不仅耐无机酸碱，而且对洗涤剂、烃油、苯、二甲苯、二氯甲烷和汽油等溶剂也表现出良好的稳定性。但它不耐甲醇、丙酮和苯胺等有机溶剂。纯聚羟砜醚和改性聚羟砜醚耐化学腐蚀性能见表65和表66。

表65　聚羟砜醚的耐化学腐蚀性能

介质	浓度，%	温度，℃	时间，周	重量变化，%	外观变化
氢氧化钠	50	7	4	−1.5	微白
氢氧化钠	30	7	4	−0.49	正常
氢氧化钾	50	7	4	−0.61	微白
氢氧化钾	30	7	4	−1.05	正常
硫酸	40	7	4	−1.73	正常
盐酸	10	7	4	−0.96	正常
硝酸	20	室温	4	−1.31	正常
亚硝酸	稀	室温	4	−1.05	正常
氢氟酸	60	室温	4	−0.83	微白
铬酸		室温	4	−1.09	正常
乙酸	80	室温	4	−0.83	正常
草酸	饱和	室温	4	−0.49	微白
亚硝酸	浓	室温	4	−1.08	正常
亚硝酸钠	饱和	室温	4	−1.38	正常
碳酸钠	饱和	室温	4	−1.11	正常
过氧化氢	10	室温	4	−1.11	正常
甲醛		室温	4	−1.48	正常
苯		室温	4	−1.34	正常
二甲苯		室温	4	−1.41	正常
二氯甲烷		室温	4	−1.44	正常
冷油		室温	4	−1.39	正常
润滑油		室温	4		正常
甲醇		室温	4		腐蚀
丙酮		室温	4		腐蚀
苯胺		室温	4		腐蚀

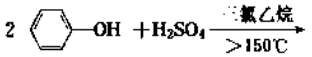
表66　10份MBS改性的聚羟砜醚耐腐蚀性能

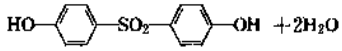
试　剂	重量增加，%	外观变化
10%盐酸	0.13	无变化
10%NaOH	0.18	手感微发粘
30%H_2SO_4	0.12	无变化
95%乙醇	0.21	无变化
汽　油	0.02	无变化
正庚烷	0.04	无变化
二氯乙烷	0.23	无变化
苯	0.45	无变化
丙酮	9.30	无变化

2.5.4. 制　备

聚羟砜醚是由双酚S(4,4′-二羟基二苯砜)和环氧氯丙烷在碱性介质下，用酒精、氯苯等做溶剂缩合而成的。其工业生产一般包括双酚S的制备和缩合两个步骤。

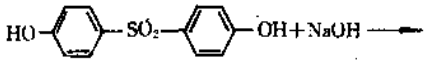
(1) 双酚S的制备　双酚S可用苯酚与浓硫酸在三氯乙烷中于150～160℃下反应制得，反应方程式为：

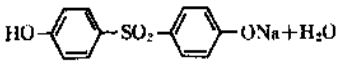


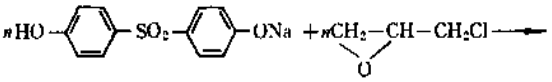


所用原料均可为工业品，浓硫酸98.3%即可，反应物摩尔比一般为苯酚：浓硫酸=2.1：1.0。

(2) 缩聚　缩合聚合反应方程式可表示为：







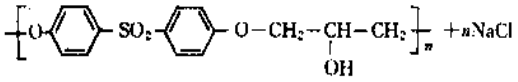


表67　聚羟砜醚树脂注射成型条件

设　备	成型工艺条件							
	料筒温度，℃			模温	注射压力	注射时间，min		
	前	中	后	℃	MPa	注射	保压	启模
XS-Z-30注射机	260		240	80	107.3	10		10
XS-ZY-125注射机	240	220	150	80	76.2	3	15	70

在合成所选择的条件下，单体配比是十分重要的。一般比较合理的工艺条件是：双酚S：环氧氯丙烷：碱(摩尔比)=1：1.013：1.1，碱浓度20～30%，偶联温度

40℃，偶联时间1h，所得聚羟砜醚树脂外观为白色粉状，熔融温度为210～240℃。

2.5.5. 成型加工

聚羟砜醚树脂进行注射成型加工时，首先使树脂在100～110℃下烘烤24h，然后用低压缩比螺杆式注射机注射成型，条件见表67。

2.5.6. 毒性与安全

到目前为止，没见到聚羟砜醚树脂有毒的报道，可安全用于无线电、电影机、照相机等领域作耐磨材料使用。

2.5.7. 应　用

聚羟砜醚树脂耐磨、耐化学腐蚀、综合性能较好，目前已在高频线圈骨架、照相器材、电话机、电风扇齿轮等等方面得到广泛的应用。

电话机手摇发电机大齿轮，原来使用尼龙1010，仅转2.5万次就出现卷齿，无法继续运转；聚碳酸酯材料运转11.2万转齿形也已损坏。改用聚羟砜醚之后，即使运转140万转，仍无损坏。

聚羟砜醚塑料用于高频线圈骨架，经试验表明，防霉性能达到零级，而且耐甲苯腐蚀，易于加工，在110℃下经6～8h烘漆处理，均能满足要求。另外，应用于曲梗钻石，经过反复对比实验表明，聚羟砜醚的磨损率仅为0～0.031%，而经淬火后的钢磨损率为0.031～2.4%。可见其耐磨性超过淬火处理的钢材。

中国广州电影机械厂生产的16mm电影放映机中的传动蜗杆，过去一直用尼龙1010材料，由于该材料耐磨性较差，收缩率大，只运转100多小时即磨损；以后改用聚羟砜醚，运转500多小时仍完好无损。

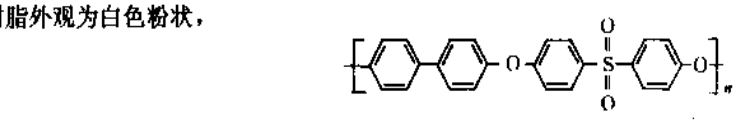
这种树脂还可用作照相机的导轨板和加强板等零件，由于耐磨性好，收缩率小，移动上万次后仍未发现导轨有磨损现象，是一种较为理想的耐磨材料。

2.6. 聚苯砜树脂

2.6.1. 概　述

聚苯砜是美国联合碳化合物公司1976年开发的一种新型聚砜树脂，商号牌号Radel[2.19]。80年代中期，该公司以聚砜和聚苯砜为基础生产了改性聚砜Mindel系列。1986年，该公司把生产和销售这三种树脂的所有权卖给了美国的Amoco公司，所以到目前，Amoco公司已成为生产和销售这类树脂的最大厂商。现在该公司已推出了Radel A-100，A-200，AG-210，AG-220，AG-230等牌号的树脂，其中后三种为玻璃纤维增强的品级。

聚苯砜的结构单元式如下：



可见，同聚芳砜等类似，其主链中不含脂肪族的C—C键，加之联苯单元的存在，决定了它有良好的热稳定性。此外，聚苯砜树脂还有良好的抗氧化性和较好的成型加工性能。

表68　Radel聚苯砜的物理性能

性　　能	数值	ASTM法
熔融流动(400℃，0.3MPa)，g/10min	10	D1238
密度，g/cm³	1.29	D1505
成型收缩，%	0.8	D955
拉伸强度(屈服点，22℃)，MPa	71.7	D638
屈服伸长(22℃)，%	7.0	D638
拉伸模量(22℃)，MPa	2140	D638
断裂伸长(22℃)，%	60	D638
弯曲强度(22℃)，MPa	85.5	D790
弯曲模量(22℃，5%应变)，MPa	2280	D790
悬臂梁冲击强度，(3.2mm)，J/m		D256
22℃	640	
−40℃	430	
落镖冲击(3.2mm)，J		
22℃	>136	
−40℃	>136	
热变形温度(1.82MPa)，℃	204	D648
线胀系数，mm/(mm·℃)×10⁻⁵	5.5	D696
比热容，J/(g·℃)		
20～200℃	1.17	
>200℃	1.46	
介电强度(22℃，短时)，MV/m		D149
3.175mm	14.6	
0.508mm	44.5	
耐电弧(3.175mm，22℃)，s	41	D495
体积电阻率(3.175mm，22℃)，Ω·cm	8.94×10^{14}	D257
介电常数(3.175mm，22℃)		D150
60Hz	0.58×10^{-3}	
1MHz	7.64×10^{-3}	
平均燃烧时间，s	0	D635
平均燃烧量，mm	7	D635
氧指数，%	38	D2863
自燃温度，℃	600	D1929
闪燃温度，℃	570	D1929
可燃性		(UL94)
0.75mm	V-0	
1.90mm	5V	

2.6.2. 性 能

聚苯砜有十分优异的综合性能(表68),其中许多方面都超过了Udel聚砜[2.20]。

聚苯砜最突出的特点是它耐热、耐水解,良好的韧性和理想的燃烧性能,该树脂不仅在通常条件下有较高的热变形温度(1.82MPa下为204℃),而且在190℃的温度下仍能保持优良的性能,通过热处理还可改善其某些性能。聚苯砜树脂的吸水率低而且是完全可塑的,吸水后体积变化甚微,因为聚苯砜不发生水解,所以其吸水是物理过程。表69和表70分别列出了聚苯砜在水中的平衡含湿量和在沸水中的性能保持情况[2.21]。

表69 Radel聚苯砜的平衡含湿量

项 目	空气中25℃,50%RH	水中25℃	水中100℃
平衡时间,d	3	15	2
重量改变,%	+0.6	+11	+1.3
长度变化,%	+0.15	+0.16	+0.17

表70 Radel聚苯砜的耐沸水性能

性 能	初始	一月以后	变化,%
拉伸模量,MPa①	2170	2280	+5
拉伸强度,MPa①	71.7	73.8	+3
伸长率,%	65	50	−23
悬臂梁冲击强度,J/m②	702	623	−11

① 1MPa=145psi。

② 1J/m=1/53.38(ft·lbf)/in。

从表68还可看出,聚苯砜比其它几种砜聚合物有高得多的冲击强度,而且在−100℃到200℃之间各种冲击强度也没有什么变化,在204℃热处理21天,其缺口敏感性有所增加,但拉伸强度和落镖冲击强度保持不变。从表70可看出,样品浸渍在沸水中一个月,其缺口敏感性、拉伸强度等力学性能也没有什么变化。

从表68还可以看出,聚苯砜为不燃树脂,NBS烟槽试验表明,该树脂的发烟率很低。

此外,聚苯砜还有良好的化学稳定性和抗水解的能力。

2.6.3. 成型加工

聚苯砜树脂可注射成型,注射温度较Udel聚砜略高,一般料筒温度为约390℃,模具温度150~165℃。此外,这种树脂也可以挤压成膜、片、管和其它各种型材。挤压成片也可以在250℃下热成型,模具温度175℃。

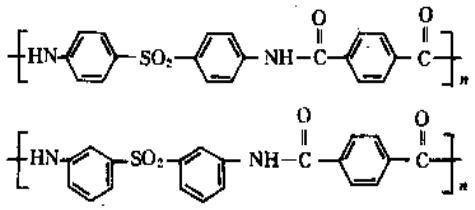
2.6.4. 应 用

聚苯砜可在许多领域代替金属使用。因为它能承受焊接时的高温,可用于电子电气制品,如印刷电路板、瞬间启闭连接器和灯罩[2.12]。Radel聚苯砜耐翘曲、无毒、防霉、长期使用温度高,可用于灭菌器托架,飞机内装材料及外板,侧壁板、顶板等领域。也可用于冷冻食品的包装和托盘,还可用于医用包装,但成本较高,难于进入市场。聚苯砜还可用于制作运输元部件如热成型外壳和结构复合材料等。

2.7. 聚砜酰胺树脂

2.7.1. 概 述

聚砜酰胺是指其主链上除苯环、砜基以外,还有酰胺基团的一类聚合物,如:



在这种结构中,硫原子仍处于最高氧化态,加上砜基与苯环的高度共轭(尤其是第一种结构中),使之具有优良的抗氧化和耐热能力;主链上的苯环赋予它高的力学强度和模量;  基与苯环的共轭效应,减弱了酰氨基上碳原子的正电性,而不易受OH^-进攻,呈现出较好的耐碱性能。因此,聚砜酰胺是一种具有优良耐热、耐酸碱及高抗氧化和高强度的材料,已作为性能优异的薄膜、纤维材料被广泛地应用于反渗透膜、超滤膜、绝缘和纤维材料等领域。

表71 聚砜酰胺薄膜的主要物理性能

性 能	数 值
拉伸强度,MPa	89.9
相对伸长率,%	11.3
表面电阻率,Ω	5.25×10^{16}
体积电阻率,Ω·cm	2.30×10^{14}
介电常数(10^6Hz)	4.24
介质损耗角正切(10^6Hz)	3.08×10^{-2}
介电强度,kV/mm	107.7

2.7.2. 物理性能

聚砜酰胺常制成薄膜和纤维纸，其主要性能见表 71 和表 72。

表 72　聚砜酰胺纤维纸性能

性　　能	数　值
厚度，mm	0.15±0.015
紧度，g/cm³	0.92
定量，g/m²	158.4
拉力，kgf①	
纵向	9.6
横向	7.42
收缩率，%	
270℃，10min，%	<2
290℃，3h，%	<2
体积电阻率，Ω·cm	2.6×10^{16}
表面电阻率，Ω	2.05×10^{13}
介电强度，kV/mm	22

①1kgf=9.806N。

2.7.3. 化学性能

聚砜酰胺具有良好的化学稳定性，将用相转换法制得的聚砜酰胺超滤膜分别置于浓盐酸(36～38%)、NaOH 溶液 (pH=13)、H_2O_2 (3%)、丙酮试剂中浸泡或在 100℃ 沸水中煮，经一定时间后取出，考查其分离性能的变化，结果如图 40～42 所示，其中纵坐标 f 为透水率[2.22]。

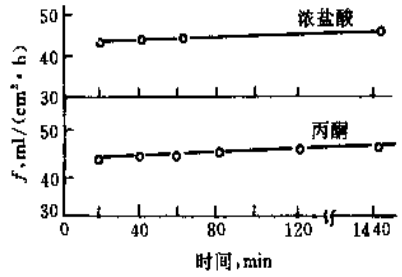


图 40　聚砜酰胺膜耐浓盐酸和耐溶剂性

可以看出，聚砜酰胺超滤膜在浓盐酸、丙酮和 H_2O_2 溶液中分别浸泡一定时间后，其透水率基本保持不变，膜性能无明显变化。这种膜在 NaOH 溶液中浸泡时间延长，透水速度有所增大，这是由于酰胺基在碱性条件下发生了轻微的水解，但与一般的脂肪族酰胺易水解不同，由于 —NH—C(=O)— 与苯环发生共轭效果，使酰胺基团碳原子上正电性减弱，不易受 OH^- 进攻，仍能表现出较好的耐碱性。从图 19 可见，该超滤膜的透水速度随时间延长而有递增趋势，并渐趋于一恒定值。这可能是由于膜经热水处理，将凝胶过程中包入膜内的填塞物溶解或清洗之故[2.22]。

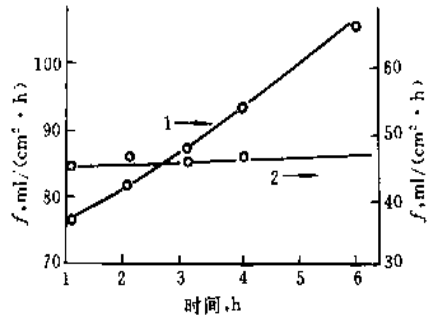


图 41　聚砜酰胺耐碱和抗氧化性
1—NaOH 溶液 (pH=13)；
2—H_2O_2 (3%)

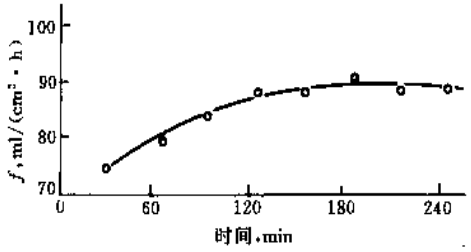
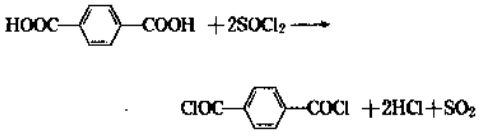


图 42　聚砜酰胺耐沸水性能

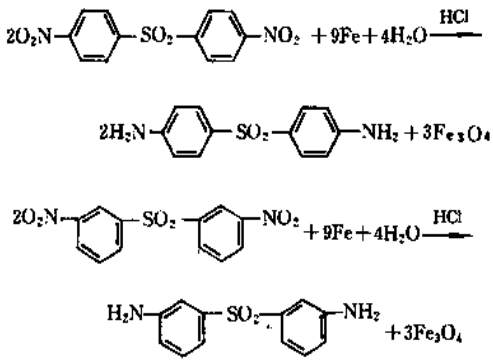
2.7.4. 制　备

聚砜酰胺一般是由对苯二甲酰氯与二氨基二苯砜缩合得到。

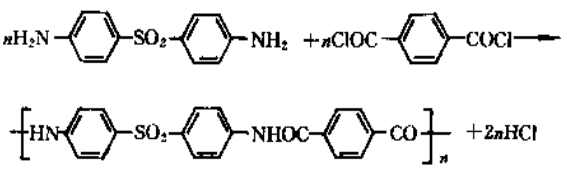
(1) 对苯二甲酰氯的制备　一般用对苯二甲酸与氯化亚砜加热反应制得：



(2) 二氨基二苯砜的制备　一般用二硝基二苯砜还原制得，还原剂多为铁粉：



(3) 聚砜酰胺的制备 缩聚反应的方程式为：



3,3′-二氨基二苯砜缩合的反应方程式也可以类似地写出。

反应在极性有机溶剂（如二甲基乙酰胺等）中进行。

(4) 影响聚合物质量的因素 二氨基二苯砜中常含有铁等金属离子，这些金属离子的存在会降低树脂的电绝缘性能。一般要求其中含铁量低于30ppm。

对苯二甲酰氯的纯度对提高聚合物粘度起着关键性作用。由于它易吸水，最好制备后立即使用。

在缩聚反应中，水分起着端基封闭的作用，所以反应物及溶剂中都要尽量除水，溶剂二甲基乙酰胺应密闭保存，含水量小于500ppm。缩聚时要通入氮气流以防止釜壁冷凝水层，影响聚合反应和产物质量。

此缩聚反应是一放热反应，反应速度快，温度上升过急，会使副产物增加，所以开始反应的温度要控制在−5～−10℃。

2.7.5. 贮存与运输

制备聚砜酰胺树脂的各种原料要密闭保存，避免吸水，以免影响聚合物的粘度和质量。树脂成品可用塑料袋包装贮存和运输。

2.7.6. 应 用

由于聚砜酰胺树脂机械性能和电性能优良，可直接制膜、成纤和制成涂刷漆包线等，目前已广泛用于制备聚砜酰胺反渗透膜及耐高温纤维绝缘纸。这种反渗透隔膜技术，可用来淡化海水，其反渗透率可达到99.8%，比芳香聚酰胺HT-1反渗透膜效率高。

用相转换成膜法可制成综合性能优异的聚砜酰胺超滤膜[2,22]。这种膜的透水速度为118ml/（cm²·h），在98.07kPa压力下，对牛血清蛋白（68000）的截留率达90.6%。这种膜的分离性能显著地依赖于铸膜液的组成，溶剂体系、添加剂、溶剂蒸发时间、沉淀剂体系及沉淀温度。结果还表明：这种超滤膜具有良好的耐热、抗氧化和化学稳定性。

另外，聚砜酰胺还可用来制备H级耐高温绝缘材料。

3. 多硫聚合物

见橡胶 2. 合成橡胶——聚硫橡胶。

参考文献

[1.1] "Kirk Othmer", 3rd ed., vol. 18, pp. 793～814, 1982.

[1.2] Macallum, A. D., *J. Org. Chem.*, **13**, 154～159(1948); US 2513188(1950), 2538941(1951), Macallum, A. D..

[1.3] Lenz, R. W., Carrington, W. K., *J. Polym. Sci.*, **41**, 333～358(1959); Lenz, R. W., Handlovits, C. E., *ibid*, **43**, 167～181(1960).

[1.4] US 3354129(1967), Edmonds, J. T., Jr., Hill, H. W., Jr..

[1.5] 出光PPS, "出光石油化学(株)說明書".

[1.6] 陈永荣、伍齐贤、杨杰等，四川大学学报(自然科学版)，**25**(1)，96～103(1988)。

[1.7] Hawkins, R. T., *Macromutecules*, **9**(2), 189～194(1976).

[1.8] 蒋世承、刘志清、张志英等，高分子通讯，(3)，180～185(1981)。

[1.9] Wade, B., Abhiraman, A. S., Wharry, S. et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **28**(8), 1233～1249(1990).

[1.10] Stacy, C. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3959～3969(1986); Stacy, C. J., *Polym. Prepr.*, **26**(1), 180～181(1985); US 4728344(1988), Stacy, C. J..

[1.11] 绢川明男，高分子論文集，**44**(2)，139～141(1987).

[1.12] Housaki, T., Satoh, K., *Polym. J.*, **20**(12), 1163～1166(1988); 宝崎達也，高分子，**39**(2)，110(1990).

[1.13] Brady, D. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2541～2551(1976).

[1.14] Tabor, B. J., Magre, E. P., Boon, J., *Eur. Polym. J.*, **7**, 1127～1133(1971).

[1.15] 陈济舟、蒋世承，化学学报，**37**(2)，101～110(1979); **38**(1)，50～56(1980).

[1.16] 何国仁、曾汉民、韩甫田等，高分子通讯，(6)，437～441(1984).

[1.17] Cheng, S. Z. D., Wunderlich, B., *Thermochim. Acta*, **134**, 161～166(1988).

[1.18] Lopez, L. C., Wilkes, G. L., *Polymer*, **29**, 106～113(1988).

[1.19] Lopez, L. C., Wilkes, G. L., *Polymer*, **30**, 147～155

(1989).
[1.20] 曾汉民、何国仁，高分子通讯，(1)，12～18(1983)。
[1.21] "Kirk-Othmer"，3rd ed.，vol. 18，pp. 793～814，1982.
[1.22] Hill，H. W.，Jr.，*Polym. Prepr.*，**20**(1)，173～176(1979).
[1.23] Kelvin，J. S.，*Int. SAMPE Symp. Exhib.*，**35**，452～458 (1990).
[1.24] 侯灿淑，化工腐蚀与防护，**15**(4)，1～20(1987)。
[1.25] 同[24]，**15**(4)，39～44(1987)。
[1.26] Chen，Y.，Wu，Q.，Yang，J.，et al.，"Polymer Processing Society-Asia/Australian Abstracts"，pp. 57～58，Shanghai，1991.
[1.27] Clarke，T. C.，Kanazawa，K. K.，Lee，V. Y. et al.，*J. Polym. Sci.*，*Polym. Phys.*，**20**，117～130(1982).
[1.28] Tsukamoton，J.，Matsumura，K.，*Jpn. J. Appl. Phys.*，**23** (8)，L584～586(1984).
[1.29] Prommer，J. E.，*Polym. Prepr.*，**23**(1)，107～108(1982).
[1.30] Ryton PPS，《菲利浦石油公司说明书》。
[1.31] Charles，M. S.，Jr.，*Tappi J.*，**72**(10)，199～202(1989).
[1.32] 藏田重厚，福田誠，プラスチックス，**40**(1)，115～123 (1989).
[1.33] 武田俊一，工業材料，**36**(6)，26～29(1988).
[1.34] 陆采，化工科技动态，**7**(4)，19～23(1991)。
[1.35] 板本彬，プラスチックス，**37**(7)，50～56(1986).
[1.36] 小林弘明，城田二郎，工業材料，**36** (6)，30～37 (1988).
[1.37] PPS Film，《東レ(株)産品説明書》。
[1.38] 安田武夫，プラスチックス，**41**(3)，60～62(1990).
[1.39] 王新民，绝缘材料通讯，(5)，40～45(1989)。
[1.40] Yang，M.，Zeng，H.，He，G.，"Polymers and Biomaterials"，vol. **3**，pp. 45～50，Elsevier，1991.
[1.41] Nakarni，V. M.，Radhakrishnan，S.，*Polym. Eng. Sci.*，**27** (8)，547～552(1987).
[1.42] Fisher，T. E.，Balow，M. J.，*Plast. Eng.*，**39**(4)，31～36 (1983).
[1.43] 川島清隆，工業材料，**38**(7)，71～78(1990).
[1.44] Zeng，H.，Mai，K.，*Makromol. Chem.*，**187**，1787～1799 (1986).
[1.45] 曾汉民、何国仁、李元生，高分子通讯，(2)，97～101 (1986).
[1.46] EP 266791(1988)，Blackwell，J. P.，Jr.，William，W. H.，.
[1.47] 岡村光恭，プラスチックス，**41**(1)，110～115(1990).
[1.48] 川島清隆，足立恒行，工業材料，**38**(7)，71～78 (1990).
[1.49] Zeng，H.，Yang，C.，"Interfaces Polym.，Ceram.，Met. Matrix Compos.，"2nd，pp. 305～318，Elsevier，1988.
[1.50] Yang，C.，Zeng，H.，"Polymers and Biomaterials"，vol. 3，pp. 67～72，Elsevier，1991.
[1.51] Nadkarni，V. M.，Jog，J. P.，*J. Appl. Polym. Sci.*，**32**，5817～5828(1986).
[1.52] Shingankuli，V. L.，Jog，J. P.，Nadkarni，V. M.，同[1.51]，**36**，335～351(1988).
[1.53] 稍垣庆三，プラスチックス，**37**(1)，126～129(1986).
[1.54] 黄如注，化工新型材料，**20**(3)，22～28(1992).
[1.55] Port，A. B.，Still，R. H.，*J. Appl. Polym. Sci.*，**24**，1145～1164(1979).
[1.56] Boscato，J. F.，Catala，J. M.，Clouet，F. et al.，*Polym. Bull.*，**4**(7)，357～359(1981).
[1.57] "Kirk-Othmer"，3rd ed.，vol. 18，pp. 793～814，1982.
[1.58] Tsuchida，E.，Yamamoto，K.，Nishide，H. et al.，*Macromolecules*，**20**(8)，2030～2031(1987).
[1.59] US 3919177(1975)，Campbell，R. W.，.
[1.60] US 3878176(1975)，Moberly，C. W.，.
[1.61] 公開特許公報 昭58—47026(1983).
[1.62] 陈永荣、熊元修、罗吉星等，四川大学学报(自然科学版)，(1)，109～110(1982)。
[1.63] Reents，W. D.，Jr.，Kaplan，M. L.，*Polymer*，**23**，310～313 (1982).
[1.64] Kaplan，M. L.，Reents，W. D.，Jr.，*Tetrahedron Lett.*，**23** (4)，373～374(1982).
[1.65] 罗美明、伍齐贤、陈永荣等，《高分子学术论文报告预印集》，第2册，861～862页，长春，1992年。
[1.66] 杨杰、陈永荣、伍齐贤等，《高分子学术论文报告会预印集》，1卷，357～358页，成都，1989年。
[1.67] Shue，R. S.，Walker，J. H.，Dix，J. S. et al.，*Plast. Eng.*，**39**(4)，37～39(1983).
[1.68] 何国仁、曾汉民、胡江滨等，高分子材料科学与工程，(6)，16～21(1986)。
[1.69] Wejchan-Judek，M.，Zuk，A.，*Polym. Degrad. Stab.*，**11**(1)，55～62(1985).
[1.70] 曾汉民、何国仁，中国科学(B辑)，(4)，289～294 (1983)。
[1.71] 杜宗英，四川大学学报(自然科学版)，**24**(1)，111～115(1987)。
[1.72] 邬润德、王薇，浙江工学院学报，(2)，24～35(1986)。
[1.73] Mejchan-Judek，M.，*Polym. Degrad. Stab.*，**16**(4)，307～316(1986).
[1.74] 陈永荣，化工腐蚀与防护，**15**(4)，21～29，30～38 (1987)。
[1.75] 鈴本松郎，工業材料，**37**(6)，92～96(1989).
[1.76] EP 195422(1986)，Kouyama，T.，Egawa，H.，Lizuka，Y. et al.，.
[1.77] US 4098776(1978)，Tieszen，D. O.，Marrs，O. L.，.
[1.78] US 4024118(1977)，Campbell，R. W.，Yelton，H. D.，.
[1.79] 公開特許公報 昭61—92828(1986)，渡辺尚，出口雄吉，小林弘明.
[1.80] Kikutani，T.，Wakayama，K.，Takaku，A.，*Polym. Prepr.*，*Japan*，**38**(12)，4358～4360(1989).
[1.81] 岑君石，塑料工业，(2)，29～33(1989)。
[1.82] SZPPS，《自贡市化学试剂厂说明书》。

[1.83] 稲垣慶三,プラスチックス,38(1),141～143(1987).
[1.84] Lovell, P. A., Still, R. H., *Makromol. Chem.*, 188(7), 1537～1549(1987).
[1.85] 化学工業時報,(昭和62年7月25日)(1987).
[1.86] US 4678831(1987),Kawabata,J.,Sugie,T.,Kobata, F. et al..
[1.87] *Plast. World.*,(2),7(1990).
[1.88] GB 1368967, 1368968(1974); US 3819582(1974), Feasey,R. G..
[1.89] 刘向军,四川大学硕士学位论文,1989年。
[1.90] US 4016145(1977),Campbell,R. W..
[1.91] US 4127713(1978),Campbell,R. W..
[1.92] US 4808698(1989),Bobsein,R. L.,Clark,E. Jr..
[1.93] US 4301274(1981),Campbell,R. W..
[1.94] EP 285874(1988),Cliffton,M. D.,Geibel. J. F..
[1.95] EP 280325(1988), Bobsein, R. L., Yelton, H. D., Woods,M. W. et al..
[1.96] *Plast. Technology*,(4),125～127(1989).
[1.97] EP 388971(1990),Wright,R. F..
[1.98] Lindstrom,M. R.,Campbell,R. W.,*Polym. Mater. Sci. Eng.*,56,126～129(1987).
[1.99] Wood,A. S.,*Modern Plast. International*,(4),34～37 (1988).
[1.100] US 4734470(1988),Kawabata,J.,Sugie,T.,Kobata, F. et al..
[1.101] EP 388970(1990). Wright,R. F..
[1.102] *Modern Plast. International*,(6),8(1988).
[1.103] GB 1368968(1974),Feasey,R. G..
[1.104] 公開特許公報 昭61—221229(1986),野沢清一,中田道生.
[1.105] Wu, Q., Yu, Z., Hou, C. et al., "Polymers and Biomaterials", vol. 3, pp. 21～24, Elsevier, 1991.
[1.106] US 4716212(1987),Gaughan,R. G..
[1.107] EP 293115(1988),Satake,Y.,Kaneko,T.,Kobayashi, Y. et al..
[1.108] 伍齐贤、余自力、侯灿淑,材料导报,(2),2～5 (1990)。
[1.109] EP 293118(1988),Satake,Y.,Lizuka,Y.,Kouyama, T. et al..
[1.110] EP 296877(1988), Satake, Y., Kashiwadate, K., Lizuka,Y. et al..
[1.111] 公開特許公報 昭60—58435(1985),朝倉敏之;小林弘明;EP 274754(1987);Geibel,J. F.,Gaughan,R. G.,Cliffton,M. D. EP 270955(1987),O'Conner,J. E., Geibel,J. F.,Beever,W. H..
[1.112] EP 293116(1988),Satake,Y.,Kaneko,T.,Kobayashi, Y. et al..
[1.113] EP 293113(1988),Satake,Y.,Mizuno,T.,Lizuka,Y. et al..
[1.114] EP 293114(1988),Satake,Y.,Lizuka,Y.,Endo,H. et al..
[1.115] 公開特許公報 昭63—112625(1988),石川朋宏,近藤陽三;周祚万,四川大学硕士学位论文,1992年;周祚万、伍齐贤、陈永荣等,《高分子学术论文报告预印集》,第2册,859～860页,长春,1992年。
[2.1] Goethal, E. J., "Sulfur-Containing Polymers", in Bikales, N. M. (eds), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 13, pp. 448～477, Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969.
[2.2] Johnson,R. N.,"Polysulfones",in Bikales,N. M. (eds), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 11, pp. 447～463, Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969.
[2.3] Takura, N., "Olefen-Sulfur Dioxide Copolymers", in Bikales, N. M. (eds), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 9, pp. 460～485, Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968.
[2.4] US 4108837(1978),Union Carbide Corp..
[2.5] GB 1060546(1967),3M Co..
[2.6] US 4008203(1977),ICI Americas,Inc..
[2.7] US 4108837(1978),UCC.
[2.8] Domine, J. D. et al., "Paper Presented at the SPE-Regional Technical Conference", pp. 12～30, New Haven Conn., 1977.
[2.9] *Chemical Week*,(18),16,(1989).
[2.10] *Chemtech*,20(10),590(1990).
[2.11] 戚文定,塑料工业,(2),7～13(1991).
[2.12] "Polysulfone Design Engineering Data Handbook", 4th rev., UCC, 1979 (from "Kirk-Othmer", 3rd ed., pp. 823～847).
[2.13] 张同薇,化工新型材料,19(1),29～33(1991)。
[2.14] Johson,R. N. et al.,*J. Polym. Sci. Part A*,1(5),2375 (1967).
[2.15] 李生柱等,塑料工业,(1)26～28(1985)。
[2.16] 塑料工业编辑部,塑料工业,(2),17(1990)。
[2.17] 塑料工业编辑部,塑料工业,(3),19(1991)。
[2.18] 谢光贤,塑料工业,(5),23～27(1989)。
[2.19] *Kunstostoffe*,(9),759(1988).
[2.20] "RADEL Polyphenylsulfone —— The Tough Temperature Thermoplastics",UCC,1979(from"Kirk-Othmer", 3rd ed., pp. 823～847).
[2.21] Miron,J. et al.,"Engeneering Thermoplastics",Skeist Laboratories,Inc.,New Jersey,1979.
[2.22] 王彬芳等,华东化工学院学报,17(1),64～69 (1991).

基本参考文献

1. "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 18, 1982.

2. 陈永荣、侯灿淑，化工腐蚀与防护，15(4)，1～49(1987)。
3. 超级工程塑料——PPS(特集)，工业材料，36(8)，17～63(1988)。
4. Lopez、L. C.，Wilkes，G. L.，*J. Macromol. Sci.——Rev. Macromol. Chem. Phys.*，*C29*(1)，83～151(1989)。

hanjie
焊　接　Welding

陈建俊　南京化学工业(集团)公司化工机械厂
郭葆采　南京化学工业(集团)公司化工机械厂
徐　卫　南京化学工业(集团)公司化工机械厂

1. **电弧焊**…… 795
1.1. 药皮保护电弧焊…… 795
1.2. 药芯焊丝电弧焊…… 796
1.3. 埋弧电弧焊…… 797
1.4. 钨极气体保护焊…… 798
1.5. 熔化极气体保护焊…… 799
1.6. 等离子弧焊…… 800
2. **焊接系统**…… 800
3. **其它主要的焊接过程**…… 801
3.1. 氧-燃气焊 …… 801
3.2. 电阻焊…… 802
3.3. 电渣焊…… 802
3.4. 窄间隙焊…… 804
3.5. 摩擦焊…… 804
3.6. 钎焊…… 804
3.7. 电子束焊…… 805
3.8. 激光焊接…… 806
3.9. 超声波焊…… 806
3.10. 爆炸焊…… 807
4. **焊接过程的物理学和冶金学**…… 807
4.1. 热流…… 807
4.2. 凝固…… 808
4.3. 焊接的冶金学…… 809
5. **母材和填充金属**…… 810
5.1. 母材和填充金属的性能…… 810
5.2. 母材…… 810
5.2.1. 碳钢…… 810
5.2.2. 低合金钢…… 810
5.2.3. 不锈钢…… 810
5.2.4. 铝和铝合金…… 811
5.2.5. 镁合金…… 812
5.2.6. 镍和镍合金…… 812
5.2.7. 铜和铜合金…… 812
5.2.8. 活性金属和难熔金属…… 813
5.3. 填充金属…… 813
6. **焊接设计**…… 814
6.1. 焊接接头…… 814
6.2. 焊缝型式…… 814
6.3. 应力和变形…… 815
7. **焊接缺陷及其检验**…… 815
8. **经济概况**…… 817
9. **健康和安全**…… 817
基本参考文献…… 818

焊接是指通过适当的物理化学过程使二个分离的固态物体产生原子(分子)间的结合力而连成一体的连接方法。在这个方法中,通过加热、施加压力或加热与施加压力同时进行,添加填充物质或不用填充物质,从而发生一系列物理化学变化。用焊接方法连接的二个物体(构件、零件)可以是同类的或不同类的各种金属、非金属(如石墨、陶瓷、玻璃、塑料等)。桥梁、轮船、汽车、海洋栈桥、钻井平台、宇宙飞船、管道、压力容器、各种贮罐和民用器具均大量采用焊接的方法进行制造。目前,除传统的焊接工艺过程外,在微型电子电路等场合,已采用大量的具有复杂技术性能并由计算机控制的机器及机器人操作;在工程结构中,还使用高度聚集能量的等离子弧、激光、电子束等手段;以及能控制应力、变形的复杂方法,以适应异常迅速的热传导、化学反应、冶金的过程。

简单的焊接方法,如把两块钢板在炉子中加热到火红状态,取出后放在砧子上锤打锻合的锻接,用烧红的火

烙铁加热低熔点铅锡合金的软钎焊，已经有几百年甚至更长的应用历史。但是当代工业生产中广泛采用的电弧焊、电阻焊和气焊是1880年以后才发明的。电弧作为一种气体导电的物理现象，在19世纪初就被发现了，但只是到19世纪末电力生产得到发展以后人们才有条件来研究它的实际应用。1885年俄国人别纳尔多斯(Бенардос)发明了碳极电弧，这可以看作是电弧作为工业热源应用的开始。1892年发现金属极电弧，1930年前后出现了薄药皮和厚药皮焊条，电弧焊才开始真正用于工业。1886年美国人发明了电阻焊，但其在工业上大规模的使用，几乎是与电弧焊的大规模使用同时出现。1890年前，焊接在生产和修理行业中的应用进展很慢。在第一次世界大战期间采用焊接方法、修理出事故的船舶获得成功以后，焊接在工业上的应用才真正被人们接受。以后，焊接在建筑结构中的应用开始增加，同时发明了许多新的焊接技术，如埋弧焊等。第二次世界大战期间，采用传统的铆接方法制造军舰和坦克的速度太慢，无法满足战场的需要，因此大量采用全焊接的船舶和军用坦克(槽、罐)，并且开发了铝的焊接新工艺，给焊接技术以极大的促进。1940年以后，许多新的焊接工艺技术如电子束焊、激光焊和超声波焊相继出现，使焊接成为所有加工制造行业中不可缺少的手段之一。据统计，至今已发展了20多种基本的焊接方法，如计及各种派生方法，那就更多了。图1列出了焊接方法的发展简史。目前还有新的焊接方法不断出现，如在太空中的焊接等。

从电弧焊和电阻焊的大量应用算起，至现代焊接方法还只有60年的历史，而近60年正是现代工业和科学技术，特别是航天、原子能、电子、石油化工、海洋开发等部门迅猛发展的时代。一方面，这些工业和科学技术的发展不断提出各种使用要求(动载、高韧性、高压、高温、低温、耐蚀等)、各种各样的结构形式(壁厚或截面直径从几μm至数千mm)、各种材料的组合，如黑色和有色金属材料的焊接等问题。如石油化学工业要求解决各种耐高温、低温及耐各种腐蚀介质的反应设备、冷热交换器、塔器、贮槽等的焊接；航空及空间工业中则要求解决大量铝、钛等轻合金结构件的焊接；重型机械工业要求解决大截面构件的拼接焊接；造船和海洋开发工业要求解决大面积拼板、大型立体框架结构件的自动焊及各种低合金高强度钢的焊接问题；而电子及精密仪表制造工业则要求解决大量微型精密焊件的焊接。另一方面，现代科学技术上的大量新发明、新发现又为焊接提供了更加先进的技术基础。如激光、电子计算机的出现，就为焊接过程提供了新的能源和控制、操作手段，给焊接技术的发展和应用开辟了更加广阔的前景。

到目前为止，经认可的焊接方法有60多种，并有20多种工艺过程用于热切割、热喷涂和粘结上。其中一部分主要的焊接方法及其英文缩写代号见表1。

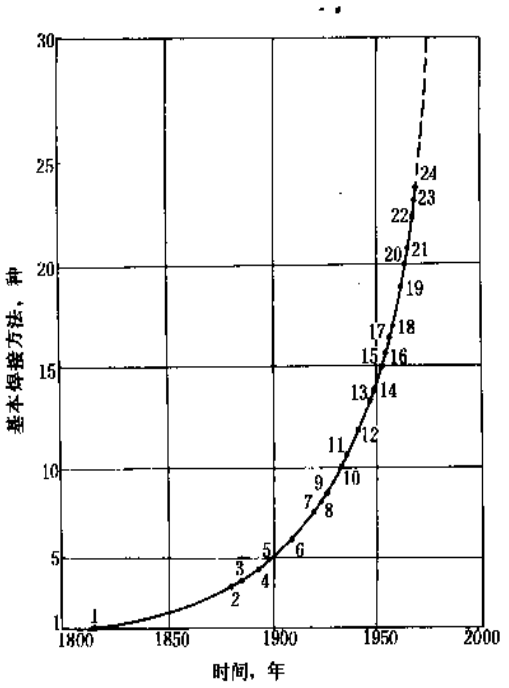


图1 焊接方法发展简史

1—电弧；2—碳极电弧(1885)；3—电阻焊(1886)；4—金属极电弧焊(1892)；5—氧乙炔焊(1901)；6—薄皮焊条焊接；7—MIG；8—高频焊接；9—TIG(1930)；10—厚皮焊条焊接；11—埋弧焊(1935)；12—铁粉焊条；13—冷压焊(1948)；14—低氢焊条；15—电渣焊(1951)；16—CO_2电弧焊(1953)；17—超声波焊(1956)；18—电子束焊(1956)；19—摩擦焊(1957)；20—等离子弧焊(1957)；21—爆炸焊(1963)；22—脉冲激光焊(1965)；23—窄间隙焊(1969)；24—连续激光焊(1970)

表1 焊接方法

焊接方法	英文代号	焊接方法	英文代号
电弧焊		电阻点焊	RSW
药皮保护电弧焊	SMAW	凸焊	RPW
药芯焊丝电弧焊	FCAW	电阻缝焊	RSEW
埋弧电弧焊	SAW	闪光焊	FW
钨极气体保护焊	TIG	锻焊	US
熔化极气体保护焊	MIG	固相焊接	
等离子弧焊	PAW	扩散焊	DFW
氧-燃气焊	OFW	爆炸焊	EXW
氧乙炔焊	OAW	摩擦焊	FRW
氧氢焊	OHW	超声波焊	USW
压力气体焊	PGW	其它方法	
钎焊		电子束焊	EBW
浸沾钎焊	DS	电渣焊	ESW
微波钎焊	WS	激光焊	LBW
电阻钎焊	RB	热剂焊	TW
炉内钎焊	FB	窄间隙焊	NGW
电阻焊			

1. 电弧焊

使被连接的构件表面局部加热熔化成液体，然后冷却结合成一体的方法称为熔化焊接。为了实现熔化焊接，关键是要有一个能量集中、温度足够高的局部加热热源。电弧焊（arc welding）是熔化焊中的一种，它是由电能通过气体放电，形成电弧，由此转化为热能和机械能，使焊接区域达到局部熔化。电弧是高密度可移动的热源（弧柱区的温度一般在3000～5000K范围），能保证连续不断进行焊接。

在电弧焊过程中，为了在母材和电极之间建立和保持电弧，可以使用直流电或交流电。电极本身可以是一种填充金属，通过熔化而消耗并成为焊缝的一部分，也可以不作为填充金属，是一种不熔化不消耗的材料（钨极）。后者，电弧的热仅仅用于熔化相邻的母材（自熔焊autogenous welding），或用于熔化另外的可以添加进焊缝的填充金属。在电弧焊过程中，非常重要的一点就是要防止在电弧作用下，焊接熔池以及相邻固态的高温金属与大气中的氧、氮和其它元素发生反应，生成降低焊缝强度及韧性的氧化物和其它物质。因此，在不同的焊接过程中，围绕电弧提供了如下所述的各种不同的保护方法（见表2）。

表2　熔焊方法按保护方式分类

保护方式	熔　焊　方　法
熔　渣	药皮保护电弧焊 药芯焊丝电弧焊{含有造渣剂} 埋弧电弧焊
气　体	药皮保护电弧焊 药芯焊丝电弧焊 钨极气体保护焊　{含有造气剂} 熔化极气体保护焊 等离子弧焊
真　空	真空电子束焊

1.1. 药皮保护电弧焊

药皮保护电弧焊（shielded-metal arc welding，SMAW））过程的主要特点是由带药皮的可熔化焊条与焊件之间建立起来的电弧所产生的热进行焊接的。焊条端部、熔池、电弧及焊件附近区域由药皮分解及燃烧而形成的气体防护罩所保护，以防止大气的污染，如图2所示。此外，有熔融的焊剂罩（熔渣）保护熔池中的熔融金属。多数焊条的药皮还含有脱氧剂和脱氮剂。填充金属由可熔化的焊条芯来提供。而有些焊条的填充金属则同时由焊条芯和混合在焊条药皮中的金属粉来共同提供。还可以通过焊条药皮的特殊成分向焊缝中添加合金元素。在焊接低合金钢时，往往所用的焊条焊芯是普通的碳钢，而合金元素则加在药皮中。有些药皮含有铁粉，可以提高金属熔敷速度。

焊条药皮含有钠和钾等元素，它们受电弧加热时容易离子化，这将有助于保持焊条末端与焊件之间间隙导电并稳定电弧。焊条药皮在焊条的末端呈套筒形状（见图2），它起着类似喷嘴的作用，可增加热效率并引导电弧的方向，有助于焊工以焊条引导金属向熔池过渡。

焊条的使用性能，如熔敷速度、焊接位置变化的适应性、焊道成形、脱渣性及焊缝的性能等，是由焊条药皮的设计和化学配方所控制的。一般的配方是由提供保护气的纤维素、提供熔渣的二氧化钛以及起粘合剂和造渣作用的硅酸钠组成的。

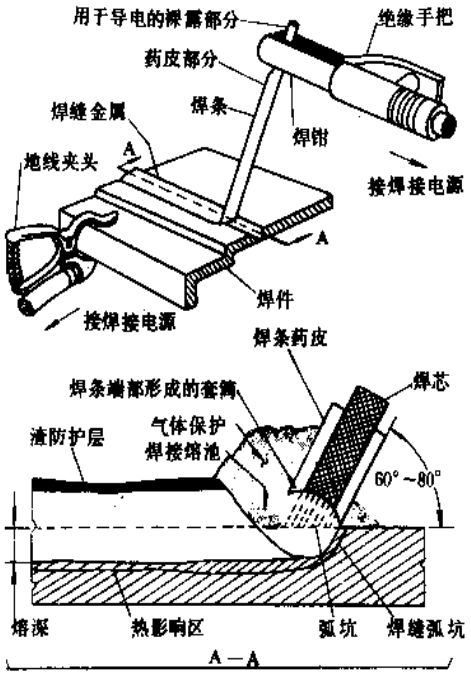


图2　手工电弧焊的工作原理及典型的装置

药皮保护电弧焊，主要用于手工电弧焊，通称为手弧焊或棒状焊条电弧焊。手工电弧焊首先要有合适的焊接电源。为了进行焊接，须用合适的电缆使焊接电源的一端接到焊钳上，而另一端接到地线夹头上，如图2所示。由于手工电弧焊具有设备简单、易于移动、工作灵活等特点，已成为最广泛地用于连接金属以及在金属表面堆焊另一种金属（如耐蚀合金等）的焊接方法。目前在化工生产装置中的压力容器、热交换器、反应器、塔器、槽车、贮罐以及管道、管件等的制造过程中，中国采用手弧焊的比重仍然很大，担任手弧焊的焊工数量占全部焊工数量的百分之八十以上。手弧焊的缺点是焊工

劳动强度大、工作环境烟尘污染大、焊接材料利用率低、焊接质量与焊工的个人技能关系较密切。所以在技术先进的国家，手弧焊所占的比重越来越小，自动或半自动电弧焊的比重越来越大。

1.2. 药芯焊丝电弧焊

药芯焊丝电弧焊（flux-cored arc welding），FCAW 是一种由管状可熔化的焊丝与焊件之间的电弧所产生的热量进行焊接的焊接方法，并以充填于管状焊丝之中的焊剂燃烧与分解时所散发出的气体提供保护，或以焊剂的气体再加上辅助的气体提供保护。这种焊接工艺有两种主要形式（见图 3）：一种是兼用辅助气体（一般为二氧化碳气体）与焊丝的药芯所取得的气体作保护；另一种是自保护的方法，单纯由药芯混合物的燃烧与分解所形成的气体作保护，所用的焊枪见图 4。采用辅助气体保护的方法与熔化极气体保护电弧焊（1.5. 节）相似，后者使用实芯的可熔化的焊丝并以外供的气体保护。自保护的方法与手工电弧焊相似，它是依赖固态焊剂的燃烧与分解来提供气体保护。手工电弧焊的焊剂是在焊条的外部，它的外形为圆形（“电焊棒”），而药芯焊丝电弧焊的焊剂是在管状焊丝的内部，它能卷绕，能连续不断地送入电弧中。

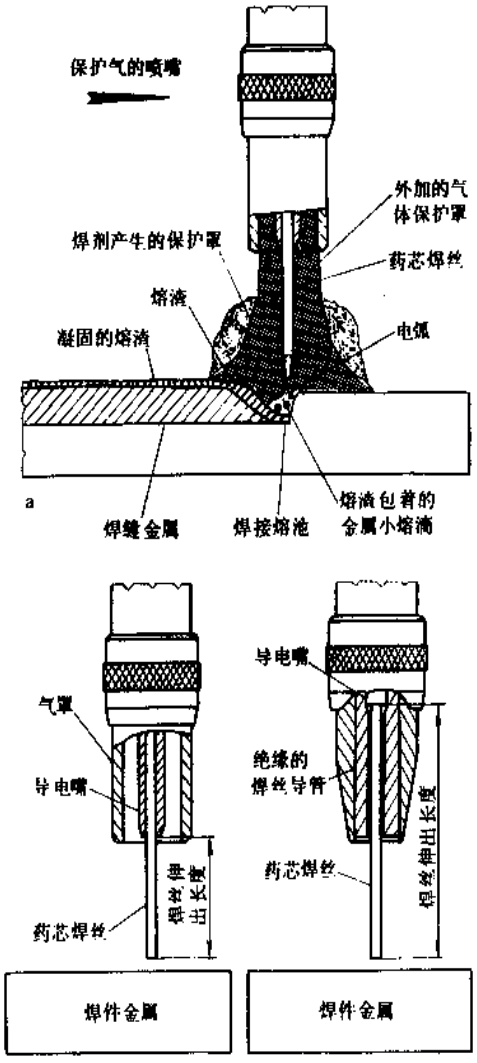


图 3 a. 带辅助气体保护的药芯焊丝工作原理；b.、c. 辅助气体保护与自保护药芯焊丝电弧焊所用的喷嘴（请注意两者焊丝伸出长度的区别）

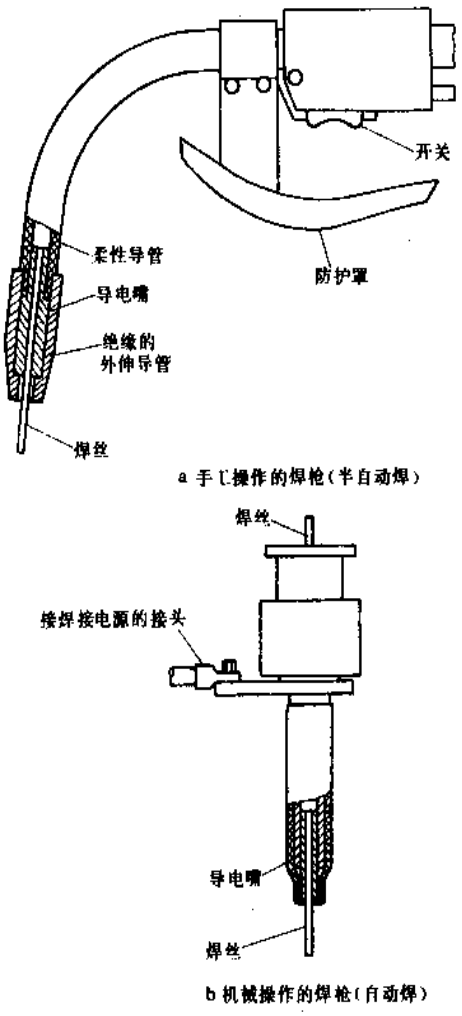


图 4 自保护药芯焊丝电弧焊用的典型焊枪

与手工电弧焊相比，药芯焊丝电弧焊不如手工电弧焊灵活，不过它采用连续送进焊丝，速度较快。带辅助气体保护的药芯焊丝电弧焊的熔透深，采用较小的焊脚就可得到所需的接头强度，这就可减少填充金属的用量，节约焊接成本。研制小直径药芯焊丝可增加焊丝电弧焊的灵活性。目前国外常用的标准规格的药芯焊丝直径为 0.045、1/16、5/64、3/32、7/64、1/8 和 5/32 in（1in=

25.4 mm)，其中直径为 3/32 in 的焊丝应用得最广泛，5/64 in 的焊丝应用也很普遍。6 种形式的药芯焊丝断面及在同样标称焊接电流下所用焊条、药芯焊丝与实芯焊丝的尺寸比较见图 5。

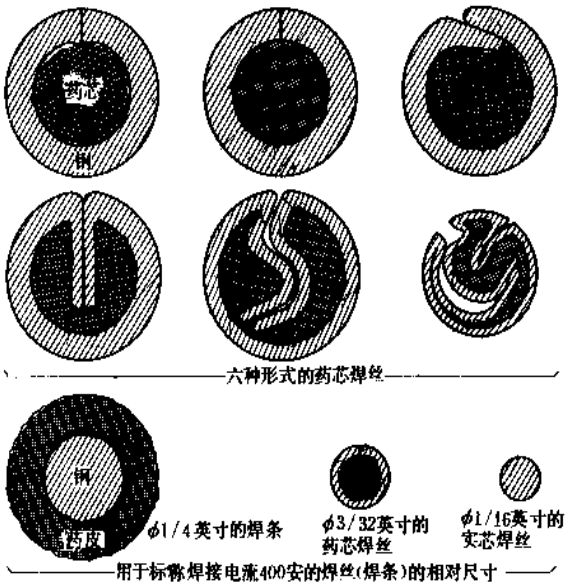


图 5　几种形式的药芯焊丝以及在同样标称焊接电流下所用的焊条、药芯焊丝与实芯焊丝的尺寸比较

1.3.　埋弧电弧焊

埋弧电弧焊（submerged-arc welding，SAW）是一种由焊件和一根裸露金属熔化极（或多根熔化极、或带状熔化极）之间形成的电弧热进行焊接的方法。电弧被一层颗粒状可熔化的焊剂保护，焊剂覆盖着熔化的焊缝金属及近缝区的母材，保护熔化的焊缝金属免受大气污染，见图 6。

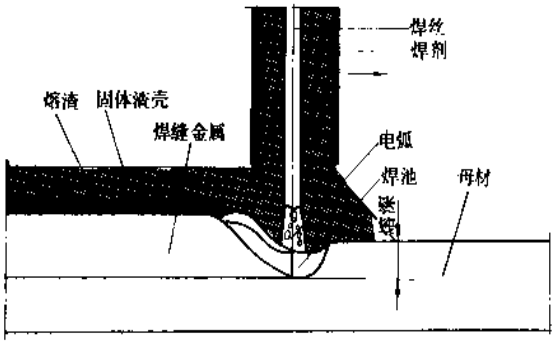


图 6　埋弧电弧焊过程示意

埋弧焊时，电流流过电弧以及由熔化的焊剂与熔化的焊缝金属组成的熔池。虽然冷态焊剂不导电，但熔化的焊剂一般有高的导电性。焊剂除了起保护作用外，它还是一种与焊缝金属起化学变化的还原剂及杂质去除剂。合金钢用的埋弧焊焊剂还含有改善焊缝金属成分的合金元素。

埋弧焊适于半自动及全自动操作。如图 7 所示，由焊接发电机、弧焊整流器或弧焊变压器供给的电流，通过导电嘴、焊丝并在母材与焊丝之间产生电弧。电弧热熔化焊丝、焊剂及部分母材，形成熔池，而填满接头。

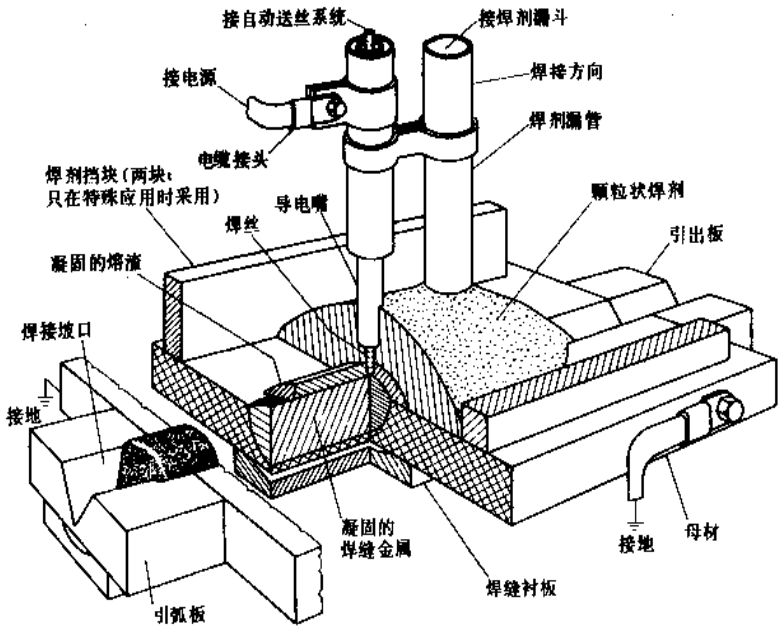


图 7　自动埋弧焊 V 形坡口对接接头示意

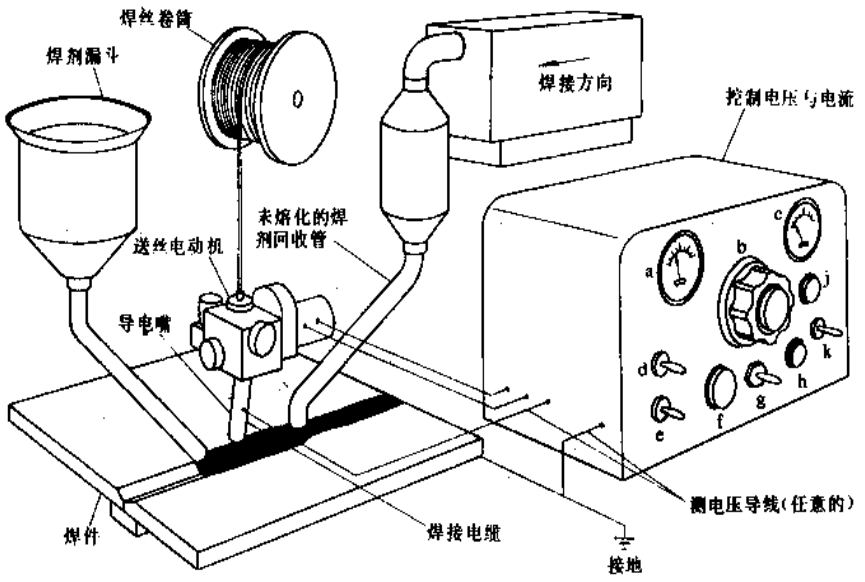


图 8 典型自动埋弧焊机的主要组成部分

a—电流表；b—焊接电压调节；c—电压表；d—电流调节；e—控制焊接小车行走；f—间断送丝按钮；g—回抽焊丝；h—停止焊接；j—起动；k—开关

所有的埋弧焊设备，都是由动力机械驱动的滚轮把裸焊丝（或焊带）通过导电嘴，穿过焊剂层，连续地送到所焊的接头区（或在堆焊时的母材表面）。焊丝或焊带（一般是严格控制化学成分的低炭钢、不锈钢或高级合金钢）绕在卷筒上或焊丝（带）盘中。焊丝（或带）在焊缝区熔化并沿着焊接接头熔敷。颗粒状焊剂在电弧前端熔化，在焊缝金属凝固后，未熔化的焊剂用一种真空吸入装置吸走，过筛后再用。自动焊的焊剂回收是整个设备的一个组成部分，在导电嘴之后装有一根焊剂回收管，见图 8。

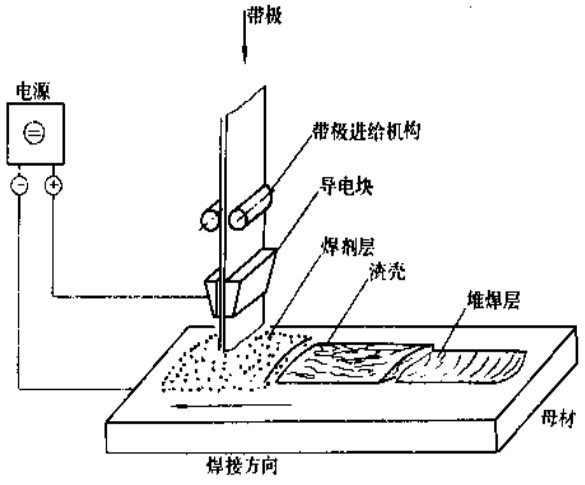


图 9 带极埋弧自动堆焊原理

在自动埋弧焊的某些应用中，可向同一接头同时送进两根或更多根焊丝。这些焊丝可以并列地送入同一焊接熔池中，或留有一定的间距，恰好使两个焊接熔池各自凝固。后者有时被称为串列电弧焊，它能在接头的单程焊接中焊成多道焊缝，以提高熔敷速度和焊接速度。还有一种采用带状电极的自动埋弧焊，在碳钢或低合金钢表面上堆焊（strip overlay welding）一种耐腐蚀或耐高温抗氢钢或镍基合金，已在石油化工设备制造中大量采用。

图 9 为带极堆焊的工作原理示意。带状可熔化电极通过带极进给机构连续不断地送进熔池（在母材表面上），焊剂也通过围绕着带极两边的焊剂盒不断地落在焊缝熔池上方，严密地覆盖着电弧和熔融的金属。焊剂熔化所形成的渣壳在冷却后一般会自动剥离，即可露出堆焊的金属层。

1.4. 钨极气体保护焊

钨极气体保护电弧焊通常也称之为 TIG（tungsten inert gas welding，钨极惰性气体保护焊），是一种在非熔化电极与焊件之间产生热量的电弧焊方法。钨极气体保护电弧焊的热量产生在焊件与电极之间，所以焊件的边缘被熔化形成焊接熔池，并随着熔池的凝固而被连接起来。钨极惰性气体保护焊的电极通常是用钨或钨与氧化钍合金（占 1～2% ThO_2）制成的棒。焊接时，填充焊丝从钨极的前方添加，如图 10 所示。电极、焊接熔池、电弧，以及焊件被加热的周围区域，受保护气体保护而不被大气污染。这种保护气体（通常是氩气、氦气或其它混合

气）是一种惰性气体，它连续不断地通过焊炬的嘴口送入焊接区。焊接时必须建立良好的气体保护气氛，因为即使有很少量的空气进入焊接区，也会污染熔敷金属。当焊件厚度小于 3mm 时，一般不需要开坡口和加填充金属。手工操作和自动操作均适用，并且可以用来获得连续焊缝、间断焊缝和点焊缝。

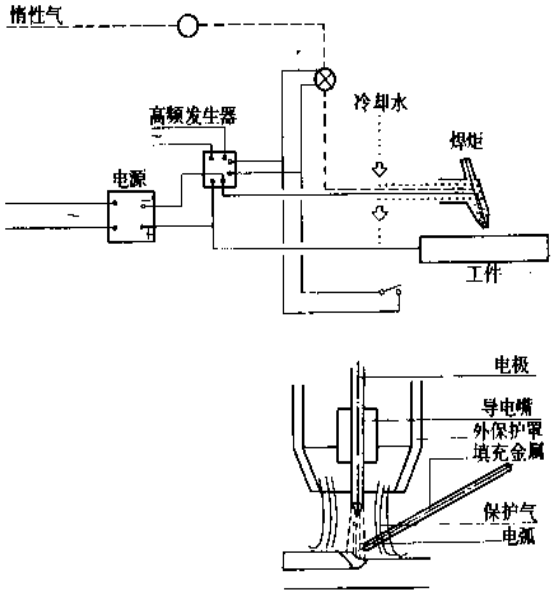


图 10　TIG

钨极气体保护电弧焊是一种全位置焊接方法，特别适用于薄板。脉冲 TIG 可以焊接的最小板厚达 0.12mm。但由于 TIG 焊电极的载流能力有限，电弧功率受到限制，焊缝熔深浅，焊接速度低，所以一般只适用于焊接厚度小于 6mm 的工件。

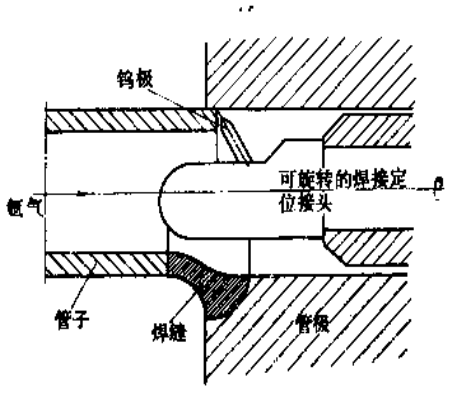


图 11　管子管板内孔自动 TIG 焊

由于 TIG 焊能得到优良的焊缝质量，表面美观，所以目前广泛用于飞机制造、原子能、化工、纺织等工程中。在化工生产装置中，不锈钢设备、钛制设备以及铜合金、铝合金、耐热合金、耐熔金属等的焊接均推荐采用 TIG。手工 TIG 已在热交换器的管子-管板焊接中得到大量应用。新近开发出一种管子管板内孔自动氩弧焊，可以将管子与管板连接的角焊缝变为对接焊缝，其工作原理如图 11 所示。这种管子管板内孔氩弧焊已被用在高温高压的热交换器及废热锅炉的制造中，其优点是焊缝强度高，不会发生缝隙腐蚀，承受疲劳破坏的能力强。

1.5.　熔化极气体保护焊

熔化极气体保护焊通称 MIG（metal inert gas welding），其原理见图 12。在该方法中，焊接热量是由熔化焊丝和工件之间的电弧产生的。实芯光焊丝被连续地送进焊接区，当焊丝熔化时就变成填充金属。焊丝、熔池、电弧和母材在焊接过程中由气体或混合气体保护以避免大气的污染。保护气体可用惰性气体氩和氦，也可以采用二氧化碳，或在惰性气体中加入二氧化碳和氧。保护气体通过焊枪送入焊接区。焊接时必须建立良好的气体保护气氛，因为即使很少量的空气进入焊接区，也会污染熔敷金属。

与手工电弧焊相比较，熔化极气体保护电弧焊的突出优点是焊接速度比较高。由于没有熔渣的影响，可以得到比手工电弧焊更高的焊缝质量。熔渣是造成焊接缺陷的直接或间接的原因，由于熔渣的影响使得焊工难以观察电弧和熔池，造成夹渣，未焊透等缺陷。

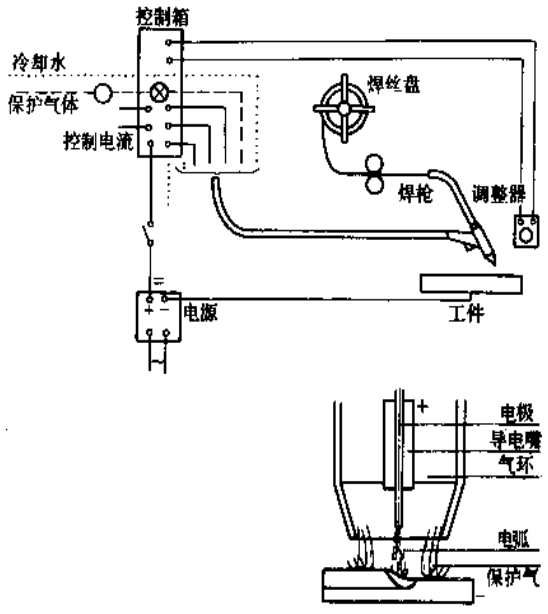


图 12　MIG 焊接过程示意

在所有的熔化极气体保护电弧焊中，焊丝都是以可

控速度自动地送入焊枪的，尽管焊枪本身可以是由焊工操纵的，但不能认为这种方法是手工的。它可以分为半自动、机械和自动三种形式。熔化极气体保护电弧焊对大多数金属和合金都适用。在焊接镁、铝合金和不锈钢时可以高速度地获得优良的焊缝。在化工设备中，耐腐蚀衬里（不锈钢、钛、铜等）及薄壁容器，以及厚壁筒体、小直径管线的打底焊也可采用熔化极气体保护电弧焊。

1.6. 等离子弧焊

等离子弧焊接（plasma arc welding，PAW）的热量是由钨极同焊件之间的压缩电弧（转移电弧），或由钨极同压缩孔之间的压缩电弧（非转移电弧）产生的。等离子弧焊接同钨极气体保护电弧焊有密切的关系。等离子在所有电弧中都是存在的。如果在电弧周围有使它局限于一个小孔（喷嘴）中的压缩作用，则会使电离量或等离子量有很大的增加。与非压缩电弧相比，压缩电弧的电弧温度更高、热量分布更集中、电弧电压也更高。

等离子弧焊接电弧的压缩作用是通过焊矩的结构设计产生的，如图13所示。

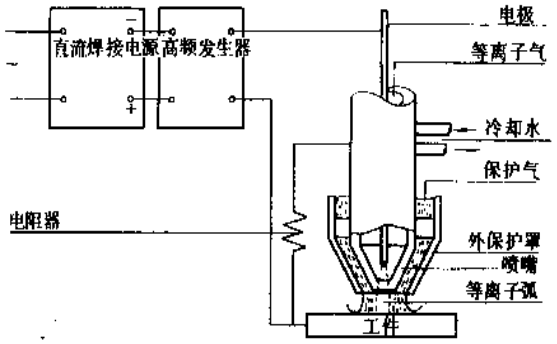


图13 采用转移电弧的等离子弧焊接原理

等离子弧焊接适用于手工和自动两种操作，并可用它生产连续焊缝或间断焊缝，可加填充金属或不加填充金属。等离子弧焊接可以代替钨极气体保护电弧焊，适用于连接碳钢和合金钢、不锈钢、耐热合金、难熔金属、铜合金、镍合金、钛合金等，并同样适用于焊接薄板。

等离子弧焊接与钨极气体保护电弧焊一样，采用钨作为电极。焊枪有两个单独的气流供气。其中一个气流在孔内部环绕钨极，并通过小孔压缩电弧，以形成高热而快速运动的等离子射流。这种气体必须是惰性气体，一般采用氩气。另一个气流是流经喷嘴与外保护罩之间的保护气体，它能防止周围大气污染熔融的焊缝金属和电弧，也可以采用惰性气体，如氩气进行保护。通常离子气与保护气都采用同样的气体。加入适量的氢到氩离子气中，能产生更热的电弧并更有效地把热量传递给焊件，因而在给定电弧电流下可得到更高的焊接速度。但氢在焊接活泼金属（如钛和锆合金）时是有害的，它会使这些合金产生脆化现象，因此在这种场合不能加氢。

2. 焊接系统

尽管不同的焊接过程有各种各样的十分复杂的系统，但它们至少包括焊条（电极）及其夹持和进给机构、工件、电源和能提供一个完整回路大电流的电缆等，同时还可根据焊接过程的类型和自动化的程度，要求配备气体的供应和控制、焊丝送给和焊条运动的控制装置等附件。

焊接系统一般分为手工、半自动和自动的三种。在手工焊中，操作者必须保持电弧、填充金属的送给并沿着接点（焊缝）运行和导向。在半自动焊时，由焊机保持电弧和填充金属的送给，操作者只控制焊缝接点的运行和导向。在自动焊中，机器承当了前述的所有功能。根据用来控制焊接参数反馈调节的程度，自动焊过程可以进一步分类。自动焊接系统可用于特定类型的生产，还可以设计成灵活的、程序化的机器人系统。

电源是任何一个系统的核心。焊接电源用发电机是由发动机或电动机驱动的。在用交流电焊接的情况下，焊接电源可以从电网通过变压器变换得到，也可以由发动机驱动交流发电机取得。用直流电源焊接时，可以从单相或三相电网电流通过变压-整流器得到。焊接电源可以从输出电流或电压的要求来进一步区分。用于手工焊时最主要的是要提供一个稳定电流的电源，而对于半自动焊或自动焊首先要求提供一个稳定电压的电源。

药皮保护电弧焊的系统，是一个最简单的系统，见图14。它是由电源、电焊条和焊钳、母材以及电缆或引线组成。一旦打弧，一个完整的电流回路就建立起来了。

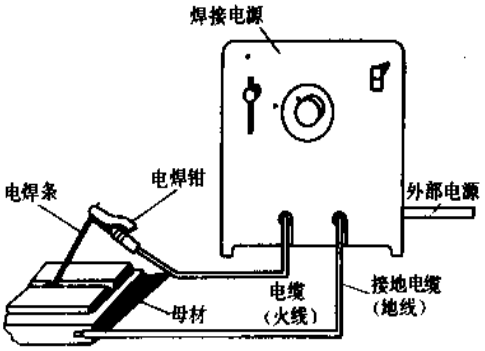


图14 手工电弧焊系统示意

采用直流电焊接时，电焊条可以接负极（正接），也可以接正极（反接）。如前所述，药皮保护电弧焊只采用

手工焊。

钨极气体保护焊系统是最复杂的。为了增加对金属电弧的保护，要求提供必要的惰性气体来源和水或空气冷却焊炬的部件。由于钨极气体保护焊既可以是手工的，也可以是自动的，所以其焊接系统的复杂性差别也很大，见图 10。

半自动的药芯焊丝电弧焊系统见图 15。控制和驱动马达被要求连续地向焊枪送给焊丝。如果使用保护气，需要提供的气源控制和焊炬的形状是不同的。药芯焊丝系统可以通过使用保护气和使用带气体的焊枪用于熔化极气体保护焊。药芯焊丝电弧焊和熔化极气体保护焊系统均可以采用自动化操作。

自动埋弧焊系统与图 15 所示相似的有电源、控制系统及焊丝送给机构，以及焊剂添加装置等。此外，还需要自动地控制焊嘴沿着母材焊缝移动的机构。这种移动可以通过带有马达驱动的小车沿着直焊缝上移动，也可通过安放在母材上靠近焊嘴位置的控制器的功能自行连续地改变位置来进行。埋弧焊过程也可以采用半自动化操作。

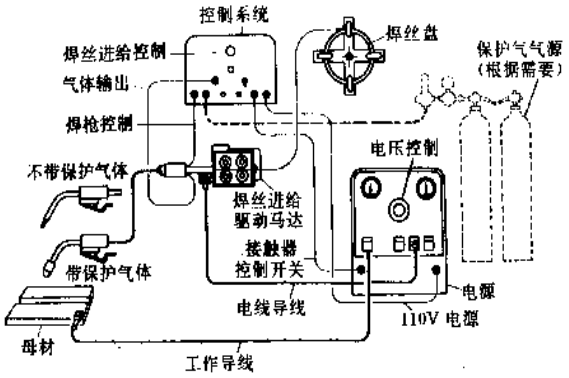


图 15 药芯焊丝电弧焊系统示意

3. 其它主要的焊接过程

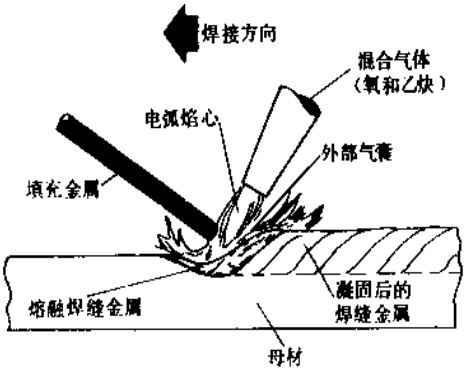
3.1. 氧-燃气焊

氧-燃气焊 (oxyfuel-gas welding，OFW) 也叫气焊，是利用燃烧气体的热去连续地熔化被连接的金属表面，使其熔化，并在对被连接的部件没有施加压力的情况下互相熔合和凝固，达到连接的目的。气焊用的燃料气有丙烯、氢气、或甲烷气，但最广泛使用的还是乙炔气。氧-乙炔火焰的温度高达 3100℃，这是焊接钢必须的温度。气焊可以使用填充金属也可以不用填充金属。

气焊特别适用于焊接薄的碳钢板和碳钢管。在采用气焊焊接这些材料时，最突出的优点是能控制热输入量、避免烧穿、迅速改变方向以及连接大的间隙。对于冲压成各种形状的碳钢薄板，如发动机罩壳、箱体等，采用气焊要比用其它焊接方法便宜得多。尤其是目前市场上有瓶装的溶解乙炔供应，在没有电源的野外作业或修理行业，气焊用于连接金属就成为唯一可供选择的方法。

最简单和最常用的气焊设备包括压缩气瓶（氧气瓶和乙炔气瓶）、减压阀、软管和焊炬，如图 16 所示。

气焊中的金属保护是用燃烧的产物从焊接区内把空气排开，并能建立中性气氛，或者依靠过剩的乙炔建立还原性（碳化）气氛。



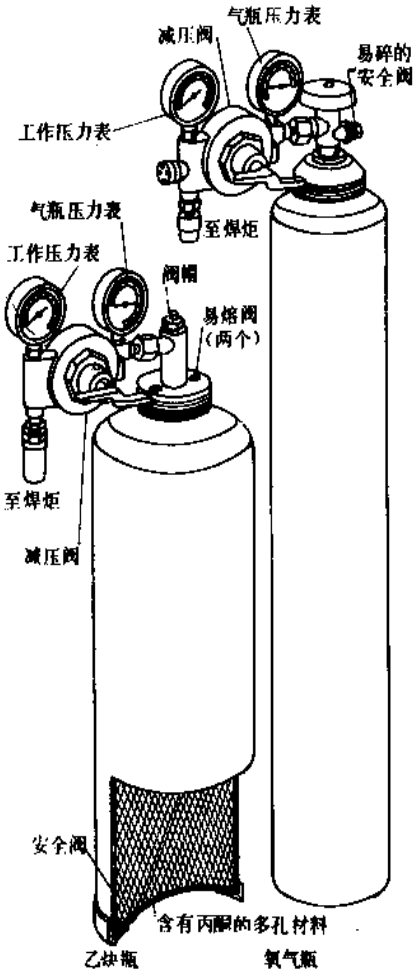


图 16 气焊用的便携式气瓶和减压阀组件

3.2. 电阻焊

电阻焊（resistance welding）包括很多种方法，如表1所列，而最广泛使用的是电阻点焊（RSW）。这种方法的原理（见图17）与前面所述的电弧焊的原理是完全不同的，它是利用电流通过在铜电极的牢固夹紧压力下接触在一起所产生的电阻热，使接触面的一点或多点焊接起来的一种方法。焊接工件时，采用低电压、大电流的短时间脉冲加热电流集中的接触面，使之形成一个焊缝金属熔核。当切断电流时，保持电极压力，焊缝金属迅速冷却和凝固，在不到1s的时间内完成每一焊点，然后电极退回。电阻点焊广泛用于薄壳钢制件的装配，如汽车的车身等。电阻点焊是一种高速的生产过程，并适用于自动操作，除了用于钢板的焊接外，也能用于铝和其它材料的焊接。电阻焊过程中，由于两焊件紧密接触，所以空气无法进入，但电阻点焊前要求工件表面无氧化皮、氧化物、油漆、油脂和油污。这样才能保证焊点外观良好，提高电极使用寿命。

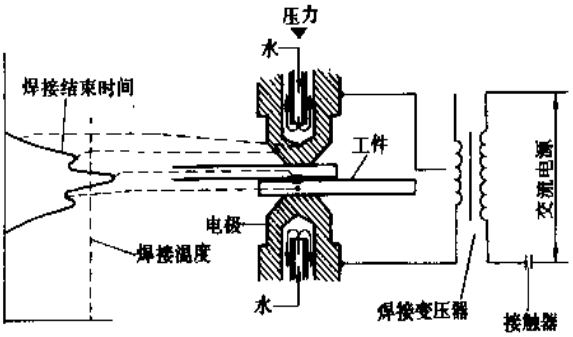


图17 电阻点焊过程示意

3.3. 电渣焊

电渣焊（electroslag welding，ESW）是利用电流通过熔渣层所产生的热量熔化填充金属（熔化极）和焊件表面的一种逐渐熔化和凝固的焊接方法。由铜滑块或挡块（水冷或不用水冷）构成的凹槽贮存熔融金属和熔渣，如图18所示。填充金属（电极）送入熔融渣池中，连接两构件之间的间隙形成焊缝。该方法是利用熔渣的电阻，连续产生熔化金属和相邻母材所需要的热量。在整个过程中，熔滴过渡时不存在电弧，且熔渣一直覆盖着焊缝接头，保护熔融金属不与空气接触。

电渣焊可分为普通电渣焊和熔嘴电渣焊。普通电渣焊的设备和焊接接头详见图19。由接头的截面可看出熔化的焊缝金属和熔化的焊剂典型深度。该装置有两个导电嘴和两套送丝轮，一般可以采用一个、二个、三个或更多的导电嘴和送丝轮。究竟采用多少，要取决于母材的厚度。

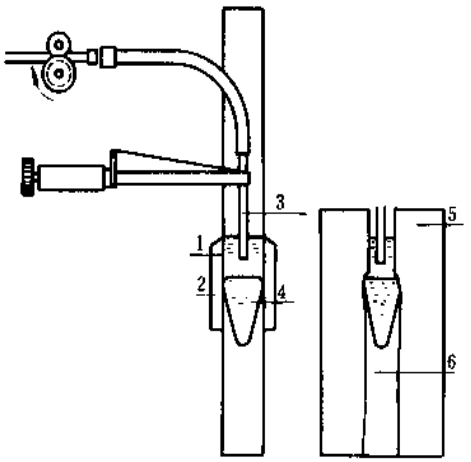


图18 单导电嘴的电渣焊原理示意
1—渣池；2—水冷靴；3—电极；
4—熔池；5—工件；6—焊缝

熔嘴电渣焊（见图20）与一般电渣焊的区别在于焊接过程中焊机的部件不需要向上移动，只要通过送丝轮和导电嘴的焊丝作垂直（向下）移动。在这种焊接中，水冷挡块（成型板）不与其它部件相连，采用挡块和定位铁之间的楔块使挡块定位。焊接短接头时，采用一套挡块就行，但通常采用两套，当焊接金属凝固后卸下这一套挡块再装到另一套挡块的上部。在焊接过程中，需要“跳跃式”移动挡块。此外，送丝常采用多丝装置。如果需要，焊丝可以摆动，与一般电渣焊相同。

电渣焊主要用于厚钢板、大型锻钢件和铸钢件的焊接。如大型建筑结构的重型和大型构件以及筒体件和环形件，如齿轮毛坯、电机机座、压力机机架、破碎机壳体、压力容器（厚壁）和压路机压辊的焊接等。近年来也用于碳钢或低合金钢母材的表面上堆焊耐蚀合金。电渣焊的突出优点是熔敷速度高和成本较低，所以过去不可能采用的或成本高的焊件，现在采用了电渣焊。例如对大型铸钢件（重量超过70t）的需求量正不断增加，但是，这么大的铸件是超出大多数铸造厂生产能力的。如果将大型复杂的铸件分成若干个较简单的铸件（这可以减少模板和造型费用），然后采用电渣焊拼焊成与大铸件相当的产品。各种锻钢件也能采用电渣拼焊件代替整体铸件，从而简化结构和降低铸件成本。

电渣焊的缺点是不适于复杂的结构。另外，由于热输入量大，焊缝金属晶粒粗大，为了提高焊缝的强度和韧性，焊后往往要进行细化晶粒的正火处理。

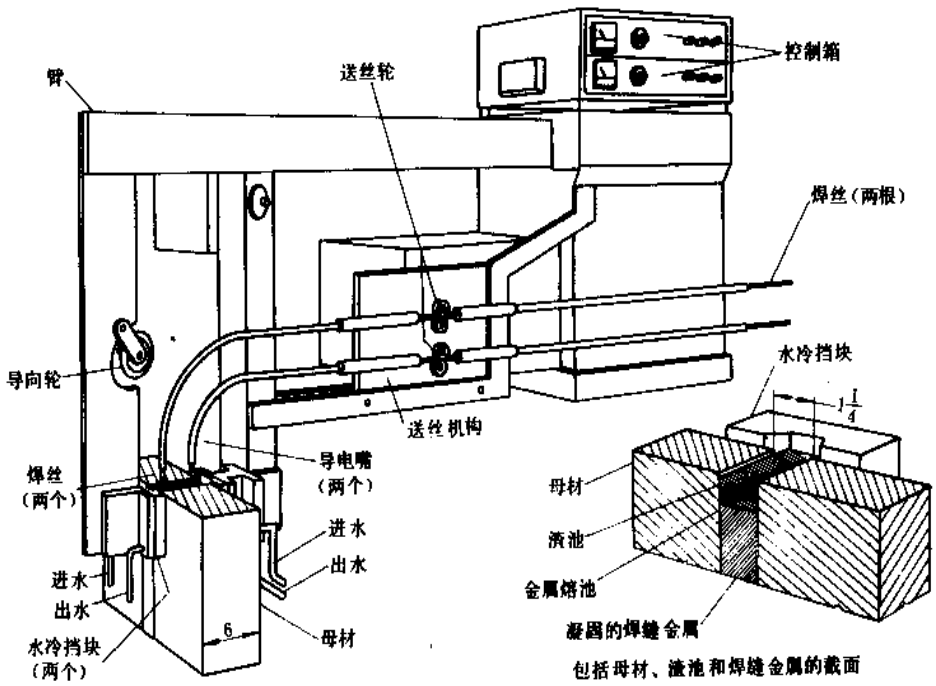


图 19 普通电渣焊设备的主要部件和装置（图中未示出焊机的垂直移动机构）

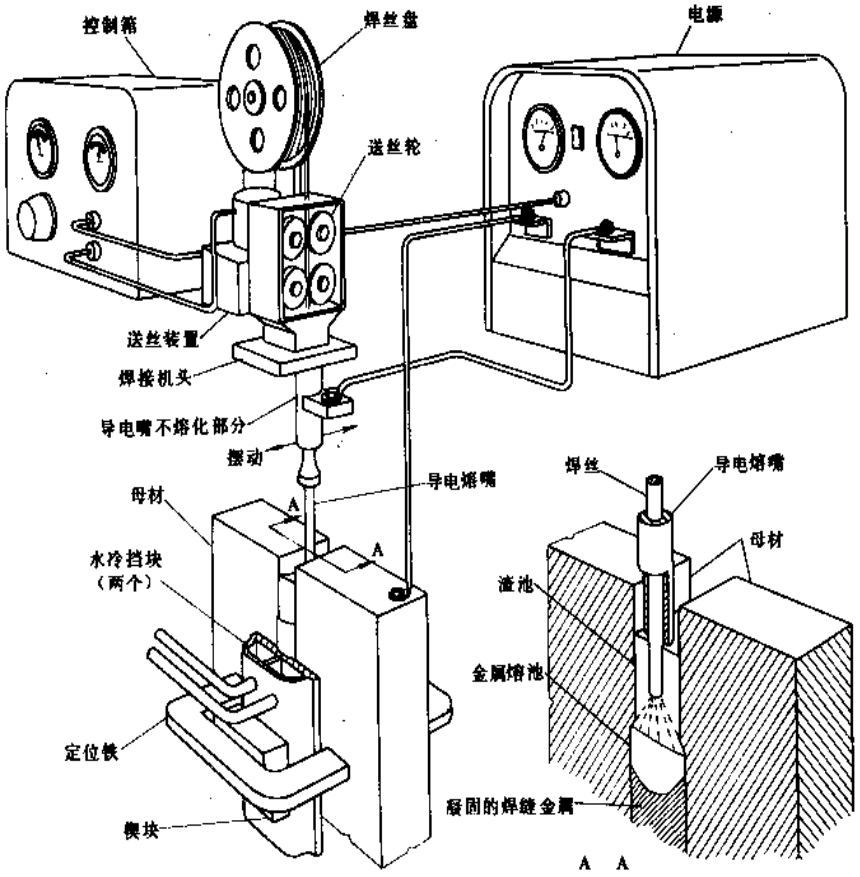
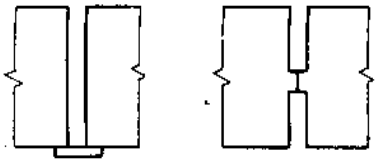


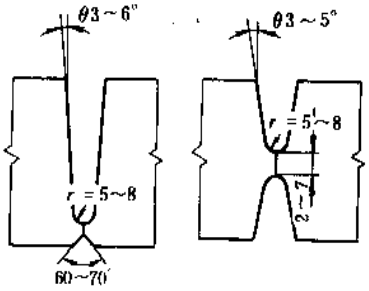
图 20 熔嘴电渣焊机的主要部件和装置

3.4. 窄间隙焊

窄间隙焊（narrow gap welding，NGW）通常称为厚板窄间隙焊。它是指厚度50mm以上的工件进行不开坡口的焊接（也称"I"型剖口焊）。它的焊缝剖面与埋弧自动焊的焊缝剖面有很大的差别，其对比情况见图21。厚



a 窄间隙焊"I"型部口



b 通常埋弧焊和手工焊坡口



c 51mm厚板的窄间隙焊和埋弧焊比较

图21 窄间隙焊坡口与埋弧手工焊坡口的比较

板窄间隙焊所用方法可以分为三类：第一类是细焊丝金属极气体保护焊，焊丝直径为0.9～1.5mm；第二类是粗焊丝金属极气体保护焊，焊丝直径为2.4～3.2mm；第三类是焊丝直径在上述二类之间，即1.6～2.5mm。由于坡口窄、焊丝直径比埋弧焊的要细、输入热量低等原因，具有以下优点。

(a) 焊出的接头变形小，残余应力小。这对焊接接头尺寸精度要求高及需进行消除焊接应力热处理的工件特别有利。

(b) 输入热量低，热影响区很小。由于后焊道对前焊道进行回火，细化晶粒作用较好。这对于低合金高强度钢来说容易得到较好的焊接质量。

(c) 采用细焊丝金属极气体保护焊时，可进行全位置焊，自动化程度也较高。

(d) 焊接生产率高。

(e) 焊缝坡口小，填充金属用量少，劳动量和消耗也少。

窄间隙焊所用的设备大部分与金属极气体保护焊的标准设备相同。为了满足窄间隙焊的特殊要求，设计了特殊的送丝导电管、送丝导电管在窄间隙中的导向装置以及送气装置。由于在窄间隙焊接过程中难以观察电弧，为了使送丝导电管在窄间隙中保持正常位置以便使其与底部和侧壁都能得到均匀熔化，采用了焊接跟踪系统及距离传感系统。这个系统一方面能够随接头间隙变化使接头中填充金属量也跟着变化，从而使窄间隙焊实现全自动化；另一方面使得接头的装配及机头与接头对准的允许误差范围适当增大。

目前，窄间隙焊在高压厚壁容器的焊接中已得到了应用，有很大的发展前途。

3.5. 摩擦焊

摩擦焊（friction welding，FRW）是一种不用电能或其它热源，而是把工件接触面上的机械能直接转换成热能进行焊接的一种方法。它是使一个不转动的工件在恒定或逐渐增加压力下与一个转动工件保持接触，直到接触面由于摩擦产生的热量达到焊接温度，然后停止转动，便完成一条焊缝。摩擦焊接属于固态焊接方法，焊接是在低于工件金属的熔点温度下进行的。

许多黑色和有色金属均可以采用摩擦焊焊接。摩擦焊还能用于连接热性能和力学性能差别很大的金属。一些用其它焊接方法焊接由于形成脆性相而使接头无法使用的组合件，常可以用摩擦焊来焊接。由于摩擦焊的温度低于金属的熔点和焊接时间短，使得这种方法可以用来连接多种金属工件，如把低碳钢或低合金钢刀柄焊到工具钢刀头上来制造刀具的半成品，把耐热合金的零件焊到淬火合金或耐磨合金零件上制造喷气发动机的部件等。

3.6. 钎焊

在钎焊（brazing and soldering）过程中，一种低于母材熔点的熔化的填充金属流入母材接点中，冷却后就将两个工件连接在一起。钎焊过程与将要连接的部件加热方法的不同而有很大的区别。其共同特征是钎焊金属通过毛细管的作用流进紧密配合的母材中去，工件的结合是通过母材和填充金属之间的相互作用形成金属间复合物实现的。虽然这些是钎焊的共同特点，但它们与填充金属的熔化温度不同而有区别。硬钎焊钎料的液相线高于450℃，但低于母材的固相线。软钎焊采用的钎料的液

相线低于450℃。

钎焊可用于钢、铸铁、不锈钢、铝合金、铜和铜合金的焊接。钎焊方法又可以分为炉中钎焊、火焰钎焊、感应钎焊、电阻钎焊、浸沾钎焊等。

在化工生产设备中，采用钎焊最多的是空分装置的铜、铝制的致冷设备，如热交换器、蒸馏塔等，在冷冻和空调设备中也大量采用。电子工业的焊接方法主要是钎焊。钎焊填充金属有锡、铝、铜、锌、银合金等。由于钎焊焊缝的抗拉强度较低，所以一般禁止使用于受压容器和易燃易爆、有毒介质的容器的焊接连接。

3.7. 电子束焊

在电子束焊(electron-beam welding，EBW)接过程中，熔化接头金属时所需的热量是由一束高速密集的电子流轰击工件所产生的。

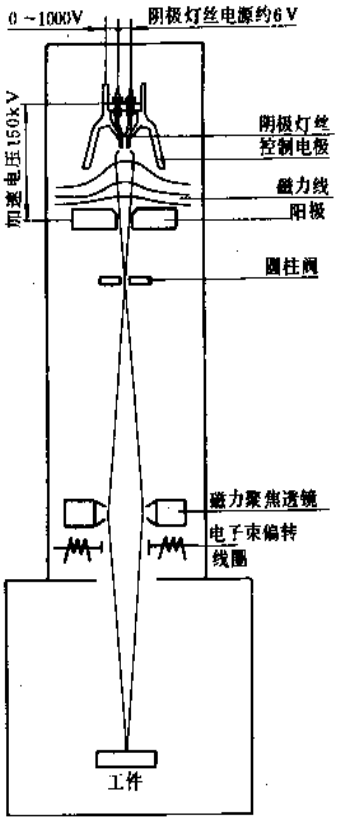


图22　电子束焊原理示意

电子束焊接的工作原理见图22，焊接系统见图23。阴极灯丝被加热到2500℃以上时发射电子，电子在阴极、控制极和阳极间的电场作用下，逐渐被加速到很高的速度并聚焦成窄束状，然后向母材轰击。高速电子轰击工件时，动能就转变为热能。一般电子束聚焦直径为0.1mm(0.004in)到0.75mm。能量密度可达到10^7J/mm²(电弧焊的能量密度只有10^2～10^3 J/mm²)，这足以使金

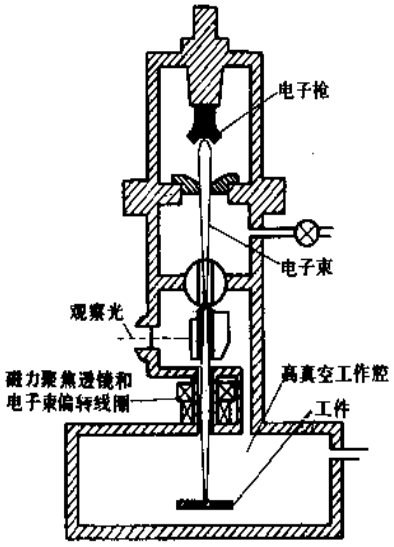


图23　电子束焊系统示意

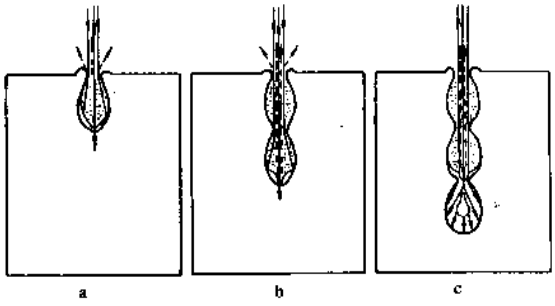


图24　在电子束焊中熔透的机理

属气化。在焊接过程中，电子束先在工件上熔开一个小孔，当电子束沿着接头前移时，由于下面三种效应同时作用而形成焊缝（见图24）：

(a) 小孔前进方向的边沿处金属气化，气化的金属随之冷凝，在小孔后沿形成熔化金属；

(b) 在小孔前沿的熔化金属流到小孔后沿；

(c) 随着电子束的前移，熔化金属不断填入孔内并凝固。

电子束焊的适用范围很广，凡是电弧焊能焊的金属，电子束焊几乎都能焊。绝大多数金属的电子束焊接质量相当于或优于最好的钨极气体保护电弧焊的质量。电子束焊通常是在高真空状态(1.33×10^{-2}～1.33×10^{-3}Pa，即10^{-4}～10^{-5}Torr或以下)进行的。也可采用非真空电子束焊，但其穿透能力和焊缝质量会大大降低。

真空电子束焊的主要优点是在总热输入量比电弧焊低得多的情况下，熔深深、焊缝窄小，可得到高质量的焊缝(没有氧化物和氮化物等夹渣)。在焊接小工件且可

以迅速抽真空时，生产率还是较高的。可以控制熔透性和其它焊缝尺寸及性能。由于这些特点便可以减少焊接变形和收缩，所以特别适用于精密仪器部件的焊接。对那些已精加工至最后组装尺寸的零件、紧贴热敏元件的部件或附件、难熔和活性合金、淬火或冷作硬化金属，都可采用电子束焊，而且一般情况下不会恶化接头的力学性能。此外，电子束焊还可以焊接通常不能用电弧焊接的异种金属组合件，如脱氧铜与不锈钢的焊接等。真空电子束焊可以将电子束聚焦到几 cm 到几 m 的地方，因此可以焊接用其它方法无法焊接的焊接性差的材料。真空电子束焊的缺点主要是设备价格高（一般用途的电子束焊机价格 1971 年为 15 万美元以上）；接头和加工工具准备要求精确；工件尺寸受真空室尺寸限制，每次加料所需的抽真空时间对生产率和单件成本的影响很大。所以焊接成本总的来看比电弧焊高。

电子束焊技术目前已向大功率和大厚度发展，钢板的一次焊透深度可达 100mm，已用于深水球型钛合金压力舱的焊接和核聚变、原子反应堆部件的焊接。

3.8. 激光焊接

在激光焊接（laser-beam welding，LBW）过程中，熔化接头金属时所需的热量是由高能激光（光子）束聚焦在母材上所产生的。激光也叫莱塞。激光束是当处于较高能级的电子返回初级能级时释放出的射线（光子）形成的。因此，激光束是一种单色光，也就是特殊的电磁射线，并有恒定的波长（颜色）。它也有凝聚性，在光束的横断面上的所有波都是同步的，而且很少扩散。这种光束有很高的能量密度，可达到 $10^7 J/mm^2$。通过适当的聚焦，其焦点直径小于 0.1mm，与电子束的焦点直径相当。气体激光焊的工作原理见图 25 所示。

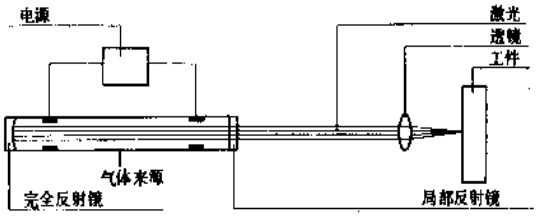


图 25 气体激光焊工作原理

激光焊的焊缝特性与电子束焊相似，在低能量时，表面发生熔化，而在高能量时，母材的深部可以渗透。不过激光束焊不像电子束焊那样要求真空，因为激光束主要是光束，它可以通过镜子、光束分离器和其它光学装置容易地得到控制，在使用上有极大的灵活性。

激光焊的经济性只有在大批量生产时才能得到充分发挥。美国将激光焊与埋弧焊相比较，在批量增大时，埋弧焊的成本直线上升，而激光焊的成本几乎没有增加。激光焊的优势是柔性好。激光可用光纤传输，如用于彩电组装生产线，比电烙铁方便；如用于汽车车身组装，可利用反射镜将激光传输到各个需要焊接的部位。将来可能有一种激光加工系统，把激光分成几路，分别用于切割、焊接和表面处理，以达到充分利用。

3.9. 超声波焊

超声波焊（ultrasonic welding，USW）的焊机由超声波发生器和机身两部分组成。超声波发生器内有特殊的高频发生器及其控制电路；机身则由超声换能系统、弹簧电磁加压机构和时间控制装置等组成。

其中超声换能系统是焊机的核心部分，它由磁致伸缩换能器和变幅杆组成，见图 26。

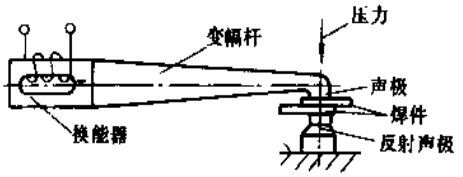


图 26 超声换能系统示意

磁致伸缩换能器由镍或铝铁合金等磁致伸缩材料制成，在交变磁场的作用下，具有磁致效应。其几何尺寸随交变磁场的变化而改变，从而将高频电振动转换成同频率的高频机械振动。当电振动的频率与换能器本身的固有频率一致时，就可得到最大的输出振动能。由换能器转换来的机械振动，通过变幅杆将振幅放大并传至声极。焊件就放在声极和反射声极（即支承座）之间，并在声极高频机械振动及压紧力作用下进行焊接。

超声波焊接的焊点形式如接触焊的焊点，但焊点的结合却与接触焊完全不同。它不是利用高温热源使焊接区域金属熔化后重新结晶，因而不存在熔化核心及热影响区，只是在工件之间的接触面上很薄一层金属内相互连接在一起。

关于超声波接头形成的机理，一般说法是：由于超声波振动方向与焊件接触面是平行的，在接触面上压力分布不均匀（图 27），通入超声波后，在工件间接触表面产生高频切向相对运动（摩擦），在强烈的摩擦作用下，一方面金属表面氧化膜被破坏、剥落、排除（有一部分成弥散状态嵌入金属结合面），出现了纯洁金属表面的接触；另一方面，表面温度升高，塑性变形加大，形成金属间犬牙交错的机械镶嵌状态。随着压力及超声波振动的继续，则使纯金属表面温度进一步升高，塑性变形进一步增大，便出现了强烈的塑性变形流动。塑性变形流动不仅使表面晶粒拉长、破碎、形成流线状态，而且使金属嵌合进一步紧密，使金属表面原子进一步靠近，最后达到原子引力范围之内，便引成了厚度极小的原子间

结合，即金属键结合，此时，焊缝便形成。

超声波焊接工件连接是固态下的金属间的接合，没有像前面所述的焊接过程那样，在接点上有任何明显的温度增加的现象。这一点对于焊接那些对温度变化比较敏感的金属以及焊接一些用熔化焊无法焊接的异种金属特别重要，如钛与钢的焊接、钛与镍的焊接、铝与不锈钢的焊接等，尤其适用于特别薄的材料焊接。

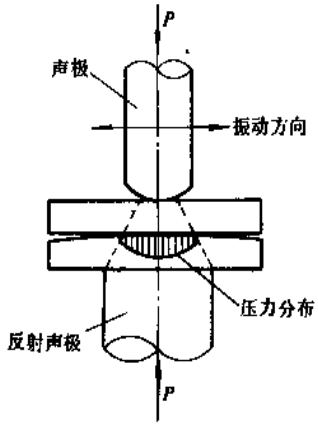


图 27　超声波焊接时，工件接触面压力的分布

3.10.　爆 炸 焊

在爆炸焊（explosive welding，EXW）中，被化学形态束缚的能量以爆炸的形式释放出来引起工件冲击在一起，导致接合面上的结合。这种焊接工艺已用于在中碳钢或低合金钢上复合耐蚀金属，如不锈钢复合钢板、钛复合钢板、铜复合钢板等。而这种复合钢板在化工和石油工业中被大量用于制造耐蚀耐压反应设备，如尿素合成塔、加氢反应器、聚合釜等，这样可以减少昂贵的不锈钢、抗蚀材料的消耗，降低成本，减轻设备重量。

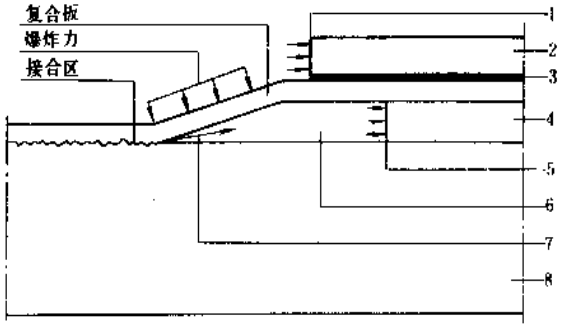


图 28　爆炸焊的原理

1—炸药的爆炸前锋；2—炸药包；3—缓冲垫或脉冲衰减层；4—空间；5—空气中的压力前锋；6—被压缩的空气；7—氧化物和金属喷流；8—母材

爆炸焊接基本原理如图 28 所示。在爆炸中所引起的碰撞点的压力有 1～10MPa，可以引起金属表面的塑性变形，内表面形成波浪型的形态，如图 29 所示。金属表面的氧化物和其它类似物质从碰撞点不断地被抛出，而碰撞点以大约为 2000～4500m/s 的爆炸速度向前运动。



图 29　爆炸焊接两种金属接触面形态——中碳钢上复合铁素体-奥氏体钢

爆炸焊的机理与冷压力焊是一样的，接合面的接合是靠原子力产生的，也发生熔化，但熔化区非常窄小，只有几 μm。被用于爆炸焊接的表面在焊接前经过全面的清理，可以得到金属间接合，其强度至少与母材一样。

由于爆炸焊接没有发生任何稀释区，所以绝大多数的金属和异种金属的接合都可以采用爆炸焊接。如钛合金、铜和铝对钢的焊接等。爆炸焊接也可用于热交换器管子-管板的胀接。但是爆炸焊接比较危险，必须采取严密的安全防护措施，以免发生人员伤亡及器物损坏事故。

4.　焊接过程的物理学和冶金学

在绝大多数的焊接过程中，靠近熔池的母材部分金属、焊条、焊丝等填充金属都要被熔化而后又重新凝固。电弧焊、气焊、电渣焊、电子束焊和激光焊等都有这个特点。这种情况与我们所看到的铸造过程是相似的。所不同的是在焊接过程中，熔融的母材金属和填充材料是浇注在由未熔化的那部分母材所形成的“铸模”里，而其合金体系在凝固过程中的金相组织转变范围与铸造过程是一样的。当然，焊接过程中的凝固速度与一般的铸造过程的凝固速度有很大的区别。在焊接过程中，只有母材的局部区域被熔化，而周围温度较低的母材是一个很大的热潭，在热潭和焊缝固化处之间产生快速的热流，这就导致了复杂的、并非典型的铸造过程所具有的那种金相显微组织及物理特性。

4.1.　热　流

在焊接过程中，焊接热作用的部位，温度升高，并将热量传到被焊金属较冷的部位。由于焊接热的作用是一个连续的过程，被焊工件中的温度场是不均匀的，且

在不断的变化中，它决定着被加热到某一最高温度区域的大小和热循环（各点的加热和冷却循环）。这样的温度场对热影响区金属的组织和性能，以及工件中的热应力都会产生较大的影响。除此之外，温度场还决定着熔化区和焊接熔池的大小。在理论上，常用焊接热流的分布来描述焊接时的温度场。

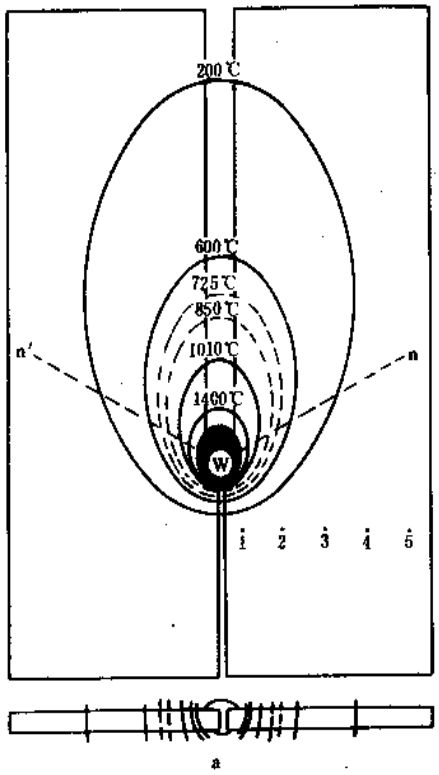


图 30a 移动的焊接电弧区域中的温度线簇

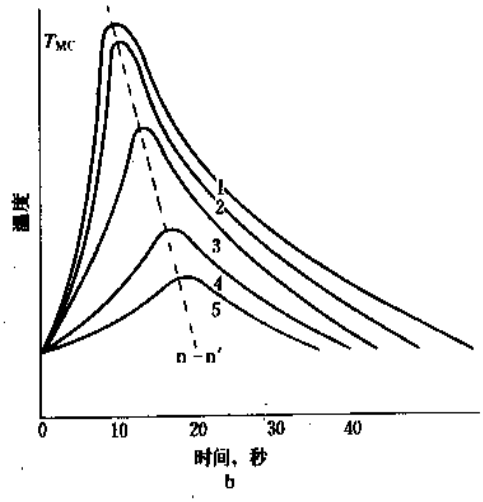


图 30b 在钢板上各区域的热循环

焊接热流的某些特征可以用图 30a 来表达。从图上可以看出，焊接热源沿两块母材的接缝移动，在热源的中心是熔化区，周围的椭圆形曲线是温度场等温线。这些等温线簇朝着热源运行的方向移动，它表示焊接过程中瞬间的温度分布情况。不同的焊接过程、板厚和焊接速度只能改变等温线簇的形状和量值，而不会改变其特征。

焊接热流的一个重要方面是在材料中给定位置的热循环。热循环的性质取决于热源的强度、焊接速度、材料的热特性和材料的部位。热循环的一般特征如图 30b 所示。图中曲线 1 代表图 30a 的 1 点，是靠近焊缝的地方。当电弧通过这点时，材料实际上已达到了熔点。点 2 到点 5 有两个明显的特征，首先是在图 30a 沿 n-n′线发生的峰值温度由于热传导到较大的区域而渐渐降低；第二是因为热传导需要时间而使达到峰值的时刻越来越推迟。焊接热循环中达到的峰值温度与加热和冷却的速度、有没有预热和焊后热处理、以及随后发生的一系列复杂的焊接金相学的因素有关。

4.2. 凝 固

焊接热源对被焊材料不仅有热的作用，而且还有力学作用。在电弧焊中，力学作用主要是由流向被焊金属的气体流、蒸汽和电离质点动压力引起的；在电子束焊和激光焊中，主要是由脱离金属表面的蒸汽反作用力引起的。电弧的热（或其它焊接热）的作用是使母材的一部分和添加的填充金属熔化，而其力学作用是在熔池内部引起搅动，使熔化部分的母材与填充金属混合成均匀的焊缝金属。

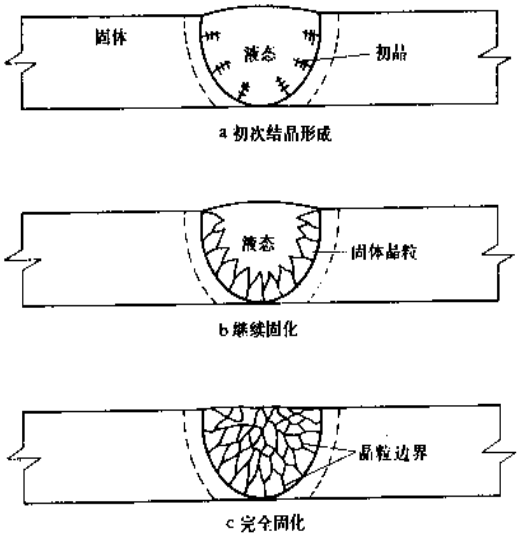


图 31 焊缝剖面固化阶段

一旦热源的运动通过一定的距离以后，原先的熔融的熔池内的焊缝金属便开始凝固。由于热量从焊缝到邻近的温度较低的母材的扩散速度是非常快的，所以熔池的凝固几乎是瞬间就发生的。熔池焊缝金属固化的各个

阶段进展情况可以用图 31 表示。图 31a 是初始结晶阶段，即枝晶的形成并出现在熔池空腔的熔合线上，然后围绕着焊缝的周围生长着柱状粗大晶粒（见图 31b），此时焊缝内部仍然是熔融状态。最后，固化向焊缝的表面推进（图 31c），完成整个焊缝的凝固过程。

实际上，焊接的热循环和固化过程比想象的要复杂得多。焊缝的不同区域所达到的不同的峰值温度对焊缝周围母材的显微组织有极大的影响。在热影响区内，含有各种各样的重结晶组织。最明显的就是在熔合线边缘上，邻近焊缝处形成了晶粒粗大的组织，离开焊缝越远，这种影响就越小。到一定的距离以后，组织状态就与母材没有什么两样了。

4.3. 焊接的冶金学

焊接冶金学是研究母材和填充金属，以及那些以各种化学物质通过气体、焊条涂料、焊剂、熔渣介质、表面污染物的形式注入焊缝时相互作用的科学。例如，焊缝在高温时，一些气体与金属可能发生反应。氧、氮、水蒸汽、二氧化碳等气体与铁金属反应生成对焊缝冶金性质有害的产物；熔渣与金属在熔融状态下发生反应的性质与焊剂和焊条涂层的成分有极大的关系。可以采用改变焊剂的成分和组成来控制清除特定的焊缝金属中的杂质。如加入锰或硅，有强烈的脱氧作用、或增加脱渣能力。所有这些作用都将最终影响焊缝的冶金特性。

焊缝的显微结构是晶粒、晶界和所形成的固相的综合排列。了解焊缝显微组织的一个重要的冶金学的工具是金相图。在金相图中，对于给定的合金成分，可以找出材料的相变与温度的关系。例如，在典型的铁-碳（Fe-C）金相图中可以看到，含碳量 0.25%的钢，熔点在 1520℃以上，稍低于这一温度时，是熔融金属和 δ 铁素体组织；在 1500℃以下，转为液体金属和奥氏体组织；到 1480℃，全部凝固成奥氏体组织；815℃以下，是奥氏体和铁素体的混合物（见图 32a）；在 727℃转变成铁素体和珠光体。

但是，金相图所描述的平衡状态在焊接中并不常出现。不平衡状态导致了金相转变温度的改变，并且在达到平衡之前就有固化了的显微组织。例如，将含 0.25%碳的钢迅速冷却，会出现马氏体组织，这种组织材料的硬度比缓慢冷却时的硬度大得多。冷却速率与化学成分一样，都是影响熔敷金属和周围热影响区显微组织的主要因素。

由于焊接过程的加热和冷却作用，离焊缝中心到母材的不同距离内会出现不同的组织结构，如图 32b 所示，靠近焊缝区为过热区，晶粒粗大，稍远为正火区，有细晶结构，再远为热影响区的低温区，与母材的组织相近。正由于有不同的晶粒组织，各个区域的力学性能是不一样的，其硬度变化情况见图 32c 所示。其中过热区的硬度最高，在某些情况下，由于存在明显的温度梯度，会出现氢脆和淬火裂纹的危险。一般认为其最高硬度不应超过 350HV。

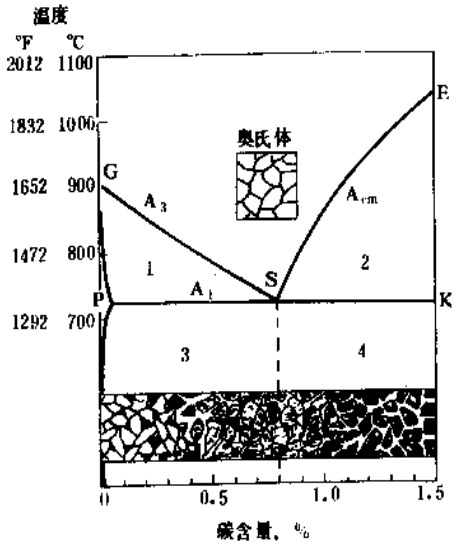


图 32a　铁-碳平衡图的一部分（显示不同的组织图形）
1—铁素体＋奥氏体；2—渗碳体＋奥氏体；3—铁素体＋珠光体；4—渗碳铁＋珠光体

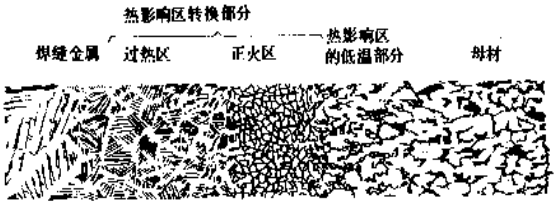


图 32b　焊缝区和母材的组织

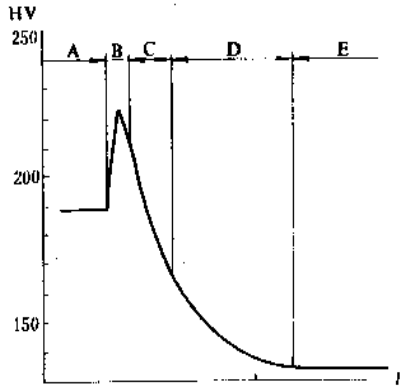


图 32c　中碳钢的各种焊接区域内的典型硬度
A—焊缝金属；B—过热区；C—正火区；D—热影响区的低温部分；E—母材

综上所述，焊缝的金相学所研究的问题，包括焊缝金属和周围热影响区，不仅涉及到材料的化学成分和化学特性的影响，而且还涉及到焊接过程、焊接过程中所采用的特殊工艺和焊接接头的热传导特性（与材料、质量和几何形状有关）的影响。

5. 母材和填充金属

只要采用合适的焊接过程，就不会有难以焊接或无法焊接连接的金属。然而，从实践的观点考虑，可以焊接的合金体系却是有严格范围的。

5.1. 母材和填充金属的性能

材料的性能是由其显微组织的物理特性决定的。从工程应用方面看，材料是以各种各样的宏观物理和力学性能为特点的。在物理性能中，热特性在焊接中是特别重要的，它包括熔化温度、热传导性、电传导性、比热容和热膨胀系数。其中热膨胀系数与焊接中可能产生的结构变形有极大的关系。在任何一种以母材或填充金属作为电流回路的组成部分的焊接过程中，材料的导电性也是非常重要的。材料的密度也与性能有关。

材料对作用力的反应是力学性能的特点。例如：弹性模数、屈服应力、抗张强度、延性、硬度和冲击性能或断裂韧性，还有疲劳特性等都是一些重要的性能。在工程中，应该了解各种温度范围、包括打算使用的温度范围内的各种各样的力学性能，例如材料的断裂韧性与温度的关系。

尽管所有的金属都是可以焊接的，但是它们焊接的难易程度有极大的区别。"焊接性"这一术语是指在制造条件下，金属或异种金属的组合被焊接成焊接件后能够满足使用要求的能力。这个定义的概念性虽然不够精确，但它包含了各种条件的范围。例如，母材与填充金属的组合、焊接过程和焊接工艺的类型、焊件的表面状态和母材的坡口几何尺寸等。目前，焊接研究人员已设计出一套试验方法来测定材料的焊接性。这些试验总的目的是设想确定焊缝对裂纹的敏感性。

5.2. 母 材

5.2.1. 碳 钢

碳钢是指在铁中只加入一定量的碳和锰元素，而没有包含其它合金元素的那些钢。碳钢主要用在一般的结构件和塔器、贮槽、受压容器等常温设备，以及有一定温度要求但不考虑腐蚀的管道系统等。这些构件和设备中，强度是重要的考虑因素。

碳钢是最容易焊接的金属。在碳钢的焊接过程中，焊接热对母材的冶金效应与它的化学成分有关。热影响可能降低金属的强度或耐蚀性或改变其它性能。但这些影响相对于其它钢要小。碳含量在0.30%以下，锰含量在1.00%以下，厚度在50mm以下的碳钢，不必采取特殊的焊接工艺就可以容易地焊接。前面所提到的焊接方法对碳钢都适用。

5.2.2. 低合金钢

低合金钢是在碳钢中有意识地加入一些其它元素以获得一种特定的性能。常用的合金元素有镍、铬、钼、钒和硅等。镍可以改善钢在低温下的力学性能；铬、钼和钒或这些元素的联合作用可以改善钢的高温性能；而硅能改善常温下钢的力学性能。低合金钢不能用于有腐蚀的场合（或腐蚀是首要考虑的场合），这是低合金钢与不锈钢重大区别的标志之一。低合金钢可用于高温操作下的压力管道，或用于低温下贮存液氮、液氧、液氨、液化石油气等物质，或用在常温下要求有足够强度、重量轻的设备上。

低合金钢没有普通碳钢那么容易焊接。但是只要采取适当的预热和选择合适的焊接材料，也还是不难焊接的。在某些情况下，焊缝或整个焊接件可能需要进行热处理以改善其力学性能。前面所提到的焊接方法都可以用于低合金钢的焊接，焊接所用的填充金属通常也采用低合金钢。

5.2.3. 不锈钢

不锈钢指的是奥氏体铬镍不锈钢或铬不锈钢。它们具有优良的耐蚀性能，在化工和石油工业及其它行业中被广泛使用。

根据不锈钢的含铬、镍量的不同，可以分为20多种不同型号的铬-镍不锈钢。不锈钢中还含有其它一些合金元素，如铌（Nb）、钼（Mo）、锰（Mn）和硅（Si）等。

不锈钢根据其组织又可分为奥氏体不锈钢、马氏体不锈钢、铁素体不锈钢和沉淀硬化不锈钢。

所有的可焊不锈钢可用各种电弧焊方法连接。但是，因为各种类型不锈钢的化学成分、物理和力学性能的变化范围很宽，所以它们的焊接性不尽相同。

奥氏体不锈钢与铁素体和马氏体不锈钢相比，较容易焊接，并且其焊接接头，即使在焊态中，也具有较高的韧性。如果所选用的焊接条件与钢的物理和力学性能相适应，则容易获得性能满意的焊接接头。奥氏体不锈钢焊接都要经历一个叫做碳化铬析出的冶金过程。碳化铬析出将降低焊缝和热影响区的抗蚀能力。为了防止碳化铬析出，可以采取下列措施：(a) 固熔热处理，使非稳定化的碳化物重新熔解并恢复其抗蚀能力；(b)采用超低碳合金（碳含量≤0.03%）；(c) 采用稳定化合金，其中含有较强的碳化物形成元素如铌、钽和钛。

马氏体不锈钢、铁素体不锈钢和沉淀硬化不锈钢都属于铬不锈钢。含铬量为3～27%，同时含有镍、钼、钒、

钢和钨等添加元素。这些钢的冶金性质相当复杂。它们有不同等级的淬硬性。一般来讲，随着含铬量的增加，其淬硬性也增加。马氏体不锈钢和铁素体不锈钢焊接前应进行适当的预热，焊后进行必要的退火热处理，否则有产生裂纹的危险。沉淀硬化不锈钢根据添加的合金元素特性（特别是为加速沉淀硬化添加的元素）和在固熔退火并时效状态下钢材的基本组织，可分为三组：即沉淀硬化马氏体钢（pH钢），这组钢是比较容易焊接的，焊接所用的工艺与奥氏体钢的工艺相似，这组钢对裂纹不敏感且无需预热；沉淀硬化半奥氏体钢，这组钢通常在退火状态下焊接，有韧性的奥氏体组织，有与奥氏体不锈钢相似的焊接特性；沉淀硬化奥氏体钢，这组钢的合金含量相当高，足以使在退火后以及在任何时效或硬化处理后保持奥氏体组织。但这组钢的某些钢种含有大量影响焊接行为的合金元素（为达到沉淀硬化），如含有磷等元素，所以焊接性相当差。

钨极气体保护电弧焊、等离子弧焊、熔化极气体保护电弧焊、手工电弧焊和埋弧焊已广泛地用于不锈钢的焊接连接，少数场合也采用药芯焊丝电弧焊。各种电弧焊方法未必同样适用于焊接所有的不锈钢，因为钢的成分、加工条件和最终要求有所不同。电子束焊、电阻焊和钎焊也可以用于不锈钢的焊接连接。

电子束焊接具有较高的冷却速度，由于钢材在敏化温度区内停留的时间较短，所以有助于防止碳化铬的析出。采用电子束焊还可以解决厚度很薄的不锈钢零件的焊接连接难题，如用0Cr18Ni9薄片制成的安全膜与喷嘴等，而这类零件如果采用钨极气体保护电弧焊，则会产生严重烧损。对于那些含磷量较高的沉淀硬化不锈钢，通常不能用电子束焊。

奥氏体不锈钢采用电阻焊方法是合适的。而且常常能获得良好的结果。与焊接低碳钢相比，一般焊接时间较短，焊接电流较小，而电极压力较大。马氏体和铁素体不锈钢也同样能令人满意地采用电阻焊焊接。但马氏体不锈钢采用电阻焊较少，因为这种钢在焊接状态下的接头有硬化和脆化的现象，需要精确地控制焊接条件，为了获得最好的结果，需要采用焊后回火处理。对于那些含磷的沉淀硬化奥氏体钢，一般的焊接方法都比较困难，但却可用闪光焊（电阻对焊法）获得成功的焊接接头，这是因为闪光焊的顶锻力足以使热脆材料以毛刺形式被挤出来，从而形成优质的焊缝。

钎焊在不锈钢中的应用主要是不锈钢与异种金属的连接上。异种金属包括不同成分的不锈钢、碳钢、低合金钢、铜合金和钛等。而实际上，钎焊的主要优点是它能连接用其它焊接方法不能满意连接的不锈钢与异种金属的接头。此外，钎焊还能选用范围很广的钎料成分，使连接的不同金属达到协调，获得强度好、耐腐蚀和其它所要求的性能。

激光焊和超声波焊在不锈钢焊接连接中具有特殊的优点，特别是在精密仪器和零件的制造中将会得到越来越广泛的应用。

不锈钢焊接中所采用的填充金属一般与母材的化学成分相近。但在有腐蚀的场合，为了确保焊缝的耐蚀性能不低于母材，一般要求适当提高主要起抗蚀作用的铬、镍等元素的含量。

5.2.4. 铝和铝合金

铝的特点是密度小（2.7 g/cm³），塑性较好，但强度较低。在机械工业中广泛采用的是铝合金。

铝和铝合金的共同特点是抗大气腐蚀能力比较强。因为它们能在表面形成一层致密的氧化铝保护膜，阻止了大气的进一步腐蚀，所以在机械强度和耐磨性要求不高的情况下，除被用作日用器皿外，还代替不锈钢制作食品、化工、合成纤维、塑料等方面要求避免铁离子污染的设备。高纯度的铝在浓硝酸和冰醋酸中具有优良的耐蚀性能，但在稀硝酸和硫酸、碱溶液中，高纯铝和铝合金一样不耐蚀。含硅12%的硅铝明合金，在浓硝酸中也很稳定，可以用于铸造各种受浓硝酸腐蚀的设备。

铝合金分为可热处理强化和不可热处理强化的两类。防锈铝（铝-锰系合金和铝-镁系合金）和工业用纯铝都是不可热处理强化的，但可以通过冷加工方法使其强化。硬铝（铝-铜-镁系合金或铝-铜-锰系合金）、超硬铝（铝-镁-锌-铜系合金并含有少量的铬和锰）、锻铝（铝-镁-硅-铜系合金）都可以通过热处理强化。可热处理强化的铝合金中的合金元素是通过固熔处理，使合金元素熔解在纯铝中，然后通过不同的回火处理（时效处理），得到不同硬度的特殊用途的铝合金。

铝和铝合金的焊缝和邻近焊缝的地方，由于焊接热影响产生退火效应，从而降低其强度。对可热处理的合金、通过焊后热处理可以恢复其性能。但是焊后固熔热处理并经时效处理，虽可以使强度恢复很多，而塑性改善不显著。如果只进行时效处理，则强度和塑性均不会有较大的改善。因此，为了获得优质的焊件，最好是在退火状态下焊接，并且在焊后进行固熔处理和时效处理。

熔化极气体保护焊、惰性气体钨极保护焊和电阻焊是连接铝及铝合金最广泛使用的焊接方法。焊接时所用的填充金属要与母材的化学成分相匹配。

铝合金的钎焊是由于发现能破坏铝的氧化膜而不伤害氧化膜下面金属的钎剂，并研制具有适当熔化温度范围和其它钎焊性能的钎料（铝合金）才得以成功的。铝的钎焊一般厚度大于0.4mm，而采用浸沾钎焊和无钎料真空钎焊可以成功地焊接0.15mm的薄铝件。

铝合金也可以采用气焊连接，但气焊中的燃烧气体应采用氢、天然气、丙烷和其它合适的气体。

电子束焊和超声波焊也开始用于一些精密的铝制品

上。电子束焊可以采用比较低的热输入量、较窄的热影响区和较短的热循环，可以使铝合金焊接时的力学性能的降低达到最小的程度，特别是一些可热处理强化的铝合金组合件。超声波焊特别适用于铝和其它金属如镍的异种材料的连接上。

5.2.5. 镁合金

纯镁是具有白色金属光泽的轻金属，是工业上最轻的金属之一（密度 1.74 g/cm³）。纯镁的力学性能很低不能用来制造机械零件。所以它必须与其它元素如铝、锌、锰和锆组成合金。镁中加入铝、锌后，其强度可大大提高，加入稀土元素如钍，可以提高镁合金的耐热性和抗蠕变性能。加入 0.1～0.6%（也有高达 2.5%）的锰，可以提高镁合金的耐腐蚀性能。

镁合金比铝合金更轻。由于镁合金的化学稳定性差，熔炼时要加熔剂保护。目前除航空工业外，在仪器仪表、电影机、无线电通讯器材以及照相机、望远镜等零件制造方面有着广泛的应用。

镁合金可分为常温和高温用途的两组。有些镁合金可以承受应力腐蚀。而对于铝含量超过 1.5%的镁合金对应力腐蚀是敏感的，焊后必须消除焊接应力。

镁的焊接推荐采用钨极气体保护焊和熔化极气体保护焊。也可以采用电子束焊。钨极气体保护焊多用于较薄的焊件，而熔化极气体保护焊用于较厚的焊件。焊丝或填充金属的选择取决于母材的成分。

5.2.6. 镍和镍合金

镍的密度为 8.8 g/cm³，与铜相近。工业用镍的镍含量为 99.9%。纯镍呈银白色，具有较高的强度和塑性，且有良好的耐腐蚀性和特殊的物理性能（如铁磁性、高的电真空性等）。但纯镍较贵重，机械工业中一般很少用纯镍制造零件。有一种低碳的变形的工业用镍可用于温度大于 315℃，且要求很高塑性的场合。它的抗腐蚀性能与工业用纯镍一样。

常用的镍合金有镍铜、镍硅、镍锰、镍铬等合金。在铬的影响下，镍的耐热性和电阻率有显著提高，成为贵重的高温材料和电热合金。铝镍钴合金是重要的硬磁材料。镍和铜、铁、锰等组成的合金，具有优越的耐腐蚀性能，常用于医疗和化工设备中。

目前，国际上工业用的镍合金主要有蒙乃尔（Monel）、因科镍（Inconel）、因科洛依（Incoloy）、哈斯特洛依（Hastelloy）等系列。

蒙乃尔合金是镍铜合金，通常含镍 67%，含铜 30%，它们有良好的强度、韧性和抗腐蚀性能，且有轻微的磁性。

因科镍合金是镍铬合金，通常含镍 77%，含铬 16%。这类合金具有很高的抗起皮性能，可用于高温场合。

因科洛依合金是镍、铁、铬合金，通常含有约 32%镍、21%的镍和 45%的铁。这类合金具有高的抗氧化和耐热性能。

哈斯特洛依合金是镍、铬、铁、钼合金，有时含有少量的钴、钨等元素。这类合金能抗无机酸的腐蚀，且有良好的力学性能。

镍合金除以上所列主要化学组成以外，还根据不同的型号添加其它的元素如铝、钛、钼、钽等。

镍合金可以采用药皮保护电弧焊、埋弧焊、熔化极气体保护焊或钨极气体保护焊进行焊接，也可以采用电子束焊、钎焊、气焊。但不同牌号合金由于其化学成分的差异，其适用的焊接方法有所不同。

5.2.7. 铜和铜合金

铜是人类最早发现和使用的金属之一，密度为 8.98g/cm³，比铁稍重。工业纯铜外观呈紫红色，故称为紫铜，它是用电解方法生产的，所以也叫电解铜。纯铜有良好的导电性、导热性、塑性也比较好，可以拉成细丝或压成薄片。但机械强度不高，所以很少作结构零件用。

铜与很多种金属可以组成合金，在工业上比较重要的铜合金有下列几种。

铜和锌的合金，通称黄铜。黄铜中含锌超过 39%时，则在 470℃以上仍具有良好的塑性，适合热压加工，可用于制造散热器等。黄铜中加入锡能提高其强度，并能显著地提高对海水的抗蚀能力，所以锡黄铜也称为海军黄铜。在黄铜中加入少量铁的同时，再添加一些锰、镍和铝，能进一步提高黄铜的强度和耐磨性，并仍保持良好的耐腐蚀性能。

铜和锡的合金，叫锡青铜。含磷的锡青铜叫磷青铜，其性能比一般的锡青铜好。锡青铜有良好的铸造性能，有高的耐磨性和耐腐蚀性。一般多用于耐磨零件和与酸、碱、蒸汽等腐蚀气体接触的零件。

铜与铝、镍、锰、硅、铍、铅等元素（二元或多元）组成的不含锡的铜基合金，叫做无锡青铜。无锡青铜具有高的强度、耐磨性及良好的耐腐蚀性，有的特殊青铜还有高的导电性、导热性和热强度。由于锡的价格较贵，所以发展无锡青铜可以作为锡青铜的代用品。其中铝青铜化学稳定性好，强度和硬度都超过锡青铜，而且可以锻压，常用来制造重要的齿轮、蜗轮、轴套和其它要求耐磨、耐腐蚀零件。铍青铜经淬火和人工时效处理后，强度极限、硬度、弹性极限和疲劳极限都很高（σ_b 可达到 127MPa），主要用作弹簧和弹性元件。

铜与镍的合金，称为白铜。白铜除了含镍以外，还附加锰、铁、锌、铝等元素。按其性能和应用范围，又可把铜镍合金分为结构铜镍合金和电工铜镍合金。结构铜镍合金的力学性能较高，耐腐蚀性也较好，广泛用于

制造精密机械、化工设备和船舶零件。电工铜镍合金的特点是具有特殊的热电性能，用来制造精密电工测量仪器、变阻器和热电偶等。

所有的铜合金都是可以焊接的。但铜合金又分为含氧铜和脱氧铜两大类。在合金中没有足够的磷或其它脱氧元素时，氧以气体或氧化亚铜形式引起气孔并降低焊缝强度。大多数被焊铜合金，含有与氧化合的脱氧元素（一般为磷、硅、铝、铁和锰），在填充金属中也含有同样的脱氧元素。特别是当要求焊缝接头的强度等于母材的强度时，必须采用脱氧铜。

铜合金可以采用药皮保护电弧焊、熔化极气体保护焊和钨极气体保护焊焊接连接。也可以采用钎焊、电阻焊、电子束焊、超声波焊及气焊进行焊接。

5.2.8. 活性金属和难熔金属

活性金属主要是锆（Zr）、钛（Ti）和铍（Be）。它们在高温下与氧和氮有很强的亲和力，并能生成很稳定的化合物。它们有较低的密度，除了锆以外，都有较低的熔点和较高的热膨胀系数。它们在较低的温度下都具有很高的抗腐蚀能力。

难熔金属钨（W）、钼（Mo）、钽（Ta）和铌（Nb）。它们的共同特点是具有特别高的熔点，相当高的密度和热传导性。这些金属及其合金都具有很好的高温力学性能和耐腐蚀性。

以上两组金属的焊接都比较困难。除非采用焊剂保护焊，否则在高温下或被加热的金属暴露在大气中，它就会与氧和其它气体生成化合物。在焊接和冷却期间，焊接表面都必须保持干净，清除任何污染物，否则只要有少量的杂质混进焊缝，就会引起脆性。铍金属本身还有毒，焊接时要特别小心。

钨极气体保护焊适用于所有的活性金属和难熔金属。而熔化极气体保护焊焊接这些金属时，必须采取特殊工艺措施，要求母材预热和焊后热处理，采用特制的焊丝，保护气体的控制较正常情况要更严格些，并且焊缝背面也用气体保护。铍铜合金可以采用电阻焊，难熔金属和钛合金可以采用等离子弧焊接。还可采用电子束焊。焊接这些金属的主要问题是要防止污染。

5.3. 填充金属

填充金属（filler metal）是通过熔化可消耗的电极或以外加的焊丝加入到焊池中去的。在第一类填充金属中，填充金属是焊接电流回路的组成部分。它的型式有带涂料的长条型焊条，如药皮保护电弧焊中的手工焊焊条；也有连续盘卷式的焊丝，适用于半自动和自动焊过程，如自动埋弧焊过程中的裸体焊丝或药芯焊丝，电弧焊中的盘卷焊丝以及自动或半自动熔化极气体保护焊中的盘卷焊丝。有时许多填充金属是以铁粉的型式添加在电焊条涂层药皮中或添加在埋弧焊所用的焊剂中。在第二类填充金属中，填充金属不作为焊接电流回路的组成部分。它的型式是长条型的裸体圆棒焊丝，如在手工钨极气体保护焊中所用的焊丝，或在自动钨极气体保护焊中所用的连续盘卷式焊丝。

为了焊接前面所提到的那些合金材料，制造了许多专用的填充金属。中国国家技术监督局已批准颁发了填充金属标准，如表 3 所示。

表 3　中国焊接材料标准明细表

填充金属名称	标准代号	示　例
不锈钢焊条	GB 983	E1-23-13Mo215
堆焊焊条	GB 984	EDPCrMo-A1-03
焊接用钢丝	GB 1300	H08
铜及铜合金焊条	GB 3670	TCu
铝及铝合金焊条	GB 3669	TAl
惰性气体保护焊用不锈钢棒及钢丝	GB 4233	H0Cr21Ni10
焊接用不锈钢盘条	GB 4241	H0Cr21Ni10
碳钢焊条	GB 5117	E4315
低合金钢焊条	GB 5118	E5018-A1
碳素钢埋弧焊用焊剂	GB 5293	HJ403-H08MnA
铜基钎料	GB 6418	BCu54Zn
二氧化碳气体保护焊丝	GB 8110	H08Mn2SiA (1)
锡铅焊料	YB 568	H1SnPb10
铝及铝合金焊条用线材	YB 616	L4
电真空器件用焊材	YB 1551	DH1Ag35
铜及铜合金焊丝	JB 2736	SCu-1
铝及铝合金焊丝	JB 2737	SAl-2
镍基铸铁焊条	JB 2753	TZNi-8
低温钢焊条	JB 2835	TW40-2Mo
喷焊合金粉末	JB 3168	F12-20

注：标准代号 GB 是代表国家标准，YB 是代表冶金行业标准，JB 是代表机械行业标准。

焊接材料的型号表示方法及其含义详见各有关标准的条文。例如，不锈钢焊条型号是根据熔敷金属的化学成分、力学性能、焊条药皮类型和焊接电流种类来划分的，其代号为：

EXX-XX－XX

其中　字母 E 表示焊条（electrode）。

“E”后面的一位或二位数字表示熔敷金属的含碳量，具体含意为：

a. “00”表示含碳量不大于 0.04%；

b. “0”表示含碳量不大于 0.10%；

c. “1”表示含碳量不大于 0.15%；

d. “2”表示含碳量不大于 0.20%；

c. "3" 表示含碳量不大于 0.45%。

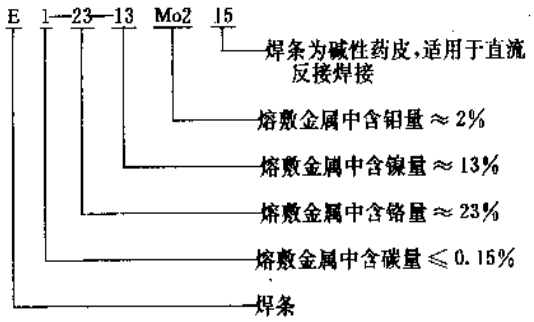
熔敷金属含铬量以百分之几的近似值表示，并以短划 "-" 与表示含碳量的数字分开；熔敷金属含镍量以百分之几的近似值表示，并以短划 "-" 与表示含铬量的数字分开。若熔敷金属中含有其它重要合金元素，当元素平均含量低于 1.5%时，型号中只标明元素符号，而不标注具体含量，当元素平均含量等于或大于 1.5%、2.5%、3.5%……时，一般在元素符号后面相应标注 2、3、4……等数字。

焊条药皮类型及焊接电流种类在焊条型号后面附加后缀数码表示：

a. 后缀 15 表示焊条为碱性药皮，适用于直流反接焊接；

b. 后缀 16 表示焊条为碱性或其它类型药皮，适用于交流或直流反接焊接。

举例说明如下：



碳钢焊条型号是以熔敷金属的抗拉强度、药皮类型、焊接位置和焊接电流种类来划分的。其它填充金属的型号划分也各有不同特点，在此不再赘述。

一项完整的填充金属标准还包含有对焊材的技术要求、检验方法、检验规划、包装、标志和质量证明书以及有关附录等内容。

中国除国家统一制定的焊材标准外，还有由焊材制造厂或行业制定的企业标准或行业标准。在选用焊材时，必须注意与母材相匹配、对一些新的焊材品种，必须进行一系列焊接性试验和鉴定，方可投入正式生产。焊接设备的工厂在选用新焊材时，要进行焊接工艺评定试验，以考核焊材、母材是否匹配，焊接工艺的选定是否符合工厂的焊接条件、操作水平，焊缝的强度或耐蚀等性能是否满足设计要求。如果不符合，必须重新选定焊接工艺或更换焊材，并再作工艺评定，直到符合要求为止。

中国除采用国内生产的焊接材料外，还从国外采购部分焊材，所以必须了解国际上常用的焊接标准和焊材型号。美国焊接协会（The American Welding Society，AWS）发布的填充金属标准较齐全，其它一些国家颁布的填充金属标准绝大多数可以在 AWS 的标准中找到相对应的种类和型号。因此，掌握 AWS 的焊接填充金属标准以及 ISO 的标准，对中国发展外向型经济，加速现代化工业建设速度是有利的。

6. 焊接设计

6.1. 焊接接头

焊接接头是将两块母材放在一起焊接时，它们之间的几何结构。目前得到公认的焊接接头只有 5 种，即对接接头、角接接头、搭接接头、T 形接头和端接接头，见图 33。

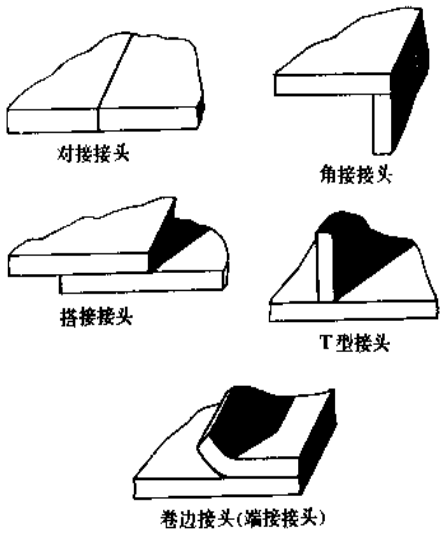


图 33 5 种典型的焊接接头

对接接头是组成接头的两件母材基本上处在同一平面内；角接接头是组成接头的两件母材的端部靠在一起，而它们的平面间互成一个角度；T 形接头是一件母材的端部放在另一件母材的表面上，而两件母材的平面互成 90°角；搭接接头是一件母材覆盖在另一件母材上；而端接接头是两件母材端部叠在一起，并对齐，其间不形成一个角度。

6.2. 焊缝型式

一种焊缝可以适用于各种不同方式的焊接接头，如图 34 所示。角焊缝连接角接和 T 形接头。在塞焊缝中，两件母材的连接是通过焊缝金属熔敷在盖板上的坡口孔中来实现的。点焊是对盖板施加热量，在内表面产生熔合。电阻焊一般用于点焊和缝焊。坡口焊用于连接对接接头。对于打底焊道，原始焊缝的根部首先采用风铲或电弧气刨清除。表面焊缝是在零件的表面堆焊特殊的材料或更换被磨损的材料。凸缘焊缝用于端接接头。

被焊接的接头端部必须制作坡口。最简单的接头是从一边或两边进行焊接的矩形坡口对接接头。不过这种焊缝只能用于薄的材料，因为这样的焊缝要做到完全焊

透是困难的。制备各种各样的焊接坡口，目的是焊接时能使材料沿厚度断面熔透。斜面和V型坡口是由火焰切割出来的典型焊接坡口，而J和U型坡口则要用机械加工才行。究竟选择单坡口还是双坡口要据实际情况来确定。双坡口要求额外的工作量，但所花的费用通常可以由减少焊缝断面、节约材料和焊接工作量所抵销。我国已制定了气焊、电弧焊及气体焊焊缝坡口的基本形式及尺寸的国家标准GB985，埋弧焊焊缝坡口的基本形式与尺寸的国家标准GB986，以及焊缝符号表示法GB324。其中焊缝符号表示法国家标准GB324是等效采用国际标准ISO2553《焊缝在图样上的符号表示法》。这些标准可供设计者选用。

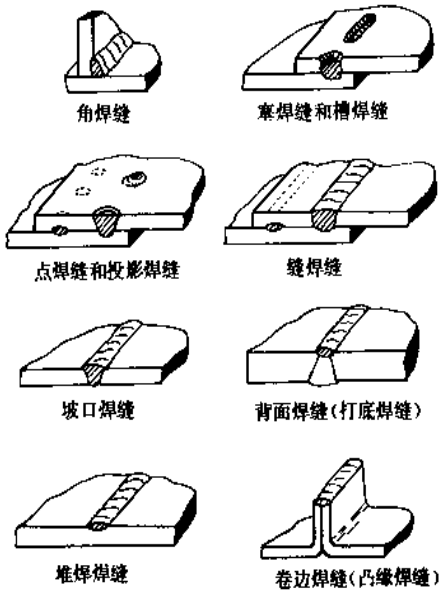


图34　8种焊缝型式

在焊缝设计中另一个因素是焊接位置。焊接位置是识别焊缝表面或焊缝轴线总的去向。焊接位置可分为平焊、横焊、立焊和仰焊。在平焊位置，焊缝金属在板的上方熔敷，板处于水平面内。在横焊位置，焊缝轴线是水平的，而板处于倾斜一个角度的位置。绝大多数的焊接过程都适用于平焊位置，因为它操作最方便，而可能产生的缺陷最少。最困难的位置是仰焊，这样的焊缝最容易产生缺陷。在这些位置中，手工焊或半自动焊过程的焊接要求较高的技能。往往可采用特殊的夹具和变位器使焊接处于平焊或横焊位置，以利达到最佳的效果。

6.3.　应力和变形

作用在结构上的力是通过焊接接点传递的，也就是焊接接点将经受简单拉伸（或压缩）、弯曲、剪切或扭转应力，或由于载荷联合作用状态下这些应力的合成。焊接件在使用中承受载荷作用时，必须有固定的尺寸和位置。

载荷的数值和性质在设计中已经考虑，载荷可能主要有静载荷、循环载荷或冲击载荷。许多结构的失效，有些是由于没有考虑到疲劳特性的影响而在未被重视的结构节点上发生的。在役温度也是一个很重要的因素，因为它影响材料抵抗断裂的性能。

焊接过程本身可以导致很大的应力和变形。首先是由于熔融填充金属的体积较大，随着冷却和固化，材料收缩并由此对周围母材施加应力。如果没有受到结构的约束，这些应力将引起变形直至被释放或使之减至最小。在简单的角焊缝和对接焊缝处所发生的变形如图35所示。然而，由于周围结构件的约束影响，可能阻碍变形。在这种情况下，可能出现很大的焊接应力，如在一块板上沿着焊缝轴线上的拉伸应力。由于焊接所产生的焊接应力有时会很高，接近甚至达到材料的屈服强度，这些应力与冶金因素联合作用下，可能在焊缝中引起裂纹。

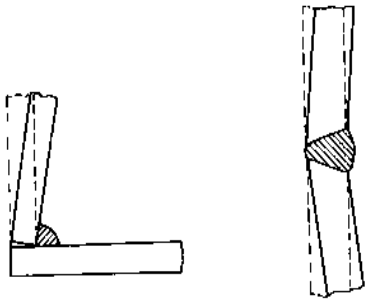


图35　焊接变形

7.　焊接缺陷及其检验

焊接结构的完整性取决于焊缝的完整性，以及检验方法，如破坏性试验、无损探伤和一般性的焊缝检查。许多检验的目的是确定焊缝是否存在缺陷，如气孔、夹渣、未焊透或裂纹等。

在化工设备制造中，可能出现的焊接缺陷可以分为4类。

(1) 焊缝尺寸不符合要求　如焊缝超高、超宽、过窄、高低差过大、焊缝过渡到母材不圆滑等。

(2) 焊缝金属不连续　气孔、夹渣、裂纹、未熔合、未焊透、夹钨等。

(3) 焊接接头性能不合要求　过烧、过热、产生魏氏组织、韧性降低、耐蚀性下降等。

(4) 焊缝表面缺陷　咬边、焊瘤、内凹、满溢等。

在这些缺陷中，危害最大的是裂纹。裂纹又分为冷裂纹、热裂纹、再热裂纹、以及层状撕裂等。

(1) 冷裂纹　是在焊接接头冷却过程中，温度从200℃或150℃以下直到室温产生的裂纹。产生冷裂纹的

主要原因有：焊接接头存在淬硬组织；焊缝金属中有较高的扩散氢含量；有较大的焊接应力，也就是焊缝由于过大的拘束，或由于快速冷却形成马氏体所造成的。冷裂纹在焊后有时可延长达数日。冷裂纹与氢的扩散和聚集密切相关，由氢诱导产生的冷裂纹叫做延迟裂纹。延迟裂纹的危险性更大，因为有时无法立即检查出来，当设备出厂以后，甚至安装以后才发现，造成极大的损失。

低合金高强度钢、中碳钢、合金钢等易淬火钢的焊接容易发生冷裂纹，而低碳钢（碳当量小于0.30%）、奥氏体不锈钢的焊接则不易发生冷裂纹。为了防止冷裂纹的发生，常采取的措施是焊前预热、焊后保温（或消氢处理），以及消除焊接应力热处理。在焊接材料选用时应注意选用低氢型焊条，并注意烘烤、保温、避免受潮。

(2) 热裂纹　是在焊接过程中，焊缝和热影响区的金属冷到固相线附近所产生的裂纹，也叫做高温裂纹。其产生原因是焊接时，熔池的冷却速度很快，且偏析物都为低熔点共晶物和杂质，它们的熔点比焊缝金属低，在结晶过程中，以液态间层的形式存在，焊缝在冷却结晶过程中受到拉伸应力的作用，当应力达到一定值时，液态间层处被拉开，又没有液态金属来及时充满其间，从而形成裂纹。热裂纹最容易产生于根部焊道，这是因为与所焊材料的质量相比，焊道的断面小的缘故。热裂纹常发生于深熔焊的焊缝中以及易切削钢（含硫较高）的焊道中。如果原有的裂纹未经清除干净，当继续焊接后面的焊层时，裂纹常常会继续穿过以后的各焊层。防止热裂纹产生的措施有：严格控制母材和焊材的硫及其它有害杂质的含量，采用低氢焊条，预热以改善应力，增加根部焊道的横断面积，或改变焊道的外形。对于纯奥氏体不锈钢，应控制焊道有6～10%的铁素体，因为焊缝中含有少量的一次铁素体可以细化晶粒，打乱奥氏体粗大柱状晶的方向，故可提高焊缝金属抗裂能力。

(3) 再热裂纹　是焊接结构在焊后消除应力热处理或长期处于高温运行中发生在靠近熔合线的粗晶区的裂纹。这种裂纹也叫做焊后热处理裂纹。如果不涉及到在高温下由于塑性变形引起的应力消除的话，这种裂纹是不会发生的。

再热裂纹近来已引起极大的重视，特别是在石油化工工业和锅炉制造行业，由于再热裂纹造成了多次严重的设备事故。再热裂纹的形成与其它焊接裂纹的形成原因和机理是完全不同的。焊接接头中焊接应力的消除是通过接头被加热到消除应力的温度范围内，由弹性应变转为塑性应变，也即蠕变引起的应力释放来进行的。如果热影响区的延性不足以调节应力释放所需要的应变的话，那么就会产生裂纹。焊接接头热影响区的蠕变延性的降低与这里发生的金相组织的变化密切相关。由于热影响区粗晶粒部位在焊接过程中被加热到很高温度，在此温度下合金碳化物熔解到固熔体中，在随后的消除应力加热过程中，合金碳化物再次析出晶界起强化晶内的作用，而晶界析出和杂质偏析使晶界脆化。在焊接应力和热应力的共同作用下，使畸变集中在晶界，造成晶界的破坏分离而产生裂纹。所以，再热裂纹的产生须具备两个基本条件：即首先是钢种在化学成分上对再热裂纹敏感；第二是在热影响区要有足够的应力，此应力值小于晶内强度，大于晶界强度。

合金元素对再热裂纹敏感性的影响主要表现在合金元素的种类和含量上。钒、铌、钛和钼等二次硬化元素含量的增加促使再热裂纹敏感性增加，而且对再热裂纹敏感性影响的程度是V>Nb>Ti>Mo。钢中本身含碳量在0.10%以下，随含碳量的减少，再热裂纹敏感性大大降低；而含碳量在0.10～0.25%范围内的变化，则对再热裂纹敏感性影响不大。铜的影响效果与钒、铌、钛和钼相似，但作用机理是在时效中由于铜的析出，产生二次硬化所致。铬含量的增加对再热裂纹影响与其它元素表现有些不同，当铬含量增至1%左右时，再热裂纹敏感性也增加，而大于1%后，则再热裂纹敏感性降低。在元素镍、锰、硼、硫、磷、砷、锑和锡中，对硬化起作用的元素硼和锰则倾向于降低610℃的延性（即一般再热裂纹敏感的温度时的延性）。这是因为硼和锰促使形成马氏体和下贝氏体引起硬化的结果。而其它元素则对消除焊接应力中的延性没有影响。

当然，再热裂纹是否发生，除了化学成分这个根本因素之外，还受应力集中、焊接条件、热处理条件等影响。

防止再热裂纹的产生和减少再热裂纹敏感性的途径有下列几种：

(a) 选择合适的焊条。这种焊条所焊的焊缝金属在消除应力温度范围内的强度要比母材低，以致于焊接应力的释放大部分由蠕变延性比较好的焊缝来吸收。

(b) 尽可能消除裂纹的起始点，也即焊缝附近的应力集中点。因为大多数裂纹开始于焊接接头应力集中处，如焊趾、咬边、焊缝根部缺口和热裂纹处等。

(c) 变化消除应力热处理的加热速度。一般在500℃以下可用较缓慢的加热速度。到500℃以上则尽可能快速加热以避开与"C"曲线鼻部相遇而加热到较高的保温温度。

(d) 焊接时用较大的输入热，焊前预热以及焊后加热等，以避免或减轻消除应力热处理时的二次硬化析出。

以上各种途径中最根本的办法还是要注意选择对消除应力裂纹不敏感的材料。

(4) 层状撕裂　是在焊接时，焊接构件中沿钢板轧制层形成的呈阶梯状的一种裂纹。它容易产生于插入式大接管焊缝下的接管侧和整周式加强环焊缝处的筒身上。层状撕裂通常发生在靠近熔合线的热影响区，与熔合线平行，且不露出表面。

冶炼质量是造成层状撕裂的直接原因。钢材中存在的硫等非金属类夹杂物在轧制过程中被压延成片状，分布在钢板各层中，使板厚方向的性能，尤其是断面收缩率降低。在板厚方向约束应力作用下，使其各层相继开裂，并形成阶梯状。

检查层状撕裂的措施主要是加强板材的超声波探伤，特别是沿焊缝坡口两边的母材各50mm宽的范围内，发现有层状缺陷，就必须舍去不用。如果是筒体开大接管，最好设计成对接接头，不能设计成对接接头的，应将筒体开口处坡口面上预堆焊一层焊缝金属，然后与接管焊接。

除裂纹以外的焊接缺陷，如气孔、夹渣、咬边、未焊透等对焊接设备的危害性与设备的用途有关，其产生原因和防止办法可见专业参考书。

用于检查焊接缺陷的方法和手段是多种多样的，总的分为两大类。一类是破坏性检验，另一类是非破坏性检验，也称为无损检验。

破坏性检验要损坏试件或产品的一部分，但可得到焊接件的直接性能数据，如抗拉强度、冲击韧性、延伸率以及抗腐蚀性能等。

标准的破坏性检验包括母材和焊缝的力学性能测定、抗腐蚀试验、用显微镜检查经过抛光和酸浸蚀的试件的金相结构。力学性能试验包括拉伸试验、冲击和弯曲试验。破坏性检验可用于评价焊接过程的适用性或对于给定的专门的焊接工艺。简单的弯曲或断裂试验用于焊工资格评定。这些试验和检验都应符合规定的试验检验标准规范。

无损探伤（也叫做无损检验或无损评定）已广泛地用于焊缝的检验。无损探伤在试验时不损害材料或部件。广泛使用的焊缝无损探伤方法有液体渗透探伤（也叫着色探伤PT）、磁粉探伤（MT）、超声波探伤（UT）和射线探伤（RT）。声发射检测的使用也越来越多。无损探伤检测和定性的项目有缺陷的尺寸、形状、位置和可能发生的焊缝不连续的各种型式。中国化工设备上用的现行无损探伤标准有下列几项。

(a) GB 3323 钢熔化焊对接接头射线照相和质量分级。适用于焊缝内部的气孔、夹渣、未焊透、未熔合、裂纹等缺陷的检测。

(b) JB 1152 锅炉和钢制压力容器对接焊缝超声波探伤。适用探测厚度8～120mm的焊缝，探测缺陷范围与射线探伤一样，但对裂纹尤为敏感。

(c) JB 3965 钢制压力容器磁粉探伤。适用于磁性材料的焊缝及焊件母材表面或近表面的裂纹和其它缺陷。

(d) GB 150 钢制压力容器附录H、钢制压力容器渗透探伤。适用于焊缝表面的缺陷检查，可代替磁粉探伤用于非磁性材料焊缝及坡口表面的探伤。

(e) ZB 104005 渗透探伤方法。

焊缝检验涉及到按规范要求评定焊缝质量的负责人员的职责。其中一些职责包括焊缝的宏观检验以确定它们是否有良好的尺寸、位置和型式以及是否已去除了缺陷。所使用的材料必须检验，所使用的设备和工艺也必须检验。目前中国多数化工设备制造厂（压力容器制造厂）对焊缝探伤人员都进行严格的理论和实践知识的培训和考核，只有考试合格的人员才能担任探伤工作。探伤人员一般分为三级，一级探伤人员是最高的，必须参加全国无损探伤协会统一考试合格，并持有合格证件，由企业的厂长或技术总负责人任命；二级探伤人员必须参加省级统一考试合格，并持有合格证件，方可上岗工作，并具有评定缺陷等级的资格；三级探伤人员要经过厂级考试委员会的考试合格，并持有合格证件，方可上岗担任无损探伤工作。以上三类人员除理论考试外，还必须经过实践操作的考试，并须具备一定年限的实际工作锻炼，才能授予相应的资格证书。

8. 经济概况

在化工设备制造行业，采用焊接过程直接生产产品的厂家有500多家，与焊接有关的制造厂如提供焊接电源（焊机）、焊接材料、打磨机、剪切机、压力机、热处理设备、安全防护装置、焊接变位器和焊接操作台等辅助设备就更多了。据有关部门统计，全国有180万焊工，涉及到压力容器（主要用于化工生产装置）焊接的焊工有30万名。按每人每年创造2.5万元的产值计，每年焊接所创造的直接产值就有450亿元，其中受压容器占75亿元。

在中国，除了化工部门外，航天工业、石油钻探、造船工业、飞机制造、汽车工业、铁路运输、军工制造、电子工业、民用产品、深海探测、钢铁等部门均大量采用焊接、火焰切割工艺技术。

9. 健康和安全

焊接可在工业领域的广阔范围内进行，既可在厂房、车间内进行，也可在工地现场露天作业。焊工与其它金工行业的工人一样，会遇到各种各样的危险。除此之外，焊工本身还会遇到如触电、电弧辐射、烟雾和有害气体、火灾和爆炸、压缩气体、切割和风铲操作的噪声等的危害和困扰。这些环境污染因素已引起人们的关切。中国政府为了保障焊工健康和安全，颁布了一系列卫生、安全法规。如GB9448焊接与切割安全，便是焊接工人和生产管理者必须遵照执行的强制性标准。

伴随焊接产生的烟雾和有害气体，不仅威胁焊工本人，而且还弥漫开来，造成局部空间的污染。烟雾的来源大量的是从焊条、焊丝、母材、涂层及污染物受加热后发散出来的。臭氧是从焊接电弧的紫外线辐射产生的。有害气体是由电弧加热周围物质产生的。这些有害的物

质都可能对人体的健康造成损害。其中包括臭氧和氧化氮浓度较高时，会发生急性中毒、慢性呼吸系统疾病。

关于焊接对人体健康和环境的危害，已进行了大量的研究，并采取了许多有力的措施，以降低这些危害。随着科学技术的发展和人们生活水平的提高，对焊接所引起的有关问题开展进一步的研究仍然是十分必要的。

基本参考文献

1. 美国全国金属学会主编，《金属手册 6. 焊接与钎焊》，第8版，机械工业出版社，北京，1984年。
2. Sandvik AB, "Sandvik Welding Handbook", Sandvik Publication, 0.34E, Sandviken, Sweden, 1977.
3. A. A. 叶罗欣著，赵裕民、张炳范、贾安东译，《熔焊原理》，机械工业出版社，北京，1981年。
4. 姜焕中主编，《焊接方法及设备·第1分册·电弧焊》，机械工业出版社，北京，1981年。
5. 毕惠琴主编，《焊接方法及设备·第2分册·电阻焊》，机械工业出版社，北京，1981年。
6. 《金属学及热处理》编写小组编，《金属学及热处理》，科学出版社，北京，1977年。
7. 张文钺主编，《金属熔焊原理及工艺》，上册，机械工业出版社，北京，1980年。
8. 周振丰主编，《金属熔焊原理及工艺》，下册，机械工业出版社，北京，1981年。
9. 《焊工工艺学》，机械工业出版社，北京，1980年。

hantiao yu hanji

焊条与焊剂 Electrode and Flux

见焊接。

hangkong meiyou

航空煤油 Aviation Kerosene

见喷气燃料。

hecheng'an

合成氨 Synthetic Ammonia

黄鸿宁　化学工业部技术委员会(审定)
孙为敏　化学工业部规划设计院(2.1.,2.5.,3.;统稿 1.,2.,3.)
章振华　化学工业部上海化工研究院(1.)
冯孝庭　化学工业部西南化工研究院(2.2.1.,2.7.2.)
张也贤　化学工业部西南化工研究院(2.2.1.,2.7.2.)
赵淑萱　化学工业部西南化工研究院(2.2.1.,2.7.2.)
陈会论　化学工业部西南化工研究院(2.2.1.,2.7.2.)
华东煌　化学工业部第四设计院(2.2.2.)
蒋威德　化学工业部第一设计院(2.2.3.)
张东亮　化学工业部化肥工业研究所(2.2.3.)
朱世勇　南京化学工业(集团)公司研究院(2.2.4.,2.3.)
张翊人　化学工业部第四设计院(2.3.2.2.,2.3.2.3.)
刘镜远　化学工业部中国化学工程(集团)总公司(2.2.3.2.)
仇树德　南京化学工业(集团)公司研究院(2.5.)
罗高其　化学工业部西南化工研究院(2.5.7.)
龚永洲　南京化学工业(集团)公司(2.6.)
伍宏业　化学工业部化工设计院(2.7.)
谭卿云　化学工业部第四设计院(4.)
周玉昆　化学工业部第四设计院(5.)
刘佑义　化学工业部第四设计院(6.)
冼兆林　化学工业部第四设计院(6.)
翟　熙　化学工业部原化肥司(6.)
冯元琦　化学工业部技术委员会(6.,7.;统稿 4.,5.,6.)
王治国　化学工业部第四设计院(7.)
官知义　化学工业部上海化工研究院(8.)

1. **氨的性质**…… 821
1.1. 物理性质…… 821
1.2. 化学性质…… 824
2. **合成氨的生产过程**…… 826
2.1. 概述…… 826
2.2. 合成气的制取…… 827
2.2.1. 以气体原料(含轻油)制取合成气…… 827
2.2.2. 重质液态烃部分氧化法…… 832
2.2.3. 固体原料气化…… 836
2.2.4. 一氧化碳变换…… 844
2.3. 气体净化…… 846
2.3.1. 气体中硫化物的清除…… 846
2.3.2. 气体中二氧化碳的清除…… 850
2.3.3. 气体中少量一氧化碳、二氧化碳、氧和水的清除…… 858
2.4. 气体的压缩…… 863
2.5. 氨的合成…… 865
2.5.1. 基本原理…… 865

2.5.2. 工艺条件…… 867
2.5.3. 工艺流程…… 868
2.5.4. 氨合成反应器(氨合成塔)…… 870
2.5.5. 氨的分离…… 872
2.5.6. 热能的回收利用…… 872
2.5.7. 驰放气回收…… 874
2.5.8. 氨合成系统对材料的要求…… 875
2.6. 合成氨用脱硫剂和催化剂…… 876
2.6.1. 脱硫剂…… 876
2.6.2. 蒸汽转化催化剂…… 880
2.6.3. 一氧化碳变换催化剂…… 882
2.6.4. 一氧化碳选择性氧化催化剂…… 886
2.6.5. 甲烷化催化剂…… 887
2.6.6. 氨合成催化剂…… 888
2.7. 合成氨系统技术进展…… 891
2.7.1. 工厂大型化…… 891
2.7.2. 采用节能技术…… 891
2.7.3. 系统的技术改进…… 892
3. 合成氨的联合生产…… 894
3.1. 氨与碳酸氢铵的联产(联碳)…… 894
3.2. 氨与尿素的联产(联尿)…… 895
3.3. 氨与甲醇的联产(联醇)…… 895
3.4. 氨与纯碱的联产(联碱)…… 895
3.5. 联产的经济效益…… 896
4. 液氨的规格和分析方法…… 896
4.1. 规格…… 896
4.2. 分析方法…… 897
5. 氨的毒性,安全卫生和环境保护…… 897
5.1. 氨的毒性…… 897
5.2. 氨中毒的预防和救护…… 898
5.3. 环境保护…… 898
5.3.1. 氨生产中的氨污染…… 898
5.3.2. 氨生产中的其它污染…… 898
6. 液氨的贮存和运输…… 899
6.1. 贮存…… 899
6.1.1. 贮存方式…… 899
6.1.2. 液氨贮罐的选型…… 900
6.2. 运输…… 900
6.2.1. 运输方式…… 900
6.2.2. 液氨的装卸…… 902
7. 经济概况…… 902
7.1. 生产能力和产量…… 902
7.2. 消费量和贸易量…… 903
7.2.1. 消费量…… 903
7.2.2. 贸易量…… 903
7.3. 投资和成本…… 903
7.4. 原料结构…… 903
7.5. 能耗…… 903
7.6. 中国发展合成氨的经济特点…… 904
8. 氨的用途…… 904
参考文献…… 904

氨是化学工业中产量最大的产品之一。

氨本身可以用作肥料，还可以加工成为各种氮肥和含氮复混肥料。氨在工业上还是各种含氮化合物的原料，还广泛用作致冷剂。由于氨的用途广泛，特别是在农业上的重要用途，所以，在国民经济中占有重要地位。

自然界中天然含氮化合物极少，已发现的仅有硝石(主要含硝酸钠)。自1809年在智利发现一个很大的硝石矿以后，随即大量开采用作氮肥。1840年，J. 李比希(J. Liebig)发现矿物肥料的性质和效益后，人们取用这种无机氮化合物作为肥料越来越多。据估计，1850年到1890年间世界农用氮肥约有70%由智利硝石提供，但由于硝石的产量有限，满足不了农业不断发展的需求，所以许多科学家和科技人员探求把大气中氮转变为可被植物利用的氮。

1754年Briestly将硇砂(氯化铵)和石灰共热，第一次制出了氨。1784年左右，Bertholet提出，氨系由氢和氮所组成。1809年，Henry测出氨中氢与氮之体积比为3∶1。1898年，Frank等用焦炭和石灰石在电炉中烧制成碳化钙(电石)，再由碳化钙与氮气反应生成氰氨化钙(石灰氮)，作为氮肥施用。这个方法，通称氰氨法，不久即获得工业化，电耗在10000kW·h/t NH_3以上。20世纪初，Brikeland和Eyde提出了电弧法，将空气通过电弧，在高温下使其中氮和氧化合成一氧化氮，再经氧化，并用水吸收制成硝酸，而后加工成硝酸盐作氮肥用。此法也迅速得到了工业化，电耗达60000kW·h/t NH_3。氰氨法和电弧法均因电耗过高，后由合成氨法所取代。几乎与此同时，Bucher提出，先将纯碱、焦炭和铁的混合物制成团块，置入外部加热的1000℃的炉中，通入氮气生成氰化钠，水解后得到氨。此法也因能耗高，未能得到发展。其后，又有欧洲的Pechiney财团用氧化铝与焦炭在氮气氛和1600℃高温下反应生成氮化铝，氮化铝水解而生成氨。此法由于炉子的耐火材料问题，而未获成功。1902年德国Friz Haber开始以氢和氮合成为氨的研究，1909年采用锇催化剂在高温高压下合成了浓度为6%的氨。由于氨浓度过低，Haber提出先冷凝分离出大部分氨，再将未反应气体送回氨合成工序，从而实现了工业化，

BASF 对 Haber 的研究发生了兴趣，购买了 Haber 的专利，由该公司的 Caal Bosch 与 Haber 一起研究比锇便宜得多而且容易取得的催化剂，经过 5 年的努力，开发了铁催化剂，并解决了用廉价的原料制取氢氮混合气，以及设备结构材料的选用和工程设计等一系列问题。在 1913 年 9 月 9 日在 Oppan 建成了 30t/d 的第一套工业化合成氨的装置。从第一次在实验室制氨到工业化生产氨，整整花了 159 年时间。

由于农业发展的需要，而且氨是制备炸药所需硝酸的原料，所以在世界人口增长和第二次世界大战的推动下，合成氨工业发展十分迅速，从第一套合成氨投产后的 78 年间，到 1990 年底，世界合成氨的年产量已经达到 117.6Mt，大多数的氨加工为农业用化学肥料。

中国合成氨生产是本世纪 30 年代开始的，南京永利化学工业公司铵厂、上海天利氮气制品厂和大连化学厂都是在那时建成投产的。

1949 年，中华人民共和国成立后，为了发展农业，国家对合成氨工业十分重视。1950 年中国合成氨产量为 10.6kt，1960 年为 440kt。至 1991 年达到 2202kt，其产量约占世界产量的 20%。

合成氨工业是生产化肥的支农工业，有庞大的消费市场，要求生产规模大，生产装置和生产过程在技术上比较复杂，消耗的能量也大，但生产的产品价格相当低，故合成氨工业的发展具有以下特点：

(1) 生产单元规模不断增大　由于对合成氨的需求量大，为了降低工厂的装置投资和生产成本，生产规模不断增大，目前合成氨的规模已达到 1000t/d 以上。

(2) 生产技术不断革新　合成氨生产中采用多种催化剂，而催化剂性能的改进，对提高生产效率和节省动力影响很大。如氨合成催化反应早期多采用 20～30MPa，甚至达 100MPa。经过不断改进催化剂性能后，目前已经可以在 8～10MPa 下进行氨合成反应。由于改进的催化剂要求参加反应的合成气中杂质少，故合成气的净化技术也在不断创新。

(3) 广泛采用各种节能技术　合成氨的原料就是燃料，随着能源价格的逐渐上升，合成氨生产中节约能耗便成为一个重要环节。为此，提高气化压力并利用合成氨生产中高温反应的特性，设计了回收热能发生蒸汽作为动力的合成氨厂，使生产所需的单位能耗大大降低。

1. 氨的性质[1.1~1.4]

1.1. 物理性质

氨 [7664-41-7] 是无色、有毒、具有刺鼻和催泪性的强烈刺激性气体，氨的卫生允许浓度为 0.30mg/L。

氨在常温时为气体，加压可使其液化。氨的基本性质列于表 1.1。

表 1.1　氨的基本性质①

项　　目	数　据
分子量	17.0312
摩尔体积，L/mol (0℃，101.3kPa)	22.08
气体常数，kPa·m³/ (kg·K)	0.48818
液体密度，g/cm³	
0℃，101.3kPa 时	0.6386
−33.4℃，101.3kPa 时	0.682
气体密度，g/L	
0℃，101.3kPa 时	0.7714
−33.4℃，101.3kPa 时	0.888
临界压力，MPa	11.28
临界温度，℃	132.4
临界密度，g/cm³	0.235
临界体积，cm³/g	4.225
临界压缩系数	0.242
临界导热系数，kJ/ (K·h·m)	0.522
临界粘度，mPa·s	23.9×10^{-3}
熔点 (三相点)，℃	−77.71
熔融热 (−77℃)，kJ/kg	332.3
蒸气压力 (三相点)，kPa	6.077
沸点 (101.3kPa)，℃	−33.43
蒸发热 (101.3kPa)，kJ/kg	1370
标准生成焓 (25℃，气相)，kJ/mol	−45.72
标准熵 (25℃，101.3kPa)，J/ (mol·K)	192.731
自由能，kJ/mol	−16.391
低热值 LHV，kJ/g	18.577
高热值 HHV，kJ/g	22.543
电导率 (−35℃)，S/cm	
纯品	1×10^{-11}
工业品	3×10^{-5}
着火点 (DIN51794 测定法)，℃	651
爆炸范围，NH_3% (体积)	
氨氧混合	15～79
氨空气混合	
0℃，101.3kPa	16～27
100℃，101.3kPa	15.5～28

① 摘自 "Ullmann", 5th ed., vol. A2, p. 145, 1985.

氨溶于水、乙醇、乙醚和其它溶剂。氨在水中的溶解度随温度增加而下降，随压力增加而上升。见表 1.2 和图 1.1。

表 1.2 氨在水中的溶解度，kg氨/kg溶液

压力 kPa (kgf/cm²)	温度，℃							
	0	10	20	30	40	60	80	100
20.2 (0.206)	0.253	0.202	0.155	0.110	0.068			
50.5 (0.515)	0.347	0.294	0.244	0.197	0.152	0.071		
101.3 (1.033)	0.438	0.378	0.325	0.275	0.228	0.140	0.062	
151.5 (1.545)	0.503	0.433	0.384	0.332	0.286	0.198	0.116	0.033
202.6 (2.066)	0.566	0.483	0.418	0.363	0.314	0.225	0.141	0.067
252.5 (2.575)	0.627	0.526	0.454	0.396	0.345	0.255	0.170	0.091
303.0 (3.090)	0.702	0.568	0.487	0.424	0.371	0.280	0.195	0.115
404.5 (4.125)	0.830	0.656	0.547	0.473	0.414	0.318	0.234	0.154
505.0 (5.156)		0.790	0.611	0.520	0.453	0.350	0.265	0.186
606.0 (6.180)		0.791	0.681	0.564	0.490	0.379	0.292	0.214
809.0 (8.250)			0.935	0.670	0.560	0.429	0.336	0.257
1013.0 (10.330)				0.824	0.630	0.473	0.372	0.290

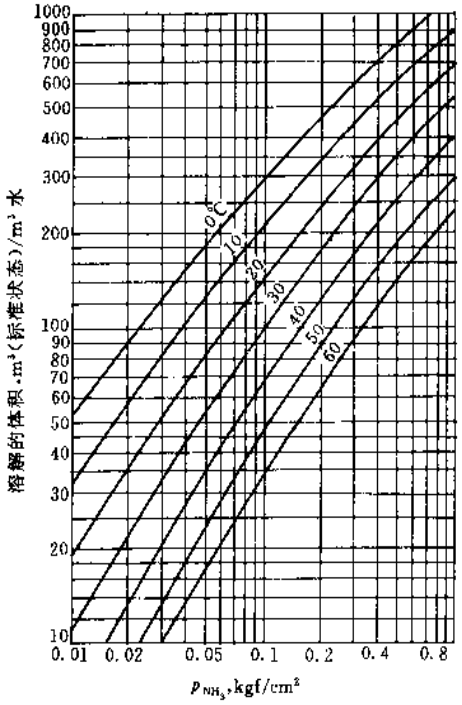


图 1.1 氨在水中的溶解度

1kgf/cm²=98.0665kPa

氨及水汽在水溶液上的分压如图 1.2 所示。

氨在水溶液内及在溶液上蒸汽内的含量列于表 1.3。

表 1.3 氨在水溶液内及在溶液上蒸汽内的含量，%（重量）

在蒸汽内	在溶液内	在蒸汽内	在溶液内	在蒸汽内	在溶液内	在蒸汽内	在溶液内	在蒸汽内	在溶液内
99	80	77	12.22	55	7.769	33	4.42	13	1.56
98	70	76	12	54	7.615	32	4.28	12	1.444
97	60	75	11.8	53	7.48	31	4.14	11	1.322
96	48	74	11.6	52	7.32	30	4	10	1.2
95	41	73	11.4	51	7.16	29	3.84	9	1.066
94	34.6	72	11.2	50	7	28	3.68	8.5	1.0
93	28.2	71	11	49	6.84	27	3.52	8	0.933
92	25	70	10.75	48	6.63	26	3.36	7	0.8
91	22.5	69	10.5	47	6.52	25	3.2	6	0.675
90	20	68	10.25	46	6.36	24	3.066	5.4	0.6
89	19	67	10	45	6.2	23.5	3.0	5	0.55
88	18	66	9.858	44	6.05	23	2.929	4	0.455
87	17	65	9.715	43	5.9	22	2.786	3.7	0.4
86	16	64	9.562	42	5.75	21	2.643	3	0.313
85	15	63	9.409	41	5.6	20	2.5	2.9	0.3
84	14.5	62	9.256	40	5.46	19	2.399	2	0.2
83	14	61	8.980	39	5.3	18	2.266	1.5	0.15
82	13.62	60	8.760	38	5.15	17	2.133	1.0	0.1
81	13.25	59	8.543	37	5	16.2	2	0.7	0.075
80	12.89	58	8.326	36	4.85	16	1.962	0.5	0.050
79	12.66	57	8.109	35	4.7	15	1.81	0.25	0.025
78	12.44	56	7.922	34	4.56	14	1.688	0.1	0.01

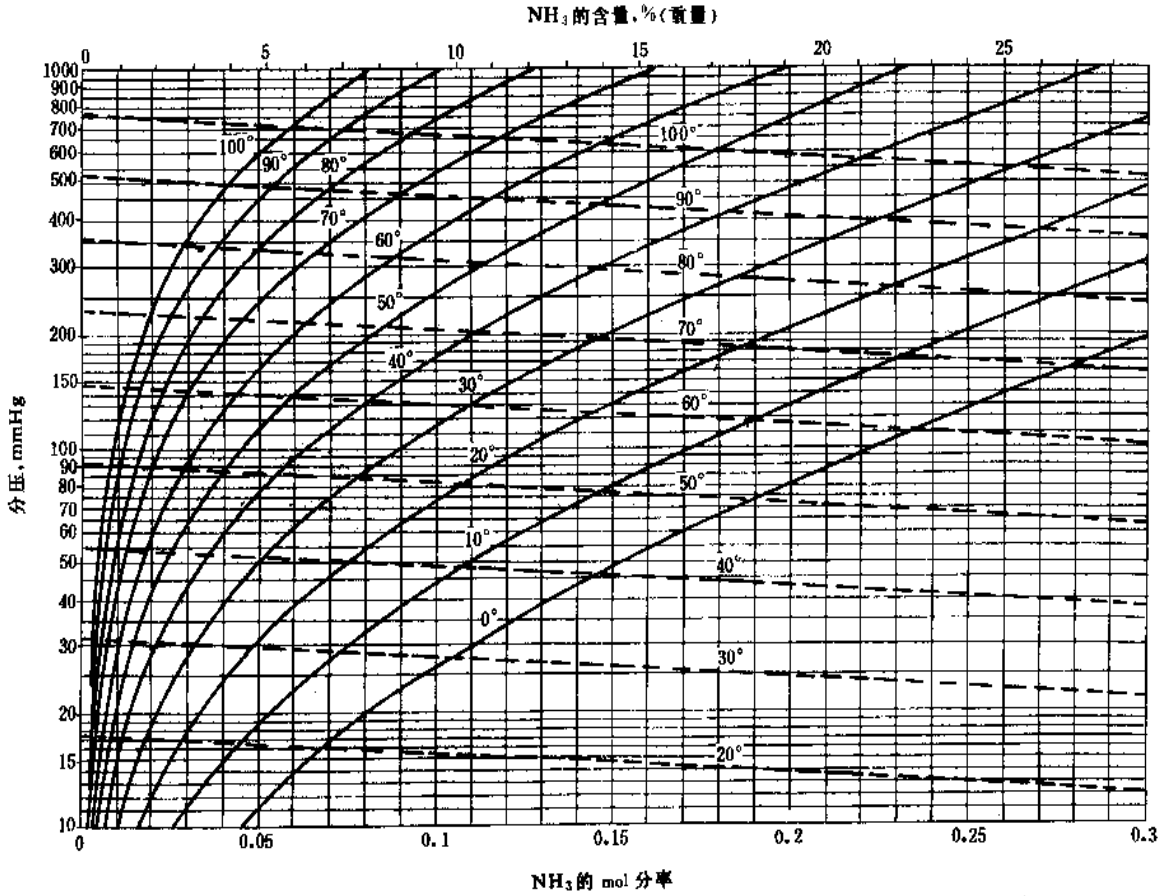


图 1.2　氨及水汽在水溶液上的分压

实线氨的分压；虚线水汽的分压；温度摄氏度；

1mmHg＝133.322Pa

不同密度的氨水中氨的含量列于表 1.4。

表 1.4　氨水密度与氨含量

密　度 g/cm³	氨含量，% (重量)	密　度 g/cm³	氨含量，% (重量)
1.000	0.00	0.935	17.12
0.995	1.14	0.930	18.64
0.990	2.31	0.925	20.18
0.985	3.55	0.920	21.75
0.980	4.80	0.915	23.35
0.975	6.05	0.910	24.99
0.970	7.31	0.905	26.64
0.965	8.59	0.900	28.33
0.960	9.91	0.895	30.03
0.955	11.32	0.890	31.73
0.950	12.74	0.885	33.67
0.945	14.17	0.880	35.60
0.940	15.63		

气氨溶于水会产生大量热。氨溶于水的溶解热可分成两种。(1) 微分溶解热：溶解 1mol 溶质于极大量的溶剂中，以致溶液浓度只有极小的变化，其所产生的热效应称为微分溶解热。(2) 积分溶解热：溶解 1mol 溶质于

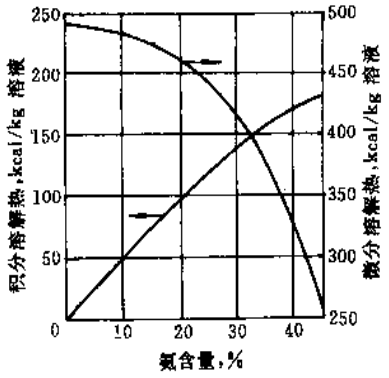


图 1.3　氨在水溶液中的积分溶解热和微分溶解热

1kcal＝4.1868kJ

一定数量的溶剂中所得到一定成分的溶液，其所产生的热效应称为积分溶解热。

在工业计算中，一般采用的都是积分溶解热，而在某些手册中查到的数据，在不加注明时，也常为积分溶解热的数据。

氨在水溶液中的积分溶解热和微分溶解热示于图1.3。

饱和的液氨和气氨的热力学性质列于表1.5。

氨在一定压力下的比热容列于表1.6。

液氨的蒸发潜热、比热容、动力粘度和导热系数示于图1.4。

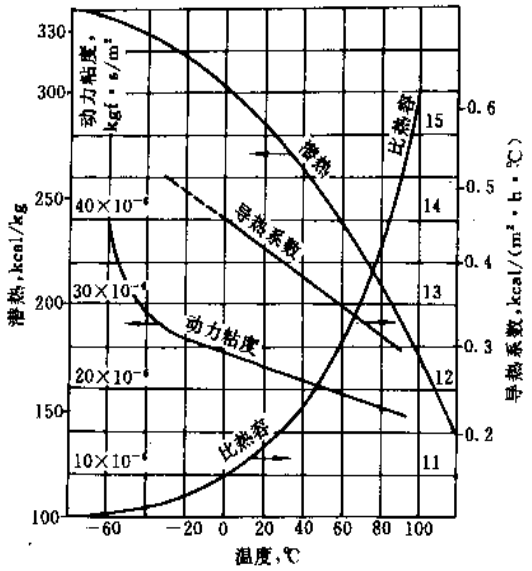


图1.4 液氨的蒸发潜热、比热容、动力粘度和导热系数

1kcal=4.1868kJ；1kgf·s/m²=9.80665Pa·s

1.2. 化学性质

氨在高温时分解成氢与氮，其分解速度在很大程度上与气体接触的表面性质有关，玻璃对氨的分解不产生作用，陶瓷和浮石则具有明显的加速效应，而诸如铁、镍、锇、锌和铀则效应更大。在常压下，氨的分解大约在450～500℃开始，但在催化剂作用下，往往低到300℃即开始，而到500～600℃时，分解接近完全，然而，即使分解温度高达1000℃仍有痕迹的氨存在。

氨的水溶液通常称作氢氧化铵。实质上NH_4OH分子是不存在的。在水中，氨是以$NH_3\cdot H_2O$和$2NH_3\cdot H_2O$形式存在，在水溶液中与水分子中氢结合。因此，$NH_3(aq)$，$NH_4^+(aq)$和$OH^-(aq)$，离子间的平衡可用下式来表达：

$$NH_3(aq)+H_2O\rightleftharpoons NH_4^+(aq)+OH^-(aq)$$

$$K=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}=1.81\times10^{-5}mol/dm^3(298K)$$

低的离解常数值说明氨的水溶液是一种弱碱。氨的水溶液象氢氧化钠和氢氧化钾一样具有沉淀剂的作用，它能析出某种金属的氢氧化物而成为不溶解的沉淀物，但许多能被NaOH所沉淀的金属氢氧化物则不能因氨的加入而形成。这是一方面由于OH^-的浓度很低，另一方面由于NH_3与许多阳离子形成配合离子的倾向。Ag、Cu、Ca、Ni、Co及Zn的氢氧化物均能为氨水所溶解，因为可形成可溶性的氨配合离子如$Cu(NH_3)_4^{2+}$。

当气氨与许多金属氧化物一起被加热至相当高的温度时，气氨可被氧化生成氮和水，同时生成低价金属氧化物或金属，例如：

$$2NH_3+3CuO=N_2+3Cu+3H_2O$$

强氧化剂如高锰酸钾在常温下也与氨进行相似的氧化反应：

$$2NH_3+2KMnO_4=2KOH+2MnO_2+2H_2O+N_2$$

氨在氧气中燃烧时带淡绿色火焰，并生成氮和水。

$$4NH_3+3O_2=2N_2+6H_2O$$

根据反应条件的不同，氨可以被空气或氧气氧化成一氧化氮（维持过量空气使氨浓度调节到9.5～11.5%）或氮和水。

在硝酸制造中，就是在铂-铑催化剂存在和850～900℃下，氨被空气氧化成一氧化氮和水，然后一氧化氮被氧化成二氧化氮被水吸收（见硝酸）。同时，氨与氮的氧化物之间生成氮和水的氧化反应，在工业上被用于处理硝酸尾气中的氮氧化物。通常是在催化剂的存在下，氨过量20～50%，反应温度200～300℃。

$$8NH_3+6NO=7N_2+12H_2O$$
$$4NH_3+6NO=5N_2+6H_2O$$

次氯酸钠作为强氧化剂可与氨在常温下反应生成氮：

$$2NH_3+3NaOCl=N_2+3NaCl+3H_2O$$

硫、磷、卤素可以与氨反应从而置换出氨气中的氢原子。在较低温度下，卤素与氨反应形成氮的卤素化合物和铵的卤化物；在较高温度下，反应的产物将是氮与卤化氢，例如氯和溴从过量的氨中释出氮并生成相应的盐类，开始可能是置换反应而后形成的三价卤化物再与氨分子松散地形成不稳定的中间产物$NCl_3\cdot NH_3$。在过量氨时，中间产物又分解成铵盐和氮：

$$NCl_3\cdot NH_3+3NH_3=N_2+3NH_4Cl$$

碘的化合物较稳定，它分解成所谓氮的重碘化物（$NI_3\cdot NH_3$），一种不溶性的棕黑色固体，在氨存在下，暴露于光下即分解。铵盐中的氢不会被溴和碘置换，相反，溴

表 1.5　饱和的液氨和气氨的热力学性质

温度 ℃	压力 kPa	容积		焓		气化热 kJ/kg	熵	
		液体 L/kg	气体 L/kg	液体 kJ/kg	气体 kJ/kg		液体 kJ/(kg·K)	气体 kJ/(kg·K)
−40	71.72	1.4490	1551.6	180.53	1568.7	1388.1	0.8479	6.8017
−35	93.14	1.4620	1215.4	202.80	1576.5	1373.1	0.9423	6.7105
−30	119.49	1.4754	962.9	225.19	1584.1	1358.9	1.0352	6.6241
−25	151.54	1.4892	770.95	247.69	1591.5	1343.8	1.1266	6.5419
−20	190.16	1.5035	623.31	270.31	1598.6	1328.3	1.2166	6.4637
−15	236.24	1.5184	508.49	293.05	1605.4	1312.4	1.3053	6.3890
−10	290.77	1.5337	418.26	315.91	1611.9	1296.0	1.3927	6.3175
−5	354.77	1.5496	346.68	338.87	1618.0	1279.1	1.4787	6.2488
0	429.35	1.5660	289.39	361.96	1623.6	1261.7	1.5636	6.1826
5	515.65	1.5831	243.16	385.17	1628.9	1243.8	1.6473	6.1188
10	614.86	1.6009	205.55	408.51	1633.7	1225.2	1.7299	6.0571
15	728.24	1.6194	174.74	432.01	1638.1	1206.1	1.8116	5.9972
20	857.08	1.6387	149.31	455.67	1642.0	1186.3	1.8922	5.9390
25	1002.7	1.6590	128.19	479.52	1645.3	1165.8	1.9721	5.8822
30	1166.6	1.6801	110.54	503.57	1648.1	1144.5	2.0512	5.8267
35	1350.0	1.7023	95.699	527.86	1650.3	1122.4	2.1295	5.7722
40	1554.6	1.7257	83.150	522.40	1651.9	1099.5	2.2075	5.7185
45	1781.7	1.7505	72.484	577.22	1652.8	1075.6	2.2849	5.6656
50	2033.0	1.7766	63.373	602.36	1653.0	1050.6	2.3619	5.6131

表 1.6　氨在一定压力下的比热容，kJ/(kg·K)

压力 MPa	温度，℃													
	−33	−20	−10	0	10	20	50	100	150	200	250	300	400	500
0.1	2.324	2.236	2.197	2.175	2.163	2.159	2.174	2.240	2.328	2.422	2.518	2.612	2.797	2.966
0.5	4.468	4.528	4.572	4.618	2.673	2.553	2.383	2.339	2.385	2.459	2.542	2.628	2.815	2.981
1	4.466	4.526	4.569	4.615	4.668	4.736	2.707	2.470	2.455	2.504	2.574	2.653	2.838	2.998
2	4.462	4.521	4.563	4.607	4.659	4.725	3.785	2.787	2.611	2.597	2.636	2.696	2.886	3.028
3	4.458	4.516	4.557	4.600	4.651	4.714	5.039	3.216	2.788	2.697	2.701	2.742	2.934	3.060
4	4.454	4.511	4.552	4.594	4.642	4.703	5.014	3.832	2.994	2.805	2.769	2.788	2.981	3.091
5	4.450	4.506	4.546	4.587	4.634	4.693	4.991	4.826	3.236	2.923	2.840	2.837	3.028	3.121
6	4.446	4.501	4.541	4.580	4.626	4.683	4.969	6.854	3.526	3.050	2.916	2.887	3.067	3.168
7	4.442	4.497	4.535	4.574	4.618	4.673	4.947	6.776	3.882	3.190	2.994	2.939	3.069	3.203
8	4.439	4.492	4.530	4.567	4.610	4.664	4.927	6.551	4.330	3.342	3.077	2.992	3.155	3.238
10	4.432	4.484	4.520	4.555	4.595	4.645	4.889	6.215	5.724	3.695	3.255	3.103	3.242	3.304
15	4.415	4.463	4.496	4.527	4.561	4.603	4.806	5.701	20.410	4.965	3.776	3.407	3.470	3.463
20	4.400	4.444	4.474	4.501	4.530	4.566	4.736	5.396	8.827	6.899	4.399	3.739	3.644	3.607
25	4.387	4.427	4.454	4.477	4.502	4.532	4.676	5.187	6.826	8.074	5.046	4.080	3.812	3.734
30	4.376	4.412	4.435	4.456	4.477	4.502	4.624	5.032	6.048	7.426	5.543	4.397	3.980	3.861
35	4.367	4.399	4.419	4.436	4.454	4.475	4.578	4.912	5.614	6.605	5.741	4.652	4.104	3.967
40	4.361	4.387	4.404	4.418	4.432	4.450	4.538	4.814	5.330	6.033	5.693	4.818	4.229	4.074
45	4.358	4.377	4.391	4.402	4.413	4.427	4.502	4.734	5.128	5.643	5.539	4.894	4.310	4.159
50	4.359	4.369	4.379	4.387	4.395	4.407	4.469	4.665	4.975	5.365	5.364	4.903	4.392	4.244
55	4.367	4.363	4.369	4.374	4.379	4.388	4.440	4.607	4.855	5.157	5.202	4.873	4.442	4.301
150	4.184	4.360	4.361	4.362	4.365	4.370	4.413	4.556	4.757	4.996	5.060	4.824	4.492	4.359

和碘与铵盐（如 NH_4Br）生成过卤化物（如 NH_4Br_3）。氨与稀的含氯溶液生成氯胺，这是水的净化中常遇到的一个重要反应。氨与灼热的磷蒸气反应生成氮与磷化氢：

$$2NH_3+2P=2PH_3+N_2$$

硫蒸气与氨反应生成硫化铵和氮气。硫也可与无水液氨反应生成氮的硫化物。

$$10S+4NH_3=6H_2S+N_4S_4$$

氨分子是锥形的，它含有的未共享电子对可以与一个质子结合形成四面体的铵离子（NH_4^+），这样氨就将酸中和生成铵盐：

$$NH_3+H^+=NH_4^+$$

氨与酸类进行的中和反应，对化肥工业十分重要。三种主要氮肥：硝酸铵、硫酸铵和磷酸铵是氨分别与 HNO_3、H_2SO_4 和 H_3PO_4 进行中和反应生成的。这些反应可以在液相或气相中进行。此外，既作氮肥又是化工产品的碳酸氢铵与氯化铵也是利用氨的中和反应生成的。铵在化合物中所表现的性质与碱金属非常相似，因此在溶解度与结构方面，铵盐与碱金属的盐类也相似，特别是与钾盐，因为 K^+ 和 NH_4^+ 具有几乎相同的半径。铵盐易溶于水，同时全部离解成离子。铵盐与碱的关系很特别，例如碱与任何铵盐的水溶液作用，产生下列反应

$$NH_4^++OH^-=NH_3+H_2O$$

加热铵盐水溶液氨即挥发出来，加热固体铵盐至一定温度则分解为氨和酸，如 $NH_4Cl \longrightarrow NH_3+HCl$，$NH_4NO_3 \longrightarrow NH_3+HNO_3$ 等。

许多盐类化合物在水和液氨中的溶解度不同，在水和液氨产生不同的效应，如

$$2AgNO_3+BaCl_2=2AgCl+Ba(NO_3)_2$$

在水中，AgCl 沉淀析出；在液氨中，$BaCl_2$ 沉淀析出。

液氨是黄磷的极好溶剂，正交硫在−11.5℃溶于液氨，一旦溶于其中，在较低温度时，溶液呈蓝色，生成氮化硫和硫化铵或多硫化铵。液氨也能溶解碱金属和碱土金属。在浓的氨水溶液中，金属尚能仍保持金属本体。将汞置入浓氨水中仍保持其导磁和导电性能就足以佐证。

在氨的气流中，将金属锂加热可以生成锂的氮化物，将氨与金属镁加热可得镁的氮化物。

在较高温度时，氨与一氧化碳、碳或甲烷生成氰化氢。

氨水溶液可以溶解很多水不溶性氧化物和氢氧化物，例如氧化银、氢氧化铜等，这一特性常被应用于分析化学中。

氨与二氧化碳在一定的压力和温度下生成氨基甲酸铵进而脱水生成尿素（见尿素）。

氨分子加到其它分子或离子上形成的化合物叫做氨配合物或氨合物。这些化合物与水合物极相似，例如 $CaCl_2 \cdot 6NH_3$ 和 $CuSO_4 \cdot 4NH_3$ 可分别与 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 $CuSO_4 \cdot 4H_2O$ 相比拟。当把这些化合物当作氨合物看待时，可写成含复合离子的分子式如 $[Cu(NH_3)_4]SO_4$。这些化合物的水溶性与原来的盐类完全不同，例如 AgCl 几乎不溶于水而 $Ag(NH_3)_2Cl$ 则易溶于水。在氨合反应中还包括了氨与许多金属离子，特别是过渡金属离子形成复合离子，例如 $Hg(NH_3)_2^+$、$Cu(NH^3)_6^{3+}$、$Zn(NH_3)_4^{2+}$ 和 $Ca(NH_3)_6^{3+}$ 等。

氨与有机化合物的反应。氨与烷基卤化物或醇类的反应，可用于制造胺类或亚胺类化合物。例如，与甲醇反应可以分别生成一甲胺至三甲胺的化合物；在 CaO 的存在下，氨与二氯甲烷可生成乙烯亚胺。当与有机酸的酰氯反应时，可以生成酰胺同时释出氯化氢。同样，当氨与酯、酸酐甚至有机酸本身进行酰化反应时（温度超过100℃）也可以生成酰胺。向醛和酮类化合物中通入氨并将水分离可经由不稳定的氨基中间化合物而生成三种不同形态的、稳定的最终产物，例如与甲醛反应可得六亚甲基四胺（乌洛托品）。氨的水溶液与环氧乙烷或环氧丙烷反应生成乙醇胺或丙醇胺。

2. 合成氨的生产过程

2.1. 概 述

合成氨工业经过近90年的发展，技术上有很大的进步。但就其工艺基本原理和生产工序来看，与 Haber-Bosch 时代首次发表的无多大改变，其主要生产工序为：

（1）合成气的制取 将固体燃料、重质烃、轻质烃或气体烃加热至高温并与蒸汽反应，生成含氢和一氧化碳为主的水煤气。在生产过程中，加入空气、富氧空气或氧气，其中氧气燃烧后除提供反应所需热量外，还生成一氧化碳。如系加入空气或富氧空气，氮气则留在气体中作为原料气的组成；如采用氧气，原料气组成中的氮气则在净化工序后补进。水煤气中的一氧化碳再与蒸汽进行变换反应，转化成氢和二氧化碳。

（2）合成气的净化 将合成气中含有一些硫和碳的化合物予以清除，防止各工序所用的催化剂中毒。净化时采用不同的溶剂，以物理或化学吸收的方法脱除合成气中的一些硫化合物和二氧化碳，吸收溶液可以再生脱吸，溶剂循环利用，并回收硫化氢（或元素硫）和二氧化碳。合成气再经甲烷化或其它方法脱除气体中剩余的少量一氧化碳和二氧化碳至 ppm 级。原料气经过这样一系列净化后，即成为合成氨所需的纯净合成气。

（3）合成气的压缩 氢氮合成气经活塞压缩机或离

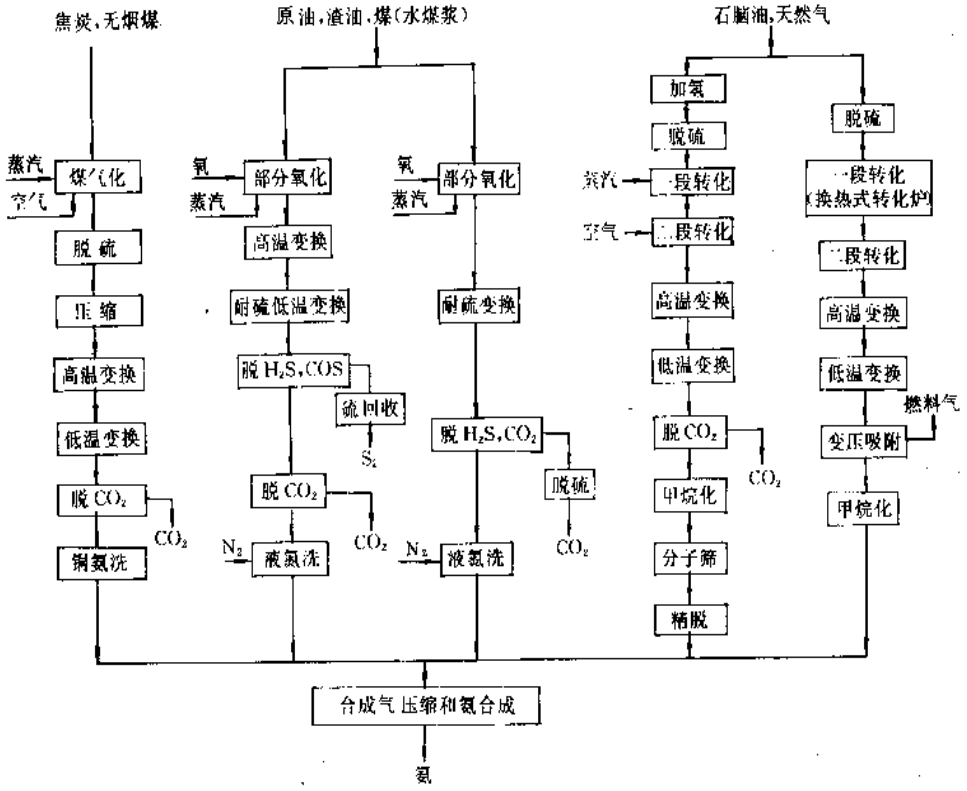


图 2.1　不同原料生产氨的简要工艺流程

心压缩机压缩至氨合成所需的压力，压力大多选用 10～30MPa。氨合成时，其合成率一般在10%至20%之间，故未合成的气体需循环使用。循环气体经压缩提高压力后返回氨合成系统。

(4) 氨的合成　压缩后氢氮合成气与反应后气体换热后进入氨合成塔进行催化反应。反应后出来的含氨的气体先利用热能发生蒸汽在高压下换热，再经水冷和氨冷，气体中的氨被冷凝成液氨而与气体分离，液氨即为产品，未反应气体回氨合成系统循环使用。

不同原料生产合成氨的综合方框系统图见图 2.1。

2.2.　合成气的制取

2.2.1.　以气体原料（含轻油）制取合成气

气态烃原料一般包括天然气、油田伴生气、焦炉气、炼厂气和富含甲烷的气体。

由气态烃生产合成气的方法可归为两大类，即蒸汽转化法和部分氧化法。蒸汽转化法是指甲烷与过量水蒸气在一定条件下在转化催化剂上反应生成合成气；部分氧化法则是甲烷与过量氧（或富氧空气）进行部分氧化和转化反应，一般也是在转化催化剂上进行。

2.2.1.1.　蒸汽转化法　烃类蒸汽转化的研究工作始于本世纪 20 年代，1928 年美国的 Standard Oil 公司首先设计了一台小型蒸汽转化炉生产氢气[2.1]。30 年代，英国的 ICI 公司，德国的 IG 公司和美国的 Standard Oil 公司经技术交流，在美国建立了以天然气为原料的蒸汽转化炉[2.2]。第一座天然气加压蒸汽转化法的氨厂是由 M. W. Kellogg 公司设计并于 1953 年建成[2.3]。50 年代初，英国 ICI 公司提出了以轻油为原料的蒸汽转化方法，并于 1962 年实现工业化[2.4]。此后，蒸汽转化技术发展迅速，不仅所用原料由天然气扩展到油田气、炼厂气、直至液态烃，转化压力提高到 4.5MPa，氨生产装置规模也发展到 1000t/d 以上。中国的气态烃蒸汽转化技术是从 60 年代开始研究并发展起来的[2.5]，70 年代引进气态烃蒸汽转化的大型氨厂之后，此项技术得以迅速发展和推广。

(1) 生产基本原理　低碳烃与蒸汽的反应可视为经过甲烷蒸汽转化而成，因此，气态烃的蒸汽转化可用甲烷蒸汽转化为代表，主要化学反应如下：

$$CH_4+H_2O \rightleftharpoons CO+3H_2$$
$$CH_4+2H_2O \rightleftharpoons CO_2+4H_2$$
$$CO+H_2O \rightleftharpoons CO_2+H_2$$
$$CO_2+CH_4 \rightleftharpoons 2CO+2H_2$$

高碳烃（含轻油）与蒸汽亦进行类似的反应，通常

用如下反应来描述：

$$C_nH_{2n+2}+nH_2O \rightleftharpoons nCO+(2n+1)H_2-Q$$

烃类蒸汽转化过程中主要副反应如下：

$$CH_4 \rightleftharpoons C+2H_2$$
$$2CO \rightleftharpoons CO_2+C$$
$$CO \rightleftharpoons C+H_2O$$

以烃类为原料时，一定条件下还可能发生高级烃热裂解反应而析炭。

蒸汽转化过程的反应热力学指出：低压和高温对气态烃蒸汽转化反应有利，工业上采取加压反应是出于节能和经济目的。

(2) 工艺条件

a. 压力 虽然从转化平衡分析，转化反应宜在低压下进行，但因下列原因实际上采用加压操作[2.6,2.7]。

(a)节约动力消耗。烃类蒸汽转化反应为体积增大的反应，压缩原料气所需的功耗远较压缩转化气为低，为节省动力而采用较高转化压力，但压力过高对平衡不利，超过3.5MPa之后，总功耗的减少不多，因此通常的转化压力为3.5～4.5MPa。

(b) 提高过量蒸汽余热的利用价值。操作压力越高，在一定水碳比的气体混合物中蒸汽分压也越大，相应的冷凝温度就高，因此，过量蒸汽余热的价值就越大；加之压力高，气体的传热系数增大，回收热的设备容积也可以减小。

(c) 减少设备容积，降低投资费用。加压操作后，转化、变换等工序的设备容积都减少，可节约系统设备投资。

b. 温度[2.7] 无论从化学平衡或从反应速度考虑，提高温度对转化反应都是有利的，但一段转化炉的温度受管材的蠕变强度限制。

当一段转化炉压力3.14MPa，水碳比3.5，进口温度510℃，出口温度810℃下转化，转化气中的甲烷含量为9.5%时，可以满足二段转化炉入口的工艺要求。此时，炉管可采用HK-40耐热合金钢制成，正常管壁温度为880～900℃。

若一段转化炉的水碳比降至2.5，一段转化炉管出口温度需增加至850～860℃左右，此时炉管壁温度将相应升高至940℃以上，在这种情况下，需采用耐热强度更高的HP-50 (Cr25Ni35Nb) 管材。

c. 水碳比[2.8] 选择高水碳比对转化反应有利，而且又可防止析炭反应发生，但从节约工艺蒸汽消耗和降低燃料气消耗角度出发，应选择较低的水碳比。降低水碳比的程度要考虑管材的选择，同时要应用高活性和抗结炭催化剂。以往生产中水碳比一般控制在3.5左右。现在新设计的低能耗合成氨装置中水碳比已降至2.5～2.7。

d. 空速[2.9] 工业炉中选用的空速大都受到转化催化剂有效利用率和设备供热强度的限制。所以，不同的炉型、不同的工艺条件，采用的空速也不相同。其中反应压力的影响最大(见图2.2)[2.7]，压力对气体在催化剂上实际停留时间和反应速度均有影响。

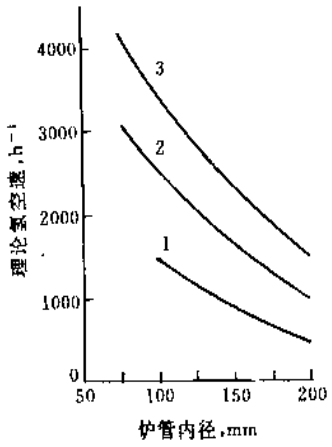


图2.2 一段转化炉空速与压力的关系
1—0～0.2MPa；2—0.85～1MPa；3—1.7～2MPa

(3) 工艺流程

a. 气态烃蒸汽转化 目前世界合成氨生产工艺中80%采用天然气为原料的蒸汽转化法。

70年代的传统用天然气制合成氨原料气。传统的蒸汽转化方法有美国Kellogg法，丹麦Topsφe法，英国ICI法等。除一段转化炉烧嘴结构和二段转化炉空气混合烧嘴结构各具特点外，在工艺流程上均大同小异。各种流程中都包括有原料气预热，一、二段转化及余热回收。

图2.3是产氨1000t/d的Kellogg天然气蒸汽转化工艺流程[2.10]。

原料气中一般含有几十ppm的有机硫和硫化氢，为将其脱除，通常在原料气中配入少量氢气（约占原料气的3.5～5.5%），在4.15MPa、400℃下，在钴钼加氢反应器中进行加氢反应，将有机硫转化为硫化氢，然后进入氧化锌脱硫槽，脱除硫化氢。出口气中的硫含量小于0.5ppm，随后在压力3.65MPa、温度380℃左右配入中压蒸汽达到水碳比约3.5，进入对流段加热到500～520℃，送到炉顶部，分配进入各反应管。气体从上而下流经转化催化剂，离开反应管底部的转化气温度为800～820℃，压力为3.14MPa，甲烷含量约9.5%，在集气管汇合，再沿着集气管中间的上升管上升，继续吸收一些热量，使温度升到850～860℃，经炉顶部输气总管送往二段转化炉。

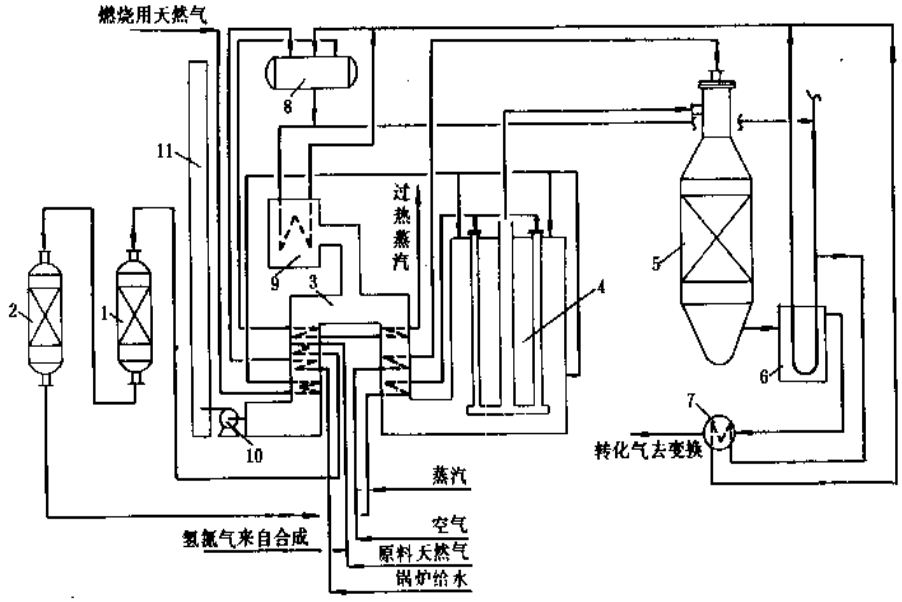


图 2.3　Kellogg 天然气蒸汽转化工艺流程

1—钴钼加氢反应器；2—氧化锌脱硫槽；3—对流预热段；4—一段转化炉；5—二段转化炉；6—第一废热锅炉；7—第二废热锅炉；8—汽包；9—辅助锅炉；10—排风机；11—烟囱

工艺空气经压缩机加压到 3.34～3.55MPa，配入少量水蒸气。然后进入对流段的加热盘管预热到 450℃左右，进入二段炉顶部混合段与一段转化气混合，在顶部燃烧区燃烧，温度升到 1200℃左右，进入转化催化剂床发生吸热反应。离开二段炉的气体温度约为 1000℃左右，压力 3.04MPa，残余甲烷含量 0.3%左右。

为了回收热量，二段转化气送入第一废热锅炉，接着进入第二废热锅炉产生高压蒸汽。从第二废热锅炉出来的气体温度约 370℃左右送往变换工序。

燃料天然气在对流段中预热到约 190℃，与合成弛放气混合，然后分两路：一路为转化反应提供热量，进入辐射段顶部烧嘴；出炉膛的烟气温度为 1000℃左右，再进入对流段，依次流过混合气、工艺空气、蒸汽、原料天然气、锅炉给水、燃料天然气和助燃空气的各预热器，回收热量后温度降至 200℃以下，用排风机送入烟道排放。另一路进对流段加热烧嘴，燃烧产物与辐射段来的烟气汇合。该处设置烧嘴在于保证对流段各预热物料的温度指标。为平衡全厂蒸汽用量而设置一台辅助锅炉。天然气不经预热，直接进辅助锅炉，其烟气在一段炉对流段中间位置并入，与一段炉共用同一对流段、1 台排风机和 1 个烟囱。辅助锅炉和几台废热锅炉共用 1 个汽包，产生 10.5MPa 或 12.5MPa 的高压蒸汽。

b. 轻油蒸汽转化[2,10]　轻油是高碳烃的混合物，采用蒸汽转化法时，工艺流程上与天然气蒸汽转化法有很多相同之处，但由于原料性能不同，需要采取一些措施，如：

(a) 轻油中的硫含量，尤其是有机硫含量一般比气态烃要多，在蒸汽转化以前需经严格的脱硫。

(b) 轻油中除烷烃外还含有芳烃、不饱和烃，转化过程更易析炭，必须控制轻油中芳烃和烯烃含量。

(c) 轻油蒸汽转化有两种已经工业化的方法可以选择。一是在一段转化炉前加一富气段。轻油与蒸汽在水碳比小于 2 和 400～500℃的较低温度下进入绝热反应器。反应器内装含镍量很高的催化剂，在此轻油转化为富含甲烷的气体，然后将其引入一段炉。这种方法以前在欧洲用得较多。另一种是将轻油与蒸汽直接送入一段炉转化。此时必须采用高的水碳比（>4），和抗结炭性能好的转化催化剂。此法虽然可以省掉富气段，但一段炉的能力只能达到以天然气为原料时的 80%左右，而且催化剂的寿命也比较短（一般在 2 年以下）。

(4) 主要设备及材质

a. 一段转化炉　以气态烃为原料制合成氨用合成气的一段转化炉有着多种多样的结构形式，但主要炉型有三种，即顶烧炉、侧烧炉和梯台炉。此外，也有采用底烧炉和圆筒炉的。近年来又开发出一种换热器式转化炉。

传统型的一段转化炉主要由两大部分组成：辐射段和对流段。辐射段主要依靠烧嘴燃烧燃料，向在转化管内进行的蒸汽转化反应供热；对流段主要是回收烟气的余热来预热工艺介质或者副产蒸汽。

(a) 炉型

①顶烧炉[2,8]　这种炉型的主要特点：将烧嘴布置在炉顶上，火焰向下与转化管平行，采用气态、液态燃料

均可。由于一段炉的原料气都是从转化管的上部进入，转化反应所需的热量最多的区域是在距炉顶的三分之一处，燃料在顶部烧嘴燃烧所释放出来的热量在此区域分布较多、燃烧气的温度也较高，这对转化反应十分有利，Kellogg 公司、ICI 公司和 Uhde 公司的炉型都属这类。Kellogg式的结构简图示于图 2.4。

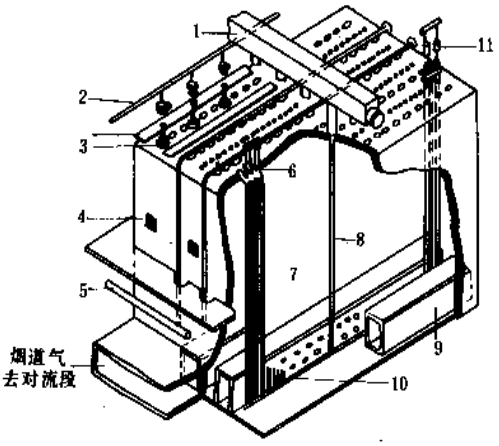


图 2.4 Kellogg 式顶烧炉

1—输气总管；2—燃料气分总管；3—烧嘴；4—视孔；5—混合原料气总管；6—上猪尾管；7—转化管；8—上升管；9—烟道；10—出口气管；11—弹簧吊架

转化管单排与烧嘴间隔布置，周围受热均匀，不易产生弯曲变形。

辐射段成方箱形，结构紧凑，炉墙表面积小，散热损失小。

对流段落地布置，加热盘管的安装和检修方便。

这种炉型的缺点是转化管沿管长方向温度梯度不能调节；炉顶空间管线复杂、拥挤；对流段和烟囱及引风机占地面积较大。

②侧烧炉（侧壁炉）[2.11] 侧烧炉的典型代表为 Topsφe 型侧烧炉。这种炉型的主要特点是：烧嘴布置在相对的两个侧面炉墙上，由于烧嘴数量多，且分布在不同的高度上，因而可根据需要在转化管的不同高度上调节温度。其典型结构如图 2.5 所示。

转化管的布置多为单排或双排。如为双排，则转化管的径向温度不如顶烧炉均匀。

炉子的外形是狭长形，整个炉子可以设计成单元组合型，有利于炉砖型标准化。

烧嘴的火焰与转化管垂直，要求短焰或者无焰，而且只能燃烧气体。

侧烧炉的缺点：一是炉墙面积大，散热损失多；二是容易发生烧嘴的火焰直舔转化管，导致炉管损坏的事故；三是烧嘴能力小，数量多，管线复杂，操作、控制、维修均较麻烦；四是炉内采用双排炉管布置时转化管因径向温度分布不易均匀而发生弯曲变形，现已趋向改为单排布置。

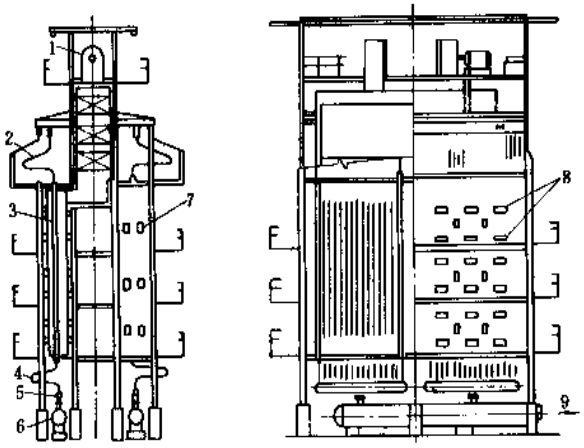


图 2.5 侧烧炉

1—引风机；2—上猪尾管；3—转化管；4—下猪尾管；5—分集气管；6—总集气管；7—视孔；8—烧嘴；9—去二段转化炉总管

③梯台炉[2.9] 这种炉型的代表是 Foster-Wheeler 转化炉。中国的一些小型合成氨厂也采用了这种炉型。其典型结构示意图如图 2.6 所示。

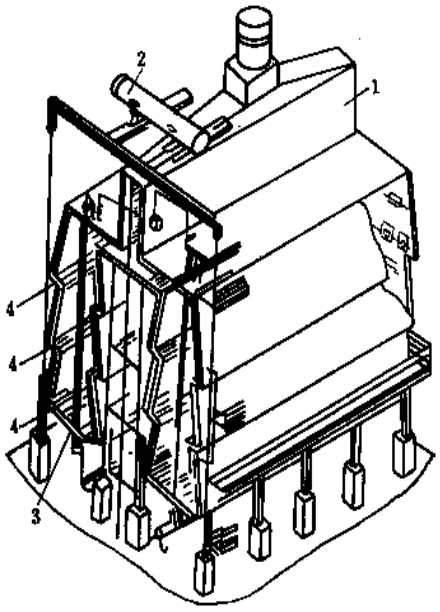


图 2.6 Foster-Wheeler 梯台炉

1—对流段；2—汽包；3—转化管；4—烧嘴

梯台炉的主要特点是：布置烧嘴的两侧炉墙为倾斜阶梯墙，一般与炉子中心线约倾斜 10°左右，烧嘴设置在梯台底部，火焰紧贴斜墙与转化管成一定的倾角。火焰

头部温度高，距转化管的距离远；火焰尾部温度低，距转化管近，克服了侧烧炉的烧嘴火焰垂直及舔烧转化管的缺点。根据转化管的长度和温度分布的需要，梯台数一般为2个。

梯台炉采用扁平型烧嘴，可使整个斜墙为火焰所覆盖，辐射效果好，温度分布均匀并可根据需要进行温度调节，因而轴向温度较顶烧炉均匀。

烧嘴的能力大、数量少、管路简单、控制方便。

转化管的吊装，无论单室或双室，均较顶烧炉方便。

梯台炉的转化管布置与侧烧炉相似，大多数为单排布置，也有布置成双排的。其缺点也是炉墙面积大、散热损失多。对流段设置在炉顶和侧部，安装检修不方便。为此，出现了将对流段设在底侧部的倒梯台式结构。

此外，尚有底烧炉和圆筒炉等结构也曾用于合成氨生产中，但近期很少采用。

④换热式转化炉[2.10]　80年代末，ICI公司首先将换热式转化炉应用于450t/d的合成氨装置上。它的特点是反应所需的热量全部由二段转化炉出口约1000℃的高温气体提供，不消耗燃料，无烟气排入大气，热效率高，吨氨能耗低，设备结构简单、紧凑、钢材耗量少，投资省，安装检修方便（见图2.7）。

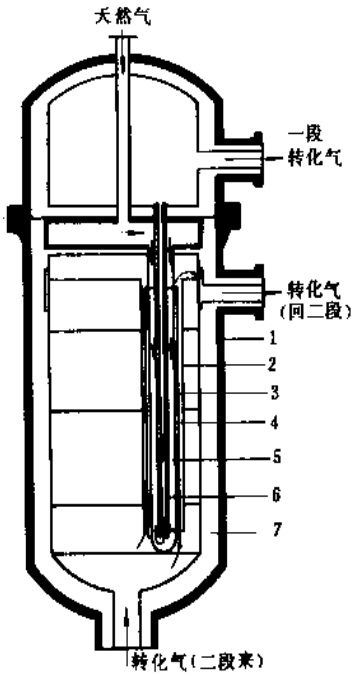


图2.7　换热式一段转化炉

1—外壳；2—套管；3—翼翅；4—转化管外壁；5—催化剂；6—转化管中心管；7—耐火材料

(b) 炉墙　各种传统的转化炉都设有辐射段和对流段。各种设计均尽可能降低炉墙外壁温度以减少散热损失。重点是辐射段的炉墙结构，既要耐高温，又要能绝热。一般都将炉墙作成耐热层加绝热层的复合结构，各层的厚度取决于外壁温度和各种耐火材料的性能。各个部位的温度不同，其炉墙厚度和材料亦不相同。为加强炉墙的密封性能，通常在绝热层外侧设置3～5mm厚的钢板。

典型的辐射段炉墙结构有两类。一类是耐热层采用耐火砖（多为轻质），绝热层采用矿渣棉纤维毡；另一类结构则是全部采用纤维毡作炉墙，其中耐热层为高铝纤维毡，绝热层亦为矿渣棉毡。后一类已成为目前发展的趋势。但是，使用纤维毡作耐热层时，烟气流速应当低于10m/s。

(c) 转化管[2.8,2.12]　由于转化管在高温、高压下运转，因此要求转化管的材质必须耐高温、高压和气体腐蚀。常用的材料主要是含铬25%、镍20%的离心铸造管ZG4Cr25Ni20(HK-40)。目前已开始采用耐热性能更高的HP-40-Nb，HP-50-Nb，其管壁已从20mm减薄至12mm左右，管长从12m增长至14m左右，管内径一般为70～100mm。

转化管的形式主要有单管式和竖琴式。单管式的特点是其上下两端分别用具有挠性的猪尾管与上下集气管连接，以利于转化管受热膨胀。由于转化管的下端伸出炉底（热底式），造成散热损失大。单管式的另一个特点是当某根转化管破裂时，可将其上下猪尾管夹死，整个炉子还可继续生产。下猪尾管的焊口是最容易损坏的薄弱环节。竖琴式转化管是Kellogg型转化炉的最大特点，它已取消了下猪尾管，将转化管的下端直接焊接在炉内水平的集气管上，每排40～42根。由于转化管不伸出炉底（冷底式），不仅散热损失少，而且通过炉内的上升管后温度可升高30℃左右，使带入二段炉的热量增加，提高了热效率。竖琴式转化管的连接全为刚性连接，为防

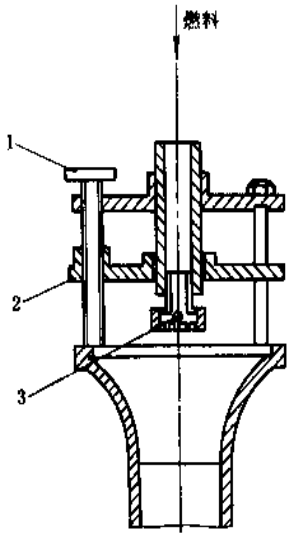


图2.8　顶烧炉用自引式烧嘴

1　一次空气调节器；2—一次空气挡板；3—烧嘴

止各根管的受热不均而产生热应力，采用悬吊结构，用几百个弹簧分别把转化管吊起来，允许一定的相对位移，但弹簧的调节是极其麻烦的。

(d) 烧嘴[2.8,2.13] 一段转化炉的烧嘴至关重要，炉型和燃料种类不同，烧嘴的结构形式也不同。

Kellogg 型转化炉的顶部烧嘴和烟道烧嘴都属于自吸式，典型的结构见图 2.8。燃料气以高速度喷入，与吸入的一次空气混合，在喷头处燃烧并补充一定量的二次空气，每个烧嘴的一次空气和二次空气均可手动调节[2.9]。

Topsφe 型侧烧炉的烧嘴的喷头的前端是封死的，混合气体只能从许多狭窄的缝中喷出燃烧，形成一个盘状火焰，其结构如图 2.9[2.9]。

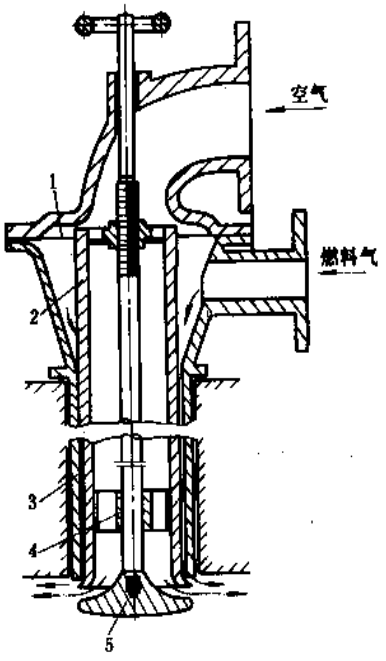


图 2.9 侧烧炉用的侧壁烧嘴

1—孔板；2—导向圆筒；3—烧嘴壳；4—导向套管；5—喷射器

底烧炉的烧嘴要求火焰长，以满足转化管上部 1/3 处热强度要求高的需要。一般采用单独烧气或油气两用烧嘴[2.14]。

梯台炉烧嘴为线型烧嘴，其结构特点在于其燃烧道呈条形，燃烧时形成片状火焰。

b. 二段转化炉[2.9,2.15] 几种主要二段转化炉的结构大致相似，其外形为瓶式或梨式圆筒，壳体材料为碳钢，内衬耐热和绝热材料，主要用于承受约 1300℃的高温和绝热。衬里材料用低硅刚玉砖砌筑和纯铝酸钙水泥混凝土整体分段浇注而成。衬里材料中的 SiO_2 含量应低于 0.2～0.5%（重量），以防高温下产生“硅迁移”，造成废热锅炉结垢和高温变换炉阻力增大。

二段转化炉的关键部件是空气混合器。Kellogg 型为套锥式。空气由内外套锥间的环隙进入内锥，经过三排 50 个小管喷出与工艺气体混合燃烧，形成高温区。Topsφe 型为九边形圆管式，中间有一根支撑管，由三根支管与九边形管连接。空气沿中间支撑管经支管由九边形圆管的底部多排小孔喷出。Uhde 型采用的是环形套管式混合器，空气由套管间的环隙进入内环管，再经许多小孔向下喷出。英国 H. & G. 公司采用耐火材料环室，环室内壁设有五圈小孔，空气由环室经小孔喷出。

空气混合器下端至催化剂上层表面间的距离至关重要，燃烧空间高度不够，将会导致催化剂烧坏事故。各种型式混合器的燃烧空间高度一般等于燃烧室直径的 2/3 左右。

2.2.1.2. 催化部分氧化法[2.8] 烃类催化部分氧化法制合成气的第一套工业装置是 1956 年在丹麦哥本哈根建立，工艺过程大体可分为原料烃脱硫及预热、催化转化、废热利用等。

烃类加压后与过热蒸汽混合，混合气在约 560℃左右进入转化炉顶部的混合器，氧气或富氧空气预热到 510℃也进入混合器。混合气入转化炉后是在上层空间进行部分氧化反应，然后进入充填有转化催化剂的下部体层进行转化反应。转化反应所需之热量是由部分氧化反应提供，过程达到自热。转化气约 850℃离开转化炉，经换热回收热量后去变换炉。

催化部分氧化法的转化压力约为 1.7～2.2MPa，转化温度约为 850℃，蒸汽：天然气：氧气≈(2.5～2.7)：1：(0.5～0.7)。

采用部分氧化法制合成气的最大优点是此法对原料的适应性好，可从天然气到焦炉气、也可用液态烃为原料。可以较方便地从一种原料改变到用另一种原料。

中国自行设计建成的催化部分氧化转化法合成氨装置有 50t/d 和 200t/d 的两种规模。在 2MPa 压力下操作。50 年代末期，意大利 Montecatini 公司和前苏联 ГИАП 设计研究院均曾采用催化部分氧化转化法工艺建设工业化生产装置，但已被蒸汽转化法所代替。

此外，还有间歇催化转化法[2.8]。本方法的化学反应与蒸汽转化法和部分氧化法相似，但过程中所需要的反应热是靠间歇吹风加热来补充——制气阶段中系统温度下降，到一定时间停止制气，换为吹风阶段，由高温烟气（吹风气）加热系统。本方法设备简单，材料易得，但能耗较高。70 年代西方一些国家曾用本法制取煤气[2.15]，中国曾有部分小型氨厂采用过此法，现已不用。

2.2.2. 重质液态烃部分氧化法

重质液态烃部分氧化法是将重质液态烃（多系重油）与定量的氧气在高温下产生不完全燃烧，得到以含一氧化碳和氢为主要组分的气体，即可作为合成氨的原

料气。此法的发展初期采用的原料是天然气和轻油，后来才转向价格较低的重油，现在除重油外，还可用重质燃料油、减压渣油、裂化渣，甚至沥青也可以用。80年代初，新建的工厂有95%采用渣油[2.17]，其中硫含量有的高达4～7%，重金属含量达400～500ppm（重量）。虽然重油部分氧化法的装置与配套的空气分离装置的投资高于天然气蒸汽转化法的装置，但由于它具有不受原料限制的优点，当前在世界各地约有250套气化装置在运转，是生产合成氨和甲醇的一条重要技术路线。

2.2.2.1. 反应原理　重油或渣油由碳、氢、氧、氮、硫五种主要元素组成，其中氮、氧含量较低，故可用$C_nH_mS_r$来表示。因而部分氧化反应可用下式描述[2.18,2.19]。

$$C_nH_mS_r+\frac{n}{2}O_2=nCO+\left(\frac{m}{2}-r\right)H_2+rH_2S$$

在气化炉内反应实际比上式复杂的多，经喷嘴射出之重油或渣油，经雾化、蒸发、燃烧、多次裂解等过程。生成气中各组分，除相互作用外，还与裂解生成的炭黑产生气固相反应。

气化炉内可分为三个区域[2.20]：（1）气流喷射区；（2）回流区；（3）稳定流动区。其中气流喷射区为高温氧化区，喷射入炉的重油或渣油与氧、蒸汽相互混合，并产生燃烧反应和部分氧化反应，中心部位温度最高。在回流区内，由高温回流气体将部分雾化油滴加热、蒸发并产生裂解反应和炭的气化反应。气体进入稳定流动区后，已离开火焰前沿。裂化气中各组分按甲烷转化反应和水煤气变换反应进行。由于停留时间较短，未达平衡就随未气化之炭黑一起离开气化炉。

2.2.2.2. 工艺条件　气化炉操作温度范围为1200～1500℃，一般在1300～1380℃之间，操作压力可以从常压至14.0MPa（2000 lbf/in²），一般为3.0～8.7MPa。进喷嘴的重油或渣油、氧气通常先加以预热，常用氧油比为0.75～0.82m³/kg，蒸汽油比0.34～0.50kg/kg，氧气耗量240～290m³/1000m³裂化气。适当降低气化温度，提高入炉物料温度可减少氧气用量。生成气之$CO+H_2$高热值为进料油品高热值之82～87%[2.21]。

裂化气中主要成分是CO与H_2，两者比值取决于气化油品的种类（不同油品其重度及C/H比不同），也和蒸汽油比与氧油比有关[2.22,2.23]。H_2/CO比值与油品关系见表2.1。

表2.1　H_2/CO比与油品的关系

油品名称	脱丙烷沥青	重质燃料油	轻质石脑油
H_2/CO	0.87	0.97	1.22

改变蒸汽油比、或在气化进料中加入CO_2，可以使生成气中H_2/CO比发生变化。若加CO_2并可节省蒸汽和氧[2.19,2.24]。

裂化气中CH_4含量取决于气化压力和操作温度，通常在0.25～0.80%之间，当$P=2.0\sim3.0$MPa，$t=1350$℃时趋于低值，$P=8.7$MPa，$t=1300$℃时，甲烷量趋于高值。重油所含之硫主要转化成H_2S，约有4～6%生成COS，无其它有机硫化物。裂化气中NH_3含量实测在400～5000ppm之间。甲酸生成量与气化压力有关，对8.7MPa压力下排出炭黑水作过分析，甲酸含量在1500～3500ppm之间。裂化气中各种微量组分含量，以及它对生产操作的影响，见文献[2.24]、[2.25]。

2.2.2.3. 工艺流程　重质液态烃部分氧化法经过几十年的发展，已形成了两种典型的生产方法：Shell法和Texaco法。它们的工艺流程简图如图2.10和图2.11所示。

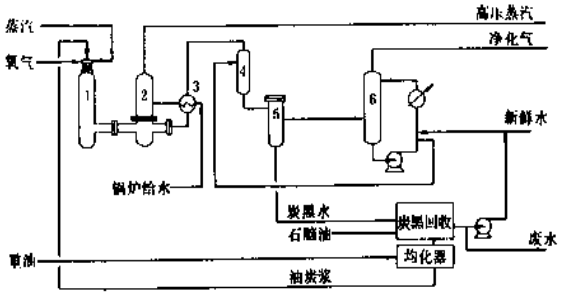


图2.10　Shell法重质液态烃（重油）部分氧化法工艺流程
1—气化炉；2—废热锅炉；3—锅炉给水加热器；4—炭黑捕集器；5—炭黑洗涤塔；6—水气分离器

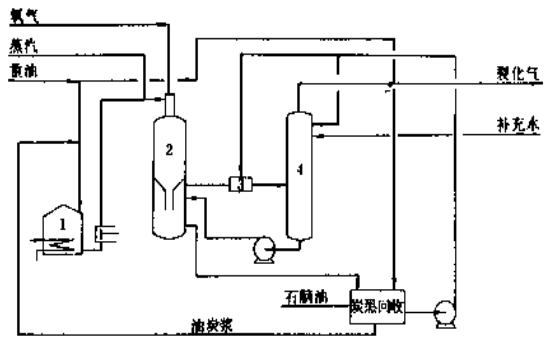


图2.11　Texaco法重质液态烃（重油）部分氧化法工艺流程
1—重油贮槽；2—气化炉；3—文丘里洗涤器；4—炭黑洗涤塔

这两种方法所采用的气化条件相近，但在设备结构、余热利用、裂化气中炭黑的清除和回收等方面各具特色。

现将两者的典型操作条件、工艺特点分别列于表 2.2。

表 2.2 Shell 法和 Texaco 法的特点比较

项 目	Shell 法	Texaco 法
1. 流程	废热锅炉流程	激冷流程
2. 气化的供氧方式	离心式氧气压缩机	液氧泵加压蒸发后输送[2.30]，气化压力低时，用氧气压缩机[2.31]
3. 工艺条件		
气化压力，MPa	6.0	8.7
气化温度，℃	1350～1400	1300～1350
蒸汽/油比 kg/kg	0.34～0.40[2.17,2.26]	0.40
氧/油比 kg/kg	0.75	0.75～0.80
4. 气化炉最大生产能力 t氨/(d·台)	640[2.17]	1080[2.19]
炉内气体停留时间，s	长(10～20)	短(3～5)
结构型式	立式，有耐热衬里，钢制容器，炉膛容积大	立式，燃烧室有耐热衬里，炉膛容积小，常与激冷室组合成一体。见图 3
5. 喷嘴	两流道型[2.27]，中心管进重油，氧与蒸汽混合后进喷嘴环隙喷出，用水套冷却。喷嘴为压力雾化(重油)与气流雾化相结合。近年推出三套管型[2.28]	两流道型，氧加0.5～5%蒸汽进中心管[2.32]，重油与蒸汽混合后由环隙喷出，用盘管及端部水套冷却。喷嘴属气流雾化型
6. 余热利用方式	废热锅炉(采用火管式变径盘管结构[2.28]，最高产汽压力 11.0MPa	有三种：(1)直接激冷，出气温度260～280℃，汽/气比 1.4～1.6∶1。(2)废热锅炉(直管与盘管组合结构[2.33,2.34]。(3)激冷与废锅复合型结构[2.19]
7. 裂化气中炭黑脱除	经炭黑捕集器及洗涤塔二级水洗除炭后，气体冷至常温	①用激冷室、文氏管、洗涤塔多次热水洗涤。②废锅流程用文氏管加洗涤塔
8. 炭黑能否返炉气化	可以	可以
9. 典型工业装置	德国 Veba 工厂产氨 1400t/d，甲醇 600t/d。采用 Shell 法 6.0MPa 气化，低温甲醇洗脱硫、变换，低温甲醇洗脱碳，液氮洗，压缩合成流程[2.28,2.29]	印度 GNFC 工厂产氨 1350t/d，采用 Texaco 法 8.7MPa 气化，低温甲醇洗、液氮洗净化，压缩合成流程[2.31,2.35,2.36]

Texaco 法及 Shell 法，虽然常用压力有所不同，但技术成熟。气化压力应根据后工序的工艺方法、气体用途等因素综合考虑后确定。

2.2.2.4. 其它流程 当前重油气化装置均用 96～99.5%的纯氧作气化剂，但空分设备投资昂贵。为降低产品的成本和能耗，Topsφe 公司提出重油用 43%富氧空气气化，以甲烷化取代液氮洗之工艺[2.37]。Foster-Wheeler 公司提出，空气预热至高温后作气化剂，裂化气经酸性气脱除、甲烷化净化后，将过量氮气用“冷箱”冷凝分离方案[2.38,2.39]。两流程制氨能耗为 34.8GJ/t NH_3 (8.3Gcal/t NH_3)及 35.6～37.7GJ/t NH_3(8.5～9.0Gcal/tNH_3)。投资较纯氧气化降低 10～20%。但以上流程目前均未建厂。

2.2.2.5. 油气化中炭黑回收和利用 重油部分氧化制取合成气时，受气化温度和炉内停留时间限制，必然产生部分炭黑。在相同气化条件下，生成量随油品重度加大而增多。用轻油时生成量为 0.2～1%，用重油和渣油时，炭黑生成量为进料油量 1～3%。气化之副产炭黑粒径较细，表面粗糙具有很大表面积，因而对水和油品均有很强吸附性，而且其亲油性胜于亲水性。气化副产炭黑的部分性质如表 2.3 所示。

表 2.3 重油气化副产炭黑的性质

项 目	平均粒径 μm	比表面积 m^2/g	吸油值 ml/g
Shell 法的炭黑[2.40]	5～10	1000～1500	1.3～2.8
Texaco 法的炭黑[2.41]	0.077	600～800	1.7～4.1

副产炭黑的主要组成为碳，有少量氢和硫，灰分含量与油品性质有关：有的在 0.3～0.6%(重量)，有的高达 3.4～4.6%(重量)，灰中金属组分主要有 Ni、Fe、Na、Ca、V 等，含量不一。由于副产炭黑的粒径和比表面较大，灰分偏高，因而难于在橡胶、油墨、涂料工业中大量应用。新的应用领域，正在开拓之中[2.42,2.43]。

通常油气化排水中炭黑浓度为0.5～1.5%，直接排放将影响环境，污染水资源。早期对炭黑水的处理，采用沉降浓缩，真空过滤来回收洗涤水，并得到含水80～90%的炭黑浆作为废弃物排出。后经Texaco和Shell两公司深入研究，利用气化炭黑亲油性强的特性，先后开发了石脑油和重油萃取炭黑的技术，制得油炭浆送往锅炉当燃料，或送回气化炉再度气化，解决了炭黑的利用问题。

(1) 炭黑回收工艺　Texco公司首先开发出石脑油二段法萃取炭黑工艺，它先用少量石脑油与炭黑水混合，炭黑由水相转入油中形成稠厚油浆，然后再次加入石脑油形成炭黑均匀分散之油炭浆，其比重较轻，浮于水面，易于分离，再将它与气化用重油相混，形成重油-石脑油-炭黑混合物，经汽提回收石脑油后，得到无水重油炭黑浆，送回气化炉炭黑再次气化，这样重油中碳全部气化，没有固态废物排出。石脑油二段萃取流程见图2.12。

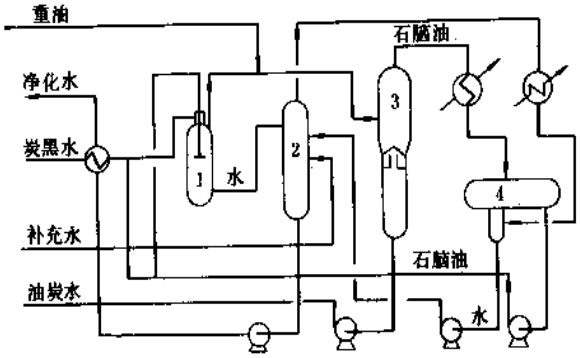


图2.12　石脑油二段萃取炭黑工艺流程
1—澄清器；2—闪蒸罐；3—汽提塔；4—油水分离器

石脑油总量为炭黑量20～70倍，通常取40倍使油浆中炭黑浓度在2.5%（重量），其中一段石脑油量是3～6倍。萃取压力2.5MPa。澄清器温度132℃左右，石脑油和水在器内停留6～15min，流出之石脑油炭黑浆含水3%。汽提塔底排出之重油-炭黑浆不含水分，炭黑浓度5～6%（重量）供气化使用。二段萃取法石脑油消耗较低，正常时仅占气化用油量≤0.5%[2.21]。

Shell公司的炭黑回收工艺有两种：①重油造粒法(SPS)。流程见图2.13，它用重油与炭黑水相混，两者附聚形成2～10mm油炭粒，然后把它碾散均化在重油中，形成约含6%炭黑之油炭浆，送回气化炉气化。SPS法适用相对密度不大的重油品，制得之油炭浆能在100℃以内用泵输送[2.40,2.44]。②石脑油回收炭黑装置(NSRU)适用于渣油气化后炭黑水的处理，流程见图2.14。该工艺采用低压萃取，先与少量石脑油附聚形成小球，再均化分散在油中形成石脑油炭浆，然后与重油相混，其余与Texaco法相近。特点是操作压力低，石脑油用量少，消耗低。萃取塔、旋转筛、均化器等设备颇有特色[2.17,2.44]。

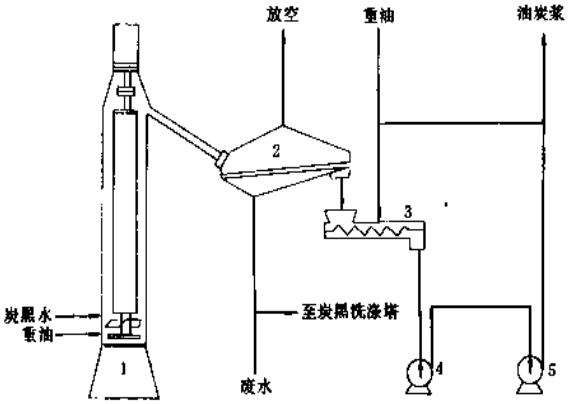


图2.13　重油造粒回收炭黑流程
1—造粒塔；2—振动筛；3—螺旋输送器；
4—匀化器；5—油炭浆泵

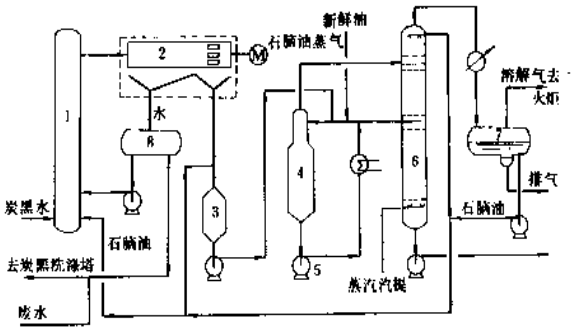


图2.14　石脑油回收炭黑流程
1—萃取塔；2—旋转筛；3—混合器；4—闪蒸器；
5—均化器；6—汽提塔；7—石脑油槽；8—澄清槽

(2) 炭黑闭合循环对气化的影响　重油气化时，油中灰分约有90%随炭黑和洗涤水排出，10%在系统内损失。副产炭黑的灰含量比重油高几十倍，因而采用炭黑100%返回气化操作后，进炉油炭浆之灰分及金属含量、比新鲜油有显著增加，数值见表2.4。

表2.4　新鲜油与新鲜油和油炭浆的灰含量

项　目		灰含量 ppm	灰分组成,ppm				
			Ni	V	Ca	Na	Fe
Shell法[2.45]	新鲜油	350	32	130	14	36	4
	新鲜油＋油炭浆	1230	110	497	43	37	28
Texaco法[2.46]（镇海厂）	新鲜油	375	55	3	39	44	
	新鲜油＋油炭浆	880	175	8	49	53	

Shell公司在Veba厂中采用重油造粒法回收炭黑，含6%炭黑之油炭浆全部送电厂，作燃煤锅炉燃料。1973～1982年间，Shell公司有8个大型重油制氨工厂投产，均采用85%炭黑回炉气化，剩余送去作燃料[2.17]。Shell公司对炭黑全循环研究进行14个月试验后认为：气化炉砖寿命不受炭黑浆灰量增高的影响。喷嘴和废热锅炉运转正常，没有出现磨损加剧。循环之炭黑可以全部气化[2.40]。

Texaco公司在BASF装置中炭黑全部返回气化炉，灰分对耐火衬里可能有影响，预计耐火砖寿命3年左右[2.47]。在印度的氨厂中炭黑同样100%循环，为减少灰分累积，炭黑回收系统保持较大排放量[2.35]。综上所述，使用油炭浆后，虽然灰分及重金属量成倍增加，但炭黑100%循环气化技术是成熟的。若能抽出10～20%另作它用，对装置更为有利。

2.2.3. 固体原料气化[2.48～2.51]

固体原料主要指煤和煤焦。气化所用气化剂有空气、氧、蒸汽、二氧化碳或它们的混合物。视气化剂组成不同，固体原料的气化产物可分为燃料气和合成气两种。合成氨原料气是指以一氧化碳和氢为主要成分的合成气（煤气），合成氨需要的氮可由气化剂（空气）带入，也可先生产水煤气再配氮，以满足合成氨原料气中氢氮比在3左右的要求。

按固体原料和气化剂之间的相对运动的方式可将气化方法分成以下三类：

(1) 逆流反应（固定床或移动床） 原料煤自上而下经历干燥、干馏、还原和氧化层，最终成为灰渣排出炉外，见图2.15。气化剂自下而上经灰渣层预热后进入气化层（氧化层和还原层总和），生成的煤气显热用于煤的干馏和干燥。为保证气化过程正常进行，其根本条件是床层内的均匀透气性，因此要求入炉煤有一定的粒度及均匀性。煤的机械强度、热稳定性、粘结性和结渣性等也是重要的影响因素，对入炉煤的限制是很多的。固定床炉用于合成氨生产的有常压固定层间歇气化炉（典型的有UGI炉）和加压鲁奇（Lurgi）炉两种，均为干法排灰。前者先以焦炭、后发展到以无烟煤为原料，后者用褐煤和低变质烟煤（个别厂也用贫煤）为原料，采用机械搅拌后可用弱粘结性烟煤。

(2) 并流或活塞流反应（气流床） 粉煤由气化剂夹带入炉进行部分氧化反应。由于煤粉和气化剂并流进行燃烧和气化，受气化空间的限制，反应必须在数秒内完成。反应时间短（以s计）是气流床气化的特点。加之，并流气化气固相间相对运动速度低，气化过程朝着反应物浓度降低的方向进行。从反应动力学的观点，并流气化必定是高温气化，液态排渣是其必然结果。气流床气化对原料煤的限制较少。已工业化的炉型有常压K-T

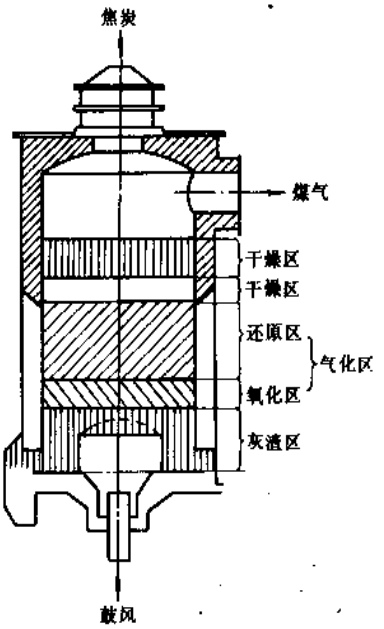


图2.15 固定床气化的分层

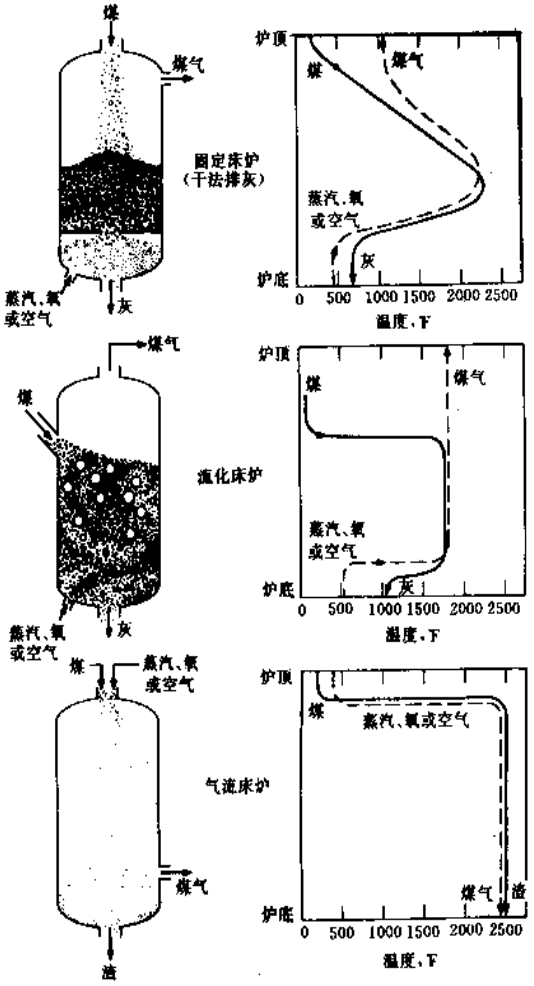


图2.16 煤和气化剂的温度分布

(Koppers-Totzek) 炉和加压操作的 Texaco 炉。

(3) 并逆流或返混反应 (流化床或沸腾床) 气化剂由炉下部吹入，使细粒煤 (<5mm) 在炉内呈流态化 (沸腾) 运动，在炉底锥体部分呈并流运动，炉上筒体部分呈逆流和并流运动。为了维持炉内的沸腾流动状态，气化温度应控制在煤灰软化温度以下，以避免颗粒相聚变大而破坏流态化。同理，不能用粘结性煤。由于炉温不高和煤在炉内的停留时间短 (与固定床相比)，要求用高活性褐煤或烟煤。由于炉温低、反应时间短，因此飞灰多，且灰渣分离困难，造成碳转化率低，这是流化床气化法的最大缺点。工业化炉型有常压 Winkler 炉和加压操作的高温 Winkler (HTW) 炉。

对上述三类气化方法，煤和气化剂-煤气温度沿炉高度的分布见图 2.16。这三类方法除对煤的机械、物理性质各有要求外，煤的化学活性 (包括脱除挥发分后的残焦反应性) 也影响到各类气化过程。对气流床气化法，煤及其残焦的反应活性还需与煤的灰熔点相匹配。

目前工业化的炉型有干法排灰和液态排渣两种排灰方式，灰分的熔融行为 (灰熔点和熔渣粘温特性) 对气化过程也有直接影响。固定床和流化床炉要求灰软化温度 (T_2) 大于 1250℃，而气流床炉要求有较低的灰渣流动温度 (T_3)，一般应低于 1350～1400℃。气流床液态排渣炉顺利排渣的熔渣粘度以小于 25Pa·s (250P) 为限，或粗略地估计，气化温度应高出灰渣流动温度 50～100℃。对于高灰熔点煤可借加入助熔剂 (一般为 $CaCO_3$ 或 Fe_2O_3) 降低灰熔点和改善熔渣粘温特性。灰在炉内的活动特性只有通过煤种试烧时实测才能获得，并为正确设计提供可靠的依据。

各类气化方法的主要特点见表 2.5。

2.2.3.1. 固体原料制备合成气的沿革　1913 年在德国 Oppau 建设的第一套合成氨装置即以焦炭制半水煤气，生产能力为 30t/d 氨。1940 年建立的 1 个氨厂用一台炉生产的水煤气与另一台炉生产的发生炉煤气混合制合成氨原料气 (半水煤气)。40 年代以后石油、天然气兴起，合成氨原料改用重油或天然气为原料，焦炭造气衰落。鉴于本国资源情况，德国开展了煤的直接气化的研究，开发了 Lurgi、Winkler 和 K-T 等所谓的煤气化三大炉型。

中国 30 年代到 40 年代在南京和大连建设了用焦炭制合成氨装置，分别用 UGI 和平其 (Pintch) 炉常压空气

表 2.5　各类气化方法的主要特点

项目		固定床		流化床		气流床	
工业化典型炉型 灰的状态		UGI Lurgi 干灰		Winkler HTW 干灰		KT Texaco 熔渣	
原料煤特征	粒度,mm	6～50		0～5		90%　70% <200目　<200目	
	对小颗粒煤	受限制		好		不受限制	
	对粘结性煤	受限制	需搅拌装置	受限制		不受限制	
	典型煤种	无烟煤	褐煤	褐煤		任何煤种	
操作特征	气化压力,MPa	常压	2～3	常压	1.0	常压	3～6.5
	气化区最高温度,℃	<灰软化温度		850～900	约1100	1350～1600 (熔心温度可达2000℃以上)	
	气化炉出口温度,℃	约400		850～900	约1100	1350～1600	
	耗氧量	无	低	低		高	
	耗蒸汽	高	高	高		低	无
	煤在炉内停留时间,min	90		15		1s	5s
气体特征	H_2, %(体积)	约40	37～39	34～36		31	35
	CO, %(体积)	约32	20～23	30～40		58	45
	CO_2, %(体积)	约8	27～30	13～15		10	18
	CH_4, %(体积)	0.8	10～12	1～2		0.1	0.1
	N_2, %(体积)	约20	0.5				
煤气含焦油、烃类、酚		少量	大量	极少量，飞灰多		无	

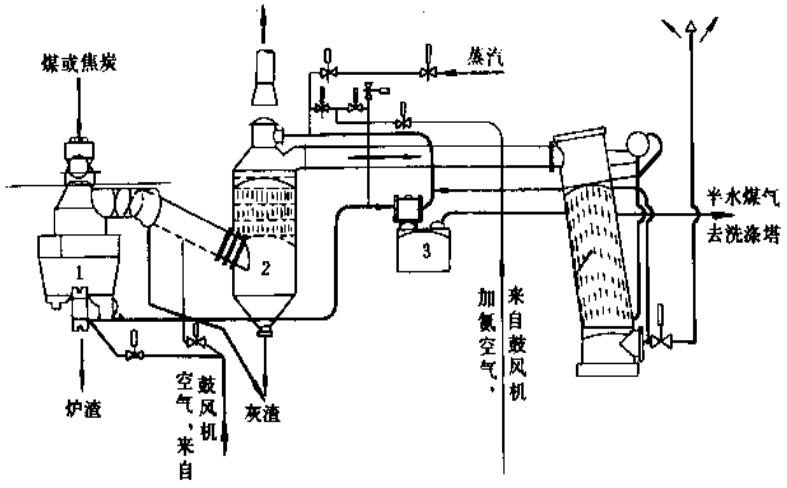


图 2.17 UGI 炉制取半水煤气的工艺流程
1—气化炉；2—燃烧室；3—洗气箱

气化制半水煤气。50年代末期，随着钢铁工业的发展，焦炭供不应求，南京化学工业（集团）公司（当时称永利宁厂）开始了用无烟煤代焦炭的试验，证明河南和山西等地的无烟煤可以取代焦炭生产合成氨。60年代到70年代小型氮肥厂兴起，块状无烟煤供应不足，又开始了无烟粉煤的成型研究。成型粘结剂有消石灰、纸浆、粘土、腐植酸和水玻璃等，应用最广的是石灰碳化煤球。以无烟煤为原料，用常压固定床间歇气化炉造气是中国合成氨工业的一大特色。据1988年全国统计资料，用无烟煤制合成氨占到总产量的56%。

2.2.3.2. 固定床煤气化法 工业化的炉型有常压空气间歇气化炉和加压氧气连续气化炉，如 Lurgi 炉。

固定床煤气化对煤质的要求：①煤粒度，常压空气间歇气化炉为13～50mm；Lurgi 炉为6～30mm。②较好的机械强度和热稳定性。③灰熔点，软化温度 t_2>1250℃（还原气氛）。④粘结性，常压空气间歇气化炉要求非粘结性煤；Lurgi 炉设有破粘装置，可用弱粘结性煤。⑤挥发分，常压空气间歇气化炉要求<6%；Lurgi 炉不限。⑥较高的化学活性（CO_2 还原率）。⑦高的固定碳含量和发热量。

（1）常压固定床气化炉[2,48] 以 UGI 炉为代表的制半水煤气工艺流程见图2.17。流程中包括煤气发生炉，以及余热回收、煤气除尘降温及贮存等设备。造气炉采用间歇蓄热式操作方式，先通入空气使炭层加热，然后切换蒸汽制得以 CO 和 H_2 为主要成分的水煤气。用混入吹风气或下吹制气加空气（称为加氮）的办法制得半水煤气。气化炉操作循环为3min，分成吹风、上吹、下吹、二次上吹和吹净等五个阶段，见图2.18。气化炉（2.74m内径）结构见图2.19。

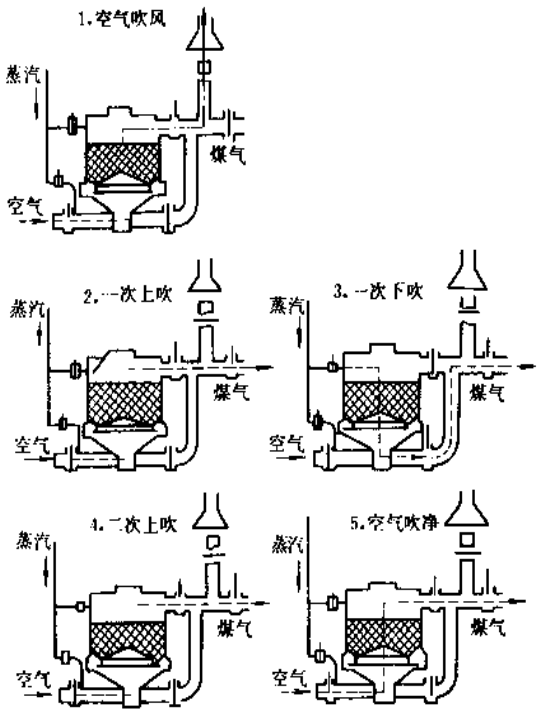


图 2.18 气化炉操作循环（制水煤气）

中国最早用焦炭为原料在 UGI 型常压固定层间歇气化炉制备合成气，后来发展到用无烟煤为原料，并在炉子结构上作了许多改进。两种原料生产合成氨原料气的流程设备相同，但由于和无烟煤的化学活性、机械强度低和热稳定性都比焦炭差而挥发分含量高，所以在操作上有以下几点差异：a. 无烟煤吹风时间延长一些，制气时间缩短一些，因此气化强度相当于焦炭的85%左

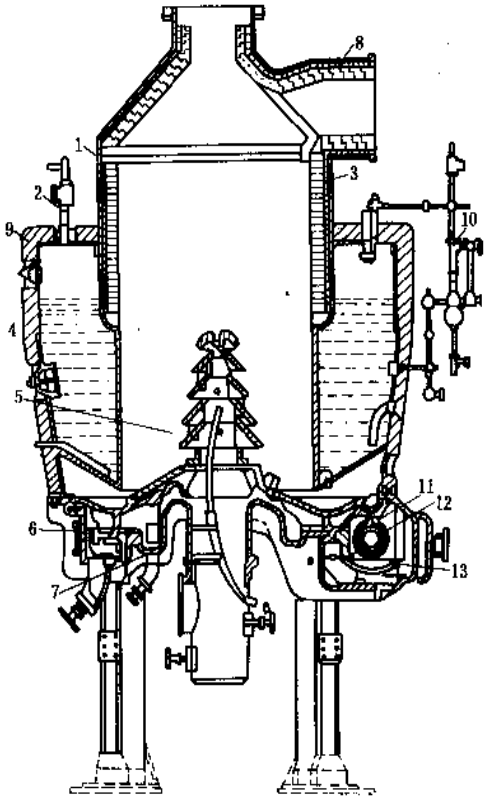


图 2.19　中国合成气厂常用的煤气化炉

1—外壳；2—安全阀；3—保温材料；4—夹套；5—炉篦；6—灰盘；7—炉底；8—保温砖；9—耐火砖；10—液位计；11—涡轮；12—涡杆；13—油箱

右。b. 无烟煤造气煤气组成中甲烷含量略高，有效气成分（$CO+H_2$）略低。c. 单位燃料的产气率和气化效率略低。

焦炭和无烟煤制半水煤气气化指标列于表 2.6。

常压空气间歇气化炉的缺点：a. 对煤质要求高，通常只有焦炭和优质无烟煤才适用。b. 约有 1/3 时间用于吹风和切换阀门，有效制气时间少，气化强度低。c. 工艺操作复杂，劳动强度大，环境效益差。

（2）Lurgi 加压气化炉　Lurgi 固定床加压气化炉系用氧和蒸汽与煤进行连续气化制取合成气，气化压力 2～3MPa，操作温度在灰熔点（t_2）以下，干法排灰。

德国 Lurgi 公司于 1928 年开始研究，1936 年实现工业化，二次大战期间在德国、捷克斯洛伐克建厂，50 年代以后，在南非、美国大平原等地建设了大型气化装置，主要用于费托（F-T）合成和制取城市煤气，用于制氨者，目前只有中国的云南和山西两个厂。巴基斯坦和韩国虽于 50、60 年代建过小型厂，但现已停产。鲁奇炉的结构示意图如图2.20所示。经过破碎筛分后粒度为

表 2.6　焦炭和无烟煤制半水煤气气化指标

项　目	焦　炭	无 烟 煤
工业分析，%（重量）		
水分	4.23	5.07
挥发分	1.62	4.34
固定炭	82.51	75.85
灰分	13.57	14.74
热值，kJ/kg(kcal/kg)	28470(6800)	29308(7000)
操作循环，%		
吹风	22	26
上吹	24	26
下吹	42	36
二上吹	9	8
吹净	3	4
总计	100	100
半水煤气成分，%（体积）		
CO_2	8.3	7.4
CO	30.5	30.8
H_2	39.4	41.7
N_2	21.1	18.8
CH_4	0.5	0.8
O_2	0.2	0.3
燃料耗，kg/m^3（标准状态）半水煤气	0.41	0.435
蒸汽耗，kg/kg 燃料	1.125	1.39
蒸汽分解率，%	50	57.1
空气耗，m^3（标准状态）/kg 燃料	3.15	2.9
半水煤气产率，m^3（标准状态）/kg 燃料	2.44	2.3
气化强度(84%C)，kg 燃料/(m^2·h)	485	422
气化效率，%	71	68

6～50mm 的煤经由圆筒阀定期地从煤贮斗加入煤锁，再经煤锁下阀不断地加到炉内煤分布器，使煤均匀加入炉内空间，保持料层高度和粒度均匀分布。用粘结性煤气化时须用特殊设计的带搅拌装置的分布器，以破坏煤在气化过程中的粘结以保持床层透气性。蒸汽和氧由底部通过旋转炉箅均匀分布后进入煤层。煤和气化剂在炉内呈逆流形式，煤经干燥、干馏后，蒸发了水分，脱除了挥发分，逸出的焦油和干馏煤气与来自气化带的煤气混合，粗煤气离开炉上部出口的温度约 300～600℃。含有残炭 5%的灰渣经转动炉篦连续排入灰锁，由灰锁定期排入灰斗。灰锁排灰程序和煤锁加煤程序相似，全部操作均通过液压程控系统自动控制（也可切换为半自动或手动）。由炉侧上方引出的粗煤气经洗涤冷却除去焦油及煤尘后进废热锅炉回收热量，再去变换等工段。Lurgi 炉气化工艺流程如图 2.21 所示。

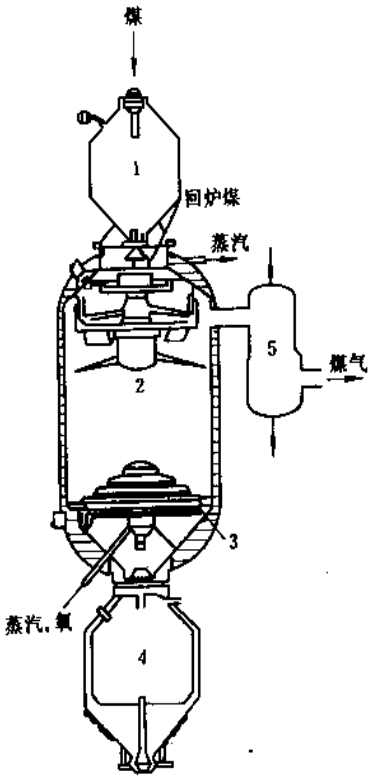


图 2.20 Lurgi 炉结构示意图
1—煤贮斗；2—煤分布器；3—炉箅；
4—灰斗；5—洗涤冷却器

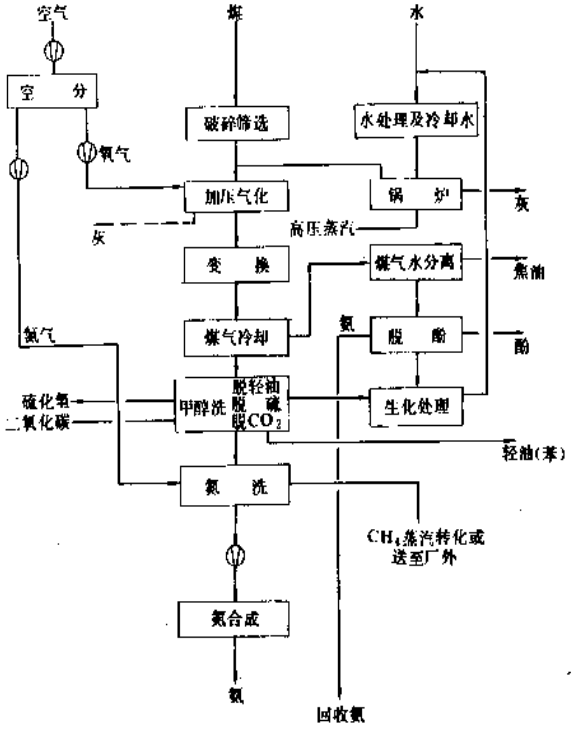


图 2.21 Lurgi 炉气化工艺流程

Lurgi 炉的优点：(1) 生产连续，生产强度较大；(2) 氧耗比 Texaco 炉低 40%。缺点是：(1) 气体净化和三废处理复杂，环境保护问题较多；(2) 粗煤气中含甲烷较高（约 10%），如增设甲烷分离和转化工序流程较长，投资也相应增多。大型氨厂有两种处理方案：一种是将从氮洗分离出来的甲烷经蒸汽催化转化法或部分氧化法转变为一氧化碳和氢，再经变换后并入合成气主线，氨产量约占总量三分之一左右；另一种将气化炉排出含甲烷气体分离出甲烷，送到外厂使用。

Lurgi 炉的气化指标列于表 2.7。

表 2.7 Lurgi 炉气化指标

煤的灰熔点，℃	1400	1100
粗煤气成分，%(体积)		
CO_2	29.0	31.6
H_2S	0.4	0.4
CO	20.0	16.0
H_2	39.0	39.5
CH_4	10.0	10.5
C_nH_m	0.6	0.9
N_2+Ar	1.0	1.0
氧耗，m^3(标准状态)/m^3(标准状态)粗煤气	0.12	0.12
蒸汽/氧比，kg/m^3(标准状态)	6.0	7.5
冷煤气效率，%	约 63	约 63
气化强度，t/(m^2·h)	约 0.71	约 0.71
煤制氨总能耗，kJ/tNH_3	50242	51079

2.2.3.3. 气流床煤气化法 气流床气化是粉煤(0～1mm)和气化剂（氧-蒸汽）进行高温并流反应，生产以 CO 和 H_2 为主的粗煤气，不含焦油、酚等凝聚物，灰渣以液态形式排出。已工业化的气流床气化炉有常压操作的 Koppers-Totzek (K-T) 粉煤气化炉和加压操作的 Texaco水煤浆气化炉。

气流床粉煤气化的反应机理与固定床块煤气化略有不同，主要是气化时干燥、干馏、还原和氧化等阶段不截然分开，挥发物的逸出和燃烧几乎同时进行，瞬间完成。

(1) Koppers-Totzek (K-T) 粉煤气化炉[2.48～2.53] 德国在 1936 年进行试验室试验，1948 年在美国 Louisiana、Kansas 建设了规模处理煤 24t/d 中试装置，50 年代初期建设和投产了第一个 K-T 炉气化工厂，到 70 年代在 11 个工厂建设了 39 台以煤为原料的这种炉型，80 年代仍在运转的有 26 台。K-T 炉主要用于制氨，据 80 年代初期统计，当时占煤制氨（不包括中国）总产量的 90%。

K-T 炉煤气化工艺流程见图 2.22。煤经破碎后进入带热风干燥的球磨机，磨制成大约 90%＜0.1mm，干粉煤经气动输送或螺旋输送机送入炉前工作粉煤仓（仓内充氮保护）。粉煤从仓底用螺旋输煤机送入氧煤混合器

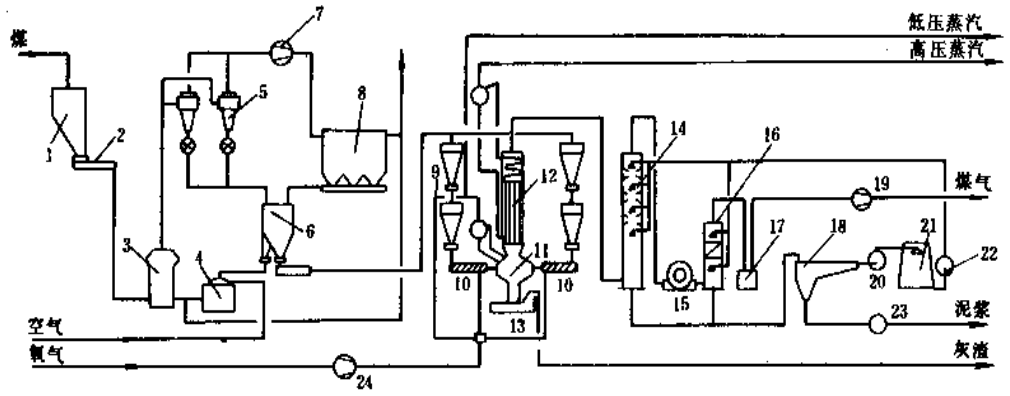


图 2.22　K-T 式粉煤气化工艺流程

1—煤仓；2—给料器；3—球磨机；4—热气体发生器；5—旋风分离器；6—粉煤仓；7—风机；8—电除尘器；9—粉煤料斗；10—螺旋输煤机；11—气化炉；12—废热锅炉；13—出灰机；14—洗涤塔；15—泰生洗涤机；16—冷却器；17—气封槽；18—沉降槽；19—煤气鼓风机；20，24—氧气鼓风机；21—冷却塔；22—水泵；23—泥浆泵

(图中未示出)，在此被高速（75～100m/s）氧或氧蒸汽混合气流吹送入气化炉。由对称安装的两炉头或四炉头吹入炉内的氧煤迅速着火，进行气化。粗煤气（1300～1600℃）在炉上部出口先经激冷（用雾化水、蒸汽或冷煤气）将夹带的熔渣冷却固化以免粘壁，然后在废热锅炉中降温副产中或高压蒸汽，经洗涤塔除尘至 200mg/m³ 入气柜，再经静电除尘至 2mg/m³ 入后续工序。

气化炉结构简单，无任何运动部件，见图 2.23。外形为卧式橄榄型筒体，内壁喷涂约 50mm 耐火物，夹套产生 0.3MPa 低压蒸汽。中空内筒下部设有排渣口，熔渣被水淬冷和固化，经捞渣机捞出，上部为煤气排出口。

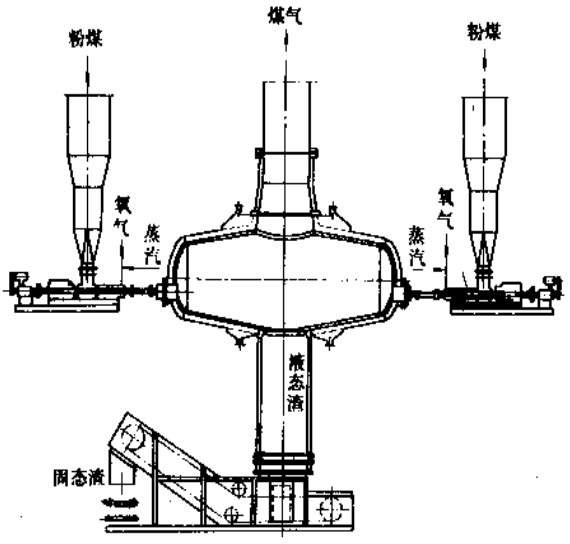


图 2.23　K-T 式粉煤气化炉

K-T 粉煤气化炉操作数据见表 2.8。

表 2.8　K T 粉煤气化炉操作数据

气化压力(表压),kPa	0～4.9
炉出口温度,℃	1350～1600
比氧耗,m³(标准状态)/m³(标准状态)($CO+H_2$)	0.38～0.43
蒸汽耗,kg/m³(标准状态)($CO+H_2$)	0～0.1
粗煤气产率,m³(标准状态)/kg(煤 MAF)	1.72～1.97
有效气产率,m³(标准状态)($CO+H_2$)/kg(煤 MAF)	1.46～1.80
($CO+H_2$)含量,%	84～91.6
副产高压蒸汽,kg/m³(标准状态)($CO+H_2$)	0.65～0.85
副产低压蒸汽,kg/m³(标准状态)($CO+H_2$)	0.2～0.7
碳转化率,%	82～99
冷煤气效率,%	70～76

(2) Texaco 水煤浆气化炉[2.48,2.54～2.58]　Texaco 水煤浆气化炉系采用水煤浆入炉、以纯氧为气化剂的工艺路线，其反应机理与重质液态烃部分氧化法基本相同。

煤气化是增容反应，提高气化压力可大幅度节省气体压缩功耗，所以各类气化方法都致力于实现加压气化。粉煤气流床气化实现加压操作的最大难题是粉煤的升压和输送。美国 Texaco Development Corporation (TDC)) 首先提出水煤浆概念，即将干粉煤与水混合制成可泵送的水煤浆，用柱塞泵送入加压操作的炉中，并发了所谓德士古水煤浆气化炉工艺 (TCGP)。TDC 于 1948 年在美国加利福尼亚州 Montebello 建立规模为处理煤 15t/d 的试验装置，1956 年在西弗吉尼亚的 Morgan 城建立了处理煤 100t/d 的示范工厂。当时采用的是水煤浆蒸发和蒸汽分离方案，最终进入气化炉的是粉煤和蒸汽的混合物。示范厂断断续续开工两年，因煤气化的竞争力不强而停运。在第一次世界性的石油危机后，美国在 1973 年又重建试

验装置，技术路线改为水煤浆直接入炉，并开始应用表面活性剂、水煤浆浓度也有了显著的提高。1978年德国Ruhr化学/Rubr煤（RCH/RAG）公司，在美国试验基础上，建立规模为处理煤150t/d的示范装置，对水煤浆制备、喷嘴、耐火材料和余热回收等进行了许多富有成效的研究，为TCGP技术的工业化打下基础。自1983年至1986年间在美国、日本和德国建设了四套大型气化装置，工厂最大生产能力处理煤1500t/d，单炉最大处理能力910t/d，最高气化压力6.5MPa，工厂运转周期达到重油气化的水平。中国的鲁南化肥厂和陕西渭河化肥厂引进了Texaco水煤浆气化炉用于合成氨生产。

Texaco水煤浆气化炉的优点是：a. 煤的适应性较宽，可用各种煤和液化残渣等；b. 水煤浆进料可靠，有利于提高气化压力和装置的大型化，能耗较低，气化炉结构简单，易于放大；c. 碳转化率高（>98%）；d. 合成气质量好，不生成焦油、酚和高级烃，甲烷含量很少（0.1%），这种气体是理想的合成氨原料气；e. 不污染环境，三废处理简单。

Texaco水煤浆气化炉的主要缺点是氧耗高（约850～1000m³（标准状态）/tNH_3）、对耐火砖质量要求严格及投资较高等。

Texaco气化炉的工艺流程见图2.24和图2.25。前者为废热锅炉型流程，后者为急冷型流程，两者的主要区别在于粗煤气的冷却方式。在废热锅炉型流程中，高温粗煤气经辐射式和对流式废热锅炉降温后再经洗涤送入后工序（如CO变换）。在急冷型流程中，高温粗煤气用水急冷成饱和湿煤气进入后续工序。Texaco水煤浆气化炉的工艺主要由以下几部分组成。

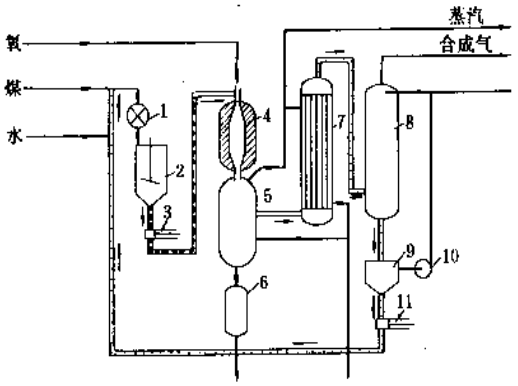


图2.24 Texaco水煤浆气化炉废热锅炉型流程
1—球磨机；2—煤浆槽；3—煤浆泵；4—气化炉；5—辐射式废热锅炉；6—锁斗；7—对流式废热锅炉；8—洗涤塔；9—沉降槽；10—灰水泵；11—循环泵

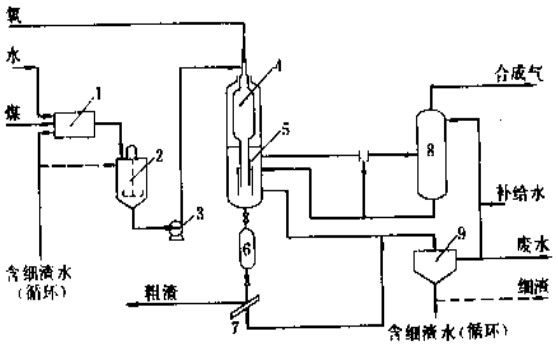


图2.25 Texaco水煤浆气化炉急冷型流程
1—球磨机；2—煤浆槽；3—煤浆泵；4—气化炉；5—急冷室；6—锁斗；7—渣箱；8—洗涤塔；9—沉降槽

a. 水煤浆制备 煤和水磨制成可泵送的水煤浆是Texaco气化工艺的主要特色。早期以干粉煤和水配制成水煤浆，浓度不高（约50%）。70年代以来改成湿磨，注意了粒度级配，并使用了表面活性剂以降低水煤浆的粘度，提高水煤浆的浓度（65～70%）。磨煤设备多用球磨机，也有用棒磨机的。

水煤浆是非牛顿流体，其剪切应力随剪切速率的增加而增加，表观粘度随剪切速率的增加而降低。这种体系是不均匀不稳定的，存在颗粒沉降问题。煤质特别是煤的内在水分是决定煤浆浓度的重要因素。煤的粒度分布是提高煤浆浓度的首要条件，调整粗细粒子的合理搭配可提高煤的堆积密度，从而提高水煤浆浓度。工业磨机出口的煤粒度要求为40～84%小于90μm，最大颗粒小于0.5mm，粗细粒径比约为10左右。

b. 气化炉、喷嘴和耐火砖 气化炉结构为钢制直立圆筒，内砌保温材料和耐火砖。上部直立中空内筒即为反应区，下部无内衬且带有水浴的部分为急冷室。置于炉子顶部的喷嘴是有煤浆氧气入口的三流型喷嘴，砌砖后的炉子内筒形状必须与喷嘴结构设计相匹配，以使火焰反应充分进行。煤气停留时间约5s，反应温度1300～1500℃。气化高灰熔点煤应加入助熔剂（一般为$CaCO_3$或Fe_2O_3），以降低煤的灰熔点和改善粘结特性，并可降低气化炉操作温度。

Texaco水煤浆气化炉对耐火砖要求很严格，向火面砖一般选用在还原气氛下能抗气流冲刷和熔渣侵蚀的高Cr_2O_3砖。国际上已有两种牌号（Cr_2O_3-MgO和Cr_2O_3-Al_2O_3）的砖，其中含Cr_2O_3都在70～80%（最新推出含Cr_2O_3在90%的砖），砖的寿命约1～2年。

c. 废热回收 废热回收有直接急冷型和废热锅炉型两种方式。急冷型适用于合成氨和制氢等，废锅型适宜于联合循环发电和合成甲醇等。废锅有辐射式和对流式两种结构，前者为列管水冷式，后者原多采用火管式，现改为水管式加吹灰装置。为减轻粗煤气中H_2S、HCl对炉管的腐蚀，采用高导热陶瓷覆盖在换热管表面，但使总传热效率降低15%左右。

d. 渣水、黑水处理　气化炉底部经锁渣斗定期排出的渣水排到渣池，渣经捞渣机捞走可用作建筑材料，水去渣水处理系统。洗涤塔排出的黑水经热量回收后去沉清池，经絮凝沉淀作用，浓缩的沉清池底排出物去压滤系统，沉清池上部灰水回系统返用。为控制水系统中 Cl^- 含量，抽取一定量灰水去污水处理系统。

Texaco 炉操作数据列于表 2.9。

表 2.9　Texaco 炉典型操作数据

项　目	日本宇部（加拿大煤）	日本宇部（澳大利亚煤）	美国冷水（依利诺斯煤）	美国冷水（匹兹堡煤）
工业分析，%(重量)				
水分	7.5	1.0		
灰分	10.3	14.9		
挥发分	34.1	46.7		
固定碳	48.1	37.4		
高热值，kJ/kg	25925	25925	30145	32776
(kcal/kg)	(6190)	(6190)	(7200)	(7830)
元素分析，%(重量)				
C	69.19	66.8	72.2	77.7
H	4.64	5.0	4.9	5.3
O	13.89	7.3	7.2	5.4
N	0.82	1.7	1.3	1.5
S	0.27	4.2	3.1	2.7
灰	11.19	15.0	11.3	7.4
灰熔点(还原气氛)	1380～	1300		
T_4，℃	1400			
气化温度，℃	1350～	1350～	1350～	1350～
	1450	1450	1450	1450
气化压力，MPa	37.3～	37.2～	39.2	39.2
(kgf/cm^2)	39.2	39.2		
	(38～40)	(38～40)	(40)	(40)
碳转化率，%	98～99	98.5～	97.2	97.8
		99.5		
冷煤气效率，%	68～70	69～71	74	75
气体成分，%(体积)				
H_2	37.2	35.7	38.4	39.4
CO	40.2	41.8	44.8	44.3
CO_2	21.8	20.6	15.5	15.5
N_2	0.7	0.5	1.1	0.7
H_2S	700ppm	1.4		
CH_4	50ppm	50ppm	0.2	0.2

2.2.3.4.　流化床煤气化法[2.48,2.54,2.58]　当气化小颗粒煤时（<5mm），氧（或富氧）和水蒸汽由炉底连续吹入，使煤粒呈流化床或沸腾床运动，这种气化法称为流化床或沸腾床气化。操作温度控制在灰分软化温度 t_2 以下，气化不完全，带出物多，加上排渣时煤和灰分离不完全，返炭高，总的碳转化率较低。由于气化温度低，对煤的反应活性要求较高，通常只有高活性褐煤较为适用。

最早的常压流化床气化 Winkler 炉是德国人 1922 年申请专利，1926 年建厂，用富氧蒸汽连续鼓风制合成氨原料气。该法曾建有 70 台炉子，至今还在运转的只有印度 Neyveli 厂三台(二开一备)，处理煤量 550t/d(褐煤、含水 8%)，生产能力 300t/d。煤气组成如下：

	CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2	H_2S	COS
%(体积)	14.25	45.54	36.37	2.39	1.10	0.33	0.02

碳转化率　80%

在常压 Winkler 炉基础上，德国开发了高温 Winkler (HTW)炉型，气化压力提高至 1.0MPa。炉内加入 $CaCO_3$，提高了气化温度。增加带出物捕集及返烧设施，提高了碳转化率。

1978 年建成 HTW 炉中试装置，规模为处理干褐煤 1.3t/h，1985 年建成第一台工业性示范装置，规模为处理干褐煤 30t/h。HTW 炉工艺流程见图 2.26。褐煤（0～4mm）经煤锁斗加入气化炉内，气化剂（氧和蒸汽）经数个喷嘴由炉底部（锥形）喷入，另一部分气化剂（称为二次风）从床层上部喷入（图中未示出），以使挥发分和残炭进一步燃烧或转化，提高了碳转化率。粗煤气（约 1100℃）含尘 200～300g/m³（标准状态）进入除尘系统，除尘系统出口煤气含尘量降至 5g/m³（标准状态）以下，经废热锅炉降温，水洗进一步除尘至 5mg/m³（标准状态）送往 CO 变换等后续工序，制得最终产品甲醇。

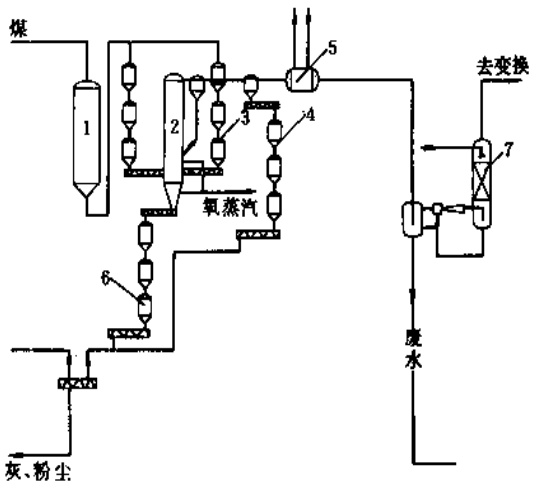


图 2.26　HTW 炉系统工艺流程
1—煤仓；2—气化炉；3—煤锁斗；4—除尘系统；5—废热锅炉；6—灰锁斗；7—水洗塔

HTW 炉为直立圆筒，底部呈锥形。气化炉内径 2.75m，高 25m。工业示范装置操作指标列于表 2.10。

表 2.10 HTW 炉操作指标

项 目	设计值	实际值
合成气($CO+H_2$)产量,m^3(标准状态)/h	35000	35000
气化能力,t(褐煤)/h	30.5	28
t(褐煤 MAF)/h	24.6	23.2
粗煤气($CO+H_2$),%	70.4	75
氧耗,m^3(标准状态)/t(褐煤 MAF)	430	400
碳转化率, %	91	96
合成气产率,($CO+H_2$)m^3(标准状态)/kg(褐煤 MAF)	1.42	1.51
气化强度,($CO+H_2$)m^3(标准状态)/(m^2·h)	5860	5880

有关固体原料气化的机理见煤的气化。

2.2.4. 一氧化碳变换

用不同原料和方法制得的粗合成气中含有大量的 CO (10~20%),氨合成仅需氢气与氮气,因此要求除去 CO 和其它所有杂质。通常,经过 CO 的变换反应使 CO 转化成易于除去的 CO_2 和所需要的氢气。CO 变换反应是在催化剂存在下进行,早期使用的高温变换催化剂只能使 CO 含量降至 3%左右,残余的 CO 需用铜氨液或液氮除去,60 年代研究成功的低温变换催化剂可使 CO 降到 0.3%左右,残余的 CO 可用甲烷化等方法除去,从而使合成氨生产的工艺流程大为简化。

2.2.4.1. 反应的基本原理 CO 变换反应是一个等分子可逆放热反应,其反应为:

$$CO+H_2O \rightleftharpoons CO_2+H_2-\Delta H$$

此外,还可产生其它副反应,如

$$2CO \rightleftharpoons C+CO_2$$
$$CO+H_2 \rightleftharpoons C+H_2O$$
$$CO+3H_2 \rightleftharpoons CH_4+H_2O$$
$$CO+2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$$

由于所用催化剂对变换反应具有良好的选择性,一般情况下副反应很少。变换反应的反应热随温度的升高而减少,在不同温度下变换反应的热效应列于表 2.11[2.60]。

CO 变换反应的平衡常数为:

$$K_P=\frac{p_{CO_2}\cdot p_{H_2}}{p_{CO}\cdot p_{H_2O}}$$

式中 p_{CO_2}, p_{H_2}, p_{CO}, p_{H_2O}——分别为 CO_2、H_2、CO、H_2O 各组分的分压。

CO 变换反应的平衡常数随温度降低而升高,不同温度下的平衡常数值可见文献 [2.60], [2.61]。计算平衡常数的关联式参见文献[2.61~2.64]。

许多研究者对 CO 变换反应动力学进行了研究,并提出了不同机理与动力学方程式[2.61~2.65],对于中国 B 系列铁铬催化剂,其本征动力学方程可统一表示为:

$$R=kI_{CO}\cdot I_{CO_2}^{-0.5}\ (1-\beta)$$

式中 R——反应速度,$m^3/(m^3\cdot h)$

k——反应速度常数,对不同型号的催化剂其值不一,例如

$$\text{B106}\quad k=0.8665\times10^6\exp\left(\frac{-24400}{RT}\right)\left(\frac{P}{0.101}\right)^{0.5}$$

$$\text{B109}\quad k=3.060\times10^6\exp\left(\frac{-23490}{RT}\right)\left(\frac{P}{0.101}\right)^{0.5}$$

$$\text{B110-2}\quad k=2.467\times10^6\exp\left(\frac{-28656}{RT}\right)\left(\frac{P}{0.101}\right)^{0.5}$$

$$\beta=\frac{I_{CO_2}\cdot I_{H_2}}{K_P\cdot I_{CO}\cdot I_{H_2O}}$$

I_{CO}, I_{CO_2}, I_{H_2}, I_{H_2O}——各组分(湿基)的瞬时浓度,mol;

K_P——平衡常数;

P——压力。

对于低温变换的铜锌催化剂各有不同的动力学方程,从文献 [2.66~2.70] 中可以查到。中国 B204 低温变换催化剂的动力学方程为

$$R=0.77\times10^{-7}\exp\left(\frac{-57104}{R_0T}\right)I_{CO}I_{H_2O}^{-0.4}I_{CO_2}^{-0.3}I_{H_2}^{-0.3}\ (1-\beta)$$

式中 R_0——气体常数。

在工业生产中可用动力学方程计算变换炉的催化剂用量,其计算式为:

$$\overline{V}_K=\frac{G}{\rho}\int_{I_{CO,1}}^{I_{CO,2}}\frac{dI_{CO}}{Z_AR}$$

式中 $\overline{V}_K$——催化剂用量,m^3;

G——湿基处理气量,kmol/h;

表 2.11 CO 变换反应的反应热

温 度,℃	25	200	250	300	350	400	450	500	550
$-\Delta H$, kJ/mol (kcal/mol)	41.19 (9838)	40.07 (9569)	39.67 (9473)	39.25 (9359)	38.78 (9260)	38.32 (9185)	37.86 (9041)	37.30 (8903)	36.82 (8793)

ρ——催化剂密度，kg/m³；

$I_{CO,1}$，$I_{CO,2}$——进口和出口气体中CO湿基含量，mol分率；

Z_A——活度系数。

上式的活度系数Z_A包含了催化剂形状，毒物浓度，使用年限等校正因素的一个总包系数，它表示工业条件下催化剂使用活性与标准条件下的比值。变换炉的具体计算参见文献[2.69～2.72]。

2.2.4.2. 工艺操作条件

(1) 压力　压力对变换反应的平衡没有影响，但反应速率约与总压的0.45次方成正比，因此空速随总压增大而增大[2.67]。此外，加压有利于传热，传质速率的提高，使变换系统设备更为紧凑。但压力高了，对设备的材质和结构要求也高，产生析炭和甲烷化等副反应的可能性也增大。

采用蒸汽转化法和部分氧化法制取合成气时，变换的压力由前面造气压力所决定。如烃类蒸汽转化法的大型氨厂压力为3.2～3.8MPa，重油部分氧化法大型氨厂的压力可高达8.6MPa。以煤为原料常压制气时的变换压力，从节能角度分析，也是采用加压变换有利，因为半水煤气的气量较变换气气量约少25%左右，压缩半水煤气比压缩变换气更为节省动力，而且加压变换提高了过量蒸汽的回收价值。中国以煤为原料的固定层气化，变换压力一般为1.2～1.8MPa。

(2) 温度　温度对平衡变换率与反应速度都有影响，温度升高，反应速率常数增大，但平衡常数随温度的升高而变小，即CO平衡含量增大，反应的推动力变小。因此，对每一类型催化剂都有其最适宜的反应温度，最适宜温度T_m是当气体组成一定时反应速度最大时的温度。将反应速度对温度的函数值求极值可得T_m[2.60]。

$$T_m=\frac{T_e}{1+\frac{RT_e}{E_2-E_1}\ln\frac{E_1}{E_2}}$$

式中　T_m——最适宜反应温度；

T_e——平衡温度，K；

R——气体常数；

E_1、E_2——正逆反应的活化能，kJ/kmol。

根据变换所用催化剂的活化能以及体系组成，可以计算出在不同CO变换率的最佳温度曲线，设计变换炉时应使操作线迫近最佳温度曲线[2.73]。由上式可见，随着CO变换率的增加，平衡温度T_e及最佳反应温度均降低，这和变换反应的温度升高是矛盾的，为了解决这一矛盾，必须分段进行降温。段间降温可采用中间换热式或喷水冷激式。

(3) 汽气比　从反应平衡看，增大蒸汽用量，可以提高变换率。但从上述中国B204低温变换催化剂的动力学方程式看，在反应初期水蒸汽/干气比例的增加，除了增加湿基水蒸汽含量外，还导致湿基CO含量I_{CO}和湿基CO_2含量I_{CO_2}的降低，由于水蒸汽含量对反应速率无明显影响，因而反应速率随蒸汽比例增加而下降。当反应末期近于平衡时，$(1-\beta)\to 0$，此时蒸汽比例增加使平衡向正反应方向转移起主导作用，适当增加蒸汽比例有利于反应进行。为此，在变换段间采用水冷激方式是较有利的，水的蒸发使气体温度降低，并增加了后段变换的蒸汽比例。但如果系统设计中要回收此热量产生高压或中压蒸汽作为动力，则只好在段间加废热锅炉冷却。

变换的最佳蒸汽比是根据要求的CO变换率、催化剂性能、蒸汽与动力成本、设备生产能力等多种因素全面衡量。

2.2.4.3. 工艺流程　变换的工艺流程主要是依据合成氨生产采用的原料种类、总生产工艺的要求，结合催化剂特性和热量利用进行周密的考虑后确定。

以天然气或轻油为原料的大型氨厂，一般采用高温变换串低温变换与甲烷化的工艺流程，这种类型的流程比较简单，如图2.27所示。从二段转化炉来的气体经过废热锅炉降温。在压力3MPa、温度370℃下进入高温变换炉，反应后将气体中CO浓度从13%降到3%左右，出变换炉的气体进入废热锅炉，产生高压或中压蒸汽，气体再经换热后被冷却至220℃进入低温变换炉，出低温变换炉气体中残余CO降至0.3%左右，这类流程由于转化气中蒸汽含量相当高，在高温变换炉和低温变换炉入口气体中均不需要再补加蒸汽，因此变换反应时的水汽比由前面转化的水碳比所决定[2.73]。

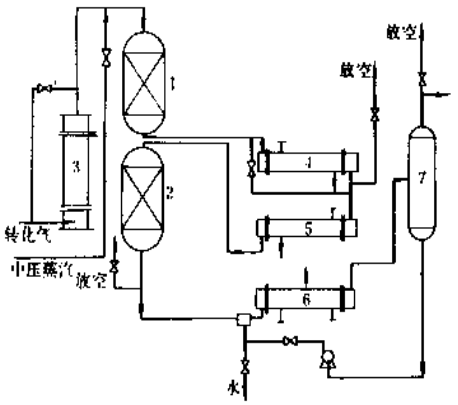


图2.27　天然气或轻油蒸汽转化的变换流程

1—高温变换炉；2—低温变换炉；3，4—废热锅炉；5—甲烷化换热器；6—煮沸器；7—分离器

大型氨厂在降低一段转化炉的水碳比时可以节约氨厂的总能耗，当一段转化水碳比由3.75降至2.5时，高温变换炉进口蒸汽比由原来的0.61降至0.39，低温变

换炉进口的蒸汽比由原来的 0.48 降至 0.23，在低水碳比时副反应也增大，为此开发出了一些新型的中温变换催化剂（如 Topsoe 的中温变换催化剂）以适应低蒸汽比的需要[2.74~2.78]。

如英国 ICI 公司开发出 ICI-83-1 低蒸汽比的铜基催化剂，操作温度 265℃，将原来高温变换和低温变换合并成一段变换，在一个变换炉内完成反应。炉型也由填充床的绝热式变换炉改变为列管换热的等温式变换炉以提高变换率。这种炉型已成功地应用在 LCA 氨生产工艺流程中[2.79,2.80]。

在重油部分氧化法的合成氨生产流程中，气化采用激冷式冷却时，进入变换的气体为蒸汽所饱和，有足够的蒸汽供变换反应需要。因此，气体经间接换热后就直接进入变换炉。当采用含硫量较低的重油或渣油作原料时，合成气的硫含量虽不高，但又不能用不抗硫的变换催化剂，此时可采用耐硫的铁钼系变换催化剂 B111 或 B112。对含硫量高的合成气则必须用抗高含硫量的钴钼系耐硫变换催化剂 B301 和 B302Q，后者在气体中有硫时活性好，没有硫反而没有活性。这样，在气化高含硫量的原料时，在变换前不需脱硫，并可使高温变换与低温变换串联而简化流程。但如气化压力过高时，像超过 5MPa 则不能串联低温变换，否则蒸汽会在低温变换器中冷凝下来而损坏催化剂。

以重油为原料时变换的典型流程如图 2.28。

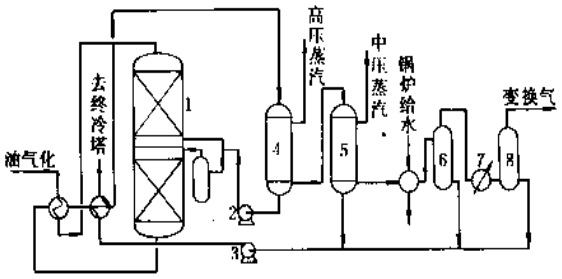


图 2.28 重油气化的变换流程

1—变换炉；2—热水泵；3—水泵；4，5—废热锅炉；6—分离器；7—冷却器；8—分离器

以块煤为原料的中小型氨厂，早期都是采用常压变换，随着技术的发展，现在均已改用加压变换，典型流程如图 2.29 所示。

由常压煤气发生炉来的半水煤气脱硫后，经压缩机加压至 2.06MPa，进入饱和塔，与塔顶喷淋下来的 170℃热水逆流接触，从饱和塔顶出来的半水煤气被加热到 160℃左右并饱和蒸汽，再从外界往气体中添加一部分蒸汽，然后进入换热器的管间，将湿煤气加热到 350℃，进入变换炉上段进行 CO 变换反应，从变换炉上段出来的 460℃变换气进入换热器，使变换气温度降至 410℃，

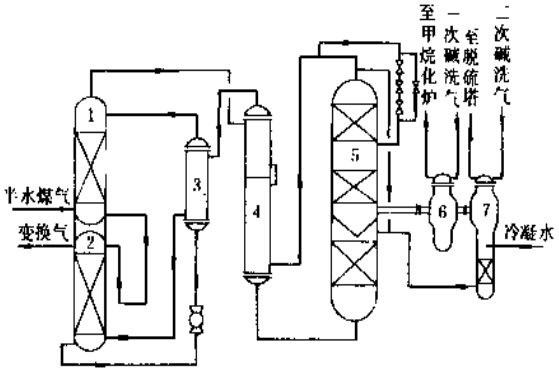


图 2.29 煤气化的变换流程

1—饱和塔；2—热水塔；3—水加热器；4—高温变换换热器；5—变换炉；6，7—换热器

送入变换炉下段进行变换反应，出变换炉的气体换热后温度降至 250℃，再经水加热器冷却至 200℃后进入热水塔，变换气在热水塔内与自上而下的热水逆流接触，使气体温度降至 150℃后送至净化变换气再沸器利用其热焙。如果后面的合成气精制是铜洗流程，变换后气体脱除 CO_2 后进压缩机加压至 12MPa 送铜洗塔脱除少量 CO。如果后面是串低温变换甲烷化流程，高温变换出来的气体脱除 CO_2 后经换热器加热送至氧化锌脱硫槽，使气体中总硫含量降至 1ppm 以下，而后进入低温变换炉，低温变换后气体中 CO 含量降至 0.3~0.5%，气体再经过第二次脱除 CO_2 后进甲烷化反应器将残余的 CO 和 CO_2 除去。

大型以煤为原料的氨厂，采用加压水煤浆气化制合成气时，变换的流程与重油为原料部分氧化法制氨时的变换流程基本类同。

2.3. 气体净化

2.3.1. 气体中硫化物的清除

用不同原料和方法制得的合成气中，除有用成分氢和氮外，尚会有不同数量的硫化物。根据中国情况，以煤、焦、重油为原料制得的合成气中 H_2S 含量一般为 1~2g/m³（标准状态），少数可达 5~10g/m³，其中有机硫约为它的 10%左右，在有机硫中 COS 占 80~90%，其余为 CS_2 等其它有机硫。以天然气、油田气为原料气、H_2S 含量为 0.5~15g/m³、有机硫含量为 0.15~0.2g/m³、以硫醇为主。而用焦炉气为原料 H_2S 含量为 8~15g/m³，有机硫 0.5~0.8g/m³，以 CS_2 主为，并含难于脱除的噻吩。

合成氨生产过程对原料气脱硫的要求根据工艺流程和所用的催化剂而定。硫对氨生产过程中用的很多催化

剂都是毒物，如对含镍的蒸汽转化催化剂和甲烷化催化剂，对含铜的低温变换催化剂，甚至对含铁的氨合成催化剂都会造成毒害。由于通过催化剂的气量非常大，其累积的毒物影响相当可观，为了维持催化剂的长周期运转，经济而合理地进行生产，对原料气中硫化物的含量要求越来越高，以前脱硫后合成气中硫化物达到0.5ppm就可以了，现在则要求到0.1ppm甚至更低，因此需要精细脱硫。无机硫（H_2S）的脱除要容易些，有机硫的脱除要难得多，一般总是先转变成无机硫再与原有的H_2S一起脱除。

脱硫方法很多，可分为干法与湿法两大类。干法脱硫设备简单，但由于反应慢，设备较庞大、适用于H_2S含量不高的气体脱硫。湿法是用化学的或物理的吸收剂吸收H_2S，再生时放出H_2S。用催化剂直接将硫化物氧化成硫磺的称为湿式氧化法，也称湿法脱硫。湿法脱硫是吸收-再生的循环过程。设备较复杂，适用于气量大与H_2S含量高的气体的脱硫。

2.3.1.1. 干法脱硫[2.81~2.83]　对含有大量H_2S的原料气，通常先用湿法脱硫脱除大部分H_2S，但湿法脱硫脱除率不够高，而且大多数方法不能脱除有机硫或脱除率较低，因此必须在湿法脱硫之后用干法进行精脱。干法脱硫的方法很多，归纳于表2.12。

表2.12　干法脱硫方法

方　法	操作条件	可脱除的硫化物	脱硫效果
氧化铁法	常压或加压 常温～400℃	H_2S RSH COS	可脱至几个ppm
活性炭法	常压或加压，常温，可用过热蒸汽再生	H_2S、RSH、CS_2、COS	可脱至几个ppm
锰矿法	常压或加压，400℃，不能再生	H_2S、RSH、CS_2、COS	总硫＜3ppm
氧化锌法	常压或加压，200～400℃，不能再生	H_2S、RSH、CS_2、COS	总硫＜0.3ppm
分子筛法	常压或加压，可以再生	H_2S、RSH、CS_2、COS	可脱至2～3ppm

（1）活性炭法　活性炭法是历史较久的干法脱硫方法，此法脱硫效率不高，硫容量较低，再生也较麻烦，但可以处理H_2S含量较高的原料气并可再生重复使用和回收硫磺。此法在合成氨厂用得不多，只有少数一些中、小型氨厂用于脱除半水煤气中的H_2S和部分有机硫。

（2）锰矿法　锰矿法脱硫有价廉、原料易得的优点，但其净化度低，寿命短，容易产生副反应。锰矿法脱硫主要用于以焦炉气、炼厂气为原料的合成氨生产流程中，一般先用铁-钼加氢催化剂使原料气中有机硫转化成H_2S，然后用锰矿脱除H_2S与少量有机硫，最后用氧化锌把残余的硫化物脱除至指标以下。

（3）氧化锌法　氧化锌法脱硫除了能脱除H_2S外，还可以转化吸附一部分简单的有机硫，其脱除净化度非常高，总硫可脱除至0.3ppm以下，硫容量又很高，可达25%以上，加上使用方便，故成为大、中型氨厂一种常用的精细脱硫方法。通常有如下几种使用方法：

a. 对只含有少量H_2S和硫醇类化合物的天然气，在进入管式转化炉之前，用氧化锌脱硫剂在300～400℃左右进行脱硫。

b. 对含有硫醚、噻吩等复杂有机硫化合物的天然气、油田气、轻油、焦炉气等，通常先用钴钼或铁钼（用于焦炉气）加氢转化催化剂将各种有机硫转化成H_2S，然后用氧化锌法脱硫，其流程如图2.30。这是大型氨厂广泛采用的脱硫工艺。

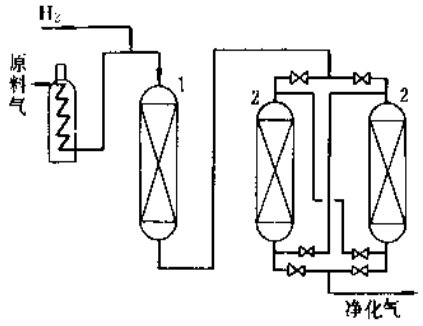


图2.30　加氢转化和氧化锌脱硫工艺流程
1—加氢转化催化反应器；2—氧化锌脱硫槽

c. 若采用铜系低温变换催化剂需在低温变换炉前或低温变换炉顶部装填一定数量的氧化锌脱硫剂，在200～240℃，脱除气体中少量硫化物，以保护低温变换催化剂不致遭受硫毒害。

氧化锌脱硫剂的发展趋势是低温、高强度并兼转化有机硫的特性。

分子筛脱硫目前在中国的合成氨工业上使用较少，但具有发展前途。

（4）有机硫脱除　干法脱硫剂对有机硫的脱除效率不高，当气体中含有有机硫时，往往是将其转化成H_2S后再脱除。有机硫的转化有加氢转化和水解转化两种方法、加氢转化用钴-钼催化剂、几乎可将所有类型的有机硫化物转化成H_2S、转化温度350～400℃。水解转化是用一种以γ-Al_2O_3为主体的催化剂，在常温～150℃温度下通

过水解将 COS 转化为 H_2S。

降低反应温度有利于 COS 水解，但在低温下反应速度甚低，不能满足工业生产的要求，为兼顾平衡与反应速度两个因素，水解反应最佳温度范围为 100～140℃。近年来开发了低温水解催化剂，水解温度在 40℃左右，后面串联常温氧化锌脱硫剂、在常温下达到总硫含量< 0.1ppm 的精细脱硫要求。

2.3.1.2. 湿式氧化法脱硫

(1) 蒽醌二磺酸法 (Stretford 法) 蒽醌二磺酸法，又称 ADA (Anthraquinone Disulphonic Acid) 法，由英国 North Western Gas Board 和 Clayton Aniline 公司共同研究成功的，于 1961 年工业化[2.84]。早期的 ADA 法是在碳酸钠溶液中仅加入 2,6-和 2,7-蒽醌二磺酸钠作为氧化剂，析硫速度很慢，副反应较大。后来发现在溶液中添加偏钒酸钠后，可使氧化析硫速度大为加速，发展成当今的改良 ADA 法[2.85]。

ADA 法脱硫过程的基本反应如下。

a. 脱硫塔中的反应 稀纯碱液吸收硫化氢生成硫氢化钠和碳酸氢钠。硫氢化钠与偏钒酸钠反应析出元素硫，并生成焦性偏钒酸钠和碳酸钠。氧化态 ADA 氧化焦性偏钒酸钠为偏钒酸钠。

b. 再生塔中反应 还原态 ADA 被空气中的氧恢复氧化态，溶液循环使用。

改良 ADA 法溶液中还加少量酒石酸钾钠和三氯化铁，酒石酸钾钠对溶液起稳定作用，以防止钒生成“硫-氧-钒”复合物沉淀。三氯化铁可以明显地加快再生塔中空气氧化还原态 ADA 的速度。

脱硫液中偏钒酸钠用量不能低于理论用量，否则会造成析硫反应中氧化剂不足，使进入再生塔的 HS^- 增加，副反应加剧，导致碱耗上升，硫回收率下降。一般 $NaVO_3$ 用量按理论用量的 1.4～1.5 为宜。对于 ADA 用量，控制 ADA 与 $NaVO_3$ 的重量比大于 2。表 2.13 是工厂常用的两组溶液的组成，组成 I 适用于高 H_2S 含量与加压下的原料气脱硫，组成 II 适用于低 H_2S 含量与常压下的原料气脱硫。目前工厂实际应用溶液组成大多偏向低浓度 II 的组成，溶液的硫容量在 0.1～0.3g/L 之间。

表 2.13 ADA 溶液的组成

溶 液	Na_2CO_3 mol/L	ADA g/L	$NaVO_3$ g/L	$KNaC_4H_4O_6$ g/L
I (加压，高 H_2S)	0.5	10	5	2
II (常压，低 H_2S)	0.2	5	2～3	1

改良 ADA 工艺流程示意图如图 2.31 所示。粗煤气由吸收塔下部进入塔内，与顶部喷淋下来的吸收液逆流接触吸收 H_2S，吸收了 H_2S 的溶液从塔底部引出进入中间反应槽，然后用泵输送到氧化槽。吸收塔如在加压下操作可以不用泵。

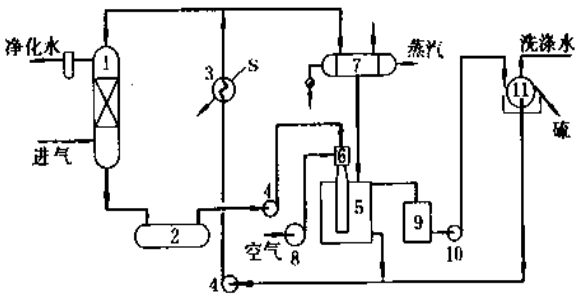


图 2.31 改良 ADA 工艺流程图

1—吸收塔；2—反应槽；3—预热器；4—泵；5—氧化槽；6—喷射器；7—蒸发器；8—鼓风机；9—硫泡沫槽；10—泥浆泵；11—真空过滤机

由于粗煤气中有氰化物等杂质，溶液吸收氰化物生成硫氰酸盐，部分硫化物转化成硫代硫酸盐、硫酸盐等，因此要排出一部分废液并进行处理，为此开发不少处理废液的方法[2.83]。

改良 ADA 脱硫的吸收压力从常压到 2.8MPa，但在加压条件下，由于 CO_2 分压增大，溶液 pH 值降低，脱除 H_2S 的传质系数大为下降[2.86]。常压下脱硫的吸收塔大都采用宽间距的木格填料，加压下脱硫的吸收塔下部为空塔，上部放一小部分填料，以避免填料被析出的硫填塞。

类似 ADA 法的有 Linde 公司开发的 Sulfolin 法[2.87～2.90]，其过程也是一种钒基液体氧化还原过程，不过钒的再氧化采用有机氮化合物。中国东北师范大学开发的 POS 法是在 ADA 溶液中加入少量的酞菁类物质，与 ADA 法相比，净化能力、净化度和硫回收率均有提高，并且不出现堵塔问题，消耗指标也较低，中国已有许多厂投入工业化应用[2.91～2.93]。

(2) 栲胶法 此方法是中国广西化工研究所等单位于 1977 年研究成功的[2.94～2.97]。已有很多合成氨厂采用。

栲胶法脱硫是在碱性溶液（氨水或碳酸钠）加入栲胶作为载氧体，溶液中也加入偏钒酸钠。栲胶的主要成分为多种水解类丹宁，它们大多是具有酚式结构的多羟基化合物，有的还含有醌式结构。上述酚类物质经空气再生氧化而成醌态，因其具有较高的电极电位，能将低价钒氧化为高价钒，进而将吸收在溶液中的硫氢根氧化成元素硫析出。

栲胶法脱硫的主要反应过程为：

a. 吸收 纯碱溶液吸收硫化氢生成硫氢化钠和碳酸氢钠。

b. 析硫　吸收生成物与偏钒酸钠反应析出硫并形成焦性偏钒酸钠和碳酸钠。焦性偏钒酸钠与醌类栲胶(TQ)反应形成偏钒酸钠和酚类栲胶(THQ)。

c. 再生　酚类栲酸氧化为醌类栲酸循环使用。

栲胶脱硫溶液中栲胶一方面作为载氧体，另外又对钒起络合作用。根据实践经验，栲胶与钒的比例可维持在1.1～1.3。典型的溶液组成为总碱度0.4mol，栲胶2.0～2.5g/L，偏钒酸钠1～1.5g/L。

栲胶法脱硫既可采用常压，也可采用加压。栲胶法脱硫的消耗指标（t HN_3计）为Na_2CO_3 1～1.5kg，V_2O_5 0.01～0.03kg，栲胶0.1kg。

栲胶法脱硫的优点是脱硫效率高，所析出的硫不会堵塔，溶液无毒性和原料成本低等。

(3) 氨水液相催化法　最早的氨水液相催化法是德国发明的Perox法[2.99]，它是在氨水溶液中加入对苯二酚作为催化剂，其主要反应为：

吸收反应　$H_2S+NH_4OH=NH_4HS+H_2O$

再生反应　$NH_4HS+\frac{1}{2}O_2\xrightarrow{\text{对苯二酚}}NH_4OH+S\downarrow$

在氨水催化法中对苯二酚先在NH_4OH溶液中被空气氧化为氢醌，然后氢醌与硫氢化铵反应生成氢氧化铵并析出元素硫，氢醌则还原为对苯二酚继续使用。

氨水催化法脱硫的工艺流程与其它氧化法脱硫一样，其优点是氨水来源较易，所用催化剂浓度又低，故成本低。缺点是脱硫效率低，溶液的硫容量低，副反应大，氨耗高等[2.99]。

一般合成氨厂使用氨水催化法的操作条件与消耗如下：

氨水浓度	0.4～1mol/L
对苯二酚含量	0.15～0.3g/L
吸收压力	常压
氨水温度	20～35℃
半水煤气中含H_2S	1～3g/m³（标准状态）
净化气中含H_2S	<0.2g/m³（标准状态）
消耗指标（t NH_3计）	电15～18kW·h，对苯二酚15g，氨3～5kg（冬）5～7kg（夏）

中国郑州大学在对苯二酚液相催化法基础上开发了MSQ法[2.100,2.101]。系用氨水或碳酸钠作为碱性吸收介质，加入对苯二酚、水杨酸和硫酸锰等，硫酸锰能加快对苯二酚氧化为苯醌的反应速率，水杨酸能与Mn^{2+}络合，同时水杨酸又是一种表面活性物质，能降低脱硫液的表面张力，有利于硫的析出。

MSQ法与单独使用对苯二酚的氨水催化法相比，具有脱硫率高，副反应小，氨耗低，硫回收率高等优点。

(4) 配合铁法　配合铁法的原理是H_2S在碱性溶液中被配合铁盐催化氧化成元素硫，被H_2S还原了的催化剂可用空气再生，将Fe^{2+}氧化为Fe^{3+}，由于铁离子在碱性溶液中不稳定，极易生成沉淀从溶液中析出，因而，必须选择合适的螯合剂以使Fe^{3+}和Fe^{2+}稳定存在于溶液中。

配合铁法脱硫的反应为三价配合铁与硫化氢反应还原成为二价配合铁并析出硫。

再生反应为再生塔中Fe^{+2}（配合）再氧化为Fe^{+3}（配合）。

最先采用的配合剂为乙二胺四乙酸(EDTA)，存在易降解的严重缺点，后发现添加聚羟基蔗糖能够抑制EDTA降解，所谓Lo-CaT氧化法脱硫即是根据这一原理构成的脱硫方法[2.102～2.104]。中国福州大学开发的FD法也是一种配合铁法[2.105]，它是以氨为吸收剂，铁盐为催化剂和以磺基水杨酸为主的配合剂，配合剂与铁离子生成相当稳定的配合物。FD法具有脱硫剂价格低，硫回收率高，溶液硫容量高，脱硫效率高等优点。

2.3.1.3.　醇胺法

(1) 一醇胺法　一醇胺法是比较古老的方法，1930年Bottoms就取得了用一乙醇胺溶液脱除酸性气体的专利[2.106]，这方法在美国用得最多，但目前大多数已改用新一代胺保护法。

用一乙醇胺（MEA）溶液吸收H_2S与CO_2的基本化学反应如下：

$$2RNH_2+H_2S=(RNH_3)_2S$$
$$(RNH_3)_2S+H_2S=2RNH_3HS$$
$$2RNH_2+CO_2+H_2O=(RNH_3)_2CO_3$$
$$(RNH_3)_2CO_3+H_2O=2RNH_3HCO_3$$
$$2RNH_2+CO_2=RNHCOONH_3R$$

以上反应都是可逆的，随着温度和溶液表面上酸性气体分压的变化，其平衡移向左边或右边。在MEA溶液面的H_2S与CO_2的平衡分压数据参见文献[2.107，2.108]。MEA是胺类中碱性最强的，因而与H_2S和CO_2反应快，净化气纯度高，MEA分子量小，因此在重量浓度相同时，有最大的吸收能力。MEA的缺点是再生热耗比较高；溶液的腐蚀性大；与COS、CS_2、SO_2的反应生成不能再生的化合物；蒸气压较高，因此溶剂的损失大；对H_2S不具有选择性。

由于醇胺的溶液腐蚀性大，在以前不加缓蚀剂的工艺中使用醇胺溶液的浓度为15～20%，酸气最大负荷为0.35mol/mol胺。后来对MEA法的改进主要在缓蚀剂的开发研究上，美国Union Carbon公司在1967年就开始探索研究，现已开发出一系列缓蚀剂（胺保护剂）[2.109～2.113]，使MEA法使用的溶液浓度提高到30～35%，酸性气体负荷提高到0.5mol/mol胺，因而基建投资减少，同时再生热耗减少1/3以上。以前开发的胺缓蚀剂只能用于脱除CO_2，现在发展的胺保护剂ST可用于脱硫，ST是由两种氧化钝化型缓蚀剂组成，有协同作用，加入量为几十个ppm[2.114,2.115]。

MEA法脱除酸性气法的基本流程如图2.32所示。气体进入吸收塔，酸性气体等在此被脱除，净化气自塔顶引出。从吸收塔底部出来的富液经热交换器加热后进入再生塔上部，在再生塔中放出酸性气体，再生需要的热量由底部的煮沸器供给。解吸的酸性气体与水蒸气进入冷凝器，冷凝水回流入再生塔，酸性气体去硫回收装置或作其它处理。再生后的溶液流经热交换器、水冷器后用泵送到吸收塔顶部。再生塔底部连接一个再蒸馏器，用于处理副反应产物。

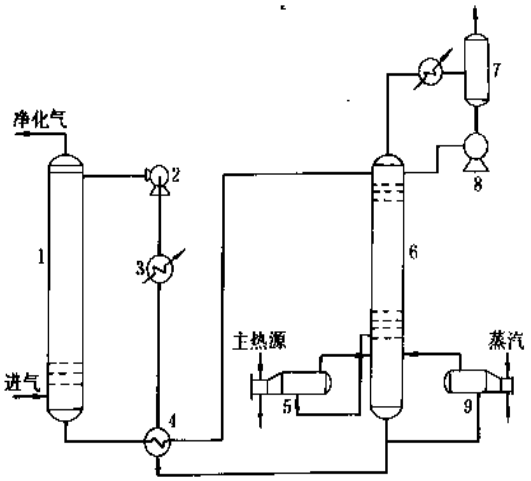


图2.32 MEA法脱除酸性气体工艺流程
1—吸收塔；2，8—泵；3—冷却器；4—热交换器；5—煮沸器；6—再生塔；7—回流液贮槽；9—再蒸馏器

MEA法的操作条件：吸收塔的操作温度一般为35～40℃，再生塔为105～108℃，再蒸馏器的操作温度为118～150℃。吸收塔可在常压到6.86MPa很宽的压力范围内操作。再生塔和再蒸馏器装置一般在0.05～0.07MPa（表压）下操作。该法可使气体中H_2S含量降低到1ppm，CO_2含量降至0.01%至0.1%，若原料气中存在COS、CS_2、HCN和O_2时，会使MEA降解，即使原料气中仅含有H_2S和CO_2时，因它们的相互反应生成COS，也会使一部分MEA降解。本方法也可用于脱除气体中二氧化碳。

(2) 二异丙醇胺法 二异丙醇胺法又称ADIP法，由Shell公司于1959年开发成功并应用于工业[2,116]，主要用于从天然气、重油裂解气中脱除H_2S。

此法使用30～40%浓度的二异丙醇胺（DIPA）水溶液。吸收塔的操作温度为38～60℃，压力为常压到6.86MPa（表压）；再生塔在较低的压力（一般接近于常压）和较高的温度（120～135℃）下操作。本法能使净化气中H_2S含量降低到100ppm以下，对其它酸性气体及COS的净化程度取决于它们的浓度和操作条件。

ADIP法的主要优点是胺降解与副反应小，因此在ADIP法中一般不需要胺回收装置，热量消耗少，再生时的热量消耗比MEA法降低近一半；溶液对碳钢腐蚀性小，大部分设备可用碳钢制作。

此法的缺点是溶剂价格比MEA贵；吸收H_2S的速度较慢；原料气中有O_2、HCN时同样会引起胺的降解。

其它胺醇法有甲基二乙醇（MDEA）法、空间位阻胺（FLEXSORE）法。此外，低温甲醇（Rectical）法和聚乙二醇二甲醚（SELEXOL）法，均可用于脱硫，请参见“气体中二氧化碳的清除”。

2.3.2. 气体中二氧化碳的清除

合成氨的原料气经变换后绝大部分的CO转化成CO_2、变换气中CO_2含量为16～40%、CO_2的脱除量随进料气中C/H比和制气方法不同而有差别，在不同情况下需要脱除的CO_2量列于表2.14。从表可见，需要脱除的CO_2量较大，脱除CO_2是合成氨生产过程中耗能较大的工序，而CO_2又是制造尿素、纯碱等产品的原料，因此脱碳方法的选择至关重要，应根据制氨所用原料，并结合工艺流程、副产CO_2的利用等各方面因素结合起来考虑。

表2.14 不同原料需要脱除的CO_2量

原　料	天然气	重　油	煤
碳氢比(重量)	3.0～3.1	7.5～10	20～35
制气方法	蒸汽转化	部分氧化	部分氧化
脱除CO_2量，m^3(标准状态)/t NH_3	635	1242	1735

脱除CO_2的方法基本上可分为两大类：化学吸收法和物理吸收法。化学吸收法大多是使用碱性溶液为吸收剂，与CO_2进行化学反应而生成化合物。加热再生时，反应逆向进行并放出CO_2。化学吸收剂吸收CO_2的容量一般同压力关系不大，故适用于气体中CO_2分压较低、净化度要求高的情况下。这类方法如热碳酸钾法、醇胺法等。物理吸收法一般用水和有机溶剂为吸收剂、CO_2的吸收完全是物理溶解过程，溶剂吸收CO_2的容量随CO_2分压的升高而上升，再生依靠简单的闪蒸解吸和汽提放出CO_2，不消耗热量。因此总能耗比化学吸收法低。物理吸收法适用于气体中CO_2分压较高的情况下，属于这类方法的有加压水洗法、低温甲醇洗法、聚乙二醇二甲醚法等。还有物理-化学吸收法，吸收剂中兼有物理吸收和化学吸收的组分，因此兼有两种吸收的特点，属于这类方法的有常温甲醇法、环丁砜法等。

2.3.2.1. 化学吸收法

(1)热碳酸钾溶液法　热钾碱法是在1950年由美国矿务局的Benson和Field开发的[2.117,2.118]。早期的热钾碱法是用25～30%浓度的热碳酸钾溶液脱除原料气中的CO_2和H_2S。吸收温度等于或接近再生温度，因此溶液再生时所需要的热量少，但是单纯的热碳酸钾溶液吸收CO_2的速度很慢，达不到很高的净化度，而且溶液的腐蚀性大。为了克服上述缺点，从60年代开始出现各种改良方法，这些方法都是在碳酸钾溶液中添加不同的活化剂形成各自的专利。各种方法的名称列于表2.15。

表2.15　各种改良热钾碱法

方法名称	活化剂	专利者
Benfield法	二乙醇胺	美国UOP
G-V法	氧化砷和氨基乙酸	意大利Giammarco
Catacarb	烷基醇胺的硼酸盐	美国Eickmeyer
Carsol法	烷基醇胺	比利时Carbochim
Flexsorb法	空间位阻胺	美国Exxon
复合催化剂热钾碱溶液法	多种活化剂	中国南京化学工业(集团)公司研究院
SCC-A法	二亚乙基三胺	中国四川化工总厂

碳酸钾溶液吸收CO_2的总反应为：

$$CO_2+K_2CO_3+H_2O\longrightarrow 2KHCO_3$$

加入活化剂(B)后的碳酸钾溶液吸收CO_2的机理可用下式表示：

$$CO_2(溶解)+B\longrightarrow CO_2\cdot B$$
$$CO_2\cdot B+H_2O\longrightarrow HCO_3^-+H^++B$$

按上述反应溶液吸收CO_2的过程由两步构成：首先是溶解的CO_2与活化剂生成中间化合物$CO_2\cdot B$，第二步是中间化合物水解生成HCO_3^-并释放出活化剂，重新利用。

对于有机胺活化剂，其反应机理[2.119]可写成：

$$CO_2+RR'NH\longrightarrow RR'NCOOH$$
$$RR'NCOOH+H_2O\longrightarrow HCO_3^-+H^+RR'NH$$

Leder与Astarita对以上反应机理进行过较深入的研究，并提出有机胺促进CO_2吸收的"穿梭(shuttle)"机理模型[2.119,2.120]。

碳酸钾溶液吸收H_2S的反应如下：

$$K_2CO_3+H_2S\longrightarrow KHCO_3+KHS$$
$$2KHCO_3\longrightarrow K_2CO_3+CO_2+H_2O$$
$$2KHS\longrightarrow K_2S+H_2S$$

COS、CS_2在碳酸钾溶液中按如下反应水解生成H_2S和CO_2，其速度随温度的升高而增大，因此碳酸钾溶液在高温下能脱除COS、CS_2等有机硫化合物。

$$COS+H_2O\longrightarrow H_2S+CO_2$$
$$CS_2+2H_2O\longrightarrow 2H_2S+CO_2$$

用实验方法测定的K_2CO_3-$KHCO_3$-CO_2-H_2O系统的气液平衡数据参见文献[2.121]、[2.122]，碳酸钾溶液的相对密度、粘度、比热容等物化数据参见文献[2.123]。加入活化剂后对平衡与吸收速度会有一定影响，其数据参见文献[2.124]、[2.125]。

热碳酸钾法工艺流程有三种类型：一段吸收一段再生、两段吸收一段再生、两段吸收两段再生。大型合成氨厂大多采用两段吸收两段再生流程，其典型工艺流程如图2.33所示。变换气进入吸收塔，在塔内与向下流动的碳酸钾溶液充分接触，CO_2被吸收，净化后的气体自塔顶引出。从吸收塔底部引出的富液先经透平回收能量，然后再送至再生塔顶部，从再生塔中部引出的半贫液用泵打到吸收塔中部，而从再生塔底部引出的贫液经冷却器冷至70℃用泵送到吸收塔顶部喷淋。再生塔顶部出来的CO_2与水蒸气进入冷凝器，将水蒸气冷凝下来后分离，得到高浓度的CO_2气体，送去制造尿素或作其它用途。在此流程中进吸收塔顶部的贫液量要比进入中部的半贫液量少得多，吸收塔的上部的气量也比下部少得多，因此吸收塔制成上小下大，再生塔则制成上大下小的型式。吸收塔和再生塔一般都采用填料塔，塔内填充碳钢制和不锈钢制的鲍尔环或阶梯环。在用筛板塔时要考虑溶液的起泡性。

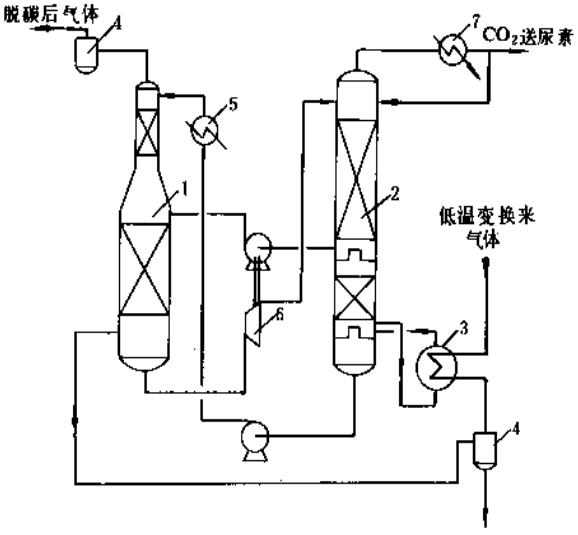


图2.33　二段吸收二段再生的热钾碱法工艺流程
1—吸收塔；2—再生塔；3—再沸器；4—分离器；5—换热器；6—水力透平；7—冷凝器

应用较多的改良热钾碱法有如下几种：

a. Benfield 法 这是目前合成氨厂使用最多的一种方法。本法是在碳酸钾溶液中加入3%左右的二乙醇胺(DEA)作活化剂，0.5%的V_2O_5作缓蚀剂[2.126]。

Benfield 法的工艺流程在近几年有较多的改进，如低热耗[2.127]Benfield 法选用蒸汽喷射器或蒸汽压缩机使再生热耗量减少。用四级喷射器热耗可节省35%，而用机械式蒸汽压缩机(MVP)热耗可降低40～70%，也可在前面二级用蒸汽喷射器，最后一级用蒸汽压缩机，用喷射器的投资约增加1%，用机械压缩机的投资约增加16%。因此，究竟如何选择，应根据工厂的电与蒸汽的比价而定。近几年来又开发了变压再生的节能技术[2.128]，使热耗进一步降低至1600kJ/m³(标准状态)CO_2。

在大型合成氨厂使用 Benfield 法脱除变换气中CO_2的典型操作条件如下：

总碱度 27～30%K_2CO_3

原料气中CO_2 18%

净化气CO_2 0.1%

转化度(K_2CO_3转化成$KHCO_3$的%) 贫液0.25～0.30，半贫液0.40～0.42，富液0.75～0.83

温度 贫液70～75℃，半贫液110～115℃，富液115～120℃

压力 吸收2.8MPa(表压)，再生0.06MPa(表压)

在 Benfield 法除采用二乙醇胺外，还开发了其它新型活化剂[2.129]。

b. G-V 法 早期的 G-V 法是用As_2O_3为活化剂，同时它也起缓蚀剂作用。As_2O_3是一种效率较高的活化剂，但由于溶液剧毒，现已不采用，而用新的无毒活化剂代替。目前 G-V 法使用的无毒活化剂是氨基乙酸(NH_2CH_2COOH)，溶液中氨基乙酸的浓度为30～50g/L，浓度再高也不能提高吸收效率[2.130]。G-V 法同样用V_2O_5作为缓蚀剂。除了用钒做缓蚀剂外，中国有的工厂用H_2SiO_3作缓蚀剂，获得良好的效果，只要控制好SiO_2浓度(根据溶液中K_2CO_3的浓度)，硅就不会在塔中析出[2.131]。

改进的 G-V 法工艺流程是双塔再生的节能流程，其再生热耗可降低至2717～2512kJ/m³(标准状态)CO_2[2.132]。

c. 复合催化热钾碱法 此法是中国南京化学工业(集团)公司研究院于80年代初开发的[2.133]，它是在碳酸钾溶液中加入几种化学物质组成的复合活化剂，其中一种有机胺与CO_2有很高的分子反应速率常数，以很高速率吸收CO_2生成氨基甲酸酯。而复合催化剂中另一种活化剂能加快氨基甲酸酯的分解与水解，放出游离胺再用于吸收，因而加快了碱液吸收和解吸CO_2的速率。对比了含有各种不同活化剂的热钾碱溶液吸收CO_2速率，复合活化剂优于氨基乙酸和二乙醇胺，并且CO_2在热钾碱溶液中的解吸速度也比二乙醇胺活化的溶液快[2.134,2.135]。

复合催化热钾碱法已用于中国大、中型氨厂，它可以在不改变生产设备和工艺流程的情况下，只改变溶液组成，就能达到提高CO_2吸收速率和降低再生热耗的目的，并且溶液不起泡，操作稳定，化学药品的消耗也少[2.135]。

该方法的主要操作条件和指标：

吸收压力 1.2～2.8MPa

再生压力 0.05MPa

贫液温度 75℃

半贫液温度 103℃

再生温度 114℃

进气CO_2含量 18～32%

净化气CO_2含量 <0.1%

溶液组成 K_2CO_3 25～30%

活化剂 30g/L

V_2O_5 7g/L

再生热耗和消耗指标与 Benfield 法相同。

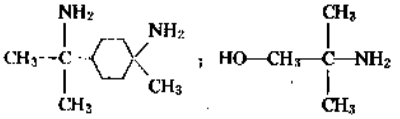
d. SCC-A 法 SCC-A 法是中国四川化工总厂于70年代初开发并应用于工业[2.136]。它是用二亚乙基三胺(DETA)[$H_2N—CH_2—CH_2—NH\ \ CH_2—CH_2—NH_2$]作活化剂。试验室的对比试验表明：二亚乙基三胺的活化吸收速率增大因子大于二乙醇胺与氨基乙酸。有关 DETA 活化热钾碱液吸收及解吸CO_2动力学的研究可参见文献[2.137]。

SCC-A 法已在工业上使用[2.138]，操作稳定，净化气中CO_2含量<0.1%，溶液吸收CO_2能力18～23m³(标准状态)CO_2/m³。

热钾碱法中还有 Catacarb 法和 Carsol 法等，在 Catacarb法中加入的活化剂与O_2和H_2S同时接触时，溶液仍能保持稳定，故此方法也可用于脱除H_2S。

e. 空间位阻胺法(Flexsorb 法) Exxon 公司于70年代中期开发了用于选择性脱除H_2S的 Flexsorb SE，用于同时脱除H_2S和CO_2的 Flexsorb PS，以及用于脱除CO_2的 Flexsorb HP[2.139～2.141]。

所谓空间位阻胺乃是氨基位于叔碳原子上的伯胺，或氨基位于仲碳原子或叔碳原子上的仲胺。例如：



1,8-苎烷二胺(MDA) 2-氨基-2-甲基-1-丙醇

此类位阻胺不会形成稳定的氨基甲酸盐，从而所有的胺都能发挥活化剂作用。

Flexsorb SE 是用一种位阻胺的水溶液选择性脱硫，与CO_2反应速率很慢，而H_2S吸收速率因酸碱中和的质

子反应仍有很高的水平。Flexsorb SE 比 MDEA 具有更高的 H_2S 吸收能力，可在更低的溶液循环量下操作，并使投资和能耗降低。Flexsorb SE 与 MDEA 的脱硫能力比较列于表 2.16。

表 2.16　Flexsorb SE 与 MDEA 的脱硫能力比较

指　标	MDEA 为 100 的相对数值
溶液循环量	41
蒸汽消耗	51
再生塔直径	69
再生塔高度	87
投　资	74
操作费用	57

Flexsorb PS 为同时脱除 H_2S 与 CO_2 的位阻胺吸收剂，它与传统的醇胺溶液相比吸收能力大 30% 左右[2.142]。

Flexsorb HP 用于脱除 CO_2，是在碳酸钾溶液中加入空间位阻胺作活化剂，空间位阻胺对碳酸钾溶液吸收 CO_2 的促进作用比其它常规胺强。图 2.34 表示空间位阻胺除了对动力学吸收速度促进作用明显加强之外，对碳酸钾溶液热力学循环吸收能力提高也相当显著，尤其在吸收塔底液相 CO_2 分压高端的平衡溶解度曲线上，空间位阻胺溶液的碳化度明显高于常规胺活化热碱法。因此如图 2.35 所示，空间位阻胺催化热碱溶液的吸收能力显著提高。空间位阻胺与传统 Benfield 法的 DEA 活化剂相比，溶液循环量约降低 11%，再生蒸汽消耗亦降低 14% 左右[2.143~2.145]。将 Flexsosb HP 活化剂改换到传统的热碳酸钾系统中，可提高装置的能力，节约能量，较原有系统具有明显的优越性。

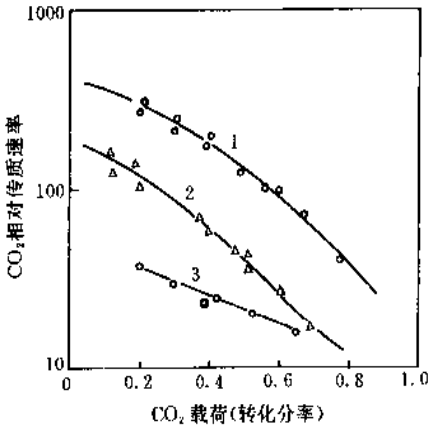


图 2.34　空间位阻胺对传质速率的增加
1—空间位阻胺；2—DEA；3—单纯 K_2CO_3 溶液

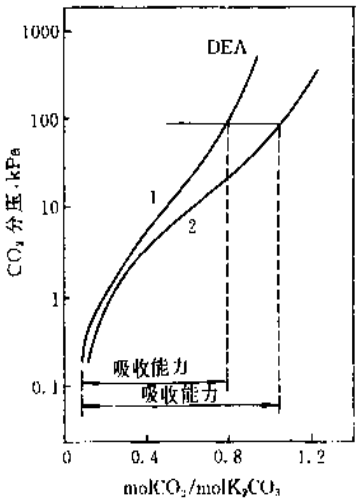


图 2.35　空间位阻胺和 DEA 对碳酸钾溶液的吸收能力
1—DEA；2—空间位阻胺

用于脱二氧化碳的空间位阻胺法的工艺流程与传统的热钾碱法相同。

(2) 甲基二乙醇胺法 (MDEA)　甲基二乙醇胺 (MDEA) 的分子式 $CH_3N(CH_2CH_2OH)_2$，分子量 119.2；沸点 247℃，粘度 (20℃) 101×10^{-3}Pa·s；20℃时的蒸气压 1.33Pa(0.01mmHg)。

MDEA 用于脱硫在 40 年代由 Fluor 公司进行过中间试验[2.146]，MDEA 法适用于从高浓度气体中选择性吸收 H_2S，MDEA 吸收 H_2S 和 CO_2 的速度之比 (选择性) 为 27[2.147]，此法的工艺流程与一般胺法相同。吸收塔的操作温度一般在 26～50℃，再生塔的操作温度 115～121℃，吸收塔可以在从常压到 7MPa 很广的范围内操作，再生塔一般在较低压力 0.05～0.07MPa 范围内操作。

1970 年 BASF 公司将 MDEA 用于脱除 CO_2。它是使用 45～50%浓度的 MDEA 水溶液，并添加活化剂以增快 CO_2 的吸收速度[2.148~2.151]。BASF 公司开发了五种不同活化剂组分和浓度的 AMDEA01 至 AMDEA05 溶液供不同目的选择使用[2.152]。

MDEA 为叔胺，它与 CO_2 的化学反应如下：

$$CO_2+H_2O+R_3N \rightleftharpoons R_3NH^++HCO_3^-$$

从以上反应式可见，MDEA 与 CO_2 反应不会生成稳定的氨基甲酸盐，而生成不稳定的碳酸氢盐，因此加热较易再生。

MDEA 溶液吸收酸性气体的平衡分压数据参见文献[2.153,2.154]。MDEA 溶液吸收 H_2S 为瞬间可逆反应，其吸收速率决定于酸气在气膜中的扩散速率和反应物在

液膜中的扩散速率。单纯的MDEA溶液吸收CO_2的速度较慢，故在溶液中添加了活化剂以加快吸收和再生速率。

MDEA的工艺流程如图2.36，吸收为二段吸收，合成气在压力下进入吸收塔，下段用降压闪蒸后的溶液进行吸收，上段用经过蒸汽加热再生的溶液进行洗涤。从吸收塔出来的富液先通过用高压蒸汽闪蒸的高压闪蒸槽，闪蒸出来的气体含有较多的氮和氢，以及烷烃，压缩后送回吸收塔。高压闪蒸槽出来的溶液进低压闪蒸槽，减压，释放出大部分CO_2，出口的半贫液大部分用泵打入吸收塔下段，小部分送往蒸汽加热的再生塔再生，所得贫液送入吸收塔上段。再生塔顶含蒸汽和CO_2的气体，送入低压闪蒸槽作为脱气介质使用。

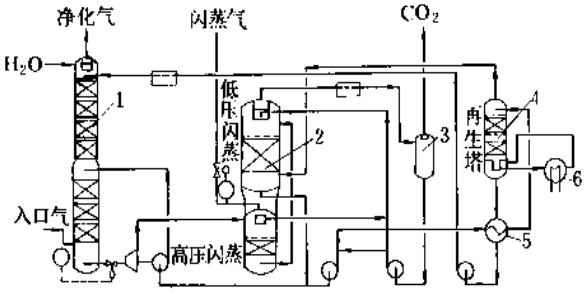


图2.36 活化MDEA脱CO_2工艺流程
1—吸收塔；2—闪蒸槽；3—分离器；
4—再生塔；5—换热器；6—煮沸器

活化MDEA工艺操作条件：

吸收压力 <12MPa

CO_2分压 0.05～0.5MPa

吸收温度 40～90℃；

再生压力 0.05～0.19MPa。

MDEA消耗指标：

电 1kW·h/kmol CO_2；

热量 32～42.5MJ/kmol CO_2

MDEA消耗 0.02kg/t NH_3

CO_2纯度 >99.5%

CO_2回收率 >99%

净化气中CO_2 <0.1%。

MDEA法目前主要用于新建的氨厂，也用于对原来使用MFA法的工厂改造，可使能耗降低[2.154]。

2.3.2.2. 物理吸收法

(1)加压水洗法 加压水洗法脱除气体中CO_2很早就在合成氨生产中采用，是一个古老的方法。利用气体在水中的溶解度[2.155]，在加压下用较低温度的水作为吸收剂，吸收气体中CO_2，洗涤水通过减压膨胀和吹空气使水中CO_2全部脱吸放出，水循环使用。水洗操作压力一般为1.2～2.94MPa之间，水洗后气体中残余CO_2含量在1%左右，再要降低便不经济。故水洗后一般采用铜氨液法除去残余的CO和CO_2。

由于一部分氢也溶解在水中，在脱吸时随CO_2放出，故氢损失约占合成气的3～5%。

CO_2在水中溶解度不高，所以吸收需要水量很大，水泵动力消耗高，设备也较庞大。早期水洗塔采用填料塔，以后改用筛板、双溢流孔板等多种板式塔结构，生产能力比原来填料塔有很大提高[2.156]。加压水洗法现在采用者极少，已属于被淘汰之列。

(2)低温甲醇洗(Rectisol) 本法用工业甲醇为吸收剂，属于物理吸收。气体中硫化物和CO_2均易溶于甲醇。由于甲醇易挥发，吸收过程在低温下进行，提高压力有利于吸收。在合成氨生产中用重油或煤为原料时，多采用本法，将脱硫和脱CO_2联合起来，在同一套装置内进行。

低温甲醇法的工业生产装置最初是由德国的Linde和Lurgi公司联合开发的。1954年首先在南非Sasolbury以煤为原料合成液态燃料的工厂中建成，用于净化加压鲁奇炉制得的煤气。脱除硫化物和能聚合的胶状不饱和烃类至1ppm，并脱二氧化碳至约1%，回收的烃类进一步加工，而硫化物和二氧化碳则放空[2.157,2.158]。

该法用同一种溶剂甲醇就可同时或分段脱除H_2S、CO_2和各种有机硫、NH_3、HCN、C_2H_2、C_3及C_3以上的气态烃、胶质、水汽等，并能达很高的净化度，例如能把总硫脱至<0.2mg/m³(标准状态)，同时能把二氧化碳脱至10～20ppm。甲醇对H_2、N_2、CO的溶解度相当小，且在溶液减压闪蒸过程中优先解吸，因而可通过分级闪蒸来回收。一些气体在甲醇中的溶解度系数与温度的关系可参见图2.37[2.159]。

从图可见，随着温度降低CO_2、H_2S以及别的易溶气体在甲醇中的溶解度系数增长较快，而氢、氮变化不大。即随着吸收温度降低，甲醇对酸性气体的选择吸收能力提高。因此，此法宜在较低的温度下操作。另外，为减少溶剂甲醇的挥发损失，也应考虑在较低温度下运行。所以该法须附设冷冻装置。冷冻深度一般为－35～－45℃。

该法适应性较广，一般不受进料气成分的限制。甲醇循环量取决于进塔气流量、温度和压力，基本上不受进料气组成变化的影响。吸收操作压力应在3.0MPa以上。在低压下吸收是不经济的。该法用于以煤为原料的气体净化具有明显的优点[2.160]。

由于低温下甲醇对酸性气体的吸收量很大，进入吸收塔的循环甲醇量就相对较少。二氧化碳在甲醇中的溶解热约为12～18MJ/kmol。因此，当进料气中二氧化碳分压较高时，吸收过程中所释放出的气体溶解热将使甲醇显著升温，而妨碍进一步吸收；为维持较好的吸收效果，在吸收塔的中下部需设中间冷却器。富液在分级闪蒸过程中，由于气体解吸，温度逐渐下降；最低温度可达－60℃左右。因此，装置中最低温度不是冷冻剂的蒸发温度，而是在解吸过程中和吸水塔顶部。这些部位必须使用

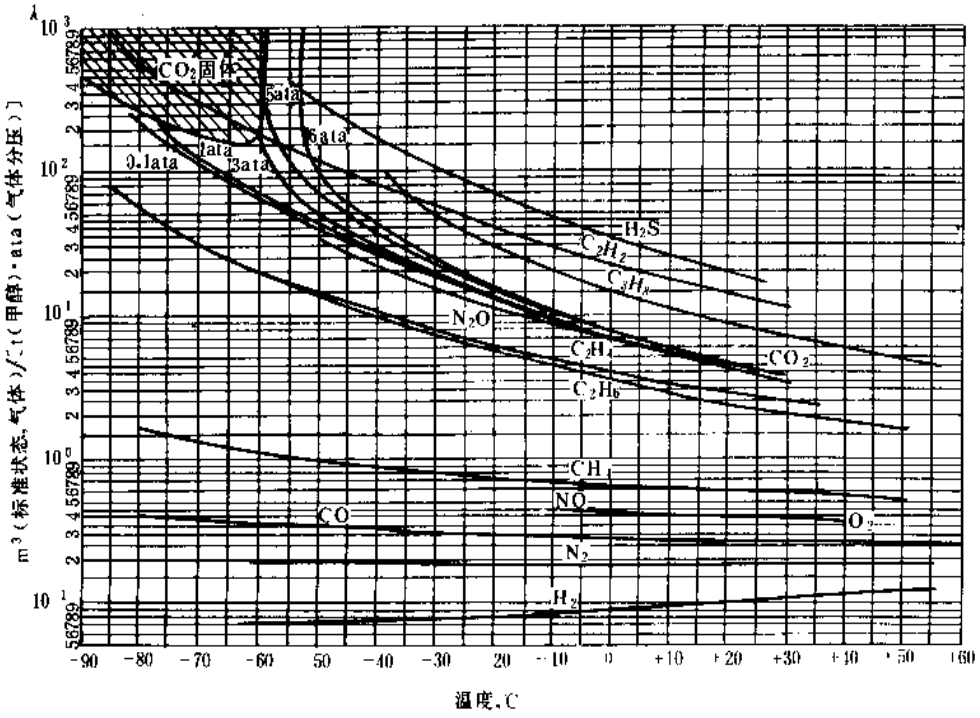


图 2.37　一些气体在甲醇中的溶解度系数

1ata=98.0665kPa(绝)

耐低温钢材。

溶液的再生，一般按下列三种方式选用：

a. 减压闪蒸、解吸　包括使用真空泵维持在低于大气压力下的进一步解吸。此方式可回收 H_2、N_2、CO 等有用气体，并获得较高纯度的 CO_2 气。但不能使溶液彻底再生。纯 CO_2 气的产率一般仅是进料气中 CO_2 总量的 50～75%，如辅以真空解吸，则可增加到 65～85%。进料气中 CO_2 分压越高或最终解吸压力越低，可回收的纯 CO_2 气也越多。

b. 以氮气气提的方式提出溶于甲醇中的二氧化碳　气提气量越大或气提操作温度越高或压力越低，溶液的再生效果就越好。气提气量和塔板数足够时，能使溶液中基本上不残留二氧化碳。

c. 热再生　使溶液升温，在热再生塔中使溶液于泡点温度下由甲醇蒸气来气提，能使溶液彻底再生。热源为低压蒸汽或其它低位热源。热源温度应比热再生压力下的甲醇沸点高 20℃以上，使煮沸器内有足够的传热温差。

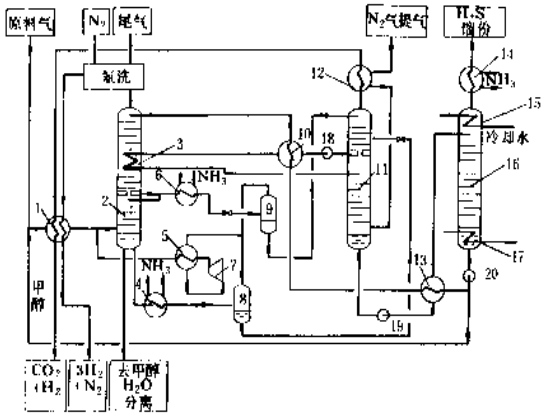


图 2.38　低温甲醇洗脱硫和脱二氧化碳的工艺流程

1,5,10,12,13—换热器；2—吸收塔；3—塔内换热器；4,6,14—氨冷器；7—循环压缩机；8,9—闪蒸器；11—气提塔；15—水冷器；16—热再生塔；17—加热器；18,19,20—泵

当合成氨生产中变换后气体中含有硫化氢和氧硫化碳，低温甲醇洗装置的流程较为复杂，如图 2.38 所示。公用工程消耗列于表 2.17。吸收塔的下部为脱硫段，中上部为脱二氧化碳段。脱二氧化碳段底部引出的富液分出约三分之二经氨冷器后去闪蒸，其余约三分之一入脱硫段吸收硫化物。进料气带来的硫化物几乎全部在脱硫段被吸收。由于进入脱硫段的甲醇富液中二氧化碳含量已近乎饱和，故富液在脱硫段很少再吸收二氧化碳，而着重吸收那些溶解度更大的物质。由于这些物质在进料气中的含量颇少，故溶液在脱硫段温升不大。甲醇液中的二氧

化碳不仅不妨碍吸收硫化物，还有增强作用。从脱硫段底部引出的含硫富液，经氨冷器后去闪蒸器减压闪蒸。闪蒸出来的气体也经循环压缩机回收到进料气中。从闪蒸器底部引出的富液进一步减压后导至气提塔的上段下部，解吸气中的硫化物又被从塔顶下来的无硫溶液所吸收，使从塔顶出去的气体中含硫＜5ppm，以防止污染环境。控制气提气量使气提塔底的贫液中仅残留少量二氧化碳，但含有几乎全部的硫化物。此液经泵和换热器升温后入热再生塔。热再生塔彻底再生过的无硫甲醇，由泵升压并通过换热器和冷却后返回吸收塔。从热再生塔顶部出来的气体，含有相当量的甲醇蒸气，须降温分凝甲醇；甲醇液返回热再生塔，而不凝气即为硫化氢馏分，降温后送往硫回收设备。

表 2.17 处理含硫气体的甲醇洗装置的公用工程消耗(产氨 1000t/d)

项 目	数 据
电力(泵、循环压缩机，气提气鼓风机)，kW	90
低压蒸汽(甲醇-水分离)，GJ/h(Gcal/h)	20.93(5)
气提气(干基)，m^3(标准状态)/h	4200
冷却水($\Delta t=10℃$，不包括压缩机)，m^3/h	320
甲醇损失，kg/h	35
冷冻能力，GJ/h(Gcal/h)	7.12
冷冻温度，℃	−35
如采用氨吸收制冷，则加上：	
附加电力，kW	50
附加蒸汽，GJ/h(Gcal/h)	20.93(5)
附加冷却水，m^3/h	680
如采用压缩制冷，则加上：	
附加电力，kW	1050
附加冷却水，m^3/h	500

从吸收塔顶部出去而净化后的气体中含二氧化碳＜50ppm，而总硫＜1ppm，可于约−57℃温度下直接送往液氮洗装置的杂质吸附器。从液氮洗装置返回的很纯净的合成气，约−60℃，经换热器等回收冷量后去合成气压缩机。

该装置如装有二氧化碳回收设备，二氧化碳回收率约70%，二氧化碳气的纯度约99%。

甲醇价廉，易得。虽然甲醇有毒，但实践证明，设计中采取有关措施后，不会污染环境，也不会毒害操作人员；设备和管道材料一般可用优质碳钢，但低温部分须符合低温用材规定，应使用耐低温的低合金碳钢。在甲醇-水分离系统，由于操作温度较高，为防止碳钢设备和管道被酸性组分腐蚀，须加碱以控制溶液的pH值，或者使用耐腐蚀材料。

低温甲醇洗装置的投资通常高于其它方法的脱碳装置。但由于低温甲醇洗能够在一个装置中同时脱去硫化物及其它杂质，且净化度很高，因而同采用别的脱硫和脱碳装置的综合投资相比，其投资并不特别高。又因甲醇价廉，如计及第一次溶剂费用，更是如此。

低温甲醇洗装置与液氮洗装置结合使用时更为合理。经甲醇吸收塔处理过的气体已经干燥，且已低温，可直接送往液氮洗装置，不需再预冷和干燥。此外，进料气中可能存在的微量不饱和烃经甲醇洗涤而脱去，有利于液氮洗装置的安全运行。

(3)聚乙二醇二甲醚法(Selexol) 本法是美国 Allied 化学公司于1965年开发成功。第一套生产装置用于合成氨厂原料气脱除 CO_2[2.161]。以天然气为原料蒸汽转化的大型氨厂采用聚乙二醇二甲醚脱 CO_2 的能耗仅为 $0.293\times10^6kJ/tNH_3$，使氨厂的总能耗降低。聚乙二醇二甲醚溶剂也能用于脱硫，它对 H_2S、CS_2、C_4H_4S、CH_3SH、COS 等硫化物有较高的吸收能力，能选择性吸收 H_2S。溶剂本身稳定，不分解，较高的化学稳定性，损耗少，对普通碳钢腐蚀性小，无毒性，也不污染环境[2.162,2.163]。

聚乙二醇二甲醚溶剂的分子式 $CH_3—O—(C_2H_4O)_n—CH_3$，式中 $n=3\sim9$；分子量 280～315；凝固点 −22～−29℃；闪点 151℃；密度 131g/L(25℃)；粘度 $5.8\times10^{-3}Pa\cdot s$(25℃)；表面张力 $34.3\times10^{-5}N/cm$(25℃)；溶解热：CO_2 374.30kJ/kg，H_2S 443.80kJ/kg，CH_4 和其它烃 175.85kJ/kg[2.164～2.166]。

聚乙二醇二甲醚溶剂的蒸气压很低，在25℃时的蒸气压＜1.33Pa(0.01mmHg)，它比甲醇，*N*-甲基吡咯烷酮和碳酸丙烯酯等溶剂的蒸气压低得多(如图2.39)，因此挥发损失少。各种硫化物在聚乙二醇二甲醚溶剂中的溶解度如图2.40所示[2.165]，H_2S 在溶剂中的溶解度也较高，因而该法适用于含硫化物的气体，处理后气体中 H_2S 可减至约1ppm，CO_2＜0.1%。有机硫的脱除效率一般为60～70%。

在氨厂用聚乙二醇二甲醚溶剂脱除 CO_2 的工艺流程如图2.41所示。气体在吸收塔内与溶剂逆流接触，净化后气体从塔顶出来，吸收 CO_2 后的富溶剂经透平回收能量后进高压闪蒸槽，放出的含氢弛放气用压缩机打回吸收塔。溶剂依次进中间闪蒸槽和低压闪蒸槽，弛放出的高浓度 CO_2 送至压缩机。Selexol 溶剂用泵打入再生塔顶部，再生塔底部通入空气或氮气(用空气时溶剂不应含硫)，再生后的贫溶剂打回吸收塔重复使用。再生塔顶部放出的含 CO_2 空气放空。在用天然气制合成氨并进一步制成尿素需要全部回收 CO_2 时，此空气可送至工艺空气压缩机入口，作为二段转化炉所用空气。聚乙二醇二甲醚能选择性吸收 H_2S，也能同时脱除 CO_2。因此，可针对不同的用途选用不同的流程[2.167～2.171]。

聚乙二醇二甲醚工艺的操作条件：吸收塔的操作压力通常为3.43～6.86MPa，再生塔压力为0.03MPa，吸收

温度为－5～38℃。聚乙二醇二甲醚法可用于脱除重油与煤部分氧化法制得的气体中硫和二氧化碳，每处理1000m³(标准状态)含 H_2S 0.5%、CO_2 35%的气体，在净化气中 H_2S<0.1ppm，CO_2 0.1%，吸收压力 3.43MPa 时的消耗一般为：蒸汽 72kg，冷却水 45m³，电 32kW·h，溶剂损耗<0.01kg。

BASF 公司开发了一种聚乙二醇甲基异丙醚的混合溶剂称为 Sepasolv MPE 工艺[2.172]，溶剂性质同聚乙二醇二甲醚相类似。

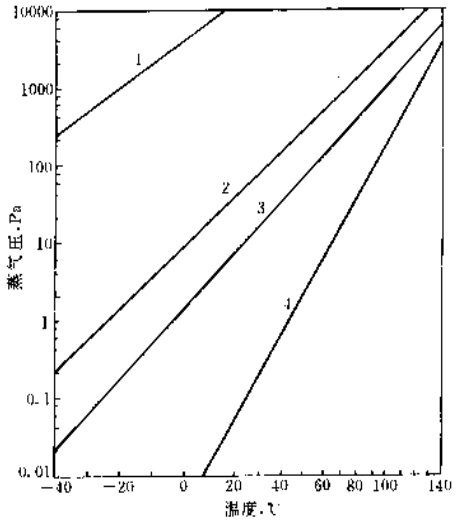


图 2.39　几种物理溶剂的蒸气压

1－甲醇；2—*N*-甲基吡咯烷酮；3—碳酸丙烯酯；4—聚乙二醇二甲醚

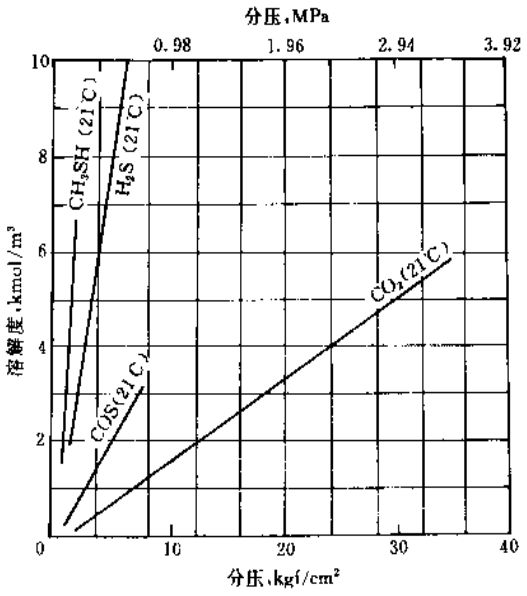


图 2.40　各种硫化物在聚乙二醇二甲醚中的溶解度

1kgf/cm²=98.067Pa

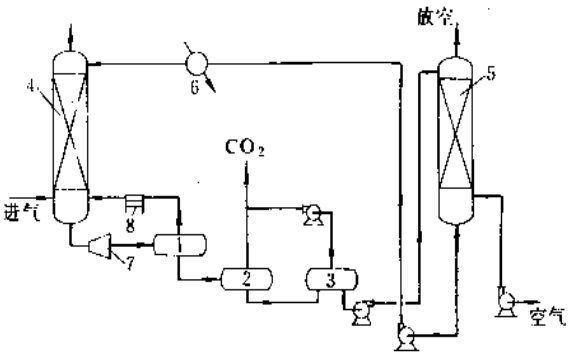
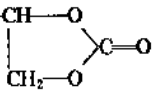


图 2.41　聚乙二醇二甲醚法脱 CO_2 工艺流程

1—高压闪蒸槽；2,3—低压闪蒸槽；4—吸收塔；5—再生塔；6—贫液冷却器；7—水力透平；8—气体循环机

(4) 碳酸丙烯酯法　1960 年美国 Fluor 公司开始应用碳酸丙烯酯溶剂从高压的天然气中脱除 CO_2[2.173]，称碳酸丙烯酯法(简称碳丙法)，CO_2 含量可从 50%降到 1～2%，1976 年该公司进一步将此法用在天然气为原料的大型合成氨厂[2.174]。

碳酸丙烯酯物理性质见参考文献[2.175]；分子结构式：



；沸点 240℃(0.1MPa)；冰点－55℃；密度 1210g/L(15.5℃)；粘度 2.09×10^{-3}Pa·s(25℃)；比热容 1.40kJ/(kg·℃)(15.5℃)；溶剂蒸气压 6.67Pa(15.5℃)；溶解热：CO_2 14.65kJ/mol，H_2S 15.49 kJ/mol。溶剂不太稳定，在温度大约 90℃下，碳酸丙烯酯会与水、CO_2 缓慢反应，也和氨、胺类反应。

碳酸丙烯酯对 CO_2 的吸收能力在相同条件下约为水的 4 倍，各种气体在碳酸丙烯酯中的溶解度数据列于表 2.18。更详细的溶解度数据参见文献[2.175～2.177]。

表 2.18　各种气体在碳酸丙烯酯中的溶解度系数

(t=25℃，p=0.1MPa)

溶　质	C_2H_2	CO_2	CO	H_2	H_2S	COS	CH_4	N_2
溶解度系数	8.6	2.6	0.5	0.03	12.0	5.0	0.3	0.0

用碳丙法脱除变换气中 CO_2 的工艺流程如图 2.42 所示。变换气在吸收塔内与碳酸丙烯酯逆流接触，净化后的气体须经分离与洗涤后进压缩机，吸收了 CO_2 后的碳酸丙烯酯溶液经过透平回收能量后进入中间闪蒸槽，闪蒸气经洗涤后回收，出闪蒸槽的溶液进入常压解吸段，在此放出的 CO_2 回收作尿素的原料或其它用途。为了回收更多 CO_2，溶剂继续至下节真空解吸段解吸回收 CO_2，最后溶剂进入气提塔，在气提塔下部用鼓风机送入空气进

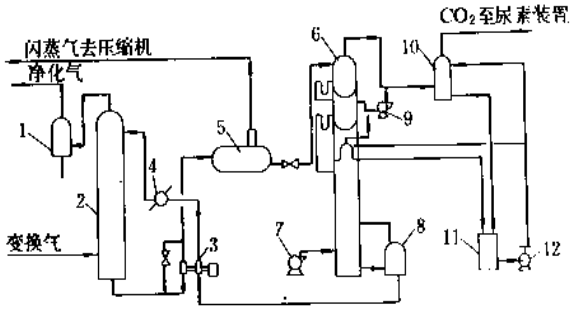


图 2.42 碳丙法脱除 CO_2 工艺流程

1—分离器;2—吸收塔;3—碳酸丙烯酯泵;4—冷却器;5—闪蒸槽;6—常压解吸、真空解吸、气提塔;7—空气鼓风机;8—循环槽;9—抽气机;10—回收塔;11—稀液循环槽;12—稀液泵

行气提,气提气经洗涤后放空。因为碳酸丙烯酯的蒸气压较高,因此各段气流均经洗涤回收,采用分级洗涤的方法,使吨氨的碳酸丙烯酯损耗在 1.0kg 左右。

碳丙法用于变换气脱除 CO_2 的操作条件与消耗指标如下:吸收压力 1.8MPa,吸收温度小于 40℃,进口气中含 CO_2 26%,净化气中含 CO_2 1%,溶剂吸收 CO_2 能力 8～9m^3CO_2(标准状态)/m^3,降低吸收温度或提高吸收压力都可降低净化气中 CO_2 含量和提高吸收能力。消耗指标(以 t 氨计):水 19t,电 120kW·h,碳酸丙烯酯损耗 1kg。

碳丙法再生不消耗热量,因此能耗较低,流程比较简单,但碳丙法主要适用于净化度要求不是很高的流程中。

2.3.2.3. 物理化学吸收法

(1)常温甲醇法(Amisol) 本法是德国 Lurgi 公司于 60 年代开发的[2.97],1973 年第一次用于工业生产,是以甲醇为基本溶剂,加入适量的 DEA 或其它有机胺。典型的溶液组成为:甲醇 60%,DEA38%,水 2%。

本方法属于物理-化学吸收法,在吸收过程中,一方面 H_2S 或 CO_2 等酸性气体溶解于甲醇,另一方面 DEA 等可与溶解的 H_2S、CO_2、COS 等组分起化学反应,在 CO_2 分压较高时以物理吸收为主,在 CO_2 分压较低时,以化学吸收为主,综合两者的优点,具有应用范围广,净化度高的优点,吸收在加压和常温下进行,能同时脱除气体中 CO_2、H_2S、COS 和其它有机硫化合物,可使净化气中总硫含量降至<1ppm,CO_2 含量<200ppm。

原料气于温度 48℃,压力 5.3MPa 下进入吸收塔底部,吸收塔由三段组成,下部为预洗段,在预洗段中气体与精甲醇接触并被干燥。中部为主洗段,气体与 Amisol 溶液逆流接触,脱除大部分 H_2S 和 CO_2。上部为终洗段,气体与深度再生的吸收液接触,最终脱除酸性气体。脱硫后的气体进水洗塔用水洗涤,以回收甲醇。

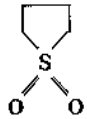
吸收塔主洗段出来的富液减压后送到再生塔。在再生塔中,吸收了大部分酸性气体的富液被上升的甲醇蒸气解吸,甲醇蒸气与酸性气体从塔顶出来经水冷,氨冷后放出处理。再生后的吸收液从底部排出,大部分由贫液泵送至主洗段,小部分送至深度再生塔顶部。从深度再生塔底部出来的溶液用另一泵打至吸收塔顶部精洗段。深度再生塔下部再沸器的热源由甲醇-水塔顶部排出的甲醇蒸气冷凝提供。

本法吸收温度在 35℃左右,再生温度 85～90℃,因而可以利用热水等低位能废热。溶液吸收酸性气体的能力约为 26m^3CO_2(标准状态)/m^3 溶液。

本法的缺点是当气体中同时存在 CO_2 与 H_2S 时,不能选择性脱除 H_2S,因此用于脱硫时再生气中 H_2S 浓度较低,不利于硫的回收。此外,常温下甲醇溶剂消耗也较大。

本法的消耗指标[以脱除 1000m^3(标准状态)CO_2 计]:电 270kW·h,冷却水 0.95GJ,热量 15.4～20.5GJ。

(2) 环丁砜法(SULFINOL)[2-180] 本法是美国 Shell 公司于 60 年代初期开发的[2-181]。吸收溶液由环丁砜、二异丙醇胺和水组成,根据用途可以有不同的配比,一种典型的组成是 45% 二异丙醇胺,40%环丁砜,15%水。本方法主要用于天然气脱硫,个别合成氨厂用于脱 CO_2。

环丁砜的化学学名是 1,1-二氧化四氢噻吩。其物理性质:分子结构式  ;分子量 120.17;密度 1261g/L(30℃);沸点 286℃;粘度 10.3×10^{-3}Pa·s(30℃);凝固点 27.8℃;比热容 1.5kJ/(kg·℃)(30℃)。

环丁砜对水、酸、碱、氧等均稳定,挥发性小,无毒,对酸性气体(包括有机硫化合物)的吸收是物理溶解作用,其溶解度与酸性气体的分压成正比。二异丙醇胺对酸性气体的吸收是典型的化学反应,当气体中 CO_2 分压小时以化学吸收为主,CO_2 分压高时物理吸收为主;因此环丁砜法中砜-胺混合液的吸收是物理与化学吸收的总和。

环丁砜法的工艺流程与胺法相似。吸收塔的操作压力从常压到 6.85MPa(表压)。在较高压力下操作,有利于吸收。贫液温度为 35～50℃,解吸塔一般在接近常压下操作。

该法的最大优点是净化度高,吸收速度快,在脱 CO_2 同时能脱除 H_2S 及有机硫,净化气中总硫可达<1ppm,CO_2<0.1%。但该法的缺点再生热耗高,溶剂价格也贵,在甲烷化流程,脱碳后气体需用清水洗涤,以除去其中环丁砜溶液和饱和蒸汽,否则会使甲烷化催化剂中毒。因此,近期新建的合成氨厂已很少采用此法。

2.3.3. 气体中少量一氧化碳、二氧化碳、氧和水的清除

合成气经 CO 变换、脱硫和脱 CO_2 后,气体中尚残留

有少量 CO_2、CO、O_2 和 H_2O，对氨合成催化剂有毒，必须将这些杂质进一步清除。进氨合成的气体中 CO_2+CO 的含量要求小于 10ppm，氧含量在 1ppm 以下。在大型合成氨装置中 H_2O 含量要求小于 1ppm。

脱除少量 CO 和 CO_2 的方法有：铜氨液洗涤法、碱液洗涤法、液氮洗涤法和甲烷化法。脱除少量 H_2O 和 CO_2 有分子筛吸附法。脱除微量 CO 的有选择氧化法等。

2.3.3.1. 铜氨液洗涤法　铜氨液洗涤法吸收 CO 是较古老的方法，1913 年在德国 Oppell 的合成氨厂首先使用[2.181]，中国永利铔厂在 1937 年就采用蚁酸铜氨液脱除 CO，因分解损失大后改为醋酸铜氨液，目前中、小型厂大多采用醋酸铜氨液脱除 CO。

工厂所用醋酸铜氨液的组成列于表 2.19。

表 2.19　醋酸铜氨液组成，mol/L

组　分	总　铜	低价铜	高价铜	铜　比
范　围	2.0～2.6	1.8～2.2	0.3～0.4	5～7
碳化流程	2.37	2.04	0.33	6.2
水洗流程	2.37	2.04	0.33	6.2
组　分	总　氨	醋　酸	二氧化碳	一氧化碳
范　围	9～11	2.2～3.5	<1.5	<0.05L/L
碳化流程	9.14	2.27	0.96	
水洗流程	10.1	2.27	1.74	

铜氨液中各组分的平衡分压见文献[2.182]。铜氨液的密度、比热容、粘度等的数据可参阅文献[2.183]。

铜氨液能够吸收气体中的 CO、CO_2、H_2S 和 O_2，其反应分别如下：

低价铜氨配离子吸收 CO

$$Cu(NH_3)_2^+ + CO + NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_3CO^+$$

游离氨吸收 CO_2

$$2NH_3 + CO_2 \rightleftharpoons NH_2COONH_4$$

$$NH_2COONH_4 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons 2NH_4HCO_3$$

以上三式均系放热的可逆反应，在铜氨液加热时反应逆向进行。

低价铜吸收 O_2

$$4Cu(NH_3)_2^+ + 4NH_4^+ + 4NH_3 + O_2 \rightleftharpoons 4Cu(NH_3)_4^{2+} + 2H_2O$$

游离氨吸收 H_2S，并生成硫化铜沉淀。

$$NH_3 + H_2S \rightleftharpoons NH_4^+ + HS^-$$

$$2Cu(NH_3)_2^+ + H_2S \longrightarrow Cu_2S\downarrow + 2NH_4^+ + 2NH_3$$

以上两式为瞬间不可逆反应。

除上述反应外，铜氨液再生时还发生氧化-还原反应，在铜氨液中溶解的 CO 易被氧化成 CO_2，称为“湿法燃烧”过程。

增加低价铜浓度，降低温度和提高压力都能增加铜液吸收能力，实际生产中吸收达不到平衡，一般只能达到平衡的 70%左右，铜氨液循环量一般约为 4～6m³/t 氨。铜氨液吸收 CO 的反应为瞬间可逆反应，按照双膜理

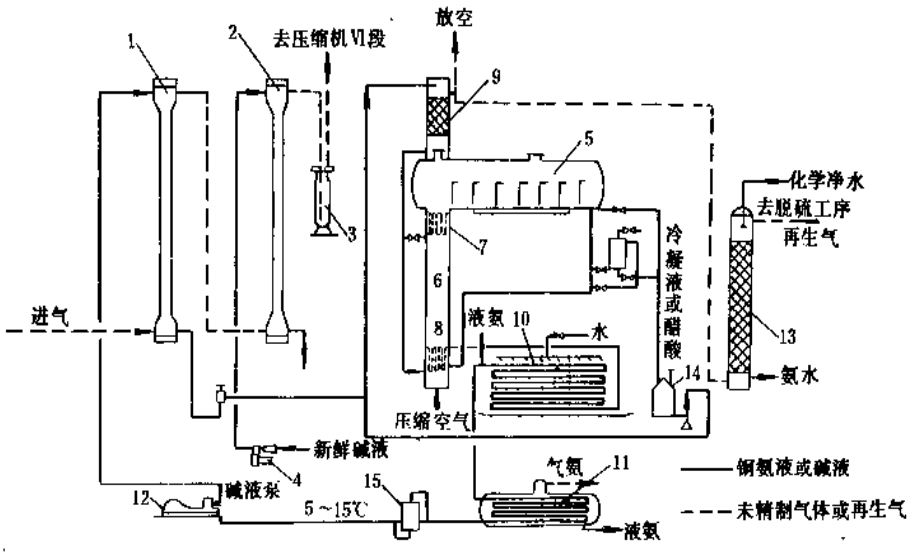


图 2.43　铜氨液洗涤和再生工艺流程

1—铜氨液洗涤塔（铜洗塔）；2—氨水洗涤塔；3—分离器；4—氨水泵；5—再生器；6—还原器；7,8—上、下加热器；9—回流塔；10—水冷器；11—氨冷器；12—铜液泵；13—氨回收塔；14—污铜液槽

论，在此情况下液相反应区与气液相界面相重合，这时吸收速度取决于反应物和反应产物间气液相界面的传质情况。

铜氨液洗涤与再生的工艺流程如图2.43所示。变换气经压缩机加压到12.2～13.2MPa送至铜洗塔底部，自下而上与塔顶喷淋下来的铜氨液逆流接触，气体中的CO、CO_2、H_2S和O_2等即为铜氨液吸收，如果洗涤后气体中$CO+CO_2<10ppm$，即可加压后直接送往氨合成系统，但在进铜洗塔原料气中CO_2含量较高时，出铜洗塔气体中CO_2含量升高，气体出铜洗塔后还要经过碱洗塔用氨吸或碱水吸收CO_2后，才能达到净化要求。吸收塔排出的铜氨液经减压后先送至回流塔顶部与再生器放出的气体逆流接触，吸收气体中的NH_3及部分CO_2，铜氨液在吸收过程中温度逐渐升高，部分CO随之解吸出来，回流塔出口铜氨液温度通常维持在55℃以下。回流塔出来的铜氨液进入下加热器，在此处与再生器出口铜氨液（75～78℃）换热，使温度升至所需的还原温度，经还原器将高价铜还原后，进入上加热器，此处以热水或蒸汽加热至72～73℃，进入再生器。再生器外有夹套加热，铜氨液被加热到75～78℃，停留20min以上，被吸收的CO气体得到充分解吸，再生后铜氨液经下加热器回收热量后，依次进入水冷器和氨冷器，温度降至5～15℃，经过滤后用铜液泵加压送至铜洗塔。铜氨液洗涤系统的主要设备是铜洗塔，塔外壳为一高压容器，内装碳钢的鲍尔环填料。用双孔径的筛板塔，可使铜洗塔的生产能力有较大幅度的提高[2.184]。

铜氨液洗涤系统的主要操作条件：铜氨液组成（见表2.19）；铜洗塔操作压力9.8～14.7MPa；铜氨液进吸收塔温度5～15℃；铜氨液循环量4～6m^3/tNH_3；进铜洗塔原料气CO 3～5%，CO_2 0.2～1%；出铜洗塔净化气$CO+CO_2<10ppm$；回流塔铜氨液出口温度45～55℃；下加热器铜氨液出口温度60～68℃；上加热器铜氨液出口温度72～73℃；出再生器铜氨液温度75～78℃。

消耗指标（以生产1t NH_3计）：金属铜0.15kg，醋酸0.06～0.15kg，液氨6～10kg，冷却水35～48t，电18～23kW·h，热量（利用热水等废热）。

2.3.3.2. 甲烷化法 甲烷化法是CO和CO_2在一定温度下，通过催化剂的作用与H_2反应生成CH_4。甲烷化于1953年第一次用于美国的一个合成氨厂。由于甲烷化过程消耗氢气并生成无用的CH_4，因此此法适用于CO和CO_2含量低于0.6%的合成气。

碳氧化物加氢的甲烷化反应为：

$$CO+3H_2=\!=\!=CH_4+H_2O-206kJ$$

$$CO_2+4H_2=\!=\!=CH_4+2H_2O-165kJ$$

若原料气中有氧存在时，氢加氧反应生成水：

$$2H_2+O_2=\!=\!=2H_2O$$

以上三个反应均为强烈的放热反应，在不同温度下甲烷化反应的平衡常数见文献[2.182]。

甲烷化反应速度随温度或压力的升高而加速，并随气速的增加而增加。以CO甲烷化为例，反应速率与CO含量的关系式[2.185]为

$$\frac{-dV_{CO}}{dV_K}=\frac{VdI_{CO}}{dV_K}=kI_{CO}$$

将上式积分，并整理，得

$$k=v_s\lg\frac{I_{CO,i}}{I_{CO,o}}$$

式中 k——表观反应速度常数；

V，V_{CO}——分别为气体总体积流量和CO体积流量，m^3（标准状态）/h；

V_K——催化剂体积，m^3

I_{CO}——气体中CO含量，%；

v_s——空速，h^{-1}；

下角i——入口，下角o——出口。

CO_2和CO甲烷化反应的速度不一样，CO_2甲烷化比CO困难，在计算碳的氧化物甲烷化总速度时，常将CO_2进口含量I_{CO_2}加倍后作CO含量处理，即：

$$k=v_s\lg\frac{I_{CO,i}+2I_{CO_2,i}}{I_{CO,o}+2I_{CO_2,o}}$$

甲烷化表观反应速度常数因催化剂型号而异，且与温度与压力有关。不同型号甲烷化催化剂的反应速度常数参见文献[2.184]。

甲烷化法的工艺流程描述如下：进口气体先用高温变换气加热至280℃左右，由于反应的放热，每转化0.1%的CO、CO_2和O_2的绝热温升分别为7.2℃，6℃和15.9℃。按大型氨厂甲烷化炉入口典型气体含CO 0.4%和CO_2 0.05%计，其绝热温升为31.1℃，出口气体温度大约312℃，此热气体可用于预热锅炉给水。

甲烷化操作的压力通常随变换和脱二氧化碳的压力而定，操作温度一般在230～450℃，催化剂不宜在超过500℃温度下操作，甲烷化催化剂的寿命一般可达3～5年，硫、砷和卤素都能使催化剂中毒，当吸附0.5%的硫就会使甲烷化催化剂的活性完全丧失[2.185]。另外，脱碳溶液的大量带入，会造成盐类遮盖催化剂表面，导致催化剂活性严重下降。

甲烷化法具有流程和操作简单的优点，因此可降低合成氨生产的操作费用，这方法特别适用于以天然气、轻油为原料蒸汽转化法制合成氨的工厂，因为在这种流程中前面的工序已将硫化物脱除干净。

甲烷化法的缺点是消耗原料氢和生成惰性气体甲

烷。根据计算，每0.1%的CO消耗原料气中H_2约1%。为了进一步降低甲烷化反应器入口的CO含量，采用选择性氧化脱除微量CO是提高原料利用率和增加产量的办法。

2.3.3.3. 液氮洗涤法　液氮洗涤法脱除一氧化碳，并同时可从合成气中脱除甲烷，属深度冷冻技术。其主要优点是产品合成气的纯度很高，惰性气甲烷和氩的含量很少，且干燥无水；使合成系统流程简化、合成效率提高，循环气量减少，可降低合成操作压力或减少催化剂用量，并缩小设备的几何尺寸，催化剂使用寿命延长；弛放气量极少，因而需补充的高压合成气量也较少；节能效果好并能降低合成系统的投资。

在以煤或重油、渣油为原料时，常使用氧气气化制合成气，需空气分离装置提供氧气，同时能提供廉价的高纯度氮气及少量液态氮供液氮洗装置使用，故采用液氮洗涤比较经济。

液氮洗涤法属物理吸收过程。一氧化碳在液氮中的溶解度符合亨利定律。计算较高压力下的溶解平衡时，须以一氧化碳在气相中的逸度代替分压，而以一氧化碳在液相中的活度表示溶解度。设计中也经常使用由实验测得的气液平衡系数。

早期液氮洗装置的操作压力较低，1.0～2.8MPa；规模较小，而相对冷量损失较大；冷源为20～26MPa的高压氮的节流效应，或者通过高压氮往复式膨胀机或中压氮透平膨胀机使氮气作外功膨胀而降温，或者加大空分装置内低压透平膨胀机的能力，向液氮洗装置供一部分液态氮。后来，随着部分氧化的操作压力逐渐提高，液氮洗压力也相应提高到4.6～7.8MPa，装置规模也增大；使用高效的铝质板翅式换热器，使冷量损失减少；流程相应得到改进；冷源方式简化为由空分装置供少量液态氮。操作压力升高后，虽然洗涤用的液氮量有所节省，但氢在塔底液体中的溶解量也相应增加；如不闪蒸回收氢，则氢损失会增加到0.5～1.0%[2.186]。

早期的液氮装置在运行中曾发生过不同程度的操作事故，损坏了设备，个别情况也伤过人。原因是进料气中存在微量的氮氧化物和不饱和烃，它们在低温换热器中沉积而生成树脂状的易爆的硝基及亚硝基化合物。这些沉积物未能得到及时清除累积到相当量时就会发生爆炸。后来于低温下用活性炭来脱除这些微量杂质，并定期用甲醇-苛性碱液清洗设备，基本上清除了爆炸危险。在液氮洗前如采用低温甲醇洗，则不饱和烃和二氧化氮基本上可被除去，再通过杂质吸附器，剩下的极为微量的这些危险杂质不会再沉积在换热器中，隐患就会消除。

现代液氮洗装置的工艺流程如图2.44所示。其上游用低温甲醇洗装置(rectisol unit)脱除变换气中的二氧化碳和硫化物。图中吸附器1用分子筛为吸附剂，于－53～－62℃低温下脱除进料气中的微量甲醇蒸气和二氧化碳等杂质，以防它们在深冷状态下析出而冻结。通常设2台（也可3台）吸附器以便切换操作。经吸附处理后的进料气，通过板翅式换热器3被冷却至－188～－190℃，再导入液氮洗涤塔4。液氮洗涤塔内通常置50块扁平泡罩塔板。液态纯氮从塔顶沿塔板流下，吸收进料气中的一氧化碳、氩和甲烷等杂质，至塔底而成为一氧化碳馏分（尾液）。进料气上升至塔顶而成为纯净的氢氮混合气，其中一氧化碳残量约1ppm、甲烷约0.1ppm，氩和氧的含量取决于进料氮的纯度而通常为氮中氩氧含量的15至25%。在氮洗塔顶部，实际上是氢、氮二元气液平衡系统，出塔气中的氮含量仅取决于塔顶的压力和温度，一般介于7～14%之间。塔顶温度除受进塔气和进塔液氮的温度影响之外，也受进塔气成分的影响。进塔气中氢含量越高，塔顶温度就越低，出塔气中氮含量也越少，净化度也越高。当处理含氢94%以上的进料气时，出塔气和上部塔板上的温度通常不高于－192℃。来自氮气压缩机的纯氮气先通过板翅式换热器2被冷却到进料气的温度水平，即－53～－62℃，然后通过板翅式换热器3冷却到－188～－190℃而成为液态氮，一大半被导入氮洗塔顶部作为洗涤液，其余通过调节阀5向出塔气中补氮，使成制氨所需的合成气。早期的液氮洗装置常采用常温补氮，而这里于低温下补氮是由于冷平衡的需要，是因为在换热器3的热端处氢氮混合气中组分氮的摩尔焓稍高于纯氮气。补入到出塔气中的液氮须分散于气相中，使在换热器3的下部均匀升温气化。从换热器3引出的氢氮合成气大部分返回低温甲醇洗装置而通过二或三个换热器复温至常温，其余的小部分则通过换热器2而升至常温。塔底的釜液（尾液）经阀减压并使气

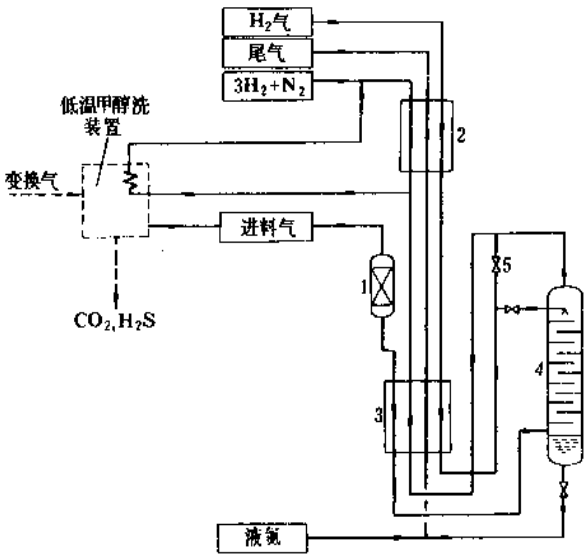


图2.44　液氮洗装置的工艺流程

1—吸附器；2,3—换热器；4—液氮洗涤塔；5—调节阀

液分散均匀，入换热器3蒸发气化和升温，然后通过换热器2升至常温，最后可作燃料使用。这种类型的现代液氮洗装置须带有液态氮补入管线，通常接于阀后的尾液管线上，便于装置开车期间能引入液氮而建立深冷操作环境，在运行期间也可引入少量液氮作为补冷手段而维持冷量平衡。这些液氮来自空气分离装置，而平常贮放于专置的液氮贮槽内。

所用的板翅式换热器通常是用铝合金钎焊成的。换热器3热端温差的设计值一般为3℃左右。液氮洗涤塔、低温换热器和有关的管道、阀件、计量元件等都安装在一个密闭的钢结构的方形箱（冷箱）内，空间充填优质珠光砂以绝热，并充干燥氮气维持少许正压以保安全和防止湿气进入。

现代液氮洗装置的启动，需借助于液态氮来建立深冷操作条件。冷却过程一般可在30h之内完成，从常温至约－100℃通常是依靠高压或中压氮气的节流效应，然后导入液态氮在尾气通道中蒸发气化使达到操作温度。从导入进料气至生产出合格的合成气通常仅需1～4h。

进料气中一氧化碳含量的变化，对液氮洗装置的运行影响不大。

2.3.3.4. 布朗深冷净化法 从合成气中脱去多余氮的深冷装置，首先采用的是布朗深冷净化器（Braun cryogenic purifier），其流程如图2.45所示[2.187]。第一个使用布朗深冷净化法的合成氨生产装置是1966年建成投产的，规模为日产氨750t/d。以后又建了一些日产氨1000t/d、1360t/d和1500t/d的工厂[2.188]。

布朗深冷净化法通常在以天然气原料的蒸汽转化法的制氨流程中，采用提高一段转化炉出口 CH_4 量，并在二段转化炉加入过量空气使 CH_4 进一步转化，再经变换、脱碳、甲烷化后，所得的合成气含有过量的氮，可用深冷净化器脱去多余氮，同时脱除甲烷和一部分氩。经甲烷化反应后的气体先冷却至常温，再冷冻至2℃左右，分离冷凝水后，经分子筛干燥器除去残存的水汽和其它会冻结的杂质，然后进入深冷净化装置。

在图2.45深冷净化装置的进料气中氢氮比一般控制在1.6～2.1范围内，即其中氮量比氨合成过程所需的氮量多86～42%。这种深冷净化装置主要由一组铝合金的板翅式换热器、透平膨胀机和带塔顶冷凝器的精馏塔所组成。安装在充填珠光砂绝热材料的冷箱内。透平膨胀机是可调节的，用以调节装置在运行中的冷平衡，以及启动时快速致冷。膨胀机进气温度一般是－130～－157℃。膨胀压降为0.21～0.35MPa，膨胀比为0.9左右。膨胀后气体再经换热冷却后入塔，此时甲烷和氮已有少量液化，相应的温度约－173～－176℃。多余的氮主要在塔顶冷凝器中从气相中冷凝出来。用塔底液控制阀控制冷凝器中尾液的蒸发情况，使从冷凝器顶部导出的合成气中氢氮比符合氨合成的要求。合成气一般氢氮

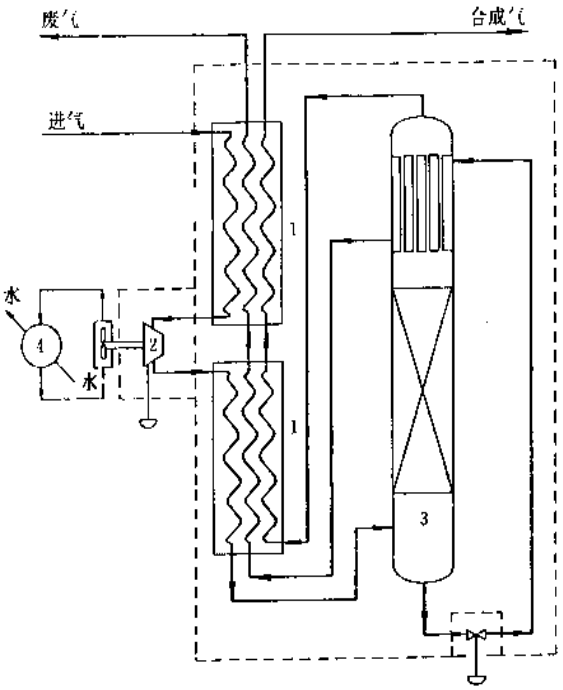


图2.45 布朗深冷净化装置的流程简图
1—换冷器；2—膨胀机；3—精馏冷凝塔；4—冷却器

比为2.98左右、氩含量0.2～0.3%和甲烷痕量的干燥气体。进料合成气中氮过量越高，成品合成气中氩残量就越少。由于精馏塔的操作温度比常规的氮洗涤塔高10～15℃，液气比也不够大，不能藉以脱除一氧化碳至微量，故在其上游设置甲烷化装置。

2.3.3.5. 选择氧化法 CO选择氧化法又称为Selectoxo过程，它是采用高活性贵金属催化剂将CO选择氧化成 CO_2，以降低甲烷化过程中氢的损耗和合成气中惰性气体的含量[2.189,2.190]。

选择氧化过程的基本化学反应式如下：

$$CO+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2+283\ kJ$$

$$H_2+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O+242\ kJ$$

操作中维持 O_2/CO 比接近于上列的第一个反应式的化学计量比，过量的氧会按上列的第二个反应式消耗氢生成水。

Selectoxo的流程如图2.46所示。气体先经冷却器冷却，然后在洗涤分离器中将气体中冷凝液分离除去。气体再用水洗涤净化后与空气混合进入反应器，催化剂具有很高的选择性，反应器进口温度可维持在40～135℃，反应所需的氧气由合成氨装置的空气压缩机供给，氧化反应增加的少量 CO_2 在下一步脱除 CO_2 工序中一并除去。

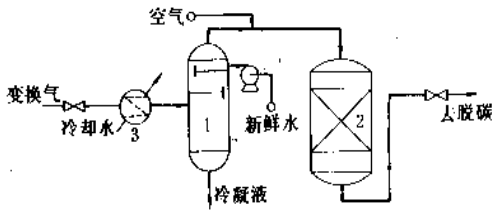


图 2.46　Selectoxo 工艺流程
1—洗涤分离器；2—反应器；3—冷却器

大型氨厂采用 Selectoxo 过程，可以增加氨的生产能力并获得更多的 CO_2，可用于制造尿素。增产幅度为 3～5%，合成氨的能耗可降低 290MJ/t 氨[2.191,2.192]。

2.4.　气体的压缩

在合成氨生产过程中，合成气制备、净化和氨的合成是在不同压力下进行的，因此需用气体压缩机分别将气体加以压缩。此外，在制取合成气时，气化用的空气或氧气，也需要压缩；在氨合成系统中，未反应的合成气循环使用时需要压缩，还有冷冻压缩中氨气的压缩。所以，气体压缩工序在氨生产中有十分重要的地位。

合成氨生产中用的压缩机分活塞式和离心式两类。压缩机的详细分类参阅文献 [2.193]。根据气量和压力不同分别选用活塞式或离心式压缩。生产规模较小的合成氨装置，多选用活塞式压缩机。中国的中小型合成氨装置的合成气，选用的典型活塞式压缩机如下。

（1）小型合成氨厂采用的 L 型压缩机　型号为 L3.3-13/320，属角型活塞式压缩机。分Ⅵ段（或Ⅶ段），气缸成 L 型排列，转速 375r/min（500r/min），一段吸气量为 780（1040）m^3/h，由 200（300）kW 电动机带动。

（2）中型合成氨厂采用的活塞压缩机

a. 双列卧式活塞式压缩机(2N45(Ⅰ)-156/320)　分六段，气缸成双列卧式排列，转速 150r/min，一段气缸吸入气量 9360m^3/h，由 2200kW 电动机带动。用于煤为原料的中型合成氨厂。

b. 对称平衡活塞式压缩机

(a) H228-18.5/4-320 型压缩机　四段压缩，四个气缸成 H 型排列，如图 2.47 所示。压缩机转速 330r/min，一段缸吸入气量 13500m^3/h，由 2800kW 电动机带动。用于天然气或重油为原料的合成氨厂。

(b) 6D32-250/320-1 型压缩机　六段压缩，八个气缸成 M 型对称平衡布置。压缩机转速 250r/min，一段缸吸入气量 15000m^3/h，由 4000kW 电动机带动。用于煤为原料的中型合成氨厂。

当采用 2N45（Ⅰ）-156/320 型压缩机时，压缩工序的生产流程如图 2.48 所示。

造气工序来的原料气经除尘脱硫后，送到压缩机一段入口，入口管道并联气柜，保持入口气体压力约 2.94kPa（300mmH_2O）表压，温度小于 35℃进入压缩机一段前的水封槽后，再进入压缩机的一段缸。一段出口气体经冷却分离器后入二段缸。再经冷却分离器后入三段缸。至三段缸出口，气体压力约 2MPa，经冷却分离器后去变换工序。气体经变换和脱除二氧化碳后又回到压缩机四段缸和五段缸，压缩到 12.7MPa 去铜氨液洗涤工序，四段和五段压缩后均设有气体冷却器和分离器。经铜氨液洗涤后的纯净合成气回到压缩机的六段缸，被压缩至 30MPa 送去氨合成。在六段缸入口设有分离器，在六段缸出口设有冷却器和分离器。压缩系统中还设有三段出口回一段入口、五段出口回四段入口等近路管线，以便于操作。每段缸出口系统有管道与放空总管相连，通过放空缸放空。

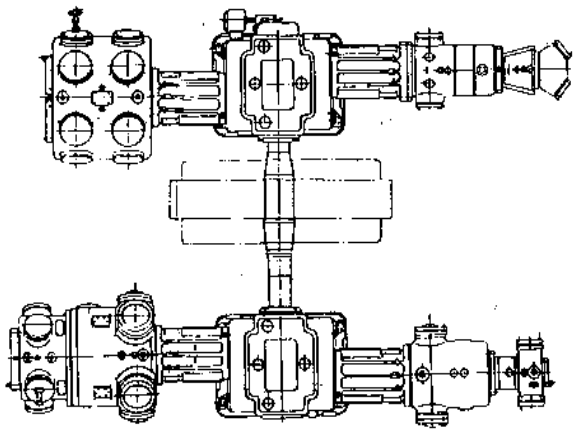


图 2.47　H 型活塞式压缩机

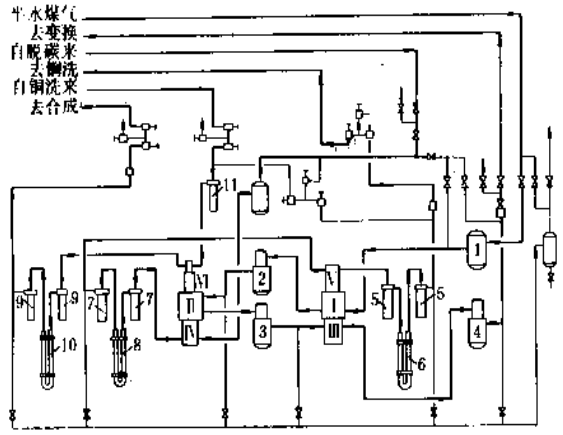


图 2.48　压缩工序工艺流程
1—水封槽；2,3,4—冷却分离器；
5,7,9,11—气水分离器；6,8,10—冷却器

氨合成系统中的循环压缩机，在中小型合成氨厂内

多采用卧式活塞式单缸压缩机，也有采用在高压容器内安装透平循环压缩机的。个别氨厂还有用喷射泵代替循环压缩机的：新鲜合成气入口气量 20000m³（标准状态）/h，压力 30MPa，循环气入口气量 80000m³（标准状态）/h，压力 28MPa。

活塞压缩机的结构原理等参阅文献 [2.293]、[2.294]。

60年代中，以天然气为原料单系列大型化合成氨生产装置的出现，与离心合成气压缩机的实际应用有着密切的关系。1965年，美国 Kellogg 公司首先开发了大型单系列氨生产装置，将天然气转化的操作压力提高到 2.8MPa，将氨合成压力降至 15MPa，在保持离心合成气压缩机叶轮经济效率的最低气体流量状况下，设计了 600t/d 氨的单系列装置，利用系统中吸热反应需加热的残余热量和放热反应放出的热量产生蒸汽作为汽轮机的动力以驱动离心压缩机。因此降低了合成氨装置的建设投资和生产成本。从离心合成气压缩机来看，产氨1000～1500t/d 范围的气体流量有较好的经济效果。氨合成压力升高对采用离心压缩机是不佳的，以氨合成压力 15MPa 与 30MPa 相比，功率增加约 10%，而投资费用需增加 20%[2.295]。

以日产千吨氨生产装置为例，全系统共有下列几种离心压缩机，它们的压力范围及功率列于表 2.20。

表 2.20 日产千吨氨厂的压缩机

压缩机名称	压力范围，MPa	功率，kW
1. 天然气压缩机	0.7～4	约 1100
2. 工艺空气压缩机	0～4	约 6300
3. 合成气和循环气压缩机	2.7～15	约 15000
4. 氨压缩机（冰机）	0～1.8	约 7800
合　计		30200

1000t/d 氨厂离心合成气压缩机的结构如图 2.49。为了防止轴的过量振动，在1个缸内一般只装 8～10 个叶轮，将合成气从 2.5MPa 压缩到 15MPa，有 2 个缸串联即可。叶轮的周速一般小于 330m/s。

日产千吨氨厂离心合成气压缩机主要规格列于表 2.21。

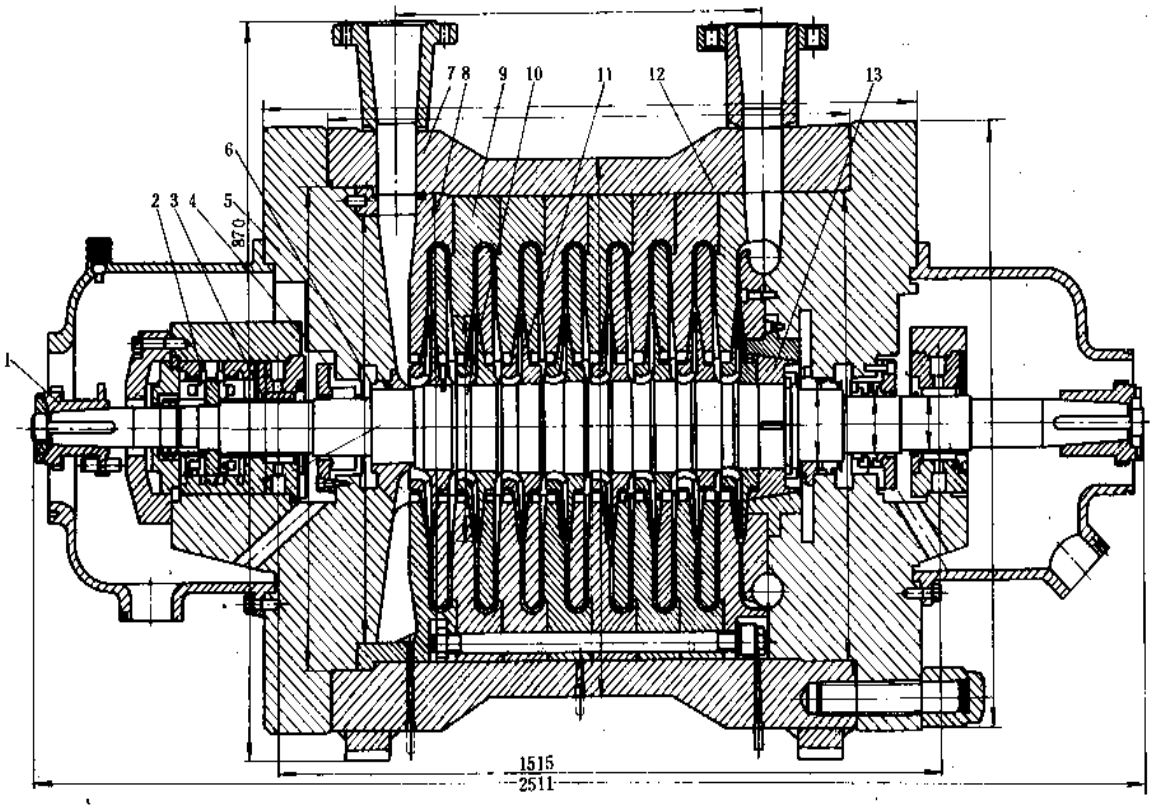


图 2.49 高压筒型离心压缩机

1 联轴节；2—叠块式止推轴承；3—径向轴承；4—L 型浮环油封；5—气缸端盖；6—迷宫密封；7—筒形气缸；8—进口隔板；9—中间隔板；10—主轴；11—叶轮；12—出口隔板；13—平衡盘

表 2.21　日产千吨氨厂离心式合成气压缩机主要规格

项　目	低压缸	高压缸
入口压力，MPa	2.5	6.2
出口压力，MPa	6.3	15.2
入口温度，℃	35	8
出口温度，℃	171	–
入口气量，m^3（标准状态）/h	121177	121177
循环气量，m^3（标准状态）/h	—	556900
转　速，r/min	10313	10313
叶轮数量，个	9	8
驱动方式	二级蒸汽透平	
功　率，kW	15110	
高压透平	12953	
低压透平	2157	

有关高压离心合成气压缩机的详细结构和机理特性可参阅文献 [2.195]、[2.196]。随着制造技术的进展，目前高压离心压缩机已能达到如下水平：(1) 单机能力为产氨 1500t/d；(2) 出口压力可达 45MPa，但实际使用的最高压力为 36MPa；(3) 叶轮圈周速度可达 350m/s，但一般设计采用 320m/s；(4) 转速可达 25000r/min，实际使用一般在 10000 至 15000r/min 之间；(5) 用工业汽轮机或燃气轮机直接驱动。

采用离心压缩机时，压缩部分的工艺流程比较简单。

合成氨厂其它部分采用的压缩机，如天然气压缩机、工艺空气压缩机和氨压缩机，由于压力在 4MPa 以下，采用一般水平开式离心涡轮压缩机即可。

当采用煤或重油为原料加压气化生产合成气时，需用氧气压缩机。在气量大、氧气压力低于 7MPa 时，也可以采用水平开式离心涡轮压缩机，但要采取特殊设计，机械结构上要加大空隙，需要小间隙的地方和密封端均是用不发火花的材料制造。压缩机内完全不用油脂，并按规程进行细致的清洗，组装后严格密封，与大气隔绝。以煤加压气化用的氧压机为例，氧气流量 22019m^3/h，入口压力 0.1MPa（绝压），最终出口压力 3.6MPa（绝压），为保持各级压缩时氧气温度小于 160℃，故分成五级压缩，第一级 0.1 至 0.253MPa，第二级 0.239 至 0.553MPa，第三级 0.542 至 1.225MPa，第四级 1.204 至 2.096MPa，第五级 2.08 至 3.6MPa。上述压力均为绝压。此离心涡轮氧气压缩机功率为 4350kW。

压缩机的驱动系统。功率不大的压缩机大部分采用电动机驱动，也可以用蒸汽轮机驱动。合成氨厂功率较大的离心压缩机，绝大部分用蒸汽轮机驱动，少数也有用燃气轮机直接驱动的，如工艺空气压缩机。目前大型合成氨装置中各类转动设备的驱动系统已经与氨厂热回收系统结合起来统一考虑，以求得综合能量消耗最低。

当选用燃气轮机驱动工艺空气压缩机时，其尾气可供一段蒸汽转化炉作助燃空气，以充分回收尾气中的热焓。也可以设尾气锅炉产生蒸汽供系统用。

带动工艺空气离心压缩机的燃气透平由发生气透平、动力透平、轴流压缩机、燃烧室和辅助蒸汽轮机五部分组成。燃烧室共有 6 个，天然气压力 1.3MPa 分别进入 6 个燃烧室的烧嘴与轴流压缩机来的压力 0.7MPa 空气混合点火燃烧，空气从燃烧室夹套下部进入，一部分作为冷却和稀释空气进入燃烧室内。燃烧后约 915℃的高温气体先推动发生气透平，用来带动轴流压缩机，发生气透平排出气体温度为 688℃，再进入动力透平，作为驱动工艺空气压缩机。动力透平排出泛气温度约 524℃，含氧约 17%，便送至一段转化炉作为助燃空气用以回收大部分热量。开车时先用辅助蒸汽轮机带动空气压缩机。

1000t 氨/d 的工艺空气压缩机配套燃气轮机的功率约为 8760kW，转速 6300r/min。采用燃气轮机驱动时，与蒸汽轮机驱动相比，能耗可以降低，但投资略需增加，故要按照当地天然气的价格为基准，进行经济评价后确定哪一种驱动方式较为合理。如果当地电价便宜，也可以选用电动机来带动。例如挪威 Norsk Hydro 在 Heroeya 建设的 1 个 1100t/d 的氨厂，其合成气压缩机吸入压力为 2.3MPa，最终出口压力 29.1MPa，采用四段压缩，第一、二段用电动机驱动，第三、四段和循环段用蒸汽轮机带动。

2.5. 氨的合成

氨合成反应在常温常压下进行得十分缓慢，必须提高温度、压力，并在催化剂存在下才能适应工业化生产的要求。

2.5.1. 基本原理

2.5.1.1. 反应热力学

(1) 化学平衡[2.197~2.201]　氨合成反应达到平衡时的平衡常数 K，为

$$K_P=\tilde{p}_{NH_3}^{*}/(\tilde{p}_{H_2}^{*1.5}\cdot\tilde{p}_{N_2}^{*0.5})$$

式中　$\tilde{p}_{NH_3}^{*}$，$\tilde{p}_{H_2}^{*}$，$\tilde{p}_{N_2}^{*}$——氨、氢、氮组分的平衡分压，atm，

$$1atm=1.01325\times10^5Pa。$$

加压下的平衡常数不仅与温度有关，而且与压力和气体组成有关[2.200~2.205]，需改用逸度表示。平衡常数 K_P 与逸度 K_f 之间的关系为：

$$K_f=\frac{f_{NH_3}^{*}}{f_{H_2}^{*1.5}\cdot f_{N_2}^{*0.5}}=\frac{\tilde{p}_{NH_3}^{*}}{\tilde{p}_{H_2}^{*1.5}\cdot\tilde{p}_{N_2}^{*0.5}}\cdot\frac{\gamma_{NH_3}}{\gamma_{H_2}^{1.5}\cdot\gamma_{N_2}^{0.5}}=K_P\cdot K_\gamma$$

式中　$f_{NH_3}^{*}$，$f_{H_2}^{*}$，$f_{N_2}^{*}$——平衡条件下，氨、氢、氮组分的逸度；

γ_{NH_3}, γ_{H_2}, γ_{N_2}——平衡条件下，氨、氢、氮组分的逸度系数，可由普遍化逸度系数图查得，见文献［2.206］，［2.207］。

表2.22给出了不同温度下的K_f值[2.206]

表2.22 不同温度下的K_f值

T,K	298.16	400	500	600
K_f	677	5.682	3.008×10^{-1}	3.987×10^{-2}
T,K	700	800	900	1000
K_f	9.048×10^{-3}	2.908×10^{-3}	1.181×10^{-3}	5.962×10^{-4}

（2）平衡氨含量 根据平衡常数可以计算出平衡氨含量[2.197,2.208,2.209]、合成混合气体中氢氮比[2.210]，以及惰性气体的含量[2.197,2.203]，对平衡氨含量有一定影响，在进行化工计算时必须修正，修正后的平衡氨含量值可从文献［2.197］、［2.211］中查得。

（3）反应热效应 氨合成反应的热效应是压力和温度的函数，大气压下的热效应可于文献［2.202］中查得。压力对热效应有一定影响，可参见文献［2.202］，［2.202a］，［2.212］，［2.213］。广为应用的为下列方程[2.202]：

$$\Delta H=-\left[0.54526+\frac{840.609}{T}+\frac{459.734\times10^6}{T^3}\right]P$$
$$-5.34685T-0.2525\times10^{-3}T+1.69167\times10^{-6}T^3$$
$$-9157.09$$

式中 P——压力，atm；

T——温度，K；

1atm=1.01325×10^5Pa。

高压下，生成的氨与氢、氮混合时要吸收热[2.197,2.212]，所以，氨合成的表观热效应值较上式计算值略小。校正后的氨合成热效应值列于表2.23。条件更为广泛的数据，可查阅文献［2.202a］、［2.213］、［2.214］。

2.5.1.2. 反应动力学

（1）反应历程 氢氮气体在多孔的催化剂上生成氨的反应，是一个比较典型的多相（气-固相）催化过程，一般包括下列几个步骤：a. 氢氮气体从主气流中扩散到催化剂粒子外表面；b. 外表面上的氢氮气体，向催化剂内孔扩散，到达粒子内部；c. 扩散到粒子内部表面的氢氮气体，被吸附在表面上；d. 吸附的气体，发生化学反应，生成氨；e. 生成的氨，从粒子表面脱附下来；f. 氨从粒子内孔逆向扩散，到达粒子外表面上；g. 氨从粒子外表面扩散，返回到主气体流中。

氢氮气体在以铁为主体的催化剂上的反应历程一般认为下列几种假设：

a. 在催化剂表面，氮的活性吸附是反应速度的控制步骤，然后逐步加氢（N⟶NH⟶NH_2⟶NH_3），形成为氨[2.215,2.216]；

b. NH基团所覆盖的催化剂颗粒表面，氮的活性吸附是控制步骤[2.217]；

c. M. И. Темкин等还认为：氮的活性吸附与加氨反应这两步为控制步骤[2.218]。

表2.23 在不同温度、压力下氨合成热效应值[2.213]，MJ/kmol NH_3

（生成气体组成：17.5%NH_3，20.6%N_2，61.8%H_2）

压力 MPa (kgf/cm²)	温度,℃				
	150	200	300	400	500
9.81 (100)	51.00	51.48	52.59	53.53	54.58
19.81 (200)	50.51	51.34	52.86	54.11	55.17
29.42 (300)	50.63	51.25	52.41	54.02	55.29
39.23 (400)	51.36	51.61	52.10	53.58	54.60
49.03 (500)	51.97	52.24	52.50	53.53	53.97
58.84 (600)	52.47	52.70	52.92	54.04	54.16
78.45 (800)	53.40	53.68	54.06	55.19	55.49
98.1 (1000)	—	54.16	54.89	55.86	56.90

1939年，M. И. Темкин等根据氮的活性吸附是反应速度的控制步骤，并假设催化剂表面活性是不均匀的，氮的吸附遮盖度中等，气体为理想气体以及反应距平衡不太远等条件下，推导出氨合成反应的基本反应式，即常称Темкин-Пыжев方程[2.197,2.302,2.315,2.316]。

$$w=k_1p_{N_2}\left(\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2}\right)^{\alpha}-k_2\left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3}\right)^{\beta}$$

式中 w——过程瞬时总速度，kmol/（m^2·h）；

k_1, k_2——合成及分解反应的速度常数，atm/h；

p_{NH_3}, p_{H_2}, p_{N_2}——氨、氢、氮组分的分压，atm；

α, β——常数（$\alpha+\beta=1$）；

1atm=1.01325×10^5Pa。

多年来，这一方程一直为氨合成动力学的研究者和应用者采用。

工业条件下，假设气体为理想气体是不够确切的，很多学者对这一方程作过多次修正，M. И. Темкин本人亦于1950年提出了以逸度代替分压，并引入与压力有关的指数修正项的修正方程[2.218]。1963年，他又导出了适用于任意氨分压的有效通用化方程，扩充了适用范围，并在工业条件下（压力29.42MPa、温度500℃及空速3000～12000h^{-1}），证实了这一方程的适用性[2.219～2.221]。

A. Ozaki等，在1960年，根据他们假定的化学反应历程，导出了又一动力学方程[2.222]。后来，A. Nielson等人进行了补充整理，并证明：在温度370～495℃、压力

14.71～29.42MPa(150～300kgf/cm²)下是适宜的，这一方程与Темкин-Пыжев方程是相同的[2.223]。

中国学者通过试验研究，也导出了中国A系铁催化剂的动力学方程，见文献[2.224]。

(2)宏观动力学　工业条件下，氨合成反应器内，气体流动速度很大，外扩散对反应速度的影响，可以忽略[2.225～2.227]，而内扩散的影响，则比较明显[2.197,2.226]。

还原后，合成催化剂是一种粒子内部满布纵横交错的微小"隧道"式的微孔，在这些"隧道"里，存在着催化活性中心，氢氮气体只有扩散到"隧道"里，才有可能到达活性中心上（催化剂外表面上的活性中心数很少），然后进行化学反应而形成氨。同样，形成的氨，也要通过内扩散、外扩散，才能达到主气流中。由于存在扩散阻力，出现单位时间内催化剂粒子上的反应量总是小于理论反应量，两者的比值，叫做内表面利用率。内表面利用率的大小与催化剂的结构、粒子的大小以及反应条件有着十分密切关系。因温度、压力的高低、氨含量的大小、催化剂的活性而明显增减。

在实际应用中，内表面利用率的计算十分繁琐。文献[2.228]、[2.229]提出了计算内表面利用率的表观反应速度常数的方法，以求获得宏观动力学规律。也可用文献[2.221]所列的经验公式进行粗略计算。对于径向反应器，气体流过催化床层的线速度很小，不应忽视外扩散的影响[2.230,2.231]。

2.5.2.　工艺条件

氨合成工艺条件一般包括合成压力、温度、气体组成、空间速度和催化剂性能等。

(1) 合成压力　工业生产中，氨的合成必须在高压下进行，压力愈高，反应速度愈快，反应器生产能力亦愈高。例如：压力为13.73MPa(140kgf/cm²)时，氨净值7%；压力为17.65MPa(180kgf/cm²)时，氨净值可达8.7%；当压力提高到29.42MPa(300kgf/cm²)时，氨净值可达12.8%。高压下(>60MPa)，氨的分离，只需水冷即可；中压时(30MPa)，则需水冷和一般氨冷；在低压下(<15MPa)，需采用更低温度的氨冷。总之，高压有利于氨的合成与分离。但压力的选择受动力消耗、设备投资和操作费用的制约[2.232,2.233]，而且，还要结合生产流程、生产规模和工艺参数等因素作具体分析，综合平衡。所以，在氨合成压力的选择上，见地不一[2.196]。

在40年代到50年代，使用活塞式压缩机时，合成压力一般采用29.42～58.84MPa(300～600kgf/cm²)；70年代开始，工厂大型化和离心式压缩机的采用，由于离心压缩机出口压力的限制，合成压力降低到14.71～21.58MPa(150～220kgf/cm²)。进入80年代中后期，由于催化剂技术的改进和工厂系统的综合平衡，大型合成氨系统又向较低的合成压力发展[2.234,2.235]。

中国的1000t/d氨厂，合成压力多系14.71MPa(150kgf/cm²)及26.38MPa(267kgf/cm²)；日产300t以下的氨厂，大都是31.38MPa(320kgf/cm²)的。

(2) 温度　氨的合成反应速度随温度的升高而加快，但平衡氨含量则随之下降，因此，氨合成的总速度，受温度的正反两个方向的影响，是双重性的。所以，存在一个最佳温度的选择，在此温度下，反应速度最快，合成率最大。

在合成反应受动力学控制时，使反应速度对温度的导数为零，所得最佳温度的数学表达式：

$$T_m=\frac{T_E}{1+\frac{RT_E}{E_2-E_1}\ln\frac{E_2}{E_1}}$$

由上式可知：最佳温度T_m与平衡温度T_e、催化剂性能(正逆反应活化能E_1、E_2)有关；反应时的压力和惰性气体含量，影响着平衡温度，故亦间接地影响着最佳温度。

采用大粒径催化剂的反应器，内扩散有较大的影响，这时的最佳温度，较上式计算值小，需要进行修正[2.197]。

氨合成反应器的催化床温度，按最佳温度分布是设计反应器的基本要求[2.197,2.224]。这时，催化剂用量最小，合成率最高，生产能力最大。而在实际生产中，要完全实现这一要求，几乎是不可能的。因为，反应初期，合成反应速度很高，受外部条件的限制，不可能也不要求实现反应温度最佳化。随着反应的进行，氨含量增加，在接近平衡氨含量时，要求实现反应温度的最佳化，又是十分困难的，所以，必须通过工艺条件和反应器结构的适宜设计，尽量接近这一要求。

在工业生产中，选择合成反应的温度不仅要考虑催化剂的最佳温度，更要考虑催化剂的性能要求。催化床层的进口温度，不能低于催化剂的活性起始温度，床层最高温度，不得超过催化剂的耐热温度。中国A系铁催化剂，在合成压力为31.38MPa(320kgf/cm²)时的温度特性如表2.24所示。

表2.24　中国A系氨合成催化剂的使用温度[2.236]

型　号	活性起始温度,℃	耐热温度,℃
A106	400	550
A109	375	525
A110	370	500

(3) 气体的组成　进入氨合成反应器的气体组成，包括氢氮比，惰性气体含量和循环气体中氨含量。

a. 氢氮比　就反应速度而言，不同氨含量下，有一个最大的瞬时速度，存在一个最佳的氢氮比。

实验证明[2.197,2.237～2.239]，循环气体中氢氮比为2.5∶1时，可以获得最大的出口氨含量，这可能是由于氮的活

性吸附为氨合成反应的控制步骤，即使在高压下，最佳氢氮比也明显地偏离化学计量值。这一结论也得到生产的证实。有人通过计算，提出最佳氢氮比为2.15[2.240]；还有人认为，最佳氢氮比值在2.0左右[2.241]。但一般认为当压力为9.81～98.07MPa(100～1000kgf/cm²)，最佳平衡氨含量时的氢氮比是3∶1左右。

b. 惰性气体含量　合成氨原料气中惰性气体（主要指甲烷、氩等）的含量取决于原料的气化和净化方法。以煤为原料的合成气中的惰性气体含量，采用铜洗净化流程时一般为0.5～1%，采用甲烷化净化流程则超过1%；采用液氮洗净化流程，惰性气体含量只有几十个ppm。

惰性气体的存在，虽然对氨合成铁催化剂没有明显的不良影响，但从化学平衡来看，增加惰性气体含量，将降低平衡氨含量。

在循环气中，由于累积，惰性气体含量远比原料气中为高。可根据原材料价格、动力消耗和设备能力平衡诸因素来选择循环气中惰性气的含量。中压合成系统一般维持在16～20%；低压合成系统一般维持在8～15%[2.197,2.236]。文献[2.241]中刊载有惰性气含量最优化的计算机程序。

c. 循环气体中的氨含量　循环气体中的氨含量，即合成塔进口氨含量，也可简称为初始氨含量。在一定条件下，循环气体中的氨含量越高，氨净值越小，合成效率越低。一般在综合考虑循环压缩机（二段）和冷冻能耗的情况下，尽可能采用较低的循环气体中氨含量。循环气体中的氨含量高低，取决于分离系统的效率。

在实际工业生产中，用控制冷凝温度来调整循环气体中的氨含量：低压法为2～3.2%，中压法为2.8～3.8%，高压法可达6.5%[2.243]。如采用水吸收分氨流程，可降低到0.5%以下[2.242,2.244]。

(4) 空间速度　空间速度直接影响氨合成系统生产能力的发挥。在工业生产上，常采取提高空间速度以达到增产的目的。提高空间速度，会使氨合成率降低，循环气体中氨含量减少，以及分离产品液氨所需冷量（包括冷却水和冷冻用氨）、合成系统阻力、循环压缩机动力消耗、相应的的设备投资和操作维修费用都有一定程度的增加。所以，空间速度也存在优化问题。工业生产中，一般根据合成压力、合成反应器的结构和动力价格来选择空间速度。通常低压法取5000～10000h⁻¹，中压法取15000～30000h⁻¹，高压法则可高达60000h⁻¹。

采用透平循环压缩机的大型氨厂，根据透平循环压缩机的特性，结合合成系统安全可靠和经济的运行，多采用低空间速度，而不采用高空间速度。

(5) 催化剂的应用　世界各国生产的氨合成催化剂品种繁多，性能差异也较大，催化剂的选用要考虑合理选型，降低阻力，分区填装和充分还原。

a. 合理选型　不同氨厂根据自身的工艺和设备条件，选用不同类型的催化剂，不仅要考虑使用初期和后期条件，而且要联系到还原方式。例如，采用预还原催化剂或在催化床层顶部填装一部分预还原催化剂（15%或再多一点），以改善下部催化剂活性。又如依照催化床层不同高度，选取用于不同温度的催化剂，以充分发挥催化剂性能，延长使用寿命，提高反应器生产能力。此外，采用抗毒性能优良的催化剂，也可延长其使用寿命。这些，均已在工业生产中受到了重视。

b. 分区填装　各种结构的反应器的设计和催化剂的选用，各有最佳使用条件。按照催化剂的不同性能，分区填装，可以充分发挥其最佳效果。

c. 催化剂粒径选择　工业条件下，催化剂的内扩散对氨合成反应的影响十分显著。减小催化剂粒径，有利于氨的合成反应，不过，粒径减小，催化床层阻力急剧增加。催化剂的粒径一般在氨合成塔结构设计中应作统一考虑。

球形催化剂的球化系数，较无定形的约高一倍，有利于降低催化床层阻力。文献[2.242]指出，当粒径为8～10mm时，球形催化剂的阻力将降低50%左右。对于因阻力而限制生产能力的轴向流反应器，采用球形催化剂，其效果将较为明显。

d. 催化剂的还原　催化剂的还原条件，依催化剂的品种、型号、反应器结构而异。A. Nielsen曾制订过标准的还原器程序[2.245,2.202]，中国A系铁催化剂的还原条件，参见文献[2.246]。

在还原过程中，循环气体中水汽含量，不仅影响还原过程，降低还原速度，更重要的是在还原过程生成的水汽。它反复作用于已经还原的催化剂，损害了催化剂的活性。所以，循环气体中水汽含量，是还原过程的重要控制指标，其它如温度、压力及空间速度等等，都是依附于水汽含量这一指标而确定的。A. Nielsen提出循环气体中水汽含量不超过1.5g/m³(标准状态)[2.202]，中国A系铁催化剂要求水汽含量为0.7～1.0g/m³(标准状态)[2.247,2.248]。文献[2.249]提出，将水汽含量提高到2～2.5g/m³(标准状态)，对还原后催化剂活性没有明显影响。

文献[2.250]指出：在生产能力较小的氨厂，采用"快速还原"技术，可以减少还原时间，增加催化剂在使用周期中氨的产量。这一技术在部分氨厂应用取得一定效果。在大型氨厂中，要求催化剂使用寿命在5～10年甚至更长，应采用高还原温度、高空间速度、高氢含量和低水汽含量的还原原则。

2.5.3. 工艺流程

氨合成的工艺流程，包括氨的合成，氨的分离和未反应气体的压缩循环三个基本单元。由于原料气体来源不同、反应热回收利用方式和弛放气回收方法不同，采

用不同的工艺流程。各工艺流程中氨合成反应器即指氨合成塔（或合成塔）。

(1) NEC 型流程[2-253]　这个流程通常用于氨合成压力较高的场合，新鲜气与循环气均采用往复式压缩机；氨合成反应热仅用于预热进入反应器的气体。不过，近10多年来，已开始用于副产蒸汽。简要流程示于图 2.50。主要技术参数见表 2.25。

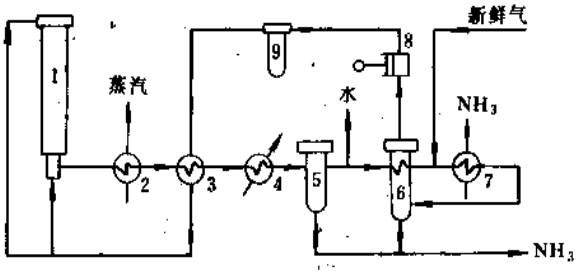


图 2.50　NEC 型氨合成流程

1—合成塔；2—热回收锅炉；3—气-气换热器；4—水冷却器；5—氨分离器；6—冷交换器；7—氨冷器；8—循环压缩机；9—油分离器

(2) Kellogg 型流程[2-254]　Kellogg 型氨合成流程如图 2.51 所示。该流程采用离心式循环压缩机、回收氨合成反应热预热锅炉给水外，还采用了多级氨冷，多级闪蒸，弛放气在循环压缩机前排放，并设置弛放气回收氢的装置，氨冷凝过程在循环压缩机后，以达到节能降耗和净化的目的。主要技术参数见表 2.25。

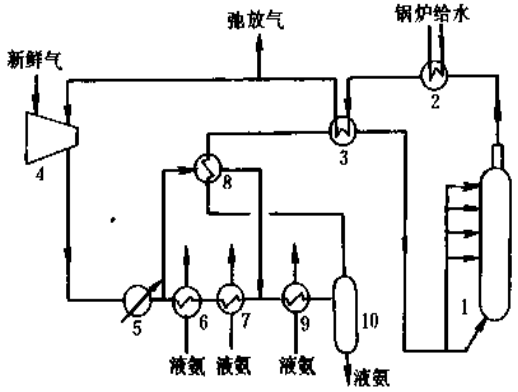


图 2.51　Kellogg 型氨合成流程图

1—合成塔；2—热回收锅炉；3—气-气换热器；4—循环压缩机；5—水冷却器；6,7,9—氨冷器；8—冷交换器；10—氨分离器

(3) Topsφe 型流程[2-254]　丹麦 Topsφe 公司采用合成压力较其它大型氨合成流程为高(26.38MPa)；两级氨冷和循环压缩机前分离产品氨。氨合成反应器采用新型径向反应器。工艺流程如图 2.52 所示。主要技术参数见表 2.25。

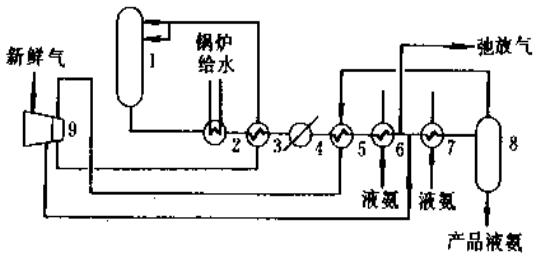


图 2.52　Topsφe 型氨合成流程图

1—合成塔；2—热回收锅炉；3—气-气换热器；4—水冷器；5—冷交换器；6,7—氨冷器；8—氨分离器；9—循环气压缩机

(4) Braun 型流程　美国 Braun 公司采用三塔流程，压力 15MPa，由于采用深冷净化，合成气很干净，故与循环气混合换热后直接进入第一氨合成塔。工艺流程如图 2.53 所示。主要技术参数见表 2.25。

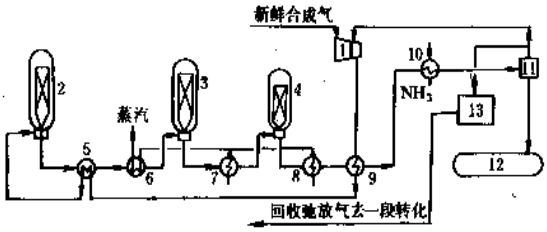


图 2.53　Braun 氨合成流程

1—合成气压缩机；2,3,4—合成塔；5,9—换热器；6,7,8—热回收锅炉；10—氨冷器；11—氨分离器；12—液氨槽；13—弛放气中回收氨装置

(5) ICI 的 AMV 型流程　英国 ICI 推出 AMV 氨合成流程在 8.5～10MPa 下操作，氢氮比为 2.4 并在氨回路中增加一个深冷式氢回收装置，排除多余的氮，工艺流程如图 2.54 所示。主要技术参数见表 2.25。

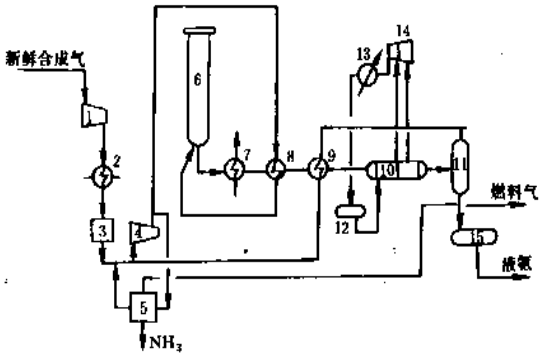


图 2.54　ICI 的 AMV 氨合成流程

1　合成气压缩机；2,8,9—换热器；3—干燥器；4—循环气压缩机；5—冷冻回收氢装置；6—氨合成塔；7—废热锅炉；10—氨冷器；11—分离器；12—氨贮槽；13—水冷器；14—氨压缩机；15—成品氨贮槽

表 2.25 各种流程主要技术参数[2.255,2.256]

流程类型	NEC	Kellogg	Topsφe	Braun	ICI 的 AMV
1. 合成压力 MPa	31.38	14	26	15	10
2. 氨净值,%	8～10	10	10～12.5	17	13
3. 气体出反应器温度,℃	300	280	325	420	414
4. 反应器阻力,MPa	1.1	0.63	0.39	0.7	0.25
5. 催化剂粒径,mm	6～9	6～9	3～6 1.5～3	6～10	1.3～3
6. 氨冷冻温度,℃	−8～−10	−23	0	1～2	−10
7. 空速,h^{-1}	30000	10000	12000	7600	8000

2.5.4. 氨合成反应器(氨合成塔)

氨合成反应器(氨合成塔)是合成氨生产中主要设备之一。由外筒与内件两部分组成,外筒承受高压,而一般不承受高温;内件则只承受高温,而不承受高压。

合成反应器内件,包括催化剂筐,器内换热器及加热器(如电加热器)三部分组成。大型反应器,都采用器外加热炉代替器内加热器,新开发的大型反应器,把器内换热器移出器外。这样,器内只设有催化剂筐。

对反应器的基本要求是:(1)满足氨合成工艺要求,达到最大生产强度;(2)气体在催化床中分布均匀,阻力最小;(3)生产稳定,调节灵活,操作弹性大;(4)结构可靠,高压空间利用率高;(5)反应热利用合理。

反应器的型式按气流方向分,有轴向流型,径向流型,以及两者相结合的轴径向流型。轴向流型是反应气体在催化床层流动的方向与反应器轴线平行的,过去广为应用,现在在生产规模较小的氨厂,仍占有重要的地位。径向流型是60年代中期以后,随着反应器和催化技术的发展开发出来的,它与轴向流型不同,气体流动方向与反应器径向方向一致。80年代中后期,又开发出以径向为主,轴径混合流动的新型反应器。这种径向流型和轴径混合流型反应器,成为当今大型反应器的主流[2.255,2.257],并逐步应用于小型氨合成反应器[2.258]。

按移走反应热的方式分,反应器可以分为连续换热和间歇换热两类。连续换热型是在连续的催化床中,设置换热单元(即冷管),在进行合成反应的过程中,连续地移走反应放出的热量,以适应工艺过程的需要。这种换热单元有:在轴向流型反应器中设有单管、双套管、三套管、扁平管和U型管等冷管;在径向流型反应器中有鼠笼型和正反向三套管型等。按照进入气体与反应气体流动方向,又可分为并流式和逆流式。

间歇换热器,又称绝热型,是指反应过程与热交换过程交替进行,气体经过一段绝热反应后,温度升高,然后进行热交换,降低气体温度,再进入下一反应段。这种结构,又可分为直接冷却(冷激)和间接冷却(换热)两种。也有两者都采用的混合型的。

80年代中期出现了一种适合于绝热型固定床的反应器——非稳定态反应器[2.259]。该反应器的特点是只用一个催化床,就能将合成气转化为氨,而不要采用多段床层。但这种反应器要用于氨合成工业生产,尚需作大量工作。

(1) 轴向流连续换热型 合成气体进入埋在催化剂床层内的冷管束,自下而上,气体被加热,同时冷却催化床层。出冷管束后的气体,析入催化床层后,再自上而下流过床层,进行氨的合成。

这种结构的反应器,具有结构简单、运行可靠的优点。主要缺点是单管逆流换热方式,不能按反应过程优化换热,在需要强化换热的反应区域,传热能力较小(传热温差小);而在反应热较少的反应区域(催化床底部),换热能力最强,致使催化剂性能不能合理利用,影响使用寿命,操作稳定性也较差,现在采用者较少。

为了克服上述缺点,开发了单管并流型、双套管型、U型管型以及三套管型等。经在中小型氨厂实际应用,三套管型反应器,操作较为可靠,受到了使用者的欢迎。其结构见图2.55。

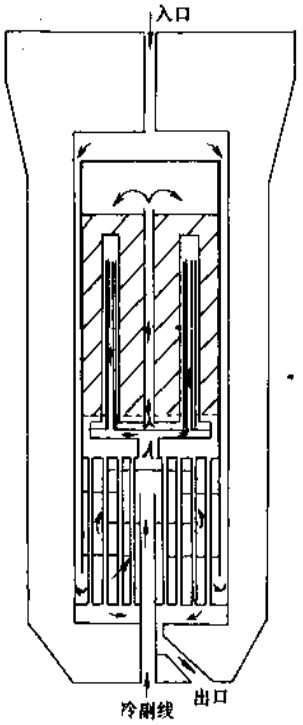


图 2.55 三套管型反应器结构

(2) 轴向流间歇换热型 通常将催化床层分成数段。生产实践证明:以3～4段较为经济。过多的分段,结构过于复杂,可靠性下降。这种反应器又分为:

a. 直接冷却(冷激)型　40年代开始采用。至60年代，随着合成氨装置大型化，得到了很大的发展。美国Kellogg公司的四段冷激反应器，见图2.56；英国ICI的三段冷激反应器，见图2.57；中国的NC型四段冷激反应器，都属于这种结构的反应器。

这种反应器能使催化床层的反应温度很好地达到优化，有效地发挥催化剂性能，操作稳定。不过用于冷激的这部分气体，不能通过全部催化剂，增加了催化剂的用量[2.224]，并且，气体中的氨为冷激气体稀释，氨净值降低。

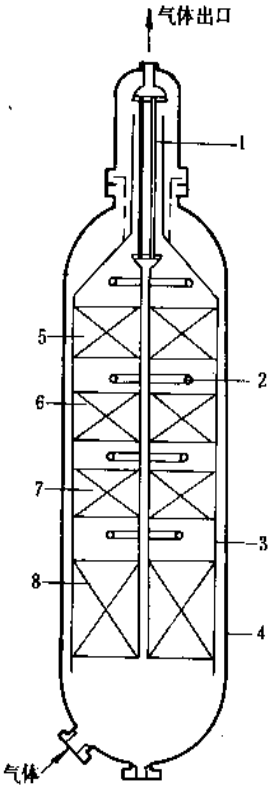


图2.56　Kellogg型反应器
1—热交换器；2—冷激气分布管；3—催化剂管；
4—外壳；5,6,7,8—催化剂床

b. 间接冷却(换热)型　经过绝热反应，气体的降温是通过催化床层间的换热器进行间接换热来实现的。

这种反应器内件，以奥地利ÖSW公司的三个催化床及三个换热器组成的反应器和以水作为换热介质的意大利Montecatini公司的直接副产蒸汽的反应器为代表。它们的主要优点是：(a)全部气体都能够通过各段催化床层，在相同气体流量和合成率条件下，催化剂用量，较冷激型的减少50%左右[2.235]；(b)冷却器只降低气体温度，氨含量却无变化，能量利用比较合理[2.260]。但是间接冷却器占去了一部分空间，结构复杂，维修不便，尤其是副产蒸汽的Montecatini型反应器。

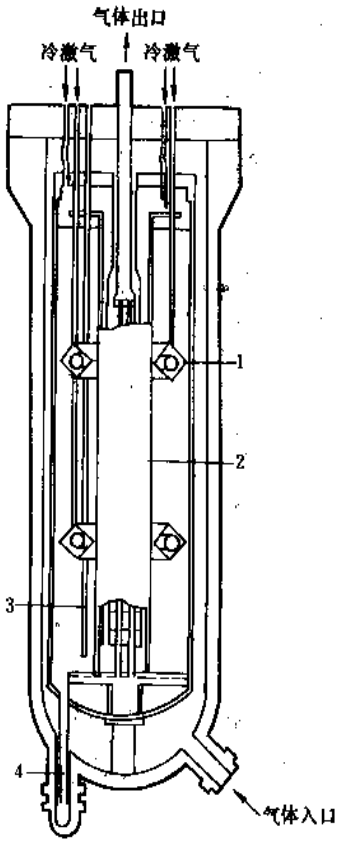


图2.57　ICI型反应器
1—冷激气分布管；2—热交换器；
3—热电偶管；4—催化剂卸出管

(3) 径向流间接冷却(换热)型　这种结构的优点是气体流经催化床层的路径极短(是轴向流型的10%以下)，且流通截面积很大，气体通过催化床层的流速特别低，在采用1.5～3.0mm小粒径催化剂时，反应器阻力在0.4MPa(4.1kgf/cm²)以下，为轴向流型的1/4～1/5(轴向流型阻力一般为1.0MPa以上)。因此它是节能型的反应器。

60年代Topsøe公司推出的S-100型[2.261]和70年代推出的S-200型[2.262]，都是最早的工业化径向流型反应器。前者是两段冷激型，后者为两段间接换热型。

80年代中期Topsøe公司又设计了一种S-300型氨合成塔，它是三催化剂床二段换热的径向氨合成反应器，采用小颗粒催化剂，其结构见图2.58。

(4) 轴径混合流型[2.255,2.263]　Casale公司，在研究轴向流型和径向流型反应器结构的优缺点以后，开发出一种轴向流与径向流同时存在的轴径向混合流型反应器(图2.59)。上部催化床层为轴向流型，下部催化床层为径向流型。它有一个独特的分布器，保证了90～95%的气体沿径向方向流动，既保持了径向流型阻力低的优点，又无需在各催化床层间设置封闭装置，提高了容器空间的利用率(可达70～75%)，而且结构较简单。据报

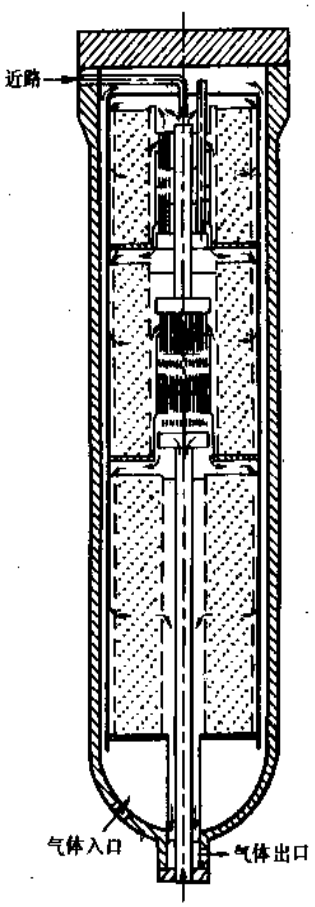


图 2.58 Topsφe S-300 型氨合成反应器

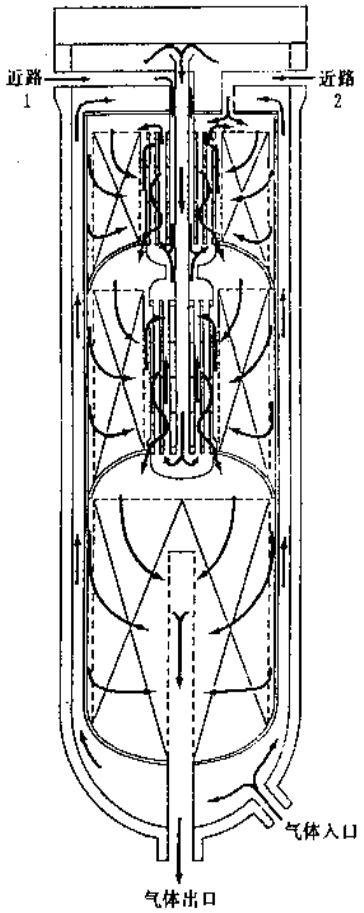


图 2.59 Casale 型反应器

道[2.256]有不少以前采用其它形式的氨合成反应器，均有改用 Casale 型塔内件的。中国亦有几家氨厂用 Casale 型内件对原用内件进行改造，取得了较好效果[2.264]。

2.5.5. 氨的分离

分离合成循环气体中氨的方法，目前主要采用冷凝分离法和吸收分离法。

(1) 冷凝分离法 高压下，只需采用水冷却(或)和氨冷冻即可把循环气体中的氨冷凝液化分离出来。

在给定的温度和压力下，循环气体中余留的氨含量，可以用 Larson-Blanc 经验式[2.265,2.266]计算求得。

典型的冷凝分氨流程，有两次分氨和一次分氨两种流程。两次分氨流程是：含氨的循环气体，经水冷和氨冷后，再分别进行氨的分离。这种分氨流程(图 2.50)，多为中小型氨厂采用。一次分氨流程又分循环压缩机前和循环压缩机后分氨两种。Kellogg 型流程(图 2.51)为循环压缩机后分氨流程；Topsφe 型流程(图 2.52)为循环压缩机前分氨流程。这种流程比较简单，合成反应器进口气体的净化程度很高，为大多数大型氨厂采用。

当要求最终产品为液氨的氨厂，必须把用于冷冻蒸发出来的氨气，用氨压缩机压缩和冷却冷凝，再液化成液氨。氨压缩机及其冷却冷凝系统，是设备较多、能耗较大的。

中国和印度都提出和应用“两级合成，两级分氨”流程[2.267,2.268]。

(2) 吸收分离法 吸收分离剂用的吸收剂很多，但能满足氨合成工艺需要的，仅水一种。

用水(氨水)吸收氨后，可将循环气体中氨降低到 2～0.5%[2.197,2.242]，所夹带的水汽可用分子筛[2.244,2.269]脱去，使水汽含量降到氨合成催化剂可以承受的程度(一般为 1～5ppm)[2.270,2.271]。工艺流程如图 2.60 所示。

2.5.6. 热能的回收利用

氨合成过程中，有高温下进行氨的合成，低温下进行氨的分离，因此，有较多的能量可资利用，随着氨合成技术的进步和降低氨的能耗，新的能量回收方法不断涌现，使能量不断获得合理利用。

(1) 高温位热能的回收利用 早期，因受钢材性能的限制，反应器出口气体温度被限制在 200℃以下，这种较低温度的热能，只能用以加热水或产生低压蒸汽，即所谓后置式热回收流程 (图 2.61a)。

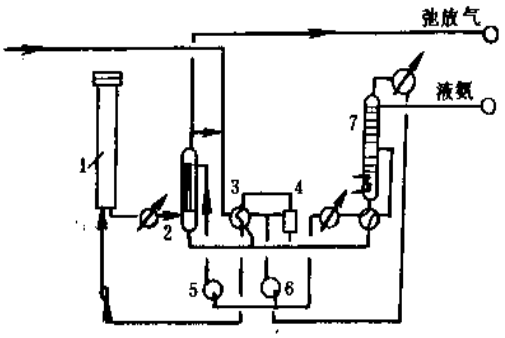


图 2.60　水吸收分离氨工艺流程

1—氨合成反应器（合成塔）；2—吸氨塔；3—冷交换器；4—洗涤塔；5—分液泵；6—液氨泵；7—精馏塔

随着耐高温、抗氢氮腐蚀钢的开发成功，反应器出口气体温度允许提高到350℃左右。这样，副产蒸汽的压力可提高到2.5MPa（25.49kgf/cm²）左右，即所谓中置式热回收流程（图2.61b）。在流程上，可以采取两种设备配置方式。一种为“换温”配置法，由于反应器前设有气-气换热器，利用中置锅炉回收高温热能后的气体来预热进入反应器的气体[2.272]；另一种是把反应器内部换热器分成两段，热回收锅炉插置于两个换热器之间[2.273]，这种配置，似较简便，但因高温的热气体，必须两次引出反应器外，使反应器的结构变得十分复杂，操作也较麻烦，现今未见发展。

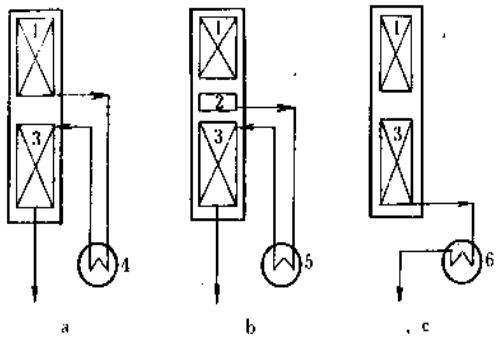


图 2.61　各种热回收流程示意图

1—催化剂筐；2—第二换热器；3—第一换热器；4—后置式锅炉；5—中置式锅炉；6—前置式锅炉

耐高温、抗氢氮腐蚀的钢种出现以后，直接从合成塔催化床层出来的高温气体的热回收利用，即所谓前置式热回收流程（图2.61c）。以水作为热载体，直接置于各催化床层之间的内置式副产蒸汽的热回收流程，60年代中、后期，在西欧曾一度应用，中国也曾使用一段时间。因结构复杂，操作安全性较差，以后未再发展。

进入80年代中后期，推出了很多有效的高温热回收新流程。例如：Braun公司的三床三锅炉流程（图2.62），回收的蒸汽温度高达450℃，压力12.5MPa（127.40kgf/cm²）[2.233,2.234]；Vhde公司的两床两锅炉流程（图2.63），副产10.2MPa（104.00kgf/cm²）压力的蒸汽1.54t/t氨[2.235]；Topsφe公司的三床两锅炉热回收流程，

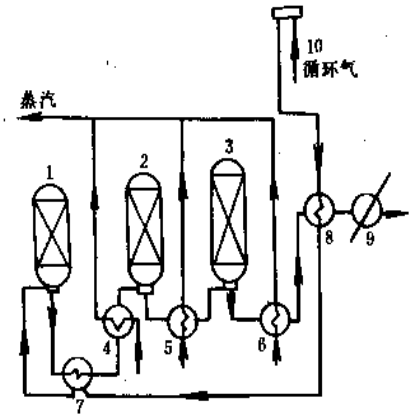


图 2.62　Braun 公司热回收流程

1,2,3—合成塔；4,5,6—热回收锅炉；7,8—气体换热器；9—水冷却器；10—循环压缩机

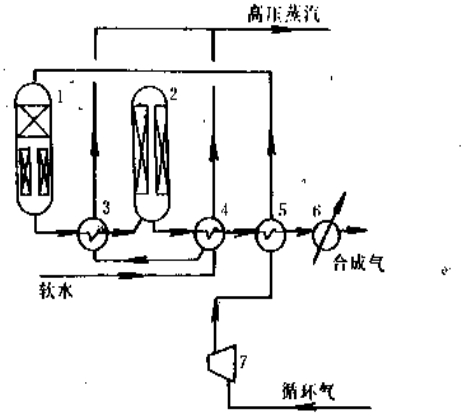


图 2.63　Vhde 公司热回收新流程

1,2—合成塔；3,4—废热锅炉；5—气体换热器；6—水冷却器；7—循环压缩机

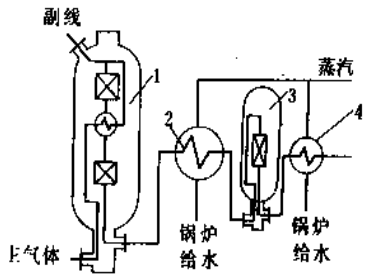


图 2.64　Topsφe 公司 S-250 热回收新流程

1—S-200 合成塔；2,4—废热锅炉；3—S-50 合成塔

是由S-200型与S-50型组合而成的，即S-250型流程(图2.64)。这一改进，把热回收率由61%提高到72%[2.235]。以上都是属于前置式热回收流程。

(2) 低温热能的回收利用 低温热能是指氨合成系统排放出来的品位不高(指温度在100℃左右)、回收困难和热效率低的热源。例如：被水带走的冷却循环气体的热能、高温热能利用后的余热。

从实用性考虑，低温余热的回收利用，主要有(a)低温余热发电；(b)吸收制冷；(c)热泵。这三种技术，世界各国都在进行研究，但还没有投入工业应用[2.274,2.275]。

2.5.7. 弛放气回收

合成气中所含的惰性气(甲烷和氩等)，随氢氮气体不断补入氨合成循环系统。因其不参与反应，在循环气中不断累积，需要排放出部分循环气体来保持循环气中惰性气体的合理浓度。还有从氨贮槽中排放出部分溶解在液氨中的氢氮气体，叫做贮槽气。这些从氨合成系统中排出的气体，统称弛放气。

弛放气中各组分的含量和数量，除制氨原料影响外，还与工艺方法、设备能力等因素有关。一般弛放气体的组成：氢60～70%，氮20～25%，氩3～8%，甲烷7～12%，还有少量氦、氖、氪等。

弛放气体中各组分，在液氨中有一定的溶解度，当产品液氨从系统中排放出来时，部分惰性气体同时被带出。在采用高压合成系统时，这部分被带出的惰性气可保持系统平衡，就无需再予排放。采用中、低压合成系统，就需排放出部分循环气体，以保持循环系统中惰性气体的平衡。

弛放气带出的氢气损失，一般约占氨厂氢损失的10%左右[2.276]。据测算[2.269]，回收其中的氢气就可节能0.5～0.7GJ/tNH$_3$。

弛放气的回收，主要是回收其中的氢和氨。方法有吸收法、深冷法、变压吸附法和渗透膜分离法。如还要回收其中的甲烷和各种稀有气体，多采用深冷法。

(1) 吸收法 利用弛放气中各组分在液氨中的溶解度不同的特性予以回收，其中甲烷溶解度最大，氩次之[2.197]。关于氢、氮、氨、甲烷、氩的五元体系平衡关系见文献[2.277]，据此可以求得用液氨作吸收剂分离弛放气后各组分的余量。

(2) 深冷法 美国P. C. D. 公司，在60年代建立起来的深冷分离系统[2.278]，包括气体的预处理，最终净化和低温分离三个部分。流程见图2.65。

这一方法，开发应用很早，至今仍为许多氨厂采用[2.279]。中国各种规模的氨厂均有类同的装置在运行。

弛放气采用此法进行回收，回收的气体纯度都很高(氢、氮和氩的纯度可达到99.99%[2.280])；回收率也超过其它各种回收方法[2.281]。其缺点是气体预处理要求较为严格(氨和水气含量不得大于1ppm)[2.282]，操作复杂。

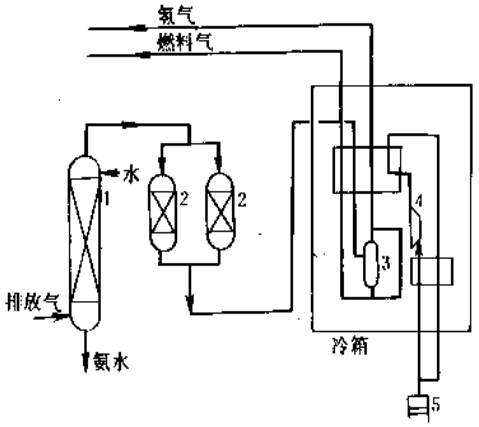


图2.65 深冷分离法回收氢气流程

1—氨吸收塔；2—分子筛吸附器；3—分离器；4—氢气(膨胀)透平机；5—氨压缩机

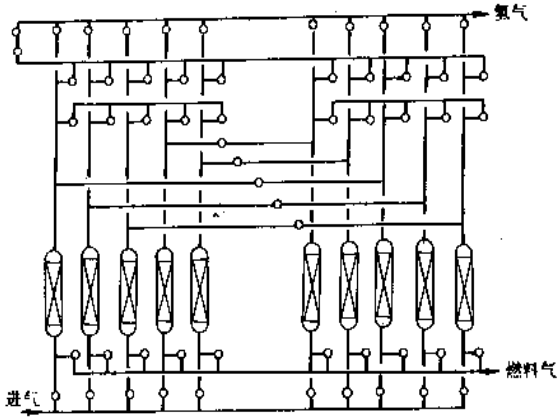


图2.66 变换吸附流程

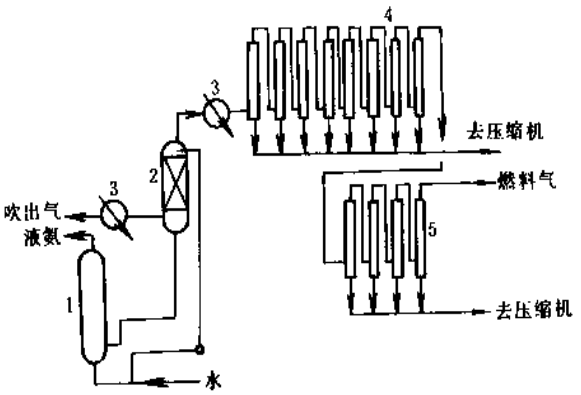


图2.67 渗透膜分离法回收氢流程

1—蒸氨塔；2—洗氨塔；3—加热器；4.5—渗透膜分离器

(3) 变压吸附法 60年代开始在美国应用，现已成为回收弛放气中氢气的重要方法之一[2.269]。中国西南化工研究院于1974年成功地开发了变压吸附技术用于回收弛放气，到1986年，已有30多家氨厂采用此法[2.283]。

变压吸附法一个循环，包括吸附、均压、顺向减压、冲洗、一充压和最终充压六个步骤。吸附床通常由两床、

三床或四床，甚至十多床组成。中小型氨厂多采用四床。大型吸附装置可以多达10床，这样可以获得高的回收率及纯度[2.284,2.285]。此法具有适用范围广，可同时除去氮、一氧化碳、甲烷、二氧化碳等，预处理要求不高，流程简单，易于实现程序控制等优点。

(4) 渗透膜分离法　这一技术最初由美国杜邦公司开发。1979年，美国Monsanto公司氨厂用于回收氢气[2.286]。随后，很快得到推广应用。1979年开始，中国也开始研究开发这一技术。

渗透膜分离器(Prism)，酷似一台换热器，内部有由外径0.03～0.16mm、内径0.02～0.012mm、数以万计的中空纤维管束组成。整个装置按照生产规模和需要，由几台、十几台或更多的单程或多程组成。流程见图2.67。

此法的分离效率十分稳定，使用压力范围较广，而且设备简单，全流程没有转动部件，操作连续稳定，但渗透系数和分离系数还不够高[2.287,2.288]。

文献[2.289]提出一种综合回收弛放气的方法，按照回收利用的需要，分离各组分气体的方法。首先进行氨回收，第一渗透膜分离器分出氢，送回氨厂；贫氢气体，用分子筛或活性炭进行变压吸附，分离甲烷、残余水分和大部分氮。富集的氢则由第二渗透膜分离器分离，再通过深冷精馏，将氮和残余的氢分出，取得基本上纯的液氢产品。

2.5.8.　氨合成系统对材料的要求

氨合成系统处于高温、高压和氢、氮、氨混合气的介质中，对材料的选用有一定的要求。

在温度200℃左右和不太高的氢分压[约0.7MPa(7.14kgf/cm²)]时，钢材开始出现氢蚀现象，并随温度和压力的增加而急剧加重[2.285]。这一氢蚀过程是：氢分子或原子与钢材中的碳或碳化物(如Fe_3C)反应，生成甲烷，甲烷不断在钢的晶格边界处累积、膨胀，产生局部应力，出现裂纹，成为钢材和钢制设备破坏的主要原因之一。

钢材中所含的碳元素，可藉某些金属元素将其稳定下来，使其失去与氢结合的能力，消除氢蚀作用，这些金属元素有：锰、铬、钛及铌等。

氮与钢材中的铁及其它很多合金元素化合，生成硬而脆的氮化物，使钢材氮化。在氨合成催化剂存在下，合成气体中的氨，分解为原子态的氮和氢，加剧了腐蚀作用。在300℃(有的认为是380℃[2.276])下，开始生成氮化铁，并随温度上升而加快。当温度达到465℃时，氮化作用十分明显。这种特殊硬而脆的氮化物，大大降低了钢材的机械性能。添加某些元素，亦可限制氮化速度[2.235]。但是，温度和压力是钢材氮化极为重要的因素。

超低碳纯铁，由于含碳量极低(0.015%以下)可耐氢氮气体的侵蚀。氢氮气体对不同钢种的侵蚀如图2.68所示[2.291]。

当前，合成塔外筒多采用铬钼合金钢(如SCM1/4钢)，内件采用1Cr18Ni9Ti和0Cr18Ni9Ti等高级合金钢和更高级的INCOLOY-800合金钢，细丝和薄板则采用INCONEL-600合金钢等。

中国自行开发了低碳抗氮氢气体侵蚀的钢种系列，如10MoWVNb合金钢在Nelson曲线上的位置高于广为应用的2.25CrMo钢。德国Babcock公司曾提出用于高温热回收锅炉选材的准则：(1)必须按照API Nelson曲线选材；(2)温度超过300℃的部位，要选用INCOLOY-800或INCONEL-600钢。

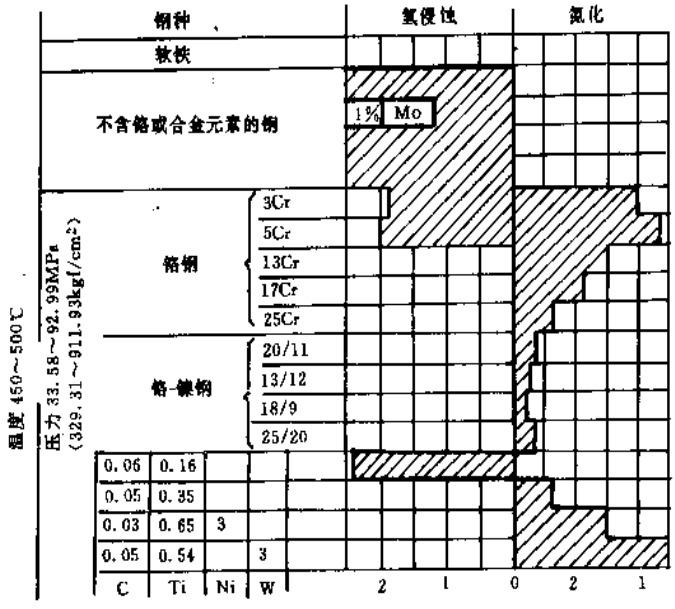


图2.68　氢氮气体对不同钢种的侵蚀

2.6. 合成氨用脱硫剂和催化剂

合成氨生产最早以煤为原料，只用两种催化剂（高温变换和氨合成催化剂）。首先是氨合成催化剂，自1910年由德国BASF公司的A. Mittasch和他的同事[2.292]考察了3000多种物质，做了2万多次试验，最后发现以铁为主体加上氧化铝、氧化钾为促进剂的催化剂能满足工业合成氨的要求。1912年由Bech和Mittasch发现氧化铁、氧化铬对一氧化碳变换是有效的催化剂。在此基础上，1913年在德国建立了世界上第一个用上述两个催化剂生产合成氨的工厂。随着科学的发展，合成氨原料由煤发展到天然气、油田气、石脑油、重油、渣油等，催化剂也随之增加到20多个品种。80年代后期世界催化剂总产量达80～100kt，产值约1.7亿美元[2.293,2.294]。制造厂家约200多个。合成氨用脱硫剂和催化剂主要品种列于表2.26，主要型号列于表2.27。

表2.26 合成氨用脱硫剂和催化剂品种和平均寿命[2.295,2.296]

类别	名称	品种	主要组分	平均寿命a
脱硫	加氢转化催化剂	钴钼、镍钼、铁钼等	硫化钼	4～8
	脱硫剂	氧化锌、铁、锰、活性炭、分子筛		2～4
烃类转化	烃类部分氧化催化剂	含镍的烧结型、粘结型	镍	
	天然气蒸汽转化催化剂	含镍的烧结型、粘结型	镍	2～2.5
	轻油蒸汽转化催化剂	含镍的有钾型、无钾型和预还原型	镍	
	二段蒸汽转化催化剂	铬钼型、镍铝型	镍、铬	3～6
一氧化碳变换	高温变换催化剂	普通铁型、低含硫铁型	四氧化三铁	2～4
	低温变换催化剂	铜锌铬系、铜锌铝系	铜	2～3
	耐硫变换催化剂	钴钼型	钴钼	
一氧化碳选择性氧化	一氧化碳选择性氧化催化剂	铂系、钌系	铂、钌	
甲烷化	甲烷化催化剂	低镍型、高镍型、预还原型	镍	5～6
氨合成	氨合成催化剂	低温型、中温型、耐热型、预还原型		6～10

中国氨用催化剂生产已有40多年历史，现有定点厂家41家，生产催化剂有22个品种83个型号，年产量约占世界产量的1/4～1/3。

氨厂生产用的各种催化剂正向着降低能耗，延长寿命的方向努力。符合工业用氨厂催化剂有以下要求：(1) 催化剂能在较低温度下有较大的反应速度，即催化剂活性好。从热力学看，温度低，离平衡远，有利反应。且有一定的热稳定性，操作温度较宽。(2) 有高的机械强度，在使用中不易破碎，以免系统阻力上涨，增加能耗或妨碍操作。(3) 有良好的抗毒性能，特别对O_2，S_2，Cl_2，H_2O等敏感性小，以减少气体净化的费用。(4) 催化剂有良好的选择性，副反应少。(5) 有较长的寿命，原料易得，价格较便宜。

表2.27 合成氨厂用的工业催化剂主要型号[2.297]

催化剂品种	英国ICI公司	美国UCI公司	丹麦Topsøe公司	德国BASF公司	中国
加氢脱硫	ICI41-4 ICI 61	C20 C49-1	TK250,251 TK450,451	M8-10	T201 T202
氧化锌	ICI32-4	C7-2	H.T.Z.3,4,5	R5-10	T305
一段转化	ICI57-3	C11-2 C11-9	RKNR RK-68 RK67,69	G1-21 G1-25	Z107
二段转化	ICI54-4	C11-4 C15-1	RKS-2	G1-12 G1-26	Z204
高温变换	ICI15-5 ICT72	C12-3	SK-201 KK-142	K6-10 K8-11	B110
低温变换	ICI52-1	C18-1 C18Hc	LK801 LK821	K3-10	B204, B205, B206
甲烷化	ICI11-3	C13-4	PK-5	R1-10	J105
氨合成	ICI35-4 ICI74-1	C73-1	KM1 KM1K	S6-10	A110

2.6.1. 脱硫剂[2.298,2.299]

脱硫剂可分为两大类：

(1) 加氢转化催化剂，有钴钼、镍钼和铁钼等为主要组分的催化剂。

(2) 脱硫剂，有活性炭、分子筛等吸附型脱硫剂和氧化锌、氧化铁、氧化锰等吸收型或转化吸收型脱硫剂。严格地说，它们不是催化剂而是属于净化剂。按照合成氨工业的习惯，将它们划入合成氨用催化剂类中。

2.6.1.1. 钴钼加氢转化催化剂[2.295,2.295,2.297,2.300～2.302]

(1) 催化剂组成与性能 钴钼催化剂又称“钼酸钴”催化剂，通常是氧化钴与氧化钼混合物载于高度分散的氧化铝载体上。以氧化态提供用户的催化剂即有转化加氢活性，但钴钼氧化物的复合物，经硫化后生成硫化物则具有更好的活性[2.303,2.304]。催化剂主要型号、性能如表2.28。

表 2.28　钴钼加氢催化剂型号、性能

型号		T201	T202	T203	ICI41-4	C49-1	TK-250	TK-450	M8-10
主要成分	CoO_2,%	2～3		1.7～2.3	3	3.5	2	2	5
	MoO_3,%	11～13	7.5～10.5	11.5～15	10	10	9～12	9～12	13.6
	Fe,%		2～3						
	Al_2O_3	√	√	√	√	√	√	√	√
粒度，mm		条状 φ3×48	片状 φ6×4	片状 φ9×6 φ9×4	条状 φ3	条状 φ3.5	环状 φ5	条状 φ1.5～3	条状 φ1.8
堆密度，kg/L		0.65～0.75	0.7～0.8	0.75～0.8	0.8～0.9	0.58	0.8～0.85	0.8～0.85	0.65～0.68
使用温度，℃		300～420	380～450	380	300～450	350～400	225～450	225～450	280～400

(2) 催化剂硫化　催化剂可用 H_2S、CS_2 或其它有机硫做硫化剂，不过前两种硫化效果较好，经硫化后催化剂还能抑制结炭速度。

加 H_2S 硫化反应：

$$MoO_3+2H_2S+H_2 \longrightarrow MoS_2+3H_2O$$
$$9CoO+8H_2S+H_2 \longrightarrow Co_9S_8+9H_2O$$

加 CS_2 硫化反应：

$$MoO_3+CS_2+5H_2 \longrightarrow MoS_2+CH_4+3H_2O$$
$$9CoO+4CS_2+17H_2 \longrightarrow Co_9S_8+4CH_4+9H_2O$$

可能发生的副反应：

$$MoO_3+CS_2+3H_2 \longrightarrow MoS_2+C+3H_2O$$
$$9CoO+4CS_2+9H_2 \longrightarrow Co_9S_8+4C+9H_2O$$
$$CS_2+2H_2 \longrightarrow CH_4+2S$$

由上述反应可以看出，硫化反应产物会有一定量的甲烷和水蒸汽，如产生副反应，则有结炭或析出游离硫的现象。催化剂在 316℃左右遇到氢会使大部分金属氧化物还原，为了避免在高温时催化剂可能发生的还原，故硫化初期可维持较低温度，随硫化进程逐渐提高。

(3) 有机硫加氢转化　几种典型的有机硫加氢转化反应如下：

(R 代表烷基)

$$COS+H_2 \longrightarrow CO+H_2S$$
$$RSH+H_2 \longrightarrow RH+H_2S$$
$$C_4H_5SH+H_2 \longrightarrow C_4H_6+H_2S$$
$$R_1SSR_2+3H_2 \longrightarrow R_1H+R_2H+2H_2S$$
$$R_1SR_2+2H_2 \longrightarrow R_1H+R_2H+2H_2S$$
$$C_4H_4S+4H_2 \longrightarrow C_4H_{10}+H_2S$$

除了上述反应外，还能使烯烃加氢成为饱和烃，有机氮化物也可以在一定程度上转化为氨和饱和烃类。这些反应系放热反应。一般情况下，由于原料中含硫量小于1000ppm，反应热对催化剂温升影响不大，其平衡常数相当大，脱硫效果不受化学平衡限制，在热力学和动力学上提高压力均有利加氢转化。

(4) 寿命　钴钼加氢催化剂一般使用寿命可达 5 年以上，有的可达 10 年。但原料气中有少量 NH_3，CO、CO_2 等杂质对加氢反应活性都有影响。NH_3 能产生竞争性吸附，而使催化剂中毒。NH_3 能降低氢解速度，催化剂失活与氨分压成正比，所以通常要求 NH_3 含量小于 100ppm。CO 和 CO_2 除选择性吸附，还会发生甲烷化反应，放出大量热量，据计算 1%CO 能使气体温升 72℃，每 1%CO_2 能温升 61℃，所以也规定 CO+CO_2 的浓度应小于 0.5%，以防超温。以上气体对催化剂活性影响都是暂时性的。

催化剂失活，主要是在催化剂表面积炭，属半永久性中毒，可通过再生恢复其活性。但再生次数增多后，比表面会减少，同时活性组分钼会逸出流失，这又造成催化剂活性丧失，并不能完全恢复。

在原料气中存在钒、镍、砷杂质，会沉积在催化剂上，阻塞孔道，降低催化剂表面利用率，也会使催化剂永久失活。

(5) 其它加氢转化催化剂　镍钼、铁钼、镍钴钼、镍钨等也可做加氢转化催化剂，氧化铝、硅酸铝等可做载体。现已用在氨厂的有镍钼 T204、TK45、TK251，M8-20 和铁钼 T202 等。

镍钼催化剂与钴钼催化剂相似，但有比钴钼催化剂更强的分解有机氮化物、抗重金属和抗积炭的能力，还可以抗砷的毒害。

铁钼催化剂主要用于焦炉气和馏分油中有机硫加氢转化。

2.6.1.2.　氧化锌脱硫剂　氧化锌脱硫剂是一种转化吸收型固体脱硫剂，适用于脱除 H_2S 和多种有机硫(噻吩类除外)，脱硫精度高，硫容量大，使用方便，费用少，所以在氨厂中得到广泛使用。

(1) 主要成分及其作用　氧化锌脱硫剂主要组分是 ZnO，通常还添加氧化镁、二氧化镁、氧化铜及矾土水泥等粘结剂，以提高转化吸收能力和强度。通过反应，可

表 2.29 氧化锌脱硫剂主要型号、组成、性能

型号		T302	T303	T304	T305	T306	R510	ICI32-4	C7-2	HTZ-3
化学组成,%	ZnO	80～85	799	90～92	>95	>92	96	✓	75～80	✓
	MgO	5～7		6～7						
	Al_2O_3					✓			8～10	
	SiO_2								10～12	
	MnO_2	3.5								
粒度,mm		球 φ3.5～4.5	条 φ4×4～6	条 φ5×5～15	条 φ4×4～10	条 φ4×4～10	条 φ4×4～8	球 φ3～5	条 φ4×4.8	条 φ4×4～6
堆密度,kg/L		0.8～1	1.3～1.4	1.15～1.35	1.1～1.3	1.16	1.40	1.10	1.15～1.25	1.4
侧压强度,N/cm²		>20	>20	>25	>40	>50	>40	20	>40	>20
磨耗,%		>20		>20	>22 (220)	>25 (350℃)	25	18～25	18	25
温度,℃		200～350	350～400	350～380	200～400	180～350	200～400	350～450	200～425	350～400

使气体中总硫含量降至 0.3ppm 以下（体积比），硫容量可达 25%（重量比）左右，主要催化剂型号、组成和性能如表 2.29 所示。寿命约 2～4 年，一般不再生。

(2) 脱硫反应 氧化锌脱硫剂的脱硫反应如下。

$$ZnO+H_2S \longrightarrow ZnS+H_2O$$
$$ZnO+COS \longrightarrow ZnS+CO_2$$
$$2ZnO+CS_2 \longrightarrow 2ZnS+CO_2$$
$$ZnO+C_2H_5SH \longrightarrow ZnS+C_2H_5OH$$
$$ZnO+C_2H_5SH \longrightarrow ZnS+C_2H_4+H_2O$$

在 200～400℃范围内，氧化锌和硫化氢反应实际上是不可逆的反应，但在水蒸汽过高时，在高温时脱硫效果显著降低[2,309]。为了保证脱硫精度，可在低温下进行脱硫。例如 T309 脱硫剂即可在常温下进行脱硫。

氧化锌脱硫剂在使用过程中其床层按轴向可分三个区域，如图 2.69。

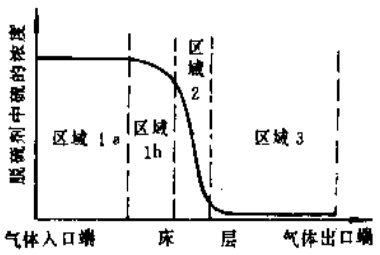


图 2.69 氧化锌脱硫剂床层吸硫剖面

靠近气体入口处氧化锌全部转化为硫化锌，氧化锌被饱和故称饱和区（区域 1a）。中间一层是主要反应区，称之为吸收区（区域 2），只要气体中硫化氢浓度高于热力学平衡浓度，氧化锌和硫化氢之间反应就继续进行，直至气体中硫化氢基本消失，吸收区长短也取决于脱硫剂性能和操作条件。工业上评价氧化锌脱硫剂一个重要指标——硫容，通常用“穿透硫容”来反映吸收区长短。活性高的脱硫剂其吸收区短，即“穿透硫容”高。

“穿透硫容”即脱硫后气体或液态烃含硫量超过指标（如 0.5ppm 以前）单位重量或单位体积新脱硫剂所吸收的硫量的百分数，一般它是饱和硫容的 80%。饱和硫容是单位体积脱硫剂所能吸收硫的最大容量。

床层下部，即靠近气体出口的区域为清净区（区域 3），此时氧化锌脱硫剂基本上未与硫化物接触。以上是理想情况下出现的分布图，但实际上脱硫剂装填绝对均匀是困难的，床层各区的分布界限往往也不是那么清晰、整齐。为了保险，在设计脱硫塔时要加一个安全区，但在两个串联脱硫塔时，可不必考虑“安全区”。在第一个床层更换氧化锌脱硫时，第二个床层就作第一个床层用。

(3) 使用条件

a. 对只含少量硫化氢和硫醇类等有机硫化物的天然气，在进入转化反应之前，可用氧化锌，在 300～400℃下进行脱硫，如 T302，HTZ-3 等。

b. 对含有硫醚、噻吩等复杂有机化合物的天然气、油田气、焦炉气和轻油，通常用钴钼或铁钼加氢转化催化剂，如 C7-2，T303，T304 等。将有机硫转化为硫化氢，然后用氧化锌脱除。

2.6.1.3.　其它脱硫剂[2.305]

(1) 氧化铁脱硫剂　氧化铁脱硫剂，原料易得，价格便宜，如用硫酸生产中的废渣，炼铝厂剩下的矿渣、氧化铁屑、铁矿等，再加一些辅助剂即可制得。理论上 1kg 氧化铁可以吸收 0.64kgH_2S[2.302]，但实际上只能达理论值的 50%。氧化铁可分为三种类型：即常温型、中温型和高温型。

常温型氧化铁脱硫是水合氧化铁，主要成分是 α-或 γ- $Fe_2O_3 \cdot H_2O$，通常加入碱性组分、木屑、水泥等。脱硫反应为：

$$Fe_2O_3 \cdot H_2O + 3H_2S \longrightarrow Fe_2S_3 + 4H_2O$$

氧化铁吸收 H_2S 后，加入适量空气在一定条件下可再生，其再生反应为：

$$Fe_2S_3 + 1\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3S$$

再生有间歇和连续两种，连续再生具有简便、省时、能提高硫的利用率等优点。如 ST801、SN-1，硫容在 20% 以上。

中温型氧化铁脱硫剂是以氧化铁为主，通常加入一定量碱，又称铁碱吸收剂。在温度 150～250℃和水汽比 0.3～0.6 的条件下进行，其反应如下。

$$3Fe_2O_3 + H_2 \longrightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O$$
$$Fe_3O_4 + 3H_2S + H_2 \longrightarrow 3FeS + 4H_2O$$

如原料气中有 COS，CS_2 可通过水解。

$$COS + H_2O \longrightarrow H_2S + CO_2$$
$$CS_2 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2S + CO_2$$

中国的 SN-2 就是中温型铁脱硫剂。

高温型氧化铁脱硫剂也是以氧化铁为主，能在高温下脱除有机硫，其主要成分是 Fe_2O_3，在氢存在下、175℃时还原成 Fe_3O_4，正常使用时脱硫温度为 340～440℃。可以用于脱除硫化氢和有机硫（噻吩类除外）。由于温度和水汽浓度对脱硫反应的 H_2S 平衡浓度影响很大，而且生成的硫化铁易被还原：

$$FeS + H_2 \longrightarrow Fe + H_2S$$

所以要严格控制氧化铁脱硫工艺条件。氧化铁用于脱硫精度不高，所以大多数工厂在氧化铁后还加入少量氧化锌保驾，以保证脱硫精度。

(2) 氧化锰脱硫剂　氧化锰脱硫剂对一些有机硫（噻吩类除外）是转化吸收型脱硫剂。天然锰矿可以直接用于氨厂脱硫，锰矿中二氧化锰需还原成氧化锰才具有活性，其还原和脱硫反应如下：

$$MnO_2 + H_2 \longrightarrow MnO + H_2O$$
$$MnO_2 + CO \longrightarrow MnO + CO_2$$
$$MnO + H_2S \longrightarrow MnS + H_2O$$

一般锰矿中含 Mn 40～60%，Fe 1～8%，硫容可达 7～18%。锰矿脱硫剂价格低廉，原料易得，被吸收饱和后，脱硫剂一般不再生。

(3) 活性炭脱硫剂　硫化氢和氧在活性炭参与下反应生成硫：

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

随后被活性炭吸附，这种脱硫反应很快，特别用金属处理后，吸收能力可提高很多，如用铁处理，能力为 $1\times10^5 m^3/m^3$，用铜处理，能力可达 $2\times10^5 m^3/m^3$。用吸附法脱硫，对硫醇最为有效，对 H_2S 脱除量有限，对硫醚、二硫化物、噻吩等脱除量很小，对硫氧化碳则不吸附。气体中不能有烯烃和重烃，否则会产生易爆炸的金属烃化物。活性炭可以用蒸汽或净化后的天然气进行再生，寿命可达 3～5 年。

(4) 分子筛脱硫剂[2.306]　它是作为用于精细脱除气体中有机硫化物的吸附剂。它具有均匀微孔的硅酸铝，其化学通式为 $(M^{III})^2$。$Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot pH_2O$。其中 M 代表 Na、Ca、K 等金属离子，常用于脱硫的有 Nax 型，如 13x 分子筛，微孔直径 9～10 Å；CaA 分子筛，如 5A 分子筛，微孔直径 4.5～4.8 Å。分子筛主要优点是吸硫性能比其它要大，如能吸附 15～20%（重量）的噻吩。其能力是含铜活性炭的 8～9 倍，硅胶的 10～20 倍，可有效地脱除气体中 H_2S、硫醇、噻吩等有机硫，能在强酸强碱及 600℃以上高温中使用。几种分子筛对 H_2S 吸附量和两者关系见图 2.70[2.307]。吸附饱和分子筛可用空气、氮和甲烷作为载热体，（同时也是解吸剂）进行再生，再生的解吸温度比吸附温度高 100～200℃，一般使用寿命 3～5 年。

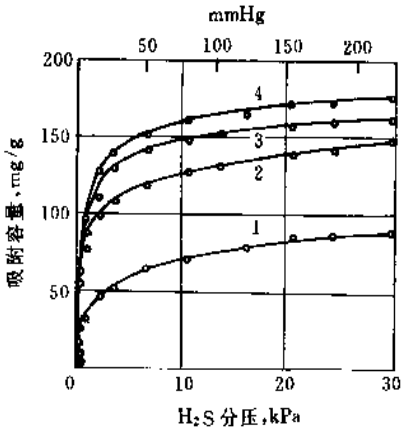


图 2.70　25℃下几种分子筛对 H_2S 吸附容量
1—Cax 分子筛；2—NaA 分子筛；
3—CaA 分子筛；4　Nax 分子筛

2.6.2. 蒸汽转化催化剂

第一个蒸汽转化催化剂1913年由BASF公司提出[2.308]后，世界各国相继研究这类催化剂，一直呈现着十分活跃的情况。迄今世界上生产转化催化剂的主要公司有ICI公司、美国United Catalysis公司、Halder Topsbe公司等。

中国从1956年开始焦炉气部分氧化催化剂的试验研究，1961年西南化工研究院开发成功工业应用的CN-1型转化催化剂，30多年来，已研究成功一系列以气态烃为原料进行催化转化制取氢、合成气的各类转化催化剂。它们广泛应用于合成氨、合成甲醇、石油化工、电子、冶金和机械制造等工业部门[2.309]。

70年代末山东齐鲁石油化工公司科学研究所也开发研究出轻油转化催化剂[2.310]。

当前世界各合成氨厂所用的主要转化催化剂的型号和应用范围列于表2.30[2.311,2.312]。

(1) 活性组分 工业上使用的烃类转化催化剂的活性组分一般均采用镍，也可采用属于元素周期表第Ⅷ族的其它元素，尽管其中有些贵金属的单位催化活性比镍还高，然而由于成本太高而未能替代镍。

烃类转化催化剂的镍含量一般为2～30%（重量）。部分氧化和间歇转化催化剂为2～10%，蒸汽转化催化剂则为10～25%[2.312]

(2) 载体 转化反应发生在镍表面上，转化催化剂应制备出具有较小的镍晶粒及较大的镍表面。通常采用难熔的耐火氧化物作为转化催化剂的载体。

主要分成两大类：一类以硅酸盐水泥或铝酸钙水泥作载体，这两种水泥在使用过程中强度下降幅度均较大，硅酸盐水泥还因所含硅引起析炭和硅转移等原因目前已很少使用。铝酸钙水泥可通过添加耐火氧化物Al_2O_3、TiO_2、ZrO_2等或采用特殊的氧化方法以改善该载体的性能。催化剂的活性组分以沉淀方法制备，通常称为粘结型催化剂。另一类是低表面积耐火材料。这类载体经高温煅烧而成，催化剂的活性组分用浸渍方法加入，称为烧结型催化剂。其载体结构稳定，耐热性能好，其初始比表面积虽小，但在使用过程中比表面下降幅度小，而且机械强度下降也少(通常为10～20%)[2.313]。所以得到了广泛应用，如α-Al_2O_3，MgO-Al_2O_3，ZrO_2-Al_2O_3，CaO-Al_2O_3等。

(3)杂质及毒物 转化催化剂中含有有害的杂质，通常由原料和制备过程中带入。

杂质主要有SiO_2、K_2O、Na_2O等。其中SiO_2虽对提高转化催化剂的强度及抗硫中毒等方面有积极作用，但会降低催化剂的抗结炭能力，而且当转化压力逐渐提高时，SiO_2在蒸汽中挥发，沉积在废热锅炉及高变催化剂层顶部温度较低的部位，造成换热效率和变换率下降，阻

表2.30 主要转化催化剂型号和应用范围

型 号	外 型	特点及用途
中国		
Z102	柱状	粘结型、用于蒸汽转化及间歇转化（低压下运转）
Z103 (RKS-1)	环状	烧结型、用于蒸汽转化
Z107	环状	烧结型、大型氨厂一段转化炉用
Z108	环状	烧结型、大型氨厂一段转化炉用
Z109-Y	车轮状	烧结型、大型氨厂一段转化炉用
Z110-Y	车轮状	烧结型、一段转化炉用
Z111、Z111Y	环状、车轮状	烧结型、一段转化炉用，可在低水碳比下运转
CN-14	片状	沉淀型、用于轻油转化制富甲烷气
CN-16	多孔状	烧结型、一段转化炉用
Z203 (RKS-2)	环状	烧结型、用于二段转化炉
Z204	环状	粘结型、二段转化炉用
Z205	大环状	粘结型、二段转化炉热保护用
Z206	环状	烧结型、二段转化炉用、间歇转化炉用
CN-20	环状	烧结型、二段转化炉用，堆密度0.85 g/cm³
Z402	φ16×6×6	用于轻油转化，装转化管上半部
Z405	φ16×16×6	用于轻油转化，装转化管下半部
英国		
ICI57-1	环状φ17×17×5	天然气一段转化炉用
ICI57-3	环状	天然气一段转化炉用
ICI54-2	环状	天然气二段转化炉用
ICI54-3	环状	天然气二段转化炉(热保护用)
ICI54-4	环状	天然气二段转化炉用
ICI46-1	φ16×6×6	用于轻油转化，装转化管上半部
ICI46-4	φ16×16×6	用于轻油转化，装转化管下半部
美国UCI		
C11-9-02	环状	天然气一段转化炉用
C11-9-09	车轮状	天然气一段转化炉用
C11-4-03	环状	二段转化炉用，堆密度约0.85 g/cm³
C15-1	环状	二段转化炉(热保护用)

力增加等不良影响，所以 SiO_2 是主要的有害杂质之一[8]。K_2O 和 Na_2O 可提高催化剂的抗结炭能力，但会促使催化剂的活性显著下降，降低催化剂的耐热性，在高温和蒸汽存在下，特别是有 CO_2 存在的条件下会发生迁移，通常要求转化催化剂中钾、钠总含量小于0.2%[2.314]。

能引起催化剂活性下降的毒物还有硫、氯、砷、磷和铅等，其中硫是最主要的毒物。

转化催化剂被硫毒害与硫的种类无关，其毒害程度仅决定于硫的含量。由于催化剂表面镍原子与硫发生了化学吸附从而破坏镍晶粒表面的活性中心的催化作用，而每千个镍原子只要有不到1个硫原子就足以产生严重的中毒效应，所以微量的硫对转化催化剂的活性具有显著的影响[2.315]。原料气中硫的允许含量与催化剂的活性及操作条件有关，活性高的转化催化剂在使用温度低的条件下，硫的中毒是不可逆的；而高于700℃时硫的中毒不是完全可逆的，经再生脱硫后，吸附的硫量仅能释放一半左右，而且再生后的催化剂对硫更敏感[2.316]。转化催化剂的硫中毒可由转化气中残余甲烷含量上升和转化管外壁温度的变化来判断，后者更为灵敏。转化催化剂硫中毒后，还将破坏转化管内析炭和脱炭的动态平衡。

砷是转化过程的另一个重要毒物，催化剂被砷毒害是滞后和不可逆的，而且砷能渗透到转化管内壁里，即使采用蒸汽脱除的方法也毫无效果，必须在换装新催化剂前刮铲转化管内壁才能除去[2.315]。

氯和其它卤素对催化剂的毒害作用与硫相似。

(4) 主要性能　转化催化剂必须具备高的活性、良好的机械强度和热稳定性、抗析炭能力和易还原等特性。

a. 活性　转化催化剂的活性与镍含量有关，在一定范围内，随着镍含量的增加、转化活性相应提高、抗毒能力也增加；但其活性提高的幅度随镍含量增加而逐渐减少，应从技术经济方面综合选择最佳的镍含量[2.317]。

转化催化剂单位镍含量的活性与制备方法有关。浸渍法制备的催化剂镍含量为10～14%时，其活性已达到相应沉淀法（粘结性）镍含量（NiO）20～35%的催化剂活性水平[2.316]。

添加促进剂（助催化剂），特别是添加稀土元素有利于催化剂活性的改善[2.318]。

b. 强度　转化催化剂的机械强度，特别是运转过程中的强度是其性能优劣的一个重要指标。在工业运转中，尽管转化催化剂的活性很好，但由于机械强度差，产生破裂、粉化，将导致催化剂层产生过大的压力降，影响系统正常运转。

一段转化催化剂应具备的最低侧向机械强度为40～50 N/颗（10～13 kgf/颗）[2.319]。据近10余年来氨厂运转经验和对使用烧结型一段和二段转化催化剂更换原因的统计，一段炉主要原因是因为活性下降而更换，此时其强度仍然令人满意；二段炉因催化剂活性下降，同时阻力也有所上升，此时强度虽仍能满足运转要求，但裕度不大。由此可见，适当选择强度指标，能获得更好的综合性能[2.311]。

c. 外形　几十年来，转化催化剂的外形，从块状、柱状发展到环状和各种异形。外形的改变使催化剂的性能和工厂使用效果都有明显的改善。近15年来不少研究者已把注意力由改变载体组成或活性添加剂转变到改变外形上。

催化剂的外形影响催化剂的装填性能、转化活性、系统阻力、传热性能以及机械强度，因此在设计、制造和选用催化剂的外形和尺寸时，总是综合考虑上述各种因素，同时兼顾加工制作时的难度不致于太大，以取得较好的综合效果。较理想的外形以车轮状和多孔蜂窝形（如CN-16）为好[2.320]。

d. 寿命　影响转化催化剂寿命的主要因素有催化剂的机械强度、催化剂活性、催化剂析炭，以及使用过程中硫等毒物的影响，还原不彻底也将导致活性下降[2.311]。

一段转化催化剂的使用寿命：一段转化催化剂2～3年；二段转化催化剂3～5年。

e. 还原[2.311]　镍的氧化物是没有催化烃类转化反应的活性的，而通常转化催化剂大都又是以氧化态提供，所以在使用前必须进行活化，活化的目的一方面是把无活性的氧化镍还原为金属镍，另一方面是为了脱除催化剂中所含有的微量毒物。

通常在较低温度下转化催化剂已开始被还原，但在低温下还原生成的活性镍对毒物更敏感，中毒后不易恢复其活性；而在高温下还原反应速度快，并使转化管进口温度相应提高，对进口段转化催化剂彻底还原有利。因此许多氨厂倾向在接近操作温度时（≥700℃）才开始还原。还原压力对还原影响较小，通常从系统中还原时气体流速、计量仪表运转状况及炉内气流分布等出发，选用0.6～1.0 MPa。

工业装置中转化催化剂的还原大部分采用蒸汽升温，然后添加天然气（有条件时尽可能添加含氢气源），其原因是蒸汽是工厂最易得的热载体，有利于还原气及热量在转化管内均匀分布，有利于在制备过程中将催化剂中添加的石墨脱除；但在还原及运转过程中应避免在高温和高蒸汽用量下长期作用。

f. 析炭[2.311]　析炭是转化过程中最经常发生的事故。炭沉积将覆盖催化剂表面、堵塞微孔，致使转化过程恶化或出现局部过热，甚至产生热管，这样不仅缩短转化管的寿命，而且会导致主催化剂破碎，增大床层阻力，迫使系统停车，造成严重经济损失。

甲烷蒸汽转化过程中，可能产生析炭的反应：

一氧化碳分解反应

$$2CO \rightleftharpoons CO_2+C+171\ kJ/kmol$$

一氧化碳和氢的反应

$$CO+H_2 \rightleftharpoons C+H_2O+122\ kJ/kmol$$

甲烷裂解反应：

$$CH_4 \rightleftharpoons C+2H_2-82.3\ kJ/kmol$$

由于温度和压力对析炭反应的影响不同，选择适当的氧化剂用量和适当的温度及压力可避免析炭。通过计算可得到防止析炭的最小理论水碳比；对甲烷而言最小水碳比为1.4；对丙烷而言为1.7以上。当甲烷转化过程的水碳比小于理论最小水碳比时，由甲烷裂解反应可能析炭，但实际上炭的积累还与析炭反应及其逆反应的反应速度有关。随着温度升高，甲烷裂解反应速度增加，析炭速度大于消炭速度，于是发生析炭。该析炭区发生在转化管从管顶部向下开始计算的全管长的1/3处[2.321]。见图2.71。

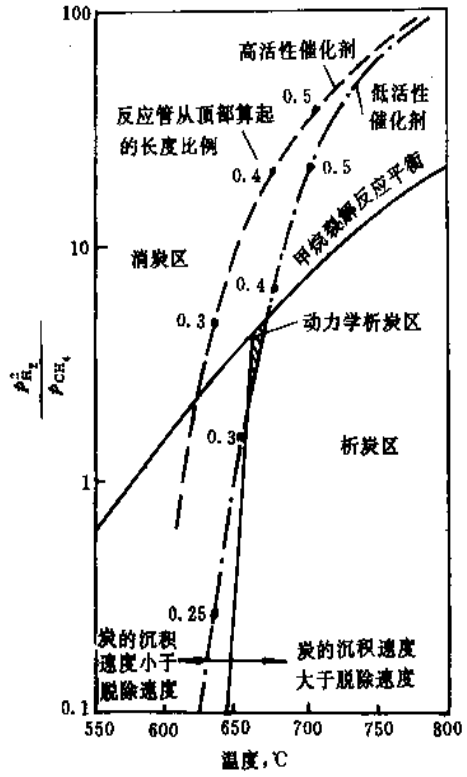


图2.71　转化管内析炭动力学分析图

防止析炭的途径有：(a)保持足够的水碳比；(b)选用活性（特别是低温活性）好且稳定的催化剂；(c)选用抗析炭性能好的催化剂；(d)原料气严格净化、脱除毒物；(e)尽力保证转化管出口端的催化剂处于良好的还原状态。

结炭的脱除方法主要有：(a)轻微结炭时，可降低负荷提高水碳比运转；(b)结炭较严重时可停止加入原料气，单纯用蒸汽消炭12h左右，然后重新活化投入运转；(c)结炭严重时用大量蒸汽，添加少量空气（蒸汽中氧含量不超过0.5%为宜）烧炭，投入运转前需重新活化。

2.6.3.　一氧化碳变换催化剂[2.293,2.295,2.322]

一氧化碳和蒸汽在催化剂作用下生成氢和二氧化碳，选用适当的催化剂能提高反应速率，并可防止和减少副反应生成。以氧化铁为主体的铁系高温变换催化剂使用温度在300～550℃。对含硫的工艺气体，60年代开始就应用耐硫型的钴钼催化剂。为了提高变换率，1963年美国Girdler公司将铜锌系变换催化剂引入了合成氨工艺过程，这使催化剂使用温度降到180～280℃，接高温变换后进行低温变换，可使CO浓度降至0.5%以下。

为了节能，研究出低水汽比变换催化剂，并改进变换反应器结构，由一般填充床绝热式反应器改成列管式高温反应器。由装高低温变换两种催化剂改成一种低温变换催化剂。如英国开发的LCA流程中的催化剂，为低水碳比铜基催化剂ICI 83—1，操作温度265℃，实现了全低温变换，降低了蒸汽消耗，节约了能量[2.322]。

2.6.3.1.　铁系高(中)温变换催化剂[2.323,2.324]　铁系高（中）温变换催化剂的型号较多，也是产量最大的催化剂之一。中国从1946年就开始生产铁系催化剂，发展至今已有10多个型号，现市场上常用的性能较好的高(中)温变换催化剂列于表2.31[2.295,2.296,2.325,2.326]。

(1) 主要组分及其作用　铁系高（中）温变换催化剂主要组分是Fe_2O_3，一般含70～90%，还原后成Fe_3O_4，它是主要催化剂活性组分，纯Fe_3O_4的活性温度范围很窄，耐热性差，在低汽气比下还原成FeO，甚至Fe，从而会引起甲烷化和歧化反应。

Cr_2O_3一般含2～10%，主要起结构催化剂作用，它与氧化铁构成固熔体，使活性相有较高的分散，并能抑制Fe_3O_4在高温下晶粒长大和烧结，从而可使活性表面稳定并增大。但铬的氧化物对人身有毒，现正在研究降低铬的含量或用其它金属氧化物如铝、铝、铜、钴等来代替铬，制成低铬催化剂。如南京化学工业公司生产的B115型催化剂就是这个类型。

加入K_2O可提高其选择性和活性。但加量过多反而会引起催化剂表面结皮，阻塞孔道，致使活性下降，阻力上升，同时钾对催化剂放硫也是不利的，因此添加K_2O的量要适当。在高（中）温变换后串低温变换时，其高(中)温变换催化剂本体硫含量要求在0.06%以下，一般催化剂在开车放硫时间需在48h以内。

一般本体含有SO_3 0.2～0.3%的催化剂，耐毒性能较好，可在H_2S含量20～200ppm系统中使用。当原料气中硫含量较高，如在3g/m³以下时，也可用铁催化剂，但在其中要加入适量的钼。为了降低高（中）温变换反应中的水汽比，并能抑制生成烷烃和歧化反应，在铁基催化剂中加入少量铜，如丹麦Topsøe公司的SK_{201}，英国ICI

表 2.31　高温变换催化剂型号、性能

型　号		B107	B110-2	B113	B115	ICI15-5	C12-1-04	C12-3-04	SK201	K6 10
化学成分%	Fe_2O_3	70～72	79～85	79～80	273	√	89±2	89±2	√	√
	Cr_2O_3	10～12	8～10	10～11	≤2	√	9±2	9±2	(Cu)	√
	K_2O		0.3～0.4	0.15	≥0.35					
	S		<0.06	0.0094		SO_3=0.12	0.035±0.01	0.025±0.01		
粒度,mm		片 φ8×5 φ9×5	片 φ9×5～9	片 φ9×4	片 φ9×5～7	片 φ5.4×3.6	片 φ9.5×4.8	片 φ9.5×4.8	片 φ6×6	片 φ6×6 φ9×5
堆积密度,kg/L		1.3～1.4	1.5～1.6	1.25～1.35	1.33～1.45	1.25	1.04±0.09	1.04±0.09		1.15
强度										
正压,MPa (kgf/cm²)				38.2(389)			38.8～50 (390～510)			245.5 (250)
侧压,N/cm			>25	30	9.8N/颗			还原后 7.85N/颗		
使用温度,℃		320～480	325～530	320～470		330～530		340～510	325～500	300～500
备　注		汽/气 =1.0～1.2 用于中小厂	汽/气 =0.5～0.7 用于大厂					中国吴泾化工厂生产		

公司的 ICI_{75-1}、ICI_{75-2}就属这类催化剂。

(2) 粒度　催化剂活性随粒度减小而增加，但最适宜颗粒大小要考虑变换反应器的压力降和空速等因素，所以尽量研制和生产密度低、强度好的催化剂。

(3) 毒物　原料气中某些杂质会使催化剂活性显著下降，如磷、砷和硼化合物能使催化剂永久中毒，H_2S 能使催化剂暂时中毒。但 H_2S 含量小于 200ppm，催化剂可不受影响。

$$Fe_3O_4+3H_2S+H_2 \rightleftharpoons 3FeS+4H_2O$$

上述反应是可逆反应，但如果反复进行，实际上会加速活性下降，并由于反复相变而破碎。

(4) 强度　催化剂强度不高，必然引起破碎。而产生的破碎因素很多，搬运、装填不当；操作时压力波动大而产生冲击；升降温时幅度大速度快引起热涨和冷缩等。更重要是在还原时要注意。如果还原中分解过快，将使催化剂孔结构发生剧烈变化，强度严重减弱或涨裂成碎片。

(5) 催化剂还原与放硫　高（中）温变换催化剂还原时正常情况下主要反应为：

$$3Fe_2O_3+H_2 \rightleftharpoons 2Fe_3O_4+H_2O$$
$$3Fe_2O_3+CO \rightleftharpoons 2Fe_3O_4+CO_2$$

上述两个反应为放热反应，但放出热量一般不大。不正常时有副反应产生，有可能放出大量热量，使催化剂烧结而失活。工业上一般用工艺气体或氢作为还原性气体，还原时必须加入足够的蒸汽，以防止催化剂过度还原为元素。

高（中）温变换催化剂中常含有少量的硫酸盐，使用时，它会被还原成 H_2S 放出，其反应如下：

$$MeSO_4+4H_2 \rightleftharpoons MeS+4H_2O$$
$$MeS+H_2O \rightleftharpoons MeO+H_2S$$

上述反应中 Me 是金属离子。在大型氨厂中，要求放硫时间小于 48h。过去催化剂含硫高时要放 5～10d。催化剂制备工艺改进后，本体含硫小于 0.06%以下，放硫要求放至出口小于 1ppm 时，可以小于 48h。

2.6.3.2.　耐硫变换催化剂[2-295,2-327,2-328]

(1) 型号及性能　煤或重油制造合成氨原料气，由于其中含硫较高，铁铬系变换催化剂只能耐少量硫，铜基低温变变换催化剂则完全不耐硫，而钴钼系催化剂在没有硫时反而没有活化。所以在含硫高的气体中用钴钼变换催化剂，一方面可简化流程，高（中）温变换后可直接串低温变换；另一方面可以节能并提高变换率。在气体中含硫在 3g/m³ 以下时也可采用铁钼催化剂。耐硫变换催化剂的性能见表 2.32。

在高硫的情况下，目前工业上多数用钴钼系变换催化剂，其活性组分为 CoO，MoO，但需将 CoO 和 MoO 硫化成 CoS，MoS_2 才能发生作用。Al_2O_3 是结构型载体，加入碱性金属可提高催化剂活性，起促进作用，加入稀土能抑制 γ-Al_2O_3 变成 α-Al_2O_3，这样可保持催化剂活性表面和强度。

此类催化剂可分为两大类：一类是高温变换催化剂，使用温度为 280～450℃，如 K8-11、B111、B112。另一类使用温度范围较宽，使用温度在 170～475℃，具有较好的低温活性，如 SSK，B_{301}、B_{302}Q 等。

在以煤或重油为原料的合成氨厂中，采用铁铬高

表 2.32 耐硫变换催化剂型号、性能

型号		B301	B302Q	K8-11	C25-2-02	SSK		B111	B112
化学组分,%	CoO_3	√	√	3.6	2.7~3.7	3	Fe_2O_3	67~69	√
	MoO_3	√	√	9.5	11~13	10.8	MoO_3	4~5	√
	Al_2O_3	√	√	52.9	余量	余量	Cr_2O_3	7~9	√
	MgO			22.4		K_2CO_3	K_2O	0.3~0.4	√
	SiO_3			11	0.9~1.3	=13.8			
		片	球	条	片	球		片	片
粒度,mm		5×4.6	φ3~5	4×4	4.16×3.18	φ3~6		9×5~7	9×5~10
堆密度,kg/L		1.05	1.0±0.1	0.73	0.70	0.9~1		1.4~1.6	1.4~1.6
操作温度,℃		200~470	180~470	280~500	232~454	200~475		330~530	290~500

(中)温变换催化剂钴钼低温变换催化剂，节能效果特别明显。中国已成功地把 Co-Mo 变换催化剂用于以煤为原料的小型合成氨厂中，并开发出全低温变换新工艺，使原来高温变换催化剂入口温度降到 150~200℃，出口的 Co 由 2~3%降到 0.8~1.2%，大幅度降低了蒸汽消耗。

在以渣油为原料的合成氨流程中，氧化炉在 8~8.6MPa、1350℃下进行非催化部分氧化后，在 7.9~8.11MPa 下进行变换，在含硫较高时，德国 BASF 公司的 K8-11 型耐硫钴钼变换催化剂有成功的使用经验。而在原料气中含硫低的情况下，如只有 150~200ppm 的硫，可用铁铬型催化剂，钴钼催化剂不能用，因为开始硫化有困难，在使用中发生反硫化而使催化剂失活，但一般 Fe-Cr 型高温变换催化剂起始活性温度高，在压力较高下操作强度不够。中国南京化学工业公司生产的 B111，B112，虽然是 Fe-Cr 系，但含有一定量的 Mo，能够耐一定量的硫，低温活性好，可以使用。

(2) 催化剂的硫化和反硫化 钴钼催化剂必须经硫化后才有活性，硫化可以用未脱硫的工艺气体进行，因工艺气体中有一定的 H_2S。为了缩短硫化时间，也可以在工艺气中补加 H_2S 或 CS_2。硫化是一个放热过程，硫化终点可由催化床层出口气体中含硫量来确定。硫化时，工艺条件掌握不好，将会发生反硫化现象，主要是 MoS_2 的反硫化。在一定反应温度、蒸汽和硫化氢浓度下，会导致下式反应向右进行，使催化剂失活。

$$MoS_2+2H_2O \rightleftharpoons MoO_2+2H_2S$$

为了保持一定的 CO 变换率，必须增加蒸汽用量或提高反应温度。

通过温度与反硫化反应平衡常数 K_P 的关系曲线(图 2.72)，可以求得温度、蒸汽量和 H_2S 浓度对催化剂活性区域的影响[2.328]。

钴钼变换催化剂若失活或床层阻力过大，可经再生恢复其活性。再生时应根据失活情况制定再生条件。若遇有反硫化现象，再生后还须再硫化，但再硫化后活性仅能部分恢复。所以必须严格按再生工艺条件进行操作，防止反硫化反应发生，以确保钴钼催化剂始终处于硫化状态，保持优异的变换活性。

(3) 钴钼变换催化剂特点

a. 耐硫，不受原料气中含硫量高的限制，为了防止反硫化产生，必须保持原料气中高的硫含量。

b. 活性高，使用温度范围宽，起始活性温度低，在获得相同变换率下，所需催化剂体积仅仅是铁铬系催化剂的一半。

c. 对氯不敏感，在使用过程中若催化剂上含碳化物沉积，可以用空气、蒸汽或氮的混合气进行燃烧再生，重新硫化后可继续使用。

d. 强度好，对原料气中不饱和烃加氢有促进作用。

2.6.3.3. 低温变换催化剂[2.295,2.329,2.330~2.332] 铜基低温变换催化剂有两种类型：铜锌铬系和铜锌铝系，现大多数厂家生产后一种类型。目前市场上主要用的催化剂型号及性能如表 2.33。

(1) 主要组分及其作用 铜是催化剂活性的主要组分，制成的催化剂是 CuO，但在使用时必须先用氢气将其还原成 Cu。铜的微晶一般在 5~15nm (50~150Å) 之

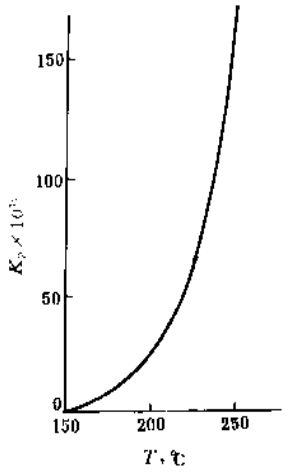


图 2.72 反硫化反应的平衡常数

表 2.33　低温变换催化剂型号及性能

型号		B202	B203	B204	B205	B206	IC152-1	C18HC	LK821	K3-10
组成,%	CuO	29.7	18.6	37.3	28～29	37～38	26.2	42	✓	30
	ZnO	41.2	29	38.0	52～53	37～38	40	47	✓	31
	Al_2O_3	8.4		8.6	9～11	8～10	10.9	10	✓	12.8
	Cr_2O_3	43.2								
粒度,mm		φ5×φ5～5	φ6×4.5	φ5×4.5～5	φ6×3.5 φ4.5×4.5	φ5×4.5～5	φ5×3.6	φ6.4×3.2	φ4.3×3.2	φ5×5
堆密度,kg/L		1.4～1.5	1.4～1.6	1.4～1.6	1.1～1.2	1.4～1.6	0.9	1～1.28		1.05
强度	正压,MPa(kgf/cm²)				30～35 (300～350)				50(500)	40(400)
	侧压,MPa(kgf/cm²)			≥3.3 (≥32)	3～3.8 (30～38)	3.6～3.8 (36～38)	2.1(20)	4.2(42)		

间，铜的微晶越小，催化剂的铜表面就愈大，其活性就愈高。但单独的铜微晶，由于表面能量高，特别在温度高的情况下，会迅速向表面能低的大晶粒转变。为了保持大表面积微晶的热稳定性，就需要在催化剂中配入稳定剂，如氧化锌、氧化铝、氧化铬等。

Zn^{+2}和Cu^{+2}都是二价，原子半径和离子半径相近(如表2.34所示)，因而可容易制得比较稳定的铜锌化合物的复晶或固熔体，还原后ZnO就均匀散布在许多微晶之间，对微晶发挥“间隔体”的作用。

表 2.34　铜和锌的原子半径、共价键半径和离子半径

物质	原子半径 10^{-10}m(Å)	共价键半径 10^{-10}m(Å)	两价离子半径 10^{-10}m(Å)
Cu	1.20	1.17	0.69
Zn	1.38	1.25	0.74

氧化铝和氧化铬的熔点比铜和氧化锌都高（见表2.35）。在制备中铝、铬和锌可形成锌铝（铬）尖晶石结构。可使铜和锌组分在催化剂中稳定，也有利于成型时提高催化剂机械强度。

表 2.35　铜、铝、锌和铬的氧化物熔点

物质	Cu	ZnO	Al_2O_3	Cr_2O_3
熔点,℃	1083	1975	2045	2435

(2) 催化剂主要特征

a. 该催化剂能在较低温度（180～260℃）范围内反应，对一氧化碳变换选择性好。在压力低，大量蒸汽存在下合成醇类也很少。

b. 因铜熔点低，虽然加了铝、铬能间隔微晶之间粘结，防止晶粒长大，但在温度过高或超温时，能加速微晶长大，而使催化剂活性衰退。

c. 在合成气中一般含有100～700ppm氨，特别在低于露点操作时，蒸汽一旦冷凝，氨溶液对活性铜有很大的溶解作用，造成催化剂表面活性损失，并将缩短催化剂寿命。

d. 铜和氧化锌对硫化物、氯化物很敏感，因此很容易遭受它们的毒害，特别是氯化物更厉害。如进口气体中含有0.1ppm氯化物，就会显著降低催化剂活性，就是0.01ppm氯也是不允许的。

e. 氧化铜很容易被还原，是一个强烈的放热反应，应严格加以控制，否则可能在很短的时间内引起超温，甚至烧坏催化剂并危及变换炉。

根据以上特性，在操作中严格按操作程序办，使用中就能达到预期所定的目的。

(3) 催化剂还原　低温变换催化剂还原，在氨厂使用各种催化剂中是至关重要的。因为在世界各氨厂中因还原操作不当，造成超温，使催化剂烧坏或使寿命缩短已屡见不鲜，因此必须按还原规程精心还原。

催化剂还原一般基本化学反应如下：

$$MCO_3 \longrightarrow MO+CO_2$$

$$M(OH)_2 \longrightarrow MO+H_2O$$

$$M_p(OH)_{2(p-q)}(CO_3)_q \longrightarrow pMO+qCO_2+(p-q)H_2O$$

(其中M代表Cu、Zn或一部分Cu一部分Zn)

$$Al_2O_3 \cdot xH_2O \longrightarrow Al_2O_3+xH_2O$$

$$Cr_2O_3 \cdot xH_2O \longrightarrow Cr_2O_3+xH_2O$$

$$2CrO_3+3H_2 \longrightarrow Cr_2O_3+3H_2O$$

$$2CrO_3+3CO \longrightarrow Cr_2O_3+3CO_2$$

上列前五个反应是碳酸盐或化合物分解，为吸热反应，有些催化剂厂在出厂前已进行处理，已基本完成这个分解过程。后两个反应为放热反应，在铜锌铬系催化剂中，铬通常是三价，有时也有六价铬。

上列反应是为了表述简明而采取了最简单表达式，实际情况可能更加复杂。例如

$$CuZn(OH)_2CO_3+H_2 \rightleftharpoons Cu+ZnO+2H_2O+CO_2$$

主要还原反应如下：

$$CuO(s)+H_2(g) \rightleftharpoons Cu(s)+H_2O(g)$$
$$CuO(s)+CO(g) \rightleftharpoons Cu(s)+CO_2(g)$$

无论是 H_2 还是 CO 做还原气都能使氧化铜彻底还原，一氧化碳还原反应放热量大于氢气的还原反应，还原中放出热量将造成催化床层温度上升，其温升随还原剂和稀释剂不同而异。一般情况下，1%氢气可使床层温度在不同稀释气体下上升 19～29℃，1%CO 可使床层温度上升 28～42℃。同时由于温升会层层累加，可很快使床层温度升得很高而造成事故。对此，需注意以下几点：

a. 选好还原剂。一般用氢气还原，也可用合成氨的 N_2、H_2 混合气，但必须不含硫、氯和油，并严格控制 NH_3、O_2、CO 等含量。

b. 选好稀释气体。稀释气体可分干气和湿气，干气主要是氢气或天然气；湿气主要是蒸汽。一般推荐用干气还原，干气还原可在较低温度开始和结束，所得催化剂活性好。在以天然气做稀释气体时，温度最好在 230℃以下，否则就可能超出甲烷保持惰性温度范围。甲烷可按下式起还原剂作用，放出大量热量。

$$2CuO(s)+CH_4(g) \rightleftharpoons 2Cu(s)+2H_2O(g)+C(s)$$

析出炭附在催化剂上，使催化剂失活。在气体中如有乙烷、异丁烷，其温升比 CH_4 还大，含氧化铬的比含氧化铝的低温变换催化剂在有碳二以上烷烃存在下温升也大。

c. 要求还原时气流速度大于 0.05m/s，否则气体将发生偏流现象。

d. 严格控制还原气体中的氢浓度，是控制还原过程的关键。通常，氢浓度从还原初期 0.1～0.5%，逐步提高到还原末期的 10～20%，而还原结束之前，氢气浓度一般不超过 2%。

(4) 影响催化剂寿命的主要因素　低温变换催化剂寿命主要取决于催化剂本身活性，损害活性主要因素是硫、卤素、水蒸汽冷凝和蒸发、热老化等。

a. 硫中毒　硫可以与催化剂活性组分发生反应：

$$CuO+H_2S \rightleftharpoons CuS+H_2O$$
$$2Cu+H_2S \rightleftharpoons Cu_2S+H_2$$
$$Cu+H_2S \rightleftharpoons CuS+H_2$$
$$ZnO+H_2S \rightleftharpoons ZnS+H_2O$$

随着催化剂中吸硫逐渐增加，催化剂活性就逐渐下降，如以未吸硫的催化剂活性为 100，则吸硫 0.1%，活性就下降到 80%，吸硫 0.2%以后，活性就下降到 65%。被硫中毒的催化剂可用空气和蒸汽再生，丹麦 Topsφe 公司生产的 LSK（铜锌铬系），就可多次再生使用[2-333]。但一般再生后，活性不能完全恢复。因此原料气中硫一定要脱到 0.5ppm 以下。

b. 卤素中毒　卤素元素对催化剂毒害比硫更厉害，但在相当长的一段时间里没有被充分认识，当催化剂吸氯 0.02%时，催化剂活性就下降 30～50%[2-295]。卤素中毒大多数是锅炉水或冷凝水中氧化物引起的，建在海边的合成氨厂要特别注意。由于卤素破坏了催化剂稳定结构，增大了活性铜和间隔体氧化锌的晶粒，因此造成永久性中毒而无法再生，一般可用脱氯剂保护。

c. 水汽冷凝在低温变换催化剂上十分有害，将损害催化剂强度。另从高温变换后气体中带来含有 100～700ppm 的氨在蒸汽冷凝下能与活性铜反应，同时中毒区还会迅速扩展，造成催化剂活性严重衰退。为了防止水汽冷凝要确保操作温度在露点以上 20～30℃。

d. 热老化。温度过高后，活性组分铜晶粒长大，铜表面降低，活性部位减少、减弱，从而导致催化剂寿命缩短。

在正常情况下，低温变换催化剂寿命 2 年以上。

2.6.4. 一氧化碳选择性氧化催化剂[2-296]

一氧化碳选择性氧化催化剂基本上可以分三种类型，其主要活性组分为铜、锰和铂系金属。

(1) 铜系催化剂　铜经常和其它组分在一起，如铜与铝，$CuO:Al_2O_3=1:1$；铜与铁组成的催化剂可以使一氧化碳去除率达 80～100%。

(2) 锰系催化剂　可以用锰矿石制取催化剂。锰是主要活性组分，而锰有易氧化和易还原特点。为保证有很高的催化活性，必须规定严格的氧化度。另外，蒸汽会使锰系催化剂中毒，这是因为水在 MnO_2 活性表面上的毛细管中凝缩而形成水膜的缘故。

(3) 铂系金属　CO 选择性氧化具有最高活性是铂族金属 (Pt、Pd、Rh、Ru 等)[2-334]，其中以铂、钌为最好。其载体是用 Al_2O_3、SiO_2、硅藻土等。用溶于水的金属盐类载入载体上的方法制备催化剂。一般含 0.3～0.5%铂族金属，也可以加一些促进剂如 Fe、Co、Mn、Ni 等。

铂催化剂反应温度一般在 120～160℃。原料气中氨、有机胺、硫及卤素对 CO 选择性氧化均有毒害。当热点下移到底层，出口 CO 超出允许值时，可以加热空气进行再生。温度控制在 50～100℃，当整个床层温度均达 70℃时，标志再生终结。若催化剂中毒，需用清洁水冲洗后再生，一般半年再生一次，经多次再生，催化剂寿命可达 10 年以上。其中用后的废催化剂中的贵重金属，

表 2.36　甲烷化催化剂型号和性能

型号		J101	J103H	J105	J106	ICI1-3	C13-4	PK 5	R1-10
化学组成%	NiO	21～24	14	24～27	12～16	18	16～18	27	√
	Al_2O_3	42～46	60	28～31	72～77	√	68～72	√	√
	MgO					√	0.1		
	CaO					√	<4～6		
粒度,mm		片 φ5×5～5.5	挤条 φ6	片 φ5×5	球 φ5～8	片 φ5.4×3.6	球 φ5～8	环条 φ6	片 φ5×5
堆密度,kg/L		0.9～1	0.82	1.0～1.2	0.8～0.9	1.1	0.78±0.05	0.65～0.7	0.9
强度	正压,MPa (kgf/cm^2)		25.1(256)				6.9～8.9 N/颗		27.42(300)
	侧压,MPa (kgf/cm^2)	7.9～11.8 N/颗		1.7(18)	12kg/颗	2(20)			
使用温度,℃		270～400	280～500	270～450	280～425	230～450	250～425	220～450	180～400

如铂、钌可进行回收。

2.6.5.　甲烷化催化剂[2.295,2.335]

为了保护氨合成催化剂不受毒物的毒害，在60年代以后发展的合成氨工艺中，多数不再用铜氨液洗涤，而用催化剂来除去少量氨催化剂毒物——碳氧化合物。一般 $CO+CO_2<0.7\%$，用甲烷化催化剂可使 $CO+CO_2$ 达10ppm以下。具有工业价值的催化剂几乎都是以镍为活性组分，载在氧化铝一类载体上。市场上常用的主要甲烷化催化剂列于表2.36。

(1) 活性组分及其作用　催化剂中的镍是以细小微晶存在的，可提供大的镍表面积，对活性是有利的。但这些微晶必须附着在一种良好的载体上。而 Al_2O_3 是一良好载体，用在甲烷化催化剂上的是大孔 γ-Al_2O_3，Al_2O_3 可起稳定细晶和阻碍镍晶相互长大作用。MgO 是一种良好的结构助剂，能抑制镍还原后生成的细晶粒长大，因此加入后能使镍催化剂有良好活性和热稳定性。而 Al_2O_3 和 MgO 加入后却增加了镍的还原困难，所以加入量和制备方法都要合适。CaO 能提高催化剂的耐热性。SiO_2、Cr_2O_3 也是结构助剂，同时 Cr_2O_3 是一个良好的结构助剂，但 Cr_2O_3 对人体有害，一般不采用。加入一些稀土氧化物对催化剂结构和活性都有良好作用。

目前催化剂不仅在化学组成上不同，而且在成型上和制备方法上也有不同。成型上有压片、挤条（挤条环形侧 PK-5，环内径 2.5mm）和制成球型。制备方法有沉淀法、湿混法、浸渍和二次浸渍，这些都是适应工艺流程低阻力、耐高温高压等要求而形成的。

(2) 还原　催化剂一般以氧化态供给用户，也有的催化剂以还原态供给用户，预还原过的催化剂如 J103H，PK-2R 在使用时只要把温度升到反应温度时就可达到最高活性。

还原时用氮氢气或纯氢气都可以，但不能用蒸汽。特别对预还原催化剂，在还原气体中水汽浓度不能高于3%，否则将使催化剂失活。还原是个激烈的放热反应，1%CO_2 将造成60℃温升，1%CO 将造成73℃温升，1%O_2 将造成160℃温升。一般氨厂温升只能在30～50℃，所以应严格控制还原气体中 $CO+CO_2+O_2$ 的浓度。

(3) 羰基镍　在低温（200℃以下）CO 和已活化的镍催化剂接触就可生成羰基镍，其反应如下：

$$Ni+4CO \rightleftharpoons Ni(CO)_4$$

羰基镍是一个有毒物质，其沸点较低，易挥发，对人体有剧毒，致毒量为 1ppb[2.336]。羰基镍生成也会损害催化剂活性，并会沉积在下游系统中。因此应特别注意：a. 200℃以下不能使还原态催化剂与 CO 接触；b. 进入炉内检查要戴上防毒面具。

(4) 催化剂寿命及其影响因素[2.337～2.339]　在一般气体净化条件好的情况下，甲烷化催化剂寿命比较长，一般5年以上。影响寿命主要因素为中毒、超温和带液。

a. 中毒　硫、砷、氯对催化剂是永久性中毒，是影响寿命的主要因素。吸收砷和氯 0.1～0.5%，催化剂将严重失活。硫是催化剂常见的毒物，只要有一点硫被吸附，其表面就会被硫全部占据。催化剂吸附 0.1～0.2% 的硫，其活性就明显衰退，甚至就丧失活性。如果原料气中有硫，可在催化剂上层放一层 ZnO 脱硫剂或前面加一个 ZnO 脱硫槽，这样可延长催化剂寿命。

b. 超温　当脱碳不正常，常引起 CO_2 超标。高温变换炉发生事故也会使 CO 超标，这两个超标都会在短时间内使甲烷化炉温度猛升到700～800℃，这样不但甲烷化炉受不了，严重的是烧坏催化剂。因此切忌 CO、CO_2 超标，防止催化剂超温。

表 2.37 主要氨合成催化剂型号和性能

型号		A103	A106	A109	A110	A201	KMI	ICI35-4	ICI74-1	C73-1
化学成分%	FeO	√	34.1	33.5	30.5	28.3	35.52	26.3	22.40	30.37
	Fe_2O_3	√	58.4	57.6	61.7	66.3	54.86	—	70.3	55～58
	Al_2O_3	2.6～3.1	3.8～4.2	2.6～3.2	2.4～3.8	2.1～2.6	2.85	2.5	1.8	2～3
	CaO	2.7～3.1	0.7～1	2.1～3.4	1.9～2.3	1.0～1.8	3.27	2.0	0.48	0.7～1.2
	K_2O	0.8～0.9	1～1.5	0.5～0.8	0.5～0.7	0.4～0.7	0.66	0.8	0.64	0.5～0.8
	SiO_2	0.58～0.72	<0.45	0.7～1.1	0.45	—	0.28	0.4	--	<0.4
	CaO					5～7			1～6	
外型		不规则	不规则	不规则	不规则	不规则	不规则	不规则	不规则	不规则
堆密度,kg/L		2.5～2.85	2.7～3	2.7～2.8	2.7～3.0	2.8	2.5～2.85	2.6～2.85		2.6～2.9
使用温度,℃		390～550	395～560	380～530	360～510		390～550	350～550	350～460	370～590

c. 如采用碳酸钾溶液脱碳，该溶液若跑到催化剂床层后，经蒸发会堵塞催化剂孔，同时使催化剂结块而使催化剂失活，影响催化剂寿命。

2.6.6. 氨合成催化剂[2.292,2.293,2.295,2.325,2.340,2.341]

氨合成催化剂经过了80多年，现仍然还是以熔铁为主，加铝、钾等为促进剂（助催化剂）。70年代末期，为了降低压力和温度，又加入钴和稀土元素为促进剂，或研制大表面高分散的主催化剂等[2.293,2.342～2.345]。世界各合成氨厂所用主要氨合成催化剂型号和性能如表2.37。

(1) 催化剂组成及其作用

a. 主催化剂

(a) 铁的作用 目前世界上氨合成催化剂，几乎都是不规则的铁催化剂，其主要成分是Fe_3O_4，含量90%左右，具有尖晶石结构。催化剂活性中心经还原后主要由α-Fe构成，它的功能是化学吸附分子氮，从而使N≡N三键削弱，以利于加氢形成氨。N. D. Spencer研究表明[2.346]，不同的晶面活性相差很大，对于Fe (111)、Fe (100)、Fe (110)相应的氨合成率分别为418、25和1。在α-Fe体心微晶中，晶粒过大，活性表面积小，活性降低，在使用过程中如超温和使用后期晶粒就显著长大；而晶粒过小，由于铁的多原子簇活性中心减少，每个表面使铁原子活性降低，因此要加入一定量的促进剂（助剂），制成合适的晶粒。在铁上的氨合成催化作用属结构敏感反应。

工业催化剂中铁的氧化物在化学计量上并非完全和Fe_3O_4化学式相一致，一般都用铁比(Fe^{+2}/Fe^{+3})来表示催化剂中铁的价态。初始活性温度低，其比值较小。如A106为0.6～0.7，A110为0.5～0.6，而低温低压氨合成催化剂A201，ICI 74-1则为0.36～0.5。

(b) 钴的作用 钴本身可以单独起催化作用，但加到铁中也可起双活性组分催化作用。它的加入引起催化剂宏观几何结构发生明显变化，尤其是还原态晶粒度明显变小，见表2.38[2.347]。含钴的A201比不含钴的A110比表面增大3～6 m^2/g，晶粒度减小1×10^{-8}m(100Å)左右。因而使催化剂活性提高，特别在低压低温下尤为显著。如在英国AMV和LCA流程中应用有明显效果[2.322]。

表 2.38 A201与A110比表面与晶粒度情况

型号	A201	A110
比表面积,m^2/g	约20	14～17
还原晶粒度,m(Å)	3.69×10^{-8}(369)	4.53×10^{-8}(453)

b. 促进剂 纯铁做催化剂不但活性不高，而且寿命也不长，必须加入促进剂才能成为有效的工业催化剂。其中Al_2O_3、K_2O、CaO、MgO、SiO_2等在催化剂中对活性、耐热性和中毒性能影响见图2.73、2.74、2.75。

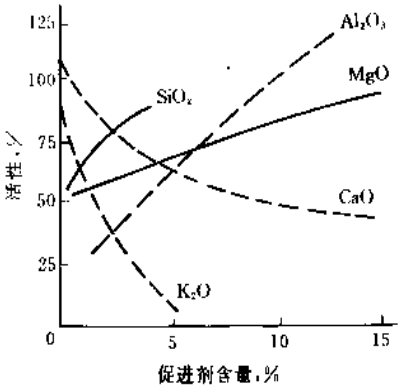


图 2.73 促进剂含量对催化剂活性影响

(a) Al_2O_3 Al_2O_3在催化剂制备过程中，通过熔融进入Fe_3O_4晶格，非常均匀地分布在催化剂之内。催化剂还原时，Fe_3O_4中氧被脱除，Al_2O_3便均匀的分散在α-Fe晶格内和晶格间，并且向α-Fe表面富集，其富集量与MgO，K_2O加入量有关。其Al_2O_3加入量以2～4%较为适

宜（图 2.76）[2.335]。

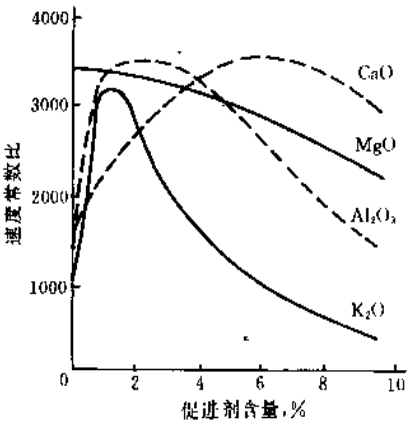


图 2.74　促进剂含量对过热后催化剂活性影响
（以过热前后速度常数比表示）

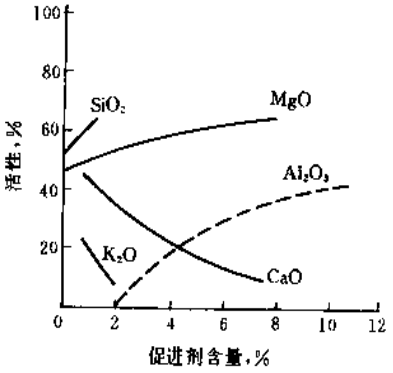


图 2.75　促进剂含量对中毒后催化剂活性影响

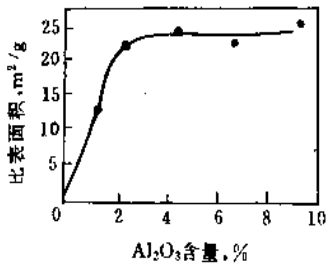


图 2.76　Fe-Al_2O_3 催化剂的比表面积和
Al_2O_3 含量间的关系

从 Ю. Н. Атрюх 等人工作表明[2.348]，过高的 Al_2O_3，会导致催化剂表面氢负电离子浓度增高，从而使催化剂活性降低。并且，这种效应在低温高氢氮比下更为显著，因此对低温型氨催化剂来说，Al_2O_3 含量较低一些为好。

(b) K_2O　K_2O 是重要的电子型促进剂，它一方面可提高铁的固有活性，另一方面又同时会降低铁的比表面，正因为这样相反作用存在，所以加钾量要适宜，一般在 0.5～1% 可使催化剂获得最大活性。同时 K_2O 也只有和 Al_2O_3 同时存在时，才对催化剂活性起促进作用。见表 2.39，K_2O 加入催化剂后，使催化剂表面逸出功降低，有利于氨的吸附。

表 2.39　促进剂对还原后催化剂总表面覆盖率和活性的影响

序号	催化剂组成，%	总表面 m^2/g	表面覆盖率 % (Fe+K+Ca+Al_2O_3)	活性 %	备　注
1	纯磁铁矿	1	100		
2	Fe+10.2% Al_2O_3	13.2	45　55		
3	Fe+1.07% K_2O	0.6	20　70		
4	Fe+2.2% Al_2O_3+1.1% K_2O	14	28	19.9	活性条件 30MPa
5	Fe+3.4% Al_2O_3+1.1%K_2O+0.9%CaO	14	34	22.4	450℃
6	Fe+ 2.9% Al_2O_3 + 0.6%K_2O+3.2%CaO	13	36	25	空速＝ $3110h^{-1}$

(c) CaO　CaO 是成矿剂，也是结构型促进剂，能使固态结晶极化，熔点和熔料粘度降低，分布均匀，并能与 SiO_2 形成玻璃状硅酸铝型化合物，使非水溶性钾增加，从而提高催化剂活性和热稳定性。

(d) MgO　MgO 与 CaO 作用相似，它能抑制铁晶粒长大，有利于提高催化剂的热稳定性，并增大还原后铁催化剂比表面。

(e) SiO_2　SiO_2 往往是制备催化剂的原料，有的是直接加入的，但也有随磁铁矿带进催化剂中的。它是一种酸性组分，制备催化剂（熔融）过程中和 K_2O、CaO、MgO 等一些碱性促进剂化合，减弱这些促进剂的作用。这对催化剂活性来说是不利的，但另一方面能起到稳定铁晶粒作用，同时还可增强催化剂抗水毒害和耐热性能。

(2) 工业催化剂表面分析　经表面分析仪器——电子能谱仪 AES 和 XPS 分析，探测深度为 2×10^{-9}m（20 Å），A110 催化剂还原前后和耐热试验后的表面组成如表 2.40 所示。还原后表面铁原子增多，氧原子减少，说明还原前表面被氧原子所覆盖多。还原后，氧原子被还原气所带走，覆盖面减少。另外，含量不到 10%的促进剂，在表面其原子组成在 50%左右。特别催化剂活性与碱表面关系很大，正常情况下活性好的催化剂碱表面大于 50%。而丧失活性的催化剂，碱表面仅为 4.3%。催化剂表面状态不仅取决于它的配方和制备方法，还和使用厂的还原条件及使用条件有关。因此，对使用厂来说，尽可能按要求的还原条件和操作条件严格操作，这样才有利于催化剂活性发挥和寿命的延长。

(3) 催化剂粒度与形状[2.346]　催化剂颗粒大小与形状对催化剂活性和压力降有明显影响，如表 2.41 所示。氨合成催化剂一般都是不规则形状，这种形状的催化剂制备方法简单，成品率高，价格较低。也有制成球形催

表 2.40 A 110催化剂还原前后和经耐热试验后的表面组成

元 素	Fe	O	Al	Ca	K	Si	S^f
还原前	4	38.9	19.4	9.9	21.6	3.8	
还原后	12.2	31	16.3	16.5	13.6	3.4	1.5
耐热试验后	19.1	31.7	13	14.7	11.3	4.7	2.5

化剂的，加工稍复杂，价格稍贵一些。但通气阻力小，在同等允许的压力降下，可选择颗粒小一些的催化剂；在同等颗粒催化剂下，可选择球形催化剂，其阻力小，可相应节省动力。特别当今世界各国都要求降低能耗，选用径向合成塔，小颗粒或球型催化剂是节能的主要措施之一。如图 2.77 所示。

表 2.41 催化剂颗粒大小对催化剂活性和床层相对压降的影响

颗粒规格，mm	相对活性	相对压力降
6～12	1.00	1.00
6～9	1.02	1.14
3～9	1.09	1.80
3～6	1.11	2.14
2～4	1.19	3.35
1～3	1.26	6.04
1～1.5	1.28	8.22

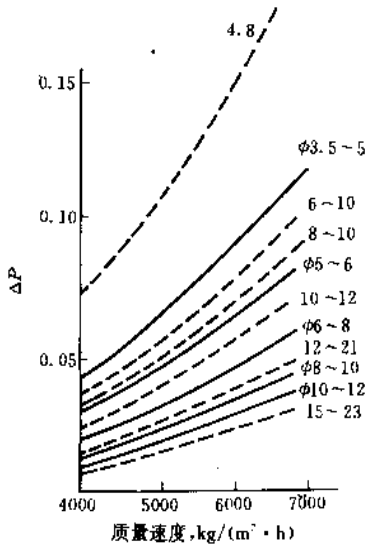


图 2.77 球形与不规则外形催化剂床层压力降对比
——球形；· 不规则形

氨催化剂的颗粒小，内扩散小，内表面利用率高。例如 1mm 催化剂内表面有 11～16m^2/g，而 8mm 催化剂内表面只有 3～8m^2/g。在还原过程中，颗粒小，内层还原出水，导致外层部分已还原的 α-Fe 重结晶的影响小。原来大型氨厂都用 8～10mm 催化剂，改用径向合成塔后，选用了 1.5～3mm 颗粒的催化剂，在同体积下，可多装催化剂，其活性增加，或者达到同一活性，催化剂体积可以减少，如表 2.42 所示，催化剂颗粒从 6～10mm 降到 1.5～3mm，达到同一活性，催化剂体积可减少 18～20%。

表 2.42 催化剂颗粒大小与减小催化剂用量的关系

催化剂尺寸 mm	表观当量直径 mm	表观催化剂体积减少，%
6～10	7.5	0
4.5～8	5.5～6.5	4.8～7.4
3～6	4.5～4.7	10～11.5
1.5～3	2.0～2.2	18～20
1～1.5	1.2～1.3	21～22.3

(4) 催化剂还原和预还原 氨合成催化剂在还原前没有活性，必须通过还原才能把催化剂活化。其主要化学反应如下：

$$Fe_3O_4(s)+4H_2(g)\longrightarrow 3Fe(s)+4H_2O(g)$$

由于在催化剂 Fe_3O_4 晶格里含有 Al、Mg、Ca 等外来离子，并还有一些其它铁的氧化物如 α-$Fe_2O_3\cdot FeO$，其还原反应是吸热反应，故在整个还原过程中需外用开工加热炉。为了降低能耗，一般用合成气 ($H_2:N_2=3:1$) 进行还原，以利用有氨合成反应时的反应热。还原时升温速率不宜过快，可根据还原出水量予以适当控制。一旦达到还原主期，就可适当提高温度，以使催化剂尽可能还原完全。提高还原温度对还原有利，但温度过高会导致还原后铁晶粒长大而又使活性下降。催化剂最高还原温度应低于或接近于氨合成操作温度。

水是还原反应的产物，又是还原后催化剂的毒物，因为水汽的存在会导致还原所形成的铁晶粒发生反复氧化还原反应，使铁晶粒长大而降低催化剂活性。水汽浓度受空速的影响较大，空速大，水汽浓度低对还原有利，同时要注意分层还原。一般合成塔水汽浓度不超过 1 g/m^3 即 1254 ppm，但大型氨厂可达 3000～4000ppm。最终还原终点是以出水量为理论出水量的 95%为准。还原过程中催化剂的物理化学性质发生许多重要变化，因此必须根据催化剂不同组成和性质，制定不同的还原条件，严格按还原工艺控制。催化剂的还原详见 2.5.2. 氨合成工艺条件中催化剂的应用。

预还原催化剂是一种新型的工业氨合成催化剂，它的还原操作在合成塔外进行，容易选择好的还原条件，可以保证催化剂还原完全。这样装入合成塔后可缩短还原时间¼～½，提前产氨而增加氨产量。由于催化剂中氧

含量低，出水量低于未还原催化剂，所以水汽浓度不会超过控制指标，不会发生氧化还原反应。由于存在以上特点，许多氨厂在合成塔上层都逐步装一些（约占催化剂总量15%）预还原催化剂，以便在开车时上层迅速被还原而进行氨合成反应，这样热量带到下层使下层催化剂也进行还原，节约了能量，并提前产氨。

(5) 催化剂寿命 氨合成催化剂一般寿命较长，在正常操作下，预期寿命6～10年，使用寿命良好时，还可达10年以上。但有些小厂，条件不太好，寿命也只能2～3年。有一些工厂更换催化剂不是由于催化剂活性衰退不能用而更换，而是由于合成塔内件某些部分损坏造成漏气，或者催化剂装填不均匀，气体走短路等而被迫停车卸出催化剂。对一个氨厂而言，是否需更换催化剂主要根据催化剂所占成本比例与操作费用等经济平衡来确定。

(6) 催化剂毒物和中毒 催化剂毒物有多种，中毒还与压力、温度、催化剂活性有关。压力愈高，中毒愈明显，这是因压力高、毒物浓度增加而造成的。温度增高，中毒可降低一些，但永久性中毒趋势加强。催化剂活性越高，对毒物越敏感。

a. 硫、磷、砷 硫、磷、砷可以与催化剂形成稳定的表面化合物，造成永久性中毒。催化剂中含0.1%以下的硫，就可使催化剂完全失活。

b. 卤素 卤素化合物也是永久性毒物，它能与催化剂表面形成易挥发的卤化钾，使催化剂失活。催化剂中含氯，还会使不锈钢设备腐蚀，因此应控制催化剂中氯含量在5ppm以下。

c. 某些氧化物 某些氧化物是使氨催化剂中毒的主要因素。在合成气中常见的氧化物是CO，CO_2，H_2O和O_2等。通常，这些氧化物中的氧与氢生成H_2O，因此这些毒物中的毒效应与氧基等效，即100ppm的氧和二氧化碳中毒效应与200ppm的一氧化碳和水等同。这些毒物在450℃时对氨催化剂活性的影响列于表2.43。

表2.43 合成气中氧原子浓度对氨催化剂活性影响

合成气中氧原子浓度，ppm	<3	3～10	10～20	20～30
氨催化剂相对活性，%	100	76	66	54

d. 碳氢化合物 油（如润滑油）形成油膜覆盖在催化剂上或阻塞催化剂孔隙，抑制催化剂活性，造成暂时中毒。

e. 金属毒物 有些易还原的重金属氧化物（如Cu、Ni的氧化物）和低熔点金属（如Pb、Sn、Bi）是氨合成催化剂毒物。如用铜氨液脱除CO时，应避免铜氨液随气体进入催化床层。

2.7. 合成氨系统技术进展

60年代初期，世界氮肥消费量剧增，为满足市场需求，促使了合成氨生产技术的发展，并要求建设生产规模大、能耗低、建设速度快的大型合成氨厂，这样，投资和成本比采用其它原料为低的、以天然气为原料的1000t/d及其以上规模的大型氨厂应时而建。到70年代，世界出现了石油危机，天然气原料价格也随之上涨，加之发展中国家纷纷建设合成氨厂，迫切需要进一步降低能耗和缩小装置的生产规模，以节约投资、降低成本，因而出现了不少节能型和生产规模在600t氨/d的装置[2.348]。

2.7.1. 工厂大型化

合成氨厂的大型化，是以美国Kellogg公司1964年在美国建成的以天然气为原料，产氨544t/d单系列合成氨装置开始的。当时它的特征为：装置的各种主要压缩机，均采用离心式单台设备，并采用汽轮机驱动，从而减少了投资及维修工作量；其它化工设备多为单台，驱动设备的蒸汽，基本上依靠工艺过程的副产高压蒸汽，少量不足部分，由辅助锅炉供给，从而降低了建厂投资及吨氨能耗，并大大减少了外供电量。自此以后，各专利商及工程公司亦竞相发展此种单系列的大型化装置。一般规模达到1000～1350 t NH_3/d，最大为产氨1800 t/d[2.350]，并在技术上作了以下一些改进：

(1) 将工艺设计参数与回收蒸汽的动力系统参数优化，提高一段转化炉的热效率和操作压力，提高蒸汽参数和压缩机的效率，降低合成压力，提高氨合成废热锅炉的产气率，配合采用低能耗脱除CO_2的方法。

(2) 降低一段转化炉的负荷，并转移到二段转化炉去；向二段转化炉加入过量空气[2.351,2.269]。然后，在净化后用节流深冷法分离出过剩氮和甲烷。

(3) 用换热式一段转化炉代替燃烧式一段转化炉。

(4) 采用燃气透平驱动空气压缩机，尾气供一段转化炉作助燃空气，以降低能耗。

(5) 配合工艺改进，开发新一代催化剂。

(6) 用变压吸附方法分离CO_2、CH_4、CO和N_2。

(7) 采用冷箱或膜式分离器等新分离手段从弛放气中回收氢。

2.7.2. 采用节能技术

(1) 蒸汽转化

a. 提高一段转化炉的热效率到92～93%[2.352]。采用回转式换热器或大型热管，以及其它换热设备，将回收对流段烟道气余热的助燃空气加热到400℃左右[2.353]，同时将烟道气温度降低到150～100℃[2.354]。

b. 提高进一段转化炉原料气与蒸汽混合气的预热

温度至620℃[2.353]。

c. 降低进一段转化炉原料气中的水碳比到2.7或2.5[2.269,2.355]。并在高温变换炉顶部加一层改良的铁铬系催化剂或铜系催化剂[2.357~2.359]，以防止产生副反应。

d. 采用烧天然气的燃气轮机驱动空气压缩机，将其排出的含氧约16%、温度约500℃的高温尾气作为一段转化炉助燃空气。

e. 提高一段转化炉的操作压力至4.5 MPa[2.268]。

f. 采用饱和塔措施或中压蒸汽对工艺冷凝液进行气提，脱除其中微量甲醇，并回收蒸汽，然后一并送入一段转化炉作工艺蒸汽用。

g. 采用换热式转化炉（GHR）取代传统的燃烧式转化炉。换热式转化炉甲烷转化反应所需的热能由二段转化炉出口的高温转化气提供。

(2) 采用低能耗的 CO_2 脱除工艺 a. 加入UCAR胺添加剂以改进一乙醇胺法[2.354,2.359]；b. 采用低热耗或变压的Benfield法（包括空间位阻胺法）[2.360,2.361]；c. 用活性甲基二乙醇胺（MDEA）法[2.362]；d. 用聚乙二醇二甲醚（SELEXOL）等脱除 CO_2 的物理吸收法；e. 用分子筛变压吸附脱除 CO_2、以及 CH_4、部分CO、N_2。

(3) 进一步精制合成气 a. 用分子筛脱除合成气中水分及少量 CO_2；b. 用深冷净化器脱除过量氮、甲烷和氢。

(4) 改进合成塔结构

a. 采用径向或轴/径向流动的内件或截面积较大的卧式内件，以便使用细粒度氨合成催化剂，以提高氨净值。

b. 使用活性更高的含钴或钌的氨合成催化剂，并降低合成压力[2.358,2.363]。

c. 采用两个合成塔串联以提高副产蒸汽回收量。

d. 采用膜式分离器、冷箱或分子筛变压吸附回收弛放气中的氢。

2.7.3. 系统的技术改进

(1) Kellogg 低能耗工艺 此工艺降低一段转化炉排出的烟道气温度，用以预热工艺冷凝液等，提高进二段转化炉工艺空气的预热温度至800℃，将小部分甲烷转化负荷移到二段转化炉，及提高一段转化炉出口压力（绝压）为3.52MPa。1991年在中国成都市投产的一个Kellogg低能耗工艺的600 t/d氨的装置，其工艺空气压缩机用燃气透平驱动，排出的高温尾气满足一段转化炉辐射段65%助燃空气，其余35%由空气鼓风机提供。采用低能耗Benfield脱除二氧化碳，氨合成系统的合成气在压缩机段间经分子筛干燥，然后加压至合成压力，换热后直接进入氨合成塔。合成塔为三床层内部换热卧式合成塔。副产蒸汽压力提高到12.4MPa（绝压），510℃。其工艺流程见图2.78。

副产高压蒸汽。由于进入氨合成系统的气体较纯净，

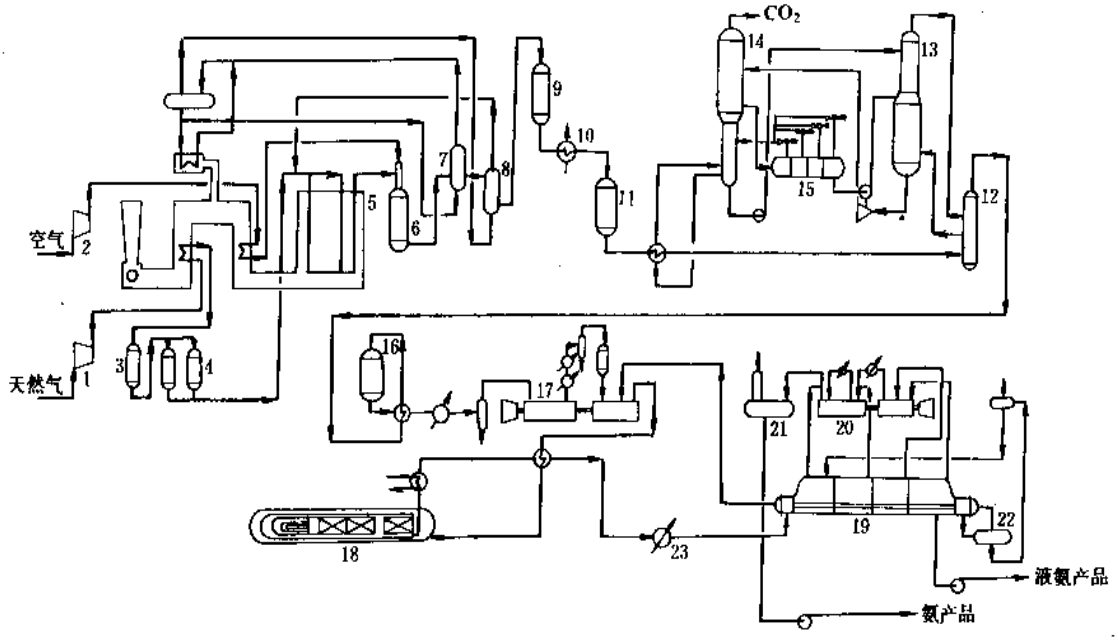


图2.78 Kellogg低能耗合成氨工艺流程

1—天然气压缩机；2—空气压缩机；3—加氢脱硫器；4—氧化锌脱硫器；5—一段转化炉；6—二段转化炉；7—高压废热锅炉；8—蒸汽过热器；9—高温变换炉；10—废热锅炉；11—低温变换炉；12—分离器；13—脱碳塔；14—再生塔；15—低压蒸汽闪蒸喷射系统；16—甲烷化炉；17—合成气压缩机；18—氨合成塔；19—氨冷却器；20—氨压缩机；21—液氨贮槽；22—氨分离器；23 水冷器

故氢合成率较高，合成回路放空气数量较少，所需冷冻量亦较少，其工艺流程见图 2.79。

(2) Braun 深冷净化器工艺[2.289,2.364]　该工艺的主要特点是将一段转化炉的负荷大量地转移到二段转化炉，其出口甲烷含量提高至 25%，二段转化炉加入 50% 的过量空气，其出口气体中甲烷含量放宽到 1.0%，用燃气透平驱动工艺空气压缩机，排出的高温含氧尾气，用作一段转化炉及高压辅助锅炉的助燃空气。一段转化炉进口气体中的水碳比降至 2.75，二段转化炉出口气体回收的热量副产高压蒸汽后，再经高温及低温变换，脱除二氧化碳及甲烷化后，设置一个深冷净化器系统，除去甲烷化气体中过量的氮气(随过量空气进入)和甲烷及部分氢，深冷净化器分出的氮气中含有部分氢气及甲烷，用作燃料气。纯净的合成气经压缩后，再经换热直接进入 Braun 绝热式合成塔，合成塔一般采用 2 台或 3 台串联。

(3) ICI 公司的 AMV 工艺和 LCA 工艺[2.362,2.386]　AMV 工艺的主要特点是采用含钴 1%的铁系氨合成催化剂，使合成压力降至 8.0～10.5MPa(绝压)。将一段转化炉的负荷转移到二段转化炉。一段转化炉出口甲烷含量提高至 16%左右，使甲烷在一、二段转化炉内的转化比例为 55.6∶44.4(常规工艺为 62∶38)，二段炉加入 20%的过量空气，出口的甲烷含量也从常规工艺的 0.25%放宽到 0.9%。由于在低压合成回路中设置了深冷分离装置，除去多余氮和 CH_4 的 H_2 回收工序，将合成吹除气经节流深冷分离，回收的氢气可进入压缩机循环段的入口，压力损失仅 0.8MPa。从而使该流程操作弹性较大，低温变温炉出口的 CO 含量及脱碳塔出口的 CO_2 含量均可有一定波动而不太影响天然气消耗定额。一段转化炉的进气中水碳比降到 2.75，工艺空气压缩机用燃气透平驱动，高温尾气供一段转化炉作助燃空气，一段转化炉出口压力提高至 4.5MPa(绝压)。脱碳可用 Selexol 或改良 Benfield 法，低温变换的工艺冷凝液用中压过热蒸汽汽提后，此汽提蒸汽连同吹出的微量甲烷等，一并送入一段转化炉作工艺蒸汽。在天然气进界区压力为 0.25MPa(绝压)、CO_2 全部回收后制尿素、产品全部为液态氨的条件下，吨氨能耗在 28.8 GJ。已建 AMV 工艺均为 Uhde 公司设计，是能耗较低的工艺之一(已有两个厂投产)，其工艺流程见图 2.80。

ICI-LCA (Lead Concept Ammonia)合成氨工艺流程如图 2.81 所示。主要特点是将燃烧式一段转化炉改成换热式转化炉，用二段转化炉出口高温气体作为一段转化反应的热源，因而不用一段转化炉外部燃烧加热用的燃料气，提高了热利用率并取消了燃烧烟道废气的燃烧炉，对改善环境也有很大好处。采用变压吸附工艺代替传统的

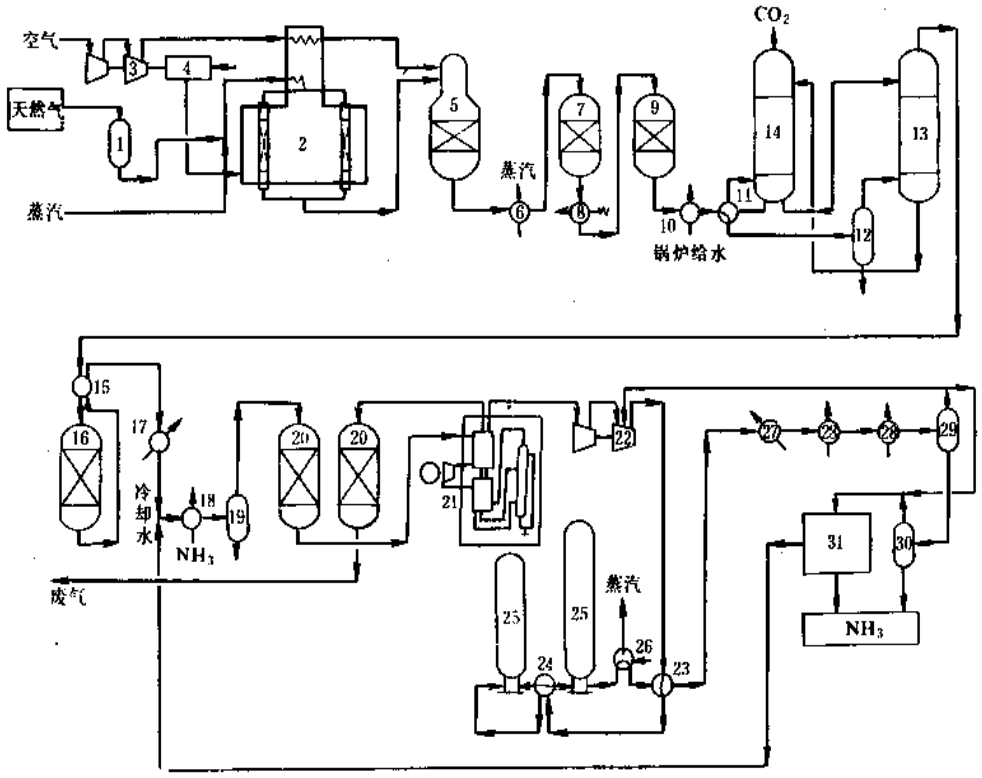


图 2.79　Braun 深冷净化器合成氨工艺流程

1—脱硫装置；2—一段转化炉；3—空气压缩机；4—燃气透平；5—二段转化炉；6,26—废热锅炉；7—高温变换炉；8,10—给水加热器；9—低温变换炉；11—煮沸器；12,19,29,30—分离器；13—CO_2 吸收塔；14—再生塔；15,23,24—换热器；16—甲烷化炉；17,27—水冷器；18,28—氨冷器；20—分子筛吸附器；21—冷箱；22—压缩机；25—氨合成塔；31—液氨回收槽

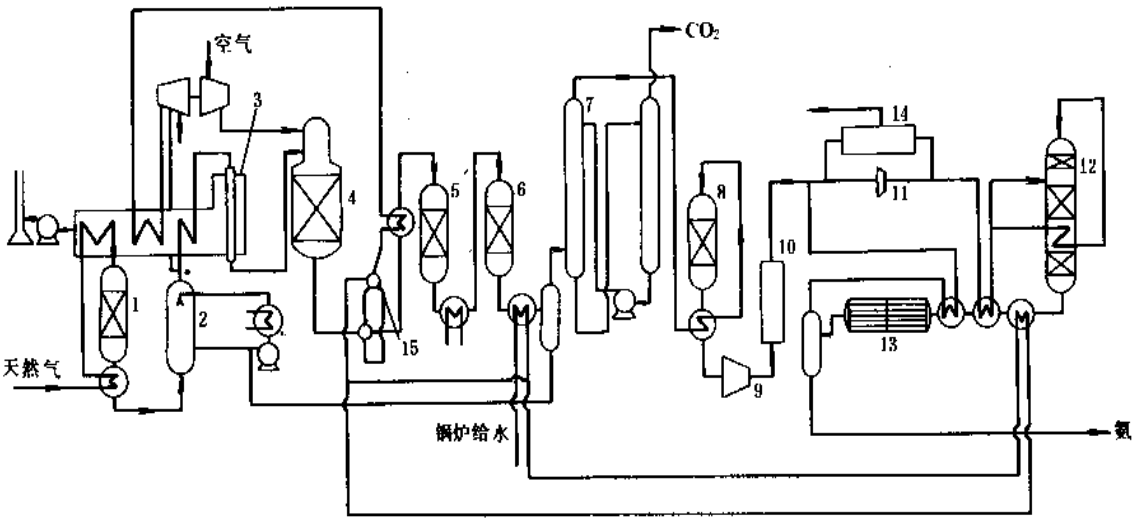


图 2.80 ICI-AMV 合成氨工艺流程

1—脱硫器；2—饱和器；3— 一段转化炉；4—二段转化炉；5—高温变换炉；6－低温变换炉；7 脱 CO_2 系统；8—甲烷化炉；9—合成气压缩机；10—冷却和干燥系统；11···循环压缩机；12—氨合成塔；13—氨冷器；14—深冷分离系统；15—高压废热锅炉

溶剂脱 CO_2 工艺，既脱除了 CO_2，同时也吸附掉 CH_4。这个流程既适用于大型氨厂，也可以在中型氨厂采用而不明显地降低热效率。

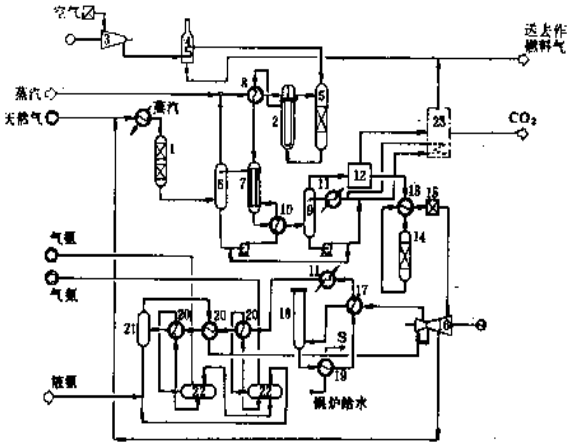


图 2.81 ICI-LCA 合成氨工艺流程

1—脱硫槽；2——段转化炉；3—空气压缩机；4—空气加热器；5—二段转化炉；6—饱和器；7—变换炉；8，10，13，17—换热器；9—水加热器；11—水冷器；12—变压吸附；14—甲烷化炉；15—干燥器；16—合成气压缩机；18—氨合成塔；19—废热锅炉；20—氨冷器；21—分离器；22—液氨槽；23—弛放气回收装置

此外，采用燃烧油和煤炭为原料的大型氨厂也相继采用类同的技术建设热能动力综合平衡的节能型氨厂。但由于原料不同，采用气化的技术要相应复杂些，而使工艺流程难以简化，故能耗比天然气为原料的要高。

3. 合成氨的联合生产

这里所指的联合生产（即联产）是在合成氨生产过程中插入一个工序直接利用原料气中的组分来生产其它化工产品以节省建设资金。主要有以下四种联合生产的产品，即（1）联产碳酸氢铵；（2）联产尿素；（3）联产甲醇；（4）联产纯碱。

3.1. 氨与碳酸氢铵的联产（联碳）

联碳是直接利用合成氨生产过程变换气中的二氧化碳与氨反应生成碳酸氢铵（简称碳铵），用碳铵生产工序顶替合成氨生产中脱除二氧化碳的工序，因而省去了原脱除二氧化碳工序所需的建设投资。

碳铵是食品疏松剂，也是农用良好的氮肥之一，经

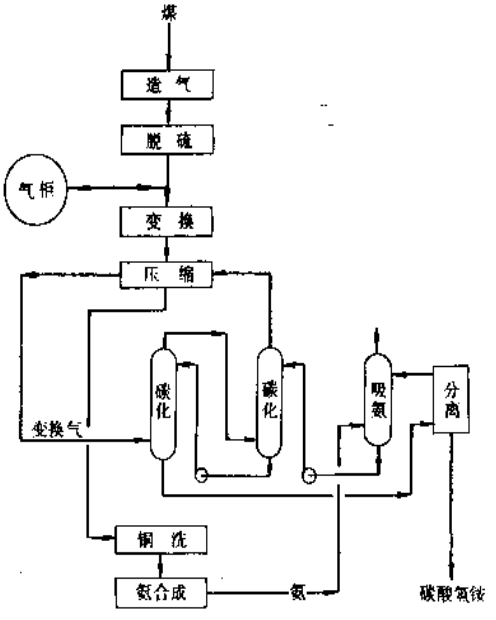


图 3.1 联碳的工艺流程示意图

中国农业上长期应用，有很好的肥效。但由于碳铵在常温下易吸湿分解，不宜长期贮存。只适宜于在靠近农业生产的地方建立小型氮肥厂采用，就地生产，就近使用。到1992年年底，中国小型氮肥厂生产的碳铵肥料（折100%N）已达到8184kt，占中国氮肥总产量的一半。

联碳的工艺流程目前只有中国采用，其它国家尚未有类同工艺。联碳的工艺示意流程见图3.1。详细介绍见铵化合物。

3.2. 氨与尿素的联产（联尿）

传统的尿素生产是将高浓度二氧化碳和氨送至尿素合成塔内，在160℃和20MPa下反应生成氨基甲酸铵后再脱水转化为尿素。联尿与联碳一样，尿素生产既是尿素的生产车间，又是合成氨生产过程中脱除二氧化碳的工序[3.1]。含有二氧化碳浓度大于18%的变换气，经压缩到6MPa压力后先进入气提塔与尿素合成塔排出的尿素、氨和氨基甲酸铵溶液逆流接触，将氨和甲铵 CO_2 带入二氧化碳吸收塔，用氨回收塔排出的氨水来吸收气体中的二氧化碳后，排出的气体即为清净的合成气。合成气经氨冷凝器将其中氨冷凝成液氨返回系统，尚含有少量氨在氨回收塔中用尿素加热蒸发出来并冷凝的稀甲铵液来吸收，合成气即可送回氨合成系统，经甲烷化精制后去氨合成。气提塔排出的尿素液经加热浓缩分离造粒成粒状尿素。因此采用联尿生产工艺，可节省原来压缩二氧化碳用的高压压缩机和氨生产中脱二氧化碳工序的整套设备，因而减少了建设投资，同时也降低了氨的生产成本，这是联尿生产工艺突出的优点。联尿生产工艺已被中国以天然气和煤为原料的小型氮肥厂采用[3.2]。其工艺示意流程见图3.2。详细介绍见尿素。

除中国的联尿生产工艺外，意大利SNAM PROGETTI[3.3]和日本三井东亚公司均对联尿生产工艺进行了研究，并建成工业化中间试验装置，但未见在工业生产中实际应用。

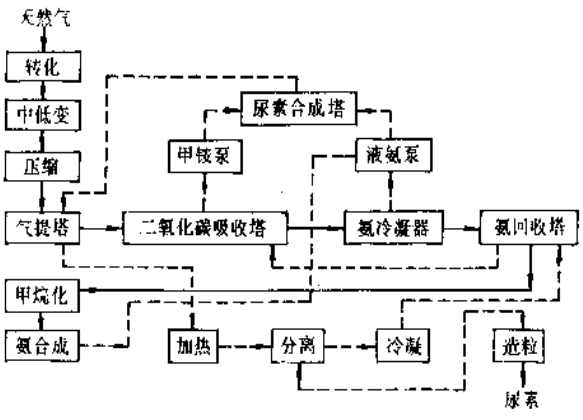


图3.2　联尿的工艺流程示意图

3.3. 氨与甲醇的联产（联醇）

氨与甲醇生产的原料气都是氢和一氧化碳，故共用一种原料气联产氨和甲醇早已在工业上采用。这里介绍的联醇则是将甲醇生产插入到合成氨生产工序中去，把甲醇生产作为脱除合成气中一氧化碳的一个工序。

在中国，在以煤为原料、采用铜氨液脱除气体中少量一氧化碳的氨生产工艺流程中，插入甲醇生产系统后，可以减轻氨生产系统变换反应和铜氨液洗涤系统的负荷，同时得到基本有机化学品——甲醇，提高了氨生产系统的综合经济效益。

联醇的生产工艺示意如图3.3所示。

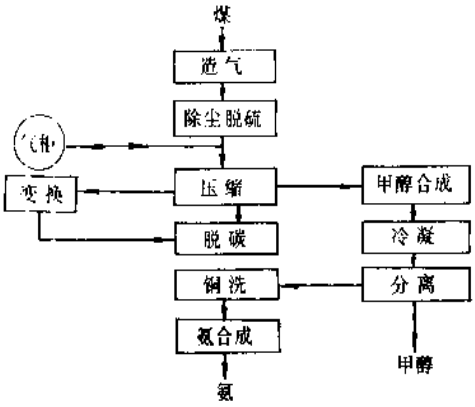


图3.3　联醇的生产工艺流程示意图

这种联醇工艺是指一次通过甲醇合成而言，不设甲醇合成气循环机，合成甲醇后的尾气正好是氨用合成气，经铜洗工序脱除残余少量一氧化碳和二氧化碳后，送去氨合成。

根据理论测算和生产实践证明，当甲醇合成入口一氧化碳为5%、出口一氧化碳为1.5%时，每生产1t氨可联产甲醇170kg，这时除合成氨原料气的制取工序的能力要适当提高外，对氨合成系统的能力无多大影响。如果要多生产甲醇，则可以调高变换气中一氧化碳含量，若CO含量达7%，可提高甲醇产量1.8倍，但此时对氨合成系统的能力有较大的影响，多产1t甲醇相当于少生产1t氨。

联醇的详细介绍见甲醇。

3.4. 氨与纯碱的联产（联碱）

这里介绍的联碱是把生产纯碱（碳酸钠）的碳化工序所需的二氧化碳，不采用外面另外供给的浓度较高 CO_2 气体而是采用合成氨生产中的含有二氧化碳的变换气。

在用煤为原料的合成氨生产系统中，半水煤气经加压变换后，压力为1.1MPa进入碳化塔，在塔内用吸氨器

来的碳铵溶液吸收该变换气中的二氧化碳，然后返回合成气压缩机将气体压缩至 12.5MPa 去铜洗工序清除少量的一氧化碳和二氧化碳，再压缩至 32MPa 去氨合成工序，生成的氨去二吸收氨制碱和氯化铵（见碳酸钠）。联碱工艺示意流程图如图 3.4 所示。

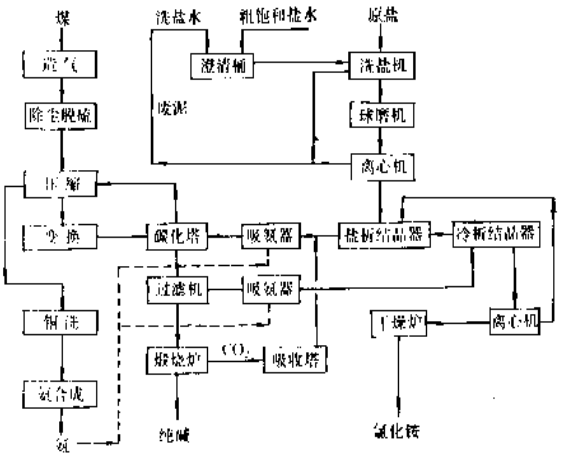


图 3.4 联碱的工艺流程示意图

上述联碱的生产工艺已在中国的中小型合成氨厂推广使用。但由于煅烧炉排出的二氧化碳中含氧量高，不能返回到碳化塔中去回收利用，需增加一个浓二氧化碳碳化塔来加以回收。此外，由于要保证去氨生产用合成气中二氧化碳和氨的含量，故在气体的最后洗涤中产生了浓度较低的稀氨水，需进一步采用适宜的氨回收工艺将这部分氨加以回收。

3.5. 联产的经济效益

（1）联碳的经济效益 以产氨 100 t/d 的小型氮肥厂为例，采用煤为原料，当产品为尿素和碳酸氢铵时，尿素生产采用传统工艺流程，碳酸氢铵生产采用“联碳”工艺流程，每 1t 100%氮的投资和成本分别比较于下：

	尿素	联碳
吨氮建设投资	100	65
吨氮生产成本	100	87

虽然碳铵的投资和成本均较尿素为低，但由于碳铵有效成分低，又易于分解，在贮存运输和农业运作施用中，损失较大。因此，吨氮碳铵的出头成本仅略低于尿素。

（2）联尿的经济效益 以产氨 100 t/d 的小型氮肥厂为例，采用煤或天然气为原料，以水溶液全循环法尿素生产工艺与中压联尿工艺比较，其投资和成本情况列于表 3.1[3.4]。

由于联尿工艺操作技术难度大，工厂成本相差甚微，故推广应用不快。

（3）联醇的经济效益 产氨 20000 t/d 甲醇生产规模，采用煤为原料，以单产甲醇装置与一次通过的联醇相比较其投资和成本的相对关系如下。

表 3.1 水溶液全循环法尿素和中压联尿法尿素的投资和成本比较

比较项目	水溶液全循环法	中压联尿法
投资：		
1. 合成氨部分，%	100	92
2. 尿素部分，%	100	90
3. 公用工程部分，%	100	135
投资合计，%	100	94
成本：		
1. 原材料消耗，%	100	98
2. 公用工程消耗，%	100	99.5
3. 车间经费与工资，%	100	91.5
成本合计，%	100	98

	单醇	联醇
每吨甲醇建设资金，%	100	50
每吨甲醇生产成本，%	100	70

因此，一次通过的联醇装置的经济效益是比较好的，故联醇的生产工艺在中型氮肥厂推广比较迅速。

4. 液氨的规格和分析方法

4.1. 规 格[4.1]

按中国国家标准 GB 536—88 规定，合成无水液氨分为优等品、一级品、合格品三级。各级产品的规格应符合本规定的要求（见表 4.1）。美国液氨的规格列于表 4.2。

表 4.1 中国液氨的规格（GB 536—88）

指标名称	指标		
	优等品	一等品	合格品
氨含量，%≥	99.9	99.8	99.6
残留物含量，%≤	0.1(重量法)	0.2	0.4
水分，%≤	0.1		
油含量，mg/kg ≤	5(重量法)		
≤	2(红外光谱法)		
铁含量，mg/kg ≤	1		

表 4.2 美国液氨的规格[5.1]

指标名称	指标		
	商品或农用	致冷用	冶金用
氨，ppm(重量)≤	99.5	99.98	99.99
水，ppm(重量)≤	5000	150	33
油，ppm(重量)≤	5	3	2
不凝气，mg/g ≤		0.2	10

4.2. 分析方法[4.2]

按中国国家标准 GB 8570.1—88～GB 8570.7—88 规定，无水液氨的采样及各主要成分的分析采用下列方法。

(1) 采样 将液氨转移入预先清洁、干燥、抽空的不锈钢瓶中，至安全所允许的规定量 (GB 8570.1—88)。

(2) 氨含量 以 100 减去重量法或容量法测得的残留物含量，即得氨含量 (GB 8570.2—88)。

(3) 残留物

a. 重量法 蒸发液氨试样后，将蒸发残留物称重，在指示剂存在下，以硫酸标准溶液滴定蒸发残留物中的氨，由称重法称得的蒸发残留物重量中减去测得的氨含量，求得残留物含量 (GB 8570.3—88)。

b. 容量法 室温下，蒸发液氨试样后，读取蒸发残物体积，在指示剂存在下，以硫酸标准溶液滴定蒸发残留物中的氨，按规定公式计算 (GB 8570.4—88)。

(4) 水分 用卡尔·费休直接电量测定法。在乙二醇存在下，蒸发液氨试样后，利用水和卡尔-费休试剂 (碘、二氧化硫、吡啶和甲醇组成的溶液) 进行的定量反应，由直接电量法测定蒸发残留物的水分 (GB 8570.5—88)。

(5) 油含量 测定液氨中非挥发油含量的方法有重量法和红外光谱法两种。以重量法测定的油含量低于 5mg/kg 时，则测定结果为小于 5mg/kg。红外光谱法：在室温下，蒸发液氨试样后，用四氯化碳萃取蒸发残留物中的油，加热除去四氯化碳后，称量留下的残渣。或者用红外分光光度计，在波长为 3.42nm 处，测定有机物的吸光度 (GB 8570.6—88)。

(6) 铁含量 采用邻菲啰啉分光光度法测定。即在室温下，蒸发液氨试样后，用盐酸溶解经蒸发后残留物中的铁，以抗坏血酸将三价铁还原成二价铁后，在 pH 值约为 2～9 时，二价铁与邻菲啰啉生成橙红色配合物，于波长 510nm 处测定其吸光度 (GB 8570.7—88)。

5. 氨的毒性，安全卫生和环境保护

5.1. 氨的毒性

氨是具有强烈刺激性、催泪性和特殊臭味的无色气体，较空气轻。人对氨的嗅觉阈为 3.5mg/m³[5.1]。

氨气通过呼吸道侵入人体造成呼吸系统中毒，主要表现是对呼吸道粘膜的刺激和灼伤。轻度中毒时，眼、口部会有辛辣感，流泪，流涕，声音嘶哑，吞咽困难，头昏，头痛，眼结膜充血，水肿，口唇、口腔、咽部充血，胸闷和胸骨压痛等。重度中毒时，喉头水肿、喉痉挛及呼吸道深部和肺泡受到损伤，从而引起化学性支气管炎、肺炎和肺水肿。严重时可损害心脏和中枢神经系统，造在兴奋、痉挛，并可通过三叉神经末稍的反射引起心脏停搏和呼吸停止，陷入休克、昏迷或死亡。

长期接触低浓度的氨可引起慢性咽炎、鼻炎、支气管炎和慢性结膜炎，出现食欲不振、失眠、神经衰弱等症状。阴囊及皮肤皱折部位可能会有皮疹或皮炎发生。

氨对呼吸系统造成中毒的机理是引起人体糖代谢紊乱和三羧酸循环障碍，降低细胞色素氧化酶系统的作用，导致全身组织缺氧。

液氨或氨水进入口腔后会对口腔、咽喉、食道等消化系统的粘膜造成综合性中毒损伤，严重时形成肝炎和肾炎。溅入眼内，对眼睛严重损伤，出现眼睑水肿、眼结膜水肿、眼剧疼、角膜混浊，甚至因眼角膜溃疡、穿孔而失明。

液氨或高浓度气氨还可对人的皮肤造成损伤。当人体表出汗或湿润时，氨可迅速生成氢氧化铵被体表吸收。当体表吸收的氨达不到刺激浓度时，可被人体的肾脏转化成尿排出体外。严重时，皮肤会出现类似强碱的严重灼伤，出现红斑、水泡，甚至因吸收水分使皮肤脂肪皂化而坏死。

用氨诱使老鼠产生肿块的试验表明，即使在老鼠的饮食中增加蛋白质或尿素的投入量，也未能诱使老鼠产生肿块[5.2]。在老鼠的饮用水中投入氨水，也未能观察到老鼠体内有癌变出现[5.3]。

氨在沙门氏菌属系统内和酵母属啤酒 (saccharomyces cerevisiae) 中不是诱变致畸物质[5.4]。

氨中毒的症状轻重与环境中氨的浓度大小、接触时间长短和个人体质的耐受力有关。当空气中氨浓度为 50ppm 时人很容易觉察到[5.5]，当达到 50～72ppm 时对人的呼吸没有重大影响[5.6]；从 100ppm 开始刺激鼻、咽喉、眼睛，并使呼吸变得急迫；200ppm 时人感到头痛，恶心[5.7]。250～500ppm 时人呼吸过速、心悸和心动过速[5.7]；700ppm 时对眼睛有强烈刺激[5.8]。1000ppm 时可引起人剧烈的咳嗽[5.9]。人接触 500ppm 的氨后，人体的氮素代谢没有明显改变。通常认为，空气中氨浓度 210～350 mg/m³ (300～500ppm) 为人体接触 1h 的最大耐受量；280～490mg/m³ (400～700ppm) 为引起眼、鼻、咽直接刺激的最低量；1750～4550 mg/m³ (2500～6500ppm) 接触 0.5h 可危及生命；3500～7000 mg/m³ (5000～10000 ppm) 只几分钟即可迅速致命。对人的体表而言，空气中氨浓度 7000 mg/m³ (10000 ppm) 时对湿润皮肤会有轻度刺激，14000 mg/m³ (20000 ppm) 时对湿润皮肤有明显刺激，21000 mg/m³ (30000 ppm) 时暴露数分钟即有刺激感、灼伤、起泡。

各国对氨的允许接触浓度限制如下：

原德意志联邦共和国 (FRG) 自 1981 年开始，根据 TRgA 900 的规定，8h 为一个工作日，每周工作 40h 工作场所，大气中允许的氨最大浓度 (MAK) 为 50cm³/m³

(35 mg/m³)；1974年9月，原德意志联邦共和国工程师协会规定地面以上1.5m处，大气中NH_3最高允许浓度(MIK)时间平均值是：0.5h以上为2mg/m³；24h以上为1mg/m³；1a以上为0.5 mg/m³[5.10]。

美国自1981年以来，美国政府工业卫生学家全美代表大会(ACGIH)制定的阈限值(TLV)是：8h为一个工作日，每周40h的工作场所，时间平均值(TWA)是25ppm(18mg/m³)；15 min短时间暴露限值(STEL)不超过每个工作日的4倍，即35ppm(27 mg/m³)。

前苏联自1977年开始，前苏联国家标准(ГОСТ 12.1005—76)规定地面PDK值为28 cm³/m³(20mg/m³)。

中国　中国在《职业性接触毒物危害程度分级》(GB 5044—85)中将氨列入最高允许浓度不大于10 mg/m³的Ⅳ级(轻度危害)。在《工业企业设计卫生标准》(TJ 36-79)中规定居住区大气中氨的一次最高允许浓度为0.20 mg/m³，车间空气中最高允许浓度为30 mg/m³。

其它几个国家的规定如表5.1所示[5.11]。

表5.1　几个国家规定的氨最高允许浓度

国　别	氨最高允许浓度	
	ppm	mg/m³
法　国	50	35
英　国	100	70
日　本	50	35
匈牙利	30	20
波兰	30	20
前南斯拉夫	100	70

5.2. 氨中毒的预防和救护

患有慢性喉炎、鼻炎、支气管炎、肺气肿和支气管哮喘、肺结核、慢性皮肤病的人均不应从事接触氨的工作。

接触氨的生产岗位应配备防毒用具和氧呼吸器。从事液氨操作的岗位应配备橡胶手套、靴、密闭式防护眼镜和胶皮衣等劳动保护用品。

生产和使用氨的岗位，应设置“正压密闭式”隔离操作间，其内配备各种必备的防护器材。

维护氨生产设备时应佩带长管式面具，在高浓度氨气环境下检修时，可穿“微正压全身防护衣”，不但可以保护呼吸器官和眼睛，也可对人体整体进行有效保护。

用30%硫酸锌溶液浸过的纱布口罩，可有效防止氨气的吸入。事故状态下，如无防毒用具时，可用湿毛巾、湿口罩等捂住鼻子冲出毒区。

发现有人中毒时，应立即将中毒者从现场移至空气新鲜处，解开领扣使呼吸道通畅，换去被污染衣物。同时要注意洗腋窝及会阴等易湿部位，保暖、安静。有缺氧现象者应及时给予吸氧。对吸入氨时间较长的中毒者，抢救时严禁采用压迫式人工呼吸法，因长时间吸入氨后的中毒者已可能有气管炎或肺水肿，人工压迫呼吸可能导致肺部损伤。此时可雾化吸入2%硼酸溶液或5%醋酸溶液。

皮肤被氨灼伤时，应尽快清洗被溅衣物，并用大量清水冲洗，再用2%醋酸溶液洗涤中和，也可用2%硼酸水溶液湿敷。

液氨、氨水溅入眼睛时，应就地帮助患者拉开下睑，使溅入物流出，同时用水冲洗。冲洗时应拉上、下眼睑，洗去溅入物。但注意避免用水直接冲洗眼球，而是拉开眼睑，使水从眼眶上部流过眼球。

5.3. 环境保护

5.3.1. 氨生产中的氨污染[5.12~5.14]

(1)废气中的氨　在环境温度下氨有较高的分压，生产过程中极易散溢于环境空气中。当空气中的氨含量达1mg/m³时就可监测到它。对于环境中氨的允许浓度，已如前述。

(2) 废水中的氨　氨在水中有很大的溶解性，合成氨生产过程中常产生洗涤含氨气体的含氨废水。这种废水进入水体之后，会造成水体的富营养化和对水生物造成危害，氨对鱼的有害浓度为1.25 mg/L。含氨废水的毒性与其pH大小有很大关系。通常不允许含氨废水不经处理直接排放水体。中国政府在《地面水环境质量标准》(GB 3838—88)和《污水综合排放标准》(GB 8978—88)中都对此做出了明确规定。

5.3.2. 氨生产中的其它污染

氨生产除氨污染之外，还有下列一些其它影响环境污染的问题。

(1) 采用蒸汽转化工艺时，一段转化炉排放的烟气中含有200ppm以上的NO_x。

NO_x的生成同火焰温度有很大关系，燃料燃烧过程中生成的NO_x主要有三种类型，即燃烧空气中的氮在高温氧化条件下生成的热NO_x；燃料中氮在高温氧化条件下生成的燃料NO_x；碳氢燃料过多时产生的快速温度型NO_x。通过避免不必要的高温峰值火焰温度(HPT)可使一段转化炉内NO_x的生成量最少。对含氨的吸出气和闪蒸气不宜采用燃烧处理措施，以减少NO_x生成量和排放量。

对H_2S、COS等硫化物可以采用吸收法脱除，也可以和其它酸性气体(例如CO_2等)一起处理。当硫化物浓度较高时，采用克劳斯装置将其加工成硫黄是一种经济的处理方法。但环境排放标准的日趋严格，传统克劳斯排放的尾气已很难达到规定的排放标准。故后来又开发成功硫回收率达99.5%，尾气中硫化物浓度减少50%的超克劳斯(Super Claus)工艺[5.6~5.9]。林德公司[5.15~5.18]

也开发成功称之谓 Clintox 的克劳斯尾气处理系统等。

(2) 以煤为原料气化时产生的污染有[5.19]:

a. 煤渣 以煤气化的气化炉产生煤渣和煤粉，一般为吨氨耗煤量的30%左右，因煤质品位和操作状况而异。由于燃烧不完全，煤渣含有残炭约20%左右，煤粉中含炭量更高。这些煤渣和煤粉均可回收利用。

b. 含氰污水 煤气化过程中，气体经洗气箱、洗气塔洗涤除尘降温后，形成以氰化物为主的含氰污水。一般氨排放污水量为50～60t/t氨，氰化物含量高达10～20 mg/L，排放就会造成水体污染。中国对含氰污水排放标准规定含量<0.5 mg/L。治理含氰污水的方法很多，如加压水解法、黄血盐法、液膜法、臭氧法、氯化法等，大都处理费用较大，而且容易造成对大气的二次污染。目前一般采用生物化学法，是利用微生物的新陈代谢作用，氧化分解氰化物、硫化物等，从而达到净化污水的目的。含氰污水经处理后可以达到低于排放标准，也可闭路循环使用。

(3) 以重油为原料生产合成氨时，在气化过程中，约有重油用量3%先成炭黑，在气体洗涤时被水洗下来形成炭黑污水[5.20]。若排放江河，会造成严重污染，并浪费炭黑资源。处理炭黑污水的方法有缓冲沉淀和真空过滤二级处理法、化学改性法、重油萃取法、搅拌造粒法、油洗法等。常用的有：a. 化学改性法，利用具有亲炭黑、亲橡胶烃分子能力的化学改性剂来处理炭黑污水，经分离干燥，制成橡胶补强性炭黑和导电型炭黑。此法工艺流程简单，不但炭黑成本低，而且可回收全部软水循环使用。b. 重油萃取法，利用重油对炭黑的亲和力，将炭黑污水中的炭黑吸附形成油与炭的附聚物，从而使炭黑从水中分离出来，获得的油炭浆既可返回油气化系统作造气的原料油，也可供锅炉作燃料。

(4) 工艺冷凝水 脱除 CO_2 之前合成气冷却过程中分离的工艺冷凝液中含有氨、胺和甲醇，排放前必须进行处理。用工艺蒸汽对冷凝液进行汽提，可以在很大程度上脱除这些有害物质，汽提后的冷凝液经离子交换处理可做锅炉补充水。如果改做它用，可不进行预处理，可提高装置的效率。利用低位热能可以将工艺冷凝液蒸发返回到原料气系统，也可以满足部分工艺用气的需要[5.20]。日本的一些合成氨厂，将溶解在工艺冷凝液中的一些组分采用汽提解吸方式处理，解吸气经过净化之后用作脱除一段转化炉烟气中 NO_x 的还原剂[5.21]。

(5) 噪声 对合成氨生产厂的噪声必须给予足够的重视，特别是当生产厂毗邻住宅区时更应重视。1990年5月10日中国颁布《工业企业厂界噪声标准》(GB 12348—90)，该标准于1991年1月1日开始实施。

合成氨厂的噪声源主要是：废气放空，喷燃器、鼓风机、机泵、离心压缩机运转等。采用下列措施可以有效地控制噪声：安装低噪声放空阀，采用消声器和消音器，管线包裹吸声层，构筑隔声室等。

(6) 废催化剂 合成氨厂的废催化剂是重金属污染和贵重金属流失的主要来源，必须加以妥善处理。回收利用是处置废催化剂的最好方法。中温变换、低温变换和含镍等废催化剂的回收利用研究已取得成功，氨合成废催化剂的回收利用研究也已开始[5.22]。

开发新的催化剂，延长催化剂使用寿命，减少催化剂更换量也是控制废催化剂重金属污染和贵重金属流失的有效措施。

6. 液氨的贮存和运输

液氨在常温下带有压力，因此其贮存、运输、装卸都要符合介质的物理化学特性和有关压力容器的规定。中国的合成氨厂都设有保证本厂安全生产的贮存设施。商业上贮运量的大小与液氨施肥的普及程度有关。美国、加拿大等国大量应用液氨施肥，因此贮运量很大，而中国的液氨施肥仅在个别地点试用，液氨作为肥料的需用量很小，大部分商品液氨是作为冷藏和工业原料使用，所以相对用量较小。

6.1. 贮 存

6.1.1. 贮存方式

液氨贮存方式主要取决于贮存的压力、温度和贮存数量，常用的贮罐分为高压常温、中压低温和常压低温三种[6.1]，也适用于液氨运输容器的选用。美国、加拿大对这种液氨贮罐的容量和设计条件列于表6.1。

表6.1 美国液氨贮罐的容量和设计条件

贮罐类型	贮罐容量，t	设计条件	
		压力，MPa	温度，℃
高压常温	45～300	1.72	43
中压低温	300～3000	0.34	−1.1
常压低温	4500～45000	0.007	−33

(1) 高压常温贮罐 适用于小批量贮存液氨，贮量增大将受到贮罐壁厚的限制。美国、加拿大常用的高压常温贮罐有6种，容量从36～270t，见表6.2。

表6.2 美国、加拿大高压常温液氨贮罐的规格

规格，mm		体积，m^3	容量，t	贮罐自重，t
内径	长度			
2743	12624	68.1	36.3	13.6
	16459	132.5	68.0～72.6	26.3
	23038	189.2	99.8	38.1
3302	32207	265.0	136.0～140.6	72.6
	40894	340.7	181.4	78.0
3810	46126	511.0	272.1	117.0

高压常温贮罐采用环境温度和与之相应的蒸气压。例如，德国对这种贮罐的最高设计温度为40℃，此时的平衡压力为1.44MPa，贮罐的额定压力取2.50MPa，从安全考虑应放宽以采用4.00MPa为宜。美国最高设计温度取43℃，规定最大工作压力为1.72MPa，并要求在2.58MPa下进行水压试验。一般当贮量小于1500t时，采用几个高压常温贮罐比较经济。

中国常用的高压常温液氨贮罐是卧式圆筒形，典型尺寸为直径2260×12000mm，壁厚26mm，蝶形封头，每罐容量48m³，可存液氨20t，最高压力1.57MPa。较小量的液氨贮存采用钢瓶，中国钢瓶有充氨500、400、200、50、20kg 5种规格。

高压常温贮罐系统在操作、维护和管理上都比较方便，但这种贮罐投资比其它类型的贮罐高。

(2) 中压低温贮罐　中等数量的液氨贮存采用中压低温贮罐。液氨在控制的压力下蒸发，使液氨维持在所需的温度，一般温度为0～5℃。贮罐一般采用球形附设有冷冻装置、压缩机、冷凝器、分离器、收集器等。氨蒸气经压缩、冷却液化返回贮罐。冷冻系统比较简单，投资也少。中压低温球型液氨贮罐，常用的直径有11、14、20、25m等，现将两种规格的具体技术参数列于表6.3。

表6.3　两种中压低温球型液氨贮罐

项　目	5000型	2800型
公称容积，m³	8250	5200
直径，m	25.1	21.5
贮存液氨，t	5000	2800
设计压力，MPa	0.4	0.49
工作压力，MPa	0.36	0.39
设计温度，℃	−10～+4	0
工作温度，℃	−10～+4	4
隔热材料	聚氨基甲酸酯	聚氨基甲酸乙酯

球型液氨贮罐通常采用柱式支承，制造方法采用压片现场焊接。这种贮罐的吨氨投资低于高压常温贮罐。

(3) 常压低温贮罐　适用于贮存大量液氨。贮罐采用立式圆柱形，常用直径30～56m，贮氨可高达10～45kt，见表6.4。常压低温贮罐通过液氨蒸发达到所需的低温，气氨经压缩冷凝回收，该冷冻装置配有压缩机、冷凝器、分离器、回收罐、液氨泵等[6.2]。

常压低温型液氨贮罐需要采取隔热措施，其结构有双壁和单壁两类。双壁结构，两壁间的环状间隙中充填绝热材料(如珠光砂)，同时充入干燥的稍高于常压的空气或其它惰性气体。投资虽高，但日常维护费用较低。对大贮量的贮罐以采用双壁结构为好。单壁结构，在罐壁内部包裹隔热材料(如玻璃棉、泡沫聚苯乙烯、泡沫聚氨基甲酸酯、泡沫聚氨酯等)，也可用另一种铝质隔热结构，因其投资省，一般情况均采用这类结构。每吨建罐钢材贮氨量最高(见表6.5)。

表6.4　常压低温液氨贮罐规格

容量，t	直径，m	高度，m
9070	29.5	19.5
13605	33.5～38.4	23.8～14.6
18140	39.6	23.5
27210	41.1～51.8	21.9～19.5
36280	54.5	19.8
45350	56.4	28.9

大型液氨贮罐的基础设计十分重要。为了防冻，常用加热法和隔热法，前者在罐底采用蒸汽或电加热，后者采用均匀分布的桩基将罐底架空1.5m以上，使罐底下保持空气流通[6.3,6.4]。

6.1.2.　液氨贮罐的选型

根据贮罐的吨位、液氨周转期和经济性选择贮罐类型[6.1]，举例列于表6.5。

表6.5　液氨贮罐的选用范围

最大贮存吨位，t	类　型	适宜外形	温度，℃	电耗 kW·h	贮氨量 t/t钢材
300	高温常温	卧式圆柱	20～40	0	2.35～2.75
3000	中压低温	球形	−3.4	30	10
5000以上	常压低温	立式圆筒	−33	60	41～45

选用液氨贮罐还要注意温度、容积和容量的关系。如贮存等量液氨时，常温贮罐的容积比常压贮罐要多加25%。

一般高压常温贮罐运用于中、小型合成氨厂和年施液氨66.67Mm²(10万亩)以下的零售点和施肥站。中压低温贮罐适用于大、中型合成氨厂和年施液氨333.34Mm²(50万亩)以上的销售点和施肥站。1000t/d的合成氨厂要求贮存7～20天的氨产量，一般选用常压低温贮罐，也适用于年施液氨666.7Mm²(100万亩)以上的中转站和施肥站。

6.2.　运　输

6.2.1.　运输方式

液氨的运输方式由其数量和流向决定，一般有槽罐容器运输和管道运输两大类[6.1]。槽罐(包括钢瓶)适用于陆路(铁路、公路)和水路(江河、海洋)，其输送能力例示列于表6.6[6.5]。

(1) 铁路运输　铁路运输液氨最为普遍，与水路和

表 6.6　各种液氨运输方式的输送能力

运输方式	输送能力，t	备　注
钢　瓶	20～200kg	
陆路运输槽罐	20～50	高压常温贮槽
水路运输槽罐	400～2000	中压低温贮槽
	1000～20000	常压低温贮槽
管道运输	1000～2000 t/d	

管道相比是大吨位、中距离，也较为经济。美国铁路运氨[6.2]都是1列车可牵引100节以上的槽车，美国的铁路液氨槽车为70～72t，有A、J、T、DOT等不同型号，隔热方式有有隔热层和无隔热层两种。槽车的运输费用随容量和路程而异，如小容量槽车23t，每吨费用2倍于70t槽车，其费用情况列于表6.7。

表 6.7　运输费用和槽车容量的关系

槽车容量（最小），t		运输费用，美元
单槽车	22.7	29.97
	63.5	20.55
	70.3	14.28
多槽车	70.3	10.17
	72.6	10.00

注：1. 运输距离为494km。

2. 多槽车指每次运输至少5个或5个以上的槽车。

中国液氨铁路槽车根据原国家劳动总局贮罐槽车《压力容器安全监察规程》和化学工业部《液化气体铁路槽车安全管理规定》，液氨槽罐的设计压力为2.2MPa，罐体强度按《钢制石油化工容器设计规定》，安全系数大于3，腐蚀裕度不小于3mm，重量充装系数（Φ）取0.52 t/m³，即液氨在50℃时罐体设计容积（V）留有6～8%的气相空间。液氨槽车最大允许充装量 $W=\Phi V$。

中国运输液氨的铁路槽车有HG 50/20型（总容积51.6m³）、HG 60型（总容积61.8m³）和HG 60-2型三种，其中HG 60-2型是HG60型的改进型，在装卸上增设了紧急切断装置，作装卸过程中发生管道破损和泄漏时之用[6.6]。

(2) 公路运输　公路运输主要是汽车槽罐运输，适用于短途运输，一般在150km以内、铁路不能达到的地方。汽车槽罐运输有三种主要形式：第一种是固定式槽车，把液氨槽罐固定在载重长车的底盘上，其载重量决定于卡车的额定载重量。液氨槽罐容积一般在5.7～12m³之间，大型卡车的槽罐容积可达22.4m³。第二种是拖式固定槽车，充分利用卡车的承载和拖拉力，把液氨槽罐固定在卡车的拖架上，其车身比一般卡车身为长，其槽罐容积可比同类车型多60%。第三种是挂车式固定槽车，除汽车本身装有固定槽罐外，还可拖有可分开的挂车槽车，由于车体过长，拖车重心偏高，行驶速度较低，平衡性也较差。

汽车运输的载重要符合公路允许运行的汽车总重的规定。

公路运输费用以美国几个运输公司的平均运氨费用为例，列于表6.8。

表 6.8　美国公路运输液氨的平均费用

距离，km	平均运费，美元/t	吨 公里费用，美分
≤32	7.16	≥22.4
80	9.50	11.9
153	14.35	10.7
225	19.66	8.7
306	26.18	8.6
386	32.84	8.5
467	38.30	8.4
547	46.44	
627	52.93	
708	58.60	8.3
788	65.40	
1000	83.51	

尽管中国的公路运输费用较高，但由于方便，选用者颇多。其贮罐容量随车体载重负荷而异，贮罐采用高压常温式，备有相应的装卸设施。

(3) 水路运输　液氨水路运输采用槽船，装有卧式圆筒贮槽、立式圆筒贮槽和球形贮槽三种，一般采用卧式圆筒贮槽。采用压力贮槽的运输量为400～2000t，采用低温贮槽的运输量为2000t以上。前者适用于沿海和内河，后者适用于远洋。美国在江河内自带动力的驳船一般运载500～3000t，大型驳船采用常压低温式，小型驳船采用中压低温式。在美国一般采用牵引的驳船，常由6～12个或更多的拖船组成。江河驳船运输费用受其运输困难程度的影响比距离远近的影响更大一些。

海洋运输包括沿海或越海的船只都装备冷冻设备，有隔热良好的贮槽或船舱。海洋运输费用受多种因素的影响，如船只费用，船只大小、运输距离、船速、燃料、港口费用、在港停留时间，有时还包括装卸费用。美国一般船舶经纪公司于1978年9月对15000t批量液氨从美国海湾分别运到巴西、英国、墨西哥，其液氨运费分别为28、24～25和10～11美元/t。若以30000t批量运输，则运费可低25%；若以8000～10000t批量运输，则约高15%[6.2]。

(4) 管道运输　50年代，美国、葡萄牙、墨西哥、捷克斯洛伐克、前苏联等国家铺设了50～240 km的液氨管道，特别是美国的液氨管道运输得到高度的发展，60、70年代建成海湾中心管道系统和中部管道系统，见表6.9。

表 6.9 美国的输氨管道系统情况

液氨管道系统	管道总长(支线),km	总容量 kt	管径,cm
海湾中心管道系统	2750(650)	1500	25,20,15
中部管道系统	1628(468)	300	25,20
液氨管道系统	贮存转运站 座	沿途大型氨厂,座	投资 千美元
海湾中心管道系统	37	7	70000
中部管道系统	15	3	12000

衣阿华州 Garner 的转运站共同为两个管道系统服务，使两个管道系统进行联运。两个管道系统经实测推算，管径为 25，20cm 管道的通过量分别为每年 3000kt 和 1700kt，平均每天为 8220 t 和 4660t。按 1969 年费用水平计算，以上两种管径管道的投资分别为 44000 美元/km 和 28000 美元/km。

液氨站既从氨厂输入液氨，又将液氨分配到铁路、公路、或水路转运到用户，包括氨加工工厂和液氨直接施肥单位。

(5) 液氨运输方式的比较 根据美国的条件，对液氨的管道运输、铁路运输和公路运输进行费用的比较[6.2]，如图 6.1 所示。

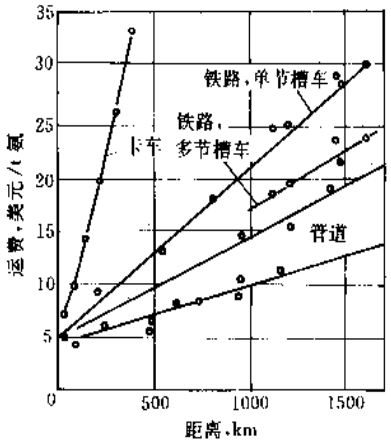


图 6.1 液氨管道、铁路、公路运输费用比较

液氨管道运输费用比铁路运输要低得多，而公路运输的费用最高。显然，液氨运输的经济性还涉及到生产、分配、销售等多种因素，应该进行条件性的分析。

a. 在陆地上的两处、输送氨量大而稳定用氨的条件下，管道运输最为经济。但管道运输的建设费是相当大的。

b. 对中等的液氨使用量，又有合适的铁路网，则铁路运输是最好的选择。

c. 公路运输相对而言是最贵的，但对大部分批量小、距离近的地区是唯一可取的方式，它比铁路、水路灵活方便。

d. 水路运输受江河通航条件的限制，如水位和冰冻等，因此运输费用取决于航道的特性远甚于运输距离。

海洋运输的唯一运输方式是搬运，适合吨位大，距离远，是费用最低的运输方式。

液氨运输方式的选择应该与生产贮存、分配销售一起考虑，结合使用各种运输手段。不论选用何种运输方式，以单位纯氮计，运输液氨（含氮 82%）的费用比运输固体氮肥和其它常压液体肥料低。

6.2.2. 液氨的装卸

根据液氨的贮存方式应采取不同的装卸方法[6.5]。

(1) 高压常温贮罐的装卸 a. 采用输送泵（一般为齿轮泵）进行液氨装卸，输送泵要提供 0.34～0.52 MPa 的压差；b. 采用氨压缩机将贮罐上部的气氨压入输出贮罐内，利用气体压力将液氨压入贮槽，实际压差仅 0.07～0.14MPa，即可将 25t 液氨在 2.0～2.5h 内装卸完毕。

(2) 低温式贮罐的装卸 a. 从低温式贮罐输入另一低温式贮罐可直接用泵，并设有回流管，使气氨从输入罐流回输出罐；b. 从低温式贮罐输入高压常温贮罐时需用加热器将液氨加热，产生一定压力即可输入高压常温贮罐。只要气液平衡可不设氨气回流管。

7. 经济概况

7.1. 生产能力和产量

氨是世界重要化学品之一。现今，氨是许多发展中国家优先发展的工业产品之一[7.1]。

1960 年以前，氨的生产能力与产量之间差异很小，后由于大型装置的建成，氨生产能力迅速增大，但工厂开工不足，以致氨的生产能力与产量之间差距稍有增大。据文献[7.2]报道，1967 年世界氨的生产能力为 44.9Mt NH_3，到 1990～1991 年度达到 147.3Mt NH_3[7.3]，2000～2001 年度预计为 193.2Mt NH_3。

世界分地区氨的生产能力的增长情况列于表 7.1[7.4]。

世界氨产量 1960 年为 15.2Mt NH_3，1990 年达到 117.6Mt NH_3[7.5～7.8]，30 年间增加了 102.4Mt NH_3。

前苏联、中国和美国是世界上产氨最高的国家。1960 年和 1991年这三个国家的氨产量[7.9～7.15]：前苏联分别

表 7.1　世界分地区的氨生产能力增长率，%

地区	1980/1981	1985/1986	1990/1991	1995/1996（预计）
西欧	15.0	12.9	10.9	10.3
东欧	30.2	31.6	31.9	30.6
北美	17.4	14.8	12.9	12.5
亚洲	27.7	29.7	31.0	32.7
其它①	9.7	11.0	13.3	13.9

① 为非洲、南美洲、中美洲和中东地区。

为 1.35Mt 和 20.71Mt；中国分别为 0.44Mt 和 22.02 Mt；美国分别为 5.31Mt 和 15.44Mt。

7.2. 消费量和贸易量

7.2.1. 消费量

近 10 年来世界氨产量约 80～90%供生产氮肥，约 10～20%供工业、医药用[7.1]。

世界氨的消费量，一般略低于它的产量，但国家和地区之间则有差别，主要有以下三种情况。

(1) 产量大于消费量，多余氨供出口。例如前苏联、加拿大、荷兰、特立尼达，海湾国家等。

(2) 产量小于消费量，需进口氨。例如西欧、东南亚、非洲等。

(3) 少量氨进口或不进口。进口的氨以氮肥形式为主，例如中国，1986～1990 年平均年进口氮肥 3586kt (N)。其中尿素约占 83%[7.16]。

1990 年世界氨消费量总计 116.5Mt，其中前苏联占 15.7%，美国占 15.6%，中国占 18.3%[7.8]。

7.2.2. 贸易量

60 年代以前，世界氨贸易量仅有 0.2Mt (N)，60 年代后期开始上升，1970、1980 和 1990 年分别为 2.28Mt (N)、5.6Mt (N) 和 9.74Mt (N)[7.17]。世界氨贸易量增长迅速主要有以下三个因素：

(1)海运贸易的发展　1966 年海运量仅 0.397Mt N，1983 年上升到 4.537Mt N。后者占同年总贸易量的 67.2%[7.17]。

(2) 前苏联扩大了贸易量　70 年代后五年中，由于前苏联扩大了氨的出口，到 70 年代末期，前苏联占世界总出口量的 33%[7.17]。1990 年仍占 31.9%[7.18]。

(3) 氨的生产向天然气或油田气产地转移，产品外运　特立尼达、海湾国家的贸易量不断扩大，1990 年占世界总出口量的 23.3%[7.18]。

氨的贸易实际上是能源贸易的一种方式，其流向是从天然气丰富而且价格便宜的地区输往能源少、价格高的地区，这比运输液化天然气更为经济，而且对输出和输入双方都有利。

7.3. 投资和成本

不同原料的装置投资系数大致是：天然气 100，石脑油 114，燃料油 160，煤 200。

不同原料氨生产费用（均以美元/t 氨计），按 1000 t/d的氨生产装置，分别为天然气 115.2，石脑油 185.1，燃料油 168.9，煤 158.4[7.19]。

中国生产氨的投资和成本[7.20]按 1000t/d 的氨生产装置，天然气、渣油和煤（水煤浆法）的投资比例为100：155：190；车间成本比例为 100：147：125。

由此可见，天然气不论在投资或成本上均是最经济的原料。

7.4. 原料结构

1987 年，世界合成氨的原料结构（按生产能力计）为：天然气占 75.6%，焦炉气、炼厂气占 3.9%，石脑油、燃料油占 10.5%，煤焦占 10%。天然气的主要用户，前苏联、美国、欧洲共占 67.1%，其它用户占 32.9%。

1986 年和 1991 年中国合成氨的原料结构情况列于表 7.2[7.22,7.23]。中国合成氨以固体原料为主，其次是气体。这是因为中国煤的产量很高，而且许多中小型合成氨厂都是采用煤为原料之故。

表 7.2　中国合成氨原料结构

原料名称	1986 年		1991 年	
	氨产量，Mt	%	氨产量，Mt	%
固体	10.13	60.6	14.75	67.0
液体	2.89	17.3	3.02	13.7
气体	3.7	22.1	4.24	19.3
合计	16.72	100.0	22.01	100.0

各国资源条件不同，原料结构必然有所不同。

7.5. 能　耗

合成氨是耗能大户，据估计，世界能源消耗，有 3% 用于合成氨工业[7.1]。能源既是合成氨的原料，又是合成氨的燃料和动力，因而能耗是衡量合成氨技术水平和经济效益的重要标志。

1988 年世界氨产量 115Mt，消耗标准燃料 170Mt，相当于单位产氨能耗 43.23GJ/t。同年，中国氨产量 19.79Mt，消耗标准燃料 41.5Mt，平均能耗 61.46 GJ/t NH_3。可见，中国合成氨的能耗水平低于世界平均能耗水平，这主要是中国大多数氨厂以煤为原料的缘故。

7.6. 中国发展合成氨的经济特点

由于中国经济技术水平还比较低，而且人口众多，煤资源比较丰富，因而决定了中国发展合成氨的经济特色。归纳于下。

(1) 合成氨是中国优先发展的重要农用化学品，它的发展与化学肥料的发展同步，与粮食增产同步。

(2) 合成氨厂的建设规模从中型到小型到大型。大中小型氨厂产量的比例(%)，1960年为0∶99.3∶0.7；1976年为2.7∶37.7∶59.5；1991年为22.6∶23.3∶55.1[7-15]。

(3) 合成氨原料中小型厂以煤为主，大型厂以天然气为主。

(4) 合成氨厂布点大型厂着重点放在大量施肥地区。中小型厂靠近施肥地段。

(5) 各地能源随合成氨的发展而获得一定程度的发展。

(6) 中国合成氨的远景发展和世界趋势基本一致[7-1]，注意与人口增长速度相匹配。

8. 氨的用途

氨本身可以作为肥料施用，也是氮肥和某些含氮复混肥料的最根本的氮源。氨的消费比例，一般农业用占80%，工业及其它用占20%[8-1]。但各个国家各有不同，例如美国农业用一般占75%左右[8-2]，日本35%左右，中国95%左右，其它某些发展中国家甚至高达100%。

采用液氨施肥的国家主要是美国，其次有丹麦、墨西哥、加拿大等，中国也在进行小规模的农田试验。

液氨或气氨溶于水制成的氨水也作为肥料施用。中国、印度和朝鲜等国均有施用。

氨与硝酸、硫酸、二氧化碳以及二氧化碳和食盐等反应可分别制成各种氮肥：硝酸铵、硫酸铵、尿素、碳酸氢铵和氯化铵等(见铵化合物)；可以与磷酸反应制成磷酸类肥料，与硝酸等反应制成硝酸磷肥等(见复混肥料)。

氨的工业用途，除作致冷剂外，还是索尔维法和联合制碱法制备纯碱的重要辅助原料，氨还可以制成氰化钠、肼、胺、丙烯腈，以及磺胺类药物等重要的含氮化合物或产品。

参考文献

[1.1] "Ullmann",5th ed.,vol. A2,pp. 147～152,1985.

[1.2] 《化肥工业大全》编辑委员会编，《化肥工业大全》，16～21页，化学工业出版社，北京，1988年。

[1.3] 石油化学工业部化工设计院主编，《氮肥工艺设计手册·理化数据》，10～158页，石油化学工业出版社，北京，1977年。

[2.1] Fickmeyer,G.,Marshall,E. C.,*Chem. Eng. Prog.*,5(9),418(1955).

[2.2] "Steam Reforming(a gronp discussion)",The Fertilizer Association of India,March 5～6,1975.

[2.3] Kenard,R. S.,*World Pet.*,33(3),10(1962).

[2.4] 英ICI公司编，南京化学工业公司研究院译，《合成氨催化剂手册》，12页，燃料化学工业出版社，北京，1974年。

[2.5] 冯孝庭，《气态烃蒸汽转化催化剂的应用》，国际化肥技术讨论会，北京，1982年。

[2.6] 大连工学院编，袁一、曾宪龙修订，《大型氨厂合成氨生产工艺》，70页，化学工业出版社，北京，1984年。

[2.7] 陈五平主编，《无机化工工艺学·合成氨》，50～53页，化学工业出版社，北京，1981年。

[2.8] 姜圣阶等编著，《合成氨工学》，第二版，第一卷，211～336页，石油化学工业出版社，北京，1978年。

[2.9] 余祖熙等编著，《化肥催化剂使用技术》，199页，化学工业出版社，北京，1988年。

[2.10] 张成芳主编，《合成氨工艺与节能》，28～30页，华东化工学院出版社，上海，1990年。

[2.11] 同[1.2]，66页。

[2.12] 化学工业部工业炉设计技术中心站编，《化学工业炉设计手册》，20页，23页，化学工业出版社，北京，1988年。

[2.13] *J. of Fuel and Heat Technology*,16(6),7～8(1969).

[2.14] 化学工业部设备设计中心站编，《烧嘴》，279～280页，上海，1981年。

[2.15] 同[2.6]，135～138页。

[2.16] 日本煤气协会编，天津市建筑设计院译，《用油、气制造煤气与合成气》，46页，石油化学工业出版社，北京，1976年。

[2.17] Madsack,H. J.,*Hydrocarbon Processing*,61(7),169～172(1982).

[2.18] Slater,W,L.,Dille,R. M.,"International Congress on Industrial Chemistry",pp. 740～745,Brussels,1966.

[2.19] Jungter,H.,Lohmüller,R.,*Erdöl & Kohle Erdgas Petrochemie*,39(4),188～192(1986).

[2.20] 冯绍棠，大氮肥，(1)，56～60(1988)(内部刊物)。

[2.21] "Gas Process Handbook'90",*Hydrocarbon Processing*,69(4),99(1990).

[2.22] Reed,C. L.,Kuhre,C. J.,*Hydrocarbon Processing*,58(9),191～193(1979).

[2.23] Weismentel,GuyE.,Ricci,L.,*Chemical Engineering*,79(8),57～59(1979).

[2.24] A. V. 斯拉克、G. R. 詹姆斯主编，石油化工规划院资料组译，《合成氨》，第一分册，282页，石油化学工业出版社，北京，1977年。

[2.25] 王鸣阳、俞仁明，大氮肥，(1)，48～55(1988)(内部刊物)。

[2.26] 李琼玖，大氮肥，(4)，241～250(1990)(内部刊物)。

[2.27] Kuhre, C. J., Shearer, C. J., *Hydrocarbon Processing*, **50** (12), 113～117(1971).
[2.28] Butzert, H. E., *Chem. Eng. Proc.*, **72**(1), 56～59(1976).
[2.29] *Nitrogen*, (109), 36～40(1977).
[2.30] Soad, V. K. et al., *Fertilizer News*, **35**(5), 11～15(1990).
[2.31] Morrison, J., *The Oil & Gas J.*, **67**(8), 76～80(1969).
[2.32] US 3738940(1973), Auer, W. et al. (Texaco Development Co.).
[2.33] Shimizu, Y., *Chemical Economy Engineering Review*, **10**(7), 9～14(1978).
[2.34] 周振瀛，化学工程，(3)，73～79(1983)(内部刊物)。
[2.35] Vijayaraghavan, V. et al., *Fertilizer News*, **31**(6), 34～38 (1986).
[2.36] 中国石油化工总公司赴印度考察组，大氮肥，(6)，439～447(1985)(内部刊物)。
[2.37] 同[2.33]，**12**(6,7)，33～36(1980)。
[2.38] Skinner, G. F., in More, A. I. (ed.), "Proceedings British Sulphur Corp. Int. Conf. Fert. Technol. 4th 1981", p. 491, 1982.
[2.39] Brook, P. H., "Fertilizer 83. British Sulphur Corp. 7th Int. Conf. London 1983, Proceedings of the Conf.", p. 159, 1984.
[2.40] Van Den Berg, G. J. et al., *Chemical and Process Engineering*, **52**(10), 44～55(1971).
[2.41] US 3473903 (1969), Paull, P. L. (Texaco Incorporation).
[2.42] 刘颢，中氮肥，(1)，29～32(1990)(内部刊物)。
[2.43] 彭方中，中氮肥，(1)，21～28(1991)(内部刊物)。
[2.44] Van Aubel, L. J. et al., *Hydrocarbon Processing*, **59**(9), 235～237(1980).
[2.45] Van Hall, L. A., *Hydrocarbon Processing*, **48**(12), 111～112 (1969).
[2.46] 胡立群，大氮肥，(5)，356～362(1990)(内部刊物)。
[2.47] Strelzoff, S., *Hydrocarbon Processing*, **53**(12), 79～87 (1974).
[2.48] "Coal Gasification Systems, A Guide to Status, Applications, and Economics", Prepared by Synthetic Fuels Association Inc., EPRI AP-3109, Final Report, 1983.
[2.49] 同[2.8]，69～90 页，115～116 页。
[2.50] 化学工业部考察组，《煤气化制氨和煤的综合利用考察报告》，1978 年。
[2.51] Hiller, H., *Chem. Eng. Eco. Rev.*, **16**(10), 10～16(1984).
[2.52] Franzen, J. F., Goeke, E. K., *Hydrocarbon Processing*, **55**(11), 134～138(1976).
[2.53] Staege, H., *Hydrocarbon Processing*, **61**(3), 92～96(1982).
[2.54] 化学工业部化肥工业技术开发中心编译，《伍德公司及其化肥技术》，化学工业部化肥工业技术开发中心，上海，1985 年(内部刊物)。
[2.55] 末山 哲英等，化学装置，(1)，44～53(1985).
[2.56] Hartmut, I. et al., *Paper Presented at International Coal Conversion Conference*, (8), 16～20(1982).
[2.57] Рукин, Э. И., Соивинская, И. И., Депнгин, Г. Н., Исаев, В. В., Химия Твердого Топлива, (1), 66～71 (1977).
[2.58] Bakker, W. T. et al., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**(7), 870～876(1984).
[2.59] Theis, K. A., Nitschke, E., *Hydrocarbon Processing*, **61**(9), 233～237(1982).
[2.60] 姜圣阶等编著，《合成氨工学》，第二卷，136～139 页，化学工业出版社，北京，1976 年。
[2.61] 同[2.9]，243～246 页。
[2.62] A. V. 斯拉克、G. R. 詹姆斯主编，大连工学院外文师资班译，《合成氨》，第二分册，21～26 页，化学工业出版社，北京，1979 年。
[2.63] Larry, B., *Chem. Eng.*, **89**(23), 155(1971).
[2.64] Newsome, D. S., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **21**(2), 275～318(1980).
[2.65] 上海化工学院无机化工教研组，化肥工业，(4)，1～3(1979)(内部刊物)。
[2.66] 同[2.4]，119～123 页。
[2.67] 井上辰雄，硫安技术，**17** (2)，1(1964)；**18** (2)，12 (1965).
[2.68] Atwood, K. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1600(1950).
[2.69] Чередник, Е. М., Морозов, Н. М., Темкин, М. Е., Кинетика и Катализ, **10** (3), 603 (1969).
[2.70] Moe, J. M., *Chem. Eng. Prog.*, **58**(3), 33(1962).
[2.71] Moe, J. M., "Symposium on Production of Hydrogen, Division of Petroleum Chemistry", American Chemical Society, Sept. 8～13, 1963.
[2.71a] 同[1.2]，126 页。
[2.72] 李绍芬、秦公盈，《水煤气与半水煤气转化器的计算》，108～110 页，化学工业出版社，北京，1968 年。
[2.73] 同[2.7]，143～148 页。
[2.74] 鲁南化肥厂、山东省化工设计院编，《原料气净化工艺与操作》，78～79 页，化学工业出版社，北京，1980 年。
[2.75] Lundbery, W. C., "Ammonia Plant Safety", vol. 21, p. 105, 1979.
[2.76] Carstensen, K. H., Hansen, J. B., "AIchE Ammonia Safety Symposium", No. 240, 1989.
[2.77] Dybkjaer, J., Bohlbro, H., "Ammonia Plant Safety", vol. 21, p. 145, 1979.
[2.78] *Nitrogen*, (168), 29～37(1987).
[2.79] *Chem. Eng. World*, **14**(4), 69～71(1989).
[2.80] 李仕禄，氮肥设计，(5)，18～28(1990)(内部刊物)。
[2.81] 同[2.60]，100～126 页。
[2.82] Kohl, A. L., Reiesenfeild, F. C., "Gas Purification", 3rd ed., pp. 102～128, Gulf Publishing Company, 1979.
[2.83] "Handbook of Gasifers and Gas Treatment Systems", pp. 113～134, Dravo Corporation, 1976.

[2.84] Nicklin,T.,Branner,E.,*Inst. Gas Engrs. J.*,1(8),523～559(1961).
[2.85] Evans,T.M.,*American Gas Assoc.*,580～586(1985).
[2.86] Wilson,B.M.,Newell,R.D.,*Chem. Eng. Proc.*,(10),40～47(1984).
[2.87] *Sulfur*,(186),9～10,30～31(1986).
[2.88] Heisel, M. P., *Hydrocarbon Processing*, **66** (4), 35～37 (1987).
[2.89] Weber, G., *Linder Ber. Tech. Wiss.*, (62), 39～47 (1988).
[2.90] Weber,G.,*Chem. Ing. Tech.*,**60**(9),718～719(1988).
[2.91] 杨树卿等,东北师大学报(自然科学版),(1),1～32(1990)。
[2.92] 靳正明,化肥工业,(3),31～32(1990)(内部刊物)。
[2.93] 杨树卿,化肥工业,(6),52～53(1987)(内部刊物)。
[2.94] 广西上封氮肥厂,化肥工业,(6),5～10(1978)(内部刊物)。
[2.95] 广西化工研究所,广西化工技术,(3),6～10(1978)(内部刊物)。
[2.96] 王喜昌,化肥工业,(6),28～30(1990)(内部刊物)。
[2.97] 中氮肥,(2),16～21(1989)(内部刊物)。
[2.98] Reinhardt,K.,*Energie Technik*,**8**(10),454(1956).
[2.99] 陈广爱、周协海、古启贤,《小合成氨工艺学》,167～178页,江苏科学技术出版社,南京,1978年。
[2.100] 施亚钧等编,《气体脱硫》,144～164页,上海科学技术出版社,上海,1986年。
[2.101] 宋平生,化肥工业,(4),14～17(1988)(内部刊物)。
[2.102] *Hydrocarbon Process*,**61**(3),169～172(1982).
[2.103] Hardison,L.C.,*Hydrocarbon Processing*,**64**(4),70～71(1985).
[2.104] US 4332781(1982).
[2.105] 中氮肥,(2),6～10(1989)(内部刊物)。
[2.106] US 1783901(1930).
[2.107] Lee,J.I.,Otto,F.D.,Mather,A.E.,*J. Chem. Eng. Data*,**21**(2),161(1975);**17**(4),465(1972).
[2.108] Lawson,J.D.,Garst,A.W.,*J. Chem. Eng. Data*,**21**(1),20(1976).
[2.109] *Nitrogen*,(102),40(1976).
[2.110] Butwell,K.F.,*Chem. Eng. Prog.*,**69**(2),57～61(1973).
[2.111] *Nitrogen*,(96),33(1975).
[2.112] Butwell,K.F. et al.,"Ammonia Plant Safety",vol. 21, p. 156,1979.
[2.113] Butwell,K.F.,Kubek,D.J.,*Hydrocarbon Processing*,**56**(10),173(1977).
[2.114] Kosseim, A. J., *Oil & Gas J.*, **82** (12), 174～178 (1984).
[2.115] Hopter,W.,*Chem. Eng.*,**51**(2),160～161(1988).
[2.116] Ouwerkerk,C.,*Hydrocarbon Processing*,**57**(4),89(1978).
[2.117] GB 725000(1955).
[2.118] Keut, R. L., *Hydrocarbon Processing*, **55** (2), 87～90 (1976).
[2.119] Astarita,G.W. et al.,*Chem. Eng. Sci.*,**36**(3),581～587(1981).
[2.120] Leder,F.,*Chem. Eng. Sci.*,**26**(6),1381(1971).
[2.121] Tosh,J.S. et al.,*US Bur. Mines Rept. Invest.*, (54), 84 (1959).
[2.122] Bocard, J. P., Mayland,B.J.,*Hydrocarbon Process*,**41**(4),128～132(1962).
[2.123] Mapstone, G.E., *Hydrocarbon Processing*, **45**(3), 145～148(1966).
[2.124] Tseng,P.C.,*AIChE J.*,**36**(6),922～931(1988).
[2.125] Yih Siu Ming,*Chem. Eng. J.* (Lausanre),**39**(27),65～72(1987).
[2.126] GB 1084526(1968).
[2.127] US 4610810(1979).
[2.128] Meibner, H. et al., "Nitrogen '91', Int. Conf. Copenhagen", pp. 151～164, 1991.
[2.129] Carbs,L.E.,"Ammonia Plant Safety",vol. 22,pp. 185～193,1980.
[2.130] GB 2037723(1980).
[2.131] 山东鲁南化肥厂,化肥工业,(4),3～9(1977);(5～6),76(1976)(内部刊物)。
[2.132] 杨弄平,大氮肥,(5),336～339(1989)(内部刊物)。
[2.133] CN 8510385—5(1985).
[2.134] 朱世勇,化肥与催化,(4),27～31(1988)(内部刊物)。
[2.135] Shiyung Zhu, "Nitrogen '91', Int. Conf. Copenhagen, Preprints", pp. 141～150,1991.
[2.136] 四川化工厂,化肥工业,(5～6),50(1976)(内部刊物)。
[2.137] 涂晋林等,大氮肥,(增刊),31～50(1982)(内部刊物)。
[2.138] 四川化工总厂,大氮肥,(5),17(1983)(内部刊物)。
[2.139] Sartori,G.,*Ind. Eng. Chem. Fundam.*,(22),239～249(1983).
[2.140] Say,G.R.,*Chem. Eng. Prog.*,(10),72～77(1984).
[2.141] US 4112050(1978).
[2.142] Sartori,G.,*Sep. Purification Methods*,**16**(2),171～200(1987).
[2.143] Chakraborty,A.K.,*Chem. Eng. Sci.*,**41**(4),997～1003(1986).
[2.144] *Chem. Eng. Commun.*,(64),105～111(1988).
[2.145] 朱世勇,大氮肥,(4),295～300(1989)(内部刊物)。
[2.146] *Oil & Gas J.*,**76**,29,71～73(1978).
[2.147] 同[1.2],115页。
[2.148] Meissher,R.E. et al.,*Oil & Gas J.*,**81**(7),55(1983).
[2.149] Volkamer,K. et al.,*Plant Oper. Prog.*,**1**(2),134(1982).
[2.150] Volkamer, K. et al., "Fertilizer '83', British Sulphur Corp. 7th Int. Conf., London", p. 139, 1983.
[2.151] Jou,F.Y.,*Ind. Eng. Chem. Process Design and Development*,

21,539～544(1982).
[2.152] Ghawas, R. J., *Chem. Eng. Data*, 34 (4), 385～391 (1989).
[2.153] Jou,F. Y., *Energy Process Can.*, 76(4),31～34(1987).
[2.154] Gerhardt,W., Hefner,W., "AIChE Ammonia Symposium",Denyer,Colorado,Aug. 22～24,1988.
[2.155] T. A. 谢苗诺娃、И. Л. 列伊捷斯著，朱世勇等译，《工艺气体的净化》，76～79 页，化学工业出版社，北京，1982 年。
[2.156] 化肥工业，(4)，1～6(1978)。
[2.157] Hoogendoorn,J. C., Solomon,J. M., *Br. Chem. Eng.*, 2 (5),238～244(1957).
[2.158] Gehard,R., "Linde Reports on Science and Technology", No. 18,pp. 7～15,1973.
[2.159] August Kruis,Waler Scholz,"Linde Berichte aus Technic und Wissenschaft",No. 17,pp. 15～25,1964.
[2.160] Rainer Zeleer, "Linde Reports on Science and Technology",No. 30,pp. 3～8,1979.
[2.161] Kutsher,G. S., Smith,G. A., Greene,P. A., *Oil & Gas J.*, 65(12),116～118(1967).
[2.162] Judd,D. K., *Hydrocarbon Processing*,57(4),122(1978).
[2.163] Swanson, C. G., Burkhard, F. C., "Ammonia Plant Safety",vol. 24,p. 16,1984.
[2.164] Raney,D. R., *Hydrocarbon Processing*,55(4),73～75 (1976).
[2.165] Sweny,J. W., Valentine,J. P., *Chem. Eng.*, 77(19),54 ～56(1970).
[2.166] Judd,D. K., *Oil & Gas J.*, 76(19),247～258(1978).
[2.167] Valentine,J. P., *Oil & Gas J.*, 72(46),60～62(1974).
[2.168] *Chem. Econ. Eng. Rev.*, 12(6～7),33～36(1980).
[2.169] *Energy Progress*,(2),67～70(1988).
[2.170] Shah, V. A., *Hydrocarbon Processing*, 67 (3), 43～46 (1988).
[2.171] US 4741745(1988).
[2.172] *Oil & Gas J.*, 80(3),66～70(1980).
[2.173] Kohl,A. L., Buckinghan,P. A., *Pet. Refiner*, 39(5),193 ～196(1960).
[2.174] Bogart,J. P., *Hydrocarbon Processing*,57(4),145～151 (1978).
[2.175] Lewis, J. L., Truby, H. A., *Hydrocarbon Processing*, 58 (4), 112 (1979).
[2.176] шахова,С. Ф., Хим. Пром., (1),753～754(1966).
[2.177] Lee,J. J., *Can. J. Chem Eng.*, 55(6),751～756(1977).
[2.178] Мелер,А. П., ЖФХ,48(8),1985～1987(1974).
[2.179] 同[2.60]，288～292 页。
[2.180] Dunn,C. L. et al., *Hydrocarbon Processing*,43(4),150～ 154(1964).
[2.181] Curtis,H. A., "Fixed Nitrogen",p. 88,Reninhod,New York,1932.
[2.182] E. 布拉夏克等著，赵修仁等译，《固定氮工艺学·合成氨》，上册，235 页，中国工业出版社，北京，1963 年。
[2.183] Allen,D. H., Yen,W. H., *Chem. Eng. Prog.*, 69(1),75 (1973).
[2.184] 同[1.3]，584 页。
[2.185] 江崎正直，化学装置，14(11)，20(1972).
[2.186] Fabian,R., Foerg,W., *Process Eng.*, (Sep.),89～91 (1974).
[2.187] *Nitrogen*,(100),71～75(1976).
[2.188] *Nitrogen*,(151),30～36(1984).
[2.189] *Nitrogen*,(113),34(1978).
[2.190] Colby,J. H., White,G. A., "Ammonia Plant Safety", vol. 21,p. 138,1989.
[2.191] Chari,K. S., *Chem. Age*(India),28(8),689(1978).
[2.192] アソモニアと工業，33(1)，17～22(1980).
[2.193] 姜圣阶等编著，《合成氨工学》，第三卷，11～16 页，化学工业出版社，北京，1977 年。
[2.194] 郁永章主编，《活塞式压缩机》，12～120 页，机械工业出版社，重庆，1982 年。
[2.195] A. V. 斯拉克、G. R. 詹姆斯主编，大连工学院无机化工教研室译，《合成氨》，第三分册，4～60 页，化学工业出版社，北京，1980 年。
[2.196] 徐忠主编，《离心式压缩机原理》，修订本，6 页，7 页，128～149 页，机械工业出版社，北京，1990 年。
[2.197] 同[2.193]，131～138 页。
[2.198] 同[2.7]，249～252 页。
[2.199] Haber,F. et al., *Z. Elektrochem.*, 21,89(1915).
[2.200] Larson,A. T., Dodge,R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 45,2918 (1923).
[2.201] 同[2.200]，46,367(1924).
[2.202] Nielson,A., "An Investigation on Promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia",3rd ed., chap. 6, Jul. Gjellerups Forlug,Copenhagen,1968.
[2.203] Симумин,П. А. идр., "Справочник Азотчика",Том. 1, 1967.
[2.204] Gillespie,L. J., *J. Mathematical and Physics*,4,84(1925).
[2.205] Gillespie, L. J., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 11, 73 (1925).
[2.206] Gillespie,L. J. et al., *Phys. Rev.*, 36,743(1930).
[2.207] Harrisen,R. H. et al., *Chem. Eng. Prog.*, 49,349(1953).
[2.208] Peter,S. et al., *Chem. Eng. Tech.*, 45(9,10),573(1973).
[2.209] C. H. 什兹著，化学工业部对外联络局翻译处译，《合成气及固定氮生产的工艺过程和设备》，180～182 页，中国工业出版社，北京，1965 年。
[2.210] Bergans,D. J. et al., "Synthesis of Ammonia",pp. 10～ 31,1971.
[2.211] 同[2.182]，245 页。
[2.212] 中国环球化学工业工程公司主编，《氮肥工艺设计手册·气体压缩，氨合成，甲醇合成》，69～252 页，化学工业出版社，北京，1989 年。

[2.213] Казарновский, Я. С. идр, ЖФХ., 15, 966(1941).
[2.214] 同[2.213], 18, 392(1945).
[2.215] Темкин, М. И. идр., ЖФХ., 13, 851(1939).
[2.216] Темкин, М. И. идр., *Acta Physicochim* (USSR), 12, 327 (1940).
[2.217] 同[2.195], 60～162 页, 204～252 页.
[2.218] 同[2.215], 24, 1312(1950).
[2.219] Темкин, М. И. идр., Кин. И Кат., 4, 565(1963).
[2.220] Сидоров, И. П., ЖФХ., 21, 1177(1947).
[2.221] Сидоров, И. П. идр., "Тр. гиап", No. 6, 1956.
[2.222] Ozaki, A. et al., *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 258, 48 (1960).
[2.223] Nielson, A. et al., *J. Catalysis*, 3, 68(1964).
[2.224] 朱炳辰主编,《无机化工反应工程》,第六章,化学工业出版社,北京,1981 年。
[2.225] Baddour, R. F. et al., *Chem. Eng. Sci.*, 20, 281～289 (1965).
[2.226] 应卫勇等,化学反应工程与工艺,4(3),55(1988)。
[2.227] 房鼎业,氮肥设计,(1),14(1981)(内部刊物)。
[2.228] Русов, М. Т. идр., *Т. О. Х. Т.*, 5(3), 382～387 (1971).
[2.229] Бесков, В. С. идр., *Т. О. Х. Т.*, 5(4), 537～541 (1971).
[2.230] Hlavacek, V. et al., *Chem. Eng. Sci.*, 27, 177(1972).
[2.231] 房鼎业,中氮肥,(3),1(1982)(内部刊物)。
[2.232] 同[2.195], 127～134 页。
[2.233] Quartulli, O. J. et al., *Hydrocarbon Processing*, 47(11), 153(1968).
[2.234] 黄鸿宁,氮肥设计,(4),45(1986)(内部刊物)。
[2.235] 李琼玖等,大氮肥,(6),437(1990)(内部刊物)。
[2.236] 化学工业部第四设计院编,《氨合成塔》,第 2～4 章,第 7 章,第 11 章,石油化学工业出版社,北京,1977 年。
[2.237] Murthg, C. L. N., *Fertilizer News*, 33(5), 53～58 (1988).
[2.238] Taglor, H. S. et al., *J. Am. Chem. Sci.*, 57, 660(1935).
[2.239] Emmtt, P. H. et al., *J. Am. Chem. Sci.*, 55, 1738(1933).
[2.240] 姚佩芳等,化学反应工程与工艺,2(3),54(1986);陈劲松等,化学反应工程与工艺,3(4),64(1987)。
[2.241] Robert, C. R. et al., *Ind. Eng. Chem. Process Design & Development*, 19(4), 580(1980).
[2.242] *Nitrogen*, (122), 33～40(1979).
[2.243] Carra, D. S. et al., *Chem. Eng.* (*NY*), 70, 126(1963).
[2.244] Pagani, C. et al., *Chem. Age of India*, 33(1), 127～130 (1982).
[2.245] Guacci, U., *Ind. Eng. Chem. Process Design & Development*, 17(2), 166～170(1977).
[2.246] 同[1.2], 230～235 页。
[2.247] 余祖熙等,《1959 年全国催化研究工作报告会会刊》,13～18 页,1959 年(内部资料)。
[2.248] 郑钦予,氮肥设计,(2),2(1989)(内部刊物)。
[2.249] 洪才兴,化肥与催化,(2),57(1984)(内部刊物)。
[2.250] 陈以楹,氮肥设计,(5),3(1982);(4),3(1985)(内部刊物)。
[2.251] 番禺化肥厂,氮肥设计,(5),9(1982)(内部刊物)。
[2.252] 乌拉尔化肥厂,氮肥设计,(4),33(1985)(内部刊物)。
[2.253] Zardi, U., *Fertilizer News*, 32(12), 19～26(1987).
[2.254] 同[1.2], 182 页, 183 页。
[2.255] 李素芝等,大氮肥,(2),126(1986)(内部刊物)。
[2.256] 陈建存,化工与通用机械,(8),44(1974)。
[2.257] Robers, M. P., "ICI/CFDCT Tech. Symp.", p. 3, p. 4, pp. 18～20, 1989.
[2.258] 王锡培等,化学工程,(6),55(1979)(内部刊物)。
[2.259] *Nitrogen*, (168), 43(1987).
[2.260] Haynel, W., *Chem. Eng*(*NY*), 69(11), 72(1962).
[2.261] 王荣贵,氮肥设计,(4),2(1989)(内部刊物)。
[2.262] *Nitrogen*, (101), 42(1976); (140), 30～47(1982).
[2.263] *European Chemical News*, 36(967), 16～17(1981).
[2.264] 杨振奎,氮肥设计,(5),8(1988);(6),2(1989)(内部刊物)。
[2.265] Larson, A. T. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 47(4), 1015 (1925).
[2.266] 薛士栋等,氮肥设计,(5),31(1978)(内部刊物)。
[2.267] 徐荣鼎,氮肥设计,(1),17(1977);(2),19(1977)(内部刊物)。
[2.268] *Nitrogen*, (169), 31～32(1987).
[2.269] 同[2.268], (182), 25～32(1989).
[2.270] Pagani, G. et al., *Hydrocarbon Processing*, 51(7), 106～110(1972).
[2.271] 李仕禄,氮肥设计,(3),27(1976)(内部刊物)。
[2.272] 同[1.2], 252 页。
[2.273] 兴平化肥厂,化肥工业,(2),25(1974)(内部刊物)。
[2.274] 汪绍昆,南京化工学院院报,(2),128(1979)。
[2.275] 李爱清,化肥工业,(2),26(1982)(内部刊物)。
[2.276] Mazand, J. P., *Information Chime*, (188), 199～145 (1979).
[2.277] Alesandrini, C. G. et al., *Ind. Eng. Chem. Process Design and Development*, 11(2), 243(1972).
[2.278] *Nitrogen*, (102), 35(1976).
[2.279] 同[2.278], (176), 25～32(1988).
[2.280] 南京化学工业公司氮肥厂,化肥工业,(5),33(1974)(内部刊物)。
[2.281] James, G. R., *Chem. Eng. Processing*, 80(6), 33～38 (1984).
[2.282] 朱振法,氮肥设计,(1),14(1984)(内部刊物)。
[2.283] 曾阳,化肥工业,(2), 53～57(1981)(内部刊物);大氮肥(5),435(1986)(内部刊物)。
[2.284] *Nitrogen*, (121), 37～43(1979).
[2.285] Carr, F., *Hydrocarbon Processing*, 58(3), 119～122

(1979).
[2.286] Maclean, D. L. et al., *Chem. Eng. Prog.*, 76(3), 98～104 (1980).
[2.287] 王学松，化工进展，(1)，9(1985)。
[2.288] Maclean, D. L. et al., *Chem. Eng.*, 87(4), 54(1982).
[2.289] US 4687498(1987), Maclean, D. L. (Boc Group, Inc.).
[2.290] 杨慧宝，化工设备设计，(1)，9(1991)。
[2.291] Graffen, H., Spahn, H., *Chem. Ing. Techn.*, 39(9～10), 525～530(1967); Vitovec, F. H., *Proc. API*, 44(III), 179～188(1964).
[2.292] Mittasch, A., *Adv. in Cat.*, 2, 82～103(1950).
[2.293] 赵骥，《催化剂技术交流研讨会论文选集》，27～47页，南京化学工业(集团)公司联合催化剂公司，南京，1990年(内部资料)。
[2.294] Hoffman, H. L., *Hydrocarbon Process.*, (2), 43(1988).
[2.295] 同[1.2]，197～236页。
[2.296] Goodman, D. R., *Chem. Eng(London)*, (353), 91～94 (1980).
[2.297] 同[2.9]，82～105页。
[2.298] Schuman, S. G., Shalit, H., *Catal. Rev.*, 4(2), 245～249 (1970).
[2.299] 石油化学工业部石油化工科学研究院，《化肥催化剂使用说明书》，石油化学工业出版社，1976年。
[2.300] 同[2.4]，52页。
[2.301] 同[2.155]，206～225页。
[2.302] 栗日学，触媒，11(2)，1～6(1969).
[2.303] Richardson, J. T., *Ind. Eng. Chem.*, (3), 154(1964).
[2.304] Emmiett, P. H., *Catalysis*, 5, 12(1957).
[2.305] *Nitrogen*, (72), 34～36(1971).
[2.306] 同[1.2]，212页。
[2.307] 梅村纯郎，触媒，9(4)，223～234(1962).
[2.308] US 1128804(1913).
[2.309] 冯孝庭，《中国化工学会化肥学会论文选编》，5～10页，中国化工学会化肥学会，1985年(内部资料)。
[2.310] 胜利石油化工总厂科学研究所，胜利石油化工，(3)，1(1979)(内部刊物)。
[2.311] 同[2.9]，206～222页。
[2.312] 竹村安弘，森田义郎，山本雄一，工業化学雑誌，70(3)，231～240(1967).
[2.313] 大连工学院译，《CIC技术数据手册》，1975年(内部资料)。
[2.314] 西南化工研究院，《转化催化剂中 K_2O 和 Na_2O 含量的讨论》，西南化工研究院，1980年(内部资料)。
[2.315] 同[2.24]，125页。
[2.316] 森田茂，井上俊远，工業化学雑誌，68(4)，659 (1965).
[2.317] 白崎高保，滕尚三，"触媒调制"，第一版，pp. 244～264，讲谈社，1974.
[2.318] 西南化工研究院，《第九届全国合成氨装置技术年会资料：Z111低水碳比转化催化催化剂工业开发应用》，1988年(内部资料)。
[2.319] 同[2.8]，250页。
[2.320] 胡少光，《西南"重荷型"大氮肥技术交流协作网第二届技术年会资料·CN-16多孔型转化催化剂》，西南化工研究院，1991年(内部资料)。
[2.321] Andrew, S. P. S., *Chem. Eng.*, (303), 664(1975).
[2.322] 王遵宏等，大氮肥，(6)，401～406(1990)(内部刊物)。
[2.323] 同[2.4]，105～126页。
[2.324] 谭中兴，大氮肥，(4)，243(1987)(内部刊物)。
[2.325] 化学工业部化肥工业研究所，化肥与催化，(1)，68～74(1976)(内部刊物)。
[2.326] 潘章文，化肥与催化，(1)，1～5(1987)(内部刊物)。
[2.327] 陆克勇、赵学信，《B301及SB系列耐硫变换催化剂》，上海化工研究院、化学工业部氮肥设计中心，1991年(内部资料)。
[2.328] 孔渝华等，《B302Q球型变温(耐硫)变换催化剂》，湖北省化学研究所、化学工业部氮肥设计中心，1991年(内部资料)。
[2.329] 同[2.9]，269～322页。
[2.330] 孙茂起，大氮肥，(2)，108～118(1991)(内部刊物)。
[2.331] 孙锦宜，化肥与催化，(3)，18～30(1989)(内部刊物)。
[2.332] Young, P. W., Clark, C. B., *Chem. Eng. Prog.*, 69(5), 69～74(1973).
[2.333] 王中亮，大氮肥，(5)，355～358(1989)(内部刊物)。
[2.334] Vannice, M. A., *J. Cat.*, (3), 462～473(1975).
[2.335] 同[2.9]，323～360页。
[2.336] Maxted, E. B., *Adv. in Catal.*, (3), 129～176(1951).
[2.337] Fleming, H. W., *Chem. Eng. Prog.*, 72(2), 56～58 (1976).
[2.338] Roserup-Nielson, J. R., *J. Cat.*, (21), 171～178 (1971).
[2.339] 江崎正直，化学装置，14(11)，20～24(1972).
[2.340] 同[2.9]，361～398页。
[2.341] Dumisic, J. A., Topse, H., *J. Cat.*, (37), 503(1975).
[2.342] Sze, M. C., *Hydrocarbon Processing*, 56(12), 127(1977).
[2.343] 邢麟，化肥工业译丛，(2)，31～37(1990)。
[2.344] *Hydrocarbon Processing*, 69(12), 40(1990).
[2.345] Spencer, N. P., *J. Cat.*, (74), 129～135(1982).
[2.346] *Nitrogen*, (122), 33～40(1979).
[2.347] ICI/CFDC技术交流会，《ICI公司合成氨和催化剂技术译文集》，1989年。
[2.348] ЕНИКеев, А. Х., Крылова, А. В., Кинетика и Катализ, (3), 139(1962).
[2.349] "Second World Study on the Fertilizer Industry", UNIDO.
[2.350] Kolthoff, P., *Fertilizer News*, 34(12), 21(1989).
[2.351] Livingstone, A. P., *Chem. Eng. Prog.*, 79(5), 62(1983).
[2.352] 伍宏业，化工设计，(5)，1(1991)(内部刊物)。

[2.353] Dybkjaer, I., *Eur. Chem. News*, (Feb. 21), 15(1983) (Fertilizers 83 Suppl.).
[2.354] Dybkjaer, I., in More, A. I. (ed.), "Proc. Br. Sulphur Corp. Int. Conf. Fert. Technol. 4th(London), 1981", pp. 503～525, 1982.
[2.355] Nielsen, A. et al., *Plant Oper. Prog.*, 1(3), 186(1982).
[2.356] Kitchen, D. et al., "ICI/CFIXC Tech. Symp.", Apr., 1989(Shangshi, China).
[2.357] Carstensen, J. H., *Hydrocarbon Process*, **69**(3), 57 (1990).
[2.358] 荣德显，中氮肥，(2)，1(1982)(内部刊物)。
[2.359] Butwell, K. F. et al., "Ammonia Plant Safety", vol. 21, p. 156, 1979; *Chem. Eng. Prog.*, **75**(2), 75(1979).
[2.360] Bartoo, R. K., Ruzicko, S. J., "Proc. Br. Snlphur Corp. Int. Conf. Fert. Technol. 7th (London)1983", p. 129, 1983.
[2.361] *Nitrogen*, (180), 20(1989); US 4702808(1987).
[2.362] Volkamer, K. et al., *Plant Oper. Prog.*, 1(2), 134(1982).
[2.363] *Nitrogen*, (193), 17(1991).
[2.364] Saviano, F. et al., *Hydrocarbon Processing*, **60**(7), 99 (1981).
[2.365] Brown, F. C., "Proceedings", No. 218, The Fertilizer Society, London, 1983; *Nitrogen*, (141), 37(1983); *Hydrocarbon Processing*, **62**(11), 80(1983).
[3.1] 刘伯举，氮肥设计，(1)，18(1984)(内部刊物)。
[3.2] 侯方钧，氮肥设计，(5)，21(1984)(内部刊物)。
[3.3] Pagani, G., Zardi, U., *Hydrocarbon Processing*, (November), (1972).
[3.4] 陶谋鑫，氮肥设计，(1)，17(1985)(内部刊物)。
[3.5] 周艾劳、王慧中、顾宗勤，化工技术经济，(3)1986。
[4.1] 化学工业部化工产品标准审查委员会编，《化肥标准汇编(1990年)》，31页，中国标准出版社，北京，1991年。
[4.2] 同[4.1]，273～286页。
[5.1] 文安贵、章洪惠编，《化工工人安全卫生培训教材·中小氮肥》，第1版，207～228页，化学工业出版社，北京，1988年。
[5.2] Topping, D. C., Visek, W. J., *J. Nat.*, (106), 1583 (1976).
[5.3] Tooth, B., *Int. J. Cancer.*, (9), 109(1972).
[5.4] Litten Bionetics, *NTIS PB*-245, 506, Washington, D. C. (1975).
[5.5] Jacobs, M. B., "The Analytical Toxicology of Industrial Inorganic Poisons, 509 Interscience", p. 797, Wiley Co., N. Y., 1967.
[5.6] Alpatov, I. M., *Prom. Toksikol., L. Klinika Prof. Zabol. Klin. Etiol.*, (200), 798(1962).
[5.7] Matt, L., *Med. Inaugural Diss.*, 799, Wiirzburg. (1889).
[5.8] Fieldner, A. C. S. et al., in Zndrev. (ed.), "Noxious Gases, 125", p. 800, Reinhold Co., N. Y., 1943.
[5.9] Silvermanr, L. et al., *J. Industrial Hydrogen*, (31), 74 (1949).
[5.10] "TA Technichc Anleitung Zur Reinhalthung der Lnft Vom", Dezember, 1923.
[5.11] 同[1.2]，265页，266页。
[5.12] Hale, C. C. et al., "Ammonia Plant Safety", vol. 22, p. 35, 1980.
[5.13] Baldock, P. T., *Chem. Eng. Prog. Loss. Prov.*, (13), 35～12(1980).
[5.14] Greiner, M. L., "Ammonia Plant Safety", vol. 24, p. 109, 1984.
[5.15] *Chem. Eng.*, **95**(6), 20(1922).
[5.16] *Chem. Eng.*, **97**(2), 43(1990).
[5.17] 周玉昆，硫酸工艺，(2)，62(1989)(内部刊物)。
[5.18] 同[5.17]，(1)，52(1991)。
[5.19] 《中国化肥手册》编委会，《中国化肥手册》，91～93页，1992年。
[5.20] Livingstone, J. G. et al., *CEP*, **79**(5), 62(1983).
[5.21] Wakabayashi, T., "*Ammonia Plant Safety*", vol. 20, p. 17, 1972.
[5.22] 孙锦宜，化肥工业，(1)(1990)(内部刊物)。
[6.1] 谢天镛、李玉纯编，《液体肥料》，288页，294页，295页，化学工业出版社，北京，1992年。
[6.2] 联合国工业发展组织编，吕彦杰等译，《化肥手册》，105～117页，中国对外翻译出版公司，北京，1984年。
[6.3] 赵育祥编，《合成氨工艺》，331页，化学工业出版社，北京，1985年。
[6.4] *Nitrogen*, (150), 30(1984).
[6.5] 同[1.2]，257～263页。
[7.1] "Ullmann", 5th ed., vol. A2, p. 229, 1985.
[7.2] 化学经济，**35**(3)，85～89(1988)。
[7.3] 広濑四郎，化学经济，**37**(4)，131～134(1990)。
[7.4] *Nitrogen*, (187), 15～18(1990).
[7.5] "Ullmann", 5th ed., vol. A2, p. 230, 1985.
[7.6] "Chemical Economic Handbook—SRI International 756", 6000D, 1988.
[7.7] 同[7.4]，(187)，36(1990)。
[7.8] *Nitrogen*, (194), 40(1991).
[7.9] 世界化学工业年鉴编辑部编，《世界化学工业年鉴》(1985/1986)，389页，化学工业部科学技术情报研究所，北京，1986年。
[7.10] 同[7.9]，499页，1992年。
[7.11] 《化肥工业年鉴(1987～1988)》，4页，化学工业部上海化工研究院，上海，1988年。
[7.12] 同[7.9]，430页，1992年。
[7.13] 同[7.9]，(1992/1993)，524页，化学工业部中国化工信息中心，北京，1992年。
[7.14] *Nitrogen*, (198), 23(1992).
[7.15] 同[7.13]，115页。
[7.16] *Nitrogen*, (197), 16～17(1992).

[7.17] *Nitrogen*,(152),108～111(1984).
[7.18] 同[7.8],(194),38～39(1991).
[7.19] 同[6.2],91～93页。
[7.20] 佟沛然,章开敏,大氮肥,(1),1～7(1991)(内部刊物)。
[7.21] 同[7.6],6000K—L.
[7.22] 同[7.11],5～7页。
[7.23] 同[7.13],114页。
[7.24] 黄景梁,现代化工,10(5),9～12(1990)。
[8.1] "Ullmann",5th ed.,vol. A2,p. 229,1985.
[8.2] Hopp-Henning,"Handbook of Applied Chemistry",11/3～12,1983.

hechengjiang

合 成 浆 Synthetic Pulp

储秀燕　轻工业部造纸工业科学研究所

1. **概述**…… 913
1.1. 性质…… 913
1.2. 制备…… 914
1.2.1. 熔融纺丝法制合成浆…… 914
1.2.2. 瞬时纺丝法制合成浆…… 914
1.2.3. 直接催化聚合法制合成浆…… 914
1.2.4. 沉析法制合成浆…… 914
1.3. 用途…… 915
2. **聚烯烃合成浆**…… 915
2.1. 性质…… 915
2.2. 制备…… 916
2.2.1. 溶液闪击喷丝法…… 916
2.2.2. 乳液闪击喷丝法…… 916
2.2.3. 熔融挤压法…… 916
2.2.4. 其它制备方法…… 916
2.2.5. 聚烯烃合成浆的改性…… 916
2.3. 用途…… 917
2.3.1. 纸…… 917
2.3.2. 非纸类制品…… 918
3. **聚芳酰胺合成浆**…… 919
3.1. 性质…… 919
3.2. 制备…… 920
3.2.1. 沉析剂…… 920
3.2.2. 沉析设备…… 920
3.3. 用途…… 921
4. **聚砜酰胺合成浆**…… 923
5. **聚噁二唑合成浆**…… 924
6. **其它种类的合成浆**…… 925
6.1. 聚酰亚胺合成浆…… 925
6.2. 聚对亚苯基硫化物合成浆…… 925
6.3. 聚苯并咪唑合成浆…… 925
6.4. 热致变的聚酯浆…… 925
6.5. 液体结晶聚合物合成浆…… 926
参考文献…… 926

1. 概 述

用合成树脂制成的，可悬浮在水中的纤维状物质称为合成浆。合成浆的外观和尺寸类似于打过浆的纤维素纤维，有一定的分丝和帚化程度，其性质与用合成树脂制成的光滑的、棒状的合成纤维有所区别。

纺织工业习惯将纸浆称为浆粕，而合成浆主要应用于造纸工业上，因此，按造纸工业的习惯称之为合成浆。

最早是将纺织工业生产的合成纤维用于湿法造纸，将它与纤维素纤维混合抄纸。随着合成纤维造纸技术的发展，克服了合成纤维高度疏水和不能帚化的困难，发展到可用100%合成纤维湿法抄造合成纤维纸。但由于合成纤维纸或合成纤维与纤维素纤维配抄的纸都存在价格较高、废纸不能回收等问题，目前主要用于制造工业技术用纸，如过滤纸、电绝缘纸和无纺布等[1]。

合成浆的研制成功，为合成树脂用作造纸原料开辟了新的途径。一方面合成浆能够用普通纸机抄纸，不需要增加其它生产设施，生产效率较高；另一方面用合成浆造纸在一定程度上解决了合成材料成本高、其废纸不能回抄的问题；同时也避免了直接采用合成纤维抄纸时，需要对合成纤维进行切短，造成后续加工的若干困难。

1.1. 性 质

合成浆的纤维有一定的长宽比和分丝帚化现象，类似于天然纤维素纤维形态，并且有高达几十 m^2/g 的比表面积和很大的表面能，因此，容易在水中分散成悬浮体。合成浆的ζ-电位（动电位）比较高，大约有－36mV，而一般的化学木浆约为－20～－30mV，所以具有较高的动力学稳定性。

合成浆能够用普通造纸机抄成纸幅，它可以与纤维

素纤维或合成纤维混合抄纸。

1.2. 制 备

1.2.1. 熔融纺丝法制合成浆

利用两种互不相溶的聚合物，经熔融纺丝、拉伸定向，使纤维发生分裂，产生微纤化结构。

该方法是用两种或两种以上互不相溶的热塑性树脂，经熔融纺丝或经挤压设备挤成长纤维或带状薄膜，然后经拉伸定向，冷却固化而制得合成浆。由于纤维或薄膜中有两种互不相溶的树脂，具有较高的撕裂敏感性，在拉伸作用下，纤维结晶易于开裂，从而产生微细纤丝化结构。

此法主要是解决分子定向问题，为了使聚合物分子高度定向，不同的聚合物要求不同的拉伸倍数和拉伸条件，一般拉伸范围为350～500%；有时为了达到强化拉伸的目的，可以拉伸到10～20倍。

拉伸定向的纤维或薄膜经机械切断成0.3～2.5mm长的短纤维。将这样的纤维在水中打浆就能产生帚化，给抄纸操作创造了条件。

许多热塑性聚合物，如聚苯乙烯与聚乙烯、聚苯乙烯与聚丙烯、苯乙烯与乙烯和丙烯腈的共聚物、乙烯与氯乙烯和醋酸乙烯的共聚物、乙烯与氯乙烯和偏氯乙烯的共聚物等都可以用此法制成合成浆。

1.2.2. 瞬时纺丝法制合成浆

利用瞬时纺丝技术，使合成纤维产生大量气孔和缝隙，拉伸后成为泡沫状柔软的纤维，然后经打浆可制得合成浆。

瞬时纺丝技术是高速纺制高强度弹力合成纤维的一种新技术。它的原理是，在一定压力和温度下溶解的聚合物，经喷丝头骤然喷出成丝，由于在喷丝瞬间，树脂从高压区域喷向低压区域，溶剂迅速蒸发，在纤维中产生大量气孔，使纤维富有弹性。瞬时纺丝法的纺丝速度很高，可以达到1500m/min。

采用瞬时纺丝技术，应当具备以下三个条件：

(1) 溶剂的沸点至少应低于聚合物的熔点25℃，而聚合物在溶剂沸点时不会溶解；

(2) 温度必须高于溶剂沸点，方能溶解聚合物，构成聚合物溶液，而当压力下降时，在溶液中又产生大量气泡；

(3) 使聚合物溶液保持稳态，再令其通过喷丝孔，高速喷向低压区域。

由瞬时纺丝法纺出的纤维一般为呈海绵状且柔软的长丝纤维，经拉伸后，纤维上的小孔沿着纤维长轴方向扩展，产生大量裂缝。经切断打浆就成为具有一定帚化的合成浆。

1.2.3. 直接催化聚合法制合成浆

在一定的温度、压力和催化剂存在条件下，对烯烃单体施以剪切力，即可在反应系统中直接催化聚合，制成合成浆。

此法目前应用于乙烯或丙烯单体，经催化聚合成聚乙烯或聚丙烯合成浆。

烯烃合成浆的聚合条件与乙烯或丙烯低压聚合条件相似，即在0.1～1MPa压力和60～80℃温度下，以庚烷等为溶剂，用齐格勒催化剂（三氯化钛或四氯化钛和烷基铝化合物）催化聚合而成。但制合成浆时应在聚合过程中施以0.5～7.5kgf/m^{2}的剪切力。此外，反应系统中的溶剂应当能使纤维发生一定的溶胀，溶剂的溶解度参数应与聚烯烃的溶解度参数相近。

浆料的纤维长度可以在纤维形成工艺中加以控制。用于造纸的聚烯烃合成浆的平均长度一般不应小于1.0mm。

1.2.4. 沉析法制合成浆

把聚合物溶液加入到不断剧烈搅拌的沉析剂中，使沉析的聚合物在剪切力作用下，迅速被撕裂成纸浆状的沉析纤维（fibrid）。

沉析纤维具有天然纤维素纤维的形态，表面积达2m^2/g以上，且吸水能力高，可以在普通纸机上抄成纸张。

几乎所有热塑性聚合物都可以用来制造沉析纤维。例如，聚丙烯腈、丙烯腈与甲基丙烯酸酯或氯乙烯的共聚体、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚三氟氯乙烯、聚乙烯醇、聚酰胺、芳香聚酰胺、聚砜酰胺、聚噁二唑、聚酯、聚氨基甲酸酯和缩聚弹性体等。

制造沉析纤维的方法又分为以下两种。

(1) 由界面缩聚方法制造。界面缩聚是一种在两相界面上进行的缩聚反应。例如，光气与双酚A在气-液界面上缩聚成聚碳酸酯。如果在剪切力作用下进行界面缩聚，所生成的聚合物就会立即被撕裂成沉析纤维。本法主要用于制造聚酰胺、聚芳酰胺的沉析纤维。

(2) 把聚合物溶液加到不断剧烈搅拌的沉析剂中，使沉析出的聚合物在剪切力作用下迅速被撕裂成沉析纤维。聚噁二唑、聚砜酰胺等沉析纤维均可用此法制造。

溶剂和沉析剂对沉析纤维的形态有很大影响，必须根据它们对聚合物的溶解特性和粘度、回收难易和毒性等因素来选择。常用的溶剂是极性溶剂，如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、间甲酚、甲酸、硫酸等。聚合物溶液浓度应不低于5%，粘度应在0.01～30Pa·s(10～3×10^{4}cP)之间。

常用的沉析剂是水、甘油、乙二醇、乙醇、醚类和混合沉析剂，其中比较重要的有水-甘油、水-乙二醇、丙

酮-乙烷等。水是既经济又方便的沉析剂，但聚合物在水中沉析很快，不易获得纤维状的沉析物。因此，水-有机溶剂沉析剂是目前使用广泛、效果较好的沉析剂。此外，也可以采用在较高温度下能够溶解聚合物，而在较低温度或室温下能析出聚合物的溶剂。也就是说，只要控制温度，该种溶剂既能起溶解作用又能作为沉析剂使用。属于这样的溶剂/沉析剂体系的有乙二醇-聚酰胺、二甲苯-聚乙烯、亚乙基砜-聚酯等。

用于制造沉析纤维的设备主要有高速搅拌器、管形沉析纤维制备装置和环形喷射装置等。其中以高速搅拌器最常用，其转速高达10000r/min以上，降低聚合物溶液的粘度或增加沉析剂的粘度都能增强搅拌器的剪切效率。改变搅拌速度和搅拌时间，可以控制沉析纤维的大小和分丝帚化程度。

除了以上四种合成浆的制造方法外，还有一些其它方法，请参阅有关文献。

在这四种制造合成浆的方法中，第1、2种方法主要是利用合成纤维纺丝技术和设备，其制得产品纤维定向度高，因而强度也较大；其中用第2种方法制得的纤维比较柔软，可以抄成柔软而富有弹性的纸页。此外，在聚合物中还可以加入增塑剂、抗静电剂、抗氧化剂等，以改善纸页的性能。

第3种方法是利用石油化学工业大量生产的乙烯或丙烯，直接聚合成合成浆；其制造成本较低，工艺流程简单，是一种比较好的方法。目前，合成浆的发展大多趋向采用这种方法，以制造价格低廉的乙烯或丙烯合成浆。据报道，今后也可望采用本法制造其它聚合物的合成浆。

第4种方法可用于各种热塑性聚合物。在聚合物溶液中，还可以加入各种添加剂来改进纸页性能。还可以用几种聚合物的混合溶液进行共沉析，制成混合聚合物的合成浆，使纸页兼有多种聚合物的特性。但是此法消耗溶剂和沉析剂较多，回收比较困难[2]。目前此法多用于制造芳香聚酰胺、聚砜酰胺、聚噁二唑等合成浆，用以制造耐高温的绝缘纸等。

合成浆可以用一般的分散设备（如水力碎浆机）分散成水悬浮液。合成浆经打浆可使纤维变短；用第1、2种方法制造的合成浆通过打浆，还可将纤维撕裂，达到分丝帚化的目的。

合成浆可以进行配浆、施胶，也可以加矾土和增强剂，来达到改善纸页性能的目的。由于合成浆有较大的比表面积，添加剂在浆料中能很好地保留下来。

合成浆可以用普通纸机抄纸，但它们有较快的滤水性能，因此，应当降低网前箱浆料的浓度，并采用斜网（倾斜度约20°～45°）抄造，以改善纸页匀度。合成浆的纸幅干燥较快，尺寸稳定性好，具有较高的可压缩性，只要改变处理的压力和温度就可以控制纸页的紧度和疏松性。

合成浆是由热塑性聚合物制造的，对温度的影响比较敏感。纸页的强度、光学性能和施胶度会随热处理温度而有所变化。我们也可以利用聚合物的这种特性来制造具有独特性能的纸张。

热压成型是合成浆造纸工艺中一个重要步骤，热压成型条件直接影响到纸张的性能。热压处理的目的，是使纤维局部软化，在压力下使纤维与纤维互相粘合起来。但处理温度过高、压力过大或处理时间过长，都会使合成浆聚合物发生降解，甚至使合成浆出现熔融，而使纸页性能变坏。因此，必须根据聚合物的种类和性质，严格控制热处理温度、压力和时间。

1.3. 用　途

由于用聚乙烯和聚丙烯树脂可以制成细纤丝化的合成浆，使人们增加了对合成浆的兴趣[3]。当合成浆与化学木浆配合使用时，滤水性能及干燥速度均比单独使用化学木浆有所提高，有利于改进纸张的松厚度、亮度和不透明度，并赋予纸页以热封性能。

由于合成浆能改善纸张的光学性能，因此可以用来配抄书写纸和印刷纸。

由于合成浆的抗水性好，孔隙度大，因此可以用来制造透气度大的防水纸、滤纸、广告招贴纸、海图纸等。

含有合成浆的纸页有热封性，可用作外包装纸、热封袋纸和茶叶袋等。

合成浆可作为粘合剂与其它合成纤维或天然纤维混合，用以生产无纺布。

合成浆介电性能优良，有一定的耐热性，可以生产耐温等级较高的电气绝缘纸。

此外，合成浆还可用作隔音材料、隔热材料、油滤器和复合材料等[4]。

现将几种主要的合成浆分述如下。

2. 聚烯烃合成浆

在国外，合成浆的主要品种是用高密度聚乙烯或聚丙烯加填料或不加填料制成的聚烯烃合成浆。聚烯烃合成浆可以以任意比例与化学木浆混合，并可在普通造纸机上抄成纸和纸板。由于聚烯烃合成浆有热融性，因此可赋予纸及纸板一些特殊性能。

2.1. 性　质

聚烯烃合成浆常有膜状结构，表面不规则而有一定分丝帚化。其比表面积相当大，约为5～20m²/g，而纤维素纤维和纺织用纤维的比表面积则多为1m²/g以下。由于聚烯烃合成浆具有较大的比表面积，其光散射系数较高，一般约为0.15～0.30，亮度也在90%以上。未加填的聚烯烃合成浆的密度约为0.2g/cm³，低于聚合物本身

(高密度聚乙烯为0.94～0.97g/cm³，聚丙烯为0.91g/cm³)，也低于纤维素纤维的密度(大多数纤维素纤维密度为0.9～1.1g/cm³)。聚烯烃合成浆的平均长度通常为1mm，最长为2.5～3mm。合成浆的纤维长度分布范围较宽，通常用Bauer-McNett筛分仪来分级。合成浆的平均直径为5～40μm。常用聚乙烯醇水溶液作为合成浆的润湿剂，它使浆料带有负电荷，其电荷数量和漂白针叶木浆基本相似。

合成浆的一个特性是脱水速度较快，对未加填的合成浆施加润湿剂的量能在很大程度上影响脱水速度。提高合成浆的比表面积，有利于提高合成浆在水中的分散程度，这可以用分散系数表示。若将合成浆与纤维素纤维混合，可以改善其在水中的分散程度，制得良好的悬浮体，有利于改进滤水性能。例如，合成浆与纤维素纤维之比为7∶3时，其滤水速度用加拿大游离度表示为500CSF。

合成浆的另一个重要性质是热塑性。高密度聚乙烯和聚丙烯的融点分别为132℃和165℃，但软化点较低，因此，纸页经烘缸干燥或热压即可取得热塑性。

合成浆对大多数化学药品具有良好的稳定性，并且有较好的介电性质。

2.2. 制 备

聚烯烃合成浆的主要制备法有：溶液闪击喷丝法、乳液闪击喷丝法、熔融挤压-帚化和剪切沉析法等。

2.2.1. 溶液闪击喷丝法

溶液闪击喷丝法工艺过程如下：

聚合物溶液——→闪击喷丝——→在水中高速搅拌制成浆料悬浮液——→磨浆——→高频疏解机——→浓缩机——→湿纸幅打包为合成浆成品。

聚烯烃聚合物在低溶点的有机溶剂中，在高温高压下可制成真溶液，两种浓度不同的溶液经一个特殊设计的喷嘴喷出，在低温室中，溶剂迅速地全部气化，甚至以爆炸方式溢出。溶剂气化产生的能量使聚合物构成纤维状物质。气化产生的温度降又使聚烯烃迅速结晶，气化溶剂经冷凝后可以回用。用设计合理的喷嘴可制得分散良好的细小纤维。最好是制得连续性纤维束，然后切成适当的长度，再将浆料分散在水中，用高频疏解机和盘磨进行疏解和磨浆。浆料可用传统设备脱水，制成含一定水量的商品浆。在聚合物溶液中加入填料；如高岭土、滑石粉或碳酸钙，用闪击喷丝法可制成含填料的合成浆。在浆料悬浮液中加入聚乙烯醇等润湿剂，又可提高浆料在水中的分散程度。

2.2.2. 乳液闪击喷丝法

将聚合物在高温高压下制成乳液，然后在高剪切作用下进入一个低温和处于一定大气压力的空间，溶剂部分气化，制得凝胶状物质。在热水中或在低真空度下，凝胶中的溶剂又进一步得到完全气化，留下纤维状成品。在溶剂完全气化前，加入润湿剂（如聚乙烯醇），以便使制得的纤维更好地分散。经过串联的圆盘磨磨浆，可使纤维帚化和切短。可使用传统的脱水工艺，在湿压榨时要避免用较大的压力，以致形成纤维束和浆疙瘩。

2.2.3. 熔融挤压法

将聚烯烃热熔聚合物挤压成薄膜，沿薄膜的宽度使之与许多小针接触，其运动方向与薄膜相同，但运行速度比薄膜快10～60倍。以制成帚化状的纤维，然后将纤维切短至要求的长度。为了有利于纤维帚化并提高其在水中的分散程度，可在聚合物中加入无机填料（如硫酸钡、二氧化钛、碳酸钙或高岭土等）。

2.2.4. 其它制备方法

在其它聚烯烃合成浆的制备方法中，最有希望的、最重要的是剪切制备法，又称纤维状凝胶法。此法首先将聚合物初步制成凝胶状，例如在合适的溶剂中，在高温、高压下将聚合物直接聚合，然后降低温度或降低压力使溶剂部分气化，加润湿剂后，再用圆盘磨磨浆，使聚合物凝胶受到高剪切作用，然后加热去除残留溶剂。另一种剪切制备法是使聚烯烃溶液在高剪切作用下得到沉析，再通过熔融挤压法，使在挤压喷嘴处与高速热空气混合，可以制得帚化和切短的纤维。如果热空气速度较慢，则纤维就只帚化而没有切断。许多聚合物都可用这种方法制备合成浆，但用这种工艺不可避免地要形成少量非纤维状的物质。用齐格勒催化剂进行聚合，也可直接生成新生态的聚烯烃微细纤维。

2.2.5. 聚烯烃合成浆的改性

将未改性的合成浆加入到纤维素纤维中，如果加入量超过5～10%会使纸页强度降低。而合成浆经过接枝改性，使其含有羧基，再加入到纤维素纤维中，会有助于提高纸页强度，并赋予成品以某些特性。接枝改性可以在聚合物中进行，也可以在制成的合成浆的水溶液中进行。例如未改性的聚烯烃与α烯烃和丙烯酸或马来酸酐的共聚物的混合物，经乳液喷丝法可制成带有羧基的合成浆。又如将臭氧气体通入稀释的聚丙烯浆悬浮液中(纤维吸收臭氧量为0.5～1.0%)，也可制成带羧基的合成浆。改性的合成浆比未改性的合成浆能与湿强剂（例如表氯醇改性的氨基聚酰胺或聚酰胺）较好地反应，大大提高纸张的湿强度。已有多种特殊的湿强剂用于含羧基的浆料，其中，阳离子湿强树脂和通过阴离子乙二醛改性的聚丙烯酰胺树脂的混合物是一种非常有效的湿强剂，它能使合成浆纤维与纤维素纤维以及合成纤维间形

成网状结构的化学结合。在合成浆纤维表面沉淀合适的材料，又可改善其亲水性或结合性，甚至同时改进亲水性和结合性。例如，在合成浆上形成阴-阳离子胶体复合体过程中，可选用聚乙烯：丙烯酸/聚乙烯亚胺和羧甲基纤维素/三聚氰胺甲醛树脂等。另外，也可用造纸明矾将松香胶沉淀到合成浆表面，赋予其疏水性。胶版印刷纸的表面施胶过程中，采取这一方法，可使吸收更多的淀粉，有利于改善适印性。

2.3. 用　途

虽然合成浆较纤维素浆料的价格高，但配用合成浆抄造的纸和纸板有一些特殊性质，如不透明度和亮度较高，有多孔性、压花性、形稳性、热成型性及熔融后有特别好的抗湿性等，所以较高的价格还是可以接受的。合成浆通常以固含量40～60%的湿浆形式出售。对于某些用途要求干的、体积大的或绒毛状的合成浆，则需将湿合成浆分散于水中，经闪击干燥和适度压缩，打包后出售。合成浆一旦在高温下干燥，则不能再分散于水中。如果市场需求的干浆量增加，则可以从聚合物直接制造干浆，干浆和湿浆的价格相差不多。

在石油资源日趋紧张的年代，并不是希望用以石油为原料的合成浆代替有再生资源的植物纤维浆料，而是用来补充它们性能的不足。

表1　合成浆有代表性的用途

纸①		非纸制品	
未热固化的	固化的	控制流动性材料	其它材料
书写纸和印刷纸	茶叶袋	堵缝材料、密封剂②	干法无纺布
瓦楞纸③	湿层合无纺布	沥青涂料②	乙烯瓦②
杀菌纸③	电池隔离纸	钩缝水泥	图纹厚涂涂料
地毯毡③③	汽车纸板	喷射水泥②	花式复合材料
过滤纸③	圆筒盖和衬里	粘合剂	有机清洁剂
涂布原纸	标签纸		
电容器纸	折叠箱纸板		
装饰纸	瓦楞纸箱		
广告招贴纸	提箱和鞋底纸板		
海图纸	压花纸		
	光泽纸、防油纸		
	棱糊纸		
	图表纸		
	防粘纸		

① 纸是指在通用造纸设备上制造的产品。

② 合成浆用作石棉的代用品。

③ 有时是固化的。

注：此表摘自"KirK-Othmer"，3rd ed.，vol. 19，p. 428，1982.

工业上确定选用合成浆的领域有：瓦楞纸、茶叶袋、地毯毡、电池隔片、过滤材料和织物结构的复合物，其它一些用途也在开发中。目前，合成浆的应用范围为纸和非纸类模制品。此外，还可按需要，制成经热处理和不需经热处理的制品。热处理可以是熔融，也可以是热固化，例如，将已成型的纸幅，通过加热，使合成浆熔融。许多非纸类制品可用作石棉代用品，并用于控制各种物料的流变性。具有代表性的合成浆应用范围见表1。

2.3.1. 纸

在纸机上抄造聚乙烯或聚丙烯合成浆时，未出现大的问题。但应尽量避免合成浆的磨浆处理，磨浆易于构成纤维束或浆疙瘩。虽然这些纤维束没有熔融，但它们很难再分散，而在随后的压光过程中，在较高线压力下，金属辊间的摩擦生热，能使纤维束发生熔融，在成型后的纸页上形成较大的亮点。聚乙烯浆比聚丙烯浆更易形成球状，但将纤维素浆料与合成浆混合磨浆时，情况就不一样了。这时，所有的能量都被纤维素浆料所吸收。与纤维素浆料不同，合成浆料在磨浆时仅产生切断，而不产生水化和帚化作用。配有聚丙烯或其它合成浆的混合浆料在造纸机网上脱水速度要比100%纤维素浆料快得多，并且容易干燥，聚乙烯合成浆尤其更容易干燥。纸机最后的烘缸温度不能高于聚乙烯的熔点。这点必须特别注意。由于合成浆改善了脱水和干燥，从而可提高纸机的生产效率，特别是纤维素浆料的打浆度比较高时，例如生产透明纸时，其效果更为显著。合成浆和纤维素浆料混合使用的施胶作用，与采用100%纤维素浆料并没有太大差别。未经改性引入羧基的合成浆与干、湿强树脂的作用呈现正常，而引入羧基的改性合成浆如加用干、湿增强剂，则其效果大大增加。然而，在施胶压榨处使用淀粉时，必须经过特殊分散处理，否则会在聚丙烯合成浆上覆盖不均匀。由于合成浆有较高比表面积，因此湿部填加颜料和无机填料的留着率特别高。由合成浆（特别是聚丙烯浆）抄成的纸卷在复卷机上复卷时，要特别加以注意。这是因为在车速高于500m/min时，用聚乙烯醇润湿的合成浆将会形成塑料尘埃和针状物质。用经改性引入羧基的合成浆的纸在复卷时，车速应予适当降低。在低速下复卷，就不会有太大问题了。必要时，可将设备的运转或非运转部件用高密度聚乙烯制造，也可以只将设备的固定部件（非运转部件）用氟塑料或聚乙烯带缠上。带有聚烯烃合成浆组分的纸张，一旦破损，只要其合成浆组分没有发生熔融，要对其进行修补，是可以做到的。

2.3.1.1. 含未热固化合成浆的纸和纸板

印刷纸和书写纸的配浆中如含有合成浆，特别是聚丙烯合成浆，其不透明度、亮度和松厚度均较高，这是加用合成浆带来的优点。低定量纸种压光后也有较高的平滑度。因此，

加用合成浆有利于抄制低定量纸种。含合成浆的纸又可以得到永久性深度压花。例如，含聚乙烯浆17%和25%的壁纸的压花深度分别为250μm和700μm。有时，壁纸有两层或三层结构，其中有一层含有较多的合成浆，并且是经过热处理的。含有合成浆的纸的另外一些有用的性质是热封性、多孔性、平滑性、湿强度、热塑性、热成型性、化学稳定性、介电性质、形稳性和屏蔽效应。

虽然聚烯烃浆能分散于水中，但是它们并不吸水。因此在接触水和水蒸汽时，它们的尺寸不受影响。含有合成浆的纸页在相对湿度变化时，其尺寸会保持稳定不变。然而经过压光或熔融，纸页尺寸会稍有变化。形稳性良好的纸张可用作标签纸、图表纸和壁纸。

未加填的含合成浆（未经热熔融）的纸一般比相应的100%纤维素纸页的强度低。并且耐折度较抗张强度和耐破度下降得更多，但撕裂度基本未变。但是和光学性质相同的100%纤维素浆料高填料纸比较，则其强度还是较高的。Z向强度也较好。

特种滤纸，例如杀菌纸，可用合成浆制造，因为它们有多孔性和很高的比表面积。

合成浆的另一种用途不是制成纸张，而是在造纸设备上制成卷筒的乙烯地毯毡背衬。用聚丙烯浆、玻璃纤维、纤维素纤维，大量无机填料、胶乳或胶粘剂制成的地毯毡可以象用胶乳粘结的石棉毡一样使用。地毯毡是以面积为单位出售的，聚丙烯可以在保持地毯毡和石棉毡相同厚度的情况下降低定量，因此在售价上是有竞争力的。

聚烯烃合成浆又可用于制造电容器纸和装饰纸[6]，例如，用分子量高于10^6的超高分子量聚乙烯在萘烷中挤压成膜状物质，拉伸至大于2000%，且予切断。将切断的纤维在0℃下压碎，所得到的纤维直径小于10μm，长宽比为250～1000。这种浆料在低于120℃和高于160℃时相态转移率减少至小于0.01。

2.3.1.2. 含固化合成浆的纸和纸板 在纸和纸板中的聚烯烃类合成浆可以通过提高纸幅温度使其熔融（对聚乙烯浆大约为130℃，对聚丙烯浆大约为165℃），也可以通过在较低温度下的压力作用使其熔融。但由于聚烯烃浆熔融温度较高，易粘附在金属上。适用于熔融合成浆的设备有：红外线加热器、热风管道、烘缸、加热板、加热模具、热压辊和压光辊等。对特种纸必须使用特定的条件。含聚乙烯的纸板比含聚丙烯的纸板更易熔融。

熔融对含聚烯烃合成浆的纸和纸板的物理性质有着极其重要的影响，其影响程度与合成浆含量有关。当合成浆熔融组分占重量的50%时，在抄纸过程中可以把它视为填充塑料。熔融后不透明度急骤降低，这可使装饰纸和压光纸产生一些独特的效果。如纸页含70%（重量）聚乙烯合成浆时，具有耐水蒸汽的性能，折叠箱纸板就是一例。合成浆含量较低时，对水和油等液体有良好的抗阻力性能，玻璃纸和防油纸即属于这一类。含有40%或更多的合成浆具有热封性，茶叶袋和杀菌纸则归于这一类。合成浆含量多的纸页具有良好的化学稳定性和介电性质，因此适用于电池隔板。通过热固化，又可使含有合成浆的纸与纸板的性质大大改善。如果在没有压力下熔融，则聚烯烃合成浆所带给产品的松厚性可以得到保持。随着纸页的压紧，抗张强度和耐破度也会有所增加。

未加填的、经很好打浆的、质量优良的纤维素浆料抄得的纸板，经常比含聚烯烃合成浆并经熔融的纸板有相等的或更好的性质。然而，废纸未经过打浆或高填料的纤维素浆料，则可通过加入聚烯烃浆及随后的熔融和压紧，而使其干强度得到改善。此外，含聚烯烃并熔融的纸板比纤维素浆料经打浆后抄成的纸板有更好的湿强度、挠曲性以及吸水性。

和全纤维素浆料的纸板相比较，含有合成浆的纸板可加热变形至任何形状。其拉伸程度跟许多因素有关，例如：合成浆的配比；所使用的纤维素浆料的性质；磨浆程度；无机填料的种类和加用量以及加热程度和成型设备等。在最佳条件下，可以拉伸7～8cm或更多，例如未经磨浆处理的纤维素浆料或损纸浆，加用30～40%重量的合成浆，并采用合适的再加热设备即可达到此一目的。含有聚乙烯或聚丙烯合成浆的纸板，如果加热到这些浆的软化温度之上，则又可以很好地导致热变形。用湿法抄造的含有聚烯烃浆的纸板，拥有良好的强度性质和热变形性，可用于制造汽车纸板、圆桶盖和衬里及即使润湿时仍有刚性的瓦楞纸板箱、提箱、鞋底纸板和各种衬里。用合成浆和纤维素纤维或化学木浆可以经干法制造纸板。用干法制造的纸板可以跟湿法抄造的纸板及塑料板在汽车和装饰等应用领域中相竞争。

用合成浆和可在水中分散的玻璃纤维制成各种衬垫，然后经过熔融，根据需要再进行热成型。可使用长网或夹网纸机和特殊的高稀释度的成型器来进行抄制。合成浆和纤维素浆料的混合体中，合成浆的比例在很大程度上决定其性质。例如，低含量的合成浆（5～15%重量）可视为起粘结剂的作用，而高含量的合成浆（20～60%重量）则有利于热成型的深化，取得塑料所具有的性能。

合成浆可用于作为乙烯壁纸的背衬层[6]，其面层通常是由漂白硫酸盐浆和具有热塑性和热封性的聚烯烃合成浆所构成。通常又采用乙烯基覆盖牢固粘合，以防止分层。底层则由硫酸盐浆和高熔点的合成浆组成。

2.3.2. 非纸类制品

2.3.2.1. 非纸类制品用于控制流变性能 合成浆常见用于控制物料的流变性能（例如控制流动性）。在这

一方面，聚烯烃合成浆仅能在低于其熔点的情况下方可使用。基于聚烯烃合成浆的性质，其作用包括控制粘度和滑动阻力，以及防止裂缝漫延等等。例如，用作钩缝水泥、喷涂水泥、胶粘剂、乳液沥青涂料等的添加剂，藉以改善其疏水性。凡涉及到在有机化合物中加入合成浆，以取得流变性能的改善，务必注意到两者的相溶性，否则会出现合成浆的离析和飘浮。基于上述情况，合成浆最好是经过特殊处理，再予应用。必要时，还应选用干合成浆。另外，合成浆纤维的长短，不会影响到产品的抗张强度和挺度，但纤维较长，却有利于提高制品的冲击强度。

2.3.2.2. 用于非纸类制品的其它方面 在织物和基材中，加用聚烯烃合成浆，没有必要对合成浆纤维进行切短处理。在乙烯地板砖中，加入合成浆，可改善其耐热强度和形稳性。合成浆，特别是聚乙烯浆，可作为粘结剂，用于无纺布（气流成型和梳理成型）的热处理过程。在使用热粘结法制造无纺布时，可加入5～20%（重量）的合成浆以取代胶乳粘结剂。

例如，用30～90%（重量）的化学木浆和5～60%（重量）的合成浆（纤维长度0.1～10mm；纤维直径1～3μm），加非离子型表面活性剂，经成型处理制成干纸幅，再在高于合成浆的熔融温度下进行热压，所得的纸幅在润湿后能够很好地恢复原有弹性，此类制品常用作吸收液体材料，例如家庭个人卫生用品[7]。

由于合成浆具有较高的比表面积，可以用于粘性物质颗粒化处理，常见用于有机洁净剂的制备。

合成浆又可用于制造模制品[8]。例如，将70～95份二次纤维（回收废纸）或纸浆和5～30份聚乙烯合成浆混合，并分散在水中，然后在滤网上经真空脱水成型，再用远红外灯照射，以软化合成浆，冷却后制得模制品。

在家庭卫生用品的制备中，用帚化的聚乙烯合成浆粘合绒毛浆（纤维素纤维）[9]，使其芯层产生热熔粘结，有利于增强绒毛浆垫的结合力，从而使其在湿态时仍保留一定的紧度，同时还能保持湿孔径大小分布均匀，有助于液体的流动和被吸收。

利用帚化的亲水性聚烯烃合成浆的优良性质，可以制得质量优异的尿布和石棉代用品。

3. 聚芳酰胺合成浆

聚芳酰胺是聚酰胺中的一种。但由于聚酰胺合成浆（如聚酰胺6等）未能得到广泛应用，因此，本文只着重叙述聚芳酰胺合成浆。

60年代世界绝缘材料工业的一个重要成果就是发展了聚酰亚胺和聚芳酰胺材料。聚酰亚胺漆包线和薄膜以及聚芳酰胺纤维纸的出现，有力地推动了H级电机的发展，并促进了F级电机新系列的开发，大大加快了电机小型化的发展进程，使F-H级电机系列在70年代开始获得了广泛应用[10]。

聚芳酰胺纸是由聚芳酰胺合成浆及聚芳酰胺纤维制成。

3.1. 性 质

聚芳酰胺泛指有芳核的聚酰胺。在国外获得工业应用的主要有以下两种。

（1）纯间位聚芳酰胺 最早由美国杜邦公司推出，其商业名称为Nomex。它由间苯二胺和间苯二甲酰氯合成。

（2）纯对位聚芳酰胺 由对苯二胺和对苯二甲酰氯合成而得，最著称的有Kevlar（商业名称）。

它们都是线形聚合物，每个分子链有数百个芳核，分子量为6～12万左右。由于它们的分子主链完全由芳核构成，所以与脂族聚酰胺相比较，其耐热性高得多；另外，由于分子主链中仍保持着酰胺链节，因而具有脂族聚酰胺所具有的良好物理机械性能。还由于分子主链全为间位或对位结构，有利于形成高结晶态，从而赋予聚合物以优异的化学稳定性，以及高温形稳性与介电稳定性。

在这两种聚合物中，纯对位结构更为耐热，但制造技术比较复杂。目前在绝缘材料中获得大量应用的是纯间位全芳族聚酰胺，以下简称为聚芳酰胺。

聚芳酰胺沉析纤维（Fibrid）是不规则的类似植物纤维纸浆形状的微段，长约1～7mm，长宽比约50～1000，形如撕碎的薄膜条带或拉断的乱丝，呈纤毛状至帚条状。聚芳酰胺合成浆具有类似于植物纤维纸浆的“自粘”特性，因此可单独抄成纸张，所制得成品在性质上类似植物纤维纸。但在化学结构上没有植物纤维所具有的大量亲水性羟基，在物理结构上也不象植物纤维那样属于多层结构。所以，这种合成浆亲水性差，不能吸水润胀，抄得纸页匀度较差，纸面易出现云彩花现象。在抄制过程，常加用分散剂，使沉析纤维更好地悬浮于水中，均匀分散成浆料悬浮液。

聚芳酰胺沉析纤维的基本特性可归纳如下。

（1）能单独形成湿纸幅，其湿强度与植物纤维相似，因而可以在普通纸机上抄制。

（2）湿纸页烘干后，由于纤维互相交错缠绕而使纸页具有一定的干强度。

（3）具有很大的比表面积，约2～60m²/g，因而具有高度容水能力，其加拿大游离度约为90～800CSF。

（4）能与短切纤维互容，形成悬浮液并沉积在成型滤网上，并能互相缠结，具有不低于原纤维的湿强度和更高的干强度。

（5）具有一定的粘结温度。在该温度下，纤维表面发生粘熔，在压力作用下纤维互相粘结，而又保持纤维的原有形态，以便有可能“自粘”成具有更高强度的纸

页。

(6) 拥有类似于植物纤维纸浆的外形，不呈棒状或粒状，而为帚条或带片状，用筛分法分析在10目上应存留10%以上，在200目上应存留90%以上。

3.2. 制 备

聚芳酰胺合成浆主要采用剪切沉析法制造。先将聚合物溶于二甲基乙酰胺一类的强极性溶剂，在剪切作用下，将聚合物溶液加入到沉析液体中，使聚合物在析出的同时，受到剪切应力的作用，撕裂成沉析纤维。

沉析纤维生产的主要问题是沉析剂和沉析设备的选择。

3.2.1. 沉析剂

国外专利中，用来制造聚芳酰胺沉析纤维的沉析剂主要有二类。

(1) 多元醇（乙二醇、丙二醇、丙三醇、缩乙二醇等）或多元醇与水的混合液 其优点是沉析速度比较缓和，并有较大粘度。聚合物溶液加入后，逐渐析出，而且不会立即扩散到沉析剂中，这样就有足够的时间，使聚合物受到剪切应力的作用，再行析出，并同时撕裂成适用的沉析纤维形态。在整个过程中，应避免因沉析过快，未经充分剪切而形成棒状或块状纤维。更要注意，防止用聚合物在沉析剂中过快析出，而形成粉末状和微粒状。虽然此类沉析剂价格较贵，回收困难，不够经济，但却适用于剪切效率不太高的沉析装置。

(2) 水或与其它溶剂（二甲基乙酰胺）的混合物 这类沉析剂具有经济实用和易于回收的优点。但沉析速度较快，粘度较小，只能在剪切效率较高的沉析装置中使用。美国在制造Nomex纸时，基本是采用这类沉析剂，看来，关键在于所采用的沉析设备。

3.2.2. 沉析设备

专利中报道的可用的沉析装置有三种。

(1) 高速搅拌器 为使沉析剂产生剧烈的湍流，产生足够大的剪切应力，搅拌速度应达到1000r/min以上，甚至14000r/min，实际则多采用6000～10000r/min。例如，美国专利2999788中叙述在1L高速搅拌器中制聚酰胺沉析纤维的情况，以300ml甘油为沉析剂，加入40g的聚合物溶液（浓度10%），用全速搅拌而成沉析纤维，其游离度为487CSF。

这种装置多为间歇作业，也有专利介绍连续操作的。例如，采用直径为ϕ300～500mm的容器，装有桨式搅拌器，转速3000r/min。聚合物溶液以1040ml/min的速度分成50条细流注入，沉析剂则以7000ml/min的速度打入。沉析物从器底连续排出，部分作为产品收集，部分重新送回搅拌容器，使器内保持30升的物料。用此法制得的沉析纤维较粗，需用圆盘磨精磨过筛后才能造纸。

(2) 喷射器 藉沉析剂在喷射器侧管中高速流动产生的压降，构成一定抽吸作用，吸入聚合物溶液，两者在湍流中互混，形成沉析纤维。喷射器管径为2mm，上面有0.25mm直径的小孔。沉析剂在4MPa压力下从侧管中进入，聚合物溶液则沿直管流动。在排出口处，即形成沉析纤维。其游离度为680CSF。

(3) 转盘式沉析装置 美国杜邦公司为制造沉析纤维研制一种专用装置，它由圆盘状的定子和转子组成。结构如图1所示。转子在定子中高速旋转。装在定子和转子上的二组刀片的刃口相对，刃间留有0.025～6.35mm间隙。工作时，聚合物溶液通过喷嘴注入定子与转子之间，沉析剂则从转子轴心处打入。当转子以5200r/min高速旋转时，聚合物在定子和转子间受剧烈湍流作用和刀刃间巨大剪切应力作用，与沉析剂相遇而析出，同时被撕裂成沉析纤维，并从定子中心导管中排出。

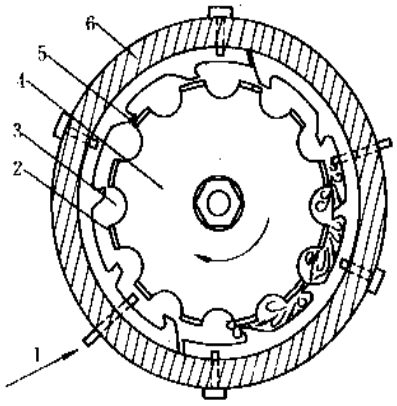


图1 转盘式沉析装置

1—聚合物溶液；2—转子刀刃；3—空腔；4—转子；5—定子刀刃；6—定子

在此装置中，沉析纤维的形成取决于二个不同的作用：一是物理化学的因素，即聚合物、溶剂和沉析剂间的相互作用；另一是机械的因素，即剪切作用力和湍流作用力。改变这两个因素的某些参数，能使沉析过程发生变化。例如，增大聚合物喷入管截面和刀刃间隙，降低转速，提高溶液浓度，降低溶液温度，增大喷入速度，提高沉析剂温度多会使沉析纤维变得更为粗大。实际操作时，可通过对这些参数的控制，获得符合需要的沉析纤维。

这种装置的剪切效率很高，使用二甲基乙酰胺水溶液，甚至完全用水作为沉析剂，也能取得良好的沉析效果。专利中叙述的典型工艺如下：直接使用间苯二甲酰氯与间苯二胺在二甲基乙酰胺沉析剂中，进行低温缩聚，成聚合物溶液。聚合物溶液中含有77.5%二甲基乙酰胺、6.5%氯化钙和2%水；聚合物浓度控制在14±1%，聚合物溶液密度为1.6，粘度5～7.5Pa·s。沉析剂采用

含有30～40%二甲基乙酰胺、58～68%水和2%氯化钙的溶液。聚合物溶液和沉析剂分别以54.6kg/h和1550kg/h的速度注入沉析装置，其转子转速为7000r/min。用水清洗所制得沉析物料，直至二甲基乙酰胺含量小于1%，氯化钙含量不超过0.3%，即为所需沉析纤维。沉析纤维通过Clark筛分仪，在14目上存留量1.0%，在30目上存留量8.0%，在50目上存留量38%，在100目上存留量34%，共81%。其游离度为300～400CSF。

3.3. 用　途

聚芳酰胺纤维纸的制造工艺与植物纤维纸浆造纸基本类似（见图2），国外大都在长网纸机上生产。将沉析纤维（含水量30%左右）加入打浆机中，加水及分散剂，将其均匀分散在水中，成为1～3%左右的沉析纤维浆料悬浮液（制含粉云母的纤维纸时，将粉云母浆加入到沉析纤维浆内混合均匀）。将切断的短切纤维（指未经沉析处理的同一类合成纤维）加入疏解机内，加水和分散剂使其均匀散布于水中，制成0.1～0.2%的短切纤维浆料悬浮液。

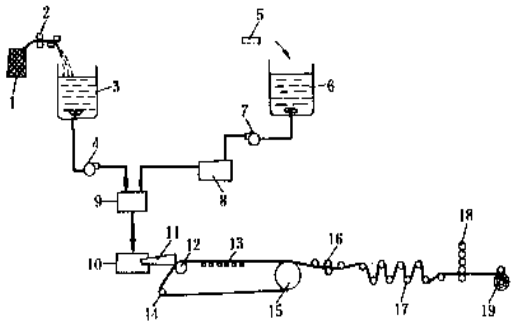


图2　典型造纸工艺流程

1—长丝筒；2—切断机；3—疏解机；4—泵；
5—沉析纤维饼；6—疏解机；7—泵；8—精浆机；
9—配浆箱；10—浆池；11—网前箱；12—胸辊；
13—真空吸水箱；14—张紧辊；15—伏辊；16—压榨辊；
17—烘缸；18—热压机；19—卷纸机

上述两种浆料悬浮液分别计量，按一定比例加入混浆器中，混合均匀后送入贮浆池，并加水稀释至固含量为0.02～0.05%，再泵送至造纸机网前箱上网，在网上形成湿纸幅，用真空箱吸出大部分水分，在伏辊湿纸幅水分约85%，压榨后降至40%以下，通过多烘缸干燥部，烘干至水分含量4%左右，再经热压辊处理，最后卷成卷筒纸。

合成浆在化学结构上没有植物纤维纸浆所具有的大量亲水性羟基，在物理结构上又没有植物纤维纸浆所具有的大量毛细结构，因而难以吸水润胀，也不能均匀和稳定地悬浮在水中。因此，防止纤维絮聚、提高纸页匀度以及增强纤维间的结合力，都是合成纤维纸制造中需要解决的特殊问题。从上述情况可见，加用分散剂，是完全必要的，可采用高分子量聚氧乙烯或聚丙烯酰胺等作为分散剂。抄制合成纤维纸时，上网浓度一般需降低到0.02～0.05%，比植物纤维纸浆要低10倍以上。否则上网后纤维分布不匀，会产生絮聚现象。国外采用无轴真空圆网纸机，生产合成纤维纸。这种圆网内部有真空室用机械方式抽成低真空，以使上网纸浆迅速滤水，纸幅结构很快定型，防止絮聚现象。对长网纸机的改进是采用斜网，即增大浆料上网面积和脱水吸力。这样就有可能利用浓度较低的浆料制得匀度较好、厚度较大的纸页。

抄制植物纤维纸时，常使纸幅通过压光工序来增加纸幅紧度和表面平滑度。合成纤维纸则采取热压加工，除能达到上述目的外，还能使沉析纤维，甚至短切纤维发生表面熔结互粘的作用，从而大大增强纤维间的结合力，它对提高纸幅强度至为重要。聚芳酰胺纸在热压后机械性能和电气性能都有显著改善。因此，除供浸渍用要求多孔性和供绕包用要求柔软性者外，其它用途的大部分合成纸均需经过热压处理。

聚芳酰胺纸的热压一般多在纸机上卷取后再在专用热压机上进行。热压的重要工艺参数是温度和压力。热压温度一般控制在聚合物熔化温度以下，略低于粘流态的温度。这时纤维表面软化，在压力作用下互相粘结而又保持其原来形态。热压温度过高，沉析纤维，甚至短切纤维会熔融，被压成薄膜状，丧失了纸的特性。热压温度过低，则不能收到纤维互相粘结的良好效果。专利中提出应在220℃以上，一般在240～280℃范围，个别情况也有采用325℃左右高温者。温度的作用除使纤维软化外，也有结晶深化的效果。热压时更重要的因素是压力，有时虽在室温下压光，也能使纸具有满意的强度。压力的作用是促使纤维紧密缠结和表面熔粘，一般均要求较大压力，专利中多采用80～140kgf/cm的线压力。加压方式大都采用辊压，可以连续和均匀地加压，使纸面具有所要求的平滑度，辊压速度应在2～20m/min，视设备结构而定。也有专利提出采用压机平板式加压加热的方式。例如在平板中于240～260℃和7～9MPa压力下热压1min，纸厚0.22mm，这种热压方式多在用二张或三张薄纸复合制成厚纸时采用。

热压操作一般常在纸页烘干后进行（水分含量4%左右时）。也有专利提出将含水10～100%的湿纸送往热压，这时，可采用较低的温度和压力。

美国杜邦公司生产的聚芳酰胺纸（Nomex）有下面4种型号。

(1) 410型是经过热压的、紧度比较高（紧度为0.7～1.2g/cm³）的产品，有优良的电气强度和机械性能，其厚度从0.05～0.76mm共分12个规格。410型纸是Nomex纸在电气工业中应用得最广泛的产品。

(2) 411型是未经热压的、紧度较低（为0.3g/cm³）的产品，有良好的均匀性和柔软的吸收性表面，其厚度从0.13～0.58mm共分5个规格。

表 2　Nomex 聚芳纸特性（每种型号列举一个品种）

性　　能		410 型	411 型	414 型	418 型
厚度，mm		0.08	0.13	0.18	0.08
定量，g/m²		63	41	170	90
抗张强度，N/cm	纵	65	17	147	30
	横	39	9	89	19
伸长率，%	纵	11	3.5	12.7	1.5
	横	9	4.8	13.2	1.6
边缘撕裂度，N	纵	160	45	489	40
	横	85	27	245	22
撕裂度，N	纵	1.3	1.3	—	1.2
	横	2.3	1.8		1.8
热收缩率，%	纵	1.1（300℃）	1.2（240℃）	—	0.4（300℃）
	横	0.9	1.5	—	0.3
介电强度，kV/mm		2.3	1.2	32.1	39
介电常数		2.1（10^3Hz）	1.3（10^3Hz）	2.5（60Hz）	2.3（60Hz）
介质损耗角正切		0.008（10^3Hz）	0.005（10^3Hz）	0.02（60Hz）	0.006（60Hz）

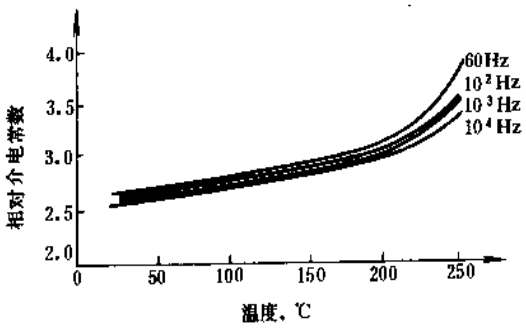


图 3　0.25mm 厚度的 410 型 Nomex 聚芳纸相对介电常数与温度的关系

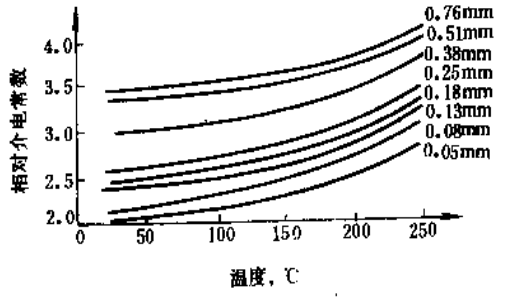


图 4　10^3Hz 时不同厚度的 410 型 Nomex 聚芳纸的相对介电常数

(3) 414 型的热压光条件比较缓和，因而比 410 型的紧度低，但是有较高的撕裂度和较好的均一性，其厚度从 0.18～0.38mm 共分 4 个规格。

(4) 418 型也是经过热压光的含 50%（重量）粉云母的产品，粉云母紧密地和沉析纤维结合在一起，使 418 型纸兼有 Nomex 纸的优良电气和耐热性及云母的耐电晕性，其厚度从 0.08～0.25mm 共分 4 个规格。

Nomex 纸的性能见表 2 和图 3～7。

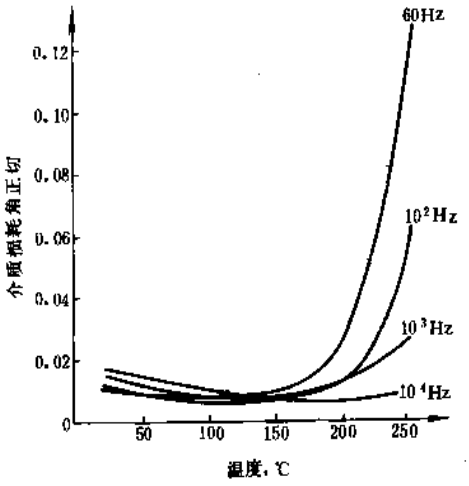


图 5　0.25mm 厚度的 410 型 Nomex 聚芳纸的介质损耗角正切与温度的关系

聚芳酰胺纸的主要性能介绍如下。

(1) 介电特性　聚芳酰胺纸的体积电阻率在室温时

超过 $10^{15}\Omega\cdot cm$；随着温度的升高略有下降，但在200℃下仍高于 $10^{13}\Omega\cdot cm$，见图7。频率对介电常数和介质损耗角正切的影响见图3～5。

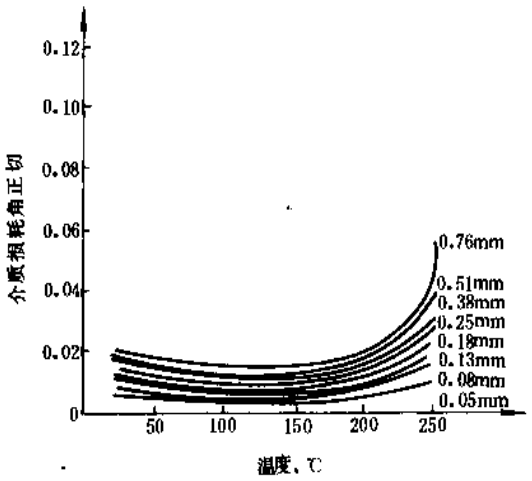


图6　10^3Hz时不同厚度的410型Nomex聚芳纸的介质损耗角正切

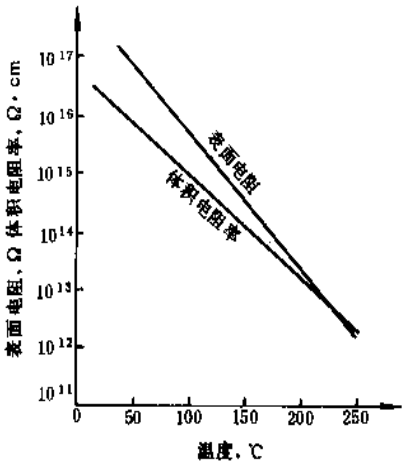


图7　0.25mm厚度的Nomex聚芳纸电阻率和温度的关系

(2) 耐热性能　该纸耐热性良好，可作为H级（耐温等级180℃）电机和电器的绝缘和缓冲材料。

(3) 化学稳定性　聚芳酰胺的分子结构既决定其独特的热稳定性，又使其具有较好的化学稳定性。聚芳酰胺纸在10%氢氧化钠溶液中，于室温下经100h处理无显著变化。在甲苯、二甲苯、苯乙烯溶剂中浸泡后，外观变化不明显，在70%硫酸，酒精或丙酮中，聚芳酰胺纸要发生一定的收缩。在二甲基乙酰胺溶剂中，则会有部分溶解。因此，作为绝缘材料使用时，如果聚芳酰胺纸要用浸渍漆进行处理时，必须切实注意到，所选用浸渍漆不能带有上述各类有机溶剂。

聚芳酰胺纸及其复合材料在电机工业中主要用途是作F级（耐温155℃）和H级电机的槽绝缘和相绝缘。聚芳酰胺纸与其它聚合物薄膜构成的复合材料不仅保持了聚芳酰胺纸的耐热性，而且利用了薄膜的优良电气性能和机械性能，同时，由于这种材料的质地坚韧挺硬，在电机制造中便于下线。采用这种绝缘材料，可以大大减轻电机重量，改善其特性，提高其运行可靠性和生产效率。

4. 聚砜酰胺合成浆[11]

在聚芳酰胺之后，又开发了聚砜酰胺合成浆。它是用对苯二甲酰氯和4,4′-二氨基二苯砜在低温下进行溶液缩聚，得到聚苯砜对苯二甲酰胺树脂（简称聚砜酰胺）。该树脂除有芳环和酰胺基外，主链结构上还有砜基，因此，具有更高的耐热性。为了改善该树脂的溶解性，聚合物原料中有时还掺用部分3,3′-二氨基二苯砜。

聚砜酰胺合成浆的制备基本上与聚芳酰胺合成浆的相同，也是采用剪切沉析法，所用沉析装置和沉析剂也与聚芳酰胺浆的基本相同。聚砜酰胺沉析纤维与其短切纤维按一定比例混合抄成聚芳酰胺纸，根据要求，也可以对该纸进行热压。聚砜酰胺纸的性能见表3和表4。

表3　聚砜酰胺纸的性能

性　　能		实测数据
定量，g/m²		147～163
厚度，mm		0.15
紧度，g/cm³		0.99～1.11
抗张力，N	纵向	68.6～73
	横向	4.56～5.54
抗张强度，MPa	纵向	30.9～33
	横向	19.6～24.5
耐折度，双折次	纵向	220～1035
	横向	129～629
撕裂度，N		1.7～2.1
击穿电压，kV		2030～2510
介电强度，kV/mm		13.5～17
热收缩率(250℃，10min，%)	纵向	2.5～3.5
	横向	1.7～2.3

从表4可以看出，聚砜酰胺纸比纯间位的聚芳酰胺纸耐热性略为优越。

选择了3个温度点（280℃、260℃和240℃）对聚砜酰胺纸进行老化测定，然后对老化后纸样分别用曲面电极击穿法及铜管击穿法测定其寿命，并以20000h为寿命

标准，曲面电极法和铜管击穿法的温度指数分别为194.97℃和200.28℃。以上述两种不同方法测得的结果表明，聚砜纸的耐热等级可达H级。

表4 国产聚砜纸与国外聚芳酰胺纸的热失重

纸　种	分解温度 ℃	分解温度失重，%	400℃失重 %	500℃失重 %
聚砜酰胺纸	424	1.5	0.4	18.7
聚芳酰胺纸（国外样品）	415	2.75	1.5	22.5

聚砜酰胺纸电气、机械、物理、化学等性能与温度的关系见表5。

表5 聚砜酰胺纸的各种性能和温度、湿度的关系

试　验　项　目	试　验　结　果		
厚度，mm	0.142～0.158		
抗张强度，MPa，常态	纵　向	横　向	
	27.9	19.5	
抗张力，N			
常态	60.3	42.4	
155℃	48	31.4	
180℃	47	32.3	
受潮2天	51	39.7	
伸长率，%			
常态	4.9	3.8	
155℃	2	2	
180℃	2.5	1.5	
受潮2天	3.6	3.8	
热态尺寸变化率，%	纵向收缩率	横向收缩率	厚度增加率
155℃	1.25	1.35	2.2
180℃	1.7	1.45	4.6
250℃	2.45	2.0	12.5
受潮2天			8.8
体积电阻系数，Ω·cm			
常态	1.13×10^{15}		
受潮2天	2.2×10^{12}		
表面电阻系数，Ω			
常态	6.53×10^{13}		
受潮2天	5.6×10^{11}		
热态电阻，Ω			
155℃	1.3×10^{12}		
180℃	3.6×10^{11}		
介电强度，kV/mm			
常态	16.43		
155℃	15.28		
180℃	13.48		
受潮2天后	13.6		

续表

试　验　项　目	试　验　结　果					
	纵　向			横　向		
耐化学腐蚀性	抗张力 N	伸长率 %		抗张力 N	伸长率 %	
70%H_2SO_4，室温 100h	30.4	1.34		21.1	1.18	
10%NaOH，室温 100h	37.3	1.77		28.6	1.06	
	纵　向			横　向		
耐溶剂性	厚度增加 %	抗张力 N	伸长率 %	厚度增加 %	抗张力 N	伸长率 %
丙酮	67.3	60.7	4.25	66	45.6	3.2
酒精，常温下	49	48	5.5	43.5	37.1	4.4
二甲苯，10天	4.08	58.7	3.7	2.9	43.4	3.5
甲苯	7.5	59.5	3.6	4.76	41.5	3.2
苯乙烯	9.52	55.5	3.6	8.7	41.9	3.7
二甲基乙酰胺	$\frac{1}{2}$h后全部溶解					
相对介电常数	1.79					
介质损耗角正切	0.18					

聚砜酰胺纸经过丙酮或酒精浸泡后，其厚度约增加50～67%，而以甲苯、二甲苯、苯乙烯等芳香族溶剂浸泡，则厚度增加近10%，二甲基乙酰胺则能溶解。因此，聚砜酰胺纸在作为绝缘材料使用时，应避免与含有这些溶剂的浸渍漆接触。

聚砜酰胺纸的机械强度和介电强度都不很高。因此，在使用时，采用与薄膜复合的方式。例如，用适当的粘合剂，使聚砜酰胺纸与聚酰亚胺薄膜复合，制成H级复合材料。又例如，与聚酯薄膜复合，制得F级复合材料。这样做法还可以降低绝缘材料的制造成本。这些复合材料可作为电机和电器的绝缘材料使用。

5. 聚噁二唑合成浆

间苯二甲酸、对苯二甲酸和硫酸肼在发烟硫酸中进行溶液缩聚，即可制成间/对亚苯基-1,3,4噁二唑。这是一种芳杂环化合物。间/对亚苯基的适当比例是经过试验确定的。

噁二唑合成浆也用沉析法制备。聚噁二唑沉析纤维显微形态照片见图8。噁二唑沉析纤维可单独抄纸，也可用合成纤维的短切纤维与噁二唑沉析纤维混合抄纸。聚噁二唑干式变压器纸是用100%噁二唑沉析纤维抄造而成的。其性能见表6。

由于聚芳酰胺纸和聚砜酰胺纸价格较贵，其推广应用受到一定限制。而聚噁二唑纤维纸则有原料易得、价格较低、耐热性较高等优点。聚噁二唑在210℃温度下寿



图 8　聚噁二唑沉析纤维（轻工业部造纸工业科学研究所提供的显微照片）

表 6　聚噁二唑干式变压器纸性能

性　能	实 测 值
定量，g/m²	82～102
厚度，mm	0.1～0.121
紧度，g/cm³	0.78～0.88
抗张力，N	
纵向	14.7～29.4
横向	7.8～19.6
浸渍性①，s/mm	230～970
介电强度，kV/mm	10～15
热收缩率（250℃，10min），%	
纵向	0.1～1
横向	0～0.4

① 测定方法：将纸样剪成直径为 20mm 的圆片，平放在变压器油中。测定变压器油全部渗透过的时间（s），再用纸的厚度换算出浸渍性（s/mm）。

命为 20000h，其耐热性高于聚芳酰胺和聚砜酰胺，聚噁二唑可作为 H 级绝缘材料。

聚噁二唑能耐受一些强有机溶剂，如二甲苯、甲酚、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等。

聚噁二唑干式变压器纸具有较好的机械强度、介电强度和浸渍性，可用于 H 级干式变压器绝缘。用噁二唑-环氧复合介质制成的干式变压器具有性能好，制造工艺简单，可靠性高，体积小，成本低等优点，其电气性能和寿命试验达到中国国内先进水平。

由聚噁二唑沉析纤维或与其它合成纤维的短切纤维制成的 H 级和 F 级电机槽绝缘纸，由于其优良的电气和机械性能，在中国得到较广泛的推广应用。

6.　其它种类的合成浆

除了上述用途较大的 4 种合成浆外，还有多种合成浆。

6.1.　聚酰亚胺合成浆[12]

用芳香二胺（例如对苯二胺与苯均四酐）在 *N*,*N*-二甲基甲酰胺中聚合，在剪切作用下，将其加入到环化试剂的混合物中，例如醋酸酐或环化接触剂（例如吡啶）。制得的聚酰亚胺浆湿浆可直接出售或干燥后再出售。

6.2.　聚对亚苯基硫化物合成浆[13]

将聚对亚苯基硫化物（5～25%（重量））与二氧杂环乙烯和/或氯苯在反应釜中加热至 265～320℃以上，聚合物得以溶解。聚合物溶液经喷丝头喷出，制成纤维，并迅速在高速搅拌下制成合成浆。

6.3.　聚苯并咪唑合成浆[14]

将聚 2,2′-间亚苯基-5,5′-二聚苯并咪唑（10～30%（重量）），溶解于一种酰胺溶剂中，例如 1-甲基-2-吡咯烷，将聚合物溶液加入到沉析剂中，在 70～110℃下剧烈搅拌，然后利用离心机收集沉析纤维。所得沉析纤维含有 1～3%氯化铝或氯化钙，即可以湿浆形式分散于水中，供制纸用。一般多选用含有 37～45%氯化钙或氯化铝的 1-甲基-2 吡咯烷（60～85%（重量））作为沉析剂。

6.4.　热致变的聚酯浆[15]

由 4-羟基苯酸和 5～45% 6-羟基-2-萘甲酸制成的热致变的芳香聚酯，加热到至少高于其软化温度 10℃，然后在剪切速度高于 1/1000s 下通过喷嘴挤出。将制得膜状物料或挤成的纤维切短至 10～1000mm 长，然后分散于加有共聚物的水中，再进行打浆。共聚物可以是

PEG聚乙二醇烷基醚和丙烯氧-乙烯-氧组合的共聚体(0.5～30%（重量））。制得的帚化合成浆可作为耐摩擦材料使用。

6.5. 液态结晶聚合物合成浆[16]

将一种热塑性的液态结晶聚合物（例如聚丙烯酸盐）挤压成丝（直径0.5～5mm），渐渐冷却并拉伸至100～300%。将制得的纤维丝切成0.5～20mm长，再用球磨机处理，使形成0.05～0.5mm直径的小颗粒，即为所需制品。产品可用于抄制合成纸，也可以作为橡胶或水泥的填料使用。

参考文献

[1] 张志诚等主编，《造纸工业辞典》，147页，中国轻工业出版社，北京，1988年。

[2] 李寅蔚，造纸技术通讯，(4)，52～57(1975)。

[3] J.P.凯西主编，董芝元等译，《制浆造纸工艺学》，第3版，第2卷，464页，中国轻工业出版社，北京，1988年。

[4] 章杰，造纸技术通讯，(1)，51～54(1974)。

[5] JP-Kokai 298298(1989)，Inuzuka，K..

[6] CA 1226464(1987)，Stevens，W.D. (Dextex Corp.，USA).

[7] JP-Kokai 318941(1988)，Horimoto，K. (Mitsui Petrochemical Industries Ltd.).

[8] JP-Kokai 306700(1989)，Bito，H..

[9] Tutorial，Tappi Nonwenvens. Adv. 241～270.

[10] 西安绝缘材料应用研究室，电工绝缘材料与应用，(3)，32(1976)。

[11] 《电工绝缘材料手册》编审委员会编著，《电工绝缘材料手册》，2～114页，机械工业出版社，北京，1990年。

[12] JP-Kokai 26718(1989)，Kanda，T. (Toray Industries Inc.).

[13] JP-Kokai 85314(1989)，Kanda，T. (Toray Industries Inc.).

[14] JP-Kokai 148810(1989)，Watanabe. S..

[15] JP-Kokai 201518(1989)，Nakagawa，J..

[16] JP-Kokai 35816(1988)，Nakaji，A. (Marubeni Co.，Ltd.；ICS Ltd.)

hecheng kangjun yaowu

合成抗菌药物　Synthetic Antibacterial Agents

徐嘉彦　国家医药管理局天津药物研究院（1.，2.）
郭惠元　中国医学科学院医药生物技术研究所（3.）
张致平　中国医学科学院医药生物技术研究所（3.，4.）
姜麟忠　国家医药管理局天津药物研究院（5.）

1. **磺胺药**…… 928
1.1. 概述…… 928
1.2. 发展简史…… 928
1.2.1. 磺胺的发现…… 928
1.2.2. 主要进展…… 929
1.3. 药物简介…… 929
1.3.1. 命名和分类…… 933
1.3.2. 全身性感染用药…… 933
1.3.3. 肠道感染用药…… 934
1.3.4. 局部感染用药…… 934
1.3.5. 砜类药物…… 934
1.3.6. 磺胺增效剂…… 934
1.4. 理化性质与化疗活性…… 935
1.4.1. 电离作用的影响…… 935
1.4.2. 水及脂溶性…… 935
1.5. 药物代谢动力学性质…… 935
1.5.1. 血药浓度半衰期…… 935
1.5.2. 体内乙酰化程度…… 935
1.5.3. 血浆蛋白结合率…… 936
1.6. 临床应用及毒副反应…… 936
1.6.1. 主要适应症…… 936
1.6.2. 毒副反应…… 936
1.7. 抗菌作用机理…… 937
1.8. 构效关系…… 937
1.9. 制造方法…… 938
1.9.1. 磺胺合成路线概况…… 938
1.9.2. 嘧啶类…… 939
1.9.3. 噻唑类…… 940
1.9.4. 异噁唑类 …… 940
1.9.5. 吡嗪类…… 940
1.9.6. 吡哒嗪类…… 941
1.9.7. 其它磺胺药物及有关砜类药物…… 941
1.9.8. 甲氧苄氨嘧啶类二氢叶酸还原酶抑制剂 …… 941
1.10. 分析测定…… 942
1.11. 经济概况…… 942
2. **硝基呋喃类药物**…… 943
2.1. 概述…… 943
2.2. 理化性质…… 946
2.3. 药理及毒理…… 946
2.3.1. 抗菌作用…… 946
2.3.2. 体内过程…… 947
2.3.3. 毒理学研究…… 947
2.4. 应用…… 947
2.4.1. 临床应用…… 947
2.4.2. 毒副作用…… 947
2.4.3. 畜牧及家禽饲养应用…… 947
2.5. 制造方法…… 947
3. **喹诺酮类抗菌药**…… 949
3.1. 概述…… 949
3.2. 主要品种及分类…… 949
3.3. 理化性质与分析测定…… 950
3.4. 药理及临床应用…… 950
3.4.1. 第一代喹诺酮…… 950
3.4.2. 第二代喹诺酮…… 950
3.4.3. 第三代喹诺酮…… 950
3.5. 药物作用机制与细菌耐药机理…… 951
3.6. 构效关系…… 951
3.7. 制造方法…… 953
3.7.1. 经由 Gould-Jacobs 环化反应的合成路线 …… 953
3.7.2. 经由 Dieckmann 环化反应的合成路线 …… 955
3.7.3. 经分子内亲核取代反应环合的路线…… 956
3.8. 发展方向…… 957

3.8.1. 开发中的新喹诺酮抗菌药…… 957
3.8.2. 喹诺酮类抗菌药研究的主要方向…… 957
4. 合成抗结核药…… 958
4.1. 概述…… 958
4.2. 对氨基水杨酸…… 958
4.2.1. 合成…… 958
4.2.2. 理化性质…… 958
4.2.3. 临床应用…… 959
4.3. 氨硫脲…… 959
4.3.1. 合成…… 959
4.3.2. 理化性质…… 959
4.3.3. 临床应用…… 959
4.4. 异烟肼…… 959
4.4.1. 合成…… 959
4.4.2. 理化性质…… 959
4.4.3. 临床应用…… 960
4.5. 乙胺丁醇…… 960
4.5.1. 合成…… 960
4.5.2. 理化性质…… 960
4.5.3. 临床应用…… 961
4.6. 其它抗结核药…… 961
4.6.1. 吡嗪酰胺…… 961
4.6.2. 乙硫异烟胺…… 961
5. 单环β-内酰胺抗生素…… 961
5.1. 概述…… 961
5.2. 发展过程…… 962
5.3. 氨噻肟单酰胺菌素…… 962
5.3.1. 药理及临床应用…… 962
5.3.2. 理化性质与分析测定…… 962
5.3.3. 制造方法…… 963
5.4. 其它单环β-内酰胺抗生素…… 964
5.4.1. 卡芦莫南…… 964
5.4.2. 开发中的单环β-内酰胺抗生素…… 967
5.5. 展望…… 967
参考文献…… 967
基本参考文献…… 972

1. 磺胺药

1.1. 概 述

磺胺药（sulfonamides; sulfa drugs），简称磺胺，是一类产量大、品种多的合成抗感染药物，在药物的发展与生产中占有重要地位。1932年发现百浪多息［Prontosil，磺胺柯衣定（34）的商品名］的抗菌作用，1933年首次进行临床试验，开创了化学治疗的新纪元。磺胺药的发现和临床应用，使当时严重危害人类生命的细菌性感染疾病得到了有效的控制。直至今日，它仍是一类防治细菌性感染疾病的有效药物，在临床上仍占有一定的地位。

随着磺胺药作为化疗药物潜力的被发现，世界范围内展开了广泛深入的研究。为数众多衍生物的合成与研究，不仅获得了一大批为临床所接受的磺胺药，而且使人们认识到通过化学结构改造进行药物设计的巨大潜力。对磺胺药在动物体内过程的研究，促进了药物代谢及动力学研究的发展[1.1,1.2]。磺胺药与对氨基苯甲酸拮抗作用关系和Fildes抗代谢物作用理论的建立[1.3]，为药物设计向推理途径（rational approach）发展推进了一大步。通过临床副作用的观察，先后意外地发现了磺胺药降血糖、抑制碳酸酐酶以及利尿等作用，并以之作为先导化合物发展了降血糖药、碳酸酐酶抑制剂以及排钠利尿药。所有这些成就，对现代化疗药物的研究与开发有着深远的影响，是从事新药研究者应加以深入了解和借鉴的。

磺胺药物是指由磺胺（对氨基苯磺酰胺）（1）衍生的具有抗菌作用的药物，它不包括具有利尿和降血糖作用的磺酰胺类。但从药物发展的历史和用药习惯考虑，把磺胺柯衣定（34）和甲磺灭脓（30）包括在内。事实上，磺胺柯衣定在体内转变成磺胺（1）而起作用。另外，氨苯砜（32）虽不属于氨苯磺酰胺类，但却是它的重要类似物，并具有抗菌作用，故亦列入。

二氢叶酸还原酶抑制剂甲氧苄氨嘧啶（35）及其类似物干扰细菌叶酸代谢，与磺胺药联合应用时能使磺胺药物的抗菌作用增强数倍至数十倍。在临床上一般与磺胺药联合服用，因此与磺胺药物一并叙述。

1.2. 发展简史

1.2.1. 磺胺的发现

早在1908年，德国化学家Gelmo[1.4]首先合成了磺胺（1），化学名为对氨基苯磺酰胺。它是后来所有磺胺药的母体，但当时只是作为合成偶氮染料的中间体，从未考虑过它在医疗上的价值。当时在Ehrlich等人提出的偶氮染料结构是产生抗菌作用的必需条件的思想影响下，把抗菌药物寻找的注意力一直集中在偶氮染料的合成上面。1932年，德国化学家Mietzsch与Klarrer[1.5]在研究偶氮染料类的抗菌作用时，合成了磺胺柯衣定（34）。Domagk[1.6]针对当时评价这一类抗菌药物体外抗菌试验与体内试验缺乏相关性的现象，决定以体内的抗菌作用，

而不是以体外的抗菌作用作为评价的标准，磺胺柯衣定保护动物不受细菌感染的作用才得以确定。直至 1935 年，这一具有划时代意义的药理试验结果才公开发表。Foerster[1.7]于 1933 年发表了首次使用磺胺柯衣定治疗葡萄球菌败血症的报告。这样就完成了第一个具有显著抗菌作用磺胺药物的发现。随后，Trefonël 及其同事[1.8]通过一系列结构改造与活性关系的研究，指出磺胺柯衣定分子中的氨苯磺胺基团为药物结构的活性部分，在体内，偶氮键断裂分解，产生的对氨基苯磺酰胺可能是其抗菌作用的原因。经过进一步的系统试验，证明了磺胺本身具有比磺胺柯衣定更强的抗菌作用，并从服用磺胺柯衣定的病人尿中分离得到磺胺[1.9]。这样就确证了磺胺是产生抗菌作用的基本结构，奠定了磺胺药蓬勃发展的基础。

1.2.2. 主要进展

以对氨基苯磺酰胺结构为先导的新药研究，目的在于抗菌谱的改善、药效的提高、毒性的降低和药物动力学性能的改善。这一发展阶段一直持续到 1945 年青霉素问世，从此抗感染药物研究方向被吸引到抗生素方面。在这期间，继 1938 年发现磺胺吡啶(3)后，1940 年又先后发现了疗效更为优良的磺胺噻唑(4)、磺胺嘧啶(12)、磺胺甲嘧啶(16)、磺胺二甲嘧啶(8)等 N^1-杂环取代磺胺药，以及磺胺脒(26)和甲磺灭脓(30)。这些早期合成的磺胺药已大部分被淘汰，只有磺胺嘧啶仍应用于临床。为了改进磺胺药的溶解度，减轻对肾脏的毒性，50 年代初先后发现了磺胺异噁唑(7)、磺胺异嘧啶(9)、磺胺甲二唑(5)，较后，又开发了磺胺西汀(11)等新品种。这些磺胺品种，尽管它们的抗菌作用没有超过以前合成的品种，但都具有低毒和良好的药代动力学性质。

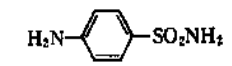
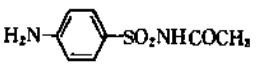
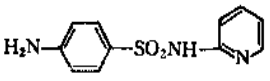
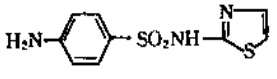
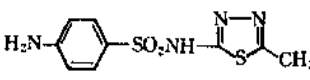
青霉素上市并广泛使用后的 10 年间，逐渐出现了耐药菌，重复感染(superinfection)以及严重的过敏反应，加之对磺胺药药理研究的深入，提出了寻找磺胺药的新的追求方向，重新推动了磺胺药的研究与发展。1956 年发现了第一个长效磺胺药——磺胺甲氧嗪(20)。其后 10 年间，出现了世界性的合成和筛选新长效磺胺药物的热潮，先后合成了磺胺甲噁唑(14)、磺胺间甲氧嘧啶(19)、磺胺对甲氧嘧啶(18)以及磺胺邻二甲氧嘧啶(23)等长效磺胺。

二氢叶酸还原酶抑制剂甲氧苄氨嘧啶(13)与磺胺药物联合使用，具有明显的协同增效作用，可防止细菌耐药性的发展，和扩大抗菌谱，为磺胺药的临床应用开创了新的天地[1.10,1.11]。

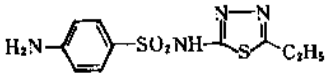
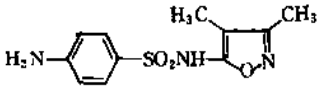
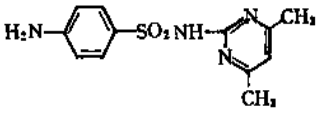
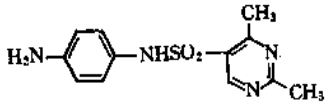
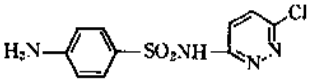
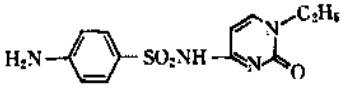
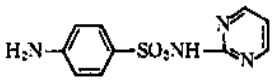
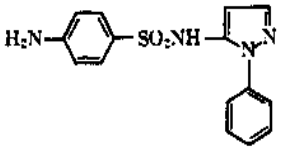
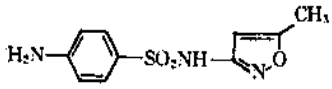
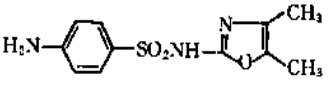
1.3. 药物简介

主要磺胺药品种见表 1。

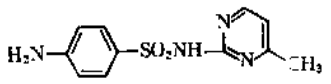
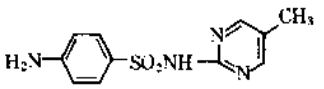
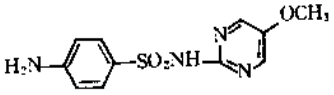
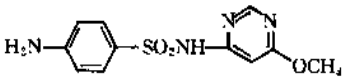
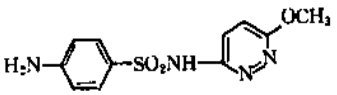
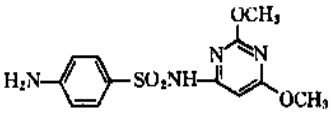
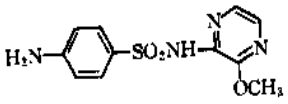
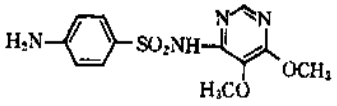
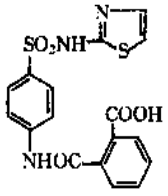
表 1　主要磺胺药物及其物化性质[1.30]

结构式编号	药物名称	结　构　式	商品名或专利名	CAS 登录号	pK_a	水中溶解度①,②mg/100ml(25℃)	蛋白结合率 1.0μmol/ml,%	血浆中半衰期(λ) $t_{1/2}$,h	尿中 N^4-代谢物(λ)①,②%
	一、排泄快								
(1)	磺胺 (sulfanilamide)		Prontalbir	[16-74-1]	10.5	750	9	9	
(2)	磺胺醋酰 (sulfacetamide)		Albucid	[144-80-9]	5.4	670	9.5	7	5
(3)	磺胺吡啶 (sulfapyridine)		Dagenan, Eubasin	[144-83-2]	8.4	30	70	9	30
(4)	磺胺噻唑 (sulfathiazole)		Cibazole, Thiazamide	[72-14-0]	7.25	60 (pH6)	68	4	30 (40)
(5)	磺胺甲二唑 (sulfamethiazole)		Methisul, Lucosil	[144-82-1]	5.5	25 (pH6.5)	22	2.5	6

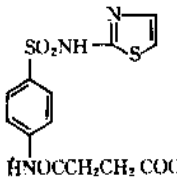
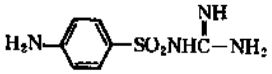
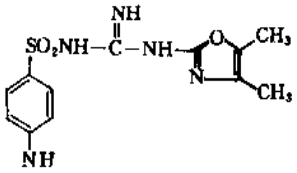
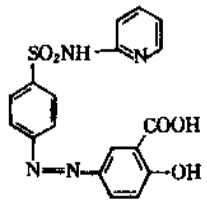
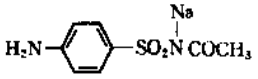
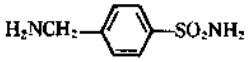
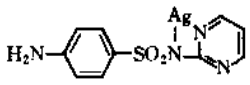
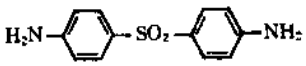
续表

结构式编号	药物名称	结构式	商品名或专利名	CAS登录号	pK_a	水中溶解度①,②mg/100ml(25℃)	蛋白结合率1.0μmol/ml,%	血浆中半衰期(λ)$t_{1/2}$,h	尿中N^4-代谢物(λ)①②%
(6)	磺胺乙二唑(sulfaethidole)			[94-19-9]	5.65	25		4.8	
(7)	磺胺异噁唑(sulfisoxazole)		Gantrisin, Urosulfin	[127-69-5]	5.0	350(pH6)	76.5	6.0	16(30)
(8)	磺胺二甲嘧啶(sulfamethazine)		Diazil	[57-68-1]	7.4	150(29℃)	66	7	60
(9)	磺胺异嘧啶(sulfisoimidine)		Aristamid, Elkosin	[515-64-0]	7.4	300(30℃)	67	7.5	4
(10)	磺胺氯达嗪(sulfachloro-pyridazin)		Sonilyn	[80-32-0]	6.1	90(pH5.5)	80.5	8.0	
(11)	磺胺西汀(sulfacytine)		Renoquid	[17784-12-2]	6.9	109(pH5)		4	
	二、中等排泄速度								
(12)	磺胺嘧啶(sulfadiazine)		Debenal, Pyrimal	[68-35-9]	6.52	8	37.8	17	2.5
(13)	磺胺苯吡唑(sulfaphenazole)		Orisul	[526-08-9]		150	87.5	10	20(80)
(14)	磺胺甲噁唑(sulfameth-oxazole)		Ganthanol, Sinomin	[723-46-6]	6.0	不易溶	60	11	60(14)
(15)	磺胺噁唑(sulfamoxol)		Sulfuno, Sulfmidil	[729-99-7]	7.4	溶	76.5	11	

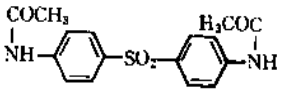
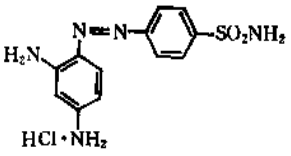
续表

结构式编号	药物名称	结构式	商品名或专利名	CAS登录号	pK_a	水中溶解度①,②mg/100ml(25℃)	蛋白结合率1.0μmol/ml,%	血浆中半衰期(λ)$t_{1/2}$,h	尿中N^4-代谢物(λ)①②%
	三、排泄慢								
(16)	磺胺甲嘧啶(sulfamerazine)		Debenal M, Pyrimal M,	[127-79-7]	6.98	16 (370)	56.8	24	50②
(17)	磺胺对甲基嘧啶(sulfamethyldiazine)		Pallidin, Sulfaperin	[599-88-2]	6.7	40 (pH5.5)	74.0	35	
(18)	磺胺对甲氧嘧啶(sulfamethoxydiazine)		Sulfameter, Durenat	[651-06-01]	7.0	难溶	74.2	37	20 (30)②
(19)	磺胺间甲氧嘧啶(sulfamonomethoxine)		Daimeton	[1200-83-3]				4737③	37.84③
(20)	磺胺甲氧嗪(sulfamethoxypyridazine)		Lederkyn, Kynex	[80-35-3]	7.2	147 (pH6.5) (37℃)	77	37	50 (15)
(21)	磺胺地索辛(sulfadimethoxine)		Madribon	[122-11-2]	6.1	29.5 (pH6.7) (37℃)	92.3	40	15 (70)
(22)	磺胺甲氧吡嗪(sulfamethoxypyrazine)		Sulfalene, Kelfizina	[152-47-6]	6.1	难溶	65	65	65
(23)	磺胺邻二甲氧基嘧啶(sulfonmethoxine)		Sulfadoxine, Fanasil	[94-19-9]	6.1		95	150	60 (10)②
	四、肠道用药								
(24)	酞磺胺噻唑(phthalysulfathiazole)		Thalazole, Sulfthaladine	[85-73-4]	酸性	不溶			

续表

结构式编号	药物名称	结构式	商品名或专利名	CAS登录号	pK_a	水中溶解度①·②mg/100ml(25℃)	蛋白结合率1.0μmol/ml,%	血浆中半衰期(λ)$t_{1/2}$,h	尿中N^4-代谢物(λ)①②%
(25)	琥珀酰磺胺噻唑(succinylsulfathiazole)		Thiacyl	[116-43-8]	酸性	20			
(26)	磺胺脒(sulfaquanidine)		Guanicil, Resulfon	[57-67-0]	碱性	100			
(27)	磺胺脒二甲基噁唑(sulfaquanole)			[27031-08-9]					
(28)	柳氮磺胺吡啶(salicylazosulfapyridine)			[599-79-1]	酸性	溶(pH7)			
	五、局部用药								
(29)	磺胺醋酰钠(sulfacetamide sodium)		Liquifilm, Cefamide	[144-80-9]					
(30)	甲磺灭脓(sulfamylon)		Mafenide	[138-39-6]	酸性	盐酸盐溶解			
(31)	磺胺嘧啶银(silver sulfadiazine)		Silvadene	[22199-08-2]					
	六、砜类及其它								
(32)	氨苯砜(dapsone)		Dapson, Avlosulphon	[80-08-0]	pK_b13	14	50	20	

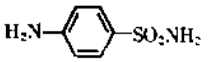
续表

结构式编号	药物名称	结构式	商品名或专利名	CAS登录号	pK_a	水中溶解度①,②mg/100ml(25℃)	蛋白结合率1.0μmol/ml,%	血浆中半衰期(λ)$t_{1/2}$,h	尿中N^4-代谢物(λ)①②%
(33)	二乙酰氨基二苯砜(diacetamidodiphenyl sulfone)		Acedapsone, DADDS	[77-46-3]	中性	0.3	4.3d (i.m.)		
(34)	磺胺柯衣定(sulfamidochrysoidine)		Prontosil 百浪多息	[103-12-8]		溶			

① 见参考文献[1.13]。
② 见参考文献[1.14]。
③ 见参考文献[1.12]。
i.m.-肌肉内。

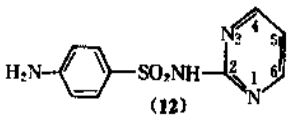
1.3.1. 命名和分类

磺胺药物系以对氨基苯磺酰胺为母体进行命名。磺酰氨基氮上的取代物和芳氨基氮上的取代物分别称为N^1及N^4取代物。当N^1上带有杂环时，一般以杂环为基



(N^4)　　(N^1)

础，并标明对氨基苯磺酰氨基在杂环上的取代位置，杂环的名称则按通常杂环的命名规则命名。如磺胺嘧啶(12)命名为2-(对氨基苯磺酰胺基)嘧啶。



(12)

根据临床用途，可将磺胺药分为三大类：a. 局部感染用磺胺药；b. 肠道感染用磺胺药；c. 全身性感染用磺胺药。后者根据药物在体内血中半衰期又可分为三类，即短效磺胺药，半衰期在10h以内者；中效磺胺药，半衰期在10～24h者；长效磺胺药，半衰期在24h以上者。

1.3.2. 全身性感染用药

(1) 短效磺胺药　早期发现的磺胺(1)、磺胺醋酰(2)、磺胺吡啶(3)及磺胺噻唑(4)诸药物，或由于抗菌作用较弱，或因毒副作用大，在临床上已很少使用，只有磺胺醋酰钠尚用于治疗结膜炎和砂眼，而磺胺则用作合成其它磺胺药的重要原料。

三个早期的嘧啶类药物，磺胺二甲嘧啶(8)、磺胺甲嘧啶(16)和磺胺嘧啶(12)，在临床上仍有使用。前二者都作为三磺合剂，与其它磺胺药配合使用，不再单独应用于临床。磺胺嘧啶由于具有较强的抗菌作用和易渗入脑脊液中，至今仍是临床上常用的药物，是治疗流行性脑脊髓膜炎的首选药物之一。过去把它作为短效磺胺，后发现其半衰期为13h[1.12]，改作中效磺胺药使用。由于服药次数相应减少，故毒副作用出现的可能性亦大大减少。

磺胺异噁唑(7)为较好的磺胺药，半衰期为6h，其抗菌作用与磺胺嘧啶相似，但活性较强，在酸性尿中的溶解度也比磺胺嘧啶大，应用时很少引起肾功能的损害，故适用于尿路感染。其它一些溶解度较大的磺胺药物如磺胺甲二唑(5)、磺胺异嘧啶(9)及磺胺氯达嗪(10)都可用作尿路感染药物。

较近合成的磺胺西汀(11)[1.15]，在体内的抗菌作用比磺胺异噁唑和磺胺异嘧啶强3～10倍，具有溶解度大，吸收快，几乎以原形药排泄等特点，广泛用于治疗尿路感染。

(2) 中效磺胺药　磺胺苯吡唑(13)[1.16]、磺胺甲噁唑(14)[1.17]和磺胺噁唑(15)[1.18]都为中效磺胺药。其中以磺胺甲噁唑在临床上应用最广。

(3) 长效磺胺药　长效品种由于排泄慢，蛋白结合率高，过敏性反应比较严重，临床上对这类药物的使用比较慎重。其中磺胺甲氧嗪(20)和磺胺地索辛(21)由于出现严重的渗出性多形红斑(Stevens-Johnson syndrome)皮肤过敏性反应，被停止应用。但一些毒性低

的长效品种，如磺胺间甲氧嘧啶（19）、磺胺对甲氧嘧啶（18）及磺胺甲氧吡嗪（22），单独使用或与甲氧苄氨嘧啶联合使用时，对呼吸道和尿路感染有明显疗效，后者还对恶性疟疾和间日疟有很好的疗效[1,12]。

1.3.3. 肠道感染用药

这类磺胺药在肠道内很少吸收，故能保持较高药物浓度而产生抗菌作用。磺胺脒（26）曾是常用的治疗肠炎和细菌性痢疾的药物，但毒性比琥珀酰磺胺噻唑（25）及酞磺胺噻唑（24）大，应用范围有限，目前在临床上已很少使用，主要供作合成其它磺胺药的原料。

琥珀酰磺胺噻唑及酞磺胺噻唑在体外无抗菌作用，口服后从肠道吸收量极少。主要在肠内经细菌作用释放出磺胺噻唑而发挥抑菌作用，其作用比磺胺脒强。这两个药物在临床上已很少使用。

柳氮磺胺吡啶（28）为溃疡性结肠炎的主要治疗药物。对结缔组织有特别的亲合力，可在肠壁结缔组织中分解出磺胺吡啶而起治疗作用。

1.3.4. 局部感染用药

磺胺药物作为局部使用范围有限，因其抗菌作用易被脓液所拮抗，且过敏反应亦较普遍。但甲磺灭脓（30）属例外，其醋酸盐或盐酸盐可用于局部创伤和烧伤感染的治疗。

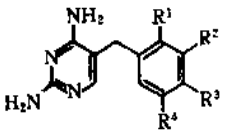
1.3.5. 砜类药物

氨苯砜（32）是砜类药物中用于治疗麻风病的主要药物。其它砜类药物有二乙酰氨基二苯砜（33）等，该药在体内转化成氨苯砜而产生药效，其作用较氨苯砜弱，但毒性也低。

1.3.6. 磺胺增效剂

甲氧苄氨嘧啶（35）为2,4-二氨基-5-苄基嘧啶类的衍生物，有抑制二氢叶酸还原酶的作用，与磺胺药联合使用能增强磺胺药的抗菌作用，故称为磺胺增效剂。后来试验发现甲氧苄氨嘧啶对多种抗生素亦有明显增效作

表2 2,4-二氨基-5-苄基嘧啶类二氢叶酸还原酶抑制剂



结构式编号	药物名称	CAS登录号	R^1	R^2	R^3	R^4	联合作用磺胺药	商品名称
(35)	甲氧苄氨嘧啶 (trimethoprim)	[738-70-5]	H	CH_3O—	CH_3O—	CH_3O—	磺胺甲噁唑	Septra, Septrin, Syraprim, Trimepan
							磺胺嘧啶	Co-trimazine
							磺胺甲氧吡嗪	Kelfiprim, Kelfiprin
							磺胺噁唑	Co-Fram, Nevin
(36)	4-甲氧乙氧基-3,5-二甲氧基苄基嘧啶 (tetroxoprime)	[53808-87-0]	H	CH_3O—	$CH_3OCH_2CH_2O$—	CH_3O—	磺胺嘧啶	Co-tetroxazine
(37)	4-溴-3,5-二甲氧基苄基嘧啶 (brodimoprim)	[56518-41-3]	H	CH_3O—	Br—	CH_3O—	氨苯砜（临床药理阶段）	
(38)	4-甲硫基-3,5-二甲氧基苄基嘧啶 (metioprim)	[68902-57-8]	H	CH_3O—	—CH=S	CH_3O—	磺胺药物	
(39)	2-甲基-4,5-二甲氧基苄基嘧啶 (ormetoprime)	[6981-18-6]	CH_3—	H	CH_3O—	CH_3O—	磺胺地索辛	Refeuoid
(40)	3,4-二甲氧基苄基嘧啶 (diaveridine)	[5355-16-8]	H	CH_3O—	CH_3O—	H	磺胺药	

用[1.12]，故在中国泛称为抗菌增效剂。除甲氧苄氨嘧啶外，已应用于临床的还有4-甲氧乙氧基-3,5-二甲氧基苄基嘧啶（36）[1.19]及4-甲硫基-3,5-二甲氧基苄基嘧啶（38）[1.20,1.21]。文献报道4-溴-3,5-二甲氧基苄基嘧啶（37）单独或与氨苯砜联合作用时，体外和体内的试验结果表明，它对分枝杆菌及麻风分枝杆菌有抗菌增效作用，和较好的药代动力学特性，有可能作为治疗麻风的候选药物[1.22,1.23]。

另外，在畜牧和家禽的感染治疗上，2-甲基-4,5-二甲氧基苄基嘧啶（39）及3,4-二甲氧基苄基嘧啶（40）分别与磺胺药组成的复方，可作为饲料添加剂，用以预防和治疗小鸡或吐火鸡的球虫感染及细菌性感染[1.24,1.25]。

2,4-二氨基-5-苄基嘧啶类二氢叶酸还原酶抑制剂列于表2。

1.4. 理化性质与化疗活性

磺胺药物一般为白色或类白色粉状结晶。熔点都在150℃以上。几乎不溶于水中，但溶于酸和碱溶液中，略溶于醇及丙酮中。磺胺（1）、磺胺脒（26）、磺胺醋酰（2）及甲磺灭脲（30）在热水中溶解。

磺胺分子中的氨基可与亚硝酸作用发生重氮化反应，可用于检测磺胺药物。氨基尚可与醋酸酐或邻苯二甲酸酐发生酰化反应，生成相应的N^4-酰化衍生物。醛类与氨基反应可生成缩苯胺类（Anils）及其它缩合反应产物。当其与4-(二甲氨基)苯甲醛反应，生成黄色反应物，在薄层和纸层分析上用于鉴别带游离氨基的磺胺药。

1.4.1. 电离作用的影响

早在40年代初期，便已注意到磺胺类化合物具有酸类的电离作用，这种电离作用与磺胺药的抗菌作用强度有很密切的关系[1.26~1.28]。

从表1所列的磺胺药酸性解离常数（pK_a）值可见，一些抗菌作用较好的磺胺药如磺胺异噁唑（9）、磺胺西汀（11）、磺胺嘧啶（12）、磺胺甲噁唑（14）及磺胺甲氧吡嗪（22）等，它们的pK_a值都在6～7.4。

1970年，Yamazaki等[1.29]进一步研究了14个N^1-杂环取代的磺胺类化合物，分别考察在介质中离解的、未离解的、以及化合物总浓度与其抗菌活性的关系，观察到发挥抗菌作用的最适宜pK_a值在6.61～7.4。从实验上进一步证明磺胺药的离解作用在抗菌活性上的重要性。

pK_a值仅是评价和预测磺胺药抗菌作用强弱的一个重要因素，尚需考虑到磺胺药在体内的药代动力学性质，如吸收、分布、排泄和蛋白结合率诸因素的影响。

1.4.2. 水及脂溶性

磺胺药都具有酸碱两性。其弱酸性是由于分子中磺酰胺基（—SO_2NH—）上的氢易于离解而引起的，故可溶于稀碱液生成负离子。当介质的pH值变小时，N^1-取代磺胺药的溶解度也下降，至pH3～5时达到最低点，此时为相应的分子在水中的溶解度。当介质的pH继续变小时，成为强酸性，此时酸可与分子中的游离氨基形成盐，磺胺药以阳离子溶于水。磺胺药的等电点为pH3～5。

磺胺药及其乙酰化物水中溶解度的大小，关系到磺胺药对肾脏毒性反应和临床用药的选择，其相互关系将在1.5.药物代谢动力学性质中叙述。

磺胺药的脂溶性对未离解磺胺药的疗效及其在体内的运转有重要作用，对磺胺药的药代动力学和抗菌作用有明显影响[1.30,1.31]。在肾小管再吸收强的长效磺胺药具有较高的脂溶性。抗菌作用和半衰期也与脂溶性有关，一般来说，脂溶性增加，半衰期和抗菌作用也增加。

1.5. 药物代谢动力学性质

各个磺胺药的药代动力学性质很不相同，见表1及表3。经口服给药，在肠内不易吸收的磺胺药主要停留在肠道内，故可用于肠道感染。大多数口服后易吸收的磺胺药，是以未离解的分子形式大部分在小肠吸收，小部分在大肠及胃中吸收，其吸收一般都很完全而迅速，不受磺胺药半衰期长短的影响。从表3所列6个磺胺药的数据可见，成人空腹口服1.5～2g剂量后，在2～4h即可达到最高血药浓度，游离型药物有效浓度为5～8mg%。

口服难吸收的磺胺药主要从肠道排泄。口服易吸收的磺胺药主要通过肾脏由尿中排泄，小量经由粪便、胆汁、乳汁等分泌物排泄。排泄物一部分为原形药物，另一部分以代谢产物的形式排泄。磺胺药的代谢主要在肝脏中进行。代谢产物主要为N^4-乙酰化物，少量生成N^1-乙酰化物，乙酰化率为15～60%。某些磺胺药，如磺胺地索辛（21）及磺胺苯吡唑（13）主要以葡萄糖醛酸化合物的形式自尿道排泄。从表3可见，口服一定量磺胺药后24h内，尿中排泄率达50%左右。

1.5.1. 血药浓度半衰期

各种磺胺药血药浓度的半衰期差别很大，从2.5～150h不等，见表1及表3。半衰期是指导用药剂量和用药间隔时间的重要依据[1.32,1.33]。据此，磺胺嘧啶的半衰期平均值为12h，属中效磺胺药物，按原来短效磺胺给药剂量显然过大，可能是引起肾脏毒性的主要原因。

1.5.2. 体内乙酰化程度

磺胺药口服后，在体内大部分保持游离型，一部分在肝脏中被代谢生成乙酰化磺胺。一般来说，乙酰化磺胺无抗菌作用，而副作用比未酰化的磺胺增大，它在尿中的溶解度比原形药降低很多，故容易在肾小管中析出结晶而引起结晶尿和血尿。因此，磺胺药的乙酰化率是评价磺胺药优缺点的一个重要指标。

表 3 正常人单次空腹口服磺胺药及甲氧苄氨嘧啶后体内过程数据表[1,12]

药物名称	SIZ	SD	SMZ	SMD	DS-36	SMPZ	TMP
剂量,g	2	2	2	1.5	1.5	1.5	0.2
达高峰血药浓度时间,h	2	4	4	4	6	4	1
游离型高峰浓度,%(mg)	8.3	5.1	6.1	7.0	5.4	7.8	2.2(μg/ml)
半衰期,h	7.9	13	12.0	29.8	47.2	58.7	12.5
血中乙酰化率,%	28	17.6	38.4	28.3	16.3	15.7	
尿中游离型浓度,%(mg)	14.00	57.9	38～46.8	13.6～32.9	7.32～13.4	2.8～5.1	73.1～126.7
	(12h)	(24h)	(24h)	(48h)	(48h)	(48h)	μg/ml(24h)
尿中乙酰化率,%	18.1	39.7	58.1	31.9	37.8	55～71	
尿中排泄率,%	69.6	51.2	58.9	57.4	31.2	20.4	56
	(12h)	(24h)	(24h)	(48h)	(48h)	(48h)	(24h)

SIZ=磺胺异噁唑,SD=磺胺嘧啶,SMZ=磺胺甲噁唑,SMD=磺胺对甲氧嘧啶,SMPZ=磺胺甲氧吡嗪,TMP=甲氧苄氨嘧啶。

磺胺噻唑 (4) 的乙酰化率最高，磺胺嘧啶 (12) 及磺胺甲嘧啶 (16) 的乙酰化率也都不低。它们的乙酰化物溶解度都小，易在尿中析出引起结晶尿，临床应用时要同服碳酸氢钠，并多饮水，预防肾脏损害。一些新的短效磺胺药，如磺胺异噁唑 (7)、磺胺异嘧啶 (9) 及磺胺西汀 (11) 等，它们的乙酰化率低，在尿中溶解度较大，不易析出结晶生成结晶尿。磺胺甲噁唑 (14) 的乙酰化率比磺胺噁唑 (7) 略高，有可能引起结晶尿，但程度较轻。如大剂量或长期服用，最好加服适量碳酸氢钠。

1.5.3. 血浆蛋白结合率

口服磺胺药后，磺胺药与血浆蛋白有不同程度的结合。结合后的磺胺药失去抗菌作用，但这种结合力很弱，能逐渐释放出游离型磺胺，故对磺胺药的一般治疗作用影响不大。

各种磺胺药与血浆蛋白的结合率不同，这与磺胺药的化学结构、动物种属以及生理状态有关[1,30,1,34]。Moriguchi 等[1,35]发现一系列磺胺药的体外抗菌作用与蛋白结合率之间呈抛物线关系。如磺胺药与蛋白之间的亲合力太强，将妨碍磺胺药进入细菌的作用部位；如亲合力太弱，又不能与酶蛋白结合起抑菌作用。据此认为磺胺药与酶蛋白的亲合力及其与细菌蛋白的亲合力，这二者之间呈平行关系。

关于蛋白结合率与化学作用之间的关系，目前尚未完全了解。但可以看出，对蛋白结合有利的因素，也可能有利于药物运转通过所有细胞膜、肾小管再吸收，和增加对酶蛋白的结合。一般来说，磺胺药与蛋白结合的作用，起到了调整药物的生物利用度和延长药物半衰期的作用。

1.6. 临床应用及毒副反应

在70年代，中国对单用磺胺药及其与甲氧苄氨嘧啶 (35) 联合使用，进行了较大范围的临床验证，并对试验结果进行了论述[1,12]。

1.6.1. 主要适应症

磺胺药物单独使用，或与甲氧苄氨嘧啶 (35) 联合使用，对尿路感染的治疗具有重要作用，可溶性短效磺胺药物，由于能在尿中保持很高的药物浓度，对尿路感染的治疗尤为合适。磺胺甲噁唑 (14) 与甲氧苄氨嘧啶组成的复方，对沙门氏菌病和慢性支气管炎的治疗效果显著，中国的临床试验证明，其疗效不低于氨苄青霉素的疗效[1,12]。柳氮磺胺吡啶 (28) 可用于溃疡性结肠炎的治疗。中国的临床试验证明，磺胺甲氧吡嗪 (22) 与甲氧苄氨嘧啶组成的复方，对间日疟疾和恶性疟疾（包括对氯喹耐药）的治疗有明显疗效，并可用于预防[1,12]。

磺胺嘧啶银 (31) 及甲磺灭脓 (30) 可用于皮肤粘膜绿脓杆菌、大肠杆菌等感染的治疗。二氨基二苯砜 (32) 仍是治疗麻风的备选药物。

1.6.2. 毒副反应

结晶尿曾是磺胺药严重的毒性反应之一，但现已得到解决，办法是同时服用碳酸氢钠控制尿液 pH 值，保持碱性以增加磺胺药的溶解度。根据药代动力学的研究结果拟订合理用药方案可避免乙酰磺胺在尿中过高浓度的发生。

局部和全身性使用的磺胺药都有发生过敏的可能，例如荨麻疹、光敏、结节性红斑等。最严重的皮肤过敏反应为渗出性多形红斑，该症状在长效磺胺药物中更为严重[1,36] (参见 1.3.2.)。

甲氧苄氨嘧啶服用时间过长或剂量过大，可出现叶酸缺乏症，但程度一般较轻，不影响继续用药。在动物试验中曾发现甲氧苄氨嘧啶引起胎鼠畸形，故孕妇及新生儿忌用。

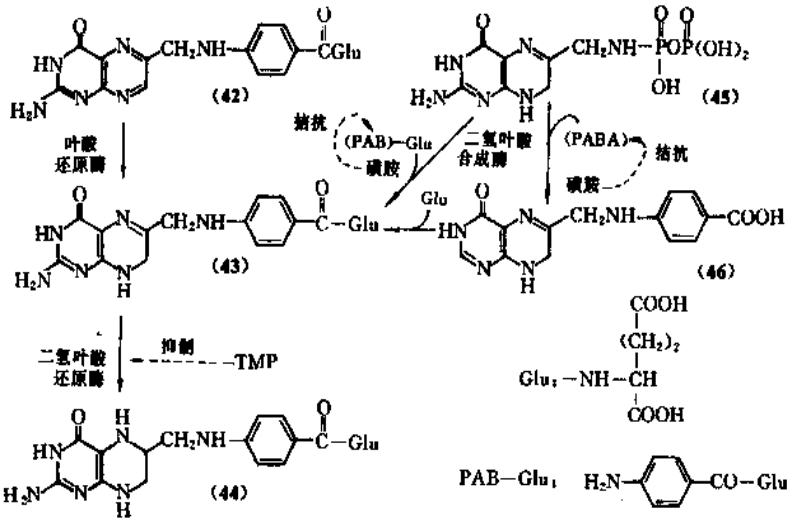


图 1　磺胺及甲氧苄胺嘧啶对四氢叶酸生物合成过程抑制

1.7.　抗菌作用机理

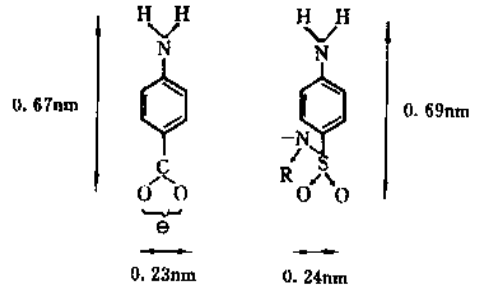
1940 年 Wood[1,37]提出，磺胺结构与对氨基苯甲酸（PABA）（41）类似，从而干扰了细菌对 PABA 的正常利用，阻断了细菌的生长过程。Fildes[1,3]在 Wood 发现的基础上总结并阐明了化疗剂的代谢物拮抗机制学说(theory of metabolite antagonism)，从此打开了化疗研究推理途径的大门。随后经长时期多学科的研究，揭示了叶酸在体内的代谢过程，磺胺药物的抗菌机理才得以充分阐明。

叶酸（42）在体内经叶酸还原酶还原成 7,8-二氢叶酸（43），进而经二氢叶酸还原酶催化转变为 5,6,7,8-四氢叶酸（44）。后者是叶酸的活性形式，与多种一碳单位结合成为四氢叶酸类辅酶，参与细胞内多种一碳单位传递的生化代谢过程。

哺乳动物可由食物摄取叶酸，而细菌因缺乏将叶酸主动运输进入细胞的机制，不能利用宿主的叶酸，必须自身用二氢喋呤衍生物(45)与 PABA 在二氢叶酸合成酶的作用下，经二氢喋酸（46）合成二氢叶酸（43）。干扰二氢叶酸的这一合成过程将抑制细菌的生长而对宿主无害（见图 1）。

由于磺胺的立体构型、分子大小、电荷分布与 PABA 非常相似，因此，细菌在利用 PABA 合成二氢叶酸的生物合成过程中，磺胺药物可以竞争性地取代 PABA 的地位，阻断细菌利用 PABA 来合成二氢叶酸及四氢叶酸，使细菌的生长受到阻碍。

在细菌由二氢叶酸连续生物合成四氢叶酸的过程中，二氢叶酸还原酶抑制剂，例如甲氧苄氨嘧啶（35）能阻止由二氢叶酸还原为四氢叶酸的生物合成。故当甲氧苄氨嘧啶与磺胺药联合使用时，使细菌体的叶酸代谢受到双重阻断作用，因而产生协同抗菌作用。这对扩大磺胺药的抗菌谱，避免细菌耐药性有着重要意义。

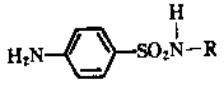


（41）对氨基苯甲酸　　磺胺

试验证明[1,38]，甲氧苄氨嘧啶对哺乳动物二氢叶酸还原酶的亲和力比对细菌的亲和力要小得多，相差约 1 万至数万倍，故在临床剂量下甲氧苄氨嘧啶对人的毒性作用很低。

1.8.　构效关系

下述结构通式基本概括了磺胺药物具有最强抗菌作用所必需的基本结构：



磺胺药物基本结构

氨基与磺酰基必须互为对位，苯环上如引入其它基团或以其它环系统代替，将导致活性降低或丧失；氨基上可有取代基，但在体内应能分解脱除。磺酰胺基上以芳杂环单取代能增强活性，取代基 R 都为五元或六元环。噻唑环、噁唑环、嘧啶环、吡嗪环及哒嗪环的引入，都导致

磺胺优良品种的出现；氮杂环上引入甲氧基可延长生物半衰期。以$SO_2C_6H_4(-p-NH_2)$、$SOC_6H_4(-p-NH_2)$、$CONH_2$、CONHR、COC_6H_4R取代SO_2NH_2，大都降低活性。

1.9. 制造方法

1.9.1. 磺胺合成路线概况

磺胺药物品种多，生产方法各不相同，概括起来主要有三个类型。

(1) 以对乙酰氨基苯磺酰氯为起始原料的路线 经典的磺胺合成方法，是以对乙酰氨基苯磺酰氯(ASC)与相应的取代胺类($H_2N—R$)进行反应，经碱水解生成对乙酰氨苯磺酰胺化合物，然后用酸中和至合适的pH值，

$$CH_3CONHC_6H_4SO_2Cl+H_2N-R\xrightarrow{碱}CH_3CONHC_6H_4SO_2NHR$$

$$\xrightarrow{NaOH}H_2NC_6H_4SO_2NR\ (Na)\xrightarrow{H^+}H_2NC_6H_4SO_2NHR$$

即可得到游离的氨苯磺酰胺化合物。R—NH_2中的R为杂环，如吡啶、嘧啶、噻唑、异噁唑等。大多数杂环胺类反应活性较弱，与ASC缩合通常要求在无水反应介质中并在脱酸剂存在下进行。常用吡啶作为反应溶剂和脱酸剂，亦可用三乙胺，但后者价格较贵，不适于工业生产。在某些情况下，根据杂环胺类化学性质的不同，可用水为反应介质，并以碳酸氢钠为脱酸剂。所需ASC可由乙酰苯胺(退热冰)与过量氯磺酸反应，然后将反应物冰解制备。此法原料易得，价格便宜，适于工业生产。ASC是制备磺胺药的重要中间体。也可用对硝基苯磺酰氯代替ASC，将缩合反应所得硝基磺胺化合物还原得到磺胺类药物。由于对硝基苯磺酰氯较贵，且毒性大，在工业生产上很少采用。

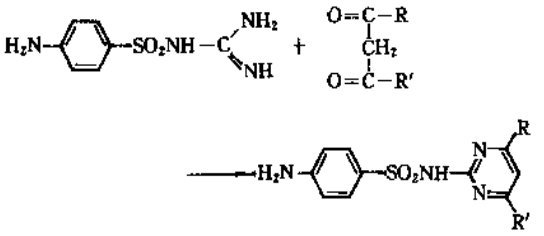
大多数N^1-杂环取代磺胺药都可采用以ASC为起始原料的合成路线。但由于需要使用吡啶和干燥的ASC，"三废"比较严重，在中国，除个别磺胺品种外，都不采用这一合成路线。

(2) 以磺胺为起始原料的路线 以磺胺(SN)(1)或N^4-乙酰氨苯磺酰胺(ASN)为起始原料，在脱酸剂存在下，与具有反应活性的卤代杂环进行缩合反应，可制得所需的磺胺药物。

$$H_2N-C_6H_4-SO_2NH_2+Cl-R\xrightarrow{脱酸剂}H_2N-C_6H_4-SO_2NHR$$

合适的反应介质有乙酰胺、二甲基甲酰胺或二甲基亚砜等。脱酸剂一般使用无水碳酸钾。60年代以来，由于化学工业的发展，二甲基甲酰胺、二甲基亚砜等溶剂的大量生产，使这一合成路线更为经济可行。该路线反应过程简捷，避免了使用无水吡啶和干燥的ASC，但卤代杂环化合物的制备是关键。中国在长效磺胺药生产中，大都采用这一路线。

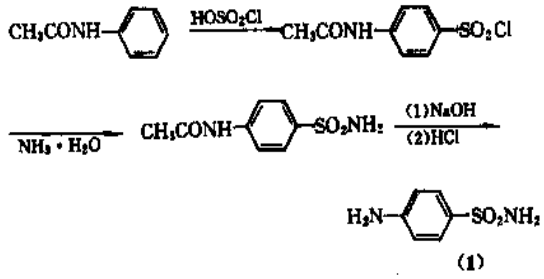
(3) 以磺胺脒为起始原料的合成路线 以磺胺脒(SG)(26)或乙酰磺胺脒与相应的具有反应活性的"三碳化合物"进行缩合反应。



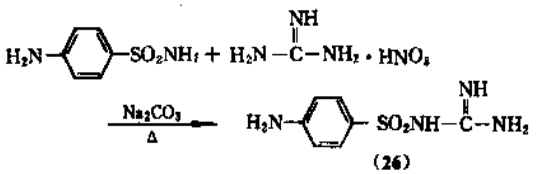
这是一条反应过程简捷，收率高的合成路线。该路线的关键在于研究开发一条便于组织生产、原料易得、价格便宜的"三碳化合物"工业化生产方法。中国的磺胺嘧啶新生产方法，即采用这一合成路线，并成功地解决了"三碳化合物"的工业化生产，使磺胺嘧啶的生产工艺居世界先进水平。

上述合成路线中所需的两个主要原料SN和SG，曾作为抗菌药物使用，目前主要用作合成其它磺胺药的原料。

SN(1)的合成是用乙酰苯胺为原料，与过量氯磺酸反应，反应液经冰解析出ASC沉淀。再与氨水作用得到对乙酰氨苯磺酰胺(ASN)，然后用氢氧化钠溶液水解、盐酸中和制得。



SG(26)的合成可用SN为原料，与硝酸胍进行熔融缩合反应制得，收率很高。



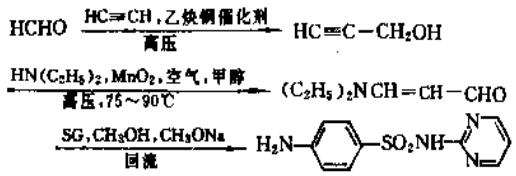
1.9.2. 嘧啶类

按对氨基苯磺酰胺基与嘧啶环结合的位置不同，可分为 2-氨基嘧啶和 4-氨基嘧啶类。

(1) 2-氨基磺胺嘧啶类　早期的三个嘧啶类药物磺胺嘧啶 (12)、磺胺甲嘧啶 (16) 及磺胺二甲嘧啶 (8)，曾采用 ASC 与相应的 2-氨基嘧啶类在吡啶中缩合的路线合成。60 年代以来，重要原料乙酰丙酮、乙酰乙醛缩二甲醇及 β-二乙氨基丙烯醛的工业化生产技术在中国相继得到解决，其生产都采用 SG 与上述“三碳化合物”进行环合反应的生产工艺。

磺胺嘧啶 (12) 的合成，主要有丙炔醇和乙烯基乙醚两种方法。

丙炔醇法[1.39,1.40]系由乙炔、甲醛在乙炔铜催化剂和加压下进行乙炔化反应，生成丙炔醇，经催化氧化反应制成丙炔醛，然后与二乙胺加成反应生成 β-二乙胺基丙烯醛。此“三碳化合物”与 SG 环合，甲醇钠为环合剂，可得到高收率的磺胺嘧啶。



(12)

中国对制备丙炔醇的工艺进行了深入的研究[1.41a]，采用较高的工作压力，并妥善地解决了乙炔在高温高压下反应时，可能发生爆炸的安全生产问题，得到了高收率的丙炔醇，使该法具备了工业化生产的条件。

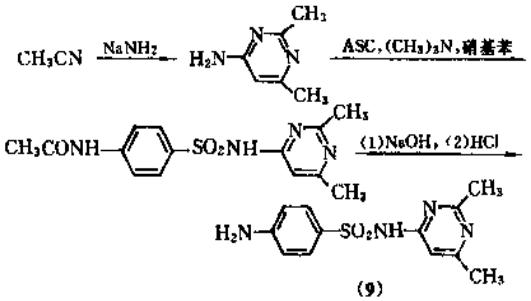
乙烯基乙醚法[1.42,1.43]是于乙醇、氢氧化钾溶液中，140～150℃温度下分别通入乙炔及乙醇，常压下进行反应，所得产物以甲醇、干冰冷却，再经分馏制得乙烯基乙醚。然后与二甲基甲酰胺在光气或三氯化磷存在下进行缩合，得到“三碳化合物”。此中间体不需分离，即可加入 SG 及甲醇钠进行环合，得到高收率磺胺嘧啶。

这是中国生产磺胺嘧啶的主要方法，在工艺技术上有重大改进，其工艺关键在于以氢氧化钾-氧化钙为催化剂，采用固定床常压气相 (160～180℃) 催化反应，由乙炔、乙醇合成乙烯基乙醚，成功地解决了工业化生产问题，同时改用三氯化磷代替光气制备“三碳化合物”，使该工艺的安全生产问题得到很好解决[1.41b]。该合成工艺简捷、原料易得，不需特殊设备和高压操作，易于组织生产。

采用类似方法，以 SG 分别与乙酰丙酮、乙酰乙醛缩二甲醇或 1,2-二甲氧基乙烯等反应，可制得磺胺二甲嘧啶 (8)[1.44,1.41c]、磺胺甲嘧啶 (16)[1.45,1.41d]及磺胺对甲氧嘧啶 (18)[1.46,1.47]。

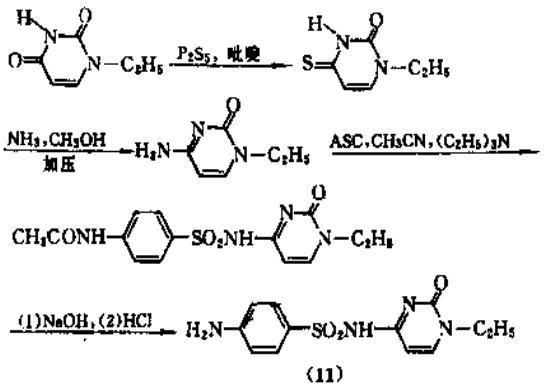
(2) 4-氨基磺胺嘧啶类的合成　这类磺胺药物除磺胺异嘧啶 (9) 和磺胺西汀 (11) 外，大多为长效磺胺药。

磺胺异嘧啶　ASC 与 4-氨基-2,6-二甲基嘧啶在硝基苯中进行缩合反应，以三甲胺为脱酸剂，制得磺胺异嘧啶。4-氨基-2,6-二甲基嘧啶可用乙腈为原料，在氨基钠作用下，加压环合反应制备[1.41c,1.48]。

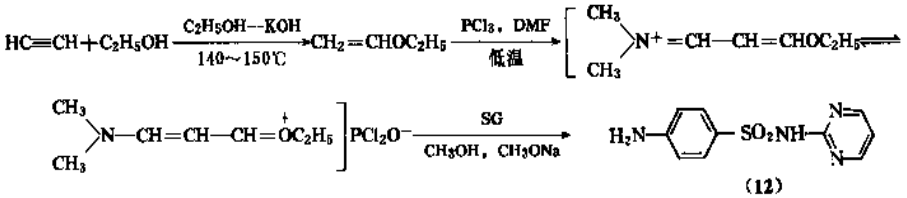


(9)

磺胺西汀　ASC 与 1-乙基胞嘧啶在乙腈中进行缩合反应，以三乙胺为脱酸剂，所得缩合物经碱水解，盐酸酸化得到磺胺西汀。1-乙基胞嘧啶则可由 1-乙基脲嘧啶与五硫化二磷在吡啶中反应，得到 1-乙基-4-硫脲嘧啶，然后通氨加压氨化制得[1.15]。

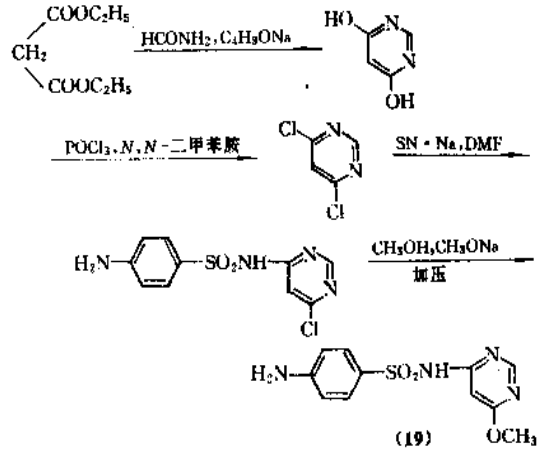


(11)



(12)

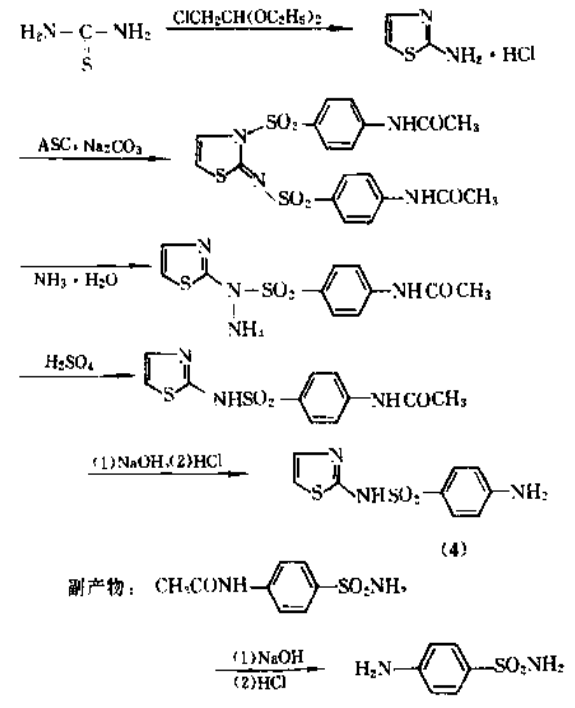
磺胺间甲氧嘧啶　工业生产方法是以丙二酸二乙酯或丁酯为原料，与甲酰胺反应，丁醇钠为环合剂，制得4,6-二羟基嘧啶，以三氯氧磷氯化制得4,6-二氯嘧啶。然后与SN钠盐在二甲基甲酰胺中进行缩合反应，得到4-磺胺-6-氯嘧啶，再与甲醇钠加压反应得到磺胺间甲氧嘧啶（19）[1.49]。



（19）

1.9.3. 噻唑类

磺胺噻唑（4）曾是该类中的重要药物。以硫脲与氯化醛酯反应生成2-氨基噻唑盐酸盐，然后在水溶液中与ASC缩合，以碳酸钠为脱酸剂，得到双（对乙酰氨苯磺酰胺基）噻唑。经氨解得乙酰氨苯磺酰胺基噻唑铵盐，然后经酸化、水解、中和等反应得到磺胺噻唑，并可回收氨解反应生成的磺胺[1.50,1.51]。

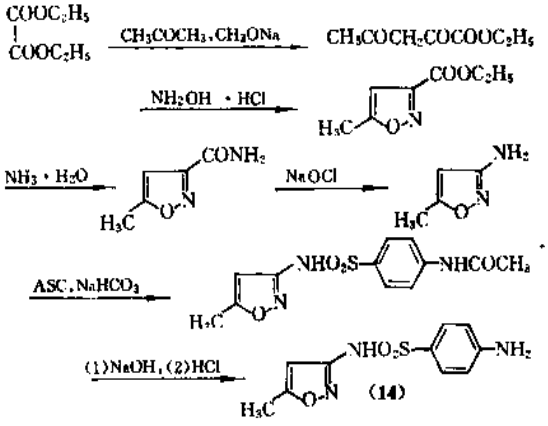


此合成方法工艺成熟，收率高、成本低，且避免了用吡啶作缩合溶剂，此法需用2分子ASC，同时副产1分子SN。中国采用此工艺生产磺胺噻唑。

1.9.4. 异噁唑类

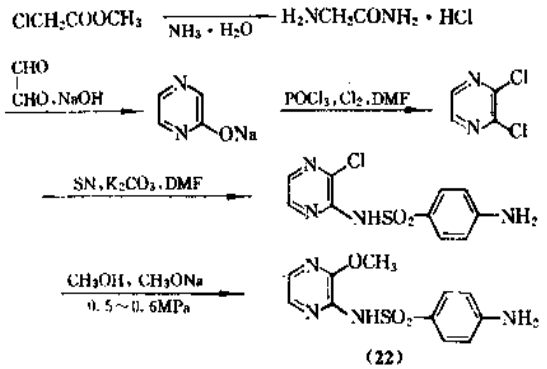
磺胺异噁唑（7）及磺胺甲噁唑（14）为此类的主要品种。合成的技术关键是与之相应的氨基异噁唑环的工业化生产。

磺胺甲噁唑的合成，系以草酸二乙酯与丙酮缩合得到2,4-二氧戊酸乙酯（乙酰丙酮酸乙酯），与羟胺环合得到5-甲基异噁唑-3-甲酸乙酯，经氨化反应得5-甲基异噁唑-3-甲酰胺，再经Hofmann降解得到关键中间体5-甲基-3-氨基异噁唑。将其与ASC缩合，碳酸氢钠为脱酸剂，所得缩合产物以碱水解，盐酸中和得到磺胺甲噁唑[1.41f,1.52,1.53]。



1.9.5. 吡嘧类

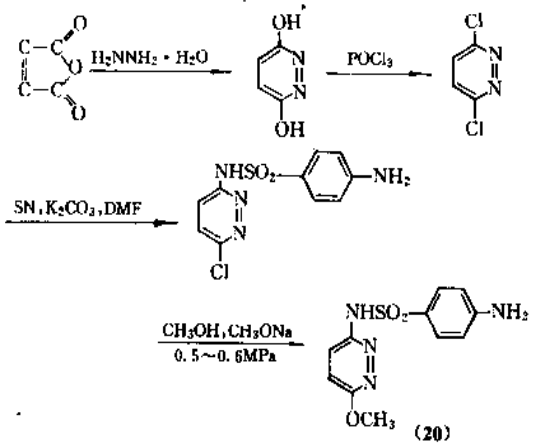
磺胺甲氧吡嘧（22）的合成，系以氯乙酸甲酯为原料，与氨水作用生成氨基乙酰胺盐酸盐，不经分离，加入乙二醛和氢氧化钠进行环合反应生成吡嘧钠盐。反应液浓缩，于冷却下析出吡嘧钠盐。将吡嘧钠盐在二甲基甲酰胺中，滴加入氧氯化磷，通入氯气，生成二氯吡嘧。再与磺胺反应，碳酸钾为缩合剂，得到磺胺氯吡嘧。以甲醇制氢氧化钠液在密闭加压下进行甲氧基化反应，制得磺胺甲氧吡嘧[1.54,1.55]。



（22）

1.9.6.　吡哒嗪类

代表品种为磺胺甲氧嗪（20）。系由顺丁烯二酸酐与水合肼环合，制得二羟基吡哒嗪。经氧氯化磷氯化，得二氯吡哒嗪。再与磺胺缩合，碳酸钾为缩合剂，得到磺胺氯吡哒嗪。再与甲醇制氢氧化钠溶液密闭加压反应，得到磺胺甲氧嗪[1.41a,1.56]。



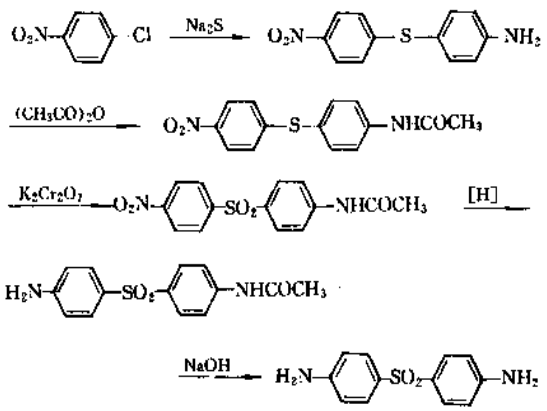
(20)

中间产物磺胺氯达嗪（10）为一短效磺胺，可用于尿路感染。

1.9.7.　其它磺胺药物及有关砜类药物

甲磺灭脓（30）的合成，系以氯苄为起始原料，经氨化反应得苄氨。与醋酸反应生成 *N*-苄基乙酰胺。再与氯磺酸进行氯磺化反应，得到 *α*-乙酰胺对苄基磺酰氯。与氨水反应得到磺酰胺产物，经碱水解除去乙酰基而制得[1.57,1.58]。

柳氮磺胺吡啶（28）可由磺胺吡啶（3）经重氮化反应，所得重氮盐与水杨酸偶合反应制备[1.59]。

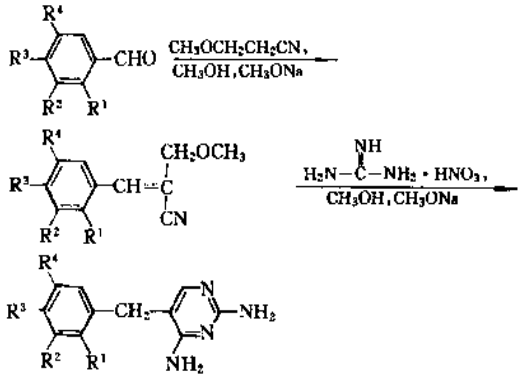


(32)

砜类药物　氨苯砜（32）是砜类药物的母体，其合成方法很多，常用的方法是由对硝基氯苯与过量硫化钠加热反应，得到高收率的 4-氨基-4′-硝基二苯硫醚。所得硫醚化合物以醋酸酐进行乙酰化，再以重铬酸钾氧化生成砜化合物，将其硝基还原为氨基，最后以碱或酸水解得到氨苯砜[1.60]。

1.9.8.　甲氧苄氨嘧啶类二氢叶酸还原酶抑制剂

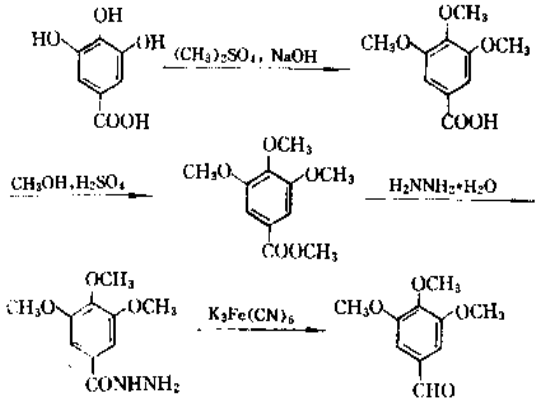
这一类化合物的一般合成方法，是由相应的取代苯甲醛衍生物与甲氧丙腈反应，所得反应产物再与胍盐环合。



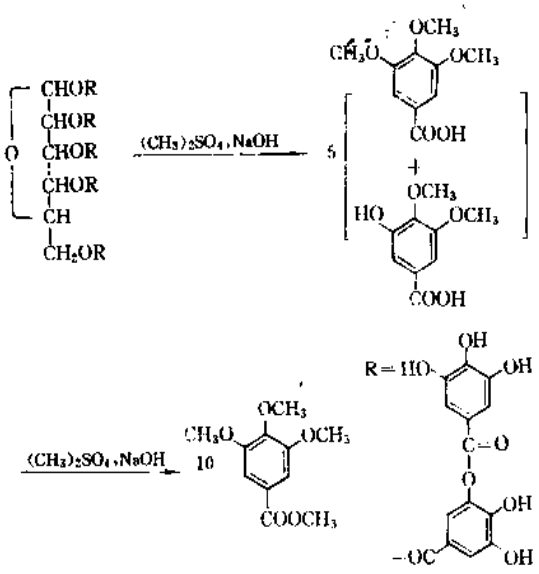
TMP：$R^1=H, R^2=R^3=R^4=CH_3O-$

(35)

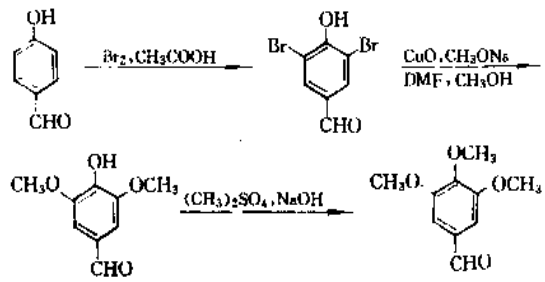
合成甲氧苄氨嘧啶（35）所需的关键中间体 3,4,5-三甲氧基苯甲醛，一般以没食子酸为原料，按如下反应过程合成[1.61]。



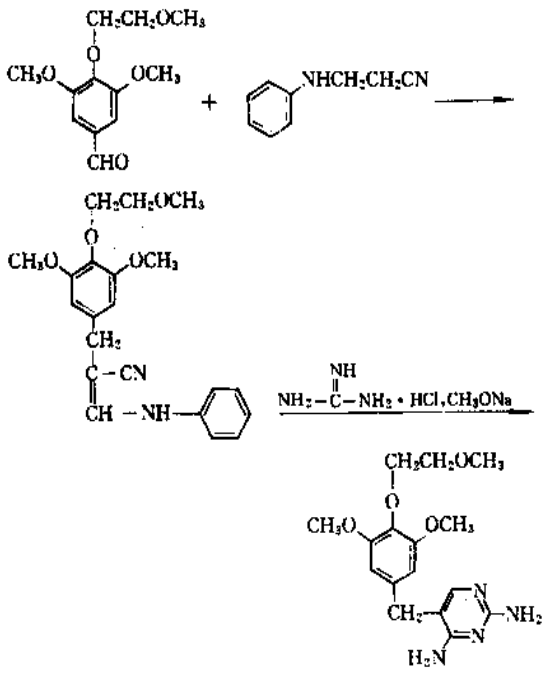
大量生产没食子酸有一定困难，且价格高。可直接从五倍子提取单宁酸，按如下反应过程制得中间体 3,4,5-三甲氧基苯甲酸甲酯[1.62]，再按上述反应过程合成 3,4,5-三甲氧基苯甲醛。



大量生产单宁酸仍受五倍子供应的限制。中国研究成功以对羟基苯甲醛为原料，按下述反应过程经丁香醛合成 3,4,5-三甲氧基苯甲醛的方法，并进行了中试放大[1.63]。此工艺在单宁酸供应紧缺时，具有实用意义。

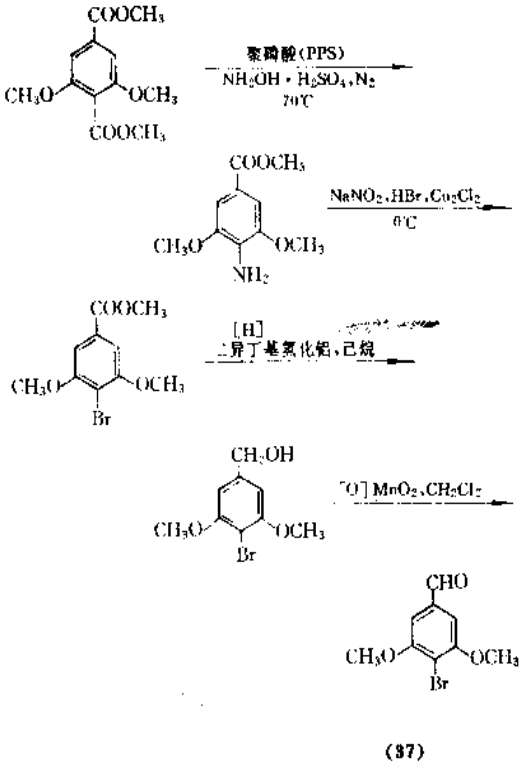


4-甲氧乙氧基-3,5-二甲氧基苄基嘧啶（36）可按如下反应过程合成[1.64]。



(36)

4-溴-3,5-二甲氧基苄基嘧啶（37）所需的中间体 4-溴-3,5-二甲氧基苯甲醛，可按如下反应制备[1.65]。



(37)

1.10. 分析测定

磺胺药物分子中含有未取代的氨基，故可用亚硝酸进行重氮化反应，采用永停滴定法分析其含量[1.66a]。体液中磺胺药物的测定，大多采用 Bratton-Marshall 所创的方法[1.67,1.68]，即在酸性溶液中将磺胺重氮化，然后用 *N*-萘基乙烯基二胺进行偶合反应转变为一偶氮染料，其颜色的深浅，可与已知的标准液相比。体液经过酸水解后再行测定，所得颜色反应，因体内形成的 N^4-乙酰化衍生物而加强。故根据水解前后所测得的颜色变化数据的差别，可推定体内 N^4-乙酰化反应的程度。薄层色谱法和液相色谱法已被应用于磺胺药物及其在制剂和复方中含量的测定，以及相关杂质含量的检测。例如用薄层色谱法检测磺胺甲噁唑（14）、磺胺间甲氧嘧啶（19）和磺胺醋酰钠中相关杂质的检测[1.66b]。用液相色谱法分析磺胺嘧啶（12），磺胺甲噁唑-甲氧苄氨嘧啶注射液和磺胺醋酰钠-醋酸氢化泼尼松眼膏中各组分的含量[1.69]。

1.11. 经济概况

磺胺药是一类产量大、品种多、经受临床考验的较为重要的抗感染药物，在医药工业生产中占有重要的地位。在磺胺药物发现初期的 10 年间，特别是由于第二次世界大战的需要，其产量迅速增长，在 1943 年达到 9000t。其后由于抗生素，特别是青霉素的发现和实现了

业化生产，磺胺药物的生产受到影响，1944年产量下降将近二分之一。当时曾有人估计磺胺药不久可能被新兴的抗生素取代，生产量将迅速下降。但事实上，在随后的年代里，其产量一直保持在1949年的水平上。这是由于发现细菌对抗生素产生耐药性，而磺胺药和抗生素之间不产生交叉耐药。磺胺药容易组织生产，价格便宜，性质稳定，加之长效磺胺及TMP的出现，使人们对磺胺药的重要性又有了新的认识。另外，磺胺药作为兽药被广泛使用，需要量日益增大，也对磺胺药生产保持相当水平起到了一定作用。

为了彻底改变旧中国医药卫生事业落后面貌，有计划有步骤地发展医药生产，确定了以发展原料药为主的方针。在1950～1960年期间，磺胺药物生产得到了迅速发展，磺胺、磺胺噻唑及磺胺脒的生产技术和产量都有了很大的提高，并建立了氯磺酸、硫脲以及退热冰等基本原料的配套生产。至1960年中国的磺胺药物总产量达到2500t，其中磺胺噻唑为1520t，磺胺脒780t，磺胺嘧啶及磺胺二甲嘧啶的生产也达到一定数量。1961～1970年的10年间，中国着手磺胺药物品种结构调整，重点发展磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶和磺胺甲氧嗪的生产。长效磺胺在中国曾一度被广泛应用于临床。至1970年，磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶和磺胺甲氧嗪的产量分别达到790t、1500t和1400t的规模；磺胺脒既作为肠道感染用药，又作为制造磺胺嘧啶等品种的原料，其产量骤增至2500t。在此期间，中国磺胺药物的生产技术已进入世界先进水平。1971～1985年的15年间，中国的磺胺药物品种结构又有调整，磺胺甲噁唑的生产迅速发展，1980年达到440t，1985年增至2330t，与之配合使用的甲氧苄氨嘧啶产量亦从130t增加到820t的规模。说明这两个药物组成的复方已成为中国当前的重要抗感染药物品种之一。与此同时长效品种磺胺甲氧嗪和早期的磺胺噻唑的产量均明显下降。自1970年以后，磺胺药及抗生素的总产量基本接近，抗生素品种中仍以青霉素为主要常用品种，见表4。

表4　中国磺胺药物及抗生素生产情况[1,70]，t

药物名称	1951年	1955年	1960年	1965年	1970年	1975年	1980年	1985年
磺胺年总产量	20	640	2590	2960	7420	6310	8250	9280
磺胺噻唑	—	430	1520	710	2000	590	1040	190
磺胺嘧啶	—	—	40	270	790	900	770	730
磺胺脒	5	180	780	1170	2560	2780	3260	3100
磺胺甲噁唑					小量	未统计	440	2330
磺胺二甲嘧啶			130	410	1500	950	940	1070
磺胺甲氧嗪	—	—	—	未统计	1400①	未统计	370	很少
甲氧苄氨嘧啶	—	—	—	—	—	未统计	130	820
抗生素	—	10	500	1280	3460	6470	9110	11640

① 1971年的产量。

在抗感染药物领域中，另一合成抗菌药——喹诺酮类药物正在兴起。该类药物具有广谱和强效抗菌作用，和良好的临床疗效，已为临床所接受。喹诺酮类药物的迅速发展，对磺胺药来说，无疑又是一次严峻的挑战。

2. 硝基呋喃类药物

2.1. 概　述

硝基呋喃类（nitrofurans）是一类合成抗菌药物。呋喃本身无抗菌活性，具有抗菌作用的硝基呋喃类分子中都含有5-硝基-2-呋喃基的基本结构，如表5所示。

凡含有上述分子结构的药物称为硝基呋喃类药物。2-位R取代基可为各种基团，但最具抗菌作用的R取代基可归纳为三大类：(1) 偶氮甲碱类（—CH=N—），代表性化合物（47～63）；(2) 乙烯基类（—CH=CH—），代表性化合物（64～69）；(3) 杂环类及有关衍生物，代表性化合物（70～76），见表5。

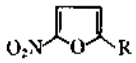
1943年Stillman，Scott，Clampit[2.1]以及Dann和Möller[2.2]分别发现了硝基呋喃类的抗菌作用。1944年Dodd和Stillman[2.3]研究了一系列硝基呋喃类化合物的抗菌作用与化学结构的关系，提出在2-位取代的呋喃环5-位引入硝基是产生抗菌作用所必需的条件，并报道了第一个硝基呋喃类药物硝呋醛（呋喃西林，nitrofurazone）（47）的抗菌作用。这个化合物自第二次世界大战开始使用以来，临床上一直作为烧伤和创伤的局部消毒剂。在发现呋喃西林以后的几年里，有数以千计的硝基呋喃类化合物被合成和筛选，一些具有广谱抗菌作用，毒副作用低，以及细菌耐药性发展慢的品种被推荐应用于临床。这类药物一般都较易于合成，价格便宜，被作为兽药大量用于牲畜及家禽疫病的防治。

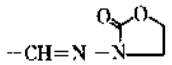
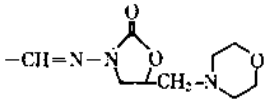
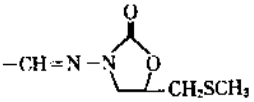
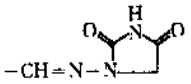
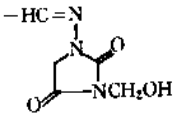
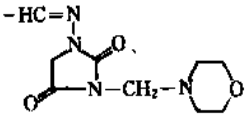
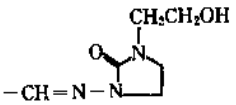
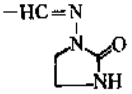
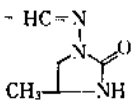
60年代毒理学研究发现硝基呋喃类具有致诱变和致癌作用[2.4,2.5]。从分子结构来看，呋喃环5-位硝基的存在既是抗菌作用所必需，又是致诱变作用的因素。因此，希图从这类结构中寻找新的、不产生诱变作用的硝基呋喃类抗菌新药的研究变得愈益困难。尽管如此，合成和筛选新的硝基呋喃类衍生物的研究至今仍在进行，其研究结果在文献中仍时有报道。

临床使用的硝基呋喃类药物有10余种，应用较广的仅有呋喃妥因（nitrofurantoin）（52）、硝呋拉太（nifuratel）（51）及硝呋醛（呋喃西林）（47）三个品种，后者仅作为局部感染消毒剂。中国及美、英等国家药典收载的也仅限于这三个品种。

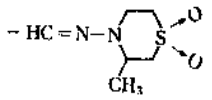
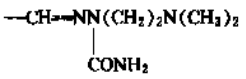
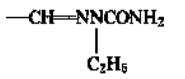
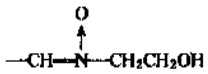
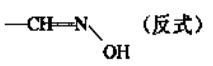
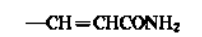
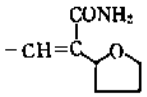
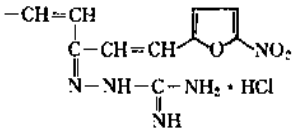
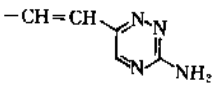
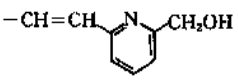
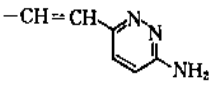
用作兽药或动物饲料添加剂的硝基呋喃类品种计有10余个，主要为呋喃地脲（nifuraldezone）（48）、呋喃他酮（furaltadone）（50）、尼海屈腙（61）、双呋喃咪腙（66）、硝呋甲醚（76）及呋唑氯铵（71）等。

表 5 5-硝基-2-呋喃类抗菌药物

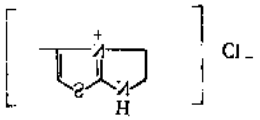
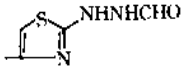
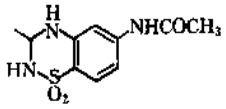
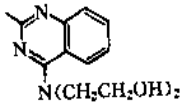
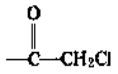
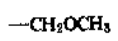


结构式编号	药物名称	商品名及专利名	CAS登录号	R	主要用途
(47)	硝呋醛(呋喃西林)(nitrofurazone)	Furadin, Furacinetten, Chemofuran	[59-87-0]	$-CH=NNHCONH_2$	局部抗感染，亦作家禽及猪抗感染药
(48)	呋喃地脲(nifuraldezone)	Furamazone	[3270-71-1]	$-CH=NNHCOCONH_2$	兽用抗菌剂，治疗小牛菌痢
(49)	呋喃唑酮(furazolidone)	Furoxone, Topazone	[67-45-8]		局部抗感染药，抗原生动物(毛滴虫)
(50)	呋喃他酮(furaltadone)	Nitraldone, Altafur	[139-91-3]		治疗牛乳腺炎和小鸡感染(埃希氏大肠杆菌，沙门氏菌)
(51)	硝呋拉太(nifuratel)	Methylmercadone, Inimur, Macmiror	[4936-47-4]		抗细菌、抗真菌、抗毛滴虫
(52)	呋喃妥因(nitrofurantoin)	Urfadyn, Furadantine, 呋喃坦丁	[67-20-9]		抗菌剂，尿路感染
(53)	硝呋妥因醇(nifurtoinol)	Urfadyn	[1088-92-2]		抗菌剂
(54)	硝呋复林(nifurfoline)		[3363-58-4]		用于多种葡萄球菌、肠杆菌感染
(55)	硝呋达齐(nifurdazil)		[5036-03-3]		抗菌剂
(56)	硝呋拉定(nifuradene)	Renafur, NF-246 Oxafuradene	[555-84-0]		抗菌剂
(57)	硝呋米特(nifurimide)		[15179-96-1]		抗菌剂

续表

结构式编号	药物名称	商品名及专利名	CAS 登录号	R	主要用途
(58)	硝呋莫司 (nifurtimox)		[23256-30-6]		抗锥体虫剂
(59)	硝呋乙宗 (nifurethazone)		[5580-25-6]		抗菌剂
(60)	硝呋米腙 (nifursemizone)		[5579-89-5]		兽用抗毛滴虫
(61)	尼海屈腙 (nihydrazone)		[67-28-7]		兽用抗菌剂
(62)	硝呋隆 (nifuratrone)		[19561-70-7]		抗菌剂
(63)	硝呋醛肟 (nifuroxime)	Micofur	[6236-05-1]	 (反式)	局部抗感染，抗毛滴虫
(64)	呋喃丙烯酰胺[2,49] (z-Furan)		[710-25-8]		食品防腐剂
(65)	双呋喃丙烯酰胺 (furylfuramide)	AF-2	[3688-53-7]		食品防腐剂(日本停用)
(66)	双呋喃脒腙 (nitrovin)		[2315-20-0]		兽用抗菌、杀菌剂、小鸡促生长剂
(67)	呋喃拉嗪 (furalazine)		[556-12-7]		抗菌剂
(68)	硝呋吡醇 (nifurpirinol)	Furpirinol, Furpyrinol, Furanace	[13411-16-0]		抗菌剂，用于鱼类感染
(69)	硝呋拉嗪[2,52] (nifurprazine)	Furenapyridazine	[1614-20-6]		局部抗细菌、抗真菌剂

续表

结构式编号	药物名称	商品名及专利名	CAS登录号	R	主要用途
(70)	呋喃乙酰胺噻唑[2.53] (furium)		[531-82-8]		抗牛胞杆菌、致病性肠杆菌
(71)	呋唑氯铵 (furazolium chloride)	Dermafur	[5118-17-2]		广谱抗菌剂，用于马、狗局部感染的预防和治疗
(72)	硝呋噻唑 (nifurthiazole)		[3570-75-0]		兽用抗菌剂
(73)	呋喃噻嗪[2.56] (nitrofurathiozide)		[61143-06-4]		兽用抗菌剂
(74)	硝呋奎唑 (nifurquinazol)		[5055-20-9]		抗菌剂
(75)	硝呋美隆 (nifurmerone)		[56-79-95-3]		抗真菌剂
(76)	硝呋甲醚[2.31] (nitrofurfuryl methylether)		[586-84-5]		兽用局部抗菌剂

注：均为“American Drug Index”，33rd ed.，1989收载品种。

表5汇总了较重要的硝基呋喃类药物共计30个，给出了它们的结构式和主要用途。

2.2. 理化性质

大多数硝基呋喃类化合物均为结晶性固体，性质较稳定，难溶于水，可溶于有机溶剂。其分子中含有光谱吸收特征基团，借此可进行硝基呋喃类药物的含量分析和代谢产物的检测。硝呋醛（呋喃西林）(47)、呋喃唑酮 (49) 和呋喃妥因 (52) 均可采用分光光度法测定其含量[2.6,2.7]。硝基呋喃类分子的侧链可发生典型的化学反应，呋喃环并可在酸催化作用下发生开环裂解。在化学[2.8]或生物[2.9]还原作用下，其5-位硝基可被还原为相应的氨基。5-硝基-2-呋喃甲醛双醋酸酯在浓盐酸或溴氢酸作用下，能生成相应的5-氯代和5-溴代呋喃醛[2.10]。5-硝基-2-呋喃醛在亲核试剂叠氮钠、芳烃硫醇钠作用下，其硝基可被置换生成5-叠氮-2-呋喃醛及5-芳巯基-2-呋喃醛类化合物[2.11]。5-硝基-2-呋喃醛在光作用下，可生成4-羟基衍生物[2.12]。

2.3. 药理及毒理

2.3.1. 抗菌作用

硝基呋喃类对绝大多数重要致病菌具有广谱抗菌作用，但假单孢菌属例外，另外对某些真菌和原虫也有作用。在临床使用时，细菌对硝基呋喃类不易产生耐药性[2.13]，血及脓液对其抗菌活性无重大影响[2.14]，这是硝基呋喃类优于磺胺类药物的地方。

硝基呋喃类药物的抗菌作用表现在延长细菌生长迟滞期 (lag phase)[2.14]。随后的研究[2.15]提出了硝基呋喃诱

发DNA损伤并抑制酶修复作用。同时，认为其抗菌作用还在于阻断转译启动（initiation of translation），从而抑制可诱发酶（inducible enzymes）的合成。

2.3.2. 体内过程

硝基呋喃类药物经口服吸收后，大部分被迅速清除，难以在血浆中达到有效抗菌药物浓度，一部分则以原形药物从尿中排出。服用平均剂量的呋喃妥因（52）在尿中浓度可达到0.2mg/ml[2.16]。因此，硝基呋喃类药物不适用于全身性感染的治疗，临床上仅用于治疗尿路感染、肠道感染及外伤消毒。

在动物体内，硝基呋喃类的代谢首先发生在细胞质膜上，硝基被还原成为羟胺[2.17]，进一步还原成为胺，随后开环降解成为细胞的正常成分[2.18]。Buzard[2.19]认为被还原的氨基呋喃类被转化成β-酮戊酰胺酸（β-ketoglutaramic acid）和α-氧代戊二酸（α-ketoglutaric acid），而进入代谢池，并通过动物实验证明了它们的代谢产物作为细胞正常成分在动物体中的存在。代谢的另一途径可发生在硝基呋喃类的偶氮甲碱（—CH=N—）连接部位，先水解随后被氧化成5-硝基呋喃酸[2.20]。

2.3.3. 毒理学研究

早在1964年Zampieri及Greenberg[2.4]就发现了硝呋醛（呋喃西林）（47）对大肠埃希氏杆菌具有诱变作用，但直到1969年Marris及其合作者[2.5]报道硝基呋喃类化合物对大鼠具有致癌作用之后，对硝基呋喃类的致诱变和致癌作用的研究工作才大规模地开展起来。这些研究工作证明呋喃环结构中5-位硝基的存在是产生致诱变的主要因素，而硝基被还原至具有活性作用的中间产物是产生致诱变物质的第一步[2.21]。这一分析得到了一定的试验支持[2.21,2.22]。但是临床上广泛使用的呋喃妥因（52）虽然证明有致诱变作用，但在动物饲养试验中并无致癌作用[2.23]。

2.4. 应　用

2.4.1. 临床应用

（1）呋喃妥因　呋喃妥因（52）具广谱抗菌作用，但对产气杆菌、变形杆菌和绿脓杆菌无效。口服吸收快，大部分以原形药排泄于尿中。口服呋喃妥因，或静脉注射其钠盐，仅在尿中达到有效抑菌浓度，故仅用作尿路感染的治疗。

（2）硝呋醛　硝呋醛（呋喃西林）（47）主要用于伤口、烧伤、皮肤感染的局部消毒，也可作膀胱冲洗。

（3）呋喃唑酮　呋喃唑酮（49）用于胃肠道感染，包括伤寒、副伤寒和霍乱，以及肠贾第虫（giardiol intoslinal）感染。也用于尿路感染。外用于治疗阴道滴虫病。

（4）硝呋拉太　硝呋拉太（51）用于尿路感染，亦可作成阴道子宫托和阴道片治疗阴道滴虫和念珠菌感染。

2.4.2. 毒副作用

服用硝基呋喃类药物后可能引起的副作用主要为恶心、呕吐、头痛等[2.24]。偶可发生皮疹。遇到这些情况应立即停药，如继续使用可产生严重皮炎。严重副作用为外围神经病变，但仅见于肾功能损害患者[2.25,2.26]。在患有先天性红细胞葡萄糖-6-磷酸脱氢酶（G6PD）缺乏的患者，可引起溶血性贫血。减量或停药后即可消失。

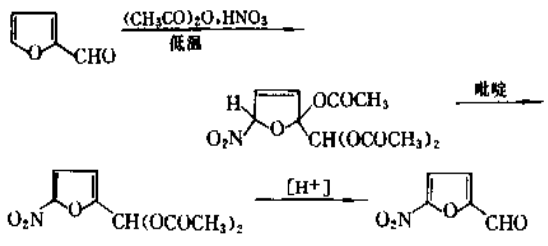
2.4.3. 畜牧及家禽饲养应用

一些硝基呋喃类药物被用作兽药或饲料添加剂，治疗和预防牲畜及家禽感染，促进生长繁殖。呋喃唑酮（49）用作猪饲料添加剂，以预防和治疗细菌性肠炎；在家禽中用来促进生长，提高饲料功效，以及治疗和预防细菌及原虫感染。尼海屈腙（61）及硝呋醛（47）尤适用于治疗和预防家禽的球虫感染。呋喃他酮（50）可用于奶牛乳腺炎和牛及家禽肠炎的治疗。作为兽药或饲料添加剂的其它硝基呋喃类品种可参见表5。

2.5. 制造方法

工业上硝基呋喃类药物的合成，都使用糠醛为原料，合成5-硝基-2-呋喃甲醛或其双醋酸酯，据以合成所需的5-硝基-2-呋喃R取代衍生物。也可以先合成2-呋喃R取代衍生物，然后硝化制备所需硝基呋喃类抗菌剂。

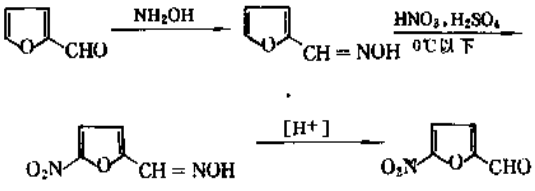
Gilman和Wright[2.27]最初制备5-硝基-2-呋喃甲醛或其双醋酸酯的方法，系用发烟硝酸与过量乙酸酐（生成乙酰硝酸酯），在低温下对呋喃醛进行硝化，生成中间产物2-乙酰氧基-2-双乙酰基-2,5-二氢化-5-硝基呋喃醛[2.28]，然后经吡啶处理制得5-硝基-2-呋喃甲醛双醋酸酯，再以稀酸水解生成5-硝基-2-呋喃甲醛，可直接用于进一步反应，不需分离处理。



改进后的工业生产方法，使用浓硝酸与过量乙酸酐，在较高的反应温度下，使用酸性催化剂进行硝化，得到高收率的5-硝基-2-呋喃甲醛双醋酸酯[2.29]。合适的酸性催化剂主要有五氧化二磷、三氧化磷、氧氯化磷，更为

经济的是使用硫酸[2.30]。Sarders, Edmunds 及 Stillman[2.31]系采用 0.5%硫酸和硝酸进行硝化，制备 5-硝基-2-呋喃甲醛双醋酸酯。

亦有报道 5-硝基-2-呋喃甲醛可由呋喃醛与羟胺反应生成呋喃醛肟，然后在低温下硝化，再经稀酸水解制备[2.32]。由于需使用羟胺，故此法不甚经济。

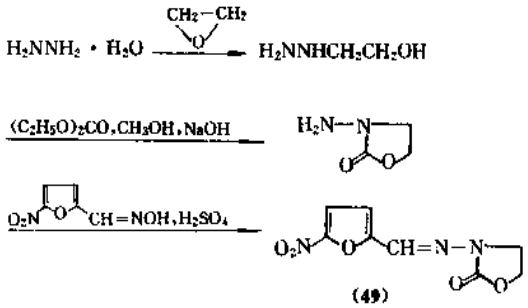


5-硝基-2-呋喃甲醛双醋酸酯及 5-硝基-2-呋喃醛肟有时可直接用作合成 2-位衍生物的起始原料[2.33]。

硝基呋喃类药物品种甚多，现介绍其主要品种的制备方法。

(1) 呋喃西林　呋喃西林 (47)，化学名为 2-[(5-硝基-2-呋喃基)-甲烯基]肼甲酰胺，可由上述制得的 5-硝基-2-呋喃甲醛与氨基脲盐酸盐缩合制得[2.34]。

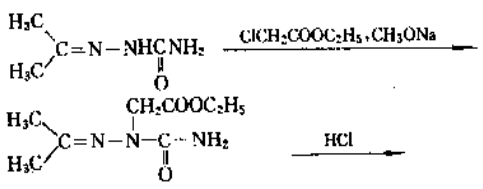
(2) 呋喃唑酮　呋喃唑酮 (49)，化学名为 3-[[(5-硝基-2-呋喃基)甲烯基]氨基]-2-噁唑烷酮，可由 5-硝基-2-呋喃甲醛(或其醛肟)与 3-氨基噁唑烷-2-酮缩合制得[2.31,2.34]。中间体 3-氨基噁唑烷-2-酮可以水合肼、环氧乙烷、碳酸二乙酯等为原料，经下述反应制取[2.35]：

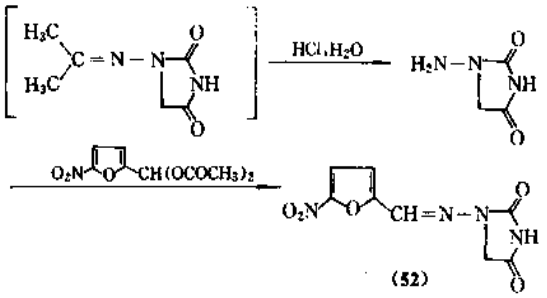


(49)

中间体 3-氨基噁唑烷-2-酮亦可以氨基乙醇、尿素、亚硝酸钠为原料合成[2.36]。但此法的工业价值不大。

(3) 呋喃妥因　呋喃妥因 (52)，化学名为 1-[[(5-硝基-2-呋喃基)甲烯基]氨基]-2,4-咪唑啉二酮，系以丙酮缩氨脲与氯乙酸乙酯在甲醇钠存在下进行缩合，再在酸作用下环合制得氨基咪唑啉二酮[2.37]，然后与 5-硝基-2-呋喃醛二醋酸酯在酸溶液中缩合制得[2.31,2.38]。



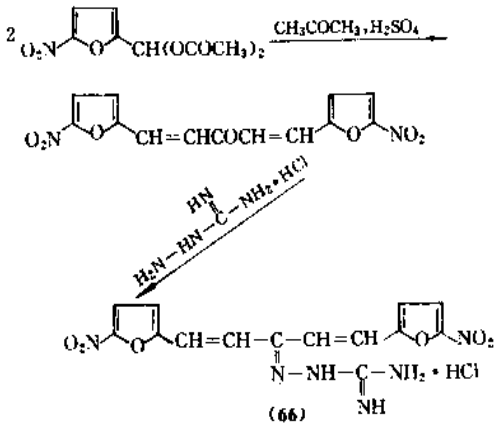


(52)

氨基咪唑啉二酮亦可由过量水合肼与氢氧化钠和氯乙酸反应，然后与氰酸钠反应，在酸性溶液中环合制备。

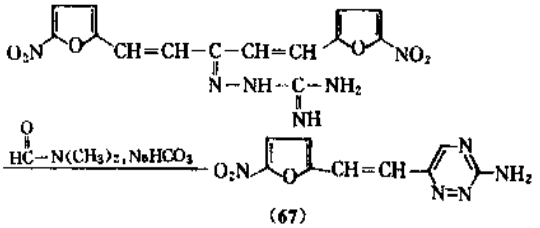
制得的呋喃妥因以硝基甲烷重结晶，可制得结晶状呋喃妥因[2.38]。其可溶性钠盐呋喃妥因钠，可由呋喃妥因与氢氧化钠或醇钠反应制备[2.39]。

(4) 双呋喃脒腙及呋喃拉嗪　双呋喃咪腙 (66)，化学名为 2-[3-(5-硝基-2-呋喃基)-1-[2-(5-硝基-2-呋喃基)乙烯基]-亚丙烯基]肼碳酰亚酰胺盐酸盐，系由 2mol 5-硝基-2-呋喃甲醛与丙酮缩合制得 1,5-二-(5-硝基-2-呋喃基)-戊-1,4-二烯-3-酮，然后与氨基胍缩合制得[2.40]，反应过程如下所示：



(66)

将制得的双呋喃脒腙在丁醇或二甲基甲酰胺介质中，于 100～130℃进行环合反应，可制得呋喃拉嗪 (67)，后者化学名为 6-[2-(5-硝基-2-呋喃基)-乙烯基]-1,2,4-三嗪-3-氨基[2.41]。



(67)

呋喃拉嗪的另一合成方法，系以 5-硝基-2-呋喃甲醛

与丙酮缩合，得到 4-(5-硝基-2-呋喃基)-3-丁烯-2-酮，以氧化硒氧化得到丙酮醛水合物，再与氨基胍碳酸氢盐缩合制得[2.42]。

3. 喹诺酮类抗菌药

喹诺酮（quinolones）是一大类具有抗菌活性的化合物，是 1,4-二氢-4-氧代喹啉-3-羧酸衍生物的简称。研究发现喹诺酮以外的一些氮杂喹诺酮亦有抗菌活性，它们共同的最基本结构是 1,4-二氢-4-氧代吡啶-3-羧酸，故将这类抗菌药称为吡酮酸（pyridonecarboxylic acids）更为适宜。

3.1. 概　述

自 1962 年美国 Sterling-Winthrop 研究所 Lesher 等人发现第一个喹诺酮类抗菌药萘啶酸（nalidixic acid）[3.1]以来，许多学者致力于这类抗菌药的研究，特别是 1978 年第三代喹诺酮问世后的 10 余年，取得了飞跃发展，优良品种不断涌现。新一代喹诺酮类的抗菌作用与疗效完全可以与第三、四代头孢菌素相媲美。由于后者的侧链与尾链愈变愈繁，成本随之越来越高，因此喹诺酮类抗菌药更引起国内外的极大关注。

这类抗菌药的发展大体上可以分为三个阶段，相应地出现了所谓的第一代、第二代和第三代喹诺酮类药物。第一阶段（1962～1969）报道了主要抗革兰氏阴性菌的萘啶酸、吡咯米酸（piromidic acid）[3.2]和奥索利酸（oxolinic acid）[3.3,3.4]等，对治疗当时耐抗生素的革兰氏阴性菌感染发挥了一定作用，但由于抗菌谱较窄，在体内易被代谢，而且有中枢神经副作用，未能广泛应用。第二阶段（1970～1977）出现了西诺沙星（cinoxacin）[3.5,3.6]与吡哌酸（pipemidic acid）[3.7～3.10]，它们在体内稳定，大部分以原药形式从尿中排泄，抗菌谱有所扩大，毒性低，副作用小，在临床上除用于尿路和肠道感染外，进一步扩大到耳鼻喉等科的感染。第三阶段（1978 年以后）以诺氟沙星（norfloxacin）[3.11～3.15]的问世为起点，先后出现了依诺沙星（enoxacin）[3.16～3.19]、培氟沙星（pefloxacin）[3.20～3.24]、氧氟沙星（ofloxacin）[3.25～3.28]、环丙沙星（ciprofloxacin）[3.29～3.31]、罗美沙星（lomefloxacin）[3.32～3.35]、妥舒沙星（tosufloxacin）[3.36～3.39]等。其结构的共同特点为在喹啉环或 1,8-萘啶环的 6-位有疏水性的氟，在 7-位联接有亲水性的哌嗪基或具有类似哌嗪骨架的氨基吡咯烷基，从而使它们具有恰当的油/水分配系数，显示了对细菌外膜良好的透过作用。因此它们抗菌谱广，抗菌作用强，口服吸收迅速，体内分布广泛，代谢稳定，毒副作用小。临床上广泛应用于治疗呼吸道、肠道、泌尿道以及内科、外科、口腔科、眼科、耳鼻喉科、皮肤科、妇产科等各种感染，取得了优异的治疗效果，进入了临床上广为应用的口服抗菌药物行列。

3.2. 主要品种及分类

喹诺酮类抗菌药按药效学及药物动力学特点，被划分为第一代、第二代和第三代产品，如前所述。按主核化学结构不同则可分为如下四个系列：喹啉系列（如诺氟沙星、环丙沙星、氧氟沙星、罗美沙星等）；萘啶系列（如萘啶酸、依诺沙星等）；噌啉系列（如西诺沙星等）；吡啶并嘧啶系列（如吡咯米酸、吡哌酸等）。

已临床应用的主要品种见表 6。

表 6　喹诺酮类抗菌药

结构式编号	名称(英文名)	CAS 登录号	商　品　名	制　造　厂　家
(77)	萘啶酸(nalidixic acid)	[389-08-2]	Betaxina, Dixiben	Winthrop Laboratories(Division of Sterling Drug 公司) 山东新华制药厂
(78)	吡咯米酸(piromidic acid)	[19562-30-2]	Panacid	大日本製薬株式会社
(79)	奥索利酸(oxolinic acid)	[14698-29-4]	Ossian, Pietil	Warner-Lambert 公司
(80)	吡哌酸(pipemidic acid)	[51940-44-4]	Pipram	Laboratoire Roger Bellon 公司 山东新华制药厂
(81)	西诺沙星(cinoxacin)	[28657-80-9]	Cinoxacin	Eli Lilly 公司
(82)	诺氟沙星(norfloxacin)	[70458-96-7]	Baccidal	日本杏林製薬株式会社
(83)	依诺沙星(enoxacin)	[74011-58-8]	Flumark	大日本製薬株式会社
(84)	培氟沙星(pefloxacin mesylate)	[70458-95-6]	Peflacine	Laboratoire Roger Bellon 公司
(85)	环丙沙星(ciprofloxacin)	[86393-32-0]	Ciproxan	Bayer 公司
(86)	氧氟沙星(ofloxacin)	[82419-36-1]	Tarivid	日本第一製薬株式会社
(87)	罗美沙星(lomefloxacin)	[98079-52-8]	Uniquin, Lomebact	日本北陸製薬株式会社 日本塩野義製薬株式会社
(88)	妥舒沙星(tosufloxacin)	[115964-29-9]	Ozex, Tosuxacin	日本富山化学工業株式会社 Dainabot 有限公司

3.3. 理化性质与分析测定

喹诺酮类化合物一般为类白色到淡黄色结晶性粉末，无臭、微苦或苦，在水、甲醇、乙醇中难溶或微溶。骨架上3-位羧基的存在使它们在氢氧化钠或碳酸钠溶液中溶解。当7-位为哌嗪基或氨基吡咯烷基所取代，则能溶于酸性溶液，或与酸形成盐。

喹诺酮双环骨架中扩展的共轭双键体系所致紫外最大吸收值可供作化合物鉴别用，红外光谱的特征峰也可用作产品的鉴别。

利用3-位羧基可以酸碱滴定法测定喹诺酮的含量，但7-位存在弱碱性基团则宜用高氯酸以非水滴定法测定。例如萘啶酸的含量测定采用酸碱滴定，而吡哌酸、诺氟沙星等则采用非水滴定。喹诺酮类的定量还可采用物理方法，尤其是外标法高效液相色谱测定。这种方法更适用于制剂中喹诺酮类药物成分的含量测定。喹诺酮的高效液相色谱分析一般用反相色谱技术。

3.4. 药理及临床应用[3.40,3.41]

3.4.1. 第一代喹诺酮

具有中等程度的抗菌活性，对大部分革兰氏阴性杆菌有作用，但对大多数革兰氏阳性细菌和绿脓杆菌没有作用。在体内易被代谢，活性药物在尿中排泄率不超过10%，有中枢神经性副作用。萘啶酸、吡咯米酸、奥索利酸等曾用于临床，主要适应症为尿路、胆道与肠道感染，在治疗过程中易发生耐药性，现已很少使用。

3.4.2. 第二代喹诺酮

抗菌作用较强，在体内不易被代谢，大部分由尿中以原药形式排出，尿中回收率高达90%左右，副作用特别是中枢神经副作用较小。西诺沙星与吡哌酸等已应用于临床。吡哌酸对尿路与肠道感染疗效优异，其临床适应症可扩展到耳鼻、皮肤软组织等感染。

第一、二代喹诺酮的抗菌活性与尿中活性药物排泄情况见表7。

3.4.3. 第三代喹诺酮

抗菌作用较第一、二代明显增强，抗菌谱也进一步扩大，对枝原体、衣原体、军团菌以及分枝杆菌等也有作用，药物动力学性质亦有改善。

(1)抗菌作用 已临床应用的第三代喹诺酮对革兰氏阳性菌(金黄色葡萄球菌、肺炎球菌、化脓性链球菌等)的抗菌作用以妥舒沙星最强，其后依次为环丙沙星、氧氟沙星、诺氟沙星、依诺沙星、罗美沙星，强弱有30倍之差。对革兰氏阴性杆菌(大肠杆菌、克氏肺炎杆菌、变形杆菌等)的抗菌作用，上述六者之间无明显差异，而且都是对流感杆菌的活性最强。详见表8。

表7 第一、二代喹诺酮抗菌活性与尿中排泄

药物名称	最低抑菌浓度，μg/ml			尿中活性药物	
	金葡菌	大肠杆菌	绿脓杆菌	排泄率%	未变药物比率，%
萘啶酸	100	3.13	100	4.5～8.5 (0～8h)	0.5～5
吡咯米酸	25	6.25	100	6.4～9.5 (0～8h)	2
奥索利酸	3.13	0.1	25	0.55 (0～8h)	0
西诺沙星	100	3.13	100	39～79 (0～8h)	77
氟哌酸	6.25	0.39	100	7～11 (0～24h)	-
吡哌酸	25	0.56	12.5	20～87 (0～8h)	96

表8 第三代喹诺酮的抗菌活性

病原菌	诺氟沙星	氧氟沙星	依诺沙星	环丙沙星	妥舒沙星	罗美沙星
金黄色葡萄球菌	3.13	0.78	1.56	0.78	0.1	1.56
化脓性链球菌	6.25	1.56	25	0.78	0.39	6.25
肺炎球菌	12.5	3.13	12.5	3.13	0.39	12.5
粪链球菌	6.25	3.13	12.5	1.56	0.78	12.5
大肠杆菌	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
克氏肺炎杆菌	0.39	0.2	0.39	0.1	0.1	0.78
变形杆菌	0.2	0.39	0.39	0.1	0.39	0.39
绿脓杆菌	1.56	3.13	3.13	0.78	0.78	6.25
流感杆菌	0.1	0.05	0.2	0.025	0.025	0.2
艰难似杆菌	≥50	3.13	≥50	12.5	0.78	12.5

表9 第三代喹诺酮的药物动力学参数

药物动力学指标	诺氟沙星	氧氟沙星	依诺沙星	环丙沙星	妥舒沙星	罗美沙星
剂量，mg	200	200	200	200	300	200
C_{max}，μg/ml	0.78	2.07	1.44	1.09	1.05	1.89
T_{max}，h	1.15	0.64	0.65	0.63	2.06	1.23
$T_{1/2}$，h	3.3	5.1	5.9	5.0	4.7	8.5
AUC，(mg·h)/L	4.44	15.70	8.18	4.34	9.06	13.79
V_d，L	67.7	75.3	86.4	86.3	68.7	115.0
尿中回收率，%	32	80	64	49	45	81
代谢率，%	23	2.8	14.0	11.5	14.0	6.1
血清蛋白结合率，%	10.2	6.3	31.9	36.7	37.4	24.4

注：C_{max}—血峰浓度，T_{max}—达峰时间，$T_{1/2}$—血药浓度半衰期，AUC—药时曲线下面积，V_d—分布容积。

(2) 药物动力学性质　口服吸收良好，达到血药浓度高峰的时间约 1h，血药浓度随剂量增加而增高，主要药物动力学参数见表 9。

由于具有适度的脂溶性和在血液中非离子化倾向，而且蛋白结合率较低，故在体内分布良好，在人体液中浓度与动物实验测得的在各种脏器中的浓度分别见表 10 和表 11。

(3) 临床应用及毒副反应　由于抗菌谱进一步扩展，抗菌活性明显增强，组织分布广泛，体内代谢稳定，而且具有抗生素后效应(past antibiotic effect)，故除第一、二代喹诺酮的适应症之外，可用于治疗包括上呼吸道在内的各系统感染。临床毒副反应主要为恶心、胃部不适等消化道症状。嗜睡、眩晕、震颤、惊厥、精神不安等中枢神经系统反应以及药疹等变态反应也有发生。对软骨发育有影响，儿童需慎用。

表 10　第三代喹诺酮在体液中的分布率

体　液	诺氟沙星	氧氟沙星	依诺沙星	环丙沙星	妥舒沙星	罗美沙星
痰液	0.5	0.5～0.7	0.5～1	0.5	1～2	1～1.2
唾液	—	0.7	0.8	0.5	0.5～0.8	0.8
泪液	—	0.6	0.6～0.7	0.7	0.3	0.8
胆汁	3～8	1～4	2～4	1～5	2～8	8～12
前列腺分泌液	0.3	1.0	1～2	0.4	0.5	0.8
脐带血	0.06	0.8	0.8	0.5	·	0.9
羊水	0.8	—	1.3	1.2	—	—
乳汁	—	0.4～1.0	1.0	—	0.6	—

注：分布率为最高体液浓度/最高血药浓度。

表 11　第三代喹诺酮在脏器中的分布率

器　官	诺氟沙星	氧氟沙星	依诺沙星	环丙沙星	妥舒沙星	罗美沙星
脑	0.04	0.15	—	0.48	0.09	0.08
眼球	0.20	0.5	0.23	—	0.46	0.07
肺	0.96	1.27	1.10	0.75	2.56	0.83
肝	8.29	3.15	2.93	3.13	7.18	2.67
胰	3.04	6.74	2.08	—	6.74	1.41
肾	6.75	5.88	4.78	3.59	11.3	3.10
前列腺	1.61	1.46	1.82	—	1.50	0.97
骨	0.67	1.07	1.10	2.14	1.79	1.08
皮肤	1.08	1.23	0.86	0.83	1.35	0.63

注：分布率为药物在脏器中浓度/血药浓度。

3.5.　药物作用机制与细菌耐药机理[3.42～3.44]

萘啶酸、奥索利酸和所有氟喹诺酮类药物的主要靶位是 DNA 促旋酶的 A 亚基。促旋酶对于 DNA 复制、转录及转座等都是必需的。萘啶酸和奥索利酸均能抑制 DNA 促旋酶，并干扰 DNA 复制叉的移动，从而抑制细菌的 DNA 合成。另外萘啶酸还能引起 DNA 单链缺损和细菌染色体的局部破坏，诱导大肠杆菌的 SOS、DNA 修复系统及刺激细菌热休克蛋白的合成。近年来的研究提示了氟哌酸及其它喹诺酮类药物是结合在纯化的 DNA 上而不是在纯化的 DNA 促旋酶上。

细菌对氟喹诺酮类药物的耐药机理还不甚了解。就萘啶酸和奥索利酸而言，细菌的自然突变耐药频率为 10^{-5}～10^{-8}，并与氟喹诺酮交叉耐药，这种突变是由于 DNA 促旋酶 A 亚基的改变而引起。另外，大肠杆菌对萘啶酸轻度耐药是由于染色上种种位点发生突变而引起。总之，上述有关细菌对喹诺酮类药物的耐药突变均发生在染色体上，在临床上还未见有以质粒传递耐药性的报道。

3.6.　构效关系[3.45,3.46]

喹诺酮类的基本骨架如表 12 所示。其中 X＝Y＝Z＝C时为喹啉环系；X＝Y＝C，Z＝N 时为萘啶环系；X＝C，Y＝Z＝N 时为吡啶 (2,3-d) 并嘧啶环系；X＝N，Y＝Z＝C时为噌啉环系。

1-位　已上市的喹诺酮类抗菌药物 *N*-位多为乙基，如吡哌酸、诺氟沙星、依诺沙星等。把乙基改为甲氨基(氨氟沙星)、氟乙基(氟罗沙星)等，具有与诺氟沙星相似的抗菌谱与抗菌活性。环丙基代替乙基后，进一步扩大了抗菌谱，增强了抗菌活性。环丙沙星是已广泛用于临床的喹诺酮类中抗大肠杆菌和绿脓杆菌最有效的药物。*N*-1 位引入 4-氟或 2,4-二氟苯基，如双氟沙星、特美沙星、妥舒沙星等改善了抗厌氧菌、衣原体、枝原体的活性。

2-位　把奥索利酸的 2-位 CH 改为 N 的西诺沙星，改善了药物动力学性质，但体外活性降低。2-位为甲基、甲硫基时，活性消失。但 2-位与 *N*-1 位以硫桥联接的 KB-5246 却有强的抗菌作用，而以碳桥联接时活性降低[3.47]。

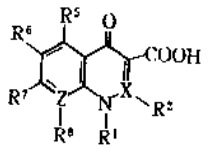
3-位　3-位羧基与 4-位羰基是喹诺酮类与 DNA 促旋酶结合的必需部分，除了那些在体内能迅速转变为羧基的基团外，一般的改造没有得到有活性的喹诺酮。

4-位　用其它基团代替 4-位酮基活性消失。

5-位　各种取代基中只有 5-氨基取代产物，如 Sparfloxacin 不仅增加了口服吸收和组织分布，而且体内活性也优于环丙沙星。

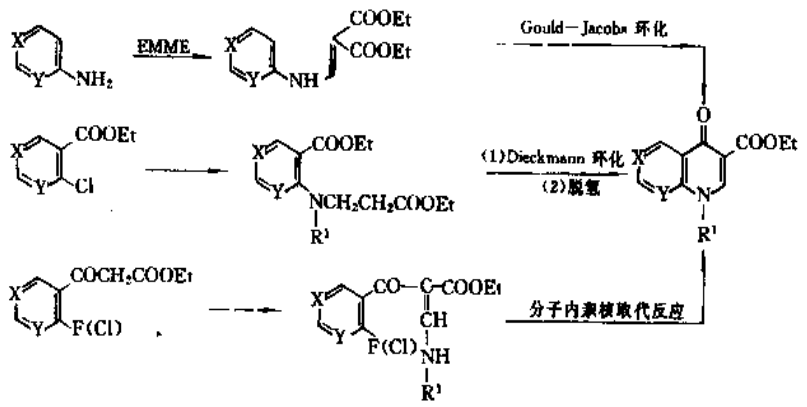
6-位　各种 6-位取代基中只有氟取代产物引起抗菌谱的进一步扩大和抗菌活性的极大增强。

表 12 喹诺酮的化学结构



发表年份	名 称	X Y Z	R^1	R^2 R^5 R^6	R^7	R^8
1962	萘啶酸	C C N	C_2H_5	H H H	CH_3	—
1966	奥索利酸	C C C	C_2H_5	H H O—CH_2	O	H
1967	吡咯米酸	C N N	C_2H_5	H H —	1-prd①	—
1970	西诺沙星	N C C	C_2H_5	— H O—CH_2	O	H
1973	吡哌酸	C N N	C_2H_5	H H —	1-pi②	—
1973	氟喹酸	C C C	R^8CHCH_3	H H F	H	$CH_2CH_2R^1$
1978	诺氟沙星	C C C	C_2H_5	H H F	1 pi	H
1979	依诺沙星	C C N	C_2H_5	H H F	1 pi	—
1979	培氟沙星	C C C	C_2H_5	H H F	4-CH_3-1-pi	H
1981	氧氟沙星	C C C	R^8CHCH_3	H H F	4 CH_3-1-pi	—OCH_2R^1
1982	环丙沙星	C C C	c-pro③	H H F	1 pi	H
1983	氨氟沙星	C C C	$NHCH_3$	H H F	4-CH_3-1-pi	H
1984	双氟沙星	C C C	4 FC_6H_4	H H F	4-CH_3-1 pi	H
1984	CI-934	C C C	C_2H_5	H H F	3-$CH_3CH_2NHCH_2$-1-prd	F
1984	rufloxacin	C C C	$R^8CH_2CH_2$	H H F	4-CH_3-1-pi	-- SR^1
1985	罗美沙星	C C C	C_2H_5	H H F	3-CH_3-1-pi	F
1986	氟罗沙星	C C C	C_2H_4F	H H F	4 CH_3-1-pi	F
1986	特美沙星	C C C	2,4-$F_2C_6H_3$	H H F	3 CH_3-1-pi	H
1986	AM-1091	C C C	c pro	H H F	3-NH_2 1-prd	Cl
1986	irloxacin	C C C	C_2H_5	H H F	1-pr④	H
1987	S(—)-氧氟沙星	C C C	$R^8CH—CH_3$	H H F	4-CH_3-1 pi	OCH_2R^1
1987	妥舒沙星	C C N	2,4 $F_2C_6H_3$	H H F	3-NH_2 1-prd	—
1988	Y-25024	C C C	c-pro	H H F	2-CH_3NCH_2 4-mo⑤	F
1988	KB-5246	C C C	$R^8C=CH$	S H F	4 CH_3-1-pi	—OCH_2R^1
1988	sparfloxacin	C C C	c-pro	H NH_2 F	3,5-$(CH_3)_2$ 1-pi	F

① prd：pyrrolidinyl 吡咯烷基；② pi：piperazinyl 哌嗪基；③ c pro：cyclopropyl 环丙基；④ pr：pyrrolyl 吡咯基；⑤ mo：morpholinyl 吗啉基。



(1)

7-位　联接小的或线性基团（H，Cl，CH_3，$NHCH_2CH_2NH_2$，$NHCH_3$，$NHNH_2$）时，只具有中等以下的生物活性。联接取代或无取代的五元或六元杂环的喹诺酮具有良好的抗菌活性。常见者有哌嗪基（诺氟沙星、依诺沙星等）；4-甲基哌嗪基（氧氟沙星、氟罗沙星等）；3-甲基哌嗪基（罗美沙星、特美沙星等）；3-氨基吡咯烷基（妥舒沙星、AM-1091 等）；2-甲氨次甲吗啉基（Y-25024）。事实上，7-位引入碱性亲水性取代基之后，一般皆增强抗菌活性并改善药物动力学性质。

8-位　把诺氟沙星 8-位 CH 改为 N 的依诺沙星，体外抗菌活性略降低，但改善了药物动力学性质，故体内活性更优越。C-8 位为氟（罗美沙星、氟罗沙星）和氯（AM-1091）与相应的无取代类似物比较，体外活性改善不突出，但体内有更加优越的抗菌作用。C-8 位与 N-1 位通过含氧取代基与喹啉环稠合成噁嗪环的氧氟沙星，具有十分优良的药物动力学性质和体内抗菌活性。

手性　*S*(—)-氧氟沙星（DR-3355）的抗菌活性是其 *R*-对映体的 8～128 倍，消旋体的 2 倍。与之类似的 7-位为 2-取代吡咯烷基时，*R*-对映体的抗菌活性是 *S*-对映体的 10～60 倍。而 7-位是 3-甲基哌嗪基的特美沙星，其两个对映体的抗菌活性差别较小，这表明当手性中心距喹诺酮环较近时，手性对抗菌活性的影响是重要的，较远时，这种影响不明显。

有关喹诺酮类定量构效关系参阅有关文献 [3.48]。

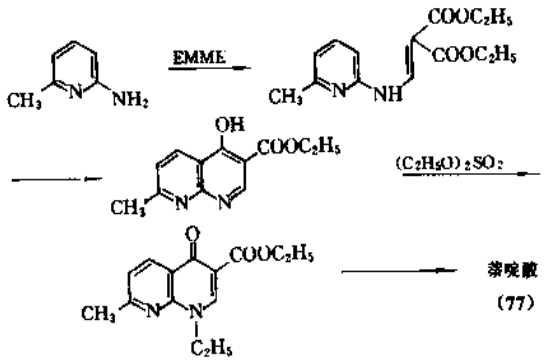
3.7.　制造方法

喹诺酮类抗菌药的合成按形成喹诺酮环的途径大体上可分为：Gould-Jacobs 环化；Dieckmann 环化；分子内亲核取代反应等三条路线。见式 (1)。

3.7.1.　经由 Gould-Jacobs 环化反应的合成路线

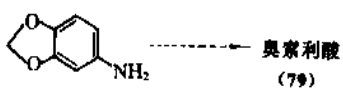
按此环化方法由不同的原料出发可制得萘啶酸、奥索利酸、吡咯米酸、吡哌酸、诺氟沙星、培氟沙星、依诺沙星、氧氟沙星、罗美沙星等。

萘啶酸 (77)，化学名为 1-乙基-1,4-二氢-7-甲基-4-氧代-1,8-萘啶-3-羧酸，由 2-氨基-6-甲基吡啶出发，与乙氧亚甲丙二酸二乙酯（EMME）缩合，得到的 6-甲基吡啶-2-氨基亚甲丙二酸二乙酯经 Gould-Jacobs 环化反应生成 4-羟基-7-甲基-1,8-萘啶-3-羧酸乙酯，在碱存在下乙基化后水解，即得萘啶酸[3.1,3.49]。



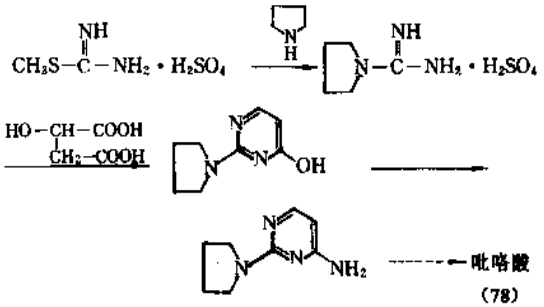
萘啶酸
(77)

以 5-氨基-1,3-苯并二噁茂为原料，用相似的方法制备奥索利酸[3.50] (79)，1-乙基-1,4-二氢-6,7-亚甲基二氧-4-氧代喹啉-3-羧酸。

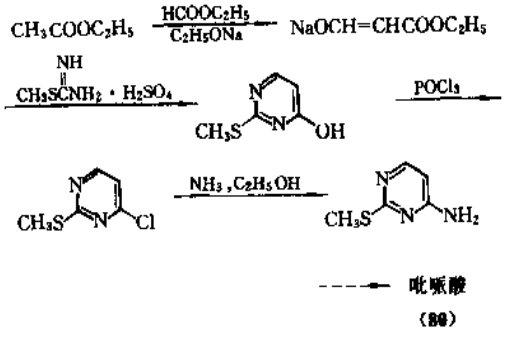


奥索利酸
(79)

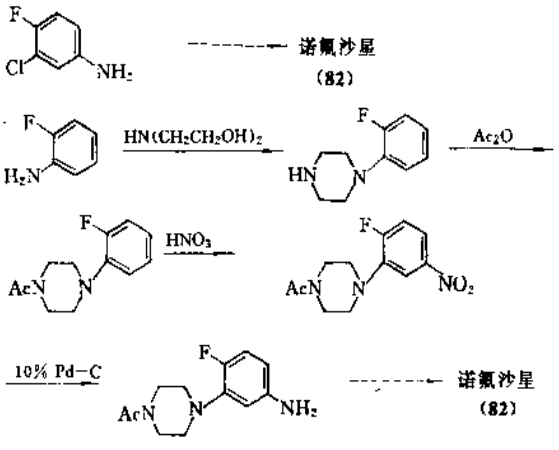
吡咯米酸 (78)，化学名为 8-乙基-5,8-二氢-5-氧代-2-(1-吡咯烷基)吡啶(2,3-d)并嘧啶-6-羧酸，需要先制备一个没有市售商品的 4-氨基-2-(1-吡咯烷基）嘧啶。此中间体由 *S*-甲基异硫脲硫酸盐为原料，经与四氢吡咯缩合，而后与 α-羟基丁二酸反应形成嘧啶环，接着氨化即得。以下用合成萘啶酸类似的方法与程序[3.51,3.52]。



吡哌酸 (80)，化学名为 8-乙基-5,8-二氢-5-氧代-2-(1-哌嗪) 吡啶 (2,3-d) 并嘧啶-6-羧酸，其制备路线之一也是按类似的程序经由 Gould-Jacobs 环化反应进行[3.53~3.56]。但需要先制备中间体 2-甲硫基-4-氨基嘧啶，它由甲酸乙酯与乙酸乙酯于无水乙醚中在乙醇钠存在下缩合，得甲酰乙酸乙酯的烯醇式钠盐，再与 *S*-甲基异硫脲硫酸盐缩合并环化，接着氯化、氨化即得[3.57,3.58]。该工艺路线由于最后一步缩哌嗪时，脱去一分子具有恶臭味的甲硫醇，给劳动保护带来困难，故中国在工业生产中没有采用。

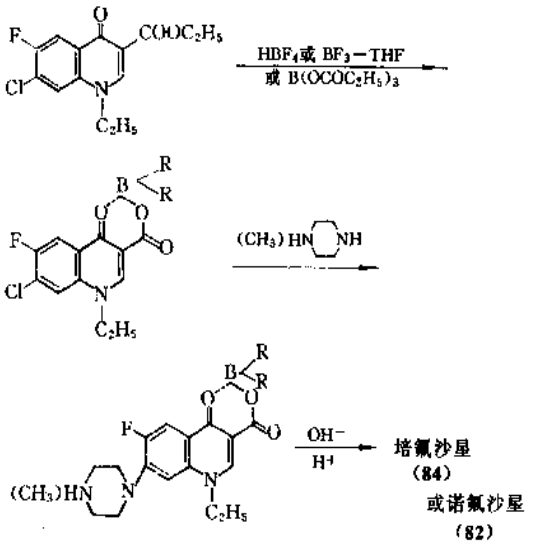


诺氟沙星 (82)，化学名为 1-乙基-6-氟-1,4-二氢-4-氧代-7-(1-哌嗪基)喹啉-3-羧酸，其制备路线之一同样是按类似的程序进行，但有引入哌嗪基的先后之分。后引入哌嗪基者以 3-氯-4-氟苯胺为原料，同上程序即得。先引入哌嗪基者则需制备中间体 3-(4-乙酰基-1-哌嗪基)-4-氟苯胺，它是由 2-氟苯胺与二乙醇胺反应得哌嗪衍生物，再经乙酰化保护、硝化、还原而得，然后按类似程序在最后酯水解的同时去乙酰保护基得诺氟沙星[3.59,3.60]。前者由于路线短，原料易得，总收率较高，已为生产所采用。

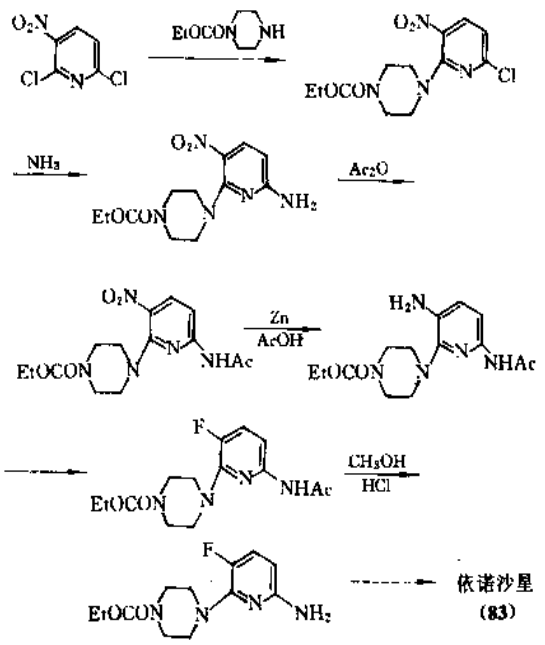


培氟沙星 (84)，化学名为 1-乙基-1,4-二氢-6-氟-4-氧代-7-(4-甲基-1-哌嗪基)喹啉-3-羧酸，也按同样过程制备，只是最后用 *N*-甲基哌嗪代替哌嗪进行缩合或用诺氟沙星进行 *N*-甲基化即可[3.61,3.62]。

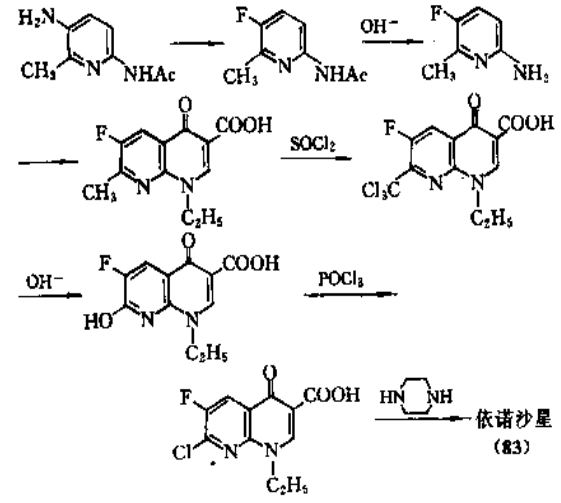
在诺氟沙星 (82)、培氟沙星 (84) 的制造工艺中，最后缩合哌嗪或 *N*-甲基哌嗪时，由于 7-氯和 6-氟竞争发生亲核取代反应，致使通常 7-氯取代的主产物收率只有 66%左右，还有 25%左右的 6-氟取代的副产物生成。为活化 7-位氯，提高主产物收率，利用硼化物的螯合作用，使其中间体 7-氯-6-氟-1,4-二氢-4-氧代喹啉-3-羧酸乙酯与氢氟硼酸、三氟化硼-四氢呋喃络合物或三丙酸硼等反应，生成螯形物，由于 4-位羰基氧原子上 *p* 电子向硼原子的空轨道转移，使它的-I 效应大增，从而活化了 7-位氯，再与哌嗪或 *N*-甲基哌嗪缩合，该步收率可由原来的 66% 左右提高到 90% 以上，而后水解得产物[3.63,3.64]。



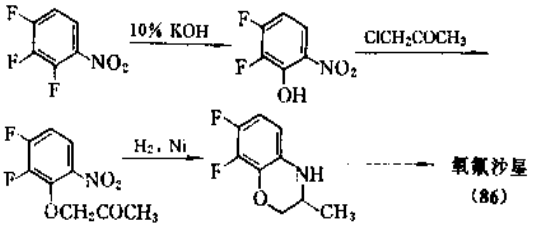
依诺沙星 (83)，化学名为 1-乙基-6-氟-1,4-二氢-4-氧代-7-(1-哌嗪基)-1,8-萘啶-3-羧酸，其制备方法类似于萘啶酸(77)，但有引入哌嗪的先后之分[3.65~3.67]。先引入哌嗪基者需制备 2-(4-乙氧羰基-1-哌嗪基)-3-氟-4-氨基吡啶，它是由 2,6-二氯-3-硝基吡啶为原料，经与 1-乙氧羰基哌嗪缩合、氨化、乙酰化、还原、Schiemann 反应变 3-氨基为氟再水解而得。接着按类似方法，最后酯水解的同时去乙氧羰基而得。



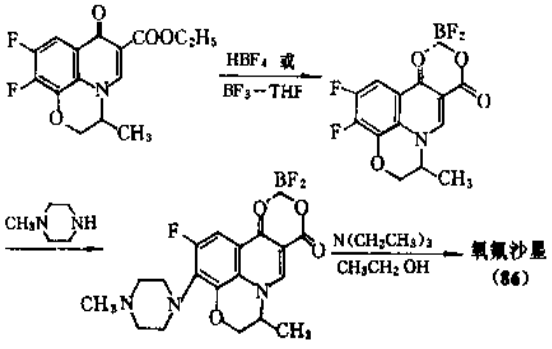
后引入哌嗪基者由 3-氨基-6-乙酰氨基-2-甲基吡啶出发，经由 Schiemann 反应引入氟再水解得 6-氨基-3-氟-2-甲基吡啶，然后用类似萘啶酸的过程制得 6-氟-7-甲基-1-乙基-1,4-二氢-4-氧代-1,8-萘啶-3-羧酸。再经三氟甲基化、水解、氯化、缩合哌嗪即得依诺沙星[3.68]。



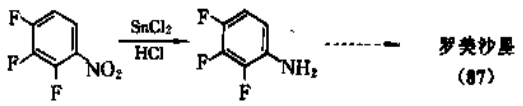
氧氟沙星 (86)，化学名为(±)-9-氟-2,3-二氢-3-甲基-10-(4-甲基-1-哌嗪基)-7-氧代-7*H*-吡啶并(1,2,3-de)(1,4)苯并噁嗪-6-羧酸，由 2,3,4-三氟硝基苯为原料，经选择性水解、缩合氯丙酮，再在氢化还原硝基的同时环合而得 7,8-二氟-2,3-二氢-3-甲基苯并噁嗪(1,4)。接着按类似萘啶酸的过程制得[3.69~3.71]。



与诺氟沙星的工艺相似，9,10-二氟发生竞争取代，使得 10-位氟取代的主产物收率偏低。为此，使中间体 9,10-二氟-3-甲基-7-氧代-2,3-二氢-7*H*-吡啶并 (1,2,3-de) (1,4) 苯并噁嗪-6-羧酸乙酯与硼化物反应，形成螯形物，后缩合 *N*-甲基哌嗪，该步收率达 90%以上，接着水解即得氧氟沙星[3.72,3.73]。



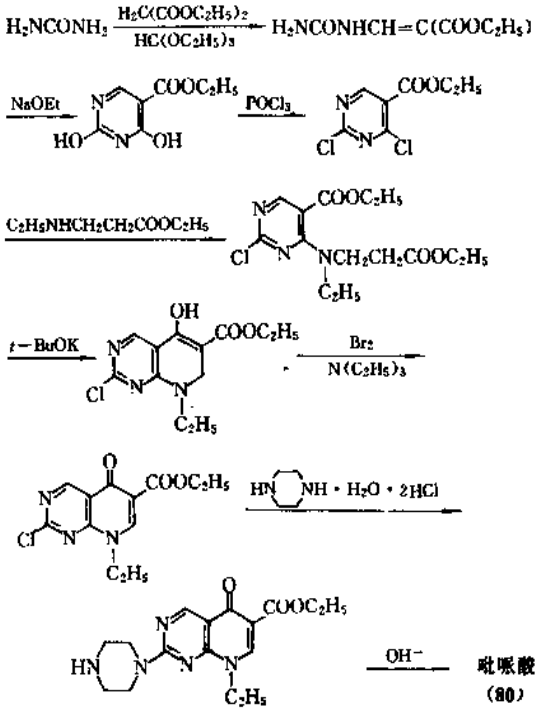
罗美沙星 (87)，化学名为 1-乙基-6,8-二氟-1,4-二氢-4-氧代-7-(4-甲基-1-哌嗪基)喹啉-3-羧酸，其合成由 2,2,4-三氟硝基苯为原料，经还原得 2,3,4-三氟苯胺，然后按类似的程序即得[3.74~3.76]。



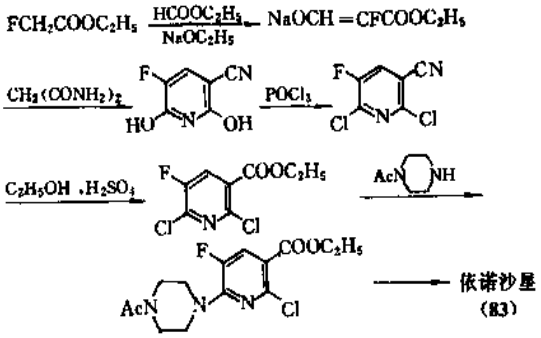
3.7.2. 经由 Dieckmann 环化反应的合成路线

按此环化方法由不同原料出发可制得相应的喹诺酮类抗菌药吡哌酸、依诺沙星等。

吡哌酸(80)的另一制备路线是由尿素、原甲酸三乙酯、丙二酸二乙酯一起进行缩合反应，所得中间体在乙醇钠存在下环合形成 2,4-二羟基嘧啶-5-羧酸乙酯，再经氯化、氨化生成 2-氯-4-(*N*-丙酸乙酯乙氨基)嘧啶-5-羧酸乙酯。而后在叔丁醇钾存在下进行 Dieckmann 环化，即生成 2-氯-5-羟基-8-乙基-7,8-二氢吡啶(2,3-d)并嘧啶-6-羧酸乙酯，再经溴化、脱氢、缩合哌嗪、水解即得[3.77,3.78]。此路线由于反应条件温和，三废易处理，原料易得等优点，为生产所采用。



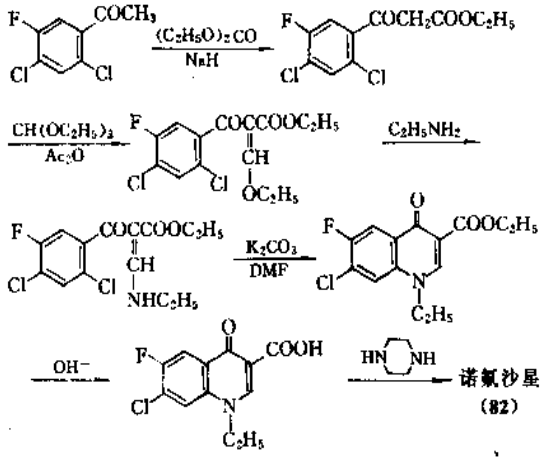
依诺沙星(83)的另一合成路线是由氟乙酸乙酯与甲酸乙酯在醇钠存在下进行 Claisen 缩合，所得中间体不经分离直接与丙二酰胺缩合并环化，生成 2,6-二羟基-5-氟烟腈，再经氯化、氰基水解并酯化、选择性与 *N*-乙酰哌嗪缩合生成 6-(4-乙酰基-1-哌嗪基)-2-氯-5-氟烟酸乙酯，接着按类似吡哌酸 (80) 的制备方法即得[3.79~3.81]。此路线短，反应条件温和，适于工业生产。



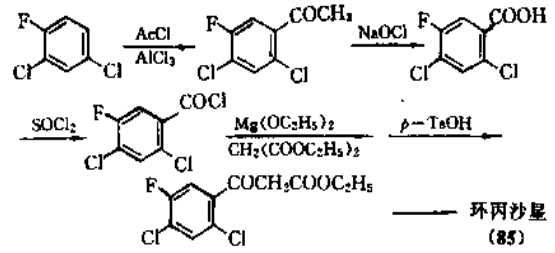
3.7.3. 经分子内亲核取代反应环合的路线

按此环化方法，由不同原料出发可制得诺氟沙星、依诺沙星、氧氟沙星、环丙沙星、妥舒沙星。

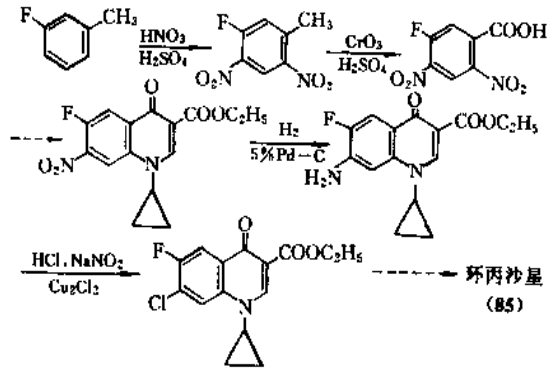
诺氟沙星 (82) 的另一合成途径是以 2,4-二氯-5-氟苯乙酮与碳酸二乙酯缩合，再于醋酐存在下与原甲酸三乙酯反应，所得产物不经分离直接与乙胺反应生成 *α*-(2,4-二氯-5-氟苯甲酰基)-*β*-乙氨基丙烯酸乙酯，然后在碱存在下进行分子内亲核取代反应形成喹啉环，再经水解、缩合哌嗪即得[3.82,3.83]。作为诺氟沙星的工业生产方法，此路线步骤多，原料成本也较高，不及经 Gould-Jacobs 环化路线优越，但对于环丙沙星(85)的合成，由于 Gould-Jacobs 环化后引入环丙基较困难，故经分子内亲核取代反应环合，成了主要的选择。



环丙沙星 (85)，化学名为 1-环丙基-6-氟-1,4-二氢-4-氧代-7-(1-哌嗪基)喹啉-3-羧酸，由 2,4-二氯氟苯为原料，乙酰化后不分离，直接用次氯酸钠氧化得 2,4-二氯-5-氟苯甲酸，再经酰氯化、*β*-酮酸酯化得 2,4-二氯-5-氟苯甲酰基乙酸乙酯，而后除用环丙胺代替乙胺外，皆按制备诺氟沙星类似的过程即得[3.84~3.86]。

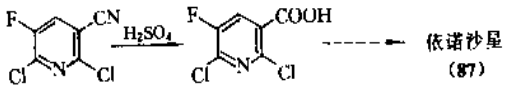


环丙沙星 (85) 的制备还可用间氟甲苯为原料，经硝化、氧化得 2,4-二硝基-5-氟苯酸，然后按上述类似过程形成喹诺酮环，再将 7-位硝基还原为氨基后经 Sandmeyer反应变为 7-氯衍生物，再经水解、缩合哌嗪而得[3.87]。



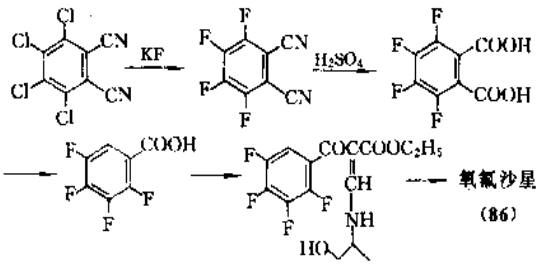
依诺沙星 (83)，化学名为 1-乙基-6-氟-1,4-二氢-4-

氧代-7-(1-哌嗪基)-1,8-萘啶-3-羧基,以2,6-二氯-5-氟烟腈为原料,经氰基水解得2,6-二氯-5-氟烟酸,然后可用上述类似环丙沙星的方法即得[3.88,3.89]。



妥舒沙星(88),化学名为(±)-7-(3-氨基-1-吡咯烷基)-6-氟-1-(2,4-二氟苯基)-1,4-二氢-4-氧代-1,8-萘啶-3-羧酸,用与依诺沙星(87)相同的起始原料2,6-二氯-5-氟烟腈和类似的过程制备,只是用2,4-二氟苯胺代替乙胺,3-乙酰氨基吡咯烷代替哌嗪[3.90,3.91]。

氧氟沙星(86)另一合成路线由3,4,5,6-四氯苯二腈为原料,经氟化、氰基水解、部分脱羧得2,3,4,5-四氟苯甲酸,然后除用2-氨基-1-丙醇代替环丙胺外,皆按上述制备环丙沙星类似的方法即得[3.92~3.94]。



3.8. 发展方向

3.8.1. 开发中的新喹诺酮抗菌药

喹诺酮类作为合成抗菌药的重要领域之一,其发展速度在80年代末期即跃居各类抗菌药或抗生素之首。除了已广泛应用于临床的诸多品种外,在1990年至少还有9个品种进入Ⅱ、Ⅲ期临床研究阶段。其中有两个品种Ⅲ期临床研究已结束,已申报待批准上市。三个品种正在Ⅲ期临床,四个品种正在Ⅱ期临床(见表13)。这些品种有的进一步扩大了抗菌谱、增强了抗革兰氏阳性菌及厌氧菌等的活性,如特美沙星,Sparfloxacin;有的进一步改善了药物动力学性质,增加了口服吸收及组织分布,延长了半衰期,如双氟沙星、氟罗沙星;有的降低了中枢神经毒性,如*S*-(-)-氧氟沙星等。这些品种的开发成功,必将进一步推动喹诺酮抗菌药在临床上的广泛应用。

3.8.2. 喹诺酮类抗菌药研究的主要方向

喹诺酮类,尤其是以6-位氟取代,7-位哌嗪或类似哌嗪骨架的碱性亲水性基团取代为结构特征的第三代喹诺酮类抗菌药有许多优点,主要是抗菌谱广,抗菌作用强,可与第三、四代头孢菌素相匹敌;细菌对这类药物和抗生素以及其它类型合成药之间无交叉耐药性;对质粒传递的耐药性菌株有效,对具有耐药性染色体变株也有活性,细菌耐药性发展缓慢;可多种途径给药,既可口服也可注射;剂量较小,毒副反应较少,没有某些抗生素出现的严重副反应,用药安全;用合成方法制造,成本较低,易于推广应用。

与人们追求的优越抗菌药的目标相比,这类药物也有若干缺点。主要是对革兰氏阳性菌的作用一般不如对革兰氏阴性菌强,对厌氧菌等某些特定菌的活性尚不够满意;对中枢神经系统有一定毒性,对承重关节,尤其对发育期动物软骨发育有影响,因此孕妇和儿童需慎用;药物动力学性质,如血药浓度、半衰期等仍需进一步改善。

根据上述缺点,这类药物研究的主要方向是:a. 改善药物动力学性质,延长半衰期,开发长效药物;b. 提高抗革兰氏阳性菌、厌氧菌和绿脓杆菌的活性,寻找对某些特定致病菌有强效的药物;c. 降低中枢神经毒性,研究毒性更小甚至无毒性的药物。

表13　开发中的新喹诺酮抗菌药

名　称	CAS登录号	开发单位	开发阶段	参考文献
氟罗沙星	[79660-72-3]	日本杏林製薬株式会社	已申报待批准上市	[3.95,3.96]
特美沙星	[108319-06-8]	Abbott公司	已申报待批准上市	[3.97,3.98]
rufloxacin	[101363-10-4]	Mediolanum公司	Ⅲ期临床	[3.99]
S(-)-氧氟沙星	[100986-85-4]	日本第一製薬株式会社	Ⅲ期临床	[3.100,3.101]
sparfloxacin	[110871-86-8]	大日本製薬株式会社	Ⅲ期临床	[3.102,3.103]
氨氟沙星	[86393-37-5]	Sterling-Wintrop药物公司	Ⅱ期临床	[3.104,3.105]
CI-934	[91188-00-0]	Warner-Lambert公司	Ⅱ期临床	[3.106,3.107]
双氟沙星	[98106-17-3]	Abbott公司	Ⅱ期临床	[3.108,3.109]
irloxacin	[91524-15-1]	Eeters公司	Ⅱ期临床	[3.110]

4. 合成抗结核药

4.1. 概 述

自20世纪40年代Waksman与Lehmann分别发现链霉素与对氨基水杨酸之后，相继出现了一些新的抗结核抗生素与合成药，结核病的化疗获得了重大进展，使它对人类的危害得到很大程度的控制。这些抗生素与合成药同为结核病的化疗剂，临床中经常合并应用，仅对合成抗结核药(synthetic antituberculous agents)予以论述，有关抗生素类抗结核药见抗生素。

60年代以来对结核致病菌分枝杆菌细胞(mycobacterial cell)的一些组分及其生化作用的大量研究，以及对已知药物的抗菌机理和细菌耐药机制的逐步掌握，使推理设计抗结核新药成为可能，然而，临床应用的抗结核药却是通过随机筛选并加以结构改造获得的，以一些具有或认为可能具有抗结核活性的化合物为先导，设计抗结核新药，所得到能为临床广为应用的药物为数虽然不多，但它们的结构类型各不相同，故宜分别予以简述。主要的结核病化疗剂列于表14。

表14 主要抗结核抗生素与合成药

a. 抗结核抗生素

抗结核抗生素	发现年代
链霉素	1944
紫霉素	1946
D-环丝氨酸	1955
卡那霉素	1957
卷曲霉素	1960
利福平	1966
结核放线菌素	1968

b. 合成抗结核药

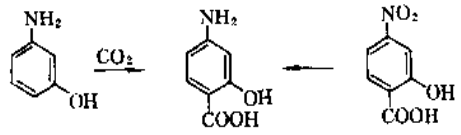
合成抗结核药	结构式编号	CAS登录号	发现年代
对氨基水杨酸	(89)	[65-49-6]	1946
氨硫脲	(90)	[104-06-3]	1946
异烟肼	(91)	[54-85-3]	1952
吡嗪酰胺	(92)	[98-56-4]	1952
乙硫异酰胺	(93)	[536-33-4]	1957
乙胺丁醇	(94)	[3577-94-4]	1961

4.2. 对氨基水杨酸

鉴于苯甲酸与水杨酸盐能促进结核杆菌的呼吸，Lehmann[4.1]设想可能从类似结构的化合物中找到适当的具有呼吸抑制作用的代谢拮抗物。通过对数十种衍生物的考察，发现对氨基水杨酸具有较强的抗结核杆菌活性，对人型结核杆菌(*Mycobacterium tuberculosis hominis*)的最低抑菌浓度(MIC)为1μg/ml，其抗菌作用机制与磺胺相似，竞争地拮抗对氨基苯甲酸，抑制结核杆菌的叶酸合成。对氨基水杨酸结构专属性强，结构的任何改变均导致活性大幅度下降或丧失。

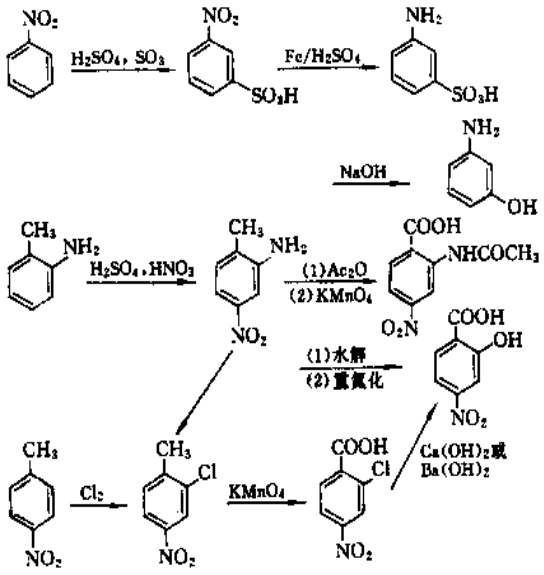
4.2.1. 合 成

对氨基水杨酸(*p*-aminosalicylic acid; PAS)(89)，采用Kolb-Schmidt反应向间氨基酚的苯环上引入羧基或将4-硝基水杨酸还原等方法制备。



(89)

间氨基酚的羧化有与碳酸铵相作用的方法和在碳酸氢钾、氢氧化钾或硼酸等催化剂存在下通入二氧化碳等多种方法[4.2~4.4]。可用碳酸氢钠、氢氧化钠代替相应的钾盐，但需在更高的压力下反应。原料间氨基酚与4-硝基水杨酸可按下列途径合成[4.5,4.6]。

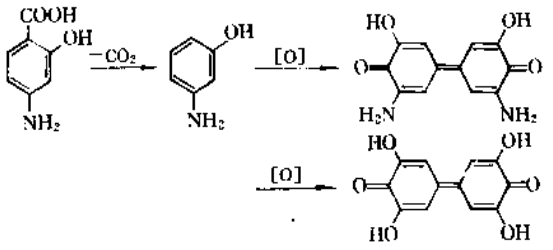


4.2.2. 理化性质

药用对氨基水杨酸为其钠盐[4.7]，系白色或类白色结晶或结晶性粉末，无臭，味甜带咸，易溶于水，略溶于乙醇，不溶于乙醚与苯，熔点142~145℃，pK_a 3.25，饱和水溶液pH为3~3.7。

分子中存在酚性羟基，可与铁或铜离子作用形成紫色或绿色络合物。由于是芳香族伯胺，可进行重氮化与偶合反应。对氨基水杨酸及其水溶液较易发生脱羧反应，pH降低、温度升高则脱羧加快。游离酸或其钠盐水溶液

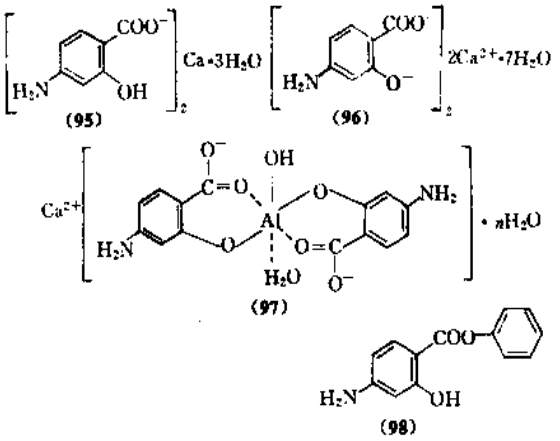
放置，特别是光照下或遇热时，颜色变深，这是由于脱羧形成间氨基酚，再被空气氧化成棕色的联苯醌所致。



钠盐中对氨基水杨酸含量常用亚硝酸钠溶液滴定，钙盐中的含量则利用脱羧生成间氨基酚与溴反应进行定量。

4.2.3. 临床应用

对氨基水杨酸钠用于治疗各种结核病，成人口服剂量 8～12g/d，临床上常与链霉素或异烟肼等合用，以增强疗效和延缓耐药性的发生。为改善胃肠道刺激和排泄较快的缺点，已制成水溶性钙盐 (95)[4.7]、不溶性钙盐 (96)[4.8]、铝盐 (97)[4.9]与苯酯 (98)[4.6]。

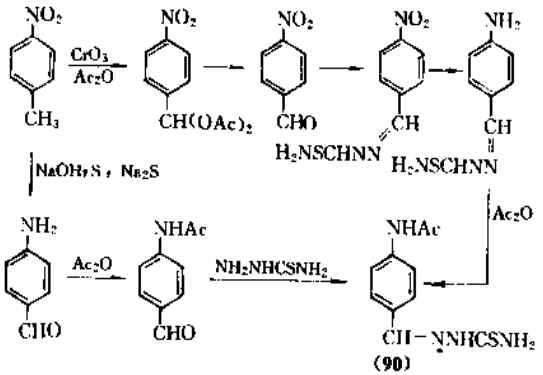


4.3. 氨硫脲

Domagk[4.10]在发现磺胺噻唑、磺胺噻二唑对结核杆菌有一定作用之后，观测到噻二唑环开环型的缩氨基硫脲衍生物具有抗结核杆菌作用，从而发现了一系列化合物，其中氨硫脲抗菌作用最强，对人型结核杆菌的 MIC 为 2～5μg/ml[4.11]。

4.3.1. 合　成

氨硫脲 (thioacetazone；TB-1) (90)，化学名为 4-乙酰氨基苯甲醛缩氨基硫脲，可由对硝基甲苯出发，经氧化、缩合、还原、乙酰化等五步合成[4.12]。工业上则用对硝基甲苯与硫磺在氢氧化钠存在下，于乙醇-水中加热回流，发生自身氧化还原反应，生成对氨基苯甲醛，随之乙酰化，再与氨基硫脲缩合而制备[4.13]。



4.3.2. 理化性质

白色或浅黄色结晶或结晶性粉末，熔点 239℃ (分解)，无臭，味苦，难溶于水或乙醇。

4.3.3. 临床应用

氨硫脲口服吸收良好，大部分经由肾脏排泄，毒副反应较大，除胃肠道刺激外，可引起溶血性贫血、神经炎、肝、肾与骨髓机能损害等，现仅用于皮肤结核与粘膜结核治疗。

4.4. 异烟肼

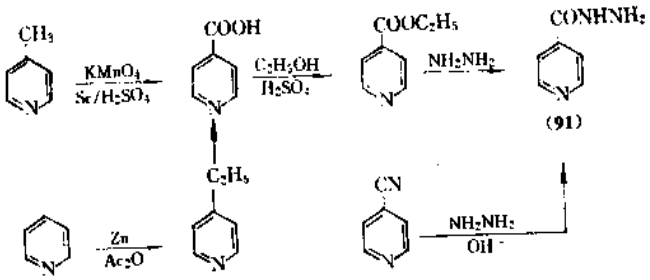
Fox[4.14]在氨硫脲发现的启迪下，合成了多种吡啶甲醛衍生物用以制备它们的缩氨基硫脲，试验中发现中间体异烟肼具有很强的抗结核杆菌作用。异烟肼又名雷米封，对人型结核杆菌的 MIC 为 0.02～0.05μg/ml，现已推定其主要抗菌作用机制系抑制结核杆菌细胞壁特有的组成脂肪酸——霉菌酸 (mycolic acid) 的生物合成。结构上的任何改变导致降低或丧失活性，但酰肼基 N^2 上的一或二烷基取代物有明显活性，与醛或酮反应生成的腙仍保留抗菌活性。

4.4.1. 合　成

异烟肼 (isoniazid；rimifon) (91)，化学名为吡啶-4-羧酰肼，由吡啶[4.15]、4-甲基吡啶[4.16～4.18]或 4-氰基吡啶[4.19,4.20]合成，共同的中间体异烟酸可由柠檬酸合成[4.21]。4-甲基吡啶由乙炔或乙醛与氨用流化床气相催化合成，中国以此大量制造供异烟肼合成用。见下页式 (2)。

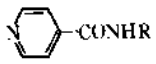
4.4.2. 理化性质

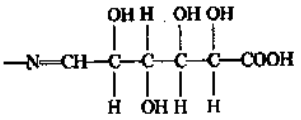
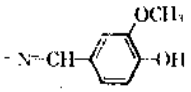
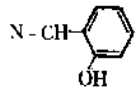
无色或白色结晶性粉末，熔点 170～173℃，无嗅，味微甜后苦，易溶于水，微溶于乙醇，难溶于乙醚，水溶液受热易分解。



(2)

表 15 已临床应用的异烟肼衍生物



R	名　　称
—$NHCH_2SO_3Na$	异烟肼甲磺酸钠 isoniazid sodium methanesulfonate (neoiscotin)
	异烟腙葡萄糖醛酸钠 isomazid sodium glucuronate (hydronsan)
	香草异烟腙（前苏联） phthivatid
	水杨异烟腙（英国） nupasal
	异烟腙丙酮酸（意大利） INAH pyruvate

异烟肼可与铜、铁、锌等金属离子作用，生成有色的螯合物。分子中的肼基具有还原性，可资利用，以溴酸钾溶液进行氧化还原滴定，以测定异烟肼含量。与香草醛缩合生成腙，熔点 228～231℃（分解）。

4.4.3. 临床应用

用于治疗各种结核病，为降低毒性，减少交叉耐药性，曾向异烟肼的 N^2 导入—CH_2SO_3Na。异烟肼和葡萄糖醛酸、香草醛、水杨醛、丙酮酸等缩合产物都有良好的抗菌作用，均已临床应用。

4.5. 乙胺丁醇

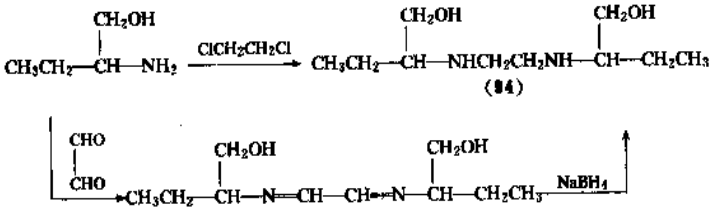
Wilkinson 等[4.22]从 *N*,*N'*-二烷基乙二胺出发，得到了乙胺丁醇，其异构体的抗结核杆菌活性以右旋体最强，对人型结核杆菌的 MIC 为 0.5～2μg/ml，对链霉素、异烟肼、对氨基水杨酸等的耐药菌亦有效，在动物体内的抗菌活性与链霉素相似，相当于异烟肼的 1/50～1/100。抗菌作用机制主要是抑制结核杆菌的蛋白与核酸合成。左旋体无活性，内消旋体活性很低。

4.5.1. 合　成

乙胺丁醇（ethambutol）(94)，化学名为(+)-2,2'-(亚乙基亚氨基)-二-1-丁醇，由(±)-2-氨基丁醇出发，以(+)-酒石酸拆分，得到的(+)-2-氨基丁醇，与 1,2-二氯乙烷反应或与乙二醛缩合后再以硼氢化钠还原而得[4.22,4.23]。见式(3)。

4.5.2. 理化性质

药用为盐酸盐，系白色结晶或结晶性粉末，熔点 201.5～202.5℃，$[\alpha]_D^{25}$ +7.6(*c*=2,水)，易溶于水，微溶于乙醇。(+)碱基的熔点为 87.5～88.8℃，$[\alpha]_D^{25}$ +13.7 (*c*=2,水)。



(3)

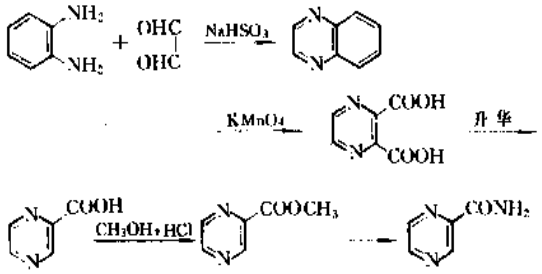
4.5.3. 临床应用

临床上与其它抗结核药合并使用，防止耐药菌的产生，乙胺丁醇毒性低，副作用少，主要为视力障碍。

4.6. 其它抗结核药

4.6.1. 吡嗪酰胺

吡嗪酰胺 (pyrazinamide)，(**92**)，化学名为吡嗪-2-羧酰胺，是 Kushner[4.24-4.25]在探索烟酰胺类似物中发现的，为白色结晶，熔点 188～193℃，难溶于乙醇和氯仿。对人型结核菌的 MIC 于 pH5.5 为 16μg/ml，pH7.0 为 250μg/ml，易出现耐药性，不能单独使用，可与卡那霉素、异烟肼等合用。合成方法如下[4.24-4.27]：

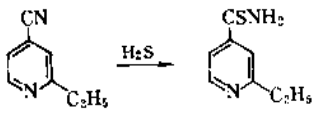


(92)

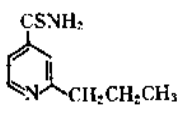
吡嗪酰吗啉(morinamide)为吡嗪酰胺的 *N*-吗啉甲基衍生物，白色结晶，熔点 118.5～119.5℃，易溶于水、乙醇与氯仿，毒性较吡嗪酰胺低，且易于耐受。

4.6.2. 乙硫异烟胺

乙硫异烟胺 (ethionamide) (**93**)，化学名为 2-乙基硫代异烟酰胺，是 Libermann[4.28]在研究硫代异烟酰胺衍生物中发现的，系黄色结晶或结晶性粉末，熔点 164～166℃，微溶于甲醇、乙醇，难溶于水、乙醚。对人型结核杆菌的 MIC 为 0.6～2.5μg/ml，对异烟肼的耐药菌亦有效。胃肠道刺激等副作用较多，常与其它抗结核药并用。工业上采用 2-乙基异烟腈与硫化氢反应制备，2-乙基异烟腈有多种合成方法，详见文献[4.28～4.30]。



(93)



(99)

用同样合成路线可制得丙硫异烟胺 (prothionamide) (**99**)，熔点 142～145℃，副作用比乙硫异烟胺小。

5. 单环 β-内酰胺抗生素

5.1. 概　述

单环 β-内酰胺抗生素 (monocyclic β-lactam antibiotics)是 80 年代发展起来的 β-内酰胺抗生素大家族的新分枝，其基本结构为 3-位氨基取代的 β-内酰胺单环(见图 2)。与经典 β-内酰胺抗生素相比，它没有并接的噻唑环(不同于青霉素类 β-内酰胺抗生素)，也没有并接的二氢噻嗪环(不同于头孢菌素类 β-内酰胺抗生素)。改变氨基及环上的取代基，可以得到一系列单环 β-内酰胺抗生素。

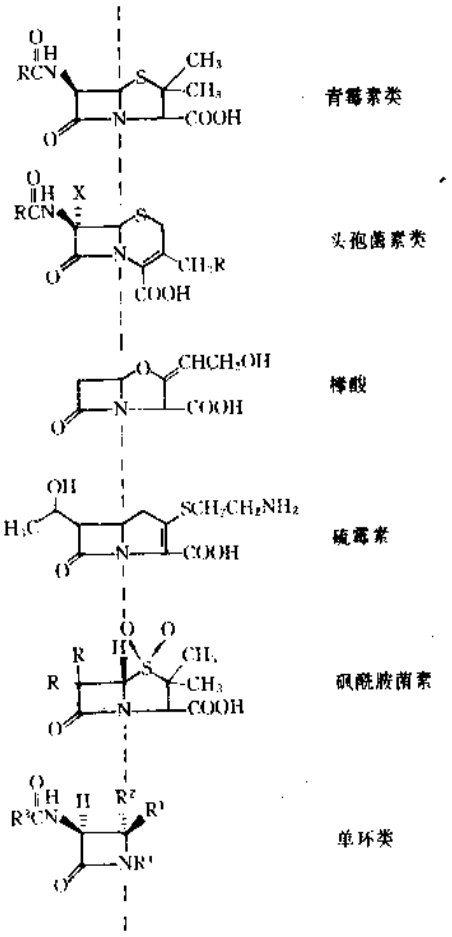
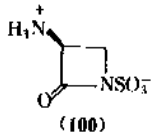


图 2　各种 β-内酰胺抗生素的基本结构

这一类抗生素都不是由微生物发酵直接取得的，它们虽然可以用天然单酰胺菌素 (**100**) 经结构改造或以青霉素裂解制备主环，经半合成获得。但在工业生产中，它们都是以全合成方法制备的。

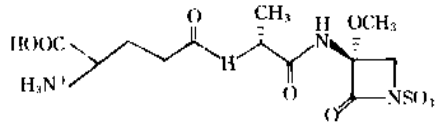


(100)

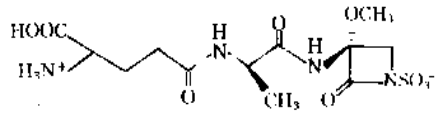
5.2. 发展过程

为满足临床需要，克服不断发展的细菌对药物产生的耐药性，追逐对β-内酰胺酶稳定性高，抗菌谱更为理想的新抗生素的努力一直没有间断。虽然第三代头孢烯类抗生素具有抗菌谱广、抗菌活性强的特点，但它们对包括绿脓杆菌的葡萄糖非发酵性革兰氏阴性菌的抗菌活性不强，对β-内酰胺酶的稳定性也不高。单环β-内酰胺抗生素就是在这一背景下研究开发得到的一类新的抗菌药物。

1981年日本武田药品工业株式会社的Imada等[5.1]首先报道，从假单孢菌的培养液中，分离得到一种新型的具有特定抗菌谱的单环β-内酰胺抗生素，其光学异构体分别定名为磺霉素（sulfazecin）（101）和异磺霉素（isosulfazecin）（102）。

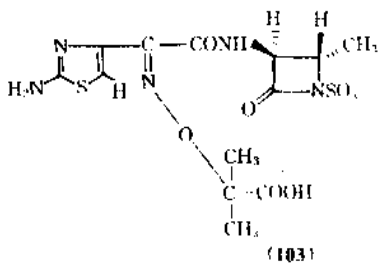


（101）



（102）

其后，美国Squibb公司的Sykes等[5.2]从数万份土样中的紫色杆菌（chromobacterium violaceum）、嗜酸假单孢菌（pseudomonu acidophilia）和氧化葡糖杆菌（gluconboteroxydans）等细菌筛选分离得到了一个结构为3-氨基吖丁啶酮磺酸的抗生物质，定名为3-氨基单酰胺菌素（3-amino-monobactam）（100），简称单酰胺菌素。并在此基础上，合成了一系列单环β-内酰胺抗生物质。从中筛选、开发得到第一个为临床所接受的单环β-内酰胺抗生素氨噻羧单酰胺菌素（aztreom）（103）。它的开发成功，被推崇为抗生素发展新的里程碑。



（103）

与此同时，日本武田药品工业株式会社在自身工作的基础上也开发出一个与氨噻羧单酰胺菌素极为相似的单环β-内酰胺抗生素卡芦莫南（carumonam）（104）。从此，单环β-内酰胺抗生素的研究与开发更加迅速地发展起来，成为β-内酰胺抗生素领域中的一个相当活跃的分枝。

5.3. 氨噻羧单酰胺菌素

氨噻羧单酰胺菌素（103）[78110-38-0]，化学名为〔3*S*-〔3α(Z)，4β〕〕-3-〔〔(2-氨基-4-噻唑基)〕〔(1-羧基-1-甲基乙氧基)亚胺〕乙酰〕氨基〕-4-甲基-2-氧-1-吖丁啶磺酸，于1986年在美国上市，并收载于美国药典XII版。

5.3.1. 药理及临床应用[5.5~5.10]

氨噻羧单酰胺菌素（103）对革兰氏阴性需氧菌有强抗菌活性，其专属性强，具有第三代头孢和第四代半合成青霉素的特点。对各种β-内酰胺酶高度稳定，对绿脓杆菌产生的特殊酶也有很好的稳定性。对革兰氏阴性菌的青霉素结合蛋白有高度的亲合力，其抑菌活性见表16。与青霉素类和头孢菌素类抗生素之间无交叉过敏性，而且不诱导产生耐药菌株，它不干扰肠道中正常菌落的生长。毒副作用轻微，是一个安全性、耐受性极好的抗生素。对重症感染、交叉感染以及那些对其它抗生素有耐药性的感染，是一个难得的后备品种。临床上用于治疗由革兰氏阴性需氧菌引起的尿路、呼吸道、腹腔、骨、软组织、皮肤、脑膜、妇科、淋病及败血症等严重感染。使用安全，耐受性好，不会产生耳中毒、肾中毒，通常副作用多为胃肠道不适、皮疹等。

表16 氨噻羧单酰胺菌素的抗菌谱及抗菌活性

细菌名称	MIC，μg/ml	细菌名称	MIC，μg/ml
金黄色葡萄球菌	>100	伤寒杆菌	<0.05
粪链球菌	>100	苏氏痢疾杆菌	0.2
无乳链球菌	25	肛肠杆菌	0.2
藤黄微球菌	12.5	产气肠杆菌	0.4
大肠杆菌	0.05~0.4	弗氏柠檬杆菌	0.2
产气克雷白氏菌	0.4	粘质沙雷氏菌	0.2
肺炎杆菌	<0.05	绿脓杆菌	0.4
奇异变形杆菌	<0.05	乙酸钙不动杆菌	25
雷极氏变形杆菌	<0.05	脆性厌氧杆菌	25
普通变形杆菌	<0.05		

5.3.2. 理化性质与分析测定

氨噻羧单酰胺菌素有α型（非稳定型）和β-型（稳定型）两种晶型。$[\alpha]_D^{25}$ 0.5%，旋光不少于−26°，不大于−32°。β-晶型在200℃开始分解，652℃分解完毕。药物制剂用β-型，其粉针剂中含有一定量的赋形剂L-精氨酸碱。氨噻羧单酰胺菌素：L-精氨酸碱=1：0.8。

氨噻羧单酰胺菌素的含量一般用高效液相色谱以外标法测定。当样品为单一的氨噻羧单酰胺菌素时用十八烷基反相分离；当样品为含有L-精氨酸碱的制剂时则用二羟丙烷键合相填料分离。

5.3.3. 制造方法

氨噻羧单酰胺菌素的结构中，含有两个不对称碳原子和1个—C=N—键，可能出现8个异构体，但其中仅有1个具有抗菌活性。若按常规方法从异构体混合物拆分制备氨噻羧单酰胺菌素难以用于工业生产。采用L-苏氨酸为起始原料定向全合成β-内酰胺单环，会使制备工作变得较为容易，从而使工业化生产成为可能。

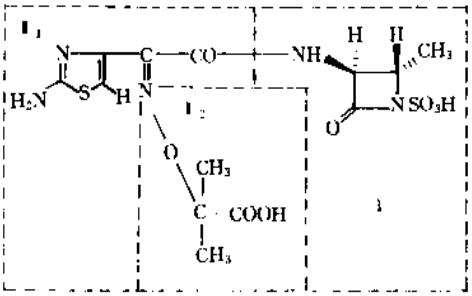


图3　氨噻羧单酰胺菌素结构分割示意

氨噻羧单酰胺菌素的分子结构可分为主环（Ⅰ）及侧链（Ⅱ）两大部分，而侧链部分则又可分解为主侧链（$Ⅱ_1$）及边侧链（$Ⅱ_2$），见图3。根据逆向合成原理，可把化合物的这三个基本单元按不同的顺序拼接起来加以合成。

(1) 主环结构的合成　主环(*S*)-3-氨基-2-氧(酮基)-4-甲基吖丁啶-1-磺酸，是合成氨噻羧单酰胺菌素的关键中间体。以L-苏氨酸为原料，立体定向合成(streoselective chiral synthesis)是工业生产采用的方法，反应路线见图4。

L-苏氨酸经酯化、氨解生成酰胺，用氯甲酸苄酯与氨基反应，生成简单的酰胺，用以保护α-氨基。使用甲烷磺酰氯，生成具有潜在离去基团的合环物前体，使合环变得容易并提高收率。然后使用三氧化硫-α-皮考啉络合物进行磺化反应，可使磺化反应变得较为温和，并使伯酰胺磺化完全，再与离子对萃取剂四正丁基硫酸氢铵生成离子对，使产物得到有效提纯。产物经合环、氢解脱氨基保护基生成氨基单环物。最后经酸化游离得主环结构的两性离子化合物。

采用上述合成方法可获得高收率、高纯度的产物，是目前合成主环结构比较可行的方法。此外，还可以从天然单酰胺菌素结构改造和对青霉素进行裂解制备主环，但都很难进行工业化生产。

(2) 氨噻羧单酰胺菌素的合成　合成路线如图5所示。

路线1　使用二环已基碳化二亚胺(DCCD)为缩合剂进行主环与侧链缩合，可以得到中等收率的产物。在缩

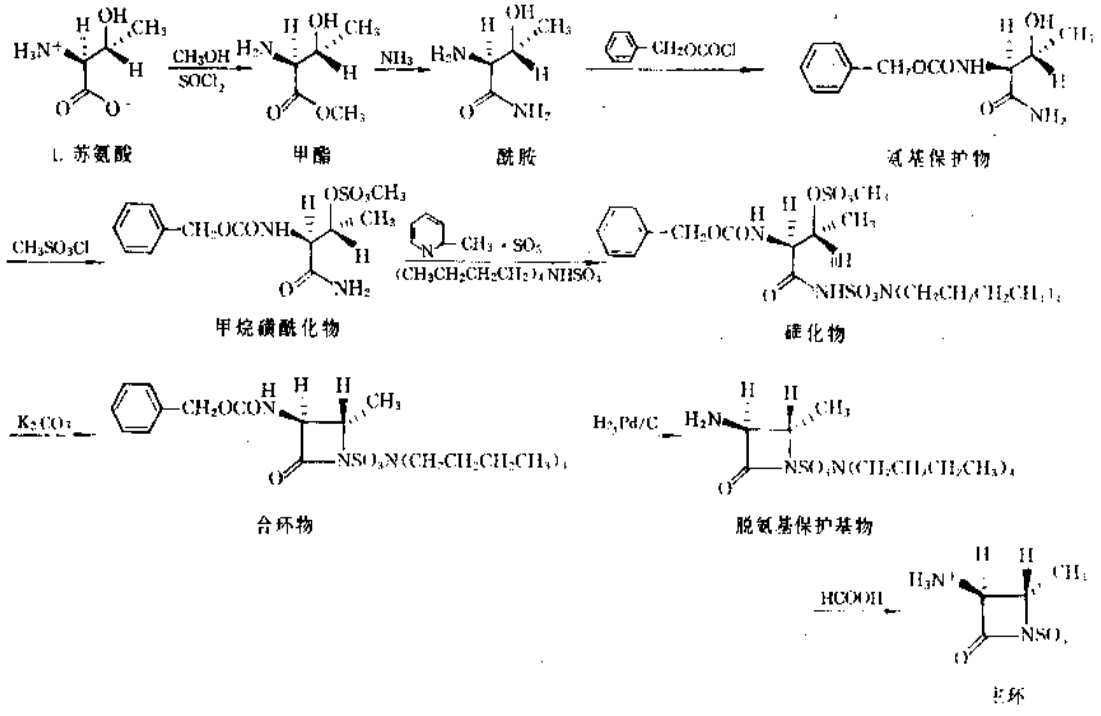


图4　主环结构的合成

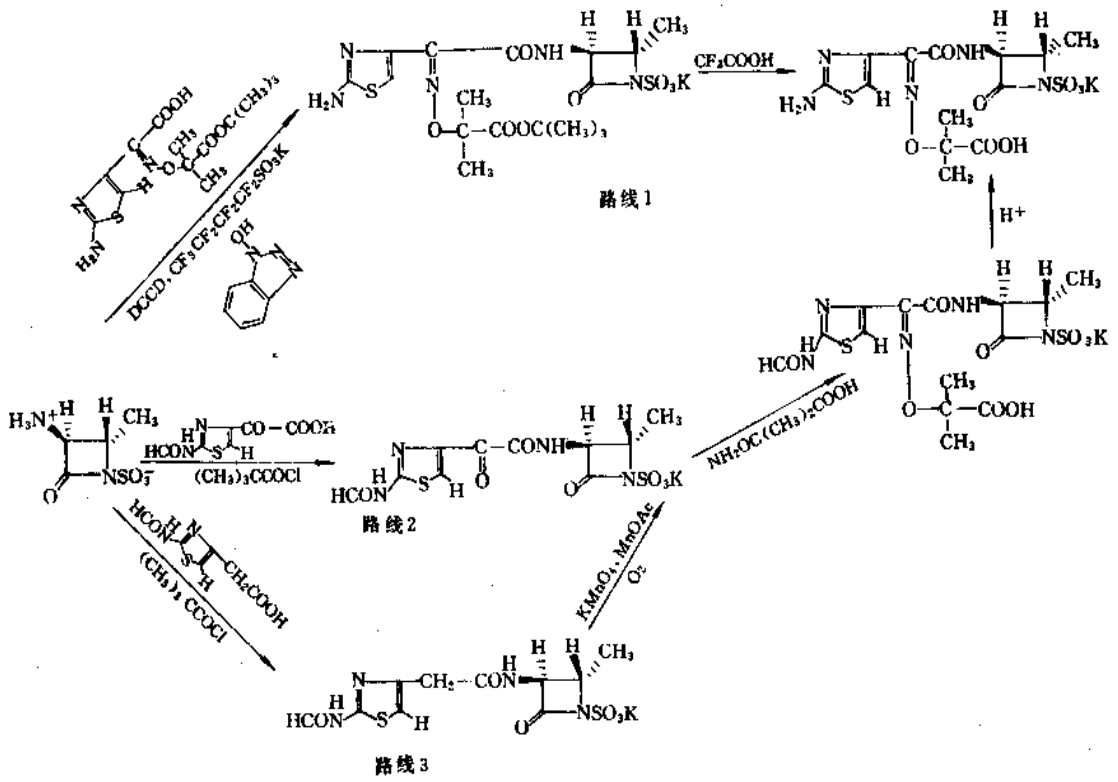


图 5 氨噻羧单酰胺菌素的合成路线

合过程中，加入适量的 *N*-羟基苯并三氮唑，可使缩合收率明显提高。该路线需使用全氟丁烷磺酸钾等试剂，产物纯化需采用大孔吸附树脂进行选择性吸附，操作较为繁琐。

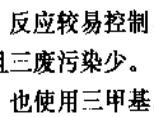
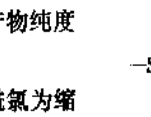
路线 2 使用三甲基乙酰氯为缩合剂，进行主环与主侧链 2-(2-甲酰胺基-4-噻唑基)乙醛酸的缩合。进而再与边侧链 2-氨氧基-2,2-二甲基乙酸盐酸盐缩合拼接，即得到氨噻羧单酰胺菌素 (103)。反应收率高，所用试剂比较易得，整个路线步骤较少，反应较易控制，产物纯度高，容易实现工业化生产，且三废污染少。

路线 3 为路线 2 的变通，也使用三甲基乙酰氯为缩合剂，使主环与主侧链的前体物 2-(2-甲酰胺基-4-噻唑基) 乙酸进行缩合，经空气氧化，使次甲基转化为酮基，然后再与边侧链缩合，制得氨噻羧单酰胺菌素 (103)。由于主环成本较昂贵，而这一路线主环消耗偏高，所以不如路线 2 经济。

综上所述，路线 2 是合成氨噻羧单酰胺菌素较为可取的方法，具有明显的优越性[5.11,5.12]。

5.4. 其它单环 β-内酰胺抗生素

3-氨基单酰胺菌素(100)显示出较弱的抗菌活性，围绕着中心母核进行分子取代，是认识这些分子的抗菌潜力和进行结构改造所必需的。单酰胺菌素的发现，使人们认识到 β-内酰胺环上的氮原子连有一个磺酸基，能够活化 β-内酰胺单环，使其表现出不同程度的抗菌活性。

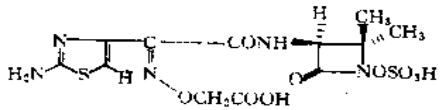
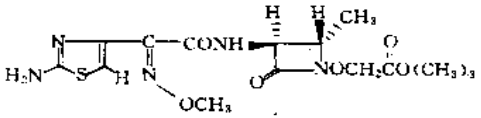
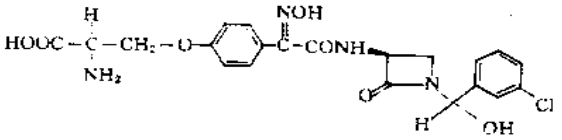
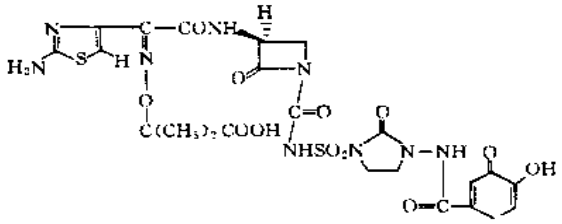
单酰胺菌素类抗生素的构效关系和青霉素类以及头孢菌素类抗生素侧链改造产生的结果是相平行的。这些结构各异的各种类型的 β-内酰胺类抗生素之所以都具有抗菌活性，在于它们都作用于一个共同的酶靶。单酰胺菌素母核上侧链的取代，致使该化合物化学稳定性增加，但对 β-内酰胺酶的稳定性则有所降低。改变 C_3 上的酰胺侧链，可以调节抗菌活性。在 N_1 上分别引入 $-SO_3^-$、$-OSO_3^-$、  和  都可以不同程度地活化 β-内酰胺单环。

通过结构改造和深入研究，一系列单环 β-内酰胺抗生素先后被合成开发，它们抗菌活性和对 β-内酰胺酶的稳定性，都明显地胜过经典的 β-内酰胺双环抗生素[5.13]。氨噻羧单酰胺菌素上市以来，不少新的单环 β-内酰胺抗生素相继上市或进入临床。

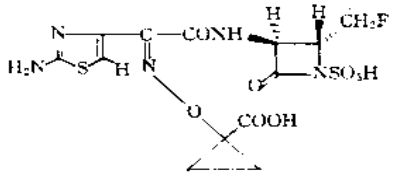
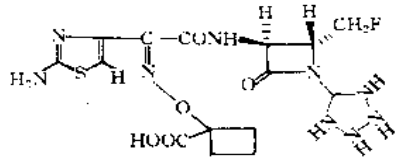
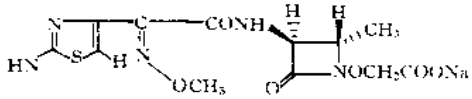
5.4.1. 卡芦莫南

卡芦莫南 (carumonam; amasolin, AMA 1080) (104) [86299-60-7]，是继氨噻羧单酰胺菌素之后，由日本武田药品工业株式会社和 Hoffmann La-Roche 公司共同研究开发的世界上第二个注射用单环 β-内酰胺抗生素。它是一个具有专一用途的窄谱抗生素，其抗菌谱和

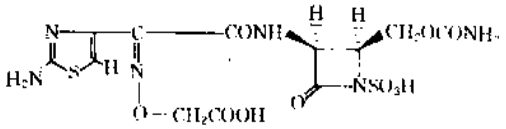
表 17　开发中的新单环 β-内酰胺抗生素

名　称	结　构　式	CAS登录号	开发阶段	开发单位	药　效　和　特　点	参考文献
替吉莫南 (tigemonam)		[102507-71-1]	Ⅱ期临床	美国 Squibb 公司	第一个口服品种，口服生物利用度高，对绿脓杆菌的抗菌活性明显高于噻甲羧肟头孢菌素，是第一个单环磺酸胺菌素	[5.22～5.27]
格洛莫南 (gloximonam)		[90850-05-8]	1990 年西欧上市 1992 年美国上市	美国 Squibb 公司	是第二代注射用单环 β-内酰胺抗生素，对革兰氏阴性需氧菌的抗菌活性比最好的青霉素类和头孢菌素的作用强 10～100 倍	[5.28]
WS 43708		—	Ⅱ期临床	日本藤泽公司	对革兰氏阴性需氧菌有强抗菌活性，其药代动力学特性优越，耐受性好，安全性高	—
皮莱兹莫南 (pirazmonam)		[108319-07-9]	Ⅱ期临床	美国 Squibb 公司	抗菌谱与氨噻羧单酰胺菌素相似，但作用时间长，对绿脓杆菌、假单孢菌的抗菌活性比已知的 β-内酰胺抗生素的作用都强	[5.29,5.30]

续表

名　称	结　构　式	CAS登录号	开发阶段	开发单位	药效和特点	参考文献
BO-1165		[89426-64-2]	Ⅲ期临床	日本 Banyu 公司	对革兰氏阴性需氧菌有很强的抗菌活性，对肠杆菌的抗菌活性是氨噻羧单酰胺菌素的两倍	[5.31]
RU 44790		—	Ⅲ期临床	法国-德国 Roussel-Uclas Hochst 公司	优于氨噻羧单酰胺菌素，超过其它 β-内酰胺抗生素	[5.32]
肟莫南 (oximonam)		[90898-90-1]	Ⅲ期临床	美国 Squibb 公司	可以口服，抗菌作用强于氨噻羧单酰胺菌素，比目前临床上应用的口服 β-内酰胺抗生素更为有效	[5.33]

氨噻羧单酰胺菌素相似。对革兰氏阴性需氧菌的抗菌活性与氨噻羧单酰胺菌素、噻甲羧肟头孢菌素相匹敌，对绿脓杆菌的作用较强，但不及二者，对庆大霉素和第三、四代头孢菌素的耐药菌株有效。适用于治疗复杂的严重感染，对由革兰氏阴性需氧菌引起的严重感染有效，其复发和重新感染率低。对各种 β-内酰胺酶稳定，对 β-内酰胺酶的诱导性低，对各种 β-内酰胺抗生素无交叉过敏性。在体内无蓄积性，毒副作用轻微，与氨噻羧单酰胺菌素一样，也是一个安全性好的单环 β-内酰胺抗生素。1987 年在日本上市[5.14~5.21]。



(104)

5.4.2. 开发中的单环 β-内酰胺抗生素

一些正在开发中的单环 β-内酰胺抗生素除具有氨噻羧单酰胺菌素和卡芦莫南所表现的优点外，还具有一定的特点，从某种意义上讲，新一代开发中的单环 β-内酰胺抗生素更有其特点和优越性。它们的名称、结构式及药效学特点列于表 17。

5.5. 展　望

80 年代抗生素在整个医药工业的各类药物中名列前矛，占有极其重要的地位。90 年代还将维持这种势头，而 β-内酰胺类抗生素在抗生素领域内将仍然是主流，其中单环 β-内酰胺抗生素也会迅速发展。其追求的目标将是不断地寻找超广谱、对难控制的细菌高效、对耐药菌有效、第二代、第三代单环 β-内酰胺抗生素将会相继出现。它们可以口服、剂量小、长效、速效、通透性好、药代动力学特性更加优良、对各种 β-内酰胺酶高度稳定。在有效地抗病源微生物感染，特别是对耐药菌株的控制方面，将会起到更加重要的作用。

参考文献

[1.1] Marshall, E. K., Jr., *J. Biol. Chem.*, **122**, 263(1937).

[1.2] Bratton, A. C., Marshall, E. K., Jr., *J. Biol. Chem.*, **128**, 537(1938).

[1.3] Filders, P., *Lancet*, **1**, 955(1940).

[1.4] Gelmo, P., *J. Prakt. Chem.*, **77**, 369(1908).

[1.5] DE 607537(1935), Mietzsch, F., Klarer, J.; *CA*, **29**, 4135(1935).

[1.6] Domagk, G., *Deut. Med. Wochenschr.*, **61**, 250(1935).

[1.7] Foerster, Zbl. *Haut-u Geschlechtskr*, **45**, 549(1933).

[1.8] Trefouël, J., Nitti, F., Bovet, D., *Compt. Rend. SOC. Biol.*, **120**, 756(1935).

[1.9] Fuller, A. T., *Lancet*, **1**, 194(1937).

[1.10] Garrod, L. P., James, D. G., Lewis, A. A. G., *Postgrad. Med. J. (Suppl.)*, **45**, 1(1969).

[1.11] Hitchings, G. H., Burchalt, J. J., *Adv. Enzymol.*, **27**, 417 (1965).

[1.12] 钱倩、张梅芳、李鳌彬等，《新磺胺药与甲氧苄氨嘧啶》，人民卫生出版社，北京，1981 年。

[1.13] Windholz, M. (ed.), "The Merck Index", 9th ed., Merck & Co., Inc., Rahway, N. J., 1976.

[1.14] Martindale, in Blacow, N. W. (ed.), "The Extra Pharmacopoea", 26th ed., Pharmacentical Press, London, 1972.

[1.15] Doub, L., Krolls, U., Vandenbelt, J. M., Fisher, M. W., *J. Med. Chem.*, **13**, 242(1970).

[1.16] Tripod, J., Neipp, L., Padowtz, W., Sackmann, W., *Antibiot. Chemother.*, **8**, 17(1960).

[1.17] Fust, B., Böhni, E., *Schweiz. Med. Wochenschr.*, **92**, 1599 (1962).

[1.18] Deininger, R., Gutbrod, H., *Arzneim-Forsch.*, **10**, 612 (1960).

[1.19] Ferber, H., Ahrens, K., Hanse, W., *J. Antimicrob. Chemother.*, **5**(suppl. B), 231~235(1979).

[1.20] Vergin, H., Kaiser, W., Köhler, M. et al., *Antimicrobial Agents and chemotherapy*, **24**, 190~193(1983).

[1.21] Then, R. L., Böhni, E., in Perifi, P., Grassi, G. G. (eds), "Current Chemotherapy and Immunotherapy: Proceedings of the 12th International Congress of Chemotherapy American Society for Microbiology", pp. 939~941, Washington, D. C., 1982.

[1.22] Kompis, I., Then, R. L., *Eur. J. Med. Chem.*, **19**, 529 (1984).

[1.23] Seydel, J. K., Wempe, E. G., Rosenfeld, M. et al., *Arzneim-forsch Drug Res.*, **40**(1), 69~75(1990).

[1.24] Anoh, *Fed. Regist*, **07 35**(130), 10890(1970); *CA*, **73**, 97474g(1970).

[1.25] SE 477822(1969), Hans, T., Harald, W. (Hoffmann-La Roche, F. and Co., AG); *CA*, **72**, 120284(1970).

[1.26] Bell, P. H., Roblin, R. O., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2905(1942).

[1.27] Cowles, P. B., *Yale J. Biol. Med.*, **14**, 599(1942).

[1.28] Brueckner, A. H., *Yale J. Biol. Med.*, **15**, 813(1943).

[1.29] Yamazaki, M., Kakeya, N., Morishita, T., Kamada, A., Aoki, A., *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **18**, 702(1970).

[1.30] Rieder, J., *Arzneim-Forsch.*, **13**, 81, 89, 95(1963).

[1.31] Struller, T., "Progress in Sulfonamide Research", in Jucker, E. (ed.), "Progress in Drug Research", vol. 12, p. 389, 1968.

[1.32] Krüger-Thiemer, E., *Arzneim-Forsch.*, **16**, 1431(1966).

[1.33] Krüger-Thiemer, E., Bünger, P., *Arzneim-Forsch.*, **11**, 867(1961).

[1.34] Scholtan, W., *Chemotherapia*, **8**, 180(1963).
[1.35] Moriguchi, I., Wada, S., Nishizuwa, T., *Chem. Pharm. Bull(Tokyo)*, **16**, 601(1968).
[1.36] Washington News Section, *J. Am. Med. Assoc.*, **195**, 27 (1966).
[1.37] Woods, D. D., *Br. J. Exp. Pathol.*, **21**, 74(1940).
[1.38] Burchall, J. J., Hitchings, G. H., *Abstr. 6th intern. Cong. Biochem.*, N. Y. 5, G-159(1964).
[1.39] US 2778821(1957), Pasedach, H., Seefelder, M. (Badische Anilin-& Soda-Fabrik AG).
[1.40] Reppe, W. et al., *Ann. Chem.*, **596**, 1(1955).
[1.41a] 国家医药管理总局,《全国原料药工艺汇编》,153～155页,1980年。
[1.41b] 同[1.41a],155页。
[1.41c] 同[1.41a],158～159页。
[1.41d] 同[1.41a],156～157页。
[1.41e] 同[1.41a],160～162页。
[1.41f] 同[1.41a],162～164页。
[1.41g] 同[1.41a],164～165页。
[1.42] JP 213(1955), Tsukamoto, T. (Mitsubishi Chemical Industries Co.); *CA*, **50**, 16824(1956).
[1.43] GB 860423 (1961), Maisack, H., Peukert, D., Schoenleben, W. (Badische Anilin-& Soda-Fabrik, AG); *CA*, **55**, 17664(1961).
[1.44] GB 552887(1943), Rose, H. (I. C. I.).
[1.45] 北京医药工业研究院,《磺胺甲基嘧啶新方法的研究》(内部资料),1959年。
[1.46] DE 1135473(1962), Priewe, H., Gnetsche, K. (Schering AG).
[1.47] 北京医药工业研究院,《2-磺胺-5-甲氧嘧啶新工艺路线的研究》(内部资料),1969年。
[1.48] GB 553205(1943), Geigy, J. R. AG; *CA*, **38**, 5047 (1944).
[1.49] GB 914455(1963), Hoffmann-La, F. (Roche & Co., AG); *CA*, **59**, 639e(1963).
[1.50] US 2386852(1945), Hartmann, M., Cueni, F., Druey, J., von Meyenburg, H. (Ciba. Pharmaceutical Products, Inc.).
[1.51] US 2592859(1952), Cleary, T. F., Jr. (E. R. Squibb and Sons).
[1.52] JP 11616 (1962), Nakagawa, K., Takahashi, T. (Shionogi & Co., Ltd.); *CA*, **63**, 8367f(1965).
[1.53] US 2888455 (1959), Kano, H., Nishimura, H., Nakajima, K., Ogata, Kazuko(Shinnogi & Co., Ltd.).
[1.54] Camerino, Palamidessi, *Ga22. Chim. Ital.*, **90**, 1815 (1960).
[1.55] 湖南医药工业研究所,医药工业,**2**,12(1971)。
[1.56] US 2712012(1955), Clark, J. H. (American Cyanamid Co.).
[1.57] Komokina, Z. F., Levitskaya, S. B., Lur'e, S. L. et al., *Zhur. Prikład. Khim.* (*J. Applied Chem.*), **21**, 681～684 (1948); *CA*, **46**, 5540e(1952).
[1.58] Miller, E., Sprague, J. M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2099～2101(1940).
[1.59] US 2396145 (1946), Askelof, A., Svartz, N., Willstaedt, M. C. (Aktie-bolaget Pharmacia).
[1.60] Raiziss, G. W., Clemence, L. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2763～2765(1939).
[1.61] 徐嘉彦,医药工业,**7**,34(1974)。
[1.62] 徐嘉彦、骆嘉陵、梁之江,《抗菌增效剂TMP生产工艺改进试验总结》(内部资料),1～3页,1975年。
[1.63] 徐嘉彦、高继忠、骆嘉陵,《对硝基甲苯合成TMP新路线中型试制总结》(内部资料),1～43页,1978年。
[1.64] EP-AEP 65705(1982), Hans, S., Rene, G. (Siegfried AG); *CA*, **98**, 126149z(1983).
[1.65] Snyder, H. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2014(1953).
[1.66a] 中华人民共和国卫生部药典委员会编,《中华人民共和国药典·一九九〇年版·二部》,842～855页,附录45页,化学工业出版社、人民卫生出版社,北京,1990年。
[1.66b] 同[1.66a],844,846,854页,附录30页。
[1.67] Marshall, E. K., Jr., *J. Biol. Chem.*, **122**, 263(1937).
[1.68] Bratton, A. G., Marshall, E. K., Jr., *J. Biol. Chem.*, **126**, 537(1938).
[1.69] "US Pharmacopeia, National Formulary", XIII, II, pp. 1284～1292, 1990.
[1.70] 中国医药工业公司,《医药工业经济年报·化学药品分册》,44～46页,1990年。
[2.1] US 2319481(1943), Stillman, W. B., Scott, A. B., Clampit, J. M. (Norwich Pharmacal Co.).
[2.2] Dann, O., Möller, E. F., *Ber.*, **80**, 23(1947).
[2.3] Dodd, M. C., Stillman, W. B., Roys, M., Crosby, C., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **82**, 11(1944).
[2.4] Zampieri, A., Greenberg, J., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **14**, 172(1964).
[2.5] Morris, J. E., Price, J. M., Lalich, J. J., Stein, R. J., *Cancer Res.*, **29**, 2145(1969).
[2.6] 同[1.66a],217页。
[2.7] 同[1.69]. pp. 596～950.
[2.8] Ebetino, F. F., Carroll, J. J., Gever, G., *J. Med. Pharm. Chem.*, **5**, 513(1962).
[2.9] Olivard, J., Valenti, S., Buzard, J. A., *J. Med. Pharm. Chem.*, **5**, 524(1962).
[2.10] Snyder, H. R., Jr., Seehausen, P. H., *J. Heterocycl. Chem.*, **10**, 385(1973).
[2.11] Lieb, F., Eiter, K., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **761**, 130 (1972).
[2.12] Olivard, J., Rose, G. M., Klein, G. M., Heotis, J. P., *J. Med. Chem.*, **19**, 729(1976).
[2.13] Asnis, R. E., *J. Biol. Chem.*, **213**, 75(1952).

[2.14] Cramer, D. L., Dodd, M. C., *J. Bacteriol.*, **51**, 293 (1946).

[2.15] Herrlich, P., Schweiger, M., *Proc. Nat. Acad. Sci. US*, **73**, 3386(1976).

[2.16] Sachs, J., Geer, T., Noell, P., Kunin, C. M., *New Engl. J. Med.*, **278**, 1032(1968).

[2.17] Beckett, A. H., Robinson, A. E., *J. Med. Pharm. Chem.*, **1**, 135(1959).

[2.18] Tennent, D. M., Ray, W. H., *Fed. Proc. Fed. Am. Soc. Exp. Biol.*, **22**, 367(1963).

[2.19] Buzard, J. A., *Sci. Sect. Am. Pharm. Assoc.*, (1962); *CA*, **60**, 6079g(1964).

[2.20] Olivard, J., Valenti, S., Buzard, J. A., *J. Med. Pharm. Chem.*, **5**, 524(1962).

[2.21] McCalla, D. R., Voutsinos, D., *Mutat. Res.*, **26**, 3(1974).

[2.22] McCalla, D. R., Reuvers, A., Kaiser, C., *J. Bacteriol.*, **104**, 1126(1970).

[2.23] Tazima, Y., Kada, T., Murakami, A., *Mutat. Res.*, **32**, 55(1975).

[2.24] Thompson, I. M., Amar, A. D., *J. Urol.*, **82**, 387(1959).

[2.25] Toole, J. F., Parrish, M. L., *Neurology*, **23**, 554(1973).

[2.26] Felts, J. H., Hayes, D. M., Gergen, J. A., Toole, J. F., *Am. J. Med.*, **51**, 331(1971).

[2.27] Gilman, H., Wright, G. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 2550, 4165(1930).

[2.28] Dunlop, A. P., Peters, N. F., "The Furans, ACS Monograph Series No 119", pp. 141～169, Reinhold Pnblishing Corp., New York, 1953.

[2.29] US 2490006 (1949), Kimel, W., Coleman, J. H., Stillman, W. B. (Eaton Laboratories, Inc.).

[2.30] JP 4377(1950), Yoshida, J. et al.; *CA*, **47**, 3351e(1953).

[2.31] Sanders, H. J., Edmunds, R. T., Stillman, W. B., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 358(1955).

[2.32] US 2927110(1960), Gever, G., O'keefe, C. J. (Norwich Pharmacal Co.).

[2.33] US 2898335(1959), Michels, J. G. (Norwich Pharmacal Co.).

[2.34] US 2742462(1956), Gever, G. (Norwich Pharmacal Co.).

[2.35] US 2660607 (1953), Gever, G. (Eaton Laboratories, Inc.).

[2.36] 上海医药工业研究院，《有机药物合成手册》，78页，1976年。

[2.37] US 2990402(1961), Jack, D., Sutno, G. (Smith, Kline & French Laboratories, Ltd.).

[2.38] US 2610181(1952), Hayes, K. J. (Eaton Laboratories, Inc.); US 2779786(1957), Coleman, J. H., Hayden, W., Jr., O'keefe, C. J. (Norwich Pharmacal Co.).

[2.39] US 3007846(1961), Gever, G., Vincent, J. G., Jr. (Norwich Pharmacal Co.).

[2.40] US 2802002(1957), Gever, G. (Norwich Pharmacal Co.).

[2.41] US 3159625(1964), Kudama, Y., Saikawa, I., Maeda, T., Takai, A., Takamichi, I. (Toyama Chemical Industries Co., Ltd.).

[2.42] US 3349086(1967), FR 1377650(1964), Haber, R. R. G. (ABIC Chemical Laboratories, Ltd.).

[3.1] Lesher, G. Y. et al., *J. Med. Pharm. Chem.*, **5**(5), 1063 (1962).

[3.2] Shimizu, M. et al., *Chem. Abstr.*, **75**(17), 106545v (1971).

[3.3] Shimizu, M. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **9**(4), 569 (1976).

[3.4] Sanford, J. P. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **9**(3), 387 (1976).

[3.5] Giamarellou, H. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **7**(5), 688(1975).

[3.6] Lumish, R. M. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **7**(2), 159 (1975).

[3.7] Shimizu, M. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **8**(2), 132 (1975).

[3.8] Pesson, M. et al., *Acad Sci. Ser. C.*, **278**(18), 1169 (1974).

[3.9] Shimizu, M. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **7**(4), 441 (1975).

[3.10] 清水当男等，化学療法，**23**(9)，2659(1975).

[3.11] 伊藤明等，化学療法，**29**(S-4)，1(1981).

[3.12] 村山哲等，化学療法，**29**(S-4)，98(1981).

[3.13] 五島遖智子等，化学療法，**29**(S-4)，12(1981).

[3.14] 武部和夫等，化学療法，**29**(S-4)，157(1981).

[3.15] 入倉勉等，化学療法，**29**(S-4)，766(1981).

[3.16] Nakamura, S. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **23**(5), 641(1983).

[3.17] Chartrand, S. A. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **23**(5), 658(1983).

[3.18] 河野薫等，化学療法，**32**(S-3)，1(1984).

[3.19] 中村信一等，化学療法，**32**(S-3)，86(1984).

[3.20] Sullam, P. M. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **27**(5), 685(1985).

[3.21] Gordin, F. M. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **27**(4), 452 (1985).

[3.22] Molff, M. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **26**(3), 289 (1984).

[3.23] Montay, G. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **25**(4), 463 (1984).

[3.24] Shibl, A. M. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **29**(3), 409 (1986).

[3.25] Sato, K. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **22**(4), 548 (1982).

[3.26] 三橋進等，化学療法，**31**(5)，513(1983).

[3.27] 中村祥隆等,化学療法,33(6),570(1985).
[3.28] *Medical Digest*,24(5),1(1985).
[3.29] 山下悟等,化学療法,33(S-7),1(1985).
[3.30] Fass,R.J.,*Antimicrob. Ag. Chemother.*,24(4),568(1983).
[3.31] 中山一誠等,化学療法,33(S-7),64(1985).
[3.32] Stone,J.M. et al.,*Antimicrob. Ag. Chemother.*,32(10),1508(1988).
[3.33] 松本文夫等,化学療法,36(3),225(1988).
[3.34] Blum, R.A. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, 34(12),2364(1990).
[3.35] Piddock,L.J.V. et al.,*Antimicrob. Ag. Chemother.*,34(6),1088(1990).
[3.36] 島田馨等,化学療法,36(6),432(1988).
[3.37] Espinoza,A.M. et al.,*Antimicrob. Ag. Chemother.*,32(5),663(1988).
[3.38] Fujimaki,K. et al.,*Antimicrob. Ag. Chemother.*,32(6),827(1988).
[3.39] Noumi,T. et al.,*Antimicrob. Ag. Chemother.*,34(6),949(1990).
[3.40] 张致平,抗生素,10(3),131(1985)。
[3.41] 松本文夫等,日本臨床,48(10),2205(1990).
[3.42] Wolfson,T.S. et al.,*Antimicrob. Ag. Chemother.*,28(4),581(1985).
[3.43] Higgins,N.P. et al.,*Proc. Natl. Acad. Sci. USA*,75(4),1773(1978).
[3.44] Morrison,A. et al.,*Proc. Natl. Acad. Sci. USA*,78(3),1416(1981).
[3.45] 中村信一,治療学,22(6),594(1989).
[3.46] Chu,D.T.W. et al.,*Antimicrob. Ag. Chemother.*,33(2),131(1989).
[3.47] Chu,D.T.W. et al.,*Drugs Exptl. Clin. Res.*,16(5),215(1990).
[3.48] 古賀弘,化学の領域,增刊 136 号,177(1982).
[3.49] Lappin,G.R.,*J. Am. Chem. Soc.*,70(10),3348(1948).
[3.50] Kaminsky,D. et al.,*J. Med. Chem.*,11(1),160(1968).
[3.51] Minami,S. et al.,*Chem. Pharm. Bull.*,19(7),1426(1971).
[3.52] US 3673184 (1972), Minami, S. et al. (Dainippon Pharmaceutical Co.,Ltd.).
[3.53] Matsumoto,J. et al.,*J. Med. Chem.*,18(1),74(1975).
[3.54] Pesson,M. et al.,*Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.*,9(6),585(1974).
[3.55] US 3887557 (1975), Minami, S. et al. (Dainippon Pharmaceutical Co.,Ltd.).
[3.56] DE—OS 2338325(1974),Pesson,M. (Laboratoire Roger Bellon).
[3.57] Deuschel,W.,*Helv. Chim. Acta.*,35(201),1587(1952).
[3.58] 松川太二等,薬学雑誌,69(11),491(1949).
[3.59] Hiroshi,K. et al.,*J. Med. Chem.*,23(12),1358(1980).
[3.60] Rotouis,R. et al.,*J. Med. Chem.*,8(1),104(1965).
[3.61] GB 1598915 (1978), Pesson, M. (Laboratoire Roger Bellon).
[3.62] 公開特許公報 昭 54-138582(1979),入倉勉等(杏林製薬株式会社).
[3.63] 公開特許公報 昭 59-122470(1984),藤原敏洋等(第一製薬株式会社).
[3.64] Hermecz,I. et al.,*CA*,107(21),198651g(1987).
[3.65] Matsumoto,J.,*J. Heterocyc. Chem.*,21(3),673(1984).
[3.66] Verde,C.J.,*CA*,107(5),39784m(1987).
[3.67] Matsumoto,J. et al.,*J. Med. Chem.*,27(3),292(1984).
[3.68] Sanchez,J.P. et al.,*J. Heterocyc. Chem.*,24(1),215(1987).
[3.69] Hayakawa,I. et al.,*Chem. Pharm. Bull.*,32(12),4907(1984).
[3.70] 公開特許公報 昭 57-46986(1982),早川勇夫等(第一製薬株式会社).
[3.71] 公開特許公報 昭 58-72588(1983),田中良朋等(第一製薬株式会社).
[3.72] 公開特許公報 昭 59-67290(1984),藤原敏洋等(第一製薬株式会社).
[3.73] 公開特許公報 昭 58-43977(1983),城宝史郎等(第一製薬株式会社).
[3.74] 公開特許公報 昭 60-166681(1985),高谷隆男等(藤沢薬品株式会社).
[3.75] 公開特許公報 昭 61-65882(1986),伊藤安夫等(北陸製薬株式会社).
[3.76] 公開特許公報 昭 61-85381(1986),伊藤安夫等(北陸製薬株式会社).
[3.77] Whitehead,C.W.,*J. Am. Chem. Soc.*,74(17),4267(1952).
[3.78] FR Demande, 2264016 (1975), Pesson, M. et al. (Laboratoire Roger Bellon).
[3.79] Miyamoto,T. et al.,*Chem. Pharm. Bull.*,35(6),2280(1987).
[3.80] Miyamoto,T. et al.,*J. Heterocyc. Chem.*,24(5),1333(1987).
[3.81] 汪秀国等,中国医药工业杂志,22(2),91(1991)。
[3.82] 李卓荣等,医药工业,19(11),481(1988)。
[3.83] Chu, D.T.W., *J. Med. Chem.*, 28(11), 1558(1985).
[3.84] Grohe, K. u. a., *Liebigs Ann. Chem.*, (1), 29(1987).
[3.85] Maurer,F. et al.,*CA*,105(11),97158e(1986).
[3.86] DE—OS 3142854(1983),Grohe,K. et al. (Bayer AG).
[3.87] Egawa,H. et al.,*J. Heterocyc. Chem.*,24(1),181(1987).
[3.88] 穆永琪等,医药工业,19(10),433(1988)。
[3.89] EP 132845 (1985), Matsumoto, J. et al. (Dainippon Pharmaceutical Co.,Ltd.).
[3.90] Chu, D.T.W. et al., *J. Med. Chem.*, 29(11), 2363(1986).
[3.91] 公開特許公報 昭 60-22847(1985),成田弘和等(富山化学工業株式会社).

[3.92] Warner-Lambert Co., *Chem. Abstr.*, **107**(5), 39416t (1987).
[3.93] 公開特許公報 昭 61-85349(1986),海江田修等(触媒化学工業株式会社).
[3.94] Egawa,H. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **34**(10),4098 (1986).
[3.95] Manek,N. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **30**(2), 330(1986).
[3.96] Wise,R. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **31**(2),161 (1987).
[3.97] Hardy,D. J. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **31**(11), 1768(1987).
[3.98] Segreti,J. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **33**(1),181 (1989).
[3.99] Imbimbo,B. P. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **35** (2),390(1991).
[3.100] Neu,H. C. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **33**(7), 1105(1989).
[3.101] Une,T. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **32**(9),1336 (1988).
[3.102] Nakamura,S. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **33**(8), 1167(1989).
[3.103] Rolston,K. V. I. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **34** (11),2263(1990).
[3.104] Cornett,J. B. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **27**(1), 4(1985).
[3.105] Venezia,R. A. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **33**(5), 762(1989).
[3.106] Cohen,M. A. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **28**(6), 766(1985).
[3.107] Mandell,W. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **29**(5), 852(1986).
[3.108] Fernandes,P. B. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **29** (2),201(1986).
[3.109] Stamm,J. M. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **29**(2), 193(1986).
[3.110] Gacia-Rodriguez,J. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, **34** (6),1262(1990).
[4.1] Lehmann,J., *Lancet*, **250**(1),15(1946).
[4.2] Sheehan,J. T. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**(4),1665 (1948).
[4.3] Erlenmeyer,H. et al., *Helv. Chim. Acta.*, **31**(3),988 (1948).
[4.4] Drain, D. J. et al., *J. Chem. Soc.*, **1945**(5), 1498 (1949).
[4.5] Weins,E. et al., *J. Am. Pharm. Assoc.*, **38**(1),9(1949).
[4.6] Linnell,H., *J. Soc. Chem. Ind.*, **55**(1),54T(1936).
[4.7] Roth,W. et al., *Helv. Chem. Acta.*, **34**(2),430(1951).
[4.8] 特許公報 昭 30 4231, 4432 (1955); 昭 32 3566 (1957); 昭 33 1475,1476,1477(1958),(田辺製薬株式会社).
[4.9] 特許公報 昭 35-12577(1960),(田辺製薬株式会社).
[4.10] Domagk,G., *Amer. Rev. Tuberc.*, **61**(1),8(1950).
[4.11] Behnisch,R. et al., *Amer. Rev. Tuberc.*, **61**(1),1(1950).
[4.12] Lieberman,S. V. et al., in Gilman,H. (ed.), "Org. Syn.", Coll., vol. Ⅱ, p. 441, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1951.
[4.13] Beard,H. G. et al., *J. Chem. Soc.*, **1944**(1),4(1944).
[4.14] Fox,H. H., *J. Org. Chem.*, **17**(3),555(1952); **18** (5),994(1953).
[4.15] Horning,E. C. et al., in Gilman,H. (ed.), "Org. Syn. Coll.", vol. Ⅲ, p. 410, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1955.
[4.16] Woodward,R. B. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **38**(3),544 (1949).
[4.17] Lewis,W. R. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **36**(4),890(1949).
[4.18] 営沢重彦,日本薬学雑誌,**71**(10),1159(1951).
[4.19] US 2830994(1957),Gasson,B. J. (Distillers Co. Ltd.); *CA*, **52**,12336c(1958).
[4.20] GB 787282(1957),Gasson,B. J. (Distillers Co., Ltd.); *CA*, **52**,6729h(1958).
[4.21] Baizer,M. B. et al., *J. Am. Pharm. Assoc.*, **45**(3),478 (1956).
[4.22] Wilkinson,R. G. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**(9),2212 (1961).
[4.23] Wilkinson,R. G. et al., *J. Med. Chem.*, **5**(3),835(1962).
[4.24] Kushner,S. et al., *J. Org. Chem.*, **13**(4),834(1948).
[4.25] Kushner,S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**(14),3617 (1952).
[4.26] 特許公報 昭 33-8185(1958),(三共株式会社).
[4.27] Jones,R. G., et al., in Gilman,H. (ed.), "Org. Syn. Coll.", vol. Ⅳ., p. 824, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
[4.28] Libermann,D. et al., *Compt. Rend.*, **242**,2409(1956).
[4.29] GB 800250(1958),Chimie et Atomistique; *CA*, **53**,4309b (1959).
[4.30] Кучерова,Н. Ф. и др., Жул. общ. хим., **29**(4), 915(1959); *CA*, **54**,1515c(1960).
[5.1] Imada et al., *Nature*, **291**,489(1981).
[5.2] Sykes,R. B. et al., *Nature*, **213**,1238(1981).
[5.3] Neu,H. et al., *J. Antimicrob. Chemother.*, **8**(suppl. E),111 (1981).
[5.4] Rex,N. B. et al., *Drugs*, **31**(2),97(1986).
[5.5] Jackson,G. G. et al., *J. Antimicrob. Chemother.*, (5), 1(1975).
[5.6] Levy,S. B., *Lancet*, (2),83(1982).
[5.7] Buckwold,F. J. et al., *J. Antimicrob. Chemother.*, (5), 129(1979).
[5.8] Applebaum,P. C. et al., *Chemotherapy*, (29),337(1983).
[5.9] Sykes,R. B. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, (21),

85(1985).
[5.10] Fainstein, V. et al., *Antimicrob. Ag. Chemother.*, 21, 294 (1982).
[5.11] GB 0097352(1981), (Squibb, E. R. and Sons Inc.).
[5.12] EP 0097352(1983), Moniof, J. L. (Squibb, E. R. and Sons, Inc.).
[5.13] Bonner, D. P. et al., *J. Antimicrob. Chemother.*, 14(4), 313～327(1984).
[5.14] *Scrip*(*World Pharmaceutical News*), (13), 3(1987).
[5.15] *Scrip*(*World Pharmaceutical News*), (15), 7(1985).
[5.16] *Scrip*(*World Pharmaceutical News*), (1), 16(1985).
[5.17] Manchand, P. et al., *J. Am. Chem.*, 53(23), 5507～5512 (1986).
[5.18] Kawabata, T. et al., *J. Am. Chem. Soc*, 111(17), 6843 (1989).
[5.19] ES 2001459(1988), Herranz, H. R. (Antibiotices, S. A.).
[5.20] US 4652651(1987), FurLenmeier, A. (Hoffmann-La Roche Inc.).
[5.21] EP 93376(1983).
[5.22] Yoshida, C. et al., *J. Antibiot.*, 38(11), 1536～1549 (1985).
[5.23] BE 904121(1986).
[5.24] US 4751220(1988).
[5.25] Slusarchyk, W. A. et al., *Tetrahydron Lett.*, 27(32), 2789～2796(1986).
[5.26] Clar, J. M. et al., *Antimicrob. Chemother.*, 31(2), 226～228(1987).
[5.27] Jones, R. N. et al., *Current. Cinim Infectious*, 29, 367～375(1989).
[5.28] DE 3328047(1984), Breuer, H. (Vor Heyden G.).
[5.29] EP 321844(1989), Godfrey, T. D. (Squibb, E. R. and Sons, Inc.).
[5.30] *Scrip*(*World Pharmaceutical News*), (14)10(1985).
[5.31] JP 6153283(1986), Percy, S. M., Kin, C. L..
[5.32] WO 43708(1987), Erdelyi, A., Argylen, J..

基本参考文献

1. Northey, E. H., "The Sulfonamides and Allied Compounds", Reinhold Publishing Corp., New York, 1948.
2. Anand, N., "Sulfonamides and Sulfones", in Wolf, M. E. (ed.). "Burger's Medicinal Chemistry", 4th ed., part Ⅱ, chapter 13, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.
3. 蒋明谦编著,《高等药物化学》,科学出版社,北京,1958年。
4. 戴自英主编,《临床抗菌药物学》,人民出版社,北京,1985年。
5. Goth, A., "Medical Pharmacology", The C. V. Mosby Company, London, 1981.
6. Bambery, R. E., "Synthetic Antibacterial Agents", in Wolf, M. E. (ed.), "Burger's Medicinal Chemistry", 4th ed., part Ⅰ, chapter 14, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.
7. 中华人民共和国卫生部药典委员会编,《中华人民共和国药典·一九九〇年版·二部》,化学工业出版社、人民卫生出版社,北京,1990年。
8. "The United States Pharmacopeia, the National Formulary", 22nd revision, 1990.
9. Sensi, P., Gialdroni-Grassi, G., "Antimycobacterial Agents", in Wolf, M. E. (ed.), "Burger's Medicinal Chemistry", 4th ed., part Ⅰ, chapter 17, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.
10. 津田恭介,"新医薬品の合成法",第二版,下,地人書館,東京,1985.

hecheng maopi

合成毛皮　Synthetic Furs

江锡夏　纺织科学研究院合成纤维研究所
玄相镇　吉林省通化市人造毛皮联合公司
王喜仁　吉林省纺织工业设计研究院

1. **概述**…… 973
2. **合成毛皮的结构和特征**…… 974
2.1. 人造毛皮的结构和特征…… 974
2.2. 平剪绒毛皮的结构和特征…… 974
2.3. 长毛绒毛皮的结构和特征…… 975
3. **合成毛皮的生产**…… 975
3.1. 原料纤维和底布…… 975
3.1.1. 人造毛皮用纤维…… 975
3.1.2. 平剪绒用纤维和底布…… 975
3.2. 生产过程和主要工艺条件…… 975
3.2.1. 纤维染色…… 976
3.2.2. 人造毛皮的生产…… 976
3.2.3. 平剪绒的生产…… 977
3.3. 原料消耗和能耗…… 977
3.3.1. 腈纶消耗量…… 977
3.3.2. 能耗…… 977
4. **合成毛皮的质量指标**…… 977
5. **用途**…… 978
5.1. 服装加工…… 978
5.2. 装饰用品…… 978
5.3. 其它用途…… 978
6. **安全性与毒性**…… 978
参考文献…… 978

1. 概　述

毛皮是细腻、柔软、厚实为毛发覆盖的动物皮。毛发一般有两层：一层紧贴皮肤，为较短、柔软、卷曲和倒伏状的细毛，称为绒毛；另一层为较长、光滑而硬挺的粗毛，伸出短毛层之上，以起保护作用，称之为刚毛。

多数质地较好的动物毛皮，如水貂、狐狸和紫貂等毛皮都含有上述两层毛发，但不是所有的动物毛皮都如此，如波斯羊只有绒毛无刚毛，而猴子则只有刚毛而无绒毛。市售的海豹和水獭毛皮也只有绒毛，因为刚毛在加工过程中被去掉了。

动物皮和革无疑是史前人类首先用来做衣服的材料，随着人类的进步，出现了纺织品[1]。初期御寒外衣用的纺织品穿起来却不舒适，因而动物毛皮继续为人们所重视，不仅因为它美观，而且由于其质轻和有杰出的保暖性，因而毛皮生意成为贸易中一项重要业务，特别是在欧洲波罗的海和北海附近的国家以及加拿大和北美。19世纪初期和中期，欧洲的需求量达到高峰，动物毛皮变得供不应求，又由于世界人口的快速增长和需求的增加，便刺激了动物毛皮代用品——合成毛皮的开发和生产。

开始生产合成毛皮时的一大问题是缺少类似于动物皮毛的化学纤维。19世纪生产的合成毛皮还只限于使用天然纤维，如棉、麻、丝、毛以及类似的动物毛如细绒羊、羊驼、骆驼和骆马等的毛[2]。最初使用的化学纤维是纤维素纤维，如粘胶纤维（1884年）、铜氨纤维（1890年）和醋酯纤维（1918年），以后出现了由长链高分子线性聚合物制成的合成纤维。它们是尼龙纤维（1938年）、聚酯纤维（1939～1941年）、聚丙烯腈与改性聚丙烯腈纤维（1950年）和聚丙烯纤维（1951年），这就给生产仿天然毛皮产品提供了广阔的纤维原料。然而，多种化学纤维中，仅仅有三种对生产合成毛皮有重要价值，这就是聚丙烯腈纤维（腈纶）、聚酯纤维（涤纶）[3]和改性聚丙烯腈纤维（改性腈纶）。

合成毛皮生产，虽有较长的历史，但大量发展是从本世纪50年代末60年代初开始的。美国1968年合成毛

皮产量达 11Mm（约 9kt），居世界首位。前苏联从 50 年代开始研究，1960 年产量为 2.5Mm。美、英、德和奥地利等国，在高档合成毛皮生产中，主要是仿水獭、水貂、貉、狐狸、豹和熊等珍贵动物的毛皮。

中国合成毛皮的研制和开发是从 60 年代开始的，在通化市人造毛皮实验厂（现通化市人造毛皮联合公司的前身）、上海市纺织科学研究院、上海市第一针织厂和第二针织厂、上海市第七纺织机械厂和太原市人造毛皮厂等的共同努力下，进行了原料筛选、纺前准备、编织和后整理等整套的工艺试验和设备选型工作。1978 年，第一条年产 1Mm 的合成毛皮生产线在通化市人造毛皮厂建成并投产，主要生产的品种为平剪绒和长毛绒。

进入 80 年代以来，为了适应国内和国际市场的需要，通化市人造毛皮厂和其它一些工厂先后从其它国家引进了合成毛皮生产线，应用电子提花技术，可以生产各种仿珍贵动物毛皮。1983 年生产出第一批提花毛皮，1990 年中国高档合成毛皮产量约 2.5Mm，不仅满足了国内对高档合成毛皮的需要，并开始部分出口。

2. 合成毛皮的结构和特征

合成毛皮是仿天然珍贵野兽或一般动物的毛皮。可划分为人造毛皮（R）、平剪绒（P）和长毛绒（C）三类。人造毛皮又分为仿兽形和几何形。平剪绒又分为素平绒、花平绒和仿羔绒。

2.1. 人造毛皮的结构和特征

人造毛皮是合成毛皮中的高档产品。主要是仿水貂、貂（紫貂和黄貂）、狐狸和银狐等珍贵动物的毛皮。经剖析，动物毛皮的毛层结构和特征如表 1 所示。

表 1 动物毛皮的毛层结构和特征[4]

毛发种类	英文名	纤度，dtex	特　征
刚　毛	Guard hair	38.9～77.7	较粗，柔软，伸直，头尖
细刚毛	Middle hair	16.7～33.3	略粗
绒　毛	Down hair	1.1～3.3	分布在底部，细柔，不伸直

由表 1 可见，动物毛皮具有刚毛、细刚毛和绒毛等纤度不同的毛发的多层结构，不同种类的毛皮特征各异。以水貂、貂、狐狸和貉等珍贵动物为例，其毛发结构和特征如表 2 所示。

表 2 表明：水貂和貂的刚毛（G）、细刚毛（M）和绒毛（D）的毛长均较狐狸和貉为短，但前者的毛密度大于后者，而根数比和重量比则是一致的。

人造毛皮的结构大体上是参照动物毛皮的剖析结果，对刚毛、细刚毛和绒毛都采用了不同纤度、不同长

表 2 珍贵动物毛皮的毛发结构和特征[4]

动物种类		毛长，mm	根数比，%	重量比，%	密度，根/cm²
水貂	G	25～28	15	55～70	
	M	16～22			20000～25000
貂	D	11～35	85	45～30	
狐狸	G	60～90	15	55～70	
	M	50～60			9000～10000
貉	D	40～50	85	45～30	

度和配比，经过特殊加工工艺而织成的。其外观致密，板软毛灵，手感滑爽，保暖性好，光泽和花型等均酷似天然珍贵野兽毛皮，而且具有阻燃、重量轻、防虫蛀等特点。但人造毛皮所用的纤维的纤度、长度和配比等与天然兽毛显然并不相同。图 1 是仿水貂、紫貂毛皮毛发结构示意图。图中未表达出刚毛与细刚毛之分，因为刚毛和细刚毛经后整理热定型后，二者长短基本一致。而刚毛和绒毛则层次分明。

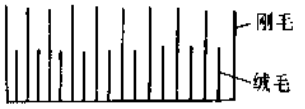


图 1 仿水貂与貂毛皮毛发结构示意图

2.2. 平剪绒毛皮的结构和特征

平剪绒毛皮的结构有两种：一种是仿羊剪绒的素色平绒，为低档产品。仿羔绒也是素色平绒的一种，是将毛面经球化加工，使表面呈球状卷曲的产品。二是仿金钱豹、雪豹、花狸和艾虎等，都是电子提花中档产品。

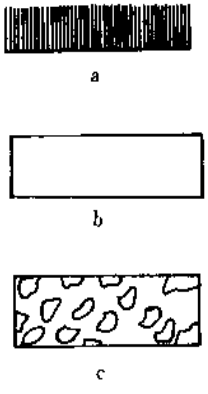


图 2 平剪绒毛皮（等长短绒）示意图
a—剖面；b—平面素色；c—平面提花

上述天然兽毛皮因为均为等长短绒（图 2，a）结构，并无刚毛和绒毛之分，且纤度细，一般为 3.3～7.8dtex，长度为 10～18mm（毛高）。而平剪绒正是根据上述天然

兽毛皮的仿制品，不论是素色（图2，b）或提花（图2，c），都基本保持了天然兽毛皮的等长短绒毛结构。仿羊皮的素色平剪绒具有致密，手感柔软，保暖性良好等特点，尤其绒毛耐磨程度比羊毛皮高1倍以上，平均重量比羊毛皮轻50%（400～550g/m²）。花平绒毛皮，除了具有上述特征外，因是提花型，分别酷似金钱豹、雪豹、花狸和艾虎等兽皮。

2.3. 长毛绒毛皮的结构和特征

长毛绒毛皮是以不剪毛为特征的，与人造毛皮、平剪绒相比较，其绒毛较长，且长短不齐。根据所选用的纤维原料的不同，既可生产高档仿兽毛皮，其毛长一般为50～76mm，也可生产低档普通长毛毛皮，毛长为38～50mm。如腈纶仿山羊毛皮，其结构、绒毛细度、长度、密度、卷曲、颜色和光泽都酷似山羊毛皮。

3. 合成毛皮的生产

3.1. 原料纤维和底布

3.1.1. 人造毛皮用纤维

人造毛皮属仿兽型高档产品，一般使用改性腈纶，常用纤维商品牌号有可耐可纶（KaneKaron）、德拉纶（Dralon）、韦茨克纶（Wizclon）和蒂克纶（Declon）等。其纤度为7.8～33.3dtex，长度38～51mm，有光、半有光或消光，颜色各异。

选用做刚毛和细刚毛的纤维截面形态如图3和图4所示。前者是扁平条带形，后者是狗骨形和腰子形两种的结合体。扁平条带形和狗骨形截面的纤维，用做刚毛和细刚毛，在仿珍贵动物合成毛皮上呈现出特异的光泽和风格。

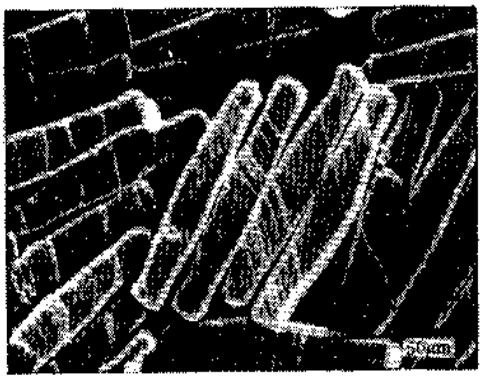


图3　RC型腈氯纶的截面

绒毛用纤维一般选用3.3～4.4dtex×32mm的改性腈纶，纤维截面形态为亚铃形。收缩率30%以上，根据产品品种的不同选用不同的颜色。

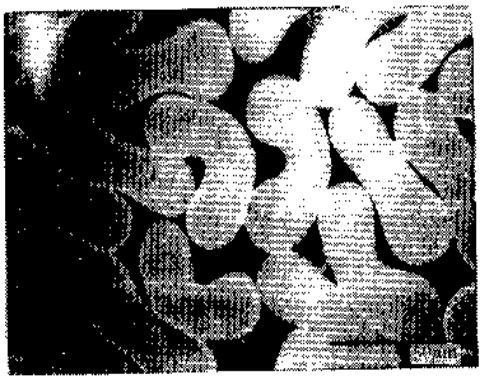


图4　SE型腈氯纶的截面

腈氯纶是改性的聚丙烯腈纤维（modacrylic fiber），它含有35～85%的丙烯腈和15～65%的氯乙烯或偏氯乙烯以及溴乙烯的共聚物。日本钟渊化学株式会社生产的腈氯纶，商品名称为可耐可纶（kanekaron），其物性指标如表3所示。这种腈氯纶既有腈纶的保暖性好、毛感强等特点，又有氯纶的软化点低、相对密度稍大和阻燃性好等特点，这种纤维不易抱团，不易起球，卷曲的纤维在整理时易伸直，是生产高档合成毛皮的良好原料。

表3　可耐可纶的物性[5]

强度 CN/dtex	干强	1.94～3.60
	湿强	1.78～3.55
	结节强	1.50～3.58
伸长 %	干伸	24～46
	湿伸	22～45
杨氏模量，GPa		2.7
相对密度		1.20～1.25
吸湿性，%（20℃，65%RH）		1.9～2.1
软化点，℃		149～203
熔点，℃		211～228

底布是用18～28tex纤度的化纤纱、混纺纱或长丝来织造的。

3.1.2. 平剪绒用纤维和底布

平剪绒用纤维一般为普通腈纶，也可用涤纶。纤维的纤度为3.3～7.8dtex，长度为38mm，有光或半消光短纤维。底布用纤度为18～28tex的化纤纱或混纺纱所织成。

3.2. 生产过程和主要工艺条件

合成毛皮的生产过程主要经过染色、制条、编织和整理四道工序。

3.2.1. 纤维染色

3.2.1.1. 腈氯纶的染色　原料纤维用纤维染色机进行染色，染色工艺与升温曲线一般如图5所示。如绒毛需要使用高收缩纤维，可选用高收缩腈纶或具有高收缩性能的腈氯纶品种。

染色的操作过程如下：

(1) 开包称重并装罐，喷加80℃热水。

(2) 按浴比1∶10配加热水，加非离子表面活性剂0.5g/L，温度60℃，精炼20min。

(3) 加乙酸调pH值至3.5（浅中色和深色）并加入阳离子缓染剂0～0.5%。

(4) 添加一定量事先溶解好的阳离子染料。

(5) 缓慢升温至85℃，保温10min。

(6) 缓慢升温至100℃，煮沸30～60min。

(7) 当染料全部被吸收后，缓慢降温至60℃。

(8) 除去染液，用60℃温水洗10min。

(9) 离心脱水并挤压至含水率10～15%。

(10) 油剂处理：用非离子柔软剂、抗静电剂，在60℃，5%溶液中浸渍10min，脱水。

(11) 开松：在烘干机传送带上鼓吹100～110℃热风干燥5～7min。

(12) 空气冷却后常温下包装或打入毛仓。

3.2.1.2. 腈纶的染色　一般使用散毛染色机。工艺条件与升温曲线因不同的颜色而异，以染桔黄色为例，如图6。

使用三原色阳离子染料，按上述工艺条件和升温曲线进行染色，用脱水机脱水至含水率10～12%，于烘干机上铺层，在100±5℃下烘干，然后用和毛机和毛，送入毛仓贮存待用。

3.2.2. 人造毛皮的生产

人造毛皮的生产可以采用机织法或簇绒法[6]，但一般用针织法[7,8]。针织法要经过制毛条、编织和后整理等工序，现分述如下。

3.2.2.1. 制毛条　根据要生产的人造毛皮品种选用数种纤维按一定比例混合，经和毛梳理成条。

(1) 纤维规格与配比　纤度为7.8～33.3dtex的刚毛重量占40～60%，纤度为3.3～4.4dtex的绒毛重量占40～60%。具体配比根据产品规格、仿兽皮花型特点来确定。以仿貂皮为例，其配比如表4所示。

(2) 喂毛　先将有色纤维按比例铺层，经喂给机喂毛，再用和毛机和毛，用气流管道输送入仓，纤维在毛仓中停放24h后备用。

(3) 梳毛　用梳毛机梳毛，出条速度为80～90m/min，毛条重量10～16g/m。

3.2.2.2. 编织　合成毛皮的编织有多种方法，如机织、针织、针刺和簇绒等。中国目前均用针织法。现

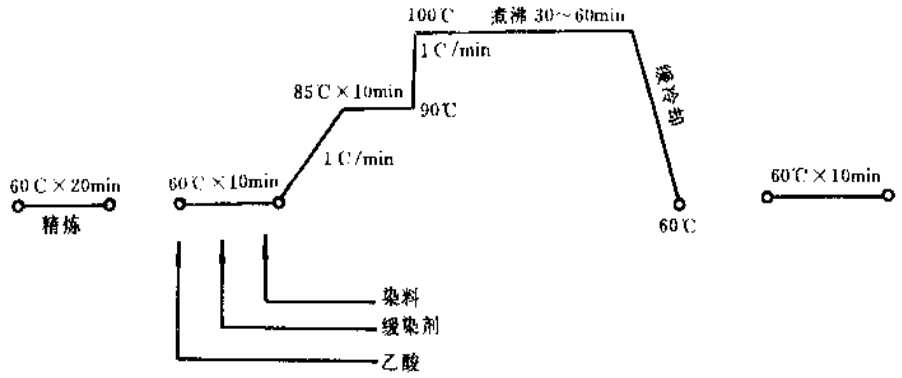


图5　染色工艺与升温曲线

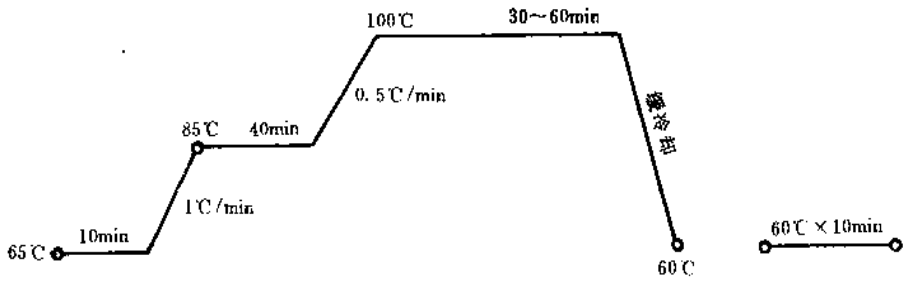


图6　染色工艺与升温曲线

以针织法为例说明如下。

表4　仿貂皮纤维配比

纤度，dtex	长度，mm	用量，%
33.3	51	10
22.2	51	15
16.7	51	15
11.1	51	10
4.4	38	50

通过花型制备系统，进行图案设计，并制备花型编织信息磁盘，再输入针织人造毛皮提花机的计算机系统，即可编织出各种花型的毛皮半成品。毛皮底布为纬编平针组织，如图7所示。

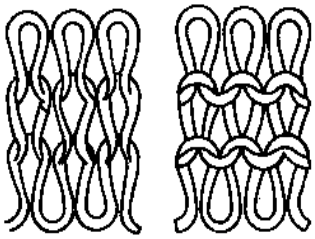


图7　底布纬编平针组织

毛条通过梳理系统喂入，梳理头数为12个或16个。针距一般为10针/2.54cm，最高转数35r/min。

编织过程中产生浮毛，需要吸走，其方式有单机吸尘和集中吸尘两种，后者可采用4～8台编织机集中吸尘。对下机的毛皮半成品，如底布有疵点要进行人工修补。

3.2.2.3.　后整理　后整理包括预剪、涂胶热定型、烫光和烫剪等手续。

(1) 预剪　使用烫剪机进行预剪，布速一般为5m/min。

(2) 涂胶热定型　底布涂聚丙烯酸胶乳，涂胶量根据产品的品种和要求来确定，一般为30～40g/m²。涂胶方式有刮胶法、喷胶法和辊胶法。涂胶的目的主要防止织物掉毛并保持其尺寸的稳定。涂胶后用热定型机定型，温度110～140℃，布速为4～6m/min。

(3) 烫光　烫光使刚毛从卷曲状态中完全伸直，毛绺增加光泽，改善毛面手感，并进一步除去浮毛。此操作是用双辊烫光机在90～140℃下完成的。

(4) 烫剪　此操作一般使用烫剪联合机。剪毛机的螺旋刀转速900r/min。

3.2.3.　平剪绒的生产

平剪绒和长毛绒的生产，除了原料腈纶规格略有区别外，其工艺条件基本一致，这里只叙述平剪绒。

3.2.3.1.　素色平剪绒

(1) 制毛条　使用5.6dtex×38mm（占40～80%）和7.8dtex×38mm（占20～60%）两种不同纤度的短纤维。将此有色纤维用清棉机开松，用梳棉机梳理，在温度22～24℃，相对湿度55～65%条件下梳理制条，毛条重量为5.0～6.0g/m，重量偏差率8%以内。然后用并条机并条，毛条重量4.5～6.0g/m，重量偏差率在5%以内。

(2) 编织　采用毛条喂入式毛皮机，纬平编结工艺。毛皮机带有吸尘风机，进条速度为2.5m/min，针距为10、12、14针/2.54cm，最高转数55r/min。半成品毛皮经人工修补与坯检。

(3) 上胶热定型　采用聚丙烯酸树脂胶，常用刮胶方式上胶，热定型温度110～140℃，并使用拉幅烘干机。

(4) 刷毛　使用双辊刷毛机。刷辊转速320r/min，清洁辊转速750r/min，将除去的浮毛吸到吸尘室。

(5) 烫剪　烫剪是按烫光→剪毛→剪毛→剪毛→烫光→烫光→剪毛→剪毛的顺序进行的。主要设备是烫光机和剪毛机，烫辊温度120～160℃。

3.2.3.2.　花平绒　所用腈纶规格与素色平绒相似。根据仿金钱豹、雪豹、花狸、艾虎等不同要求，选用本白纤维和各种不同的色纤维。编织过程用毛条喂入式电子提花机进行。后整理也可用人造毛皮生产的后整理生产线进行。烫剪工艺与素色平绒相同。花平绒的花型，也可以通过印花加工方法来完成。

3.3.　原料消耗和能耗

3.3.1.　腈纶消耗量

人造毛皮和平剪绒纤维消耗主要取决于产品的单位重量和毛高。由于剪毛时的消耗比较大，所以原料消耗也较多。以600g/m²的人造毛皮为例，每万平方米织物：纤维耗量为6350kg，18tex纱为980kg，28tex纱为1570kg，胶为350kg。如生产450g/m²的平剪绒，则每万平方米织物的纤维耗量为5200kg，18tex纱为1040kg，28tex纱为1630kg，胶为300kg。

3.3.2.　能　耗

人造毛皮和平剪绒的单位能耗相似，有如下数值：

电　14400kW·h/10⁴m²；

汽　38t/10⁴m²；

水　440t/10⁴m²。

4.　合成毛皮的质量指标

表5、表6和表7分别列出了仿貂皮、素色平绒和花平绒的物理指标的中国部颁标准。

表5 仿貂皮人造毛皮的物理指标

项目			部颁标准 (ZBW62001—87)
幅宽，cm			140 2%
缩水率 %	横向		2
	纵向		2
断裂强度，N	横向		≥196
	纵向		≥196
染色牢度	耐光		3～4
	耐洗		4
	摩擦	干	4
		湿	3
脱毛量，mg/100cm²			10+2

表6 素色平绒的物理指标

项目			部颁标准 (ZBW6200— 87)
幅宽，cm			125-2%
缩水率 %	横向		10
	纵向		7
断裂强度，N	横向		≥196
	纵向		≥147
染色牢度	耐光		3
	耐洗		4
	摩擦	干	4
		湿	3
脱毛量，mg/100cm²			14+2

表7 花平绒的物理指标

项目			部颁标准 (ZBW6200- 87)
幅宽，cm			140-2%
缩水率 %	纵向		2
	横向		2
断裂强度，N	纵向		≥196
	横向		≥196
染色牢度	耐光		3
	耐洗		4
	摩擦	干	4
		湿	3
脱毛量，mg/100cm²			14+2

5. 用 途

5.1. 服装加工

高档豪华型人造毛皮，因酷似天然珍贵兽毛皮，最适于加工成中青年女式大衣或半大衣。因现代服装款式不断地更新，趋于流行化、艺术化。而素色平绒合成毛皮，可用于加工大衣里或外衣服装。花平绒合成毛皮多为仿金钱豹、雪豹、艾虎和花狸等兽皮，可加工成多种多样的童装，有的也可加工成女式外衣。

5.2. 装饰用品[9]

主要用于室内装饰。如高档人造毛皮可作为壁毯、壁画；花平绒可用做冬季床罩；素色平绒或花平绒可做沙发罩、座垫、汽车椅套等。

5.3. 其它用途

高档人造毛皮，如仿银狐可作女式围脖；素色平绒可作冬帽和大衣领；花平绒可作儿童冬帽；素色平绒和花平绒均可用于制做各式各样的男女拖鞋，尤其用做儿童用的鞋和拖鞋，更显美观和艺术性。长毛绒用做各种娃娃和动物玩具，更具风彩。

6. 安全性与毒性

由于腈纶和改性腈纶是生产合成毛皮的主要原料，人们关心产品在加工和使用中是否会释放出残余的未聚合单体——丙烯腈，因为丙烯腈是一种致癌物质。已经查明，在常温下检测不出释放的丙烯腈，而在180℃下释出量为0.0005%，无论腈纶或改性腈纶都不会在这样苛刻的条件下进行加工和使用，因而是安全的。从辅助材料来看，合成毛皮现已不使用甲醛树脂或脲醛树脂于加工过程，不必耽心甲醛带来的毒性，同时改性腈纶本身是阻燃的，也不必考虑阻燃剂带来的毒性问题。

所有的起绒织物都面临一个可燃性的问题，合成毛皮也不例外。在常用于生成合成毛皮的三种纤维中，改性腈纶本身就是阻燃的；涤纶难于着火，着火后燃烧较缓慢；而腈纶则易于着火和燃烧。起绒织物的燃烧性随起毛高度、密度和后整理条件的不同而异。底布的结构和材料以及涂层也影响织物的燃烧速度。因此，合成毛皮的设计者不仅要考虑织物的美观和性能上的要求，而且也要考虑其燃烧性。实践证明：不论是人造毛皮、平剪绒和长毛绒等各类合成毛皮，都对人体无毒无害，安全卫生。尤其是用改性腈纶制做的高档人造毛皮，由于纤维本身阻燃性能良好，可谓更加安全。

参考文献

[1] 通化市人造毛皮实验厂，《针织人造毛皮技术总结》，

1972年。

[2] 相宅省吾等,"新纤维原料学"(第二版),p. 55,日本相川书房公司出版,1980.

[3] 通化市人造毛皮厂技术资料,1986年。

[4] JP 89—61569(1989).

[5] "Encyclopedia of Textiles",2nd ed. ,pp. 153～192,Prentice-Hall,Inc. , Englewood Cliffs,N. J. ,1972.

[6] "Kirk-Othmer",3rd ed. , vol. 11,pp. 581～590,1980.

[7] Potter,M. D. , Corbman,B. P. ,"Textile,Fiber to Fabric", 4th ed. ,pp. 1～7,pp. 197～276,Gregg Division,McGraw-Hill Book,New York,1967.

[8] Ward,D. ,*Text. Mon.* ,(9),10(1978).

[9] Stevens,J. C. ,*Knitting Times*,(4), 142～146(1977).

[10] Hollen,N. ,Saddler,J. ,"Textiles",4th ed. ,pp. 180～181, MacMillan Co. ,New York,1973.

hechengqihuaxue

合成气化学　Syngas Chemistry

陈国权　中国科学院大连化学物理研究所
梁东白　中国科学院大连化学物理研究所

1. **概述**…… 981
2. **合成气的制造与精制**…… 983
2.1. 合成气的制造…… 983
2.1.1. 煤气化制合成气…… 983
2.1.2. 天然气及轻质烃制合成气…… 983
2.1.3. 重油气化制合成气…… 983
2.2. 合成气的精制及一氧化碳的回收…… 983
2.2.1. 合成气的精制…… 983
2.2.2. 一氧化碳的回收…… 983
3. **合成气制取甲醇等有关化学品**…… 984
3.1. 含氧化合物…… 984
3.1.1. 甲醇和甲醛…… 984
3.1.2. 甲醇羰基化制醋酸和醋酸酐…… 985
3.1.3. 甲酸和甲酸甲酯…… 986
3.1.4. 草酸…… 986
3.1.5. 甲醇羰基化制醋酸乙烯…… 986
3.1.6. 甲醇和异丁烯制甲基叔丁基醚…… 986
3.2. 二元醇及其它低碳醇…… 987
3.2.1. 乙二醇…… 987
3.2.2. 乙醇…… 987
3.2.3. 低碳混合醇…… 987
4. **合成气制取含氮化合物**…… 987
4.1. 氨的合成…… 988
4.2. 烷基胺…… 988
4.3. 二甲基甲酰胺…… 988
4.4. 甲苯二异氰酸酯…… 988
4.5. 氢氰酸…… 988
4.6. 氨基酸…… 989
5. **合成气制取烃类燃料及有关的化学品**…… 989
5.1. 合成气甲烷化制代用天然气…… 989
5.2. 合成气制取低碳烯烃…… 990
5.3. 费托法合成烃类燃料及有关的化学品…… 991
5.4. 合成气制燃料油的其它方法…… 992
5.4.1. MTG法甲醇制汽油 …… 993
5.4.2. TIGAS法合成气制汽油 …… 994
5.4.3. AMSTG法合成气制汽油 …… 994
5.4.4. SMDS法制汽油和柴油 …… 995
参考文献…… 995

1. 概　述

合成气是指主要含有不同比例的一氧化碳和氢的混合气。合成气本身可做为多种化学品的结构单元，亦可作为回收一氧化碳及氢的原料。后二者又是化学工业的重要原料，从而发展出一系列合成化学加工过程。

合成气化学工业乃是由于当时炼焦副产化学品不能满足需要的情况下开始的。早期的炼焦过程所副产的硫酸铵及芳香烃，为农业提供肥料，为染料、医药、农药、炸药、塑料等有机化学工业提供原料，后因逐渐供不应求，扩大生产又受到钢铁工业等发展的制约，因而促进了以煤的气化生产合成气为原料的制氨及甲醇等化学品工业的兴起。60年代廉价石油及天然气产量迅速增加，取代煤而成为有机化学工业原料的主要来源。70年代两次石油危机的冲击，引起一些国家纷纷投入以煤代油的开发研究，企图以煤基合成气为原料，重新取代石油原料路线，逐渐形成所谓碳一化学（C_1 Chemistry）体系，使传统的合成气化学获得进一步的延伸，并发展出若干一定内涵的分支学科，如甲醇化学、氢氰酸化学等。

近数十年来合成气化学的进展情况列于表1。

时至今日，合成气的衍生物已可提供目前所有的基础化学品如氨、甲醇、烯烃、烷烃等，其中一些产品如甲醇，不仅可作为制烯烃及芳烃的起始原料，还可转化为乙醇、乙二醇、醋酸等多种化学品，从而为有机合成

表 1 合成气化学的进展情况

年 代	进 展 情 况
1923	费托法用加碱铁催化剂合成含烃及氧化物产品，称为 Syntol 过程[1] BASF 法用锌-铬催化剂在高压下合成甲醇[2]
1928～1930	P. K. Frolich 及 W. K. Lewis 用加碱 ZnO-Cr_2O_3 催化剂合成高级醇[3]
1938	德国 4 个费托合成工厂投产，使用钴系催化剂。1944 年增加到 9 个，达到 700kt/a 的规模。确立 Ruhrchemie 法[4～5]
1938	O. Roelen 发现羰基化反应，1943 年应用于工业[7]
1947～1956	德国 Ruhrchemie 公司及 Lurgi 公司发展多管式固定床费托合成反应器，使用沉淀铁催化剂，称为 ARGE 法，用于南非 SASOL 公司一期工程的建设[4]
1952～1956	SASOL 公司与美国 Kellogg 公司合作发展熔铁催化剂，并使用气流床的 Synthol 法，1960 年稳定运转[5]
1966	英国 ICI 公司使用铜-锌-铬催化剂建立低压合成甲醇法[8]
1970	美国 Monsanto 公司甲醇羰基化制醋酸工业化[9]
1973	美国 Union Carbide 公司由合成气直接制乙二醇[9]
1973	美国 Mobil 公司用 ZSM-5 沸石催化剂由甲醇合成汽油，确立 MTG 法[9] Union Carbide 公司由合成气合成醋酸及乙醇[9]
1976	美国壳牌公司发表甲醇同系化制乙醇法[9] Ruhr Chemie 公司发表合成气制低碳烯烃法
1977	Monsanto 公司用氨及合成气制乙腈[9]
1978	日本宇部兴产公司由 CO 合成草酸工业化[9]
1979	Mobil 公司公布由合成气制汽油专利[10]
1975～1982	SASOL Ⅱ及 SASOL Ⅳ相继建成投产[11]
1981～1985	新西兰 Synfuel 公司建立以天然气为原料经甲醇制汽油的 GTG 法工厂投产[12]

工业提供了丰富的原料。另一方面，合成气本身的制造原料来源更是多样化，既可来自煤及重质油的气化，也可来自轻质烃及甲烷的裂解转化，甚至可取之于含有机质的农产废料。因此，大力发展合成气化学工业可获得良好的社会效益和经济效益。

目前以天然气蒸汽转化生产合成气再制取氨及甲醇，已在工业上大量应用，其工艺技术不断改进，规模扩大，能耗降低，而且通常还和下游产品甲醛、尿素等生产过程组成联合体，使原料得到最大限度的利用，如图 1 所示，其中 Monsanto 法甲醇羰基化制醋酸已取代传统的丁烷氧化法和乙烯氧化法，在工业上日趋重要：

$$CH_3OH+CO \longrightarrow CH_3COOH \qquad (1)$$

而羰基合成（OXO）法是以 $CO/H_2=1$ 的合成气与相应的烯烃进行氢甲酰化（hydroformylation），制取一系列羰基合成醇（氧化合成醇），已成为工业上的重要过程。此外，一氧化碳及氢气两者通过羰基化（carbonylation）和加氢反应，也已在工业上应用，可制得种类繁多的化学品[13～15]。

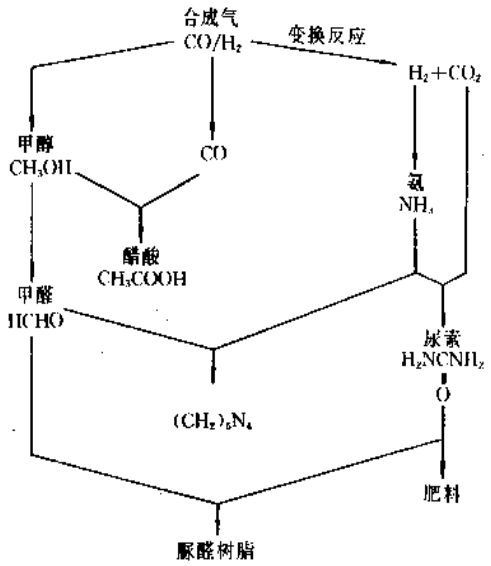


图 1 合成气/甲醇制取化学品联合体

合成气化学体系可按其产品组成，分为含氧化合物、含氮化合物和烃类三大类，其生产过程有的可以直接从合成气合成，有的可经由甲醇等间接合成，有的则需与另一些底物如烯烃、含氧化合物、含氮化合物等反应而生成，如图 2 所示。

合成气化学的前途在很大程度上取决于石油来源的稳定性及其对煤和天然气的比价。从三者的可采量及消费量对比，以非石油资源取代石油资源只是时间问题，而一些新的化学加工过程的研究开发和工业化往往需时一二十年，因而即使在油价回落之时，亦不应忽视合成气化学的研究开发工作。在石油资源未被非石油资源取代之前，必然会出现两者互补的情况，德国 Hoechst 公司就

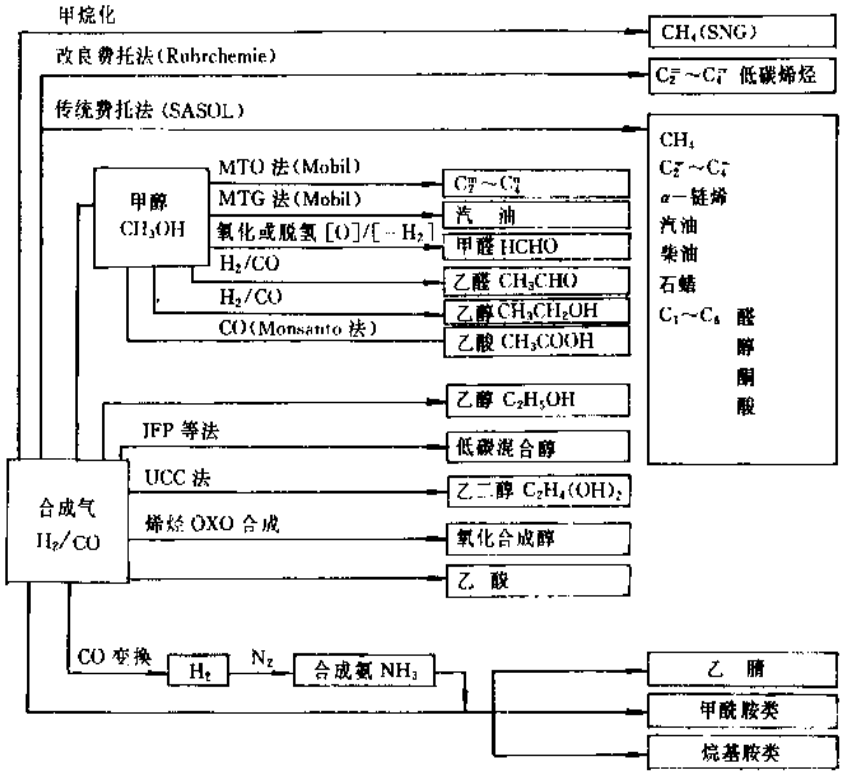


图 2　合成气化学体系简图

用煤基合成气和石脑油裂解所得烯烃制取醇类，这类能在产品中保留一个或更多个氧原子的合成气化学加工过程如醇、酸、酯、酐的制取，有很大的竞争力，将会得到优先发展。历史经验证明，消耗量大的能源的开发，如过去的煤和今天的石油，都为化学工业提供丰富廉价的原料。合成气化学产品，如甲醇或优质烃类燃料，一旦被用作能源，又将为合成气化学提供更多的廉价原料。边远地区的天然气将会得到开发利用，并将深度净化的合成气作为原料以制取优质燃料以及品种繁多而产值较高的精细化工产品，这将为合成气化学开拓有利前景。选用合适的 H_2/CO 比的气化过程以减少副产 CO_2 或 H_2O，可提高合成气产品的竞争力。总之，合成气化学工业随着时间的推移和技术的进步将会得到不断发展和壮大。

2.　合成气的制造与精制

2.1.　合成气的制造[16～19]

合成气的制造可用天然气、焦炉气、乙炔尾气、炼厂气以及石脑油、重油、渣油等为原料，也可以用焦炭、无烟煤、褐煤等固体为原料。除制合成氨外，合成气中不宜含氮气，而且气化剂亦不宜用空气。制造方法则视所用原料性质而定。制造过程牵涉的反应有：蒸汽转化，部分氧化，水煤气反应，水煤气平衡（变换）反应，甲烷化反应，一氧化碳歧化反应（Bouardard 平衡反应），烃类裂解反应等。

2.1.1.　煤气化制合成气

见合成氨和煤的气化。

2.1.2.　天然气及轻质烃制合成气

见合成氨。

2.1.3.　重油气化制合成气

见合成氨。

2.2.　合成气的精制及一氧化碳的回收

2.2.1.　合成气的精制

见合成氨。

2.2.2.　一氧化碳的回收[20]

从含氢、一氧化碳和甲烷的混合气中回收一氧化碳，可在低温液相下，用冷凝及蒸馏或选择性吸收两类方法进行。回收 CO 纯度可达 97～99%，如仅含少量 H_2、N_2、

CH_4 杂质，可满足一般化学加工过程的需要。

用低温分离法从合成气分出CO，首先要根据压力大小，将CO在－100℃至－180℃下液化。在达到两者的升华温度前，还要将会结冰而产生堵塞的组分除去。

低温过程或用部分冷凝法，或用液氮洗涤法，前者的CO从冷凝在其中的热交换器内闪蒸致冷面上与氢气分离[21～23]。

在液化甲烷洗涤法中，气体混合物在较甲烷冷凝点稍高的温度（－180℃）下用液态甲烷洗涤，不含CO的H_2从塔顶逸出。CO作为循环介质，闪蒸致冷。甲烷经过闪蒸循环使用[24,25]。

吸收法中的铜氨液吸收法参见合成氨。Cosorb法系以甲苯的四氯化铝铜配合物为吸收剂，在常温下与CO形成新的配合物，在高温下放出CO，再次变为甲苯的配合物。反应式如下。

$$CuAlCl_4 \cdot C_6H_5CH_3 + CO \underset{\text{高温}}{\overset{\text{常温}}{\rightleftharpoons}} CuAlCl_4 \cdot CO + C_6H_5CH_3 \quad (2)$$

3. 合成气制取甲醇等有关化学品

20世纪70年代中期以来，石油价格大幅度上涨以及石油供应的巨大变动，使人们清醒地认识到，随着世界石油资源的逐渐减少，这种变动将是不可避免的，必须及早寻求采用非石油资源生产化学品和烃类燃料，这样就促进了合成气的研究与发展。

合成气可以作为这种未来可以利用的原料资源的重要一员，从它派生的CO、CH_4、CH_3OH、HCHO等含碳的化合物还可以进一步作为有机化学品的原料。可以预计，合成气化学将成为化学工业中可与石油化学相匹敌的一大分支。

3.1. 含氧化合物

从表2合成气用于生产多种化学品的利用率可以看出，若将合成气、甲醇直接转化为有机含氧化合物，在经济上也是有利的。当然，各过程还要考虑能耗的大小、工艺过程的合理性等。

表2 用合成气生产的化学品

产品	H_2/CO摩尔比	利用率，%（重量）
甲醇	2∶1	100
乙二醇	1.5∶1	100
醋酸	1∶1	100
醋酐	1∶1	85
醋酸乙烯	1.25∶1	70
乙醇	2∶1	72
乙烯	2∶1	44
苯、甲苯、二甲苯	1.5∶1	42

3.1.1. 甲醇和甲醛

本世纪60年代，ICI公司开发了以合成气为原料，在低压下合成甲醇的方法，使甲醇生产得到飞跃的发展。1979年世界甲醇产量为14Mt，1990年约为28Mt，预计2000年将达到58Mt[27]。

甲醇主要是制造甲醛的原料，其后又扩展到一些化工原料的合成及内燃机燃料添加剂等方面。70年代初，世界性石油危机又在生产成本上为甲醇生产提供了有利条件。再加上它在储存、运输上比合成气方便，故而使甲醇工业得到了再次迅猛发展的机遇。欧美一些国家已逐渐开发出以甲醇取代烯烃合成多种化工产品的新过程。

从甲醇出发可以合成多种烃类及含氧、含氮有机化合物（例如苯、甲苯、二甲苯、乙醛、乙酸、二甲醚、甲酸甲酯、氰氢酸等）。因此，可以认为，甲醇在现代煤化工和天然气化工中的地位与乙烯在石油化工中的地位十分相似。

甲醇与合成气在钴、钌、铑等过渡金属和卤素存在下，可发生同系化反应，生成比甲醇多一个（或数个）亚甲基（$-CH_2$）的醇或醛。

20世纪30年代后期，德国Roelen发现了在较高温度和压力下，用钴催化剂使烯烃与合成气反应生成醛的羰基化反应。70年代，建立了甲醇羰基化合成醋酸的工业过程，发展了钴、铑等过渡金属加上有机叔膦配位体的多种配合物催化体系，并得到了广泛利用，成为近代发展最快、应用最广的一个均相催化过程。多种钴、铑配合物催化剂很有特色，加上低压技术的应用，前景无疑是十分广阔的。

ICI公司1980年建成了一座甲醇蛋白工业装置，主要作为高级饲料，是甲醇的一个重要的新用途。

（1）甲醇合成　甲醇早在20年代就采用固体催化剂，在高温高压下用一氧化碳和氢反应制成[28]。

$$CO + 2H_2 = CH_3OH \qquad \Delta H = -90.79kJ\ (-21.66kcal) \quad (3)$$

60年代，ICI公司开发了负载于氧化铝或氧化铬上的氧化锌-氧化铜催化剂，使上述反应的温度降到230～270℃，压力降到10MPa，能量单耗为3.18TJ/mol (0.76Tcal/mol)[29,30]。

在甲醇生成的同时，可能发生多种副反应及二次反应。例如：

$$nCO + 2nH_2 = C_nH_{2n} + 1OH + (n-1)H_2O \quad (4)$$

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O \quad (5)$$

$$2CO + 2H_2 = CH_4 + CO_2 \quad (6)$$

$$CO + H_2 \rightleftharpoons HCHO \quad (7)$$

$$2CO \rightleftharpoons CO_2 + C \quad (8)$$

$$CH_3OH + CO \rightleftharpoons CH_3COOH \quad (9)$$

$$2CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OCH_3 + H_2O \quad (10)$$

等等。所以，甲醇合成反应的控制，应避免CO分子发生C—O键的断裂，导致过多碳氢化合物的生成。

随着大型生产装置的发展，反应热的移散成为大问题。Chemical System公司曾提出了一个气液固三相流动床反应器的新工艺[31]。

由于甲醇合成反应与合成氨反应在工艺上及辅助设备上很相近，所以，二者常联合生产。同时，合成氨厂制氢副产的二氧化碳也可得到利用：

$$3CH_4 + CO_2 + 2H_2O \longrightarrow 4CO + 8H_2 \quad (11)$$

甲醇合成是一个分子数减少、放热量大的反应，适当增加反应压力和降低温度可相应地提高甲醇收率（另见甲醇）。

(2) 甲醇制甲醛　甲醛是甲醇化学工业的重要组成部分，有50～80%的甲醇用于甲醛生产。

甲醛是重要的基础化工原料，是制造聚甲醛、脲醛、酚醛、三聚氰胺-甲醛等高分子材料及粘结剂的原料。还可用于制备季戊二醇、乌洛托品、1,4-丁二醇等化学品。

甲醛生产大多采用BASF公司开发的方法，在银催化剂上将甲醇用空气部分氧化制取[32]，反应温度650～700℃，在常压下进行。过程中还可利用氧化反应的反应热进行脱氢反应，甲醇转化率可达99%，甲醛的选择性为91%。

$$CH_3OH + O_2 \rightleftharpoons HCHO + H_2O$$
$$\Delta H = -154kJ\ (-37kcal) \quad (12)$$

也有采用法国石油研究所(IFP)开发的铁-钼催化剂，即所谓的Formax法[33]。此法要求甲醇浓度低于8%，常压，300℃，甲醇转化率大于99%，甲醛选择性可达97%。日本三菱瓦斯株式会社还发展了一个甲醇脱氢制取无水甲醛的过程[34]，用的是铜锌硒催化剂，800℃，甲醇转化率接近热力学平衡值，达80%，甲醛选择性为92%。此法虽尚未见工业化报道，但它可以得到无水甲醛，并可副产有用的氢气，值得注意。

$$CH_3OH \rightleftharpoons HCHO + H_2$$
$$\Delta H = 121.4kJ\ (29kcal) \quad (13)$$

甲醛的生产详见甲醛。

3.1.2. 甲醇羰基化制醋酸和醋酸酐

醋酸是化工、轻工、医药、食品等工业极为重要的基本有机化学品，是醋酸乙烯、醋酸纤维素、醋酸酯、对苯二甲酸等多种化工产品的原料。

60年代初，BASF公司开发了以钴为催化剂的甲醇高压羰基化合成醋酸的工艺[35]，为甲醇羰基化制醋酸的先驱。

1968年Monsanto公司公布了以铑或铱代替钴为催化剂的甲醇低压羰基化合成醋酸的过程[36]。至70年代中期，以此法建成的醋酸合成装置已超过了1Mt[37]。

BASF法和Monsanto法合成醋酸工艺的比较列于表3。

70年代中期，虽又有以廉价的镍为催化剂的甲醇低压羰基化过程[38]，但迄今尚未见有工业化报道。

表3　两种甲醇羰基化合成醋酸工艺的比较[39]

催化体系	铑　系 (Monsanto法)	钴　系 (BASF法)
金属浓度，mol/L	～10	～10
碘浓度，mol/L	～10	～10
反应温度，℃	～180	250
反应压力，MPa	3～4	71.5
选择性(对甲醇)，%	>99	>90
副产物	无	甲烷、乙醛、乙醇、醋酸、醋酸酯等

它们的基本反应是：

$$CH_3OH + CO \rightleftharpoons CH_3COOH \quad (14)$$

Monsanto法的优点：

(1) 催化剂活性高、选择性好、反应条件温和，从而减少了投资，提高了甲醇利用率，降低了能耗。

(2) 操作系统比较容易稳定，可以减少催化剂损耗。

(3) 副反应很少，因而减少了回收设备的投资和环境污染问题。

醋酸酐则主要用于制造醋酸纤维素，故两者常联合生产。70年代末，美国Tennessee Eastman公司开发了由甲醇与醋酸酯化，然后再用Monsanto羰基化工艺使醋酸甲酯羰基化生产醋酸酐[40]。80年代初，美国Halcon SD公司又进一步在醋酸甲酯羰基化过程中，采用周期表Ⅵ-B族金属化合物及三价的有机氮或膦化合物组成的复合催化体系[41]。这一过程改善了反应条件，并于1983年合作建成227kt/a的醋酸酐装置，供生产醋酸纤维素之用[42]。总反应如下：

$$CH_3OH + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COOCH_3 + H_2O \quad (15)$$

$$CH_3COOCH_3 + CO \rightleftharpoons (CH_3CO)_2O \quad (16)$$

$$(CH_3CO)_2O + \text{纤维素} \longrightarrow \text{醋酸纤维素} + CH_3COOH\ (\text{循环使用}) \quad (17)$$

醋酸和醋酸酐的生产详见醋酸及其衍生物。

3.1.3. 甲酸和甲酸甲酯

甲酸约近一半用于纺织品的染色加工，另一半则用作化学品的合成原料及皮革后处理，在欧洲还用作青饲料的保鲜剂。

工业生产上原先采用的是一氧化碳水合生成甲酸的方法，从反应式看很简单：

$$CO+H_2O \rightleftharpoons HCOOH \quad (18)$$

但反应的平衡浓度过低，平衡常数仅达0.11，甚至有低到0.0032者。因此必须先经过甲酸钠，再用酸中和。显然，此法具有明显的缺点。

在压力下，在碱性催化剂存在下，甲醇与一氧化碳作用可生成甲酸甲酯。由于自身的酸性而催化水解，即可生成甲酸，甲醇还可循环使用。反应的平衡常数(85℃)为0.22[43~45]。

$$CH_3OH + CO \rightleftharpoons HCOOCH_3 \quad (19)$$

$$HCOOCH + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + CH_3OH \quad (20)$$

甲醇和一氧化碳在压力下生成甲酸甲酯，如上所述，除水解制甲酸外，主要用于与二甲胺反应制二甲基甲酰胺。

甲酸甲酯在180℃及镍-碘催化剂存在下，还可异构化生成醋酸，收率可达95%[46]。

甲酸和甲酸甲酯的生产、用途等见甲酸及其衍生物。

3.1.4. 草 酸

草酸（HOOC—COOH）常以二水合物 $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ 形式被利用。它主要用于葡萄糖及果糖制造、氧化铅镀膜加工、鞣革、染料、纤维工业等方面。

日本宇部兴产株式会社开发成功以亚硝酸酯为氧化剂，使一氧化碳和醇氧化偶联生成草酸酯，然后水解生成草酸的过程：

$$2CO+2ROH \xrightarrow{RONO} (COOR)_2 \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} + ROH \quad (21)$$

实际上，上式可分解为：

$$2RONO+2CO \longrightarrow (COOR)_2+2NO \quad (22a)$$

$$2NO+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow N_2O_3 \quad (22b)$$

$$N_2O_3+2ROH \rightleftharpoons 2RONO+H_2O \quad (22c)$$

即将还原生成的 NO_x 氧化，并与醇反应，使再变为亚硝酸酯，重新循环使用，生成的水则与溶剂共沸分离[56]，用的是钯-活性炭催化剂。此法的特点是，催化剂容易回收循环使用，且可得到纯度达95%以上的草酸。还可利用中间产物草酸酯进一步制得其它多种有用的衍生物，例如乙二醇、缓效肥料草酰胺，以及多种染料中间体和医药中间体等。

$$\begin{matrix}COOR\\|\\COOR\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} \quad \begin{matrix}COOR\\|\\COOR\end{matrix} \xrightarrow{H_2} \begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2OH\end{matrix} \quad \begin{matrix}COOR\\|\\COOR\end{matrix} \xrightarrow{NH_3} \begin{matrix}CONH_2\\|\\CONH_2\end{matrix} \quad (23)$$

草酸的生产见草酸。

3.1.5. 甲醇羰基化制醋酸乙烯

70年代末，美国 Halcon International 公司提出了一个由甲醇羰基化合成醋酸乙烯的工艺[47]，包括如下几个步骤：

$$CH_3OH+CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOCH_3+H_2O \quad (24)$$

$$CH_3COOCH_3+CO \rightleftharpoons (CH_3CO)_2O \quad (25)$$

$$CH_3CHO+(CH_3CO)_2O \rightleftharpoons CH_3CH(COOCH_3)_2 \quad (26)$$

$$CH_3CH(COOCH_3)_2 \longrightarrow CH_2=CHOOCH_3+CH_3COOH \quad (27)$$

最后生成的醋酸再循环使用。所以，总的反应为：

$$CH_3CHO+CO+CH_3OH \rightleftharpoons CH_2=CHOOCH_3+H_2O \quad (28)$$

上述过程关键的一步是醋酸甲酯羰基化反应，后来又发现，若以合成气代替一氧化碳，用铑或钯和碘甲烷及有机碱组成的催化剂体系，可使亚乙基二醋酸的收率达到理论计算值[48]。

$$2CH_3COOCH_3+2CO+H_2 \longrightarrow CH_3CH(COOCH_3)_2 + CH_3COOH \quad (29)$$

由于醋酸甲酯是由甲醇与循环使用的醋酸反应而生成，故实质上醋酸乙烯是由甲醇与合成气反应所制得的：

$$2CH_3OH+2CO+H_2 \longrightarrow CH_2=CHOOCH_3+2H_2O \quad (30)$$

其后，又有报道，用负载型钯催化剂与乙酰氯共用，在130℃、3.5MPa条件下，可使醋酸酐转化为乙基醋酸，反应的选择性亦可达到98%[49]。

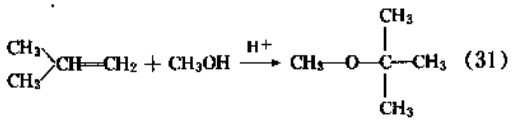
醋酸乙烯的生产详见醋酸乙烯。

3.1.6. 甲醇和异丁烯制甲基叔丁基醚

甲基叔丁基醚（MTBE）的相对密度为0.74，几乎与

汽油（0.72～0.78）相同。沸点为55.3℃，大致亦与高辛烷值汽油馏出温度相当。它与汽油的相溶性也很好，没有在掺和醇类化合物时可能混入水分那样的问题。试验还表明，掺用10～15%MTBE的汽油不会引起排烟成分的变化，其它如加速性能、氧化稳定性等也都未引起什么变化。它的抗爆性能特别好，研究法（RON）和马达法（MON）辛烷值分别可达到115～135和98～110范围内（因基础汽油不同而异）。到80年代中期，美国的需求量已达2000kt/a。

MTBE是由甲醇和异丁烯在酸性催化剂存在下反应生成的：



(31)

反应是在40～90℃和以能维持体系为液相的压力下进行的。由于异丁烯的反应性远比正丁烯和丁二烯强，所以，可以直接使用脱炔后石油裂解的碳四馏分作为起始原料。这样，反应过程还可兼为重要高分子单体1-丁烯的精制过程。反应所用催化剂多为强酸性阳离子交换树脂，或ZSM-5及HZSM-11分子筛[50]。异丁烯转化率95～98%，反应的副产物二异丁烯（DIB）、二甲醚（DME）、叔丁醇（TBA）等的辛烷值也很高，所以，可不必加以分离而直接混合使用。

MTBE因其制造流程简单、设备投资少、工艺操作容易等特点，用它作为汽油添加剂的辛烷值增益优于烷基化汽油，很有发展前途。

MTBE的生产详见甲基叔丁基醚。

3.2. 二元醇及其它低碳醇

3.2.1. 乙二醇

乙二醇（$HOCH_2CH_2OH$）为无色无味液体，可与许多极性溶剂互溶。受冷时，呈过冷态以至固化成固态，故而被广泛用作汽车散热器的防冻剂。又由于它的两个相邻羟基易与二元酸酯化，又被用作聚酯纤维的原料。世界年产量约为7Mt。

迄今，乙二醇的工业生产主要还是用乙烯氧化法。70年代初，美国Union Carbide公司采用可溶性铑催化剂[51,52]在高压下（～340MPa）由合成气直接合成了乙二醇。后来，经过改进，使反应压力降到56MPa左右，但未见有工业化报道。然而，此法原料利用率高，选择性也较好，没有二氧化碳及水的生成而带来的损失，颇引人注意。

$$2CO+3H_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2OH \qquad (32)$$

后来，美国Chevron公司[53]用氟化氢代替硫酸，对杜邦公司经由乙醇酸合成乙二醇的方法（甲醛、一氧化碳和水在90MPa压力下合成）进行了改进。70年代末，日本宇部兴产株式会社又开发了由甲醇和一氧化碳经由草酸二甲酯合成乙二醇的方法[54]，并已工业化[55]。

乙二醇的生产和用途等见乙二醇及缩乙二醇。

3.2.2. 乙醇

乙醇是仅次于水的重要溶剂，又是许多化学品的原料。

1974年美国Union Carbide公司开发了采用铑催化剂由合成气直接合成乙醇的方法[56,57]。其后德、美等国家亦相继发表了利用铑系催化剂的专利[58,59]。

1978年日本相模化学研究所用铑和钕或钽等复合催化剂，使一氧化碳转化率达到40～70%，产品中乙醇含量达99.9%[60]。

乙醇的生产详见乙醇。

3.2.3. 低碳混合醇

低碳混合醇（主要为C_1～C_6醇）是一种良好的有机溶剂，多用于油漆稀释剂、选矿剂、润滑剂及有机化合物合成的原料。又由于它与汽油有较好的相溶性及较高的辛烷值，所以，更主要着眼于用作内燃机燃料及汽油高辛烷值添加剂，它的辛烷值增益类似于叔丁醇（TBA）。

以法国IFP开发的铜-钴系氧化物催化剂为例[61,62]，主反应是：

$$nCO+2nH_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH+H_2O \qquad (33)$$

$$(2n-1)\,CO+(n+1)\,H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH+(n-1)\,CO_2 \qquad (34)$$

工艺条件为：温度260～320℃，压力6～10MPa，空速3000～6000h^{-1}，$CO/H_2=1$～2，一氧化碳转化率约90%，总醇生成的选择性约70～80%，典型的产物组成分布（%）为：

CH_4	C_2—OH	C_3—OH	C_4—OH	C_6—OH	C_6—OH	C_5^+以上烃	酯
63.5	24.9	8.1	2.3	1.1	1.4	0.2	0.3

4. 合成气制取含氮化合物

将含氮的底物（例如氨）嵌入一氧化碳或甲醇分子中，可制得许多有用的无机和有机含氮化合物。这方面应用历史最长的过程，还是利用一氧化碳制氢的合成氨工业。

4.1. 氨的合成

氨是农业肥料中氮元素的主要来源，肥料的氮源约80%来自氨。它又是重要化学工业的原料，可用作药物的合成及氰化物、胺类及染料中间体的原料，还可用于致冷剂、清洗剂等方面。氨的合成工艺参见合成氨。

4.2. 烷基胺

合成气和氨在铁催化剂存在下，温度200℃，压力10MPa，可生成C_1～C_{22}的多种胺。以甲胺为例：

$$NH_3+CO+2H_2 \rightleftharpoons CH_3NH_2+H_2O \qquad (35)$$

氨与甲醇在较高温度和压力下，以铬酸铜为催化剂，可生成多级甲胺：

$$NH_3 \xrightleftharpoons{CH_3OH} CH_3NH_2 \xrightleftharpoons{CH_3OH} (CH_3)_2NH \xrightleftharpoons{CH_3OH} (CH_3)_3N \qquad (36)$$

多个产物均处于平衡浓度，可在分馏后将不需要的胺打入循环。用此法制造甲胺的过程已在工业上应用[63]，对甲醇的收率为94%，对NH_3的收率为97%。

用途最大的二甲胺是制造二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和橡胶制品的原料。甲胺主要用于制取杀虫剂及表面活性剂的中间体。

烷基胺的详细制法、用途见胺。

4.3. 二甲基甲酰胺

二甲基甲酰胺（DMF）对多种有机及无机化合物都有很好的溶解性能，故在工业上被广泛用作溶剂及萃取剂。特别是自50年代开始用于聚丙烯纤维纺丝溶剂以来，DMF的需求量不断增大。它还用作聚氨酯系列的合成革和弹性纤维等多种聚合物、染料的溶剂、丁二烯和乙炔等的萃取剂，以及其它多种有机合成工业用的溶剂，用途十分广泛，估计80年代初世界年生产能力约为200kt。

工业上主要用如下的方法：

(1) 一氧化碳法　一氧化碳和二甲胺在9.6MPa的压力下，以甲醇钠为催化剂，反应温度为50～100℃。

(2) 甲酸甲酯法　先将一氧化碳和甲醇在一定压力下制成甲酸甲酯，然后使之与二甲胺反应。

$$CO+CH_3OH \longrightarrow HCOOCH_3 \qquad (37)$$

$$HCOOCH_3+(CH_3)_2NH \rightleftharpoons (CH_3)_2NCOH+CH_3OH \qquad (38)$$

所用催化剂亦多为甲醇钠，温度为80℃，压力为5MPa。

欧洲多采用甲酸甲酯法，美、日则多用一氧化碳法。在用途上，欧美主要用于聚丙烯纤维，而日本却多用作聚氨酯系列的溶剂。

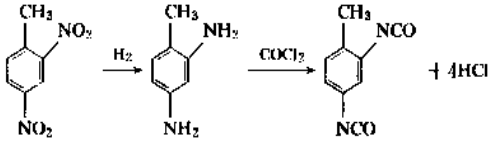
存在的问题是：上述二法所需的二甲胺是由甲醇和氨反应而得，实际上，二者反应生成的为一、二、三级甲胺的混合物。三种甲胺中，一、三级甲胺的需求量较少，在生产上不容易平衡。有人[64]在探索采用混合胺来生产二甲基甲酰胺，经济指标有所改善，但尚未见到工业化报道。

二甲基甲酰胺的详细内容见甲酸及其衍生物。

4.4. 甲苯二异氰酸酯

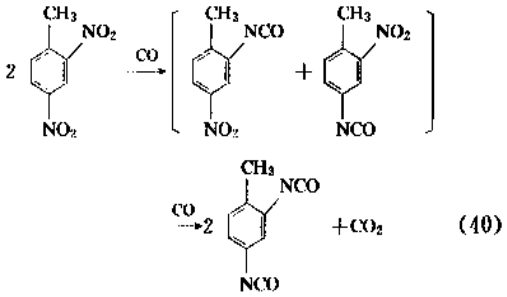
甲苯二异氰酸酯（TDI）是聚氨酯的主要原料，用以制作泡沫塑料、涂料、粘接剂、防水剂、合成革、弹力纤维、绝热材料等制品，用途十分广泛。

TDI的传统合成方法是，将甲苯用混酸硝化成二硝基甲苯，再用钯催化剂（活性炭作载体）还原成二氨基甲苯，然后在氯苯类溶剂中吹入光气，可以制得。



(39)

1962年，ICI公司开发成功以硝基苯与一氧化碳生成TDI的方法[65]，避免了使用光气，降低了原料消耗，缩短了工艺流程。反应用的是铂类过渡金属催化剂，以钯或铑为好，也有在钴、镍催化剂的体系中加入钼、钒、铁及吡啶等助催化剂[51]，可以进一步改善催化剂的活性和选择性，提高TDI的收率。上述反应常用的温度为190～280℃，压力为15～30MPa，TDI收率在80～90%之间。



(40)

甲苯二异氰酸酯的性质、制法等详见有机异氰酸酯。

4.5. 氢氰酸

氢氰酸主要用作聚甲基丙烯酸酯的原料，它还可与醛或烯酮类化合物反应制成多种氰醇及其衍生物，或与氯反应合成氯氰、氯氰醇等，广泛应用于医药、农药、染料、食品或饲料添加剂的生产。

氢氰酸的经典合成方法是由甲烷氨氧化而制成，这一反应需要1000℃以上的高温，而且为了防止生成的氰化氢热分解，又必须将生成气骤冷，所以，能耗很大。

BASF公司开发了用甲醇为原料，先制成甲酰胺，再

脱水以制得氢氰酸的工艺过程[66]，氰化氢收率约90～95%。

$$CH_3OH+CO \xrightarrow[10MPa]{CH_3ONa} HCOOCH_3 \xrightarrow[70℃]{NH_3} HCONH_2 \xrightarrow[\sim 600℃]{Al_2O_3} HCN+H_2O \quad (41)$$

氰化氢为剧毒性物质（允许极限10ppm），在贮运及使用中，必须严格注意安全。

氢氰酸的性质、制法详见氰化物。

4.6. 氨基酸

氨基酸是构成蛋白质的要素，又可作为医药、饲料和食品添加剂，表面活性剂等的原料。

H. Wakmatsu 等发现，合成气在加压下，用羰基钴作催化剂，可由乙腈和醋酸酐合成丙氨酸[67,68]。此法已渐成为合成 *N*-酰基氨基酸的通用方法。

$$CH_3CN+H_2 \longrightarrow CH_3CNH_2 \quad (42)$$

$$(CH_3CO)_2O+H_2 \longrightarrow CH_3CHO+CH_3COOH \quad (43)$$

$$CH_3CONH_2+CH_3CHO+CO+H_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle NHAc}{CH_3CHCOOH} \quad (44)$$

其它合成氨基酸的方法见氨基酸。

5. 合成气制取烃类燃料及有关的化学品

以煤基合成气制取烃类燃料及化学品是从煤获得这类产品的技术路线。从化学计量基础考虑，这些过程在技术经济上是不利的，但在富煤及天然气而缺油的地区，随着石油储量不断消耗，油、煤差价逐渐增大，终将会在局部地区实现一些可行的过程。

为了增加天然气来源，提高煤气热值并减小其中一氧化碳中毒的危险性，以甲烷化过程制取代用天然气(SNG)，已有工业生产。合成气直接或通过甲醇制取低碳烯烃，将为消耗量最大的乙烯、丙烯提供一条非传统的技术路线。50年代建立的南非 SASOL 公司费托法工业生产，在80年代一再扩大，达到提供3Mt/a 烃类燃料及化学品的规模。为着改进费托法产品质量等问题，近年开发出甲醇制汽油的 MTG 法，以及进一步改进的 TIGAS、AMSTG 和 SMDS 等过程。

5.1. 合成气甲烷化制代用天然气

代用天然气或合成天然气（substitute natural gas 或 synthetic natural gas，均简称 SNG）系将合成气中一氧化碳加氢转化为甲烷（甲烷化），成为类似天然气的产品，供作传统能源及制化学品原料[69～71]。

近年来，一些国家的天然气消耗量不断增加，为弥补储量下降，发展了甲烷化方法，从合成气或煤气制取代用天然气。这方法亦用于制高热值城市煤气，以增加管网输送能源容量，减少一氧化碳中毒危险，还可用于消除合成氨原料气中残余一氧化碳，避免催化剂中毒。

甲烷化过程主要反应如下[72～74]：

$$CO+3H_2 \longrightarrow CH_4+H_2O \quad \Delta H=206.3kJ/mol \quad (45)$$

根据反应条件还发生下列反应：

$$2CO+H_2 \longrightarrow CH_4+CO_2 \quad \Delta H=-247.4\ kJ/mol \quad (46)$$

$$CO_2+3H_2 \longrightarrow (\ CH_2\ )+2H_2O \quad \Delta H=-164.85\ kJ/mol \quad (47)$$

$$CO+H_2O \longrightarrow CO_2+H_2 \quad \Delta H=-41.67\ kJ/mol \quad (48)$$

$$2CO \longrightarrow C+CO_2 \quad \Delta H=-171.54\ kJ/mol \quad (49)$$

当 H_2 与 CO 之比等于或大于3时，反应按（45）式进行。尚有 CO 存在时（47）式的反应不会发生。（48）式反应改变 H_2 与 CO 之比，影响产品气组成。反应（45）～（48）式在宽的温度范围内有较大的负值自由能，但反应速度较慢，需用催化剂使之提高到工业应用水平。此外，反应（49）式可导致催化剂结炭而失活。除（48）式反应放出的热量不大外，其余均为强烈放热反应。反应热过高，会引起过大的温升，这不仅对甲烷化反应平衡不利，而且导致催化剂结炭和烧结而失活。甲烷的平衡产率还受 H_2/CO 的影响。因此，低温、高压及高 H_2/CO 比对反应有利。Greyson[72]计算并绘出不同压力、温度下最低 H_2/CO 比出现的结炭的临界线，在较高压力下可用较低 H_2/CO 比而不致发生结炭。

SNG 的制造可用煤或液烃等为原料，经气化制得含甲烷的合成气，再经变换反应及脱硫、脱碳，使其 H_2/CO 比达8以上，含硫小于1ppm，然后进行甲烷化反应。

在甲烷化反应过程中，每转化1%CO，温升超过50℃，而作为生产 SNG 的进料合成气中，CO 含量要比一般净化过程高得多。故用固定床反应器时需用多段反应，中间移热以控制温升，或用气体循环方法稀释进料中 CO 浓度，或采用流化床，或用液相反应等技术。采用多段反应时进口温度为250℃，出口可达550℃，单级反应器一般控制在250～350℃，操作压力根据合成气组成一般在3～6MPa。

催化剂可用 Ru、Ni、Co、Fe、Mo 等第Ⅷ族元素[75]。目前工业上几乎全用以 SiO_2 或 Al_2O_3 等为载体的镍系催化剂，而以 TiO_2、ErO_2 或 Cr_2O_3 等为助催化剂。要求催化剂能承受较大的热负荷和小量的毒物。

以 LPG 煤油、轻油等液烃为原料制取 SNG 早已工业化。如 Lurgi 的 Gasynthan[76]，UOP 的 SNG（MRG）[77]等。以褐煤为原料，第一个工业化工厂为美国大平原煤气化工程[78]，1984年建成第一期工程，目前产气量为3.8Mm³/d（137.5Mft³/d），采用 Lurgi 加压气化炉，变换

反应用 Co-Mo 催化剂。用 Retisol 法脱硫，Stretford 法回收元素硫。反应温度控制系用甲烷化循环气稀释合成气的方法。使用还原镍作催化剂，所得 SNG 热值为 37.14MJ/m³ (997 Btu/ft³)。

最近美国 Kellogg 公司与 IGT 公司共同开发耐硫高温甲烷化催化剂[79]，其特点为温度上限为 120℃，符合移动床或流化床粗煤气出口温度，对原料气中苯与酚等杂质的容忍量高。使用 H_2/CO 比为 1 的原料气，不需变换，可防止歧化反应，从而避免了结炭，生产规模已达 1.08Mm³/d。

此外，为了移热、耐硫、抗结炭，开发出了多种工艺及催化剂，并进行了一定规模的试验[80]。

美国匹兹堡能源技术中心发展了高温气体循环法，管壁反应器及混合法等工艺，采用特殊雷尼镍催化剂，CO 转化率高，床层压降小，但耐硫性很差。

英国煤炭研究所将 BCR 与 BJ-GAS 气化过程相结合，使用流化床技术，压力 6.9MPa (70kgf/cm²)，温度 427～528℃，用 Ni、Ni-Mo、Ni-Ru 等催化剂，其中钌系催化剂对变换反应选择性高，适用于低 H_2/CO 比的气体。

美国化学系统公司开发出液相悬浮床工艺，与气体工艺研究所开发的 HY-GAS 煤气化过程相结合，压力 3.4～6.9MPa (35～70kgf/cm²)，温度 343℃，试验装置规模为 58.8km³/d。

美国 IGT 还发展了冷气再循环式工艺，与 HY-GAS 过程相结合，调节循环比，使进口 CO 浓度＜4%，出口温度＜500℃，采用市售镍催化剂。

此外，尚有英国煤气公司 High Carbon Monoxide 工艺，ICI 公司处理高浓度 CO、串联三个固定床反应器的工艺，以及串联六个绝热固定床的 RM 工艺等。

有关代用天然气的详细介绍见天然气。

5.2. 合成气制取低碳烯烃

低碳烯烃或称轻质烯烃一般是指 C_2～C_4 烯烃而言，亦有包括 C_5 烯烃。乙烯和丙烯是目前用量最大的石油化工原料，传统制备方法为石油馏分裂解，包括乙烷馏分、石脑油、轻柴油以及更重馏分的裂解。由于原料来源及技术经济问题，不得不向难度较大的重质油发展，这就为其它技术路线的发展提供了机会。

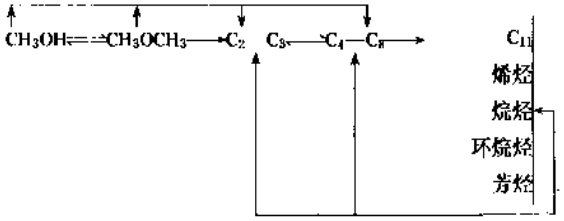
石油危机以后，各国曾纷纷进行合成气制低碳烯烃的研究开发工作，发展了两条技术路线，即间接合成法和直接合成法。前者是通过由合成气衍生的甲醇的催化裂解，制取低碳烯烃，通称 MTO (methanol to olefins) 法[81]。后者为改良的费托法，使合成气中 CO 选择加氢，生成更多低碳烯烃。前者已进行过工业试验，后者则仍处在中试开发阶段。

合成气制低碳烯烃有两种方法。

(1) 甲醇催化裂解法 (MTO 法) 甲醇在沸石催化剂上转化为烃类的过程，初级产物是低碳烯烃。在适宜的催化剂反应条件下，可以得到主要产物为 C_2～C_4 的低碳烯烃。其主反应及其历程如下[82,83]：

$$n\mathrm{CH_3OH} \longrightarrow (\mathrm{CH_2})_n + n\mathrm{H_2O} \quad \Delta H = 29\sim45 \ \mathrm{kJ/mol} \quad (50)$$

(CH_2) 代表单烯烃、环烷及芳烃等的平均组成，反应热视产品组成而定。



(51)

本过程所用的催化剂主要为沸石类型，其中一类为高硅铝比的 Pentasil 系列的中孔沸石 (ZSM-5 类)，经过种种改性处理，使其酸性、孔道以及抗水热性能均符合低碳烯烃选择性及稳定性的要求。另一种为菱钾沸石、毛沸石类型小孔沸石，包括最近发展的磷酸硅铝(SAPO)沸石。这类沸石对 C_2～C_3 烯烃选择性很高，但容易结炭失活，水热稳定性也较差。低碳烯烃选择性可达 80% (重量) 以上，其中乙烯、丙烯可占 70%左右。

本过程可用固定床或流化床工艺，操作压力用常压或低压，以减少所生成烯烃的偶合反应。反应温度根据催化剂性能，有采用高于 500℃和 300～400℃的，前者对生成低碳烯烃有利，并可使甲醇单程转化完全，省去分离及循环操作。所用催化剂要有较高的水热稳定性。后者，由于未反应的甲醇及二甲醚经分离后循环使用，能耗较大。本过程常用水蒸气稀释，以降低甲醇分压，携带反应热，促进烯烃吸附，减少催化剂结炭。重量空速一般对甲醇为 1.0h⁻¹左右。对于固定床工艺，亦可先将甲醇部分转化为二甲醚，以便除去一部分反应热。

美国 Mobil 公司[84]、德国 BASF 公司[85]、日本工业技术研究院[86]和中国科学院大连化学物理研究所[87]均进行过中间试验，规模都在处理 0.5～2.8t/d 甲醇之间。美国和德国合作在 Wesseling 示范厂进行 MTG 法试验时，在后期利用酸性较弱的催化剂，进行过流化床 MTO 过程的试验[84]。所用压力为 0.22～0.35MPa，温度为 470～515℃。试验结果列于表 4。由于原有设备的限制，操作压力较高。重质烯烃较多，故适于作为 MOGD(Mobil olefins to gasoline and diesel)过程齐聚制汽油及柴油的原料。

(2) 合成气直接合成低碳烯烃 合成气直接合成低碳烯烃的主要反应，根据催化剂对变换反应的性能，其副产物可为水或二氧化碳，如下式：

$$n\mathrm{CO} + 2n\mathrm{H_2} \longrightarrow (\cdots\mathrm{CH_2}\cdots)_n + n\mathrm{H_2O} \quad (52)$$

$$2nCO+nH_2 \longrightarrow (-CH_2-)_n+nCO_2 \quad (53)$$

表4　MTO法硫化床试验结果

规模　桶/d	4	4	100
反应条件			
压力,kPa(甲醇分压)	103	250	250
温度,℃	482	500	500
转化率,%	100	100	100
产品分布,%(重量)			
乙烯	5.2	57	55
丙烯	32.9		
丁烯	19.1		
戊烯	12.0		
C_6+烯烃	7.7		
总烯烃	76.9	63	61
烷/环烷	18.8		
芳烃	6.5		

反应过程要尽量抑制链增长和烯烃二次加氢反应，以避免生成较大分子的烯烃及烷烃。

合成气直接制取低碳烯烃方法，德国鲁尔化学公司使用改性铁系费托催化剂[89~90]。改性物质包括Zn、Mn、Mo、Ti、W等的氧化物。加入ZnO或K_2O可减少烯烃的加氢反应。反应温度为300～350℃，压力为1.0～1.2MPa。用Mn和Ti改性时可得乙烯30～35%，丙烯21～23%，C_2～C_5烯烃总产率约为80%（按无CO_2为基准）[91]。提高反应温度和缩短反应物停留时间有利于烯烃生成。这是迄今选择性最高的催化剂所得的结果。鲁尔化学公司用合成气制低碳烯烃的结果列于表5。其后许多公司及研究所曾纷纷进行研究，提出多种催化剂体系及工艺，但都未能超过鲁尔公司的结果。较重要的工作有美国壳牌公司的Fe-Cu-Zn-K催化剂[92]，Hammer的含Be四元铁催化剂[93]，美国德士古公司的含氯催化剂[94]，德国Hoechst公司的$M_x[Fe(CN_6)]$催化体系[95]，以及Vannice的Fe-Ru催化剂等[96]。

表5　鲁尔化学公司合成气直接制低碳烯烃结果

催化剂	Fe-V-Zn-K	Fe-Mn-Zn-K	Fe-Ti-Zn-K
文　献	[90]	[88]	[89]
反应条件			
压力，MPa	1	1	1
温度，℃	320	320	340
空速，h^{-1}	500	500	500
H_2/CO	1∶1	1∶1	1∶1
转化率,%	85	86	87
收率，g/m^3（标准状态）	152	164	178
C_2H_4,%（重量）	26.1	31.3	33.4
C_3H_6,%（重量）	18.6	22.2	21.3
C_4H_8,%（重量）	14.4	17.4	19.9
CH_4,%（重量）	12.0	9.6	10.1
C_2～C_4 烷烃,%（重量）	13.2	15.7	9.9
合　计,%（重量）	84.3	96.2	94.6

除铁系催化剂之外，也有试用Co、Ni、Mn、W、Mo等系列催化剂的。还有用负载的贵金属催化剂和非贵金属催化剂、石墨层间化合物、含沸石的双功能催化剂等[97~101]。也有在费托合成之后，加一段生成物热分解的装置[80]。

到目前为止，从合成气用费托法直接生产低碳烯烃，除鲁尔化学公司曾进行中试之外，迄今未有工业开发的报道。鲁尔公司的一些结果见表5，其中烃收率可达164g/m³合成气，C_2～C_4烯烃为70.9%（重量）。

5.3. 费托法合成烃类燃料及有关的化学[8,80,102,103]

1923年，德国F. Fischer和H. Tropsch二人发现在反应压力15.2MPa（150atm），温度400℃，并在碱铁催化剂存在下，水煤气可以合成烃类和醇类。这个一氧化碳加氢生成烃类和含氧化合物的过程，通称费托合成（F T Synthesis）。此法是将煤经过气化生成合成气，然后用来制取液体燃料，故称为“间接液化法”（见煤的液化）。

费托合成牵涉到一系列复杂的平行和串行反应，相对速度则取决于催化剂的性质和反应条件。主要反应如下：

$$CO+2H_2 \longrightarrow (-CH_2-)+H_2O \quad (钴催化剂) \quad (54)$$

$$CO+H_2O \longrightarrow CO_2+H_2 \quad (铁催化剂) \quad (47)$$

$$2CO+H_2 \longrightarrow (-CH_2-)+CO_2 \quad (55)$$

$$CO_2+3H_2 \longrightarrow (-CH_2-)+2H_2O \quad (47)$$

副反应：

$$CO+3H_2 \longrightarrow CH_4+H_2O \quad (45)$$

$$2CO+2H_2 \longrightarrow CH_4+CO_2 \quad (56)$$

$$2CO \longrightarrow C+CO_2 \quad (49)$$

此外，还生成醛、酮、醇、酸、酯等。最大理论产量为208.5g烃/m³（标准状态）合成气。

以铁为催化剂时，费托合成为一非选择性过程，产品碳数可从1至100或更高，只有对甲烷及高分子石蜡有高选择性。一般认为，费托反应的进行是一个十分复杂的过程，其主要步骤包括碳链引发、碳链增长和碳链终止，同时还伴随有二次反应发生。

费托反应催化剂的活性组分有Co、Fe、Ru等。钴系催化剂一般加有ThO_2及硅藻土，反应条件为压力0.1～1MPa，温度170～200℃，生成物含醇少而烷烃多，副产水而不生成CO_2。甲烷生成量大，汽油和柴油占烃类的50～55%，支链烃少。汽油辛烷值约为53，柴油十六烷值

约为65～70。

铁系催化剂操作温度范围为150～370℃，压力常用0.3～3.1MPa (3～30atm)。提高反应温度，气态烃增加，油收率降低，蜡含量减少，而液态烃增加，反应速度随压力正比上升，催化剂活性也随压力增加而趋向稳定，生成物则趋向于更高分子量一侧，而且烃收率下降而醇收率增加，含氧化合物可达5～15%（重量）。加入碱性组分后，催化剂活性提高，减少气体烃特别是甲烷的生成，而增加石蜡的生成。

钌是费托合成的有效催化剂。H_2/CO 比及压力等反应条件不同，可使产品从全为气体到大部分为高分子量的聚合物。生成含氧化合物少，支链烃少，可得优质喷气燃料及优质柴油、灯油、轻油等。

在工业上，采用铁系催化剂，南非SASOL公司的ARGE法及SYNTHOL法均采用铁系催化剂。

费托法工业装置有两种工艺流程，其一为德国鲁尔化学公司及鲁奇公司共同开发的ARGE法 (Arbeitsgemeinschaft)，使用热交换式固定床，沉淀铁催化剂，产品含蜡高。另一为美国Kellogg公司与SASOL公司共同开发的SYNTHOL气携流化床，采用熔铁催化剂，产品汽油含量高。

合成气用鲁奇加压气化炉制造。经低温甲醇洗 (Rectisol)等净化工序后，硫含量可到1ppm（体积）以下。

ARGE合成反应器的反应压力为2.5MPa，反应温度232℃。尾气部分循环。合成气转化率为65%。此种反应器的工艺效益较低，后来未再建新装置。

SYNTHOL法反应器中，原料气与循环气混合后，在反应压力2.2MPa和150℃的温度下通入反应器，反应温度为330～370℃。冷却器为管壳热交换器，由冷却油在外面换热发生蒸汽。部分尾气循环。合成气转化率为85%，如将C_1～C_2馏分循环，则可达理论值的96%。

产品加工：ARGE法装置中除液体蜡及蜡馏分本身单独处理外，其余的气体、水及化学品加工，均可与SYNTHOL法产品合并处理，生产各种燃料气、含氧有机化合物、各种液烃等。

费托法工业生产装置正在运转的目前只有南非Sasol公司一家。1955年，该公司建立了ARGE反应器5台，处理能力为87.5m³/(d·台)，可制得碳三以上的烃90kg/m³合成气。这种反应器的特点之一是生成的石蜡比较多。与此同时，该公司还建立了SYNTHOL反应器3台，生产能力为320m³/d，可制得碳三以上烃120kg/m³合成气，其中汽油馏分较多，可生产88号汽油。

到目前为止，SASOL公司已进行了Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ三期建设工程，已拥有生产烃类燃料及化学品的能力达3Mt以上。

近年费托法有新的进展，如SASOL公司与鲁奇公司合作研究，将ARGE反应器分成多段操作，转化率可提高到94%。采取蜡馏分加氢裂解和烯烃齐聚等下游处理方法，液体产品可达87%，C_{12}～C_{18}烃的收率可从25%提高到65%。费托反应的操作压力从2～3MPa提高到4.5MPa，单位反应容积产率可提高到85%。传统费托法合成与改进后的结果比较列于表6。

表6 传统费托铁催化剂合成及改良后的差异

方法	ARGE[104] 气相固定床	SYNTHOL[104] 气流床	改性催化剂[105] FeX催化剂(Fe为胡须状)气相固定床	
温度,℃	220～240	320～340	330	320
压力,MPa	2.6	2.2	1.0	1.5
H_2/CO 摩尔比	1.7	3.0	1	1
产品,%(重量)				
甲烷	2.2	10.7	13.7	8.2
C_2～C_4 烯烃	4.4	24.5	26.6	39.3
C_2～C_4 烷烃	5.5	7.8	9.1	5.4
C_5～C_{11}烃	17.6	38.2	27.6	
C_{12}～C_{20}烃	14.7	6.6		42.1
$>C_{20}$烃	50.5	2.9	约3	约5
含氧化合物	5.1	9.3		

美国Mobil公司的两段法过程，将第一段浆态床与第二段ZSM-5催化剂固定床结合，可获得优质汽油。

此外，用V、Mn、Ti、Cr等对传统铁催化剂进行改性，可获得高烯烷比的烃类产品。

5.4. 合成气制燃料油的其它方法

SASOL公司的费托法所得产品遵循Schulz-Flory分布规律，其中ARGE工艺的产品蜡馏分多，而SYNTHOL工艺的产品则低碳轻馏分多，并且含较多含氧化合物。因此，作为生产合成液体燃料的过程，这两种工艺的选择性都并不理想。近10多年来，陆续开发了一些从合成气出发高选择性地制取液体燃料的新过程。美国Mobil公司发展的MTG(Methanol to Gasoline)法经由甲醇制汽油，可以得到高达86%高辛烷值汽油。丹麦Topsde公司从合成气出发，采用两段流程，第一段合成二甲醚与甲醇的平衡产物，再与第二段ZSM-5反应器串联，实现了从合成气制汽油一体化的流程。日本RAPAD新燃料组合也发展了类似从合成气经由二甲醚制汽油的方法（ANSTG法）。除MTG法外，后二者仅进行到中试阶段，未继续开发。最近荷兰壳牌公司发展了SMDS(Shell Middle Distillate Synthesis)过程，由合成气先用费托法合成长链烃，然后加氢裂解为汽油及柴油馏分，已在马来西亚建厂。

5.4.1. MTG 法甲醇制汽油[82]

MTG 法甲醇制取汽油是美国 Mobil 公司开发的重要间接液化过程，主要反应如下：

$$nCH_3OH \longrightarrow (CH_2)_n + nH_2O \quad \Delta H = 40\sim53kJ/mol \quad (57)$$

$(CH_2)_n$ 代表烯烃、烷烃、环烷烃及芳烃的平均组成，反应历程一般可用下式表示：

$$2nCH_3OH \xrightarrow{-H_2O} 2nCH_3OCH_3 \xrightarrow{-H_2O} 2(CH_2)_n \longrightarrow C_{11}\text{以下} \quad (58)$$

烷烃←
烯烃 ←+[H]
环烷烃 →−[H]
芳烃←

MTG 过程采用 Mobil 公司开发的沸石催化剂 HZSM-5。ZSM 代表 Zeolite Socony Mobil。这种沸石硅铝比高，水热稳定性佳，其孔隙结构为([010]10×5.4×5.6 ←→[100]10×5.1×5.6)。由于孔径的限制，阻止多甲基芳烃及多环缩合芳烃的生成，使产物碳数落在 C_{11} 以下的汽油馏程，不易结炭。

Mobil 公司开发的 MTG 过程有两种床型，即固定床和流化床。在固定床工艺中，反应分两段进行。第一段反应器使用 Al_2O_3 催化剂，在压力 1.3～2.3MPa 及温度 300～400℃下将甲醇脱水为二甲醚平衡产物，以除去部分反应热，然后进入第二段装有 HZSM-5 沸石催化剂的裂解反应器。反应温度为 340～450℃，用轻质气体烃循环，除去部分反应热，以控制绝热温升。原料可使用甲醇厂含水 13%的粗甲醇，重时空速对裂解催化剂为 0.5～1.5(对甲醇)。可得汽油 86%，马达法辛烷值(RON)为 93。HZSM-5 裂解催化剂需周期再生。MTG 法固定床两段法试验结果列于表 7。

表 7　MTG 法固定床两段法试验结果[106]

项　目	数　据
进料组成，%(重量)	甲醇：水=83：17
反应温度，℃	
脱水反应器入口	316
出口	405
转化反应器入口	360
出口	415
反应压力，kPa(绝压)	170
循环比(对进料)(摩尔)比	9：1
转化反应器空速，h^{-1}	2
产率(对甲醇)，%(重量)	
甲醇+醚	0
烃	43.66
水	56.15
CO,CO_2	0.04
积炭及含氧化合物	0.15
烃类产品，%(重量)	
轻质气体	1.3
丙烷	4.6
丙烯	0.2
异丁烷	8.8
丁烷	2.7
丁烯	1.1
C_5+汽油	81.3
小　计	100.0
汽油(827kPa RVP，93 R+O)	86.0
LPG	12.7
燃料气	1.3
小　计	100.0

固定床工艺的工业化已由新西兰 Synfuel 公司在 Waitara/Motunul 地区建厂，规模为生产汽油 570kt/a。以天然气为原料，用 ICI 合成甲醇技术，1988 年正式投产，当年达到预定指标，汽油完全符合规格。

MTG 的流化床工艺在德国 Wesseling 由德国及美国的有关公司共同开发，规模为每天 100 桶，反应压力为 0.27～0.45MPa，温度为 380～430℃，进料为 500～1500kg/h。甲醇转化完全，从 1982～1985 年前后运转了三年，达到预期的选择性，提出了以天然气及煤为原料的可行性报告。结果见表 8。

表 8　MTG 法 100 桶/d 流化床示范厂试验结果[107]

项　目	数　据
甲醇进料速度，桶/d	80～200
进料组成，%(重量)	95～100(甲醇)
反应器	
顶部压力(表压)，kPa(psi)	172.3～394(25～60)
温度，K(F)	390～445(700～800)
空速，h^{-1}	0.5～1.5
气体线速，m/s(ft/s)	0.3～0.6(1～2)
再生器	
顶部压力(表压)，kPa(psi)	206.8～447(30～65)
温度，K(F)	416～500(750～900)
催化剂循环速度，kg/h(lb/h)	22.7～190(50～450)
气体线速，m/s(ft/s)	0.3～0.6(1～2)
催化剂冷却器	
温度，K(F)	335～390(600～700)
催化剂循环速度，kg/h(lb/h)	4536～11340(10000～25000)
气体线速，m/s(ft/s)	0.12～0.18(0.4～0.6)

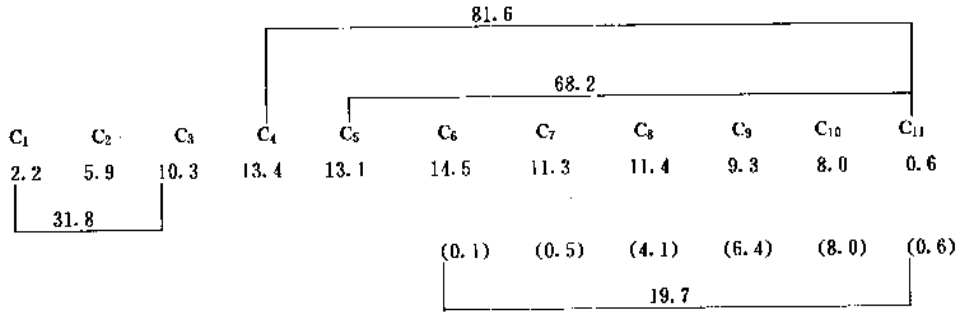


图 3 产品组成分布

5.4.2. TIGAS 法合成气制汽油[108]

TIGAS 法是丹麦托普索公司一体化汽油合成(Top-sφe integrated gasoline synthesis)法的简称。是把甲醇和二甲醚的合成与 MTG 工艺串联而成为合成汽油的过程。一氧化碳加氢合成甲醇,其转化率受到热力学的制约。如生成的甲醇能及时转化为二甲醚,则可打破热力学的制约,增大转化率。在相同转化率情况下,可降低反应压力或提高处理量。还可降低对原料气 H_2/CO 比的要求,在使用第二代气化炉生产的合成气时可免去变换工序。其主要反应如下:

$$2H_2+CO \longrightarrow CH_3OH \quad (59)$$

$$2CH_3OH \longrightarrow CH_3OCH_3+H_2O \quad (60)$$

$$CO+H_2O \longrightarrow CO_2+H_2 \quad (47)$$

$$3H_2+3CO \longrightarrow CH_3OCH_3+CO_2 \quad (61)$$

$$nCH_3OCH_3 \longrightarrow (-CH_2-)_n+H_2O \quad (62)$$

从上述反应可见,通常甲醇合成需用 H_2/CO 比为 2∶1的合成气。如合成二甲醚,则 H_2/CO 比只需 1∶1。如用煤基合成气,则甲醇及二甲醚合成的催化剂应具有变换性能,又具有脱水性能。因此,第一段反应用一种多功能催化剂,而第二段反应则用经典的 ZSM-5 型催化剂,使含氧化合物转化为汽油。

TIGAS 有两种工艺流程,分别适用于天然气基及煤基合成气。

本法进行过示范厂试验,规模为 1t/d,在 1984～1987 年间共运转 10000h,尚无工业化计划。产品分布及特性列于表 9。

表 9 TIGAS 过程产物分布及特性数据

消费指标	
原料及燃料(按 100%CH_4 计算),m^3/t 汽油	2477
产品重量 [1×10m^3(标准状态)CH_4 基准]	
11RVP 汽油,t	403.7
LPG,t	59.6
汽油收率	
11RVP 汽油(原料+燃料),%	56.5
热效率(低热值基准 LHV),%	55

产品组成分布 [%(重量),括号内为芳烃含量] 如图 3 所示。

5.4.3. AMSTG 法合成气制汽油[109]

AMSTG 法是日本新燃料油开发技术研究组合(简称 RAPAD)组织三菱重工业公司与日本 COSMO 石油公司联合发展的一项从合成气制造汽油的过程。本法和 TIGAS 法类似,合成气先转化为二甲醚,然后裂解制造汽油。第一段称为 STD (syngas to dimethylether),第二段是二甲醚转化为汽油,称为 DTG (dimethyl-ether to gasoline)。主要反应和 TIGAS 法基本相同,第一段催化剂由甲醇合成催化剂和有脱水功能的 $-Al_2O_3$ 载体复合而成。生成的甲醇即行脱水生成二甲醚。操作压力为 4～5MPa,反应温度约 280℃,气相空速约为 800h^{-1}。平衡收率可达 80%以上。第二段催化剂采用 ZSM-5 型沸石。反应器为流化床型式,操作压力 0.4MPa,反应温度 400℃。催化剂损耗约 10%,寿命为 20 天。试验结果见表 10。

表 10 AMSTG 两段法小试反应结果[110]

项 目	数 据
原料气 H_2/CO	1
温度,℃	
第一段	280
第二段	400
压力,MPa(kgf/cm^2)	4.9/0.49(50/5)
气体空速,h^{-1}	1000
CO 转化率,%	78
CO_2 转化率,%	29
烃类选择性,%	71
烃类组成,%(重量)	
C_1	1.4
C_2	1.7
C_3	7.8
i-C_4	8.5
n-C_4	3.6

续表

项　目	数　据
C_7^-	2.8
C_8^+	74.2
汽油辛烷值	98
均四甲苯,%(重量)	2.5

该项目于1985～1987年进行每天1桶的大型模试。先分段进行，然后全系统串联，总称STG两段法。第一段用列管式固定床反应器，装填Pd-SiO_2或CrZn-C-Al_2O_3催化剂，工作压力4.9MPa，反应温度280℃，生成物为二甲醚及CO_2，CO单程转化率达80%。第二段流化床用ZSM-5型沸石催化剂，反应压力为0.49MPa，产物中烃类产率80%。

5.4.4. SMDS法制汽油和柴油[111]

SMDS (Shell middle distillate synthesis)法是荷兰壳牌公司发展的由合成气制取中油馏分的过程。该法从天然气制合成气出发，用费托法技术合成长链烷烃 (heavy paraffin synthesis，HPS)，然后用加氢异构裂化方法，将之裂解为汽油和柴油馏分 (heavy paraffin conversion HPC)。其特点是选择性及液态收率高，气态低碳烃少。

第一段石蜡烃的合成为费托反应，所用催化剂为担载Co、Zr金属组分的SiO_2。在催化剂D上三者比例为25∶0.9∶100 (重量)；在催化剂E上为23∶17∶100 (重量)。反应条件及产品组成列于表11。

表11　SMDS工艺反应条件及产品组成[112]

项　目	数　据	
催化剂编号	D★	E★
温度,℃	220	204
压力,MPa(bar)	2.0(20)	2.0(20)
H_2/CO(体积比)	2.0	3.0
空速(NLL-1),h^{-1}	500	900
产品分布,%(重量)		
气体(C_1～C_4)	18.0	23.0
汽油(C_5,～200℃)	15.1	19.0
煤油＋柴油(200～350℃)	28.4	22.4
蜡(>350℃)	38.0	35.4
水溶性含氧化合物	0.5	0.2

注：SiO_2∶Co∶Zr：D★为100∶25∶0.9，E★为100∶23∶17。

SMDS工艺还采取C_4以下馏分再蒸汽重整循环使用措施来提高C_5^+馏分收率。重整条件为压力0.2～2.5MPa，温度700～1000℃，采用Ni-Ca-K-Al_2O_3催化剂。

SMDS循环合成气的转化率为90%，C_5^+烃可达84%。产品分布可通过调整石蜡烃加氢异构裂化的操作条件来改变。石脑油、煤油、轻质油品的收率可在15∶25∶60和25∶50∶25范围内变动。所得柴油产品的烟点和十六烷值高，低温流动性好。壳牌公司以马来西亚廉价天然气为原料提出了可行性报告。预计投资7亿美元，每年用天然气920Mm^3，可生产42kt汽油、煤油和柴油。已完成每天35桶规模的中间试验，准备在马来西亚正式建厂。其工艺流程示于图4。

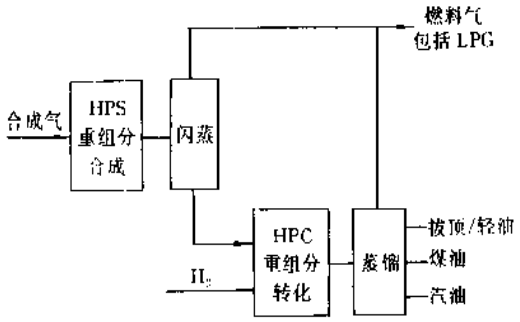


图4　SMDS工艺流程图

有关合成气制汽油的方法见煤的液化；汽油。

参考文献

[1] Fischer, F., Tropsch, H., *Brennst. Chem.*, **4**, 276 (1923).

[2] Rogerson, P. L., *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **88**, 66 (1970).

[3] Anderson, R. B., "The Fisher-Tropsch Synthesis", Acadamic Press, Orlando, Fla., 1984.

[4] Frohning, C. D., in Falbe, J. (eds), "Fischer-Tropsch Synthesis: Chemisch Stoff aus Kohle", Thieme, Stuttgart, 1977.

[5] Dry, M. E., in Anderson, J. R. (eds), "The Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysis Science and Technology", vol. 1, chap. 4, Springer-Verlag, Berlin, 1981.

[6] "Liquid Fuel from Coal", National Board Rept, UK, 1978.

[7] DE 849548 (1938), Roelen, O..

[8] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 15, p. 400, 1981; *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser*, **66** (98), 28 (1970).

[9] 小林博行，化学経済，**28** (1)，74 (1982).

[10] Maziuk, J., Gould, R., Keim, K. H., Gierlich, H., "The MTG Process", Petro Pacific '84 Conference, Melbourne, Australia, 1984.

[11] Dry, M. E., in Leach, B. (eds), "Applied Industrial Catalysis", vol. 2, pp. 167～213, Acadamic Press, Fla., 1983.

[12] Lee, W., *Synergy*, **2** (1), 5 (1982).

[13] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", Bd. 12, S. 197, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1976.

[14] Falbe, J., "New Synthesis with Carbon Monoxide", Springer-Verlag, Berlin, 1980.

[15] Baron, G. et al., in Falbe, J. (eds), "Chemical Feedstocks from Coal", p. 239, John Wiley & Sons, Inc., 1982.

[16] 姜圣阶等著,《合成氨工学》,第1卷,化学工业出版社,北京,1976年。

[17] 宋维端等著,《甲醇工学》,39页,化学工业出版社,北京,1991年。

[18] 冯元璋等著,《联醇生产》,化学工业出版社,北京,1987年。

[19] Slack, A. V., Russell, G., "Ammonia", part I, Marcel Dekker, Inc., 1973.

[20] Baron, G., Tanz, H., Tracknec, K. C., in Falbe, J. (eds), "Chemical Feedstocks from Coal", p. 239, John Wiley & Sons, Inc., 1982

[21] Streich, M., *DECHEMA Monograph*, **58**, 195 (1960).

[22] Foerg, W., *Gas Wasserfach*, **113** (11), 538 (1972).

[23] Tanz, H., *DECHEMA Monograph*, **65**, 293 (1971).

[24] *Eur. Chem.*, (2), 72 (1980).

[25] Jackel, H., Supp, E., *Gas Waerme Int.*, **19** (6), (1970).

[26] Hasse, D. J. et al., *Chem. Eng.*, (8), 52 (1975).

[27] Frank, M. E., *Chemtech*, (June), 385 (1982).

[28] Kung, H. H., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **235**, 22 (1980).

[29] Supp, E., *Hydrocarbon Process.*, (Mar.) 71 (1976).

[30] Supp. E., *Chemtech*, **3** (7), 430 (1973).

[31] Sherwin, M. B. et al., *Hydrocarbon Process.*, (Nov.), 122 (1981).

[32] US 4072719 (1968), Halbritter, G. A. et al..

[33] US 3716497 (1973), Courty, p..

[34] US 4054609 (1977), Osugi, M., Yuchiyama, T..

[35] Von Kutepow, N. et al., *Chem. Ing. Tech.*, **37**, 383 (1965).

[36] Paulik, Roth J. F., *Chem. Commun.*, 1578 (1968).

[37] 日化協月報, (1), 1981.

[38] US 4134912 (1979); GB 2007212 (1979).

[39] Hydrocarbon Process., (125), (1982).

[40] *Chem. & Eng. News*, (Jun. 14), 6 (1980).

[41] *Hydrocarbon Process.*, (109), (1982).

[42] *Chemical Week*, (Jan, 16), 40 (1980).

[43] Peltzman, A., *Oil Gas J.*, (Nov. 16), 103 (1981).

[44] Czaikouski, M. P. et al., *Hydrocarbon Process.*, (103), (1980).

[45] US 3907884.

[46] JP 81—73040; *CA*, **95**, 149967g (1981).

[47] GE 2856791(1979), Wan, C. G. (Halcon R&D Corp.).

[48] GE 2610035 (1976), Rizkalla, N., Winnick, C. N. (Halcon International, Inc).

[49] Brokinton, J. W., Bartish, C. M., *ACS Div. Petro. Chem., Preprints*, **26** (3), 750 (1981).

[50] Rao, L. F., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (7), 458 (1988).

[51] US 3833634 (1974), Pruett, R. L., Walker, W. E. (UCC).

[52] Dombek, B. D., *Adv. Catal.*, (**32**), 325 (1983).

[53] US 4087470 (1976), Suzuki, S..

[54] Nishimura, K. et al., *ACS Div. Petrol. Chem., Preprints*, **24** (1), 355 (1979).

[55] *Eur. Chem. News*, (37), 4 (1981).

[56] 特許公報 54—41813(1979);公開特許公報 56—16264 (1981), 宇部興産.

[57] DE—OS 2503204 (1975), Bhasin, M. M..

[58] DE—OS 2825495 (1979), DE—OS 2846148 (1980), Leupold, E. I..

[59] EP 30110.

[60] Ichikawa, M. J., *Chem. Soc. Chem. Commun.*, (8), 566 (1978).

[61] US 4291126, US 4346179 (1979), Sugier, A., Freund, E. (Institut Francaisdu Petrole).

[62] FR 2523957 (1982), Courty, P..

[63] *Hydrocarbon Process.*, (Nov.), 185 (1979).

[64] JP 55—4317.

[65] JP—Kokai 42—1420 (1967).

[66] DE—OS 3443463 (1986).

[67] Wakamatsu, H. et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 288 (1971).

[68] Wakamatshu, H. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1540 (1976).

[69] DE—OS 2403608 (1977), (Chemical Systems Co.).

[70] DE—OS 2345230 (1973), White, G. A. and Roszkowski, T. R. (Persons, Ralph M. Co.).

[71] Rommerzheim, W., *Gas Waerme Int.*, **29**(4), 171(1980).

[72] Geryson, M., in Emmette, P. H. (eds), "Catalysis", vol. 4, Reinhold, New York (1956).

[73] Mills, G. A., Steltgen, F. W., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, (8), 159~210 (1973).

[74] "Joint Army-Navy-Air Force Thermodynamic Table", 2nd ed., NSRDS Nat. Bur. Standard-37, 1971.

[75] Watson, G., "Methanation Catalyst", Report JCTIS-IEC Coal Research, 1980.

[76] *Hydrocarbon Process.*, (Apr.), 88 (1984).

[77] *Hydrocarbon Process.*, (Apr.), 92 (1990).

[78] *Chem. Eng. Progr.*, (Apr.), 46 (1982).

[79] 煤化工及合成气燃料信息, (3), 8 (1990)。

[80] 加藤顺等著,金革等译,《碳一化学工业生产技术》,化学工业出版社,北京,1988年。

[81] Chang, C. D., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 26 (3~4), 323 (1984).

[82] Chang, C. D., "Hydrocarbons from Methanol", Marcel Dekker, Inc., N. Y., 1983.

[83] Chen, G. Q., Liang, J. et al., "Proc. 7th Int. Zeolite Conf.", p. 907, Tokyo, 1986.
[84] Gould, R. M., Avidian, A. A., Chang, C. D., Socha, R. F., "AIChE Meeting", New Orians, 1986.
[85] 化学経済, **30** (3), 70 (1983).
[86] "Progress in C_1 Chemistry in Japan", Kondonsha Ltd., 1989.
[87] Chen, G. Q., Liang, J. et al., in Bibby, D. M. (eds), "Methane Conversion", p. 201, Aukland, Elsevier, Amsterdam, 1988.
[88] DE 2518964 (1976).
[89] DE 2536488 (1976).
[90] US 4199523 (1976). Rottig, W. (Ruhrchemie Aktiengesellschaft).
[91] BP 1512743.
[92] DE 2851685 (1979); NL 77—13271.
[93] Hammer, H., Bittner, D., *Erdoel Kohle Erdgas Petrochem.*, (31), 369 (1978).
[94] US 4172842 (1979).
[95] DE 2653986 (1976); DE 2704575 (1977).
[96] Vannice, A. M. et al., *Adv. Chem. Ser.*, (178), 25～34 (1979).
[97] Dent, A. L., Lin, M., Adv. Chem. Ser., (178), 25～34 (1979).
[98] US 3941819 (1976).
[99] Demitras, G. C., Muetterties, E. L., *J. Am. Chem. Soc.* (99), 2796 (1977).
[100] JP—Kokai 49—16038, JP 50—27475.
[101] Rao, U. V. S., Gormley, R. J., *Hydrocarbon Process.*, (59), 139～142 (1980).
[102] Dry, M. E., "Chemicals Produced in a Commercial Fischer-Tropsch Process", in Fahey, D. R. (eds), "Industrial Chemicals via C_1 Processes", ACS Symp. Series, p. 328, (1987).
[103] Dry, M. E., in Anderson, J. R., Boudart, M., Boudart, M. (eds), "Catalysis Sci. & Tech.", vol. 11, p. 159.
[104] Hoogendoorn, J. C., *Phil. Trans. Royal Soc. London*, A (300), 99 (1981).
[105] Frohning, C., *Haus Tech. Vortragsveroeff.*, (453), 79 (1981).
[106] Yarchak, in Bibby, D. M. (eds), "Methane Conversion", p. 251, Aukland, Elsevier, Amsterdam, 1988.
[107] Avidan, A. A., "Methanol as a New Material for Fuel and Chemicals", 21st, ACS State of Art Syposium, Marce Island, 1986.
[108] Topp-Jφgenson, J., in Bibby, D. M. (eds), "Methane Conversion", p. 293, Aukland, Elsevier, Amsterdam, 1988.
[109] Fujimoto, K., *I. E. C., P. R. D.*, (7), 25 (1986).
[110] 化学工业部, 天然气化工增刊·访日考察, (1986).
[111] Eilers, J., Posthuma, S. A., Sie, S. T., *Catal. Letters*, (7), 253～270 (1990).
[112] Burgt, M. J. V. D., van Leeuwen, C. J., in Bibby, D. M. (eds), "Methane Conversion", p. 473, Aukland, Elsevier, Amsterdam (1988).

heci gongzhen

核磁共振 Nuclear Magnetic Resonance

见分析方法。

hefanyingdui

核反应堆 Nuclear Reactors

见核能技术。

hehuangsu

核黄素 Riboflavin. (B_2)

见维生素。

凡　例

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

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

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

例如：金属离子与生物大分子生成的螯合物起着重要作用（见配位化合物）。

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

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

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

染料条目涉及染料名称时注出染料索引号 CI，用圆括号标出。

例如：硫化橙 1 (CI 53050) [1326-49-4]

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

用于构成十进倍数和分数单位的词头

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

常见非法定计量单位和换算系数

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
长度			
英寸	in	0.025 4m	
英尺	ft	0.304 8m	12in
英里	mile	1 609.344m	1.609km
密耳	(mil)	25.4×10^{-6}m	10^{-3}in
埃	Å	10^{-10}m	0.1nm
面积			
平方英寸	in^2	$6.451\ 6\times10^{-4}m^2$	$144in^2$
平方英尺	ft^2	$0.092\ 903m^2$	
平方英里	$mile^2$	$2.589\ 99\times10^{6}m^2$	$2.590km^2$
体积			
立方英寸	in^3	$1.638\ 71\times10^{-5}m^3$	
立方英尺	ft^3	$0.028\ 316\ 8m^3$	$1\ 728in^3$
英加仑	UK gal	$4.546\ 09dm^3$	
美加仑	US gal	$3.785\ 41dm^3$	
石油桶	bbl	$158.987dm^3$	42US gal
温度			
华氏度	F	$x\text{F}=\frac{5}{9}(x-32)℃$	
质量、重量			
磅	lb	0.453 592 37kg	
短吨		907.185kg	2000 lb
长吨		1016.05kg	2240 lb
线密度			
旦尼尔，旦	(den)	1/9 tex	1 tex=1g/km
力、重力			
达因	dyn	10^{-5}N	$1\ g\cdot cm/s^2$

续表

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

续表

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

常见缩略语

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

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

专利文献中的国家、地区和组织缩写

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

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

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

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